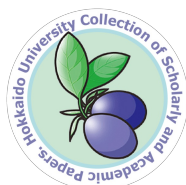




HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	北海道噴火湾におけるブロモホルム分布の季節変動
Author(s)	大木, 淳之; 三輪, 一爾; 大西, 広二 他
Citation	分析化学, 62(12), 1071-1078 https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.62.1071
Issue Date	2013-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/54677
Type	journal article
File Information	62_1071.pdf



報 文

北海道噴火湾におけるブロモホルム分布の季節変動

大木 淳之^{®1}, 三輪 一爾^{2,3}, 大西 広二¹, 亀井 佳彦², 小林 直人², 久万 健志¹

2011年10月から2012年8月まで約2か月ごとに北海道噴火湾（内浦湾）で海洋観測を行った。海岸と沿岸、海盆域で海水を採取し揮発性有機ハロゲン化合物（ハロカーボン）の濃度をガスクロマトグラフ質量分析計にて測定した。海洋が主要起源と考えられているブロモホルムの濃度分布を捉え、同一水塊での濃度変化から起源推定を行った。植物プランクトンの大増殖が起こる3月から4月にかけて噴火湾海盆域では、ブロモホルムの濃度が約1.3倍になった（上昇率 $5 \text{ pmol L}^{-1} \text{ month}^{-1}$ ）。この上昇は植物プランクトンによるブロモホルム生産によるものと考えられた。海岸付近の大型藻類の成長が活発になる4月から8月は、海岸付近でブロモホルム濃度が急上昇してから高濃度域が湾全体に広がり、海盆域平均で濃度が約1.7倍になった（上昇率 $4 \text{ pmol L}^{-1} \text{ month}^{-1}$ ）。この上昇は大型藻類によるブロモホルム生産によるものと考えられた。噴火湾のブロモホルム濃度の変化は植物プランクトンと大型藻類の両方の影響を受けることが分かった。

1 緒 言

大気中の揮発性有機化合物（volatile organic compound: VOC）には反応性が高く大気化学反応に重要な役割を果たしているものがある。VOCの中でハロゲンを含むものを、揮発性有機ハロゲン化合物（以下ハロカーボン）といい、これらは、光化学反応によりハロゲン原子を放出して大気中のオゾンに触媒的に破壊する働きを持つ。オゾンは大気化学反応の中心的役割を担う反応性微量気体であること、メタンに次ぐ温室効果気体であることから、オゾンを破壊する成分としてハロカーボンが注目されている¹⁾。主なハロカーボンとして、メタンの水素原子がフッ素や塩素、臭素、ヨウ素と置き換わったハロメタン類がある。ハロメタンをいくつか挙げると、CFC-11 (CCl_3F)、CFC-12 (CCl_2F_2)、クロロメタン (CH_3Cl)、ジクロロメタン (CH_2Cl_2)、トリクロロメタン（もしくはクロロホルム、 CHCl_3 ）、ブロモメタン (CH_3Br)、ジブロモメタン (CH_2Br_2)、トリブロモメタン（もしくはブロモホルム、 CHBr_3 ）、ヨードメタン (CH_3I)、クロロヨードメタン (CH_2ClI)、ジヨードメタン (CH_2I_2) などがある。フッ素を含むフロン類はほぼすべてが人為起源であるが、ヨウ素や臭素を含むハロカーボンについては海洋植物が主な起源と考えられている。海水には豊富にハロゲンイオン (Cl^- , Br^- , I^-) が溶けているので、

海洋植物は容易にハロゲンを摂取できるのであろう。海洋植物由来のハロカーボンは古くから注目されており、海洋植物を培養すると様々なハロカーボン類が生成されることが確認されている²⁾。最近、海洋バクテリアによるハロカーボン生成と消費が確認されたり³⁾⁴⁾、無生物的な化学反応でもハロカーボンが生成されることが指摘されている⁵⁾⁶⁾。海洋起源のハロカーボンの中でもブロモホルムに関しては全球収支を見積もる研究が進んでいて、大気と海水中のブロモホルム濃度の報告値を網羅的に集計して全球フラックス [$10 (3\text{--}22) \text{ Gmol Br yr}^{-1}$] が求められた⁷⁾。ブロモホルムについては海洋起源が圧倒的な割合を占めており、その分布は海岸や沿岸に偏っている。海岸に接した水域面積は全海洋の0.3%を占めるにすぎないが、ブロモホルム放出量の23%を占める。大陸棚域からの放出量は48%、外洋域からの放出量は29%である。海岸付近でブロモホルムが多く発生しているのは、大型藻類が活発に放出するからである。このように過去の知見から、ブロモホルムの海洋分布やフラックスを概観することはできるのだが、その季節変化までは捉えられていない。仮に季節変化を捉えたとしても、その水が何処から流れてきたのかが不明では、ブロモホルムの起源（大型藻類もしくは植物プランクトン）を推定するのは難しい。つまり、海水の履歴を把握できる場所でハロカーボン濃度の季節変化を調べ、その起源を推定するのが理想的である。北海道噴火湾（内浦湾）は半閉鎖的な湾で外洋の親潮系水と黒潮系水が年二回入れ替わることが知られており、海水の履歴を把握しやすい。そこで本研究では噴火湾をモデル海域として、ブロモホルムの季節変化を捉えその起源を推定することを目的と

