

1955年夏季北部日本海に於ける 微量栄養成分の分布について

松江 吉行・小牧 勇藏・村野 正昭

(東京大学農学部水産学科)

On Distributions of Minute Nutrients in the North Japan Sea ;
in the Close of August, 1955

by

Yoshiyuki MATSUYE, Yuzo KOMAKI and Masaaki MURANO

(Department of Fisheries, Faculty of Agriculture, University of Tokyo)

Abstract

In the close of August, 1955, the investigation of the North Japan Sea was carried out by Sōyō-maru. We were allotted a part of determinations of minute nutrients (Silicate-Si, Phosphate-P, Nitrite-N, Nitrate-N), hydrogen-ion concentration and alkalinity. From each distribution of these factors, a presumption on the structure of water-mass system was made as shown in Fig.7 schematically.

A note on the temperature correction of hydrogen-ion concentration was added, and it was emphasized that this correction is indispensable to obtain precise pH value and to calculate correct total CO₂.

I. 緒 言

日本海の沖合及び深層の水系構造については、戦前行われた二三の調査に基く考察があるに過ぎない。しかも対馬暖流の各分枝、北方沖合寒冷水の流動・消長の把握は、沿岸の海況ひいては沿岸漁業の豊凶を支配する要因の分析に重大な意義を有するものである。従つて沖合・深層の探査を希求する声が高い。1956年夏蒼鷹丸による北部日本海沖合調査が実現され、われわれは日本海区水研と協力して水系分析上重要な決め手となる各種栄養塩類の測定を行い、その分析様相から沖合水系の構造に吟味を加えた。

II. 方 法

第1図に示す観測点中 31・33・35・39・41 及び 43 の計7点で、0・10・25・50・75・100・150・200・300・400・600・800・1000 mの13層(水深・天候の関係で採水層が浅部に限られたところもある)より採水、クロロフォルムを添加固定し、分析測定は蒼鷹丸の東京帰着を待ちこれを行つた。

測定項目及びその方法は次の通りである。

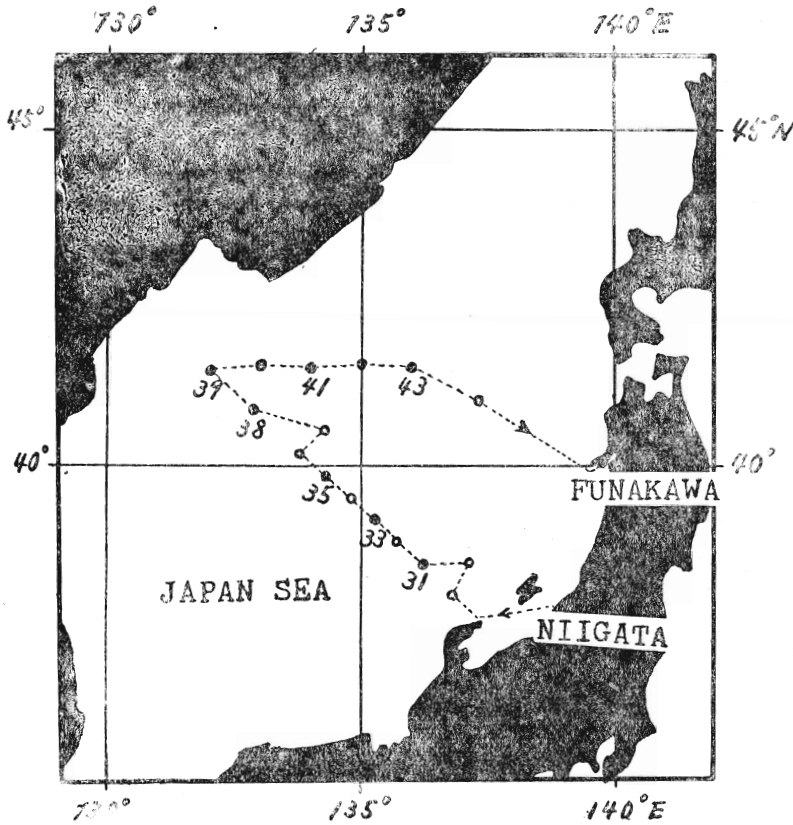


Fig-1 ; The map showing stations at which water Samplings were made.

