

北極海の海洋酸性化

川合 美千代*・張 圓 昕

(2019年4月11日受付, 2019年8月14日受理)

Arctic Ocean Acidification

Michiyo YAMAMOTO-KAWAI and Yuanxin ZHANG

Department of Ocean Sciences, Tokyo University of Marine Science and Technology

4-5-7 Konan, Minato, Tokyo 108-8477, Japan

* Corresponding author: michiyo@kaiyodai.ac.jp

Arctic Ocean is considered especially vulnerable to ocean acidification. Here we summarize current understandings of reasons of the vulnerability, state and future perspective of the ocean acidification in the Arctic Ocean, with an emphasis on regional variability. In general, Arctic Ocean has low calcium carbonate saturation state (Ω) and low pH buffer capacity to added carbon dioxide, because of its low temperature and dilution by various freshwater sources. In coastal shelf area, local physical and biogeochemical processes, such as river discharge and high biological activity, characterize Ω and pH in each region. Recent climate change is affecting each of these processes, to complicate ocean acidification in the Arctic Ocean. Despite the increasing attention, long-term observations are still insufficient for most part of the Arctic Ocean. Understanding and monitoring of Arctic Ocean would provide much knowledge about biogeochemical consequences of ocean acidification and concurrent climate change, in order to better predict future of our ocean.

Key words: Ocean acidification, Arctic Ocean, calcium carbonate saturation, pH

1. 海洋酸性化

人為起源二酸化炭素の排出が始まって以来, 海洋はその20–30%を吸収し, 地球温暖化の抑制に貢献してきた (Le Quéré *et al.*, 2018)。一方で, 海洋による二酸化炭素吸収は海洋の酸性化という別の問題を引き起こしている。二酸化炭素が海水に溶けるとそのほとんどが炭酸水素イオン (HCO_3^-) と水素イオン (H^+) に解離する (式(1))。海水の緩衝作用により, 生じた H^+ の大部分は炭酸イオン (CO_3^{2-}) やホウ酸イオンなどとの反応によって消費される (式(2))。



しかし, 生じた H^+ がすべて消費されるわけではない

ので, pHは若干低下する。産業革命以降, 人為起源二酸化炭素の溶入によって海洋表層のpHは徐々に低下し続けており, これまでに全球平均値で0.1以上低下している (e.g., Orr *et al.*, 2005)。このような長期にわたる海水のpHの低下を「海洋酸性化」と呼ぶ。海洋酸性化は, pHの低下と同時に海水中の溶存二酸化炭素 ($\text{CO}_{2\text{aq}}$) 濃度の増加, 炭酸イオン濃度の減少, 全炭酸濃度 (溶存二酸化炭素, 炭酸水素イオン, 炭酸イオンの濃度の総和) の増加などのさまざまな変化を引き起こし, 生物の生理生態や金属のスペシエーションなど, さまざまな方面に影響を与えることが知られている (日本海洋学会, 2017; 廣瀬, 2019)。このため, pHの低下と同時に起こる諸問題を総合して「海洋酸性化問題」として扱われている。

酸性化問題の中でも強く懸念されているのが, 海洋生物への影響, 特に, 石灰化生物への影響である。炭酸イオン濃度の減少により海水の炭酸カルシウム飽和度 (Ω , 式(3)) が低下し, 炭酸カルシウムの殻や骨

* 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

格が作りにくくなるからである。

$$\Omega = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/K'_{\text{sp}} \quad (3)$$

式(1)の K'_{sp} は炭酸カルシウムの溶解度積であり、水温・塩分・水圧の関数である (Mucci, 1983)。 Ω が1を下回ると海水は炭酸カルシウムに対して未飽和となり、炭酸カルシウムは海水中に溶解し始める。さまざまな研究の結果、酸性化による Ω の低下は、石灰化生物に対して、石灰化速度の低下、成長率や生残率の低下など、総じて負の影響を与えることが明らかになっている (e.g., Kroeker *et al.*, 2013)。海洋生物が生成する炭酸カルシウムのうち、アラゴナイト(霰石)はカルサイト(方解石)よりも溶けやすいため、サンゴや翼足類、貝の幼生など、アラゴナイトをもつ生物への影響が特に危惧されている。なお、同じ海水におけるカルサイト飽和度(Ω_{ca})はアラゴナイトの飽和度(Ω_{ar})の1.5倍ほど高い (Mucci, 1983)。以上のような、海洋酸性化に関連する、海洋への二酸化炭素取り込み、二酸化炭素に関わる溶液化学、酸性化の現状や生物影響に関する基本的な内容については、日本語の書籍(日本海洋学会, 2017)にもまとめられているので、参照いただきたい。また、より専門的な二酸化炭素溶液化学については、Zeebe and Wolf-Gladrow (2001)に詳しい。

2000年代初めに海洋酸性化が世界的に注目され始めたころ、全球海洋におけるpHや Ω の分布を示す図の中で、北極海はデータの無い「空白域」であった (Feely *et al.*, 2004; Royal Society, 2005)。将来予測においても北極海は計算に含まれず、世界で最初にアラゴナイト未飽和に達するのは南大洋であるとされていた (Orr *et al.*, 2005)。北極海の一部の海域ですでにアラゴナイト未飽和が観測されているという事実が、2000年代後半に相次いで発表され (Bates *et al.*, 2009; Chierici and Fransson, 2009; Yamamoto-Kawai *et al.*, 2009)、北極海の酸性化に対する関心が急速に高まった。その後10年、北極海内部のpHや Ω の分布については多くのことが明らかになり、北極海は酸性化に対して脆弱な海域であることが明らかとなった (AMAP, 2018)。脆弱である理由はいくつかあるが、まず、北極海上層の Ω がもともと低いため、酸性化が進んだ際、他の海に先駆けて $\Omega=1$ の閾値を下回るという点があげられる。さらに、大気中二酸化炭素濃度の増加に対するpH低下の程度も他の海より大きい。また、温暖化によって近年急速に進んでいる

