

塩分検定の方法

柳本 大吾

東京大学大気海洋研究所・海洋大循環分野

平成 25 年 6 月 14 日

1 はじめに

塩分は、もっとも基本的な海水特性のひとつである。古くは塩素含有率として化学分析により測定されていたが、現在では PRACTICAL SALINITY SCALE 1978 (PSS 78) として電導度を用いて定義されており (UNESCO REPORT #37, 1981)、測定が簡単な海水特性のひとつにもなっている。現場観測においては CTD (Conductivity-Temperature-Depth) を用いてその名の通り電導度を計測するし、実験室ではもっぱら電導度を計るサリノメータを利用して採水試料の塩分検定 (「塩検」) を行なう。サリノメータによる塩検は、CTD による測定を較正する重要な役目を担っている。

大気海洋研究所・海洋大循環分野の観測でよく利用される PORTASAL 8410A (以下 PORTASAL) は、カナダ Guildline 社製の「携帯型 (portable)」サリノメータである。Guildline 社には AUTOSAL というサリノメータがあって、WOCE¹ 基準をクリアできるとして高精度な塩分を要求する現場ではそちらが多く使われているかも知れない。PORTASAL は「携帯型」ゆえに恒温槽が小さく、AUTOSAL よりも精度が劣り、AUTOSAL の精度が塩分値で 0.001PSU なのに対して PORTASAL の精度は 0.003PSU である²。しかしながら、「携帯型」の言葉通りに一人でも十分運べるほど軽く、船に持ち込んだりするのに非常に便利である。さらに、高機能な演算装置や制御装置を搭載しているので、電導度比から塩分を計算して表示したり³、RS232C などでコンピュータに接続して制御したりデータを取り込んだりすることができ、使い勝手の点では AUTOSAL に比べて格段に優れている。装置のドリフトが小さい点も PORTASAL の利点である。

このテキストでは、海洋大循環分野の観測において実施される塩検の方法を、採水から、PORTASAL の運用、データ処理まで順を追って解説する。Guildline 社作成の PORTASAL 8410A テクニカルマニュアルもあり、海洋研究所では観測研究企画室から借りて読むことができる。

¹World Ocean Circulation Experiment, 世界海洋循環実験, 1985-2002

²しかしこの点は、1 個の試料に対する測定回数を増やすことである程度カバーできる。

³大循環分野では伝統的に電導度比を記録し、あとで塩分を計算する。

2 観測前の準備

海洋大循環分野では、船上で塩分を採水し検定するために、通常、表 1 に示したものを研究船に持ち込む。ニスキンボトルを含めた CTD/採水器システムが船上に存在し稼働できることが前提である。

表 1: 塩分採水や塩検のために利用する器具。

採水に使うもの	
塩検ビン	捻りポリキャップ式の 250 ミリリットル透明ビン。30 本入りプラスチックコンテナ 10 箱。
採水チューブ	内径 8 ミリ程度のシリコンチューブを 25cm 程度に切り、プラスチック製の烏口を取りつけたもの。溶存酸素などの採水と共用。6~8 本。
塩検に使うもの	
PORTASAL	カナダ Guldline 社の 8410A (または若干古い 8410)。
IAPSO 標準海水	英国 OSIL 社 (旧 Ocean Scientific International) の P シリーズ。1 本 4800 円 (2003 年 4 月現在)。本数は予定採水数で決める。
標準海水の作成に使うもの	
20 リットル・ポリタンク	採水のため。2 個。
20 リットル・キュービテナー	標準海水として保存するため。コック式蓋つき。個数は予定採水数で決める。
ダイアフラム式吸引・加圧ポンプ	吸気管外径 9mm、内径 5mm。1 台。
フィルターホルダー	フィルターサイズ 47mm 径。1000ml 吸引瓶・クランプ・シリコン栓つき。1 式。
濾紙	GF/C 47mm。1 箱。
1000ml メスシリンダー	プラスチック製の安価なもの。1 本。
排気用ゴム管	1m

2.1 塩検ビン

海洋大循環分野では、従来、塩検ビンにはゴム栓式の茶褐色ビンを利用してきたが、2003 年の白鳳丸 KH-03-1 次研究航海から、中蓋のついた捻りポリキャップ式の透明ビン (250 ミリリットル)⁴を利用し始めている。このビンは、値段が安い上に、塩分の維持能力が従来のゴム栓式よりも高いことから、現在では各機関で広く利用されている。

