

序 文

産業革命以来の人類活動の結果、膨大な量の二酸化炭素が大気中に放出されてきた。大気中における人類起源の二酸化炭素の増加は気候変動を引き起こす地球温暖化の原因と考えられている。大気中に放出された人類起源二酸化炭素のかかなりの量が海洋に吸収される。即ち、人類起源の二酸化炭素のおよそ三分の一は海洋に吸収されている。一方、一旦溶液（海水）に溶解した二酸化炭素は酸（炭酸）として挙動する。海洋へ多量の人類起源の二酸化炭素の溶入は、海洋の酸性化もたらす。さらに、海洋の酸性化は海洋生態系に重大な影響が及ぶのではないかと懸念されている。従って、酸性化の尺度である海水の pH を監視することは緊急の課題である。

化学の分野では古くから pH の測定が実施されてきた。しかし、pH 測定分野で高精度のトレーサビリティの確保された pH 測定システムはまだ確立されていない。海水の酸性化を検出するためには、高精度であるばかりでなく異なった航海や異なった観測機関で pH の測定値のコンパラビリティ（比較可能性）が確保されることが重要である。その理由の一つは、海洋の二酸化炭素吸収により引き起こされる pH 変化が小さく長期に及ぶ観測が必要なためである。

以上のことを背景に、本研究は「炭素循環に関するグローバルマッピングとその高度化に関する国際共同研究（科学技術庁振興調整費）」のサブテーマである「海洋表層における炭素フラックスと一次生産に関する研究」の一環として始まり、続いて気象研究所の経常研究「大気・海洋間及び海洋表層における炭酸系の季節・経年変動とそのメカニズムの解明に関する観測的研究」、「海洋における炭素循環の変動に関する観測的研究 I、II」の一環として行われた。

本報告では、 pH_T （全海水水素イオン濃度）を定義すると共に、新しい分光学的方法による pH_T の測定が紹介される。この方法では、pH 単位で 0.002 以下の繰り返し精度で、また 0.003 のコンパラビリティで高精度の pH_T の測定を実施することができる。海水の pH に対してこの分析法を適用すれば、海洋の炭素循環に新しい知見を加えるばかりでなく海洋の酸性化に対する直接の証拠を提供することができるであろう。

2008 年 12 月

廣瀬勝己
地球化学研究部長

Abstract

We constructed a new automated apparatus for the precise spectrophotometric measurement of the pH of seawater samples. This method uses *m*-cresol purple as an indicator dye. The new apparatus was capable of continual onboard measurement at intervals of 10 minutes as well as bottle sample measurement. The measured pH values (on a total hydrogen ion concentration scale, pH_T) for certified reference materials (CRMs) used as standards for total dissolved inorganic carbon (TCO₂) and total alkalinity (TA) analyses agreed with the pH_T values calculated from the certified TCO₂ and TA values within ± 0.003 when the carbonic acid dissociation constants proposed by Lueker et al. (2000) were used in the calculations. The pH_T values of surface seawater measured at sea during various cruises coincided with the values calculated from the partial pressure of carbon dioxide (*p*CO₂) and TCO₂ within ± 0.020 . The repeatability of pH_T measurements for a single cruise was ± 0.0002 ($n = 32$) for onboard measurements and ± 0.002 for bottle sample measurements. The larger value for bottle sample measurements resulted from an uncertainty of ± 0.0011 ($n = 32$) caused by bottling of seawater samples and from a perturbation of 0.0012 caused by the addition of a saturated HgCl₂ solution as a bactericide. Data for onboard measurements and for bottle sample measurements agreed within the error limits. The reproducibility of several sets of measurements taken during different cruises over several years as examined by the measurement of CRMs using different batches of dye solutions was ± 0.003 (1σ , $n = 34$). We obtained stable pH_T values (± 0.002 , $n = 24$) for samples of surface seawater that had been sterilized with HgCl₂, sealed in borosilicate glass bottles, and stored. The stability of the values enabled us to analyse the pH_T of seawater samples at a laboratory on land after collecting the samples during cruises.

