海洋環境中の生物起源硫黄化合物の計測

田中 茂*, 成田 祥*, 原島 省**

* 慶應義塾大学理工学部
**国立環境研究所

要旨：海洋生物起源のジメチルスルフィド (DMS, CH_3SCH_3)や メチルメルカプタン（MeSH, CH_3SH）は大気中において硫酸エアロゾルに酸化され、雲の凝結核となって地球の平均アルベドを増大させる。また、同じく硫化カルボニル(COS)は成層圏に恒常的に存在する硫酸エアロゾル層(ユンゲ層)の硫黄供給源となる。この様に気候に関与していると考えられる生物起源硫黄化合物 (DMS, MeSH, COS)は、海水中において植物プランクトンにより生成される DMSP ($(CH_3)_2S^+CH_2CH_2COO^-$)を中心とした循環サイクルを形成している。本研究では、海洋における生物起源硫黄化合物の挙動を解明するために、①海洋における生物起源硫黄化合物 (DMS, MeSH, COS)の測定装置の開発、②日韓フェリーを利用した瀬戸内海・対馬海峡でのフィールド調査による生物起源硫黄化合物と植物プランクトンとの関係について検討を行った。

キーワード：生物起源硫黄化合物、ジメチルスルフィド(DMS)、海洋環境、植物プランクトン、FPD 検出器付きガスクロマトグラフ

1．はじめに

大気中の二酸化硫黄、硫酸塩等の硫黄化合物は、代表的な大気汚染物質として注目され、主として化石燃料の燃焼等の人為発生源を中心に議論されてきた。しかしながら、全地球的な硫黄化合物の循環を考える上で、海洋・火山等の自然発生源からの寄与も無視できない。特に、海洋からの生物起源による硫黄の放出量が比較的多いことが、Lovelock (1972)[1]や Andreae と Raemdonck (1983) [2]等により報告されてきた。海水中の硫酸イオンは植物プランクトンに取り込まれ、体内で有機硫黄化合物であるジメチルスルフォニオプロピィオネイト (DMSP)、ジメチルスルフィド(DMS、CH_3SCH_3)に還元される。海水中に放出された DMSP は海水中で DMS に加水分解する。そして、海水中の DMS は難溶性・揮発性である為に海水から大気へ放出される。海洋大気中に放出された DMS は OH ラジカルと反応し、SO_2及びメタンスルホン酸(MSA、CH_3SO_3H)に酸化され、更に硫酸に酸化されることが報告されている (Saltzman *et al.*, 1983[3])。最終的に生成された硫酸は蒸気圧が小さく大気中で粒子化し雲の生成に必要な凝結核となる。雲は太陽光を遮断し地表面が暖まることを妨げるので地球を冷却する働きがある。従って、海洋から生物作用により大気に放出される DMS は、炭酸ガスとは異なり地球の温暖化を結果的に抑制する作用があると考えられる (Charlson *et al.*, 1992[4])。又、植物プランクトンの生理作用により生成された海水中の DMS の一部は光化学酸化反応により硫化カルボニル (COS)となり海洋から大気に放出される。COS は、DMS とは異なり、大気中で安定であり滞留時間は数年とされ、対流圏から成層圏へと輸送される。成層圏にはユンゲ層と呼ばれる硫酸エアロゾル層が

恒常的に存在し、海洋から放出された COS は、この硫酸エアロゾル層への硫黄の有力な供給源ではないかと考えられる様になった (Mihalaopoulos *et al.*, 1987[5])。ユングゲ層は太陽光を散乱し、地表面の温度を下げる効果があり、地球の気候変動に大きく関与する事が指摘されてきた。

この様な地球の気候変動の観点から、海洋大気中における DMS、COS 等の生物起源硫黄化合物濃度の測定が行われるようになってきた。しかしながら、全地球的な立場から言えば、海洋大気中における硫黄化合物の濃度分布及び海洋からの生物起源の硫黄放出過程については未だ不明な点が多い。そこで、本研究では、海洋から大気へ放出される生物起源硫黄に着目し、生物活動の活発な閉鎖性海域である瀬戸内海において、海水中の DMS 濃度を測定し海洋における生物起源硫黄の濃度分布について検討を行った

