CO2溶解水のpH指示値の時間遅れ

大阪支所	*綾	威雄、	山根	健次
環境エネルギー研究領域			小島	隆志
海上技術安全研究領域			中島	康晴
東大海洋研			中山	典子
モンテレー湾海洋研究所 P.G. I	Brewer.	E.T Pe	eltzer. P.	Walz

1. まえがき

温暖化抑制効果の大きな CO₂ 海洋隔離の実現に は、海洋環境への影響評価が課題となっている⁽¹⁾。 当所が研究している貯留法⁽²⁾では、深度 3500m 以 深の貯留サイト近傍の低 pH 化を、もう一つの有望 な中層溶解法⁽³⁾では、深度 2000 m程度の海中に放 出された CO₂ 液泡の溶解に伴う広大な海域の低 pH 化を、それぞれ精度よく評価する必要があると考え られてきた。

一方、海洋生物への影響は、同じ pH レベルであ っても、CO₂ 溶解水の場合の方が大きいことが分か ってきた⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。にもかかわらず、CO₂ 貯留実験で は、計測の手軽さもあって、pH センサによる pH の低下を測定し⁽⁷⁾、CO₂ 濃度と pH の関係から溶解 CO₂の影響を評価する方法が採られてきた。

ところが、モンテレー湾海洋研究所とベルゲン大 学と共同で行った CO₂ 貯留共同実海域実験(OACE: Ocean Abyssal Carbon Experiment)において、予想に 反し、pH 変化をもたらす水和反応が CO₂ 溶解拡散 と同等かそれより遅いことが分かった⁽⁸⁾。このこと は、pH 計測値から CO₂ 濃度を決定することは難し いことを意味しており、CO₂ 海洋隔離の環境影響を 正確に評価するには、直接 CO₂ 濃度を計測するこ との重要性を示唆するものである。

そこで、CO₂ 海洋隔離評価に役立てることを目的 として、CO₂ 溶解水の pH 指示値の時間遅れについ てこれまでに判明した事実を整理することとする。

2. pH 化学反応

CO2 溶解に伴って pH の低下、即ち水素イオン濃度の増加をもたらす水和反応は次の2 段階からなると考えられている。

$$H_2O_{(aq)} + CO_2_{(aq)} \Leftrightarrow H_2CO_3_{(aq)}$$
(1)

$$H_2CO_3(_{aq}) \Leftrightarrow HCO_3^-(_{aq}) + H^+(_{aq})$$
(2)

式(1)で示される非イオン反応は 74kJ/mol の吸熱を 伴い、ゆっくりと進行する⁽⁹⁾。また、イオン反応は 式(2)の後、

$$HCO_{3}(aq) \Leftrightarrow CO_{3}(aq) + H^{+}$$
(3)

へと進行する反応も考えられるが、実際はさらなる 水素イオン生成をもたらす反応(3)はほとんど生じ ない。

3. 化学反応を伴う拡散現象

CO₂ 海洋隔離で扱う化学反応は、CO₂ 濃度が一様 な海水中ではなく、CO₂ が溶解拡散する非定常過程 と重なって進行する。つまり、化学反応を伴う拡散 現象を扱う必要がある。そこで、対象とする化学反 応が 1 次のオーダー(反応速度が微量物質[本報告 の場合、CO₂]の濃度に比例する)で表すことがで きると考えると、現象全体は次のような式で表され る⁽¹⁰⁾。

$$\frac{\partial C_{\text{co2}}}{\partial t} = D_{\text{co2-H20}} \nabla^2 C_{\text{co2}} + k C_{\text{co2}}$$
(4)

ここで、*C*_{co2}: CO₂モル濃度、*D*_{co2+H20} : CO₂-海水間 の拡散係数、*k*: 一様化学反応係数。

化学反応が拡散現象より十分速いときは、式(4) の右辺第2項を省略した、通常の拡散方程式を解く こととなる。しかし、本研究では、逆に化学反応が 支配的な場合を考える必要がある。つまり、

$$\frac{\partial C_{\text{CO2}}}{\partial t} = k C_{\text{CO2}}$$
(5)

を扱うこととなる。

さらに、実験で計測するのは、水素イオンモル濃 度を $[H^+]$ として $log(1/[H^+])$ で定義される pH であ ることから、式(1)と(2)が非定常となった場合の $[CO_2]$ と $[H^+]$ の時間依存性が必要となる。これを理 論的に求めることは容易ではないため、実海域実験 の一部として以下の実験を行った。

