高速応答フロースルー型海洋二酸化炭素分圧測定法の開発とフェリー計測への応用

紀本岳志*, 原島省**

* (財) 海洋化学研究所

** 国立環境研究所

要旨：海洋の溶存二酸化炭素の地球規模での連続観測は、過去約40年にわたり試みられてきたが、大気中の二酸化炭素観測に比べ、気象観測と海洋観測の場合と似たような多くの困難な問題があり、21世紀の地球観測の最重要課題として残っている。この二酸化炭素観測の歴史を観測手法の視点で概観し、海洋溶存二酸化炭素測定法の開発の必要性について述べると共に、商用船での溶存二酸化炭素の連続測定を実現するため新たに開発した、従来の循環式ではなくフロースルー型の応答の早い溶存二酸化炭素分圧測定法について詳述する。そのシステムの特徴を述べるとともに、平衡器での気液平衡到達度の問題、気泡の表面張力の問題、圧力影響の問題、応答速度の問題など、開発過程で判明した溶存二酸化炭素の測定法の問題点について検討した。また、この方法により開発された装置を航走するフェリーで稼動したところ、比較的空間スケールの小さい構造が把握され、応答性が重要であることがわかった。

キーワード：海水溶存 pCO_2, フロースルー型, 平衡器, 高速応答性

1．歴史的概観

「・・・石炭の燃焼に伴う大気中への二酸化炭素の放出は、現時点では僅かではあるが、産業の進展により数世紀以内に無視できない量になるかもしれない。・・・もちろん、海洋は、放出された量の5～60倍の二酸化炭素を取り込む巨大な容量の制御器として働くが、このことはまた、大気中の二酸化炭素濃度が、決して安定していないことを示唆するものであり、おそらく長年にわたり変動するものであろう」(アレニウス：Savante Arrehenius, 1896[1])。

登山家であり、光と熱の性質についてドイツでブンゼン（Robert W. E. Bunsen: 1811~1899）に学んだアイルランド生まれの科学者ティンダル（John Tyndall: 1820~1893）は、英国へ帰国後（1851年）、後に彼が生涯敬愛する師となるファラデー（Michael Faraday: 1791~1867）に請われ英国王認協会での研究を開始し、気体の光熱輻射吸収についての測定を行った（Tyndall, 1861[2]）。その結果、大気中に含まれる水蒸気や二酸化炭素は、昼間太陽から来る可視光線はよく通すが、夜間地表面から放出される赤外線は通さないことを指摘し、氷河期がそれらの「温室効果気体」の減少で起こるのではないかと推測した（Tyndall, 1863[3]）。

この推測は、当時赤外線を測定する方法がなかったため検証することは出来なかった。1880年代に入り、太陽放射の研究を行っていた米国のラングレー（Samuel P. Langley: 1834~1906）がボロメーター（放射検出器、1881）を発明し、それにより赤外線スペクトルの観測が可能となった（Langley, 1900[4]）。このラングレーによる満月からの赤外放射スペクトルの観測結果の論文（Langley, 1887[5]）に興味を持ったスウェーデンの科学者アレニウスが、そのデータ

から二酸化炭素（温室効果気体）による赤外吸収を計算し、二酸化炭素濃度（温室効果気体）が倍になれば地表面の温度が5~6度上昇すると指摘した論文が、冒頭の引用である。

このアレニウスの指摘にも関わらず、海洋に蓄積されている炭酸量は大気の60倍もあり、当時、大気中に放出された二酸化炭素は、そのほとんどが降水に伴うケイ酸鉱物（ケイ酸カルシウム）との風化現象により中和され、最終的には海洋に吸収されると考えられていた（Chamberlin,1899[6] , Tolman, 1899[7]）。

この二酸化炭素の海洋吸収説の定量的な検証のためには、米国シカゴ大学のリビー（Willard F. Libby: 1908~1980）らの宇宙線（中性子）と大気中の窒素との反応による天然誘導放射性炭素同位体（^{14}C）の発見とその測定法の開発（Anderson and Libby, 1947[8]）まで、半世紀近くを要することとなる。

1955年、米国スクリプス海洋研究所のスース（Hans E. Sues）は、樹木年輪中の^{14}Cの測定を行い過去数十年間の大気中の$^{14}C/^{12}C$比の変動を発表した（Sues, 1955[9]）。^{14}Cの半減期は5730年であり、もし、化石燃料の燃焼に伴う二酸化炭素が海に吸収されずに大気に残っているとすれば希釈され、$^{14}C/^{12}C$比は、過去に比べ大きく下がるはずである（Sues effect）。

この放射性炭素同位体の観測結果の解析（Craig, 1957[10], Revelle and Sues, 1957[11], Arnold and Anderson, 1957[12]）から、19世紀以降に人為的に放出された二酸化炭素の約40~50%しか海洋は吸収しておらず、大気中の濃度は増加し続けているというモデル計算結果が導き出された。まさに、「人類は今、過去にも未来にも二度と起こることのない地球規模での実験を行っている（Revelle and Sues, 1957[11]）」ことが予想された。

「地球は温暖化するのではないか？」、この結果に大きな危惧を抱いた米国スクリプス海洋研究所のレベル（Roger Revelle: 1909~1991）は、折しも自らが企画立案していた国際地球観測年（IGY, 1957~58, 1957）の観測プログラムの一つに、大気ー海洋間の二酸化炭素の測定を組み入れることを考え、1956年に大学院生として入学してきたキーリング（Charles David Keeling）に、大気中の二酸化炭素濃度の地球規模での時空間分布を観測するように命じた。1958年、新しい非分散赤外分光法による二酸化炭素の連続測定装置の開発を終えたキーリングは、レベルが考えていたような多数の観測点での測定ではなく、定点におけるより連続的な観測をするためにハワイのマウナロア山の山頂付近（標高3700m）と南極（Little America）にその装置を据え付けることを考え、彼の反対を押し切って設置した（Morgan, 1996[13]）。結果的には、この連続観測が功を奏し、現在に至るまでの大気中の二酸化炭素の増加記録が得られることとなった（Keeling *et al.*, 1976a[14], b[15]）。

以上のように、大気中の二酸化炭素濃度の時系列変動は、± 0.2ppm($\pm 2\sigma$)程度の誤差で連続観測が行われるようになったが、モデル計算ではなく実測で海洋の吸収量を求めるためには下式で示されるように、大気観測に合わせて全海洋表面での二酸化炭素分圧（pCO_2）の時空間分布とその交換速度を測定する必要があった。

今、大気ー海洋ガス交換フラックスFは、次式で示される。

$$F = K_{ex} ([G]_W - [G]_{eq})$$

ここで、

F　　：大気ー海洋ガス交換フラックス（moles $m^{-2} day^{-1}$）

K_{ex} : 交換速度（m day^{-1}）
$[G]_w$: 海洋表面溶存ガス濃度（mol m^{-3}）
$[G]_{eq}$: 大気中ガス濃度と平衡した時の海洋溶存ガス濃度（mol m^{-3}）

ヘンリーの法則に従うとすれば、

$[G]_{eq} = H_G\, pG$
pG : 大気中のガス分圧(atm) = モル分率(χ) × 全圧(P_T: atm)
H_G : ヘンリー定数(mol m^{-3} atm^{-1})

