



## 海洋の広域炭酸系観測による炭素循環の研究

石井 雅 男\*

### 1. はじめに

19 世紀の末、スウェーデンの物理化学者 Svante Arrhenius が、大気中の二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) 濃度の変化が、地球の水期・間氷期の気候変動を引き起こしたという仮説を発表しました (Arrhenius, 1896). 彼は、石炭の大量消費による大気中の  $\text{CO}_2$  濃度の増加と地球温暖化にも言及します. Arrhenius といえば、化学を学んだ者には水溶液中の電解質解離の理論や酸塩基の定義で馴染みがあるでしょう. 彼はまた “the oceans of the world have a strong regulating effect via their ability to absorb carbonic acid” と述べ、排出された  $\text{CO}_2$  の 5/6 が海に吸収されるとも予想しました (Rodhe et al., 1997).

1957 年には、アメリカの Hans Suess と Roger Revelle が、大気圏核実験以前の木の年輪中の炭素 14 が年を経るごとに減少していることなどから、海は必ずしも多くの  $\text{CO}_2$  を吸収せず、化石燃料消費による大量の  $\text{CO}_2$  排出によって大気中の  $\text{CO}_2$  濃度が増加し、地球が温暖化することを予想しました (Revelle and Suess, 1957). そして、スクリプス海洋学研究所の発展や国際地球観測年 (1957~1958 年) の実現に尽力した Revelle の勧めで、Charles Keeling が 1957 年から大気中の  $\text{CO}_2$  濃度の精密観測をハワイ・マウナロアや南極などで開始し、その増加を示したのです (Keeling, 1960; Keeling et al., 2003). その頃、Keeling は海洋表層の  $\text{CO}_2$  観測も行いました. Keeling が 1957 年と 1961 年~1963 年に太平洋な

どで測定した海洋表層水の  $\text{CO}_2$  分圧 (海水と気液平衡状態にある気相の  $\text{CO}_2$  分圧:  $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$ ) のデータが、データベース SOCAT (Surface Ocean Carbon Atlas) (Pfeil et al., 2013) に収録されています. 気象研究所でも 1950 年代から三宅泰雄や猿橋勝子らが海水中の  $\text{CO}_2$  に関する研究を始め、1968 年から 1972 年にかけて、 $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  の観測を東京大学白鳳丸で北太平洋から南大洋に及ぶ広域で行いました (Inoue et al., 1999; Inoue, 2000). 1972 年から 1978 年にかけては、海洋の熱塩循環の概要解明を目的に GEOSECS (Geochemical Ocean Sections Study) 計画による広域海洋観測が大西洋、太平洋、インド洋で順次実施され、水温、塩分、栄養塩、酸素のほか、全炭酸とアルカリ度や、全炭酸の炭素 13、炭素 14 とトリチウムのデータが海洋の各層から収集されました. 1980 年代になると、気象研究所では井上 (吉川) 久幸が  $\text{CO}_2$  分圧の観測機器 (船底からポンプで連続的に汲み上げた大過剰の海水を「平衡器」内でシャワー状に流して少量の空気と気液平衡状態にし、その空気中の  $\text{CO}_2$  濃度を非分散型赤外線分析計 (NDIR) で測定する装置) を改良し、白鳳丸の南大洋航海や気象庁凌風丸の東経 137 度定線の航海で観測を精力的に始めました (Inoue et al., 1987; 1988). そして 1995 年には世界に先駆けて海洋表層の  $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  の増加を実証しました (Inoue et al., 1995). 1987 年からは、海洋科学技術センター (当時) の「なつしま」や白鳳丸などで太平洋熱帯域西部における観測も開始し、熱帯域東部

\*気象研究所気候・環境研究部主任研究官

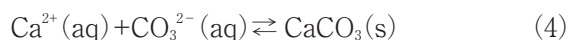
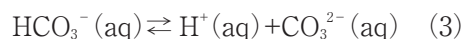
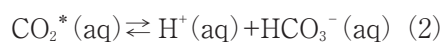
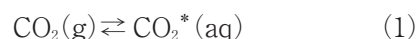
にて観測を行っていたアメリカの Richard Feely らとともに、海から大気に CO<sub>2</sub> が大量に放出されている太平洋熱帯域で、エルニーニョが起きると CO<sub>2</sub> 放出が著しく減少し、ラニーニャが起きると著しく増加することを発見しました (e.g., Inoue et al., 1992, 1996; Feely et al., 1987; 1999; 2002). 主に 1990 年代には気候変動への関心の高まりを受けて、IGBP (International Geosphere-Biosphere Programme) の JGOFS (Joint Global Ocean Flux Study) や WCRP (World Climate Research Programme) の WOCE (World Ocean Circulation Experiment) といった国際プロジェクトが実施され、船舶による大気と海洋の CO<sub>2</sub> 観測と海洋大循環・海洋炭素循環の観測や、スーパーコンピュータによるそれらのモデリングも発展していきました。

## 2. 炭酸系精密観測装置の開発

私が気象庁に採用されて気象研究所で井上 (吉川) 久幸さんに教えて頂きながら CO<sub>2</sub> の観測研究を始めたのは、元号が平成に変わった 1989 年の 4 月でした。1990 年の正月早々には、海洋科学技術センターの「なつしま」に乗船させて頂き、ハワイのホノルルからマイクロネシアのポナペまで、井上さんの CO<sub>2</sub> 観測などの作業を手伝いました (船酔いであり役に立ちませんでした)。そのとき NDIR のアナログ出力を記録し続けるペンレコのチャートが、海水との平衡空気中の CO<sub>2</sub> 濃度の大きな変動を示しているのを目にします。同時に測っていた大気中の CO<sub>2</sub> 濃度の出力は、まだ 350 ppm ほどでした。こうした変動を見ると原因を知りたくなるのが自然です。それが赤道湧昇の影響であることは明らかでしたが、当時はまだ大気と海洋の CO<sub>2</sub> と水温しか測定できていなかったもので、pCO<sub>2</sub><sup>sea</sup> の変動要因をより詳しく理解するには不十分でした。その年の 9 月から 12 月にかけては、前年に就航した新しい白鳳丸の熱帯域観測にさまざまな研究分野の方々とともに参加させて頂き、各層採水のほか、プランクト

ン採集や海底堆積物の採取などさまざまな作業に従事しました。その傍ら、大気と海の航走 CO<sub>2</sub> 観測を自分で担当したのですが、この航海でもまた、赤道湧昇による pCO<sub>2</sub><sup>sea</sup> の変動を現場で目にしたのです。

気相と水溶液の間の CO<sub>2</sub> の気液平衡や水溶液中の炭酸物質の酸塩基平衡は、式 (1) ~ (3) で表されます。また式 (5) に示すように、pCO<sub>2</sub><sup>sea</sup> は水和した CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>(aq)) の濃度に比例し、比例定数 (溶解度 K<sub>0</sub>) は水温や塩分が上がると低下します。なお、炭酸 (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) の濃度は CO<sub>2</sub>(aq) の濃度のおよそ 1/1000 に過ぎず、両者は分析化学的に識別できないので、CO<sub>2</sub>(aq) と H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq) を合わせて CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>(aq) と表記するのが慣例になっています。



$$p\text{CO}_2^{\text{sea}} = [\text{CO}_2^*(\text{aq})] / K_0 \quad (K_0: \text{溶解度}) \quad (5)$$

$$\Omega = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] / K_{\text{sp}} \quad (K_{\text{sp}}: \text{溶解度積}) \quad (6)$$

しかし、pCO<sub>2</sub><sup>sea</sup> の変化が水温や塩分の変化のほか、植物プランクトンの光合成や生物群集の呼吸などによる溶存炭酸物質の総濃度 (全炭酸) の変化に起因するのか、石灰化生物による炭酸カルシウム殻の形成やその溶解などによる全アルカリ度の変化の影響も受けているのかを解明するには、pCO<sub>2</sub><sup>sea</sup> と水温・塩分の測定に加えて、全炭酸、全アルカリ度、pH のどれかひとつも測定する必要があります。

1992 年 1 月から 2 月には、気象庁凌風丸の東経 137 度航海に初めて乗船しました。この航海では全炭酸の各層観測の試験が行われていました。一定量の海水サンプルにリン酸を加えて酸性にすることで炭酸物質をすべて CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>(aq) に変化させ、これを窒素ガスでパージして NDIR で定量する方法で、測定精度はおそらく 10 μmol kg<sup>-1</sup> (0.5%)

ほどだったでしょう。海水を酸で滴定する従来の方法より簡便で、精度も悪くはありません。しかし、 $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$ の変動要因や海洋への $\text{CO}_2$ 蓄積動向を評価するには、精度がまだ一桁足りません。ちょうど1985年と1987年にアメリカのKen Johnsonらが電量滴定法を応用した全炭酸の高精度の測定技術をMarine Chemistry誌に発表していました(Johnson et al., 1985; 1987)。この方法とアメリカのAndrew Dicksonが1990年代初めに調製に成功した全炭酸と全アルカリ度のCertified Reference Materialは、やがて海洋各層の炭酸系観測にブレークスルーをもたらします。凌風丸のこの航海で、私も電量滴定による全炭酸の定量に取り組むことを決意しました。1992年11月から翌年3月まで第34次南極観測隊に夏隊の海洋生物定常観測隊員として参加することが決まっていたので、「しらせ」艦上で、全炭酸の航走観測と各層採水観測を実現することを目標に、年度末ぎりぎりでの予算の組み換えや、南極観測隊の研究費を原資に、アメリカ製の $\text{CO}_2$ 電量滴定装置(クーロメーター)を購入し、海水から定量的に $\text{CO}_2$ を取り出してクーロメーターに送る海水前処理装置の製作に突貫工事で取り組むことにしたのです。