- 1) 珪酸態—珪素 : DIENERT-WANDENB LUCKE の方法を改良した ROBINSON-THOMPSON の方法。
- 2) 磷酸態—磷 : DENIGES-ATKINS の方法。
- 3) 亜硝酸態—窒素 : GRIESS-ROMIJIN 試薬による方法。
- 4) 硝酸態—窒素 : HARVEY の方法による還元ストリキニンを使用する方法。
- 5) pH : 比色法を用い、温度補正を行う。(pH は全点、測定)。
- 6) アルカリニテイ : 町田の混合指示薬 (methyl-orange 及び aniline-blue の混合液) を用いて滴定を行う。尚 pH の温度補正に関しては後述する。

Ⅲ. 測定結果

(1) 珪酸態—珪素

対馬暖流の各分枝の影響下にあると思われる St-31・35 では、表面で 150 r/L 程度であつて、100~150 m 層に飛躍層があり、300~700 r/L 程度と急増する。200 m 以深では漸増して 800~1,200 r/L に及ぶ。

St-33・38・41 では 10~75 m 層といった極く表層に飛躍層があり、前記各点よりも浅部に移行していることが第2図の断面図からも察知せられよう。

(2) 磷酸態—磷

珪酸態—珪素とその分布傾向は類似している。即ち暖流系水の影響を被っていると思われる St-31 では、150 m 層まで 10 r/L 以下であるが、150~200 m 層に顕

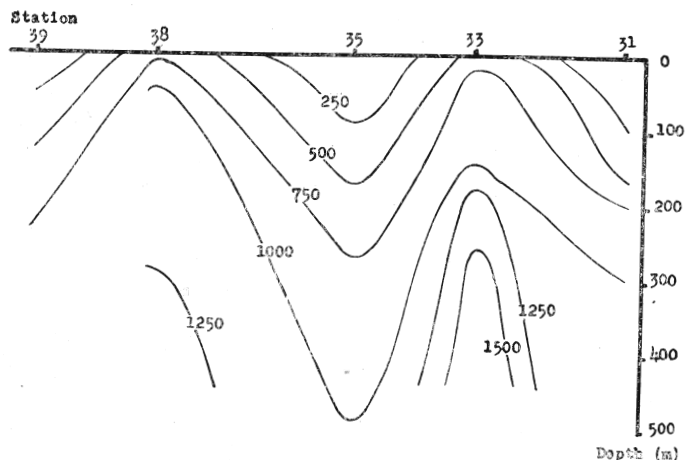


Fig-2; Sectional distribution of silicate-Si, along the NW-line from Noto Peninsular. 1/2

著な飛躍層があり 200 m 以深では 30~50 $\mu\text{g/L}$ の多きに及ぶ。

対馬海峡より対馬暖流の分枝として沖合を北東流する東朝鮮海流による結果と思われるが St-35 では 100 m 層までは 5 $\mu\text{g/L}$ という貧栄養の水層に覆われており、100 m に顕著な飛躍層が発達して 20 $\mu\text{g/L}$ に増加、下層よりの北方系富栄養水の侵透乃至は日本海深部固有水の発達を示すものの如く、漸増して 200 m で 40 $\mu\text{g/L}$ 、400 m で 50 $\mu\text{g/L}$ 、900 m では 68 $\mu\text{g/L}$ となる。

これに対し大和堆附近で占められた St-33 に於ては、海底隆起に伴う底層の寒冷水の上昇を示すものか表層に極めて薄い暖流系貧栄養水の張出しが認められるだけであつて、表面下 50 m で 20 $\mu\text{g/L}$ の燐酸が認められ、80 m では、45 $\mu\text{g/L}$ 、以後漸増して 500 m で 65 $\mu\text{g/L}$ 、700 m で $\mu\text{g/L}$ を越す。