この目的のため、1958年のIGY以降、大気測定と並行して海洋表面での溶存二酸化炭素分圧（pCO_2）の測定が各海域で試みられた（Takahashi, 1961[16], Keeling *et al.*, 1965[17]; Akiyama, 1968[18], Miyake and Sugimura, 1969[19])。

しかし、海洋表面での溶存二酸化炭素分圧の地球規模での時空間分布の観測は、大気に比べきわめて困難な課題であった。

大気の循環は、数週間以内で地球を回り、高気圧、低気圧という渦のスケールも数千 km と大きいため、二酸化炭素のような大気中での滞留時間の比較的長いガス成分の観測には、せいぜい数十の観測ステーションを設けることで全世界をカバーすることができる。ところが、海は混ざりが悪い。海洋の渦のスケールは、せいぜい数百 km 程度で、面的なデーターをとるだけでも百倍以上の観測点がいる。しかも、濃度の日変化や季節変化も甚だしい。

また、人は海には住んでいない。海は暗黒の世界である。「板子一枚下は地獄」と言われるように、人にとって、海は恐ろしいものである。余程の物好きでないと、なかなか、はかってみようかなどとは思えない。

試料を採取するにも困難を極める。大気であれば、ガス採取用の真空フラスコと若干の装置を郵便で送り、定期的に試料採取をしてもらうこともできる。また、連続観測装置を設置する小屋を建てることも、電気を引っ張ってくることも、装置の保守管理も、比較的容易である。海ではそうはいかない。観測船を仕立てて、ほとんどが往復に費やされる数カ月の航海で、せいぜい十数点の地点で船を停め海水を採取し、持ち帰って分析するのが精一杯である。費用も二桁ぐらい高くつく。

さらに、海はすべての元素が溶存した強電解質溶液である。ありとあらゆる相互作用が複雑に絡み合っているし、生物活動に伴う物質の反応や移動が、物質循環の主要な部分である。海洋表面の二酸化炭素分圧も、海洋表面の炭酸平衡で決まり、したがって、その平衡は、水温、塩分、生物の光合成や分解によって変化する。

おまけに、従来の一般的な溶存二酸化炭素の測定法は、大量に汲み上げた表面の海水を水温や炭酸イオン平衡の変化が無視できる程度の少量の空気と平衡させ（気液平衡法）、平衡に達した空気中の二酸化炭素濃度を測定するというものである。したがって、汲み上げ時の水温変化や、気液平衡器と二酸化炭素検出器との圧力（全圧）の違いの影響を大きく受ける。合わせて、溶存二酸化炭素濃度が一定の標準海水を作成することは原理的に不可能である。

また、海洋吸収量を計算する上でのもう一つのパラメーターである、ガス交換速度（風速や粘性、拡散係数により変化する）も、各種のトレーサーや風洞実験などで推定されているが、直接海洋表面で測定する方法が開発されておらず、推測の域を出ていない(Skirrow, 1975[20],

Broecker and Peng, 1982[21], Wanninkhof, 1992[22], Watson, 1993[23], Millero, 1996[24])。

以上のような問題のため、現在コロンビア大学の高橋太郎（Takahashi, 1961[16])が、大気のそれとほぼ同時期に装置を開発し、観測を始めて以来、40年近くが経過したにもかかわらず、季節変化はおろか、過去四半世紀で1回の観測もない海域が南半球に多く見られる（Fig.1)。

1990年、約20年間にわたる溶存二酸化炭素分圧の全球的な観測データーをまとめた結果が発表された（Tans *et al.*, 1990[25])。この結果では、全球的な海洋の取込み量は、0.3～0.7 GT-C/yearとなり、モデルによる予測（2±0.8 GT-C/year）に比べて著しく低い値であった。

その後、1995年に新たに1972年から1994年までの世界各国の約25万データを収集し、そのデータを、緯度分解能±4度、経度分解能±5度、時間分解能1日のグリッドに当てはめ、各グリッドでの水温との相関で補間を行った上、表面の移流モデルを用いてデータ同化を行い計算しなおした結果（Takahashi *et al.*, 1997[26])では、その値が0.6～1.34 GT-C/yearと大きくなったが、まだ低い値を取っている。

Table 1に、溶存二酸化炭素分圧から計算された、各海域別の吸収量を示す（Takahashi, 1999[27])。

Table 1. Net absorption of CO_2 by the ocean from measurements of ΔpCO_2 (from Takahashi *et al.*, 1999[27]).

Table 1 Climatological mean net sea-air CO_2 flux for the global oceans, 1990. The formulation of Wanninkhof (1992) for the effect of wind speed on CO_2 gas transfer coefficient across the sea surface and the mean monthly wind speed by Esbensen and Kushnir (1981) were used. The negative values indicate that the ocean is a sink for atmospheric CO_2.

Latitudes	Pacific	Atlantic	Indian	Southern	Global
	10^{12} grams Carbon / year				
N. of 50°N	- 5	-356	-	-	-361
50°N-14°N	-309	-257	+ 18	-	-548
14°N-14°S	+538	+ 83	+ 98	-	+719
14°S-50°S	-252	-162	-298	-	-712
S. of 50°S	-	-	-	-249	-249
TOTAL	- 21	-692	-183	-249	-1,151
% UP-TAKE	2%	60%	16%	22%	100%
AREA (10^6 Km^2)	153.5	72.7	52.7	44.9	323.9
AREA (%)	47.4%	22.4%	16.3%	13.9%	100%

この表を見て気付くことは、南太平洋（14° S～50° S）の吸収量が、北大平洋（14° N～50° N）に比べ低く、また、インド洋と比べても低いことである。単純に考えれば、南太平

洋で北大平洋やインド洋の倍ぐらいの吸収があっても不思議はないような気がする。

Fig.1 に、この解析に用いられた、観測点の航跡図を示すが、インド洋も含めて南半球での観測データーが圧倒的に少なく、それが、原因かも知れない。

海洋の全球的な時空間分布の観測により、各地域での季節変動を含めた海洋溶存二酸化炭素マッピングを完成させることは、今や 21 世紀へと持ち越された研究課題となった(National Research Council[28])。

このような背景から、研究船を使うことなく海洋表面の溶存二酸化炭素を測定しうる商用船を用いたシステムの開発を 1992 年より開始した(Kimoto and Harashima, 1993[29], Harashima *et al.*, 1997[30], Nojiri *et al.*, 1997[31])。以下にそのシステムの詳細を述べる。

2．高速応答フロースルー型海洋二酸化炭素分圧測定法の開発

2.1 装置の構成

本装置は、以下の 3 つの部分より構成されている。

1) フロースルー型気液平衡部（平衡器）
2) 平衡ガス発生部（ガス発生器）
3) 平衡ガス中二酸化炭素分圧測定部（検出器：非分散型赤外分析法）

Fig.2 に全体の流量回路図を示す。また、Fig.3 に平衡器の図面を示す。船底より汲み上げられた海水（流量：>50 L min^{-1})は、水温・塩分センサーに導入される海水と平衡器手前で分岐され、フロート式流量計、流量調節弁を介して、平衡器上部に設けられたスタティクミキサーへ導入される（流量：20 L min^{-1})。海水は、スタティクミキサーの中の羽根や壁面に当たり、しぶきを上げながら下方へ流れ落ち平衡器内の水面に当たる。そこに水面レベルを一定にするためのオーバーフローが設けられており、海水の一部（流量：約 2 L min^{-1})はオーバーフローして U 字管にたまり、平衡器内の空気と室内空気を遮断して排水される。残りの海水は、直径 120mm の透明塩ビ管で作られた平衡管を通り、最下部に設けられた U 字管を経由して排水される。その平衡管の下部に気泡を発生させるためのバブラーが取り付けられており、そこから発生した平衡分圧付近の気泡（ガス発生器で自動調製、流量: 750 ml min^{-1})が海水の流れに逆らって上昇していくことで、ガス体積に比べ数十倍の大量の海水との気液平衡を実現させる。

