

# 南大洋インド洋セクターの南極底層水における人為起源CO<sub>2</sub>蓄積量の増加 Decadal-scale increases of anthropogenic CO<sub>2</sub> in Antarctic Bottom Water of the Indian sector of the Southern Ocean

\*村田 昌彦<sup>1</sup>、熊本 雄一郎<sup>1</sup>、佐々木 建一<sup>1</sup>

\*Akihiko Murata<sup>1</sup>, Yuichiro Kumamoto<sup>1</sup>, Kenichi Sasaki<sup>1</sup>

1. 国立研究開発法人海洋研究開発機構

1. Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

海洋が吸収する人為起源CO<sub>2</sub>の約40%は南大洋が引き受けていると推定されていることから、全球規模のCO<sub>2</sub>収支において、南大洋は最も重要な吸収源の一つとみなされている。南大洋では、ここを起源とする水塊である亜南極海モード水と南極中層水が、人為起源CO<sub>2</sub>を吸収し北方に輸送するうえで大きな役割を果たしていることが知られている。しかしながら、南極底層水（Antarctic Bottom Water; AABW）が人為起源CO<sub>2</sub>を吸収し蓄積する役割については、以前として議論が続いている。1980年代の研究では、海氷が存在することで大気海洋間でのCO<sub>2</sub>交換が抑えられることや、人為起源CO<sub>2</sub>を全くもしくはほとんど含まない水塊（例えば周極深層水）との混合の結果、人為起源CO<sub>2</sub>のシグナルが薄められることにより、AABWに吸収され蓄積される人為起源CO<sub>2</sub>は少ない（Chen, 1982; Poisson and Chen, 1988）といわれていた。最近の研究では、その値はそれほど大きくはないが、AABWでも有意に人為起源CO<sub>2</sub>が含まれていることが示されている（Ríos et al., 2012; Pardo et al., 2014）。これに加え、温暖化や、淡水化、酸性化などの海洋変動が、人為起源CO<sub>2</sub>の吸収と蓄積に及ぼす影響については、不明確なままである。

AABW（中立密度 $\gamma^n$ が28.27 kg m<sup>-3</sup>以上の水塊）がどれほど人為起源CO<sub>2</sub>を取り入れているかを明らかにするために、南大洋のインド洋セクターのおおよそ62°Sにおける東西断面の30°Eから160°Eの範囲で、10年規模での人為起源CO<sub>2</sub>の増加を調べた。この目的のために、1994年/1995年と2012年/2013年の約17年の間において観測された炭酸系項目と関連する項目の高精度データを使用した。これらの高精度データは、World Ocean Circulation ExperimentとGlobal Ship-based Hydrographic Investigations Programといった国際観測プログラムの下で取得された。人為起源CO<sub>2</sub>増加の深度-経度の断面図から、ケルゲレン台地の東側と西側で、AABWの人為起源CO<sub>2</sub>増加にははっきりとした違いがあることが分った。すなわち、東側では5  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ を超す人為起源CO<sub>2</sub>の増加が認められたが、西側では増加は小さいかもしくは減少傾向を示していた。東側では、従来の研究とは異なり、人為起源CO<sub>2</sub>の増加は底層水、すなわちAABWで最も大きく（>9.0  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ）になっていた。高い増加傾向は、110°Eの東側でより顕著であった。深層水と底層水での人為起源CO<sub>2</sub>の有意な増加傾向は、東西断面を通してみられたが、その大きさと深度の範囲は110°Eから西に向かうにつれて、徐々に小さくなっていった。人為起源CO<sub>2</sub>増加の鉛直分布は、フロン12の10年スケールでの変化と六フッ化硫黄の分布と有意な正の相関がみられた。フロン12と六フッ化硫黄は両者とも海洋循環とヴェンチレーションの指標として用いることができることから、有意な相関があるということは、人為起源CO<sub>2</sub>増加の分布は、もっぱら物理過程によって支配されていたことを意味している。人為起源CO<sub>2</sub>増加の計算に全アルカリ度を入れた場合と入れない場合で比較したところ、50°Eより西の海域で人為起源CO<sub>2</sub>増加の計算結果に差があり、後者の計算結果が前者より小さかった。この違いは、南大洋で粒子状無機炭酸の生産が減少していること（Freeman and Lovenduski, 2005）に関係している可能性がある。人為起源CO<sub>2</sub>の蓄積率は130°E-160°Eで最も高く1.1  $\pm 0.6 \text{ mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ であった。この値は、統計的に有意な人為起源CO<sub>2</sub>増加分のみを海底から海面までを積分したものであることから、控えめな値であると判断している。ケルゲレン台地の西側では、蓄積率は0.2  $\pm 0.1 \text{ mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ 程度であった。この人為起源CO<sub>2</sub>蓄積率の違いは、AABWの形成海域が違うことによるものと思われる。すなわち、80°E（ケルゲレン台地）より西では、そのAABWは主としてウェッデル海起源の水から成り、80°Eの東側ではアデリー沿岸とロス海起源の水で構成されている。

本研究では、南大洋のインド洋セクターの少なくともその東部においては、底層水による人為起源CO<sub>2</sub>を吸収し蓄積するプロセスが有効に働いていることが明らかとなった。

キーワード：人為起源CO<sub>2</sub>、南極底層水、南大洋

Keywords: Anthropogenic CO<sub>2</sub>, Antarctic Bottom Water (AABW), Southern Ocean

## 黒潮-親潮混合水域における $p\text{CO}_2$ ・アルカリ度表層連続観測 Underway measurements of surface $p\text{CO}_2$ and total alkalinity in Kuroshio-Oyashio transition region