2．日韓フェリーによる海洋調査

2.1 海水試料の採取

海水中の DMS 濃度の測定を行う為に、1991 年 6 月 17～20 日、12 月 2～5 日、1992 年 7 月 6～9 日の 3 回、日韓フェリー(神戸～釜山)の往復航路上で表層海水を採取した。海水は船底（海面下約 6m）からポンプにより常時汲み上げられており、100 ml の海水試料を 1 時間半毎に 1 回の割合で手動で採取した。採取した海水試料は直ちに濾過し褐色保存ビンに入れ密栓をし、ドライアイスを入れたクーラーボックス内で冷蔵保存した。海水試料中の DMS の分析は、試料採取後 4 日以内に持ち帰り慶大理工学部で行った。

2.2 海水試料の分析

本研究で開発した生物起源硫黄化合物の分析装置の構成を Fig.1 に示した。本装置は、硫黄化合物を低温で捕集･濃縮するコールドトラップと分離･定量する FPD 検出器付きガスクロマトグラフ（GC/FPD）とのシステムによって構成されている。各部はテフロンチューブ及び六方バルブによって接続され、シーケンサーを用いた電気制御によって自動化されている。コールドトラップとは、充填剤を詰めてニクロム線を巻き、エタノールで間接冷却した捕集管(ガラスU字管)である。

本分析装置による海水及び大気中の生物起源硫黄化合物の分析操作は以下の通りである。海水試料の分析はパージ&トラップ法を採用しており、海水 30ml をポンプにより脱気槽(バブラー容器)に導入した後、脱気槽上部のガスバルブを開けて He ガスを通気し、試料中の生物起源硫黄化合物を脱気(パージ)する。パージされた成分は乾燥管を通過し、コールドトラップ部で捕集･濃縮される。一定時間濃縮後、捕集管に接続している六方バルブを切り替えると同時に、捕集管に巻きつけたニクロム線に 30V の電圧を 15 秒間かけて加熱し、生物起源硫黄化合物を充填剤から脱離させ GC に導入する(バックフラッシュ)。その後、生物起源黄化合物はカラム部で分離され FPD で定量される。一方、大気試料の分析は、ポンプで大気を吸引して乾燥管を通した後、海水試料とは別のコールドトラップ部に生物起源硫黄化合物が捕集･濃縮される。以降の操作は海水試料の場合と同様に行う。なお、海水試料と大気試料の GC への導入に 30 分の時間差を設けて交互に分析を行うことにより、両試料の分析を 1 時間サイクルで連続的に行うことも可能である。

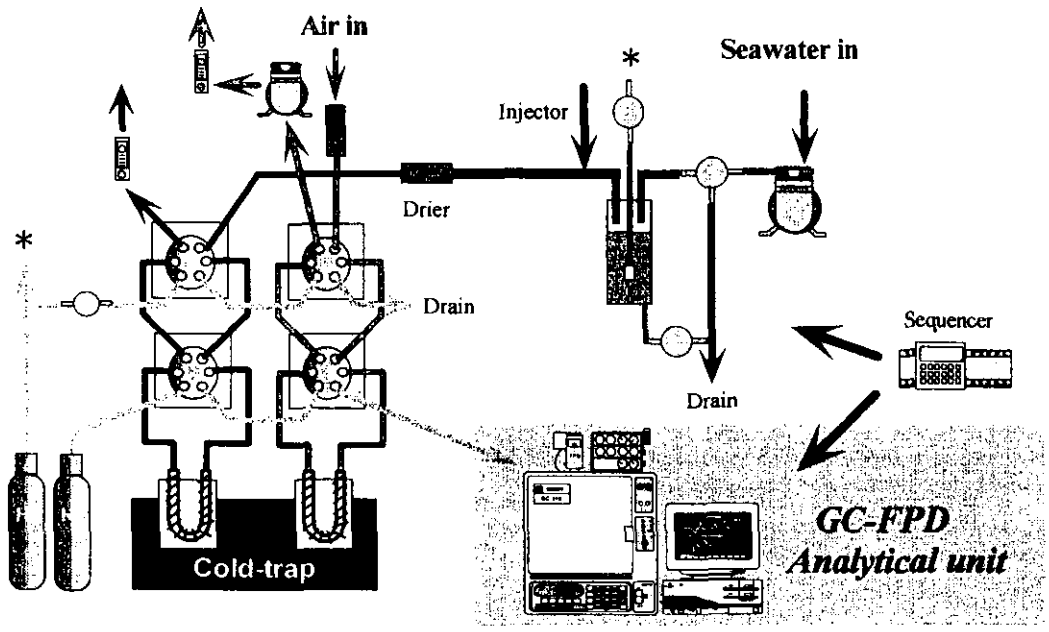


Fig.1 Schematic diagram of the preconcentration-thermal desorption/GC-FPD system for the determination of sulfur compounds.

