

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：82101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310016

研究課題名(和文)海水中硫化ジメチルおよび関連有機化合物の高時間分解能計測手法の確立

研究課題名(英文)High time-resolution measurement of DMS and VOCs in seawater

研究代表者

谷本 浩志(Tanimoto, Hiroshi)

独立行政法人国立環境研究所・地球環境研究センター・室長

研究者番号：30342736

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円、(間接経費) 4,560,000円

研究成果の概要(和文)：硫化ジメチル(DMS)は主に海水中の植物プランクトンから生成し大気中に放出され、地球大気の気候に大きく影響する要因の一つとして重要である。従来、DMSは海水サンプルをガスクロマトグラフにより測定されていたが、一試料あたりの測定に時間がかかるため観測データが極めて少ないことが課題であった。本研究では、バブリング式の平衡器とプロトン移動反応質量分析計の高度化を行うとともに、較正手法の確立や従来法との相互比較による検証を行い、本手法を海水中DMSの高時間分解能計測手法として確立した。

研究成果の概要(英文)：In our equilibrator inlet-proton transfer reaction-mass spectrometry technique, unfiltered seawater is continuously supplied to the equilibrator, and dissolved dimethyl sulfide (DMS) is extracted into a bubbling gas and detected by the mass spectrometry. To investigate the possible artifact from using unfiltered seawater and the magnitude of its effects, we conducted laboratory experiments in a closed system at equilibrium, focusing on the effects of sample filtration and gas bubbling on the temporal variation of DMS in coastal seawater samples dominated by diatoms. DMS increased when unfiltered seawater was bubbled with nitrogen but not when it was bubbled with air, and the increase occurred just after dissolved oxygen was depleted in the seawater in the equilibrator. This artifact could be avoided by maintaining aerobic conditions in the equilibrator, and hence it will be a powerful tool to greatly increase the size of the DMS concentration.

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 化学海洋 生物地球化学 気候変動 大気化学

1. 研究開始当初の背景

硫化ジメチル (CH_3SCH_3 , dimethyl sulfide, DMS) は主に海水中の植物プランクトンから生成し、水溶性が中程度であることから大気中に放出される。大気中に放出された DMS は光化学反応を受けて最終的に硫酸塩まで酸化され、硫酸塩の高い吸湿特性のため雲凝結核を経由して雲粒に成長すると言われている。このように、海洋生態系から大気への DMS の供給は、地球大気的气候に大きく影響する要因の一つとして重要である。地球環境における DMS の役割を理解するためには、海水中の DMS 濃度や分布を規定する要因について理解することが重要であり、そのため DMS サイクルを組み込んだ生物地球化学モデルが開発されてきたが、そのもととなる海水 DMS 濃度のパラメタリゼーションは現存する観測データベースから経験的に導かれたものであった。

さらに、従来の測定法は、ニスキンボトル等で採取された海水サンプルを、船上においてパージ&トラップ (P&T) 法で前処理し、ガスクロマトグラフ/炎光度検出器 (Gas Chromatograph/Flame Photometric Detector, GC/FPD) で分離・定量するものであり、検出下限はサブ nM レベルと優れていたが、オフライン計測であり、一試料あたりの測定に時間がかかるため連続データを得ることはできなかった。そのため、観測データが極めて少なく、現在でも時間的・空間的に非常に限られている。プロセスレベルで DMS サイクルを理解し、より良いパラメタリゼーションをモデルに組み込むために、より高い時間・空間分解能で観測データを得ることが必要である。

これまで我々はバブリング式平衡器とプロトン移動反応 - 質量分析計を組み合わせた装置 (Equilibrator Inlet - Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometry, EI-PTR-MS) を開発し、0.05 nM の検出下限と 1 min の時間分解能で海水中 DMS のオンライン計測が可能になった [Kameyama et al., Anal. Chem., 2009]。

2. 研究の目的

我々が開発したオンライン質量分析計 (EI-PTR-MS) は、海水中 DMS の観測データについて質・量ともに格段の進歩をもたらす可能性が高いと考えられたが、確立のためにはいくつかの技術的課題が残されていた。本研究では、計測の高度化、較正手法の確立、従来法との相互比較による検証を行い、EI-PTR-MS 法を海水中 DMS および関連有機化合物の高時間分解能計測手法として確立することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、これまで開発してきた EI-PTR-MS 装置 (図 1) を改良し、高精度化・高確度化など海水中 DMS のオンライン・連続

計測手法の高度化を行った。併せて、DMS 等の有機化合物について較正手法の確立を行うとともに、パージ&トラップ - ガスクロマトグラフ (P&T-GC) による検証装置を製作した。また、室内実験と実海水の両方で P&T-GC との相互比較による EI-PTR-MS のキャラクタリゼーションと検証を行った。さらに、研究船に乗船し、従来法と EI-PTR-MS との相互比較実験を行った。