\*小杉 如央<sup>1</sup>、笹野 大輔<sup>1</sup>、石井 雅男<sup>1</sup>、岡 英太郎<sup>2</sup>、鋤柄 千穂<sup>3</sup>

\*Naohiro Kosugi<sup>1</sup>, Daisuke Sasano<sup>1</sup>, Masao Ishii<sup>1</sup>, Eitarou Oka<sup>2</sup>, Chiho Sukigara<sup>3</sup>

1. 気象研究所、2. 東京大学大気海洋研究所、3. 名古屋大学

1. Meteorological Research Institute, 2. Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo, 3. Nagoya University

2016年6月に本州東方域で行われた白鳳丸KH-16-3航海で海洋表層の二酸化炭素分圧( $p\text{CO}_2$ )とアルカリ度(TA)の航走連続観測を行った。本航海で使用したTA連続測定装置は15分に1サンプルの測定が可能であり、12ノットで航走の場合およそ6km毎のTAが取得可能である。これは緯度経度1度毎のWOCE型観測と比べて比べてひと桁以上の空間分解能が向上したことになる。この観測の目的は(1)亜熱帯亜寒帯混合域におけるTA変動の把握(2) $p\text{CO}_2$ とTA同時測定による炭酸系パラメータの計算(3)同海域における水塊トレーサーとしてのTAの利用可能性の検証の3点である。

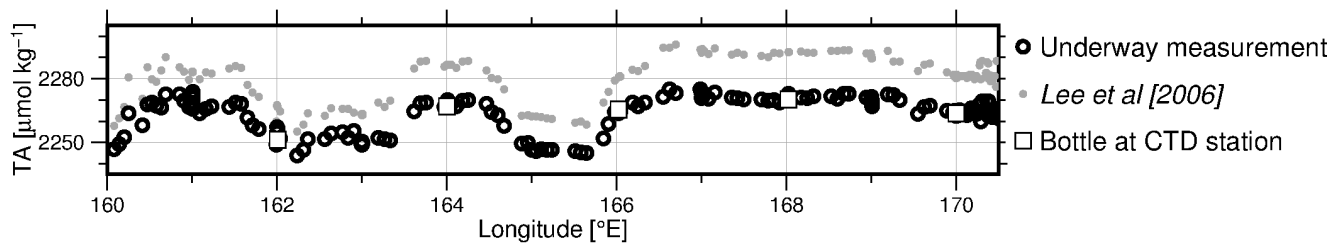
表面のTA(Figure 1○)は経度2度毎に行ったCTD観測点での測定結果(Figure 1■)の内挿では捉えられない細かい空間変動を示した。水温塩分などのパラメータからTAを推定する手法として広く用いられているLee *et al.* [2006]による値(Figure 1灰点)と表層連続測定の結果と比較したところ、当海域では推定による値が測定値比で最大約30  $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 過大になっていた。この傾向は高緯度域で特に顕著だった。

航走連続観測で取得したTAと $p\text{CO}_2$ から計算した全炭酸(DIC)を、近傍のCTD観測点で深度10 mから採水・測定したDICの値と比較したところ、差と標準偏差は $-0.8 \pm 5.4 \mu\text{mol}/\text{kg}$ であった(計算値-実測値、サンプル数38)。TAと $p\text{CO}_2$ の同時測定によってDICやpHなど他の炭酸系パラメータも高精度かつ空間的に密な分布が得られることが示された。これは前述のようにTA推定式の誤差が大きい亜熱帯亜寒帯混合域や、空間変動が大きい上に河川水によるTA変動もみられる沿岸域の測定に極めて有用である。

TAは塩分を一定に規格化すると降水や蒸発による変動を除去でき、小さいとされる生物活動による変動を無視すれば水塊の起源を特定する準安定的なトレーサーとしての利用が期待できる。これまでの研究で海面のTAを塩分35に規格化した $\text{NTA}_{35}$ ( $=\text{TA}/S \times 35$ )は黒潮続流以南では約2300  $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 、亜寒帯循環域では約2370  $\mu\text{mol}/\text{kg}$ であることが知られている[Takatani *et al.*, 2014]が、今回の観測では北緯41度付近では2310-2355  $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 、北緯37.5度では2300-2335  $\mu\text{mol}/\text{kg}$ の範囲にあり、東西方向の変動も大きかった。これは当海域で亜寒帯・亜熱帯両系水の複雑な分布を反映している。 $\text{NTA}_{35}$ に対して $p\text{CO}_2$ をプロットすると、 $\text{NTA}_{35} = 2320 \mu\text{mol}/\text{kg}$ 付近に極小を持つ凹型の構造になった。 $\text{NTA}_{35}$ がこの値以下の亜熱帯系水では栄養塩が枯渇しており昇温で $p\text{CO}_2$ が上がっていた。一方この値以上の亜寒帯系水ではまだ栄養塩が余っており、冬季混合で表面に現れた高いDICが生物生産で消費されていないために $p\text{CO}_2$ が高くなっていた。

キーワード：黒潮親潮混合領域、アルカリ度、 $p\text{CO}_2$

Keywords: Kuroshio-Oyashio transition region, Total alkalinity,  $p\text{CO}_2$



**Figure 1** Zonal variation of surface total alkalinity along 41°N in June 2016.

## eMLR法による東経137度線の人為起源二酸化炭素蓄積量増加の評価 Estimation of the increase in the anthropogenic carbon dioxide column inventory in the 137°E section by the eMLR method

\*増田 真次<sup>1</sup>、笹野 大輔<sup>2</sup>、延与 和敬<sup>1</sup>、飯田 洋介<sup>1</sup>、小嶋 惇<sup>1</sup>、石井 雅男<sup>2</sup>、中野 俊也<sup>1</sup>

