

課題名 RFa-1102 海洋からの硫化ジメチルおよび関連有機化合物のフラックス実計測とガス交換係数の評価

課題代表者名 谷本 浩志 (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)

研究実施期間 平成23～24年度

累計予算額 23,400千円(うち24年度10,400千円)
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード(5～10個以下程度) 硫化ジメチル、揮発性有機化合物、フラックス、大気海洋物質循環、PTR-MS

研究体制

- (1)質量分析計による硫化ジメチル等のフラックス計測((独)国立環境研究所)
- (2)フラックスブイシステムの運用とガス交換係数の解析(岡山大学)
- (3)酸素同位体比異常法によるガス交換係数の計測と評価(北海道大学)

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

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、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、地球の気候システムに大きく影響する要因の一つとして重要である。

その重要性ゆえ、DMSサイクルを組み込んだ地球システムモデルの開発が試みられているが、モデルに与える海洋からのDMS放出インベントリーには、いわゆる「バルク法」に基づいたフラックスが大部分を占めている。しかしながら、この方法は従来の地球化学的実験手法に基づく経験的なガス交換係数を、表面海水濃度に乗じて算出するものであり、いわば計算によるものであった。また、このガス交換係数には風速依存性があるが、研究者間で風速依存関数が大きく異なるという問題や、交換係数は物質に依らないのか?という疑問があった。近年、高時間分解能計測手法を用いたフラックスの実計測により、ガス交換係数をより正確に評価しようという試みがなされている。一方、我々は陽子移動反応-質量分析計(Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry, PTR-MS)を用いて、大気中・海水中のDMSおよび関連する揮発性有機化合物(アセトン、メタノール、アセトアルデヒド、メタンチオール等、含酸素・含硫黄有機化合物)の高時間分解能計測手法の開発と野外観測を行ってきた。

2. 研究開発目的

本研究では、高時間分解能で硫化ジメチル(DMS)など揮発性有機化合物(VOC)の定量が可能なプロトン移動反応質量分析計(PTR-MS)を、微気象学的フラックス計測手法の一つである空気力学的傾度法と組み合わせることで、海洋表層から大気へのDMS等のフラックスを実計測し、それにより従来法とは独立にガス交換係数を求めて、既存のガス交換係数と比較した。さらに、「酸素同位体比異常法」を用いて、海洋表層から大気への酸素分子(O_2)のフラックスの実計測を行った。生物活性や気象条件の異なる赤道域、亜熱帯および亜寒帯域の3つの海域において計測される、これらDMS等VOCや O_2 分子のフラックス観測からトップダウン的に求められるガス交換係数を、ボトムアップ的なバルク法で得られるガス交換係数と比較してその違いを評価し、現場環境の違いがフラックスおよびガス交換係数に与える影響を考察することを目的とした。

3. 研究開発の方法

本研究では、陽子移動反応-質量分析計(PTR-MS)装置を係留ブイシステムと組み合わせて、プロファイル法によるDMS等のフラックスの実計測を行った。併せて、同じ係留ブイシステムで CO_2 のフラックス計測を行い、海水濃度の計測からDMS等と CO_2 についてガス交換係数を導出した。また、酸素同位体比異常法により O_2 のガス交換係数を計測した。

サブテーマ間の関係：

機関	国立環境研究所	岡山大学	北海道大学
役割	PTR-MSによるDMS等のフラックス計測	フラックスブイシステムの運用とCO ₂ のフラックス計測	酸素同位体比異常法によるO ₂ のガス交換係数計測
	・多成分(DMS等VOC, CO ₂)について導出された大気-海洋間フラックスとガス交換係数の導出 ・プロファイル法によるガス交換係数の風速・海域・成分等に対する依存性の解析 ・従来法や他の手法による値との比較による大気-海洋間ガス交換係数の検証・評価		

(1) 質量分析計による硫化ジメチル等のフラックス計測

学術調査船による研究航海に、陽子移動反応-質量分析計(PTR-MS)(*)を持ち込んで、DMS等の揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds, VOC)について、表面近傍の海水中濃度と海面直上の濃度勾配を高時間分解能で計測した。海水中濃度の計測には、PTR-MSをバブリング式平衡器と組み合わせた装置(EI-PTR-MS)(*)を使用し、大気中濃度勾配の計測にはフラックスブイシステムによるプロファイル法を用いた。

(*)陽子移動反応-質量分析計(Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry, PTR-MS)は、ガスクロマトグラフなどで分離することなく、ガス状の試料をそのままイオン化して、水蒸気よりも陽子親和力の高いDMSやVOCを高時間分解能で検出するオンラインの分析計である。PTR-MSではDMSは次のように検出される(陽子親和力はH₂O: 165.2, DMS: 198.6 kcal/mol)。



海洋に生成・消失源がある成分に関して、DMSの他、CH₃OH (m/z=33で検出。以下同様)、CH₃CN (42)、C₃H₆ (43)、CH₃CHO (45)、C₂H₅OH (47)、CH₃SH (49)、CH₃C(O)CH₃ (59)、C₅H₈ (69)の検出・定量を試みた。また、海水中濃度の計測には、バブリング式平衡器とPTR-MSを組み合わせた装置(Equilibrating Inlet-Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry, EI-PTR-MS)を用いて、DMSについて0.05 nMの検出下限と1 minの時間分解能でのオンライン計測を行った。

(2) フラックスブイシステムの運用とガス交換係数の解析

大気-海洋間の化学フラックスをPTR-MSで計測するプラットフォームとして、海洋観測でも使用可能なプロファイル法(**)として開発してきたフラックスブイシステムを用いた。まず、現有設備であるCO₂用のフラックスブイシステムを、反応性・吸着性の高いDMSやVOCにも適用できるように、配管・継手・バルブなどを全てテフロン(フッ素樹脂)にするとともに、チューブ内のガス滞在時間を極力短くするようにガス吸引系を改良した。サブテーマ(1)と同じ研究航海に参加し、フラックスブイシステムが安定して運用できる程度に海況が良い(=うねりが小さく、風速が10-14 m/s程度以下)条件下で観測を実施した。DMS等と同時にCO₂について海面直上の濃度勾配計測を海面上約1 cmから10 ~ 15mまでの高度で行い、研究船で同時観測する気象・物理量のデータ(風速、気温、海面水温、湿度等)から渦拡散係数を求めた。これをもとに、複数の成分について物質フラックスを算出するとともに、各成分の気液間濃度差を併せて利用し、ガス交換係数を導出した。

(**)プロファイル法(空気力学的傾度法)は、下層大気中におけるガス濃度の鉛直濃度勾配を高精度で計測することにより、ガス成分のフラックスを実計測する手法である。これにより、短時間・小空間スケール(例:プランクトンのブルームパッチなど)でのフラックスを評価することができる。本手法は、鉛直濃度勾配と気温・湿度・海面水温・風速といった気象要素の平均値のみから導出でき、測定システムが渦相関法よりは簡便である。渦相関法では最低5Hz程度以上の極めて高速な応答性能でのガス濃度測定が不可欠であるが、現在の技術水準ではこのような測定ができる成分はごくわずかに限られている。このような観点から高速測定が不可能な多くの微量ガス成分について、多成分の計測に使用する利点大きい。

(3) 酸素同位体比異常法によるガス交換係数の計測と評価

表層海水中の溶存酸素(O₂)が持つ「酸素17同位体比の異常(Δ17O)」が、海水中で光合成によって水から生成するO₂と大気中から溶け込んだO₂の混合比のみによって決まる(=呼吸では不変である)一方で、酸素18同位体比(Δ18O)は呼吸で一定の比率で変化することを利用し、大気-海洋間のO₂のガス交換係数を独立に求めた。まず、これまで開発してきた分析システムを海水試料に応用した。具体的には、採取した海水から平衡法により溶存気体を抽出し、そこから分取ガスクロマトグラフィーによりO₂のみを単離精製し、極低温ト

ラップに捕集・濃縮後、デュアルインレット型同位体比質量分析計を用いて同位体比を計測した。プロファイル法と同時に時系列で採水による観測を行うことで、 O_2 のガス交換係数を求めた。

4. 結果及び考察

(1) 質量分析計による硫化ジメチル等のフラックス計測

プロファイル法と陽子移動反応質量分析計を組み合わせたシステムを用いて、亜熱帯域、熱帯域、赤道域および亜寒帯域でフラックス観測を実施した(図1)。大気 DMS 濃度が海表面付近から高度 14 m にかけて減少し、海洋から大気へと DMS が放出されていることを確認した。DMS フラックスは、風速とともに増加し、海水中の DMS 濃度が高い赤道域でフラックスも大きい傾向が示された。プロファイル法で得られた DMS フラックスと、海水中の DMS 濃度とガス交換係数からフラックスを算出するバルク法で得られた DMS フラックスを比較した結果、風速の大きい熱帯域と亜寒帯域ではほぼ一致したが、風速の小さい亜熱帯域と赤道域において、バルク法の DMS フラックスがプロファイル法で得られた値より5倍以上低い値を示した。バルク法でフラックス値が低く算出された理由のひとつに、海洋-大気間のガス交換に直接かかわるマイクロレイヤーの存在があげられる。海表面水中に比べてマイクロレイヤーの DMS 濃度は数倍高いため、表面海水中の DMS 濃度を用いてフラックスを算出するバルク法では実際のフラックスを過小評価している可能性がある。一方、大気中の濃度勾配からフラックスを得ることが出来るプロファイル法では、マイクロレイヤーの存在の有無に影響されずに海洋からの DMS フラックスを評価できることが示唆された。DMS 以外にも、アセトンについては、亜熱帯域においては海表面付近から大気への濃度勾配が、亜寒帯域においては逆の濃度勾配が確認された。この結果は、亜熱帯域はアセトンの放出源であり、亜寒帯域は吸収源であることを示している。大気中のアセトン濃度分布を用いたモデル計算から同様のアセトン吸収/放出源の分布が示されており、本研究では世界で初めて実計測することが出来た。

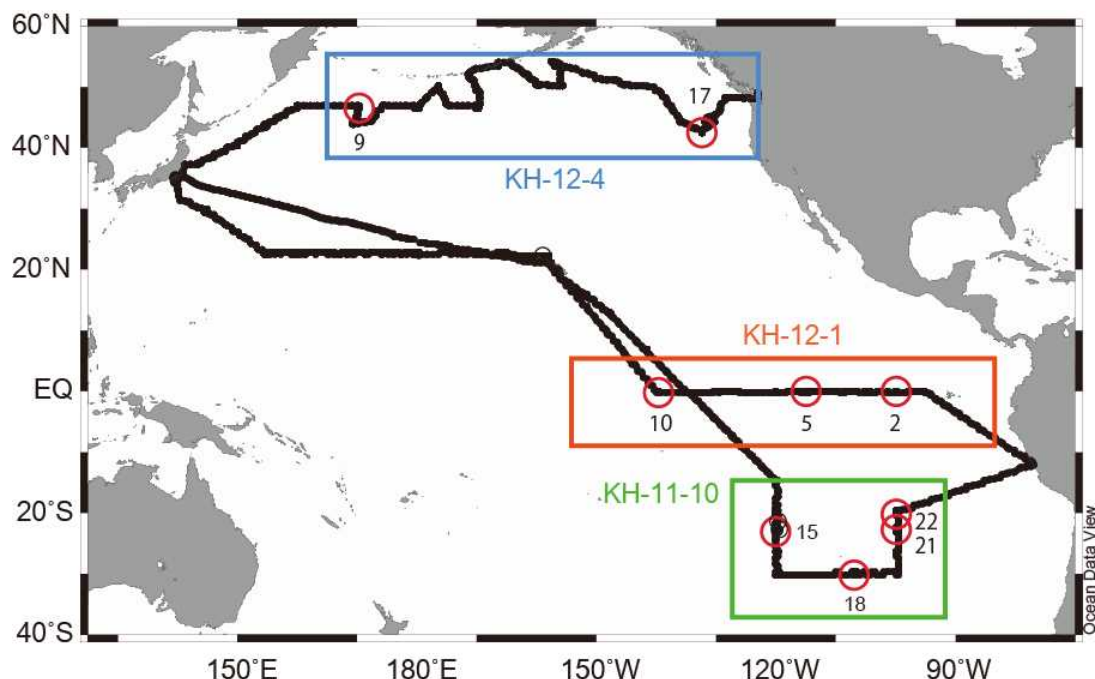


図1 3つの航海の航路と観測点。○印の測点において、フラックス観測を実施した。
○の数字は各航海における測点番号を表す。

(2) フラックスバイシステムの運用とガス交換係数の解析

従来、 CO_2 ガス濃度の高時間分解能測定に用いられてきた非分散型赤外線(NDIR)ガス分析計を微気象的手法の一つであるプロファイル法と組み合わせて運用し、外洋における海洋表層から大気への CO_2 のフラックスの実計測を行い、 CO_2 のガス交換係数を求め、既存のガス交換係数と比較検討を試みた。技術的には、フラックスバイシステムの吸気孔・導入チューブ・継手・バルブを全てフッ素樹脂製の部品に交換し、吸着性の高いDMSやVOCにも適用できるように改良した。また、チューブ内のガス滞在時間を短くするとともに安定的に吸引できるようなポンプシステムを改良した。実計測実験は、学術調査船「白鳳丸」による3つの航海実験に乗船して行い、データの

蓄積を行った。外洋における航海実験から、水蒸気、CO₂のいずれにおいても、海面直上で高濃度、海面からの高度が高くなるにつれて低濃度となる高度変化がみられた。これらの各高度の平均値からみた鉛直濃度勾配は、高度に対する明確な対数分布を示していた。良好なフラックスデータが得られた赤道域における2航海のデータを用いて算出したCO₂のガス交換係数は、先行研究と同様に風速の階乗に比例する依存関係を示した。亜熱帯海域における結果から得られた交換係数は風速自乗に対する依存係数は0.512となり、従来提唱されているWaninkhof (1992)の係数に対して1.63倍となった。また、この海域で風速2m/s以下の極めて弱い風速条件においても強い上向きのフラックスが測定され、気象要素以外の測点に固有の要因、たとえば種々の化学物質を特異的に含有する海洋表層のマイクロレイヤーの存在などによって大きなCO₂放出が生じていた可能性が示唆された。熱帯海域のデータから算出したガス交換係数の風速自乗への依存係数は0.891と算出されWaninkhof (1992)の係数に対して、2.84倍となった。

(3) 酸素同位体比異常法によるガス交換係数の計測と評価

「酸素同位体比異常法」を用いた大気-海洋間のガス交換係数の算出を行った。まず海水サンプルから溶存O₂を定量的に抽出した上で、単離・精製して高精度測定用の気体質量分析計(DI-IRMS)に導入し、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の両方を精度良く計測できるように抽出・精製・濃縮システムを製作・改良した。本手法により、大気平衡濃度の10%程度までの濃度レベルであれば、海水中の溶存O₂の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が $\pm 7 \times 10^{-6}$ 程度の精度で求められるようになった。続いて本手法を湖、沿岸、外洋といった様々な水環境に応用した。まず、最初に、北海道南西部、白老町に位置する貧栄養湖沼である倶多楽湖における湖水観測に応用し、湖水試料を各層採取して溶存O₂の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の鉛直分布を同一年内に二度(6月と8月)に渡って定量した。その結果、表面では大気平衡($10^6 \Delta^{17}\text{O} = +10$ 前後)付近の値を示す溶存O₂の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が、表面混合層直下の水深10mから50m付近で増大する傾向が見られ、これらの深度における全溶存O₂に占める光合成由来のO₂($10^6 \Delta^{17}\text{O} = +150$ 前後)の割合が、他の深度に比べて相対的に増大することが明らかになった。また8月における各水深の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が6月に比べて増大する傾向が確認され、光合成由来のO₂が2ヶ月間の間に相対的に増大していることが明らかになった。次に北海道小樽市内の北海道大学理学部附属忍路臨海実験所において、忍路湾内の表面海水(水深1m程度)の溶存O₂の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の時間変化を約2時間毎に24時間以上に渡って連続観測した。その結果、表面海水中の溶存O₂の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、日中、光合成由来のO₂付加により $\Delta^{17}\text{O}$ 値が増大し、日没前後に極大値($10^6 \Delta^{17}\text{O} = +120$ 程度)をとり、夜間、光合成由来のO₂付加の停止と大気-海洋間のガス交換に伴って $\Delta^{17}\text{O}$ 値が減少し、夜明け直前に極小値($10^6 \Delta^{17}\text{O} = +50$ 程度)をとる明瞭な日変化を示すことが明らかになった。そこで、夜間に観測された $\Delta^{17}\text{O}$ 値の時間変化を利用してガス交換係数を求めたところ、従来法である風速依存関数によって計算して求めたものと比較して3倍程度大きなガス交換係数が得られた。忍路湾は平均水深が浅く、防波堤や岸にも近いことから、これらの要素がガス交換を促進して、風速依存関数より見積もられたガス交換係数よりも大きなガス交換係数に帰結したものと結論した。最後に、外洋観測をKH-11-10次航海とKH-12-4次航海において実施し、「酸素同位体比異常法」によるO₂のガス交換係数を他のサブグループによるフラックスブイを用いた観測と同時に算出したその結果、観測海域における観測時の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の絶対値が小さいことが分かり、そのために $\Delta^{17}\text{O}$ 値の時間変化は極めて小さく、フラックスブイから得られた値と直接比較できる程有意なガス交換係数を得ることはできなかった。今後、酸素同位体異常法でガス交換係数を算出するには、より総一次生産量の大きい海域と時期に観測を実施する必要があるものと結論した。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

- ・これまで計測が困難であった大気-海洋間における硫化ジメチルのフラックスに関して、濃度勾配法によるフラックスの導出が可能となった。これにより、大気-海洋間のフラックスに関する新しい計測技術開発がなされ、「地球温暖化現象の解明」に関するモニタリングの精緻化とデータ利用の促進に貢献した。
- ・本研究で得られたデータを、海洋表層-大気下層間の相互作用研究(Surface Ocean - Lower Atmosphere Study, SOLAS)国際プロジェクトにおけるデータベースに提供することで、国際コミュニティへの貢献が期待される。これにより、海洋から大気への硫化ジメチル等のフラックスデータベースが改善され、地球システムモデルの精緻化が期待できる。
- ・現在の技術水準では渦相関法のような高速応答測定ができるガス成分は水蒸気、CO₂等のごくわずかに限られているが、空気力学的傾度法を用いることで、高時間分解能測定が難しいメタンやN₂O、VOCなどの多くの微量ガス成分のフラックス計測への適用が可能になり、今後海洋でのフラックス実計測の可能性が大いに広がった。
- ・溶存O₂の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が $\pm 7 \times 10^{-6}$ 程度の高精度で定量出来るようになり、これを用いることで「酸素同位体比異常法」を用いた大気-海洋間のガス交換係数の算出が可能になった。ただし、これを実現するには、観測海

域の総一次生産速度が大きいことが必要であることも同時に明らかになった。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

ガス交換係数に関する風速依存関数の妥当性についての諸問題は、CO₂の全海洋吸収量の算出に直結する。今後、IPCC AR5報告書への引用など、直接的な貢献となりうる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) F. Nakagawa, A. Suzuki, S. Daita, T. Ohyama, D.D. Komatsu and U. Tsunogai: Biogeosciences (2013)
“Tracing atmospheric nitrate in groundwater using triple oxygen isotopes: Evaluation based on bottled drinking water” (in press)

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 谷本浩志, 亀山宗彦, 猪俣敏, 奥沢和浩, 角皆潤, 岩田徹, 植松光夫, 日本地球惑星科学連合2011年大会(2011)
「PTR-MSを用いた海洋表層における揮発性有機化合物のプロセス研究」
- 2) H. Tanimoto, S. Kameyama, S. Inomata, U. Tsunogai, A. Ooki, Y. Yokouchi, S. Takeda, H. Obata, A. Tsuda, M. Uematsu, Goldschmidt Conference 2011 (2011)
“Sensitive, high-resolution measurement of volatile organic compounds dissolved in seawater using proton transfer reaction-mass spectrometry”
- 3) 亀山宗彦, 谷本浩志, 猪俣敏, 奥沢和浩, 角皆潤, 石井雅男, 笹野大輔, 吉川久幸, 日本地球化学会第58回年会(2011)
「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—」
- 4) H. Tanimoto, S. Kameyama, S. Inomata, U. Tsunogai, A. Ooki, Y. Yokouchi, S. Takeda, H. Obata, A. Tsuda, M. Uematsu, American Geophysical Union 2011 Fall Meeting (2011)
“Sensitive, high-resolution measurement of volatile organic compounds dissolved in seawater using proton transfer reaction-mass spectrometry”
- 5) 大森裕子, 谷本浩志, 岩田徹, 佐久間博基, 角皆潤, 大気化学討論会(2012)
「プロファイリングブ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」
- 6) 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, 日本海用学会春季年会(2013)
「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」
- 7) H. Sakuma, S. Minami, D. Komatsu, F. Nakagawa, and U. Tsunogai, 2012 ASLO Aquatic Sciences Meeting (2012)
“Quantifying gross primary production in oligotrophic lakes by using the triple oxygen isotopes of DO as tracers”
- 8) Y. Omori, H. Tanimoto, S. Inomata, T. Iwata, H. Sakuma, U. Tsunogai, F. Nakagawa, M. Ishii, N. Kosugi, A. Tsuda, M. Uematsu, 2012 AGU Fall Meeting (2012)
“Air-sea fluxes of dimethyl sulfide and carbon dioxide measured by the gradient technique in the subtropical and equatorial Pacific Ocean”
- 9) 南翔, 佐久間博基, 小松大祐, 角皆潤, 中川書子, 田中敦, 2012年質量分析学会同位体比部会(2012)
「溶存酸素の三酸素同位体組成を指標に用いた総一次生産量定量」

7. 研究者略歴

課題代表者: 谷本 浩志

東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了、博士(理学)、現在、国立環境研究所室長

研究参画者

(1): 谷本 浩志 (同上)

(2): 岩田 徹

京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻博士前期課程修了、博士(工学)、現在、岡山大学准教授

(3): 中川 書子

東京工業大学大学院総合理工学研究科環境理工学創造専攻博士課程終了、博士(理学)、現在、北海道大学助教

RFa-1102 海洋からの硫化ジメチルおよび関連有機化合物のフラックス実計測とガス交換係数の評価

(1) 質量分析計による硫化ジメチル等のフラックス計測

(独) 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

谷本浩志

平成23～24年度累計予算額：15,925千円（うち、平成24年度予算額：7,800千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

硫化ジメチル（DMS）およびその他の揮発性有機化合物（VOC）の海洋－大気間フラックスを測定するために、微気象学的手法のプロファイル法と陽子移動反応質量分析計を組み合わせたシステムを開発し、亜熱帯域、熱帯域、赤道域および亜寒帯域でフラックス観測を実施した。大気 DMS 濃度が海表面付近から高度14 m にかけて減少し、海洋から大気へと DMS が放出されていることを確認した。DMS フラックスは、風速とともに増加し、海水中の DMS 濃度が高い赤道域でフラックスも大きい傾向が示された。プロファイル法で得られた DMS フラックスと、海水中の DMS 濃度とガス交換係数からフラックスを算出するバルク法で得られた DMS フラックスとを比較した結果、風速の大きい熱帯域と亜寒帯域ではほぼ一致したが、風速の小さい亜熱帯域と赤道域において、バルク法の DMS フラックスがプロファイル法で得られた値より5倍以上低い値を示した。バルク法でフラックス値が低く算出された理由のひとつに、海洋－大気間のガス交換に直接かかわるマイクロレイヤーの存在があげられる。海表面水中に比べてマイクロレイヤーの DMS 濃度は数倍高いため、表面海水中の DMS 濃度を用いてフラックスを算出するバルク法では実際のフラックスを過小評価している可能性がある。一方、大気中の濃度勾配からフラックスを得ることが出来るプロファイル法では、マイクロレイヤーの存在の有無に影響されずに海洋からの DMS フラックスを評価できることが示唆された。DMS 以外にも、アセトンについて、亜熱帯域においては海表面付近から大気への濃度勾配が、亜寒帯域においては逆の濃度勾配が確認された。この結果は、亜熱帯域はアセトンの放出源であり、亜寒帯域は吸収源であることを示している。大気中のアセトン濃度分布を用いたモデル計算から同様のアセトン吸収／放出源の分布が示されており、本研究において世界で初めて実計測することが出来た。

