

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21510012

研究課題名（和文）

フッ素との蛍光反応を用いた海面・陸面からの硫化ジメチルフラックスの測定

研究課題名（英文）Measurements of dimethylsulfide (DMS) fluxes from sea and land surfaces by using fluorine-induced chemiluminescence technique

研究代表者

永尾 一平 (NAGAO IPPEI)

名古屋大学・環境学研究科・助教

研究者番号：00252297

研究成果の概要（和文）：

海洋植物プランクトンが生成する硫化ジメチル (DMS) は、大気中で硫酸エアロゾルとなり、雲形成に不可欠な凝結核となる。この DMS の海洋から大気への放出量を渦相関法などにより正確に測定することが求められている。本研究は、観測船のフォアマストに設置可能な小型で、渦相関法で要求される高時間分解能で DMS 濃度変動を測定するため、フッ素との化学蛍光反応を利用した装置から構成される測定システムを構築し、これらを観測船上に設置して北部北太平洋上で DMS フラックス測定を実施した。

研究成果の概要（英文）：

Dimethyl sulfide (DMS) produced by marine phytoplankton is oxidized into sulfate aerosols and cloud condensation nuclei (CCN) in the atmosphere. Accurate measurement of the sea-air DMS flux by such as eddy correlation (EC) method is required to study the impact of DMS on the atmospheric chemistry and radiative processes. In this study, down-sized device for the EC method using fluorine-induced chemiluminescence was developed in order to be installed on the top of foremast of research vessels and to measure the DMS concentration fluctuation with high time resolution. After several performance tests, several observations in the marine air were carried out over the western North Pacific.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：硫化ジメチル (DMS)、生物起源ガス、蛍光反応、フラックス測定、渦相関法

## 1. 研究開始当初の背景

大気中の吸湿性のエアロゾルは溶液滴として太陽光を散乱するほか、雲の凝結核 (CCN) として雲形成に不可欠であり、太陽光の反射や降水形成などを通して、地球表層の物質やエネルギーの循環にとって重要な役割を果たす。大気中の吸湿性エアロゾルのな

かで主要なものの一つに硫黄化合物の酸化により生成される硫酸エアロゾルがある。硫黄化合物は人為起源と自然起源があり、人為起源の硫黄化合物の年間の放出量は硫黄に換算すると全球で 70-80Tg であり、自然起源の硫黄化合物は 25-40Tg と見積もられている (Hameed and Dignon, 1992; Spiro et al.,

1992; Berresheim et al., 1995)。人為起源の硫黄化合物の放出量が自然起源のそれに比べて約2倍大きい、主な放出域は陸上の都市に限られる。一方、自然起源の硫黄化合物は、火山ガスなどのほかに、海洋表層の植物プランクトンによって生成されるDMSがあり、約7割を占める海洋から放出される。その放出量は硫黄換算で13~37TgSと見積もられている(Kettel and Andreae, 2000)。海洋上に限ると、その多くがDMSとして大気中に供給されている。しかし、DMSの放出量の見積もりの幅が約17Tgあり、自然起源の硫黄化合物の放出量の誤差の幅は、主にこのDMSの放出量の不確定性による。

この不確定性を生じる一つの大きな要因として、バルク法を用いることにより発生する問題がある。バルク法を用いると、放出量は交換速度  $K_w$  と海水と大気の濃度差の積として求められる。 $K_w$  は、風速や海水温などに依存し、これらの関数として表されるが、 $K_w$  に約2~3倍程度の不確定性があることが知られている(Wanninkhof, 1992; Putaud and Nguyen, 1996)。したがって、 $K_w$  のパラメータ化の改善が必要であり、バルク法以外の方法による測定方法の確立が急務である。