\*Shinji Masuda<sup>1</sup>, Daisuke Sasano<sup>2</sup>, Kazutaka Enyo<sup>1</sup>, Yosuke Iida<sup>1</sup>, Atsushi Kojima<sup>1</sup>, Masao Ishii<sup>2</sup>, Toshiya Nakano<sup>1</sup>

1. 気象庁、2. 気象研究所

1. Japan Meteorological Agency, 2. Meteorological Research Institute

The ocean absorbs approximately 30% of the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) released into the atmosphere by human activities such as fossil fuel combustion and land-use changes, and is mitigating the progress of global warming. The western North Pacific subtropical zone is considered as one of the strong sinks of the anthropogenic CO<sub>2</sub> in the world oceans. It is important to evaluate the change in its column inventory in this area for the better understanding the global carbon cycle change, thereby better projection of the global warming. Japan Meteorological Agency has been carried out the atmospheric and oceanic CO<sub>2</sub> measurement along its repeat line at 137°E every year since early 1980s. The WOCE/GO-SHIP's precise measurements with high-resolution and full water-column samplings have been made in the years 1994, 2010 and 2016. In this study, we evaluated the changes in the column inventory of the anthropogenic CO<sub>2</sub> in the 137°E section based on the biogeochemical data collected in these cruises using the eMLR method (Friis et al. 2005). In our eMLR analysis, we used the relationship between salinity-normalized preformed DIC (nDIC\*) and chemical tracer NO (Broecker, 1974).

$$\text{nDIC}^* = \{\text{DIC} - 117/170 \cdot (\text{O}_2^{\text{sat}} - \text{O}_2)\} \cdot 35/S,$$

$$\text{NO} = \text{O}_2 + 170/16 \cdot \text{NO}_3^+ \quad (\text{Anderson and Sarmiento, 1994}).$$

NO is preformed oxygen concentration calculated using nitrate concentration. It is a quasi-conservative tracer that does not change with biological activity in the same water mass.

nDIC\* and NO are linearly correlated to each other below the winter mixed layer in the subtropical zone between 19°N and 34°N:

$$\text{nDIC}^* = a + b \cdot \text{NO}.$$

In the tropics to the south of 18°N, their relationships show non-linearity due to the north-south fluctuation of the North Equatorial Current and mixing with the water mass from the Southern Ocean. We then calculated the differences in nDIC\* among three cruises in 1994, 2010 and 2016 in the subtropics between 19°N and 34°N using the difference in the slope *b* in the above equation, and integrated over the water column above  $\sigma_\theta = 27.3$  to estimate the column inventory of anthropogenic CO<sub>2</sub>. The rates of increase in the anthropogenic CO<sub>2</sub> inventory were 0.83, 0.67 and 0.62 mol/m<sup>2</sup>/year (preliminary) at 30°N, 25°N and 20°N, respectively, for 22 years between 1994 and 2016, and 1.84, 1.57 and 1.44 mol/m<sup>2</sup>/year (preliminary) at 30°N, 25°N and 20°N, respectively, for 6 years between 2010 and 2016 (Fig. 1). The higher rate in the northern subtropics is attributable to the deeper ventilation (Fig. 2). It is also higher for the period from 2010 to 2016 than that from 1994 to 2016. We will also study in the different water masses such as those in the tropical zone and above the bottom of winter mixed layer where the relationship between nDIC\* and NO shows non-linearity.

キーワード：人為起源二酸化炭素、東経137度線、蓄積量

Keywords: anthropogenic CO<sub>2</sub>, 137°E section, column inventory

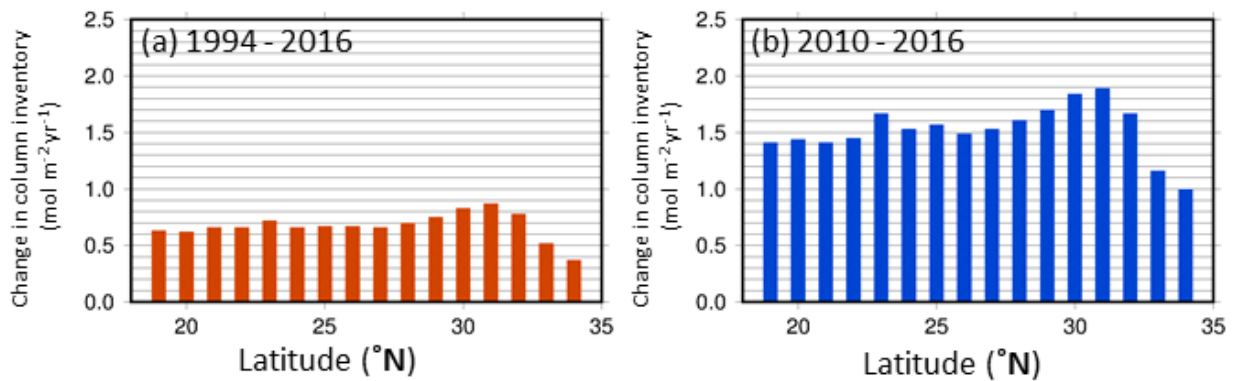


Fig. 1 Column inventory rates of anthropogenic CO<sub>2</sub> along 137E between (a) 1994 and 2016 and (b) 2010 and 2016.

