

## D-0803 海洋酸性化の実態把握と微生物構造・機能への影響評価に関する研究

## (1) 太平洋における海洋pHの高精度各層観測による酸性化の実測

## 国土交通省気象庁気象研究所

地球化学研究部	部長	緑川 貴	
地球化学研究部	第二研究室	石井雅男	
地球化学研究部	第一研究室	斉藤 秀	(平成20年度)
地球化学研究部	第二研究室	笹野大輔	(平成21、22年度)
海洋研究部	第一研究室	本井達夫	

## 〈研究協力者〉

地球化学研究部	第二研究室	小杉如央	(平成21、22年度)
海洋研究部	第一研究室	中野英之	

平成20～22年度	合計予算額	39,317千円
	(うち、平成22年度予算額)	9,916千円)
予算額には、間接経費を含む		

[要旨] 高精度・高効率のpH測定装置の設計・製作を行った。従来の石英製分光光度セルに替えて、光ファイバーを利用した長光路・低体積の分光光度測定セルを組むとともに、近年に開発された小型・高性能の分光光度計を利用することで、小型化・高精度化を図った。測定装置の動作実験を繰り返し、配管や動作手順の変更、光学測定系の最適化等を実施して、常に高い精度でpHを測定できるように装置を改良した。本装置を観測船に搭載して2度にわたる船上観測を行い、0.002の高い繰り返し精度で、海洋表層から深層のpHを観測することに成功した。本研究で開発した高精度のpH測定技術が認められ、気象庁の観測業務に導入された。本研究の成果によって、現業観測による定期的な海洋酸性化の監視体制の構築に貢献できた。

サブテーマ(2)と連携して、PICES CC-S(北太平洋海洋科学機関 炭素気候部会)の枠組みで進められている、太平洋の海洋内CO<sub>2</sub>データ統合活動を主導し、国内外の研究者と打ち合わせ会合やワークショップを繰り返し開催して、データの収集とデータ統合の二次品質管理作業を推進した。ワークショップ等における作業結果の検討を経て、航海間系統誤差評価を施した暫定統合データセットを作成できた。太平洋の統合データベース(PACIFICA)は、ヨーロッパ連合のプロジェクトで作成された大西洋など他海域のデータベース(CARINA)とともに活用され、全球的な海洋CO<sub>2</sub>増加・酸性化評価のための重要な研究基盤となる。

CO<sub>2</sub>データ統合活動の中で収集した国内外の炭酸系観測データを解析して、pHの高精度観測が実施されていない期間の北太平洋亜熱帯及び南大洋等の広域における海洋酸性化の進行状況に関して取りまとめ、その成果を国際CO<sub>2</sub>会議や日本海洋学会等において報告した。過去40年間のpHの長期的な低下傾向を評価し、海洋酸性化が加速してきている状況を明らかにした。特に、日本周辺における海洋酸性化の進行状況に関する報告が注目され、新聞各紙に掲載された。

[キーワード] 海洋酸性化、pH、二酸化炭素、各層時系列観測、CO<sub>2</sub>データ統合

## 1. はじめに

海洋は、地球表層における二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）の最も重要なリザーバーである。化石燃料の消費によって排出された人為起源のCO<sub>2</sub>についても、海洋は長期的に吸収し続けており、大気中CO<sub>2</sub>濃度の増加を緩和する重要な役割を担っている<sup>1)</sup>。海洋が今後も人為起源のCO<sub>2</sub>を吸収し続けるのか、その吸収量がどう変化していくのかが、地球温暖化の予測精度を向上させる観点から注目されている。

大気から吸収されたCO<sub>2</sub>は、海洋内部で生物活動により有機物に変換されたり、水の移動と共に下層に輸送されるなど、様々な海洋過程の作用を受ける。そして、海洋内部に運ばれたCO<sub>2</sub>は、主に弱酸の性質を持つ炭酸の形で蓄積される。このため、炭酸としての蓄積量が増加するにつれて、海水を酸性化したり、溶存するイオン種の割合を変えるなどの変化を起こす。その結果、大気-海洋間のCO<sub>2</sub>のやり取りや生物によって摂取される程度も変化すると考えられているが、これらの変化が実際にどの程度起きるかについてはまだよくわかっていない。

18世紀の産業革命以降に、人類が化石燃料消費によって排出したCO<sub>2</sub>のおよそ半分が、海洋の表層から中層に吸収されていると推定される<sup>2)</sup>。海洋に吸収されたCO<sub>2</sub>は炭酸となって海水を酸性化させるため、現在の海洋表層のpHは産業革命前に比べて0.1ほど低下（酸性化）していると推測される<sup>3), 4)</sup>。今後、大気CO<sub>2</sub>濃度の増加に応じて海洋の酸性化傾向に拍車がかかり、海洋生態系に大きな影響を及ぼす可能性が指摘されている<sup>5)</sup>。しかし、人為起源CO<sub>2</sub>の吸収によるpHの低下を検出可能な高精度の測定手法<sup>6)</sup>が開発されたのは1990年代であり、酸性化の実態を把握するための実測データの蓄積は現在でもまだ十分ではない。

西部北太平洋では、気象庁が20年以上にわたり定期的に海洋CO<sub>2</sub>観測を実施しており、亜寒帯から赤道に及ぶ広い海域を監視している。中でも、本州南方の東経137度線に沿った観測は、1980年代初頭から現在まで毎年実施されており、このような広域の長期間にわたる海洋観測は世界的にも他に例を見ない。こうした気象庁の継続した観測により、西部北太平洋におけるCO<sub>2</sub>の挙動に関する観測データが飛躍的に増加・蓄積され、当該海域における大気-海洋間のCO<sub>2</sub>交換等について理解が深まった。海洋酸性化の指標であるpHの高精度観測も2003年から開始され、年4回の季節ごとの観測が現在も実施されている。

## 2. 研究目的

本サブテーマでは、分光光度法による高精度の自動小型pH測定装置を開発し、太平洋広域の海洋各層でpHを実測して、今後の酸性化動向を評価するベンチマークとすることを目的とする。さらに、すでに過去5年間観測を行った北太平洋西部の東経137度等のpH観測結果と比較して、海洋表層及び内部各層の酸性化を実測データから検出・定量することを目指す。一方、これまでに取得されている海洋表層炭酸系に関する長期観測データを使用して、高精度のpH観測が行われていなかった期間のpH時系列の推定を試み、その長期的な変化傾向を解析する。

### 3. 研究方法

#### (1) 高精度pH測定装置の開発

##### 1) 高精度pH測定装置の設計・製作

海水の酸性度・塩基性度を示す海水中的の水素イオン濃度指数(pH)を、小型かつ高感度・高精度で自動測定できる装置を設計し、試作した。この装置は、比色指示薬 *m*-クレゾールパープルの溶液を試料海水に一定比率で添加し、海水のpHに応じて変化する比色指示薬の可視領域の吸収スペクトルを正確に測定することでpHを求める原理<sup>6),7)</sup>を応用している。

図1に、本研究で設計したpH測定システムの配管概念図を示す。試作した装置(図2)は、(1)ホウケイ酸ガラス製ボトルに採水した海水サンプルを導入し、比色指示薬と混合した後に光学測定セルに送る流路切替ユニット、(2)高精度で分光光度測定を行うことのできる光ファイバー型分光光度計一式、(3)6本のサンプルボトルを恒温槽にセットできるオートサンプラー、(4)USBを介してこれらと接続されたCPUユニットとパーソナルコンピュータ(PC)から成り、以下の一連の作業を自動的かつ短時間に実行することができる。

- ① 容量 300cm<sup>3</sup> かそれ以下のホウケイ酸ガラス製ボトル (TS19 共通摺り合わせ口) から、海水試料を外部と気体交換のない閉鎖系内で光学測定セルに送る。
- ② 可視領域における分光光度測定 (ベースライン測定) を開始し、試料側・参照側それぞれの光量データを記録する。
- ③ 海水試料に比色指示薬 *m*-クレゾールパープル溶液を少量、一定の比率で添加し、光学測定セルに送りながら十分に混合させる。
- ④ 測定海水試料の水温 (25.0℃に制御) を測定して記録する。
- ⑤ 海水試料の可視領域における分光光度測定を開始し、可視領域における光量データを記録する。
- ⑥ 試料温度と光量データをひとつの統合ファイルに記録し、吸光度を計算する。
- ⑦ さらに同量の比色指示薬を添加して、吸光度を測定することもできる。

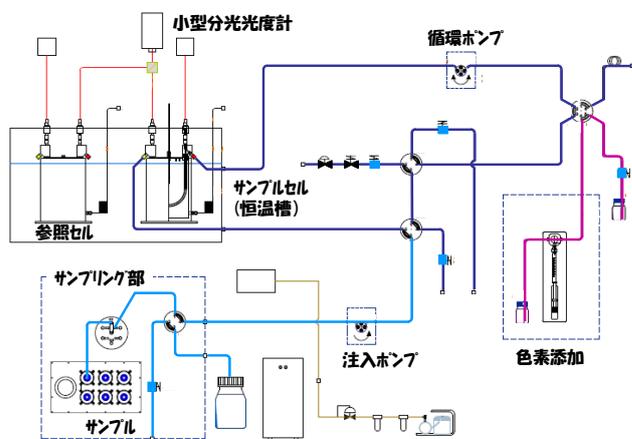


図1 pH 測定システムの配管・構成概念図



図2 作製した pH 測定システムの写真

本装置では、高い精度でpHを測定するために、高性能の分光光度計と長い光路長の光学測定セルを用いて分光光度測定を行うこと、海水と指示薬溶液の混合比を一定に保つ（高精度の自動マイクロシリンジを使用する）こと、光学セルの温度を25.0℃付近で一定に保ち、正確に測定すること、サンプル導入から光学測定に至る一連の操作の中で、サンプル海水が外気と接してCO<sub>2</sub>交換を起こさないよう配管部品を選択すること、などの点を工夫した。また、迅速に分析を行うため、分光光度測定を高速に行えるCCDイメージングセンサーによる分光光度計を使用したほか、試料の置換や指示薬溶液との混合、置換時に海水内で生じる気泡の除去、光学セル内の水温制御などを迅速に行えるよう、光学測定セルや流路切替ユニットの配管構造を工夫した。

