

海水中の炭酸物質の精密測定とそれによる地球環境変化の解読

Precise determination of oceanic carbon species for analysing global change

代表研究者 北海道大学大学院地球環境科学研究科 教授 角皆 静男
Prof., Graduate School of Environmental Earth Science, Hokkaido University

共同研究者 東北大学 名誉教授 鳥羽 良明
Professor Emeritus, Tohoku University

北海道大学大学院地球環境科学研究科 助手 渡辺 修一
Instructor, Graduate School of Environmental Earth Science, Hokkaido Univ.

名古屋大学大気水圏科学研究所 助教授 吉田 尚弘
Assoc. Prof., Institute for Hydrospheric-Atmospheric Sciences, Nagoya Univ.

The oceanic carbon system has been studied by developing and improving the analytical methods of carbon and its related species, and applied them to the western North Pacific water. The species investigated were fugacities of CO_2 in surface water, total CO_2 , pH, alkalinity, ^{13}C , ^{14}C , CFCs and tritium. The observations were carried out chiefly in the western North Pacific. The observation along 165°E showed a great contrast between the regions north and south of 40°N . In the south of 40°N , the surface water was under almost equilibrium with the atmospheric CO_2 , while in the north the surface carbon system showed a large seasonal variation and anthropogenic CO_2 was actively absorbed. The absorbed CO_2 was incorporated into the intermediate water which was proved to be a large missing sink of anthropogenic CO_2 by determining ^{13}C and CFCs as well as total CO_2 .

研究目的

大気中の二酸化炭素濃度が増えれば、その赤外線吸収効果により、周辺の気温が上がることは疑いのない物理化学的事実である。しかし、それによって地球表層部が温暖化するかどうかは、あるいはどれだけ温暖化するかは、簡単にはわからない。それは、これに関係する多数の因子が複雑に絡み合っており、

特に、フィードバック過程という、最初の効果がまわりまわってそれをさらに大きくしたり小さくする過程（この効果が現れたり、消えたりするのに百年以上かかる場合もある）を解明しなければならないからである。この多数の因子をすべて解明して、地球の将来を確定することは不可能なので、世界の研究者は、最も重要な因子から順に解明して不確定さの幅をできるだけ減少させようとしている。

具体的には、世界の研究者は何をどのようになすべきかについて検討し、IGBPという国際協同研究プロジェクトをつくり、まさに大規模な共同研究としてこれを実行している。ところが、日本政府はこれに直接研究費をださないのので、日本人研究者は、IGBPの中核をなす研究にはほとんど参画できない。一方で、少し離れた立場からみると、IGBPという大組織にも見落としがあるように見える。そこで我々は、その見落としを取り上げ、その大規模な研究に一石を投じようと考えた。

我々が見落としとするのは、北太平洋や南大洋でできている水深1500m程度までの中層水が人間

活動起源の二酸化炭素の大きな吸収源となっているとする仮説である。この仮説が証明されれば、単に人間活動由来の二酸化炭素の行方の解明ばかりでなく、先に述べた地球環境変化に関わるフィードバック過程の解明にもつながる。

研究経過と研究成果

上記の遂行には、まず、海の炭酸系について高精度で、正確に測定できなければならない。しかも、海水中で炭酸は解離するので、炭酸（二酸化炭素のフガシチー）、全炭酸、pH、アルカリ度ばかりでなく、温度、塩分、溶存酸素について3-4桁以上の正確さを持つデータが必要となる。さらに人間活動起源の炭素を区別する ^{13}C 、海面での交換や水の動きがわかる ^{14}C 、フロン、トリチウムなどのデータも必要となる。そこで我々は、この目的を達成できる測定方法を確立し、先の仮説を証明するための観測を西部北太平洋とその周辺域において行うこととした。

測定方法の開発・改良

1) 二酸化炭素のフガシチー（0.0002-0.0004気圧程度、ppmで表す）

A. 平衡容器法の改良（船等に設置して連続観測する）

- ・閉鎖系にして応答時間を短くした。
- ・時々大気に開放して内圧の増大を防いだ。
- ・平衡容器の外側に海水を流して、水温の変化を小さくした。

B. 色素法（半透膜を用い、ブイ等につけ、無人で連続観測する）

- ・図1の装置を完成させ、現在最適条件等を検討中である。
- ・まだ系統誤差を含んでいるが、標準物質を参照して測定する。
- ・ドリフトがあり、連続無人測定をするため、この点の解決が必要。

