大阪湾沿岸域の二酸化炭素の挙動

Carbon Dioxide Dynamics in Coastal Regions of Osaka Bay

藤井智康¹・駒井幸雄²・藤原建紀³

Tomoyasu FUJII, Yukio KOMAI and Tateki FUJIWARA

Measurement technique of CO₂ for coastal seas is developed and applied to elucidate CO₂ dynamics in the coastal regions, where the photosynthetic rate is far larger than that in the open sea and the short-term change is significant. Continuous measurements of salinity, pH and DO were conducted at three stations in Osaka Bay. The values of CO₂ related terms were calculated using a classical method that uses pH and total alkalinity. Dissolved inorganic carbon (DIC) and DO fluctuated with high correlation ($R^2 = 0.97$). This suggests that CO₂ system can be measured by this method in coastal regions. DO and pCO₂ (CO₂ partial pressure) records in the eastern Osaka Bay, where primary production is significant, indicated prominent diurnal variations which correspond to diurnal irradiation variations. In contrast, magnitudes of DO and pCO₂ variations were smaller in a well mixed reason in the western Osaka Bay.

1. はじめに

地球温暖化の原因とされる温室効果ガスの1つである二酸化炭素 (CO₂) の動態は、地球規模の気候変化を引き起こすことが予測されている。また、海水中のCO₂濃度も近年、増加傾向にあり、これが海洋生物にも大きな影響を及ぼすと考えられている。海洋と陸域の境界に位置し、われわれの生活に身近な沿岸海域は、陸域からの炭素の受け皿になっており、また高い生産力を持つことから、大きなCO₂吸収があると考えられる。しかしながら、外洋のCO₂収支に関する研究は多いのに対し、一次生産が大きい沿岸海域における研究は少ない。最近になって欧米でその研究が行われるようになってきたが (例えば、Chen・Bortges, 2009)、日本の沿岸海域での研究は不足しているのが現状である。

藤原 (2010) および藤井ら (2010) は、底層の酸素消費とCO₂生成は連動しており、貧酸素・無酸素水塊中にはCO₂が高濃度で蓄積されており、海水のpHが低下し、海洋の酸性化が起きていることを示した。また、風による吹送にともない躍層面が昇降を繰り返し、底層に形成された貧酸素で二酸化炭素分圧 (pCO₂) の高い水塊が動き、ときには水面まで湧昇することも観測された。これらのことから、貧酸素化が問題となる沿岸海域のCO₂の吸収・放出は短期的に変動していることが推察される。

本研究では、外海に比べて、光合成・有機物分解速度が大きく、短期的変動が大きい沿岸海域において、CO₂系の測定手法の開発と、貧酸素水塊の発生・消滅に連動して変動するpCO₂の変動特性の解明を行った。

2. 現地調査および解析

大阪湾沿岸域の二酸化炭素の挙動を明らかにするために、図-1に示す3測点で観測を行った。

(1) 連続観測

混合域に位置するSt.1 (垂水港) では、2010年9月22日～29日の間、海面下0.5mに東亜DKK社製多項目水質計WQC-24およびJFEアドバンテック社製水温・塩分計ACT-HRを設置し、10分間隔で水温、塩分、DO、pHの連続観測を行った。強閉鎖性海域に位置するSt.2 (新西宮ヨットハーバー：以下YHと称す) では、2010年10月7日～28日および12月1日～16日の間、St.1と同様な連続観測を行った。また、上記の連続観測期間中には、1週間間隔で設置機器の掃除および点検を行うと同時に、St.1～3において水温、塩分、DO、pHの鉛直分布を水深0.5 m間隔で測定した。

図-1 調査地点図

St.1：垂水港，St.2：新西宮YH，St.3：尼崎港

1 正会員 博(理) 奈良教育大学 准教授 教育学部
2 正会員 博(学) 大阪工業大学 教授 工学部
3 正会員 農博 京都大学大学院 教授 農学研究科

(2) 二酸化炭素の解析

海中の炭酸系の各濃度を求めるためには、二酸化炭素分圧 ($p\text{CO}_2$)、pH、全炭酸および全アルカリ度の4項目のうち、任意の2項目を測定すれば、計算で求めることができる。本研究では、炭酸系の各項目の値をpHと全アルカリ度（以下TA）から計算で求めた。計算ソフトはCDIAC (Carbon Dioxide Information Analysis Center) が提供するCO₂SYS (Lewis・Wallace, 1998)を用いた。全アルカリ度については、田口ら(2009)による大阪湾での全アルカリ度と塩分との関係式を用いて算出した。表面海水の $p\text{CO}_2$ と大気 $p\text{CO}_2$ ($380\mu\text{atm}$)の差($\Delta p\text{CO}_2$)が正のときCO₂の海水から大気への放出、負のとき吸収とした。

