

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2020

課題番号：16H02929

研究課題名(和文) 海洋沿岸におけるヨウ素循環の解明 - 有機物分解に伴うヨウ素の化学形態変化 -

研究課題名(英文) Iodine cycle in coastal environment- chemical speciation affected by decomposition of organic matter decomposition-

研究代表者

大木 淳之(Ooki, Atsushi)

北海道大学・水産科学研究院・准教授

研究者番号：70450252

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：北海道噴火湾では、春の珪藻ブルームの後、海底付近の海水中でヨードエタンの濃度が高まる現象が発見されていた。有機ヨウ素化合物が海底堆積物から発生すると考え、海洋堆積物の観測を始めた。噴火湾の堆積物の表面では、春の珪藻ブルーム中から、ヨードエタンとヨードメタンの濃度高まることがわかった。ブルーム期間にプランクトンネットで珪藻凝集物を集め、ガラス瓶に密封して冷暗所に置いた。すると、3日目から、ガラス瓶内でヨードエタンの濃度が高くなることが確認された。珪藻凝集物から、ヨードエタンとヨードメタンが発生することを明らかにした。珪藻の無菌株を使った培養実験でも同様の結果を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

海洋植物が海水中のヨウ素を吸収して有機ヨウ素ガスを作っている。有機ヨウ素ガスが大気へ揮発することで大気中にヨウ素が供給され、大気化学に影響を与えている。北海道噴火湾で海洋観測を行ったところ、植物プランクトンの珪藻が大増殖するときに、海洋堆積物中で有機ヨウ素ガスの一種であるヨードエタンの濃度が高まること、その1か月後には底層水中でも高まることを発見した。珪藻の培養実験により、冷暗所にて珪藻凝集物からヨードエタンが発生することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have found the increase of iodoethane concentrations in the bottom water of the Funka Bay, Hokkaido, Japan, 1 month after the spring diatom bloom. We made a hypothesis that volatile organic compounds are produced from ocean sediment, and carried out ocean sediment observation in the Funka Bay and Bering and Chukchi Seas. From the repetitive observation in the Funka Bay, we found drastic increase of iodoethane in the surface of the sediment on sea floor during the spring diatom bloom. And we carried out dark incubation using diatom aggregate collected by plankton net during the bloom. The incubation experiment results showed that the diatom aggregate produced iodoethane 3 days after the start of the experiment. Another incubation using sterile diatom culture also showed the same results.

研究分野：海洋化学

キーワード：ヨウ素 珪藻 揮発性有機化合物 ブルーム

## 1. 研究開始当初の背景

地球表層で動的なヨウ素の大部分は海水中に無機ヨウ素として存在し、海洋植物がヨウ素を摂取することで海洋生態系に有機態として取り込まれる。そして、海洋植物由来の有機ヨウ素ガスが大気へ揮散することで、大気や陸域にもヨウ素が供給される。陸域のヨウ素の多くは河川に流れて海に戻る。ヨウ素循環を駆動しているのは海洋植物であり、生物生産性の高い海域が重要な役割を果たしていると推測される。なお、海水中の無機ヨウ素の濃度は 500 nmol/L くらい、有機ヨウ素ガスは極僅かで 2nmol/L にも満たない。このように極微量な有機ヨウ素ガスが、大気へのヨウ素の運び屋として大事と考えられる。ヨウ素は光を吸収し、反応性が高く、親生物元素であるため環境中で複雑な挙動をする。例えば、海洋由来の有機ヨウ素は光化学反応を経て大気中オゾン破壊する(WMO, 2010)。原子力発電に由来する放射性ヨウ素の拡散でも注目されていて、ヨウ素の地球化学的循環を調べる基礎研究が必要とされている。

## 2. 研究の目的

海洋植物に由来する有機ヨウ素ガスの発生が地球のヨウ素循環を駆動すると考えられている。しかし、海洋での発生メカニズムには不明な点が多く、沿岸海域での放射性ヨウ素の拡散を予測するなど、社会的な要請には答えられていない。事前調査により、北海道噴火湾では珪藻ブルームから約 1 カ月後の有機物分解期に複数の有機ヨウ素ガス成分の濃度が急激に増えること、西部北極海のチャクチ海陸棚の底層水に高濃度の有機ヨウ素ガスが蓄積していることを発見した。これらの海域には、珪藻由来の有機物が多量に堆積している。堆積物中での有機物分解が有機ヨウ素ガスの発生に関与している説を提唱し、それを裏付けるための海洋観測を実施する。さらに、有機物分解のボトル実験より本仮説を検証して、海洋沿岸におけるヨウ素循環の解明に迫る。

