

地球温暖化

—海洋中の CO₂ 測定—

村田 昌彦

1 はじめに

海洋の表面積は $3.6 \times 10^{14} \text{ m}^2$ 、平均深度は 3800 m と見積もられている。結果として海洋の体積は $1.368 \times 10^{18} \text{ m}^3$ となり、物質循環の観点からは、大気と陸域（海底を含む）間での物質の流入・流出を伴う巨大なリザーバーとして海洋を捉えることができる。その巨大さゆえ、海洋は物質循環を通して地球環境の維持と変動に大きな役割を果たしている。地球温暖化の主要因とされている CO₂ については、現在のところ、海洋は人間活動によって大気中に放出された CO₂（人為起源 CO₂ と呼ばれている）の約 30% を吸収していると推定されている。海洋がどれほど CO₂ を吸収する能力を保持しているかの評価は、地球温暖化の将来予測に不可欠であることから、その吸収量や蓄積量、さらには時間的空間的な変動についても正確に知る必要がある。そのため、海洋中の CO₂ に関連するパラメータについては、高精度でかつ継続した測定が要求されている。

地球温暖化に対処するためには、全球海洋スケールでの海洋中 CO₂ の実態を知る必要がある。一国では扱いきれない規模であるため、国際的な研究協力が不可欠となっている。測定方法のマニュアル化、標準物質の開発・維持、データの品質管理などである。この入門講座では、海洋中の炭酸系パラメータ（CO₂ 分圧、全炭酸、全アルカリ度、pH）の測定について地球温暖化の視点から解説する。個々の分析より詳細な内容については、4 章に挙げる文献を参照して頂きたい。

2 炭酸系パラメータの測定

CO₂ は、海水中では水和 CO₂ (CO₂aq)、炭酸 (H₂CO₃)、炭酸イオン (CO₃²⁻)、炭酸水素イオン (HCO₃⁻) に解離して存在し (図 1)、水温、塩分と圧力によってその存在比が変わる。この CO₂ に係る解離平衡を炭酸系と呼んでいる。なお、CO₂aq と H₂CO₃ は区別して測定ができないため、両者を合わせて溶存 CO₂ (CO₂^{*}) とす

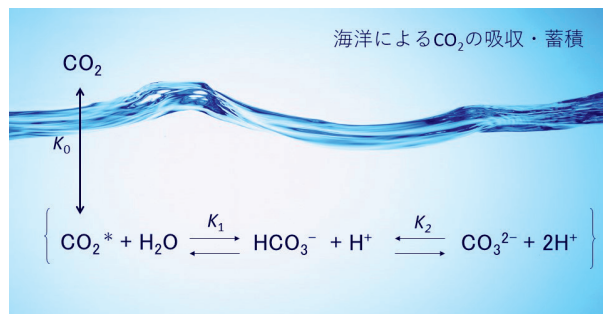


図 1 大気・海洋間での炭酸系の模式図
K₀ は CO₂ の溶解度（ヘンリー定数）、K₁ と K₂ はそれぞれ炭酸の第 1 解離定数と第 2 解離定数を表す。

ることが多い。後述するように、海水の pH は 7.3 から 8.2 の範囲に収まる。この範囲では、炭酸系成分はほとんどが HCO₃⁻ として存在し（～91%）、CO₂^{*} と CO₃²⁻ はそれぞれ 1% と 7～8% 程度である（図 2）。地球温暖化に関連していえば、個々の成分を測定することが困難であることもあり、これらを直接扱った研究はあまり多くない。代わりに、これらの成分を算出するために必要な炭酸系 4 パラメータを測定し、その時間的空間的な変動を報告した研究例が多い。四つの炭酸系パラメータ、CO₂ 分圧、全炭酸、全アルカリ度、pH のうち 2 パ

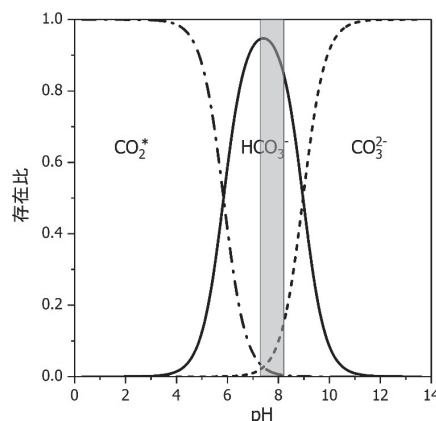


図 2 pH の違いによる海面での炭酸系成分の存在比
DIC = 2100 μmol/kg、水温 25 °C、塩分 35 での計算値。ハッチ部分は、海水における pH の範囲。pH < 3.0 では、ほとんどが CO₂^{*}（気体としての CO₂）として存在しており、この性質を利用して DIC 測定が行われる。

ラメータを測定し、水温、塩分、圧力と解離定数から残りの2パラメータと各炭酸系成分は決定できる。測定値の確からしさを確認するために、あえて3パラメータ以上を測定し、測定値と計算値を比較・検討することも行われている。これは、解離定数（平衡定数）は複数報告されており、どの解離定数を用いたかによって結果が異なるためである。外洋での計算では、ほぼ共通して用いられている解離定数があるが、特殊な環境（沿岸、海水域など）では注意が必要である。

