

## 海底下 CCS 事業に係る監視計画における海水の化学的性状調査の 作業手順及び採水プロトコル等について

### 1. はじめに

長期に渡り、監視計画のとおり、適正に計画を実施するためには、分析者の違いが分析値に及ぼす影響を可能な限り小さくする必要がある。このため、採水調査のあり方(手法、気象・海象条件の考慮等)について詳細に定め、その作業手順に従って実施する必要がある。以下に、海底下 CCS 事業に係る監視計画における海水の化学的性状調査の作業手順、採水プロトコル及び特に留意すべき事項について示す。

### 2. 調査項目

海水の化学的性状調査の調査項目は、水温、塩分、溶存酸素、全炭酸、全アルカリ度、pH 及びクロロフィル a である。採水した海水試料を分析室に持ち帰り、分析を行う。pCO<sub>2</sub> については、塩分、全炭酸、全アルカリ度の分析結果から計算で求める。

分析項目及び分析方法等を表 1 に示す。

表 1 分析項目及び分析方法等

分析項目	単位	分析方法	試料ボトル	前処理
塩分	-	海洋観測指針(1999) 5.3.4.2	塩検瓶	
溶存酸素	mg/L	海洋観測指針(1999) 5.4	D0瓶	液 1mL添加後、液 1mL添加 密栓して水封
全炭酸	μ mol/kg	りん酸添加、電量滴定法	125mLハイアル	飽和塩化第二水銀溶液を50 μ L添加 満水、密封冷蔵送付
全アルカリ度	μ mol/kg	改良グランブロット法 (Dickson & Goyet(1994))	250mLポリ	飽和塩化第二水銀溶液を100 μ L添加 満水、密封冷蔵送付
pH	-	海洋観測指針(1999) 5.6	250mLポリ	満水、密封
クロロフィルa	μ g/L	海洋観測指針(1990) 9.6.1	μ g/L	MgCO <sub>2</sub> 溶液1mLを加えて、ろ過後、別のろ紙に 挟んでシリカゲル入り密閉容器で冷蔵保存

### 3. 調査準備(陸上作業)

#### (1) 採水器

塩分、溶存酸素、全炭酸、全アルカリ度、pH 試料の採水器は、化学分析用中性洗剤で洗淨したニスキン採水器または北原式採水器とする。

ニスキン採水器については、容量が大きくなると採水器内の上層と下層で成分濃度差が生じる可能性があるため、5L 程度の容量が望ましい。

採水器から試料瓶への分取に使う採水チューブについては、内部に汚れが残留していないかを確認するとともに、経年劣化により亀裂等が生じていないことを事前に確認する。

## (2) 試料瓶

全炭酸濃度分析用試料瓶は、密封性の高いスリガラス栓付きガラス瓶またはブチルゴム栓及びアルミキャップで密栓できるガラス製バイアル瓶を用いる。試料瓶に付着した汚れにより分析値を過大評価することを防ぐため、化学分析用中性洗剤で洗浄し、純水での洗浄、乾燥処理したものを試料瓶として用いる。

溶存酸素濃度分析用の試料瓶はガラス製 DO 瓶を、全アルカリ度分析用試料瓶はポリプロピレン製瓶を、塩分分析用試料瓶にはゴム栓付塩検瓶を用いる。DO 瓶及び全アルカリ度試料瓶については、付着した汚れにより分析値を過大評価することを防ぐため、化学分析用中性洗剤で洗浄し、純水での洗浄、乾燥処理したものを試料瓶として用いる。

## (3) 固定液

全炭酸及び全アルカリ度分析用海水試料には、生物活動による試料変質を防ぐため、塩化第二水銀飽和溶液を添加する。固定液を添加しない場合、試料瓶内で生物活動により有機物が分解され全炭酸が増加し、分析値が過大評価になる。塩化第二水銀飽和溶液は、飽和状態を確認するため、結晶が残留している状態にする。

溶存酸素については、固定液 として硫酸マンガン( )溶液、固定液 としてアルカリ性ヨウ化カリウム溶液を準備する。固定液は、海洋観測指針に準拠した方法で調製する。

## 4. 採水作業(船上作業)

### (1) 地点確認

調査地点で停船し、GPS 情報により船位を確認する。船位が目標位置の 100m 程度以内の範囲であれば、気象・海象観測、CTD による調査地点水塊の鉛直プロファイルの確認、採水作業へと移行する。なお、停船の際には、海底を攪拌し、底泥や間隙水が混入する可能性のあるアンカリングは行わない。潮で流された場合は船長と連携し、微修正を行い、所定の位置に船位を安定させる。

### (2) 鉛直プロファイルの確認

船位が確保できたら、CTD または多項目センサを海に投入し、調査地点における水温・塩分等の鉛直分布を確認する。また、採水層の水深を決め、当該水深の水温を確認する。観測機器は、魚探等の水深を目安に海底近傍で降下させる速度を遅くし、アンカリングと同様の海底攪拌が可能な限り生じないよう着底させる。

