通気性撥水チューブを用いた水中二酸化炭素濃度の計測手法の有効性検証

Validity Verification of Measurement Method of Carbon Dioxide Concentration in Water using Water-resistant Breathable Tube

遠藤 徹¹・田中俊之²・大谷壮介³・藤田哲朗⁴・矢持 進⁵

Toru ENDO, Toshiyuki TANAKA, Sosuke OTANI, Tetsuro FUJITA and Susumu YAMOCHI

A carbon dioxide meter with water-resistant breathable tube was developed in order to measure CO₂ concentration in water. Laboratory experiments were conducted for verification of the effectiveness of this method. After measuring the time variations of CO₂ concentration in water aerating by air pump or adding carbonic water, it was confirmed that this method was useful to evaluate the carbon cycle in coastal zone. Furthermore, the CO₂ production from sediment by decomposition of organic matter was confirmed by measuring the time variations of CO₂ and DO concentrations in the water above sediment at the same time.

1. はじめに

地球温暖化に対する関心が世界的に高まる中、温室効果ガス削減の切り口として海洋生物によって海中に吸収・固定される「ブルーカーボン」が注目されている。国連環境計画 (UNEP) の報告によると、地球上の生物が固定する全炭素量のうち約55%が植物プランクトンや海藻などの海洋生物によって吸収されると試算しており (Nellemann, 2009)、陸上生態系による炭素固定機能 (グリーンカーボン) だけでなくブルーカーボンへの期待が高まっている。特に、陸域と海域の接合部である都市沿岸域は人間活動の影響を強く受けるとともに外洋に比べて豊かな生態系が形成されるため、炭素循環が活発に行われている。今後、地球温暖化対策としてブルーカーボン機能を効果的に活用するためには、都市沿岸域における炭素循環機構を解明することが重要であるといえる。

炭素循環機構の解明には、気液界面間のCO₂交換や堆積物-海水間のCO₂フラックスを評価する必要がある。海水中のCO₂濃度を連続的に計測することが不可欠となる。水中のCO₂濃度の計測手法として、炭酸系の化学的平衡関係から計算によって間接的に推定する方法と、センサーを水中に浸けてCO₂濃度を直接的に計測する方法がある。前者は、CO₂が水中に溶解すると解離して一定の比率で溶存二酸化炭素・炭酸水素イオン (HCO₃⁻)・炭酸イオン (CO₃²⁻) として存在するため、CO₂濃度・全炭酸濃度 (CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻の合計)・pH・アルカリ度のうち2項目がわかれば化学平衡の関係から残りの項

目の濃度が推定できるというものである。藤井ら (2011, 2012) は、pHとアルカリ度の関係から大阪湾における二酸化炭素濃度の挙動について報告している。しかし、この方法は海水中のpH変化がCO₂濃度のみに依存するということが前提となるが、実際の環境水中ではpHの変動要因がCO₂以外にも考えられる。また、計測項目として全炭酸やアルカリ度を選んだ場合、分析に時間や手間を要するため水中のCO₂の動態を連続的にモニタリングすることが困難である。

直接計測法として、須藤ら (2000) や近藤ら (2003) はセンサーに光ファイバーを利用して蛍光発光物質に光を照射し蛍光強度を計測することでCO₂濃度を求める手法を開発している。この方法は計測感度が良いのが利点であるが、装置自体が高価であることや装置の製作には専門知識が必要であるなどの欠点がある。一方、片山ら (1999) はセンサー部に気液平衡器を用いて気相と液相の間に気液平衡状態を形成し、平衡状態に達したCO₂を計測する手法を開発している。津守ら (2003) はこの手法を用いて水理実験を実施し、水中と水面上のCO₂を計測して風波による気液界面間の交換量を評価している。

そこで本研究では、本手法を参考に水中のCO₂濃度を直接的かつ連続的に計測することが可能な通気性撥水チューブを用いた計測装置を製作し、本手法の妥当性について検討するとともに本手法を用いて堆積物の有機物分解によるCO₂生成過程について検討した。

2. 水中二酸化炭素濃度の計測手法

本研究で製作した通気性撥水チューブを用いた計測装置の有効性を確認するため、室内曝気実験による水中CO₂の時間変化について計測した。この時、全炭酸濃度とpHから間接的にCO₂濃度を推定する方法も同時に実施

1 正会員 博 (工) 大阪市立大学講師 大学院工学研究科
2 学生会員 大阪市立大学大学院工学研究科
3 正会員 博 (工) 大阪府立大学工業高等専門学校助教
4 修 (工) Hitz日立造船株式会社
5 正会員 農博 大阪市立大学教授 大学院工学研究科

