

研究船で海を学ぼう、に参加の皆さんへ、実行委員会からお願い

○この行事は「研究船で観測し、収集したデータを陸上で分析し、最終日に研究発表を行う」という一連の流れで成り立っています。日程が限られているので、皆さんに以下の配布テキストを読んでくるという「予習」をお願いいたします。

○皆さんが集合した初日に本年度実行委員長の岸道郎（北海道大学教授）から海についての講義（基調講演）があります。この講演はみなさんが、テキストを読んできたことを前提に行いますので、必ずこの文章を読んできてください。その上で分からなかったり、もっと調べたいことがあったら、今回皆さんと一緒に乗船する大学の先生に問い合わせたり、本を読んで調べるなりして予習をしてくと充実した一週間になると確信します。大学の先生の連絡先は別紙に記載してあります（実行委員一同）。

研究船で海を学ぼう 2010 年事前配布テキスト 海洋学への誘い

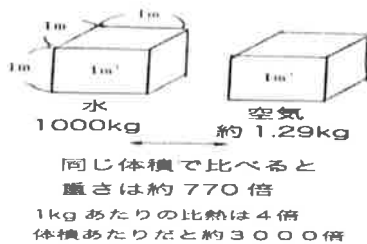
岸 道郎 （北海道大学・大学院水産科学研究院・教授）

1. はじめに

地球表面の 70 % は海で、深さの平均は 3800 m もある。陸は平均 840 m、ならせば深さ 2440 m の海底となる。身近な海は、大陸棚海域の一部である。この海域の深さは皆さんご存じのように、200 m まで、面積は海洋全体の 8 %、海水の体積では全体の 0.2 % しかない。

「比熱」はご存じ？比熱は 1 g の物質を暖めるのに必要な熱量を水との比で表したものである。この値が小さいほど暖まりやすきやすいし、含むことのできる熱の量が小さいことを表している。水の比熱は大気の 4 倍程度である。これを体積あたりに換算すると、地上の気圧では約 3000 倍（空気の分子量が約 29 なので 22.4 リットルを割り算すればこの値になる。図を参照）、大気全体では平均で数百倍になる。それで、海洋が含むことのできる熱量は、大気の約 1000 倍になる（地球上の水全体で約 5 倍、氷が全部溶けるときの熱（融解熱）換算では 800 倍と計算されている）。

最近の 40 年間に地球全体が加熱された熱量のうち、約 84% が海洋に貯蔵されていると考えられている。いったん海が暖まるとそこに蓄えられた熱量は膨大なものとなり、すぐには元に戻らないから、地球の気候を支配するシステムの中で、特に気候の長期の変動に關連して海の役割は大きくなる。そこで、天気や気候に大きな影響を及ぼしている海と大気のかかわりを中心に、さまざまな角度から海の役割を考えてみよう。

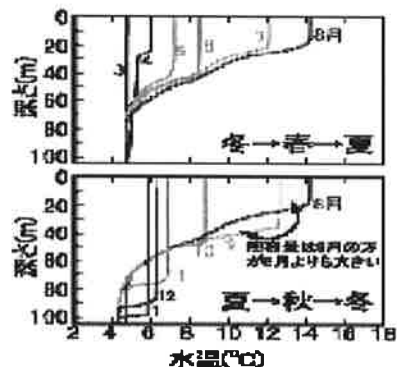


2. 海水の鉛直構造

図は、四季のみられる場所での水温の鉛直分布の様子を表したものである。夏には太陽が海水を温めるが、暖まった水は軽いので、海面付近を覆ってしまい、深いところまでは暖まらない。つまり太陽の放射によって暖まるのは海面から深さ 100m 程度である。冬季には表層が冷やされて重くなり、対流が起こり、鉛直方向に一樣な水温になる。すなわち対流でかきまぜられる様子を表している。

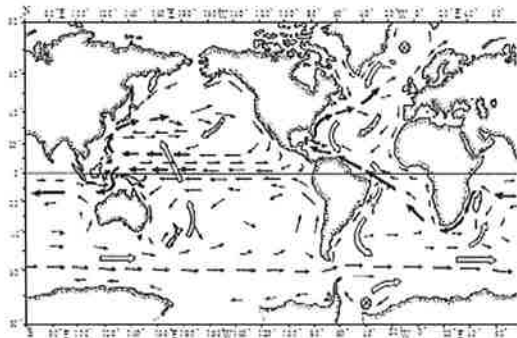
陸では枯れた木の葉や動物の糞は、地面に落ちて菌類などに分解され森林に吸収されるが、海ではプランクトンなどの死骸や魚の糞などの有機物は、沈みながら分解されその場で利用されることはほとんどない。このため、光が届く 100~200m 程度の表層には、有機物が分解されてできた養分が補給されにくいので、植物プランクトンはなかなか増えない。温帯域では、春になると、太陽の日射量が増えて水温が上がり、光合成に適する条件が整うこともあり、冬季に鉛直混合によって下層から供給された養分を使って植物プランクトンが増殖する。熱帯域では冬季にも鉛直混合は起こらないので、光と水温が十分にあっても、植物プランクトンは一年中きわめて少ない。

海洋混合層の季節変化



3. 風で引きずられる海水

北緯 40 度付近を偏西風(西風)が吹いている。そして北緯 20 度付近では東風(貿易風)が吹いている。これらの風が海流を作る大事な役割も果たしている。世界の海の大規模な循環の様子を、模式的に示した。黒い矢印は海の表層の循環を表している。太平洋でも大西洋でも、海の西の端だけに強い流れがある。北太平洋の西の端の流れは黒潮、北大西洋は「湾流(Gulf Stream)」と呼ばれている。このような海流はどうしてできるのか。表層の海水は、主にその上を吹く風によって動かされているのだ。貿易風と偏西風は、北太平洋、北大西洋の表層の海水を時計回りに吹き回しているのだが、地球が自転していることや地球が丸いことによって、強い流れはこれらの大洋の西側だけに限られて形成される。黒潮や湾流は海流の中でも特に強い流れであるが、秒速は 1~2m、人間が早歩きするくらいの速さである。低気圧が発達すると秒速 20m 以上で風が吹くのは大違い。これは水が空気より重いこと、海が深いことに大きく関係している。いくら空気が海面をこすっても、流れはそんなに速くならないのだ。しかし 1 秒間に流れる水の量はナイアガラの滝の 5000 倍ほどに上る。黒潮は熱帯から寒帯へ熱を運ぶ大きな役割を果たしているのだ。そして北太平洋の水が、この表層循環に乗って北太平洋を一巡するのは、数年かかる。日本の南岸を流れる黒潮の水は、南の海から来るから温かい流れで、東北の東の海には、親潮と呼ばれる冷たい流れがある。海中はとても流れがゆっくりしているので、見ても流れているのがなかなか分からない。それに黒潮や親潮が流れているところまで行ったことのある人も少ないだろう。しかし、黒潮や対馬海流が西から流れてくることは、遠く中国から日本の沿岸に中国語で書かれた空き缶や産業廃棄物が漂着することからも思いを馳せることができる。



4. 塩辛い大西洋と深層の海水

高緯度の寒いところの表層の水が、冷たい風によって冷やされて、その下方の水より密度が大きくなると、対流が起きて、表層の水が沈み込む。大規模にそのような沈み込みが起こっているところが、世界の海に 2 か所ある。1 つは、グリーンランドの東方、もう 1 つは南極大陸のウェデル海と呼ばれているところで、どちらも左下の図の中に丸で囲んだ×で記してある。どうしてグリーンランドの沖で表層の水が沈み込むのに太平洋では深層まで沈み込まないか、というと太平洋は塩分が小さい(大西洋より太平洋の方が降水が多く、大きな河川も多いことが主な原因)から同じ温度まで冷やされても塩分の高い大西洋の海水の方が重くなるのだ。そして太平洋は北がベーリング海でほとんど閉ざされているが、大西洋は広く北極まで続いていることも大事だ。にわとりと卵の関係になるけれど、大西洋の海水がグリーンランド沖で沈み込むので、湾流は北の方まで流れることができる(ひきずられるイメージで)。よってヨーロッパは緯度が高いのに冬でも暖かい。湾流が北まで流れるから、熱帯地方の塩分の高い水がグリーンランド沖まで到達できるのだ。グリーンランド東方で沈み込んだ重い水は、深層まで沈み、図に白い矢印で示したように、やはり大西洋の西の端あたりを通過して、赤道を越え、ウェデル海から沈んだ水とともに、南極の周りを東に流れる。その一部はインド洋にも入りこむが、多くはニュージーランドの東を通過して北上し、赤道を越えて北太平洋に流れ込む。北太平洋に達した水は、最初グリーンランド沖で沈みこんでから、2000 年の程度の時間を費やしていることが分かっている。表層の水の動きは速いけれど、この深層循環の水の動きは大変緩やかなのだ。

5. 海は生き物が住める地球をつくった

地球が生まれてほどなく、遅くとも 38 億年前に、海に生命(生物)が誕生した。それまで、大気の主成分は、窒素と二酸化炭素(CO₂)だったが、この生物による光合成でできた酸素(O₂)が海水や大気に加わることになった。この O₂ は、海洋中の還元物質を酸化するのに使われてしまい、25 億年前によく海水中に残りはじめ、海洋は酸化環境となった。この状態になると、海は一変し、酸素呼吸をする動物が発生した。しかし、生物は 5 億 7 千万年前の古生代の開始までは、陸には住めなかった。

古生代になると、大気に O₂ が十分に蓄積し、短波長の紫外線を吸収してオゾンとなり、それがより長波長の紫外線を吸収するようになったことや生物が乾燥に耐えられる構造になったことにより上陸が可能になった。水辺には、現在の石炭や石油のもとになった植物が繁茂し、大気中の O₂ 濃度も急増して現在と同じ程度となり、大型の動物が

陸に住む中生代(2億5千万年前)となった。一方で、大気中のCO₂は、生物の関与により有機物となり、岩石の風化に使われ、水温の下がった海に溶け込んだ。こうしてCO₂濃度は減少を続け、その温室効果は減少した。

その次の新生代(6,600万年前)は寒さに強い哺乳類の時代となった。そして、最近の300万年、特に80万年前からは寒暖が周期的に交代する氷期・間氷期の時代に入り、10万年ごとに大気中のCO₂濃度が最低(180ppm)となる強い氷期が現れた。

6. 海にいるさまざまな生物

海には、単純な構造のウイルスから高度な構造のクジラまで多種多様な生物が生息する生態系がある。これは、水中という環境によるものであり、陸のものとは大きく異なっている。動物の大部分は、陸に適応してから海に還ったものを除けば、呼吸には水に溶けた酸素を利用している。植物の生産活動は、太陽光の届く表層に限られる。しかし、水温は-1.8℃以下にはならないので、生物の活動は低温でも止まることはない。

海の生態系の最大の特徴は、外洋域での生産者の大きさは小さく、消費者は段階を経るごとにだんだん大きくなり、その生体量は食物段階を1つ経るごとに約1割に減少する。また、死んで分解される割合は小さく、餌のうち消化されないまま排泄される部分が少ないことも特徴である。それでも、これらの生命のない有機物は、細菌類に分解され無機物に還り、やがて生産者に再利用される。これに対して、沿岸域の生態系では、生産者に海藻や海草が加わることや水深が浅いことから、外洋域のものとは異なる。

なお、海底には熱水の噴出する場所があり、そこではメタンや硫化物をエネルギー源とする生物(化学合成生物)もいるが、量的には大きなものではない。

7. 海の科学は、ホリスティック科学の1つである

海の科学、海洋学は、物理学、化学、生物学を基礎としているので、しばしば、海洋物理学、海洋化学、海洋生物学の3分野からなるものとされる。しかし、ちょっと考えて欲しい。「陸上学」ってありますか？ 陸上で発展してきた物理学と「海洋学」でいう海洋物理学は全く異なっている。海の科学を「海洋学」ということ自体が不自然である。まして、海洋学をこれら3分野(要素)に分けてしまうことはできないし、海洋の学問全体は、これら3分野の和よりずっと大きい。例えば、日本海の生物を研究する場合、生まれてから親になるまでにどのような生活を送るのかという課題を考えると、海水の物理的動きや化学物質の振る舞いと合わせて考察しないと、その生物の真の姿は見えてこない。

物理学、化学、生物学は、海を研究し、理解する手段であり、それらの結果を融合させて海洋環境を解明するのが海洋学になるので、これは「ホリスティック科学*」ということができよう。なお、海洋学の周辺には、海底を扱う海洋地質学や、海洋の過去や未来、資源や環境の問題により力点を置いた科学もある。

(*ホリスティック(holistic)は、holos(ギ)に由来し、wholeと同源。全体を意味し、全体は部分の総和以上とする全体論(哲学)を形容詞的に表現している。逆は、還元論。)

船上研修

船上研修テーマの概要

<海洋観測・試料採取> (*研修生が班に分かれて全員が経験する)

1. 気象・海象
2. CTD
3. 採水
4. 水色・照度観測
 - (1) フォーレル水色計
 - (2) 透明度板
 - (3) 赤色板と青色板
 - (4) 水中照度計
5. 動植物プランクトン・小型遊泳動物採集
ノルパックネット, 稚魚ネット, 大型ネット
6. 海底堆積物採取
スミスマッキンタイヤ採泥器, マルチプル採泥器

<航走観測> (*主に連続観測装置による記録を持ち帰る)

1. 気象・海象観測データ
2. XBT 観測 (投げ込み式水温計)
3. 表面水温塩分観測 (サーモサリノグラフ)
4. ADCP 観測 (音響ドップラー式流速計)

<海を体験しよう> (*研修生全員が経験する)

1. 水圧の威力を観る (深度 50m まで空の缶詰を沈めて, つぶれる様子を水中ビデオ映像にて観察)
2. 青い海の観察 (深度 100m まで水中ビデオ装置を沈めて, 海中の明るさや光の吸収の変化を映像にて観察)
3. 満天の星空観察会 (後部甲板)
4. 深層水大循環水槽実験 (食堂)
5. プランクトン, 小型遊泳動物の観察 (食堂)
6. 東京湾-黒潮間航走観測結果発表会 (表層水温塩分, 海水濾過物, 流向流速, 気象の変化)
7. 船内見学

<化学分析> (*担当の陸上研修班が実施)

1. 溶存酸素の測定 (自動滴定装置使用) (食堂)
2. 栄養塩の測定 (リン酸塩, ケイ酸塩) (食堂)
3. クロロフィル測定のための海水ろ過 (第2研究室)

船上研修テーマの詳細

<海洋観測・試料採取> (*研修生が班に分かれて全員が体験する)

1. 気象・海象

気温・湿度, 気圧, 風向・風速, 雲量・雲形, 風浪・うねりを各種計測器や目視によって観測します。

2. CTD

CTDとは, 塩分, 水温, 水圧 (深度がわかる)に加えて, 溶存酸素と蛍光光度 (クロロフィル量がわかる)の各センサーからなる観測機器のことです。このCTDセンサーと採水器 (容量10リットル, 24本)を組み合わせたものをCTD-採水装置と言います。この装置を海中に降ろしていくと, 水温や塩分などの測定結果が船上のパソコン画面に連続して映し出されます。このようにして水温や塩分などを測定します。

また、研究室からの指令によって採水器を作動させ、海水試料を採取することができます。採水層は10, 20, 30, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400, 500, ……2000mのように、水深に応じて適宜決めます。

3. 採水

CTD-採水装置によって各層ごとに採取された海水試料を、化学成分などの目的に応じて試料ビンに採取します。二酸化炭素、溶解酸素、栄養塩やクロロフィルの濃度を測定し、駿河湾沿岸水と黒潮域外洋水、表層水と深層水における分布の違いを調べましょう。

4. 水色・照度観測

- (1) フォーレル水色計を使って、海面の色を調べましょう。
- (2) 透明度板（直径30cmの白色円板）をロープにつなげ、海中におろしながら目視によって白色板が見えなくなる深さをロープに記した目盛りで読み取ります。これを透明度といいます。
- (3) 赤色板と青色板（直径30cmの各円板）を同様に海中におろし、赤色板と青色板が見えなくなる深さを読み取ります。3つの色の違う円板を用いて、可視光の波長と海水による吸収の関係を調べましょう。
- (4) 水中照度計を海中に降ろして、可視光の波長毎に届く深さの違いを測定します。また、海の中の明るさの変化も測定します。

5. 動植物プランクトン・小型遊泳動物採集

稚魚ネットを用いて表層の生きものを採集します。また、ノルパックネットを深度150mから海面まで曳き上げて動植物プランクトンを採集します。大型ネットを深度500m, 1000mと2000mまで降ろし、小型遊泳動物を採集します。大型ネット採集は駿河湾と黒潮域でそれぞれ1回行い、生息量の鉛直変化を調べましょう。

6. 海底堆積物採取

マルチプル採泥器を用いて海底堆積物を採取する。東京湾と相模湾の海底とで、海底堆積物の性状（色・粒度）の違い、底泥中に暮らす生きものの量や海水中を落下してきたプランクトンの遺骸を調べましょう。

<航走観測>（*主に連続観測装置による航走観測記録を持ち帰る）

1. 気象・海象観測

気温・湿度、気圧、風向・風速、日射量、海面水温を自動に記録します。それぞれの項目の変動を調べましょう。

2. XBT 観測

XBTとは、投げ込み式水温センサーと記録計からなる観測機器のことです。航走しながら水温センサーを投入して水温の鉛直分布を記録します。駿河湾と黒潮域の間でXBT観測を行い、水温の鉛直断面構造を調べます。

3. 表面水温塩分観測

海の表面の水温と塩分を航走しながら計測する測器をサーモサリノグラフといいます。この測器は、水温塩分の他、クロロフィルaも同時に計測できます。船底からポンプでくみ上げた表層海水をこの装置に導入すると、各成分の測定結果が1分毎に記録されます。駿河湾と黒潮域の往復の航路において、これらの成分の変動を調べましょう。

4. ADCP 観測

ADCPとは、航走中に船底から音波を発信し、海水中に漂っている微粒子に反射した音波を受信し、その音波周波数の変化（ドップラー効果）から海水の流向・流速を計測する観測機器のことです。ADCP観測によって黒潮の幅、流向、流速を調べましょう。

<海を体感しよう>（*研修生全員が経験する）

1. 水圧の威力を観る

缶詰水圧実験：中身の入っていない缶詰を海中に沈め、形が変わる様子をビデオカメラで撮影し調べてみましょう。

2. 青い海の観察

水中ビデオを100mまで降ろし、海が青く見えることを観察してみましょう。

3. 満天の星空観察会

陸から遠く離れた黒潮域で、晴れていれば、夜はきっと満天の星空が楽しめることでしょう。

4. 深層水大循環水槽実験

成層構造と深層水大循環：成層構造とはどんなこと？ 暖かい表層水を冷やしたらとどんなことが起こるのか、水槽実験をして観察してみましょう。また、深層水の大循環とその役割についても学んでみましょう。

5. プランクトン、小型遊泳動物の観察

船上で採取したプランクトンや動物を顕微鏡で観察してみましょう。小さな生きものの美しい形に魅了されることでしょう。

6. 東京湾-黒潮間航走観測結果発表会

東京湾から相模湾を経由して黒潮域まで航行すると、表層水の水温や塩分、海中のプランクトン量、流れの方向や速さなどは大きく変化します。皆さんが航海した海ほどのように変化していたのでしょうか、観測結果の速報によって実感してみましょう。

7. 船内見学

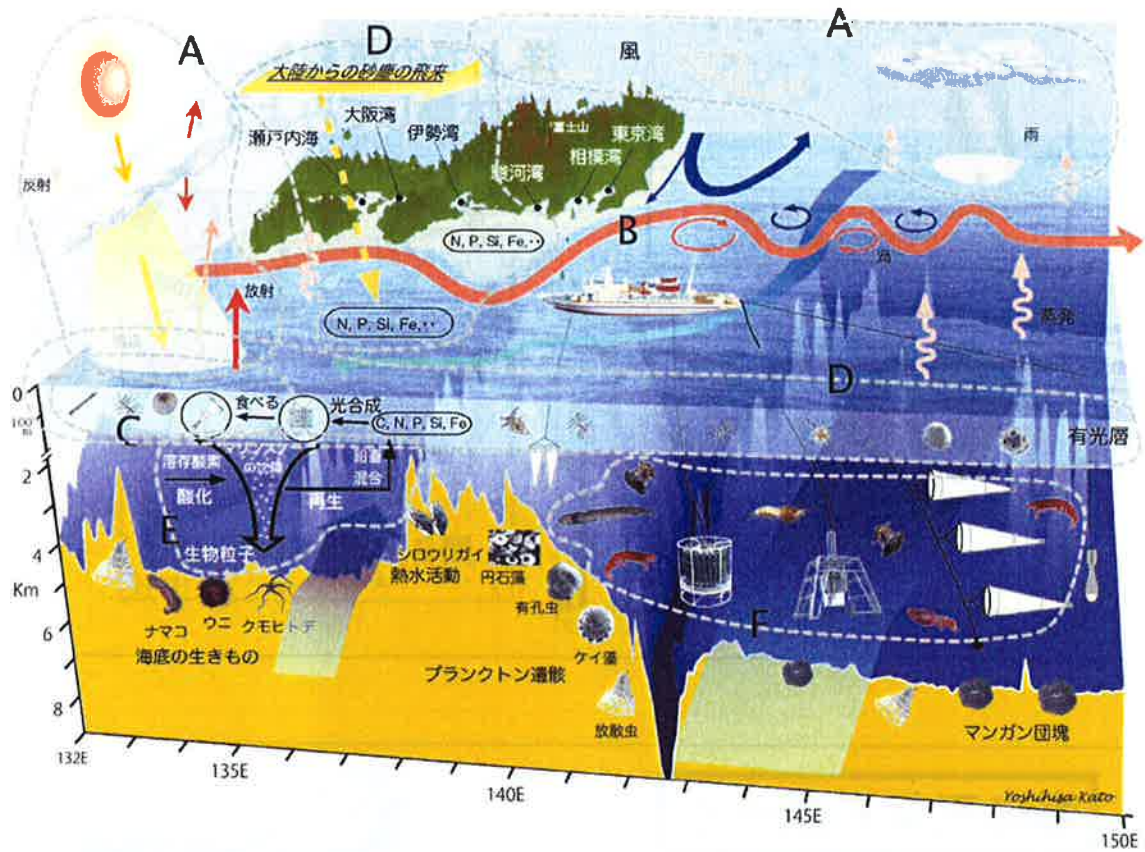
主に機関室を見学してみましょう。その力強さに圧倒されることでしょう。(ブリッジは気象観測時に見学します)

