
大気—海洋における炭酸ガスの交換について

Exchange of carbon dioxide between the atmosphere and the ocean

代表研究者 東邦大学理学部教授 猿橋勝子
Prof., Faculty of Science, Toho Univ. Katsuko SARUHASHI

協同研究者 気象研究所地球化学研究部研究室長 杉村行勇
Head, Geochemical Laboratory, Meteorological Research Institute
Yukio SUGIMURA

鹿児島大学教養部教授 杉浦吉雄
Prof., Faculty of General Education, Kagoshima Univ. Yoshio SUGIURA

In recent years, a tremendous amount of fossil fuels has been consumed. Owing to the combustion of fuels a large amount of carbon dioxide has been released in the atmosphere. According to the estimation given by OECD (1966), the amount of formation of carbon dioxide through the combustion of oil and coal by the end of 1969 is about 23% of the total amount of the atmospheric carbon dioxide in the air at the end of the last century. However, though the carbon dioxide content in the air is steadily increasing year by year, the integrated increase is estimated to be about 10 to 12% of the total amount of carbon dioxide. This means that another half has been absorbed either in the living matter or in the ocean.

The preliminary study on the carbon dioxide content in the surface water and the atmosphere in the Pacific, Indian and Antarctic Oceans has been carried out by the present authors (1968—1974). It was found that the partial pressure of carbon dioxide in surface water of the ocean and in the air above is not in the equilibrium. The partial pressure of carbon dioxide in the air is fairly constant (~325—335 ppm) but that in the surface water varied broadly (~280—510 ppm). The highest value in sea water was found in the Antarctic Ocean. On the contrary, the lowest value was observed in the Kuroshio region in the North Pacific.

The large excess in the carbon dioxide content in the ocean surface with respect to that in the air was found in the area off South America and the equatorial region. On the contrary, the deficit in the carbon dioxide content in the surface water was observed in the most part of the North Pacific especially in the temperate zone. Using these data, the calculation of the rate of exchange of carbon dioxide between the air and the sea was done. According to the results of calculation, the rate of release of carbon dioxide (2×10^{10} g CO₂/y) from the Pacific Ocean to the air was much larger than the rate of absorption (1.2×10^{10} g CO₂/y) from the air into the sea when the thickness of the laminar layer below the sea surface is 10 μ. The Pacific Ocean is regarded to be a source rather than a sink of carbon dioxide in the atmosphere. This is a very important discovery concerning the role of the ocean as a regulator of carbon dioxide in the air.

In this study conducted in 1978—1981, both the horizontal and vertical distributions of carbon dioxide contents in sea water and the air were determined. Concerning the horizontal distribution of carbon dioxide content in surface water, the observation were done on the courses to Ogasawara Island and return, to Ohshima Island and return, along 137°E extending from 34°N to 1°S in the North Pacific and in the Shikoku Basin. The carbon dioxide content in the air above these sea areas were also simultaneously determined.

The results showed that the carbon dioxide content in the air was fairly constant, ranging from 345 to 350 ppm. On the other hand, the content in surface water showed a large deficit with respect to that in the air reaching -50 to -90 ppm in the sea area between

34°N and 15°N, and zero to -10 ppm between 15°N and the equator along 137°E.

In order to study the carbon dioxide system in coastal waters, the carbon dioxide content in the air and surface water were analyzed in the Beppu Bay of Kyushu Island. Results of analysis showed that the content in the air ranged from 350 to 360 ppm, while a smaller values of 220 to 310 ppm in sea water were obtained.

Concerning the vertical distribution of carbon dioxide in the air and in the surface layer, the observations were done at the sea area 34°34'N, 138°30'E located south of Ohshima Island down to 25 m depth in 1979. In the air, content of carbon dioxide was determined at the height of 4 cm, 10 cm, 20 cm, 35 cm and about 10 m above the sea surface. In water, observation was done at the depth of 0 m, 2.5 m, 5.0 m, 10 m and 25 m below the sea surface.

