

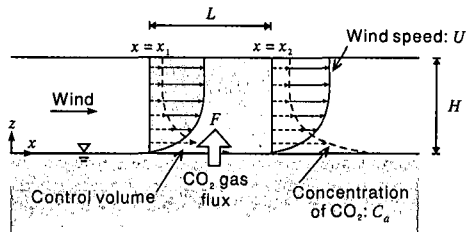
風波気液界面を通しての二酸化炭素交換量の測定

津 守 博 通*・杉 原 裕 司**・増 田 章***

風波気液界面における局所的な CO_2 交換係数 k_L を評価するための風洞水槽実験を行った。ある吹送距離の気流側に検査体積を設定し、その検査体積の CO_2 収支を測定することによって気液界面の CO_2 フラックスを算定した。水中の水和 CO_2 を正確に見積もるために、疎水性多孔質膜チューブから成る気液平衡器を用いて溶存 CO_2 濃度の測定を行った。本実験で得られたある吹送距離における局所的な k_L は、従来のデータと比べて相対的に大きな値を取ることがわかった。また、バルク領域の溶存 CO_2 濃度の時間変化から水槽全体の平均的な k_L を算定した。局所的な k_L と水槽平均された k_L の差異はかなり大きいことが明らかになった。

1. 緒 論

風波気液界面における気体交換を定量化することは、大気海洋間の CO_2 フラックスを評価する上で重要な課題である。これまで室内実験や現地観測において、 CO_2 交換係数 k_L の測定が行われてきたが、その測定方法は十分に確立されておらず、測定値も研究者ごとに大きなばらつきが見られる。水中の溶存炭酸物質のうち、大気中の CO_2 と交換可能な化学形は水和 CO_2 である。水和 CO_2 濃度を計測するためには、気液平衡器を用いてこの濃度と気液平衡状態の気体をつくり、この気体の CO_2 分圧から水中の溶存 CO_2 濃度を評価することが多い。Ocampo-Torres ら (1994) は、バブル式の気液平衡器を用いて溶存 CO_2 濃度を測定し、風洞水槽における k_L を算定した。しかし、彼らはバルク領域の溶存 CO_2 濃度の時間変化から k_L を評価しているため、得られた k_L は水槽全体の平均的な値となっている。そのような場合、どの吹送距離における摩擦速度や波浪特性量と k_L を結びつけて良いかわからないという本質的な問題が生ずる。室内実験の代表的なものとして、Komori ら (1993) の研究がある。彼らは、風洞水槽を用いてある吹送距離における局所的な k_L の算定を行った。しかしながら、彼らは水中の溶存 CO_2 濃度の測定に全炭素計を使用しており、炭酸水素イオン等まで含めた全炭酸の値から溶存 CO_2 濃度を推定している。したがって、彼らの算定した k_L は定量的に問題があるように思われる。このような背景から、本研究では気液平衡器による溶存 CO_2 濃度測定システムを用いて風洞水槽における気流側、水側の CO_2 濃度の同時測定を行い、ある吹送距離における CO_2 フラックスを高精度で測定する実験を行った。得られた実験値に基づいて局所的な CO_2 交換係数 k_L を評価し、その摩擦速度依存性について従来のデータとの比較・検討を行った。



図—1 CO_2 フラックスの算定方法の概念図

2. 実験方法およびデータ解析

ある吹送距離における局所的な k_L を算定するために、本研究では Komori ら (1993) に倣って水槽内に検査体積を設定し、その検査体積の CO_2 収支を測定することによって気液界面の CO_2 フラックスを算定する。図—1 に本研究で用いた CO_2 フラックスの算定方法の概念図を示す。風洞水槽の吹送距離 $x=x_1 \sim x_2$ 区間に設定された検査体積の両端における平均風速および平均 CO_2 濃度の鉛直分布を用いて、次式から CO_2 フラックス $F (\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})$ を求めることができる。

$$L \cdot F = \int_0^H U \cdot C_a dz \Big|_{x=x_2} - \int_0^H U \cdot C_a dz \Big|_{x=x_1} \quad \cdots (1)$$