北極海の水減少が酸性化に拍車をかけている点、温暖化と酸性化による生物影響の相乗効果が懸念されている点なども北極海における酸性化が特に懸念されている理由である。

本稿では、これまでに明らかとなってきた知見をもとに、北極海の酸性化について述べる。まず、なぜ Ω が低いのか、pHが低下しやすいのかといった北極海の特徴とその要因について、主に1990年代以前の観測値をもとに紹介したのち、2000年代以降明らかになってきた酸性化の実態と将来予測についてまとめる。なお、北極海の酸性化による生物影響に関しては、北極圏監視評価プログラム作業部会の報告書 (AMAP, 2018)に現在の知見がまとめられているので、そちらを参照いただきたい。

2. 酸性化に関連する北極海の特徴(1990年代以前)

2.1 表層

Fig. 1に全球海洋表層の Ω_{ar} とpHの分布を示しながら、北極海の特徴を説明する。なお、 Ω_{ca} は示さないが、 Ω_{ar} と同じ分布で、約1.5倍高い値である。Fig. 1から明らかのように、南北両半球で Ω は高緯度ほど低い傾向にある。同じ高緯度に位置する南極海($\Omega_{\text{ar}}=1.2\sim 2.3$)と比べると、北極海(中央部、水深1000 m以上の海域)の Ω_{ar} は0.9~2.1と若干低い。さらに、北極海沿岸域ではさらに低く、1を大きく下回る値が観測されている (Fig. 2)。一方のpHは、緯度方向の差はあまり明瞭ではなく、北極海では比較的高い値がみられる。

まず、南北両半球の高緯度で Ω が低いのは、水温が低いほど気体の溶解度が高くなるため二酸化炭素をよく溶かし、その結果炭酸イオン濃度が減少するためである (式(1)~(3))。また、低温ほど K'_{sp} が大きくなることも Ω を下げる一因であるが、この効果は比較的小さい (Mucci, 1983)。同じように低温な南極海に比べて北極海の Ω が低いのは、「希釈」の影響である。陸に囲まれた北極海には、大量の河川水(全球河川流出量の11%に相当する河川水量)が注いでいるほか、降水・陸水によってすでに希釈された太平洋水が流入してくる (Carmack *et al.*, 2016)。さらに海水形成/融解サイクルによる塩と淡水の分離が表層の淡水化に寄与している。このような淡水による希釈の効果により、北極海の表層水は世界で最も塩分が低い。淡水による希釈は、塩分だけではなく、式(3)のカルシウム

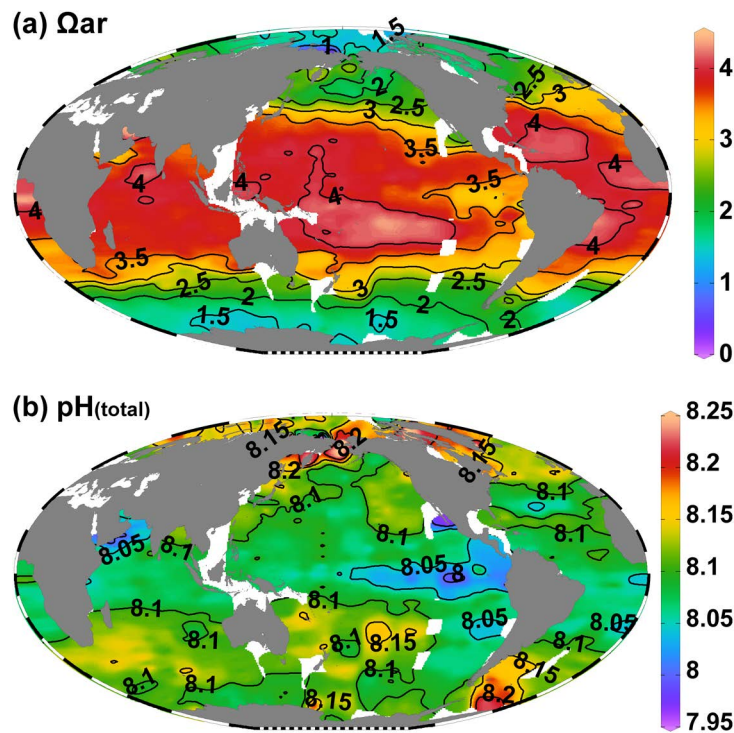


Fig. 1 (Color online) Global distribution of (a) Ω_{ar} and (b) pH (total scale) in surface ocean (0–20 m). These values were calculated from temperature, salinity, dissolved inorganic carbon and alkalinity observed in 1990's (from GLODAP-v2 database, Olsen *et al.*, 2016) with equilibrium coefficients of "Best Practices Handbook 2007" in the Ocean Data View software.

イオンや炭酸イオン濃度を低下する。このことが、北極海の Ω を南極海よりもさらに低くしているのである (Steinacher *et al.*, 2009; Yamamoto-Kawai *et al.*, 2013)。

pH については、水温や淡水希釈の影響よりも、溶存二酸化炭素濃度や、二酸化炭素分圧 ($p\text{CO}_2$; 溶存二酸化炭素濃度から水温・塩分・圧力による影響を取り除き、大気中二酸化炭素分圧と直接比較できるようにした値) とより強い相関を示す。このため、大気との平衡状態に近い表層海水においては pH の海域差はあまり見られないが、東部太平洋やアラビア海といった湧昇域の表層では pH が低い。これは、有機物分解によって $p\text{CO}_2$ が高くなり、pH が低くなった中層の海水 (次章参照) が湧昇してくるためである。また、一次生産の高い海域では溶存二酸化炭素や炭酸水素イオンが光合成によって消費されるため、 $p\text{CO}_2$ が低く pH が高い傾向にある。北極海で pH が高い理由は、沿岸付近の高い一次生産によるものである。さらに、海水の存在によって大気からの二酸化炭素溶入が抑制されるため、低い $p\text{CO}_2$ と高い pH が通年保たれていることも特徴の一つである (Jutterström and Anderson, 2010)。