The results of vertical observation in 1979 showed that the contents of carbon dioxide in the air were 358 ppm, 358 ppm, 357 ppm, 355 ppm, 353 ppm and 300 ppm at the height of 10 m, 35 cm, 20 cm, 10 cm, 4 cm and 0 cm above sea surface respectively. The contents of carbon dioxide in surface layer in vertical direction were 297 ppm, 294 ppm, 289 ppm, 285 ppm, 300 ppm at the depth of 0 m, 2.5 m, 5.0 m, 10 m and 25 m below the sea surface respectively.

The rate of invasion of carbon dioxide into the sea from the air was calculated by using the vertical gradient of carbon dioxide into the sea was $2 \times 10^{-11} \text{g CO}_2/\text{cm}^2, \text{sec}$ which agrees well with previous value experimentally given by Miyake (1960).

In order to estimate the amount of transfer of carbon dioxide on the sea surface with meteoric precipitation, contents of carbon dioxide and organic carbon in rain water were studied. Observation was carried out in Tokyo (April 1979 to March 1980). According to the analytical results, the dissolved contents of carbon dioxide and organic carbon were respectively 0.02 mg atom C/l and 0.32 mg atom C/l on an average.

研究目的

大気中の炭酸ガス（二酸化炭素）は現在 325～335 ppm であり、19 世紀末に比べて約 10% 増、年々 0.7～1.0 ppm ずつ増加の傾向にある。

炭酸ガスは赤外線吸収体であるので、大気中炭酸ガスの増大は気温を上昇させ、将来の気候に大きい変動をもたらすのではないかと心配されている。しかし、0.7～1.0 ppm/年の増大は、化石燃料の燃焼によって大気中に放出された炭酸ガスの 1/2～1/3 にすぎない。残りの 1/2～2/3 はどこへ行ったのであろうか。

我々の予備的研究によると、海洋上の大気中炭酸ガス含量はほとんど一定であるが、海洋表面水中の炭酸ガス含量（分圧）は海域により大きく変動し、大気-海洋間にはほとんど平衡が成立していないことが分かった。

大気中に放出された炭酸ガスの一部は、海洋表面に吸収、溶解する一方、一部は植物の光合成に用いられる。逆に海水中の炭酸ガスの一部は大気へ放出され、また有機物の酸化によって補給され

る。

大気中に放出された炭酸ガスの挙動を追跡するには、大気-海洋間の炭酸ガスの交換速度を知らなければならない。そのために、環境に存在する放射性炭素を指標とし、大気-海洋における炭酸ガスの収支を明らかにしたい。

本研究によって、大気-海洋間の炭酸ガスの交換速度が解明されれば、生産活動によって大気中に放出される炭酸ガスの挙動を知ることができ、将来の気候予測に資するところも大である。

研究成果

1. 表面海水の二酸化炭素分圧

1978 年 9 月 12 日～20 日まで東京-小笠原海域への往復航路、1978 年 12 月 7 日～22 日まで四国海盆海域において、1979 年 10 月 29 日～11 月 5 日まで館山-大島間の往復航路、1981 年 1 月 22 日～2 月 17 日まで 137°E 線にそって 34°N から 1°S までの間の往復航路において、海上大気中および表面海水中の二酸化炭素分圧の測定を行なった。

測定した結果、大気中の二酸化炭素分圧は陸地付近ではやや高いが、陸地から十数 km 離れた海洋上ではほぼ一定で、345~355 ppm の範囲内にあった。これに対して、表面海水中の分圧は大きく変動し、大気中の分圧より低く、その分圧差は最大 100 ppm に達した。表面海水中の二酸化炭素分圧と、大気中の分圧とは平衡にないことが確認された。北太平洋西部海域においては、海水中の二酸化炭素分圧は大気中の分圧に比べて低いことが、三宅らの調査において、すでに報告されているが、本研究においてもその傾向はほぼ等しく、つねに大気中の二酸化炭素が海水中に溶入する状態にあった。