[キーワード]

硫化ジメチル、揮発性有機化合物、大気海洋フラックス、海洋物質循環、PTR-MS

1. はじめに

硫化ジメチル (CH_3SCH_3 , dimethyl sulfide, DMS) は、大気中に放出される還元性硫黄化合物の50–60%を占める、地球表層の硫黄循環において主要な硫黄化合物の一つである¹⁾。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。この大気DMSの95%が海洋を起源とし、海洋から大気へのDMS放出量は1年間に17.6–34.4 TgSと見積もられている²⁾。海洋に存在するDMSは、海水中の植物プランクトンが生成するメチルスルホニオプロピオナート

(dimethylsulfoniopropionate, DMSP) を起源とし、植物プランクトンや動物プランクトン、バクテリアといった海洋微生物がもつDMSP分解酵素の働きによってDMSPからDMSが生成される³⁾。このように、海洋生態系から大気へのDMSの供給は、地球の気候システムに大きく影響する要因の一つとして重要である。

その重要性ゆえ、DMSサイクルを組み込んだ地球システムモデルの開発が試みられているが、モデルに与える海洋からのDMS放出インベントリーには、いわゆる「バルク法」に基づいたフラックスが大部分を占めている。バルク法とは、実験および観測結果から経験的に求められた「ガス交換係数」を、表面海水中のDMS濃度に乗じて算出するものであり、いわば計算によって海洋からのDMS放出量を見積もる方法である。このガス交換係数を求めるために、1980年代から様々な研究が実施され、ガス交換係数の知見が蓄積されつつあるが、未だにいくつかの疑問点や問題点があげられている。例えば、ガス交換係数には風速依存性があるが、研究者間やフラックス測定方法の違いで風速依存関数が大きく異なるという問題がある。また、ガス交換係数は、 SF_6 やラドンといったトレーサーガスから、生物活動が大きく関わる CO_2 やDMSまで同等に用いられているが、物質による挙動の違いに影響されないのか？という疑問があげられている。

近年、微気象学手法と高時間分解能計測方法を用いたDMSフラックスの実計測により、ガス交換係数をより正確に評価しようという試みがなされている。その微気象学的手法のひとつに、空気力学的傾度法（プロファイル法）がある。プロファイル法とは、下層大気中におけるガス濃度の鉛直濃度勾配を高精度で計測することにより、ガス成分のフラックスを実計測する手法である。この方法の利点として、数点の高度から大気試料を採取する仕組みを確立することができれば、操作が簡便であることや、他の微気象学的手法である渦相関法と異なり、船舶の揺れに影響されにくいことがあげられる。さらに、直接大気中のガス濃度や気象パラメータを測定するため、短時間スケールでの現場の状況を良く反映したフラックスを実測することが期待される。一方、DMS濃度の高時間分解能測定方法として、陽子移動反応–質量分析計（Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry, PTR-MS）がある。これまでに我々は PTR-MSを用いて大気中・海水中のDMSおよび関連する揮発性有機化合物 (volatile organic compounds: VOC; アセトン、メタノール、アセトアルデヒド、メタンチオール等、含酸素・含硫黄有機化合物) の高時間分解能計測手法の開発と野外観測を行ってきた⁴⁾⁵⁾。このPTR-MSとプロファイル法を組み合わせることにより、現場環境を反映したDMSフラックスを実計測することが期待される。さらに、PTR-MSでは同時に多種のVOC濃度を測定できることから、DMS以外のVOCのフラックスの実計測が可能となると期待される。

2. 研究開発目的

本サブテーマでは、我々が開発・運用してきた最新手法を用いて、海洋-大気間のDMSフラックスを実計測し、従来から使用されているバルク法とは独立に、フラックスおよびガス交換係数を評価することを目的とする。具体的には、高時間分解能でDMS等の定量を実現するPTR-MSを微気象的手法の一つであるプロファイル法と組み合わせたシステムを開発し実用する。生物活性や気象条件の異なる赤道域、亜熱帯および亜寒帯域の3つの海域で行われる航海において、プロファイル法によるDMSフラックス観測を実施し、バルク法で得られるフラックスおよびガス交換係数との違いを評価する（現場環境の違いがフラックスおよびガス交換係数に与える影響を評価する）。同時に、DMS以外のVOCの海洋-大気間のフラックスの実計測を試みる。

3. 研究開発方法

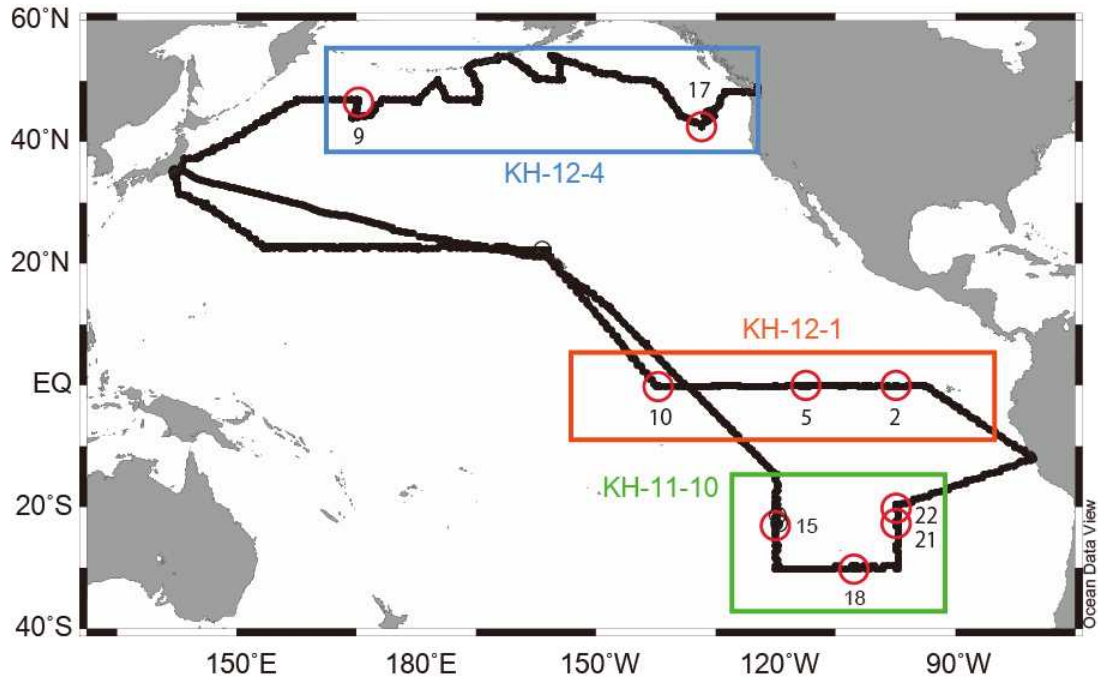
(1) 観測海域

学術研究船「白鳳丸」による、亜熱帯海域、赤道域および亜寒帯海域における以下の3つの航海に参加し、DMS等のフラックス観測を実施した（図(1)-1）。

- ・ KH-11-10次航海「亜熱帯海域における生物群集動態および生物地球化学過程に関する南北太平洋の比較海洋学」（主席：古谷研・東京大学農学系研究科教授：平成23年12月1日～平成24年1月25日）
- ・ KH-12-1次航海「太平洋赤道高生物生産海域における大気海洋間の物質循環と成層圏とのリンケージ」（主席：植松光夫・東京大学大気海洋研究所教授：平成23年1月29日～平成24年3月5日）
- ・ KH-12-4次航海「北太平洋亜寒帯における微量元素・同位体分布の生物地球化学的横断観測（国際GEOTRACES計画）」（主席：蒲生俊敬・東京大学大気海洋研究所教授：平成24年年8月23日～平成24年10月3日）

KH-11-10次航海では、南太平洋において西経120度南緯15度から南緯30度まで南下した後、東へ進み、西経100度において南緯20度まで北上した。この間に、4測点でフラックス観測を実施した。KH-12-1次航海においては、西経95度から140度まで赤道上を航行し、3測点でフラックス観測を実施した。北太平洋亜寒帯域を横断したKH-12-4次航海では、計5測点においてフラックス観測を実施したが、本報告では観測状況が良かった2測点の観測データを示す。

すべての航海において、航行中は船底からポンプで連続採水される海水（深度約5m）の水温、塩分および植物プランクトンのクロロフィル濃度のモニタリングを行った。同時に、ポンプ採水された海水を用いて、海水中VOC濃度の連続観測を実施した（VOC濃度の連続観測方法に関しては、以下に詳細に述べる）。また、風速、気温および気圧は、船のアップーデッキ（高度約14m）で測定したデータを用いた。



図(1)-1 3つの航海の航路と観測点。○印の測点において、フラックス観測を実施した。○の数字は各航海における測点番号を表す。

(2) プロファイル法によるDMS及びその他のVOCのフラックス観測

1) プロファイル法

DMSおよび、その他のVOCについて海面直上の濃度勾配と、研究船で同時観測する気象・海象のデータ（風速、気温、海面水温、湿度等）から渦拡散係数を求める。プロファイル法によるフラックスは以下の式で表される。

$$F = -\overline{\rho_d} K_g(z) \frac{\partial \bar{s}}{\partial z} = \overline{\rho_d} \frac{\kappa u_* z}{\phi_g(\zeta)} \frac{\partial \bar{s}}{\partial z}$$

ここで、 ζ はモニン・オブコフの安定度パラメータであり、大気表層の成層状況を表している。

$$\zeta = \frac{z}{L} = \frac{\kappa g z (\overline{w'\theta'_v})}{u_*^3 \overline{\theta'_v}}$$

θ'_v は仮温位であり、そのフラックスは以下のように定義される。

$$\theta'_v = \theta + 0.608 \overline{\theta q}$$

$$\overline{w'\theta'_v} = \overline{w'\theta} + 0.608 \overline{\theta w'q} = \frac{1}{c_p \rho} H + 0.608 \frac{\overline{\theta}}{\rho} E$$

ここで、 H 、 E は顕熱および潜熱のフラックスであり、本研究においては運動量フラックスのパラメータ u_* とともに、バルクフラックス公式を用いて算出した。

$$u_*^2 = C_M U_{10}^2$$

$$H = c_p \rho C_H (T_s - T_a) U_{10}$$

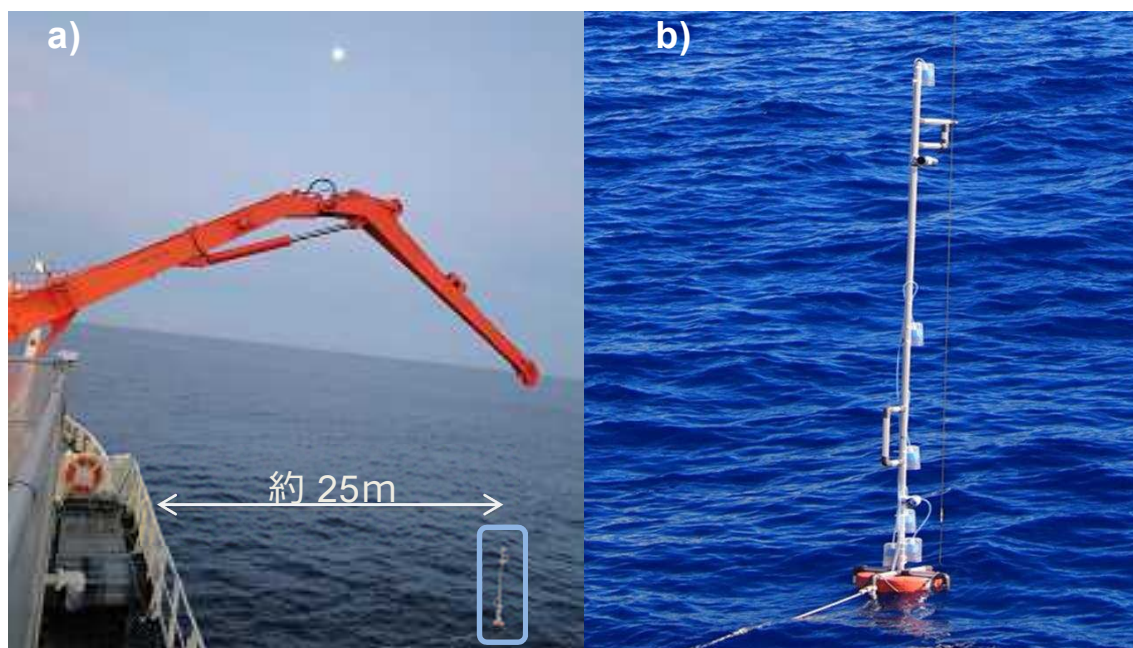
$$E = \rho C_q (q_s - q) U_{10}$$

2) プロファイルブイを用いた大気中VOC濃度観測

プロファイル法でフラックスを求めるためには、接地境界層におけるVOC濃度の濃度勾配の情報が必要である。そこで、通称「フラックスブイ」を用いて、各測点における大気中のVOC濃度の鉛直分布を測定した。フラックスブイは、高さ2mのアルミニウム製の棒の下方に救命用浮き輪を取り付けたブイで、棒の上端と下端に取り付けたアイボルトにワイヤーを通し、ワイヤーをクレーンで吊下げることで、フラックスブイが海面に対して垂直に浮くように設計されている（図(1)-2）。また、クレーンを用いて、フラックスブイを船体から風上側約25mの位置に浮かべ、船体からの気体および乱流の影響を少なくするよう努めた。

VOC濃度の鉛直分布を測定するために、フラックスブイに海表面から1.2–250 cmまでの6高度にPFA（パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）チューブ（ $\phi 6$ mm）を取り付け、各高度の大気サンプルガスを船内まで導入した。さらに、船のアップーデッキにPFAチューブを取り付け、高度約14 mのサンプルガスも同様に採取した。チューブの入り口には、海水がチューブ内に入らないように疎水性フィルターを装着した。

7高度のサンプルガスを、切り替え装置に設置してあるポンプで船内まで吸引し、PTR-MSに導入した。切り替え装置で1分毎に高度の異なるガスをPTR-MSに導入し、7高度計7分で1つの鉛直分布の測定を行った。PFAチューブを1本ずつ、1台のポンプに接続することで、全高度のサンプルガスを切り替え装置まで常時吸引し、切り替え時にサンプルガスが入れ替わるためのタイムロスをなるべく少なくする工夫を施した。



図(1)-2 フラックスブイを用いたDMS等VOCのフラックス観測。(a)クレーンを用いて、フラックスブイに取り付けたワイヤーを吊るし、フラックスブイを船体から約25 m 離れた海面に浮かべた。(b) 観測中のフラックスブイの様子。

3) VOC濃度の測定

サンプルガス中のVOC濃度は、陽子移動反応－質量分析計（Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry, PTR-MS）を用いて測定した。PTR-MSは、ガスクロマトグラフなどで分離することなく、ガス状の試料をそのままイオン化して、水蒸気よりも陽子親和力の高いDMSやVOCを高時間分解能で検出するオンラインの分析計である。PTR-MSではDMSは次のように検出される（陽子親和力は H_2O : 165.2, DMS: 198.6 kcal/mol）。



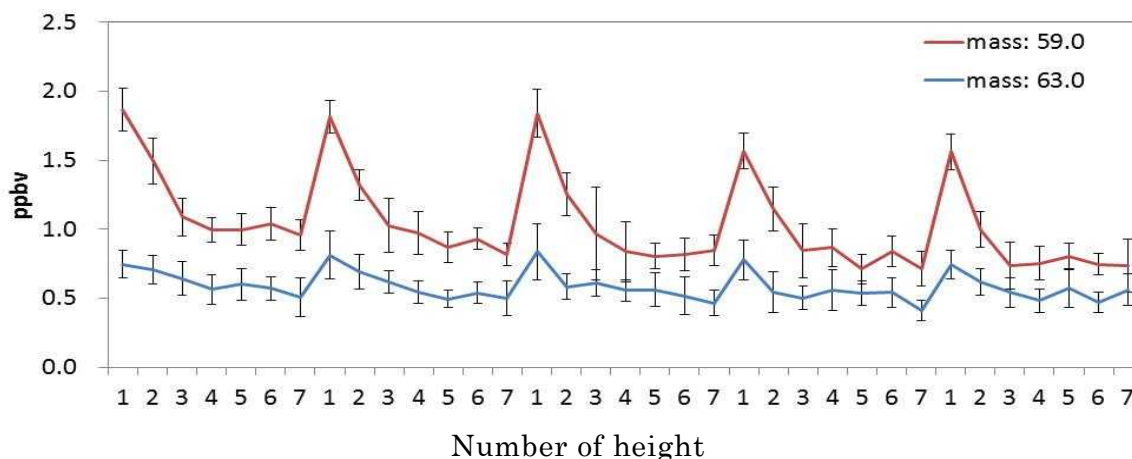
VOC濃度測定は1サイクル3 secなので、1高度1分間の測定の中に、20データが得られる。1分間のうち、中30秒間のデータの平均値を各高度のVOC濃度として、1測点あたり2時間以上の観測を実施した（図(1)-3）。

4) フラックス観測データの選抜

理想的な観測条件下での鉛直分布データのみを抽出する目的で、以下の手順でデータ選抜テストを実施した。

1. サイクル（7分）ごとに濃度勾配 $\partial s / \partial (\ln z)$ を算出し、算出時の R^2 が 0.6 未満のデータを除外する。
2. フラックス測定時の風向が船舶の影響を受ける風向時のデータを除去する。具体的には対船風向が左前方 20°～60°以外のデータを除外する。

上記 1, 2 の条件を連続で3-4サイクル (21-28分) 分満たすデータの濃度勾配を平均して1つのデータとして、フラックスの平均値および評価誤差を算出した。



図(1)-3 プロファイリングブイで観測中のDMSおよびアセトンのPTR-MSデータ。mass 59はアセトン濃度、mass 63はDMS濃度を示す。各VOC濃度の値は、切り替え後20秒後から50秒までの30秒間の測定値の平均、エラーバーは30秒間の濃度の標準偏差を表す。

(3) 海水VOC濃度の測定方法とその検証

1) バブリング式平衡器-PTR-MSシステム

海水中VOC濃度の計測には、我々のグループが開発したバブリング式平衡器とPTR-MSを組み合わせた装置 (Equilibrator Inlet-Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry, EI-PTR-MS) を用いた。EI-PTR-MS法では、船底からポンプ採水した海水を、ガラス製の平衡器上部から連続的に供給する (流速 $\sim 1 \text{ L min}^{-1}$)。平衡器下部から N_2 ガスを導入し、海水中に溶存しているVOCを気液平衡によって N_2 ガスに抽出する。抽出ガスは、平衡器上部にあるガス出口からPTR-MSへと連続的に導入され、PTR-MSによってガス中のVOC濃度を連続測定する。我々のグループは、DMSについて0.05 nMの検出下限と1 minの時間分解能でのオンライン計測を可能にした⁶⁾⁷⁾。

2) 海水VOC濃度測定法の検証

まず、PTR-MSを、揺れが大きい船舶でも使用可能なように耐久性等を改良した。また、湿度の高い海面付近の大気を測定可能なように、PTR-MSのインレットシステムを 100°C まで加熱できるように改良するとともに、検出感度の湿度依存性を確かめた。

一方、海水中濃度を測定するPTR-MSシステム (EI-PTR-MS) では、サンプルにろ過をしていない自然海水を用いているため、平衡器内で植物プランクトンからDMSやその他のVOCが生成されている懸念があった。そこで、平衡器内でDMS等VOCがアーティファクトとして生成されている可能性を確かめる実験を行った。具体的には、(i) 植物プランクトンの有無による

平衡器内での DMS 生成の確認実験と(ii) 酸素枯渇による DMS 生成の確認実験を行った。(i) 植物プランクトンの有無による平衡器内での DMS 生成の確認実験では、N₂ でバブリングした時、平衡器内で DMS が増加したため、その要因が植物プランクトンまたはバクテリアの寄与によるものなのかを確認するために、新鮮な自然海水(植物プランクトン+バクテリアを含む)とろ過海水(バクテリアのみを含む)を用いて、平衡器内の DMS 濃度の変化を比較した。その結果、植物プランクトンが存在しない状況では DMS の急激な増加が起こらず、平衡器内での急激な増加は植物プランクトンによる DMSP (または DMS)の供給・放出によって起きている、と考えられた。(ii) 酸素枯渇による DMS 生成の確認実験では、酸素枯渇が DMS の増加を引き起こす原因であるのかどうかを明確にするために、N₂ ガスの流量を変化させて酸素枯渇時間と DMS 増加時間の関係性を調べたところ、酸素枯渇時間と DMS 増加開始時間の差がほぼ一致したことから、酸素枯渇が DMS 増加のプロセスの引き金になっている可能性が示唆された。上記の2つの実験結果により、酸素枯渇の状況になることで、植物プランクトンが DMS を通常の状態に比べて多く生成・放出している可能性が考えられ、平衡器内における DMS の(多量な)生成を避けるためには、酸欠状態を避けることが必要であることが示された(Omori, Y., H. Tanimoto, S. Inomata, S. Kameyama, S. Takao, K. Suzuki, Evaluation of using unfiltered seawater for underway measurement of dimethyl sulfide in the ocean by online mass spectrometry, *Limnol. Oceanogr.: Methods*, submitted, 2012)。

本研究で実施した海洋観測において、平衡器内の海水中の酸素濃度のモニタリングを行い、常に酸素飽和度が 30%以上で維持され酸欠状態ではないことを確認し、平衡器内でアーティファクトとして DMS 生成が生じない状況下で海水中 DMS 濃度の観測を実施した。

4. 結果及び考察

(1) 各海域におけるDMSの海水濃度と大気鉛直分布

1) 各海域の海況について

KH-11-10、KH12-1およびKH12-4次航海における風速、表面海水(深度5m)の水温、植物プランクトンのクロロフィルa濃度および海水中DMS濃度の分布を図(1)-4に示す。KH-11-10次航海において、赤道域から南緯24度付近にかけて水温が24℃以上と他の海域に比べて高く、南緯25度から30度にかけて、水温は21-23℃とわずかに低い値を示した。水温の分布と同様に、クロロフィル濃度も南緯23-24度を境にして、非常に低い値($< 0.03 \mu\text{g L}^{-1}$)を示した。一般に、亜熱帯海域では成層が発達するため、中深層から表層への栄養塩供給が乏しく、表層では恒常的に貧栄養状態となり、生物量が少ないことが知られている。したがって、クロロフィルa濃度および水温の分布から、南緯23~24度が赤道・熱帯域と亜熱帯域の境目であったと考えられる。海水中DMS濃度は、クロロフィルa濃度と同様の分布を示し、赤道・熱帯域およびペルー沖の海域に比べて、亜熱帯域において非常に低い濃度を示した。これは、表層海水中における生物活動が非常に乏しいため、DMS濃度も低く維持されていたと考えられる。KH-11-10次航海においてフラックス観測を実施した4測点のうち、St.18・21とSt.15・22で、同一の環境とは言い難い特徴が確認された。St.18と21ではクロロフィルa濃度が非常に低い亜熱帯域の特徴を示し、一方St.15と22ではクロロフィルa濃度とDMS濃度が先2点と比べて2-4倍高い値であり(表(1)-1)、風速が6.7-10.4 m/secと大きい海況であった。そこで、St.18・21は亜熱帯域、St.15・22は熱帯域と亜熱