## 2) 高精度pH測定装置の改良

高精度かつ高効率の測定を実現するため、実験室における繰り返し分析などにより、添加する比色指示薬の量や、混合速度、混合時間などについて最適な条件を求めた。また、分光セル内に気泡が残留して、吸収スペクトルの高精度測定障害となる現象を防ぐため、海水サンプルや比色指示薬の通る配管や装置の動作手順を改良した。さらに、(2)に述べる洋上試験の中で、吸収スペクトル測定に使用している分光光度計の検出器（CCDイメージセンサー）の感度が、少光量域でわずかに非線形性を示し、これがpH測定の精度に悪影響を及ぼしていることがわかった。このため、CCD感度の線形領域で常に測定を行えるようにフィルター挿入により光量調整を行って、幅広い吸光度で安定した測定ができるように光学測定系を調整した。また、色素溶液自体のpH変化を防ぐためのCO<sub>2</sub>吸収管を設置すると共に、色素添加量の調整を行って、色素添加に伴うpH変化が吸光度測定に及ぼす影響を低減した。

### (2) pH測定装置を用いた船上観測

#### 1) pH測定装置の洋上試験

平成21年11月14日～26日に実施された気象庁観測船啓風丸KS09-10航海の第2航程に、改良したpH測定装置を試験的に搭載し、四国と本州の沖合（図3）で、海洋pHの各層観測を行った。

足摺岬近くから黒潮を横切り東経137度・北緯25度に至る線上の6点と、志摩半島大王崎沖に北上する東経137度線上の8点の合計14点では、水深2000mまでの合計24層から海水サンプルを採取してpHを測定し、その南北鉛直断面分布を調べた。水深50mとpH極小層に近い水深1250mでは同一層から2本のサンプルを採取し、それらの分析値の差を調べることで、短期的な繰り返し精度を調査した。また、航走CO<sub>2</sub>観測などのために船底からポンプで汲み上げている表層水を28点で採取し、表面水のpHの南北分布を調べた。さらに、各層採水点では、米国スクリプス海洋研究所が提供し、全炭酸濃

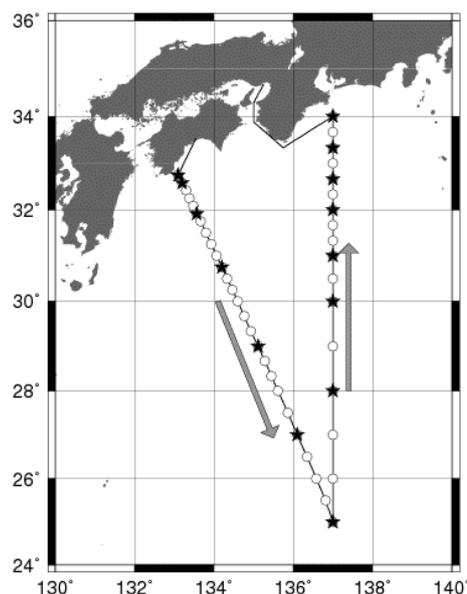


図3 啓風丸09-10航海第2航程の観測点図  
★印がpHの各層採水点。

度・全アルカリ度分析に使われている認証参照物質(CRM)のpHを分析し、観測期間における装置の安定性をモニターした。

## 2) pH測定装置を用いた高密度観測

平成22年7月6日～9月1日に実施された気象庁観測船凌風丸RF10-5航海において、本州南方の東経137度線(図4)の海洋表面から海底にわたるpHの高密度観測を行った。実施された各層観測のうち53観測点から1971本(精度チェック用採水を含む)のpHサンプルを採取し、船上で測定した。観測の際には、同一ニスキンボトルから複数採水したサンプルの分析結果を比較して、繰り返し精度を調査した。また、スクリプス海洋研究所提供のCRMを用いた確度のチェックも行った。

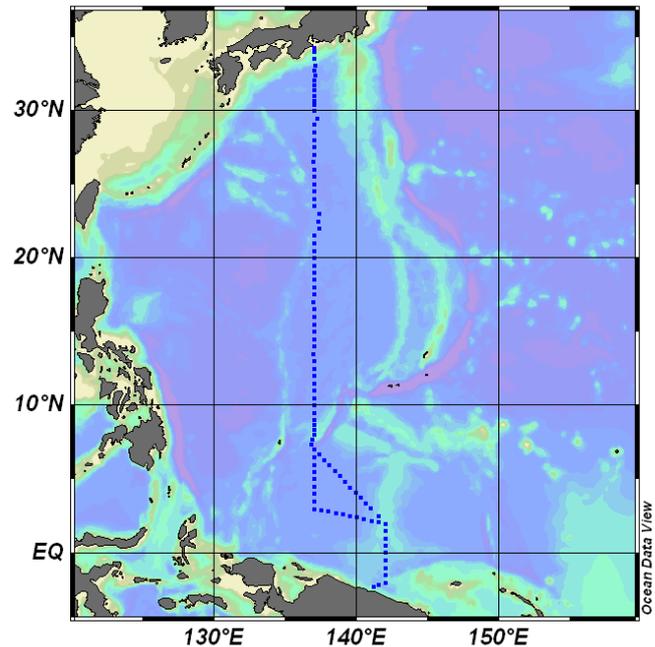


図4 凌風丸10-5航海の東経137度に沿った観測の観測点図

### (3) 過去の炭酸系観測データの解析によるpH時系列の推定

過去の炭酸系観測データに基づいたpH時系列の見積もりは、2つの方法により行った。1990年代前半から実施されたWOCE観測では、頻度は少ないが、北太平洋の全域をカバーする温度、塩分、全炭酸濃度、および全アルカリ度の4要素の観測データが得られている。これらの観測値からLueker et al. (2000)<sup>8)</sup>の平衡定数を用いてDOE (1994)<sup>9)</sup>の方法により、pHを算出した。また、ハワイ諸島沖の時系列観測点(HOT; 22.8°N, 158°W)においても、全炭酸と全アルカリ度が対になった観測時系列が取得されていることから、これらに基づいてpHを計算した。

一方、観測船や篤志船による表面海水中CO<sub>2</sub>分圧の観測は、近年観測範囲が広がり、年間の観測頻度の高い海域も多くなってきた。しかし、全炭酸や全アルカリ度と組み合わせて測定されることが少なく、こうしたデータセットだけでは、直接pHの見積もりに適用できない。そこで、Lee et al. (2006)<sup>10)</sup>による経験的手法を用いて、温度、塩分、経度から全アルカリ度を見積もり、これとCO<sub>2</sub>分圧観測値から上述の方法により、pHを算出した。

これらの手法については、気象庁および気象研究所が北太平洋西部で2003年以降に継続して取得してきた表面海水の温度、塩分、全炭酸濃度、CO<sub>2</sub>分圧、およびpHの5要素すべてがそろった観測データを利用して検証した。pHの推定値は、冬季に $0.0026 \pm 0.0050$ 、夏季に $0.0003 \pm 0.0052$ の小さな値幅で実測値と一致し、本推定手法が有効であることが実証された。また、全炭酸と全アルカリ度の観測値から見積もったpHと、海水中CO<sub>2</sub>分圧観測値と経験式による全アルカリ度から見積もったpHの両値を、取得データの多い北太平洋亜熱帯中央部および西部で比較したが、両者の値域に有意な差は見られなかった。

## 4. 結果・考察

### (1) 高精度pH測定装置の開発

#### 1) 高精度pH測定装置の設計・製作

気象研究所では、1998年に分光光度法によるpH測定装置を開発し、海洋観測に活用してきた。分光光度法によるpH測定では、一般に使用されるガラス電極を用いたpH測定に比べて、測定精度が一桁高い $\pm 0.001$ 以内を実現できる。大気CO<sub>2</sub>増加に伴う海水のpH低下速度（酸性化速度）が海洋表層で $-0.001 \sim -0.002 \text{ yr}^{-1}$ 程度と予想されることから<sup>3)</sup>、こうした高い精度のpH測定が不可欠である。その一方で、分光光度法によるpH測定では、比色指示薬の添加や分光光度測定など、分析におけるサンプル操作が複雑であるほか、分光光度計の使用や多量の試料の分析を効率的に進めるために不可欠な自動化のため、装置が大きくなる欠点があった。分析時間も従来の装置では1サンプルの分析に約12分かかっており、海洋観測の現場において採取される多量のサンプルの分析を進める上で障害となっていた。

本研究では、CCDイメージング素子を用いて近年、国内メーカーで共同開発された小型かつ高感度・高速処理の分光光度計を採用したことや、流路切替ユニットのバルブの小型化・ユニット化等を図るなど、新技術を応用することで、装置の小型化に成功した。また、従来使用していた円筒型石英製分光セル（光路長8cm）を、光ファイバーに接続したU字管型石英セル（光路長は暫定的に30cm）に変更した。これにより、光路長の大幅な延長による高精度・高感度化が可能となったほか、必要なサンプル海水の少量化・指示薬添加量の少量化、サンプル置換と気泡除去の迅速化、温度制御の迅速化を実現し、分析時間の短縮と、指示薬添加によるpH変化補正の微小化による高精度化が可能となった。

さらに、本装置の特長として、装置にCPUを搭載したことが挙げられる。これにより、付属のパーソナルコンピューター（PC）のCPUで装置を制御することはなくなり、PCは測定プログラムをCPUにアップロードする、装置動作を監視する、データを保管するといった役割を有するだけとなった。そのため、必要なインターフェースはUSBだけとなり、ノート型PCでも十分に対応できるようになって、装置の小型化を推進できたほか、WindowsなどPCのオペレーションシステムの変更にも柔軟に対応できるようになった。

#### 2) 高精度pH測定装置の改良

本装置の性能試験の過程で、pH測定の精度向上を阻害する要因は、光ファイバーに接続した小容量長光路のU字型分光光度セル内に微小な気泡が残り、比色指示薬の可視吸収スペクトルの正確な測定を妨害するためであることが判明した。装置を自動化する（サンプルを自動で交換することや、海水サンプルと比色指示薬を迅速に混合させるために乱流を起こさなければならないことから、気泡の発生は設計当初から避けられないと予想していたことであり、気泡を除去するために、設計段階からバブルトラップを配管系内に設置していた。しかし、実験では、バブルトラップは十分に機能せず、むしろ配管内でサンプルを淀ませることがわかった。このためバブルトラップをはずし、分光セルに入ったサンプルを一時的に逆流させるよう測定手順を変えることで、分光セル内の気泡の除去に概ね成功した。さらに、サンプルの逆流と分光光度測定を繰り返し、気泡が残留していたと考えられる測定のデータを除去することで、測定精度を向上させた。