略々同様の垂直分布の傾向が St-38 でも見られるが、表層での急増の様相が更に一層顕著であり 200 m 以深では St-33 と同様となる。

St-41 では St-33・38 に類似、St-43 では奥羽沖合で合流した各暖流分枝の北上流域である故か躍層が 100 m 以深になるのも興味深い。

(3) 硝酸態一窒素及び亜硝酸態一窒素

硝酸態一窒素は表面に極めて乏しく、殆んど認めることが出来ないが、50 m 深附近から急増する傾向にある。また St-31・33・35 等に比べ高緯度に位置した St-38・39・41・43 では飛躍層が可成り浅部に存在し、前者が大体 50~100 m 深に飛躍層が存するに對し、後者では 20~50 m 層にそれが認められる。St-31 より St-39 に至る線に沿つた断面図 (第 4 図) に見られる様に、前記硅酸・燐酸の分布傾向と類似している。

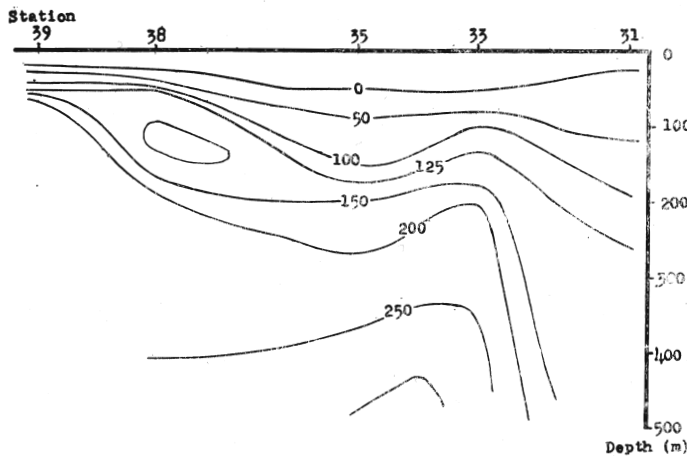


Fig-4; Sectional distribution of Nitrate-N, along the NW-line from Noto Peninsular ($\mu\text{g/L}$).

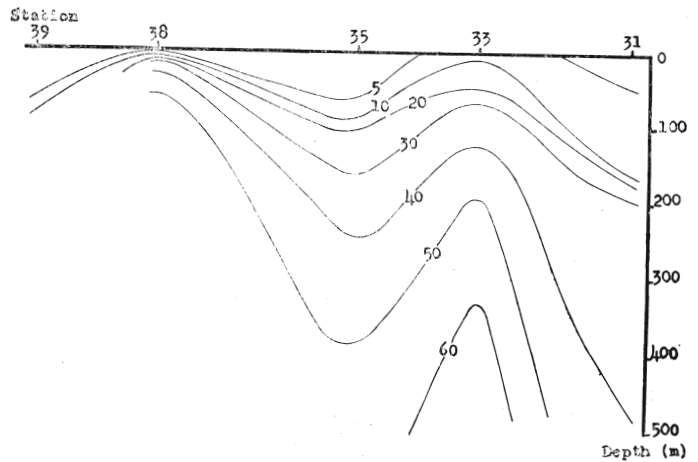


Fig-3; Sectional distribution of phosphate-P, along the NW-line from Noto Peninsular ($\mu\text{g/L}$).

亜硝酸態一窒素は全般に極めて僅少であり、定量すること自体が非常に困難であつたし、元来極めて不安定で微妙な変化を遂げる物質でもあるので、水系構造の推測或いは海洋中の N-サイクルの問題の手掛りに用いるが如き立入つた論議は避けたいと思う。しかし 200m 以浅層について極大層を観察してみると前述の St-33・38 では浅部に、St-31・35・43等ではやや深部に認められることを指摘し度い。

(4) pH 及び全炭酸

pH 値は後述する様な理由と方法とにより、20°C に於ける値

(pH₂₀) を求めてこの値を検討した。

先ず第一に留意すべきことは、前述の栄養塩類についても言えることであるが、太平洋黒潮系水に比較して飛躍層が極めて浅部に存在することである。即ち黒潮系水で pH が 8.0 以下となるのは 300~400 m 以深の場合が多いのに対し、本水域では 50~100 m の深度で既に pH 8.0 以下となる。これは太平洋親潮水域の pH 分布と類似している。

表層部では pH 8.15~8.25 の値を示すが、深度を増すと急激に pH は減少してゆき 200m を越すと pH 7.70~7.75 と安定した値を示す様になる。

この表面より 300 m 深位までの pH の垂直分布の様相から第 1 表の如く観測点を水域別にまとめ上げることが出来る。

Table 1 ; Station groups divided by the type of vertical distribution of hydrogen-ion concentration.