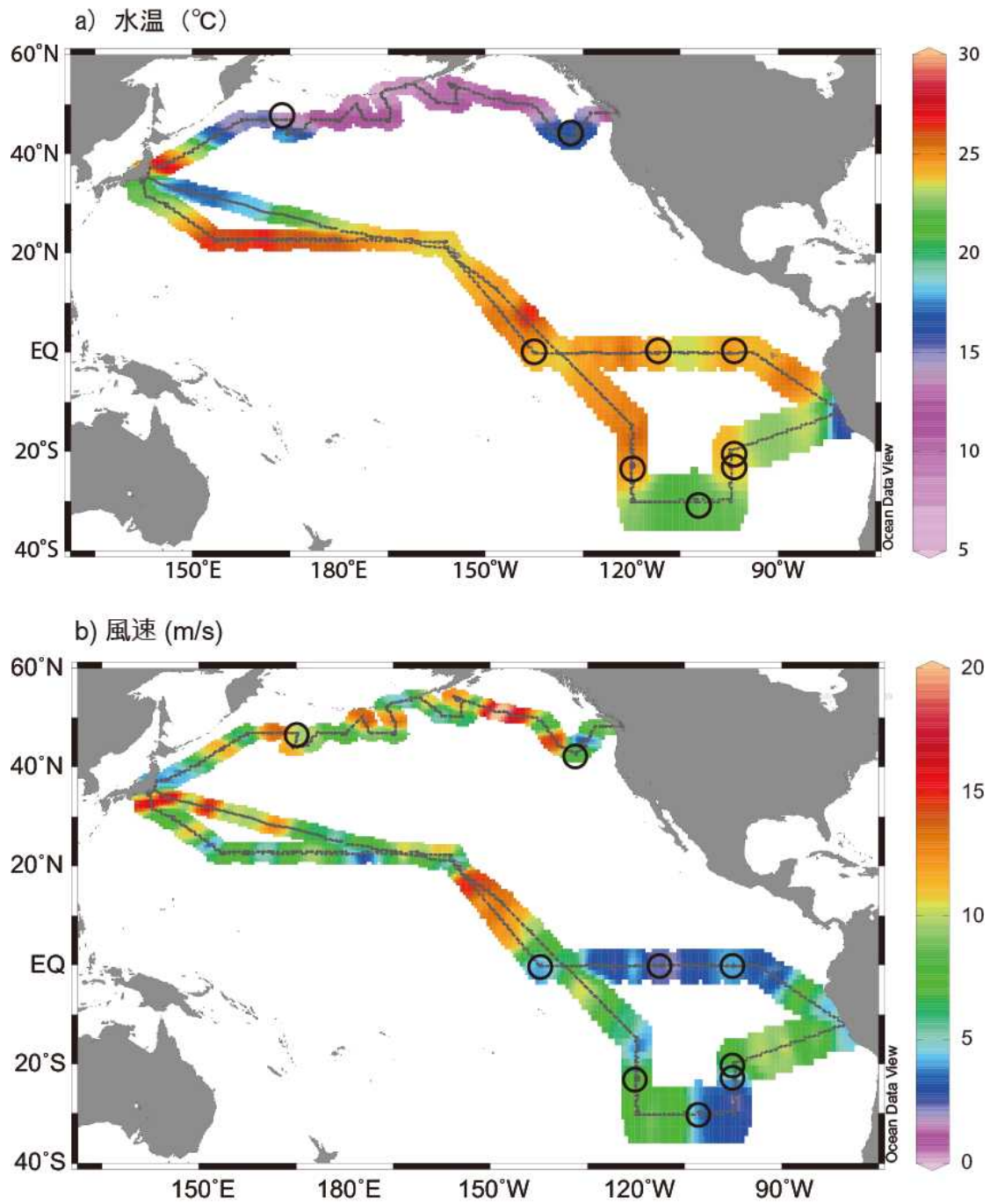
帯域の混合域（本研究ではわかりやすく熱帯域と呼ぶ）と区別してデータを解析することにした。

KH-12-1次航海で観測した赤道域では、水温は23–26°C、クロロフィルa濃度およびDMS濃度がそれぞれ0.12–0.40 $\mu\text{g L}^{-1}$ 、1.3–5.7 nMと亜熱帯域に比べて高い値を示した。赤道域は湧昇が起こるため、成層が発達している亜熱帯域とは異なり、栄養塩豊富な海水が下層から表層に供給され、生物活動が活発であることが知られている。そのため、クロロフィルa濃度は常に高く、生物活動によって生成されるDMSの濃度も高い値であったと考えられる。また、赤道域におけるフラックス観測は、1.8–4.9 m/secと風速が小さい状況で実施した。

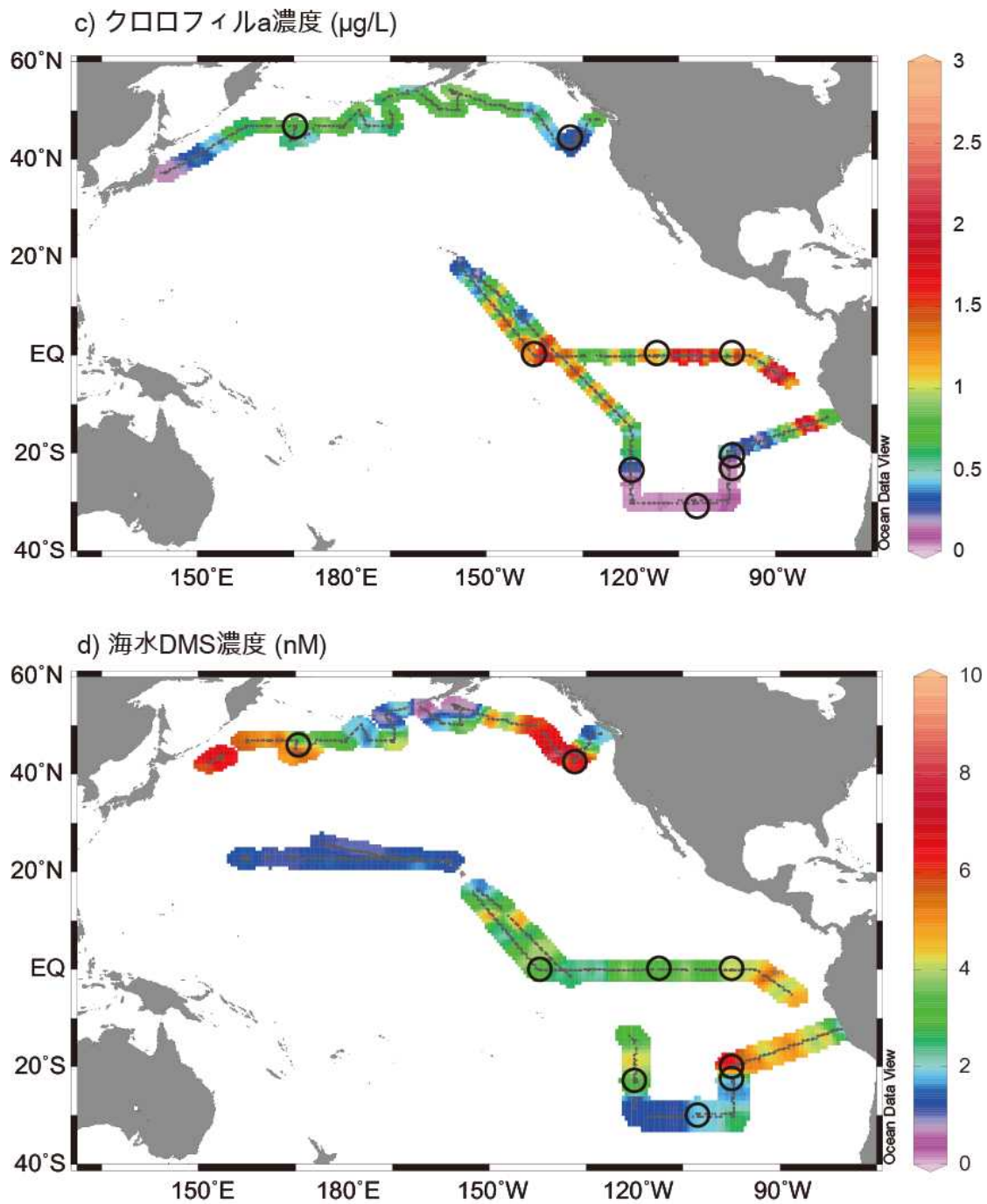
亜寒帯域を対象としたKH-12-4次航海では、クロロフィルa濃度が平均0.50 $\mu\text{g L}^{-1}$ (0.13–1.20 $\mu\text{g L}^{-1}$)と高く、海水DMS濃度は平均3.5 nM (0.1–11.1 nM)であった。亜寒帯域では、表面水温が低いため混合層が深くまで発達し、表層に栄養塩が供給されるため、亜熱帯域に比べて生物活動が盛んである。フラックス観測は、風速は3.3–8.1 m/secと、亜熱帯・赤道域（風速1.4–6.5 m/sec）に比べて風速が高い状況で実施した。

以上から、海域を4つに大別し、フラックス観測結果を報告する。

- a) 亜熱帯海域 (KH-11-10 St.18, 21) 生物活動が乏しく、風速が小さい
- b) 熱帯域 (KH-11-10 St.15, 22) 生物活動は亜熱帯より盛んで、風速が大きい
- c) 赤道域 (KH-12-1) 生物活動が盛んで、風速が小さい
- d) 亜寒帯域 (KH-12-4) 風速が大きい



図(1)-4 3つの航海における(a)水温、(b)風速、(c)クロロフィルa濃度および(d)海水DMS濃度。図中の○で示した測点でフラックス観測を実施した。



図(1)-4 続き。

表(1)-1 フラックス観測時の海況とDMSフラックス

測点	観測日	風速 (m/s)	気温 (°C)	水温 (°C)	Chl.a 濃度 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	海水 DMS 濃度(nM)	大気 DMS 濃度 ^a (ppb)	DMS フラックス ^b ($\mu\text{M m}^2 \text{d}^{-1}$)
KH-11-10								
St.15	2012/1/9	9.82	24.5	25.3	0.06	3.29	0.39	19.0
St.18	2012/1/14	3.31	21.6	22.4	0.02	2.23	0.58	9.4
St.21	2012/1/18	1.54	23.8	24.5	0.02	1.84	0.48	7.0
St.22	2012/1/21	7.23	23.6	24.5	0.09	6.79	0.89	32.2
KH-12-1								
St.2	2012/2/3	3.84	24.5	25.3	0.15	4.28	1.44	11.4
St.5	2012/2/8	2.41	24.8	24.5	0.20	4.28	2.44	11.4
St.10	2012/2/14	3.83	24.6	24.6	0.37	3.68	2.38	21.7
KH-12-4								
St.9	2012/9/2	5.15	13.2	14.2	0.56	2.86	0.69	7.7
St.17	2012/9/28	7.88	18.0	18.1	0.13	4.01	0.96	17.6

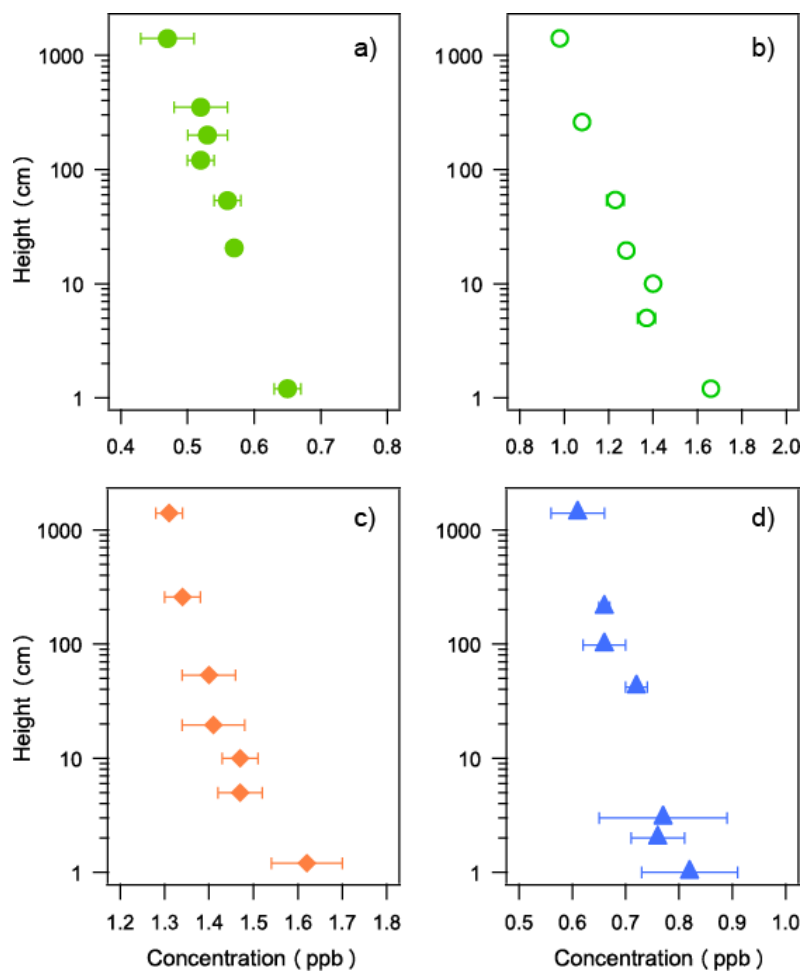
a: 大気DMS濃度は高度14mにおける測定値を示す

b: プロファイル法で得られたDMSフラックス値を示す

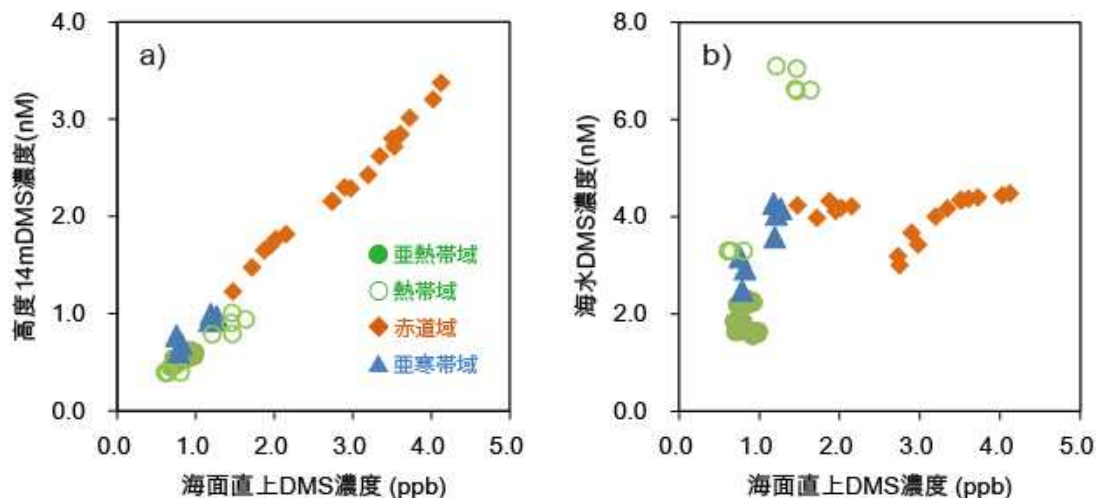
2) 大気 DMS 濃度の鉛直分布について

船舶のデッキ高度 14m における大気 DMS 濃度の平均値は、亜熱帯域、熱帯域、赤道域および亜寒帯域において、それぞれ 0.55 ± 0.05 、 0.67 ± 0.27 、 2.31 ± 0.62 、 0.84 ± 0.15 ppb であった。海水中 DMS 濃度が高かった赤道域で大気 DMS 濃度が最も高い値を示した（表(1)-1、図(1)-4）。これまでの海洋大気観測による報告値⁶⁾と比較すると、亜寒帯における観測値は報告値（ 0.38 ± 1.92 ppb）の約 2 倍、亜熱帯域（ 0.04 ± 0.03 ppb）および赤道域（ 0.14 ± 0.05 ppb）では約 10 倍と非常に高い値であった。今回の観測で高濃度の DMS が検出された理由は現時点では不明であるが、大気 DMS は海表面から放出されていることが以下の結果から示唆される。

まず、海面高度 1-5cm（海面直上）から約 14m までの大気 DMS 濃度の鉛直分布を図(1)-5 に示す。亜熱帯域、熱帯域、赤道および亜寒帯域のすべての海域において、海面直上で DMS 濃度が最も高く、高度が高くなるにつれて DMS 濃度が減少する傾向が確認された。この結果は、海洋が DMS の放出源であることを意味する。次に、海面高度 5cm と 14m における DMS 濃度の間には強い一次直線の関係が認められたことから、海面直上の DMS 濃度が海洋大気中 DMS 濃度を決定していることが示唆される（図(1)-6）。さらに各海域において、海水中の濃度が高い時に海面直上の DMS 濃度も高くなる傾向が確認された（図(1)-6）。これらの結果から、大気 DMS 濃度は海洋からの放出量に支配されていることが示唆される。ただし、海域によって海水 DMS 濃度と海面直上 DMS 濃度の比が大きく異なっていた。海面直上 DMS 濃度は、海表面と直上大気間のガス交換に依存し、風速や波の状態、海表面における有機物濃度といった様々な要因に影響される。したがって、海水と海面直上の DMS 濃度の比の違いは、海域によってガス交換に関わる環境要因が大きく異なっていたことを示唆する。



図(1)-5 大気DMS濃度の鉛直分布。(a)亜熱帯域、(b)熱帯域、(c)赤道域、(d)亜寒帯域の大気DMS濃度の鉛直分布の測定例を示す。エラーバーは、30秒間の濃度の標準偏差を示す。

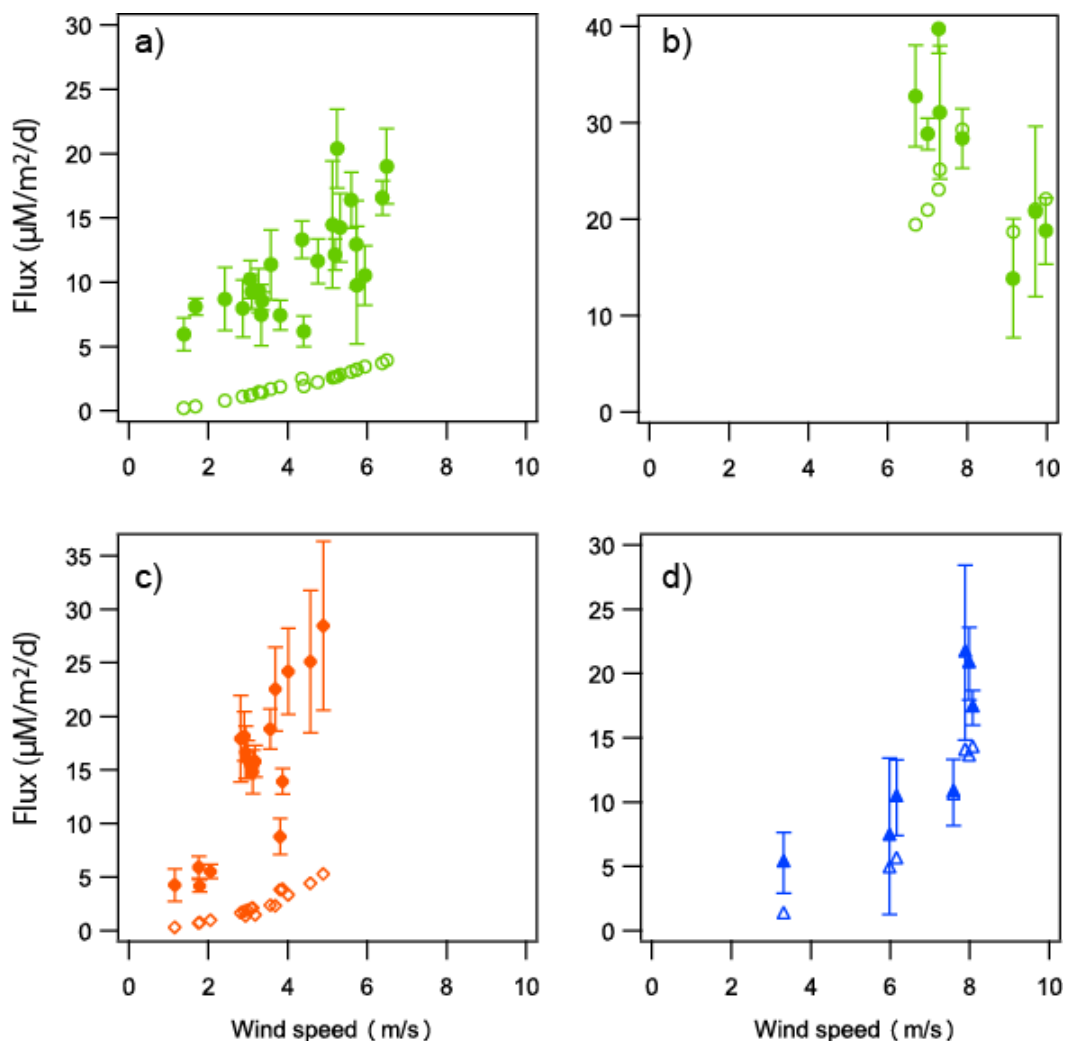


図(1)-6 各海域における(a) 海面直上および高度14mにおけるDMS濃度、(b) 海面直上および海水中のDMS濃度の関係。

(2) プロファイル法とバルク法で得られたDMSフラックスの比較

図(1)-7 に、南太平洋亜熱帯域、熱帯域、赤道域および北太平洋亜寒帯域で得られた海洋一大気間の DMS フラックスと風速の関係を示す。まず、渦拡散係数と濃度勾配を用いたプロファイル法で得られたフラックスは、大気中の DMS 濃度および濃度勾配が最も大きい赤道域と、風速が大きい熱帯域で、フラックスが大きい値を示した(表(1)-1)。また、それぞれの海域において風速とともにフラックスが増加する傾向がみられた。これは、強風時には大気の機械的乱流が増すことにより渦拡散係数が大きくなることおよび海表面の擾乱が大きくなって気液間の物質交換が活発になることによるフラックスが大きくなることを意味している。

次に、従来から広く用いられているバルク法と、今回実施したプロファイル法で得られたフラックスの値を比較した(図(1)-7)。バルク法では、広く使用されている Wanninkhof (1992)⁷⁾ が報告したガス交換係数 0.314 と、各測点で実測した大気-海洋間の DMS 濃度の差を乗じることでフラックスを算出した。その結果、熱帯域と亜寒帯域ではプロファイル法とバルク法で得られたフラックスはほぼ一致したが、亜熱帯域および赤道域においてバルク法で算出したフラックスはプロファイル法に比べて約 5 倍も低い値を示した。



図(1)-7 各海域におけるDMSフラックス。(a)亜熱帯域、(b)赤道域、(c)亜寒帯域、(d)熱帯域のデータを示す。プロファイル法で得られたDMSフラックスは●◆▲塗りつぶした記号、バルク法で得られたDMSフラックスは○◇△白抜きの記号で表す。また、エラーバーは標準偏差を示す。