<化学分析> (*担当の陸上研修班が実施)

陸上研修のために、船上で溶存酸素と栄養塩(ケイ酸塩、リン酸塩)を測定します。また、クロロフィルを測定するために、前処理として、船上で海水をろ過し、ろ紙を冷凍して持ち帰ります。これらの作業は陸上研修のテーマを選択した研修生が担当します。

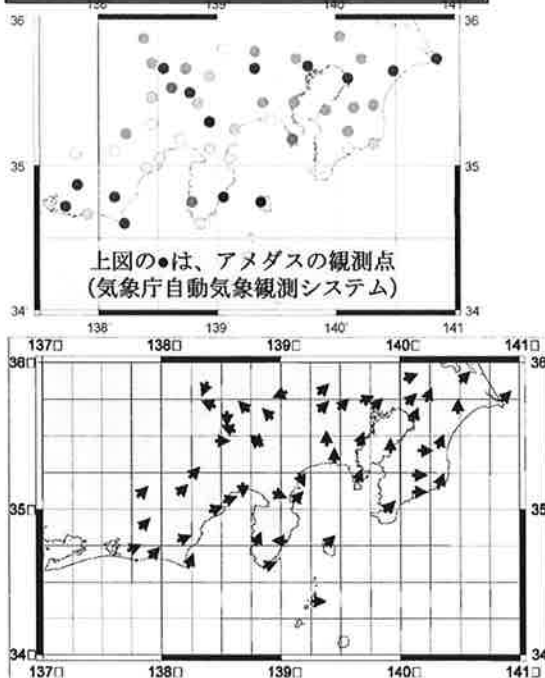
陸上研修資料

陸上研修テーマの概要



研修テーマ	俯瞰図中の記号	各テーマと関係する目的・対象 (関係の強さを程度を◎と○で示す)				
		人の生活	大気と海のつながり	海の仕組みと化学成分	光合成と生きものとのつながり	生きもの生活環境
1. 海の上の天気 - 温度調節をする海の役割	A	○	◎			
2. 世界最大の海流 - 黒潮の速さと海の構造	B		◎		○	
3. 明るい海と暗い海 - 青い海と藍の海	C			◎		○
4. 小さいけれど力持ち - 明るい海にすむ生産者	D		○		◎	
5. 海は大きな化学プラント - 暗い海は餌の再生工場	E		○	◎		
6. 海は二酸化炭素の貯蔵庫 - 海水の吸収力を測る	D, E	◎			○	
7. 表層の生物多様性 - 内湾と外洋域の比較	D			○		◎
8. 深海の生物多様性 - 内湾と外洋域の比較	F	○				◎
9. 海底の生物多様性 - 閉鎖性湾と開放性湾の比較 (東京湾と駿河湾)	東京湾と駿河湾				◎	○

海の天気を調べる



洋上での気象観測を
実体験してみよう！



海の天気を調べる

観測項目

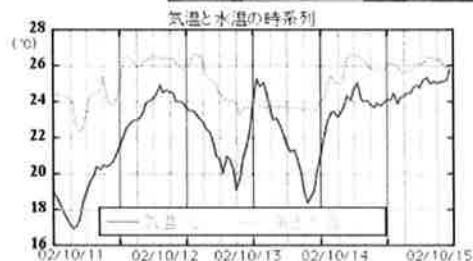
雲量・雲形 風浪・うねり	⇒	実際に自分たちの目で観測 (目視観測)
気圧	⇒	海面気圧に補正
風向・風速	⇒	真風向・風速の平均 ⇒ 船橋にて観測
日射量	⇒	熱収支に影響
乾球温度 湿球温度	⇒ 湿度 ⇒	アスマン乾湿温度計を使用



時系列のプロット
(横軸：日時)

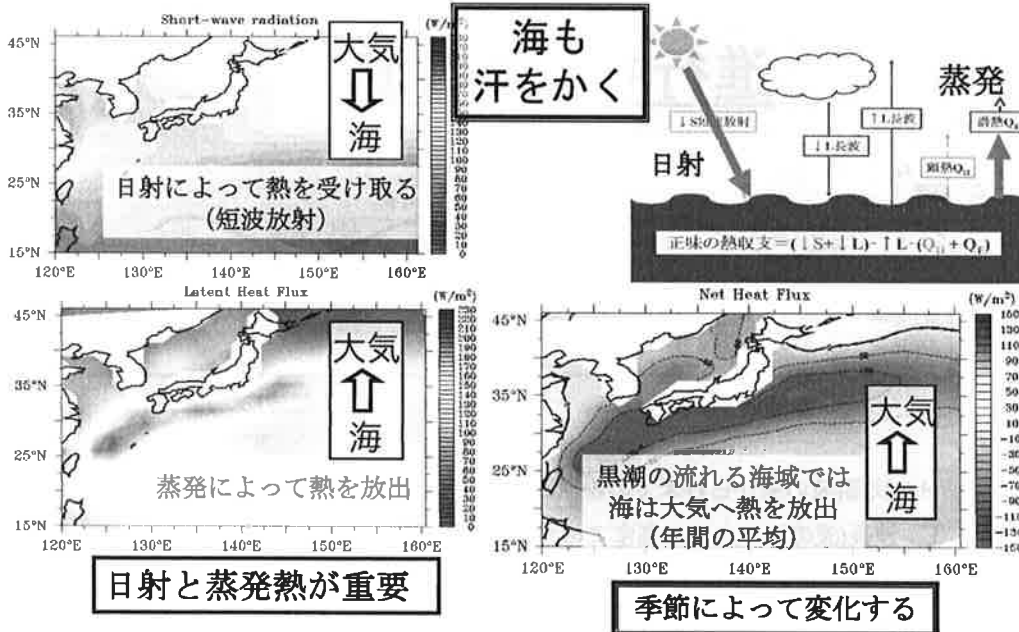
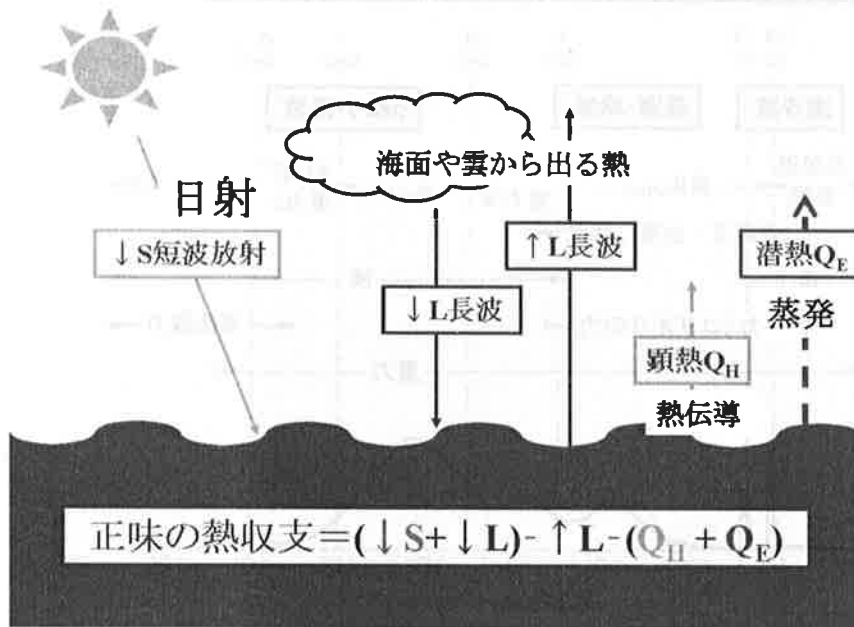


時々刻々の変化を調べる



海も汗をかく

大気と海の中の熱の移動を調べる

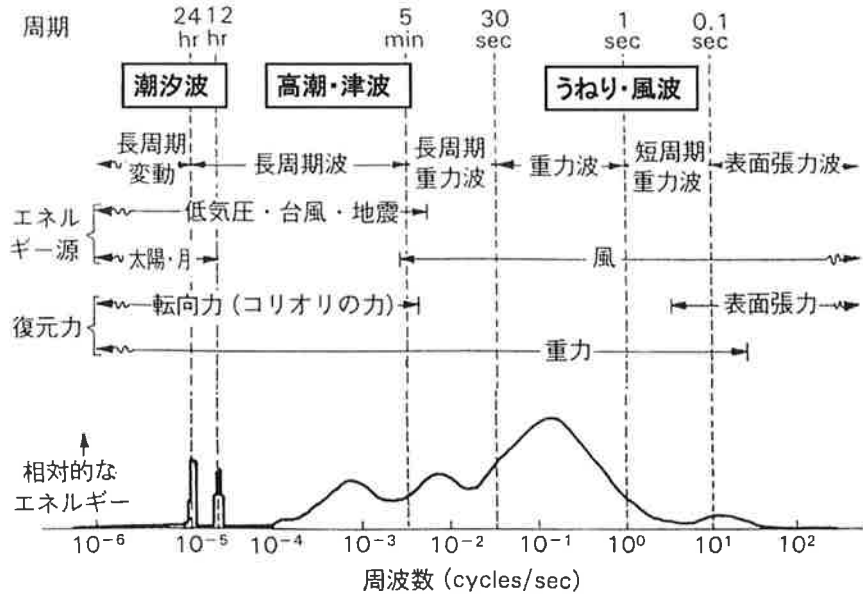


日射量
蒸発熱

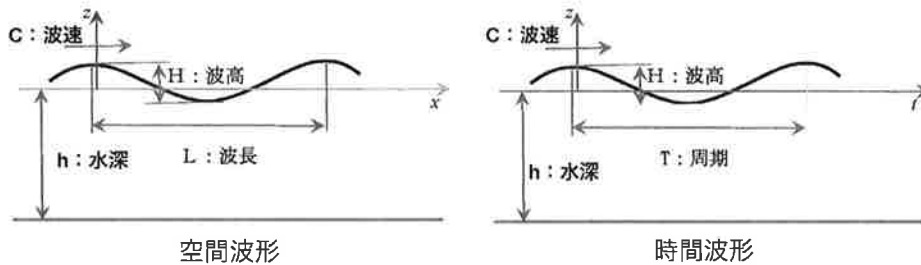


大気と海の中の熱の移動量を求めてみよう!

周期による海の波の分類



進行する海の波



- H: 波高(波の峯から谷までの垂直距離)
- L: 波長(波の峯から次の峯までの水平距離)
- T: 周期 (固定点を波の峯が通過してから次の峯が通過するまでの時間)
- h: 水深
- c: 波速(波が進む速さ) $c=L/T$

波に関する大切なパラメータ

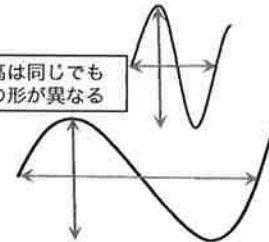
波形勾配 : 波高と波長の比 H/L

波のとんがり度を表す指標

H/L が大→波がとがっている。

H/L が小→波はなめらかである。

波高は同じでも
波の形が異なる



相対水深 : 水深と波長の比 h/L

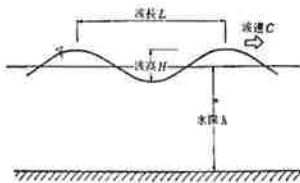
波が底面の影響をどのように受けているかを表す指標

$h/L > 1/2$ 深海波

$1/2 \geq h/L > 1/25$ 浅海波

$1/25 \geq h/L$ 長波 (極浅海波)

(水深に対して波長が長い)



風浪とうねり

風浪

波頭がとがっている。風向きと進行方向が一致。



観測時にその場所付近を吹く風によって直接起こされた波

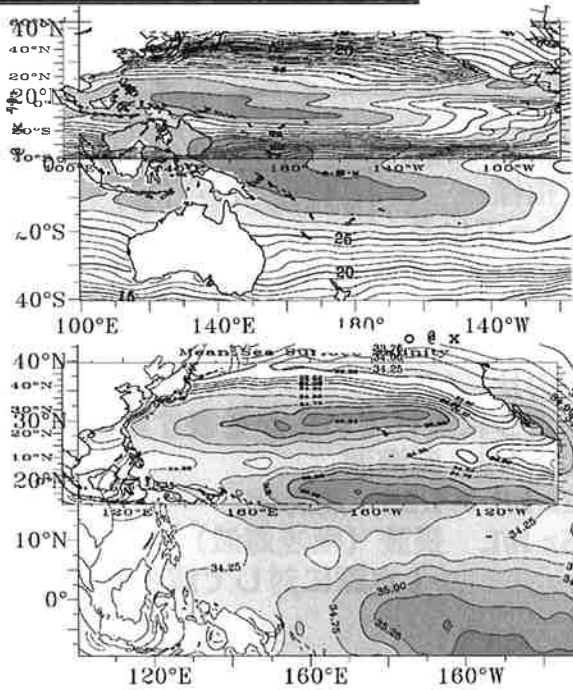
うねり

波頭は丸みを持ち、波長・周期が長い。



観測場所付近を吹く風によって直接起こされたものでない波

海水の性質を調べる



海面水温の分布

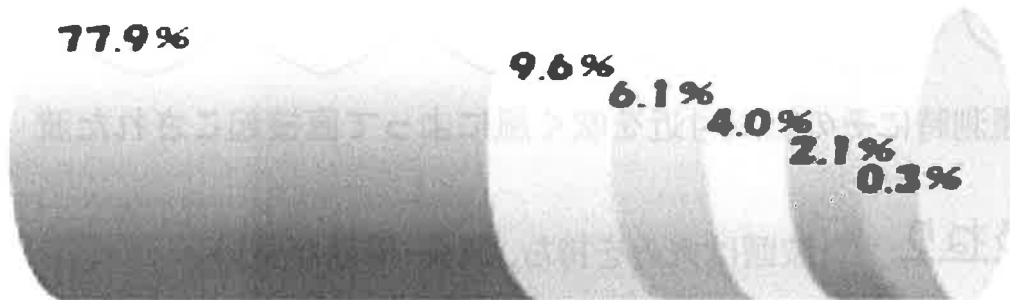
赤道付近が高い
 $\leq 30^{\circ}\text{C}$

海面塩分の分布

亜熱帯で高い
 32 ~ 36 ‰ (PSU)
 (千分率)
 3.2 ~ 3.6 %

海水の性質を調べる

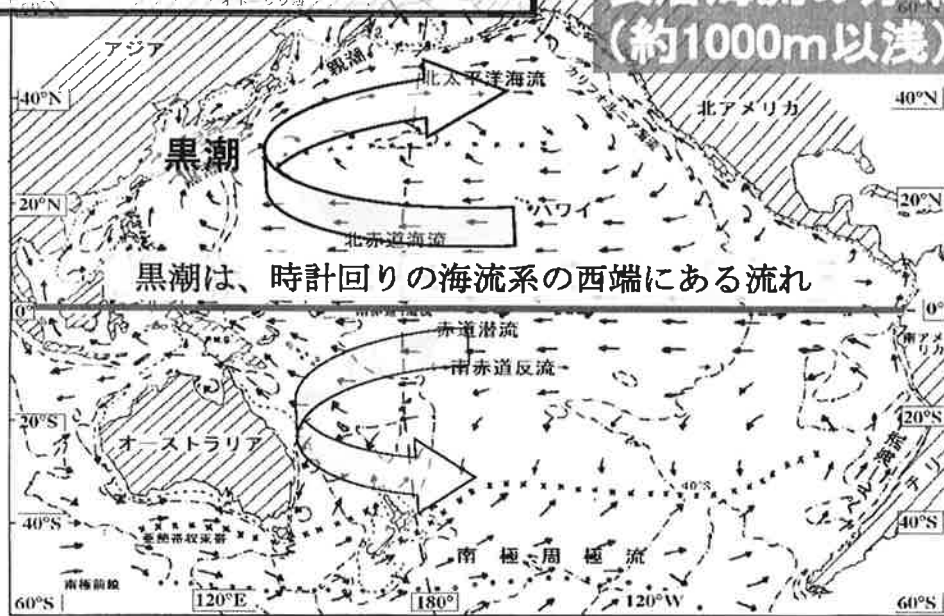
海水中に含まれる塩分とは？
海水中の塩分3.4%の成分内訳



◆	塩化ナトリウム (NaCl)	77.9%
◆	塩化マグネシウム (MgCl ₂)	9.6%
◆	硫酸マグネシウム (MgSO ₄)	6.1%
◆	硫酸カルシウム (CaSO ₄)	4.0%
◆	塩化カリウム (KCl)	2.1%
◆	その他	0.3%

海流の速さと向きを調べる

表層海流の分布 (約1000m以浅)



太平洋における表層海流 (1000m以浅)

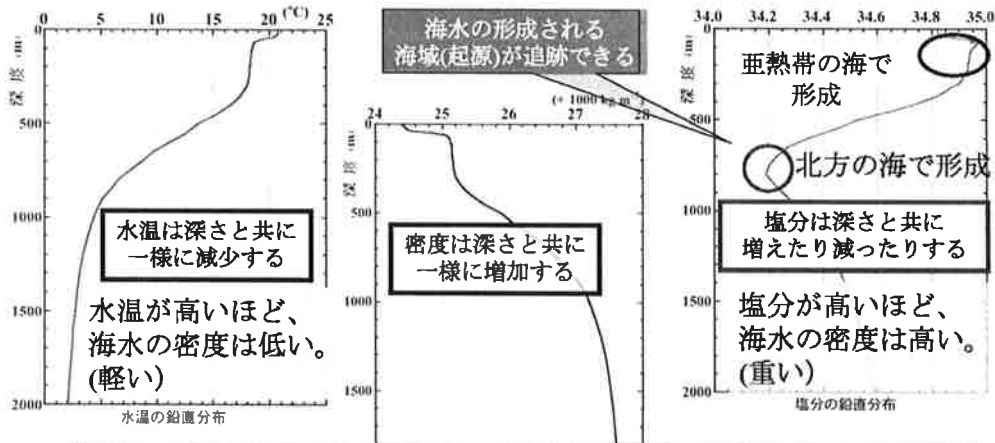
海水の密度 (重さ) を調べる

⇨ 水温と塩分による

淡水 (塩分=0) の密度 < $1 \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1,000,000 \text{ (g/m}^3\text{)} = 1,000 \text{ (kg/m}^3\text{)}$

海水の密度 > $1,000 \text{ (kg/m}^3\text{)}$

黒潮域での深さ方向の変化



黒潮海域での海水の重さは、主に水温の変化によって決まり、深くなるほど、水温が低下するため、密度は高くなる (重くなる)。

海流の速さと向きを調べる

深層での海水の流れ (2000m以深)

ブロッカーのよって提唱された
海洋ベルトコンベアー(Broecker, 1991)

表層海流とは
全く異なります。



(Steele,1989:Oceanus, 32, 5-9 より引用)

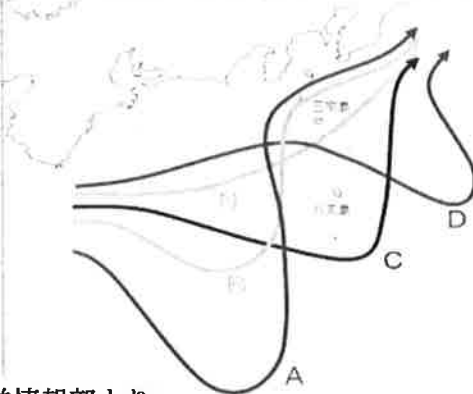
海流の速さと向きを調べる

本州南方における
黒潮の流路



太平洋における表層流

日本南方海域での黒潮の流路は、直進型と大蛇行型などと変化します。流路の変化によって、カツオの漁場などに大きな影響があります。



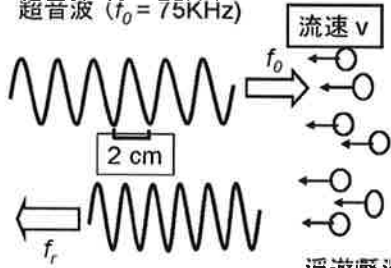
海上保安庁海洋情報部より

海流の速さと向きを調べる

流れの測定方法

音響計測：音のドップラー効果の利用
(超音波流速プロファイラー ADCP:
Acoustic Doppler Current Profiler)

超音波 ($f_0 = 75\text{kHz}$)



$$f_r = f_0 \left(1 + 2 \frac{V}{C} \right)$$

浮遊懸濁物 (プランクトンなど)

C: 音速 (約1500 m/s)

望星丸のAcoustic Doppler Current Profiler

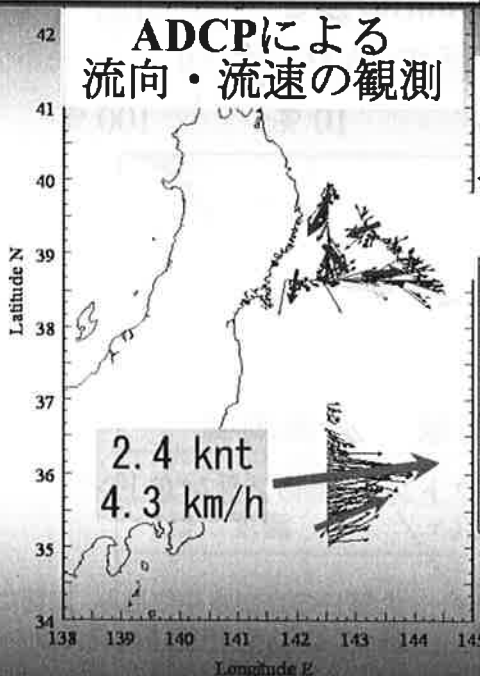


望星丸搭載ADCP

発信周波数	75 kHz
発信パルス	0.5-100 ms
ビーム数	4
ビーム幅	3°
測定層数	最大 128 層
測定可能水深	700 m
測定精度	1 cm/s