No.	Station	Region
①	St. 29, 30,.....	Tsushima Current region.
②	St. 31, 32, (33),.....	Region affected by Tsushima Current.
③	St. (34), 35, 36,.....	Eastern Korea Current region.
④	St. 37, 38, 39, 40, 41, 42,.....	Region affected by northern cold water.
⑤	St. 43,	Confluence region of branches of Tsushima Current.

① にあつては飛躍層は 100~200 m の深部であり、② では 50~150 m の比較的広い層に亘る。② との間際に St-33・34 を含みながら、③ では飛躍層の範囲深度が比較的狭く且 75~100 m とやや深部にある。④ では第 1 躍層が 50 m 以浅に現われ不明瞭ながら第 2 躍層が 100~200 m 附近に現われているもので、中層水的水系の存在を暗示する。

⑤ に至ると ① と類似の形態をとる様になる。St-31 ~ St-39 に至る線に沿つての断面は第 5 図に示す通り

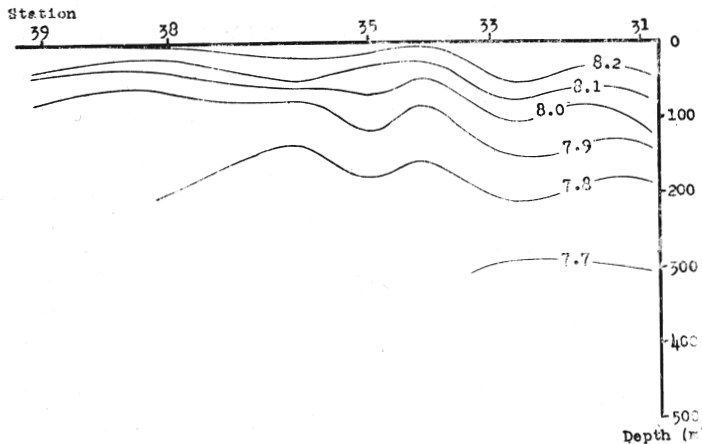


Fig-5; Sectional distribution of Hydrogen-ion concentration, along the NW-line from Noto Peninsular.

であり、上記栄養塩類の分布断面と類似の様相を示す。

Titration alkalinity は表層で 2.30—2.40 meq/L, 深層に及ぶに従い僅かに漸増して 2.35—2.45 meq/L となる。また硼酸の存在を考慮して Chlorinity, pH 及び温度に基いて補正し、所謂 Carbonate alkalinity を求めると表層で 2.20—2.30 meq/L, 深層で 2.30—2.40 meq/L の値を得た。

pH₂₀ 及び Carbonate alkalinity から全炭酸量を算出し、能登 NW 沖線の断面図を描くと第 6 図の如くなる。即ち表層では 2.00 mmol/L (44.8 cc/L), 深度を増

すと漸次増加 300 m 深で 2.25—2.30 mmol/L (50.4—51.5 cc/L) の値が示される。また St-31・35 では分布傾度が緩く、St-33・38 等では傾度が大きい。

IV. 考察—水系構造の推定

以上の事柄を総合して調査水域に於ける水系構造を模式的に第 7 図の如く描くことが出来るであろう。即ち

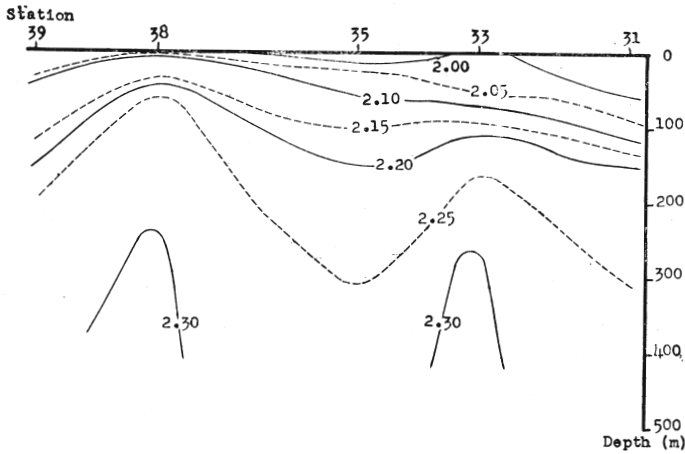


Fig-6; Sectional distribution of total CO₂ along the NW-line from Noto Peninsula. (mmol/L)