亜熱帯域および赤道域においてバルク法でフラックス値が低く算出された理由のひとつに、海洋-大気間のガス交換に直接かかわるマイクロレイヤーの存在があげられる。マイクロレイヤーとは、海面に浮かぶ数十 µm の生物が密集した層であり、海表面水中（深度数十 cm ~ 5 m）の DMS 濃度に比べてマイクロレイヤーの DMS 濃度は数倍高いとの報告⁸⁾がある。表面海水中の DMS 濃度を用いてフラックスを算出するバルク法では、マイクロレイヤーの存在がフラックス値に影響するが、大気中の濃度勾配からフラックスを得ることが出来るプロファイル法では、マイクロレイヤーの存在の有無に影響されずに海洋からの DMS フラックスを評価できる。

風速が低い (< 7 m/sec) 赤道および亜熱帯ではマイクロレイヤーが発達していたため、本観測で測定した表面海水（深度約 5 m）中の DMS 濃度は、ガス交換が行われているマイクロレイ

ヤーの DMS 濃度に比べて低く評価していた可能性がある。そのため、バルク法で算出されたフラックスはプロファイル法で得られたフラックスよりも低く見積もられたと考えられる。一方で、風速が高かった熱帯域および亜寒帯域においては、マイクロレイヤーが発達せず、直接ガス交換が行われる海面の DMS 濃度と深度 5 m の海水中 DMS 濃度の間に違いが生じなかった結果、バルク法とプロファイル法でフラックス値に違いが見られなかったと推測される。

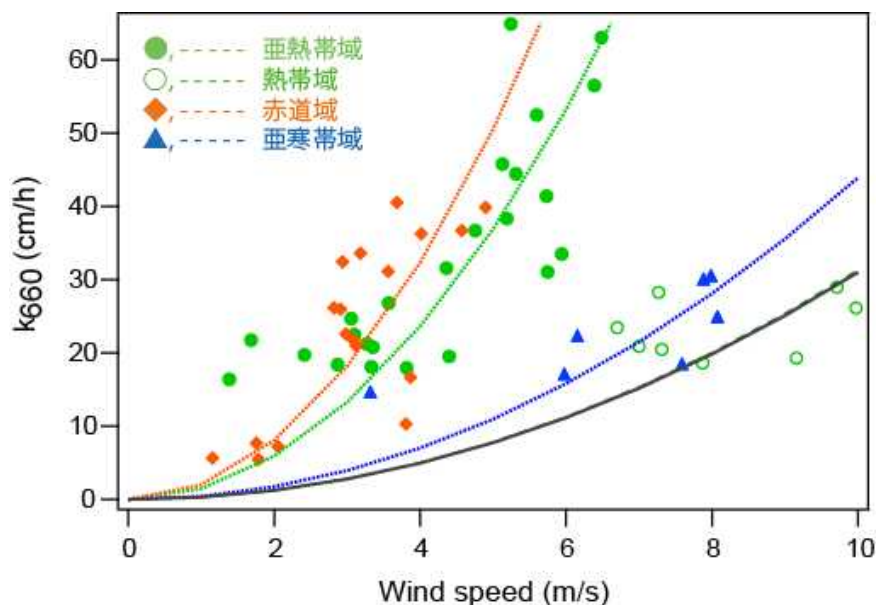
(3) ガス交換係数と海洋-大気間のDMSフラックスの評価

プロファイル法で得られた DMS フラックスを大気-海洋間の DMS 濃度差で割り、シュミット数で補正したガス交換係数 k_{660} を算出した。それぞれの海域において、 k_{660} は風速とともに増加する傾向を示し、風速の自乗との一次直線の関係式を導出した (表(1)-2)。その結果、亜熱帯および赤道域において、 k_{660} はそれぞれ 1.478 と 2.023 で、従来の報告値⁷⁾ 0.314 に比べて 5 倍以上高い値を示した。赤道域および亜熱帯域における従来値との違いは、先述したように、表面海水中の DMS 濃度を低く評価しているためにガス交換係数が高くなったと考えられる。一方、熱帯域と亜寒帯域で得られた k_{660} は、それぞれ 0.313, 0.439 と従来値とほぼ一致した。風速の大きい熱帯域と亜寒帯域での観測では、海表面と深度 5m の海水 DMS 濃度の間に大きな違いがな

表(1)-2 各海域における k_{660} と風速の自乗との一次直線の関係 ($k_{660} = \text{Slope} \times (\text{風速})^2$)。参考値として、Wanninkhof (1992) のデータも記載する。

海域	Slope	R ²
亜熱帯域	1.478	0.52
赤道域	2.023	0.41
亜寒帯域	0.439	0.15
熱帯域	0.313	-1.06
Wanninkhof (1992)	0.314	

かったことが推測される。また、風速が大きかった熱帯、亜寒帯域では、ガス交換係数と風速の自乗との一次直線の関係性が低かった ($p > 0.1$) (図(1)-8)。このことは、風が強いときのフラックス観測では、フラックスブイの揺れや大気中の乱流が大きくなる等の影響で、各高度の DMS 濃度の精確な測定が困難になり、フラックスおよび算出される k_{660} の変動幅が大きくなったことによる可能性が考えられる。今後、風速が大きい状況下での観測値の精度向上が必要と考えられる。



図(1)-8 k_{660} と風速の関係。亜熱帯域●、熱帯域○、赤道域◆および亜寒帯域▲の k_{660} の値を表す。各点線は、 k_{660} と風速の間で求めた各海域における二次曲線を示す。黒線は、Wanninkhof (1992) の k_{660} を示す。

海水中の DMS 濃度を用いるバルク法でフラックスを求める、またプロファイル法でガス交換係数を算出するためには、マイクロレイヤー中の DMS 濃度を精確に評価することが必要である。しかしながら、マイクロレイヤー中の DMS 濃度の測定は非常に難しく、現実的には不可能である。マイクロレイヤーのサンプリングの最中に DMS が揮発するため、DMS 濃度を数十%以上過小評価していると、これまでの報告では推測されている。したがって、これまでの研究では、マイクロレイヤー中の DMS 濃度は海表面水中の DMS 濃度の約 2 倍であると報告されているが⁸⁾、実際はそれよりも高濃度で DMS がマイクロレイヤーに存在している可能性が高い。本研究で、亜熱帯域と赤道において、海表面水中の DMS 濃度から算出されるフラックスの 5 倍以上の DMS が大気へ放出されていることが示されたことから、海表面の DMS 濃度から求まる DMS フラックスは従来の見積りよりも高いことが予想される。

一方で、プロファイル法は海面の状況に影響されずにフラックスを求めることが出来る有用な方法であることが示唆された。海面上に数点の大気試料を採取することと、大気中の DMS 濃度を精確に測定できることが可能であれば、簡便にフラックスを実計測できることが本研究によって示された。

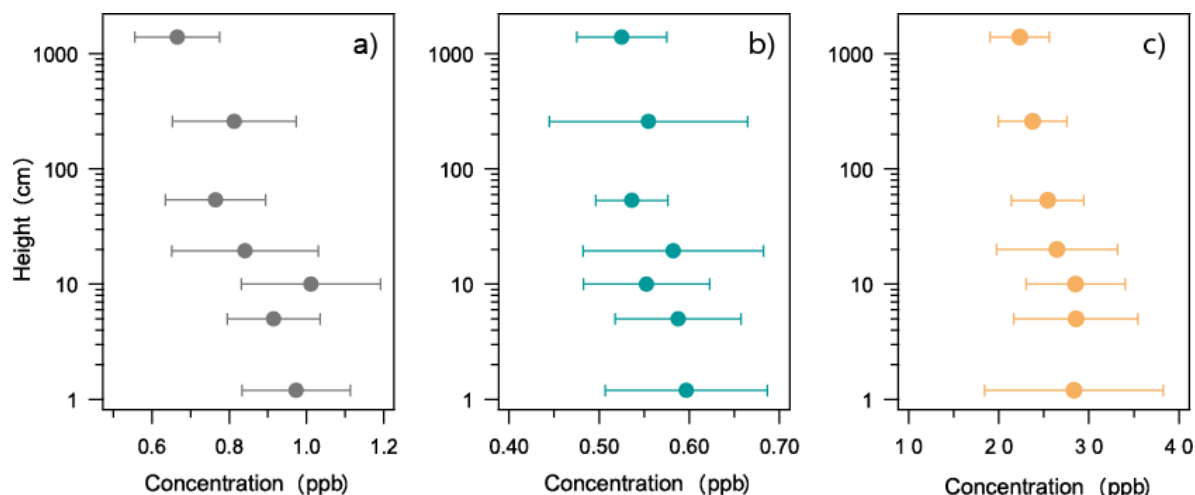
(4) DMS 以外の VOC フラックス

1) VOC の大気鉛直分布

KH-11-10 および 12-1 次航海において、フラックス観測で優位なシグナル (50–100 cps) が検出された質量数は、DMS 以外の成分では、 $m/z = 43, 45, 47, 59$ であり、それぞれプロピレン、アセトアルデヒド、エタノール、アセトンと推測された。一方、KH-12-4 次航海では、DMS とア

セトン以外に優位な VOC のシグナルは検出されなかった。

図(1)-9 に、KH-11-10、12-1 次航海で得られたプロピレン、アセトアルデヒドおよびエタノールの鉛直分布の測定結果を示す。海面直上で最も濃度が高く、高度が高くなるにつれて濃度が減少する傾向が確認されたことから、これらの VOC は赤道、亜熱帯域において海洋から大気へと放出されていることが示唆される。この観測結果から、DMS 以外の VOC についても、プロファイル法と PTR-MS を組み合わせた手法で海洋-大気間のフラックスを実計測可能であると期待される。しかし残念ながら、今回の観測では安定した濃度勾配（4 プロファイルの濃度勾配の相関係数 R^2 が 0.6 以上）を得ることが出来ず、フラックス算出には至らなかった。その原因として、これら VOC の測定誤差に対して大気中の濃度勾配が小さかったことが考えられる。今後、DMS 以外の VOC に関して、より高精度の測定方法を検討していく予定である。



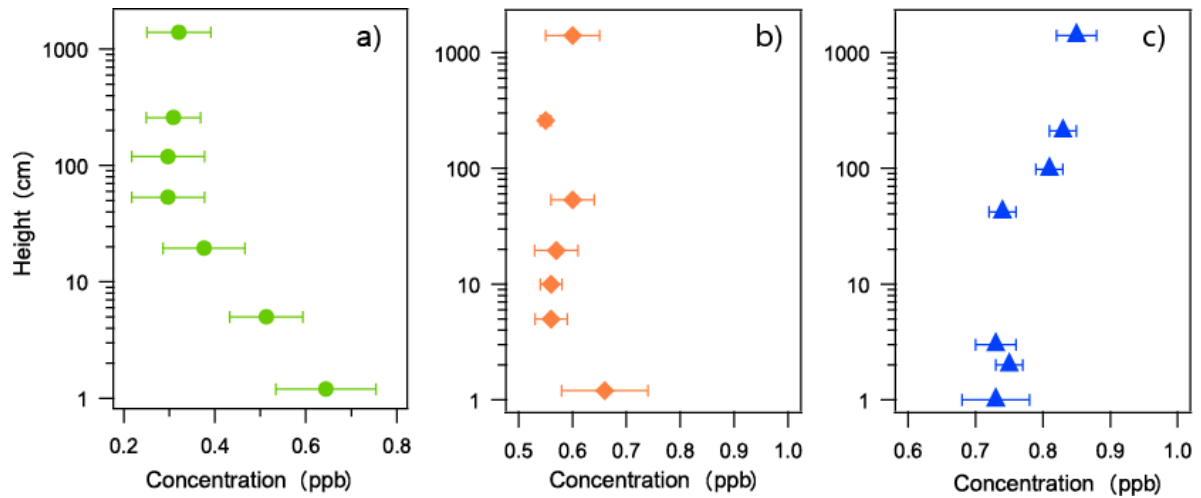
図(1)-9 亜熱帯域および赤道域における (a)プロピレン、(b)アセトアルデヒド、(c)エタノールの大気中濃度の鉛直分布。

2) アセトンの海洋-大気間のフラックス

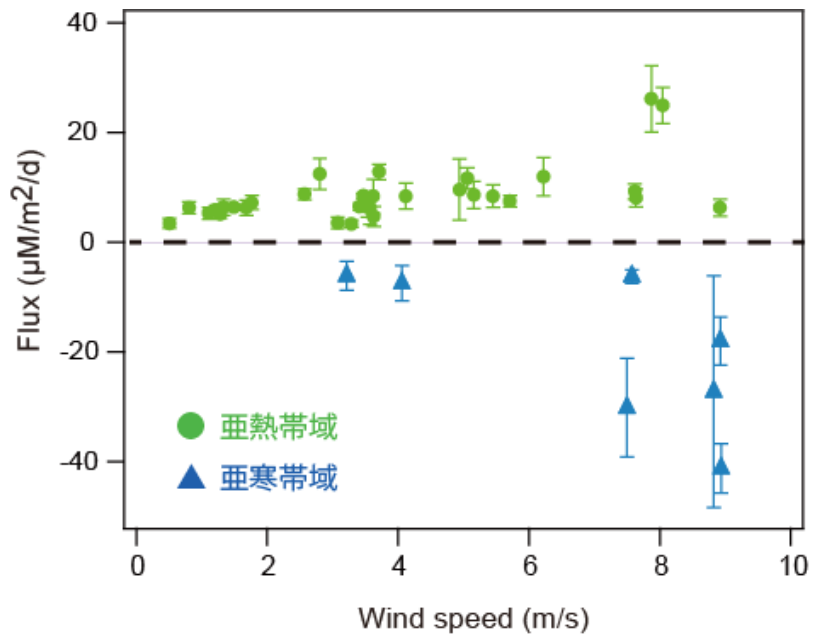
南太平洋亜熱帯域、赤道域、北太平洋亜寒帯域において、大気アセトン濃度（高度 14m）はそれぞれ 0.34、0.80、0.71 ppb と南太平洋亜熱帯域で最も低い値を示した。本研究で得られたアセトンの濃度範囲は、これまでのアセトンの大気中濃度の報告と一致した⁹⁾¹⁰⁾

アセトン濃度の鉛直分布は、海域によって異なる特徴を示した（図(1)-10）。赤道域では海面直上から高度 14m までアセトン濃度はほぼ一定の値を示したが、亜熱帯域において海面直上から大気への負の濃度勾配が、亜寒帯域においては逆の濃度勾配が確認された。この結果は、亜熱帯域はアセトンの放出源であり、亜寒帯域は吸収源であることを示している。そこで、フラックス観測で得られた濃度勾配を用いて、アセトンの大気-海洋間のフラックスをプロファイル法で見積もった結果、亜熱帯域が $8.7 \pm 5.1 \mu\text{M m}^{-2} \text{d}^{-1}$ の放出、亜寒帯域では $19.5 \pm 13.8 \mu\text{M m}^{-2} \text{d}^{-1}$ のアセトンを吸収していることが示された（図(1)-11）。Ficher et al. (2012)¹¹⁾ は、大気中の

アセトン濃度分布を用いたモデル計算から同様のアセトン吸収／放出源の分布を示している。本研究のプロファイル法によって実測することが出来た。



図(1)-10 (a) 亜熱帯域、(b) 赤道域、(c) 亜寒帯域におけるアセトン濃度の鉛直分布。エラーバーは各高度のアセトン濃度の標準偏差を示す。



図(1)-11 亜熱帯域および亜寒帯域におけるアセトンのフラックス。フラックスが0より大きいとき、海洋から大気へとアセトンが放出され、0より小さいときは、大気から海洋へアセトンが吸収されている。また、エラーバーはフラックスの標準偏差を示す。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

これまで計測が困難であった大気-海洋間におけるDMSのフラックスに関して、濃度勾配法によるフラックスの導出が可能となった。これにより、大気-海洋間のフラックスに関する新しい計測技術開発がなされ、「地球温暖化現象の解明」に関するモニタリングの精緻化とデータ利用の促進に貢献した。

本研究で得られたデータを、海洋表層-大気下層間の相互作用研究 (Surface Ocean - Lower Atmosphere Study, SOLAS) 国際プロジェクトにおけるデータベースに提供することで、国際コミュニティへ貢献できる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

ガス交換係数に関する風速依存関数の妥当性についての諸問題は、CO₂の全海洋吸収量の算出に直結する。今後、IPCC AR5報告書への引用など、直接的な貢献となりうることが期待される。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文 (査読あり) >

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表 (査読なし) >

- 1) 谷本浩志：化学と工業、65, 9, 686-687 (2012)

「海洋生物・大気化学・気候変動のリンケージを探る」

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 谷本浩志, 亀山宗彦, 猪俣敏, 奥沢和浩, 角皆潤, 岩田徹, 植松光夫, 日本地球惑星科学連合2011年大会 (2011)

「PTR-MSを用いた海洋表層における揮発性有機化合物のプロセス研究」

- 2) H. Tanimoto, S. Kameyama, S. Inomata, U. Tsunogai, A. Ooki, Y. Yokouchi, S. Takeda, H. Obata, A. Tsuda, M. Uematsu, Goldschmidt Conference 2011 (2011)

“Sensitive, high-resolution measurement of volatile organic compounds dissolved in seawater using proton transfer reaction-mass spectrometry”

- 3) 亀山宗彦, 谷本浩志, 猪俣敏, 奥沢和浩, 角皆潤, 石井雅男, 笹野大輔, 吉川久幸, 日本地球化学会第58回年会 (2011)
「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—」
- 4) H. Tanimoto, S. Kameyama, S. Inomata, U. Tsunogai, A. Ooki, Y. Yokouchi, S. Takeda, H. Obata, A. Tsuda, M. Uematsu, American Geophysical Union 2011 Fall Meeting (2011)
“Sensitive, high-resolution measurement of volatile organic compounds dissolved in seawater using proton transfer reaction-mass spectrometry”
- 5) 大森裕子, 谷本浩志, 岩田徹, 佐久間博基, 角皆潤, 大気化学討論会 (2012)
「プロファイリングブ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」
- 6) Y. Omori, H. Tanimoto, S. Inomata, T. Iwata, H. Sakuma, U. Tsunogai, F. Nakagawa, M. Ishii, N. Kosugi, A. Tsuda, M. Uematsu, 2012 AGU Fall Meeting (2012)
“Air-sea fluxes of dimethyl sulfide and carbon dioxide measured by the gradient technique in the subtropical and equatorial Pacific Ocean”
- 7) 大森裕子, 谷本浩志, 岩田徹, 亀山宗彦, 古谷研, 津田敦, 植松光夫, 日本海洋学会春季年会 (2013)
「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」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) T.S. Bates, B. K. Lamb, A. Guenther, J. Dignon, and R. E. Stoiber: J. Atmos. Chem., 14, 315-337 (1992)
“Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources”
- 2) A. Lana, T. G. Bell, R. Simó, S. M. Vallina, J. Ballabrera-Poy, A. J. Kettle, J. Dachs, L. Bopp, E. S. Saltzman, J. Stefels, J. E. Johnson, and P. S. Liss: Global Biogeochem. Cycles, 25, GB1004 (2011)
“An updated climatology of surface dimethylsulfide concentration and emission fluxes in the global

ocean”

- 3) J. Stefels, M. Steinke, S. Turner, G. Malin, and S. Belviso: *Biogeochemistry*, 83, 245-275 (2007)
“Environmental constraints on the production and removal of the climatically active gas dimethylsulphide (DMS) and implications for ecosystem modeling”
- 4) S. Kameyama, H. Tanimoto, S. Inomata, U. Tsunogai, A. Ooki, Y. Yokouchi, S. Takeda, H. Obata, and M. Uematsu: *Anal. Chem.*, 81, 9021-9026 (2009)
“Equilibrator inlet-proton transfer reaction-mass spectrometry (EI-PTR-MS) for sensitive, high-resolution measurement of dimethyl sulfide dissolved in seawater”
- 5) S. Kameyama, H. Tanimoto, S. Inomata, U. Tsunogai, A. Ooki, S. Takeda, H. Obata, A. Tsuda, and M. Uematsu: *Mar. Chem.*, 122, 59-73 (2010)
“High-resolution measurement of multiple volatile organic compounds dissolved in seawater using equilibrator inlet-proton transfer reaction-mass spectrometry (EI-PTR-MS)”
- 6) C. A. Marandino, W. J. De Bruyn, S. D. Miller, and E. S. Saltzman: *J. Geophys. Res.*, 112, D03301 (2007)
“Eddy correlation measurements of the air/sea flux of dimethylsulfide over the North Pacific Ocean”
- 7) R. Wanninkhof: *J. Geophys. Res.*, 97, 7373-7382 (1992)
“Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean”
- 8) G. P. Yang, S. Tsunogai, and S. Watanabe: *Continent. Shelf. Res.*, 25, 557-570 (2005)
“Biogenic sulfur distribution and cycling in the surface microlayer and subsurface water of Funka Bay and its adjacent area”
- 9) H. B. Singh, Y. Chen, A. Staudt, D. J. Jacob, D. Blake, B. Heikes, and J. Snow: *Nature*, 410, 1078-1081 (2001)
“Evidence from the pacific troposphere for llarge global sources of oxygenated organic compounds”
- 10) H. B. Singh, W. H. Brune, J. H. Crawford, F. Flocke, and D. J. Jacob: *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2301-2318 (2009)
“Chemistry and transport of pollution over the Gulf of Mexico and the Pacific: spring 2006 INTEX-B campaign overview and first results”
- 11) E. V. Fischer, D. J. Jacob, D. B. Millet, R. M. Yantosca, and J. Mao: *Geophys. Res. Lett.*, 39, L01807 (2012)
“The role of the ocean in the global atmospheric budget of acetone”

(2) フラックスブイシステムの運用とガス交換係数の解析

岡山大学大学院環境学研究科資源循環学専攻

岩田 徹

平成23～24年度累計予算額：2,925千円（うち、平成24年度予算額：1,300千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