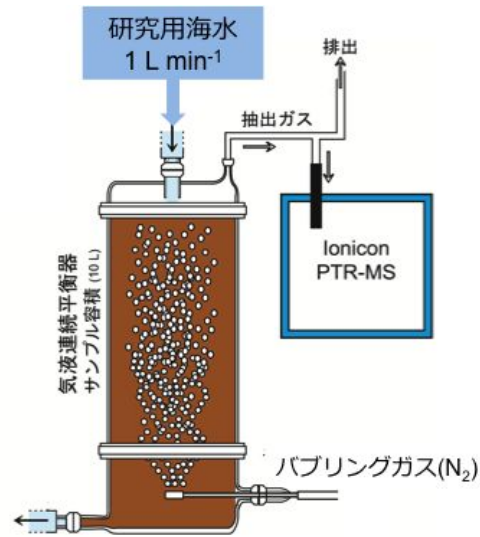


図 1 EI-PTR-MS の概略図

4. 研究成果

(1) EI-PTR-MS による DMS・VOC 計測の高度化

EI-PTR-MS において、平衡器や配管内における温度・湿度を精密に計測・制御して、PTR-MS による検出感度や気相濃度計測から海水濃度への計算を高精度化し、様々な海域・気象条件において水蒸気濃度・水温の補正を正確にできるようにした。接ガス部の材質に金属を避けテフロンやガラスを用いた他、ヘッドスペースを水滴が付きにくいデザインに変更して、吸着性・親水性の高い有機化合物の検出感度や時定数を改良した。採水後外気に触れずにボトリングした水を用いることで、実験室内雰囲気等からコンタミしやすい有機化合物について、より正確なプランク濃度を得た。その後、学術調査船「白鳳丸」の研究航海を利用して改良型 EI-PTR-MS を試験運用し、船上でしかできない装置の性能試験や採水ラインの試験を行った。具体的には、フィルターの有無による計測を行ってバブリング式平衡器におけるバイオフィウリングの影響を試験して、特にメタンチオールへのコンタミの原因を探った。

(2) DMS 等の高時間分解能観測手法としての EI-PTR-MS の性能実証

DMS は、植物プランクトンが生成するジメチルスルフォニルプロピオネート (DMSP) が

微生物分解される際に生成されるが、従来の DMS 分析法である GC 法では、ろ過によって植物プランクトンの除去を行うことで、試料中の DMS 生成を防いでいる。EI-PTR-MS では、植物プランクトンを含む自然海水を連続的に平衡器に導入することにより、海洋表面における DMS 他 VOC 濃度の連続観測を可能にしているが、平衡器内部で植物プランクトンによる DMS の生成が行われ、DMS 濃度の測定に影響を与えている懸念があった。そこで、ろ過をしない自然海水を用いることによる、DMS 濃度測定への影響を評価した。平衡器内における海水 DMS 濃度の挙動を調べるために、異なる条件の海水試料（未ろ過 / ろ過海水）・バブリングガス (N_2 / 純空気) を用いて、平衡器内の DMS 濃度の変化を比較した。未ろ過 / ろ過海水を N_2 ガスでバブリングしたとき、未ろ過海水では DMS 濃度は増加したが、ろ過海水では変化を示さなかった。また、 N_2 / 純空気ガスで未ろ過海水をバブリングした場合、 N_2 ガスを用いたときのみ DMS 濃度は増加し（図 2）、海水中の酸素枯渇と同時に DMS 増加が生じた。この結果から、海水中で酸素枯渇が生じない限り DMS 濃度は増加せず、DMS 濃度測定に影響しないと示唆された。従って、EI-PTR-MS 法では純空気をバブリングガスとして用いることで、微生物活動による DMS 増加の影響は防げることが示された。