[®] E-mail: ooki@fish.hokudai.ac.jp

¹ 北海道大学大学院水産科学研究院: 041-8611 北海道函館市港町 3-1-1

² 北海道大学水産学部: 041-8611 北海道函館市港町 3-1-1

³ 現在所属 東京大学大気海洋研究所: 277-8564 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

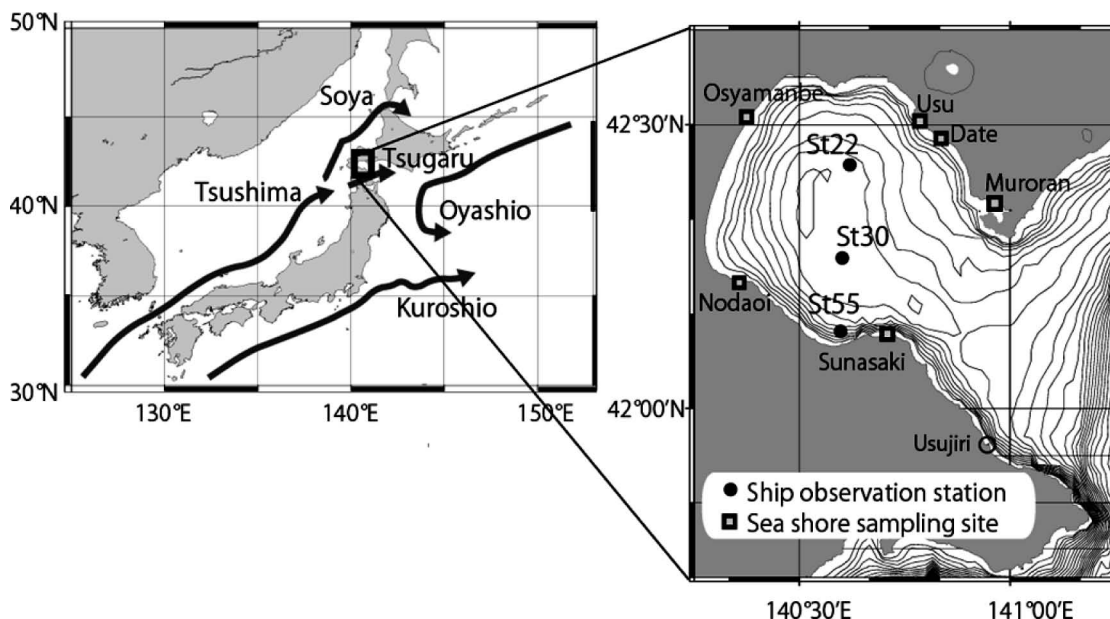


Fig. 1 Sampling locations in the Funka Bay (right panel) and illustration of the water current around the Japanese Islands (left panel)

The locations of St22 and St30 are classified as basin area, and St55 is coastal area.

した。

2 手 法

2・1 練習船うしお丸による噴火湾観測

北海道大学水産学部附属練習船うしお丸の実習航海にて、2011年10月から2012年8月までおよそ隔月に噴火湾で海洋観測を実施した。北海道大学では噴火湾を水平格子状にステーションを定めて観測を継続している。噴火湾の最深部（95 m）は湾中央付近にあり St30 として主要観測ポイントに定めている。海盆域 St30 を中心として緯度方向に鉛直断面を得るため、北側海盆域の St22（水深 90 m）と南側沿岸域の St55（水深 60 m）の合計 3 地点で鉛直方向に海水を採取した。St22, 30, 55 の位置を Fig. 1 に示した。鉛直採水ステーションでは、水温と塩分、クロロフィル蛍光値の深度分布を連続的にモニターするセンサー類を海面からウインチを使って降下させた。このセンサー類は採水ボトル（容積 10 L）を 6 本取り付け付けた円形架台（ニスキン-ロゼット採水装置）に取り付けてあり、鉛直分布を得ると同時に任意の深度で海水を採取できる。表面バケツ採水と底層バンドン採水を加えた採水層は 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 m と底層である。ニスキンとバンドン採水ボトルから、褐色ガラス瓶（120 mL）に試料海水を分取した。ブチルゴムセブタムとアルミキャップで密封する際に、ガラス瓶の破損を防ぐため 0.5 mL 程の空気をデッドスペースとして入れた。一般大気中のプロモホルム濃度（数十 ppt 以下）を考慮すると、デッドスペース空気由来のコンタミネーション（ $0.05 \sim 0.5 \text{ pmol L}^{-1}$ ）は無視

できる。試料海水中のハロカーボン、クロロフィル、栄養塩類、溶存酸素の各濃度を測定した。クロロフィル測定では、石英フィルター上に汙過した植物プランクトン中の色素を DMF（ジメチルホルムアミド）で抽出し、抽出液の蛍光強度を測った。栄養塩類の測定は吸光光度法（technicon autoanalyzer 使用）、溶存酸素の測定はウインクラ法にて測定した。ハロカーボン濃度の測定法については別章に記載する。本研究では水温と塩分データを水塊区分に用いて、クロロフィル濃度を植物プランクトン量の指標に用いた。