ここで、 $U (\text{m s}^{-1})$ は平均風速、 $C_a (\text{mol l}^{-1})$ は気流側の平均 CO_2 モル濃度、 H, L はそれぞれ検査体積の高さおよび水平方向長さである。また、 $z=H$ におけるフラックスは 0 と仮定されている。

図—2 に本研究で用いた実験装置の概略図を示す。実験には、長さ 17 m、高さ 0.8 m、幅 0.6 m の矩形断面を有する風洞水槽（九州大学応用力学研究所所有）を用いた。全てのケースにおいて水深は 0.39 m に固定された。予め水槽内の水を CO_2 で曝気し、水中の溶存 CO_2 濃度を高くした。曝気は水槽内の水をポンプで循環させながら途中の管路に 100% 濃度の CO_2 ガスを注入することにより行った。溶存 CO_2 分率が 10,000～20,000 ppm に達した後に曝気を終了させた。その後、送風により風波を発生させ、水側から気流側へ輸送される CO_2 フラックスを

* 学生会員 修(工) 九州大学大学院総合理工学府大気海洋環境システム学専攻

** 正 会 員 博(工) 九州大学助教授大学院総合理工学研究院

*** 理 博 九州大学教授応用力学研究所

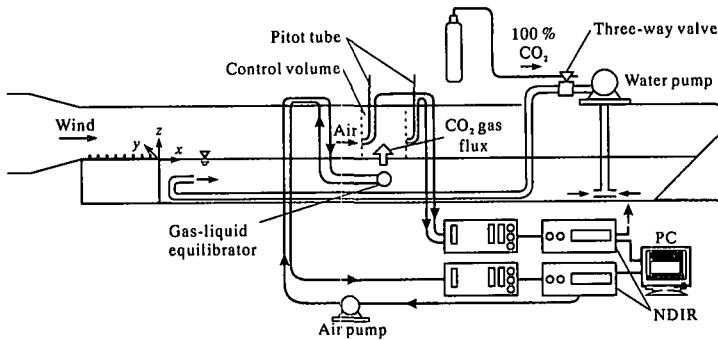


図-2 実験装置の概略図

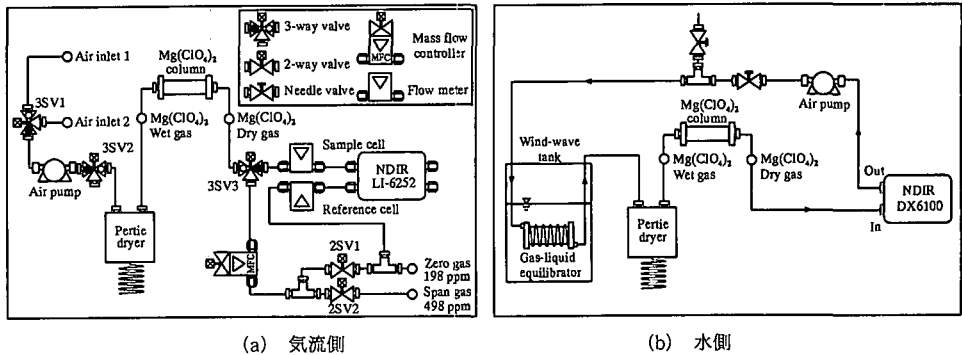


図-3 CO₂濃度測定システムの概略図

表-1 実験条件

Run No.	$U_r(\text{ms}^{-1})$	$u_{sa}(\text{ms}^{-1})$	$T_a(^{\circ}\text{C})$	$T_w(^{\circ}\text{C})$	$F(\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1})$	$\Delta p\text{CO}_2(\text{atm})$	$k_L(\text{ms}^{-1})$	$\bar{k}_L(\text{ms}^{-1})$
1	4.0	0.218	7.2	5.6	3.81×10^{-4}	2.05×10^{-2}	4.42×10^{-4}	4.97×10^{-5}
2	5.0	0.325	9.3	7.8	1.14×10^{-4}	7.84×10^{-3}	3.36×10^{-4}	5.96×10^{-5}
3	6.0	0.381	7.7	7.8	4.06×10^{-4}	1.86×10^{-2}	5.27×10^{-4}	9.98×10^{-5}
4	7.0	0.404	8.6	7.6	3.40×10^{-4}	1.74×10^{-2}	4.71×10^{-4}	1.11×10^{-4}
5	8.0	0.489	6.3	5.6	2.91×10^{-4}	1.63×10^{-2}	4.24×10^{-4}	1.40×10^{-4}