海流の速さと向きを調べる

ADCPによる 流向・流速の観測



流速：約1-2m/s前後
(2-4 knot)

流れの幅：100km前後

深さ：500 - 1000 m

幅：100 km

流速

1 m/s

深さ
500m

$$\text{流量} = \text{幅} \times \text{深さ} \times \text{速さ}$$

$$= 50 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

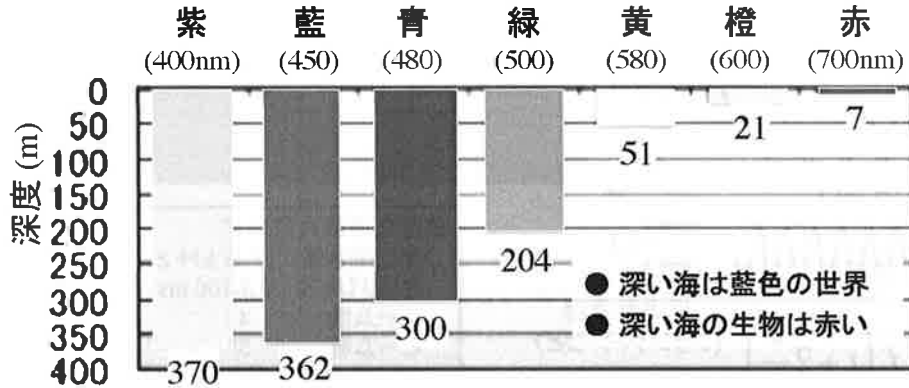
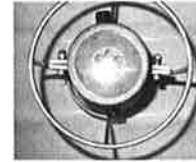
1秒間に約5000万トンの
海水を運ぶ

海の中の色を調べる

水中照度計



水中輝度計

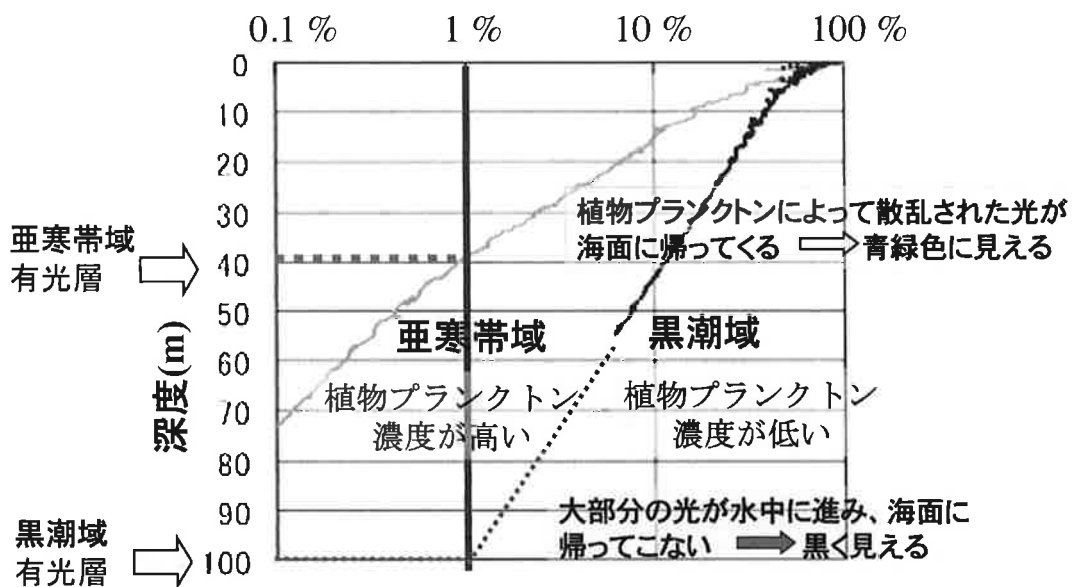


きれいな海水中で光強度が表面の1%になる深度

海の中の色を調べる

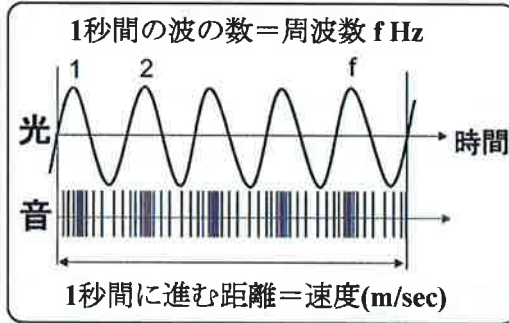
光合成に使われる光(400-700nm)の強さ (PAR) = $\int_{400}^{700} E_d(\lambda) d\lambda$

海域による海の色の違い



海の中の色と明るさを調べる

光の波と音の波

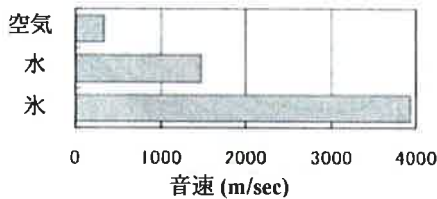


項目	光	音 (*水中)
速度(m/sec)	(真空中) 3.0×10^8 (水中) 2.3×10^8	(空气中) 341 (水中) 1500*
人が感じる波長 (周波数)	赤 0.7mm (430×10^{12} Hz) 青 0.4mm (750×10^{12} Hz)	最低音 75m* (20Hz) 最高音 7.5cm* (20kHz)
水中での減衰 (1/10になる距離)	3.5m (赤 0.7mm) 185m (青 0.4mm)	25000 km (20Hz) 5.7 km (20kHz)
水中での重要性	植物プランクトン光合成	通信、探査
共通の現象	反射、屈折、回折、干渉	

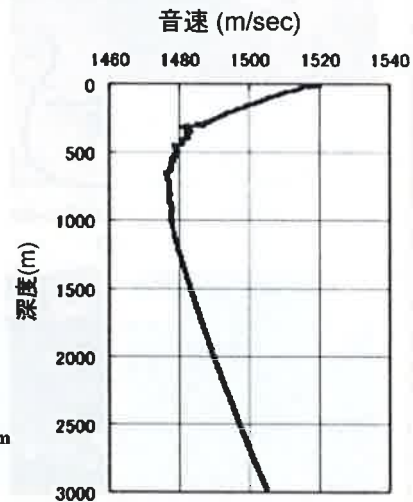
海の中の音の伝わり方を調べる

音波の特性

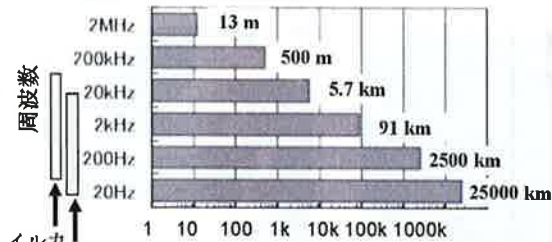
音速: 媒質の密度と弾性率で決まる



海中では音速分布:
最小になる深さ(サウンドチャンネル)



減衰: 水中では音は遠くまで届く

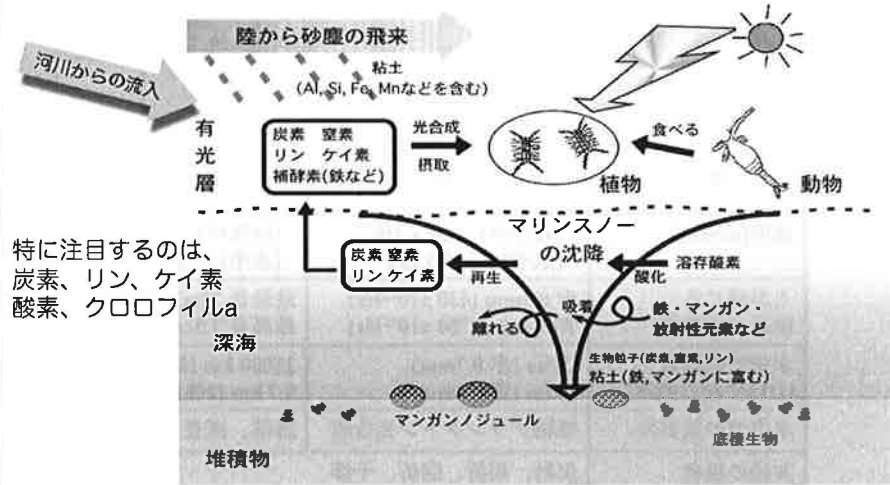


音圧が1/10 になるまでの距離(m)
(大気圧, 塩分 35, 水温5°C)

研修テーマ：海の中の化学成分の分布とその役割を学ぶ

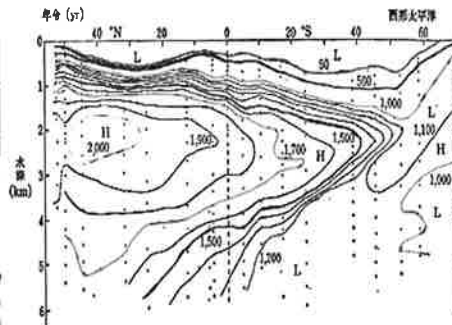
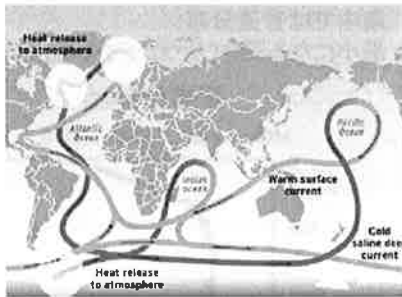
”沿岸から外洋へ”，“表層から深海へ”

海水中の化学成分がどのように変化するかを調べてみよう！

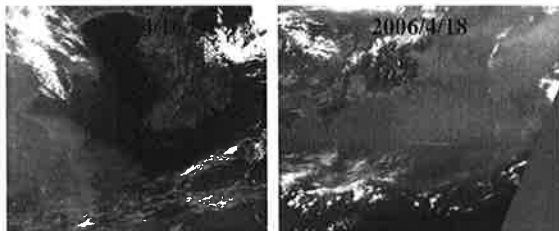


海水中の元素の分布に影響を与える要因

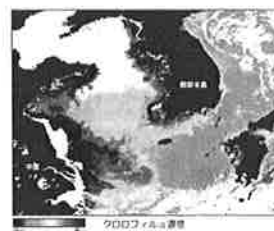
海水の流れ・動き



河川・大気からの元素の供給

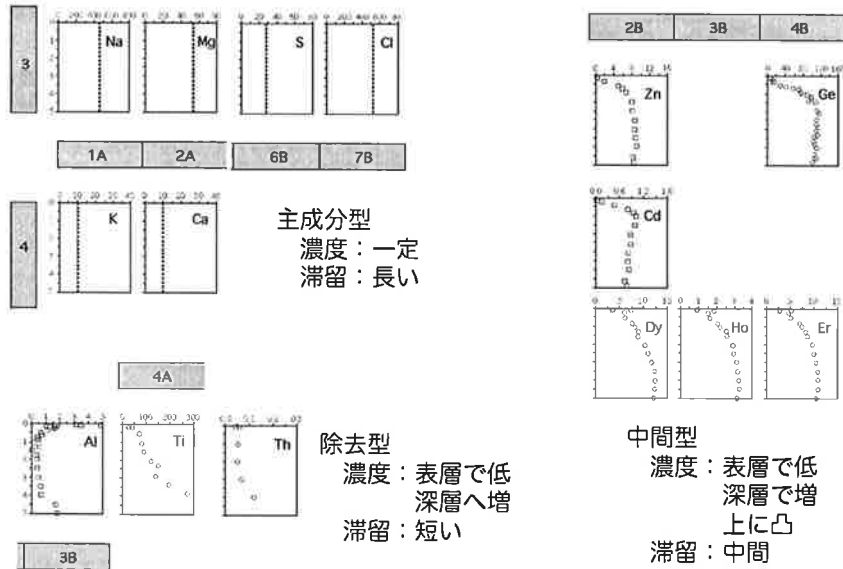


海でのプランクトン活動

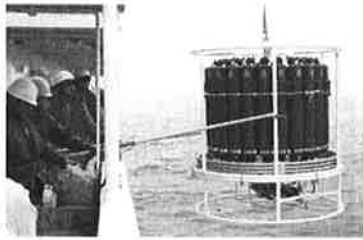


<http://www.eoc.jaxa.jp/satellite/sendata/image>

海水中の元素の代表的な分布の形



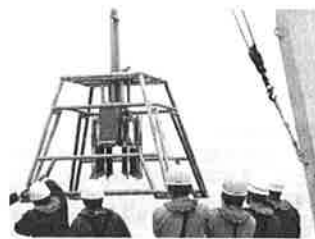
船上研修／海洋観測・試料採取：CTD・採水・海底堆積物採取



CTD-Crousel採水システム



化学分析のための採水作業



海底の堆積物を採取する装置

沿岸と外洋の海底の違い→

←海水をろ過したフィルターの色色の違いは、植物プランクトンなど粒子量の違いを反映

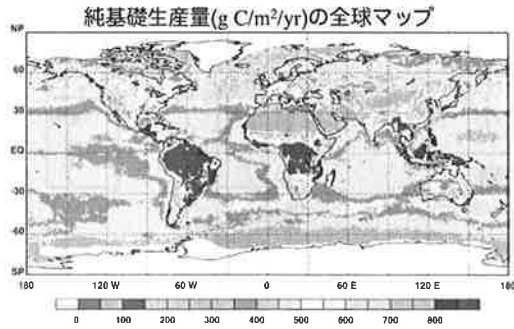


↑堆積物中の様々な植物プランクトン



ミクロの世界を見るための電子顕微鏡

研修テーマ 4：小さいけれど力持ち -明るい海にすむ生産者



右図は、海でも食う食われるの関係（食物連鎖）を示したものです。この図で、五次消費者は皆さんも大好きなマグロに当たります。たとえば、炭素換算で1 kgのマグロが生きるためには、その10⁴倍つまり100 tの一次生産者、つまり植物プランクトンが必要ということになります。

では、植物プランクトンは、何を食べているのでしょうか？ 植物プランクトンの餌やすみか（生活環境）には、駿河湾と黒潮域でどんな違いが見られるでしょうか？ 海をのぞいたり、植物プランクトンや海水を採取して調べてみましょう。

海では、直径1 mmにも満たない植物プランクトンが、海にすむ生きものの餌になっています。また、我々人類もその恩恵に与っています。

左図は、純基礎生産量（光合成量と呼吸量の差）を示しています。陸上と海の植物が行う純基礎生産量は、地球全体で104.9 Pg C/yr（P ベタは、10¹⁵を表す）で、このうちおよそ半分が海の植物による生産といわれています。つまり、海は世界で一番大きな農場といえます。

五次消費者

四次消費者

三次消費者

二次消費者

一次消費者

一次生産者

海洋の食物連鎖のピラミッド

研修テーマ 4：小さいけれど力持ち -明るい海にすむ生産者

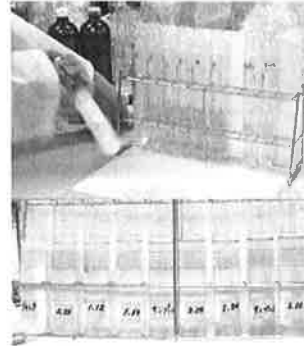
採取した海水をろ過し植物プランクトンを集め、クロロフィルaを測定する



植物が光合成を行うためには、太陽からの光エネルギーを吸収する必要があり、このエネルギーを受け取るアンテナとして働く物質の一つが、クロロフィルaと呼ばれる色素です。つまり、クロロフィルaの量から植物プランクトンの総量を推定することが可能です。

このテーマでは、集めたプランクトンから一定量の有機溶媒に色素を抽出し、蛍光光度計を使ってクロロフィルaを測定してみます。

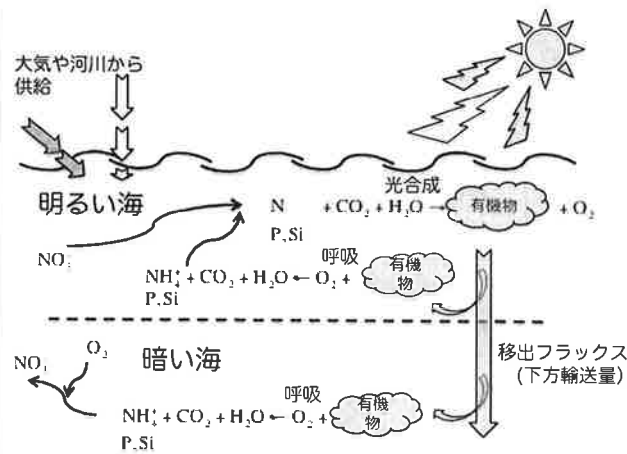
採取した海水に色をつけて栄養物質の濃度を測定する



海水に試薬を入れると栄養物質の量に応じて色がつきます。これを濃度がわかった溶液の色と比較することで、海水中の栄養物質濃度を知ることができます。

このテーマでは、クロロフィルaの測定に加え、栄養物質を測定することで、餌とクロロフィルaの関係、船上研修で行った光や海水の性質との関係を調べていきます。

研修テーマ 5：海は大きな化学プラント-暗い海は餌の再生工場



左図は、明るい海で起こっている植物プランクトンによる光合成と暗い海で起こっている呼吸作用を栄養塩の循環を中心にまとめたものです。

太陽の光の届く海の中では、植物プランクトンが増えて動物に必要な餌と酸素を生産しています。明るい海は、海にすむ生きものにとつての餌が生産されている場であり、世界で一番大きな農場といえます。

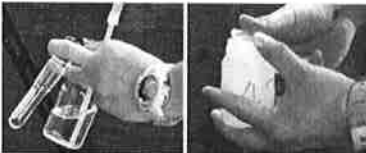
実は、海の中には、植物プランクトンよりも小さな生物もすんでいます。いわゆる微生物です。海水1mlあたり100万個、さしずめスプーン一杯の海水に横浜市の人口がすんでいる数に相当します。ピラミッドの下にはまだ下があるので。

明るい海にすむ植物プランクトンにとっての餌は、どこから来るのでしょうか？また、光の届かない暗い海にも、小さなプランクトンや魚などの生きものがすんでいます。さらに海の底にも生きものがすみ、餌を食べ呼吸をおこなっています。これら生きものの餌と酸素は、明るい海から暗い海にどのように運ばれるのでしょうか？植物プランクトンを含め、死んだ海の生きものたちは、その後どうなるのでしょうか？海の微生物にはどんな役割があるのでしょうか？

暗い海はどんな世界か、海水や堆積物を採取して調べてみましょう。

研修テーマ 5：海は大きな化学プラント-暗い海は餌の再生工場

採取した海水の溶存酸素とpHを測定する

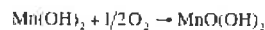
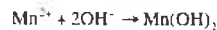


溶存酸素やpHを測定するための試料の採水の様子。空気中の気体成分の影響がないように、泡立てず採水し、気泡が残らないようにフタをする必要があります。

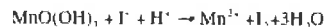


海水に溶けている酸素量を測定するための自動（終点を装置が自動的に判断する）滴定装置；左、人の目で終点を判断するときは、デンプン溶液を添加し青紫色にする

(1) 海水に試薬を加え、酸素をかつ色の沈殿として固定



(2) KIとHClを加えるとマンガンは酸化され、代わりにヨウ素が遊離



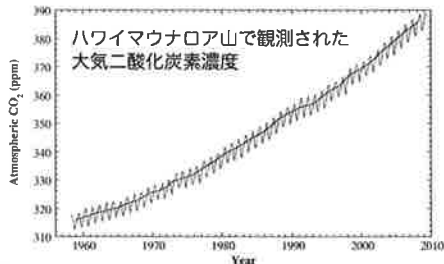
(3) このヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定



上には、海水中の溶存酸素の測定原理を示しています。溶存酸素は、酸素を海水からマンガンの酸水酸化物として固定して、酸性条件で酸水酸化物の量に応じて遊離するヨウ素量をチオ硫酸ナトリウムで滴定します。また、海水のpHは、pH電極を用いて測定します。

本テーマでは、様々な水深で採取した海水の溶存酸素量やpHを測定し、海水中での溶存酸素とpHの関係、餌やクロロフィルaとの関係を調べてみます。さらに、船上研修で行った光や海水の性質、海水の動きや海の構造との関係も調べていきます。

研修テーマ 6：海は二酸化炭素の貯蔵庫-海水の吸収力を測る



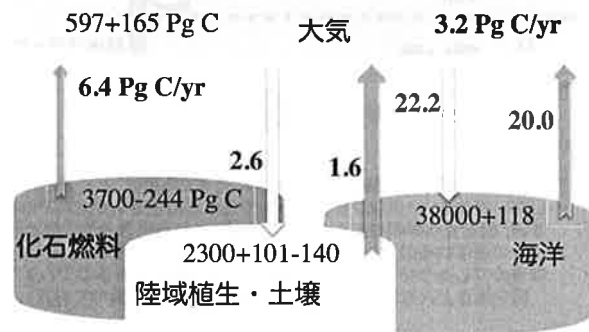
我々人類が、石油やガソリンや石炭を燃やしてできた二酸化炭素で、大気中の二酸化炭素は増加し続けています。ただし、大気中で増加している二酸化炭素は、燃焼で生じた二酸化炭素の一部で、残りは海や陸に吸収されています。

実際には、一年を通して、海や陸は、大気との間で二酸化炭素を吸ったり吐いたりしながら、吸収しているのです。

地球規模の二酸化炭素の収支
(IPCC第四次報告書より)

