

海中における二酸化炭素 の静態と動態 その1

SCE 会員

山田知純

2019 / 6 / 19

内容

要旨

1. 二酸化炭素の静態
 1. 1 海水中のイオンと化学種
 1. 2 海洋中の二酸化炭素量
 1. 3 海表面のイオンと二酸化炭素量
ヘンリー定数と平衡式について
 1. 4 二酸化炭素－水の平衡
 1. 5 中層部から深海における二酸化炭素
- 2 二酸化炭素の動態
 2. 1 海表面からの二酸化炭素の吸収
 2. 2 海水の波、循環などにより二酸化炭素の移動（目次のみ）
 2. 3 生物ポンプによる二酸化炭素の深海への移動

参考文献

要旨

地球温暖化の主要原因物質である大気中二酸化炭素の削減を考える上で、海洋による二酸化炭素の吸収や海洋における二酸化炭素の貯蔵能力の検討が重要なことは論を待たない。

ここでは、手始めに、現実の海洋での二酸化炭素のあり方（静態）と二酸化炭素の増減（動態）を様々な文献から抽出し、全体像を把握することに努めた。

時間の制約で当初の計画の半分にも達しなかったが、とりあえず、纏めたところを報告する。次回以降で今回報告できなかったところを補って行く予定である。

今回の報文探索から言えそうなことは以下の通りである。

1. 二酸化炭素の海洋表面濃度はヘンリー一定数でよく説明できる。
2. 二酸化炭素濃度とPHの間には明確な関係がある。
3. 海洋表面では二酸化炭素は大部分、重炭酸イオンや炭酸イオンとして存在し、その濃度は平衡式でよく説明できる。
4. イオンを含めた全無機炭素濃度はカルシウムイオン量と密接にかかわっている。そのカルシウムイオンの海水中濃度は純水中での飽和濃度を数倍上回っている。その原因を特定した報文はまだ見つけることができず、カルシウムイオンの飽和がどの程度であるかもまだ報告者には分かっていない。
5. 海洋中層・深層では、海洋表面とは様相が大きく異なる。
 - ①高圧のため、ヘンリー一定数から予想される二酸化炭素飽和度（現実の濃度とは異なる）は表面飽和濃度の何十倍、何百倍にもなる。
 - ②平衡式は活量係数が圧力の影響で何倍、何十倍にも大きくなることが予想される。実際どうなっているか、まだ報告者には不明である。
6. 二酸化炭素とそのハイドライト、水との相平衡に関する報文はいくつか見つけることができたが、現実の海洋におけるような二酸化炭素低濃度領域では様相が異なる可能性がある。海洋表面における二酸化炭素の吸収、放散の過程の解明もこれからの課題である。

1. 二酸化炭素の静態

1.1 海水中のイオンと化学種

	分子量	mol%	mol/kg	mol/L	Pg = Gton	文献	コメント
Na ⁺	22.99	0.00839812	0.4593	0.4711	14,621,420	(1)	
K ⁺	39.1	0.00017736	0.0097	0.0099	525,173	(1)	
Mg ⁺⁺	24.31	0.00095446	0.0522	0.0535	1,757,153	(1)	
Ca ⁺⁺	40.08	0.00018285	0.0100	0.0103	554,986	(1)	
Sr ⁺⁺	87.62	3.6569E-06	0.0002	0.0002	24,265	(1)	
Cl ⁻	35.453	0.00978958	0.5354	0.5492	26,283,638	(1)	
Br ⁻	79.9	1.4628E-05	0.0008	0.0008	88,510	(1)	
SO ₄ ⁻⁻	96.06	0.00050466	0.0276	0.0283	3,671,181	(1)	
HCO ₃ ⁻ (*)	61.01	4.2055E-05	0.0023	0.0024	194,305	(1)	
H ₃ BO ₄	61.81	7.3138E-06	0.0004	0.0004	34,235	(1)	
全無機炭素(**)	12.011	4.2055E-05	0.0023	0.0024	38,253	(1)	
溶存有機炭素					1,000	(5)	
粒子状有機炭素					30	(5)	
H ₂ O	18.02	0.97991036	53.5921	54.9694	1,337,241,007	(1)	
合計		1	54.6908	56.0964	1,385,029,247		

平均分子量	18.2848	(1)
密度	1025.7 kg/m ³	(1)
温度	20°C	

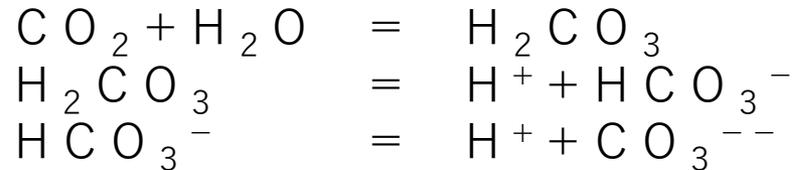
(*) 全無機炭素 ($\Sigma \text{CO}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{--}$) の総計と思われる。
 (**) 合計には含めない。

表 1 海洋中の化学種の存在量

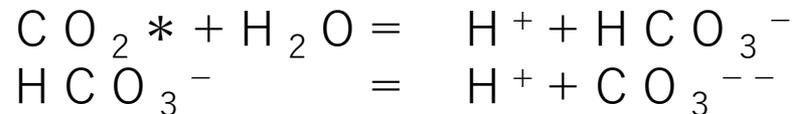
1.2 海洋中の二酸化炭素量

海洋中には無機炭素と溶解有機炭素があるが、表1に示すように無機炭素の量が圧倒的に多いので、ここでは、気象研究所技術報告(10)に従って、まず無機炭素について考察する。

表1には無機炭素として HCO_3^- のみ記しているが、この他に炭素は CO_2 , CO^{--} 及び H_2CO_3 として存在している。これらの間には下記の平衡関係がある。



しかし、報告書(10)は H_2CO_3 と CO_2 を一緒にして CO_2^* と考え、次の平衡が成立するとした。



平衡式は H_2O は多量にあって濃度変化はないと考えると

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2^*]} = K_1$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{--}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2$$

これから以下を得る。

$$[CO_2^*] = \frac{C_T}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{C_T}{\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]}}$$

$$[CO_3^{--}] = \frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1}$$

ここで

$$C_T = [CO_2^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{--}]$$

報告書では、 K_1 、 K_2 は温度と塩分PSUの関数として報告されていると言うだけで、具体的な値が与えられていないので、Fig.1から読み取って

$$K_1 = 1.34 \times 10^{-6} \quad [mol/L]$$
$$K_2 = 1.232 \times 10^{-9} \quad [mol/L]$$

となる。この値を使ってPH = 7, 8, 9のイオンの相対濃度を求め、fig.1に赤丸で記入したがきわめて良く一致する。

海洋中の炭酸イオン平衡

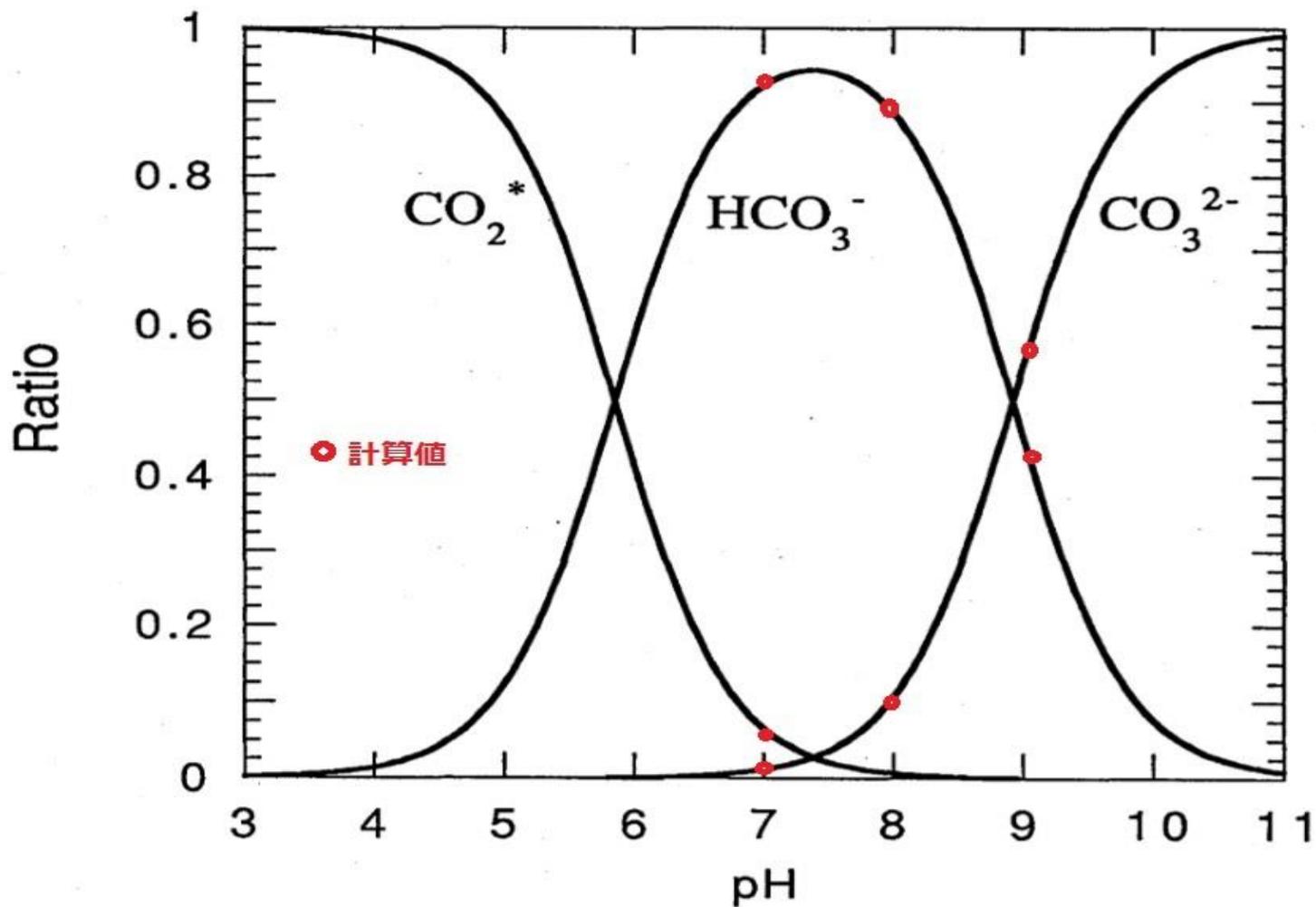


Fig. 1 Equilibrium diagram for carbonate species in seawater at $t = 25^\circ\text{C}$, $S = 35$.