2.2 IAPSO 標準海水

利用する標準海水は、IAPSO (International Association for Physical Sciences of the Ocean) の Standard Seawater Service が作成した標準海水を OSIL 社がボトルに詰めて売っている P シリーズである。業者に「塩検用の標準海水」として注文すれば、おそらく普通に納品されるものであ

⁴ 「シンナー瓶」

る。以前はアンプルに入っていたが、2000年頃から徐々にガラスボトル(200ミリリットル)に切り替えられてきた。

IAPSO 標準海水にはバッチ番号がついており、P シリーズであれば P に何桁かの数字⁵がついたものである。同一のバッチ番号の標準海水は同一の海水から作られ、電導度ひいては塩分が等しい。バッチ番号や塩分はボトルのラベルに記してある。電導度は、大気圧のもとで 15、35 PSU の海水の電導度に対する比(電導度比、K15)としてラベルに記されている。この標準海水は PORTASAL を較正するために何本も利用するので、なるべく同一バッチのものをそろえて持ち込んだ方がよい。必要な本数は採水層の数による。具体的には第 4.1 節を参考にすること。

2.3 準標準海水作成用の器具

PORTASAL のドリフトをチェックするために、標準海水のように塩分値が一定に保たれた海水を定期的に測定する。通常、高価な標準海水とは別に準標準海水を自前で作成する。表 1 に、海洋大循環分野にて使用する準標準海水作成用の器具を挙げている。これらは鹿児島大学水産学部で行なっている準標準海水の作成を真似て準備しているものである。この中で一番重要なのはおそらくキュービテナーであろう。塩検用の準標準海水の質は、いかに蒸発を防ぎ一定の塩分を保つかで決まる。それには外部との空気のやり取りを簡単に防げるキュービテナーがよい。そして、キュービテナーの口には蛇口式の蓋をつけておき、必要に応じて簡単に塩検ビンに海水を取り分けられるようにしておく。

また、海洋大循環分野で所有する濾過セットは、9万円程度で準備できるとごく簡単な濾過装置である。濾過装置を通してポリタンクからキュービテナーに直接移すものではないので、ポリタンクから海水を取り分けるための 1 リットルのメスシリンダーも用意している。

準備するべきキュービテナーの個数は、もちろん必要な準標準海水の量で決まる。具体的には第 3.2 節を参考にすること。

3 採水

3.1 塩検ビンによる試料採水

塩検ビンは 30 本入りのプラスチックコンテナに収め、基本的に 1 キャスト 1 箱として使用する。これは従来のゴム栓式の塩検ビンの場合と同様である。白鳳丸の航海では 1 キャストごとにこの 1 箱分の塩検ビンを使って、24 本のニスキンボトルからの採水⁶と、バケツによる表面採水、研究用海水⁷の採水をそれぞれ一本ずつ行なう。ニスキンボトルから採水するビンには 1 から 24 までの番号、表面採水を行なうビンには 25 番、研究用海水を採水するビンには 26 番の番号を、それぞれ事前に振っておく。これらは従来のゴム栓式のビンであっても同じである。

この透明ビンによる採水のしかたは次の通りである。

1. 対応する番号のビンを箱から取り出す。
2. 外蓋を捻って開け、中蓋を取る。

⁵現在は 100 番台の 3 桁。

⁶大循環分野では通常 24 本かけ採水器を利用する。

⁷6 研左舷に設置された水温塩分計によって測定される表面塩分の補正のためなので、6 研左舷の研究用海水蛇口から採水する。

3. ピンと中蓋を 3 回とも洗いする。
容量が比較的大きいので、とも洗いで海水を浪費しないよう気をつける。
4. ピンの肩の中ほどまで採水をする。
採水チューブは使っても使わなくてもどちらでもよいが、ニスキンボトルの採水口の弁が固くてなかなか開け締めができない場合には使った方がよい。いずれの場合も、ニスキンボトルに付着した海水が中に入らないように気をつける。
5. 中蓋をする。
6. 清水でピンのまわりや外蓋を洗う。
7. 外蓋を閉める。
8. 逆さにして箱にしまう。
塩検のときに間違えないようにするため。

採水したあとは、PORTASAL の設置されている部屋に 12 時間以上箱ごと置いておく。PORTASAL は、恒温槽の水温に比べて 15℃ 低い海水から 5℃ 高い海水まで計測することが可能ではあるが、あまりにかけ離れた水温のものを計ると精度が落ちることになるので、設定されている恒温槽の水温に近い室温に馴染ませる必要がある。

