

北太平洋における人類活動起源炭素の分布に関する研究

誌名	中央水産研究所研究報告
ISSN	09158014
著者名	小笠, 恒夫
発行元	水産庁中央水産研究所
巻/号	12号
掲載ページ	p. 1-52
発行年月	1998年12月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



北太平洋における人類活動起源炭素の分布に関する研究

小埜恒夫*

On the Distribution of Anthropogenic Carbon Dissolved in the North Pacific Ocean

Tsuneo Ono *

Abstract : The distributions of total carbonate (TC) and related chemical properties were precisely observed over a wide area of the North Pacific. Increases in the TC concentration from 1973 to 1994 were then estimated by comparing these data with those observed during the GEOSECS cruises. A mean increase of TC over the temperate North Pacific was estimated at 150 gC/m² (or 7 gC/m²/y). In the intermediate layer the water east of 170° W showed a higher increase rate of TC than that observed in the western region. As a result the inventory of increased TC show little variation with longitude despite the large difference in the penetration depth.

The distribution of excess carbonate (exTC), the anthropogenic carbon content dissolved in the water since the industrial revolution, was also calculated using a modified calculation scheme. The penetration depths of the calculated exTC were 1300m and 600m at the western and eastern parts of the temperate North Pacific, respectively. The column inventory of exTC in the temperate North Pacific was 330 gC/m² in average, or 386 ± 56 gC/m² in the area west of 180 ° E. In the subpolar region the column inventory of exTC was only 75 ± 13 gC/m², or one fifth of that observed at the temperate region.

人類活動により大気中に放出されてきた二酸化炭素（人為起源炭素）に起因する気候の変化は、近年においていよいよ現実のものとして観測にかかり始めているように見える。IPCCの第二次レポート（IPCC, 1996）は過去の気象データの解析結果と気候モデルの計算結果から、19世紀以降現在までの間に全球平均気温が0.3–0.6℃上昇しているとしている。大気中の二酸化炭素濃度（ $p\text{CO}_2$ ）の上昇はKeeling *et al.* (1989) らの努力によって早くから明らかになっているが、海洋表層の二酸化炭素分圧（ $f\text{CO}_2$ ）もまた平均で $1.8 \pm 0.6 \text{ ppm/y}$ の速度で増加しつつあることがInoue *et al.* (1995) らの観測によって明らかになった。

こうした気候変化は海洋中の生態系にも基本的な変化をもたらすことが考えられる。実際に、北太平洋において1970年代に観測された非人為的な10年スケールの気候変動（*e.g.*, Trenberth and Hurrell, 1994）では、これに対応して、植物プランクトンから鮭類にいたる様々な栄養段階において、現存量の顕著な変動が観測されている（*e.g.*, Venrick *et al.*, 1987; McFarlane and Beamish, 1992; Roemmich and McGowan, 1995; Brodeur and Ware, 1992; Beamish and Bouillon, 1993）。またKarl and Tien (1997) は、現在進行中の気候変動に伴うENSOイベントの多発によって、ハワイ付近の表層水の生態系が、硝酸制限の状態からリン酸制限の状態にシフトしていることを栄養塩の観測から明らかにした。

前述の1980年代における北太平洋域の気候変動が10年程度のタイムスケールで起こった可逆的な変動だったのに対し、人類活動に起因する気候変動は少なくとも数百年のタイムスケールで存続するものであるから、これにより引き起こされる海洋中の生態系の変動も、1970年代に観測されたものに比べて遥かに大きなものになるであろうことは十分予想し得るし、それはまた各種の水産資源についても同様である。TAC体制の始動に伴い、今後の水産資源の利用は、資源量の数値的予測に基づいて管理されることが要請されていることを考えると、気候変動とそれに伴う海洋生態系の変化に関する研究は、気候学や海洋学のみならず、水産学にとっても視野に入れるべき重要な項目となりつつあると考える。

海洋を含めた地球表面の炭素循環に関する研究は、気候変化やそれに伴う海洋生態系の変化を実用的な精度で予測するための、最も基礎的な科学上の構成要素の一つである。しかしながら現時点においても、この分野に関する我々の理解は甚だ不十分といわざるを得ない。IPCC (1996) では、海洋中に吸収される人為起源炭素量は $2.0 \pm 0.8 \text{ GtC/y}$ とされており、見積もりに40%もの不確実性を残している。しかもIPCC (1996) の見積もり値は主として各種モデルの計算結果をまとめたものであり、実際に海水中の全炭酸や大気中の $p\text{CO}_2$ の分布からデータ解析によって見積もられる海洋の人為起源炭素の吸収量は、 1.0 GtC/y (Tans *et al.*, 1990) から 3.8 GtC/y (Tsunogai *et al.*, 1993) までの更に幅広い値をとる。

大気中の $p\text{CO}_2$ の分布については、Keeling *et al.* (1976) を嚆矢として、その同位体比も含めた全球的なモニタリングネットワークが確立され、人為起源炭素の輸送・蓄積に対する詳細な情報を提供している（*e.g.*, Komhyr *et al.*, 1985; Keeling *et al.*, 1989; Ciais *et al.*, 1995）。海洋においては、表面水の $f\text{CO}_2$ だけは不十分ながらも広範な観測が幾つかなされている（*e.g.*, Takahashi *et al.*, 1993; Inoue *et al.*, 1995）ものの、水柱中の炭酸系諸量（全炭酸、アルカリ度、 pH ）に関しては、大気におけるような広範囲かつ高精度の観測は、近年に至るまで殆ど行われていなかった。又このように基礎となるデータがないため、得られたデータから人為起源炭素の情報を抽出するための解析法についても、あまり精度の高い

手法が開発されていない。これらのことが、海洋の人為起源炭素吸収量の見積もりがなかなか真の値に収束していかない基本的な理由である。

本研究では、まず海洋の人為起源炭素吸収量の確度の高い見積りに必要な、水柱中の炭酸系諸量の分布を観測によって明らかにする。さらにこれらのデータから人為起源炭素の情報を抽出するための解析法を開発し、最終的にこれらの解析法と観測データから、1990年代初頭における海洋中の人為起源炭素の分布とその現存量について、より確度の高い見積もりを行う。

本研究では、北太平洋をおもに取り扱う。北太平洋は、人類活動起源炭素のリザーバとして非常に重要な海域の内の一つである。Tsunogai *et al.* (1993) は、西部北太平洋の亜熱帯域に、1973年以降の約18年間で 150gC/m^2 以上の人為起源炭素の蓄積があったことを報告している。Chen (1993) はまた、北太平洋亜熱帯ジャイアの西側で、人為活動起源炭素が2000mまで侵入しているとのべている。多くのケミカルトレーサーを用いた研究もまた、北太平洋中緯度域に大きな量の人為起源炭素が蓄積されていてしるべきだということを示唆している (e.g., Van Scoy *et al.*, 1991, Watanabe *et al.*, 1997)。

この一方で、北太平洋中緯度域の炭酸系諸量 (pH, アルカリ度, 全炭酸) を広範に観測した例は、先述のように非常に少ない。北太平洋全域にわたる炭酸系の観測データで公表されているものは、過去には1973年のGEOSECSの観測 (Broecker *et al.*, 1982; Craig *et al.*, 1981) が唯一である。人為起源炭素の混入による海水中の全炭酸濃度の増加を実際の観測データから求めるためには、十分な時間をおいて少なくとももう一度炭酸系の観測を行う必要がある。

それほど広範では無いが、GEOSECS以降に北太平洋で炭酸系の観測をある程度の規模で行った例として、1982年に東経165度線上で観測を行ったCO₂ dynamics 航海 (Chen *et al.*, 1986) および1980年に北緯35度線上で観測を行ったINDOPAC (Shiller and Gieskes, 1985) のデータがある。しかしながら、GEOSECSを含むこれら3航海の炭酸系のデータはみな、人為起源炭素による10年間の全炭酸の最大濃度変化量とほぼ同じくらいの測定誤差 (全炭酸で $8-12\ \mu\text{mol/kg}$) をもっているため、これらのデータ同士の比較から人為起源炭素の混入のシグナルを検出することは難しい。

このような状況の中で、Chen and Millero (1979) およびBrewer (1978) は、炭酸系のデータと溶存酸素、ポテンシャル温度のデータを組み合わせることによって、産業革命以前の海水柱中の全炭酸の鉛直プロファイルを推定する方法 (back-calculation法) を考え、この解析法を用いて、様々な海域の単一時点のデータセットから水塊中の人為起源炭素の分布を見積もった (e.g., Chen 1982a, 1982b, 1993; Chen *et al.*, 1986, 1990, 1995)。彼の解析法は観測データの乏しい現在までの状況において重要な情報を提供してきた (e.g., Sarmiento *et al.*, 1992) が、その計算法の中には中深層の水塊が沈降するときの初期条件などに幾つかの難しい仮定を含んでおり、海中の人為起源炭素量について現在要請されているような定量性のある議論を行うためには、彼らの開発した計算法を大幅に改良する必要がある (e.g., Ono *et al.*, 1996)。

本稿は3章から成る。第1章では、北太平洋の広範な海域で炭酸系のデータセットを作成するための測定法と、これを用いて北太平洋で行った、東大海洋研白鳳丸KH93-2航海 (1993年5-6月, $27^{\circ}\text{N}-48^{\circ}\text{N}$, 165°E), 北大おしよろ丸OS49航海 (1993年6月, $36^{\circ}\text{N}-$

51°N, 180°E), 水産庁開洋丸 WOCE-P2 航海 (1994年1-2月, 136°E-121°W, 30°N) の観測結果について記述する。第2章では, 得られたデータと GEOSECS および CO₂ dynamics のデータとを比較し, ここ20年間に北太平洋が吸収した人為起源炭素の量とその分布を求める。最後に第3章では, Chen が開発した back-calculation 法に幾つかの改良を加え, 更にこれを用いて, 産業革命以降北太平洋に溶け込んだ人為起源炭素の全量とその水柱中の分布について, 再度の見積もりを行う。

第1章 北太平洋における炭酸系の高精度観測とその観測結果

1.1 分析法

海洋表層の全炭酸濃度は現在約2mmol/kg程度だが, 人為起源炭素が3.8GtC/yの速度で海洋に吸収されており, 更に吸収された人為起源炭素が全て海洋表層の1000m以内に蓄積されると仮定すると, これに伴う海水中の全炭酸濃度の増加は約1 μ mol/kg/y程度になる。したがって, 海水中の全炭酸濃度の全球的な, あるいは経年的なデータセットを作成しようとする場合, 全炭酸の測定精度は, データセット全体で数 μ mol/kg程度である必要がある。このことはまた, 複数のデータセットを使用して解析を行う場合, データセット間の測定値の系統誤差もまた数 μ mol/kgで見積もられなければいけないことを意味する。以上の議論は全炭酸についてのものであるが, 同様のことから, アルカリ度については数 μ eq./kg, pHについては少なくとも0.01pHu以下の精度および確度でデータセットを作成することが, 人為起源炭素の解析のためには必要である。

このような高精度かつ高確度の観測を行うために, 本研究では, 全炭酸, アルカリ度およびpHのそれぞれについて, 以下のような測定法と標準化の手法を採用した。なおこれらの測定は全て船上で行っているため, 各項目とも採水法を含めて記述する。

全炭酸 ニスキンボトルからチューブを用いて, 容量約150mlの塩検瓶に試水を分取する。2回共洗いの後口まで試水を満たし, そのまま5秒間オーバーフローさせた後ゴム栓により密封する。この塩検瓶およびゴム栓は, 使用直前まで塩化第二水銀を添加した海水 (濃度100mgHgCl₂/L) に浸しておいたものを使用する。分取した試水は室温で暗所に保存し, 採水後最大24時間以内に測定に供した。

測定はJohnson *et al.* (1985) を更に改良した電量滴定法 (小笠ら, 1991) をそのまま用いた。試水32mlに1.5Nリン酸を加えて発生したCO₂ガスを, ジメチルスルホキシド中に溶かしたアミノピリジンと反応させ, 生成したカルバミン酸を電量滴定によって計測した。一次標準物質としては日本酸素社製のCO₂ガス (純度99.99%) を使用した。容積既知 (1.223 \pm 0.001ml at 25°C) の定容管に標準物質を封入し, その温度と圧力から, 1次のビリアル方程式 (DOE, 1994) を用いて内部の炭素量を求めて使用した。

この一次標準物質とは別に, 塩化第二水銀を添加して全炭酸濃度を一定にした海水を大量に作成し, 航海中のワーキングスタンダードとして用いた。ワーキングスタンダードの全炭酸の絶対値は, 毎航海前に前出の一次標準物質を用いて決定し, 航海中はこのワーキ

ングスタンダードだけを用いて全炭酸の絶対値を決定した。以上の標準化操作についての詳細は、小埜ら (1993) もしくは小埜, 角皆 (1995) を参照されたい。

なお本稿で取り扱う3航海のうち、WOCE-P2航海では、これらの標準化の手続きの他に、国際的なデータセット作成のためにスクリップス海洋研究所から配布されている全炭酸の certified reference material (SIO-CRM) を船上で測定した。この測定結果については後述する。

pHおよびアルカリ度 pHおよびアルカリ度用の試水は、容量約120ml、口径約3.5cmのポリエチレン瓶に分取し、常温で保存して、pHについては採水後約12時間以内、アルカリ度については48時間以内に測定を行った。

pHの測定は、予め試水を 25.0 ± 0.1 °Cの恒温水槽中に1時間置いて恒温化した後、ガラス電極 (IWAKI IW 022およびIWAKI IW 002) を試水に浸し、4分後のpHメータの読みを測定値として記録した。ガラス電極の標準化は、3航海のうちKH93-2航海では中性リン酸とフタル酸を標準試薬としたJISスケール、OS49およびWOCE-P2航海では、Tris-ヒドロキシアミノメタンと2-アミノピリジンを標準試薬とした海水スケール (Dickson, 1993; DOE, 1994) でそれぞれ行った。従ってKH93-2航海のpHデータは、残り2航海のpHデータより約0.3pHuほど値が高くなっている。

このpHの測定に使用した試水を用いて、続けてアルカリ度をCulberson *et al.* (1970) を改良した一点法 (渡辺ら, 1983) により測定した。試水50mlに塩酸15mlを加え攪拌した後のサンプルのpHを、海水のpHの測定と同様の操作で再び測定し、この値から計算によって海水のアルカリ度を測定した。滴定に用いた塩酸の濃度は、航海前に研究室において、炭酸ナトリウム標準試薬 (旭硝子社製) を標準試薬として、グラン・プロット法 (Gran, 1952) による終点決定法を用いた電位差滴定で規定度を決定した。また測定中のpH電極のシフトを抑えるために、試料海水の間に、予め研究室で調整したアルカリ度一定の海水をランニングスタンダードとして挟み、同様の操作で測定した。

絶対値と測定精度について 各航海で、1測点に最低1層ずつ、一つのニスキンボトルから全炭酸、アルカリ度、pHのそれぞれについて試水を2回重複して分取し、二つの測定値のずれからそれぞれの繰り返し精度を求めた。この結果得られた各項目の測定精度は、全炭酸について $2.3 - 3.8 \mu \text{ mol/kg}$ 、アルカリ度について $2.3 - 2.7 \mu \text{ eq./kg}$ 、pHについて $0.003 - 0.008 \text{ pHu}$ (それぞれ航海によって異なる) だった。

またこのほかにWOCE-P2航海では、航海を通じて同一な全炭酸濃度の海水 (SIO-CRM Batch 19, 全炭酸の公証値 $2004.8 \pm 1.0 \mu \text{ mol/kg}$) を測定し、1航海を通しての全炭酸の測定精度を求めている。この測定結果を Fig. 1 に示す。全11回の測定値の平均値および標準偏差は $1998.0 \pm 3.1 \mu \text{ mol/kg}$ で、測定値のばらつきは先ほどの値とほぼ同じである。このことから、我々の全炭酸の測定法は、1測点内での繰り返し精度だけでなく、航海全体の測定精度としても、 $\pm 3 \mu \text{ mol/kg}$ 程度の測定精度を保持していることが分かる。

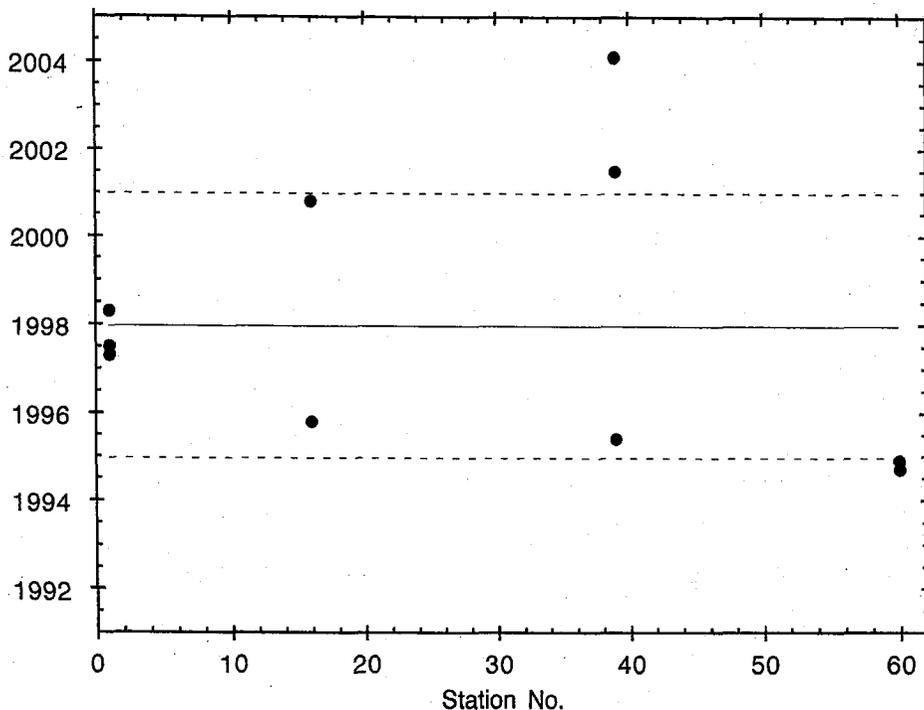


Fig. 1. Measurement results of the SIO reference materials during the P2 Cruise.

The solid line and the dotted lines show the average and standard deviation (1σ), respectively.

この節の始めに述べたように、人為起源炭素の混入によって予想される海水中の全炭酸濃度の増加は、 $1\mu\text{mol/kg/y}$ ほどである。従って、我々のデータセットを用いた場合、(解析法自体の持つ誤差を考える必要があるが) 大体4年以上のタイムスケールでおきる全炭酸濃度の増加を検出することが可能であると言える。緒言で述べたように北太平洋における過去のデータセットの測定精度は $8-10\mu\text{mol/kg}$ 程度であったから、本研究で得られたデータは、北太平洋における炭素循環について格段に精密な情報を提供できるものである。

絶対値については、我々の全炭酸の観測値は、SIOのそれよりも約 $7\mu\text{mol/kg}$ 程度小さいであろうことが、航海中のSIO-CRMの測定値から推定できる。WOCE-P2以前にも、我々はほぼ1年おきに2度SIOとの相互検定を行っているが、その2回ともこの航海と同様、両者の絶対値に $7\mu\text{mol/kg}$ という差が観測されている(小埜ら, 1993; 小埜, 角皆, 1995)。このことから、我々の全炭酸の測定法は、少なくとも3年間のタイムスケールでは、絶対値について常に一定の確度を保持していると考えられる。またもし本研究の全炭酸の値を

SIOスケールで測定された他のデータセットと比較する際は、我々の測定値に $2004.08/1998.0 = 1.0030$ をかけてやれば、SIOスケールに変換することができる。

pHとアルカリ度については、全炭酸のような適当なCRMが存在しないため、本研究で得られた絶対値についての直接的な評価は難しい。

今、WOCE-P2で測定されたpHとアルカリ度の値から、炭酸の解離定数にDickson and Millero (1987)、ほう酸の解離定数にHansson (1973)を使って、この2者に平衡な全炭酸の濃度を計算し、全炭酸の実測値との比をとると、平均で 0.998 ± 0.005 という値になる (Fig. 2; 即ち絶対値にして $4-5 \mu\text{mol/kg}$ ほど計算値のほうが大きい)。前述のようにもともと全炭酸の実測値がSIOスケールに比べると $7 \mu\text{mol/kg}$ ほど小さな値をとっていることを考えると、上記の結果は、直接的ではないが、pH、アルカリ度ともにほぼ正しい確度の絶対値が得られていることを示していると言える。

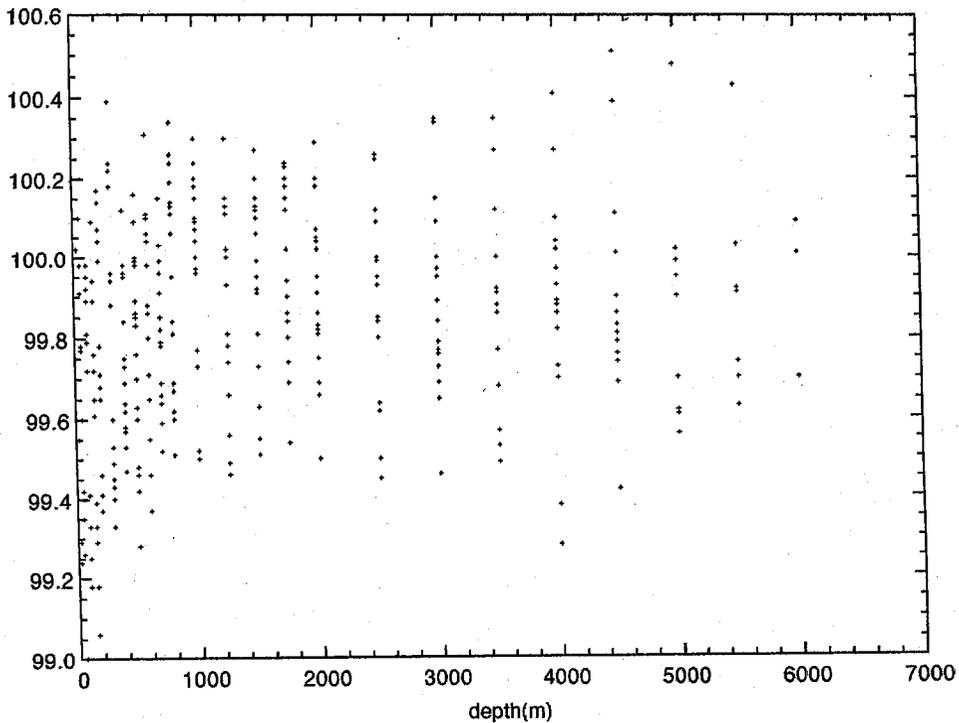


Fig. 2. Ratio of values of TC observed by coulometry and those calculated thermodynamically from pH and TA.