6	9.0	0.552	11.3	9.2	2.95×10^{-4}	9.66×10^{-3}	7.44×10^{-4}	1.51×10^{-4}
7	10.0	0.697	7.7	7.9	4.37×10^{-4}	5.92×10^{-3}	1.78×10^{-3}	1.68×10^{-4}
8	12.0	1.12	8.8	8.0	1.23×10^{-3}	1.59×10^{-2}	1.88×10^{-3}	2.37×10^{-4}

測定した。風洞水槽内の吹送距離 $x=9.75\sim11.75$ m の気流側に検査体積を設定し、その両端において静水面から 0.36 m までの範囲で平均 CO₂濃度および平均風速の鉛直分布の測定を行った。風速の測定にはピトー管を用いた。

図-3(a)に気流側の CO₂濃度測定システムの構成図を示す。風洞内の空気はエアポンプを用いて検査体積両端に設置されたサンプリングチューブにより採取される。検査体積の上流 ($x=9.75$ m), 下流 ($x=11.75$ m) の空気は電磁弁による流路の切り替えにより 1 分間隔で交互に採取される。採取された空気はパルチエ素子で約 0°C まで冷却され、ガス内の水蒸気を凝結させて除湿された。さらに過塩素酸マグネシウムを用いて除湿し、非分散赤外線ガス分析計 (NDIR, LI-COR LI-6252) により CO₂分率の測定を行った。CO₂濃度の測定値はサンプリング周波数 1 Hz で PC に記録された。また、NDIR は実

験条件ごとに 198 ppm と 498 ppm の CO₂校正ガスで検定された。図-3(b)に水側溶存 CO₂濃度測定システムの構成図を示す。水中の溶存 CO₂濃度の測定には、孔径約 1 μm 、空隙率約 60% の疎水性多孔質膜チューブ (住友電工ファインポリマー社製) から成る気液平衡器を用いた。本研究で用いた気液平衡器は、チューブをコイル状に巻いた円筒形をしており、直径 7.2 cm、長さ 19 cm である。検査体積直下のバルク領域の溶存 CO₂濃度を測定するために、吹送距離 $x=10.75$ m、水深 0.2 m の位置に気液平衡器を設置した。図に示すように、気液平衡器を経由する閉管路をつくり、エアポンプで空気を循環させた。閉管路内の空気は、気液平衡器を通過する間に多孔質膜を通して水中の溶存 CO₂と交換を行い、その結果管路内の空気は溶存 CO₂と気液平衡状態に達する。気液平衡器を通過した平衡ガスを除湿し、その CO₂分率を NDIR (RMT DX 6100) で測定した。溶存 CO₂濃度測定用の

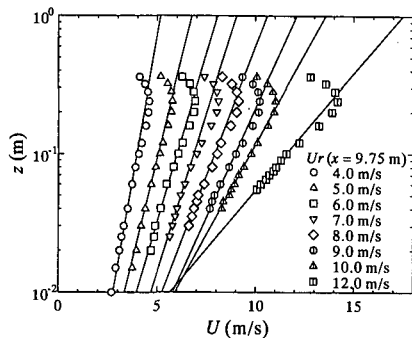
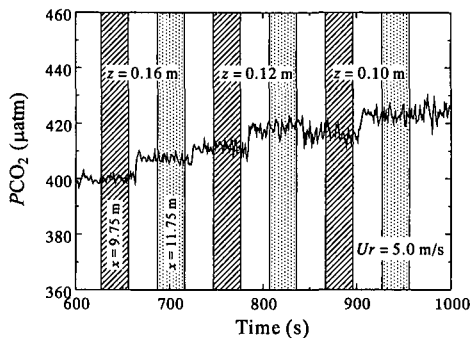