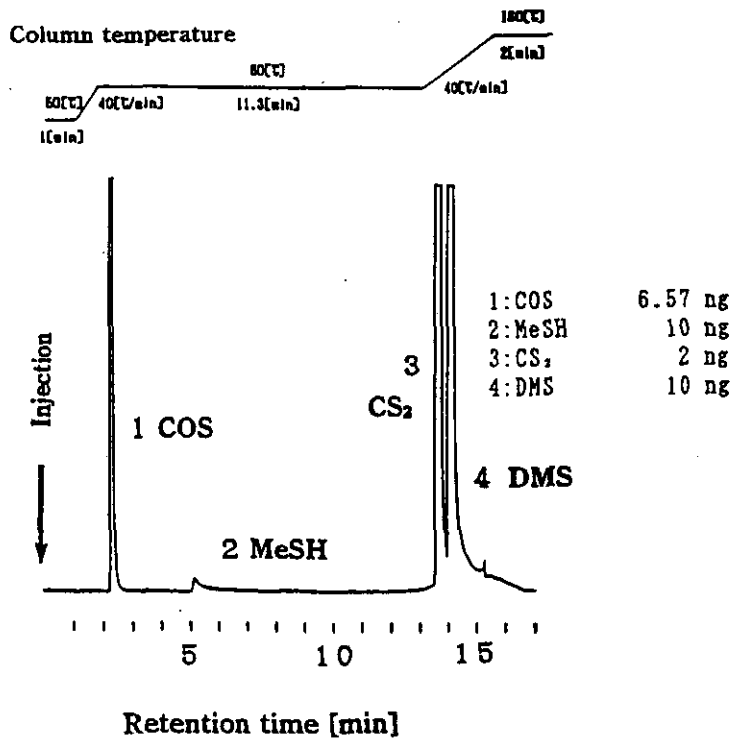


Fig. 2 Typical gas chromatogram of sulfur compounds by preconcentration-thermal desorption/GC-FPD system.

検量線の作成には海水試料分析用の流路を用い、注入口から標準試料(スタンダード)を注入し乾燥管を通過後、コールドトラップで捕集・濃縮し、GC/FPD によって分離・定量した。なお、FPD では、検出成分量の対数と検出応答の対数が直線関係を持つことから、両対数の検量線を作成した。

分析装置を構成する機器の詳細は以下の通りである。GC は島津製作所(株)製の GC-14B、検出器は同社製の FPD-14 を使用した。コールドトラップ部には、充填剤 (Tenax GC)を内径 4mm, 全長 25cm のパイレックス製ガラス管(U字型)に充填し、周囲にニクロム線 1m (15Ω/m 規格)を巻きつけたものを、約－100℃ のエタノール冷媒中に浸したアルミ缶の空洞部に固定したものを用いた。各部の連結には、GL サイエンス(株)製の六方電磁バルブ(AU-TF 型ソレノイドモーター駆動自動切換コック)及び硫黄成分を吸着しないテフロンチューブを用いた。以上の機器を電気制御するシーケンサーには、横河電機(株)製の FACTORY ACE を用いた。また、キャリアーガス及びパージガスには純 He ガス(99.9999%)を使用した。実験に使用した標準試料としては、和光純薬工業(株)製の DMS (0.1μg/μl; Benzene Solution)、MeSH (1μg/μl; Benzene Solution)を同社製の Benzene(紫外線吸収スペクトル用純溶媒 99%含有)で希釈して、10ng/μl, 1.0ng/μl 及び 0.1ng/μl の 3 種類の混合試料を調製した。また、COS は住友精化(株)製の 897ppm (N_2 BALANCE)を標準ガスとして適宜希釈して用いた。