地球温暖化の視点に立てば、大気中に放出されたCO₂を海洋がどの程度引き受けているかを評価するのが第一の課題となる。図1の左端の矢印で示されているCO₂ガス交換の部分である。大気海洋間でのCO₂ガス交換の変動は、もっぱら表面海水中のCO₂濃度（分圧）の変動によって決まる。CO₂分圧は水温への依存性が高く（約4%/℃）、海域や季節によって大気中CO₂に対して吸収域となったり放出域となったりする。CO₂分圧の測定は2・1節で解説する。

CO₂は海水に溶け込んだ後、海水と反応して解離する（図1）。海洋による人為起源CO₂の吸収量・蓄積量を評価する場合は、全炭酸濃度の測定が必須である（2・2節）。

CO₂は弱酸である一方、海水は弱アルカリ性である。そのためアルカリ度が高い海域ほど、大気中からCO₂をより多く吸収し得る。アルカリ度の測定は塩酸による滴定で行われるため、炭酸系のアルカリ度（炭酸アルカリ度）のみだけでなく、他の成分も含んだ全アルカリ度の測定となる（2・3節）。

大気中のCO₂増加に関連した海洋の環境問題の一つに海洋酸性化が挙げられるが、pHは海洋酸性化の実態を把握するための指標となっている。pHは溶液を扱う化学で頻繁に登場するが、海洋化学では複数のpHスケールが存在する（2・4節）。

以下、項目ごとに紹介する。

2・1 CO₂分圧

海水中のCO₂と平衡となっている大気中のCO₂分圧（ $p\text{CO}_2$ ）は以下のように定義される。

$$p\text{CO}_2 (\mu\text{atm}) = x\text{CO}_2 \cdot p$$

ここで、 $x\text{CO}_2$ はモル分率（ $\mu\text{mol/mol}$ またはppmv）、 p は全圧（atm）を示す。 $x\text{CO}_2$ は、大気中のCO₂濃度測定で標準的に使われている非分散型赤外（Non-Dispersive Infra-Red, NDIR）分析計で測定される。最近では、NDIRに代わってより高精度な測定が可能なキャビティリングダウン分光分析計（Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS）が用いられるようになっている。海水の場合、 $x\text{CO}_2$ は平衡空気の測定値である。平衡空気を得るための方法は、シャワー式やバブリング方式、気液平衡膜の利用などいくつかあるが、いずれも海水と空気との間でのCO₂交換を促進し、可能な限り早く平衡となるようにするものである。平衡に達していれば、その時の空気のCO₂を測定すれば、海水中CO₂の値を得ることができるというのが原理である。

空気と海水間でCO₂が移動すると、図1から分るように移動前の平衡関係と異なった平衡関係となってしまう。平衡器を用いた測定でも同じことが起こり、平衡空気のCO₂分圧（測定値）がもとの海水のCO₂分圧と異なることになってしまう。このことを防ぐために、空気に対して大量の海水を循環（再利用）させずに平衡器内に流すようにしている。つまり、平衡がずれてしまった海水は捨て、常に自然の海水をサンプルとして供給していることになる。このような方法を採用しているため、CO₂分圧の測定は海洋表面でもっぱら行われており、海洋内部でCO₂分圧を測定するにはより多くの手間暇をかけなければならない。測定を実施している機関は世界的にみても1~2機関程度である。

CO₂分圧（濃度）測定は、世界気象機関（World Meteorological Organization, WMO）スケールの標準ガスに基

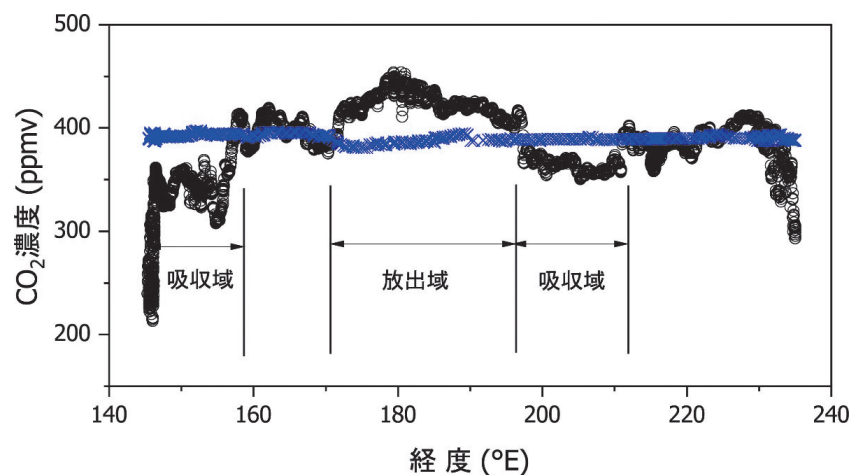


図3 北太平洋亜寒帯域での大気中（×）及び表面海水中（○）CO₂濃度（ $x\text{CO}_2$ ）の分布
2014年7月17日から8月23日に行われた海洋観測で得られたデータ。

づいて行われることが望ましい。大気中 CO₂ 濃度の測定値との比較可能性が保たれることとなり、地球温暖化に対する海洋の役割を正確に評価することが可能となるからである。