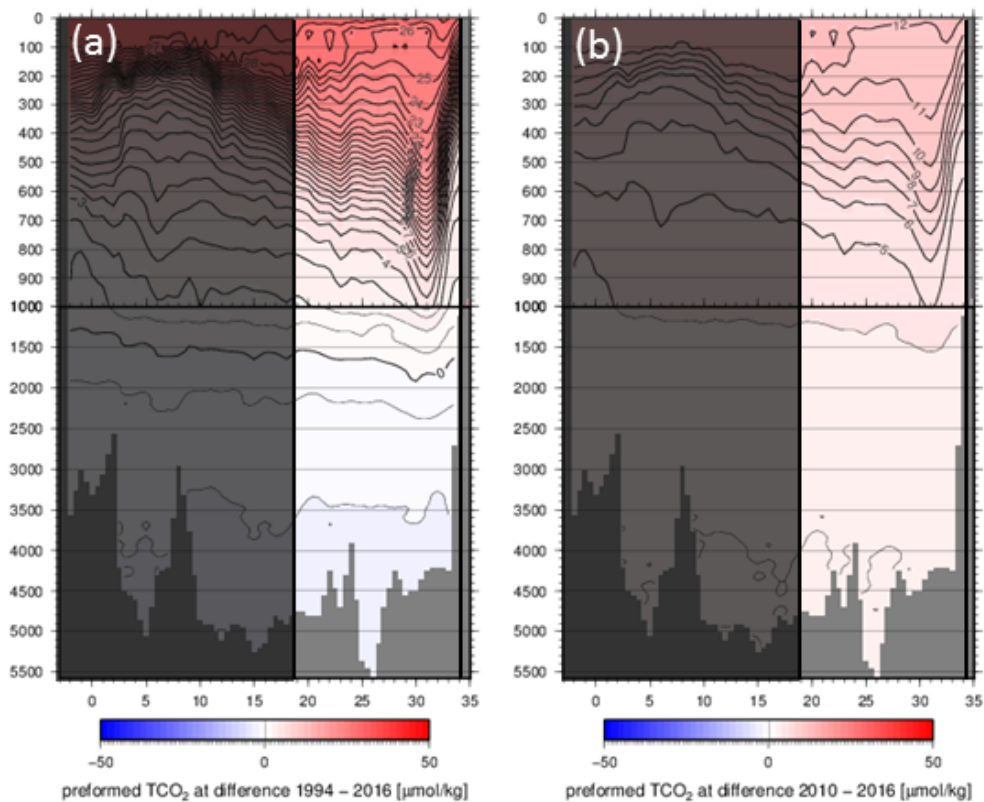


Fig. 2 Sections of anthropogenic CO<sub>2</sub> changes between (a) 1994 and 2016 and (b) 2010 and 2016. Gray colorings indicate areas outside the subtropical gyre.

## Lead spreading through sub-surface water over the North Pacific

\*宗林 由樹<sup>1</sup>、鄭 臨潔<sup>1</sup>、南 知晴<sup>1</sup>、高野 祥太郎<sup>1</sup>

\*Yoshiki Sohrin<sup>1</sup>, Linjie Zheng<sup>1</sup>, Tomoharu Minami<sup>1</sup>, Shotaro Takano<sup>1</sup>

1. 京都大学化学研究所

1. Institute for Chemical Research, Kyoto University

The international research programme GEOTRACES is revealing global distributions of trace elements in the ocean (<http://www.geotraces.org>). We have been studying the distributions of Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater using our chelating resin extraction-ICP-MS method (Minami et al., 2015) as a part of Japan GEOTRACES. This presentation reports our novel results from the North Pacific.

Seawater samples were collected during R/V Hakuho Maru cruises of KH-05-2 (along 160°W), KH-11-7 (along 165°E), and KH-12-4 (along 47°N) using a clean sampling system. The vertical profiles of dissolved Al, Mn, Co, Ni, Cu, and Cd were quite similar between cross-over stations of KH-05-2 and KH-12-4.

However, a sub-surface maximum of dissolved Pb significantly decreased from 2005 to 2012. The decrease is consistent with the decrease of Pb in sub-surface water in the North Atlantic (Lee et al., 2011). On the ocean section along 160°W, the sub-surface Pb maximum was observed to the north of 10°N with a core at ~35°N and ~200 m depth. On an isopycnic surface of  $\sigma_0 = 26.00$ , the sub-surface Pb maximum decreased from 165°E to 130°W. In addition, both the dissolved Pb and Co showed scavenged profiles with a strong correlation >300 m depth for all stations. Although the concentrations of Co were high in surface waters near continents, those of Pb were high in surface waters beneath westerlies.

It is widely recognized that the sub-surface Pb maximum is caused by anthropogenic sources and the decrease in the Atlantic is due to the phase-out of leaded gasoline in the United States and Europe (Lee et al., 2011). Our data suggest that the decrease is slower in the Pacific. It is very likely that anthropogenic lead is majorly caused by coal burning in China, carried to the North Pacific by westerlies, dissolved in mixing layers, and spreaded through sub-surface water over the North Pacific by current systems.

Lee, J.-M., Boyle, E.A., Echegoyen-Sanz, Y., Fitzsimmons, J.N., Zhang, R. and Kayser, R.A. (2011) Analysis of trace metals (Cu, Cd, Pb, and Fe) in seawater using single batch nitrilotriacetate resin extraction and isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 686, 93-101.

Minami, T., Konagaya, W., Zheng, L., Takano, S., Sasaki, M., Murata, R., Nakaguchi, Y. and Sohrin, Y. (2015) An off-line automated preconcentration system with ethylenediaminetriacetate chelating resin for the determination of trace metals in seawater by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 854, 183-190.

