

Fig. 1.6.5 Total inorganic carbon section in WOCE HP P9 observed in July - August 1994.

Fig. 1.6.5(a)(b)に示す。全炭酸の濃度は、栄養塩類の濃度と同様に、表層では低く中深層では高い。P9線での全炭酸濃度の極大値は、北緯20度より北では水深1500m付近に、北緯17度30分より南では水深2500m付近にあり、北緯27度30分や北緯30度の水深1500m付近では $2350 \mu \text{mol kg}^{-1}$ 以上の高い値を示した。

1-7 表面水の連続採水による自動観測におけるデータの品質管理

～ 太平洋中部・西部赤道域における観測結果を例として

1-7-1 観測の概要

1994年1月から2月にかけて、海洋科学技術センターの調査船「かいよう」のKY9401航海に参加し、太平洋中部・西部赤道域において表面海水中の全炭酸濃度を分析した。船底からポンプで連続的に汲み上げている海水を、毎正時に抽出装置のピペットに導入し、その全炭酸濃度を自動的に測定した。海水試料を測定する直前には、リン酸ブ

ランク値の測定も行った。また4時間に一度、海水試料とリン酸ブランクの測定の合間に、1%CO₂標準ガスの測定も行った。

標準海水は、気象研で調製した標準海水バッチAを使用した。電量滴定装置のカソード・アノード両溶液は一日に一度交換し、標準海水の分析は溶液交換の直前に行った。

1-7-2 標準ガスと標準海水の分析

航海の間、4時間ごとに標準ガスを自動的に分析した。標準ガスの分析値には日々の変動がわずかにあり、また航海の経過とともに少しずつ増加する傾向が見られた (Fig. 1.7.1)。しかし、明らかに異常と思われる分析値はなかった。すべての分析値の平均値は $390.83 \pm 0.42(1s) \mu\text{gC}$ であり、標準偏差は平均値に対して0.11%だった。

炭酸ナトリウム溶液を使って求めた装置の検定因子 cV は、航海前のキャリブレーションの結果が0.28043、航海後のキャリブレーションの結果が0.27972で、航海の前後で0.25%も減少した。

検定因子が変化した場合としては以下の2点を挙げる事ができる。

- 1) 標準ガスの分析値の変化に見られる電量滴定装置の測定効率の変化
- 2) ピペット内部の汚れによる、ピペット容量の変化

これらの変化はいずれも少しずつ起こったと考えられるので、各カソード・アノード溶液における検定因子 cV は、航海前後の検定因子を直線的に内挿した値を用いた。

航海中の標準海水バッチAの分析結果をFig. 1.7.2に示す。航海中に分析した標準海水の全炭酸濃度の平均値は $1974.5 \pm 2.1(1s) \mu\text{mol kg}^{-1}$ で、気象研で決定した値 $1974.4 \pm 1.9(1s) \mu\text{mol kg}^{-1}$ とよく一致した。このことから、表面海水試料の分析精度も $2.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 以内で、系統誤差はないものと考えられる。

なおこの航海では、カソード・アノード溶液を交換するたびに、1本の標準海水を分析したが、本来は標準海水を2本ずつ分析し、1-6-2に述べたのと同様の $\bar{x}-R$ 管理図を作成するべきである。

