北 大 水 産 彙 報
38(3), 286-292. 1987.

海水中の揮発性有機イオウ化合物の測定

渡辺　修一*・出村　光司*・角皆　静男*

Determination of Volatile Organic Sulfur Compound Concentrations in Seawater

Shuichi WATANABE*, Kohji DEMURA*
and Shizuo TSUNOGAI*

Abstract

Dimethyl sulfide (DMS) at pg(S)/ml level in seawater was determined by a gas chromatographic method. DMS and other volatile organic sulfur compounds were isolated from seawater by first purging with nitrogen gas, followed by a 1 cm long TCEP column with liquid nitrogen or in a 1 cm long Tenax GC column with dryice-ethanol. These trapped gases were separated using 3 mm×3 m TCEP at 70°C and detected by flame photometoric detector (FPD). The detection limit of this method is 25 pg(S), corresponding to a concentration of 0.1 pg(S)/ml for a 50 ml sea water sample. Conditions for the storage of seawater samples were also examined. A seawater sample can be stored for 10 hours with no significant change in DMS concentration when kept at 0-4°C with no air in the storage vessel.

は　じ　め　に

大気中のイオウ循環を考えるとき海洋から大気へ放出される有機イオウ化合物の重要性が指摘されるようになってきた。特に 1972 年に Lovelock ら[1] が直接海水中の DMS (Dimethyl Sulfide) を測定してから海水中の種々の揮発性有機イオウ化合物が注目されるようになった。最近では, Andreae などが精力的に海水と洋上大気中の DMS を測定し, 大気中のイオウ化合物の供給源として海洋から放出される DMS の果たす役割が極めて大きいことを指摘している[2,3]。また, DMS をはじめ有機イオウ化合物は, 大気中での光化学反応により二酸化イオウに酸化され, さらに硫酸になる。この硫酸は, 大気圏をエーロゾルや硫酸ミストとして浮遊するので長期的な気候変動, 環境問題とも関わっている[4]。

海洋の有機イオウ化合物の測定例はいくつかある[1,2,5,6] が, 海洋全域の中で最も活動的で生産性の高い北西部北太平洋での観測は十分でない。また, 測定法についても十分に検討されているとはいい難い。そこで, 本研究ではこの有機イオウ化合物のきめ細かな観測を行なうために, まず海水中の DMS のよりよい分析法と試料の保存について検討した。

分析法そのものは, Andreae and Barnard (1983) の分析法[7] を参考に一般的な悪臭分析法を改良したものである。悪臭分析では少量の化学成分が扱われるためにガスクロマトグラフの前に濃縮装置を取付けて濃縮を行う。本研究の分析装置もこれに習って濃縮装置を取り付け, 海水から

* 北海道大学水産学部分析化学講座
(*Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Fisheries, Hokkaido University*)

分離したガスを一度濃縮した後にガスクロマトグラフで分析した。なお，検出器には，イオウに対し最も感度の高いFPD検出器をもちいた。

分析装置および試薬

分析装置は，有機イオウ化合物を海水から抽出濃縮する部分と分離定量する部分とから構成されている。

抽出，濃縮部

溶存ガスの抽出には図1に示すように脱気槽と炭酸カリウム乾燥管，有機イオウ化合物の濃縮捕集管から構成されているシステムを用いた。脱気槽は木下ガラス製ガラスフィルター（G3，直径15 mm）を組み込んだ直径30 mm，長さ300 mmのガラス管で，これに47 mmGF/Cフィルターを通した海水を導入する口が付いている。

脱気後のキャリアーガスを十分に乾燥させるために炭酸カリウムを入れた乾燥管とドライアイス-エタノールで冷却されたU字管とを用いた。このように二段階で水分を除去するのは，プレカラム，分離カラムに充塡した充塡剤の寿命を延ばし，安定した分析を行うためである。

濃縮捕集管は，分離カラムと同じ充塡剤（TECP）またはTenax GC 0.1 ccを詰めたパイレックスガラス製の直径3 mmのU字管である。捕集管にTCEPが詰められているときは捕集時に捕集管を液体窒素で，またTenax GCの場合にはドライアイス-エタノールで冷却する。捕集ガスを脱着する時には約80°Cの温水を用いる。