Results of 12 stations randomly selected from WOCE-P2 Cruise are shown in figure. X-axis indicates sampling depth.

同様の計算をKH93-2およびOS49のデータセットについて行くと、全炭酸の計算値と実測値との比は平均でそれぞれ0.999および0.997となる（ただしKH93-2はpHをJISスケールで測定しているので、炭酸の解離定数にMehrbach *et al.* (1973), ほう酸の解離定数にLyman (1956)を使用)。従って、これらの航海でも、pHおよびアルカリ度の測定値は良好な精度の絶対値を得られているものと考えられる。

1.2 測定結果と考察

本研究で観測を行ったWOCE-P2, KH93-2, OS49のそれぞれの測点の位置をFig. 3に示す。

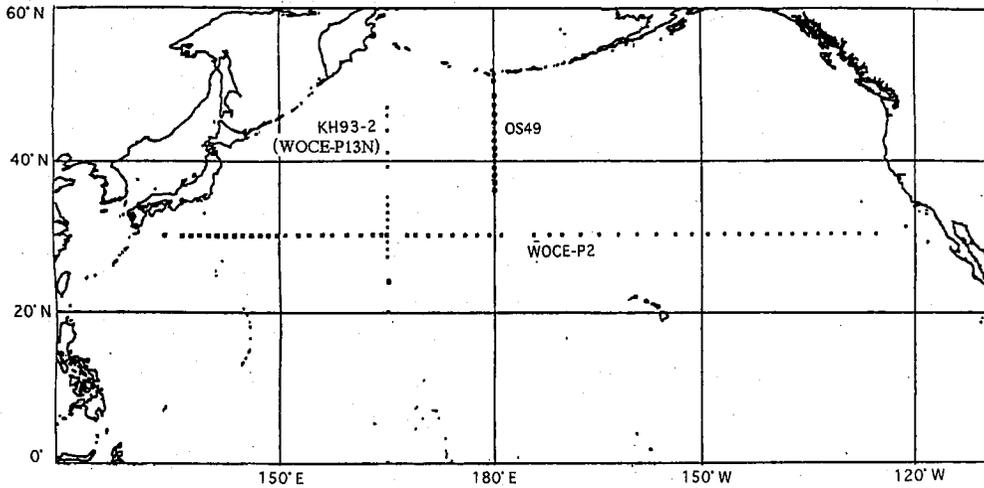


Fig. 3. Sampling locations of the KH93-2, OS49 and WOCE-P2 cruises.

KH93-2航海で観測されたポテンシャル密度、塩分35psuに規格化したアルカリ度 (NTA), pH, 塩分35psuに規格化した全炭酸 (NTC) およびAOUの断面図を、それぞれFig. 4a-4eに示す。同様にKH93-2, OS49の各航海について、上記の諸項目を各Fig. 5a-5e, Fig. 6a-6eに示す。

Fig. 4. Distributions of **a)** potential density (σ_θ), **b)** NTA ($\mu \text{ eq./kg}$), **c)** pH25, **d)** NTC ($\mu \text{ mol/kg}$) and **e)** AOU ($\mu \text{ mol/kg}$), respectively, along the P2 section.

X-axis is longitude expressed by $^\circ \text{ E}$, and Y-axis depth in meters.

Fig. 4a

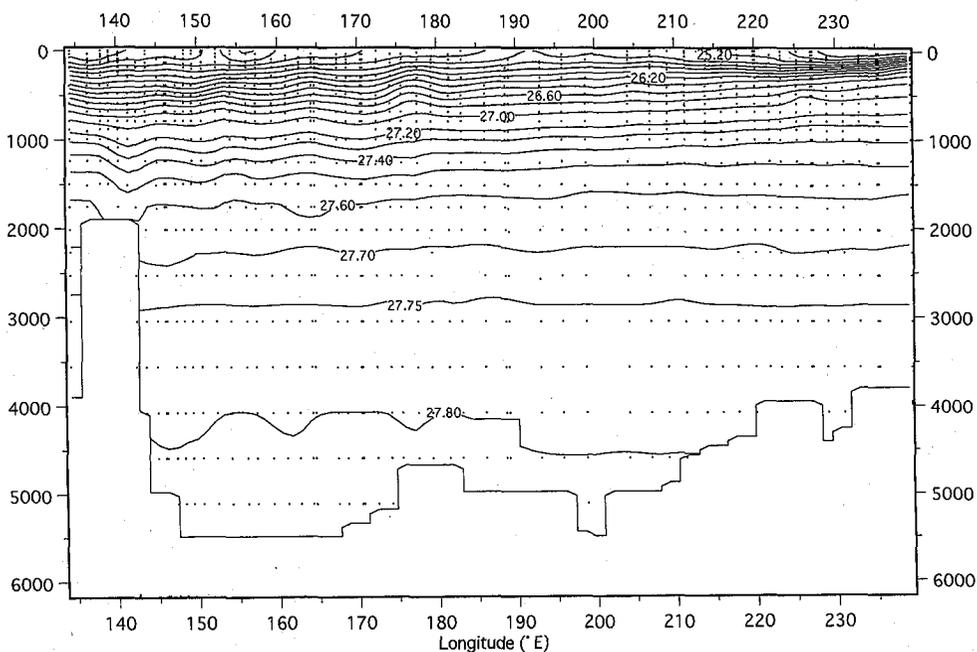


Fig. 4b

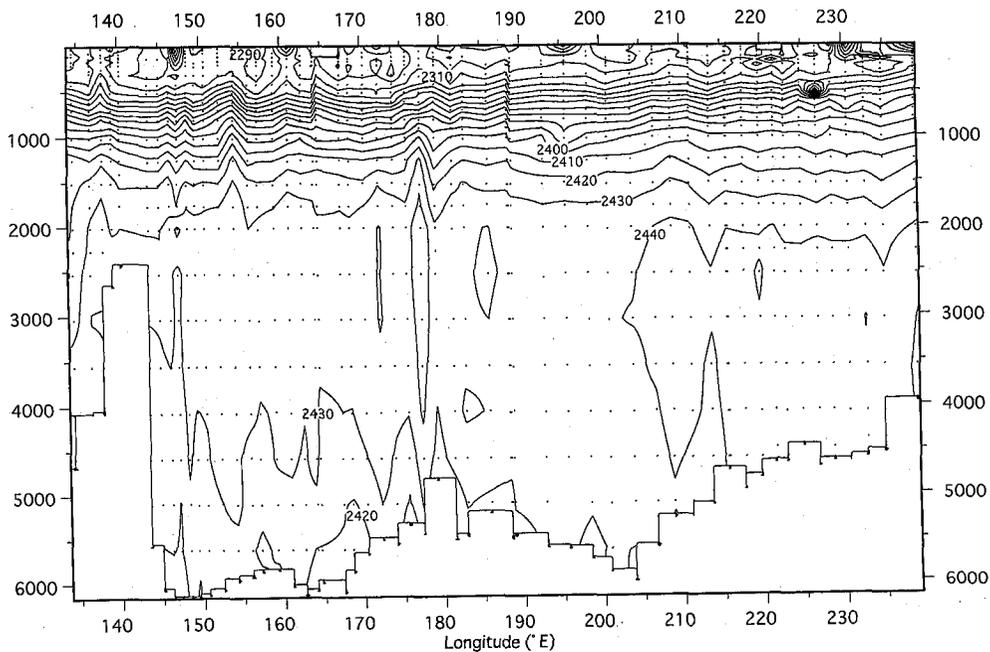


Fig. 4c

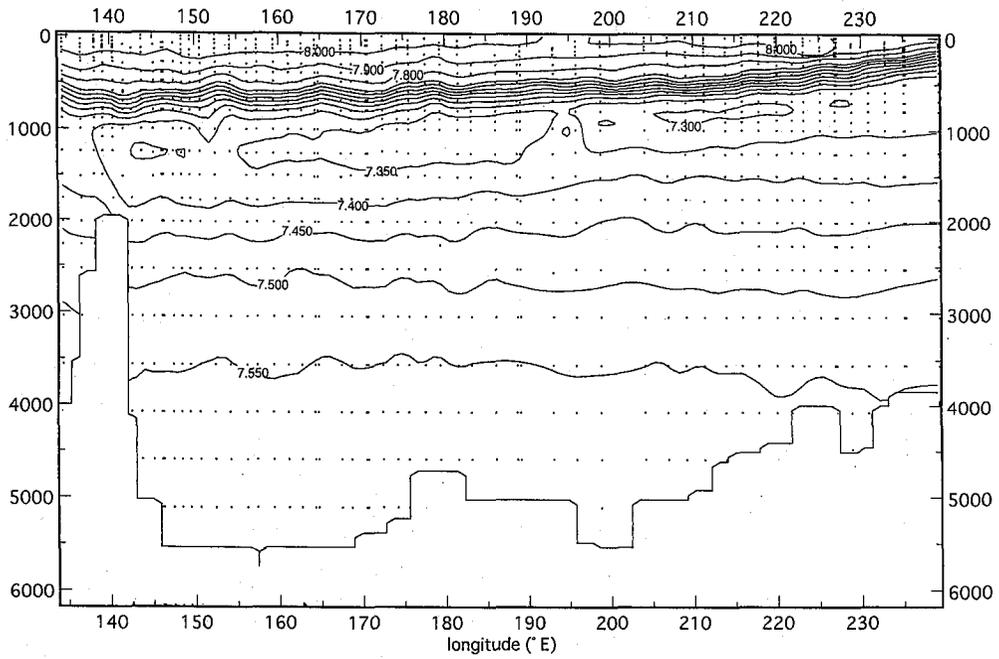


Fig. 4d

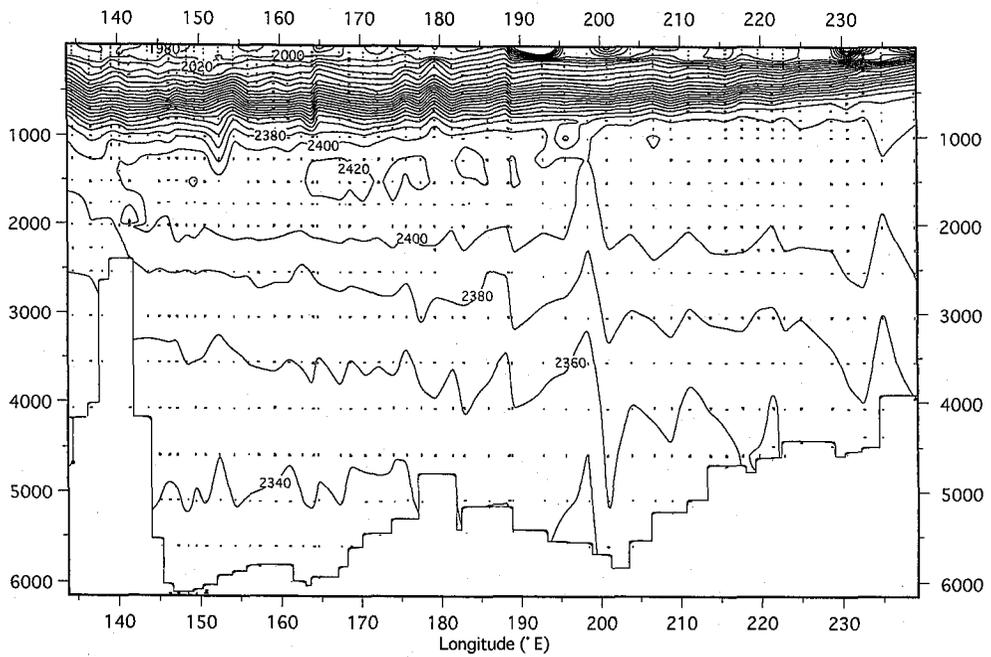


Fig. 4e

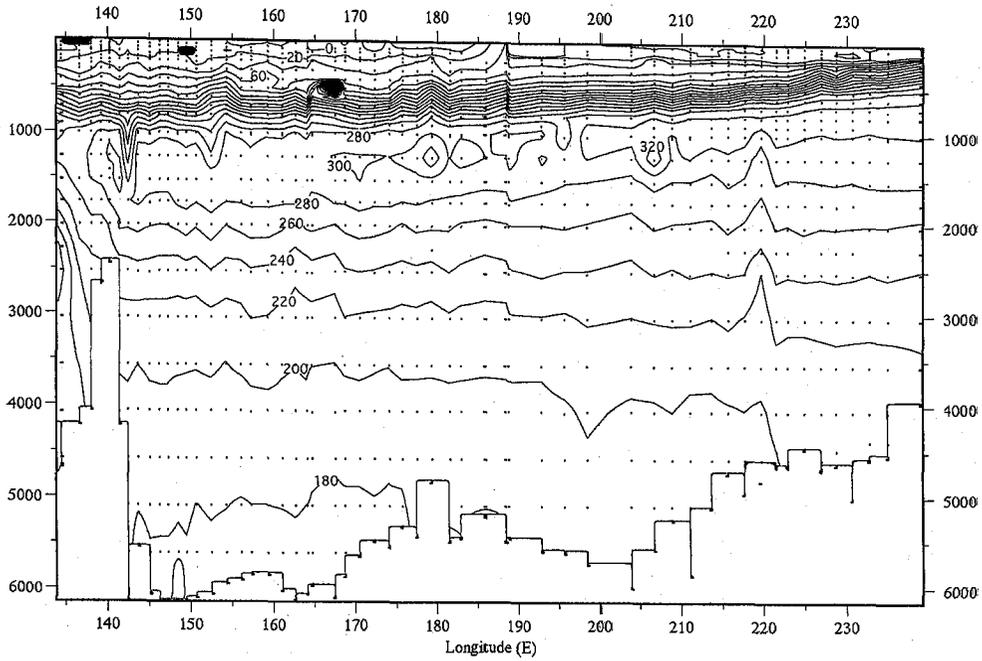


Fig. 5. Distributions of a) potential density (σ_{θ}), b) NTA (μ eq./kg), c) pH25, d) NTC (μ mol/kg) and e) AOU (μ mol/kg), respectively, along the KH93-2 section.

X-axis is latitude and Y-axis depth in meters. In Fig. 5c) note that pH are expressed in the JIS scale

