

「海鷹丸」による南大洋の大気中硫化ジメチル濃度観測

和田 誠^{1,2*}・中岡慎一郎³・笠松伸江⁴Observations of atmospheric dimethyl sulfide in the Southern Ocean during a cruise on the research vessel *Umitakamaru* in 2008–2009Makoto Wada^{1,2*}, Shin-ichiro Nakaoka³ and Nobue Kasamatsu⁴

(2010年8月24日受付; 2010年11月17日受理)

Abstract: Observations of atmospheric dimethyl sulfide were performed in the Southern Ocean during a cruise from Cape Town to Fremantle on the research vessel “*Umitakamaru*” of the Tokyo University of Marine Science and Technology during the austral summer from January to February 2009. The main observation area was south of 60°S in the Southern Ocean, which includes the margin of Antarctic sea ice. The results represent the first continuous measurements of atmospheric dimethyl sulfide in the area. We also undertook point measurements of dimethyl sulfide in the ocean. High concentrations of dimethyl sulfide (>2 ppb) were recorded in the atmosphere at the margin of sea ice off Syowa and off Cape Darnley.

要旨: 2009年1月から2月の南半球の夏期間に、東京海洋大学の研究練習船「海鷹丸」にプロトン移動反応質量分析計を搭載して、南大洋の大気中の硫化ジメチル濃度の連続観測を実施した。海鷹丸は昭和基地沖とケーブダンレー沖の氷縁域を含む南大洋を航行し、研究観測を実施した。この海域での大気中の硫化ジメチル濃度の連続観測は初めてである。海水中の硫化ジメチル濃度の観測も行われ、そのデータとの対比が可能となった。大気中の連続観測から、昭和基地沖およびケーブダンレー沖の氷縁域では、2 ppbを越える高い濃度の硫化ジメチルが観測された。

1. 背 景

大気中の硫化ジメチル (Dimethyl Sulfide: DMS) の主起源は、産業活動などから放出され

¹ 情報・システム研究機構国立極地研究所. National Institute of Polar Research, Research Organization of Information and Systems, Midori-cho 10-3, Tachikawa, Tokyo 190-8518.

² 総合研究大学院大学複合科学研究科極域科学専攻. Department of Polar Science, School of Multidisciplinary Sciences, The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI), Midori-cho 10-3, Tachikawa, Tokyo 190-8518.

³ 国立環境研究所. National Institute for Environmental Studies, Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305-8506

⁴ 東京海洋大学. Tokyo University of Marine Science and Technology, Konan 4-5-7, Minato, Tokyo 108-8477.

* Corresponding author. E-mail: wada@nipr.ac.jp

る DMS と海洋から放出される DMS がある。このうちの海洋起源については、海洋中の植物プランクトン内に蓄えられた硫化ジメチルプロピオネート (DMSP) が壊れて海洋中に放出され、海洋中の DMS が海表面を通して大気中に放出されることが知られている (例えば、Kiene and Bates, 1990)。

夏季大気中で O_3 や NO_x から、光解離および化学反応によって、OH ラジカルや NO_3 ラジカルなどが生成される。これらは直接 DMS の酸化に寄与すると共に、Cl, Br, I などを酸化し、酸化能力の高い一酸化ハロゲンを生ずる。一酸化ハロゲンは DMS の酸化の可能性があると考えられる (Read *et al.*, 2008)。DMS はこれらによって酸化され二酸化硫黄 (SO_2) やメタン sulfon 酸 (MSA) を経て硫酸エアロゾル粒子となる。また硫酸エアロゾル粒子は雲核として働き雲粒を形成する。エアロゾル粒子は大気放射に負の影響を与え、雲粒はその粒径により大気放射に正と負の両方の影響を与える。このような過程を通し DMS は地球温暖化に関与していると考えられ、近年、これを述べた多くの論文が発表されている (例えば、Charlson *et al.*, 1987, Lawrence, 1993)。しかし、次に挙げる点から、DMS の地球温暖化への関与の評価は研究途上である。まず、DMS は上記に述べたような正と負の両方の影響を有しているため、DMS 濃度のみでは気候に対する影響が決まらないこと。更に、DMS は大気中では反応性が高いガスのため短時間で変化し、DMS 濃度は、その場所その時の濃度であり、地球規模の濃度を見積もるのが困難であること。また、大気中の DMS 濃度は海洋生物の活動に起因するため、季節変動などが大きく見積もりが困難であること (Kettle *et al.*, 1999) などである。

