

沿岸海域における二酸化炭素の挙動に関する研究

田 口 二三生*

1. はじめに

2007年に IPCC の第 4 次評価報告書が公表された。第 4 次評価報告書 (2007) の段階になり人為的な要因による地球温暖化が周知の事実となり、大気中への二酸化炭素の排出削減の取り組みが世界中の課題となってきた。一方では、1992年 6 月にリオ・デ・ジャネイロで開催された「環境と開発に関する国連会議」(リオ・サミット)以降、環境問題にかかわる NPO (特定非営利活動法人)、NGO (非政府組織) が世界中に数多く設立されて、大気中の二酸化炭素濃度の上昇が地球環境に与える影響に関する論議が広く国民の注目を集めるようになってきた。

IPCC の第 4 次評価報告書 (2007年) によると、大気中に毎年排出された合計 8 GtCのうち、2.2GtC (28%) の炭素が海洋に吸収されていると試算されている。地球表面積の 70% を占める広大な海洋も人間活動の影響を受けて、pH 低下や溶存態無機炭素 (DIC) 濃度の上昇などの経時変化が検出可能なレベルになってきた。一方、我が国の沿岸海域における二酸化炭素についての研究は非常に少なく、沿岸海域における二酸化炭素の挙動についてはほとんど未解明である。

本研究では初めて私が取得した我が国の沿岸海域の TA の実測データと実測 pH 値を用いて、表層、中層、底層の二酸化炭素の挙動を解析した。特に中層、底層の二酸化炭素の季節変動を溶存酸素濃度 (DO) の変動との関連で初めて

解析した。

2. 炭酸系パラメータ

炭酸系パラメータとは、溶存態無機炭素 (DIC; ΣCO_2 , TCO_2 の記号でも表される)、二酸化炭素分圧 (pCO_2)、全アルカリ度 (TA; A_T の記号でも表される)、pH の 4 つである。このうち 2 つのパラメータの値を実測すれば、残りの 2 つは計算により求めることができる。そこで本研究では測定が比較的簡便な pH と TA の 2 つを実測することにした。また本研究で使用した pH スケールは pH_{NBS} である。

海水中の溶存酸素 (DO) 濃度が低下して、海洋生物に悪影響を与えるような水塊を貧酸素水塊と呼ぶ。夏季成層期の底層の貧酸素化問題は「デッド・ゾーン」と呼ばれるように、全世界の閉鎖的・半閉鎖的な沿岸海域で深刻な問題となっている。溶存酸素による有機物の呼吸・分解により、沿岸海域底層の海水中の溶存酸素が大量に消費され、二酸化炭素と共に、溶存態無機の窒素やリンの栄養塩が産出され、pH 値が低下する (水素イオン濃度は増加する)。成層期の場合は海水混合による酸素の供給が断たれるために、貧酸素水塊 (ときには無酸素水塊) が形成される。夏季の成層期の底層で、水塊が貧酸素 (ときには無酸素) 状態となると、二酸化炭素を生じ、生じた二酸化炭素は、海水に溶解して水素イオンを生じる。つまり溶存酸素の極小層は二酸化炭素や栄養塩濃度の極大層であ

*京都大学地球環境学博士

る。気温が低下して対流期（循環期）となると底層の二酸化炭素や栄養塩は表層へ運ばれる。表層へと運ばれた二酸化炭素や栄養塩は水温が上昇し日射が強くなる春夏季になると植物プランクトンの光合成により再び有機物に合成される。赤潮時には表層の溶存酸素が過飽和になり、pH 値が8.3よりも大きな値となる（水素イオン濃度は減少する）。また飽和を超える二酸化炭素は大気中へと飛散し、やがて大気-海水間平衡状態となる。

3. 沿岸海域のアルカリ度

伊勢湾・東京湾・大阪湾において海水の全アルカリ度と塩分を測定し、塩分から全アルカリ度を算定する方法を求めた。海水のイオンバランスでは、強塩基の陽イオンの総和は強酸の陰イオンの総和よりもわずかに大きく、その差が全アルカリ度である。この差を、溶解した二酸化炭素などの緩衝物質が解離してできた陰イオンが埋めている。このため、全アルカリ度は前者（イオンバランス）からと、後者（解離した緩衝物質）から定義できる。後者では、全アルカリ度 TA は、

$$TA = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{X}]$$

で表される。ここで [] はモル濃度を示し、[X] は他の（炭酸系以外の）緩衝物質、すなわちホウ酸塩、アンモニア、リン酸塩、ケイ酸塩および有機陰イオンなどである。(1)式の右辺の前2項の和は炭酸アルカリ度 A_c ($= [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$) と呼ばれ、全アルカリ度から、他の緩衝物質の寄与を計算により補正して求められる。海水中の炭酸アルカリ度は全アルカリ度の約97%であり、残り3%のほとんどをホウ酸が占めている。

