

炭素循環と地球温暖化

角 皆 静 男¹⁾

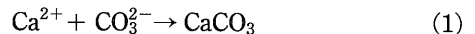
人間活動によって大気中の二酸化炭素濃度が増加すれば、その赤外線吸収効果によって、その大気の色度は上昇する(当然、吸収すべき波長領域の赤外線がなければ、気温は上昇しない。したがって、対流圏の二酸化炭素濃度が上昇すれば、成層圏の色度は下がる)。これは物理化学的過程であって、間違いないことである。過去の地球において、気温の高い間氷期に温室効果気体である二酸化炭素やメタンの濃度が高く、逆に氷期にはそれらの濃度が低かった。その引き金になったのは、ミランコビッチサイクルといわれる地球の自転や公転に関わる軌道要素が少し変わることによる太陽からの日射量のわずかな変動であったといわれている。しかし、その変動量は、先の地球の色温の変動を起こさせるほど大きなものではなかったことも分かってきた。つまり、地球系においては、気温と大気中温室効果気体の濃度との間には、一方が増加すればその効果で他の一方が増加するという正のフィードバック過程が働いていたことになる。したがって、このフィードバック過程を解明しない限り、人間活動によって放出された二酸化炭素量はこれこれだから、地球の色温はこれだけ上昇するといった類の単純な将来予測はできないし、その対策も立てられない。

上記のフィードバック過程に海が深く関係していると私もは考え、その証明に努めている。本稿では、その途中経過を報告し、議論したい。しかし、私からみると、この問題に関し、多くの方々が誤解したり、ポイントを見落とししたりしているようにみえるので、本稿ではその点を強調しておきたい。

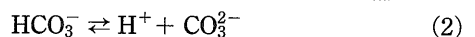
1. 海水に何も加えずに炭酸カルシウムの固体をつくると、その海水の二酸化炭素分圧は増大する

海水には、約10 mM(m moles/l)のカルシウムと2 mM強の全炭酸(解離していない H_2CO_3 、水素イオンが1つ解離した HCO_3^- 、および2つ解離した CO_3^{2-} の合計量)が溶けているので、これから生物が炭酸カルシウムの殻をつくっている。なお、サンゴは主にアラゴナイト、有孔虫や円石藻は方解石と異なった結晶形の炭酸カルシウムの殻をつくるが、両者にそれほど大きな違いはない(アラゴナイトの方が多少溶けやすい)。表面海水は、炭酸カルシウムについて過飽和であるが、無機的に炭酸カルシウムが沈殿することはない。しかし、いったん形成された炭酸カルシウムは、大きな水圧、低温、低いpHによって未飽和になった深海に沈降してからでないと溶けない。ただ、深海水のpHが高い大西洋の方が、pHの低い太平洋より溶け難い。また、未飽和になると直ちに溶けるのではない。未飽和の程度が影響するだけでなく、溶解速度はいろいろな因子の影響を受ける。通常は、粒子の沈降速度が速いので、いったん海底に堆積する。そして、その後の溶解の程度は、炭酸カルシウム粒子の堆積速度、形状、表面の状況、結晶形、海水の動きなどに依存する。堆積物中の間隙水の組成が海水の組成と異なる時には、また別のことが起こる。

生物は、次式によって海水に溶けている CO_3^{2-} を使って炭酸カルシウムの殻をつくる。



海水中の Ca^{2+} の濃度は高いので、これの減少は問題にならないが、減った CO_3^{2-} は次式で補われる。



この時の平衡定数を K_2 とすれば、

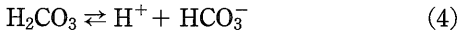


の関係が成り立たねばならない。海水は、 HCO_3^- が 2×10^{-3} M 程度、 H^+ が 10^{-8} M 程度と、水素イオン濃度の方が五桁も低い。そこで、(2)式によ

