

砕波に伴う水中への 二酸化炭素輸送に関する研究

TRANSPORT OF CARBON DIOXIDE UNDER BREAKING WAVES

猿渡亜由未¹・渡辺康太²・大塚淳一³・渡部靖憲⁴

Ayumi SARUWATARI, Kota WATANABE, Junichi OTSUKA and Yasunori WATANABE

¹ 正会員 博(工) 北海道大学 工学研究科(〒060-8628 札幌市北区北十三条西八丁目)

² 正会員 町田市役所(〒194-8520 東京都町田市巾町1-20-23)

³ 正会員 博(工) 寒地土木研究所(〒062-8602 札幌市豊平区平岸一条三丁目1-34)

⁴ 正会員 博(工) 北海道大学准教授 工学研究科(〒060-8628 札幌市北区北十三条西八丁目)

The concentration of carbon dioxide from gas to water phases under breaking waves and resulting pH transitions were measured. We investigated the dependence of the gas transfer on the breaker type, liquid media and water temperature. Gas transfer velocity was also calculated based on the measured concentration of carbon dioxide. In our experiment, the carbon dioxide was enhanced to resolve in the surf zone, and the maximum concentration was observed in the bore region. The transfer velocity of carbon dioxide is found to depend on the breaker type, liquid media and temperature. pH of sea water is always higher at any locations than that of freshwater, and the rate of carbon dioxide for dissolved inorganic carbon significantly increases especially in the bore region.

Key Words: Breaking waves, air-sea gas exchange, gas transfer velocity, carbon dioxide, sea water, water temperature.

1. はじめに

今後も増加が予測されている温室効果ガス、二酸化炭素の海洋への取り込みに関して数多くの研究がなされてきた¹⁾。現在の大気-海洋間気体輸送は、海上風速をパラメータとしたモデルに基づき、その予測が行われている^{2) 3) 4)}。一方沿岸域では沖で発達した波浪が砕波する際に大量の混入気泡と発達した乱れが気液間ガス輸送が行われる為、沿岸域の海象がガス供給を決定し、海生生物の光合成による炭素需要とのバランスを考える上で重要である。つまり沿岸域では無風状態であってもガス輸送がなされ、ガス輸送量は風速のみで決まるとは限らない。しかしながら砕波帯における大気-海洋間ガス輸送については十分な研究がなされておらず、大気中の二酸化炭素濃度変化に対する沿岸環

表-1 実験条件.

Case	砕波形態	砕波波高 cm	周期 s	メディア	水温 °C
1	巻き波	7.5	1.9	海水	20
2	崩れ波	6.5	1.1	海水	20
3	巻き波	7.5	1.9	淡水	20
4	崩れ波	6.5	1.1	淡水	20
5	巻き波	7.5	1.9	海水	17

境の変化などについては定量化されていない。

本研究では、砕波に伴う二酸化炭素輸送による液相内の炭酸濃度と pH の時空間変化について明らかにすると共に、大気-海洋間の二酸化炭素輸送速度の見積もりを行う。また、砕波形態や流体メディア(海水と淡水)に応じて変化する二酸化炭素輸送過程について調査する。

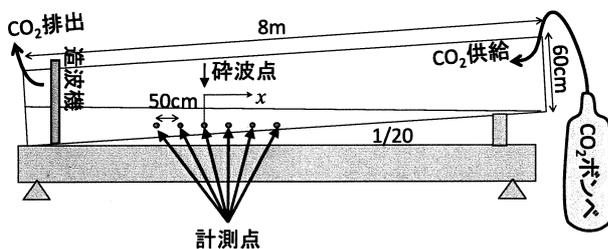


図-1 実験装置.