参考までに、航海中に測定したすべてのリン酸ブランク値をFig. 1.7.3に示す。縦軸は1分当たりのカウント値、

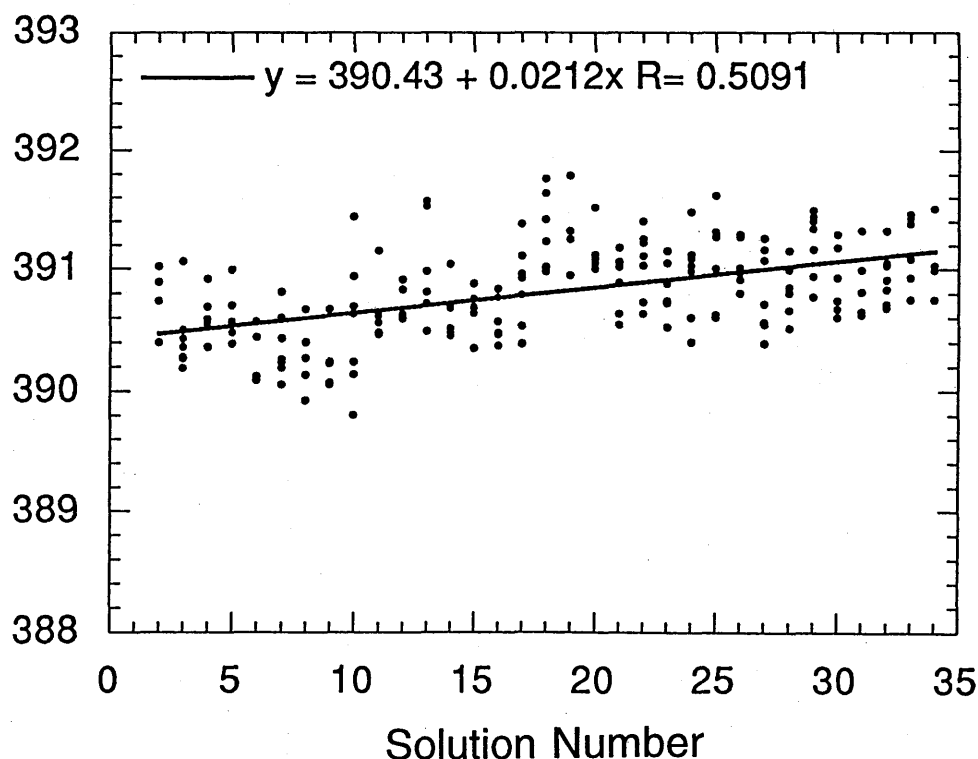


Fig. 1.7.1 Results for 1% CO₂-in-air standard gas analyses during KY9401 cruise of R/V Kaiyo (Japan Marine Science and Technology Center).

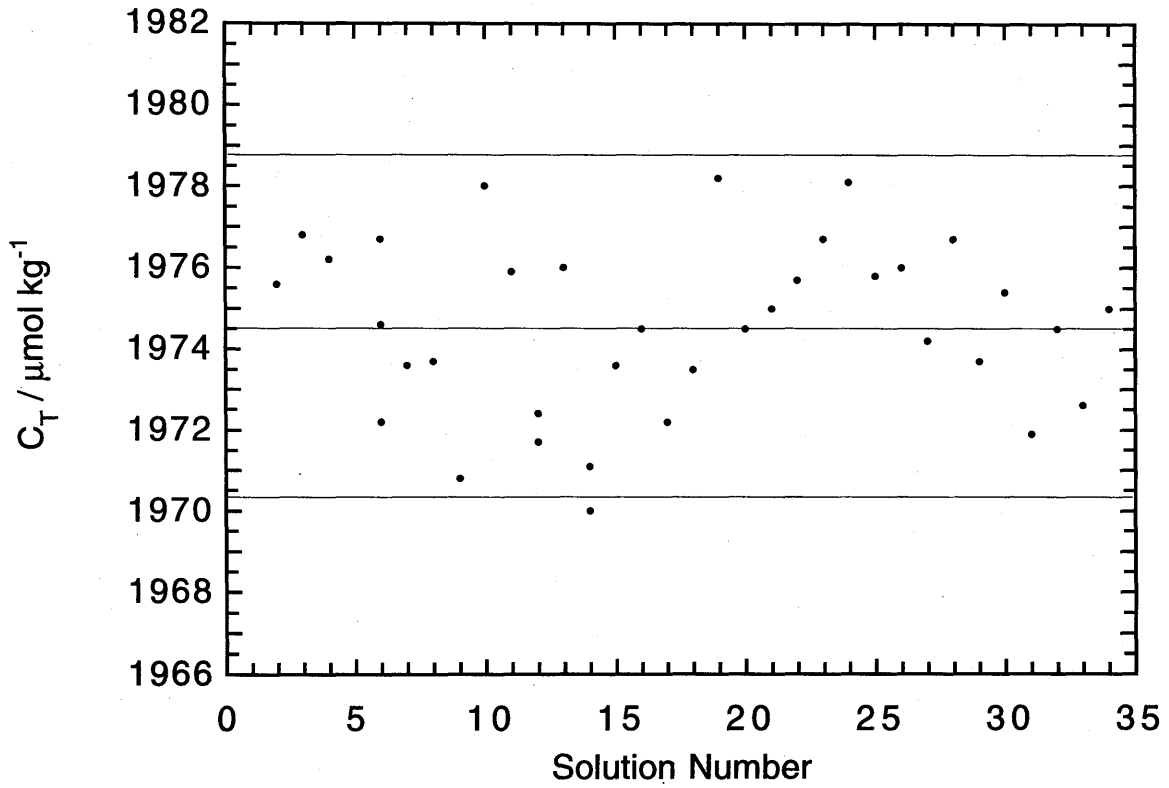


Fig. 1.7.2 Results for Reference Material "A" analyses during KY9401 cruise of R/V Kaiyo (Japan Marine Science and Technology Center).