ガス発生器は、検出器からフィードバックされる二酸化炭素分圧信号を用いて、マスフローコントローラーで流量を自動調節することにより、高濃度標準ガス（~4% CO_2/N_2)をゼロガスで 100 倍程度希釈し、その時の二酸化炭素平衡分圧付近（±1%以内）にした標準ガスを作る。このことで、気液接触時間が短くてすみ、平衡器内のガスを循環させることなくフロースルーでの測定が可能となった。

平衡器上部の水面では、発生させた気泡が凝集して泡状となり、気液分離される。その上に取り付けられたスタティクミキサーにて、気泡の表面張力による全圧影響を除き、ミストセパレーターで水滴を分離した後、大気に解放されている。その一部をポンプにて吸引し（流量：500 ml min^{-1})、検出器に導入する。

検出器内では平衡ガスは、電子冷凍方式およびナフィオン膜による除湿器で水分を露点 0℃付近にまで除かれた後、空気恒温槽内で一定温度（25~30℃±0.5℃）にされ、同じ空気恒温槽内にある非分散赤外型二酸化炭素分析計の検出セルに送り込まれる。そこで、ガス中の

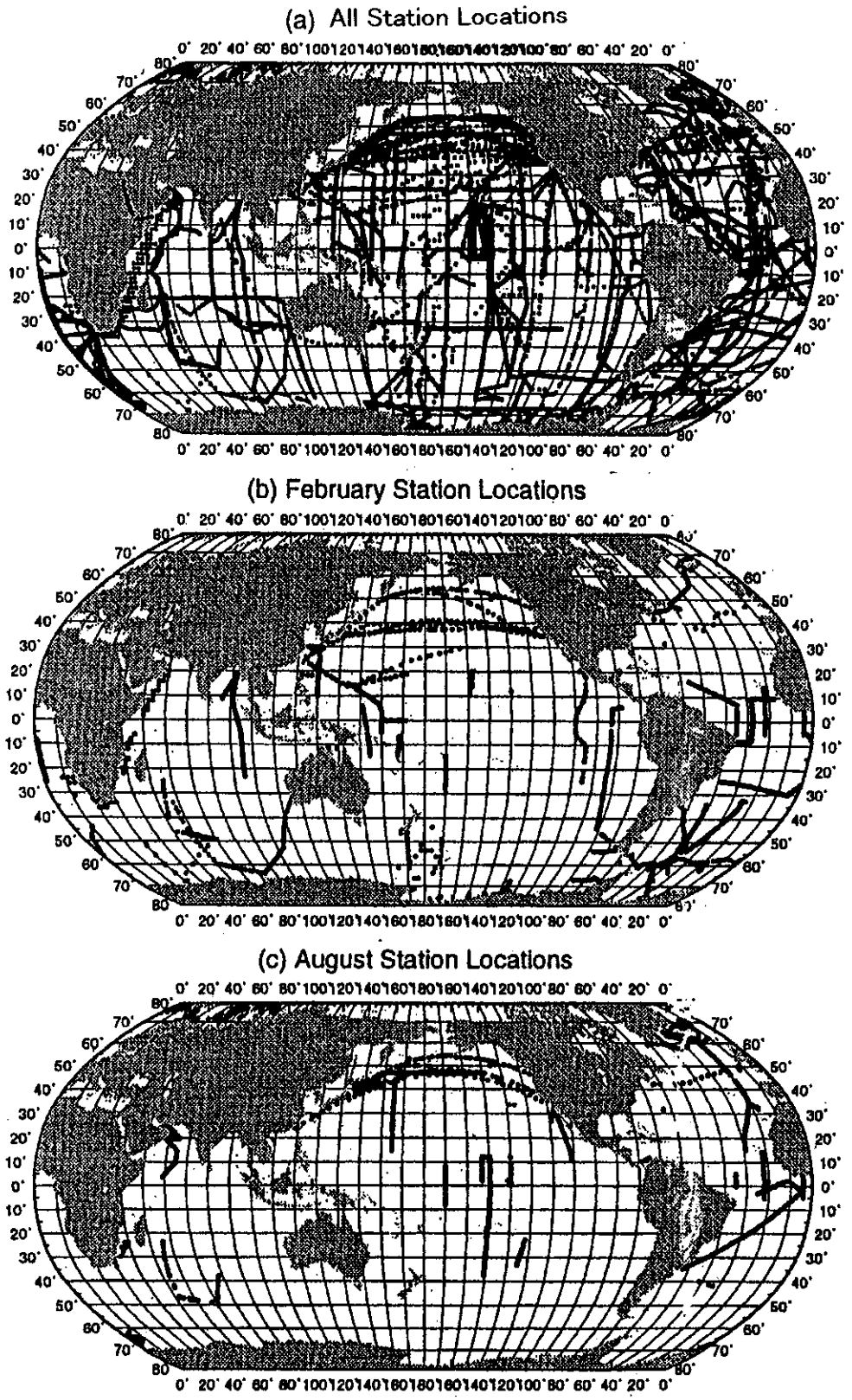
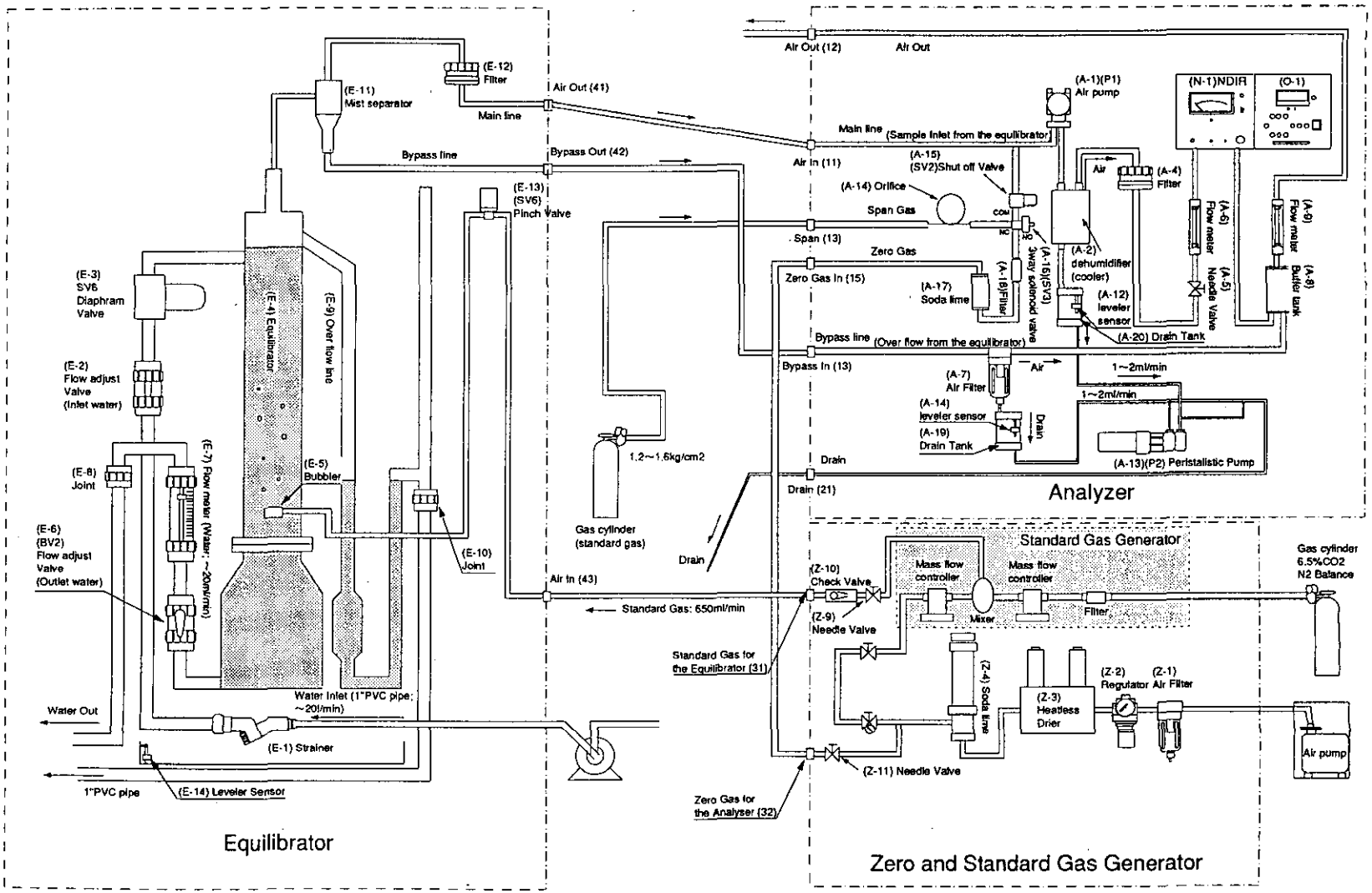