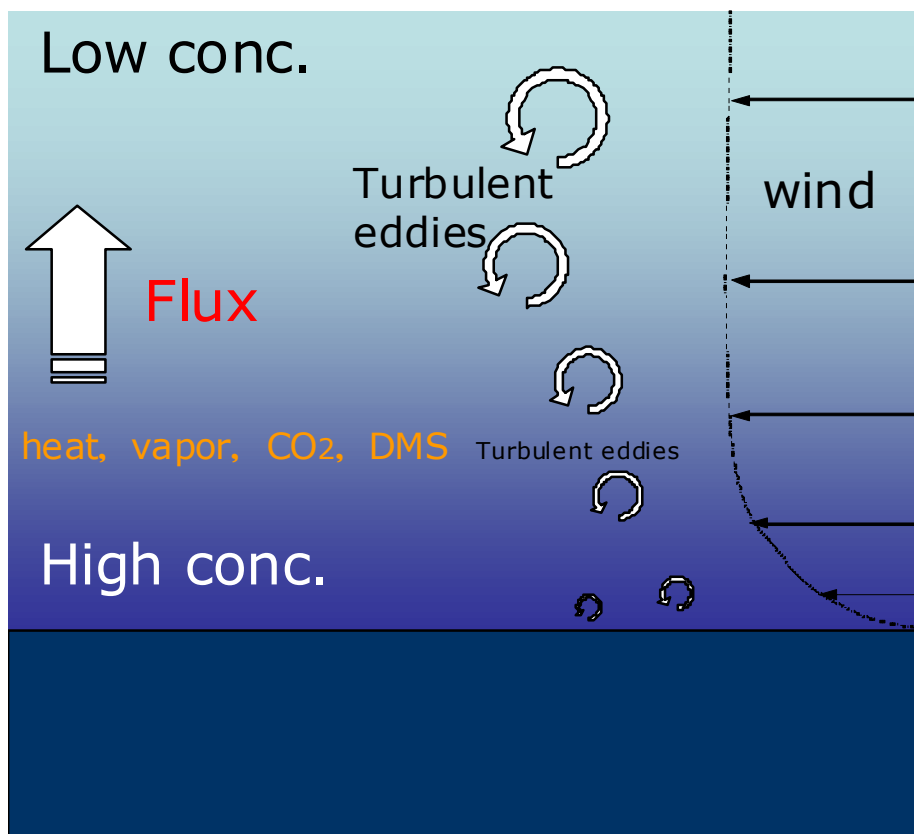
これまで開発してきた海面近傍の大気ガスのサンプリングシステムを使うことにより、微気象学的手法の一つである空気力学的傾度法によるガスフラックスの実計測を行った。従来、CO₂ガス濃度の高時間分解能測定に用いられてきた非分散型赤外線（NDIR）ガス分析計を微気象学的手法の一つであるプロファイル法と組み合わせて運用し、外洋における海洋表層から大気へのCO₂のフラックスの実計測を行い、CO₂のガス交換係数を求め、既存のガス交換係数と比較検討を試みた。技術的には、フラックスブイシステムの吸気孔・導入チューブ・継手・バルブを全てフッ素樹脂製の部品に交換し、吸着性の高いDMSやVOCにも適用できるように改良した。また、チューブ内のガス滞在時間を短くするとともに安定的に吸引できるようポンプシステムを改良した。実計測実験は、学術調査船「白鳳丸」による3つの航海実験に乗船して行い、データの蓄積を行った。外洋における航海実験から、水蒸気、CO₂のいずれにおいても、海面直上で高濃度、海面からの高度が高くなるにつれて低濃度となる高度変化がみられた。これらの各高度の平均値からみた鉛直濃度勾配は、高度に対する明確な対数分布を示していた。良好なフラックスデータが得られた赤道域における2航海のデータを用いて算出したCO₂のガス交換係数は、先行研究と同様に風速の階乗に比例する依存関係を示した。亜熱帯海域における結果から得られた交換係数は風速自乗に対する依存係数は0.512となり、従来提唱されているWaninkhof (1992)の係数に対して1.63倍となった。また、この海域で風速2m/s以下の極めて弱い風速条件においても強い上向きのフラックスが測定され、気象要素以外の測点に固有の要因、たとえば種々の化学物質を特異的に含有する海洋表層のマイクロレイヤーの存在などによって大きなCO₂放出が生じていた可能性が示唆された。熱帯海域のデータから算出したガス交換係数の風速自乗への依存係数は0.891と算出されWaninkhof (1992)の係数に対して、2.84倍となった。

[キーワード] 海面ガスフラックス、CO₂交換、空気力学的傾度法

1. はじめに

空気力学的傾度法（プロファイル法）は、下層大気中におけるガス濃度の鉛直濃度勾配を高精度で計測することにより、ガス成分のフラックスを実計測する手法であり、ガスフラックスの実計測に用いられる微気象学的手法の一つである。（図(2)-1）。本手法は、鉛直濃度勾配と気温・湿度・海面水温・風速といった気象要素の平均値のみから導出でき、もう一つの微気象学的手法である渦相関法より測定システムが簡便である。さらに渦相関法では最低5Hz程度以上の極めて高速な応答性能でのガス濃度測定が不可欠であるが、現在の技術水準ではこのような測定ができるガス成分は水蒸気、CO₂等のごくわずかに限られている。特徴として、空気力学的

傾度法は、プランクトンのブルームパッチなど、短時間・小空間スケールでのフラックスを評価することができる。従って、空気力学傾度法は、生物起源でありながら、渦相関法で必要な高速応答測定が難しいメタンや亜酸化窒素、VOCガスなどの微量ガス成分のフラックス計測に有用であると考えられる。



図(2)-1 大気中のガスフラックスを表す模式図。海洋から放出（または海洋へ吸収）される物質やガスが一旦大気中へ出ると、大気中での生成・消失が生じない限り、その輸送は拡散方程式にのみ支配される。水平方向が充分に一様である場および条件下では、それらの鉛直輸送は気液界面の通過と連続であるため、大気中の鉛直輸送量（フラックス）は界面交換量と同じとみなせる。

2. 研究開発目的

本サブテーマでは、これまで開発・運用してきた海洋上のガスサンプリング手法を用いて、CO₂についてのガス交換係数を求め、既存のガス交換係数を評価することを目的とする。具体的には、従来、CO₂ガス濃度の高時間分解能測定に用いられてきた非分散型赤外線（NDIR）ガス分析計を微気象的手法の一つであるプロファイル法と組み合わせて運用し、外洋における海洋表層から大気へのCO₂のフラックスの実計測を行う。さらに、CO₂のガス交換係数を求め、既存のガス交換係数との検討を行うとともに、他サブテーマによって得られたガス交換係数とも比較する。

3. 研究開発方法

大気－海洋間の化学フラックスをPTR-MSやNDIRで計測する手法として、微気象学的手法の一つである空気力学的傾度法（プロファイル法）を用いた。具体的には、分担者が独自開発してきたプロファイルブイシステムをプラットフォームとして用いた。従来使用してきたCO₂ガス向けの計測システムのうち、多チャンネルのガス切替装置について、反応性・吸着性の高いDMS等のVOCにも適用できるように、配管、継手、バルブなどを全てテフロン（フッ素樹脂）製の部品に交換するとともに、チューブ内のガス滞在時間を極力短くするようにガス吸引系を改良した。外洋における研究航海に参加し、フラックスブイシステムが安定して運用できる程度に海況が良い（＝うねりが小さく、風速が15m/s程度以下）条件下で観測を実施した。生産性の高い海域においては、海水中のCO₂濃度の大きな日周期変動によって、フラックスおよび放出・吸収のポテンシャルが短時間で変動する可能性もあることから、日中だけでなく、夜間および昼夜連続での長時間運用も目指した。DMS等と同時にCO₂について海面直上の濃度勾配計測を海面上約1cmから10 m程度までの高度で行い、研究船で同時観測する気象・海象のデータ（風速、気温、海面水温、湿度等）から渦拡散係数を求めた。これをもとに、複数の成分についてガスフラックスを算出するとともに、各成分の気液間濃度差を併せて利用し、多成分のガスについての交換係数を導出した。

空気力学的傾度法によるフラックスは以下の式で表される。

$$F = -\overline{\rho_d} K_g(z) \frac{\partial \bar{s}}{\partial z} = \overline{\rho_d} \frac{\kappa u_* z}{\phi_g(\zeta)} \frac{\partial \bar{s}}{\partial z}$$

ここで、 ζ はモニン・オブコフの安定度パラメータであり、大気表層の成層状況を表している。

$$\zeta = \frac{z}{L} = \frac{\kappa g z (\overline{w'\theta'_v})}{u_*^3 \theta_v}$$

θ_v は仮温位であり、そのフラックスは以下のように定義される。

$$\theta_v = \theta + 0.608 \overline{\theta q}$$

$$\overline{w'\theta'_v} = \overline{w'\theta'} + 0.608 \overline{\theta w'q'} = \frac{1}{c_p \rho} H + 0.608 \frac{\overline{\theta}}{\rho} E$$

ここで、 H 、 E は顕熱および潜熱のフラックスであり、本研究においては運動量フラックスのパラメータ u_* とともに、バルクフラックス公式を用いて算出した。

$$u_*^2 = C_M U_{10}^2$$

$$H = c_p \rho C_H (T_s - T_a) U_{10}$$

$$E = \rho C_q (q_s - q) U_{10}$$

4. 結果及び考察

(1) 実験航海におけるデータ取得

まず、フラックスブイシステムの吸気孔・導入チューブ・継手・バルブを全てフッ素樹脂製の部品に交換し、吸着性の高い DMS や VOC にも適用できるように改良した。また、チューブ内のガス滞在時間を短くするとともに安定的に吸引できるようポンプシステムを改良した。実計測実験は、学術調査船「白鳳丸」の KH-11-10 航海レグ 2（津田敦主席：平成 23 年 12 月 24 日～平成 24 年 1 月 27 日）および KH-12-1 航海レグ 1（植松光夫主席：平成 24 年 1 月 29 日～平成 24 年 3 月 7 日）に乗船参加して、太平洋赤道海域東部において実施した。前者航海は南半球の低生産性海域、後者航海は赤道付近の高生産性海域という明瞭な生物コントラストを有する海域でのデータを取得した。

続いて、フラックスブイに簡易型の気象測定装置を追加し、海上 2m における最大・最低風速および最大・最低気温のデータをも取得できるように改良した。また、CO₂ ガス濃度分析計を直列 2 台併用することで、より信頼性の高い測定精度を確保できるように改善した。実計測実験は、学術調査船「白鳳丸」の KH-12-4 航海のレグ 1 およびレグ 2（蒲生俊孝主席：平成 24 年 8 月 22 日東京発～平成 24 年 10 月 7 日カナダ・バンクーバー着）に乗船参加して、太平洋中高緯度海域を横断する形で実施した。本航海は前年度の赤道域における高水温、低風速海域に比較して、低水温、高風速海域という明瞭な気候的物理コントラストを有する海域でのデータを取得した。

表(2)-1、表(2)-2、表(2)-3 に、3 つの実験航海において取得されたデータをまとめた。KH-11-10 航海では、6 測点においてのべ 51 時間、KH-12-1 航海では 7 測点においてのべ 43.5 時間の停船時測定を実施した。航海においては、風況および波高のやや強い観測条件下においてもブイを安定的に運用することができ、観測手法の確実性を立証・確認するとともに、当初観測計画の 120% を越える測定時間を確保することができた。2 航海合計でおよそ 180 データラン（1 データランは 25～30 分）を取得できた。これらのデータ測定時の風条件は風速で 1.5～12m/s の広範囲を網羅していた。ガス交換係数の導出のために必要十分なデータ蓄積ができた。

KH-12-4 航海では 4 測点においてのべ 15 時間の停船時測定を実施した。この航海では、前ふたつの航海実験よりもさらに強い風況および波高の強い観測条件下においてもブイを安定的に運用することができ、観測手法の確実性を確認できた。レグ 2 において荒天による回避と待機、いくつかの測点における観測の全面中止（本研究計画の実験以外の計測等も含む）があったものの、当初観測計画に対して 100% に近い測定時間を確保することができ、30 データラン（1 データランは 25～30 分）を取得できた。これらのデータ測定時の風条件は風速 3～11m/s の範囲を網羅していた。

表(2)-1 KH-11-10 航海において取得されたフラックス計測データ

#	stn	cast	start time (GMT)	end time (GMT)	duration
1	12	t	2012/1/2 14:40	2012/1/2 15:40	1:00
2	14	t	2012/1/6 17:20	2012/1/6 18:10	0:50
3	15	1	2012/1/9 1:58	2012/1/9 3:54	1:56
4	15	2	2012/1/9 4:25	2012/1/9 6:55	2:30
5	15	3	2012/1/9 7:27	2012/1/9 11:55	4:28
6	15	4	2012/1/9 12:25	2012/1/9 14:40	2:15
7	18	1	2012/1/14 2:06	2012/1/14 4:56	2:50
8	18	2	2012/1/14 5:25	2012/1/14 7:55	2:30
9	18	3	2012/1/14 8:30	2012/1/14 10:55	2:25
10	18	4	2012/1/14 11:30	2012/1/14 15:00	3:30
11	21	1	2012/1/17 23:01	2012/1/18 0:55	1:54
12	21	2	2012/1/18 1:33	2012/1/18 3:55	2:22
13	21	3	2012/1/18 4:31	2012/1/18 6:55	2:24
14	21	4	2012/1/18 7:31	2012/1/18 9:55	2:24
15	21	5	2012/1/18 10:26	2012/1/18 13:10	2:44
16	21	6	2012/1/19 13:05	2012/1/19 15:00	1:55
17	21	7	2012/1/19 15:12	2012/1/19 17:30	2:18
18	21	8	2012/1/19 17:55	2012/1/19 20:00	2:05
19	21	9	2012/1/19 20:20	2012/1/19 22:00	1:40
21	22	1	2012/1/21 5:28	2012/1/21 8:15	2:47
22	22	2	2012/1/21 9:00	2012/1/21 13:15	4:15
					51h33m

表(2)-2 KH-12-1 航海において取得されたフラックス計測データ

#	stn	cast	start time (GMT)	end time (GMT)	duration
1	1	1	2012/2/2 11:45	2012/2/2 13:05	1:20
2	1	2	2012/2/2 13:20	2012/2/2 13:30	0:10
3	2	1	2012/2/3 10:48	2012/2/3 14:15	3:27
4	4	1	2012/2/5 23:50	2012/2/6 3:30	3:40
5	5	1	2012/2/7 1:05	2012/2/7 4:50	3:45
6	5	2	2012/2/7 23:38	2012/2/8 6:22	6:44
7	5	3	2012/2/8 6:43	2012/2/8 12:55	6:12
8	7	1	2012/2/10 12:03	2012/2/10 15:00	2:57
9	9	1	2012/2/12 17:48	2012/2/12 21:58	4:10
10	10	1	2012/2/14 12:00	2012/2/14 15:30	3:30
11	10	2	2012/2/14 16:13	2012/2/14 21:50	5:37
					41h32m

表(2)-3 KH12-4航海において取得されたフラックス計測データ

#	stn	cast	start time (GMT)	end time (GMT)	duration
1	7	1	2012/8/30 5:34	2012/8/30 7:00	1:26
2	7	2	2012/8/30 7:10	2012/8/30 8:30	1:20
3	9	1	2012/9/2 17:21	2012/9/2 18:56	1:35
4	9	2	2012/9/2 19:06	2012/9/2 20:25	1:19
5	11	1	2012/9/7 5:37	2012/9/7 8:40	3:03
5	11	1	2012/9/9 13:52	2012/9/9 17:11	3:19
6	12	1	2012/9/28 3:41	2012/9/28 6:45	3:04

15h06m

(2) 測定手法

ガスサンプルはプロファイルブイを用いた 6 高度 (10cm~2.5m) および船舶アッパーデッキ (13.2m) の計 7 高度から実験室まで 50m の PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) チューブを用いて導入する (図(2)-2)。実験室の多チャンネルガス切換装置では全チャンネルのガスを継続的に吸引した上で、三方電磁弁を 60 秒ごとに順次自動切替えされ、択一的にガス分析系統へ導入される。サンプルガスは、水蒸気および CO₂ 分析系統へ 1.0 L/min、DMS および VOC 分析系統へ 1.5L/min で同時に並列導入を行った。CO₂ 分析系統においては、前処理として、サンプルガスの温度、湿度の測定、電子冷却による除湿、多孔質膜チューブを通じた除湿、乾燥剤 (過塩素酸マグネシウム粉末) を用いた乾燥を行ったあと、赤外線ガス分析計に導入しガス濃度の測定が行われる。各機器類の制御信号、測定データの信号は A/D 変換された後、デジタルデータがデータ記憶装置に 1 Hz で収録される。

吸気孔を取り付けるためのプロファイルブイは、軽量・中空のアルミ棒を用いて製作されたフレームに直径約 50cm の浮環を取り付けたものである。幅は約 70cm、高度は約 3m、ブイ重量は約 6kg である。ブイの片側にガイドロープ (またはワイヤー) を通じるリングを取り付けてあり、約 15kg のシンカーを取り付けたガイドロープを舷側に張り出して運用する。本研究の研究航海で乗船した白鳳丸では、荷揚げ用のクレーンを使用して舷側に張り出すことにより船体から約 25m 離れた海上でのガスサンプリングを可能とした。ブイはこのガイドロープに沿って波の上下動に追従して上下方向に動くようになる。ブイ中央の支柱部に固定された吸気孔は常に海面から一定の高度を保ちながら、その高度の空気を採取することができる設計となっている。

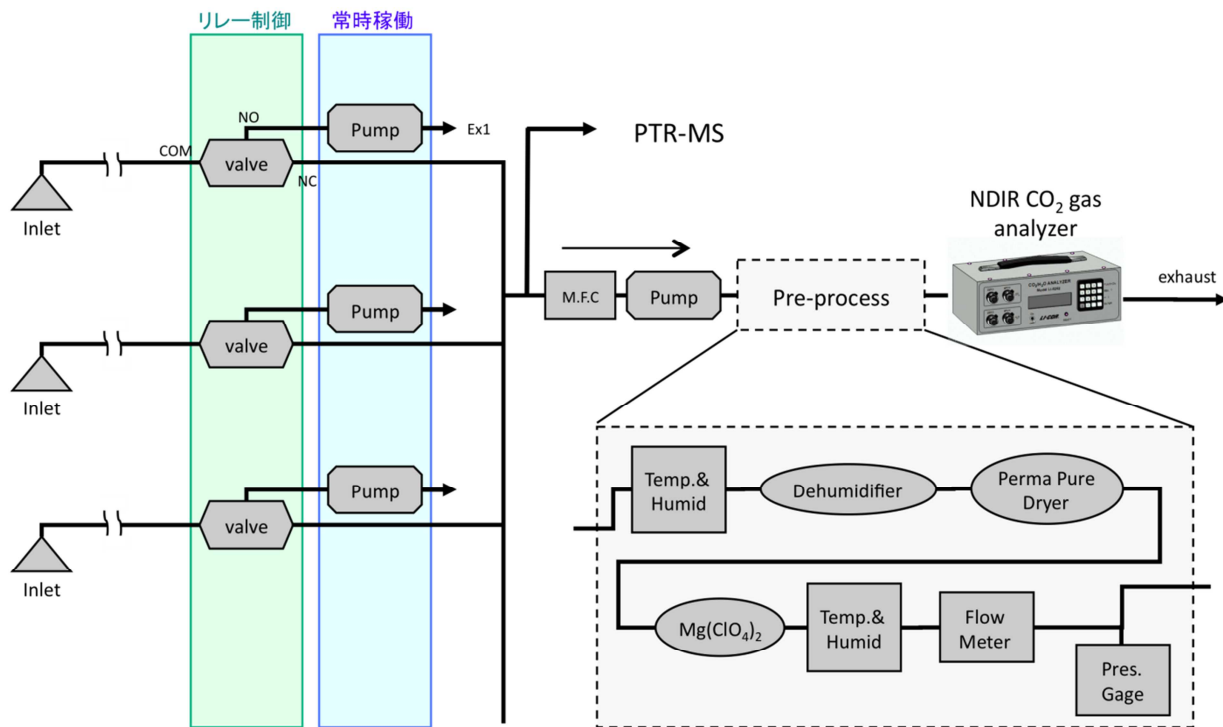
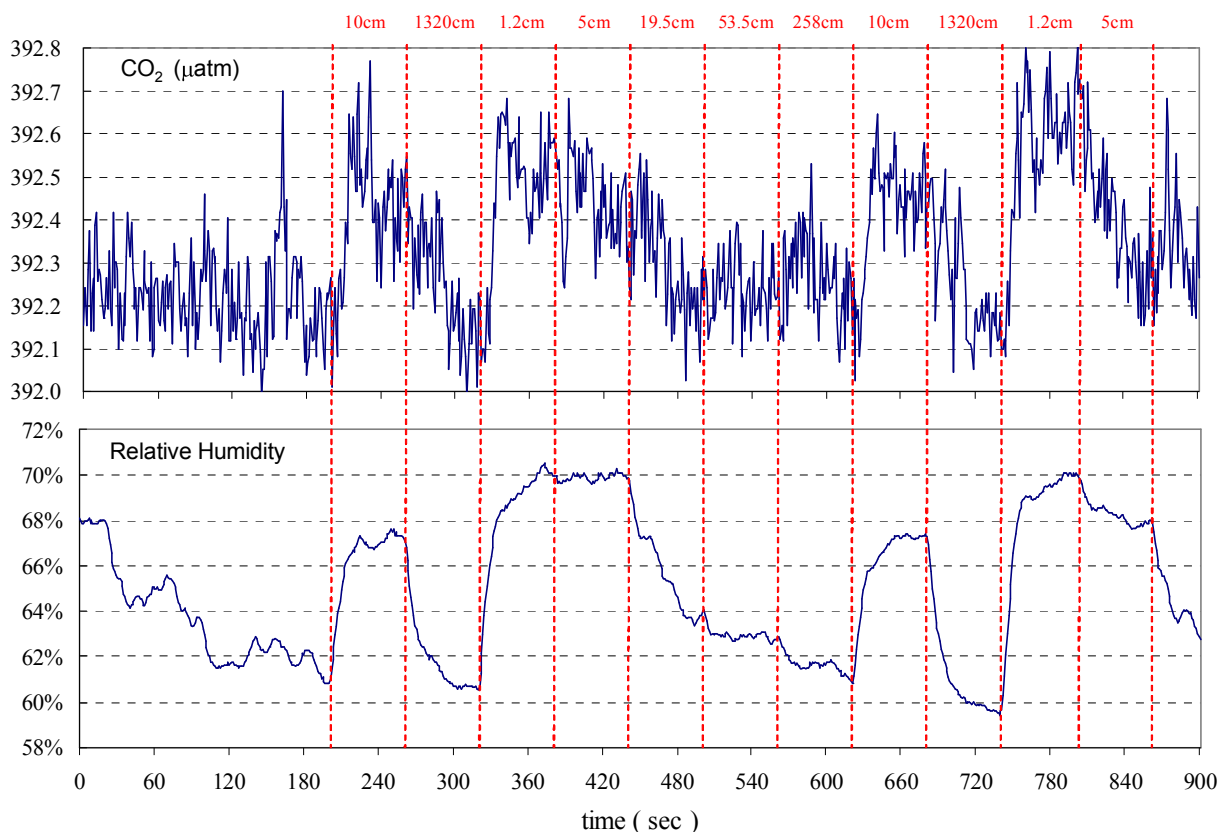