3.2 準標準海水の作成

PORTASAL を較正するための準標準海水測定は、一般的には、10~20 本の塩検につき 1 回の頻度で行っているようである。海洋大循環分野では、1 キャスト分 (26 本) の塩検につき 1 回ずつ準標準海水を測定している⁸。この場合、作るべき準標準海水の量はキャスト数で決まる。利用するときはキュービテナーからポリキャップ式塩検ピン (容量 250 ミリリットル) に取り分けるので、1 回の使用につき 3 回のとも洗いを含め 500 ミリリットル程度使うことになる。したがって、50 キャスト分なら最低でも 25 リットルは必要ということになる。ほかに PORTASAL の調子をみるのに何度も準標準海水を測定することもありうるので、この場合、20 リットル・キュービテナーを少なくとも 2 個用意して、準標準海水を作っておく必要がある。

もとなる海水には、可能であれば水深数千メートルと言った深層の海水⁹を使う。CTD/採水器で採取し、すべての採水項目を取り終えた時点でポリタンクに余った海水を採水する。その後実験室にてポリタンクの海水を濾過してキュービテナーにいっぱい詰める。このときキュービテナー内部には空気を極力残さないようにする。

4 PORTASAL の運用

4.1 運用計画

塩検データの処理の際に PORTASAL のドリフトを考慮する必要があることから、塩検はある程度連続して実施するべきである (第 5.1 節参照)。それに加え、採水した試料は 12 時間以上経た

⁸36 本かけ CTD/採水器システムを使用してフルに採水する場合は 1 キャストにつき 2 回測定を行なうのがよいであろう。

⁹白鳳丸の研究用海水は一応濾過はされているものの、準標準海水として保存の利く海水を作ろうとすると濾過が大変である。また、生物活動のほとんどない 4000m や 5000m とした深海の水ならば濾過の必要性はない。

ないと検定できないことや、持ち込んだ塩検ビンや標準海水の個数¹⁰に限りがあることから、適切な塩検の実施計画を行なう必要がある。PORTASAL の運用計画も塩検の実施計画に当然含まれてくる。



図 1: 10 箱の塩検ビン (およそ 260 本) を連続して測定する場合のチャート例。ここでは 1 キャスト 24 層の採水を想定しているの、表面採水と研究用海水の採水を含めて 1 キャスト 1 箱としている。PORTASAL の調子がよければこのシリーズを終えるのにおよそ 15 時間かかる。最初の PORTASAL 較正は装置の調子が良好であれば最初に 1 回実施すればよい。

たとえば、50 キャストの CTD/採水観測を行なう研究航海に、30 本の塩検ビンの入ったコンテナを 10 箱持って行く場合、図 1 に示すチャートのような計画が考えられる。このチャートのように、標準海水は 5 測点分の塩検が終了した時点で 1 回測定するのが適当である。また、準標準海水のドリフトを調べるために、標準海水を測定する前後に 1 回ずつ準標準海水を測定する。塩検と観測作業が並行して行なわれる場合には、測定が全部終了した箱から順に新たな採水に利用していく。このような連続測定を 1 シリーズとすると、50 キャストでは 5 シリーズ行なうことになる。1 シリーズは、空き箱がおおよそ 1 箱から 2 箱になった状態を見計らって始めるとちょうどよい。これにあわせて PORTASAL は少なくとも 3 時間前には前もって電源を投入し、室温よりも 2 程度高い温度に恒温槽水温を設定しておくべきである¹¹。較正はなるべく塩検を行なう直前に行なっ

¹⁰ 標準海水の個数は運用計画から決まる面もある。したがって、標準海水の購入時にすでにある程度の塩検の実施計画を考えておくべきである。

¹¹ PORTASAL の恒温槽調節は冷却よりも加熱の方がよく働くため、室温に比べて低めよりも高めに設定した方が安定するようである。

た方がよい。また、この観測例の場合、準備すべき標準海水は (5 シリーズ) × (1 シリーズあたり 4 本) で計 20 本は最低限必要となる。較正の失敗や装置の不調などで余分な標準海水も必要となるだろうから、この場合には全部で 30 本準備しようということになる。

4.2 装置の設置と起動

4.2.1 設置

最初に、PORTASAL を運用する場所として、室温を安定して保てる部屋を選ぶ¹²。水道の蛇口が近くにあることを確認し、蛇口近くの台の端の方に傾かないように据え付ける。PORTASAL の上と横には隙間を空ける必要はない。背面は電源コードやケーブルの入る隙間だけ取ればよい。