2. 実験方法

全長 8 m, 幅 25 cm, 高さ 60 cm, 勾配 1/20 の図-1 に示すようなピストン式規則波造波機を有する水路内で実験を行った。水路内を密閉し、気相に二酸化炭素を 8 l/s で供給し始めると同時に造波を開始した。造波開

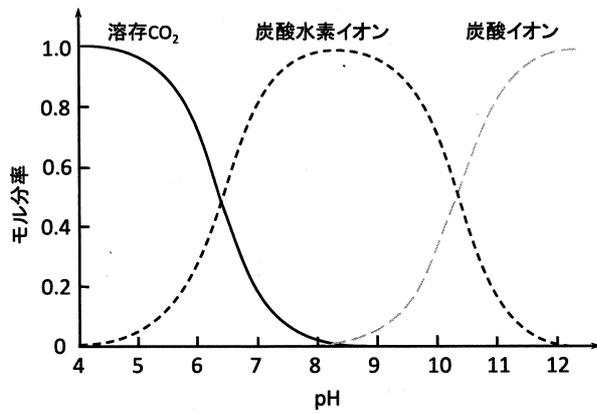


図-2 pHと無機炭素形態モル分率との関係。

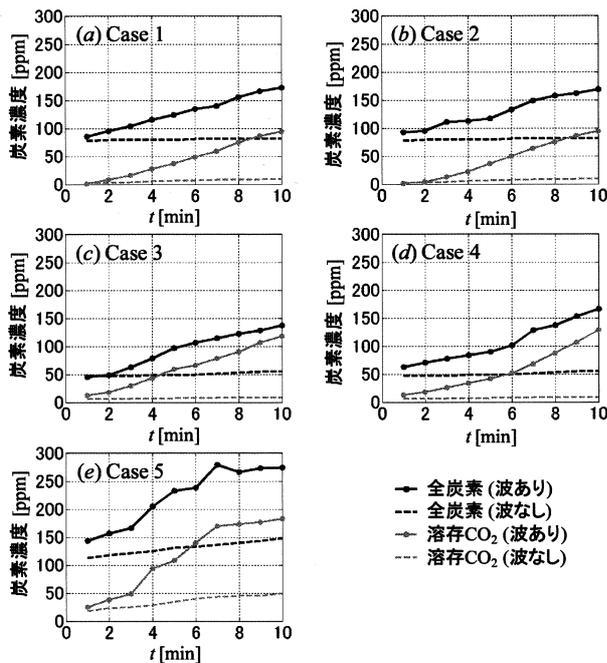
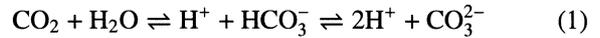


図-3 砕波点 ($x = 0$) における砕波発生時 (実線) および静水面時 (破線) の全炭素濃度 (黒) 及び溶存二酸化炭素濃度 (灰) の時間変化。(a) Case 1, (b) case 2, (c) case 3, (d) case 4, (e) case 5.

始から時間 t 経過後に ($t = 1 \sim 10$ 分), 岸沖方向に 50 cm 間隔に設定した砕波点を含む 6 計測点において底面付近の液体を採取し, 東亜 DKK 製ガラス電極式 CO_2 メータにより溶存二酸化炭素濃度を, HORIBA 製 pH メータにより pH を測定した (図-1 参照). サンプル計測後, 水路内の液体を不活性ガスで曝気することにより二酸化炭素を除去し, 液相 pH を回復させた. 即ち 10 分間計測を行う為にサンプリング計測とガスの除去を 10 回行うことになる. 表-1 に示す様に異なるメディア, 水温の条件下で巻き波, 崩れ波砕波を造波し, 二酸化炭素溶解過程の違いを調査した. 気圧, 気温, 湿度もガス輸送を決定するファクターとなると考えられる. 本研究ではこれらの厳密なコントロールは行って

いないが, 気圧はほぼ大気圧, 気温は常に約 20°C , 湿度はほぼ一定の条件で実験を行った. また, 砕波による二酸化炭素輸送速度の変化について調べる為に, それぞれの実験ケースについて波なし (静水) 条件での実験も行った. 本研究では波向き方向を x -軸とし, 砕波点を座標系の原点とした. また, 巻き波, 崩れ波砕波の砕波点水深は共に 16 cm であった.

二酸化炭素は水中に溶解するとき, 溶存二酸化炭素, 炭酸水素イオン HCO_3^- , 炭酸イオン CO_3^{2-} の 3 つの無機炭酸の形態をとり得る.



それぞれの形態のモル分率は 図-2 に示すように溶液の pH により変化する. 通常の海水の pH 8.1 前後の条件下では溶存二酸化炭素, 炭酸水素イオン, 炭酸イオンの比率はそれぞれ約 1%, 90%, 10% である. 本研究では採水時に溶存二酸化炭素濃度を測定した後, イオン強度剤を添加して液体の pH を 4 以下に低下させることによりイオン形態となっている炭酸を全て溶存二酸化炭素に変化させ, 全炭酸濃度の測定も行った.