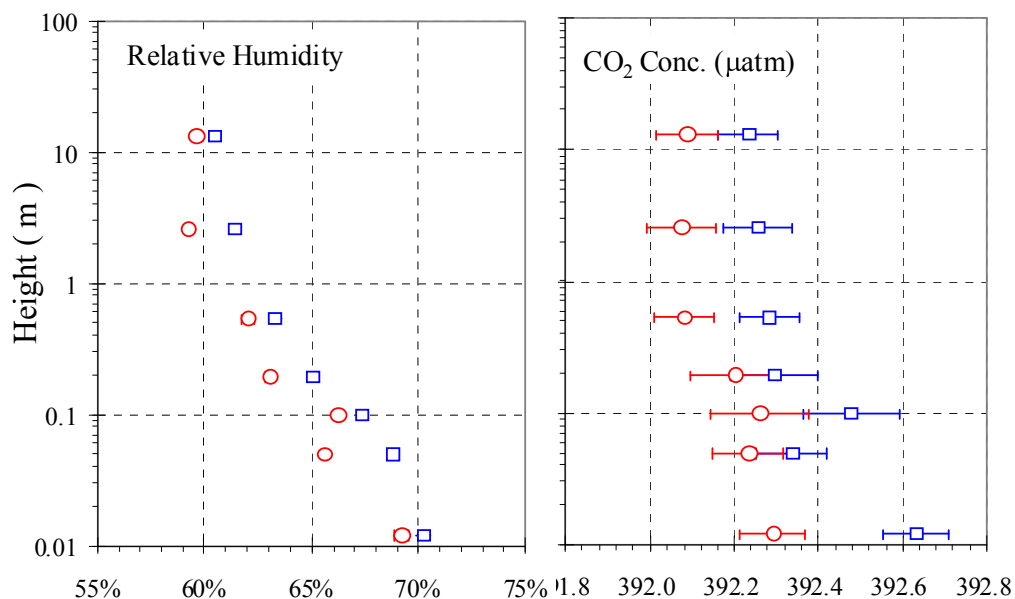
図 (2)-2 ガス切換装置の模式図。矢印はガスの流れを示す。

(3) CO₂および水蒸気の鉛直濃度勾配

図(2)-3 および図(2)-4 に KH-11-10 航海の観測点 stn.21 (平成 24 年 1 月 17~19 日 ; 南緯 23 度、西経 100 度) において計測された CO₂ 濃度および水蒸気の経時変化および鉛直濃度勾配を示す。各高度のガス濃度の測定が 60 秒毎になされている様子がわかる。これらの信号は、切換えの直前 12 秒間のデータから平均値および標準偏差を計算した。水蒸気、CO₂ のいずれにおいても、海面直上で高濃度、海面からの高度が高くなるにつれて低濃度となる変化がみてとれる。これらの各高度の平均値からみた鉛直濃度勾配は、明瞭な対数分布を示している。CO₂、水蒸気ともに理想的な水平一様の条件を満たした上で、鉛直上向きのガス輸送(放出)が生じていたことが推測される。CO₂ 濃度は海面直上と最上部の高度間で 0.2~0.4ppm の濃度差を示していた。別に計測の記録によれば同観測点の p CO₂ (海水中 CO₂ の平衡分圧) は約 460ppm、大気中 CO₂ 濃度は約 390ppm というかなり強い CO₂ 放出海域であったことが確認できており、整合性のある結果であるといえる。KH-12-1 航海では、p CO₂ が 550ppm を越える海域の複数観測点においてもデータが取得できており、過去にも例のない極めて強い CO₂ 放出海域において良好なデータが蓄積できた。

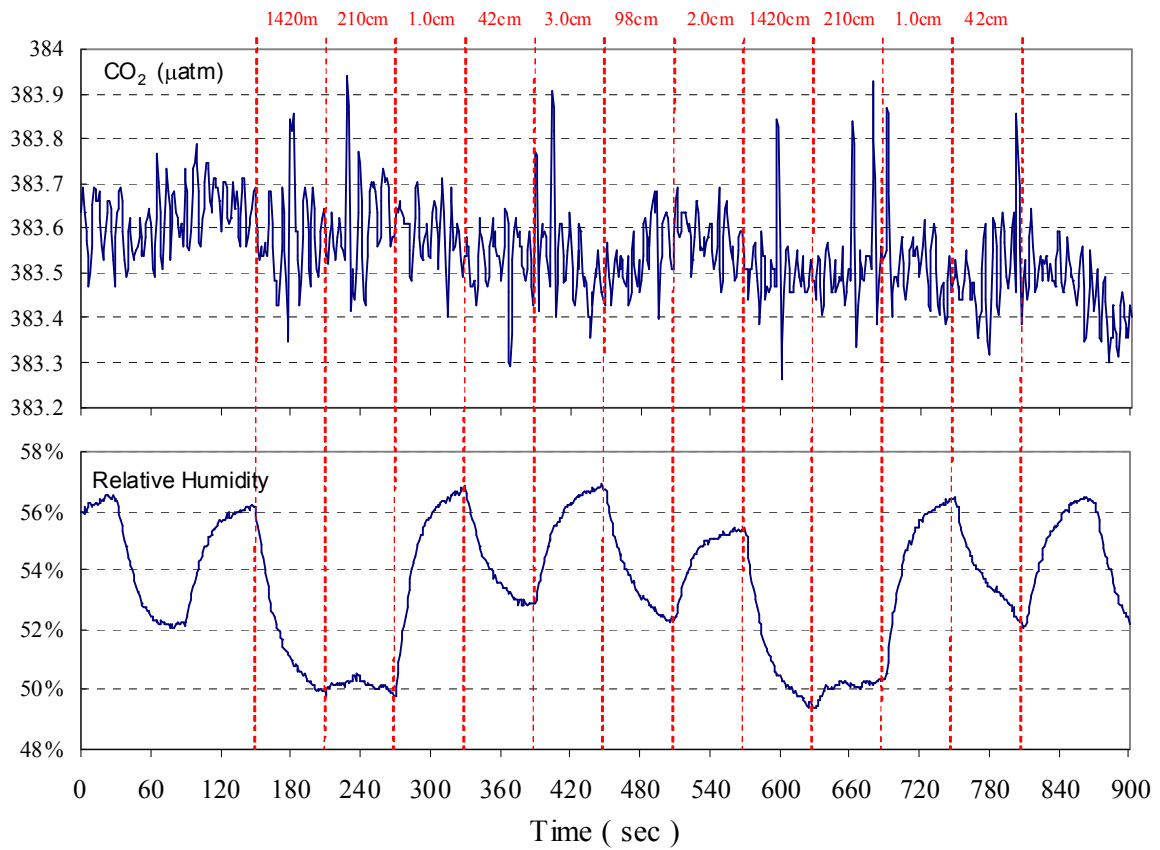


図(2)-3 KH-11-10航海におけるCO₂および水蒸気濃度の経時変化の例。図に示された順に各高度のサンプルガスの濃度測定がなされている。

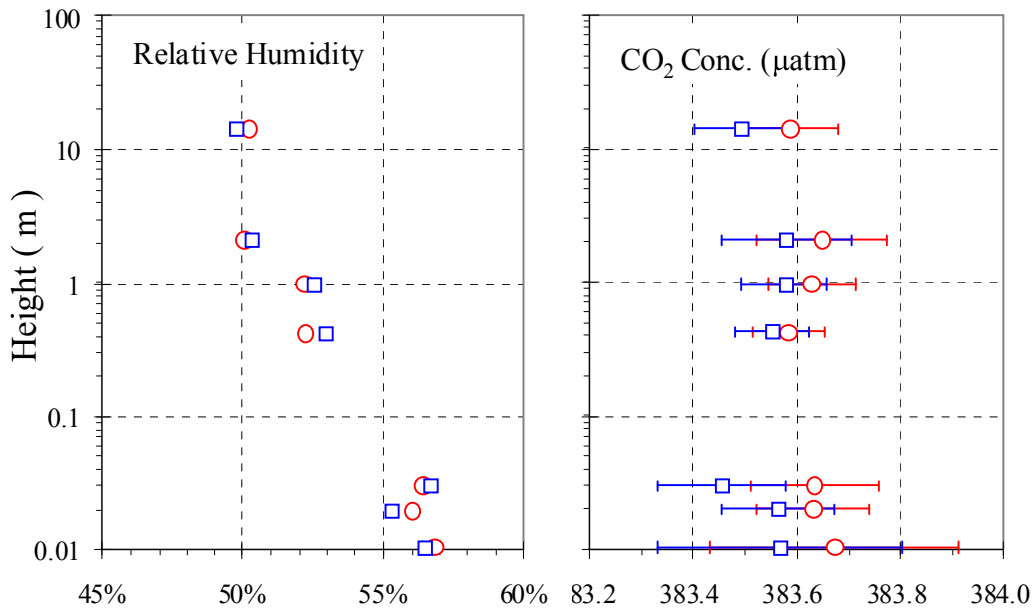


図(2)-4 KH-11-10 航海における CO_2 および水蒸気濃度の鉛直濃度勾配。ともに海面付近で高濃度、上の高度で低濃度となっており上向きの物質輸送が生じていたことを示している。

図(2)-5 および図(2)-6 に KH-12-4 航海の観測点 stn.9 (平成 24 年 9 月 3 日 ; 北緯 44 度、東経 170 度) において計測された CO_2 濃度および水蒸気の経時変化および鉛直濃度勾配を示す。図からわかる通り、 CO_2 濃度は高度間の濃度変化がほとんどみられず、ガス分析計の精度限界を超えた濃度勾配しか見られなかったと推測される。別手法によって得られたデータからも航海中の実施されたほとんどの海域において海水中の平衡分圧は大気中分圧とほぼ等しい結果となっており、大気中の CO_2 濃度差は、本手法・分析計の分析精度では解析するのが困難なデータであった。



図(2)-5 KH-12-4航海におけるCO₂および水蒸度の経時変化の例。



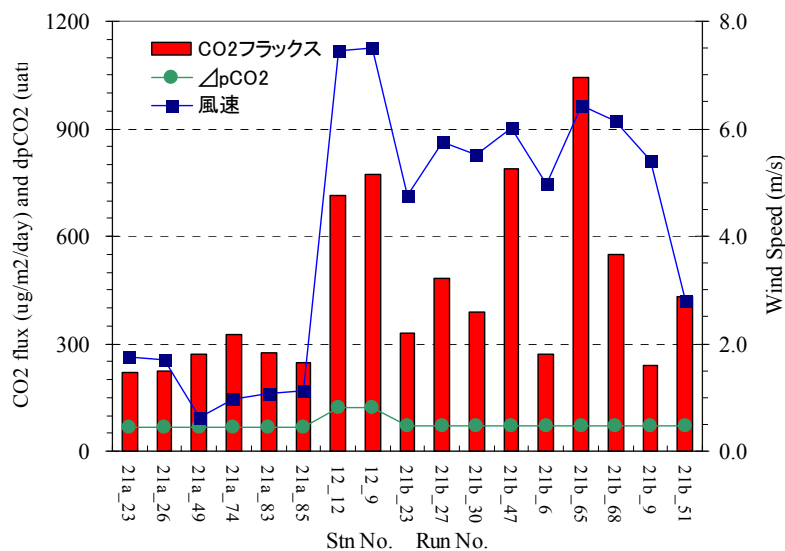
図(2)-6 KH-12-4航海におけるCO₂および水蒸気濃度の鉛直濃度勾配の例。この測点では水蒸気の濃度勾配は確認できるが、CO₂は分析計の精度限界以下配しかみられていない。

(4) CO₂フラックス

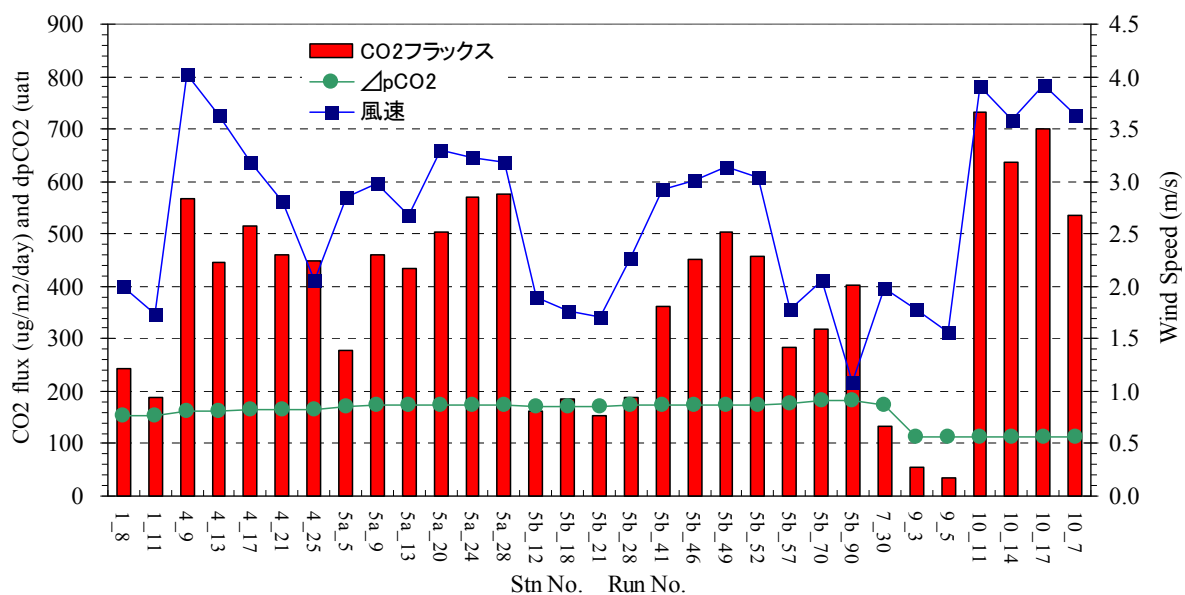
鉛直濃度分布のデータから算出した濃度勾配と、各種気象・海象データから算出された運動量、熱フラックス等から算出した渦拡散係数を乗じて水蒸気および CO₂ フラックスを求めた。なお、理想的な観測条件下でのデータのみを抽出する目的で、以下の手順でデータ選抜テストを実施した。

1. サイクル（7分）ごとに濃度勾配 $\partial s/\partial(\ln z)$ を算出し、算出時の R² が 0.6 未満のデータを除外する。
2. フラックス測定時の風向が船舶の影響を受ける風向時のデータを除去する。具体的には対船風向が左前方 20°~60°以外のデータを除外する。
3. 上記 1, 2 の条件を連続で 3~4 サイクル（21~28 分）分満たすデータを平均して 1 ランのデータとして、フラックスの平均値および評価誤差を算出する。

これらのデータ選抜テストを施した結果、CO₂ フラックスの解析対象として得られたデータ数は、KH-11-10 航海で 17 ラン（図(2)-7）、KH-12-1 航海で 31 ラン（図(2)-8）となった。KH-12-4 航海では選抜テストを通過するデータは得られなかった。良好なデータが得られた 2 航海の対象海域は強い CO₂ 放出海域であったことが別システムにおいて取得された大気・海水間の CO₂ 分圧差の値から確認されていたが、本手法によるフラックスもすべて上向きのフラックスとなった。2 航海のフラックスデータを見ると、大気・海水間の同じ測点での CO₂ 分圧差がほぼ一定の条件下では、風速が強い時にほぼ比例してフラックスが大きくなっていることが見て取れる。これは、強風時には大気の機械的乱流が増すことにより渦拡散係数が大きくなることおよび海表面の擾乱が大きくなって気液間の物質交換が活発になることによるフラックスが大きくなることを意味している。



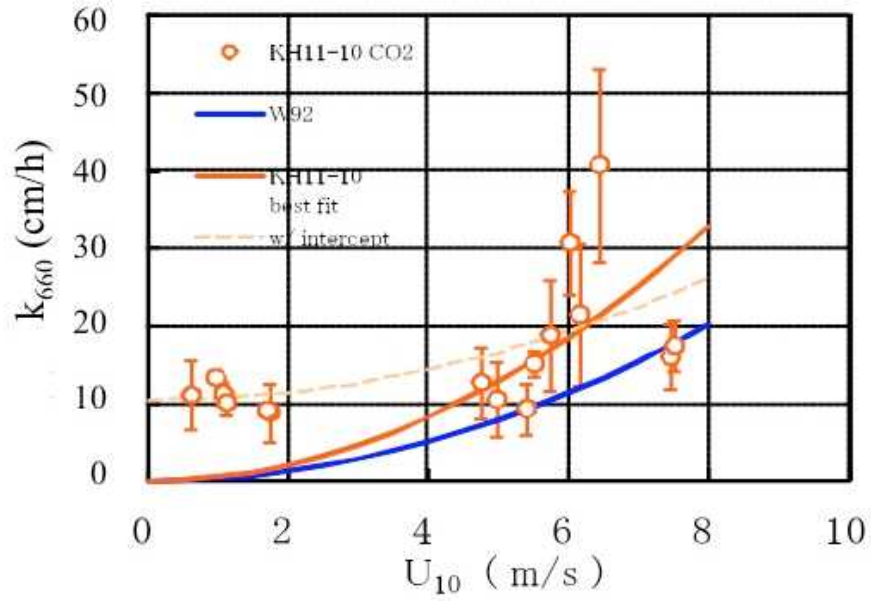
図(2)-7 KH-11-10航海におけるCO₂フラックス、大気・海水間のCO₂分圧差（正は海水CO₂分圧が大気分圧よりも大きいことを示す）、および風速のデータ。横軸は測点とラン番号を示す。



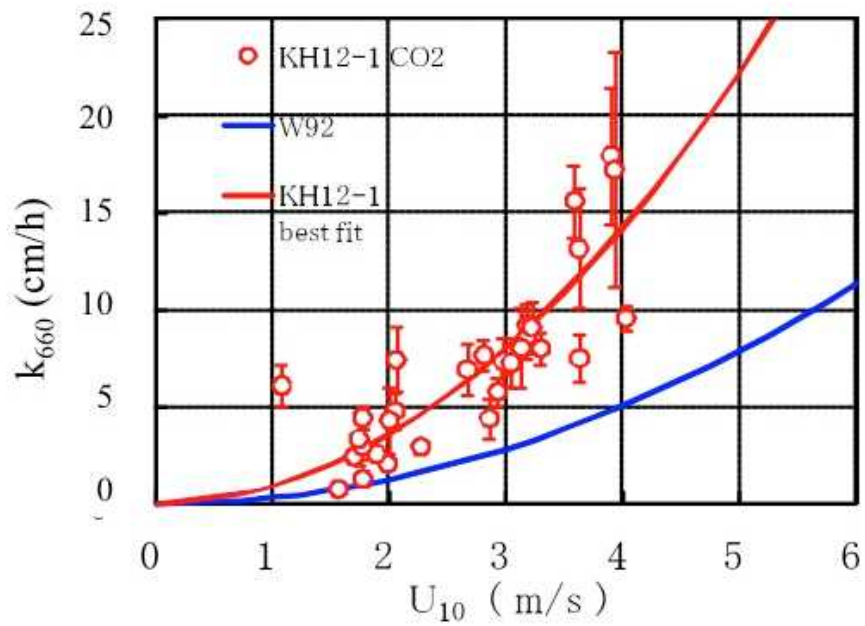
図(2)-8 図(2)-7と同じ(ただし、KH-12-1航海におけるもの)。

(5) CO₂フラックスから算出したガス交換係数

CO₂のガス交換係数の算出は、良好なフラックスデータが得られた赤道域における2航海のデータを用いて解析を進めた。図(2)-9にKH-11-10航海のデータから算出したガス交換係数を示す。交換係数は、先行研究と同様に風速の階乗に比例する依存関係を示した。風速の自乗に対する依存係数は0.512となり、従来提唱されている Waninkhof (1992)の係数(0.314; 図の青線)に対して1.63倍となった。また、この海域においては、風速2m/s以下の極めて弱い風速条件においても強い上向きのフラックスが測定された。このことは、気象要素以外の測点に固有の要因、たとえば種々の化学物質を特異的に含有する海洋表層のマイクロレイヤーの存在などによって大きなCO₂放出が生じていた可能性が示唆される。このような風速以外の条件を考慮する場合、交換係数の風速依存性に切片(風速ゼロの時の交換係数の値)が生じることになる。この航海で得られたデータを用いた場合、切片は10.37 cm/hr、風速の自乗への依存係数は0.246と算出された。図(2)-10にKH-12-1航海のデータから算出したガス交換係数を示す。この海域では弱風条件下であったにもかかわらず測定誤差の小さい良質なデータが数多く得られた。風速の自乗への依存係数は0.891と算出され Waninkhof (1992)の係数に対して、2.84倍となった。



図(2)-9 KH-11-10航海におけるCO₂フラックスから算出したガス交換係数の風速依存性。



図(2)-10 図(2)-9と同じ (ただし、KH-12-1航海におけるもの)。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

現在の技術水準では渦相関法のような高速応答測定ができるガス成分は水蒸気、CO₂等のごくわずかに限られているが、本研究で用いた空気力学的傾度法は、高時間分解能測定が難しいメタンや亜酸化窒素、VOCなどの多くの微量ガス成分のフラックス計測にも適用が可能であり、今後、海洋の現場でのフラックス実計測の可能性が大いに広がった。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

特に記載すべき事項はない。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない。

<査読付論文に準ずる成果発表> (「持続可能な社会・政策研究分野」の課題のみ記載可。)

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 谷本浩志, 亀山宗彦, 猪俣敏, 奥沢和浩, 角皆潤, 岩田徹, 植松光夫, 日本地球惑星科学連合2011年大会(2011)
「PTR-MSを用いた海洋表層における揮発性有機化合物のプロセス研究」
- 2) 大森裕子, 谷本浩志, 岩田徹, 佐久間博基, 角皆潤, 大気化学討論会(2012)
「プロファイリングブ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」
- 3) 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, 日本海用学会春季年会(2013)
「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」
- 4) Y. Omori, H. Tanimoto, S. Inomata, T. Iwata, H. Sakuma, U. Tsunogai, F. Nakagawa,

M. Ishii, N. Kosugi, A. Tsuda, M. Uematsu, 2012 AGU Fall Meeting (2012)

“Air-sea fluxes of dimethyl sulfide and carbon dioxide measured by the gradient technique in the subtropical and equatorial Pacific Ocean”

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

(3) 酸素同位体比異常法によるガス交換係数の計測と評価

北海道大学大学院理学研究院自然史科学部門地球惑星システム科学分野 中川 書子

平成23～24年度累計予算額：4,550千円（うち、平成24年度予算額：1,300千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

「酸素同位体比異常法」を用いた大気—海洋間のガス交換係数の算出を試みた。本手法により、大気平衡濃度の10%程度までの濃度レベルであれば、海水中の溶存 O_2 の $\Delta^{17}O$ 値が $\pm 7 \times 10^{-6}$ 程度の精度で求められるようになった。続いて本手法を湖、沿岸、外洋といった様々な水環境に応用した。沿岸の北海道小樽市内の北海道大学理学部附属忍路臨海実験所において、忍路湾内の表面海水（水深1m程度）の溶存 O_2 の $\Delta^{17}O$ 値の時間変化を約2時間毎に24時間以上に渡って連続観測したところ、表面海水中の溶存 O_2 の $\Delta^{17}O$ 値は日中、光合成由来の O_2 付加により $\Delta^{17}O$ 値が増大し、日没前後に極大値（ $10^6\Delta^{17}O = +120$ 程度）をとり、夜間、光合成由来の O_2 付加の停止と大気—海洋間のガス交換に伴って $\Delta^{17}O$ 値が減少し、夜明け直前に極小値（ $10^6\Delta^{17}O = +50$ 程度）をとる明瞭な日変化を示すことが明らかになった。そこで、夜間に観測された $\Delta^{17}O$ 値の時間変化を利用してガス交換係数を求めたところ、従来法である風速依存関数によって計算して求めたものと比較して3倍程度大きなガス交換係数が得られた。忍路湾は平均水深が浅く、防波堤や岸にも近いことから、これらの要素がガス交換を促進して、風速依存関数より見積もられたガス交換係数よりも大きなガス交換係数に帰結したものと結論した。最後に、外洋観測をKH-11-10次航海とKH-12-4次航海において実施し、「酸素同位体比異常法」による O_2 のガス交換係数を他のサブグループによるフラックスブイを用いた観測と同時に算出した。その結果、観測海域における観測時の $\Delta^{17}O$ 値の絶対値が小さいことが分かり、そのために $\Delta^{17}O$ 値の時間変化は極めて小さく、フラックスブイから得られた値と直接比較できる程有意なガス交換係数を得ることはできなかった。今後酸素同位体異常法でガス交換係数を算出するには、より総一次生産量の大きい海域と時期に観測を実施する必要があるものと結論した。

[キーワード] 溶存酸素、三酸素同位体、ガス交換係数、湖沼、海洋

1. はじめに

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、地球の気候システムに大きく影響する要因の一つとして重要である。

その重要性ゆえ、DMSサイクルを組み込んだ地球システムモデルの開発が試みられているが、モデルに与える海洋からのDMS放出インベントリーには、いわゆる「バルク法」に基づいたフラックスが大部分を占めている。この方法は従来の地球化学的実験手法に基づく経験的な風速依存のガス交換係数を、表面海水濃度に乗じて算出するものであった。しかしながら、このガス交換係数には、同一種類の気体でも研究者間で取り扱う風速依存関数が大きく異なるという問題点がある他、そもそもガス交換係数は物質に依らないのか？という疑問があった。