北太平洋亜寒帯域で測定された大気中と表面海水中の αCO_2 の東西方向の分布図を図 3 に示す。大気中 CO₂ の変動は小さいが、表面海水中 CO₂ の変動は大きい。この違いは、大気の混合は早いが海水の混合は遅く、さらに海水では生物活動の影響が加わることが主な原因である。その結果、ある海域では大気中 CO₂ に対する放出域（大気中 CO₂ 濃度 < 表面海水中 CO₂ 濃度）となる一方、別の海域では吸収域（大気中 CO₂ 濃度 > 表面海水中 CO₂ 濃度）となっている。

2・2 全炭酸

全炭酸（Dissolved Inorganic Carbon, DIC）は以下のように定義される。

$$\text{DIC}(\mu\text{mol}/\text{kg}) = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

ここで [] は各成分の濃度を表す。この定義は濃度の総和となっており、初心者にとっても分かりやすいものと思われる。ただし、個別に各成分を測定することは [CO₃²⁻] を除いて行われておらず、海水サンプルに酸（リン酸）を加えて pH を下げ（2.0 程度）、気体としての CO₂ に変えてから測定されている（図 2）。注意が必要な点は、濃度として 1 kg あたりのモル数となっているが、これは純水ではなく海水 1 kg を表しており、他

のパラメータでも同様である。

気体としての CO₂ に変えてから測定を行うことから、検出器として 2・1 節で紹介した NDIR を用いることも可能である。しかし、海洋コミュニティではより高精度な測定が可能なクーロメータを使用している。クーロメータを用いた測定は電量滴定法と呼ばれている。酸（リン酸）の添加と窒素ガス（99.9999 %）でのバブリングによって海水サンプルより CO₂ を脱気させ、その CO₂ を CO₂ 吸収剤（モノエタノールアミン）が含まれる溶液に吸収させ、吸収によって起こる pH（H⁺）の変化を指示薬（チモールフタレイン）の透過度の変化で測定する。透過度が一定となるように、水の電気分解で得られる OH⁻ で溶液を滴定し、全炭酸量を定量化する。校正は炭酸ナトリウム（NaCO₃）か CO₂ ガスで行われる。電量滴定法での測定では、繰返し精度 1.0 μmol/kg 程度の測定が可能である。

大気中に放出された人為起源 CO₂ を海洋がどの程度蓄積しているかを定量化するためには DIC の測定は必須である。現在大気中の CO₂ 濃度は 2.0 ppmv/年の割合で増加しているが、この増加に対して海洋が吸収し蓄積する分を全炭酸濃度で表すと、2000 μmol/kg に対して僅か 0.8~1.0 μmol/kg/年である。海洋観測でこの変化を検出するのは困難であるため、全球海洋スケールでの人為起源 CO₂ の蓄積量を評価するために、5~10 年程度の間隔をおいて、国際協力のもと測定が継続され評価が実施されている。各測定機関で得られた DIC の値の比較可能性を担保するために、USA のスクリップス

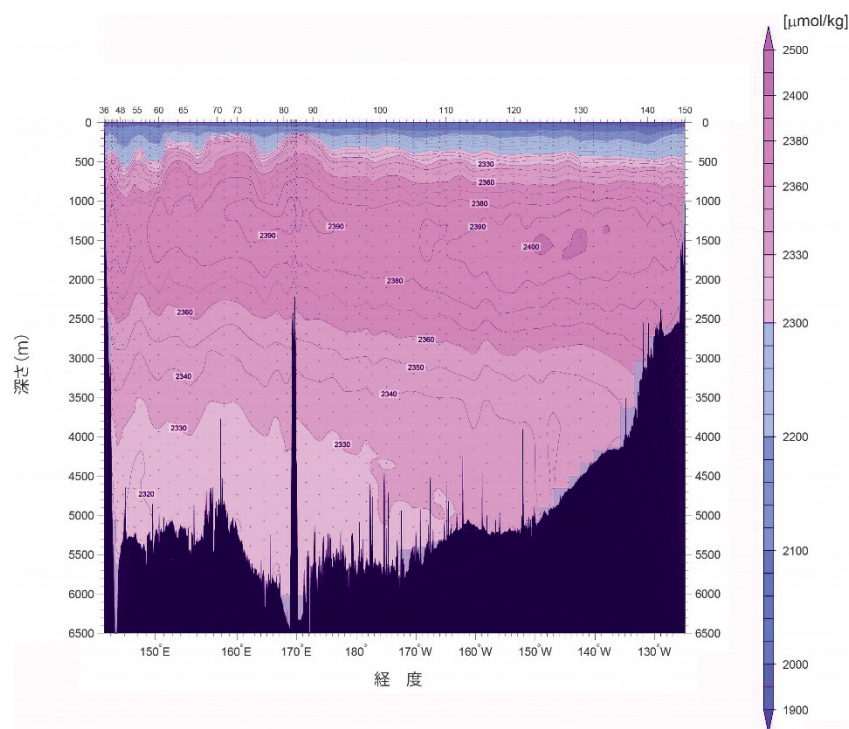


図 4 北太平洋亜寒帯域の全炭酸（DIC）の鉛直分布
2014 年 7 月 17 日から 8 月 23 日に行われた海洋観測で得られたデータ。

海洋研究所 (Scripps Institution of Oceanography, SIO) の Dickson 教授により認証標準物質 (Certified Reference Material, CRM) が 1980 年代後半より頒布されている。