図-4 平均風速の鉛直分布

図-5 気流側 CO₂分圧の時間変化

NDIR は、50,000 ppm まで測定できるように校正されている。溶存 CO₂濃度の測定値はサンプリング周波数 1 Hz で PC に記録された。

表-1 に実験条件を示す。表中の U_r は基準風速、 u_{*a} は $x=9.75$, 11.75 m における気流側の摩擦速度の平均値である。また、表中の T_a , T_w はそれぞれ測定中における平均気温および平均水温を示す。

気流側の CO₂分圧 (atm) は、得られた CO₂分率 (ppm) に気圧をかけることにより求めた。また、CO₂分率をモル濃度 (mol l⁻¹) に変換し、式 (1) から CO₂フラックス F を算定した。水側溶存 CO₂濃度測定システムにおける閉管路内の平衡ガスの CO₂分圧 (atm) は、NDIR で得られた分率 (ppm) に水圧を加味した圧力をかけることにより求めた。水中のバルク溶存 CO₂モル濃度 C_w (mol l⁻¹) と閉管路内の平衡ガス分圧 $p\text{CO}_2$ (atm) の間には次式の関係がある。

$$C_w = S \cdot p\text{CO}_2 \quad (2)$$

ここで、 S (mol l⁻¹ atm⁻¹) は CO₂の溶解度であり、その評価には Weiss の式 (Weiss, 1974) を用いた。本研究では、式 (2) を用いて平衡ガス分圧から水中のバルク溶存 CO₂モル濃度 (mol l⁻¹) を算定した。最終的に、検査体積を設定した吹送距離における気体交換係数 k_L (m s⁻¹) は、次式を用いて算定された。

$$F = k_L (C_w - C_s) \quad (3)$$

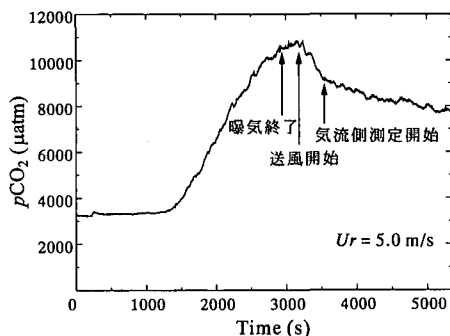
ここで、 C_s (mol l⁻¹) は水表面における気流側の CO₂分圧 PCO_{2s} (atm) と平衡状態の液相濃度であり、溶解度 S を用いて次式から求めた。

$$C_s = S \cdot \text{PCO}_{2s} \quad (4)$$

式 (2) と式 (4) から、式 (3) は次のように表すことができる。

$$F = k_L (C_w - C_s) = k_L S \Delta p\text{CO}_2 \quad (5)$$

ここで、 $\Delta p\text{CO}_2$ は気液界面を挟んでの CO₂分圧差 ($p\text{CO}_2 - \text{PCO}_{2s}$) である。表-1 に、実験で得られたフラックス F 、測定時間内における $\Delta p\text{CO}_2$ の平均値および k_L を示す。ただし、表中の k_L は実験から得られた値をシュ