## 3. 研究の方法

### 3.1 海洋観測

北海道大学練習船うしお丸航海にて、2016 年 4 月より北海道噴火湾の中央海盆部( St 30 )にて時系列観測を始めた。各年の 2 月、3 月上旬、3 月下旬、4 月、5 月、6 月、8 月、10 月、12 月に観測を行った。同練習船おしよる丸航海にて、2018 年 7 月と 2019 年 7 月に、ベーリング海陸棚とチャクチ海陸棚で海洋観測を実施した。CTD ニスキン採水観測にて、鉛直方向に海水を採取した。アシュラ採泥器観測(うしお丸)とマルチプルコア観測(おしよる丸)にて、海洋堆積物の柱状サンプルを採取した。柱状サンプルの堆積物直上水を採取した。堆積物試料を厚さ 1 cm 毎に切り分けて、ポリエチレン製袋に入れた。堆積物に素焼きのポット状フィルターを挿しこみ、シリンジを用いて堆積物中の間隙水を吸引し過した。海水試料と堆積物の間隙水試料をガラス瓶に入れ、飽和 HgCl<sub>2</sub> 溶液を添加して生物活動を停止させた。海水と間隙水の試料水中の有機ヨウ素ガスの濃度を、パージ&トラップーガスクロマトグラフ質量分析装置を用いて測定した。

### 3.2 培養実験 自然海水中の珪藻凝集物

噴火湾で珪藻ブルーム中(2019 年 3 月と 2020 年 3 月)に、深度 87 m から海表面までプランクトンネットを鉛直曳きして、プランクトンを採取した。珪藻ブルーム中には、珪藻は大きな群体を形成しているので、多量の珪藻凝集物が採取された。珪藻凝集物を含む海水 900 mL から、10 mL を分取して、海水 100 mL を入れたガラス瓶(容量 200 mL)に入れた。その培養ガラス瓶にブチルゴムセプタムを付けてアルミシールをして密封した。培養ガラス瓶を冷暗所に置いて、毎日(最大 42 日目まで)ガラス瓶のヘッドスペース部分の気体を吸引し、気体中の有機ガス成分を吸着樹脂に冷却トラップした。冷却トラップされた有機ガス成分を、加熱脱離してガスクロマトグラフー質量分析計に導入、有機ヨウ素ガス成分(ヨードエタンやヨードメタン)の濃度を測定した。同様の培養ガラス瓶に、過剰量のヨウ化物イオン(目的濃度 8 μmol/L)を入れた実験区、ヘッドスペース吸引に使うキャリアガスを純窒素(無酸素実験)と純空気(有酸素実験)にする実験区を設けた。

### 3.3 培養実験 無菌培養で増殖させた珪藻のタラシオシラ株

無菌培養で増殖させた珪藻のタラシオシラ・ノルデンスキオルディを用いて、上記と同様の方法で培養実験を行った。初期培養する段階で、培地にヨウ化物イオンとヨウ素酸イオン

を添加する実験区、添加しない実験区を設けた。

## 4. 研究成果

### 4.1 海洋観測（噴火湾における時系列観測）

海水と堆積物間隙水に含まれる有機ヨウ素ガス成分の鉛直分布の時系列データを得た。毎年、3月初旬から珪藻ブルーム（クロロフィル濃度 15  $\mu\text{g/L}$  以上）が観測された。高濃度クロロフィルは水深 96 m の海底付近まで到達していた。海底付近には光が届かないので、海底付近の高濃度クロロフィルは、表層で生産された珪藻が沈降して底層水に貯まっていたことが考えられた。もしくは、沈降途中の珪藻を捉えたともいえる。珪藻ブルームが発生するとともに、多量の珪藻凝集物が沈降して、その多くが海底面に堆積することがわかった。珪藻ブルームの最盛期頃（3月中旬）から、海洋堆積物の間隙水中のヨードエタンとヨードメタン濃度が急激に高まることが捉えられた。その時点では、底層水中の両化合物の濃度は低いままであった。珪藻ブルーム最盛期の1カ月から、底層水中の両化合物の濃度が高くなり、8月頃まで底層水中の高濃度が維持された。このことは、堆積物中で両化合物が発生し、それが底層水に供給され、底層水中濃度が上昇したことを示唆した。

いっぽう、5月から8月にかけて、噴火湾の中層では、同一水塊内でヨードエタンの濃度が低下する現象が捉えられた。また、堆積物表面（0~1 cm）ではヨードエタンの濃度が極めて高いのに対して、その直下（堆積物1 cm以深）から、ヨードエタンの濃度が低くなっていた。これらの濃度低下は、堆積物中や中層水中で、ヨードエタンが微生物により急速に分解されていることを示唆した。