$\text{CO}_2$ クーロメーターでは、カソード溶液内で $\text{CO}_2$ がモノエタノールアミンと瞬時に定量的に反応し、強酸のヒドロキシカルバミン酸が生成します。これを白金電極上で水の電気分解によって発生させた水酸化物イオンで中和します。カソード溶液にはチモールフタレインが添加されており、ヒドロキシカルバミン酸が生成してカソード溶液が酸性になると黄色く変色しますが、中和されると青色に戻るので、青色を吸収する波長で吸光度が一定に保たれるように白金電極に電流を流して水の電気分解を起こすようなフィードバック回路が内蔵されています。前処理装置では一定量の海水サンプルから定量的かつ迅速に $\text{CO}_2$ をキャリアガスの窒素で追い出してクーロメーターに送る必要があります。高い再現性で分析に供する海水

を定量することはもちろん、配管壁を通じた $\text{CO}_2$ の浸透や水分によるカソード溶液の希釈などによってバックグラウンドで流れてしまう電流を極力抑える必要もあります。バックグラウンド電流が大きいとそのばらつきも大きくなる傾向があり、繰り返し精度を悪化させるからです。また、分析の再現性を高めるためにも、 $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$ と同時に全炭酸の航走観測を行うためにも、交代要員のいない中で多くの各層採水サンプルの分析を行うためにも、装置を極力自動化する必要がありました。ノートパソコンはすでに市販されていましたが、自動化のためのリレーボックスやデータロガーなどのデバイスはまだ大きく、MS-DOSで動くノートパソコンとデバイスを拡張ボックスや GPIB という取り回しのよくないインターフェースでつなぐため、装置は手作り感に満ちた大きなものとなりました(写真1左)。また市販の $\text{CO}_2$ クーロメーターはセルの温度コントロールに無頓着で、光学測定もシングルビームでしたから、安定性にも課題がありました。しかし、製作した海水前処理装置と組み合わせて、およそ $1\ \mu\text{mol kg}^{-1}$  (0.05%)の繰り返し精度で測定を実現することができました。

1994年は特に多忙な年でした。年明け早々に海洋科学技術センターの「かいよう」の熱帯域航海、7月から9月にはWOCEの航海として実施された気象庁凌風丸の東経137度の航海、12月から翌年2月にかけては白鳳丸の南大洋航海に参加し、製作した装置を使って全炭酸を精力的に測定しました。その間、6月にはスクリプス海洋研究所で行われた $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$ 測定の相互比較実験にも参加しました。1990年代終わりには、気象庁凌風丸の現業観測でも電量滴定による全炭酸観測を始めることになり、日本アンス社の協力で装置を洗練させ、オートサンプラーも取り付けました。これで食事中も各層採水サンプルの分析を続けることができます。さらに2005年から2007年には、文部科学省から予算を頂いて同社の協力でクーロメーターも独自に製作し、温度コントロールや



海水前処理装置 クーロメーター PC  
+ 拡張Box



恒温水槽 リレーBox, データロガー

写真1. 「しらせ」第5観測室に設置した(左)全炭酸測定装置の1号機と、(右)凌風丸IVで使用されている最新の全アルカリ度測定装置と全炭酸測定装置の前処理装置.

デュアルビームの光学検出で安定性を向上させるとともに、カソードの容量も増やして、一度のカソード溶液の交換でより多くのサンプルを分析できるようにしました。終点近くの電流を細かく制御できるようにも工夫しました。同時に海洋研究開発機構の村田昌彦さんとも協力して、一点法・分光光度法 pH 測定による全アルカリ度測定装置も製作しました(石井と小杉, 2023)。これを全炭酸測定装置と組み合わせて、海洋各層から採水した海水サンプルから全炭酸と全アルカリ度を同時並行で測定できるようにしました(写真1右)。全炭酸か全アルカリ度かどちらかの分析でトラブルが起きると両方の分析がストップしてしまう欠点がありますが、数多くの海水サンプルのサンプリングや測定を効率的に行うには、こうした工夫が必要だったのです。

### 3. 現場観測

#### 3.1. 南大洋季節海水域

1992年11月から1993年3月にかけて海洋生物定常観測担当として参加した第34次南極観測隊では、担当した航走水温・塩分・蛍光計による観測や、停船観測点での採水・クロロフィル分析とノルパックネットによるプランクトン採集に加えて、全炭酸の航走観測と各層観測を行いました。

帰途、昭和基地を発ったのは2月下旬。白夜も終わり、晴れた夜には天高く南十字星とオーロラを仰ぎ見ながらの航海です。しかし、南緯63度付近を東に進んだために船内時間はしばしば一日23時間になり、昼食後に始まる停船観測と各層採水サンプルの分析が終ると日付が代わり(第3分隊(機関科)で毎夜美味しい夜食をご馳走になっていたためでもあります)。その後、昼まで測定装置を航走観測に切り換えるといったことの繰り返しでした。

帰途の航走観測の結果を示したのが図1です。南大洋は High Nutrient Low Chlorophyll の海域ですが、氷縁域では海面が緑色になっていて強いクロロフィル蛍光が観測され、全炭酸が周囲に比べて低くなっています。特に顕著だったのが東経70度から80度付近の Prytz 湾内で、ここでは表面付近で  $5 \text{ mg m}^{-3}$  を超える高濃度のクロロフィルが観測され、同時に塩分34の海水に規格化して蒸発・降水や海水の結氷・融解による海水の濃縮・希釈を補正した全炭酸が、湾外より  $70 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$  も低くなっていました。これは夏の間に植物プランクトンが活発に炭酸同化を行ったためであることは疑いありません。また、停船観測点では、表層下に水温が結氷温度に迫る冬季水と呼ばれる層が見られました。冬季水はその名の

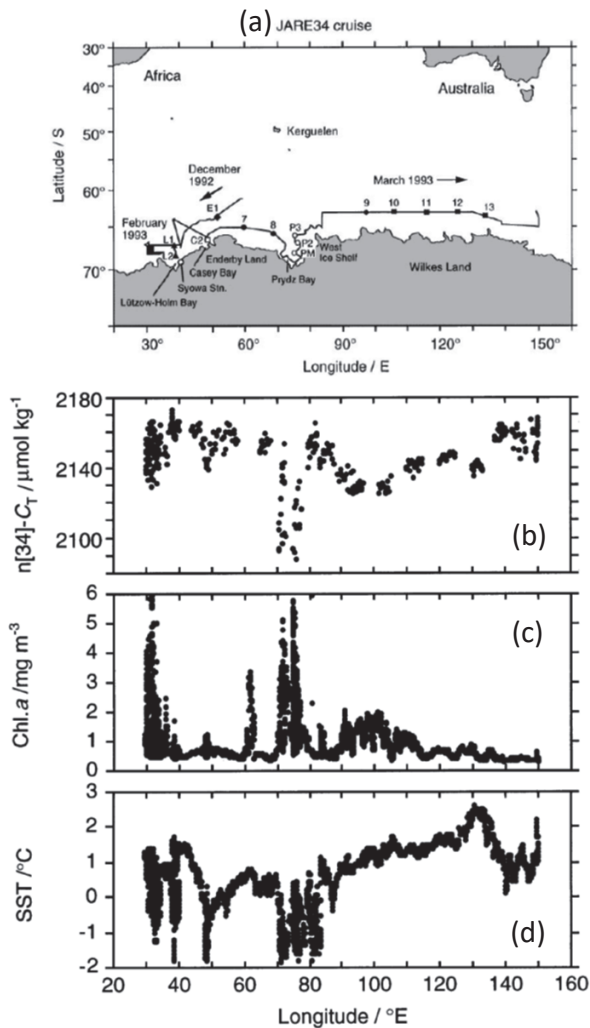


図 1. 第 34 次南極観測隊の「しらせ」の帰途の航跡 (a) と航走観測による塩分 34 に規格化した表層水の全炭酸 (b), クロロフィル a (b), 水温 (d) の分布 (1993 年 2 月～3 月) (Ishii et al., 1998).

通り、冬に海水が結氷する時に排出された低温・高塩分の海水（ブライン）によって海水下に形成された混合層の名残と考えられます。冬季水中の塩分 34 の全炭酸は、面白いことに広域でほぼ一定の  $2184.0 \pm 3.7 \mu\text{mol kg}^{-1}$  でした。この値が冬の全炭酸だと考えて夏と比べれば、冬から夏までにどれほどの  $\text{CO}_2$  が有機物に変換されたか評価できます（生物群集の呼吸によって放出された  $\text{CO}_2$  も全炭酸の変化に含まれるので、こうして評価した有機物生産を「純群集生産」と呼びます）。その結果、観測した海域・時期において、純群集生産は多いところで  $48 \text{ gC m}^{-2}$  に達することが分かりました。単純な話ですが、これは全炭酸の観測から純群集生産を評価したおそらく初めての例

です。1994 年 12 月から 1995 年 1 月にかけて、白鳳丸で再び東経 140 度付近の南大洋水縁域で観測を行いました。そのときは 12 月に  $4 \sim 16 \text{ gC m}^{-2}$  だった純群集生産が、1 月には  $6 \sim 60 \text{ gC m}^{-2}$  に増えました。そして冬季水の全炭酸などの情報から、水縁域では春の海水融解直後は海から大気に  $\text{CO}_2$  が放出され、夏になると純群集生産の増加によって大気から海に  $\text{CO}_2$  が吸収されるという、今日考えられている大気・海洋間  $\text{CO}_2$  交換の季節変化の様子を推定できたのです (Ishii et al., 2002)。

