

## 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 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22740355

研究課題名（和文）海洋表層水の高分解能定量に基づく海洋起源 DMS・イソプレンの大気環境への影響評価

研究課題名（英文）Contribution of oceanic DMS and isoprene to atmospheric environment by high-resolution measurements

研究代表者

亀山 宗彦 (KAMEYAMA SOHIKO)

北海道大学・大学院地球環境科学研究所・助教

研究者番号：70510543

研究成果の概要（和文）：本研究では硫化ジメチル（DMS）及びイソプレンが大気環境に与える影響を評価するために、膜平衡器を使った海水中の溶存 DMS 及びイソプレンの簡易連続測定法の開発を行った。イソプレンは標準海水の作成が困難であり平衡到達度を評価することができなかったが、DMS は平衡到達度 80% に達する抽出が可能となり、海水中の DMS の連続測定が可能となった。今後本研究で開発した装置を用いた高分解能測定によって DMS およびイソプレンの洋上大気環境への影響評価が進むことが期待される。

研究成果の概要（英文）：In order to evaluate contribution of oceanic dimethyl sulfide (DMS) and isoprene to atmospheric environment we tried to develop a new analytical method with membrane equilibrators for continuous measurement of DMS and isoprene dissolved in seawater. While we found that the degree of equilibrium for isoprene has large uncertainty because of the difficulty of preparation of standard solution, the degree for DMS was evaluated as 80% in this study and the system is now available to use in the oceanic observation. Further research will improve our understanding of influence of DMS and isoprene on the atmospheric environment over the sea.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：地球化学、化学海洋学、大気化学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：DMS、イソプレン、陽子移動反応－質量分析計

## 1. 研究開始当初の背景

近年申請者は反応性の高い微量気体成分である揮発性有機分子 (volatile organic compounds, VOC) について研究を行っている。VOC は微量ながら、大気の酸化能やエアロゾルの生成などに寄与し、生物地球化学過程を通じて多くの VOC が海洋表層から放出されていると考えられている (Andreae, 1986;

Bonsang et al., 1992; Williams et al., 2004; Jacob et al., 2005 等)。海洋が発生源とされる VOC の中でも雲の凝結核となる硫酸塩の前駆物質として注目されている硫化ジメチル (dimethyl sulfide, DMS) や大気における光化学反応性が極めて高いイソプレンは、大気環境化学における重要性から VOC の中でも特に注目され比較的研究が進められている

成分であり、DMS は海洋での実測データから基礎パラメータを使って濃度分布や放出量のモデル化もなされている (Simó and Dachs, 2002; Watanabe et al., 2007 等)。しかし、その見積もりの幅は大きく、DMS に関してはモデル間の不一致が多く見られ、包括的な理解には至っていないのが現状である。海域によって実測データの時・空間的なカバレッジに大きく差があること (Kettle et al., 1999) がその原因の一つと考えられる。海水中の DMS やイソプレンの従来の定量法であるガスクロマトグラフ(GC)法では 1 データの取得に約 1 時間要するため、GC 法を使った観測ではモデルの高度化に不可欠な海洋表層水中の実測データの高密度化には限界がある。本研究ではこの課題に対して PTR-MS という最先端の分析技術を組み込んだ定量法を用いて海水中の DMS とイソペン濃度の高分解能データ取得を試み、得られた高分解能データを用いた DMS・イソプレンの海洋表層における濃度分布の基礎パラメータを使ったモデル化を行う。

## 2. 研究の目的

大気中において DMS やイソペン は雲凝結核の前駆物質であり、特に地球温暖化に対する負のフィードバック効果をもたらす重要な微量気体である。海洋は DMS・イソプレンの大気中支に対して重要な地位を占めていることが示唆されており、海洋のわずかな環境変化は地球環境に甚大な影響を与える可能性がある。しかしながら、海洋からの DMS・イソプレンの放出量は、主に海洋表層における生物地球化学過程の質や量に依存すると考えられているが、両者の定量的な関係は明確になっていない。また温暖化などの地球規模の環境変化の進行に対して、海洋表層における生物地球化学過程が DMS・イソプレンの放出量をどのように変化させるのかも不明である。