測定には1サンプルあたりおよそ9分を要し、既存の装置に比べて3分の短縮に成功した。なお、

比色指示薬添加による微小なpH変化を補正するために、6サンプルに1サンプルでは、比色指示薬の添加と分光光度測定を同一サンプルで2回繰り返すこととしているが、その場合は1サンプルの測定に14分かかる。

吸収スペクトル測定の光学系については、吸光度の測定を行う2波長の光強度が異なっていることが見出されたため、光源部に青色フィルターを挿入することでこの2波長の光強度を均等に近づけ、幅広い吸光度で安定した測定ができるよう改良した。分光光度計のCCDイメージセンサー感度の非線形性については、CCD感度の線形領域での測定を確保するため、幅広い吸光度で安定した測定ができるように光学測定系を調整した。また、吸光度の値域が、pH測定の際に添加される色素量にも依存することから、色素添加に伴うpH変化が大きくなり過ぎないように最適な添加量に調整して、安定した測定条件を設定した。さらに、色素溶液自体のpHが変化するのを防ぐため、CO<sub>2</sub>吸収管を設置した。

以上の改良により、同一海水試料を21回繰り返し測定した実験では、標準偏差 $2\sigma$ で $\pm 0.0005$ を得ることができ、pHとして $\pm 0.001$ 以内の繰り返し精度を達成した。

## (2) pH測定装置を用いた船上観測

### 1) pH測定装置の洋上試験

東経137度における表面水中のpH(25°Cにおける測定値)、水温、塩分の南北分布を図5に示す。北緯25度から北上するとともに水温と塩分が低下し、同時にpH(25°C)も低下する傾向にあったが、北緯33度付近を東向きに流れる黒潮では、表面水温が周囲に比べて高く、pHも高い様子を観測することができた。また黒潮より北の沿岸域では、pHが著しく低下した。

東経137度のpHの鉛直断面を図6に示す。黒潮を境として鉛直分布が大きく異なり、南側の亜熱帯循環域ではpHが下層に向けて急激に低下する層が水深500m~800mに見られた。これに対して北側の本州沿岸では、水深100m~300m付近の浅い層にpHの急変層が見られた。物理循環場の違いによる海洋の鉛直構造の違いが、表面水のpH分布(図5)にも影響していると考えられる。

同一採水層から採取した2本のサンプルのpHの分析値の差の平均値は、水深50mでは0.0022、水深1250mでは0.0011だった。海洋深層ではCO<sub>2</sub>分圧が高く、採水後にCO<sub>2</sub>が逃散しやすいため、通常は深層から採水したサンプルの方がサンプリングに起因する分析値のバラつきが大きくなるが、本試験では、深層サンプルで目標精度の0.001をほぼ達成できた。水深50mについては目標を達成できなかったものの、観測後半に精度が向上し、後半には目標をほぼ

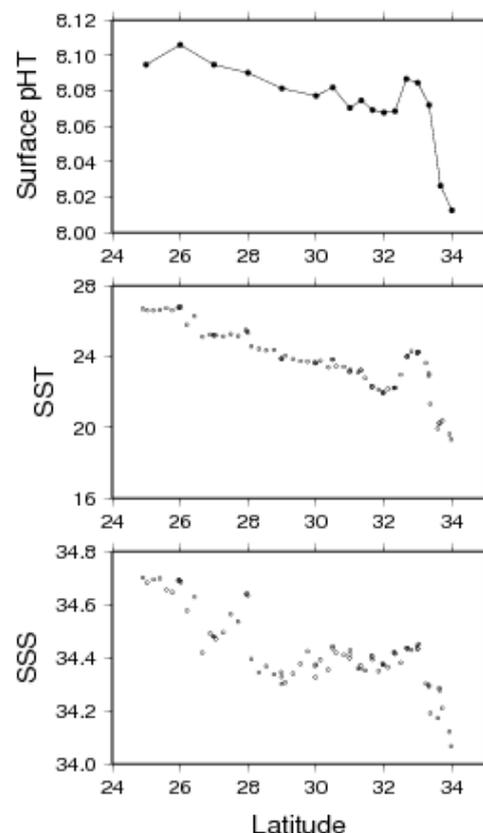


図5 東経137度線上の表面水のpH(25°C)、水温、塩分の南北分布

達成できた。

各層採水点でそれぞれ行ったCRMのpH測定の結果は、4点目までが $7.820 \pm 0.001$ 、5点目以後は $7.816 \pm 0.001$ で、4点目と5点目を境にして0.004ほど低pH側にシフトした。4点目までは船の動揺による分光測定への悪影響が見られたが、これを回避するため、4点目の測定後に分光光度セルの固定方法を変えており、その際に光ファイバーとセルの接続がより安定して、入射光量が増加した。

また、CRMの測定結果のシフトは、分光光度測定の検出器として使用している小型CCDイメージセンサーの出力が、弱光量域で入力光に対してやや非線形を示すことに起因することがわかった。この問題については、4.(1)-2) に記述したように、航海終了後にCCDの入出力の関係の非線形性の特性を把握し、光源Xeランプからの出力光量の調整、波長選択性のある適切な光学フィルターの導入、光量の蓄積時間の調整などの処置を施して、常に適切な光量域で測定できる光学系を構築することができた。

## 2) pH測定装置を用いた高密度観測

本研究で開発し、気象庁の海洋気象観測船に搭載されたpH測定装置を使用して、2010年7月～9月に実施された東経137度線の高密度観測において、海洋表面から海底にわたるpHのデータセットを作成した。この結果を1994年のpHと比較した。pHの測定値は、表面付近で最大(8.10-8.15)であった。深さに伴って減少し、1000 m 深付近で極小(7.4前後)になり、それ以深では緩やかに増加した。pHの極小域は溶存酸素濃度の極小域及び全炭酸濃度の極大域とほぼ一致し、海洋内部におけるpHの変化は、有機物の分解によって生じる全炭酸に由来するところが大きかった。

1994年の全アルカリ度を、水温と塩分を説明変数とした多重回帰式を用いて推定した。これと全炭酸の測定値を併せて当時のpH( $pH_{1994}$ )を再現し、2010年観測のpHの測定結果( $pH_{2010}$ )と比較して、酸性化の傾向を評価した。等ポテンシャル密度( $\sigma_\theta$ )上における両期間のpHの変化量 $\Delta pH (= pH_{2010} - pH_{1994})$ を図7上に示す。水深600m-800m付近に相当する $\sigma_\theta = 27.0 \text{ kg m}^{-3}$ 以浅ではほぼ全ての海域

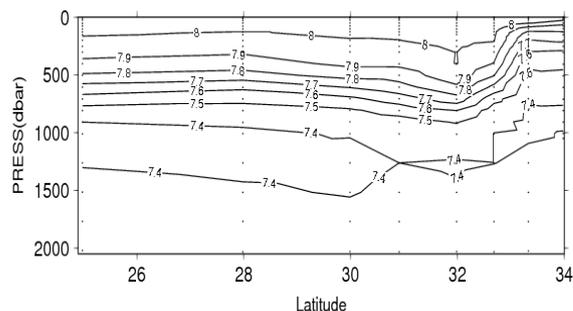


図6 東経137度におけるpH(25°C)の鉛直断面

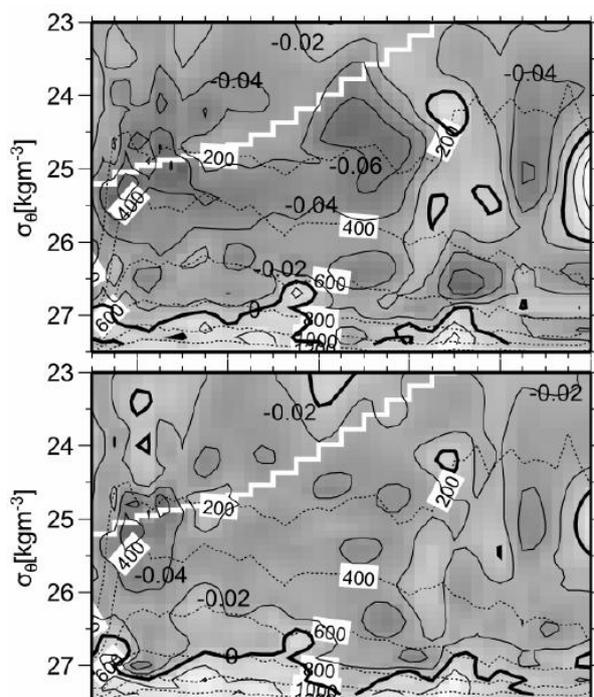


図7 東経137度における16年間(1994-2010)におけるpHの変化 (上) $\Delta pH$  (下) $\Delta pH_{Anth}$   
横軸、緯度; 縦軸、ポテンシャル密度;  $\Delta pH$ の等値線は、0.02毎; 太線は $\pm 0$ ; 点線は2010年の観測における圧力 (dbar); 白線は2月の表面密度(WOA2009)を示す。

でこの16年間にpHが減少しており、最大で0.08程度減少していた海域もあった。

両期間の見かけの酸素消費量(AOU)の増減とレッドフィールド比(C:O<sub>2</sub> = 117:170)から全炭酸の増減を計算し、この増減によって起こるpHの変化を生物起源のpH変化( $\Delta\text{pH}_{\text{Bio}}$ )とした。 $\Delta\text{pH}$ から生物起源のpH変化を差し引いた差分を人為起源のpH変化 $\Delta\text{pH}_{\text{Anth}} (= \Delta\text{pH} - \Delta\text{pH}_{\text{Bio}})$ とした。図7下に $\Delta\text{pH}_{\text{Anth}}$ を示す。人為起源によるpHの低下は16年間で0.02-0.04程度であり、西部北太平洋においても酸性化が確実に進行していることが観測から明らかとなった。pHの平均低下速度は大よそ0.002 yr<sup>-1</sup>程度であると見積もられ、4.(1)-1) および 2) で後述する北太平洋各海域における海水CO<sub>2</sub>分圧の過去データに基づいたpHの長期的変化傾向の推定結果とよく一致した。