そこで本サブテーマでは、「酸素同位体比異常法」を用いて、海洋表層から大気への酸素分子（ O_2 ）フラックスを実際に計測することを試みた。これまで開発・運用してきた同位体分析手法を応用して、酸素分子のガス交換係数を求め、サブテーマ(1)や(2)で求められるDMSや CO_2 で求められるガス交換係数と比較するとともに、先行研究とも比較することを試みた。

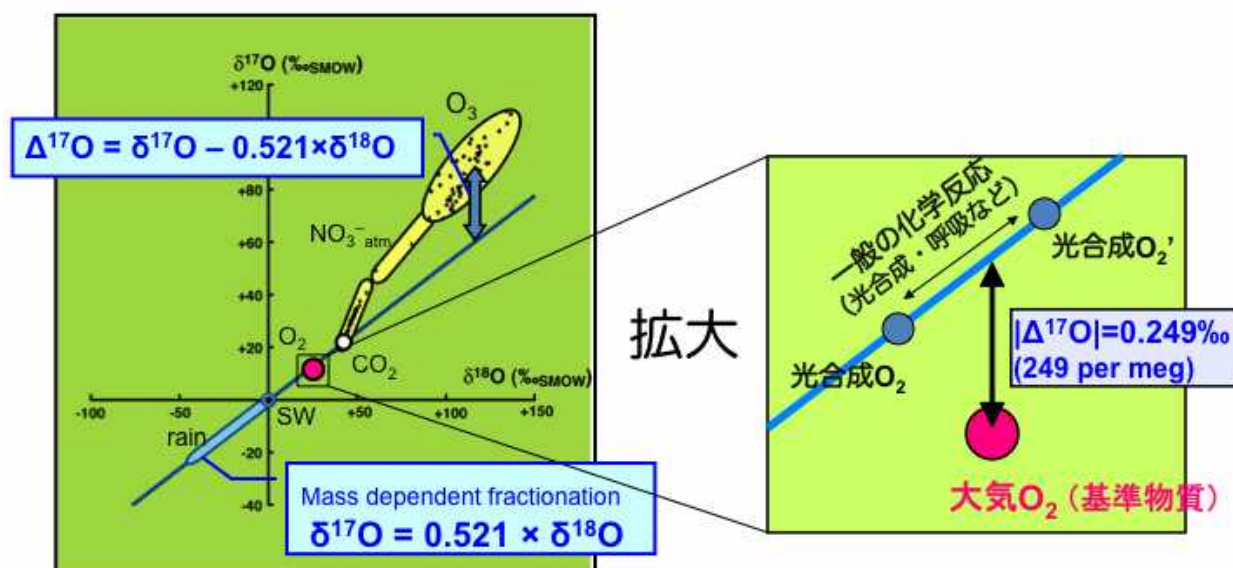
まず、「酸素同位体比異常法」にもとづくガス交換係数算出法の概略を述べる。

酸素原子には質量数16、17、18の3種の安定同位体が存在し、それぞれの間の相対比は、以下の式で定義される $\delta^{17}O$ 値や $\delta^{18}O$ 値を用いて表記される。

$$\delta^{17}O = \left\{ \left(\frac{^{17}O}{^{16}O} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{^{17}O}{^{16}O} \right)_{\text{standard}} \right\} - 1 \quad (1)$$

$$\delta^{18}O = \left\{ \left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{\text{standard}} \right\} - 1 \quad (2)$$

ただし $\left(\frac{^{17}O}{^{16}O} \right)_{\text{sample}}$ および $\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{\text{sample}}$ は試料の $^{17}O/^{16}O$ 比および $^{18}O/^{16}O$ 比であり、 $\left(\frac{^{17}O}{^{16}O} \right)_{\text{standard}}$ および $\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{\text{standard}}$ は基準物質の $^{17}O/^{16}O$ 比および $^{18}O/^{16}O$ 比である。基準物質は平均海水の値が用いられることが多い。



図(3)-1 含酸素化合物中の $\delta^{18}O$ 値と $\delta^{17}O$ 値の関係（左図）、および同図中の大気 O_2 周辺領域の拡大図（右図）（角皆ほか¹⁾，2010を一部改変）。

含酸素化合物の化学反応等に際して、反応基質と生成物の中で、この $\delta^{17}\text{O}$ 値や $\delta^{18}\text{O}$ 値が僅かに(10^{-3} 程度)変化することが知られている²⁾。このような安定同位体比の変化は同位体分別と呼ばれ、特に $\delta^{18}\text{O}$ 値は、含酸素化合物の関係する各種物質循環過程のトレーサーとして活用されている。またその表記には、‰(= 10^{-3} 、パーミル)を付記するのが普通である。

このような同位体分別過程では、多くの場合、 $\delta^{17}\text{O} - \lambda \times \delta^{18}\text{O}$ (ただし λ は定数)が一定となるように同位体比が変化することが知られている(図(3)-1)。これは酸素の三種の同位体が質量数以外の要素に差異が無い場合に生じる現象であり、化学反応の大部分はこれに該当する。

しかしながら、大気中で酸素分子から光化学的反応によってオゾンが生成する場合などの同位体分別では、この関係式から大きく逸脱した同位体分別を示すことが知られている。こうして引き起こされる同位体比の異常は三酸素同位体異常と呼ばれ、そのズレの大きさは、 $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - \lambda \times \delta^{18}\text{O}$ で定義される $\Delta^{17}\text{O}$ 値を用いて表される。 $\Delta^{17}\text{O}$ 異常は一般的な反応では変化せず、異なる $\Delta^{17}\text{O}$ 値を持つ同種分子どうしの混合時のみ変化するため、 $\delta^{18}\text{O}$ 値よりもさらに有用な物質循環のトレーサーとして活用されることが期待されている。

表層の混合水層中の溶存酸素(O_2)が持つ $\Delta^{17}\text{O}$ 異常は、海水中で光合成によって水から生成される O_2 と大気中から溶け込んだ O_2 の混合比のみによって決まり、呼吸や大気への流出では不変である(図(3)-2)。従って光合成の無視出来る夜間の $\Delta^{17}\text{O}$ 異常の時間変化を利用することで、大気-海洋間の O_2 のガス交換係数を求めることが出来ることが、先行研究で提案されている³⁾(図(3)-3)。

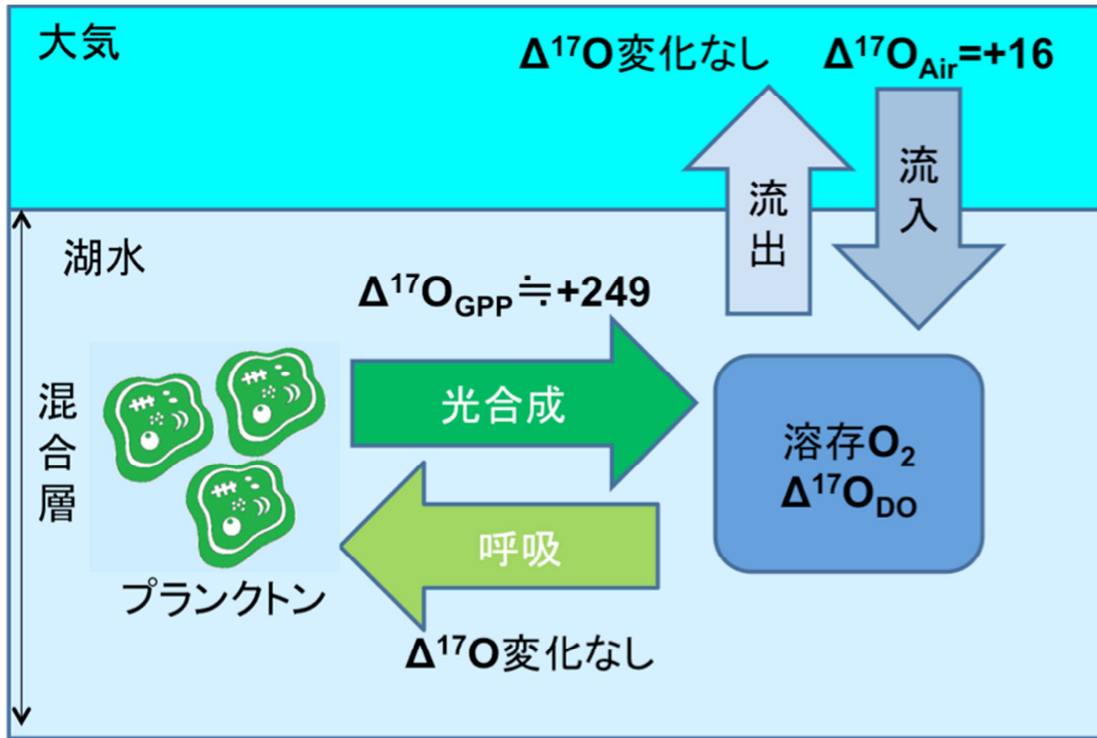
2. 研究開発目的

本サブテーマでは、プロファイル法の観測と同時に酸素同位体比異常法を用いてガス交換係数を取得することを目的として、まず、高精度の酸素同位体比測定を実現する新分析法と新試料採取法を開発した。次いでプロファイル法と同時に時系列で採水観測を行うことで、 O_2 のガス交換係数を求めることを目的とした。

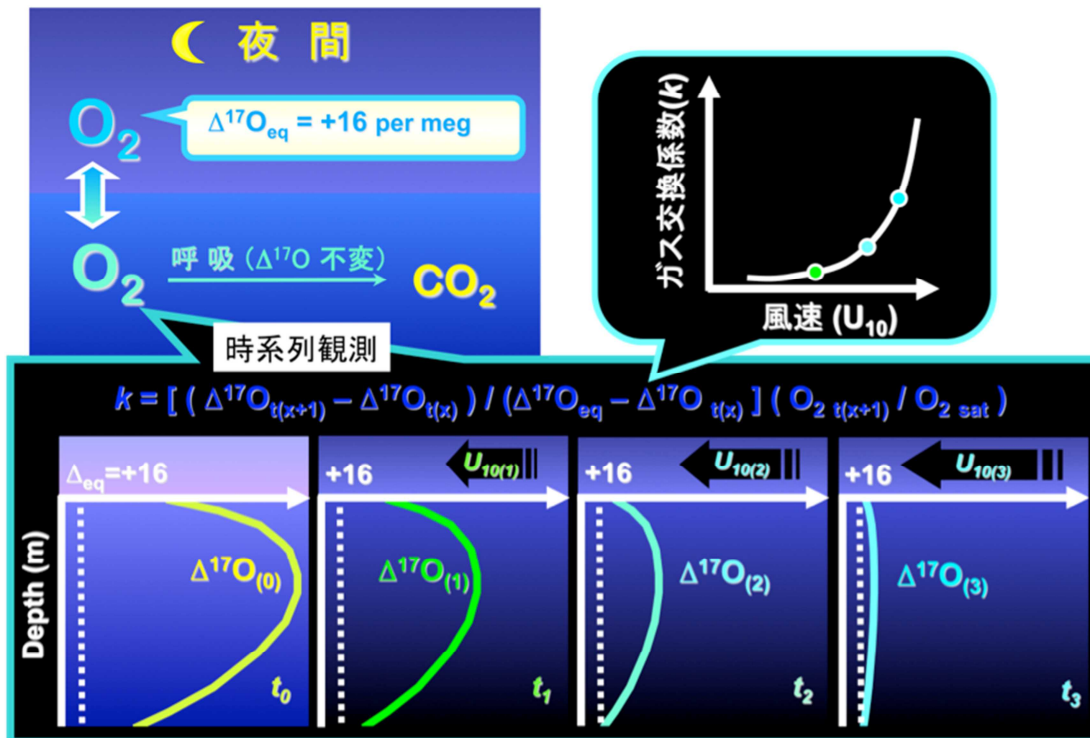
3. 研究開発方法

外洋域における表面海水中の溶存酸素の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の時空間変動は 10^{-4} から 10^{-5} 程度と極めて僅かであり、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値を指標として活用するには超高精度の酸素同位体比測定が必須となる。そこで沸点の近いアルゴンを含めた共存成分を完全に除去した上で高精度気体質量分析計に導入し、測定する新システムを開発する。また船上での試料採取作業を容易にするために、ガラス容器への分取・密封保存によって持ち帰った水試料で高精度の $\Delta^{17}\text{O}$ 値測定を実現し、これまで一般的だった船上での真空抽出作業による手間を省略することも併せて試みた(図(3)-4)。

また他のサブテーマとの共同による一般海洋域の観測に先立って、本サブテーマ独自の観測を湖沼域や沿岸域で実現し、開発した試料採取および分析システムの検証を行った。



図(3)-2 表層混合層中の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の変動要因 ($\Delta^{17}\text{O}$ 値は 10^{-6} 単位で示す)。



図(3)-3 酸素同位体比異常法を用いたガス交換係数測定法の原理。海水中の呼吸や大気への流出では $\Delta^{17}\text{O}$ 値は変化しないため、光合成による生成速度と大気からの流入速度の比で決まる。



溶存酸素(低濃度)用試料採取「気体の真空抽出」

溶存酸素(高濃度)用試料採取「水試料の保存」

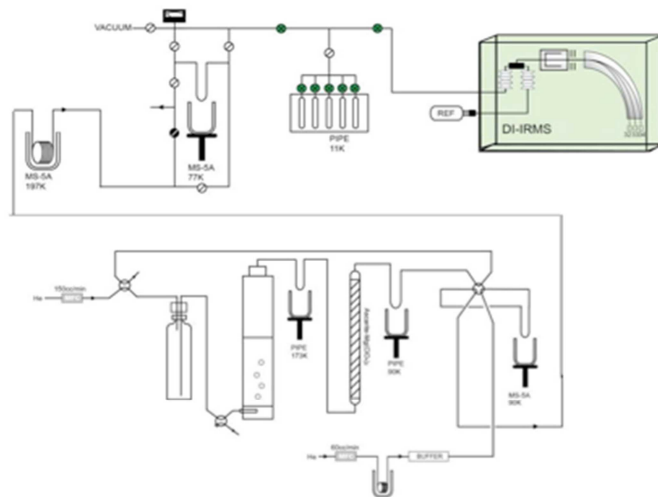
図(3)-4 溶存酸素の三酸素同位体組成 ($D^{17}O$ 値) 用試料の採取方法

4. 結果及び考察

(1) 分析システム製作

これまで主に大気サンプルの測定のために使用してきたデュアルインレット型同位体比質量分析計を用いて、海水サンプルから溶存 O_2 を定量的に抽出した上で、単離・精製して高精度測定用の気体質量分析計 (DI-IRMS) に導入し、 $\Delta^{17}O$ 値と $\delta^{18}O$ 値の両方を精度良く計測できるように抽出・精製・濃縮システムを製作・改良した。図(3)-5 に製作した抽出・精製・濃縮システムのライン図を示す。本ラインを用いて、超高純度 He をキャリアーガスに用いたパージ&トラップ法で溶存 O_2 を海水試料 (50–200 mL 程度) から定量的に抽出した上で、 $-76^\circ C$ に冷却したモレキュラーシーブ 5A を充填した内径 2mm×長さ 4m の自作の GC カラムを用いて抽出した O_2 を共存する N_2 や Ar から完全分離して精製するとともに、最後は 10K に冷却した極低温トラップを用いて、抽出した O_2 を定量的に回収する抽出・精製・濃縮システムを構築した。また再現性を向上させ、人的な操作ミスを排除するために、抽出・精製・濃縮システムの操作をすべて自動化した。以下に確立した操作手順の詳細を記す。

- 1 : 試料の入ったバイアル瓶を抽出ラインに接続。流量 150cc/分の He ガスで 30 分間のパージを行い、試料中の溶存気体をすべて抽出する。
- 2 : 抽出された溶存気体は、液体窒素エタノール(約 -100°C)温度に冷却されたトラップ 1、アスカライト、液体酸素温度(約 -186°C)に冷却されたトラップ 2 を通過する。ここで H_2O 、 CO_2 等の比較的沸点の高い物質が除去される。
- 3 : トラップ 1、アスカライト、トラップ 2 を通過した溶存気体は液体酸素温度に冷却されたトラップ 3 を通過する。トラップ 3 の内部には充填剤として Molecular Sieve 5A が充填されており、液体酸素温度下では Ar、 O_2 、 N_2 を吸着する性能を持つため、Ar、 O_2 、 N_2 はカラムの先端部分に濃縮された状態 (クライオフォーカス) になる。
- 4 : バルブ操作により、トラップ 3 を抽出ラインから遮断し、毎分 60cc の He が流れる精製ラインと接続する。その後流量が安定するまで 9 分間静置する。
- 5 : トラップ 3 から液体酸素を外し、室温まで自然昇温させる。これによりトラップ 3 の先端部分で吸着されていた Ar、 O_2 、 N_2 は解放される。
- 6 : 解放された Ar、 O_2 、 N_2 は自作の GC カラム (1/8inch \times 4m、MS-5A 充填、ドライアイスエタノールにより約 -76.3°C 付近まで冷却) へと送られる。この GC カラムにより、 N_2 は MS-5A に吸着されるために溶出せず、Ar と O_2 はそれぞれ特定の時間に溶出する。
- 7 : O_2 はトラップ 3 の昇温を開始してから 31-50 分後に GC カラムから溶出するので、この間は流路をトラップ 4 を通過するように切り替える。トラップ 4 (1/4inch \times 15cm、MS-5A 充填) はあらかじめ液体窒素温度 (-196°C) に冷却されており、GC カラムを通過した O_2 はトラップ 4 で再度吸着される。
- 8 : トラップ 4 をラインから切り離し、真空ポンプを用いてトラップ内の He を粗引きする。その後液体窒素を外して昇温し、吸着していた O_2 を溶出させる。
- 9 : 溶出した試料 O_2 をトラップ 5 (-262°C 、充填剤なし) へと拡散導入してその内壁面に吸着させる。その後トラップ 5 内に残留している He を真空ポンプで引き、トラップ 5 内に O_2 以外の物質が残らないようにする。
- 10 : トラップ 5 を室温まで昇温させて内壁に吸着している試料 O_2 を全て気化するとともに、 O_2 を真空拡散によって、質量分析計内の専用ハウジングに導入する。
- 11 : 質量分析計内のもう一方のハウジングに標準 O_2 ガスを導入し、試料 O_2 と交互に質量分析計内に導入して測定することで、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の両方を精度良く計測する。



図(3)-5 本研究で開発した海水中の溶存酸素の酸素同位体組成分析システム

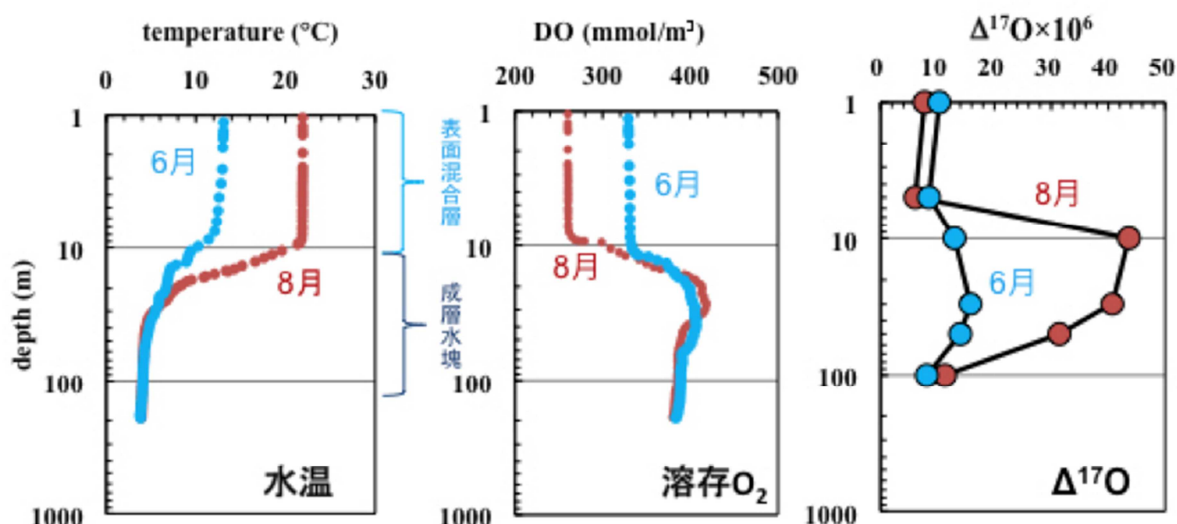
以上の手順は、自動制御プログラム DODES（自作）を用いてほぼ完全に自動化されており、作業中に発生する人為的な誤差の発生を抑えている。本手法により、大気平衡濃度の 10%程度までの濃度レベルであれば、海水中の溶存 O_2 の $\Delta^{17}O$ 値が $\pm 7 \times 10^{-6}$ 程度の精度で求められるようになった。

(2) 湖沼域における観測

溶存 O_2 の三酸素同位体組成の指標としての信頼性や有用性を評価・検証するため、北海道南西部の白老町に位置する貧栄養湖沼である倶多楽湖（最大水深 148m）において湖水試料を各層採取し、溶存 O_2 の $\Delta^{17}O$ 値の鉛直分布を同一年内に二度（6月と8月）に渡って定量した（図(3)-6）。その結果、表面で大気平衡（ $10^6\Delta^{17}O = +10$ 前後）付近の値を示す溶存 O_2 の $\Delta^{17}O$ 値が、表面混合層直下の水深 10m から 50m 付近で増大する傾向が見られ、この深度での全溶存 O_2 に占める光合成由来の O_2 （ $10^6\Delta^{17}O = +150$ 前後）の割合が相対的に増大することが明らかになった。また6月と比較して8月には各水深で $\Delta^{17}O$ 値がさらに増大する傾向が確認され、光合成由来の O_2 が2ヶ月間の間に相対的に増大していることが明らかになった。

温帯域や冷帯域の湖沼では、冬季を中心に湖水は鉛直混合し均質化される。6月の溶存 O_2 の $\Delta^{17}O$ 値が鉛直方向の変化が小さくほぼ均一となっているのは、基本的に観測の数ヶ月前まで続いていた鉛直混合を反映しているものと考えられる。6月の溶存 O_2 濃度の鉛直分布では躍層の存在する水深 10m から 50m 付近を中心に溶存 O_2 濃度が上昇しているように見えるが、この濃度は各水深の温度における大気との平衡濃度とほぼ等しく、冬季に冷却され大気 O_2 に富んだ水塊がこの深度に残っていることを反映しているに過ぎないことがわかる。

一方夏季には、湖水は表面混合層直下の温度躍層を中心に成層化する。躍層以下の水塊は表



図(3)-6 倶多楽湖（北海道白老町）における水温（左）・溶存酸素濃度（中）・溶存酸素の $\Delta^{17}O$ 値の鉛直分布。青色は6月、赤色は8月のデータを示す。10m以深で光合成に由来する $\Delta^{17}O$ 値の大きな酸素が相対的に増加していることがわかる。

面混合層の水塊とほとんど混ざらないため、溶存 O_2 の大気への流出や大気 O_2 の湖水への流入はほとんど起こらないと考えられる。つまり、溶存 O_2 の濃度と $\Delta^{17}O$ 値を含めた酸素同位体比は、成層化以後に各水深で進行した光合成による生成と呼吸による消費の総和を反映していると考えられる。6月と8月の溶存 O_2 濃度にはほとんど差が無いが、これは成層化以後の光合成による生成と呼吸による消費がほぼバランスしていることを反映していると考えられる。これに対して6月と比較して8月には各水深で $\Delta^{17}O$ 値が増大する傾向が確認され、光合成由来の O_2 が時間と共に相対的に増大することが明らかになったが、これは成層化によって大気由来の O_2 供給が停止しているため、光合成由来の O_2 に対して相対的に減少していることを反映していると解釈出来る。

