HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	南大洋における人為起源二酸化炭素の取り込み
Author(s)	川合, 美千代
Citation	低温科学, 76, 57-70
Issue Date	2018-03-31
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.76.57
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70326
Type	departmental bulletin paper
File Information	11_Lowtemsci76_P57-70.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

低温科学 76 （2018） 57–70
doi: 10.14943/lowtemsci. 76. 57

南大洋における人為起源二酸化炭素の取り込み

川合　美千代[1)]

海洋は，これまで大気中に排出されてきた人為起源 CO_2 の約 30％を取り込み，温暖化の抑制に貢献してきた．このうちの 40％は南大洋で吸収されたと見積もられている．人為起源 CO_2 はどのように海洋に取り込まれるのか，吸収量はどのように推定されているのか，南大洋はなぜ大きな吸収源となっているのか，その吸収量はどのように変動しているのか，といった疑問と現在の知見に関して，最近の研究のレビューを含めて紹介する．南大洋における吸収量の見積もりは用いる推定方法によって大きく異なっており，このことは，南大洋の海洋循環と CO_2 循環の理解が不十分であることを示している．これらの定量的解明が将来の CO_2 収支の予測において重要である．

Uptake of anthropogenic CO_2 in the Southern Ocean

Michiyo Yamamoto-Kawai[1]

The Ocean has taken up about 30% of anthropogenic CO_2 released into atmosphere. The Southern Ocean has played a major role in this uptake. Here I review current understanding of what determines the amount of anthropogenic CO_2 to enter into the Southern Ocean, how we can estimate storage of anthropogenic CO_2 in the ocean, and how the uptake has been changing with time. Large discrepancies between estimates of anthropogenic CO_2 in the Southern Ocean indicate the need of better quantification of physical and biogeochemical processes in this ocean.

キーワード：人為起源 CO_2，海による取り込み，ルベール係数，南大洋，酸性化
Anthropogenic Carbon, Oceanic uptake, Revelle Factor, Southern Ocean, Ocean acidification

1．人為起源二酸化炭素

大気中の二酸化炭素（CO_2）濃度は，2017 年 11 月現在，405 ppm（0.0405％）である[1]（Tans and Keeling, 2017）．18 世紀後半，イギリスで産業革命が始まった頃はおよそ 280 ppm だったと見積もられているので，約 1.45 倍に増加したことになる．この増加の原因は，石炭，石油といった化石燃料の燃焼の他，セメント製造，土地利用変化（森林破壊など）によって大気中に排出された人為起源の CO_2 であるとされている．その年間排出量は年々増加する傾向にあり，近年では炭素重量に換算して毎年約 10 PgC（100 億トン）が排出されている[2]．産業革命開始以降（1750 年から）現在までの総排出量はおよそ 650 PgC（6500 億トン）にのぼるが，現在大気中に蓄積されているのはこのうちの約 40％で，残りは海と陸が 30％ずつ吸収したと見積もられている（Le Quéré et al., 2017；図 1 に 1870 年以降の変化を示す）．もし海や陸による吸収がなければ，現在の大気中 CO_2 濃度はすでに 600 ppm に近く，地球の平均気温は今より 1℃以上高かったことになる．つまり，陸や海は温暖化の緩和に重要な役割を果たしてきたのである．

本稿では，海への人為起源 CO_2 吸収のしくみについて述べる．また，そのうちの 40％を吸収しているといわれ

連絡先
川合　美千代
東京海洋大学学術研究院　海洋環境科学部門
〒108-8477　東京都港区港南 4-5-7
Tel. 03-5463-0753
e-mail：michiyo@kaiyodai.ac.jp
1）東京海洋大学　学術研究院
Department of Ocean Sciences, Tokyo University of Marine Science and Technology, Tokyo, Japan

[1] ハワイ島マウナロア山にある気象観測所の測定値．乾燥空気中の濃度．
[2] PgC はペタ［10^{15}］グラム炭素という単位で，1 ペタグラム（1×10^{15} g）は 10 億トン（1×10^{9} トン）あるいは 1 ギガトンと同じ．

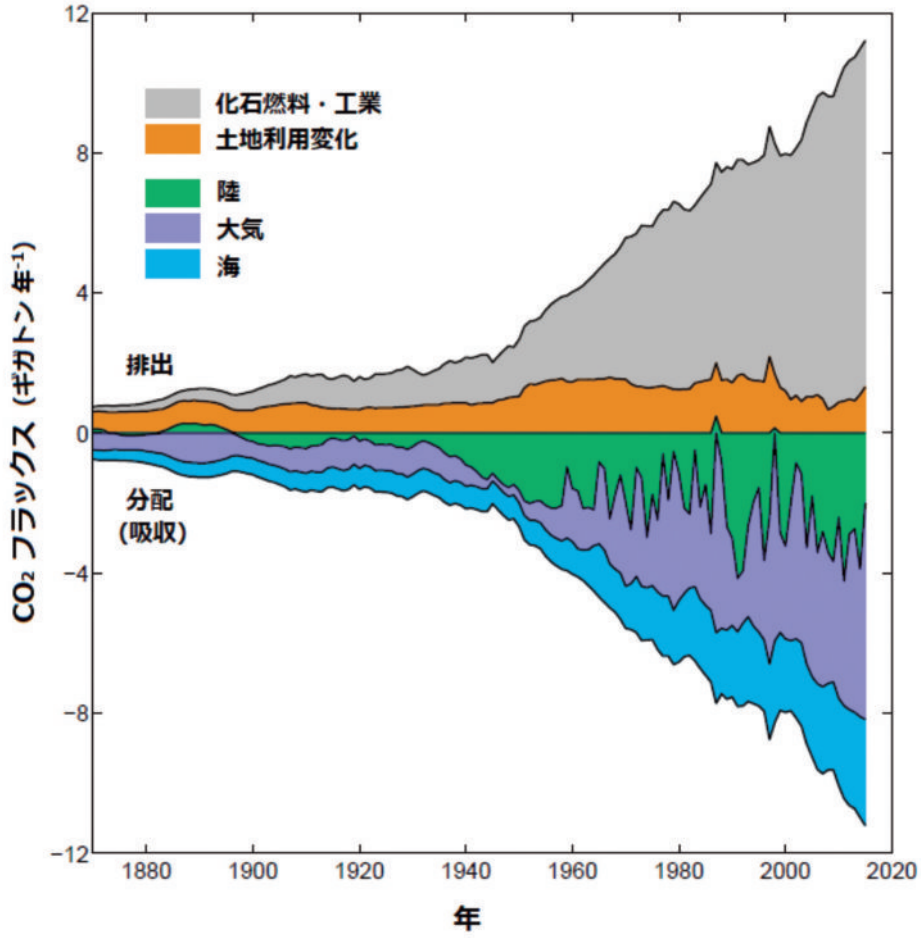

図 1：1870 年から 2016 年までの CO_2 排出量と吸収量の経年変化．Le Quéré et al. (2016) を改変．

る南大洋が他の海とどう違うのか，この 40%はどのように見積もられたのか，吸収量はどう変化しているのかといったことについて現在の知見をまとめて紹介する．なお，ここでいう「人為起源 CO_2」は，「産業革命以降，大気中 CO_2 濃度の上昇によって海水中に増えた CO_2」とし，産業革命以前にも同様に海水中に溶けていたであろう CO_2 は自然由来 CO_2 として区別して扱う．

もう一つの重要な吸収源である陸については本稿の内容から外れるため，ここでごく簡単に触れておく．陸への人為起源 CO_2 の吸収は，大気中 CO_2 増加，気温上昇，人為起源窒素の供給などで植物の光合成が促進されることでおこると考えられている（Fernández-Martinez et al., 2017）．その一方，陸では人間による土地利用変化によって CO_2 が排出されてきた．つまり，陸は人為起源 CO_2 の重要な排出源であり，同時に重要な吸収源でもある．産業革命開始以降から 2015 年までの積算では，陸（土地利用変化）は人為起源 CO_2 の 30%強を排出し，同時に陸（陸上植物による炭素固定）は人為起源 CO_2 の 30%弱を吸収してきた．その結果，陸は正味 25 PgC の排出源であったと見積もられている（Le Quéré et al., 2016）．ただし，図 1 からわかるように，1940 年頃からは年間の吸収量が排出量を上回っており，正味の吸収源となっていることがうかがえる（Khatiwala et al., 2009）．しかし，陸の人為起源 CO_2 排出量と吸収量の見積もりはかなり大きな不確かさを持つことが指摘されており，これまでの排出・吸収量だけでなく，今後の役割についても様々な議論が行われているところである（例えば Arneth et al., 2017; Wang et al., 2017; Peñuelas et al., 2017）．

2．人為起源二酸化炭素の海への取り込み

2.1　ヘンリーの法則とルベール係数

図 1 によると，海は常に人為起源 CO_2 の吸収源として働いてきた．どのような仕組みで吸収してきたのだろうか．大気中に増加した CO_2 の一部は，表層での大気–海洋間のガス交換によって海洋内部に溶け込む．このプロセスは，高校の化学の教科書に出てくる「ヘンリーの法