3. 実験結果

(1) 二酸化炭素濃度の時空間変化

砕波点で測定した造波時および静水面時の液相内の二酸化炭素濃度遷移を 図-3 に示す. いずれのケースでも静水面状態であってもゆっくりとした気相から液相への二酸化炭素輸送がなされるが (破線), 砕波発生時にはガス輸送が促進され, 急激に液相内の二酸化炭素濃度が増加した (実線). 海水は初期的にイオン形態の炭素を淡水よりも多く含んでおり, 海水中の全炭酸濃度は初期状態で既に淡水の 2 倍となっている (図-3 (a), (b) と (c), (d) を比較). その為, 海水のケースでは常に淡水よりも高い全炭酸濃度を示した. また後に詳しく示すように, 海水は淡水よりも pH が高い為, 全炭酸中で溶存二酸化炭素の占める割合は海水の方が小さくなる (図-2 参照). 更に, 低温条件であるほど液相へのガス溶解度は高くなる為, 静水時, 砕波時共に, 低水温条件の case 5 では高温条件時 (case 1) よりも速く二酸化炭素は液相へと輸送された (図-3 (a) と (e) を比較).

砕波による二酸化炭素輸送量の増加について調べる為に, 砕波時と静水時の炭酸濃度の差の岸沖分布の時間変化を 図-4 に示す. 岸側へ向かうほど高濃度の溶存二酸化炭素及び全炭酸が分布しており, 特に砕波点より岸側 ($x \geq 0$) で急速な二酸化炭素濃度の増加が見られた. これは砕波帯遷移領域では, 水面下の発達した渦度場による表面更新と大量の気泡混入による気液界面面積の増大により, ガス交換が促進される為だと考えられる^{5) 6)}. 実海域においてもガス交換は同様に表面更新と気泡混入に支配される為, 現地スケールでの値は不明であるが, 定性的には同様であると考えられる.

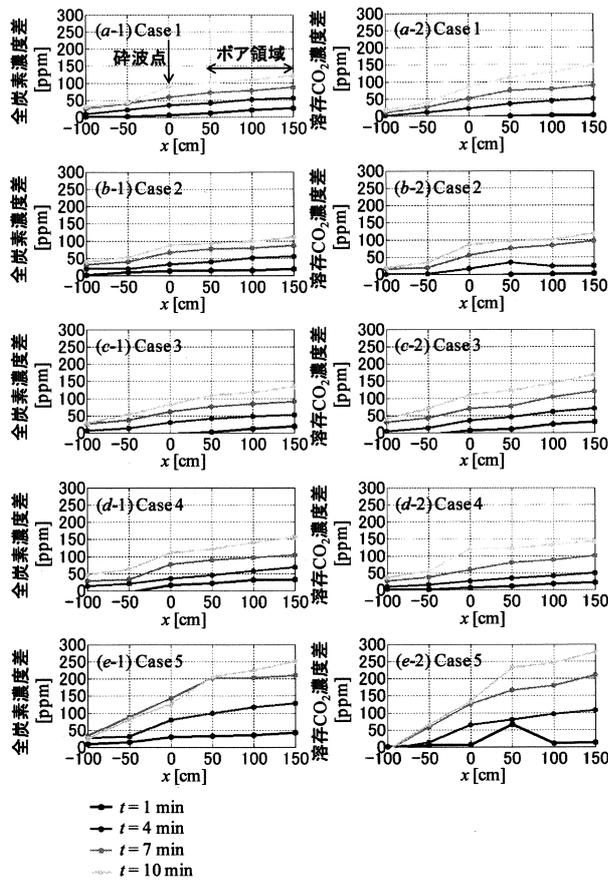


図-4 砕波発生時の全炭素濃度(黒)及び溶存二酸化炭素濃度(灰)の、静水時との差の岸沖分布時間変化。(a) Case 1, (b) case 2, (c) case 3, (d) case 4, (e) case 5.