赤字は産業革命以降の各リザーバーでの増加量
単位；Pg C

青字は産業革命以降であたりに加わった各リザーバー間での1年あたりの移動及び増加量
単位；Pg C/yr

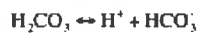
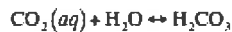
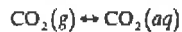


研修テーマ 6：海は二酸化炭素の貯蔵庫-海水の吸収力を測る

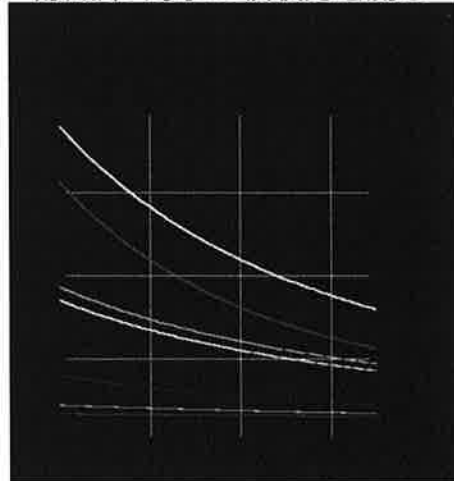
空気中の気体成分の濃度

気体名	大気中濃度 (%)
窒素	78.08
酸素	20.95
アルゴン	0.9340
二酸化炭素	0.0385
ネオン	0.0018
ヘリウム	0.0005

水に二酸化炭素が溶けると、一部は水と反応して炭酸になります。酸性側では、炭酸は解離して、炭酸水素イオンと水素イオンになりますが、海水のようにアルカリ性側では、炭酸水素イオンがさらに解離して、水素イオンと炭酸イオンになります。



ヘンリーの法則：一定温度のもとで、溶解度の小さい気体が、一定量の溶媒に溶ける気体の質量は、その気体の圧力（分圧）に比例する。



海は、どれくらいの二酸化炭素を吸収できるのでしょうか？二酸化炭素を吸収すると、海はどう変化するのでしょうか？

海の表層水と深層水を使って、海水の二酸化炭素吸収能力を調べてみましょう。また、二酸化炭素の吸収によって起こる海水の変化を、pHや全炭酸を測定し調べてみましょう。

研修テーマ 6：海は二酸化炭素の貯蔵庫-海水の吸収力を測る

CO₂吸収実験 1：同じことを酸素ガスでも行なってみる

気相

液相



ペットボトルに
水道水を半分
入れる









気相を二酸化炭素
で置換する

蓋を閉めて激しく振ると・・・

研修テーマ 6：海は二酸化炭素の貯蔵庫-海水の吸収力を測る

CO₂吸収実験 2：どれだけの二酸化炭素が海水やミネラル水に溶け込むか？
シリンジを氷水で冷やしてみる・・・

A	CO ₂ 99.9 % 20 ml	海水 20 ml		
B	CO ₂ 0.1 % 20 ml	海水 20 ml		
C	CO ₂ 99.9 % 20 ml	ミネラル水 20 ml		

その3：生きものたちのすみ家とライフスタイルを学ぶ ＜海洋生物の種、形、生活様式の多様性＞

澤本 彰三（東海大学海洋研究所）・菊池 知彦（横浜国立大学大学院環境情報研究院）・
岩崎 望（高知大学総合研究センター海洋生物研究教育施設）

海の生きものは、同じところにおいても、肉眼で見えるものから顕微鏡を使ってもよく見えないものまでさまざまな大きさをしています。また、同じ仲間であっても、生活の仕方によって大きさも形も色も異なるし、量や大きさなどは水温・塩分や化学成分の分布などとも密接に関係しています。

この研修では、海の世界の食物連鎖の始まりの部分に関する、植物プランクトン、動物プランクトン、ベントスや小型遊泳動物（マイクロネクトン）を対象に学びます。様々なタイプのプランクトンネットや採泥器を使い、駿河湾と黒潮域で採集したり、表面から水深 1000m の範囲での採集を行ったり、海底の泥（堆積物）のなかから微小な生物を取り出したりします。これらの生きものの種類や形、量などを調べ、どのような生活をしているのかを考えてみましょう。

7. 表層の生物多様性 —内湾と外洋域の比較

海の生きものは、いたるところで生活しています。海の表面付近を漂う魚卵はふ化し、成長しながら黒潮に乗って移動し、内湾にも入ってきます。魚類以外にもどのような生きものがあるのか、どのような形や色をしているのかを、実際にネットを曳いて調べてみましょう。このことを、昼と夜の採集を通して確かめてみましょう。採集される生きものは、昼と夜では変わるでしょうか。

8. 深海の生物多様性 —内湾と外洋域の比較

光の届かない海のなかには、どのような生き物があるのでしょうか。光が十分に届く岸辺の生きものと縁もゆかりもない生き物はあるのでしょうか。このことを確かめるために、大型ネットを水深 1000m まで下ろして生きものを採集します。採集場所や水深によってどのような生きものがあるのか、それらの形や色を調べてみましょう。

9. 海底の生物多様性 —閉鎖性湾と開放性湾の比較

海底には、様々なものが降り積もり、それを餌として多様な生きものが暮らしています。これらの生きものをベントスといいます。これらはどの位の大きさで、どのような形をしているのでしょうか？またどの位いるのかを、閉鎖性の東京湾と開放性の相模湾の海底で比べてみると、どのような違いがあるのかを確かめてみましょう。

1) 研修内容と高等学校の生物 I, II との関連

海の生きものは、生物 I では、発生と恒常性（浸透圧の調節）の項目で説明され、生物 II では生物の多様性（分類と系統）と生物群集と生態系が説明されています。研修の内容は、生物 II に関連します。

2) 研修の基礎知識

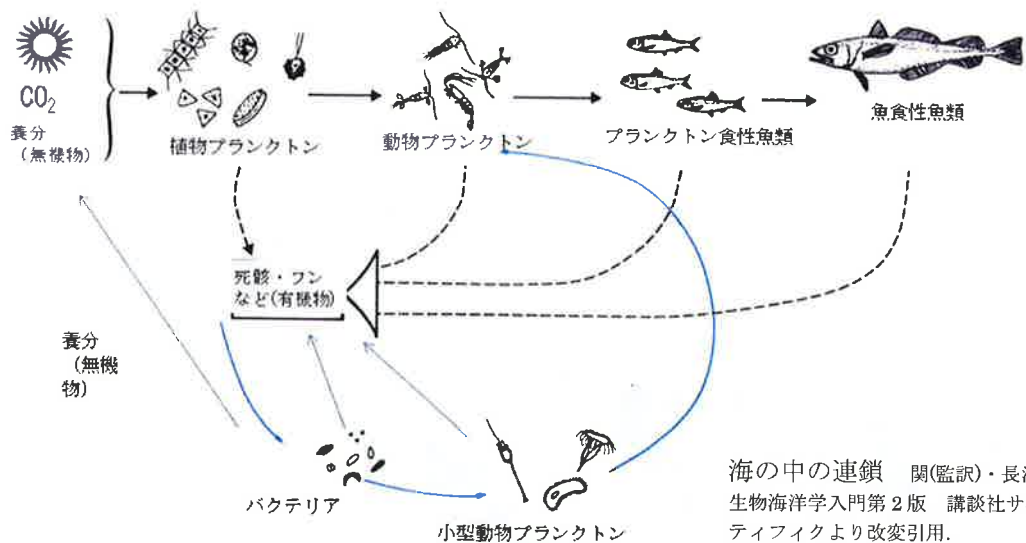
陸上研修では、海の世界食物連鎖の始まりの部分に関係する、植物プランクトン、動物プランクトン、ベントスや小型遊泳動物（マイクロネクトン）を対象に学びます。これらの生きもの、プランクトン、ベントスとマイクロネクトンの特徴は、次のとおり。

プランクトン (plankton, 浮遊生物)：海流や潮流などの流れや風には逆らえない、遊泳力の弱いあるいは遊泳力のほとんどない生きもの。栄養の取り方から、独立栄養を行う植物プランクトンと従属栄養を行う動物プランクトンに区別されます。植物プランクトンの例として、ラン藻類、珪藻類や渦鞭毛藻類、動物プランクトンの例として、クラゲ類、カイアシ類、ヤムシ類やサルバ類が挙げられます。

ネクトン (nekton, 遊泳生物)：海流や潮流などの流れに逆らえるほど強い遊泳力を持つ生きもの。例 イカ、マグロ、イルカ、クジラ。マイクロネクトンは、その大きさと移動能力からみて、プランクトンとネクトンの中間にある生きもの。例として遊泳性のエビ類や中深層にすむ小型の魚類（ハダカイワシ類、ヨコエソ類）。

ベントス (benthos, 底生生物)：海底で、歩いたり、潜ったり、付着したりする生きもの。例 海藻類、海藻類、カイメン類、巻貝類、多毛類（ゴカイなど）、フジツボ類、ウニ類。なお、メイオベントスは、1mm目の篩を抜けて32 μ m目の篩にのこる大きさのベントスのこと。

海の生態系でのプランクトンからネクトン（プランクトン食性魚類、魚食性魚類）の関連を図示すると、次のようになります。マイクロネクトンは、この図ではプランクトン食性魚類のグループに入ります。ベントスは、小型動物プランクトンのずっと下に、海底を示す線とともに描くのが適切でしょう。海底付近では、上層から落ちてくる死骸やフンなど（有機物の粒子）を食べる動物から始まる食物連鎖があると考えられるからです。



海の中の連鎖 関(監訳)・長沼(訳)
生物海洋学入門第2版 講談社サイエ
ティフィクより改変引用。

出現が予想される生きもの

植物プランクトン (昆布やわかめなどの大型海藻に対して微細藻類と呼ばれます.)

藻類... 光合成の過程で酸素を発生する生物の中から, コケ植物, シダ植物および種子植物を除いたもの. 生物5界説では, モネラ界(2門) と原生生物界(9門) から構成される.

分類の基準... 光合成色素組成, 光合成による貯蔵物質, 生殖細胞の構造(遊走細胞の鞭毛など) と分子系統解析など.

出現が予想される主な分類群

モネラ界

藍色植物門 **Cyanophyta (= Cyanobacteria 藍色細菌)** 例 アイアカシオ

原生生物界

渦鞭毛植物門 **Dinophyta** 例 ヤコウチュウ, *Ceratium*

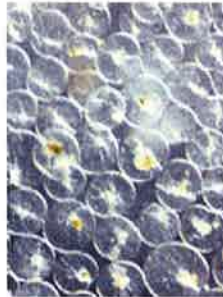
不等毛植物門 **Heterokontophyta**

珪藻綱 **Bacillariophyceae** 例 *Chaetoceros*

ハプト植物門 **Haptophyta** 例 円石藻類



アイアカシオ



ヤコウチュウ



珪藻類と渦鞭毛藻類



珪藻類 (キートクス)

動物プランクトンとして出現が予想される主な分類群

分類の基準... からだの形態, 発生と生活環. 分子系統解析も始まっている.

・原生生物界

有毛根足虫門(肉質鞭毛虫類) **Sarcomastigophora**

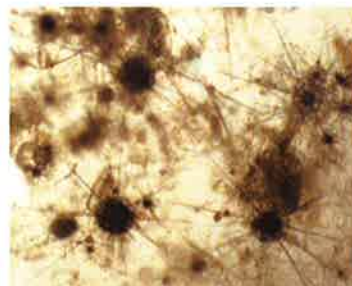
鞭毛虫亜門 **Mastigophora** 例 ヤコウチュウ, *Ceratium*

肉質虫亜門 **Sarcodina** 例 有孔虫, レディオラリア (放散虫類)

繊毛虫門 **Ciliophora** 例 カラムシ (有鐘繊毛虫類)



Ceratium (ケラチウム)



レディオラリア (放散虫類)

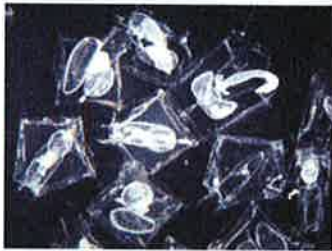


カラムシ (有鐘繊毛虫類)



・動物界

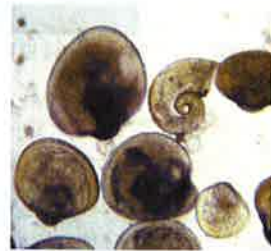
- 刺胞動物門 **Cnidaria** 例 クダクラゲ類, ムラサキカムリクラゲ
 有櫛動物門 **Ctenophora** 例 ミカドクラゲ, ウリクラゲ
 軟体動物門 **Mollusca** 例 カメガイ類, クチキレウキガイ, 二枚貝類の幼生
 環形動物門 **Annelida** 例 オヨギゴカイ, ウキゴカイ



クダクラゲ類



ヒドロクラゲ類



二枚貝幼生とクチキレウキガイ



カメガイ類



ハダカカメガイ類



多毛類 (オヨギゴカイ, ウキゴカイ)

- 節足動物門 **Arthropoda** 例 カイアシ類, オキアミ類, ユメエビ類, 貝虫類, ウミノミ類
 甲殻綱 **Crustacea**

ミジンコ亜綱 (鰓脚類) **Branchiopoda** ミジンコ目 (枝角類) **Cladocera**

アゴアシ亜綱 **Maxillopoda**

カイムシ下綱 (貝形類, 貝虫類) **Ostracoda** ウミホタル目 (筋柄類) **Myodocopida**

カイアシ下綱 (ぎょう脚類) **Copepoda** カラヌス目 **Calanoida**

キクロブス目 **Cyclopoida** ハルパクチクス目 **Harpacticoida**

ポエキロストム目 **Poecilostomatoida**

エビ亜綱 (軟甲類) **Malacostraca**

エビ下綱 (真軟甲類) **Eumalacostraca**

フクロエビ上目 **Peracarida** アミ目 **Mysida** ロフォガスター目 **Lophogastrida**

(深海性のアミ類) ヨコエビ目 (端脚類) **Amphipoda**

エビ上目 **Eucarida** オキアミ目 **Euphausiacea** エビ目 (十脚類) **Decapoda**

昆虫綱 **Insecta** カメムシ目 (半翅類, 有吻類) **Hemiptera**

毛顎動物門 **Chaetognatha** 例 ヤムシ類

脊索動物門 **Chordata** 例 サルパ類, ウミタル類, ヒカリボヤ類, 尾虫類



ミジンコ類



貝虫類



カイアシ類 (表面付近から深層へ)



アミ類



端脚類 (2種類)



オキアミ類



ユメエビ類



ウミアメンボ類



ヤムシ類と尾虫類



尾虫類 (サイヅチボヤ)



ヒカリボヤ類



サルバ類



ウミタル類

遊泳動物(小型遊泳動物マイクロネクトン)として出現が予想される主な分類群
 節足動物門 Arthropoda 例 エビ類, ロフォガスター類, オキアミ類
 脊索動物門 Chordata 例 ヨコエソ類, ハダカイワシ類



サクラエビ類



ヒオドシエビ類



ロフォガスター類 (深海性のアミ類)



オキアミ類



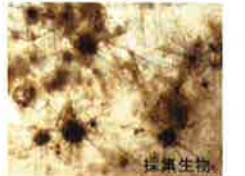
ヨコエソ類

3) 研修内容

海の生きものは、同じところにおいても、肉眼で見えるものから顕微鏡を使ってもよく見えないものまでさまざまな大きさをしています。また、同じ仲間であっても、生活の仕方によって大きさも形も色も異なるし、量や大きさなどは水温・塩分や化学成分の分布などとも密接に関係しています。

この研修では、海の食物連鎖の始まりの部分に関係する、植物プランクトン、動物プランクトン、ベントスや小型遊泳動物(マイクロネクトン)を対象に学びます。様々なタイプのプランクトンネットや採泥器を使い、駿河湾と黒潮域で採集したり、表面から水深 1000m の範囲での採集を行ったり、海底の泥(堆積物)のなかから微小な生物を取り出したりします。これらの生きものの種類や形、量などを調べ、どのような生活をしているのかを考えてみましょう。

7. 表層の生物多様性 —内湾と外洋域の比較

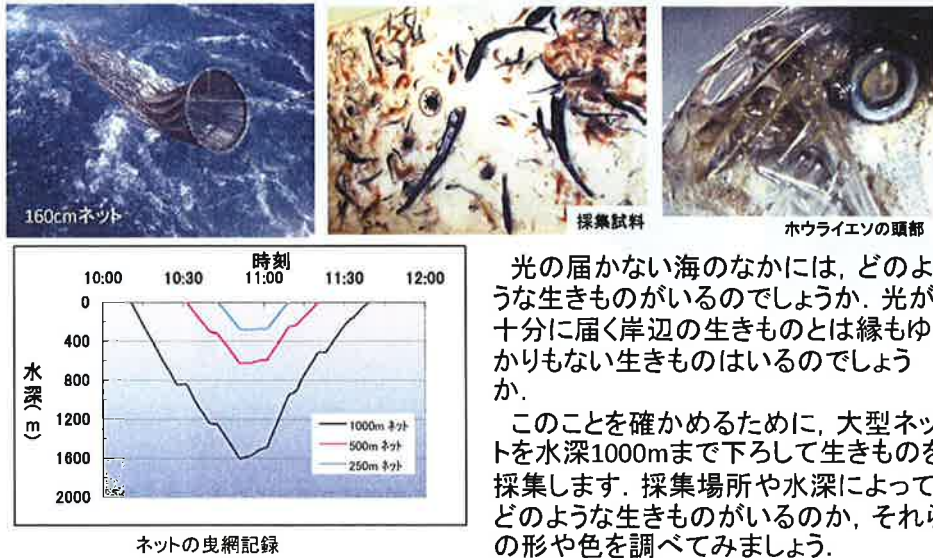


海の生きものは、いたるところで生活しています。海の表面付近を漂う魚卵はふ化し、成長しながら黒潮に乗って移動し、駿河湾にも入ってきます。

魚類以外にもどのような生きものがいるのか、どのような形や色をしているのかを、実際にネットを曳いて調べてみましょう。

このことを、駿河湾と外洋での採集を通して確かめてみましょう。採集される生きものは、場所によって変わるでしょうか。

8. 深海の生物多様性 —内湾と外洋域の比較



光の届かない海のなかには、どのような生きものがいるのでしょうか。光が十分に届く岸辺の生きものとは縁もゆかりもない生きものはいるのでしょうか。

このことを確かめるために、大型ネットを水深1000mまで下ろして生きものを採集します。採集場所や水深によってどのような生きものがいるのか、それらの形や色を調べてみましょう。

9. 海底の生物多様性 —閉鎖性湾と開放性湾の比較



海底には、様々なものが降り積もり、それを餌として多様な生きものが暮らしています。これらの生きものをベントスといいます。

これらはどの位の大きさで、どのような形をしているのでしょうか？またどの位いるのかを、駿河湾と黒潮域の海底で比べて、どのような違いがあるのかを確かめてみましょう。

(メイオベントスには、線虫類、カイアシ類、有孔虫類、動物類など多くの種類が含まれます。

研究の歴史が浅いため、未知の生物が多数見つかることでしょう。)

物理系 研修資料

－ 海上気象・海洋観測解説編 －

1. 海上気象観測

1) 気圧

- ・ 静止した大気の圧力をさし、海面上の気圧は単位面積(1m²)の海面上にある空気の柱の質量に重力加速度 ($g=9.8 \text{ m/s}^2$) をかけた値。
- ・ 単位は、hPa(ヘクトパスカル)。以前はmb(ミリバール)を用いていたが、数値は同じ。
海面気圧の標準的な値として、1気圧=1013 hPa
- ・ 船舶ではアネロイド型気圧計が使用される。
天気図に記入されている気圧は、海面上における値に統一されている。
- ・ 通常、海面からある高さ(海拔高度という)において測定される気圧を、海面における値に換算する必要があり、これを海面更正と言う。
- ・ 望星丸では船橋(ブリッジ)後部の海拔約10mに気圧計があるため、海面更正として() hPaを測定気圧に加えて、海面気圧とする。

2) 風速・風向

風は向きと大きさをもつベクトル量であり、通常は10分間の平均値で表される。
風向は、風の吹いてくる方向を指し、16方位もしくは北を0°とした時計回りの角度で示す。
(例：東風90°，南風180°，西風270°)
風速は、m/sの単位、もしくはノットの単位で表す。(1ノット=0.51 m/s)
測定方法として、測器による観測と目視による観測がある。

<測器による観測>

航行中の船舶での観測では、風向・風速計の読取値から船の航行によって生じる風を差し引く必要がある(右図参照)。

注) 望星丸では、船橋内にある計器が測定した風向・風速と共に、真風向・真風速を表示することができる。

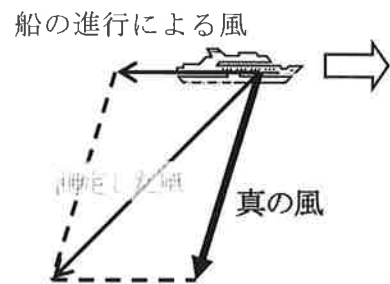


図1. 真の風と測定した風との関係

<目視による観測>

風向・風速計を装備していない小型船舶などでは、海面状態から風向と風力を求める。風力は、気象庁風力階級表(表1)によって風速を推定する。

表1. 気象庁風力階級表 (ビューフォート風力階級表)