2・2 遠投式採水器（Lc-MIWA）による海岸水のサンプリング

2012年6月以降は練習船による海洋観測に合わせて、噴火湾の海岸 6 地点（Fig. 1）で海岸の海水を採取した。噴火湾は 150 km に及ぶ海岸線に囲まれており、噴火湾一円で海岸水の採取を継続するにはかなりの労力を要する。通常、海岸水を採取するには、波打ち際でバケツを手を持ち海水が汲まれる。しかし、波打ち際には砂が混入するし、気泡が入ってしまうので、海水中の微量ガス成分を測定するには適さない。したがって、海岸より 10 m 沖（波が碎ける位置より沖側）で水深 1 m の海水を採取する必要がある。また、波打ち際でも荒天時は大変な危険を伴うので、安全かつ効率的な採水方法が欠かせない。そこで海岸サンプリングに先立ち、遠投式採水器（long casting style of marine instant water sampling apparatus: Lc-MIWA）を開発した。これは、採水瓶（120 mL）と重りを糸先に付け、

リール式の釣り竿で遠投して採水する原理だ (Fig. 2)。採水瓶の口はブチルゴム栓とアルミキャップで締め、ブチルゴム栓に高低差のある二本のステンレス管 (外径 1/8 インチ) を挿した。採水瓶が海中に沈むと海水が徐々に入る仕組みになっている。水深 1 m の海水を採取するように採水瓶より手前 1 m の位置に浮きを取り付けた。採水瓶を遠投するので、採水瓶には保護ネットを被せて破損を防いだ。採水瓶に海水が徐々に入る様子は、透明の塩ビ管 (2 m) に水を満たして採水瓶を降下する実験により確認した。採水瓶が水深 1 m まで降下する時間 (2~3 秒) に入る海水の量は瓶容量の 1 割以下であった。採水瓶を上下逆にしてステンレス管から試料海水を流し、褐色ガラス瓶 (32 mL) に海水を注いで封入した。この Lc-MIWA により、海岸 1 か所での採水作業は最短 15 分で済み、噴火湾一円 6 か所の海岸観測も 1 日で完了した。

2.3 測定手法

海水中のハロカーボンの測定は、大気中のハロカーボンと炭化水素類をモニタリングするシステム⁸⁾を海水測定に応用したものである⁹⁾¹⁰⁾。以下に測定手順をまとめた (Fig. 3)。① 試料海水の全量 (120 mL or 32 mL) をパージ管に送液して海水中の VOC を He バブリングで追い出し、② VOC を含んだパージガスをパーマピュアドライヤーで除湿、③ TenaX TA 樹脂をステンレス管 (1/16 インチ) に

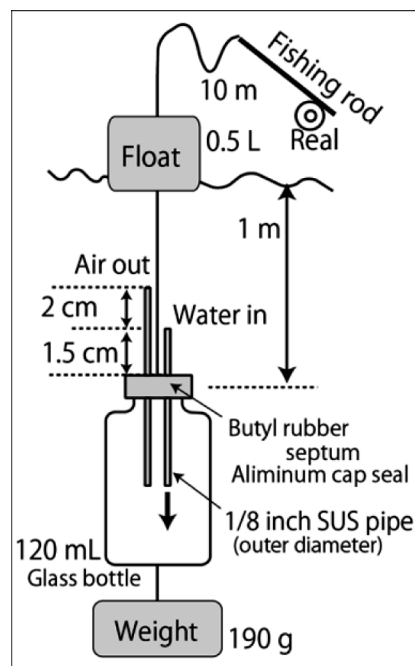


Fig. 2 Illustration of Lc-MIWA (Long casting style of Marine Instant Water sampling Apparatus)

Seawater off the coast (10 m) at 1 m depth was collected in a bottle by Lc-MIWA. The sea-shore water sampling could be safely done within 15 minutes.

