ISBN 978-4-908553-42-4

海洋観測ガイドライン
全十巻

－第4版－

日本海洋学会編

2018年4月

This page left intentionally bank.

第四版への序文

気候変動、海洋酸性化等の全球規模事象へ対応することの学術的、社会的ニーズを背景として、Argo 等の無人観測プラットフォームや化学・生物センサーをはじめとする、海洋観測手法の技術的革新が急速に進みつつある。これと並行して、海洋観測手法や計測・分析標準を国際的に統一し、年代・国の区別を越えてトレーサビリティや比較可能性が確保され不確かさが明確にされた観測データを取得・流通させる動きもまた急速に進行しつつある。こうした観測技術や標準化手法の進化に対応して、常に最新の状況を反映した海洋観測のガイドラインを提供するために、日本海洋学会は「海洋観測ガイドライン編集委員会」を組織し、この委員会の下、各方面のエキスパートにより最新の知見を反映して執筆された日本語版および英語版の「海洋観測ガイドライン」の編集・発行を開始した。初版は 2015 年 9 月に発行され、以降一年毎に版を更新し、内容の拡充を行っている。

今回の第四版に至り、第 1 巻から第 10 巻までのほぼ全ての章が出そろい、海洋観測ガイドラインは一応の完成をみた。今後はこの第四版を基本として、技術や観測体制の変化に応じた記載内容の改訂を適宜行っていく予定である。

これらの更新・拡充内容も含め、本ガイドラインが多くの観測者に用いられ、海洋学の進展に役立つことを期待する。

海洋観測ガイドライン編集委員会
第四版編集委員長　小埜　恒夫

This page left intentionally bank.

第三版への序文

気候変動、海洋酸性化等の全球規模事象へ対応することの学術的、社会的ニーズを背景として、Argo 等の無人観測プラットフォームや化学・生物センサーをはじめとする、海洋観測手法の技術的革新が急速に進みつつある。これと並行して、海洋観測手法や計測・分析標準を国際的に統一し、年代・国の区別を越えてトレーサビリティや比較可能性が確保され不確かさが明確にされた観測データを取得・流通させる動きもまた急速に進行しつつある。こうした観測技術や標準化手法の進化に対応して、常に最新の状況を反映した海洋観測のガイドラインを提供するために、日本海洋学会は「海洋観測ガイドライン編集委員会」を組織し、この委員会の下、各方面のエキスパートにより最新の知見を反映して執筆された日本語版および英語版の「海洋観測ガイドライン」の編集・発行を開始した。日本語版の初版は 2015 年 9 月に発行され、以降一年毎に版を新しくして、内容の拡充と、技術や観測体制の変化に応じた記載内容の改訂を行っている。

上記のように、今や海洋観測の手法や標準は日本単独で検討するものではなく、各国の連携のもと、「国際標準」としての検討を行う体制となっている観測項目が多くなっている。この結果、国際的な観測手法の検討結果を反映して、日本国内における観測手法にも更新の必要が生じる場合がある。第三版では、第 7 巻第 5 章「海氷」について、このような国際的な検討結果を反映した記載の更新を行った。また第 3 巻では、炭酸系観測に関する国際標準マニュアルの日本語版の保管先が国際二酸化炭素情報分析センター（CDIAC）から米国海洋大気庁（NOAA）に移管されたため、これに対応して記述の変更を行った。

また第三版では、底質分析（第 5 巻）バックグラウンド汚染物質（第 10 巻）を中心として、多くの未完であった分析項目の記述を完成させ、これらの観測に対応できるようにした。

これらの更新・拡充内容も含め、本ガイドラインが多くの観測者に用いられ、海洋学の進展に役立つことを期待する。

海洋観測ガイドライン編集委員会
第三版編集委員長　小埜　恒夫

This page left intentionally bank.

序

気候変化に対する緩和策・適応策の策定が喫緊の課題とされており、海洋においても環境変化の実態を知ることの重要性が高まっている。全球規模での環境変化を監視するためには、適切な計測･分析標準のもとに、トレーサビリティや比較可能性 （comparability） が確保され、かつ、その不確かさ (uncertainty) が明確にされているデータの公開が不可欠となることは言うまでもない。

近年では、各国の連携協力のもと、WOCE 測線の再観測によって海洋内部の変動に関する知見が蓄積され、気候変化に関する国際パネルの第５次評価報告書にその成果が引用されている。また、気候変動研究に用いる全ての測定値を完全に SI トレーサブルにするための対策が講じられるよう、国際度量衡会議から関係機関への勧告がなされている。さらに、栄養塩標準物質も普及しはじめている。このように、データの比較可能性やそれが鍵となる研究、標準物質に係る研究開発が進展している。

一方、観測や分析に用いられるガイドラインは、これらの進展を反映しているとは言い難い。我が国においては、気象庁が 1999 年に発行した「海洋観測指針」が比較的広く活用されていたが、その記述は必ずしも最新のものとは言えず、かつ、現在は入手困難である。2010 年には、WOCE マニュアルを改訂する形で、GO-SHIP 海洋観測マニュアル (IOCCP Report No.14, 2010) が発行されたが、これは外洋における Repeat Hydrography 用のもので、幅広いユーザーを想定したものではない。また、他にも種々のマニュアルやガイドラインが存在するが、あるものは日本語のみ、またあるものは英語のみ、といった状況であり、さらに、最新の内容とそうでないものが混在している。

この現状を踏まえ、日本海洋学会は、海洋観測ガイドライン編集委員会を発足させ、既存のガイドライン類を精査・整理し、必要な更新と不足を補って統合し、最新の海洋観測法や分析法を記載した「海洋観測ガイドライン」を発行し、日本海洋学会の Web ページにおいて広く公開することとした。

本ガイドラインは逐次更新することで、常に最新のものが利用できるようにすることを意図している。本ガイドラインが多くの観測者に用いられ、海洋学の進展に役立つことを期待している。

海洋観測ガイドライン編集委員会
委員長　河野　健

This page left intentionally bank.

執筆者一覧（執筆時点）

青山　道夫	福島大学環境放射能研究所/ 海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
荒川　久幸	東京海洋大学学術研究院海洋環境科学部門
荒巻　能史	国立環境研究所
石井　雅男	気象研究所
内田　裕	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
梅澤　有	長崎大学大学院水産・環境科学総合研究科
太田　秀和	環境総合テクノス
太田　尚志	石巻専修大学
小川　浩史	東京大学大気海洋研究所
小澤　知史	マリン・ワーク・ジャパン
乙坂　重嘉	日本原子力研究開発機構原子力基礎工学研究センター
小畑　元	東京大学大気海洋研究所
帰山　秀樹	水産研究・教育機構中央水産研究所
筧　　茂穂	水産研究・教育機構東北区水産研究所
片山　健一	マリン・ワーク・ジャパン
河野　健	海洋研究開発機構
木津　昭一	東北大学大学院理学研究科
熊本　雄一郎	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
纐纈　慎也	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
小島　茂明	東京大学大学院新領域創成科学研究科／大気海洋研究所
小杉　如央	気象研究所
小林　拓	山梨大学
齊藤　宏明	東京大学大気海洋研究所
佐々木　建一	海洋研究開発機構むつ研究所
笹野　大輔	気象研究所
佐藤　弘康	マリン・ワーク・ジャパン
佐藤　光秀	東京大学大学院農学生命科学研究科
末吉　惣一郎	日本海洋事業
須賀　利雄	東北大学大学院理学研究科
鈴木　亨	日本水路協会海洋情報研究センター
鈴木　光次	北海道大学
高槻　靖	気象研究所
髙谷　祐介	気象庁地球環境・海洋部
千葉　早苗	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
豊田　威信	北海道大学
虎谷　充浩	東海大学
中岡　慎一郎	国立環境研究所
中野　俊也	気象庁地球環境・海洋部
成田　尚史	東海大学
橋濱　史典	東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科
林　　和彦	気象庁地球環境・海洋部
平譯　享	北海道大学大学院水産科学研究院
牧　　秀明	国立環境研究所

松永　浩志　　マリン・ワーク・ジャパン
松本　慧太郎　　マリン・ワーク・ジャパン
道田　豊　　東京大学大気海洋研究所国際連携研究センター
宮尾　孝　　気象庁地球環境・海洋部
森田　貴己　　水産研究・教育機構中央水産研究所
谷保　佐知　　産業技術総合研究所
山﨑　絵理子　　産業技術総合研究所
山下　信義　　産業技術総合研究所
横川　太一　　海洋研究開発機構海洋生命理工学研究開発センター
芳村　毅　　電力中央研究所環境科学研究所

査読者一覧（査読時点）

青山　道夫	福島大学環境放射能研究所/ 海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
秋葉　龍郎	産業技術総合研究所バイオメディカル研究部門
安藤　健太郎	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
石坂　丞二	名古屋大学
伊藤　幸彦	東京大学大気海洋研究所
伊東　素代	海洋研究開発機構北極環境変動総合研究センター
植木　巌	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
植原　量行	東海大学
牛尾　収輝	国立極地研究所・北極圏環境研究センター
内田　裕	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
梅澤　有	長崎大学大学院水産・環境科学総合研究科
梅田　振一郎	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
太田　尚志	石巻専修大学
長船　哲史	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
小澤　知史	マリン・ワーク・ジャパン
乙坂　重嘉	日本原子力研究開発機構原子力基礎工学研究センター
帰山　秀樹	水産研究・教育機構中央水産研究所
勝又　勝郎	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
粥川　洋平	産業技術総合研究所計量標準総合センター
川合　義美	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
川口　悠介	海洋研究開発機構北極環境変動総合研究センター
日下部　正志	海洋生物研究所
熊本　雄一郎	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
纐纈　慎也	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
後藤　浩一	環境総合テクノス
小林　大洋	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
小松　大祐	東海大学
齊藤　宏明	東京大学大気海洋研究所
笹岡　晃征	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
佐藤　光秀	東京大学大学院農学生命科学研究科
佐野　雅美	東京大学大気海洋研究所
重光　雅仁	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
下島　公紀	九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所
清水　勇吾	水産研究・教育機構中央水産研究所
須賀　利雄	東北大学大学院理学研究科地球物理学専攻
鈴木　光次	北海道大学大学院地球環境科学研究院
清家　弘治	東京大学大気海洋研究所
高槻　靖	気象研究所
武田　重信	長崎大学
津田　敦	東京大学大気海洋研究所
亭島　博彦	日本海洋生物研究所
時枝　隆之	気象大学校
中口　譲	近畿大学

中根　徹	サイエンスアンドテクノロジー
中野　俊也	気象庁地球環境・海洋部
永野　憲	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
中山　典子	東京大学大気海洋研究所
成田　尚史	東海大学
西岡　純	北海道大学低温科学研究所
仁科　文子	鹿児島大学
西野　茂人	海洋研究開発機構北極環境変動総合研究センター
則末　和宏	新潟大学
橋濱　史典	東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科
平譯　享	北海道大学大学院水産科学研究院
福田　秀樹	東京大学大気海洋研究所
藤木　徹一	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
細田　滋毅	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
松本　剛	琉球大学
三浦　勉	産業技術総合研究所
村田　昌彦	海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター
森永　勤	（元）東京海洋大学
山下　洋平	北海道大学地球環境科学研究院
横川　太一	海洋研究開発機構海洋生命理工学研究開発センター
吉川　久幸	北海道大学
芳村　毅	電力中央研究所環境科学研究所
渡邊　朝生	水産研究・教育機構

目次

	第四版への序文		
	第三版への序文		
	序		
	執筆者一覧（執筆時点）		
	査読者一覧（査読時点）		
Vol. 1	**品質管理と標準物質**		
Chap. 1	観測量と国際単位系 SI	G101JP:001-007	青山道夫
Chap. 2	標準機器・標準物質による精度管理	G102JP:001-007	林和彦・内田裕・青山道夫
Chap. 3	全球海洋観測システム(GOOS)の必須海洋変数（Essential Ocean Variables）	G103JP:001-006	石井雅男・須賀利雄・千葉早苗
Chap. 4	項目間比較による精度管理	G104JP:001-	内田裕・青山道夫・石井雅男
Chap. 5	データの公開と国際交換	G105JP:001-010	鈴木亨・道田豊
Chap. 6	国際海水熱力学方程式 2010 （TEOS-10）	G106JP:001-	内田裕
Vol. 2	**物理観測**		
Chap. 1	採水	G201JP:001-019	中野俊也・小畑元・片山健一・小澤知史・松永浩志
Chap. 2	水温	G202JP:001-002	中野俊也
Chap. 3	塩分	G203JP:001-015	河野健
Chap. 4	海水の密度	G204JP:001	内田裕
Chap. 5	透明度	G205JP:001-002	中野俊也
Vol. 3	**採水分析（溶存態）**		
Chap. 1	溶存酸素	G301JP: 001-030	熊本雄一郎・高谷祐介・宮尾孝・佐藤弘康・松本慧太郎
Chap. 2	ガス分画連続流れ方式の分析装置を用いた高精度で相互比較可能な海水中の溶存栄養塩類（N, P, Si）分析方法	G302JP:001-017	青山道夫
Chap. 3	微量金属	G303JP:001-004	小畑元
Chap. 4	全炭酸濃度	G304JP:001	

Chap. 5	全アルカリ度（分光光度法）	G305JP:001-010	石井雅男・小杉如央
Chap. 6	pH	G306JP:001	
Chap. 7	CO_2 分圧	G307JP:001	
Chap. 8	クロロフルオロカーボン類および六フッ化硫黄	G308JP:001-009	佐々木建一
Chap. 9	炭素同位体比（$\Delta^{14}C$、$\delta^{13}C$）	G309JP:001-018	熊本雄一郎・荒巻能史
Chap. 10	DOC/DON/DOP	G310JP:001-013	小川浩史
Vol. 4	**採水分析 II（粒子態）**		
Chap. 1	粒子態有機炭素(POC)、粒子態窒素(PN)、および粒子態リン(PP)	G401JP:001-006	芳村毅
Chap. 2	生物ケイ酸	G402JP:001-004	橋濱史典
Chap. 3	粒子状有機物の炭素・窒素安定同位体比	G403JP:001-007	梅澤有
Chap. 4	植物色素	G404JP:001-005	鈴木光次
Chap. 5	細菌および従属栄養性微小鞭毛虫類		
Chap. 5-1	細菌および従属栄養性微小鞭毛虫類：蛍光顕微鏡による計数	G4051JP:001-006	横川太一
Chap. 5-2	細菌および従属栄養性微小鞭毛虫類：フローサイトメトリーによる細菌の計数	G4052JP:001-004	佐藤光秀
Chap. 6	微小動物プランクトンの定量	G406JP:001-006	太田尚史
Chap. 7	基礎生産	G407JP:001-003	鈴木光次
Chap. 8	濁度・浮遊物質（SS）	G408JP:001-012	太田秀和
Chap. 9	全窒素（TN）、全燐（TP）、化学的酸素要求量(COD)（規制項目として）	G409JP:001-040	太田秀和
Vol. 5	**底質分析**		
Chap. 1	海底堆積物採取	G501JP:001-003	成田尚史
Chap. 2	堆積物の物理的性質（含水率, 現場密度および空隙率）	G502JPr1:001-012	成田尚史 乙坂重嘉
Chap. 3	焼却減量	G503JP:001-003	成田尚史
Chap. 4	粒度組成	G504JPr1:001-017	成田尚史・乙坂重嘉
Chap. 5	主成分組成	G505JP:001-017	成田尚史
Chap. 6	間隙水	G506JP:001-006	成田尚史
Vol. 6	**プランクトン・ベントス**		
Chap. 1	プランクトンネット	G601JP:001-009	齊藤宏明
Chap. 2	底生生物（ベントス）	G602JP:001-006	小島茂明
Vol. 7	**Underway**		
Chap. 1	pCO_2	G701JP:001-007	笹野大輔・中岡慎一郎

Chap. 2	ADCP	G702JP:001-004	纐纈慎也
Chap. 3	水深	G703JP:001-008	内田裕・末吉惣一郎
Chap. 4	海上気象	G704JP:001-141	中野俊也
Chap. 5	海氷	G705JPr1:001-043	豊田威信
Chap. 6	光環境（物理、生物）	G706JP:001-007	虎谷充浩・小林拓
Vol. 8	**センサー観測**		
Chap. 1	TSG	G801JP:001-008	内田裕
Chap. 2	XBT／XCTD	G802JP:001-013	木津昭一
Chap. 3	電気伝導度水温水深計（外洋観測）	G803JP:001-011	内田裕
Chap. 4	沿岸域における CTD 観測	G804JP:001-006	太田秀和・筧茂穂
Chap. 5	溶存酸素センサー（CTD 観測用）	G805JP:001-018	内田裕・高槻靖
Chap. 6	蛍光光度計	G806JP:001-006	内田裕
Chap. 7	透過率・濁度計	G807JP:001-005	内田裕・荒川久幸
Chap. 8	海洋中の光	G808JP:001-008	平譯亨・鈴木光次
Chap. 9	降下式超音波流速プロファイラ（LADCP）観測	G809JP:001-007	纐纈慎也
Vol. 9	**天然および人工放射能**		
Chap. 1	海水試料中の人工放射性核種の放射能測定法	G901JP:001-013	青山道夫
Chap. 2	海底堆積物	G902JP:001-008	乙坂重嘉・成田尚史
Chap. 3	大型生物	G903JP:001-004	森田貴己
Chap. 4	プランクトン・ベントス	G904JP:001-004	帰山秀樹
Vol. 10	**バックグラウンド汚染物質**		
Chap. 1	重金属	G1001JP:001-040	太田秀和
Chap. 2	石油・炭化水素	G1002JP:001-014	牧秀明
Chap. 3	マイクロプラスチック（表層水の曳網観測）	G1003JP:001-009	宮尾孝
Chap. 4	浮遊汚染物質（船からの目視観測）	G1004JP:001-008	宮尾孝
Chap. 5	残留性有機汚染物質	G1005JP:001-015	山下信義・谷保佐知・山﨑絵理子
Chap. 6	新規残留性有機汚染物質（2013 年以降追加物質）	G1006JP:001-010	谷保佐知・山下信義

担当編集者

This page left intentionally bank.

観測量と国際単位系 SI

○青山道夫（海洋研究開発機構 RCGC/福島大学環境放射能研究所）

1、はじめに

海洋の調査研究や繰り返し観測で対象となる観測量は、原則的にはすべて国際単位系 SI（BIPM, 2006）に準拠している必要がある。なぜならば、時間と空間を越えて世界の異なる場所と異なる時間で収集された観測量は、比較可能性が確保されていないと、時空間変動の解析ができず、本来の調査研究や観測の目的が達成できないからである。さらに、観測量には原則として不確かさが付与されているべきである。なぜならば、10±0.01、10±0.1、10±1、10±10、10±100 は持っている意味が異なり、時空間変動の解析には不確かさは必須である。

国際単位系(SI) は、次元的に独立であるとみなされる七つの量、長さ、質量、時間、電流、熱力学温度、物質量及び光度について明確に定義された単位、メートル（m）、キログラム（kg）、秒（s）、アンペア（A）、ケルビン（K）、モル（mol）、カンデラ（cd）を基礎として構築されている。測定器は標準器によって校正され、その標準器もより正確な（不確かさがより小さい）標準器によって校正される、というように測定器が校正の連鎖によって国際単位系 SI に辿り着けることが確かめられている場合、この測定器により得られた結果は SI にトレーサブルであると言う。すべての観測に用いる測定器は、原則として、明示的に SI にトレーサブルである必要がある。この意味は個々の測定器について、SI にトレーサブルであることの体系図が書けることである。一例として、栄養塩の標準溶液の認証作業を行った時の、ある研究機関における質量測定のトレーサビリティ体系図を図 1 に示す。図 1 にあるように、質量測定に使用するすべての分銅や天秤、あるいは室内の温度気圧湿度を測定するすべての機器には校正証明書が付与されている必要がある。

「不確かさ」とは、1990 年代に入ってから利用されるようになった、計測データの信頼性を表すための新しい尺度である。従来から、「誤差」や「精度」といった概念が計測の信頼性を表すために用いられてきた。しかし、技術分野や国によってこれらの使われ方がばらばらだったため、国際度量衡委員会のイニシアティブにより、計測データの信頼性を評価・表現する方法の統一に向けた取り組みが行われ、その成果として、1993 年に、計測に関わる主要な 7 国際機関からの共同出版の形で Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement（計測における不確かさの表現ガイド）が世に出た（JCGM 100, 2008）。このガイドは、英文タイトルの頭文字をとってしばしば GUM（ガム）と呼ばれる。GUM では、不確かさを、計測によって得られる私たちの知識の曖昧さの程度をあらわすものとし、その定量的評価のための手順を詳しく説明している。その基本的な考え方は、様々な不確かさ成分を、

A）標準偏差の計算という通常の統計解析によるＡタイプ評価

B）データ以外の様々な情報から、標準偏差に相当する大きさを推定するＢタイプ評価

のどちらかの方法で求め、これらを合成することにより、全体としての不確かさを求めようというものである。

不確かさは、計測データの信頼性が重要な意味をもつ様々な技術的、学術的文書の中で利用されるようになっており、また、国際標準化機構が策定した ISO 9000（品質システム）、

ISO 17025（校正・試験機関の能力に対する一般的要求事項）などの国際規格のなかではその評価が必須のものとして要求されている。

第二節では本ガイドラインに掲載される海洋の調査研究や繰り返し観測で対象となる観測量について、その国際単位系 SI のなかで、どのような位置づけとなっているかと準拠するべき国際標準体系や標準物質があればそれはどのような物かを記述する。第三節では完全なトレーサビリティ体系の例をある研究機関の質量の場合を紹介する。

2、海洋の調査研究や繰り返し観測の対象となる観測量と SI との関係

表 1 に海洋の調査研究や繰り返し観測の対象となる主たる観測量と SI との関係を、本海洋観測ガイドラインの第 2 巻、第 3 巻および第 9 巻についてまとめて示す。この表に示す個々の観測量に係わるすべての基本量の標準が入手でき、観測で使うことができれば、観測量の比較可能性の確保はそれほど難しい話ではない。しかし、現実には物質量モルの標準物質等について、その作成や維持が物理量に比べて比較的難しいため、観測量の比較可能性の確保が難しかった。また現実には、校正証明書の交付を受けるには費用が掛かるので、実現できない場合もある。

しかし、最近になって基本的な観測量については、少し努力をすれば、容易に国際単位系 SI にトレーサブルにすることができる状態となってきているので、そのようにするべきである。また、不確かさに大きな影響を与える因子について、詳細は本海洋観測ガイドライン各章の記述と本巻の第 2 章林ほか（2015）を参照されたい。

また、例外であるが体積を表す非 SI 単位としてリットル(l, L)がある。SI 単位では 1 dm^3 あるいは 10^{-3} m^3 である。適切な文脈であればリットルは SI 単位ではないが引き続き SI と併用することを認められている（BIPM, 2006）。従って日本でよくみかける xx l^{-1} も当面は使用可能な単位である。ただし、体積から質量への変換には密度が必要なので、単位リットル当たりで数値を報告する際には測定時の水温と塩分を併せて報告する必要がある。

表 1　海洋の調査研究や繰り返し観測の対象となる主たる観測量と SI との関係

観測量	報告量単位	互換報告量単位	国際的取り決め	標準機器あるいは標準物質	基本量	長さ	質量	時間	電流	温度	物質量	光度
					記号	L	M	T	I	theta	N	J
					基本単位	メートル	キログラム	秒	アンペア	ケルビン	モル	カンデラ
					記号	m	kg	s	A	K	mol	cd
時刻と位置												
時刻	年月日時分秒		UTC									
位置	度		WGS-84									
物理観測												
水温	Degree.C		ITS-90	SPRT						1		
塩分			TEOS-10	IAPSO Standard seawater			1,-1					
密度	kg m-3		TEOS-10			-3		1				
圧力	Pa					-1		1	-2			
透明度	m					1						
					基本量	長さ	質量	時間	電流	温度	物質量	光度
採水分析（溶存態）												
溶存酸素	mol kg-1			NMIJ KIO3				-1			1	
栄養塩	mol kg-1			NMIJ and KANSO CRM				-1			1	
微量金属	nM					-3					1	
DIC	mol kg-1			SIO CRM				-1			1	
Talk	mol kg-1							-1			1	
pH												
pCO2	µatm						-1	1	-2			
CFC，SF6	mol kg-1							-1			1	
C-13	‰			VPDB								
C-14	‰			"1890 wood"							1,-1	
DOC/DON/DOP	mol kg-1							-1			1,-1	
					基本量	長さ	質量	時間	電流	温度	物質量	光度
天然および人工放射能												
海水	Bq m-3	Bq kg-1				-3		-1	-1			
海底堆積物	Bq kg-1							-1	-1			
大型生物	Bq kg-1							-1	-1			
プランクトン・ベントス	Bq kg-1							-1	-1			

UTC	Universal Time, Coordinated　協定世界時
WGS-84	World Geodetic System, WGS1984　世界測地系1984
ITS-90	The International Temperature Scale 1990　1990年国際温度目盛
TEOS-10	Thermodynamic Equation Of Seawater - 2010 (TEOS-10)

3、完全なトレーサビリティ体系の例

すべての観測量は、原則として、明示的に SI にトレーサブルである必要があることはすでに述べた。測定器の場合には、明示的に SI にトレーサブルであることの意味は個々の測定器について、SI にトレーサブルであることの体系図が書けることである。一例として、栄養塩の標準溶液の認証作業を行った時の、ある研究機関における質量測定のトレーサビリティ体系図を図 1 に示す。図 1 にあるように使用するすべての分銅や天秤、あるいは室内の温度、気圧、湿度を測定するすべての機器には有効な校正証明書が付与されている必要がある。さらにこのようなトレーサビリティ体系図が書けるということは、質量測定についての拡張不確かさの計算ができることを意味している。表 2 にこれらの機器を使って、ある溶液を調整したときの不確かさの計算を行った結果を示す。この結果では、分銅や天秤に起因する不確かさはけた違いに小さく、浮力補正時の室温に起因する不確かさと容量器を検定したときの水温測定に起因する不確かさが、不確かさの主たる要因であることがわかる。このようにして、不確かさの大きさを個々の要因毎に見積もることにより、観測量の不確かさの大きさを推定することができるとともに、不確かさを小さくする手順を作成することができる。

図 1　完全なトレーサビリティ体系の例

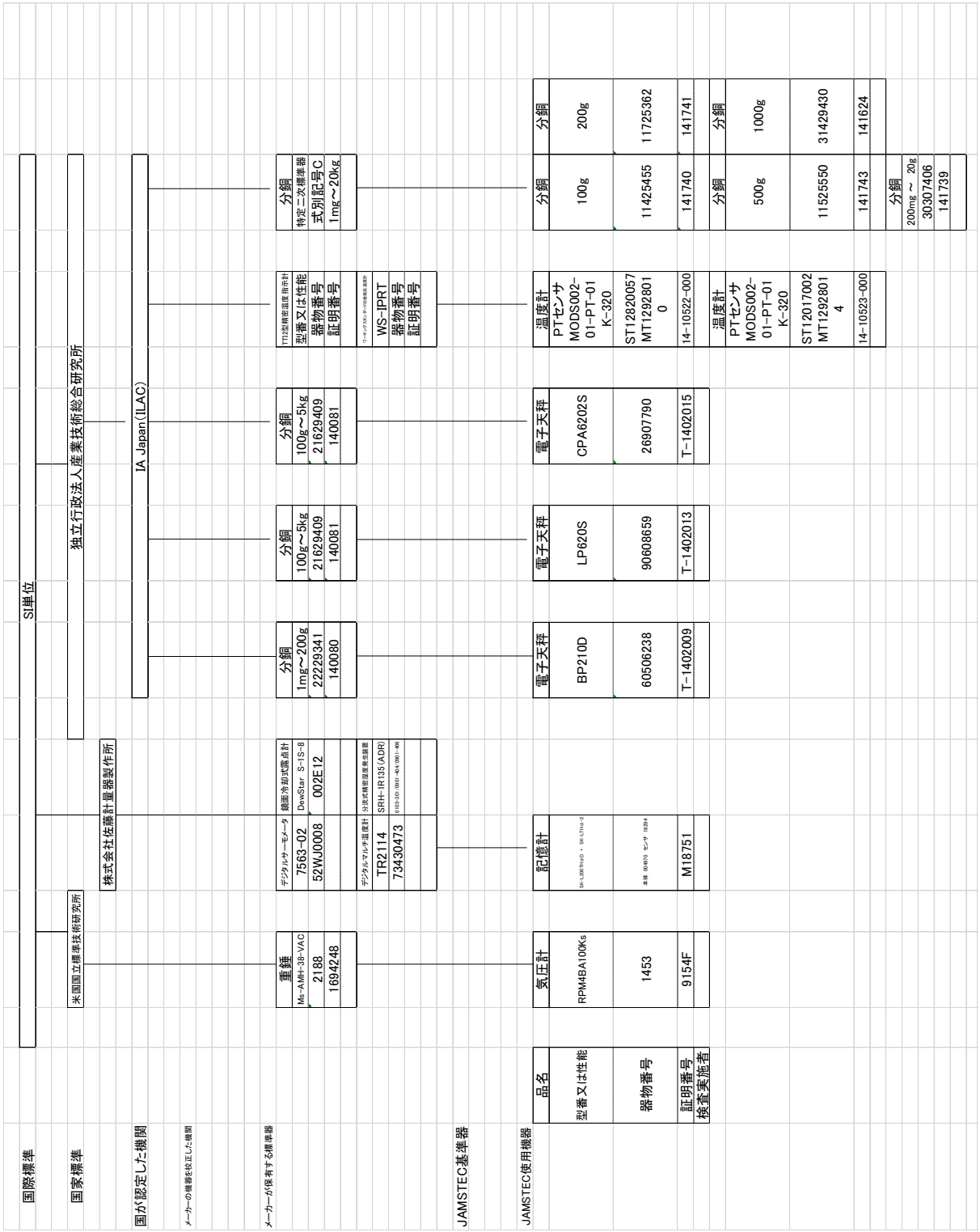


図 2　不確かさの評価の例

		機器	不確かさのタイプ等	値	
分銅 g	質量	100	タイプA	100	g
	質量	200	タイプA	200	g
天秤の直線性偏差	質量	BP210D_210g	タイプB（矩形）	200	g
天秤の繰り返し精度	質量	200	タイプA（10回繰り返し）	199.99959	g
浮力補正	室温		タイプB（矩形）	20	℃
	気圧		タイプB（矩形）	1013.25	hPa
	湿度		タイプB（矩形）	50	%
検定時の水温	水温		タイプB（矩形）	20	℃

図 2　続き

		不確かさ		除数（確率分布）		感度係数		標準不確かさ相対値(%)
分銅 g	質量	0.000045	g	2	2	1		0.0000225
	質量	0.0001	g	2	2	1		0.000025
天秤の直線性偏差	質量	0.0002		√3	1.732050808	1		0.0000577
天秤の繰り返し精度	質量	5.67646E-05	g	1	1	1		0.0000284
浮力補正	室温	0.5	℃	√3	1.732050808	3.87E-06	$ml \cdot ml^{-1} \cdot K^{-1}$	0.00000559
	気圧	0.000	hPa	√3	1.732050808	1.0437E-06	$ml \cdot ml^{-1} \cdot hPa^{-1}$	4.82E-09
	湿度	3	%	√3	1.732050808	9.26E-08	$ml \cdot ml^{-1} \cdot \%^{-1}$	0.000000321
検定時の水温	水温	0.04	℃	2	2	0.000117892	$ml \cdot ml^{-1} \cdot K^{-1}$	0.0000118

引用文献

BIPM (2006): The International system of units (SI), 8th edition.

林和彦、内田裕、青山道夫 (2015): 標準機器・標準物質による精度管理, 海洋観測ガイドライン, 1, 2, G102JP001-007.

JCGM 100 (2008): Evaluation of measurement data − Guide to the expression of uncertainty in measurement, 1st edition

略語表

UTC	Universal Time, Coordinated	協定世界時
WGS-84	World Geodetic System, WGS1984	世界測地系 1984

ITS-90	The International Temperature Scale 1990 1990 年国際温度目盛
TEOS-10	Thermodynamic Equation Of Seawater - 2010 (TEOS-10) 国際海水熱力学方程式 2010

This page left intentionally bank.

標準機器・標準物質による精度管理

○林和彦（気象庁地球環境･海洋部）
内田裕（海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター）
青山道夫（海洋研究開発機構地球環境観測研究開発センター/福島大学環境放射能研究所）

1、はじめに

海洋観測量の精度管理のために、信頼できる安定した計測器、正しい測定方法、および値の基準となる計量標準が必要となる。ここで計測標準とは、測定システム、実量器（標準機器）または標準物質によって与えられる（JIS TS Z 0032:2012）。計測器の指示値や実量器のもつ値とその不確かさを、計量標準に基づいて決めることを校正という。適切な校正を継続して実施することで、海洋観測量の比較可能性が確保できる。例として、水温の測定では、温度値が決定されたいくつかの温度定点で校正した白金抵抗温度計を標準機器として用い、計測器である温度センサーを校正する。また、化学成分濃度の測定では、既知量の物質を含んだ試料（標準物質）を測定した場合の分析機器出力値と、実試料を測定した場合の分析機器出力値を比較する。本項で扱う観測量の校正に用いる計測標準（標準機器あるいは標準物質）、および計測機器を、表 1 に示す。

表 1　海洋観測量の校正に用いる計測標準及び計測機器

項目	標準機器	標準物質	計測機器	備考
水温	水の三重点セル、ガリウムの融解点セル、標準白金抵抗温度計		温度センサー、深海用標準温度計（SBE 35）	ITS-90（1990 年国際温度目盛り）。SBE 35 には圧力依存性が無いので深海で温度センサーの現場校正に使用可能。
圧力	重錘型圧力天びん		圧力センサー	
塩分		IAPSO 標準海水	電気伝導度塩分計、電気伝導度センサー	水温、電気伝導度値から TEOS-10（国際海水熱力学方程式）により算出
酸素		認証標準物質（ヨウ素酸カリウム標準溶液）	自動（手動）滴定装置、酸素センサー	濃度既知のヨウ素酸カリウム溶液からチオ硫酸ナトリウム溶液の濃度を求め、溶存酸素に対応する遊離ヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定することで間接的に溶存酸素量を求める
栄養塩		認証標準物質	連続流れ分析器	

©林和彦、内田裕、青山道夫　2015

全炭酸		認証標準物質	電量滴定装置（クーロメータ）	
アルカリ度		認証標準物質	自動滴定装置	
pH			分光光度法自動分析装置	指示薬の吸収スペクトルから算出
密度		（純水）	振動式密度計	純水と海水サンプルの密度差を測定。純水の密度は状態方程式から算出。

表 2　精密海洋観測で要求される測定の拡張不確かさ。

項目	不確かさ	備考
水温センサー	0.002℃	ITS-90
塩分センサー	0.002 g kg^{-1}	TEOS-10
圧力センサー	3 dbar	
酸素センサー	1%	最大濃度に対して
塩分（実用塩分）	0.001	PSS-78
酸素	0.5%	最大濃度に対して
硝酸塩	1%	フルスケール
りん酸塩	1-2%	フルスケール
けい酸塩	1-3%	フルスケール
全炭酸	2 µmol kg^{-1}	
アルカリ度	2 µmol kg^{-1}	
pH	0.003	pH 単位

2、基本的な観測量の標準・精度管理について

水温

温度は、ITS-90 によって標準の体系が確立しており、一次標準として温度値が決定されたいくつかの ITS-90 定義定点（海洋の温度範囲では、水の三重点 0.01℃、およびガリウムの融解点 29.7646℃）で校正した標準白金抵抗温度計が用いられている。標準白金抵抗温度計と比較校正することで温度計の国際単位系（SI）へのトレーサビリティが確保される。国内外において、SI トレーサブルの温度計が入手可能、あるいは SI トレーサブルな校正を受けることができる。実際には海水の温度（水温）は温度計を海水と接触させ、温度計の熱容量などによる時定数を考慮し、熱力学的に平衡となった時点で、温度計の指示が海水の温度を表示

©林和彦、内田裕、青山道夫　2015

しているとみなしている。

精密海洋観測で使用される Sea-Bird Electronics 社製 CTD（SBE 9plus）の水温センサー（SBE 3plus）は、同社により不確かさ 0.001℃程度で校正される。ただし、CTD 水温センサーには圧力依存性を持つものがあるので(6000 dbar あたり最大で 0.002℃程度のずれ、Uchida et al., 2015）、海洋深層までの水温を精密に測定する場合には注意する必要がある。海洋深層で Sea-Bird Electronics 社製の深海用基準温度計（SBE 35）を基準にして CTD 水温センサーを比較校正することで、海洋深層の水温を 0.0007℃の不確かさで測定可能である(Uchida et al., 2015）。

塩分

塩分は、国際海水熱力学方程式（TEOS-10）によって標準体系が確立しており、実態標準として IAPSO 塩分標準液（標準海水）がある。TEOS-10 では、電気伝導度比で定義される実用塩分（単位なし、PSS-78）の測定値から、計算により絶対塩分（単位は g kg^{-1}）を推定している。実用塩分は、電気伝導度塩分計（例えば、Guildline 社製 AUTOSAL 8400B が広く用いられている）で求める。電気伝導度比が値付けされた IAPSO 標準海水を測定することで電気伝導度塩分計を校正する。実際には海水の実用塩分は機器の内部のセルに海水を導入し、電気伝導度を測定し、実用塩分に換算している。あるいは、電気伝導度センサーを対象海水に差し込むことで電気伝導度を測定し、実用塩分に換算する。電気伝導度の測定において、温度は測定結果に大きな影響を与えるので、精密塩分測定の場合には、塩分測定に必要な不確かさの大きさに見合う精密な温度管理が必要である。

IAPSO 標準海水は、北大西洋東部で採取された表層水を濾過、有機物分解、濃度調整等の処理をした後、ガラス製容器に封入したもので、調整された時期、およびバッチ番号とともに、K15 値（PSS-78 塩化カリウム溶液に対する 15℃、1 気圧における電気伝導度）が値付けされている（Bacon et al., 2007）。ただし、値付けされている K15 値には実用塩分に換算して±0.001 程度の不確かさが存在することが指摘されており（Kawano et al., 2006）、海洋深層での塩分変化などを調べる際には注意が必要である。航海中は単一のバッチを用いて電気伝導度塩分計を校正し、使用した IAPSO 標準海水のバッチ番号を明らかにすることが重要である。

一般的に電気伝導度センサーは、水温センサーや圧力センサーに比べて、物理的な衝撃によって出力値が急にシフトしたり、セルの汚れにより出力値がゆっくりシフトしやすい。そのため、精密海洋観測で使用される CTD の電気伝導度センサーについては、電気伝導度塩分計で求めた海水試料の実用塩分を基準にして電気伝導度センサーを比較校正する必要がある。したがって、CTD の電気伝導度センサーで求めた塩分の不確かさは、海水試料の塩分の不確かさ、およびセンサーの校正方法に依存する。

圧力

圧力は、メートル条約によって、質量標準の体系が確立しており、圧力の一次標準として重錘型圧力天びんが用いられている。重錘型圧力天びんと比較校正することで圧力計の SI トレーサビリティが確保される。国内外において SI トレーサブルの圧力計が入手可能、あるいは圧力計についてSIトレーサブルな校正を受けることができる。また、近年、安定性に優れ

©林和彦、内田裕、青山道夫　2015

た高精度なデジタル圧力計（例えば、Paroscientific 社製水晶振動式圧力計）が利用可能であり、圧力の標準体系へ組み込まれたり（小畠ほか、2011）、SI トレーサビリティを簡便に確保できるデジタル圧力校正器（例えば、Fluke 社製 E-DWT）として用いられている。

精密海洋観測で使用される Sea-Bird Electronics 社製 CTD（SBE 9plus）の圧力センサーにも、Paroscientific 社製の水晶振動式圧力計が用いられている。水晶振動式圧力計はヒステリシス（加圧時と減圧時で同じ圧力をかけても出力値が異なる特性）が小さく安定性に優れているので、航海前にセンサーを適切に校正することで読み取り値の 0.02%程度の不確かさで圧力測定が可能であり、一般的に得られたデータに対する補正の必要はない。CTD 圧力センサーの時間ドリフトやシフトは、CTD 観測前後のデッキ上での大気圧（標準気圧からの偏差）の測定値を用いて監視できる。CTD 観測前と観測後のデッキ上の測定値の差が大きい（例えば 1 dbar 程度）場合は、温度特性の補正に問題があると考えられるので、温度特性も含めた校正を行う必要がある（通常は、センサーの出荷時を除き室温のみで校正される）。

酸素

溶存酸素の定量法は、ウィンクラー法を改良したカーペンターの方法（Carpenter, 1965）が一般的である（以下では単にウィンクラー法と呼ぶ）。この方法では、水酸化マンガンがアルカリ性下で溶存酸素を「固定」し、「固定」された溶存酸素が酸性下でヨウ素イオンを定量的に遊離ヨウ素に酸化する。この遊離したヨウ素を濃度既知のチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定することで、間接的に溶存酸素が定量される。

チオ硫酸ナトリウム溶液濃度は、濃度既知のヨウ素酸カリウム溶液の滴定によって決定される（ヨウ素酸カリウムは、酸性下でヨウ素イオンを定量的に遊離ヨウ素に酸化する）。国内では、計量標準総合センター（NMIJ）によって、SI トレーサブルなヨウ素酸カリウムの認証標準物質が供給されている。しかしながらウィンクラー法で定量された溶存酸素濃度には、海水試料中の妨害物質の濃度も含まれている（外洋水では最高で約 1μmol kg^{-1} 程度）。そのため厳密には、海水試料毎に妨害物質濃度も同時に定量しなければ、ウィンクラー法で得られた溶存酸素濃度は SI トレーサブルではない。

自動滴定装置を用いたウィンクラー法では、繰り返し測定の精度（標準偏差）として約 0.1μmol·L^{-1} という値が得られている。この値は、最大濃度 400μmol·L^{-1} に対して約 0.03%の相対標準偏差、すなわち相対標準不確かさに相当する。外洋水であれば、妨害物質濃度が未測定であっても、繰り返し測定の精度以外の要因を加えて得られる合成相対標準不確かさは約 0.09%となる。これらは、精密海洋観測で要求される溶存酸素測定の繰り返し精度 0.04%（k=2 ならば 0.08%）、正確度 0.25%（k=2 ならば 0.5%）を満たしている（Hood, 2010）。

CTD に酸素センサーを取り付けて、連続的に溶存酸素濃度を測定する方法も一般的になっている。一般的に酸素センサーは、酸素検出膜の汚れや劣化等により出力値がシフトしやすい。そのため、精密海洋観測で使用される CTD の酸素センサーについては、電気伝導度センサーと同様に、ウィンクラー法で求めた海水試料の溶存酸素濃度を基準にして酸素センサーを比較校正する必要がある。したがって、CTD の酸素センサーで求めた溶存酸素濃度の不確かさは、海水試料の溶存酸素濃度の不確かさ、およびセンサーの校正方法に依存する。

栄養塩

栄養塩（硝酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、アンモニア）分析について、国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センター（NMIJ）によって 2014 年 6 月から SI トレーサブルな認証溶液が供給され、完全に SI トレーサブルな認証標準溶液が入手可能となった。現時点（2015 年 9 月）では、硝酸塩とケイ酸塩については海洋学の世界でよく用いられている比色法を含む 3 つの分析法により決定された認証値が付与され、亜硝酸塩とりん酸塩は比色法により決定された参考値が示されている。NMIJ の認証表では、硝酸イオンの質量分率、けい素の質量分率が溶存シリカの質量分率として示されている。また亜硝酸イオンとりん酸イオンの質量分率が参考値として示されている。合わせて参考情報として、摂氏 25 度における密度が示されている。通常報告する mol kg^{-1} 単位への換算には認証表発行時の最新の原子量を使い注意深く質量分率からモル濃度に変換することが必要である。

さらに、2015 年 6 月から、（株）環境総合テクノス（KANSO）によって SI トレーサブルな栄養塩認証標準溶液が供給されている。この認証標準溶液は、硝酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩について、本海洋観測ガイドライン第 3 巻第 2 章に示す比色法により、KANSO および JAMSTEC の二つのラボにより得られたモル濃度の平均値が認証値として付与され、mol kg^{-1} 単位で拡張不確かさとともに示されている。さらに塩分が psu 単位で示されている。KANSO および JAMSTEC の二つのラボは共通して、硝酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩については Japan Calibration System Service（JCSS)の標準溶液、ケイ酸塩は米国 NIST の SRM3150 にトレーサブルなメルクの標準溶液を使用し両者の比較可能性と追跡可能性を確保している。また、この認証に際しては、NMIJ の CRM を同時に分析し、不確かさの範囲内で一致していることを確認している。

海水試料中の栄養塩は、発色試薬を付加することで呈色させ、その呈色の度合いから濃度を算出する比色法によって定量分析される。現在では、比色分析を連続流れ分析（CFA）機器（例えば、AutoAnalyzer）によって実施することが主流となっている。

どのような方法であれ栄養塩分析を行う際には、試料を分析するだけでなく、認証標準溶液を用いて明示的に比較可能性と追跡可能性を確保することが必要である。さらに、実施した分析の不確かさをを評価できるように、分析試料の最大値に近い濃度をもつ、ある不確かさの範囲で同じと信じることができる溶液（CRM,自家製標準溶液あるいは深層海水など）を統計的に有意な値が得られる回数（例えば N は 9 以上）繰り返し分析し、その濃度レベルにおける分析の繰り返し精度（得られた値の標準偏差で表示）を評価し、記述することが必須である。また、分析の不確かさは濃度レベルによって異なり、低濃度側では分析の不確かさは大きくなるので、複数の異なる濃度において、分析の不確かさをを評価しておくことが望ましい。よく調整された分析機器を用いて、熟練した分析技術者が分析した場合、太平洋の中層海水の場合で、硝酸塩、りん酸塩、けい酸塩分析の繰り返し精度（得られた値の標準偏差で表示、k=1）はそれぞれ 0.2%（N=16）より小さい値が得られている。

©林和彦、内田裕、青山道夫　2015

全炭酸、アルカリ度、pH

本海洋観測ガイドラインの第 3 巻および http://cdiac.ornl.gov/oceans/Handbook_2007.html に記述されている炭酸系に関する記述を参照されたい。また pH については最近発行された ISO 18191:2015 (Water quality – Determination of pHt in sea water – Method using the indicator dye m-cresol purple)も参照されたい。

密度

日本においていは、シリコン単結晶を頂点とする密度トレーサビリティ体系が確立されている（藤井、2008）。海水の密度は、通常、振動式密度計（Anton-Paar 社製 DMA 5000M が広く用いられている）で測定する。振動式密度計は、通常、空気と水で校正し、SI トレーサブルな密度計校正用の純水標準液が市販されている。しかし、海水の精密密度測定に対しては、純水標準液に値付けされた密度の不確かさが大きく（0.01 kg/m^3 程度）利用できない。そのため、超純水製造装置などで作成した純水と海水試料の密度測定値から両者の差を求め、純水の密度として水の状態方程式（IAPWS-95）から計算で求めた値を加える方法（置換法）が一般的に用いられている（Wolf, 2008）。ただし、この状態方程式は標準平均海水（Standard Mean Ocean Water: SMOW）の同位体組成で定義されるため、測定に使用する純水の安定同位体比（δ^{18}O および δD）の SMOW からのずれによる密度のずれを補正する必要がある。

最近になって、NMIJ では、シリコン単結晶をシンカーに用いた海水測定用の液中ひょう量装置（一次標準）を開発し、標準海水の密度の SI トレーサブルな校正を開始した（不確かさは 0.002 kg/m^3 程度）。現時点では海水密度測定用の標準海水は存在しないが、海水試料の密度測定値の比較可能性を確保するには、海水試料と合わせて IAPSO 標準海水等の密度を測定しておき、NMIJ による校正値と比較できるようにすることが重要である。ただし、IAPSO 標準海水はガラス容器からのケイ素の溶出により密度が時間とともに増加する（1 年あたり 0.0004 kg/m^3、Uchida et al., 2011）ことに注意が必要である。

参考文献

Bacon, S., F. Culkin, N. Higgs and P. Ridout (2007): IAPSO Standard Seawater: Definition of the uncertainty in the calibration procedure, and stability of recent batches. J. Atmos. Oceanic Technol., 24, 1785−1799.

Bockmon, E. E. and A. G. Dickson (2015): An inter-laboratory comparison assessing the quality of seawater carbon dioxide measurements. Marine Chemistry, 171, 36−43.

Carpenter, J.H. (1965): The Chesapeake Bay Institute technique for the Winkler dissolved oxygen method. Limnology and Oceanography, 10, 141-143.

Dickson, A. G., C. L. Sabine and J. R. Christian (Eds.) (2007): Guide to best practices for ocean CO_2 measurements. PICES Special Publication 3, 191 pp.

藤井賢一（2008）：水に代わる密度標準の確立―シリコン単結晶を頂点とする密度のトレーサビリティ体系―、Synthesiology, 3, 201−211.

Hood, E. M. (2010): Introduction to the collection of expert reports and guidelines. *The GO-SHIP Repeat*

Hydrography Manual: A Collection of Expert Reports and Guidelines, IOCCP Report No. 14, ICPO Publication Series No. 134, Version 1.

石井雅男、吉川久幸、松枝秀和（2000）：電量滴定法による海水中の全炭酸濃度の高精度分析、気象研究所技術報告第 41 号.

Kawano, T., M. Aoyama, T. Joyce, H. Uchida, Y. Takatsuki and M. Fukasawa (2006): The latest batch-to-batch difference table of standard seawater and its application to the WOCE onetime sections. J. Oceanogr., 62, 777−792.

気象庁（1999）：海洋観測指針 第 1 部, 200pp.

小畠時彦、小島桃子、梶川宏明（2011）：圧力計測の信頼性向上と国際相互認証―工業用デジタル圧力計の計量標準体系への組み込み―、Synthesiology, 4, 209−221.

斉藤秀、石井雅男、緑川貴、井上（吉川）久幸（2008）：閉流路中のフローセルを用いた分光光度法自動分析装置による海水の高精度 pH_T 測定、気象研究所技術報告第 53 号.

Uchida, H., T. Kawano, M. Aoyama and A. Murata (2011): Absolute salinity measurements of standard seawaters for conductivity and nutrients. La mer, 49, 119−126.

Uchida, H., T. Nakano, J. Tamba, J. Widiatmo, K. Yamazawa, S. Ozawa and T. Kawano (2015): Deep ocean temperature measurement with an uncertainty of 0.7 mK. J. Atmos. Oceanic. Technol., doi:10.1175/JTECH-D-15-0013.1, in press.

Wolf, H. (2008): Determination of water density: limitations at the uncertainty level of 1×10^{-6}. Accred. Qual. Assur., 13, 587−591.

This page left intentionally bank.

全球海洋観測システム(GOOS)の必須海洋変数

（Essential Ocean Variables）

石井雅男（気象庁　気象研究所　海洋・地球化学研究部）、
須賀利雄（東北大学　大学院理学研究科）、
千葉早苗（海洋研究開発機構　地球環境観測研究開発センター）

1、背景

海洋の温暖化、塩分変化、酸性化が、海洋表層で世界的に進行している。これらの変化は、海域によっては中層や深層でも顕著に起きている。北太平洋では溶存酸素濃度の低下も広い範囲で観測されている。富栄養化や重金属・残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants: POPs)・プラスチックなどによる海洋汚染も、依然、深く危惧される状況にある。

しかし、人間活動や気候変動と密接に関わり、海洋の生物・生態系へのストレス要因となり、社会への影響が強く危惧されるこれらの海洋変動や事象について、海洋観測から我々が知り得た情報は、十分とは言い難い。これらによる二次的・三次的な影響についても理解は進んでおらす、今は注目されていない事象が、海洋の生物・生態系を脅かしている可能性も否定できない。

予算や人的な資源に限りがある中で、これらの事象の実態を解明し、予測や対策に役立てて行くためには、海洋の観測を、従来の物理・化学・生物・地質といった枠を超えて、分野横断的に発展させてゆくことが肝要である。そのためには海洋の観測体制を再考し、目的や技術変革に応じて再編してゆく必要があるだろう。

気候の理解と予測に焦点を当てた全球的・持続的な海洋観測体制の整備に関する議論は、ユネスコ政府間海洋学員会（Intergovernmental Ocenographic Commission: IOC）の海洋過程と気候に関する科学技術委員会（Technical Committee on Ocean Processes and Climate: TC/OPC）の提言を受け、1980 年代終わりごろから本格的に行われた。その結果、1991 年に気候と沿岸域の物理・化学・生物のモニタリングのための全球海洋観測システム（Global Ocean Observing System: GOOS）が IOC のプログラムとして開始され、同年中に世界気象機関（World Meteorological Organization: WMO）がその共同スポンサーとなった。一方、世界気候研究計画（World Climate Research Programme: WCRP）の熱帯海洋-全球大気研究計画（Tropical Ocean-Global Atmosphere Programme: TOGA）や世界海洋循環実験計画（World Ocean Circulation Experiment: WOCE）などの国際共同研究計画によって、1980～1990 年代には熱帯太平洋の監視システムが整備され、大規模な海洋観測が実施された。これらの成功を背景に、気候に関する海洋観測システム第 1 回国際会議（OceanObs’99）が 1999 年に開催され、海洋の現場観測・衛星観測に関わる研究者によって、包括的で効率のよい持続的海洋観測システムについてのコンセンサスづくりが進んだ（Koblinsky and Smith, 2001）。

OceanObs’99 以降、海洋の物理および炭素に関する観測システムの構築が進むとともに、その計画の完全な実現と持続、さらには、生物地球化学、生物・生態系を含む統合的な観測

©石井雅男・須賀利雄・千葉早苗 2015

システムへの拡張が求められるようになってきた。このような背景のもと、2009 年にイタリアのベニスで OceanObs'09 会議が開催された(Hall et al, 2010)。海洋観測を推進する多くの国の調査・研究機関や国際組織から 600 名以上が参加して開催されたこの会議では、各国・各機関が連携して、分野横断的な海洋観測を統合的に推進することを海洋観測コミュニティーの共通のビジョンとして打ち立てた。そして統合的・持続的な海洋観測を推進するための枠組みを検討するために"Integrated Framework for Sustained Ocean Observations task team (IFSOO-TT)"（持続的海洋観測のための統合枠組みタスクチーム）を時限で設置した。

OceanObs'09 を共催・協賛した主要な機関・国際プログラムから推薦されたメンバーから成る IFSOO-TT は議論を重ね、2012 年 5 月に持続的・統合的海洋観測推進のための枠組み"Framework for Ocean Observing (FOO)"を提案する最終報告書をまとめた（IFSOO-TT, 2012）。FOO（「フー」と発音）においては、分野横断的な海洋観測システム構築のため、特定の観測システムやプラットフォーム、プログラム、海域に焦点をあてるのではなく、必須海洋変数（Essential Ocean Variables: EOVs）を共通の焦点として用いる。これは全球気候観測システム（Global Climate Observing System: GCOS）の必須気候変数（Essential Climate Variables: ECVs）の概念を海洋に適用したものである。提案では、FOO 全体は「枠組み運営グループ」によって統括され、この運営グループの下に設置される物理、炭素及び生物地球化学、生物及び生態系の 3 分野の「海洋観測パネル」が、相互に連携しながら、科学的及び社会的なニーズに応えるために必要な観測を促進するため、必須海洋変数を定義するものとされた。

IFSOO-TT の提案を受けて、UNESCO/IOC が主導する国際プログラムである GOOS が、FOO に沿う形にその統治機構を改編し、FOO に基づく観測システムの構築に取り組むことになった。すなわち、枠組み運営グループに相当する GOOS 運営委員会が新たに設置され、GOOS 全体を統括する形となった。また、GOOS の気候パネルとして、およそ 20 年にわたって活動してきた Ocean Observations Panel for Climate (OOPC) がその役割を拡張して物理パネルを担うことになった。生物地球化学パネルは、海洋の CO_2 観測を中心に国際的な連携活動を推進している International Ocean Carbon Coordination Project (IOCCP)が、対象を生物地球化学に拡げる形で、実質的に作業を開始した。生物・生態系パネルに関しては中心となる母体が存在しないことから、他パネルと比較して大幅に作業が遅れていたが、2015 年にオーストラリア海洋科学研究所（Australian Institute of Marine Science: AIMS）にプロジェクトオフィスが設立され、同国 Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO)の N. Bax 氏とアメリカ Marine Mammal Commision の S. Simmons 氏をリーダーとするパネルが設立され、７月に第一回目のウェブ会議が開催された。

2、物理 EOVs と海洋 ECVs

GCOS の必須気候変数（ECVs）は大気、陸域、海洋についてそれぞれ定義されている。GCOS の海洋パネルでもある OOPC は、海洋 ECVs の定義と改定を担ってきた（表 1）。現在、海洋 ECVs は表面（surface）の変数が 10 個、表面下（sub-surface）の変数が 9 つ定義されている。海洋 ECVs は気候のための海洋観測を推進するために定義されたものであり、GCOS の海洋コンポネントの構築は、海洋 ECVs に焦点をあてて、GOOS によって進められてきた。したがって、海洋 ECVs は基本的に全てそのまま気候のための EOVs になると理解される。

©石井雅男・須賀利雄・千葉早苗 2015　

つまり、海洋 ECVs は全 ECVs の集合と全 EOVs の集合の交わりに相当する。

海洋 ECVs のうち OOPC が直接担当するもの、すなわち物理 EOVs となるのは、表面変数のうち、海面水温、海面塩分、海面水位、海況、海氷、表面海流の 6 つ、表面下変数のうち、水温、塩分、海流の 3 つである。OOPC は、まず、これらの変数について、物理 EOVs としての要求条件などの仕様を作成する作業を進めており、必要ならば EOVs と ECVs の整合性を保つために ECVs の改定を GCOS に対して提案することになる。さらに、海洋 ECVs 以外の物理 EOVs についても新たに提案する準備を進めている。

物理 EOVs に該当しない海洋 ECVs については、生物地球化学パネル、生物・生態系パネルによる EOVs の検討結果を踏まえ、海洋 ECVs と EOVs が整合するように、必要ならば ECVs を改定していくことになる。GOOS の 2 つの姉妹パネルと連携して GCOS に対するそのような提案を行うのも、GCOS パネルでもある OOPC の役割である。一方、物理 EOVs の多くは、生物地球化学分野、生物・生態系分野にとっても重要な変数であることから、物理 EOVs の仕様設定にも、GOOS の 3 パネル間の連携が欠かせない。

表 1　GCOS による海洋の必須気候変数（ECVs）（GCOS, 2010）

表面#	
	海面水温、海面塩分、海面水位、海況、海氷、表面海流、海色、二酸化炭素分圧、海洋酸性度、植物プランクトン
表面下	
	水温、塩分、海流、栄養塩、二酸化炭素分圧、海洋酸性度、酸素、トレーサー

#混合層内における測定値（通常海面 15 m 以内のもの）を含む。

3、海洋生物地球化学 EOVs

3-1 生物地球化学パネルに関する科学的・社会的な観測ニーズ

GOOS 生物地球化学パネルは、後に立ち上がる生物・生態系パネルの前身となる専門家グループとともに 2013 年 11 月にオーストラリアのタウンズビルで第一回専門家ワークショップを開催した。その中で、社会的・科学的なニーズが高く、なおかつ持続的な長期観測と広域観測を必要とする海洋生物地球化学観測の基礎課題として、以下の３つの主課題と、それぞれに２つのサブ課題を選定した。ワークショップには、観測に携わる研究者だけでなく、海洋物質循環のモデリングに携わる研究者も多く参加し、実態把握に加えて将来予測の観点からも議論を行った。

これまでの全球規模の海洋観測は、主に気候変動の観測との関わりで推進されてきた。ここに挙げた諸課題は、気候変動にとどまらず、より広く人間活動が海洋の健全性に及ぼす影響について考慮したものとなっている。詳細については、”Report. First Technical Experts Workshop of the GOOS Biogeochemistry” (2014 年 4 月発行), (http://www.iopan.gda.pl/IOCCP/images/10FOO/Technical%20Experts%20Meeting%20Report_Draft_20140212.pdf”)　を参照願いたい。

©石井雅男・須賀利雄・千葉早苗 2015

課題 1 : 気候変動における海洋生物地球化学プロセスの役割

～ 温室効果気体の動態におけるその主要なリザーバーとしての海洋の役割

1.1 海洋の炭素量は、さまざまな時空間スケールでどのように変化しているか。

・炭素や酸素の蓄積量やフラックスの変動

1.2 海洋は、CO_2 以外の温室効果ガスの変動にどのような影響を及ぼしているか。

・ハロカーボン、メタン、一酸化窒素、ジメチルスルフィドの変動

課題 2 : 人間活動が、海洋生物地球化学プロセスに及ぼす影響

～ 化石燃料燃焼や人工肥料生産などが、海洋生物地球化学プロセスに及ぼしている影響

2.1 海洋の酸素欠乏海域はどれほど大きく、どれほど速く変化しているか。

・海洋循環の変化と生物の酸素消費の変化及び酸素濃度低下の諸影響

2.2 海洋酸性化の速度やその影響はどうか。

・外洋・沿岸における実態と生態系への諸影響

課題 3 : 海洋生態系の健全性

～ 海洋の生物地球化学的な変化が、海洋生態系の健全性とそれに依存する社会に及ぼしている影響

3.1 海洋のバイオマスは変化しているか。

・栄養塩の分布や表層への供給、窒素固定・脱窒など窒素サイクルの変動

3.2 富栄養化や汚染は、海洋の水質や生産性にどんな影響を及ぼしているか。

・陸から流入する栄養塩や有機・無機炭素の変動、POPs、プラスチックなど。

3-2 海洋生物地球化学の EOVs

タウンズビルで開催された専門家会合では、さらにこれらの諸課題に対する海洋生物地球化学の EOVs の候補として、表 2 に示す 9 つの観測項目を選択した。選択するに当たっては、まず 6 つのサブ課題それぞれについて必要な観測項目をリストアップし、次にそれらの中から多くの課題に必要とされる観測項目を選んだ。そして最後に、観測の実行可能性を加味して 9 つの項目に絞り込んだ。

3-1 の課題との対応や選択方法の詳細については、“Report. First Technical Experts Workshop of the GOOS Biogeochemistry”を参照願いたい。これらの EOVs 候補については、Ocean Sciences Meeting 2014 のタウンホールミーティングなどを通じて海洋観測コミュニティーから広く意見を募集している。上記のレポートのほか、Webinar の録画版で、IOCCP 科学推進グループ議長の T. Tanhua 氏から、生物地球化学パネルの EOVs について説明を聞くことができる(http://www.ioccp.org/)。

2015 年 4 月に仙台で OOPC 会合と並行して開催された IOCCP 科学推進グループ／GOOS 生物地球化学パネル会合では、これらの EOVs 候補の観測技術や品質管理とデータフローの成熟度について、情報を共有し議論した。今後、海洋の観測・技術開発・モデリングなどの関

©石井雅男・須賀利雄・千葉早苗 2015

係者の意見を聴きながら、EOVs 観測についてさらに議論を深め、さまざまな観測プラットフォームによるさまざまな時間・空間スケールの多元的な EOVs 観測をはたらきかけてゆく。

表 2　海洋生物地球化学の必須海洋変数(EOVs)候補

(1)	溶存酸素濃度	
(2)	栄養塩濃度	（硝酸塩・亜硝酸塩、アンモニア、リン酸塩、ケイ酸）
(3)	炭酸系パラメーター	（全炭酸濃度、全アルカリ度、pH、二酸化炭素分圧）
(4)	トランジエントトレーサー	（クロロフルオロカーボン類、六フッ化硫黄など）
(5)	懸濁粒子	（懸濁態有機炭素・無機炭素）
(6)	沈降粒子	（沈降粒子態有機炭素・無機炭素）
(7)	一酸化二窒素	
(8)	安定炭素同位体比	
(9)	溶存有機物	（溶存態有機炭素・有機窒素・有機リン）

4、海洋生物・生態系 EOVs

3-1 で述べたように、2013 年にオーストラリア・タウンズビルで開催された専門家ワークショップにおいて、海洋生物・生態系の EOVs を設置するにあたり、基本となる考え方について議論がなされた（UNESCO IOC, 2014）。物理および生物地球化学の EOVs は海洋生態系にインパクトを与える「作用（あるいは）ストレス変数」であるのに対し、生物・生態系 EOVs はそれらインパクトの影響の度合いを示す「状態（state）変数」であり、同時に様々な海洋生態系サービスの量的質的変化の指標でもある。このような考えに基づき、特に人間社会にとって重要な海洋生態系サービスのうち、生物多様性と生物生産の変化を監視する EOVs の設置を最重点課題とする方針で合意を得た。しかし、同ワークショップは、GOOS における生物・生態系分野の始めての会合であったこともあり、EOVs の候補については議論が発散し、その具体的成果は、EOVs 案のリストアップ（表 3）と、その測定のためのパイロット観測プロジェクトとして機能し得る既存のプロジェクト候補について提案するに留まった。表 3 に示す EOVs 案に関しては、この時点では観測のフィジビリティや時空間的デザインに関して議論された訳ではなく、見直しが必須である。

表 3　海洋生物・生態系 (EOVs)候補と関連する生態系サービスの例

(1)	クロロフィル量	（生物生産）
(2)	サンゴ礁分布	（生物多様性）
(3)	マングローブ分布	（生物生産）
(4)	湿地帯／海草帯分布	（生物生産）
(5)	赤潮藻類	（その他）
(6)	動物プランクトン生物量	（生物生産）
(7)	大型脊椎動物分布	（生物多様性）

©石井雅男・須賀利雄・千葉早苗 2015

生物過程の変化とその海洋生態系サービスへの影響を明らかにするためには、バイオマスの変化といったバルク量の変化のみならず、地域性の高い生態系構造の質的変化まで監視する必要がある。そのような複雑性のため、生物・生態系観測に関しては、物理や生物地球化学観測のように全球あるいは広域レベルで展開し、特定の変数を標準的手法で一斉に測定することが現実的に困難である。よって、妥協案として EOVs の観測には次の三通りのアプローチが考えられている。

1) 準全球規模で観測ネットワークを有する既存のプロジェクトを GOOS のパイロットプロジェクトとする。例：国際連続プランクトン採集器観測ネットワーク（Global Alliance of Continuous Plankton Recorder Survey: GACS) (Edwards et al., 2014)。
2) 地域レベルの長期モニタリングプロジェクト（例：CalCOFI 等）間で全球的にネットワークを形成することにより、EOVs の変動を全球比較する。
3) 必ずしも全球をカバーする訳ではなく、生物多様性のホットスポットや脆弱性の高い生態系の保全を目的にしたモニタリング。２と同様既存の観測プロジェクト間のネットワーク化により実施する。例：サンゴ礁観測ネットワークの構築。

2015 年後半よりパネルの活動が本格的になるとともに、上記アプローチの妥当性について議論し、重要性とフィジビリティを考慮した数個の EOVs の候補を絞っていく計画である。

参考文献

Edwards M, Helaouet P, Johns DG, Batten S, Beaugrand G, Chiba S, Head E, Hosie G, Richardson AJ, Takahashi K, Verheye HM, Ward P, Wootton M (2014): Global Marine Ecological Status Report: results from the global CPR survey 2013/2014. SAHFOS Technical Report. 10, 1−40.

GCOS (2010): Implementation Plan for the Global Observing System for Climate in Support of the UNFCCC (2010Updata), GCOS-138 (GOOS-184, GTOS-76, WMO-TD/No. 1523). (Available online at http://www.wmo.int/pages/prog/gcos/Publications/gcos-138.pdf）

Hall, J., Harrison, D.E. & Stammer, D., Eds. (2010): Proceedings of OceanObs'09: Sustained Ocean Observations and Information for Society, Venice, Italy, 21-25 September 2009, ESA Publication WPP-306. doi:10.5270/OceanObs09.

IFSOO-TT (2012): A Framework for Ocean Observing. By the Task Team for an Integrated Framework for Sustained Ocean Observing, UNESCO 2012, IOC/INF-1284, doi: 10.5270/OceanObs09-FOO. (Available online at http://www.oceanobs09.net/foo/)

Koblinsky, C. J., and N. R. Smith, Eds. (2001): Observing the Ocean in the 21st Century, GODAE Project Office and Bureau of Meteorology, Melbourne, 604pp.

UNESCO IOC (2014):.Report of the First Workshop of Technical Experts for the Glogal Ocean Observing System (GOOS) Biology and Ecosystem Panes: Identifying Ecosystem Essential Ocean Variables (EOVs). GOOS Reporrt No. 207, 1−87.

©石井雅男・須賀利雄・千葉早苗 2015

データの公開と国際交換

○鈴木 亨（一般財団法人日本水路協会海洋情報研究センター）、
道田 豊（東京大学大気海洋研究所国際連携研究センター）

1、はじめに

海洋観測データといえば、通常は観測値に日時や緯度経度などの時空間情報を付加したものを指す。一方、観測手法や観測機器の多様化に伴って、それらに付随する様々な属性情報が、データの精度や品質管理により密接に関連するようになってきた。その結果、観測者あるいは観測機関の間でのデータ交換やデータ統合のために、観測値と同時に属性情報も共有・公開する重要性が高まってきた。そこで本章では、海洋観測船で実施される様々な観測で得られた海洋観測データを国際的、また、異分野間で共有・公開する仕組みについて述べる。本章で記述するデータとは観測値ならびに属性情報を含む。以降で特に区別する場合には前者を観測データ、後者をメタデータ（データのデータ）と表記することにする。なお、生物や底質などのサンプルも広義に解すれば観測データに含まれるであろうが、本章で取り扱うデータは数値化もしくは容易に複製が可能なものを対象とする。

2、データ報告の重要性

学術調査研究におけるデータの重要性については論を待たない。理学データネットワーク推進ワーキンググループ(2004)では「地球物理学が地球とその周辺空間において 46 億年におよぶ進化の過程で起こる予測困難で厳密な意味では再現しない現象の集積を研究対象とすることから、出来るだけ多くの点での連続観測が必要であり、また予期しない現象も記録していることから原則としてすべて保存されなければならず、また可能な限りのデータを収集保存して人類共通の財産として残すことが極めて重要である」と述べている。海の誕生までにはさらに数億年ほど待たなければならないが、ここで地球物理学を本編が扱う海洋科学に置き換えてもその趣旨は何ら変わらないだろう。そしてこれらの収集・保管されたデータは調査研究の継続性の観点からも次世代に引き継いでいかなければならない。UNESCO のもとに IOC が設置された翌年の 1961 年には IODE が構築されたことからも、海洋観測データの収集・保管および国際的な交換・共有の重要性は当時から世界共通の認識であったと言える。

3、データ報告および国際交換の概要

観測船（ここでは研究船、練習船、測量船、探査船、篤志船なども含む）で実施される様々な海洋観測による成果は、観測船の所属機関または主席研究員（以降、データ取得者）によって取りまとめられ、航海概要報告を経て航海報告書として刊行される。即時性が求められる観測データについては、それに先んじて報告される場合もある。観測データの記録も古くは目視での数値化や早見表などからの計算結果を原簿や表に記載する方法であった。近年では多様な観測機器の開発および観測領域の拡大ならびに精密化によって大容量のデジタルデータが直接出力されるようになり、それらは光磁気ディスクやフラッシュメモリーなどの大容量記録媒体に収録される。さらに通信ネットワークの発達によって即時配信や常時接続を

©鈴木亨・道田豊 2015

提供する体制がデータ取得者側で整備され、航海報告書そのものも PDF などの電子文書フォーマットで出力されるようになってきた。

このようにデータ取得者によるデータ報告および公開が一般的になりつつある現状にあっても、UNESCO/IOC のプログラムである IODE のもとで IOC 加盟国に設立された国立海洋データセンターが担う、国内機関からデータを収集・保管しデータベースに登録して統一フォーマットで配信するという使命が色あせることはない。我が国の国立海洋データセンターは 1965 年に海上保安庁水路部（現 海洋情報部）内に設置された日本海洋資料センターを前身とする現在の日本海洋データセンターである。国内の観測調査研究機関から収集したデータを統一フォーマットに変換してオンラインデータベース J-DOSS に登録するとともに、海洋に関する世界データセンターを持つ米国環境情報センター（旧 米国海洋データセンター）にも定期的に提供している。これらは World Ocean Database (以降、WOD)に収録されて世界中に頒布され、さらにこれから派生した高品質データベースの基盤にもなっている。また、日本海洋データセンターでは IODE が WOD プロジェクトを勧告する前から WOD 刊行元である米国環境情報センターに対してデータを提供してきている。現在 WOD にデータを提供している 96 カ国のうち、国別の観測点数の割合は日本が約 11%を占め、米国の 40%に次いで第二位となっている。また、国内機関から収集したデータの長期保管もまた国立海洋データセンターの重要な使命の一つである。これは主席研究員の異動・離職、あるいはプロジェクト完了後に継続的なウェブサイトやオンラインデータベースの運用が予算上困難な場合などに伴うデータの散逸を防止するためにも欠かせない。保管にあたっては、特に我が国の場合は自然災害による消失も念頭に置かなければならないだろう。2011 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災による被害はまだ記憶に新しいところである。したがって貴重かつ復元不可能なデータのバックアップという観点からも、報告済みもしくは公開可能なデータの日本海洋データセンターへの提供を推奨するものである。日本海洋データセンターでは原則として任意のフォーマットまたは収録媒体での受領が可能である。また上述した理由から観測データのみならず航海報告書や付属情報などのメタデータも含めたデータ供出が求められている。

一方で、国際共同プロジェクトのデータ管理部門もしくは担当機関がプロジェクト完了後も引き続きデータを収集・保管している場合がある。CDIAC は海洋中および表層における二酸化炭素および関連物質の、CCHDO は WOCE/CLIVAR の CTD と海洋中二酸化炭素および関連物質の、いずれも全球を対象とした海洋各層または連続観測データを収集・保管し配信を行っている。海洋生物調査プロジェクトとして発足した OBIS は、現在 IOC/IODE のプロジェクトとして引き続き海洋生物の多様性や分布、生息数を記録した大規模データベースを維持運用している。IODE を構成する国立海洋データセンターが項目を限定せずにデータを収集しているのに対し、これらのデータセンターは特定の観測項目に関するデータ収集に特化しているのが特徴であり、専門データセンターとも呼ぶべき組織である。OBIS は IOC/IODE のプロジェクトとして取り込まれたことから、各国で運用する国立中継点もしくは地域中継点は、国立海洋データセンターと並んで IODE を構成する組織である ADU として登録されることが推奨されている。我が国では 2015 年 1 月に地域中継点である JAMSTEC が ADU として登録された。IODE では上述の専門データセンターとも情報交換ならびにデータ共有を実施しているが、データベースの運用上で登録・配信に時間差が生じることもある。そのため、専門データセンターが取り扱う観測項目を含むデータについては、各々の専門データセンター

©鈴木亨・道田豊 2015

に対するデータ提出も推奨したい。なお IODE は ICSU の下で運用されている WDS に対してネットワークメンバーとして参画しており、海洋に関する世界データセンターは前述した米国の他に中国とロシアの各国立海洋データセンター内にあり、またベルギーのフランダース海洋研究所およびカナダ海洋ネットワークも正規メンバーとして WDS に加入している。

4、国内海洋調査計画と航海概要報告の登録および検索

上述した航海報告書が刊行されるまでの補足情報として、国内海洋調査計画および航海概要報告の提出が推奨されている。

国内海洋調査計画は、海洋調査から得られる海洋の諸データの有効活用を図ることを目的として、国内のどの海洋調査実施機関が、いつ、どこで、どのような海洋調査を実施する予定か、それについての情報である。海上保安庁海洋情報部が運用するウェブサイト「海洋情報クリアリングハウス（マリンページ）」の「海洋調査計画の登録」から登録ができ、またマリンページからは登録された海洋調査計画の検索・表示ができる。詳細は http://www.mich.go.jp/ をご参照いただきたい。

航海概要報告は、海洋データ交換を迅速・確実に行い、かつ調査終了後のデータ公開までの空白を埋めるため、どの海洋調査実施機関が、いつ、どこで、どのような海洋調査を実施したか、また、得られたデータの所在等に関する概要を、国際的に統一された書式で海洋調査機関から報告された情報である。上述の国内海洋調査計画と対をなすものであるが、計画と実行で差異が生じうることもあるので、航海概要報告はより重要なメタデータである。日本海洋データセンターのウェブサイトにある「海洋情報・刊行物」メニューから登録および検索が可能であり、詳細は http://www.jodc.go.jp/jodcweb/aboutInfo_j.html をご参照いただきたい。

5、データ交換のための標準化に関する国際動向

上述したように日本海洋データセンターは国内機関から収集したデータを定期的に米国環境情報センターに提供しており、それらは WOD に収録されているが、国外データについては逆に WOD から抽出して J-DOSS に登録し利用者に提供している。さらに近年のデータ交換は海洋分野内にとどまらず海上気象分野との間でも行われるようになってきた。実際に IOC は WMO と共同で 1999 年に JCOMM を立ち上げ、両分野間での観測データおよびデータ管理の標準化や調整、技術・能力開発を推進している。これらの分野のみならず異分野間でのデータ交換・共有を迅速に実施するためには標準化されたデータ処理手法やフォーマット、各種コードなどが必要である。この目的のために、 IODE および JCOMM によるデータ管理実践に関する合同専門家チームの下に結成された海洋データ標準化に関する特別チームが、国際的な海洋データ交換のための標準化に関する提案を受理して審査し、公表している。本稿執筆時までに国コード、日付時刻の表記、データ品質フラグの枠組みの三件が審査を経て IOC マニュアル＆ガイド 54 シリーズとして刊行されている。データ報告時に国内外機関とのデータ交換・共有や他分野間での相互利用、および利用者への便宜という観点からご一考いただければ幸いである。

5-1. 国コード

©鈴木亨・道田豊 2015

国コードとして推奨されているのは ISO 3166-1 および 3166-3 である(IOC, 2010)。このうち ISO 3166-1 alpha-2 および alpha-3 で日本は JP および JPN と定義されており、前者は一部の例外を除いてインターネットでの国別コードトップレベルドメインとして、後者はオリンピックやサッカーなどのスポーツ中継で表示される国名としてお馴染みである。

5-2. 日付時刻の表記

日付時刻表記については ISO 8601:2004 が推奨されていて、例えば日付の表記は YYYYMMDD または YYYY-MM-DD であり、時刻は hhmmss または hh:mm:ss（ここで hh は 24 時間表記の時、mm は分、ss は秒）であるため日本人には馴染みやすい。その他の表記例は IOC (2011)に詳しいが、データ交換で問題になるのは時間帯が明示されていない場合である。日本の領海または近海であれば通常は日本標準時で問題ないが、外洋航海では世界標準時または船内時が混在して記録されている場合がある。特に生物関連の観測では昼夜の区別が重要になることから船内時が多く採用されているようであるが、時間帯が記載されているとは限らず、 JST もしくは GMT への変換や統一が困難であるケースも少なくない。したがって観測の種類に関わらず使用した時間帯の明示をお願いしたい。

5-3. データ品質フラグの枠組み

近年の多様な観測機器の開発に伴い、観測範囲や精度は向上の一途にあるが、測器の不調や観測エラーによる不良データの混入はどうしても避けられない。このような不良データの品質管理は、実際に観測を実施したデータ取得者による判定が最も信頼性が高いと考えられる。不良データが事前に取り除かれて報告されていれば、データセンターや利用者らによる品質管理処理の過程で異常値が検出された場合、少なくともそれが測器の不調や観測エラーに起因するものではないと判断できる。あるいは、不良データフラグが観測データに付加されているか、あるいはメタデータとして合わせて報告されていれば、それは利用者にとって極めて有用な情報である。

そのうえで検出された異常値には不審データフラグを付加することで、データ交換あるいは異分野間での共有・公開時に使用上の注意を促すことができる。故意かどうかに関わらず削除したデータの復旧は不可もしくは困難が伴う。したがって、たとえ不審なデータであってもそれが予期しない現象を記録している可能性が否定できない場合は、不審データフラグを付加してデータは残すべきであろう。

また、過去データの蓄積が少ない、あるいはメタデータの不足などにより判定が困難な場合には未確認フラグを付加する状況も考えられる。

さらに表形式や項目の位置が固定のフォーマットで観測データを収録する場合には整合性をとるために欠測値および欠測フラグを記載することになるが、欠測値以外に欠測フラグを付加したり、もしくはその逆であったりすると利用者の混乱を招き様々な処理を誤る原因になりやすい。あわせて欠測値の定義もメタデータとして明示する必要である。欠測値の定義は通常データフォーマット毎に異なるが、例えば WHP-exchange bottle data format (Swift and Diggs, 2008)では-999 が欠測値として定義されている。しかしながらデータファイル作成やフォーマット変換の過程で変質したと思われる−99.9、 −9.99 といった値や、データファイル作

©鈴木亨・道田豊 2015

成者の誤解によると思われる 999、 99.9、 9.99 あるいは 0 や非数値も見受けられる。この場合でも欠測フラグが事前に付与されていれば判断の一助となるが、そうでない場合は不審データとして取り残されてしまい、データセットの品質に関する信頼度を削ぎ、利用意欲の低下を招く一因となる。同じ理由から、−888 や−777 といった欠測以外の特別な意味を持つ識別子（マジックナンバー）も避けるべきである。

品質フラグを含む観測データのフォーマットは数多く存在する。例えば各層観測データに関して CDIAC や CCHDO で使用されている WHP-exchange bottle data format は、観測深度における採水ボトルおよび各観測項目に対してそれぞれ九段階のフラグが定義されており、これはデータ取得者により記載されるものである。一方、特に年代の古い観測データは品質管理されずに報告されている場合も多く、したがってデータセンターが品質管理処理を実施してフラグを付加しており、例えば WOD では観測点、観測深度、観測値に対してそれぞれ十段階のフラグが定義されている。また J-DOSS の FETI フォーマットでは、ヘッダー行について測点情報エラーフラグおよびデータレコードエラー有無フラグが、データレコードについてデータ精度フラグおよびデータ加工フラグが定義されている。他にもフォーマット毎に品質フラグが定義されているが、いずれもフラグ値とその意味がそれぞれ異なっている。なぜなら一方はデータ取得者によって観測状況などに応じて付加されるのに対し、他方はデータセンターによる品質管理の結果やデータベース構築者によるデータ処理プロセスの結果もしくはそれらの組み合わせに応じて付加されるためである。

そこで標準化のための審査を経た品質管理フラグの枠組みでは階層の概念を導入し、最上位階層は「1: 良」「2: 未確認または判定不能・困難」「3: 不審」「4: 不良」「9: 欠測」のみとし、第二階層（もしくはそれ以下の階層）においてデータ処理や品質管理処理などの詳細や結果を記述するように設計している(IOC, 2013)。第一階層に簡略化したフラグを採用することで他分野とのデータ交換を促進する狙いもある。この枠組みを採用したフォーマットはまだ存在しないが、Ocean Data View のフラグは第一階層から欠測を除く四種類と同じであり（ただしフラグ値は異なる）、14 種類の既存フォーマットのデータを読み込むと各々のフォーマットで定義されたフラグはこの四種類に変換される (Schlitzer, 2015)。現状として既存フォーマットを採用してデータを報告する場合にはそのフォーマットで定義されているフラグを用い、新たにフォーマットを策定する場合はこの品質フラグの枠組みの、少なくとも最上位階層については考慮していただけるとデータ交換にあたって互換性が向上する。

5-4. 船舶識別コードと航海番号

船舶識別コードと航海番号の付与について、本章執筆時点では標準化に関する提案は出されていないが、事実上の標準としていくつかのデータセンターで採用されているコードが存在する。データ管理の観点からも、データは観測船の航海毎もしくは区間毎にまとめられていた方が扱いやすいため、船舶識別コードならびに航海を一意に特定するための航海番号が必要となる。その一つがデータ取得者によって付与される航海名（航海次数）である。例えば気象庁凌風丸 2014 年 9 月 23 日から 10 月 3 日までの航海には RF14-08（ここで RF は気象庁による船舶識別コード、14-08 は 2014 年の第 8 次航海であることを表す）が付与されている。

©鈴木亨・道田豊 2015

船舶識別コードはデータセンター毎に維持管理されているが、日本海洋データセンターでは観測船の無線局の国際呼出符号（コールサイン）で識別している。米国環境情報センターではコールサインの他に、NODC（旧 米国海洋データセンター）コード（二桁の国コード＋二桁の英数字）と WOD コード（三桁以上の数字）も維持管理している（http://www.nodc.noaa.gov/General/NODC-Archive/platformlist.txt を参照）。このうち NODC コードは現在は ICES 船舶識別コードと同期するようになっており、これを事実上標準の船舶識別コードとして用いているデータセンターが多い。新造船や代替船によるデータの提出、あるいは過去に存在して未割当な観測船のデータが発掘されたときなどは ICES データセンターに申請すると国別に一意の船舶識別コードが割り当てられるようになっており、即座に NODC コードと同期して新たな WOD コードも割り当てられる。本章執筆時点で日本の国コード(49)に割り当てられている船舶数は 855 となっており、例えば気象庁凌風丸の場合、船舶（コールサイン）毎に三種類の NODC コード（古い順に 49UX、 49RY、 49UP）が割り当てられている。これは、船舶名は同じでもコールサインのみならず観測機器などの装備品も異なるのだからそれぞれに割り当てるべきとの方針に基づくものと推察される。しかし代船であれば同時に存在しえないのだから一つのコードで識別できる、変更の度に既存データベースの船舶識別コードや航海番号を更新するのは面倒かつ混乱の元となる、このままではいずれコードが枯渇する国が出る、といった意見も出されている。実際に各データセンターの方針の違いによって最新の NODC コードが採用されていない場合もあり、利用するデータベースによっては NODC コードをキーとしたデータ検索には注意が必要である。さらに NODC コードで採用されている国コードは前述した ISO 8601:2004 ではなく、米国環境情報センター独自のコードであるので、この点にも留意されたい。

船舶毎に航海を一意に定義する航海番号として、CCHDO や CDIAC が採用する EXPOCODE は 12 桁の英数字（NODC コード＋出港日の年月日（YYYYMMDD: ここで YYYY は西暦年、MM は月、DD は日を表す））で構成されている(Swift and Diggs, 2008)。例えば前述した気象庁凌風丸の航海の EXCPOCODE は 49UP20140923 となる。出港日を航海概要報告あるいは航海報告書から引用すれば EXPOCODE は自動的に導かれるが、メタデータがなく出港日も不明な航海の場合は便宜的にその航海で最初に観測を実施した日に代える場合もある。いずれ互換性および継続性を維持するためにもデータ取得者が付与する航海名（航海次数）を併記しておくのが望ましい。

CCHDO と CDIAC では各層観測データを前述の WHP-exchange bottle data format で管理しており、したがって海洋中二酸化炭素および関連物質を含む各層観測データに関してはこれが事実上の標準フォーマットと言える。しかしながら報告されたデータファイルによっては規定外のラベルが用いられていたり（例えば全炭酸の規定値は TCARBN で TIC と DIC も容認されているが TCO2 も混在している）、航海毎に観測項目の並び順が異なっていたりするため、複数のファイルを同時に利用する際にはそれなりの手間を要する。また WHP-exchange bottle data format は CSV 形式であるが故にファイル作成時には Microsoft Excel が用いられているようであるが、仮に EXPOCODE が数字だけだと指数表示で保存されてしまい、また注釈行に読点が含まれているとその行全体が二重引用符で囲まれて（注釈行を示す行頭の#の前に二重引用符が付いて）保存されてしまうため既存プログラムやソフトウェアが注釈行と認識しなくなり、利用者を無用に悩ます元になるのでやはり留意されたい。

©鈴木亨・道田豊 2015

6、データポリシー

海洋観測データは原則としてデータ取得者が所属する機関に帰属し、そこで定めるデータポリシーに従って公開されるが、一般的には研究成果の取りまとめや論文執筆のために優先的に使用できる権利がデータ取得者に与えられる。この優先使用権の期間は機関毎に定められているはずであるが、データの種類によっては品質管理や補正処理などに要する時間が異なることもあって特に明示されていない場合が多く、そのことも「公共の機関で得られたデータは、原則として公開・共有されるべきとの意識が一般的に低く、データが取得集団の専有物であるかのように扱われている」 (理学データネットワーク推進ワーキンググループ、2004) と指摘される所以であろう。

国立海洋データセンターでは原則として IOC 海洋データ交換ポリシー(IOC, 2003)を遵守し、さらに日本海洋データセンターでは「データ等を使用した論文等成果物には『日本海洋データセンターの資料を使用した』旨を記し成果物 1 部を提出する」こと、「無断でデータ等を複製して第三者に提供しない」ことを利用者に要請している。さらに日本海洋データセンターは IODE を構成する主要な国立海洋データセンターとして IODE が勧告するプロジェクトを推進する立場から、前述した WOD プロジェクトをはじめ他のプロジェクトやネットワークに対しても国内から収集したデータを供出している。

7、データの引用

海洋観測の成果は通常観測データも含めて航海報告書として刊行され、さらにその観測データに基づいた学術的な成果は論文として学術雑誌等に掲載され、いずれどちらも他の論文等の引用文献と成りうる。しかしながら観測データの場合、航海報告書などが刊行されていればそれを引用文献として記載できるが、観測データそのものには引用文献として記載できる情報（タイトル、著者名、出版元など）が含まれていない場合が多い。また、WOD や J-DOSS などの大規模データベースに収録されている複数の観測データを利用した場合などは、それらだけを引用文献として載せるには困難なため、利用したデータに関する情報は謝辞等に記されることになり、この場合は研究業績の評価の指標の一つである被引用数には含まれない。IODE では、SCOR、 BODC、 MBLWHOI と合同で、こうした問題をデータ出版の在り方と合わせて議論を重ねてきた(Leadbetter et al., 2013)。

一方、海洋表層および海洋中二酸化炭素に関するデータ統合においては、それぞれ SOCAT および GLODAPv2 プロジェクトの成果として Earth System Science Data (ESSD)を通して公表されている。これらプロジェクトの成果についてのみ引用情報および DOI が付与されるだけでなく、プロジェクトで使用された基データについても CDIAC において航海毎に引用情報ならびに DOI が付与されて、他の成果物や技術資料などと共に公開されている。このように学術論文や大規模プロジェクトのみならず、観測航海毎のデータに対しても引用情報や DOI が付加されることによって被引用数が増加すれば、データ取得者やデータ管理者の正当な実績評価につながり、今後増えるであろう歴史的データのデジタル化やそれらを統合した大規模データベースの特定および論文等で引用する際には、ESSD のようなデータ出版誌の利用や観測データに対する DOI 付与の重要性は一層高まるものと考えられる。なおデータ引用に係る問題は海洋科学分野に限らないことから、Research Data Alliance (RDA)の作業部会でも議論

©鈴木亨・道田豊 2015

が行われているところである。

8、おわりに

本章では、海洋観測データならびに観測機器の詳細など各種属性情報（メタデータ）が国立海洋データセンターに提出されることにより、IODE プロジェクトやネットワークを通じて、国内外の海洋分野のみならず異分野間のデータ交換やデータの共有・公開も行われていることを述べてきた。この重要性は、これから得られるデータのみならず、過去の海洋観測に遡ってアナログ媒体に記録された観測データを復旧させ、さらに品質を評価するために必要なメタデータを追加するという作業に対しても当てはまるであろう。ともすれば後ろ向きとの印象をもたれるためか各種資源確保に困難が伴うものの、出来るだけ多くのデータを収集し保存するという観点からも極めて重要な作業であり、また当時に比べて格段に向上したデジタル化技術を用いれば、より高品質・高精度なデータに置き換えることが可能である。実際に IODE では GODAR プロジェクトを立ち上げ、一斉実施期間は終了したもののプロジェクト自体は IODE により再勧告され、その成果は WOD に集約されることになっている。

謝辞

本稿の執筆にあたり日本海洋データセンターから多くの貴重な意見および助言を賜りました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

IOC (2003): IOC Oceanographic Data Exchange Policy. Resolution XXII-6, IOC-XXII/3 Annex II, 7-9.