(2) 二酸化炭素輸送速度

気液間のガス輸送速度 k は次式により定義される。

$$F = -k(C_a^* - C_w) \quad (2)$$

ここで F は界面を介したガスフラックス, C_w は液相の溶存ガス濃度 (ppm), C_a^* は気相のガス濃度 (ppm) であり, 液相の平衡ガス濃度と等しい。 C_a^* は Henry の法則より気相ガス分圧 p_a (atm) から決定される。

$$C_a^* = \alpha p_a \quad (3)$$

α は次式により求められる気体の種類と溶媒, 温度に依存する定数 (g/l·atm) であり, 気体の水中への溶解度を表すものである。

$$\alpha = \frac{hm}{RT} \quad (4)$$

$$h = \begin{cases} 0.79 & (20^\circ\text{C}, \text{海水}) \\ 0.88 & (20^\circ\text{C}, \text{淡水}) \\ 0.90 & (17^\circ\text{C}, \text{海水}) \end{cases}$$

ここで h は無次元溶解度, m は分子量 (g/mol), R は気体定数 (0.082 atm·l/mol·K), T は温度 (K) である。これらから, 温度 20°C で気相が二酸化炭素で充満している時の淡水への飽和 CO_2 溶解度は $C_a^* = 1610$ ppm, 海水

の場合 $C_a^* = 1445$ ppm, 温度 17°C のときの海水への飽和溶解度は $C_a^* = 1664$ ppm と求められる。

非砕波時の大気-海洋間ガス輸送は, 極薄い表層膜を介してなされる一方, 砕波帯では砕波波高と同様のオーダーの大規模渦による表面更新とフロント全域に混入した大量の気泡により, トラフレベル以上の領域全体でガス輸送がなされると考えられる。そこで本研究では砕波帯におけるガス輸送速度を次のように近似モデル化する。ある検査領域内における溶存ガスの連続式より次式が得られる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial z} \quad (6)$$

ここで C は溶存ガス濃度, z は界面に垂直な方向とする。上式に式 (2) を代入する。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(k(C_a^* - C_w)) \quad (7)$$

更にこれをガス濃度の急激な変化が起こる界面の境界膜厚さ Δz に渡って積分すると次式が得られる。

$$\Delta z \frac{\partial C}{\partial t} = k(C_a^* - C_w) \quad (8)$$

通常 Δz は $20 \mu\text{m}$ 程度と与えられるが, 砕波帯ではトラフレベル以上の大量の気泡混入と表面更新, 乱流混合が生じる領域全体でガス交換がなされると考えられる為, 本研究ではこれを波高 H により表す。このときガス輸送速度は次式により求められる。

$$k = \frac{\partial C}{\partial t} \frac{H}{C_a^* - C_w} \quad (9)$$

式 (9) より, 本実験により得られた全炭酸濃度の変化から二酸化炭素輸送速度を算出し, 岸沖分布の時間変化を 図-5 に示した。静水時の二酸化炭素輸送速度は $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$ cm/s であり, 砕波により輸送速度が 1 オーダー高くなる事が明らかとなった。また, 砕波点から岸側に近づくほど激しい乱流混合が生じる為, 岸側でのガス輸送速度は大きくなる傾向にある。造波開始から 1 min 後において, 崩れ波砕波では沖から岸へと輸送速度はなだらかに増加した一方(図-5 (b), (d)), 巻き波砕波では砕波点 ($x=0$) 近傍を境に岸沖方向に二酸化炭素輸送速度の急激な変化が見られた(図-5 (a), (c), (e))。これは巻き波砕波では砕波ジェットの着水に伴い水面近傍での乱流場の発達と気泡混入により着水点近傍でガス輸送が促進された為と考えられる。しかし砕波下の乱流混合と戻り流れにより, 溶解した二酸化炭素は砕波帯全域に輸送拡散する為, 時間がある程度経過した後は, 砕波形態による輸送速度の違いは小さくなる傾向をもつ。

造波初期における液相内の二酸化炭素濃度の低い状態では, 全炭酸濃度の時間変化 $\partial C/\partial t$ はほぼ線形増加している(図-3 参照)。そこで, 図-3 で示した全炭酸濃度変化を線形近似した時の二酸化炭素輸送速度を算出すると, その岸沖分布変化は 図-6 の様になる。これは

