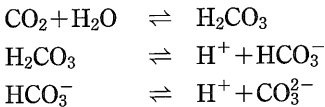


# サンゴ礁における PCO<sub>2</sub> の現場測定

北野 寛<sup>1)</sup>・斉藤紘史<sup>1)</sup>・三戸章裕<sup>1)</sup>・田村誠也<sup>1)</sup>・高橋千晴<sup>1)</sup>

## 1. はじめに

地球温暖化問題に関連して、サンゴ礁の二酸化炭素固定能力が注目され、サンゴ礁海域における炭素循環を解明するための研究が進められている。海水中の物質循環を理解するには、各種のイオンや有機物等の濃度を正確に知る必要がある。二酸化炭素は、海水中で次のように解離し、分子状態あるいは水和した二酸化炭素、炭酸水素イオン、炭酸イオンの状態で存在する。



ここで、分子状態の CO<sub>2</sub> と水和した H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は通常は区別ができないので、単に CO<sub>2</sub> と表される。

海水の二酸化炭素分圧(PCO<sub>2</sub>)は、海水中で解離していない二酸化炭素の濃度[CO<sub>2</sub>]をヘンリー定数 k で割ったもので、海水と平衡にある気体中の CO<sub>2</sub> 分圧に等しい。

$$\text{PCO}_2 = [\text{CO}_2] / k$$

PCO<sub>2</sub> は、大気中から海水中への CO<sub>2</sub> の溶け込みに関連する海水の重要な指標である。

PCO<sub>2</sub> の測定には、海水を気体と平衡させて CO<sub>2</sub> 分圧を直接測る方法と、化学平衡を利用して pH や他の物質の濃度から間接的に測定する方法がある。

直接測定する方法の代表的なものに、海水をシャー状にして空気と接触させる平衡器を使い、その空気中の CO<sub>2</sub> を非分散赤外線濃度計 (NDIR) で測定する方法がある。この方法は、外洋で PCO<sub>2</sub> を精密測定するために使用されており、精度が高いことが特徴であるが、装置が大型で、大量の海水試料を使用するもので、サンゴ礁域のような浅海での測定には不向きである。

間接的な測定法は、海水の pH とアルカリ度を測

定し、炭酸の酸解離定数などを使って PCO<sub>2</sub> を求めるものである。アルカリ度の測定は化学分析によるものであり、この方法は測定を自動化したり、連続測定にすることが難しい。

サンゴ礁海域の PCO<sub>2</sub> 測定装置に要求される条件としては、軽量、小型の装置で連続自動測定のできることを、その場測定のできることを、等である。計量研究所では気体透過膜を用いた構造の簡単な平衡器による PCO<sub>2</sub> の直接測定法の研究を行っている。この方法でサンゴ礁海域の PCO<sub>2</sub> が現場測定できる装置の開発を進めている。以下に、その原理と測定法の具体例を紹介する。

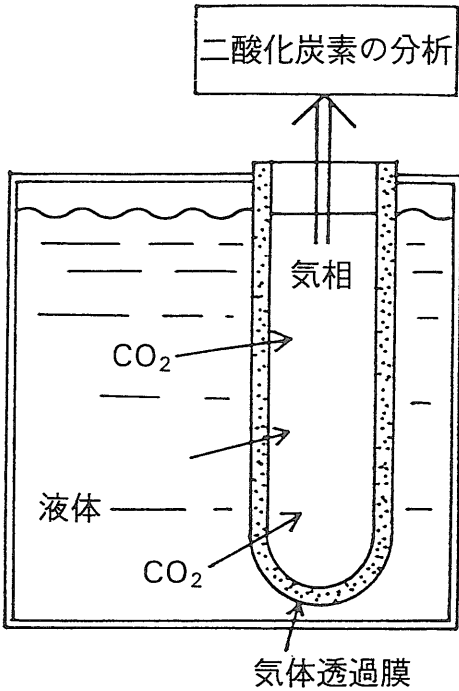
## 2. 気体透過膜による測定の原理

気体は容易に透過させるが液体は透過させない膜(気体透過膜と呼ぶ)を用いた、液体中の CO<sub>2</sub> 濃度測定の原理を第1図に示す。試料液体と気相を気体透過膜を介して接触させることにより、液体中の CO<sub>2</sub> は膜を透過して気相中に入り、または逆に気相中の CO<sub>2</sub> が液体中に入り、液体中と気相中の CO<sub>2</sub> が溶解平衡に達する。この時の気相中の CO<sub>2</sub> 分圧を適当な分析計により測定することによって、液体中の PCO<sub>2</sub> を知ることができる。なお、この分析計としてはガスクロマトグラフや NDIR を使用することが可能である。また、透過膜内側の気体にかえて pH 指示薬を入れることによって、光学的な CO<sub>2</sub> センサを構成することができる。