### 3.2. 太平洋熱帯域

1990 年に 1 月の海洋科学技術センター「なつしま」と 9 月～12 月の白鳳丸の各航海で太平洋熱帯域の  $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  観測に従事した後、1994 年 1 月～2 月の海洋科学技術センター「かいよう」の航海では、 $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$ 、水温、塩分に加えて全炭酸の航走同時観測を初めて行いました。以来、太平洋熱帯域は私の主な調査対象海域のひとつとなり、この海域で観測を行った航海の数は、自分で乗船しなかった航海、南大洋への航海の途中に横切った航海、日本の南方海域を対象として熱帯域まで観測した航海を合わせて 21 航海になります。この海域がもともと注目されたのは、世界的に異常気象を引き起こすエルニーニョが注目され、現場海域の大気・海洋相互作用に関する情報が必要だったことが大きな理由です。エルニーニョが発生すると大気の  $\text{CO}_2$  濃度の増加速度にも顕著な変動が生じます。これは異常気象によって陸上植生から大気への  $\text{CO}_2$  放出が増えることや、熱帯域の海の湧昇流の弱化によってこの海域から大気への  $\text{CO}_2$  放出が減るためです。その後、大気・海洋間の  $\text{CO}_2$  交換速度（フラックス）の長期変化や海洋酸性化の観点でも、この海域の  $\text{CO}_2$  観測の重要性が明らかになってきました。

図 2 は海洋研究開発機構の海洋地球研究船「みらい」で 2001 年、2002 年、2003 年にそれぞれ観測した例で、熱帯域の海洋表層の炭酸系変数の東

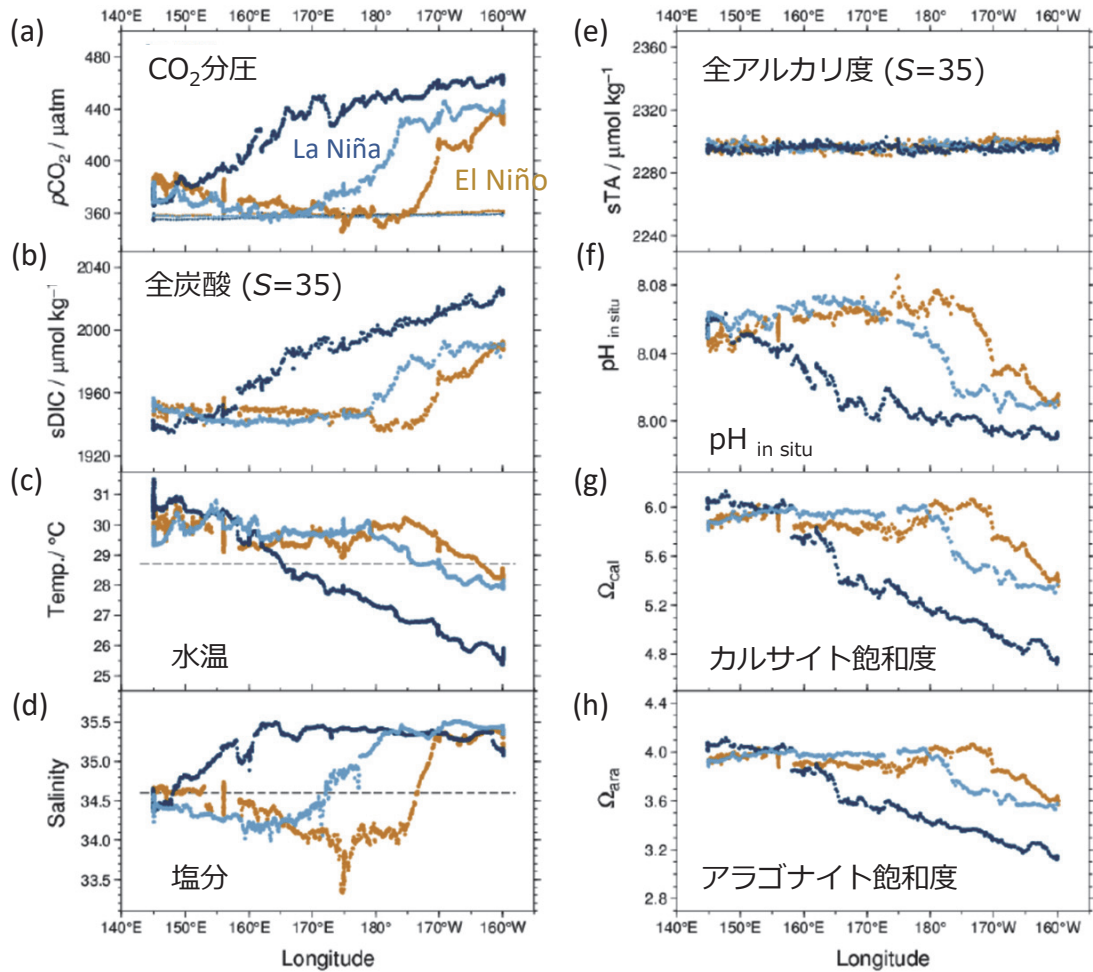


図2. 太平洋熱帯域における表層水の炭酸系変数と水温・塩分の東西分布。濃青色，淡青色，橙色はそれぞれ2001年1月（ラニーニャ）「みらい」MR00-K8航海，2002年1月「みらい」MR02-K1航海，2003年1月（エルニーニョ）「みらい」MR02-K6航海における観測データを示す（Ishii et al., 2020）。

西分布がエルニーニョやラニーニャによってどう変化したかを示しています（Ishii et al., 2004; 2020）。太平洋熱帯域の中部から東部では貿易風とコリオリの力の関係で，赤道の北では表層で北向きの，赤道の南では南向きの流れが表層で生じており，これを補償するために低温で全炭酸を多く含む下層の海水が表面へと湧昇しています。一方，太平洋熱帯域西部の表層には低塩分で水温が30℃前後の暖水が分布しています。湧昇域では西部の暖水域に比べて表面水温が低く，全炭酸が高いですが，塩分規格化した全アルカリ度には変化が見られません。ここでは全炭酸増加が $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$ を上昇させる効果が，水温低下が $\text{CO}_2$ の溶解度を上げて $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$ を低下させる効果よりも強く作用するため，低温にも関わらず $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$ が高く，

大気への強い $\text{CO}_2$ 放出域になっています。その一方，西部の暖水域では，高水温にもかかわらず全炭酸が低いために， $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$ は大気の $p\text{CO}_2$ とほぼ同じレベルであり，風が弱くガス交換が不活発なこともあって $\text{CO}_2$ フラックスは小さくなっています。湧昇域と暖水域の境界は日付変更線付近にあるのが普通ですが，エルニーニョになると東に移動し，熱帯海域から大気への $\text{CO}_2$ 放出が減少します。反対にラニーニャになると境界が西に移動し，大気への $\text{CO}_2$ 放出が増加します。熱帯域の $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$ データの空白を経験的に補いつつ，観測データに基づいて $\text{CO}_2$ フラックスを評価すると，たとえば20世紀最大のエルニーニョと言われた1997/98年のエルニーニョ時の $\text{CO}_2$ 放出は0.3 PgC（ペタグラム炭素） $\text{year}^{-1}$ ，その直後



のラニーニャでは  $0.6 \text{ PgC year}^{-1}$  と大きく変動していたと推定できます (Ishii et al., submitted). 1985年~2018年の期間, 海洋は全体で平均  $1.6 \pm 0.2 \text{ PgC year}^{-1}$  の  $\text{CO}_2$  を吸収したと推定されていますが, 太平洋熱帯域のエルニーニョ・ラニーニャによる  $\text{CO}_2$  放出の大きな年々変動は, 海洋全体の  $\text{CO}_2$  吸収の年々変動の主な原因となっています (DeVries et al., 2023; Ishii et al., submitted).

観測データに基づく大気・海洋間  $\text{CO}_2$  フラックスの評価は,  $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  のデータベース SOCAT を利用して世界のおよそ8機関で行われており, その結果は, 数値モデルによる  $\text{CO}_2$  フラックスの評価結果とともに, Global Carbon Project の Global Carbon Budget (e.g., Friedlingstein et al., 2023) や気候変動に関する政府間パネル (IPCC) の一連の評価報告書などで見ることができます. 気象庁でもそうした評価を行っており (Iida et al., 2021), ウェブサイトで公開していますが, 気象庁の評価方法は  $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  を直接的かつ経験的に推定するのではなく, 全炭酸と全アルカリ度の経験的な推定結果と水温・塩分の評価を組み合わせることで  $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  を計算する点でユニークであり, 他に

例がありません. この方法は  $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  だけでなく, 「もうひとつの  $\text{CO}_2$  問題」と呼ばれる海洋酸性化の指標となる pH や炭酸カルシウム飽和指数  $\Omega$  も推定できる長所があります.  $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  と全炭酸の同時航走観測というユニークな観測の経験がなければ, こうした着想は得られなかったかもしれません.