観測期間中、同一スキンプトから複数採水したサンプルの分析の結果、繰り返し精度はおよそ±0.002であった。また、スクリプス海洋研究所が提供している標準認証参照物質(CRM)の分析結果と、全炭酸濃度と全アルカリ度濃度の認証値からLueker et al. (2000)<sup>8)</sup>の解離定数を用いて計算したpHは0.003以内で一致した。本高密度観測の航海はおよそ2ヶ月にわたって行われたが、この間、装置は大きなトラブルもなく順調に作動し、長期の航海観測に耐えうる性能があることが示された。

### (3) 海洋表層pHを実測して捉えた北太平洋西部における変動の実態

北太平洋西部の東経137度線上において定期的実施してきた時系列観測(図8)から、海洋表層ではpHの季節変動が大きく、その変動状況は緯度によって異なることがわかった。また、pHは

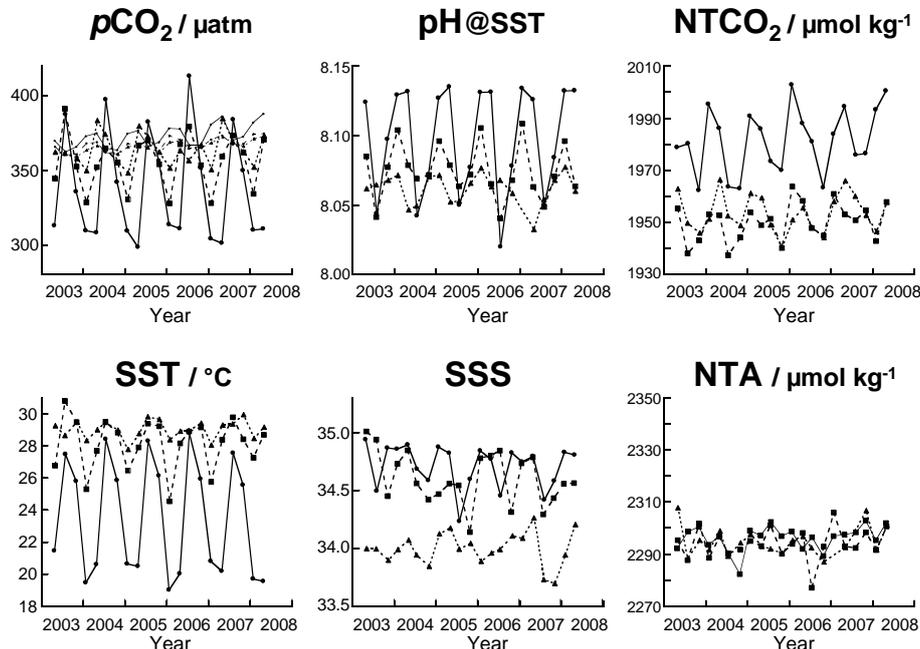


図8 東経137度に沿った北緯30度(●), 20度(■), 10度(▲)における表面水中の各要素の季節変動; CO<sub>2</sub>分圧( $p\text{CO}_2$ ), 現場水温でのpH( $\text{pH}@SST$ ), 塩分35に規格化した全炭酸濃度( $\text{NTCO}_2$ ), 水温(SST), 塩分(SSS), および $p\text{CO}_2$ と全炭酸濃度から計算した全アルカリ度(NTA)

海洋循環が変動しても影響を受けるため、過去5年間の観測データだけでは各緯度におけるpHの有意な長期変化傾向を検出することは難しい。そこで、等密度面上におけるpHや全炭酸の南北勾配が小さく、循環の変動の影響を受けにくい北緯30度に着目して解析したところ、ポテンシャル密度面25.7~25.9 kg m<sup>-3</sup>で、海洋の酸性化を示すpHの有意な低下傾向（年平均変化率： $-0.0018 \pm 0.0006 \text{ yr}^{-1}$ ；図9）を検出できた。より浅い密度面（深度）やほかの緯度においては変動幅が大きく、有意な長期的傾向は検出できなかった。

今後、本研究で改良した測定装置を観測船に搭載して観測を継続することにより、高品質・高密度のpH観測データをより長期にわたって取得でき、長期変動に関する解析も可能になると考えられる。小型化と測定効率の向上によって観測機会を増やすことが容易になり、観測の一層の普及も期待できる。

#### （4）炭酸系の過去データに基づいたpHの長期的変動の推定

##### 1）北太平洋西部における炭酸系の長期的変動とこれに基づいたpH変動の推定

北太平洋西部の表面海水中CO<sub>2</sub>分圧については、20年以上にわたる観測データが蓄積されている。夏季・冬季とも、海面水温には長期的に顕著な変化傾向は見られないが、大気中CO<sub>2</sub>分圧の増加（ $1.34 \sim 1.77 \text{ } \mu\text{atm yr}^{-1}$ ）に追随して、海水中CO<sub>2</sub>分圧が長期的に増加していることがわかった（図10）。各緯度における海水中CO<sub>2</sub>分圧の年平均増加率は、冬季に  $1.4 \pm 0.2 \sim 1.8 \pm 0.2 \text{ } \mu\text{atm yr}^{-1}$ （平均、 $1.6 \pm 0.2 \text{ } \mu\text{atm yr}^{-1}$ ）、夏季に  $0.8 \pm 0.4 \sim 2.2 \pm 0.4 \text{ } \mu\text{atm yr}^{-1}$ （平均、 $1.4 \pm 0.3 \text{ } \mu\text{atm yr}^{-1}$ ）で、冬季は夏季に比べて緯度による増加率の違いや年々の変動幅が小さい傾向を示す。全炭酸濃度の高精度観測は1990年代半ばから実施しているが、 $1.1 \pm 0.4 \sim 2.1 \pm 0.6 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  の長期的な増加傾向が見られた。これらの変化傾向の主要因は、人為起源CO<sub>2</sub>の大気からの吸収であると考えられた。

これらの観測データを用いて、全アルカリ度が変化しないと仮定した上述の方法による解析から、高精度pH観測が行われていない期間のpHを推定した。東経137度の各緯度について見積もったpHの経年変動を図11に、年平均変化率の緯度分布を図12に示す。pHは、北より南で低い南北勾配を持った分布となっている。また、夏季・冬季とも、すべての緯度において

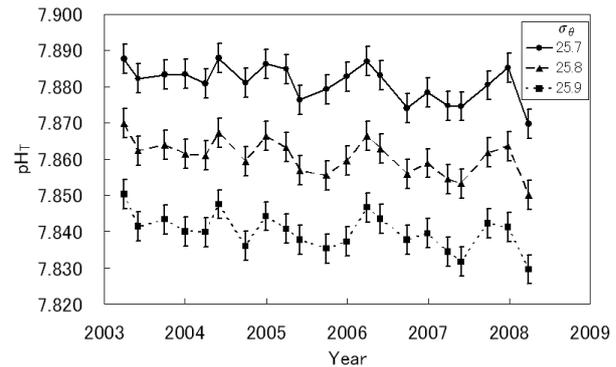


図9 東経137度・北緯30度(400m付近)におけるpH時系列  
誤差棒はpH測定の不確かさ(2σ)を示す。

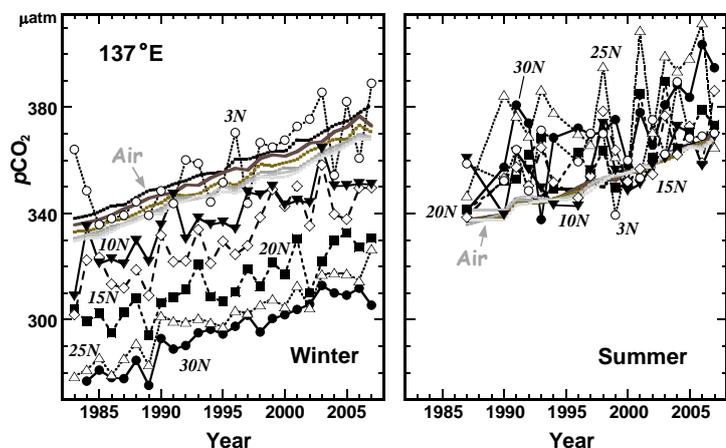


図10 東経137度の各緯度における表面水中CO<sub>2</sub>分圧の経年変動（左側が冬季、右側が夏季の観測結果）

pHの有意な長期的低下傾向が見出された。その平均低下速度は、夏季 (-0.0019 ~ -0.0008 yr<sup>-1</sup>; 平均, -0.0013 ± 0.0003 yr<sup>-1</sup>) に比べて冬季 (-0.0021 ~ -0.0015 yr<sup>-1</sup>; 平均, -0.0018 ± 0.0002 yr<sup>-1</sup>) に大きな傾向を示した。その原因は、水温の変化傾向の違いによると考えられる。冬季の亜熱帯南部では、有意ではないものの、水温の上昇傾向が相対的に大きく、この熱力学的効果のためにpHの低下を13~44%も加速させたと見積もられた。一方、夏季には、水温の低下傾向がpHの低下傾向を減速させた海域も見られた。

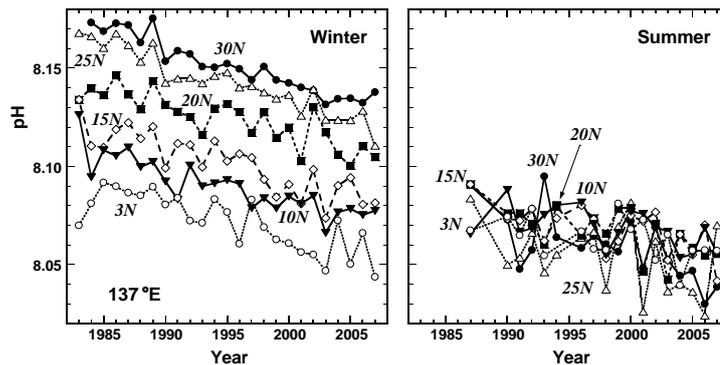


図11 東経137度の各緯度で見積もった表面水中pHの経年変動 (左側が冬季、右側が夏季の解析結果)