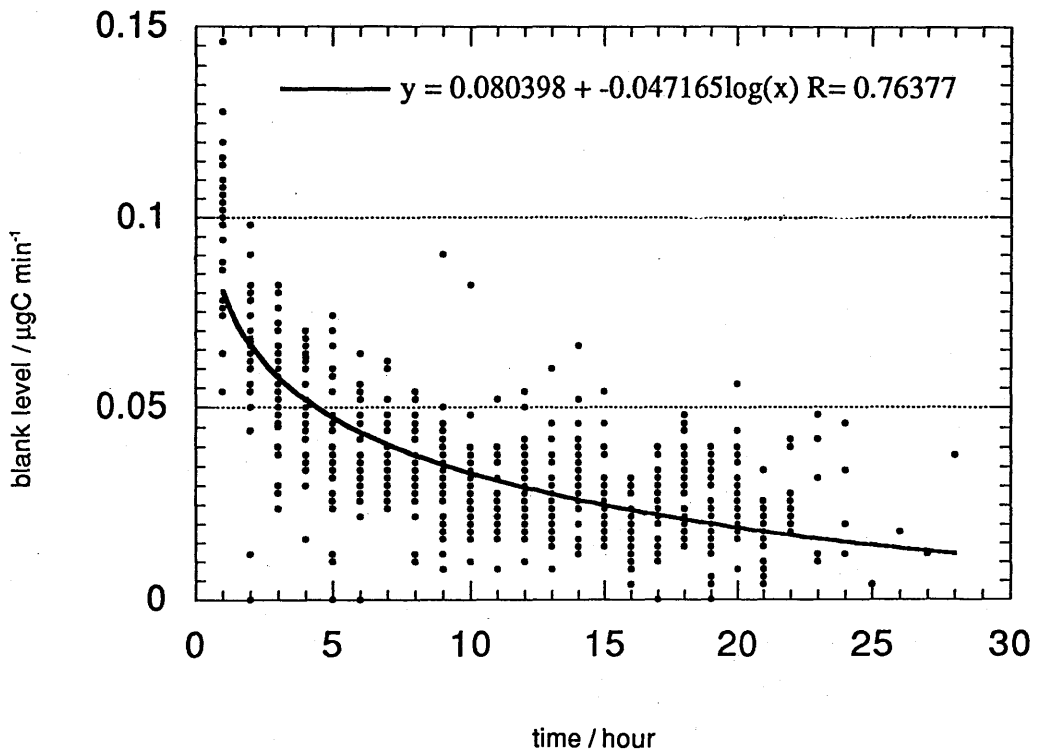