一方で、大気中二酸化炭素が増加したとき、表層水の pH がより大きく減少するのも北極海である (Steinacher *et al.*, 2009)。実は、この原因も「低温」と「希釈」にある。低温のため溶解度が大きい北極海の海水は、多くの二酸化炭素を溶かしているため、生じた H^+ を消費するために炭酸イオンやホウ酸イオンが使われ、もともとこれらの濃度が低い (式(1) と (2))。加えて、淡水希釈によってこれらの濃度がさらに低下している。すなわち、二酸化炭素がさらに溶入した時、生じた H^+ を消費してくれる緩衝能力を担うイオンが少ないため、pH が大きく低下するのである。

なお、酸性化に関する上記のような特徴は、北極海内部の海域毎に程度が異なる (Fig. 2)。 Ω は比較的高温高塩分な大西洋側で高く、低温低塩分な太平洋側で低い。大量の河川水が注ぐシベリア沿岸では Ω_{ar} は 1 以下である。シベリア沿岸には、淡水だけでなく河川や沿岸浸食によって多量の陸起源有機物が供給されており、それらが分解されることによって、非常に低い pH (< 7.6) と高い $p\text{CO}_2$ ($> 1000 \mu\text{atm}$) を示すことが知られている (Anderson *et al.*, 2009, 2017; Semiletov *et al.*, 2016)。また、Fig. 2 からは、シベリア沿岸の低 pH な表層水の影響はトランスポーラードリフ

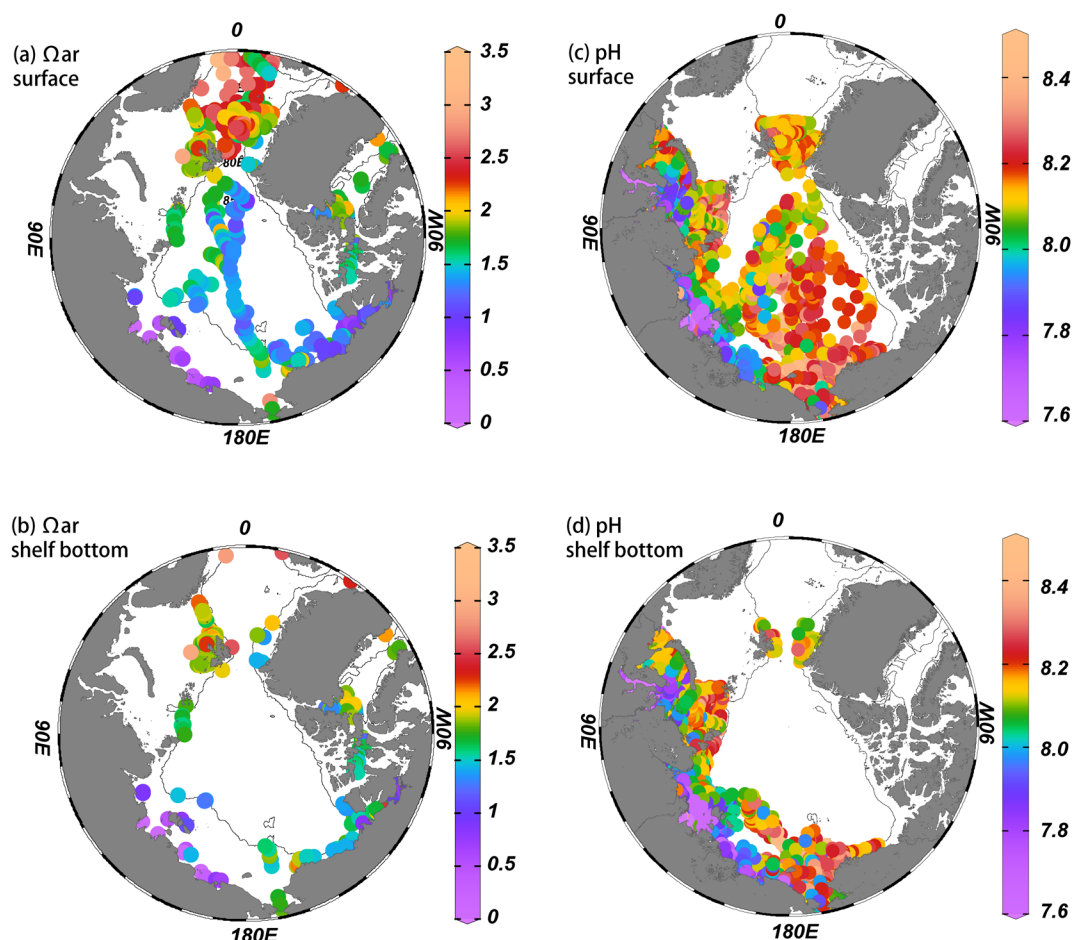


Fig. 2 (Color online) Distributions of Ω_{ar} and pH in surface and bottom waters. Ω_{ar} was calculated from GLODAP-vs2 data observed between 1974 and 2000. pH data is from Hydrochemical Atlas (Colony and Timokhov, 2001) with observation years of 1948~1995. Gray line indicates 1000 m isobath.

トと呼ばれる流れに沿って北極海中央にまでのびていることがわかる。

2.2 亜表層以深

続いて、表層よりも深い層の Ω_{ar} と pH について、他のいくつかの海域と比較しながら、北極海の特徴を述べる (Fig. 3)。表層より深い層は、亜表層 (表層から中層まで)、中層 (数100~1000 m程度)、深層 (中層から海底まで) に分けることができる。表層水が沈み込みによって表層を離れた後、その pH や Ω を変える第一の要因は、海洋内部での有機物分解である。このことは、北大西洋と北太平洋の鉛直分布 (Fig. 3) に明かである。亜表層から中層にかけて pH と Ω が低下し、北大西洋の場合は500 m、北太平洋の1400 m付近に pH の極小がみられる。この深さはそれぞれの海域の pCO_2 (および溶存二酸化炭素濃度) の極大ならびに溶存酸素濃度の極小の深さと一致しており、有機物分解によって発生した二酸化炭素が加わることで、

中層の pH と Ω が低下していることがわかる。北大西洋よりも北太平洋の中層でさらに低いのは、北太平洋水の方がより多くの有機物分解由来の二酸化炭素を含むためである。 Ω は水圧が増すと小さくなる (K'_{sp} が大きくなる) ため、中層以深でさらに低下する傾向にある (Fig. 3)。そのため、中層で Ω の極小は見られない。