図 4 に北太平洋亜寒帯域における DIC の鉛直分布図を示す。海面近くで濃度が低く ($\sim 2100 \mu\text{mol/kg}$), 1500 m 深付近で最大濃度 ($\sim 2400 \mu\text{mol/kg}$), それ以深海底に至るまで、濃度が徐々に低下しているのが見て取れる。この DIC の分布は大気海洋間での CO_2 ガス交換, 海洋循環, 生物活動など, 様々な要因による結果である。最も関心のある人為起源 CO_2 の分布は, これら自然の変動を除去した後に計算で得られる。

2.3 全アルカリ度

全アルカリ度 (Total Alkalinity, TA) の定義は少なくとも 20 種類以上あるという報告もあるほど, TA は炭酸系パラメータの中で最も理解が難しい。現在最も正確であるとされている定義を以下に示す。

$$\begin{aligned} \text{TA} (\mu\text{mol/kg}) = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] \\ & + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] \\ & + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] - [\text{H}^+]_{\text{F}} - [\text{HSO}_4^-] \\ & - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots \end{aligned}$$

この定義は, 温度 25°C , イオン強度がゼロの溶液 1 kg 中で, 解離定数 K が $K > 10^{-4.5}$ の酸であるプロトン供与体に対する $K \leq 10^{-4.5}$ の弱酸から構成されるプロトン受容体の過剰分を, 水素イオンのモル数で表したものである。“…” が含まれているように, 関連する成

分は他にもあり, 通常の海水であれば TA に対して無視し得る寄与であるため列挙されていない。逆に, 下記より簡易な定義が用いられる場合もあり, 関連する成分の濃度が低い場合, この定義でも十分であろう。

$$\begin{aligned} \text{TA} (\mu\text{mol/kg}) = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] \\ & + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]_{\text{F}} \end{aligned}$$

河川水や水道水の水質試験など, 他の環境化学の分野でも行われているように, TA の測定は塩酸による滴定で行われる。滴定に用いる塩酸には海水と等しいイオン強度 (≈ 0.7) となるように, NaCl が加えられる。海水サンプルを注入し滴定を行うセル (滴定セル) のタイプにより, クローズドセルとオープンセルの 2 種類に分けられる。TA は, 各滴定ポイントでの塩酸濃度と等しいとして計算される。クローズドセルではガス交換がないため, より正確な定義に従った計算が可能であるが, 計算自体が複雑となる。オープンセルでは CO_2 を追い出して測定するため, 計算式を簡略化できる ($[\text{HCO}_3^-]$ と $[\text{CO}_3^{2-}]$ を考慮しなくてよい) が, CO_2 の追い出しに時間がかかる。いずれのセルの場合であっても, 滴定は電極 (ガラス電極と参照電極の組合せ, またはそれらを一つにした複合電極) でモニターすることがよく用いられる方法である。滴定した塩酸の容量と電極により測定された起電力から, 伝統的な計算法であるグランプロット法や修正グランプロット法, 非線形フィッティング法で TA が求められる。なお, 電極の代わりに海水サンプルに塩酸と共に指示薬 (プロモクレゾールグリー