また、今回調査した海域と沖合海域の比較を行うため、第五管区海上保安本部海洋情報部の大阪湾環境保全調査の塩分・水温・pHデータを提供して頂き解析に用いた。

3. 調査結果

(1) 季節変化

図-2に示すように、強閉鎖性海域のSt.2では10月中旬

まで、水深2～3m付近に塩分躍層が形成されており、それ以深ではDOが $3\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下の貧酸素水塊が形成されていた。水深4m以深では、DOが $1\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下となっていた。また、海面下0.5mのDOの連続観測から、10月22日以降にDOが $4.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下となり、10月28日までに徐々に低下し、DOが $3.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下となっていた。この期間、DOおよびpHは低下し続けていた(図-5参照)。 $p\text{CO}_2$ は、躍層以深では、 $1,140\mu\text{atm}$ 以上(大気平衡分圧 $380\mu\text{atm}$ の3倍以上)と高くなっていた。その後、10月下旬から11月中旬にかけての塩分躍層の消滅にともない、高 $p\text{CO}_2$ 水が表層付近にまで達していた。

表層海水の $p\text{CO}_2$ は、成層安定期では大気平衡分圧に近い値を示すのに対し、10月下旬から11月中旬にかけての成層消滅期には高くなり、大気へのCO₂放出になっていた。

秋季の成層崩壊と卓越風向の変化により、底層に蓄積された高 $p\text{CO}_2$ 水が水面まで湧昇し、CO₂の大気への放出となっていると考えられる。また、図-3に示すように、大阪湾奥部に位置するSt.3では、St.2と同様な変動がみられた。

図-2 St.2 (YH) における塩分, DO, $p\text{CO}_2$ の季節変化

図-3 St.3 (尼崎港) における塩分, DO, $p\text{CO}_2$ の季節変化

(2) DO・pH・pCO₂の短期変動

図-4に示すように、混合域のSt.1のDOの変動は、飽和溶存酸素濃度以下の5~6 mg・l⁻¹の間で変動し、日中に高く、夜間に低くなる日周期変動がみられた。pHの変動は8.0~8.1であり、表面海水のpCO₂はほぼ大気平衡状態であった。また、図-5に示す強閉鎖性海域のSt.2のDOの変動は、日周期変動が顕著にみられた。夜間のDOの低下とともに、pHが低下し、pCO₂は上昇していた。DOが過飽和となっている10月20日頃までは、pHは8.4~8.8の変動であり、pCO₂は100μatm程度と低く、CO₂の吸収となっていた。一方で、海面付近で3.0mg・l⁻¹以下の貧酸素水が確認された10月24日以降は、pHが8.0以下に

図-4 St.1 (垂水港)の海面下0.5mにおけるDO, pH, pCO₂の変動 (2010年9月22日~29日)

図-5 St.2 (YH)の海面下0.5mにおけるDO, pH, pCO₂の変動 (2010年10月14日~28日)

低下し、pCO₂も徐々に380μatm以上に上昇し、10月28日には700μatmに達していた。

日射量の日周期変動にともなう光合成強度の変動により、DOおよびpCO₂は日周期変動をしていた。ΔpCO₂の日周期変動幅/平均値は、DOの日周期変動幅 (ΔDO)のその1/4と小さい。

(3) DOとpHおよび、pCO₂との関係

図-6に示すように、St.2の表層では、DOの低下とともにpHが低下し、pCO₂が上昇していた。また、pCO₂の上

図-6 St.2 (YH)における (a) DOとpH, (b) DOとpCO₂ および (c) pCO₂とpHとの関係 (2010年10月14日~28日)