(a) 計測システム

(b) 螺旋状に巻いたセンサー部

図-1 通気性撥水チューブを用いた水中CO₂濃度の計測装置

し、両者を比較することで計測精度について確認した。本論文では、通気性撥水チューブによる計測を直接法、全炭酸濃度とpHから推定する方法を間接法と呼ぶこととする。ここでは、両計測方法について説明する。

(1) 通気性撥水チューブによる直接計測法

図-1に、本研究で製作した通気性撥水チューブによる水中CO₂濃度の計測装置を示す。本装置は、ポアフロントューブ製（住友電工ファインポリマー株式会社）のセンサー部と非分散型CO₂計：NDIR（VAISALA：GMP343）をビニールチューブで連結している。ポアフロントューブは撥水性と通気性を有しており、水中に浸けるとチューブの内外でガスのみが交換可能となっている。このためセンサーを水中に浸けると、水中とチューブ内部において気液平衡が成立し、水中のCO₂濃度と等しくなったセンサー内部のガス状のCO₂濃度をNDIRで計測する仕組みとなっている。図-1(b)に示すように、センサー部のポアフロントューブは螺旋状に巻いておりチューブと水との接触面積が広がるようにした。

NDIRとセンサー部は閉鎖回路となっており、除湿のための乾燥剤と回路内のガスの循環のためミニエアープンプ（アズワン：EAP-01）を連結している。ここで、シ

図-2 全炭酸濃度の計測方法の概略図

図-3 濃度を調整した試水中の全炭酸濃度の計測結果

リカゲルはCO₂を吸収する性質があるため乾燥剤にはCaSO₄とCoCl₂の混合剤を用いた。また、NDIRに電圧データロガー（T&D株式会社：VR-71）を接続しNDIRで計測されたCO₂濃度の時間変化を連続的に収集した。

(2) 全炭酸濃度とpHから推定する間接計測法

間接法によるCO₂濃度を推定するため、pHと全炭酸濃度を計測した。水中の全炭酸濃度の計測方法を図-2に示す。溶液内における各炭酸物質の存在比率は水温・塩分・圧力のほか、水素イオン濃度によっても変化する。強酸性状態では溶液中の溶存炭酸物質はすべてCO₂として存在するため、キャリアガスで溶液を曝気することでCO₂としてキャリアガス中に放出される。そこで、8%リン酸溶液を添加した試験管内に注射器を用いて試水を注入した。その後、試験管内を窒素曝気したキャリアガス中のCO₂濃度の時間変化をNDIRで計測した。全炭酸濃度は次式に示すように、CO₂濃度の時間変化曲線が増加し始めてから再び0ppmになるまでに計測された瞬間値を積分することで試水中に含まれた炭素量を求め、濃度を算出した。

$$TCO_2 = \frac{\int (pCO_2 \times 10^{-6} \times Q) dt}{22.4 \times a \times 10^{-3}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

図-4 曝気実験の実験装置

ここで、 TCO_2 は全炭酸濃度[mM]、 pCO_2 はCO₂濃度の瞬間値[ppm]、 Q は窒素の通気流量[ml/s]、 a は試水の注入量[ml]である。

本手法の精度確認のため、炭酸ナトリウム標準溶液で全炭酸濃度を調整した調整水の全炭酸濃度を計測した。図-3に、調整水の濃度と実測値の相関図を示す。両者について回帰式を求めると、傾きは1.02、決定係数は0.99と非常に強い相関が確認できた。

また、pHの計測にはpH計（HACH社：HQ40d）を用いてビーカー内のpHを計測した。

3. 有効性検証実験

(1) 曝気実験

高濃度CO₂溶液をエアープンプで曝気した場合のCO₂濃度の時間変化について計測した。図-4に実験装置の概略図を示す。ビーカー内には室内の濃度よりも高濃度に調整したのCO₂溶液を水深が約8cmとなるように注ぎ、エアープンプで室内曝気することで水中内のCO₂濃度が室内のCO₂濃度に収束する過程を直接法と間接法で計測した。直接法では、水面から約6cmの地点にセンサー部を設置し計測間隔を1分ごとで計測した。また、全炭酸濃度の計測にはシリンジでビーカー内の水を1ml採水し、前述した方法で計測した。ここで、1回の計測につき3つの試水を採水し、その平均値を代表値とした。一方で、水面直上の気相中のCO₂濃度も同時に計測し、気相側の濃度変化についても確認した。