1) 北海道大学水産学部：〒041 北海道函館市港町3-1-1

キーワード：炭素循環、地球温暖化、海洋、サンゴ礁

て減った CO_3^{2-} を HCO_3^- の解離で補った時、 HCO_3^- の減少率は極めて小さいのに、 H^+ は大きな割合で増加することになる。そこで、次式で H^+ 濃度を減らすことによって(3)式を保つことになる。



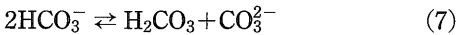
なお、この時の平衡定数は K_1 で表わし、

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (5)$$

となる。つまり、(4)式において左向きの矢印の方向、 H_2CO_3 が生成する方向に反応が進むことになる。もう少し簡単に示せば、(3)と(5)式に、 $K = K_1/K_2$ をつくってみればよい。

$$K = K_1/K_2 = [\text{HCO}_3^-]^2/[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{CO}_3^{2-}] \quad (6)$$

海水中の全炭酸のほぼ90%は HCO_3^- なので、この濃度の変化率は極めて小さい。その結果、補われた CO_3^{2-} だけ H_2CO_3 ができることになる。つまり、



が右向きに進むことになる。

海水の強電解質の陽イオンと強電解質の陰イオンの濃度の差をアルカリ度といい、その電荷の大部分を CO_3^{2-} と HCO_3^- が担っている。したがって、アルカリ度が変化しない限り、海の炭酸系の変化は(7)式が右にいたり、左にいたりするだけということになる。

解離していない H_2CO_3 が増加するということは、海水の二酸化炭素分圧が増加するということであり、この海水が大気と接していれば、大気中へ二酸化炭素が出やすくなるか、大気中の二酸化炭素が溶け込み難くなる。これらの過程を定量的に評価したい場合には、炭酸種には濃度を用い、温度と塩分の函数として与えられている K_1 と K_2 (みかけの解離定数という)の値を使って計算すればよい。

次に、生物が光合成によって有機物をつくる場合は、海水に溶けている H_2CO_3 を使う。したがって、これを補うため(4)式が左へ、(2)式が右へと、上記と逆の変化が起こるが、 H_2CO_3 はいくらかは減少し、つまり、海水の二酸化炭素分圧は下がり、大気中の二酸化炭素が溶け込みやすくなる。炭酸カルシウム生成の場合とまったく逆である。

そこで、実際の海洋において、有機物の生成と炭酸カルシウムの生成の効果のどちらの方が海水中の二酸化炭素分圧に与える影響が大きいか計算してみよう。

1 l の海水から、生物によって有機態炭素が m モ

ル生成しても、炭酸カルシウム態炭素が n モル生成したため、海水の二酸化炭素分圧が変わらなかった場合の条件を求める。この時の全炭酸の減少量を ΔTC 、アルカリ度の減少量を ΔCA とする (m と n 、あるいは海水の pH の変化はそれほど大きくないので、ホウ酸の解離の変化はなかったものとする)と、

$$\Delta\text{TC} = m + n \quad (8)$$

$$\Delta\text{CA} = 2n \quad (9)$$

となる。(9)式は1モルの炭酸カルシウムの生成によって2当量のアルカリ度が減少することを意味する。ここで簡単のため、最初の H_2CO_3 の濃度を A 、 HCO_3^- の濃度を B 、 CO_3^{2-} の濃度を C とし、 m と n の生成が起こった時の濃度をそれぞれ A' 、 B' 、 C' とすれば、(6)式より、

$$B = \sqrt{KAC} \text{ および } B' = \sqrt{KA'C'} \quad (10)$$

であり、二酸化炭素分圧一定という条件により、

$$A = A' \quad (11)$$

である。そこで、この時の CO_3^{2-} の濃度の変化 ($C - C'$) を ΔC とおけば、

$$\begin{aligned} \Delta\text{TC} &= (A + B + C) - (A' + B' + C') \\ &= \sqrt{KAC} - \sqrt{KA(C - \Delta C)} + \Delta C \quad (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta\text{CA} &= (B + 2C) - (B' + 2C') \\ &= \sqrt{KAC} - \sqrt{KA(C - \Delta C)} + 2\Delta C \quad (13) \end{aligned}$$