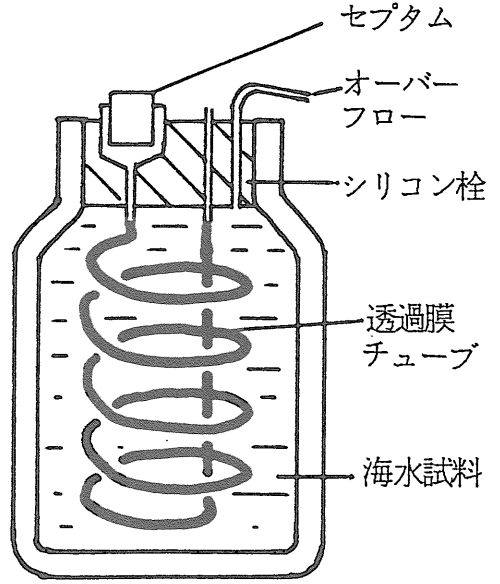
気体透過膜としては、多孔質のポリ四弗化エチレンやシリコンゴム等の CO<sub>2</sub> 透過速度の大きな材料が使用できる。気体の体積に対する膜の面積が大きくなるほど膜を介しての CO<sub>2</sub> の移動による平衡は迅速に達成されるため、以下の例では、いずれも透過膜の形状は細いチューブ状のものを採用している。

1) 計量研究所熱物性部：〒305 茨城県つくば市梅園1-1-4

キーワード：サンゴ礁、二酸化炭素、計測技術、気体透過膜



第1図 気体透過膜による測定の原理



第2図 ガスクロマトグラフ-気体透過膜による PCO<sub>2</sub> 測定の容器

### 3. ガスクロマトグラフによる方法

ガスクロマトグラフは、気化させたサンプルを充填材を詰めたカラムを通して分離させ、検出、定量する方法である。CO<sub>2</sub> の分析ではポーラスポリマービーズを充填したカラムを使い、メタナイザにより CO<sub>2</sub> をメタンに還元し、水素炎イオン化検出器で検出するのが一般的である。

ガスクロマトグラフの特徴は、気体のサンプルについては少量 (<1 mL) で精度良く測定できることであるが、検出器に水素や空気、キャリアガスとして窒素等を必要とし、また、装置自体が小さくないため、可搬形の装置とすることが難しいので、現場測定よりは、実験室での分析に適している。

第2図は、ガスクロマトグラフを用いて海水試料の PCO<sub>2</sub> を測定するための平衡器の一例である (北野ほか, 1992)。本体は100~250 mL の瓶で、シリコン栓に内径1 mm、外径2 mm、長さ70 cm 程度の透過膜チューブとゴム栓(セプトム)をつけた構造である。試料海水を瓶にいれ、チューブのついたシリコン栓を取り付けて、2分程度放置することによって、海水中の CO<sub>2</sub> とチューブ内の CO<sub>2</sub> 分圧

が平衡に達する。この時シリンジでチューブ内の気体を採取してガスクロマトグラフで分析することによって PCO<sub>2</sub> を測定できる。

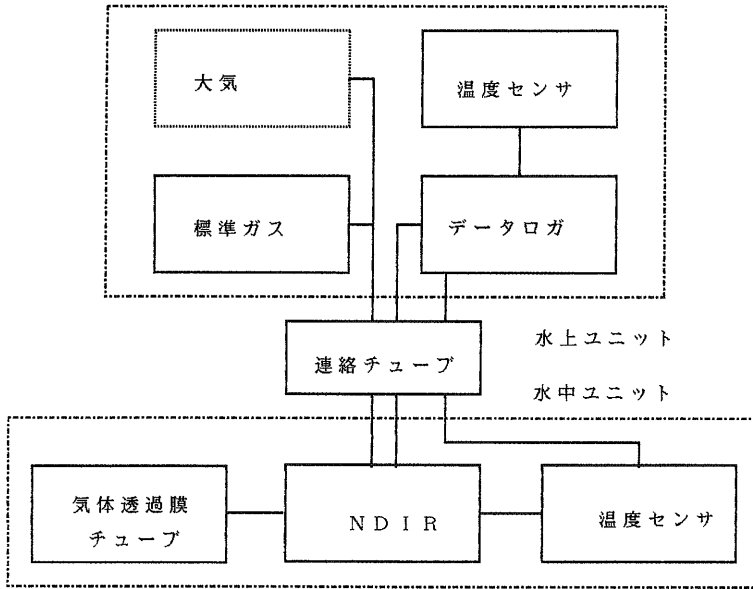
ガスクロマトグラフ法による海水中の PCO<sub>2</sub> 測定の精度は、1%程度が可能である。海水を空気中に取り扱うことによって CO<sub>2</sub> が試料中へ溶解することや、チューブの端から CO<sub>2</sub> が溶解することによる PCO<sub>2</sub> の変化は1.5 ppm 以下であり、海水を空気中に取り扱っても測定精度に与える影響は少ない。