Fig.1 Observation points of ΔpCO_2 (from Takahashi *et al.* 1997[26], 1999[27]).



Flow diagram

Fig.2 Flow diagram of pCO_2 meter.

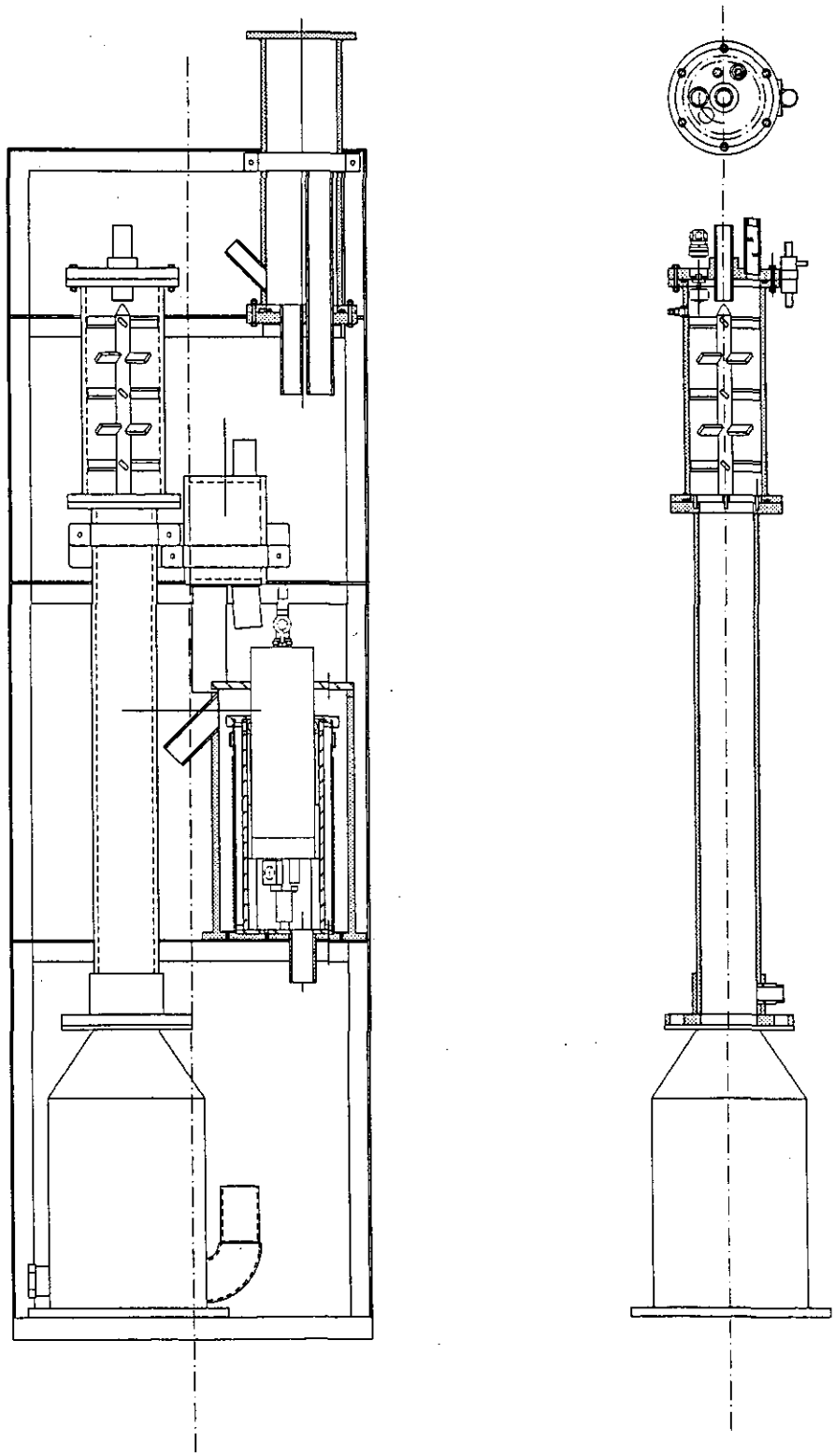


Fig.3 Flow-through type equilibrator.