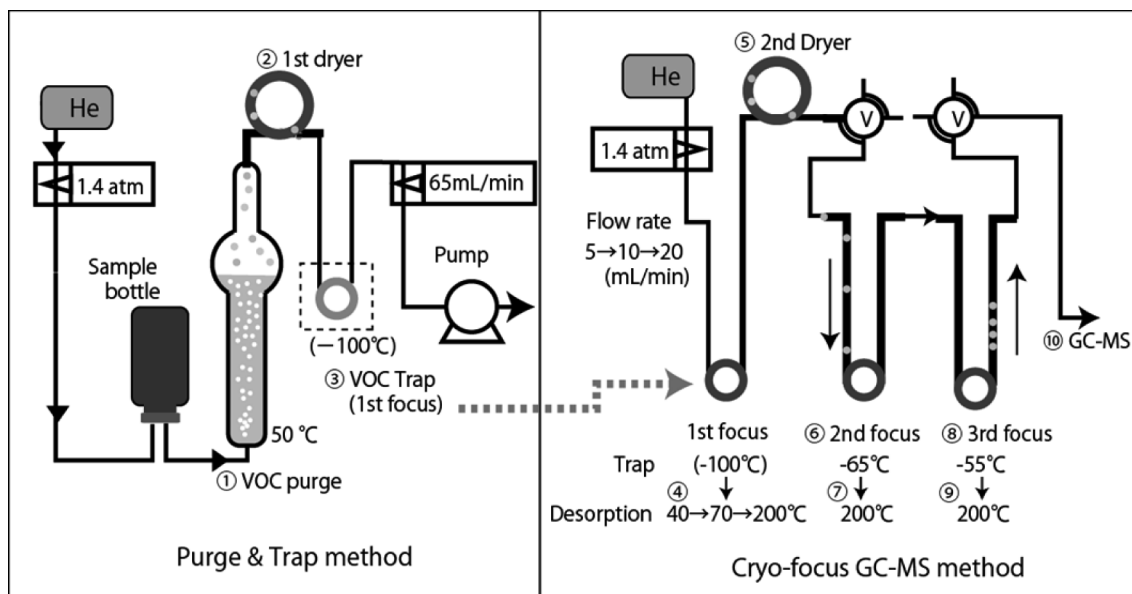


Fig. 3 VOC measurement by the Purge & Trap – Cryo-focus GC-MS method

① The total volume of seawater in the bottle (120 mL or 32 mL) was transferred to a purge vessel. ② The purged gas was dehumidified by a PERMA PURE dryer. ③ The VOCs were trapped in a cold-trap at -100°C . The cold-trap had a polymer adsorbent (10 mg of Tenax TA) in a stainless-steel tube (1/16 inch outer diameter). ④&⑤ The VOCs were thermally desorbed from the trap, and then dehumidified by a PERMA PURE dryer. ⑥-⑩ The VOCs were focused by the cryo-trap & thermal desorption method according to a method by Yokouchi et al. (2006).

充填したトラップに VOC を冷却濃縮 (-100°C), ④ He キャリヤーにて $+200^{\circ}\text{C}$ で VOC を加熱脱離, ⑤ VOC を含むキャリヤーガスをパーマピュアドライヤーで再除湿, ⑥ -65°C で再濃縮 (Carboxene1000 と CarboxpackB を 1/16 インチ管に充填), ⑦ $+200^{\circ}\text{C}$ で VOC を加熱脱離, ⑧ -55°C で再濃縮 (TenaxTA と Carboxene1000 を 1/32 インチ管に充填), ⑨ $+200^{\circ}\text{C}$ で加熱脱離, ⑩ ガスクロマトグラフィー-質量分析: GC-MS [Agilent 製 5973/6890, CP-PoraBondQ キャピラリーカラム (50 m, 膜厚 5.0 μm), 選択イオン検出 (SIM) モード] へ導入. 一般的に①~③の操作をパージ&トラップ操作と呼ぶ. ⑥~⑩の操作が大気中ハロカーボンモニタリングのために開発されたシステムである. 質量分析 (MS) の真空系へ混入する水蒸気を最小限に抑えるため, 試料気体をパーマピュアドライヤーで2回除湿した. 2012年6月までは1回除湿で済ませており, 偶発的に僅かな水蒸気が混入することがあった. 2012年6月のサンプルの分析途中で水蒸気が混入したためプロモホルムの感度低下が起こった. 2012年6月の海洋観測サンプルでプロモホルム分析は欠測とした. 2012年8月以降の分析では, パージガスを2回除湿するとともに, 加熱脱離時の昇温を段階的 ($40^{\circ}\text{C} \rightarrow 70^{\circ}\text{C} \rightarrow 200^{\circ}\text{C}$) にすること, He フローを段階的 ($5 \rightarrow 10 \rightarrow 20 \text{ mL min}^{-1}$) に速くすることにより, 水蒸気混入を最小限に抑えた. 本法における検出限界と定量限界の S/N 比をそれぞれ3及び10と定めると, 検出限界は 0.5 pmol L^{-1} , 定量限界は 1.5 pmol L^{-1} であった. プロモホルム濃度を 10 pmol L^{-1} とした標準試料を6回繰り返し測定した相対標準偏差は10%であった. また, 同一海水を2本のガラス瓶に採取して半年間の保存性をチェックしたところ, -0.7% の減衰率でプロモホルム濃度が低下した. 採水後, 半年以内で分析すれば保存性に問題はないといえる (本研究では1か月以内に分析).

3 結果と解析

3.1 水塊構造

日本列島周辺には低温・低塩分の親潮と高温・高塩分の黒潮が流れている. 黒潮から分岐した対馬暖流が日本海を北上して, 一部が津軽海峡に抜けて津軽暖流水として太平洋に注ぐ. 宗谷海峡を抜けた宗谷暖流水は根室海峡を抜けて, 一部は親潮系水やオホーツク海の水と混ざりながら沿岸親潮として北海道に沿って南下する (Fig. 1). 本研究の対象海域である噴火湾には, 夏から秋にかけて中深層に津軽暖流水が入り, 春に表層から (沿岸) 親潮系水が入る. 春から夏にかけて噴火湾内にある親潮系水が昇温して, 噴火湾固有の夏季噴火湾表層水を形成する. 噴火湾に流入する親潮系水の水温・塩分の範囲は $-1 \sim 2.5^{\circ}\text{C} \cdot 32.6 \sim 33.0 \text{ psu}$, 津軽暖流水は $8 \sim 15^{\circ}\text{C} \cdot 33.6 \sim 34.2 \text{ psu}$ である¹¹⁾. (psu は practical salinity unit 実用塩分単位のこと,