が得られる。

(12)、(13)式を(8)、(9)式に代入して、 m 、 n について解けば、

$$m = \{\sqrt{KAC} - \sqrt{KA(C - \Delta C)}\} / 2 \quad (14)$$

$$n = \{\sqrt{KAC} - \sqrt{KA(C - \Delta C)}\} / 2 + \Delta C \quad (15)$$

となる。これにより n/m をつくって、整理すれば、

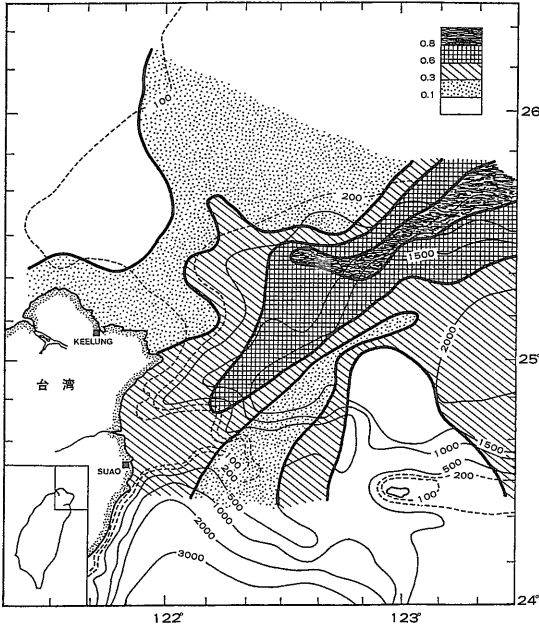
$$n/m = 1 + 2\sqrt{C/K\bar{A}} + 2\sqrt{(C - \Delta C)/K\bar{A}} \quad (16)$$

となる。もし、 CO_3^{2-} 濃度がそれほど変わらなかったとすれば、

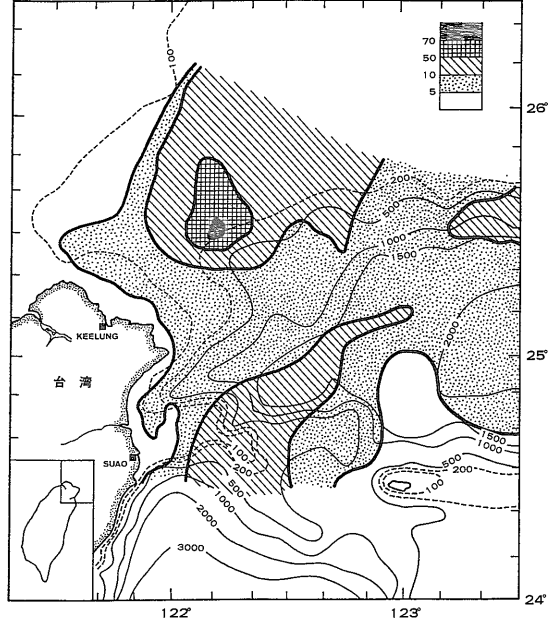
$$n/m = 1 + 4\sqrt{C/K\bar{A}} \quad (17)$$

となる。

K の値は 25°C で1300、 0°C で1790である。 C/A は、海域による変動が極めて大きく、暖かい海の表面水で20~30、冷たい海では10以下、中深層水では1以下の水がある。これらの値を代入すると、 CO_3^{2-} (C) と H_2CO_3 (A) の濃度が1:1である中深層水がそのまま湧昇して表面に現れたような水で n/m 比は1.1程度、 C/A 比が4なら n/m 比は1.2程度、沖縄近海の表面水など暖かくて栄養塩の少ない水では、 C/A 比を25とすると、 n/m 比は1.5程度に



第1図 台湾近海域表層堆積物中の有機態炭素濃度 (単位は重量%; Liu et al., 1991). 図中の細線は等深線(単位は m)である.



第2図 台湾近海域表層堆積物中の炭酸カルシウム濃度 (単位は重量%; Liu et al., 1991).