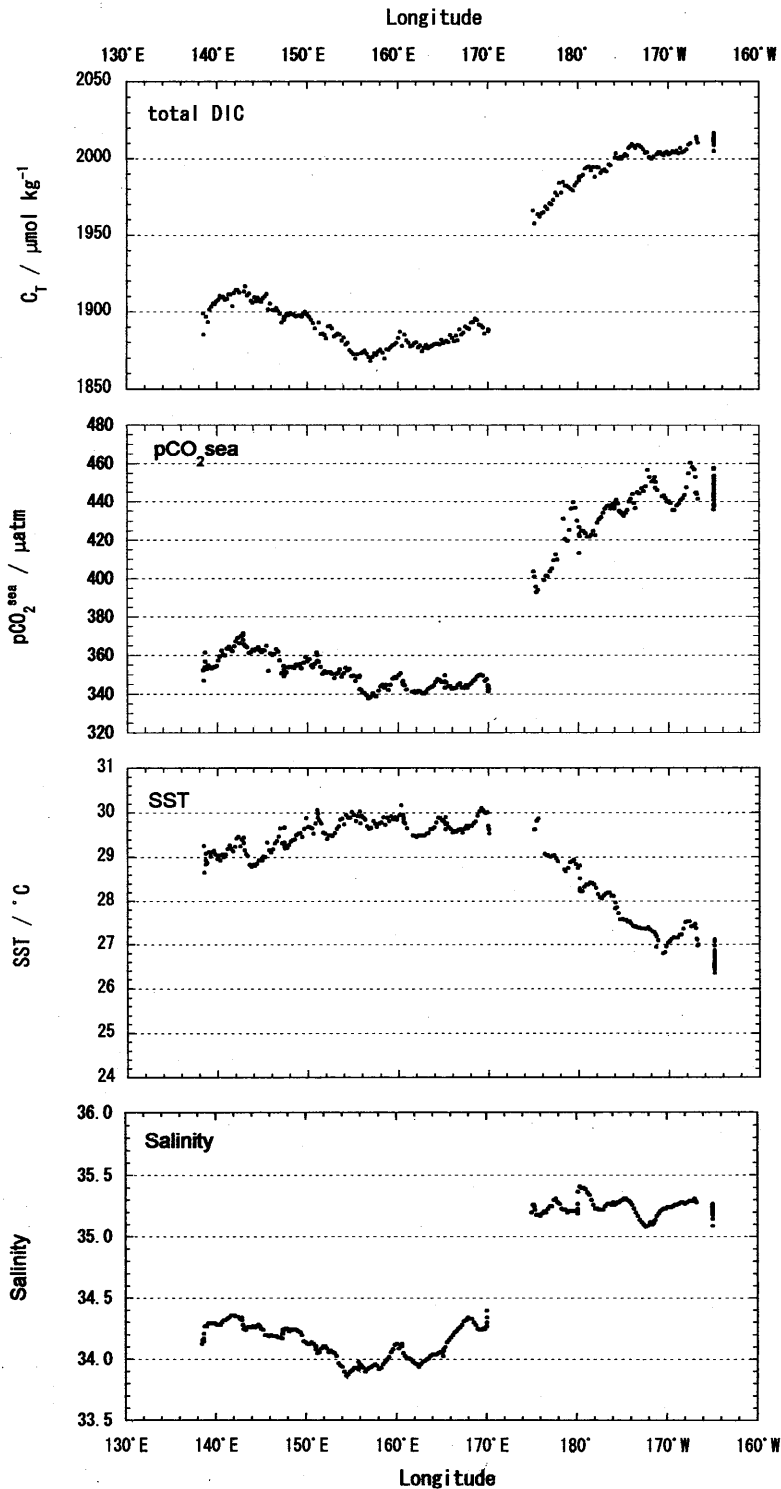