2003年の航海を最後に, 私自身は太平洋熱帯域の航海に参加していませんが, 1996年から気象庁が東経165度でも年に1~2回, 北緯50度から南緯5度まで観測を行うようになりました. 自ら観測したデータと気象庁の東経137度や165度のデータなどの観測データも合わせ, 全炭酸の空間変化が比較的小さい暖水域の全炭酸やその他の炭酸系変数の変化を1984年から30年以上に亘って解析した結果を示したのが図3 (Ishii et al., 2020) です. この間の  $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  の平均増加速度は  $+1.37 \pm 0.09 \mu\text{atm year}^{-1}$  で, 大気の  $\text{CO}_2$  分圧の平均増加速度  $+1.74 \pm 0.02 \mu\text{atm year}^{-1}$  に比べて約20%有意に低くなっています. その理由は, 全炭酸の平均増加速度が, 大気の  $\text{CO}_2$  分圧の増加速度から大気・海洋間の気液平衡を仮定して計

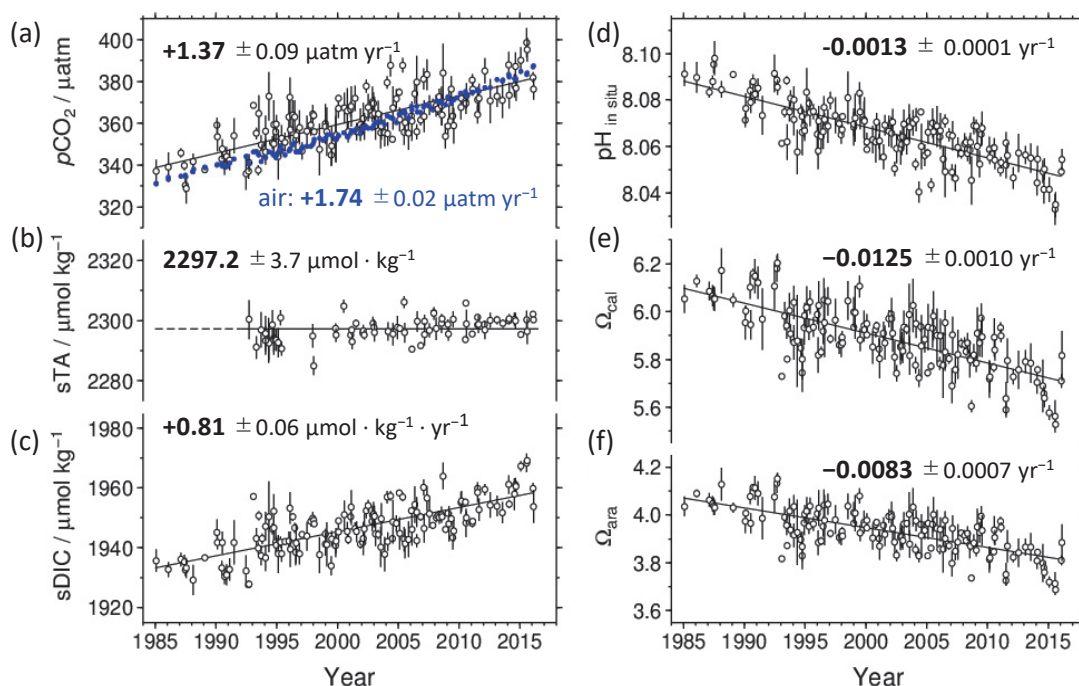


図3. 太平洋熱帯域西部 (130°E-180°, 5°S-5°N) の暖水域表層 ( $T > 28.7^\circ\text{C}$ ,  $S < 34.7$ ) における炭酸系変数のトレンド (Ishii et al., 2020).

算される全炭酸の増加速度より 20% ほど低い  $+0.81 \pm 0.06 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ year}^{-1}$  だったからです。そのため pH や  $\Omega$  の低下も顕著で、豊かなサンゴ礁が沿岸に数多く存在するこの海域でも海洋酸性化が顕著に進行していることが分かりますが、その進行も大気中の  $\text{CO}_2$  増加から予測されるより遅くなっています。

暖水域の海水は、主に赤道域の下層の水温躍層付近を東向きに流れる赤道潜流が湧昇域で表層にもたらされ、西向きに流れながら生物生産の影響を受けつつ暖まったものと考えられます。そこで水温躍層付近の全炭酸の長期変化も観測データから評価したところ、平均増加速度は水温躍層上部で  $+0.62 \pm 0.09 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ year}^{-1}$ 、水温躍層中部で  $+0.79 \pm 0.10 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ year}^{-1}$  と、暖水域表層における全炭酸の平均増加速度と同等かそれより低いことが分かりました。暖水域表層で全炭酸の増加速度が大気中の  $\text{CO}_2$  増加速度から予想される速度より低い原因は、そもそも赤道潜流の全炭酸増加速度が低いことだったのです。ではなぜ赤道潜流の全炭酸増加は遅いのでしょうか？ その理由を明らかにするために、遠山勝也さんにフランスの海洋モデル ORCA2-LIM のバックワードトラジェクトリという手法で、赤道潜流の海水がどこから来るのか（どこの海域の表面で最後に大気と接した後、赤道潜流に流れて来たか）を調べてもらいました。それによると赤道潜流の大半は、南北太平洋の亜熱帯循環の辺縁で季節混合層の下に潜り込んだ後、およそ 10 年かけて赤道潜流に流れ着いたものであると推定されました。この間、大気中の  $\text{CO}_2$  濃度の増加速度はエルニーニョなどによって変動しながらも、 $\text{CO}_2$  排出量の増加に応じて加速する傾向にありました。すなわち、熱帯域西部の暖水域で全炭酸と  $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  の増加速度や海洋酸性化の進行速度が遅いのは、大気中の  $\text{CO}_2$  の増加が近年より遅かった 10 年前までの増加速度を反映しているためだったのです。海洋酸性化の進行速度が遅いことは、一見、喜ばしいことです。しかし、この結果は、大気中の  $\text{CO}_2$  濃

度の増加を止めてもその後 10 年間は熱帯域で酸性化が続くことを意味しており、決して喜ばしいことではないのです。

### 3.3. 北太平洋西部亜熱帯域

1994 年 7 月から 9 月に気象庁は国際共同研究 WOCE の一環として、志摩半島大王崎沖からパプアニューギニア沖まで、東経 137 度に沿って南北 1 度以内の高い観測点密度で表面から海底直上まで、水温、塩分や酸素、栄養塩類など多項目の精密観測を行いました。この航海に私は気象研究所の同僚だった宮尾孝さんと、全炭酸の炭素 14 やトリチウム／ヘリウム比を測定する海水サンプルの採水担当者として参加しました。GEOSECS よりも多くの東西・南北に定めた観測線で観測を行い、海洋大循環をより詳しく解明することを目的とした WOCE では、JGOFS と連携して全炭酸や全アルカリ度の測定も行われていましたので、当時 30 代でこの困難な航海の観測長をされた故・金子郁雄さんをお願いして、広いとは言えない凌風丸 II 世の観測室の一隅に全炭酸測定装置を設置し、東経 137 度では初めて電量滴定による全炭酸の各層観測を行いました。このデータは、その後、東経 137 度の海洋各層にて人為起源  $\text{CO}_2$  の蓄積動向を評価する起点となります。2003 年からは電量滴定による全炭酸観測が気象庁の現業観測として本格的に始まり、今日に至っています。

こうした凌風丸での観測や白鳳丸の南大洋航海の途上で行った観測によって、まず本州南方の亜熱帯域の表層における炭酸系変数の季節変化の概要と要因を明らかにすることができました (Ishii et al., 2001)。この海域では 1980 年代に井上 (吉川) 久幸さんらによって、冬に  $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  が低下して  $\text{CO}_2$  の強い吸収域になっていることと、夏には  $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  が増加して  $\text{CO}_2$  の弱い放出域になっていることが知られていました (Inoue et al., 1987)。冬に  $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  が低下するのは、水温の低下によって溶解度が上がるのが要因です。しかし水温変化の物理化学的な効果だけでは  $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  の季節変化



を定量的に説明できなかつたことから、全炭酸や全アルカリ度の季節変化の影響も評価する必要があったのです。全炭酸の観測によって、北緯18度から30度では冬に  $50 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 、夏には  $20 \mu\text{mol kg}^{-1}$  ほどの南北勾配があり、北緯30度では冬高く夏低い  $30 \mu\text{mol kg}^{-1}$  ほどの振幅の季節変化のあることが分かりました (図4)。そして、冬の全炭酸の増加と夏の全炭酸の低下が、水温による  $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  の季節変化を最大で30%ほど抑制している一方、塩分一定における値に規格化した全アルカリ度には顕著な変化がないことも分かりました。夏は全炭酸の低下によって  $\text{CO}_2$  放出が抑制され、この海域が年平均で強い  $\text{CO}_2$  吸収域になることを助長していることが分かったのです。しかし、亜熱帯域では高緯度側でも春から夏を通じて硝酸塩やリン酸塩の栄養塩類が枯渇しており、「海の沙漠」と呼ばれていました。栄養塩枯渇下の全炭酸の低下は、ハワイ沖の Station ALOHA や大西洋バミューダ沖でもすでに知られていましたが、私たちの観測は、そうした現象が西部北太平洋の亜熱帯域の広域でも見られ、全炭酸の季節

変化の振幅が亜熱帯域の中でも黒潮に近い高緯度域ほど大きいことを明らかにしました。その原因が高緯度域ほど栄養塩枯渇下の純群集生産が大きいことであることは明らかでしたが、その具体的なメカニズムは分かりませんでした。最近になって東京海洋大学の橋濱史典さんが、栄養塩枯渇下の純群集生産は窒素固定細菌による窒素化合物の供給と、生産された有機物中のリンの選択的な無機化に支えられているとの論文を発表しています (Hashihama et al., 2019)。

$p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  や全炭酸のデータを蓄積するとともに、それらの長期変化についても解明を進めてきました。21世紀になると海洋酸性化の問題も世界的に注目されるようになりました。産業活動によって人為的に放出された  $\text{CO}_2$  が海に吸収されれば、 $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  が上昇し、弱塩基性の海水の pH や  $\Omega$  が低下することは容易に想像できますが、それがサンゴや貝類といった石灰化生物を中心に多様な海洋生物の成長を阻害するという論文が出始め、生物多様性や食糧安全保障への脅威と考えられるようになったのです。私は、東経137度の全炭酸の