二酸化炭素分圧を測定した後、大気に解放される。したがって、平衡器内の全圧と検出器内の全圧とは、厳密にその時点での測定室内の大気圧に等しくなっている。

検出器の校正は、4 本の濃度の異なる国際的にトレーサブルな標準ガスボンベを基準として自動的に校正される。校正曲線は厳密には直線とはならない。標準ガスは、測定する平衡ガスとの間での含まれる水分量の違いによる誤差を取り除くため、いったん加湿器を通して加湿した後、ミストセパレーターで大気に解放される（流量：750 ml min^{-1}）。この標準ガスを平衡ガス測定時と同じ流路で検出器に送り込むことで、測定時と全く同じ条件での校正が自動的に行われる。自動校正は、通常、1 日に数回行うようプログラムされている。測定室内での大気圧の変動による誤差を補正するために、検出器には気圧センサーが取り付けられており、校正時の気圧を基準に測定時の気圧で補正することにより正確な二酸化炭素分圧が測定される。

2.2 気泡の大きさと平衡到達度

ガラス製フリッティッドバブラーにより発生した気泡の粒径分布を実測した結果を Fig.4 に示す。これによれば、粒径は、ほぼ 0.2mm から 0.3mm の間に入っており、よく揃っていると言える。以降の計算では、気泡の直径を 0.25 mm±0.05 mm とする。また、海水の場合、平衡管内では水面下で気泡が凝集することはない（Craig *et al.*, 1993[32]）。

バブル平衡部は長さが 0.7 m あり、気泡の上昇速度は、実測値で 0.03 m sec^{-1}（計算値：0.034 m sec^{-1}）であり、したがって、気液接触時間は約 20 秒である。

ソープら（Woolf and Thorpe, 1991[33]）によれば、気泡の平衡式は、

$$(n(t) - n_e)/(n(0) - n(\infty)) = \exp(-t/\tau)$$

$$\tau = r/(3 j \beta)$$

となる。ここで、

n(t)：時間 t における気泡内のモル量(mol)

τ ：平衡時間(sec.)

r ：気泡半径(m)

j ：Individual bubble transfer velocity($\sim 10^{-4}$ m sec^{-1} at $r > 10^{-4}$ m)

β ：ブンゼン溶解度係数（CO_2: 1.05）

$1 - (n(t) - n_e)/(n(0) - n(\infty))$：平衡到達度

で計算すれば、τ = 0.4 秒 となり、ほぼ完全に平衡に達することになるが、0.7 m の平衡管長での実測値では、平衡到達度 0.95 という結果が得られた。これから逆算すれば、τ = 7 秒、$j = 5.7 \times 10^{-6}$ m となり、理論値と実測値の間で一桁以上の違いがある。この原因については不明であるが、文献中の transfer velocity の実験値に問題があるのではないかと考えている。

いずれにしても、ガス発生器で調製したガスの初期二酸化炭素分圧と平衡時の二酸化炭素分圧との差は、最大でも 5 μ atm 以下であり、平衡到達度 0.95 としても、その差は十分に小さい。むしろ次に述べる、気泡の表面張力の影響が問題となる。

2.3 気泡の表面張力が平衡に与える影響

今、平衡管内での気泡の全圧（$P_{TB}(z)$）は、次式で示される。

$$P_{TB}(z) = P_T(0) + \rho W g z + 2\gamma/r$$

また、水深 z での水圧（$P_T(z)$）は、

$$P_T(z) = P_T(0) + \rho W g z$$ である。

ガスの主成分（N_2, O_2, Ar, H_2O・・・）が理想気体で近似でき、水圧が全ガス分子に均等に分配されるとすると、平衡器内における深さｚでの均質な溶存二酸化炭素濃度（$[CO_2^*]_W$）と平衡にあるガス中の二酸化炭素分圧（$pCO_2(z)$)は、

$$p\,CO_2(z) = ([CO_2^*]_W / H\,CO_2) (P_T(z)/P_T(0))$$

したがって、1個の気泡中の二酸化炭素のモル量（$n\,CO_2$）は

$$n\,CO_2 = (p\,CO_2(z)\, V_{TB}(z))/ RT$$

この深さｚで平衡した気泡を水面ではじかせると、

$$P_{TB}(z)V_{TB}(z) = P_T(0)V_T(0)$$

したがって、その二酸化炭素分圧 $p\,CO_2(0)$は、

$$p\,CO_2(0) = n\,CO_2RT/V_T(0) = p\,CO_2(z)(V_{TB}(z)/V_T(0)) = p\,CO_2(z)\ \{P_T(0)/P_{TB}(z)\}$$

$$p\,CO_2(0) = ([CO_2^*]_W / H\,CO_2) (P_T(z)/P_{TB}(z))$$

となり、表面張力の影響で、$P_T(z)/P_{TB}(z)$の割合で低めの指示が出ることになる。

ここで、上記の式に出てくる記号は以下の通りである。

$[CO_2^*]_W$	:	溶存二酸化炭素濃度(mol m^{-3})
$P_{TB}(z)$	:	深さｚでの気泡の全圧(Pa: N m^{-2})
$V_{TB}(z)$	:	深さｚでの気泡1個の体積(Pa: N m^{-2})
$P_T(z)$	:	深さｚでのガスの全圧(Pa: N m^{-2})
$V_T(z)$	:	深さｚでのガスの体積(m^3)
P_{std}	:	標準状態の大気圧（101325 Pa = 1atm)
$pCO_2(z)$	:	深さｚでの平衡器内の二酸化炭素分圧(Pa: N m^{-2})
$n\,CO_2$	:	気泡1個あたりの二酸化炭素のモル量(mol)
R	:	気体定数(8.314510 J mol^{-1} K^{-1})
T	:	温度(K)
H_{CO2}	:	二酸化炭素のヘンリー定数(mol m^{-3} Pa^{-1})
ρ_W	:	海水の密度(kg m^{-3})
g	:	重力加速度定数(m sec^{-2})
z	:	水面からの深さ(m)
γ	:	表面張力(~7.41x10^{-2} N m^{-1})

今、気泡の半径 $r = 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ m であり、バブラーの位置の水深 z = 0.7m となるので、標準気圧の場合、$P_T(z)$ = 1084 hPa、$P_{TB}(z)$ = 1094~1099 hPa となり、最大 1.0~1.4 %ほど値が低く出る。

この効果は、二酸化炭素分圧 360 μatm の場合、5 μatm ほどになり、無視できない量である。この表面張力により実際の値より低く測定される誤差を取り除くために、バブル平衡管の上にスタティックミキサー（平衡到達度~0.9）を直列に取り付け（タンデム型）そこを通過させることで、表面張力の影響を 1/10（< - 0.5 μatm）に低減している。

2.4 平衡器内の全圧影響

大気中の二酸化炭素の測定の際と同様に、今回の非分散型赤外吸収検出器を用いた平衡ガス中二酸化炭素分圧測定部では、二酸化炭素の乾燥空気中のモル分率を測定している（標準ガスがモル分率で調製されている)。非分散型赤外吸収では、ランバート・ベアーの法則により検出セル内の濃度（mol m^{-3})に比例した出力が得られるため、測定値に標準ガスを導入し校

正曲線を作成した時点での全圧（P_{Tcal}）と測定時の全圧圧との比（P_{Tcal}/P_{Tmeas}）を乗じることで補正を行っている（温度は恒温槽に入れており同じとする）。

厳密には、空気は理想気体ではないため、体積と圧力の間に正確な反比例の関係はないが、乾燥大気を構成する窒素、酸素、アルゴンのファンデル・ワールス式による理想気体からのずれは体積にして、標準状態（T = 273.15 K, P_{std} = 101325 Pa)で、窒素: 22391ml mol^{-1}、酸素: 22385 ml mol^{-1}、アルゴン: 22386 ml mol^{-1}、であり、理想気体: 22414 ml mol^{-1} に比べ、窒素: -0.102%、酸素: -0.129%、アルゴン: -0.125%、となり、その差はほとんど無視できる。