Fig. 1.7.3 Results for phosphoric acid blank analyses during KY9401 cruise of R/V Kaiyo (Japan Marine Science and Technology Center).

横軸はカソード・アノード溶液交換後の経過時間（測定回）である。大多数の値は基準の $0.05 \mu\text{gC}/\text{min}$ 以下だったが、これを越える分析値もあった。特にカソード・アノード溶液の交換直後は、リン酸ブランク値が高く、 $0.05 \mu\text{gC}/\text{min}$ 未満のデータはひとつもない。リン酸ブランク値が高い場合、これが全炭酸濃度の分析値に系統誤差を生じさせている可能性は否定できず、繰り返し精度が悪くなっている可能性もある。そこでリン酸ブランクが $0.05 \mu\text{gC}/\text{min}$ を越えた場合には、その直後に分析した全炭酸濃度のデータにはフラッグをたて、取り扱いに注意することとした。

1-7-3 観測結果

1994年1月～2月に観測した太平洋中部・西部赤道域の表面海水中の全炭酸濃度の東西分布をFig. 1.7.4に示す。



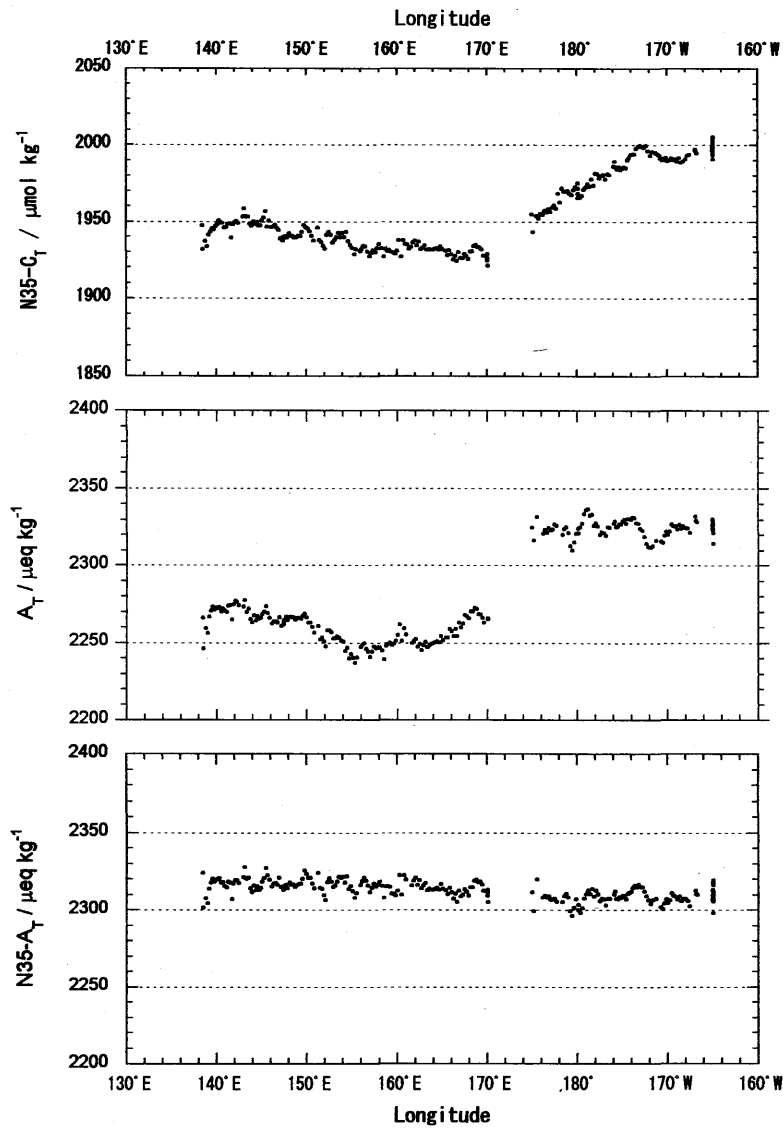


Fig. 1.7.4 Longitudinal distributions of total inorganic carbon (C_T), partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2$), temperature(t), salinity(S), total inorganic carbon normalized at $S = 35$ ($N35-C_T$), total alkalinity calculated (A_T), and total alkalinity normalized at $S = 35$ ($N35-A_T$) in surface seawater along the equator in January - February 1994 during the KY9401 cruise of R/V Kaiyo (Japan Marine Science and Technology Center).

同時に観測した二酸化炭素分圧，表面水温，表面塩分の東西分布も合わせて示した。また，これらのデータから計算した全アルカリ度や，塩分35にノーマライズした全炭酸濃度と全アルカリ度の東西分布も示した。

東経170度より西に広がる水温29℃以上の暖水域では，全炭酸濃度，塩分，二酸化炭素分圧，全アルカリ度はすべて東経175度より東の海域の値に比べて低く，硝酸塩は枯渇していた。全炭酸濃度，塩分，二酸化炭素分圧，全アルカリ度は東経155度付近で最小値を示したが，全炭酸濃度と全アルカリ度を塩分35にノーマライズすると，暖水域内での海域的な変動は小さくなり，全アルカリ度は一定，全炭酸濃度は西に向かって少しずつ増加する傾向が見られた。これらのことから，暖水域内での全炭酸濃度の変化には，降水と蒸発の収支の違いが大きく寄与しているが，同時に，暖水域内でも東西でわずかに水塊が変化しているか，生物活動の影響が異なっている等の違いがあると考えられる。

一方，水温が比較的低温，赤道湧昇の影響を受けていた東経175度以東の海域では，全炭酸濃度，塩分，二酸化炭素分圧，全アルカリ度はすべて東経170度より西に広がる暖水域に比べて高かった。特に全炭酸濃度，硝酸塩は表面水温の低下とともに増加する傾向にあり，表面水温や塩分35にノーマライズした全炭酸濃度と硝酸塩は，東に向か