図-6 溶存 CO₂分圧の時間変化

ミット数 $Sc=600$ の値に換算したものである。

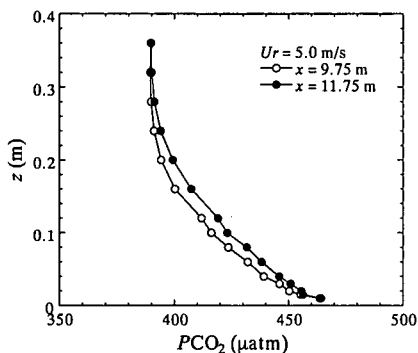
3. 実験結果および考察

図-4 に、吹送距離 $x=9.75$ m における平均風速 U の鉛直分布を示す。ここで、 z は静水面から鉛直上向きに取られた座標である。風洞には蓋が取り付けられており、その影響により約 $z=0.25$ m 以上では風速の値が小さくなっている。また、水表面近くでは十分な精度で対数分布則が成立していることがわかる。気流の摩擦速度 u_{*a} は、得られた風速分布に次式の対数分布則を適合させることにより算出した。

$$\frac{U}{u_{*a}} = \frac{1}{\kappa} \ln \frac{z}{z_0} \quad (6)$$

ここで、 κ はカルマン定数、 z_0 は粗度高さである。

図-5 に、 $U_r=5.0$ m/s における気流側 CO₂分圧 PCO_2 の時系列を示す。実験では、1 台の NDIR を用いて検査体積両端の CO₂分圧を 1 分間ごとに交互に測定しているが、管路内の空気の入れ換え時間を考慮して後半の 30 秒間のデータのみを平均濃度の評価に用いた。分圧の時系列は上流側と下流側の空気取り込みの切り替えに伴い階段状に変化し、水表面に近づくにつれて増加していることがわかる。また同じ高さにおける分圧は検査体積の上流端に比べ下流端の方が高くなっている。これは水

図-7 気流側 CO₂分圧の鉛直分布

側から気流側へ CO₂が供給されているためである。

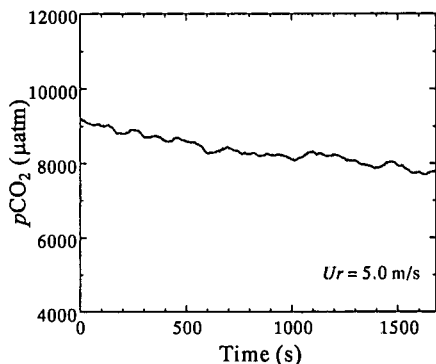
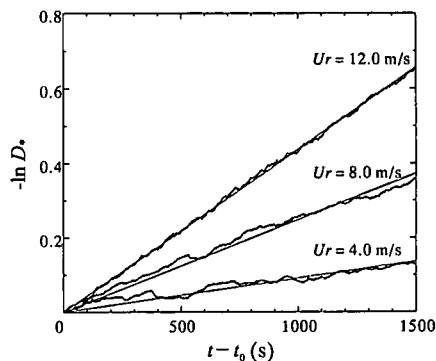
図-6 に, $Ur=5.0$ m/s における曝気開始から測定終了までの水中の溶存 CO₂分圧 pCO_2 の時系列を示す。曝気開始から約 1500 秒程度までは pCO_2 の上昇が見られないが, これは水槽の端から噴射される高 CO₂濃度の水塊が気液平衡器の位置に到達するまでに時間を要するためである。高濃度の水塊が気液平衡器に到達すると pCO_2 は徐々に増加していき, 約 3000 秒で 11,000 μatm 程度に達していることがわかる。曝気を終了させ送風を開始すると, 水中の溶存 CO₂が気流側へ輸送されることにより pCO_2 の値は徐々に減少していく。

図-7 に, $Ur=5.0$ m/s における気流側の CO₂分圧 PCO_2 の鉛直分布を示す。両者の分布ともに水表面に近づくにつれて分圧値が大きくなっていることがわかる。また, 風洞上部ではフラックスがゼロになるため PCO_2 が一様分布となり, また水表面近傍では検査体積両端の分圧差は小さくなる傾向がある。