昇にともない、pHが低下していた。つまり、表層の貧酸素水塊中に蓄積された高 $p\text{CO}_2$ が湧昇し、表面の海水が低pHになっていた。

(4) 大阪湾東部の表層海水の $p\text{CO}_2$ の季節変化

図-7に示すように、第五管区海上保安本部海洋情報部が毎月実施している大阪湾環境保全調査データの表層(海面下0.5m)のpHと塩分データを用いて、2010年5月～2011年4月の大阪湾東部の測点AとBの $p\text{CO}_2$ を算出し、その変化についてまとめた。両測点とも、非成層期および安定成層期を通じて $p\text{CO}_2$ は $380\mu\text{atm}$ 以下であり、 CO_2 の吸収となっていた。また、両地点間に明瞭な違いはみられなかった。

4. 考察

(1) 大阪湾沿岸部の二酸化炭素の吸収と放出

我々の観測および第五管区海上保安本部海洋情報部の定期観測結果から、図-8に示すように、大阪湾沿岸部では安定成層期には、表層では光合成が盛んに行われ、一次生産量が高く、表面では CO_2 の吸収となっているが、底層では有機物の呼吸分解過程で酸素が消費され、生成された CO_2 が高濃度に蓄積される。秋季から冬季の成層消滅期には、卓越風向が北北東風に変化し、底層水の沿岸湧昇が生じやすい季節であること、および防波堤を通じての港外の水が進入することが知られており(藤井ら, 2010)、これらの影響によって底層に蓄積された高 $p\text{CO}_2$ 水が表面にまで達し、大気への CO_2 の放出となると推察される。

(2) 二酸化炭素の短期変動特性

海洋における二酸化炭素と溶存酸素濃度は、海水の流動、水温変化および光合成や呼吸などの生物過程などによって変動するとともに、海面フラックスによって変動

する。海水中の CO_2 と大気の CO_2 との交換時間は、 O_2 の交換時間の20倍長いことが知られている(Zeebe・Wolf-Gladrow, 2005)。今回の連続観測では、日射量の日周期変動にともなう光合成強度の変動により、DOおよび $p\text{CO}_2$ は日周期変動をしていた。

図-9に溶存無機炭素(DIC)とDOの時系列変化を示す。pH、全アルカリ度より計算で求めたDICはDOと高い相関($R^2 = 0.97$)を持って変動していた。このように、一次生産量の大きな沿岸海域では、DICとDOが連動して変動しており、本報で示した方法で CO_2 系の短期的な変動が測定できることを示唆している。

(3) 沿岸海洋の酸性化過程

海洋は CO_2 の主要な吸収域とされており、地球温暖化による大気中の CO_2 の増加にともない、海水表層の $p\text{CO}_2$ が増加し、海水のpHが低下し、酸性化(海洋酸性化)が生ずるとされている(Doneyら, 2009)。沿岸海域においては、河川からの有機物や栄養塩の流入があり、一次生産が盛んな海域である。このような海域では、上層では光合成により CO_2 は、有機物(植物プランクトン)に変換される。死滅した植物プランクトンは、デトリタス

図-8 大阪湾沿岸部の二酸化炭素の吸収と放出

図-7 大阪湾東部の測点位置 (a) および表層海水の $p\text{CO}_2$ の季節変化 (b) (2010年5月～2011年4月)

図-9 St.2 (YH) におけるDICとDOの変動 (2010年12月2日～16日)

となって下層に沈降する。下層の有機物は、呼吸により分解され無機態の窒素・リン・炭素 (DIN・DIP・DIC) になる。

この有機物分解により底層水中の O_2 は消費され、貧酸素化が起きるとともに、 CO_2 が生成され貧酸素水塊中に蓄積される。この CO_2 の生成により、底層ではpHの低下(海水の酸性化)が生じる。また、ある時期には、強い陸風(岸から沖方向への風)が吹いた場合には、風の吹送による底層水の沿岸湧昇により表面付近でもpH8.0以下の低pHとなり、全層にわたって酸性化が生じる。

(4) 測定誤差とpHスケール

海水中の炭酸系の各濃度を求めるためには、 pCO_2 、DIC、pH、全アルカリ度の4項目のうち、任意の2項目を測定すれば他の2項目は計算で求めることができる(Zeebe・Wolf-Gladrow, 2005; Millero, 2006)。本報では全アルカリ度とpHから求める方法を用いた。