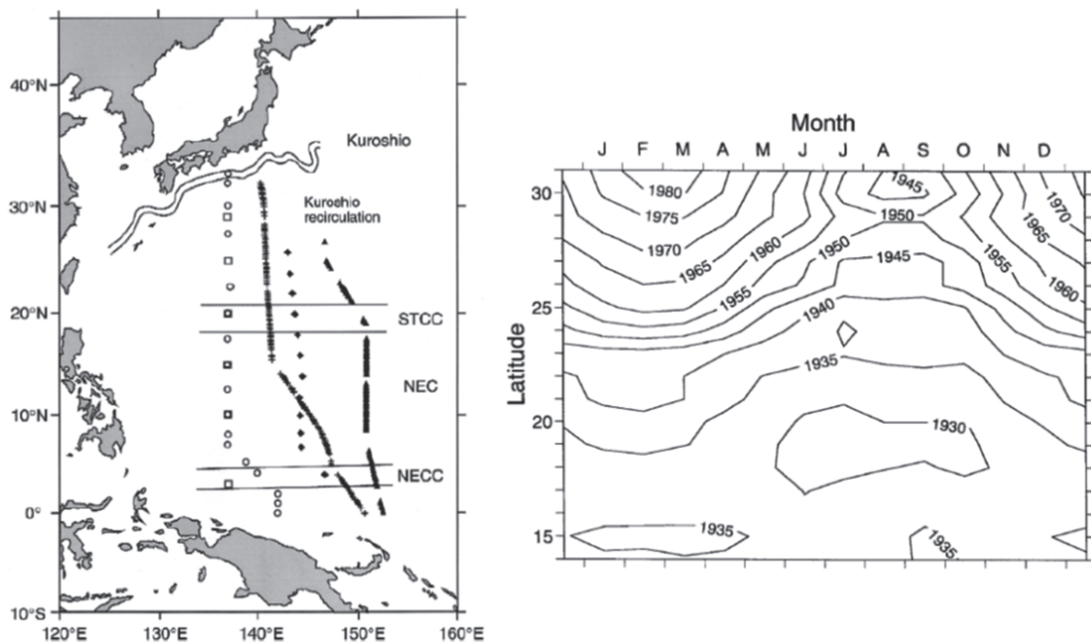


図4. (a) 本州南方の亜熱帯域における (b) 海洋表層の全炭酸 (塩分 35) の月 - 緯度変化 (注: 1990年代中頃の値であり、現在はこれより  $30 \mu\text{mol kg}^{-1}$  ほど高くなっている)。○: 凌風丸 RY9407 (1994年7-8月), ▲: 白鳳丸 KH-94-4 Leg 1 (1994年11月), +: 白鳳丸 KH-94-4 leg 4 (1995年2月), □: 凌風丸 RY9701 (1997年1-2月), ◆: 凌風丸 9709 (1997年10月) (Ishii et al., 2001)。

データを使って、それらを水温や観測年で重回帰分析することで、黒潮付近の海洋表層の全炭酸が1994年から2008年の間に  $+1.23 \pm 0.40 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ year}^{-1}$  の平均速度で増加し、pHが  $-0.020 \pm 0.07 \text{ decade}^{-1}$ 、サンゴなどの骨格を作るアラゴナイトの飽和指数  $\Omega_{\text{arag}}$  が  $-0.12 \pm 0.05 \text{ decade}^{-1}$  の平均速度で低下していることを明らかにしました (Ishii et al., 2011)。その後、現業観測員として気象庁の炭酸系観測に携わったきた小野恒さんが、同様の方法で東経137度の南北広域で炭酸系の長期変化を解析し、1983年から2017年の北緯26度から30度の黒潮再循環域では、全炭酸の平均増加速度が  $+1.2 \pm 0.05 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ 、pHと  $\Omega_{\text{arag}}$  平均変化速度がそれぞれ  $-0.0193 \pm 0.0008 \text{ decade}^{-1}$  と  $-0.121 \pm 0.005 \text{ decade}^{-1}$  であり、 $\text{CO}_2$

の蓄積と海洋酸性化が進行していることを評価し、さらにそれらの速度が十年スケールで変動していることも見出しました (Ono et al., 2019)。現在、黒潮再循環域の冬季混合層下にある亜熱帯モード水の形成量の十年規模変動との関係に着目して、その変動メカニズムの解明を進めています。また、北緯20度から22度では、大気中の  $\text{CO}_2$  濃度増加の加速傾向に応じて全炭酸の増加や海洋酸性化も加速していることを明らかにしました。亜熱帯域の北緯20度~30度では、それ以南の熱帯域と違って  $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$  の平均増加速度は大気中の  $p\text{CO}_2$  の平均増加速度と同等です。またpHの増加速度を水素イオン濃度の増加速度に換算すると、その増加率は大気中の  $p\text{CO}_2$  の増加率と同等です。同様な長期変化の解析は東経165度の北緯50度から

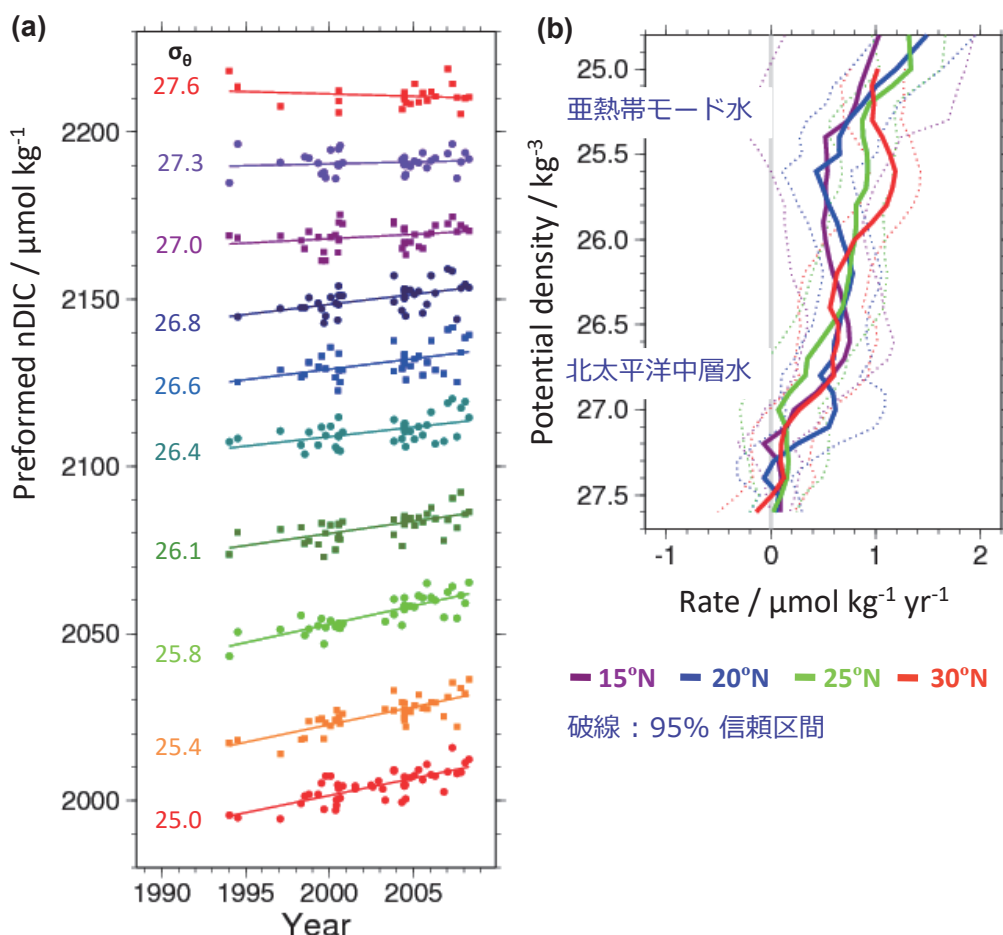


図5. (a) 東経137度の北緯30度付近の海洋内部の各ポテンシャル密度層における塩分規格化した preformed 全炭酸 (preformed nDIC =  $\{\text{DIC} - 117/170(\text{O}_2^{\text{sat}} - \text{O}_2)\} * \text{S}/35$  ( $\text{O}_2^{\text{sat}}$  はポテンシャル水温と塩分から計算した酸素飽和濃度) のトレンドと、(b) 東経137度の北緯30度、北緯25度、北緯20度、北緯15度それぞれにおける preformed 全炭酸の平均増加速度とポテンシャル密度との関係。

南緯5度までの広域でも行っています (Ono et al., 2023).

