

# 電量滴定法による海水中の全炭酸濃度の高精度分析 および 大気中の二酸化炭素と海水中の全炭酸の放射性炭素同位体比の測定

## 概 要

気象研究所地球化学研究部では過去50年近くにわたり、海洋の二酸化炭素の分布や挙動に関する調査研究を実施してきた。この研究の中で、大気と海洋は二酸化炭素に関して気液平衡にはなっておらず、その間の二酸化炭素フラックスがさまざまな時空間スケールで変動していることを具体的に明らかにするなど、大気と海洋の炭素循環に関する知見を得ることができた。1958年にハワイのマウナロアと南極点で米国スクリプス海洋学研究所のC. D. Keeling博士らが大気中の二酸化炭素の測定を開始したとき、その濃度は約315ppmだったが、1997年には約365ppmにも達しており、その温室効果による地球の温暖化は、今日きわめて大きな社会問題となっている。そうした中で、大気と海洋や陸上の植生をも含めた地球上の物質循環に関する研究は、ますますその重要性を増している。氷期・間氷期の時間スケールまで含めて、地球の気候はどういった因子によって支配され変動してきたのか、そして人間活動により今後どう変化しようとしているのか、こうした問題を解く鍵は、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、メタン(CH<sub>4</sub>)、一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)などの温室効果気体やエアロゾルなどの分布・変動の調査・解析とともに、それらと関連したさまざまな過程の解明を目的とする地球の物質循環の研究にあると言っても過言ではない。

地球の物質循環の研究において、地球表面のおよそ70%を占める海洋の炭素循環の解明は、きわめて重要な課題のひとつである。その中で、溶存炭酸物質の総濃度（全炭酸濃度）の測定や、炭素同位体比の測定は、調査研究における手法として重要な位置を占めている。本論では、地球化学研究部で実施している全炭酸濃度の高精度分析法の詳細を記述するとともに、試料採取の方法や標準海水の調製法など、分析値の品質を管理し保証するための方法について紹介する。また、大気中の二酸化炭素や海水中の全炭酸に含まれる放射性炭素 (<sup>14</sup>C) の同位体比を測定するための、試料採取法や試料処理法についても記述する。

## 1. 電量滴定法による海水中の全炭酸濃度の高精度分析法

### 1-1 はじめに

#### 1-1-1 高精度の全炭酸濃度分析の背景と動機

海水中には海水1kgあたり約2mmol（ミリモル）の炭酸物質が溶けており、全海洋を合わせると、その総量は大気中の二酸化炭素の約50倍にも達する。この膨大な量の溶存炭酸物質は、海洋表層で植物プランクトンの生産活動によって有機物や炭酸カルシウムの殻に姿を変え、生物群集の呼吸・有機物分解や炭酸カルシウムの溶解によって炭酸物質に姿を戻しながら、さまざまな時空間スケールの海水の動きや生物粒子の沈降などによって、世界の海を表層から深層までくまなく巡っている。

一方、1960年代初頭の大気圏核実験によって大気中へ放出された放射性炭素のその後の挙動を追跡した結果、大気と海洋の間では、活発な二酸化炭素の交換が行われており、大気中の二酸化炭素の平均滞留時間は10年にも満た

ないことが明らかになった。これらの観測事実から、海洋の炭酸物質の挙動は大気中の二酸化炭素濃度に対して極めて大きな影響力を持っており、海洋の生物活動の変化や海水の循環の変化は、大気中の二酸化炭素濃度に大きな変化を引き起こし得ることは明らかである。南極ポストーク基地付近の氷床に閉じ込められていた過去の大気を分析した結果、氷期-間氷期には大気中の二酸化炭素濃度が大きく変動していたことが明らかになったが、こうした変動に対して海洋が何らかの重要な役割を担っていたことは、ほぼ間違いないと思われる。