2. 海水中の無機および有機の炭素の鉛直分布

四国海盆上においては、海水中の全炭素 ($\Sigma \text{CO}_2, \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) の測定を行なった。また 28°28'N, 133°19'E においては、深さ 2,700 m までの各層採水を行ない、海水中の全炭酸、pH、水温、塩分を測定し、その鉛直分布を求めた (表 1)。その結果、全炭酸濃度 [ΣCO_2] は深さとともに増大し、深さ 2,500 m 付近に極大があるように見える。全炭酸と pH、塩分、水温から、猿橋の表によって遊離炭酸濃度 [H_2CO_3]、重炭酸イオン濃度 [HCO_3^-] と炭酸イオン濃度 [CO_3^{2-}] が計算されるので、合わせて表 1 に示した。その結果、 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ は深さとともに増大しているが、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ はその逆に、深さとともに減少している。 $[\text{HCO}_3^-]$ は深さとともに増大するが、約 1,000 m 付近で 94% となり、それ以降、海底まで 94% 前後で、ほとんど一定値を示す。こ

のことについては、三宅、猿橋によって理論的解析が行なわれているが、この海域でもそのことが確認された。

表 1 から明らかなように、無機の全炭酸濃度 [ΣCO_2] は表層で少なく、深さとともに増大する。三宅、猿橋は海水中に溶存している全炭素 (無機の炭酸物質と有機炭素化合物の合計) は、表層から深層まで一定であるという理論的考察を発表した。表面水中の無機の炭酸物質濃度は 2 mg at C/l 前後であり、有機の炭素化合物濃度は 0.3~0.4 mg at C/l であると予測した。三宅、猿橋、金沢は北太平洋西部海域において、深さ 6,000 m までの各層採水を行ない、溶存する有機炭素含量を乾式燃焼法により測定し、その鉛直分布を求めた。その結果、有機炭素含量は表面水で 0.22~0.36 mg at C/l が測定された。その値は深さとともに減少し、深さ 1 km 付近において 0.08 mg at C/l となり、それ以降では 0.06~0.08 mg at C/l であることが分かった。これらの値は従来報告された値の約数倍であるが、三宅、猿橋の理論的考察から予測した値とよい一致を示し、理論の正しさを裏づけた。

3. 降水中の無機および有機炭素含量

降水中の全炭素含量については、1978 年から東京・高円寺、および茨城県筑波学園都市において測定した。無機の炭酸物質については、東京・高円寺においても、筑波学園都市においても、0.015~0.034 mg at C/l の範囲内にあり、降水量を考慮した加重平均を求めると 0.02 mg at C/l であった。

表 1. ΣCO_2 , $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ の鉛直分布 28°28'N, 133°19'E

深さ (m)	水温 (°C)	塩分 (‰)	ΣCO_2 (mmol/l)	$[\text{H}_2\text{CO}_3]$ (%)	$[\text{HCO}_3^-]$ (%)	$[\text{CO}_3^{2-}]$ (%)	pH
0	22.7	34.823	2.12	0.5	84.8	14.7	8.22
91	22.2	34.840	2.26	0.6	85.7	13.7	8.19
181	19.6	34.851	2.36	0.7	88.4	10.9	8.11
452	15.6	34.658	2.60	1.1	91.6	7.3	7.99
722	8.2	34.258	2.63	2.2	93.9	3.9	7.76
1047	4.2	34.299	2.70	2.7	94.4	2.9	7.70
1527	2.6	34.511	2.72	2.7	94.4	2.9	7.72
2007	1.9	34.587	2.81	2.8	94.4	2.8	7.72
2490	—	34.632	2.84	2.8	94.4	2.8	7.71
2690	1.7	34.658	2.81	3.0	94.4	2.6	7.68

降水の pH は 3.2~6.0 の範囲内にあるが、水素イオン濃度と降水量を考慮した加重平均を求めると、平均 pH は 4.5 となる。降水中の無機炭素の化学形は、pH の値から考えてほとんどが遊離炭酸 (H_2CO_3) の形であり、重炭酸イオン (HCO_3^-) や炭酸イオン (CO_3^{2-}) はほとんど存在しないと考えられる。降水中の遊離炭酸濃度 [H_2CO_3] は大気中の二酸化炭素分圧によって規定される。大気中の分圧 350 ppm に対して、降水中の 0.02 mg at C/l は、溶解度からみると、ほぼ飽和の状態である。

