

海洋からの生物起源硫黄の放出過程の解明 とその地球の気候変動へ及ぼす影響

A study on the emission mechanism of biogenic sulfur from the ocean and its influence on the global climate change

研究代表者 慶応義塾大学理工学部教授 田中 茂
Professor, Faculty of Science and Technology, Keio University,
Shigeru Tanaka

共同研究者 慶応義塾大学理工学部助手 駒崎 雄一
Instructor, Faculty of Science and Technology, Keio University,
Yuichi Komazaki
名古屋大学太陽地球環境研究所助教授 松永 捷司
Associate Professor, Solar terrestrial Environment Laboratory,
Nagoya University, Katsuji Matsunaga
東京農工大学農学部教授 土器屋 由紀子
Professor, Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture
and Technology, Yukiko Dokiya

Biogenic sulfur compounds, DMS(CH_3SCH_3) and MeSH(CH_3SH), are oxidized into sulfate aerosol in the atmosphere, which enlarge the albedo as CCN(Cloud Condensation Nuclei). COS is also oxidized into the sulfate and responsible for the maintenance of sulfate aerosol layer in the stratosphere. Therefore, these sulfur compounds are thought to constitute a negative feedback to global warming. In the seawater, they are produced from DMSP($(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) by chemical or biological factors. We have investigated their behavior to understand the biogenic sulfur cycle and its effect on the climate.

we developed the automatical monitoring system for sulfur compounds in the marine environment. Our monitoring system consists of two separate parts; cold trap (U-shape glass tube packed with Tenax-GC) and gas chromatograph with flame photometric detector(FPD). Sulfur compounds(DMS, COS, MeSH) in the seawater and air sample were trapped and concentrated into the cold trap, and then they were injected into GC and determined by FPD. With our monitoring system, field measurements were carried out in many oceanic areas;Mikawa Bay(Saku Island), Pacific Ocean, Indian Ocean(Research vessel "HAKUHO-MARU") and so on. From these measurements, many significant information about sulfur compounds in the marine environment was obtained. The mean concentrations of DMS, COS in the seawater were 554ng/ ℓ (n=873), 87ng/ ℓ (n=913) for the coastal area, and 70ng/ ℓ (n=1122), 19ng/ ℓ (n=519) for the oligotrophic area, respectively. Each concentration of sulfur compounds in the seawater was found to be highly correlated with the marine primary productivity. The mean concentrations of DMS, COS in the atmosphere was 339 ng/ m^3 (n=835) and 1309ng/ m^3 (n=462) for the coastal area, and 168ng/ m^3 (n=1112), 1871ng/ m^3 (n=296) for the oligotrophic area, respectively.

From these concentration data, we estimated the biogenic sulfur emission from the world ocean to be 40.7TgS/y($\text{Tg}=10^{12}\text{g}$). Most of the biogenic sulfur emission was found to be occupied by DMS (34.5TgS/y). Compared with it, anthropogenic sulfur emission(77.6TgS/y) was about twice as large.

研究目的

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ィド(DMS、 CH_3SCH_3)に還元される。生理作用により生成され排出されたDMSは難溶性・揮発性である為海水から大気へ放出される事が明らかになってきた。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)に酸化され、更に硫酸に酸化される。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が暖まる事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。又、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対流圏から成層圏へと輸送される。成層圏にはユング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生物起源硫黄の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。ユング層は太陽光を散乱し地表の温度を下げる効果があり地球の気候変動に大きく影響する。こうした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、海洋大気中硫黄化合物の濃度分布及び海洋からの生物起源硫黄放出過程については未だ不明な点が多い。

そこで、本研究においては、海洋上のDMS、COS等の生物起源硫黄化合物の測定方法を確立し実際に海洋での大気・海水調査を行い、これら生物起源硫黄化合物の大気・海水中の濃度分布を明らかにし海洋からの生物起源硫黄の生成・放出過程を解明すること。更に、放出されたDMSの海洋大気中における硫酸への酸化反応、凝結核として作用する硫酸ミストによる雲の生成、COSの成層圏での挙動等に関する研究を通じて、生物起源硫黄の地球の気候変動に及ぼす影響について検討することを研究目標とする。

研究経過及び研究成果

生物起源硫黄化合物の挙動を解明するために以下の2点について、本研究では、主に検討を行ってきた。

- 1)海洋における生物起源硫黄化合物(DMSP, DMS, MeSH, COS)の自動連続測定装置の開発
- 2)海洋でのフィールド調査による生物起源硫黄化合物の濃度分布と挙動の解明