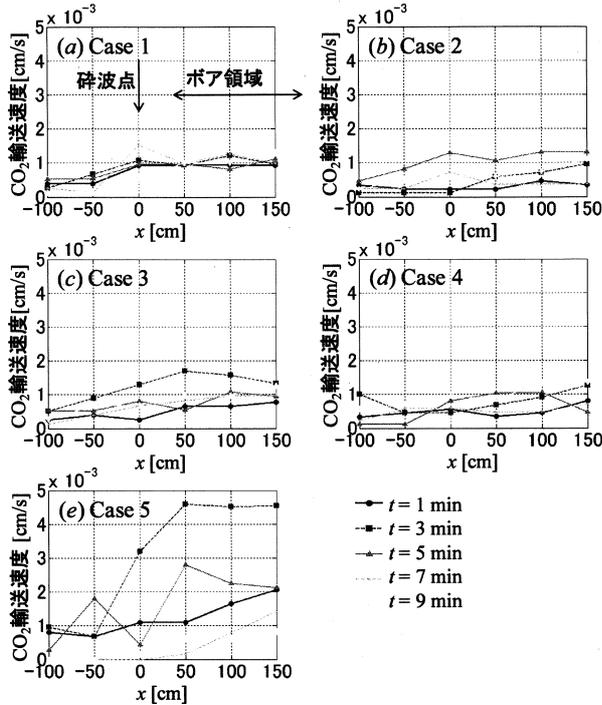


図-5 二酸化炭素輸送速度の岸沖分布遷移. (a) Case 1, (b) case 2, (c) case 3, (d) case 4, (e) case 5.

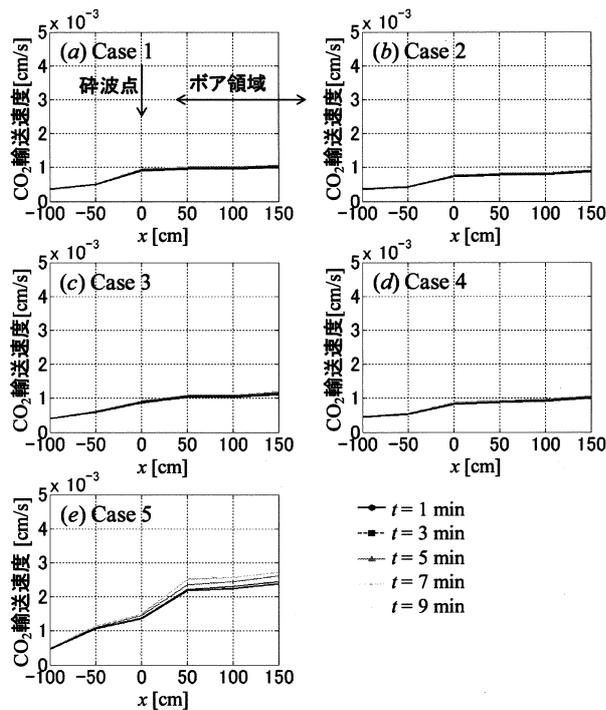


図-6 全炭酸濃度時間変化を線形近似して算出した二酸化炭素輸送速度の岸沖分布遷移. (a) Case 1, (b) case 2, (c) case 3, (d) case 4, (e) case 5.

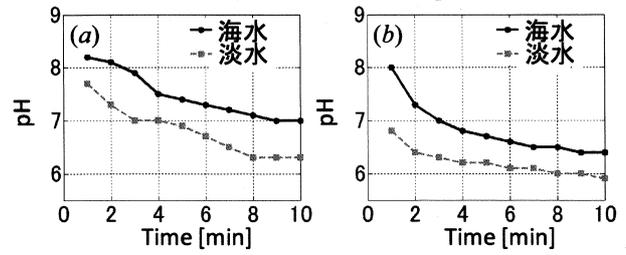


図-7 巻き波砕波を発生させたケースでの pH の時間変化. (a) $x = -100$ cm, (b) $x = 100$ cm 地点. 黒実線: Case 1 (海水), 灰破線: case 3 (淡水).