概 要

指示薬色素として *m*-クレゾールパープルを使用する分光光度法により海水の pH を高精度に自動分析する装置を我々は新たに開発した。新装置は洋上での連続測定と共に容器試料の測定を 10 分間隔で行うことが可能である。全炭酸濃度 (TCO_2) と全アルカリ度 (TA) 分析用の認証参照物質 (CRM) の pH (全海水水素イオン濃度、 pH_T) 分析結果は、Lueker ら (2000) によって提唱された炭酸の酸解離定数を用いて TCO_2 と TA の認証値から計算した pH_T 値と ± 0.003 の範囲で一致した。洋上観測においては、表面海水の pH_T 分析値は海水中の二酸化炭素分圧 ($p\text{CO}_2$) と TCO_2 から計算した pH_T 値と ± 0.020 の範囲で一致した。単一航海における pH_T 測定の繰り返し性 (repeatability) は、連続測定については ± 0.0002 ($n = 32$)、容器試料測定については ± 0.002 だった。容器試料測定のばらつきがより大きいのは、海水の瓶詰めで生じる不確かさ (± 0.0011 , $n = 32$) と殺菌のために添加された飽和塩化水銀 (II) 溶液による摂動 (0.0012) の結果である。連続測定と容器試料測定の結果は測定誤差範囲内で一致した。異なるバッチの色素溶液を使用して CRM 測定によって見積もった数年間の異なる航海間の測定の再現性 (reproducibility) は、標準偏差 0.003 ($n = 34$) だった。海水試料を塩化水銀 (II) で殺菌してホウケイ酸ガラスびんに密封した場合、表面海水試料を保存してもその pH_T は安定していた。これによって、航海後に陸上実験室で海水の pH_T を分析することが可能になった。

Contents

1 Introduction	1-2
2 Methods and materials	2-9
2.1 Principles	2-4
2.2 Apparatus	4-5
2.3 Preparation of dye solution	6
2.4 Perturbation caused by addition of dye solution	6-7
2.5 Correction for the temperature deviation	7-8
2.6 Seawater samples	8
2.7 Certified reference materials (CRMs) and working standards	9
3 Onboard measurements	9-10
4 Measurements of bottle samples taken at depth	10-15
4.1 Effects of bottling and headspace	11-12
4.2 Perturbation of pH_T caused by addition of saturated HgCl_2 solution	13
4.3 Storage of samples	13-14
4.4 Uncertainty in pH_T measurements of bottle samples	15
5 Consistency of measured and calculated pH_T values for CRMs and comparability of pH_T data among several cruises	15-16
6 Procedure to measure pH_T with high comparability and precision	16-17
7 Discussion	17-20
7.1 The standard deviation of pH_T in reference materials	17-18
7.2 The cause of the pH_T perturbation by the addition of HgCl_2	18-19
7.3 Internal consistency of CO_2 system parameters	19-20
8 Summary	20
Acknowledgements	21
Appendices:	
Appendix A: Calculation of change in pH_T through CO_2 gas exchange between headspace and seawater sample in a bottle	22
Appendix B: Calculation of the pH_T change derived from the addition of saturated HgCl_2 solution	23-25
References	26-28

List of Tables and Figures

Tables

- Table 1 Repeatability of onboard pH_T measurements of near-surface waters along the equator during cruise MR02-K06.
- Table 2 pH_T of CRMs.
- Table 3 pH_T of working standards.
- Table B.1 Stability constants for various Hg^{2+} complexes.

Figures

- Fig. 1 Schematic diagram of pH_T measurement system.
- Fig. 2 Example of pH_T perturbation caused by the addition of dye solution.
- Fig. 3 Effect of sample temperature on the measured pH_T .
- Fig. 4 Horizontal distributions of a) pH_T , b) temperature and c) salinity in near-surface water along the equator observed in January 2003 during the R/V *Mirai*'s MR02-K06 cruise.
- Fig. 5 Differences in pH_T between duplicate measurements, ΔpH_T , of bottle samples without HgCl_2 addition.
- Fig. 6 Comparison of pH_T between bottle and onboard measurements without HgCl_2 addition.
- Fig. 7 Effect on pH_T of headspace of 2 cm^3 in a 250 cm^3 sample bottle.
- Fig. 8 Observed pH_T change caused by the addition of 0.2 cm^3 of saturated HgCl_2 solution to 250 cm^3 seawater.
- Fig. 9 Time course of pH_T of surface water samples stored in glass bottles with HgCl_2 .
- Fig. 10 Difference between the pH_T values measured on board as soon as possible after water samples arrived on deck, $\text{pH}_T(\text{asap})$, and after 50-day storage, $\text{pH}_T(\text{stored})$.
- Fig. 11 Comparison of $p\text{CO}_2$ values observed and calculated from measured pH_T and TCO_2 using dissociation constants for carbonic acid given by Mehrbach et al. (1973; diamond), Hansson (1973; bar), Dickson and Millero (1987; plus), Goyet and Poisson (1989; circle), Roy et al. (1973; triangle), Lueker et al. (2000; box), and Mojica Prieto and Millero (2002; cross)