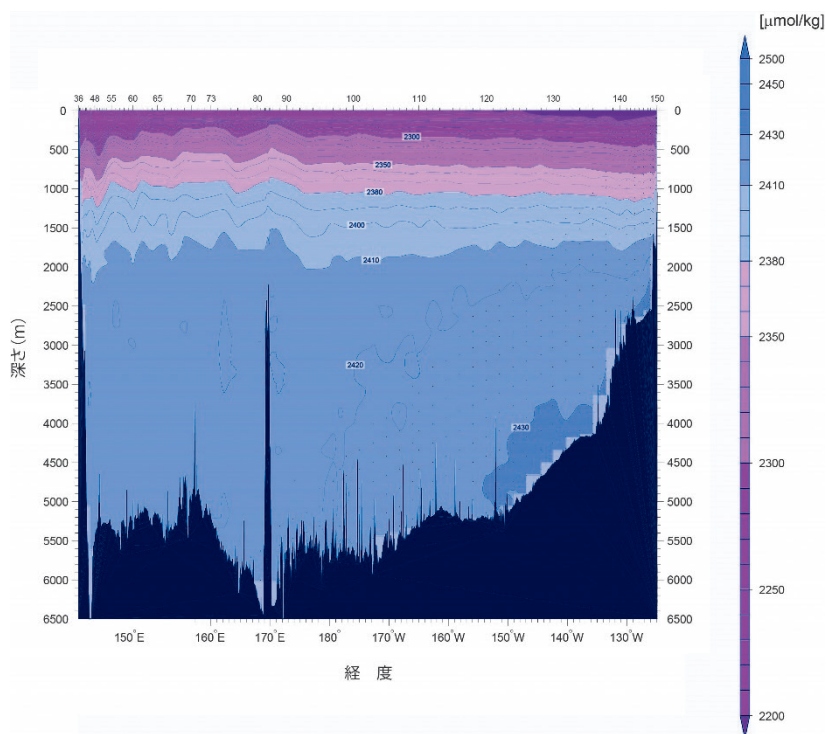


図 5 北太平洋亜寒帯域の全アルカリ度 (TA) の鉛直分布
2014 年 7 月 17 日から 8 月 23 日に行われた海洋観測で得られたデータ。

ン)を投入し、分光光度法で全アルカリ度を測定する方法もある。筆者のラボではこの方法を採用しているが、これは電極の場合、海水と接触することによる電極の汚れや安定性に難があり、船内のラボで大量の海水サンプルを測定するには不向きであったためである。

TAの繰返し精度は1~2 μmol/kg程度を得ることが可能である。TAにはDICと同様にCRM(1本のボトルでDICとTAの両方が認証されている)がSIOより供給されている。TA測定の誤差を大きくする要因の一つは、滴定塩酸の濃度の不確かさである。このため、SIOによって濃度が決定された滴定塩酸も頒布されている。

図5に北太平洋亜寒帯域のTAの鉛直分布を示す。海面から海底まで、ほぼ一様に増加していることが分かる。また、海底付近に局所的に極大値(~2430 μmol/kg)がみられる。近くにTAの放出源があることが推定される。TAの分布はCaCO₃の殻と骨格をもつ海洋生物との関連が大きい。

TAは、2・2節で紹介したDICとともに、現在のところ、炭酸系パラメータの中で最も多く測定されている。1980年代以前は、測定の簡便さからpHの測定例が多かったが、pHは水温と圧力に依存する。このため、特に海洋の中・深層での測定値の取扱いが困難であった。TAとDICに水温と圧力の依存性はなく、データ解析が行いやすい。また、両者とも溶存物質として海水とともに動くため、海洋循環に関連した研究も多い。

2・4 pH

海水は弱アルカリ性で、そのpHは特殊な環境を除きほぼ7.3から8.2の範囲に収まる。ただし、海洋化学では複数のpHのスケールが存在し、どのスケールで測定されたpHであるかが明示されていないと混乱を招く結果となる。スケールが複数存在する理由には歴史的な背景がある。詳細には立ち入らないが、pH測定には電極が使われてきており、その電極の校正に用いられる緩衝液の違いからきている。NBS(National Bureau of Standards, 現 National Institute of Standards and Technology, NIST)スケール(日本ではJISスケール)の緩衝液が一般にはよく使われているが、その緩衝液のイオン強度はおよそ0.1であり、海水のイオン強度の約0.7と大きく異なる。このため、海洋コミュニティでは、NBSスケールでの測定は推奨されておらず、海水に基づいた緩衝液の使用が推奨されている。最もよく用いられているスケールにトータルスケール(pH_T)があり、以下のように定義されている。

$$\text{pH}_T = -\log_{10} [\text{H}^+]_T$$

ここで、 $[\text{H}^+]_T = [\text{H}^+]_F(1 + S_T/K_S) \approx [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-]$ 、 $[\text{H}^+]_F$ は遊離水素イオン濃度(TAの定義にも登場す

る)、 S_T は硫酸イオンの総濃度($[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] \approx [\text{SO}_4^{2-}]$)、 K_S は $[\text{HSO}_4^-]$ の酸解離定数を示す。このスケールに基づいてpH測定を行うための緩衝液(人工海水2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1-3-プロパンジオール、人工海水2-アミノピリジン)は日本では市販されている。また、SIOからもトリスバッファー(人工海水2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1-3-プロパンジオール)が入手可能である。

pHの測定はガラス電極を用いた測定(参照電極との組み合わせもしくは複合電極)が一般的である。上述した緩衝液で校正し注意深く測定すれば、±0.003の不確かさで測定可能である。

海洋コミュニティでは、特に外洋での測定では分光光度法(比色法)による測定が主流になりつつある。pHの違いを色で表すことは、例えばリトマス試験紙のように一般的にもよく知られているが、分光光度計を使用するため、電極による測定と比べるとやや大掛かりなものとなる。分光光度法では、指示薬として*m*-クレゾールパープル(mCP)を使用する。この場合、海水のpH(トータルスケール)は以下のように表される。

$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \log_{10}([\text{I}^{2-}]/[\text{HI}^-])$$

ここでIは指示薬(mCP)で、 I^{2-} はプロトン化していないもの、 HI^- はプロトン化したものを示す。平衡定数 K_2 は実験により水温と塩分の関数で与えられている。左辺の括弧内は以下のように計算される。

$$[\text{I}^{2-}]/[\text{HI}^-] = (R - e_1)/(1 - (e_3/e_2) \cdot R)$$

ここで、 R は波長578 nm(λ_{578})と波長434 nm(λ_{434})におけるmCPの吸光度比、 e_1, e_2, e_3 はモル吸光係数比で、それぞれ0.00691, 2.2220, 0.1331という値が得られている¹⁾。要するに分光光度計で各波長の吸光度を測定し、その比を計算すればpHが求まるという仕組みである。分光光度法によるpH測定では、繰返し精度±0.0004が比較的容易に達成できる。その一方で指示薬の純度がpH測定に影響することが明らかとなっており、その対処について議論が重ねられている²⁾。