### 4.2 培養実験の結果

珪藻ブルームの最中から、海底堆積物表面の両化合物の濃度が高くなったので、その原因物質は海底に堆積したばかりの珪藻凝集物であることが考えられた。同時期に水柱の珪藻凝集物をプランクトンネットで採取して、培養実験に供したところ、培養実験の開始から3日後から培養ボトル内のヨードエタンとヨードメタンの濃度が高まる現象が捉えられた。したがって、珪藻凝集物を冷暗所におくと、数日後には両化合物が発生すると結論付けた。この培養ボトルにヨウ化物イオンを添加すると、両化合物の発生量が著しく増えることも分かった。両化合物の発生には、珪藻体内に蓄えられていたヨウ化物イオンが使われるだけでなく、細胞外にあるヨウ化物イオンも使われることがわかった。

珪藻のタラシオシラ・ノルデンスキオルディの無菌株を大量に培養したのち、ガラス瓶に移して冷暗所で培養する実験を行った。その結果、バクテリアがいない（もしくは、少ない）条件にもかかわらず、ヨードエタンやヨードメタンの発生が確認された。したがって、これらの化合物の発生にはバクテリアの作用が必須ではないことが明かになった。また、タラシオシラ株を初期培養する段階で、その培地にヨウ化物イオンを添加するとヨードエタンやヨードメタンは発生するが、添加しないと両化合物は発生しないことがわかった。いっぽう、初期培養にヨウ素酸イオンを添加しても、両化合物は発生しなかった。したがって、珪藻が増殖するときに、珪藻細胞が海水中のヨウ化物イオンを取り込まない限り、両化合物は発生しないことが明かになった。

噴火湾の珪藻ブルームで生産される珪藻凝集物の量とヨードエタンの生成速度から、底層水中でのヨードエタンの濃度増加を見積もったところ、実際に観測された濃度増加よりも小さい結果が得られた。つまり、実際の海水中では、培養ボトルで見られたよりも多くのヨードエタンが発生していたようである。その原因として推測されたのが、海底堆積物からのヨウ化物イオンの供給である。2017年に噴火湾水中のヨウ化物イオン濃度をボルタンメトリー法で測定したところ、珪藻ブルームの後（5月や6月）から、底層水中でヨウ素酸イオンの濃度が低下し、ヨウ化物イオンの濃度が上昇する現象が捉えられた。これは、還元的な環境にある堆積物中でヨウ素酸イオンが還元されて消失し、ヨウ化物イオンが生まれた結果と解釈できる。珪藻ブルームの後、数か月間も底層水中や堆積物中で高濃度のヨードエタンが保たれた理由として、堆積物からのヨウ化物イオンの供給により、ヨードエタン生成が長期に渡って維持されたことが考えられた。

### 4.3 ベーリング海とチャクチ海での海洋観測の結果を合わせたまとめ

2018年と2019年の7月にベーリング海とチャクチ海の陸棚域で海洋観測を実施した。海水と堆積物中の有機ヨウ素ガス成分の鉛直分布を得た。ヨードエタンについては、海底付近で高濃度、堆積物表面で極めて高濃度であった。これは噴火湾の結果と同じである。極域海洋の陸棚域でも、珪藻が優占しているので、海底面に堆積した珪藻凝集物からヨードエタンが発生して高濃度をもたらしたと考えられた。以上より、沿岸海域の堆積物は、ヨードエタンやヨードメタン発生のホットスポットであることが結論付けられた。しかし、噴火湾の結果から示唆されたように、ヨードエタンは微生物により速やかに分解されている可能性が考えられた。堆積物由来（珪藻凝集物由来）のヨードエタンは、堆積物と接する底層水中のヨードエタンの濃度を顕著に高めること

はあっても、中層から表層にもたらされるまでに、その多くが微生物により分解されることが考えられた。したがって、大気へのヨウ素供給の効果については限定的な可能性がある。いっぽう、ベーリング海峡北側では、水が鉛直的に混ぜられており、このような場所では、表面から底層まで、比較的高い濃度のヨードエタンが見られた。鉛直的に混ぜられた場所では、堆積物由来のヨードエタンが大気に供給され得ると考えられた。