ガスクロマトグラフ法ではサンゴ礁域で PCO<sub>2</sub> を連続測定することはできないが、100 mL 程度の少量の海水試料が実験室に運べれば、比較的簡単に測定することができる。

### 4. NDIR を用いた連続自動計測法

サンゴ礁などの浅い海域における海水中 PCO<sub>2</sub> の連続測定のために、NDIR を用いた自動計測システムを開発試作して、予備的な性能試験を実験室および茨城県那珂湊港において行った。結果の詳細については他の機会にゆずり(斉藤ほか, 1993)、ここでは本システムの概要について述べる。

非分散型赤外線濃度計 NDIR は、プリズムなどの波長分散素子を用いない、赤外線吸収によるガ



第3図  
NDIR-気体透過膜による自動計測システムの概略ブロック図

ス濃度計で、帯域フィルタや波長選択性検出器によってガスの選択性を持たせている。波長選択性検出器として、被測定ガスと同一のガスを封入し、コンデンサマイクロフォンなどにより光吸収による気体の膨張を検出する方式のものが多く用いられているが、小型化がやや困難で、振動に弱いなどの欠点があり、現場測定用には固体検出器(半導体素子、焦電素子、ボロメータなど)を用いたものが適している。

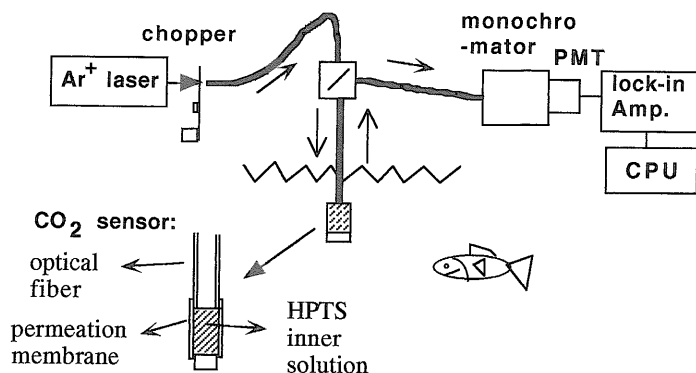
第3図は試作した本システムのブロック図で、水中ユニットと水上ユニットおよび連絡チューブから構成される。水中ユニットはNDIR、海水温度センサ、ポンプ、ソレノイドバルブなどを組み込んだ耐水容器とこれに外付けされた気体透過膜チューブで構成され、水上ユニットはデータロガ、大気温度センサ、ソレノイドバルブ、ポンプ詰め標準ガス(ゼロガス、スパンガス)、バッテリー電源などで構成される。連絡チューブには電気系のケーブルとガス系の配管が収納されている。水中ユニットの形状は直径約23 cm×高さ26 cmの円筒形(気体透過膜チューブを除く)で、重さは約12.5 kgである。NDIRは一光束方式の24VAC 駆動形(米国、バルトロニクス社製)を用いた。検出器の種類、フィルタの中心波長など、仕様の詳細は明らかにされていない。本システムの機能として、ICメモ리카ード上のプログラムによって、標準ガスを用いた定期校正、大気中CO<sub>2</sub>濃度、海水中PCO<sub>2</sub>、気温、海水

温度などの諸量の測定とそのデータ集録を行うことができる。本システムは、気体循環式のため脱水器を用いていないので、水蒸気による干渉の補正が必要である。本システムは小型、軽量がおもな特徴であるが、NDIRは一般に周囲温度の影響が大きいので、これを水中ユニット内に収納してその影響を小さくしていることも特徴の一つである。また、気体透過膜を用いる方法は、シャワー方式で問題となる飛沫によるNDIRの窓板の汚れがないなどの点が優れている。

### 5. 光ファイバを用いたPCO<sub>2</sub>センサ

この項では、環境レベルの水中のPCO<sub>2</sub>の連続測定を可能にするため、光ファイバを用いたセンサの開発を目指して基礎的な実験を行っている(三戸, 1992)、その概要について述べる。特に、サンゴ礁海域など生物活動の盛んな表層水中のCO<sub>2</sub>濃度の測定を考え、0~500 ppmを10 ppm程度の精度で測ることを目標とした。また、光ファイバセンサの実用化により、船舶に搭載して鉛直分布の観測を行うことや、係留ブイに組み込んで海洋中CO<sub>2</sub>濃度の無人観測を可能にすることが期待される。