海水のイオン組成比が一定であれば、アルカリ度 A は塩分に比例するので、規格化アルカリ度 NA として $NA = A \times 35/S$ が用いられる。海水中のイオン組成比が場所によって異なるのは、おもにカルシウムイオン (Ca^{2+}) に起因している。熱帯海域では、生物によってカルシウムイオンが炭酸カルシウムとして盛んに固定され、NA が低いことが知られている。

アルカリ度は、海水中の炭酸系物質の測定・研究にあたって測定される。海水中の溶存炭酸物質を求めるには、二酸化炭素分圧、pH、全炭酸およびアルカリ度の4項目のうち、2つを測定すれば、各溶存炭酸物質の濃度を計算で求めることができる。これらのうちで pH とアルカリ度は、特別の機器を必要とせず計測できる項目である。

アルカリ度は、海水が炭酸物質を含むことができる容量を規定しており、対象とする海水の炭酸系の特性を知る上で欠かすことのできない測定項目である。また、アルカリ度は塩分と並んで保存性の高い水質指標であり、海水の水塊分析にも使用されている。

外海では、現在までに多くの測点で全アルカリ度測定が行われ、これらのデータは CDIAC (Carbon Dioxide Information Analysis Center, <http://cdiac.ornl.gov/>) に蓄積され公開されている。一方、沿岸海域でのアルカリ度測定は、一部のサンゴ礁海域などで行われているだけであり少ない。最近になって欧米では陸棚海域での炭酸系の測定・研究が始められ、これの一環として全アルカリ度の測定も行われた。しかしながら CDIAC に収録されているこれらのデータはまだ非公開である。

本研究で示すように、塩分から全アルカリ度が求められると、すでにある水温・塩分・pH のデータから、炭酸系の各項目を算定すること

もできるようになる。この計算用エクセルソフトは CO2SYS の名称で CDIAC のホームページで提供されている。炭酸系が分かることにより、一次生産、有機物の分解による酸素消費・栄養塩生成などの理解が進むものと期待される。伊勢湾、東京湾、大阪湾の3海域において表層海水を採取し、全アルカリ度と塩分の測定を行った。本報の全アルカリ度の測定は、国際規格に適合し、外海で使われている pH = 4.5 までの滴定とした。なお JIS K 0400-15-10 では全アルカリ度を mol/L で表している。一方、外海の調査では mol/kg で表される。

本報で調査した全ての沿岸海域の表層水で、塩分と全アルカリ度の間に強い相関関係が見られ、全アルカリ度は保存的混合によって沿岸海域に広がっていた。また、3海域について、それぞれ塩分から全アルカリ度を求める回帰式が得られた (Table 1)。

これらの式を用いることにより、過去にアルカリ度を測定していない沿岸海域の塩分値からアルカリ度を推定し、これと pH データを用いて溶存無機炭素 (DIC) 濃度などの炭酸系各項の濃度を算出することが可能となった (田口ら, 2009)。

4. 貧酸素水塊における二酸化炭素の蓄積と酸性化

全地球的な炭素循環において、海洋は二酸化炭素の最も大きな貯蔵庫であることはよく知られている。最近、全球炭素循環におけるエスチュ

アリーや閉鎖的内湾の役割の重要性がしばしば強調されるようになった (Kattner and Pohl, 2007)。文献研究に基づいて要約された最近の論文によると、沿岸海域が大気中の CO₂ の吸収源であるのか、発生源であるのかの結論はできていない。また沿岸海域の CO₂ の挙動 (海面フラックスや下層での蓄積状況など) に関しての解明がなされていない (Borges, 2005; Borges et al., 2005; Thomas et al., 2009)。

さらに将来、大気中の二酸化炭素濃度の上昇によって海洋の酸性化が起こり、それに付随してサンゴの骨格が弱り、特に高緯度海域においてサンゴの沈着量が減少するのではないかと危惧されている (Hughes, et al., 2003; Orr, et al., 2005)。21世紀中に起こると予想される条件下で、地球温暖化と海洋の酸性化は炭酸塩の沈着を危うくするであろう、またサンゴ礁生態系の中でサンゴの割合が低下するであろうと Guldborg (2007) は述べている。