また、Andreae and Andreae (1988)は乾季のアマゾンにおいてDMS濃度の測定を行い、熱帯雨林の土壌あるいは樹冠(キャノピー)からの単位面積あたりのDMS放出量が海洋の単位面積あたりのそれに匹敵することを報告した。その後、陸上植物からの放出の寄与についてはあまり議論されておらず、自然起源の硫黄の放出量の評価の精度を向上させるために、陸上植物からのDMS放出量について改めて再評価する必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、まずフッ素との化学蛍光反応を利用し、DMS濃度変動を10Hz程度の時間分解能で測定する装置の開発を行う。この装置は、観測船等のフォアマスト上に設置し、“オープンパス法”に近い測定を目指すため、十分な小型化と軽量化を行うとともに、選択性、検出限界等のテストを実施し、必要な改善を施す。その後、風速等の気象データ収録システムに同期したデータの転送が可能となるよう観測システムの構築を行う。また、渦相関法によるDMSの放出量測定を、海洋大気だけでなく陸上大気においても実施する。

これまでに作成したプロトタイプは、装置のサイズが大きく、外気をチューブ配管により室内に導入して測定する“クローズドパス法”による測定であった。また装置の検出限界は  $S/N \sim 2$  で約500 pptv程度であった。一方、海洋大気のDMS濃度レベルは数10pptv~数百 pptvであることが多く、このプロトタイプの性能は十分とは言えない。

また、これまであまり注目されなかった陸上の植生、あるいは土壌からのDMSの放出量の測定を試みる。3次元超音波風速温度計など気象測定装置を導入し、陸面からのDMSフラックス測定システムを構築する。様々な植生条件や季節について測定し、陸上植物や土壌から放出されるDMSの寄与を定量的に評価する。これは名古屋などの温帯地域に限らず、事情の許す範囲で亜熱帯地域の森林(日本国内)での観測も検討する。

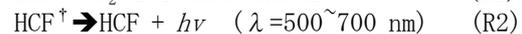
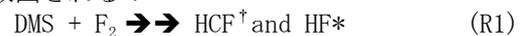
## 3. 研究の方法

これまでのプロトタイプの装置に改良を加え、さらに小型化する。2009年及び2010年の西部北太平洋上で計画されている観測航海に乗船し、これらの装置を観測船のフォアマストに設置し、測定を行う。その後、陸上観測の可能性を検討し、保守点検、平成22年度~平成23年度にかけて主に陸上のDMSフラックス測定を実施する計画である。

### (1) 装置

大気中の硫化ジメチル(DMS)濃度を1~10Hzの時間分解能で測定できる装置を作るため、 $F_2$ とDMSの蛍光反応を利用した測定装置をHills et al (1998)の方法を参考に試作した。

測定原理と装置の概要は、以下の通りである。この装置は、 $F_2$ とDMSとの化学反応により発生する蛍光を測定するもので、R1の反応によって励起したHCFやHFが生成され、それらが基底状態に戻るとき(R2, R3)にそれぞれ500~700 nm、660~750 nmの波長の光が放出される:



DMSと $F_2$ の反応による蛍光は弱い光であるため、浜松ホトニクス社製のヘッドオン型光電子増倍管(PMT)R2228を用いて蛍光の光子1つ1つをカウントするフォトンカウンティング法により検出した。そのために光電子のパルス、アンプとディスクリミネータにより5Vのデジタル信号に変換するフォトンカウンティングユニット(浜松ホトニクス社製C6465)を使用した。C6465は、光電子の数が $1 \times 10^6$ (sec<sup>-1</sup>)個までであれば、出力が光電子数に比例した出力(直線性)が保証されている。この出力パルスをフォトンカウンティングボード(浜松ホトニクス社製、M8784)によりパーソナルコンピュータ(PC)に0.05秒あるいは0.1秒間隔で記録した。また、熱雑音を極力抑えるため、PMTをペルチェ素子を使用した電子式冷却器を用いて-30°Cに冷却した。その結果、室温(20°C)のときの熱雑音(約7000cps)に比べて-30°Cに冷却した場合、約250分の1の20~30 cps

に低下した。また、この冷却装置は同時に静電シールドと磁気シールドの機能も有しており、外乱の影響を極力抑えることが可能である。

測定条件は、反応セル内の圧力を 60Torr、F<sub>2</sub> (5%、窒素ベース) と DMS を含む試料空気の流量をそれぞれ毎分 50cc、2000cc とした。容積 39mL のセルの温度を 293K に保った。この条件下では反応セル内の試料空気の滞留時間は 0.1 秒以下である。R1 の反応が偽一次反応である場合、DMS と F<sub>2</sub> の反応速度定数を Turnipseed and Birks (1991) の値 ( $k=(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ) を用い、F<sub>2</sub> 濃度 5% を代入すると、セル内の滞留時間 0.1 秒の間で DMS の反応はほぼ 100% 起きていると見積もられる。