風力階級	海面の状態	相当風速		参考波高
		ノット	メートル毎秒	メートル
0	鏡のような海面	<1	0-0.2	-
1	うろこのようなさざ波ができていますが、波頭に泡はない。	1-3	0.3-1.5	1.0 (0.1)
2	小さい小波が出来ている。波長は短い、はっきりわかる。波頭は滑らかに見え、砕けていない。	4-6	1.6-3.3	0.2 (0.3)
3	大きい小波ができています。波頭が砕け始め、泡がガラスのように見える。ところどころに白波が現れることもある。	7-10	3.4-5.4	0.6 (1.0)
4	小さい中波ができています。波長は3よりは長く、白波がかなり多い。	11-16	5.5-7.9	1 (1.5)
5	中くらいの波で波長は4より長く、一層ははっきりしている。白波が沢山立っている。(しぶきを生じていることもある。)	17-21	8.0-10.7	2 (2.5)
6	中波の大きいものができ始める。至る所で、波頭が白く泡立ち、その範囲は5より一層広い。(しぶきを生じていることが多い。)	22-27	10.8-13.8	3 (4)
7	波は、6より大きく、波頭が砕けてできた白い泡は、筋を引いて風下に吹き流され始める。	28-33	13.9-17.1	4 (5.5)
8	大波のやや小さい波で、波長は長い。波頭の端は、砕けて水煙となり始める。泡は、はっきりした筋を引いて風下に吹き流されている。	34-40	17.2-20.7	5.5 (7.5)
9	大波。泡は濃い筋を引いて、風下に吹き流されている。波頭は、のめり、崩れ落ち、逆巻き始める。しぶきのため、視程が悪いこともある。	41-47	20.8-24.4	7 (10)
10	波頭が、長くのしかかるような非常に高い大波。大きな固まりとなった泡は、濃い白色の筋を引いて、風下に吹き流されている。海面は全体として白く見える。波の崩れ方は、激しく、衝撃的である。視程は悪い。	48-55	24.5-28.4	9 (12.5)
11	山のように高い大波。中小船舶は、一時波の陰に見えなくなることもある程の大波。海面は、風に吹き流された長い白色の泡の固まりで完全に覆われている。至る所で波頭の端が吹き飛ばされて水煙となり、視程が悪い。	56-63	28.5-32.6	11.5 (16)
12	大気が泡としぶきとで充滿している。海面は、吹き飛ばしぶきのために、完全に白くなっている。視程が著しく悪い。	64-	32.7-	14 (-)

3) 気温と湿度

- ・ 大気の温度を気温と言い、通常海面から 10m 高度で測定された値を用いる。
- ・ 大気中に含まれている水蒸気の圧力（分圧）を水蒸気圧と言う。大気に含まれる水蒸気量には限度があり、その状態における水蒸気の圧力を飽和水蒸気圧という。飽和水蒸気圧は温度共に増加し、hPa(ヘクトパスカル)単位で表わされる（表 3）。
- ・ ある気象状態のときの水蒸気圧の飽和水蒸気圧に対する比を、(相対)湿度と言い、%（パーセント）で表す。

気温および湿度の測定には、アスマン通風型乾湿計（右写真）を用いる。これは、乾球温度計と湿球温度計の 2 本の温度計から構成される。

乾球温度計：気温を測定

湿球温度計：球部がガーゼで覆われており、水分を含んだ状態で湿球温度を測定

<測定方法>

- ・ スポイトなどで湿球部のガーゼに水分を含ませた後、ゼンマイを巻きく。ファンが回り出し通風する（約 5 分間）。
- ・ 温度計の値が落ち着いたら、2つの温度計の値を読み取る。（通常は、小数点第 1 位までの値とする）
- ・ 必要なら器差補正を行う。

注) 船体からの熱の影響やしぶきを受けない場所で行う。

風通しのよい風上側の場所を選ぶ。

乾球温度と湿球温度の値より、通風乾湿計湿度表（表 2）を用いて相対湿度を求める。

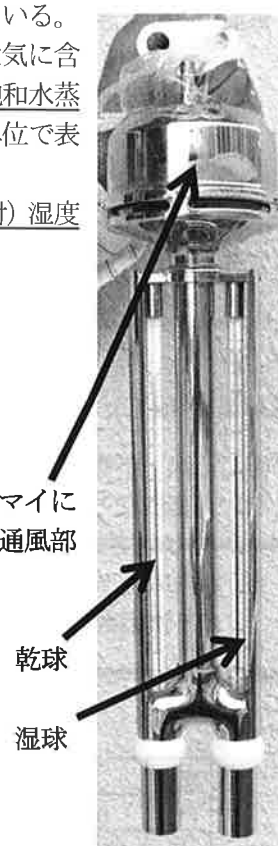


表2. 通風型乾湿計用湿度表（氷結しないとき）

湿球温度 (°C)	(乾球温度) - (湿球温度)																	
	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.5	4.0
30	100	99	97	96	94	93	92	90	89	88	86	85	84	83	82	80	77	75
28	100	99	97	96	94	93	91	90	89	87	86	85	83	82	81	80	77	74
26	100	98	97	95	94	92	91	90	88	87	85	84	83	81	80	79	76	73
24	100	98	97	95	94	92	91	89	88	86	85	83	82	80	79	78	75	72
22	100	98	97	95	93	92	90	89	87	86	84	83	81	80	78	77	74	71
20	100	98	96	95	93	91	90	88	86	85	83	82	80	79	77	76	73	69
18	100	98	96	94	93	91	89	87	86	84	83	81	79	78	76	75	71	68
16	100	98	96	94	92	90	89	87	85	83	82	80	78	77	75	74	70	66
14	100	98	96	94	92	90	88	86	84	82	81	79	77	75	74	72	68	64
12	100	98	96	93	91	89	87	85	83	81	79	77	76	74	72	70	66	62
10	100	98	95	93	91	88	86	84	82	80	78	76	74	72	70	69	64	60

付録： 不快指数

不快指数（ふかいしすう）とは夏の蒸し暑さを数量的に表した指数で、1957年米国で考案された。気温が高いときに人が感じる不快感「蒸し暑さ」を表わす指数とも言える。

$$\text{不快指数 (DI)} = 0.81T + 0.01H (0.99T - 14.3) + 46.3$$

T:気温(摂氏温度), H:相対湿度(%)

不快指数	～55	～60	～65	～70	～75	～80	～85	86以上
体感	寒い	肌寒い	快適	快適	快適	やや不快	不快	たまらない

乾球温度 $T_a(^{\circ}\text{C})$, 湿球温度 $T_w(^{\circ}\text{C})$ のとき、 $\text{DI(不快指数)} = 0.72(T_a + T_w) + 40.6$ でも計算される。

人が感じる快・不快の感覚は日射・風などの条件に影響するため、あらゆる場合に有効な数値とはいえない。室内などの日射の影響がない場合には便利な指標といえる。

※ 船内の様々な場所で気温・湿度を測定して、不快指数がどう変化しているのか、またその不快指数の値と自分たちの体感とを比較してみましょう！

表3. 温度 ($^{\circ}\text{C}$) に対する飽和水蒸気圧 (hPa)

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	小数点以下の数字									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	12.27	12.35	12.44	12.52	12.61	12.69	12.78	12.86	12.95	13.04
15	17.10	17.22	17.33	17.44	17.56	17.67	17.79	17.90	18.02	18.14
16	18.25	18.37	18.49	18.61	18.73	18.85	18.98	19.10	19.22	19.35
17	19.47	19.60	19.72	19.85	19.98	20.11	20.24	20.37	20.50	20.63
18	20.76	20.90	21.03	21.16	21.30	21.44	21.57	21.71	21.85	21.99
19	22.13	22.27	22.41	22.55	22.70	22.84	22.99	23.13	23.28	23.43
20	23.57	23.72	23.87	24.02	24.18	24.33	24.48	24.64	24.79	24.95
21	25.10	25.26	25.42	25.58	25.74	25.90	26.06	26.23	26.39	26.55
22	26.72	26.89	27.05	27.22	27.39	27.56	27.73	27.91	28.08	28.25
23	28.43	28.61	28.78	28.96	29.14	29.32	29.50	29.68	29.87	30.05
24	30.23	30.42	30.61	30.80	30.99	31.18	31.37	31.56	31.75	31.95
25	32.14	32.34	32.54	32.73	32.93	33.13	33.34	33.54	33.74	33.95
26	34.16	34.36	34.57	34.78	34.99	35.20	35.42	35.63	35.85	36.06
27	36.28	36.50	36.72	36.94	37.16	37.39	37.61	37.84	38.06	38.29
28	38.52	38.75	38.98	39.22	39.45	39.69	39.93	40.16	40.40	40.64
29	40.89	41.13	41.37	41.62	41.87	42.12	42.37	42.62	42.87	43.12
30	43.38	43.63	43.89	44.15	44.41	44.67	44.94	45.20	45.47	45.74

4) 雲量・雲形

雲の観測は、①雲量（全雲量） ②雲形 ③雲の高さ について行う。

① 雲量： 全天が見える場所で空を見回して、雲が全天を占める割合を言う。全天を雲が覆ったときを10とする。（雲量の±1程度は個人差もあるので、余り神経質にならない。）
雲量が10でも多少のすき間があるときは10とする。

② 雲形： 10種類（表4）に分けられ、略語記号で表示する。

※ 観測では、それぞれの雲の写真が載った一覧を参考にする。

表4. 10種の雲形の名称とよく現れる高さ

層	名称	英名	略語	よく現れる高さ	
上層 (C _H)	巻雲	Cirrus	Ci	極地方	3~8 km
	巻積雲	Cirrocumulus	Cc	温帯地方	5~13 km
	巻層雲	Cirrostratus	Cs	熱帯地方	6~18 km
中層 (C _M)	高積雲	Alto cumulus	Ac	極地方	2~4 km
	高層雲	Altostratus	As	温帯地方	2~7 km
	乱層雲	Nimbostratus	Ns	熱帯地方	2~8 km
				As: 普通中層に見られるが、上層まで広がっていることが多い。 Ns: 普通中層に見られるが、上層及び下層まで広がっていることが多い。	
下層 (C _L)	層積雲	Stratocumulus	Sc	極地方	地面付近~2km
	層雲	Stratus	St	温帯地方	地面付近~2km
	積雲	Cumulus	Cu	熱帯地方	地面付近~2km
	積乱雲	Cumulonimbus	Cb	Cu, Cb: 雲底は普通下層にあるが、雲頂は中、上層にまで達していることが多い。	

5) 天気

該当する現象があるときはそれによって決め、
ないときは雲量によって決める（表5）。

- ① 全雲量が1以下 快晴
- ② 2以上8以下 晴
- ③ 9以上、
最多の雲が上層雲のとき 薄曇
- 上記以外るとき 曇

表5. 天気記号

天気	記号	天気	記号
快晴	○	霧	≡
晴	⊙	雪	✖
薄曇	⊕	みぞれ	● *
曇	⊙	あられ	△
雨	●	ひょう	▲

6) 波浪

海には様々な原因によって波高・周期の異なる多くの波が発生し、海面は絶えず複雑に上下している。その中で、観測した海域における海面上の風が原因で発生するかどうかで、2つに大別される。

- ① 風浪：観測時にその海域付近を吹く風によって直接発生した波で、成長しつつある波。個々の波の山(峰)が険しい山脈に似て三角形でとがった形状をしている(右図上)。向きはほぼ風向と一致する。
- ② うねり：観測海域付近の風によって発生したものでない波(遠方で発生し伝わって来た波)で、波の形状はゆるやかで丸みをもっている(右図下)。向きは風向と異なることが多い。

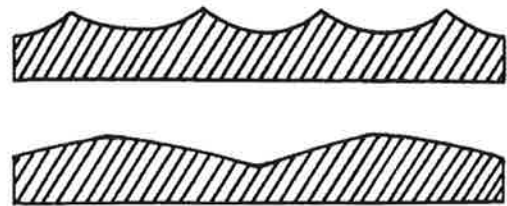


図2. 風浪(上)とうねり(下)

※ 風浪とうねりの観測は、向きと階級で表す。

向きは船橋の両隣りにあるジャイロコンパスを用い、波の来る方向を36方位(16方位)で表す。階級は、表6(風浪)と表7(うねり)をもとに適切な階級を選択する。

表6. 気象庁波浪階級表

風浪	風浪階級の説明	波の高さ(メートル)			
0	鏡のようになめらかである。				
1	さざ波がある。	0	をこえて	0.1	まで
2	なめらか、小波がある。	0.1	をこえて	0.5	まで
3	やや波がある。	0.5	をこえて	1.25	まで
4	かなり波がある。	1.25	をこえて	2.5	まで
5	波がやや高い。	2.5	をこえて	4	まで
6	波がかなり高い。	4	をこえて	6	まで
7	相当荒れている。	6	をこえて	9	まで
8	非常に荒れている。	9	をこえて	14	まで
9	異常な状態	14	をこえる		

表7. 気象庁うねり階級表

うねり階級	うねり階級の説明	
0	うねりがない。	
1	短くまたは中位の } 弱いうねり(波高2メートル未満)	
2		長く
3	短く } やや高いうねり(波高2m以上4m未満)	
4		中位の
5		長く
6	短く } 高いうねり(波高4メートル以上)	
7		中位の
8		長く
9	2方向以上からうねりがきて海上が混乱している場合	

7) 海面水温

風や気温などの海上気象要素と同様に、海洋と気象との関係を理解する上で重要な量である。海面水温と気温との差は、大気と海洋との間の熱移動量に重要な関係がある。

観測方法として、①採水バケツによる方法と②インテイク法（機関室の冷却水の温度が自動的に記録・保存されている）の2種類がある。

<採水バケツによる観測>

- ズック製が良いが、ゴム製二重採水バケツなどでもよい。
- ・ 停船中に行うときは、風上側の船首に近い所で採水する。
 - ・ 夏季の静穏時には、日射によって表面付近のみ高温になっている場合があるので、海水中で数回上下させてから汲み上げる。
 - ・ 汲み上げたら、風のふきさらしや日射の強い場所を避けて速やかに測温する。
 - ・ 棒状温度計を球部だけでなく、管部も水中に入れ、斜め方向にならない位置から読み取る。
(0.1℃の単位まで)

8) 日射（短波放射）と長波放射

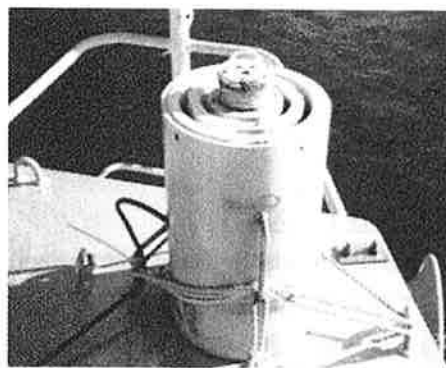
太陽から来る下向き放射による熱エネルギーであり、海洋を加熱する唯一の源といってよい。通常、単位面積当たり (1m^2) の水平面上に入ってくる1秒間当たりの熱量 (W: ワット) として計測するので、単位は W/m^2 を用いる。

地球の大気上端での平均的な日射量は約 $1400\text{W}/\text{m}^2$ である。

海面上における日射量は、太陽高度と雲量によって変化すると考えられる。

日本付近の海域では、夏季に $1000\text{W}/\text{m}^2$ を越えることがある。

望星丸では、前部マストの上部に日射計が設置され（右上の写真）、連続観測されたデータを研究室や学生食堂にあるコンピューターを通じて常時見ることができる。



日射計（上）と長波放射計（下）

大気中の雲や地球自身も放射による熱エネルギーを放出している。これらの放射は、太陽から来る放射（日射）に比べて波長の長い電磁波であることより、長波放射と呼ばれる。望星丸では、長波放射計（右下図）によって測定が行なわれている。



2. 望星丸に搭載されている海洋観測機器の紹介

2.1 CTD-RMS システム

Conductivity (電気伝導度), Temperature (水温), Depth (深度) を測定する装置。望星丸搭載装置(SBE911Plus, Sea-Bird Electrics Inc.)にはこの他に溶存酸素(Dissolved Oxygen), 蛍光光度、音速の各センサーが取り付けられている。

電気伝導度は塩分の計算に用いる。塩分は 1 気圧 15°Cの標準溶液 (KCl 水溶液 32.435g/Kg) の電気伝導度に対する試料水の電気伝導度の比として定義され、以前は単位として‰(パーミル)を使用していたが、現在は単位を付けず、添字として psu(Practical Salinity Unit)を付ける。蛍光光度は植物プランクトンに含まれるクロロフィル a が青色光を吸収して赤色の蛍光を放出する性質を持つことから植物プランクトンの分布を反映する。

上部には容量 10L の採水器 (Niskin 採水器) 24 本を装着できるロゼット式多層採水装置 (Rosette Multi Sampler)が組み込まれている。この装置は外側をワイヤで包まれたアーマードケーブルによって船上局と繋がれウインチで通常 1m/秒程度の速度で降下させる。各センサーからの信号は 24 回/秒で船上局に送られる。採水は船上局からの指示により任意の深度で採水器を 1 本ずつ閉栓する。

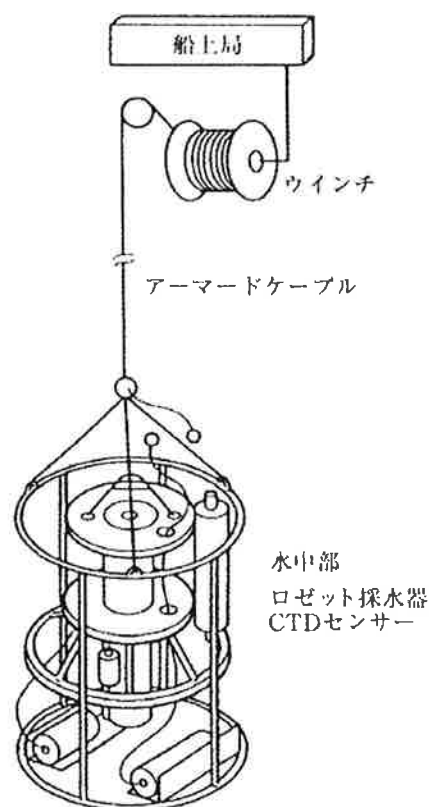


図3 CTD-RMS システム

2.2 XBT/XCTD

XBT(Expendable Bathythermograph)は使い捨て型の水溫計、XCTDは同じく使い捨て型の水溫・塩分計。航走中の船舶から海中にプローブを投下し、水溫または水溫と塩分の鉛直分布を計測するシステムです。投下されたプローブは回収する必要がなく、荒天時にも計測が可能です。プローブ内にはセンサーが内蔵され、細い2本の導線を通して船上にデータが送られてきます。深度は落下速度に関する経験式から算出します。測定できる最大深度は1850mです。

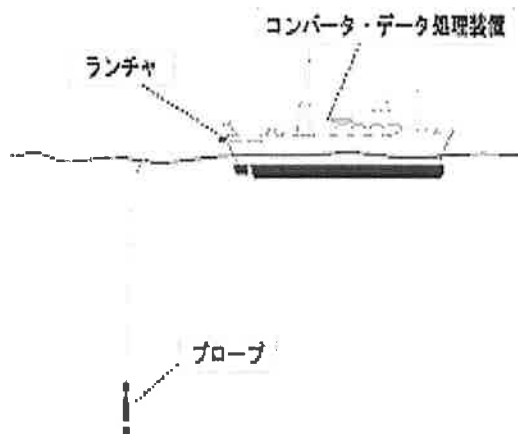


図4 XBT/XCTD 観測

2.3 ADCP(Acoustic Doppler Current Profiler)

音響技術を使って航走中に海中の流れの鉛直分布を測定する装置。船底に設置されており、75kHzの周波数の音波をパルス状に4方向に発信し、水中の各層に漂う懸濁物によってドップラーシフトを受けた音波を受信します。受信するまでの時間と周波数変化から最大128層の流向・流速が求められます。測定可能深度は700mです。この信号は船速の影響を受けます。この補正のため船速をGPSで正確に測定します。

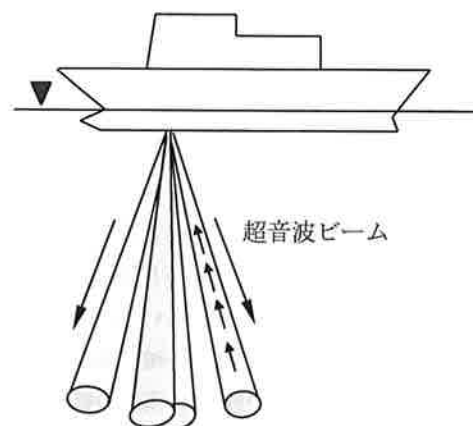


図5 船底設置 ADCP の超音波ビーム

2.4 精密測深器、科学魚探

水深や魚群の位置・大きさを計測する目的でパルス状の音波を使い、反射波が帰ってくるまでの時間と強度を計測します。これらの装置も船底に設置されています。

2.5 自動気象観測装置・表層海水航走観測装置

海洋上での気象観測点の数は非常に少なく、観測船での気象観測データは貴重です。望星丸には風向風速計、気温、露点温度、全天日射計が装備され、自動計測されています。表層海水も常時、船底からポンプで汲み上げられ、水温、塩分、クロロフィル蛍光が計測されています。

クロロフィル a を測ろう！

関連研修課題

3. 世界最大の海流-黒潮の速さと海の構造
4. 明るい海と暗い海-青い海と藍の海
5. 小さいけれど力持ち-明るい海の生産者
6. 海は大きな化学プラント-暗い海は餌の再生工場
7. 海は二酸化炭素の貯蔵庫-海水の吸収力を測る
8. 表層の生物多様性-昼と夜の比較
9. 深海の生物多様性-駿河湾と黒潮域、昼と夜の比較
10. 海底の生物多様性-駿河湾と黒潮域の比較

<目的>

植物プランクトンは、光合成を行っている。光合成とは、太陽から地球に到達する光エネルギーを化学エネルギーに変換するシステムです。具体的には、二酸化炭素と水からエネルギーの高い炭水化物（有機物）を合成するプロセスで、この植物プランクトンの行う光合成は、海にすむすべての生物のエネルギーの源になっています。

クロロフィル a は、すべての植物プランクトンが保有していて、クロロフィル a 濃度は、植物プランクトンの現存量にはほぼ比例するので、植物プランクトンの光合成による炭素の固定量、つまり海洋の基礎生産量の指標となりえます。

