

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H04345

研究課題名（和文）海水表面に見られる有機臭素ガスの高濃度現象 低温化学反応チャンバー実験による検証

研究課題名（英文）Clarification of the phenomenon for high concentrations of brominated organic gases found on the surface of sea ice through laboratory chamber experiments

研究代表者

野村 大樹 (Nomura, Daiki)

北海道大学・北方生物圏フィールド科学センター・准教授

研究者番号：70550739

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、海水表面に見られる有機臭素ガスの高濃度現象を室内チャンバー実験により明らかにすることを目的とした。-25度の低温環境下においてチャンバーに入れた海水500mLを凍結させ、海水表面部分にオゾンを提供した。すると、ブロモホルムの発生が確認された。また、海水表面に供給するオゾンの濃度の増加に伴い、発生するブロモホルムの量は増加した。オゾンが海水表面の臭素イオンを酸化することで、発生した次亜臭素酸が有機物と反応し、ブロモホルムが生成したと考えられる。本研究より、海水表面でのブロモホルム生成に関する化学反応機構・大気への放出過程に関する直接的なデータを実験的に得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、海水表面で濃縮した有機物との「非生物」反応によって、ブロモホルム生成反応が進むという仮説を、室内での低温化学反応チャンバー実験で検証に至った。これまで、海洋および海水分野でのブロモホルム生成に関しては、植物プランクトンの生理現象の副産物として「生物的」にブロモホルムが生成することが定説とされていた。本研究で提唱する海水表面での「非生物的」なブロモホルム生成は、有機臭素ガスの大気への新たな発生源の提案となり、長年謎とされてきた大気中オゾン消失現象の原因解明に一石を投じることとなる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to clarify the phenomenon of high concentrations of brominated organic gases found on the surface of sea ice through laboratory chamber experiments. In a low-temperature environment of -25 °C, 500 mL of seawater in a chamber was frozen, and ozone was supplied to the surface area of the sea ice. Results indicated that the generation of bromoform was confirmed. The amount of bromoform generated increased with an increase in the concentration of ozone supplied to the sea ice surface. It is thought that bromoform was generated by the reaction of hypobromous acid generated by the oxidation of bromine ions on the sea ice surface by ozone with organic matter. From this study, direct data on the chemical reaction mechanism and the release process of bromoform to the atmosphere on the sea ice surface were experimentally obtained.

研究分野：海水生物地球化学

キーワード：有機臭素ガス 海水 ブロモホルム 室内実験 低温環境

1. 研究開始当初の背景

高緯度海域に分布する海氷は、地球規模の気候変動を制御する要因として大きな役割を担っている。従来、海氷は、物質循環の観点において大気と海洋間の「障壁」として認識されてきた。しかし、実際、海氷表面では、結氷による濃縮効果によって溶存物質が高濃度化し、大気に対して放出源になることが予想される。ただ、極域の厳しい環境での観測の難しさにより、海氷表面での「低温化学」に関する反応機構の解明に至っていない。

対流圏のオゾンは、大気の酸化性を決める重要な反応性気体である。また、メタンに次ぐ温室効果ガスである。そのため、対流圏オゾンの収支を制御する要因を解明する必要がある。北極・南極などの極域においては、晩冬に、地上付近のオゾン濃度が急激に減少する (Barrie et al., 1998)。これは、オゾン消失現象 (Ozone Depletion Event) と呼ばれている。オゾン消失現象は、臭素化合物濃度の急激な増加と同期して起きる (Platt et al., 2013)。よって、臭素化合物が対流圏オゾンを分解する物質として注目されている。しかし、臭素化合物の発生源が特定されておらず、対流圏オゾンの収支の解明には至っていない。

2. 研究の目的

本研究で提唱する海氷表面での「非生物的」なブロモホルム生成は、有機臭素ガスの大気への新たな発生源の提案となり、長年謎とされてきた大気中オゾン消失現象の原因解明に一石を投じることとなる。しかし、上記観測事実と化学反応の新たな知見 (低温反応研究での経験) により、反応仮説を提唱するに至ったが、反応機構は検証されていない。そこで、本研究では、海氷表面で濃縮した有機物との「非生物」反応によって、ブロモホルム生成反応が進むという仮説を、室内での低温化学反応チャンバー実験で検証することを目的とした。特に、Abrahamsson et al. (2018) および Oum et al. (1998) で提唱されているオゾンによる臭素イオンの酸化によって発生した次亜臭素酸 (HOBr) が、有機物と反応してブロモホルムが生成することを海氷生成実験で確認することを目的とした。