北極海の中層500 m以深において、 Ω の鉛直分布は北大西洋のそれと一致し、pH も大西洋の値に近い。これは、北極海中・深層の海水は北大西洋を起源としているためである。なお、pH は北大西洋よりも高い値であるが、これは水温の違いを反映したもので、水温を同じにした時の pH (例えば Ishii *et al.*, 2011) を計算すると、北大西洋と北極海の pH の値はほぼ一致する。

500 m より浅い層においては、北極海の pH と Ω の分布は、北大西洋や北大西洋と異なる (Fig. 3)。北極

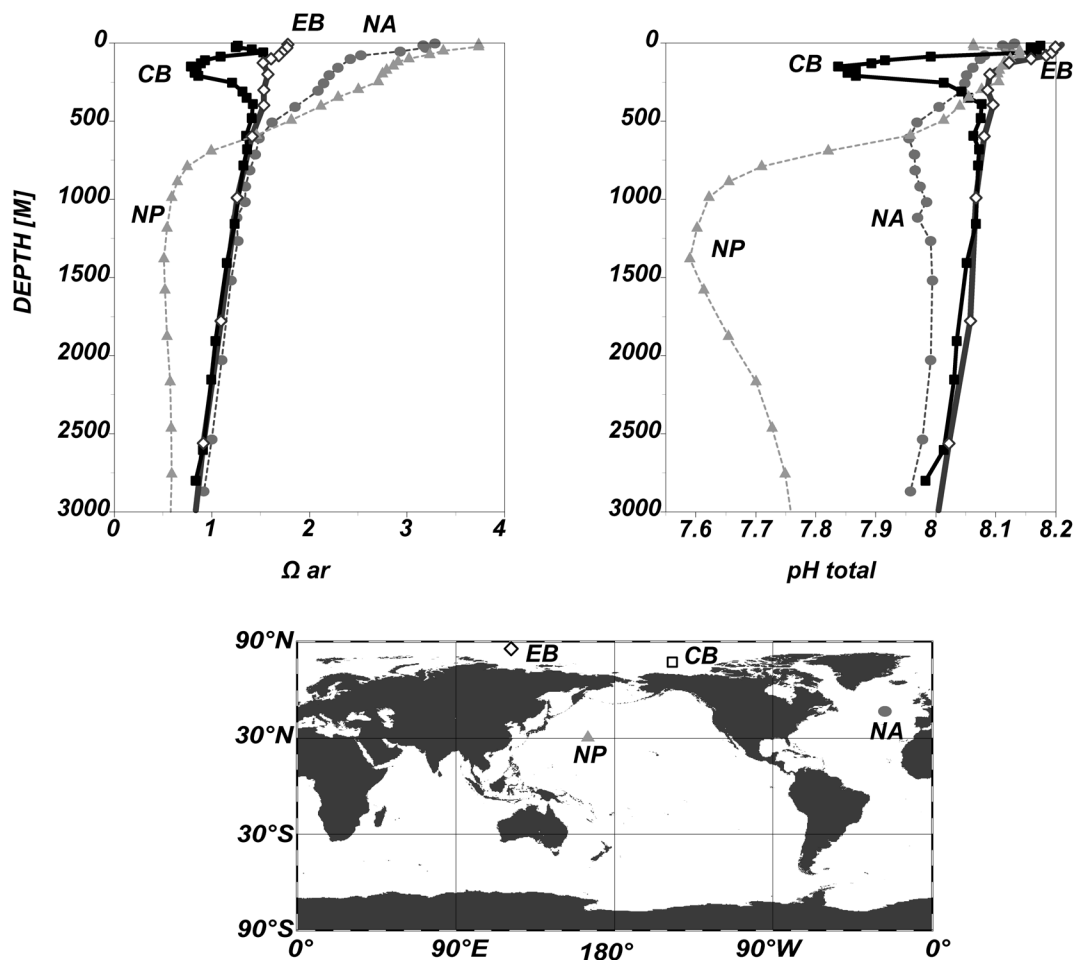


Fig. 3 Vertical profiles of Ω_{ar} and pH in each oceanic region (CB: Canada Basin of the Arctic Ocean, EB: Eurasian Basin of the Arctic Ocean, NP: North Pacific Ocean, NA: North Atlantic Ocean). Station location for each profile is shown in the map.

海大西洋側に位置するユーラシア海盆においては、pHと Ω は垂表層から深層まであまり変化が見られない。これは、この海域の pCO_2 や溶存酸素濃度の鉛直的变化が小さいことから、有機物分解の影響をあまり受けていないためであると考えられる。北極海太平洋側に位置するカナダ海盆では、垂表層から中層にかけてpHと Ω が大きく低下し、150 m付近に極小を示している。また、 Ω については、50 m付近に極大もみられる。このような複雑な鉛直分布は、異なる水塊が層状に存在しているために生じている (Yamamoto-Kawai *et al.*, 2013)。50 m付近の水塊は「夏季太平洋水」、150 m付近の水塊は「冬季太平洋水」と呼ばれる。これらはいずれも北太平洋水を起源としており、ベーリング海北西部の大陸棚上で湧昇し、ベーリング海峡を通過、チャクチ海や東シベリア海を経由して、カナダ海盆に入ったものである。春季から夏季にベーリング海峡を経由して北上する「夏季太平洋水」は、浅い大

陸棚域での非常に活発な光合成の影響により、pHが高く、1以上の Ω 値を持ってカナダ海盆の表層の下に貫入している。この夏季太平洋水では、カナダ海盆内部での一次生産の影響も加わり、50 m付近に Ω 極大層が形成される。「冬季太平洋水」は、大陸棚上を通過する際に、冷却と海水生成によって重くなるため、カナダ海盆の150 m付近に沈み込む。この冬季太平洋水は、大陸棚底層での多量な有機物分解の影響を受け、高二酸化炭素、低酸素、低pH、低 Ω という特徴を持ち、現在すでにアラゴナイト未飽和な水塊である (Yamamoto-Kawai *et al.*, 2016)。この水の貫入のため、カナダ海盆では、人為起源二酸化炭素による Ω 低下が表層と垂表層の両方から進行していくことになる。このことは、当海域に生息する石灰化生物の好適生息深度が急速に狭まることを意味する。さらに、冬季太平洋水はカナダ海盆だけでなく、より下流の多島海やバフィン湾、ラブラドル海、グリーンランド沿