閉鎖的で外海に比べ浅い沿岸の海域における二酸化炭素の動態を解明するために、われわれは瀬戸内海でフィールド調査を実施し、pH_{NBS}、全アルカリ度 (TA)、溶存酸素濃度 (DO)、みかけの酸素消費量 (AOU)、水温 (T)、塩分 (S) を測定した。さらに CO2SYS 計算ソフトを使用することにより炭酸系化学種の濃度を求め、その経時変動、季節変動、水平分布、鉛直分布を調べて、低酸素濃度の水塊内の二酸化炭素の挙動を調べた。

沿岸域では栄養塩や二酸化炭素は一次生産に

Table 1 Regression of total alkalinity ($\mu\text{mol/kg}$) with salinity. *R*: correlation coefficient, *n*: number of data, *a*: regression coefficient, *b*: intersect, and *SE*: standard error.

Sea	<i>R</i>	<i>n</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>SE</i>
Ise Bay	0.997	159	51.53	518	21
Tokyo Bay	0.991	59	36.77	1006	34
Osaka Bay	0.991	33	44.55	759	35

より有機物に変えられる。特に富栄養化した海域において、植物プランクトンは成長・増殖した後やがて死亡して、下層へと沈降し、そこで微生物が溶存酸素 (DO) を消費して有機物を栄養塩と溶存態無機炭素 (DIC) に分解する。本章では、我が国で最大の閉鎖性海域である瀬戸内海における DO の水平分布、および DO, pH, TA, DIC (播磨灘 Stn. H10) の鉛直分布図を示し、これらのパラメータの経時変動、季節変動を明らかにした。

これらにより、沿岸海域の貧酸素水塊の成長・消失と、二酸化炭素の挙動が密接に関連していることを明らかにした。

重点調査海域は瀬戸内海の東部に位置する播磨灘の Stn. H10 である。播磨灘の面積は約 2,500km² であり、水深は 10~40m である。播磨灘には大きな河川は流入しておらず、海水は 3 つの海峡 (明石海峡, 鳴門海峡, 備讃瀬戸) を通じて隣接する海域と交換している。灘部で

は、毎年 4 月から 9 月にかけて温度成層が発達する。一方、海峡部では潮流が激しく 1 年を通じて強混合である。

播磨灘中央部の測点 H10 における表層 (0 m), 中層 (10m), 底層 (約 40m) の T (°C), DO (mg l⁻¹), 25 °C における pH_{NBS}, DIC (m mol kg⁻¹) の季節変化を Fig. 1 に示す (1998 年~2006 年のデータから求めた平均値)。

1998 年~2006 年の期間、温度成層は 5 月に始まり、8 月にかけて強まる。9 月には温度成層は弱まり、10 月には消滅する (Fig. 1 (a))。播磨灘では塩分成層は 1 年間を通して比較的弱い。

DO 濃度は、表層と中層では、温度上昇に伴い 4 月から 9 月にかけて次第に減少し、10 月から次第に増加する。一方、底層の DO 濃度は 9 月の極小値に向けて急速に減少し、そののち対流期が始まると急速に増加する (Fig. 1 (b))。