なる。

結局、有機物粒子生成による二酸化炭素分圧を下げる効果の方が、炭酸カルシウム粒子生成の効果より(両者の生成比が1:1なら)少し大きいことになる。ただ、n/m比が比較的大きな亜熱帯の表面水は、pHが高く、栄養塩をほとんど含まない水なので、有機物の生産がほとんどできない水であることに注意すべきである。

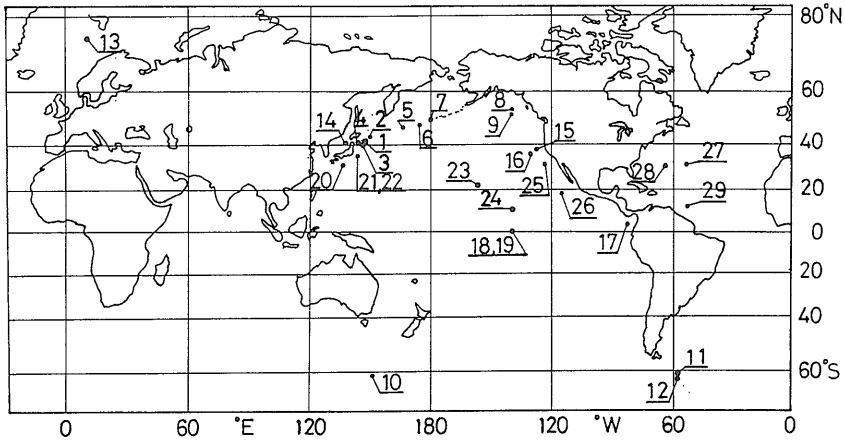
2. 問題にすべきは、生産される有機物や炭酸カルシウム粒子の量ではなく、残存する量である

当然のことながら、海水中で生成した固体が溶解したり、分解したりすれば、固相生成の効果は消えてしまう。一般に、海水中で生成された有機物粒子の寿命は短い。食べられたり、腐ったりするからである。逆に、先に述べたように、炭酸カルシウム粒子の方は溶け難い。サンゴがいくら有機物を生産しても、それが蓄積しなければ、炭酸カルシウムを固定した(二酸化炭素分圧を上げた)効果が残ってしまう。

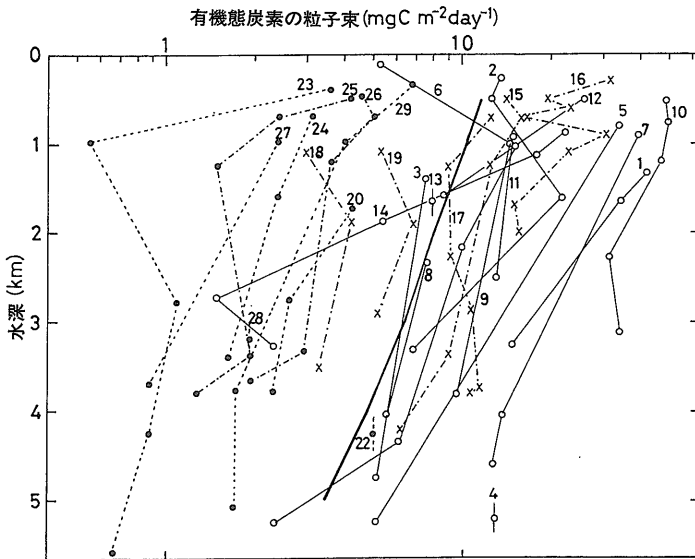
表面水、特に沿岸域の表面水中で生産された有機

物が残るとしたら、それは堆積物となるか、外洋の深層水中で分解するか(深層水の寿命は長いので、表面に上がってくるまでに時間がかかる)のどちらかである。私もは、現在、沿岸域から外洋域へ、特に底近くを伝わって運ばれる有機物量の観測を試みているが、まだ確定的な数値は得られていない。小さな粘土粒子ではこの効果は大きい、大きな有機物粒子では横方向に流れる効果はあまり期待できない。しかし、底近くで分解した有機物の効果(全炭酸が増加した海水)が水平移流によって外洋に運ばれている点には注目している。