4.2.2 ホースの接続

適当な長さに切った付属品のホースに付属のコネクタを挿入し、CELL DRAIN、TANK OVERFLOW の栓に接続する (図 2 参照)。バケツなどにホースがまっすぐ下りるようにする。ここで、CELL DRAIN からのホースは、バケツが排水でいっぱいになっても水面に接触しないよう、なるべく高いところから水が垂れるようにしておくことに注意する。ホースがバケツの水に接触すると電氣的に悪影響がある。次に、TANK DRAIN/FILL の栓にコネクタ付のホースを接続し、そのホースを水道の蛇口に接続する。水道の蛇口を開け、TANK OVERFLOW からあふれるまで恒温槽にゆっくりと水を入れる。槽に過大な圧力がかからないよう、水を速く入れすぎないように気をつける。TANK OVERFLOW からあふれるようになったら、ホースをまず TANK DRAIN/FILL の栓からはずし、次に水道の蛇口からはずす。

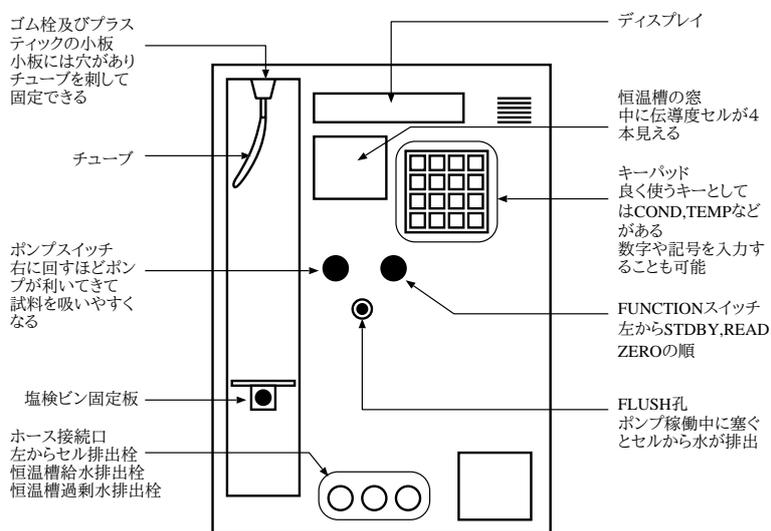


図 2: PORTASAL 前面の主要部分の配置。

¹² 海洋研究所白鳳丸の場合は、6 研との間の扉を閉めきった上で 5 研に設置して利用するとかなり安定した室温が得られる。

4.2.3 電源コードの接続と電源投入

背面のプラグに電源コードをつなぎ、近くの適当なコンセントに差し込む。コンセントが 90V から 132V の範囲なら背面の電圧設定を 115V にして利用できる。200V から 265V であれば、230V に設定して利用できる。いずれの場合も 50Hz か 60Hz かの周波数の違いを問わない。電源を入れる前に FUNCTION スイッチが STDBY か ZERO になっていることを確認する¹³。

4.2.4 恒温槽水温の設定

電源を入れたら、恒温槽の水温を設定する。恒温槽の水温は、T set キーで行なう。キーとキーで操作し、15 から 38 まで設定できる。室温よりも 2 程度低めに設定するのが安定した運用のコツである。その後 3 時間以上放置する。

4.3 PORTASAL の較正

恒温槽の水温を設定して 3 時間以上経過したら、以下のレファレンス調整とゼロ点調整、スタンダリゼーションを行なう。スタンダリゼーションを行なうために IAPSO 標準海水を 1 本用意すること。

4.3.1 レファレンス調整

FUNCTION スイッチを STDBY にし、REF キーを押す。PORTASAL は、約 8 秒するとディスプレイに -REFERENCE と表示してその後約 16 秒間データをとる。次に、+REFERENCE と表示して約 7 秒間データをとる、その後 8 秒間ほど REFERENCE と表示する。何かキーが押されるまでこの手続きを繰り返す。ユーザは、-REFERENCE と +REFERENCE の値が一致するのを待って、COND キーを押す。

4.3.2 ゼロ点調整

FUNCTION スイッチを ZERO にし、COND キーを押す。ディスプレイに表示されている電導度比のゼロ点値が安定したら ZERO キーを押す。すると ZERO と表示される。この数字があまり動かないようになったら COND キーを押す。ディスプレイの数字は最後の桁が若干ふれるが、0.00000 を表示するはずである。