この測定した乾燥空気中のモル分率から、平衡器内の二酸化炭素分圧（$pCO_2(0)$）を求める。ここで最大の差は、計測時に水蒸気を除いていることである。また、平衡器内の全圧（$P_T(0)$）と測定時の全圧（P_{Tmeas}）にも影響を受ける。

測定時のモル分率を $\chi_{DRY}(CO_2)$、平衡器内の飽和水蒸気分圧を $pH_{20}(T)$とすると、
水蒸気を除く前の二酸化炭素のモル分率 $\chi_{WET}(CO_2)$は、

$$\chi_{WET}(CO_2) = \chi_{DRY}(CO_2)(1 - pH_{20}(T)/P_{Tmeas})$$

例えば、30℃の飽和水蒸気分圧は 4131 Pa であるから、P_{Tmeas} = 101325 Pa とすれば、

$$\chi_{WET}(CO_2) = 0.959\,\chi_{DRY}(CO_2)$$ となる。

しかしながら、実際のフラックス計算では、測定時の水温と海水温が、ほとんど同じであるので、大気中と測定時の飽和水蒸気分圧が同じ値となり相殺されるため溶存二酸化炭素分圧も乾燥空気中で記載することが多い。

したがって、平衡器内の二酸化炭素分圧（$pCO_2(0)$）は、

$$pCO_2(0) = \chi_{WET}(CO_2)\,P_T(0) = \chi_{DRY}(CO_2)(P_T(0)/P_{Tmeas})(P_{Tmeas} - pH_{20}(T))$$

さて、次の問題は、この平衡器内の二酸化炭素分圧（$pCO_2(0)$）と実際の海洋表面の二酸化炭素分圧（$p\,wCO_2(0)$）との関係である。採水時の海水温の変化は無視できるとし、海水面の大気圧は測定室内と等しいとすれば、海洋表面の場合も同様に書けて

$$p\,wCO_2(0) = \chi w_{DRY}(CO_2)(P_{Tmeas} - pwH_{20}(T))$$

ここで、加湿された状態でのモル分率は同じと考えられるので、

$$p\,wCO_2(0)/P_{Tmeas} = p\,CO_2(0)/P_T(0) = \chi_{WET}(CO_2)$$

が成り立つ。ゆえに、

$$\chi w_{DRY}(CO_2)(1 - pwH_{20}(T)/P_{Tmeas}) = \chi_{DRY}(CO_2)(1 - pH_{20}(T)/P_{Tmeas})$$

ただし、

$\chi w_{DRY}(CO_2)$：海水面で平衡させた場合の乾燥状態でのモル分率

$pwH_{20}(T)$：海水面での飽和水蒸気分圧

この式の意味することが問題である。

水蒸気分圧が海水表面と平衡器内で等しければ（$pwH_{20}(T) = pH_{20}(T)$）、検出器で測定される乾燥状態でのモル分率は等しくなる。しかし、平衡器内の水蒸気分圧が海水面と異なった場合、測定した乾燥状態のモル分率 $\chi_{DRY}(CO_2)$は、真のモル分率 $\chi w_{DRY}(CO_2)$と異なることになってしまう。

窒素、酸素、アルゴン、二酸化炭素については、ヘンリーの法則が成り立ち、全圧に対する分圧の分配は変わらないと仮定できるが、水蒸気についてはヘンリーの法則は成り立たず、圧力変化により水蒸気分圧が変化すると予想される。それを補正するには、平衡器内の水蒸気分圧の測定が必要となる。このような問題を避けるために、本システムでは、平衡器、検

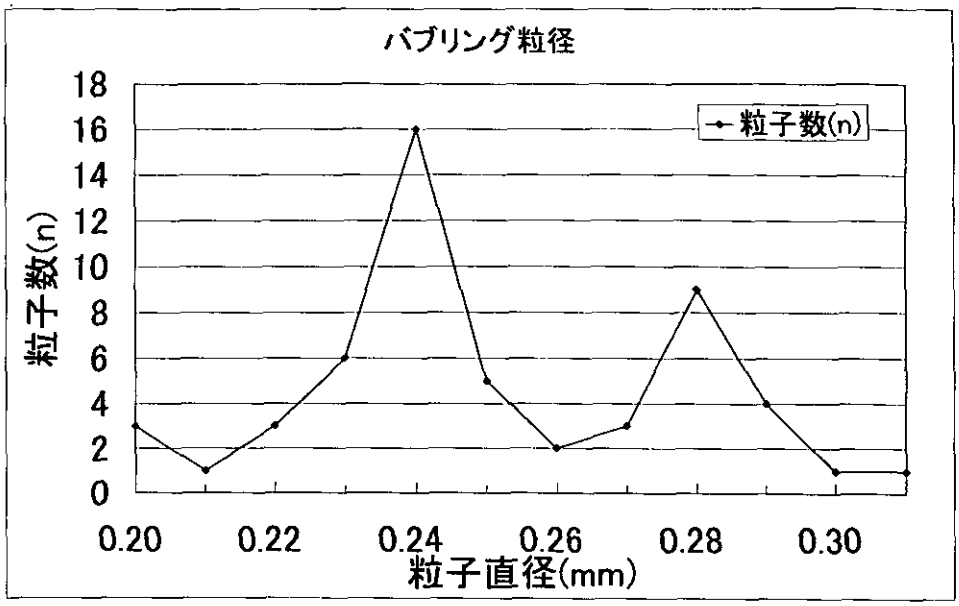


Fig.4 Size distribution of air bubbles.