分離定量部

有機イオウ化合物の分離定量には島津製作所製ガスクロマトグラフGC-8A FPD付を用いた。ただし，分離カラムの直前のキャリアーガス導管を切断し，その両端を六方コックに接続した。このコックを切り換えるだけでガスクロマトグラフの分離カラムと濃縮カラムがつながり，直接分

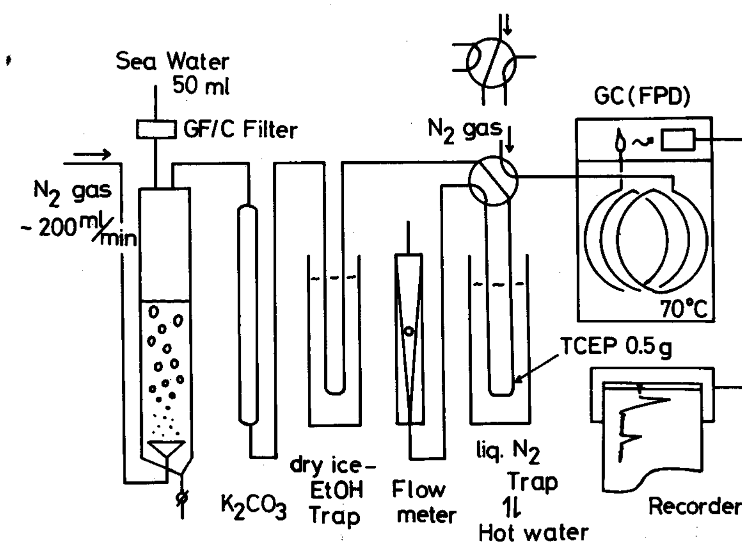

Fig. 1. Apparatus for purge/trap and analysis of volatile organic sulfur compounds.

離用のキャリアーガスにのせて分離カラムに濃縮した有機イオウ化合物が送れるようにしてある。なお，分離カラムは3 mm×3 mのものを使用した。

試　薬

分離カラム充塡剤	ガスクロ工業製	TCEP
濃縮捕集カラム充塡剤	ガスクロ工業製	TCEPまたはTenax GC
乾 燥 剤	和光純薬製	炭酸カリウム (350°Cで乾燥したもの)
DMS標準試薬	和光純薬製	悪臭分析用標準試薬 (0.1 mg/ml ベンゼン溶液)

実 験 手 順

標準的な測定の手順は次の通りである。

1) 海水をニスキン採水器より大気に触れないようにガラス製の約50 mlの容器に移す。

2) この容器をほぼ0°Cに保ち実験室に持ち帰り，10時間以内に分析するようにする。

3) ガラス製容器からGF/Cフィルターをとおしてあらかじめ窒素ガスで置換してある脱気槽に送り込む。

4) 窒素ガスを脱気槽に毎分200 mlの速度で送り込み，海水中に溶存するDMSをガス相に移す。

5) ガス相に移ったDMSは，窒素ガスと共に350°Cで乾燥させた炭酸カリウムとドライアイス-エタノールトラップを通して水分を充分に除き，TCEP 0.1 cc入りのトラップに液体窒素温度 (−196°C) で捕集する。

6) 15-20分間捕集後，DMSを捕集したトラップにガスクロマトグラフのキャリアーガスを導く。

7) DMSを捕集したトラップを約80°Cの湯浴につけ，DMSを脱着する。

8) DMSはキャリアーガスと共にガスクロマトグラフに導かれ，分離定量される。

分析条件の検討

濃縮捕集管

有機イオウ化合物の捕集濃縮管の中に充塡する物質および捕集温度について検討した。いかなる温度でも何も充塡しないとキャリアガスと共に有機イオウ化合物も捕集されずに外気へ流失してしまう。同じガスクロマト用のカラム充塡剤でも充塡剤によって捕集効率のよい温度が異なる。TCEPでは，液体窒素温度でほぼ100％回収できた。また，TCEPより高価なTenax GCを用いると，ドライアイス-エタノール温度で十分に捕集することができた。沿岸域の観測で容易に液体窒素が得られる場合には，ガスクロマトグラフの分離用と同じTCEPを濃縮捕集管に充塡したものを用いることができるが，外洋では液体窒素の保存および入手がままならないのでTenax GCを用いざるをえない。

脱気時間

脱気槽に海水0, 50, 100 mlをいれ，脱気槽の前につけた試料導入口から一定量のDMS標準溶液を窒素ガスにのせていれたときの，捕集時間と回収量との関係を示したのが図2である。何も脱気槽にいれない場合で5分，通常用いる試料と同じ体積である50 mlの場合でも15分でほぼ一定量 (95％) のDMSが回収される。よって，海水からDMSを脱気回収するのには，脱気時間を