個々の海域を見ると、大気と海洋が二酸化炭素について気液平衡の状態になっていることはまれで、冬季の西部北太平洋亜熱帯域や夏季の西部北太平洋亜寒帯域のように海洋が大気中の二酸化炭素を吸収している海域もあれば、太平洋の赤道湧昇域のように海洋が大気へ二酸化炭素を放出し、エルニーニョやラニーニャにともなってその放出量を大きく変化させている海域もある。しかし、このような海洋中の二酸化炭素の分布や変動に関するデータは未だに不十分で、多くの海域については二酸化炭素の吸収・放出量や、その年々変動は明らかになっていない。しかしながら、比較的新しい南極氷床の気泡の分析結果から、産業革命以前の少なくとも1000年の間は、大気中の二酸化炭素濃度は $280 \pm 10$ ppmの範囲でほぼ安定していたことが分かっている。すなわちこの時間スケールでは、大気-海洋間の二酸化炭素交換は、個々の海域では非平衡にありながら、全球的に見ればほぼ定常状態にあったと見なすことができる。産業革命以後の大規模な人間活動は、大気と海洋や陸上の植生の間で成り立っていたこの二酸化炭素循環の定常状態を、化石燃料の消費や森林破壊によって大規模に乱し続けているのである。

こうした状況の中、大気と海洋の炭素循環の研究を進める上で、海水中の全炭酸濃度（溶存炭酸物質濃度の総和）を高い精度で測定することは、以下のa)~c)の点で意義深いと思われる。

a) 大気中の二酸化炭素濃度の増加に応じて、海洋中の全炭酸濃度がどの程度増加しているか、すなわち人類が化石燃料の消費などによって放出した二酸化炭素を、海洋がどの程度吸収しているのか、長期的な観測によって評価すること。

1981年以来、地球化学研究部と気象庁海洋課汚染分析センターが、毎年1月から2月にかけて凌風丸で実施している観測により、東経137度線に沿った海域では、表面海水中の二酸化炭素分圧は毎年増加していることが明らかになった。特に北緯15度より北の海域では、大気中の二酸化炭素濃度の増加に追随するように、表面海水中の二酸化炭素分圧は毎年平均 $1.8 \mu \text{atm}$ ずつ増加している。これを全炭酸濃度の変動に換算すると、表面海水中の全炭酸濃度は毎年約 $1 \mu \text{mol kg}^{-1}$ ずつ増加していると予測される。全炭酸濃度を海洋表層から中層にかけて長期に観測し続けられれば、海洋表層に蓄積された人為起源の二酸化炭素の量や、二酸化炭素の増加による海水の化学的性質の変化を評価できるはずである。

b) 海洋表層の二酸化炭素分圧の時空間変動を支配している因子を明らかにすること。

個々の海域・時期における大気-海洋間の二酸化炭素フラックス ( $F$ ) は次式で表される。

$$F = K \cdot \Delta p\text{CO}_2 = K \cdot (p\text{CO}_2\text{sea} - p\text{CO}_2\text{air}) \quad (1-1)$$

$K$ はガス交換係数で、おもに風速と水温の関数で表されている。 $\Delta p\text{CO}_2$ は大気と表面海水中の二酸化炭素分圧の差である。大気中の二酸化炭素濃度については、北極圏から南極点に及ぶ数多くの地点で観測がなされており、少なくとも地表レベルでは全球的な二酸化炭素濃度の分布や変動が明らかにされている。一方、海洋中の二酸化炭素分圧 ( $p\text{CO}_2\text{sea}$ )については、上にも述べたように観測データが不十分で、その分布や変動は必ずしも明らかになっていない。しかし、これまでの観測によれば、大気中の二酸化炭素濃度の季節的・緯度的な分布の変動幅がおよそ15ppmであるのに対し、海洋表面の $p\text{CO}_2\text{sea}$ の変動幅は、その20倍のおよそ $300 \mu \text{atm}$ にも達しており（局所的にはこの範囲を越える観測例もある）、 $\Delta p\text{CO}_2$ の時空間変動には $p\text{CO}_2\text{sea}$ の変動が大きく寄与している。

(1-1)式で大気-海洋間の二酸化炭素フラックスを計算するには、そうした海洋表面の $p\text{CO}_2\text{sea}$ に関して時間的にも海域的にも密度の高いデータセットが必要である。現実には、船によって $p\text{CO}_2\text{sea}$ を観測する機会は限られてい

