

— 寄稿 —

## 新しい海水の状態方程式と新しい塩分 (Reference Composition Salinity) の定義について\*

河野 健†

### 要 旨

2009年6月に開催された Intergovernmental Oceanographic Commission (IOC) の第25回総会において、現在の海水の状態方程式 (Practical Salinity Scale 1978 and International Equation of State of Seawater 1980: EOS-80) に代わる新しい海水の状態方程式 (Thermodynamic Equation of Seawater 2010: TEOS-10) の採用が承認された。EOS-80は、その方程式の中で実用塩分スケール (Practical Salinity Scale 1978: PSS-78) で定義される実用塩分 (Practical Salinity,  $S_p$ ) を用いていたが、TEOS-10では、実用塩分ではなく、絶対塩分 (Absolute Salinity,  $S_A$ ) が用いられている。本報では新たな状態方程式 (TEOS-10) に関して、関係する主要な論文を基に、特に塩分の定義を中心に紹介する。

キーワード：新しい状態方程式、実用塩分、絶対塩分、Reference Composition Salinity

### 1. はじめに

2009年6月16日から26日まで、パリのユネスコ本部で開催された Intergovernmental Oceanographic Commission (IOC) 第25回総会において、IAPSO/SCOR WG127のChairperson, Trevor McDougall博士から、現在の海水の状態方程式 (Practical Salinity Scale 1978 and International Equation of State of Seawater 1980: EOS-80) に代わる新しい海水の状態

方程式 (Thermodynamic Equation of Seawater 2010: TEOS-10) の採用についての提案があり、承認された。決議 (Resolution XXV-7から抜粋) によると

- IAPSO/SCOR WG127により開発され、現在のEOS-80に代わることを推奨されているTEOS-10を、マニュアル(未発表)の通り採用することを決定し、
- IOC Executive Secretaryに対し、適切な短さでより簡潔なTEOS-10マニュアルをIOC Manuals and Guides seriesとして刊行することを要請し、
- IOC Executive Secretaryに対し、TEOS-10が政府機関、科学界、産業界に広く普及することを確実にするため、IAPSO/SCOR WG127と緊密に連携することをさらに要請し、
- IOC Executive Secretaryに対し、適切な短さでより簡潔なTEOS-10マニュアルには、トレーサブルで

\* 2009年8月18日受領; 2009年9月13日受理  
著作権: 日本海洋学会, 2010

† 〒237-0061 横須賀市夏島町2-15  
海洋研究開発機構 地球環境変動領域  
海洋環境変動研究プログラム  
TEL: 046-867-9471 FAX: 046-867-9455  
E-mail: kawanot@jamstec.go.jp

段階的にこの新たな標準を実施できるよう、詳細でスケジュール化された実行計画を含むようさらに要請し、加盟国に TEOS-10 を使用し普及させることを勧告する。

とされている。この決議文中には、TEOS-10 への切り替えの時期について明確な記載はないが、この決議の内容は、決議文書の日付である 2009 年 6 月 26 日から有効であるため、我が国を含め加盟国は、近々、海洋における密度などの算定にこの新しい状態方程式を用いることになる。

EOS-80 は、その方程式の中で実用塩分スケール (Practical Salinity Scale 1978 : PSS-78) で定義される実用塩分 (Practical Salinity,  $S_P$ ) を用いていたが、TEOS-10 では、実用塩分ではなく、絶対塩分 (Absolute Salinity,  $S_A$ ) が用いられている。実用塩分は、電気伝導度によって定義された単位を持たない数値であったが、絶対塩分とは海水 1kg 中に含まれる溶存物の質量を g で表記したもので、国際単位系 (SI) の質量分率  $w$  (mass fraction) であり、SI 単位として無次元の量である。(SI は、次元的に独立であるとみなされる七つの量、長さ、質量、時間、電流、熱力学温度、物質質量及び光度について、それぞれ明確に定義された単位、メートル (m)、キログラム (kg)、秒 (s)、アンペア (A)、ケルビン (K)、モル (mol)、カンデラ (cd) を基礎として構築されている。)

EOS-80 が PSS-78 と「対」であったように、TEOS-10 でも新たな塩分の定義を含む絶対塩分の導出法が提案されている。

日本国内においては、IOC 総会に先立ち、日本学術会議地球惑星科学委員会 IUGG 分科会 IAPSO 小委員会において新たな状態方程式の導入に関する議論が行われた。本報は、IAPSO 小委員会からの依頼により、新たな状態方程式に関して、関係する主要な論文 Millero *et al.* (2008a), McDougall *et al.* (2009) を基に、特に塩分の定義を中心に紹介する。

## 2. 新たな塩分の定義

### 2.1 既存の塩分の定義

19 世紀終盤には、海水中の成分構成は、時空間的にほぼ同一という知見が得られており、これに基づいて、「海水は、真水と全ての溶存物の代表としての海塩の二つから構成されている。」として、海水 1kg に含まれる海塩の質量 (g) を塩分と定義していた。古くは海水を蒸発乾固して計測していたが、20 世紀初頭から 1978 年までは、塩分を見積もる指標として塩素量 (Chlorinity, Cl) が用いられていた。

塩素量とは、「海水 1kg 中に含まれる塩素・臭素・ヨウ素の全量を g で表したもので、ただし、臭素とヨウ素は塩素に置換されているものとする」というもので、その後、もう少し厳密に「海水 328.5234g 中のハロゲンを完全に沈殿させるのに必要な純銀の質量をグラム数で表したもので」とされた。塩素量は、Mohr の銀滴定法 (1856) によって測定し、

$$\text{Cl}/(\%) = 0.3285234 \text{ Ag}/(\%) \quad \dots (2.1)$$

により換算した。

塩素量から換算される塩分を  $S_C$  (Chlorinity Salinity) と呼ぶことにすると、塩素量は、Knudsen の式、

$$S_C/(\%) = 0.03 + 1.8050 \text{ Cl}/(\%) \quad \dots (2.2)$$

によって塩分に換算される (Forch *et al.*, 1902)。この関係式を得るために用いられた海水は、バルト海、地中海、紅海から得られたもので、切片 (0.03) は、特にバルト海の海水組成が他と大きく異なっているため、と考えられている。この塩素量の測定値の精度を上げ、かつ分析者の違いによる系統誤差を軽減するための参照物質が、標準海水である。