底層の DIC は 4 月から 7 月にかけて増加し

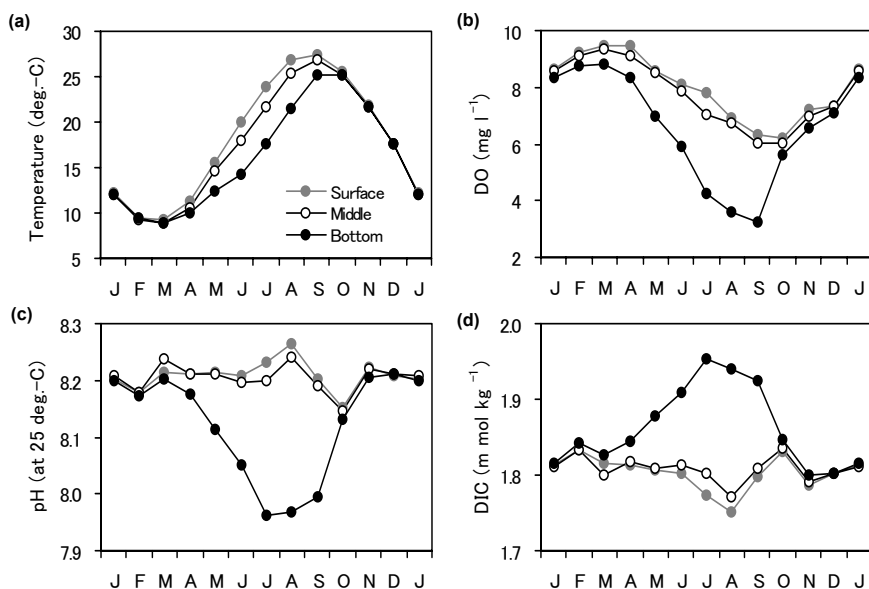


Fig. 1 Seasonal changes in (a) temperature, (b) DO, (c) pH and (d) DIC at three depths at the center of Harima sound (Stn. H10) averaged over 1998-2006.

(Fig. 1 (d)), これに対応して、底層の AOU は急速に増加する (AOU の図は省略している). この DIC の増加により底層は酸性化 (pH 低下) する. 3 層の pH 値は11月から翌年の3月まではほぼ一定の値を示し、底層の pH 値は4月から7月にかけて急減する (Fig. 1 (c)). 底層の pH と DIC 間の相関係数は0.98を超える (図は省略している).

成層期の沿岸海域においては、水平分布データにおいても時系列データにおいても、DIC と pH の間には直線関係が広範囲に見られる. 水素イオン濃度の対数表現である pH と DIC が直線関係にあるという事実は一見奇妙に思える. しかしながら理論的な考察をすると、pH-DIC 曲線は $\text{pH} = 7.4$ で変曲点を持ち、この変曲点付近では、pH と DIC の間に直線に近い関係が成り立っている (図は省略している).

播磨灘中央部の測点 H10 の底層における 1998 年 4 月から 2006 年 6 月の期間の TA, DIC, DO 濃度と pH の経年変化と季節変化を Fig. 2 に示す. そこでは、DO, pH, DIC の周期的な季節変化が見られる. また DO, pH, DIC

間には強い相関関係も見受けられる. 全期間を通じて TA は DIC 濃度を上回っており、変動幅も DIC の変動幅にくらべずっと小さい (Fig. 2 (a)).

DIC 濃度は夏季に極大となり、それに対応して DO 濃度と pH は夏季には極小になる (Fig. 2 (a) (b)). つまり DIC 濃度は DO 濃度および pH と連動して変化している.

5. まとめ

瀬戸内海、伊勢湾、東京湾の炭酸系パラメータの1つである全アルカリ度のデータを測定・取得した. 塩分と全アルカリ度の間の関係式を求め、過去の塩分の値から全アルカリ度の値を求めようとした.

毎年成層期に閉鎖性、半閉鎖性内湾の中底層に形成される貧酸素水塊について、次のような結論が得られた. (1)成層期には底層の貧酸素水塊中に二酸化炭素が蓄積されていた. (2)貧酸素水塊は酸性化していた. (3)沿岸海域の海水の pH と TA を頻繁に測定することにより、沿岸海域の二酸化炭素の挙動を解析することができ

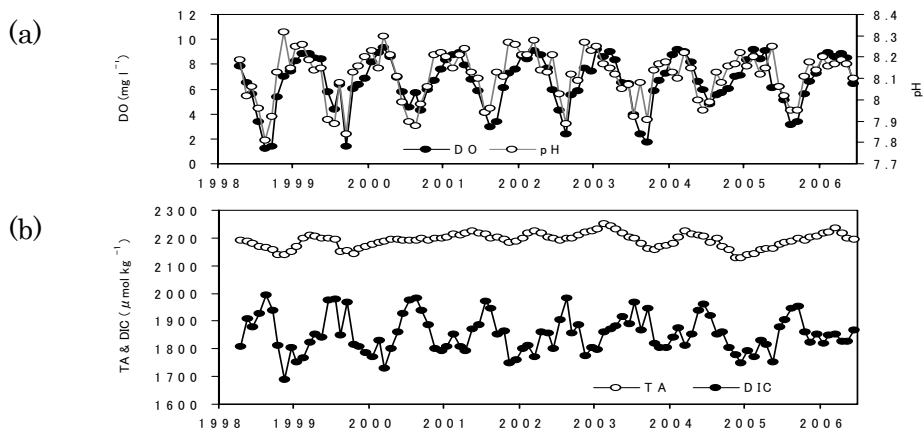


Fig. 2 Records of (a) bottom DO (mg l^{-1}) and pH (at 25°C) and (b) Total alkalinity and DIC ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) in the center of Harima sound (Stn. H10) from April 1998 to June 2006.