図-8 に, $Ur=5.0$ m/s におけるフラックス測定時の溶存 CO₂分圧 pCO_2 の時間変化を示す。この図から, 水側から気流側へと CO₂が輸送されるため, pCO_2 はフラックス測定の際にゆっくりと減少していることがわかる。式 (3) を用いて k_L を算定する際に, 水中の溶存 CO₂濃度 C_w が必要であるが, 図からわかるように C_w は厳密には一定ではない。そこで本研究においては, 全測定期間中の平均値, フラックス測定開始から 1 分間の平均値 (最大値), 終了前 1 分間の平均値 (最小値) の 3 つの C_w を用いて k_L を算定した。表-1 に示された k_L は, 測定期間中の平均値を用いて評価されたものである。

式 (3) から得られる k_L は, ある吹送距離における局所的な交換係数であるが, 次式を用いて溶存 CO₂濃度 C_w の時間変化から水槽全体の平均的な交換係数 $\overline{k_L}$ を算定することができる。

$$-\ln D_* = \overline{k_L} \frac{A}{V} (t - t_0) \quad (7)$$

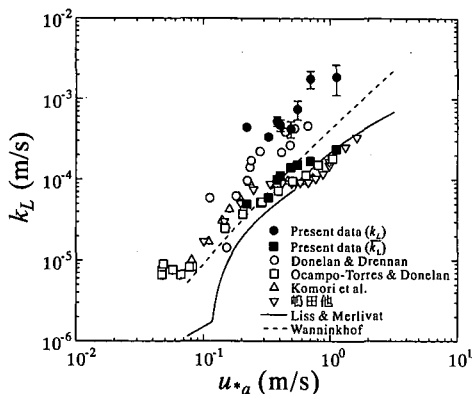
図-8 フラックス測定時の溶存 CO₂分圧の時間変化図-9 規格化濃度 D_* の時間変化

ここで, A は気液界面の面積, V は水の容積である。また, D_* は次のように表される規格化濃度である。

$$D_* = \frac{C_w(t) - C_s}{C_w(t_0) - C_s} \quad (8)$$

ただし, $C_w(t_0)$ はフラックス測定開始時刻 t_0 の濃度を示す。図-9 に, $Ur=4.0, 8.0, 12.0$ m/s における D_* の時間変化を示す。図中の直線は最小二乗法より求めた近似直線であり, この直線の勾配から $\overline{k_L}$ を算定した。表-1 に $Sc=600$ の値に換算した $\overline{k_L}$ を示す。

図-10 に, k_L と気流の摩擦速度 u_{*a} の関係を示す。図中のデータは C_w の平均値に対する k_L を表している。ここで示されているエラーバーの上限は C_w の最小値に対する k_L の値を, 下限は C_w の最大値に対する値を示している。また比較のため, 式 (7) を用いて C_w の時間変化から算定した $\overline{k_L}$ および他の研究者による室内実験や現地観測のデータも併せてプロットされている。図中の曲線は, 代表的な CO₂交換係数の実験式である Liss・Merlivat (1986) および Wanninkhof (1992) の式であり, どちらも $Sc=600$ における値を示している。ただし, Donelan・Drennan (1995) の現地観測結果, Liss・Merlivat (1986) および Wanninkhof (1992) の実験式は, 海上風速 U_{10} に対するものである。ここでは, 摩擦速度 u_{*a} に関