1.3 海表面の二酸化炭素と各種イオンの存在量

イオン平衡式を用いて海面近くのイオン種の存在量を計算する。図2(11)から全炭酸濃度は約2,000 $\mu\text{mol/L}$ 、図4(8)から1985年におけるPHは約8.14である。即ち $[\text{H}^+] = 10^{-8.14}$

次に2019年のPHを見ると、8.04である。両年では、全炭酸濃度は変化している可能性があるが、 Ca^{++} イオン濃度はそれほど変化は無いと思われる。

Ca^{++} は表1から判るように、大部分は Cl^- イオンとペアーになっており、25%ほどが炭酸イオンとペアーになっている。全炭酸イオン濃度が変わらないとすると、炭酸全電荷量、即ち $[\text{H}^+] + 2 \times [\text{CO}^{--}] + [\text{HCO}^-]$ は変化しないはずである。

計算結果を表2に示す。

表2 海水の炭酸濃度：PHによる影響

年	1985	2019
PH	8.14	8.07
大気中 CO_2	350	410
	mmol/L	mmol/L
全カーボン	2,000	2,050
炭酸全電荷	1140	1140
CO_2^*	9.2	12.2
HCO_3^-	1701	1795
CO_3^{--}	289	243

ここから得られたCO₂濃度をヘンリー一定数から得られた結果と比較する。
海水のヘンリー一定数は文献(1)から得た。

これに依れば、25°Cにおけるヘンリーコンスタントは205MPaである。純水では約165MPaであり、25%ほど大きい。塩析効果に依るものと思われる。CO₂濃度350ppmと410ppm(12)での計算結果を表3に示す。下記は350ppmでの計算。

大気中のCO ₂ 分圧	$350 \times 10^{-6} \times 0.101325 = 35.46 \times 10^{-6} \text{ Mpa}$	(10)
ヘンリーコンスタント	205 Mpa @25°C	(1)
CO ₂ mol分率	$x_{\text{CO}_2} = 35.46 \times 10^{-6} / 205 = 173.0 \times 10^{-9}$	
海洋の平均mol分率	18.2848	
1 m ³ 中のモル数	$1,025 \text{ g/L} \div 18.2848 \text{ g/mol} = 0.05606 \times 10^3 \text{ mol/L}$	
よってモル濃度は	$C = 9.70 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$	

年	1985	2019	アップ率
大気中のCO ₂ 濃度	350ppm	410ppm	17%
単位	μmol/L	μmol/L	
ヘンリー一定数から	9.698	11.360	17%
平衡式から	9.198	12.218	33%
誤差	-5.10%	7.60%	

表3 海表面近くの二酸化炭素濃度

以上のことから以下のことが言える。

1. ヘンリー定数から得られた海表面での CO_2 濃度と平衡式から得られた CO_2 濃度よく一致している。平衡定数は海面 CO_2 濃度も考慮して求められているためか。
2. 平衡式は有力なツールであり、海水の CO_2 濃度解析に有効だと思われる。平衡定数が広い温度範囲 ($0^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 、塩分濃度 5 ~ 50) でしられることが望まれる。
3. Ca^{++} イオン濃度一定の条件では CO_2 濃度が上がると PH は下がり、溶解できる CO_2 量も増大する。例えば大気中の二酸化炭素濃度が 350 ppm から 410 ppm まで増加したとき、二酸化炭素溶解量は 2.5% 増大する。全深度に渡ってこれだけ増えれば、900 Gton にもなる莫大な量である。
4. PH 7 以下の酸性条件では HCO_3^- が急減し、それに伴い溶存二酸化炭素量も急減する。
5. 二酸化炭素の絶対溶解量はフリー Ca^{++} イオンの絶対量による。これが大きいほど二酸化炭素の溶解量は増大する。
6. CaCO_3 が増大することは二酸化炭素の吸収にとって好ましい。 CaCO_3 は、 HCO_3^- イオンを 2 個作り、一個の二酸化炭素を吸収するからである。珊瑚の増大は逆仮定であり、海水に溶けていた HCO_3^- から二酸化炭素を放出する。
これに対して珊瑚は光合成も行い、 CO_2 を吸収するので、好ましいとする反論もある。

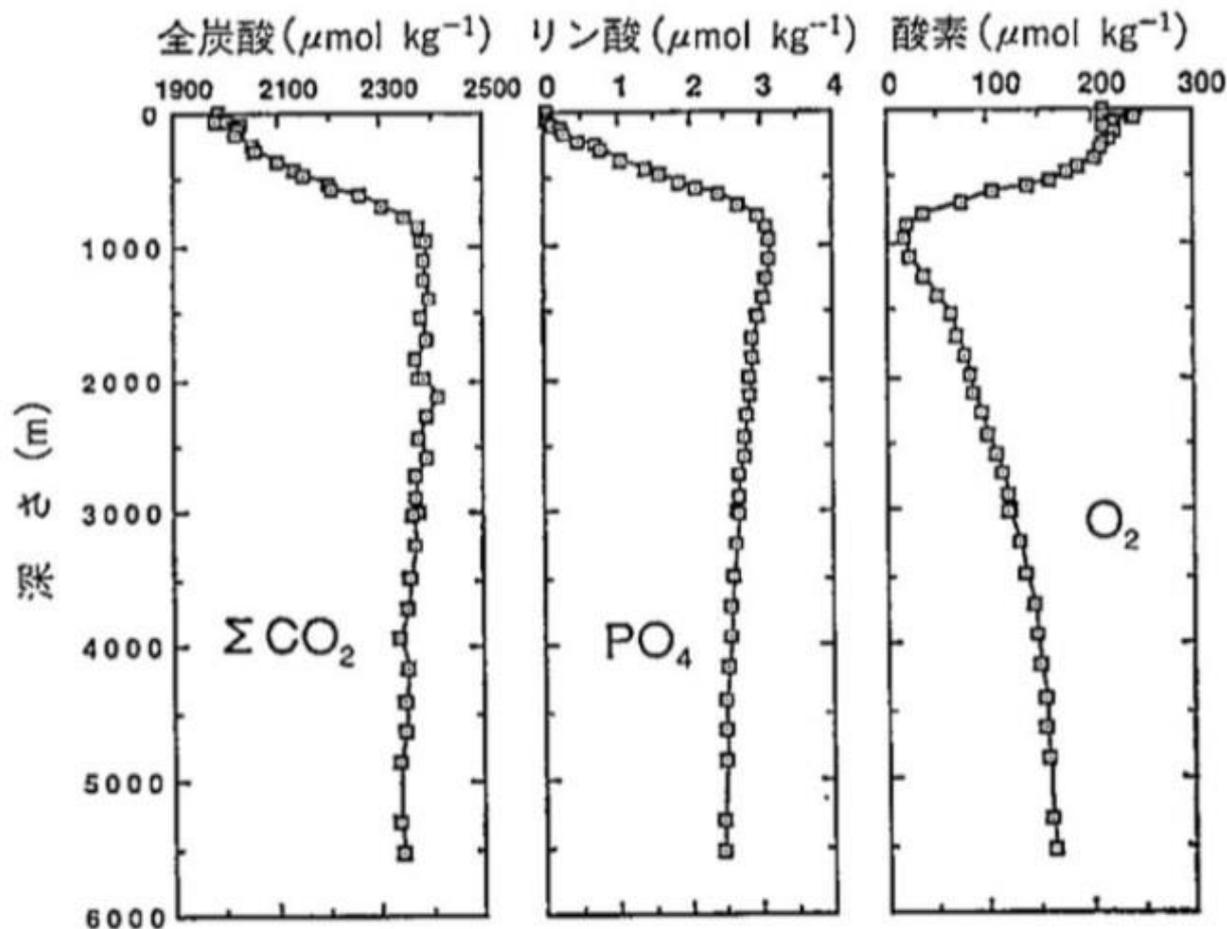
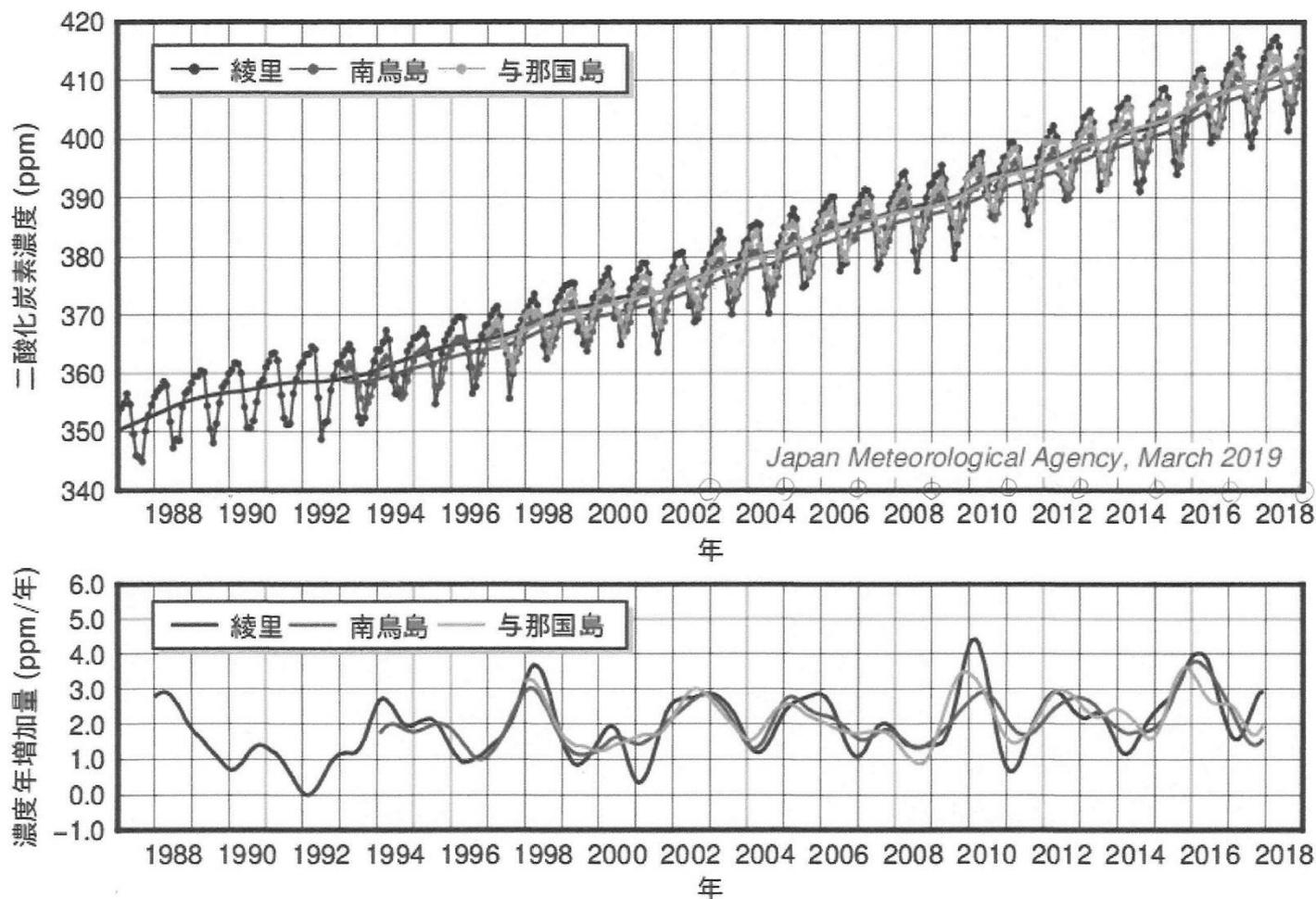