IOC (2010): Recommendation to adopt IOS 3166-1 and 3166-3 Country Codes as the Standard for Identifying Countries in Oceanographic Data Exchange. Ocean Data Standards, Vol. 1, IOC Manuals and Guides No.54, Vol.1, Paris, IOC of UNESCO, 15 pp.

IOC (2011): Recommendation to adopt ISO 8601:2004 as the Standard for the Representation of Dates and Times in Oceanographic Data Exchange. Ocean Data Standards, Vol.2, IOC Manual and Guides No.54, Vol.2, Paris, IOC of UNESCO, 17 pp.

IOC (2013): Recommendation for a Quality Flag Scheme for the Exchange of Oceanographic and Marine Meteorological Data. Ocean Data Standards, Vol.3, IOC Manual and Guides No.54, Vol.3, Paris, IOC of UNESCO, 12 pp.

Leadbetter, A., L. Raymond, C. Chandler, L. Pikula, P. Pissierssens, and E. Urban (2013): Ocean Data Publication Cookbook. IOC Manual and Guides No.64, Paris, IOC of UNESCO, 41 pp.

Schlitzer, R. (2015): Ocean Data View. http://odv.awi.de/

Swift, J. H. and S. C. Diggs (2008): Description of WHP-Exchange Format for CTD/Hydrographic Data. CLIVAR and Carbon Hydrographic Data Office, UCSD Scripps Institution of Oceanography, 19 pp.

理学データネットワーク推進ワーキンググループ(2004): 理学データベース構築促進とデータネットワーク体制の整備に向けて．第 17 期日本学術会議第 4 部会理学データネットワーク推進小委員会，182 pp. http://center.stelab.nagoya-u.ac.jp/rigakunet/rigakunet.html

©鈴木亨・道田豊 2015

略語集

ADU	Associate Data Unit 準データユニット
BODC	British Oceanographic Data Centre 英国海洋データセンター
CCHDO	CLIVAR and Carbon Hydrographic Data Office CLIVAR および二酸化炭素各層観測データセンター
CDIAC	Carbon Dioxide Information Analysis Center 二酸化炭素情報解析センター
CLIVAR	Climate and Ocean: Variability, Predictability, and Change 気候変動および予測可能性研究計画
CSV	Comma-Separated Values カンマで区切ったテキストデータまたはファイル
CTD	Conductivity, Temperature and Depth profiler 電気伝導度、水温および水深を観測する装置
DOI	Digital Object Identifier デジタルオブジェクト識別子
GLODAPv2	Global Ocean Data Analysis Project Version 2 第二期全球海洋データ解析プロジェクト
GMT	Greenwich Mean Time グリニッジ標準時
GODAR	Global Oceanographic Data Archeology and Rescue 世界海洋データの発掘および救済
ICES	International Council for Exploration of the Sea 海洋探査国際委員会
ICSU	International Council for Science 国際科学会議
IOC	Intergovernmental Oceanographic Commission of UNESCO ユネスコ政府間海洋学委員会
IODE	International Oceanographic Data and Information Exchange of IOC of UNESCO 国際海洋データ・情報交換プログラム
J-DOSS	JODC Data On-line Service System JODC データオンラインサービスシステム
JAMSTEC	Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology 国立研究開発法人海洋研究開発機構
JCOMM	Joint WMO-IOC Technical Commission for Oceanography and Marine Meteorology WMO-IOC 合同海洋・海上気象専門委員会
JODC	Japan Oceanographic Data Center 日本海洋データセンター

©鈴木亨・道田豊 2015

JST	Japan Standard Time 日本標準時
MBLWHOI	Marine Biological Laboratory, Woods Hole Oceanographic Institution ウッズホール海洋生物学研究所
NODC	National Oceanographic Data Center 国立海洋データセンター
OBIS	Ocean Biogeographic Information System 海洋生物地理情報システム
PDF	Portable Document Format 機種や環境に依存せずに体裁を保ったまま配布・交換・蓄積できる電子文書のためのフォーマット
SCOR	Scientific Committee on Oceanic Research 海洋研究科学委員会
SOCAT	Surface Ocean CO2 Atlas 海洋表層二酸化炭素アトラス
UNESCO	United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization 国際連合教育科学文化機関（ユネスコ）
WDS	World Data System 世界データシステム
WHP	WOCE Hydrographic Programme WOCE 海洋観測計画
WMO	World Meteorological Organization 世界気象機関
WOCE	World Ocean Circulation Experiment 世界海洋循環実験計画
WOD	World Ocean Database 世界海洋データベース

©鈴木亨・道田豊 2015

採水

○中野俊也（気象庁 地球環境･海洋部）、小畑 元（東京大学 大気海洋研究所）、
片山健一、小澤知史、松永浩志（株式会社マリン･ワーク･ジャパン）

海水の生物地球化学項目の測定に用いる試水は、採水器を用いて採水する。高品質のデータを取得するためには、観測項目によって最適な採水器による採水方法を選択する。採水器は、定期的に洗浄や部品交換等のメンテナンスを行う必要がある。

1、採水の概要

採水方法は、海域や観測項目によって異なり、それぞれに適した採水器を用いて行うことが高品質のデータを得るための基本である。外洋の観測では、1970 年代に登場した CTD（Conductivity Temperature Depth profiler）システムが一般的になるまでは、ナンセン採水器を使用していた。現在は CTD センサーを取り付けたフレームに多筒採水装置（現在、米国 Sea-Bird Electronics 社製のキャラセル、あるいは米国 General Oceanics 社製のインテリジェントロゼット採水装置が使用されている）をつけ、その周りに 1.2～30*l* のニスキン採水器等を 12～36 本放射状に取り付け、観測者が定めた所定の深度で採水を行う。一方、沿岸域における採水では、ニスキン採水器の他、バンドーン採水器や北原式（リゴーB 号）採水器等が使われている。

2、海面の採水（採水バケツ法）

海面水（風波等によって通常よく混合した表層 1～2 m 間の海水）の採水は、採水用バケツ（容量 5 L）を用いて船上から海面水を採水して行う採水バケツ法と、船底よりポンプで海水を汲み上げて行うインテイク法（8-1 参照）がある。

船上から採水バケツを用いて海面水を採水する方法は、次のように行う。採水時にはバケツの流出に十分注意し、海面水の水温によくなじむように、採水バケツで水を汲み上げそれを捨てることを 2～3 回繰り返してから採水する。停船中の観測では、採水数分前からバケツを水中に投入した後、汲み上げる。海水を汲み上げる際、機関・調理場その他の排水口の近くで行うと、放出した汚水が海水に混ざるおそれがあるので、船体及び人工物の影響を受けるような場所では採水しない。航走中は船首に近い所で、停船中は潮上（しおかみ：流れに向かった側）で、なるべく船首に近い所で採水することが望ましい。水温の測定や塩分測定用等の採水が終了したら、バケツに残った海水はすみやかに捨て、バケツは倒立しておく。これは、海水中にある種々の浮遊物（主に生物）がバケツの底に付着して繁殖することを避けるためである。

バケツ採水した後の水温の測定は、日陰で風のあたらない場所で温度計を入れ、よくかき回してから温度の定まるところ（時間にして 40 秒から 1 分くらい）を読み取る。汲み上げた水をそのまま放置しておくと水温が変化するので、汲み上げたらすぐに水温を測定する。静穏で日射が強く、ごく表層だけが高温の場合は、採水バケツを海中で数回上下して海水をかき混ぜるか、もしくは場所を変えるかして、水温を数回測定する。塩分や溶存酸素等の測定用の試水は、 水温を測定したバケツの水を採水し測定する。

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015

3、CTD－多層採水システムの採水

一般的な CTD－多層採水システムでは、米国 General Oceanics 社製あるいは Ocean Test Equipment 社製等のニスキンタイプ採水器（以下、ニスキン採水器）を用いる。ニスキン採水器は、硬質塩化ビニル製の円筒部分と蓋、蓋を閉じるためのスプリング、固定用ロッドからなり、容量は 1～30 L のものが市販されている。O リングをはめた両端の蓋はスプリング（クロージャースプリング）かラテックスチューブで結ばれている。両端の蓋の外側にナイロンのテグス（ランヤード）をつけ、そのランヤードを引っ張って蓋を開ける。構造も取り扱いも比較的単純であるが、水の交換性、密閉性はともに良く、現在最も広く使用されている（図 1）。使用するニスキン採水器は、観測項目に応じて、内部をコーティングしたものや、スプリングや O リングの材質を選択することで、ほとんどの化学成分用として使用することができる。使用する航海前には必ず蓋につけたランヤードの磨耗の点検と、蓋、水抜き弁（ペットコック）、空気抜き弁（エアーベント）のそれぞれの部分に密閉性を保つため使われている O リングの点検を行う。

また、転倒温度計/圧力計を装着することもできるので、ワイヤーに連装することも可能である。ワイヤーに取り付けた場合はメッセンジャーと呼ばれる金属性の重りをブッシュロッドにあて、蓋を開けるために引っ掛けていたテグスをはずして採水し、同時に転倒温度計/圧力計を 180 度回転させ採水時の水温と圧力を記録する。

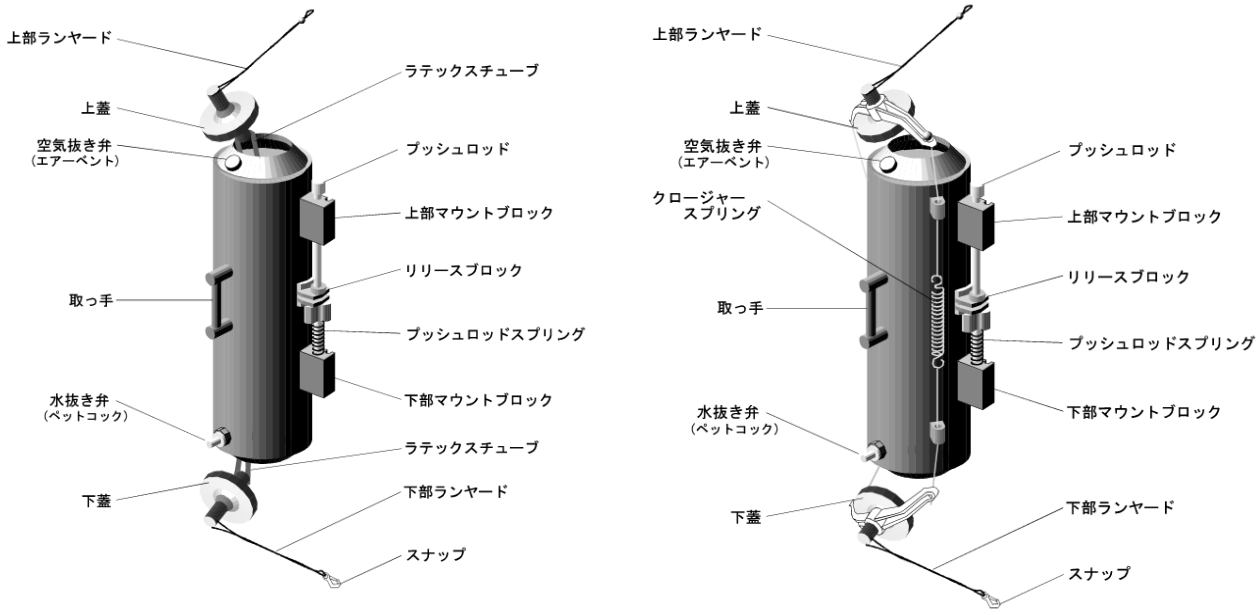


図 1 採水器の概観（左：ニスキン採水器、右：X 型ニスキン採水器；米国 General Oceanics 社製）

4、クリーン採水

海水中の金属元素の多くは濃度が極めて低い。このため、観測船でよく使われている金属についての観測を実施する場合は、細心の注意が必要である。特に鉄や亜鉛は、海水中では ppt レベルであり、外部から少量でも試料に混入すると、正しい分析をすることは不可能になる。例えば観測船自体が鉄そのものであるため、鉄は船上の至るところに存在している。亜

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015

鉛も観測機器に取り付ける電蝕を防ぐための犠牲電極として様々なところで使われており、採水時には格別な注意を必要とする元素である。採水方法としては、これまでワイヤーに採水器を取付けて行われてきたが、近年では CTD システムと組み合わせて行う方法が一般的である。

4-1　採水器

海水が直接接触する採水器から汚染を防ぐことは長年の課題であった。汚染を防ぐべく、様々な独自の採水器も開発されてきたが、最近では市販の採水器でもクリーンな採水は可能になってきた。例えば米国 General Oceanics 社製の GO-Flo 型採水器（図 2）、X 型ニスキン採水器（図 3）を使ってクリーンな採水は可能である。但し、採水口をテフロン製のものに変える、O リングをバイトン製のものに替えるなどの作業が必要となる。採水器の内部をテフロンコートすることにより、採水器からの汚染をさらに防ぐことも可能である。

採水器を使って汚染なく海水を採取するためには、採水器をあらかじめ洗浄しておく必要がある。界面活性剤で有機物を落とした後、0.1M 程度の濃度の塩酸で内部を満たし、金属元素を取り除く。酸が採水器内部に残っていると汚染の原因になるので、超純水で内部を良く洗った後、超純水で満たす。あるいは現場の海水に長時間浸けるなど、洗浄を行った方が良い。一度洗浄した採水器は、埃などが内部に付着しないように注意して保管する。

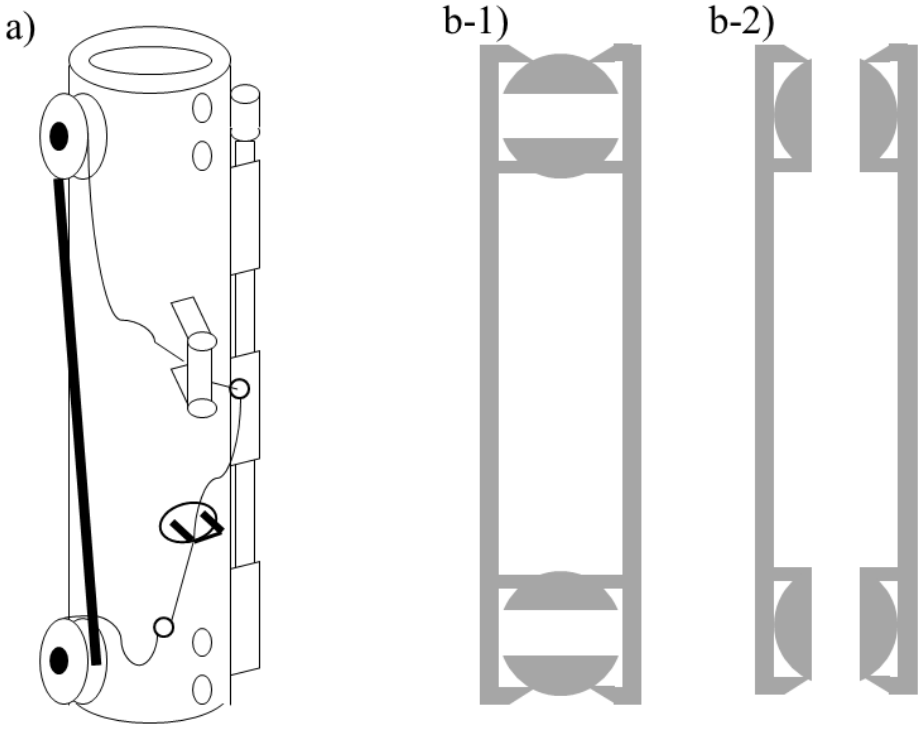


図 2 GO-Flo 型採水器（a：概観図、b-1：蓋を閉じた場合の断面図、b-2：蓋を開いた場合の断面図）

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015

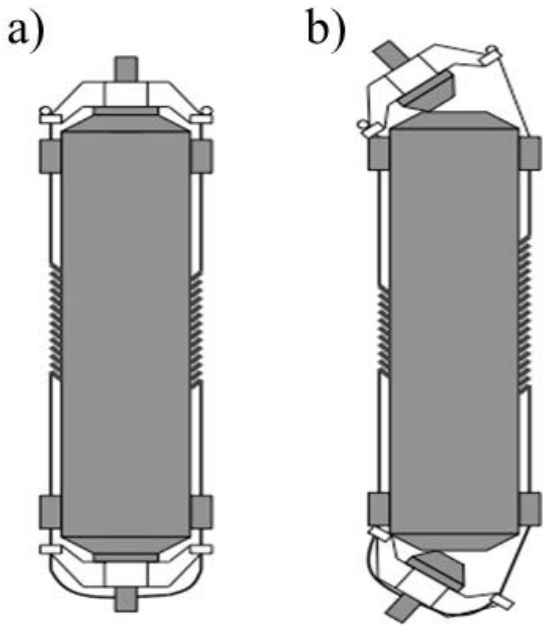


図 3 X 型ニスキン採水器（a：蓋を閉じた場合、b：蓋を開いた場合）

4-2　サンプリング

採水器を用いて採水を行う場合、採水器を吊り下げるワイヤーからの汚染も問題となる。ワイヤーに採水器を直付けしてサンプリングする場合、鋼製ワイヤーを用いると海水が汚染される可能性が生じる。また、ワイヤーにグリスが塗られていると、有機物が汚染する可能性も出てくる。この場合、ケブラーなどのポリアミド系樹脂のロープやチタンワイヤーを用いれば、汚染を防ぐことが可能である。ケブラーロープに直付けする方法は、長年、最も信頼できるクリーン採水法として採用されてきた。また、途中の滑車についてもグリスや鉄錆がワイヤーに付着する可能性がある。樹脂製の滑車を用いることにより、汚染を防ぐことが可能になる。採水器を吊り下げるため、錘をワイヤーの先に取り付けるが、この錘についても汚染のないように注意が必要である。錘と採水器の距離を十分に取り、錘の影響を避けることを考える必要がある。ステンレス製の錘やコーティングされた錘を用いれば、さらに汚染の可能性を減らすことができる。採水器を開閉するためのメッセンジャーについては、自作のテフロン製メッセンジャーなどが利用できれば良いが、テフロンコートされた市販のメッセンジャーも販売されており、利用することが可能である。

最近ではクリーン採水においても、CTD センサーと組み合わせて多層採水を行うことが一般的になりつつある。特に国際 GEOTRACES 計画（http://www.geotraces.org/）では多数の測点を設け、空間的に密な観測を行うことが求められている。多層採水システムを用いる場合もケーブルが汚染の大きな問題となる。鋼製のアーマードケーブルを用いると、汚染の可能性が出てくる。また、グリスも汚染の大きな原因となる。そこで、ベクトランなどポリアリレート系樹脂繊維を使ったアーマードケーブルが良く用いられている。日本の白鳳丸ではチタン製アーマードケーブルが長年使われており、クリーン採水の実績を持っていた。しか

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015

し、近年では入手が困難となったため、ベクトラン製アーマードケーブルが使用されるようになってきた。直付け採水の場合と同様に、途中の滑車からグリスや鉄錆がワイヤーに付着する可能性がある。樹脂製の滑車を用いて汚染を防ぐことを検討する必要がある。採水器を掛けるフレームに対しても汚染は注意が必要である。国際 GEOTRACES 計画においては、エポキシ塗装したアルミニウムフレームが用いられている（Sohrin and Bruland, 2011）。しかし、フレームに取り付けられた亜鉛の犠牲電極は海水を亜鉛で汚染することが知られており、取り外す必要がある。一方、オランダでは、犠牲電極を取付ける必要がないチタン製のフレームを独自に作製しているが（De Baar et al., 2008）、市販されていない。

国際 GEOTRACES におけるクリーン採水の詳しい方法については、Web 上にプロトコールが掲載されているので、こちら（2013 GEOTRACES Standards and Intercalibration Committee, 2014, http://www.geotraces.org/science/intercalibration）を参照されたい。

5、沿岸域における採水

沿岸域における採水には、バンドーン採水器や北原式（リゴーB 号）採水器等が使用されている（図 4 : 両採水器とも河川や湖沼等でも使用されている）。バンドーン採水器では、採水筒はプラスチック、蓋は半球型のゴムを使用しており、採水部には金属を使用していないので、水中の微量金属の分析、放射能、基礎生産量、バクテリアの測定、JIS K0094「工業用水・工場排水の試料採取方法」等の水質試験に広く用いられる。この採水器は、上下のゴム蓋を掛け金にセットして任意の深さまで降ろし、メッセンジャーの投下により掛け金を開放して蓋をする機構になっている。開口部が大きいため水の置換率が良く、複数の採水器をワイヤー等に連結して多層観測を行うこともできる。大容量採取できる二連式もある。一方、北原式（リゴーB 号）採水器では、採水筒は黄銅管に白ゴム張りして断熱効果を高めたものと透明なアクリル管を使用し内部を観察できるようにしたものと二種類がある。この採水器も、JIS K0094「工業用水・工場排水の試料採取方法」に指定され、上下水道の水質調査用にも規格化されている。

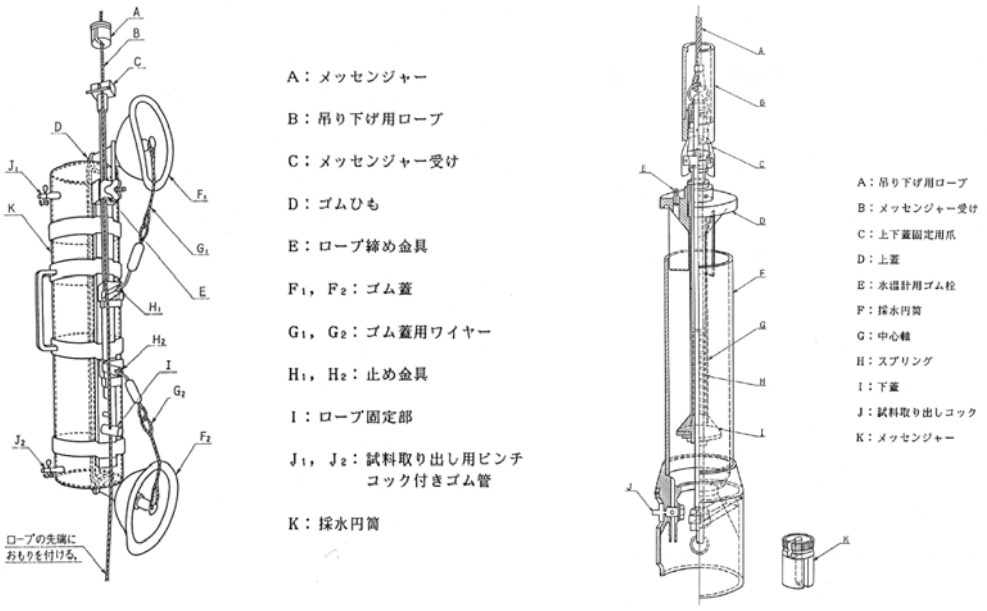


図 4 バンドーン採水器（左）と北原式（リゴーB 号）採水器の概観

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015

6、採水層と採水順序

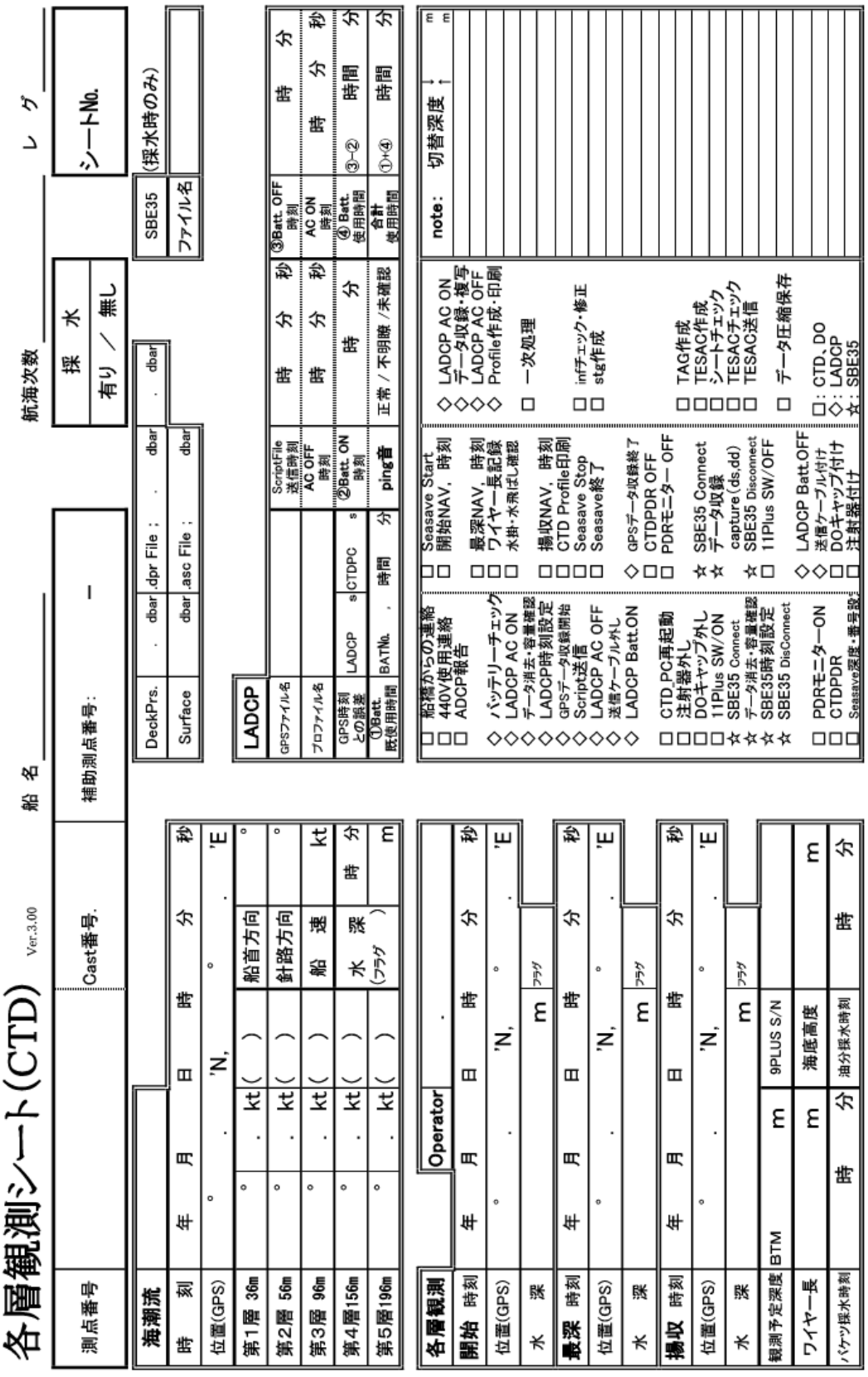
標準的な採水層は、0、10、20、30、50、75、100、125、150、200、250、300、400、500、600、700、800、900、1000、1250 m、それ以深では 250 m 間隔である。このような標準層採水は、ある深度での変化の監視を目的とする時系列観測で採用されてきた。しかし、標準層での採水を優先することで、深層での採水間隔がまばらになることで、極値に対する測定が不十分となったり、鉛直方向の変化傾向に対する評価が不適切となることがある。したがって、海域による極値や鉛直分布の違いと共に、採水器の本数やキャスト数を考慮し、観測目的に応じて採水層の間隔を変更する必要がある。なお、GO-SHIP 測線（Global Ocean Ship-Based Hydrographic Investigation Program；http://www.go-ship.org/RefSecs/goship_ref_secs.html）のような海盆スケールの長い測線においては、測線全体での鉛直分解能を改善する採水層の配置として、採水層を測点ごとに交互に配置する方法（staggered scheme）を採用することもある（Swift, 2010）。

採水している間に採水器の中の海水は気温の影響を受ける。また、採水すると採水器の上部には空気が入ってくるので空気との接触による影響もある。そのため、採水は温度変化や空気との接触の影響が大きい溶存気体（例えば、フロン類、溶存酸素、全炭酸等）を先に行い、順次変質しやすいものから採水していく。

なお、CTD キャスト毎に、観測時の情報（開始･最深層･終了時の位置、時刻、水深、ワイヤー長等）及び採水に関する情報（採水層深度、ボトル番号、採水項目、ミスファイヤーやリークの情報等）を専用の記録用シートに記載する。CTD 及び採水に関する記録用シートの例を表 1、2 に示す。

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015

表 1 CTD 観測シートの例



©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015 G201JP:001-019

表 2 採水シートの例

採水項目シート

航海番号 Scheme　　レグ　水深　　緯度　経度　　測点番号 substn

チェック	No.	採水層											No.#	B.F.
		ポンプ採水												
*	Bucket	Bucket											Bucket	0
	36												36	
	35												35	
	34												34	
	33												33	
	32												32	
	31												31	
	30												30	
	29												29	
	28												28	
	27												27	
	26												26	
	25												25	
	24												24	
	23												23	
	22												22	
	21												21	
	20												20	
	19												19	
	18												18	
	17												17	
	16												16	
	15												15	
	14												14	
	13												13	
	12												12	
	11												11	
	10												10	
	9												9	
	8												8	
	7												7	
	6												6	
	5												5	
	4												4	
	3												3	
	2												2	
	1												1	

備考

観測開始日　　月　　日

バケツ採水　　時　　分

0:バケツ採水
1:ボトル情報なし
2:問題なし
3:水漏れあり
4:正しくボトルが閉じず
5:報告なし
9:ボトルからの採水なし

作成者	確認（物理）	確認（ガス）	瓶並べ	並び確認	wet瓶

※採水順は**左の項目**から、複数瓶があるときは**番号の若い順**に採水する。

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015

謝辞

図 1 のニスキン採水器の概観はケーエンジニアリング株式会社 田中 豊氏、図 4 のバンドーン採水器の概観は株式会社離合社松本 昇氏より提供いただいた。ここに記して感謝申し上げる。

参考文献

2013 GEOTRACES Standards and Intercalibration Committee（2014）：Sampling and Sample-handling Protocols for GEOTRACES Cruises. http://www.geotraces.org/images/stories/documents/intercalibration/Cookbook.pdf

De Baar, H. J. W., K. R. Timmermans, P. Laan, H. H. De Porto, S. Ober, J. J. Blom, M. C. Bakker, J. Schilling, G. Sarthou, M. G. Smit, and M. Klunder （2008）：Titan: A new facility for ultraclean sampling of trace elements and isotopes in the deep oceans in the international GEOTRACES program. Marine Chemistry, **111**, 4-21.

Sohrin, Y. and K. W. Bruland （2011）：Global status of trace elements in the ocean. Trends in Analytical Chemistry, **30**, 1291 -1307.

Swift, J. H.（2010）：Reference-quality water sample data: Notes on acquisition, record keeping, and evaluation. IOCCP Report No.**14**, ICPO Pub. 134, 2010 ver.1

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015

A　参考

現在 CTD－多層採水システムで多くの機関で使用されている採水器（ニスキン採水器）、及び多筒採水装置（Sea-Bird Electronics 社製キャラセル）の保守管理について述べる。

A.1　採水器の保守管理（洗浄とメンテナンス）

観測前には使用するニスキン採水器の洗浄を行う。また、観測後は使用した全てのニスキン採水器を洗浄し、保管または次航海の準備を行う。

A.1-1　ニスキン採水器の洗浄方法

① 用意するもの

・中性洗剤（1999 年 7 月 13 日に公布された「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」（PRTR（Pollutant Release and Transfer Register）法、化学物質排出把握管理促進法）対象外のものを使用する。例えばエスクリーン WO-23（佐々木化学薬品株式会社）等。）
・プラスチック製ビーカー
・スポンジ
・バケツ

② 時間に余裕がある場合

1）エスクリーン WO-23 の 1%溶液をニスキン採水器に満たして、12 時間以上置く。
2）溶液を排水する。この時、ペットコック部を洗浄するため、ペットコックからも排水する。
3）ニスキン採水器の外側を、内側の洗浄に使用した洗剤溶液でスポンジ洗いした後、ニスキン採水器の内・外側を雑用清水で泡が切れるまで良くすすぐ。この時、ペットコック部を洗浄するため、ペットコックからも排水する（注 : 内側はスポンジ洗いしないこと）。

③ 時間に余裕がない場合

1）エスクリーン WO-23 の 1 %溶液を調整する。
2) ニスキン採水器の外側をスポンジ洗いする（注 : 内側はスポンジ洗いしないこと）。
3）エスクリーン WO-23 の 1 %溶液　約 1 L をニスキン採水器に入れ 10 回以上まんべんなくすすぐように振る。ペットコック部を洗浄するため、ペットコックからも排水する。
4）ニスキン採水器の内側の泡が切れるまで清水を用いて振り洗いを行う。ペットコック部を洗浄するため、ペットコックからも排水する。

④ ニスキン採水器の保管

次航海で使用しない場合や長期保管する場合は、ニスキン採水器の内壁を乾燥させて、埃が付着しないようにブルーシート等をかけて保管する。

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015

A.1-2　ニスキン採水器の観測準備

A.1-2-1　密閉性を確保のための張力の調整と確認

上下の蓋を閉じるため、ニスキン採水器では採水器内側にラテックスチューブやスプリング（クロージャースプリング）を通している。12 L のクロージャースプリング式のニスキン採水器では、クロージャースプリングの張力はバネ秤を用いて約 12 kg（±0.5 kg 目安とする）に調整する。一方、X 型ニスキン採水器では、外側にランヤードとクロージャースプリングを使用している。この場合の張力調整は、テグスの長さを変更して行う。12 L の X 型ニスキン採水器の張力も、バネ秤を使い約 12 kg（±0.5 kg 目安とする）に調整する。

A.1.2-2　O リングチェック

ニスキン採水器本体上下の O リングと上下コック（以下、上 : エアベント、下 : ペットコック）に使用している O リングについて、傷や亀裂の有無を目視で確認し、異常があれば交換する。

A.1-2-3　リークチェック

①観測準備の段階でリークチェックを行うことにより、サンプルの品質を高めることができる。通常の観測時においても、リークチェックは必ず行い、記録を残す（Swift, 2010）。

ペットコック・エアベントが閉まっていることを確認して、満水にする。まずこの状態でリークの有無を確認する。

②ペットコックを押し込む、この時、

1）ペットコックからリークするようであれば、まずクロージャースプリングの張力を確認し、問題なければエアベントの O リング、上蓋の O リングを順に交換する。各 O リングの交換後もリークするようであれば、本体（特にマウントブロック取り付け部）で空気が漏れる音がしないかを確認する。漏れる音がするものについては本体を交換する。

2）ペットコックの外側からリークするようであれば、ペットコック中央の O リングを交換する。

3）上記の 1）と 2）の作業を行っても状況が改善されない場合は、ペットコック本体を交換する。また、本体のペットコック取り付け口（以下、ペットコックブッシュ）について、傷や亀裂の有無を目視で確認し、異常があれば本体を交換、修理に出す。

③ ペットコックを引きエアベントを開ける。

1）ペットコックからリークするようであれば、ペットコックの内側の O リング 2 つを交換する。

2）ペットコックの外側からリークするようであれば、ペットコックブッシュの内側に傷が無いこと確認し、無ければペットコックの O リングを 2 つとも交換する。

3）下蓋からリークするようであれば、まずクロージャースプリングの張力を確認し、問題なければ下蓋の O リングを交換する。

上記のリークチェック作業を行ったが、リークが直らず、そのリークの原因（空気の浸入）

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015

の箇所を特定することが出来なかったものについては、使用を取りやめ他のニスキン採水器を使用すること。

A.1-2-4　上下蓋ランヤードの取り付け

ランヤードは使用するニスキン採水器の種類、キャラセルの種類によって仕様が異なるため必ず適したものを使用すること。採水器に使用するランヤードはナイロン製のものが多く使用されており、キャラセル用には 150 号（2 mm）が推奨である。

A.1-2-5　上下蓋ランヤードの調整

ニスキン採水器に取り付けたテグスが短すぎると、ファイアコマンドを送信してもニスキン採水器が閉口しない場合がある。そのため、事前にテグスの長さ調整を行う必要がある。

① ニスキン採水器を観測準備した状態（フックを外向きでかける（写真 A.1-2-1））にする。

② ①の状態で、下蓋を手で押さえて蓋が閉口しないことを確認する（写真 A.1-2-1）。

③ 上下蓋が閉口した状態で下蓋ランヤードにフックを掛けてテグスの張り具合を確認する（写真 A.1-2-2）。

写真 A.1-2.1　下蓋ランヤードの張り具合確認

写真 A.1-2-2　上蓋ランヤードの張り具合確認

参考文献

Swift, J.H. （2010）：Reference-quality water sample data: Notes on acquisition, record keeping, and evaluation. IOCCP Report No.**14**, ICPO Pub. 134, 2010 ver.1

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015

A.2　キャラセルの点検・整備

キャラセルは大別してトリガー部、筐体本体から成る。ここでは各部の整備方法について述べる。

①用意するもの
・六角レンチ（インチ）
・モンキーレンチ（小）
・マイナスドライバー
・プラスドライバー
・精密ドライバー
・ジャッキアップ用ネジ 3 本
・木槌
・エタノール（必要に応じて）
・キャラセル専用台座（脱落防止のため高さ 40 cm 以上の専用の台座があった方が良い）
・シリコングリス
・シリコンシーラント（必要に応じて）
・ふき取り用ワイパー（JK ワイパー、キムワイプ等）
・モリブデングリス
・ネジ緩み防止剤（ロックタイト 222 等）

A.2-1　キャラセルの解体・復旧方法

36 本掛けキャラセルの解体・復旧方法については 12 本掛け、24 本掛けと異なるので注意すること。筐体部の素材により、使用しているネジ類の素材が異なる部品があるため、6,800 m 仕様のキャラセルと、10,500 m 仕様のキャラセルの筐体部部品を混在しないように注意する。また、36 本掛け専用トリガーは側面に「36」と印字されており 12 本掛け、24 本掛けとは異なるので注意すること。

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015

A.2-2　ラッチアセンブリの取り外し方法

ここではトリガーが取付けられている箇所を総称してラッチアセンブリと称する。

① 12 本掛け、24 本掛け

1）上部中央にあるチタン製のネジ 3 本を外す。（6,800 m 仕様は 1/8 インチの六角レンチ、10,500 m 仕様はモンキーレンチ小を用いる。）

＜参考＞

・6,800 m 仕様：SUS 製六角穴付ボルト

・10,500 m 仕様：チタン製六角ボルト

写真 A.2-2-1　ラッチアセンブリ

2）ラッチアセンブリを筐体部から外す。

写真 A.2-2-2　筐体から外したところ

3）ドライバーを用いて、リテイナーディスクのチタン製ネジ 6 本を外す。筐体によってネジの頭のプラス・マイナスが異なるので注意すること。

・プラス：SUS

・マイナス：チタン

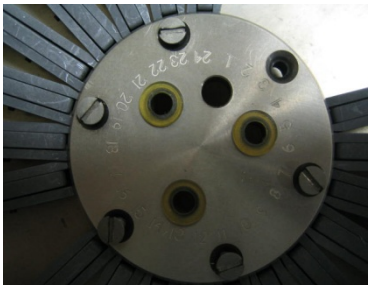


写真 A.2-2-3　リテイナーディスク部

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015　G201JP:001-019

4) リテイナーディスクを外す際、#1 のトリガーに目印をつける。

5) キャラセル上部の中央にあるリテイナーディスクを外す。硬くて取りにくいときは、下（裏）側から軽くたたくと取りやすくなる。

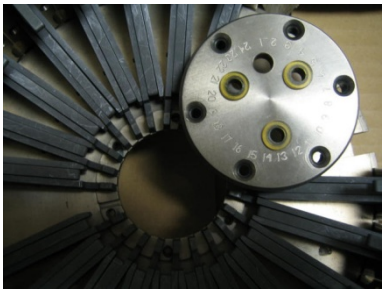


写真 A.2-2-4　リテイナーディスクを外したところ

6) #1 についているトリガーを外し、トリガーマウントディスクに#1 の目印をつける。該当するトリガーを取り外す。

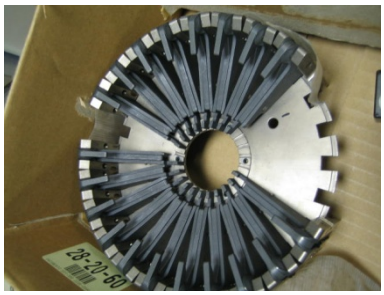


写真 A.2-2-5　トリガーをマウントディスクから取り外したところ

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015　G201JP:001-019

② 36 本掛け

1）5/32 インチの六角レンチを用いて、リテイナーディスクにある白いプラスチック製のネジ 3 本を外す（ついていないものもある）。

2）プラスドライバーを用いて、リテイナーディスクにあるチタン製のネジ 6 本を外す。

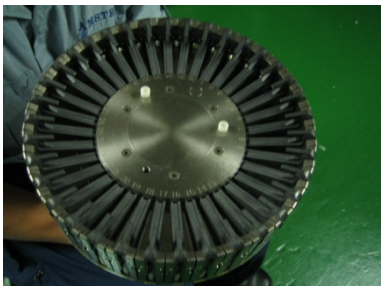


写真 A.2-2-6　36 本掛けキャラセル上部（中央の円板がリテイナーディスク）

3）1）で外したネジの穴に 3 本ジャッキアップネジを挿し、1/8 インチの六角レンチを用いて均等に締めていき、リテイナーディスクを持ち上げる。この際、ジャッキアップネジを均等に締めていかないと、ディスクが歪んでしまうので注意すること。

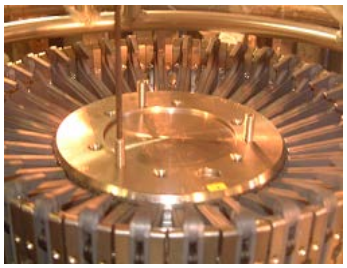


写真 A.2-2-7　ジャッキアップネジを挿し持ち上げているところ

4）持ち上がったら、まっすぐ上に向かって円板を取り外す。

5）トリガーをトリガーマウントディスクから取り外す。

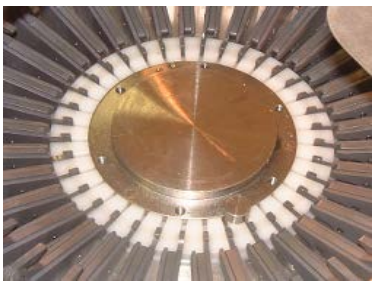


写真 A.2-2-8　リテイナーディスクを外したところ（トリガーマウントディスク）

A.2-3　ラッチアセンブリの復旧方法

① 12 本掛け、24 本掛け

1）トリガーをトリガーマウントディスクへ戻す。

2）このときトリガーマウントディスクにトリガー#1 と記してある位置を基準にしてトリガーをはめる。トリガーマウントディスクがしっかりとトリガーにはまっていることを確認する。

3）リテイナーディスクをトリガー#1 の位置を合わせてはめる。

4）ドライバーを用いて 6 本のチタン製ネジにモリブデングリスを少量塗布し均等に締め、ラッチアセンブリを完成させる。

5）ラッチアセンブリを筐体部へのせる。

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015

6）ラッチアセンブリを筐体部へネジ 3 本で固定する。このときネジには少量のモリブデングリスを塗付する。ネジを締める際は片締めにならないよう、均等に締める。6,800 m 仕様は 1/8 インチの六角レンチ、10,500 m 仕様はモンキーレンチ小を用いる。
7）トリガーが円滑に作動することを確認する。

② 36 本掛け
1）筐体部にあるトリガーマウントディスクにトリガーを取り付ける。
2）キャラセル上部の中央にリテイナーディスクをはめる。このときディスクが滑らかにはまるよう、トリガー位置を微調整する。それでもはまりにくい場合は木槌等で軽くたたき入れるとよい。
3）プラスドライバーと六角レンチを用いて、リテイナーディスクをチタン製のネジ 6 本で固定する。このときネジにはモリブデングリスを少量塗布する。ネジを締める時は片締めにならないよう、均等に締める。
4）再度、トリガーが円滑に作動することを確認する。

A.2-4　トリガー部の整備方法

ここではトリガーの整備方法について述べる。トリガー稼動部にはグリス等の油分がつかないよう注意すること。また、灰色の塗装は水中での抵抗を滑らかにする目的のもので、衝撃や摩擦で傷がついてはがれやすいため、取り扱いに注意すること。トリガーの詳細については、メーカーより発行されている図面と、トリガーの組立方法が記載されている資料を参照するとよい。また、トリガー部のネジは頭が潰れやすいため、必ず適したサイズの工具を準備する。

①トリガー部の洗浄

キャラセルを CTD フレームから取り外した後、一昼夜以上清水漬けして塩抜きを行う。時間のある場合はトリガーを外し、トリガー部と筐体部を分けて清水漬けを行うとよい。塩抜きの後、筐体部及びトリガーに異常の無いことを確認してから外した時と同じ要領で組み立て復旧する。

トリガー部に塩の固着が目立つ場合には、40℃程度のお湯で薄めた中性洗剤に浸して可動部を動かしながらよく洗う。泡が切れるまでよくすすぎ、その後清水漬けを行うとよい。

②トリガー部の目視確認

トリガーに以下のような症状が顕著に見られる場合はトリガー及び部品の交換を検討すること（写真 A.2-4-1）。
・トリガーの塗装が著しくはがれているもの
・トリガーフックが劣化しているもの
・トリガーサイドプレートが目視で確認できるほど歪んでいるもの
・アクチュエーターディスク裏側の孔食が著しいもの

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015

・トリガーピボットシャフト等、軸部の摩耗や歪曲しているもの
・トリガーレバーが著しく劣化しているもの

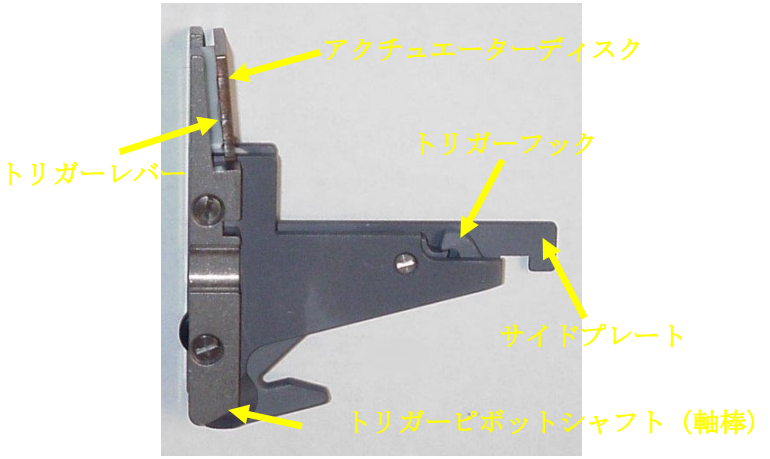


写真 A.2-4-1　トリガーの各部名称

トリガーを以下のようにトリガーフックが真下となるように立てて持ち（写真 A.2-4-2）、指で赤丸の白いレバー部分を矢印の方向へ押す（押し過ぎると折れるので注意）。この時、スムーズにトリガーフックが自由落下し、リリースすれば問題ない。落下しない、落下時に干渉するような手ごたえがある場合は、アクチュエーターディスクを固定するネジ 2 本を少し緩め、スムーズにリリースするように調整する。もしネジが緩んでいると感じられた場合は、ネジ緩み防止剤を塗布してからネジを締めるとよい。ただし、強く締めすぎると白いレバーが折れるので注意すること。

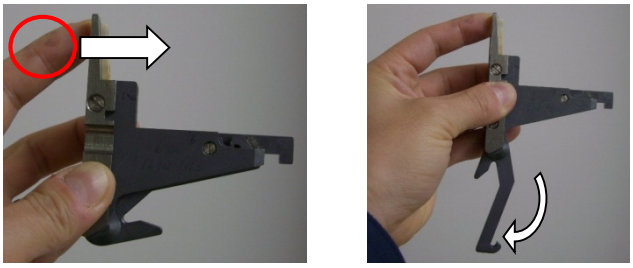


写真 A.2-4-2　トリガーの稼働確認

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015

A.2-5　キャラセル筐体部の点検及び整備方法

ここでは筐体部の点検及び整備方法について述べる。

① 筐体外部の目視点検

筐体部からラッチアセンブリを外す。

電磁石部分を目視確認し、電磁石を覆っているラバーの破れやはがれがないか確認する。さびが見られる場合は異常がないか特に注意して確認を行う。

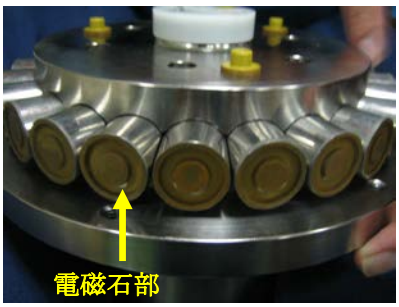


写真 A.2-5　電磁石部

もしラバーに大きな損傷が見られた場合はシリコングリスをごく薄く塗布し乾いて固化するまで放置する。なお、復帰後正常にトリガーがリリースされるか確認する。あまりにも損傷がひどく、使用することが困難であると判断した場合は業者修理を検討する。筐体全体にさびや塩の結晶があれば、可能な限り取り除く。

©中野俊也、小畑 元、片山健一、小澤知史、松永浩志 2015

This page left intentionally bank.

水温

○中野俊也（気象庁 地球環境･海洋部）

海水温度（水温）は、海水の状態方程式（Thermodynamic Equation of Seawater 2010：TEOS-10）において、圧力、塩分とともに海水の熱力学的な要素の最も基本的な状態量である。単位は 1990 年国際温度目盛（International Temperature Scale of 1990：ITS-90）によるセルシウス温度（t_{90}：単位は℃）を用いる。水温の測定には、定期的に検査を受けたガラス製温度計や電気式温度計が用いられる。

1、定義と単位

海水温度のことを通常略して水温と呼んでいる。水温は、海水の物理的性質のうち最も基本的なものの一つで、その分布は海洋の熱的構造を示すだけでなく、海水の力学的構造とも密接に結びついている。したがって、水温分布は、海況を示すと同時に、日々の天候や気候の形成にも多大な影響をもたらしている。水温は、海水の状態方程式（TEOS-10）においてITS-90 によるセルシウス温度（t_{90}：単位は℃）として用いられる。ITS-90 は、以前用いられてきた 1968 年国際実用温度目盛（International Practical Temperature Scale of 1968：IPTS-68）と比較すると、水の三重点の定義（273.16K、0.010℃）に変更はないが、大気圧下における水の沸点は 99.974℃となる（Rusby, 1991）。以前用いていたセルシウス温度（t_{68}：単位は℃）との関係は、海洋における水温の範囲（–2℃～40℃）においては 0.5×10^{-3} K 以下の精度で

$$t_{90} = 0.99976 \cdot t_{68} \qquad (1)$$

となる（Saunders, 1990）。水温の報告には ITS-90 を用い、t_{90} によるものであることを明示する。なお、古い状態方程式（International Equation of State of Seawater 1980：EOS-80)により海水の密度やポテンシャル温度、塩分等を計算する場合は、t_{68} に変換して用いる。

$$t_{68} = 1.00024 \cdot t_{90} \qquad (2)$$

2、温度計の検査

水温の測定に用いる温度計は、ガラス製温度計や電気式温度計を用いる。これまで、ガラス製温度計が、海面水温の測定やワイヤーに採水器を取り付けた観測で使用されていたが、現在は電気式温度計の使用がほとんどである（航走用水温塩分観測装置、XBT/XCTD、CTDの詳細については、「海洋観測ガイドライン」Vol.8 Chap.1～4 を参照）。

使用する温度計は、計量標準機関（日本では国立研究開発法人産業技術総合研究所軽量標準総合センター（National Metrology Institute of Japan：NMIJ）、米国ではアメリカ国立標準技術研究所（National Institute of Standards and Technology：NIST））の認定を受けた基準器と定期的に比較し、その目盛の差（器差）を検査されたものを用いなければならない。温度計の器差は、恒温槽（長時間一定温度に保つことができるような制御を施した容器）の中に基準

器と被検査温度計を同時に入れ、被検査温度計の示度から基準器の示度を差し引いたもので、水温を測定する際には、読み取り示度に器差を加減して水温値を求める（器差補正）。この検査は温度計の製造メーカーが行い、検査成績書に基づき器差補正を行う（気象測器の検定については、気象庁 HP（http://www.jma.go.jp/jma/kishou/shinsei/kentei/index.html）を参照）。

謝辞

参考文献

気象庁（1999）：第 4 章 水温･塩分の観測. 海洋観測指針 第 1 部, 13-30 の 5.

木津昭一（2015）：XBT/XCTD. 海洋観測ガイドライン., **8**, 2, G802JP1-13.

太田秀和（2015）：沿岸における CTD. 海洋観測ガイドライン., **8**, 4, G804JP.（準備中）

Rudby, R. L.,（1991）：The conversion of thermal reference values to the ITS-90. *J. Chem. Thermodynamics*, **23**, 1153-1161.

Saunders, P.（1990）：The International Temperature Scale of 1990, ITS-90. WOCE *Newsletter* **10**, IOS, Wormley, UK.

内田 裕（2015）：TSG. 海洋観測ガイドライン., **8**, 1, G801JP.（準備中）

内田 裕（2015）：外洋における CTD. 海洋観測ガイドライン., **8**, 1, G803JP1-11.

UNESCO（1981）：The Practical Salinity scale 1978 and the International Equation of State of Seawater 1980. UNESCO technical papers in marine science **36**, 25pp.

塩分

○河野　健（海洋研究開発機構）

海水の電気伝導度を用いた塩分の定義 PSS-78（Practical Salinity Scale 1978:　実用塩分）が長く利用されてきたが、2010 年に海水の状態方程式が改正され、新しい海水の状態方程式（Thermodynamic Equation of Seawater 2010 : TEOS-10）においては、Reference Composition Salinity（以後、標準組成塩分）が定義されるとともに、絶対塩分の推定式が示されている。しかし、標準組成塩分、絶対塩分とも現場で直接測定するものではなく、実用塩分から算出する。そこで本章では標準海水との電気伝導度比から実用塩分を測定し、それから標準組成塩分、絶対塩分を導出する方法について説明する。

1、実用塩分の定義、測定法、測定装置

実用塩分は、試水の標準海水に対する電気伝導度比から算出する。現在、もっとも精度良く測定した実績がある計測機器は、Guildline Instrumet Ltd. 製の AUTOSAL Model 8400B である。実用塩分の定義、定義溶液、標準海水、AUTOSAL（同社製の PORTASAL でも手順はほぼ同じ）による測定方法については、海洋観測指針（1999）の通りである（添付参照）。

２、測定方法に関する補足

２．１、標準海水

同じバッチ番号をもつ標準海水を複数本計測した場合、すべて同一の計測値が得られるとは限らない（以下、バッチ内のばらつき、という）。またあるバッチ番号をもつ標準海水を基準として、異なるバッチの標準海水を計測した場合、ラベルに記載された電気伝導度比とは異なる値が計測される場合もある（以下、計測値とラベル記載値の差をバッチオフセットという）。標準海水は 2000 年からガラスアンプルではなく、ショットボトルに入れられている。ショットボトルの場合であっても、品質（ここでは、バッチ内のばらつきとバッチオフセット）は、ガラスアンプルと同等である（劣るという証拠はない）。一般に、標準海水はなるべく新しいものを使用すべきであり、念のため、かつて使用したものと比較するべきである。尚、バッチ内のばらつきは概ね AUTOSAL の指示値の 2digit（実用塩分で１万分の４）程度、バッチオフセットは、近年では 5digit（実用塩分で千分の１）以下である（Kawano et al., 2006）。

２．２、採水ビン

容量が 250mL 程度で、テフロンライナー入りのスクリューキャップのビンも使いやすい。ゴム栓のビンでも、スクリューキャップのビンであっても使用前に保存性の確認実験をすることが望ましい。

２．３、読み取り装置

塩分計からの読み取り値（AUTOSAL の場合、装置背面の BCD アウトプットから出力）及び室温、恒温槽内水温を電磁的に記録するような装置を用いると効率が良い。例えば、目視による読み間違いや恣意的な判断を避けることができる。また、例えば、恒温槽水温の変化などもいち早く定量的に知ることができ、不調を察知することが可能となる。

２．４　サンプル導入法

サンプルを AUTOSAL（PORTASAL も同様）の電気伝導度セルに導入する際、標準では、エアポンプを用いる方式が採られている。しかし、エアポンプの代わりにペリスタポンプを使用することが可能で、専用のポンプも販売されている。ペリスタポンプの先に切り替え用のバルブ（４方ボールバルブなど）を取り付け、電気伝導度セルに導入する液体を、サンプル、標準海水、準標準海水と切り替えられるようなシステムとすると、準標準海水を逐一採水ビンに分取する必要もなくなり、また、標準海水測定時に導入部に取り付けるチューブを交換する必要もなくなるため、効率的な測定が可能となる。（Aoyama et al. 2002）

２．５、測定の不確かさの確認

測定結果の不確かさを確認するため、以下のような比較を行うべきである。

（１） 標準海水や準標準海水を定期的に計測し、その計測値を比較する。

（２） １本のニスキンボトルから複数の採水ビンに試水を採取し（replicate）、その計測値を比較する。

（３） 同じ深度から異なるニスキンボトルによって採取された海水(duplicate)を計測し、その計測値を比較する。

理想的にはこれらは全て同じ値を示すはずだが、現実にはそうはならない。もっとも理想的な状態で外洋の海水を計測した場合、（１）、（２）、（３）とも差の標準偏差が AUTOSAL の指示値の 1digit（実用塩分で１万分の２）程度になる。

３、絶対塩分の導出　（河野、2010）

標準組成塩分と試水中の溶存物が「標準組成」であったと仮定した場合の絶対塩分である。標準組成塩分を S_R、実用塩分を S_P とした場合、２＜S_P<４２の範囲では、

$$S_R\ (\mathrm{g/kg}) = (35.16504 / 35) \times S_P$$

という式でよく近似できる。そして、絶対塩分 S_A は、

$$S_A = S_R + \delta S_A$$

δS_A　：　試水が標準組成ではないことによって生じる誤差

と考えることができる。絶対塩分と標準組成塩分の差を生む主たる原因の一つがケイ酸塩濃度であるため、TEOS-10 では δS_A　をケイ酸塩濃度から見積もることになっている。ケイ酸

塩濃度を SiO_2（μmol/ kg）、緯度をλとすると、その式は、

・南緯 30 度以南
δS_A /(g /kg) = 7.4884×10^{-5} SiO_2 / (μmol/ kg)
・南緯 30 度以北の太平洋
δS_A /(g /kg) = 7.4884×10^{-5} (1 + 0.3622[λ/30º +1]) (SiO_2 / (μmol/ kg))
・南緯 30 度以北のインド洋
δS_A /(g /kg) = 7.4884×10^{-5} (1 + 0.3861[λ/30º +1]) (SiO_2 / (μmol/ kg))
・南緯 30 度以北の大西洋
δS_A /(g /kg) = 7.4884×10^{-5} (1 + 1.0028[λ/30º +1]) (SiO_2 / (μmol/ kg))
・バルト海
δS_A /(g /kg) =0.124×(1 – S_P/35.0)

となる。尚、ケイ酸塩濃度はその場所において直接計測するのではなく、TEOS-10 に含まれる全球ケイ酸塩マップを適用する。結局の所、絶対塩分は、現場の緯度・経度と実用塩分から算出されることになる。

４．塩分データの保存

現状、海洋分野では３種類の「塩分」が用いられる。絶対塩分、実用塩分、標準組成塩分である。このうち、絶対塩分、標準組成塩分は質量分率（g / kg）の単位をもち、実用塩分は無次元数である。データアーカイブ用にデータセンター（日本の場合には、日本海洋データセンター）にレポートするのは、これまで同様、実用塩分である。

５．その他

2010 年の TEOS-10 の導入と新しい塩分の定義によって、これまで曖昧だった PSS-78 以前の塩分（塩素量から求められる）との比較が可能となった。塩素量を Cl（‰）とすれば、

S_R /（g / kg）= 1.0047154S_P =1.815069 Cl (‰)

となる。

参考文献

Aoyama, M., T. Joyce, T. Kawano and Y. Takatsuki (2002): Standard seawater comparison up to P129. Deep-Sea Research, I, Vol. 49, 1103-1114

Kawano, T., M. Aoyama, T. Joyce, H. Uchida, Y. Takatsuki, and M. Fukasawa (2006): The Latest Batch-to-batch Difference Table of Standard Seawater and Its Application to the WOCE Onetime Sections. *Journal of Oceanography*, 62, 777-792

河野健（2010）：新しい海水の状態方程式と新しい塩分（Reference Composition Salinity）について、海の研究、19(2)、127-137
気象庁（1999）：第５章 水温･塩分の観測. 海洋観測指針 第 1 部, 38-48

以下の気象庁海洋観測指針 1999 年版第５章　塩分測定の項は、著作権法 32 条 第 2 項の規定により引用している。

5.3　塩分

5.3.1　定義と単位

実用塩分 (以下, 塩分と記す) は, 1 気圧, 15 °C [*5]における PSS 78[*6]塩化カリウム (KCl) 標準溶液 (1 kg 中に 32.4356 g の KCl を含んだ水溶液) との電気伝導度比によって定義 (UNESCO, 1981) されている。塩分は記号 S で表わし, 無次元の値であり, 数値のみで表示する。

塩分の定義式は次のとおりである。

$$S = a_0 + a_1 {K_{15}}^{1/2} + a_2 K_{15} + a_3 {K_{15}}^{3/2} + a_4 {K_{15}}^2 + a_5 {K_{15}}^{5/2} \tag{5.1}$$

$$\left.\begin{array}{ll} a_0 = \ \ 0.0080 & a_1 = -0.1692 \\ a_2 = 25.3851 & a_3 = 14.0941 \\ a_4 = -7.0261 & a_5 = \ \ 2.7081 \end{array}\right\} \sum_{i=0}^{5} a_i = 35.0000$$

この式は, $2 \leqq S \leqq 42$ の範囲で有効である。

ここで, K_{15} は 15 °C, 1 気圧における KCl 標準溶液に対する溶液の電気伝導度比である。

実際には, 1 気圧, 15 °C の下で電気伝導度比を測定することは困難なので, 次のように圧力や温度を考慮した補正式を用いる。

5.3.1.1　大気圧下における測定に対するもの

大気圧下で任意の温度 t °C において KCl 標準溶液に対する電気伝導度比 R_t を測定した時, 塩分は次のようになる。

$$S = a_0 + a_1 {R_t}^{1/2} + a_2 R_t + a_3 {R_t}^{3/2} + a_4 {R_t}^2 + a_5 {R_t}^{5/2} + \Delta S \tag{5.2}$$

ここで, ΔS は塩分の温度補正値で, 次の式で求められる。

$$\Delta S = \frac{t - 15}{1 + k(t - 15)} (b_0 + b_1 {R_t}^{1/2} + b_2 R_t + b_3 {R_t}^{3/2} + b_4 {R_t}^2 + b_5 {R_t}^{5/2}) \tag{5.3}$$

a_0〜a_5 は式 (5.1) で示したとおりである。

$$\left.\begin{array}{ll} b_0 = \ \ 0.0005 & b_1 = -0.0056 \\ b_2 = -0.0066 & b_3 = -0.0375 \\ b_4 = \ \ 0.0636 & b_5 = -0.0144 \end{array}\right\} \sum_{i=0}^{5} b_i = 0.0000$$

$$k = 0.0162$$

[*5]以下, この節で用いられている温度の単位は全て International Practical Temperature Scale of 1968 (IPTS-68) によっている。海洋で観測される水温の範囲 ($-5 \leqq t \leqq 35$ °C) において, 現在報告に用いている International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) から IPTS-68 に換算するには, 1.00024 を乗ずる。

[*6]The Practical Salinity Scale, 1978

5.3.1.2　高圧下における測定に対するもの

現場における水温 t・圧力 p と同時に海水の電気伝導度比 R が得られる場合は, 次式により, R を R_t に換算したのち, 式 (5.2) から塩分を求める。

$$R = R_p\, r_t\, R_t \tag{5.4}$$

ここで,

$$\begin{aligned} R &= C(S,t,p)/C(35,15,0) \\ R_p &= C(S,t,p)/C(S,t,0) \\ R_t &= C(S,t,0)/C(35,t,0) \\ r_t &= C(35,t,0)/C(35,15,0) \end{aligned}$$

C は電気伝導度を, p=0 は大気圧下を示し, $C(35,15,0)$ は **5.3.1** で述べた PSS 78 KCl 標準溶液の電気伝導度である。

R_p, r_t は温度 t(°C), 圧力 p($\times 10^5$Pa) [*7]により, 次のように表される。

$$R_p = 1 + \frac{p(e_1 + e_2 p + e_3 p^2)}{1 + d_1 t + d_2 t^2 + (d_3 + d_4 t)R} \tag{5.5}$$

$$\begin{aligned} e_1 &= \ 2.070\times10^{-4} & d_1 &= \ 3.426\times10^{-2} \\ e_2 &= -6.370\times10^{-8} & d_2 &= \ 4.464\times10^{-4} \\ e_3 &= \ 3.989\times10^{-12} & d_3 &= \ 4.215\times10^{-1} \\ & & d_4 &= -3.107\times10^{-3} \end{aligned}$$

$$r_t = C_0 + C_1 t + C_2 t^2 + C_3 t^3 + C_4 t^4 \tag{5.6}$$

$$\begin{aligned} C_0 &= 0.6766097 & C_1 &= \ 2.00564\times10^{-2} \\ C_2 &= 1.104259\ \times10^{-4} & C_3 &= -6.9698\ \times10^{-7} \\ C_4 &= 1.0031\ \ \ \times10^{-9} & & \end{aligned}$$

水温 t(°C), 圧力 p($\times 10^5$Pa), 電気伝導度比 R の測定値から R_p, r_t を求め, 式 (5.4) により R_t を求めて, 式 (5.2) 及び式 (5.3) に代入すれば塩分が求まる。

式 (5.1)〜(5.6) から求められる塩分は, $-2 \leqq t \leqq 35$(°C), $0 \leqq p \leqq 1000$($\times 10^5$ Pa), $2 \leqq S \leqq 42$ の範囲内で有効である。

(参考) 塩分の定義の変遷

塩分は「海水 1 kg 中に含まれる固形物質の全量を g で表したものである。ただし, すべての炭酸塩は酸化物に替え, 臭素・ヨウ素は塩素で置換し, 有機物は完全に酸化する[*8]」と定義され, 千分率 (‰) で表されていた。

[*7] SI 単位系では圧力の単位は Pa(パスカル) であるが, 海洋中では 1 dbar(デシバール) が約 1 m にあたるため, 海洋学では bar(バール) もしくは dbar がよく用いられてきた。1 bar は 1×10^5 Pa にあたる。

[*8] 現在はこれを絶対塩分と呼ぶ。

しかし, この量を直接測定することは困難であり, 「海水中に溶けている主要成分イオンの存在比は一定である」という仮定のもとに, 塩素量[*9]を測定し, 次の式 (Forch *et al.*, 1902) から間接的に塩分が求められてきた。

$$S(‰) = 0.03 + 1.805\,Cl\,(‰) \tag{5.7}$$

ただし, S は塩分, Cl は塩素量を示す。その後, UNESCO の勧告 (UNESCO, 1962) [*10]により, 塩分と塩素量が比例する次の関係式に修正された。

$$S(‰) = 1.80655\,Cl\,(‰) \tag{5.8}$$

1960 年代になって, 電気伝導度を測定して塩分を求める方法が一般化し, 電気伝導度と塩分の関係に対して, 次に示す実験式が与えられた (UNESCO, 1966)。

$$\begin{aligned} S(‰) &= -0.08996 + 28.29720R + 12.80832R^2 - 10.67869R^3 \\ &\quad +5.98624R^4 - 1.32311R^5 \end{aligned} \tag{5.9}$$

ここで, R は 15 °C, 1 気圧における塩分 35‰ の標準海水に対する試水の電気伝導度比である。

実際の測定においては, 任意の温度 t °C における電気伝導度比 R_t が測定されるので, 次のような補正項 $\Delta(t)$ によって 15 °C における電気伝導度比 $R = R_t + \Delta(t)$ に補正して塩分を求めた。

$$\begin{aligned} \Delta(t) &= 10^{-5}R_t(R_t - 1)(t - 15)\{96.7 - 72.0\,R_t \\ &\quad +37.5\,{R_t}^2 - (0.63 + 0.21\,{R_t}^2)(t - 15)\} \end{aligned} \tag{5.10}$$

この式は, $10 \leqq t \leqq 30$ (°C) の範囲で 5%の精度で有効である。

1970 年代になって, CTD, STD 等の測器によって, 現場での水温, 電気伝導度, 圧力が測定されるようになり, これらの三要素の関数として塩分を表す新しい定義が必要となってきた。また近年の精度の高い測定では, 「海水中に溶けている主要成分イオンの存在比は一定である」という前提にも疑問が生じ, 電気伝導度を海水中に溶けている物質量と直接結びつけることも困難となった。そこで, UNESCO は実用塩分の定義を提案し, この定義を 1982 年 1 月 1 日以後発表されるデータについて適用するよう勧告した。

これが **5.3.1** に示した実用塩分であり, 従来のように塩分を塩素量に結びつけることをやめ, 塩分を塩素量とは別の海水の特性量として扱うようになった。実用塩分と旧定義の塩分とは全く異なった概念であるが, 海洋におけるデータの連続性を考慮して, 数値とし

[*9] Chlorinity. 「塩素量とは, 海水 1 kg 中に含まれる塩素・臭素・ヨウ素の全量をグラム数で表したものである。ただし, 臭素とヨウ素は塩素に置換されているものとする」と定義されていた。その後, 原子量によらないように, 「塩素量は, 海水 328.5233 g 中のハロゲンを完全に沈殿させるに必要な純銀の質量をグラム数で表したものである」と変更された。

[*10] この報告書は UNESCO (1976) の Appendix I に収録されている。

てはほとんど同じ値になるように定義されている。旧塩分と実用塩分の違いは式 (5.9) と式 (5.1) の違いにより生ずるが, S=35.000 において両者は一致している。塩分が 35.000 より離れるに従って差は拡大し, 水温 15 °C の時 S=34 において 0.001 程度, S=30 において 0.005 程度, 実用塩分のほうが高い値となる。

5.3.2　測器

塩分の定義から明らかなように, 電気伝導度比, 水温, 圧力を測定することにより, 塩分を算出することができる。採取した海水の塩分を実験室 (大気圧下) で測定する装置をサリノメーター (塩分計) と呼ぶ。現在気象庁で使用しているサリノメーターは電極式塩分計であり, 試水温を正確に一定に保ち, 電極によって電気伝導度比を測定する。図 5.2 のように試水を吸引すると, 温度調整用の恒温槽内の熱平衡部で試水温は恒温槽の温度に達して一定となり電気伝導度セルに導かれる。4 つの電極のうち, 内側の 2 つの電極間の電位が一定になるように外側の 2 つの電極間に電流を流すことによって, 試水の電気伝導度比が測定され, 測定された電気伝導度比 R_t と試水温 (すなわち恒温槽の水温値)t から試水の塩分を式 (5.2) によって算出する。

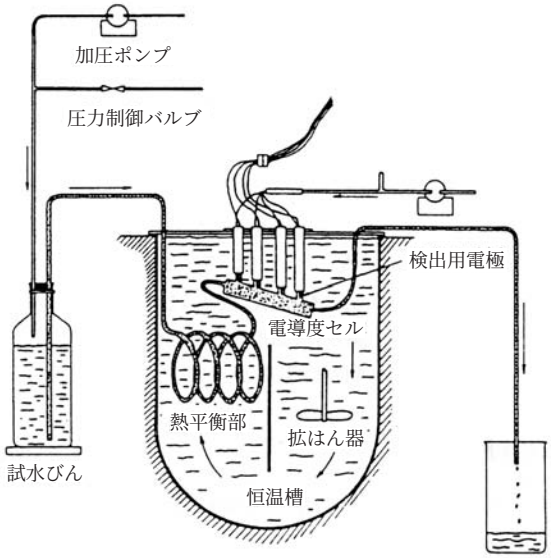


図 5.2　電極式塩分計の作動原理図

5.3.3　標準海水と準標準海水

5.3.3.1　標準海水

塩分測定の際に標準として用いられる, 電気伝導度比が既知である海水が標準海水である。現在世界的に使用されている標準海水は, 英国の Ocean Scientific International Ltd. が調製[*11] しており, 北大西洋で採水された表面海水を慎重に濾過・有機物分解・調整して, 塩分 35, 電気伝導度比 1 に近くなるようにしたものであって, PSS 78 KCl 標準溶液によって電気伝導度比[*12]が正確に求められている。また, 塩分 10, 30, 38 の標準海水も調製されており, 塩分計の直線性の検査等に用いることができる。

標準海水は直径約 45 mm, 内容積約 250 mlの無色透明で細長いガラスアンプルに封入してある。ラベルには調製日, バッチ番号[*13], K_{15} 値, 塩分値が記入されている。

標準海水の塩分の同一バッチ内のばらつきは封入後時間の経った古いもので最大 ±0.003 程度であり (Mantyla, 1987; Takatsuki *et al.*, 1991), 少なくともバッチ番号 P93 以後については ±0.001 未満の結果がでている。異なるバッチ間の整合性は最近は ±0.001 程度に収まっている。異なるバッチの標準海水を使用して測定した塩分値を補正[*14]するために, 新しい標準海水を購入した時には, それまで使用していたバッチの標準海水で新しい標準海水の電気伝導度比を何度か測定しておくことによって, バッチ間の相互比較をしておくことが必要である (表 5.6)。

表 5.6　標準海水の相互比較の例

Batch	K_{15}	S_{label}	$S_{meas} - S_{label}(\times 10^3)$	Mean $\Delta S(\times 10^3)$
P122	0.99991	34.9964	−0.1, −0.1	−0.1
P124(Ref. std.)	0.99990	34.9961	0.0, 0.0	0.0

P124 を用いて標準化した AUTOSAL®を用いて測定した, P122 と P124 の標準海水の読み取り値。左から, バッチ番号, ラベルに表記された K_{15} 値, ラベルの K_{15} から求めた塩分, 個々の測定とラベルから求めた塩分との差, そして, 差の平均値である。ここでは, それぞれのバッチについて 2 本のアンプルを測定している。測定は, 1995 年 7 月 5 日に神戸海洋気象台の春風丸船上において行なわれた。

[*11] はじめはオスローの中央研究所 (F. Nansen), 次にコペンハーゲンの海洋研究所 (M. Knudsen) で調製されていたが, 1975 年以後は英国の海洋研究所に移った。

[*12] バッチ番号 P91(10 May 1980) 以降の標準海水。バッチ番号 P90 以前は塩素量が表示されていた。しかし, 塩素量と電気伝導度比との関係が全てのバッチにおいて同じではなかったため, 塩分の定義が KCl 溶液との電気伝導度比によるものに変更されてからは, 塩素量による標準海水は問題となっていた。

[*13] ひとまとめに調製された複数のアンプルには同じ番号がふられている。この番号をバッチ番号という。

[*14] 一般に変化の小さい深海 (3000 m 以深) の塩分を求める際には, 異なる標準海水を用いた測定に対する補正が重要となってくる (Saunders, 1986)。

5.3.3.2　準標準海水

標準海水は高価であり, 測定途中の塩分計のドリフトチェックにまで標準海水を使うのは不経済である。そこで, 標準海水を用いてあらかじめ電気伝導度比 (塩分) を求めておいた海水を準標準海水とし, ドリフトのチェックには一般にこれを用いる。準標準海水はきれいな外洋水を大量に採取して用いる。準標準海水を 20 lのポリエチレン製の折りたたみができるコンテナーに入れて, 直接ポンプに接続して使用する。測定中の準標準海水自身の塩分変化を抑えるために, コンテナー内にはできるだけ空気を残さないようにする。また, 採水から使用まで 1ヵ月以上あいている場合は, フィルターを用いてろ過しておく。使用の際にはコンテナー内をスターラーを用いてよく混ぜながら使用し, 残量が 1/3 程度になったら交換する。

5.3.4　測定

5.3.4.1　採水

気象庁では, 採水ビンとして 150〜250 ml程度の茶褐色のビンを, ゴム栓をふたにして使用している。ただし, 透明のビンは内壁の汚れがわかりやすい利点があり, 透明のビンを使用してもよい。フタは密封される構造のものでないと, 蒸発等によって測定するまでに塩分が変化してしまう可能性が高い。通常のゴム栓を用いてよく締めた場合, 採水後 2 日ぐらいまでは特に塩分の上昇は見られないが, 1 週間経つと塩分で 0.001 以上の変化が見られる。採水ビンが汚れた時や新規購入の際は, 洗剤でよく洗い, 十分にすすいだあと, 海水に数日間つけておき, よくなじませておく。

採水は風や日光などで蒸発が起こらないよう, 採水室の中で行う。また, 採水中に採水器の表面から滴り落ちる海水や雨水が採水ビンの中に入らないように, 十分に注意を払わなければならない。採水する時は, ビン容量の 1/3 程度の試水でビンをしっかり振って 3 回洗浄した後, ビンの肩まで試水を満たす。この時, 水を満たしすぎてはいけない。フタは前もって全体を洗浄しておき, しっかりと閉める。採水が終了したら, フタの周りに塩の結晶が出来て測定時に採水ビンの中に入ることのないように, ビン全体を清水で洗う。

5.3.4.2　AUTOSAL による測定

ここでは, Guildline Instruments, Ltd. (Ontario, Canada) の Model 8400 “AUTOSAL”® による塩分の測定方法を記す[*15]。

(1)　標準的な読み取り手順

AUTOSAL サリノメーターのフロントパネル配置図を図 5.3 に示す。ファンクションスイッチが STANDBY の位置にあることを確認し, ポンプのスイッチをいれて採水ビンから試水をセルに吸い込む。セルが一杯になったら, パネル前面のフラッシュバルブを指で塞

[*15]同社の Model 8410 “Portasal”™ も基本的には同じ構造であり, 測定法は本質的に変わりはない。

ぎ, セル内の試水を排水チューブから出す。この操作をフラッシュと呼び, この操作を繰り返すことによってセルを洗浄する。

通常は読み取る前にフラッシュを 2〜3 回程度行う。ただし, 前の試水との塩分の差が大きい時はフラッシュの回数を増やす。

セル内に試水が満たされた状態でファンクションスイッチを READ に切り替えると, パネルのディスプレイに電気伝導度比の二倍値が表示される。ディスプレイが点滅した時は点滅しなくなるまでサプレッションダイアルを切り替えて, 表示された値を読み取る。READ に切り替えた 5 秒後から約 10 秒間の平均値を読み取り値とする。読み取りを終えたら, ファンクションスイッチを STANDBY に戻して, フラッシュする。測定操作を 2〜3 回繰り返し, 読み取り値の平均を測定値とする。なお, セル内が空の状態の時には, ファンクションスイッチを READ に切り替えないよう注意する。また, フラッシュするときは, 必ずファンクションスイッチが STANDBY に戻っていることを確認する。

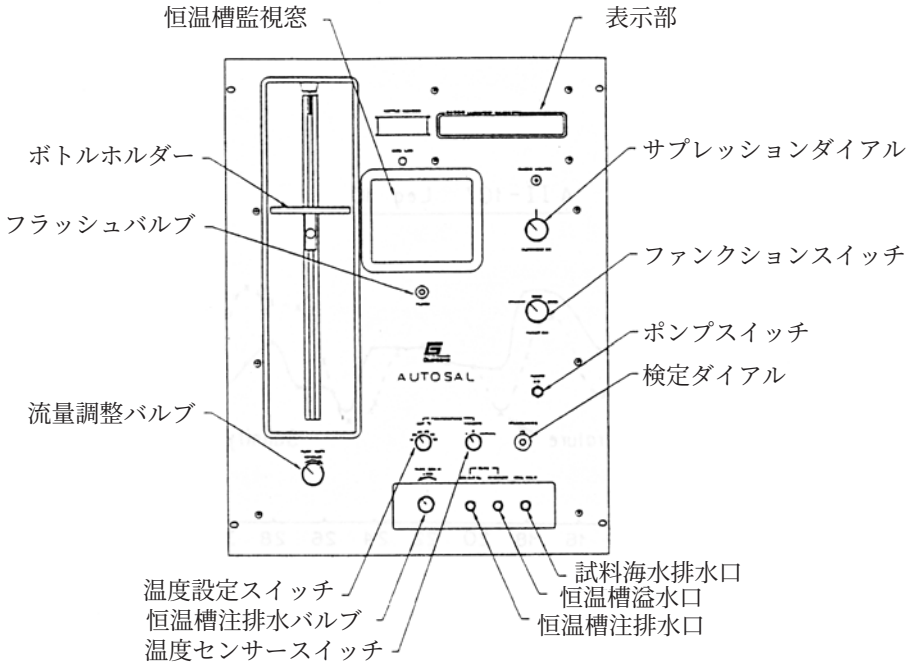


図 5.3　AUTOSAL サリノメーターのフロントパネル
(Technical Manual for Model 8400B “AUTOSAL”®, Guildline Instruments Ltd. より引用)

(2)　設置

AUTOSAL の設置に際しては, セルからの排水チューブを他から電気的に絶縁することが極めて重要である。また, フラッシュした時に中に試水が残らないように, できるだけ排水チューブの長さは短くする。また, 排水がチューブの中に留まらないように注意を払う。

環境の温度変化は図 5.4 に示したように, 測定誤差となって現れることになる。従って, 設置場所は, 環境の温度変化が小さい場所か, 環境の温度調整をしやすい場所を選ぶ。

電源は AUTOSAL が必要な電圧 (115/230 V), 周波数 (50/60 Hz) のものを用意する。電圧が低い場合は, 必要に応じて昇圧トランス等を用いる。個々の AUTOSAL は出荷時に電源周波数が設定されているので, 異なった周波数で用いてはならない。異なった周波数の電源を用いた場合, ファンクションスイッチを READ にしたときに表示値が ±5 ぐらいの幅でふらつき, 安定した測定値を得ることができない。

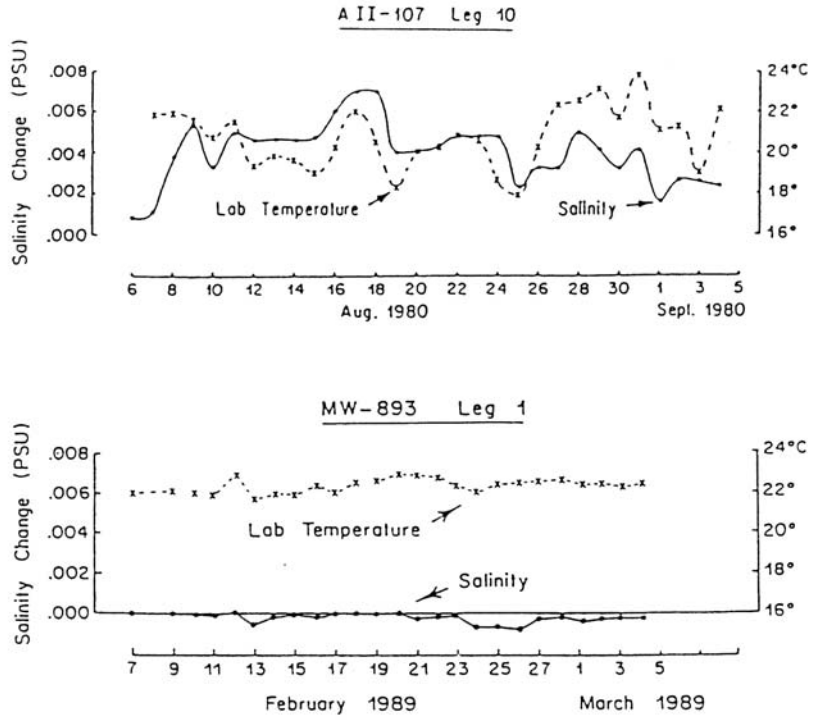


図 5.4　実験室内の室温の変化と AUTOSAL 標準化時の塩分値の変化

上図は 1980 年の *R/V Atlantis II* #107 航海の第 10 航程における記録, 下図は 1989 年の *R/V Moana Wave* #893 航海の第 1 航程における記録。*R/V Atlantis II* の航海では実験室の温度は 3 °C 近く変わり, 塩分計標準化時の変化は 0.003 程度であった。一方 *R/V Moana Wave* の航海では実験室の温度の変化は 1 °C 以内であり, 塩分計の変化も 0.001 未満に収まっている。(Knapp, G. P. and M. C. Stalcup, 1987: Progress in the measurement of salinity and oxygen at the Woods Hole Oceanographic Institution. *WHOI Tech. Rept.*, **WHOI 87–4**, 27 pp より引用)

(3)　測定前の予備操作

恒温槽には蒸留水を満たしておく (水道水を用いる場合は, チモール等の防藻剤を必ず加える)。恒温槽内の温度を安定させるため, 少なくとも測定開始の 24 時間前には電源を投入し, 本体内のヒーターランプが一定間隔で点滅するようになっていることを確認する。通常航海中は電源を入れたままにしておく。恒温槽の温度が安定している状態で温度センサースイッチを NORMAL から順に 1, 2 に切り替える。それぞれ切り替えてから 4〜5 分以内にヒーターランプの点滅間隔が一定間隔に戻らなかった場合, サーミスタが劣化している可能性が高い。恒温槽の温度の設定は環境の +2 °C 前後となるようにする。恒温槽の温度を 0.001 °C の桁まで測定できる温度計で監視することが望ましい。

また, 測定の 1 時間前ぐらいから準標準海水を使用して電気伝導度セルを洗っておく。準標準海水の読み取り値のばらつきが一番下の桁で ±2 に収まるのを確認して測定を開始する。

(4)　標準化

標準海水を使用して, 読み取り値がラベルにある K_{15} 値の 2 倍の値になるように検定ダイアル[*16]を調整する。ラベルの値の 2 倍値と読み取り値との差が一番下の桁で ±5 以内であれば, 標準化を終了する。標準化の際に検定ダイアルを動かした場合は, さらにもう一本別のアンプルの標準海水を測定して塩分計が正しく調整されているかを必ず確認する。また, 検定ダイアルを動かしたあとは必ず固定しておく。

すべての読み取り値に対して, ラベルの値の 2 倍値と読み取り値との差を, 塩分計算の際に補正する。

(5)　測定

試水は, 通常数時間〜1 日程度実験室内で放置して, 室温に馴染ませておく。測定前には, 採水ビンの状態を確認し, 栓のしまり具合の悪いものや塩が析出しているものは測定しない。

各試水の読み取り値は, 通常最小桁で ±2 以内のばらつきに収まるはずである。測定値がばらつく場合は, セルやチューブに問題がないか調べる。読み取り値がばらつくことが続くならば, 測定を一旦中断してセルの洗浄等の対策をする。塩分計のドリフト監視のため, 試水を数本から十数本測定する毎に準標準海水を測定する。

試水や準標準海水の測定の際には, 全ての読み取り値, スタンバイの時の表示値, 環境 (本体) の温度等を塩分測定表 (表 5.7) に記録する。準標準海水の読み取りの時には, 測定後ファンクションスイッチを ZERO に切り替えて, 電子回路のドリフトも監視する。ZERO の読み取り値が ±5 を越える状態が続くならば, マニュアルに従って内部の基板を調整する必要がある。

測定の際には試水間の塩分差が少なくなるように配慮し, セルを汚染するおそれのある試水の測定は最後にまとめて行うようにする。

[*16] STANDARDIZE

表 5.7　塩分測定表の例

塩分測定表　95-08　航海　Leg 1　No. 1

1995年 9 月 11 日	20時 58 分	設定水温 27℃	本体温度 24.5℃	測定者	藤村

標準海水	Batch No. P123	K= 0.99994	2K= 1.99988	Standardize Control 478	STANBY 6039	ZERO 0000

Standardize
1.99988, 1.99989, 1.99988, 1.99989, 1.99990

決定 1.99989
BASE -1

Autosal S/N 61282

備考

番号 測点	瓶	AUTOSAL 読み取り値						平均	Base 補正	Drift 補正	補正値	塩 分	本体 温度	STBY	ZERO	
SUB		1.9	8077	8078	8077			8077	-1		8076		25.2	6039		
SUB		1.9	8078	8078	8077			8078			8077		25.5	6039		
SUB		1.9	8078	8078	8080	8079		8079			8078		24.5	6039	0000	
										0						
RF0056	201	1.9	4166	4165				4166			4165	33.8531	25.2	6038		
	202	1.9	3981	3983				3982			3981	33.8170	24.5	6039		
	203	1.9	7406	7408				7407			7406	34.4894	25.5	6039		
	204	1.9	7487	7486				7487			7486	34.5051	25.0	6039		
	205	1.9	7628	7625				7627			7626	34.5326	25.2	6039		
SUB		1.9	8078	8077	8078			8077		0	8076		25.0	6039	0000	
	206	1.9	7760	7762				7761			7760	34.5590	25.3	6039		
	207	1.9	7897	7898				7898			7897	34.5859	24.8	6039		

ビンを交換する際にはチューブをワイプで拭き, 直前の試水が採水ビンの中に入らないように注意する。測定中は本体の温度の変化や恒温槽内のヒートランプの点滅間隔の変化に注意し, 恒温槽設定温度の −2 °C 前後を維持するように室温を調節する。

(6)　終了

全ての測定が終了したら, まず準標準海水, その後標準海水を測定する。ドリフトの補正は測定中に読み取った準標準海水の電気伝導度比の値が一定になるように補正値を決め, 比例内分して測定値に加えるが, 補正値が ±2 程度ならば特に補正する必要はない。

(7)　セルの保守

測定終了後は, セルを蒸留水で洗った後蒸留水で満たしておく。また, 長期間使用しない場合は, よく洗った後でセルを空にしておき, 恒温槽内の水も抜き去る。

電気伝導度セルに気泡が入ったり, 試水がセルにうまく入らない時は, セルが汚れている可能性が高い。セルを洗浄するには, マニュアルに従ってセルを本体から取り外し分解した上で, 洗剤と超音波洗浄器を用いて洗い, よくすすいだ上で本体に戻す。戻す際には, チューブの接続部をしっかりとつなぎ, 水漏れのないように注意する。

参考文献

Forch, C., M. Knudsen, and S. P. L. Sørensen, 1902: Berichte über die Konstantenbestimmungen zur Aufstellung der Hydrographischen Tabellen. In *Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, 6l Raekke naturvidensk. og mathem. Afd.*, **XII**, 1, pp. 1–151. Copenhagen.