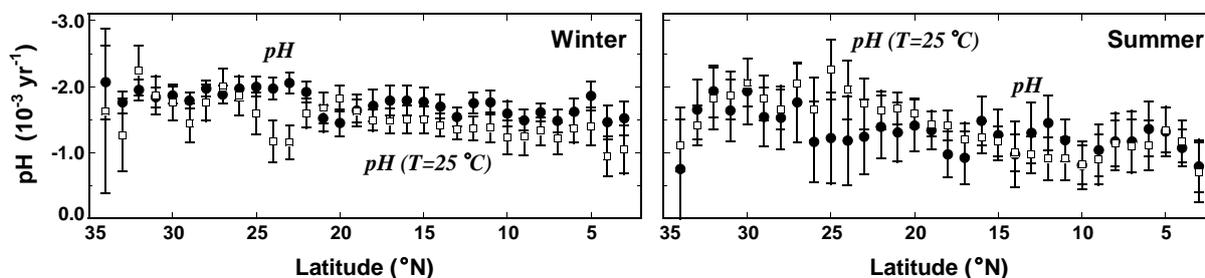


図12 東経137度に沿ったpHの長期トレンド (年平均変化率)の緯度分布

現場水温でのpH(●)と温度を25°Cに規格化したpH(□); エラーバーは各緯度でのトレンドの1σ値を示す。(左側が冬季、右側が夏季の解析結果)

2) 北太平洋亜熱帯広域における炭酸系の長期的変動とこれに基づいたpH変動の推定  
サブテーマ (2) のCO<sub>2</sub>データ統合活動の中で収集した、北太平洋広域における海水中CO<sub>2</sub>分圧データや世界海洋循環実験 (WOCE) および再観測等の炭酸系観測データを使用して、各海域のpH時系列を推定し、その長期的トレンドについて比較検討した。

4.(4)-1) に記述したように、北太平洋西部の137°Eにおける表面海水CO<sub>2</sub>分圧観測値から見積もったpHは、いずれの緯度においても -0.0008 ± 0.0004 ~ -0.0021

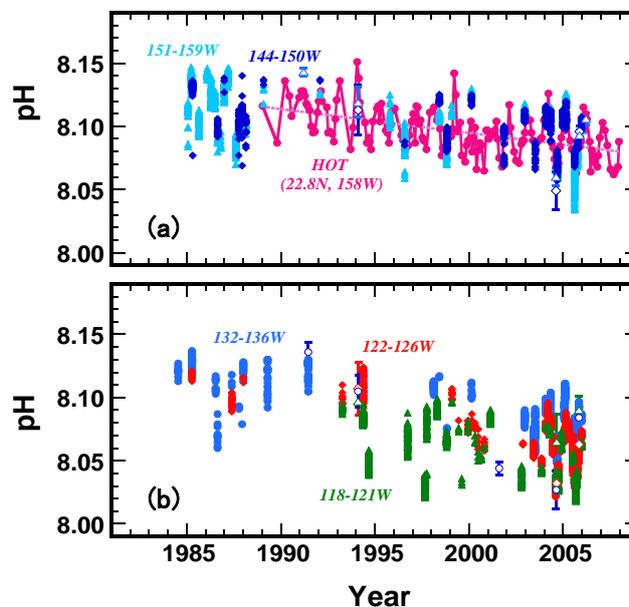


図13 北太平洋亜熱帯域(23-30°N)で見積もられたpH時系列 (a) 中央部 (HOT, ●; 151-159°W, ▲; 144-150°W, ◆), 中抜きは、WOCE観測(全炭酸・全アルカリ度からの見積もり) (b) 東部 (132-136°W, ●; 122-126°W, ◆; 144-150°W, ▲), 中抜きは、WOCE観測(全炭酸・全アルカリ度からの見積もり)

$\pm 0.0001 \text{ yr}^{-1}$  の有意な長期的低下傾向を示した。これに対し、北太平洋中央部の観測定点HOT (22.8°N, 158°W) および同亜熱帯域 (23–30°N) の観測データから見積もったpHについても、有意な低下傾向が見出された (図13a)。それらの各海域における年平均低下速度は  $-0.0010 \pm 0.0001 \sim -0.0019 \pm 0.0001 \text{ yr}^{-1}$  と見積もられた (表1)。また、北太平洋東部亜熱帯域においても、同様に  $-0.0015 \pm 0.0001 \sim -0.0024 \pm 0.0001 \text{ yr}^{-1}$  の低下傾向が見積もられた (図13b)。

北太平洋亜熱帯で観測データの比較的多い各海域において見積もられた、表面海水中現場水温でのpHの長期トレンドを表1にまとめた。北太平洋亜熱帯の広域で、長期的に有意なpHの低下傾向が検出され、海洋酸性化が海盆規模で進行している実態を把握することができた。また、見積もられたpH低下速度は、海域で若干の違いはあるものの、同程度であることがわかった。さらに、このpH低下速度は、大気中CO<sub>2</sub>分圧の増加に迅速に応答した海洋CO<sub>2</sub>分圧の増加速度とよく整合しており、大気からの人為起源CO<sub>2</sub>の吸収に伴う海洋表層炭酸系の変化がpH低下速度を規定している可能性が示唆された。

表1. 北太平洋の各海域において見積もられた表面海水中現場水温での pH の長期トレンド

西 部 <sup>a</sup>	中 央 部 <sup>b</sup>	東 部 <sup>b</sup>
3–33°N, 137°E (1983~2007年) 冬季 (1月下旬~2月上旬) $-0.0015 \pm 0.0002 \sim$ $-0.0021 \pm 0.0001 \text{ yr}^{-1}$	ハワイ沖定点 (22.8°N, 158°W (1988~2007年) $-0.00185 \pm 0.00014 \text{ yr}^{-1}$	23–30°N, 132–136°W (1984~2006年) $-0.0022 \pm 0.0001 \text{ yr}^{-1}$
夏季 (6月~7月) $-0.0008 \pm 0.0004 \sim$ $-0.0019 \pm 0.0005 \text{ yr}^{-1}$	23–30°N, 151–159°W (1985~2005年) $-0.0011 \pm 0.0001 \text{ yr}^{-1}$	23–30°N, 122–126°W (1985~2006年) $-0.0015 \pm 0.0001 \text{ yr}^{-1}$
	23–30°N, 144–150°W (1985~2005年) $-0.0010 \pm 0.0001 \text{ yr}^{-1}$	23–30°N, 118–121°W (1993~2006年) $-0.0024 \pm 0.0001 \text{ yr}^{-1}$

<sup>a</sup> 西部の137°Eの解析は、各季節のデータについて緯度1度ごとに見積もった。

<sup>b</sup> 中央部・東部では、観測時期が不定期でデータ数が少ないため、当該範囲における年間通してのデータをハーモニクス関数により解析して、長期トレンドを抽出した。

### 3) 南大洋における炭酸系の長期的変動と これに基づいたpH変動の推定

南大洋は、人為起源CO<sub>2</sub>の蓄積に伴って起る酸性化の影響が最も早く現れる可能性が高い海域として注目されているが<sup>5)</sup>、観測データが限られ、酸性化の進行状況はまだよくわかっていない。本研究では、南大洋で観測頻度が高い西太平洋セクター (東経140~160度) において過去に取得された炭酸系観

表2. 南大洋観測データの炭酸系パラメータとその観測期間

Cruise	Year/Month	Observed parameters
KH68-4	1969/Jan.	SST, SSS, $p\text{CO}_2^{\text{sw}}$ , TA
KH83-4	1983/Dec., 1984/Jan.	SST, SSS, $p\text{CO}_2^{\text{sw}}$
JARE34	1992/Dec., 1993/Feb.	SST, SSS, DIC
KH94-4	1994/Dec., 1995/Jan.	SST, SSS, $p\text{CO}_2^{\text{sw}}$ , DIC
KH01-3	2002/Jan.	SST, SSS, $p\text{CO}_2^{\text{sw}}$ , DIC
JARE43	2002/Feb.	SST, SSS, $p\text{CO}_2^{\text{sw}}$ , DIC
JARE44	2003/Mar.	SST, SSS, DIC
KH09-5	2009/Dec., 2010/Jan.	SST, SSS, $p\text{CO}_2^{\text{sw}}$ , DIC

SST, sea surface temperature; SSS, sea surface salinity;  $p\text{CO}_2^{\text{sw}}$ , oceanic CO<sub>2</sub> partial pressure; DIC, dissolved inorganic carbon; TA, total alkalinity

測データを利用して、南大洋の各海域におけるpH時系列を推定し、その長期的変化傾向について調査した。統合して解析に使用した、表面海水中炭酸系観測パラメータとその観測期間を表2にまとめて示した。

pH時系列の見積もりは、次の方法により行った。炭酸系観測データとして2パラメータ取得した航海では、温度、塩分、海水中CO<sub>2</sub>分圧と全炭酸濃度（もしくは全アルカリ度）の4要素の観測値から3.3)に記述した方法により、pHを算出した。炭酸系パラメータ1要素（海水中CO<sub>2</sub>分圧もしくは全炭酸濃度）のみが得られた航海では、Lee et al. (2006)<sup>10)</sup>による南大洋の経験的手法を用いて、温度と塩分から全アルカリ度を見積もり、同様にpHを算出した。観測データは、亜熱帯前線(STF)と亜南極前線(SAF)の間の亜南極域(SAZ)、SAFと南極前線(PF)に挟まれた狭い前線帯(PFZ)およびPF~季節海氷域(SSIZ)北辺(62°S付近)間の南極域(PZ)の3海域に分け、それぞれの海域で平均して経年変化を調査した。

いずれの海域でも、全般に、海面水温、塩分および全アルカリ度（塩分34に規格化）の各海域平均値に有意な変化傾向が見られないのに対し、海水CO<sub>2</sub>分圧および全炭酸濃度（塩分34に規格化）は長期的に有意な増加傾向を示し、pHには逆に低下傾向が見出された（図14）。これらの特徴は全海域に共通に見られたが、それらの変化の程度には海域による違いが認められた。海水CO<sub>2</sub>分圧は南方ほど高い増加傾向を示し、その増加速度は、PFの北側では大気CO<sub>2</sub>分圧の増加速度（ $1.40 \pm 0.03 \mu\text{atm yr}^{-1}$ ）より低く、南側のPZで高い値を示した。全炭酸濃度の増加速度も南方で高くなっており、これらの傾向に対応して、水温変動の寄与を除去したpHのトレンドは、PFZ以北で $0.001 \text{ yr}^{-1}$ 、PZで $0.002 \text{ yr}^{-1}$ のいずれも有意な低下速度を示した。