この報告では海洋上の対流圏下層大気中の DMS 濃度の観測結果を述べる。海洋中の DMS 濃度について別に観測を行っているが、それらのデータとは今後比較し、ある条件 (場所と時間) 下で、海洋から放出されると考えられる DMS が、大気中の濃度にどのような影響を及ぼしているかを検討する予定である。

これまで多くの船舶によって実施されている海洋中の DMS 濃度については、米国海洋大気局 (NOAA) のサイト (<http://saga.pmel.noaa.gov/dms/DMSweb_program_descript.html>) にまとめられているが、これらのデータと大気中の DMS の比較観測は少ない。加えて、南大洋上の大気観測データは少ない。また、アイスアルジーが海水下面に生育することなどを考えると、海水域及び海水縁域から DMS が多量に放出されることが考えられ、この海域の大気中の DMS 濃度の観測が必要である。現在オーストラリアなどが精力的に観測を行いデータを増やそうとしているが、オペレーションが困難なため、観測例は非常に少ない (Jones and Gabric, 2006)。

2. 観測期間・観測方法

東京海洋大学「海鷹丸」の第 27 次航海は 2008 年 11 月 14 日に日本を出港し 2009 年 3 月 9

日に帰港した。この間、2009年1月7日から2月6日の約1カ月間は南大洋の航海である。1月7日に南アフリカ共和国ケープタウンを出港し、1月13日から1月28日までは南緯60度以南で観測を行い、2月6日にオーストラリア連邦フリーマントルへ寄港した。第27次航海の詳細は東京海洋大学のホームページに記載されており、そのホームページにある航路図を図1に示す。なおここで報告する観測は南大洋の航海期間中に行われた。

これまでの、「海鷹丸」および南極観測船「しらせ」の南大洋航海中に、海洋中のDMS濃度は観測されている。今回の航海でも同じ方法で観測した。海洋中のDMS濃度観測は、海水を採取し、その後、蛍光光度検出器付ガスクロマトグラフ（FPD-GC）で分析を行う。そのため、海水を採取した地点ごとの観測となる（Kasamatsu *et al.*, 2004）。一方、今回の大気中のDMS濃度の観測はプロトン移動反応質量分析計（PTR-MS; 後述）を用い、PTR-MSに直接大気を取り込み分析して連続で観測する。航海中、停船中にかかわらず、航路に沿った連続観測であり、海洋中の観測で得られたある地点のDMS濃度に対応する、大気中のDMS濃度が観測できる。