一方、1960 年代になると、扱いが比較的簡単で、高い繰り返し精度で測定が可能な電気伝導度計が開発された。Cox *et al.* (1967) は、海水サンプルの塩素量と標準海水に対する電気伝導度比を精密に計測して、塩素量

Table 1. Reference Composition

	モル分率×10 <sup>7</sup>	原子量・分子量	質量 (g)	KCl-normalized (g)
Na <sup>+</sup>	4188071	22.98976928	9.6282786	10.78145
Mg <sup>2+</sup>	471678	24.30500000	1.1464134	1.28372
Ca <sup>2+</sup>	91823	40.07800000	0.3680082	0.41208
K <sup>+</sup>	91159	39.09830000	0.3564162	0.39910
Sr <sup>2+</sup>	810	87.62000000	0.0070972	0.00795
Cl <sup>-</sup>	4874839	35.45300000	17.2827667	19.35271
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	252152	96.06260000	2.4222377	2.71235
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15340	61.01684000	0.0935998	0.10481
Br <sup>-</sup>	7520	79.90400000	0.0600878	0.06728
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2134	60.00890000	0.0128059	0.01434
B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	900	78.84036000	0.0070956	0.00795
F <sup>-</sup>	610	18.99840320	0.0011589	0.00130
OH <sup>-</sup>	71	17.00734000	0.0001208	0.00014
B(OH) <sub>3</sub>	2807	61.83302000	0.0173565	0.01944
CO <sub>2</sub>	86	44.00950000	0.0003785	0.00042
合計			31.4038218	35.16504

と電気伝導度比の関係式を求め、表にした。さらに Wooster *et al.* (1969) は、塩分は塩素量に比例する、という仮定のもと塩分  $S=35(\text{‰})$  で Knudsen の式 (2.1) と同じ塩素量となるような新たな式、

$$S_c/(\text{‰}) = 1.80655 \text{ Cl}/(\text{‰}) \quad \dots (2.3)$$

を用い、この関係を Cox *et al.* (1967) の表に当てはめるという手法により、1気圧下で 10℃から 30℃の範囲で有効な、塩分と電気伝導度比の関係式を導いた (Müller, 1999)。

その後、現場で直接計測可能な精度の良い電気伝導度計が普及してきたことが背景となり、10℃以下でも適用可能かつ圧力の影響も考慮された関係式が必要とされるようになった。また、分析精度の向上に伴い海水中の主要イオン比は一定という仮定にも疑問がもたれるようになり、電気伝導度を海水中の溶存物質と直接結びつけることに問題があることが明らかとなったため、これらの問題を回避するよう、新たに実用塩分が定義された。これは、「1kg 中に 32.4356g の塩化カリウムを含む溶液 (PSS-78 標準溶液) と 15℃ (ただし IPTS-68 で)、1気圧において電気伝導度が等しい (電気伝導度比 ( $K_{15}$ ))

が 1 である) 海水の塩分を 35 とする」というもので、海水サンプルの塩分は、水温と電気伝導度比の多項式で示されている。この定義による塩分は溶存物質と直接関連がなく、無単位の数値であり、従来の塩分 (海水中の溶存物質質量を示す) は、絶対塩分と呼ばれ区別されるようになった。

PSS-78 標準溶液は、15℃、1気圧において、 $S_c = 35.000\text{‰}$  の標準海水と電気伝導度が等しくなるように決められているので、PSS-78 標準溶液との電気伝導度比が 1 の時、

$$S_p = S_c/(\text{‰}) = 1.80655 \text{ Cl}/(\text{‰}) = 35 \quad \dots (2.4)$$

となる。ただし、PSS-78 標準溶液の濃度 (32.4356g kg<sup>-1</sup>) は、定義を定めた時期に存在した標準海水の計測値と整合するように決定された経験値であり、不確かさを含んだ数値である (Kawano *et al.*, 2005)。

しかし、実際には、実用塩分と絶対塩分には差があることが知られている。絶対塩分は実用塩分に比例するとして、Millero and Leung (1976), Feistel (2003), Fofonoff (1992) らによってそれぞれ異なった比例係数が示されてきた。Jackett *et al.* (2006) は、沿岸域を

除いた主な海盆では、絶対塩分は、これらの研究で示された関係式から得られる値の範囲に収まるとすれば、その関係は、

$$S_A/(\%) = (1.0045 \pm 0.0005)S_P \quad \dots (2.5)$$

となるとし、約  $0.45 \pm 0.05\%$  の差は決して無視できる差ではない、と指摘した。また、これ以外にも、実用塩分には、いくつかの既知の問題がある。代表的なものを列挙すると、

- 実用塩分は SI ではないので、海洋学分野内の特殊な数値である。
- $S_P$  は質量分率ではないので、海水中に含まれる真水の比を  $(1 - 0.001 S_P)$  とするのは論理的に正しくない。
- 実用塩分は塩素量とも切り離されているので、過去のデータとの比較には注意が必要である。
- $2 < S_P < 42$  の範囲でしか定義されていない。
- 電気伝導度に変化をもたらさない物質が溶けている場合、現実には密度は変化するにも関わらず、電気伝導度には変化がなく、従って実用塩分から算出される「密度」には変化がない。

これらは、塩分として絶対塩分、すなわち「海水中の溶存物質質量」を用いることで解決する。しかし、絶対塩分を精度良く計測する実用的な手法は現時点では未だない。そこで、TEOS-10 では、