則」にしたがって起こる．「一定温度で一定量の溶媒に溶ける気体の物質量はその気体の圧力に比例する」という法則なので，大気中の CO_2 濃度が高くなって CO_2 分圧[3]（濃度に気圧をかけたもので単位は μatm）が上がると，海水に溶ける CO_2 の量も比例して増加することになる．それでは，大気中濃度が 1.45 倍になった現在，海に溶けている CO_2 の量も産業革命以前に比べて 1.45 倍になったのだろうか．そんなことはない．理由は二つある．一つ目の理由としては，ヘンリーの法則に従って大気と平衡になる（なろうとする）のは，海洋表面で大気に接した海水だけだからである．二つ目の理由としては，海水に溶けた CO_2 は溶存 CO_2 としてだけではなく，様々な化学種に変化して海水中に存在するが，直接ヘンリーの法則に従うのは溶存 CO_2 のみだからである．

一つ目の理由については，大気に接する海水が多ければ多いほど，より多量の人為起源 CO_2 を海が取り込むことができるということである．このため，海の上下（上層と下層）の水のかき混ぜ具合が鍵となる．これについては，海洋における実際の状況を踏まえながら後に示す．二つ目の理由については，海水中の化学反応に関するもので，わかりにくいプロセスなので，ここで詳しく説明する．

CO_2 が海水に溶けると，式 (1) と (2) の反応が右向きにおこり，溶存 CO_2 に加えて，炭酸水素イオン（HCO_3^-），炭酸イオン（CO_3^{2-}）の 3 つの化学種に分かれる[4]．

$$CO_2+H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \quad (1)$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ \quad (2)$$

海水中のこれら 3 つの化学種の合計を全炭酸（Dissolved Inorganic Carbon, DIC）と呼ぶ．全炭酸に占めるそれぞれの化学種の割合は，水温，塩分，アルカリ度によって変化し，表層海水平均では HCO_3^- が 88.6%，CO_3^{2-} が 10.9%，CO_2 が 0.5% である（アルカリ度については本巻の岡を参照，海水中の CO_2 関連化学は Zeebe and Wolf-Gladrow (2001) に詳しい）．

人為起源 CO_2 増加により大気中 CO_2 分圧が上がると，ヘンリーの法則に従って溶存 CO_2 濃度（$[CO_2]$）が増加する．$[CO_2]$ が増加すると式 (1) の反応が右に進み，水素イオン（H^+）が増える．すると，増えた H^+ を減らす方向に平衡が動き，式 (2) が左に進む[5]．これらの反応を合わせると式 (3) となる．

$$CO_2+CO_3^{2-}+H_2O \rightarrow 2HCO_3^- \quad (3)$$

式 (3) から，$[CO_2]$ が増えると，その一部は CO_3^{2-} を消費して HCO_3^- に変えられることが分かる．このことが，人為起源 CO_2 の吸収効率に関係している．例えば，大気中 CO_2 が 2 倍になると，$[CO_2]$ が 2 倍になるまで CO_2 を溶かすことができるが，増えた CO_2 がどんどん HCO_3^- に変換されれば，さらに多くの CO_2 を吸収することができ，結果として海水中の全炭酸を大きく増やすことになる．そして，この増えた全炭酸の量が，「海水に取り込まれた人為起源 CO_2 の量」となる．つまり，$[CO_2]$ の増加に対して，海水中の全炭酸量の増加が大きいほど，人為起源 CO_2 を効率よく吸収できたことになる．

この効率を表す指標として式 (4) に示すルベール係数（RF: Revelle factor）がある（Revelle and Suess, 1957; Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001）．

$$RF = \frac{\partial[CO_2]/[CO_2]}{\partial DIC/DIC} \quad (4)$$

式 (4) の分子は $[CO_2]$ の変化率，分母は全炭酸濃度（DIC）の変化率をあらわしている．RF が小さいほど大気中 CO_2 の増加に追従して海水の全炭酸濃度が増加することを意味し，人為起源 CO_2 吸収効率が高いことになる．現在の表層海水の RF は 8〜15 である（図 2）．例えば CO_2 分圧が 2 倍に上昇して $[CO_2]$ が 2 倍（式 (4) の分子が 1）になったとき，海水中の全炭酸量の増加率は 1/8〜1/15 である．CO_2 が 2 倍になっても，全炭酸は 10% ほどしか増えないこと，海域によって 12.5%（RF＝8）から 6.7%（RF＝15）と大きく異なることが分かる．10% の変化というと小さく聞こえるが，そもそも海水中の全炭酸は $[CO_2]$ に比べて 200 倍ほど多い（海域毎に異なり 80〜250 倍程度）．その 10% ということは $[CO_2]$ の 20 倍である．つまり，$[CO_2]$ として増えた量の 20 倍もの人為起源 CO_2 を吸収していることになる．

図 2 に明らかなように，RF は熱帯域で小さく，極域で大きい．実は本稿で注目しようとする南大洋は RF が大きく，化学的な観点からは人為起源 CO_2 吸収効率が低い海域なのである．「冷たい水は CO_2 をよく溶かす」と

[3] CO_2 分圧は大気圧 P（atm），水蒸気圧 e（atm），乾燥大気中 CO_2 濃度 xCO_2（ppm）から次の式で求める：
$pCO_2 = (P - e) \times xCO_2$.

[4] 実際には溶存 CO_2（CO_2aq），遊離炭酸（H_2CO_3），炭酸水素イオン，炭酸イオンの 4 種類だが，本稿では CO_2aq と H_2CO_3 をあわせたものを溶存 CO_2 と称する（CO_2*aq，H_2CO_3* などの名称でも呼ばれる）．海水中の H_2CO_3 は CO_2aq の 0.3% 以下である．

[5] このように，海水は水素イオン濃度（$[H^+]$）を一定に保とうとする働き（緩衝作用）を持つ緩衝溶液である．海水中では CO_3^{2-} の他にも様々な化学物質が緩衝作用に関与している．

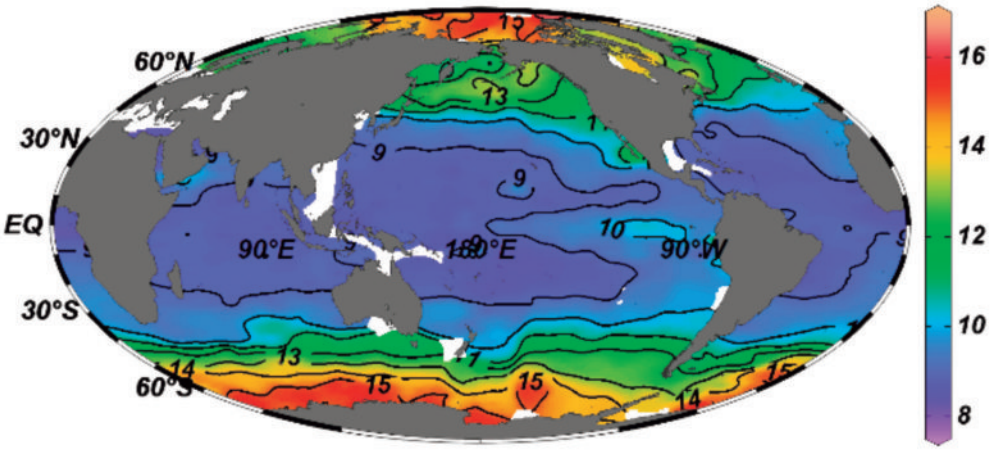

図 2：表層海水のルベール係数．GLODAP-v2.1 データセット（Olsen et al., 2016）に含まれる 1973–1999 年の観測データを用いて算出．

いうことを知っている人は混乱してしまうかもしれない．事実，南大洋の海水は冷たくてしかも高アルカリ度という CO_2 をたくさん溶かすための条件を備えており，そもそも産業革命以前の全炭酸濃度（自然由来の CO_2 が溶けている量）が他の海域に比べて高い（図 3a）．しかし，海水に取り込まれる人為起源 CO_2 の量は「大気中 CO_2 分圧上昇に伴う全炭酸の増加量」であり，南大洋と北極海で小さく，熱帯域で大きいのである（図 3b）．これは次のように説明できる[6]．水温が低い海水は自然由来の CO_2 を多く溶かしているので，全炭酸濃度が高い．すでに CO_2 をたくさん溶かした海水は，CO_2 分圧を上げても効率よく吸収できず，全炭酸の増加は小さい（RF が大きい）のである．また，同じように，CO_2 分圧上昇によってより多くの CO_2 を溶かすと，CO_2 の吸収効率が低下してくる（RF が大きくなる）．このため，今後 CO_2 分圧が上がり続けると，海洋による人為起源 CO_2 の吸収効率はどんどん低下していく．図 3c に示したように，もともと RF の大きい南大洋の海水は，この CO_2 分圧に対する RF の上昇率も大きい．一方の熱帯域はもともと RF が小さいうえに，CO_2 分圧に対する上昇が緩やかなため，長期にわたって比較的効率よく人為起源 CO_2 を吸収することができる（Fassbender et al., 2017）．ここまでについてまとめると，「南大洋は低温・高アルカリ度なため，自然由来の CO_2 をたくさん溶かしているが，RF が高く人為起源 CO_2 の吸収効率は低い．今後この吸収