4. 実験方法

図1にモンテレー湾沖で行われた pH 反応速度実 験で使用された装置を示している。左側のセルに挿 入されているのが pH 電極で、中央に循環ポンプが 配されている。その右側に二つの制御弁が設けられ ている。さらに右にある上下逆さまの透明容器は、 実験深度では海水より軽くなる液体 CO2 を一時保 持するためのものである。最も右にある矢筒に入っ ているのは、海水取り入れラインである。この取り 入れ口から、バックグラウンド海水や液体 CO2 下 方の CO2 リッチな海水を取り入れられる。さらに、 中央下方には、比較実験として別の酸(HCl)を pH セルに注入するためのプラスチック製注射器が見え る。セルの容積は約 460ml で、ROV(Remotely Operated Vehicle) のコントロール下にある上記バル ブを遠隔開閉することにより、1000m 以浅の任意 の深度で実験が可能となっている。HCI による比較 実験は、0.008N HCl / 0.5N NaCl 溶液 900 µL を注 射器からセル内に注入することによりなされた。

図2はデータ収録装置に示される映像例(900µL の0.008N HCl 溶液を注入した場合)を示している。 画面上を左から右に変化するデータから、pH が HCl 溶液の注入と同時に定常値の 8.55 から、8.4 程度ま で急変することが示されている。その直後、8.5 程 度まで回復し、その後、5 分ほどかけてゆっくりと pH が低下することが分かる。このゆっくりとした pH 変化が本研究で問題としている pH 変化の時間 依存性を示している。ほぼ定常値に達した5分後に バルブを数回開閉することによりセル内をフラッシ ュした。フラッシュ開始直後に見られる pH の変動 は、バルブ間の死水域に残っていた低 pH 海水の排 出に伴うものである。pH の安定化を待ち、次の実 験が行われた。

CO2による pH 反応速度の計測実験は、約 1.0L の 液体 CO2 を溜めることのできる上下逆さまのポリ カーボネイト製透明容器が使われた。液体 CO2 の



図1 モンテレー湾沖の実験で使用されたpH 反応速度測定装置



図2 データ収録装置のモニター画面例

下面には、HCO₃イオンをメインとする高濃度 CO₂ 海水が溜まっており、ここに海水取り入れチューブ を ROV のロボットアームを使って挿入する。次に、 バルブの開き循環ポンプを運転しながら素早くバル ブを閉じると少量の CO₂高濃度海水が pH セル内に 注がれる。

実海域実験は、2004 年 1 月にモンテレー湾の深 度 1000m 以内の海域で行われ、pH 反応速度の計測 は、深度 1000m、500m と 100m で実施した。また、 比較のため、大気圧下の実験室実験も行った。

5.実験結果と考察

最初の実験は深度 1000m で行われた。図3は、 前述の HCl 溶液 900 μL を計測セル内へ注入した際 の pH 時間変化を示している。実験は同条件で繰り 返し3回行われた。図3から分かるように、HCl 溶



図3 HCI 溶液を注入した際のセル内 pH 変化例

液注入と同時に、高濃度 HCl 水が pH センサに達し、 pH 値が急速に低下し、その直後、pH 値がかなり回 復する。その後、ゆっくりと平衡状態へと向かうこ とが分かる。このような基本過程は3回とも同じ結 果となったが、詳しく見ると、平衡に要する時間が 若干異なっている。これは、バルブ間に残っている 海水の洗浄が十分でなかったために実験ごとに平衡 時間に若干の違いが生じたものと考えられる。

HCI 溶液注入実験終了後、CO₂ 溶解海水注入実験 を行った4回行った。図5は、HCIの場合と同様、 CO₂ 高濃度海水が注入された直後、おおきな pH 低 下が現れる。しかし、HCI の時のような pH の回復 は生ぜず、pH の極小値からゆっくりと平衡へと向 かう。この時、下降曲線となる HCI とは異なり、pH は上昇カーブを描く。つまり、逆方向から平衡状態 に近づくことが分かる。

一方、深度 3000m 以深の実海域実験において、pH 平衡時間が非常に短いデータが得られていたことか ら、pH 平衡時間の圧力依存性を明らかにすべく、 深度 1000m と同様の実験を深度 500m, 100m および 大気圧下で行った。しかし、これらの実験が拡散プ ロセスを含んでいるため、その影響の除去が十分で なく、これまで明確なデータは得られていない。

次に、pH 平衡過程を次の指数関数

(for HCl) $pH = pH_0 + \Delta pH \cdot exp(-t/\tau)$ (6-1)

(for CO₂) $pH = pH_0 + \Delta pH[1-exp(-t/\tau)]$ (6-2)