これに対し、降水中の有機炭素含量は、東京・高円寺においては 0.2~1.5 mg at C/l、筑波学園都市では 0.1~1.4 mg at C/l であり、それぞれ降水量を考慮に入れた加重平均値は東京・高円寺で 0.30 mg at C/l、筑波学園都市で 0.19 mg at C/l であった。降水中の二酸化炭素分圧は、東京および筑波学園都市ともに 0.02 mg at C/l であったが、有機炭素含量は筑波の方が東京よりやや低いことが分かった。筑波における人口密度その他は、東京に比してかなり低い、降水中の有機炭素含量は東京・高円寺に比して、あまり大きな差異がなく、大気汚染が広範囲に及んでいることを示唆している。

降水中の無機の炭酸物質が、降水量にはほとんど無関係に一定の値を示すのに対し、有機炭素含量は降水量に大きく影響されている。降水量が少ない時には降水中含量は高く、降水量の増大とともに減少し、大気中の汚染質の場合にみられると同じような関係が観測された。

4. 大気-海洋間の二酸化炭素の交換の速さ

海面直上の大気中および海面直下の海水中の二酸化炭素分圧の鉛直分布を知るために、大島南方の 34°30'N, 139°30'E 付近において観測を行なった。

海面から、高さ 4, 10, 20 cm および 35 cm に空気の取り入れ口をつけた筏を海面に浮かべて空気を採取するとともに、船上約 10 m の高さにおける空気を吸引し、二酸化炭素分圧の測定を行なった。海面直下の海水については表面、2.5 m, 5.0 m, 10 m および 25 m の各深さから採水し、

表 2. 大気中二酸化炭素分圧の鉛直分布

海面上の高さ	pCO_2 (二酸化炭素分圧) ppm
4 cm	353.2
10 cm	354.7
20 cm	356.9
35 cm	357.6
10 m	358.3

表 3. 海水中二酸化炭素分圧の鉛直分布

深さ (m)	pCO_2 (ppm)	水温 ($^{\circ}C$)	塩分 (‰)	pH
0	297	23.7	34.263	8.30
2.5	294	23.42	34.250	8.30
5.0	289	23.41	34.252	8.31
10	285	23.40	34.248	8.31
25	300	23.58	34.464	8.33

二酸化炭素分圧を測定した。測定結果の一例を表 2, 表 3 に示す。

表から分かるように、海洋表面から 10 m の高さで、二酸化炭素分圧は 358 ppm, 35 cm の高さで 358 ppm, 20 cm で 357 ppm, 10 cm で 355 ppm, 4 cm で 353 ppm, 海面で 300 ppm と急減している。この分布からみると、4 cm と 10 m の間では鉛直拡散係数が大きく、4 cm と海面の間では鉛直拡散係数が小さく、空気層は laminar layer に近く、分子拡散係数に近いのではないかと考えられる。そこで次式を用いて、気相から水相への二酸化炭素の溶入速度 rate of invasion を計算した。

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} - i$$

ここで C は大気中の二酸化炭素分圧, x は海面上の高さ, t は時間, D はラザル拡散係数, i は海水への溶入による大気中二酸化炭素分圧の変化である。定常状態では上式は次のようになる。

$$D \frac{d^2C}{dx^2} = i$$

x が海面上 4 cm 以上では、 D の値は一般に 50 cm^2/sec から 100 cm^2/sec と考えられている。この値を入れて計算すると、 i の値は $i = 2 \times 10^{-11} g CO_2/cm^2, sec$ となる。 i の値は、高さに対して一