本土沿岸に沿い北上する対馬本流は、能登半島の沖合に張出して薄く表層を覆っている。又対馬海峡か朝鮮に沿い北上、日本海中央部を北東流して来た東朝鮮海流が、約100mの厚みを有しつつ、St-35をその流域に含み北上している。この対馬暖流の二分枝に狭まれるSt-33・34附近には反時計廻りの渦流が形成せられているであろうし、またこの水域は大和堆上にあたり海底地形も手伝って顕著な湧昇域を形成していると思われる。従つて相当浅部から栄養塩類に富んだ水の発達が認められるのであろう。

St-38 附近では東朝鮮海流の張出しが、極く表層ながら反時計廻りの渦流を形成、北方寒冷水の潜入・湧昇をもたらしているものであろう。

対馬本流・東朝鮮流の二分枝はその後奥羽沖で合流するかして、更に北上を続けるものであろう。St-43 では栄養塩・pH等の垂直分布型が、むしろ低緯度暖流域の点に於けるそれと類似するのは、暖流系統の水系下に潜入り渦流・海底地形等により湧昇をきたした北方深層水の補流的な下降流が、暖流系水により行われている結果と解釈出来ぬものであろうか。

V. pH の温度補正に関して

前掲の如く海洋水の pH の水平・垂直分布を知ることは、水温・塩分の分布或いは栄養塩類のそれを求めることと同様に、水系・海流の探査上大切なことである。のみならず海洋中に於ける炭酸の収支の問題、ひいては海洋中に於ける生産の問題を論ずる上に、全炭酸量を求めるには pH 及び alkalinity より算出せねばならず、また全炭酸の指標的な値として pH を用いる場合をも考えると、是非ともその正確な測定が期待されねばならない。

従来海洋観測では pH の測定に指示薬を用いる比色法が、簡便でもあり広く適用され一般化しているが、本法では (1)塩誤差・(2)蛋白誤差・(3)酸誤差・(4)温度誤差等が附随する。第1の塩誤差は McCLENDON の buffer solution を使用することで除去出来、現行の標準列もこれを使用している。第2・第3の誤差はさほどでないにしろ、従来最も重要でありながら等閑に附されていたのは第4の温度補正である。

即ち温度が異つて来れば標準列の buffer solution 自身及び海水の保有する pH が異つて来るし、指示薬の解離度も変化するものであるから、是非とも補正を行わねばならない。このためには炭酸ガスの得失がない場合につき BUCH (1929) が理論的に与えた式

$$pH_{tw} = pH_{tb} + \alpha(t_b - t_w) + \beta(t'_w - t_w)$$

を用いて簡単に行うことが出来るのである。上式中に用いられた各記号は

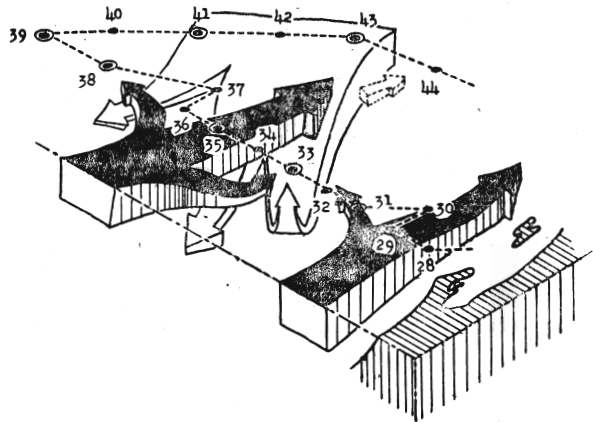


Fig-7; Schematic illustration of water-mass system in North Japan Sea.

