

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22710018

研究課題名（和文）北西太平洋の混合域における臭素系ハロカーボンの高濃度現象の解明

研究課題名（英文）High concentration of brominated halocarbons in the mixed water region of the northwest Pacific

研究代表者

大木 淳之 (OOKI ATSUSHI)

北海道大学・大学院水産科学研究院・准教授

研究者番号：70450252

研究成果の概要（和文）：北西太平洋の混合域北部(40-42°N, 145-160°E)で表面海水中の臭素系ハロカーボン (CH₃Br, CH₂Br₂, CHBr₃) が高濃度になる現象を捉えた。また、30°N では亜表層に顕著な濃度極大が見られたのに対して、45°N では表層から亜表層にかけて一様な鉛直分布が見られた。臭素系ハロカーボンの水平・鉛直分布の特徴は、混合層の形成過程、大気への放出、植物プランクトンによる生成のバランスで決まることが考えられた。

研究成果の概要（英文）：High concentrations of brominated halocarbons (CH₃Br, CH₂Br₂, CHBr₃) were found in the mixed water region of the northwest Pacific (42-44°N, 145-160°E). Obvious concentration maximum of the halocarbons were found in the subsurface layer of the southern mixed water (30°N), while the uniform vertical distributions were found in the subarctic water (45°N) from surface to subsurface layer. The horizontal-vertical distribution of brominated halocarbons would be determined from mixed layer formation process, air-sea gas exchange, and phytoplankton production of halocarbons.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：環境動態解析

科研費の分科・細目：化学海洋

キーワード：揮発性有機ハロゲン化合物、VOC、海洋起源、海洋大気、混合層

1. 研究開始当初の背景

大気中の有機ハロゲン化合物（ハロカーボン）はオゾン破壊に寄与するなど化学反応に重要な役割を果たしている。成層圏で臭素がオゾンを破壊する効率は塩素の50倍もあることから、成層圏に供給される臭素の起源が注目されてきた。下部成層圏に供給される臭

素のうち、自然起源の臭素系ハロカーボン（臭化メチル:CH₃Br、ジブロモメタン:CH₂Br₂、ブロモホルム:CHBr₃など）の寄与が約5割を占め、そのうちCHBr₃やCH₂Br₂などの短寿命成分が占める割合（約4割）は大きい(World Meteorological Organization, 2007)。海洋はCHBr₃やCH₂Br₂の主要な起源と考えられて

いる。海岸付近の気中や海水中で高濃度が頻りに観測されることから、大型藻類がそれらの主要な発生源と信じられてきた (e. g. Carpenter and Liss, 2000)。一方、海洋の広大な面積を占める外洋域でも過飽和の CHBr_3 や CH_2Br_2 が観測されることから (e. g. Yamamoto et al., 2001)、植物プランクトンによる生成の寄与も無視できない。しかし、グローバルスケールでは大型藻類由来と植物プランクトン由来の分配比は明らかにされていない。外洋域における臭素系ハロカーボンの分布を把握すること、その分布を特徴づける要因を知ることが必要とされている。

2. 研究の目的

外洋域における臭素系ハロカーボンの濃度分布を明らかにするため、北西太平洋の混合域およびその周辺域で海洋モニタリングを実施する。海水中ハロカーボンの濃度が急激に変わるのは、海洋の前線付近や小規模渦など数十キロメートルスケールの海洋構造に対応している。研究船を利用した海洋観測でその濃度変化を捉えるためには、1~2 時間間隔で海水中のハロカーボンを測定する必要がある。船舶観測により多成分ハロカーボンを高分解能(1~2 時間毎)でモニタリングする。海洋観測ステーションでは深度別に海水を採取して、臭素系ハロカーボンの鉛直分布を測定する。同時に海洋環境因子(水温、栄養塩、クロロフィルなど)を測定して、高濃度の臭素系ハロカーボンが出現する時空間的な分布と環境因子との関係を見出す。観測海域の海水を用いて植物プランクトンの培養実験を行い、臭素系ハロカーボンの生成を実験的に調べる。

3. 研究の方法

2011 年 7~8 月に北西太平洋の混合域~亜寒帯域で海洋観測(JAMSTEC 研究船: 白鳳丸 KH-11-7 GEOTRACES 航海)を実施した。白鳳丸の航跡を図 1 に示す。この側線で臭素系ハロカーボンの表面モニタリングを実施した。