Mantyla, A. W., 1987: Standard Seawater Comparison Updated. *J. Phys. Oceanogr.* **17**, 543–548.

Saunders, P. M., 1986: The Accuracy of Measurement of Salinity, Oxygen and Temperature in the Deep Ocean. *J. Phys. Oceanogr.* **16**, 189–195.

Takatsuki, Y., M. Aoyama, Y. Nakano, H. Miyagi, T. Ishihara, and T. Tsutsumida, 1991: Standard Seawater Comparisons of Some Recent Batches. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **8**, 895–897.

UNESCO, 1966: Second Report of the Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards, Rome, October 1965. *Unesco Technical Papers in Marine Science* **4**.

UNESCO, 1976: First and second reports of the Joint Panel on the Equation of State of Seawater. *Unesco Technical Papers in Marine Science* **24**, *Append. I and II.*

UNESCO, 1981: Tenth report of the Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards, Sidney, B. C., September 1980. *Unesco Technical Papers in Marine Science* **36**, 25 pp.

5.4　溶在酸素量

5.4.1　定義と単位

大気と直接接触している水は, 水温と塩分によって決まる一定量の酸素を溶解する。この溶解している酸素を溶在酸素という。溶在酸素量は, 海水 1 l中の酸素の μmol 数で表す。

海水に溶解する酸素の飽和量は, 圧力・水温・塩分によって決まる。湿潤空気の 1 気圧下でのそれらの関係は，Weiss の式 (Weiss, 1981) により与えられているので, この式によって, 酸素飽和量, $O_2{}^*$(ml/lまたは ml/kg) を算出することができる。

$$\begin{aligned} \ln O_2{}^* &= A_1 + A_2(100/T) + A_3 \ln(T/100) + A_4(T/100) \\ &\quad + S \cdot \{B_1 + B_2(T/100) + B_3(T/100)^2\} \end{aligned} \tag{5.11}$$

ここで, T は温度 (K)[*17], S は塩分 (**5.3** 参照)[*18]であり, 係数 A, B については, 表 5.8 の値

[*17] T(K)=273.15+t (°C)

[*18] この式は 1964 年の定義による塩分を使用して作られたものであるが, 実用塩分 (PSS 78) に適用しても実用上の誤差はない。

This page left intentionally bank.

海水の密度

○内田裕（海洋研究開発機構　地球環境観測研究開発センター）

海水の密度は、単位体積あたりの質量と定義され、国際単位系（SI）の単位 kg/m^3 で表す。海水密度の測定方法には、海水の国際熱力学状態方程式（The International Thermodynamic Equation of Seawater – 2010: TEOS-10）を用いて、圧力、水温、および、絶対塩分から計算で求める方法と、密度計などを用いて直接測定する方法がある。TEOS-10 の作成に用いられた海水密度データは、直接測定で求めたものである（Millero, 2010）。

海水密度の直接測定方法には、体積、および、質量が校正されたシンカーを試料液体中に懸垂し、シンカーに作用する浮力を測定して試料液体の密度を求める液中ひょう量法と、一端を固定したガラス管（試料セル）に試料液体を導入し、試料液体の質量に比例する試料セルの固有振動周期を検出して試料液体の密度を求める振動式密度計による方法がある。液中ひょう量法は、試料液体の密度を SI にトレーサブルに絶対的に測定できるが、1 回の測定に要する時間が長く（数時間以上）、動揺する船上では測定できない。また、シンカーにシリコン単結晶を用いることで不確かさ 0.001 kg/m^3 程度の測定が可能になってきたが、シリコンが海水に溶出するという問題がある。一方、振動式密度計は、1 回の測定に要する時間が短く（数分）、船上でも測定でき、また、分解能が高い（0.001 kg/m^3）が、振動式密度計を校正するための標準液が必要である。SI にトレーサブルな市販の標準液の不確かさ（純水で 0.01 kg/m^3 程度）が大きいため、通常、海水と純水の測定値から両者の密度差を求め、状態方程式から計算で求めた純水の密度を加えることで海水の密度を求める置換法（substitution method）が用いられる。

現在、振動式密度計を中心とした海水密度測定の標準手法がまとめられている（Wolf, H., S. Weinreben, H. Uchida and R. Pawlowicz: Best practice guide for the measurement of seawater density. The Joint Committee on the Properties of Seawater [IAPSO/SCOR/IAPWS]）。しかし、純水を用いた置換法で求めた海水の密度は TEOS-10 から計算で求めた密度と系統的なずれが存在することがある（最大で–0.01 kg/m^3 程度）（例えば、Uchida et al., 2011）。系統的なずれの原因として、TEOS-10 の誤差、あるいは、振動式密度計の非線形性による誤差という異なる報告があり、共通の合意に達していない。そこで、海水の組成が標準組成（Reference Composition）に近い塩分測定用標準海水（IAPSO Standard Seawater）の密度を、液中ひょう量法により精密に求めることで、この問題を解決しようとしている。

参考文献

IOC, SCOR and IAPSO (2010): The international thermodynamic equation of seawater – 2010: Calculation and use of thermodynamic properties. Intergovernmental Oceanographic Commision, Manuals and Guides No. 56, UNESCO, 196 pp.

Millero, F. J. (2010): History of the equation of state of seawater. *Oceanography*, 23, 18–33, doi:10.5670/oceanog.2010.21.

Uchida, H., T. Kawano, M. Aoyama and A. Murata (2011): Absolute salinity measurements of standard seawaters for conductivity and nutrients. *La mer*, 49, 119–126.

This page left intentionally bank.

透明度

○中野俊也（気象庁 地球環境･海洋部）

透明度は、海洋観測における観測要素の一つで、海洋表層の海水の透明さの度合いを表す指標である。観測は直径 30 cm の白色円板（透明度板）を用いて行う。観測そのものは比較的容易なので、海洋汚染や水質の経年変化の指標などに用いられる。

1、定義と単位

透明度は、海洋表層の海水の透明さの度合いを表す指標で、日中に透明度板（セッキー板（Secchi disk））という直径 30 cm の白色の平らな円板を水平にした状態で海水中に降下させ、上から見て、これが見えなくなる限界の深さを m 単位で表す（写真 1 左）。この深さは、透明度板からの反射光とその上にある海水からの散乱光との相対的な強弱によって決まる。

2、透明度の測定

透明度板は、白色のプラスチック板か、白色のつや消しラッカーで塗装した木板を使用する（写真 1 右上、右下）。白色の色調の差は透明度にそれほど影響しないが、円板の反射能（アルベド ; albedo）は透明度に影響するため、表面の汚れはこまめに拭き取るか、塗装をし直す。

透明度板を水平に降ろすことが出来るように、円板の中心あるいは円板縁の 3 か所からとった細いロープを合わせ巻上機のワイヤーの先端につなぎ、その下に 5 kg 程度のおもりをつける（写真 1 右下のようにプラスチック版の下部におもりが付いているものが販売されている）。手動の巻上機で静かに海中に降下させ、透明度板が見えなくなる深さと、次にこれをゆっくり引き上げて見え始めた深さとを、反復して確かめ、繰り出したワイヤーの長さを平均し透明度を決定する。船が風や海流に流されるときは、透明度板は船から垂直に下がらないで斜めに傾いて水中を降下していく。このような場合でも，繰り出したワイヤーの長さ（水中部のみ）をそのまま透明度とし、ワイヤーの傾角を、 傾斜計を用いて計り、これを付記する。傾角とワイヤーの長さから透明度板の沈んだ深さを推定して求めることはしない。

透明度は、 海水の濁りだけでなく、 波浪・天空の状態・日射などの他の条件によっても変化するため、船影を利用するなど、日陰で太陽や天空の反射のない表面を通して透明度板を見るようにする。また、 内湾などで表面に泥粒などが浮遊していたり、河口近くで表面に薄く濁った河川水が流入しているなど水質が一様でない場合には、均質な海水の濁りを測定することができないため、透明度の観測は行わない。

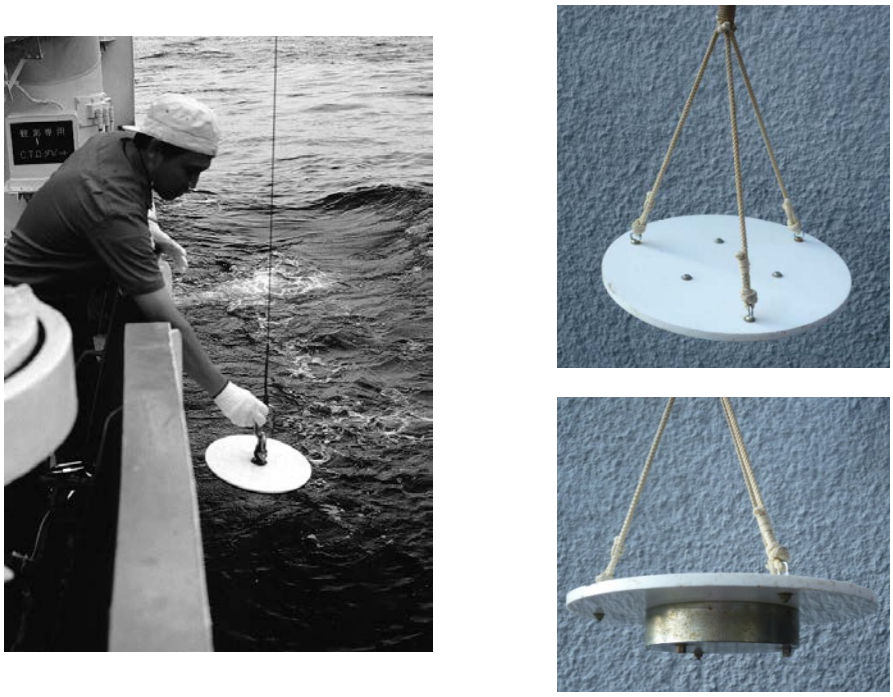


写真 1　透明度観測の様子（左）、透明度板（右上、右下）

参考文献

気象庁（1999）：透明度・水色の観測. 海洋観測指針 第 1 部, 9-10.
杉原滋彦（1994）：透明度. 海洋大事典, 和達清夫監修, 372pp.

溶存酸素

○熊本 雄一郎（海洋研究開発機構）、高谷 祐介（気象庁）、宮尾 孝（気象庁）、佐藤 弘康（マリン・ワーク・ジャパン）、松本 慧太郎（マリン・ワーク・ジャパン）

1、はじめに

この項では、海水中に溶けている酸素（酸素分子、O_2）の定量法について述べる。海洋表面水中の溶存酸素濃度は、大気海洋間の気体交換によって、大気中の酸素濃度と平衡する濃度に近づく。海洋表層の有光層では、植物プランクトンの光合成による酸素の生成が卓越し過飽和になることもある。一方、海水が表層を離れて無光層まで潜りこむと、有機物の分解により消費され溶存酸素濃度は減少するだけとなる。したがって海水中溶存酸素濃度は、大気海洋気体交換、海水混合、生物地球化学などの研究分野において最も基本的な測定項目のひとつとなっている。

海水中溶存酸素の分析の歴史は長く、容量分析法、ガス分析法、比色分析法などが報告されている（北野、1964）。それらのうちでもっとも古典的な方法のひとつが、容量分析法のヨウ素還元滴定法（iodometric titration）である。この滴定法は、最初の報告者の名を冠してウィンクラー法（Winkler, 1888）と呼ばれる。その後ウィンクラー法には改良が加えられ（Carpenter, 1965a）、高価な分析機器を使用することなく簡便かつ高感度な分析が可能であるため、海水中の溶存酸素濃度の標準的な分析法（Strickland and Parsons, 1972; Grasshoff, 1976; Culberson, 1991; JGOFS, 1994; Dickson, 1996; Hansen, 1999; Langdon, 2010）となってきた。また、その原理を利用した比色分析法も、多く報告されている（Broenkow and Cline, 1969; Pai et al., 1993; Labasque et al., 2004）。国内においても、気象庁の編集による「海洋観測指針」（気象庁、1999）に記載された改良ウィンクラー法（以後単にウィンクラー法という）が広く普及している。

ウィンクラー法は、滴定終点の判定に鋭敏なヨウ素デンプン反応（青紫色）を利用することで、分析感度を上げている。近年、比較的安価な自動滴定装置の普及に伴って、デンプンを用いずに遊離したヨウ素による黄色（350nm 付近）の吸光度を測定して、自動的に滴定終点を求める方法が一般的になりつつある（宮尾ら、2013）。上述の「海洋観測指針」（気象庁、1999）も、光学的自動滴定装置を用いた方法に改訂される予定である。

我々は過去約 10 年間、主に外洋域において自動滴定装置を用いたウィンクラー法によって溶存酸素濃度を測定してきた。その間、常に 0.1μmol·kg^{-1} 程度の高い繰り返し測定精度（標準偏差）が維持されている。自動滴定によって分析精度が向上した結果、これまであまり議論されてこなかったウィンクラー法の妨害物質や不確かさ（uncertainty）の評価方法の問題が顕在化してきた。改訂される「海洋観測指針」に倣い、本項においても自動滴定装置によるウィンクラー法について記述するが、あわせて主に外洋海域における妨害物質と、それに付随する測定の不確かさについても詳述した。本項が、高い分析精度の溶存酸素濃度データを求める海洋研究者、技術者の参考になることを願う。なお、従来のデンプンを用いる手分析法については、改訂前の「海洋観測指針」（気象庁、1999）を参照いただきたい。

ウィンクラー法では、溶存酸素を直接測定しているわけではなく、溶存酸素量と等価の遊

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015 G301JP: 001-030

離ヨウ素をチオ硫酸ナトリウムでヨウ素イオンに還元滴定することで、間接的に溶存酸素量を求める。そのため、滴定条件下でこの酸化還元反応に寄与する物質、すなわち妨害物質も含めて「溶存酸素」として計測されてしまう。このうち、添加試薬に含まれる溶存酸素と妨害物質の寄与分は、事前に求められた値を用いて一律に補正される。一方、海水試料に含まれる妨害物質については、厳密には試料毎に測定されたその濃度を用いて、ウィンクラー法で測定された溶存酸素濃度を補正しなければならない。妨害物質濃度の測定方法については後述するが、以下では「溶存酸素と妨害物質の合計濃度」と記す煩雑さを避けるため、ウィンクラー法で測定される濃度を単に「溶存酸素濃度」と呼ぶ。

本項は以下、単位（2）と測定原理（3）の説明に続き、試薬調製（4）、必要な器具（5）、試料採取（6）、分析（7）、濃度計算（8）、測定の不確かさ（9）、トレーサビリティと妨害物質（10）、そして最後に付録（11）の順で構成されている。（4）～（9）は、試料採取・分析の準備から濃度・不確かさの計算方法までを概観できるように実際の作業順に沿って記載した。トレーサビリティと妨害物質（10）は、ウィンクラー法によって測定される「溶存酸素濃度」をより深く理解する一助になれば幸いである。記述がやや煩雑な、純水の密度計算（11-1）、海水の密度計算（11-2）、定容器具の容量校正（11-3）は最後に付録としてまとめた。そのなかで定容器具の容量校正（11-3）は、高い分析精度を得るために必要不可欠であるので是非一読いただきたい。なお、（4）～（8）と（11）の多くの部分が、改訂される「海洋観測指針」の記述と重複していることをお断りしておく。

2、単位

溶存酸素濃度は、海水 1 リットル中に溶けている酸素の標準状態（0℃、1 気圧＝101325Pa）における容量[mL·L^{-1}] 、もしくは重さ[mg·L^{-1}]の単位で表されることが多かった。しかし、1997 年に標準状態の気圧が変更されたこと（IUPAC, 1997）などから、より厳密な物質量であるモルを用いる容量モル濃度[μmol·L^{-1}]の使用が推奨されている。最近では水温の変化の影響を受けない重量モル濃度[μmol·kg^{-1}]を用いているマニュアルも多い。本項では、最終的に報告する濃度として重量モル濃度[μmol·kg^{-1}]を使用する。容量モル濃度を重量モル濃度に換算するために必要な海水密度の計算は、11-2 を参照されたい。過去に報告されている[mL·L^{-1}] や[mg·L^{-1}]単位の溶存酸素濃度を[μmol·L^{-1}]単位に換算する式は以下の通りである。

$$[\mu\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}] = [\mathrm{mL}\cdot\mathrm{L}^{-1}]\cdot\frac{1000}{22.392} = [\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}]\cdot\frac{1000}{(15.9994\times 2)} \quad (1)$$

ここで、22.392 は標準状態（0℃、101325Pa）における酸素 1 モルの体積[L·mol^{-1}]。15.9994 は酸素 1 モルの原子量[g·mol^{-1}]である。

3、測定原理

海水試料に塩化マンガン溶液を加え、さらにヨウ化カリウム／水酸化ナトリウム混合溶液を加える。すると、強アルカリ性の条件下でコロイド状の水酸化マンガンの白色沈殿が形成される。

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2 \downarrow . \quad (2)$$

この沈殿の一部は、試料中の溶存酸素で酸化されて褐色に変わる（これを溶存酸素の「固定」という）。

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO(OH)_2 \downarrow , \quad (3)$$
$$4Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Mn(OH)_3 \downarrow . \quad (4)$$

ここに酸を加えて酸性条件にすると沈殿は溶解し、マンガンが還元されてヨウ素が遊離する。

$$2MnO(OH)_2 + 4I^- + 8H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 2I_2 + 6H_2O , \quad (5)$$
$$4Mn(OH)_3 + 4I^- + 12H^+ \rightarrow 4Mn^{2+} + 2I_2 + 12H_2O . \quad (6)$$

いずれの反応経路をたどっても、試料中の溶存酸素 1 モルにつき遊離するヨウ素は 2 モルである。この遊離ヨウ素は過剰に存在するヨウ素イオンと反応して三ヨウ化物イオンとなり、既知濃度のチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定される。

$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^- , \quad (7)$$
$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-} . \quad (8)$$

この滴定では、遊離ヨウ素 1 モルにつき 2 モルのチオ硫酸イオンを要する。したがって固定された溶存酸素 1 モルは、チオ硫酸ナトリウム 4 モルに相当する。この関係から溶存酸素量を間接的に求めることができる。

4、試薬調製

試薬はすべて特級以上のグレードのものを用いる。試薬ロットにより管理し、入荷、使用開始の年月日等も記録しておく。試薬溶液の調製に際しても、作業年月日、作業者、使用した容量器具、使用した試薬のロットと使用量等を記録しておく。これらの情報は、測定結果に疑問が生じたとき、原因を追究するための重要な手懸かりになる。試薬溶液の調製にあたっては、強酸、強アルカリをはじめ、劇物や危険物にあたる薬品を扱うことになるので、適切な実験設備のある場所で、必要に応じて手袋、保護メガネ等を装着し、複数名で作業することが望ましい。

4-1、塩化マンガン溶液（3M）：固定試薬「I 液」

ビーカーに 700mL 程度の純水（deionized water、以下 DIW という）を入れ、約 600g の塩化マンガン四水和物（分子量 197.90）をゆっくりと加え、マグネットスターラを使用して完全に溶解させた後に、DIW を加えて全体量を 1L とする。溶液中に固形物が認められる場合

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015

には、グラスファイバー濾紙で濾過する。溶液は遮光できる容器に貯えておく。

4-2、ヨウ化ナトリウム（4M）・水酸化ナトリウム（8M）混合溶液：固定試薬「Ⅱ液」

ビーカーを用いて約 600mL の DIW に、約 320g の水酸化ナトリウム（分子量 39.997）を溶解させる。この際激しく発熱するので、水槽などを利用してビーカーを冷やしながら行う。その溶液にさらに、ヨウ化ナトリウム（分子量 149.89）を約 600g 溶かし、周囲の温度になじませた後に、DIW を加えて全体量を 1L とする。固形物が残ることがあるが、試薬ブランクに影響する還元剤となるので、グラスファイバー濾紙で濾過して除去する。調製した溶液は、樹脂製栓付の遮光できる容器に貯えておく。ガラス製の栓は、強アルカリのために固着してしまうので、使用してはならない。ヨウ化ナトリウムは潮解しやすく、空気で酸化されたり光にさらされたりするとヨウ素を遊離して劣化する。本来は白色であり、黄色がかっているものは劣化しているので使用するべきではない。

4-3、希硫酸溶液（5M）

ビーカーに約 600mL の DIW を入れておき、濃硫酸（分子量 98.079、密度 1.84g·mL^{-1}） 約 280mL を少しずつ、静かに撹拌しながらゆっくりと注ぎ入れる。この時、必ず DIW 中に硫酸を少しずつ入れること。逆に硫酸に DIW を入れると、突沸して飛散する恐れがある。この作業は沸騰するほどの発熱を伴うので、水槽などを利用してビーカーを冷やしながら行う。周囲の温度になじませた後、DIW を加えて全体量を 1L とする。

4-4、チオ硫酸ナトリウム滴定液（0.04M）

チオ硫酸ナトリウム五水和物（分子量 248.19）約 10g を 1L の DIW に溶かせば、およそ 0.04M（= mol·L^{-1}）の溶液を得る。チオ硫酸ナトリウムは溶液中の酸素や二酸化炭素との反応、バクテリアの活動などによって分解され、その濃度が低下する。そのため、炭酸ナトリウム（Strickland and Parsons, 1972）、またはホウ酸ナトリウム（JGOFS, 1994）を安定剤として加えることもある。また煮沸処理した DIW を用いて調製すると、濃度変化が起きないとする報告もある（田中ら, 2007）。安定剤を加えない場合でも、経験的に調製後一昼夜以上（2～5 日ともいわれる）放置すれば安定性が増すことがわかっている（Langdon, 2010）。これは、調製直後にある程度分解が進めば、その後は分解される量が減るためと解釈されている。なお、この滴定液はしばしば「ハイポ」と呼ばれるが、これは「チオ硫酸ナトリウム＝次亜硫酸ナトリウム（sodium hyposulfite）」という誤称に由来する。

チオ硫酸ナトリウム溶液の濃度は、対象とする海水試料に含まれる溶存酸素量とその滴定に使用するマイクロシリンジ（ビュレット）の容量（5-2-1）によって決められる。溶存酸素濃度が 400 μmol·L^{-1} と高濃度な海水試料（例えば北極海の表面水）100mL に含まれている溶存酸素（40 μmol）を滴定するためには、容量モル濃度 0.04mol·L^{-1} のチオ硫酸ナトリウム溶液 4ml が必要である。もし滴定用マイクロシリンジの容量が 4ml よりも小さいならば、滴定液の濃度を高めて滴定量を減らさなければならない。10mL 程度のマイクロシリンジを使用する場合、チオ硫酸ナトリウム溶液濃度を半減して滴定量を倍増させることで、滴定の解像度を

2 倍に向上させることができる。

4-5、ヨウ素酸カリウム標準液(1/600 M)

ウィンクラー法における標準溶液は、ヨウ素酸カリウム（分子量 214.001、密度 3.89g·cm^{-3}) の濃度既知溶液である。ヨウ素酸イオンは酸性状態で、ヨウ素イオンをヨウ素に酸化する。

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3H_2O + 3I_2 \ . \qquad (9)$$

ヨウ素は過剰に存在するヨウ素イオンと反応して三ヨウ化物イオンとなり、チオ硫酸ナトリウム溶液で還元される（3）。この反応では、1 モルのヨウ素酸イオンが 6 モルのチオ硫酸イオンに相当する。三ヨウ化物イオンの滴定に必要とされたチオ硫酸ナトリウム溶液の量とヨウ素酸カリウム溶液の濃度から、チオ硫酸ナトリウム溶液の濃度を決定する。これをチオ硫酸ナトリウム溶液の標定という（7-2）。ヨウ素酸カリウムは高純度のものが市販されているが、国際 SI 単位系にトレーサブルである認証標準物質を用いるべきである。国内では、計量標準総合センターから「NMIJ CRM 3006-a」が供給されている（計量標準総合センター、2015）。重量法によるヨウ素酸カリウム標準溶液の調製手順は以下のとおりである（溶液濃度の計算方法は 8-1 に記す）。なお、濃度 0.0100N （1 モルのヨウ素酸イオンは 6 モルのチオ硫酸イオンと反応するため、1⁄100N は 1⁄600M に相当する）のヨウ素酸カリウム標準溶液が和光純薬（株）から市販されているが（Cooperative Study of Kuroshio Standard Solution、販売コード 034-10251）、1%以下の分析精度を求める時には標準溶液としては使用できない。

4-5-1、電子天秤の準備

最大秤量 200g 程度で 0.01mg まで測定できる精密天秤を、ヨウ素酸カリウムの秤量用に準備する。この精密天秤は、静電気による妨害を排除するための静電気除去装置や電導性ガラス風防を備えたものが推奨される。また、溶液秤量用に最大秤量 10kg 程度で 10mg まで測定できる上皿天秤も準備する。

4-5-2、ヨウ素酸カリウムの乾燥

高純度のヨウ素酸カリウム約 0.5 g を乳鉢で軽く押しつぶす程度に粉砕して秤量瓶に取り、これを 130℃で 2 時間程度乾燥させた後、デシケータ（シリカゲル使用）中で放冷する。

4-5-3、ヨウ素酸カリウムの秤量

ヨウ素酸カリウム約 0.36g を秤量瓶に量り取ってふたをし、精密天秤で重量を測定する。

4-5-4、ヨウ素酸カリウムの添加

1L メスフラスコを上皿天秤上に置き、その風袋重量を測定する。秤量瓶のふたを開け、粉末漏斗を用いてヨウ素酸カリウムを、メスフラスコに移す。粉末漏斗に付着したヨウ素酸カリウムはすべて DIW で流し込むが、秤量瓶には DIW を付けてはならない。秤量瓶にふたをして精密天秤で重量を測定し、前後の重量差からメスフラスコに移したヨウ素酸カリウム量（w_{KIO_3} [g]）を求める。

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015

4-5-5、DIW の添加と重量測定

メスフラスコに DIW を加え、ヨウ素酸カリウムを溶解させる。1L にメスアップし、ヨウ素酸カリウムと DIW の重量の和（$w_{dw} + w_{KIO_3}$[kg]）を記録する。この時、濃度は重量で計算されるため、正確にメスアップする必要はない。

4-5-6、撹拌溶解

メスフラスコに栓をして転倒混和した後に、マグネティックスターラーを用いて 1 時間以上撹拌し、ヨウ素酸カリウムを完全に溶解させる。

4-5-7、調整溶液の保管

調製した標準溶液は、褐色ガラス瓶（250mL または 500mL 容器）に小分けする。この小分けにした溶液は、1 回の標定作業毎にすべて使い切る（1 度開封したものを再利用しない）。ヨウ素酸カリウム溶液は、化学的に安定である。しかし調製後すぐに使用しないで保存する場合には、ガラス瓶とスクリューキャップ式フタのわずかな隙間から水分が徐々に蒸発する（濃度が上昇する）ことを防ぐために、ガラス瓶を気密性の高いビニル袋に入れて保管する（家庭用真空パック器などを利用してもよい）。例えば 5L のメスフラスコを使ってまとめて調製された溶液も適切に保管すれば、数年間継続して使用することが可能である。

5、必要な器具

5-1、試料採取用の器具

5-1-1、酸素瓶

内容量約 100mL の、カラー（襟）付の酸素瓶（フラン瓶）を使用する。酸素瓶は海水試料を採取して溶存酸素を固定するための容器であると同時に、滴定に際にはフラスコの役目も果たす。カラーは、採水時には大気中酸素からの汚染を防ぎ、保管時にはカラー部に水を張ることで同じく大気の混入を防ぐために有用である。また、栓は長めのものを選ぶ。これは、滴定時に滴定溶液を加えるための空間を瓶内部に確保するためである。酸素瓶の内容量は、事前に容量検定しておく（11-3）。容量が測定済の瓶も市販されているが、確認のため容量検定は必要である。瓶の内壁や栓に傷や欠けを生じると、内容量が変わって誤差要因となるので注意深く取り扱う。酸素瓶の本体と栓には必ず番号を付して、取り違えないように決まった組み合わせで管理する。酸素瓶と栓はすり合わせになっているため、乾瓶では栓が取り外しにくくなることがある（栓が取り外し易いように、すり合わせ部分に溝が掘ってある瓶もある）。これを避けるために栓をしない状態で瓶を保管してもよいが、瓶内部が汚れないように留意しなければならない。使用を重ねると、栓と瓶首のすり合わせ部分に汚れが付着する。その場合には塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液（約 200g·L^{-1}）にしばらく漬け置き、洗浄する。

5-1-2、採水チューブ

チューブの内壁に気泡が付いていないか確認できるよう、タイゴン、シリコン等の透明な材質の樹脂製チューブを用いる。新しいチューブは、予め DIW またはきれいな海水に浸して

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015

おくことで気泡が付きにくくなる（Dickson, 1996）。2 本指で軽く押さえて止水できる程度の堅さのチューブを用いると、効率的に採水作業ができる。採水器のペットコック（採水口）、あるいは採水バケツの底から酸素瓶の底まで十分にとどく長さのものを用意する。

5-1-3、固定試薬用分注器

固定試薬Ⅰ液（4-1）およびⅡ液（4-2）をそれぞれ 1mL づつ分注するために、プランジャー（棒ピストン）式の分注器を２つ用意する。光による変質を避けるため、褐色の試薬保存瓶を使用する。角柱型（1L）の試薬瓶は取り扱いに便利である。また、Ⅱ液の分注器を長期間放置すると、プランジャーが固まってしまうことがある。その場合は酸素瓶と同様に、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液（約 200g·L^{-1}）に漬け置き洗浄する（汚れがひどい時は分解して洗浄する）。固定試薬Ⅰ液とⅡ液の合計容量（2mL）は、溶存酸素濃度の計算に直接反映される（8-3-3）。そのため、分注量の繰り返し精度の高い分注器を選び 25.5℃における容量検定を行い、分注される固定試薬溶液の容量（V_{reg}[mL]）を求めておく（11-3）。25.5℃は、固定試薬溶液中の溶存酸素の飽和濃度が求められている温度である（6-1）。

5-1-4、水温計

酸素瓶に採取した時の海水試料の温度を測定するため、瓶底に届くのに必要な長さの棒状温度センサーが付いた電池式デジタル水温計を用意する。有効桁数は 3 桁（0.1℃まで）で十分であるが、校正済み水銀棒状温度計と比較することで事前に校正しておく必要がある。具体的には、恒温槽を用いて試料温度範囲（0～30℃）の数点の温度点にて、デジタル水温計の表示値と水銀棒状温度計の読取値から回帰式を求める。

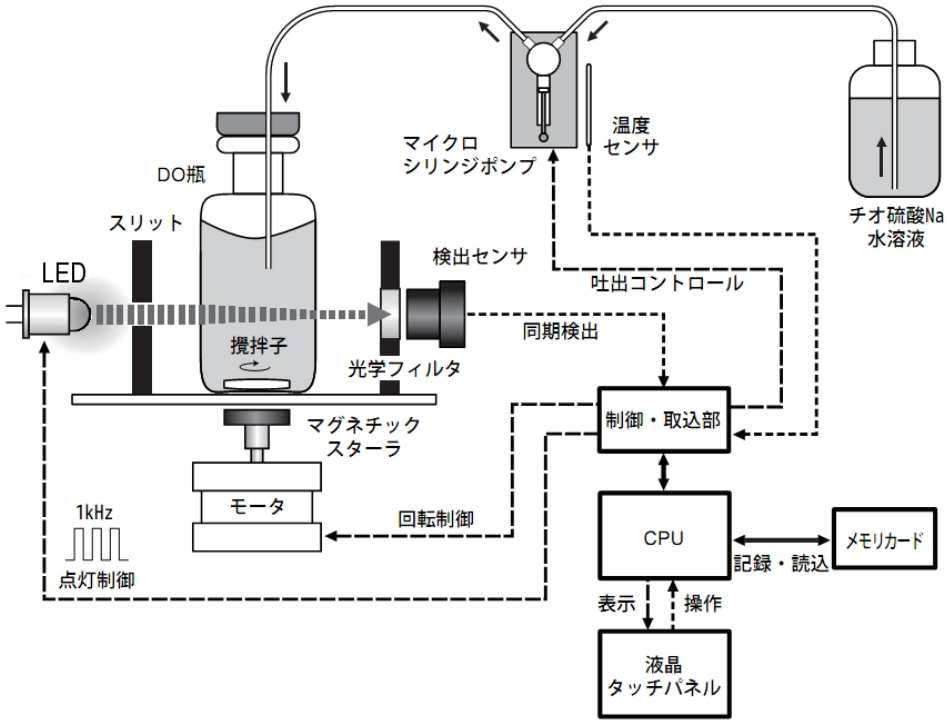


図 1　自動酸素滴定装置の概念図（紀本電子工業株式会社（2009）の図を修正）。

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015　G301JP: 001-030

5-2、滴定用の器具

5-2-1、自動酸素滴定装置

光学的に滴定終点を検出する自動滴定装置の全体構成の概念を、図 1 に示す。この装置は、数 mL の滴定液を 1μL づつ吐出できる自動マイクロシリンジ（ビュレット）を備えている。マイクロシリンジの容量は、5～10mL のものが一般的である。マイクロシリンジの容量は、使用する滴定量範囲で校正しなければならない。そのため、滴定量範囲の 5～6 点で容量検定を行い、表示される滴定量から実滴定量を計算する式を求めておく（11-3）。滴定は、波長 350～400nm 付近における吸光度をモニターしつつ、滴定速度とマグネティックスターラーの撹拌速度を自動制御し、最適化された滴定曲線から滴定終点を求めることで自動的に実行される（滴定終点の計算方法はマニュアルで確認しておくこと）。そのため、測定結果に分析担当者の技量などによる個人差が生じにくい。なお、光学的滴定の代わりに電流滴定を用いた自動測定も報告されているが、滴定原理以外に測定方法に違いは無く、２つの方法で得られた分析結果に有意な差は確認されていない（Culberson et al., 1991; Langdon, 2010）。

5-2-2、撹拌子（スターラーチップ）

表面にフッ素樹脂（PTFE）コーティングが施された、長さ 25～30mm の棒状磁石を使用する。撹拌子は一試料を処理するごとに一個必要である。あらかじめ洗浄して乾燥したものを使用するので、一連の滴定作業で処理する試料数を考慮して多めに用意する。特定の酸素瓶で撹拌子が滑らかに回転しない場合、酸素瓶底の形状に問題（凹凸など）がある可能性が高いので、そのような瓶は使用を控える。

5-2-3、希硫酸用分注器

5M 希硫酸を 1mL 分注するための分注器を用意する。固定試薬の分注の場合とは異なり、この希硫酸の分注量は直接溶存酸素濃度の計算には影響しないため、高い精度は必要ではない（手動ピペット等でも可）。しかし、固定試薬と希硫酸の分注量は滴定時の試料 pH が 2 になるように決められているので、それらの濃度と量は 5%以上誤差があってはならないとされている（Carpenter, 1965a）。

5-2-4、ヨウ素酸カリウム標準溶液用分注器

ヨウ素酸カリウム標準溶液 1～10mL を正確に分注するため、分注精度の高い電動式のガラス製マイクロシリンジ（ビュレット）またはピペットを用いる。事前に、目的の分注量（例えば試薬ブランクの測定用(7-3)に 1mL と、チオ硫酸ナトリウム溶液の標定用(7-2)に 10mL）の容量を検定しておく（11-3）。

5-2-5、水温計

海水試料採取用の水温計（5-1-4）と同じ仕様のものを、ヨウ素酸カリウム標準溶液の液温を測定するために用意する。試料採取用の水温計と同じく、この標準溶液用の水温計も校正済み水銀棒状温度計によって検定されなければならない（試料採取用と標準溶液用の水温計は併用しても良い）。またそれらとは別に、チオ硫酸ナトリウム溶液を連続して測温するための水温計を準備する。自動滴定装置に滴定液を測温するための水温計が付属している場合

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015

には、それを利用してもよい。チオ硫酸ナトリウム溶液の液温は変化しなければ原理的には分析結果に影響を与えることはないので、この水温計を校正済み水銀棒状温度計を用いて検定する必要は無い。

5-2-6、洗浄瓶

250mL または 500mL の DIW 用洗浄瓶を適宜用意する。また、酸素瓶底の沈殿を乱さないようにカラーに張られた DIW を吸い取る際に（7-1-2）、空の洗瓶を使うと便利である。

6、試料採取

採水器やバケツなど採取された海水試料は、外気に触れたり水温が変わらないうちにできるだけ早く酸素瓶に分取されなければならない。他成分を分析するための海水試料もいっしょに分取する場合、溶存酸素を含むガス成分の分取を優先させる。また、採水深度の異なる複数の採水器から同時に分取する場合、水温変化をなるべく小さくするために深い層で採水した海水から順番に分取する。採水器から海水試料を酸素瓶に分取する手順は以下のとおりである。なお、採水バケツから分取する場合は、長めの採水チューブを用意し、サイフォンを利用して下記の手順に準じて分取する（酸素瓶を直接バケツに漬けて海水を汲み取らないこと）。

6-1、採水準備

採水現場には、酸素瓶と栓のセットのほか、清水の入ったバケツ、固定試薬溶液（Ⅰ液とⅡ液）の入った分注器、水温計および測温記録シートを用意しておく。固定試薬の入った容器には断熱材を巻き、また直射日光を避けるなどして固定試薬溶液の液温を 25.5℃に近い温度に保つ（冷蔵庫等で保存しないこと）。これは、溶存酸素濃度の計算時（8-3-1）に補正される固定試薬溶液に含まれる溶存酸素量が、25.5℃におけるその飽和量と仮定されているためである（Murray et al., 1968）。

6-2、酸素瓶の確認

酸素瓶はあらかじめ内部を乾燥させたものを用いる。誤って分取前に瓶を濡らしてしまった場合は、可能な限り乾燥した別の酸素瓶を使用して採水をやり直す（Dickson, 1996）。内壁が濡れたビンの場合を使う場合は、試料のオーバーフローの量を増やす（瓶容量の 3 倍）と良いとする報告もある（Horibe et al., 1972）。

6-3、採水チューブの取り付け

採水チューブを採水器のペットコック（採水口）に取り付ける。ペットコックを押し込み、採水器上部のエアベント（空気抜き）を緩めて海水を出す。チューブを軽くたたいたり揉んだりしながら、水流でチューブ内部の気泡を完全に追い出す。

6-4、酸素瓶への導水

採水チューブの途中を指でつまんで水流を止め、チューブ先端を酸素瓶の底近くまで入れてから指を徐々に緩める。チューブ先端は常に瓶底とし、気泡を入れたり試水をかき混ぜたりしないよう水面を静かな状態に保ちながら、ゆっくり水流を酸素瓶に導く。

6-5、オーバーフロー

酸素瓶が満水となったらチューブから指を離し、海水を流し続けて酸素瓶容量の 2 倍程度オーバーフローさせる（あらかじめ満水になるまでの時間を計測しておくと、経過時間でオーバーフローの量を推定できる）。酸素瓶の内部に気泡がないことを確認して、試水をオーバーフローさせながら静かにチューブを引き上げる。チューブを水面から抜き去る直前に、チューブを指でつまんで水流を完全に止める。分取作業中に、採水の架台や採水器からしたたり落ちる水滴等が混入しないよう注意する。

6-6、止水

ペットコックを手前に引いて水流を止める。手から余分な熱を与えないよう、酸素瓶の口近くを持って、固定試薬のある場所に直ちに移動する（もしくは固定担当者に酸素瓶を渡す）。

6-7、固定試薬溶液の添加

固定試薬をⅠ液、Ⅱ液の順に分注器で 1mL ずつ静かに注入する。分注器のノズル先端は酸素瓶の首（カラーと本体の間のくびれた部分）よりも下まで差し込む。固定試薬はいずれも海水よりも密度が大きいので、酸素瓶の底へと沈んで沈殿を作り、合計 2mL の試水を酸素瓶から押し出すことになる。なお、固定試薬の分注器は事前に試し打ちをしてノズルから気泡を除去しておく。また、ノズルに水滴などが付着していたら、ワイプ紙等を軽く当てて取り除く。

6-8、測温と施栓

すぐに水温計で試料の水温（t_s[℃]）を測定し、測温シートに瓶番号とともに記録する。その後直ちに酸素瓶の口に栓を静かに沈める。きれいな乾いた栓は、試料海水で共洗いする必要はない。瓶を転倒させて内部に気泡が入っていないことを確かめる。気泡が入っている場合は、別の酸素瓶を用意して採水をやり直す。海水試料水温によって変化する酸素瓶容量、海水試料密度を正確に見積もるためには、栓をする直前に水温測定することが理想的である。一方、大気中酸素の海水試料への侵入を抑えるためには、試料分取から栓の挿入までの時間をできるだけ短くしなければならない。溶存酸素濃度が約 100 μmol·kg^{-1} の海水試料について、試料分取後直ちに「固定」した場合と、2 分後に「固定」した場合の測定結果を比較したところ、後者は前者に比べて約 0.3 μmol·kg^{-1}（約 0.3%）有意に高くなったというデータがある。したがって、溶存酸素濃度の低い試料の場合には、試料水温は試料を分取（オーバーフロー）している間（6-5）に測定し、固定液添加後は直ちに栓をすることが推奨される。

6-9、撹拌混合

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015

栓を指でしっかり押さえ、酸素瓶をバケツの清水にくぐらせた後、瓶を回転させ内部の沈殿をかき混ぜるように 20 回程度勢いよく振り、沈殿を瓶の全体にゆきわたらせる。この時の混合が不十分だと、水酸化マンガンと溶存酸素の反応が完了しない。

6-10、保管

酸素瓶のカラーの部分に洗浄瓶で DIW を張り、酸素瓶中試料と大気を遮断する。DIW と瓶内部の海水には密度差があるため、瓶と栓の間のわずかな隙間を通じた、DIW 中溶存酸素の瓶内への侵入は抑制される。DIW が無い場合、隙間から侵入した大気中酸素は瓶内の試料海水中に拡散すると考えられる。すべての採水が終了した後、試料の入った酸素瓶は室温が安定している暗所で静置する。

6-11、再撹拌混合

30 分ほど経過して沈殿が瓶の半分よりも下に落ち着いたら、酸素瓶内部の溶存酸素を固定試薬と完全に反応させるため、固定直後と同様に酸素瓶を振って沈殿を再び瓶の全体にゆきわたらせる（二度振り）。その後、再び酸素瓶のカラーに洗浄瓶で DIW を張り、沈殿が栓の下端より下に落ち着くまで暗所で静置しておく。溶存酸素濃度約 200 $\mu mol \cdot kg^{-1}$ 以下の海水試料を用いた我々の実験では、この「二度振り」の有無による測定結果の有意な差は検出されなかった。しかし、海水試料を分取した者の技量による差を解消するために「二度振り」は有効であると考えられる。一方で、試料滴定の直前に誤って酸素瓶を転倒させてしまい沈殿が巻き上がってしまった結果、その試料中の溶存酸素濃度が約 1%高くなったという報告がある。これは、ほぼ無酸素状態の瓶内上澄み海水によって隔離されていた水酸化マンガン沈殿が、酸素瓶と栓の間を徐々に浸透してきた DIW 中の溶存酸素と反応したためではないかと推察される。したがって、「固定」から数時間以上経過した試料を「二度振り」してはならない。

7、分析（滴定）

測定原理（3）で示したように、溶存酸素を取り込んだ水酸化マンガン沈殿は酸性化で溶解し、溶存酸素量に相当する量のヨウ素が遊離する。ヨウ素は過剰ヨウ素イオンと反応し三ヨウ化物イオンとなり、チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定される。したがって試料中の溶存酸素濃度の計算するためには、滴定溶液であるチオ硫酸ナトリウム溶液の濃度を事前に求めておかなければならない。これを標定と呼ぶ。また、固定試薬と希硫酸溶液に含まれる微量の不純物には酸化あるいは還元作用を持つものがあり、チオ硫酸ナトリウム溶液による滴定値に影響を与える。これを試薬ブランクと呼び、チオ硫酸ナトリウム溶液の標定と同じく試料の測定に先だって求めておく必要がある。ここでは、前節の試料採取（6）を受けて試料の測定（7-1）、標定（7-2）、試薬ブランクの測定（7-3）の順に記述する。

7-1、試料の測定

酸素固定の反応が完了し、酸素瓶のカラーに DIW が張られていればそのまま数日保存し

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015　G301JP: 001-030

ても滴定値に影響はないとされる（Langdon, 2010）。我々が実施した検討実験では、72 時間まではその分析濃度に有意な変化が見られないことが確認されている。通常は沈殿が瓶底で安定する概ね 1 時間から数時間後に滴定を始める。試料とチオ硫酸ナトリウム溶液が室温になじんでいることを確認して、測定を開始する（室温を記録する）。

7-1-1、自動酸素滴定装置の準備

自動酸素滴定装置にチオ硫酸ナトリウム溶液をセットし、手動でマイクロシリンジ（ビュレット）を動かし流路に溶液を導入する。この時、マイクロシリンジ、溶液流路に気泡が残らないようにする。水温計（5-2-5）をチオ硫酸ナトリウム溶液に漬けて、液温を測定し記録する（連続的に測定することが推奨される）。コンピュータで測定を制御している場合、必要に応じてサンプル ID などを入力する。5M 希硫酸を用意する。

7-1-2、瓶カラー部 DIW の除去

酸素瓶のカラーに張られた DIW を、瓶内の沈殿をかき乱さないように空洗瓶などで吸い取る。

7-1-3、希硫酸添加

酸素瓶から栓を引き抜き、栓を洗うように 5M 希硫酸 1mL を酸素瓶の中に流し込む。DIW の洗瓶を使って、栓と瓶の口周りの希硫酸を瓶内に流し込む。

7-1-4、撹拌子添加

海水試料が飛び散らないように撹拌子を酸素瓶に入れ、瓶の外側面をキムワイプ等できれいに拭いてから自動酸素滴定装置にセットする。

7-1-5、滴定

マグネティックスターラーを起動し、回転数が安定して（7rps 程度）沈殿がすべて溶解したことを確認してから自動滴定を開始する。撹拌子の回転が速すぎると気泡が発生しやすくなり、海水試料に溶け込んだ大気中酸素によってヨウ素イオンがヨウ素に酸化されるため誤差の要因になる。ただしこの化学反応の速度は遅いため、滴定に要する時間が 10 分以内であれば測定結果にほとんど影響を与えないと言われている。

7-1-6、滴定終了確認

滴定は自動的に終了するので、得られた滴定曲線、滴定終点（滴定値 V_{tit} [mL]）が記録されていることを確認する。滴定曲線に異常（ノイズなど）が見られる場合、滴定終点が適正に求められているかを確認しなければならない。

7-2、チオ硫酸ナトリウム（滴定液）の標定

標定は少なくとも一連の試料測定の直前と直後の 2 回実施し、試料測定中に滴定溶液の濃度が変化していないことを確認しなければならない。また測定の途中で滴定溶液を交換した時には、標定をやり直す。標定は、滴定溶液を室温になじませてから開始する（室温を記録する）。

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015

7-2-1、自動酸素滴定装置の準備

7-1-1 と同様に、自動酸素滴定装置を準備する。固定試薬Ⅰ液、Ⅱ液および 5M 希硫酸を用意する。

7-2-2、瓶の準備

酸素瓶に DIW を 3 分の 2 程度注ぎ、撹拌子を入れる。

7-2-3、ヨウ素酸カリウム標準溶液の添加

ヨウ素酸カリウム標準溶液（4-5）を、容量検定済の分注器（5-2-4）を用いて酸素瓶に 10mL 注入する。その後すぐに、水温計（5-2-5）を用いて褐色ガラス瓶に残った標準溶液の液温（t_L[℃]）を測定して記録する。

7-2-4、希硫酸添加

希硫酸 1mL を加えてマグネティックスターラー上で泡立たない程度に軽く撹拌する。

7-2-5、固定試薬 II 添加

続いてⅡ液 1mL を加え 10 秒くらい撹拌する。ヨウ素が遊離して濃い黄色を呈する。

7-2-6、固定試薬 I 添加

さらにⅠ液 1mL を加えて撹拌する。その後、瓶の首周辺に付着したⅠ液、Ⅱ液等を DIW で洗い流しながら、液量を瓶の肩口付近までとする。誤ってⅠ液、II 液の順で添加すると、局所的に水酸化マンガン沈殿が形成され誤差の原因となることがあるので注意すること。

7-2-7、滴定

酸素瓶の側面をきれいに拭き、自動酸素滴定装置にセットして滴定を開始する。滴定が終了したら、滴定曲線と滴定終点が記録されていることを確認する。

7-2-8、標定値の計算

上述の標定作業を複数回（3～5 回）繰り返し、各滴定終点の平均を標定値（V_{std}[mL]）とする。ヨウ素酸カリウム標準溶液の濃度が 1/600 mol·L^{-1}、チオ硫酸ナトリウムの濃度が 0.04 mol·L^{-1} の場合、チオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量は 2.5mL となる。標定値からチオ硫酸ナトリウム溶液の濃度を計算する方法は、8-2 に記す。

7-3、試薬ブランクの測定

試薬ブランクの測定は、標定と同じく少なくとも一連の試料測定の直前と直後の 2 回実施し、試料測定中にその値が変化していないことを確認しなければならない。また測定の途中で固定試薬溶液、5M 硫酸溶液を交換した時には、試薬ブランクの測定をやり直す。試薬ブランクの測定は、滴定溶液を室温になじませてから開始する（室温を記録する）。なお、固定試薬中の溶存酸素はこの試薬ブランクには含まれないので、別途補正される（8-3-1）。

7-3-1、測定方法

試薬ブランクは、添加された試薬溶液中妨害物質の滴定に必要なチオ硫酸ナトリウムの容

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015

量で表される。ヨウ素酸カリウム溶液の一定量をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した時に得られる滴定終点を V_1[mL]、その 2 倍量を同じチオ硫酸ナトリウム溶液によって滴定し得られる終点を V_2[mL]、ヨウ素酸カリウム溶液の一定量の滴定に必要なチオ硫酸ナトリウム溶液量を V_p[mL]とすると、試薬ブランク V_{blk}[mL]は以下のように求められる。

$$V_1 = V_P + V_{blk}\ , \tag{10}$$

$$V_2 = 2 \cdot V_P + V_{blk}\ , \tag{11}$$

$$V_{blk} = 2 \cdot V_1 - V_2\ . \tag{12}$$

具体的な操作としては、1 本の酸素瓶に 2 回に分けてヨウ素酸カリウム溶液の等量づつを注入しそれぞれ順次滴定する方法と、一定量とその 2 倍量のヨウ素酸カリウム溶液を注入した酸素瓶をそれぞれ別々に滴定する方法がある。前者は、必要とする瓶が 1 本で済むという利点があるが、1 回目の滴定では滴定終点の他に全滴定量（滴定終点を求めるために使用したチオ硫酸ナトリウム溶液の全量）も記録しなければならい。本項では、自動酸素滴定装置の仕様に依存しない後者の方法を記述する。

厳密には、ここで得られる試薬ブランクは試薬に含まれる妨害物質だけでなく、なんらかの原因による滴定終点と真の当量点の差にも依存する（Carpenter, 1965b）。このことは、同一試薬を用いた「試薬ブランク」の相互比較実験の結果に有意な差が見られることからも推察される（Culberson et al., 1991）。しかし、後者は各滴定装置に固有の「器差」とみなすことができ、その時間変動は小さいと考えられる。したがってここで得られる「試薬ブランク」を試薬に含まれる妨害物質にのみに依存すると見なしても、溶存酸素濃度の計算に影響はない。添加する試薬量を 2 倍、3 倍と増やして一連の試薬ブランクの測定操作を行い、得られた試薬ブランクと添加した試薬量の間の回帰式から、試薬ブランクのうち「器差」に依存するもの（＝回帰式の切片）と妨害物質に依存するもの（＝回帰式の傾き）を個別に見積もることも可能である。

7-3-2、自動酸素滴定装置の準備

7-2-1 と同様に、自動酸素滴定装置を準備する。

7-3-3、瓶の準備

酸素瓶 2 本にそれぞれ DIW を 3 分の 2 程度注ぎ、撹拌子を入れる。

7-3-4、ヨウ素酸カリウム標準溶液の添加

容量検定済の分注器を用いて 2 本の酸素瓶にヨウ素酸カリウム標準溶液 1mL と 2mL を、それぞれ注入する。この時、「2mL」の分注量は正確に「1mL」の 2 倍量になっていることが求められるため、「1mL」の分注を 2 回繰り返す。なお、ここで 1mL（とその倍量 2mL）は任意の量である。

7-3-5、希硫酸添加

ヨウ素酸カリウム標準溶液 1mL を加えた酸素瓶に希硫酸 1mL を加えて、マグネティックスターラー上で泡立たない程度に軽く撹拌する。

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015

7-3-6、固定試薬 II 添加

続いてⅡ液 1mL を加え 10 秒くらい撹拌する。ヨウ素が遊離して黄色を呈する。

7-3-7、固定試薬 I 添加

さらにⅠ液 1mL を加えて撹拌する。その後、瓶の首周辺に付着したⅠ液、Ⅱ液等を DIW で洗い流しながら、液量を瓶の肩口付近とする。

7-3-8、滴定

酸素瓶の側面をきれいに拭い、自動酸素滴定装置にセットして滴定を開始する。滴定が終了したら、滴定曲線と滴定終点 V_1 [mL]が記録されていることを確認する。

7-3-9、2 本目の測定

ヨウ素酸カリウム標準溶液 2mL を加えた酸素瓶についても、7-3-5 から 7-3-8 の操作を行い、滴定終点 V_2 [mL]を求める。

7-3-10、試薬ブランクの計算

式 12 に V_1 と V_2 を代入し、試薬ブランクを計算する。上述の試薬ブランク測定を複数回（2～3 回）繰り返し、それらの平均値（V_{blk} [ml]）を求める。

8、濃度計算

溶存酸素濃度は、ヨウ素酸カリウム標準溶液で値付けされたチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量から求められる。以下に、ヨウ素酸カリウム標準溶液（8-1）、チオ硫酸ナトリウム溶液（8-2）、そして試料中の溶存酸素（8-3）の各濃度の計算方法を順に述べる。なお、ここでは各溶液の調製に使用する DIW 中の妨害物質（10-2）の濃度は無視できると仮定している。

8-1、ヨウ素酸カリウム（KIO_3）標準溶液の濃度

8-1-1、重量モル濃度

KIO_3 標準溶液の重量モル濃度 $C_{KIO_3}\left[\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}\right]$ は、次式で表される。

$$C_{KIO_3} = \frac{p_{KIO_3} \cdot w_{KIO_3} \cdot f_{buoy、KIO_3}}{m_{KIO_3} \cdot (w_{dw} + w_{KIO_3}) \cdot f_{buoy、dw}} \quad . \tag{13}$$

ただし、 p_{KIO_3} ： KIO_3 の純度、
w_{KIO_3} ： KIO_3 の重量 [g]（4-5-4）、
$f_{buoy、KIO_3}$ ：KIO_3 重量測定時の条件における浮力補正係数（11-3-3）、
m_{KIO_3} ：KIO_3 の分子量（= 214.001、日本化学会、2012）、
$w_{dw} + w_{KIO_3}$ ： DIW と KIO_3 の重量 [kg] （4-5-5）、
$f_{buoy、dw}$ ： KIO_3 標準溶液調製時の条件における浮力補正係数（11-3-3）。

8-1-2、容量モル濃度

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎 2015 G301JP: 001-030

液温t_L[℃]（7-2-3）における KIO_3 標準溶液の容量モル濃度$C_{KIO_3}(t_L)\left[\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\right]$は次式で計算できる。

$$C_{KIO_3}(t_L) = \frac{C_{KIO_3}\cdot \rho_w(t_L)}{1000} \ . \qquad (14)$$

ただし、 C_{KIO_3}：KIO_3 標準溶液の重量モル濃度[mol·kg^{-1}]（8-1-1）、
$\rho_w(t_L)$：KIO_3 標準溶液の液温t_Lにおける DIW の密度[kg·m^{-3}]（11-1）。厳密には、$\rho_w(t_L)$を KIO_3 標準溶液の密度とするべきであるが、希薄溶液（約 0.04%）なので DIW の密度で代用しても有意な差を生じない。

8-2、チオ硫酸ナトリウム（$Na_2S_2O_3$）溶液の濃度

8-2-1、KIO_3 標準溶液の分注量

KIO_3 標準溶液分注用のマイクロシリンジ（ビュレット）またはピペットの容量（5-2-4）は、分注時の液温t_L[℃]（7-2-3）に依存して膨張・収縮するために補正が必要である。マイクロシリンジまたはピペットの容量校正を実施した時の液温をt_C[℃]とすると、液温t_L[℃]における KIO_3 標準溶液の分注量$V_{KIO_3}(t_L)$ [mL]は次式で計算される。

$$V_{KIO_3}(t_L) = V_{KIO_3}(t_C)\cdot\{1+\alpha_v(t_L - t_C)\} \ , \qquad (15)$$

ただし、 $V_{KIO_3}(t_C)$ ： t_C[℃]における KIO_3 標準溶液の分注量[mL]（校正された値）
α_V ：分注器のマイクロシリンジ（ビュレット）の体膨張率（11-3-4）。

8-2-2、容量モル濃度

1 モルのヨウ素酸カリウムは 6 モルのチオ硫酸ナトリウムに相当するので（4-5）、チオ硫酸ナトリウム溶液の容量モル濃度$C_{Na_2S_2O_3}\left[\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\right]$は次式で求められる。

$$C_{Na_2S_2O_3} = 6\cdot C_{KIO_3}(t_L)\cdot V_{KIO_3}(t_L)/(V_{std} - V_{blk}) \ . \qquad (16)$$

ただし、 $C_{KIO_3}(t_L)$：液温t_L[℃]における KIO_3 標準溶液の容量モル濃度[mol·L^{-1}]（8-1-2）、
$V_{KIO_3}(t_L)$：液温t_L[℃]における KIO_3 標準溶液の分注量[mL]（8-2-1）、
V_{std} ： $Na_2S_2O_3$ 溶液の標定値[mL]（7-2-8）、
V_{blk} ： 試薬ブランク[mL]（7-3-10）。

8-3、試料中溶存酸素の濃度

8-3-1、試料中の酸素量

酸素瓶に採取された海水試料中の酸素量n_{sam} [mol]は、次式で与えられる。ただし、この式が正しいのは、海水試料の滴定（7-1）と標定（7-2）に用いたチオ硫酸ナトリウム溶液の容量モル濃度$C_{Na_2S_2O_3}\left[\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\right]$が等しい時だけである（厳密には、試薬ブランク測定時（7-3）の

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015

濃度も同じでなければならない)。したがって標定は一連の試料測定の直前と直後に実施し、その間のチオ硫酸ナトリウム溶液の液温変化とそれに伴う容量モル濃度の変化を可能な限り小さくしなければならない。なお、式 16 と 17 からヨウ素酸カリウム 1 モルは溶存酸素 1.5 モルに対応することがわかる。

$$n_{sam} = \frac{1}{4} \cdot C_{Na_2S_2O_3} \cdot \frac{V_{tit} - V_{blk}}{1000} - DO_{reg} \ . \quad (17)$$

ただし、 $C_{Na_2S_2O_3}$：$Na_2S_2O_3$ 溶液の容量モル濃度[mol·L^{-1}]（8-2-2）、
V_{tit} ： 海水試料の滴定値[mL]（7-1-6）、
V_{blk} ： 試薬ブランク[mL]（7-3-10）、
DO_{reg} ：固定試薬Ⅰ液およびⅡ液（2mL）中の飽和酸素量、7.6×10^{-8}[mol]（Murray et al., 1968）。厳密には容量検定された固定試薬溶液量（5-1-3）を用いるべきだが、濃度計算への寄与が小さいので液量は 2mL として計算している。

8-3-2、酸素瓶の容量

海水試料を酸素瓶に分取した時の水温t_s[℃]（6-8）における酸素瓶の容量$V_{flask}(t_s)$[mL]は、次式で求められる。

$$V_{flask}(t_s) = V_{flask}(t_c) \cdot \{1 + \alpha_v(t_s - t_c)\} \ . \quad (18)$$

ただし、 $V_{flask}(t_c)$：容量校正を実施した時の液温t_c[℃]における酸素瓶の容量 [mL]（5-1-1）、
α_v：酸素瓶の体膨張率（11-3-4）。

8-3-3、容量モル濃度

水温t_s[℃]おける海水試料中溶存酸素の容量モル濃度$C_{sam}(t_s)[mol \cdot L^{-1}]$は、固定試薬溶液が海水試料と置き換わることを考慮して、次式で求められる。

$$C_{sam}(t_s) = 1000 \cdot n_{sam} / \left(V_{flask}(t_s) - V_{reg}\right) \ . \quad (19)$$

ただし、 n_{sam}：海水試料中の溶存酸素量[mol]（8-3-1）、
$V_{flask}(t_s)$ ：水温t_s[℃]おける酸素瓶の容量[mL]（8-3-2）、
V_{reg} ：固定試薬Ⅰ液およびⅡ液の合計容量[mL]（5-1-3）。ここで固定試薬は常温（25.5℃）で保管されていると仮定して、液温変化よるその体積変化は無視している。

8-3-4、重量モル濃度

海水試料の塩分 S が決定したら水温t_s[℃]おける海水試料の密度$\rho(t_s、S)[kg \cdot m^{-3}]$を求め、容量モル濃度$C_{sam}(t_s)[mol \cdot L^{-1}]$をこの密度で除して、重量モル濃度$C_{sam}[mol \cdot kg^{-1}]$に変換する。なお、海水の密度の計算方法は、11-2 を参照されたい。

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015

$$C_{sam} = 1000 \cdot C_{sam}(t_s)/\rho_{sam}(t_s、S)\,. \qquad (20)$$

9、測定の不確かさ

従来、測定結果の信頼性（「精確さ」、accuracy）を表すために、精度（「ばらつき」、precision）と真度（「かたより」、trueness）という概念が用いられてきた。しかしこれらは原理的に不可知な「測定誤差」や「真値」を仮想しているために（「測定誤差」＝「測定値」−「真値」）、その評価や表現方法には少なからず混乱があった。そのため、1993 年に国際標準化機構を含む 7 つの国際機関の名前で、「計測における不確かさの表現のガイド」（Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement、 GUM）が出版された（2008 年に改訂、ISO, 2008）。GUM では測定結果の信頼性の新しい指標として「不確かさ（uncertainty）」を導入した。「不確かさ」は「測定の結果に付随した、合理的に測定量に結びつけられ得る値のばらつきを特徴づけるパラメータ」として定義されることからわかるように、測定の信頼性に関わるすべての要因をばらつきとして表現する。最終的には個々の要因によって生じる標準不確かさ u_1、u_2、u_3、…u_n を、次式で結びつけて合成標準不確かさ u_c を求める。

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}(u_i)^2}\ . \qquad (21)$$

ここでは、ウィンクラー法によって得られた溶存酸素濃度の不確かさを見積もった一例を挙げる。GUM の詳細については、他の解説書を参照されたい。

9-1、不確かさの主な要因

式 17 および 19 より溶存酸素の容量モル濃度$C_{sam}(t_s)[\mathrm{mol \cdot L^{-1}}]$は以下の式で求められる。

$$C_{sam}(t_s) = 1000 \cdot \left(\frac{1}{4} \cdot C_{Na_2S_2O_3} \cdot \frac{V_{tit} - V_{blk}}{1000} - DO_{reg}\right)/\left(V_{flask}(t_s) - V_{reg}\right). \qquad (22)$$

ただし、 $C_{Na_2S_2O_3}$：$Na_2S_2O_3$ 溶液の容量モル濃度[mol·L^{-1}]、
V_{tit} ：海水試料の滴定値[mL]、
V_{blk} ：試薬ブランク[mL]、
DO_{reg}：固定試薬Ⅰ液およびⅡ液中の飽和酸素量[mol]、
$V_{flask}(t_s)$ ：水温t_s[℃]おける酸素瓶の容量[mL] 、
V_{reg}：固定試薬Ⅰ液およびⅡ液の合計容量 [mL] 。

DO_{reg}は実測された値ではないため、その相対的な不確かさは大きい。しかし、その量（7.6×10^{-8}[mol]）は試料中溶存酸素量に比べて少ないので、DO_{reg}に起因する溶存酸素濃度の不確かさは小さいと考えられる（溶存酸素濃度が 10μmol·L^{-1} と低い場合でも、DO_{reg}は試料中溶存酸素量の 1/10 以下）。また、V_{blk}とV_{reg}はそれぞれV_{tit}と$V_{flask}(t_s)$に対して 1/10～1/1000、約 1/50 と小さい。したがって溶存酸素の容量モル濃度の不確かさは、主に$C_{Na_2S_2O_3}$、V_{tit}、及び$V_{flask}(t_s)$の 3 つに依存すると仮定した。また、海水密度に起因する不確かさを無視できる仮

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015

定すると、容量モル濃度[mol·L^{-1}]と重量モル濃度[mol·kg^{-1}]の不確かさは等しくなる。

9-2、チオ硫酸ナトリウム溶液濃度の不確かさ

$C_{Na_2S_2O_3}$、すなわちチオ硫酸ナトリウム溶液の容量モル濃度は、ヨウ素酸カリウム標準溶液の容量モル濃度$C_{KIO_3}(t_L)$とその分注量$V_{KIO_3}(t_L)$、チオ硫酸ナトリウム溶液の標定値V_{std}、試薬ブランクV_{blk}から計算される（8-2-2）。V_{blk}はV_{std}に対して小さいため、それに起因する不確かさはここでは無視できるとする。また適切に校正された電子天秤を用いてその容量を校正された$V_{KIO_3}(t_L)$の不確かさは他の要因のそれに比べて十分に小さいと考える。したがって$C_{Na_2S_2O_3}$の不確かさは、主に$C_{KIO_3}(t_L)$及びV_{std}に依存すると仮定した。式 13 と 14 から、$C_{KIO_3}(t_L)$の不確かさは主にヨウ素酸カリウムの純度（p_{KIO_3}）、分子量（m_{KIO_3}）、電子天秤によるヨウ素酸カリウムの秤量（w_{KIO_3}）の不確かさによると考えられる（その他の要因、すなわち浮力補正、DIW（+KIO_3）重量測定、重量濃度から容量量濃への換算に起因する不確かさは無視できるものとした）。標準として認証標準物質「NMIJ CRM 3006-a」（4-5）を用いた場合、その純度に起因する標準不確かさは 0.0090%として与えられる。分子量の標準不確かさは、約 0.0080%である。試薬秤量の不確かさは電子天秤の仕様に依存するが、手元の電子天秤（分銅によって校正済）による秤量の標準不確かさは、約 0.027%と求められた。したがってヨウ素酸カリウム溶液濃度$C_{KIO_3}(t_L)$の合成標準不確かさは、上記 3 つの標準不確かさを式 21 に代入して 0.030%と計算される。一方で、V_{std}の標準不確かさは標定の繰り返し測定（7-2-8）の標準偏差とみなすことができる。我々の自動滴定装置による標定の相対的な標準偏差は、約 0.02%である。したがって、チオ硫酸ナトリウム溶液濃度$C_{Na_2S_2O_3}$の合成標準不確かさは、$C_{KIO_3}(t_L)$とV_{std}の標準不確かさから約 0.036%と計算される。ただし、この値にはチオ硫酸ナトリウム溶液の液温変化に起因する不確かさは含まれていない。

9-3、合成標準不確かさ

酸素瓶の容量$V_{flask}(t_s)$の標準不確かさは、瓶容量検定時の繰り返し測定の標準偏差とみなすことができる（電子天秤を用いた秤量値に起因する不確かさは十分に小さいと仮定した）。我々が実施した瓶容量検定の結果から、その繰り返し測定の相対的な標準偏差は約 0.015%と見積もられている。一方、試料滴定値V_{tit}の標準不確かさは、同一海水試料を複数回繰り返し測定した時に得られる標準偏差とみなすことができる（この不確かさの中には海水試料の分取、固定作業に起因する不確かさも含む）。これは、一連の試料分取・測定を実施している間に、可能な限り多くの試料について、同一試料 2 検体のペアを測定する（replicate 測定）ことから求めることができる。n 個の replicate 測定ペアの差（d_1、 d_2、 d_3、 …d_n）から、標準偏差 S を求めるためには以下の式を用いる。

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}(d_i)^2/2n} \ . \qquad (23)$$

我々の自動滴定装置を用いた分析では、その標準偏差として約 0.1μmol·kg^{-1} という値が得られている。この値は、溶存酸素濃度 250μmol·kg^{-1} の試料の場合には相対的な標準偏差 0.040%に相当する。最終的に、溶存酸素濃度の合成標準不確かさはチオ硫酸ナトリウム溶液濃度$C_{Na_2S_2O_3}$、酸素瓶容量$V_{flask}(t_s)$、そして試料滴定値V_{tit}の標準不確かさ（それぞれ、0.036%、

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015　G301JP: 001-030

0.015%、0.040%）から、0.056%と計算される（k=2 の拡張不確かさは、その倍の 0.11%となる）。この合成標準不確かさは、溶存酸素濃度 250μmol·kg^{-1} の試料の場合には 0.14μmol·kg^{-1} に相当する（拡張不確かさは 0.28μmol·kg^{-1}）。試料滴定値V_{tit}の標準不確かさは、試料中溶存酸素濃度が低くなるにつれて相対的に大きくなる（標準偏差 0.1μmol·kg^{-1} は、溶存酸素濃度が 100μmol·kg^{-1}、10μmol·kg^{-1} の場合には、それぞれ標準不確かさ 0.10%、1.0%に相当する）。したがって、ウィンクラー法による溶存酸素測定の合成標準不確かさを小さくするためには、試料滴定値の標準不確かさを小さくすることが必要とされる。ただし、ここで求められた合成標準不確かさには、試料に含まれる妨害物質（10-2）に起因する不確かさが含まれていないことに注意しなければならない。

10、トレーサビリティと妨害物質

10-1、トレーサビリティ（traceability）

トレーサビリティとは、「不確かさがすべて標記された、切れ目のない比較の連鎖を通じて、通常は国家標準又は国際標準である決められた標準に関連づけられ得る測定結果又は標準値の性質」と定義されている（ISO, 2015）。国際 SI 単位系にトレーサブルである認証標準物質である「NMIJ CRM 3006-a」（4-5）を用いることで、ウィンクラー法による溶存酸素濃度はトレーサビリティを得ることが可能である。トレーサビリティを確立するために、標準溶液であるヨウ素酸カリウム溶液を新しいものに交換する際には、古い溶液と新しい溶液を同時に標定し、両者が不確かさ（9-2）の範囲で一致することを確認する。また、適切に保管されたヨウ素酸カリウム標準溶液の濃度は数年間安定であるので（4-5-7）、適宜過去の分析に用いた標準溶液を現在使用しているものと一緒に標定し、両者を比較することも有効である。さらに、可能であれば他機関と標準溶液を交換して相互比較を実施することも推奨される。

ウィンクラー法による溶存酸素濃度の測定には、いくつかの妨害物質が存在する（10-2）。したがって厳密には、ウィンクラー法によって測定された溶存酸素濃度のトレーサビリティを担保するためには、不確かさが付与された妨害物質濃度が必要となる。海水試料に含まれる妨害物質濃度の測定方法は 10-2 に記すが、一部の貧酸素水を除き外洋水中の妨害物質濃度は 1 μmol·kg^{-1} 以下である。ここで妨害物質濃度を 0.50 ± 0.50 μmol·kg^{-1}、その確率分布を矩形と仮定すると、その標準不確かさは 0.29 μmol·kg^{-1}（$= 0.50/\sqrt{3}$）となる。この値は、溶存酸素濃度 250μmol·kg^{-1} に対する相対的な標準不確かさ 0.12%に相当する。これを 9-3 で得られた、妨害物質濃度に起因する不確かさを含まない標準不確かさ 0.056%に加味すると、最終的に 0.13%、濃度に換算して 0.32μmol·kg^{-1} という合成標準不確かさを得る。また k=2 の拡張不確かさは、それぞれ 0.26%と 0.64μmol·kg^{-1} となる。したがって通常の外洋水に限れば、ウィンクラー法による溶存酸素濃度は、250μmol·kg^{-1} に対して拡張不確かさ 0.64μmol·kg^{-1} の範囲でトレーサビリティを担保することができる。ただしこの場合には、仮定された妨害物質濃度（0.5 μmol kg^{-1}）を差し引いていることを明記する必要がある。

10-2、妨害物質

外洋水中の主要な妨害物質は、ヨウ素酸イオン、亜硝酸イオン、過酸化水素である。一部

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015

の貧酸素水を除き、これら妨害物質濃度を溶存酸素に換算した濃度（海水ブランク濃度）は 1 μmol·kg^{-1}以下であるが、繰り返し測定精度 0.1μmol·kg^{-1}の測定ではその濃度を無視できない。以下に、海水ブランクの定量方法（10-2-1）、ヨウ素酸イオン（10-2-2）、亜硝酸イオン（10-2-3）、過酸化水素による妨害（10-2-4）、そして最後にウィンクラー法による貧酸素水中の溶存酸素濃度の測定例（10-2-5）について順に述べる。

10-2-1、海水ブランクの定量

海水試料に含まれる妨害物質を滴定するために必要なチオ硫酸ナトリウム溶液の量を、海水ブランクと称する。海水ブランク（V_{sw-blk}[mL]）は、以下の式で見積もることができる。

$$V_1 = V_P + V_{blk}, \quad (24)$$

$$V_3 = V_P + V_{sw-blk} + V_{blk}\ , \quad (25)$$

$$V_{sw-blk} = V_3 - V_1, \quad (26)$$

ただし、 V_1 :KIO_3溶液の一定量をチオ硫酸ナトリウム$Na_2S_2O_3$溶液で滴定した時の滴定終点[mL]、
V_3 ： 目的海水試料に一定量の KIO_3 溶液を加えたものを同じ $Na_2S_2O_3$ 溶液によって滴定することで得られた終点[mL]、
V_p ：KIO_3 溶液の一定量の滴定に必要な $Na_2S_2O_3$ 溶液量[mL]、
V_{blk} ：試薬ブランク[mL]。

V_1 は、試薬ブランク（7-3）の測定時に得られた値を使うことができる。V_3 は、試薬ブランクの測定操作において、DIW を目的海水試料に置き換えることで求めることができる。具体的な操作は 7-3-3～7-3-8 に準じるが、海水ブランクは試料量に依存するため、測定に供された試料の体積が必要となる。酸素瓶はその容量が既知であるので、試料の体積測定はそれを利用するとよい。すなわち手順 7-3-3 は、「酸素瓶に海水試料を分取し、測温後栓をする。瓶のカラーに残った海水を拭き取り、栓を取り外す。栓の表面についた海水を少量の DIW で酸素瓶内に洗い流し、撹拌子を入れる」、手順 7-3-4 は「容量検定済の分注器を用いて酸素瓶にヨウ素酸カリウム標準溶液を 1mL 注入する。」となる。チオ硫酸ナトリウム溶液濃度 $C_{Na_2S_2O_3}$[mol·L^{-1}]（8-2-2）と、海水試料の温度t_s[℃]における酸素瓶容量$V_{flask}(t_s)$[mL]（8-3-2）から、海水ブランク濃度$C_{sw-blk}(t_s)$[mol·L^{-1}]が計算される。

$$C_{sw-blk}(t_s) = \frac{1}{4} \cdot C_{Na_2S_2O_2} \cdot V_{sw-blk} / V_{flask}(t_s)\ . \quad (27)$$

この方法によって試料毎に海水ブランク濃度を定量すると滴定作業が倍増するため、試料数が多い場合には負担が大きい。一般的な外洋水の場合には、10-1 で示したように海水ブランク濃度を測定することなく、1 μmol·kg^{-1} 以下の海水ブランク濃度に起因する不確かさを含んだ値を報告することが現実的であろう。しかし、下記に示すように貧酸素水や陸水の影響の大きい沿岸水では妨害物質濃度が高い場合があるので、そのような海水試料をウィンクラー法で測定する際には、海水ブランク濃度の定量が推奨される。

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015　G301JP: 001-030

10-2-2、ヨウ素酸

通常の外洋水の場合、その海水ブランクの多くがヨウ素酸イオンに起因することがわかっている。前節 10-2-1 の方法で得られた北太平洋亜熱帯域における海水ブランク濃度の測定例を図 2 に示す。表層有光層（0～150m）は約 0.4～0.5 μmol·kg^{-1}、深層では約 0.6～0.7 μmol·kg^{-1} という値が得られている。一方、外洋深層水のヨウ素酸カリウム濃度は約 0.5 μmol·L^{-1} でほぼ均一であり、表層有光層では生物活動の影響でその濃度より低くなっている（約 0.35 μmol·L^{-1}）ことが報告されている（Wong and Li, 2009）。ウィンクラー法では、ヨウ素酸カリウム濃度の 1.5 倍が溶存酸素濃度に相当する（8-3-1）。したがって、ヨウ素酸カリウム濃度約 0.35、0.5 μmol·L^{-1} はそれぞれ溶存酸素濃度の約 0.52、0.75 μmol·L^{-1} に相当し、図 2 に示された海水ブランク濃度とよく一致する。

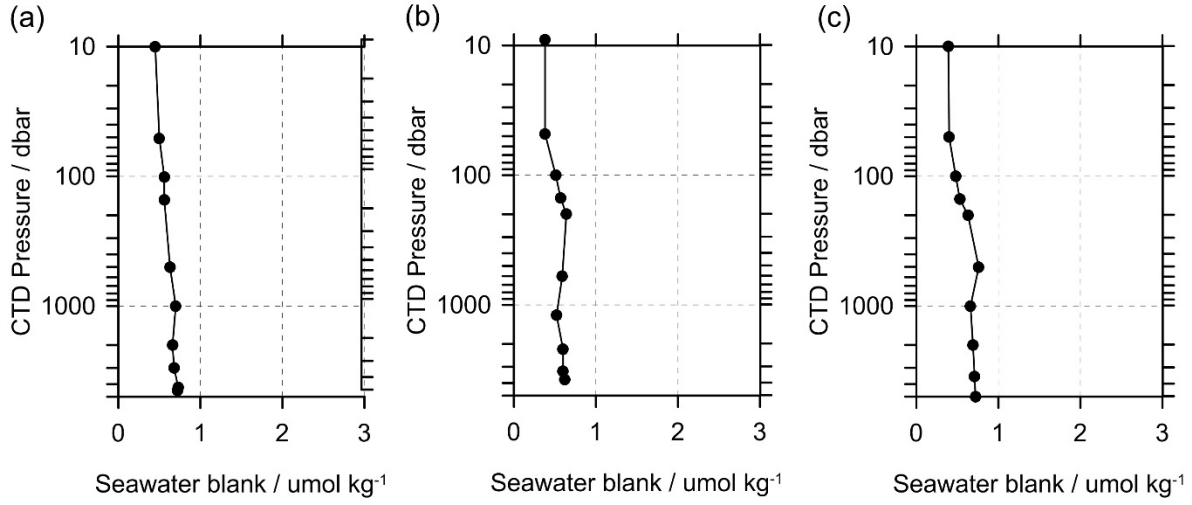


図 2　国立研究開発法人海洋研究開発機構「みらい」MR05-05 航海（2005 年 11 月～2006 年 1 月）で測定された海水ブランク濃度（μmol· kg^{-1}）の鉛直分布（縦軸は対数になっている）。（a）29.1° N / 123.9° W、（b）25.5° N / 164.3° W、（c）24.2° N / 172.8° E。

10-2-3、亜硝酸

亜硝酸イオンは、酸性下で次の反応式によってヨウ素イオンを遊離ヨウ素に酸化する。

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \rightarrow I_2 + 2NO + 2H_2O\ . \qquad (28)$$

ウィンクラー法では、遊離ヨウ素 1 モルは溶存酸素 0.5 モルに相当するため、亜硝酸イオン 1 モルは、溶存酸素 0.25 モルに相当する。試料に溶存酸素が存在する場合、式 28 で生成した一酸化窒素は、次式によって溶存酸素と反応し、亜硝酸イオンが再生される。

$$2NO + O_2 + H_2O \rightarrow NO_2^- + NO_3^- + 2H^+\ . \qquad (29)$$

再生された亜硝酸イオンは、式 28 によって再びヨウ素イオンを酸化する。したがって、

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015

ヨウ素イオンと溶存酸素が十分量あって、式 28 と 29 の反応が完全に進行した場合、反応式は以下のようにまとめられる。

$$NO_2^- + 2I^- + 2H^+ + O_2 \rightarrow I_2 + H_2O + NO_3^- . \quad (30)$$

この場合、亜硝酸イオン 1 モルは、溶存酸素 0.5 モルに相当する。試料に亜硝酸塩を添加しウィンクラー法で溶存酸素を測定した実験によると、亜硝酸イオン濃度とウィンクラー法で測定された「溶存酸素」濃度のモル比として、0.25 と 0.5 の間の 0.35 という平均値が報告されている（Wong, 2012）。通常の外洋域においては、植物プランクトンの光合成活動が活発な有光層中で最大約 1 μmol·kg^{-1} 程度の亜硝酸濃度が測定される。この場合、亜硝酸イオンによるウィンクラー法で測定された溶存酸素濃度への正のバイアスは、0.35 μmol·kg^{-1} となる。しかし、ペルー沖などの貧酸素海域では、高濃度の亜硝酸（～10 μmol·kg^{-1}）が観測されており、そこでは亜硝酸による妨害が数 μmol·kg^{-1} になる可能性がある（10-2-5）。

亜硝酸イオンによる妨害は、固定試薬にアジ化ナトリウム（NaN_3）を添加することで防ぐことができる（Barnett and Hurwitz, 1939）。

$$3N_3^- + NO_2^- + 4H^+ \rightarrow 5N_2 + 2H_2O . \quad (31)$$

この方法は、「ウィンクラー法アジ化ナトリウム変法」として、高濃度の亜硝酸イオンを含む工業廃水中の溶存酸素濃度の測定方法として、国内でも普及している（日本工業規格、2013）。具体的には、固定試薬「Ⅱ液」（4-2）1L に対してアジ化ナトリウム 10g を添加するのみで、その他の操作は通常のウィンクラー法と同じである。アジ化ナトリウムは式 9 の反応を阻害するという報告もあるが、Wong (2012)によるとアジ化ナトリウムの有無による有意な測定結果の差は認められていない。高濃度の亜硝酸が含まれていることが予めわかっている試料をウィンクラー法で測定する場合、このアジ化ナトリウム変法は有効である。ただし、アジ化ナトリウムは有毒物質であるため、それを含む試薬や廃液は適切に取り扱わなければならない。

10-2-4、過酸化水素

過酸化水素は、ヨウ素酸イオン、亜硝酸イオンと同じく、ウィンクラー法による溶存酸素濃度測定時の正の妨害物質である。過酸化水素は、酸性下で次の反応式によってヨウ素イオンを遊離ヨウ素に酸化する。

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O . \quad (32)$$

ウィンクラー法では、遊離ヨウ素 1 モルは溶存酸素 0.5 モルに相当するため、過酸化水素 1 モルは、溶存酸素 0.5 モルに相当する。この化学式の反応速度は DIW 中では遅いが、固定試薬に含まれているマンガンイオン（Mg^{2+}）が触媒として作用するために、ウィンクラー法による測定では過酸化水素が妨害物質となる（Wong et al., 2010）。過酸化水素は専ら有機物

の光化学反応で生成されるため、その濃度は外洋域の有光層中で 0.06～0.3 μmol·L^{-1}、深層で 0.01 μmol·L^{-1} 以下であり（Wong et al., 2010）、これらは最大で溶存酸素濃度 0.15 μmol·kg^{-1} に相当する。この値は、ヨウ素酸イオンや亜硝酸イオンの妨害に比較して相対的に小さい。しかし、有機物濃度が高い沿岸海域、河川水の影響の大きな河口周辺海域では、1 μmol·L^{-1} 以上の過酸化水素濃度が観測されているので（Wong et al., 2010）、注意が必要である。

10-2-5、ウィンクラー法による貧酸素水中溶存酸素濃度の測定例

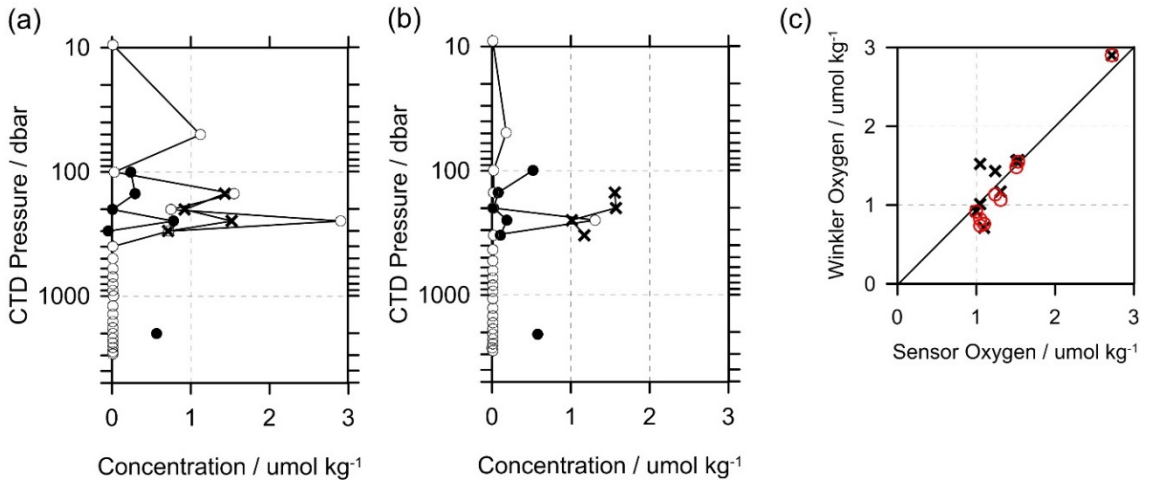


図 3　国立研究開発法人海洋研究開発機構「みらい」MR09-01 航海（2009 年 4 月～6 月）において南太平洋東部亜熱帯域（a：16.7° S/77.3° W、b：16.7° S/78.0° W）で測定された海水ブランク濃度（μmol· kg^{-1}、●）、亜硝酸濃度（μmol· kg^{-1}、○）、ウィンクラー法で測定された溶存酸素濃度（μmol· kg^{-1}、×）の鉛直分布。（c）ウィンクラー法と現場センサーで測定された溶存酸素濃度（μmol· kg^{-1}）の比較。ただし溶存酸素濃度 3 μmol· kg^{-1} 以下のデータのみを表示している。○は海水ブランク濃度で補正された、×は補正される前のウィンクラー法で測定された溶存酸素濃度を示す。

図 3a と 3b に、南太平洋東部熱帯域においてウィンクラー法によって測定された溶存酸素（ただし 3 μmol·kg^{-1} 以下のデータのみ表示、×）、亜硝酸（○）、海水ブランク（●）の各濃度の鉛直分布を示す。ペルー沖の同海域では、赤道湧昇流によって表層にもたらされた豊富な栄養塩によって植物プランクトンによる有機物生産が活発である。そのため、有光層直下の深度数百 m 層ではそれら有機物の分解のために溶存酸素が消費され、その濃度が 10 μmol·kg^{-1} 以下の貧酸素水（suboxic water）が存在する。そこでは硝酸還元により亜硝酸濃度が上昇する一方で、ヨウ素酸イオンはヨウ素イオンに還元されて枯渇する（Rue et al., 1997）。その結果、海水ブランク濃度（●）は、亜硝酸イオン濃度（○）の上昇とヨウ素酸イオン濃度の低下を反映したものとなる。得られた海水ブランク濃度を用いて溶存酸素濃度を補正したところ、補正前の値に比べて現場センサーで測定された溶存酸素濃度との相関が改善された（図 3c）。現場センサーによる測定値は、ウィンクラー法によって測定された通常の海水試料中の溶存酸素濃度によって校正されており、図 3c に示した相関関係の改善は、海水ブランク濃度による補正によってより正確な溶存酸素濃度が得られることを示している。

さらに溶存酸素濃度が低下し無酸素状態に近くなった海水（anoxic water）では、硫酸の還

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015　G301JP: 001-030

元によって亜硫酸や硫化物が生成する。また、海底堆積物に接している極低酸素な底層水では、海底堆積物から金属イオンが溶出することもある。これらの亜硫酸イオン、硫化物、金属イオンも、ウィンクラー法の妨害物質として知られている。海水ブランク濃度の測定によってこれら妨害物質の影響を補正することは原理的には可能であるが、試料採取時の大気中酸素からの汚染や滴定終点を適正に得ることが難しいことなどの問題もあり、無酸素状態に近い海水試料中の極微量溶存酸素をウィンクラー法で測定することは困難である。

11、付録

11-1、純水の密度

純水と海水の密度については、これまでの状態方程式（International Equation of State of Seawater 1980, EOS-80）に代わって、2010 年に新しい状態方程式が提案された（Thermodynamic Equation of Seawater 2010, TEOS-10）。しかし、溶存酸素濃度を容量モル濃度から重量モル濃度に換算する際に（8-3-4）、従来の EOS-80 の諸式を用いても実質的な差は生じない。ここでは、EOS-80 による海水密度の計算方法（UNESCO, 1981）を記述する。TEOS-10 については、本ガイドライン第 1 巻第 6 章を参照されたい。

1 気圧における水温t[℃]の純水の密度$\rho_w(t)\ [\mathrm{kg\cdot m^{-3}}]$は、次式で求められる。ここで純水は、平均標準海水（Standard Mean Ocean Water, SMOW）と同じ同位体組成比（Craig, 1961）を持つと仮定されている。

$$\rho_W(t) = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^2 + a_3 \cdot t^3 + a_4 \cdot t^4 + a_5 \cdot t^5 \quad . \tag{33}$$

ここで、 $a_0 = +999.842594$

$a_1 = +6.793952 \times 10^{-2}$

$a_2 = -9.095290 \times 10^{-3}$

$a_3 = +1.001685 \times 10^{-4}$

$a_4 = -1.120083 \times 10^{-6}$

$a_5 = +6.536332 \times 10^{-9}$

水温t[℃]は 1968 年国際実用温度目盛（International Practical Temperature Scale of 1968, IPTS-68）であり、0～40℃の範囲で有効である。現在、温度は 1990 年国際温度目盛（International Temperature Scale of 1990, ITS-90）によって標準の体系が確立されている。ITS-90 と IPTS-68 の関係は以下の式で近似できる（Jones and Harris, 1992）。

$$\text{ITS-90} = 0.0002 + 0.99975 \cdot \text{IPTS-68} \ . \tag{34}$$

この式は、0~40℃の範囲で有効である。

11-2、海水の密度

1 気圧における水温t[℃]、塩分 S の海水の密度$\rho(t、S)\ [\mathrm{kg\cdot m^{-3}}]$は、次式から求めることが

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015　G301JP: 001-030

できる。

$$\rho(t、S) = \rho_W(t) + (b_0 + b_1 \cdot t + b_2 \cdot t^2 + b_3 \cdot t^3 + b_4 \cdot t^4) \cdot S + (c_0 + c_1 \cdot t + c_2 \cdot t^2) \cdot S^{\frac{3}{2}} + d_0 \cdot S^2 \ . \quad (35)$$

ここで、 $\rho_W(t)$ ：純水の密度[kg·m^{-3}]（11-1）

$b_0 = +8.24493 \times 10^{-1}$　　$c_0 = -5.72466 \times 10^{-3}$

$b_1 = -4.0899 \times 10^{-3}$　　$c_1 = +1.0227 \times 10^{-4}$

$b_2 = +7.6438 \times 10^{-5}$　　$c_2 = -1.6546 \times 10^{-6}$

$b_3 = -8.2467 \times 10^{-7}$

$b_4 = +5.3875 \times 10^{-9}$　　$d_0 = +4.8314 \times 10^{-4}$

この式は、水温 t[℃]（IPTS-68）は−2～40℃の範囲で有効である。また塩分 S は実用塩分（Practical Salinity Scale of 1978, PSS-78）であり、0～42 の範囲で有効である。

11-3、定容器具の容量校正

ウィンクラー法による溶存酸素濃度の測定では、多くの定容器具、すなわち酸素瓶（5-1-1）、固定試薬用分注器（5-1-3）、チオ硫酸ナトリウム溶液用マイクロシリンジ（ビュレット）（5-2-1）、ヨウ素酸カリウム標準溶液用分注器（5-2-4）を使う。そのため、分析の不確かさを小さくするためには、分析に先だってそれら定容器具の容量を校正しておく必要がある。定容器具の校正は、測温された DIW を満たすか排出した時の重さを電子天秤で測定して行う。また、校正時と使用時の温度差に伴う膨張・収縮によって定容器具の容量が増減するため、これを補正しなければならない。

11-3-1、電子天秤の準備

重量測定に用いる電子天秤は、測定の一時間ほど前にスイッチを入れておき、測定に入る前に基準分銅で校正を行う。外部分銅を取り扱うときには必ず手袋を着用し、直接手を触れてはならない。測定の読みとり最小値は、容量の校正をするものによって異なるが、酸素瓶用の200 [g] 分銅(ClassE2:±0.3mg)では0.001 [g] 単位まで読みとり、同時に室温も測定する。測定は数回繰り返し、安定した値の平均値を校正重量とする。

11-3-2、定容器具の容量

校正時の温度 t_c [℃] における定容器具の容量 $V(t_c)$ [mL] は、その器具を満たした、あるいはその器具から排出された純水の質量をその密度で割って得られる。温度の測定は、校正済の水銀棒状温度計を用いる。

$$V(t_c) = 1000 \cdot w_w \cdot f_{buoy} / \rho_w(t_c) \ . \quad (36)$$

ただし、 w_w ： 空気中で測定された純水の重さ [g]、

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015　G301JP: 001-030

f_{buoy} ： 浮力補正係数（11-3-3）、
$\rho_w(t_c)$ ：水温 t_c [℃] における純水の密度 [kg·m^{-3}]（11-1）。

11-3-3、浮力補正係数

空気中にある物体は空気による浮力を受けているので、真の質量を知るには測定された重量に浮力補正を施す必要がある。浮力補正係数f_{buoy}は次式で与えられる：

$$f_{buoy} = \frac{1-\rho_{air}/\rho_{weights}}{1-\rho_{air}/\rho_{sample}} \quad . \tag{37}$$

ただし、 ρ_{air} ： 重量測定時の湿潤空気の密度[g·cm^{-3}]、
ρ_{sample} ： 測定しようとする試料の密度[g·cm^{-3}]、
$\rho_{weights}$ ： 分銅の密度、検定証書に示されている公称値[g·cm^{-3}]。

式 37 の湿潤空気の密度ρ_{air} [g·cm^{-3}]は次式で与えられる（Jones, 1978）：

$$\rho_{air} = \frac{0.0034848(p-0.0037960U\cdot e_s)}{t+273.15} \quad , \tag{38}$$

ここで、 p： 気圧 [kPa]、
U： 相対湿度 [%]、
t ： 気温 [℃]、
e_s ： 飽和水蒸気圧 [kPa], $(= 1.7526 \times 10^8 \exp\{-5315.56/(t+273.15)\})$

11-3-4、定容器具の容量の温度変化補正

容量校正時の温度 t_c [℃] における定容器具の容量 $V(t_C)$ と、使用（測定）時の温度 t_M [℃] における容量 $V(t_M)$ との関係は以下の式で表される。

$$V(t_M) = V(t_C)\cdot\{1+\alpha_v(t_M-t_C)\} \quad , \tag{39}$$

ただし、α_v ：容器の材質の体膨張率$\left(\frac{1}{V}\frac{dV}{dt}\right)$ [℃$^{-1}$]である。

体積要素を$V = l^3$ とおいてα_vを線膨張率α_l、 $\left(\frac{1}{l}\frac{dl}{dt}\right)$ を用いて表すと、

$$\alpha_v = \frac{1}{V}\frac{dV}{dt} = \frac{1}{l^3}\frac{dV}{dl}\frac{dl}{dt} = \frac{1}{l^3}\cdot 3l^2\cdot\frac{dl}{dt} = 3\frac{1}{l}\frac{dl}{dt} = 3\alpha_l \quad , \tag{40}$$

となるので、体膨張率は線膨張率の 3 倍にほぼ等しい。したがって、体膨張率が明示されていない材質の場合も、線膨張率が分かれば計算によって求めることができる。多くの定容器具の材質であるガラスの線膨張率は、ソーダ石灰ガラスで 9.5×10^{-6} [℃$^{-1}$]以下、ホウケイ

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015

酸ガラスで 3.5×10^{-6} [℃$^{-1}$]以下であるので（日本工業規格、1994）、ガラスの体膨張率は 1～3×10^{-5} [℃$^{-1}$]となる。すなわち、10℃の温度変化があっても生じる容量変化は 0.03%以下である。

引用文献

Barnett, G. R. and E. Hurwitz (1939): The Use of Sodium Azide in the Winkler Method for the Determination of Dissolved Oxygen, Sewage Works Journal, 11, 781–787.