現在のところ、DIC(2・2節)とTA(2・3節)で紹介したような認証標準物質はpHには無い。しかし、DICとTAの認証値から計算でpHを求め、参照値として利用することができる。

図6に北太平洋亜寒帯域のpHの鉛直分布を示す。pHは海面では8.30程度、1500 m深付近で7.30程度の最小値となり、それより深海底付近まで徐々に増加し7.55程度になっている。

IPCC第6次評価報告書³⁾によれば、大気中からの人為起源CO₂の吸収により、海洋表層で海洋酸性化(pH低下)が起こっていることはほぼ確実であるとされている。この結果は、国際協力の下、長期間にわたり維持さ

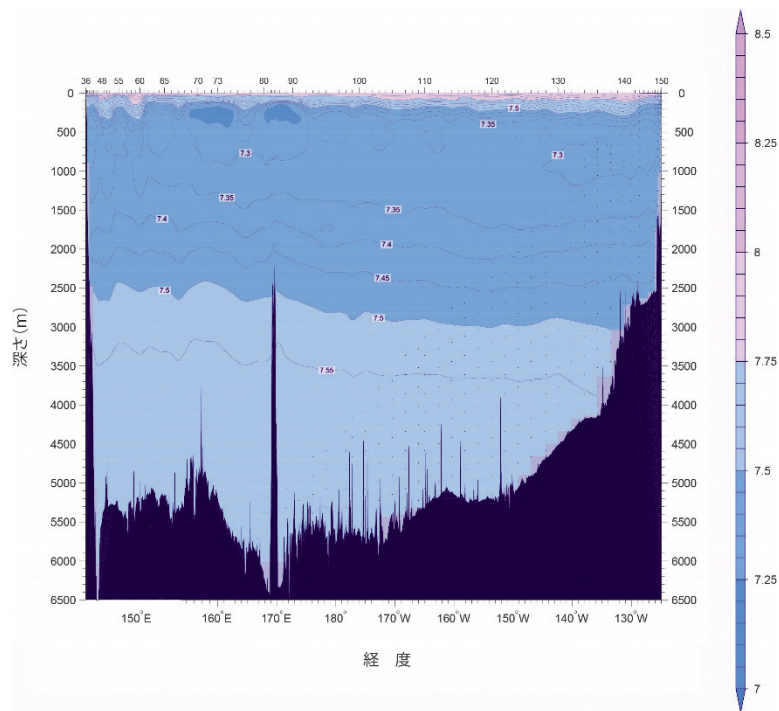


図6 北太平洋亜寒帯域の pH_T (25 °C) の鉛直分布
2014年7月17日から8月23日に行われた海洋観測で得られたデータ。測定は分光光度法によって行われた。

れてきた高精度測定によって確認されたものである。

3 海洋観測

炭酸系の四つのパラメータ、 CO_2 分圧、DIC、TA と pH についてその測定方法と結果について紹介してきた。DIC と TA は、船上で処理（塩化第二水銀の添加とグリースによる密封）を施し、測定を陸上の実験室に持ち帰って行うことも可能である。いずれの場合であっても海水サンプルの採取が不可欠である。ここでは普段筆者がかかわっている海洋観測について紹介する。

海水のサンプリングは、センサーによって水温と塩分、深度の測定を行う CTD (Conductivity-Temperature-Depth) 観測システムに採水器を取り付けて行われる。採水器（ニスキン採水器）は両端を解放した状態で海面から海底付近（4500 m 深）まで一旦降ろされ、海面まで引き上げられる途中、任意の深度で採水器が閉じられる。図 7a は採水器が船の上甲板に戻ってきた様子を示している。写真のニスキン採水器は 1 本 12 リットルの容量があり、全部で 36 本が取り付けられている。つまり 36 の異なった深さの海水サンプルが採取できる。その後、採水室で各測定成分の容器に海水が小分けされる（図 7b）。炭酸系パラメータのサンプリングと同時に、溶存酸素、栄養塩、塩分、フロン類、クロロフィル a などのサンプリングも行われるが、気体成分（炭酸系では pH と DIC）は可能な限り早い順番で取ることが大切である。これは採水が進めば進むほど、採水器内に周辺の空気が混入し、汚染となるからである。サンプリング後、船内の実験室で測定を行うか（図 7c）、または持ち

帰りのための処理を行う。

上述した一連の作業を各観測地点で行うことになる。図 8 は図 3~6 の分布図の基になったデータを取得した航海の測線図である。この航海の場合、CTD 採水観測の地点は全部で 116 であった。その約半数の地点で炭酸系パラメータ（DIC、TA、pH）の採水を実施した。なお、 CO_2 分圧（図 3）は船底のポンプで海水を採取する自動連続測定のみ行った。船上での測定で注意しなければならないことの第 1 は、船が揺れるということである。このため、天秤は使用できないし、分析機器の振動対策も必要である。メスアップなどの容量測定に係る作業は可能であるが、揺れによる船酔いにも対処しないと行けない。いずれにしろ、陸上での入念な事前準備が欠かせない。