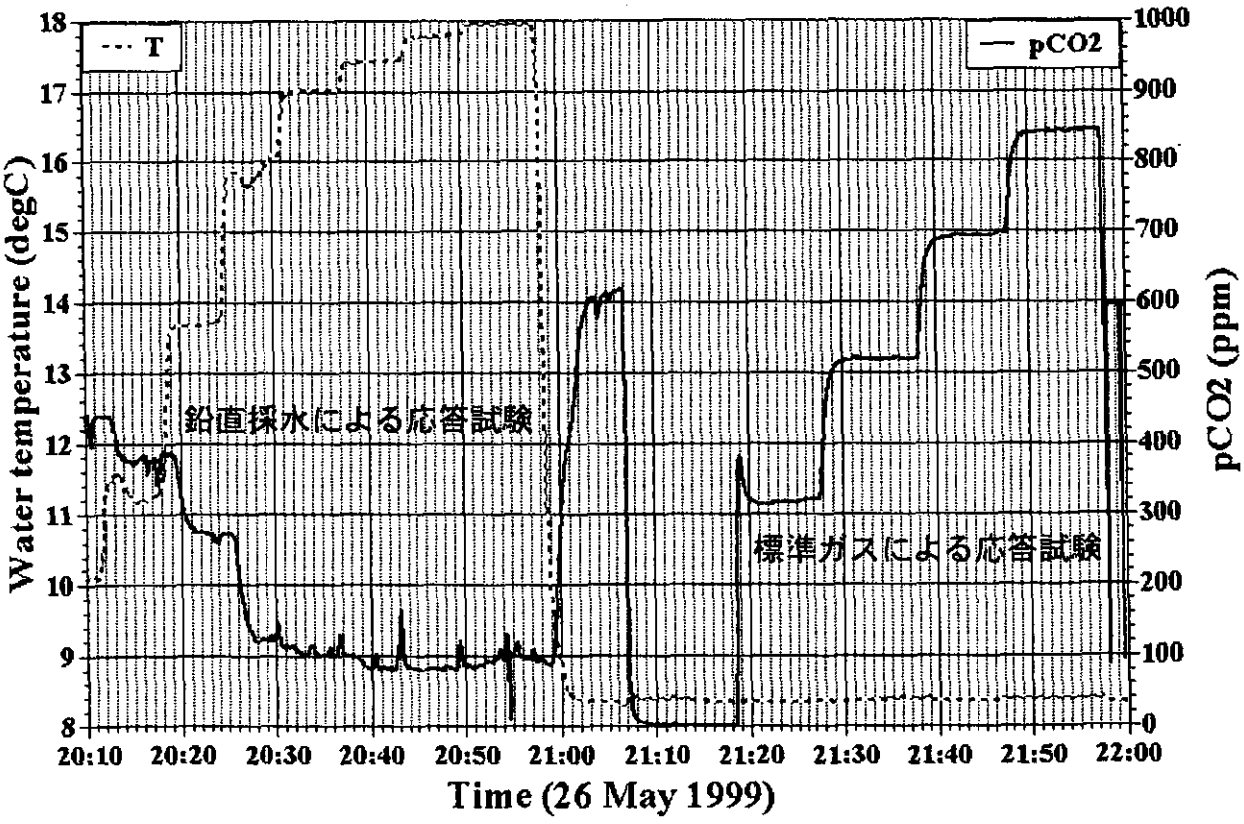


Fig.5 Experiment on the characteristics of time response.

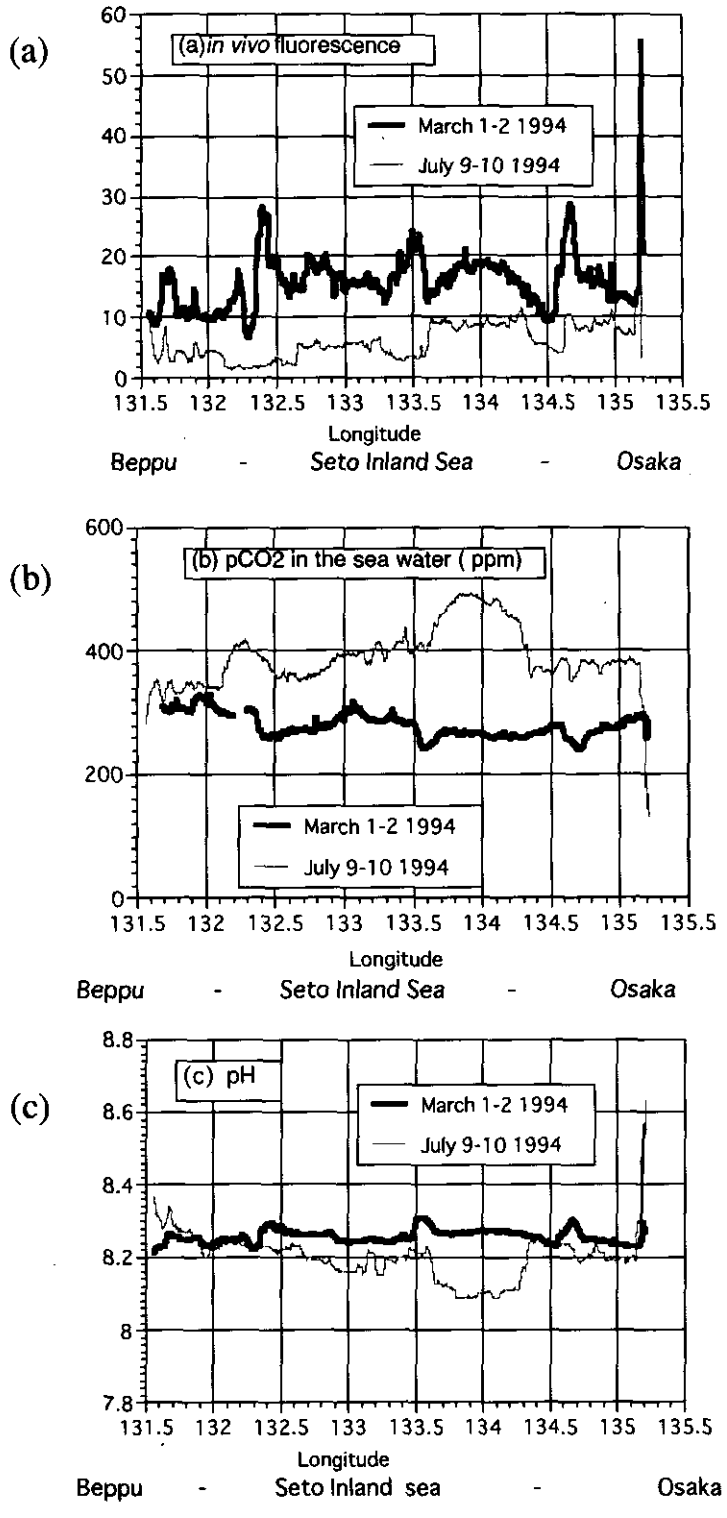


Fig.6 Distribution of (a) *in vivo* fluorescence, (b) pCO_2 and (c) pH, measured along the Sunflower-2 cruise track from Beppu (left) to Osaka (right). Thick and thin lines denote the results from March 1-2 and July 9-10, 1994, respectively. (reproduced from Harashima *et al.*, 1997[30]).

出器ともに大気圧に解放し、厳密に全圧変動の影響を受けないように設計している。

2.5 応答特性

Fig.5 に、琵琶湖において、採水ポンプを鉛直方向にステップ移動させ、その際の水温変化と溶存二酸化炭素分圧を連続観測した後に、検出器のみを標準ガスで校正したデータを示す。この図から水温が変化し始めて 20 秒後に pCO_2 の指示が変化し始め、約 3 分で安定することが分かる。また、標準ガスによる検出器の応答を見ると、変化し始めてから約 2 分で安定することが分かる。したがって、平衡器の応答は約 1 分ほどであろう。この検出器の応答の遅れは、除湿器などによるものと推測される。

3．フェリーでの試験計測例

この方式による最初の試作機を、1992 年 3 月に釜山～神戸航路のフェリーにおいて [29]、また 1994 年の 3 月と 7 月には別府～大阪航路において [30]、試験的に稼動した。Fig.6 は後者の計測の結果で、それぞれ航路に沿っての(a)クロロフィル蛍光、(b) pCO_2 、(c)pH の分布を示す。これによれば、早春（3 月、太線）には、春季ブルームの最中でクロロフィル濃度が高くしかも水温が低いため、pCO_2 は低く pH は高い。初夏（7 月、細線）では、逆に栄養塩枯渇から植物プランクトンの光合成活性は弱まり、しかも水温が高くなるため pCO_2 は高く pH は低くなる。特に東経 134 度付近（備讃瀬戸）で、この傾向が顕著である。これは、この付近で潮汐による鉛直混合が盛んなため、下層の有機物分解でできた pCO_2 の高い海水が上層に上がってきていることを示す。また、この図からは、pCO_2 の水平分布が一様ではなく、生物量・物理量の分布を反映した比較的小さいスケールの水平的差異が現れていることが見て取れる。したがって pCO_2 の計測においても、応答性が重要であるといえるだろう。

参考文献

1) Arrhenius, S. (1896): On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the g round., Phil. Mag. (Ser. 5), 41, 237-276.