Broenkow, W. W. and J. D. Cline (1969): Colorimetric determination of dissolved oxygen at low concentrations, Limnology and Oceanography, 14, 450–454.

Carpenter, J. H. (1965a): The Chesapeake Bay Institute technique for the Winkler dissolved oxygen method. Limnology and Oceanography, 10, 141–143.

Carpenter, J. H. (1965b): The accuracy of the Winkler method for dissolved oxygen analysis. Limnology and Oceanography, 10, 135–140.

Craig, H. (1961): Isotopic variations in meteoric waters, Science, 133, 1702–1703.

Culberson, C. H. (1991): Dissolved Oxygen. In WOCE Operations Manual, Part 3.1.3 : WHP Operations and Methods, WHP Office Report WHPO 91-1, WOCE Report No. 68/91. Available online at: http://www.nodc.noaa.gov/woce/woce_v3/wocedata_1/whp/manuals.htm.

Culberson, C. H., G. Knapp, R. T. Williams, and F. Zemlyak (1991): A comparison of methods for the determination of dissolved oxygen in seawater, WHP Office Report WHPO 91-2, WOCE Report No. 73/91. Available online at: http://darchive.mblwhoilibrary.org/bitstream/handle/1912/243/WHPO-91-2.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Dickson, A. G. (1996): Determination of dissolved oxygen in sea water by Winkler titration. In WOCE Operations Manual, Part 3.1.3 : WHP Operations and Methods, WHP Office Report WHPO 91-1, WOCE Report No. 68/91. Available online at: http://www.nodc.noaa.gov/woce/woce_v3/wocedata_1/whp/manuals.htm.

Grasshoff, K. (1976): 4. Determination of oxygen, p. 59–70. In Methods of Seawater Analysis, first edition, edited by K. Grasshoff, Verlag Chemie, Weinheim.

Hansen, H. P. (1999): 4. Determination of oxygen, p. 76–89. In Methods of Seawater Analysis, third, completely revised and extended edition, edited by K. Grasshoff, K. Kremling, and M. Ehrhardt, WILEY-VCH, Weinheim.

Horibe, Y., Y. Kodama, and K. Shigehara (1972): Errors in Sampling Procedure for the Determination of Dissolved oxygen by Winkler Method. Journal of Oceanographical Society of Japan, 28, 203–206.

ISO (2008): ISO/IEC Guide 98-3:2008, Uncertainty of measurement -- Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995). Available at: http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_ics/catalogue_detail_ics.htm?csnumber=50461

ISO (2015): Guide 30:2015 Reference materials -- Selected terms and definitions. Available at: http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_ics/catalogue_detail_ics.htm?csnumber=46209

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015

IUPAC (1997): Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford. Available online at: http://goldbook.iupac.org/

JGOFS (1994): Chapter 6. Determination of dissolved oxygen by Winkler procedure, p. 25–33. In JGOFS Protocols. Available online at: http://usjgofs.whoi.edu/JGOFS_19.pdf.

Jones, F. E. (1978): The Air Density Equation and the Transfer of the Mass Unit. Journal of Research of the National Bureau of Standards 83-5, 419–428.

Jones, F. E. and G. K. Harris (1992): ITS-90 density of water formulation for volumetric standards calibration, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 97, 355–340.

河野健 (2010): 新しい海水の状態方程式と新しい塩分（Reference Composition Salinity）の定義について, 海の研究, 19, 127–137.

紀本電子工業株式会社（2009）: 溶存酸素滴定装置 DOT-05 取扱説明書　60pp. http://www.kimoto-electric.co.jp/support/pdf/DOT05_manual.pdf

気象庁(1999): 海洋観測指針（第 1 部）, 気象庁, 東京, 200 pp.

北野康 (1964): 淡水および海水中の溶存酸素測定法, 分析化学, 13, 573–577.

計量標準総合センター (2015): NMIJ 認証標準物質. https://www.nmij.jp/service/C/

Labasque, T., C. Chaumery, A. Aminotc, and G. Kergoat (2004): Winkler determination of dissolved oxygen: re-examination of critical factors and reliability, Marine Chemistry, 88, 53–60.

Langdon, C. (2010): Determination of dissolved oxygen in seawater by Winkler titration using the amperometric technique. In the GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: A Collection of Expert Reports and Guidelines, edited by E. M. Hood, C. L. Sabine, and B. M. Sloyan, ICPO Publication Series Number 134. Available online at: http://www.go-ship.org/HydroMan.html.

宮尾孝, 梅田振一郎, 髙谷祐介, 永井直樹 (2013): 溶存酸素量測定の高精度化, 測候時報 第 80 巻特別号, S149–S157.

Murray, C. N., J. P. Riley, and T. R. S. Wilson (1968): The solubility of oxygen in Winklerreagents used for the determination of dissolved oxygen. Deep-Sea Research, 15, 237–238.

日本化学会 (2012): 日本化学会原子量専門委員会「原子量表（2012）」について. http://www.chemistry.or.jp/international/atomictable2012.pdf

日本工業規格 (1994): 化学分析用ガラス器具, JIS-R3503. http://kikakurui.com/r3/R3503-2007-01.html

日本工業規格 (2013): 工場排水試験方法, JIS- K 0102. http://kikakurui.com/k0/K0102-2013-01.html

Pai, S.-C., G.-C. Gong, and K.-K. Liu (1993): Determination of dissolved oxygen in seawater by direct spectrophotometry of total iodine, Marine Chemistry, 41, 343–351.

Rue, E. L., G. J. Smith, G. A. Cutter, and K. W. Bruland (1997): The response of trace element redox couples to suboxic conditions in the water column, DeepSea Research I, 44, 113–134.

Strickland, J. D. H. and T. R. Parsons (1972): A Practical Handbook of Seawater Analysis. Fisheries Research Board of Canada, Ottawa, 310 pp.

田中龍彦, 林裕也, 小宮佳和, 奈部川英則, 林英男 (2007): チオ硫酸ナトリウム溶液の安定性とヨウ素酸カリウムの電量ヨウ素滴定, 分析化学, 56, 327–332.

UNESCO (1981): Tenth report of the joint panel on oceanographic tables and standards. UNESCO technical papers in marine science 36, 25pp.

Winkler, L. W. (1888): Die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffen. Berichte der Deutschen Gesellschaft, 21, 2843–2854.

Wong, G. T. F. (2012): Removal of nitrite interference in the Winkler determination of dissolved oxygen in seawater, Marine Chemistry, 130-131, 28–32.

Wong, G. T. F. and K.-Y. Li (2009): Winkler's method overestimates dissolved oxygen in seawater: Iodate interference and its oceanographic implications, Marine Chemistry, 115, 86–91.

Wong, G. T. F., Y.-C. Wu, and K.-Y. Li (2010): Winkler's method overestimates dissolved oxygen in natural waters: Hydrogen peroxide interference and its implications, Marine Chemistry, 122, 83–90.

©熊本雄一郎、高谷祐介、宮尾孝、佐藤弘康、松本慧太郎　2015　G301JP: 001-030

ガス分画連続流れ方式の分析装置を用いた
高精度で相互比較可能な海水中の溶存栄養塩類（N, P, Si）分析方法

○青山道夫（海洋研究開発機構 RCGC/福島大学環境放射能研究所）

要 約

全球海洋船舶観測プログラム（Global Ocean Ship-based Hydrographic Investigations Program: GO-SHIP）は、海洋物理、炭素循環、海洋生物地球化学、海洋生態系に興味を持つ科学者を、そして全球海洋気候観測システムの一部としての持続的な海洋観測断面の全球ネットワークを構築するための海洋内部データのユーザーおよびコレクターを集結させる。GO-SHIP において、1990 年代初頭の世界海洋循環実験（World Ocean Circulation Experiment: WOCE）で発展した一連のマニュアルおよびガイドラインの更新がなされている。WOCE で集積されたデータの解析によれば、もし栄養塩データを海洋内部の変化を確認するために用いるならば、栄養塩データの取得には一層の改善が必要であると示唆されている。このマニュアルの作成は、海水栄養塩参照物質（RMNS: Reference Materials for Nutrients in Seawater）の開発と同時進行しており、実にタイムリーである。やがて RMNS 溶液は十分な量が製造されるようになるとともに、航海中および航海間のいずれにおいても栄養塩分析の整合性向上の基盤となるに足る品質となる。

このマニュアルは、洋上での栄養塩分析における最良の手法・技法を提案する手引きである。洋上での溶存栄養塩類（通常 NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{3-}および Si）の分析にガス分画連続流れ方式の分析装置(CFA: Continuous Flow Analyser)を用いる際の、すべての手順に関する実験室での手法・技法について詳細な助言が提供されている。特定機器の使用や、他の出版物にきちんと記述されている関連した化学的手法について定めたものではない。

このマニュアルでは、最初に CFA 法、試料の採取と保存、試薬の準備とシステムの校正における考慮すべき事項を簡単に紹介する。次に、航海中および航海間のシステムのパフォーマンスを「追跡」するために、RMNS 溶液をどのように用いるか、議論する。さらに、報告したデータの品質評価がなされ、他のデータセットと比較できるようにするために、航海終了後、試料データと一緒に報告が求められるメタデータのフォーマットを提供する。

最も重要なことだが、このマニュアルには、定常的な最高品質データの取得における鍵となる手順に関して、詳細な情報を提供する「栄養塩標準操作手順（NSOP: Nutrient Standard Operating Procedures）」が付随されている。NSOP は、試料の採取と保存、洋上での CFA システムの使用、標準溶液の高精度な調製手順、真の校正ブランクの評価、検量線の直線性チェック、航海中および航海間におけるデータの繰り返し精度を管理するための内部・外部参照溶液の使用などをカバーしている。メタデータの報告例とともに、メタデータ報告の一部をなす品質管理と統計データのアセンブリ assembly に関する助言も含まれる。

この分析方法は、2010 年に出版された Hydes らによる“DETERMINATION OF DISSOLVED NUTRIENTS (N, P, SI) IN SEAWATER WITH HIGH PRECISION AND INTER-COMPARABILITY

USING GAS-SEGMENTED CONTINUOUS FLOW ANALYSERS”（Hydes et al., 2010） URL: http://www.go-ship.org/Manual/Hydes_et_al_Nutrients.pdf

を日本国内の複数の専門家の協力を得て、英語で出版された上記の分析方法を日本語に翻訳したものである。

2015 年 6 月 25 日時点では日本語翻訳版は未完であるが、栄養塩分析とガス分画連続流れ方式の分析装置(CFA)についての基本は本版に含まれているので、公表することとした。

個々に名前をあげることはしないが、翻訳版原案の一部を提供、あるいは原文との読み合わせを行い、記述を統一してくれた古くからの仕事仲間であり友人でもある方々に感謝します。

目 次

1. はじめに
1.1 本文書の手引き
1.2 海水の栄養塩類参照物質(RMNS)の活用
1.3 品質管理および品質保証の定義

2. 栄養塩分析とガス分画連続流れ方式の分析装置(CFA)
2.1 歴史的経緯
2.2 比色法の基礎
2.3 必要な手順
2.4 試料の採取
2.4.1 採水器
2.4.2 採水手順と注意事項
2.4.3 試料容器
2.4.4 試料の保存
2.5 分析装置の立ち上げ：構成の要点、その機能、気に留めておくべきこと
2.5.1 CFA のハードウェア
2.5.2 アセンブリとメンテナンス
2.6 試薬の調製
2.6.1 試薬の仕様
2.6.2 試薬の容器とメンテナンス
2.6.3 純水
2.6.4 洗浄液とブランク溶液
2.6.5 ブランクと洗浄液の選択
(日本語翻訳版はここまでおよび謝辞　2015 年 6 月 25 日現在)
2.7 校正用標準溶液の調製
2.7.1 標準溶液の調製手順
2.7.2 容量器具
2.7.3 ピペット類
2.8 誤差要因のチェックリスト

3. 品質保証
3.1 精度と正確さ
3.2 品質保証の技術
3.3 内部技法
3.3.1 重複測定
3.3.2 内部 QC テスト溶液
3.3.3 トラッキング溶液
3.4 部外の技法

3.4.1 他機関との共同実験

4. 校正の手順
4.1 校正用標準溶液の調製
4.2 栄養塩分析装置の校正
4.2.1 概観
4.2.2 ワーキング標準溶液
4.2.3 検量線の直線性（リニアリティ）
4.3 直線性の問題
4.3.1 2008 年実施の INSS (International Nutrients Scale System) 相互比較実験に提出されたデータに基づく非直線性の実例

5. RMNS 溶液の活用例
5.1 RMNS 溶液の活用による比較可能性（コンパラビリティ）の向上例

6. 栄養塩類分析データおよびメタデータの報告
6.1 栄養塩データ報告のチェックリスト

7. 謝辞

8. 参照文献

付録：栄養塩標準操作手順(Nutrient Standard Operating Procedures: NSOP)

NSOP 1　浮力補正の適用
NSOP 2　容量容器（メスフラスコおよびピペット）の重量法による検定
NSOP 3　標準溶液の調製
NSOP 4　検量線の直線性確立
NSOP 5　真のブランク値の決定
NSOP 6　トラッキング標準溶液の使用による、1 連の測定内での栄養塩分　　析の繰り返し精度の向上
NSOP 7　栄養塩試料の採水と保管
NSOP 8　低栄養塩海水の採水と保管
NSOP 9　洋上での CFA 標準操作手順例
NSOP 10　管理図 (control charts) の準備
NSOP 11　品質評価で用いる統計手法
NSOP 12　栄養塩メタデータ報告に求められること

1、はじめに

1.1 本文書の手引き

本文書は、CFA システムを用いた海水中の栄養塩測定に関して、最良の実施を促すものである。ここには適切な分析品質評価の手順を含む、海水栄養塩分析の改善に向けた系統的なアプローチが記述されている。特定の方法論に関する詳細な手引きではない。CFA システムを用いて首尾よく海水栄養塩を分析する方法をより詳細に記述している、Aminot and Kerouel (2007) および Aminot et al. (2009) と併せて活用されたい。

海水中の炭酸系パラメータの分析に対する Dickson et al. (2007) のアプローチに従い、特に推奨される「栄養塩標準操作手順 (NSOP)」 が付随されている。これらのいくつかは Dickson et al. (2007) の手順に忠実に基づいている。

また、航海中に収集される品質管理情報のメタデータ報告に関する勧告も用意した。栄養塩データを国内のあるいは国際的なデータセンターに報告するすべての機関はこれらに従うべきである。

後述するが、共通の海水栄養塩参照物質（RMNS: Reference Materials for Nutrients in Seawater）がすべての機関で使用されることを推奨する。全球の栄養塩データセットの比較可能性を向上させるために、必要なアプローチである。

1.2 海水の栄養塩参照物質（RMNS）の活用

今日まで海水中の栄養塩定量における国際的に認証された参照物質は出回っておらず、その結果として、データセット間に有意な相違があることが確認されている（たとえば Gouretski and Janke, 2001; Tanhua et al. 2009; Olafsson and Olsen, 2010）。信頼のおける RMNS 溶液を用いれば、データの品質と相互比較可能性は大いに向上するであろう。

2006 年、日本の気象研究所の青山道夫氏は、株式会社環境総合テクノス（“KANSO テクノス”としても知られる）の太田秀和氏と協同で、世界中の 55 機関による国際比較実験を実施した（Aoyama, 2007）。実験に使用した溶液は、ある範囲の栄養塩濃度をもつ天然海水で、高圧殺菌された後に、最高水準の清浄度の環境下でボトルに封入されたものを、KANSO テクノスが用意した。Aoyama(2007)は、この溶液が RMNS として使用できる程度に十分に安定で、濃度が変化しないことを示した。青山氏と太田氏の成功は、Alain Aminot と Don Kirkwood が ICES を通じて実施した一連の相互比較実験(たとえば Aminot and Kirkwood 1995)の教訓に基づいていた。

RMNS 溶液の普及により、確実に、機関内および機関間における測定の相互比較性は著しく高まる。分析機器を用いた最良手順や改善された内部標準法とともに、RMNS 溶液を活用すれば、栄養塩分析の相互比較性は 1%以上のレベルまで普通に到達するだろう。たとえば、一連の測定を通して「トラッキング（追跡）」用参照物質（3.3.3 節を参照）を用いれば、機関内における測定の正確さが向上するだけでなく、このアプローチは連続する一連の取り組みにも拡張できる。これまでこうしたアプローチはごくわずかな機関でしか行われていなかった。オランダ王立海洋調査研究所（RNIOZ）の van Ooijen 氏と Bakker 氏の仕事は、このアプローチの有効性をはっきりと立証した。

1.3 品質管理及び品質保証の定義

品質保証計画 quality assurance program は、二つの別個の関連する活動、すなわち、品質管理 quality control と品質評価 quality assessment からなる(Taylor, 1987)。

品質管理 ― とは、データの品質をユーザーの要求に適うように管理する活動の体系である。その目的は、生成されるデータが、規定された定量的な確率で示される、既知の正確さを持つことを保証することである。そしてその成果は信頼できるデータの供給である。

品質評価／保証 ― とは、品質管理が効果的になされていることを保証する活動の体系である。それは分析および分析システムのパフォーマンスの品質について連続的な評価を提供する。

品質管理の目的は、その出力が統計的に取り扱えるような安定した測定システムをもたらすこと、すなわち、「追跡可能な traceable」手順に従った「管理下にある in control」測定がなされることにある。測定に影響する手順のいかなる部分にも十分に配慮されなくてはならず、また、既知の品質データを取得するために必要な（そして実用的な）程度に、最善の状態を保ち（たとえば、天秤や分注器の校正）、安定化すべきである（たとえば、実験室の温度）。測定の品質は、管理方法（management practices）、分析者の訓練（personnel training）および技術的操作（technical operations）といった、三つの大きなカテゴリーに分かれる様々な要因に左右される(Taylor and Oppermann, 1986)。

品質管理で最初に求められるのは、手入れの行き届いた適切な装置と設備である。全ての技術的操作が信頼のおける首尾一貫した方法で実行されるよう、測定の手順は標準化され、文書化されるべきである。実験室をよく管理することや、個々の分析者に適切な訓練を施すこととは、高品質のデータを生むために肝要なことであるが（Taylor and Oppermann, 1986; Taylor, 1987; Vijverberg and Cofino, 1987; Dux, 1990 を参照）、こうした側面についてはここでは議論しない。

このような手順は Good Laboratory Practices (実験室での優良な取り組み；GLPs), Good Measurement Practices (測定における優良な取り組み；GMPs), Standard Operating Procedures (標準操作手順；SOPs)等の利用によって補完すべきである。GLPs と GMPs は、どちらも機関ごとに作成され、文書化されるべきものである。それらは、バラツキやバイアスの原因となる決定的な操作を特定し、それらの影響を最小化するのに役立つ。SOPs は特定の操作方法あるいは実行すべき分析手法を記述したものである。それらは個々の作業の実施方法に関する効率的な報告の基礎となりうる。

2、栄養塩分析とガス分画連続流れ方式の分析装置 (CFA; Continuous Flow Analysers) の利用

2.1 CFA の歴史覚え書き

1960 年代の後半、一日に数十から数百の試料を分析する必要に迫られた海洋科学者たちは、医療施設の先端的な装置を真似て自動的な化学測定を始めた。初期の進展は 1957 年に Skeggs が創り出した CFA システムの使用によりもたらされた(Skeggs, 2000; Atlas et al., 1971)。こうしたシステムはよく選ばれる海水の栄養塩分析手法となった(Mee, 1986; Aminot and Kerouel, 2007)。しかし、自動化された分析機器の使用増加に伴って、GEOSECS 以降、デー

タ品質が低下したことは明白であった(Gouretski and Jancke, 2001)。訓練が不十分で分析システムを「ブラックボックス」として取り扱う人たちがそれを使用すると、重大な系統的誤差が生まれかねない。したがって、高品質のデータを得るには、機器の使用と適切なメタデータの記録について、詳細かつ熟練に達したアプローチがとられることが不可欠である。

2.2 基礎 ― 比色法

20 世紀の前半を通じて、その当時に認識されていた海水中の栄養成分（窒素、リンおよびケイ素）を定量するための数々の手法が開発された。それらは色素の形成、すなわち、測定される海水中の特定の栄養物質の濃度に比例する発色の強さに基づいていた。それらの手法は人間の目による比色から分光光度計を用いた計測に進歩していった(Strickland and Parsons, 1972)。一般的で単純な手法の特質は、新たな“オートアナライザー”システムに容易に適用できることを意味していた(Atlas et al., 1971)。比色分析において鍵となるのは、発生した化学反応によって形成される色素の量は溶液中に存在する分析対象の量に比例する、という仮定である。理想的には両者の間には直線的な関係が得られる。「物理法則」のランベルト・ベールの法則がこの関係を記述する。溶液の吸光度は、形成された色素の濃度と測定セルの光路長に直接比例する（そしてまた、これは用いている分析法では海水中に含まれる分析対象の濃度に比例した色の強さが生じることを仮定している）。吸光度とは、溶液を透過した光の量を溶液に入射した光の量で割った値の対数をとって負号を付けたものである。これは分光光度計で測定できるものだが、CFA システムでは溶液を透過した光の量だけを測定する。初期のシステムにおいては、対数スケールのチャート紙上の記録を読み取り、吸光度を近似していた。AA-II タイプのシステム以降は、対数変換装置（ログアンプ）を用いて検出器のフォトセル出力を線型化している。

それゆえ、CFA 手法の利用においては、出力の正しい校正を決定する次の 3 つの要因がある ― (1) 反応条件は色素が分析対象の濃度に比例して形成されるものでなければならない、(2) 形成される色素の量はランベルト･ベールの法則が成り立たないレベルよりも低くなければならない、(3) 検出器の電子回路は出力信号を歪ませずに線型化しなくてはならない。

2.3 必要な手順

海水中の栄養塩濃度データを生みだす各々の段階において、注意を払わなくてはならない。本文書はこれらの段階の概要を紹介するものである。さらに、鍵となる段階については巻末に「栄養塩標準操作手順 (NSOP)」一式 を用意した。

2.4 試料の採取 (NSOP 7 参照)

海洋では栄養塩が幅広い濃度範囲で分布している。測定される濃度が採水時に現場で実際に存在している濃度であることを確かにするため、実際の濃度範囲全般にわたって注意を払わねばならない。極端に濃度が低い、貧栄養海域の表面水には、特段の注意が求められる。そうした試料は採取および保管を通じてコンタミを受けやすい。採水器や試料容器の内壁には、数時間から数日という短時間のうちに微生物の皮膜が付着する。そうした皮膜は栄養塩を取り込んだり放出したりする。栄養塩は生化学的反応と生体外(in vitro)反応により大きく変

動する。Gordon et al. (1993) は、亜硝酸塩とリン酸塩はもっとも不安定だが、ケイ酸塩はそれほど反応性に富んでいないようだと考えた。普通の保存条件下では、海水試料および標準溶液に含まれる亜硝酸塩の濃度は、ほんの 2-3 時間のうちに著しく変化する。しかし、ケイ酸塩の試料や標準溶液は、室温（暗所）で数日保管しても、ようやく検出できる程度しか変化しない。

2.4.1 採水器 (NSOP 7 を参照)

航海の初めと航海中には一週間の間隔で、採水器にコンタミや部品の損傷がないか、点検を実施すべきである。錆は除去し、損傷した部品は交換すべきである。微生物の皮膜も柔らかいスポンジと無リンの界面活性剤（Decon 90 など）を用いて除去すべきである（ブラシや研磨剤、たわしは採水器の表面を傷めて将来のコンタミの可能性を増大させるので使用してはいけない）。

2.4.2 採水手順と注意事項 (NSOP 7 を参照)

採水手順は重要である。

試料容器を 3 回すすぐ：試水を容器に全量の 1/3 程度入れ、緩く蓋をしてよく振り、すすいだ水を捨てる。その後で試水を容器に全量の 3/4 まで入れ（試水を凍結しなくてはならない場合、膨張するから）、しっかりと蓋をする。

採水中に指先（指紋）で栄養塩試料をコンタミさせないよう注意しなくてはならない。指紋は測定可能な量のリン酸塩を含んでいるためである。特に、石鹸で洗った手はリン酸塩のありふれたコンタミ源である。試水を導く採水コックの端や試料容器の内壁に手を触れてはいけない。タバコの煙も試水のコンタミを招くことが知られている。海水、雨水、ロゼットや採水器から滴り落ちる紛らわしい水の混入を避けること。

サンプリング中に手袋を着用する場合は、手袋がコンタミをもたらす可能性を検査しておくこと。航海を通じて異なる決定要素があるものの、この検査はコンタミの潜在的可能性を把握するために必要である。

2.4.3 試料容器 (NSOP 7 を参照)

栄養塩分析における最大のエラーは不適切な保存とともに、試料容器の不適切な選択によってもたらされる。船上にて採水器から採取した海水は、特にそれがサーモクライン以深であれば、ほぼ無菌状態の溶液である。したがって、試水を無菌状態ではない容器、たとえば、以前使用した容器で滅菌処理されていない容器に採水することは、大きな誤差要因となる。使い捨ての容器を使用し、その使用は一度かつ一度限りとすることが適切である。もし適切な無菌容器に試水を直接採取し、冷蔵庫内の暗所で保存すれば、試料は数日かそれ以上安定しうる。すべての試料容器について、コンタミの潜在的可能性を使用前に確認しておかなくてはならない。

2.4.4 試料の保存 (NSOP 7 を参照)

理想的には、栄養塩試料は生物的な成長や壊変の可能性を避けるために、採取後直ちに分析すべきである。試料がいつ測定されたかを、メタデータに記録することは重要である。この記録によって、長時間にわたって不適切に保存されたことからくるつじつまが合わないデ

ータを見分けることができる。

実際には、ブルームのピーク時でなければ、試料は数時間から数日にわたって保存可能かもしれない（冷暗所、冷蔵の条件下で）。ブルーム時の試料は、すぐにろ過することを勧める（ただし、アンモニウム測定や低濃度試料の場合はろ過せず、すぐに分析することを勧める）。「清潔は敬神に次ぐ美徳」という諺を忘れずに！

2－3 日よりも長く保存する必要がある場合、試料を採取後出来るだけ早く凍結させるべきである。凍結させる前には、試料が容器全量の 3/4 を超えておらず、固く蓋をされていることを確かめること。少なくとも-20℃以下の冷凍庫を用いること。冷凍する容器の周囲に空気がよく循環することが重要である。試料容器はラベルを付けた格子状の保管容器に入れ、測定するときに見つけやすく、選び出しやすいようにしておく。

凍結した試料は空気中で解凍すべきである。ウォーターバスは、バス内の水によるコンタミの恐れがあるので、用いるべきではない。試料が溶けて室温になじむにつれ、体積が小さくなって容器内圧が低下し、ウォーターバス内のコンタミした水を吸い込む可能性がある。

ケイ酸塩の定量に用いる試料は、重合の解消を待つために、少なくとも 24 時間、室温で放置すべきである(Macdonald et al., 1986; Zhang and Ortner, 1998)。40 μM kg^{-1} を超える高濃度試料を扱う場合は、凍結・解凍の手順が適切であるか確認すること。

2.5 分析装置の立ち上げ：鍵となる構成、その機能および気に留めておくべきこと

2.5.1 CFA のハードウェア

海水分析における CFA システムや使用上の実用的なガイダンスについては、より充実した情報が記載された Aminot and Kerouel (2007)および Aminot et al (2009)を参考にされたい。

CFA の一般的な構成を第 1 図に示す。

CFA システムでは、多チャンネルのペリスタルティックポンプを用いて、試料と発色試薬を連続的な液流中に送る。試料を含む液流は空気（または窒素）の泡で分画されることで、隣接したセグメント間の混合を防ぐとともに(Zhang, 1997)、液流中での試料と試薬の混合が促進される。分画された液流はシステムのマニフォールド―各成分の分析法に応じた混合と遅延を実現する一連のガラスコイル―を通過する。試料と試薬が混合して化学的に反応すると、試料中の栄養塩濃度に比例した吸光度をもつ、色のある化合物が形成される。最終的に、流路の末端にあるフロースルー式の比色計を用いて、発色した溶液の光の透過量が測定される。比色法ではなく発光法（蛍光法）が用いられることもあり、その場合は発光（蛍光）光度計の出力が分析対象の濃度に直接比例する。

手分析と CFA 法の根本的な違いは、CFA では発色の完了が要求されない点にある。CFA では、すべての標準溶液と試料は発色試薬の中に同じ時間に一定の比率で送り込まれるので、発色の達成度が揃っているはずだからである。しかしながら、この特徴によって、発色率のばらつきをもたらすあらゆる要因（たとえば、実験室の室温、試料の塩分、ポンプの流量変動、混合の効果や試薬の比率に影響する分画の長さのばらつき）から誤差がもたらされる。こうした理由から、高精度分析では、可能な限り発色反応の完了に近い状態に調整される。

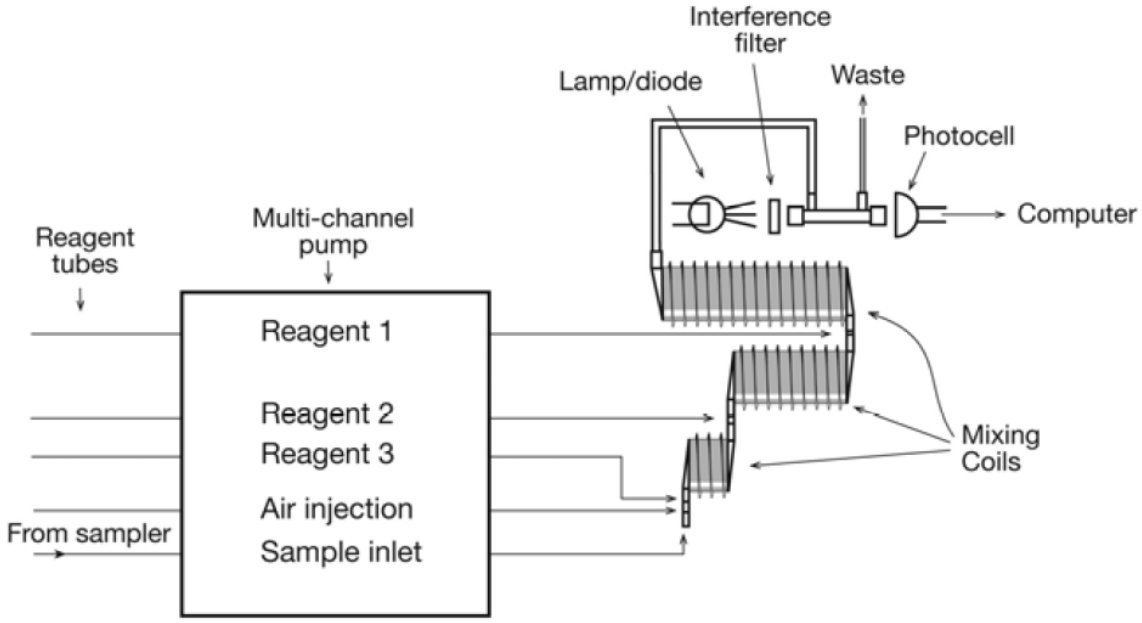


Figure 1. Schematic of a CFA system

第 1 図 CFA システムの概念図

サンプラー : CFA システムは自動化されたサンプラーから始まる。吸引ニードルが試料容器と洗浄液との間をあらかじめ決められた時間間隔で行き来する。サンプラーは船上でも信頼できる動作が止まらない、安定した性能が出せるように頑丈でなくてはならない。洗浄液は測定の始めと終わりのベースラインとなるとともに、各試料を分離し、特定できるよう、間を区切るマーカーの役目も果たす。なお、試料間のベースラインの測定に、必ずしも洗浄液を用いる必要はない。

ペリスタルティックポンプ（チューブポンプ・ローラーポンプ）：ペリスタルティックポンプは CFA システムの心臓部であり、試料、試薬、空気（または窒素）の泡を同時にシステム内に送り出す。ペリスタルティックポンプが高品質であれば、それだけ分析の精度も良好になる。ポンプに用いるチューブは異なる内径を持っているが(異なる流量をもたらすため)、内壁の厚さは同じになっている（流量の異なるチューブを隣り合わせでポンプに設置できるように）。製品のチューブ内径は種類ごとに異なっており、チューブ交換で分析の見かけの感度を 2-3%ずつ変えられるようになっている。長時間のチューブ使用で劣化したり、伸ばされたり、また測定中に温まると、同じ理由で見かけの感度の上昇または低下が発生する。各チューブから送られる液量変化が、試料と試薬の比率変化をもたらすためである。したがって、そのような分析感度の上昇または低下を後から特定できるようにするため、ポンプに使用するすべてのチューブ交換について記録しておく必要がある（メタデータ報告に関する NSOP 12 を参照）。

反応マニフォールド : それぞれの分析法にひとつずつ、適切に選択されたインジェクションフィッティング、らせん状のガラス製混合コイル、ヒーティングバス等を用いてマニフォールド（あるいはカートリッジ）を組み立てる。鍵を握る構成部品は空気を注入するインジェクションシステムである（製品によってばらつきがある）。これらは適切な大きさの気泡

が適切な間隔で整然と注入され、理想的にはらせん状ガラスコイルの１ループにつき３つの気泡が入るよう、入念にメンテナンスされなければならない。

比色計：マニフォールドからの化学反応で発色した溶液は比色計を通る。標準的な AA-II (Technicon)タイプのシステムでは、光源はフィラメント式の電球で、分析波長は適切な干渉フィルタを光が通過することで得られる。流れが検知セルに入る前に、デバブラを用いて気泡を除去する。それまで分画されていたセグメントはこの時点から混合し始める。検知セルは、光源とフォトダイオード（あるいはより新しいシステムではフォトチューブ）の検知器を備えたガラス管である。溶液はガラス管の屈曲部を通って光路に導入され排出される。このことは検知セルが光学的に完全でなく、屈折により光路の歪みが生じうることを意味している(Froelich and Pilson, 1978; Dias et al., 2006)。もし洗浄液と試料の密度が異なると、両者が混合して形成される密度勾配によって光が屈折し、各ピークの始まりと終わりの部分に見かけのシグナルが作られる。新しいシステムはより良い光学系を備える傾向にあり、フローセルへの気泡通過が許されるものもある。気泡からのノイズは、気泡の入るタイミングに合わせて光源をコントロールしたり、気泡の信号を検知し、電気的に処理することで除去される。

2.5.2 アセンブリとメンテナンス

満足できる結果を得るためには、システムの構成部品をいくつかの考えを念頭において配置しなくてはならない。

(1) サンプラー～ポンプ、ポンプ～マニフォールド等の流路は最短にすること。特に、試料を吸入するニードル～ポンプなど液流が気泡で分画されていない箇所が該当する。分画されないままの流れが長くなると、試料と洗浄液とが過剰に混合する可能性がある。

(2) 試薬用のポンプチューブに接続するトランスミッションチューブは、その径がポンプチューブと同じか、30%程度細いものにすべきである。気泡分画された液流を運ぶトランスミッションチューブも、その径がガラス製のマニフォールド部品と同じか、30%程度細いものにすべきである。このことは、比色計から気泡を排出するラインにも当てはまる（規則的な気泡のパターンが排液ライン中で保たれるため）。チューブの径に対する体積の比が増大すると、ポンピングの抵抗が大きくなり、流れにサージング（うねり）（宮尾注：脈流的な動き、極端なケースでは瞬間的な逆流）が発生することがある。これはノイズの原因となる。

(3) すべての構成部品は流れに沿った圧力傾度を作らないように配置しなくてはならない。圧力傾度があると流れにサージングが発生する傾向がある。試薬容器を CFA よりも高い棚に置いたり、床に置いた排液容器まで細い径の排液チューブで直接排出するのはよくない。

(4) 流路の内部に「デッド・ボリューム dead volumes」を作らないようにする。デッド・ボリュームはデバブラやガラス製部品の接続部のすき間で生じやすい。

(5) 規則正しい気泡のパターンは、ノイズのない出力信号を得るための必須条件である。良い気泡のパターンは、システムが清浄であることと、検知器からの排出ラインも含め、気泡が通過するプラスチック製チューブ内がすべて確実にぬれた状態であることに依存する。良い状態の気泡は前後が丸みを帯びているが、ぬれていない状態では気

泡の後ろ側に丸みがない。日々の作業の最後に、試薬とマニフォールドのラインを純水で洗い、続いて Decon 90 などのリン酸塩を含まない洗剤で洗い、再び純水で洗浄する。

2.6 試薬の準備

2.6.1 試薬の仕様

特級試薬を用いることにより、試薬の純度に起因する問題を最小化できる。CFA システムでは、試薬に含まれる少量のコンタミはベースラインに一定のオフセットをもたらすものの、試料にも標準溶液にも等しく影響するので許容される。しかし試薬のコンタミによって大きな吸光度が生じ、全体の吸光度が非線型となるレンジまで押し上げられると問題である。試薬の水に対する吸光度は、定期的に測定されるべきである。一般に、試薬の吸光度が高いほど分析の検出限界も高くなってしまう。

乗船前に秤量し、包装した粉末・粒状試薬を船上の分析で使用するときは、いつ秤量したものか分かるようにラベルを付け、試薬のバッチを特定できるようにする。また、ラベルに対応する秤量元試薬の製造元やロットを控えておく。試薬を溶液に調製する時は、いつ、どのバッチの試薬を使用したかを記録するとともに、使用開始の日時を記録すると良い。そうした情報は、試薬の「不良バッチ」や、試薬の調製や秤量が不適切であったことから生じる問題の原因追跡に極めて貴重な情報となる。

2.6.2 試薬の容器とメンテナンス

試薬の容器は使いやすく、簡単に洗浄できるものがよい。ガラス製容器の使用は、溶出によるケイ素のコンタミを避けるため、最小限にすべきである(Zhang et al., 1999)。水道水は高レベルのケイ素と硝酸を含んでいるため、絶対に使用してはならない。洗浄には潤沢に使える純水を用いればよく、必要に応じて Decon 90 を用いる。容器を清浄にしたら、シールしてきれいに保つが（簡単に言えば、ふたを元どおりに締める）、必ずしも乾かす必要はない。大気由来のアンモニアによるコンタミが問題となるラボもある。よく管理された容器で保存された試薬は、汚れた容器に保存されたものよりも劣化が進みにくいので、保存容器を定期的に洗浄することで、分析結果の変動を低減できる。溶液を移し替えるとき、容器の外側にこぼれたものは全てきれいに拭き去ること。容器を清浄な状態を保てないことから生じる最悪の事態は、瓶の首にモリブデンブルーを沈着させてしまうことである。このコンタミが試薬溶液に入ると、自己触媒反応で溶液全体が青くなる。酸化されたモリブデン酸試薬をケイ素測定に用いると、時間がたつにつれて白い沈着物を生じる。船上でも、溶液を定期的に入れ替える際に、モリブデン試薬の容器を純水で洗うことにより、簡単に防ぐことができる。容器に沈着物が生じた場合には、Decon 90 の 10%溶液で溶解させることができる。

2.6.3 純水

栄養塩分析には信頼のおける純水が必須である。蒸留水は（ガラス製蒸留器からの）ケイ素や、蒸留中に大気から吸収される窒素化合物（アンモニウムおよび窒素酸化物）のコンタミがあるので使用すべきではない。可能な場所では、脱イオン後に逆浸透圧にかけた水を用いるのが望ましい。そうしたシステムは、調査船でもごく普通に使われている。理想的には

比抵抗が 18MΩcm の水が望ましい。蒸留について述べたように、船内の大気からアンモニウムや窒素酸化物を吸収する可能性があるので、純水はできるならば保存しておかない方がよい。同様に、ケイ素のコンタミを防ぐためにガラス容器も避けるべきである(Zhang et al, 1999)。注意：超音波で脱気処理した純水は、溶解している窒素ガスから亜硝酸塩が発生する可能性がある。

2.6.4 洗浄液とブランク溶液

どのような CFA システムでも、検知セルの中に密度の異なる溶液が入ると見かけの信号が発生する傾向がある。したがって、洗浄液は、測定しようとする海水試料と同じような光学的密度のマトリックス（共存塩）でなくてはならない。

洗浄液は、通常、校正用標準溶液の調製にも用いられる。CFA システムでは発色した溶液が検知セルを通過するとき、化学反応が完全には終了していない可能性がある。試料のマトリックスは発色反応速度に影響を及ぼしうるため、もし洗浄液と試料の化学組成が著しく異なれば、各々で見かけの分析感度が違ってくるかも知れない。したがって、標準溶液を純水、海水、塩化ナトリウム溶液で調製する場合は、用いる分析法の見かけの感度が変わるかどうか、必ず確認しなくてはならない。

2.6.5 ブランクと洗浄液の選択

校正用標準溶液の調製に使用する理想的な洗浄液とマトリックスは、測定する試料に近い塩分をもち、分析対象の栄養塩を検出限界未満または低い濃度しか含まない天然海水（LNSW；low nutrient seawater）である。一部の機関では、幸運なことに、低栄養塩濃度の天然海水を大量に採取し、保存して、有効利用することができるため、洗浄液にもワーキング・スタンダードの調製にも LNSW が使用されている。LNSW は採取後、孔径 1μm 以下のフィルタでろ過し、暗所で数ヶ月保管して安定させてから使用するが、使用前には、航海中の分析法よりも高感度な手法で栄養塩濃度をチェックしておくことが望ましい。

塩化ナトリウムの 40 g l^{-1} 溶液は、塩分 35 の海水と同じ屈折率で、大半の分析法において反応速度に海水と著しい違いがないため、洗浄液や標準溶液を調製するための人工海水（ASW; artificial seawater）として、よい結果が得られている。LNSW や ASW を洗浄液として用いれば、事実上の「ゼロ」標準となるため、これらの栄養塩濃度に関する品質の監視には細心の注意を払わなくてはならない。実際の品質監視方法については、NSOP 10 に記述されている。ASW を塩化ナトリウムから作る際には、各バッチの塩化ナトリウムをチェックする必要がある。PO_4 と NO_3 のコンタミはまれにしか起こらないが、Si のコンタミは一般的に起こりやすい。Si のコンタミの程度は数 μM kg-1 にも達することがあり、そのバッチの塩化ナトリウムは使わないようにする。

フローセルの光学系が改良された新しい装置の出現に伴い、多くの機関でベースライン洗浄液に純水が用いられている(Aminot et al. 2009)。その場合には、純水の測定値を試料の濃度計算には使用せず、別途、LNSW や ASW の測定値を「ゼロ」標準として用いる。

7、謝辞

2007 年 11 月、日本の気象研究所の青山道夫氏は、海水中の栄養塩測定における国際的な比較可能性を向上させるプロセスの一環として、「国際栄養塩スケールシステム（INSS）」の確立を議論する会議をつくばで開催した。この会議の開催は、海水中の栄養塩測定を行うすべての機関が使用できる、海水ベースの参照溶液の発展における礎となるだろう。会議ではまた、新しい海水ベースの参照溶液が使用されたとしても、その機関で最良の方法（best practice）に従った測定がなされなければ、相互比較可能性のより高いレベルへの向上が阻害されるであろうことが認識された。そのため、WOCE 各層観測プログラムをサポートするために作成された、Gordon et al（1993）のプロトコル更新に取り組むことが合意された。

本文書は、Lou Gordon 氏の優れた仕事と彼がもたらしたプロトコル “A Suggested Protocol for Continuous Flow Automated Analysis of Seawater Nutrients (Phosphate, Nitrate, Nitrite and Silicic Acid) in the WOCE Hydrographic Program and the Joint Global Ocean Fluxes Study by Louis I. Gordon, Joe C. Jennings, Jr. Andrew A. Ross, James M. Krest (1993) WOCE Hydrographic Program Office, Methods Manual WHPO 91-1”を出発点とし、最良の方法とは何かを説明し、例証することを目的として作成された。

新しく作成された文書のフォーマットは、標準操作手順書（SOP）が付随された Dickson et al. (2007) [Dickson, A.G., Sabine, C.L. and Christian, J.R. (Eds.) 2007. Guide to best practices for ocean CO2 measurements. PICES Special Publication 3, 191 pp.]を受け継いでいる。栄養塩標準操作手順書（NSOP）の作成にあたり、アンドリュー･ディクソン氏から炭酸系の SOP オリジナルファイルを快く提供いただいたため、NSOP のいくつかは、Dickson et al. (2007)の内容を厳密に受け継いでいる。

8、引用文献

Aminot, A. and D. S. Kirkwood. 1995. Report on the results of the fifth ICES Inter-comparison study for Nutrients in Seawater. ICES Cooperative Research Report No. 213, 79 pp.

Aminot, A. and R. Kerouel. 1995. Reference material for nutrients in seawater: stability of nitrate, nitrite, ammonium and phosphate in autoclaved samples. Mar. Chem. 49, 221–232.

Aminot, A. and R. Kerouel. 2007. Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines methodes en flux continu. 188p. In Methodes d’analyse en milieu marin. Ifremer, ed. Editions 25, Quae ISBN 978-2-7592-0023-8.

Aminot, A., R. Kerouel and S Coverly. 2009. Nutrients in Seawater Using Segmented Flow Analysis. Pp. 143-178, Chapter 8 in Practical Guidelines for the Analysis of Seawater. Oliver Wurl, ed. CRC 2009 408pp ISBN-13: 978-1420073065.

Aoyama, M., J. Hamanaka, A. Kudo, Y. Otsubo, K.Sato, A. Yasuda, and S. Yokogawa. 2005. Nutrients, Pp. 57-73 in WHP P6, A10, I3/I4 Revisit Data Book - Blue Earth Global Expedition 2003 (BEAGLE2003) – Volume 2, Hiroshi Uchida and Masao Fukasawa, eds., JAMSTEC, Yokosuka.

Aoyama, M., S. Becker, M. Dai, H. Daimon, L. I. Gordon, H. Kasai, R. Kerouel, N. Kress, D. Masten, A. Murata, N. Nagai, H. Ogawa, H. Ota, H. Saito, K. Saito, T. Shimizu, H. Takano, A. Tsuda, K. Yokouchi and

A. Youenou. 2007. Recent comparability of Oceanographic Nutrients Data: Results of a 2003 Intercomparison Exercise using Reference Materials. Analytical Science 23, 1151-1154.

Aoyama, M., J. Barwell-Clarke, S. Becker, M. Blum, Braga E. S., S. C. Coverly, E. Czobik, I. Dahllof, M. H. Dai, G. O. Donnell, C. Engelke, G. C. Gong, Gi-Hoon Hong, D. J. Hydes, M. M. Jin, H. Kasai, R. Kerouel, Y. Kiyomono, M. Knockaert, N. Kress, K. A. Krogslund, M. Kumagai, S. Leterme, Yarong Li, S. Masuda, T. Miyao, T. Moutin, A. Murata, N. Nagai, G. Nausch, M. K. Ngirchechol, A. Nybakk, H. Ogawa, J. van Ooijen, H. Ota, J. M. Pan, C. Payne, O. PierreDuplessix, M. Pujo-Pay, T. Raabe, K. Saito, K. Sato, C. Schmidt, M. Schuett, T. M. Shammon, J. Sun, T. Tanhua, L. White, E.M.S. Woodward, P. Worsfold, P. Yeats, T. Yoshimura, A.Youenou and J. Z. Zhang. 2008. 2006 Inter-laboratory Comparison Study of a Reference Material for Nutrients in Seawater. Technical Reports of the Meteorological Research Institute 58, 104 pp., Tsukuba, Japan.

Aoyama, M. C.and co-authors. 2010. 2008 Inter-laboratory Comparison Study of a Reference Material for Nutrients in Seawater. Technical Reports of the Meteorological Research Institute 60, 134 pp., Tsukuba, Japan.

Atlas, E. L., S. W. Hager, L. I. Gordon and P. K. Park. 1971. A practical manual for use of the Technicon Autoanalyser in seawater nutrient analyses; Revised. Technical Report 215. Oregon State University, Dept of Oceanography, Ref. No. 71-22. 48 pp.

Dias A.C., E.P. Borges, E.A. Zagatto, and P.J. Worsfold. 2006. A critical examination of the components of the Schlieren effect in flow analysis. Talanta 68,1076-1082. Dickson, A.G., C.L. Sabine, and J.R. Christian, eds. 2007. Guide to best practices for ocean CO2 measurements. PICES Special Publication 3, 191 pp.

Dux, J.P., (1990). Handbook of Quality Assurance for the Analytical Chemistry Laboratory, 2nd edn. Van Nostrand Reinhold, New York, 203 pp.

Froelich P.N. and M.E.Q. Pilson 1978. Systematic absorbance errors with Technicon Autoanalyser II colorimeters. Water Res. 12, 599-603. 26

Gordon, L.I., J.C. Jennings, A.A. Ross, and J.M. Krest. 1993. A Suggested Protocol for Continuous Flow Automated Analysis of Seawater Nutrients (Phosphate, Nitrate, Nitrite and Silicic Acid). In The WOCE Hydrographic Program and the Joint Global Ocean Fluxes Study , WOCE Hydrographic Program Office, Methods Manual WHPO 91-1.

Gouretski V.V. and K. Jancke. 2001. Systematic errors as the cause for an apparent deep water property variability: global analysis of the WOCE and historical hydrographic data. Progress in Oceanography 48, 337–402.

Lembeck, J. 1974. The Calibration of Small Volumetric Laboratory Glassware. NBSIR 74-461. Available online at: http://ts.nist.gov/MeasurementServices/Calibrations/upload/74-461.PDF.

MacDonald, R.W., F.A. McLaughlin and C.S. Wong. 1986. Storage of reactive silicate samples by freezing. Limnol.Oceanogr. 31: 1139-1142.

Mee, L.D. 1986. Continuous flow analysis in chemical oceanography: Principles, applications and perspectives. Sci. Total Environ. 49, 27-87.

Mostert, S.A.. 1988. Notes on improvements and modifications to the automatic methods for determining dissolved micronutrients in seawater. S. Afr. J. Mar. Sci. 7, 295-298.

Olafsson, J. and A. Olsen. 2010. Nordic Seas nutrients data in CARINA. Earth Syst. Sci. Data Discuss., 3, 55-78.

Skeggs L.T. Jr. 2000. Persistence and Prayer: From the Artificial Kidney to the AutoAnalyzer. Clinical Chemistry 46, 1425-1436.

Strickland, J.D.H. and T.R. Parsons. 1972. A practical handbook of sea-water analysis (2nd Edition). J. Fish. Res. Bd. Canada. 167, 311 pp.

Tanhua, T., P. J. Brown, and R. M. Key. 2009. CARINA: nutrient data in the Atlantic Ocean. Earth Syst. Sci. Data 1, 7-24.

Taylor, J.K. and H.V. Oppermann. 1986. Handbook for the quality assurance of metrological measurements. National Bureau of Standards. NBS Handbook 145.

Vijverberg F. A. J. M. and W. P. Cofino. 1987. Control procedures: good laboratory practice and quality assurance. ICES Techniques in Marine Science No. 6.

Zhang, J.-Z. 1997. Distinction and quantification of carryover and sample interaction in gas segmented continuous flow analysis. Journal of Automatic Chemistry Vol. 19, No.6, 205-212.

Zhang, J.-Z. and P. B. Ortner. 1998. Effect of thawing conditions on the recovery of reactive silicic acid from frozen natural water samples. Water Research 32, 2553-2555.

Zhang, J.-Z., C. Fischer and P. B. Ortner. 1999. Dissolution of silicate from glassware as a contaminant in silicate analysis of natural water samples. Water Research 33, 2879-2883.

This page left intentionally bank.

微量金属

○小畑　元（東京大学大気海洋研究所）

海水中の微量金属元素を測定する場合、外部からの汚染を最も受けやすいのは採水作業時である。このため、採水作業時には細心の注意が必要である。採水において注意すべき点については、Vol. 2, Chap. 1, 「4.クリーン採水」に記述したので、参照されたい。

1、海水の濾過

溶存態の微量金属元素を測定項目とする場合、濾過の操作が必要となる。金属元素の場合，溶存態と比べて，粒子態の存在度が無視できないケースが多いからである。しかし、濾過操作中にしばしば海水試料は汚染されてしまう。濾紙(フィルター)、濾過器の材質・洗浄方法に十分に気をつける必要がある。例えば孔径 0.2μm や 0.4μm のヌクレポアフィルターは微量金属用海水の濾過によく使われるが、希釈した高純度の酸によって洗浄して使用しなければならない。一方、酸がフィルターに残っていると汚染の原因となる。フィルターから完全に酸を洗い落とさなければならない。濾過に用いる濾過器にはテフロン製、ポリカーボネイト製のものがよく使われる。これらの濾過器も材質に応じた洗浄法を選択する必要がある。

国際 GEOTRACES 計画ではカプセルフィルターの利用も認められている。例えば日本 GEOTRACES のグループは Acropak(PALL)という孔径 0.2μm のポリサルフォン系のフィルターをよく用いている。0.1M 程度の希釈した高純度塩酸で一日満たし、その後、超純水を大量に流して酸を洗い落とす。超純水で満たした状態で 1 日以上置いておくと良い。実際の観測では同じカプセルフィルターをいくつかの観測点で利用することが多い。長期にわたる観測では、次の観測で使用するまでの間にカプセルフィルター内で微生物が繁殖するのを防ぐため、カプセルフィルターは冷蔵庫に入れて保管するなどの取り扱いも必要になる。

2、船上分析法

海水中で存在状態が変化してしまう微量元素については、船上で測定することが望ましい。また、試料採取時に汚染を受けやすい元素については船上で速やかに測定することが推奨される。サンプリング時に汚染された試料を持ち帰ってしまっては、折角採取した試料でも意味が無くなってしまうからである。国際 GEOTRACES 計画では、汚染を受けやすい鉄や亜鉛などを船上分析法で測定しておくことが推奨されている。これらの元素は船上分析中にも汚染を受けやすいことから、フロー系などを使って自動化された分析法を適用することが望ましい。様々な分析法が適用可能であるため、ここでは、海水中の鉄、亜鉛、アルミニウムについての文献をいくつか挙げておく(アルミニウム: Brown & Bruland, 2008, 鉄: Lohan et al., 2006; Measures et al., 1995; Obata et al., 1993, 亜鉛: Gosnell et al., 2012; Jakuba et al., 2008; Lohan et al., 2003;)。

3、保存・前処理

船上分析できない元素については、試料を持ち帰って分析する必要がある。特に、測定に大型装置を必要とする元素の場合、最初に試料の保存法を確立しておくことが重要である。

微量金属元素は中性からアルカリ性の海水中では保存容器の壁面に吸着することが多い。海水中の微量金属元素の総濃度を測定するためには、海水に高純度の酸を添加し、pH を 2 以下にして容器への吸着を防ぐ。ただし、添加する酸に含まれている不純物が汚染の原因になりうるため、事前に酸の中の不純物濃度もチェックしておくべきである。添加する酸については、塩酸・硝酸がよく用いられる。対象とする元素に対して、最適な酸を添加する。試料を長期保存する場合は、保存容器からの金属元素の溶出もあらかじめ検討しておく必要がある。保存容器の材質、洗浄法を検討することにより、長期の保存が可能となる。容器として、低密度ポリエチレン瓶やテフロン瓶は比較的金属の溶出が少ないと考えられている。樹脂製の容器でも触媒に金属が使われている場合があり、対象とする元素によって適した材質は異なる。事前の検討が必要である。

一方、酸を添加し、pH を下げることによって海水中の元素の存在状態は変化してしまう。しかし、冷凍することによって海水試料中の微量元素の存在状態を一時的に保存できる場合がある。例えば海水中のヨウ素は主に IO_3^- と I^- として存在することが知られているが、冷凍することにより数年は試料として保存できるとも言われている。このような場合にも事前にチェックして、どの程度の期間、保存が可能か調べておくことが望まれる。

4、陸上での分析法

微量金属元素を低濃度まで測定できる様々な方法が開発されているが、現在では、多元素を同時に高感度で測定可能な誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)が最も良く用いられている。原理としては、高周波電流を流したコイルにより、アルゴン気流をプラズマ状態にする。ここに測定対象元素を含む溶液をネブライザーにより噴霧し、アルゴンプラズマに導入する。プラズマ中で原子化・イオン化された元素は高真空状態の質量分析部に送られ、エネルギー分析・質量分析により測定される。質量分析部は四重極型または二重収束型を使用している場合があり、測定しやすい元素や感度はそれぞれ異なっている。

海水には多量の塩が含まれているため、海水中の微量金属元素を ICP-MS で直接測定するのは困難である。測定対象元素をあらかじめ多量の塩から分離しておく必要がある。水酸化マグネシウム共同沈殿法、キレート樹脂濃縮法などが適用可能であり、様々な方法が開発されている。分離濃縮の操作中に外部からの汚染を受ける可能性もあることから、作業をクリーンな環境下で行うことやフロー系を用いることなどが求められる。また、同位体濃縮スパイクを添加してその同位体比を測定する同位体希釈法を用いる場合もあり、高精度な分析が必要になる場合には利用する。対象となる元素や測定精度に応じて方法を選ぶ必要がある。

現在ではキレート樹脂カラムによる前濃縮の後、ICP-MS によって測定する方法が数多く開発されている。その中で、よく使われている分析法をいくつか表に挙げた。これらの方法を利用するためには、分析者に技術と経験が必要となる。汚染なく対象元素を測定するために、濃縮操作によるブランク値が海水と比べて十分低いこと、標準海水などを測定して参考値と一致することなどを確認しておくことも重要である。技術習得と客観的評価を通じて、確からしい値を提出していく姿勢が必要となる。

表．キレート樹脂前濃縮法およびICP-MSを用いた海水中の微量金属元素分析法

References		Sohrin et al. (2008)	Milne et al. (2010)	Lee et al. (2011)	Biller and Bruland (2012)	Lagerstrom et al. (2013)	Minami et al. (2015)
Elements		Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	Fe, Cu, Cd, Pb	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn	Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb
Resin		Nobias-chelate PA1	Toyopearl Chelate-650 IDA resin	NTA Superflow	Nobias-chelate PA1	Nobias-chelate PA1	Nobias-chelate PA1
ICP-MS		Quadrupole	Magnetic Sector	Quadrupole	Magnetic Sector	Magnetic Sector	Magnetic Sector
					Automatic	Automatic	Automatic
Detection Limit (nM)							
	Fe	0.036	0.021	0.07	0.014	0.014	0.09
	Cu	0.005	0.007	0.12	0.052	0.003	0.02
	Pb	0.001	0.0002	0.0005	0.00056	-	0.0009
	Mn	0.01	0.007	-	0.002	0.002	0.003
	Zn	0.06	0.005	-	0.03	0.016	0.1

5、標準海水試料

海水中の微量金属元素を正確に測定するためには、分析法の精度、確度をチェックしておく必要がある。実際のサンプルと同程度の濃度を持ち、対象元素について保証値(Certified value)が分かっている標準海水を分析することが望ましい。市販の標準海水試料としては、National Research Council Canada の標準海水(NASS-6 など)を購入することができる。しかし、実際の外洋海水と比べると濃度がやや高いため、国際 GEOTRACES 計画のような厳密さを求められる場合は利用されていない。国際 GEOTRACES 計画に関わるパラメーターについては、参考値のついた標準海水試料(SAFe, GEOTRACES など)が配布されており、利用可能となっている(詳細は web site を参照: http://es.ucsc.edu/~kbruland/GeotracesSaFe/kwbGeotracesSaFe.html)。ただし、ストックされている海水量が少ないため、永続的に入手することはできない。標準海水試料を大量に長期間、品質を変化させることなく保存するのは難しい。今後も様々な試みが行われていくと考えられる。

引用文献

Biller, D. V., and K. W. Bruland (2012): Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater using the Nobias-chelate PA1 resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Mar. Chem., 130-131, 12–20.

Brown, M.T. and K. W. Bruland (2008): An improved flow-injection analysis method for the determination of dissolved aluminium in seawater. Limnol. Oceanogr.: Methods, 6, 87-95.

Gosnell, K.J., W. M. Landing, A. Milne (2012): Fluorometric detection of total dissolved zinc in the southern Indian Ocean. Mar. Chem., 132-133: 68-76.

Jakuba, R.W., J. W. Moffett, and M. A. Saito (2008): Use of a modified, high-sensitivity, anodic stripping voltammetry method for determination of zinc speciation in the North Atlantic Ocean. Anal. Chim. Acta, 614, 143-152.

Lagerström, M. E., M.P. Field, M. Séguret, L. Fischer, S. Hann, R.M. Sherrell (2013): Automated on-line flow-injection ICP-MS determination of trace metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) in open ocean seawater: Application to the GEOTRACES program. Mar. Chem., 155, 71–80.

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

Lohan, M. C, D. W. Crawford, D. A. Purdie, P. J. Statham (2003): Iron and zinc enrichments in the northeastern subarctic Pacific: Ligand production and zinc availability in response to phytoplankton growth. Limnol. Oceanogr., 50, 1427-1437.

Lohan, M.C., A. M. Aguilar-Islas, K. W. Bruland (2006): Direct determination of iron in acidified (pH 1.7) seawater samples by flow injection analysis with catalytic spectrophotometric detection: Application and intercomparison. Limnol. Oceanogr.: Methods, 4, 164-171.

Measures, C. I., J. Yuan, J. A. Resing (2005): Determination of iron in seawater by flow injection analysis using in-line preconcentration and spectrophotometric detection. Mar. Chem., 50, 3-12.

Milne, A., W. Landing, M. Bizimis, P. Morton (2010): Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR-ICP-MS). Anal. Chim. Acta 665, 200–207.

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

Obata, H., H. Karatani, E. Nakayama (1993): Automated determination of iron in seawater by chelating resin concentration and chemiluminescence detection. Anal. Chem., 65, 1524-1528.

Sohrin, Y., S. Urushihara, S. Nakatsuka, T. Kono, E. Higo, T. Minami, K. Norisuye, S. Umetani (2008): Multielemental determination of GEOTRACES key trace metals in seawater by ICPMS after preconcentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin. Anal. Chem., 80, 6267–6273.

全炭酸濃度

炭酸系パラメーターの全炭酸濃度、全アルカリ度、pH、CO_2 分圧については、アメリカ海洋大気局の下記ウェブサイトにて Dickson, A.G., Sabine, C.L. and Christian, J.R. (Eds.) 2007. *Guide to best practices for ocean CO_2 measurements*. PICES Special Publication 3, が公開されており、その中に各パラメーターの標準操作手順書(SOP)の邦訳版が掲載されている。なお、この翻訳版は石井雅男氏(気象研究所)によって執筆された。

https://www.nodc.noaa.gov/ocads/oceans/Handbook_2007.html

This page left intentionally bank.

全アルカリ度　（分光光度法）

○石井　雅男，小杉　如央（気象研究所）

1、はじめに

ここでは、分光光度法による海水中の全アルカリ度の定量について述べる。電位差滴定法による全アルカリ度の定量については、Dickson, A.G., Sabine, C.L. and Christian, J.R. (Eds.) 2007, “Guide to best practices for ocean CO_2 measurements. PICES Special Publication 3, 191 pp.“ (https://www.nodc.noaa.gov/ocads/oceans/Handbook_2007.html) の第4 章 SOP 3a と SOP 3b に述べられているので、そちらを参照願いたい。ここで紹介する方法は、外洋域の全アルカリ度(2000-2500 µmol kg-1)の精確な定量に適した方法である。

2、全アルカリ度とは

海水の全アルカリ度(A_T)は、「海水 1 kg 中のプロトン受容体（イオン強度 0、水温 25℃において解離定数が $K \leq 10^{-4.5}$ の弱酸から形成される塩基）の、プロトン供与体($K > 10^{-4.5}$ の酸)に対する過剰量と等価な水素イオンのモル数」と定義され、式(1)で表すことができる。

$$\begin{aligned} A_T = &[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] + [HPO_4^{2-}] \\ &+ 2[PO_4^{3-}] + [SiO(OH)_3^-] + [NH_3] + [HS^-] + \cdots \\ &- [H^+]_F - [HSO_4^-] - [HF] - [H_3PO_4] - \cdots \end{aligned} \quad (1)$$

[ ]は、それぞれの溶存化学種の濃度を表し、$[H^+]_F$ は水分子と水素結合してそれ以外のプロトン受容体とは結合していない水素イオンの濃度を表す。省略符号… は、実体が分からないか無視できるほど濃度が低いその他の酸や塩基の濃度を表す。

3、測定の原理

既知量の海水サンプルをビーカーなどの容器に分取する。次に、海水の塩分と同等の濃度の塩化ナトリウム溶液をベースとして調製した塩酸を、サンプルの pH が最終的に 3.8 - 4.2 となるように添加する。酸塩基指示薬色素ブロモクレゾールグリーン溶液も添加する。海水サンプルを曝気して二酸化炭素を除去した後、分光光度法で pH を精確に測定する。全アルカリ度は、サンプルの体積(V_{SW}/dm^3)、添加した塩酸の濃度(C_{HCl}/mol dm^{-3})と体積(V_{HCl}/dm^3)、$[H^+]_T$ (= 10^{-pH})の測定値、分取した時の海水サンプルの密度(ρ_{SW}/kg dm^{-3})から、式(2)により計算する。

$$A_T = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl} - [H^+]_T \cdot (V_{SW} + V_{HCl}) \cdot \rho_{SW}}{V_{SW} \cdot \rho_{SW}} \quad (2)$$

海水の水素イオン濃度や密度は水温によって変化するので、分注時や分光光度測定時には、サンプルの水温も測定しておく。

4、装置

4-1　装置の例

測定装置の概念図の例を図１に示す。塩酸や色素溶液の添加と分光光度測定は、それぞれビーカーと光学セルで別々に行ってもかまわないが、ここに示す例では、分光光度測定に光ファイバーを利用し、塩酸添加と分光光度測定などを同一の測定セル内で行うことで、測定を高精度かつ効率的に行うことができる。

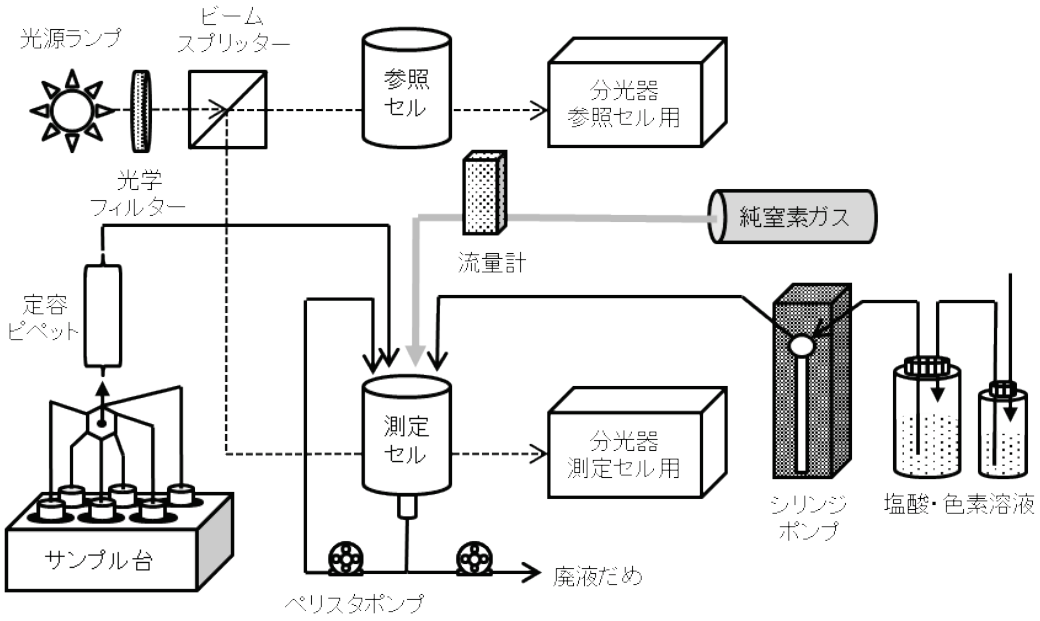


図１　全アルカリ度分析装置の概念図

4-2　海水サンプルの分取

海水サンプルを、採水瓶からビーカーや測定セルにピペット(~50 cm^3)で分取する。ピペットは検定しておく。± 1 μmol kg^{-1} 程度の繰返し精度を実現するには、ピペットに分取したサンプルの水温を±0.1℃以内の不確かさで測定しておく必要がある。

4-3　ビーカーまたは測定セル

ビーカーや測定セルの中で、海水サンプルに塩酸と色素溶液（混合溶液を使用すると便利である）を添加し、撹拌しながら窒素ガスをバブリングして、二酸化炭素を脱気する。

4-4　塩酸と色素溶液の添加

分注量が最大で 5 cm^3 ほどの分注器を使って、塩酸（と色素の混合溶液）を海水サンプルに添加する。分注器は検定しておく。± 1 μmol kg^{-1} 程度の繰返し精度を実現するには、分注体積の再現性がとても高い(±0.001 cm^3)ピストンビュレットなどを使用する必要がある。また、塩酸の温度は一定に保つことが望ましい。

塩酸添加を繰り返すうちに塩酸を入れたボトル内のヘッドスペースが大きくなっていくと、塩酸の濃度が変化してゆく。濃度変化を抑えるには、塩酸（・色素混合液）のボトルを、同じ濃度の塩酸が入ったボトルと配管で連結させ、そのボトル内の塩酸を通った空気が、添加する塩酸のボトルに導入されるようにする。

4-5　塩酸を添加した海水サンプルの曝気

塩酸を添加した海水サンプルを窒素などで曝気し、塩酸添加によって発生した二酸化炭素を除去する。

4-6　分光光度計と光学セル

分光光度計を使って 444nm, 616nm, 750nm の各波長で吸光度を測定する。高い繰り返し精度を実現するには、長光路（8 cm や 10cm）の光学セルを使用する。また、セルホルダーに恒温水を循環させるなどして光学セルのサンプルの水温を制御するとともに、光学セル内の光路を妨げない位置に温度測定プローブを挿入して、吸光度測定時のサンプルの水温を測定する。

4-7　恒温槽

外部循環ポンプ付きの恒温水槽。水温を 25.0±0.1℃に制御できるもの。海水サンプルの温度制御や、光学セルの温度制御などに使用する。

4-8　温度計

0. 01℃の桁まで読み取ることができる検定された温度計。海水サンプルを採水瓶からピペットに移す際のサンプルの温度や、分光光度測定時の光学セル内のサンプル温度を測定し、測定値から全アルカリ度を計算する際にそれらのデータを使用する。

5、試薬類

5-1　窒素ガス

塩酸を添加して酸性にした海水サンプルを曝気して、遊離した二酸化炭素を除去するため、高圧ガスシリンダーから窒素ガスを供給する。

5-2　純水

サンプル測定が終わるたびに、ビーカーまたは測定セルや光学セルを純水で洗う。

5-3　塩酸と指示薬色素の混合溶液

塩酸の濃度が 0.05 mol dm^{-3}、塩化ナトリウムの濃度が 0.65 mol dm^{-3}、ブロモクレゾールグリーンの濃度が 80 μmol dm^{-3} の混合溶液を調製する。

5-3-1　調製に必要な機器類

- 天秤（200 g まで 0.01 mg 以内の不確かさで秤量できるもの）
- マッフル炉（600℃に加熱できるもの）

- 恒温水槽（25.0±0.1℃に制御でき、メスフラスコが標線以上まで入るもの）

5-3-2 調製に必要な器具類

- ガラス製メスフラスコ（3 dm^3） 1 個
- SHOTT DURAN®などのテフロンライナー付きねじ口瓶（1 dm^3） 3 本
- 磁製るつぼ（約 100 cm^3） 1 個
- 磁製るつぼが入るシリカゲル入りデシケーター 1 式
- 秤量瓶（容積数 cm^3） 1 個
- メスシリンダー（500 cm^3） 1 本
- ビーカー（300 cm^3） 1 個

5-3-3 調製に必要な試薬

- 塩化ナトリウム（JIS 一次標準物質、純度 99.98%）
- 塩酸（0.5 mol dm^{-3}）
- ブロモクレゾールグリーンナトリウム塩

5-3-4 調製手順

（前日の準備）

- 塩化ナトリウム約 120 g を磁製るつぼに入れ、600 ℃のマッフル炉内で 1 時間乾燥する。デシケーターに入れて天秤室内で放冷する。
- 秤量瓶とビーカーを洗浄・乾燥した後、天秤室内に置く。

（当日の操作手順）

- 乾燥させた塩化ナトリウム 113.9180 g (1.95 mol) をビーカーに秤取る。
- ブロモクレゾールグリーンナトリウム塩 0.1818 g (240 μmol) を秤量瓶に秤取る。
- 0.5 mol dm^{-3} 塩酸 0.30 dm^3 (0.15 mol HCl)をメスシリンダーに分取し、メスフラスコに注ぎ入れる。メスシリンダーを純水で濯ぎ、塩酸をメスフラスコに完全に注ぎ入れる。
- 秤取った塩化ナトリウムやブロモクレゾールグリーンナトリウム塩をメスフラスコに入れる。秤量容器を純水で濯いで完全に流し入れる。
- メスフラスコに容積の 1/3 程度まで純水を加えて軽く振り、塩化ナトリウム、塩酸、ブロモクレゾールグリーンナトリウム塩を溶かす。このとき、メスフラスコの標線より上に溶液をつけないように気をつける。
- 塩化ナトリウムが溶けたら標線の下まで純水を加え、フラスコを温度 25℃の恒温槽に浸す。塩化ナトリウムが溶けると体積が減るので、溶液を振って均一にし、必要なら純水を足す。
- メスフラスコを恒温槽に 20 分以上浸す。溶液温度が一定になったころに、純水を慎重に加えて標線に合わせる。
- メスフラスコに栓をして良く振り、溶液を均一にする。
- この時点で粒子による濁りが見られるときは、溶液をろ過する。
- ねじ口瓶（容積 1 dm^3）2 本に、調製した溶液を満たしてキャップをする。残った溶液は 3 本目の瓶に入れて保管する。

6、測定手順

6-1　概要

測定手順の概要を表 1 に示す。それぞれの手順で過去の状況と比較し、異常があれば問題を解決し、作業をやり直す。

表 1　分析手順

実施項目
• 分注器類を洗浄し、検定する。光学セルも洗浄する。
• 塩酸・色素溶液のボトルをセットする。恒温槽や分光光度計などの装置の電源を入れ、動作が安定するまで待つ。
• セットした塩酸・色素溶液で分注器やこれに繋がる配管中を置換する。
• 海水サンプルを 2 本ほど分析して動作を確認する（システムの慣らし運転）。分光光度測定は正常か、分注器や塩酸・色素溶液の配管中に気泡がないかを確認し、問題があれば解決する。
• 標準海水の全アルカリ度を測定する。
• 海水サンプルの全アルカリ度を測定する。
• 一連の分析作業の最後に、もう一度、標準海水の全アルカリ度を測定する。
• 分注器類を検定する。測容器、光学セルなどを洗浄する。

6-2　光学セルの洗浄

光学セルが汚れると、光学測定のベースラインが上がるほか、気泡がついて光学測定の障害になりやすくなる。こうした問題が起きたらセルをよく洗う。家庭用洗剤とブラシを使ってかまわない（クレンザーは不可）。セルにブラシが入らなければ、超音波洗浄機を使う。

6-3　測容器類の洗浄と検定

サンプル海水の分取に使うピペットや塩酸・色素溶液の添加に使うビュレットなどの分注器は、一連の分析作業や航海の前によく洗浄し、検定しておく。一連の分析を行った後、洗浄する前に、再び検定し、容量の変化を調べる。

装置が船に常設されているときは、航海の始めにピペットを洗浄したときや、航海の終わりに一連の測定が終わった後に、予め秤量しておいたシーラム瓶に純水を分取し、陸上の実験室で重さを測る。検定のための純水は、繰り返し採取しておく。

検定方法は、Dickson, A.G., Sabine, C.L. and Christian, J.R. (Eds.) 2007, “Guide to best practices for ocean CO_2 measurements. PICES Special Publication 3, 191 pp. “ の第4 章 SOP 12 や SOP 13 (https://www.nodc.noaa.gov/ocads/oceans/Handbook_2007.html) などに述べられている。

6-4　標準海水や海水サンプルの測定

6-4-1　セルを洗浄し、海水サンプルを導入する

海水サンプルを光学セルに分取し、光吸収のない波長(730 nm)、指示薬の塩基型(I^{2-})の最大吸収波長(616 nm) と酸型(HI^{-})の最大吸収波長(444 nm)の計 3 波長で、吸光度を測定する。これらを海水サンプルのバックグラウンド吸収とする。

6-4-2　サンプルに塩酸・色素混合液を添加する

ピストンビュレットなどの分注器を使って、ビーカーや測定セルに一定量の海水サンプルを分注する。このとき、サンプルの水温を測定しておく。塩酸と色素溶液を添加する。塩酸添加量は曝気後にサンプルの pH が 3.8－4.2 の範囲に入るように、採取場所・深度や塩分から推定する。添加したら、サンプルを撹拌しながら窒素ガスで曝気する。

6-4-3　セル+海水＋指示薬の吸光度を測定する

6-4-1 で海水バックグラウンドを測定した 3 波長で、もう一度吸光度を測定する。測定にはバックグラウンド測定に使用した光学セルを使用し、測定前にサンプルでよく共洗いする。塩酸の添加前と添加後で、ベースラインの吸光度の変化の大きさが±0.01 の範囲内にあることを確認する。変化がこれより大きかった場合は、セル内壁の光路に泡が付いて吸光度を正確に測定できていなかった可能性が高いので、測定をやり直す。

6-4-4　セルの洗浄

測定が終わったら、光学セルを洗浄する。

6-4-5　注意事項

塩酸の濃度は、ボトル内の残量が少なくなると変化が大きくなるので、残量がボトル容量の半分(500 cm^3)より少なくなったら、新しいボトルの塩酸に交換する。ボトルを交換したら、新しく使う塩酸にこれまで使っていた塩酸が混入しないように、分注器や配管の中を、新しい塩酸で十分に置換する。その際、分注器や配管の中に気泡がないことを確認する。

少なくとも標準海水については、塩酸添加量を変えながら、測定を 3 回以上繰り返すことが望ましい。測定が適正に行われていれば、pH が 3.8－4.2 になる範囲で塩酸添加量を変更しても、A_T の計算値は一定になるはずである。

6-5　全アルカリ度の計算

6-5-1　測定した吸光度の補正

光強度を出力するタイプの分光光度計を使用した場合は、塩酸添加の前後それぞれに対し、444 nm, 616 nm, 730 nm の３波長それぞれについて、サンプルセルを通過した光の強度 I と参照セルを通過した光の強度 I_0 から、吸光度 A_λ を計算する。

$$A\lambda = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \tag{5}$$

次に、３波長それぞれについて、塩酸添加後のサンプル測定の吸光度から、添加前の海水バックグラウンド測定の吸光度を差し引く。色素の光吸収がない波長 730 nm における吸光度のデータは、ベースラインのシフトが可視光領域全体にわたって同じ大きさであると仮定して、ベースラインの変化の補正に使う。海水バックグラウンドの吸光度とベースラインの変

化を補正したこれら吸光度を、色素のプロトン付加の度合いを反映する吸光度比 A_{616}/A_{434} の計算に使用する。

6-5-2 pH の計算

塩酸・色素混合液を添加した後の海水サンプルの pH を式(6)から計算する。

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_2 + \log_{10}\left(\frac{(A_{616}/A_{444})_{25} - \varepsilon_{616}(\mathrm{HI}^-)/\varepsilon_{444}(\mathrm{HI}^-)}{\varepsilon_{616}(\mathrm{I}^{2-})/\varepsilon_{444}(\mathrm{HI}^-) - (A_{616}/A_{444})_{25}\,\varepsilon_{444}(\mathrm{I}^{2-})/\varepsilon_{444}(\mathrm{HI}^-)}\right) \qquad (6)$$

指示薬 HI^-の酸解離定数 K_2 は（単位は mol kg-soln^{-1}。総水素イオン濃度スケールで表現されている）、式(7)で表される。

$$\mathrm{p}K_2 = -\log K_2 = 4.2699 + (2.758\times10^{-3})\cdot(35 - S) \qquad (7)$$

S はサンプルの塩分である。A_{616} と A_{444} はそれぞれ 616nm と 444 nm における補正済み吸光度で、$(A_{616}/A_{444})_{25}$ は水温 25℃における(A_{616}/A_{444})比である。$(A_{616}/A_{444})_{25}$ は吸光度測定と同時に測定した光学セル中のサンプルの温度 t℃と、吸光度の実測値から計算した(A_{616}/A_{444})比から、(8)式により求めることができる。

$$(A_{616}/A_{444})_{25} = (A_{616}/A_{444})\,[\,1 + 0.00907\,(25 - t)] \qquad (8)$$

式(6)で使うブロモクレゾールグリーンのさまざまなモル吸光係数 ε の比を、表 2 に示す。

表 2　ブロモクレゾールグリーンのモル吸光係数比

$\varepsilon_{616}(HI^-)/\varepsilon_{444}(HI^-)$	0.00131
$\varepsilon_{616}(I^{2-})/\varepsilon_{444}(HI^-)$	2.3148
$\varepsilon_{444}(I^{2-})/\varepsilon_{444}(HI^-)$	0.1299

6-5-3　全アルカリ度の計算

海水サンプルの全アルカリ度を式(2)から計算する。海水の密度 ρ_{SW} の計算には、別に測定した海水サンプルの塩分と、分取した時の水温を使用する。

海水サンプルを殺菌するために塩化水銀溶液を添加したときは、これによるサンプルの希釈を補正する。

$$A_T = 1.0002\,A_T'. \qquad (9)$$

式(9)の 1.0002 の数値は、サンプルに 0.02%の体積比で飽和塩化水銀溶液を添加したときの希釈効果を補正する係数である。

6-5-4　データの確認

- 光検出器が感知した光強度を出力する分光光度計を使用した場合は、塩酸添加前後の 444 nm と 616 nm それぞれにおけるサンプルセル側の光量出力が、光量に対して直線性を示す領域にあることを確認する。
- 塩酸添加後の pH が 3.8－4.2 の範囲にあることを確認する。
- 塩酸の添加前と添加後の 730nm の吸光度の差が、±0.01 以内であることを確認する。

これらの条件が満たされていなければ、測定条件を調整し直し、分析をやり直す。全炭酸濃度測定や pH 測定とは異なり､採水瓶内のヘッドスペースにサンプル中から二酸化炭素が移っても、全アルカリ度の値には影響しない。したがって、採水瓶にサンプルが残っているかぎり、全アルカリ度の測定は繰り返し行うことができる。

7、標準海水の分析

全アルカリ度の測定に使う塩酸の濃度は、±0.02%より高い精確さで標定する必要がある。しかし、塩酸濃度をこれほど精確に標定できない場合は、スクリプス海洋研究所の A.G. Dickson 博士の研究室から提供されている認証標準物質(Certified Reference Material: CRM)の全アルカリ度を測定し、測定結果と全アルカリ度の認証値から塩酸濃度を決定することも、現実には止むを得ない。

7-1　手順

6.4 の手順で、CRM の全アルカリ度を測定する。分光光度計の応答の直線性や塩酸添加に使用する分注器の分注量の誤差などによる測定の不確かさを評価するため、測定は、塩酸の添加量を変えて添加後の pH を 3.8 - 4.2 の範囲で変化させながら、3 回以上行う。

7-2　塩酸濃度の計算

塩酸の濃度(μmol dm^{-3})は、式(2)から導かれる式(10)で計算する。

$$C_{\mathrm{HCl}} = \frac{\{A_{\mathrm{T}}{}^{\mathrm{CRM}} \cdot V_{\mathrm{CRM}} + [\mathrm{H}^+]_{\mathrm{T}} \cdot (V_{\mathrm{CRM}} + V_{\mathrm{HCl}})\} \cdot \rho_{\mathrm{CRM}}}{V_{\mathrm{HCl}}} \qquad (10)$$

$A_{\mathrm{T}}{}^{\mathrm{CRM}}$ は、CRM の全アルカリ度の認証値である。V_{CRM} は測定のために分取した CRM の体積で、サンプルの分注に使うピペットと同じピペットを使い、式(2)の V_{SW} と等しくする。ρ_{SW} の値は CRM の塩分と分取した時の CRM の水温(25.0℃)から計算する。

8、計算例

8-1　CRM による塩酸濃度の標定

CRM の全アルカリ度認証値 $A_{\mathrm{T}}{}^{\mathrm{CRM}}$	2224.65 μmol kg^{-1}
CRM の塩分	33.357
ピペットの容量 V_{CRM}	42.7495 cm^{-3}
塩酸添加量 V_{HCl}	2.05 cm^3

測定データ

CRM 分取時の水温と密度　25.14 °C、1.0221 g cm^{-3}

分光光度測定時の水温　25.32° C

分光光度測定値

波長	塩酸・色素添加前		塩酸・色素添加後		吸光度
	サンプルセル	参照セル	サンプルセル	参照セル	
444 nm	25827	21890	18305	21863	0.1490
616 nm	36417	38894	27596	38868	0.1202
730 nm	13883	12699	13816	12679	0.0014

測定結果

A_{616}/A_{414}　$= \frac{0.1202-0.0014}{0.1490-0.0014} = 0.8050$

$(A_{616}/A_{414})_{25}$　0.8026

pH_T　3.8483

$[H^+]_T$　141.8 μmol kg^{-1}

C_{HCl}　0.050577 mol dm^{-3}

8-2　海水サンプルの全アルカリ度

サンプル海水の塩分　34.424

ピペットの容量 V_{SW}　42.7495 cm^3

塩酸濃度 C_{HCl}　0.050577 mol dm^{-3}

塩酸・指示薬添加量 V_{HCl}　2.15 cm^3

測定データ

海水分注時の水温と密度　25.22°C、1.0228 g cm^{-3}

光度測定時の水温　25.73 °C

光度測定値

波長	塩酸・指示薬添加前		塩酸・指示薬添加後		吸光度
	サンプルセル	参照セル	サンプルセル	参照セル	
444 nm	25876	21904	18460	21891	0.1464
616 nm	36542	38921	25615	38912	0.1542
730 nm	13936	12734	13873	12736	0.0020

測定結果

A_{616}/A_{414}　$= \frac{0.1542-0.0020}{0.1464-0.0020} = 1.0540$

$(A_{616}/A_{414})_{25}$　1.0470

pH_T　3.9678

$[H^+]_T$　107.7 μmol kg^{-1}

A_T 2373.8 μmol kg^{-1}

9、品質保証

9-1　個々の滴定値の品質

個々のサンプルのデータの品質を保証するため、個々の測定において、吸光度（光量）、塩酸添加後の pH、塩酸添加前後のベースライン(730nm)の吸光度変化を、それぞれ確認する。また、同一サンプルに対して一定量の塩酸を添加したり、異なる量の塩酸を添加したりして測定を繰り返し、再現性を評価する。

9-2　標準海水の分析

標準海水(CRM など)の全アルカリ度測定を行う。結果を *X* 管理図にプロットする。

9-3　反復分析

同一サンプルや標準海水に対して一定量の塩酸を添加したり、異なる量の塩酸を添加したりして測定を繰り返す。それらの分析結果の差を *R* 管理図にプロットする。

参考文献

Breland II, J. A. and R. H. Byrne, 1993. Spectrophotometric procedures for determination of sea water alkalinity using bromocresol green. *Deep-Sea Res. I*, 40, 629–641.