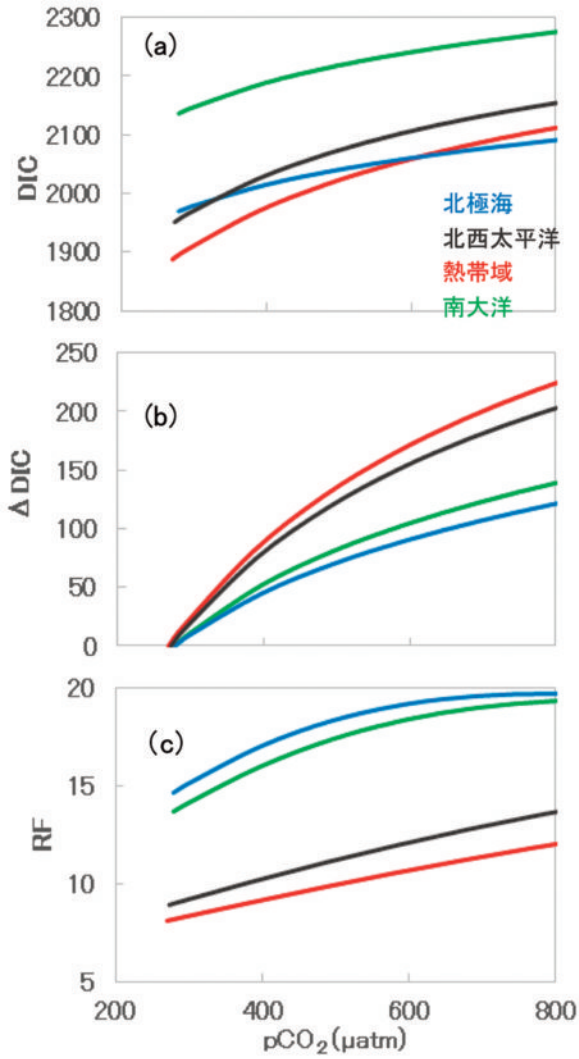

図 3：大気中 CO_2 分圧を産業革命以前の値から上昇させたときの（a）海水中全炭酸濃度の変化，（b）産業革命以前からの全炭酸濃度の増加量，（c）RF の変化．青：北極海（31，0℃，2100 μmol kg^{-1}），黒：北西太平洋（34，22℃，2300 μmol kg^{-1}），赤：熱帯域（35，28℃，2300 μmol kg^{-1}），緑：南大洋（34，0℃，2300μmol kg^{-1}）．カッコ内に示した海域ごとの代表的な塩分，水温，アルカリ度を用い，常に大気と平衡状態にあると仮定して計算．

[6] より詳細に説明すると，［CO_3^{2-}］が多い海水は CO_2 をどんどん HCO_3^- に変えることができるため，RF が低い．［CO_3^{2-}］はアルカリ度と全炭酸の差（アルカリ度－全炭酸）で決まり，アルカリ度は海域による差は小さく，全炭酸は低温な海水で多い．このため，低温な海水中には［CO_3^{2-}］が少なく，RF が高く，人為起源 CO_2 の吸収効率が低い．

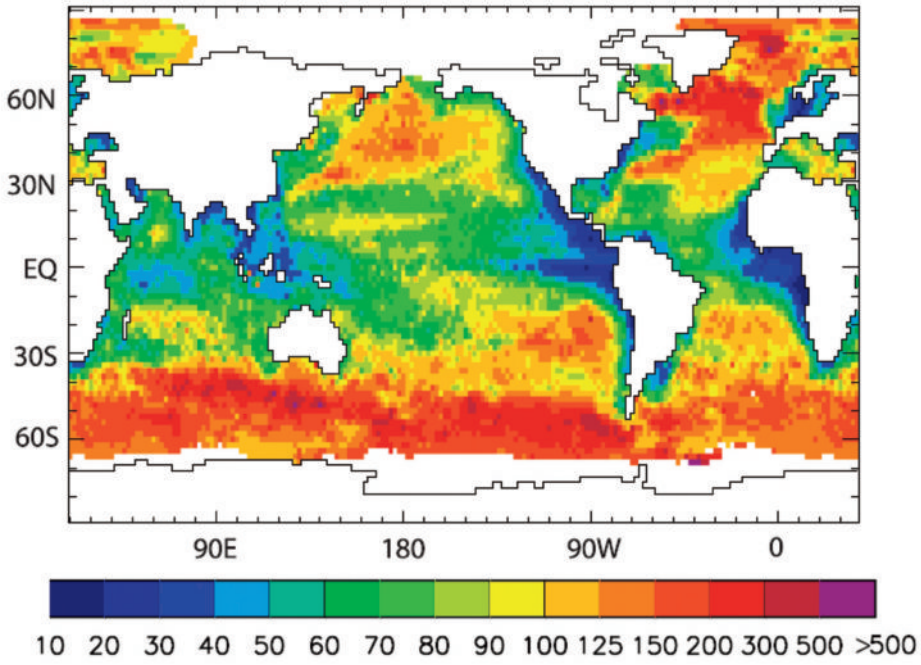

図 4：各海域における年間最大混合層深度（m）．de Boyer Montégut et al. (2004) から改変．

効率はさらに低くなる．」となる．

2.2 海水の上下混合

南大洋は人為起源 CO_2 の吸収において化学的には効率が良くないことは上で述べた．それでは，海による人為起源 CO_2 吸収のうち，約 40% が南大洋で起きている（Khatiwala et al., 2009; Frölicher et al., 2015）というのはなぜなのだろうか．そのカギになるのは前述の「海の上下のかき混ぜ具合」である．大気中に増えた人為起源 CO_2 と接することができるのは表層海水だけなので，より多くの海水が入れ代わり立ち代わり大気に接することができれば，吸収効率が低くても，たくさんの人為起源 CO_2 を吸収することができる．毎年，表層からどの深さまでの水がしっかりかき混ぜられているか（年間最大混合層深度）を示したのが図 4 である．ほとんどの海域では 100 m 以下である．海の平均水深は 3800 m なので，毎年大気に接することのできる海水は 3% 程度でしかない．一方，北部北大西洋と南大洋の混合層深度は 200 m を超え，他の海域に比べて 2 倍以上である．南大洋はその面積も広いため，世界中で最も大量の海水が大気に接し，人為起源 CO_2 を吸収できる海だといえる．しかも，南大洋で大気に接した海水は，中層や深層に沈みこみ，長い間大気との接触から隔離される．南大洋で沈み込んだ南極底層水（AABW）を起源とする水は，全海洋の 30–40% を占め，北大西洋深層水（NADW）起源の水の約 2 倍にも及ぶ（本巻の大島を参照）．南大洋では，AABW の他にも南極中層水（AAIW）や亜南極モード水（SAMW）といった水塊も形成され，世界の海の中層や亜表層に広範囲に広がっている．これらの水塊は，沈み込んで大気と隔離されてから数 10 年から 1000 年経たないと表層に戻ってこない（Primeau and Holzer, 2006）．つまり，南大洋では大量の海水が人為起源 CO_2 を取り込み，表層よりも下の層へ長期間隔離していることになる．このことは長期的観点からみて重要である．将来 CO_2 排出規制や CO_2 の回収・貯蔵（CCS）などにより大気中 CO_2 濃度が減少し始めた場合，それまでに海洋に蓄えられてきた人為起源 CO_2 が逆に大気に放出されることになると予想される．この際，人為起源 CO_2 を多く含んでいるが常に大気に接している表層水からはすぐに放出が始まると考えられる．しかし，AABW のように長い期間表層に出てこない海水に隔離された人為起源 CO_2 は，しばらく大気に戻されることがない．この点を考えると，現在海が人為起源 CO_2 をどれだけ吸収しているかだけではなく，取り込まれた CO_2 がどこに運ばれるかということも重要なポイントとなる．

また，南大洋では沈み込む水を補うように大量の別の水が下から上がってくる（湧昇）．これは，主に NADW を起源とするもので，南大洋に来るまでに数 100 年以上の時間を経ている．産業革命以前に沈み込んだ海水が初めて人為起源 CO_2 に触れることになるため，人為起源 CO_2 を一気に吸収することができる．加えて，南大洋の強い風も，素早い人為起源 CO_2 の取り込みを助けてい

る．以上をまとめると，南大洋が人為起源 CO_2 を（化学的な効率は良くないにもかかわらず）その他の海域よりも多く吸収しているその主な原因は，大量の海水が表層で大気に接することと，人為起源 CO_2 を含まない古い水が表層に上がってくることであるといえる．