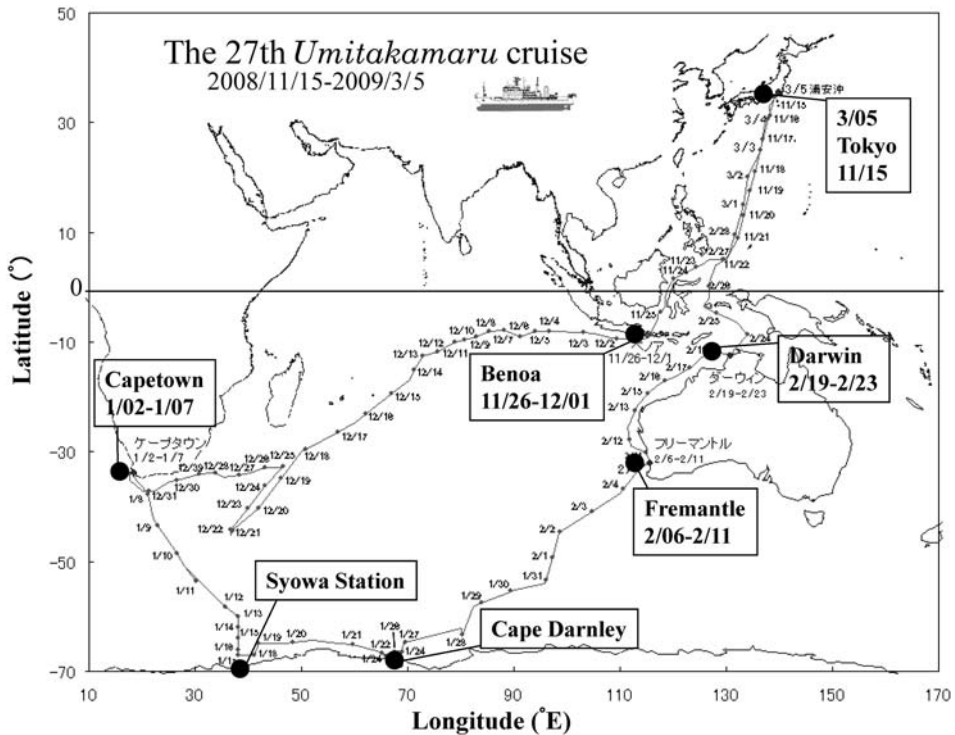


図1 海鷹丸の第27次航海の航路図。東京海洋大学のホームページ <http://www.s.kaiyodai.ac.jp/ship/cgi-bin/umitaka/umitaka27/index.html> に追加。
Fig. 1. Track of the 27th Umitakamaru cruise. From <http://www.s.kaiyodai.ac.jp/ship/cgi-bin/umitaka/umitaka27/index.html>.

この PTR-MS は、オーストリアのイオニコン社 (Ionicon Analytik Gesellschaft m.b.H.) が現在市販している。まず、水の水口カソード放電によりヒドロニウムイオン H_3O^+ を発生させ、この H_3O^+ と揮発性有機化合物質 (DMS を含む) を反応場で反応させる。次に、反応物イオンと生成物イオンとを、四重極質量分析計によりイオンカウントを行い、定量測定する装置である (Lindinger *et al.*, 1998)。

航走中の連続観測のための大気の入入口は、船首に近い艦橋の上 (海表面から約 15 m) に設置した。ここから質量分析計のある物理実験室まで、テフロンチューブを配管 (約 50 m) し、物理実験室内に設置した質量分析計 (PTR-MS) へ導入した (図 2)。一方、海表面からの高度別の DMS 濃度の測定を停船時に行った。このときは船の側面に空気取入口をつけたテフロンチューブを垂らし、上下させて 2 高度 (海表面から約 1.5 m と約 3 m) の濃度を測定した (図 3)。

PTR-MS から得られた値を検定するために、標準ガス校正ユニット (GCU) を用いて 1 月 20 日と 2 月 3 日に校正観測を実施した。GCU は、1 ppm 濃度の DMS ガスとスクラバーを通った外気を混合し PTR-MS へ供給することの出来る装置である。スクラバーを通った外気の流量を $1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ とし、DMS ガスの流量を 0, 0.2, 0.5, 1, $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ とした 5 種の濃度の違う混合ガスを用いた。2 月 3 日の結果を図 4 に示す。図の横軸は混合ガスの濃度を、縦軸は各混合ガスに対する測定値の平均値を表している。また最もフィットする直線を併せて示した。

データは良い直線性を示しており、実際の観測で得られた生データの補正にはこの校正曲線を用いた。この校正曲線は、校正用ガスの濃度を V_c (ppb) とし、PTR-MS から得られたデータを V_m (ppb) とすると、

$$V_m = 0.323 \times V_c + 0.290, \quad (\text{式})$$

で表される。

次に 5 種の混合ガスの測定内でのばらつきを見るために、表 1 に 2 月 3 日の平均値、標準偏差、最小値、および最大値を示す。最も標準偏差が大きいのは、外気流量 $1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ に対して DMS ガス流量が $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ の時で、0.09 ppb である。このときの平均値は 0.93 ppb、最小値は 0.65 ppb、最大値は 1.14 ppb である。平均値からのずれは、 -0.28 ppb から $+0.21 \text{ ppb}$ であり、最大誤差としてはこの値を考慮する必要がある。

3. 観測結果

3.1. 航走中の観測

図 5 に、南大洋航海中 2009 年 1 月 8 日から 2 月 4 日の間、艦橋の上に設置した取入口から採取した大気中の DMS 濃度変化を示す。横軸は 1 月 1 日からの積算日数であり、縦軸は、3.2 に示した校正を行った後の、ppb で表した DMS 濃度である。図に濃度が 0 以下の値が見