本研究では、DMS、COS、MeSH、CS_2 等の生物起源硫黄化合物をガスクロマトグラフにより分離・定量するのに、J&W 社(株)の内径 0.53mm、全長 30m の吸着型キャピラリーメガボアカラム(GS-Q)を使用した。また、試料の分離度はカラムの温度によっても大きく変化する。一般に、カラム温度が低いと分離が良くなるが、溶出時間が長くなりピーク裾野部分がベースラインと判別不能になってしまう。他方、カラム温度を高くすると蒸気圧も高くなり、沸点の高い成分も比較的短い保持時間で溶出しピークも鋭くなるが、低沸点成分は充分に分離されない。以上のような欠点を抑えるために、本研究では、Fig.2 に示す昇温プログラムを設定した。その結果、各生物起源硫黄化合物に対して比較的短い時間内で、Fig.2 に示される良好な生物起源硫黄化合物の分離が得られた。まず、初期温度として 1 分間 50℃ に保持することで、捕集管から脱離した硫黄化合物をカラムの入口付近に吸着させ、ピークの広がりを押さえた。続いて 80℃ まで昇温し、COS、MeSH を完全に分離させた。最後に 180℃ まで昇温することで、高沸点成分である DMS と CS_2 の溶出を早め、且つ両ピークを鋭くしてブロードを抑えた。また、180℃ で 2 分間保持することによって、カラムを空焼きし次回の測定に備えてカラム内の残留成分を完全に追い出した。以上の様にして決定した GC/FPD の分析条件を Table 1 にまとめて示した。

本分析装置による生物起源硫黄化合物の分析精度について、標準試料を用いて DMS、MeSH 及び COS に関する繰り返し精度を相対標準偏差で算出した。その結果、DMS について 7.1%、COS について 2.3%と実試料の測定を行う上で充分良好な値が得られた。また、S/N 比を 3 とした場合の絶対検出限界は、DMS: 30pg、COS: 26pg となった。これらの値を基にして、海水試料を 30 ml パージする場合の検出限界濃度に換算すると、DMS:1.0ng/ l , COS:0.9ng/ l となる。これらの検出限界値は、海水の実試料中の生物起源硫黄化合物を分析するにあたり充分な値で

ある。

Table1	:Operating Conditions of GC-FPD system
Instrument	:Shimadzu GC-14B
Column	:Capillary GS-Q column (0.53mm I.d.*30m)
Carrier gas	:Helium flow rate 20ml/min
Detector	:Flame Photometric Detector
	H2 flow rate 55ml/min
	Air flow rate 60ml/min
	Temperature 250℃
Injector	:Temperature 100℃

3．海洋調査結果

3.1 海水中のDMS濃度の季節変化

日韓フェリーの航路上で採取した表層海水中の DMS 濃度の測定結果を Fig.3 に示す。1991年6月の海水中の DMS 濃度は、104～5360 ng/ l 、平均値で 2140 ng/ l (n=12)とかなり高い濃度となった。これは西部太平洋外洋域での DMS 濃度 100～200 ng/ l (田中, 1993[6])と比較して一桁以上も高い値である。 閉鎖性海域である瀬戸内海は、栄養塩濃度が高く DMS を生成する植物プランクトンの生産活動が活発な海域であることによると考えられる。通常、初夏 6 月の瀬戸内海では、ケイ藻を主体とするブルーミングは終了しているが、渦鞭毛藻などはむしろ初夏に増加する傾向があるといわれており、このため DMS 濃度が高まった可能性がある。また、同じ夏季期間でも1992年7月の海水中のDMS濃度は、111～3030 ng/ l 、平均値で857 ng/ l (n=20)となり、1991 年 6 月の DMS 濃度と比較すると低い値となった。そして、瀬戸内海よりも対馬海峡の日本海海域においてその傾向が強かった。これは、対馬海峡の日本海海域においては、7 月以前に植物プランクトンの増殖が終了してしまったためと考えられる。一方、1991 年 12 月の海水中の DMS 濃度は、79～3360ng/ l 、平均値で 752 ng/ l (n=17)と低い値となった。これは 冬季 12 月には植物プランクトンの生理活動が活発でなく、DMS の生産が低いためと考えられる。

