

二酸化炭素の観測法

紀本 岳志*

1. 大きな流れ

1896年、S. Arrheniusは次のように述べている [1]。

「・・・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」。

アイルランド生まれの科学者また登山家であるJ. Tyndallは、ドイツで光と熱の性質についてW. E. Bunsenから学んだ後、英国へもどり(1851年)、彼が生涯敬愛する師となるM. Faradayに請われ英国王認協会で気体の光熱輻射吸収についての測定を行った [2]。彼はこの研究から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 [3]。しかしこの推測は、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。

1881年、太陽放射の研究を行っていた米国のS. P. Langleyがボロメーター(放射検出器)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 [4]。Langleyによる満月からの赤外放射スペクトルの観測結果 [5] に興味を持ったスウェーデンの科学者Arrheniusは、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。この論文が、冒頭の引用である。

このArrhenius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、Chamberlin [6] と、Tolman [7] は、大気中に放出された二酸化炭素のほとんどは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ていた。

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W. F. Libby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AndersonとLibby [8] によるその測定法の開発まで、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H. E. Suesは、樹木年輪中の ^{14}C の測

* (財) 海洋化学研究所 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町京都大学理学部化学教室内

定を行い、過去数十年間の大気中の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の変動を発表した [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、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は、過去に比べ大きく下がるはずである。いわゆる Sues 効果の提唱である。

このようにして、放射性炭素同位体の観測結果の解析から Craig [10]、Revelle と Sues [11]、Arnold と Anderson [12] らは、海洋は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を導き出した。Revelle と Sues [14] によるとまさにこれは「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」ことになる。

3. 温暖化説のはじまり

この結果に、「地球は温暖化するのではないか？」との大きな危惧を抱いた米国スクリプス海洋研究所の Revelle 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-海洋間の二酸化炭素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 C. D. 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 Keeling は、Revelle 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 [13]。結果的には、この連続観測が功を奏し、現在に至るまで、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 [14] [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、 ± 0.2 ppm ($\pm 2\sigma$) 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 ($p\text{CO}_2$) の時空間分布とその交換速度を測定する必要がある。

今、大気-海洋ガス交換フラックス F は、次式で示される。

$$F = K_{\text{ex}} ([G]_{\text{W}} - [G]_{\text{eq}})$$

ここで、

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

K_{ex} : 交換速度 (m day^{-1})

$[G]_{\text{W}}$: 海洋表面溶存ガス濃度 (mol m^{-3})

$[G]_{\text{eq}}$: 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、

$$[G]_{\text{eq}} = H_{\text{G}} p_{\text{G}}$$

となる。ここで、

p_G : 大気中のガス分圧 (atm)
= モル分率 (χ) \times 全圧

H_G : ヘンリー定数
($\text{mol m}^{-3} \text{atm}^{-1}$)

である。

4. 海水中濃度の計測

この目的のため、Takahashi [16] , Keeling *et al.* [17] , Akiyama [18] , Miyake と Sugimura [19] らによって 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 (p_{CO_2}) の測定が各海域で試みられた。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 と大きいので、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。海洋の渦は、せいぜい数百 km 程度で、面的なデータをとるだけでも百倍以上の観測点がある。しかも、濃度の日変化や季節変化も甚だしい。また、人は海中には住んでいない。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。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。海では観測船を仕立てても、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て海水を採取し、持ち帰って分析する。その上、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。加えて、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のが現状である [20, 21, 22, 23, 24]。

5. データの大系化

以上のような問題が未解決であるため、コロンビア大学のT. Takahashi [16]が、大気のも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(図1)。

1990年、Tans *et al.* [25] は約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をまとめて発表した。この結果では、全球的な海洋の取込み量は、 $0.3\sim 0.7$ 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。

1995年、Takahashi *et al.* [26] は新たに1972年から1994年までの世界各国のデータ約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。その値が $0.6\sim 1.34$ GT-C/yearと幾分大きくなったが、まだ低い値を取っている。

6. 今後の課題

表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。

この表を見て気付くことは、南太平洋 (14° S $\sim 50^{\circ}$ S) の吸収量が、北大太平洋 (14° N $\sim 50^{\circ}$ N) に比べ低く、また、インド洋と比べても低い

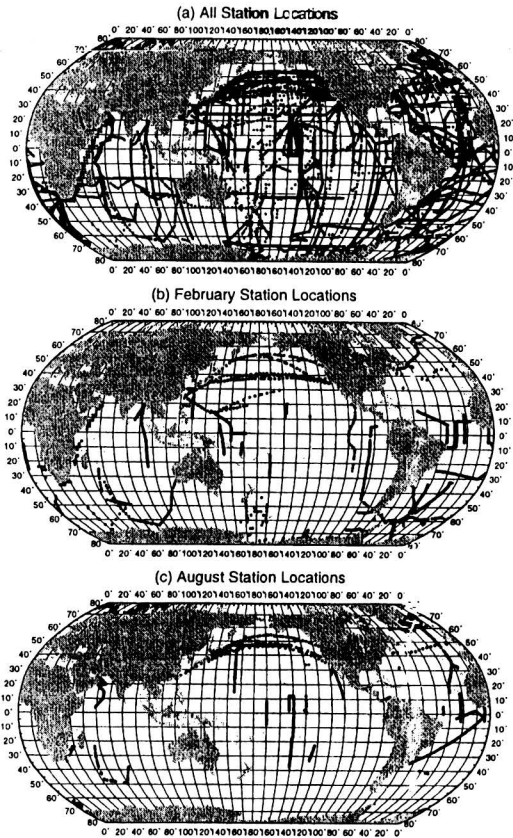


図1 大気-海洋二酸化炭素分圧差測定での測定点 (Takahashi *et al.* [26] による)

ことである。単純に考えれば、南太平洋で北大太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。

図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 [28]。

表 1 大気海洋二酸化炭素分圧差測定での海洋の吸収量 (Takahashi [27] による)

Table 1. Climatological mean net sea-air CO₂ flux for the global oceans, 1990. The formulation of Wanninkhof (1992) for the effect of wind speed on CO₂ 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 CO₂.

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 (%)	47.7	22.4	16.3	13.9	100

参考文献

- [1] Arrhenius, S. (1896) : On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground., *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 connection 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 Smithsonian 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 question of an increase of atmospheric CO₂ 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. (1976) : 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. (1976) : 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 Pa-

- cific Ocean., *Oceanogr Mag.*, **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.*, J. P. Riley and G. Skirrow, 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., *Science*, **247**, 1431-1438 (1990) .
- [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 CO₂ : An estimate based on measurements of sea-air pCO₂ difference., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **94**, 8292-8299 .
- [27] Takahashi, T., Feely, R. A., Weiss, R. F., Wanninkhof, R. H., Chipman, D. W., Sutherland, S. C., Takahashi, T. T., *2nd International Symposium CO₂ 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.