ほぼ‰に等しい) この水温・塩分範囲に収まる水塊を津軽暖流水 (T) と親潮系水 (O) とする. 噴火湾の水塊構造を区分して Table 1 にまとめた. 夏季噴火湾表層水を O(SF) と記し, これらの水塊が混ざりつつある状況を O(SF) $\rightarrow$ T や T $\rightarrow$ O と記した. 海洋表面でよく混ぜられた層を表層混合層 (surface mixed layer: S.mix), それ以深の層を深層 (deep layer: Deep) と呼び, 水深 5 m の海水密度に比べて $+0.25 \text{ kg m}^{-3}$ だけ上昇した水深を表層混合層深度と定義した. 表層混合層の定義としては水深 5 m の水温に比べて -1°C や -0.2°C の水深と定義することもあるが (花輪, 1988; Oka ら, 2007), 夏季噴火湾では表面付近の水温勾配が大きくなるので密度偏差を利用した. なお, 数日の時間スケールで混合層が形成される過程を議論する際には密度差として $+0.03 \sim 0.125 \text{ kg m}^{-3}$ が使われるが (Oka ら, 2007 など), 本観測では密度躍層の下部水深がおおよそ $+0.25 \text{ kg m}^{-3}$ に相当したので, 数十日スケールの大きな水塊構造を議論するには $+0.25 \text{ kg m}^{-3}$ が妥当と判断した. 海水中のクロロフィル-a 濃度は現存する植物プランクトン量の指標に用いることができるので, 各層の深度とクロロフィル-a 濃度の平均値を Table 1 にまとめた. 観測期間における水塊区分や水塊流入の特徴は過去に報告されているのとはほぼ同じである. 10月から混合層深度が深くなり, 12~3月は冬季鉛直混合が活発で混合層深度が底層まで到達した. 3月には表層から親潮系水が流入し始めて, 全層で水塊区分は T $\rightarrow$ O になった. その後, 鉛直混合が弱まって, 4月には表層混合層と深層に水塊が区分された. 4月の深層水塊の塩分・水温は3月の水塊 (T $\rightarrow$ O) とほぼ一致していたので, これらの水塊は同じとみなせる. 一方, 3月から4月にかけて親潮系水が表層から流入し続けて, 4月の表層はほぼ親潮系水 (O) に置き換わっていた. 4月から8月にかけて表層の親潮系水は昇温して成層化が進んだ. この表層水塊は噴火湾内に滞留していたので, 河川水が流入し若干の塩分低下が見られるものの, 4月から8月の表層水はほぼ同じ水塊とみなせる. 噴火湾の水塊構造の様子を Fig. 4 にまとめた.

3.2 プロモホルム濃度の季節変化と起源推定

表層混合層と深層のプロモホルム濃度の各ステーション平均値, 海盆域 (St22 と St30) と沿岸域 (St55) に分けた平均値, 全ステーション平均値を Table 1 にまとめた. まず, 全ステーション平均からプロモホルム濃度の季節変化の概要を述べる. 2011年10月の濃度が 18 pmol L^{-1} で, 鉛直混合が活発になり生物生産性の低い12月に最低濃度 (15 pmol L^{-1}) を記録した. 3月以降は濃度が上昇し続けて8月に最高 (52 pmol L^{-1}) を記録した.

次に同一水塊でのプロモホルム濃度 (海盆域平均値) の変化を述べる. 前章で述べたように, 季節を追って同一水

Table 1 Water type and concentrations of chlorophyll-*a* and CHBr₃ in the Funka Bay

Date	Stn.	Layer ^{a)}	Depth/m	Temp/°C	Sal./psu	Water type	Chl- <i>a</i> / μg L ⁻¹	Ave ^{b)}	CHBr ₃ / pmol L ⁻¹	Ave
2011										
10/24	St22	S.mix	0-40	15.4	33.4	O(SF) → T	1.4		16	
		Deep	40-80	11.4	33.8	T	0.27		18	
	St30	S.mix	0-40	15.6	33.5	O(SF) → T	1.5		16	
		Deep	40-90	10.3	33.8	T	0.18	0.80 ^b	13	16 ^b
	St55	S.mix	0-20	14.9	33.2	O(SF) → T	1.6		25	
		Deep	20-60	11.1	33.7	T	0.17	0.65 ^c	23	24 ^c
						Total		0.75		18
12/14	St22	S.-bot	0-79	8.8	33.8	T	0.49		15	
	St30	S.-bot	0-86	9.0	33.8	T	0.55	0.52 ^b	14	15 ^b
	St55	S.-bot	0-60	8.9	33.8	T	0.61	0.61 ^c	15	15 ^c
						Total		0.55		15
2012										
3/4	St22	S.-bot	0-80	2.5	33.3	T → O	3.2		20	
	St30	S.-bot	0-88	2.6	33.3	T → O	3.6	3.4 ^b	19	20 ^b
	St55	S.-bot	0-61	2.4	33.3	T → O	3.1	3.1 ^c	21	21 ^c
						Total		3.3		20
4/13	St22	S.mix	0-40	2.8	32.9	O	0.49		25	
		Deep	40-82	2.5	33.3	T → O	1.4		27	
	St30	S.mix	0-60	2.5	32.9	O	7.0		24	
		Deep	60-87	2.5	33.2	T → O	1.9	3.2 ^b	25	25 ^b
	St55	S.mix	0-30	2.8	32.7	O	4.9		39	
		Deep	30-60	2.8	33.2	T → O	1.8	3.4 ^c	25	32 ^c
						Total		3.2		27
6/1	St30	S.mix	0-15	11.1	31.5	O(SF)	0.67		— ^{c)}	
		Deep	15-86	4.1	32.6	O(SF)	0.52		—	
						Total		0.55		
8/24	St22	S.mix	0-10	23.4	31.8	O(SF)	0.63		52	
		Deep	10-77	9.3	32.9	O(SF) → T	0.62		36	
	St30	S.mix	0-5	22.8	32.0	O(SF)	0.40		46	
		Deep	5-87	8.7	33.0	O(SF) → T	0.42	0.52 ^b	45	42 ^b
	St55	S.mix	0-5	22.9	31.5	O(SF)	0.53		125	
		Deep	5-63	11.0	32.7	O(SF) → T	0.55	0.55 ^c	67	72 ^c
						Total		0.53		52