る。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、海水試料の採取に際しまして、多大な時間と労力を長期間にわたりご提供していただきました神奈川県水産技術センター 山田佳昭氏、三重県水産研究所鈴鹿水産研究室 藤田弘一氏に、さらに千葉県水産総合研究センター、東京久栄株式会社、神戸市環境局、大阪府環境農林水産総合研究所水産技術センター、第五管区海上保安本部海洋情報部の皆様に心より御礼申し上げます。また貴重な観測資料を提供していただきました兵庫県水産技術センター 堀豊博士および原田和弘氏に厚く御礼申し上げます。瀬戸内海の海水試料の採取およびCTD観測のために練習船を運航して協力をして下さった弓削高等商船専門学校の多田光男教授および「弓削丸」の船長以下乗組員の皆様に感謝の意を表します。

参考文献

- 小林純 (1960) : 日本の河川の平均水質とその特徴に関する研究. 農学研究 (岡山大学農業生物研究所), 48, 63-106.
- 田口二三生, 藤原建紀, 山田佳昭, 藤田弘一, 杉山雅人 (2009) : 沿岸海域のアルカリ度. 沿岸海洋研究, 48, 1, 71-75.
- 日本工業標準調査会 (1998) : JIS K 0400-15-10 : 1998 (ISO 9963-1 : 1994) 水質-アルカリ度の測定-第1部: 全及び混合アルカリ度の測定. 日本規格協会, 東京, 10 pp.
- 野崎義行 (2002) : 地球温暖化と海. 東京大学出版会, 東京, 196 pp.
- Abril, G., Commarieu, M.V., Maro, D., Fontugne, M., Guerin, F., Etcheber, H., 2004. A massive dissolved inorganic carbon release at spring tide in a highly turbid estuary. *Geophysical Research Letters* 31 (9), L09316.
- Bates, N.R., Michaels, A.F., Knap, A.H., 1996. Alkalinity changes in the Sargasso Sea: geochemical evidence of calcification?, *Marine Chemistry* 51, 347-358.
- Borges, A.V., 2005. Do we have enough pieces of the jigsaw to integrate CO₂ fluxes in the coastal ocean? *Estuaries* 28, 3-7.
- Borges A.V., Delille, B., and Frankignoulle, M., 2005: Budgeting sinks and sources of CO₂ in the coastal ocean: Diversity of ecosystems counts, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L14601, doi: 10.1029/2005GL023053.
- Bouillon, S., Frankignoulle, M., Dehairs, F., Velimirov, B., Eiler, A., Abril, G., Etcheber, H., Borges, A.V., 2003. Inorganic and organic carbon biogeochemistry in the Gautami Godavari estuary (Andhra Pradesh, India) during pre-monsoon: the local impact of extensive mangrove forests. *Global Biogeochemical Cycles* 17 (4), 1114, doi: 10.1029/2002GB002026.
- Brasse, S., M. Nellen, R. Seifert and W. Michaelis, 2002. The carbon dioxide system in the Elbe estuary. *Biogeochemistry*, 59, 25-40.
- Brewer, P.G. and Goldman, J., 1976. Alkalinity changes generated by phytoplankton growth. *Limnol. Oceanogr.*, 21: 108-117.
- Broecker, W.S. and Peng, T.-H., 1982. Tracers in the Sea. Eldigio, Palisades,