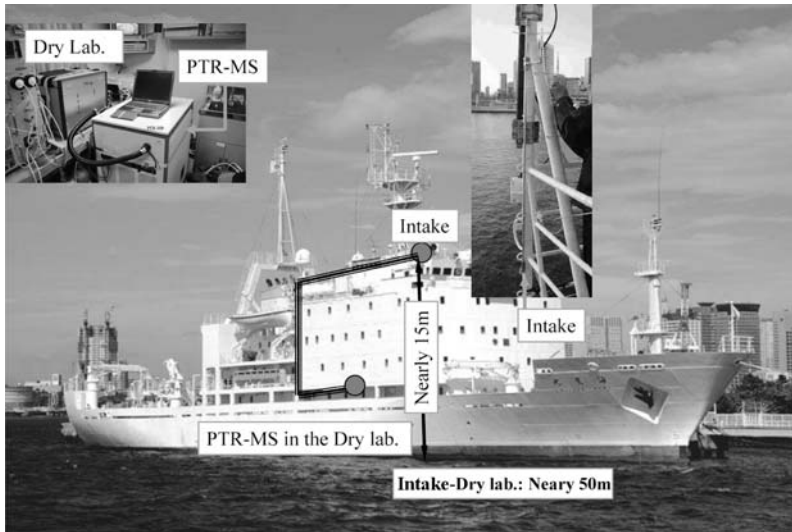


図 2 空気取入口の位置 (丸) と写真, 配管の概念図, 物理実験室の位置 (丸) とそこに設置したプロトン移動反応質量分析計の写真. 海鷹丸の写真はホームページ <http://www.wakanatsu.com/photo/umitakamaru.html> から.

Fig. 2. Places (solid circles) of an air intake and a dry lab. in the Umitakamaru, and their photos. Outline of teflon tube piping from the intake to a PTR-MS in the dry lab. Photo of Umitakamaru from <http://www.wakanatsu.com/photo/umitakamaru.html>.



図 3 高度別観測時の空気取入口の様子. 上下に動かし 2 高度 (約 1.5m と 3m) から空気を取る. 丸は物理実験室と空気取入口. 海鷹丸の写真はホームページ <http://www.wakanatsu.com/photo/umitakamaru.html> から.

Fig. 3. Photo taking atmospheric air at 2 altitudes. An intake is set at about 1.5m or about 3m altitude after moving it up and down. Two solid circles are the place of dry lab. and intake. Photo of Umitakamaru from <http://www.wakanatsu.com/photo/umitakamaru.html>.

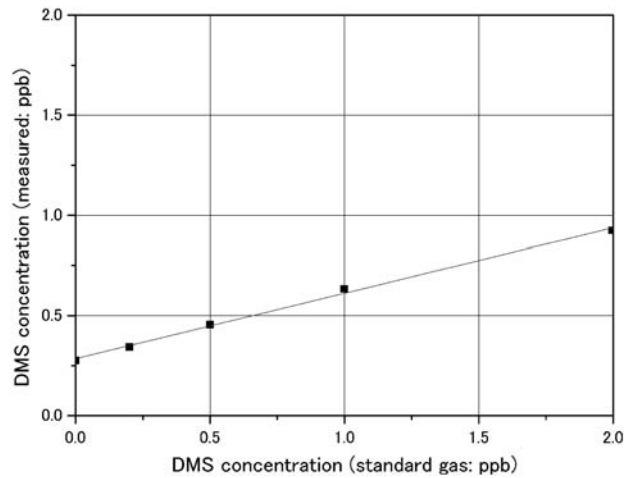


図 4 2月3日の較正観測で得られた結果。四角は5種の較正用混合ガス濃度 (ppb) に対する実測された DMS 濃度 (ppb) の平均値。直線は各平均値に最もフィットする直線。

Fig. 4. Calibration data on February 3. Mean values of measured DMS concentration (ppb) in each mixed gas are shown in black squares. The line is a fittest straight line of them.

表 1 2月3日の較正観測で得られた結果。5種の較正用混合ガス濃度に対する実測された DMS 濃度 (ppb) の平均値、標準偏差、最小値および最大値。

Table 1. Calibration data on February 3. Mean, standard deviation, minimum and maximum values of measured DMS concentration (ppb) in each mixed gas.