a) Surface mixed layer (S.mix) depth was defined as the depth where the potential density has increased by 0.25 kg m⁻³ compared to that at the reference depth of 5 m. Deep layer was from the surface mixed layer depth to the bottom. Surface mixed layer reached to the bottom during winter (S.-bot). Water type description: T, Tsugaru warm water (temp. 8–15 °C, sal. 33.6–34.2 psu); O, Oyashio cold water (temp. -1–2.5 °C, sal. 32.6–33.0 psu); O(SF), Oyashio water heated in the Funka Bay (Oyashio type summer Funka Bay water); T → O, Transition water from Tsugaru to Oyashio water; O(SF) → T, Transition water from Oyashio to Tsugaru water. b) Aerages of chlorophyll-*a* and CHBr₃ concentrations at basin stations (St22 and St30) noted by superscript 'b' and coastal station (St55) noted by superscript 'c'. c) CHBr₃ data was not obtained by an analytical error.

塊を捉えることができたのは、3月（全層）から4月（深層）の水塊（T → O）と4月（表層）から8月（表層）の水塊（O, O(SF)）である。3～4月の水塊（T → O）でプロモホルム濃度の変化率は+5 pmol L⁻¹ month⁻¹であった。この時期のクロロフィル-*a*濃度は平均3.2～3.3 μg L⁻¹で植物プランクトンブルームとされるレベルに達していたので、プロモホルム濃度が上昇した要因として植物プランクトンによる生産が考えられた。4～8月の水塊（O, O(SF)）でプロモホルム濃度の変化率は+4 pmol L⁻¹ month⁻¹であった。6月以降のクロロフィル-*a*濃度は平均0.53～0.55 μg L⁻¹で植物プランクトンは疎らに存在する状況であった。海盆域では植物プランクトン量が減るものの、4月以

降日射が増えて水温が上昇する8月下旬までは海岸付近の大型藻類が成長する。この時期に海盆域でプロモホルム濃度が上昇した要因として、後述するように、海岸付近の大型藻類が生産したプロモホルムが湾全体に広がったと考えた。植物プランクトンと大型藻類によるプロモホルム生産は同じくらいの濃度変化率（4～5 pmol L⁻¹ month⁻¹）をもたらした。

ステーションごとの平均値を比べたところ、12月と3月は海盆域と沿岸域の3ステーション間でプロモホルム濃度に大きな差は見られなかった。冬季は鉛直・水平的によく混ぜられている状況にあった。それ以外の季節では沿岸域 St55 の濃度が高い傾向がみられた。8月の沿岸域平均は海