全アルカリ度の測定誤差は、測定値の2%以下と見積もられており、各炭酸系項目の大きさは全アルカリ度に比例するので、各炭酸系項目にも2%の誤差があるものとみられる(田口ら, 2009)。

pHには、使用する試水のイオン強度に応じて、いくつかのpHスケールがある(Zeebe・Wolf-Gladrow, 2005; Millero, 2006)。本報で用いたのはJIS-K-0101に基づく方法であり、イオン強度0.1程度の淡水用のpH標準液で校正するものである(pH_{NBS})。一方、海水のイオン強度は0.7程度と大きく、また炭酸やホウ酸の各解離常数は海水用のpHスケール(pH_{total})で求められている(Royら, 1993)。

著者らは、 pH_{NBS} と pH_{total} の違いを補正するため、観測時の海水をエアレーションし、 pCO_2 の大気平衡状態($\Delta pCO_2 = 0$)を作り、この状態のpHを測ることによってpHスケールの補正を行っている。

本報の観測は、エアレーションによる補正を行いだす前の観測であるが、経験則に基づくpHスケールの補正を行っており、DICには2%程度の系統誤差があるものと推定される。一方、 ΔpCO_2 の系統誤差は大きく、海面の値で $\pm 70 \mu atm$ 程度の誤差があるものと推定される。しかしながら、本報の ΔpCO_2 についての定性的な記述(CO_2 の吸収・放出、貧酸素水塊中の高 pCO_2)は変わらない。

5. 結論

大阪湾沿岸部では、成層期の底層では有機物の呼吸分解で水中の O_2 が消費され、貧酸素水塊が形成されると同時に、 CO_2 が蓄積されていた。秋季から冬季の成層消滅

期には、底層の高 CO_2 水が表面まで達し、大気への CO_2 放出が起きていた。

沿岸海域では pCO_2 の時間変動が大きい(図-5)。また鉛直的な変化も大きく(図-2)、北太平洋で水深0~1,000m(DO極小層)の間で起きていることが、水深0~10mの間で起きている。このため沿岸海域では、炭酸系の時間的・空間的な連続測定が欠かせない。炭酸系4項目のうち、係留系による連続測定やCTDによる鉛直測定ができるのは、pHと塩分(これから全アルカリ度が算定できる)だけであり、沿岸海域での炭酸系の測定ではpHと全アルカリ度の組合せが適していると考えられる。

現在の pCO_2 やDICの高精度直接測定に比べ、pH電極によるpH測定は精度が劣るものの、変動幅の大きな沿岸海域では、本報の方法でもかなりの相対精度で炭酸系の各項目の値を求めることができる。

今後、エアレーション海水によりpH値を補正する方法により、より高精度化を図ると共に、日本各地の沿岸海域で CO_2 系の調査を進めていきたい。

謝辞: 本研究は大阪湾広域臨海環境整備センターの平成22年度「大阪湾圏域における海域環境の再生・創造に係る研究の助成事業」により行われた。記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 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, 47, pp. 71-75.
- 藤井智康・駒井幸雄・藤原建紀・横井貴範 (2010): 港湾等の強閉鎖性海域の貧酸素水塊の発生機構と動態, 土木学会論文集B2 (海岸工学), 66, pp. 1046-1050.
- 藤原建紀 (2010): 内湾の貧酸素化と青潮, 沿岸海洋研究, 48, pp. 3-15.
- Chen C.-T. A. and A.V. Bortges (2009): Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean: Continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric CO_2 , Deep-Sea Research II, 56, pp. 578-590.
- Doney, S.C., V. J. Fabry, R. A. Feely, and J. A. Kleypas (2009): Ocean acidification: The other CO_2 problem. Annual Review of Marine Science, 1, pp. 169-92.
- Lewis, E. and D.W.R. Wallace (1998): Program developed for CO_2 system calculations. ORNL/CDIAC-105, Carbon Dioxide Information Analysis Center, pp. 1-21.
- Millero, F. J. (2006): Chemical Oceanography. 3rd ed., CRC Press, Florida. 496 pp.
- Roy, R. N., L. N. Roy, K. M. Vogel, C. Porter-Moore, T. Person, C. E. Good, F. J. Millero, and D. M. Campbell (1993): The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinity 5 to 45 and temperature 0 to 45°C. Marine Chemistry, 44, pp. 249-267.
- Zeebe, R. E. and D. Wolf-Gladrow (2005): CO_2 in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. 3rd impression, Elsevier, Amsterdam, 346 pp.