Fig. 5a

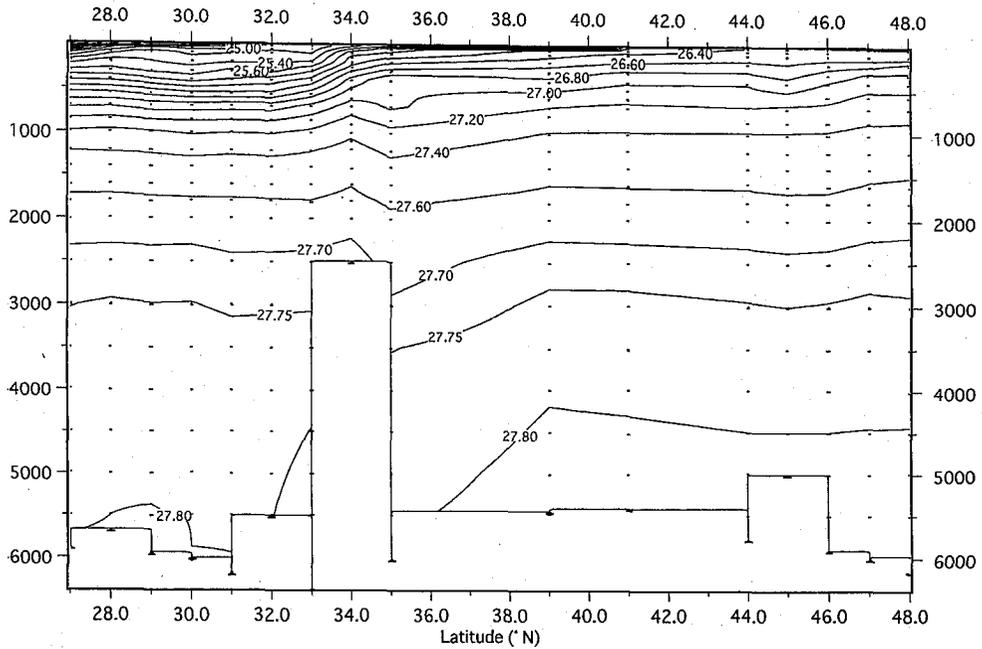


Fig. 5b

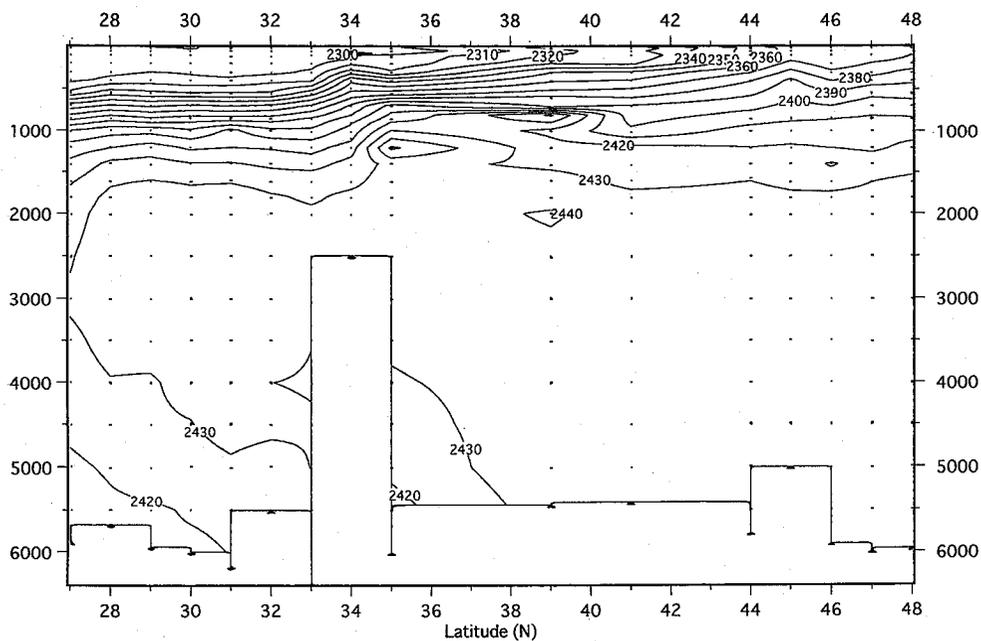


Fig. 5c

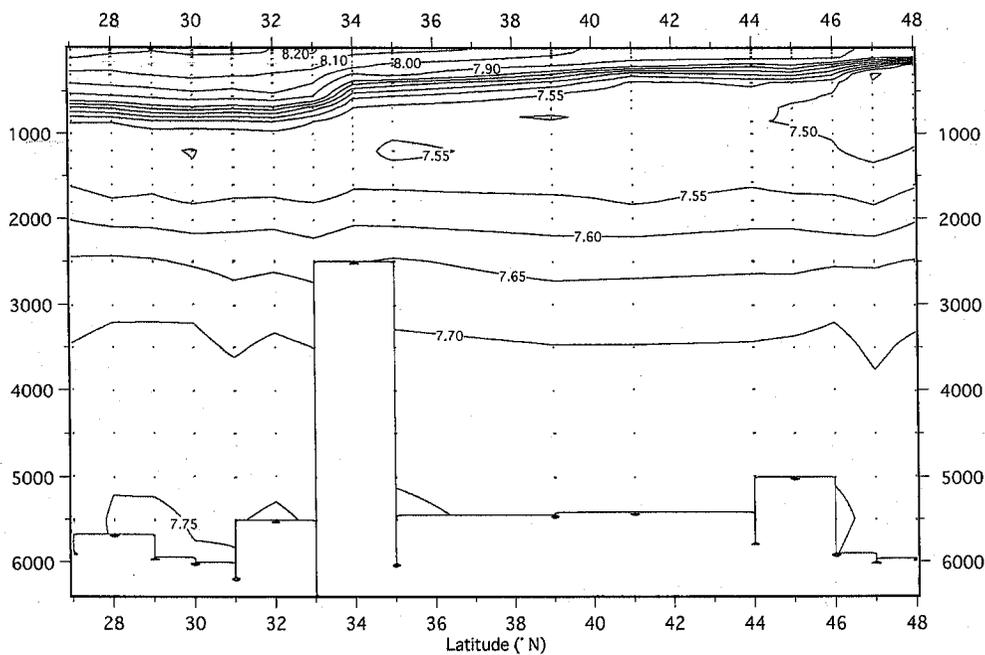


Fig. 5d

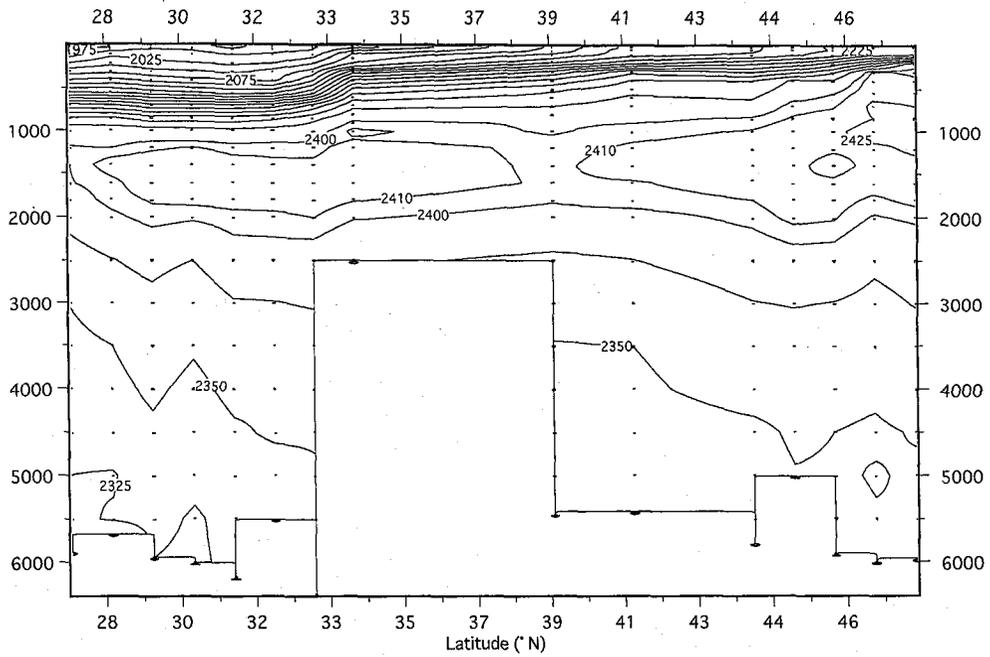


Fig. 5e

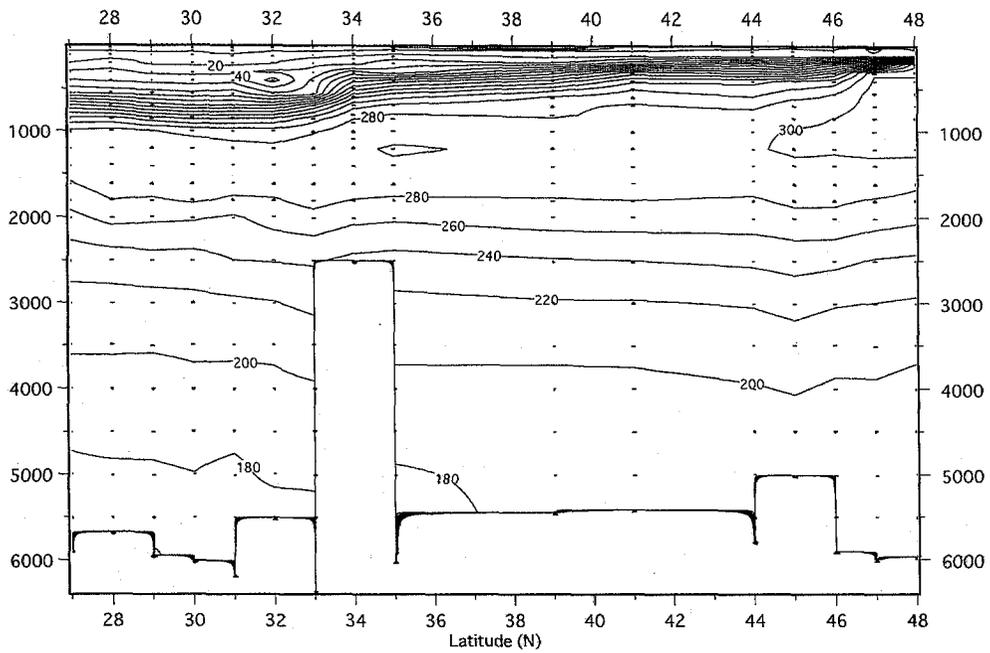


Fig. 6. Distributions of **a)** potential density (σ_θ), **b)** NTA (μ eq./kg), **c)** pH₂₅, **d)** NTC (μ mol/kg) and **e)** AOU (μ mol/kg), respectively, along the OS49 section.

X-axis is latitude and Y-axis depth in meters. pH and TA were observed in the stations north of 37° N.

Fig. 6a

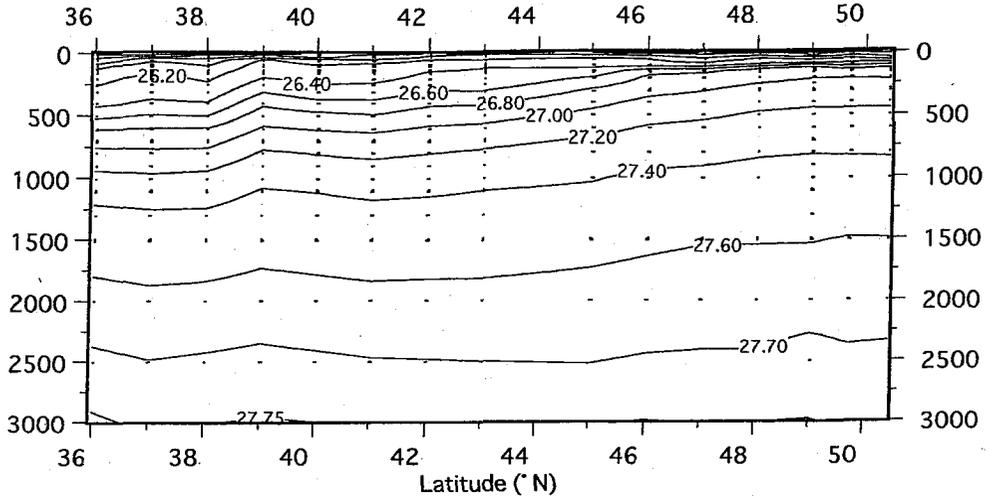


Fig. 6b

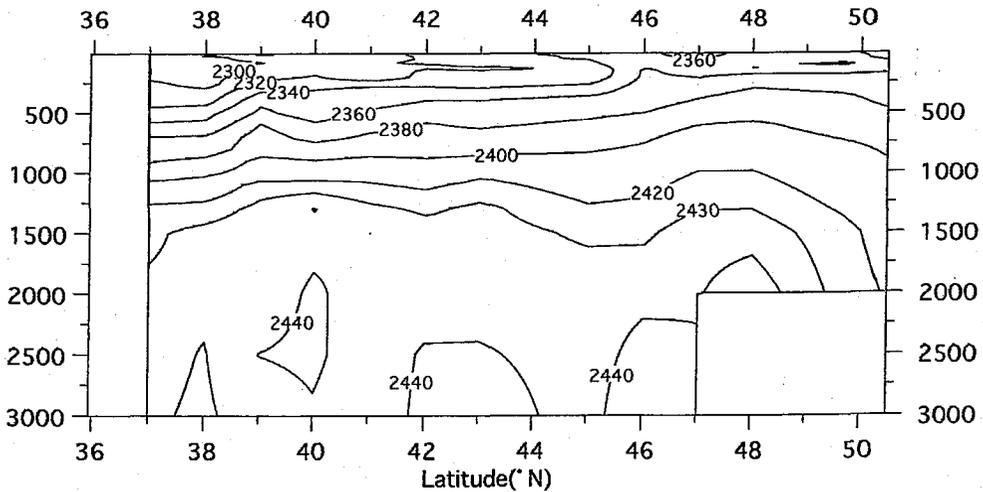


Fig. 6c

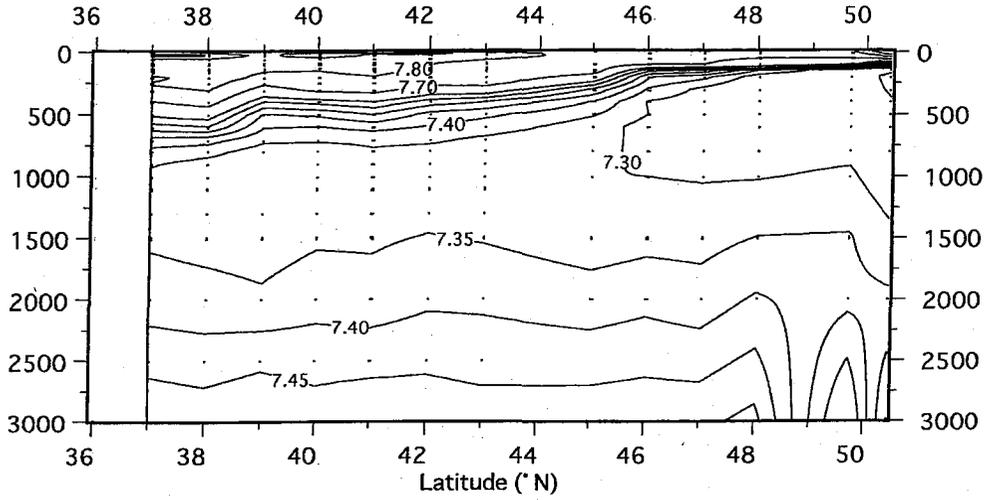


Fig. 6d

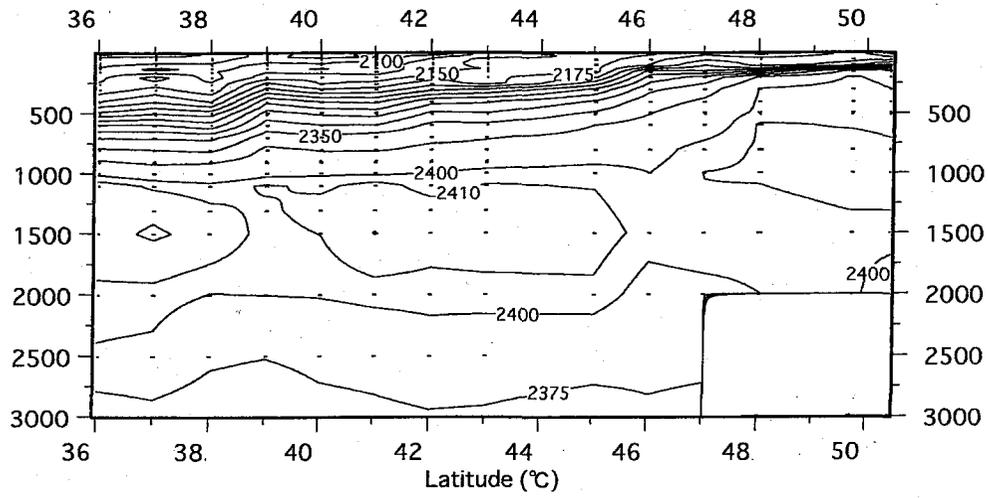
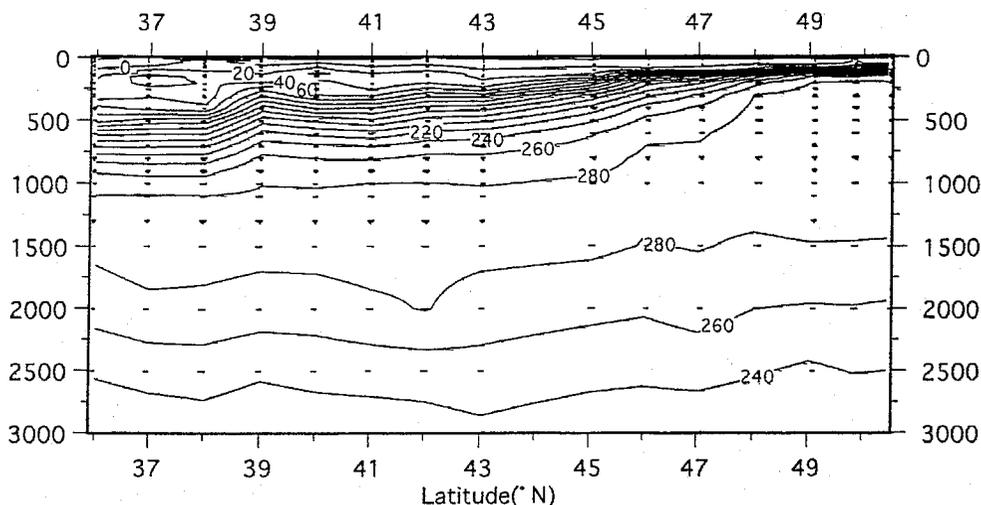


Fig. 6e



経度方向の分布

1. アルカリ度 WOCE-P2航海による30°N線に沿った経度方向の断面 (Fig. 4b) では、水深2000m以浅の深度ではNTAの等濃度線は殆ど水平に分布しており、この緯度の北太平洋の全域に渡って東西方向の変化が殆どないことが分かる。2000m以深では、深度方向の濃度変化は非常に少なくなる一方、150°W以東ではNTAの値が2440 μ eq./kgを超えるのに対して150°W以東ではそれ以下のNTAとなり、多少の濃度差が生じていることが分かる。また165°E付近の水深5500m以深に周囲に比べて多少小さなNTAの値 (2420 μ eq./kg以下) を持つ水塊があるが、これはこの付近を通して北太平洋に侵入してくる南太平洋深層水に対応するものと思われる。

この断面での表層から $\sigma_\theta = 26.40$ の密度までの、NTAの等密度面上の分布をFig. 7に示す。極表層の $\sigma_\theta = 24.80$ の等密度面上では、170°E以西では2290 μ eq./kg程度で一定のNTAを示すが、170°E-180°Eの間で、40 μ eq./kgほど急激にNTAが増大する。170°E-180°Eの間で、水塊が大きく違っていると考えられる。

一方この密度より下では、160°W以西では、 $\sigma_\theta = 25.20$ から $\sigma_\theta = 26.00$ の全ての密度面で、NTAの値は2290-2300 μ equiv./kgのほとんど同じ値をとる。これらの各々の等密度面上で、NTAが160°W以西で同じ値をとるとするのは、Talley (1988) のポテンシャル渦度の分布からも予測できるが、異なる密度面同士でNTAが同じ値をとるとするのは、驚いて良いことかもしれない。一般にこの海域では、黒潮続流水を起源とする $\sigma_\theta = 25.20 - 25.60$ の亜熱帯モード水 (STMW) が広がっており、これとより深層の北太平洋中層水 (NPIW) とが混合して、 $\sigma_\theta = 26.00$ 付近の密度の水塊が形成されているとされている (例えばTalley, 1988)。もしそうなら、 $\sigma_\theta = 26.00$ の密度面上のNTAはそれより小さな密度面の値から多少変化するはずである ($\sigma_\theta = 26.00$ と $\sigma_\theta = 26.40$ の間では、NTAは20 μ equiv./kg程度変化している)。今回得られ

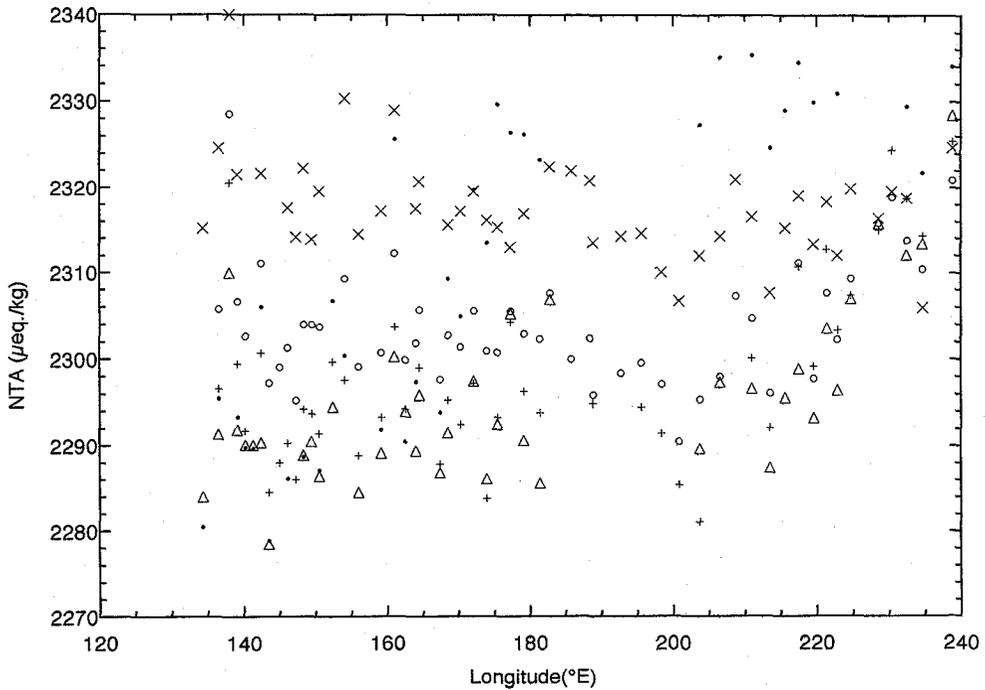


Fig. 7. Isopycnal distributions of NTA (μ eq./kg) on the density surfaces of σ_{θ} =24.8(solid dots), 25.2 (open triangles), 25.6 (solid pluses), 26.0 (open circles) and 26.4 (solid Xs), respectively.

たNTAのデータはむしろ、 σ_{θ} =25.60–26.00の密度の水塊もまた、STMWとほとんど同じ起源をもっていることを示唆している。黒潮続流が、STMWの形成域 (Bingham, 1992) とは別のところで、STMWより更に低い温度まで冷却されて沈降し、 σ_{θ} =26.00密度面上の水塊を直接形成している (安田, pers. com.) という考えの方が、NTAの分布を説明しやすい。

2. 全炭酸とpH アルカリ度とは異なり、pHおよびNTCの等濃度線は、表層の1000m程度までは密度に対応して、東に行くに従って浅くなる滑らかな分布を示す。pHの分布は水深1000m–1200m (密度でいうと σ_{θ} =27.2–27.3) にかけて7.30–7.35pHuの極小を示し、その深度は東に行くに従って浅くなるが、NTCの分布は水深1500–2000m (σ_{θ} =27.4–27.5) にかけて2400–2420 μ mol/kgの極大を示し、その深度は東西方向でそれほど変化がない。またpHは極小層以深の等濃度線はほぼ水平になるが、NTCの等濃度線は極大層以深でははっきりと東の方が深い深度を示すようになる。こうしたpHとNTCの分布上の違いは、当然ながら、全炭酸にたいしては有機物の分解と炭酸塩の溶解がどちらも濃度を増加させる方向に働くのに対して、pHにたいしては有機物の分解と炭酸塩の溶解は逆の

方向に作用する（有機物の分解はpHを下げるのに対して、炭酸塩の溶解はpHをあげる）ことに起因している。海底付近のNTCは2330–2360 μ mol/kgで、先述のように東の方が濃い。

pHの最も小さい1000m–1200m深において、その中でもpHが一番小さい水塊は150°W–135°W付近にあり、そこでのpHは7.30をきっている。一方1500–2000m深でNTCが最大になるのは160°E–180°Eの付近であり、そこでのNTCは2420 μ mol/kgを超えている。このようにpHの最小値が存在する経度とNTCのそれとが大きく違うということは、測定精度の粗いGEOSECSやINDOPACのデータでは検出できなかったことであり、興味を持たれる。おそらくこれは、1000m–1200m深では一番古い水塊が150°W–135°W付近にあるのに対して、1500–2000m深ではそれが160°E–180°Eにまで移動しているということであり、深度が増大するにつれて亜熱帯ジャイアの循環の中心が西側へ移動するという物理データの解析結果（Nishino and Minobe, 1998）と定性的には一致する。

緯度方向の分布

KH93–2による165E上の分布では、34°Nのシャツキーライズ南端に相当する海山の南北で、深層のNTAの等濃度線が不連続的に変化しているのがまず目を引く。NTAの2430 μ eq./kgの等濃度線は、27°Nから緯度が上がるとともに深さを増して33°Nでは水深5000m付近に位置するが、シャツキーライズを越えて35°Nになると一旦3500mにまで不連続的に深度が浅くなる（Fig. 5b）。NTCは35°Nのデータが得られていないのではっきりとは分からないが、ほぼ同じ構造が存在している（Fig. 5d）し、pHの断面にも規模は小さいがほぼ同じ構造がpH 7.70の等値線に認められる（Fig. 5c）。この構造はポテンシャル密度やAOUの断面にも現れており（Fig. 5a, 5e）、シャツキーライズの南北で深層水の流れが複雑になっていることを伺わせる。

鉛直分布上でNTCの濃度が最大になる水深1000–2000m付近では、南北方向の濃度差は165°E上（Fig. 5d）でも180°E上（Fig. 6d）でもあまり見られないが、どちらの南北断面においても、39°N付近で一旦NTCの極大値が2410 μ mol/kgをきっている。これは以前の白鳳丸KH91–5航海によって165°E上で得られたNTCの断面でも観測されている事実である（Tsunogai *et al.*, 1993）。これより浅い塩分極小層（水深1000m付近）付近では、太平洋西岸から黒潮続流直下を東流してくる比較的年齢の若い北太平洋中層水（NPIW）が、各所で南北方向に分岐して同密度の水塊中に物質を輸送していると考えられている（深沢, 1992; Yasuda *et al.*, 1996）。観測されたNTCの分布は、塩分極小層におけるこのような海洋循環が、1000–2000mでもやはり成立していることを示唆している。

165°Eと180°Eとの間では、NTC、NTAともその最大値はそれほど大きく変わらない。これはAOUについても同様である。165°E断面の46°N以北で見られるNTCが2425 μ mol/kg以上の水塊（Fig. 5d）は180°E断面には存在しない（Fig. 6d）が、これは180°Eが東部亜寒帯ジャイアのちょうど縁にあたるのに対して、165°Eはジャイアの中心にあたるので、年齢の古い水塊が蓄積されているためと考えられる。

1.3 まとめ

この章で得られた知見をまとめると以下のようになる。

- 1) 北太平洋の広い範囲で、精度、確度ともに $3 \mu \text{mol/kg}$ 程度（全炭酸）の、高精度な炭酸系のデータセットを得ることができた。
- 2) この結果得られた 30°N 線上の炭酸系諸量の断面では、 $25.20 \leq \sigma_\theta < 26.00$ の広い密度帯で NTA が一定であること、pH が断面中で最小になる経度と NTC のそれが全く異なること等が新たな知見として得られた。
- 3) 一方 165°E および 180°E 上の断面では、シャツキーライズの南北で深層の各化学成分の濃度が不連続的に変化していること、 39°N 付近の中層にはその南北に較べて全炭酸濃度の低い水塊が存在すること、また 165°E と 180°E の断面では全炭酸の全体的な濃度分布に大きな違いがないことなどが新たな知見として得られた。

第2章 過去のデータとの比較による最近20年間の海洋中全炭酸の変化の検出

緒言に述べたように、海洋中の人為起源炭素の分布を求める最も基礎的かつ確実な方法は、現在大気で行われているように、各海域の全炭酸の経年的な変化を、系統誤差のない高精度のモニタリングを行い、解析することである。現時点ではまだ、炭酸系の連続的な時系列データセットは非常に限られた数点でしか存在しないが、異なる時代に同じ海域で測定された二つのデータセットを比較することによって、その海域に二つの時代の間に蓄積された炭素の量を見積もることは原理的に可能である。

緒言に述べたように、これまで北太平洋で得られた炭酸系のデータセットの代表的なものは、1973年の GEOSECS (Broecker *et al.*, 1982; Criag *et al.*, 1981)、1980年の INDOPAC (Shiller and Gieskes, 1985) および 1982年の CO₂ dynamics (Chen *et al.*, 1986) の3つであるが、互いの測定年代の間隔が10年に満たない上、測定精度が不十分だったため、互いの比較から人為起源炭素のシグナルを検出することはできなかった。しかし第1章で述べたように、本研究で得られたデータセットはこのような解析をするのに十分な精度を持ち、更に先のデータセット（特に GEOSECS）とは、測定年代が十分離れている。

そこで本研究で得られたデータのうち、 30°N 線に沿って観測された WOCE-P2 のデータと、GEOSECS の炭酸系データとを比較し、両者の全炭酸分布の違いから、1973年から1994年の間に北太平洋に取り込まれた人為起源炭素の分布とその量を求めた。

なお、この解析に用いた WOCE-P2 および GEOSECS の測点の位置を、**Fig. 8** に示す。使用した GEOSECS の測点の測点番号と位置は、以下の通りである。

Stn. 223 (34.58°N , 151.00°E), 225 (32.37°N , 161.55°E), 226 (30.34°N , 170.39°E), 214 (32.01°N , 176.59°W), 213 (30.58°N , 168.29°W), 212 (30.00°N , 159.50°W), 204 (31.22°N , 150.02°W).