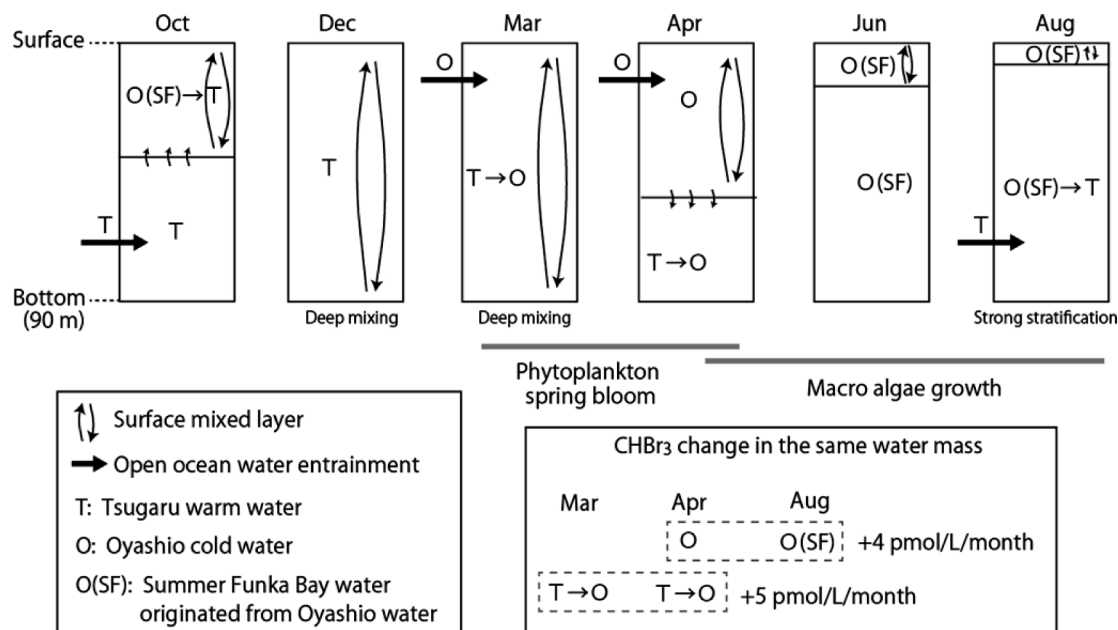


Fig. 4 Water mass structure of the Funka Bay and the change of the bromoform concentration in the same water mass

Tsugaru warm water (T) flow into the bottom layer of the Funka Bay during late summer – early winter. In December, Funka Bay water was filled in the Tsugaru warm water, and the seawater was well mixed in the winter (December – March). Oyashio cold water (O) flowed into the surface layer of the Funka Bay during spring – early summer. In June, Funka Bay water was filled in the Oyashio water, which had been warmed in the Bay (summer Funka Bay water, O(SF)). In mid-summer (August), the surface layer was stratified (thin mixed layer). The same water mass (T → O transition water) was found in the deep layer from March to April, and the same water mass (O → O(SF) water) was found in the surface layer from April to August. The bromoform concentration increased at a rate of 4–5 pmol L⁻¹ month⁻¹ in the same water masses.

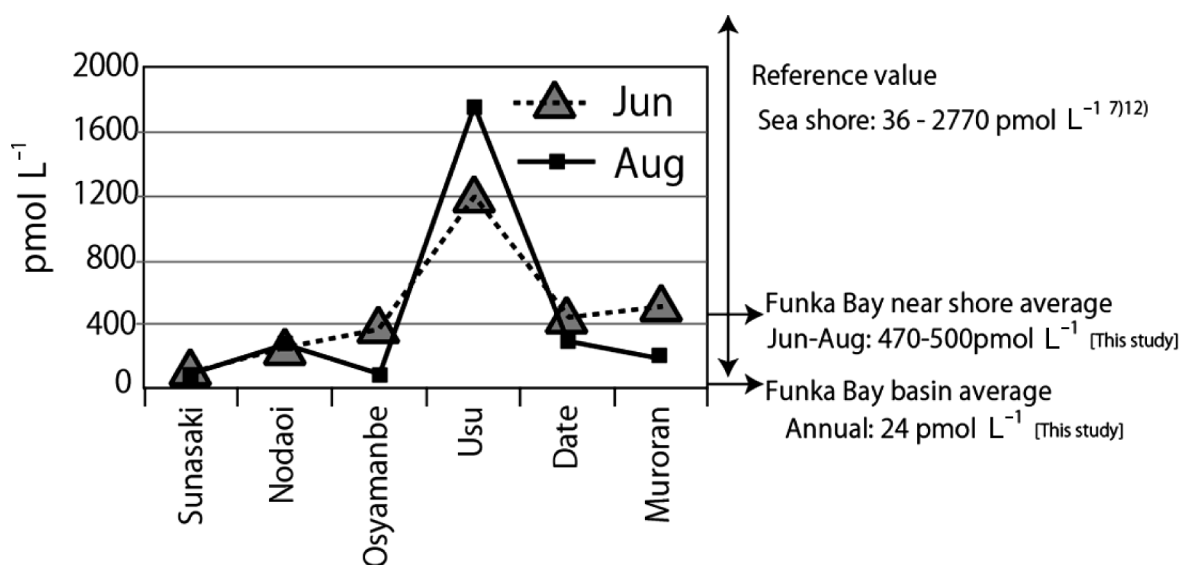


Fig. 5 Bromoform concentrations in sea-shore water (June and August)

盆地平均の1.8倍、10月の沿岸域平均は海盆地平均の1.5倍であった。さらに、8月の沿岸域では表層水のブロモホルム濃度 (125 pmol L⁻¹) が顕著に高かった。次に、2012年6月と8月に噴火湾一円の海岸6か所で採取した海水のブロモホルム濃度を示す (Fig. 5)。6月の海岸水のブロモ

ホルム濃度は平均 500 pmol L⁻¹、最低 140 pmol L⁻¹ (湾口部の砂崎)、最高 1200 pmol L⁻¹ (有珠) であった。8月のブロモホルム濃度は平均 470 pmol L⁻¹、最低 110 pmol L⁻¹ (湾口部の砂崎)、最高 1800 pmol L⁻¹ (有珠) であった。海岸水の平均値 (470 ~ 500 pmol L⁻¹) は海盆地平均の10 ~