- (1) SI 単位系で標記可能でかつ精度良く測定可能な新たな塩分を定義する。
- (2) この新たな塩分から絶対塩分を推定する方法を提案する。

という 2 段階のアプローチを採用している。

## 2.2 新たな塩分の定義 (Millero *et al.*, 2008a)

### 2.2.1 Reference Composition Seawater

絶対塩分を知るためには、海水中に含まれる溶存物の

全量が必要である。そこで、まず塩分計測の標準として世界中で広く使われている IAPSO 標準海水の内容物を詳細に調べ、その主要な溶存物を抽出した。また、 $fCO_2 = 33.47 Pa$ ,  $TA = 2300 \mu mol kg^{-1}$ ,  $Fugacity = 333 \mu atm$  として計算により炭酸系およびホウ酸系物質の濃度を算出した。これを Reference Composition と定義し、これらを純水に溶かしたものを Reference Composition Seawater と定義する。

また、実用塩分 35 の定義をそのまま活かし、「1kg 中に 32.4356g の塩化カリウムを含む溶液と 14.996 °C (ただし ITS-90 で)、気圧 101325Pa において電気伝導度が等しい海水を KCl-normalized Seawater という」と定義する。

さらに、「海水 1kg 中に含まれる塩素、臭素、ヨウ素の全量を g で表したものの、ただし、臭素とヨウ素は塩素に置換されているものとする」という長く利用された塩素量の定義と、式 2.1 の関係から、「塩素量とは溶けている塩素、臭素、ヨウ素を全て沈殿させるのに必要な純銀の質量 (g) と海水の質量 (kg) の比の 0.3285234 倍」と定義する。

これらから、KCl-normalized Reference Composition Seawater の成分を得ることができる。Table 1 は、Reference Composition の成分とそのモル分率、原子量、各成分の質量分率 (モル分率と原子量の積)、KCl-normalized Reference Seawater の場合の質量分率を示す。Reference Composition を「標準組成海塩」と捉えるならば、その 1 mol は、31.4038218g ということになる。そして溶液 1kg 中に 1.119769 mol の標準組成海塩を含むものが、KCl-normalized Reference Composition Seawater となる。Table 1 から、KCl-normalized Reference Composition Seawater 1kg に含まれる塩素は、0.545870 mol、臭素は 0.000842 mol、ヨウ素は含まれていないので、これらの合計は、0.546712 mol となる。純銀 0.546712 mol は、58.97280064g なので、塩素量はこれを 0.3285234 倍して 19.373945% と計算できる。そして式 2.3 から  $S_c = 35\%$  となり、さらに、式 2.4 に示したように  $S_P = 35$  となることがわかる。

Reference Composition Seawater は組成が全て既知なので、絶対塩分が計算でき、KCl-normalized Reference Composition Seawater の場合、それは Table 1 の

溶存成分の重量比の和, すなわち  $S_A = 35.16504 \text{ g kg}^{-1}$  となる。この Reference Composition Seawater は, 理論的には定義が可能だが, 厳密に調製することは困難である。しかし, IAPSO 標準海水の成分を基にして定義されていることから, IAPSO 標準海水は, Reference Composition Seawater に近い。

## 2.2.2 Reference Composition Salinity

この知見を基に, あらたな塩分 (Reference Composition Salinity,  $S_R$ ) を以下のように定義する。

定義 (a) 純水は,  $S_R = 0$  とする。

定義 (b)  $S_P = 35$  の海水は,  $S_R = 35.16504 \text{ g kg}^{-1}$  とする。

定義 (c)  $S_R$  は混合によって保存する。すなわち, 質量  $m_1$  で Reference Composition Salinity  $S_{R1}$  の海水と質量  $m_2$ , Reference Composition Salinity  $S_{R2}$  の海水が混合した場合, その海水の Reference Composition Salinity  $S_{R12}$  は,

$$S_{R12} = (m_1 S_{R1} + m_2 S_{R2}) / (m_1 + m_2) \quad \dots (2.6)$$

定義 (d) 系外から何かが加わるか, 除かれるかしない限り, 温度, 圧力によらない。

この定義に従って, 海水サンプルの Reference Composition Salinity を分析する場合, まず海水サンプルの電気伝導度比を測定し,  $K_{15} = 1$  となるように純水で薄めるか, 水分を取り除き, 次式によって計算する。

$$S_R / (\text{g kg}^{-1}) = (1 + m_2 / m_1) \times 35.16504 \quad \dots (2.7)$$

$m_1$  : 試水の質量  
 $m_2$  : 加えた純水の質量

これは, すなわち, 海水サンプルの溶存成分とその存在比が Reference Composition と等しいとした場合の絶対塩分を示すことになる。しかし, この定義に従った方法を船上で, あるいは研究室内であっても精度良く実施することは難しい。Mirello *et al.* (2008a) は, Reference Composition Salinity は,

$$S_R / (\text{g kg}^{-1}) = (35.16504 / 35) S_P \quad \dots (2.8)$$

と近似でき,  $2 < S_P < 42$  ならば, この近似式を使うことを推奨している。

$S_R$  と塩素量の間には

$$S_R / (\text{g kg}^{-1}) = (35.16504 / 35) \times 1.80655 \text{ Cl} / (\%) \quad \dots (2.9)$$

という近似式も成り立つが, これは, 式 2.8 に比べるとあまり正確ではない。

## 3. 絶対塩分の導出 (McDougall *et al.*, 2009)

Reference Composition Salinity は海水サンプルの溶存成分と存在比が Reference Composition と等しい, とした場合の絶対塩分を示すが, 実際には同じではない。溶存物の構成が異なるために生じる差を  $\delta S_A$  とすると, 海水サンプルの絶対塩分は,

$$S_A = S_R + \delta S_A \quad \dots (3.1)$$

となる。海水サンプルの絶対塩分を知るためには,  $\delta S_A$  を見積もる方法が必要となる。

McDougall *et al.* (2009) は, 既存の太平洋, 大西洋, インド洋における観測 (Millero *et al.*, 1976, 1978, 2000, 2008b) と自らの南大洋の観測を合わせて合計 105 測点から得られた 811 の海水サンプルの密度の実測値から  $S_A$  を計算し,  $S_R$  との差から  $\delta S_A$  を算出した。これを海水サンプルのケイ酸塩濃度に対してプロットし回帰直線を求めた。その結果, 海域を 5 つに分類し, 以下のような,  $\delta S_A$  を緯度 ( $\lambda$ ) とケイ酸塩濃度の関数とする式を導出した。