海の表層だけでなく、水深1000 m近い中層にかけての各層でも、人為起源CO<sub>2</sub>の蓄積によって全炭酸が有意に増加していることを観測データから示すことに成功しました。2009年9月にドイツ・イエナで開催された第8回国際二酸化炭素会議での発表に向けて東経137度の海洋各層のデータを解析し、海洋表層から水深800 m付近の北太平洋中層水にかけてCO<sub>2</sub>の蓄積傾向を捉えたときは、研究生活の中でも特に達成感を感じた瞬間でした (図5)。これ以降、さまざまな国際活動に携わるようになり、英語でのやりとりにいっそう苦勞することにはなりましたが、海外の多くの研究者たちとの交流は、研究をいっそう発展させる契機となりました。その代表的な例がデータ統合活動とそれに基づく全海洋スケールの人為起源CO<sub>2</sub>蓄積速度の評価です。

#### 4. 炭酸系データの統合

Arrhenius や Revelle らが言及した海洋へのCO<sub>2</sub>吸収の大小を評価することは、化石燃料の消費や森林破壊などによって排出されたCO<sub>2</sub>のゆくえを評価し、今日顕在化している地球温暖化や海洋酸性化の動向を予測する上でとても重要です。そのためには、様々な海域で収集されたCO<sub>2</sub>観測のデータを統合し、全海洋スケールで変動を評価する必要があります。

海洋観測に基づいて海洋へのCO<sub>2</sub>吸収を評価する方法として、大気と海洋表層のCO<sub>2</sub>分圧差を測定し、ガス交換係数をかけて海面を通じたCO<sub>2</sub>フラックスを評価する「水際作戦」と、海洋各層の全炭酸の変化から人為起源CO<sub>2</sub>の吸収による増加を評価する方法などがあります。前者では季節変化や年々変化を解像できる観測とデータの時空間的なギャップを埋める内挿作業が必要です。また、ガス交換係数に大きな不確かさが指摘されています。後者は、海洋各層の全炭酸の変化から生物活動や海洋循環の変動の影響を除去し

て、1年あたり1 μmol kg<sup>-1</sup> (0.05%) ほどに過ぎない人為起源CO<sub>2</sub>の蓄積速度を評価しなければなりません。そのため海洋の各層で全炭酸や全アルカリ度のほか、さまざまな変数を精密に測定する必要があります。海の広域を観測でカバーするには多くの時間と労力がかかります。私は前者の基盤となっているデータベースSOCATの立ち上げにも関わりましたが、ここではより深く関わった後者の海洋内部の炭酸系データの統合について紹介します。

主に1990年代にWOCEやJGOFSの航海で収集された世界の海の各層の精密な炭酸系変数のデータは、同時に取得された水温・塩分や酸素・栄養塩・クロロフルオロカーボン類などのデータとともに、GLODAP (Global Ocean Data Analysis Project) としてデータベース化されました (Key et al., 2004)。これに基づいて海洋中の人為起源CO<sub>2</sub>の蓄積総量が、産業革命前から1994年までに118 ± 19 PgC (ペタグラム炭素) と評価されています (Sabine et al., 2004)。この量は化石燃料の消費や森林破壊によってそれまでに排出されたCO<sub>2</sub>総量のおよそ30%と推定されます。その後も高精度の炭酸系変数のデータが取得された航海のデータを統合する活動が続けられました。まず行われたのが大西洋と南大洋のデータを統合したCARINA (Carbon dioxide in the North Atlantic Ocean) (Key et al., 2010) です。私も海洋研究開発機構の村田昌彦さんとともに、アメリカのChris SabineさんやBob Keyさんの求めに応じて、才野敏郎さんとカナダのJim Christianさんが共同議長を務めておられた北太平洋海洋科学機関 (PICES) の炭素・気候部会の活動の中で、海洋情報研究センターの鈴木亨さんほか国内とカナダ、アメリカの多くの方々とともに、太平洋を対象としたデータベースPACIFICA (Pacific Ocean Interior Carbon) の作成に取り組みました。作成にあたっては、データの収集とデータフォーマットの統一の後に、異常値の除外と航海間のデータオフセットの評価と



補正を各変数について実施します。オフセットの評価では CARINA に倣って、南北と東西の観測線でそれぞれ実施された異なる航海の観測点がほぼ重なる場所の水深 2000 m 以深のデータの差を変数ごとに調べ、個々の航海のデータのオフセットを評価するのですが (Tanhua et al., 2010), 基軸となる航海の選択などで試行錯誤を繰り返しました。そしておよそ 3 年かけて 2013 年に PACIFICA を完成させ、公開することができました (Suzuki et al., 2013)。PACIFICA はやがて CARINA と統合され、WOCE と同様に精密な海洋観測を行う GO-SHIP などの新しいデータを追加して、GLODAPv2 として公開されました (Olsen et al., 2016)。そして、毎年更新されなが

ら、全海洋スケールの人為起源 CO<sub>2</sub> の蓄積速度の評価や海洋内部の酸性化の実態評価などに利用されています。

たとえばスイスの Nicolas Gruber らは GLODAPv2 のデータと eMLR(C\*) という経験的な手法を使って、1994 年から 2007 年の 13 年間の人為起源 CO<sub>2</sub> の蓄積速度の分布を示し、海洋全体で  $2.2 \pm 0.4 \text{ PgC year}^{-1}$  に達すると評価しました (Gruber et al., 2019) (図 6b)。これは同じ期間に化石燃料の燃焼や森林破壊などによって放出された CO<sub>2</sub> の放出速度の推定値 ( $8.5 \pm 0.8 \text{ PgC year}^{-1}$ ) のおよそ 26% に相当します。この  $2.2 \pm 0.4 \text{ PgC year}^{-1}$  の蓄積速度の評価は、産業革命前には陸から海に  $0.65 \pm 0.3 \text{ PgC year}^{-1}$

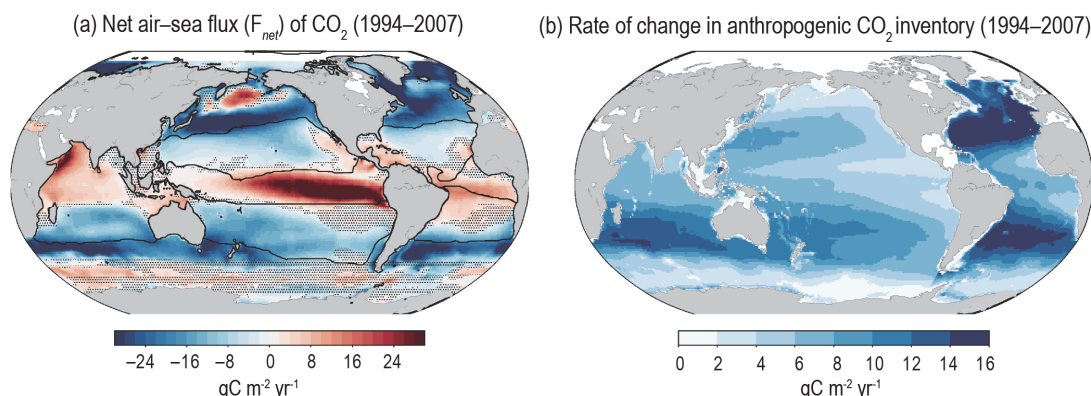


図 6. (a) 大気・海洋間の CO<sub>2</sub> フラックスと (b) 海洋への CO<sub>2</sub> 蓄積速度 (1994 年～2007 年の平均値).  
Figure 5.9 in IPCC, 2021: Chapter 5. Canadell et al., 2021 より.

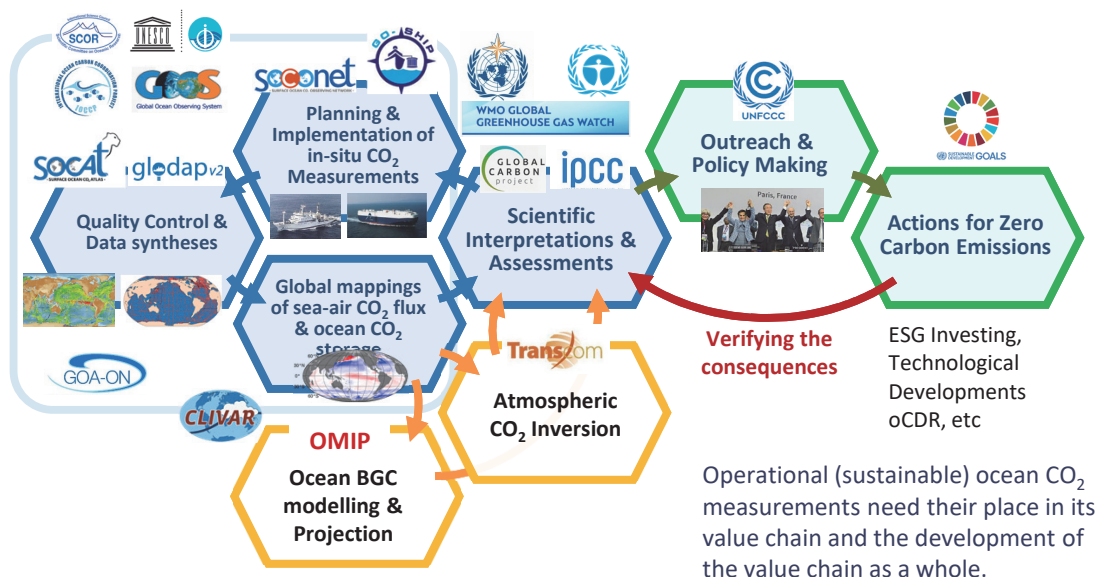


図 7. 海洋 CO<sub>2</sub> 観測における観測計画の立案・実行, データ統合, 全海洋的評価, 科学的な解釈とアセスメントと, 政策立案・実施と検証に係る value chain.