キーワード : 鉛、GEOTRACES、北太平洋

Keywords: lead, GEOTRACES, North Pacific

## 北海道噴火湾底層における無機ヨウ素の化学形態変化

Speciation of inorganic iodine in bottom water of the Funka Bay,  
Hokkaido

\*大木 淳之<sup>1</sup>、京谷 美里<sup>1</sup>、森 綾直<sup>1</sup>、野村 大樹<sup>1</sup>、大西 広二<sup>1</sup>、久万 健志<sup>1</sup>、小畑 元<sup>2</sup>

\*Atsushi Ooki<sup>1</sup>, Misato Kyoya<sup>1</sup>, Ayane Mori<sup>1</sup>, Daiki Nomura<sup>1</sup>, Hiroji Onishi<sup>1</sup>, Kenshi Kuma<sup>1</sup>, Hajime Obata<sup>2</sup>

1. 北海道大学、2. 東京大学

1. Hokkaido University, 2. The University of Tokyo

海水にはヨウ素が豊富に含まれており、その大部分は無機ヨウ素として存在する。酸化的な海水中ではヨウ素酸( $\text{IO}_3^-$ )として安定に存在し、その濃度は約 $0.45\sim 0.5\ \mu\text{mol/L}$ である(e.g. Sugawara and Terada 1957)。酸素が欠乏した還元的な環境では、 $\text{IO}_3^-$ が還元されてヨウ化物( $\text{I}^-$ )になる。生物を介した $\text{IO}_3^-$ 還元も起こることが確認されていて、亜熱帯表層や高生物生産域で比較的高濃度 ( $< 0.1\ \mu\text{mol/L}$ ) の $\text{I}^-$ が見られる (Campos et al., 1996)。海洋の無機ヨウ素の酸化還元プロセスは複数あると考えられ、ヨウ素の化学形態を決める要因は複雑で解明されていない部分が多い。

本研究では、高生産の沿岸域におけるヨウ素の化学形態変化を調べるため、北海道噴火湾において、2016年2,3,4,5,7,8,11,12月に海洋観測を実施した。湾央(St30)で表面から海底直上1mまでの計14層でCTD採水を行った。海水中の栄養塩類 ( $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) を比色法 (オートアナライザ)、 $\text{I}^-$ を電気化学的手法で測定した。 $\text{IO}_3^-$ をアスコルビン酸で還元した試水中の $\text{I}^-$ を全無機ヨウ素(T-I)とした。

年間を通して、T-Iの全層平均濃度 ( $560\sim 580\ \text{nmol/L}$ ) に大きな変化はなかった。いっぽう、底層90mの濃度変化は著しく、90mの $\text{I}^-$ 濃度は5月 ( $108\ \text{nmol/L}$ ) から7月 ( $150\ \text{nmol/L}$ ) にかけて1.5倍ほどまで上昇、 $\text{IO}_3^-$ 濃度は5月 ( $432\ \text{nmol/L}$ ) から7月 ( $188\ \text{nmol/L}$ ) にかけて半分以下まで低下した。既往研究によると、噴火湾では3~4月の春季ブルームで生産された有機物が海底に堆積して、5~8月に有機物分解が起こり貧酸素化が起こる。それに伴い、堆積物中で硝酸還元が起こっていることが示唆されている (Hioki et al., 2015)。硝酸還元の度合いを示す指標として $\text{N}^*$ 値 ( $= \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+ - 16 \times \text{PO}_4^{3-}$ ) を用いた。この値のマイナスの絶対値が大きいほど、硝酸還元の寄与が大きいことを示唆する。噴火湾底層90mにおける4, 5, 7月の $\text{N}^*$ 値は $-6$ ,  $-12$ ,  $-14\ (\mu\text{mol/L})$ であった。

まとめると、噴火湾底層90mでは、5月から7月にかけて $\text{N}^*$ 値が大きく低下、 $\text{IO}_3^-$ が急激に減少、 $\text{I}^-$ が増加した。噴火湾の海底堆積物中では硝酸還元菌が $\text{NO}_3^-$ を還元すると同時に $\text{IO}_3^-$ も還元することが示唆された。堆積物中で $\text{IO}_3^-$ が還元され $\text{I}^-$ になり、その一部が底層水にもたらされ $\text{I}^-$ 濃度を上昇させたと考えられた。

キーワード：脱窒、沿岸、酸化還元

Keywords: denitrification, coastal water, redox



# Relationship between dissolved zinc and silicate in the western North Pacific from subarctic to subtropical regions

\*Taejin Kim<sup>1</sup>, Hajime Obata<sup>1</sup>, Hiroshi Ogawa<sup>1</sup>, Toshitaka Gamo<sup>1</sup>

1. The University of Tokyo

## Introduction

Zinc (Zn) is an essential trace nutrient for marine microorganisms and one of key parameters in international GEOTRACES project. Recent studies have revealed basin-scale distributions of dissolved Zn and the relationship between dissolved Zn and silicate (Roshan and Wu, 2015; Wyatt et al., 2014). In the subarctic North Pacific, the relationship between dissolved Zn and silicate is very different from that in other open oceans. The decoupling of dissolved Zn and silicate occurs in the subarctic North Pacific intermediate water (sigma-theta: 26.6–27.5), whereas in both shallow and deep waters generally similar trends to those of the subtropical North Pacific were observed (Kim et al., submitted). In this study, we will present the extensive zonal section full depth transect data of dissolved Zn across the subarctic and subtropical western North Pacific to investigate the influences of the subarctic North Pacific intermediate water by using relationship between dissolved Zn and silicate.