4.3.3 スタンダリゼーション

次に、標準海水を使ってスタンダリゼーションを行なう。標準海水のピンは蓋を開ける前によく振っておくこと。標準海水の電導度セルへの誘導のしかたは、第 4.4.1 節で説明する塩検ピンの場合と同様である。電導度セルに海水が入ったら FLOW RATE を最小にし、次の手順を行う。ただし、以下の手順に入ったら、途中で電導度セルに入っている標準海水を FLUSH により排出したり（「フラッシュする」）、FUNCTION スイッチを READ から動かしたりしてはいけない。

¹³電導度セルに水が入っていればこの限りではない。

1. FUNCTION スイッチを READ にして STD キーを押す。するとディスプレイに STD STANDARIZE と表示されるので ENTER キーを押す。
2. ディスプレイに COND NO 0.99993 などと出て入力待ちになるので、標準海水の電導度比 (ボトルのラベルに記された K15 の値) を入力する。小数点の「.」を入力するには、SHIFT を押しながら 2 を押す。入力したら ENTER キーを押す。
3. ディスプレイに BATCH NO P143 などと出て入力待ちになるので、標準海水のバッチ番号を入力して ENTER キーを押す。
4. ディスプレイに ENTER WHEN READY と出て入力待ちとなる。FLOW RATE を適当に調節し、電導度セルが一杯になってホースから水があふれ出る状態になったら、ENTER キーを押す。
5. ディスプレイに表示される STANDARD の値が安定したら ENTER キーを押す。ディスプレイには較正された電導度比が表示される。
6. FUNCTION スイッチを STDBY にしたままディスプレイに表示される電導度比の値をしばらく読み続ける。この値が著しく変化するようなら、またスタンダリゼーションを行うこと。

続けてサンプル測定に入らない場合は、標準海水のピンをホルダーにつけたままにし、FUNCTION スイッチを STDBY にして、FLOW RATE を止めておく。さらに、12 時間以上測定しない場合は、標準海水のピンを取り外し、純水の入ったピンをセットする。そして、電導度セルを純水で最低 3 回とも洗いをし、また純水で一杯にして FLOW RATE を止めておく。標準海水ピンの外し方は第 4.4.1 節で説明する塩検ピンの場合と同様である。

4.4 塩検の実施

4.4.1 塩検手順

塩分検定(「塩検」)は通常、測定係と記録係の二人で行う。測定係はもっぱら PORTASAL の操作を行い、記録係は用意された用紙に検定結果を記入していく。以下は一本の塩検ピンの検定を行なう手順であるが、それぞれの項目の後尾に(測定)(記録)と記したのはそれぞれの担当が行うと効率がよいと思われる分担を意味する。人手のないときは一人でも十分塩検はできる。そのときも手順は変わらない。

1. 塩検ピンをセットする

- (a) ピン番号を野帳に記録する(記録)。
- (b) ピンは逆さにするなどして中身をよくかき混ぜる(測定)。
- (c) ピンの蓋を開け、チューブを中にいれて口をゴムに押し付け、台をあげて固定する(測定)。

2. 電極をともし洗う

- (a) FUNCTION スイッチを STDBY にした状態のまま FLOW RATE をいっぱいまで上げて海水を注入する(測定)。
- (b) すべての電導度セルに海水が行き渡ったら FLUSH を塞いでセルの中の海水を排出(「フラッシュ」)する(測定)。
- (c) 以上を2回繰り返す(測定)。

3. 電導度を検定する

- (a) FUNCTION スイッチを STDBY にした状態のまま FLOW RATE をいっぱいまで上げて海水を注入する(測定)。
- (b) すべての電導度セルに海水が行き渡ったら FUNCTION スイッチを READ にする(測定)。
- (c) ディスプレイに表示される値(電導度比)を野帳に記入する(記録)。
- (d) FUNCTION スイッチを STDBY にしフラッシュする(測定)。
- (e) 値の一番下の桁の変動幅が3程度になるまで少なくとも以上を3回繰り返す(測定と記録)。
- (f) 安定した3回の値で平均値を計算し、野帳に記入する(記録)。

4. 塩検ピンをはずす

- (a) FLOW RATE をいっぱいまで下げる(測定)。
- (b) 台を下げてピンをはずす(測定)。
- (c) チューブを拭く(測定)。
- (d) チューブの端を上に向けてプラスチック板の小さな穴に通して固定しておく(測定)。