図-2 北太平洋 (GEOSECS 測点 212 : $30^{\circ}00'N$, $159^{\circ}50'W$) における全炭酸, リン酸および溶存酸素の深度分布¹⁵⁾

気象庁の観測点における二酸化炭素濃度及び年増加量の経年変化



月平均濃度と季節変動を除いた濃度（上図）及び濃度年増加量（下図）。一部の観測値は速報値です。観測値の状況については月平均値をご参照ください。

図3 大気中の二酸化炭素濃度（気象庁） 文献（12）

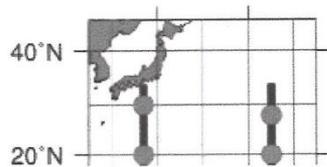
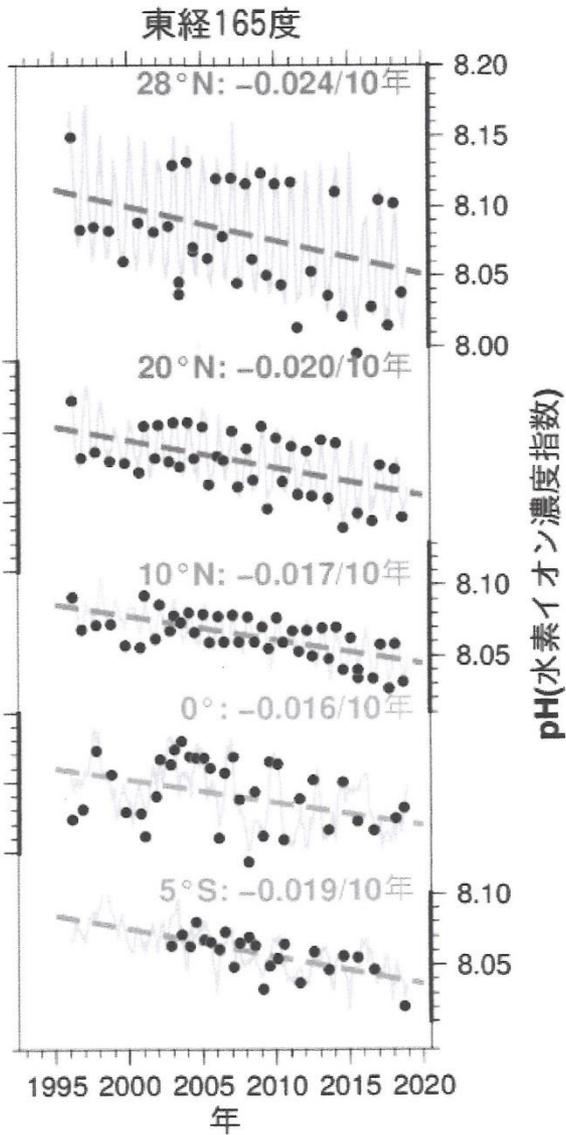
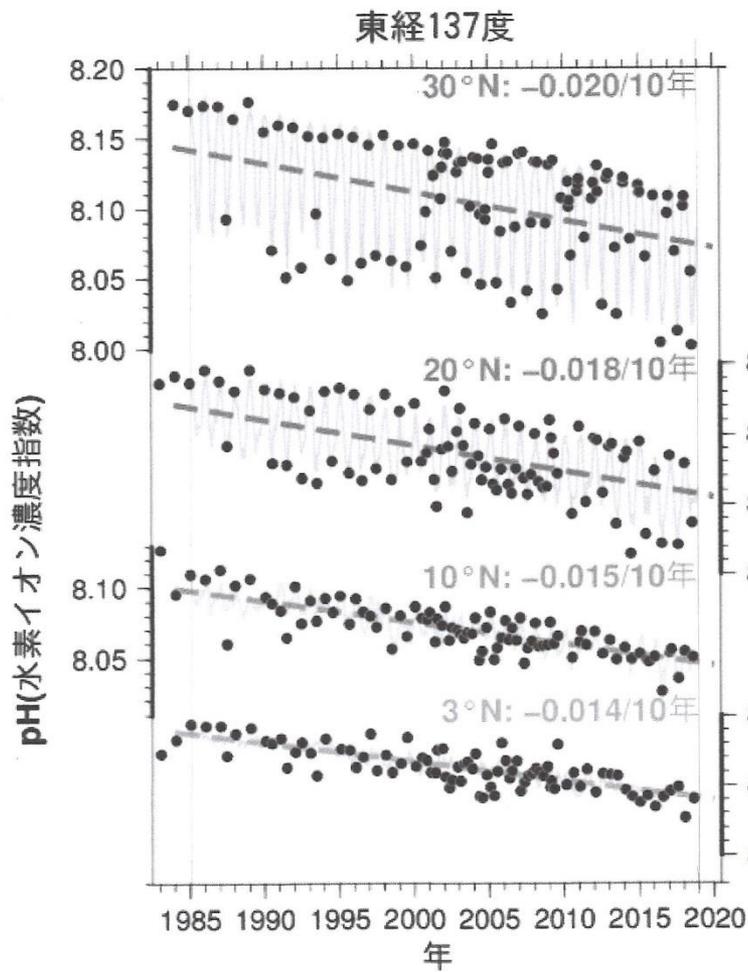


図4 海表面のPH
(気象庁
文献(8))