2) 全炭酸（海水に溶けている溶存無機炭酸の総量、約2mM）

- ・海水約50mlを用い、有機溶媒、滴定容器等を工夫して、クーロメトリー法により、0.1%の誤差で測定可能にした。

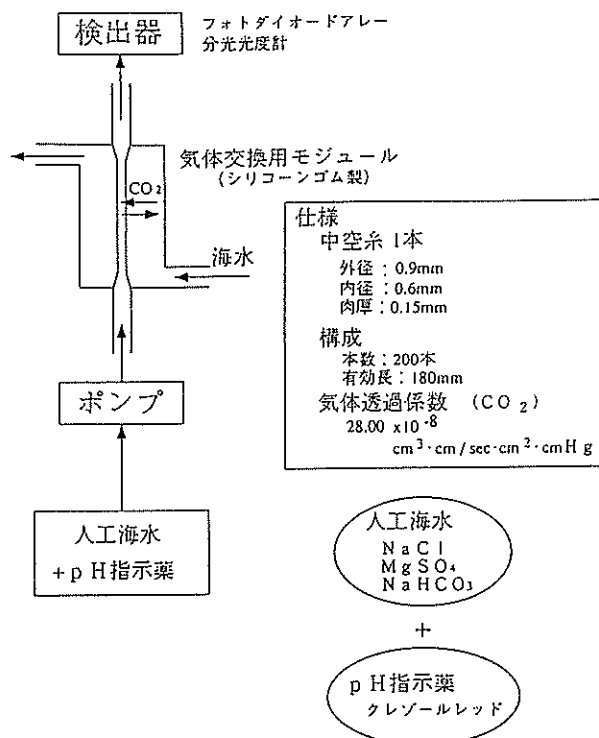
3) pH（通常の電極法では、8.23など2桁の精度。3桁以上にする）

- ・色素と多波長で同時に吸光度を測定する分光光度計を用い、ほぼ目標とする精度で測定できるようになった（実際の海水に応用した）。
- ・繰り返し精度と、標準物質を定めて正確さの向上をはかる。

4) アルカリ度（炭酸イオンと炭酸水素イオンの合計量）

- #### A. 一点法の改良（海水に酸を加えて滴定し、グランプロットで終点を求める滴定法は正確さの点で優れているが、測定に時間がかかる。海水のpHを測り、次に酸を加えてまたpHを測るだけでアルカリ度を出せる一点法は、簡便さの点で優れている）

図1：光ファイバー法による海水中CO₂の測定



- ・一点法の欠点をよい（作成が容易、保存可能、安価など）標準物質を用いて補うことを検討した。まだ対外的には認められていないが、内部では使用している。
- B. 色素法の応用（pHの場合の色素をプロモフェノールブルーにするだけ）
 - ・ほぼ予期した結果を得た。上記と同様、標準物質の作成が重要条件である。
- 5) ^{13}C (CO_2 にし、 N_2O を除いてから質量分析)
 - ・測定法そのものは特に変わったものではない。正確さが要求されるので、標準物質とその処理法が重要となる。
- 6) ^{14}C (液体シンチレーション法または加速器質量分析法)
 - ・現在は、 CO_2 をベンゼンに合成し、液体シンチレーションで測っているが、将来は、少量で測れる加速器質量分析法の導入を図りたい。
- 7) フロン類 (濃度、化合物比で、問題とする海水が表面にあった時と、その動きがわかる)
 - ・採水器等からの汚染の問題を解決し、ガスクロマトグラフ法で測定可能とした。
- 8) トリチウム (主に1960年代の核実験で生成したもの、以後の海水の動きがわかる)
 - ・海水1-2lを50ml程度に電解濃縮し、液体シンチレーション法で測定可能とした。