Dickson, A.G. 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.* 28A: 609–623.

Dickson, A.G., Afghan, J.D. and Anderson, G.C. 2003. Reference materials for oceanic CO_2 analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Mar. Chem.* 80: 185–197.

Yao, W., and Byrne, R. H. 1998. Simplified seawater alkalinity analysis - application to the potentiometric titration of the total alkalinity and carbonate content in sea water, *Deep-Sea Res. I*, 45: 1383-1392.

pH

炭酸系パラメーターの全炭酸濃度、全アルカリ度、pH、CO_2 分圧については、アメリカ海洋大気局の下記ウェブサイトにて Dickson, A.G., Sabine, C.L. and Christian, J.R. (Eds.) 2007. *Guide to best practices for ocean CO_2 measurements*. PICES Special Publication 3, が公開されており、その中に各パラメーターの標準操作手順書(SOP)の邦訳版が掲載されている。なお、この翻訳版は石井雅男氏(気象研究所)によって執筆された。

https://www.nodc.noaa.gov/ocads/oceans/Handbook_2007.html

This page left intentionally bank.

CO_2 分圧

炭酸系パラメーターの全炭酸濃度、全アルカリ度、pH、CO_2 分圧については、アメリカ海洋大気局の下記ウェブサイトにて Dickson, A.G., Sabine, C.L. and Christian, J.R. (Eds.) 2007. *Guide to best practices for ocean CO_2 measurements*. PICES Special Publication 3, が公開されており、その中に各パラメーターの標準操作手順書(SOP)の邦訳版が掲載されている。なお、この翻訳版は石井雅男氏(気象研究所)によって執筆された。

https://www.nodc.noaa.gov/ocads/oceans/Handbook_2007.html

This page left intentionally bank.

クロロフルオロカーボン類および六フッ化硫黄

○佐々木建一（海洋研究開発機構）

1、はじめに

クロロフルオロカーボン類（CFCs）は人工的に合成された化合物である。大気中の CFCs は、海面での気体交換によって僅かに海洋表面水に溶解し、海洋循環によって海洋内部に運ばれる。海洋学で過渡的トレーサとして最も広く観測されているのが CFC-11（CCl_3F）と CFC-12（CCl_2F_2）である。これらの化合物は、1930 年代初頭に大気中に放出され始め、大気中の CFCs 濃度は単調に増加し続けた。1980 年代に製造や放出が強く規制されたため、大気中の CFC-11、CFC-12 の濃度上昇は鈍くなり、現在はそれぞれ徐々に減少しつつある。大気中の CFCs 濃度が増加していた頃は、海水中に溶存する CFC-11 や CFC-12 の濃度ないしはそれらの比を大気の履歴と比較することによって水塊の「見かけの年齢」を見積もることに使われたが、現在はそれが困難になった。対照的に、1950 年代より大気中の六フッ化硫黄（SF_6）濃度は急激に増加している。海水中に溶存する SF_6 は、CFCs と同様に保存性成分として扱うことができるため、海洋循環過程を研究するための過渡的トレーサとしての利用価値が非常に高く、CFCs に追加するトレーサとして期待されている。

この節では、CFC-11 と CFC-12 もしくはそれらと SF_6 を同時に定量する方法について記載する。Repeat Hydrography のような最高精度の観測を行う場合には、GO-SHIP Repeat Hydrography Manual の CFC と SF_6 の節（Bullister and Tanhua, 2010）も合わせて参考されたい。

2、測定法

CFC-11、CFC-12 そして SF_6（今後これらを全て表す場合には CFC:SF_6 とする）を測定する場合、通常は船上で試料を採取した直後にパージ&トラップ法によって溶存ガスを抽出し、ガスクロマトグラフィを用いて分析する。測定する濃度範囲は、CFCs で 0～10pmol kg^{-1}（pmol = 10^{-12} mol）程度、SF_6 では 0～ 数 fmol kg^{-1}（fmol = 10^{-15} mol）程度と極めて低く、検出器には高感度の電子捕獲型検出器を用いる。船上で CFCs を迅速に測定するための技術はいくつも公表されており（たとえば Bullister and Weiss, 1988; Bulsiewicz et al., 1998）、SF_6 を同時に分析するための技術についても複数の報告がある（たとえば Vollmer and Weiss, 2002; Bullister and Wisegarver, 2008）。日本でもそれらをもとに一部改修した方法で幾つかのグループが CFCs や SF_6 の測定を行っている（たとえば Sasaki et al., 2014）。船上での分析が困難な場合は、試料を持ち帰って陸上分析することも可能であるが、後述するように問題点も多い。

溶存 CFC:SF_6 の分析システムは、パージ&トラップをガスクロマトグラフに接続した一つのシステムである。以下にパージ&トラップ部とガスクロマトグラフ部について説明する。なお、システムに供給されるガス（多くの場合は窒素ガス）は、モレキュラーシーブ 13X カラムなどのガスクリーナでバルブなどに由来する不純物を取り除く。

2-1 パージ&トラップ部

©佐々木建一 2015

パージ＆トラップ部は大まかに、海水定容部、脱気部、トラップ部、および標準ガスや大気試料を導入するためのガスループ部に分かれる。

海水定容部:分析に用いられる海水試料の容量は、CFCs の分析のためには数十 ml であり、濃度が CFCs に比して 3 桁低い SF_6 を分析するためには 200ml 以上である。航海の前後で精密に容量を検定し、海水分析時には定容部の水温を記録して、正確な容量を算出する。

脱気部：ここで海水試料から溶存ガスを脱気・抽出する。パージ法（たとえば Bullister and Wisegarver, 2008）と真空脱気法（たとえば Law et al., 1994）の二通りが提案されている。筆者はパージ法を用いている。一回の脱気で概ね 99%以上の溶存 CFC:SF_6 が脱気できるように、試料に通じるガスの流量（流速と時間の積）や脱気管の形状を調整する。一般にガスの流量を多くし、脱気管の形状を長細くすると脱気の効率が良くなる傾向にある。筆者のシステムでは、外径 30 mm、高さ 500 mm 程度のガラス製脱気管を採用している。

トラップ部：試料から抽出した CFC:SF_6 を吸着・濃縮するために用いる。ステンレス管に適切な吸着剤を詰めた一種のパックドカラムである。クロマトグラムピークをシャープにするため、外径 1/16 インチ、内径約 1mm のステンレス管を用い、トラップの容積を小さくする。分析する成分によって充填する吸着剤を選択する。筆者は、CFCs のみを分析する際には Porapak T （Waters 社製）を、SF_6 を同時定量する場合には、Porapak T もしくは Porapak Q（Waters 社製）と Carboxene1000（Supelco Analytical 社製）を詰めたトラップを作成して使用している。吸着剤の充填長は、通常 5cm～20cm 程度の範囲で試料処理中に目的成分が保持されるように検討して決める。ガス試料の吸着時にはトラップを冷却する。上記のトラップで SF_6 を分析する場合は、-70℃程度までの冷却が必要である。脱着時にはトラップを加熱する。加熱時間が長いとトラップ内でガス試料が拡散し、クロマトグラムのピークがブロードして定量性に悪影響を与えるので、出来るだけ短時間で加熱できるように工夫する。トラップを 170℃程度まで加熱する必要があるので、電気的な加熱法を採用する。加熱時には充填剤の最高使用温度を超えないように、オーバーシュートには気をつける。

ガスループ部：機器の較正や感度確認、或いは大気の分析を行う際にガス試料を定容するために用いる。ステンレス管を用いて作成する。ステンレス管の内壁面の状態によっては、ガスの吸着が起きる場合があるので、電解研磨などの内面処理が施された管を使用する。また、ガスループの格納場所をヒーターで温めておくことも吸着を防ぐのに有効である。ガスループの使用前には精密な容量検定を行い、使用時には温度と気圧を計測して補正を行う。

2-2 ガスクロマトグラフ部

パージ＆トラップ部で抽出・濃縮したガス試料をプレカラムおよびメインカラムで分離し、溶出してくる成分を電子捕獲型検出器で順次検出する。充填カラムとキャピラリカラムを用いる方法がある。筆者は充填カラムより理論段数が高いワイドボアキャピラリカラムを用いている。キャリアガスには通常は純窒素ガスを用いる。

プレカラム：トラップ部から最初にガス試料が導入される。CFC:SF_6 はこのカラム上で粗分離され、メインカラムに送られる。CFC-11 よりも保持時間が長い物質がプレカラムから溶出する前に、別のキャリアガス供給ラインにこのカラムを接続してバックフラッシュすることにより、不要な高沸点成分をメインカラムや検出器に送ることなく、分析時間を短縮す

©佐々木建一 2015

ることが出来る。

メインカラム：プレカラムから送られた目的成分をさらに分離し、溶出時間の短い物質から順に検出器へ送る。

検出器：電子捕獲型検出器を用いる。β線源として Ni-63 を用いる密封放射線源である。日本の法律では、船舶への持込などには手続が必要だが、表示付認証機器の場合はその手続が比較的簡単である。検出器からの信号を A/D 変換してデジタル形式で取り込み、ピーク面積を積分する。

2-3 分析操作手順の例

以下に、海洋研究開発機構が行っている標準的な分析手順を記す。分析システムが正常に稼働し、後述する試料採取を厳密に行えば、前述した測定濃度範囲において、CFC-11 と CFC-12 については +/- 0.005 pmol kg^{-1} または +/- 1%（いずれか大きい方）、SF_6 については +/- 0.030 fmol kg^{-1} または +/- 6%（いずれか大きい方）の精度で分析が可能である（Sasaki et al., 2014）。

2-3-1 海水分析

パージ＆トラップ部に海水試料容器を接続し、海水試料を海水定容部に分取する。トラップ部が十分に冷却されていることを確認し、分取した試料の水温を記録した後、脱気管に試料を移送し、脱気を開始する。脱気ガスの流量は CFCs のみの分析システムで 120ml min^{-1}、CFC:SF_6 システムで 220ml min^{-1} である。抽出したガス試料は、過塩素酸マグネシウム乾燥管を通じてトラップ部に導入され、CFC:SF_6 が吸着・濃縮される。8 分（99%以上の CFC:SF_6 が脱気される）後、バルブ操作でトラップを隔離し、ヒーターでトラップを加熱し、CFC:SF_6 を脱着する。ここまでの処理に掛かる時間は約 15 分である。ガスクロマトグラフのデータ取得を開始し、キャリアガスの経路がトラップ内を通るようにバルブを切り替え、脱着したガス試料をプレカラムに送る。事前に調べたプレカラムからの目的成分の溶出時間が経過した直後にプレカラムを別のガスラインに切り替え、不要な成分をバックフラッシュする。目的成分は、メインカラムでさらに分離され、SF_6、CFC-12、CFC-11 の順で検出器に溶出し、クロマトグラムが得られる。ガスクロマトグラフによる CFC:SF_6 分析に要する時間は約 15 分である。トラップからプレカラムへのガス試料の移送が終了した直後、パージ&トラップ部では次の海水試料の処理を開始するステップに入る。まずトラップ内部に残っている可能性がある微量成分を除去するため、トラップ部を加熱したまま 30 秒ほど窒素ガスを流してクリーニングし、トラップを隔離して冷却を開始する。その間に次の海水試料の分取作業を行う。

ガスクロマトグラフのプレカラムには、ワイドボアキャピラリカラム CP-Silica Plot（Agilent 社製）、メインカラムには CP-Silica Plot と CP-PoraBOND Q（Agilent 社製）のワイドボアキャピラリ複合カラム（分離を確認しながらそれぞれの長さを調節する）や、SF_6 の分析時にはさらに 1/16 インチステンレス管にモレキュラーシーブ 5A を 10cm 程度詰めたパックドカラムを接続して分離を行っている。海洋研究開発機構では、これらのカラム類の組み合わせ等について、分離能および分析精度の向上を目指してさらなる検討を進めている。

2-3-2 標準ガスおよび大気試料の分析

©佐々木建一 2015

パージ＆トラップのガスループに標準ガスもしくは乾燥大気試料を導入する。ガスループの末端に接続したガス排出チューブからガス試料が出ていることを確認する。導入終了後、ガスループ内の気圧が室内の気圧と平衡になるのを待つため、1 分間放置する。ガスループの温度、室内の気圧を記録した後、ループをラインに接続し、トラップにガス試料を移送する。同じガスループで複数回のガス試料を打ち込む場合は、その操作を繰り返す。それ以外の操作は海水分析の場合と同様である。

2-3-3 その他の事項

較正曲線（「4、較正曲線および感度確認」を参照）を作成し、システムブランク（海水や標準ガス等を導入せずにシステムを走らせる）を確認した後、海水の分析に取りかかる。我々のシステムは、注意して操作すればキャリーオーバー（前分析の影響）はほぼ無視できるが、念のため経験上最も濃度が低いと思われる試料（北太平洋の場合は通常は底層水）から徐々に濃度の高い試料へと分析を進める。5～10 本の海水試料を分析するごとに感度確認用の標準ガスの分析とシステムブランクの確認分析を行う。標準的な手順では、各測点の表面付近の試料の分析時に脱気効率（一回の脱気操作で抽出できる CFC:SF_6 の割合を調べるため、脱気処理後の海水試料を排出せずに再度脱気処理して分析を行う）を確認する。

過塩素酸マグネシウム乾燥管は、標準的には 1 測点の海水試料の分析が終了する度に交換する。過塩素酸マグネシウム乾燥管から汚染物質が排出され、クロマトグラムに妨害ピークが出現して分析に影響が出ることがある。その場合は、予め乾燥管に純窒素ガスを通じながら 200℃に加熱し、1 時間程度クリーニングしてから用いることで、汚染を低減できる。この方法によっても定量に影響する妨害が出る場合は、試薬の汚染が疑われるので、異なるロットの試薬を使用するなどの措置を講ずる。

システムの接ガス部（流路切替に用いるバルブ、圧力調整器など）には、禁油性の部品を用いる。バルブの動作をある程度自動化しておくと、分析条件が一定となりより高精度化が期待できる。なお、プレカラムの切替については、特に一定のタイミングに保つ必要があるため、自動化あるいはタイマーでの動作とするべきである。

3、試料の採取

CFC:SF_6 の採水で注意すべき点は、中層～深層水の CFC:SF_6 は極めて低濃度であり、それらの水と気体交換平衡にある（あった）大気の CFC:SF_6 濃度は、現代の大気のそれと比べて極めて低く、そのような海水試料は、空気と接触することで容易に汚染されるという点である。試料と大気の直接の接触による汚染に加え、採水ボトル類を経由した汚染にも留意する必要がある。特に 1990 年代前半に建造された船舶などに使用されている断熱材には、その形成過程で特定フロン類（CFC-11 や CFC-12 を含む）が使用されているものがあり、大きな汚染源になる可能性があるため注意が必要である。また、分析システムに不具合が生じていないかの確認や表面水の飽和度の確認のため、可能であれば洋上大気試料を採取し分析する。

3-1 ニスキンボトルの洗浄

Bullister and Tanhua (2010)によれば、航海の前に、慎重に弱溶剤（例えばイソ-プロパノール）でニスキンボトルを洗浄することによって試料の汚染を低減できる。筆者のグループで

©佐々木建一 2015

は、中性洗剤で十分に洗浄を行い、各キャストの前に 3 倍程度に希釈したアセトンをしみこませた清浄な布でボトルの外壁や CTD フレームなどの観測作業中に汚染しやすい箇所を拭き取っている。ニスキンボトルのシールに用いる O リングは、中性洗剤で洗浄した後、3 倍に希釈したアセトンを清浄な布にしみこませて拭き、O リングの素材中に存在する任意の汚染ガスをできる限り除去するため、真空オーブン中で 24 時間程度真空引きしている。O リングは 2-3 セット分用意しておき、観測航海中に時間があるときには、ボトルの O リングを上記の手法でクリーニングした別のセットに交換する。シップタイムに余裕があれば、Bullister and Tanhua (2010)の方法によって航海中に複数回ボトルブランクを見積もっておき、データの補正を行う方が良い。特別に設計されたボトルがいくつかのグループによって製造されており（例えば、Bullister and Wisegarver, 2008）、海水と O リングとの接触を最小限にすることで汚染を低下させている。

3-2 採水器からの試料採取

標準的には、CFC:SF_6 試料は、採水器から最初に採取する。筆者が所属するグループでは、溶存酸素試料の分取の直後速やかに CFC:SF_6 試料を採取している。迅速に行うことで、有意な汚染が検出されないことは確認済みである。

CFCs の分析用には、通常は 100cc 程度のガラスシリンジを用いて大気と海水試料の接触を出来るだけ避けて採取する。SF_6 の分析用にはさらに多くの試料が必要となる。ガラスシリンジに代わり、いろいろなタイプのガラスアンプルに採取することもある（Bulsiewicz et al., 1998; Vollmer and Weiss）。筆者のグループでは、図 1 のようなアンプルに採取している。試料採取前にはアンプル内部の大気でサンプルが汚染されるのを防ぐため、予め純窒素でアンプル内部を置換しておく。このアンプルでは、海水試料導入口のコックの先端とニスキンボトルとをチューブで繋いで試料採取するが、使用するチューブの素材によっては有意な汚染が検出される。我々は、中性洗剤で洗浄して乾燥し、さらに真空引きした薄肉のタイゴンチューブを用いている。ボトル容量の 2 倍量の海水試料をオーバーフローした後、下流から順にコックを閉じてシールする。採取から通常 12 時間以内に分析するが、それまでの間は水温をコントロールした冷却水槽（出来れば水槽の窒素バブリングを行い、試料汚染の可能性を低減する）内で保管する。短期間の航海では、このまま冷却保管し、持ち帰り後に速やかに分析することによって、比較的軽度な汚染で測定値を得ることも出来る。この場合、保管中の汚染の度合いを見積もるために、トレーサフリーの海水試料を多めに持ち帰る方が良い（北太平洋であれば深層水でよい）。長期航

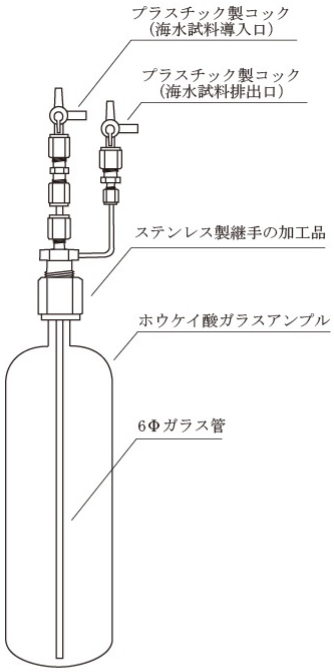


図 1．海洋研究開発機構が試料採取に使用しているガラスアンプル。海水試料導入口とニスキンボトルをチューブで繋ぎ、試料を採取する。

©佐々木建一 2015

海の場合でも、アンプルの形状を工夫し、先端をバーナーで溶封することで、陸上に持ち帰って後日に分析を行うことも可能であろう。

ただし、陸上分析には利点もあるが同時にかなりの不利な点もある。まず利点としては、陸上分析の場合は分析システムを船上に持ち込んで操作する必要はない。また、特に日本の場合は、放射線源を船上に持ち込むための複雑な手続をなくすことが出来る。一方で、アンプルの口を溶封して持ち帰る場合は、その技術が必要になる。陸上に持ち帰ってからの分析にまだ多大な時間を要する。船上分析とは異なり、航海が終了するまで（陸上分析するまで）試料採取の一連の操作に起因する問題等による試料の汚染が分からないので、最悪の場合はデータの取得に失敗することになる。

分析精度を推定するため、反復海水試料（同一の採水器から 2 本以上の海水試料を採取）を頻繁に分析する。表層付近の高濃度試料と中層付近の中濃度試料など、一測点あたり 2-3 以上の層で反復試料を採取し、分析することを推奨する。表面近傍の試料は、各測点で採取し、表面水の飽和度を確認する。

3-3 大気サンプリング

分析システムに異常がないかの確認、および表面水の飽和度の確認を行う上で、可能であれば洋上大気試料を繰り返し採取して分析する。船舶からの汚染を防ぐため、可能な限り船舶の前方から航走中にサンプリングする。筆者らは数十メートルのデカロンチューブを設置して実験室内のポンプに接続し、船舶の前方から大気を連続的に引き込んでいる。その気流からガラスシリンジに大気試料をサンプリングし、数分以内に分析している。分析システムへの導入時には過塩素酸マグネシウム乾燥管を通じて水蒸気を除去する。

4、較正曲線および感度確認

海洋および大気中の CFC:SF_6 の測定値は、混合標準ガスを用いて較正される。日本では、ジャパンファインプロダクツ株式会社などから提供される。CFC:SF_6 の組成は、海水のそれに近いものを用いる方が便利であり、重量充填法によって調整してもらう。これらの化合物に対する電子捕獲型検出器の応答には直線性がない。したがって正確に海水試料中のこれらの化合物の量を決定するためには、試料の濃度範囲をカバーする複数点較正曲線を作成しなければならない。

トラップする標準ガスの量は、異なる容量をもつ複数のガスループを用いて注入することによって、または同じガスループで複数回注入してトラップすることによって、或いは異なる圧力で注入することによって変化させることができる。このため、較正に使用する標準ガスは、CFC:SF_6 を適当な比で含んでいる物が一本あれば良く、混合比が異なる標準ガスを較正曲線の作成のために何本も用意する必要はない。ただし、標準ガス中の CFC:SF_6 混合比は ppt（10^{-12}）レベルと極めて低く、変質しやすいため、複数本の標準ガスを用意して時々クロスチェックする必要がある。導入した CFC:SF_6 の量に対してクロマトグラムピークの面積をプロットして較正曲線を得る。フィッティング方法の例は Bullister and Weiss（1988）に記載されている。標準ガスを複数回注入する場合は、時間が掛かるので、トラップ時間を海水試料の分析時より長くする場合もある。ただし、長いトラップ時間でも、CFC:SF_6 がトラップ部に保

持され続けることの確認と、クロマトグラフピークのブロードや分析ブランクの蓄積の評価が必要になる。

海水試料の分析の合間に、定期的に標準ガスを分析して、システムの感度をチェックする必要がある。較正曲線は可能な限り一日 1 回の間隔で作成するとともに、システムのメンテナンスなど、感度が変化する可能性のある操作（カラムの焼き出し、大気へのシステムの開放など）の前後それぞれで作成する。分析機器の応答（検出器の感度など）がドリフトしている間は、より頻繁に実行する必要がある。筆者の経験上、大気圧の変化に応じた（おそらく検出器内圧の変化による）感度変化が見られる場合がある。大気圧を連続的にモニタしておくことは、後の感度補正を助ける情報となるかも知れない。

較正に用いる標準ガスは、本来であれば CFC-11 と CFC-12 については、SIO-98 キャリブレーションスケール (Prinn et al., 2000)、SF_6 については SIO-05 スケール (http://bluemoon.ucsd.edu/pub/cfchist/)で較正されているべきであり、これらのスケールに較正するための参照標準ガスが NOAA PMEL Ocean Tracer より供給されているが、日本の法律によって特定フロンの輸入が厳しく制限されている。この参照標準ガスを入手する努力は今後もすべきだが、それまでの間は少なくとも日本国内で統一した標準スケールを保持しておき、可能となった時点で全データを SIO-98 および SIO-05 スケールに変換するべきであろう。

5、データの品質評価

データの偶然的および系統的バイアスを見つけるために、慎重なデータ品質評価を行う必要がある。

一次品質管理（1st QC）は、異常値や明らかなデータのエラーを識別するために行われる。まず CFC:SF_6 濃度の鉛直分布を確認する。鉛直分布は、合理的に滑らかであることが多く、異常値は容易に発見できる。他の項目（例えば、溶存酸素）の鉛直分布と比較することで、明らかな異常値が CFC:SF_6 に固有のものであるか（この場合は、おそらく分析不良）、または他の項目でも見られているどうか（採水器の問題などが考えられる）を判断する。次に、CFC-11 濃度に対して CFC-12 や SF_6 の濃度をプロットする（実際には、平衡大気中の分圧に換算してプロットする）。通常は、誤差の範囲内で大気の履歴と矛盾しない範囲にプロットされる。さらに、表面近傍の飽和度を確認する。CFC:SF_6 の溶解度（F：mol kg^{-1} atm^{-1}）は、水温（絶対温度 T）と塩分（S）の関数として下記の式で与えられる。

$$\ln F = a_1 + a_2 (100/T) + a_3 \ln(T/100) + a_4 (T/100)^2 + S [b_1 + b_2 (T/100) + b_3 (T / 100)^2]$$

ただし、SF_6 の溶解度関数には 4 項目は含まれない。各係数は表 1 の通りである。この式で求めた溶解度に乾燥大気中の CFC:SF_6 分圧（atm）を乗ずることで、その大気に対する CFC:SF_6 飽和濃度を得ることが出来る。通常の場合、表面水の飽和度は現代大気に対して 100%に近い数値となる。ただし、湧昇域や極めて深い混合域、或いは表層が強く冷却／加温されている場合は 100%飽和から大きくずれていることもある。航海中に試料の分析を行いながら予備的なデータの品質管理を行うことにより、採水手順の問題、分析システムの不具合などを検出することができる。観測中にそれを修正することができれば、良好なデータを得ることが可能となる。

©佐々木建一 2015

二次品質管理（2nd QC）は、データセンターなどに報告されたデータセット間の系統誤差を定量的に見積もるために行われる。同じ領域で二つの独立した観測で得られたデータを比較して行うクロスオーバー解析 (Johnson et al., 2001)である。この解析は季節変動などの短期

表１．CFC:SF_6の溶解度（mol kg^{-1} atm^{-1}）を算出するための係数一覧

	CFC-11[*1]	CFC-12[*1]	SF_6[*2]
a_1	-232.0411	-220.2120	-82.1639
a_2	322.5546	301.8695	120.152
a_3	120.4956	114.8533	30.6372
a_4	-1.39165	-1.39165	―
b_1	-0.146531	-0.147718	0.0293201
b_2	0.093621	0.093175	-0.0351974
b_3	-0.0160693	-0.0157340	0.00740056

*1：Warner and Weiss (1985)，　*2：Bullister et al. (2002)

的な変動の影響を避けるため深層のデータを用いて行うのが通常であるが、そのような水塊では CFC:SF_6 の濃度が極めて低く、比較しても意味がない。さらに CFC:SF_6 が過渡的トレーサであるという点もこの解析を困難にしている。２つの独立した観測が近い時期に行われている場合には、極めて限定的に行われることがあるが、本稿ではこれ以上の記述は避けることとする。

6、謝辞

本稿の取り纏めにあたって、株式会社マリン・ワーク・ジャパンの鷺島克啓氏、佐藤弘康氏、畳指祥子氏には現場観測で行ってきた CFC:SF_6 分析の経験に基づいて有用な意見を多数頂いた。また、気象大学校の時枝隆之博士により初稿の査読をして頂いた。ここに感謝申し上げる。

参考文献

Bullister, J.L., and Tanhua, T. (2010): Sampling and measurement of chlorofluorocarbons and sulfur hexafluoride in seawater. In *The GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: A Collection of Expert Reports and Guidelines.* E.M. Hood, C.L. Sabine, and B.M. Sloyan (eds.), IOCCP Report Number 14, ICPO Publication Series Number 134. Available online at http://www.go-ship.org/HydroMan.html.

Bullister, J.L. and D. P. Wisegarver (2008): The shipboard analysis of trace levels of sulfur hexafluoride, chlorofluorocarbon-11 and chlorofluorocarbon-12 in seawater, Deep-Sea Research I, 55, 1063 – 1074.

Bullister, J.L. and R. F. Weiss (1988): Determination of CCI3F and CCl2F2 in seawater and air, Deep-Sea Research, 35, 839 – 853.

Bullister, J. L., D. P. Wisegarver, and F. A. Menziab (2002): The solubility of sulfur hexafluoride in water and seawater. Deep-Sea Res. I, 49, 175 - 187.

©佐々木建一 2015　

Bulsiewicz, K., ,H. Rose, O. Klatt, A. Putzka, and W. Roether (1998): A capillary-column chromatographic system for efficient chlorofluorocarbon measurement in ocean waters. J. Geophys. Res., 103, 15,959-15,970.

Johnson, G. C., P. E. Robbins, G. E. Hufford (2001): Systematic adjustments of hydrographic sections for internal consistency. J. Atmos. Ocean. Technol., 18, 1234-1244.

Law, C. S., A. J. Watson, and M. I. Liddicoat (1994): Automated vacuum analysis of sulphur hexafluoride in seawater: Derivation of the atmospheric trend (1970-1993) and potential as a transient tracer. Mar. Chem. 48, 57-69.

Sasaki, K., K. Sagishima, S. Tatamisashi, H. Sato, and M. Orui (2014): Chlorofluorocarbons and Sulfur Hexafluoride, *WHP P10 Revisit in 2011 Data Book*, H. Uchida et al. (Eds.), JAMSTEC, Yokosuka, Kanagawa, Japan, 72 - 75.

Prinn, R. G., R. F. Weiss, P. J. Fraser, P. G. Simmonds, D. M. Cunnold, F. N. Alyea, S. O'Doherty, P. Salameh, B. R. Miller, J. Huang, R. H. J. Wang, D. E. Hartley, C. Harth, L. P. Steele, G. Sturrock, P.M. Midgley, and A. McCulloch (2000): A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE. J. Geophys. Res., 105, 17,751 - 17,792.

Vollmer, M. K. and R. F. Weiss (2002): Simultaneous determination of sulfur hexafluoride and three chlorofluorocarbons in water and air. Mar. Chem., 78, 137 - 148.

Warner, M. J. and R. F. Weiss (1985): Solubilities of chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater Deep-Sea Res., 32, 1485 - 1497.

This page left intentionally bank.

炭素同位体比（$\Delta^{14}C$、$\delta^{13}C$）

○熊本雄一郎（海洋研究開発機構）、荒巻能史（国立環境研究所）

1、はじめに

自然界に存在する炭素同位体は ^{12}C、^{13}C、^{14}C の 3 つで、^{12}C に対する ^{13}C、^{14}C の存在量比はそれぞれ約 10^{-2} と 10^{-12} である。^{12}C と ^{13}C は安定同位体であるのに対して、^{14}C は大気中窒素と宇宙線の反応をその起源とする半減期約 5730 年の放射性同位体である。$^{13}C/^{12}C$ 比は環境中の様々な同位体分別効果によって変動するのに対して、$^{14}C/^{12}C$ 比はそれらに加えて ^{14}C の放射壊変によって時間経過とともに減少する。そのため両者は海洋における炭素循環、および海洋循環研究にとって有用なトレーサとなっている。本項では、海水に溶存している炭酸イオン、重炭酸イオン、分子状二酸化炭素の総和、すなわち溶存無機炭素（dissolved inorganic carbon: DIC）の炭素同位体比の測定方法について述べる。

安定炭素同位体比、すなわち $^{13}C/^{12}C$ 比分析は、デュアルインレット（Dual Inlet）方式の安定同位体質量分析計（Isotope Ratio Mass Spectrometry, IRMS）によって高精度な測定が可能となった（McKinney et al., 1950）。海水中 DIC の $^{13}C/^{12}C$ 比を IRMS によって測定するためには、海水から DIC を抽出して二酸化炭素（CO_2）ガスとして精製する必要がある。近年では、試料毎の CO_2 抽出・精製作業を必要としない、連続フロー型前処理装置を IRMS に連結する分析方法（例えば小熊ら, 2012）や、キャビティ・リングダウン（cavity ringdown）分光計によって連続的に海水中 DIC の $^{13}C/^{12}C$ 比を測定する方法も報告されている（例えば Becker et al., 2012）。$^{14}C/^{12}C$ 比は、環境中の同位体分別効果と放射壊変の２つの要因で変動するため、後者を議論するためには $^{13}C/^{12}C$ 比を用いて前者の効果を補正しなければならない。そのため、通常 $^{14}C/^{12}C$ 比は $^{13}C/^{12}C$ 比と合わせて測定される。本項では、海水中 DIC の $^{13}C/^{12}C$ 比と $^{14}C/^{12}C$ 比を同時に測定することを前提とし、海水試料から抽出・精製された CO_2 ガスの $^{13}C/^{12}C$ 比を 1 検体づつ IRMS によって測定する方法について述べる。

1940 年代後半、自然界において宇宙線起源（天然起源）の ^{14}C が発見され、それが 10^3~10^4 年の年代決定に応用できることが報告された（Anderson et al., 1947; Libby et al., 1949）。放射性炭素同位体比、すなわち $^{14}C/^{12}C$ 比は約 5730 年の半減期を持つ ^{14}C の放射能分析によって測定されてきた。放射能分析では、^{14}C が放射性崩壊する際に放出される β 線を、ガス比例計数装置、液体シンチレーション計数装置などを用いて計測し、試料に含まれる比放射能（単位質量あたりの放射能の強さ）を測定する。海水中 DIC の ^{14}C の測定は 1950 年代から開始されたが（例えば Linick et al., 1978）、放射能分析のためには数百リットルの海水から CO_2 を抽出・精製する必要があり、初期の観測では海洋深層からの試料採取は限られていた。1970 年代に米国の主導で実施された GEOSECS（Geochemical Ocean Section Study）計画では、全海洋 39 観測点の海面から海底までの計 18 層から、各々250L の海水試料が大量採水器により採取された。そして船上で試料に含まれる CO_2 を水酸化ナトリウム水溶液に吸収して実験室に持ち帰り、回収した CO_2 からアセチレンを合成してガス比例計数装置で比放射能が測定された（Stuiver and Östlund, 1980; Östlund and Stuiver, 1980; Stuiver and Östlund, 1983）。国内では 1980 年代頃から、このアセチレン法に加えて（Gamo and Horibe, 1983）、アセチレンから合成され

©熊本雄一郎、荒巻能史

たベンゼンをトルエンやキシレンのような有機溶媒に溶かして蛍光物質を作製し、液体シンチレーション計数装置で比放射能を測定する方法によっても ^{14}C 測定が実施されてきた（Tsunogai et al., 1995）。

1970 年代後半、加速器質量分析（Accelerator Mass Spectrometry, AMS）法が開発され（Muller, 1977; Purser, 1977）、放射能測定法に比べて 1000 分の 1 以下の試料量で ^{14}C の測定が可能となった。1990 年代になると、第二世代と呼ばれる加速電圧の低いタンデム加速器（加速電圧 2〜3MV）を用いた AMS 専用装置が開発され、海洋学の分野でも AMS 法が広く利用されるようになった。1990 年代に全海洋規模で観測が行われた WOCE（World Ocean Circulation Experiment）計画では、1 万検体以上の海水試料（500 mL 以下）が全海洋で採取され AMS 法によって ^{14}C が測定された（Key et al., 2004）。放射能測定では ^{14}C が放射性崩壊する際に放出される β 線を測定するのに対して、AMS 法では ^{14}C 原子の個数を直接的に測定する。したがって、後者では半減期の長短に関係なく一定の計測時間で高感度な測定が可能となる。^{14}C 測定の場合、炭素量 1mg の試料を 30 分程度計測することで、0.5%程度の不確かさ（uncertainty）を持つ測定結果を得ることができる。現在、^{14}C の測定は AMS 法によるものが主流となっており、本項においても AMS 法について述べる。

AMS 法による ^{14}C の測定方法を詳述したマニュアルは、WOCE 計画のために準備されたものが広く引用されている（McNichol and Jones, 1992）。最近、その更新版ともいえるマニュアルが出版されたが、記載内容に大きな変更はない（McNichol et al., 2010）。国内では、1997 年に日本原子力研究所（現原子力研究開発機構）に導入された AMS 施設で実施されている試料処理、測定方法の詳細が報告されている（荒巻ら, 1999）。これらのマニュアルでは、船上での試料採取と試料前処理方法が重点的に記述されており、試料分析についての記載は多くない。本項に記載された試料採取および試料前処理方法は、既存のマニュアルの内容を踏襲するものである。本項では、それらに加えて試料分析方法についての記述を加えることで、海水中 DIC の炭素同位体比測定のための試料採取から測定結果の報告までを概観することができるように努めた。以下、定義と単位（2）、試料採取方法（3）、試料前処理方法（4, 5）、分析方法（6）について順に記載する。

2、定義と単位

2-1、$\delta^{13}C$

試料中の $^{13}C/^{12}C$ 比（R_{SA}）は、標準物質の $^{13}C/^{12}C$ 比（R_{ST}）との千分率偏差（$\delta^{13}C$ [‰]）として表される。

$$\delta^{13}C = (R_{SA} / R_{ST} - 1) \times 1000. \quad (1)$$

米国北カロライナ州 Pee Dee 層と呼ばれる地層から出たベレムナイト（Belemnites）化石（PDB）が、$^{13}C/^{12}C$ 比の一次標準物質である。したがって $\delta^{13}C$ は、正確には $\delta^{13}C_{PDB}$ と表記される。しかし、PDB はすでに枯渇しており、PDB に対して値付けをされた二次標準物質が、オーストリア・ウィーン（Vienna）に本部を置く国際原子力機関（International Atomic Energy

Agency, IAEA）から配布されている。この二次標準物質（Vienna PDB）に対して値を付けられた $\delta^{13}C$ を、$\delta^{13}C_{VPDB}$ と表記する。

***2-2*、$\Delta^{14}C$**

$^{13}C/^{12}C$ 比と同じく、試料中の $^{14}C/^{12}C$ 比（A_{SA}）は標準物質の $^{14}C/^{12}C$ 比（A_{ST}）との千分率偏差（$\delta^{14}C$ [‰]）として表される。

$$\delta^{14}C = (A_{SA} / A_{ST} - 1) \times 1000. \quad (2)$$

$^{14}C/^{12}C$ 比の一次標準物質は、仮想的に「19 世紀の木材」とされている。これは大気中核実験によって生成した ^{14}C の影響を受けていない木材という意味であるが、そのような木材を入手することは現実的には不可能であるため、米国国立標準技術研究所（National Institute of Standards and Technology, NIST）が配付している 2 種類のシュウ酸、すなわちシュウ酸 I（Oxalic Acid, SRM4990）とシュウ酸 II（Oxalic Acid, SRM4990C）が標準物質として広く利用されている。このシュウ酸 I の $^{14}C/^{12}C$ 比（A_{OX}）をもとにした「現代」の木材の $^{14}C/^{12}C$ 比（A_{ON}）は以下のように定義された（Karlén et al, 1966）。

$$A_{ON} = 0.95\ A_{OX}\ [1 - \{2\ (19 + \delta^{13}C_{PDB}) / 1000\}], \quad (3)$$

ここで $\delta^{13}C_{PDB}$ はシュウ酸 I の $\delta^{13}C$ 値であり、シュウ酸と木材間の同位体分別効果の補正がなされている。ファクターの「2」は、$^{14}C/^{12}C$ 比の同位体分別効果が近似的に $^{13}C/^{12}C$ 比のそれの 2 倍であることを表している。ただし厳密には、同位体分別効果は以下の式で求められる。

$$A_{ON} = 0.95\ A_{OX}\ (1 - 19/1000)^2 / (1 + \delta^{13}C_{PDB}/1000)^2, \quad (4)$$

ここでシュウ酸 I の $\delta^{13}C_{PDB}$ 値は–19.3‰であるため、式 3 による近似値の誤差は無視できるほど小さい（0.001%以下）。

現在シュウ酸 I はすでに枯渇しているため、シュウ酸 II の $^{14}C/^{12}C$ 比（A_{NOX}）を用いた場合には以下のように定義される（Stuiver, 1983）。

$$A_{ON} = 0.7459\ A_{NOX}\ [1 - \{2\ (25 + \delta^{13}C_{VPDB}) / 1000\}], \quad (5)$$

厳密にはここでも同位体分別効果は次式で求められるが、シュウ酸 II の $\delta^{13}C_{VPDB}$ 値は–17.8‰であり、式 5 による近似値の誤差は約 0.02%と小さい。

$$A_{ON} = 0.7459\ A_{NOX}\ (1 - 25/1000)^2 / (1 + \delta^{13}C_{VPDB}/1000)^2, \quad (6)$$

シュウ酸標準物質に含まれる ^{14}C も放射壊変によって失われていくため、A_{ON} を 1950 年

の値に換算したものを「現代」の絶対基準（A_{ABS}）とする（Stuiver & Polach, 1977）。

$$A_{ABS} = A_{ON}\, e^{\lambda(y - 1950)}, \quad (7)$$

ここで y は測定年（西暦）、λ は ^{14}C の壊変定数（1/8267 yr^{-1}）である。最終的に式 2 の A_{ST} に A_{ABS} を代入して、$\delta^{14}C$ を得る。

$^{14}C/^{12}C$ 比の一次標準物質は木材であるため、その $\delta^{13}C$ は−25‰とされている。一方、海水中 DIC の $\delta^{13}C$ は 0‰に近く、また海洋で生産された有機物のそれは−15‰前後である。各リザーバー間における放射壊変による ^{14}C の減少量、すなわち「年齢」を比較する場合、$\delta^{14}C$ を使用すると各リザーバーにおける同位体分別効果の相違が誤差の原因となってしまう。そこで、海水試料を含む地球化学的試料では $\delta^{13}C$ 値を用いて同位体分別効果が補正された $\Delta^{14}C$[‰] を用いることが多い。

$$\Delta^{14}C = (A_{SN} / A_{ABS} - 1) \times 1000, \quad (8)$$

ここで、A_{SN} は試料の $\delta^{13}C_{VPDB}$ を用いて A_{SA}（試料中の $^{14}C/^{12}C$ 比）の同位体分別効果を補正した値である。すなわち、

$$A_{SN} = A_{SA}\, [1 - \{2\,(25 + \delta^{13}C_{VPDB}) / 1000\}], \quad (9)$$
$$A_{SN} = A_{SA}\, (1 - 25/1000)^2 / (1 + \delta^{13}C_{VPDB}/1000)^2. \quad (10)$$

式 9 は近似式であり、$\delta^{13}C_{VPDB}$ が–30‰から 5‰の範囲において、その誤差は–0.13%から 0.02%となる。近似式による誤差は試料の $\delta^{13}C_{VPDB}$ が–25‰から離れるほど大きくのなるため、海水試料の場合（$\delta^{13}C_{VPDB}$＝約 0 ‰）には式 10 を用いるほうが良い。

$\Delta^{14}C$ は、ある試料が木材と同じ $\delta^{13}C$ 値（–25‰）を持っていると仮定した時の $\delta^{14}C$ 値とみなすことができる。海水中 DIC の場合、$\Delta^{14}C$ と $\delta^{14}C$ には約 50 ‰の差がある。また、試料の採取された年（z）と測定された年（y）が異なる場合には、式 2 の A_{SA}、式 8 の A_{SN} は、それぞれ $A_{SA}\, e^{\lambda(y - z)}$,、$A_{SN}\, e^{\lambda(y - z)}$ に置き換えなければならない。

年代測定を目的とする考古学試料の測定では試料と標準物質の ^{14}C 放射壊変分が相殺されるため、式 2 の A_{ST}（$=A_{ABS}$）、式 8 の A_{ABS} の代わりに A_{ON} を用いる（Stuiver and Polach, 1977）。

$$d^{14}C = (A_{SA} / A_{ON} - 1) \times 1000, \quad (11)$$
$$D^{14}C = (A_{SN} / A_{ON} - 1) \times 1000. \quad (12)$$

これら $d^{14}C$ (‰)、$D^{14}C$ (‰)は、$\delta^{14}C$ 、$\Delta^{14}C$ と紛らわしいが、厳密に使い分ける必要がある。また、A_{SA} / A_{ON} を%で表したものを pMC（percent modern carbon）と呼ぶこともある。この節で説明した ^{14}C に関連する表記方法は、主に Stuiver and Polach (1977)を参考にした。これらの伝統的な表記方法に代わる新しい表記方法が Mook and van der Plicht (1999)などによって提案されているが、あまり普及していない。

©熊本雄一郎、荒巻能史　2015　G309JP:001-018

3、試料採取

1 で述べたように本項では、海水中 DIC の $\delta^{13}C$ と$\Delta^{14}C$ を同時に分析する方法について記述する。海水試料の採取（3）と海水試料から CO_2 ガスを抽出・精製する操作（4）は、$\delta^{13}C$ と $\Delta^{14}C$ に共通である。

3-1、必要な器具と試薬

3-1-1、海水試料瓶

大気中 CO_2 ガスからの汚染を防ぐために、スクリュー蓋ではなく共擦栓のホウケイ酸ガラス瓶を使用する。以下では容量 250 mL の試料瓶を用いているが、500 mL のものを使用している研究グループもある（McNichol et al., 2010）。AMS 法による ^{14}C 測定に必要な炭素量は約 1 mg（＝約 80 μmol）、IRMS による $\delta^{13}C$ 測定に必要な炭素はさらにその 1/10 以下であるため、海水中 DIC 濃度を 2000 $\mu mol \cdot L^{-1}$ とすると予備を含めても必要とされる海水量は 100 mL で十分である。使用後の瓶はアセトンでグリースを拭き取り、アルカリ洗剤、10%塩酸で洗浄する。純水で濯いだ後、450℃の電気炉で一晩加熱し放冷する。各瓶には番号を付け、共擦栓とともにその重量を測定しておく（空重量測定）。

3-1-2、グリース

アピエゾングリース L、M、N が推奨される。容量 10 mL 程度のプラスチック製の注射器にグリースを移すと使い易い。

3-1-3、塩化水銀（II）飽和水溶液

特級グレードの塩化水銀（II）粉末約 10 g を、プラスチック容器中の約 100 mL 純水に添加する。塩化水銀（II）の常温（20℃）における溶解度は純水 100 mL に対して約 7 g であるので、容器の底には塩化水銀（II）粉末が溶け残る。塩化水銀（II）は非常に毒性が強いので、溶液および廃液の取り扱いには十分配慮しなければならない。

3-1-4、分注器

塩化水銀（II）飽和水溶液 50 μL を、海水試料に分注するためのピペットを用意する。また海水試料瓶にヘッドスペースを作るための、容量 10 mL 程度のピペットも準備する（3-2-2）。

3-1-5、キムワイプ等

グリースを塗布する前、試料瓶口と共擦栓に付着している海水を拭き取るためのキムワイプ等を準備する（3-2-2）。

3-2、採取手順

3-2-1、海水分取

採水器から試料瓶に海水試料を分取する方法は、本ガイドライン第 3 巻第 4 章に示された DIC 分析ための試料採取方法に準じる。炭素同位体試料測定用の海水試料は、一般的に DIC を含む炭酸系の項目に引き続いて採水されることが多い。

©熊本雄一郎、荒巻能史　2015　G309JP:001-018

3-2-2、「固定」作業

海水試料の分取後、以下の要領で速やかに塩化水銀（II）飽和溶液を試料に添加し、生物活動による DIC 濃度の変化を防ぐ。これを試料の「固定」という。実験室に持ち帰った試料瓶の共擦栓を取り、栓に付いた海水をキムワイプ等で拭き取る。ピペットを使って、5~10 mL の海水試料を瓶から抜き取る。瓶口内壁に付着した海水を、キムワイプ等で拭き取る。次に塩化水銀（II）飽和溶液 50 µL を海水試料に添加する。共擦栓に適量のグリースを塗布して瓶に戻し、栓を回転させグリースをよくなじませる。この時、グリースが不十分だと気密性が保たれない。しかし、過剰なグリースは瓶口から瓶内へ落ち込み、それが原因でバブラー（4-7）が汚れてしまうので注意する。市販のクリップを使って、共擦栓と瓶本体をしっかり固定する。適当なクリップが無い場合、幅広の輪ゴムを利用してもよい。試料前処理に供されるまで海水試料は、冷暗所に保管する。

4、前処理 1 （CO_2 の抽出精製）

DIC の炭素同位体比を測定するためには、まず DIC を CO_2 ガスとして海水試料から抽出しなければならない。抽出方法には、試料に $SrCl_2$ や $BaCl_2$ を添加することで回収した炭酸塩に酸を添加して CO_2 を発生させる沈殿法（Drimmie et al., 1991）、海水試料に酸を加え pH を低下させることで試料中 CO_2 の溶解度を減少させた上で、高純度の N_2 などの不活性ガスを用いて試料中の CO_2 を脱気捕集するバブリング法（McNichol and Jones, 1992）、試料に酸を滴下して pH が低下することで発生する CO_2 を試料容器の上部空間から回収するヘッドスペース法（石井ら,2000; Salata et al., 2000）などがある。海水試料については、バブリング法が広く利用されている（McNichol et al., 2010）。本項では、国立研究開発法人国立環境研究所（National Institute for Environmental Studies, NIES）で使用されている抽出・精製用真空ラインと作業手順を具体例として挙げながらバブリング法を解説する。なお、ここでは手動による処理方法を

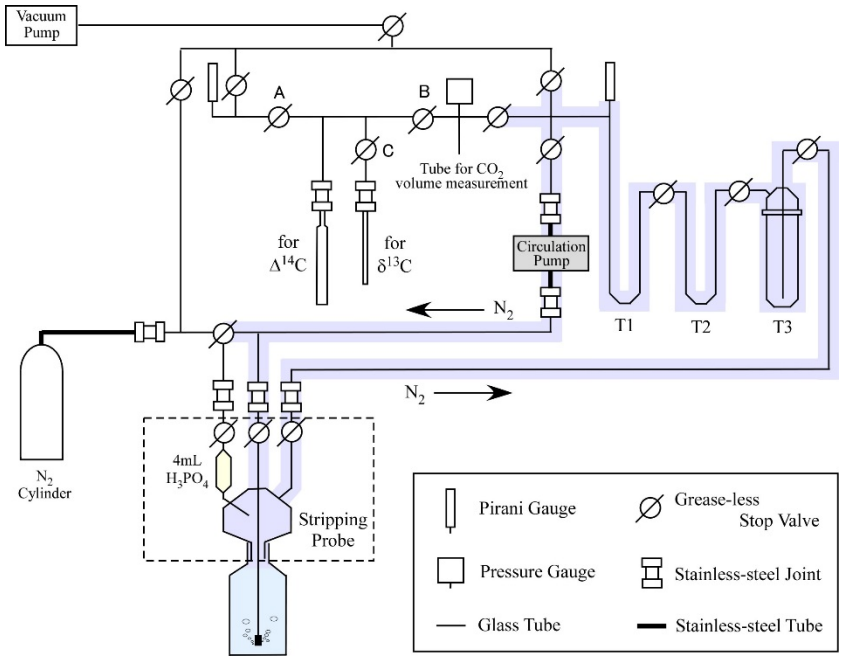


図 1　抽出・精製ラインの概略図

©熊本雄一郎、荒巻能史　2015　G309JP:001-018

述べるが、CO_2 ガスの抽出精製を自動化した装置も国内外にで製作されている（Aramaki et al., 2000; 本多ら, 1999；McNichol and Jones, 1992）。

4-1、抽出・精製ライン

NIES の抽出・精製ラインの概略を図 1 に示した。これは真空ライン（真空度 0.1 Pa 以下）となっており一部の金属または樹脂製の部品を除き、ホウケイ酸ガラスを部材として使用している。これは加工が比較的容易であり継手を極力使用しないことで、真空ライン内が外気に触れる機会を減らし、ライン外からの CO_2 の混入を防ぐ狙いがある。ただし、近年は加工がさらに容易なステンレス管とステンレス製継手（Swagelok 社）を使用した真空ラインを利用している研究機関も多い。また、真空バルブはいずれもグリースレス・バルブ（（有）光信理化学製作所社）を採用している。これは実験ライン内へのグリースからの汚染を防ぐ狙いがあるが、試料瓶と抽出容器の擦り合わせ部分にはグリース（アピエゾン L、M、N 推奨）を使用せざるを得ない（4-2）。

4-2、海水試料準備

実験室に持ち帰った海水試料瓶の重量を測定する。その重量から試料採取前に事前に測定した空重量（3-1-1）を差し引くことで、瓶に採取された海水重量を求める。次に N_2 ガス雰囲気のグローブボックス内で、開栓して抽出容器（図 1 中では”Stripping Probe”と表記）を取り付ける。抽出容器にはあらかじめ 4 mL のリン酸溶液を入れておく。リン酸溶液は、NIES では Bowen（1966）によって提唱された精製法に従い、ピロリン酸を主体としてメタリン酸を少量含む混合溶液（100%リン酸液）を使用している（市販されている 85%の濃リン酸溶液を使用してもよい）。

4-3、抽出容器の取り付け

抽出容器の 3 つの真空バルブが閉じていることを確認してグローブボックスから試料瓶＋抽出容器（図 2）を取り出し、ステンレス製継手を介して真空ラインに接続後ライン全体を十分に排気する。

4-4、窒素ガスの充填

圧力計（Pressure Guage）の値を参考に、N_2 ガス・ボンベ（99.9999%以上の高純度ガス推奨）より真空ライン全体に N_2 ガスを 1 気圧強になるまで充填する。

4-5、循環流路の切り離し

バルブを操作し、N_2 ガスの循環流路（図 1 で網掛けした部分）を隔離する。ただし、抽出容器の 3 つの真空バルブは、この時点では閉じたままにしておく。

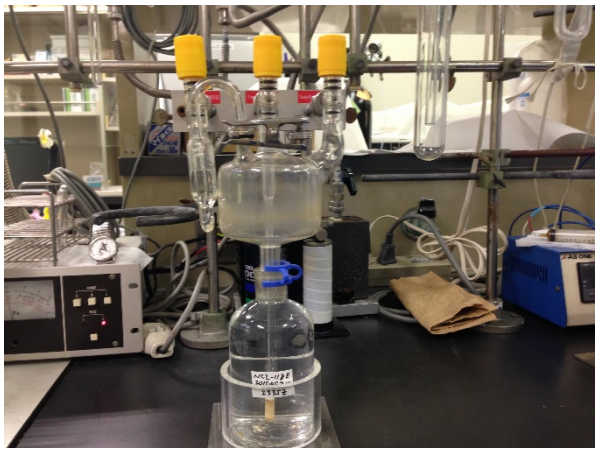


図 2　試料瓶＋抽出容器

4-6、リン酸注入

抽出容器のリン酸溶液の上にある真空バルブを開くと、真空ラインと試料瓶の間の気圧差によってリン酸溶液が試料瓶内に注がれる。この操作によって、海水試料中の pH が低下して試料内の DIC が CO_2 となる。

4-7、窒素ガスの循環

リン酸溶液が試料瓶内にすべて注入されたらその上にある真空バルブを閉じ、抽出容器の他の 2 つの真空バルブを開くとともに循環ポンプの電源を入れる。図 1 で網掛けした循環流路を図中の矢印の方向に N_2 ガスが循環を始め、試料瓶に挿入されたバブラーから気泡が放出される。N_2 ガスの循環速度が速すぎると、海水試料が抽出容器から溢れて真空ラインが海水試料で汚染されてしまう。通常この循環速度は、0.5～1.0 リットル/分程度が適当である。図 1 のラインにおいて 250mL の海水試料を処理した場合、CO_2 を完全に回収するためには約 10 分の循環時間を要する。テスト試料を用いて、95%以上の CO_2 回収率（4-10）を得ることができる N_2 ガスの循環速度・時間を予め見積もっておく必要がある。

4-8、冷却トラップ

N_2 ガスの循環中、トラップ 1（T1）及びトラップ 2（T2）の内部が−196°C、トラップ 3（T3）は−72°C になるように外側から、それぞれ寒剤として液体窒素、ドライアイス・エタノールを用いて冷却する。この操作によって、海水試料中の CO_2 と水分などが T1 及び T2 に、大部分の水分は T3 に、それぞれ捕集される。

4-9、窒素ガスの廃棄

約 10 分後、循環ポンプの電源を落とすとともに T3 のドライアイス・エタノールを取り除き、真空ライン全体を十分に排気する。

4-10、CO_2 の回収

T1 及び T2 の寒剤を液体窒素からドライアイス・エタノールに替えることで、そこに捕集された CO_2 のみを圧力計の下部にある定容管（あらかじめ容積が求められているガラス管）に移動させる（この時、定容管は液体窒素で冷却）。これを「精製」という。次に液体窒素を取り除き、定容管内に拡散した CO_2 の圧力を圧力計（Pressure Gauge）で測定する。その圧力、ライン内温度（＝室温）、定容管体積から、気体の状態方程式を用いて回収された CO_2 量（モル）を算出する。一方、別途測定した DIC 濃度と海水試料重量（4-2）から、試料中に含まれる CO_2 量を計算する。それを 100%として抽出・精製された CO_2 の回収率を求める。試料処理中の同位体分別効果を小さくするため、この回収率は 95%以上であることが求められる（McNichol and Jones, 1992）。

4-11、CO_2 の保管

回収された CO_2 は、液体窒素及びバルブ操作によって$\Delta^{14}C$ 用及び $\delta^{13}C$ 用のガラス管（外

径 6mm あるいは 9mm のホウケイ酸ガラス管）にそれぞれ封入して保存する（保管用のガスを同じくガラス管に保存することもある）。具体的には、液体窒素を使って CO_2 ガスを定容管から$\Delta^{14}C$ 用（もしくは $\delta^{13}C$ 用）ガラス管に移動させた後、図 1 の真空バルブ A と B を閉じる（C は開）。次に液体窒素を取り除き、真空バルブ A と B で閉鎖された区画に CO_2 ガスを拡散させる。$\delta^{13}C$ 用のガラス管直上の真空バルブ C を閉じ、その下に分離された CO_2 ガスを液体窒素を使って $\delta^{13}C$ 用ガラス管下部に集める。ガスバーナーでガラス管上部を溶融させ、その内部に CO_2 ガスを封じる。さらに、真空バルブ A、B、C で閉鎖された区画に残った CO_2 ガスを同じく液体窒素、ガスバーナーを使って、$\Delta^{14}C$ 用のガラス管に封ずる。図 1 に示した NIES の真空ラインで分岐操作を行うと、$\Delta^{14}C$ 用と $\delta^{13}C$ 用の CO_2 ガスは約 4 : 1 の体積比に分割される。これは海水試料 250 mL に含まれる溶存無機炭素を 500 µmol とした時に、それぞれ 400 µmol と 100 µmol に相当する。この体積比は CO_2 ガスを拡散させるガラスラインの体積に依存するので、事前にそれらの体積比を求めておく必要がある。$\Delta^{14}C$ 分析用のガスは、次の 5 で述べるようにさらにグラファイト化処理を施される。一方 $\delta^{13}C$ 分析用のガスは、そのまま IRMS による分析に供される（6-1）。なお、ガラス管中の CO_2 ガスは、半永久的に安定である。

4-12、分岐時の同位体分別

4-11 において CO_2 ガスを閉鎖区画内に拡散させる時間が短いと、分岐された CO_2 ガスに同位体分別が起こり誤差の原因となる。図 1 に示したラインでは、経験的に 5 分以上の拡散時間が必要であることがわかっている。しかし、この時間は個々の真空ラインの形状、体積に依存するため、テスト試料を使って各分岐ガス（$\Delta^{14}C$ と $\delta^{13}C$ 用）の $\delta^{13}C$ を測定し、同位体分別を生じさせないために必要な拡散時間を見積もっておかなければならない。

5、前処理２（CO_2 のグラファイト化）

AMS を用いて ^{14}C 測定を行うためには、海水から抽出した CO_2 ガスを還元して固体状炭素を得る必要がある。CO_2 ガスの還元方法としては、1) マグネシウムを用いてアモルファス（非晶質）の炭素に還元する（吉川ら, 1987）、2) CO_2 を金属リチウムと反応させてアセチレンを合成したのち交流電圧で分解してアルミニウム電極上にグラファイトを形成する（Gurfinkel, 1987）、3) 鉄を触媒として水素で CO_2 をグラファイトに還元する（Vogel et al., 1984）、などが報告されている。1) の方法は湿式処理が必要なため現代炭素混入の可能性が高く、また得られるアモルファス炭素には電気伝導性がないため銀などの金属と混合する必要があり（AMS による計測では電気伝導性が必要）、微量の CO_2 ガスの処理方法としては適当ではない。2) 及び 3) の方法はいずれも AMS 測定に適した電気伝導性をもつグラファイトが作製できるが、作業の簡素化と回収率の向上の利点から 3) の方法が最も一般的となっている。本項では、 NIES で使用されているグラファイト調製用真空ラインと作業手順を具体例として挙げながら、3) を改良した Kitagawa et al. (1993)による方法を紹介する。

5-1、グラファイトライン

NIES のグラファイトラインの概略を図 3 に示した。これは真空ラインとなっており、4 で

紹介した CO_2 の抽出精製ラインと同様に、一部の金属または樹脂製の部品を除いてホウケイ酸ガラスを部材として製作されている。

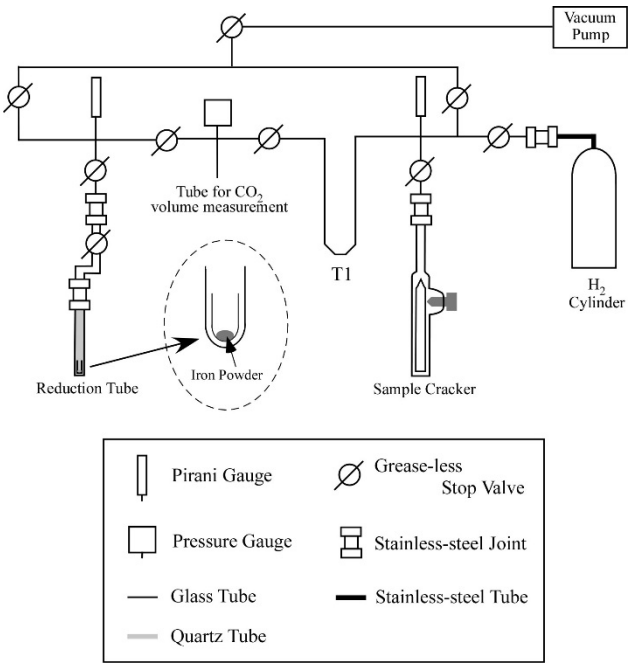


図 3　グラファイトラインの概略図

5-2、鉄触媒の準備

還元反応の触媒として使用する鉄粉末を準備する。その粒径は、できるだけ細かいものがよいとされる（NIES では粒径 10 μm 以下のものを使用）。市販の鉄粉末には粉末化の際に用いられる有機物が付着している可能性がある。また保存中に表面が酸化されていることもある。そのため、事前に水素ガス雰囲気下 650°C で 1 時間加熱処理することで、付着した有機物の分解と還元を行う（プレ還元）。このプレ還元の作業は、CO_2 ガスが無い状態で、下記の 5-9 と 5-10 の操作に準じて実施される。

5-3、鉄触媒の量比

鉄粉末量は、還元反応によって生成すると期待されるグラファイト量との重量比が 1 : 1 程度（Kitagawa et al., 1993）となるように計量する。しかしながら、生成するグラファイト量が 1 mg 以下となるような微少量の場合は、鉄粉末量を 2 倍量程度まで増やすことでグラファイトの回収率が向上することが経験的に分かっている。

5-4、鉄触媒の秤量

長さ 2cm 程度・外径 6mm（内径 4 ㎜）の石英管の空重量を測定し、それに 5-3 で決められた量の鉄粉末を入れ重量を測定する。鉄粉末をこぼさないように、それを還元反応管（図 3 中では Reduction Tube と表記）と呼ぶ外径 9mm の石英管の中に入れる。なお、反応管の材料

として石英を選択したのは、後述するように還元反応を 650°C の高温で行うためである（5-10）。

5-5、CO_2 ガスの準備

試料 CO_2 ガスが封入されたガラス管（4-11）をサンプル・クラッカー（図 3 中では Sample Cracker と表記）に入れる。その後、ステンレス製継手を介してサンプル・クラッカー及び還元反応管を真空ラインに接続してライン全体を十分に排気する。サンプル・クラッカーとは、真空中で CO_2 ガスが封入されたガラス管を割るための実験器具のことである。NIES ではホウケイ酸ガラスとグリースレス・バルブを組み合わせた自家製のものを使用している（図 4）。

図 4　サンプル・クラッカー

5-6、CO_2 ガスの導入

サンプル･クラッカーによってガラス管を割ることで試料 CO_2 ガスを真空に引かれたグラファイトラインに導入し､−196°C になるように外側から液体窒素で冷却したトラップ 1（T1）で捕集する。

5-7、CO_2 ガスの定量

寒剤（液体窒素とドライアイス・エタノール）及びバルブ操作によって T1 の CO_2 ガスを精製し、圧力計の下部にある定容管（あらかじめ容積が求められているガラス管）に移動させる（この時、定容管は液体窒素で冷却）。次に液体窒素を取り除き、定容管内に拡散した CO_2 の圧力を圧力計（Pressure Gauge）で測定する。その圧力、ライン内温度（＝室温）、定容管の体積から、回収された CO_2 量（モル）を気体の状態方程式を用いて算出する。

5-8、水素ガス量

CO_2 ガスと水素（H_2）ガスの反応は以下の式で表される。

$$CO_2 + 2H_2 \rightarrow C + 2H_2O. \quad (13)$$

したがって、5-7 で得られた CO_2 ガスをグラファイトに還元するためには、その 2 倍量の H_2 ガスが必要となる。経験的に若干の過剰量となる 2.1〜2.2 倍量の H_2 ガスを導入することで、グラファイトの回収率が高くなることが報告されている（Kitagawa et al., 1993）。

5-9、水素ガスの充填

液体窒素を使って、CO_2 ガスを定容管から還元反応管の下部に移動させる。この還元反応

©熊本雄一郎、荒巻能史　2015　G309JP:001-018

管と接続する真空バルブ（図 5）の内容積を、あらかじめ測定しておく。CO_2 ガスを還元反応管下部に保持しながら、H_2 ガス（99.9999%以上の高純度のものが推奨される）をグラファイトラインに導入する。H_2 の融点及び沸点はともに−250°C 以下であり液体窒素温度でも捕集されないため、この操作によってライン内全体に H_2 ガスが充填されることになる。充填する H_2 ガスの圧力は定容管上部に設置した圧力計で測定する。その圧力は、CO_2 量（5-7）と還元反応管＋真空バルブの内容積から計算される、常温におけるその内部の CO_2 圧力の 2.1〜2.2 倍とする。H_2 ガスを充填したら還元反応管上部の真空バルブを閉じて、液体窒素を取り外す。この時、常温における還元反応管＋真空バルブ内の CO_2＋H_2 ガスの圧力の合計が 2 気圧を超えると、還元反応管と真空バルブを繋ぐ継手（図 5）が外れてしまうことがある。NIES では還元反応管＋真空バルブの内容積は 20mL 以上のものを用い、その内部の CO_2＋H_2 ガス圧力が 1.5 気圧を超えないようにしている（例えば、常温下では 400μmol の CO_2 の 20mL 容器内での圧力は約 0.5 気圧となり、これに H_2 ガス約 1 気圧を加えると全圧は約 1.5 気圧となる）。

5-10、グラファイト調製

還元反応管を真空ラインから切り離し、還元反応管下部を電気炉に入れ、650°C で 6〜12 時間程度加熱して試料 CO_2 ガスをグラファイトに還元する。この電気炉は、直径 9mm の還元反応管下部を差し込むことできるように、直径 10 ㎜程度の炉口を持つ直管型のものを使用する。複数の試料を同時に処理するために、複数の電気炉（もしくは複数の炉口）を準備することが推奨される。電気炉での加熱時、還元反応管上部をペルチェ素子や寒剤によって冷却することで、還元反応（式 13）によって発生する水分を反応管上部に隔離する。冷却しない場合でも、反応管上部内壁には水滴が付着するが、冷却によって積極的に水分を分離することで、反応を促進し反応時間を短縮することができる（荒巻ら, 1999）。還元反応管（図 5）に L 字型の加工が施してあるのは、水分を反応管下部へ環流させないための工夫である。

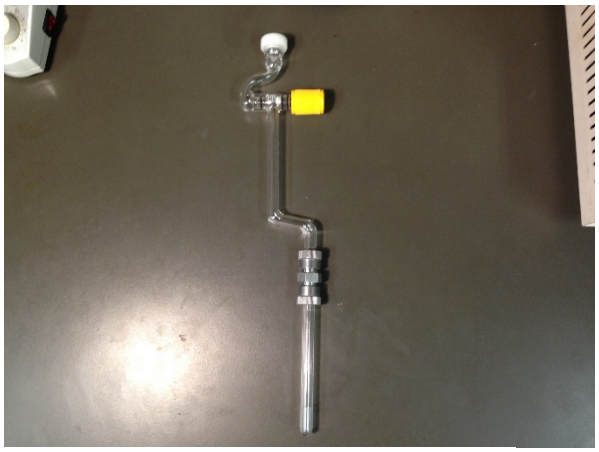


図 5　還元反応管

5-11、グラファイトの重量測定

回収されたグラファイトと鉄触媒の混合物（と石英管）の重量を測定する。あらかじめ測定された石英管の空重量と鉄触媒の重量（5-4）を差し引くことで、グラファイトの重量を求める。グラファイトとして回収された CO_2 量を計算し、反応に供した CO_2 量（5-7）に対する回収率を求める。通常このグラファイト回収率は 70~90%程度の値が得られる。回収率が 60%よりも低い試料については、グラファイト化の過程で同位体分別が起こっている可能性があるため、得られた$\Delta^{14}C$ 値に注意する必要がある（Kitagawa et al., 1993）。

6、分析

6-1、$\delta^{13}C$

6-1-1、標準ガス

デュアルインレット方式 IRMS で $\delta^{13}C$ を測定するためには、$\delta^{13}C$ 値が既知の CO_2 ガス、すなわち標準ガスが必要である。IAEA から炭酸カルシウムの標準物質（2-1）が配布されているので、なるべく海水試料の $\delta^{13}C$ 値に近い値を持つ標準物質から CO_2 ガスを得る（海水試料の分析には $\delta^{13}C_{VPDB}$ = 1.95 ‰である NBS19 が理想的であったがすでに在庫がない）。具体的には、Bowen（1966）の方法によって調製した 100％リン酸液（4-2）と標準物質（炭酸カルシウム）を、25℃の恒温槽中の真空容器内で反応させる（反応時間はサンプル量に依存する）。発生した CO_2 ガスを真空ラインに導入し、液体窒素とドライアイス・エタノールを使って精製する。精製された CO_2 ガスは、グリースコック付のガラス容器に保管する。これは、$\delta^{13}C$ だけでなく酸素の安定同位体比 $\delta^{18}O$ も正しく得るための操作手順である。一方、米国オズテック（Oztech）社から、$\delta^{13}C_{VPDB}$ 値が与えられた標準ガスが供給されているので、これらのガスを使用すれば標準物質をガス化する手間を省くことができる。

6-1-2、CO_2 ガスの導入

IRMS のスタンダード・インレット部に標準ガスの入ったガラス容器を接続し、標準ガスを IRMS に導入する。ガラス管に封入された試料ガス（4-11）を IRMS に導入するためには、サンプル・クラッカー（5-5）と同じ原理の「手動ブレーカー」を準備して IRMS のサンプル・インレット部に装着しなければならない。IRMS にはオプション装置として、試料ガスが封入されたガラス管を割る自動ブレーカーが準備されている。自動ブレーカーが装備された IRMS の場合には、それに試料ガスが封入されたガラス管を取り付ける。試料ガス、標準ガスの導入の際には、同位体分別が起きないようにそれぞれの拡散時間（通常は数分）を十分に取る必要がある（事前にテスト試料を使って確認しておく）。

6-1-3、測定と不確かさ

測定は、プログラムによって試料ガスと標準ガスの測定が交互に、自動的に行われる。測定に用いた標準ガスの $\delta^{13}C$ 値は、予めプログラムに入力しておく。測定結果は、導入された試料ガスを複数回（5 回程度）測定した結果（平均値と標準偏差）として出力される。しかしここで得られる「標準偏差」は同じ試料ガスの繰り返し測定の精度しか表していない。同じ海水試料を 2 個のペアで採取し得られた結果の差を複数のペアで比較したところ（replicate sampling）、約 0.03‰という標準不確かさが求められている（McNichol et al., 2010）。この不確かさには、IRMS 分析だけでなく、試料採取、試料前処理に起因する不確かさも含まれている。

6-2、$\Delta^{14}C$

AMS 法は、通常の質量分析の構成（イオン源、質量分析系、検出器）に加速器によるイオンの加速部分を加えたものである。ここでは、オランダの High Voltage Engineering Europe (HVEE) 社製のタンデトロン AMS を例に挙げて説明する（図 6）。同型の AMS は、米国ウッズホール海洋研究所のほか、国内では名古屋大学や日本原子力研究開発機に設置されてい

©熊本雄一郎、荒巻能史　2015　G309JP:001-018

る。

6-2-1 、標準物質

AMS による$\Delta^{14}C$ 測定では、IRMS による $\delta^{13}C$ 測定の場合と同じく、試料と標準物質を同時に計測する。標準物質である NIST シュウ酸 II（2-2）を CO_2 にガス化するためには、通常燃焼法が用いられる。長さ約 7cm、外径 6mm（内径 4 ㎜）のホウケイ酸ガラス管に、シュウ酸 II 約 5mg（これはグラファイト約 1mg に相当する）、酸化銅約 1g を詰める。それを、還元銅約 0.5g、銀片約 1mg（銀は妨害ガスと反応してその発生を抑える）といっしょに外径 9mm（内径 7 ㎜）のホウケイ酸ガラス管に挿入する。それを継手を使って真空ラインに装着し管内を真空引きした後、ガラス管上部をガスバーナーで封じる。封管されたガラス管を電気炉に入れ、550℃で 8 時間加熱する。燃焼が成功すると、シュウ酸が CO_2 に酸化され酸化銅の一部が還元される。ガラス管に亀裂が発生していると、還元銅がすべて酸化され黒く変色していることでわかる。ガラス管を室温まで冷却した後、管内に生成した CO_2 を 5-5、5-6、5-7、4-11 に準じる操作で精製し、外径 6mm のガラス管に封入する。標準物質から得られた CO_2 ガスのグラファイト化は、必ず試料をグラファイト化した真空ラインを用い、同じ操作で行わなければならない。グラファイト化された標準物質は、その品質が AMS 測定結果に大きく影響するため、測定毎の比較可能性（comparability）を確認しなければならない。具体的には、IAEA から配布されている ^{14}C 参照物質である IAEA-C7（Oxalic Acid, pMC=49.53%）も合わせて CO_2 ガス化・グラファイト化を実施し、シュウ酸 II のグラファイトと同時に AMS 測定に供することで、両者の比が変動していないことを測定毎に確認する。過去の AMS 測定で使用したシュウ酸 II のグラファイトを新しく調製されたものと同時に測定し、それらの値を比較することも有効である。AMS 測定の品質管理の詳細については、他の解説を参照されたい（例えば Tuniz et al., 1998; 中村, 2003）。

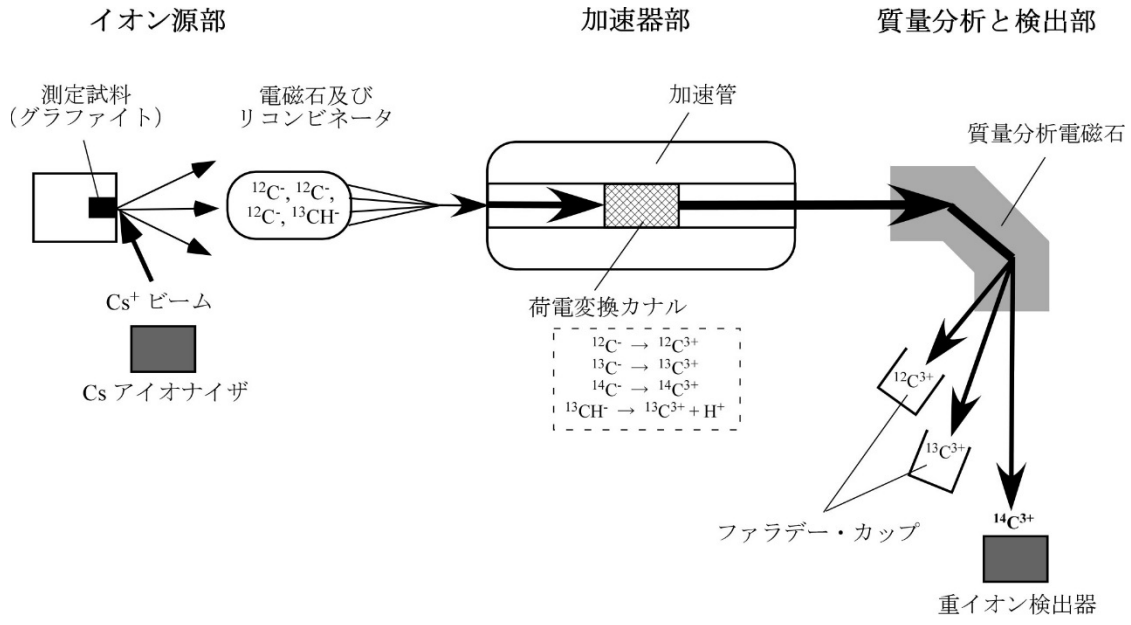


図 9-6　タンデトロン AMS の概略図

6-2-2 、ターゲットプレス

CO_2 ガスから得られたグラファイト粉末試料（5-11）は、速やかに AMS 分析に供することが望ましいが、保管する場合には大気中酸素と鉄触媒が反応しないように、窒素雰囲気下、もしくは真空中に置く。グラファイト試料を AMS で測定するためには、ターゲット呼ばれる専用のサンプルホルダーに、高い圧力をかけることでグラファイト試料を装填しなければならない。これをターゲットプレス作業というが、具体的なプレス圧力は個々の AMS 施設で経験的に定められているようである。プレス作業時には、各試料間で汚染が起きないように注意を払わなければならない。

6-2-3、イオン源

グラファイト試料から炭素ビームを引き出すイオン源としては、セシウム・スパッター型の固体イオン源（Cs アイオナイザ）が一般的である。ターゲットに装填されたグラファイト試料はイオン源に装着され、セシウム・イオンのスパッタリング（sputtering）によってそこから炭素の 1 価の負イオンビーム（$^{12}C^-$、$^{13}C^-$、$^{14}C^-$、$^{13}CH^-$など）が引き出される。なお、炭素は電子親和力が正である（負イオンを形成しやすい）のに対して窒素は電子親和力が負であるため、負イオン源においては窒素の妨害イオンが形成されにくいという利点がある。

6-2-4、ビーム入射

イオン源から引き出された負イオンは、複数の電磁石を通過することで質量（12、13 及び 14）に応じて軌道分離され、不要イオンが除去される。その後リコンビネータによって 3 質量のビームは 1 つに収束され、加速器に入射される。

6-2-5、タンデム加速

加速器に入射した負イオンは、正に荷電した加速管中央部の高電圧ターミナルに向けて加速される。さらに荷電変換カナルを通過する際に、その内部に封入されているアルゴンガスと衝突することにより電子を剥ぎ取られて正イオンに変換され、加速器後半部で再加速される（「タンデム（tandem）」の名称はこの 2 段階加速に由来する）。また荷電変換カナルで同重体の妨害イオンを破壊することで、分析精度の向上が図られている。

6-2-6、検出器

加速器から放出された正イオンは、質量分析電磁石によって質量分離される。^{12}C 及び ^{13}C はファラデー・カップ（帯電した粒子を真空中で捕捉する装置）によって電流測定され、^{14}C は重イオン検出器によって計数される。なお、AMS 法による ^{14}C の検出効率は 1%程度と言われている。各計測値から $^{14}C/^{12}C$ 比と $^{13}C/^{12}C$ 比が求められる。

6-2-7、測定の不確かさ

得られた $^{14}C/^{12}C$ 比と $^{13}C/^{12}C$ 比から、$\Delta^{14}C$ を計算する方法については 2-2 で説明した。

©熊本雄一郎、荒巻能史　2015　G309JP:001-018

$^{13}C/^{12}C$ 比については、CO_2 ガスを IRMS で測定した値（6-1）を用いるのではなく、AMS で測定された $^{13}C/^{12}C$ 比を使うほうが良いとされる（中村, 2003）。これは、グラファイト化処理と AMS 測定における同位体分別効果も含めて補正されるためであるが、一般的に AMS で測定された $^{13}C/^{12}C$ 比は、IRMS で測定された値よりも不確かさが大きい。$\Delta^{14}C$ を報告する際には $\delta^{13}C$ の測定方法も明記するべきである。$\Delta^{14}C$ の不確かさは、一般的に ^{14}C の計数に依存する不確かさ（計数値が大きいほど不確かさは小さくなる）と繰り返し測定から見積もられた不確かさを合成して求められる。同じ海水試料を 2 個のペアで採取し得られた結果の差を複数のペアで比較したところ（replicate sampling）、その標準不確かさとして約 5‰という値が報告されている（Aramaki et al., 2010; Kumamoto et al, 2013; McNichol et al., 2010）。この不確かさには、AMS 分析だけでなく、試料採取、試料前処理に起因する不確かさも含まれている。

6-2-8、外来炭素による汚染

AMS 測定におけるブランク（外来炭素による汚染）は、通常鉄粉末（5-2）だけをターゲットにプレスしたものを測定して評価される。一方、前処理時における試料の汚染については、^{14}C-free の海水を調製することが難しいため、CO_2 ガスの抽出精製作業（4）における汚染の評価は困難である。グラファイト化作業（5）における汚染は、IAEA から配布されている ^{14}C 参照物質である IAEA-C1（Carbonate, pMC=0.00%）を酸と反応させて得られた CO_2 ガス（ここでは $\delta^{18}O$ を考慮する必要がないので、6-1-1 の場合と異なり酸の種類、反応温度は問わない）をグラファイト化し、その AMS 測定結果から求める方法が一般的である。

引用文献

Anderson, E. C., W. F. Libby, S. Weinhouse, A. R. Reid, A. D. Kirshenbaum, and A. V. Grosse (1947): Radiocarbon from cosmic radiation. Science, 105, 576–577.

荒巻能史 (1999): AMS による海水中の放射性炭素測定のための化学的前処理法. 日本原子力研究所調査研究報告 99-007, pp.22.

Aramaki, T., T. Mizushima, Y. Mizutani, T. Yamatoto, O. Togawa, S. Kabuto, T. Kuji, A. Gottdang, M. Klein and D.J.W. Mous (2000): The AMS facility at the Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B172, 18-23.

Aramaki T, Y. Nojiri, H. Mukai, S. Kushibashi, M. Uchida, and Y. Shibata (2010): Preliminary results of radiocarbon monitoring in the surface waters of the North Pacific. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 268, 1222–1225.

Becker, M., N. Andersen, B. Fiedler, P. Fietzek, A. Körtzinger, T. Steinhoff, and G. Friedrichs (2012): Using cavity ringdown spectroscopy for continuous monitoring of $\delta^{13}C(CO_2)$ and fCO_2 in the surface ocean. Limnology and Oceanography: Methods, 10, 752–766.

Bowen, R (1966) : Paleotemperature analysis. Elsevier Publ. Co., Amsterdam, pp.265.

Drimmie, R. J., R. Aravena, L. I. Wassenaar, P. Fritz, M. J. Hendry, G. Hut (1991): Radiocarbon and stable isotopes in water and dissolved constituents, Milk River aquifer, Alberta, Canada. Applied Geochemistry, 6, 381–392.

Gamo, T. and Y. Horibe (1983): Abyssal circulation in the Japan Sea. Journal of Oceanographical Society of Japan, 39, 220–230.

Gurfinkel, D. M. (1987): An assessment of laboratory contamination at the Isotrace Radiocarbon Facility. Radiocarbon, 29, 335-346.

本多牧生, 熊本雄一郎, 原田尚美, 日下部正志, 片桐政信, 中尾清隆, 林一宏, 氣仙憲之 (1999): 海水中放射性炭素測定のための準自動化海水前処理装置. 海洋科学技術センター試験研究報告, 39, 1–16.

石井雅男, 吉川久幸, 松枝秀和 (2000): 電量滴定法による海水中の全炭酸濃度の高精度分析および大気中の二酸化炭素と海水中の全炭酸の放射性炭素同位体比の測定. 気象研究所技術報告, 41, pp.62.

Karlén I., I. U. Olsson, P. Kållberg, S. Killiççi (1966). Absolute determination of the activity of two ^{14}C dating standards. Arkiv for Geofysik, 6, 465–471.

Key, R. M., A. Kozyr, C. L. Sabine, K. Lee, R. Wanninkhof, J. L. Bullister, R. A. Feely, F. J. Millero, C. Mordy, and T.-H. Peng (2004): A global ocean carbon climatology: Results from Global Data Analysis Project (GLODAP). Global Biogeochemical Cycles, 18, GB4031, doi:10.1029/2004GB002247.

Kitagawa, H., T. Masuzawa, T. Nakamura, and E. Matsumoto (1993): A batch preparation method for graphite targets with low background for AMS ^{14}C measurements. Radiocarbon, 35, 295–300.

Kumamoto, Y., A. Murata, T. Kawano, A. Watanabe, and M. Fukasawa (2013) Decadal changes in bomb-produced radiocarbon in the Pacific Ocean from the 1990s to 2000s. Radiocarbon, 55, 1641–1650.

Libby, W. F., E. C. Anderson, and J. R. Arnold (1949): Age determination by radiocarbon content: world-wide assay of natural radiocarbon. Science, 109, 227–228.

Linick, T. W. (1978): La Jolla measurements of radiocarbon in the oceans. Radiocarbon, 20, 333-359.

Mckinney, C. R., J. M. McCrea, S. Epstein, H. A. Allen, and H. C. Urey (1950): Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotopic abundance ratios. the Review of Scientific Instruments, 21, 724–730.

McNichol, A. P. and G. A. Jones (1992): Measuring ^{14}C in seawater ΣCO_2 by accelerator mass spectrometry. In WOCE Operations Manual, Part 3.1.3 : WHP Operations and Methods, WHP Office Report WHPO 91-1, WOCE Report No. 68/91. Available online at: http://www.nodc.noaa.gov/woce/woce_v3/wocedata_1/whp/manuals.htm.

McNichol, A. P., P. D. Quay, A. R. Gagnon, and J. R. Burton1 (2010): Collection and measurement of carbon isotopes in seawater DIC. edited by E. M. Hood, C. L. Sabine, and B. M. Sloyan, ICPO Publication Series Number 134. Available online at: http://www.go-ship.org/HydroMan.html.

Mook., W. G. and J. van der Plicht (1999): Reporting ^{14}C activities and concentrations. Radiocarbon, 41, 227–239.

Muller, R. A (1977): Radioisotope dating with a cyclotron. Science, 196, 489–494.

中村俊夫 (2003): I.加速器質量分析（AMS）による環境中およびトレーサ放射性同位体の高感度測定. RADIOISOTOPES, 52, 145–171.

小熊幸子, 小埜恒夫, 東屋知範 (2012): 連続フロー型前処理装置 GasBench II を用いた海水の炭素・酸素安定同位体存在比（$\delta^{13}C_{DIC}$・$\delta^{18}O_{H2O}$）測定. 水産技術, 4, 65–71.

Östlund, G. H. and M. Stuiver (1980): GEOSECS Pacific radiocarbon. Radiocarbon, 22, 25-53.

Purser, K.H. (1977): Ultra-sensitive spectrometer for making mass and elemental analyses. United States patent, 4037100.

©熊本雄一郎、荒巻能史　2015　G309JP:001-018

Salata, G. G., L. A. Roelke, L. A. Cifuentes (2000): A rapid and precise method for measuring stable carbon isotope ratios of dissolved inorganic carbon. Marine Chemistry, 69**,** 153–161.

Stuiver, M. (1983): International agreements and the use of the new oxalic acid standard. Radiocarbon, 25, 793–795.

Stuiver, M. and G. H. Östlund (1980): GEOSECS Atlantic radiocarbon. Radiocarbon, 22, 1–24.

Stuiver, M. and G. H. Östlund (1983): GEOSECS Indian Ocean and Mediterranean. Radiocarbon, 25, 1–29.

Stuiver, M. and H. A. Polach (1977): Discussion: Reporting of ^{14}C data. Radiocarbon, 19, 355–363.

Tsunogai S., S. Watanabe, M. Honda, and T. Aramaki (1995): North Pacific Intermediate Water studied chiefly with radiocarbon. Journal of Oceanography, 51, 519–536.

Tuniz, C., W. Kutschera, D. Fink, G. F. Herzog, J. R. Bird (1998): Accelerator Mass Spectrometry: Ultrasensitive Analysis for Global Science 1st Edition. CRC Press, Boca Raton, pp.400.