ここでは、海水中のクロロフィル a 濃度を鉛直的または水平的に測定し、濃度分布の特徴、海水中の栄養塩濃度や溶けている酸素量との関係を調べてみよう。また、巴川から多量の栄養塩が流入する清水港の表層水のクロロフィル a 濃度も測ってみよう。

<使用する器具>

- ・ ガラスメスフラスコ (10 または 25 ml, 250 ml)
- ・ ホールピペット (1~5 ml)
- ・ 安全ピペッター
- ・ 5 ml ガラス試験管

<使用する試薬>

- ・ クロロフィル a1 次標準溶液 (0.5 mg/l)

市販のクロロフィル a 試薬約 0.5 mg を遮光したビーカー内で DMF(ジメチルホルムアミド)溶液に溶かし、遮光した 100 ml ガラスメスフラスコに移した後定容する(およそ 5000 $\mu\text{g/l}$ となる)。この溶液を 1 cm のガラスセルを用い、吸光光度計で 663.8 nm と 750 nm の吸光度を測定する。両波長での吸光度の差をクロロフィル a の分子吸光係数 $88.74 \text{ l g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ で除して濃度を算出する。

作成した標準溶液は、遮光したガラス瓶或はかっ色瓶に移し、冷凍保管する。

- ・ 1 N 塩酸溶液
塩酸 (12 N) を安全ピペッターを用いメスピペットで 8.6 ml を量りとり、全量を 100 ml に調整する。
- ・ DMF 溶液

<標準溶液の作成>

1次標準溶液を4 ml ホールピペットで量りとり、100 ml のガラスメスフラスコで希釈する。この際、重量法で希釈し、この溶液を2次標準溶液とする。さらに、この2次標準溶液を希釈して、9種の標準列を作成する。希釈方法は、以下に示す。この際、10 ml のガラスのメスフラスコを用いる。

3次標準溶液濃度 (μg/l)	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10	20	30	40	50
2次標準溶液添加量 (ml)	0	0.25	0.50	1.0	2.0	5.0	10	15	20	25

以上の操作は、可能な限り手早く行うことが望ましい。

<実験操作>

船上でのろ過作業

1. 試水は、採取後の変化をさけるため、かっ色のポリ瓶に共洗いの後、採取する。
2. 試水（外洋水では100~200 ml、沿岸水では50~100 ml）をメスシリンダーで量りとり、GF/F フィルターでろ過する。ろ過は、吸引ポンプを作動させ行うが、プランクトンの細胞の破壊を防ぐため、ろ過圧は、0.2 気圧以下で行った。また、動物プランクトンによる補食をさけるため、採取後直ちに行う。
3. ろ過後のフィルターは直ちにかっ色のスクリー管に入れ、7 ml の DMF を加え、-20 °C で行い、凍結したまま、実験室に持ち帰る。

<測定原理>

クロロフィル a は、660 nm と 430 nm 付近に吸収がある。この波長の光吸収もクロロフィル a の測定に用いることができるが、感度の高い蛍光光度法が広く用いられている。青色（436 nm）の光をクロロフィル a にあて、クロロフィル a が発する赤色（665 nm）の光（蛍光）の強さを測定する。実際には、この波長では、フェオ色素の蛍光強度も測定している。フェオ色素は、クロロフィル a の分解生成物であるとされ、クロロフィル a からマグネシウムが外れた構造をもち、実験的にはクロロフィル a 溶液を酸性にすることで生ずる。つまり、酸添加前後の蛍光の強さの差が、クロロフィル a の量を示すこととなる。

<測定方法>

1. クロロフィル a を抽出した溶液を共洗いの後、ガラス試験管に移す。
2. 蛍光強度が安定したら、その数値を記録する。この際、測定レンジも記録しておく。
3. 1 N HCl 溶液を 1~2 滴を直接ガラス試験管に滴下し、強度が安定するまで数分間放置する。
4. 蛍光強度が安定したら、その数値を記録する。この際、測定レンジも記録しておく。
5. 次の抽出溶液を同じガラス試験管で測定する場合は、酸が残らないよう精製水で十分な洗浄を行う必要がある。多数の試料を分析する場合は、多数の試験管を準備すると良い。

<計算方法>

海水中のクロロフィル a の濃度は、以下の式に基づいて計算する。

$$\text{Chla } (\mu\text{g/l}) = \frac{F_0 - F_a}{f_{ph}(R-1)} \cdot \frac{v}{V}$$

F_0 : 酸添加前の溶液の蛍光強度

F_a : 酸添加後の溶液の蛍光強度

$f_{Ch} f_{ph}$: クロロフィル a、フェオ色素濃度に固有の蛍光強度

R : 酸性化係数で、クロロフィル a 濃度に固有の蛍光強度をフェオ色素濃度に固有の蛍光強度で除した値

$$R = \frac{f_{ch}}{f_{ph}}$$

$v(l)$: 抽出に用いた DMF の体積

$V(l)$: 試水をろ過した体積

上式で、右辺第一項分母の $f_{ph}(R-1) = f_{ch} - f_{ph}$ は、検量線の傾きを示すことになる。

海水中のリン酸を測ろう！

関連研修課題

3. 世界最大の海流-黒潮の速さと海の構造
4. 明るい海と暗い海-青い海と藍の海
5. 小さいけれど力持ち-明るい海の生産者
6. 海は大きな化学プラント-暗い海は餌の再生工場
7. 海は二酸化炭素の貯蔵庫-海水の吸収力を測る
8. 表層の生物多様性-昼と夜の比較
9. 深海の生物多様性-駿河湾と黒潮域、昼と夜の比較
10. 海底の生物多様性-駿河湾と黒潮域の比較

<目的>

リンは、すべての生命に含まれる重要な元素であり、光合成や呼吸、生物の代謝など生命活動に深く関与しています。海洋中の植物プランクトンにとっても、光合成を行うために必要な栄養塩の1つです。ケイ酸とは対照的に、岩石圏におけるリン酸の存在量は低く、鉱物から水系への溶脱は少ないと考えられます。むしろ、リン酸は土壌や鉱物への吸着能が大きく、陸上植物の主要な栄養素でもあり、天然水に含まれるリン酸濃度は、極めて低いのが一般的です。

海洋の植物プランクトンにとっても、リン酸は主要な栄養素となっています。また、たくさんの有機物が含まれている内湾の貧酸素状態の堆積物からは高濃度のリン酸が直上の堆積物に放出されることも知られています。

ここでは、海水中のリン酸濃度を鉛直的または水平的に測定し、濃度分布の特徴、植物プランクトン量の指標となるクロロフィル a、海水中に溶けている酸素量との関係を調べてみよう。また、巴川が流入する清水港の表層水や望星丸の水道水のリン酸濃度も測ってみよう。

<使用する器具>

- ・ ガラスメスフラスコ (100, 200, 500 ml)
- ・ ホールピペット (5, 10, 15, 20, 30 ml)
- ・ 25 ml メスピペット
- ・ 安全ピペッター
- ・ オートピペット (1.0~5.0 ml の可変式)
- ・ 50 ml 共栓付きガラス比色管
- ・ 100 ml, 200 ml ポリビーカー

- ・ 100 ml, 500 ml ポリ瓶

<使う試薬>

- ・ リン酸標準溶液 (2.94 mmol/l)

リン酸二水素カリウム(KH_2PO_4) 0.5 g を洗浄したガラスビーカーに量りとり、110 °C で2~4時間乾燥させる。この乾燥試薬 0.4000 g を小さなポリビーカーに正確に量りとり、このビーカーに少量の精製水を洗瓶で静かに入れ試薬を溶解させ、1 L のガラスメスフラスコに移す。この操作は、3~5 回以上繰り返し、ビーカー中の溶液及び洗液を完全にガラスメスフラスコに流し入れる。このとき、いかなる微細な量であっても溶液または洗液をこぼしてはならない。精製水を標線まで満たし、栓をして倒立攪拌する。標準溶液は、洗浄したポリ瓶に入れて密栓保存する。

- ・ 飽和塩化ナトリウム溶液

標準溶液作成時に試料の海水と塩濃度をほぼ同じにするために用いる。

NaCl 190 g に精製水約 500 ml を加え攪拌後 1 日以上放置し、この上澄み溶液を用いる。

- ・ 7.2 N H_2SO_4 溶液

100 ml のポリ瓶にポリメスシリンダーで量りとった精製水 80 ml を入れる。これに、あらかじめ洗浄し乾燥させた*メスピペットで濃硫酸 (36N) 20 ml を量りとり (安全ピペッターを使用)、先の 100 ml のポリ瓶にかき混ぜながら注ぐ。かなり発熱するので、水で冷却しながら行うと良い。

*: 濡れているメスピペットで硫酸を吸引すると、発熱して破損する可能性もあり危険である。

- ・ 3 % モリブデン酸アンモニウム溶液

モリブデン酸アンモニウム 1.5 g を 100 ml のポリビーカーに量りとり、精製水 50 ml を加える。精製水を加えたら直ちにポリの攪拌棒で結晶を溶解させ、100 ml のポリ瓶に保存する。この溶液は、長期の保存ができない。白色沈殿が認められた場合は、新たに調整する

- ・ 0.046 % 酒石酸アンチモニルカリウム溶液

酒石酸アンチモニルカリウム 0.235 g を 500 ml の精製水に溶かし、100 ml のポリ瓶に保存する。この溶液は、数ヶ月は安定である。

- ・ 混合試薬

上で調整した 7.2 N H_2SO_4 溶液 50 ml に対して、3 % モリブデン酸アンモニウム溶液 20 ml、0.046 % 酒石酸アンチモニルカリウム溶液 30 ml をこの順に混合しながら加える。最後に、アスコルビン酸 0.55 g を加え攪拌棒でかき混ぜ完全に溶解させる。この溶液は、数時間しかもたないので使用直前に調整する。

<検量線>

1. 2.94 mmol/l の標準溶液を洗浄した 10 ml ガラスホールピペットを用い 500 ml メスフラスコに量りとり、精製水を用いて標線をあわせる。これを 2 次標準溶液とする。
2. この 2 次標準溶液から、以下に示す方法で 3 次標準溶液を作成する。
3. 3 次標準溶液作成に際しては、洗浄したガラスホールピペットと 500 ml メスフラスコの組み合わせを用いる。
4. 3 次標準溶液 20 ml をガラスホールピペットを用い比色管に量りとり。
5. 各々の標準溶液は、2 本ずつポリ比色管に量りとり。
6. 海水試料の発色に際して、同様の方法で発色させる。
7. 測定するときには、標準列の測定で始まり、標準列の測定で終了するようにする。最終的には、各々の標準溶液の吸光度の平均値より、検量線を作成する。

以下に、標準溶液の作成方法を示す。

3次標準溶液濃度 ($\mu\text{mol/l}$)	0	0.59	1.18	1.76	2.35	2.94	3.53
2次標準溶液添加量 (ml)	0	5	10	15	20	25	30
NaCl 溶液添加量 (ml)	50	50	50	50	50	50	50

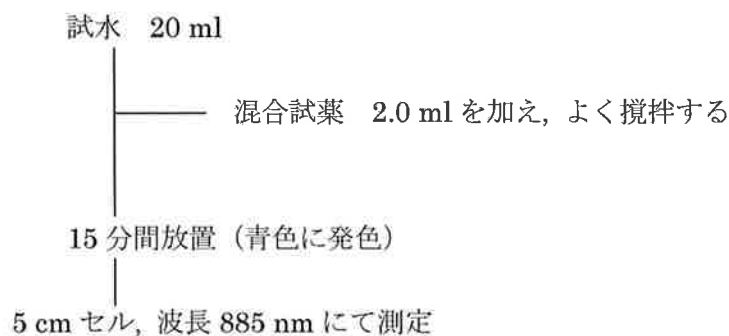
<実験方法>

1. 海水 20 ml をガラスホールピペットを用い比色管に量りとる。
2. 混合溶液 2.0 ml をオートピペットで加え、激しく混合させる。
3. 15分放置後、水を対照として5 cm のガラスセルを用い、波長 885 nm における吸光度を測定する。この発色は安定であるが、発色後 30-45 分ごとに測定を完了させる。試料数が多い場合は、一度に発色させる試料の数を制限する。
4. 検量線を用いて海水中のリン酸濃度を算出する。

<全般的な注意事項>

試薬調整や分析操作には、洗浄したガラス容器や器具を用いる。一般に、リン酸は、分析する周囲の環境からの汚染は少ない。日本の水道水や飲料用地下水のリン酸濃度は、通常 0.X $\mu\text{mol/l}$ 程度であるのが一般的である。ただし、リン酸や乾燥剤として五酸化二リンを用いている実験室の環境では、注意を要する。また、器具の洗浄に用いる洗剤は、無リン洗剤を用いるようにする。

<実験操作の流れ図>



海水中のケイ酸を測ろう！

関連研修課題

3. 世界最大の海流-黒潮の速さと海の構造
4. 明るい海と暗い海-青い海と藍の海
5. 小さいけれど力持ち-明るい海の生産者
6. 海は大きな化学プラント-暗い海は餌の再生工場
7. 海は二酸化炭素の貯蔵庫-海水の吸収力を測る
8. 表層の生物多様性-昼と夜の比較
9. 深海の生物多様性-駿河湾と黒潮域、昼と夜の比較
10. 海底の生物多様性-駿河湾と黒潮域の比較

<目的>

ケイ素は、岩石の主要構成成分の一つであり、岩石圏の至るところに分布しています。天然水に含まれるケイ酸は、岩石中のアルミノケイ酸塩が、雨水、河川水、地下水で洗われて溶け出したもので、溶脱したケイ酸は、最終的には海洋に運ばれていきます。

海洋の植物プランクトンの肥料となる3要素の一つにこのケイ酸も含まれています。ケイ酸は、様々な生物に利用されていますが、これを利用する生物の代表は、植物プランクトンのケイ藻類です。ケイ藻類は、世界の海洋に分布し、その存在量も多いことが知られています。ケイ藻は、細胞の周りにケイ酸の殻をまとっている藻類であり、ケイ藻にとってケイ酸は生きていくために必須成分となっています。

ここでは、海水中のケイ酸濃度を鉛直的または水平的に測定し、濃度分布の特徴、植物プランクトン量の指標となるクロロフィル a、海水中に溶けている酸素量との関係を調べてみよう。また、巴川が流入する清水港の表層水や望星丸の水道水のケイ酸濃度も測ってみよう。

<使用する器具>

- ・ポリメスフラスコ (100, 200 ml)
- ・ホールピペット (5, 10, 15, 20, 30, 40 ml)
- ・25 ml メスピペット
- ・安全ピペッター
- ・オートピペット (0.2~1.0 ml の可変式, 10 ml)
- ・20 ml 共栓付ポリ発色管
- ・100 ml, 200 ml ポリビーカー
- ・100 ml, 500 ml ポリ瓶

<使う試薬>

- ・ケイフッ化ナトリウム標準溶液 30 mmol/l

ケイフッ化ナトリウム (Na_2SiF_6) 6g を洗浄したテフロンビーカーにとり、110℃で24時間乾燥させる。放冷の後この乾燥試薬 5.645g を小さなポリビーカーに正確に量り取る。このビーカーに精製水を洗瓶で静かに入れ試薬を懸濁させ、風袋重量を測定した乾いた1Lのポリメスフラスコに移す。この操作は、5回以上繰り返し、ビーカー中の粉末試薬を完全にポリメスフラスコに流し入れる。このとき、いかなる微細な量であっても溶液または粉末試薬をこぼしてはならない。標線近くまで精製水を加え、緩やかに振って溶解を促す。室温で1~2日放置し、ケイフッ化ナトリウムを完全に溶解させた後、精製水を標線まで満たし、メスフラスコを転倒させ良くかき混ぜた後、重量を測定する。標準溶液は、洗浄したポリ瓶に入れて蜜栓保存する。

・ 飽和塩化ナトリウム溶液

標準溶液作成時に試料の海水と塩濃度をほぼ同じにするために用いる。

NaCl 190 g に精製水約 500 ml を加え攪拌後 1 日以上放置し、この上澄み溶液を用いる。

・ 3.6 N H₂SO₄ 溶液

250 ml のポリ瓶にポリメスシリンダーで量りとった精製水 180 ml を入れる。これに、あらかじめ洗浄し乾燥した*濃硫酸 (36 N) 20 ml をメスピペットで量りとり (安全ピペッターを使用) , 先の 250 ml のポリ瓶にかき混ぜながら注ぐ。かなり発熱するので、水で冷却しながら行うと良い。

* : 濡れているメスピペットで硫酸を吸引すると、発熱して破損する可能性もあり危険である。

・ 10 % モリブデン酸アンモニウム溶液

モリブデン酸アンモニウム 10.0 g を 200 ml のポリビーカーに量りとり、精製水 100ml を加える。精製水を加えたら直ちにポリの攪拌棒で結晶を溶解させ、100 ml のポリ瓶に保存する。この溶液は、長期の保存できない。白色沈殿が認められた場合は、新たに調整する。

< 検量線 >

1. 30 mmol/l の標準溶液を洗浄した 50 ml ガラスホールピペットを用い 500 ml ポリメスフラスコに量りとり。精製水を用いて標線をあわせる。これを 2 次標準溶液とする。
2. この 2 次標準溶液から、以下に示す方法で 3 次標準溶液を作成する。
3. 3 次標準溶液作成に際しては、洗浄したガラスホールピペットと 100 ml ポリメスフラスコの組み合わせを用いる。
4. 3 次標準溶液 10 ml をオートピペットで、ポリ発色管に量りとり。
5. 各々の標準溶液は、4 本ずつポリ発色管に量りとり。
6. 海水試料の発色に際して、同様の方法で発色させる。
7. 測定するときには、標準列の測定で始まり、標準列の測定で終了するよう心がける。また、多数の試料を測定する場合は、一連の試料の測定間でも標準列の測定を行う。最終的には、各々の標準溶液の吸光度の平均値より、検量線を作成する。

以下に、標準溶液の作成方法を示す。

3 次標準溶液濃度 (μmol/l)	0	30	60	90	120	150	180
2 次標準溶液添加量 (ml)	0	5	10	15	10	25	30
NaCl 溶液添加量 (ml)	50	50	50	50	50	50	50

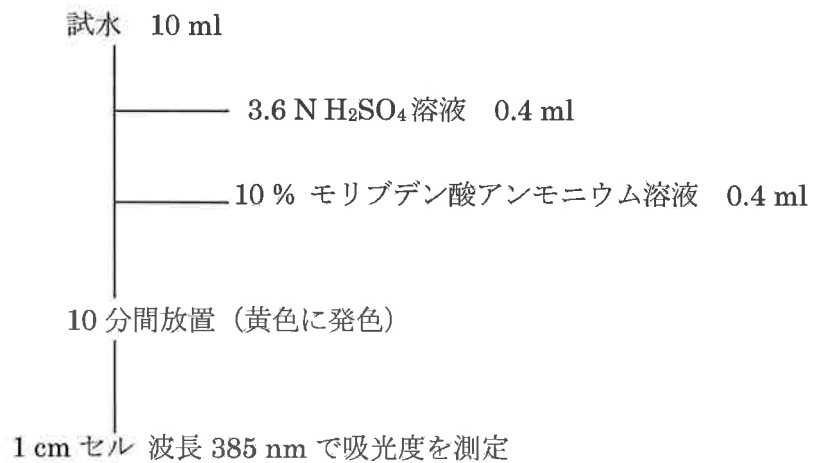
< 実験方法 >

1. 海水 10 ml をオートピペットを用い発色管に量りとり。
2. 3.6 N H₂SO₄ 溶液 0.4 ml をオートピペットで加え、十分混合させる。ただし、発色管を転倒させはならない。
3. 10 % モリブデン酸アンモニウム溶液 0.4 ml をオートピペットで加え、栓をして激しく混和する。
4. 10 分放置後、水を対照として 1 cm のガラスセルを用い、波長 385 nm における吸光度を測定する。この発色は不安定 (特に海水試料で著しい) なので、発色後 30 分以内に測定を完了させる。試料数が多い場合は、一度に発色させる試料の数を制限する。
5. 検量線を用いて海水中のケイ酸濃度を算出する。

< 全般的な注意事項 >

1. ケイ酸はどこにでも存在する化学成分であるため、分析する周囲の環境からの汚染が容易に起こりうる。たとえば、日本の水道水や飲料用地下水には通常 200 ~ 400 $\mu\text{mol/l}$ 程度のケイ酸が含まれているのが一般的である。従って、水道水や地下水の試料への混入は、分析結果に重大な誤差を引き起こす可能性がある。つまり、低濃度のケイ酸の測定時に、容器器具を水道水で洗浄することは、それらをケイ酸で汚していることを意味する。また、分析中に水道水で手を洗った後は、決して濡れ手で器具や試料に触れてはならない。
2. ケイ酸は、ガラス器具から相当量溶け出す。従って、ケイ酸の分析を行う際には、極力ガラス製品の使用を避けることが望ましい。やむを得ず、ガラス器具を用いる場合は、できるだけ迅速に操作を行い、ガラスと接触している時間を短くすることが必要である。特に、海水はガラスを侵すので、海水をガラス容器で取り扱う際には注意を要する。標準溶液作成時には、ガラスのホールピペットを使うこととなるが、特に希薄な溶液を扱う場合は、ピペットが乾いていたとしても“共洗い”を十分行い、迅速にピペット操作を行う必要がある。

<実験操作の流れ図>



海水中に含まれる酸素を測ろう！

関連研修課題

3. 世界最大の海流-黒潮の速さと海の構造
4. 明るい海と暗い海-青い海と藍の海
5. 小さいけれど力持ち-明るい海の生産者
6. 海は大きな化学プラント-暗い海は餌の再生工場
7. 海は二酸化炭素の貯蔵庫-海水の吸収力を測る
8. 表層の生物多様性-昼と夜の比較
9. 深海の生物多様性-駿河湾と黒潮域, 昼と夜の比較
10. 海底の生物多様性-駿河湾と黒潮域の比較