pH_{tw} : 水温 t_w °C に於ける試水の pH 値

pH_{tb} : 比色時の標準列の Luffer solution の温度 t_b °C に於て buffer solution が示すべき pH

t'_w : 比色時の試水の温度 (°C)

α : 指示薬の解離度の温度による変化率 (温度係数)

β : 海水の温度係数と α との差

$\alpha \cdot \beta$ は何れも BUCH により実験的に求められた常数である。

先ず pH_{tb} を求めるには buffer solution の温度係数を知らねばならぬが、McCLENDON の buffer solution のそれは直接求められていない。海水の pH 測定に用いられる buffer solution 中で、S RENSEN の Borax-HCl buffer solution につき WALBUM (1920) が温度による pH の変化を実測し、BUCH (1929) がこれを利用して内・外挿の更正表を作った。COOPER (1933) はこの更正表は McCLENDON の buffer solution にも適用し得るものであろうと指摘している。従つてわれわれもこの BUCH の更正表を利用し pH_{tb} を求めた。

また上式中右辺の第 2・第 3 の項によつて示される補正に関しては、海水は通常 pH 7.6—8.4 の範囲にあり cresol-red を指示薬とすることにより測定可能であり、cresol-red の温度係数 α 及び β は BUCH により 0.0053, 0.006 と夫々実験的に求められている。

今次の観測にはこの点に留意し、pH の現場測定には次の如き方法をとつた。即ち試水は 100 cc 容酸素瓶に酸素定量の際の要領に同じく静かにとり、5%昇汞液 3 滴を加え固定密栓し、3~5 時間放置後比色管に試水を取り、常の如く比色測定した。この際気温 (buffer solution の温度 t_b と見なす) 及び試水温度 (t'_w) を棒状短型寒暖計で読みとり、pH の読み取り値に温度補正を加えた。

われわれの遭遇した最も普通の例を第 2 表に示したが、低温の深層水の現場の pH (pH_{tw}) は、船上で読み

Table 2 : An comparison between the raw value of pH and pH_{tw} (pH in situ), pH_{20} (pH at 20°C) : and values of total CO_2 calculated from these pH values and alkalinity. (Cl'=19.00%, Alkalinity=2.35meq/L, $t_b=29.0$ °C)

	pH	Temp. (°C)	Factor for calc. ΣCO_2	Total CO_2	
				mmol/L	cc/L
pH_{obs}	7.60	$t_w = 0$	1.01	2.37	53.2
pH_{tw}		$t'_w = 27.0$			
pH_{20}	7.90	$t_w = 0$	0.98	2.30	51.5
	7.65	20.0			

$$\text{Factor for calculation of total } CO_2 = \frac{1 + (K_1'/aH') + (\alpha_s \cdot aH') / (K_1' \cdot aH_2O \cdot \alpha_0)}{1 + (2K_2'/aH')}$$

取られた生の値 (pH_{obs}) より遙かにアルカリ性であることが首肯出来よう。pH は水温・塩分と共に生物の重要な環境因子であつて、この点にも留意すべきではあるが、更に炭酸の分布・収支の問題を論ずる場合には、 pH_{tw} を用いるより炭酸の得失がなくして或る特定の温度になつた場合の各 pH 値の相互比較を行い、炭酸分布の間接的指標となすべきである。これには McCLENDON の buffer solution が正確に目盛られた温度 20°C を以て換算基準温度とするのが妥当であらう。

齊一の温度に換算した pH 値の相互比較を行うのでなければ、PH 値が温度により変化する以上無意味なことにならう。また pH と alkalinity とから全炭酸は次式

$$\text{Total } CO_2 = \text{Carbonate alkalinity} \times \frac{1 + (K_1'/aH') + (\alpha_s \cdot aH') / (K_1' \cdot aH_2O \cdot \alpha_0)}{1 + 2K_2'/aH'}$$

を以て算出出来るのであるが、BUCH (1951) により carbonate alkalinity に乗すべき係数は各 pH・水温・塩分につき表として計算されているので、簡単に行うことが出来る。

上式を用いて第 2 表中の各 pH 値をから全炭酸量を算出して同表中に示した。生の読取値 (pH_{obs}) を現場の pH (pH_{tw}) の如く考えると、全炭酸量は絶対値の上では正当な値と大差がない様に見えるが、通常毎洋水