Vogel, J. S., D. E. Nelson, and J. R. Southon (1984): Performance of catalytically condensed carbon for use in accelerator mass spectrometry. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 233, 289–293.

吉川英樹, 佐藤和宏, 吉田邦夫, 小林鉱一, 三浦太一, 今村峰雄, 本間義夫, 中原弘道, 野崎正(1987): 炭素-14 加速器質量分析用試料作製時における現代炭素の混入. 分析化学, 36, 755–759.

DOC/DON/DOP

○小川　浩史（東京大学大気海洋研究所）

1、はじめに

本章では、海水中の溶存態有機物（Dissolved Organic Matter: DOM）を構成する主要 3 生元素、溶存態有機炭素（Dissolved Organic Carbon: DOC）、溶存態有機窒素（Dissolved Organic Nitrogen: DON）、溶存態有機リン（Dissolved Organic Phosphorus: DOP）の分析方法について取り扱う。測定対象試料は、基本的に外洋水から沿岸水までを含むが、特に対象試料の性質によって特別な注意が必要な場合には、その都度解説を加える。

一般に行われている海水試料中の DOM のバルクの元素分析は、有機物を酸化分解し、無機態の炭素、窒素、リンとして測定するものであり、有機物中の元素を直接測定する手法は開発されていない。従って、測定試料中に、元々無機態として存在している各元素が DOM と共存している場合、実際にはそれらの合計量を測定することになるため、別途、無機態の各元素量を測定し、最終的に差し引きによって DOM 中の各元素量を求めなくてはならない。幸い、DOC に関しては、海水中にその数十倍以上の濃度で溶存態無機炭素（Dissolved Inorganic Carbon: DIC）が共存しているにも関わらず、DIC は、海水試料を酸性化して曝気するという、極めて単純な前処理によって試料中から 100%除去することが可能なため、差し引きすることなく DOC を直接測定する事ができる。一方、DON と DOP の測定に関しては、溶存無機態（それぞれ、Dissolved Inorganic Nitrogen: DIN, Dissolved Inorganic Phosphorus: DIP）が共存する場合、それらを選択的に 100 %除去する前処理法が確立されていないため、先述したとおり、全量（それぞれ、Total　Dissolved Nitrogen: TDN、Total Dissolved Phosphorus: TDP）を測定し、別途測定した DIN および DIP 濃度を差し引く、すなわち、DON＝TDN－DIN、DOP＝TDP－DIP として求めることになる。外洋の中低緯度域の表層に代表されるような貧栄養海域では、DIN、DIP 濃度は極めて低く保たれているため、実質的に TDN≒DON、TDP≒DOP となり、比較的精度の高いデータを得やすい。一方、外洋の中深層の海水や、富栄養化、汚濁が進行した沿岸、内湾、河口域等における試料に関しては、しばしば、TDN≒DIN、TDP≒DIP に近い状況になる場合があり、精度以前に、DON と DOP の濃度を差分として求めることが困難になる。一例を挙げると、北太平洋中深層水の DIN（大部分は硝酸態窒素）濃度は 40-45 μM 付近であるのに対し、著者の経験から DON 濃度はおよそ 2 μM 程度である。つまり TDN 中にわずか 4-5%しか含まれていない DON を差し引きによって求めていることになる。仮に、この DON の値の信頼性を誤差±5 %程度（±0.1 μM）で得ようとすると、TDN と DIN の分析精度はそれぞれおよそ±0.3 %以下でなくてはならない（詳しくは、小川（2010））。一方、富栄養化した海域の代表例として、東京湾の河口域では、TDN 濃度がしばしば数百μM 以上に達するが、その中に占める DON の割合は 5-10 %程度にしか過ぎない。さらに、残りの大部分を占める DIN は、硝酸態窒素の他に、分析上取扱いに注意が必要なアンモニア態窒素が多く含まれ、DIN 分析の技術レベルによっては、DON 濃度を差し引きで求める事が極めて困難になる。従って、分析を計画する段階において、分析対象となる試料中の DON、DOP が TDN、TDP に占める割合をあらかじめ良く把握し、信頼のできる DON と DOP の値を得るために必要とされる、全量と無機態の高精度な分析環境が十分確立されている事を確認するこ

とが肝要である。また、各々の分析環境の確立以外にも、分析全体を通じた配慮も必要である。詳しくは後述するが、ここでは重要なことを 2 点挙げておく。1 つ目は、全量と無機態の分析対象試料については、同一容器に保管されていたものを、分析する際にそれぞれ分割して使用することである。2 点目は、全量と無機態の分析の際に作成する検量線には、同一の標準溶液（原液）を用いる事である。例えば、無機態の値については、ルーチンの栄養塩分析として得られたデータがすでにあるのでそれを有効利用し、自分は全量だけを測定して、両者の差し引きにより DON、DOP を求めるというやり方は、見掛け上正しいかもしれないが、そこには潜在的に誤差を生む要因が多々存在する。栄養塩類のデータがすでに手元にあったとしても、全量を測定する際に、同一の試料、同一の標準溶液を使い、改めて無機態成分（＝栄養塩類）の測定を行うという手間が、信頼のできる DON、DOP の値を得るためには重要といえる。時折、DON、DOP の値をゼロ、あるいは負の値として得ている人を見かけるが、これまで述べてきたような注意点のどこかに問題があることが原因と思われる。負の値は論外として、DOM は地球上の海水中に普遍的に安定して存在し、栄養塩類のようにある環境下においてほぼ枯渇するという特徴を示さない物質である。全量と無機態成分の両測定における分析精度から、DON と DOP の検出下限値を正確に割出し、それに基づいて表記することが求められる。

DOM の元素分析に用いられる酸化分解法には様々なバリエーションがあり、大別すると、①湿式化学酸化法、②紫外線照射酸化法、③高温燃焼酸化法の 3 つの方法が古くから考案、利用されてきた。DOC に関しては、現在でも 3 つの手法が全て市販の機器として利用可能であるが、実際には③の原理を用いた機器が圧倒的に広く普及している。一方、DON に関しては①と③の原理に基づく機器がポピュラーであり、DOP に関しては①の手法が主流である。特に DON と DOP に関しては、①による湿式酸化を受けると、それぞれ、硝酸態窒素、リン酸態リンに変化するので、酸化分解過程を手分析で行った後に、通常の栄養塩分析に準じた測定を行う手法、あるいは、栄養塩類を測定するためのフローインジェクション分析装置（オートアナライザー）に湿式酸化システムをオプションで組み込み、オンライン自動測定する方法などが使われている。特に後者の場合は、DON と DOP のデータを同時に得ることができる。一方、DOM が③による高温燃焼酸化を受けると、条件にも依るが、基本的には、含まれる DOC は二酸化炭素ガス（CO2）、DON は気体の一酸化窒素ガス（NO）に変換されるので（DOP だけは気体にならず、リン酸態リンに変換し燃焼炉内に残存）、この二つの生成気体を連続して測定することにより、DOC と DON の同時測定が可能となる。市販の装置も入手できる。以上のように、酸化分解後の生成物の性質から、DOC は基本的に気体の測定、DOP は溶液中のイオンの測定、DON は気体あるいは溶液中のイオンの測定となり、結局、DOC と DOP の同時測定が技術的に難しくなるため、三元素の同時測定はほとんど普及していない。従って、実際には、DOC を③で測定し、DON と DOP を①で測定する、あるいは、DOC と DON を③で測定し、DOP を①で測定するという 2 通りの組み合わせが最も現実的且つ効率的と考えられる。本章では、DON に対する酸化効率が安定しており、また、使用試薬の種類と量が圧倒的に少なく操作も単純で汚染等のリスクが少ない、後者の組み合わせを用いた分析方法について解説する。なお、海水試料のろ過と試料の保存方法については、3 成分の測定に共通する内容なので、まずそれについて紹介し、続いて高温燃焼酸化法による DOC と DON の測定、最後に湿式化学酸化法による DOP の測定について解説する。また、解説にあたって

は、測定方法の詳しい原理や歴史的な経緯、得られたデータの物質循環的な意義などについては、拙著等があるのでそれらを参照して頂くことにし（小川，1993, 1996, 2000, 2003, 2004, 2007, 2010）、本章ではより実践的な分析マニュアルという視点から解説を行う。

2、 濾過と試料の保存

2-1 濾過

海水試料のろ過には、公称孔径（粒子保持能）0.7 μm のガラス繊維濾紙、Whatman® GF/F を利用するのが世界的な標準である。実験等の都合で、他のタイプのフィルターを使用する場合、孔径が概ね 0.1～1 μm の範囲のものであれば、通常分析値に大きな差は生じないが、有機材質のメンブランフィルター等を用いる場合には、フィルターからの溶出物（特に DOC）に注意が必要である。その場合、試料をろ過する前に十分な超純水（ミリ Q 水等）を使って濾過洗浄し、有機物フリーの人工海水等に対して、ブランクが無視できることを確認しておく必要がある。市販のシリンジフィルターなどについても同様である。ガラス繊維濾紙については、使用前に、1 枚毎アルミホイルで包み、電気炉で空焼き処理（450℃、3 時間）したものを用いる。空焼き処理後、長期間（目安として数か月以上）室内で放置されていたものは、空気中の揮発性有機物等の吸着が懸念されるので、使用は避けた方が無難である。

濾過操作には、採水した試料を実験室内に持込み、一般的な減圧濾過用フィルターホルダー等を用いて行う場合と、甲板上における採水作業時、ニスキン採水器等の採水ボトルの採水口に、GF/F 濾紙を装着したカートリッジ式フィルターホルダーを直接取り付け、採水と同時に濾過を行う場合の大きく二通りの方法がある。後者は、前準備がやや面倒ではあるが、採水しながら直ちに粒状物を除去できる（特に DOM 濃度に影響をもたらす可能性のある浮遊性生物）、濾過の時間を大幅に省略できる、通常の減圧濾過操作時に予期される様々な汚染リスクを回避することができる等、利点が大きいので推奨される。ただし、通常の採水に比べ採水時間がやや増加すること（250 mL 程度の試料量の場合、1 試料につき 5 分程度）、重力濾過であるため、採水器内に十分試料が残っている状態で行わないと効率が落ちる、採水口に直接ホルダー（実際にはホルダーと繋がったシリコンチューブ）を取り付けるため、採水口を汚染させないよう配慮が必要である等（特に微量元素分析用の採水と採水ボトルを共用する場合）、あらかじめ他の採水関係者と十分相談しておくことが重要である。また、甲板上での作業になるため、ホルマリンなどの生物試料固定用の試薬、あるいは、ペンキや喫煙など、有機物の汚染源になる可能性のあるものにも十分注意する必要がある。

著者が実際に使っているカートリッジ式フィルターホルダーは、ポリプロピレン製の市販品で（Advantec 社製、PP-47）、これをベースに適当なサイズのシリコンチューブ、テフロンチューブおよびシリコン栓を組み合わせ、ホルダーの Inlet 側をニスキン採水器の採水口に接続、Outlet 側を 250 mL 容 の細口ガラス試薬瓶（共栓付）の口に接続し、試薬瓶に濾液試料が重力によって採取される仕組みになっている。ホルダーおよびチューブ類一式は、使用前に、全てのパーツを取り外し、①アルカリ洗浄剤にて一昼夜つけ置き洗い、②お湯にて繰り返し濯ぐ、③1N 塩酸溶液にて一昼夜つけ置き洗い、④お湯にて繰り返し濯ぐ、⑤超純水で 3 回濯ぐ、⑥乾燥機（実験器具乾燥専用の清浄なもの）内で乾燥したものを利用する。なお、塩酸溶液は大気中のアンモニアガスを吸収するので、生物試料や堆積物試料などが混在する

雰囲気での使用や、長期間放置されたものを使用すると、逆に洗浄液によって器具を汚すことにもつながりかねないので、使用には十分注意が必要である。細口ガラス試薬瓶については、①～⑥の洗浄過程を行った後に、電気炉で焼成（550℃、5 時間）したものを用いる。ホルダーに濾紙を装着するタイミングは、できるだけ使用する直近に行うのが好ましい。特に、濾紙を装着した後、湿度の高い環境下に長期間放置すると、濾紙が水分を吸収し、重力濾過の際にエアロックが生じることがあるので注意が必要である。使用後のフィルターホルダーは、使用済みの濾紙を取り除きパーツ毎に分解した後、上述した洗浄ステップの④～⑥を行うことによって同一航海内で繰り返し使用しても問題ない。試薬瓶については、④～⑥の洗浄後、適当量のミリQ水を満たした状態で保管し、同一航海内で繰り返し使用可能である。濾過採水を行う際には、ホルダーを通過する初めの 30 秒程度の濾液は捨て、その後試薬瓶を濾液で 3 回共洗いした後、肩口程度まで濾液を満たし、共栓をして実験室に持ち帰る。表面水をバケツ等で採水する場合は、ニスキン採水器の代わりとして、下コック付のポリカーボネートボトル（10-20 L 程度）等に試料を満たし、コックにカートリッジ式フィルターホルダーを取り付けることにより同様な濾過採水を行うことができる。なお、外洋の中深層の試料については、海水中に共存する粒子態有機炭素（POC: Particulate Organic Carbon）濃度が DOC に対して相対的に希薄で、通常は DOC の分析誤差内（一般には±05-1 μM）に含まれてしまうため、手間を要し試料の汚染のリスクも伴う濾過操作を敢えて行わず、未濾過試料に対して測定される全有機炭素（TOC: Total Organic Carbon）の値を DOC のデータとして代用するケースもある。ただし、あくまで DOC に対して POC が無視できることを前提にしているので、仮に、通常より有意に高い値が得られた場合、実際にはそれが、DOC によるものか POC によるものか区別ができなくなるので注意が必要である。

2-2 試料の保存

DOM の元素分析を、船上で採水直後に行うことは技術的に簡単なことではないので、通常は濾液試料を保存し、陸上に持ち帰り分析を行うことになる。保存方法は、一時的な保存でなければ冷凍保存（－30～－20℃）が一般的である。保存容器は、DOC と DON の測定用には、外部からの汚染を完全に遮断するという意味から、焼成済み（550℃、5 時間）のガラスアンプル管（20 mL 容）内に熔封して保存するのが最も安心と言える。ただし、アンプル管をバーナーを用いて熔封する作業は多少熟練が必要で、慣れない人が行うと、封じた部分が容易に割れたり、また、作業に手間取り時間を要していると、高温環境下で窒素酸化物が発生し、これが試料に溶解して亜硝酸イオンの汚染につながる等の恐れがあるで、十分トレーニングを積んだうえで実践に臨むことが肝要である。なお、膨張率の関係で、淡水をアンプル管内で凍結すると、アンプルが破損することがあるので、淡水試料を扱う際には注意が必要である。ガラスアンプル以外に、一般的なガラスバイアル瓶を保存容器に利用している例も多くある（ただしプラスチック製容器は避けた方が良い）。その場合、キャップはポリプロピレン製、パッキンに PTFE などフッ素樹脂がコートされたシリコンゴムを利用するのが良い。使用前に、キャップとパッキンは分離し、上述したカートリッジ式フィルターの洗浄方法に準じて洗浄し、ガラスバイアル本体は電気炉で焼成（550℃、5 時間）して使用する。ただし、冷凍保存する環境によっては、アンモニア、揮発性有機物などによって徐々に汚染が進む可能性があるので、可能な限り専用且つ清浄な雰囲気の（最低限、生物、堆積物試料

等と共有しない環境の）冷凍庫を使い、且つ、保存中に汚染が生じないか事前にチェックが必要である。DOP に関しては、Yoshimura (2013)が、オートクレーブ処理した試料に対して様々なボトルによる長期保存の影響を調べているが、比較的多様な材質の容器いずれに対しても保存による影響は無視できる事を示している。一般的には、比較的安価で破損の恐れも少なく取り扱いがし易いポリプロピレン製の容器が広く使われている。これについても、使用前に上述した洗浄方法により洗浄した後に使用する。なお、(1)濾過の項で述べた、濾液試料を採取したガラス試薬瓶から、上述の各保存容器への分注作業については、5-10 mL 容量のガラスピペット（550 ℃、5 時間焼成済）にシリコン製ニップル（洗浄済）を装着して行うのが、アンプル管のように口が細い容器へ分注する場合便利であり、また、汚染のリスクも軽減できる。一方、DOP の保存容器への分注に関しては、口が広いタイプの容器が使用可能であり、また後述するように、DOC や DON に比べると比較的汚染のリスクも低いので、直接口移しでも構わない。

3、高温燃焼酸化法による DOC と DON の同時測定

3-1　はじめに

高温燃焼酸化法による DOC と DON の同時測定は、基本的には市販の分析装置を利用することになる。簡単な原理は、直前に酸性曝気処理によって DIC を除去した濾液試料を、キャリアガスが流れる高温燃焼炉に一定量注入し、分解生成した CO_2 と NO ガスを、水分、ハロゲンガスを除去した後に、それぞれ非分散型赤外分析計（NDIR: Non-dispersive Infrared detector）、化学発光分析計（CLS: Chemiluminescence detector）によって検出・定量するものである。液体試料用の TOC 分析計に、オプションとして CLS 計を取り付け、液体 C/N アナライザーとして使うケースが一般的のようである。上述したように窒素に関しては、試料中に DIN が共存する場合、前処理によって DON との分離ができないので、ここで得られる値はあくまで TDN であり、別途、同一の試料に対して、オートアナライザー等で測定された DIN の値をここから差し引き DON とする。なお、DIN の分析に関する解説はここでは省略するので“Vol.3 Chap.2: 栄養塩”の章を参照されたい（ただし、上述したように、分析精度については十分な考慮が必要）。また、DOC/TDN 分析装置の具体的な操作方法については、それぞれの装置メーカーのマニュアルに従うことが原則となる。ここでは、一般的な、特に海水試料を測定するために注意が必要な装置の仕様、機器の保守、測定の 3 点について解析を行う。なお、高温燃焼酸化法によって DOC のみの測定を行う場合については、面倒ではあるが、基本的には文中から TDN(DON)に関する記載部分を削除して読んで頂ければ良い。

3-2 装置

① 燃焼カラム（充填触媒）

高温燃焼酸化法では、燃焼炉内に酸化触媒を充填して使用するのが一般的である。1980 年代後半から 1990 年代前半に生じた、いわゆる“DOC 論争”の中では、海水中の DOC の酸化効率に対して、酸化触媒の選定が極めて重要なポイントになるという指摘もされたが、その後の様々な検討・経緯を経て、現在では、DOC の酸化プロセスの主体は高温燃焼酸化で、触媒の種類が結果にクリティカルな問題をもたらすという認識はほとんど薄れていると思わ

れる。現在、市販の機器で最も普及している島津製作所の装置においては、標準触媒として、担体のアルミナ粒に白金をコーティングしたものが提供されているが、これとは別に、“高感度触媒”という、石英ウールに白金をコーティングした、低ブランクを特徴とした製品が提供されている。海水、とりわけ外洋水中の DOC 濃度は希薄であるため、一見、この触媒の選択が好ましいように思われがちであるが、海水試料の場合は使用してはならないので注意が必要である。触媒の形状がウールであるため、海水試料をカラムに注入した後に残存する無機塩類が、カラム内に徐々に蓄積するに従いウールを押し潰し、最終的にキャリアガスが通過できなくなってしまう恐れがある。一方、標準触媒と同様な形状で、無機塩類の蓄積に対してより耐久性を示すタイプの触媒も提供されており、海水試料の場合はこちらを選択する事が推奨される。

② 検出器

DOC の測定に用いられる NDIR 検出器に関しては、基本的に市販の装置に装備されているものは、いずれも海水試料を測定するのに十分な感度を備えているので問題はない。なお、NDIR 内部の光学セルは、ハロゲンガスによる腐食に弱いので、海水試料を測定する場合（海水中の塩化物イオンや臭化物イオンの一部が酸化プロセスによってハロゲンガスに変化）、検出器の前の流路途中でハロゲンを十分トラップする機能が必要となる。一方、DON (TDN) の測定に用いられる CLS 検出器については、装置によって感度が大きく異なる場合があるので、選定には注意が必要である。具体的には、NO ガスとオゾンの化学反応による発光現象が起こる反応槽内部を、減圧するタイプと非減圧のタイプの 2 種類があり、前者は高感度であるため、低濃度の海水試料に対しても問題なく測定できる。ただし、キャリアガスの流量が通常の TOC 計で用いられている流量よりも多く必要になるため、特に市販の TOC 計に、オプション品以外の CLS 計を独自に接続して使用する場合は、流路系に改良を加えなくてはならないので注意が必要である。一方、非減圧タイプの CLS 装置は相対的に感度が劣るため、低濃度海水試料を対象とする場合には十分な感度および精度が得られるか、事前に検討が必要である。因みに、通常測定されている海水試料中で最も TDN 濃度が低いのは、一般に 4-5 μM 程度の濃度範囲を示す亜熱帯海域の表層試料であり、100 μL 容量の試料を注入した場合、絶対量は 0.4-0.5 nmol（=6-7 ng）となる。また、TDN の高温燃焼による生成物の大部分は NO ガスであるが、酸素の存在下では、一部 NO_2 ガスへ酸化される可能性がある。市販の CLS 計では、流路途中に NO_2 を NO に還元するコンバーターが装着され、NO と NO_2 ガスの合計量（NO_x）を測定するための機能を持つ場合が多いので、実際にはそれを利用して NO_x を測定することが望ましい。

③ キャリアガス

キャリアガスは、燃焼酸化で生成した CO_2 と NO ガスをそれぞれの検出器に運ぶ役割を持つ他に、キャリアガス中に含まれる酸素が燃焼時における酸化剤の役割も果たす。通常は高純度空気（酸素 21%）が使われる事が多いが、市販の TOC 計で酸素ガスが利用されている場合、TDN との同時測定に拡張する場合には高純度空気に切り替える方が良い。詳しい理由は省略するが、試料中の硝酸塩が高温燃焼によって NO ガスに変換される反応は、酸化ではなく熱分解であり、その際に酸素が発生するので、高濃度の酸素存在下ではこの反応が阻害さ

れる可能性があるためである。特に海水分析では、TDN の中に占める硝酸塩の割合が高い試料が多いので注意が必要である。

④ オートサンプラー

近年の分析装置の多くは、オートサンプラーを接続して使用するタイプが標準となっている。後述するように、試料を連続測定する間の適当な間隔で、ブランクチェックのための超純水と、感度チェックのための標準溶液を、測定する手順に従いオートサンプラーに適宜並べることが推奨されるが、その場合、試料の汚染に対しては十分な注意が必要である。メーカーによっては、オートサンプラーで使用するバイアル瓶に対して、単にアルミホイルで覆って蓋をする程度の仕様もあるようだが、大気中から揮発成分が容易に溶け込むので好ましくない。汚染を積極的に避けるようなクリーンなセプタム（テフロン系など）を装着する等工夫が必要である。

⑤ その他

海水試料を測定対象とする場合、とりわけ外洋水中の DOC や DON 濃度は極めて低濃度であるため、分析装置自体の他に、周辺装置含めた分析環境の全体的な整備が重要となる。とりわけ、超純水は、カラムのコンディショニング、ブランクチェック、標準溶液の調整、器具の洗浄など、あらゆる過程に不可欠であり、分析装置の周辺において新鮮な超純水が自由に調達できる環境が推奨される。市販の超純水製造装置の中には、カートリッジカラムによる溶存不純成分の除去に加え、紫外線照射による有機物酸化分解機能が組み込まれ、さらに、採取する超純水中の TOC 濃度を紫外線酸化法により簡易測定し、そのデータを表示する機能を有するものがあり、このようなタイプの装置を使える環境は最適といえる。また、分析装置を設置する場所は、生物試料の処理等、臭気の発生する作業場所から十分隔離する必要があり、有機溶媒を頻繁に使用する場所とも可能な限り離すことが望まれる。また、人間も、アンモニア、一酸化窒素（NO）、有機酸、アルデヒドなどの様々な揮発性物質の排出源であり、狭い空間に同時に多数の人が出入りするような環境も適当とは言えない。振動については、特に NDIR の検出器に悪影響を及ぼす可能性があるため、コンプレッサー等振動の発生源を近くに置くことも避けるべきである。

3-3 保守

① 燃焼カラム

各メーカーのマニュアルに従い燃焼カラム内に触媒を充填する際、特に注意が必要な点として、充填触媒の最上部と燃焼管の最上部の間に挟まれたブランクの空間に対する距離（容積）を、マニュアルの指示に従いできるだけ正確に保つことが挙げられる。この空間は、液体試料を注入した際に瞬間的に試料が気化し滞留する場であり、また燃焼炉の炉心から外れた位置にあるので、やや温度が低いエリアでもある。これらのことを考慮し、この空間の容積は、有機化合物の酸化効率や回収率が最適になるように設計されている。一方、使用前の触媒中には、ブランクの主原因となる炭素、窒素が様々な形態で不純物として含まれている。これらは、排水試料等の高濃度試料の分析の際には問題にならない程度であっても、海水試料の濃度レベルでは決して無視できない。このような不純物を十分除去し、ブランクを可能

な限り低いレベルで安定化させるために欠かせないのが、カラムのコンディショニングである。これは、新しく触媒を充填した燃焼カラムを装着した後、装置を通常の試料測定の状態に立ち上げ、超純水を（塩酸を加え pH 1-2 程度の酸性に調整したもの）繰り返し注入する操作である。この処理により、ブランク値は徐々に減少していくが、十分低く且つ一定の値になるまでに、数日程度時間をかけて行う必要がある。一方、著者の経験によると、新しく触媒を充填したカラムを、あらかじめ電気炉を使って通常分析に使用する温度（680 ℃付近）より高い温度で加熱処理することにより（800 ℃、3 時間）、コンディショニングの時間を大幅に短縮できる。触媒によっては温度使用条件がある場合もあるので、それを確認した上で問題なければ取り入れると良い。なお、コンディショニングは、燃焼カラム交換時以外に、日々の分析を行う際にも短時間で構わないので毎回行う方が良い。例えば、分析を行う前日の夜からコンディショニングを始めると、分析日の朝には大抵ブランク値は低く安定しており、すぐに試料の測定に取り掛かることができ、効率的である。カラムの交換時期については、特に測定値に問題がなければ、使用制限回数を固定し強制的に交換する必要はなく使い続けても構わない。海水試料を多数注入することにより、無機塩類がカラム内に蓄積し、それらが原因と考えられる、ブランク値の上昇や不安定化、測定値のばらつき、ピーク形状の変化、ゴーストピークの出現等の症状が頻繁に現れるようになったら直ちに交換する。

② 試料注入部

近年の市販の装置の多くは、試料を一定量採取し燃焼カラムに注入する操作は全て自動化されており、マイクロシリンジを使用して手動で注入するタイプのものはほとんど見かけなくなった。しかし、自動でも手動でも重要なポイントは同じで、注入する試料をカラム内に飛散させることなく、充填触媒の中心部に向かって迅速かつ直線的に注入することである。これは、高温燃焼法において高精度分析を実現するための極めて重要な技術的要素の一つである。試料がカラム内に飛散する、あるいは充填触媒の中心部から離れた付近に注入された場合、試料中の溶存有機物の一部が無機塩類と共にカラム上部の内壁に付着する事が予測される。カラム上部は炉心より温度が低いため、これらはすぐ燃焼酸化されずに、測定値のバラつきの原因になったり、あるいは、時間をかけて徐々に酸化されていくことによりブランク上昇の原因につながったりすることが考えられる。このようなことを避けるために、分析前には必ず、試料注入部を取り外し、注入ニードル付近の汚れ（固着した無機塩類など）を超純水等で流れ落とすことが大事である。そしてマニュアル注入モード等を用いて、注入ニードルから試料が直線的に垂直方向へ注入されているかどうかを良く目視で確認し、問題があれば、ニードルの向き調整、掃除、あるいは新規交換し、理想的な試料注入が安定して行われるよう保守を心がける。

3-4 測定手順

① 試料の準備

冒頭で、DON の測定を TDN と DIN の測定値の差し引きによって求める場合、同一試料を分割し、TDN と DIN の両分析に用いることが肝要であると述べた。従って、凍結保管された試料を解凍して分析を開始する前に、分割後の両成分の分析の進め方について、あらかじめ良く計画を立てておく必要がある。理想的には、試料を分割した後に TDN（DOC/TDN）

と DIN の分析を同時並行で進めることができればベストである。しかし実際には、両者の分析は使用する装置も全く異なり分析手順も大きく異なるため、複数人で作業を進めない限り困難を極めることが容易に想像でき、最終的にデータの質の低下につながることも懸念される。その場合の対処法として、一部の試料を安易に再凍結して分析を後に回すことだけは避け、まずは、試料解凍後に再保存が難しい DIN の分析を優先して進めるのが適切である。そして、DOC/TDN 分析用の試料については、焼成済みの別なアンプルに分注し、6N 塩酸を 1 %添加した後に熔封した状態で冷蔵保管することで、後日単独での分析に専念する事ができる。塩酸添加は、DIC 除去のために元々必要な操作であるのに加え、微生物活性も阻害してくれるため、まさに一石二鳥であり、また、アンプル内に密封することで試料汚染のリスクもない。ただし、あくまでこの保管は一時的なものと心得、試料の解凍・分割後少なくとも 1−2 週間以内には分析を行うよう計画を立てることが好ましい。以上、少なくとも外洋水試料については、上記の手順の後にそれぞれの分析に進むことになるが、一部の沿岸水試料、特に富栄養化が著しく TDN に占めるアンモニア態窒素の寄与が大きい試料については、正確な DON のデータを得るために、アンモニア除去のための前処理を加えることを推奨する。著者の経験によると、海水中に添加したアンモニウムイオンに対する高温燃焼酸化法の酸化効率（回収率）は、高濃度の場合しばしば 100%に満たず安定しないことがある。おそらく、高温下に注入された瞬間にアンモニアガスとして気化し、一部がカラム内部まで到達していないことが考えられるので、DON の分析を目的とする場合は試料中にアンモニア態窒素の量ができるだけ少ない方が好ましい。アンモニアの除去方法については、ここでは詳しくは省略するが、基本的には、試料の pH をあらかじめアルカリ側に調整し（マグネシウム等の水酸化物沈殿が生じない程度に）、真空乾燥器等を利用して（DON の分解を防止するため、できるだけ低温下で）蒸発乾固させることにより、90%以上は除去できる。その後、乾固試料を超純水に再溶解して中和した後に、上記の試料分割のステップに進む。

② DIC の除去

海水中の DIC 濃度は DOC の数十倍以上に達するので、DOC の分析前に DIC を完全に除去する必要があるが、一例として、次のような比較的簡単な操作によってその目的を達成する事できる。5 mL 程度の海水試料に対し 6N 塩酸溶液を 1 %の割合で添加し、流量 30-50 mL 程度の純空気（あるいは純窒素やヘリウム）で 5-10 分程度通気（曝気）を行う。実際には、各装置の特性に基づいた操作方法が決められているので、原則としてはそれに従うことになる。ここでは、特に共通して注意すべき点をいくつか挙げる。一つ目は通気の点であるが、実際に使う容器の形状によっては、通気量が多過ぎると、容器の口付近まで試料が溢れ出てくる場合があり、これは試料の汚染の大きな原因となるので、試料が溢れ出ないように通気量を調整する。特に海水試料の場合、通気によって泡や飛沫が生じ易いので注意が必要である。次に通気前に添加する塩酸に関する注意点であるが、塩酸は大気中のアンモニアガスを吸収し易いので、特に TDN のブランク値に与える影響について注意を払う必要がある。原液はできるだけグレードの高い製品（例：和光試薬、アミノ酸分析用塩酸）を利用し、原液の試薬ボトルは汎用には供せずに当該分析専用とし、開封後はチャック付ポリ袋などに入れて保管する。また、分析時に使用する 6N 塩酸溶液は、作り置きはせずに、毎回使用時に超純水で希釈し調整し、蓋のしっかりした（共栓など）ガラス容器に保管する。DIC を除去するタ

イミングについては、分析待機中における汚染のリスクを避けるためにも、できる限りDOC/TDNの測定直前に行うことが好ましい。DOC/TDNの分析に要する時間は、装置によって多少異なると思われるが、1試料に対し4-5回繰り返し分析を行った場合で約10分程度であり、これにDICの除去過程を加えると15-20分程度かかることになる。一方、1つの試料のDOC/TDNの測定を行っている間に、次の分析試料のDIC除去を同時並行で行えば、DICの除去とDOC/TDN分析を連続して行いつつ、分析時間も短縮することができるので効率的である。オートサンプラーを使用する場合には、この点を留意しながら測定手順をプログラムすると良い。

③ 標準溶液および国際共通標準試料

DOCの分析における標準物質としては生物由来の代表的な天然有機化合物の一つで、且つ親水性、不揮発性の性質を持つグルコースが使われる場合が多い。標準溶液の調整方法としては、あらかじめ高濃度の原液を保存用に作成し、それを毎回分析時に超純水で希釈して検量線作成用の標準溶液を作成する。グルコースの試薬はできるだけ高純度のものを選び、超純水に溶解した後に塩酸酸性としたものを原液とし冷蔵保存する。炭素濃度としておよそ50 mM前後のものを調整しておくと、通常の海水試料を対象とした分析において幅広く使うことができる。また、可能であれば、調整後の保存用原液はガラスアンプルに分注・小分けにして熔封したものを冷蔵保存し、毎回の分析時にはアンプル1本を使い切りとする方法を推奨する（原液の汚染や変質を防ぐため）。ただし、たとえアンプル内密封保存した場合でも1年以上の長期保存は避け、少なくとも半年に1回程度の間隔で新しく原液を作成し更新する事が好ましい。一方、TDN分析に対する標準物質については、外洋の中深層や沿岸水など、TDN中に占める硝酸態窒素の割合が高い試料が多いことを考慮すると、安定な硝酸塩化合物である硝酸カリウムの使用が適当である。これに関して重要なポイントは、必ず、DINの測定時に硝酸態窒素の分析に用いる標準溶液の原液（これに関してもグルコース溶液と同様に、ガラスアンプルに小分けにして保存することが好ましい）と同一のものを利用することである。実際のDOC/TDNの同時分析における検量線作成の際には、これらグルコースと硝酸カリウムの混合標準溶液を調整することとなる。外洋域における表層から中深層までの試料をまとめて測定する場合の検量線の具体例として、DOCに対しては0-100 μMの範囲において約20 μM間隔で6点、TDNは0-60 μMの範囲において約10 μM間隔で6点の検量線を作成すると、その範囲内でほぼ全ての試料の定量が可能である。一方、2000年以降、DOCとTDNの分析のための国際共通標準試料（CRMs: Consensus Reference Materials）の供給システムが（基本的な目的はDOCの分析に対してであり、近年になってTDNにも拡張）、米国のD. Hansell博士の指導の下NSFの資金補助を受けて確立しており、実費＋輸送料程度の負担で誰でも入手することができる（http://yyy.rsmas.miami.edu/groups/biogeochem/CRM.html）。大西洋の深層水（DSW: Deep Sea Water）と（超）純水（LCW: Low Carbon Water）の二種類のセットから成り、それぞれ酸添加した試料がガラスアンプル内に密封された形で提供され、測定技術の信頼できる複数の機関によって得られた公認濃度が付されている。外洋域のDOC関連の論文を国際誌に投稿する際には、これらCRMsに対する測定結果を示すよう求められる場合も多々あるので、是非入手し、毎回の分析毎に少なくとも1回は測定することが推奨される。

④ ブランクの吟味

高温燃焼酸化法は、試薬の使用が少なく操作が簡便で、試料量も少なくて済み、且つ高精度である等、海水中の DOC のルーチン的な測定にとって非常にメリットの多い方法である。その一方で、唯一の欠点として挙げられるのが、海水中の DOC 濃度レベルに対して無視できない大きさのブランクが常在することである。著者の経験によると、上述したカラムのコンディショニングを十分行ったとしても、DOC 濃度にして通常 4-6 μM のブランク値が存在する。これは、外洋海水試料中の DOC の一般的な濃度 35-90 μM に対して、5-20 %に相当する。また TDN については、外洋試料中の一般的な濃度範囲が 4-47 μM であるのに対し、通常その 0.5-20 %に当たる、0.3-0.8 μM 相当のブランク値が得られる（ただし、”(2) 装置”の項で解説したように、使用する CLS 検出器の種類によっては、検出感度が低いため、この濃度レベルの窒素のブランクは検出されない場合もある）。一般的には、分析結果から最終的な濃度を決定する場合、一律のブランク値を差し引くことになるので、一連の測定を通してブランク値が一定であることが、正確なデータを得るために極めて重要となる。従って、標準溶液の測定によって得られた検量線の切片の値のみからブランクを評価するやり方は好ましいとは言えず、試料を測定する際には、一定の間隔でブランク値の測定を挿入することが望まれる。一例として著者の研究室では、通常 5-6 試料の測定間隔において、ブランク値として超純水の測定、合わせて感度チェックのために、一定濃度の標準試料の測定を行う方法を採用している。そして、特にブランク値に有意な変動が認められなければ（DOC では±1 μM 以内、TDN では±0.1 μM 以内が好ましい）、得られたブランクの平均値を使って最終的な濃度計算を行っている。一方、測定を行っている間に、ブランク値の有意な変動やピーク形状の変化等の異常が繰り返し認められる場合は、試料の測定を一旦止め、燃焼カラムのコンディショニング等の処置を行うべきである。なお、ブランク値の測定に用いる超純水については、“(2) 装置”の項で解説した、紫外線照射分解の処理機能をもち、且つ TOC 値のモニターが装備されている装置から供給されるものを使うのが理想であるが、手元にない場合は、装置周辺で入手できる可能な限り純度の高い（超）純水を利用し、上述した CRMs の LCW 試料との比較を行い、有意差があればそれに基づき補正を加えブランク値として使用することもできる。（超）純水は大気に接していると容易に汚染されてしまうので、ブランク測定のためには、可能な限り新鮮なものを使用する必要がある。その一方で、ブランク値の安定性を正しく確認するためには、一連の分析を通じて全く同一の（超）純水を一定間隔で測定することが好ましい。そこで、あらかじめ、分析開始前にブランク測定のために採取した一定量の（超）純水を、ガラスアンプル（焼成済み）に分注し、6N 塩酸を添加後熔封したものを、ブランク測定毎に 1 本ずつ利用する方法が、信頼できるブランク値を得る上でも確実といえる。

4、湿式化学酸化法による DOP の測定

4-1 はじめに

冒頭で解説したように、現在最も広く利用されている海水中の DOP の測定方法は、濾過海水試料にペルオキソ二硫酸カリウム等の酸化剤を加えて加熱分解し、生成する無機態のリン、すなわちリン酸イオンを栄養塩分析と同様、比色分析（モリンブテンブルー法）により

測定するものである。DON の分析と状況は全く同じで、試料中に溶存無機態リン（DIP）が共存している場合、ここで得られる値は全溶存リン（TDP）であり、別途同一試料に対し、酸化分解を行わずに測定された DIP の値を差し引き、DOP を求めることになる。ただし、外洋域の中深層水試料を対象とする場合、その中の DOP は TDP の数%以下、濃度で 0.1 μM 以下と考えられており、TDP に対する一般的な分析精度（±0.02 μM 程度）に極めて近いものになる。従って、実際にはそのような試料中の DOP 濃度を、本法によって正確に測定することは極めて困難であることを、あらかじめ良く理解しておいた方が良い。冒頭で述べたように、湿式酸化法による DOP の測定には、一連の操作を基本的に手分析で行う方法と、栄養塩を測定するためのオートアナライザーに湿式分解システムを組み込み、オンライン自動測定する方法がある。後者については、基本的にはメーカーの提供するプロトコールに従って分析を進めることになるので、ここでは前者の手分析による方法について解析する。なお、栄養塩分析であるリン酸イオンの測定についてはここでは省略するので、“Vol.3 Chap.2: 栄養塩”の章を参照されたい。

4-2 測定手順

湿式化学酸化法には種々の方法があるが、海水試料に対して最も広く使われているのが、硫酸酸性-ペルオキソ二硫酸カリウム加熱分解法である。ここでは、Ridal and Moore (1999)、Yoshimura et al. (2014)で使われている手法を参考に、多少改良を加えた方法を紹介する。なお、DOP の測定は、高温燃焼酸化法を利用する DON の分析とは異なり、全量（TDP）と無機態（DIP）の検出方法が同一であるため、作業を同時並行で進めることができ、計画も立て易く便利である。また、リンを含む化合物の多くは不揮発性なので、試料に対する大気からの汚染のリスクも少なく、DOC や DON の分析と比べると、全体的に個々の操作に対するケアは軽減される。

① 凍結保存試料を解凍後よく振盪させた後に、DIP 測定用と TDP 測定用にそれぞれ分割する。DIP は栄養塩分析のプロトコールに従ってモリブテンブルー法によって測定する。ただし、DIP と TDP の測定の際の検量線作成に用いる標準溶液（原液）は、必ず同一のものを使う。なお、分析精度を担保するためにも以下 TDP の測定は少なくとも各試料に対して 3 連で行うことが望ましい。

② TDP 測定用の試料は、耐熱性ネジロガラス試験管（アルカリ洗剤洗浄＋塩酸洗浄済み）に分注し、酸化分解溶液を試料量に対して 8%の割合で添加する。酸化分解溶液は、（超）純水で調整した 0.225 M の硫酸溶液 100 mL に、ペルオキソ二硫酸カリウム（窒素・リン測定用、和光試薬）5 g を溶かして、毎回使用時に調整する。耐熱性試験管のキャップはオートクレーブ使用可能な材質を選び、内蓋はテフロンコーティングされたものを用いる。

③ 試料はキャップを締めて良く混合した後、オートクレーブで 125℃、2 時間加熱する。なお、オートクレーブは可能な限り、化学分析専用のものを使用する。特に、微生物培養用の培地などを滅菌するために利用されているオートクレーブを共用した場合、内部で無視できない量のリンに汚染されることがあるので要注意である。あらかじめ、ブランク実験を行い、オートクレーブ内での汚染がないか確認しておくことが望ましい。汚染が確認され、オートクレーブ内部を洗浄しても汚染が除去できない場合は、ネジロガラ

ス試験管の代わりにガラスアンプル内に封入する方法を採用すると良い。

④ 酸化分解処理によって海水中の塩化物イオンが酸化され多量の塩素ガスが発生する。これは、モリブテンブルー法による比色分析を妨害するため、オートクレーブ処理後のガラス試験管は開栓後、ウォーターバス内で湯浴し 2 時間ほど放置することにより塩素ガスを試料中から追い出す。なお、この操作はドラフト内で行う必要がある。

⑤ その後 DIP と同じ方法でモリブテンブルー法によるリン酸イオンの測定を行い、得られた値から DIP の値を差し引き、DOP 濃度を求める。

⑥ 検量線に用いる標準溶液（リン酸二水素カリウム溶液）については、基本的に、試料と同じく酸化分解溶液を添加し、オートクレーブ処理したものを用いる。標準溶液は、あらかじめ人工海水を作成し、それを用いて標準溶液の原液を希釈して調整する。なお、DOC や TDN で利用されているような CRMs の国際的な配布システムは、DOP（TDP）に関しては今のところ確立されていない。Yoshimura and Sharp (2010)によって、現在、栄養塩に対して確立されている国際標準試料が、この目的にも利用できないか検討がされたが、ロット間のバラツキが大きく適当ではないとの結論が得られている。全球レベルでの DOP の分布を明らかにする上でも、早急な体制の確立が望まれる。

引用文献

小川浩史(1993): 海水中の溶存有機炭素－測定方法の現状と問題点－, 資源と環境, 2, 13-32.

小川浩史(1996): 高温触媒酸化法による海水中の溶存有機炭素の測定, 月刊海洋, 半田暢彦教授退官記念号, 63-68.

小川浩史(2000): 地球上の炭素循環における海洋の溶存有機物の役割, ぶんせき, 305, 265-271.

小川浩史(2003): 海水中の溶存有機炭素の測定, ぶんせき, 340, 176-182.

小川浩史(2004): 海水中の有機物定量, 先端の分析法－理工学からナノ・バイオまで－, エヌ・ティー・エス

小川浩史(2007): 環境測定の実例－水環境－有機物, 実験化学講座第 5 版:20-2 環境化学, 309-319, 丸善

小川浩史(2010): 海洋調査分析－有機炭素, 窒素, 環境分析ガイドブック, 日本分析化学会 編, 559-563, 丸善

Ridal, J. J., and R. M. Moore (1999): A re-examination of the measurement of dissolved organic phosphorus in sweater. Mar. Chem., 29, 19-31.

Yoshimura, T., and J. Sharp (2010): Additional calibration of nutrients reference materials for dissolved organic carbon, nitrogen, and phosphorus. p. 91-100. In Comparability of nutrients in the world's ocean, edited by M. Aoyama, Mother Tank

Yoshimura, T. (2013): Appropriate bottles for storing sweater samples for dissolved organic phosphorus (DOP) analysis: A step toward the development of DOP reference materials. Limnol. Oceanogr.:Methods., 11, 239-246.

Yoshimura, T., J. Nishioka, H. Ogawa, K., Kuma, H. Saito, and A. Tsuda (2014): Dissolved organic phosphorus production and decomposition during open ocean diatoms in the subarctic Pacific. Mar. Chem., 165, 46-54.

This page left intentionally bank.

粒子態有機炭素(POC) 、粒子態窒素(PN) 、および粒子態リン(PP)

○芳村毅（電力中央研究所）

1、ねらいと適用範囲

本章は海水中の粒子態有機物(particulate organic matter, POM)に関して、粒子態有機炭素(particulate organic carbon, POC) 、粒子態窒素(particulate nitrogen, PN)、および粒子態リン(particulate phosphorus, PP)のサンプリング方法から分析方法までの概略を記述する。POM は植食動物や濾過摂食者にとってのエネルギー源であり、また沈降を通じて物質の鉛直輸送に関与するなど、海洋の食物網および物質循環において重要な役割を果たしており、POC、PN、PP は海洋生態系を理解するうえで不可欠な測定項目である。近年、全海洋の粒子態有機物の炭素・窒素・リンのデータセットが整備されるなど(Martiny et al., 2014)、測定データに対する需要は大きい。分析方法としては、広く利用されている、有機元素分析計を用いた燃焼法による POC および PN の同時分析と、比色計を用いた高温酸化・酸分解法もしくは過硫酸カリウム分解法による PP の測定方法を取り扱う。POC および PN に関する記述は JGOFS プロトコル(Knap et al., 1996)を参考にした。POC、PN、PP の分析方法は本章で紹介するもの以外にも数多く発表されており、同様の手法でも用いる試薬や反応時間、温度が異なることがある。本章に記載の引用文献を含め、関連する文献の内容を詳細に把握した上で、分析者の状況に応じた手法とその適切な利用方法を確立することが重要である。また、燃焼法による炭素および窒素分析は国内の一部分野において公定法への認証化が進められたことから応用技術や使途の進展が期待されており(村上・白井, 2015)、最新の関連情報にも注意を払う必要がある。

2、定義

海水中の POC、PN、PP は、海水試料をろ過することによってろ紙上に捕集された POM を構成する主に不揮発性成分の炭素、窒素、リンを指し、海水の単位体積もしくは単位重量当たりの元素量として表す。POM は植物プランクトン、動物プランクトン、バクテリア、その他これらを起源とするデトリタスなど多様な生物および非生物により構成される。河口、沿岸域では陸起源物質も含まれ、POM の構成物は時空間的に大きく異なる。

POC および PN は同一試料で同時に分析し、PP は別試料で分析する。炭素および窒素の分析はあらかじめ酸処理を施した試料を用いるため、炭素に関しては粒子態無機炭素(Particulate inorganic carbon, PIC)が除去されて POC を測定できるが、窒素に関しては粒子態無機窒素(particulate inorganic nitrogen, PIN)が除去されていないために粒子態有機炭素(particulate organic nitrogen, PON)ではなく PN として測定する。原理的には、酸処理していない試料を用いれば全粒子態炭素(total particulate carbon, TPC)を測定できるため、TPC と POC の差から PIC を求めることが可能である。リンの分析は試料を全分解して遊離したリンを測定することから、粒子態無機リン(particulate inorganic phosphorus, PIP)と粒子態有機リン(particulate organic phosphorus, POP)を区別しておらず、PP として測定する。

3、測定原理

©芳村毅 2015

POC および PN については、試料は通常 900 °C 以上の温度と酸素雰囲気下で燃焼され、試料容器としてスズカップが用いられる場合の試料自体の燃焼温度は 1800 °C 以上に達する。発生した燃焼ガスは燃焼管の充填剤（試薬層）を通って酸化触媒による酸化反応が進むとともにハロゲン化合物等が除去される。さらに還元管を通って窒素酸化物の還元と余分な酸素の除去が行われる。最終的に遊離した窒素ガスおよび二酸化炭素ガスはガスクロマトグラフィーもしくは成分ごとの吸着により分離された後、多くの場合は熱伝導度検出器により定量される。原理の詳細は日本分析化学会(2008)において実用的に説明されている。

PP については、試料は、500 °C で加熱した後に酸で加水分解されるか(高温酸化・酸分解法)、もしくは、オートクレーブを用いて過硫酸カリウム溶液内で高温高圧処理することにより酸化分解される(過硫酸カリウム分解法)。遊離したリン酸塩はモリブデンブルー法で比色法により定量される。比色分析の詳細は奥(2002)において実用的に説明されている。

4、装置

POC および PN の同時分析に使用できる有機元素分析装置は多くのメーカーで開発されている。試料の燃焼方法、燃焼ガスの分離方法、ガス中の測定成分の検出方法などに関して様々な分析装置が存在する。国内で入手できる主な分析装置は日本分析化学会(2008)において紹介されている。

PP 分析には、高温酸化・酸分解法ではホットプレート、電気炉、ウォーターバス等の加熱装置、および比色計を、過硫酸カリウム分解法ではオートクレーブおよび比色計を要する。比色計としては、分光光度計を用いて手分析するほかに、栄養塩オートアナライザーを用いて自動分析することも可能である。

5、試薬

試薬は特級以上のグレードを使用する。

POC および PN 分析には、無機炭素除去のための濃塩酸、検量線作成のための標準試料としてアセトアニリド(C_8H_9NO)を要する。アセトアニリドは炭素：窒素のモル比が 8 であり、海水中の懸濁物質の炭素：窒素と近いために、標準試料として適している。

PP 分析では、分解用試薬として、高温酸化・酸分解法では硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム七水和物、および濃塩酸を、過硫酸カリウム分解法では過硫酸カリウム（窒素・リン分析用）を要する。また、リン酸塩分析用試薬として、硫酸、七モリブデン酸六アンモニウム四水和物、L-アスコルビン酸、酒石酸アンチモニルカリウム、および検量線作成のための標準試料としてリン酸二水素カリウム(例えば、メルク社製スプラピュア)を要する。

6、サンプリング

ニスキン採水器による採水後、POC、PN、PP 用の海水試料を採取するまでの間に時間を要する場合、大型粒子の沈降により採水器内での懸濁物質の分布が不均一になる可能性がある。そのため、採水前に採水器内の海水を混合するか、採水器内の海水をすべて採取することが望ましい。必要に応じて、孔径 200 μm 程度のナイロンメッシュなどにより動物プランクトンを除去した海水を採取する。採水容器としては、海水試料の必要量に応じて清浄なポリビンやロンテナーなどを使用する。海水試料の最小必要量は深度あるいは POM 濃度により異

©芳村毅 2015

なり、分析精度を確保するために 1 µmol 以上の窒素がろ紙上に乗ることを指標にすれば、外洋表層では 0.5–1 L 程度、中深層では 10 L 以上が目安となる。

懸濁物質の捕集は結合剤を使用していないガラス繊維ろ紙(代表的なものとして、Whatman 社製 25 mm GF/F フィルター、孔径 0.7 µm)を用いる。POC および PN 試料には、ろ紙自体の炭素および窒素汚染を極力除去するために高温加熱済み(450 °C、5 時間)のろ紙を用いる。PP 試料には、ろ紙自体のリン汚染を極力除去するために高温加熱済ろ紙を酸洗浄して用いる。酸洗浄は、ファンネルにろ紙をセットした状態で 1 N 塩酸約 10 mL を注いで浸し、塩酸を吸引後、ミリ Q 水で塩酸を十分洗い流すことにより行う。PP のろ過が終了したら、ろ紙に保持された海水に含まれる溶存リンを除去するため、ろ紙を 0.17 M 硫酸ナトリウム 2 mL で二回洗浄する(Solórzano and Sharp, 1980)。得られた POC および PN もしくは PP 分析用のろ紙試料は高温加熱済み(550 °C、5 時間)のアルミホイルに包んで–20 °C 以下の冷凍庫で保存する。ろ紙試料をプラスチック容器で保存した場合、炭素の汚染が生じることが指摘されている(Sharp, 1974)。また、有機溶媒や生物試料が保存されている冷凍庫を用いると汚染の原因となる可能性がある。

なお、分析時にろ紙ブランクとして使用するために、海水試料の代わりにミリ Q 水を通過させ、その他すべて同じ工程で操作および保存したろ紙試料を必要数作成することが重要である。

7、分析手順

7-1、POC および PN

凍結保存したろ紙試料は分析前に乾燥と酸処理を行う。試料の乾燥は 60 °C 程度の乾燥器もしくは凍結乾燥器を用いる。次に PIC 除去のための酸処理として、ろ紙試料を収納したデシケーター等の密閉容器内に濃塩酸を適量注いだ容器を置くことで、密閉容器内を塩酸ガスで満たした状態にして 24 時間放置する。塩酸ガスを満たした密閉容器はドラフト内で管理する。塩酸処理後、試料に塩酸が残っていると、スズ箔の劣化や元素分析値への悪影響が発生するとともに、分析計の金属部品を腐食するため、顆粒水酸化ナトリウム等とともに真空デシケーターに保管して塩酸の除去と乾燥を行う。デシケーターの減圧に真空ポンプを用いるとポンプ内部が腐食するため、水流アスピレーターを利用する。ろ紙試料の乾燥はアルミホイルに挟んだ状態でも可能であるが、塩酸処理はアルミホイルを溶かすため、塩酸耐性のある容器にろ紙を収納する必要がある。収納容器としてプラスチック製ペトリ皿は便利であるが、炭素の汚染が生じることが指摘されているため(Sharp, 1974)、ガラス製のものを利用するのが望ましい。

ろ紙試料の炭素および窒素の同時分析は基本的に分析装置のマニュアルに従って実施する。燃焼管および還元管に試薬を充填する前に、試薬の粒度を一定にして燃焼ガスの流路の偏りを防ぐためにふるいを用いて試薬の微粉末を取り除く。加熱処理が可能な試薬はあらかじめ電気炉などで燃焼炉と同等の温度で加熱することにより、ブランク値の安定化が早まることが期待できる。燃焼炉が横型なのか縦型なのかや配管内圧の違いにより、適切な試薬の充填方法は異なるため、マニュアルにより使用する分析装置の特性をあらかじめ把握しておく。分析装置は試料を測定する前日から運転を開始してベースラインを安定化させることが

©芳村毅 2015

望ましい。特に新しい燃焼管を使用する場合は、試料分析前に検量線の最大濃度程度の標準試料を数回測定して(捨て焼き)充填試薬と測定成分の吸着平衡状態をつくるとともに、スズカップ等をブランク試料として測定して装置の安定を確認する。毎回の分析において 5 点程度の検量線と 3 個程度のろ紙ブランクを測定する。試料測定においては、5–10 試料毎にブランクおよび標準試料を測定し、ベースラインと検出感度の変化の有無を確認する。日本分析化学会(2008)は分析装置の準備から測定、保守までを詳細に記述しており参考になる。

7-2、PP

最初に、Solórzano and Sharp (1980)の高温酸化・酸分解法に従った操作の一例を示す。スクリューキャップ付ガラスビンにろ紙試料を収納する。最終的にリンの高い収量を確保するためにはマグネシウムの添加が不可欠であるため、0.017 M 硫酸マグネシウム溶液 2 mL に浸した後、キャップを外した状態でホットプレート上で突沸しないように蒸発乾固させる。次に、これを電気炉により 500 °C で 2 時間加熱する。冷却した後、0.2 M 塩酸 5 mL を加え、キャップを密閉した状態でウォーターバス等により 80 °C で 30 分間加熱する。溶液を孔径 0.22 µm のシリンジフィルターでろ過する。ろ液 4 mL をメスフラスコで 50 mL にメスアップした後、 リン酸塩濃度を比色定量する。比色定量に際しては、試料の酸濃度がモリブデンブルーの発色を阻害することがないことをあらかじめ確認しておくことが重要である。酸濃度が高い場合は、水酸化ナトリウム溶液等で中和する選択肢があるが、試料がアルカリ性に達すると沈殿が生じてリンが吸着除去される可能性があるので、細心の注意を払う必要がある。

次に、過硫酸カリウム分解法では、密閉できるガラス容器にろ紙試料を収納し、3 % (w/v) 過硫酸カリウム溶液 20 mL を加えた後、キャップを閉めた状態でオートクレーブにより 120 °C で 30 分間の高温高圧処理を行う(Suzumura, 2008)。この溶液を冷却後、シリンジフィルターでろ過する。高濃度の過硫酸カリウムを使用した場合はモリブデンブルーの発色を阻害するため、過硫酸カリウム濃度が 2 %以下になるように希釈した後、リン酸塩濃度を比色定量する。これまで広く Parsons et al. (1984)に代表される過硫酸カリウム分解法が用いられてきたが、高温酸化・酸分解法よりも PP 濃度が過小評価される可能性が指摘されていた。しかし、Suzumura (2008)は過硫酸カリウム濃度を増加させることにより、オートクレーブによる 120℃、30 分間の処理で適切に PP を分解でき、高温酸化・酸分解法よりも操作が単純で、かつ短時間で分析できることを示している。

どちらの分解法においても、遊離したリン酸塩は Parsons et al. (1984) (1 液法)や Hansen and Koroleff (1999) (2 液法)に示されているようにモリブデンブルー法により比色定量する。分解法と分析法の組合せにより、モリブデンブルーの発色が阻害される場合があるため、事前の検討が不可欠である。また、手分析と自動分析の間でも発色に差が生じる可能性があるので、標準試料を用いて試料と同じマトリクスで同様の操作を行って検量線を作成しなければならない。

8、誤差要因

POC、PN、および PP は試料量が少ないサンプルを用いて高精度に分析する必要があるため、誤差要因を極力削減する必要がある。POC および PN 分析の試料容器に用いるスズカッ

©芳村毅 2015

プ等はエタノールおよびアセトンで洗浄することで、ブランクの絶対値とばらつきを低減できる。また、試料をスズカップ等の試料容器に収納する際に空気が混入すると、空気中の窒素が試料の窒素として検出され、空気 1 μL がおよそ 1 μg の窒素に相当する。海水試料ろ過時にろ紙自体に保持されるおよそ 0.1 mL の海水中に溶存する無機および有機物の炭素および窒素が検出されたとしても試料の測定値に影響する範囲にはないが(Sharp, 1974)、ろ紙を通過した海水の溶存物質の一部がろ紙に吸着する分の影響に関しては十分に評価されていない。^{14}C 法による基礎生産測定において、生産された溶存態有機炭素(DOC)の相当量がガラス繊維ろ紙に吸着することが報告されている(Karl et al., 1998; Morán et al, 1999)。また、ニスキン採水での数リットルろ過試料の POC 分析値が現場ろ過器での数百リットルろ過試料の POC 分析値よりも 2−4 倍程度高いのはろ紙への DOC の吸着が大きな要因であるとの報告がある(例えば、Moran et al., 1999)。対応策の一例として、Wang et al. (2011)は POC 分析値のフィルターブランク補正として 2 μmol を差し引いている。ろ紙への溶存物質の吸着は窒素およびリンに関しても分析値を上昇させる要因となっている可能性があるが、補正の必要性の有無は明らかとなっていない。

また、同一分析者による測定値の品質を管理するとともに、異なる分析者による測定値の間の比較可能性を確立するためには、標準物質(reference material, RM)の利用が推奨される。例えば、Hawaii Ocean Time-series プログラムでは、POC および PN 分析では自家製のプランクトン試料を、PP 分析では National Institute of Standards and Technology (NIST)が配布している「りんごの葉(apple leaves NIST 1515)」を利用してデータの品質を管理している(http://hahana.soest.hawaii.edu/hot/methods/results.html)。日本国内では国立環境研究所が環境 RM を配布している(http://www.nies.go.jp/labo/crm/index.html)。例えば「NIES CRM No.29 ホテイアオイ」はリンに関して認証値が、炭素および窒素に関して参考値が与えられており、POC、PN、および PP 分析の RM として利用可能であると考える。より良い方法に基づいた多くの高精度データを蓄積していく必要がある。

引用文献

Hansen, H. P., and F. Koroleff, (1999): Determination of nutrients, p. 159–228. In Methods of Seawater Analysis, Third Edition, edited by K. Grasshoff K, K. Kremling, and M. Ehrhardt, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany.

Karl, D. M., D. V. Hebel, K. Björkman, and R. M. Letelier (1998): The role of dissolved organic matter release in the productivity of the oligotrophic North Pacific Ocean. Limnology and Oceanography, 43, 1270–1286.

Knap, A., A. Michaels, A. Close, H. Ducklow, and A. Dickson (1996): Protocols for the Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS) Core Measurements. JGOFS Report Nr. 19, vi+170 pp. Reprint of the IOC Manuals and Guides No. 29, UNESCO 1994.

Martiny, A.C., J.A., Vrugt, and M. W. Lomas (2014): Concentrations and ratios of particulate organic carbon, nitrogen, and phosphorus in the global ocean. Scientific Data, 1, 140048, doi:10.1038/sdata.2014.48

Moran, S. B., M. A. Charette, S. M. Pike, and C. A. Wicklund (1999): Differences in seawater particulate organic carbon concentration in samples collected using small- and large-volume methods: the importance of DOC adsorption to the filter blank. Marine Chemistry, 67, 33–42.

©芳村毅 2015

Morán, X. A., J. M. Gasol, L. Arin, and M. Estrada (1999): A comparison between glass fiber and membrane filters for the estimation of phytoplankton POC and DOC production. Marine Ecology Progress Series, 187, 31–41.

村上・白井(2015): 燃焼法による有機元素分析. ぶんせき, 2015, 108–114.

日本分析化学会有機微量分析研究懇談会(2008): 役に立つ有機微量元素分析. みみずく舎,東京, 195 pp.

奥(2002): 吸光光度法ノウハウ　ケイ酸・リン酸・硝酸塩の定量分析. 技報堂出版, 東京, 137 pp.

Parsons, T. R., Y. Maita, and C. M. Lalli (1984): A Manual of Chemical & Biological Methods for Seawater Analysis. Pergamon Press, Oxford, 173 pp.

Sharp, J. H. (1974): Improved analysis for “particulate” organic carbon and nitrogen from seawater. Limnology and Oceanography, 19, 984–989.

Solórzano, L., and J. H. Sharp (1980): Determination of total dissolved phosphorus and particulate phosphorus in natural waters. Limnology and Oceanography, 25, 754–758.

Suzumura, M. (2008): Persulfate chemical wet oxidation method for the determination of particulate phosphorus in comparison with a high-temperature dry combustion method. Limnology and Oceanography: Methods, 6, 619–629.

Wang, G., W. Zhou, W. Cao, J. Yin, Y. Yang, Z. Sun, Y. Zhang, and J. Zhao (2011): Variation of particulate organic carbon and its relationship with bio-optical properties during a phytoplankton bloom in the Pearl River estuary. Marine Pollution Bulletin, 62, 1939–1947.

©芳村毅 2015

生物ケイ酸

○橋濱史典（東京海洋大学）

1、はじめに

生物ケイ酸 (Biogenic silica、以後 BSi と略す) とは、珪藻、珪質鞭毛藻、放散虫、海綿動物などの殻や骨格に含まれる非晶質のケイ酸を指す (鎌谷, 2000; 鎌谷・武田, 2007)。これらの生物の内、浮遊珪藻は海洋の一次生産の約 4 割を占める重要な生産者である (Nelson et al., 1995)。珪藻による溶存ケイ酸 (Dissolved silicic acid、以後 DSi と略す) の取り込み、珪藻殻の溶解、遺骸の沈降、堆積は、海洋における主要なケイ素循環であり、これらのプロセスを理解する上で BSi の情報は有用となる。

BSi の定量には、アルカリ抽出法、X 線回折法、赤外分光法などがあるが、浮遊粒状物の BSi 分析の中で最も簡便で一般的に広く用いられている手法はアルカリ抽出法である (DeMaster, 1991)。この手法では、海水をろ過し、フィルター上に集めた粒状物をアルカリ条件下で加熱抽出した後、酸で中和した溶液中の DSi 濃度を吸光光度分析する。ここでは、アルカリ抽出法の中でも抽出効率が高く、短時間で試料処理が可能な NaOH 処理法 (Paasche, 1973; Krausse et al., 1983) について紹介する。処理条件の記載については外洋域の浮遊粒状物試料に広く適用されている Brzezinski and Nelson (1989) の方法を参考にしている。また、ここで紹介する手法は、鉱物粒子を多く含む沿岸域の浮遊粒状物試料や堆積物中の BSi 分析には適さないことを注記しておく。

2、採水

ニスキン採水器やバンドン採水器など、アルカリ洗剤 (Merck Extran など) および希塩酸 (Wako 試薬特級など) で良く洗浄された採水器を用いて海水試料を採取する。採水器の蓋が閉まってから配水までの間に採水器内で粒子が沈降するため、できるだけ早く試料採取する。試料採取についてはガラス製ではなくプラスチック製のボトルに採取するようにし、採水口から直接採取するか、あるいはビニール製のチューブを採水口に取り付けて採取する。この時、シリコン製のチューブで採取すると粒状ケイ素が混入してしまう可能性があるため、シリコン製チューブの使用は避ける。試水採取量、即ち≒ろ過量は、極域、亜寒帯域、赤道湧昇域などの富栄養海域の表層では数十 mL から数 L、亜熱帯域、赤道暖水域などの貧栄養海域表層や粒子の少ない中深層では数 L から数十 L が目安である。実際には、吸光光度分析の検出限界とこれまでに報告されている各海域における BSi 濃度を参考にして決定されたい (後述)。

3、ろ過

採取した試水は直ちに、プラスチック製メスシリンダーや容量のわかっているプラスチック製容器 (採水時に使用する容器でも良い) で正確に測り取り、全量をろ過する。ろ過器具は全てプラスチック製のものを使用する。フィルターを挟む部分にシリコン製のパッキンが使用されている場合には、テフロン製のパッキンなどケイ素の汚染のないものにする。使用す

るフィルターはポリカーボネート製フィルターが適しており、Whatman のヌクレポアフィルターがよく使われている。グラスファイバーフィルターは粒状物のろ過にしばしば用いられるが、ケイ素の汚染があるため BSi のろ過には適さない。フィルター直径は 47 mm のものか、25 mm のものが一般的である。フィルター孔径は、0.4–0.8 μm が一般的で、この孔径であればほとんどの珪藻は捕集される。フィルターはろ過前に純水で洗浄してから使用する。ろ過は減圧ポンプをろ過器に接続して行い、150–200 mmHg 以下の圧力で行う。全量ろ過し終えたら、ろ過器のファンネル内側に吸着している粒状物およびフィルターに吸着している DSi を洗い流すために、低 DSi 濃度のろ過海水を洗瓶で数十 mL かける。ろ過海水は貧栄養海域で採取した海水を孔径 0.2 μm のポリカーボネート製フィルターでろ過して予め作成しておく。ろ過後のフィルターはろ過面を内側にしてピンセットで折りたたみ、蓋付きポリプロピレン製遠沈管 (例えば、28 mL 容 Nalgene 社製オークリッジ遠沈管) に入れる。この遠沈管は抽出処理の際に沸騰水中で加熱するため (後述)、熱に強く密閉性の高いものが良い。

4、抽出処理

ろ過後のフィルターは、現場に乾燥器がある場合は、60 ºC で乾燥させる。直ちに乾燥できない場合は、–20 ºC で冷凍保管し、陸上研究室に持ち帰って乾燥させる。乾燥後のフィルターは、NaOH で抽出処理する。まず、フィルターの入ったポリプロピレン製遠沈管に 0.2 M NaOH を 10 mL 加える。この際、遠沈管のねじ口部分にテフロンシールテープを巻いておくと、より密閉性が確保できる。遠沈管の蓋を締め、フィルターが NaOH 溶液にしっかり浸かっていることを確認してから、沸騰水の入った恒温槽の中で 10–15 分間、95 ºC 以上を保ちながら加熱抽出する。Brzezinski and Nelson (1989) では、Paasche (1973) と Krausse et al. (1983) に従って 10–15 分の加熱時間を採用しているが、外洋域でも海域によって加熱時間を変える場合がある (バミューダ沖 120 分: Brzezinski and Nelson, 1995; 南大洋 45 分: Brzezinski et al., 1992)。加熱後、試料は常温になるまで静置した後、蓋を開け、0.2 M HCl を 10 mL 加えて中和する。抽出に用いた 0.2 M NaOH は Merck 容量分析用、中和に用いた 0.2 M HCl は Wako 容量分析用がケイ素の混入が少なく後の吸光光度分析に適している (橋濱, 未発表)。ここでは、0.2 M NaOH と 0.2 M HCl をそれぞれ 10 mL 使用したが、遠沈管の容量や試料の BSi 濃度に応じて使用量は適宜変更可能である。中和した試料は、フィルターを遠沈管底部に押し込んだ後、遠心分離やろ過などにより粒状物の残渣を除いて吸光光度分析に供する。

5、吸光光度分析

抽出、中和処理した試料中では、BSi は溶解し、DSi となっている。この DSi について、モリブデンブルー法によって吸光光度分析する (Vol. 3, Chap. 2 を参照)。

分析の際のブランクおよびスタンダードのマトリックスには、抽出および中和に用いた 0.2 M NaOH と 0.2 M HCl の等量混合溶液を用いる。Merck 容量分析用 0.2 M NaOH と Wako 容量分析用 0.2 M HCl の混合溶液では、純水をブランクとした場合に DSi で 1.5 μM 相当の吸光度の上昇がみられた (橋濱, 未発表)。ポリカーボネート製フィルターには粒状ケイ素の混入がないため、フィルター由来の吸光度を補正する必要はない (Krausse et al., 1983)。しかし、他のフィルターを用いる場合には、試水をろ過していないフィルターについて抽出、中和処理した後、吸光光度分析してフィルター由来の吸光度を確認しておき、その吸光度を試料の

吸光度から差し引く必要がある。

6、濃度計算

吸光光度分析によって得られた DSi 濃度を用いて、以下の式により BSi 濃度を算出する。

BSi (μM) = DSi (μM) * 0.02 (L) / FV (L)

式中の FV はろ過量 (Filtered Volume) を指す。DSi 濃度に乗じた 0.02 は、抽出と中和に用いた 0.2 M NaOH と 0.2 M HCl の総量である。

ここで重要なのは、DSi が十分に検出されるだけのろ過量が確保されているかである。仮に DSi の吸光光度分析の検出限界が 0.1 μM (Strickland and Parsons, 1972) で、現場の BSi 濃度が文献値により 0.01 μM と予想されたとすると、

0.01 (μM BSi) = 0.1 (μM DSi) * 0.02 (L) / FV (L)
FV (L) = 0.2

となり、200 mL 以上のろ過量でなければ、BSi は検出されないことになってしまう。従って、採水前に DSi 分析の検出限界と現場海域におけるおおよその BSi 濃度を把握しておき、検出するのに十分な試水採取量≒ろ過量を確保することが必須となる。参考までに、一般的な現場海域表層の BSi 濃度は、亜熱帯域で 0.01–0.6 μM (Brzezinski and Nelson, 1995)、赤道域で 0.01–0.2 μM (Blain et al., 1997)、極域で<0.5–15 μM (Brzezinski et al., 2001) 程度である。

また、より正確な BSi の定量のためには分析精度も重要となる。アルカリ抽出法の精度は、主に誤差の生じやすい抽出過程と吸光光度分析の精度に依存していると考えられる。本法と同様に 0.2 M NaOH で 10–15 分間抽出してモリブデンブルー法で測定している Krausse et al. (1983) の手法では、平均 BSi 濃度が 81–128 μM の培養珪藻試料で概ね変動係数 5%以下と報告されている。

7、最後に

BSi のアルカリ抽出法は簡便であり、一般的に広く用いられているが、アルカリ溶液を用いた化学的抽出であるため、抽出時間やアルカリ溶液の種類や濃度に依存して BSi に加えて鉱物ケイ酸 (Lithogenic silica、以後 LSi と略す) の一部が抽出されるデメリットがある (Krausse et al., 1983)。Brzezinski and Nelson (1989) では、鉱物と培養珪藻の混合物を試料として用いた実験から、BSi は 98%以上抽出されたのに対し、LSi の抽出は 1%以下であったと報告している。一方で、沿岸域のような全粒状ケイ素に占める LSi の割合が高くなる海域では BSi 定量における LSi の妨害は顕著になるため、注意が必要である (Ragueneau and Tréguer, 1994)。LSi の妨害を除く補正法については常法の確立が待たれるところだが、これまで、BSi と LSi の抽出速度の違いに着目した補正法や抽出試料中のアルミニウム濃度から LSi 濃度を推定する補正法など、幾つか提案されている (DeMaster, 1991; 鎌谷, 2000; Ragueneau et al., 2005)。

引用文献

Blain, S., A. Leynaert, P. Tréguer, M.-J. Chrétiennot-Dinet, and M. Rodier (1997): Biomass, growth rates and limitation of Equatorial Pacific diatoms. Deep-Sea Res. I, 44, 1255–1275.

Brzezinski, M. A., and D. M. Nelson (1989): Seasonal changes in the silicon cycling within a Gulf Stream warm-core ring. Deep-Sea Res., 36, 1009–1030.

Brzezinski, M. A., and D. M. Nelson (1995): The annual silica cycle in the Sargasso Sea near Bermuda. Deep-Sea Res. I, 42, 1212–1237.

Brzezinski, M. A., D. J. DeMaster, A. Kamatani, D. M. Nelson, P. Tréguer, and J. Van Bennekom (1992): Protocol for determination of biogenic and lithogenic silica in particulate matter. SO-JGOFS core parameter, Int. Rep., 4 pp.

Brzezinski, M. A., D. M. Nelson, V. M. Franck, and D. E. Sigmon (2001): Silicon dynamics within an intense open-ocean diatom bloom in the Pacific sector of the Southern Ocean. Deep-Sea Res. II, 48, 3997–4018.

DeMaster, D. J. (1991): Measuring biogenic silica in marine sediments and suspended matter, p. 363–368. In Marine Particles: Analysis and Characterization, edited by D. C. Hurd and E. W. Spenser, American Geophysical Union.

鎌谷明善 (2000): 生物ケイ酸の測定法ー現状と問題点ー. 海の研究, 9, 143–159.

鎌谷明善・武田重信 (2007): 生物ケイ酸の溶解度と溶解速度について. 海の研究, 16, 471–512.

Krausse, G. L., C. L. Schelske, and C. O. Davis (1983): Comparison of three wet-alkaline methods of digestion of biogenic silica in water. Freshwater Biol., 13, 73–81.

Nelson, D. M., P. Tréguer, M. A. Brzezinski, A. Leynaert, and B. Quéguiner (1995): Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: Revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. Global Biogeochem. Cycles, 9, 359–372.

Paasche, E. (1973): Silicon and the ecology of marine plankton diatoms. I. *Thalassiosira pseudonana* (*Cyclotella nana*) grown in a chemostat with silicate as limiting nutrient. Mar. Biol., 19, 117–126.

Ragueneau, O., and P. Tréguer (1994): Determination of biogenic silica in coastal waters: applicability and limits of the alkaline digestion method. Mar. Chem., 45, 43–51.

Ragueneau, O., S. Nicolas, Y. Del Amo, J. Cotton, B. Tardiveau, and A. Leynaert (2005): A new method for the measurement of biogenic silica in suspended matter of coastal waters: using Si:Al ratios to correct for the mineral interference. Continental Shelf Res., 25, 697–710.

Strickland, J. D. H, and T. R. Parsons (1972): A Practical Handbook of Seawater Analysis, 2nd edn. Bull. Fish. Res. Board Can., Ottawa, 310 pp.

粒子態有機物の炭素・窒素安定同位体比

○梅澤　有（長崎大学大学院 水産・環境科学総合研究科）

1、はじめに

海洋の粒子態有機物（POM: Particulate Organic Matter）は、ろ過食動物から魚類に至るまでの多様な生物の餌資源として重要なだけでなく、貧栄養な外洋表層海域では分解によって生じる溶存態有機物や栄養塩のリザーバーとしての機能を持つほか、地球表層の循環から隔離される海洋深層への輸送量の評価は地球上の炭素・窒素循環を考える上でも重要である。

POM の炭素・窒素安定同位体比（$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$）は、懸濁物の生成に寄与する無機態炭素・窒素（DIC: Dissolved Inorganic Carbon・DIN: Dissolved Inorganic Nitrogen）や混合する有機物の起源の値を反映している他、その懸濁物が経験したイベント（例：同位体分別を伴った新規取り込みや、続成作用など）の大きさによって変動してくる。POM 自体が、植物プランクトンや動物プランクトン、およびそれらの遺骸などの集合体として存在するため、$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$ 値の解釈には注意が必要であるが、そのようなデメリットを差し引いても、$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$ 値の特性をよく理解し、他のパラメータと合わせて解釈することで、海洋の食物連鎖や、物質循環（元素の起源や経路）を解明して行く上で、多くの情報を我々に与えてくれるツールとなっている（表 3-1, 2）。POM 濃度は、時空間的に均一ではなく、現場や実験室での POM の$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$ 値分析用試料の作成は時間を要する作業となるが、近年は、安定同位体比質量分析計を備える大学や研究機関が増えていることに加え、POM 試料の$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$ 分析の依頼分析サービスを 2000 円～5000 円程度のコストで利用できるようになっており、今後も、海洋調査において欠かせないパラメータの一つであることには変わりない。そこで、本章では、POM の$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$ 値分析用試料の取得や、前処理、分析に関わる基本事項ついて概説する。なお、試料の処理・分析方法については、統一されているものではないため、既往の文献も参考にしていただきたい（Teece and Fogel, 2004; 宮島, 2008; Ogawa et al., 2010; 小川ら, 2013）。

POM の$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$ 値の分析は、通例、元素分析計接続型の安定同位体比質量分析計で分析されており、汎用されている最小孔径のガラス繊維ろ紙（GF/F: Whatman）の公称孔径サイズ（0.7～0.8 μm）以上の粒径サイズを持つ有機物を POM として定義して扱うことが多い。ただし、熱帯・亜熱帯海域の表層のように、0.7 μm 以下のピコ植物プランクトンも多い海域では、より小さい孔径のガラス繊維ろ紙（例：GF-75: Advantec, 公称孔径サイズ; 0.3 μm など）を利用して POM の$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$ 値を議論する価値もあり、フィールド条件や目的に応じて適切なろ紙を選択していく必要がある。

©梅澤有 2015

表 3–1. 粒子状有機物の$\delta^{13}C$値の変動を起こす要因と、付随して生じる可能性が高い現象
（※値の増加を引き起こす要因の逆の現象は、値の減少を引き起こす要因となるが省略している）

$\delta^{13}C$値の相対的な増加を引き起こす要因	付随して生じる可能性が高い現象
・光合成速度（DIC取り込み量）の増加	1) 日射量や水温の上昇、栄養塩供給量の増加 2) 光合成色素（クロロフィル等）量の増加 3) $\delta^{15}N$値の増加
$\delta^{13}C$値の相対的な減少を引き起こす要因	**付随して生じる可能性が高い現象**
・低い$\delta^{13}C$値を持つ淡水由来のDICの寄与	1) 塩分の低下
・陸上植物や淡水性植物プランクトンの寄与	1) C/N比の上昇、塩分の低下 （高等植物は高いC/N比を持つ） 2) リグニン等の炭素化合物含量の増加

表3–2. 粒子状有機物の$\delta^{15}N$値の変動を起こす要因と、付随して生じる可能性が高い現象
（※値の増加を引き起こす要因の逆の現象は、値の減少を引き起こす要因となるが省略している）

$\delta^{15}N$値の相対的な増加を引き起こす要因	付随して生じる可能性が高い現象
・高い$\delta^{15}N$値の陸水（屎尿排水）由来のDINの寄与	1) 塩分の低下、陸域への近接
・脱窒反応の寄与	1) 溶存酸素量の低下 2) 脱窒細菌の増加（遺伝子解析等） 3) 硝酸の$\delta^{18}O$値の増加
・光合成速度（DIN取り込み量）の増加	1) 日射量や水温の上昇 2) 光合成色素（クロロフィル等）量の増加 3) $\delta^{13}C$値の増加 4) DIN濃度の減少 （$\delta^{15}N$値とDIN濃度の自然対数値が逆相関をとる）
・湧昇流由来の底層からのDINの寄与 （外洋域で窒素固定等の寄与と対比される場合）	1) 水温の低下、塩分の増加 (海水密度の上昇) 2) 鉛直混合の促進 (成層強度の低下)
・栄養段階の高い従属栄養生物由来物質の増加	1) 従属栄養生物の増加（顕微鏡観察） （懸濁物のアミノ酸栄養段階の増加） 2) Chl色素量／有機物量の低下 3) 水深の増加（分解の進行）
$\delta^{15}N$値の相対的な減少を引き起こす要因	**付随して生じる可能性が高い現象**
・大気降下物（降雨）由来の硝酸の寄与	1) 海水中の硝酸の$\delta^{18}O$値の増加 2) 塩分の低下 3) 栄養塩のDIN/P比の増加
・窒素固定の寄与の増加	1) 窒素固定生物の増加（顕微鏡観察や色素・遺伝子解 2) Phycoerythrin等の光合成色素の増加
・再生栄養塩の寄与の増加 （外洋域で底層由来のDINの寄与と対比される場合）	1) 小型の植物プランクトンの増加 2) 硝化細菌の活性増加（遺伝子解析） 3) 成層の発達

©梅澤有 2015

2、試料の採取

有機物の$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$ 値の分析では、試料測定値へのブランク（ガラス繊維ろ紙やスズ箔への有機物の付着、大気窒素の混入等）の影響を小さくし、分析値の偏差を小さくするために、一般的に窒素量として 60－100 μg 程度を含む有機物を試料として用いることが推奨されている（有機物の C/N 比は 1 より大きいため、窒素量が十分であれば、炭素量も十分である）。一方で、POM を載せている不燃性のガラス繊維ろ紙（フィルター）は、燃焼管内に燃えカスとして蓄積し、有機物の完全燃焼や、ガスの通過を妨害する要因となり、$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$ 値を大きく変化させる可能性があるため、フィルター量を最小限にすることや、少ない有機物量でも安定して測定できるようにする（4 章参照）ことが望まれる。そのため、フィルターの量に対する相対的な有機物量を増やすために、現場では、海水中の有機物量に合わせたろ過量（例：サンゴ礁海域や外洋域の表層や深層では 10 L 程度、クロロフィル極大層では 2〜10 L 程度、沿岸の赤潮発生域では数 10－数 100 mL 程度; Ogawa and Ogura, 1997; Dore et al., 2002）を確保することが望まれる。ただし、過度にろ過量を増やして有機物量を増やしすぎることは、ろ過時間を費やすだけでなく、フィルターの公称孔径以下の微小粒子も捕捉することとなり、収集する有機物のサイズに不均衡が生じるデメリットがあるため注意が必要である（植松ら，1978）。

特定層の海水試料を採水したニスキン採水器などの採水口には、大型の動物プランクトンや植物片などを除去するために、200〜300 μm のメッシュサイズのナイロンフィルターを先端につけたチューブをとりつけて（表層のバケツ採水の場合は、漏斗にフィルターをとりつける）、ボトルへの採水と同時に事前ろ過を行う。その後、あらかじめマッフル炉で焼成（450℃で 3 時間）し有機物を除去したガラス繊維ろ紙をフィルターフォルダーにとりつけ、ファンネル部にろ過海水を注ぎ込み、減圧ろ過を行う。この際、システム内部に圧力ゲージを取りつけて 20－25 kPa（150-200 mmHg）程度の圧力でろ過を行い、ろ紙の粒径以上の粒子が通過しないようにする。また、大容量の試料水をろ過する場合にはサイフォンシステムを利用して、試料水が自動的にろ過器具に吸引される工夫を行うことが通例だが、試料ボトルを定期的に振って POM が均一になるようにする必要がある。ろ過終了直前に、ろ過海水でファンネルの内壁を洗い落とし、最後に、数 mL の超純水でフィルター全体を洗ってフィルターにしみ込んだ塩分を洗い流す（浸透圧差による植物プランクトン細胞の破砕の可能性を最小限にするために、洗浄には炭酸アンモニウム水溶液が用いられることも多いが（植松ら，1978）、栄養塩分析用試料へのコンタミの可能性も考慮して適宜、選択する）。陰圧状態のままフィルターフォルダーからフィルターをピンセットで取りだし、焼成済みのアルミホイル、もしくは、シャーレに収納し、-20℃で冷凍保存する。ろ過海水量は、POM 濃度（mg-C,N/L）を算出するために必要となるため、ノートに記載しておく。また、表層海水試料などでは、夜光虫（*Noctiluca scintillans*）などがフィルター上に載っているのが肉眼でも確認出来る場合もある。POM の$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$ 値に影響を与える要素については、些細なことでもメモを残すように気をつける。

また、POM の$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$ 値の変動を引き起こす要因は複数存在することから、$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$ 値が示す現象について適切な解釈を行っていくためには、調査研究の狙いに応じて、水温や塩分、クロロフィル蛍光、溶存酸素等の基本パラメータだけでなく、各種栄養塩濃度や、優

©梅澤有 2015

占する植物プランクトンや微生物についてのデータも同時に集めていくことが必要とされる（表 3-1, 2 参照）。

3、試料の前処理

冷凍保存されていたフィルター試料は、そのまま真空凍結乾燥機もしくは温熱乾燥機（60℃程度）で乾燥させた後、清浄なガラスシャーレに移し、20－40mL の濃塩酸を入れたビーカーと共に密閉容器内に 1 日程度封入して、POM 試料に含まれる無機炭酸塩の除去を行う（酸処理）。その後、フィルター試料をガラスシャーレごと真空デシケーター内に並べ、金属部品のない真空ポンプ（もしくは水流アスピレター）を用いて数日～1 週間減圧して酸の除去を行う（この時、酸を中和する水酸化ナトリウム顆粒を入れたガラスシャーレを、補助的にデシケーター内に配置してもよい）。最後に、ホットプレート、もしくは温熱乾燥器で 1 日乾燥させた後、シリカゲル等の乾燥剤と共に保管する。

ガラス繊維ろ紙の分量を減らす目的で、ろ紙の縁辺部の POM 試料が載っていない部分をエタノールで洗浄したピンセットとハサミを用いて切り除く。同じ目的で、ろ紙裏側の POM 試料が載っていない面を全体にわたって薄く剥がし取り、ガラス繊維ろ紙量に対する相対的な有機物量を増やす試みも行われることがある。この方法は、一度に分析できる試料数を増やすことができるメリットがあるものの、炭素・窒素量を過小評価するだけでなく、$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$ 値が実際の値よりズレる可能性もあるため、勧められない。フィルター試料は、スズ箔や銀箔に包んでペレット状にするが、スズ箔等には、特に炭素を中心とした有機物の付着が有るため、付着量が多い場合には、清浄な有機溶媒（メタノールやアセトンなど）で漬け置き洗いを行うことで有機物量を若干減少できる。この時、畳み皺のないディスク状のスズ箔や小型のスズ箔を使用したり、また、融点の高い銀箔の場合は 400－450℃程度で加熱することで有機物量を減少させることができる（Ogawa et al., 2010）。フィルター上の有機物量に応じて、フィルターを分割して測定する場合は、事前に試料が均一に載っていることを確認後、全体、および分割した測定フィルター双方の重量を測定し、有機物濃度の計算に用いる。フィルター上の有機物量が多い場合には、五酸化バナジウムや酸化コバルトなどの酸化剤を POM 試料と共に封入することで、有機物の完全燃焼を促進することができると考えられるが（Kanda et al., 1998）、ブランク値のチェックが必要である。また、1000℃程度の温度に設定されている燃焼管内において、スズは酸素と反応し閃光燃焼することで 1800℃程度の熱を発生するため、スズ箔の小片を有機物試料面と接するように入れ込んで包むことで、ガラス繊維の内側から有機物の燃焼・ガス化を補助させる試みもある。ピンセットで大まかに成形した試料は、錠剤成形器（φ6-9 mm 程度）に入れて、卓上プレス機で 3－5 MPa 程度の圧力で成形し、ガラス繊維ろ紙の内部に残った大気窒素（N 含量や$\delta^{15}N$ 値に影響を与える）を除去する。作成した試料は分析までデシケーター内で保管しておくが、大気窒素の再混入を最小限にするために、速やかに分析することが望ましい。

4、試料の分析

スズ箔に包み成形したフィルター試料の$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$ 分析は、通常の固形有機物試料の分析と同様に、元素分析計接続型の安定同位体比質量分析計（EA-IRMS: Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometry）で行う。一般に、安定同位体比質量分析による未知

©梅澤有 2015

試料の実際の炭素・窒素安定同位体比（真値）は、試料の炭素・窒素の燃焼で生じた二酸化炭素・窒素ガスの安定同位体比を、安定同位体比の値が確定していないリファレンスリファレンスガス（二酸化炭素・窒素）の値の相対的な値（測定値）として算出した後、未知試料の前後に分析した同位体比既知の標準試料の測定値と真値の差を利用して補正し、算出することになる（図 3-1）。理想的には、標準試料の測定値が試料の有機物量（出力）に依存した変動を持たない範囲で未知試料を分析することが望ましいが（量依存変動は、有機物量が小さい場合に特に顕著になる）、有機物量の少ない POM 試料の場合、難しいことが多い。しかしながら、標準試料の安定同位体比の測定値の量依存変動が安定した回帰式で表わすことが出来る場合、この回帰式と標準試料の真値を用いて未知試料の測定値の量依存補正を行い、未知試料の真値を求めることができる（図 3-1）。標準試料は、粒子態有機物試料の C/N モル比（6〜8）に近い C/N 比を持つアミノ酸（アラニン（C/N 比=3.0）、プロリン（C/N 比=5.0）、フェニルアラニン（C/N 比=9.0）等）を用いる事が多い。通常、ワーキングスタンダードとして使用されるこれらのアミノ酸は、国際標準試料を基準にして同位体比が算出された二次標準試料であり、国内外の多くの企業から販売されている。この元素分析計接続型質量分析計の原理や、機器操作の詳細（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製の装置に基づく）、標準試料や分析データの取り扱いについては、メーカーのマニュアルに加え、Brand (2004)や小川ら（2013）に丁寧に記載されているので参照されたい。

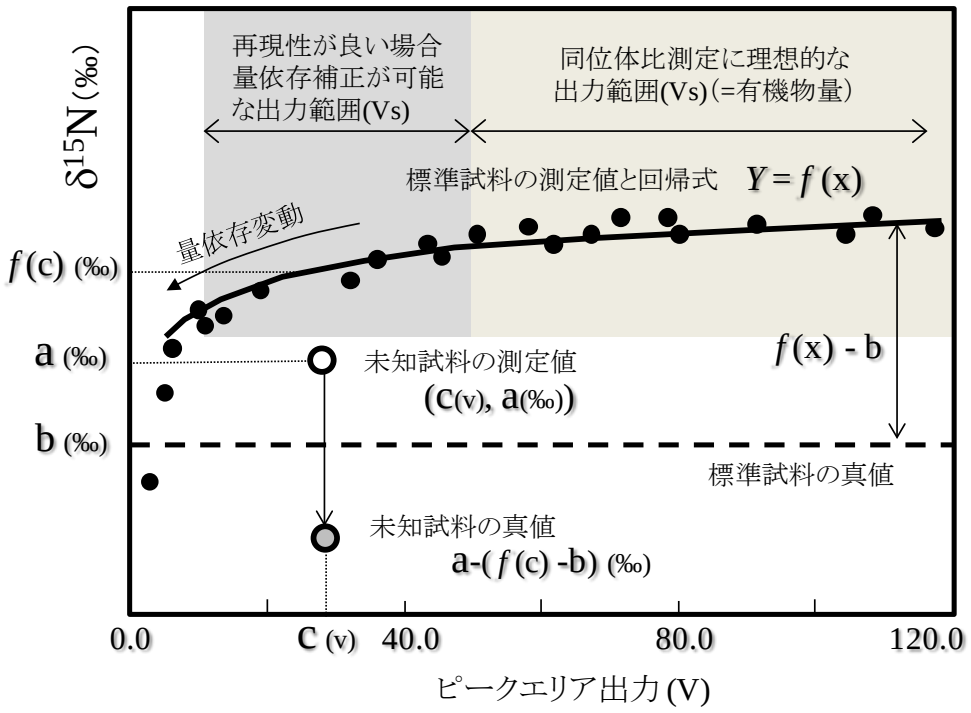


図3-1. 標準試料を用いた未知試料の真の同位体比（真値）の算出例

有機物含量が少ないことが多いフィルター試料の分析において特に気をつけるべき点は、1) 分析値に影響を及ぼす可能性があるブランク(スズ箔&ろ紙)の測定を丁寧に行って、対象とする POM 試料の測定値の補正をする（試料測定値から、ブランクの影響を差し引く）こと、2) POM 試料の有機物量の範囲で、複数回測定した標準試料の炭素・窒素含量、及び、$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$ 値に再現性があり、精度よく分析できることを確認すること、3) 燃焼管等のつまりや汚

©梅澤有 2015　G403JP:001-007

れ等に起因する分析条件の悪化を速やかに察知し、分析中止の判断を下すこと、が挙げられる。分析条件の悪化は、標準試料の$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$ 値や C/N 比のズレだけでなく、キャリアガス流量や試料保持時間の変化、同位体比のバックグラウンド値や複数回測定するリファレンスガスの同位体比の変動から総合的に判断する。

1 章で述べた通り、不燃性のガラス繊維は、燃焼管内に燃えカスとして蓄積し、有機物の不完全燃焼を引き起こしたり、燃焼で生じたガスの通過を妨害したりする要因となる。これらの現象は、クロマトグラム上で測定試料の燃焼ガスの保持時間の大幅な遅れ（試料ピークの出現時間の遅れ）や試料ピークの分離を引き起こすため、分離したピークを試料として含めなかった場合や、分離したピークがリファレンスガスのピークと重った場合には、$\delta^{13}C$・$\delta^{15}N$ 値を大きく変化させる可能性がある。そこで、燃焼管内に、燃焼管の内径よりも小さい外径を持つ内管（セラミック製や石英製）を入れて、一定量のガラス繊維ろ紙が蓄積し不完全燃焼の兆候が見られたら、古い内管を燃えカスごと取り外して新しい内管に置き換えることにより、燃焼管・還元管はそのままで、多くの試料を良い条件で分析できる可能性が高い (Kanda et al., 1998; 小川ら, 2013)。

また、通常の燃焼管、還元管の径（φ18 mm）よりも細い径（φ10-12 mm）をもつ燃焼管・還元管（細管）を用いることで、元素分析計内の体積を減少させて燃焼で生じるガスのキャリアガスによる希釈率を下げて、有機物含量の少ない POM 試料の測定精度を上げることも有効である（Ogawa et al., 2010）。細管を用いた場合、一回の燃焼管、還元管の使用で大量の試料を測定することは出来ないが、有機物含量の低い試料でも、測定値の量依存性がみられない出力範囲で安定同位体比分析ができるメリットが有る。

このように、フィルター試料の分析には細心のケアが必要であり、測定時間を長めに設定して不完全燃焼のピークによるリファレンスガスへの妨害を防ぐほか、クロマトグラム上の未知試料のピーク幅の編集や、標準試料とブランクの測定に基づいた補正を、試料毎に行っていく必要がある。そのため、動植物の有機物試料とは異なり、POM のフィルター試料の正確な分析には、個々の分析者の経験と技量が求められるのが実情といえる。

参考文献

Brand W.A. (2004) Mass Spectrometer Hardware for Analyzing Stable Isotope Ratios. In Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques, Volume 1 (Eds. P.A. de Groot), Elsevier, p.835-856.