DMS, COS, MeSHの捕集には、Tenax-GC(0.5g)をガラスU字管に充填し約 -104°C に保持したコールドトラップで冷却捕集した。大気試料の場合は大気を9ℓ吸引し、また海水試料の場合は海水30mlをHe(100ml/min)で15分間ページしDMS, COS, MeSHを追い出し、大気試料と同様にU字管に冷却捕集した。捕集後、U字管を加熱しDMS, COS, MeSHを再度追い出しガスクロマトグラフへ導入分離し、FPD検出器により定量した。これら一連の操作をシーケンサーで制御することにより、自動連続測定装置(写真参照)を実用化した。

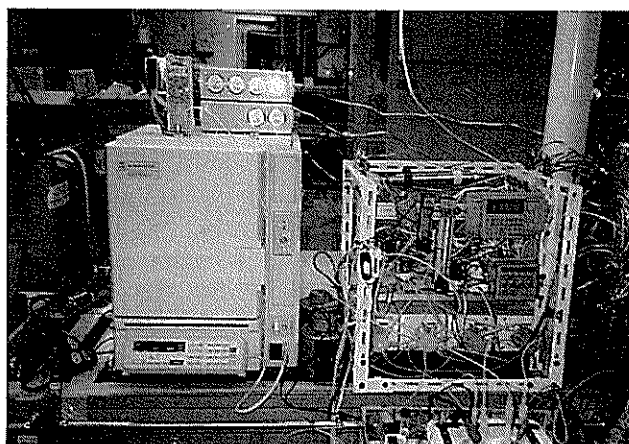


写真 生物起源硫黄化合物(DMS、COS)の自動連続分析装置

また、海水中のDMSPは強アルカリを用いて加水分解しDMSとして同様に本装置によって測定した。本装置により、従来、測定が困難であった海洋における微量な生物起源硫黄化合物を人的労力をかけずに自動連続測定することが可能となった。

本装置を用いて、三河湾佐久島(名古屋大学佐久島観測所)をはじめ、東京大学海洋研究所調査船・白鳳丸による太平洋やインド洋での生物起源硫黄の測定を継続的に行い、生物起源硫黄化合物の挙動について検討を行った。その結果、DMS, COSの海水濃度は、沿岸域(三河湾)において、554ng/l (n=873)、87 ng/l (n=913)、外洋域(太平洋)において、70 ng/l (n=1122)、19ng/l (n=519)となり、生物活動が活発であり基礎生産量の大きい沿岸域において高濃度となることが判明した。また、DMS, COSの大気濃度は、沿岸域において、339ng/m³ (n=835)、1309ng/m³ (n=462)、外洋域において168ng/m³ (n=1112)、1871g/m³ (n=296)となり、DMSは海水濃度の増加に伴い大気濃度も増加することが判った。

そして、これらの調査結果を基にして、海水中における生物起源硫黄化合物の生成・除去に関するモデルシミュレーションを行った。DMSは主に海水中のDMSPの微生物分解によって生成し、微生物分解、光化学酸化或いは大気放出によって除去されること、COSは有機硫黄化合物の光化学酸化によって生成し、主に加水分解によって除去されること、そして、MeSHは生成・除去共に微生物分解のみによって支配されていることが判った。(図1参照)

次に、本研究結果と他の研究者により報告された生物起源硫黄化合物の海水及び大気濃度を基にして、全海洋からの海洋生物起源の硫黄放出量を算出したところ、DMS:34.5 TgS/y、COS:0.6 TgS/y、MeSH:5.4 TgS/y、CS₂:0.2 TgS/y、全体で40.7 TgS/y(Tg=10¹²g、百万トン)となった。また、その大部分をDMSが占めていることが明らかになった。一方、海洋からの生物起源硫黄放出量と比較して、人為起源硫黄放出量はほぼ2倍の77.6 TgS/yと推定されており、本研究結果から、硫黄に関しては、人類による地球環境への負荷が深刻であることが明らかとなった。(図2参照)