<目的>

海水中の生物は、呼吸を行うので、生きていくためには酸素はなくてはならないものです。また、海の表面近くですんでいる植物プランクトンは、光合成を行うので、海の表面付近中の酸素を増加させているといえます。一方、海の生物もやがては死んで、海底へ向かい沈降していきます。つまり、海水中の酸素は、生物の呼吸や死後の分解過程で減少するのです。光の届かない深海にはいったいどのくらいの酸素があるのだろうか？

ここでは、海水中に溶けている酸素濃度（溶存酸素といいます）を鉛直的に測定して、濃度分布の特徴、植物プランクトン量との関係、海水中の栄養塩濃度との関係を調べてみよう。

<使用する器具>

- ・ 100 ml 酸素瓶

乾燥した酸素瓶の重さを測定し、次いで 20℃ の精製水を満たし重さを測定する。両者の差し引きにより酸素瓶に満たされた精製水の重さを正確に求め、20℃ の水の密度で除し、酸素瓶の容量をあらかじめ決定しておく。

- ・ 固定液用分注器

酸素測定時に使用する器具類

- ・ ピストンビュレット
- ・ スターラー及び攪拌子
- ・ ポールピペットあるいはピストンビュレット

ヨウ素酸カリウム標準溶液を正確に量り取る時に用いる。

- ・ 溶存酸素自動滴定装置

研修では高精度の溶存酸素のデータを得るため、滴定の終点を分光学的に判断する自動滴定装置を用いる。通常の分析においては、終点の決定には、ヨウ素デンプン反応を用い、青紫色が消えた時点で滴定を終了するが、色の判別は分析者や実験する環境（部屋の明るさ、船の動揺等）の影響で異なる場合がある。そこで、滴定の終点を分光学的に決定できる自動滴定装置が開発されている。

<使う薬品>

試料採取時に使用する試薬

- ・ 固定液 I

300 g の塩化マンガン を 400 ml の精製水に溶かし、6 M HCl 4 ml を加え、全体量を 500 ml とする。

- ・ 固定液 II

160 g の水酸化ナトリウム を 400 ml の精製水に溶かし、さらに 300 g のヨウ化カリウムを加え溶解させ、全体

量を 500 ml とする。水酸化ナトリウムを溶解させるとき、発熱をとまなうので、水で冷却しながら行うと良い。

酸素測定時に使用する試薬

- 0.01 N ヨウ素酸カリウム標準溶液

110°C で 2 時間程度乾燥したヨウ素酸カリウムの 0.3567 g を 1000 ml のガラスメスフラスコを用いて調整する。

- 0.03 N チオ硫酸ナトリウム溶液

22.5 g のチオ硫酸ナトリウムを 3000 ml の精製水に溶かす。この溶液は、特に調整直後は濃度変化を起こす可能性があるため、24 時間以上放置してから使用する。また、炭酸ナトリウムを 1000 ml あたり 0.1 g 添加すると、比較的安定に保存できる。ただし、使用時には、ヨウ素酸カリウム標準溶液で濃度を正確に決める必要がある。

- 10 N 硫酸

精製水 600 ml に硫酸 280 ml を攪拌しながらゆっくりと加え希釈する。最終的に全量を 1000 ml にする。調整時には、発熱をとまなうので、水で冷却しながら行うと良い。

- 1% デンプン溶液

1 g の可溶性デンプンを沸騰させた 80 ml の精製水に溶かし完全に透明になるまで煮沸する。冷やした後、最終的に全量を 100 ml にする。古くなった溶液は、ヨウ素でんぷん反応の青紫色の発色が弱くなるので、使用時に調整する。

溶存酸素測定の流れ

<採水>

1. 試水は、試料が海中から上がった外気に触れたり、水温が変わらないうちに、なるべく速く採水する。
2. 採水の際は、泡立っていないよう、チューブを用い先端を瓶の底に入れ、静かに水面を押し上げながら採取する。チューブの先端は、常に瓶の底付近に位置させ、満水になった後も、しばらくあふれさせる。あふれさせる容量は、瓶容量の 3 倍程度が目安となる。
3. 採水後、直ちに固定液 I を 0.5 ml、次いで固定液 II を 0.5 ml 静かに加える。固定液は、分注器ノズルの先端が I 液は酸素瓶の底近くに、II 液は酸素瓶の肩口に位置させ、静かに加える。
4. 栓をして、気泡がないことを確認した上で、栓をしっかり押さえ、30 回程度上下に転倒させ（瓶内で沈殿を移動させる）攪拌する。瓶を清水で洗った後、カップに精製水を満たした、室温暗所で静置する。
5. 沈殿が瓶の半分くらいまで沈降したら、再度 20 回程度上下に転倒攪拌させ、カップに精製水を満たし、再び室温暗所で静置する。

<チオ硫酸ナトリウムの標定>

あらかじめ乾燥恒量させた調整したヨウ素酸カリウム溶液 10 ml を、あらかじめ精製水を 70 ml 満たした酸素瓶に正確に測り採る。これに、10 N 硫酸 1 ml を加え、さらに、II 液 0.5 ml を加えヨウ素を遊離させる（このときの反応式は以下に示す）。その後、I 液 0.5 ml を加え滴定する。これにより、チオ硫酸ナトリウムの正確な濃度を決定する（この操作を標定という）。標定は数回行い、正確に濃度を決定する。標定は、分析の前後に必ず行う。

<海水試料の分析>

1. 酸素瓶のカップの精製水を完全に除き、カップに残った精製水をティッシュペーパーで完全に拭き取る。
2. 静かに栓を抜き取り、精製水で周囲を洗い流す。
3. 静かに回転子を入れ、10 N 硫酸を 1 ml 加え、スターラー上で回転攪拌し、沈殿を完全に溶解する。この時、酸素瓶内の溶液は黄色となる。
4. 攪拌しながら、チオ硫酸ナトリウムをピストンビュレットから滴下し滴定を開始する。

5. ヨウ素の色がごく淡い黄色になったとき、デンプン溶液を 1 ml 加えると、溶液が青紫色に変化する。
6. ややスターラーの回転速度を速め、さらに滴定を続け、ピストンビュレットの最小目盛りの半分を吐出したとき、青紫色が消える点を終点*とする。

*; 終点付近での操作は、迅速に行う必要がある。一旦、青紫色が消え終点に到達しても、空気から再び酸素が溶液中に溶解込み、再び青紫色になっていくからである。

< 溶存酸素量の計算方法 >

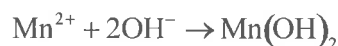
溶存酸素量は以下の式によって計算する。

$$O_2 = \frac{V_x \cdot V_{IO_3} \cdot N_{IO_3} \cdot 5598}{V_{std} \cdot (V_{bot} - V_{reg})}$$

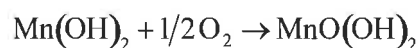
O_2 (ml/l)	; 試水中の酸素濃度
V_x (ml)	; 試水に対するチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量
V_{std} (ml)	; 標準溶液に対するチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量
$V_{bot,}$ (ml)	; 酸素瓶の容量
V_{reg} (ml)	; 固定液 I と II で置き換わった試水の容量 (固定液の添加容量)
V_{IO_3} (ml)	; 標定時に量りとしたヨウ素酸カリウム標準溶液の容量
N_{IO_3} (eg/l)	; ヨウ素酸カリウム標準溶液の濃度 6 x モル濃度 (mol/l)
5598 (ml)	; 標準状態(0 °C, 1 atm)における酸素 1 当量の容量 標準状態における酸素 1 l の重量は、1.42895g であるので、1 当量の酸素の容積は $1,000 \times (32/1.42895 \times 4) \approx 5597$ ml

< 反応式 >

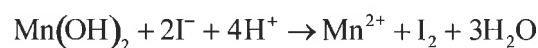
- ① I 液と II 液を海水へ入れると白色沈殿



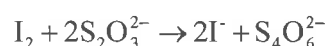
- ② 酸素により水酸化マンガンの一部が酸化され褐色沈殿



- ③ KI と HCl を加えると、酸化されていたマンガンイオンは酸性において KI によって還元され、ヨウ素を遊離する。



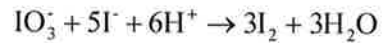
- ④ このヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定することにより、間接的に酸素量を求めることができる。



- ⑤ 結局、0.01N チオ硫酸ナトリウム溶液は、酸素の 1/4 分子すなわち酸素の 1/2 原子に相当する。従って、0.01N チオ硫酸ナトリウム溶液 1ml は、

$$(32/4) \times 0.01N = 0.08 \text{ mg/ml}$$

⑥ ヨウ素酸カリウム標準溶液の標定



<酸素の飽和量>

海水に溶解する酸素の飽和量は、圧力、水温および塩分によって決まる。

$$\ln O_2^* (\text{ml/l}) = A1 + A2 (100/T) + A3 \ln (T/100) + A4 (T/100) + S \cdot [B1 + B2(T/100) + B3(T/100)^2]$$

T = 絶対温度(273.15+t(°C))

S = 塩分

係数 A,B は下記の表を参照

表 1. 酸素の飽和量を計算する式の係数

係数	ml/l	係数	ml/l
A 1	-173.4292	B 1	-0.033096
A 2	249.6339	B 2	0.014259
A 3	143.3483	B 3	-0.0017000
A 4	-21.8492		

<酸素飽和度およびみかけの酸素消費量>

$$\text{酸素飽和度} = (O_2/O_2^*) \times 100$$

$$\text{みかけの酸素消費量(AOU)} = O_2^* - O_2$$

O₂ : 観測した濃度 O₂* : 酸素飽和量

海水中の二酸化炭素を測ろう！

関連研修課題

3. 世界最大の海流-黒潮の速さと海の構造
4. 明るい海と暗い海-青い海と藍の海
5. 小さいけれど力持ち-明るい海の生産者
6. 海は大きな化学プラント-暗い海は餌の再生工場
7. 海は二酸化炭素の貯蔵庫-海水の吸収力を測る
8. 表層の生物多様性-昼と夜の比較
9. 深海の生物多様性-駿河湾と黒潮域, 昼と夜の比較
10. 海底の生物多様性-駿河湾と黒潮域の比較

<目的>

今日大気中の二酸化炭素濃度は増加しているが、人類の放出した二酸化炭素の半分は海に吸収されているといわれています。大気二酸化炭素の増加によって海水に溶けている二酸化炭素の量はどのように変化するのでしょうか？ 海の表面近くにすんでいる植物プランクトンは、光合成を行い、海の表面付近中の酸素を増加させ、表層海水の二酸化炭素減らしています。また、一部のプランクトン（サンゴも）は、炭酸カルシウムの殻をつくり、海と大気の間での二酸化炭素の動きに大きく寄与しています。一方、海水中のすべて生物は、呼吸を行うので、酸素を使い二酸化炭素を吐き出しています。また、死んだ生物は、やがて海底へ向かい沈降していき、海水中のどこかでその体は分解され海水中の二酸化炭素増やしています。

ここでは、海の二酸化炭素の吸収力に着目した実験を行い、二酸化炭素を海水に吸収させる前後での海水の全アルカリ度と全溶存二酸化炭素（全炭酸とイいう）を測定して、それぞれの濃度変化を調べてみます。いったいどれくらい変化するのか、また pH は変化するのでしょうか？ pH の測定結果を用いて、炭酸水素イオン $[\text{HCO}_3^-]$ や炭酸イオン $[\text{CO}_3^{2-}]$ の濃度を計算して見ましょう。そして、栄養塩や溶存酸素量とどんな関係があるのかも考えて見ましょう？

<全アルカリ度と全炭酸>

海水の主要陽イオン (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+) の総電価数と陰イオン (Cl^- , SO_4^{2-}) の総電価数を比べた場合、陽イオンの総電価数の方が多く、この差は全アルカリ度 (A_T) と呼ばれています。通常、海水ではこの差は炭酸水素イオン $[\text{HCO}_3^-]$ 、炭酸イオン $[\text{CO}_3^{2-}]$ とホウ酸イオン $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ が分け合っており、以下の式で定義されます。

$$A_T = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] \quad \dots\dots\dots(1)$$

また、ホウ酸イオンの濃度は塩分に依存するので、全アルカリ度のうち炭酸系の化学種の寄与分は、炭酸アルカリ度 (A_C) として以下の式で定義されます。

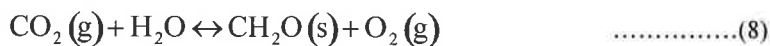
$$A_C = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \quad \dots\dots\dots(2)$$

さらに、海水に溶けている炭酸系の化学種濃度の総和は、全炭酸 (Total Carbonate (C_T)あるいは Dissolved Inorganic Carbon (DIC))と定義され、以下のよう表されます。

$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad \dots\dots\dots(3)$$

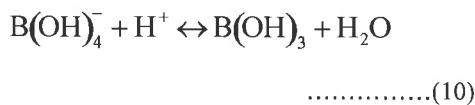
以上3式で, [X]は溶液中の各々の成分の濃度 (μ mol/kg) を表しており, また[CO₂*] は溶液中のすべてのイオン化していない二酸化炭素の濃度を表しています.

以下に, 大気中の二酸化炭素が式(4)のように海に吸収され炭酸となり(式(5)), その一部が海水中で解離する反応(式(6)と(7))や海の生物に利用される反応(式(8)と(9))を示します. 今日, 大気中の二酸化炭素濃度の増加が大きな社会問題になっていますが, 誕生直後の地球の大気は, 現在の金星大気と同じように二酸化炭素を主成分とする大気だったといわれており, 地球の長い歴史の中で, 大気中の二酸化炭素濃度は, 海や植物の働きで少しずつ減少してきたと考えられています. つまり, 下に示した反応式は, 過去においても, そして現在も海水の pH や海と大気の間, あるいは海水中での炭素循環に大きく寄与しているのです.



<全アルカリ度と全炭酸の測定原理>

海水は, pH 7.9~8.4 の弱アルカリ性の溶液で, 海水中の CO₂ の大部分は, 炭酸水素イオンと炭酸イオンで存在しています. この海水に酸(H⁺)を滴下していくと, 式(7)が左に進み, pH 7.5 付近から式(6)が, さらに酸性になると式(6)に加え式(5)と(4)の反応が左に進行し, 溶けていた炭酸系化学種はほとんどが CO₂ となり脱気されます(図1参照). つまり, 炭酸アルカリ度は, 海水に酸(H⁺)を滴下し, 式(3)の反応が完結するまでに要した酸消費量で表せることになります. ただし, 海水中には B(OH)₄⁻ が 100 μmol/kg 程度溶けており, 式(10)で示す反応で炭酸系化学種と同じように酸(H⁺)を消費します. このホウ酸イオンによる酸消費量を炭酸系化学種による酸消費量に加えたものが, 全アルカリ度を示すことになります.



実際には, pH 5 付近からは, 海水中で比較的濃度の高い硫酸イオン(SO₄²⁻)やフッ化物イオン(F⁻)の一部は, 滴下した酸(H⁺)と反応し, HSO₄⁻や HF となります. したがって, 高精度の全アルカリ度の測定を行うためには, 硫酸イオンやフッ化物イオンと反応した酸(H⁺)の分を補正する必要があります.

図2には, 海水 100 ml を 0.1 mol/kg の塩酸で滴定した時の, 滴定曲線を示します. 海水に塩酸を添加したとき, pH が急激に変化するところは, 0.2~0.4 ml 付近と 2.3~2.5 ml 付近に存在しており,

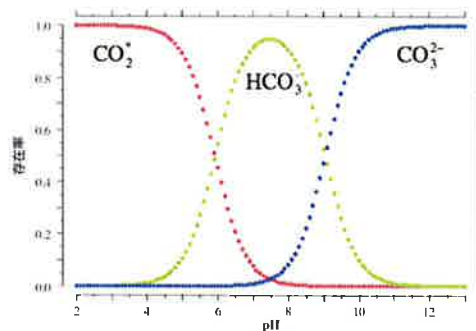


図1: pH に対する炭酸系各化学種の存在率

ここでCO₂*はCO₂とH₂CO₃の濃度の和である

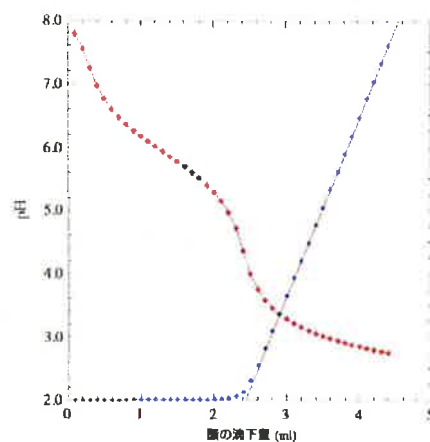


図2: 海水を塩酸で滴定した時の滴定曲線

当量点が2ヶ所にあることがわかります。ここで、0.2~0.4 ml 付近の当量点は、式(7)の反応が完結する点で、2.3~2.5 ml 付近の当量点は、式(6)の反応が完結する点です。つまり、この一連の反応の終点は、2.3~2.5 ml 付近にあることになります。図2には、滴定の終点を定めるための直線 ($y=ax+b$) も示してあります。式(6)の反応が完結する以前では、滴下した塩酸の H^+ は全て海水中の炭酸イオン、炭酸水素イオンおよびホウ酸イオンと反応し消費されます。しかし、終点を過ぎさらに塩酸を滴下すると、滴下した塩酸溶液に含まれる H^+ の分だけ溶液中で H^+ が余る (H^+ のモル数が増加する) ことになります。図2の直線で近似される測定点は、溶液中で反応に使われず余っていく H^+ のモル数を塩酸の滴下量に対してプロットしたものです。したがって、この直線の傾き a (塩酸の単位滴下容量に対する H^+ のモル数の変化量) は、滴下した塩酸のモル濃度と等しくなるはずですが、滴定の終点では、余っている H^+ はゼロ ($y=0$) ですから、直線の切片の絶対値を直線の傾きで除した値が、終点までに滴下した塩酸の滴下量で、炭酸系各化学種とホウ酸イオンとの反応に使われた酸消費量、全アルカリ度に相当することになります。図2の例では、終点での塩酸の滴下量は 2.426 ml となります。終点では、以下に示す式(11)が成り立ちますので、全アルカリ度は、式(12)で表せることとなります。ただし、先にも述べたように、pH 5 付近からは、海水中で比較的濃度の高い硫酸イオン (SO_4^{2-}) やフッ化物イオン (F^-) の一部は、滴下した塩酸の H^+ と反応し HSO_4^- や HF となるので、高精度の全アルカリ度の測定を行うためには、硫酸イオンやフッ化物イオンと反応した塩酸分を、図2で占めた直線から求められる塩酸の滴下量は 2.426 ml から差し引く必要があります。

$$\left(\text{全アルカリ度} \right) \left(\text{海水の容量} \right) = \left(\text{塩酸の濃度} \right) \left(\text{終点での塩酸の滴下量} \right) \dots\dots\dots(11)$$

$$\left(\text{全アルカリ度} \right) = \frac{\left(\text{塩酸の濃度} \right) \left(\text{終点での塩酸の滴下量} \right)}{\left(\text{海水の容量} \right)} \dots\dots\dots(12)$$

これまで、全アルカリ度と全炭酸の定義と全アルカリ度を酸滴定で求めるための概要を述べてきました。以下では、酸滴定の結果から全アルカリ度と全炭酸を同時に求める方法と全アルカリ度のみを求める方法を詳しく述べていきます。

まず、 A_T mol/kg の全アルカリ度と C_T mol/kg の全炭酸をもつある海水 m_0 g を C mol/kg の塩酸で滴定することを考えてみましょう。塩酸 m g を滴下したときの、試料溶液中の水素イオンの分析総濃度 C_H は、以下の式(13)で表されます。ただし、式(13)では、濃度の低い化学種に関しては、省略して示してあります。

$$C_H = [H^+]_F + [HSO_4^-] + [HF] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [B(OH)_4^-] - [OH^-] \dots\dots\dots(13)$$

ここで、海水は弱アルカリ性のため、滴定初期においては、溶液中の水素イオン濃度の分析総濃度 C_H は、負の値を示します。また、 A_T mol/kg の全アルカリ度の海水 m_0 g に C mol/kg の塩酸を m g 加えた時の水素イオンの分析総濃度 C_H は、以下の式(14)で表せ、式(13)と式(14)より式(15)が導けます。また、式(15)では、 $[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$ の項を炭酸アルカリ度 A_C (式(2)に相当) で置き換えてあります。

$$C_H = \frac{-m_0 A_T + m C}{m_0 + m} \dots\dots\dots(14)$$

$$\begin{aligned} \frac{-m_0 A_T + m C}{m_0 + m} &= [H^+]_F + [HSO_4^-] + [HF] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [B(OH)_4^-] - [OH^-] \\ &= [H^+]_F + [HSO_4^-] + [HF] - A_C - [B(OH)_4^-] - [OH^-] \end{aligned} \dots\dots\dots(15)$$

ここで、 $[H^+]_F$ は、水素イオンの遊離濃度を示しています(詳細は、以下で説明します)。また、式(15)で示される関係は、滴定のどの段階での常に成り立っていることとなります。この式(15)を全アルカリ度 A_T に関して解くと、式(16)が得られます。

$$A_T = \frac{m_0 + m}{m_0} \left\{ A_C + [B(OH)_4^-] - [HSO_4^-] - [HF] \right\} - \frac{m_0 + m}{m_0} \left\{ [H^+] - [OH^-] \right\} + \frac{mC}{m_0} \quad \dots\dots(16)$$