3. 研究の方法

海氷生成容器と海氷表面にオゾンを供給するためのシステムを組んだ (図 1)。海氷生成容器は円柱状のガラス管を用いた。この海氷生成容器の中に 500 mL の海水 (噴火湾で採取) を入れ、冷凍庫内に設置し、マイナス 25 度で凍結させた。そして、凍結後、自然界を再現するために超純水をスライサーで削り、ガラス管上部に入れることで積雪とした。ガラス管の上部を密閉し、ヘッドスペースを作りオゾンを供給した。オゾン濃度の違いが発生するブロモホルム濃度に与える影響を把握するために、0.69 ppm と 0.93 ppm の濃度のオゾンを 1 ml min^{-1} で 72 時間供給した。その後、積雪および海氷サンプルを取り出し、バイアル瓶に移動後、融解し、ブロモホルム濃度を測定した。ブロモホルム濃度の測定は、ページ&トラップ法でサンプルの濃縮を行い、ガスクロマトグラフ質量分析計で分析した (Yokouchi et al. 2006)。

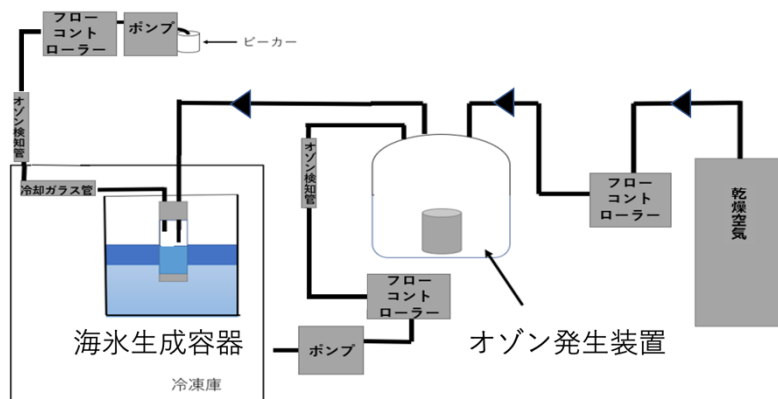


図 1. 海氷生成実験とオゾン供給システムの経路図。

4. 研究成果

オゾン供給実験で得られた積雪および海水のプロモホルム濃度の鉛直プロファイルを図2に示す。0.69 ppm および 0.93 ppm のオゾンを提供した実験では、ともに積雪と海水の境界付近において極大を示した。0.93 ppm のオゾンを提供した実験では最大 900 pmol L⁻¹ のプロモホルム濃度となった。このような積雪と海水の境界付近でのプロモホルム濃度の極大は、北極海 (Sturges et al., 1997) や南極海 (Abrahamsson et al., 2018) での観測においても得られており、本研究で設計した海水生成実験とオゾン供給システムは、極域の結氷環境を再現できていると言える。また、0.93 ppm のオゾンを提供した実験では、0.69 ppm のオゾンを提供した実験に対して、プロモホルム濃度が大きくなった。このことからプロモホルム発生には、オゾン濃度が関係していることが考えられる。

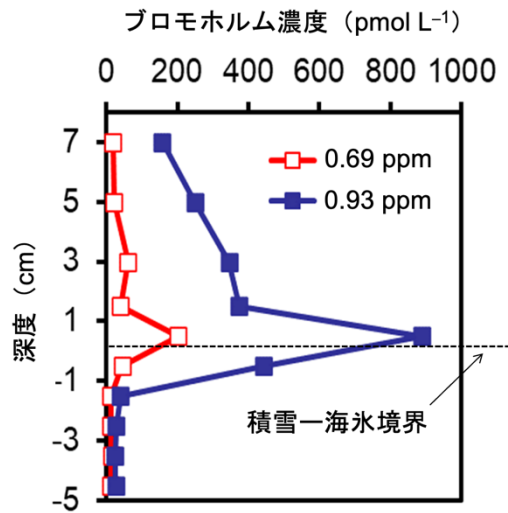


図2. オゾン供給実験で得られた積雪および海水のプロモホルム濃度の鉛直プロファイル。点線は積雪と海水の境界を示す。赤および青のプロットは、それぞれ供給したオゾン層の濃度が、0.69 ppm と 0.93 ppm の結果を示す。

Abrahamsson et al. (2018) および Oum et al. (1998) ではオゾンによる臭素イオンの酸化によって発生した HOBr が有機物と反応してプロモホルムが生成することを提唱している。本研究で得られた結果は、上記の提唱プロセスによって、積雪と海水の境界でプロモホルムが発生したものと考えられる。また、オゾン濃度の違いによって、プロモホルム濃度に違いがあることから、オゾンがこの反応に大きく影響していると考えられる。