Flow rate of DMS standard gas ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	Mean	Std	Min	Max
0	0.276	0.032	0.188	0.381
0.2	0.342	0.042	0.226	0.441
0.5	0.455	0.045	0.360	0.587
1	0.634	0.063	0.481	0.804
2	0.925	0.086	0.651	1.139

られるが、これは較正を行ったためであり、検出限界以下と見なすことが出来る。図 6 は南緯 60 度以南、主に昭和基地沖からケーブダンレー沖の海域での船の位置と 1 月の日付を示した。

図 5 を見ると、ケーブタウンを出港後暫く DMS 濃度が高い。これは、測器を出港後に稼働させたので、機器の安定までに時間がかかったためと考えられる。1月10日以降、最低レベルはほとんど 0 ppb (検出限界以下) であった。しかし 18 日には 2 ppb を超える値が観測された。また 22 日から 26 日まで大きく変動し、最大で 8 ppb を越えている。また 30 日にも 2 ppb を超える値が観測されている。船の位置図 (図 6) で見ると、18 日は昭和基地沖であり、22 日から 26 日はケーブダンレー沖である。これらはいずれも海水縁域である。

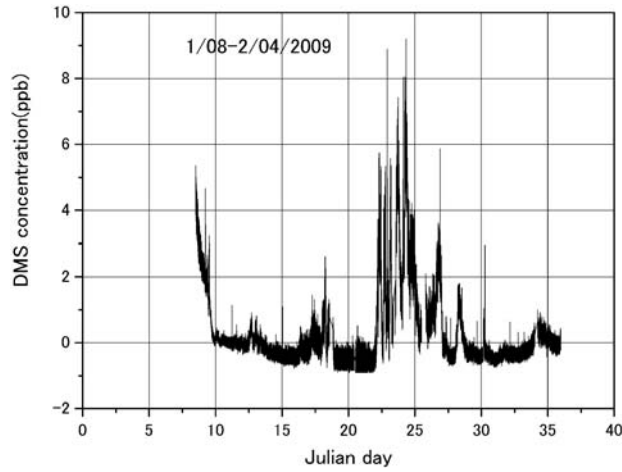


図 5 2009 年 1 月 8 日から 2 月 4 日までの航走中の大気中の DMS 濃度 (ppb) の変動
 Fig. 5. Concentration of DMS (ppb) along the track of Umitakamaru in the Southern Ocean from January 8 to February 4, 2009.

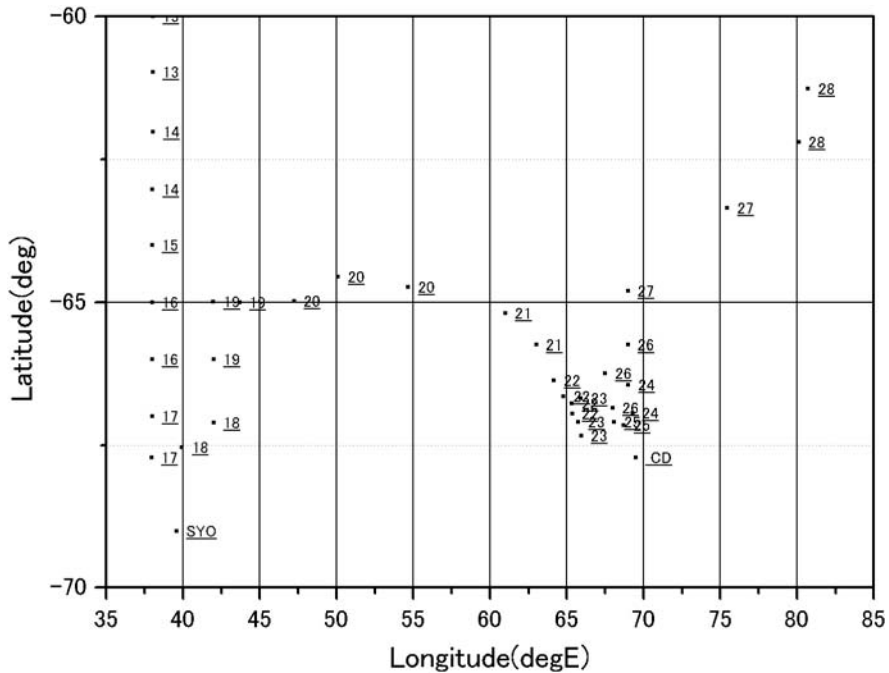


図 6 南緯 60 度以南の海鷹丸航海の位置と 1 月の日付. SYO は昭和基地, CD はケーブダ
 ンレーの位置を示す.

Fig. 6. Positions and dates in January of Umitakamaru cruise in the south of 60°S area.
 SYO means Syowa Station and CD means Cape Darnley.