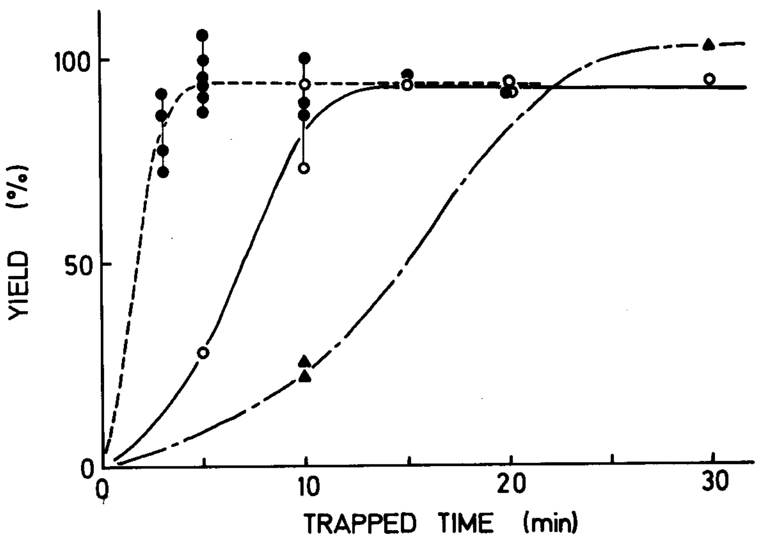

Fig. 2. Relationship between trapped time and yield.
● no seawater, ○ 50 ml, ▲ 100 ml seawater

15 分とすれば十分である。回収量が 100% とならないのは標準試料の導入方法に問題があると思われるが，現在のところ原因は定かでない。

分離カラムの充填剤

分離カラムについては，種々の報告から TCEP を用いた[8]。海水を実際に濃縮分離した例を図 3 に示す。個々の有機イオウ化合物のピーク位置は実際に化合物を分析して決めた。特に注目した DMS はほかの有機イオウ化合物から十分に分離されている。

検量線と感度および繰り返し精度

検量線の例を図 4 に示す。この検量線には直線性がなく，低濃度ではどちらかというと 2 次曲線に近い形である。高濃度になると濃度に対するピークの高さの増加量が小さくなり，ほぼ 40 ng 以上になるとピークの高さは急に増加しなくなる。検出限界は，25 pg であり，50 ml の海水を用いると 0.5 pg(S)/ml まで分析できることになる。また，繰り返し精度は 25 ng の試料をガスクロマトグラフに直接導入させたときには 2.2% であった。脱気槽の前から導入させ，一度濃縮捕集管に捕集させると 7.9% であった。こ

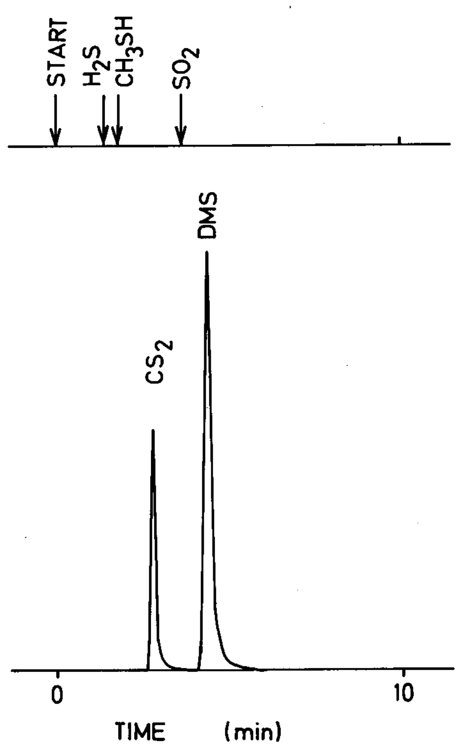

Fig. 3. Chromatogram of a seawater sample.