## Methods

Seawater samples were collected in the western North Pacific during the R/V Hakuho-maru KH-12-3 cruise (from July to August 2012), by using acid-cleaned Teflon-coated X-Niskin samplers deployed on CTD-CMS. Zn in seawater was determined with cathodic stripping voltammetry (CSV) with ammonium 1-pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) after UV-digestion (Kim et al., 2015).

## Result and Discussion

The section distributions of dissolved Zn in the western North Pacific are similar to those of silicate. However, the relationships between dissolved Zn and silicate clearly indicate a decoupling of dissolved Zn and silicate in subarctic regions. Based on the relationship between dissolved Zn and silicate in the eastern subtropical North Pacific (Bruland, 1980; Conway and John, 2015), we calculated Zn\* as follows.

$$\text{Zn}^* = [\text{Zn}] - 0.052 \times [\text{silicate}] + 0.305$$

High Zn\* values were observed in the intermediate water masses from subarctic to subtropical regions. Therefore, Zn\* could be a very useful tracer to investigate the influence of the subarctic North Pacific intermediate water on the entire western North Pacific.

## Reference

- Bruland, K.W., 1980. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters* 47, 176–198
- Conway, T.M., John, S.G., 2015. The cycling of iron, zinc and cadmium in the North East Pacific Ocean – Insights from stable isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 164, 262–283
- Kim, T., Obata, H., Gamo, T., Nishioka, J., 2015. Sampling and onboard analytical methods for determining subnanomolar concentrations of zinc in seawater. *Limnology and Oceanography: Methods* 13, 30–39
- Kim, T., Obata, H., Nishioka, J., Gamo, T., submitted. Distribution of dissolved zinc in the western and central subarctic North Pacific. *Global Biogeochemical Cycles*
- Roshan, S., Wu, J., 2015. Water mass mixing: The dominant control on the zinc distribution in the North Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 29, 1060–1074

Wyatt, N.J., Milne, A., Woodward, E.M.S., Rees, A.P., Browning, T.J., Bouman, H.A., Worsfold, P.J., Lohan, M.C., 2014. Biogeochemical cycling of dissolved zinc along the GEOTRACES South Atlantic transect GA10 at 40°S. *Global Biogeochemical Cycles* 28, 44–56

Keywords: Zinc, Trace metal, North Pacific

# 分光光度法による北極海の低アルカリ度海水測定の妥当性 Potentiality for Over-Estimation of Total Alkalinity observed in Arctic Ocean by Spectrophotometric Method

\*渡井 智則<sup>1</sup>、出口 恵美<sup>1</sup>、小野 敦史<sup>1</sup>、藤木 なぎさ<sup>1</sup>

\*Tomonori WATAI<sup>1</sup>, Emi DEGUCHI<sup>1</sup>, Atsushi ONO<sup>1</sup>, Nagisa FUJIKI<sup>1</sup>

1. 株式会社マリン・ワーク・ジャパン

1. MARINE WORKS JAPAN LTD.

海水のアルカリ度測定には、電位差滴定法と分光光度法が主に用いられており、いずれも測定に適したアルカリ度の範囲は $2000 \mu\text{mol kg}^{-1}$  -  $2500 \mu\text{mol kg}^{-1}$ である。電位差滴定法は古くから用いられている手法である一方、分光光度法は1990年代に開発された手法であり、一般的に分光光度法の方が測定分解能が高く、また近年開発された手法であることからコンピュータ制御により多くのサンプルを簡便に測定するのに適した仕様となっていることが多い。以上から外洋域における大陸間縦横断観測では分光光度法による測定が主流となりつつあるが、沿岸域や極域の低アルカリ度海域においても分光光度法により測定される場合がある。海洋研究開発機構が所有する海洋地球研究船「みらい」においては、この十年ほど河川水の流入や海水の融解による低塩分・低アルカリ度海水が多く観測される北極海において分光光度法により測定を行っている。本研究では、低アルカリ度の海水を分光光度法で測定した場合、測定値と真値との差異がどの程度あるのか実験を行い検証した。

実験は、A. G. Dickson博士の研究室から提供されている認証標準物質（Certified Reference Material: CRM）、およびアルカリ度が0と見なせる超純水でCRMを10%から90%まで希釈した9種類の溶液を、「みらい」搭載の分光光度法を用いたアルカリ度測定装置を用いて測定することで行った。分光光度法による測定では、pH指示薬であるブロモクレゾールグリーンナトリウム（BCG）を加えた約 $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ 塩酸を主とした溶液（滴定塩酸）を、定容した測定試料に添加することで行い、添加後のpHからアルカリ度を算出している。BCGはpH 3.4 - pH 4.6の範囲で発色特性を有しているが、添加後のpHが異なると、すなわち添加する滴定塩酸量が異なると、このpHの範囲内であっても算出されるアルカリ度が異なることがわかっている（以下、pH依存性と称する）。このため一定の精度内で測定するためには滴定添加後のpHが3.7 - 4.0や、3.8 - 4.2であることが求められている。本研究では、このpH依存性が希釈率すなわちアルカリ度の大小によってどのように変化するかも合わせて検討するため、各希釈率の溶液において、滴定塩酸添加後のpHが約3.4から約4.8の間で段階的に変化するよう滴定塩酸を一定量添加後少量ずつ段階的に添加し、都度アルカリ度の算出を行った。