るため、現場観測によりその分布や変動を知ると同時に、それらを支配している因子を明らかにして、観測データの少ない海域や時期の分布や変動を、もっと高密度の観測が可能な別のパラメータから推測できるようにしておくことも必要である。また、 $p\text{CO}_2\text{sea}$ の時空間変動を支配している因子を明らかにすることは、水温、降水量、海水の動き、生物活動など、海洋における種々の環境因子の変動が、大気-海洋間の二酸化炭素フラックスにどういった影響を及ぼすかを予測する上でも、必要不可欠である。

次の章で述べる二酸化炭素の気液平衡や海水中の溶存炭酸物質間の化学平衡を考えれば、海洋表層で $p\text{CO}_2\text{sea}$ を変動させる因子として、次のi) ~vi) を挙げることができる。

- i) 水温の変化
- ii) 大気-海洋間の二酸化炭素の移動
- iii) 生物活動 (有機物生産と分解)
- iv) 生物活動 (炭酸カルシウム殻の形成と溶解)
- v) 海水の希釈, 濃縮
- vi) 異なる炭酸系の海水の混合

これらのうち、ii) ~vi) は、 $p\text{CO}_2\text{sea}$ の変動とともに、全炭酸濃度の変化も引き起こす現象である。全炭酸濃度と同時に塩分を測定すれば、それらの関係からv) やvi) の寄与を評価することができる。また、ii) はアルカリ度を変化させないし、iii) もアルカリ度をわずかにしか変化させないが、iv) は、顕著にアルカリ度を変化させる。一方、ii) は栄養塩濃度を変化させないが、iii) は栄養塩濃度を変化させる。したがって、全炭酸濃度と $p\text{CO}_2\text{sea}$ 、pH、水温、塩分、栄養塩濃度、植物プランクトンの活動の指標となるクロロフィル濃度などを同時に測定すれば、ii) ~iv) の寄与をかなり分別することができ、 $p\text{CO}_2\text{sea}$ の時空間変動を支配する因子について知見が深まるはずである。

c) 生物生産量 (純群集生産量) を評価し、海洋表層から中・深層へ輸送されている有機物の量を評価すること。

陸上の植物が光合成によって栄養塩と二酸化炭素から有機物を合成し、陸上生態系の基礎生産者となっているように、海洋表層の有光層に浮遊する植物プランクトンも、海水中の溶存炭酸物質や栄養塩から有機物を光合成し、海洋生態系の基礎生産者となっている。海洋では生産された有機物は沈降や鉛直混合によって海洋表層から中深層へと輸送され、そこで分解されて再び溶存炭酸物質や栄養塩となる。その結果、全炭酸濃度は表層で低く、中深層では高くなる。こうした作用 (生物ポンプ) には、表層海水中の $p\text{CO}_2\text{sea}$ を下げて大気中の二酸化炭素濃度を低くする効果がある。したがって、植物プランクトンの生産量が少なくなれば、大気中の二酸化炭素濃度は高くなるはずである。たとえば Sarmiento and Toggweiler (1984) は、産業革命以前の条件で植物プランクトンによる生産を仮想的にゼロにすれば、大気中の二酸化炭素濃度は280ppmではなく450ppmになると推測している。

ある海域の海洋表層で、どれほどの有機炭素が正味で生産されているか、すなわちどれほどの溶存炭酸物質が正味で消費されているかを評価する上でも、全炭酸濃度の測定は有効な手段である。海洋表層の生物群集による全炭酸消費量は、以下のように表わすことができる。

$$\begin{aligned}
 & \text{生態系による正味の全炭酸消費量} \\
 = & \text{正味の有機炭素生成量} + \text{炭酸カルシウム殻生成量} \\
 = & \text{純群集生産} + \text{炭酸殻カルシウム生成量} \\
 = & \text{植物プランクトンによる基礎生産} - \text{生物群集による呼吸} + \text{炭酸カルシウム殻生成量} \\
 = & \text{沈降粒子中の有機および無機炭素のフラックス積算量} \\
 + & \text{懸濁態有機および無機炭素の増加量} \\
 + & \text{溶存態有機炭素の増加量}
 \end{aligned}$$