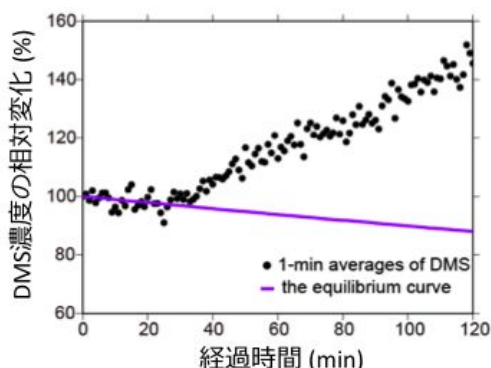


図 2 新鮮な未ろ過海水を窒素でバブリングした際の平衡器内 DMS の濃度変化。黒丸はデータ、線は平衡曲線。

(3) バッチサンプル測定との比較による EI-PTR-MS 連続測定データの検証

海水をフィルターで重力濾過をしてバイアル瓶に採取した後、水酸化ナトリウムを添加、密閉し冷蔵保存したものを純窒素ガスでバブリングし DMS として検出することで DMSP を測定するバッチ PTR-MS 法を製作した。この際、DMSP が DMS に 100% 分解されていると仮定して海水サンプル中の DMSP 濃度を求めた。この方法をニスキンボトルで CTD 採取された海水について適用し、従来法である P&T-GC/FPD と比較したところ、PTR-MS の方が GC/FPD よりも高い DMSP 濃度を出す傾向が

みられた。連続測定である EI-PTR-MS、連続的ではないがバッチサンプルも計測できるバッチ PTR-MS、従来法である P&T-GC/FPD 法を、いわゆる研究用海水とニスキンボトル採水で得られた海水の二種類のサンプルについて比較した。海水サンプルが同じ時は測定方法が異なっても測定値が一致したが、海水が異なるときは測定方法に関わらず測定値が一致しないという傾向がみられた。これは、ニスキンボトル採水から重力ろ過までの作業における DMS のアーティファクト（ろ過中のコンタミ・保管中の揮発など）がある可能性、または停船中の研究用海水はニスキン海水とは同じではない（例えば、停船中の研究用海水に何らかのアーティファクトがある）といった可能性を示唆しており、検出方法よりもむしろ採水方法とその後のサンプル処理方法に注意が必要であることが示唆された。

以上をまとめると、EI-PTR-MS 法の高度化と検証がなされ、「海水中 DMS の高時間分解能計測手法」として確立されたと考えられる。海水中 DMS の測定に従来用いられてきた GC 法は、海洋の生物活動の多様性に対して計測の時間分解能が不十分であることが長年の課題であったが、今後 EI-PTR-MS を用いることで海洋表層水中の DMS 濃度の時空間カバレッジを格段に向上させることが可能となり、DMS の生成・消失過程の解明、大気への DMS 放出量の推定値の改善に繋がることが期待でき、大気-海洋相互作用に関する新展開が端緒についてと思われる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

Tanimoto, H., S. Kameyama, T. Iwata, S. Inomata, Y. Omori, Measurement of air-sea exchange of dimethyl sulfide and acetone by PTR-MS coupled with gradient flux technique, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 526-533, doi:10.1021/es4032562, 2014. 査読有

Omori, Y., H. Tanimoto, S. Inomata, S. Kameyama, S. Takao, and K. Suzuki, Evaluation of using unfiltered seawater for underway measurement of dimethyl sulfide in the ocean by online mass spectrometry, *Limnol. Oceanogr. Methods*, 11, 549-560, 2013. 査読有
Kameyama, S., H. Tanimoto, S. Inomata, H. Yoshikawa-Inoue, U. Tsunogai, A. Tsuda, M. Uematsu, M. Ishii, D. Sasano, K. Suzuki, and Y. Nosaka, Strong relationship between dimethyl sulfide and net community production in the western subarctic Pacific, *Geophys. Res. Lett.*, 40, 3986-3990, doi:10.1002/grl.50654, 2013. 査読有
 谷本浩志, 世界の空気を追って, 月刊み

んぱく, 37(11), 18-19, 2013. 査読無
Tanimoto, H., High-resolution measurement of volatile organic compounds dissolved in seawater using proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS), SOLAS News, 14, 19-20, 2012. 査読無
谷本浩志, 海洋生物・大気化学・気候変動のリンケージを探る: 質量分析法によるオンライン計測で拓ける新展開, 化学と工業, 65, 686-687, 2012. 査読無

[学会発表](計12件)

Omori, Y., H. Tanimoto, S. Inomata, S. Kameyama, K. Suzuki, Evaluation of using unfiltered seawater for underway measurement of dimethyl sulfide in the ocean by online mass spectrometry, 2014 Ocean Sciences Meeting, Honolulu, 2014年2月23-28日.

Tanimoto, H., Y. Omori, S. Inomata, T. Iwata, S. Kameyama, K. Furuya, A. Tsuda, M. Uematsu, Air-sea fluxes of dimethyl sulfide and acetone in the subtropical and equatorial Pacific Ocean, Goldschmidt Conference 2013, Florence, 2013年8月25-30日.

大森裕子, 谷本浩志, 岩田徹, 亀山宗彦, 近藤文義, 古谷研, 津田敦, 植松光夫, 太平洋亜熱帯および赤道域における硫化ジメチルの海表面濃度分布と大気海洋間フラックス, 日本海洋学会2013年度春季年会, 東京, 2013年3月21-25日.