南緯 30 度以南

$$\delta S_A / (\text{g kg}^{-1}) = 7.4884 \times 10^{-5} \times (\text{Silicate} / (\mu \text{ mol kg}^{-1})) \quad \dots (3.2)$$

南緯 30 度以北の太平洋

$$\delta S_A / (\text{g kg}^{-1}) = 7.4884 \times 10^{-5} \times (1 + 0.3622 [\lambda / 30^\circ + 1])$$

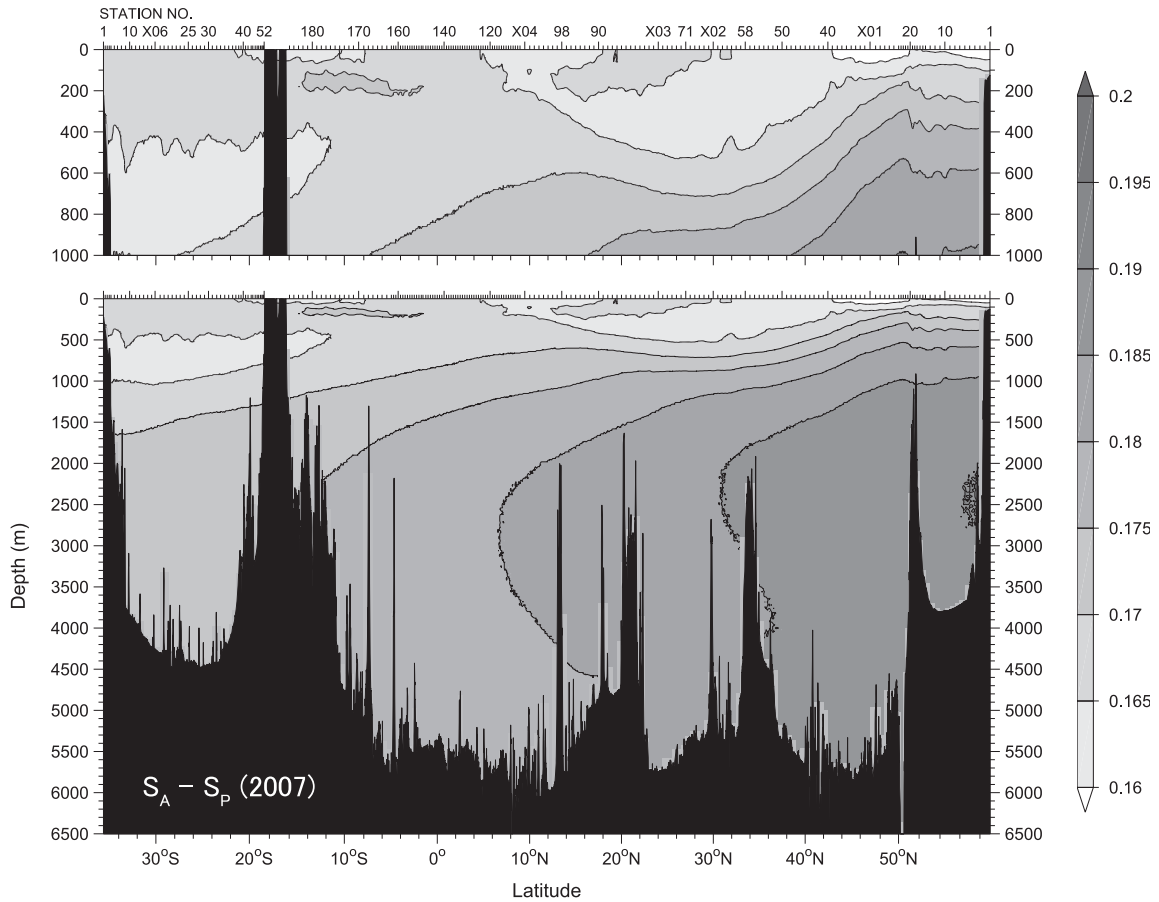


Fig. 1. 東経 179 度における絶対塩分と実用塩分の差。

$$\times (\text{Silicate}/(\mu \text{ mol kg}^{-1})) \quad \dots (3.3)$$

南緯 30 度以北のインド洋

$$\delta S_A/(\text{g kg}^{-1}) = 7.4884 \times 10^{-5} \times (1 + 0.3861[\lambda/30^\circ + 1]) \times (\text{Silicate}/(\mu \text{ mol kg}^{-1})) \quad \dots (3.4)$$

南緯 30 度以北の大西洋および北極海

$$\delta S_A/(\text{g kg}^{-1}) = 7.4884 \times 10^{-5} \times (1 + 1.0028[\lambda/30^\circ + 1]) \times (\text{Silicate}/(\mu \text{ mol kg}^{-1})) \quad \dots (3.5)$$

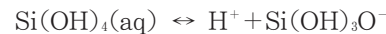
バルト海

$$\delta S_A/(\text{g kg}^{-1}) = 0.124 \times (1 - S_p/35.0) \quad \dots (3.6)$$

この関係式を Gouretski and Koltermann (2004) によるケイ酸塩濃度のグローバルマップに適用し、 $\delta S_A$ を位置

(緯度, 経度, 深度) の関数とした。これが絶対塩分の推定式として TEOS-10 に組み込まれている。

海水中のケイ酸は,



と解離するが、海水中では、 $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$ より、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ が多い (Millero, 1996)。従って、ケイ酸は密度変化には寄与するにも関わらず、電気伝導度の変化にはあまり寄与しないと考えられ、ケイ酸塩濃度を  $\delta S_A$ 推定の指標とすることは理にかなっているかもしれない。

Fig. 1 は、2005 年に海洋研究開発機構の海洋地球研究船「みらい」で実施された東経 179 度の観測線 (WHP-P14) の観測データから計算した TEOS-10 による絶対塩分と実用塩分の差を示す。絶対塩分が溶存塩類