Dore JE, J.R B, L.M., Tupas, and D.M. Karl (2002) Seasonal and interannual variability in sources of nitrogen supporting export in the oligotrophic subtropical North Pacific Ocean. Limnol Oceanogr 47(6):1595-1607

Kanda, J., K. Sada, I. Koike and K.Yokouchi (1998) Application of an automated carbon-nitrogen analyzer for elemental and isotopic analysis of samples retained on glass-fiber filters. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 72, 163-171.

宮島利宏 (2008) 4 章: 河口域における懸濁態有機炭素負荷の起源推定 『流域環境評価と安定同位体』（2008 年 2 月）永田俊・宮島利宏 編　京大出版会

Ogawa H. and N. Ogura (1997) Dynamics of Particulate Organic Matter in the Tamagawa Estuary and Inner Tokyo Bay. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 44: 263-273.

©梅澤有 2015

Ogawa N.O., T. Nagata, H. Kitazato, N. Ohkouchi (2010) Ultra sensitive elemental analyzer/isotope ratio mass spectrometer for stable nitrogen and carbon isotopic analyses. In Earth, Life, and Isotopes (Eds. Ohkouchi N, Tayasu I, Koba K), Kyoto University Press, p.339-353

小川奈々子・王暁水・篠原宏文・大河内直彦（2013）安定同位体比精密測定のためのマニュアルー炭素・窒素同位体比測定分析ー、日本分析センター

Teece, M.A., and ML. Fogel (2004) Preparation of Ecological and Biochemical Samples for Isotope Analysis. In Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques, eds. P.A. de Groot, Elsevier, p.177-202.

植松光夫・南川雅男・有田英之・角皆静男 (1978): 海水中の懸濁粒子量の測定法, 北海道大学水産学部　研究彙報, 29(2), 164-172.

©梅澤有 2015

This page left intentionally bank.

植物色素

○鈴木光次（北海道大学）

1、はじめに

植物プランクトン（ラン藻類および真核微少藻類）の現存量指標として、海水中のクロロフィル *a* 濃度もしくは全クロロフィル *a*（クロロフィル *a*＋ ジビニルクロロフィル *a*）濃度が用いられている。これは、ラン藻 *Prochlorococcus* を除く全ての海洋性植物プランクトンが、主要光合成色素として、クロロフィル *a* を保有し（Jeffrey et al., 2011）、また熱帯・亜熱帯海域表層に生息する *Prochlorococcus* がジビニルクロロフィル *a* を特異的に持つとともに（Chisholm et al., 1988）、これら両色素が蛍光光度計などにより比較的容易に定量可能であることに因る。しかしながら、植物プランクトンの単位細胞当たりのクロロフィル *a* 含量は、植物プランクトンの種や生育環境（光強度や栄養塩環境など）の違いにより、大きく変化することが古くから知られており（Harrison et al., 1977; Falkowski and Owens, 1980）、クロロフィル *a* 濃度から植物プランクトンの炭素生物量に変換することは一般に困難である。現在、海水中の（全）クロロフィル *a* 濃度の分析には、蛍光法もしくは高速液体クロマトグラフィー（HPLC）が主に使用されている。本章では、海洋学で一般的に用いられている蛍光法によるクロロフィル *a* 濃度の分析法を主に紹介する。

2、試料の採取、ろ過、色素抽出

プラスチックバケツもしくは採水器などを用いて、海水試料を採取する。植物色素は光感受性が高いため、採水以後の実験操作は、なるべく減光下で行うことが望ましい。ろ過を開始する前に、メスシリンダーなどを用いて、ろ過する海水試料の体積（ろ過量）を正確に測定する。クロロフィル *a* 濃度を決定するための海水のろ過には、一般に、直径が 25mm あるいは 47mm のガラス繊維フィルターを使用する（名目上の孔径が 0.7 µm の Whatman ® GF/F フィルターを使用することが多い）。また、植物プランクトン群集の細胞サイズを推定する場合には、正確な孔径（例：20 µm、2.0 µm、0.2 µm）を持つメンブレンフィルターを用いる。この際、色素抽出に使用する有機溶媒に溶けないメンブレンフィルターを使用する必要がある。例えば、色素抽出溶媒として、*N,N*-ジメチルホルムアミド（DMF）を使用する場合、ポリカーボネートトラックエッチメンブレン（例：Whatman® Nuclepore）は DMF 耐性がないため、筆者の研究室では、ナイロンメンブレンもしくはポリエステルトラックエッチメンブレン（GVS Life Sciences 製）を使用している。ろ過量の目安として、内湾および沿岸海域では、50–200 mL、外洋域で 200–300 mL 程度である。ろ過は、細胞の破損を出来るだけ抑えるため、0.016 MPa（12 cmHg）以下の吸引圧で行う。ろ過後、直ちに、フィルター試料を既知量（5-10 mL）の DMF、90%アセトン（アセトン：水 = 90 : 10、体積比）もしくはメタノールが入ったガラス試験管や耐有機溶媒素材のバイアルに移す。日本の海洋学でよく使用されている DMF は、90%アセトンやメタノールに比べて、クロロフィル *a* 抽出力が高く、また色素抽出時のクロロフィル分解物の発生量が低く、さらに揮発性も低いことから抽出量の変化も小さい（Suzuki and Ishimaru, 1990）。しかしながら、DMF は、有毒性が高いので、作業時には DMF

耐性の実験用手袋を必ず着用し、換気には十分に注意する必要がある。有機溶媒量を少なくした場合、ガラス繊維フィルターに付着した海水が抽出量に影響を及ぼす可能性がある。25 mm Whatman GF/F を使用した海水のろ過では、200-250 µL 程度の海水がフィルターに付着するので、ろ過後、ろ過面を内側にしてフィルターを半分に折り、定性ろ紙を用いて、出来るだけ水分を取り除くことを行う。冷暗所（-20℃）で一定時間（通常、24 時間）、有機溶媒中にフィルターを浸すことにより、植物色素（クロロフィル *a*）を抽出する。

3、検量線の作成

市販（例えば、Sigma-Aldrich Co. LLC 製）のクロロフィル *a* 標準試薬を上記の未知試料で使用した有機溶媒に溶かして、標準溶液を作成し、その吸光度を求める。DMF 抽出の場合、750.0 nm と 663.8 nm における吸光度を測定する。750.0 nm におけるクロロフィル *a* の光吸収は無いことから、DMF を使用した場合、750.0 nm と 663.8 nm の吸光度の差をクロロフィル *a* の吸光度 *A* とする。ランベルトベールの法則から、DMF 中のクロロフィル *a* 濃度 *c* （g L^{-1}）は、式 4.1 で表すことができる

$$c = A / (\varepsilon \cdot l) \qquad (4.1)$$

となる。ここで、εはクロロフィル *a* の光吸収係数（L g^{-1} cm^{-1}）、*l* は試料の光路長（cm）である。表 4–1 は、各有機溶媒（DMF、90%アセトン、メタノール）中のクロロフィル *a* の光吸係数である。このクロロフィル標準溶液の濃度が決定したら、同一の有機溶媒でさらに幾つかの段階で希釈し、様々な濃度のクロロフィル *a* 標準溶液を作製する。これら溶液のクロロフィル *a* の蛍光強度を後述の蛍光光度計で測定し、クロロフィル *a* の濃度と蛍光強度の関係式（検量線）を作製する。

Table 4–1 各溶媒、特定波長におけるクロロフィル*a*の光吸収係数.

Sovent	Wavelength (nm)	Absorption coefficient (L g^{-1} cm^{-1})	References
DMF	663.8	88.74	Porra et al. (1989)
90% acetone	664.3	87.67	Jeffrey and Humphrey (1975)
Methanol	665.2	79.95	Porra et al. (1989)

4、蛍光測定

米国の Turner Design 社等からクロロフィル *a* 濃度測定用の蛍光光度計が市販されており、それを使用する場合には、その取り扱い説明書に従う。一般の分光蛍光光度計を使用する場合、励起光波長を 436 nm、蛍光波長を 680 nm、スリット幅を 5-20 nm の範囲で設定する（Welshmeyer et al., 1994）。海水中のクロロフィル *a* 濃度が低く、高感度分析が必要な場合、

スリット幅を大きくする。しかしながら、スリット幅を大きくすると、測定時、クロロフィル *a* 以外の物質の影響を受ける可能性が増加する。

測定の際、先ずはブランク値を決定するため、蛍光測定用の石英セル（試験管）に上記で使用した有機溶媒（例えば、DMF）を入れ、蛍光強度を測定する。その後、同様に、未知試料の蛍光強度を測定する。この際、事前に、ろ過で使用したフィルターは取り除いておく。ブランクと未知試料の蛍光強度の差を求め、未知試料の蛍光値とする。得られた蛍光値と予め作製しておいた検量線を用いて、有機溶媒中のクロロフィル *a* 濃度 *x*（g L^{-1}）を求めた後、海水試料中のクロロフィル *a* 濃度 *C*（g L^{-1}）を 4-2 式から求める。

$$C = x \cdot v/V \qquad (4.2)$$

ここで、*v* はクロロフィル *a* 抽出に使用した有機溶媒の体積（L）、*V* はろ過した海水試料の体積（L）である。一般に、海水中のクロロフィル *a* 濃度は、μg L^{-1}（もしくは mg m^{-3}）の単位で表す。

5、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）および超高速液体クロマトグラフィー（UHPLC）

上記の蛍光法は、実験操作が簡便で、高感度でクロロフィル *a* を定量することが可能である。しかしながら、クロロフィル *a* と同様の蛍光特性を持つ一部のクロロフィル分解物やクロロフィル *b* の存在により、過大評価する可能性がある（Welshmeyer, 1994）。このため、より正確なクロロフィル *a* 濃度を決定したい場合、HPLC（high performance liquid chromatography）もしくは UHPLC（ultra-high performance liquid chromatography）を使用する必要がある。HPLC を使った植物色素分析法としては、モノメリック C_8 カラムを使用した、Zapata et al.（2000）や Van Heukelem and Thomas（2001）の方法がよく用いられている。最近、Jayaraman et al.（2011）および Sanz et al.（2015）は、それぞれ、C_{16}-アミドカラムおよびペンタフルオロフェニルオクタデシルシリカカラム用い、ジビニルクロロフィル類とモノビニルクロロフィル類の分離の改善に成功した。HPLC および UHPLC は、クロロフィルの他、カロテノイドも同時に分析できる。近年開発された UHPLC は、粒径 2μm 未満の分析カラムおよび 40MPa 以上の装置耐圧を備えており、HPLC より高速、高分解能の分析が可能である（Guillarme and Veuthey, 2012）。HPLC を用いた植物色素分析では、通常、約 30 分もしくはそれ以上のランタイムを必要とするが、Suzuki et al.（2015）は、UHPLC を用いて、7 分のランタイムで主要クロロフィルおよびカロテノイドの分離に成功した。各植物プランクトングループに特徴的な色素を用いることにより、植物プランクトンの群集解析を行うことが可能である。色素データを基にした各藻類グループの相対寄与率の評価には、因子分析を利用した CHEMTAX（Mackey et al., 1996）もしくは重回帰分析（例えば、Suzuki et al., 2002）がよく用いられている。

引用文献

Chisholm, S. W., R. J. Olson, E. R. Zettler, R. Goericke, J. B. Waterbury, and N. A. Welshmeyer (1988): A novel free-living prochlorophyte abundant in the oceanic euphotic zone. Nature, 334, 340–343.

Guillarme, D. and J. -L. Veuthey (2012): UHPLC in Life Sciences. RSC Publishing, 447 pp.

Falkowski, P. G. and T. G. Owens (1980): Light–shade adaptation. Plant Physiol., 66, 592–595.

Harrison, P. J., H. L. Conway, R. W. Holmes, ad C. O. Davis (1977): Marine diatoms grown in chemostat under silicate or ammonium limitation. III. Cellular chemical composition and morphology of *Chaetoceros debilis*, *Skeletonema costatum*, and *Thalassioisira gravida*. Mar. Biol., 43, 19–31.

Jayaraman, S., M. L. Knuth, M. Cantwell, and A. Santos (2011): High performance liquid chromatographic analysis of phytoplankton pigments using a C_{16}-Amide column. J. Chromatogr. A, 1218, 3432–3438.

Jeffrey, S. W. and G. F. Humphrey (1975): New spectrophotometric equations for determining chlorophylls *a*, *b*, c_1 and c_2 in their higher plants, algae and natural phytoplankton. Biochem. Physiol. Pflanzen, 167, 191–194.

Jeffrey, S. W., S. W. Wright, and M. Zapata (2011): Microalgal classes and their signature pigments, p. 3–77, In Phytoplankton Pigments: Characterization, Chemotaxonomy, and Applications in Oceanography, edited by S. Roy, C. A. Llewellyn, E. S. Egeland and G. Johnsen, Cambridge University Press, Cambridge.

Mackey, M. D., D. J. Mackey, H. W. Higgins, and S. W. Wright (1996): CHEMTAX – a program for estimating class abundances from chemical markers: application to HPLC measurements of phytoplankton. Mar. Ecol. Prog. Ser., 144, 265–283.

Porra, R. J., W. A. Thomas, and P. E. Kriedemann (1989): Determination of accurate extinction coefficients and simultaneous equations for assaying chlorophyll *a* and *b* extracted with four different solvents: verification of the concentration of chlorophyll standards by atomic absorption spectroscopy. Biochim. Biophys. Acta, 975, 384–394.

Sanz, N., A. García-Blanco, A. Gavalás-Olea, P. Loures, and J. L. Garrido (2015): Phytoplankton pigment biomarkers: HPLC separation using a pentafluorophenyloctadecyl silica column. Meth. Ecol. Evol., in press, doi: 10.1111/2041-210X.12406.

Suzuki, K., C. Minami, H. Liu, and T. Saino (2002): Temporal and spatial patterns of chemotaxonomic algal pigments in the subarctic Pacific and the Bering Sea during the early summer of 1999. Deep-Sea Res. II, 49, 5685–5704.

Suzuki, K., A. Kamimura, and S. B. Hooker (2015): Rapid and highly sensitive analysis of chlorophylls and carotenoids from marine phytoplankton using ultra-high performance liquid chromatography (UHPLC) with the first derivative spectrum chromatogram (FDSC) technique. Mar. Chem., 176, 96–109.

Suzuki, R. and T. Ishimaru (1990): An improved method for the determination of phytoplankton chlorophyll using N,N-dimethylformamide. J. Oceanogr. Soc. Japan, 46, 190–194.

Van Heukelem, L. and C. S. Thomas (2001) Computer-assisted high-performance liquid chromatography method development with applications to the isolation and analysis of phytoplankton pigments. J. Chromatogr. A, 910, 31–49.

Welshmeyer, N.A. (1994) Fluorometric analysis of chlorophyll *a* in the presence of chlorophyll *b* and pheopigments. Limnol. Oceanogr. 39, 1985–1992.

Zapata, M., F. Rodoríguez, and J. L. Garrido (2000): Separation of chlorophylls and carotenoids from marine phytoplankton: a new HPLC method using a reversed phase C_8 column and pyridine-containing mobile phases. Mar. Ecol. Prog. Ser., 195, 29–45.

This page left intentionally bank.

細菌および従属栄養性微小鞭毛虫類：蛍光顕微鏡による細菌の計数

○横川太一（海洋研究開発機構）

１、蛍光顕微鏡による計数

本章で使用する「細菌」は、「バクテリア（Bacteria）」および「アーキア（Archaea）」の両系統を含めた原核生物（プロカリオーテ（Prokaryote））を意味する。「従属栄養性微小鞭毛虫類（Heterotrophic nanoflagellate: HNF）」は原生動物（プロトゾーア（Protozoa））に属する単細胞生物で、従属栄養性（細胞内に光合成色素を持たず、細菌を捕食する）という機能で分類されている。HNF は系統的には複数の属で構成されている。

細菌および HNF は水圏生態系において微生物食物網を構成する主要生物群であり、水圏生態系の構造、物質循環において重要な役割を果たしている（Konhauser, 2007; Madsen, 2008; Kirchman, 2008）。水圏環境において細菌の細胞密度は 1×10^6 cells mL^{-1} 程度、HNF の細胞密度は 1×10^3 cells mL^{-1} 程度である（Kirchman, 2012）。この細菌および HNF の生物量の動態の把握が、生態学、環境学あるいはそこから派生する学問分野において重要な課題として認識されている。

細菌および HNF の計数法はいずれも確立されており、方法に関する論文や書籍が多く存在するので、本章と共にそれらを参考にするのが良い（例えば、Sherr et al., 1993; Turley, 1993; Caron, 2001; Sherr et al., 2001）。方法の細部に関しては、目的によって変更する必要もあるので、本章で記載する方法および参考文献にとらわれずに改善していくことを推奨する。

作業の順序は次のとおりである。なお、下記作業において「細菌」と「HNF」で作業内容が異なる場合はその都度明記する。

1）採水
2）試料固定
3）細胞染色・濾過（細菌・HNF の細胞をフィルター上に捕集）・プレパラート作成
4）顕微鏡観察・計数

1）採水

採水機器の準備：

採水機器（バケツ、プラスチックボトル、採水器等）は採取する試料に応じて選択する。微生物の汚染を避けるため、採水機器には洗浄処理および滅菌処理をあらかじめ施しておく。使用直前および試料採取毎に採水機器を超純水ですすぐのも微生物の汚染を避けるのに有効な処置である。採水機器本体以外にも、試料採取時に使用するチューブ、漏斗等もあらかじめ洗浄・滅菌処理を施す必要がある。試料を保存するボトルはあらかじめ洗浄・滅菌処理したものを使用するか、滅菌処理済みのディスポーザブルプラスチック容器を使用する。

採水作業：

採水作業時は実験用手袋をはめ、作業中の微生物の汚染を極力抑えたうえで採水を行う。採水機器は上記のとおり洗浄・滅菌済みのものを使用する。試料は採取後、直ちに冷暗所に

保管し、速やかに次の試料固定作業にうつる。速やかに試料固定作業ができない場合は、試料を冷暗所で保存する。

採取後の試料容器内でも、細菌および HNF の増殖、あるいは HNF による細菌の捕食が原因で、細菌および HNF の細胞数が変化する可能性がある。これらの事象を避け、環境試料中の細胞数を適正に評価するためには、数十分以内での試料固定が必須である。冷暗所で長時間保存した試料の細菌・HNF の計数値は現場環境の状況を反映していない可能性が高い。また固定していない試料の凍結保存は、凍結・融解過程で細胞が破壊されてしまうので適さない。

2）試料固定

上述の理由から固定処理は採水後直ちにおこなう。細菌試料の場合は、試料（1 – 20 mL）に対して中性緩衝ホルマリン溶液（0.2 μm フィルターで濾過したもの、ホルマリン最終濃度 1%）を加える。固定後、冷蔵庫で 12 時間程度保存する。その後、染色・濾過作業を行う。HNF 試料の場合は、試料（1 – 100 mL）にたいして、固定液としてグルタルアルデヒド（最終濃度 1%）を加える。細菌と同様に固定後、冷蔵庫で 12 時間程度保存する。

細菌あるいは HNF の固定液およびその最終濃度に関しては、適用する目的に応じて選択する必要がある。とくに固定試料を顕微鏡観察だけでなく、分子生物学的手法にも適用する場合は、固定液およびその最終濃度の選択に注意が必要である。

3）細胞染色・濾過（細菌・HNF の細胞をフィルター上に捕集）・プレパラート作成

細胞染色：

細菌、HNF のいずれも自家蛍光を持たないため、蛍光顕微鏡下で観察する際には、その細胞を蛍光色素で染色する必要がある（例外：細胞内に光合成色素を有するシアノバクテリアは紫外線照射下で自家蛍光を発するため、細胞を蛍光色素で染色することなしに観察、計数が可能である）。

細菌の場合は細胞内の DNA をターゲットにした染色剤を用いる事が多い（Sherr et al., 2001）。おもな染色剤として Acridine Orange（AO, Hobbie et al., 1977）、4’6-diamidino-2-phenylidole（DAPI、Porter and Feig, 1980）、SYBR Green I（Marie et al., 1997）、が挙げられる。また細胞のタンパク質と結合する蛍光色素を用いて観察する場合もある。染色の対象がタンパク質の場合は DNA を染色する場合と違い、細胞全体が染まるので細胞サイズの測定がより正確におこなえるという報告もある（例えば、SYPRO Ruby を使用した（Straza et al., 2009））。

HNF の場合は DNA をターゲットにした DAPI、AO、あるいはタンパク質をターゲットにした Fluorescein iso-thiocyanate（FITC）が多く使用される（Sherr et al., 1993）。また、DNA をダーゲットにした色素とタンパクをターゲットにした色素で同時に染色する二重染色法も用いられている（例えば、Fukuda et al., 2007）。

いずれの蛍光色素も励起波長および蛍光波長が異なるので顕微鏡下での観察の際は、適切な光学フィルターが蛍光顕微鏡に組み込まれているかどうか確認する必要がある。

細胞染色には上記の蛍光色素を目的に応じて選択する。細菌の場合は DAPI による染色が主流、HNF の場合は FITC の使用が多い。ここでは、DAPI を用いた細菌細胞染色、FITC を

用いた HNF 細胞染色の手順を示す。その他の蛍光色素の使用に関しては参考文献あるいは製造メーカからの指示書に従い行う。

細菌細胞染色：

固定試料にたいして DAPI 溶液を添加する（最終濃度 1 μg mL^{-1}）。暗所で 5〜10 分培養する。

試料の量が大きい場合は、濾過器で試料を濾過して、試料が残り 2 mL 程度まで濃縮されたときに DAPI 溶液を添加する。このときは試料の残り 2 mL にたいして DAPI 溶液が最終濃度（1 μg mL^{-1}）になるように添加する。アルミホイル等で濾過器全体を覆い染色中の試料に光りがあたらないように処置して、5〜10 分培養する。培養の後、濾過器内に残った 2mL の試料も濾過してフィルター上に全ての細胞を捕集する。

HNF 細胞染色：

試料を濾過した後、フィルター上に FITC 溶液（0.4 mg mL^{-1}）を滴下し、フィルター全体を浸す。アルミホイル等で濾過器全体を覆い染色中の試料に光りがあたらないように処置して、5〜10 分培養する。FITC は pH 9 – 10 で比較的強い蛍光を示すので、染色後 pH9.5 に調整した数 mL の 0.1M Sodium carbonate buffer で 2 回程度フィルターをすすぐ。

試料濾過：

あらかじめ濾過器具内部を超純水で洗浄する。試料ごとに濾過器具を 0.2 μm フィルターで濾過した超純水（ろか超純水）ですすぐ。ろか超純水は 20mL 程度のシリンジに 0.2 μm のシリンジフィルターを装着したもので作成し、使用毎にシリンジ内に超純水を補充するのが簡便である。

ろか台に孔径 0.45 μm のセルロースフィルターを載せる（このセルロースフィルターは細胞をフィルター上に均等に分散させるために使用するので、一連の濾過作業中、交換する必要はない）。セルロースフィルターにろか超純水を十分に浸す。セルロースフィルター上に、細菌の場合は、孔径 0.2 μm のポリカーボネートフィルターを載せる。HNF の場合は孔径 0.8 μm のポリカーボネートフィルターを載せる。（このときセルロースフィルターとポリカーボネートフィルターの間に空気が入らないように気をつける。空気が入ると試料が濾過されない場合がある）。フィルターを扱う作業にはピンセットを用い、濾過部分に触れないように気をつける。

濾過器のファンネル部分をフィルターが載った濾過台に装着し、試料を注ぐ。細菌の場合は、有効濾過面の直径が 16mm 程度のものを、HNF の場合は有効濾過面の直径が 4mm 程度のものを使用するのが適している（有効濾過面積の小さな濾過器は濃縮率が高い）。

細菌の場合は染色済みの試料を注ぐ。HNF の場合は試料の量が大きいので、全量を濾過してフィルター上に細胞を捕集した後、染色作業を行う(上記の HNF 細胞染色を参照)。

濾過の際は減圧ポンプを使用する。細胞がフィルター上で崩壊、凝集するのを防ぐ為、減圧は低く一定（< 80 mm Hg）に保っていた方が良い。細菌試料の場合、濾過終了後、数回、ろか超純水で濾過器およびフィルターをすすぐ。HNF 試料の場合は 0.1M Sodium carbonate buffer を用いてすすぐ。すすぎの後、フィルターを濾過台から静かにはがし、プレパラートの

作成にうつる。

プレパラートの作成：

細菌の場合は、スライドグラス上に汎用の immersion oil を 1 滴（50 μL 程度）のせる。染色した細菌を捕集したヌクレポアフィルターを immersion oil 上にのせる。次にヌクレポアフィルター上に immersion oil を 1 滴のせる。HNF の場合は汎用の immersion oil ではなく、pH が調整された FA mounting fluid（pH 9.0 – 9.6）を用いた方が良い。最後にカバーガラスを載せる（このときフィルターとカバーガラスの間に気泡が入らないように注意する。気泡が入った場合は、カバーガラスの上から軽く押さえつけると気泡がぬける）。

4）蛍光顕微鏡観察・計数

各種蛍光色素の特性（励起波長、蛍光波長、表 1）に最適化した蛍光キューブを使用して蛍光顕微鏡下で染色した細胞を観察、計数する。

油浸対応の対物レンズ 100 倍、接眼レンズ 10 倍が観察・計数に適している。細菌の細胞サイズはおよそ 0.2 – 2 μm、顕微鏡下で観察すると青白く光る細胞として観察できる。比較的大きな細胞の場合、桿菌、球菌、らせん菌等の特徴をもった細胞の形態も観察できる。細胞形態の確認には Pernthaler et al.（2001）にある Plate 4 等の写真を参考にするよと良い。HNF の細胞サイズは 2 – 20 μm、顕微鏡下で観察すると方眼マイクロメータの小さな枠（10 μm x 10 μm）にちょうどはまるぐらいの大きさで観察できる。染色後の細胞形態は見にくい事もあるが、細胞から鞭毛が伸びた形態が観察できる。細胞形態の確認には Sherr et al.（1993）にある Figure 3 や Kirchman（2012）の第 7 章の Figure7.1 を参考にすると良い。

表 5-1

蛍光試薬	励起波長（nm）	蛍光波長（nm）
AO	490	530、 640
DAPI	372	456
FITC	490	520
SYBR Green I	494	521
SYPRO Ruby	280	610

計数：

方眼マイクロメータの大枠内の細菌数を数える（大枠は 10x10 のマスの外枠を示す。汎用の方眼マイクロメータでは、1000 倍での観察時、大枠のサイズは 100 μm x 100 μm である）。ランダムに選択した 10 視野における方形大枠内の細菌数を計数する。計数に適した方形内の細胞数は 30 から 50 細胞程度である。1 視野中の細胞数が極端に多い（少ない）場合は、試料の濾過量を調整してプレパラートを再度作成した方が良い。計数の効率については Kirchman（1993）を参照すると良い。10 視野それぞれにおける計数値を観察した視野数で割り、1 視野あたりの平均計数値を計算する。その後、平均計数値、一視野の観察範囲、濾過量、有効濾過面積から現場の細胞密度を計算する。細胞密度の計算式は次のとおり；

$$\text{cells mL}^{-1} = [\text{SC} \times \text{CF}] / \text{V}$$

SC：1 視野あたりの計数値の平均（cells）、CF：濾過器の有効濾過面積／方眼マイクロメータの大枠の面積。V：濾過した試料の量（mL）（固定剤の量は含まない）。

なお、他の生物群との比較を容易にするために、生物量を炭素量に換算する場合がある。細菌細胞の場合では、細胞体積−炭素換算式を用いる方法（Norland 1993）と、細胞当たりの炭素量を変換係数として用いる方法（例えば、Fukuda et al., 1998）がある。HNF 細胞に関しては、本ガイドライン第 6 章（微小動物プランクトンの定量）を参照にすると良い。

最後に、ここで使用する染色剤および固定剤は吸引、経口摂取、皮膚および目との接触で人体に悪影響を与える場合がある。安全メガネ、実験手袋、白衣等で自身を保護し、ドラフト等換気が適切に行える場所で作業することを推奨する。ここに記載した方法は現時点において最適化されたものであり、今後、より蛍光の強い染色剤、効率的な細胞濃縮方法、簡便な計数法が開発される可能性もある。近年では FCM を用いた計数も頻度高く使用されている（次章参照）。目的に応じてより適切な手法を用いてほしい。

必要な機器、消耗品および試薬

使用機器および消耗品

顕微鏡：水銀ランプを備えた落射型蛍光顕微鏡。100 倍油浸対物レンズ。接眼マイクロメータ（10 x 10 方眼）。

濾過器（細菌用）：直径 25mm のフィルターに合う濾過器（例えば、アドバンテック　減圧濾過用フィルターホルダー　KG25、Hoefer, Ten-Place Filtration Manifold. FH225V）。

濾過器（HNF 用）：直径 25mm のフィルターに合う濾過器で有効濾過面積が比較的小さなもの（例えば、アドバンテック　減圧濾過用フィルターホルダー　KGS-04）。

孔径 0.2 μm および孔径 0.8 μm ポリカーボネートフィルター（顕微鏡観察時に背景が明るく、細胞が見にくい場合は黒く染色されたフィルターを用いると良い（例えば、アドバンテック　ポリカーボネートフィルター　K020N025A）。

孔径 0.45 μm セルロースフィルター

吸引ポンプ

スライドガラス、カバーガラス

顕微鏡用イマルジョンオイル、FA mounting fluid（Vmrd, Inc.）

使用試薬

DAPI 溶液：濾過超純水で 0.5 mg /mL に調整する（50μL ずつマイクロチューブに分注し、凍結保存すると便利）。

FITC 溶液：次の 4 つの試薬を混合する。調整後、濾過滅菌をおこなう。

0.25 ml、 0.5 M sodium carbonate buffer (pH9.5)

1.1 mL、 0.01 M potassium phosphate buffer (pH 7.2)

1.1 mL、0.85% sodium chloride

1.0 mg FITC

参考文献：

Caron, D. A. (2001): Chapter 15, Protistan herbivory and Bacteriovory, p. 289-316. In Method in microbiology, volume 30, edited by J. H. Paul, Academic Press.

Fukuda, H., R. Sohrin, T. Nagata, and I. Koike (2007): Size distribution and biomass of nanoflagellates in meso- and bathypelagic layers of the subarctic Pacific. Aquat. Microb. Ecol. 46, 203-207.

Fukuda, R., H. Ogawa, T. Nagata and I. Koike (1998): Direct dtermination of carbon and nitrogen contents of natural bacterial assemblages in marine environemtns. Appl. Environ. Microbiol. 64, 3352-3358.

Hobbie, J. E., R. J. Daley, and S. Jasper (1977): Use of nuclepore filters for counting bacteria by fluorescence microscopy. Appl. Environ. Microbiol. 3, 1225-1228.

Kirchman, D. L. (1993): Chapter 14, Statistical analysis of direct counts of microbial abundance, p. 117-120. In Handbook of methods in aquatic microbial ecology, edited by P. F. Kemp, R. F. Sherr, E. B. Sherr and J. J. Cole, Lewis Publisher.

Kirchman, D. L. (2008): Microbial Ecology of the Oceans, 2nd edition. Wiley.

Kirchman, D. L. (2012): Processes in microbial ecology. Oxford.

Konhauser, K (2007): Introduction to Geomicrobiology. Blackwell Publishing.

Madsen, E. L. (2008): Environmental Microbiology. Blackwell Publishing.

Marie, D., F. Partensky, S. Jaquet, and D. Vaulot (1997): Enumeration and cell cycle analysis of natural populations of marine picoplankton by flow cytometry using the nucleic acid stain SYBR Green I. Appl. Environ. Microbiol. 63, 186-193.

Noralnd, S. (1993): Chapter 335, The relationship between biomass and volume of bacteria, p. 303-307. In Handbook of methods in aquatic microbial ecology, edited by P. F. Kemp, R. F. Sherr, E. B. Sherr and J. J. Cole, Lewis Publisher.

Pernthaler, J., F-O Glöckner, W Schönhuber, and R. Amann (2001): Chapter 11, Fluorescence in situ hybridization with rRNA-targeted oligonucleotide probes, p. 207-226. In Method in microbiology, volume 30, edited by J. H. Paul, Academic Press.

Porter, K. G. and Y. S. Feig (1980): The use of DAPI for identifying and counting aquatic microflora. Limnol. Oceanogr. 25, 943-948.

Sherr, B., E. Sherr, and P del Giorgio (2001): Chapter 8, Enumeration of total and highly active bacteria, p. 129-159. In Method in microbiology, volume 30, edited by J. H. Paul, Academic Press.

Sherr, E. B., D. A. Caron, and B. F. Sherr (1993): Chapter 26, Staining of heterotrophic protists for visualization via epifluorescence microscopy, p. 213-228. In Handbook of methods in aquatic microbial ecology, edited by P. F. Kemp, R. F. Sherr, E. B. Sherr and J. J. Cole, Lewis Publisher.

Straza, T. R. A., M. T. Cottrell, H. W. Ducklow, and D. L. Kirchman (2009): Geographic and phylogenetic variation in bacterial biovolume as revealed by protein and nucleic acid staining. Appl. Environ. Microbiol. 75, 4028-4034.

Turley, C. M. (1993): Chapter 18, Direct estimates of bacterial numbers in seawater samples without incurring cell loss due to sample storage, p. 143-148. In Handbook of methods in aquatic microbial ecology, edited by P. F. Kemp, R. F. Sherr, E. B. Sherr and J. J. Cole, Lewis Publisher.

細菌および従属栄養性微小鞭毛虫類：

フローサイトメトリーによる細菌の計数

○佐藤光秀（東京大学大学院農学生命科学研究科）

1　　器具と試薬

・フローサイトメーター本体およびその付属品
・容量 50 mL 以上の遮光瓶（ポリエチレン製など）
・デジタルピペット（1 mL および 10 μL）
・標準蛍光ビーズ懸濁液（直径 1 μm 程度）
・SYBR Green I または SYBR Gold 溶液
・チューブミキサー

以下、固定保存が必要な場合のみ

・グルタールアルデヒドまたはパラホルムアルデヒド
・ディスクフィルター（孔径 0.2 μm 以下）、シリンジ
・マイクロディスペンサー
・クライオバイアル、ケーン
・液体窒素容器
・ディープフリーザー

海洋学においては、クロロフィル・フィコエリスリンのほか SYBR Green I あるいは SYBR Gold といった蛍光色素を励起できるアルゴンイオンレーザーもしくはそれに近い波長の固体または半導体レーザーが必須である。測定チャンネルは前方散乱光（SFC）、側方散乱光（SSC）、緑色蛍光（FL1、蛍光色素用）、橙色蛍光（FL2、フィコエリスリン用）、赤色蛍光（FL3、クロロフィル用）の 5 つが必須となる。船上に設置する場合は揺れの比較的少ないドライラボ内の防振台や緩衝剤の上に設置し、電気ノイズの少ない電源を使用する。使用前後には標準蛍光ビーズで機器の性能を確認する。採水用の遮光瓶は使用前に洗剤で洗浄し、蒸留水ですすいでおく。使用後も速やかにすすぎ、乾燥させる。蛍光ビーズの密度はメーカーの公表しているデータをもとに計算して使用希釈液を調製し、蛍光顕微鏡下で計数して正確な密度を測定しておく。標準ビーズ液は冷蔵庫で保存する。SYBR Green I もしくは SYBR Gold 溶液は 100 倍に希釈したものを使用溶液とし、冷凍庫で保存する。

2　　サンプリングと測定

各種採水器を用いて採取した海水は、シリコンチューブを通じてまたは直接遮光瓶に受け、温度変化を避けるため測定まで直射日光の当たらないところに保管する。クーラーボックスなどを必要に応じて利用する。

測定の際に添加する蛍光ビーズには、以下の 2 つの目的がある。第一に、流速の標準物質である。流量が機械的に制御されているシリンジポンプ型等の送液システムを除くと、揺動

のある船上での流速は不安定である。また、サンプル流路のつまりによっても流速は不安定になる。これらの影響の評価のため、既知の粒子密度のビーズを一定の割合でサンプルに加える。第二に、散乱光や蛍光の強度標準物質である。機械により測定される光強度は機械やソフトウェアの感度設定のほか、光学系の微妙な配置、レーザーの寿命や点灯後の時間などにより変化する。異なるサンプル間でその値を比較するため、内部標準のビーズの強度に対して標準化する。特に散乱光強度は細胞サイズを比較するうえで必須のデータである(Ackleson and Spinrad,1988)。蛍光ビーズは、サンプルにおいて測定される粒子密度に対して、あまりにかけ離れた密度にならないような密度で加える。

シース液には市販のシース液、ろ過海水（0.2 μm 以下）、Milli-Q 水などが利用可能であり、それぞれに長所と短所がある。市販のシース液は流路への生物の付着を抑えることができ、保守の面で優れるが高価である。Milli-Q 水は、比較的安価に大量に使用することができ、流路の汚染も少ないが、海水との浸透圧の違いにより、細胞サイズを変化させる可能性がある。ろ過海水は流路に細菌や藻類が付着し、汚染の原因となるが、サンプルとの屈折率の差異がないために散乱光を適切に測定できる(Cucci and Sieracki, 2001)という利点がある。用途に合わせて切り替えるのがよいが、特に海水をシース液に用いたあとは市販のシース液や洗剤を混ぜた Milli-Q 水などで流路をよく洗浄する。長期間使用しない場合はその後よく Milli-Q 水ですすぎ、乾燥させておく。測定ノイズのなかには、シース液を超音波処理すると細かな気泡が抜けて改善するものがある。

染色が不要である植物プランクトンの計数は、サンプルセルに直接海水を適量注ぎ、フローサイトメーターにセットする。FL3 をトリガーとして測定を行い、FL2-FL3 サイトグラムや FL3-FSC（または SSC）サイトグラムを見ながら、対象とする群集が適切に測定されるよう感度を調節する。流速を上げることにより、時間あたりの測定量は増えるが、感度や精度が下がるため、粒子密度を見ながら適切に設定する。熱帯・亜熱帯海域に出現する *Prochlorococcus* は表層群集の自家蛍光強度が極めて小さく、これを測定できる感度に設定すると大型の真核植物プランクトンやナノサイズのシアノバクテリアが測定上限を超えてしまうことがある。そのような場合は、感度を変えて二度測定する。サイトグラム上での各種プランクトンの識別については、Marie et al. (1999)、Sato et al. (2010)などを参照されたい。

細菌の測定には、核酸染色薬を用いるのが一般的である。そのうち最も一般的に用いられているものが SYBR Green I (Marie et al., 1997)である。高濃度で添加すれば固定していないサンプルでも海洋細菌を検出するのに十分な感度が得られる(Kamiya et al., 2007)。SYBR Gold も SYBR Green I と同じ要領で使用することができる(Patel et al., 2007)。SYTO 13 や PicoGreen といった染色薬も同様によく用いられ、性能に大きな差はない。SYBR Green I 原液を 100 分の 1 に希釈した使用溶液を解凍し、海水 1 mL あたり 10 μL 添加してよく混合し、10 分間静置する。その後、FL1 を検出トリガーとして測定する。FL1-FSC（または SSC）サイトグラム上に現れる細菌のクラスターはごく微弱なクロロフィル蛍光をもつシアノバクテリア *Prochlorococcus* を含んでいるので、適宜これを除く (Sieracki et al., 1995)。同サイトグラム上では、FL1 強度の異なる 2 つ以上のクラスターが観察されることがある。これらは生態学的に異なる群集と考えられている(Gasol and del Giorgio, 2000)。固定を行い染色薬の膜浸透性を上げたサンプルのほうがより鮮明にクラスターを識別できる(Kamiya et al., 2007)。

使用後は流路をよく洗浄し、適切なシャットダウン操作をする。特に染色薬を用いた場合

は流路に染色薬が残りノイズの原因となるため、界面活性剤などを使用して丁寧に洗浄する。レーザーは使用時間にともない品質が低下するので、使用時間を書き留めておく。

3　　サンプルの保存

フローサイトメーターを安定的に設置できる研究船は限られており、また、時間的な制約からもサンプルを保存しなければならない場合は多い。種々の保存法が提案されているが、アルデヒド系の固定試薬による固定ののち、液体窒素で瞬間凍結し、−80 °C 以下で保存する方法が最も広く用いられている。固定試薬はグルタールアルデヒド、パラホルムアルデヒドまたは両者の混合を用いるものが一般的であり、保存効率は種組成、生理状態、または用いる試薬によって多様である(Vaulot et al., 1989; Trousselier et al., 1995; Sato et al., 2007)ため、普遍的に優れている方法はいまだ確定していない。ここでは、固定能力が高く簡便なグルタールアルデヒドによる方法を紹介する。

事前に電子顕微鏡サンプル用 20%グルタールアルデヒド溶液をディスクフィルターとシリンジを使用してろ過し、ノイズの原因となる粒子を除いて冷蔵庫で保存しておく。サンプルをデジタルピペットにより 5 mL 程度のクライオバイアルに分注し、これにグルタールアルデヒドを終濃度 1%となるように添加する。これには少量を連続的に吐出できるマイクロディスペンサーがあると便利である。各バイアルの蓋を固く締め、よく振り混ぜて冷蔵庫で 10 分程度静置し、液体窒素中で凍結保存する。液体窒素容器に余裕があればそのまま持ち帰るが、余裕がない場合はディープフリーザーに移す。持ち帰る際にはドライアイスなどを用い、できる限り低温を維持するようにする。測定前に流水で解凍して常温に戻し、よく振り混ぜて氷が残っていないことを確認する。解凍後は速やかに測定し、再凍結させない。近年、グルタールアルデヒド固定において少量の界面活性剤を添加すると細胞の損失を低減できるとの報告もある(Marie et al,, 2014)。

参考文献

Ackleson, S. G. and R. W. Spinrad (1988): Size and refractive index of individual marine particles: a flow cytometric approach. Appl. Opt., 27, 1270-1277.

Cucci, T. L. and M.E. Sieracki (2001): Effects of mismatched refractive indices in aquatic flow cytometry. Cytometry, 44, 173-178.

Gasol, J. M. and P. A. del Giorgio (2000): Using flow cytometry for counting natural planktonic bacteria and understanding the structure of planktonic bacterial communities. Sci. Mar., 64: 197-224.

Kamiya, E., S. Izumiyama, M. Nishimura, J. G. Mitchell, and K. Kogure (2007): Effects of fixation and storage on flow cytometric analysis of marine bacteria. J. Oceanogra., 63: 101-112.

Marie, D., F. Partensky, S. Jacquet, and D. Vaulot (1997): Enumeration and cell cycle analysis of natural populations of marine picoplankton by flow cytometry using the nucleic acid strain SYBR Green I. Appl. Environ. Microbiol., 63: 186-193.

Marie, D., F. Partensky, D. Vaulot, S. Brussaard (1999): Enumeration of phytoplankton, bacteria, and viruses in marine samples. In Current Protocols in Cytometry Supplement 10, ed. by J. P. Robinson, Z. Darzynkiewicz, P. N. Dean, A. Orfao, P. S. Rabinovitch, C. C. Stewart, H. J. Tanke, L. L. Wheeless and L. G. Dressier, Wiley, New York.

Marie, D., F. Rigaut-Jalabert, and D. Vaulot (2014): An improved protocol for flow cytometry analysis of phytoplankton cultures and natural samples. Cytometry A, 85: 962-968.

Patel, A., R. T. Noble, J. A. Steele, M. S. Schwalbach, I. Hewson, and J. A. Fuhrman (2007): Virus and prokaryote enumeration from planktonic aquatic environments by epifluorescence microscopy with SYBR Green I. Nature Protocols, 2: 269–276.

Sato, M., S. Takeda, and K. Furuya (2006): Effects of long-term sample preservation on flow cytometric analysis of natural populations of pico- and nanophytoplankton. J. Oceanogr., 62: 903-908.

Sato, M., F. Hashihama, S. Kitajima, S. Takeda, and K. Furuya (2010): Distribution of nano-sized *Cyanobacteria* in the western and central Pacific Ocean, Aquat. Microb. Ecol., 59, 273-282.

Sieracki, M. E., E. M. Haugen, and T. L. Cucci (1995): Overestimation of heterotrophic bacteria in the Sargasso Sea: direct evidence by flow and imaging cytometry. Deep-Sea Res. I, 42: 1399-1409.

Troussellier, M., C. Courties and S. Zettelmaier (1995): Flow cytometric analysis of coastal lagoon bacterioplankton and picophytoplankton: fixation and storage effects. Est. Coast. Shelf Sci., 40, 621-633.

Vaulot, D., C. Courties and F. Partensky (1989): A simple method to preserve oceanic phytoplankton for flow cytometric analyses. Cytometry 10: 629-635.

微小動物プランクトンの定量

○太田　尚志（石巻専修大学）

1、はじめに

Sieburth et al. (1978)のプランクトンサイズ区分に従えば、微小動物プランクトンは 20~200 μm 画分の動物プランクトンを指す。この生物群集には、様々な分類群の原生動物（繊毛虫、渦鞭毛虫、有孔虫、放散虫など）、後生動物（カイアシ類のノープリウス幼生など）が含まれる。これらの生物群集は、ピコ、ナノプランクトンの物質・エネルギーを上位栄養段階に伝達する役割を担うと同時に、栄養塩再生者や溶存有機物供給者として表層生態系に重要な貢献を果たす機能生物群であり、その現存量や群集組成を定量的に把握することは、海洋の栄養動態、物質循環研究において不可欠である（谷口、1989; Calbet, 2008）。

定量精度の観点から云えば、固定・保存試料を対象とした場合よりも生きた状態で計数（live counting method）した方が有意に高くなるという報告例は多い。その主たる原因は固定・保存による細胞損失である。しかし、後者は比較的現存量が高く、かつ試料採集後に直ちに計数できる環境においてのみ可能であり、汎用的手法とは云い難い。近年は、フローサイトメーターと超高速度撮影画像処理を組み合わせて細胞数、細胞体積、形態上を取得する技術開発が進んでいるが（FlowCAM、FlowCytobot など）、本章では汎用性の観点から、固定試料にもとづく微小動物プランクトン群集の個体数現存量と生物量（生体炭素量）を念頭に、標準的な定量法を述べる。

2、試料採取

微小動物プランクトンは遊泳力（鉛直移動能力）が小さく、餌料源として植物プランクトンへの依存度が大きいため、水柱現存量の大部分は有光層に集中する。そのため、定量用の試料採取深度は植物プランクトンのそれに従うのが普通である。微小動物プランクトン群集に優占する種類の多くは殻をもたない脆弱な単細胞生物であることから、後述するケースを除いては、プランクトンネットの曳網による採集やネットによる海水濃縮操作は定量に適さない。マイクロ植物プランクトンと同様に、採水器などを用いて少量海水（50~1,000ml）を採取し、海水中に出現する生物個体を計測するのが一般的である。海水試料の採集には一般的にプラスチック製の縦型円筒採水器（ニスキン採水器、バンドーン採水器など）が用いられる。採水器揚収後はできるだけ速やかに採水を開始することが望ましい。採水器の取水口にチューブを取り付け、海水で採水用の容器を 1~2 回供洗いしてからチューブを容器の底部まで差し込み、海水が泡立たないように水量を弱めて取水する。なお、比較的固い外殻をもつ生物群（例えば有鐘繊毛虫、有孔虫、放散虫）や、カイアシ類ノープリウス幼生、一時性の幼生プランクトンなどの後生動物を定量する場合には、大量の海水（3~30L）を適当な目合のネット（原生動物を対象とする場合は 5~10 μm、ノープリウス幼生等を対象とする場合は 50~60 μm）で穏やかに捕集（もしくは逆濾過で濃縮）することもある。また、水深の浅い沿岸域ではポンプで試料採取することもあるが、その場合には気泡発生やスクリューによる撹拌のないダイアフラム式ポンプやペリスタリックポンプがより好ましい。

©太田尚志 2015　

3、試料の固定・保存

採水容器とは別の試料固定用容器（ポリプロピレン製ボトル等）に、あらかじめ固定液を注入しておく。試料海水を撹拌（20~30 回程度の穏やかな転倒撹拌）した後にメスシリンダーで計量し、固定液を入れた容器に静かに海水試料を注ぎ込む。このようにすると、海水中の生物は目的とする最終濃度以下の固定液にさらされる心配はなくなる。海水に後から固定液を注入せざるを得ない場合は、固定液添加後できるだけ速やかに撹拌することが望ましい。定量に用いる固定試料の量（沈殿量や濾過量）は一定量に統一しておくことが理想だが、微小動物プランクトンの個体数密度は海域、季節、採集深度によって大きく異なる（3~4 桁の範囲に及ぶことがある）ため、適宜変更するのが現実的だろう。固定試料の量は、例えば沿岸域などの浅海では 50~100ml、外洋域では比較的現存量の多い有光層内では 100~250ml あれば十分だが、外洋域の有光層以深や貧栄養の熱帯、亜熱帯海域では 500~1000ml 必要になる場合もある。

試料を固定するにあたって留意すべき点は、固定による細胞損失と細胞変形（収縮や膨潤に伴う変形）である。とりわけ、繊毛虫類の中には、固定液の種類や濃度によって深刻なダメージを被る種がいる。微小動物プランクトンの定量研究では、これまでに様々な固定・保存液（以下、固定液と呼ぶ）が用いられてきたが（ホルマリン溶液、グルタルアルデヒド溶液、ブアン液、$HgCl_2$ 溶液、ルゴール液など）、固定による細胞損失率が低く、かつ毒性が弱いという点で、近年の微小動物プランクトン定量研究においては酸性ルゴール（最終濃度 5~10%）の使用が推奨されている（Gifford and Caron, 2000）。以下に主な固定液の特徴と使用する際の留意点を述べる。

① 酸性ルゴール液 : 蒸留水 1L に対し、KI（ヨウ化カリウム）100g、I_2（ヨウ素結晶）50g、氷酢酸 100ml を溶解させて作成する（Throndesen, 1978）。脆弱な細胞でも保存性が高く細胞数のロスが少ない。ただし、この固定液は無殻繊毛虫などにおいて細胞収縮率が大きく、生物量あるいは生体炭素量を推定する際には収縮率を考慮した補正が必要となる。酸性の他に、アルカリ性、中性タイプのルゴール液が知られているが、後者２つは繊毛や鞭毛の保存性が酸性ルゴール液に比べて弱い（Throndsen, 1978）。固定試料中の最終濃度は 5~10％が望ましい（Stoecker et al., 1994）が、繊毛虫の炭素換算式は 2%の酸性ルゴール液で固定された細胞について導きだされたものであること、さらに 10%酸性ルゴール溶液では 2、5%より有意に細胞収縮率が大きくなる事例が報告されている（Stoecker et al. 1994, 2014）ことから、酸性ルゴール液の最終濃度を 2~5%とする研究例が多い。この方法は細胞全体が暗褐色に染まるため、アルデヒド系固定液に比べ種判別がより困難なるだけでなく、デトライタスと区別がし難くなる場合もある。これを解決するためにチオ硫酸ナトリウム飽和液を添加してヨウ素色を漂白する方法もあるが、漂白の程度は種や固定条件によっても異なる上、漂白操作は細胞ロス（過漂白が顕微鏡下での視認性を悪くする他、細胞が破裂する場合もある）も指摘されている。そのため、この操作を行なう場合は一通りの計数、計測作業を終了させてから行なうことを薦める。固定試料は検鏡に供するまで冷暗所に保存する。保存の有効期間は保存状態によるが、数ヶ月~2 年程度である。

② 中性化ホルマリン溶液、グルタルアルデヒド溶液などのアルデヒド系固定液 : 固定に

©太田尚志 2015

よる細胞ロスがルゴールに比べて遥かに高いことなどの理由から、最近の定量研究でこれらの固定液を単独で用いる例はほとんどなくなった。一方、原生動物（特に繊毛虫と渦鞭毛虫）を栄養性の観点から分類して定量する場合、光合成色素の自家蛍光をマスキングしないこれらのアルデヒド系固定液は有用である。そのため、微小動物プランクトンの定量研究では、試料海水を酸性ルゴール固定する他にフォルマリン固定試料を作成して光合成色素の有無を判別することがある。一般的な最終固定濃度は、中性フォルマリンで 2%、グルタルアルデヒド 1%である。固定試料（液体）は暗所冷蔵（4℃）で数週間程度だが、フィルター標本を作成して凍結保存（-20℃以下）すれば 1 年程度は検鏡可能である。

③ ブアン液：中性化フォルマリンにピクリン酸を飽和させて作る。海水試料の最終濃度は 10%で、試料固定の直前に氷酢酸（最終濃度 1%）を添加する。細胞ロスの割合は酸性ルゴール液と同程度だが、保存中に微小な結晶物（おそらくピクリン酸の析出）を産することがあり、ウタモール法での検鏡に供されるケースは少ない。この固定法は、原生生物の種レベルでの定量（細胞密度）を可能とした定量的プロタゴール染色（QPS:Quantitative Protargol Staining）に適しており、分類群組成を明らかにする際に利用される。ただし、QPS 法は、染色工程が多く処理時間もかかる上に、脱水処理による細胞収縮の程度が大きいことが指摘されているため、ルーチン作業的な生体量推定には向いていない（適切な炭素量換算法が確立されていない）。QPS 法については Montagnas and Lynn (1993)を参照されたい。

4、検鏡試料の準備

検鏡をする際には通常、固定試料を事前に濃縮する必要がある。濃縮の仕方はいろいろあるが、ウタモール法(Utermöhl, 1958)に従うのが一般的である。この方法は植物プランクトンの標準的な計数法として知られている。詳細は UNESCO 植物プランクトンマニュアル（Edler and Elbrächter, 2010）を参照されたい。ここではその概略を説明する。

ウタモール法とは、固定試料をアクリル性透明円筒型の沈殿管に注ぎ、底部のガラス板（厚さ 0.17~0.2mm）上に沈殿したプランクトンを倒立顕微鏡で検鏡する方法である。この方法はマイクロ植物プランクトンの観察に開発されたものだが、沈殿濃縮されたプランクトンを他の容器に移し替える等の操作なしに直接検鏡できる点で、脆弱な細胞を含む微小動物プランクトンの検鏡に適している。市販品には沈殿管と底部ガラスが一体型と分離型のタイプがある（例えば Hydro-Bios 社製）。後者はプランクトンを沈殿させた後に上部の沈殿管スライドさせて上澄み液を廃水すると同時に、カバーガラスで下部容器（ウタモールチャンバー）中に試料液を密封することができる。上部の沈殿管が取り除けるため、倒立顕微鏡での観察時にコンデンサ機能（集光）を大きく妨げないという利点がある。ウタモール法の短所としては、沈殿に要する時間が長い点が挙げられる。沈殿時間は 50ml 沈殿管（高さ約 100mm）で 24 時間（単純計算で 100ml の場合は 48 時間）とされている（Edler and Elbrächter, 2010）。なお、Claessens and Prast (2008)は、固定した海産無殻繊毛虫群集の沈降速度の実測値（塩分 16~40 の範囲で 0.5~1.7 mm min^{-1}）をもとに、50ml の沈殿管を用いる場合に沈殿時間を約 3 時間までに短縮できるとしている。沈殿濃縮作業で留意すべき点は、沈殿前には固定海水試料を常温に戻すこと（対流による沈殿の不均一化や検鏡の妨げとなる気泡発生を防ぐ）、プランクト

©太田尚志 2015

ンが均一になるよう必ず固定試料海水を撹拌（20~30 回程度の転倒撹拌）してから、泡立た無いよう静かに沈殿管に注ぐことである。なお、ウタモール法に必要な器具類が揃わない場合は、適当な容器で沈殿濃縮後に上澄みをガラス製サイフォンで排水し、濃縮量を計測してからその一部を枠付き計数板（Sedgewick-Rafter chamber など）などに注入して検鏡してもよい（この場合は正立顕微鏡を使用する）。また、沈殿濃縮によらない方法として、Freibott et al. (2014)は酸性ルゴール液で固定した試料をポリカーボネート (PC)製のメンブレンフィルターで捕集し、PC フィルターに適合した屈折率のイマージョンオイル($n_D^{25℃}$1.5840±0.0002)で封入（これによりフィルター孔の輪郭が消えることで試料が見やすくなる）して検鏡標本を作成する方法を提案している。この方法は、固定試料の保存スペースを節約できるという点の他、作製した標本は冷凍で長期保存できるという利点がある。ただし、同法での細胞収縮率については詳細がわかっていない。

5、検鏡方法

ウタモール法では倒立顕微鏡を使用する（国産品では Nikon 社製 ECLIPSE シリーズ、Olympus 社製 IX シリーズなど）。検鏡はステージを横方向に移動させながら行い、ウタモールチャンバーの底面全体を上端から下端へスキャンするように進めていく。このときプランクトンを二重計数しないように注意すること。生物量が多い場合には視野を 1 行おきにするなど検鏡面積を間引きして対処するが、その場合は全体の何%を検鏡したかを正確に把握し、検鏡後に全体面積中の計数量に換算する。全面積中の個体数を沈殿海水量（固定液量を含めない）で除すれば、単位体積当たりの細胞数（細胞密度）が得られる。スキャン時の観察倍率は 100~200 倍（対物レンズ 10~20 倍）で十分だが、サイズ計測（長径、短径など）や詳細な構造観察が必要な場合は 400~600 倍（対物レンズ 40~60 倍）のレンズがあると良い。微小動物プランクトンをどこまで分類するかは研究目的にもよるが、ルゴール固定試料での種同定には限界があるため、表 6-1 に示すような高次分類群に大別して計数するのが一般的であろう。

6、生体炭素量の推定

表 6-1 に代表的な原生動物プランクトンとノープリウス幼生の炭素換算式をまとめた。原生動物プランクトンの体積は、顕微鏡の接眼ミクロメーターなどで計測（あるいは撮影画像より取得）したサイズをもとに、個体の形体を近似する幾何学的形状（回転体：球形、楕円体、コーン型、円錐、円柱など）に当てはめて計算する。Putt and Stoecker (1989)の式はルゴール溶液 2%で固定された無殻繊毛虫について導きだされたものだが、酸性ルゴール 2%と 5%で固定された細胞体積に有意な差がないことから(Stoecker et al.,1994)、この式はルゴール 5%固定細胞にも適用されている。ルゴール 10%固定の場合には、ルゴール 2、5%固定より細胞体積が有意に収縮することからさらなる補正が必要となる(たとえば Castellani et al. , 2008; Stoecker et al., 2014)。表に載せた有鐘繊毛虫の炭素換算式(Verity and Lagdon, 1984) はロリカ容積を基にしているが、虫体がロリカ内に存在しない（殻のみ）場合には測定対象としない。渦鞭毛虫についての式(Menden-Deuer and Lessard, 2000)は生細胞の体積をもとに導きされたものだが、渦鞭毛虫群集（様々な種類を含む）の生細胞と固定処理細胞の総体積には有意差がない（Menden-Deuer et al., 2001, Stoecker et al. 2014）ことから、固定された渦鞭毛虫に対し

©太田尚志 2015

ても同式が適用されている。その他の後生動物の炭素量計算には、Almeda et al. (2011)に様々なマイクロサイズの後生動物幼生プランクトンについての換算式がまとめられているので参照されたい。

表6-1. 主な微小動物プランクトン一個体当たりの生体炭素量の換算式

	換算式	文献	備考
<原生動物>			
無殻繊毛虫類	$pgC = 0.19 \times V(\mu m^3)$	1	V：細胞体積(ルゴール2%)
有鐘繊毛虫	$pgC = 0.053 \times LV(\mu m^3) + 444.5$	2	LV：ロリカ容積
渦鞭毛虫	$pgC = 0.760 \times V(\mu m^3)^{0.819}$	3	V：細胞体積(生体)
有孔虫	$pgC = 0.089 \times V(\mu m^3)$	4	V：殻容積
放散虫(アカンタリア)	$pgC = 0.0026 \times V(\mu m^3)$	4	V：細胞体積(中性ホルマリン5%)
その他の原生動物	$pgC = 0.216 \times V(\mu m^3)^{0.939}$	3	V：細胞体積(ルゴール2%)
<後生動物>			
カイアシ類ノープリウス幼生	$ngC = 1.51 \times 10^{-5} BL(\mu m)^{2.94}$	5	BL：体長(生体)
ワムシ	$ngC = 1.06 \times 10^{-4} BL(\mu m)^{2.74}$	6	BL：体長(ルゴール2%)

1. Putt & Stoecker (1989), 2. Verity & Lagdon (1984), 3. Menden-Deuer & Lessard (2000), 4. Michaels et al. (1995), 5. Uye et al. (1996), 6. Hansen et al. (1997)

参考論文

Almeda, R., A. Calbet, M. Alcaraz, E. Saiz, I. Trepat, L. Arin, J. Movilla, and V. Saló (2011): Trophic role and carbon budget of metazoan microplankton in northwest Mediterranean coastal waters. Limnol. Oceanogr., 56, 415–430.

Calbet, A. (2008): The trophic roles of microzooplankton in marine systems. ICES J. Mar. Science, 65: 325-331.

Castellani, C., X. Irigoien, D. J. Mayor, R. P. Harris and D. Wilson (2008): Feeding of *Calanus finmarchicus* and *Oithona similis* on the microplankton assemblage in the Irminger Sea, North Atlantic. J. Plankton Res., 30, 1095-1116.

Claessens, M. and M. Prast (2008): Concentration of fixed plankton samples via settling: how long is long enough? J. Plankton Res., 30, 57-64.

Edler, L., M. Elbrächter (2010): Chapter 2, The utermöhl method for quantitative phytoplankton analysis, p.13-20. In IOC Manuals and Guides, no. 55, Microscopic and molecular methods for quantitative phytoplankton analysis, edited by B. Karlson, C. Cusack, and E. Bresnan, Paris, UNESCO (IOC/2010/MG/55)

Freibott, A., L. Linacre, and M.R. Landry (2014): A slide preparation technique for light microscopy analysis of ciliates preserved in acid Lugol's fixative. Limnol. Oceanogr. methods, 12, 54-62.

Gifford, D. J. and D. A. Caron (2000) Sampling, preservation, enumeration and biomass of marine protozooplankton, p. 193-221. In ICES Zooplankton Methodology Manual, edited by R. P. Harris, P. Wiebe, J. Lenz, H. R. Skjoldal, and M. Huntley, Academic Press, London.

©太田尚志 2015

Hansen, B., T. Wernberg-Møller, and L. Wittrup (1997): Particle grazing efficiency and specific growth efficiency of the rotifer *Brachionus plicatilis* (Muller). J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 215, 217–233.

Menden-Deuer, S., and E. J. Lessard (2000) : Carbon to volume relationships for dinoflagellates, diatoms, and other protist plankton. Limnol. Oceanogr., 45, 569–579.

Menden-Deuer, S., E. J. Lessard, and J. Satterberg (2001): Effect of preservation on dinoflagellate and diatom cell volume and consequences for carbon biomass predictions. Mar. Ecol. Prog. Ser., 222, 41–50.

Michaels, A. F., D. A. Caron, N. R. Swanberg, F. A. Howse, and C. M. Michaels (1995) Planktonic sarco- dines (Acantharia, Radiolaria, Foraminifera) in surface waters near Bermuda: abundance, biomass and vertical flux. J. Plankton Res., 17, 131 – 163.

Montagnes, D. J. S., and D. H. Lynn. 1993. A quantitative protargol stain (QPS) for ciliates and other protists, p. 229-240. In Handbook of methods in aquatic microbial ecology, edited by P. F. Kemp, B. F. Sherr, E. B. Sherr and J. J. Cole, Lewis Publishers, New York.

Putt, M., and D. K. Stoecker, (1989) An experimentally determined carbon: volume ratio for marine ‘‘oligotrichous’’ ciliates from estaurine and coastal waters. Limnol. Oceanogr., 34, 1097–1103.

Sieburth, J. M., V. Smetacek, and J. Lenz (1978): Pelagic ecosystem structure: Heterotrophic compartments of the plankton and their relationships to plankton size fractions. Limnol. Oceanogr. 23, 1256–1263.

Stoecker, D. K., D. J. Gifford, and M. Putt (1994): Preservation of marine planktonic ciliates: losses and cell shrinkage during fixation. Mar. Ecol. Prog. Ser., 110, 293–299.

Stoecker, D. K., A. C. Weigel, D. A. Stockwell, and M. W. Lomas (2014): Microzooplankton: Abundance, biomass and contribution to chlorophyll in the Eastern Bering Sea in summer. Deep-Sea Res. II, 109, 134-144.

谷口　旭 (1989):第 2 章　微小動物プランクトンの存在．P.27-48, 生物海洋学, 西澤　敏（監修）, 恒星社厚生閣

Throndsen, J (1978): Preservation and storage. P.69-74, In Phytoplankton manual, edited by　A. Sournia, UNESCO, Paris.

Utermöhl, H. (1958): Zur Vervollkommnung der quantitativen Phytoplankton-Methodik. Mitt. Int. Verein. Limnol., 9, 1–38.

Uye, S., N. Nagano, and T. Shimazu (1996): Biomass, production and trophic roles of micro- and net-zooplankton in Dokai Inlet, a heavily eutrophic inlet, in summer. Plankton Biol. Ecol., 45, 171-182.

Verity, P. G. and C. Langdon (1984): Relationships between lorica volume, C, nitrogen, and ATP content of tintinnids in Narragansett Bay. J. Plankton Res., 66, 859–868.

基礎生産

○鈴木 光次（北海道大学）

1、はじめに

植物プランクトンの光合成による有機物生産（基礎生産、一次生産とも呼ぶ）は、簡易的に 7.1 式で表すことができる。

$$6CO_2 + 6H_2O \underset{\text{呼吸}}{\overset{\text{光合成}}{\rightleftharpoons}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \qquad (7.1)$$

海洋の植物プランクトンによる地球規模での年間の純基礎生産（植物プランクトンが光合成によって作られた全ての有機物の量（総基礎生産）から植物プランクトンの呼吸量を差し引いた値）は、炭素量として、約 50×10^{15} g C と見積られており，陸上の年間の基礎生産 とほぼ同等である（Raven, 2009）。植物プランクトンの基礎生産を実測する方法として、炭素固定法、酸素法、蛍光法がある（Marra, 2002）。ここでは、海洋に生息する植物プランクトンの基礎生産を見積もる際、わが国で最も良く利用されている ^{13}C 法（Hama et al., 1983）を紹介する。^{13}C 法は、炭素固定法の一つであり、炭素安定同位体 ^{13}C で標識された一定量の炭酸水素ナトリウム（$NaH^{13}CO_3$）を海水試料に添加し、一定時間培養した後、光合成により植物プランクトン細胞に有機物として固定された ^{13}C 量から基礎生産力（基礎生産速度）を見積もる方法である。海水中における植物プランクトンの基礎生産力に関して、全世界的には、^{13}C よりも測定感度の高い放射性炭素同位体 ^{14}C を用いた ^{14}C 法が一般的であるが、わが国のように屋外での放射性同位体の使用が制限されている場合、^{13}C 法が便利である。^{13}C 法と ^{14}C 法で見積もられた基礎生産力を比較した場合、両者は良く一致する（Hama et al., 1983）。 Marra（2009）は、昼間（夜明けから日没迄の培養期間）に取り込まれた ^{14}C 量から評価した値は、純基礎生産に相当するのに対し、24 時間培養から得られた値は、酸素明暗瓶法から見積もられた純群集生産（純基礎生産から従属栄養生物の呼吸量を差し引いた生産量）に近く、若干それよりも高いかもしれないことを指摘している。

2、試料の採取および培養

採水器（たとえば、ニスキン採水器。重金属汚染を取り除くため、あらかじめ中性洗剤および希塩酸で採水器内をよく洗浄したもの）を用いて、採水を行う。その際、まず、海水中の全炭酸濃度測定用の試料の採取を行う。この際、気泡が入らないように、海水試料をガラス製バイアルに満たし、生物活性を停止させるための飽和塩化水銀（Ⅱ）溶液（最終濃度 0.02%、体積%）を添加した後、密栓し、試料を室温で保存する。試料採取後、できるだけ早い時期に、クーロメーターや pH 電極などで全炭酸濃度を測定する（Vol. 3 Chap. 4 参照）。基礎生産力測定用の海水試料容器として、予め中性洗剤および 10%塩酸（体積%）で良く洗浄したポリカーボネート製ボトル（内湾・沿岸海域の場合は約 250 mL、外洋域の場合は 500‐1000 mL の

ボトル）を少なくとも 4 個用意し、2 個を明瓶、1 個を暗瓶（ポリカーボネートボトルを黒色ビニールテープなどで被ったもの）、1 個を ^{13}C 添加前の海水試料の粒子態有機炭素の炭素安定同位体比測定用とする。なお、用いるボトルの大きさは、試料中の有機物の量に依存するが、培養ボトルの壁面が存在することによる物理的作用（いわゆる、ボトル効果）を小さくするため、なるべく大きなものを用いた方が良い。ポリカーボネート製ボトルに既知量の試料水を満たし、明瓶および暗瓶には、^{13}C が試料中の全炭酸量の 10％程度になるように $NaH^{13}CO_3$ 水溶液を添加する。なお、外洋域表層における全炭酸濃度は約 2 mmol kg^{-1}（≒ 24 mg C L^{-1}）であるが（Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001）、その他の海域では、海水中の全炭酸濃度は環境によって大きく変化するので、あらかじめ見当をつけておく必要がある。培養は、現場法もしくは疑似現場法で行い、数時間から 1 日間行う。ここで、現場法とは、水柱の表層から採取した試料水を培養ボトルに満たし、^{13}C を添加した後、再度、係留装置を使って、再び採水した層に培養ボトルを吊し、一定時間培養を行う方法である。また、疑似現場法とは、船上もしくは陸上において、試料を採水した層の環境を再現するように、培養時における光および水温を、それぞれ、遮光フィルター（布）と恒温装置を用いて調整し、培養ボトルに入った海水試料を一定時間培養する方法である。培養開始後、直ちに、^{13}C 添加前の粒子態有機炭素の炭素安定同位体比測定用試料のろ過を行う（減圧ろ過の場合、<0.016 MPa の圧力）。この際、予め 450℃、4 時間以上電気炉内で焼いた 25 mm ガラス繊維フィルター（例えば、Whatman GF/F）を用いる。電気炉での燃焼は、フィルターに付着していた夾雑有機物を除去するためである。得られたフィルター試料は、冷凍庫内（< –20℃）で保存する。培養終了後、直ちに明瓶および暗瓶中の海水試料のろ過を行い、フィルター試料を冷凍保存する。

3、試料の前処理

冷凍保存していたガラス繊維フィルターを、室温に戻し、濃塩酸蒸気に当て、フィルターに付着した無機態炭素を除去する。その後、フィルターをデシケーター内で完全に乾燥させる。

4、粒子態有機態炭素およびその炭素安定同位体比測定

粒子態有機炭素の濃度を元素分析計、その ^{13}C 存在度を質量分析計もしくは赤外分光計で測定する。粒子態有機炭素については、Vol. 4 Chap. 1 を参照する。また、^{13}C 存在度の測定法については、装置の取り扱い説明書に従う。

^{13}C 法で植物プランクトンの基礎生産力を見積もるため、培養前後の ^{13}C の質量収支から 7.2 式を導くことができる。

$$a_{is} \cdot POC = a_{ns} \cdot (POC - \Delta POC) + a_{ic} \cdot \Delta POC \qquad (7.2)$$

ここで、a_{is} は培養後の粒子態有機炭素の ^{13}C 存在度（^{13}C atom%）、POC は培養後の粒子態有機炭素の濃度（μg C L^{-1}）、a_{ns} は ^{13}C 添加前の海水中の粒子態有機炭素の ^{13}C 存在度（^{13}C atom%）、a_{ic} は ^{13}C 添加後の海水中の全炭酸の ^{13}C 存在度（^{13}C atom%）、ΔPOC は培養中に増加した粒子態有機炭素の濃度（μg C L^{-1}）である。この式を ΔPOC について解くと、7.3 式を得ることができる。

$$\Delta POC = POC \cdot (a_{is} - a_{ns}) / (a_{ic} - a_{ns}) \quad (7.3)$$

7.3 式の ΔPOC を培養時間 T (d もしくは h)で除算し、さらに ^{13}C の同位体分別係数 f（= 1.025; Hama et al., 1983）を乗算することにより、基礎生産力 P（μg C L^{-1} d^{-1} あるいは μg C L^{-1} h^{-1}）を見積もることができる。

$$P = \Delta POC \cdot f / T = [POC \cdot (a_{is} - a_{ns})] \cdot f / [(a_{is} - a_{ns}) \cdot T] \quad (7.4)$$

複数の明瓶および暗瓶から得られた値について、平均および標準偏差を算出する。また、非光合成的炭素固定や ^{13}C の細胞吸着を補正するため、明瓶から得られた値から暗瓶で得られた値を引き算する。

得られた基礎生産力 P をクロロフィル a 濃度（Vol. 4 Chap. 4 参照）で除算することにより、クロロフィル a 濃度当たりの基礎生産力が算出される。この値は、植物プランクトン現存量当たりの基礎生産力の指標として利用されている。

参考文献

Hama, T., T. Miyazaki, Y. Ogawa, T. Iwakuma, M. Takahashi, A. Otsuki, S. Ichimura (1983): Measurement of photosynthetic production of a marine phytoplankton population using a stable ^{13}C isotope. Mar. Biol., 73, 31–36.

Marra, J. (2002): Chapter 4, Approaches to the measurement of plankton production, p. 78–108, In Phytoplankton Productivity: Carbon Assimilation in Marine and Freshwater Ecosystems, edited by P. J. le B. Williams, D. N. Thomas and C. S. Reynolds, Blackwell Science, Oxford.

Marra, J. (2009): Net and gross productivity: weighing in with ^{14}C. Aquat. Microb. Ecol., 56, 123–131.

Zeebe, R. E., Wolf-Gladrow, D. (2001) CO_2 in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes, Elsevier, 346 pp.

This page left intentionally bank.