上述した測定では、自動化が相当進んでいるものもあるが、基本、人が近くに居て機器を制御している。このような従来から行われている測定に加えて、最近は無人数による測定が増えている。代表的なものに Biogeochemical Argo フロートがある⁴⁾。海面から 2000 m 深までを自動で昇降を繰り返し、数年間にわたって観測を継続することができる。溶存酸素センサー、硝酸センサーなど、生物地球化学のセンサーを複数搭載することが可能であるが、各センサーが高額であるため取捨選択されて取り付けられている。炭酸系パラメータでは pH センサーがあり、実際にフロートに搭載され展開されている⁵⁾。センサーであるため校正が必要であり、フロート投入時に海水サンプルを採り、その測定値で校正をしている。測定精度は人による分析よりは劣るなど改善の余地は多い

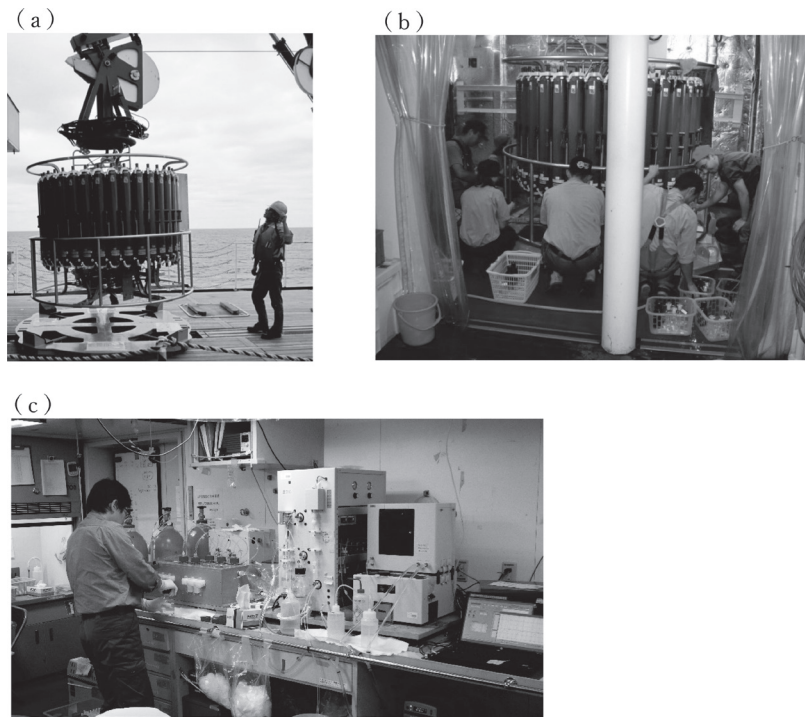


図7 海洋地球研究船「みらい」での海洋観測の様子
 (a) CTDシステムとニスキン採水器, (b) ニスキン採水器から各種ボトルへの採取, (c) 船内でのDIC測定.

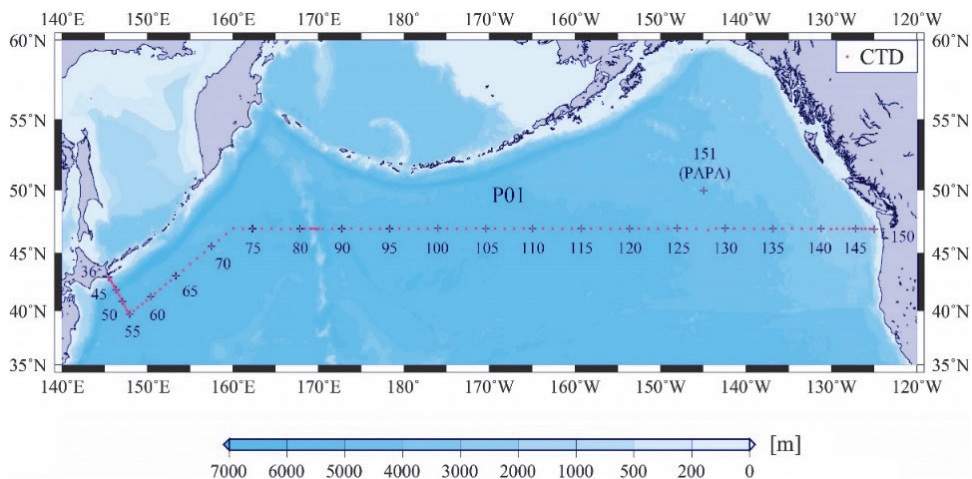


図8 北太平洋亜寒帯域で行われた海洋観測の測線図
 (P01) 数字はCTD観測が行われた地点番号で、図4~6の上部の番号に対応している.