の濃度を示す物理量 (単位は  $\text{g kg}^{-1}$ ) であるのに対し、実用塩分は海水の電気伝導度から計算される単位のない数値 (溶存塩類の濃度の指標ではあるが) なので、その差に物理的な意味はないが、絶対塩分の導入によって大きく差異があらわれる海域がケイ酸塩濃度が高い北太平洋の深度 2000 m 付近であること、影響度は深度方向にも南北方向にも一様ではないことがわかる。

また、全球を5つの海域に分類することの妥当性や、関係式を導くのに用いられたサンプルを得た地理的分布 (105 点) や総サンプル数 (811) が適切か、などの問題、さらに、この式を沿岸域へ適用することの妥当性など、まだ議論の余地が残されていると思われる。

#### 4. 新しい海水の状態方程式

海水の状態方程式 EOS-80 はおよそ 30 年間利用されてきたが、いくつかの問題があった。例えば、高圧下での音速を正しく記述できない、密度最大となる温度が実験と一致しないなど計測結果を正しく記述できないという問題や、ITS-90 の水温スケールに基づいていない、EOS-80 の適用範囲が水の三重点を含んでいない、などの国際標準との不適合、さらに EOS-80 の方程式から熱容量を計算する方法は複数存在し、それらの結果は必ずしも一致しない、など内部に抱える矛盾、エントロピー、エンタルピーなどを計算できないなどの不完全さ、が指摘されてきた。新しい海水の状態方程式 TEOS-10 は、

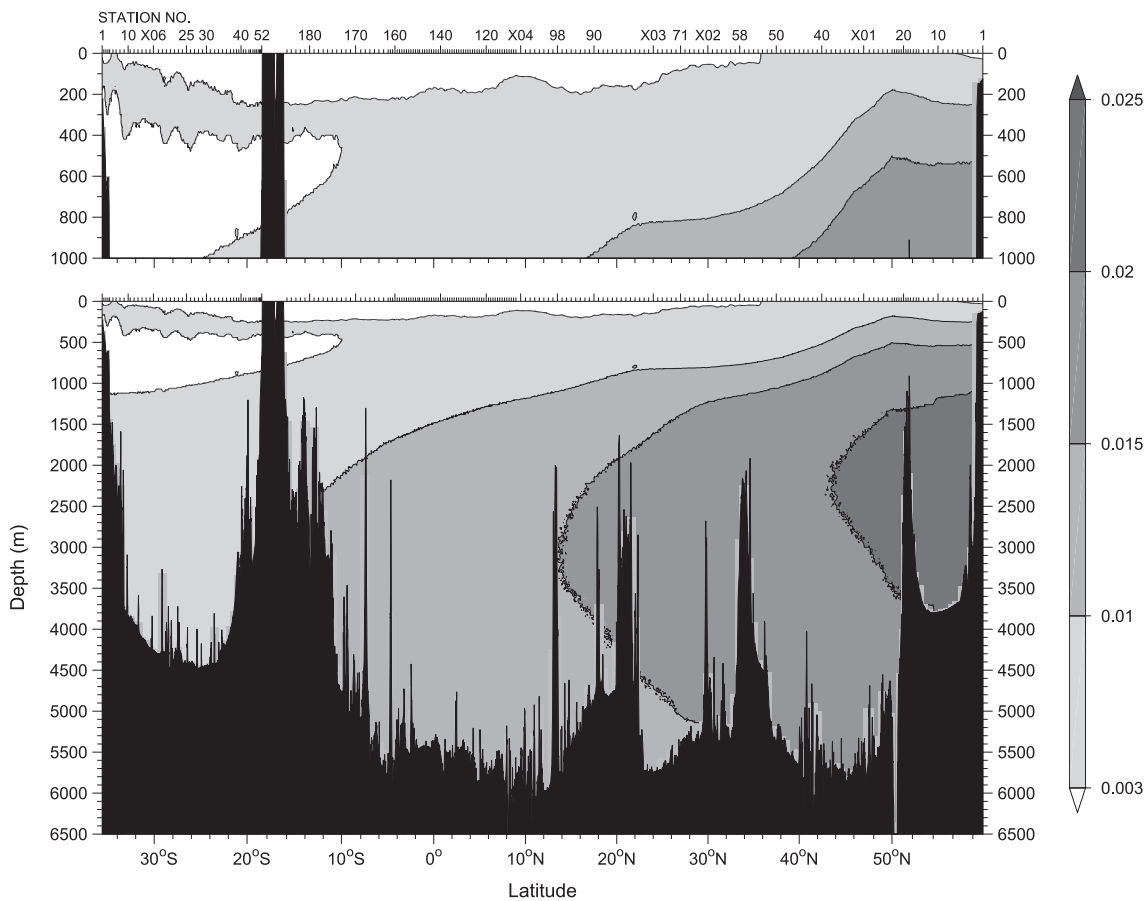


Fig. 2. 東経 179 度における TEOS-10 によって計算した密度 ( $\sigma_0$ ) と EOS-80 によって計算した密度 ( $\sigma_0$ ) との差。

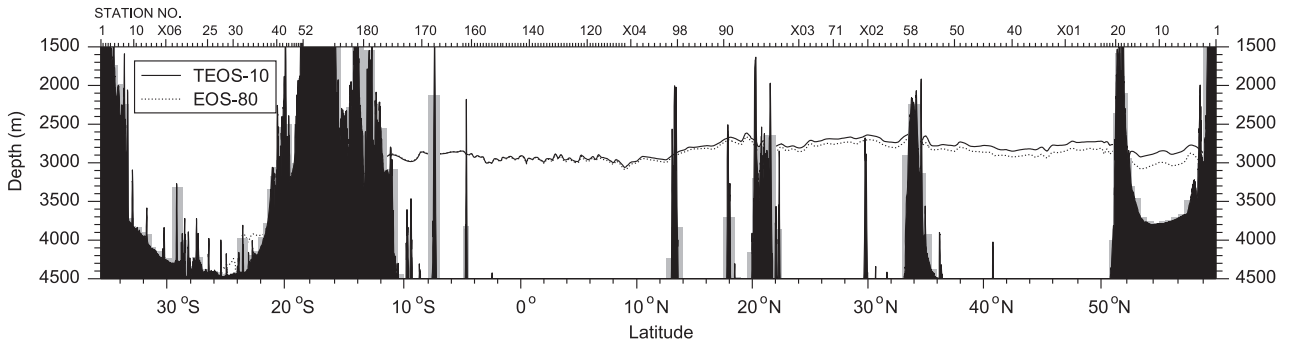


Fig. 3. 赤道付近で深度 3,000 m 付近にある水塊の等密度面。TEOS-10 による  $\sigma_3=41.455$  と EOS-80 による  $\sigma_3=41.44$  の等値線。