図-5に水中CO₂濃度の直接法による計測値と間接法による推定値、および水面上の気相中のCO₂濃度の時間変化を示す。水中のCO₂の初期濃度は直接法、間接法ともに約1,800[ppm]であった。室内曝気すると徐々に濃度が

図-5 室内曝気による水中と水面上のCO₂濃度の時間変化

低下していき、完全には収束に至っていないが120分程度で室内（気相）のCO₂濃度に漸近していることが確認できる。直接法による計測値と間接法による推定値は初期濃度と収束濃度の値はほぼ等しいが、直接法の時間変化曲線は間接法の時間変化曲線と比べると応答速度が遅いことが確認できる。これは直接法の場合、センサー内部と水中間の気液平衡に時間を有するため、反応速度が遅くなるものと考えられる。一方で、間接法の場合は精度よく水中のCO₂を計測できるが全炭酸濃度の計測には1試水につき約5分程度の時間を要するため、連続的に計測するのが困難であった。

以上のことより、直接法は間接法に比べて応答速度が遅い傾向があるものの、水中のCO₂濃度の時間変化を捉えることが可能であることが確認できた。

(2) 感度確認実験

センサー部の応答速度を確認するため、室内曝気している水中に高濃度炭酸水を段階的に滴定した場合の時間変化について確認した。実験は前述の曝気実験で用いた装置で実施した。実験中はエアープンプでビーカー内を常に曝気し、ビーカー内に炭酸水を0.5mlから2.5mlまで段階的に滴定することで、水中のCO₂濃度が上昇し、ピークに達してから下降するまでの時間変化を計測した。データのサンプリング間隔は1秒とした。

図-6に炭酸水を滴定した場合の水中CO₂濃度の計測値の時間変化を示す。計測値がピークに達する時間は、滴定量によって若干異なるが2、3分程度であった。続いて、図-7に炭酸水の滴定量と直接法により計測された水中CO₂濃度の計測値の最大値の関係を示す。両者について回帰分析した結果、決定係数が0.99であり、両者には強い相関関係が確認できた。

図-5の曝気実験結果によると、直接法による計測値が間接法による推定値の値になるまでに10分から20分程度を要していたのに対して、滴定実験結果では直接法による計測値は水中のCO₂濃度の変動を数分程度で追跡していた。両実験の現象の違いとして、前者は水槽内の濃

図-6 炭酸水を滴定した場合のCO₂濃度の計測値の時間変化 図-7 炭酸水の滴定量とCO₂濃度の計測値の最大値の関係

度が低下する過程を計測したもので、後者は濃度が増加する過程を計測したものである。センサー内部と外部における濃度差が逆の現象であったことから、センサー内外における気液平衡に要する時間に違いが生じたのではないと思われる。一方、センサー部の気液平衡に要する時間はセンサー内外における濃度差に依存し、水中の濃度変化が大きいほど真値に近づくのに時間がかかる。今回の検証実験では反応速度の確認のため高濃度の炭酸水を滴定して急激な時間変化を計測したが、沿岸域の炭素循環を対象とした場合、実際の海域で本実験のような急激な濃度変化が起こることは少ないため、本手法の反応速度でも沿岸域の炭素循環機構の解明に適用可能であると考えられる。

4. 堆積物中の有分解による二酸化炭素の生成

堆積物の有機物分解によるCO₂の生成過程について検討するため、堆積物を敷いた水槽内のCO₂濃度を計測した。この実験では、蛍光式溶存酸素計（HACH：HQ-40d）を用いてDO濃度も同時計測し、有機物分解による酸素消費との関係について整理した。また、pH計を用いてpH濃度の時間変化も計測した。実験中は、水中モータにより堆積物が乱れない程度に水槽内を攪拌し、水槽内の

(a) CO₂の時間変化

(b) DOの時間変化

(c) pHの時間変化

図-8 堆積物直上水中の水質の時間変化

濃度が均一になるようにした。この時、水槽は密閉しており、大気とのガス交換が生じないようにした。

図-8に、堆積物直上水中のCO₂濃度、DO濃度およびpHの時間変化を示す。図-8(a)によると、水中のCO₂濃度は実験開始後20分程度は変化が見られないが、その後、有機物分解に伴い増加していることが確認できる。一方で、図-8(b)によると、DO濃度は実験開始から低下していることが確認できる。これは、実験開始前に水を注いだ影響により堆積物が巻き上がったため、実験開始時に化学的な酸素消費が生じたものと思われる。このため、実験開始直後は水中のCO₂が変化していないにも関わらず、DOが消費されたものと考えられる。その後、実験開始20分程度でDOの消費速度が変化しており、系内で生じている支配的な酸素消費形態が、化学作用による形態から有機物分解による生物的な形態へと変化したものと考えられる。