中の全炭酸量が 50 cc/l 前後で変動するものであることを考えれば、この際の誤差は極めて大きいものであることが判るであろう。

更に正確には深層であれば極めて強い水圧の結果、現場の pH は上昇することが BUCH and GRIPENBERG (1932) により指摘されているし、前述の様に McCLENDON の buffer solution については温度計数が求められておらず、SORENSEN の buffer solution のそれを便宜的に利用しているのであるから、直接これを求むべきである。

従来唯機械的な操作に了つている pH の測定も、この点より正確なる測定及び温度補正の必要性が痛感されるのであろう。

日水研下村部長、若鷹丸乗組員の御尽力を心から感謝したい。

VI. 要 約

1955年8月に行われた若鷹丸による北部日本海沖合調査に参加して、栄養塩類の定量を行った。測定項目は次の通りである。

(1) Silicate-Si, (2) Phosphate-P, (3) Nitrite-N, (4) Nitrate-N, (5) pH, (6) Alkalinity

これらの測定結果から、各栄養塩類の分布を述べ水糸構造に関する推定的考察を行った。また pH については従来の機械的な操作に了る測定では pH の真の意味を把握することは出来ず、温度補正の必要であることを指摘した。

VII. 参 考 文 献

- BUCH, K. (1922); On the determination of pH in sea water at different temperature. *Jour. du Cons.* vol. 3, pp. 267-280.
- 朝鮮総督府水産試験場 (1933); 昭和8年海洋観測成績, 海洋調査要報第8号
- 福岡県水産試験場 (1953); 東対馬水道海洋観測資料 (大正2年9月~昭和27年2月)
- FLEMING, J. A.; H. U. SVERDRUP; C. C. ENNIS; S. L. SEATON; W. C. HENDRIX (1945); Observations and results in physical oceanography, *Scient. Res. of Cruise VII of 'Carnegie' during 1928-1929 under comm. of Cap. J. P. Ault, oceanogr. I-B.*
- HARVEY, H. W. (1955); *The chemistry and fertility of sea waters*, Cambridge Univ. Press.
- MACHIDA, Y. (1953); Some notes on the method of alkalinity determination. *Bull. of the Japanese Soc. of Sci. Fish.*, Vol. 19, No. 5, pp. 703-709.
- 宮崎 道夫 (1953); 日本海の水塊について (海況予想の研究-Ⅱ), 北水研報告, No. 7, pp. 1~65.
- 三宅 泰雄 (1948); 水質分析, 理化集報 6, 小山書店刊。
- 日本海く水産研究所 (1951); 昭和26年夏対馬海流域一斉観測結果。
- 同 上 (1952); 昭和27年夏対馬海流域一斉観測結果。
- 日本海洋学会 (1955); 海洋観測指針。
- 中井 甚二郎 (1933); 本場海洋調査部の採集している水素イオン濃度測定法並栄養塩類定量法, 朝鮮総督府水産試験場海洋調査要報, 5・6号 pp. 100~103.
- 下村 敏正 (1954); 海況による漁況予報。岩波“科学”, 24巻10号 pp. 498~500
- 水産試験場 (1934); 海洋調査要報, 54号
- 須田 暁次 (1932); 日本海の底層水について海洋時報, 4巻1号 pp. 221~240
- SVERDRUP, H. U. (1942); *The oceans, their physics, chemistry and general biology*, Printice-Hall, Inc.
- 高橋 孝吉 (1934); 大吟崎東方海区に於ける水素イオン濃度の横断観測, 水産学会報, 6巻1号 pp. 26~37
- 田口 竜雄 (1932); 日本海北部の海況予察, 海洋時報, 4巻1号, pp. 275~278
- 宇田 道隆 (1934); 日本海及其の隣接海区の海況 (昭和7年5・6月連絡施行日本海第一次一斉海洋調査報告), 水産試験場報告, 5号 pp. 57~190
- 同 上 (1934); 日本海・黄海・オホーツク海の平均各月海況 (連絡試験調査), 同上5号 pp. 191~236
- 吉村 寿人 (1954); pHの理論と測定法。丸善刊