ギブス関数に基づくもので、密度の他にもエントロピー、エンタルピーなどこれまでの状態方程式からは得られなかった熱力学的なパラメータも求めることができ、これらの問題は解決されている (Feistel, 2008)。また、TEOS-10 は、Fortran ならびに、Matlab のコードがウェブ上で公開されており (<http://www.marine.csiro.au/~jackett/TEOS-10/>)、実用塩分を Reference Composition Salinity に変換する式、 $\delta S_A$  の推定式は、このコードにすでに組み入れられているので、従来通り、水温、実用塩分、深度、位置 (緯度・経度) を入力すれば、容易に絶対塩分、密度を算出することが出来る。

一方で、TEOS-10 を使用することで従来の観測値との整合性に問題を生じる可能性がある。Fig. 2 は、Fig. 1 と同じ東経 179 度線のデータを用いて、TEOS-10 によって計算した密度 ( $\sigma_\theta$ ) と EOS-80 によって計算した密度との差の分布である。絶対塩分と実用塩分の差を反映し、北太平洋の深度 2000 m 付近で差が大きく、その差は  $0.02 \text{ kg m}^{-3}$  以上であった。このような密度値の差は、例えば溶存物質などで、数値を  $\text{mol kg}^{-1}$  のように単位重量あたりの溶存量で示す場合に違いが生じる。外洋では、密度の差が概ね  $0.01 \text{ kg m}^{-3}$  のオーダーなので、有効数字 6 桁目に差が生じ、四捨五入によって 5 桁目が変わる可能性がある。例えば、前述の東経 179 度線のデータの場合、採水分析によって得られたケイ酸塩濃度の最大値は、EOS-80 を用いると  $238.72 \mu \text{ mol kg}^{-1}$  であったが、TEOS-10 を用いると  $238.71 \mu \text{ mol kg}^{-1}$  となる。

また、密度の差 (Fig. 2) が水平的に一律でないことが、海洋観測データの解析において頻繁に用いられてきた等密度面解析と地衡流計算に差異を生じることにも留意が必要である。

Fig. 3 は、等密度面解析をする際に、採用する状態方程式によって等密度面がどの程度変化するかを示したもので、東経 179 度線 (Fig. 1 と同じ観測) での EOS-80 で計算した  $\sigma_{3,80}=41.44$  (点線) と TEOS-10 での  $\sigma_{3,10}=41.455$  (実線) を示したものである。等密度面解析は、等密度面上では海水が浮力を受けずに移動出来るということを利用し、海水の性質が主に等密度面に沿って輸送されることを仮定した解析であり、EOS-80 と TEOS-10 で計算された等密度面が平行であれば、密度の絶対値の違いは問題にならない。しかし、Fig. 3 に示すように、 $\sigma_{3,80}$  と  $\sigma_{3,10}$  の面は、赤道付近ではほぼ一致しているが、北緯 56 度付近においてはその深度の差が 100 m 程度に広がっている。これは、従来 EOS-80 を用いて描かれてきた等密度面上における溶存物質濃度の南北差、あるいは、その差を用いて推定されてきた等密度面上での海水輸送の描像が若干ではあるが変化することを意味する。

また、水平方向に非一様な密度差の分布 (Fig. 1) は、地衡流速の見積りにも影響を与える。例えば、Fig. 4 は、2003 年に海洋地球研究船「みらい」によって実施された BEAGLE2003 のデータを用い、3,000 m を無流面として南北方向の地衡流を 20 m 深毎に計算し、それを東西方向に積分して見積った太平洋の南緯 32 度を横切る流量を比較したものである。この測線においては、



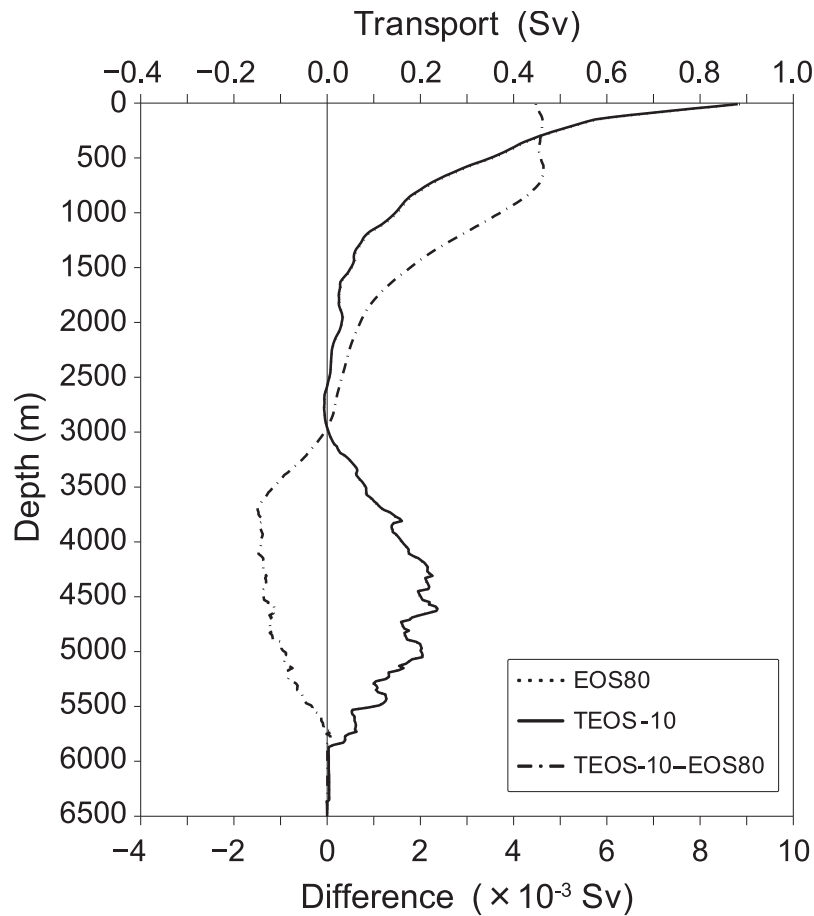


Fig. 4. 南緯 32 度における南北流量。EOS-80 によって計算したもの (点線), TEOS-10 によって計算したもの (実線) とその差 (一点鎖線)。流量と差はスケールが違うことに注意。