20 倍に達した。湾口部で最低値を記録したのは外洋水の影響が強いためと考えられるが、それでも海盆域平均の 2 倍以上である。両月とも、最高濃度が観測されたのは岩礁帯で大型藻類が目視でも確認できる有珠であった。夏場は、大型藻類が繁茂する海水ではプロモホルム生産が活発で、高濃度のプロモホルムを含む海岸水が海盆域に広がり湾全体の濃度を押し上げたことが推測された。

既往研究で報告されている海岸水中のプロモホルム濃度は $36 \sim 2770 \text{ pmol L}^{-1}$ ⁷⁾ と大きな幅を持つが、本研究結果もその範囲内に収まる。噴火湾の海盆域と沿岸域の平均濃度 ($15 \sim 42 \text{ pmol L}^{-1}$, $15 \sim 72 \text{ pmol L}^{-1}$) も陸棚域の報告値⁷⁾ ($7.7 \sim 237 \text{ pmol L}^{-1}$) の範囲内である。また、12 月の噴火湾で記録した最低濃度 (15 pmol L^{-1}) は、外洋域の全球平均値⁷⁾ (17 pmol L^{-1}) に近い。このように、噴火湾は海岸域、陸棚域、外洋域の特徴をそれぞれ見せるので、水塊区分をすればプロモホルム収支を見積もることができるだろう。ただし、本研究では大気中プロモホルム濃度を測定しなかったため、大気揮散分を考慮することができなかった (2012 年 10 月から大気測定を始めている)。今後、海水と大気中のプロモホルムを同時に測定して、噴火湾内でのプロモホルム生成、大気への放出、外洋水との入れ替わりを評価する必要がある。

謝 辞

本研究は公益財団法人鉄鋼環境基金より研究助成 (H24 海水中トリハロメタンの測定法の開発と沿岸域におけるモニタリング) を受けて実施した。また、北海道大学水産学部練習船うしお丸の実習航海を利用してサンプリングを行ったので、うしお丸乗組員に感謝申し上げる。

文 献

- 1) World Meteorological Organization : “Scientific Assessment of Ozone Depletion”, (2010).
- 2) S. Manley, K. Goodwin, W. J. North : *Limnol. Oceanogr.*, **37**, 1652 (1992).
- 3) S. Amachi, Y. Kamagata, T. Kanagawa, Y. Muramatsu : *Appl. Environ. Microbiol.*, **67**, 2718 (2001).
- 4) R. Tokarczyk, K. D. Goodwin, E. S. Saltzman : *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 1808 (2003).
- 5) U. Richter, D. W. R. Wallace : *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L23S03 (2004).
- 6) M. Martino, G. P. Mills, J. Woeltjen, P. S. Liss : *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L01609 (2009).
- 7) B. Quack, D. W. R. Wallace : *Global geochemical cycles*, **17**, GB1004 (2003).
- 8) Y. Yokouchi, S. Taguchi, T. Saito, Y. Tohjima, H. Tanimoto, H. Mukai : *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L21814 (2006).
- 9) A. Ooki, Y. Yokouchi : *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 5706 (2008).
- 10) A. Ooki, Y. Yokouchi : *Geochem. J.*, **45**, e1 (2011).
- 11) 大谷清隆, 木戸和男 : 北大水産彙報, **31**, 84 (1980).
- 12) L. J. Carpenter, P. S. Liss : *J. Geophys. Res.*, **105**, 20539 (2000).

Seasonal Variations of Bromoform Distribution in the Funka Bay

Atsushi OOKI^{®1}, Kazuji MIWA^{2,3}, Hiroji ONISHI¹, Yoshihiko KAMEI², Naoto KOBAYASHI² and Kenshi KUMA¹[®] E-mail : ooki@fish.hokudai.ac.jp¹ Graduate School of Fisheries Sciences, Hokkaido University, 3-1-1, Minato-cho, Hakodate-shi, Hokkaido 041-8611² Faculty of Fisheries, Hokkaido University, 3-1-1, Minato-cho, Hakodate-shi, Hokkaido 041-8611³ Present address, Atmosphere Ocean Research Institute, University of Tokyo, 5-1-5, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-8564

(Received July 3, 2013; Accepted September 9, 2013)

A shipboard observation was conducted in Funka Bay of Hokkaido from October 2011 to August 2012. Volatile organic halogenated compounds (halocarbons) in seawater collected at coastal, basin and sea shore sampling sites were measured by purge and trap GC-MS method. The spatial and temporal distributions of bromoform (CHBr_3) were obtained, and we analyzed the origin of the compound. The minimum concentration of bromoform (15 pmol L^{-1}) was found in December. The bromoform concentration in the basin area increased from 20 pmol L^{-1} to 25 pmol L^{-1} at a rate of $5 \text{ pmol L}^{-1} \text{ month}^{-1}$ during the phytoplankton spring bloom period (March-April). This increase would have been derived from the phytoplankton production of bromoform. The concentration increased from April to August at a rate of $4 \text{ pmol L}^{-1} \text{ month}^{-1}$, and the maximum concentration of 42 pmol L^{-1} in basin area was found in August. Much higher concentrations were found in the coastal area (125 pmol L^{-1}) and the sea shore (up to 1800 pmol L^{-1}). The late summer bromoform maximum found in the basin area would be derived from macro algal production near the sea shore.

Keywords: halocarbon; macro algae; phytoplankton; seawater.