3．人為起源 CO_2 と自然由来 CO_2

ここで改めて，人為起源 CO_2 と自然由来 CO_2 について説明しておく．最初に述べた通り，本稿では「人為起源 CO_2」を「産業革命以降の大気中 CO_2 分圧の上昇に応答して海水中に増えた CO_2」，「自然由来 CO_2」を「人為起源 CO_2 がなくても（産業革命以前の海でも）海水に溶けているであろう CO_2」と定義する．両者は同じ CO_2 であり，区別して測定できるものではなく，後述のような計算によって分離されるものである．現在の海水に溶けている CO_2 の量（全炭酸濃度）は 2000～2500 μmol kg^{-1} であるが（本巻の岡　図 7 を参照），そのうち人為起源 CO_2 は多くて 70 μmol kg^{-1} 程度，3%以下でしかない．つまり全炭酸のうちのほとんどは，自然由来 CO_2 である．このため，海洋における全炭酸の分布や大気–海洋間の CO_2 収支は，主に自然由来 CO_2 の挙動が決めており，人為起源 CO_2 はそこに加わったほんの一部である．これらの海洋中での循環や大気–海洋間のやりとりについては Heinze et al. (2015) や本巻の岡などに詳しくまとめられているが，ここでは人為起源 CO_2 の分布や挙動が自然由来 CO_2 とどのように異なるのかという点に注目して述べる．

まずは分布である．自然由来 CO_2 の濃度は（全炭酸濃度も）表層よりも中深層で高く，沈み込んで大気と隔離されてから長時間を経た古い水で高い．これは，表層での生物活動によって CO_2 が有機物や炭酸カルシウムにとりこまれ，やがて粒子（死骸や排泄物）として沈降し，中深層で微生物等による分解を受けて海水に溶けだすことによる（図 5）．古い水ほどこのプロセスを多く経験しているため，大量の自然由来 CO_2 をため込んでいる．一方，人為起源 CO_2 は表層で多く，近年大気に接した新しい水に多い．人為起源 CO_2 は表層で大気に接した海水だけに入り，新しい水ほど人為起源 CO_2 をより多く含む大気に接するためである．

次に大気–海洋間の CO_2 のやりとりについてである．自然由来 CO_2 に関しては，大気から海に吸収される場合もあれば，海から大気へ放出される場合もあり，海域や，季節によって異なる（Takahashi et al., 2009）．表層海水中 CO_2 濃度が，大気と平衡にある場合の CO_2 濃度（平衡濃度）に比べて高ければ海からの放出，低ければ海への吸収となり，差が大きいほどより大量の CO_2 をやりとりすることができる．海から大気への放出が起きるのは，CO_2 を過剰に蓄えた古い水が表層に上がってきたときや，海水が暖められて CO_2 が過飽和状態になったとき（暖かくなると溶解度が下がる）である．逆に，海への吸収が起きるのは，海水が冷やされたときや光合成によって CO_2 が消費された時である．

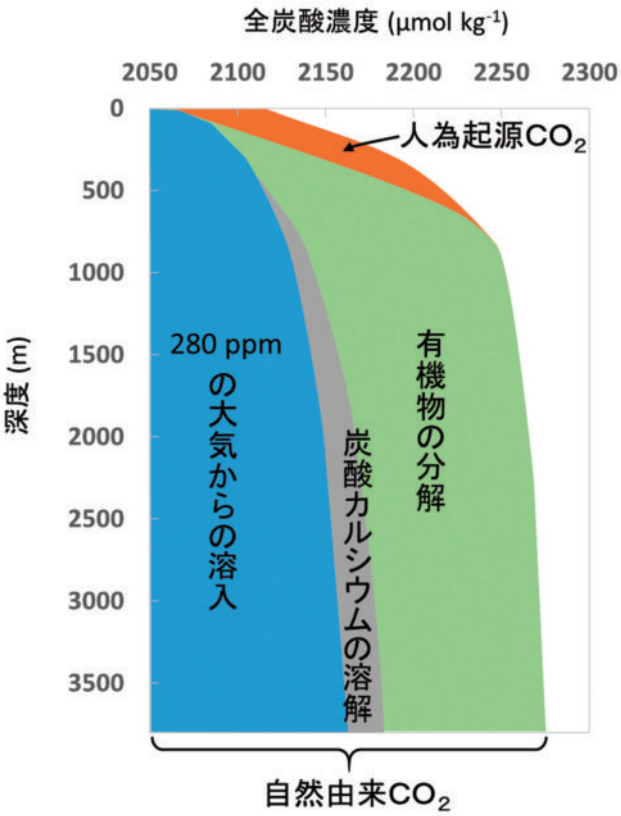

図 5：全炭酸の鉛直分布とその濃度を支配する要因（野崎，1994 を参考に作図）．南大洋（50° S，115° E）の例を示す．青色は 280 ppm の大気との平衡にあった時の全炭酸濃度で，水温・塩分・アルカリ度によって変化する．灰色，緑色，橙色はそれぞれ，炭酸カルシウムの溶解，有機物の分解，人為起源 CO_2 によって増加した全炭酸．2005 年の観測データから算出．

一方の人為起源 CO_2 は，大気から海への一方通行である．大気中 CO_2 分圧が上昇すると，自然由来の CO_2 を吸収していた海域では，吸収量が増加し，逆に放出していた海域では放出量が減少する．いずれにしても海水中の CO_2（全炭酸）が増える方向である．このときの「減った放出量」や「増えた吸収量」が大気中 CO_2 増加によって海水中に増えた CO_2 量であり，すなわち人為起源 CO_2 となる．

南大洋は，大量の古い水が表層に上がってくる（湧昇する）ため，自然由来 CO_2 の放出源となる．そして，大気中 CO_2 分圧上昇によってこの放出量が減少すること

で，人為起源 CO_2 を海に蓄えている．さらに先述の通り，次から次へと古い水が CO_2 分圧の上昇した大気に接するため，大量の人為起源 CO_2 の吸収海域となっているのである．

また，南大洋の中でも海域によっては大規模な生物生産や冷却の影響が古い水の湧昇の影響を上回り，自然由来 CO_2 の吸収源としてはたらくこともある．以前は南大洋全体では正味の CO_2 吸収域と考えられてきたが（Takahashi et al., 2009），これまでの見積もりは放出量を過小評価していた可能性が指摘されている（Williams et al., 2017）．つまり南大洋全域での正味の CO_2 の吸収量を過大評価していたことになる．いずれにしても南大洋は，大気–海洋間の自然由来 CO_2 の交換についても重要な海域であることは間違いない．

4．海洋中の人為起源二酸化炭素取り込み量の推定

実際に南大洋を含む海洋にはどれほどの人為起源 CO_2 が吸収されているのだろうか．その推定方法をいくつか紹介する．いずれも，南大洋が最も重要な人為起源 CO_2 取り込み海域であると同時に，見積もりの不確かさが最も大きい海域であることを示している．

4.1　モデルを用いた推定

海洋への人為起源 CO_2 の取り込み量は，化学的な吸収効率と，海水の上下混合によって決まることを述べた．これらのプロセスを含むモデルを用いれば，海のどこでどれだけの人為起源 CO_2 が取り込まれるかを見積もることができる．モデル内で，産業革命以前の CO_2 分圧のもとで行ったシミュレーションと CO_2 分圧を徐々に高めたシミュレーションを行い，モデル海洋中の全炭酸の増加分を人為起源 CO_2 吸収量として算出するのである．この際，温暖化に伴う水温や生物生産，海洋循環の変化に由来する全炭酸の変化分を人為起源 CO_2 吸収量に含める場合がある（Frölicher et al., 2015）．一方，これらを「自然由来 CO_2 の変化」として「人為起源 CO_2 の吸収」とは別々に扱う場合もある（DeVries et al., 2017）．また，後で紹介する観測データを用いた方法では，水温や海洋循環は変化しないという仮定の下，大気 CO_2 増加の影響のみを考えている．したがって，異なる見積もり結果を比較する際には「人為起源 CO_2」の定義に注意する必要がある．今のところ，水温・海洋循環による全炭酸の変化量は 5 PgC ほどと比較的小さいが，今世紀末までには数十 PgC に増加すると見積もられている（Le Quéré et al., 2010; Majkut et al., 2014）．

複数のモデルの結果をあわせて解析した研究によると（Frölicher et al., 2015），1870 年から 1995 年までに海洋に取り込まれた CO_2 は 97 ± 8 PgC で，そのうち 30° S 以南の南大洋での吸収が 42 PgC で，全体の 40％に相当する．人為起源 CO_2 が表層で多く取り込まれているのは 40–60° S で（図 6a），大量の古い水が表層に湧昇してきて人為起源 CO_2 を吸収し，再び下層へ沈み込む場所に一致する．30° S 以南の南大洋に存在している人為起源 CO_2 は 33 PgC で，取り込んだ量 42 PgC に比べて少なくなっており，最も多く蓄積しているのは 20–50° S である（図 6b）．これは，取り込まれた人為起源 CO_2 が主に AAIW や SAMW として低緯度側に輸送されていることを示している（本巻の勝又図 9 を参照）．モデルからは，南大洋における人為起源 CO_2 の取り込みの重要性が明らかとなったが，一方でモデル間の見積もり差が最も大きいのも南大洋である．30° S 以南の南大洋での吸収量はモデルによって 32〜52 PgC と大きく異なり，その幅は全海洋吸収量の 20％にも相当する．Frölicher et al. (2015) では，全球規模の人為起源 CO_2 収支の決定に重要である南大洋において，人為起源 CO_2 吸収量の不確かさを軽減することが急務であり，そのためには，南大洋における人為起源 CO_2 取り込み過程を詳細に理解する必要があると結論付けている．