なお Stns. 201 (34.11°N , 127.54°W) および 202 (33.60°N , 139.34°W) も地理的には P2 の測線の近傍に位置しているが、この両者は後述するデータの選別操作の結果、P2 側に対応するような水塊特性を持つ測点が殆ど存在しなかったため、全炭酸のデータ比較は行わなかった。

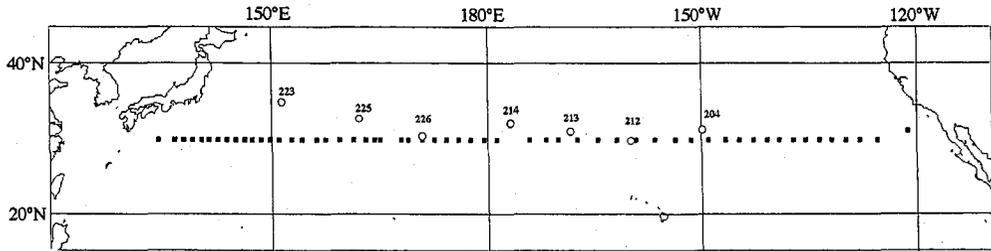


Fig. 8. Maps of the stations in the WOCE/JGOFS-P2 Cruise (solid squares) and GEOSECS (open circles) used for the calculation of TC increase.

2.1 データ比較の方法

GEOSECSと我々のデータセットでは、使用している分析法や標準物質が同一ではないため、ある程度の系統誤差を持っている。データの比較の際には、これをまず補正する必要がある。またGEOSECSの測点と我々の測点は位置がかなり離れており、また観測された季節も違っている（先のGEOSECSの9点のほとんどは8月-10月に観測されているのに対し、WOCE-P2は冬期に観測されている）ので、両者のデータセットを比較する際、単純に地理的位置の近い測点同士をそのまま比較すればよいというわけにはいかない。

このような問題を解決するデータセット同士の比較の方法として、Wallace (1995) は、まずU.S.WOCEで観測された炭酸系データを用いて、全炭酸とポテンシャル温度、溶存酸素、溶存リンおよびケイ素との間の簡単な関係式を導きだした。さらに過去のデータセットの上記諸項目の値をこの関係式に代入して、過去のデータセットで観測された水塊が現在ならもっているはずの全炭酸量を算出し、過去の実測値と比較した。この手法は、一回上記の関係式ができてしまえば、過去のデータセットと比較するべき現在の測点が全く存在しなくとも過去と現在の全炭酸濃度の差が計算できてしまう、という点で非常に強力な方法であるが、反面この方法では、あくまでも現在とその他の時点の比較しかできない（つまり過去のデータ同士、あるいは未来のデータ同士の比較はできない）という欠点がある。今後定期的にWOCEのような全球的な海洋炭酸系の観測が行われるならば、その度に上記の関係式を作りなおすことで、多数の時点間のデータの比較が可能になるが、そのような観測の保証が必ずしもない現段階では、より一般的な、どの時点のデータ同士でも比較が可能なデータ比較の方法を確立しておく必要がある。

このために本研究では、全く新しい方法をとった。まずWOCE-P2とGEOSECSの各測点の深度50m以深のデータを用いて、塩分、AOU、NTAおよびNTAの、 $\sigma_\theta=25.00$ から $\sigma_\theta=27.75$ までの各等密度面上の値を、前後の測定値より直線内挿法で求めた。GEOSECSの各測点、各等密度面上（以後「格子点」とよぶ）のデータに対して、この測

点と経度で±20度以内の経度帯に入るP2の全ての測点の、各等密度面上のデータを対応させた。このようにして設定したGEOSECSの各格子点上のデータ対を、以下の手順で選別し、分析上の系統誤差と地理的・季節的な変動に起因する全炭酸の変動を被っているとされるデータ対を、比較の対象から取り除いた。

最初に、対応する点同士のTSを限定するため、各データ対の塩分の差をとった。各格子点上のデータ対について、塩分差がTable 1に示す基準値以上の大きさであるデータ対を棄却した。塩分差の基準値は、各格子点上のデータ対集合のもつ塩分の変動幅の10%–20%になるように *a priori* に決定した。

次に同質の水塊内の水の年齢差を限定するため、生き残ったデータ対について、今度はAOUの差をとった。ただし、塩分に関しては二つのデータセットの間で特に大きな系統誤差は存在しないが、それ以外の化学成分に関しては、両データセットの間で、またひょっとすると同じデータセットの中でも測点ごとに、ある程度の系統誤差が考えられる。そこで予め各測点ごとに、 $\sigma_\theta = 27.50$ 以下の5つの密度面上のデータ対について、AOUの差の平均を取り、この値を、その測点の全ての密度面上のデータ対のAOU差から差し引いた。この補正の後もなお残ったAOUの差を基に、データ対の選別を行った。

AOUは普通保存成分とは考えないが、20年という短い時間スケールで、しかも同じ水塊についていえば、そのAOUの値はほぼ定常であると期待できる。しかし実際に確かにそうであったという保証はないため、AOUに関しては、基準値を設けてそれに基づいてデータの選別を行うという方略を採らなかった。そのかわりに、同一格子点のデータ対群の中で、AOU差が最も小さい3–4個のデータ対を残し、後の全てのデータ対を棄却した(Fig. 9)。ただし幾つかの格子点については、最も差が小さいデータ対でも $20 \mu\text{mol/kg}$ 以上のAOU差があったため、このような格子点については、我々のデータセットの中に対応させうるデータがないものとみなして、全てのデータ対を棄却した。

以上のようなデータ選別の結果、最終的に生き残った各格子点上のデータ対について、NTCの差をとった。このNTCについても、AOUと同様の方法でGEOSECSとの間の系統誤差を補正した。

Table 1. Selection criteria for the extent of discrepancy in salinity between the GEOSECS and the corresponding P2 data sets.

density	Criteria (psu)
$\sigma_\theta \leq 25.40$	0.030
$25.40 < \sigma_\theta \leq 26.60$	0.020
$26.60 < \sigma_\theta \leq 27.20$	0.010
$27.20 < \sigma_\theta$	0.005

Table 2に、GEOSECS Stn. 225 (32.4°N, 161.6°N) の鉛直プロファイルについて選別された、P2の対応する格子点の位置を示す。各密度面によって、対応する格子点の位置する経度は様々に変わっていることが分かる。

またFig. 10a, 10bに、このGEOSECS Stn. 225について計算した、P2の選別された格子点とGEOSECS間のAOUおよびNTCの差の鉛直プロファイル(各密度面上の平均値)を示す。

選別の後なので、当然のことながら、殆どの密度面においてAOUの差は数 μ mol/kgしか残っていない。それでも幾つかの密度面では、10 μ mol/kgをこえるAOUの差が残っているのが分かる。先述のように、20年という時間スケールでは、同一水塊のAOUの値は定常的であると期待できるから、Fig. 10aに示すAOUの変化は、先述のデータ選別操作でも消去しきれなかった、P2とGEOSECSの各データ対間の水の年齢差に基づく見かけ上の差を、集合的に表していると考えられる。そこで次式を用いて、観測されたNTCの差から、残された僅かな見かけ上の時間的変化を補正した。

Fig. 9a

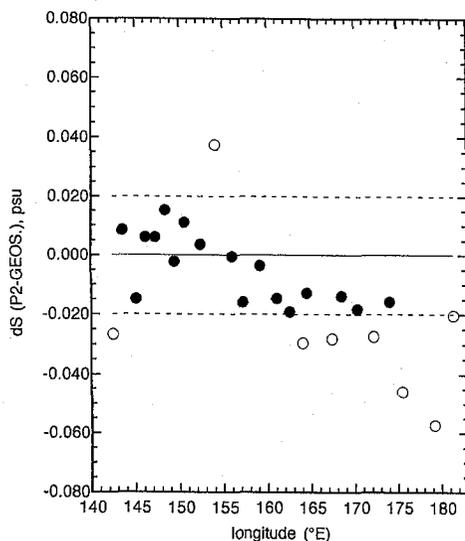


Fig. 9b

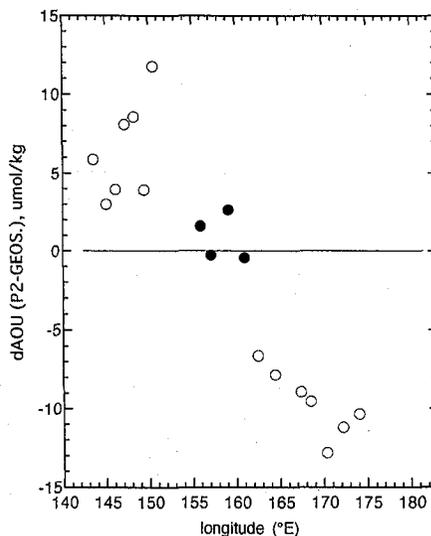


Fig. 9. An example of station sorting step for the TC data comparison.

a) The offsets of salinity between a data grid of GEOSECS Stn. 225 (32.37°N, 161.55°E) $\sigma_{\theta} = 26.60$ and corresponding data grids of P2. Dashed lines indicates the same criterion as listed in Table 1. As the results the P2 grids shown by solid circle are selected for AOU-sorting step. b) Offsets of AOU between the same data grids as Fig. 9a) but after salinity-sorting step. As the results, the P2 grids shown by solid circles in figure (4 grids having the least AOU offset) are finally selected for TC data comparison.

$$\Delta TC = dNTC \times 35/S - 0.768dAOU \quad (1)$$

ただし、dNTC、dAOUはそれぞれ観測値から計算されたNTC,AOUの差、Sは各格子点のGEOSECS時の塩分を示す。 ΔTC が、最終的に季節的・地理的な見かけ上の差を補正した、全炭酸の経年的な変化である。ここで用いたAOUによる補正係数0.768は、平均的な有機物の分解による全炭酸とAOUの変化量の比 (Redfield *et al.*, 1963) である。**Fig. 10a, 10b**から(1)式によって求められた ΔTC の値を、**Fig. 10c**に示す。

2.2 結果と考察

Fig. 11に、各測点の ΔTC の鉛直プロファイルをまとめて示す。ただし前節で述べたデータ選別の結果、GEOSECS Stn. 226および213については、 $\sigma_\theta = 25.40$ 以下の全ての密度の点が比較から除外されている。

$\sigma_\theta = 27.50$ 以下の ΔTC は、これらの点を使って全炭酸の系統誤差の補正をしているために当然ながら全データの平均値は0であるが、ばらつきは $1\sigma = 8.2 \mu\text{mol/kg}$ である。もともと北太平洋のこの密度の海中には人為起源炭素はまだ進入しておらず (e.g., Chen,

Table 2. List of P2 data grids selected as corresponding to the grids of GEOSECS Stn. 225 (32.4° N, 161.6° E). In this table, the stations outside are excluded because no grid at these station is remained after the data selection procedure.

density (σ_θ)	Stn. K21 156.0° E	Stn. K22 157.2° E	Stn. K23 159.2° E	Stn. K24 161.1° E	Stn. K25 162.6° E	Stn. K26 164.1° E	Stn. K27 164.5° E	Stn. K28 167.4° E	Stn. K29 168.5° E	Stn. K30 170.4° E	Stn. K31 172.2° E	Stn. K32 174.1° E
25.00												
25.20												○
25.40												
25.60										○	○	
25.80	○	○	○	○								
26.00		○	○	○	○							
26.20			○	○	○							
26.40				○			○		○	○		
26.60							○			○		
26.70							○			○		
26.80							○					
26.90								○	○	○	○	
27.00								○	○	○	○	
27.10									○		○	○
27.20								○	○	○		
27.30								○	○			
27.40			○	○								
27.50						○	○	○				
27.60								○	○	○		○
27.65										○		○
27.70						○				○		
27.75										○	○	○

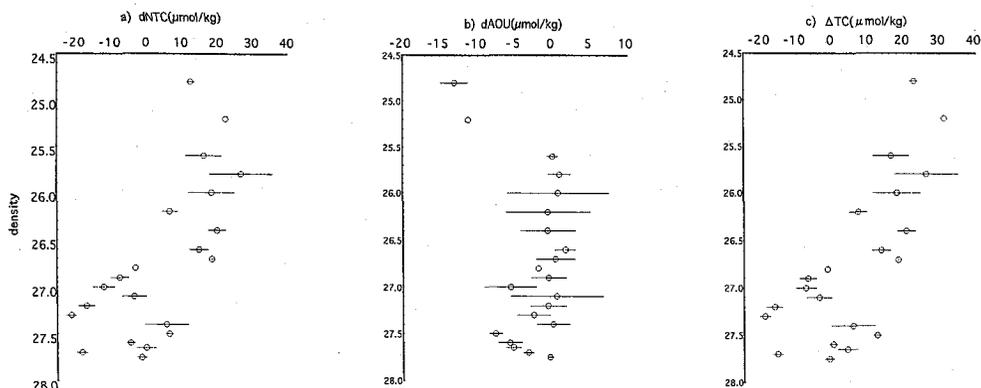


Fig. 10. Vertical profiles of discrepancies of **a) NTC** and **b) AOU**, respectively, between the data grids of GEOSECS Stn. 225 and corresponding P2 grids (P2 - GEOSECS).

By correcting the effect of AOU discrepancies from NTC discrepancy we can obtain ΔTC (**Fig. 10c**).

1993), ΔTC の真値は全て0と考えて良いから, この $1\sigma = 8.2 \mu \text{ mol/kg}$ のばらつきを, 本研究で計算された個々の ΔTC 値の持つ誤差の大きさとして考えることができる。GEOSECSの全炭酸データそのものの精度が約 $8 \mu \text{ mol/kg}$ とされており (Broecker *et al.*, 1985), おそらくこれが本研究における ΔTC のばらつきの一番大きな要因であろう。

全体のばらつきが激しいものの, $\sigma_{\theta} = 26.6$ の密度面以浅では明らかに全炭酸の増加がおきているのが分かる。目視の平均では, 全測点の ΔTC の平均が0になる密度は $\sigma_{\theta} = 27.0$ で, これを見かけ上の ΔTC の貫入深度として良いと思われる。ただし同じP2で測定されたCFCは, より深い密度まで検出されている (Watanabe *et al.*, 1997)。従って人為起源炭素はCFCより深い深度にまで進入していると考えられるのだが, ΔTC のばらつきが比較的大きいので, $\sigma_{\theta} = 27.0$ より大きな密度における人為起源炭素のシグナルは隠されてしまっているのだと考えられる。

測点毎の ΔTC の鉛直プロファイルの形の違いについても, 計算結果のばらつきが大きいためあまり細かいことは分からない。それでも $25.4 < \sigma_{\theta} < 26.2$ の密度範囲では, 170°W 以東の3つの測点 (Stn. 213, 212および204) の ΔTC は, それ以西の4つの測点 (Stn. 223, 225, 226, 214) の ΔTC よりも全体的に高い値を取っているのが分かる。このことも含めてより数値的な議論を行うため, 各測点の個々の格子点で計算された ΔTC を, $\sigma_{\theta} \leq 25.4$, $25.4 < \sigma_{\theta} \leq 26.2$, $26.2 < \sigma_{\theta} \leq 27.1$ の3つの区間で, 各格子点間の水深間隔を重みとして加重平均を取った。その結果を **Table 3a** に示す。

$\sigma_{\theta} \leq 25.4$ の密度区間では, ΔTC の平均値は $18 - 25 \mu \text{ mol/kg}$ の間に分布しており, その平均は $22 \pm 5 \mu \text{ mol/kg}$ である。

Feely *et al.* (1996) は, 前出のWallace (1995) の解析法を東部北太平洋に適用して,

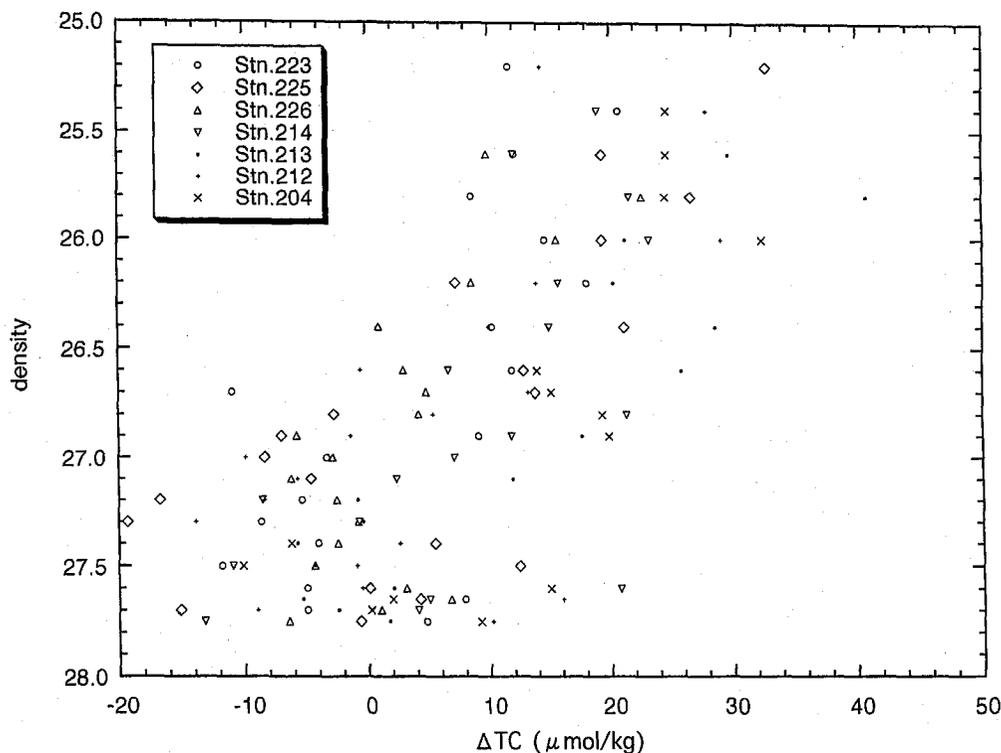


Fig. 11. Vertical distributions of ΔTC ($\mu\text{mol/kg}$) at GEOSECS Stn. 223 (34.58°N , 151.00°E ; open circles), 225 (32.37°N , 161.55°E ; open diamonds), 226 (30.34°N , 170.39°E ; open triangles), 214 (32.01°N , 176.59°W ; inversed open triangles), 213 (30.58°N , 168.29°W ; solid dot), 212 (30.00°N , 159.50°W ; solid plusses) and 204 (31.22°N , 150.02°W ; solid Xs), respectively, in the density range from $\sigma_\theta = 25.0$ to 27.75 . Y-axis is expressed as the potential density (σ_θ).