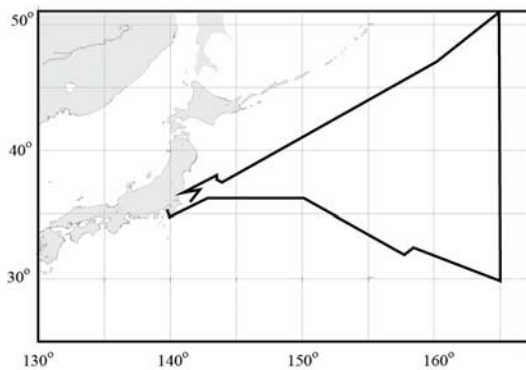


図 1 白鳳丸航海(KH-11-07)の航路図(太線)

海水中のハロカーボンを気相に抽出するための前処理として、気液平衡装置(EQ 装置)とパージ&トラップ装置(P&T 装置)を併用した。海水から抽出した気体試料中のハロカーボン濃度を測定するシステムとして、自動大気濃縮器/ガスクロマトグラフ/質量分析計

(GC/MS) を用いた。EQ 装置と GC/MS を組み合わせて、表面海水中の臭素系ハロカーボン濃度を定量した。個別ボトルに採取した海水試料については、P&T 装置を用いて海水中のハロカーボンを気相に抽出した。P&T 装置と GC/MS を組み合わせて、鉛直分布試料と培養実験試料の測定をおこなった。装置の概略を図 2 に示す。

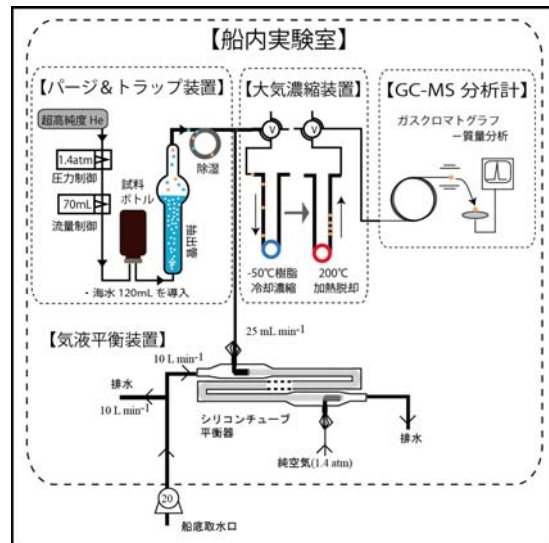


図 2 臭素系ハロカーボンのモニタリングシステム

混合域の表層海水を採取して培養ボトルに封入し、恒温インキュベータ(現場水温に設定)に培養ボトルを入れて疑似太陽光(可視光のみ)を照射した。7 日間プランクトンを培養したのち培養ボトルを回収した。培養ボトル中の臭素系ハロカーボンの濃度変化(培養前と後)を船上にて測定した。

4. 研究成果

臭素系ハロカーボン (CH_3Br , CH_2Br_2 , CHBr_3) の大気と海水中分圧の緯度分布を図 3 に示す。GC-MS システムではハロカーボン濃度(dry mole air fraction: ppt)を定量した。1 気圧下、理想気体を仮定した場合に $\text{ppt}=\text{patm}$ (圧力単位)となる。図中の 40°N を境に CHBr_3 と CH_2Br_2 の海水中分圧が不連続に変化した。 CH_3Br も 40°N で不連続な高濃度値が見られた。 40°N 以北は低水温・低塩分 ($\text{SST}<17^\circ\text{C}$ 、 $\text{SSS}<34.5$) の亜寒帯系水に覆われており、混合域は $30\text{--}40^\circ\text{N}$ と判断される。混合域では高緯度ほど(水温が低いほど)臭素系ハロカーボン分圧が高くなった。混合域では亜寒帯前

線(40°N 付近)に近いほど生物生産性が高い傾向があるので、植物プランクトンが臭素系ハロカーボンを活発に放出した結果と考えられる。つまり、海洋表層の生物生産量が臭素系ハロカーボン濃度に直接反映されたことが考えられる。いっぽう、亜寒帯域表層では、臭素系ハロカーボン分圧は高緯度側(45-50°N)で高くなり(CH₃Br:6ppt→9ppt, CH₂Br₂:1.3ppt→1.7ppt, CHBr₃:1.8ppt→2.5ppt)、生物生産性とハロカーボン濃度の間には関係が見られなかった。亜寒帯域では、CH₃Br の大気と海水分圧は平衡状態に近かったが、CH₂Br₂ と CHBr₃ については大気分圧に比べて海水分圧の方が高かった。CH₂Br₂ と CHBr₃ は混合域から亜寒帯域にかけて、海洋が放出源であった。