4.2　全炭酸観測値からの推定方法（逆算法）

次に，観測データを用いた推定方法を紹介する．数多くの船舶観測と，そのデータのとりまとめにより，現在の海洋における全炭酸の分布はずいぶん明らかとなってきた（Olsen et al., 2016）．しかし，産業革命以前の観測値がないため，人為起源 CO_2 による全炭酸の増加分を直接算出することはできない．そこで用いられてきたのが，逆算法と呼ばれる方法である．まず，観測された全炭酸濃度は，産業革命以前に表層にあったときに持つはずの全炭酸濃度，表層で人為起源 CO_2 を吸収したことによる増加分（人為起源 CO_2），海洋内部での有機物分解や炭酸カルシウム溶解による増加分の和であると考える（図 5）．海洋内部での有機物分解と炭酸カルシウム溶解による増加分は，溶存酸素，栄養塩，アルカリ度のデータからそれぞれ推定することができる．産業革命以前に表層にあったときに持つはずの全炭酸濃度は，当時の大気 CO_2 濃度（280 ppm）とその海水の水温，塩分，アルカリ度（これらは産業革命以前から変化していないと仮定）を用いて算出することができる．観測された全炭酸濃度からこれら 3 つの値を差し引くことで，人為起源 CO_2 を

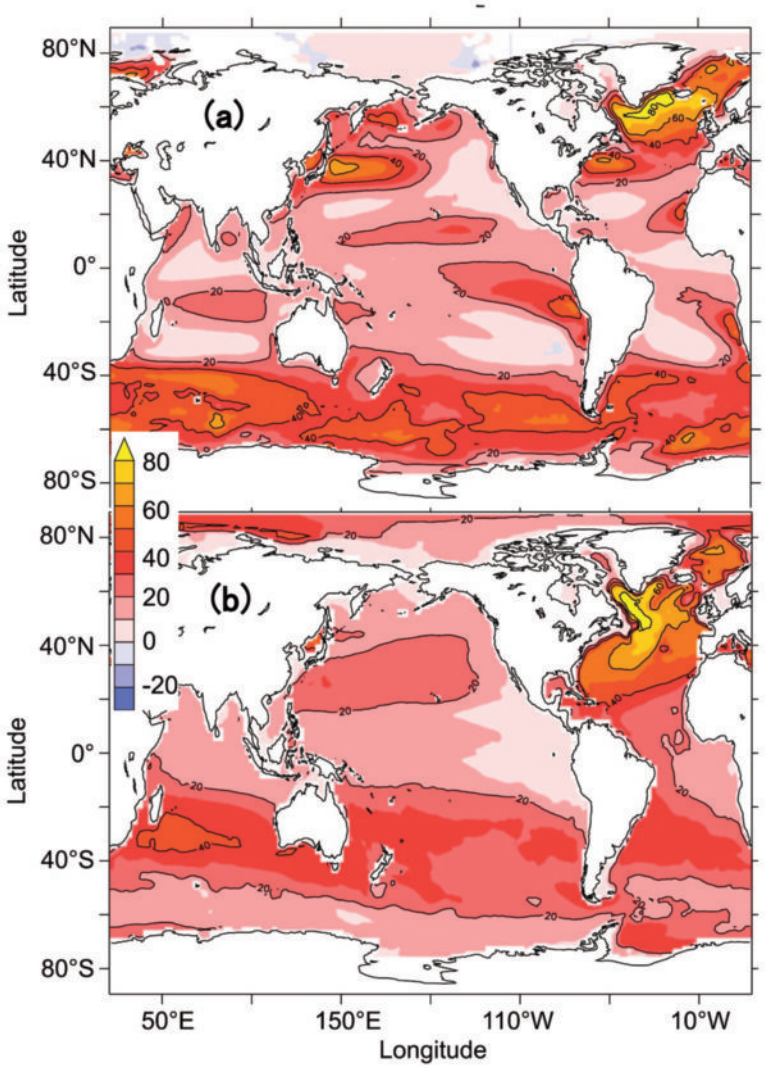

図 6：人為起源 CO_2 の（a）表層での取り込み量と（b）存在量（1970 年から 1995 年までの積算値）．モデルシミュレーションの結果．単位は mol m^{-2}．Frölicher et al. (2015) の図を改変．

見積もることができる．この方法は，もともとは Brewer (1978) や Chen and Millero (1979) によって提案されたもので，Gruber et al. (1996) がその改良版を ΔC* 法として提唱した．ΔC* 法は，表層での大気–海洋間の非平衡分（大気–海洋間の CO_2 交換は時間がかかるため，実際の表層海水は大気と平衡に達していない場合が多い）を考慮することでより確からしい人為起源 CO_2 の見積もりを行えるものである．ΔC* 法を全球の観測データに適用して海洋全体の人為起源 CO_2 量を初めて見積もったのが Sabine (2004) である．ΔC* 法では，CO_2 非平衡分を計算する際，その海水が表層にあった年代を推定する必要があり，これは時間の情報を持った化学成分（時系列トレーサー）の情報から推定される．人為起源気体であるフロン（フロンは商品名で，一般名はクロロフルオロカーボン（CFC））を用いる場合が多い．この年代推定の際に，異なる年代に表層にあった水塊の混合を考慮していないことや，有機物分解の見積もりに誤差があること，年代によって変化するであろう非平衡分を一定としていることなどが ΔC* 法による人為起源 CO_2 見積もりの不確かさの原因として指摘されている．南大洋は異なる水塊の混合が盛んで，表層での気体の非平衡分の変化が大きい（古い水の湧昇や水温の変化などによる）ため，より大きな不確かさが含まれていることが予想される．近年では，海域毎の詳細な水塊混合や，モデルから推定した非平衡分の変化などを考慮に加えた逆算法改良版の見積もりなども行われているが（例えば，南大洋では Pardo et al., 2014），複雑で，仮定が数多くなってしまっていることは否めない．

もう一つ，全炭酸の観測値を用いた人為起源 CO_2 推定方法として，TrOCA 法を紹介しておく．この方法は，

有機物分解や炭酸カルシウム溶解の際には全炭酸・酸素・アルカリ度が一定の割合で増減することから，お互いの増減を差し引きすれば変化は 0 になるという考え方で，これらの和は保存性成分であり，TrOCA（Tracer combining Oxygen, inorganic Carbon, and total Alkalinity）として定義する．保存性成分とは，生物活動によって変化せず，海水の混合によってのみ変化する成分のことである．塩分は代表的な保存性成分である．TrOCA も生物活動によって変化しないが，人為起源の CO_2 が加わった場合には高くなる．Touratier and Goyet (2004) と Touratier et al. (2007) では，産業革命以前の TrOCA（$TrOCA^{PI}$）を水温とアルカリ度から推定する式を提案し，現在の TrOCA との差から，人為起源 CO_2 の量を見積もった．この方法のミソは $TrOCA^{PI}$ であるが，モデルを用いた検証研究によると，海域毎に水温・アルカリ度と $TrOCA^{PI}$ の関係が異なる可能性が指摘されている（Yool et al., 2010）．TrOCA 法は計算が簡単で，フロンなど特別な成分の測定値が不要であることから，近年様々な海域の研究に使用されているが（南大洋では Shadwick et al., 2014），海域ごとの $TrOCA^{PI}$ の式の検討が必要なようである．

4.3 時系列トレーサー観測値からの推定方法

全炭酸の観測値を用いず，他の化学成分のデータから海水中の人為起源 CO_2 を見積もる方法がある．フロンなどの時間軸を持つトレーサー（時系列トレーサー）の観測値を用いて海水の年齢や履歴を推定し，その海水が含むであろう人為起源 CO_2 量を推定するもので，TTD（Transit Time Distribution）法（Waugh et al., 2006），あるいはグリーン関数法（GF 法：Khatiwala et al., 2009）と呼ばれる．この方法では人為起源 CO_2 もフロンのような不活性気体と同様に，生物活動の影響を受けずに海洋内部を移動する保存性成分として考える．ある観測点のある時における各成分の濃度は，起源海域での濃度の変遷と，そこから観測点に到着するまでの時間（海水の年齢）で決まる．このとき，観測される海水はある程度の年齢の幅をもつ水の集合体であることを考慮したのが TTD 法である（Holzer and Hall, 2000）．年齢の頻度分布と幅をグリーン関数と呼ばれる関数であらわし，海水の平均年齢と年齢幅をフロンや六フッ化硫黄（SF_6）などの時系列トレーサーの値から決定する．次に，その平均年齢と年齢幅を持つ水の集合体が含むであろう人為起源 CO_2 濃度を推定する．全球のフロン 12（CFC-12）の観測値を用いて TTD 法による人為起源 CO_2 の見積もりを行ったのが Waugh et al. (2006) である．TTD は年齢の幅を考慮してはいるが，あくまでも同じ海域から来た同じ水塊についての年齢幅である．また，表層での非平衡分を一定としている．これらの仮定は，ΔC^* と同様に，南大洋での不確かさを高める原因となりうる．Waugh et al. (2006) では，モデル海洋内で TTD 法の有効性がチェックされており，その結果，南大洋では TTD 法による見積もりが 60% も過大評価となっていることが示されている．