表面水の全炭酸濃度が GEOSECS 当時から 1990 年代前半までに $21 \mu\text{mol/kg}$ 程度増加しているという結果を得ている。本研究で得られた値は、この Feely *et al.* (1996) にほぼ等しい。ただしもしこの密度帯の海水中の全炭酸が、1973 以降の大気中の pCO_2 の増加 (1973–1994 の間で $330\text{--}355 \mu\text{atm}$, IPCC, 1996) に平衡して増加していたとすると、理論的に計算される ΔTC の値は、 30°N 付近の水温では $17\text{--}19 \mu\text{mol/kg}$ で、本研究や Feely *et al.* (1996) の計算結果より $3\text{--}4 \mu\text{mol/kg}$ ほど小さい。

P2 と GEOSECS のデータは観測された季節が違うので、前節のデータ選別を行ってもまだ、表層の方では季節的な影響が ΔTC に現れている可能性がある。つまり、水塊中の温度が季節的に大きく変化している場合、それによって水塊の密度そのものが変化してしまうので、等密度面上でだけデータの比較を行っている我々の解析法では、見かけ上水塊特性が同じ

だけで実は全く無関係な水塊同士を比較してしまう可能性がある。しかし Feely et al. (1996) の解析法は季節的な温度変化にも対応しているものであるから、これを用いて計算した結果と一致していることを考えると、本研究の解析方法は季節変化の影響を問題なく除去し得ていると考えることができる。計算された ΔTC 値と理論値との差はむしろ、GEOSECS の幾つかの測点では、表面の全炭酸の測定値と深層の測定値が持っている絶対値の系統誤差がいくらか違っている (Brewer, pers. com.) ことが影響しているのかもしれない。

$\sigma_\theta = 25.40$ の密度面は、 $30^\circ N$ 線の東部では 100m 程度の水深に位置しているが、西部では 300m ほどの深度に達する (Fig. 12)。 $30^\circ N$ 線の西部での冬期混合層の厚みは一部では 300m まで達している (Suga and Hanawa, 1990) ので、このような海域で鉛直混合により輸送された人為起源炭素が、北太平洋亜熱帯モード水 (STMW) の早い循環 (Suga and Hanawa, 1995) によって亜熱帯ジャイヤ西部の広い範囲に運ばれ、亜熱帯ジャイヤ西部の広い範囲でこの密度までの人為起源炭素の蓄積を可能にしているものと考えられる。

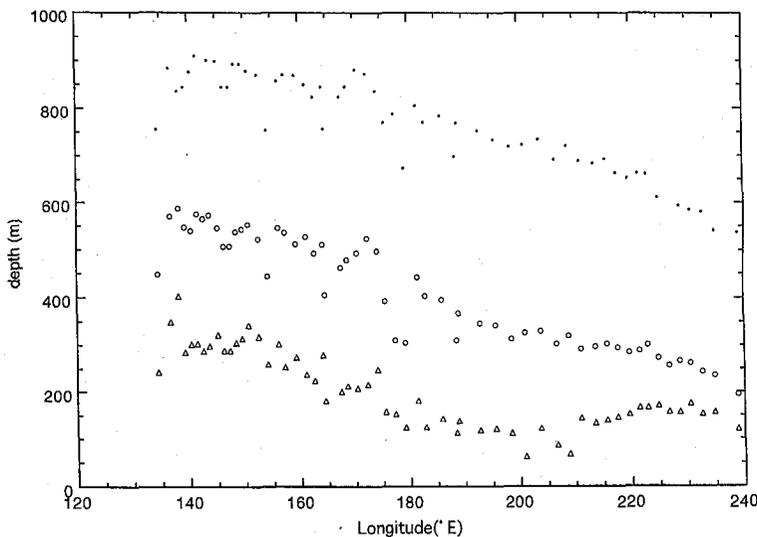


Fig. 12. Depth of the isopycnal surfaces of $\sigma_\theta = 25.4$ (open triangles), 26.2 (open circles) and 27.0 (solid dots), respectively.

$25.40 < \sigma_\theta \leq 26.2$ の密度帯では、 $170^\circ W$ 以西の 4 つの測点の ΔTC は $14 - 21 \mu \text{mol/kg}$ の間であって、 $\sigma_\theta \leq 25.40$ の密度帯の値よりいくらか小さい値をとる (Table 3a)。1973 - 1994 年間の大気中 $p\text{CO}_2$ の増加から理論的に考えられる全炭酸増加量には表層よりむしろこの密度帯の ΔTC 値の方が近いが、先述のように、表層で ΔTC が理論値よりも大きくなる原因が GEOSECS の測定値の系統誤差であると考え、実際にはこの密度帯の全炭酸の増加量は、大気中 $p\text{CO}_2$ の増加に平衡な量よりは小さい値になっていると考えることが

できる。

一方170°W以東の3測点では、この密度帯の ΔTC は $\sigma_\theta \leq 25.40$ の密度帯における値と殆ど違わないか、むしろ大きな値をとっている。西側4測点の場合と同様に考えると、170°W以東の3測点では、 $\sigma_\theta = 26.2$ の密度面までは、海水中の全炭酸は大気中 pCO_2 の増加と平衡に増加していると考えられる。

Table 3aにある、各測点のこの密度帯における ΔTC の平均値（以後特に $\overline{\Delta TC}$ と表記）は、それぞれ4つの密度面（ $\sigma_\theta = 25.6, 25.8, 26.0, 26.2$ ）上の ΔTC 値から算出されており、それぞれの ΔTC 値は $1s = 8.2 \mu mol/kg$ の誤差を持っているから、個々の95%信頼限界は $8.2 * 2 / 3^{0.5} = 9.6 \mu mol/kg$ である。従って、少なくとも170°W以西のStn.223および226のは、170°W以東のStn.213, 214および204のより有意に小さい。さらに170°W以西の4測点の平均値とそれ以東の3測点の $\overline{\Delta TC}$ の平均値を比較した場合、西側の平均値の95%信頼限界は $9.6 / 3^{0.5} = 5.5 \mu mol/kg$ 、東側は $9.6 / 2^{0.5} = 6.8 \mu mol/kg$ である。西側の $\overline{\Delta TC}$ の平均値は16.9で東側のそれは26.8だから、やはり、この密度帯における170°Wを境とした東西の ΔTC の差違は、統計的に十分有意なものと結論できる。

30°N線の東部では、冬期に海面に露出する最大密度は西部と同じ $\sigma_\theta = 25.4$ 程度である(Tally, 1988)から、東部において、 $\sigma_\theta = 26.2$ の密度面まで表面と同量の ΔTC が含まれている理由は、単純な鉛直混合からは説明できない。北太平洋の東部において、 $\sigma_\theta = 26.0$ 付近の密度の水塊がsubductionによって亜熱帯ジャイヤの東側に沈降し、shallow salinity minimumを形成している現象(Tally, 1985, 1988)や、日付変更線付近の黒潮続流上で形成される、STMWよりやや重い北太平洋中央モード水(NPCMW, Suga *et al.*, 1997)が、30°N線東部の亜表層に人為起源炭素を輸送するプロセスの候補として考えられる。

北太平洋亜熱帯域の $\sigma_\theta = 26.0$ 付近の密度面では、西部よりも東部の方が大気起源物質を取り込みやすいということは、Van Scoy *et al.* (1991)によるトリチウムの分布の解析結果によっても示されている。注目すべきなのは、これより重い $26.6 < \sigma_\theta \leq 27.2$ の密度帯では、逆に東側より西側の方が大気起源物質を取り込みやすくなっているらしいことである(Tsunogai *et al.*, 1995)。北太平洋亜熱帯域では、密度面によって、大気起源物質の持ち込まれる経路が細かく変化していることが本研究の結果から窺える。

各測点の ΔTC と密度の鉛直プロファイルから、各測点の海表面から $\sigma_\theta = 27.0$ の密度面までの ΔTC の現存量を求めると、**Table 3c**になる。 $26.2 < \sigma_\theta \leq 27.0$ の密度面では、等密度面間の距離が大きいため ΔTC の小さな誤差が増幅されてしまい、測点毎の現存量のばらつきが異常に大きくなってしまふ。このため $26.2 < \sigma_\theta \leq 27.0$ の区間での ΔTC の値は、すべてこの区間全体の平均値である $8 \mu mol/kg$ で一定であると仮定して、この区間だけの現存量を求め直すと、**Table 3d**のようになる。

Fig. 12に見られるように、 ΔTC の貫入限界である $\sigma_\theta = 27.0$ 密度面の深度は、西部では東部のほぼ倍近い。それにも係わらず、 ΔTC の現存量は、意外なことに、**Table 3d**に見られるように東部と西部で殆ど違いがなかった。これは前述したように $25.4 < \sigma_\theta \leq 26.2$ の区間の ΔTC が西部に比べて東部で顕著に大きいため、東西の貫入深度の差を相殺してしまっているためである。全測点を平均した ΔTC の現存量（即ち、1973-1994年の間に北太平洋の30°N線上の海域に蓄積された人為起源炭素の量）は $146 \pm 17 gC/m^2$ で、

Tsunogai *et al.* (1993) が西部北太平洋の一部の海域について求めた、1973–1991年の間の全炭酸現存量の増加量の低い方を見積もり (Ono *et al.*, 1992) である、150gC/m²と殆ど一致した。

Table 3. **a)** Weighted mean of Δ TC in each density range (μ mol/kg). At each station, weighted mean of the data grids in each density range are calculated. The thickness of each data grid interval within each density range is used as the weighing parameter. **b)** Thickness of each density range (m). **c)** Inventories of Δ TC based on the observed data (gC/spm). **d)** Same as c) but assuming that Δ TC is unity with respect to the longitude on the density surfaces with a density greater than $\sigma_{\theta} = 26.20$.

a)

	Stn. 223	Stn. 225	Stn. 226	Stn. 214	Stn. 213	Stn. 212	Stn. 204	average	±
longitude	151.0	161.6	170.4	183.4	191.7	200.49	209.8		
$\sigma_{\theta} \leq 25.40$	18	29		19		21	25	22	5
$25.40 < \sigma_{\theta} \leq 26.20$	14	21	14	19	27	26	28	21	6
$26.20 < \sigma_{\theta} \leq 27.00$	5	7	2	7	23	5	17	8	8

b)

	Stn. 223	Stn. 225	Stn. 226	Stn. 214	Stn. 213	Stn. 212	Stn. 204	average	±
longitude	151.0	161.6	170.4	183.4	191.7	200.49	209.8		
$\sigma_{\theta} \leq 25.40$	274	158	143	86	100	134	91	141	65
$25.40 < \sigma_{\theta} \leq 26.20$	283	317	267	242	261	223	209	257	37
$26.20 < \sigma_{\theta} \leq 27.00$	321	329	382	439	412	361	414	379	45
total	878	803	793	797	773	717	714	778	56

c)

	Stn. 223	Stn. 225	Stn. 226	Stn. 214	Stn. 213	Stn. 212	Stn. 204	average	±
longitude	151.0	161.6	170.4	183.4	191.7	200.49	209.8		
$\sigma_{\theta} \leq 25.40$	59	56		20		34	27	39	18
$25.40 < \sigma_{\theta} \leq 26.20$	48	79	44	56	83	70	70	64	15
$26.20 < \sigma_{\theta} \leq 27.00$	20	27	7	36	113	22	85	44	39
total	128	162		111		126	182	142	29

d)

	Stn. 223	Stn. 225	Stn. 226	Stn. 214	Stn. 213	Stn. 212	Stn. 204	average	±
longitude	151.0	161.6	170.4	183.4	191.7	200.49	209.8		
$\sigma_{\theta} \leq 25.40$	59	56		20		34	27	39	18
$25.40 < \sigma_{\theta} \leq 26.20$	48	79	44	56	83	70	70	64	15
$26.20 < \sigma_{\theta} \leq 27.10$	36	37	43	49	46	41	47	43	5
total	144	172		125		144	143	146	17

海洋全体が吸収している人為起源炭素の量が、IPCC (1996) にあるように2.0GtC/yであるとして、なおかつ吸収された人為起源炭素がすべての海域で一樣に蓄積されていると仮定すると、これによって約20年間の間に、海洋中の全炭酸は100gC/m²ほど増加する。Ono *et al.* (1992) およびTsunogai *et al.* (1993) で得られた全炭酸の増加量は従って驚異的に大きな値であり、これが太平洋の亜熱帯域全域におよぶものなのか、それとも彼らの観測海域に限定された増加量なのか、これまで問題とされていた。本研究の解析結果はこの問題に回答を与えるものである。即ち、Tsunogai *et al.* (1993) および本研究の結果から考えて、北太平洋亜熱帯域のほぼ全域において、 $150/20 = 7.5 \text{ gC/m}^2/\text{y}$ 程度の非常に大きな人為起源炭素の蓄積が起こっている。このことは北太平洋が従来モデルで考えられてきた以上に重要な人為起源炭素のリザーバーであることを示唆しており、重要な知見であると考えている。

また従来のモデル計算の結果では、海洋全体の人為起源炭素の吸収量については2.0GtC/y付近で比較的一致が見られてきたが、その吸収された人為起源炭素が海洋中のどの海域に蓄積しているのかという点では、モデルによって結果はバラバラだった。北太平洋亜熱帯域についていえば、Sarmiento *et al.* (1992) では西部に顕著に人為起源炭素が蓄積し、東部にはそれほどの蓄積が見られないが、Maier-Reimer and Hasselman (1987) では逆に東部の方に人為起源炭素が蓄積する。(亜熱帯域の東西で蓄積量にあまり違いがない、というモデルは無いようである。) 従って、本研究で得られたような、人為起源炭素の分布の海域毎の違いに関する情報は、今後のモデル計算に、人為起源炭素の全吸収量以外の側面から評価の基準を与えるものである。

2.3 まとめ

本研究で観測されたWOCE-P2の炭酸系データとGEOSECSのデータセットを比較することによって、1973年から1994年の間に30°N線上に新たに蓄積された人為起源炭素について、以下のような新たな知見が得られた。

- 1) $\sigma_\theta < 27.00$ の密度の海水中で、人為起源炭素に由来すると思われる全炭酸濃度の増加が見られた。
- 2) $\sigma_\theta < 25.60$ の密度の海水中の平均的な21年間の全炭酸の増加量は、この期間中の大気中pCO₂の増加量から予想される理論的な全炭酸の増加量よりも僅かに大きな値を示した。
- 3) 170°W以西の $25.60 \leq \sigma_\theta < 26.20$ の密度の海水は、それ以浅の海水よりやや小さな全炭酸の増加量を示したが、170°W以東の同密度の海水は、それ以浅と同じく、大気中pCO₂の増加に対応する全炭酸の増加量を示した。このことは、この密度帯へ的人為起源炭素の輸送が、北太平洋亜熱帯域の東部で非常に効率よく行われていることを示す。また、この密度帯における人為起源炭素の蓄積量の経度方向の違いは、過去のGCMによっては再現できておらず、今後GCMの更なる改良が求められる。
- 4) この結果、この期間中における人為起源炭素の貫入深度が東西で大きく異なっているにも係わらず、この21年間に30°N線の水柱中に蓄積された人為起源炭素の現存量は、東西方向でほぼ一定で、150gC/m² (または、7gC/m²/y) という大きな値を示した。これはTsunogai *et al.* (1993) 北太平洋亜熱帯域西部で観測した値とほぼ等しく、北太平

洋亜熱帯域のほぼ全域が、人為起源炭素の大きなリザーバーになっていることを示すものである。

第3章 全人為起源炭素の分布の計算法の再検討

3.1 従来の計算法とその短所について

前章では、二つのデータセットから、海水中の人為起源炭素のうち、近年になって海洋に吸収された成分だけを検出する方法とその計算結果について述べた。一方で、単一のデータセットから、水柱中に溶け込んでいる、産業革命以降の全人為起源炭素 (exTC) の分布を計算する方法も存在する。Brewer (1978) あるいは Chen and Millero (1979) らに始まる、preformed TCO₂ をベースとした算出法 (back-calculation 法) がそうである。すでに現在までに、様々な海域でこの方法による exTC の見積もりが行われており (Chen and Pytkowicz, 1979; Chen, 1982a, 1982b, 1993; Kanamori and Ikegami, 1982; Chen *et al.*, 1986, 1995; Poisson and Chen, 1987), モデルによる見積もりとの比較なども行われている (Sarmiento *et al.*, 1992; Chen, 1993)。

この back-calculation 法には、大まかにいって、Brewer (1978) に代表される方法と Chen and Millero (1979) に始まる方法との二つの方法がある。どちらの場合も、基本的には以下の計算式で exTC が計算される。

$$\begin{aligned} \text{exNTC} &= \text{NTCpre} - \text{NTC}^\circ \\ &= \{ \text{NTC} - k \times \text{NAOU} - 0.5 (\text{NTA} - \text{NTApre}) \} - \text{NTC}^\circ \\ &= \text{NTC} - 0.5\text{NTA} - k \times \text{AOU} - (\text{NTC}^\circ - 0.5\text{NTApre}) \end{aligned} \quad (2)$$

ここで NTApre と NTCpre はそれぞれ、観測された水塊が最後に大気との接触を断ったときに持っていたであろう NTA および NTC (preformed NTA, preformed NTC) を表し、また NTC[°] は、同じ水塊が産業革命以前に存在していれば持っていたであろう NTCpre (preindustrial NTC) を表す。NTApre と NTC[°] を求める方法で、Brewer (1978) の方法と Chen and Millero (1979) の方法に違いがある。

現在多くの論文が出されている Chen and Millero (1979) の方法では、ある点の全ての深度の NTApre と NTC[°] が、深度や密度によらない単一の「海域」の関数として決められる。具体的には、サンプルのとられた海域で、予め表面水の NTA および NTC とポテンシャル温度との回帰式 (それぞれ NTA_{surf}, NTC_{surf}) を計算しておき、全ての深度について、NTApre は NTA_{surf} と同一、また NTC[°] は NTC_{surf} から一定値を引いた値として計算する。即ち、

$$\text{NTApre} = \text{NTA}_{\text{surf}} \quad (3)$$

$$\text{NTC}^\circ = \text{NTC}_{\text{surf}} - c \quad (4)$$

定数 c の値は、海域によって、深層水について計算された NTCpre の値と表層の NTC_{surf} との差の平均値を使うこともあれば (Chen and Pytkowicz, 1979; Chen, 1982a, 1993; Kanamori and Ikegami, 1982; Chen *et al.*, 1986, Poisson and Chen, 1987; Tsunogai *et al.*, 1993), ある任

意の値を *a priori* に仮定することもある (Chen, 1982b; Chen *et al.*, 1990, 1995)。

これに対して, Brewer (1978) の方法では, NTApre と NTC° を密度の関数として決定する。具体的には, ある点のある密度面上の NTApre は, その密度面が outcrop している末端での NTA の平均値として与えられる。同様に NTC° は, その密度面が outcrop している末端での NTC の平均値から, 一定値を引いたものとして決定される。

この Back-calculation 法は単一のデータセットのみで人為起源炭素の解析が可能のため非常に応用範囲が広いが, 反面で幾つかの欠点も指摘されている (e. g., Broecker *et al.*, 1985)。

その第1は, そもそも NTApre, NTC° の計算式である (3), (4) 式 (Brewer (1978) では値そのもの) を決定する際に用いられているデータが, 夏期の表面水のものである点が上げられる。実際に中深層の水塊が沈降するのは冬期であり, 冬期の水温と NTA, NTC との関係は夏期のそれとは全く異なることは明らかである。

第2に, Chen and Millero (1979) の方法では, 先述の用に一つの海域のすべての深度について同じ (3), (4) 式を用いていることがあげられる。これまでの研究で明らかのように, 海域によって (3), (4) 式は異なる (Table 4)。深度によっては, その水が沈降した海域は現在その水塊がある位置から遥かに離れているから, 厳密には深度によって幾つかの (3), (4) 式を使い分けなければいけないことは明らかである。

以上の2点に留意して, 本章では, 北太平洋で back-calculation 法を行う場合のより正確な NTApre, NTC° の算出法について考察する。

Table 4. Equations for NTAsurf and NTCsurf obtained from published data.

area/paper	NTAsurf	NTCsurf
Pacific mean (Chen 1982a)	2390-3.0 θ	2167-7.0 θ
Antarctic Sea (Poisson and Chen, 1987)	2380-4.6 θ	2171-6.2 θ
Northern North Atlantic (Chen <i>et al.</i> , 1990)	2315-0.6 θ	2139 θ -8.2 θ
World Ocean Mean (Kroopnic 1985)	2372-2.8 θ	2167-10.4 θ

3.2 計算法の改良

全体的な方略

はじめに、水柱を深度によって3つの区間に分けて考える (Fig. 13)。即ち、

(a) $\sigma_\theta = 25.40$ の密度面以浅の表層。但しこの密度面が水深100m以浅にある海域では、水深100mを表層の境界線とする。

この表層の境界は、前章で述べたように、この密度が北太平洋亜熱帯域で冬期に露出する代表的な密度面であることに依る (Tally, 1988)。

(b) $\sigma_\theta = 27.40$ の密度面以下の深層。 $\sigma_\theta = 27.40$ という境界は、北太平洋の殆どの海域において、この密度面上にAOUの極大層がくることから *a priori* に決定した。

(c) (a), (b) の中間の中層。

	NTApre	NTC°
upper	NTApre = NTAs (θ)	NTC° = calculate from NTApre & fC° fC° = fCs (θ) - 75ppm
intermediate	NTApre = mix of NTAs + NTAd	NTC° = calculate from NTApre & fC° fC° = x × fCs + (1 - x) × fCd
deep	NTApre = NTAd (θ)	NTC° = calculate form NTApre & fC° fC° = fCd ≡ 270 μ atm

Fig. 13. Schematic diagram of the calculation procedures for NTApre and NTC°

(a) の区画では、本研究で得られた冬期の表層水のNTAのデータを用いて (3) 式を作りなおし、NTApre を決定する。またこのNTApreと、本研究のデータから計算した、産業革命以前の冬期表層水のfCO₂ (preindustrial fCO₂; fC°) の値から、NTC°を決定する。(b) の区画では、やはり本研究で得られた深層のデータセットからNTApre, fC°を求め、NTC°を計算するが、詳細は3-2-3節で述べる。最後に(c)の区画のNTApre, NTC°は、各測点の(a)の下端と(b)の上端のNTApre, fC°の値を、密度をパラメータとして直線的に内挿して決定する。