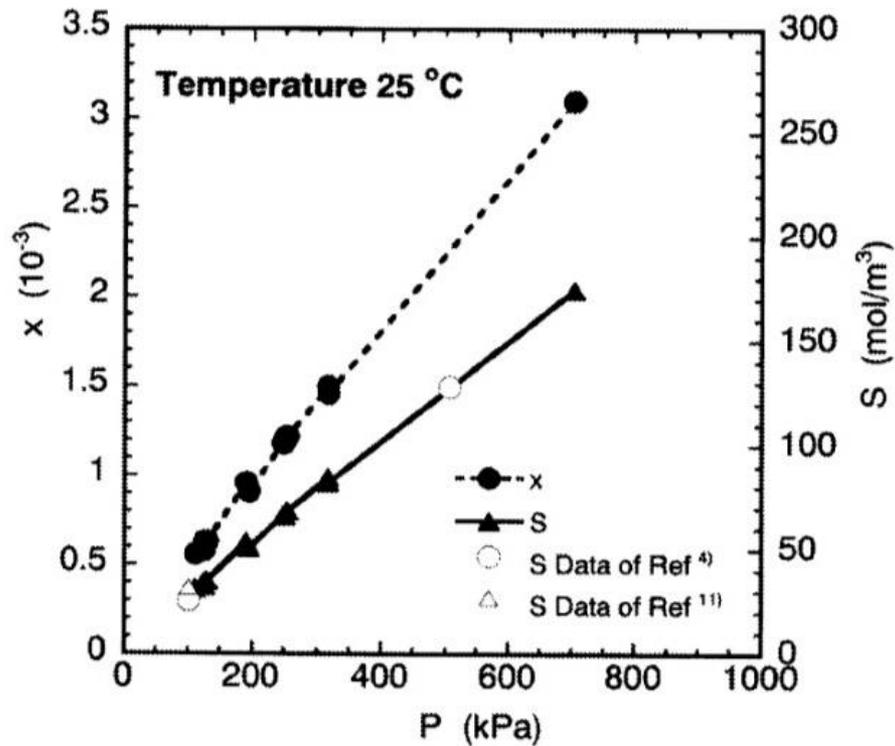


Fig. 6 Solubilities of CO₂ in seawater at various pressures.

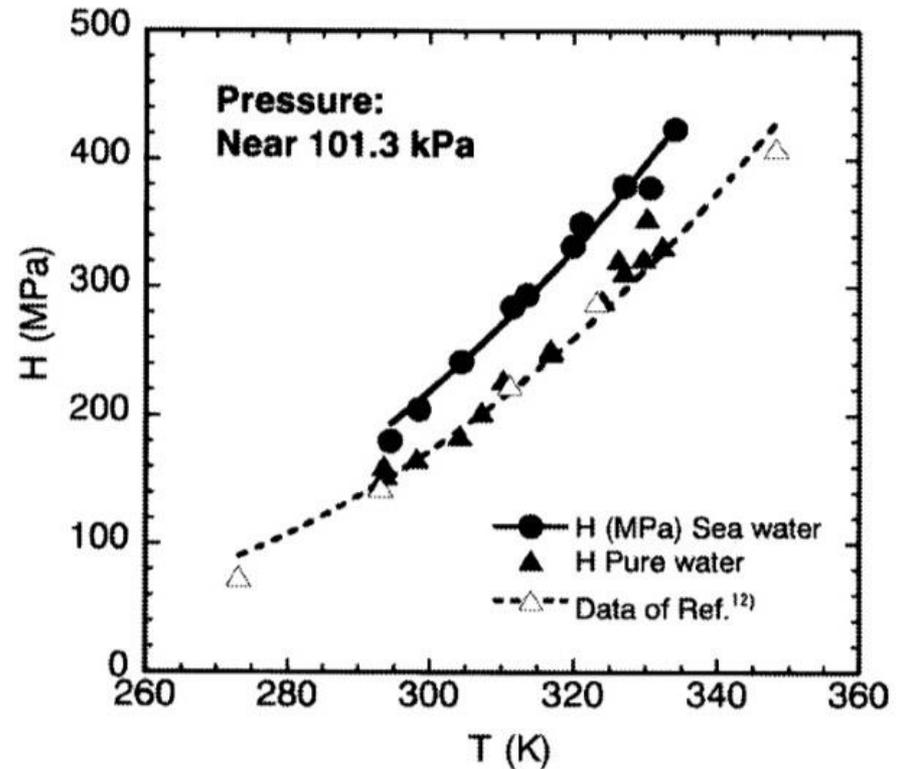


Fig.5 Henry's law constants of CO₂ in seawater and pure water at various temperatures.

1.4 二酸化炭素－水系の平衡図

中層から深海域における二酸化炭素の静態を知るには、まず高圧下における相平衡を理解しておく必要がある。図7にその概念図を示す。

- CO2 モルフラクション = 0.15での気液共存域
- CO2 モルフラクション = 0.80での気液共存域

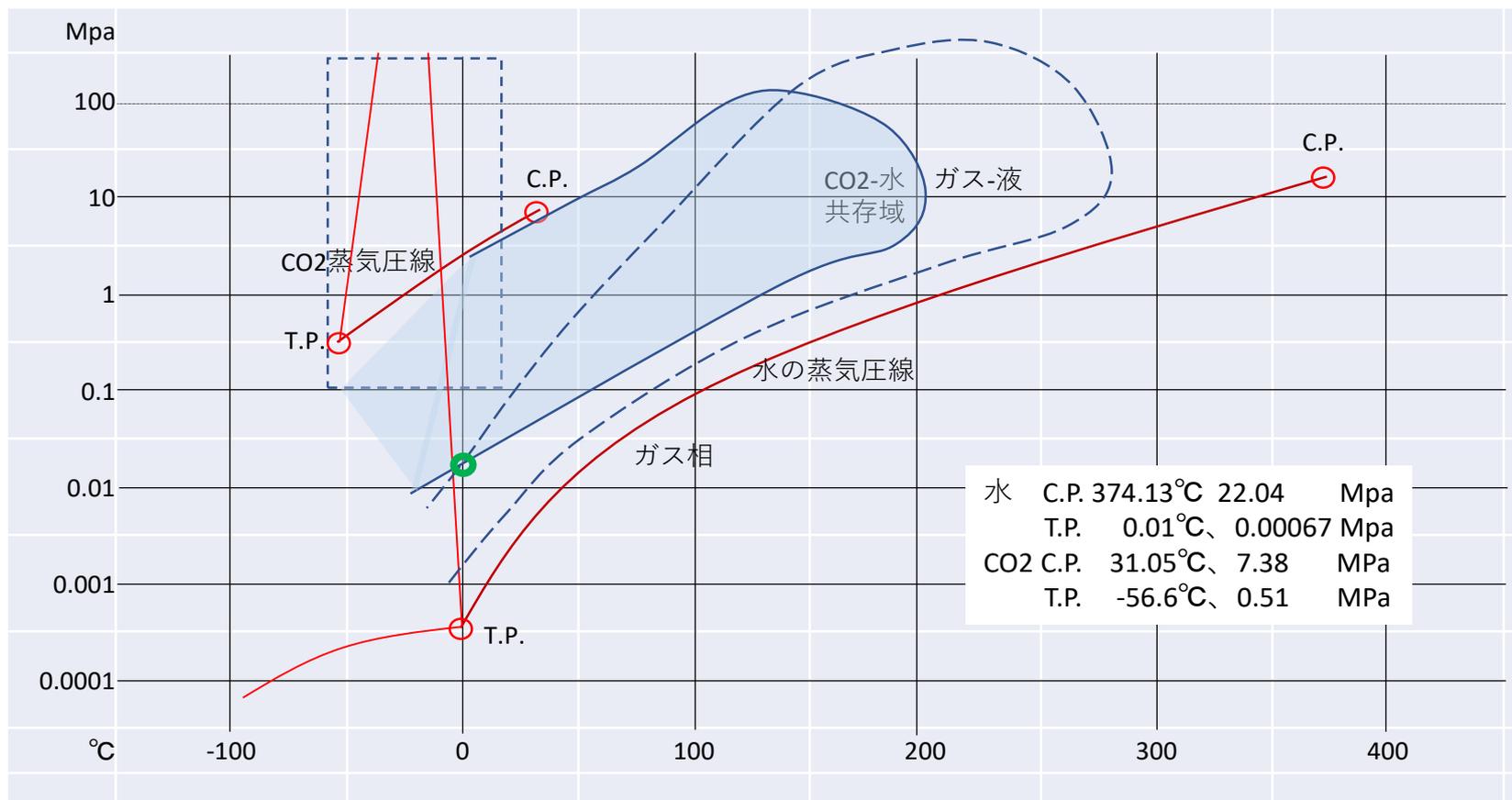
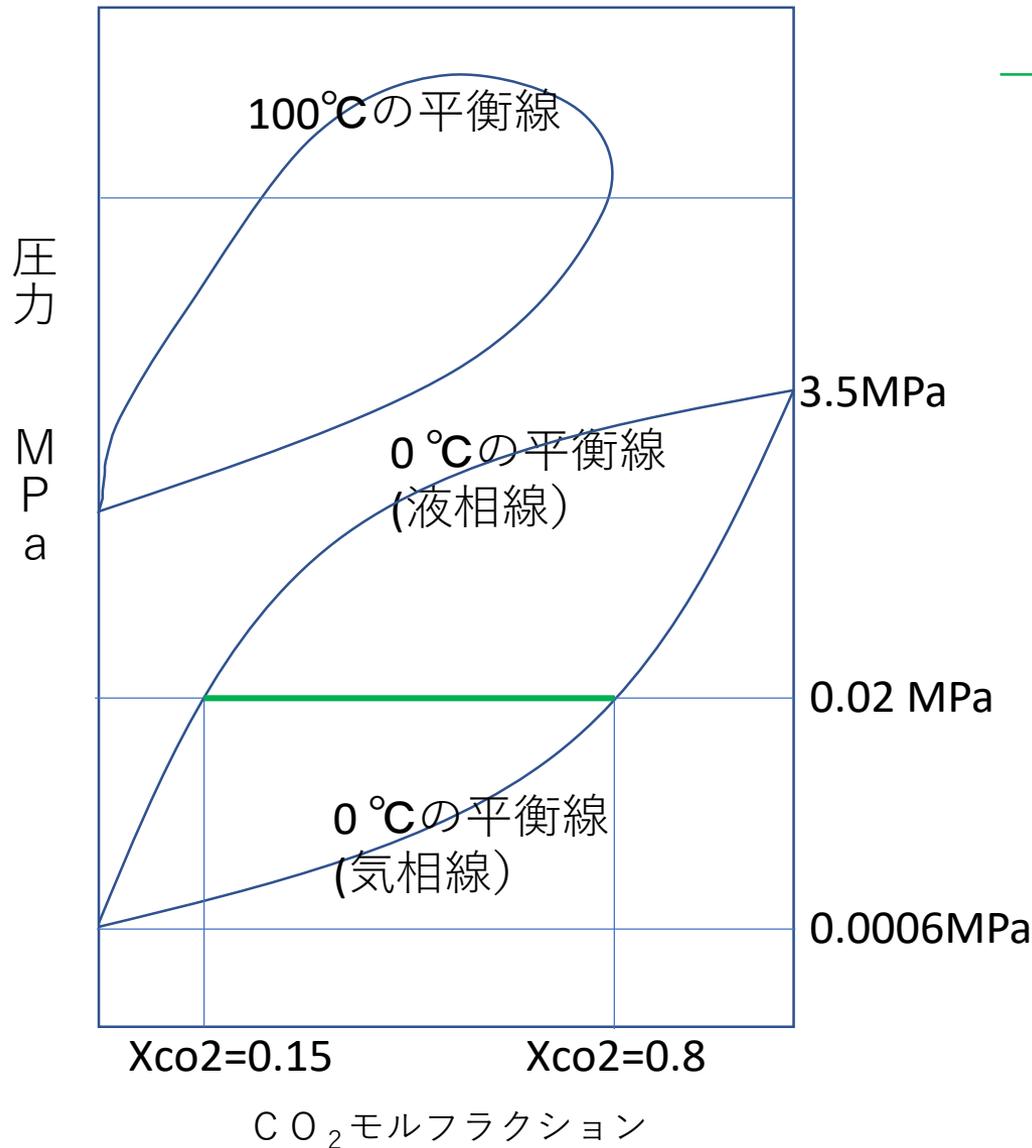