海水CO<sub>2</sub>分圧、全炭酸濃度およびpHの長期的変化傾向の主因は、大気からの人為起源CO<sub>2</sub>の吸収によると考えられる。亜熱帯域における海水CO<sub>2</sub>分圧の増加速度が、大気CO<sub>2</sub>分圧より有意に低い原因は特定できなかったが、PFZ以北の海域における全炭酸濃度の増加速度およびpHの低下速度の大きさが北太平洋亜熱帯域より低い値となったことについては、当該域のバッファーフクター（炭酸系緩衝能）<sup>11)</sup>の大きな値（北太平洋亜熱帯域の $9.0 \pm 0.2$ に対し、SAZの11.5からPZの14.2）により大気からの吸収が抑制されたことに起因すると考えられた。

季節海氷域に近いPZで相対的に大きな変化傾向が検出されたが、当該域のバッファーフクター（ $14.2 \pm 0.6$ ）を考慮すると、大気からの人為起源CO<sub>2</sub>吸収だけでは説明できない。異なるプロセスによる寄与はまだ明らかではないが、一因として、当該域における風速が長期的に強まる傾向にあることから<sup>12)</sup>、下層からの全炭酸の供給量が増加している可能性が示唆された。

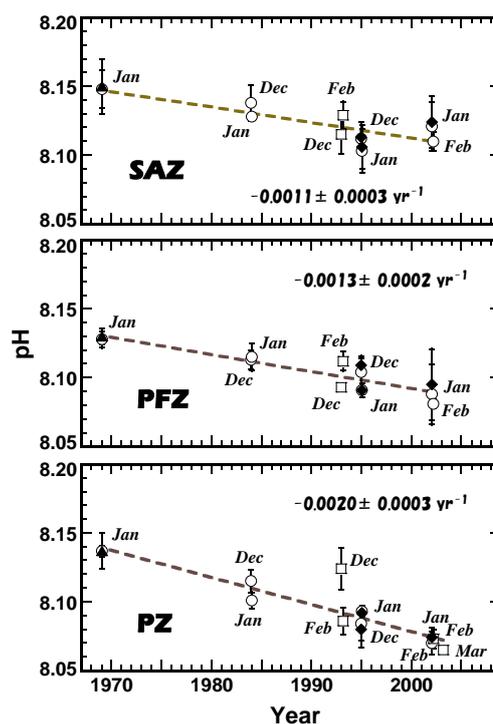


図14 南大洋各海域で見積もられたpH時系列とトレンド

- ◆, CO<sub>2</sub>分圧と全炭酸からの見積もり
- ▲, CO<sub>2</sub>分圧と全アルカリ度からの見積もり
- , CO<sub>2</sub>分圧からの見積もり
- , 全炭酸からの見積もり
- エラーバーは  $1\sigma$

(5) 北太平洋西部における酸性化の長期的な動向  
1) 1970年代の酸性化の状況

1970年には、先行研究観測<sup>13)</sup>により、限られた緯度ではあるが、全アルカリ度の観測が行われており、1994年以降の推定値と変わらないことが確認された。そこで、1969年と1970年の各冬季に取得された炭酸系観測データを解析してpHの分布を推定し、1983年以降のpHトレンドとの比較を行った。1969年と1970年のCO<sub>2</sub>分圧の観測データから推定したpHは、多くの緯度で1983年以降のトレンドより低めの値となっており(図15)、1970~1983年の低下速度が小さかった可能性を示唆した。

2) 炭酸系観測結果に基づいた今後の酸性化の見通し

現在のところ、北太平洋西部における海水中CO<sub>2</sub>分圧の時系列およびこれに基づくpHの推定値は、長期的に大気中CO<sub>2</sub>分圧の増加に追従した変化傾向を示している。しかし、海洋循環の変化や海洋の吸収の低下、生態系の変化などによっては、今後、当該海域の酸性化状況も変化する可能性があることから、長期的に継続してpHを『実測』することにより、酸性化の実況を把握する必要がある。

過去25年間の海水中CO<sub>2</sub>分圧の増加トレンドは、どの緯度でもほぼ同程度であり、主に大気からのCO<sub>2</sub>吸収に起因すると考えられる。そして、大気とのCO<sub>2</sub>のやり取りは、大気-海洋間のCO<sub>2</sub>分圧差に依存するため、大気中CO<sub>2</sub>分圧が増加するの追従するように海水中CO<sub>2</sub>分圧が増加している。これにより、全炭酸濃度は増加して、その結果として最近25年間に表面海水中pHは0.04~0.05程度低下したと見積もられた。産業革命以降の約200年における海洋表面のpHの低下が0.1程度と推定されており<sup>3)</sup>、これと比較して過去25年間のpH低下は加速していると評価できる。

今後もCO<sub>2</sub>分圧の変化が炭酸系の変化を支配し続け、生態系など他の環境要因が変わらないと仮定して、北太平洋西部の海洋表層の炭酸系が熱力学的にどう変わっていくか、その見通しについて検討した。図16に、海水中CO<sub>2</sub>分圧がしばらくは大気に追従して、過去25年間と同じ速度で増加すると仮定した場合と、IPCCの将来予測のシナリオにおける中程度の大気中CO<sub>2</sub>分圧の増加を仮定した場合の2つのケースについて、pH低下傾向の計算結果を示した。

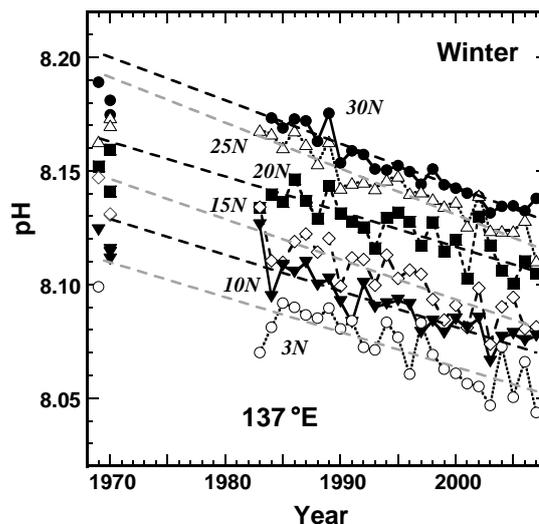


図15 冬季の北太平洋西部の各緯度帯におけるpHの経年変化

1983年以降は東経137度の時系列観測からの見積もり値。1969年は東経138度、1970年は東経158度の研究観測からの見積もり値。

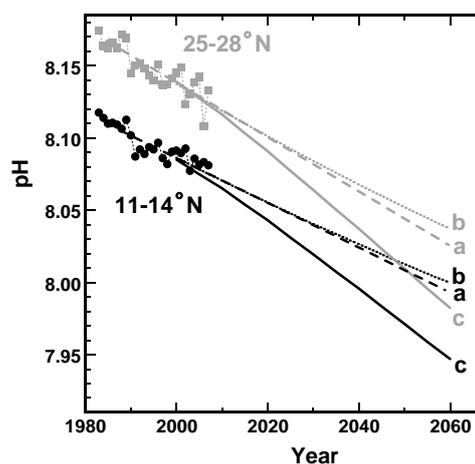


図16 東経137度に沿った北緯11-14度及び北緯25-28度の冬季観測結果に基づいた表面水中pHの長期的な変化傾向の推定

- a, 過去25年間のpHトレンドの外挿;
- b, 海水中CO<sub>2</sub>分圧のトレンドを外挿した場合;
- c, IPCCのIS92aシナリオによる場合

過去25年間のCO<sub>2</sub>分圧のトレンドを外挿して現在と同じ増加率で経過した場合、今後も大気からのCO<sub>2</sub>吸収により全炭酸濃度は増加するが、その年平均増加率は次第に低下していく。全炭酸の増加率低下の程度は、温暖化の進行如何によっては加速される可能性がある。全炭酸増加の減速に伴って酸性化も若干減速するが、温暖化の影響は受けず、50年後のpHは現在より0.1程度低くなると見積もられる。一方、IPCCのIS92a シナリオでは、大気中CO<sub>2</sub>分圧の増加のため、pHはさらに0.06程低下すると見積もられた。CO<sub>2</sub>の排出シナリオによっては、pHはさらに低下する可能性がある。

### 3) 長期的な動向

以上、見積もられた北太平洋西部における各期間の酸性化の進行状況について、比較検討した。1983～2007年の時系列観測データから見積もったpHトレンドを、先行観測に基づいた1970～1980年代と50年後に対して見積もられたpHトレンドの解析結果とともに表3にまとめて示した。各期間のpHトレンドについては、その間の水温変動の影響を受けるので、その寄与を除外して温度を一定に規格化したトレンドを見積もった。3つの期間におけるpHトレンドの比較から、北太平洋西部亜熱帯域における表面海水中pHの低下傾向が長期的に加速してきている状況が明らかとなった。

表3. 冬季の北太平洋西部亜熱帯域(9～30°N)における表面海水中のpHトレンドの経時変化

トレンド	1969年～1983年	1983年～2007年	2040年～2060年
現場水温での pH	-0.0006 ± 0.0006 yr <sup>-1</sup>	-0.0018 ± 0.0002 yr <sup>-1</sup>	—
水温の寄与を除いた 25°C での pH	-0.0009 ± 0.0005 yr <sup>-1</sup>	-0.0015 ± 0.0003 yr <sup>-1</sup>	-0.0026 ± 0.0005 yr <sup>-1</sup>

近年の研究報告によると、温暖化や酸性化が進行すると、海洋生態系にも変化が起きる可能性が指摘されている<sup>5)</sup>。海洋生態系が変化すると、有機物の生成や、沈降粒子による下層への有機物輸送などにも変化の影響が波及しうることから、こうした物質循環の変化が、大気-海洋間のCO<sub>2</sub>フラックスはじめ海洋表層の炭素循環全体にどのように伝播して影響を及ぼすかについて評価する必要がある。こうした海洋内部の様々な変動を的確に判断し、正確な海洋酸性化の見通しを立てるためにも、海洋内炭酸系の監視を継続して行っていく必要がある。

#### (6) 太平洋の海洋内CO<sub>2</sub>データ統合活動(PACIFICA)への貢献

サブテーマ(2)担当の(財)日本水路協会海洋情報研究センターと協力して、PICES CC-S (北太平洋海洋科学機関 炭素気候部会) の枠組みで計画された太平洋の海洋内CO<sub>2</sub> データ統合活動(PACIFICA) 及びその品質管理作業等に関する活動を主導して進めた。国際会議「Second Symposium on the Ocean in a High-CO<sub>2</sub> World」(2008年10月)、第17回PICES年次総会(2008年10月)、気象庁が開催した国際会議「International Workshop on the North Pacific Ocean: Observation Strategy for Carbon Cycle and Climate Change (北太平洋の炭素循環と気候変化の