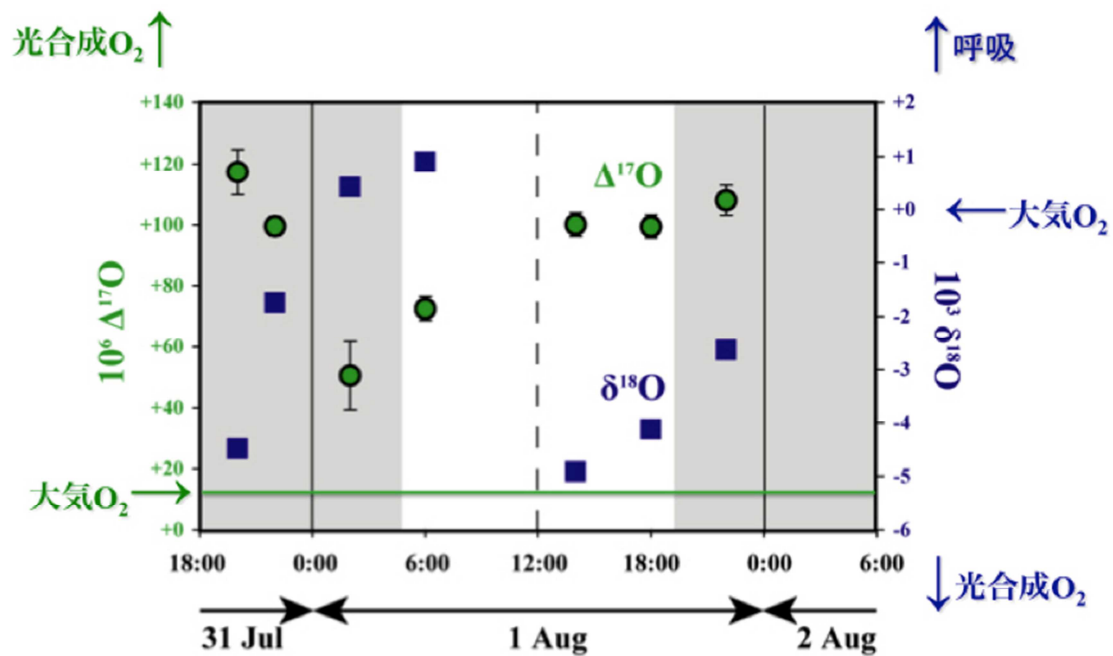
(3) 沿岸域における観測

次に実際のフラックスブイと同時進行で実施される数時間毎の $\Delta^{17}O$ 値の時間変化観測をシミュレートするため、北海道小樽市内の北海道大学理学部附属忍路（おしよろ）臨海実験所（図(3)-7）において、忍路湾内の表面海水（水深 1m 程度）の溶存 O_2 の $\Delta^{17}O$ 値の時間変化を約 2 時間毎に 24 時間以上に渡って連続観測した。試料採取は岸壁からバケツ採水によって行った。

結果を図(3)-8 に示す。日没前後に極大値（ $10^6\Delta^{17}O = +120$ 程度）を示し、夜明け直前に極小値（ $10^6\Delta^{17}O = +50$ 程度）を示す明瞭な日変化を示すことが明らかになった。日没前後の極大値は日中の光合成による $\Delta^{17}O$ 値の大きな光合成由来の O_2 の蓄積を、また夜明け直前の極小値は大気とのガス交換の進行を反映して光合成由来の O_2 がほとんど枯渇したことを反映しているものと考えられる。そこでこの日変化のうち、7月31日の夜間に観測された $\Delta^{17}O$ 値の時間変化を利用して、ガス交換係数を求めた。すると 20時から22時の2時間の平均ガス交換係数は 3.2 cm/h、また 22時から2時までの4時間の平均ガス交換係数が 4.4 cm/h となった。一方、観測時の風速をもとに Wanninkhof (1992)⁴⁾によって O_2 のガス交換係数を求めると、それぞれ 0.9 cm/h と 1.6 cm/h となり、酸素同位体異常法を用いると、3 倍程度大きなガス交換係数が得られることが明らかになった。忍路湾は平均水深が 2-3m 程度の浅い湾であり、さらに観測点は防波堤や岸にも近い。これらの要素がガス交換を促進して、風速のみによるガス交換よりも大きなガス交換をもたらしたものと結論した。



図(3)-7 忍路湾の様子。



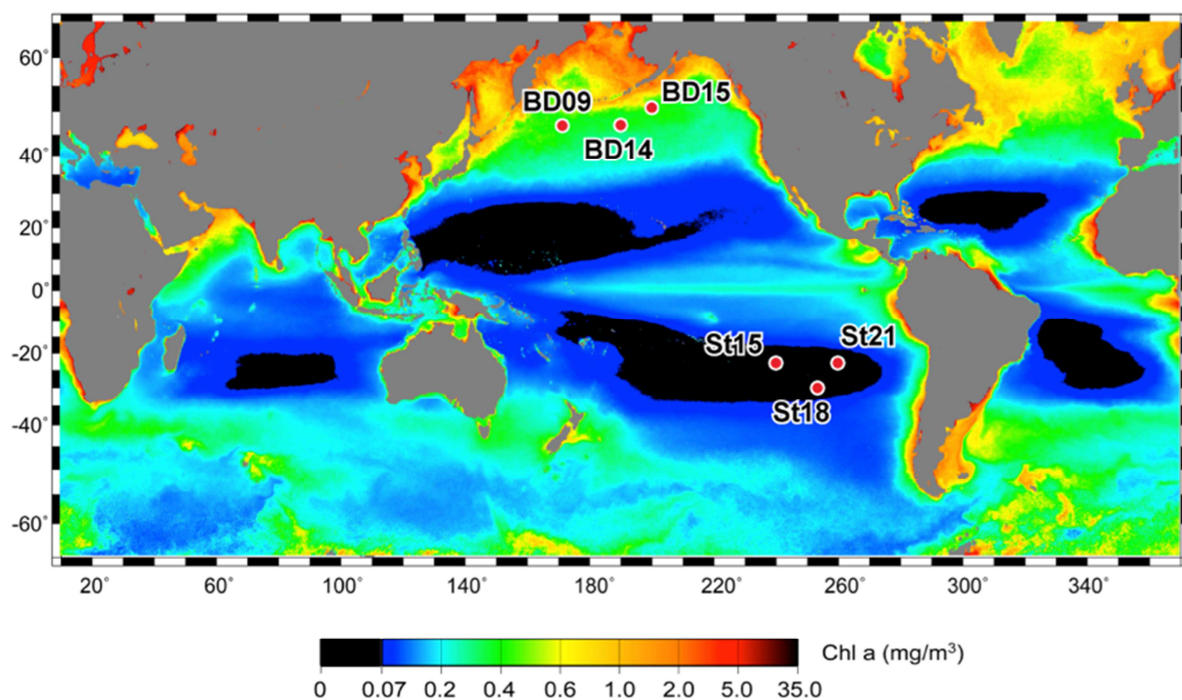
図(3)-8 忍路湾における表面海水の連続観測結果。グレー色の領域は夜間、白色の領域は昼間を表す。

(4) 海洋域における観測

次に、酸素同位体比異常法による O_2 のガス交換係数を他のサブグループによるフラックスブレイを用いた観測と同時進行で導出するため、KH-11-10 次航海（「亜熱帯海域における生物群集動態および生物地球化学過程に関する南北太平洋の比較海洋学」、平成 23 年 12 月 1 日～平成 24 年 1 月 25 日）と KH-12-4 次航海（「北太平洋亜寒帯における微量元素・同位体分布の生物地

球化学的横断観測」、平成 24 年 8 月 26 日～平成 24 年 11 月 30 日)において、酸素同位体比測定用の試料を、フラックスブイ用いた観測と同一地点で、同時進行で採取した。試料採取地点の分布を、表面海水中のクロロフィル a 濃度の分布とともに示す (図(3)-9)。

KH-11-10 次航海では、南太平洋亜熱帯海域内の St15、18、21 の計 3 観測点において、フラックスブイ用いた観測と同時進行で、水深 100m 付近までの計 5 層の表層水試料を 2-3 時間毎に各層採水した (試料総数 65 試料)。また非フラックスブイ観測時の一般海中における酸素同位体比分布を定量するために、合計 14 観測点で計 244 試料を各層毎に採取した。このうち低濃度が予測される計 143 試料については、船上で抽出作業を行った。また KH-12-4 次航海では、BD09、14、15 の 3 測点において水深 100m 付近までの計 3-5 層の表層水試料をある程度時間間隔を置いて、各層採水した。

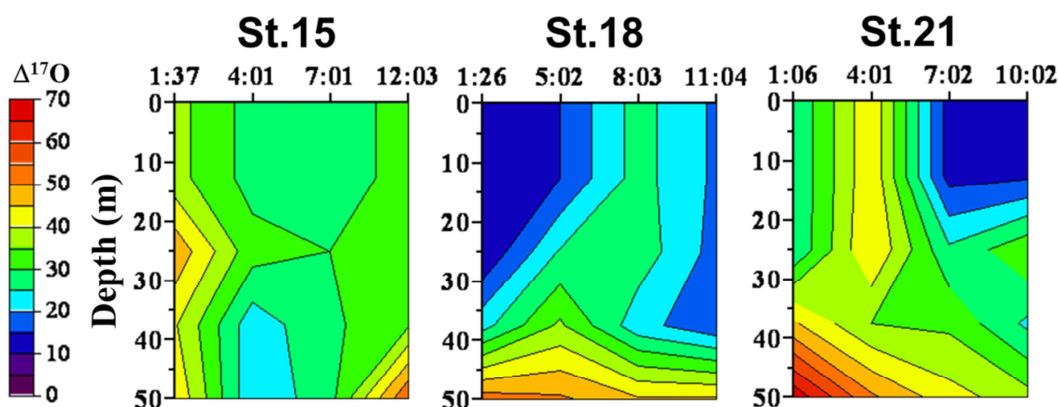


図(3)-9 KH-11-10 次航海 (St15-21) およびKH-12-4次航海 (BD09-15) における試料採取地点と表面海水中のクロロフィルa濃度の分布。

結果を図(3)-10 及び表(3)-1 と表(3)-2 に示す。 $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、各層の溶存酸素濃度の違いを勘案した水深 100m 付近までの水柱内の加重平均値で示した。また各測点で日没前後に得られた $\Delta^{17}\text{O}$ 値とその時間を左側の列に、同日の最後の観測時に得られた $\Delta^{17}\text{O}$ 値とその時間を右側の列に示した。いずれも $\Delta^{17}\text{O}$ 値が、時間経過とともに僅かながら減少する傾向がみとめられ、大気-海洋間のガス交換の進行に伴って、大気平衡時の $\Delta^{17}\text{O}$ 値である $10^6\Delta^{17}\text{O} = +10-20$ 程度に近づいていることがわかった。ただしその変化は極めて小さく、誤差を考慮すると有意な変化とならな

かった。これは初期値 (=日没前後) の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が極めて小さいことに起因していると考えられる。日没前後の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、観測海域における観測時の総一次生産量を反映しており、同じガス交換速度の元であれば、総一次生産量が大きいほど $\Delta^{17}\text{O}$ 値は大きくなる。KH-11-10 次航海はクロロフィル濃度の極めて低い亜熱帯域において行われ、また KH-12-4 次航海は時期的に生産の低い秋季から冬季に行われたことで、初期 $\Delta^{17}\text{O}$ 値が想定を超えて低い $\Delta^{17}\text{O}$ 値となってしまったものと考えられる。

得られた $\Delta^{17}\text{O}$ 値の時間変化を元に算出した O_2 のガス交換係数 (k) も参考までに表中に示す。 $\Delta^{17}\text{O}$ 値の時間変化が有意でないため、当然ながらガス交換係数も有意な値とはならなかった。初期 $\Delta^{17}\text{O}$ 値の絶対値の大きさがガス交換係数の精度を決定するため、いずれも精度の低い (=誤差の大きい) ガス交換係数しか得られなかった。残念ながら、今回酸素同位体異常法で得られた結果を、フラックスブイから得られた値と直接比較するのは難しいと考えられる。今後酸素同位体異常法でガス交換係数を算出するには、より総一次生産量の大きい海域と時期に観測を実施する必要があるものと結論される。



図(3)-10 KH-11-10 次航海 (St. 15-21) における溶存 O_2 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値深度分布の時間変化。

表(3)-1 KH-11-10 次航海において酸素同位体比異常法で求められたガス交換係数

	St15		St18		St21	
time	1:37	12:03	1:26	11:04	1:06	10:02
$10^6 \Delta^{17}\text{O}_{\text{avg}}$	+43±1	+39±2	+27±3	+25±2	+31±4	+25±4
k (cm/h)	70±50		100±150		110±100	

表(3)- 2 KH-12-04 次航海において酸素同位体比異常法で求められたガス交換係数

	BD-9		BD-14		BD-15	
time	18:31	04:26	20:01	00:41	17:51	22:08
$10^6 \Delta^{17}O_{avg}$	+40±7	+30±3	+25±7	+19±6	+28±6	+22±7
k (cm/h)	69±50		179±180		205±200	

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

溶存 O_2 の $\Delta^{17}O$ 値が $\pm 7 \times 10^{-6}$ 程度の高精度で定量出来るようになり、これを用いることで「酸素同位体比異常法」を用いた大気—海洋間のガス交換係数の算出が可能になった。ただし、これを実現するには、観測海域の総一次生産速度が大きいことが必要であることも同時に明らかになった。冬季以外の湖沼域や沿岸域での観測が適していると考えられる。また本研究によって、水深の浅い沿岸域では、風速から推定されるより3倍程度大きなガス交換係数が得られた。これは大気—海洋間の物質循環を考える上で重要な発見となる可能性があり、検証が必要である。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

特に記載すべき事項はない。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) Nakagawa, F., A. Suzuki, S. Daita, T. Ohyama, D.D. Komatsu and U. Tsunogai, Biogeosciences, in press.

“Tracing atmospheric nitrate in groundwater using triple oxygen isotopes: Evaluation based on

bottled drinking water”

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。

（２）口頭発表（学会等）

- 1) H. Sakuma, S. Minami, D. Komatsu, F. Nakagawa, and U. Tsunogai, 2012 ASLO Aquatic Sciences Meeting (2012)
“Quantifying gross primary production in oligotrophic lakes by using the triple oxygen isotopes of DO as tracers”
- 2) Y. Omori, H. Tanimoto, S. Inomata, T. Iwata, H. Sakuma, U. Tsunogai, F. Nakagawa, M. Ishii, N. Kosugi, A. Tsuda, M. Uematsu, 2012 AGU Fall Meeting (2012)
“Air-sea fluxes of dimethyl sulfide and carbon dioxide measured by the gradient technique in the subtropical and equatorial Pacific Ocean”
- 3) 南翔, 佐久間博基, 小松大祐, 角皆潤, 中川書子, 田中敦, 2012年質量分析学会同位体比部会 (2012)
「溶存酸素の三酸素同位体組成を指標に用いた総一次生産量定量」

（３）出願特許

特に記載すべき事項はない。

（４）シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない。

（５）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

（６）その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 角皆潤、小松大祐、代田里子、中川書子、野口泉、張勁：低温科学, 68, 107-120 (2010)
「三酸素同位体組成を指標に用いた大気沈着窒素-森林生態系間相互作用の定量的評価法(総説)」
- 2) H. C. Urey: J. Am. Chem. Soc., 57, 562-581 (1947)
“The thermodynamic properties of isotopic substances”
- 3) V. V. S. S. Sarma, O. Abe, M. Honda, and T. Saino: J. Oceanogr., 66, 505-512 (2010)
“Estimating of gas transfer velocity using triple isotopes of dissolved oxygen”
- 4) R. Wanninkhof: J. Geophys. Res., 97, 7373-7382 (1992)

“Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean”

Measuring DMS and VOC Flux at the Ocean-atmosphere Interface and Evaluation of Gas Transfer Coefficient

Principal Investigator: Hiroshi TANIMOTO

Institution: National Institute for Environmental Studies (NIES)
16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, JAPAN
Tel: +81-29-850-2930 / Fax: +81-29-850-2579
E-mail: tanimoto@nies.go.jp

Cooperated by: Okayama University, Hokkaido University

[Abstract]

Key Words: DMS, VOC, Air-sea flux, Ocean biogeochemistry, PTR-MS

The flux of volatile organic compounds (VOCs) including dimethyl sulfide (DMS) at the ocean-atmosphere interface is poorly understood and its measurement is still challenging. Recent advancement in micrometeorological techniques such as eddy covariance method enables us to directly determine flux at the air-sea interface. However, since the eddy covariance method requires very high-resolution measurement, its application is mainly limited to measurement of carbon dioxide (CO₂) flux. Recently, the eddy covariance method has been applied to measurement of DMS flux, by coupling with fast mass spectrometric detection. On the other hand, an aerodynamic gradient method, which is relatively simple in principle, can be applied to many other species than CO₂ and DMS, since it does not require very high-resolution measurement. We have combined proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) with a profiling buoy system, as a platform of aerodynamic gradient measurements, to measure flux and associated gas transfer coefficients of DMS and VOCs at the air-sea interface. The system was deployed during a research cruise by R/V Hakuho-Maru in the Pacific Ocean from December 2011 to March 2012, and from August to October 2012. Vertical profiles of several organic species as well as CO₂ were obtained above the ocean surface by measurements at 7 heights from 1 to 1400 cm above the ocean surface with a profiling buoy. The concentrations of DMS and VOCs, and CO₂ in gas samples were simultaneously monitored by PTR-MS and a non-dispersive infrared detector (NDIR), respectively. In addition, the concentrations of DMS and other VOCs in the surface seawater and air were continuously measured with PTR-MS during the cruises. The average of seawater DMS concentrations in the subtropical ocean (2.1 ± 0.5 nM) was slightly lower than that in the equatorial ocean (3.2 ± 1.0 nM). We found substantial vertical gradient for DMS and acetone. For example, DMS showed the highest atmospheric concentrations at the lowest

level over the ocean surface in the subtropical South Pacific Ocean, suggesting that DMS is emitted from the ocean. The DMS fluxes significantly varied in the range of 3.6–13.1 and 0.1–18.9 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ in the subtropical and equatorial ocean, respectively. The magnitude of DMS fluxes was dependent of that of wind speed. The gas transfer velocities of DMS were calculated from the fluxes and the seawater DMS concentrations, with its magnitude being mainly dependent of wind speed. Further measurements will improve our understanding of the ocean-atmosphere flux, and associated biogeochemical mechanisms of DMS and VOCs in the ocean.

課題番号: RFa-1102

課題名: 海洋からの硫化ジメチルおよび関連有機化合物のフラックス実計測とガス交換係数の評価

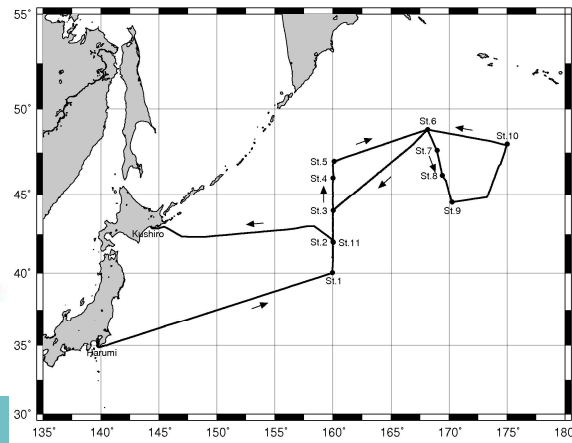
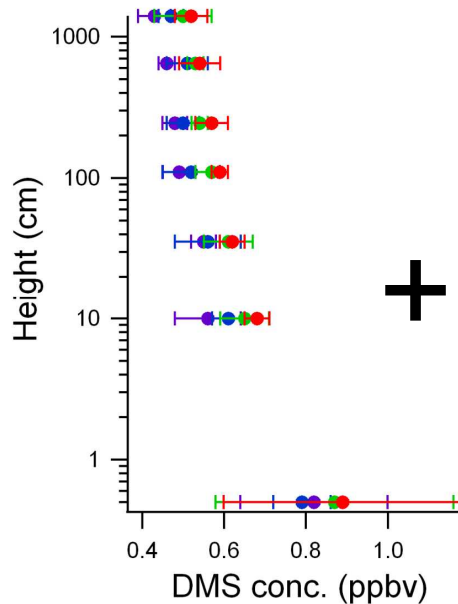
課題代表者: 谷本浩志 (国立環境研究所)

気候モデル・地球システムモデルへ入力: 波及効果

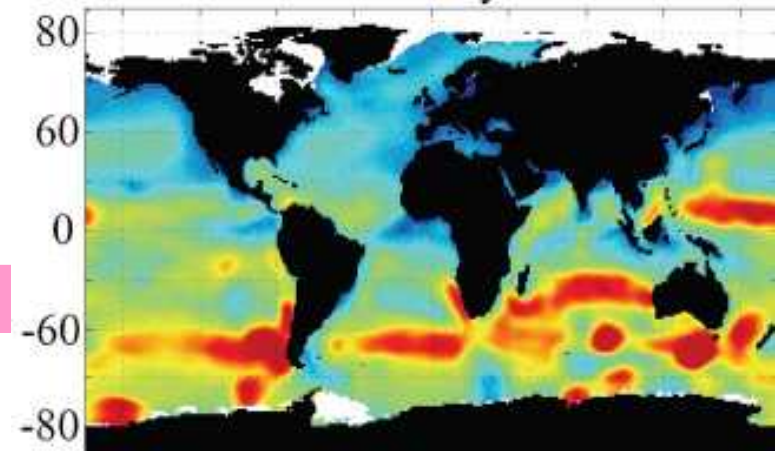
本課題の範囲

団

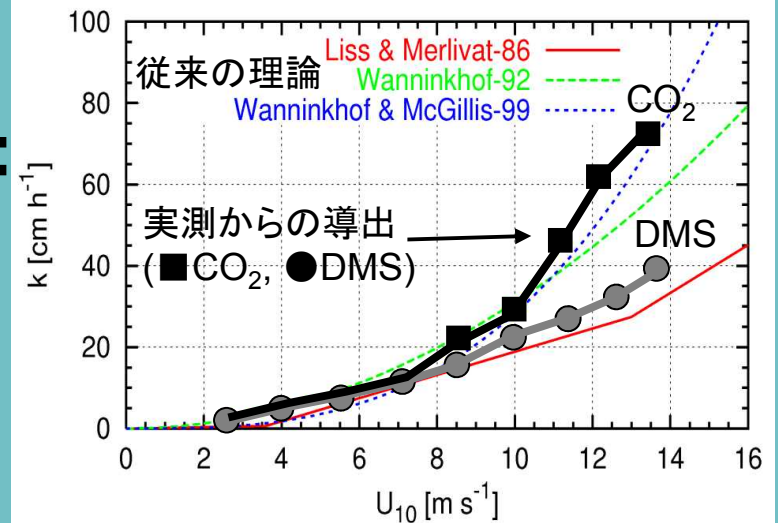
研究船による多地点観測



海洋からの放出インベントリー作成



フラックス導出アルゴリズムの改良



プロファイル法によるフラックス・ガス交換係数の導出

ガス交換係数の検証