センサ部は、第4図に示すように、気体透過膜と蛍光色素溶液(pH指示薬)から構成される。センサの原理を簡単に述べると、気体透過膜を通して外部の水中のCO<sub>2</sub>が色素溶液中に入り、溶液中の



第4図  
光ファイバを用いた PCO<sub>2</sub> センサ

CO<sub>2</sub> 分圧が外部と等しくなったところで平衡になる。CO<sub>2</sub> の溶解込みによる pH の変化に応じて蛍光の強度が減少し、この蛍光強度から水中の CO<sub>2</sub> 濃度を知ることができる。蛍光色素は 1-hydroxypyrene-3,6,8-trisulfonate (HPTS) を水溶液 (~10<sup>-4</sup> mol/L) として用いた。感度よく、かつ、応答時間の短かい、最適な条件を得るために、NaHCO<sub>3</sub>、および、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> で pH の調整を行った。色素は、溶液状態で使用する方が再現性が確保し易く、また、理論的に pH や蛍光強度を計算し易い。そのため、気体透過膜として多孔質ポリ四弗化エチレン製のメンブランフィルタチューブ(内径 1 mm, 外径 2 mm, 孔径 1 μm) 内に HPTS 溶液を固定し、光ファイバの先端に取り付けたものを使用した。気体透過膜を介して気体が平衡に達する時間は数分であるが、色素溶液に溶解込み平衡に達する時間はもっと長く、これが律速となり全体の応答時間を決めている。

実験室で行っている装置の構成を第4図に示す。励起光源は、二波長励起用の波長連続のハロゲンランプと空冷のアルゴンレーザを用意したが、現在のところ単一波長のレーザ光源を使用している。チョップにより変調された光はレンズにより光ファイバに導入され、センサ部を励起する。色素からの蛍光は光ファイバを戻り、半透鏡により別のファイバに導かれ、蛍光強度の最大波長付近の光のみ光電子増倍管で検出する。信号は、ロックイン増幅された後、マイクロコンピュータで処理される。応答時間は、0-100 ppm の CO<sub>2</sub> 濃度の変化に25分程度、400 ppm 付近では、3分程度である。

現場の測定に、このような方法を実際に適用するには、ファイバセンサを再現性のあるものにする必要がある。光源の強度変化、センサ部の変化、温度など周りの環境の変化による誤差を無くし、また

は、補正し、蛍光測定の再現性をよくすることが重要である。問題解決のため、現在、二波長を励起光とした蛍光測定を試みている。また、水中の深い部分を測定するには、水圧に十分耐え得る透過膜も必要となってくる。

## 6. おわりに

気体透過膜を用いた PCO<sub>2</sub> の測定は、平衡器の構造が簡単なことから、サンゴ礁域のような大型の計測装置を持ち込めない環境での PCO<sub>2</sub> の直接測定に適していると言える。特に NDIR 法は長時間の連続、自動測定が可能な PCO<sub>2</sub> モニタを作ることができる。また、光ファイバを用いた方法は、現状ではいくつかの解決すべき技術課題があるが、測定が困難な PCO<sub>2</sub> の鉛直分布などが容易に測定できるものと期待される。ガスクロマトグラフ法は現状では室内測定に相当であることがわかっているが、今後、サンゴ礁で使用できるポータブルのガスクロマトグラフが開発されれば、現場における PCO<sub>2</sub> 測定に大きな寄与ができるものと思われる。

## 文 献

- 北野 寛・田村誠也・斉藤紘史・三戸章裕・高橋千晴(1992): 海水中二酸化炭素濃度の GC による測定。日本分析化学会第41年会講演予稿集, p197.
- 三戸章裕(1992): 光ファイバを用いた環境水中 CO<sub>2</sub> 濃度センサの試作。センサ技術, 12, 46-50.
- 斉藤紘史・田村誠也・北野 寛・三戸章裕・高橋千晴(1993): 沿岸海域における海水中二酸化炭素分圧(PCO<sub>2</sub>)の NDIR を用いた自動計測システムの開発。第54回分析化学討論会講演要旨集, 627-628.

KITANO Hiroshi, SAITO Hiroshi, MITO Akihiro, TAMURA Nobuya and TAKAHASHI Chiharu (1993): Methods for PCO<sub>2</sub> measurement in coral reef.