その後，Khatiwara et al. (2009) は，異なる海域を起源とする複数の水塊の混合と，表層での CO_2 非平衡分の時間変化を考慮して，より正確と考えられる人為起源 CO_2 の見積もりを行った．水塊混合の推定には水温，塩分，PO_4^*（リン酸塩と酸素から算出する保存性成分），年齢幅の推定には 2 種類のフロン（CFC-11 と CFC-12）と放射性炭素を用いた．Khatiwara et al. (2009) の見積もり方法は，TTD 法と区別するためにグリーン関数法（GF 法）と呼ばれている．GF 法では，各水塊がどの海域から来たかを定量的に推定するため，人為起源 CO_2 の存在量だけでなく，海域毎の取り込み量も見積もることができる．ただし，この方法においても海域毎の非平衡分の見積もりの妥当性などの検証が必要である．

4.4 見積もり結果の比較

ΔC^* 法を用いて海洋全体の人為起源 CO_2 量の見積もりを行った Sabine et al. (2004) によると，産業革命以前から 1994 年までに海水中に取り込まれた人為起源 CO_2 量は 118 ± 19 PgC であった．また，北大西洋の NADW 形成域と，南大洋の AAIW や SAMW の形成域に人為起源 CO_2 量が多く，14–50° S の範囲内に全人為起源 CO_2 の 40% が存在しているという結果となった．Waugh et al. (2006) による TTD 法と Khatiwara et al. (2009) の GF 法の結果では，1994 年までの海水中に取り込まれた人為起源 CO_2 量が，それぞれ 94〜121 PgC，114 ± 22 PgC と見積もられた．なお，これら 3 つの見積もりに使用された全球観測値データセット（GLODAPv1）には沿岸域，北極海，地中海などが含まれていなかったため，6% 程度の過小評価となっている（Khatiwala et al., 2013; Frölicher et al., 2015）．各見積もりの結果は海洋全体の人為起源 CO_2 存在量としては一致しているが，海域毎の分布には有意な差があり，特に差が大きいのが南大洋である（Wang et al., 2012; Pardo et al., 2014）．図 7 に南大洋で ΔC^* 法，TrOCA 法，TTD 法（CFC-12）を用いて人為起源 CO_2 を見積もった例を示す（橋本，2018）．どの推定方法でも，表層から下層向けて濃度が低下していること，北側でより深くまで高いこと，50° S 以南の底層

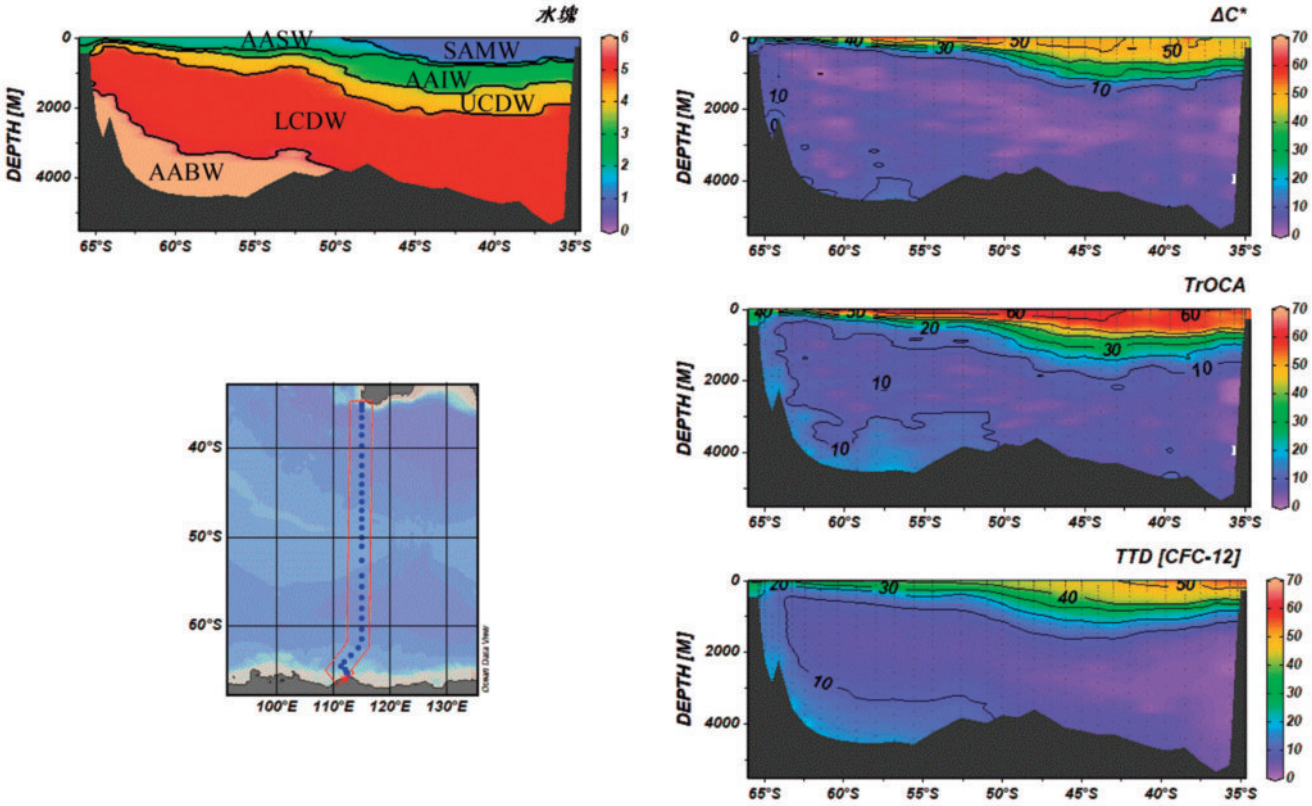

図 7：南大洋オーストラリア南部（左下の観測ライン沿い）における観測ベースの人為起源 CO_2 の見積もり例（橋本，2018；観測データは GLODAP-v2.1 データセットから）．右は上から ΔC*法，TrOCA 法，TTD 法（CFC-12）の結果．単位は μmol kg^{-1}．左上は Carter et al. (2008) を参考に分類した水塊分布を示す（濃青：亜南極モード水（SAMW），薄青：南極表層水（AASW），緑：南極中層水（AAIW），黄：周極深層水上部（UCDW），赤：周極深層水下部（LCDW）），桃：南極底層水（AABW）．

でやや高いことについては同様な傾向を示している．水塊分布と比べてみると，北部では SAMW と AAIW，南部では AABW により人為起源 CO_2 が中層や底層に運ばれている様子がわかる．しかし，絶対値や詳細な分布は推定方法によって異なり，表層では TrOCA 法が最も高い値を示し，底層では ΔC* 法が低い値を示す傾向にあることがわかる．TTD 法は表層では ΔC*，底層では TrOCA 法に似た値となっているが，実は同じ TTD 法でも用いる時系列トレーサーを CFC-12 から SF_6 に変えた場合には見積もり結果が変わってしまう（橋本, 2018）．また，図 7 には示していない GF 法の見積もり値は，南大洋においては ΔC* 法と TTD 法の間の値をとる傾向にあることが知られている（Wang et al., 2012）．これらの方法間の差により，南大洋全体の人為起源 CO_2 存在量の見積もり結果は 30 PgC から 49 PgC と大きく異なる（Wang et al., 2012）．南大洋における人為起源 CO_2 量をより正確に見積もるためには，やはり，異なる水塊の混合と，CO_2，フロンや SF_6，溶存酸素などの異なる気体の非平衡分に関する定量的理解が重要である．

Frölicher et al. (2015) のモデルシミュレーションを用いた見積もりによると，1995 年における海洋中人為起源 CO_2 量は 97 ± 8 PgC であった．また，GLODAP データに含まれる海域に限ると 90 ± 7 PgC であった．この値は観測ベースの見積もりよりも小さい．しかし近年の研究によると，この差は「産業革命以前」に対する設定の差であることが指摘されている（Bronselaer et al., 2017）．Frölicher et al. (2015) では化石燃料起源の CO_2 が増加した 1850 年以降の人為起源 CO_2 を見積もったが，実際にはそれ以前にも土地利用変化による人為起源 CO_2 排出があった．観測ベースの見積もりでは 1850 年以前の CO_2 増加の影響も含まれており，このため，両者に差が生じていたと考えられる．この点を修正した結果，観測ベースとモデルシミュレーションの見積もりはよく一致した（Bronselaer et al., 2017）．しかしながら，モデルは南大洋における人為起源 CO_2 を過小評価する傾向にあり，その原因は，南大洋における風の場がモデルでうまく再現できていないためであろうと推察されている．