そこで本研究では、海洋表層における生物地球化学過程において生成すると考えられている DMS・イソペン について、その生成過程の詳細や地球環境変化の進行に対する生成量の応答を明らかにする。このために、まず MI-PTR-MS を開発することによって溶存 DMS・イソプレンの連続測定法を確立する。そして、実際の海洋観測において MI-PTR-MS 運用することによって、各海域の表面海水中における DMS・イソプレンの時・空間的に高分解能な分布を明らかにする。海洋観測で得られた結果を用い、基礎的な生物・物理・化学パラメータと比較することによって海洋表層における濃度分布の制限因子を検討する。制限因子の解明に引き続き、基礎的なパラメータを使ったモデル化を推進し、全球的な放出量の見積もりや将来予想される地球

環境変化に対する DMS・イソプレンの放出量の変化及びそれがもたらす地球環境へのフィードバック効果について予測を行う。

## 3. 研究の方法

本研究の目的達成のために、まず 1 年目に半透膜を使った気液連続平衡装置と PTR-MS を組み合わせた DMS・イソプレンの連続定量装置 (MI-PTR-MS) の構築を行い、室内実験において MI-PTR-MS の性能評価を行う。MI-PTR-MS 構築後、2 年目以降は MI-PTR-MS を実海洋観測において運用し、表面海水中の DMS・イソペン濃度の高分解能データを取得する。最終的には、これまでの研究で報告された基礎パラメータを用いたモデルの検証を行いながら独自に最良の海洋表層における DMS・イソプレンの濃度分布モデルを考案し、DMS・イソプレンの放出を通じて海洋が大気環境へ及ぼす影響の評価を行う。

## 4. 研究成果

研究の成果を年度ごとに以下に報告する。

### 平成 22 年度

半透膜を用いた気液平衡器の構築とその評価であった。まず国内外のメーカーから多孔膜・非多孔膜の両方の複数種類(ポリプロピレン、ポリエチレン、テフロン等)の中空糸の半透膜を手配した。その後気液平衡器のデザインを決め、気相液相が通るラインは継手部分を除いて全てテフロン製となるようにした。これは抽出した硫化ジメチル(DMS)やイソプレンの吸着の影響を最大限に減らすためである。高分解能の測定を目指す本研究の方法では試料海水から DMS とイソペン を平衡抽出し測定するという一連の応答時間をより短くなるようにデザインする必要があった。本研究では気液平衡器の構築をおこなった後、気液平衡器の平衡到達度を測定するためにガスクロマトグラフ(GC-FPD)を使用する予定であったが、その立ち上げに多くの時間を要した。そのため、平成 22 年度中の気液平衡器の平衡効率の評価まで至らなかった。しかし、年度末には十分な定量性を持つようになり、現在では気液平衡器と GC-FPD を連結させることによって作成した気液平衡器の性能評価を行える段階にある。

また 10 月にはインド・ゴアで行われた本研究の対象気体である DMS 及びその関連物質を研究する研究者が集まる国際シンポジウム(The 5th International Symposium on Biological and Environmental Chemistry of DMS(P) and Related Compounds)に参加した。時空間的に高分解能な分析による新しい研究手法について研究発表を行い、さらにドイツ・IFM-GEOMAR の Christa Marandino 博士と本研究に用いる半透膜を使った平衡器に

関する情報交換も行った。

#### 平成 23 年度

平成 23 年度は半透膜を用いた気液平衡器の平衡抽出効率の評価を行った。中空糸膜のうち、汎用性が高く、多孔質の中空糸膜であるゴアテックス膜を用い、国立環境研究所の谷本浩志博士が所有する陽子移動反応質量分析計 (PTR-MS) と接続し検証実験を行った。ゴアテックス膜は気孔率の違う 2 種類 (TA: 気孔率 50%、TB: 気孔率 70%) を準備し平衡器を作成した。平衡器は海水が流れるシェル (テフロンチューブで作成) の中に中空糸膜を通し、液相と気相を逆方向に流すことによって連続的に海水中の気体を抽出することができる。平成 23 年度は単一の中空糸膜を使った検証実験を行った。単一の膜を使うことはより省スペースかつ実際の観測において取り回しが効きやすいようにするためである。Ooki and Yokouchi (2008) で用いられた標準ガスとの平衡水作成装置を使い濃度既知の人工海水を作成し、各流量等を変化させることによって平衡抽出効率の評価を行った。2 種類のゴアテックス膜のうち、気孔率の高いゴアテックス TB 膜は浸水圧が低いため (0.5 kg/cm<sup>2</sup>) 膜内にシェル内の海水が膜内に侵入した。膜内へ海水が浸入すると PTR-MS への海水の流入の可能性があるため、ゴアテックス TB 膜は本研究目的には不適であることがわかり、ゴアテックス TA を用いて研究を進めた。膜単一のゴアテックス TA 膜を使った場合、平衡効率は DMS で最大約 80% にとどまった。中空糸膜を長くし検証を行ったが、膜内への人工海水の滲出がみられ、単一のゴアテックス膜では平衡抽出効率のこれ以上の改善は難しいことが分かった。