の炭素が流れ込み続け、これが海から大気に放出されて炭素循環が定常状態に保たれていたという評価 (Regnier et al., 2022) を考慮すれば、SOCAT に基づいて評価された同期間の海洋の人為起源 CO<sub>2</sub> の吸収フラックス (平均 2.3 ± 0.2 PgC year<sup>-1</sup>) (図 6a) と矛盾しません。しかし、まだ不確かさが大きく、方法論の向上と観測データの充実が必要です。

## 5. おわりに

全炭酸や全アルカリ度を高い精度で測定できる装置を製作し、広域で航走観測や各層観測を行うことで、CO<sub>2</sub> という無機化学の側面からの炭素循環の解明や、人為起源 CO<sub>2</sub> の海への蓄積の実証、そしてその全海洋スケールの評価に貢献することができました。これらの成果によって気候変動に関する政府間パネル (IPCC) の評価報告書に貢献するとともに、2021 年 8 月に公表された第一作業部会の第 6 次評価報告書には Lead Author として関わることもできました。こうした一連の活動は「観測技術の開発 → 観測計画の立案と実行 → データ統合 → 全球スケールの解析と評価」といった Value Chain (図 7) を通じて、数値モデリングによる炭素循環や地球温暖化の評価・予測などとも相互に関わりながら、気候変動の理解の増進や政策の立案・実施の一端に役立っていることと思います。ただ、そうした Value Chain の持続的な活動の維持は困難な状況にあり、費用がかかる船舶観測は残念ながら世界的に減る傾向にあります。そうした中、現在、世界の海に 3000 台以上が展開されて自律的に水温・塩分の鉛直プロファイルを観測し続けているアルゴフロートに、酸素や pH などのセンサーも取り付けられる生物地球化学アルゴ (BGC-Argo) の展開も進みつつあります。ただ、それらのセンサーにはオフセットとドリフトがつきもので、BGC-Argo の観測ネットワークと船舶観測のネットワークを連携させ、オフセットとドリフトを補正する方法を確立してゆくことが急務です。今後も多様で正確

な観測を行うことができる船舶観測が維持され、発展するとともに、BGC-Argo の発達による高頻度観測との組み合わせで多くの信頼できるデータが得られ、海の炭素循環の解明がいつそう進むこと、そして CO<sub>2</sub> 排出削減の努力が実を結び、大気中の CO<sub>2</sub> 濃度増加の終わりと、海への CO<sub>2</sub> 蓄積や海洋酸性化の終わりを、観測によって示すことができる日がやって来ることを強く望んでいます。

## 謝辞

このたびは、長い歴史と大変栄誉ある海洋化学賞 (石橋賞) を授けて頂き、誠にありがとうございました。(財) 海洋化学研究所はじめ関係者の皆さまに深く感謝申し上げます。

私は、学生時代を名古屋大学で過ごし、研究室に配属された 4 年生から博士課程を修了するまで、理学部化学教室分析化学研究室の田中元治先生と舟橋重信先生に指導して頂きました。田中先生は菅原健先生の下で助手として湖水の分析などをされていたそうですが、研究室を主宰されてからは、金属イオンの溶液反応に関する基礎的な研究を進めて来られました。私もさまざまな温度や圧力の下でマンガン (II) イオンやニッケル (II) イオンが溶けた溶液中の溶媒分子の酸素 17 や窒素 14 の核磁気共鳴 (NMR) の緩和時間を測定することで、これらの遷移金属イオンに配位結合した溶媒分子が交換する速度の変化から活性化エンタルピーや活性化体積などを測定し、反応メカニズムを推定する研究を行っていました。化学の研究室ではおそらく珍しいことではありませんが、研究室には独自に製作したさまざまな装置やガラス器具がありました。私も舟橋先生と日本電子(株)の技術者の方が 3000 気圧の高圧下で NMR を測定できる NMR プローブを設計される現場に同席させて頂いたり、小丸忠和さんと野田敏昭さんという二人の優れた技官がおられたガラス細工室に通って、測定試料の調製に使う溶媒から水分を徹底的に除去する器具を設計して製作して頂いたり

などしました。こうした経験を通じて、研究を行うために自ら装置を製作するのは普通のことという考えが身に着き、そのことが海水中の炭酸物質の精密測定装置を製作して使用してゆくことの基礎になったことは間違いありません。研究室では海外の研究者とのつながりも深く、国際会議に出かけたり国際組織の運営に携わったりすることが特別なことという意識はありませんでした。田中先生は理学部長をされて大変ご多忙な時も、研究室のセミナーに出席されることはもちろんのこと、学生が書いた学会要旨や論文に必ず目を通し、一人ずつ教授室に呼んで指導して下さいました。今も学会要旨や論文を書くたびにその時の緊張感を思い出します。

気象研究所地球化学研究部にて研究を始めた当初、海や大気についてほとんど知識を持っていなかった私に、諸先輩方は辛抱強く接して下さいました。私と同様に学生時代の研究テーマとは異なる研究をされていた方が多かったことや、私に化学平衡論や反応速度論の素養や精密な化学実験の経験があったことは幸いでした。気象研究所に入ってから筆頭論文が初めて出版されるまでに6年かかりました。その間、研究テーマの試行錯誤や、装置の製作、そして毎年のように航海に出かけて海洋観測の経験を積むなどしていたのですが、ポストクや選考採用で即戦力が求められる今なら、私は採用されなかったでしょう。

海洋観測では、気象庁凌風丸をはじめ、南極観測船「しらせ」、東京大学白鳳丸、海洋科学技術センター（海洋研究開発機構）「なつしま」「かいよう」「みらい」の航海に参加させて頂き、関係する多くの方々に大変お世話になりました。船上で長く合宿生活を送りながら、昼夜を問わずともに観測作業に汗を流し、作業を終えた夜にはビールなど飲みながら語り合った多くの方々との交流は、私にとって大きな財産です。海という「場」の研究において、中でも炭素循環という多分野にまたがる研究の分野では、さまざまな共同作業が必要です。そうした海洋観測の現場や、そこから

始まった共同研究などを通じて頂いた多くの助言や刺激は、研究の発展になくはならないものでした。チームスポーツのように、個々のレベルの向上がチーム全体のレベルの向上につながり、それがまた個々のレベルの向上を刺激することも実感しました。そうした環境の中で研究を続けて来られたことはとても幸せなことでした。

海外の研究者との交流は、英語でのやりとりで苦労しましたが刺激的で、研究のレベルとモチベーションをいっそう向上させ、共同研究によって成果も上がり、とてもありがたいことでした。そして研究以外の面でもさまざまな文化に触れることができました。

改めまして多くの皆さまに深く感謝申し上げます。

## 引用文献

- Arrhenius, S. (1986). On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. *Phil. Mag.* *S. 41*, 237-276.
- Canadell, J. G., Monteiro, P. M. S., Costa, M. H., Cotrim da Cunha, L., Cox, P. M., Eliseev, A. V., Henson, S., Ishii, M., Jaccard, S., Koven, C., Lohila, A., Patra, P. K., Piao, S., Rogelj, J., Syampungani, S., Zaehle, S., and Zickfeld, K. (2021). Global Carbon and other Biogeochemical Cycles and Feedbacks. In *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. B. R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA,



- pp. 673–816. doi: 10.1017/9781009157896.007.
- DeVries, T., Yamamoto, K., Wanninkhof, R., Gruber, N., Hauck, J., Müller, J. D., et al. (2023). Magnitude, trends, and variability of the global ocean carbon sink from 1985 to 2018. *Global Biogeochem. Cycles* 37, e2023GB007780. <https://doi.org/10.1029/2023GB007780>
- Feely, R. A., Gammon, R. H., Taft, B. A., Pullen, P. E., Waterman, L. S., Conway, T. J., Gendron, J. F., and Wisegarver, D. P. (1987). Distribution of chemical tracers in the eastern equatorial Pacific during and after the 1982–1983 El Niño/Southern Oscillation event. *J. Geophys. Res.* 92(C6), 6545–6558. doi:10.1029/jc092ic06p06545
- Feely, R. A., Wanninkhof, R., Takahashi, T., and Tans, P. (1999). Influence of El Niño on the equatorial Pacific contribution to atmospheric CO<sub>2</sub> accumulation. *Nature* 398, 597–601. <https://doi.org/10.1038/19273>
- Feely, R. A., Boutin, J., Cosca, C. E., Dandonneau, Y., Etcheto, J., Inoue, H. Y., Ishii, M., Le Quere, C., Mackey, D. J., McPhaden, M., Metzl, N., Poisson, A., and Wanninkhof, R. (2002). Seasonal and interannual annual variability of CO<sub>2</sub> in the equatorial Pacific. *Deep-Sea Res. II* 49, 2443–2469. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00044-9](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00044-9)
- Friedlingstein, P., O’Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Bakker, D. C. E., Hauck, J., Landschützer, P., et al. (2023). Global carbon budget 2023. *Earth Syst. Sci. Data* 15, 5301–5369. <https://doi.org/10.5194/essd-15-5301-2023>
- Gruber, N., Clement, D., Carter, B. R., Feely, R. A., van Heuven, S., Hoppema, M., Ishii, M. et al. (2019). The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub> from 1994 to 2007. *Science* 363, 1193–1199. doi:10.1126/science.aau5153
- Hashihama, F., Yasuda, I., Kumabe, A., Sato, M., Sasaoka, H., Iida, Y., Shiozaki, T., Saito, H., Kanda, J., Furuya, K., Boyd, P. W., and Ishii, M. (2021). Nanomolar phosphate supply and its recycling drive net community production in the subtropical North Pacific. *Nature Communications* 12, 3462. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23837-y>
- Iida, Y., Takatani, Y., Kojima, A., and Ishii, M. (2021). Global trends of ocean CO<sub>2</sub> sink and ocean acidification: an observationbased reconstruction of surface ocean inorganic carbon variables. *J. Oceanogr.* 77, 323–358. <https://doi.org/10.1007/s10872-020-00571-5>
- Inoue, H., Sugimura, Y., Fushimi, K. (1987). pCO<sub>2</sub> and δ<sup>13</sup>C in the air and surface sea water in the western North Pacific. *Tellus* 39B, 228–242. doi: 10.3402/tellusb.v39i1-2.15340
- Inoue, H., Sugimura, Y. (1988). Distribution and variations of oceanic carbon dioxide in the western North Pacific, eastern Indian, and Southern Ocean south of Australia. *Tellus* 40B, 308–320. doi: 10.3402/tellusb.v51i4.16495
- Inoue, H. Y. and Sugimura, S. (1992). Variations and distributions of CO<sub>2</sub> in and over the equatorial Pacific during the period from the 1986/88 El Niño event to the 1988/89 La Niña event. *Tellus* 44B, 1–22. doi: 10.3402/tellusb.v44i1.15417
- Inoue, H. Y., Matsueda, H., Ishii, M., Fushimi, K., Hirota, M., Asanuma, I., and Takasugi, Y. (1995). Long-term trend of the partial pressure of carbon dioxide (pCO<sub>2</sub>) in surface waters of the western North Pacific, 1984–1993. *Tellus* 47B, 391–413. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0889.47.issue4.2.x>
- Inoue, H. Y., Ishii, M., Matsueda, H., and Aoyama,