海底に沈降した有機物粒子のほとんどは、海底上で底生生物に食べられたり、バクテリアによって分解されてしまう。しかし、堆積速度が速い海域では、堆積物に取り込まれる割合が大きい。第1,2図に中国(台湾)の研究者によって測定された表層堆積物の有機炭素と炭酸カルシウム(この量を0.12倍すると炭素の量になる)の濃度を掲げる。表層堆積物中の有機物の分解は進行中なので、深くなればさらに濃度を減ずるが、この海域では表層でも炭酸カルシウム態炭素の堆積量の方が大きいことがわかる。



第3図 セジメントトラップ実験を行った地点(Tsunogai and Noriki, 1991). 図中の数字は第4, 5, 6図の実験結果の番号に対応する.



第4図 有機態炭素の粒子束(単位は $\text{mgC}/\text{m}^2/\text{day}$; Tsunogai and Noriki, 1991). 図中の太線は中央値. 実線で結んだ白丸印は 40° 以上の高緯度での測定値. 点線で結んだ黒丸印は 35° 以下の低緯度での測定値. 鎖線で結んだ \times 印は両者の中間域および赤道域での測定値である.

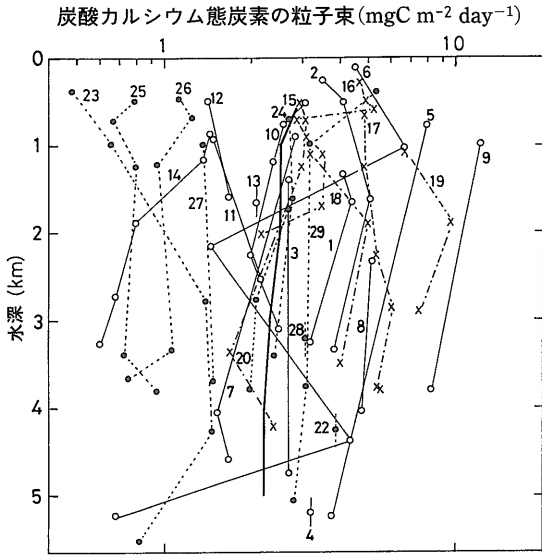
3. 人為的富栄養化の効果は、有機物粒子より炭酸カルシウム粒子の蓄積を招く？

海域にリン酸塩や硝酸塩を流し込むと富栄養化され、生物生産が活発になるので、大気中の二酸化炭素を減らす効果があるのではないかという議論がある。単純に考えればその通りであるが、実際の海ではそうでもないらしいという私どもの観測結果を紹介したい。

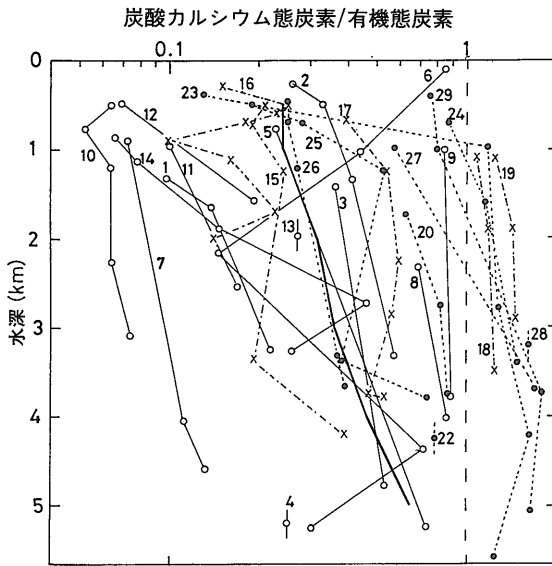
セジメントトラップという、海洋中に設置して上から沈降してくる粒子を捕集する装置がある。これを第3図に示した測点に入れ、得られた有機炭素の粒子束(第4図)と炭酸カルシウムの粒子束(第5