本実験では、オゾン濃度の違いが発生するプロモホルム濃度を与える影響について評価した。海水の生成速度を変えることによって海水内に含まれるブラインの量が変わるため、結果として海水内の臭素イオン濃度も変化する。よって、冷凍庫温度を変え、海水成長速度を変化させ、一方でオゾン供給量が同じ実験を実施することで、臭素イオン濃度の違いで発生するプロモホルム濃度に違いが生じるか確認をする必要がある。これは、南極、北極、オホーツク海など、様々な気温状況下での成長する海水に適応することが可能となるため、今後実施すべき実験である。

<引用文献>

Abrahamsson, K., Granfors, A., Ahnoff, M. et al. (2018). Organic bromine compounds produced in sea ice in Antarctic winter. *Nat Commun* 9, 5291, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07062-8>

Barrie, L., Bottenheim, J., Schnell, R. et al. (1988). Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere. *Nature* 334, 138–141, <https://doi.org/10.1038/334138a0>

Oum, K. W., Lakin, M. J., Finlayson-Pitts, B. J. (1998). Bromine activation in the troposphere by the dark reaction of O₃ with seawater ice. <https://doi.org/10.1029/1998GL900078>

Pratt, K., Custard, K., Shepson, P. et al., (2013). Photochemical production of molecular bromine in Arctic surface snowpacks. *Nature Geosci* 6, 351–356, <https://doi.org/10.1038/ngeo1779>

Sturges, W. T., Cota, G. F., Buckley, P. T. (1997). Vertical profiles of bromoform in snow, sea ice, and seawater in the Canadian Arctic. *J. Geophys. Res.*, <https://doi.org/10.1029/97JC01860>

Yokouchi, Y., Taguchi, S., Saito T., Tohjima, Y., Tanimoto, H., Mukai, H. (2006). High frequency measurements of HFCs at a remote site in east Asia and their implications for Chinese emissions. *Geophysical Research Letters*, 33, [10.1029/2006GL026403](https://doi.org/10.1029/2006GL026403).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 13件）