2) Tyndall, J. (1861): On the absorption and radiation of heat by gases and vapors, and on the physical connexion of radiation, absorption and conduction., Phil. Mag. (Ser. 4), 22, 169-194, 273-285.

3) Tyndall, J. (1863): On radiation through the Earth's atmosphere., Phil. Mag. (Ser. 4), 25, 200-206.

4) Langley, S. P. (1900): Annals of the Astrophysical Observatory of the Smithonian Institution, Vol. 1. (http://adswww.harvard.edu/books/saoann/).

5) Langley, S. P. and Very, F. W. (1887): Temperature of the moon., Mem. Nat. Acad. Sci., 4, 107.

6) Chamberlin, T. C. (1899): An attempt to frame a working hypothesis of the cause of glacial periods on an atmospheric basis., J. Geol., 7, 545-584.

7) Tolman, C. F. Jr. (1899): The carbon dioxide of the ocean and its relations to the carbon dioxide of the atmosphere., J. Geol., 7, 585-618.

8) Anderson, E. C. and Libby, W. F. (1947): World-wide distribution of natural radiocarbon., Phys. Rev., 81, 64-69.

9) Sues, H. E. (1955): Radiocarbon concentration in modern wood., Science, 122, 415-417.
10) Craig, H. (1957): The natural distribution of radiocarbon and the exchange time of carbon dioxide between the atmosphere and sea., Tellus, 9, 1-17.
11) Revelle, R. and Sues, H. E. (1957): Carbon dioxide exchange between the atmosphere and ocean and the questio of an increase of atmospheric CO_2 during the past decades., Tellus, 9, 18-27.
12) Arnold, J. R. and Anderson, E. C. (1957): The distribution of radiocarbon in nature., Tellus, 9, 28-32.
13) Morgan, N. and Morgan, J. (1996): Roger-A Biography of Roger Revelle-., SIO/UCSD, p. 52.
14) Keeling, C. D., Bacastow, R. B., Bainbridge, A. E., Ekdahl, C. A. Jr., Guenther, P. R. and Waterman, L. S. (1976a): Atmospheric carbon dioxide variation at Mauna Loa Observatory, Hawaii., Tellus, 28, 538-551.
15) Keeling, C. D., Adams, J. A., Ekdahl, C. A. Jr. and Guenther, P. R. (1976b): Atmospheric carbon dioxide variation at the South Pole., Tellus, 28, 552-564.
16) Takahashi, T. (1961): Carbon dioxide in the atmosphere and in Atlantic Ocean water., J. Geophys. Res., 66, 477-494.
17) Keeling, C. D., Rakestraw, N. W. and Waterman, L. S. (1965): Carbon dioxide in surface waters of the Pacific Ocean, 1; Measurement of the distribution., J. Geophys. Res., 70, 6087-6097.
18) Akiyama, T. (1968): Partial pressure of carbon dioxide in the atmosphere and in seawater over western North Pacific Ocean., Oceanographical Magazine, 20, 133-146.
19) Miyake, Y. and Sugimura, Y. (1969): Carbon dioxide in the surface water and atmosphere in the Pacific, the Indian and the Antarctic Ocean areas., Rec. Oceanogr. Works in Japan, 10, 23-28.
20) Skirrow, G. (1975): The dissolved gases-Carbon dioxide., Chemical Oceanography, Vol. 2, 2nd ed., Riley, J. P. and Skirrow, G. (eds.), Academic Press, New York, 1-192.
21) Broecker, W. S. and Peng, T. H. (1982): Tracers in the Sea, Eldigio Press, New York.
22) Wanninkhof, R. (1992): Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean., J. Geophys. Res., 97, 7373-7382.
23) Watson, A. (1993): Air-Sea gas exchange and carbon dioxide., The Global Carbon Cycle, M. Heiman Eds., Springer-Verlag, 398-411.
24) Millero, F. J. (1996): Chemical Oceanography, 2nd Ed., CRC Press, 205-279.
25) Tans, P. P., Fung, I. Y. and Takahashi, T. (1990): Observational Constraints on the Global Atmospheric CO_2 Budget, Science, 247, 1431-1438.
26) Takahashi, T., Feely, R. A., Weiss, R. F., Wanninkhof, R. H., Chipman, D. W., Sutherland, S., C. and Takahashi, T. T. (1997): Global air-sea flux of CO_2: An estimate based on measurements of sea-air pCO2 difference., Proc. Natl. Acad. Sci., 94, 8292-8299 .
27) Takahashi, T. et al., 2nd International Symposium CO_2 in the Oceans, Extended Abstract, 18-01 (1999).
28) National Research Council: "Applications of Analytical Chemistry to Oceanic Carbon Cycle Studies", (1993), (National Academy Press, Washington, D.C.).

29) Kimoto, T. and Harashima, A. (1993): High resolution time/space monitoring of the surface seawater CO_2 partial pressure by ship-of-opportunity. Proceedings of 4th Internatioal CO_2 conference, Carqueiranne, France, 88-91.

30) Harashima, A., Tsuda, R., Tanaka, Y., and Kimoto, T. (1997): Monitoring algal blooms and related biogeochemical changes with a flow-through system deployed on ferries in the adjacent seas of Japan., In Monitoring Algal Blooms New Techniques for Detecting Large-Scale Environmental Change, eds. M. Kahru and C. W. Brown, Springer, pp.85-112.

31) Nojiri, Y., Wong, C. S. and Kimoto, T. (1997): Ship-of-opportunity measurements of pCO_2 in the North Pacific with complete seasonal coverage., in Biogeochemical Processes in the North Pacific., eds. by S. Tunogai, Japan Marine Science Foundation., pp.87-90.

32) Craig, V. S. J., Ninham, B. W. and Pashley, R. M. (1993): Effect of electrolytes on bubble coalescence., Nature, 364, 317-319.

33) Woolf, D. K. and Thorpe, S. A. (1991): Bubbles and the air-sea exchange of gases in near-saturation conditions., J. Mar. Res., 49, 435-466.

Development of a flow-through measurement of pCO_2 with high time response and its application to the observation on the ferry

Takashi KIMOTO* and Akira HARASHIMA**

* Research Institute of Oceano-Chemistry
**National Institute for Environmental Studies

Abstract: Development of the continuous measurement of the partial pressure of CO_2 dissoved in seawater (hereafter refered to as seawater pCO_2) is far more difficult compared to that in the atmosphere. We reviewed the history of the observations of CO_2 focussing with some remarkable advances in the measurement methods to make clear the necessity of improvements of the method for seawater pCO_2. To fulfill the requirments, we adopted an equilibrator of flow-through type to achieve more rapid response compared the traditional one of circulation type. We discuss the characteristics of the system with the problem of equilibrium as transfer velocity at the liquid-air interface in the equibrator, surface tension of the bubble, effects of air pressure, and response time, etc., which arised in the process of developments. Applying this method to the observation by the ferry, we found distribution of pCO_2 characterized by the smaller spatial scale than ever believed. So the time response is very crucial for measurements of pCO_2 in the sea.