堆積物由来の有機ヨウ素ガス(主にヨードエタンとヨードメタン)の大気への影響については、流れのある浅い海峡や海岸近くで水が鉛直的に混ぜられているところに限られるだろう。今後は、そのような場所での調査を実施して、堆積物由来の影響を調べる必要がある。また、本研究では亜寒帯から極域の沿岸域の調査に限られたが、亜熱帯や熱帯の陸棚域でも同様の調査を行う必要がある。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kataoka Takafumi, Ooki Atsushi, Nomura Daiki	4. 巻 34
2. 論文標題 Production of Dibromomethane and Changes in the Bacterial Community in Bromoform-Enriched Seawater	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Microbes and Environments	6. 最初と最後の頁 215 ~ 218
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1264/jsme2.ME18027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 NOMURA D, WONGPAN P, TOYOTA T, TANIKAWA T, KAWAGUCHI Yusuke, ONO Takashi, ISHINO Tomomi, TOZAWA Manami, TAMURA Tetsuya P., YABE Itsuka S., SON Eun Yae, VIVIER Frederic, LOURENCO Antonio, LEBRUN Marion, NOSAKA Yuichi, HIRAWAKE Toru, OOKI Atsushi, AOKI Shigeru, ELSE Brent, FRIPIAT Francois, INOUE Jun, V. Martin	4. 巻 38
2. 論文標題 Saroma-ko Lagoon Observations for sea ice Physico-chemistry and Ecosystems 2019 (SLOPE2019)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of Glaciological Research	6. 最初と最後の頁 1 ~ 12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5331/bgr.19R02	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamashita Youhei, Yagi Yuki, Ueno Hiromichi, Ooki Atsushi, Hirawake Toru	4. 巻 124
2. 論文標題 Characterization of the Water Masses in the Shelf Region of the Bering and Chukchi Seas With Fluorescent Organic Matter	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Geophysical Research: Oceans	6. 最初と最後の頁 7545 ~ 7556
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2019JC015476	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hideyoshi Yamaoka, Tetsuya Takatsu, Kota Suzuki, Naoto Kobayashi, Atsushi Ooki, Mitsuhiro Nakaya	4. 巻 85
2. 論文標題 Annual and seasonal changes in the assemblage of planktonic copepods and appendicularians in Funka Bay before and after intrusion of Coastal Oyashio Water	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 FISHERIES SCIENCE	6. 最初と最後の頁 1077-1087
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s12562-019-01345-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Atsushi Ooki, Ryuta Shida, Masashi Otsu, Hiroji Onishi, Naoto Kobayashi, Takahiro Iida, Daiki Nomura, Kota Suzuki, Hideyoshi Yamaoka, Tetsuya Takatsu	4. 巻 75
2. 論文標題 Isoprene production in seawater of Funka Bay, Hokkaido, Japan	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Oceanography	6. 最初と最後の頁 485-501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10872-019-00517-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sasayama Ryohei, Hioki Nanako, Morita Yuichiroh, Isoda Yutaka, Imai Keiri, Ooki Atsushi, Kuma Kenshi	4. 巻 74
2. 論文標題 Upward transport of iron at the west shelf edge?slope of the Okinawa Trough in the East China Sea	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Oceanography	6. 最初と最後の頁 367 ~ 379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10872-018-0468-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Abe Hiroto, Sampei Makoto, Hirawake Toru, Waga Hisatomo, Nishino Shigeto, Ooki Atsushi	4. 巻 6
2. 論文標題 Sediment-Associated Phytoplankton Release From the Seafloor in Response to Wind-Induced Barotropic Currents in the Bering Strait	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Frontiers in Marine Science	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fmars.2019.00097	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 南川 佳太, 伊藤 駿, 孟 繁興, 宮下 直也, 大木 淳之
2. 発表標題 北海道噴火湾における海洋堆積物中揮発性有機ヨウ素化合物の時系列観測
3. 学会等名 日本地球化学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤 駿, 南川 佳太, 伊藤 駿, 孟 繁興, 宮下 直也, 大木 淳之
2. 発表標題 北海道噴火湾における堆積物中の硫化物及び栄養塩の時系列観測
3. 学会等名 日本地球化学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Ooki, Ryuta Shida, Masashi Otsu, Hiroji Onishi, Naoto Kobayashi, Takahiro Iida, Daiki Nomura, Kota Suzuki, Hideyoshi Yamaoka, Tetsuya Takatsu
2. 発表標題 Isoprene productions in seawater of the Funka Bay, Hokkaido, Japan
3. 学会等名 SOLAS open conference
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木島聡志、南川佳太、大木淳之
2. 発表標題 北部ベーリング海におけるイソプレン、プロモホルム、ジプロモメタンの分布
3. 学会等名 日本地球化学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大木淳之、金子圭吾、大津将史、南川佳太、木島聡志、野村大樹
2. 発表標題 植物プランクトン増殖と死滅における有機ガスの発生
3. 学会等名 日本地球科学連合大会(JPGU)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大津将史、大木淳之、野村大樹
2. 発表標題 北海道噴火湾における揮発性有機臭素化合物とイソプレンの時系列観測
3. 学会等名 2017年日本地球化学会年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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	野村 大樹  (Nomura Daiki)  (70550739)	北海道大学・水産科学研究院・准教授    (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
---------	---------