4.5　その他の推定方法

観測値を用いた人為起源 CO_2 取り込み量の推定には他にもいくつかの方法がある．例えば，全球規模の表層

海水中 CO_2 濃度データから，大気–海洋間の CO_2 フラックスを見積もる方法（例えば Takahashi et al., 2009），同じ海域における繰り返し観測の結果から全炭酸の増加分を実測する方法（例えば Murata et al., 2008; Wakita et al., 2010），その際に，測定頻度が高い他のパラメーターから全炭酸の値を推定し，詳細な時空間分布を復元してより詳細な見積もりを行う方法（eMLR 法：Friis et al., 2005）などである．これらは本稿で紹介した産業革命以前からの総取り込み量でなく，人為起源 CO_2 の現在の取り込み速度を見積もる方法である．各方法の詳細や比較については，Sabine and Tanhua (2010) や Khatiwala et al. (2013) を参照していただきたい．また，近年は観測値とモデルの融合（インバース法，データ同化）により，モデルベースと観測ベースの推定方法の欠点を補いあうような見積もりも行われているが，それでも南大洋における不確かさはいまだ大きい（例えば Gerber and Joos, 2010; DeVries, 2014）．

5．南大洋における二酸化炭素取り込み量の変化について

本稿では，海洋中の全炭酸のほんの一部でしかない人為起源 CO_2 について述べてきたが，大気中 CO_2 増加によらない自然由来の CO_2 の変化も，大気–海洋間の CO_2 収支と気候変動の関連を理解するうえでは大事である．4.1 で述べたように，産業革命以降の人為起源 CO_2 取り込み総量に比べると，この変化は今のところ小さいとモデルからは予想されている．しかし，海域によっては有意な変化が観測されているし，短期間の CO_2 収支の変動を議論する場合には水温や海洋循環の変化を無視できない．また，温暖化によって自然由来 CO_2 の変化がより大きくなるとも予想されている．南大洋は，この自然由来 CO_2 の変化においても重要な海域であることは先述のとおりである．実際，1990 年代に大気から海洋への CO_2 吸収量が減少したことがモデルや観測の結果から示されたが，その原因は南大洋において風が強化され，下層の古い水の湧昇が強まったことにより，海洋から大気への自然由来 CO_2 放出が増えたためと考えられている（Le Quéré et al., 2017）．その後 2000 年代には南大洋への CO_2 吸収量が増加していること明らかとなり，南大洋における CO_2 の吸収・放出は以前に考えられていたよりも変化が激しいことが分かってきた（Landschützer et al., 2015）．DeVries et al. (2017) によると，1980 年に比べて 1990 年代には海洋上部（0–1000 m）の循環が強化し，南大洋での湧昇を 40％も増加させたことで，海から大気への自然由来 CO_2 放出量が増えた．一方，2000 年代には逆に海洋上部の循環が弱まり，南大洋の湧昇を弱めると同時に別の海域でも CO_2 フラックスを変化させ，全体として大気から海洋への CO_2 吸収を増加させていた．ただし，DeVries et al. (2017) は観測を説明するためのインバースモデルを用いた解析であり，循環の強弱そのもののメカニズムは明らかになっていない（Fletcher, 2017）．また，DeVries et al. (2017) では，循環の変化による自然由来 CO_2 の変化と，人為起源 CO_2 の取り込み量の変化を別々に取り扱っている．1990 年代に海洋循環が強化した際には，海への自然由来 CO_2 吸収は減少したが，大気に接してから沈みこむ SAMW や AAIW の量が増えたため，人為起源 CO_2 の取り込みは増加していた．その後 2000 年代に循環が弱化した時には逆に人為起源 CO_2 の取り込みは減少したと見積もっている．

今後の南大洋では，気温の上昇，降水と氷床融解水の増加とそれらに伴う成層の強化，一方で風の強化による循環の強化などが予測されている．これらは自然由来と人為起源の両方の CO_2 収支に影響を及ぼすと考えられるが，その正味の影響については不明である（Dufour et al., 2015）．南大洋における長期のモニタリングは，今後の全球規模の自然由来と人為起源両方の CO_2 収支を推測するうえで必須の情報であるといえる．現在，南大洋に 200 もの自動観測フロートを投入し，水温や塩分だけでなく，CO_2 に関連する化学成分もモニタリングしようというプロジェクトがアメリカで進められている（SOCCOM, https://soccom.princeton.edu/）．約半数のフロートがすでに投入されて観測を開始しており，冬季に南大洋から大気へ放出される CO_2 が以前に考えられていたより多いことが明らかになってきた（Williams et al., 2017）．今後の継続的なモニタリングと，得られたデータを基にしたモデルの改善により，南大洋における大気–海洋間の CO_2 のやり取りとその変動が定量的に解明されることが期待される．

6．人為起源二酸化炭素の取り込みと海洋酸性化問題

最後に，海洋酸性化問題について少しだけ言及しておく．式（1）～（3）に示されたように，海への CO_2 の溶入は，CO_2濃度と H^+ 濃度の増加（（1）より）と CO_3^{2-} 濃度の減少（（3）より）を伴う．人為起源 CO_2の増加やその他の原因によって，長期間にわたって H^+濃度が増加することを海洋酸性化と呼ぶ．また，このとき同時におこる CO_2 濃度の増加や CO_3^{2-} 濃度の減少その他の化学変

化とその影響を併せて総合的に「海洋酸性化問題」と呼ぶ場合が多い．CO_2 濃度は光合成に，H^+ は様々な海洋生物の代謝などに影響を及ぼし，CO_3^{2-} の減少は石灰化生物（サンゴ，貝類など）による炭酸カルシウムの殻や骨格の形成を妨げる働きをする．人為起源 CO_2 の海洋への取り込みは，温暖化抑制という面からはありがたいことであるが，海洋生物，特に石灰化生物にとっては負の影響を与えてしまう可能性がある．海洋酸性化は全球の海洋で進行しているが，そもそも大量の CO_2 を溶かしている南大洋においては，比較的早い時期に生物への影響が表れるだろうと懸念されている．実際，南大洋に生息する石灰化生物の代表である翼足類の殻の現場海水中での溶解が確認されている（Bednarsek et al., 2012）．また，温暖化と酸性化の影響を調べた培養実験では，翼足類の死亡率の増加が観察されている（Gardner et al., 2018）．翼足類は，南大洋における主要な動物プランクトンであり，食物網において重要なだけでなく，表層から下層への有機物（炭素）の輸送においても重要な種であることが知られている．このため，南大洋における人為起源 CO_2 の取り込みは海洋酸性化を引き起こし，生態系の変化と海洋炭素循環の変化を引き起こすことが予想される．

7．まとめ

南大洋は，大量の人為起源 CO_2 を大気から吸収・除去し，温暖化の抑制に貢献してきた．このことは，モデルシミュレーションからも観測の結果からも一致した認識である．これは，大量の古い海水が表層で大気に接し，人為起源 CO_2 を大量に取り込んで中深層に隔離するという海洋循環システムの働きによる．一方，南大洋は，化学的には人為起源 CO_2 吸収効率が低く，今後さらに低下すると予想されている．南大洋における人為起源 CO_2 取り込み量は，用いるモデルや観測値からの推定方法の違いによって見積もり値の差が大きい．このことは，南大洋における海洋循環や CO_2 循環の定量的理解が不十分であることを示しており，将来の人為起源 CO_2 の海洋への取り込み，海洋の炭素循環，南大洋における海洋酸性化の予測を不確実なものとしている．その改善のためには，広大な南大洋の観測データの充実，長期モニタリング観測，大規模な沈み込みの起きる時期でありながら船舶観測が限られている冬季の観測などにより，南大洋の CO_2 に関わる様々なメカニズムを定量的に解明することが必要である．また，水温や海洋循環の変化による CO_2 収支の変化や，海洋酸性化による生物への影響がもたらす CO_2 循環へのフィードバックについての理解もますます重要となるだろう．

謝辞

本稿の執筆に際し，海洋研究開発機構の村田昌彦博士と脇田昌英博士，北海道大学の大島慶一郎博士，渡邉豊博士，北川暁子氏，名古屋大学の須藤斎博士，東京海洋大学の橋本大青氏から，専門家あるいは一般読者の視点から数多くの有益なご意見を頂きました．心より感謝いたします．

参考文献

Arneth et al. (2017) Historical carbon dioxide emissions caused by land-use changes are possibly larger than assumed. *Nature Geosci.*, **10**, 79–84.

Bednarsek, N. et al. (2012) Description and quantification of pteropod shell dissolution: a sensitive bioindicator of ocean acidification. *Global Change Biol.*, **18**(7), 2378–2388.

Brewer, P. G. (1978) Direct observation of the oceanic CO_2 increase. *Geophys. Res. Lett.*, **5**, 997–1000.

Bronselaer, B., M. Winton, J. Russell, C. L. Sabine and S. Khatiwala (2017) Agreement of CMIP5 simulated and observed ocean anthropogenic CO_2 uptake. *Geophys. Res. Lett.*, **44**, doi:10.1002/2017GL074435.