- NY, 690 pp.
- Cai, W.J., Wang, Z.A., Wang, Y., 2003. The role of marsh-dominated heterotrophic continental margins in transport of CO₂ between the atmosphere, the land-sea interface and the ocean. *Geophysical Research Letters* 30 (16), 1849.
- Chen, C. T. A., R. Ruo, S. C. Pai, C. T. Liu and G. T. F. Wong, 1995. Exchange of water masses between the East China Sea and the Kuroshio off northeastern Taiwan. *Continental Shelf Research*, 15, 19-39.
- Denman, K.L., 2008. Climate change, ocean processes and ocean iron fertilization. *Marine Ecology Progress Series* 364, 219-225.
- DOE. 1994. Handbook of method for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water; version 2. Dikson, A. G. and Goyet, C., editors. ORNL/CDIAC-74.
- Fagan, K.E., and F.T. Mackenzie, 2007. Air-sea CO₂ exchange in a subtropical estuarine-coral reef system, Kaneohe Bay, Oahu, Hawaii. *Marine Chemistry*, 106, 174-191.
- Frankignoulle, M., Abril, G., Borges, A., Bourge, I., Canon, C., Delille, B., Libert, E., Theate, J.M., 1998. Carbon dioxide emission from European estuaries. *Science* 282 (5388), 434-436.
- Guldborg, O.H., Mumby, P.J., Hooten, A.J., Steneck, R.S., Greenfield, P., Gomez, E., Harvell, C.D., Sale, P.F., Edwards, A.J., Caldeira, K., Knowlton, N., Eakin, C. M., Prieto, R. I., Muthiga, N., Bradbury R. H., Dubi, A., Hatzioios, M.E., 2007. Coral reefs under rapid climate change and ocean acidification. *Science* 318, 1737-1742.
- Hughes, T.P., Baird, A.H., Bellwood, D.R., Card, M., Connolly, S.R., Folke, C., Grosberg, R., Hoegh, G.O., Jackson, J.B.C., Kleypas, J., Lough, J.M., Marshall, P., Nystrom, M., Palumbi, S.R., Pandolfi, J.M., Rosen, B., Roughgarden, J., 2003. Climate change, human impacts, and the resilience of coral reefs. *Science* 301, 929-933.
- Kattner G., Pohl C., 2007. 9th International Estuarine Biogeochemistry Symposium, Estuaries and enclosed seas under changing environmental conditions. *Marine Chemistry* 107, 277.
- Kempe, S. and Pegler, K., 1991. Sinks and sources of CO₂ in coastal seas: the North Sea. *Tellus* 43B, 224-235.
- Lewis, E. and D.W.R. Wallace, 1998. Program developed for CO₂ system calculations. ORNL/CDIAC-105. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory. U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.
- Millero, F. J., 2006. *Chemical Oceanography*. 3rd ed., RC Press, Florida. 496 pp.
- Murata, A., Shimada, K., Nishino, S., Itoh, M., 2008. Distributions of surface water CO₂ and air-sea flux of CO₂ in coastal regions of the Canadian Beaufort Sea in late summer. *Biogeosciences Discuss* 5,

5093–5132.

- Orr, C.J., Fabry, J.V., Aumont, O., Scott, L.B., Richard, C.D., Feely A., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F., Key, R.M., Lindsay, K., Ernst, M.R., Matear, R., Monfray, P., Mouchet, A., Najjar, R.G., Plattner, G.K., Rodgers, K.B., Sabine, C.L., Sarmiento, J.L., Schlitzer, R., Slater R.D., Totterdell, I.J., Weirig, M.F., Yamanaka, Y., Yool, A., 2005. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature* 437, 681–686.
- Penge, T.H., Hung, J., Wanninkhof, R., Millro, F.J., 1999. Carbon budget in the East China Sea in spring. *Tellus* 51B, 531–540.
- Riebesell, U., D.A. Wolf-Gladrow, and V. Smetacek, 1993: Carbon dioxide limitation of marine phytoplankton growth rates. *Nature*, 361, 249–251.
- Rowe, G. T., 2001. Seasonal hypoxia in the bottom water off the Mississippi River Delta. *Journal of Environmental Quality* 30, 281–290.
- Stumm, W., J. J. Morgan, 1996. *Aquatic Chemistry*. 3rd ed., A Wiley Interscience pub., New York, 1022 pp.
- Taguchi, F. and T. Fujiwara, 2010. Carbon dioxide is stored in and acidifies low oxygen bottom waters in Japanese coastal sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 86, 429–433.
- Theodorakos, P.M., 2002. Determination of total alkalinity using a preset endpoint (pH 4.5) Autotitration System. U.S. Geological Survey Open File Report 02-223-E.: Determination of Total Alkalinity using a preset endpoint (pH 4.5) Autotitration System.
- Thomas, H., Schiettecatte, L.-S., Suykens, K., Kone, Y.J.M., Shadwick, E.H., Prowe, A.E.F., Bozec, Y., de Baar, H.J.W., Borges A.V., 2009. Enhanced ocean carbon storage from anaerobic alkalinity generation in coastal sediments. *Biogeosciences* 6, 267–274.
- Wang, S.L., Chen, C.T.A., Hong, G.H., Chung, C.S., 2000. Carbon dioxide and related parameters in the East China Sea. *Continental Shelf Research* 20, 525–544.
- Zeebe, R.E. and Dieter, W.G., 2005. *CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. Elsevier, Netherlands. 346 pp, 27–52 pp.
- Zondervan, I., R.E. Zeebe, B. Rost, and U. Riebesell, 2001: Decreasing marine biogenic calcification: a negative feedback on rising pCO₂. *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 507–516.