定であるから、これから laminar layer (0~4 cm) における D を求めることができる。計算の結果、 $D=10^{-4}$ cm²/sec が得られた。この値は分子拡散係数の 10 倍くらいの値である。以上の計算結果を、従来考えられていた溶入係数の概念からの計算結果と比較してみよう。

20 年ほど前に、三宅らは気相から水相への二酸化炭素の溶入係数 (invasion coefficient) を測定し、0.02 mg CO₂/cm², sec, atm. を得た。これは気相と水相の間の二酸化炭素分圧が 1 気圧のとき、気相から水相への二酸化炭素の溶入速度 (mg/cm², sec) である。invasion coefficient については、古くから Bohr らの測定があり、三宅らが 0.02 という小さい値を出すまでは、おおむね 0.2~3 の間にあった。

今回の海洋表面付近の大気中二酸化炭素分圧の測定結果と、三宅らの invasion coefficient を用いて、二酸化炭素の溶入速度を計算した結果は 2×10^{-11} g CO₂/cm², sec となり、今回、我々が大気中の鉛直うず拡散係数から得た結果と、よい一致が見られた。大気中の二酸化炭素の海洋表面への溶入係数は、従来考えられているより、きわめて遅く、そのために大気-海洋間で二酸化炭素分圧の平衡の成立が遅れていると考えられる。

研究発表

- 1) 猿橋勝子, 川野田実夫, 杉村行勇, 杉浦吉雄, 三宅泰雄: 四国沖黒潮周辺の海水中 CO₂ の分圧, 1979 年度日本海洋学会春季大会, 東京, 講演要旨集, p. 175 (1979).
- 2) 杉村行勇, 猿橋勝子, 三宅泰雄: 太平洋海水中のラジウム・ラドンについて, 1978 年度日本海洋学会秋季大会, 札幌, 講演要旨集, p. 174 (1978).
- 3) 猿橋勝子, 金沢照子: 降水の pH, 天気 (日本気象学会), 11, 784-786 (1978).
- 4) 猿橋勝子, 杉村行勇: 大気・海洋間の二酸化炭素の交換, 天気 (日本気象学会), 11, 786-790 (1978).
- 5) 桜井澄子, 鈴木 款, 猿橋勝子: 北太平洋西部海域海水中のホウ素含量, 地球化学討論会, 東京 (1979 年 10 月).
- 6) 三宅泰雄, 猿橋勝子, 鈴木 款, 杉村行勇: 死海の水の化学組成・第 2 報, 地球化学討論会, 東京 (1979 年 10 月).
- 7) 猿橋勝子, 金沢照子, 三宅泰雄: 雨水中の二酸化炭素濃度について, 地球化学討論会, 東京 (1979 年 10 月).
- 8) 三宅泰雄, 猿橋勝子: 海洋におけるトリチウムの鉛直分布と鉛直うず拡散係数, 地球化学討論会, 東京 (1979 年 10 月).
- 9) 三宅泰雄, 猿橋勝子: 日本におけるヒトの Pu の吸入・摂取量の推定, 日本放射線影響学会, 大阪 (1979 年 11 月).
- 10) 三宅泰雄, 猿橋勝子, 金沢照子: 南北両半球へのトリチウムと Sr-90 降下について, 日本放射線影響学会, 大阪 (1979 年 11 月).
- 11) 三宅泰雄, 杉村行勇, 広瀬勝己, 猿橋勝子, 葛城幸雄: 東京における大気・降水中の Pu および Am 含量, 日本放射線影響学会, 大阪 (1979 年 11 月).
- 12) Y. Sugimura, K. Saruhashi and Y. Miyake: The distribution of radon and radium in the ocean and its bearings on some oceanographic problems. in "Natural Radiation Environment III", Proc. Natural Radiation Environment (USERDA), Houston, Texas, April 1978, pp. 458-472 (1980).
- 13) K. Saruhashi, Y. Sugimura, T. Kanazawa and Y. Miyake: Pb-210 and Rn-222 contents of rain water in Tokyo. Proc. Natural Radiation Environment (ERDA), Houston, Texas, April 1978, pp. 547-559 (1980).
- 14) Y. Sugiura, K. Saruhashi and Y. Miyake: Evaluation on the disposal of radioactive wastes into the North Pacific, Part II. The effect of steady flow and upwelling. In "Marine Radioecology", Prof. of 3rd Seminar, NEA-OECD, Oct. 1979, Tokyo, pp. 87-93 (1980).
- 15) K. Saruhashi: Recent works on isotope marine chemistry in Japan. In "Isotope Marine Chemistry", Uchida Rokakuho Pub. Co. Ltd., Tokyo, pp. 473-500 (1980).
- 16) 猿橋勝子, 杉村行勇, 川野田実夫, 三宅泰雄: 海洋とその直上大気中の CO₂ の鉛直分布, 1980 年度日本海洋学会春季大会, 東京 (1980 年 4 月).
- 17) 猿橋勝子, 金沢照子, 三宅泰雄: 雨水中の二酸化炭素濃度について, 1980 年度日本気象学会春季大会, 東京 (1980 年 5 月).
- 18) 三宅泰雄, 猿橋勝子, 金沢照子, 桜井澄子: 雨水の pH, 1980 年度日本気象学会春季大会, 東京 (1980 年 5 月).
- 19) 三宅泰雄, 桜井澄子, 猿橋勝子: 雨水の酸素含量について, 1980 年度日本気象学会春季大会, 東京 (1980 年 5 月).
- 20) 三宅泰雄, 猿橋勝子, 金沢照子: 南北両半球へのトリチウムと ⁹⁰Sr の降下について, 1980 年度日本気象学会春季大会, 東京 (1980 年 5 月).
- 21) 猿橋勝子, 三宅泰雄, 杉村行勇, 金沢照子, 川野田実夫: 大気-海洋間の二酸化炭素の交換, 1980 年度日本地球化学会年会, 鹿児島 (1980 年 10 月).