図7 CO2-水 相平衡図 (ハイドレイトを考慮しない図)

1.4.1 二酸化炭素－水系の P - x 線図



—— 緑線が図7の○に対応する。

0°C、0.02MPaではCO₂モルフラクションが0.15になるまで液体である。

CO₂濃度が上がると気液に分離し、0.8を越えるとすべて気相になる。

(実際とは異なる、単に図の説明)

図8 CO₂－水系の P - x 線図

1.4.3 二酸化炭素-水系の平衡図 (ハイドライト平衡を考慮)

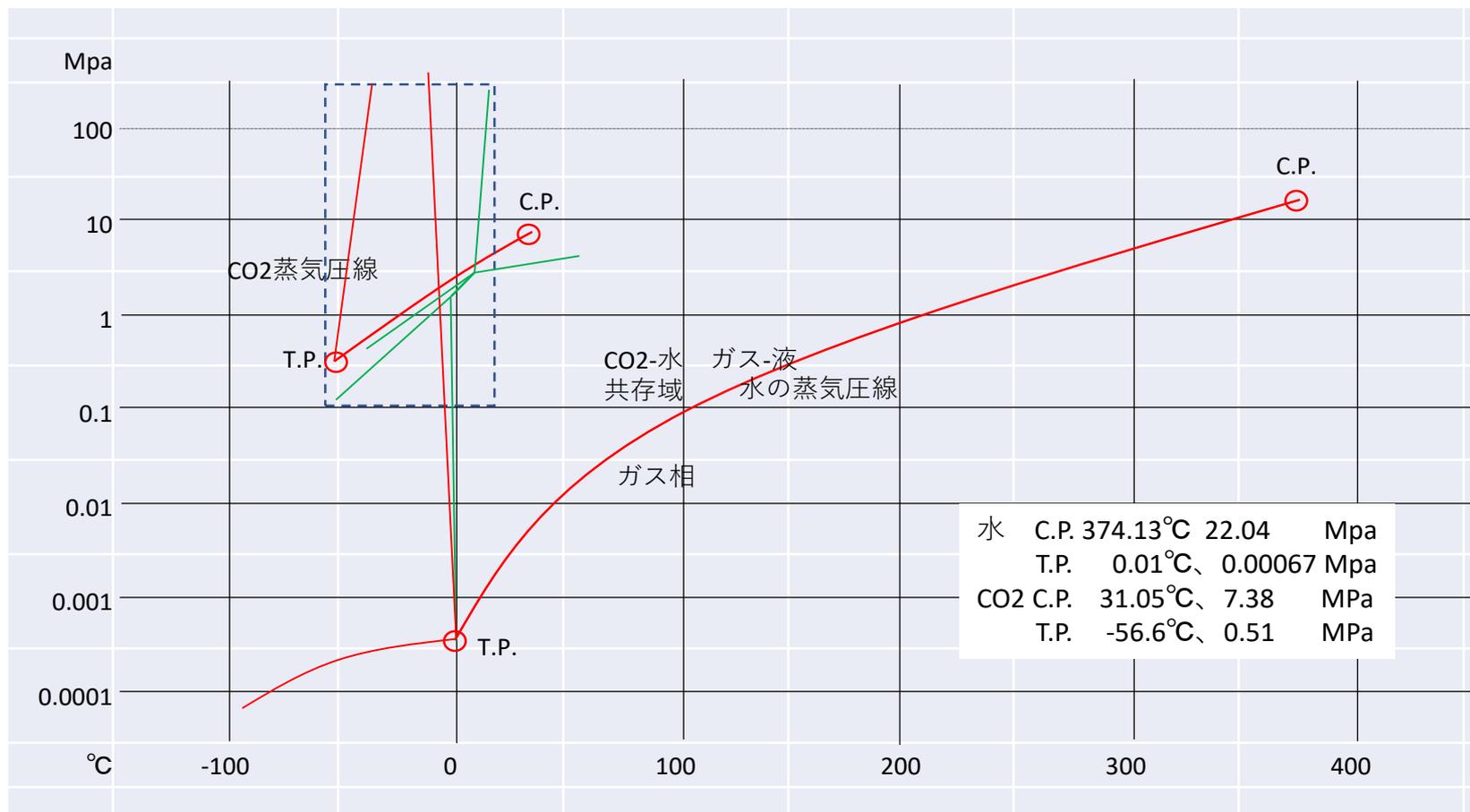


図9 CO₂-水 相平衡図

ハイドレート平衡 (緑) を重ねた図。図10に点線で囲った枠内の詳細を示す。

1.4.2 ハイドライト平衡を考慮

EPJ Web of Conferences 25, 01098 (2012)
 PHASE EQUILIBRIA OF CARBON DIOXIDE AND METHANE
 GAS-HYDRATES PREDICTED WITH THE MODIFIED ANALYTICAL
 S-L-V EQUATION OF STATE
 Václav VINŠ, Andreas JÄGER, Jan HRUBÝ, Roland SPAN

hydrate phase of CO₂(1) + H₂O(2) mixture;
 phases: H – hydrate,
 I – water ice,
 L1 – CO₂-rich liquid,
 L2 – H₂O-rich liquid,
 V – vapor