4.5 室温や恒温槽水温の記録

塩検中 5 本から 10 本に一回ほどの割合で室温と恒温槽の温度を調べ、記録用紙に記入する。恒温槽の温度は、PORTASAL 前面のパネルにある TEMP キーを押すとディスプレイに表示される。電導度の表示に戻るには COND キーを押す。

4.6 準標準海水の測定

1 キャスト分¹⁴の塩検が終了したら、準標準海水を検定する。

1. 使用していない塩検ピンを用意し、中蓋・外蓋を取る。“SUB” (サブスタンダード=準標準のこと) などとラベルされたピンがある場合はそれを利用する。
2. 準標準海水の入ったキュービテナーを両手に持ち、大きく揺すって中の海水をよくかき混ぜる。
3. キュービテナーのコックを開けて塩検ピンに 1 割程度水を採り、中蓋をしてからピンをよく振り、とも洗いをする。3 回繰り返す。
4. 塩検ピンの肩まで準標準海水を採る。
5. 採った準標準海水の塩検を第 4.4.1 節と同様の手順で行なう。野帳は、最後の塩検に続けて次の欄に記入する。ピン番号には“SUB”などと記す。

4.7 PORTASAL 運用時の注意点

4.7.1 電導度セルに気泡が入った場合

電導度セルすべてに海水が入ってはじめて READ の状態にして電導度を計測できるが、セルの中に気泡があると、信頼できる値が得られないばかりではなく、電極を壊す原因にもなる。この場合は、FLUSH を指先で軽く塞ぐなどして海水の注入を促進すれば気泡が取れることがある。それでも取れない場合は FLUSH で完全に排水しまた入れ直す。事態が改善しない場合は、チューブから伝導度セルまでの経路にゴミが詰まっていたり、穴が空いていたりすることが考えられる。前者ならエタノールなどを注入することで改善することが多いが、後者の場合は分解して配管を交換する必要がある。

4.7.2 FUNCTION スイッチの操作

FUNCTION スイッチを READ にしたまま海水を FLUSH しないこと。また、海水がすべての電導度セルに行き渡らないうちに READ にしないこと。いずれにしてもセル中の電極が海水に漬っていないときに READ にすると電極が壊れることがある。

¹⁴ 海洋大循環分野の観測の場合、通常、ピン番号#1 から#26 まで。36 本かけ CTD/採水器システムを使用している場合には、ピン番号#1 から#19、および#20 から#38、などにわけるといい。

4.7.3 装置が安定しない場合

恒温槽の水温調節が働かなくなり、設定温度と実際の恒温槽の温度が 0.02 以上ずれるようになると、電導度の測定が非常に不安定になり、値が定まらなくなる。このようなときは塩検をしばらく中断して装置を放置するしかない。頻繁に起こるような場合は、室温と恒温槽の設定温度の差を検討すべきである。室温は恒温槽の設定水温よりも常に 1~2 ほど低めであることが望ましい。室温が不安定で恒温槽の設定温度よりも高くなると、恒温槽の水温は冷却が追い付かずに設定温度よりも高くなってしまいがちである。

4.7.4 検定中断と再開

検定中になんらかのやむをえない事情で長時間にわたり検定を中断する場合は、標準海水の測定を行う方がよい。検定できるピンがなくなってひとまず検定を終了する場合も同様である。

また、何時間も中断した場合、検定再開の前に標準海水の測定を行うべきである。

いずれも、第 5.1 節に述べるように、測定値に含まれるドリフトを除去する面から要求されることである。

4.8 PORTASAL の片付け

塩検がすべて終了し PORTASAL を片付けるときは、次の順序で片付けを行なう。

1. FUNCTION スイッチが STDBY になっていることを確認する。
2. 塩検ピンや標準海水のピンを取り外し、純水の入ったピンをセットする。そして、電導度セルを純水で最低 3 回とも洗いをし、再び純水で一杯にして FLOW RATE を止めておく。
3. 電源を落とす。
4. TANK DRAIN/FILL の栓にコネクタ付のホースを接続し、恒温槽の水をすべて捨てる。栓に接続すると直ちに水が排出されるので気をつけること。
5. 恒温槽が空になったら、接続されているホースやコードをすべて抜いて、PORTASAL を箱の中に入れて仕舞う。