ってほぼ直線的に増加した。それらの $\Delta C/\Delta N$ 比は7.5で、レッドフィールド比の6.6とほぼ同じだったことから、低温で栄養塩と全炭酸に富んだ赤道湧昇水が西の方向へ移流するにつれて温度が上昇し、同時に植物プランクトンの光合成によって全炭酸が消費されていると考えることができる。

このように太平洋赤道域の二酸化炭素分圧の東西分布には、垂表層から供給される二酸化炭素分圧の高い海水、海域による淡水フラックスの違い、表層の移流に伴う温度上昇、生物活動による全炭酸消費など、様々な因子が深く関与していることが明らかになった。

1-8 全炭酸濃度に関する試料海水の保存実験

1-6に述べた太平洋西部のWOCE P9線における鉛直各層観測や、1-7に述べた太平洋中部・西部赤道域における表面水の連続観測では、観測船内に分析装置を設置しておき、試料海水を採取した直後に全炭酸濃度の分析を行った。このような場合は採取から分析までの時間が短いので、試料が変質するおそれは少ないが、分析装置を置くスペースと十分な電力を供給できる船でなければ観測を行うことができない。また観測航海のたびに装置の積み込み・調整作業や、荷下ろしの作業といった大きな労力がかかり、装置が一台しかなければ、同一の時期に複数の海域での観測ができないといった問題点もある。ところが船上では試料を採取するだけにとどめ、全炭酸濃度の分析は航海終了後に陸上の実験室で行うことができれば、分析試料の数は減らさざるを得ないかもしれないが、上記の問題はほとんど解決され、観測をより広汎に展開することが可能となる。そこで、1-3-7(6)に述べた手順で処理を施した海水試料の全炭酸濃度が、長期的に保存されているかどうかを調べる実験を行った。

実験は、凌風丸Ry9701航海の北緯25度・東経137度(RF0344)と北緯10度・東経137度(RF0359)の両鉛直各層観測点において、以下の手順で行った。

- a) 10dm³のニスキン採水器を装着したCTD/ロゼットマルチサンプラーを使って、表面から海底直上までの22層から各層採水を行い、そのうち4層については同一層から4本ずつ全炭酸濃度分析用試料を採取し、残りの18層から

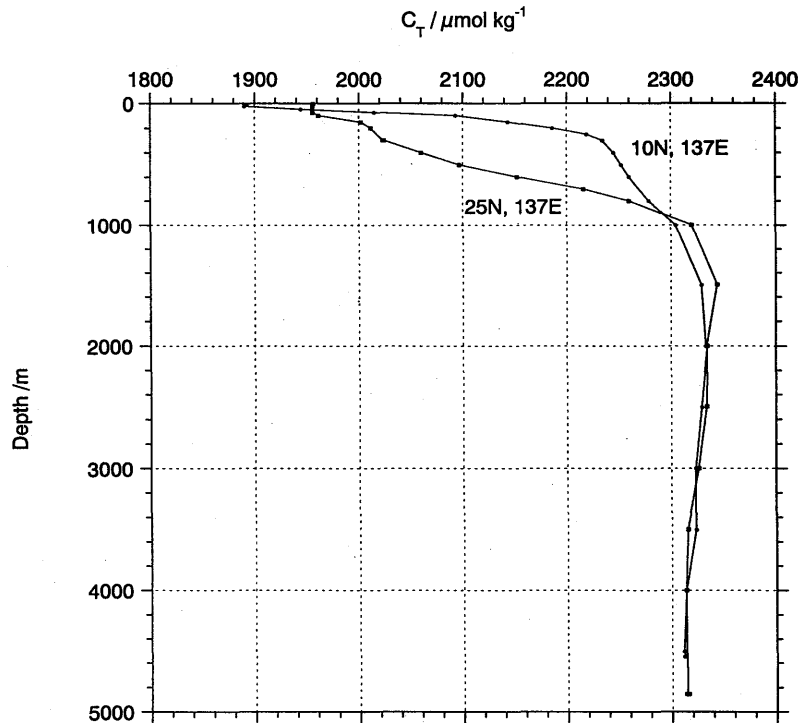


Fig. 1.8.1 Vertical profiles of total inorganic carbon at RF0344 (25°N, 137°E on January 26, 1997) and RF0359 (10°N, 137°E on January 30, 1997) during the RY9701 cruise of the R/V Ryofu-maru (Japan Meteorological Agency).