岸にまで低 Ω の影響をもたらすという点でも注目に値する (Yamamoto-Kawai *et al.*, 2013; AMAP, 2018)。

2.3 大陸棚域

ユーラシアと北米の沿岸に広がる広大な大陸棚域は、北極海の面積の約半分を占めている。大陸棚域では生物活動や陸からの影響が大きく、淡水希釈や水温変化、 $p\text{CO}_2$ の海域ごとの違いも大きい。そこで、ここでは、大陸棚をもつ各沿海（バレンツ海、カラ海、ラプテフ海、東シベリア海、チャクチ海、ボーフォート海）について、酸性化に関連する特徴や状況をそれぞれにまとめる。

大西洋水が流入してくるバレンツ海ではpHと Ω は比較的高く、 Ω は1年を通じて1以上である。一次生産による有機物生成と、生成された有機物の分解が、 Ω とpHの季節変動をもたらす主要因である (Yakushev and Sørensen, 2013)。

カラ海の西側はバレンツ海からの海水の影響が大きく、表層と底層の両方でpHが高い。カラ海の東側はオビ川やエニセイ川からの大量の淡水と陸起源有機物の流入とその分解の影響を受け、沿岸域の全層でpHが低い (Fig. 2; c.f., Pipko *et al.*, 2017)。

東シベリア海とラプテフ海では、多量の河川水と、河川や沿岸浸食による陸起源有機物の供給を受けており、これらがpHや Ω を低くする主要原因である。このため、表層だけでなく、底層でもほぼ全域でアラゴナイト未飽和である (Semiletov *et al.*, 2016)。1999年から2011年の観測によると、表層の Ω_{ar} は平均0.45 (0.01から1.42)、底層の Ω_{ar} も0.44 (0.01から1.27)と非常に低く、カルサイト未飽和な海水も表層と底層の両方で観測されている (Pipko *et al.*, 2015; AMAP, 2018)。

チャクチ海では栄養塩の豊富な太平洋水の流入により、一次生産が非常に高い。このため、表層での一次生産と、沈降した有機物の底層での分解が、pHや Ω を変化させる大きな要因となっている (e.g., Cross *et al.*, 2018)。船舶や係留センサーを用いた観測結果によると、5月から7月頃にかけて表層と底層でアラゴナイトに対して過飽和であるが、8月以降は有機物分解の影響を受けて底層の Ω が低下し、アラゴナイト未飽和に達することもある。冬季には冷却と海水生成により鉛直混合が活発になり、底層にあった高 $p\text{CO}_2$ 水との混合で Ω は全層で低くなり、次の春まで低い値が維持される (Yamamoto-Kawai *et al.*, 2016)。

チャクチ海や東シベリア海の低 Ω の底層水はカナダ

海盆に流出し、海盆域亜表層以深のpHや Ω の低下に寄与していると考えられている (Anderson *et al.*, 2010, 2017)。カナダ海盆の南に位置するボーフォート海では、カナダ海盆の150 m付近に存在する低pH・低 Ω の水が100 mよりも浅い大陸棚上へ湧昇して広がることにより、大陸棚底層が時々アラゴナイト未飽和にさらされることが観測されている (Mathis *et al.*, 2012)。ここでの湧昇の頻度は海水縁の位置と関連しており、海水減少にともなって湧昇が増加することが指摘されている (Carmack and Chapman, 2003)。

人為起源二酸化炭素の影響を取り除いた計算の結果によると、東シベリア海は産業革命以前にも広範囲でアラゴナイト未飽和であったが、チャクチ海では一部の海域・時期を除いて、底層水はアラゴナイトに対して過飽和であったと推定されている (Yamamoto-Kawai *et al.*, 2016; Cross *et al.*, 2018)。各沿海毎に酸性化の状況や特徴は異なるが、いずれにおいても、人為起源二酸化炭素の増加により、アラゴナイトあるいはカルサイト未飽和な海域の面積や未飽和な時期、未飽和の程度が拡大しつつあると考えられる。

3. 北極海における酸性化の現状

人為起源二酸化炭素の増加による Ω やpHの低下は、世界中の海で観測されているが、北極海では長期のモニタリングデータがほとんどない。グリーンランド海とアイスランド海では、表層のpHがそれぞれ -0.0023 yr^{-1} と -0.0024 yr^{-1} 、 Ω_{ar} が -0.005 yr^{-1} と -0.007 yr^{-1} の速度で低下していることが、1980年代以降の繰り返し観測の結果、明らかとなっている (Olafsson *et al.*, 2009; AMAP, 2018)。これら Ω_{ar} の低下速度は亜熱帯の -0.01 yr^{-1} と比べてやや遅く、pHの低下速度は亜熱帯の -0.0016 yr^{-1} より速い (Bates *et al.*, 2012)。北極海内部では、カナダ海盆で1990年代以降継続的な観測が行われている。その結果によると、カナダ海盆では2003年から2007年にかけて夏季のpHと Ω_{ar} がそれぞれ -0.02 yr^{-1} 、 -0.09 yr^{-1} と非常に速く低下した (Zhang, 2018)。このような急速な変化は、大気中二酸化炭素濃度の上昇にともなう酸性化だけでなく、温暖化による環境変化がpHや Ω を大きく低下させたためであることが明らかになっている (Yamamoto-Kawai *et al.*, 2009)。カナダ海盆には、高気圧性のボーフォート循環があり、河川水や海水融解水、太平洋水が内部に集積されている (Carmack *et al.*, 2016)。このため、北極海の中で最も淡水を多