極域や亜寒帯域などは、冬季の鉛直混合により下層から表層に栄養塩が供給され、夏季には表層が成層して生物活動が活発になる。そうした海域では、全炭酸濃度とアルカリ度の表層の鉛直分布とそれらの季節変化の観測によって、夏季における正味の全炭酸消費量、すなわち正味の有機物生産量と生物の殻として存在する炭酸カルシウムの生産量を評価できる。冬季には日射量の低下にともなって生物生産は弱まり、冷却によって混合層が深まって、夏季に生産され表層に蓄積された有機物や炭酸カルシウムも中深層へ輸送されるので、こうして評価した正味の全炭酸消費量は、年間の表層から中深層への有機炭素輸送量（移出生産）と炭酸カルシウム輸送量の和にほぼ等しいと考えられる。

### 1-1-2 装置の性能に関する目標について

前節に述べた目的にかなう全炭酸濃度のデータを取得するためには、 $1 \mu\text{mol kg}^{-1}$  (表層海水濃度のおよそ0.05%) の分析精度が必要である。また、多くのデータを取得するためには、試料を短時間に分析できなければならない。高い品質のデータを維持・管理するためにも、二酸化炭素分圧やpHなど、他の項目も同時に観測するためにも、装置の自動化による分析作業のパターン化や省力化は必須条件といえる。

こうした条件にかなう測定方法としては、電量分析法 (Coulometry) を利用した方法が挙げられる。海水に酸を直接に添加する滴定法では、共存イオンの効果や等量点決定の問題などにより、高精度の測定はできなかった。また、海水から $\text{CO}_2$ を抽出し、その総量をガスクロマトグラフや赤外線ガス分析器で測定する方法も、検出器のノイズや測定感度のドリフトの問題に加え、適切な試料海水量が少ないため、かえって試料を正確に分取することが難しいといった問題もあり、測定精度に限界があった。

電量分析法はファラデーの電気分解の法則を基礎とした絶対分析法のひとつで、目的とする試料成分を直接または間接に100%の電流効率が得られる条件下で電解し、目的とする試料成分が完全に電解されつくすまでに要する電気を測定して、目的物質を定量する方法である。電気量の測定は高い精度で行うことができるので、精度の高い定量分析が可能で、種々の標準溶液の検定などにも使用されている。電極表面で発生した物質 (たとえば水の電気分解によって発生する水酸化物イオン $\text{OH}^-$ ) によって化学反応を進める場合には、形式上ふつうの酸塩基滴定や酸化還元滴定に似ているので、電量滴定と呼ばれる。

電量滴定法を海水中の全炭酸濃度の定量に応用し、高精度の分析を初めて成功させたのは、ロードアイランド大学 (アメリカ合衆国) のJohnsonら (Johnson et al., 1985) である。彼らの分析方法は、海水を直接に電量滴定するのではなく、ピペットを使って海水を正確に分取し、リン酸を添加して含まれる炭酸物質を二酸化炭素とし、これを電解セル内の溶液に吸収させ、エタノールアミンとの反応によって生成する強酸を、電解によって発生する水酸化物イオンで酸塩基滴定する、というものである。海水から二酸化炭素を抽出するプロセスなどが100%の効率で行われている保証はなく、キャリブレーションが必要なためにこれを絶対法と言うことはできないが、彼らは大西洋のパミューダ沿岸で採取した海水 (全炭酸濃度 $2007.2 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) 17試料を分析し、1 standard errorが $\pm 0.5 \mu\text{mol dm}^{-3}$ と、従来の方法に比べて精度がほぼ一桁も向上した分析を実現した。