Omori, Y., H. Tanimoto, S. Inomata, T. Iwata, H. Sakuma, U. Tsunogai, M. Ishii, N. Kosugi, A. Tsuda, M. Uematsu, Air-sea fluxes of dimethyl sulfide and carbon dioxide measured by gradient technique in the subtropical and equatorial Pacific Ocean, American Geophysical Union 2012 Fall Meeting, San Francisco, 2012年12月3-7日.

谷本浩志, 大森裕子, 岩田徹, 佐久間博基, 魚皆潤, プロファイリングバイを用いた大気海洋間における有機化合物のフラックス測定, 生物起源微量ガスワークショップ2012, 那覇, 2012年11月21日.

大森裕子, 谷本浩志, 岩田徹, 佐久間博基, 魚皆潤, プロファイリングバイを用いた大気海洋間における有機化合物のフラックス測定, 第18回大気化学討論会, 福岡, 2012年11月6-8日.

大森裕子, 谷本浩志, 猪俣敏, 亀山宗彦, 高尾信太郎, 鈴木光次, EI-PTR-MS法による海水中DMS濃度測定法の検証, 2012年度日本地球化学会第59回年会, 福岡, 2012年9月10-13日.

Kameyama, S., H. Tanimoto, S. Inomata, K. Suzuki, D. D. Komatsu, A. Hirota, U. Konno, and U. Tsunogai, Application of

PTR-MS to an incubation experiment of the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*, Goldschmidt Conference 2012, Montreal, 2012年6月24-29日.

Tanimoto, H., S. Kameyama, Y. Omori, S. Inomata, U. Tsunogai, K. Suzuki, T. Iwata, Novel application of PTR-MS to study ocean biogeochemistry of organic trace gases of atmospheric importance, SOLAS Open Science Conference, Cle Elum, 2012年5月7-10日.

Tanimoto, H., S. Kameyama, S. Inomata, U. Tsunogai, A. Ooki, Y. Yokouchi, S. Takeda, H. Obata, A. Tsuda, M. Uematsu, Sensitive, high-resolution measurement of volatile organic compounds dissolved in seawater using proton transfer reaction-mass spectrometry, American Geophysical Union 2011 Fall Meeting, San Francisco, 2011年12月5-9日.

亀山宗彦, 谷本浩志, 猪俣敏, 奥沢和浩, 魚皆潤, 石井雅男, 笹野大輔, 吉川久幸, 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-, 2011年度日本地球化学会第58回年会, 札幌, 2011年9月14-16日.

H. Tanimoto, S. Kameyama, S. Inomata, U. Tsunogai, A. Ooki, Y. Yokouchi, S. Takeda, H. Obata, A. Tsuda, M. Uematsu, Sensitive, high-resolution measurement of volatile organic compounds dissolved in seawater using proton transfer reaction-mass spectrometry, Goldschmidt Conference 2011, Prague, 2011年8月14-19日.

[図書](計1件)

Tanimoto, H., S. Kameyama, Y. Omori, S. Inomata, and U. Tsunogai, High-resolution measurement of volatile organic compounds dissolved in seawater using equilibrator inlet-proton transfer reaction-mass spectrometry (EI-PTR-MS), pp. 89-115, in Western Pacific Air-Sea Interaction Study, Eds. M. Uematsu, Y. Yokouchi, Y. W. Watanabe, S. Takeda, and Y. Yamanaka, TERRAPUB, Tokyo, pp. 284, doi:10.5047/w-pass.a02.001, ISBN: 978-4-88704-165-3, 2014. (<http://www.terrapub.co.jp/e-library/w-pass/index.html>)

[その他]

アウトリーチ: 大気化学と地球環境・地球科学, 日本地球化学会ショートコース, 北海道大学, 2011年9月. (大学院生向け講演)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷本 浩志 (TANIMOTO, Hiroshi)
独立行政法人国立環境研究所・地球環境研
究センター・地球大気化学研究室・室長
研究者番号：30342736

(2) 研究分担者

角皆 潤 (TSUNOGAI, Urumu)
名古屋大学・環境学研究科・教授
研究者番号：50313367

(3) 連携研究者

猪俣 敏 (INOMATA, Satoshi)
独立行政法人国立環境研究所・地球環境研
究センター・地球大気化学研究室・主任研

研究員

研究者番号：80270586

中川 書子 (NAKAGAWA, Fumiko)
北海道大学・理学研究院・助教
研究者番号：70360899

(4) 研究協力者

大森 裕子 (OMORI, Yuko)
独立行政法人国立環境研究所・地球環境研
究センター・地球大気化学研究室・特別研
究員
研究者番号：80613497