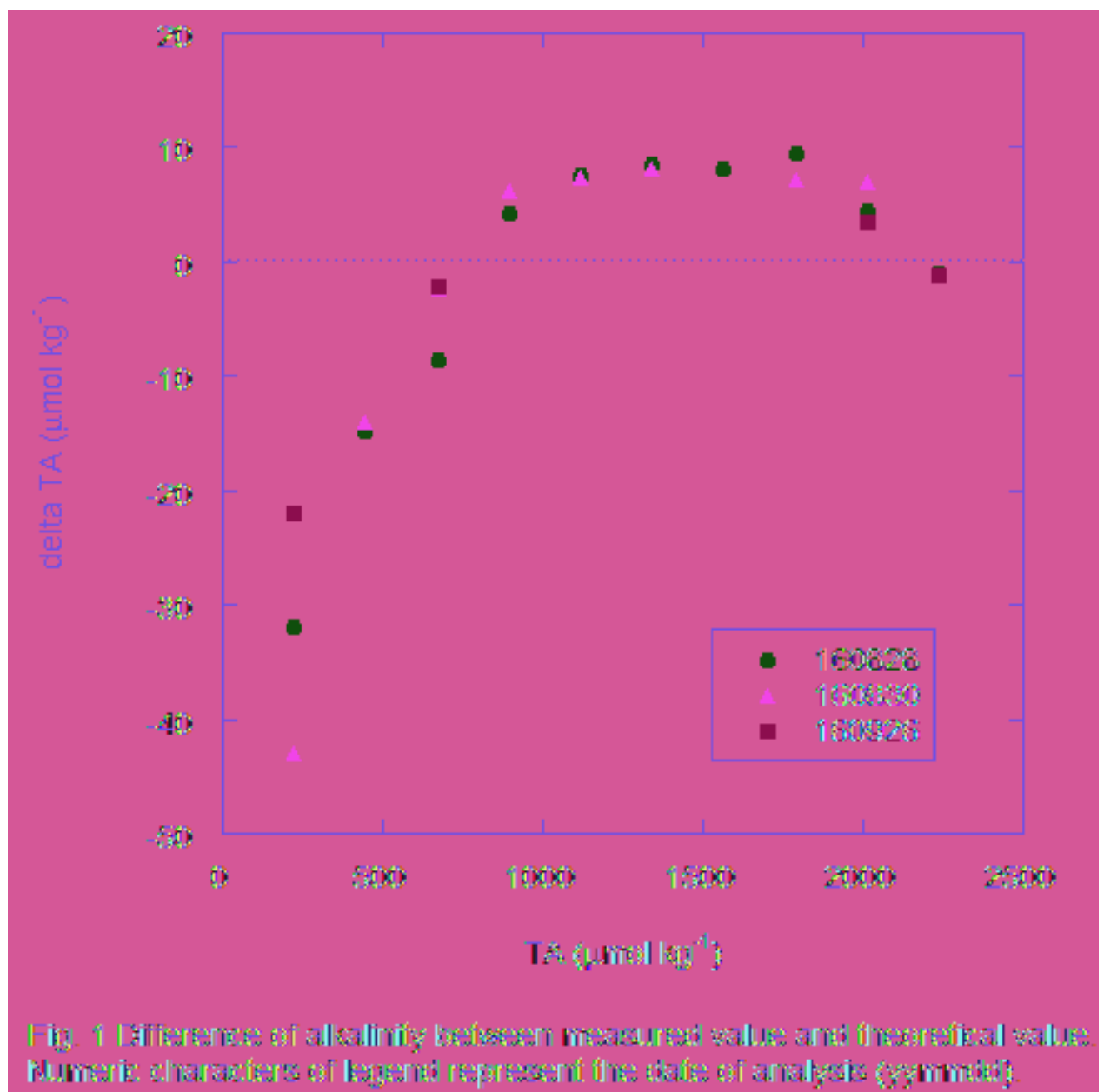
アルカリ度測定時のpH依存性について、調製した各希釈溶液のアルカリ度の測定値と理論値の差と、測定時のpHとの関係から検討を行った。アルカリ度測定時のpH依存性は一定ではなく希釈率によって異なることがわかる。希釈率0%から10%（アルカリ度にして $2012.9 \mu\text{mol kg}^{-1}$ から $2236.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ）の溶液、つまりは外洋域で一般的に観測されるアルカリ度の範囲では、全般的にpHに依らず測定値と理論値の差異は $10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 以内でおおよそ一定であるが、それより希釈率が高まると、つまりは低アルカリ度であるほど、測定時のpHによって測定値が大きく異なり、その差は希釈率が高い（アルカリ度が低い）ほど大きくなる傾向がある。また高pH側では測定値の方が理論値より高いものの、pHが低下するにしたがってその差は縮まり、より低pH側では測定値の方が低くなりその差もpHの低下とともに増加する傾向がある。

分光光度法による測定値と理論値との差異については、アルカリ度に応じた系統的な差異が認められた。滴定塩酸添加後のpHが3.8 - 4.2の範囲内で測定された値について希釈率毎に平均することで測定値の平均値を算出し理論値との差異を検討したところ（図）、およそ $1300 \mu\text{mol kg}^{-1}$ から $1800 \mu\text{mol kg}^{-1}$ の範囲で測定値の

平均値は最も理論値より高く、その差は $8 \mu\text{mol kg}^{-1}$  -  $10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 程度である。それより高アルカリ度側および低アルカリ度側では、測定値の平均値と理論値との差は小さくなり、低アルカリ度側では約 $700 \mu\text{mol kg}^{-1}$ で理論値とほぼ同一となり、それ以下ではpHの低下とともに測定値の平均値が理論値より小さくなる。低アルカリ度海水が多く観測される北極海では、アルカリ度を高めに見積もっていることが多いと考えられ、このことは実際のアルカリ度は測定される値より低く、つまりはアラゴナイトの飽和度も低くなることから、現在見積もっている以上に海水の酸性化が進行している可能性がある。