また、反応に使われなかった F<sub>2</sub> や、R1 の反応で生成された HF は毒性が強いものであるため、活性炭とアスカライトを充填した 2 段階のスクラバーを通過させ、F<sub>2</sub> は CF<sub>4</sub> に、HF は H<sub>2</sub>O に変換させる。また、装置周辺の空気中の F<sub>2</sub> 濃度を F<sub>2</sub> ガス警報機でモニターし、周囲への F<sub>2</sub> ガスのリークの有無を調べ、人体影響基準の 1/10 の濃度に達した場合に自動的に F<sub>2</sub> ガスの供給を停止させるようにした。

## (2) 船上観測

西部北太平洋は海洋の生物生産が高いことが知られている。植物プランクトンの優先種に依存するが、DMS の生成量も高くなることが期待される。そこで、2009 年と 2010 年の 9~11 月にかけて、日本 (関根浜) ~ 米国 (アリューシャン列島のダッチハーバー) 間で実施される海洋地球研究船みらいの MR0903 (Leg-1)、MR1005 (Leg-1)、そして MR1006 の各観測航海に、これらの装置を設置し、DMS フラックス観測を実施する。

これらの航海においては、渦相関法によるフラックス観測と並行して従来のバルク法によるフラックスの解析も行い、両者の比較を行うとともに、渦相関法で得られたフラックスの値から、バルク法の不確定性の要因となる Kw の値を求め、風速や水温などとの関係を解析することを目指す。

## 4. 研究成果

### (1) 研究の主な成果

#### ①装置の性能確認

この装置の検出下限は S/N=2 のとき、0.1 秒の積分時間で 250pptv であった。感度は、DMS 濃度を変化させたときの測定装置の出力の応答を調べることにより求めることができる。DMS 標準ガス (5.2ppmv) の希釈率を 1/100, 1/75, 1/50 で変化させて検量線を作成し、その検量線の勾配から感度 (counts per second/pptv) を求めた。

DMS に対する感度のほかに、DMS 以外のガ

ス成分に対する感度を調べるため 3 種類の硫黄化合物 (COS、CH<sub>3</sub>SH、CS<sub>2</sub>)、および 48 種の NMHC (48 種混合標準ガス) を用いた感度実験を行った。その結果、海洋大気で最も多く存在する硫黄化合物の COS の感度はないが、DMS と類似した構造を持つ CH<sub>3</sub>SH は DMS に近い感度を示す。しかし、海洋大気中の濃度は DMS に比べてはるかに低い。また、NMHC の感度は DMS の 30 分の 1 以下であった。

フッ素との反応による化学蛍光を利用した検出器について、これまで様々な化合物について調べられてきた (Nelson et al., 1983; Mishalanie and Birks, 1986; Glinski et al., 1987)。その結果、この検出器は、アルカン、アルキン、アルデヒド、カルボン酸、アミン、芳香族炭化水素、有機ハロゲン化合物、無機物 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、NO そして O<sub>3</sub> には感度がないと報告されている。また、彼らの報告によると DMS 以外の硫黄化合物、例えば SO<sub>2</sub>、CS<sub>2</sub>、OCS、H<sub>2</sub>S と F<sub>2</sub> の反応による干渉は小さいとされている。我々のテストでは Table 4.2 に示すように OCS については感度はないが、CS<sub>2</sub> については DMS の半分程度の感度を得られた。これについては今後の検討課題である。このほか、Turnipseed and Birks (1991) によると、還元されたセレン化合物やテルル化合物は高い感度で応答するとされている。これらの物質は内陸において影響を与えらると思われるが、海洋上では影響は小さい。