ここでは、式(16)から海水の全アルカリ度と全炭酸を求めるために、式(16)の右辺第1項および第2項の{}内の化学種 $A_C = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$, $[B(OH)_4^-]$, $[HSO_4^-]$, $[HF]$ および $[OH^-]$ を、それぞれの全濃度と水素イオン濃度および平衡定数で表すことを考えていきます。その際に用いる化学種の全濃度と平衡定数を、以下の式(17)から式(21)に示します。また、 B_T , S_T および F_T については、海水中の組成比は、世界の海で極めて一定であるので、塩分の関数として与えられます。

$$C_T = [CO_2^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2^*]} \quad K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad \dots\dots(17)$$

$$B_T = [B(OH)_3] + [B(OH)_4^-] \quad K_B = \frac{[H^+][B(OH)_4^-]}{[B(OH)_3]} \quad \dots\dots(18)$$

$$S_T = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] \quad K_S = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \quad \dots\dots(19)$$

$$F_T = [HF] + [F^-] \quad K_F = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} \quad \dots\dots(20)$$

$$K_W = [H^+][OH^-] \quad \dots\dots(21)$$

ここでは、一例として、式(16)の右辺{}内第1項の炭酸アルカリ度 A_C を、式(17)の全炭酸 C_T と解離定数 K_1 および K_2 を用いて表してみます。まず、解離定数 K_1 および K_2 の式を変形し、それぞれ $[CO_2^*]$ と $[CO_3^{2-}]$ について解き、全炭酸 C_T の右辺各項に代入し、 $[HCO_3^-]$ を導きます。

$$\begin{aligned} [CO_2^*] &= \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_1} & [CO_3^{2-}] &= \frac{K_2[HCO_3^-]}{[H^+]} \\ C_T &= \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_1} + [HCO_3^-] + \frac{K_2[HCO_3^-]}{[H^+]} \\ C_T &= \frac{[H^+]^2[HCO_3^-] + K_1[H^+][HCO_3^-] + K_1K_2[HCO_3^-]}{K_1[H^+]} & \dots\dots(17') \\ [HCO_3^-] &= \frac{C_T K_1 [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \end{aligned}$$

同様に、解離定数 K_2 を $[HCO_3^-]$ について解き、全炭酸 C_T の右辺各項に代入し、 $[CO_3^{2-}]$ を導きます。

$$\begin{aligned} [CO_2^*] &= \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_1} & [HCO_3^-] &= \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{K_2} \\ C_T &= \frac{[H^+][H^+][CO_3^{2-}]}{K_1 K_2} + \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{K_1} + [CO_3^{2-}] \\ C_T &= \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}] + K_1[H^+][CO_3^{2-}] + K_1K_2[CO_3^{2-}]}{K_1K_2} \end{aligned}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_T \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad \dots\dots\dots(17'')$$

ここで得られた $[\text{HCO}_3^-]$ と $[\text{CO}_3^{2-}]$ を炭酸アルカリ度 A_C の定義式(2)に代入すれば、以下の式(22)が得られます。

$$A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$A_C = C_T \frac{K_1 [\text{H}^+] + 2K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad \dots\dots\dots(22)$$

$[\text{B(OH)}_4^-]$, $[\text{HSO}_4^-]$, $[\text{HF}]$ および $[\text{OH}^-]$ についても同様に、式(18)から(21)を変形し各イオン種について解いた結果を、式(23)から(26)として以下に示します。

$$[\text{B(OH)}_4^-] = B_T \frac{1}{1 + [\text{H}^+]/K_B} \quad \dots\dots\dots(23)$$

$$[\text{HSO}_4^-] = S_T \frac{1}{1 + K_S/[\text{H}^+]_F} \quad \dots\dots\dots(24)$$

$$[\text{HF}] = F_T \frac{1}{1 + K_F/[\text{H}^+]} \quad \dots\dots\dots(25)$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_W}{[\text{H}^+]} \quad \dots\dots\dots(26)$$

上で得た式(22)から(26)を式(16)に代入整理したものを、式(27)として以下に示します。この式では、式(16)の第1項の $(m_0+m)/m_0$ は、各化学種の $[\text{H}^+]$ の項で考慮されているので省いてあります。

$$A_T = C_T \frac{K_1 [\text{H}^+] + 2K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} + B_T \frac{1}{1 + [\text{H}^+]/K_B} - S_T \frac{1}{1 + K_S/[\text{H}^+]_F} - F_T \frac{1}{1 + K_F/[\text{H}^+]} \quad \dots(27)$$

$$- \frac{m_0 + m}{m_0} \left\{ [\text{H}^+]_F - \frac{K_W}{[\text{H}^+]} \right\} + \frac{mC}{m_0}$$

式(27)は、海水を塩酸で滴定した際に、滴定のどの段階でも成り立っていることは先にも述べました。式(27)の A_T と C_T 以外の各項は、滴定時の溶液の $[\text{H}^+]_F$ と $[\text{H}^+]$ がわかれば決定できます。つまり、式(27)は、式(28)として書き換えられ、 X (式(27)の右辺第1項の $\{\}$ 内)に対して Y (式(27)の右辺第2項から6項の和)をプロットすることで、切片として全アルカリ度 A_T が、傾きとして全炭酸 C_T が求められることがわかります。

$$A_T = C_T X + Y \quad \therefore Y = A_T - C_T X \quad \dots\dots\dots(28)$$

以下では、 $[\text{H}^+]_F$ と $[\text{H}^+]$ を求める方法を述べていきますが、その前に $[\text{H}^+]_F$ と $[\text{H}^+]$ との違いについて述べておきましょう。pHは、水素イオン濃度の逆数の常用対数として定義されます。ここで用いる水素イオン濃度は、溶液中の水素イオンの遊離濃度であり、pHは以下の式(29)で表すことができます。

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]_F} = -\log [\text{H}^+]_F \quad \dots\dots\dots(29)$$

海水は、1 kg あたり塩類を 35 g 含んでいる濃厚な(イオン強度の高い)水溶液です。したがって、海水では、希薄な水溶液(一般的に用いられる pH の標準溶液)とは、pH 電極の応答が異なってくるので注意を要します。また、海水では、水素イオン濃度の一部は硫酸イオンと反応して $[\text{HSO}_4^-]$ として存在するため、水素イオンの遊離濃度を減らしてしまいます。そこで、通常の化学で用いる pH とは異なる定義がなされています。式(17)から(27)で使われる $[\text{H}^+]$ は、この効果を考慮した水素イオン濃度の考え方で、水素イオンと反応し形成した $[\text{HSO}_4^-]$ を遊離濃度に加えた全水素イオン濃度として定義されるものです。全水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ と遊離水素イオン濃度 $[\text{H}^+]_F$ との関係は、

以下の式(30)で表せます(全水素イオン濃度[H⁺]を用いた考え方は、“トータルスケール”と呼ばれている)。

$$[\text{H}^+] \equiv [\text{H}^+]_{\text{f}} (1 + S_T/K_S) = [\text{H}^+]_{\text{f}} Z \quad Z = (1 + S_T/K_S) \quad \dots\dots\dots(30)$$

式(31)は pH 4 以上の条件下では、以下の式(30)で近似することができます。

$$[\text{H}^+] \equiv [\text{H}^+]_{\text{f}} + [\text{HSO}_4^-] \quad \dots\dots\dots(31)$$

また、フッ化物イオンも、水素イオン濃度の一部と反応して[HF]として存在するため、水素イオンの遊離濃度を減らしてしまいます。[HSO₄⁻]に加えて[HF]も考慮した水素イオンのスケールは、“海水スケール” ([H⁺]_{sws})として定義され、以下の式(32)で定義されます。

$$[\text{H}^+]_{\text{sws}} \equiv [\text{H}^+]_{\text{f}} (1 + S_T/K_S) + [\text{HF}] = [\text{H}^+]_{\text{f}} Z + [\text{HF}] \quad \dots\dots\dots(32)$$

全水素イオン濃度[H⁺]は、滴定の過程で pH 電極を用い電位を測定することで、ネルンスト式から求められます。

$$E = E^0 - (RT/F) \ln [\text{H}^+] \quad \dots\dots\dots(33)$$

ここで、E (mV)は電極電位、E⁰ (mV)は標準電位、R=8.314510(70) (JK⁻¹mol⁻¹)、F=96485.309(29) (Cmol⁻¹)を表しており、定数末尾の()内の数字は、最終桁の不確かさを表しています。

式(33)を全水素イオン濃度[H⁺]に関して解いたものが、式(34)です。

$$[\text{H}^+] = \exp\left(\frac{E - E^0}{RT/F}\right) \quad \dots\dots\dots(34)$$

また、全水素イオン濃度[H⁺]は次式(35)でも表され、これと式(34)より以下の式(36)が得られます。

$$f = [\text{H}^+]/[\text{H}'] \quad \therefore [\text{H}^+] = f[\text{H}'] \quad \dots\dots\dots(35)$$

$$[\text{H}'] = \frac{[\text{H}^+]}{f} = \frac{1}{f} \exp\left(\frac{E - E^0}{RT/F}\right) = \exp\left(\frac{E - E^0}{RT/F}\right) \quad \dots\dots\dots(36)$$

ここでは、式(36)でf=1と置けば、最適なE⁰を決めることで(“最適化”という、方法は以下で説明)、[H⁺]つまり全水素イオン濃度[H⁺]を見積もることができます。

先に示した式(27)は、式(30)と(35)を用いることで、以下の式(37)に書き換えることができます。

$$A_T = C_T \frac{K_1 f [\text{H}'] + 2K_1 K_2}{(f [\text{H}'])^2 + K_1 f [\text{H}'] + K_1 K_2} + B_T \frac{1}{1 + f [\text{H}'] / K_B} - S_T \frac{1}{1 + K_S Z / (f [\text{H}'])} - F_T \frac{1}{1 + K_F / (f [\text{H}'])} - \frac{m_0 + m}{m_0} \left\{ \frac{f [\text{H}']}{Z} - \frac{K_W}{f [\text{H}']} \right\} + \frac{mC}{m_0} \quad \dots\dots\dots(37)$$

式(27)で示したように、式(37)の右辺第1項の分数部分をXと右辺第2項から第6項までの和Yとして、Xをx軸にYをy軸にとりプロットすれば理論上は直線にはなりません。このとき、全アルカリ度A_Tと全炭酸C_Tは、それぞれ切片と傾きとして与えられます。

滴定開始からpH 3.0までの各滴下量毎に式(36)で計算し、式(27)のXをx軸にYをy軸にとりプロットものを図3に示します。ここでは、XとYの直線関係がより良くなるように、E⁰とXに含まれているK₁の2つの変数を使って最適化させています。図3は、先に図2に示したデータセットを用い、XとYをプロットしたグラフで、その回帰

式とその相関係数を示しています。回帰式とは、実験データの X と Y の関係を、統計学的もつとも確からしく表現した数式のことです。相関係数とは X と Y の相関を示す指標となる数値で、その絶対値が 1 に近いほど強い相関があることを示しています。最適化では、 E^0 と K_f の 2 つの変数をわずかに変化させながら反復計算し、相関係数の絶対値が最も 1 に近づく、 E^0 と K_f の組み合わせを探す操作ということです。この例では、全アルカリ度は 2269 $\mu\text{mol/kg}$ 、全炭酸は 2023 $\mu\text{mol/kg}$ という結果が得られます。

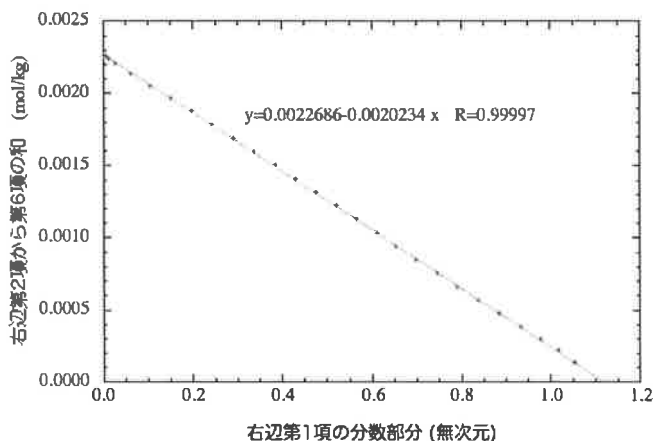


図 3、滴定した結果からの全アルカリ度と全炭酸の求め方

これまで、海水を塩酸で滴定した結果から全アルカリ度と全炭酸を求める方法を詳しく述べてきました。また、先にアルカリ度の説明の部分で、「高精度の全アルカリ度の測定を行うためには、硫酸イオンやフッ化物イオンと反応した塩酸分を、図 2 で占めた直線から求められる塩酸の滴下量は 2.426 ml から差し引く必要があります」と述べましたが、この点を少し補足しておきます。

この時の説明では、図 2 の測定結果をもとに、塩酸の滴下量に対する“反応に使われず溶液中で余っていく H^+ のモル数”の関係から終点を決定できること、両者の直線関係の傾きが滴下した塩酸の濃度になることを説明しました。ここで用いたデータは pH 3.5 以下ですので、式(13)で示した試料溶液中の水素イオンの分析総濃度 C_H のうち、右辺第 4 項以降の化学種は無視できるので、式(13)は式(38)として扱うことができます。

$$C_H = [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] - [\text{OH}^-] \quad \dots\dots\dots(38)$$

したがって、式(14) と式(38)式から、式(39)が得られます。

$$\frac{-A_T m_0 + C m}{m_0 + m} = [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] - [\text{OH}^-] \quad \dots\dots\dots(39)$$

式(39)は先と同様に整理していくと、以下の式(40)が得られ、pH 3.5~3.0 の測定結果をもとに、各滴下量に対して得られる全アルカリ度 A_T の標準偏差が最小になるように E^0 の最適化を図ることで、硫酸イオンやフッ化物イオンとの反応を考慮した全アルカリ度 A_T が得られます。

$$A_T = -S_T \frac{1}{1 + K_S Z / (f[\text{H}^+])} - F_T \frac{1}{1 + K_F / (f[\text{H}^+])} - \frac{m_0 + m}{m_0} \left\{ \frac{f[\text{H}^+]}{Z} - \frac{K_W}{f[\text{H}^+]} \right\} + \frac{m C}{m_0} \quad \dots\dots\dots(40)$$

<使用する器具>

- ・ 全アルカリ度滴定装置

<使用する薬品>

- ・ 0.1 mol/l の塩酸溶液

海水中の全アルカリ度および全炭酸の測定の流れ

<採水>

- (1) 採取方法は、溶存酸素の採取法にほぼ準じて行う。試水は、試料が海中から上がった外気に触れたり、水温が変わらないうちに、なるべく速く採水する。
- (2) 採水の際は、泡立てないように、チューブを用い先端を瓶の底に入れ、静かに水面を押し上げながら採取する。

チューブの先端は、常に瓶の底付近に位置させ、満水になった後も、しばらくあふれさせる。あふれさせる容量は、瓶容量の1.5~2倍程度が目安とする。

(3) 採水後、分析までの間は冷暗所に保管する。船上分析できない場合は、保存中に有機物が分解し試料中の全炭酸量が増加するのを防ぐため、飽和塩化水銀 20 μl を加え、密栓して冷所保管すること。

<海水試料の分析>

1. 海水約 100 ml をあらかじめ風袋重量を測定した滴定瓶に分取する。
2. 分取後の滴定瓶の重量を測定する。浮力補正を行うため、重量測定時には、気温、気圧および相対湿度も計測する。
3. 滴定瓶を測定装置にセットし、電極、塩酸ノズルおよび液温センサを純水で十分洗浄し、水滴をワイパーで軽く拭き取った後、滴定瓶に挿入する。
4. スターラーをゆっくりと回転させる。pH の指示値の安定を確認し、測定開始ボタンを押す。
5. 測定終了後、演算が行われ、結果が画面に表示される。

<海水の pH>

環境水の pH は、pH 電極により比較的簡単に測定できるため、重要な環境指標として広く測定されています。この pH の測定に際しては、アメリカ合衆国の National Bureau of Standard (NBS, 今日の NIST; National Institute of Standard and Technology) にて規格化されているフタル酸標準溶液と中性リン酸塩標準溶液（日本では、JIS でこれに準じた標準溶液調整法が決められている）によって pH 電極を校正することが定められており、これら標準溶液を用いて測定した pH は NBS スケール (pH(NBS)) と呼ばれています。一方、海水は塩分 35 の濃厚な塩溶液であるため、水素イオンの活量の決定が難しく、近年では、海水とイオン強度の等しい人工海水ベースの pH 標準溶液も提唱されています。以下では、NBS スケール (pH(NBS)) による pH の測定法（校正法とドリフトの補正法）の原理を説明します。

pH 電極の校正は、中性リン酸塩標準溶液とフタル酸塩標準溶液の 2 点校正で行います。pH メーターは、電位表示モードで使用し、各標準溶液の電位は mV 値で記録します。また、pH は、測定溶液の水温によっても変化するので、測定時の水温も記録しておきます。中性リン酸塩標準溶液とフタル酸塩標準溶液の正確な pH は、25 °C でそれぞれ 4.008, 6.865 となります。この両標準溶液の pH の差で、それぞれの電位差を除いた値が電極のスロープ（傾き）で次式(40)により計算されます。この傾きは、理論的には -59.15 mV/pH、外挿した切片（極限電位）はおよそ 400 mV となります。式(40)により得られるスロープは、理論値の 99%以上である必要があります。

$$\text{Slope (mV/pH)} = \frac{E_{\text{pH}7}^1 - E_{\text{pH}4}^1}{\text{pH}7 - \text{pH}4} \quad \dots\dots\dots(40)$$

実際の測定では、海水試料の測定の前後で標準溶液の測定を行い、両者の比較から電極のドリフトをチェックします。電極のドリフトがない場合には、海水の電位の測定値 E_s より、次式(41)から pH(NBS) に換算します（これを一点校正法と呼びます）。

$$\text{pH (NBS)} = \text{pH}7 + \frac{E_s - E_{\text{pH}7}}{\text{slope}} \quad \dots\dots\dots(41)$$

電極にドリフトが認められた場合は、一点校正法ではなく、2点校正法を用います。2点校正法は、試料測定前後での両標準溶液の電位差を測定順に比例配分することで行えます。ここで、測定試料数を N、測定順位を M とすると、次式(42)から pH(NBS) に換算できます。

$$\text{pH (NBS)} = \text{pH}7 + \frac{(\text{pH}7 - \text{pH}4) \left\{ E_s - \left[E_{\text{pH}7}^1 + \left(E_{\text{pH}7}^2 - E_{\text{pH}7}^1 \right) \frac{M}{N} \right] \right\}}{\left(E_{\text{pH}7}^1 - E_{\text{pH}4}^1 \right) + \left[E_{\text{pH}7}^2 - E_{\text{pH}7}^1 - \left(E_{\text{pH}4}^2 - E_{\text{pH}4}^1 \right) \right] \frac{M}{N}} \quad \dots\dots\dots(42)$$

ここで、添え字の 1 と 2 は、それぞれ初回と 2 回目の標準溶液の測定結果を示しています。

<使用する器具>

- ・ pH メーター

<使用する薬品>

- ・ pH 標準溶液

フタル酸塩標準溶液：四シユウ酸カリウム (JIS K 8474 規格) 12.71 g を精製水に溶解して 1 L とする。

中性リン酸塩標準溶液：リン酸一カリウム (JIS K 9007 規格) 3.40 g とリン酸二ナトリウム (JIS K 9020 規格) 3.55 g とを精製水に溶解して 1 L とする。

海水の pH の測定の流れ

<採水>

- (1) 採取方法は、溶存酸素の採取法にほぼ準じて行う。試水は、試料が海中から上がった外気に触れたり、水温が変わらないうちに、なるべく速く採水する。
- (2) 採水の際は、泡立えないよう、チューブを用い先端を瓶の底に入れ、静かに水面を押し上げながら採取する。チューブの先端は、常に瓶の底付近に位置させ、満水になった後も、しばらくあふれさせる。あふれさせる容量は、瓶容量の 2 倍程度が目安とする。
- (3) 採水後、分析までの間は冷蔵に保管する。

<海水試料の分析>

1. pH の測定は、温度変化の少ない部屋で行う。変化が大きい場合は、試料及び標準溶液は水槽に入れ、温度変化を小さくする工夫をすると良い。
2. pH メーターの電源を ON にし、30 分程度待つ。このとき、電極表面をかわかさないよう、精製水をいれたビーカーに浸しておく。
3. 待機の状態電極を精製水入れたビーカーから引き上げ、電極表面の水滴をティッシュペーパーでぬぐう。電極を中性リン酸標準溶液に浸し、静かに容器を揺り動かしながら 5 分間待つ (スターラーを用い攪拌子で攪拌しても良い)。この際、電極の先端が容器の底に当たらないように注意する。温度計で液温を測定する。更正を行う。
4. 待機の状態電極を中性リン酸標準溶液から引き上げ、電極表面を精製水で洗浄した後、水滴をティッシュペーパーでぬぐう。次に、フタル酸塩標準溶液に浸し、静かに容器を揺り動かしながら 5 分間待つ。この際、電極の先端が容器の底に当たらないように注意する。温度計で液温を測定する。更正を行う。
5. 更正終了後は、フタル酸塩標準溶液から引き上げ、電極表面を精製水で洗浄した後、水滴をティッシュペーパーでぬぐう。
6. 次に、あらかじめ汲んでおいた表面水を入れたビーカーに電極を浸し、15~30 分程度電極を海水になじませる。この間、5~10 分おきに海水を交換する。
7. 測定は、表層の試料から開始する。待機の状態電極をビーカーから引き上げ、電極表面の水滴をティッシュペーパーでぬぐう。少量の試水で電極表面を洗った後、試水の入ったポリ瓶に電極を浸す。この際、電極の先端が容器の底に当たらないように注意する。静かに容器を揺り動かしながら 10~15 分間測定を行う。この間、1 分毎の pH を記録し、変化がなくなったところを最終結果とする。温度計で液温を測定記録する。海水試料は、表層から深層に順番に測定するようにすると、pH が安定するまでの時間が短くなる。
8. すべての試料の測定が終了したら、最後に 2 つの標準溶液の pH を測定する。