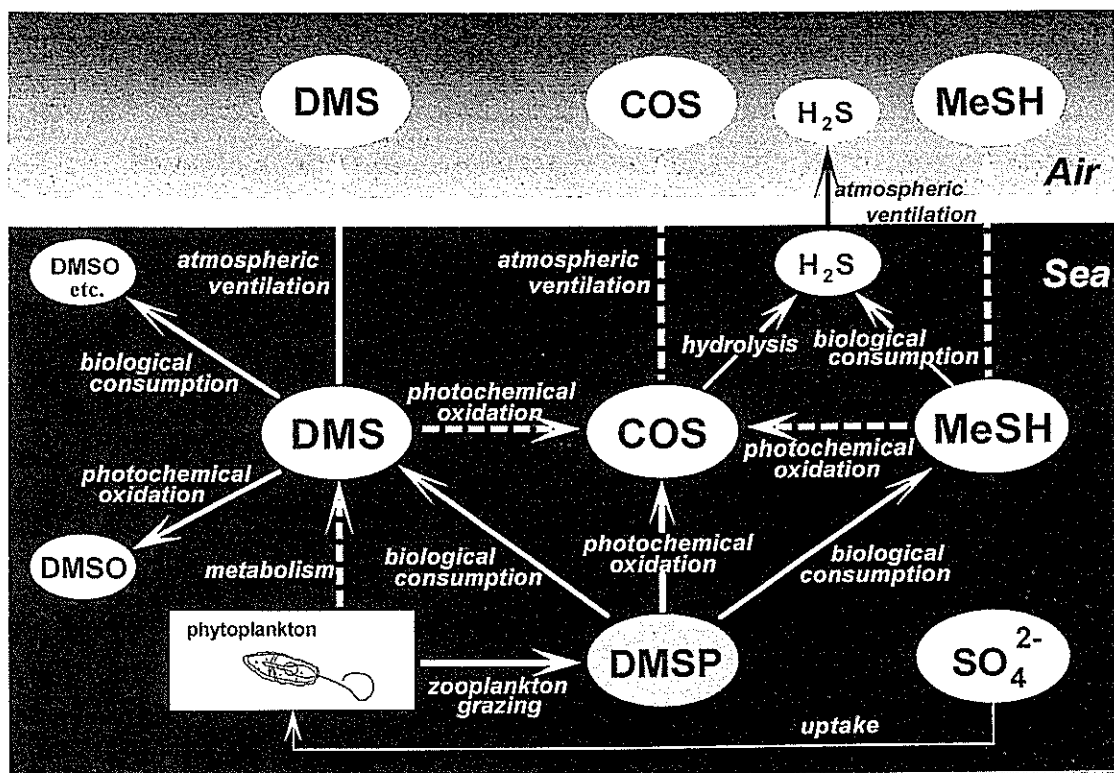


図1 表層海水における生物起源硫黄化合物の生成・除去プロセス

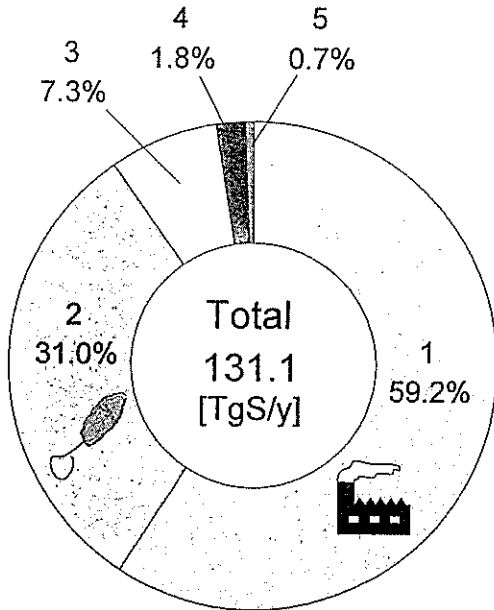


図2 各発生源からの硫黄の大气への放出量

- 1) 人為起源硫黄 : 77.6(TgS/y)
- 2) 海洋生物起源硫黄: 40.7(TgS/y)
- 3) 火山起源硫黄 : 9.6(TgS/y)
- 4) 植物燃焼起源硫黄: 2.3(TgS/y)
- 5) 陸上生物起源硫黄: 0.9(TgS/y)

今後の課題と発展

今後は、本研究で得られた生物起源硫黄化合物の観測結果を基にして、海洋大気での生物起源硫黄化合物の硫酸への酸化プロセス、硫酸エアロゾルの熱放射の影響などの研究を通じて、生物起源硫黄化合物の地球の気候変動に及ぼす影響を明らかにしたい。

研究発表

小林祐司、平原崇彦、狩野裕輔、田中 茂
東アジアから日本近海への硫黄酸化物の輸送
とその海洋大気へ及ぼす影響
環境科学会1996年会
平成8年9月28-30日

池原庸介、加藤秀数、田中 茂、松永捷二
三河湾における海水中の生物起源硫黄化合物
(DMSP及びDMS)の挙動
日本化学会第72春季年会
平成9年3月27-30日

Shigeru Tanaka, Yuichi Komazaki, Yuji
Kobayashi, Takahiro Hirahara, Yusuke
Kano, Transport of air pollutants from
the East Asia to the sea near Japan and
their influence on the marine atmosphere,
7th Asian Chemical Congress, May 16-20,
1997

池原庸介、田島真幸、田中 茂、松永捷二
三河湾における海水中の生物起源硫黄化合物
の挙動
1997年度日本地球化学会年会
平成9年9月17-19日

成田 祥、高山由華子、田中 茂、竹内延夫
人工衛星を用いたクロロフィルa量と生物起
源硫黄化合物量の推定
1997年度日本地球化学会年会
平成9年9月17-19日

池原庸介、田島真幸、田中 茂、松永捷二
三河湾における海水中の硫化カルボニル
(COS)の挙動
日本化学会第74春季年会
平成10年3月27-30日