#### ②海洋大気での観測

Ver. 1 は観測船のフォアマスト設置はできず、チューブ配管で試料空気を吸引して測定。Ver. 2 は光電子増倍管はじめ、センサー部分を小型化することにより、装置を海洋地球観測船みらいのフォアマスト最上部に設置し、2009 年度は MR0903 航海の Leg-1 (関根浜港 ~ ダッチハーバー間)、2010 年度は MR1005 Leg-1 および MR1006 航海において、同じく関根浜港 ~ ダッチハーバー間の海洋大気での観測を実施した。また、これに先立ち 2007 年の MR0704 航海でも北太平洋の北緯 47 度線を東西に横断する航海において、Ver. 1 の装置を用いて観測を実施した。

特筆すべき結果として、MR0704 航海では、海水中の円石藻ブルームの影響と考えられる高濃度の DMS が海水と大気の両方で観測された。特に 8 月下旬の 2~3 日間、海洋大気中の DMS 濃度が、この測定装置の検出限界をはるかに超える高濃度 (最大で 1000 pptv 以上) に達し、DMS 濃度変動を明瞭にとらえることができた。これは、同時に実施した従来の水素炎光度計ガスクロマトグラフィー (GCFPD) を用いた測定結果で確認済みである。

また、首都大学東京の研究グループが実施したキャニスターサンプリングによる海洋

大気中の揮発性有機化合物 (VOCs) の濃度測定結果を参考にさせて頂いて、本装置による信号出力と比較した結果、DMS 以外の VOC との有意な相関を示すものはヨウ化メチルのみであった。ただし、ヨウ化メチルは GCFPD で測定した DMS 濃度と有意な正相関にあるため、見かけの相関となった可能性が高い。

フッ素との蛍光反応を用いた DMS 濃度測定を実海洋大気で実施した例はこれまでなく、本研究による観測が恐らく初めてであると考えられる。

### ③陸上大気での観測

検出限界が、陸上大気中の DMS 濃度レベル以下に下げることができなかつたため、非常に残念ではあるが、陸上大気での DMS フラックス測定は解析できるデータ取得に至らなかつた。

### (2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

化学蛍光反応を利用する方法はこれまで多くの分野で利用されており、特に新しさはない。しかし、この方法の特長である、応答の速さ (ミリ秒以下の応答) と数オーダーの濃度範囲で直線性の高い応答が得られることを利用し、渦相関法によるフラックス測定方法に対応できる。

また、この方法を用いて装置を小型化することにより、風速計近傍に設置することが可能となり、“オープンパス法”あるいはそれに近い方法でフラックス測定ができるようになる。最近、大気圧で試料をイオン化する質量分析計 (APIMS) を使い、渦相関法による DMS 放出量の測定が行われるようになってきた (Bandy et al., 2002; Huebert et al., 2004)。APIMS を用いた方法は検出限界や選択性などで大変有効な方法であるが、装置が大掛かりであるため、装置を風速計と同じ場所に設置できず、試料大気を風速計の設置場所からチューブにより吸引する必要がある (クローズドパス法)。その結果、風速測定に対し DMS 濃度測定に時間的な遅れが生じ、その補正が必要になる。さらに、チューブを通すことにより DMS 濃度の時間変動の短周期成分が減衰し、フラックスの評価に影響する恐れもある (Huebert et al., 2004)。

これらの問題を避けるため、風速計と同じ場所にセンサーを設置できるオープンパスの測定器の開発が必要となる。この DMS とフッ素分子 ( $F_2$ ) の化学蛍光反応を利用した方法は、Hills et al. (1998) が実験室内での測定を報告している。しかし、実海洋大気において、この方法による測定はおそらく初めて行われたものであり、現在、論文に投稿するための作業中である。

### (3) 今後の展望

小型化と軽量化により観測船のフォアマストに設置し、観測を行うことができたが、やはり、検出限界の改善は、目標レベルに到達できなかった。このことは、海洋大気中で DMS 濃度がかなり上昇した場合にのみ観測が限られてしまうことになり、当初の目的である、あらゆる海域からの DMS の放出量を求めることができない。