3.2. 高度別観測

停船時に船の側面で行った2高度（海表面から約1.5mと約3m）のDMS濃度の観測値と2高度の観測直前の艦橋の上（海表面から約15m）の取入口から採取した大気中のDMS濃度の観測値を表2に示した。高度別観測は1月18日、23日、25日、30日の4回実施した。船の側面で行った2高度の1月18日の測定データを一例として図7に示す。横軸は時間、縦軸はDMSの濃度値である。この観測は1410LT頃開始され、1530LT頃終了した。約10分間同じ高さで測定を行い、その後もう一つの高さで測定した。図7を見ると、開始直後はばらつきが大きい。1420LT頃から約10分間1.5m高度で1回目の測定を行い、その後取入口を3mに移動させて約10分間測定した。この観測を合計6回繰り返し、最後は1.5m高度で

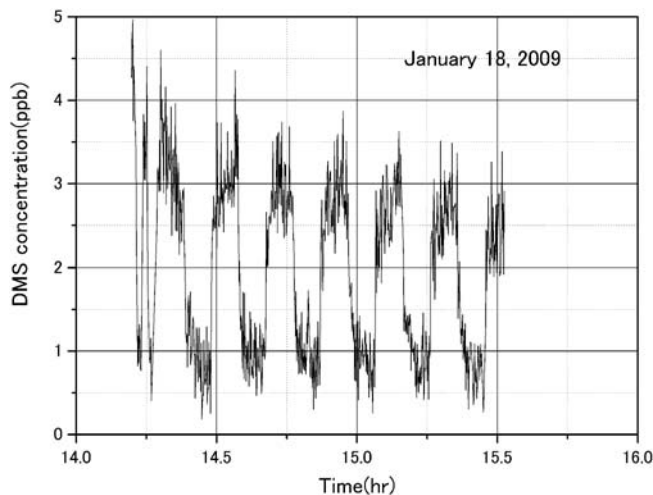


図7 1月18日の14LTから16LTにかけて2高度（1.5mおよび3m）観測を行った時のDMS濃度（ppb）の変動。

Fig. 7. Variation of DMS concentration(ppb) at 2 altitudes in 1.5 m and 3 m on January 18.

表2 1月18日、23日、25日、30日に行われた高度別観測時のDMS濃度（ppb）の値。1.5mと3mは最小値と最大値。15mは高度別観測を始める直前の10分間の平均値。

Table 2. Vertical observations were carried out on January 18, 23, 25 and 30. Minimum and maximum values of DMS concentration(ppb) at 1.5 m and 3 m altitudes in the vertical observations and mean values of DMS concentration (ppb) at 15 m altitude in just before the vertical observations are shown.

Date	1.5 m	3 m	15 m
1/18	2.35/2.97	0.80/0.96	0.43
1/23	4.67/5.14	3.59/3.75	0.56
1/25	2.97/3.44	2.35/2.51	0.40
1/30	3.75/4.52	2.51/3.28	-0.40

の測定で終了した。機器の安定までの時間を 20 分間と見て、1 回目を除き 1430 LT 以降の測定値を用い計算を行った。1.5 m 高については 6 回の各測定値の平均値を求め、3 m 高については 5 回の各測定値の平均値を求め、その最小値と最大値を表 2 に示した。側面での高度別観測は、艦橋の上の観測を中止して行っている。15 m 高の値としては、高度別測定を始める直前の艦橋の上の観測で得られている値の 10 分間平均値を求め、表 2 に示した。1 月 18 日以外の 3 回についても 3 高度の値は同様の方法で算出し、同じく表 2 に示した。

4. 考察とまとめ

航走中の観測データの値が最も高い、1 月 22 日から 26 日は、ケーブダンレー沖の海氷縁域である。またこの海域に比べると値は低い、1 月 18 日、30 日にもほぼ 2 ppb を越える値が測定されている。この中で 1 月 18 日は昭和基地沖の海氷縁域である。1 月 30 日については、今後、気象状況あるいは汚染の影響などを含めた原因を検討する。一方、海洋中の DMS 濃度の観測から、このケーブダンレー沖と昭和基地沖は高い濃度が観測されている。大気中の DMS 濃度も海氷縁域で高いことが今回の観測から示された。

また大気中の DMS 濃度は、ケーブダンレー沖の海表面から約 15 m のところで、較正観測による測定誤差幅を考慮してもなお高い、8 ppb を越える値を観測している。Preunkert *et al.* (2007) の観測データでも、海氷縁域で、夏季に非常に高い値になることが示されている。