- 22) 三宅泰雄, 桜井澄子, 猿橋勝子: 雨水の酸素含量について, 1980 年度日本地球化学会年会, 鹿児島 (1980 年 10 月).
- 23) 三宅泰雄, 猿橋勝子, 金沢照子: 太平洋, インド洋および南大洋海水中のセシウム 137 の含量, 日本放射線影響学会, 長崎 (1980 年 10 月).
- 24) 三宅泰雄, 猿橋勝子: 海洋における有機 C/N 比に関する考察, 1981 年度日本海洋学会春季大会, 東京 (1981 年 4 月).
- 25) 三宅泰雄, 金沢照子, 猿橋勝子: 海水中有機炭素の湿式燃焼法による測定, 1981 年度日本海洋学会春季大会, 東京 (1981 年 4 月).
- 26) 川野田実夫, 志賀史光, 猿橋勝子, 三宅泰雄: 別府湾表面海水中の二酸化炭素分圧, 1981 年度日本海洋学会春季大会, 東京 (1981 年 4 月).
- 27) 三宅泰雄, 鷲 猛, 猿橋勝子: 海洋における窒素とリンの地球化学的サイクル, 1981 年度日本海洋学会春季大会, 東京 (1981 年 4 月).
- 28) 三宅泰雄, 鷲 猛, 猿橋勝子: 海水中の N/P 比とそれを規定する要因, 1981 年度日本海洋学会春季大会, 東京 (1981 年 4 月).
- 29) 三宅泰雄, 猿橋勝子: 海洋の放射性炭素について 1981 年度日本海洋学会秋季大会, 呉 (1981 年 10 月).
- 30) 三宅泰雄, 金沢照子, 猿橋勝子: 降水中の有機炭素含量について, 1981 年度日本地球化学会年会, 清水 (1981 年 10 月).
- 31) 三宅泰雄, 金沢照子, 猿橋勝子: 乾式燃焼法による海水中の有機炭素含量の測定, 1981 年度日本地球化学会年会, 清水 (1981 年 4 月).
- 32) Y. Miyake: Exchange of CO₂ between the air and sea, presented before the General Assembly of IGY, 1960, Moscow, USSR.