これらの改善を今後も継続して行っていきたいと考えており、検出限界が改善された場合には以下に挙げる点が期待できる：

①装置製作の費用が APIMS などに比べて一桁低く抑えられる利点もあり、多くの船舶や陸上観測点に設置し、将来的にはグローバルな測定網を展開するが可能になる。また、データの蓄積により人為起源  $SO_2$  に対し、DMS の相対的な寄与を求めることができる。この成果は、 $SO_2$  や  $NO_x$  などグローバルな大気化学モデルに不可欠なエミッションインベントリ (放出量マップ) の作成にも重要な貢献を果たすことが期待でき、モデルを用いた研究の精度向上に寄与できる。

②海洋や陸上の生物圏で生成された DMS が大気に放出され、エアロゾルや雲の形成を通して地表に到達する太陽放射量や気温などに影響し、その結果、再び地表の生物圏の環境に影響するという両圏間にまたがる重要且つ複雑なプロセスの解明が急がれている。本研究は海面や陸面からの DMS 放出量を精度良く測定することで、生物圏の物質生産が DMS を通して大気に及ぼす影響を明らかにし、両圏間をリンクする重要な一過程の解明に貢献できる。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- (1) Tada, Y., Taniguchi, A., Nagao, I., Miki, T., Uematsu, M., Tsuda, A., Hamasaki, K. Major phylogenetic groups of marine bacteria differ in growth response to natural phytoplankton blooms in the western North Pacific, *Applied and Environmental Microbiology*, 77, 2011, 4055-4065.
- (2) I. Nagao, S. Hashimoto, K. Suzuki, S. Toda, Y. Narita, A. Tsuda, H. Saito, I. Kudo, S. Kato, Y. Kajii, and M. Uematsu., Responses of DMS in the seawater and atmosphere to iron enrichment in the subarctic western North Pacific (SEEDS-II), *Deep Sea Research II*, 56,

2009, 2899-2917.

- (3) S. Kato, M. Watari, I. Nagao, M. Uematsu, Y. Kajii., Atmospheric trace gas measurements during SEEDS-II over the Northwestern Pacific, Deep Sea Research II, 56, 2009, 2918-2927.
- (4) S. Hashimoto, S. Toda, K. Suzuki, S. Kato, Y. Narita, M. K. Kurihara, Y. Akatsuka, H. Oda, T. Nagai, I. Nagao, I. Kudo, M. Uematsu., Production and air-sea flux of methyl halides in the western subarctic Pacific in relation to phytoplankton pigment concentrations during iron fertilization experiment (SEEDS II), Deep Sea Research II, 56, 2009, 2928-2935.
- (5) S. Saito, I. Nagao, H. Kanzawa, Characteristics of ambient C2-C11 non-methane hydrocarbons in metropolitan Nagoya, Japan. Atmospheric Environment, 43, 2009, 4384-4395.

[学会発表] (計7件)

- (1) 永尾一平、齋藤伸治、非メタン炭化水素放出強度の気温感度、大気化学討論会、2011年10月18日～19日、京都大学宇治キャンパス。
- (2) I. Nagao, Photochemical oxidants and their precursors in an urban air of Nagoya, Japan, 2nd Nanjin University-Nagoya University Joint Workshop on Climate and Environment, 2010年12月5日～12月6日、名古屋大学。
- (3) 永尾一平、近藤文義、塚本修、渦相関法による海洋生物起源ガス(硫化ジメチル)の海洋から大気への放出量の測定、「みらい」北極海総合観測航海 MR10-05 乗船者会議、2010年5月17日、JAMSTEC 東京事務所。
- (4) I. Nagao, Behaviors of photochemical oxidants and their precursors in urban air, Nagoya, Japan. 1st Nanjin University-Nagoya University Joint Workshop on Climate and Environment, 2010年2月27日～3月2日、中国・南京市 (New Era Hotel)。
- (5) 永尾一平、近藤文義、塚本修、「渦相関法による海洋から大気へのDMSの放出量の測定」、第4回特定領域研究「海洋表層・大気下層間の物質循環リンケージ」全体会議、2009年11月25日～27日、札幌市
- (6) 永尾一平、齋藤伸治、「名古屋の都市大気のアHCの日変化」、地球惑星科学連合2008合同大会、2009年5月20日、千葉市(幕張メッセ)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

永尾 一平 (NAGAO IPPEI)

名古屋大学・大学院環境学研究科・助教

研究者番号：00252297