観測戦略に関する国際ワークショップ)」（2009年3月）の期間に合わせて開催した打合せ会合等を通じて、国内外の関連研究者らと議論を深め、本プロジェクトで(財)日本水路協会海洋情報研究センターが実施する作業内容についても、国際的に同意を得ることができた。これらの調整を経て、データ統合の作業を本格的に稼働させて効率的な活動を組織化するため、2009年10月のPICES2009年次総会では、「Carbon data synthesis workshop」を開催し、そのコンビナーを務めた。ワークショップには、PICES加盟の各国から海洋CO<sub>2</sub>観測に従事する研究者、現業機関やデータセンターの担当者およそ20名が参加し、収集したデータセットの二次品質管理作業（航海間の系統誤差評価）の進め方や作業分担などの具体的な内容を、議論して決定した。また2010年6月に東京で、さらに同年10月には米国ポートランドで開催されたPICES2010年次総会の中でもワークショップを開催し、二次品質管理作業を完結させる道筋を設定して作業を進めた。これらの作業結果の検討を経て、外洋域の炭酸系データについては、航海間系統誤差評価を施した暫定統合データセットを作成できた。

#### (7) 微生物培養実験の支援

サブテーマ(3)が中心となって4回行われた微生物培養実験に参加し、pHやCO<sub>2</sub>濃度等の条件設定に協力して酸性化実験を成功させることができた。また、酸性化の影響評価解析のために採取した海水試料のpHと全炭酸濃度の精密測定を分担して実施した。これらの分析結果については、サブテーマ(3)の実験結果の中に含めて報告する。

### 5. 本研究により得られた成果

#### (1) 科学的意義

北太平洋西部における過去データの解析から、海洋酸性化の進行状況を取りまとめ、その成果を国際会議「Second Symposium on the Ocean in a High-CO<sub>2</sub> World」、国際CO<sub>2</sub>会議及び日本海洋学会等において報告した。また、海洋酸性化の影響が全海洋に先駆けて早く起こると懸念されている南大洋の西太平洋セクターにおける海洋酸性化の状況を解析した結果について、国際極地年オスロ科学会議や第1回極域科学シンポジウム等において報告した。過去40年間の各海域におけるpHの長期的な低下傾向を定量的に評価し、それが主に大気CO<sub>2</sub>の吸収に起因することや、1980年代以降pH低下が加速してきている状況を明らかにした。今後、本研究の成果が、各海域の海洋酸性化の評価におけるベンチマークになると考えられる。また、これらの知見を活用して、より現実的な海洋酸性化のシミュレーションが可能になると期待される。

サブテーマ(2)担当の(財)日本水路協会海洋情報研究センターと協力して作成した太平洋の海洋内CO<sub>2</sub>統合データベース(PACIFICA)は、ヨーロッパ連合のプロジェクトで作成された大西洋など他海域のデータベース(CARINA)とともに活用され、全球的な海洋CO<sub>2</sub>増加・酸性化評価のための重要な研究基盤となる。

#### (2) 環境政策への貢献

気象庁は、交通政策審議会気象分科会での議論を踏まえ、平成20年6月に策定された「今後の地球環境業務の重点施策」に基づいた観測業務の改善・拡充すべき施策の一環として、海洋中二酸化炭素等の観測強化を図ることとなった。海洋気象観測船の機能強化を図り、海洋観測

を充実させる具体的施策の1つとして、海洋酸性化を監視するための高精度pH観測を平成22年度から実施している。その施策の中で、本研究で開発した高精度pH測定装置が、平成21年度に気象庁海洋気象観測船に装備され、気象庁の観測業務において活用された。本研究の成果が認められ、現業観測による定期的な海洋酸性化の監視体制の構築に貢献することができた。その後も、その観測成果の公表やこれに基づく海洋情報の提供に対して、本研究成果を活用して支援している。

平成21年1月に開催された気象研究所研究成果発表会及び平成21年4月の気象研究所一般公開、平成21年11月の第7回環境研究機関連絡会成果発表会における研究紹介、平成22年11月の気象大学校における講演会などで、本研究成果の一部を紹介するとともに、海洋酸性化の実態把握等の重要性に関する情報の普及に努めた。

## 6. 引用文献

- 1) Solomon, S, et al. (eds), 2007: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge Univ. Press, New York, U.S.
- 2) Sabine, C.L., et al., 2004: The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science*, 305(5682), 367–371.
- 3) Brewer, P.G., 1997: Ocean chemistry of the fossil fuel CO<sub>2</sub> signal: the haline signal of “business as usual”. *Geophys. Res. Lett.* 24, 1367–1369.
- 4) Caldeira, K. and M.E. Wickett, 2003: Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*, 425(6956), 365–365.
- 5) Orr, J.C., et al., 2005: Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 437, 681–686.
- 6) Clayton, T. D. and R. H. Byrne, 1993: Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep-Sea Res. I*, 40, 2115–2129.
- 7) Dickson, A. G., et al. (eds.), 2007: Guide to best practices for ocean CO<sub>2</sub> measurements. PICES special publication 3, Chapter 4, SOP 6b “Determination of the pH of sea water using the indicator dye *m*-cresol purple.”
- 8) Lueker, T. J., et al., 2000: Ocean pCO<sub>2</sub> calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K<sub>1</sub> and K<sub>2</sub>: validation based on laboratory measurements of CO<sub>2</sub> in gas and seawater at equilibrium. *Mar. Chem.*, 70, 105–119.
- 9) Dickson, A.G. and C. Goyet (eds.), 1994: Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water, version 2. ORNL/CDIAC-74, DOE, Oak Ridge, Tennessee, U.S.
- 10) Lee, K. et al., 2006: Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world’s oceans. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L19605, doi:10.1029/2006GL027207.
- 11) Revelle, R. and H. E. Suess, 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.

12) Le Quéré, C., et al., 2007: Saturation of the Southern Ocean CO<sub>2</sub> sink due to recent climate change. Science, 316, 1735–1738.

13) Inoue, H. Y., et al., 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.

## 7. 国際共同研究等の状況

- (1) 観測データに基づいて大気CO<sub>2</sub>増加に伴う太平洋へのCO<sub>2</sub>蓄積や酸性化の状況を評価するため、北太平洋海洋科学機関炭素気候部会の活動の一環として、太平洋の海洋内CO<sub>2</sub>関連データの統合作業を実施している。本サブテーマでは、サブテーマ (2) と連携して、データの統合に関する実施計画原案を作成し、実務レベルの打ち合わせ会合を企画し、さらに二次品質管理作業をリードするなど、その推進に先導的な役割を果たした。平成21年～23年にデータ統合に関する4回のワークショップを開催し、それぞれのコンビナーを務めた。

カウンターパート氏名・所属・国名

Dr. James Christian, Fisheries and Oceans Canada, Canada.

Dr Christopher Sabine, NOAA/Pacific Marine Environmental Laboratory, USA.

- (2) 地球圏－生物圏国際協同研究計画(IGBP)のコアプロジェクトSOLAS, IMBER, LOICZに関連する欧州連合のプロジェクト ”CARBOOCEAN”のテーマ3 ”Detection of decadal-to-centennial Atlantic and Southern Ocean carbon inventory changes” に気象研究所が先行研究で取得した南大洋海洋内のCO<sub>2</sub> 関連観測データを提供し、二次品質管理作業とデータセット作成作業にも参加した。

カウンターパート氏名・所属・国名

Dr. Mario Hoppema, Alfred Wegener Institute, Germany.

Dr. Robert Key, Princeton University, USA.

- (3) 地球圏－生物圏国際協同研究計画(IGBP)のコアプロジェクトSOLAS・IMBERや、ユネスコ政府間海洋学委員会のInternational Ocean Carbon Coordination Project (IOCCP)が承認するプロジェクトSurface Ocean CO<sub>2</sub> Atlas (SOCAT) に気象研究所が先行研究で取得した太平洋や南大洋の海洋表層CO<sub>2</sub> 分圧の観測データを提供し、品質管理作業に参加している。

カウンターパート氏名・所属・国名

Dr. Dorothee Bakker, East Anglia University, UK.

Dr. Richard Feely, NOAA/Pacific Marine Environmental Laboratory, USA.

- (1)～(3)の活動を通じて、IOCCPが推進する全球的な海洋CO<sub>2</sub> 蓄積速度と酸性化の評価に大きく貢献している。

## 8. 研究成果の発表状況

## (1) 誌上発表

<論文 (査読あり)>

- 1) Midorikawa, T., M. Ishii, S. Saito, D. Sasano, N. Kosugi, T. Motoi, H. Kamiya, A. Nakadate, K. Nemoto and H. Y. Inoue, 2010: *Tellus*, 62B, 649–659, DOI: 10.1111/j.1600-0889.2010.00474.x.  
“Decreasing pH trend estimated from 25-yr time series of carbonate parameters in the western North Pacific”
- 2) Midorikawa, T., M. Ishii, D. Sasano, N. Kosugi, H. Sugimoto, N. Hiraishi, S. Masuda, T. Suzuki, T. R. Takamura and H.Y. Inoue, 2011: *Pap. Meteorol. Geophys.*, 62, 47-56.  
“Ocean acidification in the subtropical North Pacific estimated from accumulated carbonate data”
- 3) Ishii, M., N. Kosugi, D. Sasano, S. Saito, T. Midorikawa, and H. Y. Inoue, 2011: *J. Geophys. Res.*, 116, C06022, doi:10.1029/2010JC006831.  
“Ocean acidification off the south coast of Japan: A result from time-series observations of CO<sub>2</sub> parameters 1994 to 2008”

<その他誌上発表 (査読なし)>

- 1) 緑川 貴, 北村佳照, 2010: *日本海水学会誌*, 64, 2, 91-98.  
「温暖化予測の鍵, 海のCO<sub>2</sub> — 長期継続観測データに基づいた炭素循環変動の検出」
- 2) Tanhua, T., R. M. Key, M. Hoppema, A. Olsen, M. Ishii and C. L. Sabine, 2010: *EOS*, 91, 48, 457-458.  
“Expanding Carbon Data Collection from the Ocean’s Interior”