### (3) 採水

採水は、目標深度で確実に海水試料を採取する。特に、海底直上は、海水の化学的性状の濃度勾配が大きいため、底層採水層(海底上 2m)の採水は確実に目標深度で行う。

ロープ長を目安に、採水器を底層採水層（海底上 2m）の水深まで投入して採水する。その際、採水器を着底させた後に 2m 引き上げるのではなく、採水器は着底させないようにする。

投入時のロープの角度がほぼ垂直であることを確認する。ロープ長を目安に採水器を投入する際、ロープ角度が海面に対して斜めになっている場合、目標水深より浅い水深で採水してしまう可能性がある。そのため、船長と連携して定点に留まった状態で、ロープが海に垂直に入るようにする。

採水が完了したら、直ちに採水器内の水温を測定し、事前に得られている CTD の水温データと比較する。±0.5 の範囲であれば目標深度で採水できたと判断し、試料採取を開始する。±0.5 の範囲外の場合は、目標水深で採水できていないと判断し、再度、採水する。また、圧力センサや転倒圧力計等を使い、採水深度の確認を行うことが望ましい。採水深度の圧力の確認は、簡易なセンサでも構わない。

その他の採水層（下層、上層、表層）についても、原則、上記プロトコルに準じて採水を行う。

#### （４）試料採取

塩分、溶存酸素、全炭酸、全アルカリ度、pH の試料瓶への採取は、採水チューブを用いて行う。チューブ内の気泡が完全になくなったことを確認し、チューブの先端を試料瓶の底に付け、気泡が入らないよう静かに採取を行う。試料採取時には、試料水温が変化しないよう試料瓶の口の部分を持って速やかに実施する。

また、溶存酸素、全炭酸、全アルカリ度、pH については、共洗いを行わず、試料瓶等量以上をオーバーフローさせて満水状態とする。

試料採取の順番は、周辺空気の影響を受けやすさ等を考慮して、塩分、溶存酸素、全炭酸、全アルカリ度、pH の順番とするのが望ましい。

採取した海水試料が海底泥等で濁っていないことを確認する。著しく濁っていた場合は、着底した可能性が高いため、採水からやり直す。

## (5) 固定

### 全炭酸

全炭酸については、生物活動を停止させるため、試料採取後直ちに塩化第二水銀飽和溶液を添加する。添加量は試料 100mL に対して 50  $\mu$ L とする。添加量が不十分な場合、試料瓶の中で生物活動が進み有機物が分解され、分析値を過大評価する可能性がある。

固定液の添加には、分注器やマイクロピペットを使用し、固定液添加時に気泡を試料に混入させないように留意する。

全炭酸濃度分析用試料瓶は、ガラス製であることから、海水試料の体積膨張による試料瓶の破裂を防ぐため、ヘッドスペース (1%程度) をとり、ブチルゴム栓及びアルミキャップで密栓する。

### 全アルカリ度

全アルカリ度も全炭酸同様に生物活動を停止させるため、試料採取後直ちに塩化第二水銀飽和溶液を添加する。添加量は試料 200mL に対して 100  $\mu$ L とする。

固定液の添加には、分注器やマイクロピペットを使用し、固定液添加時に気泡を試料に混入させないように留意する。

固定後は密栓するが、気泡を混入させないように留意する。

### 溶存酸素

固定液、固定液 の順番で各 1mL を添加する。固定液の添加には、駒込ピペット等を用いるが、固定液の添加時に、気泡が試料に混入しないように留意する。

固定液添加後は、気泡が入らないように栓をして、転倒混和し、瓶の口を水封する。

## (6) 保管

船上では、蓋付のコンテナを用いて、遮光状態で常温保管する。気温の高い夏季はコンテナ内に保冷剤を入れ、可能な限り、冷暗所保存とする。

帰港後、試料は冷蔵保存状態で分析機関に発送する。

採水から分析までの所要日数は、溶存酸素は 3 日程度以内で出来るだけ早く、全炭酸及び全アルカリ度は 1~2 週間以内となるようにする。

## 5. その他の留意事項

海水の化学的性状は、水塊構造の影響を大きく受ける。そのため、台風や低気圧の風や波浪によるかく乱により起こる水塊の鉛直混合や降雨による陸水の流入等による影響を避ける必要がある。特に全炭酸は影響を受けやすいため、事前の気象情報に留意して調査日を設定する。

採水作業は、調査経験のある技術者が、または、調査経験のある技術者の指導の下、実

施す必要がある。技術者は、潮の流れにより採水水深が影響を受けていないか確認するとともに、採水した海水試料に異常がないか判断する。

なお、有機物残渣が分析結果に影響を与える場合もあるため、常に甲板上は清潔に保つ必要がある。