が、大量のデータが取得できることや、冬季の高緯度海域など観測船による観測が難しい条件であっても測定が可能であることは、大きな利点である。また、セイルドローンを利用したものには、観測船にも劣らないレベルでの測定が可能となっているものもある⁶⁾。地球温暖化のように、海盆スケール、全球スケールで考察が必要な分野では、この種の測定は大きな魅力であり、今後の発展が大いに期待されている。

4 おわりに

1980年代後半から1990年代にかけて、大気中に放出された人為起源CO₂の行方(吸収先)がわからないという、いわゆるCO₂の“ミッシングシンク”の問題

があった。この問題の解決を動機として、CO₂に関連した国際的な観測プロジェクトが複数立ち上げられた。そのうちのいくつかは現在も形を変えながらも継続されている。この間、CO₂が温暖化の原因かどうかについても疑問視する向きもあったが、昨年公表されたIPCC第6次評価報告書³⁾では、「人間の影響が大気、海洋及び陸域を温暖化させてきたことには疑う余地がない。」とされている。また、政策として「カーボンニュートラル」も動き出している。地球温暖化に対処するためには予測が必要で、そのためには高精度なデータが不可欠であるといった理由から高精度測定が継続されてきているが、今般、それにカーボンニュートラルが加わったことになる。国際的に、実態を把握しないと対策ができない

との声も上がってきており、測定の重要性が再認識されつつある。これらの点を鑑み、この入門講座で紹介した測定項目について、より詳しい文献を以下で紹介する。

炭酸系パラメータの測定については、海洋観測ガイドライン（第四版）⁷⁾が最も参考となる。炭酸系パラメータ以外の溶存酸素、栄養塩、塩分など海洋観測で頻繁に測定されている項目も収録されているほか、品質管理についても記載されており、一読を強く勧めたい。なお、CO₂分圧（2・1節）ではCRDSを紹介したが、これについては現代地球科学入門シリーズ5⁸⁾でNDIRと一緒にわかりやすく解説されている。各測定項目のより専門的な情報は“Marine Chemistry”と“DeepSea Research”（共にElsevier）、Limnology and Oceanography: Methods（Association for the Sciences of Limnology and Oceanography, ASLO）といったジャーナルに海洋化学の分析に係る論文が多数掲載されているので、個別にあたって頂きたい。また、炭酸系パラメータの測定機器を紹介しているサイトがあるのでお知らせする⁹⁾。装置のマニュアルが公開されているものもあるので、参考になると思われる。

地球温暖化がテーマであるため、その主要因であるCO₂の測定について解説してきた。1分子当たりではCO₂より温室効果が強いCH₄とN₂Oについては、海洋は放出減として働いている。国際的な観測プログラムでは、CH₄とN₂Oの測定も要請されており、CO₂測定とともに今後組織的な観測が行われるであろう。

文 献

- 1) T. D. Clayton, R. H. Byrne : *Deep-Sea Res.*, **40**, 2115 (1993).

- 2) Y. Takeshita, J. K. Warren, X. Liu, R. S. Spaulding, R. H. Byrne, B. R. Carter, M. D. DeGrandpre, A. Murata, S. Watanabe : *Marine Chem.*, **236**, 104018 (2021).
- 3) IPCC 第6次評価報告書 第1作業部会報告書, 気候変動2021: 自然科学的根拠, 政策決定者向け要約 (SPM), 暫定訳 (2021年9月1日版, <https://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/ipcc/ar6/index.html>) (2021年12月2日, 最終確認).
- 4) <https://biogeochemical-argo.org/> (2021年12月2日, 最終確認).
- 5) <https://biogeochemical-argo.org/measured-variables-ph.php> (2021年12月2日, 最終確認).
- 6) A. J. Sutton, N. L. Williams, B. Tilbrook : *Geophys. Res. Letts.*, **48**, (2021). DOI:10.1029/2020GL091748.
- 7) 日本海洋学会編: 海洋観測ガイドライン, 第四版, (2018), <https://kaiyo-gakkai.jp/jos/guide/content> (2021年12月2日, 最終確認).
- 8) 中澤高清, 青木周司, 森本真司著, 大谷栄治, 長谷川昭, 花輪公雄編: “現代地球科学入門シリーズ5 地球環境システム—温室効果気体と地球温暖化—”, (2015), (共立出版).
- 9) <http://www.ioccp.org/hardware-directory> (2021年12月2日, 最終確認).



村田昌彦 (Akihiko MURATA)

海洋研究開発機構海洋観測研究センター
(〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町2-15). 筑波大学地球科学研究科博士課程中退. 理学博士. 《現在の研究テーマ》海が人為起源CO₂を吸収することによって起こる様々な環境変動の把握. 《主な著書》“図説 地球環境の辞典”, 朝倉書店. 《趣味》ウォーキング.

E-mail : murataa@jamstec.go.jp

会 員 の 拡 充 に 御 協 力 を !!

本会では、個人（正会員：会費年額9,000円＋入会金1,000円、学生会員：年額4,500円）及び団体会員（維持会員：年額1口79,800円、特別会員：年額30,000円、公益会員：年額28,800円）の拡充を行っております。分析化学を業務としている会社や分析化学関係の仕事に従事している人などがお知り合いにおられましたら、ぜひ本会への入会を御勧誘くださるようお願い致します。

入会の手続きなどの詳細につきまして、本会ホームページ (<https://www.jsac.jp>) の入会案内をご覧ください。

◇〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ304号 (公社)日本分析化学会会員係

[電話：03-3490-3351, FAX：03-3490-3572, E-mail : memb@jsac.or.jp]