く蓄えた海盆であり、もともと Ω が低い。1997年の海盆中央部での観測によると、 Ω_{ar} は表層でおよそ1.3であった。2000年代に Ω が急速に低下し、2008年には平均でおよそ1.0、場所によっては0.7となった (Yamamoto-Kawai *et al.*, 2009)。アラゴナイト未飽和な表層水はその後毎年観測されており、カナダ海盆の面積のおよそ20%を占めている (Robbins *et al.*, 2013)。2000年代における急速な変化の原因は、温暖化にともなう海水融解にあった。2000年代半ばに、厚い多年氷が急速に融解し、夏季海水面積が大幅に減少した。海水面積の減少によって大気海洋間の二酸化炭素交換が活発化し、常に低かった表層水の pCO_2 が、大気との平衡値に近づいた (Cai *et al.*, 2010)。このため表層水の二酸化炭素濃度が増加し、pHの低下と Ω の低下をもたらしたのである。加えて、海水融解水に由来する淡水が表層海水を希釈したため、 Ω がさらに低下した (Yamamoto-Kawai *et al.*, 2009, 2011)。

夏季海水面積は2000年代半ば以降も低下傾向にあるが、カナダ海盆表層の Ω や pH は2008年以降横ばい傾向である (Zhang, 2018)。その理由として、表層海水の二酸化炭素はすでに大気との平衡に近づいており (Cai *et al.*, 2010)、厚い多年氷もほとんど残っていないため (Kwok, 2018)、海水面積がさらに減少しても、表層海水に加えられる二酸化炭素も淡水量もあまり多くないことが考えられた。さらに、カナダ海盆における淡水の滞留時間は10年程度なので (Yamamoto-Kawai *et al.*, 2008)、2000年代半ばの急激な淡水化の影響は徐々に弱まりつつある。海水融解による酸性化の大幅な加速は終わりを迎えたようであるが、カナダ海盆表層のアラゴナイト未飽和はすでに10年以上継続している。この海域に生息する石灰化生物 (翼足類など) にどのような影響を及ぼしているのか、注視が必要である。

カナダ海盆では、中層においてもアラゴナイト未飽和水の拡大が観測されている。1994年から2011年にかけて、カナダ海盆西部の70°Nから90°Nにかけての Ω の南北断面図を比較したところ、0–250 m層に占める $\Omega_{ar} < 1$ の層の割合が5%から31%に拡大していた (Qi *et al.*, 2017)。これは、冬季太平洋水の流入量の増加と、大気場の変化によって冬季太平洋水がより北部に入ったことと、カナダ海盆の高気圧性循環が強化されて冬季太平洋水が集められやすくなったことが原因と考えられている。そしてこれらの原因と海水減少のかかわりが指摘されている。カナダ海盆東部でも、

2000年前後に中層の Ω が低下したことが観測データから示されている (Miller *et al.*, 2014)。

バレンツ海では季節的変動が大きい上にデータが少ないため、有意な酸性化の傾向は検出されていない (AMAP, 2018)。チャクチ海では、2000年代初頭に比べて2009–2011年の観測では、観測点のうちでアラゴナイト未飽和が見つかる頻度が増えたことが報告されている (Bates *et al.*, 2013)。ただし、もともと年々変動が多い海域であり、観測点も異なることから、短期的な酸性化の進行を証拠づけるものではない。東シベリア海東部では1999–2002年に比べて2008–2011年には表層の塩分と Ω の低下がみられ、河川水がより東へ広がったことが原因であることが示された (Semiletov *et al.*, 2016)。シベリア沿岸では、凍土の融解や沿岸浸食の強化による淡水と陸起源有機物の供給量増加、メタンハイドレートの融解なども酸性化の促進に寄与していると考えられている (AMAP, 2018)。

4. 北極海における酸性化の将来予測

モデルシミュレーションによると、北極海の酸性化は今後も温暖化によって増幅され、世界の海で最も大きなpH低下と最も早い $\Omega < 1$ 海域の拡大が予測されている (Steinacher *et al.*, 2009; Stainer *et al.*, 2014)。温暖化により、氷河やグリーンランド氷床、凍土が融解することで淡水や陸起源有機物が増加する。また、海水の消失による波浪強化で沿岸浸食が増え、さらに陸起源有機物の供給が増える。現在夏季でも海水に覆われている海域においても海水融解が進めば、淡水化と大気からの二酸化炭素取り込みにより、酸性化が進むだろう。これらの結果、北極海全域の表層と大陸棚底層においても酸性化が加速すると考えられる (AMAP, 2018)。他方、海水減少が光条件の改善や混合強化による栄養塩供給の増加をもたらす海域では、一次生産が活発になるため、酸性化が抑制されることになる。Popova *et al.* (2014) によると、大西洋側北極海では温暖化による環境変化が酸性化を抑制する方向に働く。大気中二酸化炭素増加に伴い炭酸カルシウム未飽和に至る年代は、海域によって異なる。Popova *et al.* (2014) のモデルシミュレーションの結果によると、表層では、シベリア沿岸が最も早く、2000年代にすでにアラゴナイト未飽和になっている。バレンツ海やノルウェー沿岸が最も遅く、RCP8.5シナリオ (Riahi *et al.*, 2011) の場合2080年代にアラゴナイト未飽和に達すると予想されている。なお、カナダ海盆表層がア

ラゴナイト未飽和になるのは2010年代と見積もられており、現実よりも10年ほど遅い。カルサイトについては、シベリア沿岸やカナダ海盆表層では2030-2040年代に未飽和に到達するが、バレンツ海では今世紀末でも過飽和なままである。大陸棚底層では、すでにほとんどの海域においてアラゴナイト未飽和で、2040年代にはシベリア沿岸のほぼ全域がカルサイト未飽和になると予測されている。このように、海域毎の特徴を反映して状況は異なり、温暖化が酸性化の抑制に寄与する海域もあるが、大気中二酸化炭素増加の直接的影響を打ち消すまでには至らず、いずれの海域においても、pH、 Ω ともに減少を続けると予測されている (Popova *et al.*, 2014)。