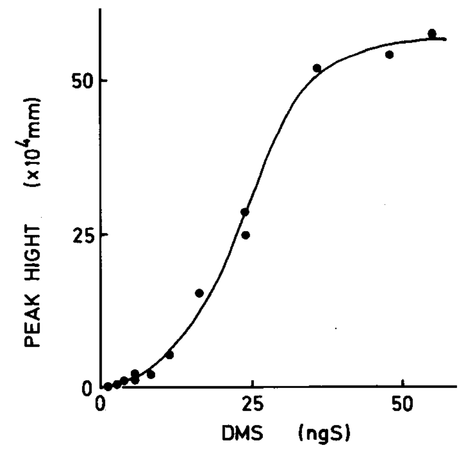

Fig. 4. Caribration curve for the flame photometric determination of DMS.

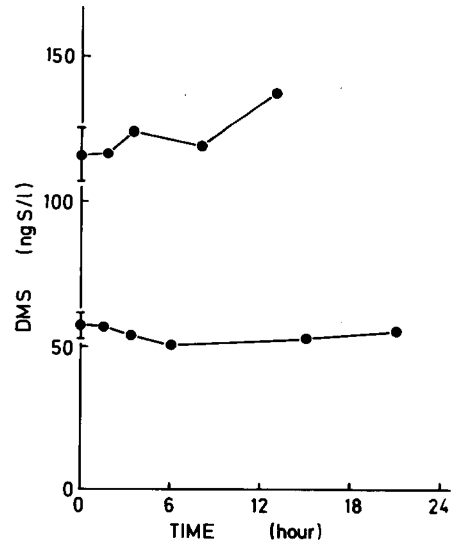

Fig. 5. Change of DMS concentration during storage.

のばらつきには標準試料の導入に用いたマイクロシリンジの誤差と導入の仕方によるばらつきが加わっているので，単なる機械的な誤差より大きめに見積られていると思われる。今後，標準試料のばらつきを小さくするためには標準試料の導入方法を工夫する必要がある。

試料の保存

海水試料を採取してから分析に供するまでにある程度の時間を必要とするので，その間に最も大気圏のイオウの循環に寄与しているとされるDMSなど不安定な揮発性有機イオウ化合物の海水中の濃度は変化する可能性がある。そこでどの程度の時間までなら濃度に変化がないかをいくつかの場合について調べた。その結果は，試料海水を気泡を残さないように試料容器に満たし，0-4°Cで暗所に冷蔵したものが最も濃度の変化が小さかった。

気泡を残さないように試料容器に満たし，0-4°Cで保存したときの濃度の時間に対する変化を図5に示す。濃度の異なる海水を用いても10時間程度ならほぼ濃度に変化が認められない。用いた海水試料は海岸で採取したものであるため塩分など条件が外洋水と必ずしも同じとはいえない。しかしながら，どんな海水試料でも暗所冷蔵した試料を10時間以内に分析すれば現場の濃度と誤差の範囲で一致するとみなせよう。

天然試料の分析例

1985年7月に噴火湾湾央部においてニスキン採水器をもちいて海水を採取し，分析を行った例を図6に示す。海水はニスキン採水器から大気に触れないように専用の容器(約50 ml)にゴムチューブを通して移し，実験室で有機イオウ化合物を分離するまで氷水に浸しておいた。

DMSの鉛直分布の様子は，Andreaeら[7]が報告してる大西洋における鉛直分布に類似している。しかしながら，表層付近の値は噴火湾の方が数倍大きい。クロロフィルの分布とDMSの分布とはよく似ており，DMSの生成がクロロフィルを持つプランクトンと関係していることを推定さ