西部北太平洋における炭酸系

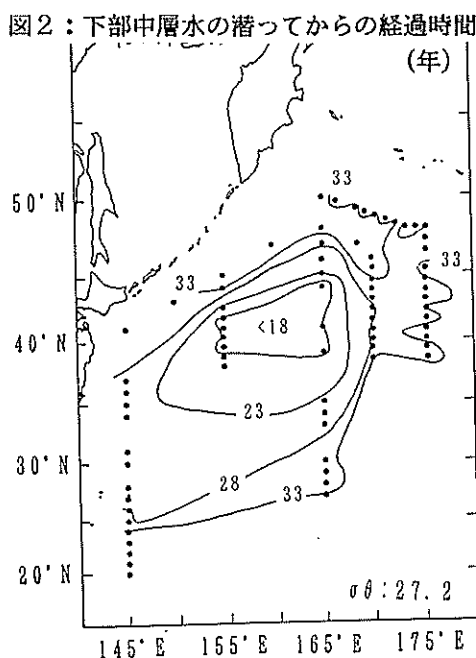
海洋観測は、主に白鳳丸（東京大学海洋研究所）による165°E線上および北星丸（北海道大学水産学部）による西部北太平洋域において行ったが、30°N線上や北海道噴火湾、東シナ海においても行った。これらの観測結果にこれまでのものを加えて解析した。得られた結果は、極めて多く、ここでそのすべてを述べることはできないので、まとめて結論的なことのみ述べる。

1) 北緯40度付近を境界とする南北の違い

表面海水の炭酸系は、北緯40度の亜寒帯前線（極前線）を境にしてその南北で大きな差があることがわかった。南の暖かい海では、赤道付近でまだ海水が栄養塩を含んでいた時に大気へ逃散させた CO_2 を溶け込ませているが、平衡に近い状態になっている。一方、北の冷たい海では、大きな季節変動を示し、冬季の上下混合で表面に現れた栄養塩が春先に光合成で使われるため、 CO_2 のフガシチーが下がり、溶け込みやすくなっている。なお、人間活動起源の CO_2 の溶存については、産業革命以前とどのように変わったかの観点に立つ必要があり、冬季荒天が続くこの海域の役割は極めて大きい。この時期、フガシチーは海水の方が大きい。産業革命以後大気 CO_2 が増大した分だけ逃散量が減ったわけである。この海域の40-45°N付近を中心に南北から表面水を集めて中層水ができる。図2は、水深700-1000mに最近18年以内にフロンが入り込んだ場所を示している。また、図3は、大気 CO_2 が増大して増えた海水の全炭酸量が示してある。

2) 北太平洋の東西の違い

北太平洋の北西部で形成された中層水は、水深千m程度までを占め、南下するとともに東進する。フロン、トリチウム、 ^{14}C の結果から、この中層水の平均滞留時間は百年程度以下であることがわかった。従って、東部北太平洋の中層にも人間活動由来の CO_2 が入っているが、西部北太平洋の方が多量に溶け込んでいることが予想さ



れる。我々は、これを海水の溶存炭酸の ^{13}C を測定して確認するとともに、その量を見積もった(図4、説明省略)。

まとめ(今後の課題と発展)

現在、地球の炭素循環のモデル計算をしている人達は、海洋が吸収している人間活動起源の CO_2 の量は2ギガトン(1ギガトンは 10^{15}g)程度としている。そして、これまで行方不明とされていた部分は、陸の生態系が引き受けているとしている。我々は、海洋の吸収量は3ギガトンに達すると考えている。その根拠は、上記の観測結果から、モデラー達が、北太平洋と南大洋でできている中層水の効果を見落としていることがはっきりしたからである。

なお、さらに海洋の吸収量を低く見積もった原因として、大気海洋間の気体交換において、荒天下でできる泡の効果と生物生産が活発な大陸棚域の効果を見落としていることもある。前者は、気体交換係数を単純な風速の関数として表しているが、荒天が長く続いたとき、巻き込まれる空気塊により破局的気体交換が起こっているものと考えられる。後者は、河川および外洋から移動してきた動物からの栄養塩で有機物粒子が形成され、これが大陸棚の底で分解し、栄養塩はまた生産に使われるが、海面に出るより前なので、炭酸の増加した大陸棚水が外洋に出ていく効果である。我々は、これらについてもほぼ証明した。