#### 平成 24 年度

平成 24 年度の研究実施計画では「平衡抽出効率の評価」および「観測における使用」を計画していた。まず、「平衡抽出効率の評価」に関しては DMS、イソプレン共に中空糸膜を並列に接続する複数のゴアテックス膜を使ったものでも 100% に達することはできなかった。この主な原因として、海水とキャリアガスとの接触時間が短いことが考えられる。DMS は 80% の抽出効率が可能となったが、この抽出効率の温度等に対する依存性に関しては評価することができなかった。また、イソプレンに関しては標準海水を作成することが難しく、標準海水自体の値の不確実性が大きいと、抽出効率の評価ができなかった。これは理想的にはイソプレンの連続モニタができる装置 (例えば陽子移動反応-質量分析計) による標準物質生成のモニタが必要であったと思われる。次に「観測における使用」に関しては平成 24 年 6~8 月にカナ

ダ・ラヴァル大学において行われた Maurice Levasseur 教授との共同研究において、本研究で開発した平衡抽出装置の運用を試みたが、彼らの研究室で用いられているガスクロマトグラフ-炎光光度検出器 (GC-FPD) との連結は難しく、実際の海水試料での測定法の比較は実現することができなかった。しかし、Maurice Levasseur 教授と親交の深いブリティッシュコロンビア大学の Philippe Tortell 博士が用いている半透膜平衡器に関する情報を得ることができたため、新たな改良の余地を見出すことができた。

#### 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 4 件)

- (1) Kameyama et al. (1st author): Application of PTR-MS to incubation experiments of the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*, *Geochemical Journal* 45. 355-363 (2011), 査読あり
- (2) Tsunogai, et al. (6th author): Origin and fate of deep-sea seeping methane bubbles at Kuroshima knoll, Ryukyu forearc region, Japan, *Geochemical Journal* 44. 477-487 (2010), 査読あり
- (3) Kameyama et al. (1st author): High-resolution measurement of multiple volatile organic compounds dissolved in seawater using equilibrator inlet-proton transfer reaction-mass spectrometry (EI-PTR-MS), *Marine Chemistry* 122. 59-73 (2010), 査読あり
- (4) Ooki et al. (3rd author): Methyl halides in surface seawater and marine boundary layer of the Northwest Pacific, *Journal of Geophysical Research-Oceans* 115. C10013 (2010), 査読あり

[学会発表] (計 4 件)

- (1) Kameyama et al.: Application of PTR-MS to an incubation experiment of the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*, The 22nd V.M. Goldschmidt Conference. (2012), Palais des congrès, カナダ
- (2) 亀山 他: 高生物生産海域における海洋表層水中の DMS 分布の制限因子—EI-PTR-MS を用いた DMS 連続測定に基づく検討—, 日本地球化学会. (2011), 札幌・北海道大学

- (3) 亀山 他: PTR-MS を用いたプロファイル法による DMS およびアセトンの大気-海洋間フラックス測定, 日本地球化学会. (2010), 熊谷・立正大学
- (4) Kameyama et al.: Analysis of variations and hotspots of DMS in surface seawater of the western North Pacific Ocean: Results with EI-PTR-MS, The 5th International Symposium on Biological and Environmental Chemistry of DMS(P) and Related Compounds. (2010), National Institute of Oceanography, インド

〔その他〕

受賞

海のフロンティアを拓く岡村健二賞 2012  
年 11 月

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

亀山 宗彦 (KAMEYAMA SOHIKO)  
北海道大学・大学院地球環境科学研究所・  
助教  
研究者番号：70510543