キーワード：アルカリ度、分光光度法、北極海

Keywords: Alkalinity, Spectrophotometric Method, Arctic Ocean



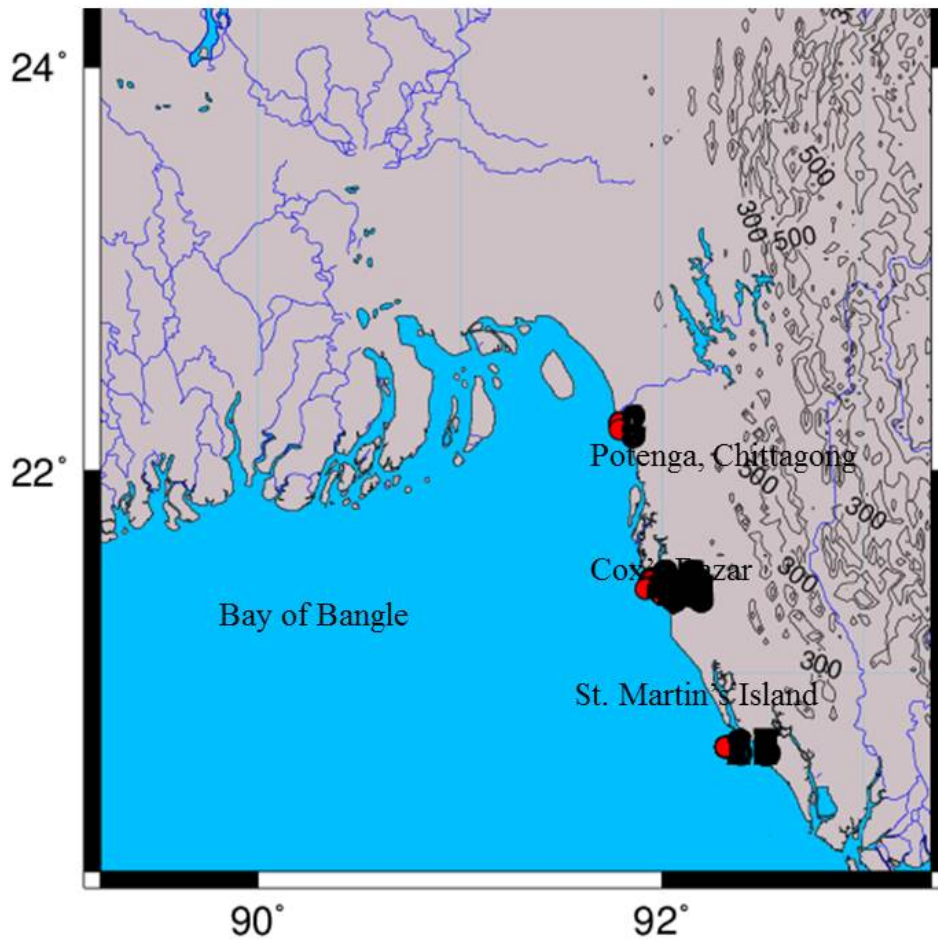
## Distribution of Heavy Metals in Beach Water and Sediment of the Bay of Bengal Coast, Bangladesh

\*Mst. Shamsun Nahar<sup>1</sup>, Md. Nurunnabi Mondal<sup>2</sup>, KOKI Kato<sup>3</sup>

1. Earth Consultant Co. Ltd, Toyama, Japan, 2. Assistant Professor, Department of Fisheries Management, Bangabandhu Sheikh Mujibur Rahman Agricultural University, Gazipur, Bangladesh, 3. University of Toyama

The objectives of this research are to characterize the distribution of arsenic (As) including other heavy metals in water and sediment, types of coastal sediment in 3 coastal sites, i) located at Cox's Bazar, is the longest unbroken sea beach in the world, running 120 kilometres, ii) Patenga, a sea beach located 14 kilometres south of the port city of Chittagong, iii) St. Martin's Island, a small island (area only 8 km<sup>2</sup>) from watershed of the Bay of Bangle was investigated. In order to evaluate the occurrence of trace metals, sixty (60) sediment samples, thirty (30) seawater samples, were collected from the three coastal sites. The studied sediments show lower values (2.0-18.7  $\mu\text{g/L}$ ) indicating that the sediments are unpolluted. The As concentration in water samples (average = 8.57-34.7  $\mu\text{g/L}$ ) considered high. This research first investigated the water qualities and distribution pattern of rare-earth concentration in coastal sediment and water, providing a baseline in the Bay of Bengal, Bangladesh. We have, therefore, drawn new color maps for As, heavy metals and rare-earth using computerized software techniques as *Generic Mapping Tools* (GMT), *Ocean Data View* (ODV) and find the current geochemical pattern. This type of map may be used to establish general baselines against which more specific natural geochemical variations and human-induced perturbations can be appraised.

Keywords: Bay of Bangle, Arsenic (As), Rare-Earth, Sediment, Coastal Water



## Stable nitrogen isotopic composition ( $\delta^{15}\text{N}$ ) of dissolved organic nitrogen (DON) in the South China Sea

\*Run Zhang<sup>1</sup>

1. Xiamen University

Dissolved organic nitrogen (DON) represents an essential N pool, and its stable isotopic composition ( $\delta^{15}\text{N}$ ) may provide unique insights into marine N cycle. However, few results of DON  $\delta^{15}\text{N}$  have been reported to date in the global ocean. In this study, we will report DON  $\delta^{15}\text{N}$  values in the upper layer waters of the South China Sea (SCS), which is the largest marginal sea west of the Pacific Ocean.

Keywords: South China Sea,  $\delta^{15}\text{N}$ , DON