なお、さらに海洋の吸収量を低く見積もった原因として、大気海洋間の気体交換において、荒天下でできる泡の効果と生物生産が活発な大陸棚域の効果を見落としていることもある。前者は、気体交換係数を単純な風速の関数として表しているが、荒天が長く続いたとき、巻き込まれる空気塊により破局的気体交換が起こっているものと考えられる。後者は、河川および外洋から移動してきた動物からの栄養塩で有機物粒子が形成され、これが大陸棚の底で分解し、栄養塩はまた生産に使われるが、海面に出るより前なので、炭酸の増加した大陸棚水が外洋に出ていく効果である。我々は、これらについてもほぼ証明した。

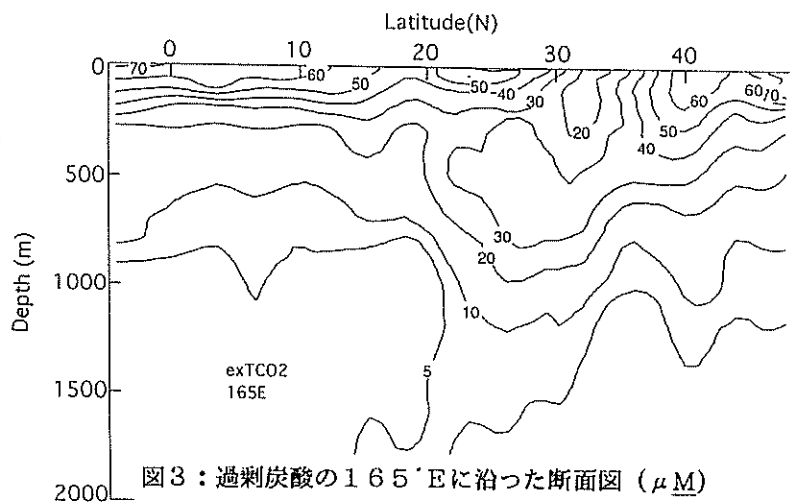
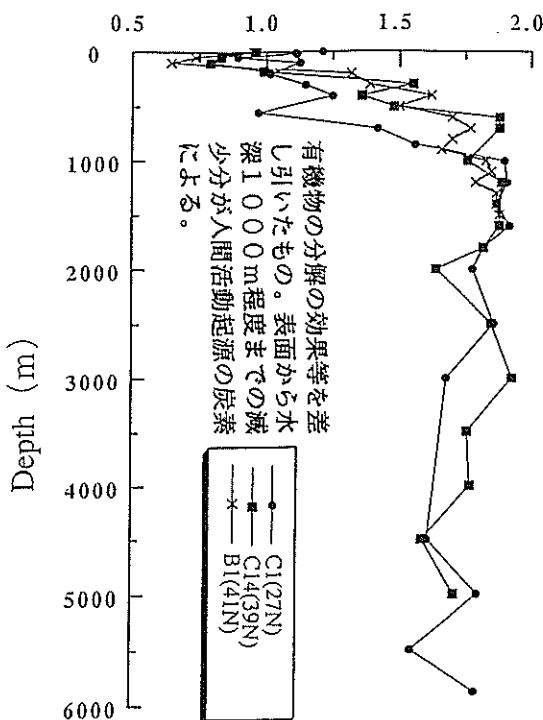


図3: 過剰炭酸の165°Eに沿った断面図(μM)

図4: 西部北太平洋水中の ^{13}C



有機物の分解の効果等を差し引いたもの。表面から水深1000m程度までの減少分が人間活動起源の炭素による。

C1(27N)
 C14(39N)
 B1(41N)

S. Tsunogai, T. Ono and S. Watanabe: Increase in total carbonate in the western North Pacific water and a hypothesis on the missing sink of anthropogenic carbon. J. Oceanogr., 49, 305-315(1993).

S. Tsunogai, S. Watanabe, M. Honda and T. Aramaki: North Pacific Intermediate Water studied chiefly with radiocarbon. J. Oceanogr., 51, 519-536(1995).

T. Tokieda, S. Watanabe and S. Tsunogai: Chlorofluorocarbons in the western North Pacific in 1993 and for mation of North Pacific Intermediate Water. Submitted to J. Oceanogr..