Carter, L., I. N. McCave and M. J. Williams (2008) Circulation and water masses of the Southern Ocean: A review. In: Florindo, F. and M. Siegert (eds.) *Developments in earth & environmental sciences,* **8**, 85–114. Elsevier, Amsterdam.

Chen, C. T. A. and F. J. Millero (1979) Gradual increase of oceanic CO_2. *Nature*, **277**, 205–206.

de Boyer Montégut, C., G. Madec, A. S. Fischer, A. Lazar and D. Iudicone (2004) Mixed layer depth over the global ocean: An examination of profile data and a profile-based climatology. *J. Geophys. Res.*, **109**, C12003, doi:10.1029/2004JC002378.

DeVries, T. (2014) The oceanic anthropogenic CO_2 sink: Storage, air‐sea fluxes, and transports over the industrial era. *Global Biogeochem. Cy.*, **28**(7), 631–647.

DeVries, T., M. Holzer and F. Primeau (2017) Recent increase in oceanic carbon uptake driven by weaker upper-ocean overturning. *Nature*, **542**, 215–218.

Dufour, C. O. et al. (2015) Anthropogenic carbon and heat uptake by the ocean: Will the Southern Ocean remain a major sink? *US Clivar Variations*, **13**(4), 1–7.

Fletcher, S. E. M. (2017) Ocean circulation drove increase in CO_2 uptake. *Nature*, **542**, 169–170.

Fernández-Martinez, M. et al. (2017) Atmospheric deposition, CO_2, and change in the land carbon sink. *Sci. Rep.*, **7**, 9632,

doi:10.1038/s41598-017-08755-8.

Fassbender, A. J., C. L. Sabine and H. I. Palevsky (2017) Nonuniform ocean acidification and attenuation of the ocean carbon sink. *Geophys. Res. Lett.*, **44**, 8404–8413.

Friis, K., A. Körtzinger, J. Pätsch and D. W. R. Wallace (2005) On the temporal increase of anthropogenic CO_2 in the subpolar North Atlantic. *Deep-Sea Res. I*, **52**(5), 681–698.

Frölicher, T. L. et al. (2015) Dominance of the Southern Ocean in anthropogenic carbon and heat uptake in CMIP5 models. *J. Climate*, **28**, 862–886.

Gardner, J., C. Mannno, D. C. E. Bakker, V. L. Peck and G. A. Tarling (2018) Southern Ocean pteropods at risk from ocean warming and acidification. *Mar. Biol.*, **165**:8, doi: 10.1007/s00227-017-3261-3.

Gerber, M. and F. Joos (2010) Carbon sources and sinks from an Ensemble Kalman Filter ocean data assimilation. *Global Biogeochem. Cy.*, **24** (3), GB3004. doi: 10.1029/2009GB003531.

Gruber, N., J. L. Sarmiento and T. F. Stocker (1996) An improved method for detecting anthropogenic CO_2 in the oceans. *Global Biogeochem. Cy.*, **10**(4), 809–837.

橋本大青（2018）東部南大洋における人為起源 CO_2 の見積もり．東京海洋大学修士論文.

Heinze, C. et al. (2015) The ocean carbon sink-impacts, vulnerabilities and challenges. *Earth Syst. Dynamics*, **6**, 327–358.

Holzer, M. and T. M. Hall (2000) Transit-time and tracer-age distributions in geophysical flows. *J. Atmos. Sci.*, **57**, 3539–3558.

Khatiwala, S., F. Primeau and T. Hall (2009) Reconstruction of the history of anthropogenic CO_2 concentrations in the ocean. *Nature*, **462**, 346–349.

Khatiwala, S. et al. (2013) Global ocean storage of anthropogenic carbon. *Biogeosciences*, **10**, 2169–2191.

Landschützer, P. et al. (2015) The reinvigoration of the Southern Ocean carbon sink. *Science*, **349**, 1221–1224.

Le Quéré, C., T. Takahashi, E. T. Buitenhuis, C. Rödenbeck and S. C. Sutherland (2010) Impact of climate change and variability on the global oceanic sink of CO_2. *Global Biogeochem. Cy.*, **24**, GB4007, doi:10.1029/2009GB003599.

Le Quéré, C. et al. (2016) Global Carbon Budget 2016. *Earth Syst. Sci. Data*, **8**, 605–649.

Le Quéré, C. et al. (2017) Global Carbon Budget 2017. *Earth Syst. Sci. Data Discuss.*, doi:10.5194/essd-2017-123, in review.

Majkut, J. D., B. R. Carter, T. L. Frölicher, C. O. Dufour, K. B. Rodgers and J. L. Sarmiento (2014) An observing system simulation for Southern Ocean carbon dioxide uptake. *Phil. Trans. R. Soc. A*, **372**, 20130046, doi:10.1098/rsta.2013.0046.

野崎義行（1994）地球温暖化と海　炭素の循環から探る．東京大学出版会，東京.

Murata, A., Y. Kumamoto, K. Sasaki, S. Watanabe and M. Fukasawa (2008) Decadal increases of anthropogenic CO_2 in the subtropical South Atlantic Ocean along 30° S. *J. Geophys. Res.*, **113**, C06007, doi:10.1029/2007JC004424.

Olsen, A. et al. (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.

Pardo, P. C., F. F, Pére, S. Khatiwala and A. F. Ríos (2014) Anthropogenic CO_2 estimates in the Southern Ocean: Storage partitioning in the different water masses. *Progress in Oceanogr.*, **120**, 230–242.

Peñuelas, J. et al (2017) Shifting from a fertilization-dominated to a warming-dominated period. *Nature Ecology & Evolution*, **1**, 1438–1445.

Primeau F. W. and M. Holzer (2006) The ocean's memory of the atmosphere: Residence-time and ventilation-rate distributions of water masses. *J. Phys. Oceanogr.*, **36**, 1439–1456.

Revelle, R. and H. E. Suess (1957) Carbon dioxide exchange between atmosphere and ocean and the question of an increase of atmospheric CO_2 during the past decades. *Tellus*, **9**, 18–27.

Sabine, C. L. et al. (2004) The ocean sink for anthropogenic CO_2. *Science*, **305**, 367–371.

Sabine, C. L. and T. Tanhua (2010) Estimation of anthropogenic CO_2 inventories in the ocean. *Annu. Rev. Mar. Sci.*, **2**, 175–198.

Shadwick, E. H., B. Tilbrook and G. D. Williams (2014) Carbonate chemistry in the Mertz Polynya (East Antarctica): Biological and physical modification of dense water outflows and the export of anthropogenic CO_2. *J. Geophys. Res. Oceans*, **119**, 1–14.

Tans, P. and R. Keeling (2017) Trends in atmospheric carbon dioxide, National Oceanic & Atmospheric Administration, Earth System Research Laboratory (NOAA/PMEL) & Scripps Institution of Oceanography, available at: https://www. esrl. noaa. gov/gmd/ccgg/trends/ and http://scrippsco2.ucsd.edu (last access 14 December 2017).

Takahashi, T. et al. (2009) Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO_2, and net sea-air CO_2 flux over the global oceans. *Deep Sea Res. Part II: Topical Studies in Oceanography*, **56**, 554–577.

Touratier, F. and C. Goyet (2004) Applying the new TrOCA approach to assess the distribution of anthropogenic CO_2 in the Atlantic Ocean. *J. Mar. Syst.*, **46**(1), 181–197.

Touratier, F., L. Azouzi and C. Goyet (2007) CFC-11, $\Delta^{14}C$ and ^{3}H tracers as a means to assess anthropogenic CO_2 concentrations in the ocean. *Tellus B*, **59**, 318–325.

Wakita, M., S. Watanabe, A. Murata, N. Tsurushima and M. Honda (2010) Decadal change of dissolved inorganic carbon in the subarctic western North Pacific Ocean. *Tellus B*, **62** (5), 608–620.

Wang, Z. et al. (2017) Human-induced erosion has offset one-third of carbon emissions from land cover change. *Nature*

Clim. Change, **7**, 345–349.
Wang, S., J. K. Moore, F. Primeau and S. Khatiwala (2012) Simulation of anthropogenic CO_2 uptake in the CCSM3.1 ocean circulation-biogeochemical model: Comparison with data-based estimates. *Biogeosciences*, **9**, 1321–1336.
Waugh, D. W., T. M. Hall, B. I. McNeil, R. M. Key and R. J. Matear (2006) Anthropogenic CO_2 in the oceans estimated using transit time distributions. *Tellus B*, **58**, 376–389.
Williams, N. L., et al. (2017) Calculating surface ocean pCO_2 from biogeochemical Argo floats equipped with pH: An uncertainty analysis. *Global Biogeochem. Cy.*, **31**, 591–604.
Yool, A., A. Oschlies, A. J. G. Nurser and N. Gruber (2010) A model based assessment of the TrOCA approach for estimating anthropogenic carbon in the ocean. *Biogeosciences*, **7**, 723–751.
Zeebe, R. E. and D. Wolf-Gladrow (2001) *CO_2 in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. **65**, Elsevier, Amsterdam.