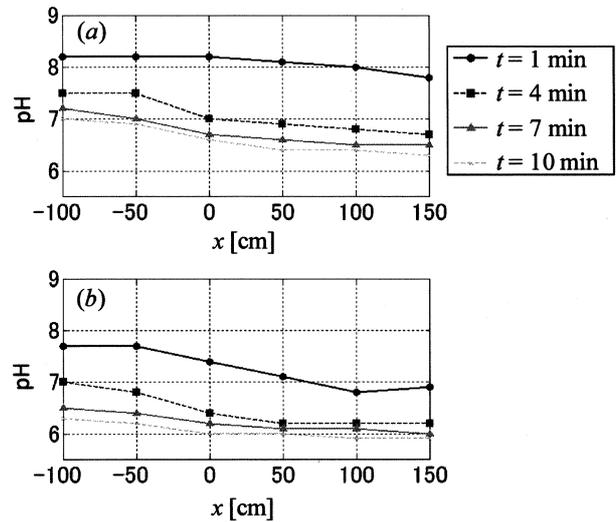


図-8 巻き波砕波を発生させたケースでの pH の岸沖分布遷移. (a) Case 1 (海水), (b) case 3 (淡水).

造波開始からの 10 分間の平均的な二酸化炭素輸送速度分布を表すものである. ここでも 図-5 と同様に碎波点近傍 ($x = 0-50$ cm) を境に岸側と沖側とで二酸化炭素輸送速度が急激に変化する特徴が表れた. 碎波点より岸側では 1.0×10^{-3} cm/s 程度で大きな変化はなかった.

水温が異なる時は二酸化炭素輸送速度の顕著な違いが現れる (図-5, 図-6 の (a) と (e)). 3°C の水温差のある case 1 と 5 を比較すると, ボア領域において低水温条件の case 5 の方が 2 倍以上の二酸化炭素輸送速度を示した. 輸送速度の違いは乱流混合の激しいボア領域において特に大きく表れる. これは低水温である程 C_a^* で表される二酸化炭素の水中への飽和溶解度が大きくなる為である.

一方, 海水を用いたケースと淡水を用いたケースとを比較すると (図-5, 図-6 の (a), (b) と (c), (d)), 淡水のケースの方が海水のケースより僅かながら大きい二酸化炭素輸送速度を示した (図-6 で 1.1~1.2 倍程度).

(3) 無機炭素形態と pH

溶存二酸化炭素と炭酸水素イオン, 炭酸イオンの形態をとり得る各無機炭素の存在比率と, それに影響を

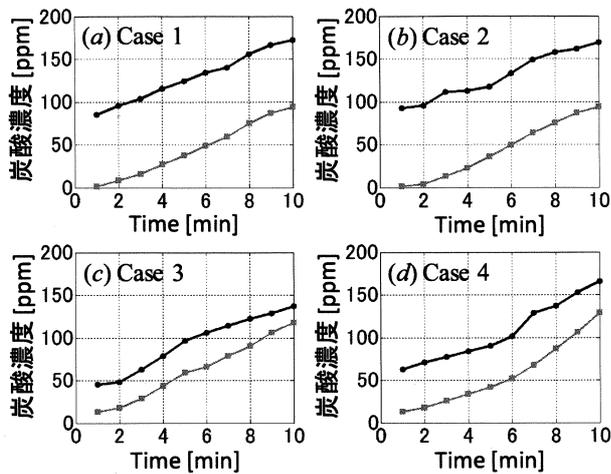


図-9 全炭酸(黒)および溶存二酸化炭素(灰)濃度の時間変化。(a) Case 1, (b) case 2, (c) case 3, (d) case 4.

与える液相の pH の遷移について調べる。

図-7, 図-8 は海水および淡水を用いて巻き波砕波を発生させたときの pH の時空間変化を示す。造波前は淡水で pH 7 程度, 海水で pH 8 程度であったが, 二酸化炭素の液相への溶解に伴い造波直後から pH は急激に低下していき, $t = 10 \text{ min}$ においては淡水で pH 5.9–6.3, 海水で pH 6.5–7.0 に漸近した。いずれもボア領域 ($x = 50\text{--}150 \text{ cm}$) において特に急速な pH の低下が見られた。これは 図-5, 図-6 で示したように砕波点より岸側ではガス輸送速度に大きな違いはないものの, 岸側へ近付くほど水深が浅くなり溶解する体積が小さくなる為, 二酸化炭素溶解による pH 変化が大きくなるものである。砕波に伴う戻り流れと乱流混合により砕波帯内の流体が混合される為, ボア領域に続いてその背後の領域においても pH が低下していった。