TEOS-10 によって計算すると流量は減るが, その効果は小さく, 差が最も大きい 4,000–4,500 m 層でも 1% 程度であった。

ここで例として検討した範囲では, 新しい状態方程式の導入によって従来の解析との間に必ずしも大きな変化があるとは言えない。しかしながら, 解析の目的や対象海域によっては留意が必要かもしれない。

## 5. おわりに

新たな海水の状態方程式が採択され, それに伴い新たな塩分 (Reference Composition Salinity) が定義され, また絶対塩分の推定式が提案された。しかし, 以下の点

には事実上変化がない。

- 塩分の測定方法。これまで通り, 電気伝導度比を測定し, 実用塩分を算出し, その値から, Reference Composition Salinity, 絶対塩分などが TEOS-10 によって計算される。
- アーカイブされる塩分。IOC の国際海洋データ・情報交換 (International Oceanographic Data and Information Exchange: IODE) の第 20 回会議 (2009 年 5 月 4–8 日, 北京) において, 「データセンターでは引き続き実用塩分を保管する」という勧告 (Recommendation IODE-XX.4) が採択された。この勧告は, IOC 総会でも承認されたため, National Data

Center にアーカイブされる (すなわち観測者がレポートする) 塩分は実用塩分に変更はない。これには、絶対塩分の算定方法にはまだ議論の余地が残されていることから、実際に計測した値を保存しておくことで、今後の混乱を避ける意味がある。

- IAPSO 標準海水。現在国際的に広く利用されている IAPSO 標準海水を標準物質として利用する点にも変更がない。従って、IAPSO 標準海水に含まれている可能性がある誤差 (例えば, Kawano *et al.*, 2006) も、そのまま系統誤差になり得る。
- 絶対塩分のコンパビリティ。TEOS-10 を用いる限り、すなわち自ら計測したケイ酸塩濃度を式 3.2~式 3.5 に当てはめて計算しない限り、絶対塩分は、実用塩分と緯度、経度、深度によって一意的に決まる。従って、異なる測定者による測定値と比較する際、誤差は、これまで通り、主に実用塩分の測定誤差による。

一方、以下の点には大きく変わった部分がある。

- 絶対塩分  $S_A$  が推定可能となり、 $S_A$  を用いることで塩分が国際単位系の物理量である質量分率となった。
- PSS-78 以前のデータとの比較が一応可能となった。すなわち、式 2.8, 2.9 の関係から、  

$$S_R / (\text{g kg}^{-1}) = 1.0047154 S_P = 1.815069 \text{ Cl} / (\%)$$
 となる。
- EOS-80 によって計算される密度と TEOS-10 によって計算される密度には差があり、その差の分布は、ケイ酸塩濃度の分布とほぼ一致するので、流量などの数値が異なる。
- 単位重量 (kg) あたりの物質量 (mol) であらわされる溶存物質 ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) は、EOS-80 による密度から計算する数値と TEOS-10 による密度から計算する数値とに差がある。

今後、問題になる事項としては、

- 3 種類の塩分の流通。TEOS-10 では、新たに Reference Composition Salinity を定義し、それを利用して絶対塩分を推定している。しかし、Reference Composition Salinity を測定する現実的な手法は、実用塩分を測定してその値から近似式によって算出することであり、そのため National Data Center にアー

カイブされる塩分は実用塩分である。すなわち、海洋の分野では、実用塩分、Reference Composition Salinity、絶対塩分の 3 種類が存在することになる。混乱を避けるために、塩分を記述する場合はそれがどの塩分を示すのかを明確にする必要がある。また、Reference Composition, Reference Composition Seawater, Reference Composition Salinity に統一した日本語名称 (例えば、それぞれ標準組成、標準組成海水、標準組成塩分など) を付けるほうが混乱が少ないかもしれない。

- $\delta S_A$  の推定法。今あるデータから計算すると、絶対塩分の推定式に含まれる誤差 (海水の密度の実測値から算出される絶対塩分と回帰式から計算される絶対塩分の差) は  $1\sigma$  で、 $0.005 \text{ g kg}^{-1}$  である。しかし、この回帰式を求めるために用いたサンプルの総数や地理的分布が十分だ、という保証はなく、また近年の研究では、栄養塩測定には「系統的誤差」が含まれている可能性がある (Aoyama *et al.*, 2006, 2007, 2008)。これらの議論の結果次第では、再び絶対塩分の推定式の変更が必要となる可能性がある。
- アーカイブデータの扱い。National Data Center でアーカイブする塩分は実用塩分とされているが、単位重量あたりの溶存量を示す単位を持つ溶存物質をどう扱うか、については定かではない。EOS-80 で算出された密度で換算したか、TEOS-10 で算出された密度で換算したか、を示すフラグが必要か、必要でないのか、という議論も必要かもしれない。

## 謝辞

本報告執筆の機会を与えて頂いた北海道大学の若土正暁教授、貴重な助言を頂いた東京大学の道田豊教授、気象研究所の青山道夫博士、海洋研究開発機構の深澤理郎博士に感謝します。また、執筆にあたっては海洋研究開発機構の瀬瀬慎也博士、内田裕博士、土居知将氏に協力して頂きました。