表層のNTApre, NTC°

1. NTApre KH93-2で得られた表面水のNTAの値を、ポテンシャル温度に対してプロットした図をFig. 14aに示す。NTAの分布はポテンシャル温度の二つの直線として表され、それぞれ

$$\text{NTA}_{\text{surf}} = 2309.4 - 0.7 \theta \quad (\theta \geq 16^\circ\text{C}) \quad (3')$$

$$= 2384.2 - 6.7 \theta \quad (\theta < 16^\circ\text{C}) \quad (3'')$$

Fig. 14a

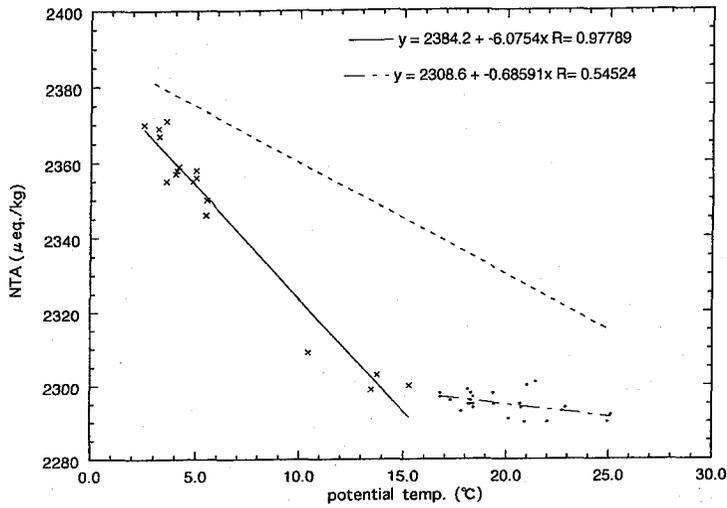


Fig. 14b

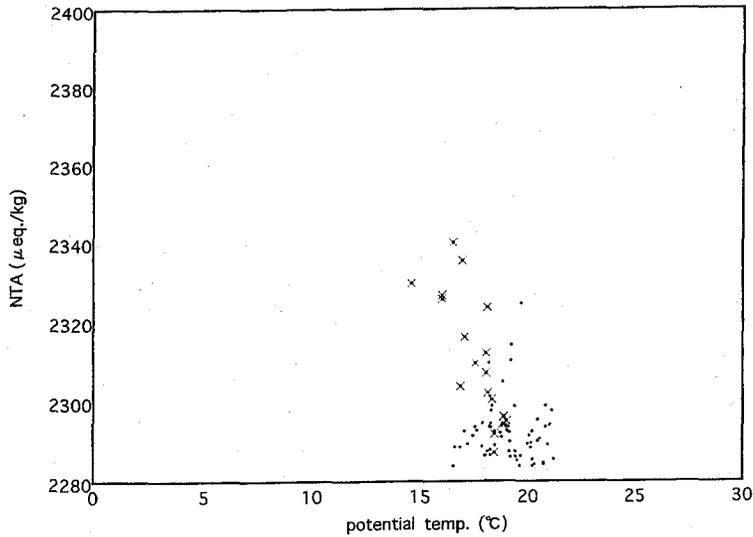


Fig. 14. a) Plot of NTA versus salinity in the surface 100 m layer along KH93-2 section.

The solid and dashed lines show the regression line of the data with the temperature lower than 15 °C and higher than 15 °C, respectively. The dotted line shows the plot of surface NTA obtained from the equation of Chen (1982a). b) Same plot as a) along WOCE - P2 section. The X shows the data east of 130 °W.

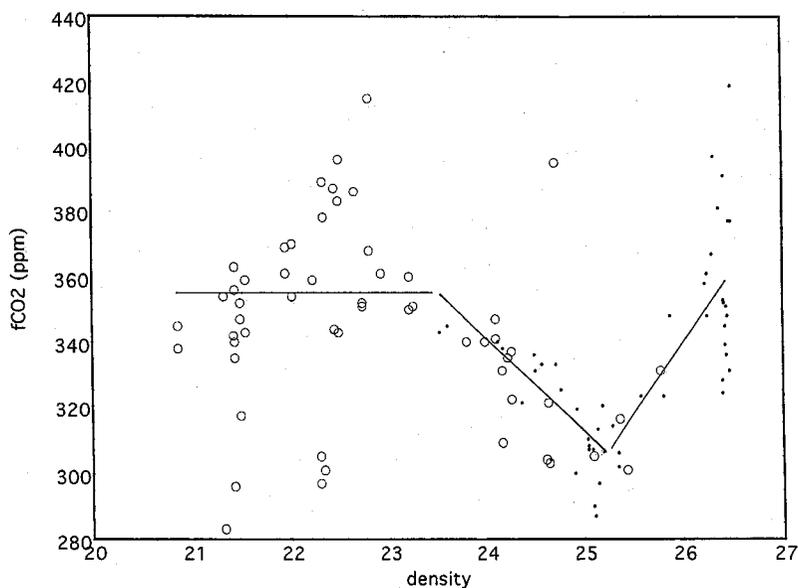


Fig. 15. Plot of underwater $f\text{CO}_2$ (ppm) versus potential density (σ_{θ}) in water shallower than 100 m depth along 165°E section.

The solid dots and open circles show the data of KH93-2 and KH91-5, respectively. The regression lines (equations 6a-6c) are also shown.

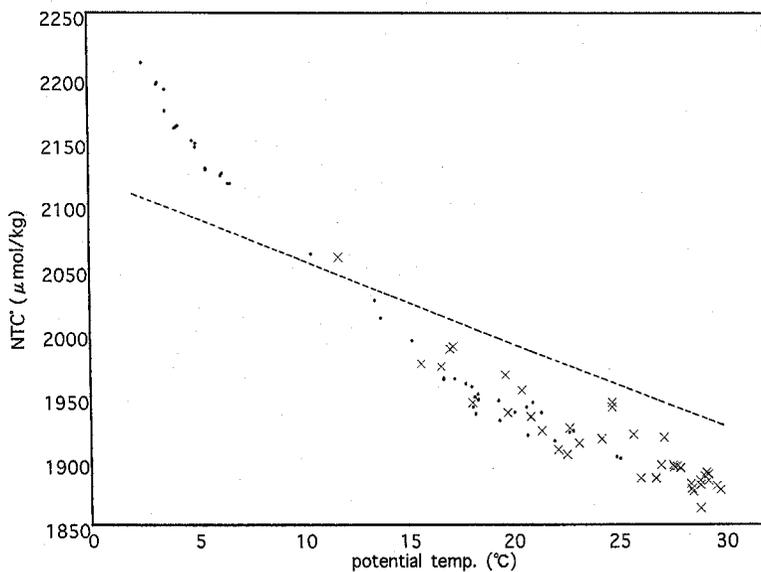


Fig. 16. The plot of NTC° versus potential temperature in water shallower than 100 m depth along 165°E section.

The solid dots and Xs show the data of KH93-2 and KH91-5, respectively. The dashed line shows the plot of NTC° obtained from the equation of Chen (1982a).

この式は、GEOSECSの夏期の表面水のデータを使ってChen (1982a) によって求められた式

$$\text{NTAsurf} = 2390 - 3.0 \theta \quad (5)$$

とは全く異なっている(参考までに(5)式の位置をFig. 14a中に直線で示す)。本研究では、(3')、(3'')式を表層のNTApreの計算式としてそのまま使用する。

Fig. 14bに、P2で得られたNTAとポテンシャル温度との関係を示すが、一番東部の3つの測点のデータを除けば、P2の表面水も、ほぼ全てが(3')式上に乗っていることがわかる。このことから(3')、(3'')式は、北太平洋の広い海域で使用可能であることが示唆される。

2. NTC° NTApreについては前節のように観測されたNTAsurfをそのまま使うことができたが、 NTC° については、現在得られる測定値そのものが人為起源炭素を含んでいるため、人為起源炭素の分布に関する何らかの補正を行う必要がある。従来の方法では、(4)式のように現在の NTCsurf から一定値を差し引いて NTC° とすることが一般的だったが、例えば大気中の二酸化炭素濃度が280-355 μatm に上昇した時の、対応する海水中の全炭酸の増加量は、実際には水温によって30-60 $\mu\text{mol/kg}$ の幅で変化する。そこで本研究では、現在の冬期表面水の fCO_2 の分布を求め、そこから一定値を引くことによって、産業革命当時の冬期表面水の fCO_2 (preindustrial fCO_2 , fC°)の分布を推定し、この fC° とNTApreから、 NTC° を計算で求める方法を採用した。

Fig. 15に、KH93-2の表層100m以浅で測定された全炭酸とアルカリ度から、それと平衡にある fCO_2 の値を、Dickson and Millero (1987)による炭酸の解離定数、Hansson (1973)によるほう酸の解離定数、Weiss (1980)による CO_2 のヘンリー定数を用いて計算し、密度に対してプロットしたものを示す。但しKH93-2のデータだけでは軽い方の密度のデータが足りないため、この図の作成に関してだけは、1991年に165°E沿いの観測を行ったKH91-5航海の炭酸系データ(Tsunogai *et al.*, 1993)も援用した。この図で明らかのように、 $\sigma_\theta = 25.20$ を中心として、 $23.80 < \sigma_\theta < 26.40$ の広い範囲に、大気に対して低い fCO_2 をもった水塊が存在しているのが分かる。この密度は、この海域では北太平洋亜熱帯モード水(STMW)に対応する。

STMWは、黒潮続流水が冬季に急激に冷却されることによって、密度が増加して沈み込み、形成されている(Bingham, 1992)。このように水塊の沈降直前に急激に表面水の温度が低下するので、水塊が沈降するまでの間に、大気海洋間の CO_2 の交換が水塊の CO_2 溶解度の増加を補償しきれず、その結果沈降時の水塊の fCO_2 が大気との平衡値から大きくずれるものと思われる。STMWの形成域以外でも、西部北太平洋の亜熱帯循環域の北端では、冬季の水温の低下によって、表面水の fCO_2 が290ppmにまで低下していることが観測によって示されている(Inoue *et al.*, 1995)。この観測からも、冬季の亜熱帯循環北部で表面から沈降する水塊があれば、その水塊は必ず大気よりも低い fCO_2 をもっていることが容易に推定できる。

Fig. 15から、現在の西部北太平洋の表面水(および、表面から離れた後まだ間もないと思われる水塊)の fCO_2 の分布を密度の一次式として表すと、次式の様になる。

$$\text{fC} \equiv 355 \quad (\sigma_\theta < 23.60) \quad (6a)$$

$$= 993.6 - 27.1 \sigma_\theta \quad (23.60 < \sigma_\theta < 25.20) \quad (6b)$$

$$= -882.6 + 47.1 \sigma_\theta \quad (25.20 < \sigma_\theta < 26.20) \quad (6c)$$

$$\equiv 355 \quad (26.20 < \sigma \theta) \quad (6d)$$

なお、**Fig. 15**では $26.20 < \sigma \theta$ の表面水の fCO_2 の値は大きくばらついてしまっており、表面水の fCO_2 が水塊ごとに大きく変動していることをうかがわせるが、その中央値はやはり355ppmなので、後の解析のために便宜上この値をとった。

現在の北太平洋における表面水の fCO_2 の季節変動の主な要因は、表面水温の季節変化と、生物活動による CO_2 の取り込みとである (Inoue *et al.*, 1995; Wong and Chan, 1991)。産業革命以前の北太平洋と現在とで、これら二つの変動パターンが同じであるという保証はない。特に表面水温の季節変化のパターンは、長い時間スケールの中では変動している可能性がある。このような不確定要素はあるものの、本研究では、北太平洋表面水の fCO_2 の、大気との非平衡のパターンは、産業革命以前と現在とでかわりがないことを仮定した。即ち、(6a) – (6d) 式をそれぞれ75ppm (355ppm – 280ppm) だけ平行に下げた式を、北太平洋の fC° を表す式として採用した。

$$fC^\circ \equiv 280 \quad (\sigma \theta < 23.60) \quad (6'a)$$

$$= 918.6 - 27.1 \sigma \theta \quad (23.60 < \sigma \theta < 25.20) \quad (6'b)$$

$$= -957.6 + 47.1 \sigma \theta \quad (25.20 < \sigma \theta < 26.20) \quad (6'c)$$

$$\equiv 280 \quad (26.20 < \sigma \theta) \quad (6'd)$$

(3'), (3'') のNTApreと(6'a) – (6'd)の fC° から計算した、現在の表面水のNTC $^\circ$ を、ポテンシャル温度に対してプロットしたものを**Fig. 16**に示す。これによりNTC $^\circ$ もまた、Chen (1982a) が使用した夏期のデータによる式 (図中に示す) とはかなり違った分布をしていることが分かる。

深層のNTApre, NTC $^\circ$

深層水のうち、充分深い水については $exTC=0$ と考えられるので、(2) 式は次のように変形できる。

$$NTC - 0.5NTA = k \times AOU + (NTC^\circ - 0.5NTApre) \quad (7)$$

ここでChen and Millero (1979) 型の計算で用いられているように、NTApre, NTC $^\circ$ をそれぞれポテンシャル温度の一次式で表せると仮定する。ただし現時点では、その一次式がある特定の海域の $f(a)$, $f(c)$ と同一であるかどうかはわからない。このとき、

$$NTC^\circ - 0.5NTApre = A \times \theta + B \quad (8)$$

従って、

$$NTC - 0.5NTA = k \times AOU + A \times \theta + B \quad (9)$$

ただし θ はポテンシャル温度、A, Bは定数係数である。(9) 式の左辺をAOUと θ で平面回帰することによって、NTApre, NTC $^\circ$ 各単独にはないけれども、NTC $^\circ - 0.5NTApre$ がどのような式になっているかを決定できる。

WOCE-P2の炭酸系データを用いて、各測点ごとに上記の平面回帰を行った結果を**Table 5**に示す。 $exTC$ の貫入深度は各測点で異なる可能性があるので、始めに各測点で(9) 式に $k=0.78$ (Chen and Millero, 1979; 他多数) を代入して

$$NTC - 0.5NTA + k \times AOU = A \times \theta + B \quad (9')$$

(9') 式の左辺を θ に対してプロットして (**Fig. 17**)、直線になる部分のデータだけを平面回

帰に使用した。各測点とも、だいたい $\sigma_{\theta} = 27.60$ の密度面以深のデータがこの基準に該当した。

Table 5. Results of regression for Eq. (9) \pm means 95% confidence limit

	avg	\pm
k	0.81	0.01
A	-8.53	0.93
B	981	2

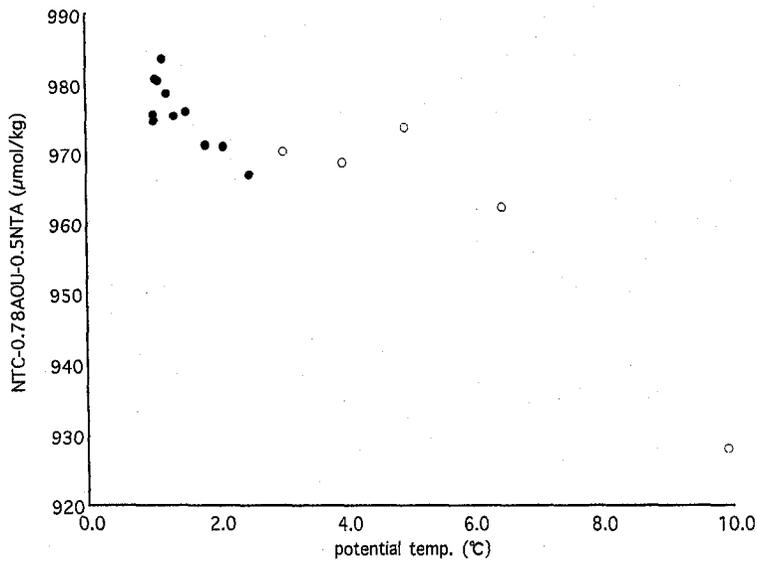


Fig. 17. An example of the plot of the left hand product of Eq. (9) versus potential temperature.

The data shown by solid circles are used for the calculation of Eq. (8).

AOU にかかる係数である k の値は 0.81 ± 0.01 で、Chen and Millero (1979) 以降広く使われている値である 0.78 ± 0.05 と誤差範囲で一致している。Brewer (1978) で使われている k の値は 0.768 であるが、この値は、レッドフィールド比 (Redfield *et al.*, 1963) による有機物の分解時の $-dC/dAOU$ をそのまま係数としたものだが、有機物の分解に伴う硝酸の放出によってアルカリ度に変化する効果や、深度によって分解される有機物の組成が違っていることを考慮すれば、やはりこの値は 0.78 になる (Broecker *et al.*, 1985)。そこで、 k

の値についてはChen and Millero (1979) と同じ0.78を使用することにする。平面回帰の結果得られた $A \times \theta + B$ の値は、 $-8.5 \theta + 981$ であった。即ち、

$$\text{NTC}^\circ - 0.5\text{NTApre} = -8.5 \theta + 981 \quad (8')$$

従って、 NTC° と NTApre に関する方程式がもう1本あれば、(8')式との連立方程式として NTC° と NTApre を求めることができる。この式として、 NTC° と NTApre から計算される深層水の $f\text{C}^\circ$ は270 ppmで一定であるという条件を採用した。すなわち、

$$f\text{C}^\circ \{\text{NTApre}, \text{NTC}^\circ\} \equiv 270 \quad (10)$$

但し(7)式中の炭酸の解離定数として Dickson and Millero (1987)、ほう酸の解離定数として Hansson (1973)、 CO_2 のヘンリー定数として Weiss (1980) を用いた。また産業革命当時の大気中の二酸化炭素分圧は $280 \mu\text{atm}$ であるが、北太平洋の深層水の年齢は大体1000年程度なので、1000年前の大気中二酸化炭素分圧の値である $270 \mu\text{atm}$ (Fige and White, 1995) を境界条件とした。8'), (10) 式を解いて得られる NTC° と NTApre の分布を Fig. 18 に示す。

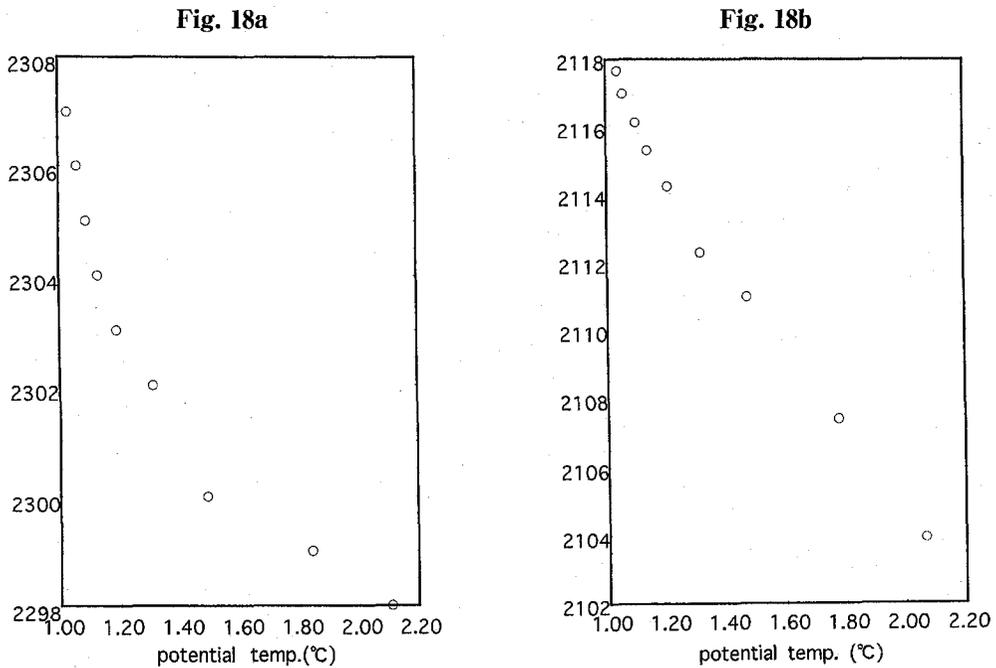


Fig. 18. An example of the plot of **a)** NTApre ($\mu \text{ eq./kg}$) and **b)** NTC° ($\mu \text{ mol/kg}$), respectively, versus potential temperature for the deep water of a P2 station.