瀬戸内海における海水中 DMS 平均濃度の夏/冬比を求めると 2.8 であった。 Nguyen *et al.* (1990)[7] は、南インド洋に浮かぶアムステルダム島において年間を通じてモニタリングを行い、海水中 DMS 濃度の夏/冬比を求めた結果、2.3 であることを報告している。また、Bates *et al.* (1987)[8]が、北太平洋の海水中 DMS を年間を通じて分析した結果、夏季の平均濃度は 136 ng/ l 、冬季の平均濃度は 80.6ng/ l と夏季の値は冬季の値の約 2 倍になることを報告している。閉鎖性海域である瀬戸内海及び対馬海峡で得られた結果も、他の外洋での DMS 濃度の夏/冬比とほぼ同様な結果だった。この様に、海水中の DMS 濃度は、植物プランクトンの増殖活動に応じて季節的な濃度変化をすることがわかった。

3.2 海水中のDMSと植物プランクトン濃度との関係

閉鎖性海域である瀬戸内海及び対馬海峡で得られた調査結果を基にして、Fig.4 に、海水中の DMS 濃度と 4 種の代表的な植物プランクトン(Bacillariophyceae: 珪藻類, Dinophyceae: 渦鞭

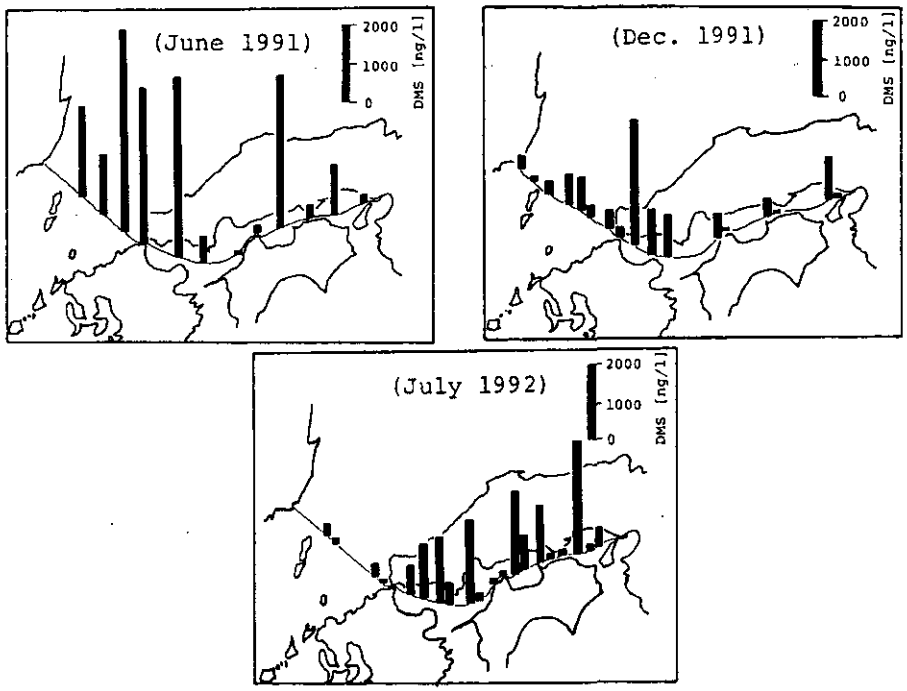


Fig.3 DMS concentrations in sea water (Seto Inland Sea).