一方、表 2 の 4 回の高度方向観測では、海表面に近い 1.5 m 高が最も高く、海表面から遠い 15 m 高が最も低い値を示している。海表面に近い高度で濃度が高く、遠い高度で濃度が低くなる理由として次の 2 つの過程などが考えられる。① 海表面から大気中へ放出された DMS は拡散するため、濃度が小さくなる。② 海表面から大気中へ放出された DMS は酸化されることによって SO₂ や MSA に変化し、濃度が減少する。

① の過程を調べるためには、その場の大気状態を考慮した拡散の速さを計算し、各高度における DMS 濃度を見積もる必要がある。また ② の過程を調べるためには、SO₂ や MSA の濃度を同時に測定する必要があり、今後の課題である。

5. 謝 辞

この観測で用いた機器 PTR-MS を「海鷹丸」に搭載することの決定が大変遅れ、東京海洋大学および今回の航海の参加の皆様には大変ご迷惑をおかけいたしました。それにもかかわらず、快く搭載を許可していただいた、石丸隆博士には特に大変感謝しております。機器の搭載および航海中の機器の運転には、多くの研究員を含む乗員の方々にお手伝いいただき、大変感謝しております。

また、国立極地研究所の第 VII 期南極観測重点プロジェクトのサブプロジェクト「大気圏—海洋圏結合研究」に参加いただいているメンバーから多くのサポートをいただきました。

同様に上記プロジェクトにかかわる経費により今回の観測を実施いたしました。さらに、「海鷹丸」の出港が迫る中、PTR-MSの導入から船への設置までの準備に多くの協力をいただいた、三友プラントサービス株式会社の下野彰夫様、足田利秀様、柳田一志様に感謝いたします。

文 献

- Charlson, R. J., Lovelock, J.E., Andreae, M.O. and Warren, S.G. (1987): Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, **326**, 655–661, doi: 10.1038/326655a0.
- Jones, G.B. and Gabric, A. (2006): Sulphur aerosols released from melting sea ice may influence Antarctic climate. *Aust. Antarc. Mag.*, **10**, 28–29.
- Kasamatsu, N., Kawaguchi, S., Watanabe, S., Odate, T. and Fukuchi, M. (2004): Possible impacts of zooplankton grazing on dimethylsulfide production in the Antarctic Ocean. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **61**, 736–743.
- Kettle, A.J., Andreae, M.O., Amouroux, D., Andreae, T.W., Bates, T.S., Berresheim, H., Bingemer, H., Boniforti, R., Curran, M.A.J., DiTullio, G.R., Helas, G., Jones, G.B., Keller, M.D., Kiene, R.P., Leck, C., Levasseur, M., Maspero, M., Matrai, P., McTaggart, A.R., Mihalopoulos, N., Nguyen, B.C., Novo, A., Putaud, J.P., Rapsomanikis, S., Roberts, G., Schebeske, G., Sharma, S., Simo R., Staubes, R., Turner, S. and Uher, G. (1999): A global database of sea surface dimethylsulfide (DMS) measurements and a procedure to predict sea surface DMS as a function of latitude, longitude, and month. *Global Biogeochem. Cy.*, **13**, 399–444.
- Kiene, R.P. and Bates, T.S. (1990): Biological removal of dimethyl sulphide from sea water. *Nature*, **345**, 702–705.
- Lawrence, M.G. (1993): An Empirical analysis of the strength of the Phytoplankton-Dimethylsulfide-Cloud-Climature Feedback Cycle. *J. Geophys. Res.*, **98**(D11), 20663–20673, doi: 10.1029/93JD01930.
- Lindinger W., Hansel, A. and Jordan, A. (1998): On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research. *Intl. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **173**, 191–241.
- Preunkert, S., Legrand M., Jourdain, B., Moulin, C., Belviso, S., Kasamatsu, N., Fukuchi, M. and Hirawake, T. (2007): Interannual variability of dimethylsulfide in air and seawater and its atmospheric oxidation by-products (methanesulfonate and sulfate) at Dumont d’Urville, coastal Antarctica (1999–2003). *J. Geophys. Res.*, **112**, D06306, doi: 10.1029/2006JD007585.
- Read, K.A., Lewis, A.C., Bauguutte, S., Rankin, A.M., Salmon, R.A., Wolff, E.W., Saiz-Lopez, A., Bloss, W. J., Heard, D.E., Lee, J.D. and Plane, J.M.C. (2008): DMS and MSA measurements in the Antarctic Boundary Layer: impact of BrO on MSA production. *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 2985–2997, doi: 10.5194/acp-8-2985-2008.