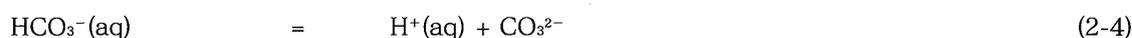
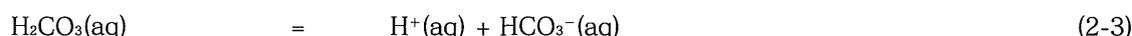
地球化学研究部で開発した全炭酸分析装置は、Johnsonらの電量滴定を応用した方法を参考にして、海水から二酸化炭素を抽出する装置、標準ガスを使って電量滴定装置の異常を検出する装置や、これら进行操作するソフトウェアを独自に設計し、検出部となる市販の電量滴定装置と組み合わせたものである。高い収率と繰り返し精度で二酸化炭素を海水から抽出できるよう工夫をこらしたほか、インターフェースを介してコンピューターと接続し、電磁バルブの制御、データの取り込みなどの分析操作を自動化してある。また、各層採水で得られる海水試料の分析だけでなく、表面海水中の二酸化炭素分圧と同時に観測することも念頭において、船底から連続的に供給される表面海水の分析も定期的に自動で行えるよう、ソフト・ハードの両面で工夫してある。

また、単に高い精度を維持するだけでなく、過去・未来の分析データや世界のさまざまな機関の分析データと直接比較できるように (トレーサビリティの確保)、分析装置のキャリブレーション、標準海水の調製や比較など、デ

一タの品質管理・品質保証の方法についても検討し、実行している。

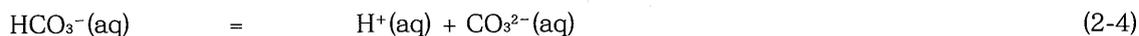
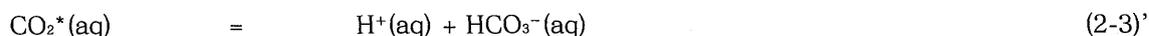
## 1-2 炭酸系の気液平衡と化学平衡

二酸化炭素を水溶液に溶かすと、やがて(2-1)に示す気液平衡と、(2-2)~(2-4)に示す水溶液内の化学平衡の状態に達する。



ここで(g)は気体状態、(aq)は水溶液内での水和状態、(l)は液体状態を表わす。気相中の二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{g})$ と水溶液中の二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{aq})$ は、やがて(2-1)式で示される気液平衡状態に達する。また水溶液中には水和した二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 、炭酸 $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 、炭酸水素イオン $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ 、炭酸イオン $\text{CO}_3^{2-}$ といった4種類の炭酸物質が存在し、それらは(2-2)式~(2-4)式で示される化学平衡の状態に達する。これらの炭酸物質の濃度の総和を、ここでは全炭酸濃度と呼ぶことにする。

(2-2)式における $\text{CO}_2(\text{aq})$ と $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ の存在比率はおよそ1000対1だが、これらの化学種は酸塩基滴定では識別できないので、ふつう $\text{CO}_2(\text{aq})$ と $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ をひとまとめにして $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ と表記している。したがって、(2-1)式~(2-4)式の化学平衡は、以下のように表現される。



「海水の二酸化炭素分圧 ( $p\text{CO}_2\text{sea}$ )」と呼ばれているのは、「海水中の溶存二酸化炭素 $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ と気液平衡にある気相中の二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{g})$ の分圧」のことで、海水中の溶存二酸化炭素濃度 $[\text{CO}_2^*(\text{aq})]$ との関係は以下の式で示される。

$$[\text{CO}_2^*(\text{aq})] = K_0 \cdot p\text{CO}_2\text{sea} \quad (2-5)$$

$K_0$ は気液平衡のヘンリー一定数で、海水との気液平衡に関しては、温度と塩分の関数として表わされているWeissの式(Weiss, 1974)がある。

(2-3)'式、(2-4)式の化学平衡の平衡定数は、それぞれ次のように示される。

$$K_1 = [\text{H}^+(\text{aq})] [\text{HCO}_3^-(\text{aq})] / [\text{CO}_2^*(\text{aq})] \quad (2-6)$$

$$K_2 = [\text{H}^+(\text{aq})] [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] / [\text{HCO}_3^-(\text{aq})] \quad (2-7)$$

[ ] は、それぞれの化学種の濃度を表わす。海水中の平衡定数 $K_1$ と $K_2$ については、常圧下で温度と塩分の関数として