図), さらに両者の比(第6図)を示す。高緯度海域では低緯度海域に比べ有機物の粒子束が桁違いに大きいこと(沿岸域ではさらに1桁以上大きい)、低緯度海域では炭酸カルシウムの粒子束はあまり小さくならず、有機物の粒子束より大きくなる場合があることなどがわかる。近年、大西洋で6月頃コリス(炭酸カルシウムの殻を持つ、円石藻ともいう)のブルームがあることが知られ、この時、海水の二酸化炭素分圧が上昇することが観測され、注目されている。

ここで問題にするのは、上記ではなく、 40°N 以北の北太平洋の東西での相違である。有機物の粒子束はあまり変わらない(日本寄りの西部北太平洋の

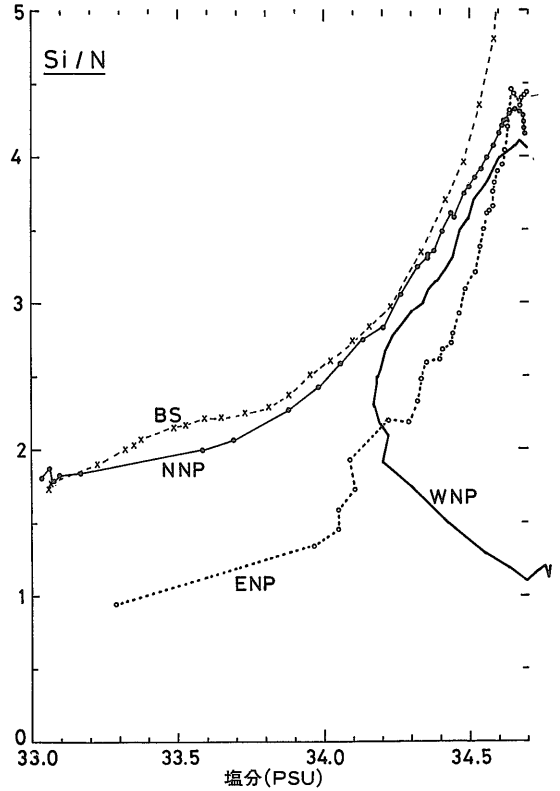


第5図 炭酸カルシウム態炭素の粒子束(単位は $\text{mgC}/\text{m}^2/\text{day}$; Tsunogai and Noriki, 1991). 図中の記号は第3, 4図と同じである.



第6図 沈降粒子中の炭酸カルシウム態炭素/有機態炭素比(Tsunogai and Noriki, 1991). 図中の記号は第3, 4図と同じである.

方が大きいかもしれない)が、炭酸カルシウムの粒子束はアメリカ寄りの東部北太平洋の方が大きい。この原因を、私は、第7図に示す栄養塩の組成の違いに求めたい。西部北太平洋の下から補給されて生物生産に使われる水では、東部北太平洋に比べ



第7図 塩分に対するSi/N原子比。塩分33.5 PSU付近の水(表面水)を見ると、東部北太平洋(ENP)では、ベーリング海(BS)や北部北太平洋(NNP, 親潮系水含む)の約半分しかない。なお、西部北太平洋(WNP)の表面水(図の右下)もSi/N比が小さいが、これは黒潮系の表面水である。

と、ケイ酸(Si)/硝酸(N)比が大きい。西部北太平洋でSiに富むのは、海底で溶けたSiを含む深層水が比較的そのまま上がってくるのに対し、東部北太平洋ではNに富む中層水の寄与が大きいからである。中層水というのは、オホーツク海あたりでできて、水深1500 mくらいまで潜り込み、南下し、東向に流れるとともに浅くなり、アメリカ西海岸で表面に現れる水である。ケイ酸塩粒子は溶け難いので、上から降ってきてもそのまま中層水を抜けてしまう。これに対し、有機物粒子中のNは分解されて溶け出すので、アメリカ寄りに流れていくにしたがい、Nの割合が増えていく。これがアメリカ寄りではSi/N比が小さくなる理由である。