## References

Aoyama, M. (2003): Intercomparison Exercise for Reference Material

- for Nutrients in Seawater in a Seawater Matrix. *Technical Reports of the Meteorological Research Institute*, **50**, 91pp, Tsukuba, Japan.
- Aoyama, M., S. Becker, M. Dai, H. Daimon, L. I. Gordon, H. Kasai, R. Kerouel, N. Kress, D. Masten, A. Murata, N. Nagai, H. Ogawa, H. Ota, H. Saito, K. Saito, T. Shimizu, H. Takano, A. Tsuda, K. Yokouchi, and A. Youenou (2007): Recent comparability of Oceanographic Nutrients Data: Results of a 2003 Intercomparison Exercise using Reference Materials. *Analytical Science*, **23**, 1151–1154.
- Aoyama M., J. Barwell-Clarke, S. Becker, M. Blum, Braga E. S., S. C. Coverly, E. Czobik, I. Dahllhof, M. H. Dai, G. O. Donnell, C. Engelke, G. C. Gong, Gi-Hoon Hong, D. J. Hydes, M. M. Jin, H. Kasai, R. Kerouel, Y. Kiyomono, M. Knockaert, N. Kress, K. A. Kroglund, M. Kumagai, S. Leterme, Yarong Li, S. Masuda, T. Miyao, T. Moutin, A. Murata, N. Nagai, G. Nausch, M. K. Ngirchepoch, A. Nybakk, H. Ogawa, J. van Ooijen, H. Ota, J. M. Pan, C. Payne, O. Pierre-Duplessix, M. Pujo-Pay, T. Raabe, K. Saito, K. Sato, C. Schmidt, M. Schuett, T. M. Shammon, J. Sun, T. Tanhua, L. White, E.M.S. Woodward, P. Worsfold, P. Yeats, T. Yoshimura, A. Youenou, and J. Z. Zhang (2006): Intercomparison Exercise for Reference Material for Nutrients in Seawater in a Seawater Matrix. *Technical Reports of the Meteorological Research Institute*, **58**, 104pp.
- Cox, R. A., F. Culkin, and J.P. Riely (1967): The electrical conductivity/chlorinity relationship in natural sea water. *Deep-Sea Res.*, **14**, 203–220.
- Feistel, R. A. (2003): A new extended Gibbs thermodynamic potential of seawater. *Progress in Oceanography*, **58**, Pergamon Press, 43–114
- Feistel, R. A. (2008): Gibbs function for seawater thermodynamics for  $-6$  to  $80$  °C and salinity up to  $120\text{g kg}^{-1}$ , *Deep-Sea Res. I*, **55**, 1639–1671.
- Fofonoff, N. P. (1992): Physical oceanography. *Earth and Planetary Physics Lecture Notes*, **226**, Harvard University, 66 pp.
- Forch C., M. Kdnusean, and S. P. L. Sørensen (1902): Berichte über die Konstantenbestimmungen zur Aufstellung der Hydrographischen Tabellen. in *Kongekie Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter*, *61 Raekke naturvidensk. og mathem. Afd.*, **XII**, **1**, 1–151.
- Gouretski, V. V. and K. P. Koltermann (2004): WOCE global hydrographic climatology. *Berichte des 20 Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie Tech. Rep. 35/2004*, 49 pp., online available .
- Jackett, D., T. J. McDougall, R. Feistel, D. G. Wright, and S. Griffies (2006): Algorithms for Density, Potential Temperature, Conservative Temperature, and the Freezing Temperature of Seawater. *J. Atmos. Oceanic. Tech.*, **23**, 1709–1728.
- Kawano, T., M. Aoyama, T. Joyce, H. Uchida, Y. Takatsuki, and M. Fukasawa (2006): The Latest Batch-to-batch Difference Table of Standard Seawater and Its Application to the WOCE Onetime Sections. *Journal of Oceanography*, **62**, 777–792.
- Kawano, T., M. Aoyama, and Y. Takatsuki (2005): Inconsistency in the conductivity of the standard potassium chloride solution made from the different high-quality reagents. *Deep-Sea Res. I*, **52**, 389–396.
- McDougall, T. J., D. R. Jackett, and F. J. Millero (2009): An algorithm for estimating Absolute Salinity in the global ocean. *Ocean Science Discuss*, **6**, 215–242.
- Millero, F. J. and W. H. Leung (1976): The thermodynamics of seawater at one atmosphere. *Amer. J. Sci.*, **276**, 1035–1077.
- Millero, F. J., A. Gonzalez, P. G. Brewer, and A. Bradshaw (1976): The density of North Atlantic and North Pacific deep waters. *Earth Planet. Sc. Lett.*, **32**, 468–472.
- Millero, F. J., D. Forsht, D. Means, J. Giekies, and K. Kenyon (1978): The density of North Pacific Ocean waters. *J. Geophys. Res.*, **83**, 2359–2364.
- Millero, F. J. (2000): Effect of changes in the composition of seawater on the density-salinity relationship. *Deep-Sea Res. I*, **47**, 1583–1590.
- Millero, F. J. (1996): Silicon in Seawater. in *Chemical Oceanography Second Edition*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Florida, USA, 469pp.
- Millero, F. J., R. Feistel, D. G. Wright, T. J. McDougall (2008a): The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Seawater. *Deep-Sea Res. I*, **55**, 50–72.
- Millero, F. J., J. Waters, R. Woosley, F. Huang, and M. Chanson (2008 b): The effect of composition of the density of Indian Ocean waters. *Deep-Sea Res. I*, **55**, 460–470.
- Mohr C. F. (1856): Neue massanalytische Bestimmung des Chlors in Verbindungen. *Ann. Chem. Pharm.*, **97**, 335–338.
- Müller, T. J. (1999): Determination of salinity. in *Method of Seawater Analysis*, edited by K. Grasshoff, K. Kremling and M. Ehrhardt, Wiley-VCH, 600pp.
- Wooster, W. S., A.J. Lee, and G. Dietrich (1969): Redefinition of salinity. *Deep-Sea Res.*, **16**, 321–322.