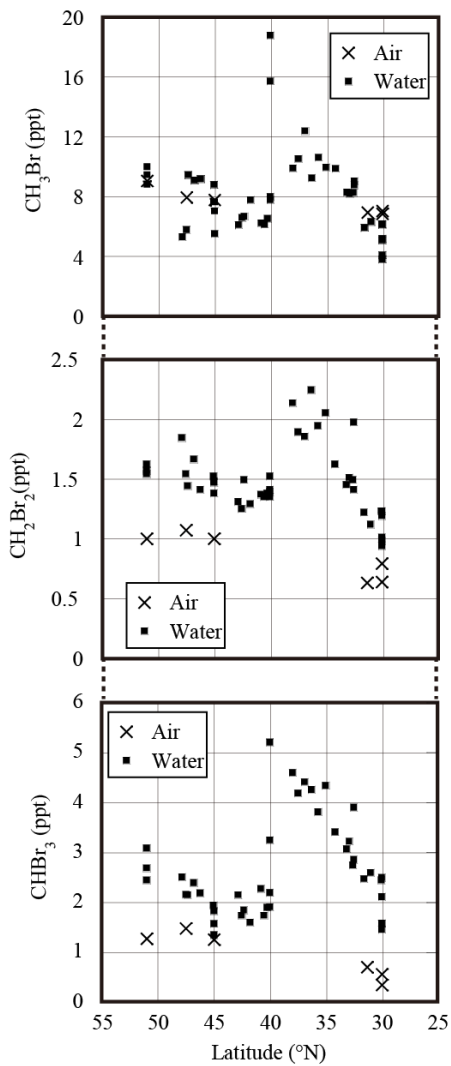


図3 大気と表面海水中のハロカーボン分圧

次に、海洋観測ステーションで深度方向に採取した海水の分析結果(CH₂Br₂ と CHBr₃ のみ)を図4 (30°N, 40°N, 45°N) に示す。30°N の表層では CHBr₃ と CH₂Br₂ の濃度が低く、亜

表層に顕著な濃度極大が見られた。亜表層に濃度極大が現れる理由として、表層水中のハロカーボンは大気へ放出されて濃度が低下すること、亜表層水中のハロカーボンが蓄積したことの二つが考えられる。30°N は表層の CHBr₃ 濃度(1.5 pmol/L)と CH₂Br₂ 濃度(0.7 pmol/L)が 40°N や 45°N に比べて 1/4 程度しかなかったのに対して、亜表層の濃度(CHBr₃ = 7 pmol/L, CH₂Br₂ = 5 pmol/L)を他の海域(40°N, 45°N)と比べると、30°N の方が 1.5~3 倍も高かった。つまり、温暖な海では表層水中の濃度は低い、亜表層に多く蓄積している状況にあることがわかった。CHBr₃ と CH₂Br₂ の海水中寿命(大気への放出による損失を除く)は数十日~数年程度と比較的長い(水温に依存し 2-4°C では数年になる)。春季に亜表層に密度躍層が形成されてから、本観測時(7-8月)まで 4-5 ヶ月間経過したものと思われる。つまり、亜表層に見られた CHBr₃ や CH₂Br₂ の濃度極大は 4-5 ヶ月間かけて蓄積されたものと推測される。したがって、春季から観測時まで数カ月間の“積算生物生産

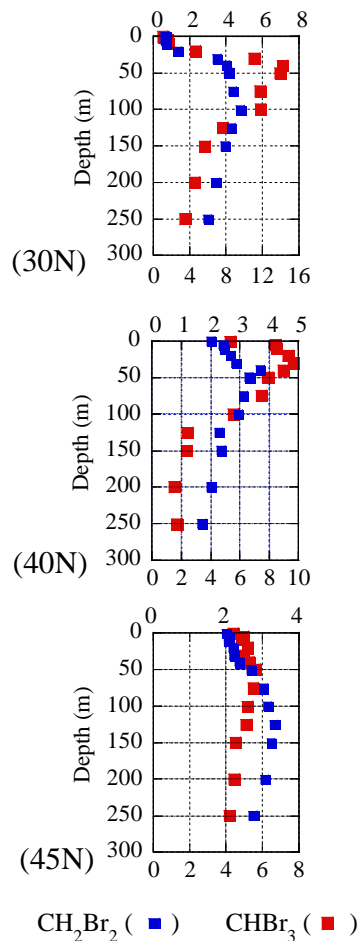


図4 鉛直分布

(横軸下段CHBr₃と横軸上段CH₂Br₂)