5 塩分の計算

5.1 測定値のドリフトの除去

PORTASAL による電導度比の測定値には装置のドリフトが含まれているので、それを除去する必要がある。塩検の合間に定期的に標準海水や準標準海水の電導度比を測定するのはこのドリフトを検出するためである。

測定値に乗るドリフトは時間の経過にともなって進行していくものなので、本来、その見積りには時間の情報が必要なのだが、従来これは厳密に考慮せず、一定時間おきに塩検の結果が得られているものとしている。そのため以後のドリフト除去の議論の中では、時間は塩検の順番に置き換えられている。厳密にデータ処理を行なうのならば、塩検のときに時刻をいちいち記録し、データ処理のためにそれを計算機に打ち込まなくてはならないのであるが¹⁵、そのような厳密さは作業が煩雑になることの対価として見合うようなものではない。それよりは、塩検を中断なく実施していく方が簡単である。

5.1.1 準標準海水の測定値のドリフト

測定値のドリフトをより短い時間スケールで把握するために、小まめに測定した準標準海水の電導度比を利用する。しかし、準標準海水を使って測定した電導度比の変化には、装置のドリフトによる測定のずれに加えて、主に蒸発による準標準海水そのものの塩分変化が疑われる。装置のドリフトだけが準標準海水の電導度比の変化の原因であれば、標準海水も同様にドリフトしていくはずなので、標準海水の電導度比に対する準標準海水の電導度比の比¹⁶などの数値は一定になるはずである。一定でない場合は、準標準海水の塩分変化を示すものと考え、その変化を除去することを検討する。

たとえば、図1のようなスケジュールに沿って塩検を行なった結果、ある標準海水の測定から次の標準海水の測定までの間に、次のような電導度比のデータが得られたとする。先述したように時間の情報は無いが、順序を時間と考えればこれは時系列データである。

$$\{R_0^{STD}, R_0^{SUB}, R_1^{S_1}, \dots, R_1^{SUB}, \dots, R_j^{S_j}, \dots, R_i^{SUB}, \dots, R_j^{S_N}, \dots, R_N^{SUB}, R_1^{STD}\}$$

$$\begin{aligned} R_0^{STD}, R_1^{STD} &: \text{標準海水の測定値} \\ R_i^{SUB} &: \text{準標準海水の測定値 } (i = 0, \dots, N; N \text{ はキャスト数}) \\ R_j^{S_i} &: \text{キャスト番号 } S_i \text{ の塩検試料の測定値 } (i = 1, \dots, N; \\ & \quad j = 1, \dots, M_i; M_i \text{ は } 26 \text{ など}) \end{aligned}$$

ここで、標準海水は実際には最初と最後の2回しか計っていないけれども、準標準海水の測定と同時に標準海水を計れば得られるだろうという仮想的な標準海水の電導度比を想定し、それを $R_i^{STD'}$ ($i=1, \dots, N-1$) とする。そして、標準海水に対する準標準海水の電導度比の比 $r_i \equiv R_i^{SUB} / R_i^{STD'}$ は、準標準海水の測定が装置のドリフトだけを受けていれば一定であるが、準標準海水の塩分変化があればドリフトするものとする。この塩分変化によるドリフトは装置のドリフトに比べてずっと緩やかに推移すると思われるので、準標準海水も含めて $\sum_{k=1}^N (M_k + 1)$ 回行った塩検の間に、

¹⁵PORTASAL に計算機を接続してデータを取り込むようにすれば解決するかも知れない。

¹⁶適切に保存された準標準海水の場合は変化の度合いは小さいので、比ではなく差を考えてもそれほど変わらない。

r_i は $r_0 \equiv R_0^{SUB}/R_0^{STD}$ から $r_N \equiv R_N^{SUB}/R_1^{STD}$ まで線形に推移するものと考えてよい。つまり、 $\sum_{k=1}^i (M_k + 1) - 1$ 回目の塩検で得られた準標準海水の r_i には、

$$\Delta r_i \equiv \frac{\sum_{k=1}^i (M_k + 1) - 1}{\sum_{k=1}^N (M_k + 1)} (r_N - r_0)$$

だけ塩分変化によるドリフトが乗っていると考えられる。したがって、

$$r_i = r_0 + \Delta r_i$$

である。さらに、 r_i の定義から

$$R_i^{STD'} = R_i^{SUB} / (r_0 + \Delta r_i)$$

が導かれ、準標準海水の電導度比を仮想的な標準海水の電導度比に置き換えることができる。これらの計算を標準海水と標準海水の間の各区間について繰り返し行ない、すべての準標準海水の電導度比を仮想的な標準海水の電導度比に置き換え、次のステップに進む。