(pH₀: pH 初期値, ΔpH: pH 変化幅, τ: 時定数) で近似した場合の半減期(ln2·τ) 求めた。



図5 HCl 注入時の pH 平衡過程例(深度 500m) pH₀ = 7.613, Δ pH = 0.012, τ = 38.5 s



図6 CO₂ 注入時の pH 平衡過程例(深度 500m) pH₀ = 7.395, ΔpH = 0.071, τ = 76.9 s

図5と図6は、それぞれ、HCl と CO₂ 溶解海水 を注入した際の pH 平衡過程例を示している。

温度 (℃)	深度 (m)	半減期 (sec)	回数	備考
4.2	実験室	187	1	HCl 溶液・実験室
9.0	実験室	100	1	HCl 溶液・実験室
11.7	実験室	87	1	HCl 溶液・実験室
13.8	実験室	69	1	HCl 溶液・実験室
10	100	57	3	HCl 溶液・実海域
6	500	29	3	HCl 溶液・実海域
6	500	49	3	CO ₂ 溶解海水·実海域
4	1000	46	4	CO ₂ 溶解海水・実海域

表1 pH変化半減期データ

表1は、実海域実験および実験室実験において得 られた pH 平衡過程データを基に求めた平衡過程半 減期を示している。表から、深度 500m と 1000m における CO₂ 溶解による pH 変化半減期は、50 秒 近くあることが分かる。また、実験室におけるデー タから、高温ほど化学変化が速くなることが分かる。 また、HCl 溶液のデータから、圧力が高くなるほど pH 反応が速くなる傾向が見られるが、CO₂ 溶解海 水については深度 500m と 1000m の実海域実験だ けであり、ハッキリとした傾向は分からない。

まとめ

CO₂海洋隔離に伴う海洋環境への影響評価に使われる pH 変化について、その反応速度を実海域実験を通して調べたところ、平衡過程の半減期は深度500m と 1000m で 50 秒近くもあることが分かった。これは、pH 変化は瞬時に平衡に達しているとの従来の仮定では十分な精度で CO₂の溶解速度を予測することが難しいことを示している。この事実は、pH 指示値から CO₂ 濃度の正確な予測は難しいことも意味している。また、生態系への影響は、pH 変化よりも CO₂ 濃度の方が大きいという最近の研究結果と重ね合わせると、直接 CO₂ 濃度を計測することの重要性が増してきたといえる。

また、HCl 溶液の場合は、高深度(高圧力)となる ほど pH 平衡時間は短くなる傾向が見られるが、CO₂ については未だ十分なデータが得られていない。

謝 辞

本研究は(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構支援の国際共同研究(NEDO Grant)課題「CO2深海実験」の一環として実施された。ここに、感謝の

意を表します。

文 献

- (1) 大隅多加志, CO2の海洋隔離, 月刊海洋, **33-11**, pp. 764-766 (2001).
- (2)山根健次,綾威雄,地球温暖化対策としての CO2海洋処理技術の展望,日本舶用機関学会誌, 33-2, pp. 92-97 (1998).
- (3) Ozaki, M., Ohsumi, T., Masuda, S., Dirution of Released CO₂ in Mid Ocean Depth by Moving Ship, in *Greenhouse Gas Control Technol.*, ed. B. Eliasson (Elsevier Science), p. 275-280 (1999).
- (4) Tamburri, M.N., et al., A Field Study of the Effects of CO₂ Ocean Disposal on Mobil Deep-sea Animals, Marine Chemistry, **72**, pp.95-101 (2000).
- (5) 石丸隆, 生物に対する CO2の影響, (文献(1)と 同書), pp. 785-790 (2001).
- (6) 綾威雄他、回収二酸化炭素の深海底貯留法の 評価に関する研究,海上技術安全研究所報告,
 1-6, pp.417-441 (2001).
- (7) Brewer, P. G., et al., Small-scale Field Study of an Ocean CO₂ Plume, *Journal of Oceanography*, **60**, pp.751-758 (2004).
- (8) Nakayama, N., Peltzer, E.T. Walz, P., Brewer, P.G., First Results from a Controlled Deep-sea CO₂ Perturbation Experiment: Evidence for Rapid Equilibration of the Oceanic CO₂ System at Depth, *Journal of Geophysical Research-Oceans* (in press).
- (9) Magid, E., Turbeck, B.O., The Rate of Spontaneous Hydration of CO₂ and the Reciprocal in Nutral Aqueous Solutions Between 0° and 38°, Biochim. Biophys. Acta, 165, pp. 515-524 (1968).
- (10) Bird, R. B., et al., Transport Phenomena, p.598John Wiley & Sons, Inc. (1960).