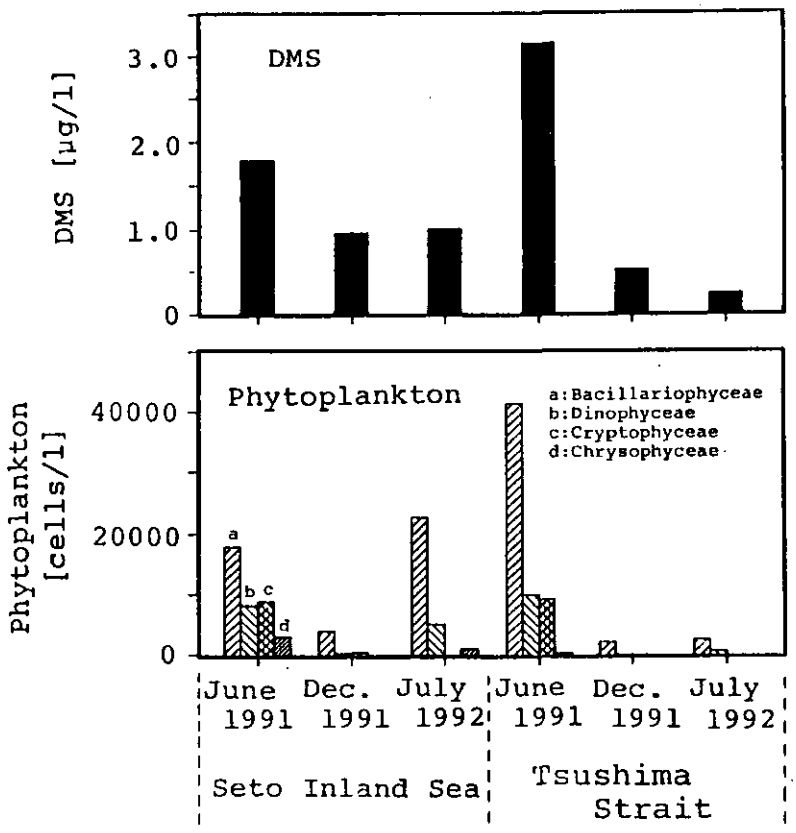


Fig.4 Distributions of phytoplanktons and DMS in the surface sea water.

毛藻類, Cryptophyceae: クリプト藻類, Chrysophyceae: 黄色鞭毛藻類)の細胞数濃度との関係を瀬戸内海、対馬海峡の2つの海域に分けて示した。ブルーミングが起こっていると考えられる1991年6月の対馬海峡においては、植物プランクトンの数濃度が他の期間よりも明らかに大きいことがわかる。更に、海水中のDMS濃度が極めて高い1991年6月では、4種類の植物プランクトンの内DMS生成に最も寄与していると報告されているDinophyceae: 渦鞭毛藻類 (Keller *et al.*, 1989[9])の細胞数濃度が、瀬戸内海、対馬海峡の海域ともに特に高いことが明らかになった。

次に、瀬戸内海及び対馬海峡で3回にわたって測定した海水中のDMS濃度とクロロフィル-a濃度との関係をFig.5に示した(いずれの濃度も調査期間の平均値をプロットした)。Fig.5から明らかなように、ブルーミングが起こっているために極めて高濃度になっている1991年6月の対馬海峡の値(c)を除くと、海水中DMS濃度はクロロフィル-a濃度と強い相関(r=0.998)を持っている。瀬戸内海では、西部太平洋等の外洋と比較してクロロフィル-a濃度は1桁も高く、このことから、閉鎖性海域や沿岸においては、生物起源硫黄であるDMSが多量に生産されている事がわかった。