1. 著者名 Nomura Daiki, Abe Hiroto, Hirawake Toru, Ooki Atsushi, Yamashita Youhei, Murayama Aiko, Ono Kazuya, Nishioka Jun	4. 巻 196
2. 論文標題 Formation of dense shelf water associated with sea ice freezing in the Gulf of Anadyr estimated with oxygen isotopic ratios	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Progress in Oceanography	6. 最初と最後の頁 102595 ~ 102595
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.pocean.2021.102595	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Hirawake Toru, Oida Joji, Yamashita Youhei, Waga Hisatomo, Abe Hiroto, Nishioka Jun, Nomura Daiki, Ueno Hiromichi, Ooki Atsushi	4. 巻 197
2. 論文標題 Water mass distribution in the northern Bering and southern Chukchi seas using light absorption of chromophoric dissolved organic matter	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Progress in Oceanography	6. 最初と最後の頁 102641 ~ 102641
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.pocean.2021.102641	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nishioka Jun, Hirawake Toru, Nomura Daiki, Yamashita Youhei, Ono Kazuya, Murayama Aiko, Shcherbinin Alexey, Volkov Yuri N, Mitsudera Humio, Ebuchi Naoto, Wakatsuchi Masaaki, Yasuda Ichiro	4. 巻 198
2. 論文標題 Iron and nutrient dynamics along the East Kamchatka Current, western Bering Sea Basin and Gulf of Anadyr	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Progress in Oceanography	6. 最初と最後の頁 102662 ~ 102662
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.pocean.2021.102662	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Steiner Nadja, Nomura Daiki, Tedesco Letizia, van Franeker Jan Andries, van Leeuwe Maria A, Wongpan Pat et al.	4. 巻 9
2. 論文標題 Climate change impacts on sea-ice ecosystems and associated ecosystem services	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Elementa: Science of the Anthropocene	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1525/elementa.2021.00007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Abe Hiroto, Nomura Daiki, Hirawake Toru	4. 巻 198
2. 論文標題 Salinity regime of the northwestern Bering Sea shelf	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Progress in Oceanography	6. 最初と最後の頁 102675 ~ 102675
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.pocean.2021.102675	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto-Kawai Michiyo, Tamura Takeshi, Watanabe Eiji, Nishioka Jun, Nomura Daiki, Makabe Ryusuke, Mizobata Kohei, Sayaka Yasunaka	4. 巻 30
2. 論文標題 Decadal vision in oceanography 2021: Polar oceans	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Oceanography in Japan	6. 最初と最後の頁 159 ~ 178
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5928/kaiyou.30.5_159	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tozawa Manami, Nomura Daiki, Nakaoka Shinichiro, Kiuchi Masaaki, Yamazaki Kaihe, Hirano Daisuke, Aoki Shigeru, Sasaki Hiroko, Murase Hiroto	4. 巻 127
2. 論文標題 Seasonal Variations and Drivers of Surface Ocean pCO ₂ in the Seasonal Ice Zone of the Eastern Indian Sector, Southern Ocean	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Geophysical Research: Oceans	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2021JC017953	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Waga Hisatomo, Fujiwara Amane, Hirawake Toru, Suzuki Koji, Yoshida Kazuhiro, Abe Hiroto, Nomura Daiki	4. 巻 201
2. 論文標題 Primary productivity and phytoplankton community structure in surface waters of the western subarctic Pacific and the Bering Sea during summer with reference to bloom stages	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Progress in Oceanography	6. 最初と最後の頁 102738 ~ 102738
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.pocean.2021.102738	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Miller Lisa, Fripiat Francois, Moreau Sebastien, Nomura Daiki, Stefels Jacqueline, Steiner Nadja, Tedesco Letizia, Vancoppenolle Martin	4. 巻 101
2. 論文標題 Implications of Sea Ice Management for Arctic Biogeochemistry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Eos	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2020E0149927	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Kanna Naoya, Sugiyama Shin, Fukamachi Yasushi, Nomura Daiki, Nishioka Jun	4. 巻 34
2. 論文標題 Iron Supply by Subglacial Discharge Into a Fjord Near the Front of a Marine Terminating Glacier in Northwestern Greenland	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Global Biogeochemical Cycles	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2020GB006567	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Wongpan Pat, Nomura Daiki, Toyota Takenobu et al.	4. 巻 61
2. 論文標題 Using under-ice hyperspectral transmittance to determine land-fast sea-ice algal biomass in Saroma-ko Lagoon, Hokkaido, Japan	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Annals of Glaciology	6. 最初と最後の頁 454 ~ 463
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1017/aog.2020.69	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Fransson Agneta, Chierici Melissa, Nomura Daiki et al.	4. 巻 61
2. 論文標題 Influence of glacial water and carbonate minerals on wintertime sea-ice biogeochemistry and the CO2 system in an Arctic fjord in Svalbard	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Annals of Glaciology	6. 最初と最後の頁 320 ~ 340
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1017/aog.2020.52	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Toyota Takenobu, Ono Takashi, Tanikawa Tomonori, Wongpan Pat, Nomura Daiki	4. 巻 61
2. 論文標題 Solidification effects of snowfall on sea-ice freeze-up: results from an onsite experimental study	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Annals of Glaciology	6. 最初と最後の頁 299 ~ 308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1017/aog.2020.49	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Chamberlain, E. J, Rokitta, S, Rost, B, D' Angelo, A, Creamean, J, Loose, B, Ulfsbo, A, Fong, A. A, Hoppe, C. J. M, Droste, E, Nomura, D, Bowman, J. S.
2. 発表標題 Identifying microbial drivers of biological oxygen production and uptake in the central Arctic Ocean.
3. 学会等名 Ocean Sciences Meeting, online. (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kawaguchi, Y, Koenig, Z, Hoppman, M, Nomura, D, Granskog, M, Inoue, J, Katlein, C, Marcel, N, the MOSAIC OCEAN Team
2. 発表標題 Interfacial generation of internal waves and turbulent heat flux due to enhanced inertial motion for deformed sea-ice floe: Preliminary results from MOSAIC expedition
3. 学会等名 European Geophysical Union, General Assembly 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Nomura, D, Web, A, Li, Y, Dall'osto, M, Schmidt, K, Droste, E, Chamberlain, E, Kawaguchi, Y, Inoue, J, Damm, E, DeLille, B.
2. 発表標題 Effects of lead width variation, re-freezing and mixing events on lead water structure in the central Arctic.
3. 学会等名 European Geophysical Union, General Assembly 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Nomura, D.
2. 発表標題 Cryosphere-atmosphere biogeochemical cycles: Insights from Arctic Ocean drifting campaign
3. 学会等名 Japan Geoscience Union (JpGU) Meeting, online (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daiki Nomura, L. Zhan, B. Delille et al.
2. 発表標題 Air-ice CO2 fluxes in the central Arctic
3. 学会等名 Arctic Frontire 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 野村大樹	4. 発行年 2021年
2. 出版社 海文堂出版	5. 総ページ数 96
3. 書名 凍る海の不思議	

〔産業財産権〕

〔その他〕

Daiki Nomura: sea ice biogeochemisrty https://sites.google.com/view/daikinomura/home
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	数下 彰啓 (Yabushita Akihiko) (70371151)	九州大学・総合理工学研究院・准教授 (17102)	
研究分担者	山下 洋平 (Yamashita Youhei) (50432224)	北海道大学・地球環境科学研究院・准教授 (10101)	
研究分担者	大木 淳之 (Ooki Atsushi) (70450252)	北海道大学・水産科学研究院・教授 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ベルギー	リエージュ大学			
ドイツ	アルフレッドウェグナー極地海洋研究所			
英国	イーストアングリア大学			