さて、Siはケイ藻などケイ酸塩の殻を持つ生物には必須であるが、鞭毛藻やうず鞭毛藻では不要である。また、表面水中でケイ藻だけを繁殖させると、

Siの方が足りなくなり、Nが残る。さらに、西部北太平洋でみられる春の植物プランクトンブルームをつくるのはケイ藻である(つまり、ケイ藻が優勢種である)。もう一つ、このケイ藻は鞭毛藻などより一般的に大きい。これらの結果をつなぎ合わせると、以下のシナリオができる。西部北太平洋では、ケイ藻を一次生産者とする生態系ができ上がり、ここでは炭酸カルシウム粒子の生産は少ない。一方、東部北太平洋では、ケイ藻以外が一次生産者となる割合が大きく、このような生態系で炭酸カルシウムの粒子ができやすいことになる。紙数の関係で、シナリオの途中部分は省略したが、Siの果たす役割が大きいということである。

人為的富栄養化はSiを増やさずに、NやPだけ増やすから、炭酸カルシウム粒子の生産が活発になる可能性があるというわけである。そのうえ、このNやPは分解再生してまた生産に使われる。つまり、富栄養化は炭酸カルシウム生産工場の歯車の動きを大きくするだけということも考えられる。

4. 地球環境変化にとって問題なのは、単に量的に大きい点ではなく、それがどれだけ変化したかである

現在、行方不明の炭素に関心が集まっている。それは、人間活動によって年間6ギガトン(炭素にして60億トン)程度の二酸化炭素が大気中に放出され、その半分は大気中に残るが、他の半分の行方がよくわからないという問題である。多分、海洋が吸収しているのではないかとわれているが、モデル計算や観測値をもとにした計算の多くは、海洋が吸収しているのは、そのまた半分の1.5ギガトン程というのが大勢である。したがって、もし海洋がその炭素を引き受けているとしたら、何か見落としがあることになる。

現在、この問題を取り上げている多くの海洋研究者の関心は、海洋の現状を正確に記述して、そこに働く諸過程を定量的に解明し、これを合成(モデル化)して、先の問題に答える点にあるようにみえる。例えば、海面で出入りする二酸化炭素の量は、年間110ギガトンに達するが、この差額(正味の海洋の吸収量)を得るために、世界の海で表面海水の二酸化炭素分圧の観測を続けている。しかし、空間的時

間的に大きく変動しているため、世界の海の二酸化炭素分圧を正確に測定することは不可能に近い。さらに、これに乗じて交換量を算出する交換速度の不確かさはもっと大きい。

別の例として、海洋における生物生産量も年間30ギガトンに達するので、行方不明の炭素に関わっている可能性はある。しかし、これも大気中二酸化炭素の増大によって直接的間接的に海洋の生物生産がどのように変わるか描き出せない意味はない。なお、この点で誤解されると困るのは、海洋の地球環境問題は、行方不明の炭素の問題だけではなく、例えば、最初に述べたフィードバック過程など、重要な問題が多数あるという点である。

そこで、視点を産業革命前と現在との差という点に向けてみると、先の見落としした点が浮かび上がるのではないかというのが私のいいたい点である。

産業革命以前の1850年と比較すると、大気中の二酸化炭素濃度は、280 ppmから350 ppmと、70 ppmだけ増加した。もし1850年に海面における二酸化炭素の交換量が、全体として釣り合っていたとすれば、表面海水の二酸化炭素分圧の全世界の平均値(荷重平均)は280 ppmであったことになる。実際の海では、北太平洋など溶け込む方が多い海、赤道太平洋など逃散する方が多い海など、海域毎に正味の交換量は大きく異なっている。これに対し、仮りに海が行方不明の炭素の3ギガトンを引き受けているとすると、現在の海の平均二酸化炭素分圧は340 ppm($350 \times 107/110$)となる。なお、ここには海面の物理的状態は変わっていないという仮定も入っている。つまり、海洋は、大気中濃度が70 ppm増加するのにつられて、平均60 ppmだけ増加したことになる。1.5ギガトンなら65 ppmになる。