図-10 k_L と u_{*a} の関係

する Wu (1988) の評価式を用いて、 U_{10} を u_{*a} に変換して図中にプロットしている。摩擦速度の増加とともに k_L は上昇する傾向にあるが、同じ摩擦速度で比較した場合、本実験の k_L が他のデータに比べて相対的に大きくなっていることがわかる。また、特定の吹送距離における k_L は、 C_w の時間変化から算定した水槽平均の $\bar{k}_L$ と比べて数倍程度大きな値をとる。このことは、吹送距離によって k_L の値が大きく異なることを示している。Komori ら (1993) および嶋田ら (1998) は、本研究と同様に風洞水槽内に検査体積を設定し、 CO_2 フラックスを測定して k_L を算定している。しかし、彼らは全炭酸値から溶存 CO_2 濃度を推定していることから k_L を過小評価している可能性がある。彼らのデータが、本実験データよりも低い値になっているのはそのためであると思われる。Ocampo-Torres ら (1994) は、バブル式の気液平衡器を用いて溶存 CO_2 濃度を測定し、溶存 CO_2 濃度の時間変化から k_L を算定している。しかし、この算定方法では $\bar{k}_L$ を求めることになる。この図より、彼らのデータは本実験で式 (7) を用いて算定した $\bar{k}_L$ と比較的近い値となっていることがわかる。また、Donelan・Drennan (1995) は船上において渦相関法による CO_2 フラックスの測定およびバブル式の気液平衡器を用いた溶存 CO_2 濃度測定の現地観測を行い k_L の算定を行っている。彼らの観測では、ある吹送距離における局所的なフラックスおよび溶存 CO_2 濃度を測定したことになっており、本実験と類似した状況にあるものと考えられる。そのために、彼らの結果は本実験の結果と比較的近い値を示しているものと思われる。本実験の結果と Donelan・Drennan (1995) の観測結果は、Liss・Merlivat (1986) および Wanninkhof (1992) の実験式よりもかなり大きな値を示しており、このことは実海洋の交換係数を算定する上で無視できないように思われる。

4. 結 論

本研究では、疎水性多孔質膜チューブから成る気液平衡器を用いて、風洞水槽における CO_2 交換係数 k_L の算定を行った。本研究で用いた気液平衡器は、曝気開始から CO_2 フラックス測定終了までの溶存 CO_2 分圧の変化を十分な応答速度で捉えることができた。本研究で得られた特定の吹送距離における k_L は従来のものよりも比較的大きな値を示した。また、溶存 CO_2 濃度の時間変化から水槽全体の平均的な交換係数の算定を行い、評価方法の違いによる交換係数の差異を明らかにした。風波特性量を用いて k_L のパラメタリゼーションを行う上では、同じ吹送距離における風波特性量と k_L を対応させる必要がある。したがって、高精度の k_L の実験式を提示するためには、本研究のような k_L の吹送距離依存性を考慮した測定方法を用いる必要があるものと考えられる。

本研究を行うにあたり、九州大学松永信博教授には貴重なご助言を頂きました。また実験の遂行にあたり、九州大学応用力学研究所鳥谷隆助教授、丸林賢次技官、石橋道芳技官、日本環境計測(株)片山博之博士にご協力頂きました。本研究の一部は、科学研究費補助金(若手研究(B) 代表者: 杉原裕司, 基盤研究(A) 代表者: 増田章, 基盤研究(A) 代表者: 角野昇八)の援助の下で行われました。記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 嶋田隆司・三角隆太・小森 悟 (1998): 気液界面を通しての炭酸ガスの物質移動係数に及ぼす海水の効果, 日本機械学会論文集中 (B 編) 64 巻, 621 号, pp. 1470-1477.
- Donelan, M. A. and W. N. Drennan (1995): Direct field measurements of the flux of carbon dioxide, Air-Water Gas Transfer, edited by B. Jähne and E. C. Monahan, AEON, pp. 677-683.
- Komori, S., R. Nagaosa and Y. Murakami (1993): Turbulence structure and mass transfer across a sheared air-water interface in wind-driven turbulence, J. Fluid Mech., Vol. 249, pp. 161-183.
- Liss, P. S. and L. Merlivat (1986): Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis, The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling, edited by P. Buat-Ménard, D. Reidel, pp. 113-127.
- Ocampo-Torres, F. J., M. A. Donelan, N. Merzi and F. Jia (1994): Laboratory measurements of mass transfer of carbon dioxide and water vapor for smooth and rough flow conditions, Tellus, Vol. 46 B, pp. 16-32.
- Wanninkhof, R. (1992): Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, J. Geophys. Res., Vol. 97, pp. 7373-7382.
- Weiss, R. F. (1974): Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas, Mar. Chem., Vol. 2, pp. 203-215.
- Wu, J. (1988): Wind-stress coefficients at light winds, J. Atmos. Oceanic Technol., Vol. 5, pp. 885-888.