5. おわりに

本稿では、北極海の酸性化に関する知見をまとめた。2000年代半ば以降、北極海内部のpHや Ω の分布について多くのことが明らかになった。最近では北極海に生息する生物種に対する酸性化影響を調べた研究の成果も数多く発表されている (AMAP, 2018)。しかしながら、いまだに北極海の酸性化状況を正確に把握し将来予測につなげるためには観測もモデルも不十分な状況にあるといえる。例えば、グリーンランド北部のような、pHや Ω の近年のデータがほとんどない海域がある。pHや Ω の季節変動については、ごく一部の海域 (チャクチ海、ボーフォート海、カナダ海盆) でしか観測されていない (Shadwick *et al.*, 2013; Yamamoto-Kawai *et al.*, 2016; Cross *et al.*, 2018)。カナダ海盆とチャクチ海では比較的多くの観測がなされているが、それでも、今後の温暖化に伴って生物生産が増えるのか減るのかといった根本的な問いに対しても明確な回答は得られていない。北極海の酸性化の将来予測に必要な、河川水や地下水の流入量変化や、陸起源物質の供給ならびにその分解量の変化などについても情報が不足している。また、モデルでは、水塊分布が現実と一致していないという問題もある (Steiner *et al.*, 2014)。これらのギャップを埋める試みとして、GOA-ON (Global Ocean Acidification Observing Network) による酸性化と生物影響に関する観測網の配備やデータの共有、“Synoptic Arctic Survey” プロジェクトによる北極海一斉観測の計画、Arctic Ocean Model Intercomparison Project (AOMIP) によるモデル間比較と改良などが進められている。今後、北極海の酸性化に関する研究は大きく進展していくだろう。

北極海は、他の海に先駆けて、すでに温暖化と酸性化が顕著に進んでいる海域である。この海域の環境変化とその生物影響を正確に把握することは、北極海の将来予測につながるだけでなく、今後他の海における温暖化と酸性化に対する生物応答を予測し、それに対応していく上でも重要な情報を与えるものとなるだろう。

引用文献

- AMAP (2018) AMAP Assessment 2018: Arctic Ocean Acidification. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). Tromsø, Norway, vi+187 pp.
- Anderson, L. G., Jutterström, S., Hjalmarsson, S., Wählström, I. and Semiletov, I. P. (2009) Out-gassing of CO₂ from Siberian Shelf seas by terrestrial organic matter decomposition. *Geophysical Research Letters*, **36**, L20601, doi:10.1029/2009GL040046.
- Anderson, L. G., Tanhua, T., Björk, G., Hjalmarsson, S., Jones, E. P., Jutterström, S., Rudels, B., Swift, J. H. and Wählström, I. (2010) Arctic ocean shelf-basin interaction: An active continental shelf CO₂ pump and its impact on the degree of calcium carbonate solubility. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **57**(7), 869-879.
- Anderson, L. G., Ek, J., Ericson, Y., Humborg, C., Semiletov, I., Sundbom, M. and Ulfsbo, A. (2017) Export of calcium carbonate corrosive waters from the East Siberian Sea. *Biogeosciences*, **14**, 1811-1823.
- Bates, N. R., Mathis, J. T. and Cooper L. W. (2009) Ocean acidification and biologically induced seasonality of carbonate mineral saturation states in the western Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research*, **114**, C11007, doi:10.1029/2008JC004862.
- Bates, N. R., Best, M. H. P., Neely, K., Garley, R., Dickson, A. G. and Johnson, R. J. (2012) Detecting anthropogenic carbon dioxide uptake and ocean acidification in the North Atlantic Ocean. *Biogeosciences*, **9**, 2509-2522, doi:10.5194/bg-9-2509-2012.
- Bates, N. R., Orchowska, M. I., Garley, R. and Mathis, J. T. (2013) Summertime calcium carbonate undersaturation in shelf waters of the western Arctic Ocean how biological processes exacerbate the impact of ocean acidification. *Biogeosciences*, **10**(8), 5281.
- Cai, W. J. *et al.* (2010) Decrease in the CO₂ uptake capacity in an ice-free Arctic Ocean basin. *Science*, **329**(5991), 556-559.
- Carmack, E. and Chapman, D. C. (2003) Wind-driven shelf/basin exchange on an Arctic shelf: The joint roles of ice cover extent and shelf-break bathymetry. *Geophysical Research Letters*, **30**, 1778, doi:10.1029/2003GL017526, 14.
- Carmack, E. C. *et al.* (2016) Freshwater and its role in the Arctic Marine System: Sources, disposition, storage, export, and physical and biogeochemical consequences in the Arctic and global oceans. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, **121**(3), 675-717.
- Chierici, M. and Fransson, A. (2009) Calcium carbonate saturation in the surface water of the Arctic Ocean:

- undersaturation in freshwater influenced shelves. *Biogeosciences*, **6**, 2421–2432.
- Colony, R., and L. Timokhov (Eds.) (2001) *Hydrochemical Atlas of the Arctic Ocean* [CD-ROM]. Arctic and Antarct. Res. Inst., St. Petersburg, Russia.
- Cross, J. N., Mathis, J. T., Pickart, R. S. and Bates, N. R. (2018) Formation and transport of corrosive water in the Pacific Arctic region. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, **152**, 67–81.
- Feely, R. A., Sabine, C. L., Lee, K., Berelson, W., Kleypas, J., Fabry, V. J. and Millero, F. J. (2004) Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans. *Science*, **305**(5682), 362–366.
- 廣瀬勝己 (2019) 海水中の微量金属の化学スペシエーション. 地球化学, **53**, 13–39.
- Ishii, M., Kosugi, N., Sasano, D., Saito, S., Midorikawa, T. and Inoue, H. Y. (2011) Ocean acidification off the south coast of Japan: a result from time series observations of CO₂ parameters from 1994 to 2008. *Journal of Geophysical Research*, **116**, C06022, doi:10.1029/2010JC006831.
- Jutterström, S. and Anderson, L. G. (2010) Uptake of CO₂ by the Arctic Ocean in a changing climate. *Marine Chemistry*, **122**(1–4), 96–104.
- Kroeker, K. J., Kordas, R. L., Crim, R., Hendriks, I. E., Ramajo, L., Singh, G. S., Duarte, C. M. and Gattuso, J. P. (2013) Impacts of ocean acidification on marine organisms: quantifying sensitivities and interaction with warming. *Global Change Biology*, **19**(6), 1884–1896.
- Kwok, R. (2018) Arctic sea ice thickness, volume, and multiyear ice coverage: losses and coupled variability (1958–2018). *Environmental Research Letters*, **13**(10), 105005, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aae3ec>.
- Le Quéré, C. et al. (2018) Global Carbon Budget 2018. *Earth System Science Data*, **10**(4), 2141–2194.
- Mathis, J. T. et al. (2012) Storm-induced upwelling of high pCO₂ waters onto the continental shelf of the western Arctic Ocean and implications for carbonate mineral saturation states. *Geophysical Research Letters*, **39**, L07606, doi:10.1029/2012GL051574.
- Miller, L. A., Macdonald, R. W., McLaughlin, F., Mucci, A., Yamamoto-Kawai, M., Giesbrecht, K. E. and Williams, W. J. (2014) Changes in the marine carbonate system of the western Arctic: Patterns in a rescued data set. *Polar Research*, **33**(1), 20577.
- Mucci, A. (1983) The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure. *American Journal of Science*, **283**, 780–799.
- 日本海洋学会 (編集) (2017) 「海の温暖化」かわりゆく人間活動の影響. 朝倉書店, 東京, 168 pp.
- Olafsson, J., Olafsdottir, S. R., Benoit-Cattin, A., Danielsen, M., Arnarson, T. S. and Takahashi, T. (2009) Rate of Iceland Sea acidification from time series measurements. *Biogeosciences*, **6**(11), 2661–2668.
- Olsen, A. et al. (2016) The Global Ocean Data Analysis Project version 2 (GLODAPv2)—an internally consistent data product for the world ocean. *Earth System Science Data*, **8**, 297–323, doi: 10.5194/essd-8-297-2016.
- Orr, J. C. et al. (2005) Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, **437**(7059), 681.
- Pipko I. I., Pugach, S. P. and Semiletov, I. P. (2015) Characteristic features of the dynamics of carbonate parameters in the eastern part of the Laptev Sea. *Marine Chemistry*, **55**(1), 68–81.
- Pipko et al. (2017) The spatial and interannual dynamics of the surface water carbonate system and air–sea CO₂ fluxes in the outer shelf and slope of the Eurasian Arctic Ocean. *Ocean Sciences*, **13**, 997–1016.
- Popova, E. E., Yool, A., Aksenov, Y., Coward, A. C. and Anderson, T. R. (2014) Regional variability of acidification in the Arctic: A sea of contrasts. *Biogeosciences*, **11**(2), 293–308.
- Qi, D. et al. (2017) Increase in acidifying water in the western Arctic Ocean. *Nature Climate Change*, **7**, 195–199.
- Riahi, K. et al. (2011) RCP 8.5—A scenario of comparatively high greenhouse gas emissions. *Climate Change*, **109**(33), <https://doi.org/10.1007/s10584-011-0149-y>.
- Robbins, L. L., Wynn, J. G., Lisle, J. T., Yates, K. K., Knorr, P. O., Byrne, R. H., Liu, X., Patsavas, M. C., Azetsu-Scott, K. and Takahashi, T. (2013) Baseline monitoring of the Western Arctic Ocean estimates 20% of Canadian Basin surface waters are undersaturated with respect to aragonite. *PloS One*, **8**(9), e73796.
- Royal Society (2005) Ocean Acidification Due to Increasing Atmospheric Carbon Dioxide. The Royal Society, 60 pp.
- Semiletov, I. et al. (2016) Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon. *Nature Geoscience*, **9**(5), 361.
- Shadwick, E. H., Trull, T. W., Thomas, H. and Gibson, J. A. E. (2013) Vulnerability of polar oceans to anthropogenic acidification: Comparison of Arctic and Antarctic seasonal cycles. *Scientific Reports*, **3**, 2339.
- Steiner, N. S., Christian, J. R., Six, K. D., Yamamoto, A. and Yamamoto-Kawai, M. (2014) Future ocean acidification in the Canada Basin and surrounding Arctic Ocean from CMIP5 earth system models. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **119**, 332–347, doi: 10.1002/2013JC009069.
- Steinacher, M., Joos, F., Frolicher, T. L., Plattner, G. K. and Doney, S. C. (2009) Imminent ocean acidification in the Arctic projected with the NCAR global coupled carbon cycle-climate model. *Biogeosciences*, **6**, 515–533.
- Yakushev, E. V. and Sørensen, K. (2013) On seasonal changes of the carbonate system in the Barents Sea: observations and modeling. *Marine Biology Research*, **9**(9), 822–830.
- Yamamoto-Kawai, M., McLaughlin, F. A., Carmack, E. C., Nishino, S. and Shimada, K. (2008) Freshwater budget of the Canada Basin, Arctic Ocean, from salinity, $\delta^{18}\text{O}$, and nutrients. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **113**, C01007, doi: 10.1029/2006JC003858.
- Yamamoto-Kawai, M., McLaughlin, F. A., Carmack, E. C., Nishino, S. and Shimada, K. (2009) Aragonite undersaturation in the Arctic Ocean: Effects of ocean acidification and sea ice melt. *Science*, **326**(5956), 1098–1100.
- Yamamoto-Kawai, M., McLaughlin, F. and Carmack, E. (2013) Ocean acidification in the three oceans sur-

- rounding northern North America. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **118**(11), 6274–6284.
- Yamamoto-Kawai, M., McLaughlin, F. A. and Carmack, E. C. (2011) Effects of ocean acidification, warming and melting of sea ice on aragonite saturation of the Canada Basin surface water. *Geophysical Research Letters*, **38**, L03601, doi:10.1029/2010GL045501.
- Yamamoto-Kawai, M., Mifune, T., Kikuchi, T. and Nishino, S. (2016) Seasonal variation of CaCO_3 saturation state in bottom water of a biological hotspot in the Chukchi Sea, Arctic Ocean. *Biogeosciences*, **13**, 6155–6169.
- Zeebe, R. E. and Wolf-Gladrow, D. (2001) CO_2 in seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. In: *Elsevier Oceanography Series*, **65**. Elsevier, 346 pp.
- Zhang, Y. (2018) Interannual variation of calcium carbonate saturation state in the surface lalyer of the Canada Basin, Arctic Ocean. Tokyo University of Marine Science and Technology, Master's thesis, 84 pp.