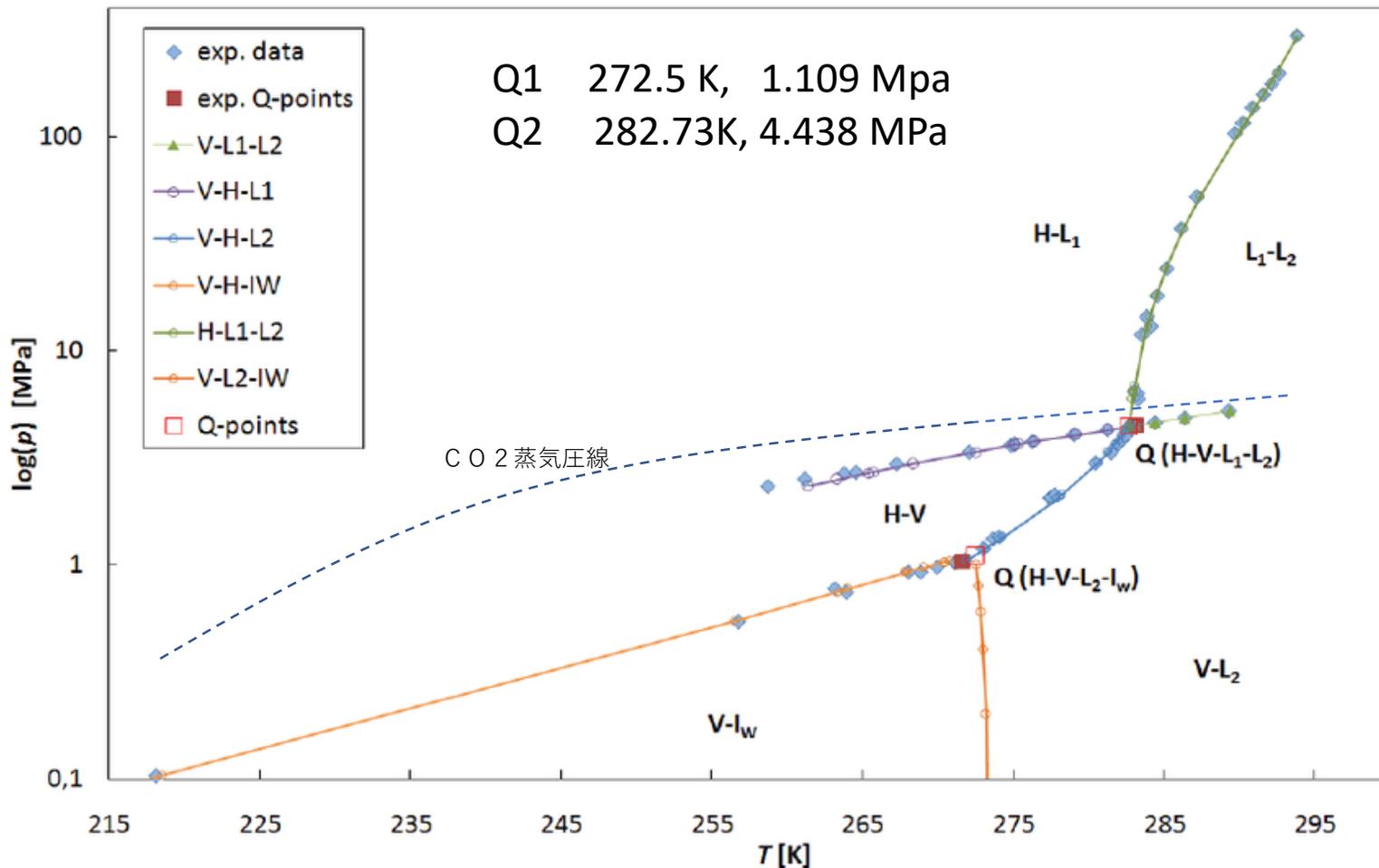


図 1 0 CO₂-水混合物 相図 (1 3)

二酸化炭素－水のハイドライト相平衡図（図10）

1. CO_2 －水系でハイドライトが存在するとき、成分数はいくらと考えるべきか。
sandler は

$$F = C - m - P + 2$$

とした。 m は独立した化学反応の数。安田(14)らはハイドレートは物理変化で $m = 0$ 、分子種はハイドレート、水、二酸化炭素の3種として自由度は1だとした。

2. 2相が存在する領域では自由度は2であるから、温度、圧力を与えれば、組成は決まってしまう。

Q点では4相が存在し、自由度は0である。言い換えれば、Q点は組成にかかわらず、決まってしまうことになる。

図11では CO_2 モルフラクションが0.6から1.0の間で乖離線が移動していないことが示されている。乖離線上では $C=3$ であるから、自由度は1。つまり温度と圧力の間には一定の関係があることになり、図11はこれを示すものである。

3. 図10において290Kの所を見ると1MPa辺りでは気液共存域、10MPa辺りでは液液共存域となっている。この領域では自由度は2であるから、圧力、温度を決めれば、組成は自動的に決まってしまうことになる。

ハイドレートを考慮しない図でも、液液相がなく、液は一相になっていることを除けばほぼ同じである。図10では組成が異なれば、気液共存域と液領域の境界が変わるので、図10でも境界は濃度によって異ならなければならない。

3. 深海条件 5 °C、10~100 Mpaでは、ハイドレートとCO₂リッチ液相が共存する領域となっている。

この領域で全炭酸がすべてCO₂の形で存在するとすれば

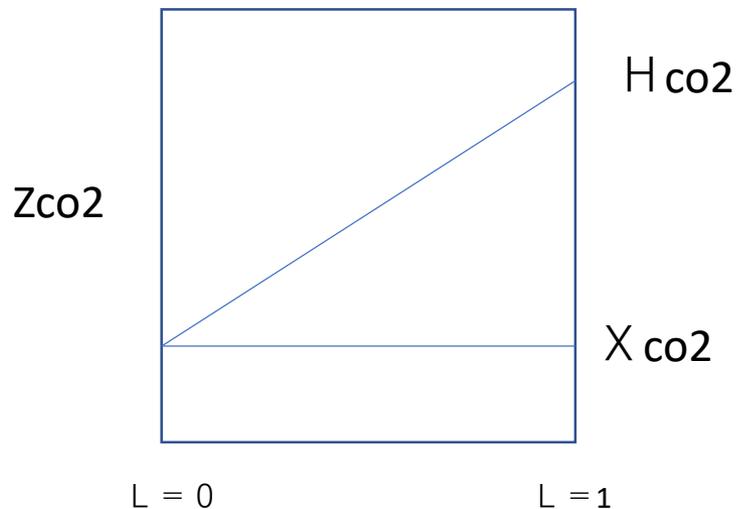
$$Z_{\text{CO}_2} \text{ (CO}_2\text{全モル濃度)} = 50 \times 10^{-6} \text{ モル分率 (2300}\mu\text{mol/Lに対応)}$$

ハイドレート中のCO₂モルフракションをH_{CO2}、液中のそれをX_{CO2}とすれば

$$L \times H_{\text{CO}_2} + (1 - L) X_{\text{CO}_2} = Z_{\text{CO}_2}$$

これから見るに $Z_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2} \sim H_{\text{CO}_2}$ とならなければならないが、 Z_{CO_2} は任意の値を取り得る。この濃度を外れた範囲ではハイドレートと液相の共存ではなくて液相一相、もしくはハイドレートと液体CO₂もしくは固体CO₂との共存領域にならなければならないことになるが.....

図10の平衡図は二酸化炭素の高濃度領域で妥当し、低濃度領域では図7が妥当するのかも.....



混合ガスにおける二酸化炭素濃度の影響

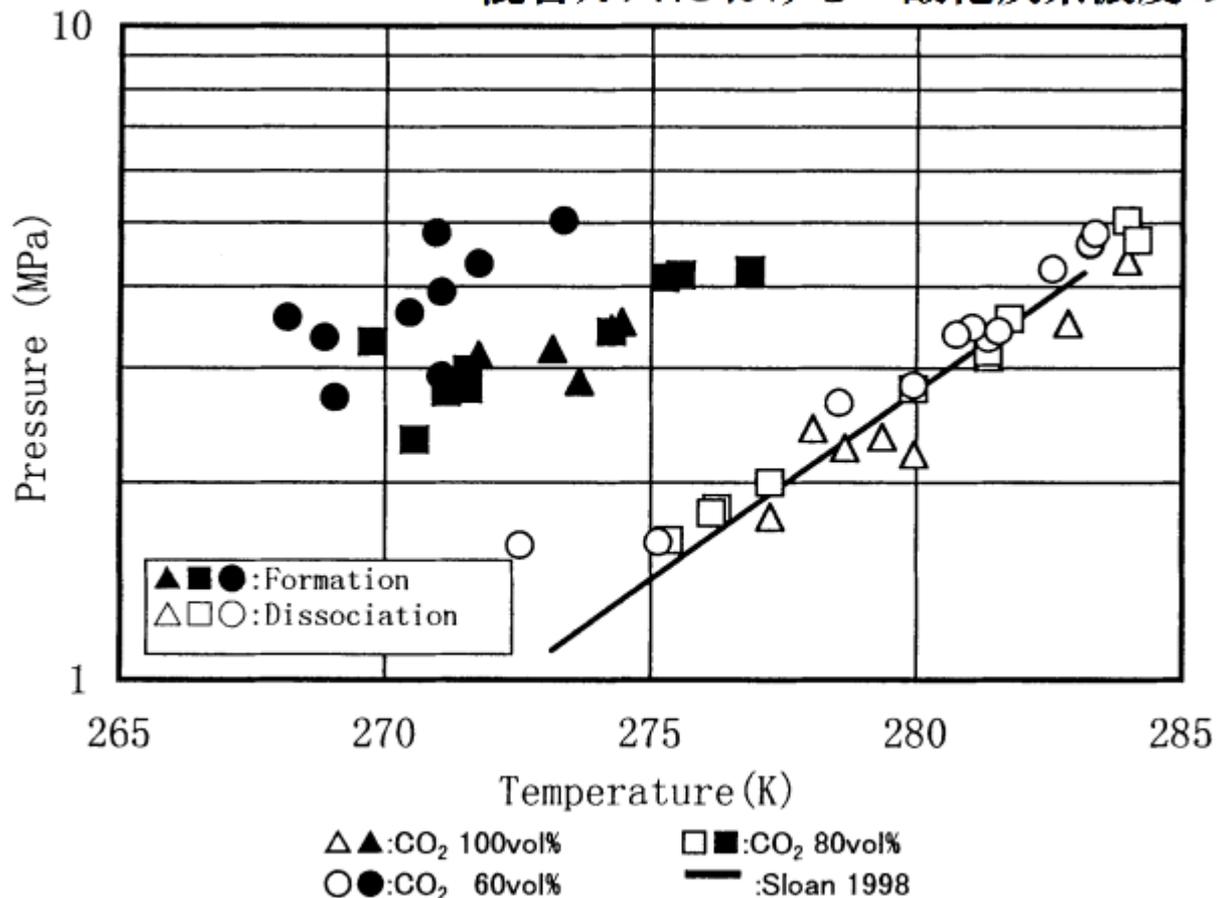


Fig.11 The formation and dissociation conditions corrected with partial pressure. 文献(15)