問題は、すべての海域で60 ppm増加したのではなく、海域毎に0から70 ppmまでに異なっているという点である。70 ppmの海域は、海面に十分な時間現れていて、大気と交換平衡が達せられたような所である。0 ppmというのは、1850年以前に潜り込んだ水が周囲の水と混合せずに湧昇したような水である。後者に近い表面水は、湧昇海域や、冬季の冷却の効果が大きく活発な上下混合が起こっている海域にみられるはずである。

海が3ギガトン引き受けているか1.5ギガトンかは、平均値が60 ppmになるか65 ppmになるかの

問題である。つまり、上の 0 ppm に近い水での交換を過小評価していたとすれば、実際より平均値を大きく見積りすぎていたことになる。いいかえれば、60 ppm という平均値が得られないのは、北部北太平洋や南太平洋でできる中層水を過小評価(実際は誰も注目していない)していたのではないかということになる。

中層水は冬季の冷却で混合層が厚い時にできるが、この時、海面は荒れ、きわめて大きな気体の交換速度をもつことが海水のラドンを測定して確かめられた。つまり、気体の交換は、場所と時間による変動がこれまで考えられていた以上に大きく、そして活発な交換が起こるのは、これまで考えられていた以上に年齢の古い下層水が表面に現れた時であり、その効果が深層水ばかりでなく、中層水によって海洋内に運び込まれているということである。

文 献

加納裕二(1990) : サンゴの増殖と大気中の二酸化炭素濃度の関係。海と空, 65(特別号), 259-265.
 Liu, K. K., Pai S. C., Chung Y. C., Lin S. and Li Y. L. (1991) : Geochemical fluxes at ocean margin near Taiwan. ROC Bio FOM Committee, Bio FOM-92, 39.
 角皆静男(1987) : 海水中の化学成分の沈降除去に関する“列車と乗客モデル”。地球化学, 21, 75-82.
 角皆静男(1988) : 海洋物理科学と生物圏 : 100年後の地球を予測するために。学術月報, 41, 923-927.
 角皆静男(1991) : 加納裕二「サンゴ礁の増加と大気中二酸化炭素濃度の関係」に関するコメント。海と空, 67, 47-49.
 Tsunogai, S. and Noriki S. (1987) : Organic matter fluxes and the sites of oxygen consumption in the deep water. Deep Sea Res., 34, 755-767.
 Tsunogai, S. and Noriki S. (1991) : Particulate fluxes of carbonate and organic carbon in the oceans. Is the marine biological activity working as a sink of the atmospheric carbon? Tellus, 43B, 256-266.
 Tsunogai, S. and Watanabe Y. (1983) : Role of dissolved silicate in the occurrence of phytoplankton bloom. J. Oceanogr. Soc. Japan, 39, 231-239.

TSUNOGAI Shizuo (1993) : Carbon cycles and global warming.

豆辞典

生物生産

炭素, 窒素, リンなどの生命に必須の元素の挙動には、生物活動が関与しており、これらの物質の循環は相互に関係している。

生物生産活動のうち、植物などが光合成によって無機物を有機物に変えることを、一次生産という。人間も含めた動物の生活のすべてが一次生産による有機物に依存している点と、二酸化炭素の固定過程であるという点において、一次生産はきわめて重要である。海洋の一次生産は、外洋では微細な植物プランクトン、沿岸域ではその他に大型藻類、サンゴ礁ではサンゴの共生藻が主に担っている。また、時にバクテリアの役割が大きいという説もある。一次

生産の速度は、光や水温などの物理的条件によって規定されるが、その他にも、窒素やリンなどの栄養塩の供給によって規定されている場合もある。

一次総生産とは、ある期間に、植物の呼吸で使われる有機物を含めた光合成の総量で、一次純生産とは、植物の呼吸を上回って作られる有機物の量である。サンゴ礁の場合には、サンゴ体内の共生藻が消費した量と動物であるサンゴが消費した量とを分けにくいいため、サンゴ礁の群集全体の余剰の有機物生産量を求めて、群集純生産という場合がある。群集純生産が、サンゴ礁内における二酸化炭素の正味の固定になる。

(茅根 創)