図-9 は巻き波砕波および崩れ波砕波発生時の全炭酸濃度と溶存二酸化炭素濃度の時間変化を, メディアが淡水のケースと海水のケースとで比較を行ったものである。海水を用いた場合の全炭酸濃度の変化は淡水のケースと比較して, 常に 1.3 倍程度大きくなっている。一方溶存二酸化炭素は淡水のケースの方が高濃度となっている。即ち, 全炭酸中で溶存二酸化炭素の占める割合は淡水の場合大きく, 海水の場合小さくなることが明らかとなった。これは, 海水はその組成から初期的に淡水よりも pH が高く, 図-7 で示したようにガス輸送過程を通して同時刻における pH は淡水よりも高くなっていることから, 海水中に輸送された二酸化炭素の多くが炭酸水素イオンとして存在する為である (図-2 参照)。

4. 結論

本研究では, 密閉した水槽内に二酸化炭素ガスを充満させた状態で砕波を発生させた際の液相の二酸化炭

素濃度と pH の変化を測定し, 気相から液相への二酸化炭素輸送過程と, その砕波形態, 液相メディア, 水温への依存性について調べた。これにより, 広く研究されている現状の海上風速をパラメータとしたモデルでは算定できない, 無風状態で砕波により輸送される二酸化炭素について明らかにした。

本実験において砕波帯の遷移領域からボア領域にかけて特に激しいガス輸送がなされていたことから, 砕波に伴う激しい表面更新と気泡混入が気相から液相へのガス輸送を活性化させることが明らかとなった。また, この時のガス輸送速度は液相のガス飽和度の高くなる低水温条件となる程, 高くなった。遷移領域からボア領域において液相内に溶解した二酸化炭素は, 砕波下の乱流混合と戻り流れにより砕波帯全域へと輸送拡散していった。造波開始直後では, 崩れ波砕波の場合は沖から岸へ向けてなだらかに二酸化炭素濃度が増加する分布となり, 巻き波砕波の場合, 砕波点近傍を境に岸沖方向で二酸化炭素濃度の差が表れた。しかしその後, 液相内の二酸化炭素は混合され砕波形態によらず全体的に二酸化炭素濃度は増加していった。

砕波下の二酸化炭素輸送速度を波高を代表混合厚さとして算出した。既往のガス輸送速度予測モデルは風速をパラメータとしている為対応するものは無いが, 本実験において気液間の二酸化炭素濃度差と砕波による乱流混合により急速なガス輸送がなされることが明らかとなった。岸側へ向かうほど輸送速度は増加していき, ボア領域においては静水時の 10 倍の速度となった。また, 本研究の実験条件下では 3°C の温度差に対して 2–4 倍の輸送速度の差が表れ, ガス輸送速度が水温に大きく依存することが明らかとなった。

液相の pH と無機炭素の形態との関係を調べた。液相内の pH は二酸化炭素の溶解に伴い時間と共に低下していった。海水はその成分により, pH が淡水よりも高いことが知られている。本実験においても同一時刻における pH は常に淡水よりも海水の方が高くなった。これにより, 流体の pH に依存する各溶存無機炭素形態の割合が変化することを確認した。つまり溶存無機炭素の割合が液相メディアにより大きく異なることが明らかとなった。このことは, 実海域の沿岸生態環境評価を与える要因の一つであると考えられる。

参考文献

- 1) Jahne, B. and Haubecker, H.: Air-water gas exchange. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, Vol. 30, pp. 443–68, 1998.
- 2) Feely, R. A., Wanninkhof, R., McGillis, W., Carr, M.-E. and Cosca, C. E.: Effects of wind speed and gas exchange parameterizations on the air-sea CO_2 fluxes in the equatorial Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, Vol. 109, C08S03, 2004.
- 3) Tans, P. P., Fung I. Y. and Takahashi T.: Observational constraints on the global CO_2 budget. *Science*, Vol. 247, pp. 1431–1438, 1990
- 4) Liss, P. S. and Merlivat L.: Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, pp. 113–127, 1986.

- 5) Watanabe, Y. and Mori, N.: Infrared measurements of surface renewal and subsurface vortices in nearshore breaking waves. *J. Geophys. Res.*, Vol. 113, C07015. 2008.
- 6) Watanabe, Y., Otsuka J. and Saruwatari, A.: LIF measurements of carbon dioxide dissolution in wave-breaking turbulence. *Proc. 31st ICCE*, in press, 2008.