1.5 中層部から深海における二酸化炭素

中層部から深海にかけての全炭酸イオン濃度は図2に示すように増大している。これはプランクトンの分解によるものであるといわれる。

1000mにおけるPHと全炭酸イオン濃度2.3 mmol/Lを平衡式に入れて計算するとCO₂モル分率は 64.4×10^{-6} となり、表層の380倍となる。ヘンリー一定数を120 MPa(5 °C)とするとCO₂分圧は7.8 kPa となる。

これは海表面のCO₂分圧41Paの190倍だが、深海では安定に存在できる。

水圧は1,000 mでは約10MPaである。このような高压下では図9に示すようにCO₂の溶解度は飛躍的に大きくなる。5°C、10 MPaでは約x=0.03であり、平衡式から計算されるCO₂濃度の500倍近い。

今、炭酸イオンの平衡定数は海表面と深海では同じとしたが、これはおそらく正しくなく、下記のようにすべきである。

$$\frac{\gamma_{H^+} [H^+] \gamma_{HCO_3} [HCO_3^-]}{\gamma_{CO_2^*} [CO_2^*] \gamma_{H_2O} [H_2]} = K_1$$
$$\frac{[H^+] [HCO_3^-]}{[CO_2^*]} = K_1 \frac{\gamma_{CO_2^*} \gamma_{H_2O} [H_2O]}{\gamma_{H^+} \gamma_{HCO_3}}$$

高圧下で活量係数が大きく変わることはよく知られており、ポインティング・コレクションP.C.と呼ばれている。

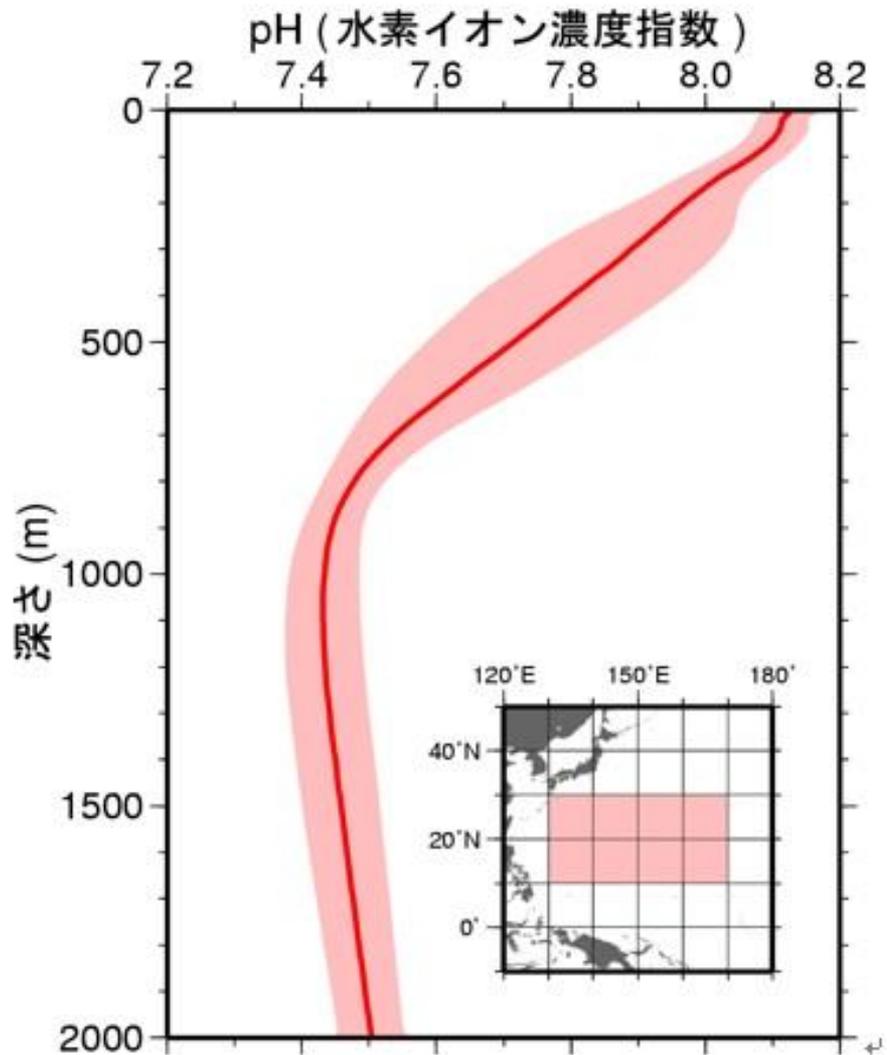
$$P.C. = \ln\left(\frac{f}{f_0}\right) = \frac{v_L(P - P_0)}{RT}$$

水の蒸気圧は 5 °C 深度 1000 m で

$$\begin{aligned} p^v &= p_0^v \times \exp(v_L(p - p_0)/RT) \\ &= 2.18 \times p_0^v \end{aligned}$$

約 2 倍になる。深度 5000 m では約 50 倍になる。

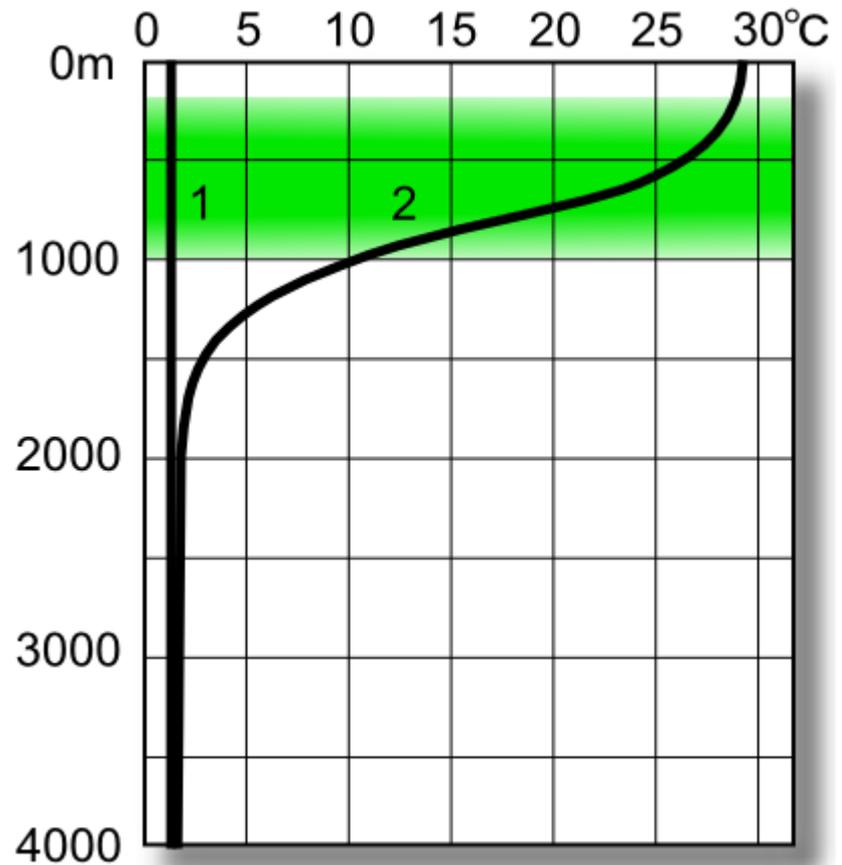
以下未完



北西太平洋亜熱帯域での pH の平均的な鉛直分布

気象庁HP知識・解説＞海洋酸性化

図 1 2 P H 深度分布



深海の海水温度

1. 高緯度海域、2. 低緯度海域。

色の付いた部分が**温度躍層**

『深海生物図鑑』 p. 221

図 1 3 海洋温度分布

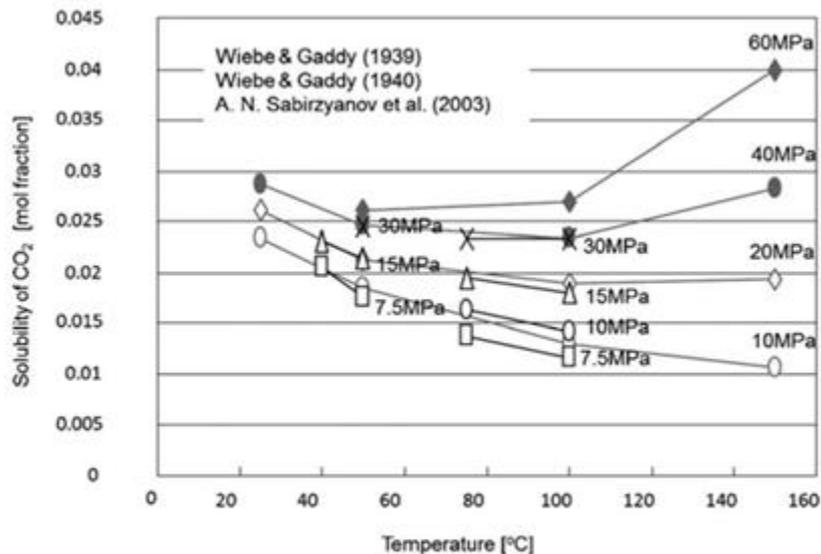


Fig. 14 Solubility of carbon dioxide in water at high temperature and high pressure [4-6].