- M. (1996). Changes in longitudinal distribution of the partial pressure of CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) in the central and western equatorial Pacific, west of 160° W. *Geophys. Res. Lett.* *23*, 1781–1784. <https://doi.org/10.1029/96GL01674>
- Inoue, H. Y., Ishii, M., Matsueda, H., Saito, S., Midorikawa, T., and Nemoto, K. (1999). MRI measurements of partial pressure of CO<sub>2</sub> in surface waters of the Pacific during 1968 to 1970: re-evaluation and comparison of data with those of the 1980s and 1990s. *Tellus 51B*, 830–848. doi: 10.3402/tellusb.v51i4.16492
- Inoue, H. Y. (2000). CO<sub>2</sub> exchange between the atmosphere and the ocean: carbon cycle studies of the Meteorological Research Institute since 1968. In: *Dynamics and Characterization of Marine Organic Matter*. [Handa, N., Tanoue, E., and Hama, T. (eds.)] Terra Scientific Publishing Co., Tokyo, pp.509–531.
- Inoue, H. Y. and Ishii, M. (2005). Variation and trends of CO<sub>2</sub> in the surface seawater in the Southern Ocean south of Australia between 1969 and 2002. *Tellus 57B*, 58–69. doi: 10.3402/tellusb.v57i1.16773
- Ishii, M., Inoue, H. Y., Matsueda, H., and Tanoue, E. (1998). Close coupling between seasonal biological production and dynamics of dissolved inorganic carbon in the Indian Ocean sector and the western Pacific Ocean sector of the Antarctic Ocean. *Deep-Sea Res. I 45*, 1187–1209. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(98\)00010-7](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(98)00010-7)
- Ishii, M., Inoue, H. Y., Matsueda, H., Saito, S., Fushimi, K., Nemoto, K., Yano, T., Nagai, H., and Midorikawa, T. (2001). Seasonal variation in total inorganic carbon and its controlling processes in surface waters of the western North Pacific subtropical gyre. *Marine Chem.* *75*, 17–32. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(01\)00023-8](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(01)00023-8)
- Ishii, M., Inoue, H. Y., and Matsueda, H. (2002). Net community production in the marginal ice zone and its importance for the variability of the oceanic pCO<sub>2</sub> in the Southern Ocean south of Australia. *Deep-Sea Res. II 49*, 1691–1706. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00007-3](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00007-3)
- Ishii, M., Saito, S., Tokieda, T., Kawano, T., Matsumoto, K., and Inoue, H. Y. (2004). Variability of surface layer CO<sub>2</sub> parameters in the western and central equatorial Pacific. In: *Global environmental change in the ocean and on land*. [Shiyomi, M., Kawahata, H., Koizumi, H., Tsuda, A., Awaya, Y. (eds.)] Terrapub, Tokyo, pp 59–94. <https://www.terrapub.co.jp/e-library/kawahata/pdf/059.pdf>
- Ishii, M., Kosugi, N., Sasano, D., Saito, S., Midorikawa, T., and Inoue, H. Y. (2011). Ocean acidification off the south coast of Japan: A result from time series observations of CO<sub>2</sub> parameters from 1994 to 2008. *J. Geophys. Res.* *116*, C06022. <https://doi.org/10.1029/2010JC006831>
- Ishii, M., Rodgers, K. B., Inoue, H. Y., Toyama, K., Sasano, D., Kosugi, N., Ono, H., Enyo, K., Nakano, T., Iudicone, D., Blanke, B., Aumont, O., and Feely, R. A. (2020). Ocean acidification from below in the tropical Pacific. *Global Biogeochem. Cycles 34*, e2019GB006368. <https://doi.org/10.1029/2019GB006368>
- Johnson, K. M., King, A. E., Sieburth, J. McN. (1985). Coulometric TCO<sub>2</sub> analyses for marine studies: an introduction. *Mar. Chem.*

- 16, 61–82. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(87\)90033-8](https://doi.org/10.1016/0304-4203(87)90033-8)
- Johnson, K. M., Sieburth, J. McN., Williams, P. J. leB., Brändström, L. (1987). Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: automation and calibration. *Mar. Chem.* 21, 117–133. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(87\)90033-8](https://doi.org/10.1016/0304-4203(87)90033-8)
- Keeling, C. D. (1960). The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in the atmosphere. *Tellus* 12, 200–203. doi: 10.3402/tellusa.v12i2.9366
- Keeling, C. D., Piper, S., Whorf, P., and Keeling R. (2003). Evolution of natural and anthropogenic fluxes of atmospheric CO<sub>2</sub> from 1957 to 2003. *Tellus* 63B, 1–22. doi: 10.1111/j.1600-0889.2010.00507.x
- Key, R. M., Kozyr, A., Sabine, C. L., Lee, K., Wanninkhof, R., Bullister, J. L., Feely, R. A., Millero, F. J., Mordy, C., and Peng, T.-H. (2004). A global ocean carbon climatology: Results from Global Data Analysis Project (GLODAP), *Global Biogeochem. Cycles* 19, GB4031, <https://doi.org/10.1029/2004GB002247>
- Key, R., Tanhua, T., Olsen, A., Hoppema, M., Jutterström, S., Schirnack, C., van Heuven, S., Kozyr, A., Lin, X., Velo, A., Wallace, D. W. R., and Mintrop, L. (2010). The CARINA data synthesis project: introduction and overview. *Earth Syst. Sci. Data* 2, 105–121. <https://doi.org/10.5194/essd-2-105-2010>
- Olsen, A., Key, R. M., van Heuven, S., Lauvset, S. K., Velo, A., Lin, X., Schirnack, C., Kozyr, A., Tanhua, T., Hoppema, M., Jutterström, S., Steinfeldt, R., Jeansson, E., Ishii, M., Pérez, F. F., and Suzuki, T. (2016). The Global Ocean Data Analysis Project version 2 (GLODAPv2) - an internally consistent data product for the world ocean. *Earth Syst. Sci. Data* 8, 297–323. <https://doi.org/10.5194/essd-8-297-2016>
- Ono, H., Kosugi, N., Toyama, K., Tsujino, H., Kojima, A., Enyo, K., Iida, Y., Nakano, T., and Ishii, M. (2019). Acceleration of ocean acidification in the western North Pacific. *Geophys. Res. Lett.* 46, 13161–13169. <https://doi.org/10.1029/2019GL085121>
- Ono, H., Toyama, K., Enyo, K., Iida, Y., Sasano, D., Nakaoka, S.-I., and Ishii, M. (2023). Meridional variability in multi-decadal trends of dissolved inorganic carbon in surface seawater of the western North Pacific along the 165°E line. *J. Geophys. Res. Oceans* 128, e2022JC018842. <https://doi.org/10.1029/2022JC018842>
- Pfeil, B., Olsen, A., Bakker, D. C. E., Hankin, S., Koyuk, H., Kozyr, A., Malczyk, J., Manke, A., Metzl, N., Ishii, M., et al. (2013). A uniform, quality controlled Surface Ocean CO<sub>2</sub> Atlas (SOCAT). *Earth Syst. Sci. Data* 5, 125–143. <https://doi.org/10.5194/essd-5-125-2013>
- Revelle, R. and Suess, H. (1957). Carbon dioxide exchange between atmosphere and ocean and the question of an increase of atmospheric CO<sub>2</sub> during the past decades. *Tellus* 9, 18–27. <https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1957.tb01849.x>
- Regnier, P., Resplandy, L., Najjar, R. G., and Ciais, P. (2022). The land-to-ocean loops of the global carbon cycle. *Nature* 603, 401–410. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-04339-9>
- Rodhe, H., Charison, R., and Crawford, E. (1997). Svante Arrhenius and greenhouse effect. *Ambio*, 26, 2–5.
- Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., Wanninkhof, R., Wong, C. S., Wallace, D. W. R., Tilbrook, B.,



- Millero, F. J., Peng, T.-H., Kozyr, A., Ono, T., and Rios, A. F. (2004). The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science* 305, 367–370. doi:10.1126/science.1097403
- Suzuki, T., Ishii, M., Aoyama, M., Christian, J. R., Enyo, K., Kawano, T., Key, R. M., Kosugi, N., Kozyr, A., Miller, L. A., Murata, A., Nakano, T., Ono, T., Saino, T., Sasaki, K., Sasano, D., Takatani, Y., Wakita, M., and Sabine, C. (2013). PACIFICA Data Synthesis Project. *ORNL/CDIAC-159, NDP-092*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi:10.3334/CDIAC/OTG.PACIFICA\_NDP092.
- Tanhua, T., van Heuven, S., Key, R. M., Velo, A., Olsen, A., and Schirnick, C. (2010). Quality control procedures and methods of the CARINA database. *Earth Syst. Sci. Data* 2, 35–49. <https://doi.org/10.5194/essd-2-35-2010>
- 石井雅男, 小杉如央 (2023). 全アルカリ度 (分光光度法), *海洋観測ガイドライン5版, Chap. 5, Vol. 3 採水分析 (溶存態)*. 日本海洋学会.