改良された計算法のまとめ

以上の検討の結果をまとめると、北太平洋の各緯度・各水深のNTApre, NTC°の計算式は、Table 6の様になる。次にこのNTApre, NTC°の値を(2)式に代入して、水柱中のexTC(全人為起源炭素)の鉛直プロファイルを求めてみる。

Table 6. The equations for NTApre and fC° for each density band obtained in this study

	NTApre	fC°
$\sigma \theta < 23.60$	for all densities; $2309.4 - 0.97 \theta$ ($\theta \leq 16^\circ\text{C}$)	$\equiv 280$
$23.60 < \sigma \theta < 25.20$	$2376.3 - 5.43 \theta$ ($\theta > 16^\circ\text{C}$)	$= 918.6 - 27.1 \sigma \theta$
$25.20 < \sigma \theta <$		$= -957.6 + 47.1 \sigma \theta$
$25.60 < \sigma \theta < 27.20$	$= \frac{(25.60 - \sigma \theta) \times \text{fad} + (27.20 - \sigma \theta) \times \text{fas}}{(27.20 - 25.60)}$ fad = average (deep) fas = average (surf)	$= \frac{(\sigma \theta - 25.60) \times 270 + (27.20 - \sigma \theta) \times 248}{(27.20 - 25.60)}$
$27.20 < \sigma \theta$	NTC° - 0.5NTApre = $981 - 8.5 \theta$	$\equiv 270$

3.3 改良された計算式による全人為起源炭素の分布

鉛直プロファイル

KH93-2で観測された1測点について、前節の計算法で算出したexTCの鉛直プロファイルを図19aに示す。同じデータを用いて、Chen (1982)の計算式で計算したexTCの鉛直プロファイルも図中に点で示してある。

図からわかるように、本研究の計算式で得られるexTCの鉛直プロファイルは、Chen (1982)の計算式で得られるものとは全く違った分布を示す。Chen (1982)の計算式で計算したexTCは2000m以浅で有為な正值を持つものに対して、我々の計算法では1500m以深のexTCはほぼ0である。これ以深ではChen (1982)の計算式でも我々の計算式でもexTCは表面に向けて急激に増大していくが、ある深度までは我々の計算式による方がexTCは常に小さい値を示す。例えば水深1000mではChen (1982)の計算式によるexTCの値は $18 \mu\text{mol/kg}$ であるのに対して、本研究の算出法によるexTCは $10.3 \mu\text{mol/kg}$ で $7.7 \mu\text{mol/kg}$ ほど小さい。つまり、Chen (1982)の計算式では深層と表層のNTApreとNTC°に全く同じ式を用いているため、見かけ上これだけの大きさのexTCがよけいに見積もられているものと思われる。

このような傾向は深度が小さくなるにつれて解消されてきて、600m付近でChen (1982)の計算式によるのとほぼ同じexTCになり、これより浅い深度では逆に本研究の計算式の方が大きなexTCを与えるようになる。一番差が大きい水深200mの点($\sigma \theta = 25.23$)では、Chen (1982)の式によるexTCが $28 \mu\text{mol/kg}$ であるのに対して、本研究の計算式では $60.2 \mu\text{mol/kg}$ であって、Chen (1982)の式との差は $32 \mu\text{mol/kg}$ に達する。これは

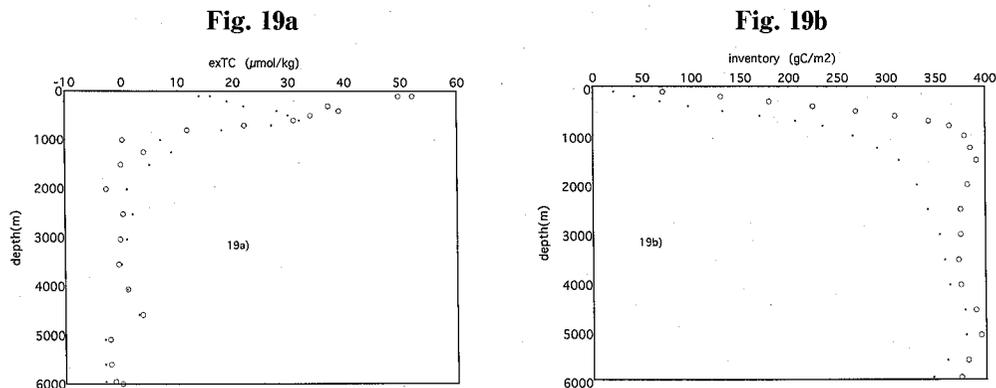


Fig. 19. a) Vertical profiles of exTC at WOCE-P2 Stn. K27 (165 °E, 30 °N) following the calculation scheme of Chen (1982a) (solid dot) and that of this work, respectively. b) Vertical profiles of the inventory of exTC at the same station of a) integrated from surface to the corresponding depth. Notations are the same as a).

STMWに相当する密度の ρ_{σ_t} が280ppmより小さいことを考慮に入れたためである。

各方式で計算されたこの測点のexTCのインベントリを、表面から積算してプロットすると**Fig. 19b**の様になる。海表面から海底まで積算したときのexTCの総量は、Chenの方式では466gC/m²、本研究の計算式では468gC/m²で、このケースでは、600m以深で我々の計算式の方が小さなexTCを与えることの効果と、それ以浅では我々の方が大きなexTCを与えることの効果とがほぼ相殺しあっている。従ってたとえ総量は同じであってもその分布はだいぶ違って、我々の計算式ではそのすべてが1500m以浅に蓄えられており、またその50%以上が400m以浅に蓄えられているのに対して、Chenの方式で計算した場合は1500m以深にまだ総量の7.5%が蓄えられており、また表面から積算したインベントリが総量の50%に達するのは、水深600mにおいてである。

exTCに対する比較のために、この測点で測定されたCFC-11（詳細はWatanabe *et al.*, 1997）の鉛直プロファイルを図**Fig. 20a**に示す。CFCの貫入深度は1400mで、本研究の計算法によるexTCの貫入深度（約1500m、**Fig. 19a**）と100mしか変わらない。またexTCの分布は水深200mを最大値としてあとは深度とともに指数関数的に減少していくのに対して、CFCの200mから800mまでの濃度の減少は非常に緩やかである。exTCの方がCFCよりはるかに早くから海にとけ込み始めている筈なのに、このようにCFCとexTCの中層での分布がほとんどかわらない、あるいはむしろCFCの方が大量に入り込んでいるように見えるのは、中層付近は水温が低いため、元々CFCの溶解度が大きくなっているのに対して、exTCの飽和量（大気のpCO₂が280 μatmから現在の355 μatmにあがったとき、その水塊が大気と平衡であれば対応して増えるであろう熱力学的な全炭酸の増加量）は逆に水温が

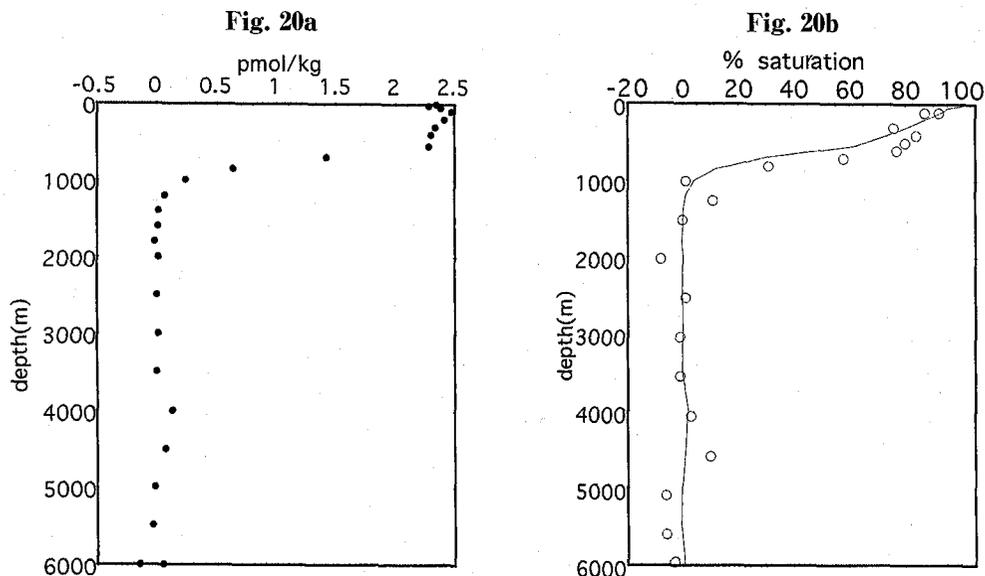


Fig. 20. a) The vertical profile of the concentration of CFC-11 at WOCE-P2 Stn. K27. b) The vertical profiles of the ratio of exTC (open circles) and CFC-11 (solid line), respectively, to each saturation value.

低いと小さくなるためである。例えば、**Fig. 19a**の測点の100m層（ポテンシャル温度＝19.99℃）の現在のexTCの飽和量は61.1 μ mol/kgであるが、この水塊の水温がもし5.00℃（これはこの測点の800m深のポテンシャル温度である）であれば、exTCの飽和量は39.0 μ mol/kgにおちる。この効果を補正するために、**Fig. 19a**の各層のexTCを、その飽和量に対するパーセンテージで表したものが**Fig. 20b**である。この図では同様にCFCについても、その実測値を、水温、塩分と、現在の大気中のCFC-11の分圧（270ppt）から計算される飽和量に対するパーセンテージ（% saturation, Tokieda *et al.*, 1996）にして示してある。

このようにして水温の影響を補正してしまえば、本研究の計算式によるexTCはCFCの分布と非常によく対応していることがわかる。表面から200mまでは、何らかの理由でexTCがCFCに比べて未飽和になっているが、水深200mから700mまでの間は、exTCの分布とCFCの分布はほとんど全く重なる。

これより深い700mから1500mまでは、exTCの方がCFCよりも補正後の存在量が大きくなっていく。水深1000mではCFCは現在の飽和量の5%しか存在していないのに対して、exTCは飽和量の16%存在している。これがexTCの方がCFCよりはるかに早くから海にとけ込み始めていることを反映している部分であると思われる。このことを逆に言えば、大気中のCFC分圧とCO₂分圧がほぼ並行に急激に増加してきた、1950年代以降に海洋中に吸収されたexTCやCFCは、この海域ではまだ700m以深にほとんど到達していないと考える

ことができる。非常に大雑把な見積もりとして、1950年から1994年までの間に700mだから、exTCは平均で16m/yの速度で海中に拡散して来ていることになる。このレートでいけば、産業革命直後に海洋中に吸収されたexTCは、いまごろ3000mよりも深いところにまで到達していなければならない。この貫入深度は、Chen (1982) の見積もりによるexTCの貫入深度のほうに近い (Fig. 19a)。但し3000mにまで到達しているとしても、それまでの間にexTCは非常に大きな希釈を受けているはずで、こうした計算による見積もりで、現在この深度にまで侵入しているexTCのシグナルを、測定誤差その他による雑音から分離できるとはおもえない。実際にはexTCはやはり本研究で得られた鉛直プロファイルに近い形で分布していて、1500m以深に拡散しているexTCはたしかに存在するものの、その濃度は希釈のために非常に小さく、我々の検出限界以下になっているものと考えられる。

北太平洋における全人為起源炭素の分布

Fig. 21a, Fig. 22aに、それぞれP2とKH93-2について、我々の方法で計算した、exTCの分布の断面図を示す。30°Nの東西断面 (Fig. 21a) 上のexTCの最大濃度は水深400m以浅の層にあって、40–50 μ mol/kgの範囲で斑にexTCが分布している。40 μ mol/kgの等濃度線はほぼ全ての経度で水深300–400mの範囲に位置しているが、これより深い水深では等濃度線は西部で深く、東部にいくにつれて浅い水深に位置するようになる。例えば20 μ mol/kgの等濃度線は、170°E以西ではほぼ水深800m付近にあるが、それより東では、東に行くにつれて緩やかに浅くなり、170°W付近では水深600mに位置する。それより東では、この等濃度線は更に東に行くにつれて急激に浅くなっていき、太平洋の東端では水深400mにこの等濃度線は位置する。exTCの値が全炭酸の測定誤差と同じ大きさになる3 μ mol/kgの線を、exTCの検出しうる最大深度とすると、この深さは150°E–160°Eで最大で、1300–1200mである。この等濃度線も東に行くにつれて浅い位置になり、140°W付近で900m、これより東では急激に浅くなって、東端では600mがexTCの最大貫入深度となった。

注目すべきなのは、こうした等濃度線の分布のパターンは、この断面における等密度面の分布とほとんど同一であるということである。実際に $\sigma_\theta > 25.0$ の全ての密度面において、30°Nの断面上での等密度面上のexTCの変化は、大きくても10 μ mol/kg程度でしかなかった (data not shown)。例えば30°N断面における $\sigma_\theta = 26.2$ の密度面が位置する水深は、130°Eの600mから120°Wの200mまでほぼ直線的に変化している (Fig. 12) が、Fig. 21aではほぼこの水深にそって30 μ mol/kgの等濃度線が分布しており、密度面上の東西の濃度変化は殆ど見られない。前章で述べたように、 $25.60 \leq \sigma_\theta < 26.20$ の密度帯では、1973–1994の21年間に蓄積された人為起源炭素量に東西で有為な差があったから、このことと先ほどのべた30 μ mol/kgのexTC等濃度線の分布は簡単には同時に説明できない。北太平洋のここ20年ほどの人為起源炭素の輸送過程は、産業革命以降現在までの平均的な輸送過程と多少異なっている可能性があるかもしれない。

このFig. 21aの濃度分布を各点で鉛直方向に積分して求めた、30°N線上のexTCのカラムインベントリの分布をFig. 21bに示す。濃度の断面図からは、exTCの分布は東西に滑らかに変化しているような印象を受けたが、exTCのインベントリについては、180°E以西、

Fig. 21a

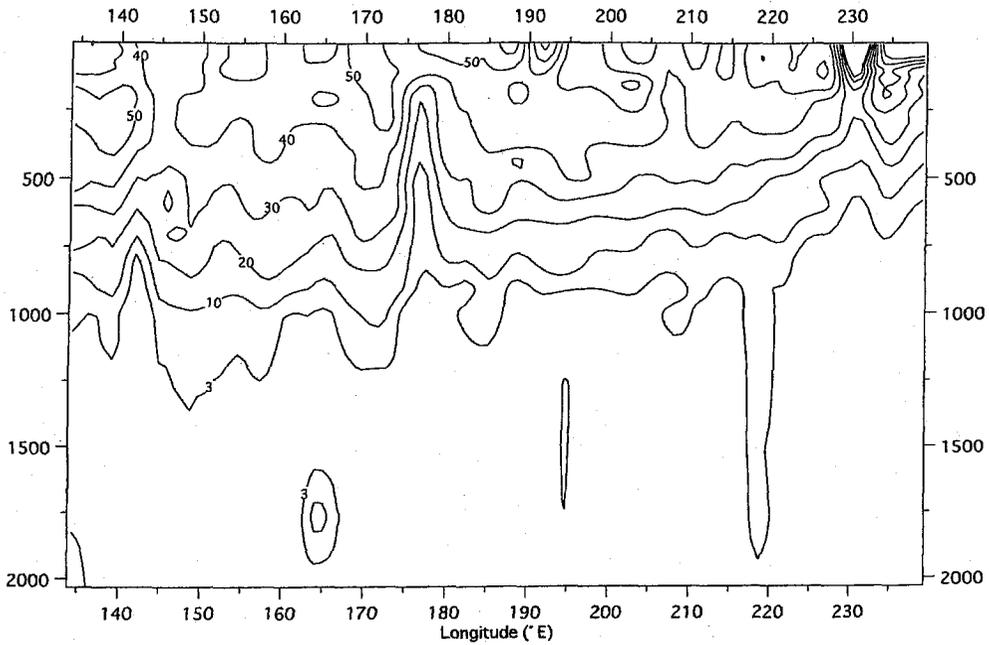


Fig. 21b

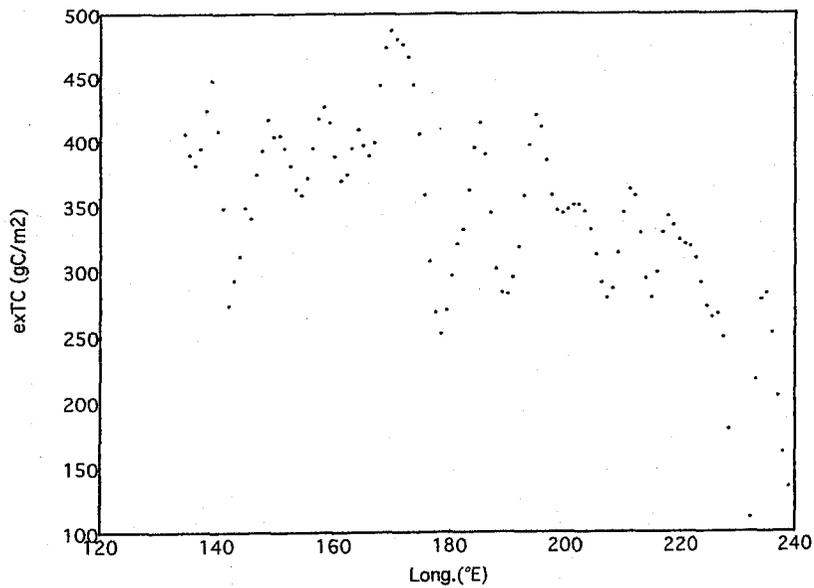


Fig. 21. a) Distribution of exTC along WOCE - P2 section (μ mol/kg). b) Column inventory of exTC along WOCE - P2 section.

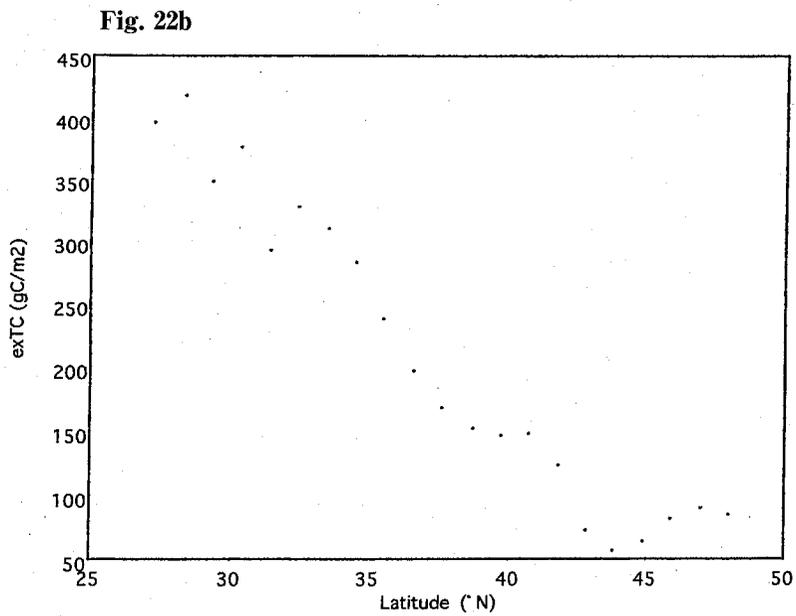
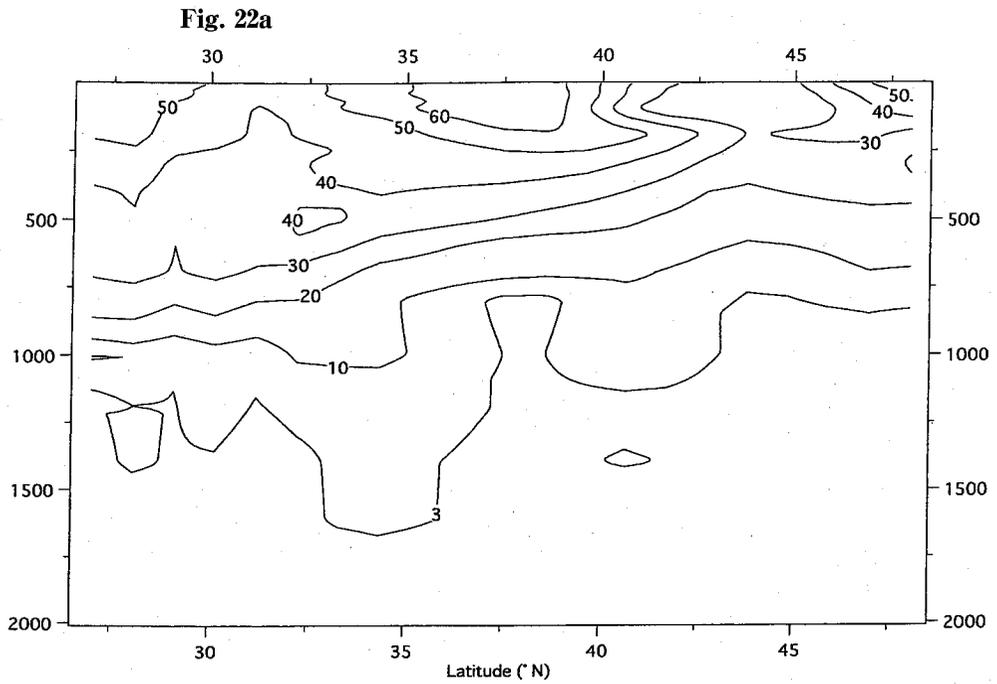


Fig. 22. a), b) Same as **Figs. 21a)** and **21b)**, respectively, along KH93-2 section.