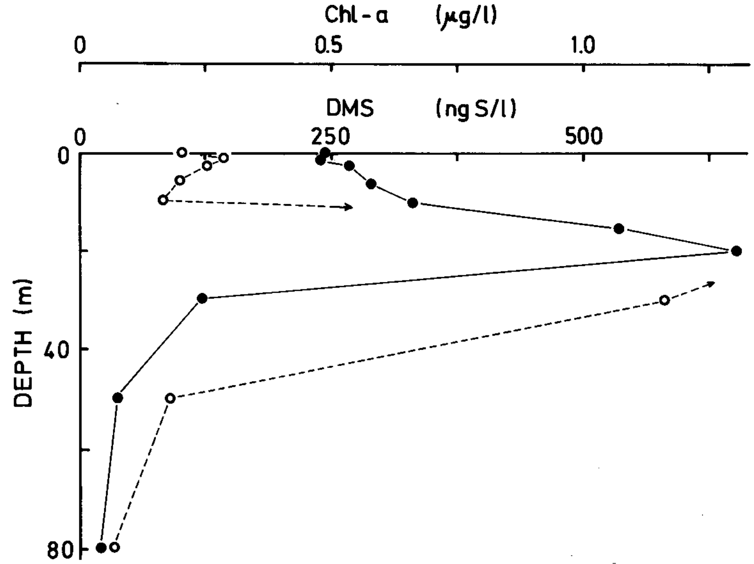

Fig. 6. Vertical profiles for DMS and Chl-a.
● DMS, ○ Chl-a

せる。また，底層付近にも DMS が測定され，植物プランクトン以外にもバクテリアなど有機物質の分解する時にかかわる生物の寄与もうかがわせる。

DMS の値そのものは海域や時期などにより大きく変わるので，他の海域における値と直接比較できない。しかし，この観測から得られた結果は，いままでに得られている知見と特に矛盾していない。

まとめおよび今後の問題

悪臭分析の分析法を参考に海水中の DMS の感度の高い分析法を確立した。その感度は 50 ml の海水試料を用いるとき 0.1 pg/ml となった。また，繰り返し精度は，8% であった。

分離定量を行う前の濃縮には液体窒素で冷やした TCEP をもちいるかまたはドライアイス-エタノールで冷やした Tenax GC をもちいると効率よく揮発性有機イオウ化合物 (DMS) が捕集できた。長い航海での観測では，液体窒素を使用しにくいので Tenax GC を用いた方がよい。特に，最近は −60°C まで冷却できる簡易な装置があるので，それと組み合わせることによって長い航海でももっと簡単に分析できる。

試料の保存は大気と接触しない容器に入れ，暗所に冷蔵するのがよい。この方法により 10 時間以内に分析すれば現場の値 (採水後，すぐに測定した値) が得られる。しかしながら，大気と接触させないで保存すると，DMS 濃度が減少しない原因については検討していない。光存在下では，水溶液中の DMS の酸化速度は大気中とほとんど変わらないという報告[9] もあるので，これは今後の問題である。

分析感度は高いが，精度はまだ十分とは言い難い。この原因は，標準試料の導き方，または，いまの標準試料の調製の方法に問題があると思われる。安定な標準試料溶液を作り，マイクロシリンジ以外の導入方法を検討する必要がある。

海洋から大気へ海面を通して移動している有機イオウ化合物はDMSのみではないので，他のイオウ化合物もDMSと同時に分析する必要がある。特にCOS, CS_2などはDMSと共に大気中や海洋中でのイオウの循環や挙動を明らかにする時に重要となろう。

謝　　辞

海水試料の採取にあたってはうしお丸の方々に御世話になった。また，分析化学講座諸氏には多くの助言をいただいた。記して謝意を表します。

文　　献

1) Lovelock, J.E., Maggs, R.J. and Rasmussen, R.A. (1972). Atmospheric dimethyl sulfide and the natural sulfur cycle. *Nature* **237**, 452-453.
2) Andreae, M.O. and Raemdonck, H. (1983). Dimethylsulfide in the surface ocean and the marine atmosphere: a global view. *Science* **221**, 744-747.
3) Barnard, W.R., Andreae, M.O., Watkins, W.E., Bingemer, H. and Georgii, H.-W. (1982). The flux of dimethylsulfide from the oceans to the atomoshpere. *J. Geophys. Res.* **87**, 8787-8793.
4) Charlson, R.J., Lovelock, J.E., Andreae, M.O. and Warren, S.G. (1987). Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate. *Nature* **326**, 655-661.
5) Andreae, M.O. and Barnard, W.R. (1984). The marine chemistry of dimethylsulfide. *Mar. Chem.* **14**, 267-279.
6) Holligen, P.M., Turner, S.M. and Liss P.S. (1987). Measurments of dimehtyl sulphide in frontal regions. *Continent. Shelf Res.* **7**, 213-224.
7) Andreae, M.O. and Barnard, W.R. (1983). Determination of trace quantites of dimethylsulfide in aqueous solutions. *Anal. Chem.* **55**, 608-612.
8) 星加安之・小島一郎・小池一美・吉本健二 (1974). ガスクロマトグラフィーによる都市大気中微量イオウ化合物の分析. 分析化学 **23**, 1393-1398.
9) Brimblecombe, P. and Shooter, D. (1986). Photo-oxidation of dimethylsulphide in aqueous. *Mar. Chem.* **19**, 343-353.