図-9に、DO濃度とCO₂濃度の関係を示す。ここで、

図-9 堆積物直上水中のCO₂濃度とDO濃度の関係

図-8の結果から、CO₂濃度の変化がない時間帯を化学的酸素消費、変化が見られた時間帯を生物的酸素消費が生じているものとした。図-9によると、生物的酸素消費と考えられる時間帯では両者に負の相関がみられた。このことから、生物活性による有機物分解に伴い酸素が消費され二酸化炭素が生成するという反応が確認できた。

この結果を基に、有機物分解に伴うCO₂生成量とO₂消費量を見積ると、有機物分解によって生成された二酸化炭素は約 9.5×10^{-3} mM、消費された酸素は約 62.5×10^{-3} mMとなり、酸素消費量のほうが1オーダー大きい値を示した。一般的に有機物分解によって生成される二酸化炭素と消費される酸素のモル比は1対1として考えられるが、本実験結果では酸素消費に対して二酸化炭素の生成が少なく見積もられた。この原因として、本装置で計測されるのは溶存態のCO₂であるため、排出されたCO₂が溶液内でCO₂以外に重炭酸と炭酸イオンに解離したこと、また、本実験で生物的酸素消費と仮定した時間帯においても堆積物間隙層中の化学的酸素消費が影響していたことなどが考えられる。ただし、本実験の結果からは有機物分解によるCO₂生成量とO₂消費量の詳細までは検討できないため、今後、有機物量や水温など実験条件を変化させた実験を実施し、両者の関係に関する詳細な検討が必要があると言える。さらに、本計測手法の反応速度の影響によりCO₂の生成速度が過小評価されている可能性もあるため、間接法による同時計測を実施し、推定値と比較検討する必要があると言える。ただし、図-8(c)によると、pH

は実験中に0.03程度しか変化していなかった。つまり、間接法によるCO₂の連続計測にはpH以外の水質項目を高解像度に計測する必要がある、労力的に困難である。このことから、本計測手法が現地におけるCO₂のモニタリングに有効であることが示唆された。

5. 結論

本研究は、水中のCO₂濃度を直接的かつ連続的に計測するために、通気性撥水チューブを用いた計測装置を製作しその有効性について検証したものである。室内曝気実験と感度検証実験を実施して本装置の有効性について検討した結果、本装置による計測には数分から数十分程度の反応時間を有するものの環境水中のCO₂濃度の時間変動を計測することが可能であることが確認できた。また、堆積物直上水中のCO₂濃度を計測した結果、定量的な評価に関しては検討すべき課題があるものの、本手法が沿岸域の炭素循環機構の評価に有用であることが示唆された。

謝辞：本研究は日本学術振興会の科学研究費補助金（若手研究（B）、課題番号：24760400、代表：遠藤）の助成を受けたものであることをここに付記する。

参 考 文 献

- 片山博之・烏谷 隆 (1999)：疎水性多孔質膜を用いた小型海洋溶存二酸化炭素分圧計測装置の開発、九州大学応用力学研究所所報、第17号、pp.53-63.
- 近藤雄治・金井博幸・石澤広明・西松豊典・鳥羽栄治 (2003)：光ファイバによる二酸化炭素センサの開発、第22回レーザーセンシングシンポジウム予稿集、pp.129-132.
- 須藤雅夫・市川祥久・居波永治・Irvan・岡島敬一・鈴木 款・皆川昌幸・金森雅幸 (2000)：海水溶存二酸化炭素の連続計測のための光ファイバーセンサーの開発、日本海水学会誌、第54巻、pp.21-29.
- 津守博通・杉原裕司・増田 章 (2003)：風波気液界面を通しての二酸化炭素交換量の計測、海岸工学論文集、第50巻、pp.101-105.
- 藤井智康・駒井幸雄・藤原建紀 (2011)：大阪湾沿岸域の二酸化炭素の挙動、土木学会論文集B2（海岸工学）、Vol.67, No.2, pp.911-915.
- 藤井智康・藤原建紀 (2012)：大阪湾奥部における二酸化炭素の長期連続観測、土木学会論文集B2（海岸工学）、Vol.68, No.2, pp.1061-1065.
- Nellemann, C., Corcoran, E., Duarte, C. M., Valdés, L., DeYoung, C., Fonseca, L., Grimsditch, G. (2009)：Blue Carbon：The Role of Healthy Oceans in Binding Carbon, UNEP (United Nations Environment Programme), 80pp.