180°E-140°W, それ以東, の3つの区間ごとに大きく分かれている。それぞれの区間のexTCのカラムインベントリの平均値は, それぞれ $386 \pm 56 \text{gC/m}^2$, $337 \pm 39 \text{gC/m}^2$, $250 \pm 56 \text{gC/m}^2$ である。180°E以西と180°E-140°Wの間の現存量の差はそれほど大きくないと考えれば, 現存量については第2章の結果と同じく, 北太平洋亜熱帯域の140°W以西の広い範囲でほぼ一定の, 非常に大きな人為起源炭素の蓄積が起こっていることが結論できる。

一方165°E上の南北断面 (Fig. 22a) では, 海表面におけるexTCの濃度は, 先述のように水温に対応しており, 33°N以南では $50 \mu \text{mol/kg}$ を越えていたのが, 緯度とともに次第に低下して, 41°N付近では $30 \mu \text{mol/kg}$ になる。但しこの後, 46°N以北で再び表面水のexTCが増加している (48°Nで $38 \mu \text{mol/kg}$) のは, 原因はよく分からないが気になることである。各濃度の等濃度線は全て南に行くにつれてその深度を増していくが, この場合も, 深度変化のパターンはこの海域における等密度面の分布とほとんど同じである。

exTCの最大貫入深度は48°Nで300mであるが, その後南に向けて直線的に深度を増して, 27°Nでは1200mに達する。この断面図から求めたカラムインベントリを求めると (Fig. 22b), 43°N以北では $75 \pm 13 \text{gC/m}^2$ でしかなかったインベントリが, 南に下がるにつれて急激に増加してくるのがよくわかる。30°Nでのインベントリは 377gC/m^2 でP2で得られた結果とほぼ等しく, 更に南の28°Nではインベントリは 418gC/m^2 に達する。このことは, 北太平洋亜熱帯域は人為起源炭素の非常に大きなリザーバーであるが, 北太平洋亜寒帯域は, リザーバーとしては殆ど機能していないことを示している。言い換えれば, 北太平洋亜寒帯域の表面から鉛直混合によって直下の中深層に運ばれる人為起源炭素の量は, 等密度面に沿って亜熱帯域に運ばれていく量に比べて非常に少ない。このことは決して人為起源炭素の循環に関する北太平洋亜寒帯域の重要性を下げるものではなく, 亜熱帯域に蓄積される人為起源炭素の採り入れ口としての亜寒帯域の重要性については, また別に議論する必要がある。

3.4 まとめ

本章で改良したback-calculation法によって, 産業革命以降現在までの間に北太平洋中に吸収された全人為起源炭素量 (exTC) の分布が新たに見積もられた。この分布の主な特徴は以下の通りである。

- 1) 30°N線上の断面では, exTCの貫入深度は150°E-160°Eで最大値 (1300-1200m) を示し, この後東に行くにつれて浅くなって140°W付近で900m, 東端では600mであった。
- 2) 中深層におけるexTCの等濃度線はポテンシャル密度の等密度線とほぼ平衡に分布しており, 等密度面上のexTC濃度の東西方向の変化は, $25.60 \leq \sigma_\theta < 26.20$ の密度帯でも殆ど見られなかった。このことは第2章で扱ったここ21年間の人為起源炭素の分布と多少異なる。
- 3) 30°N線上の人為起源炭素の現存量の分布は, 180°E以西, 180°E-140°W, それ以東, の3つの区間ごとに大きく分かれ, それぞれ $386 \pm 56 \text{gC/m}^2$, $337 \pm 39 \text{gC/m}^2$, $250 \pm 56 \text{gC/m}^2$ であった。
- 4) 165°E線上の断面では, 表面水のexTCは水温によく対応して変化していた。また中深層の分布は, 30°N線上と同様に等密度面上で大きな変化が無かった。

- 5) 30° N線上のexTCの現存量は、28° Nでは418gC/m²の非常に大きな値をとるが、緯度が上がるにつれて直線的に急激に減少し、43° N以北では75±13gC/m²でしかなかった。

第4章 総括

1章から3章までの各章において、それぞれ独立に、既に述べてきたような様々な知見が得られた。さらにこれらの知見を総合することによって、本研究全体として、以下の様な知見を得ることができる。

1) 北太平洋における人為起源炭素の蓄積量とその地理的分布

Tsunogai *et al.* (1993) によって北太平洋亜熱帯域西部で観測された、最近の約20年間における水柱中全炭酸現存量の急激な増加 (7gC/m²/y) は、北太平洋亜熱帯域広い範囲で一般的な現象であることが、ここ20年間に観測された炭酸系データの比較からも(2章)、改良されたback-calculation法による全exTCの分布からも(3章)、確認された。これは北太平洋亜熱帯域が人為起源炭素の非常に大きなリザーバーになっていることを証明する、非常に重要な知見である。

ただし、緯度方向には人為起源炭素の蓄積量に大きな変化があり、北太平洋の亜寒帯域と亜熱帯域とでは、蓄積量に実に8倍ほどの差があることが、改良されたback-calculation法によるexTCの分布(3章)から明らかになった。従って、海洋全体として的人為起源炭素の吸収量を明らかにするためには、今後様々な海域で得られるであろう高精度の炭酸系データセットを解析して、海洋中の人為起源炭素蓄積量の細かいマッピングを行うことが重要である。

2) 時間スケールによる、北太平洋の人為起源炭素蓄積量の違い

本研究では、1973-1994年の21年間(2章)と、産業革命以降現在まで(3章)の、二つの時間スケールで人為起源炭素の蓄積量を求めた。この結果、1973年から1994年までの21年間に新たに加わった人為起源炭素の分布では、北緯30度線上の水柱中に、170° W以西では $\sigma_{\theta}=25.60$ 、170° W以东では $\sigma_{\theta}=26.20$ の密度面以浅の水中で、この期間の大気中pCO₂の増加に平衡する分量の全炭酸の増加が観測された。これは少なくとも $25.60 < \sigma_{\theta} < 26.20$ の各密度面上では、この21年間に新たに加わった人為起源炭素量に、東西で差があることを意味する。ところが、改良したback-calculation法により求められた30° N線上の全人為起源炭素量(exTC)の分布では、上記の密度帯を含めほぼ全ての密度面上で、東西方向の変化は僅かだった。

北太平洋の中深層へ的人為起源炭素の輸送経路が、産業革命以降現在まで常に一定だったと仮定すると、このような、ここ21年間の全炭酸増加量とexTC全体の分布のパターンの違いは説明できない。本研究で得られた二つの時間スケールにおける知見を同時に説明するためには、北太平洋の中深層へ人為起源炭素を輸送している、各輸送経路の寄与率が、長い時間スケールでは変化している必要がある。

緒論で述べたように、北太平洋では1975年頃を境として、海洋表層の循環や水塊特性(SSTなど)、更には海洋生態系に顕著な変動があったことが報告されている(Trenberth

and Hurrell, 1994; Venrick *et al.*, 1987; Brodeur and Ware, 1992; Mcfalane and Beamish, 1992; Beamish and Bouillon, 1993; Polovina *et al.*, 1995; Roemmich and McGowan, 1995.)。この中で、北太平洋の冬期混合層の厚さや表面水温に、顕著な変動があったことも報告されており (Polovina *et al.*, 1995), またSTMW形成量にも大きな違いがあったことが報告されている (Yasuda and Hanawa, 1997)。これらの現象は、北太平洋亜熱帯域の垂表層 ($25.60 < \sigma_{\theta} < 26.20$) への、鉛直混合による人起源炭素の輸送量やその分布が、1975年以降とそれ以前とで大きく違っているだろうことを強く示唆する。この現象が、1973-94年に吸収された人為起源炭素の分布パターンと全exTCの分布パターンが違うことを説明する鍵になるかもしれない。

従来の人為起源炭素の実測的研究では、使用できるデータの精度や空間的分解能の制限から、海洋中の人為起源炭素の平均的な蓄積速度については議論できても、その蓄積速度の海域的な違いや時間スケールによる違いは、せいぜいexTCの貫入深度について (Chen *et al.*, 1986; Chen, 1993) 行われた他は、殆ど議論することが不可能だった。1), 2) で議論したような、人為起源炭素の吸収速度の海域的・年代的な変化に関する知見は、炭酸系データの精度の飛躍的な上昇と、解析法の精緻化によって、本研究で初めて得ることができたものである。従って得られた知見はまだ甚だ断片的なものであり、ここから北太平洋における人為起源炭素の循環の全体的な像を得るところまでには至らなかった。

WOCE/JGOFSを始めとする、本研究と同様な精度の炭酸系データセットが今後公表されてくれば、それらから得られる知見によって、人為起源炭素の吸収速度の海域的・年代的な変化に関するより深い議論が可能になると期待される。

謝 辞

本稿は北海道大学審査学位論文である。本研究を遂行するにあたり終始御指導御助言を賜った、北海道大学水産学部角皆静男教授に謹んで感謝の意を表す。

また本論文をまとめるにあたり、御意見ならびに御校閲を賜った北海道大学水産学部松永克彦教授、ならびに北海道大学院地球環境科学研究科乗木新一郎教授、同渡辺修一助教授に謹んで感謝の意を表す。

本研究において、KH93-2航海の炭酸系観測は、北海道大学の荒巻能吏、大槻晃久、中村純也、WOCE-P2の炭酸系観測は、北海道大学の奥田耕三、東海大学の仁科文子の諸氏との共同で行われた。上記の方々を始め、観測にあたり多大なご協力を頂いた東大海洋研白鳳丸、水産庁開洋丸および北海道大学練習船おしよる丸の船長・乗組員諸氏・乗船研究者諸氏に謹んで感謝の意を表す。特にWOCE-P2航海においては、筆者の乗船にあたり、東海大学海洋学部の深沢理郎教授、中央水産研究所の奥田邦明博士の両氏に多大なご助力を頂いた。

本研究を通じて様々な科学的御助言を頂いた、北海道大学院地球環境科学研究科の田中教幸助教授、成田尚史助手、東京大学理学部の安田一郎助教授、通産省資源環境技術総合研究所の原田晃博士、渡辺豊博士、ならびに中央水産研究所海洋生産部、北海道大学水産学部分析化学研究室および北海道大学院地球環境科学研究科物質循環研究室の研究室諸氏に、謹んで感謝の意を表す。

文 献

- Beamish R. J. and D. R. Bouillon, 1993: Pacific salmon production trends in relation to climate. *Can. J. Fish. Aqu. Sci.*, **50**, 1002–1016.
- Bingham F. M., 1992: Formation and spreading of Subtropical Mode Water in the North Pacific. *J. Geophys. Res.*, **97**, 11177–11189.
- Brewer P. G., 1978: Direct observation of the oceanic CO₂ increase. *Geophys. Res. Lett.*, **5**, 997–1000.
- Brodeur R. D. and D. M. Ware, 1992: Long-term variability in zooplankton biomass in the subarctic Pacific Ocean. *Fish. Oceanogr.*, **1**, 32–38.
- Broecker W. S., D. W. Spencer and H. Craig, 1982: *Geosecs Pacific Expedition, Vol.3, Hydrographic Data 1973–1974*. Washington D. C: National Science Foundation, 137pp.
- Broecker W. S., T. Takahashi and T. H. Peng, 1985: *Reconstruction of past atmospheric CO₂ contents from the chemistry of the contemporary ocean: an evaluation*. U.S. Department of Energy. DOE/OR-857.
- Chen C.-T. A., 1982a: Oceanic penetration of excess CO₂ in a cross section between Alaska and Hawaii. *Geophys. Res. Lett.*, **2**, 117–119.
- Chen C.-T. A., 1982b: On the distribution of anthropogenic CO₂ in the Atlantic and Southern oceans. *Deep-Sea Res.*, **29**, 563–580.
- Chen C.-T. A., 1993: Anthropogenic CO₂ distribution in the North Pacific Ocean. *J. Oceanogr.*, **49**, 257–270.
- Chen C.-T. A., E. P. Jones and K. Lin, 1990: Wintertime total carbon dioxide measurements in the Norwegian and Greenland seas. *Deep-Sea Res.*, **37**, 1455–1473.
- Chen C.-T. A. and F. J. Millero, 1979: The gradual increase of oceanic carbon dioxide. *Nature*, **277**, 205–206.
- Chen C.-T. A. and R. M. Pytkowicz, 1979: On the total CO₂-titration alkalinity- oxygen system in the Pacific Ocean. *Nature*, **281**, 362–365.
- Chen C.-T. A., M. R. Rodman, C. L. Wei and E. J. Olson, 1986: *Carbonate chemistry of the North Pacific Ocean*. U.S. Department of Energy. DOE/NBB-0079.
- Chen C.-T. A., S.-L. Wang and A. S. Bychkov, 1995: Carbonate Chemistry of the Sea of Japan. *J. Geophys. Res.*, **100**, 13737–13745.
- Ciais P., P. P. Tans, J. W. C. White, M. Trolier, R. J. Francey, J. A. Berry, D. R. Randall, P. J. Sellers, J. G. Collatz and D. S. Schimel, 1995: Partitioning of ocean and land uptake of CO₂ as inferred by ¹³C measurements from the NOAA Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Global Air Sampling Network. *J. Geophys. Res.*, **100**, 5051–5070.
- Craig H., W. S. Broecker and D. W. Spencer, 1981: *Geosecs Pacific Expedition, Vol.4, Sections and Profiles*. Washington D. C: National Science Foundation, 251pp.
- Culberson C., R. M. Pytkowicz and J. E. Hawley, 1970: Seawater alkalinity determination

- by the pH method. *J. Mar. Res.*, **23**, 15–21.
- Dickson A. G., 1993: pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep-Sea Res.*, **40**, 107–118.
- Dickson A. G. and F. J. Millero, 1987: A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep-Sea Res.*, **34**, 1733–1743.
- DOE, 1994: *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water; ver. 2*. Edited by A. G. Dickson and C. Goyet. ORNL/CDIAC-74.
- Feely R. A., C. M. Slansky and R. Wanninkhof, 1996: Stepwise regression analysis of dissolved inorganic carbon and hydrographic data in the Northeast Pacific Ocean. *Caribbean J. Sci.*, **32**, 295.
- Figge R. A. and J. W. C. White, 1995: High-resolution Holocene and late glacial atmospheric CO₂ record: Variability tied to changes in thermohaline circulation. *Global Biogeochem. Cycle*, **9**, 391–403.
- 深沢理郎, 1992: 海の中の大きな対流. *科学*, **62**, 616–624.
- Gran G., 1952: Determination of the equivalence point in potentiometric titrations, 2. *Analyst*, **77**, 661–671.
- Hansson I., 1973: A new set of constants for carbonic acid and boric acid in seawater. *Deep-Sea Res.*, **20**, 461–478.
- Inoue H. Y., H. Matsueda, M. Ishii, K. Fushimi, M. Hirota, I. Asanuma and Y. Takasugi, 1995: Long-term trend of the partial pressure of carbon dioxide (pCO₂) in surface waters of the western North Pacific, 1984–1993. *Tellus*, **47B**, 375–519.
- IPCC, 1996: *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*. Edited by J. T. Houghton, L. G. M. Filho, B. A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg and K. Maskell. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 572pp.
- Johnson K. M., A. E. King and J. M. Sieburth, 1985: Coulometric TCO₂ analyses for marine studies; an introduction. *Mar. Chem.*, **16**, 61–82.
- Kanamori S. and H. Ikegami, 1982: Estimate on absorbed amount of CO₂ from atmosphere to seawater. *Chikyukagaku (Geochemistry)*, **16**, 99–105. (in Japanese.)
- Karl D. M. and G. Tien, 1997: Temporal variability in dissolved phosphorus concentrations in the subtropical North Pacific Ocean. *Mar. Chem.*, **56**, 77–96.
- Keeling C. D., R. B. Bacastow, A. E. Bainbridge, C. A. E. Jr., P. R. Guenther, L. S. Waterman and J. F. S. Chin, 1976: Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa Observatory, Hawaii. *Tellus*, **28**, 538–551.
- Keeling C. D., S. C. Piper and M. Heimann, 1989: A three-dimensional model of atmospheric CO₂ transport based on observed winds, 4, Mean annual gradients and interannual variations. p. 305–363. In "*Aspects of Climate Variability in the Pacific and the Western Americas*" (ed. by D. H. Peterson), AGU, Washington, D.C.
- Komhyr W. D., R. H. Gammon, T. B. Harris, L. S. Waterman, T. J. Conway, W. R. Taylor

- and K. W. Thoning, 1985: Global Atmospheric CO₂ distribution and variations from 1968–1982 NOAA/GMCC CO₂ flask sample data. *J. Geophys. Res.*, **90**, 5567–5596.
- Kroopnic P. M., 1985: The distribution of ¹³C of [•]TCO₂ in the world oceans. *Deep-Sea Res.*, **32**, 57–84.
- Lyman J., 1956. Buffer mechanism of seawater. Ph D. Thesis, Univ. of California, LA.
- Maier-Reimer E. and K. Hasselmann, 1987: Transport and strage of CO₂ in the ocean–An inorganic ocean-circulation cycle model. *Clim. Dyn.*, **2**, 63–90.
- McFarlane G. A. and R. J. Beamish, 1992: Climatic influence linking copepod production with strong year-classes in sablefish, *Anoplopoma fimbria*. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **49**, 743–753.
- Mehrbach C., C. H. Culberson, J. E. Hawley and R. M. Pytkowicz, 1973: Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.*, **18**, 897–907.
- Nishino S. and S. Minobe, 1998: Modeling of a thermohaline process with the theory of potential vorticity homogenization. *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. VII*, **11**, 479–499.
- 小椋恒夫, 角皆静男, 1995: 海水中の全炭酸測定のための標準化手法の開発. *日本海洋理工学会誌*, **1**, 104–107.
- 小椋恒夫, 渡辺修一, 角皆静男, 1991: クーロメーターを用いた海水中の溶存無機炭素の測定. 北海道大学水産学部卒業論文.
- Ono T., S. Watanabe and S. Tsunogai, 1992: Increase in total carbonate in seawater in this 18 years observed in the western North Pacific. proceedings in *International Symposium on Global Change (IGBP)*, Tokyo, p.27–29.
- 小椋恒夫, 渡辺修一, 角皆静男, 1993: 人類活動による海洋の炭素循環の時間的变化に関する研究. 北海道大学水産学部修士論文.
- Ono T., S. Watanabe, T. Fukazawa and S. Tsunogai, 1996: An improved calculation scheme of excess total carbonate dissolved in the North Pacific. *Caribbean J. Science*, **32**, 313–331.
- Ono T., S. Watanabe, K. Okuda and M. Fukasawa, 1998: Distribution of total cabonate and related properties in the North Pacific along 30N. *J. Geophys. Res.*, **103**, 30873–30883.
- Poisson A. and C.-T. A. Chen, 1987: Why is there little anthropogenic CO₂ in the Antarctic Bottom Water? *Deep-Sea Res.*, **34**, 1255–1275.
- Polovina J. J., G. T. Mitchum and G. T. Evans, 1995: Decadal and basin-scale variation in mixed layer depth and the impact on biological production in the Central and North Pacific, 1960-88. *Deep-Sea Res.*, **42**, 1701–1716.
- Redfield A. C., B. H. Ketchum and F. A. Richards, 1963: The influence of organisms on the composition of seawater. p. 26–77. In *"The Sea"* (ed. by M. H. Hill), Interscience, New York.
- Roemmich D. and J. McGowan, 1995: Climatic warming and the decline of zooplankton in the California Current. *Science*, **267**, 1324–1326.

- Sarmiento J. L., J. C. Orr and U. Siegenthaler, 1992: A perturbation simulation of CO₂ uptake in an oceanic general circulation model. *J. Geophys. Res.*, **97**, 3621–3645.
- Shiller A. M. and J. M. Gieskes, 1985: Processes affecting the oceanic distributions of dissolved calcium and alkalinity. *J. Geophys. Res.*, **85**, 2719–2727.
- Suga T. and K. Hanawa, 1990: Mixed-layer climatology in the northwestern part of the North Pacific subtropical gyre and the formation area of Subtropical Mode Water. *J. Mar. Res.*, **48**, 543–566.
- Suga T. and K. Hanawa, 1995: The Subtropical Mode Water circulation in the North Pacific. *J. Phys. Oceanogr.*, **25**, 958–970.
- Suga T., Y. Takei and K. Hanawa, 1997: Thermostat distribution in the North Pacific Subtropical Gyre: The Central Mode Water and Subtropical Mode Water. *J. Phys. Oceanogr.*, **27**, 140–151.
- Takahashi T., J. Olafsson, J. G. Goddard, D. W. Chipman and S. C. Sutherland, 1993: Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans: A comparative study. *Global Biogeochem. Cycles*, **7**, 843–878.
- Talley L. D., 1985: Ventilation of the subtropical North Pacific: The shallow salinity minimum. *J. Phys. Oceanogr.*, **15**, 633–649.
- Talley L. D., 1988: Potential vorticity distribution in the North Pacific. *J. Phys. Oceanogr.*, **18**, 89–106.
- Tans P. P., I. Y. Fung and T. Takahashi, 1990: Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget. *Science*, **247**, 1431–1438.
- Tokieda T., S. Watanabe and S. Tsunogai, 1996: Chlorofluorocarbons in the western North Pacific in 1993 and formation of North Pacific Intermediate Water. *J. Oceanogr.*, **52**, 475–490.
- Trenberth K. E. and J. W. Hurrell, 1994: Decadal atmosphere-ocean variations in the Pacific. *Clim. Dyn.*, **9**, 303–319.
- Tsunogai S., T. Ono and S. Watanabe, 1993: Increase in total carbonate in the western North Pacific water and a hypothesis on the missing sink of anthropogenic carbon. *J. Oceanogr.*, **49**, 305–315.
- Tsunogai S., S. Watanabe, M. Honda and T. Aramaki, 1995: North Pacific Intermediate Water studied chiefly with radiocarbon. *J. Oceanogr.*, **51**, 519–536.
- Van Scoy K. M. V., R. A. Fine and H. G. Ostlund, 1991: Two decades of mixing tritium into the North Pacific Ocean. *Deep-Sea Res.*, **38**, 171–190.
- Venrick E. L., J. A. McGowan, D. A. Cayan and T. L. Hayward, 1987: Climate and Chlorophyll a: Long-term trends in the central North Pacific Ocean. *Science*, **238**, 70–72.
- Wallace D. W. R., 1995: *Monitoring global ocean carbon inventories*. Ocean Observing System Development Panel. 5., Texas A&M University, 54pp.
- Watanabe Y. W., T. Kitao, K. Goto and K. Harada, 1997: Potential uptake of excess CO₂ in

- the North Pacific studied with CFC-11 and alkalinity. *Mar. Chem.*, (in press.)
- 渡辺康憲, 渡辺修一, 角皆静男, 1983: アルカリ度を主な研究手段とする海洋の化学的研究. 北海道大学水産学部博士論文.
- Weiss R. F., 1974: Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.*, **2**, 203-215.
- Wong C. S. and Y.-H. Chan, 1991: Temporal variations in the partial pressure and flux of CO₂ at ocean station P in the subarctic northeast Pacific Ocean. *Tellus*, **43B**, 206-223.
- Yasuda I., K. Okuda and Y. Shimizu, 1996: Distribution and modification of North Pacific Intermediate Water in the Kuroshio-Oyashio interfrontal zone. *J. Phys. Oceanogr.*, **26**, 448-465.
- Yasuda T. and K. Hanawa, 1997: Temporal variability of the thermal structure in the North Pacific. Part 1: Decadal change. *J. Phys. Oceanogr.*, **27**, 858-870.