## (2) 口頭発表 (学会等)

- 1) Ishii, M., T. Midorikawa, S. Saito, T. Tokieda, D. Sasano, A. Nakadate, H. Y. Inoue: 2nd Symposium on the Ocean in a High-CO<sub>2</sub> World, Monaco, 2008.  
”Trend of ocean acidification in the western North Pacific”
- 2) 斉藤 秀, 石井雅男, 緑川 貴, 笹野大輔, 中舘 明, 齊藤一浩, 2008: 2008年度日本海洋学会 秋季大会  
「西部北太平洋亜熱帯域のpH減少傾向」
- 3) 緑川 貴, 石井雅男, 斉藤 秀, 時枝隆之, 笹野大輔, 中舘 明, 吉川久幸, 2008: 2008年度日本海洋学会秋季大会  
「炭酸系データに基づいた海洋表層の酸性化の推定」
- 4) 緑川 貴, 石井雅男, 斉藤 秀, 時枝隆之, 笹野大輔, 中舘 明, 吉川久幸, 2008 2008年度日本地球化学会年会  
「北太平洋西部における海洋表層炭酸系の変化傾向」
- 5) 石井雅男, 緑川 貴, 斉藤 秀, 笹野大輔, 小野智志, 濱 健夫, 吉川久幸, 2008: 東京大学海洋研究所 共同利用シンポジウム「亜熱帯海洋学の最前線」

「西部北太平洋亜熱帯域表層における海洋炭酸系の季節変動・年々変動・長期変動」

- 6) Ishii, M., S. Saito, T. Tokieda, D. Sasano, T. Midorikawa, H. Y. Inoue, 2009: International Workshop on the North Pacific Ocean: Observation Strategy for Carbon Cycle and Climate Change, Tokyo. (主催者: 気象庁)  
"Trend of oceanic CO<sub>2</sub> increase in the Pacific shallow meridional overturning circulation domain being investigated by high-frequency observations"
- 7) Ishii, M., D. Sasano, N. Kosugi, Y. Takatani, T. Tokieda, T. Nakano, T. Midorikawa, H. Y. Inoue, 2009: 8<sup>th</sup> International Carbon Dioxide Conference, Jena, Germany.  
"Trend of carbon increase and oxygen decrease in the interior of the western North Pacific subtropical gyre"
- 8) Midorikawa, T., M. Ishii, D. Sasano, N. Kosugi, T. Motoi, H. Kamiya, A. Nakadate, H. Y. Inoue, 2009: 8<sup>th</sup> International Carbon Dioxide Conference, Jena, Germany.  
"Estimation of long-term trend of pH based on the variations of carbonate parameters observed in the western North Pacific"
- 9) 石井雅男, 斉藤 秀, 時枝隆之, 笹野大輔, 緑川 貴, 中舘 明, 吉川久幸, 2009: 2009年度日本海洋学会春季大会  
「東経137度における表面全炭酸濃度の増加と酸性化」
- 10) 緑川 貴, 石井雅男, 笹野大輔, 小杉如央, 本井達夫, 鈴木 亨, 時枝隆之, 吉川久幸, 濱健夫, 2009: 2009年度日本海洋学会秋季大会  
「北太平洋西部の海洋表層における酸性化の長期的変化傾向」
- 11) 石井雅男, 笹野大輔, 小杉如央, 斉藤秀, 緑川 貴, 増田真次, 時枝隆之, 中野俊也, 吉川久幸, 2009: 2009年度日本海洋学会秋季大会  
「東経137度の海洋表層・中層における全炭酸増加と酸性化」
- 12) Ishii, M., 2009: PICES 2009 Annual Meeting, W10 Carbon Data Synthesis Workshop, Jeju, Korea.  
"Introduction to the Carbon Data Synthesis Workshop"
- 13) Ishii, M., 2009: PICES 2009 Annual Meeting, W10 Carbon Data Synthesis Workshop, Jeju, Korea.  
"Repeat lines 137°E, 165°E and the equator by MRI/JMA"
- 14) 緑川 貴, 石井雅男, 神谷ひとみ, 笹野大輔, 小杉如央, 本井達夫, 中舘 明, 吉川久幸, 2009: 第7回環境研究機関連絡会成果発表会.  
「西部北太平洋における炭酸系観測データから推定した海洋酸性化の長期変化傾向」
- 15) 緑川 貴, 石井雅男, 小杉如央, 笹野大輔, 杉本裕之, 平石直孝, 鈴木 亨, 吉川久幸, 2010: 2010年度日本海洋学会春季大会.  
「北太平洋亜熱帯域における海洋酸性化」
- 16) Midorikawa, T., H. Y. Inoue, M. Ishii, D. Sasano, G. Hashida, S. Nakaoka, N. Kosugi, T. Suzuki, 2010: International Polar Year Oslo Science Conference 2010, Oslo, Norway.  
"Long-term trends of surface ocean acidification in the Southern Ocean"

- 17) 緑川 貴, 石井雅男, 笹野大輔, 小杉如央, 橋田 元, 中岡慎一郎, 鈴木 亨, 吉川久幸,  
2010: 2010年度日本海洋学会秋季大会.  
「南大洋における海洋酸性化の長期的トレンド」
- 18) 石井雅男, 笹野大輔, 小杉如央, 緑川 貴, 齊藤 秀, 2010: 2010年度日本海洋学会秋季大会.  
「東経137度の本州沿岸域から黒潮域における表面海水の酸性度の季節変化と長期変化」
- 19) Ishii, M., T. Suzuki, 2010: PICES CC-S and WG members: IOCCP/CLIVAR Global  
Ocean Ship-based Hydrographic Investigations Panel International Planning  
Meeting, Portland, USA.  
”PACIFICA (Pacific Carbon) Data Synthesis Activity”
- 20) Ishii, M., D. Sasano, N. Kosugi, T. Midorikawa, S. Masuda, T. Tokieda, T. Nakano, H.  
Y. Inoue, 2010: Ocean Sciences Meeting 2010, Portland, USA.  
”Trend of DIC increase and acidification in the interior of the western North Pacific  
subtropical gyre”
- 21) Ishii, M., M. Wakita, A. Murata, T. Suzuki, A. Kozyr, R. Key, 2010: PICES 2010,  
Workshop Carbon Data Synthesis (III), Portland, USA.  
“Second-level quality control of PACIFICA synthesized database”
- 22) 緑川 貴, 石井雅男, 笹野大輔, 小杉如央, 橋田 元, 中岡慎一郎, 鈴木 亨, 吉川久幸,  
2010: 第1回極域科学シンポジウム.  
「南大洋で進行する海洋酸性化」
- 23) Ishii, M., N. Kosugi, D. Sasano, S. Saito, T. Midorikawa, H. Y. Inoue, 2011: IPCC  
WGII/WGI Workshop on Impacts of Ocean Acidification on Marine Biology and  
Ecosystem, Nago, Japan.  
“Ocean acidification in the tropical to subtropical western North Pacific: Results  
from time-series observations of carbonate chemistry along 137°E”
- 24) Midorikawa, T., M. Ishii, S. Saito, D. Sasano, N. Kosugi, H. Kamiya, A. Nakadate, H.  
Y. Inoue, 2011: Side event of IPCC WGII/WGI Workshop on Impacts of Ocean  
Acidification on Marine Biology and Ecosystem, Nago, Japan.  
“Decreasing pH trend estimated from 25-yr time series of carbonate parameters  
observed in the western North Pacific”
- 25) Midorikawa, T., M. Ishii, D. Sasano, N. Kosugi, G. Hashida, S. Nakaoka, T. Suzuki,  
H. Y. Inoue, 2011: Side event of IPCC WGII/WGI Workshop on Impacts of Ocean  
Acidification on Marine Biology and Ecosystem, Nago, Japan.  
“Ocean acidification progressing in the Southern Ocean”
- 26) 小杉 如央, 笹野 大輔, 石井 雅男, 延与 和敬, 増田真次, 緑川 貴, 2011: 2011年度日  
本海洋学会春季大会.  
「気象庁WHP-P9再観測(6) - pHの観測結果と西部北太平洋における海洋酸性化」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

- 1) PICES（北太平洋海洋科学機関）2009年次総会において、「W10 Carbon Data Synthesis Workshop」を開催し、そのコンビナーを務めた。  
（2009年10月22-24日、韓国・済州島 International Convention Center）
- 2) Ocean Sciences Meeting 2010 に際して、「IOCCP/CLIVAR Global Ocean Ship-based Hydrographic Investigations Panel International Planning Meeting」を開催し、そのコンビナーを務めた。  
（2010年2月21日、米国・ポートランド Oregon Convention Center）
- 3) 「2nd Carbon Data Synthesis Workshop」を開催し、そのコンビナーを務めた。データ統合の二次品質管理作業方法について検討した。（2010年6月2-4日、東京）
- 4) PICES（北太平洋海洋科学機関）2010年次総会において、「3rd Carbon Data Synthesis Workshop」を開催し、そのコンビナーを務めた。データ統合の二次品質管理作業方法について合意形成を図った。（2010年10月22-23日、米国・ポートランド）

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) リクルート(株)発行の広報誌 ecoR25 2009.1.19 特別号に、海洋酸性化問題を紹介した。
- 2) 文部科学省・気象庁・環境省編 温暖化の観測・予測及び影響評価統合レポート「日本の気候変動とその影響」（2009年10月）において、本研究の日本近海における酸性化に関する成果が取り上げられ、解析結果の図とともに紹介された。
- 3) 朝日新聞（2009年10月14日、全国版夕刊1面）
- 4) 朝日小学生新聞（2009年11月13日、科学欄）
- 5) 読売新聞（2009年11月19日、夕刊科学欄）
- 6) 日本テレビで2009年12月4日に放映された番組「スッキリ」の天気コーナーの中で、“日本の近海が酸性化”という話題として、本研究の成果が観測風景の写真とともに紹介された。
- 7) 小学館の雑誌「Oggi」2010年3月号（2010年1月28日発行）において、本研究の成果が紹介された。
- 8) 文部科学省・科学技術政策研究所・科学技術動向研究センター編「科学技術動向」誌 2010年2月号（2010年2月26日発行）において、本研究の成果が引用され、日本近海における酸性化の実例として紹介された。
- 9) 科学雑誌ニュートン2010年4月号（2010年4月7日発行）のCO<sub>2</sub>の特集記事において、本研究の成果の一部が紹介された。
- 10) 科学雑誌ニュートン別冊（2010年11月15日発行）の地球温暖化の特集記事において、本研究の成果の一部が紹介された。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。