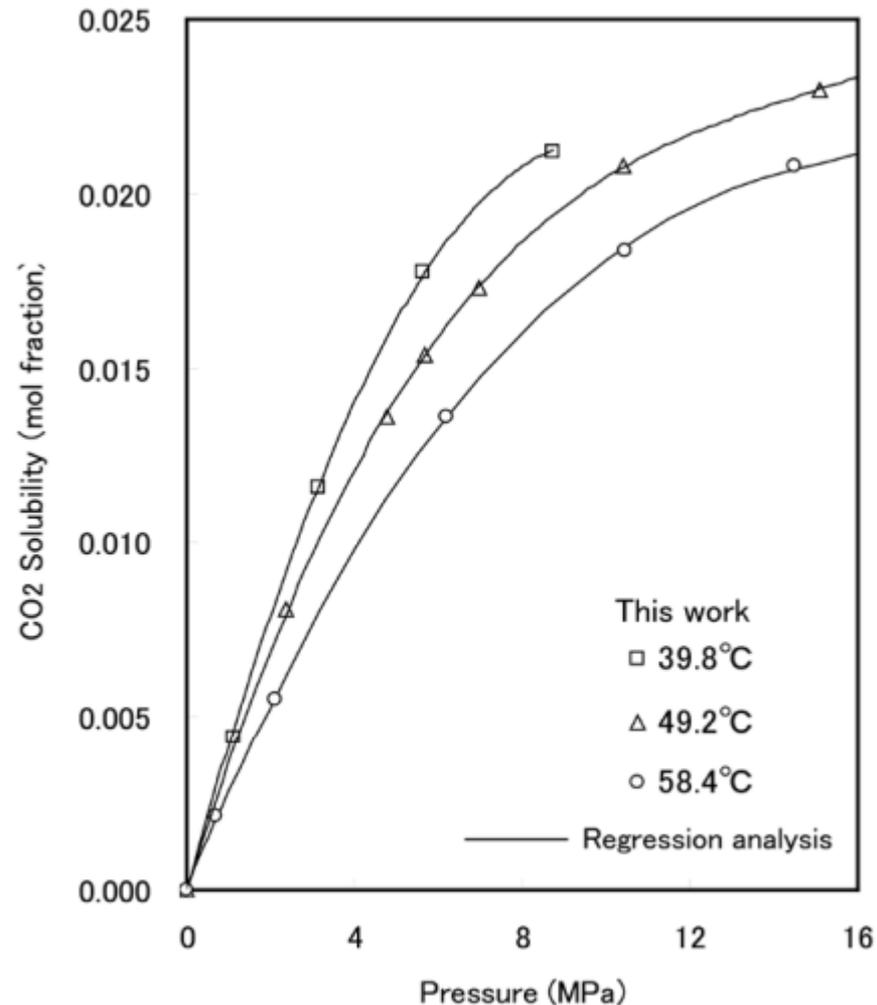


図14a 二酸化炭素の水への溶解度，温度 39.8°C～58.4°C

石油技術協会誌 第 81 卷 第 3 号 (平成 28 年 5 月) 256～260 頁
 Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology
 Vol. 81, No. 3 (May, 2016) pp. 256～260

解 説
 Glossary

GC を用いた高圧水溶液中のメタンおよび二酸化炭素の溶解度測定法とその測定結果

文献 (18)

海洋中層から深海における二酸化炭素の様態のまとめ

海洋中層から深海における無機炭素の分布は図2に示されるように、表面の2,000 μ モル/k gから1000m付近の2,400 μ モル/k gに比較的急激に増加し、その後、数千mの2,350 μ モル/k gまで緩やかに減少する。

海表面と違って、中層、深海では二酸化炭素は飽和濃度よりかなり低い濃度にある。

実測に依れば、深度1,000mでは飽和二酸化炭素濃度はモル分率で0.3であり、実濃度 42×10^{-6} より相当高い。

深海の温度はほぼ4~5 $^{\circ}$ Cであるが、この温度で二酸化炭素濃度が高ければ二酸化炭素ハイドレートと二酸化炭素リッチな溶液の二層となる。

海洋中層、深海では圧力の影響で活量係数が海表面の数十倍、数百倍になる可能性があり、平衡関係は海表面と相当程度違っていることが予想される。

2 二酸化炭素の動態

2.1 海表面からの二酸化炭素の吸収

$$N = K_L C_0 (x_i - x_0) = K_L (C_i - C)$$

N 溶解込み速度 mol/m²s

K_L 境膜係数 m/s

C 海水モル濃度 55 × 10³ mol/m³

x 海表面の二酸化炭素モル分率

x₀ 境膜下の二酸化炭素モル分率

K_Lは炭素同位体法によって測定されている。xはヘンリー一定数から推定できる。しかし、x₀は実態が何か不明である。

K_Lの実測値

$$K_L = D / \Delta y$$

D 拡散係数 10⁻⁹ m²/s のオーダー

炭素同位体を使ってK_Lを測定した結果、Δy = 40μmという結果を得た。

$$K_L = 25 \times 10^{-6} \text{ m/s} = 2 \text{ m/Day}$$

海洋表面のCO₂濃度C_i $2 \times 10^3 \mu\text{mol}/\text{kg} = 2 \text{ mol}/\text{m}^3$

海洋バルクのCO₂濃度C 不明

仮にC=0とすると海洋全体でのCO₂吸収量は

$$N_t = NS$$

$$= K_L(C_i - C)S$$

$$= 2(\text{m}/\text{Day})(2 \text{ mol}/\text{m}^3 - 0)(360 \times 10^{12} \text{ m}^2)(365 \text{ day}/\text{year})$$

$$= 250 \times 10^{15} \text{ mol}/\text{year}$$

$$= 3,000 \times 10^{15} \text{ g-C}/\text{year}$$

$$= 3,000 \text{ Gton-C}/\text{year}$$

というとんでもない値になる。

海洋ではCO₂を吸収するところと逆に放散する部分があって、全体としては1 Gton-C/yearの吸収になっている、とのことだが、詳細は知らない。

KL値の妥当性

充填塔での単位吸収高さを0.2m

$$L = 2,000 \text{ kg}/\text{h} = 30 \text{ mol}/\text{m}^2\text{s}$$

$$a = 500 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

とすると

$$K_L = L/H/a = 5.4 \times 10^{-6} \text{ m}/\text{s}$$

$$\Delta y = 180 \times 10^{-6} \text{ m}$$

となり、海洋での測定値 $\Delta y = 40 \times 10^{-6} \text{ m}$ とほぼコンパラブルである。

2.2 海水の波、循環などにより二酸化炭素の移動

2.3 生物ポンプによる二酸化炭素の深海への移動



炭酸カルシウムの溶解平衡

炭酸カルシウムはlysoclineより浅いところでは過飽和だと言うが、これは科学的にはまだ説明が付いていないようである。

活量係数、他のイオン存在などが言われているが、十分な説明にはなっていない。

文献

- (1) 海水による二酸化炭素の吸収に関する基礎的研究、日本マリンエンジニアリング学会誌、第39巻、第12号(2004-12-899) p91
- (2) (公社)日本海事広報協会、百科事典マイペディア.....全世界の海水量
- (3) 日本大百科事典(ニッポニカ).....全世界の海水量
- (4) 化学便覧基礎編Ⅱ p621(1966).....純粋の20°Cヘンリー一定数
(酸素4,060MPa,窒素8,300MPa)
- (5) 炭素循環と地球環境変動"日本海水学会誌",47,3,P123(1993)
- (6) DOE (Department of Energy 1994). "5" (PDF). In A. G. Dickson & C. Goyet (eds.). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. 2. ORNL/CDIAC-74. 海水中のイオン濃度
- (7) Encyclopedia Britannica 海水中のイオン濃度
- (8) 気象庁webデータ地球環境・海洋部2019/1/31,表面海水中のpHの長期変化傾向(北西太平洋)
- (9) 海洋炭素の循環、気象庁HP知識・解説>海洋の温室効果ガスの知識>地球環境
- (10) 起床研究所技術報告 第41号2000、p5
- (11) 海洋の炭素循環と地球環境変動、日本海水学会誌 第47巻第3号(1993)
- (12) 気象庁webデータ、各種データ・資料>地球環境・気候>温室効果ガス>二酸化炭素
- (13) EPJ Web of Conferences25, 01098 (2012)PHASE EQUILIBRIA OF CARBON DIOXIDE AND METHANE GAS-HYDRATES PREDICTED WITH THE MODIFIED ANALYTICAL S-L-V EQUATION OF STATE
Václav VINŠ, Andreas JÄGER, Jan HRUBÝ, Roland SPAN
- (14) 安田啓太、慶応大学 2014 学位論文
- (15) 資源と素材Vol.116pp177-181(2000)
- (16) 気象庁webデータ、知識・解説>海洋酸性化
- (17) 深海生物図鑑p221
- (18) GCを用いた高圧水溶液中のメタンおよび二酸化炭素の溶解度測定法とその測定結果
石油技術協会誌第81巻第3号(平成28年5月) p256-260