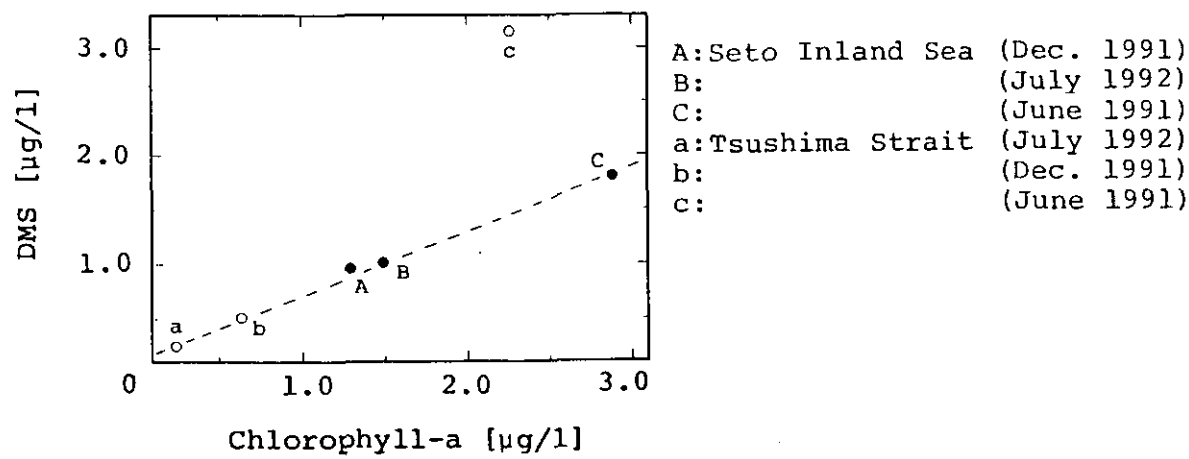


Fig.5 Relationship between chlorophyll-a and DMS in surface seawater

4. まとめ

閉鎖性海域である瀬戸内海及び対馬海峡といった栄養塩濃度が高く植物プランクトンの活動が盛んな海域における海水中DMS濃度は、外洋の貧栄養海域の値に比べて数～数十倍高く、海水中DMS濃度は海洋の基礎生産と強い相関を持っていることが判った。また、植物プランクトンの活性度が高いと考えられる夏季の海水中DMS濃度は、冬季の濃度の2倍以上高いことが明らかになった。海水中の生物起源硫黄化合物の生成･除去等の挙動をより詳しく把握するためには、今後、植物プランクトンの種類、個体数を同時に測定しデータを蓄積していくこと、海水試料中のDMSのみではなく他の生物起源硫黄化合物のCOS、CH_3SHとの関連を明かすることが必要である。

引用文献

1) Lovelock, J. E., Maggs, R. J., and Rasmussen, R. A. (1972): Atmospheric dimethyl sulfide and the natural sulfur cycle, Nature, 273, 452-453.

2) Andreae, M. O. and Raemdonck, H. (1983): Dimethyl sulfide in the surface ocean and the marine atmosphere: a global view, Science, 221, 744 -747.

3) Saltzman, E. S., Savoie, D. L., Zika, R. G. and Prospero, J. M. (1983): Methane sulfonic acid in the Marine atmosphere, J. Geophys. Res., 88(C15), 10897-10902.

4) Charlson, R. J., Lovelock, J. E., Andreae, M. O. and Warren, S.G. (1992): Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate, Nature, 326, 655-661.

5) Mihalopoulos, N., Nguyen, B. C., Putaud, J. P. and Belviso, S. (1992): Oceanic source of carbonyl sulfide (COS). Atmos. Environ., 26A, 1383-1394.

6)田中茂(1993): 海洋からの生物起源硫黄とその放出量の推定, 気象研究ノート, 181, 53-65.

7) Keller, M. D., Bellows, W. K. and Guilllard, R. R. L. (1989): Dimethyl Sulfide Production in marine Plankton, Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 393, 167-182.

8) Nguyen, B. C. (1990): Seasonal variation of atmospheric DMS at Amsterdam Island in the Southern Indian Ocean, J. Atmos. Chem., 11, 123-141,.

9) Bates, T. S., Cline, J. D., Gammon, R. H. and Kelly-Hansen, S. R. (1987): Regional and seasonal variations in the flux of oceanic dimethylsulfide to the atmosphere, J. Geophys. Res., 92(C3), 2930-2938, 1987.

Measurement of Biogenic Sulfur Compounds in the Marine Environment

Shigeru TANAKA* , Yasushi NARITA* and Akira HARASHIMA**

* Faculty of Science and Technology, Keio University
**National Institute for Environmental Studies

Abstract: Biogenic sulfur compounds, DMS (CH_3SCH_3) and MeSH (CH_3SH), are oxidized into sulfate aerosol in the atmosphere, which enlarges the albedo as CCN (Cloud Condensation Nuclei). COS is also oxidized into the sulfate and responsible for the maintenance of sulfate aerosol layer called "Junge Layer" in the stratosphere. So, these sulfur compounds are thought to constitute a negative feedback to global warming. In the marine environment, biogenic sulfur compounds are produced from DMSP ($(CH_3)_2S^+CH_2CH_2COO^-$) by chemical or biological factors by phytoplankton. In order to understand the biogenic sulfur cycle and its effect on the climate, we developed an automatically monitoring system for sulfur compounds in the marine environment. Furthermore, by using our developed monitoring system, a field measurement was carried out in the Seto Inland Sea and Tsushima strait in the route of the ferry between Japan and Korea.

Key words: biogenic sulfur compounds, dimethyl sulfide (DMS), marine environment, phytoplankton, gas chromatograph with flame photometric detector (GC-FPD)