5.1.2 装置のドリフトの除去

前節のように準標準海水の測定値を装置のドリフトのみを反映する仮想的な標準海水の電導度比に置き換えた時系列データを用いて、連続した塩検の 1 シリーズ全体での装置のドリフトを検討する。

$$\{R_0^{STD'}, R_1^{S_1}, \dots, R_1^{STD'}, \dots, R_j^{S_i}, \dots, R_i^{STD'}, \dots, R_j^{S_N}, \dots, R_N^{STD'}\}$$

前節とは若干ノテーションが異なり、 N は塩検 1 シリーズで測定したキャスト数、 S_i はそのキャスト番号を示す。また、標準海水の測定値は前後の仮想的な標準海水の電導度比に等しく、測定時間もシリーズ全体の中では無視できるので、データから除いてよい。次に、使用した標準海水の K15 の値 R^{STD} で割った時系列を考える。 γ で示すことにすると、上の時系列データに対応して、

$$\{\gamma_0^{STD'}, \gamma_1^{S_1}, \dots, \gamma_1^{STD'}, \dots, \gamma_j^{S_i}, \dots, \gamma_i^{STD'}, \dots, \gamma_j^{S_N}, \dots, \gamma_N^{STD'}\}$$

となる。最初の仮想的な標準海水の値 $\gamma_0^{STD'}$ は 1 であるか、もしくは 1 にごく近い¹⁷。 $\{\gamma_i^{STD'}\}$ が 1 からずれている分が装置のドリフトによるものであるので、これを除去することを目指す。

ここでは簡単に、ドリフトは γ に対して線形に乗っているとす。つまり、キャスト番号 S_i の j 番目の試料 $\gamma_j^{S_i}$ に乗っているドリフトは、 $\gamma_{i-1}^{STD'} - 1$ と $\gamma_i^{STD'} - 1$ を $j : (M_i + 1 - j)$ に内分した値

$$\Delta \gamma_j^{S_i} \equiv \frac{M_i + 1 - j}{M_i + 1} \gamma_{i-1}^{STD'} + \frac{j}{M_i + 1} \gamma_i^{STD'} - 1$$

である。これより標準海水の K15 に対する電導度比の比の真の値 $\gamma_j^{S'_i}$ は次のようになる。

$$\gamma_j^{S'_i} = \gamma_j^{S_i} - \Delta \gamma_j^{S_i}$$

あるいは

$$\gamma_j^{S'_i} = \gamma_j^{S_i} / (1 + \Delta \gamma_j^{S_i})$$

という補正を行なってもよい。 γ の値はもともと 1 に近い値なので両者の結果はさほど変わらない。以上から、装置のドリフトを補正した電導度比は $\gamma_j^{S'_i} R^{STD}$ となる。

¹⁷本来 1 であるのが望ましいが必ずしもそうならないことが多い。

5.2 電導度比から塩分への変換

現在使われている塩分の単位 PRACTICAL SALINITY SCALE 1978 (PSS 78) は、次式により、水温 (T) と、大気圧、15 における、35PSU の海水に対する電導度比 K15 (R) との関数 S(R,T) として定義されている。

$$\begin{aligned} S(R,T) &= 2.7081\sqrt{R}^5 - 7.0261\sqrt{R}^4 + 14.0941\sqrt{R}^3 + 25.3851\sqrt{R}^2 - 0.1692\sqrt{R} + 0.0080 \\ &+ ((T - 15.0)/(1.0 + 0.0162(T - 15.0))) \\ &\times (-0.0144\sqrt{R}^5 + 0.0636\sqrt{R}^4 - 0.0375\sqrt{R}^3 - 0.0066\sqrt{R}^2 - 0.0056\sqrt{R} + 0.0005) \end{aligned}$$

PORTASAL で測定する電導度比は K15 の値である。第 5.1 節でドリフトを除去して得られた新たな電導度比も、その条件には触れておらず、同様に K15 の値である。したがって、電導度比 R にはドリフト除去後の電導度比をそのまま使えばよい。また、水温は計測時の試料の温度である。試料は 12 時間以上置いて室温に馴染ませてあるので、PORTASAL の中ではただちに恒温槽の水温に馴染んでいると考えられる。したがって、水温 T には恒温槽の温度を使えばよい。