量”が亜表層の臭素系ハロカーボン濃度に反映されると考えるべきである。高緯度側(45°N)で亜表層に明瞭な濃度極大が見られなかった理由として、夏場でも表層と亜表層の間で鉛直混合が起こった可能性が挙げられる。これは、水温や塩分躍層が形成される時間スケール(数日~数週間)よりも、長い時間スケール(数週間以上)でゆっくり混合が起こるケースが想定される。今後、混合層の形成過程と生物起源ハロカーボン濃度の関係を詳しく調べる必要がある。

いっぽう、表層水中の臭素系ハロカーボン濃度を説明するには、大気への放出を考える必要がある。表層水中の臭素系ハロカーボンの寿命(大気への放出損失だけを考慮)は数日(風速が10m/s以上)~数十日(風速が4m/s程度)と大きな幅を持つ。表層水中のハロカーボンは常に大気と接して失われてしまうので、表層水中濃度は観測時の生物生産性に反映されやすいことが考えられる。40°Nの表層水を採取し栄養塩を添加して培養実験を行ったところ、7日間でCH₂Br₂やCHBr₃濃度が約2倍に増えることを確認した。混合域の植物プランクトンが増殖すれば臭素系ハロカーボンが増えることがいえる。しかし、栄養塩を添加せずに培養しても植物プランクトンは増殖せず、臭素系ハロカーボンの濃度もほとんど変化しなかった。自然状態(栄養塩を添加せず)ではハロカーボンの生成速度はかなり遅い可能性がある。今後、植物プランクトンによるハロカーボン生成速度を詳しく解析するとともに、亜表層と表層の混合状態と大気への放出速度を考慮して海水中濃度を説明する必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

1. Nomura, D., A. Ooki, D. Simizu and M. Fukuchi, Bromoform concentrations in slush-layer water in Antarctic fast ice, *Antarctic Science*, 23, 1-6, doi: 10.1017/S0954102011000459, (2011).
2. Ooki, A. and Y. Yokouchi, Dichloromethane in the Indian Ocean: Evidence for in-situ production in seawater, *Marine Chemistry*, 124, 119-124, doi: 10.1016/j.marchem.2011.01.001, (2011).
3. Ooki, A. and Y. Yokouchi, Determination of Henry's law constant of halocarbons in seawater and Sea-to-air flux of iodoethane (C₂H₅I) in the Indian and Southern oceans

based on partial pressure measurements, *Geochemical Journal*, 45, e1-e7, <http://www.terrapub.co.jp/journals/GJ/pdf/2011e/450200e1.pdf>, (2011).

4. Yokouchi, Y., T. Saito, A. Ooki, and H. Mukai, Diurnal and seasonal variations of iodocarbons (CH₂CI, CH₂I₂, CH₃I, and C₂H₅I) in the marine atmosphere, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 116, D06301, doi: 2010JD015252, (2011).

[学会発表] (計3件)

1. 大木淳之, 野村大樹, 飯田高大, 横内陽子, 海水中のプロモホルムを水塊の化学トレーサーにする研究, 日本海洋学会春季大会, つくば市, 2012年3月26日~3月30日.
2. 大木淳之, 横内陽子, 海洋から大気へ放出される有機ヨウ素化合物の特徴, 日本地球化学会年会, 札幌市, 2011年9月14日~9月16日.
3. 大木淳之, 横内陽子, 児玉武稔, 古谷研, 武田重信, 津田敦, 北西太平洋と南北インド洋における表面海水中イソプレン濃度の測定, 日本海洋学会春季大会, 柏市, 2011年3月22日~3月26日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大木 淳之 (OOKI ATSUSHI)

北海道大学・大学院水産科学研究院・准教授
研究者番号: 70450252

(2) 研究協力者

横内 陽子 (YOKOUCHI YOKO)

独立行政法人国立環境研究所・化学環境研究領域・室長

研究者番号: 20125230