濁度・浮遊物質（SS）

○太田　秀和（環境総合テクノス）

1、 はじめに

海洋観測における濁度測定には水中センサーがもちいられている。平野(2013)によれば実験室で行う濁度測定において測定方式と濁度標準液の組合せにより異なる相対感度が報告されている（表 1-1）。同じ装置を使っても濁度標準液が異なると結果が異なる。濁度という観測項目の比較可能性を確保するためには測定方式と校正にもちいた濁度標準液の記述が必要となる。単位として、カオリン（度）、ホルマジン（度）、FTU : Formazine Turbidity Unit 、NTU : Nephelometric Turbidity Unit などがある。国内規格としては JIS K 0102 工業用水試験方法、JIS K0801 濁度自動計測器さらに国際規格として ISO 7027:1999 Water quality -- Determination of turbidity がある。比較可能性確保には調査計画の段階で規格、測定方式、装置校正用標準物質、単位などについて検討する必要がある。

濁度に影響を与える不溶解性物質についてはＪＩＳでは懸濁物質という表現が用いられる一方で環境基準や排水基準では浮遊物質量（SS：Suspended Solid）を用いて規制値が規定されている。河川、湖沼に適用されているが海域への適用は現在のところされていない。水質汚濁防止法の一律排水基準は 200mg/L（日間平均 150mg/L）が適用されている。

沿岸環境調査マニュアルⅡでは 3･6･4 懸濁物量（SS）の測定の記載があるが、環境基準の浮遊物質量（SS）の測定方法とは、ろ紙の孔径と材質が異なっている。一方、植松ら(1978)の海水中懸濁粒子量の測定法では懸濁粒子濃度（TSM：Total Suspended Matter ）と表記されている。

したがって比較可能性を確保するためには計画の段階で取得しようとするデータの役割（研究目的・過去データや規制値との比較の有無など）対し、測定方法・濁度標準液が適切であるか良く吟味しておく必要がある。濁度と規制項目としての浮遊物質量（SS）の関係を得るためには環境省の定めた方法でデータを取得する必要がある。JIS K 0102 には懸濁物質として規格があるがろ過材の選択肢が複数あるので吟味して計画する。

【引用について】

本項は環境省ウェブサイトならびに日本工業規格（JIS）を引用している。JIS の海洋観測ガイドラインへの引用は一般財団法人 日本規格協会から 2015 年 8 月 28 日附で書面で許可されている（承認番号：海洋観測ガイドライン第 20150826 号）。

表　1-1　濁度測定おける相対感度

表２　測定方式と濁度標準液による相対感度一覧

測定方式		濁度標準液		
		カオリン	混和ポリスチレン	ホルマジン
透過散乱光方式	低濁度用	1.00	1.15	0.45
	一般用	1.00	1.26	0.52
	高濁度用	1.00	—	0.49
表面散乱光方式		1.00	1.25	1.95
積分球方式		1.00	1.14	0.57

平野順子（2013）かんぎきょう　日本環境技術協会 2013.7 第 112 号　18-19

2、 濁度

濁度は実態物質量の測定値ではなくセンサー応答度合いの指標である。センサーの特徴として連続的な測定に向いていることから定点で長期的な測定、展開しての面的な測定、水深方向の連続観測などに使用されている。しかし測定方式と濁度標準液などによりその応答度合いは変化することから比較可能性を確保するためにはこれらを吟味しておく必要がある。採水試料の分析においても装置の原理、校正にもちいた標準物質を明確にしておくことや、採水試料の分析においても装置の原理、校正に用いる標準物質を明確にしなければならない。測定方法を移行させる際には、比較可能性を確保するために移行過程で複数の標準物質による装置校正などが必要となる。

2-1 標準液（ホルマジン）JIS K 0801 8.3.1 による調製方法（以降 JIS の項目番号）

8.3.1 調製ホルマジン標準液 次の試薬及び調製法によって調製する。

(1)試薬

(a) 硫酸ヒドラジニウム（2＋） JIS K 8992［硫酸ヒドラジニウム (2＋)（硫酸ヒドラジン）（試薬）］に規定する特級のもの。

(b) ヘキサメチレンテトラミン JIS K 8847［ヘキサメチレンテトラミン（試薬）］に規定する特級のもの。

(c) 水 JIS K 0101 の 2.(8)(b)に規定する水。

(2)調製法 硫酸ヒドラジニウム (2＋) を 5.00g はかりとり，水 400ml に溶かす。別にヘキサメチレンテトラミン 50.0g をはかりとり，水 400ml に溶かす。

この 2 液を混合し，水を加えて 1000ml とし，よくかき混ぜる。この液を液温 25±3℃に保ち，48 時間静置する。この液の濁度値は，4000 度（ホルマジン）に相当する。

調製後 1 か月以上経過したものは，使用してはならない。

8.3.2 校正液

(1)スパン校正液 各レンジの最大目盛値の 85～95%値を指示するように **8.3.1** の調製ホルマジン標準液を水で希釈したものをスパン校正液とする。

(2)ゼロ校正液 JIS K 0101 の **2.(8)(b)**の水を使用する。

2-2　JIS K0101 の 9 による測定方法（以降 JIS の項目番号）

9.濁度 水の濁りの程度を表すもので，視覚濁度，透過光濁度，散乱光濁度及び積分球濁度に区分し表示する。カオリン標準液と比較して測定する場合には，“度（カオリン）”を単位とし，ホルマジン標準液と比較して測定する場合には，“度（ホルマジン）”を単位として表す。

濁度は変化しやすいので，試料採取後直ちに試験することが望ましい。

9.1 視覚濁度 試料の濁りを肉眼によってカオリン標準液と比較して求める。

測定範囲：1～10 度（カオリン）

(1) 試薬 試薬は，次のものを用いる。

(a) 水 JIS K 0557 に規定する **A3** の水を孔径約 0.1μm のろ過材を用いてろ過し，初めの約 200ml を捨てた後のろ液。

(b) 精製カオリン はくとう土（カオリン）約 10g をビーカー500ml にとり，これに 300ml と **JIS K 8785** に規定する二りん酸ナトリウム十水和物 0.2g とを加え，マグネチックスターラーで約 3 分間激しくかき混ぜる。これをメスシリンダー（有栓形）1000ml に移し入れ，水を 1 000ml の標線まで加え，栓をして約 1 分間激しく振り混ぜる。室温で約 1 時間静置した後，サイホンを用いて上部から 250ml の液を捨て，次の 500ml までの液を採取する。　採取した液を約 3000min^{-1}（遠心分離器の回転部分の半径によって回転数を加減する。）で約 20 分間遠心分離するか，又は孔径 1μm 以下のろ過材によってろ過する。ろ別したカオリンを 105～110℃で約 3 時間加熱し，デシケーター中で放冷した後，広口瓶に保存する。

(c) カオリン標準液［1 000 度（カオリン）］ 精製カオリン 1.00g をとり適量の水に分散させた後，全量フラスコ 1 000ml に移し入れ，水約 800ml と JIS K 8872 に規定するホルムアルデヒド液約 10ml を加えた後，水を標線まで加える。

(d) カオリン標準液［100 度（カオリン）］ カオリン標準液［1 000 度（カオリン）］をよく振り混ぜた後，直ちにその 100ml を全量フラスコ 1 000ml にとり，水を標線まで加える。

(2)**器具** 器具は，次のとおりとする。

(a) 暗箱　図 9.1 に示すような暗箱を使用すると肉眼で濁りを比較するのに便利である。電灯を暗箱の下窓に近付けて測定すると見やすくなる。

(b) 比色管　図 9.2 に示すように，底部から 270±1.5mm の高さに 100ml の標線の付いた共栓平底の比色管で，ガラスに色のないもの。標線の高さのそろったもの (±1.5mm) を用いる。

図 9.1 暗箱の一例

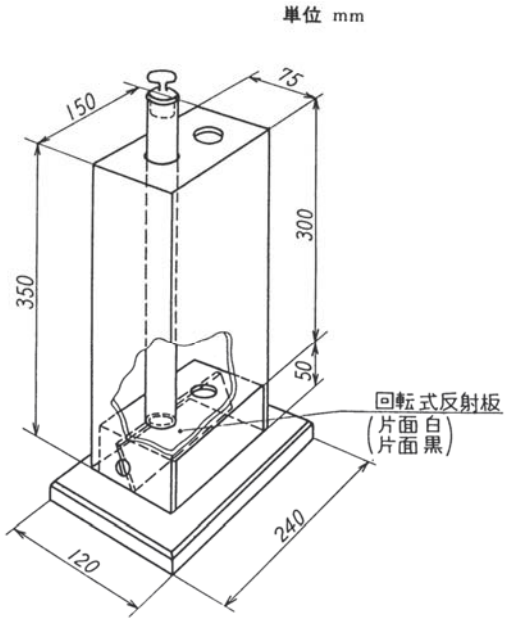
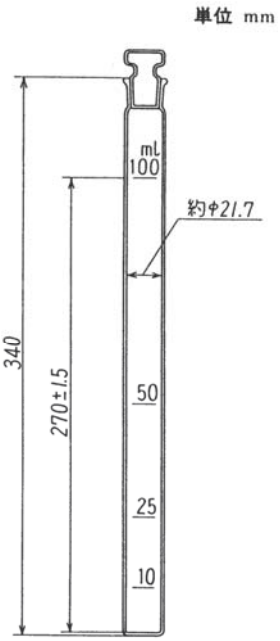


図 9.2 比色管



(3)**操作** 操作は，次のとおり行う。

(a) 試料をよく振り混ぜた後，これから適量(1)を比色管にとり，水を 100ml の標線まで加える。

(b) 別に，カオリン標準液［100 度（カオリン）］1～10ml を比色管に段階的にとり，水を 100ml の標線まで加え，比濁用カオリン標準液［1 度～10 度（カオリン）］を調製する。

(c) 試料を入れた比色管及び比濁用カオリン標準液を入れた比色管をよく振り混ぜた後，直ちに暗箱に入れ，上方から透視して濁りを比較し，試料に該当する比濁用カオリン標準液を選び出す。

(d) 該当する比濁用カオリン標準液の濁度［度（カオリン）］から，次の式によって試料の視覚濁度［度（カオリン）］を算出する。

$$T = Ts \times \frac{100}{V}$$

ここに， T： 視覚濁度［度（カオリン）］

Ts： 該当する比濁用カオリン標準液の濁度［度（カオリン）］

V： 試料 (ml)

注(1)試料の濁度が 10 度（カオリン）以下の場合は，そのまま 100ml をとる。

9.2 透過光濁度 試料を通過した波長 660nm 付近の透過光の強度を測定し，カオリン標準液又はホルマジン標準液を用いて作成した検量線から求める。

測定範囲 ： 吸収セル 50mm のとき 5～50 度（カオリン）又は 4～80 度（ホルマジン），
吸収セル 10mm のとき 25～250 度（カオリン）又は 20～400 度（ホルマジン）

(1)試薬 試薬は，次のものを用いる。

(a) 水 **9.1(1)(a)**による。

(b) カオリン標準液［100 度（カオリン）］ **9.1(1)(d)**による。

(c) ホルマジン標準液［400 度（ホルマジン）］ **JIS K 8992** に規定する硫酸ヒドラジニウム 1.00g をとり，適量の水に溶かして，全量フラスコ 100ml に移し入れ，水を標線まで加える。別に，**JIS K 8847** に規定するヘキサメチレンテトラミン 10.0g をとり，適量の水に溶かして，全量フラスコ 100ml に移し入れ，水を標線まで加える。

この両溶液それぞれ 10ml を全量フラスコ 200ml にとり，よく振り混ぜる。液温 25±3℃で約 24 時間放置した後，水を標線まで加える。

(2)装置 装置は，次のとおりとする。

(a)光度計 分光光度計又は光電光度計

(3)**操作** 操作は，次のとおり行う。

(3.1)カオリン標準液を用いる場合

(a)試料をよく振り混ぜた後，吸収セル 50mm(2)にとり，波長 660nm(3)付近における透過光の強度を見掛けの吸光度で測定する。

(b)カオリン標準液を用いて作成した検量線から試料の透過光濁度［度（カオリン）］を求める。

検量線 カオリン標準液［100 度（カオリン）］5～50ml を全量フラスコ 100ml に段階的にとり，水を標線まで加えて検量線用カオリン標準液［5～50 度（カオリン）］を調製する(4)。以下，**(a)** の操作を行って検量線用カオリン標準液の透過光濁度［度（カオリン）］と吸光度との関係線を作成する。

注(2) 試料の透過光濁度が 25～250［度（カオリン）］の場合は，吸収セル 10mm を用いる。

注(3) 試料に色がある場合（特に，波長 660nm 付近に吸収があるとき）は，試料を孔径 1μm 以下のろ過材を用いてろ過したろ液又は遠心分離［約 3 000min-1（遠心分離器の回転部分の半径によって回転数を加減する。）で約 20 分間］した上澄み液を対照液にして，透過光の強度を吸光度で測定する。

注(4) 吸収セル 10mm を用いる場合には，**9.1(1)(c)**のカオリン標準液［1 000 度（カオリン）］2.5～25ml を段階的にとり，検量線用カオリン標準液［25～250 度（カオリン）］を調製する。

(3.2)ホルマジン標準液を用いる場合

(a)試料をよく振り混ぜた後，**(3.1)(a)**の操作(5)を行う。

(b)ホルマジン標準液を用いて作成した検量線から試料の透過光濁度［度（ホルマジン）］を求める。

検量線 ホルマジン標準液［400 度（ホルマジン）］1～20ml を全量フラスコ 100ml に段階的にとり，水を標線まで加えて検量線用ホルマジン標準液［4～80 度（ホルマジン）］を調製する(6)。以下，**(a)**の操作を行って検量線用ホルマジン標準液の透過光濁度［度（ホルマジン）］と吸光度との関係線を作成する。

注(5) 試料の透過光濁度が 20～400 度（ホルマジン）の場合は，吸収セル 10mm を用いる。

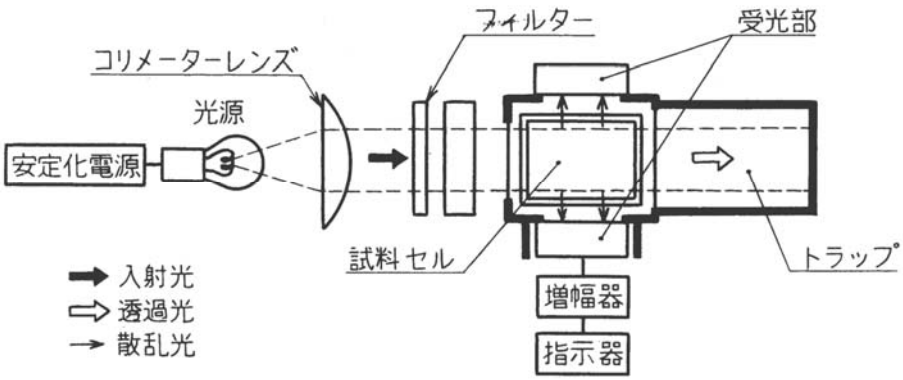
注(6) 吸収セル 10mm を用いる場合には，**9.2(1)(c)**のホルマジン標準液［400 度（ホルマジン）］5～100ml を段階的にとり，検量線用ホルマジン標準液［20～400 度（ホルマジン）］を調製する。

9.3 散乱光濁度 試料中の粒子によって散乱した光の強度を波長 660nm 付近で測定し，カオリン標準液又はホルマジン標準液を用いて作成した検量線から求める。

測定範囲：1～5 度（カオリン）又は 0.4～5 度（ホルマジン）（装置によって異なる。）

(1)試薬 試薬は，次のものを用いる。
(a)水 **9.1(1)(a)**による。
(b)カオリン標準液［100 度（カオリン）］ **9.1(1)(d)**による。
(c)ホルマジン標準液［40 度（ホルマジン）］ **9.2(1)(c)**のホルマジン標準液［400 度（ホルマジン）］10ml を全量フラスコ 100ml にとり，水を標線まで加える。
(2)装置 装置は，次のとおりとする。
(a)散乱光濁度計 **図 9.3** に散乱光濁度計の一例を示す。

図 9.3 散乱光濁度計の構成例

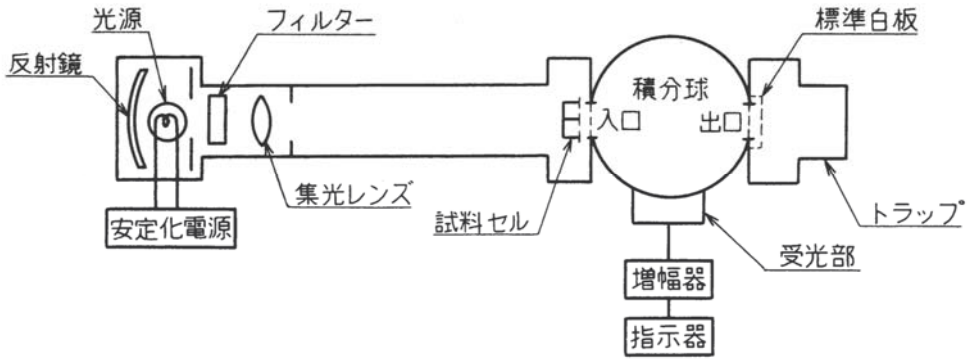


(3) 操作 操作は，次のとおり行う。
(3.1)カオリン標準液を用いる場合
(a)水を吸収セルにとり，散乱光濁度計の指示値(7)を 0 に調節し，次に，検量線用カオリン標準液［5 度（カオリン）］を用いて散乱光濁度計の指示値(7)を 100%に調節する。
(b)試料をよく振り混ぜた後，吸収セルにとり，波長 660nm 付近における指示値（散乱光の強度）を測定する。
(c)カオリン標準液を用いて作成した検量線から試料の散乱光濁度［度（カオリン）］を求める。
検量線 カオリン標準液［100 度（カオリン）］1～5ml を全量フラスコ 100ml に段階的にとり，水を標線まで加えて検量線用カオリン標準液［1～5 度（カオリン）］を調製する。以下，(a)及び(b)の操作を行って検量線用カオリン標準液の散乱光濁度［1～5 （カオリン）］と指示値（散乱光の強度）との関係線を作成する。
注(7) 散乱光の強度は，入射光に対し 90°又は 270°の位置における測定が一般に行われている。
(3.2)ホルマジン標準液を用いる場合
(a)水を吸収セルにとり，散乱光濁度計の指示値(7)を 0 に調節し，次に，検量線用ホルマジン標準液［5 度（ホルマジン）］を用いて散乱光濁度計の指示値(7)を 100%に調節する。
(b)試料をよく振り混ぜた後，吸収セルにとり，波長 660nm 付近における指示値（散乱光の強度）を測定する。
(c)ホルマジン標準液を用いて作成した検量線から試料の散乱光濁度［度（ホルマジン）］を求める。

検量線 ホルマジン標準液［40 度（ホルマジン）］1～12.5ml を全量フラスコ 100ml に段階的にとり，水を標線まで加えて検量線用ホルマジン標準液［1～5 度（ホルマジン）］を調製する。以下，**(a)**及び**(b)**の操作を行って検量線用ホルマジン標準液の散乱光濁度［1～5 度（ホルマジン）］と指示値（散乱光の強度）との関係線を作成する。

9.4 積分球濁度 水中の粒子による散乱光の強度と透過光の強度との比を求め，カオリン標準液又はホルマジン標準液を用いて作成した検量線から求める。
測定範囲 ：吸収セル 50mm のとき 0.2～5 度（カオリン）又は 0.2～5 度（ホルマジン），吸収セル 10mm のとき 5～100 度（カオリン）又は 5～100 度（ホルマジン）
(1)**試薬** 試薬は，次のものを用いる。
(a)**水** 9.1(1)(a)による。
(b)**カオリン標準液［100 度（カオリン）］** 9.1(1)(d)による。
(c)**ホルマジン標準液［40 度（ホルマジン）］** 9.3(1)(c)による。
(2)**装置** 装置は，次のとおりとする。
(a)**積分球濁度計** 図 9.4 に積分球濁度計の一例を示す。

図 9.4 積分球濁度計の構成例



(3)操作 操作は，次のとおり行う。
(3.1)カオリン標準液を用いる場合
(a)水を入れた吸収セル 50mm とトラップを光路に入れて指示値を 0 に調節する。次に，トラップに標準白板を挿入し，指示値が 100 になるように調節する。
(b)次に，水を入れた吸収セル 50mm に代えて，よく振り混ぜた試料を入れた吸収セル 50mm とトラップ（標準白板は入れない。）を光路に入れて散乱光の強度 Td を測定する。
(c)続いてトラップに標準白板を挿入して，試料の全透過光の強度 Tt を測定する。
(d) Td/Tt×100 の値を算出し，カオリン標準液を用いて作成した検量線から，試料の積分球濁度［度（カオリン）］を求める。
検量線 カオリン標準液［100 度（カオリン）］0.2～5ml を全量フラスコ 100ml に段階的にとり，水を標線まで加えて検量線用カオリン標準液［0.2～5 度（カオリン）］を調製する[8]。以下，**(a)～(d)**の操作を行って検量線用カオリン標準液の積分球濁度［度（カオリン）］と Td/Tt×100 の値との関係線を作成する。

注(8)吸収セル 10mm を用いて測定するときは，検量線用カオリン標準液［5～100 度（カオリン）］を調製する。

備考 1.　Td/Tt×100 の計算を行わない方法 (a)の操作を行った後，水を入れた吸収セルに代えて試料を入れたセルを入れ，このときの指示値が 100 になるように調節する。続いて標準白板を外して指示値を読む。検量線はカオリン標準液（又はホルマジン標準液）について同様に操作し，横軸に積分球濁度［度（カオリン）］〔又は［度（ホルマジン）］〕，縦軸に指示値（Td/Tt×100 に相当する。）をとって作成し，この検量線から，試料の積分球濁度を求める。

(3.2)ホルマジン標準液を用いる場合

(a)(3.1)(a)～(c)の 7 操作を行う。

(b) Td/Tt の値を算出し，ホルマジン標準液を用いて作成した検量線から試料の積分球濁度［度（ホルマジン）］を求める。

検量線 ホルマジン標準液［40 度（ホルマジン）］0.5～12.5ml を全量フラスコ 100ml に段階的にとり，水を標線まで加えて検量線用ホルマジン標準液［0.2～5 度（ホルマジン）］を調製する(9)。以下，**(a)**の操作を行って検量線用標準液の積分球濁度［度（ホルマジン）］と Td/Tt×100 の値との関係線を作成する。

注(9)吸収セル 10mm を用いて測定するときは，検量線用ホルマジン標準液［5～100 度（ホルマジン）］を調製する。

2-3 精度管理

濁度について、他の測定者、他の調査実施者のデータと比較可能性を確保するために測定者、調査実施者が意識しなければならないことは、海水中で使用するセンサーの校正をどのように実施するかということになる。標準液を卓上の測定装置とセンサーとにより計測しその関係式を作成しておくのが良いと考える。一般的にはセンサーを水槽に入れ標準液を満たし、攪拌しながら応答度合いのデータが取得される。標準液は数種あることからそれぞれの応答度合いについて卓上測定装置とセンサーのデータを取得することになる。センサーの測定方式も多種類あることから標準液とセンサーの組合せも多数にのぼる。計画の段階で、どのような研究目的に使うのか、規制値との比較をおこなうのかなど、データの使われ方、標準液の種類、卓上測定装置の測定方式、センサーの測定方式について良く吟味し計画を立案する必要がある。

3、浮遊物質量(SS)

規制項目としての浮遊物質量(SS)の測定方法は環境省告示の付表 9 に規定されている。研究目的の場合はろ過材の種類は多数あるので材質や大きさは目的にあったものを選択することになる。

3-1 測定方法

3-1-1 環境省告示付表９（環境省ウェブサイト）http://www.env.go.jp/kijun/wt_a09.html

浮遊物質量(SS)の測定方法（以降付表の項目番号）

1　器具及び装置

(1)　ろ過器

(2)　ろ過材

孔径 1μm で直径 24～55mm のガラス繊維ろ紙

(3)　乾燥器

105～110℃に温度が調節できるもの

2　試験操作

(1)　ろ過材をあらかじめろ過器に取り付け、水で十分に吸引洗浄する。このろ過材を 105～110℃の乾燥器中で 2 時間乾燥し、デシケーター中で放冷した後、質量を求める。

(2)　このろ過材を適当なろ過器に固定し、網目 2mm のふるいを通した試料の適量(乾燥後の浮遊物質量が 5mg 以上になるようにする。)を注ぎ入れ、吸引ろ過する。更に吸引を続けながら試料容器及びろ過器の壁に付着した浮遊物質を水でろ過材の上に洗い落とし、これを水で数回洗浄した後、水分をできるだけ吸引する。

(3)　このろ過材をろ過器から取り外して時計皿等の上に移し、105～110℃の乾燥器中で 2 時間乾燥した後、デシケーター中で放冷する。

(4)　このろ過材及び浮遊物質の質量を量り、次式によつて試料の浮遊物質量を算出する。

浮遊物質量(mg／l)＝(a−b)×(1,000／試料量(ml))

この式において、a 及び b は、それぞれ次の値を表す。

a　ろ過乾燥後のろ過材及び浮遊物質の質量(mg)

b　ろ過材の質量(mg)

備考

この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。.

3-1-2　JIS K0102 の 14.1 による測定方法（以降 JIS の項目番号）

14.1 懸濁物質 試料をろ過し, ろ過材上に残留した物質を 105~110 ℃で乾燥し, その質量を量る。

a) **器具** 器具は，次による。

1) ろ過器（分離形）　図 14.1 に，例を示す。

2) ろ過材 ガラス繊維ろ紙，有機性ろ過膜又は金属性ろ過膜。孔径 1μm で直径 25~50 mm

備考 1. ガラス繊維ろ紙は，目詰まりは少ないがガラス繊維が離脱するおそれがある。有機性ろ過膜は，種類によって耐薬品性及び耐熱性に差があるので，取扱いに注意する。

b) 操作 操作は，次による。

1) ガラス繊維ろ紙を用いる場合は, あらかじめろ過器に取り付け, 水で十分に吸引洗浄した後(1), このろ過材を, 時計皿(2)上に置き, 105~110 ℃で約 1 時間加熱し(3), デシケーター中で放冷した後, その質量を量る。

2) ろ過材をろ過器に取り付け，試料(4)の適量(5)をろ過器に注ぎ入れて吸引ろ過する。試料容器及びろ過管の器壁に付着した物質は，水でろ過材上に洗い落とし，ろ過材上の残留物質に合わせ，これを水で数回洗浄する。

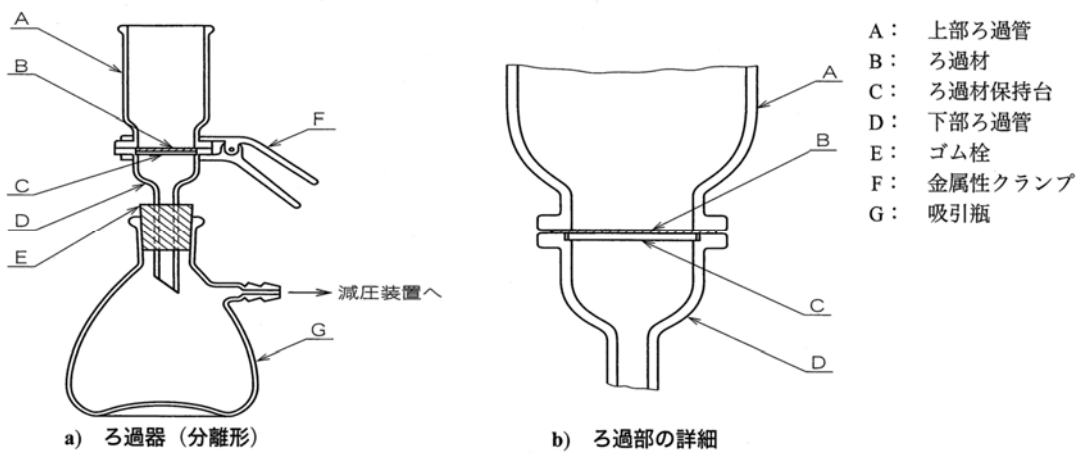


図 14.1 ろ過器（分離形）の例

3) 残留物は，ろ過材とともにピンセットなどを用いてろ過器から注意して取り外し，1)で用いた時計皿上に移し，105~110 ℃で 2 時間加熱し，先のデシケーター中で放冷した後，その質量を量る。

4) 次の式によって懸濁物質（mg/L）を算出する。

$$S = (a - b) \times \frac{1000}{V}$$

ここに，

S： 懸濁物質（mg/L）

a： 懸濁物質を含んだろ過材及び時計皿の質量（mg）

b： ろ過材及び時計皿の質量（mg）

V： 試料（mL）

注(1) 合成樹脂によるバインダー処理を行ったガラス繊維ろ紙, 有機性ろ過膜及び金属性ろ過膜は洗浄しなくてよい。

注**(2)** なるべく軽い時計皿を用いるか，又はアルミニウムはくなどの軽い容器を用いる。

注(3) 有機性ろ過膜では 105~110 ℃で加熱すると，変形するものがある。この場合は，90 ℃で加熱する。

注**(4)** 目開き 2 mm のふるいを通過した試料を用い，十分に振り混ぜて懸濁物質が均一になってから，手早く採取する。

注(5) 乾燥後の懸濁物質の量が 2 mg 以上になるように試料をとる。

備考 2. ろ過しにくい試料の場合には，適量をビーカーにとり，その都度よく振り混ぜて，液をろ過し終わる直前ごとに加え，ろ過速度が極めて遅くなったら試料の追加を止める。ビーカーの中の残量から試料の量を求める。

3. 試料容器に付着しやすい懸濁物質を含む場合は，適量の試料を採取して，その全量を用いて試験する。
採取した容器の器壁に付着した懸濁物質は，ポリスマン（ゴム管付きガラス棒）などで落として，ろ過材上に集める。

4. 懸濁物質中の強熱残留物を定量する場合には，有機性ろ過膜を用いる。

5. 油脂，グリース，ワックスなどを含む試料で，これらを除いた懸濁物質を測定する場合には，試料をろ過した後，ろ過材を取り外すことなく，ろ過管ごと乾燥し，再び吸引瓶に取り付けた後，**JIS K 8848** に規定するヘキサン 10 mL ずつを数回注ぎ入れ，油脂類を洗って除く。続いて 3) の操作を行う。

3-1-3 精度管理

はかり（電子天秤）は標準分銅で校正をすることで国家計量標準へトレーサビリティを確保することができる。環境省告示では乾燥後の浮遊物質量が 5mg 以上、**JIS K0102** の **14.1** では乾燥後の懸濁物質の量が 2mg 以上となるように試料量を考慮してろ過することが規定されている。このレベルの計量に影響を及ぼす要因のひとつは緯度による重力差があり北海道と九州では 1/800 程度の違いがある。精密な計量のためには感度校正が必要であり、多くの精密電子天秤は校正分銅を内蔵しているのでこの感度校正機能により実施する。次の要因は温度による誤差で 5 度の室温変化でこのレベルの誤差は 15%程度ある。ろ過前後のはかりによる計量環境を一定にしておくことも正確な測定に必要である。感度校正の実施と標準分銅により確認することで誤差を小さくすることが可能となる。

4、日本工業規格（JIS）の閲覧

日本工業標準調査会のウェブサイトのデータベース検索から JIS を閲覧が可能である。
http://www.jisc.go.jp/index.html

JISC は、Japanese Industrial Standards Committee の略称で、正式には、日本工業標準調査会といい、工業標準化法に基づいて経済産業省に設置されている審議会で、工業標準化全般に関する調査・審議を行っている。

参考文献

植松光夫･南川雅男･有田英之･角皆静男（1978）海水中懸濁粒子量の測定法, 北大水産学部彙報, 29, 164-172

沿岸環境調査マニュアルII、日本海洋学会編、pp. 422, 恒星社厚生閣

天びん豆知識　島津製作所
http://www.an.shimadzu.co.jp/balance/hiroba/bean/index.htm

電子天秤（天びん）使用時の注意点　エー・アンド・デイ
https://www.aandd.co.jp/adhome/products/balance/tecdoc_notes_04.html

成田美穂･荒川久幸･宅和哲郎･森永勤（20007）現場用濁度計における性能の比較、海洋調査技術　19 (2)　1-10
平野順子（2013）かんぎきょう　日本環境技術協会　2013.7　第 112 号　18-19

全窒素（TN）、全燐（TP）、化学的酸素要求量(COD)（規制項目として）

○太田　秀和（環境総合テクノス）

1、 はじめに

環境基準は昭和 46 年環境庁告示第 59 号として告示されその後見直しを重ねている。最新の状況は環境省のウェブサイトの水質汚濁に係る環境基準で確認することができる。公共用水域の水質汚濁に係る環境基準は、人の健康の保護および生活環境の保全に関し定められており、TN、TP、COD は生活環境の保全関連となっている。

環境省のウェブサイト　http://www.env.go.jp/kijun/mizu.html

【引用について】

本項は環境省ウェブサイトならびに日本工業規格（JIS）を引用している。JIS の海洋観測ガイドラインへの引用は一般財団法人 日本規格協会から 2015 年 8 月 28 日附で書面で許可されている（承認番号：海洋観測ガイドライン第 20150826 号）。

2、 全窒素（TN）

環境省告示は海域の測定方法として日本工業規格（以下「規格」という。）**JIS K 0102** の **45.4** 又は **45.6** に定める方法を指定している。**45.6** は規格 **K0170 シリーズ**を引用しており海洋分野で使用されている流れ分析法を適用することができる。試料の保存処理については **JIS K 0102 3.3 b）8)** により、アンモニウムイオン，有機体窒素及び全窒素の試験に用いる試料は，塩酸又は硫酸を加え，pH2~3 とし，0~10 ℃の暗所に保存する。短い日数であれば，保存処理を行わずそのままの状態で 0~10 ℃の暗所に保存してもよい。

2-1 測定方法

2-1-1　JIS K 0102 の 45.4 による測定方法（以降 JIS の項目番号）

45.4 銅・カドミウムカラム還元法　試料にペルオキソ二硫酸カリウムのアルカリ性溶液を加え，約 120℃に加熱して窒素化合物を硝酸イオンに変えるとともに有機物を分解する。この溶液中の硝酸イオンを銅・カドミウムカラムによって還元して亜硝酸イオンとし，ナフチルエチレンジアミン吸光光度法によって定量し，全窒素の濃度を求める。この方法は，試料中の有機物が分解されやすく，少量である場合に適用する。

定量範囲：N 0.2~2μg，繰返し精度：3~10 %

a) 試薬　試薬は，次による。

1) 水 JIS K 0557 に規定する **A3** の水

2) 塩酸（1＋11）JIS K 8180 に規定する塩酸を用いて調製する。

3) 塩化アンモニウム−アンモニア溶液 43.2.3 a) 3)による。｛**JIS K 8116** に規定する塩化アンモニウム 100 g を水約 700 mL に溶かした後，**JIS K 8085** に規定するアンモニア水 50 mL を加え，更に水を加えて 1 L とする。｝

4) 水酸化ナトリウム–ペルオキソ二硫酸カリウム溶液 45.2 a) 4)による。｛**JIS K 8826** に規定する水酸化ナトリウム（窒素測定用）20 g を水 500 mL に加えた後，**JIS K 8253** に規定するペルオキソ二硫酸カリウム（窒素りん測定用）15 g を溶かす。使用時に調製する(5)。注(5)この溶液の窒素含有量は，0.4 mg/L 以下でなければならない。｝

5) カラム活性化液 43.2.3 a) 4)による。｛水約 700 mL に水酸化ナトリウム溶液（80 g/L）（**JIS K 8576** に規定する水酸化ナトリウムを用いて調製する。）70 mL を加えたものに，**JIS K 8107** に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 38 g 及び **JIS K 8983** に規定する硫酸銅（II）五水和物 12.5 g を溶かし，更に水酸化ナトリウム溶液（80 g/L）を滴加して溶液の pH を 7 とした後，水を加えて 1 L とする。｝

6) 銅・カドミウムカラム充塡剤 43.2.3 a) 5)による。｛粒状カドミウム（粒径 0.5~2 mm）約 40 g を三角フラスコ 300 mL にとり，塩酸（1＋5）（**JIS K 8180** に規定する塩酸を用いて調製する。）約 50 mL を加えて振り混ぜて，カドミウムの表面を洗浄し，洗液を捨て，水約 100 mL ずつで 5 回洗浄する。次に，硝酸（1＋39）（JIS K 8541 に規定する硝酸を用いて調製する。）約 50 mL を加えて振り混ぜてカドミウムの表面を洗浄し，洗液を捨てる。この操作を 2 回行った後，水約 100 mL ずつで 5 回洗浄する。次に，カラム活性化液 200 mL を加えて約 24 時間放置し，カドミウムの表面に銅の皮膜を形成させる。この銅-カドミウムカラム充塡剤は，このまま密栓して保存することができる。なお，この方法で調製したものに代え，市販の銅-カドミウムカラム充塡剤を用いてもよい。｝

7) カラム充塡液 43.2.3 a) 6)による。｛塩化アンモニウム-アンモニア溶液を水で 10 倍に薄める。｝

8) 4–アミノベンゼンスルホンアミド溶液 43.1.1 a) 2)による。｛**JIS K 9066** に規定するスルファニルアミド(4-アミノベンゼンスルホンアミド) 2 g を, **JIS K 8180** に規定する塩酸 60 mL と水 80 mL とに溶かし，更に水を加えて 200 mL とする。｝

9) 二塩化 N–1–ナフチルエチレンジアンモニウム溶液 43.1.1 a) 3)による。｛**JIS K 8197** に規定する N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩（二塩化 N-1-ナフチルエチレンジアンモニウム）0.2 g を水に溶かして 200 mL とする。着色ガラス瓶に入れて保存し，1 週間以上経過したものは使用しない。｝

10) 窒素標準液（N 0.1 mg/mL）45.2 a) 5)による。｛**JIS K 8548** に規定する硝酸カリウムをあらかじめ 105~110℃で約 2 時間加熱し，デシケーター中で放冷する。その 0.722 g をとり，少量の水に溶かし，全量フラスコ 1 000mL に移し入れ，水を標線まで加える。0~10℃の暗所に保存する。｝

11) 窒素標準液（N 2 μg/mL） 窒素標準液（N 0.1 mg/mL）10 mL を全量フラスコ 500 mL にとり，水を標線まで加える。使用時に調製する。

b) 器具及び装置 器具及び装置は，次による。

1) 分解瓶 45.2 b) 1)による。｛耐圧の四ふっ化エチレン樹脂瓶又は耐熱・耐圧のガラス瓶（容量約 100 mL）で，高圧蒸気滅菌器中（約 120℃）で使用できるもの(6)。

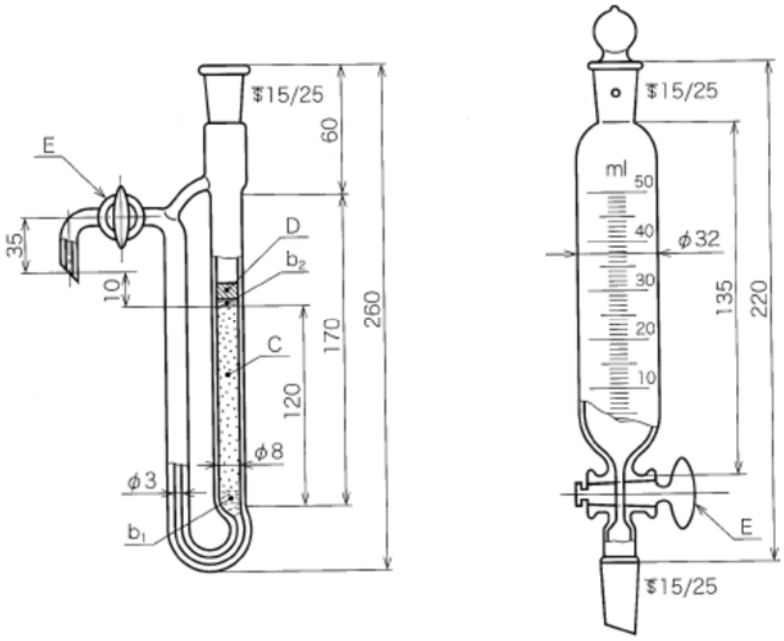
注(6) ガラス製アンプル（容量約 100 mL）で高圧蒸気滅菌器中（約 120℃）で使用できるものを用いてもよい。｝

2) 高圧蒸気滅菌器 45.2 b) 2)による。｛**JIS T 7322** 又は **JIS T 7324** に規定するもので，約 120℃に加熱できるもの。｝

3) 銅・カドミウムカラム 43.2.3 b) 1)による。｛図 43.1 a)に示すようなガラス管の底部に **JIS K 8251** に規定するガラスウールを詰め，カラム充填液を満たした後，銅・カドミウムカラム充填剤を空気に触れないように流し入れる。上部にガラスウールを詰め，円筒形滴下漏斗を取り付ける。次に，円筒形滴下漏斗から，カラム充填液 100 mL，硝酸イオン標準液（NO_3^- 1 mg/mL）をカラム充填液で 100 倍に薄めた溶液 200 mL，更にカラム充填液 100 mL の順で，流量約 10 mL/min で流下させる。このとき，カラム内の溶液の液面は，充填剤より僅かに上部になるようにする。なお，銅・カドミウムカラムを使用しないときは，銅・カドミウムカラム充填剤が空気に触れないように，上部までカラム充填液を入れておく。銅・カドミウムカラムは使用に伴って劣化し，硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元率が低下するので，必要に応じ，カラム活性化液を用いて再生する。再生には，銅・カドミウムカラムにカラム活性化液を満たし，2~3 時間放置した後，カラム充填液で洗浄する(5)。

注(5) 試料について，15~20 回使用するごとにカラム活性化液約 20 mL を銅・カドミウムカラムに流し，次に，カラム充填液約 100 mL で洗浄すれば，硝酸イオンの還元率の低下を防ぐことができる。

単位 mm



a) 銅・カドミウムカラム　　b) 円筒形滴下漏斗

b1，b2：ガラスウール

C：銅・カドミウムカラム充填剤

D：カラム充填液

E：一方コック

図 43.1 銅・カドミウムカラムの例

｝

4) 光度計　分光光度計又は光電光度計

c) 操作 操作は，次による。

1)　試料[15][16] 50 mL を分解瓶にとる。

2)　45.2 c) 2)~4)の操作を行う。

{2)水酸化ナトリウム-ペルオキソ二硫酸カリウム溶液 10 mL を加え, 直ちに密栓した後，混合する。

3)高圧蒸気滅菌器に入れて加熱し，約 120℃に達してから 30 分間加熱分解を行う。

4)分解瓶を高圧蒸気滅菌器から取り出し，放冷する。}

3)　分解瓶に塩酸（1＋11）10 mL を加えて振り混ぜた後，溶液を全量フラスコ 100 mL に移す。

4)　分解瓶の内壁を少量の水で数回洗浄して，洗液を 3)の全量フラスコ 100 mL に加える。

5)　塩化アンモニウム-アンモニア溶液 10 mL を加え，水を標線まで加えて還元用溶液とする[17]。

6)　43.2.3 c) 3)及び **4)**の操作を行う。

{3)上部の円筒形滴下漏斗に還元用溶液を入れ，銅・カドミウムカラム内の液面を銅･カドミウムカラム充塡剤より僅かに上部に保ちながら約 10 mL/min で流下させ，流出液約 30 mL を捨てる。還元用溶液を追加し，同様に流下させ，その後の 30 mL をメスシリンダー50 mL に集める。

4)この流出液から 10 mL を共栓試験管にとり，

43.1.1 c) 2)及び 3)の操作を行う。

{2) 4-アミノベンゼンスルホンアミド溶液 1 mL を加えて振り混ぜ，約 5 分間放置した後，二塩化 N-1-ナフチルエチレンジアンモニウム溶液 1 mL を加えて振り混ぜ，室温で約 20 分間放置する。

3)溶液の一部を吸収セルに移し, 波長 540 nm 付近の吸光度を測定する。}}

7)　空試験として水 50 mL を分解瓶にとり，2)~6)の操作を行って吸光度を測定し，試料について得た吸光度を補正する。

8)　検量線から還元用溶液中の全窒素の量を求め，次の式によって試料中の全窒素の濃度（N mg/L）を算出する[18]。

$$N = a \times \frac{1000}{50}$$

ここに，N：全窒素（N mg/L）

a：還元用溶液 100 mL 中の全窒素（mg）

注(15)　注(7)による。ただし，試料中の全窒素の濃度（N mg/L）の算出には，次の式を用いる。

$$N = a \times \frac{1000}{50} \times \frac{100}{V}$$

ここに，N：全窒素（N mg/L）
a：還元用溶液 100 mL 中の全窒素（mg）
V：試料（mL）

注(16) **備考** 1. による。ただし，試料中の全窒素の濃度（N mg/L）の算出には，次の式を用いる。

$$N = a \times \frac{1000}{50} \times \frac{V + b}{V}$$

ここに，N：全窒素（N mg/L）
a：還元用溶液 100 mL 中の全窒素（mg）
b：中和に要した塩酸（1＋11）及び水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）（mL）
V：試料（mL）

注(17) **1)**で分解瓶にとった溶液 50 mL 中の全窒素が 20μg 以上の場合には，全量フラスコ 200~500 mL を用い，5)の操作において塩化アンモニウム-アンモニア溶液を最終液量 100 mL 当たり 10 mL となるように添加した後，水を標線まで加えたものを還元用溶液とする。

注(18) **3)**の操作において注([17])を行った場合は，算出式に $\frac{c}{100}$ を乗じて補正する。ただし，c は用いた全量フラスコの容量（mL）。

d) 検量線 検量線の作成は，次による。

1) 窒素標準液（N 2μg/mL）1~10 mL を段階的に全量フラスコ 100 mL にとり，c) 5)及び 6)の操作を行って吸光度を測定する。

2) 別に，水約 50 mL を全量フラスコ 100 mL にとり，c) 5)及び 6)の操作を行って吸光度を測定し，窒素標準液（N 2μg/mL）について得た吸光度を補正し，窒素（N）の量と吸光度との関係線を作成する。

2-1-2 JIS K0102 の 45.6 による測定方法（以降 JIS の項目番号）

45.6 流れ分析法 試料中の窒素化合物の酸化分解，その結果生じる硝酸イオンの定量を 45.2 又は 45.4 と同様な原理の流れ分析法によって行い，全窒素を定量する。

定量範囲：N：0.1~2.0 mg/L［**JIS K 0170-3** の **6.3.3**（ペルオキソ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元吸光光度 FIA 法）及び 6.3.5（ペルオキソ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元吸光光度 CFA 法）］，1~20 mg/L［**JIS K 0170-3** の **6.3.2**（ペルオキソ二硫酸カリウム分解・紫外検出 FIA 法）及び 6.3.4（ペルオキソ二硫酸カリウム分解・紫外検出 CFA 法）］，繰返し精度：10 %以下。試験操作などは，**JIS K 0170-3** による。ただし，**JIS K 0170-3** の **6.3.2** 及び **6.3.4** は海水に適用できない。海水に適用できるのは **6.3.3 , 6.3.5** のカドミウム還元吸光光度法となっている。

2-1-3 JIS K 0170-3 6.3.3 による測定方法（以降 JIS の項目番号）

6.3.3 ペルオキソ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元吸光光度 FIA 法

6.3.3.1 試薬及び試薬溶液の調製

6.3.3.1.1 試薬

試薬は，次による。

a) ペルオキソ二硫酸カリウム 6.3.2.1.1 a)による。｛**JIS K 8253** に規定するもの。｝

b) 水酸化ナトリウム（窒素測定用） 6.3.2.1.1 b)による。｛**JIS K 8253** に規定するもの。｝

c) スルファニルアミド JIS K 9066 に規定するもの。

d) N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 JIS K 8197 に規定するもの。

e) 塩酸 6.3.2.1.1 d)による。｛**JIS K 8180** に規定するもの。｝

f) 塩化アンモニウム JIS K 8116 に規定するもの。

g) エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム

h) 硝酸カリウム 6.3.2.1.1 c)による。｛**JIS K 8548** に規定するもの。｝

i) 亜硝酸ナトリウム JIS K 8019 に規定するもの。

j) 尿素 6.3.2.1.1 e)による。｛**JIS K 8731** に規定するもの。｝

k) ジクロロメタン 6.3.2.1.1 f)による。｛**JIS K 8161** に規定するもの。｝

l) 硫酸銅（II）五水和物 JIS K 8983 に規定するもの。

6.3.3.1.2 試薬溶液の調製

試薬溶液の調製は，次による。調製した溶液は，必要に応じて脱気を行う。

a) キャリヤー液 水を用いる。

b) 酸化剤溶液 水酸化ナトリウム 20 g とペルオキソ二硫酸カリウム 5 g とを水に溶かし，1 000 mL とする。この溶液は，冷暗所で保存する。

c) 塩酸（1＋1） 水 100 mL に塩酸 100 mL を加える。

d) 緩衝液 エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム 2 g と塩化アンモニウム 50 g とを水約 800 mL に溶かし，塩酸（1＋1）80 mL を加えた後，水で 1 000 mL とする。

e) スルファニルアミド・N-1-ナフチルエチレンジアミン溶液 スルファニルアミド 1 g 及び N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 0.1 g を水約 900 mL に溶かし，塩酸（1＋1）60 mL を加えた後，水で 1 000mL とする。

f) 尿素標準液（N : 1 000 mg/L） 6.3.2.1.2 d)による。｛尿素 1.071 7 g を水に溶かし，全量フラスコ 500 mL に移し入れ，保存のためにジクロロメタンを 0.5 mL 添加し，水を標線まで加える。この溶液は，冷暗所で保存する。｝

g) 尿素標準液（N : 20 mg/L） 6.3.2.1.2 e)による。｛水約 200 mL に，尿素標準液（N : 1 000 mg/L）5 mL を正確に加え，硫酸（1 mol/L）で pH2 以下に調節し，全量フラスコ 250 mL に移し入れ，水を標線まで加える。この溶液は，冷暗所で保存する。｝

h) 亜硝酸体窒素標準液（N : 100 mg/L） 亜硝酸ナトリウムを 105~110 ℃で約 4 時間乾燥し，デシケーター中で放冷する。その亜硝酸ナトリウムの純度を **JIS K 8019** によって求め，NaNO2100 % に対して 0.492 6 g に相当する亜硝酸ナトリウムをとり，水に溶かし，全量フラスコ 1 000 mL に移し入れ，水を標線まで加える。この標準液は，冷暗所で保存する。

i) 亜硝酸体窒素標準液（N : 20 mg/L） 全量フラスコ 100 mL に亜硝酸体窒素標準液（N : 100 mg/L）20 mL を正確にとり，水を標線まで加える。使用時に調製する。

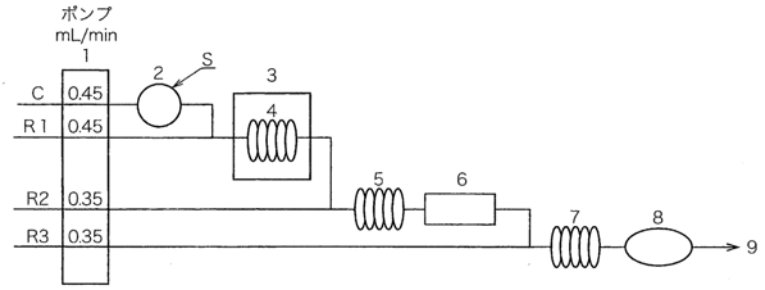
j) 硝酸体窒素標準液（N : 200 mg/L） 6.3.2.1.2 g)による。｛硝酸カリウムを 105~110 ℃で約 2 時間乾燥し，デシケーター中で放冷する。その 0.144 4 g をとり，水に溶かし，全量フラスコ 100 mL に移し入れ，水を標線まで加える。この標準液は，冷暗所で保存する。｝

k)　硝酸体窒素標準液（N : 20 mg/L） 全量フラスコ 100 mL に硝酸体窒素標準液（N : 200 mg/L）10 mL を正確にとり，水を標線まで加える。使用時に調製する。
l)　硫酸銅（II）溶液 硫酸銅（II）五水和物 20 g を水に溶かして，1 000 mL とする。

6.3.3.2 装置

装置の基本構成は，次による（図 2 参照）。

a)　送液部 6.3.2.2 a)による。｛a)送液部 脈流の小さいポンプを用いる。｝
b)　試料導入部 6.3.2.2 b)による。｛b)試料導入部 通常 6 方切替えバルブを用いる。試料注入量は，適切な量を選択する。必要に応じて自動試料導入装置を用いることができる。｝
c)　加熱分解器 6.3.2.2 c)による。｛c)加熱分解器 内径 0.5~0.8 mm の四ふっ化エチレン樹脂などのふっ素樹脂製の管が 20 m 程度格納でき，145 ℃付近まで加熱できるもの。｝
d)　反応部 6.3.2.2 d)による。｛d)反応部 内径 0.5~0.8 mm の四ふっ化エチレン樹脂などのふっ素樹脂製の管，及び化学的に不活性で，デッドボリュームのできるだけ小さな合成樹脂製のジョイントを用いて構成する。｝
e)　検出部 波長 520~560 nm での測定が可能な吸光光度検出器を用いる。
f)　記録部 6.3.2.2 f)による。｛f)記録部 検出器からの信号を記録できるものを用いる。｝
g)　還元カラム 硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元するためのもので，例えば，内径 2 mm，長さ 10~15 cm の管に活性化させた粒状カドミウムを充塡したもの。調製方法は，6.4.1 による。



C：キャリヤー液
R1：酸化剤溶液
R2：緩衝液
R3：スルファニルアミド・N-1-ナフチルエチレンジアミン溶液
S：試料
1：ポンプ
2：試料導入器（200 µL）
3：加熱分解器（145 ℃）
4：反応コイル（内径 0.5 mm，長さ 20 m）
5：反応コイル（内径 0.5 mm，長さ 3 m）
6：還元カラム（内径 2 mm，長さ 10~15 cm）
7：反応コイル（内径 0.5 mm，長さ 3 m）
8：検出器（吸収セル 光路長 1 cm，波長 540 nm）
9：廃液

図 2–ペルオキソ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元吸光光度 FIA 法のシステム例

2-1-4　JIS K 0170-3 6.3.5 による測定方法（以降 JIS の項目番号）

6.3.5 ペルオキソ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元吸光光度 CFA 法

6.3.5.1 試薬及び試薬溶液の調製

6.3.5.1.1 試薬

試薬は，次による。

a)　ペルオキソ二硫酸カリウム　6.3.2.1.1 a)による。｛**JIS K 8253** に規定するもの。｝

b)　水酸化ナトリウム　6.3.2.1.1 b)による。｛（窒素測定用）　**JIS K 8826** に規定するもの。｝

c)　硫酸　6.3.2.1.1 g)による。｛**JIS K 8951** に規定するもの。｝

d)　塩酸　6.3.2.1.1 d)による。｛**JIS K 8180** に規定するもの。｝

e)　イミダゾール

f)　スルファニルアミド　6.3.3.1.1 c)による。｛**JIS K 9066** に規定するもの。｝

g)　N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩　6.3.3.1.1 d)による。｛ **JIS K 8197** に規定するもの。｝

h)　ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル

i)　エタノール（95）　JIS K 8102 に規定するもの。

j)　亜硝酸ナトリウム　6.3.3.1.1 i)による。｛**JIS K 8019** に規定するもの。｝

k)　**硝酸カリウム　6.3.2.1.1 c)**による。｛ **JIS K 8548** に規定するもの。｝

6.3.5.1.2 試薬溶液の調製

試薬溶液の調製は，次による。調製した溶液は，必要に応じて脱気を行う。

a)　ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルエタノール溶液　ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル 50 mL とエタノール（95）50 mL とを混合する。

b)　酸化剤溶液　6.3.4.1.2 a)による。｛水約 400 mL にペルオキソ二硫酸カリウム 10 g と水酸化ナトリウム 3 g とを溶かし，水で 500 mL にする。｝

c)　イミダゾール溶液　水約 800 mL にイミダゾール 30 g を溶かし，硫酸 5 mL を徐々に加える。水で全量を 1 000 mL にした後，ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルエタノール溶液 2 mL を加えよく混合する。

d)　スルファニルアミド溶液　水約 400 mL にスルファニルアミド 5 g と塩酸 50 mL を溶かし，水で 500 mL にした後，ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルエタノール溶液 1 mL を加えよく混合する。

e)　N-1-ナフチルエチレンジアミン溶液　水約 400 mL に N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 0.5 g と塩酸 5 mL とを溶かし，水で 500 mL にする。

f)　亜硝酸体窒素標準液（N：100 mg/L）　6.3.3.1.2 h)による。｛亜硝酸ナトリウムを 105~110 ℃で約 4 時間乾燥し，デシケーター中で放冷する。その亜硝酸ナトリウムの純度を **JIS K 8019** によって求め，NaNO2 100 %に対して 0.492 6 g に相当する亜硝酸ナトリウムをとり，水に溶かし，全量フラスコ 1 000 mL に移し入れ，水を標線まで加える。この標準液は，冷暗所で保存する。｝

g)　亜硝酸体窒素標準液（N：20 mg/L）　6.3.3.1.2 i)による。｛全量フラスコ 100 mL に亜硝酸体窒素標準液（N：100 mg/L）20 mL を正確にとり，水を標線まで加える。使用時に調製する。｝

h)　硝酸体窒素標準液（N : 200 mg/L）　6.3.2.1.2 g)による。｛硝酸カリウムを 105~110 ℃で約 2 時間乾燥し, デシケーター中で放冷する。その 0.144 4 g をとり, 水に溶かし, 全量フラスコ 100 mL に移し入れ，水を標線まで加える。この標準液は，冷暗所で保存する。｝

i)　硝酸体窒素標準液（N : 20 mg/L）　6.3.3.1.2 k)による。｛全量フラスコ 100 mL に硝酸体窒素標準液（N : 200 mg/L）10 mL を正確にとり，水を標線まで加える。使用時に調製する。｝

6.3.5.2 装置

装置の基本構成は，次による（図 4 参照）。

a)　送液部　6.3.2.2 a)による。｛脈流の小さいポンプを用いる。｝

b)　試料導入部　6.3.4.2 b)による。｛再現性がよいものを用いる。｝

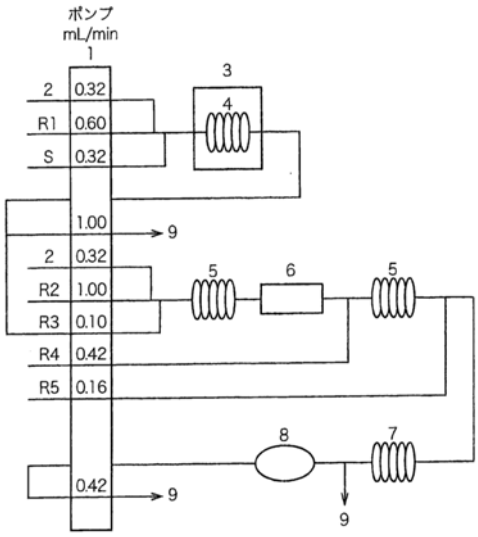
c)　加熱分解器　6.3.4.2 c)による。｛内径約 0.5~2.0 mm の四ふっ化エチレン樹脂製又はガラス製管が 20 m 程度格納でき，120 ℃付近まで加熱できるもの。｝

d)　反応部　6.3.4.2 d)による。｛内径約 0.5~2.0 mm の四ふっ化エチレン樹脂製又はガラス製管，及び化学的に不活性で，デッドボリュームのできるだけ小さな合成樹脂製のジョイントを用いて構成する。｝

e)　検出部　6.3.3.2 e)による。｛波長 520~560 nm での測定が可能な吸光光度検出器を用いる。｝

f)　記録部　6.3.2.2 f)による。｛検出器からの信号を記録できるものを用いる。｝

g)　カドミウム還元カラム又はカドミウム還元管　硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元するためのもので，活性化させた粒状カドミウム（粒子径 0.3~1.5 mm）を充填したもの又は内径 1 mm 程度のカドミウム還元管を用いる。



R1：酸化剤溶液
R2：イミダゾール溶液
R3：前処理分解後の試料
R4：スルファニルアミド溶液
R5：N-1-ナフチルエチレンジアミン溶液
S：試料又は水
1：ポンプ

2：セグメントガス
3：加熱分解器（120 ℃）
4：反応コイル（内径 2 mm，長さ 15 m）
5：反応コイル（内径 2 mm，長さ 26 cm）
6：カドミウム還元カラム（内径 1.1 mm，長さ 26 cm）
7：反応コイル（内径 2 mm，長さ 105 cm）
8：検出器（吸収セル 光路長 5 cm，波長 550 nm）
9：廃液

図 4–ペルオキソ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元吸光光度 CFA 法のシステム例

6.4 還元カラム

6.4.1 還元カラムの調製方法

カラムに充填するのに十分な量の粒状カドミウム（粒径 0.3~2 mm）を 25 mL ビーカーにとり，塩酸（1mol/L）を加え，カドミウム粒子の表面が金属光沢を帯びるまでかき混ぜながら洗浄し，洗液を捨て，水で洗浄する。次に，硫酸銅（II）溶液を加え，約 2 分間かき混ぜる。この硫酸銅（II）溶液による操作を 2 回繰り返し，その後，水で洗浄する。カラム（例えば，内径 4 mm，長さ 5 cm）に空気が入らないようにし，大きな隙間を作らないように注意しながら充填する。カラムの両端にはガラスウールなどを詰める。

充填したカドミウムカラムは，フローシステムに組み入れ，所定の溶液を流す。このシステムに硝酸体窒素標準液（N：200 mg/L）又は硝酸体窒素標準液（N：20 mg/L）を注入することでカドミウムカラムを安定化させる。この操作を，安定した測定値が得られるまで繰り返し行う。

注記 1 市販の銅・カドミウムの中には，そのまま用いることができるものもある。

注記 2 充填したカドミウムカラムの代わりに内径 0.8~2.0 mm，長さ 20~30 cm のカドミウム管を使用することもある。

6.4.2 還元カラムの活性化方法

FIA 法では，**6.3.3.1.2 d)** ｛d)緩衝液 エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム 2 g と塩化アンモニウム 50 g とを水約 800 mL に溶かし，塩酸（1＋1）80 mL を加えた後，水で 1 000 mL とする。｝による緩衝液を還元カラムに 1 時間以上通液し，そのまま 5 時間以上放置する。また，装置を稼働中に，試料の代わりに塩酸（0.1~1mol/L 程度）を 3~5 回注入することで活性化することもできる。CFA す法では，**6.3.5.1.2 c)** ｛ c)イミダゾール溶液 水約 800 mL にイミダゾール 30 g を溶かし，硫酸 5 mL を徐々に加える。水で全量を 1 000 mL にした後，ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルエタノール溶液 2 mL を加えよく混合する。｝によるイミダゾール溶液を，還元カラムに 1 時間以上通液する。

カドミウム管の活性化は，次による。

シリンジを用いて，カドミウム管内に硫酸銅（II）溶液（20 g/L）約 5 mL ンを吸引して，5 分間反応させる。この操作をカドミウム管内に空気を入れないように注意しながら 2□3 回繰り返す。その後，シリンジを用いて **6.3.5.1.2 c)**のイミダゾール溶液約 20 mL を，空気を入れないように注意しながら，カドミウム管に通す。

2-1-5　JIS K 0102 45.5 による測定方法（以降 JIS の項目番号）

※　ただし次の熱分解法は規制項目の測定方法に指定されていない。

45.5 **熱分解法**

試料中の窒素化合物を熱分解してアンモニア又は窒素を生成させ，それらを定量する。
又は一酸化窒素に変えた後，化学発光法によって窒素を定量し，それぞれ全窒素を求める。
定量範囲：N 1~200 mg/L，繰返し精度：3~10 %（装置及び測定条件によって異なる。）

a) 試薬　試薬は，次による。

1) 水 JIS K 0557 に規定する **A3** の水

2) 全窒素標準液（N 0.2 mg/mL）JIS K 8548 に規定する硝酸カリウムをあらかじめ 105~110℃で約 2 時間加熱し，デシケーター中で放冷する。その 1.444 g をとり，少量の水に溶かして全量フラスコ 1 000 mL に移し入れ, 水を標線まで加える。0~10℃の暗所に保存する。

b) 器具及び装置　器具及び装置は，次のとおりとする。

1) マイクロシリンジ 20~150 μL

2) ホモジナイザー又はミキサー

3) 全窒素分析装置

c) 準備操作　準備操作は，次による。

1)　全窒素分析装置を作動できる状態にする。

2)　全窒素標準液（N 0.2 mg/mL）の一定量（例えば，20 μL）をマイクロシリンジで全窒素分析装置の試料注入部から注入し，指示値（ピーク高さ）が最大目盛値の約 80 %になるように全窒素分析装置の感度を調節する。

3)　2)の操作を繰り返し，指示値が一定になることを確かめる。

4)　試料(19)をよく振り混ぜて均一にした後，その一定量［例えば，2)と同量］をマイクロシリンジで試料注入部から注入して指示値を読み取り，3)と比較して試料中の概略の全窒素の濃度を求める。

注(19)　全窒素の濃度が N 200 mg/L 以上の試料の場合には，水で薄めた後，試験する。

d) 検量線　検量線の作成は，次による。

1) c) 4)で求めた試料中の概略の全窒素の濃度がほぼ中央になるように，全窒素標準液（N 0.2 mg/mL）を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり，水を標線まで加えて各濃度の全窒素標準液を調製する。

2) 1)で調製した全窒素標準液の最高濃度のものの一定量［例えば，c) 2)と同量］をマイクロシリンジで試料注入部に注入し，指示値が最大目盛値の約 80 %になるように全窒素分析装置の感度を調節する。

3)順次，**1)**で調製した各濃度の全窒素標準液の一定量［2)で定めた量］をマイクロシリンジで試料注入部から注入し，指示値を読み取る。

4)　空試験として **3)**と同量の水をマイクロシリンジでとり, 3)と同様に操作して指示値を読み取り，**3)**の指示値を補正して窒素（N）の濃度と指示値との関係線を作成する。

e) 操作　操作は，次による。

1)　試料に懸濁物が含まれている場合には，ホモジナイザー又はミキサーでよくかき混ぜてこれらを均一に分散させる。

2)　試料の一定量[例えば, d) 2)と同量]をマイクロシリンジで装置の試料注入部に注入し，指示値を読み取る。

3) 空試験として 2)と同量の水をマイクロシリンジでとり, 2)と同様に操作して指示値を読み取り，2)の指示値を補正する。

4) あらかじめ作成した検量線から，注入試料中の全窒素の濃度を求め，試料中の全窒素の濃度（Nmg/L）を算出する。

備考 5.全窒素分析装置には各種のものがある。アンモニアを生成させて定量する方式としては，試料を水素気流中で熱分解し，全窒素を触媒によってアンモニアとした後，電量滴定法又は電気伝導度測定法によるものがある。

窒素を生成させて定量する方式としては，試料をヘリウム気流中で熱分解し，触媒によって全窒素を窒素とした後，熱伝導度測定法によるものがある。また，化学発光方式による方式としては，試料を酸素気流中で熱分解して全窒素を一酸化窒素とし，更にこれをオゾンと反応させ，二酸化窒素に酸化するとき生じる化学発光（波長 650~900 nm）を測定するものがある。

2-2 精度管理

海洋観測ガイドライン第一巻品質管理と標準物質では世界の精度管理の動向を概観している。精度管理については国際規格（ISO）の整備や国内制度の整備により高度化が進められているが分析方法書の中にそれらの進展が記載されていることは少ない。高精度海洋観測をめざした分析の高度化について、概念図を右図に示した。近年、標準物質の整備や技能試験の実施が進展してきており、今後は数値データを提供する主体における不確かさの評価が高精度海洋観測のために必須な状況となっている。

2-2-1 標準液と標準物質

試薬会社からトレーサビリティの確保された JCSS（Japan Calibration Service System）に基づいた標準液が発売されている。この濃度表記が硝酸イオン、硝酸態窒素など複数存在するので検量線や最終濃度計算をする時に注意が必要である。

検量線の正確さ確認などは標準物質の利用が有効である。排水（組成）標準物質（窒素・りん分析用）として株式会社環境総合テクノス（ＫＡＮＳＯテクノス）から供給されている。特性値としては全窒素（UV 法）、全窒素（Cd 法）亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、アンモニア態窒素、全りん、リン酸態りんが付与されている。250ｍL 容器で供給されているので規格 **45.4** による方法の妥当性確認にも使用できる。

（連絡先　環境総合テクノス標準物質メールアドレス：rminfo@kanso.co.jp）

模擬排水標準物質は一般社団法人日本環境測定分析協会から供給されている。特性値は全窒素、全りんが付与されている。500ｍL 容器で供給されている。

（連絡先　（一財）日本環境測定協会のホームページ標準物質頒布のタグから https://www.jemca.or.jp/　）

標準物質の測定値の評価は **2-2-5-2　*E*n 数による評価**により定期的に実施しておくと内部精

度管理となる。

2-2-2　還元率

還元カラム活性化後に還元効率の確認を行う。硝酸態窒素標準液（2mg/L）および亜硝酸体窒素標準液（2mg/L）を測定し比較する。硝酸態窒素の測定値が亜硝酸態窒素の測定値の 90%以下であった場合は活性化操作を 90%以上になるまで実施する。数回実施しても還元率が上がらない場合は新たに還元カラムを調製する。海洋観測指針では 95%を再活性化操作、カラム交換の目安としている。

2-2-3　分解率

硝酸態窒素標準液（N : 20 mg/L）及び尿素標準液（N : 20 mg/L）を分析して，両者を比較する。得られた尿素標準液（N : 20 mg/L）の測定値が，硝酸体窒素標準液（N : 20 mg/L）の測定値の 85 %以下の場合，システムを塩酸（0.1 mol/L）で洗浄する。

2-2-4　技能試験

確かな環境分析のための種々の取組のひとつが技能試験である。環境分析関係の技能試験は、技能試験提供者に認定された機関が実施している。しかし試料媒体や分析項目は都度企画されるので適時情報収集する必要がある。規格としては **ISO/IEC 17043　(JIS Q 17043)** 適合性評価–技能試験に対する一般要求事項があり、技能試験提供者認定制度によって日本では 2014 年 2 月 12 日に初めて認定技能試験提供者が誕生し現在 4 機関となっている。

2-2-4-1　ISO/IEC 17043 認定技能試験提供者

公益財団法人日本適合性認定協会ホームページの **ISO/IEC 17043** に基づき認定された技能試験提供者のタグから情報提供されている。
https://www.jab.or.jp/system/service/ptp/accreditation/

2-2-4-2　ISO/IEC 17043 に基づく技能試験提供者

ISO/IEC 17043 について未認定であるが準拠しているとして技能試験を提供している機関がある。公益社団法人日本分析化学会（http://www.jsac.jp/）一般社団法人日本環境測定分析協会 （https://www.jemca.or.jp/）ビーエルテック株式会社（http://www.bl-tec.co.jp/）などがある。

2-2-4-3　環境省が実施する環境測定分析統一制度管理調査

環境省が実施主体として 1975 年から実施している。1974 年に国家資格として環境計量士が創設され、環境行政への社会の信頼を確保することをめざして継続実施されている。
http://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/index.html

2-2-5　評価方法

外部制度管理として技能試験に参加した場合、技能試験提供者が報告書を発行するので参加者の報告値に対して Z スコア等により評価がされる。評価図表として複合評価図入りユーデンプロットが提供される技能試験もあり参加者の予防処置や是正処置のために参考となる情報提供がされている。

2-2-5-1　Z スコアによる評価

Z スコアによる評価に対する解説のひとつとして、一般社団法人日本環境測定分析協会（http://www.jsac.jp/）ウェブサイトの測定分析の信頼性　＞　技能試験　＞　技能試験結果の解説　のタグがある。

この解説は評価区画ごとに、標準溶液の濃度の変化、使用する水、試薬などの汚染、試料の準備操作、計算式の誤り、個々の容器などの汚染、環境からの汚染、前処理及び準備操作、測定装置の安定性などの情報を含み、評価に対する原因推定に役立つ情報となっている。ビーエルテック株式会社が提供する技能試験も複合評価図入りユーデンプロット評価図表が提供されている。

2-2-5-2　En 数による評価

Z スコアによる評価では、参加者が報告値の分布における相対的な位置を知ることができるが、あくまでその分布に依存した評価方法となる。一方、**ISO/IEC 17043　(JIS Q 17043)** には En 数による評価方法が規定されている。内部精度管理として実施した標準物質の測定値の評価、少数の機関間で行った精度管理実験などの評価に適用することができる。また技能試験に参加した場合報告値の評価を参加者自身が実施することもできる。

En 数は次式により算出できる。

$$En = \frac{\overline{X} - \overline{X}_{CRM}}{\sqrt{U^2 + U_{CRM}{}^2}}$$

$\overline{X}$　　：測定値

$\overline{X}_{CRM}$　　：認証値

U　　：測定値の拡張不確かさ

U_{CRM}　　：認証値の拡張不確かさ

$|En| \leqq 1$　満足　$|En| > 1$　不満足

上記が、同一試料を測定し精度管理としての評価となる。一方、異なる試料を測定した時系列データや試料採取場所による変化の有無の有意性についての評価は次となる。

$|En| \leqq 1$　変化、違いは認められない

$|En| > 1$　時系列変化を認める、位置、水深による違いを認める

変化、違いを見極めるためには不確かさを小さくする必要があることを示している。

3、 全燐（TP）

環境省告示は海域の測定方法として日本工業規格（以下「規格」）**JIS K 0102 の 46.3** に定める方法を指定している。**46.3.4** は規格 **K0170 シリーズ**を引用しており海洋分野で使用されている流れ分析法を適用することができる。

試料の保存処理については **JIS K 0102 3.3 b）8)** により、りん化合物及び全りんの試験に用いる試料は試料 1 L につきクロロホルム約 5 mL を加えて 0~10 ℃の暗所に保存する。短い日数であれば，保存処理を行わずに 0~10 ℃の暗所に保存してもよい。全りんの試験に用い

る試料は，硫酸又は硝酸を加えて pH 約 2 として保存してもよい。

3-1 測定方法

3-1-1　JIS K 0102 の 46.3 による測定方法（以降 JIS の項目番号）

46.3 全りん　ペルオキソ二硫酸カリウム分解，硝酸過塩素酸分解又は硝酸硫酸分解によって試料中のりん化合物などを分解し，生成したりん酸イオンをモリブデン青吸光光度法で定量し，これを全りんとしてりんの濃度で表す。又は一連のペルオキソ二硫酸カリウム分解及びりん酸イオンのモリブデン青吸光光度法による定量を流れ分析法によって行い，全りん濃度を求める。

46.3.1 ペルオキソ二硫酸カリウム分解法　試料にペルオキソ二硫酸カリウムを加え，高圧蒸気滅菌器中で加熱して有機物などを分解し，この溶液についてりん酸イオンを定量して全りんの濃度を求める。

定量範囲：P 1.25~25μg，繰返し精度：2~10 %

a) 試薬

試薬は，次による。

1) 水 JIS K 0557 に規定する **A3** の水

2) アスコルビン酸溶液（72 g/L）46.1.1 a) 2)による。{2) アスコルビン酸溶液（72 g/L）JIS K 9502 に規定する L（＋）-アスコルビン酸 7.2 g を水に溶かして 100 mL とする。0~10℃の暗所に保存する。着色した溶液は使用しない。}

3) ペルオキソ二硫酸カリウム溶液（40 g/L）JIS K 8253 に規定するペルオキソ二硫酸カリウム（窒素・りん測定用）4 g を水に溶かして 100 mL とする。

4) モリブデン酸アンモニウム溶液 46.1.1 a) 3)による。ただし，アミド硫酸アンモニウムは加えなくてもよい[10]。　{3) モリブデン酸アンモニウム溶液 **JIS K 8905** に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 6g と **JIS K 8533** に規定するビス［（＋）-タルトラト］二アンチモン（III）酸二カリウム三水和物 0.24g とを水約 300 mL に溶かし，これに硫酸（2＋1）（**JIS K 8951** に規定する硫酸を用いて調製する。）120 mL を加え，次に，**JIS K 8588** に規定するアミド硫酸アンモニウム[1] 5 g を加えて溶かした後，水を加えて 500 mL とする。}

5) モリブデン酸アンモニウム−アスコルビン酸混合溶液 46.1.1 a) 4)による。{4) モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液モリブデン酸アンモニウム溶液とアスコルビン酸溶液（72 g/L）とを体積比で 5：1 の割合になるように混合する。使用時に調製する。}

6) りん標準液（P 50 μg/mL）JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウム（pH 標準液用）を 105±2℃で約 2 時間加熱し，デシケーター中で放冷する。その 0.220 g をとり，少量の水に溶かして全量フラスコ 1 000 mL に移し入れ，水を標線まで加える。0~10℃の暗所に保存する。

7) りん標準液（P 5 μg/mL）　りん標準液（P 50μg/mL）20 mL を全量フラスコ 200 mL にとり，水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(10) 全りんの定量では，前処理によって亜硝酸イオンは存在しなくなるから，アミド硫酸アンモニウムを添加する必要がない。

b) 器具及び装置　器具及び装置は，次による。

1) 分解瓶　耐熱・耐圧性のガラス瓶（容量約 100 mL）で，高圧蒸気滅菌器中（約 120℃）で使用できるもの[11]。

2) 高圧蒸気滅菌器　JIS T 7322 又は JIS T 7324 に規定するもので，約 120℃に加熱できるもの。

3) 光度計　分光光度計又は光電光度計

注(11) ガラス製アンプル（容量約 100 mL）で，高圧蒸気滅菌器中（約 120℃）で使用できるものを用いてもよい。

c) 操作　操作は，次による。

1) 試料[12] 50 mL を分解瓶にとる。

2) ペルオキソ二硫酸カリウム溶液（40 g/L）10 mL を加え，密栓して混合する。

3) 高圧蒸気滅菌器に入れて加熱し，約 120℃に達してから 30 分間加熱分解する。

4) 分解瓶を取り出し，放冷後[13]，上澄み液[14][15] 25 mL をメスシリンダー（有栓形）25 mL に分取する。

5) **46.1.1 c) 2)**及び **3)**の操作を行って吸光度を測定する[16]。

{2)モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液 2 mL を加えて振り混ぜた後，20~40℃[4]で，約 15 分間放置する。

3)溶液の一部を吸収セルに移し，波長 880 nm[5]付近の吸光度を測定する[6]。}

6) 空試験として水 50 mL を分解瓶にとり，2)~5)の操作を行って吸光度を測定し，試料について得た吸光度を補正する。

7) 検量線から 4)で分取した溶液 25 mL 中のりんの量を求め，次の式によって試料中の全りんの濃度（Pmg/L）を算出する[17]。

$$P = a \times \frac{60}{25} \times \frac{1000}{50}$$

ここに，P：全りん（P mg/L）

a：4)で分取した溶液 25 mL 中の全りん（mg）

注(12) 試料 50 mL 中の全りんが 60μg 以上の場合には，試料の適量（P として 0.12 mg 未満を含む。）を全量フラスコ 100 mL にとり，水を標線まで加えたものを用いる。ただし，試料 50 mL 中の全りんが 60μg 以上で，pH5~9 の範囲にない場合には，試料の適量（P として 0.12 mg 未満を含む。）をとり，硫酸（1＋35）［43.2.1 a) 3)による。］又は水酸化ナトリウム溶（40 g/L）を用いて中和した後，全量フラスコ 100 mL に移し入れ，水を標線まで加えたものを用いる。

注(13) 塩化物イオンを多く含む試料の場合は，塩素が生成してモリブデン青の発色を妨害するおそれがあるので，分解後の溶液に亜硫酸水素ナトリウム溶液（50 g/L）（JIS K 8059 に規定する亜硫酸水素ナトリウムを用いて調製する。）を 1 mL 加える。又は，塩素臭のくなるまで煮沸し，放冷後，水でもとの体積とする。

注(14) 上澄み液に濁りが認められる場合には，ろ紙 5 種 C 又は孔径 1μm 以下のガラス繊維ろ紙を用いてろ過し，初めのろ液 5~10 mL を捨てた後のろ液を用いる。

注(15) 分解後の溶液中に金属水酸化物の沈殿が認められる場合には，これらが溶ける点まで硫酸（1＋35）［及び必要に応じ水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）］を加えたものを用いる（加えた両溶液の量を求めておく。）。

なお，金属水酸化物の沈殿を溶かした後の溶液に濁りが認められる場合には，更に注(14)

の操作を行う。

注(16) 4)の操作後の溶液にひ素(V)が含まれる場合には, 備考 1.に準じ, 次の操作でひ素(III)に還元する。分解後の溶液に硫酸（1 mol/L）3 mL（46.の備考 1.による。）及びチオ硫酸ナトリウム溶液（7.65 g/L）（46.の備考 1.による。）1.5 mL を加え，5~10 分間放置してひ素（V）をひ素（III）とする。注(3)に従って酸を中和した後，この上澄み液 25 mL をとり，

5)の操作を行う。この操作を行った場合は，7)の式の $\frac{60}{25}$ に代え， $\frac{60+c}{25}$ を用いる。ただし，

c は注(16)において用いた，硫酸（1 mol/L），チオ硫酸ナトリウム溶液（7.65 g/L）及び水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）の合量（mL）。

注(17) 1)の操作において，**注(12)**の操作を行った場合には，次の式によって試料中の全りんの濃度（Pmg/L）を算出する。

$$P = a \times \frac{60}{25} \times \frac{1000}{50} \times \frac{100}{V}$$

ここに，P：全りん（P mg/L）

a：4)で分取した溶液 25 mL 中の全りん（mg）

V：試料（mL）

また，4)において，**注(13)**の操作，**注(15)**の操作，又は**注(13)**と**注(15)**との操作を併せて行った場合には，7)の式又は上記の式中の $\frac{60}{25}$ に代えてそれぞれ $\frac{61}{25}$，$\frac{(60+b)}{25}$ 又は $\frac{(61+b)}{25}$ を用いる。ただし, b は**注(15)**において添加した硫酸(1＋35)及び水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)（mL）。

d) 検量線 検量線の作成は，次による。

1) りん標準液（P 5μg/mL）1~20 mL を段階的に全量フラスコ 100 mL にとり，それぞれ水を標線まで加える。その 25 mL をそれぞれメスシリンダー(有栓形)25 mL にとり, **46.1.1 c) 2)**及び 3)の操作を行って吸光度を測定する。

{2)モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液 2 mL を加えて振り混ぜた後，20~40℃(4)で，約 15 分間放置する。

3)溶液の一部を吸収セルに移し，波長 880 nm (5)付近の吸光度を測定する(6)。}

2) 別に，空試験として水 25 mL をメスシリンダー（有栓形）25 mL にとり，**46.1.1 c) 2)**及び**3)**の操作を行って吸光度を測定し，りん標準液（P 5μg/mL）について得た吸光度を補正する。

{2)モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液 2 mL を加えて振り混ぜた後，20~40℃(4)で，約 15 分間放置する。

3)溶液の一部を吸収セルに移し，波長 880 nm (5)付近の吸光度を測定する(6)。}

3) 採取した溶液 25 mL 中のりん（P）の量と吸光度との関係線を作成する。

備考 10. 試料の pH が 5~9 の範囲にない場合には，**注**(12)によって中和してから分解操作を行うが，試料 50 mL 中の全りんが 60μg 未満の場合は，試料の適量（50~100 mL）をとり，硫酸（1＋35）［**43.2.1 a) 3)**による。］及び水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）で中和した後，この溶液から 50 mL を分解瓶にとる。ただし，この場合は，中和に要した両溶液の mL 数を求めておき，試料中の全りんの濃度（P mg/L）の算出には **c) 7)**に代え，次の式を用いる。

$$P = a \times \frac{60}{25} \times \frac{1000}{50} \times \frac{V+b}{V}$$

ここに，P：全りん（P mg/L）

a：c) 4)で分取した溶液 25 mL 中の全りん（mg）

b：中和に要した硫酸（1＋35）及び水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）（mL）

V：試料（mL）

備考 11. **c) 1)**の操作で分解瓶にとった試料中のりんの濃度が低く 0.1 mg/L 未満の場合には，**c) 5)**の吸光度の測定には光路長 50 mm の吸収セルを用いる。また，空試験及び検量線の作成における吸光度の測定にも光路長 50 mm の吸収セルを用いる。なお，この場合，検量線の作成には，a) 7)のりん標準液（P 5μg/mL）に代え，これを 10 倍に薄めて調製したりん標準（P 0.5μg/mL）を用いる。

備考 12. りんの濃度が低く十分な定量精度が得にくい試料については，次の加熱濃縮操作を行うか，又は備考 13.のモリブデン青の溶媒抽出を行う。試料 100~250 mL をビーカー200~500 mL にとり，硫酸（2＋1）（JIS K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する。）1，2 滴を加えた後，加熱板上で加熱して液量が 50 mL 以下になるまで濃縮する。この溶液を水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）で中和した後，分解瓶（あらかじめ 50 mL の位置に印を付けたもの。）に移し，水を加えて 50 mL とし，c) 2)以下の操作を行う。ただし，この場合，試料中の全

りんの濃度の算出には，c) 7)の式中の$\frac{1000}{50}$に代え，$\frac{1000}{V}$を用いる。ただし，V は試料の量（mL）。

備考 13. **c)**の操作に準じて発色させたモリブデン青を 2,6-ジメチル-4-ヘプタノン［ジイソブチルケトン（DIBK）］で抽出することによって微量のりんを定量できる。

b) 1)~3)の操作を行った後，分解瓶中の溶液(12)を分液漏斗 100 mL に移し，分解瓶は水 10mL で洗浄し，洗液を分液漏斗に合わせる。これにモリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液 5.5 mL を加えて 20~40℃(4)で約 15 分間放置する。分液漏斗に 2,6-ジメチル-4-ヘプタノン 5 mL を加えて約 5 分間振り混ぜる。静置後，水層を捨て，2,6-ジメチル-4-ヘプタノン層（水滴などによる濁りがあれば，乾燥したろ紙で手早くろ過する。）の一部を吸収セルに移し，波長 640 nm 付近の吸光度を測定する。空試験として水 50 mL を分解瓶にとり，試料の場合と同じ操作を行って吸光度を測定し，試料について得た吸光度を補正する。検量線から試料中の全りんの量を求め，次の式によって試料中の全りんの濃度（P mg/L）を算出する。

$$P = a \times \frac{1000}{V}$$

ここに，P：全りん（P mg/L）
a：測定した全りん（mg）
V：試料（mL）

検量線　a) 7)のりん標準液（P 5μg/mL）を 10 倍に薄めてりん標準液（P 0.5μg/mL）を調製し，その 1~25 mL を段階的に全量フラスコ 100 mL にとり，それぞれ水を標線まで加える。この 50 mL をそれぞれ分液漏斗 100 mL にとり，水 20 mL を加えた後，試料についてと同じ操作を行って吸光度を測定する。空試験として水 70 mL を分液漏斗 100 mL にとり，同様の操作を行って吸光度を測定し，りん標準液（P 0.5μg/mL）について得た吸光度を補正し，採取した溶液 50 mL 中のりん（P）の量と吸光度との関係線を作成する。

46.3.2 硝酸−過塩素酸分解法　試料に硝酸を加えて加熱濃縮後，硝酸及び過塩素酸を加え，再び加熱して有機物などを分解し，この溶液についてりん酸イオンを定量し，全りんの濃度を求める。この方法は，多量の有機物を含む試料及び分解しにくい有機りん化合物を含む試料に適用する。定量範囲：P 1.25~25μg，繰返し精度：2~10 %

a) 試薬　試薬は，次による。

1) 水 JIS K 0557 に規定する **A3** の水

2) 硝酸 JIS K 8541 に規定するもの。

3) 過塩素酸 JIS K 8223 に規定するもの。

4) アスコルビン酸溶液（72 g/L）46.1.1 a) 2)による。{2) アスコルビン酸溶液（72 g/L）**JIS K 9502** に規定する L（＋）-アスコルビン酸 7.2 g を水に溶かして 100 mL とする。0~10℃の暗所に保存する。着色した溶液は使用しない。}

5) 水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）21. a) 3)による。{3)水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）**JIS K 8576** に規定する水酸化ナトリウム 4 g を水に溶かして 100mL とする。}

6) 水酸化ナトリウム溶液（200 g/L）38.1.1.1 a) 3)による。{3) 水酸化ナトリウム溶液（200 g/L）JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 20 g を水に溶かして 100 mL とする。}

7) モリブデン酸アンモニウム溶液 46.1.1 a) 3)による。{3) モリブデン酸アンモニウム溶液 **JIS K 8905** に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 6g と **JIS K 8533** に規定するビス［（＋）-タルトラト］二アンチモン（III）酸二カリウム三水和物 0.24g とを水約 300 mL に溶かし，これに硫酸（2＋1）（**JIS K 8951** に規定する硫酸を用いて調製する。）120 mL を加え，次に，**JIS K 8588 に**規定するアミド硫酸アンモニウム(1) 5 g を加えて溶かした後，水を加えて 500 mL とする。}

8) **モリブデン酸アンモニウム−アスコルビン酸混合溶液** 46.1.1 a) 4)による。{4)モリブデン酸アンモニウム溶液とアスコルビン酸溶液（72 g/L）とを体積比で 5：1 の割合になるように混合する。使用時に調製する。}

9) p−ニトロフェノール溶液（1 g/L）46.2 a) 7)による。{7)　p-ニトロフェノール溶液（1 g/L）JIS K 8721 に規定する p-ニトロフェノール 0.1 g を水に溶かして 100 mL とする。}

10) **りん標準液（P 5 μg/mL）46.3.1 a) 7)**による。{7)　りん標準液（P 5 μg/mL）りん標準液（P 50 μg/mL）20 mL を全量フラスコ 200 mL にとり，水を標線まで加える。使用時に調製する。}

b) 装置　装置は，次による。

1) 光度計　分光光度計又は光電光度計

c) 操作　操作は，次による。

1)　試料 50 mL[18]をビーカーにとる。

2)　硝酸を加えて弱酸性とし，加熱板上で静かに加熱して 15~20 mL に濃縮する。

3)　これに硝酸 2~5 mL を加えて再び加熱し，約 10 mL になるまで濃縮した後，更に硝酸 2 mL を加えて加熱し，約 10 mL になるまで濃縮し，放冷する。

4)　過塩素酸 5 mL[19]を少量ずつ加える。加熱板上で加熱を続け，過塩素酸の白煙が発生し始めたらビーカーを時計皿で覆い, 過塩素酸がビーカーの内壁を還流する状態に保つ[20][21]。

5)　放冷後，水約 30 mL を加える[22]。

6)　この溶液に指示薬として p-ニトロフェノール溶液（1 g/L）3~5 滴を加え，初めに水酸化ナトリウム溶液（200 g/L）を，次に，水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）を加えて溶液が僅かに黄色になるまで中和する[23]。

7)　溶液を全量フラスコ 50 mL に移し入れ，水を標線まで加える。

8)　この溶液 25 mL を共栓試験管に分取し[24], 46.1.1 c) 2)及び 3)の操作を行って吸光度を測定する。{2)モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液 2 mL を加えて振り混ぜ後，20~40℃[4]で，約 15 分間放置する。3)溶液の一部を吸収セルに移し，波長 880 nm [5]付近の吸光度を測定する[6]。}

9)　空試験として 1)で採取した試料と同量の水をビーカーにとり，2)~8)の操作を行って吸光度を測定し，試料について得た吸光度を補正する。

10)　検量線から 8)で分取した溶液 25 mL 中のりんの量を求め, 次の式によって試料中の全りんの濃度（Pmg/L）を算出する[25]。

$$P = a \times \frac{50}{25} \times \frac{1000}{V}$$

ここに，P：全りん（P mg/L）

a：8)で分取した溶液 25 mL 中の全りん（mg）

V：試料（mL）

注(18) 試料中の全りんの濃度が低い場合には，50 mL 以上としてもよい。多量の塩化物イオンを含む試料で全りんの濃度が高い場合には，50 mL 未満としてもよい。

注(19) 試料に多量の塩化物イオンが含まれる場合には，塩化物イオンの当量よりも多い量を更に加える。

注(20) 過塩素酸を用いる加熱分解操作は，試料の種類によっては爆発の危険性があるため，次のことに注意する。

−酸化されやすい有機物は，過塩素酸を加える前に，2)及び 3)の操作によって十分に分解しておく。

−過塩素酸の添加は，必ず濃縮液を放冷した後に行う。

−必ず過塩素酸と硝酸とを共存させた状態で加熱分解を行う。

−濃縮液を乾固させない。

注(21) この操作によっても有機物が分解されず，溶液に色が残った場合には，硝酸 2 mL を

加えて加熱する操作を繰り返す。

注(22) 必要に応じ，加熱して可溶性塩を溶かす。加熱しても不溶解物が残った場合には，ろ紙 5 種 C 又は孔径 1μm 以下のガラス繊維ろ紙を用いて溶液をろ過し，次に，ろ紙を少量の水で洗浄し，ろ液と洗液とを合わせる。

注(23) 中和するときに金属水酸化物の沈殿が認められる場合には，水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）の添加は，沈殿の生じる直前でとどめる。必要に応じ硫酸（1＋35）を用いて調節する。

注(24) 分取する溶液 25 mL 中の全りんが 25μg 以上になる場合には，この溶液の適量（り含有量 25μg 未満となる量）をメスシリンダー（有栓形）50 mL に分取し，水を加えて 25 mL とする。

注(25) 8)において注(24)の操作を行った場合には，10)の式中の $\frac{50}{25}$ に代えて $\frac{50}{b}$ を用いる。ただし，b はメスシリンダー（有栓形）に分取した溶液の量（mL）。

d) 検量線 46.3.1 d)の検量線と同じ操作によって作成する。

｛**d) 検量線** 検量線の作成は，次による。

1) りん標準液（P 5μg/mL）1~20 mL を段階的に全量フラスコ 100 mL にとり，それぞれ水を標線まで加える。その 25 mL をそれぞれメスシリンダー（有栓形）25 mL にとり，**46.1.1 c) 2)** 及び **3)**の操作を行って吸光度を測定する。

｛2)モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液 2 mL を加えて振り混ぜた後，20~40℃[4]で，約 15 分間放置する。

3)溶液の一部を吸収セルに移し，波長 880 nm [5]付近の吸光度を測定する[6]。｝

2) 別に，空試験として水 25 mL をメスシリンダー（有栓形）25 mL にとり，**46.1.1 c) 2)**及び **3)**の操作を行って吸光度を測定し，りん標準液（P 5 μ g/mL）について得た吸光度を補正する。

｛2)モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液 2 mL を加えて振り混ぜた後，20~40℃[4]で，約 15 分間放置する。

3)溶液の一部を吸収セルに移し，波長 880 nm [5]付近の吸光度を測定する[6]。｝

3) 採取した溶液 25 mL 中のりん（P）の量と吸光度との関係線を作成する。｝

46.3.3 硝酸–硫酸分解法 試料に硝酸を加えて加熱濃縮後，硝酸及び硫酸を加え，更に加熱して有機物などを分解し，この溶液についてりん酸イオンを定量し，全りんの濃度を求める。この方法は，多量の有機物を含む試料及び分解しにくい有機りん化合物を含む試料に適用する。

定量範囲：P 1.25~25μg，繰返し精度：2~10 %

a) 試薬 試薬は，次による。

1) 水 JIS K 0557 に規定する **A3** の水

2) 硝酸 JIS K 8541 に規定するもの。

3) 硫酸（1＋1）5.4 a) 2)による。｛2) 硫酸（1＋1） 水 1 容をビーカーにとり，これを冷却し，かき混ぜながら JIS K 8951 に規定する硫酸 1 容を徐々に加える。｝

4) アスコルビン酸溶液（72 g/L）46.1.1 a) 2)による。｛2) アスコルビン酸溶液（72 g/L） **JIS K 9502** に規定する L（＋）-アスコルビン酸 7.2 g を水に溶かして 100 mL とする。0~10℃の暗所に保存する。着色した溶液は使用しない。

5) 水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）21. a) 3)による。｛3)水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）**JIS K 8576** に規定する水酸化ナトリウム 4 g を水に溶かして 100mL とする。｝

6) 水酸化ナトリウム溶液（200 g/L）38.1.1.1 a) 3)による。｛3) 水酸化ナトリウム溶液（200 g/L）**JIS K 8576** に規定する水酸化ナトリウム 20 g を水に溶かして 100 mL とする。｝

7) モリブデン酸アンモニウム溶液 46.1.1 a) 3)による。｛3) モリブデン酸アンモニウム溶液 **JIS K 8905** に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 6g と **JIS K 8533** に規定するビス［(＋)-タルトラト］二アンチモン（III）酸二カリウム三水和物 0.24g とを水約 300 mL に溶かし，これに硫酸（2＋1）（**JIS K 8951** に規定する硫酸を用いて調製する。）120 mL を加え，次に，**JIS K 8588** に規定するアミド硫酸アンモニウム(1) 5 g を加えて溶かした後，水を加えて 500 mL とする。｝

8) モリブデン酸アンモニウム−アスコルビン酸混合溶液 46.1.1 a) 4)による。｛4) モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液モリブデン酸アンモニウム溶液とアスコルビン酸溶液（72 g/L）とを体積比で 5：1 の割合になるように混合する。使用時に調製する。｝

9) p−ニトロフェノール溶液（1 g/L）46.2 a) 7)による。｛7) p-ニトロフェノール溶液（1 g/L）JIS K 8721 に規定する p-ニトロフェノール 0.1 g を水に溶かして 100 mL とする。｝

10) りん標準液（P 5 μg/mL）46.3.1 a) 7)による。｛7) りん標準液（P 5 μg/mL） りん標準（P 50 μg/mL）20 mL を全量フラスコ 200 mL にとり，水を標線まで加える。使用時に調製する。｝

b) 装置　装置は，次による。

1) **光度計** 分光光度計又は光電光度計

c) 操作　操作は，次による。

1) 46.3.2 c) 1)及び **2)**の操作を行う。｛1)試料 50 mL[18]をビーカーにとる。2)硝酸を加えて弱酸性とし，加熱板上で静かに加熱して 15~20 mL に濃縮する。｝

2) 1)の操作を行った後の溶液に硫酸（1＋1）2 mL[19]及び硝酸 2~5 mL を加え，加熱して硫酸の白煙が発生するまで濃縮し，ビーカーを時計皿で覆い，更に加熱して硫酸の白煙を短時間強く発生させた後，放冷する。

3) この溶液に硝酸 5 mL を加えて再び加熱し，硫酸の白煙が発生するまで加熱する[21]。

4) 放冷後，水約 30 mL を加え，約 10 分間静かに煮沸する[22]。

5) 以下，**46.3.2 c) 6)~8)**の操作を行う。｛6)この溶液に指示薬として p-ニトロフェノール溶液（1 g/L）3~5 滴を加え，初めに水酸化ナトリウム溶液（200 g/L）を，次に，水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）を加えて溶液が僅かに黄色になるまで中和する[23]。7)溶液を全量フラスコ 50 mL に移し入れ，水を標線まで加える。8)この溶液 25 mL を共栓試験管に分取し[24]，4**6.1.1 c) 2)**及び **3)**の操作を行って吸光度を測定する。｛2)モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液 2 mL を加えて振り混ぜた後，20~40℃[4]で，約 15 分間放置する。3)溶液の一部を吸収セルに移し，波長 880 nm [5]付近の吸光度を測定する[6]。｝｝

6) 空試験として 1)で採取した試料と同量の水をビーカーにとり，**46.3.2 c) 2)**の操作を行った後，｛2)硝酸を加えて弱酸性とし，加熱板上で静かに加熱して 15~20 mL に濃縮する。｝

2)~5)の操作を行って吸光度を測定し，試料について得た吸光度を補正する。

7) 検量線から 5)で分取した溶液 25 mL 中のりんの量を求め，4**6.3.2 c) 10)**の式によって試料中の全りんの濃度（P mg/L）を算出する。

｛10)検量線から 8)で分取した溶液 25 mL 中のりんの量を求め，次の式によって試料中の全りんの濃度（Pmg/L）を算出する[25]。

$$P = a \times \frac{50}{25} \times \frac{1000}{V}$$

ここに，P：全りん（P mg/L）

a：8)で分取した溶液 25 mL 中の全りん（mg）

V：試料（mL）

注(18) 試料中の全りんの濃度が低い場合には，50 mL 以上としてもよい。多量の塩化物イオンを含む試料で全りんの濃度が高い場合には，50 mL 未満としてもよい。

注(19) 試料に多量の塩化物イオンが含まれる場合には，塩化物イオンの当量よりも多い量を更に加える。

注(20) 過塩素酸を用いる加熱分解操作は，試料の種類によっては爆発の危険性があるため，次のことに注意する。

−酸化されやすい有機物は，過塩素酸を加える前に，2)及び 3)の操作によって十分に分解しておく。

−過塩素酸の添加は，必ず濃縮液を放冷した後に行う。

−必ず過塩素酸と硝酸とを共存させた状態で加熱分解を行う。

−濃縮液を乾固させない。

注(21) この操作によっても有機物が分解されず，溶液に色が残った場合には，硝酸 2 mL を加えて加熱する操作を繰り返す。

注(22) 必要に応じ，加熱して可溶性塩を溶かす。加熱しても不溶解物が残った場合には，ろ紙 5 種 C 又は孔径 1μm 以下のガラス繊維ろ紙を用いて溶液をろ過し，次に，ろ紙を少量の水で洗浄し，ろ液と洗液とを合わせる。

注(23) 中和するときに金属水酸化物の沈殿が認められる場合には，水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）の添加は，沈殿の生じる直前でとどめる。必要に応じ硫酸（1＋35）を用いて調節する。

注(24) 分取する溶液 25 mL 中の全りんが 25μg 以上になる場合には，この溶液の適量（り含有量 25μg 未満となる量）をメスシリンダー（有栓形）50 mL に分取し，水を加えて 25 mL とする。

注(25) 8)において注(24)の操作を行った場合には，10)の式中の $\frac{50}{25}$ に代えて $\frac{50}{b}$ を用いる。

ただし，b はメスシリンダー（有栓形）に分取した溶液の量（mL）。}

d) 検量線 46.3.1 d)の検量線と同じ操作によって作成する。

{d) 検量線　検量線の作成は，次による。

1)りん標準液（P 5μg/mL）1~20 mL を段階的に全量フラスコ 100 mL にとり，それぞれ水を標線まで加える。その 25 mL をそれぞれメスシリンダー（有栓形）25 mL にとり，46.1.1 c) 2)及び 3)の操作を行って吸光度を測定する。

{2)モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液 2 mL を加えて振り混ぜた後，20~40℃[4]で，約 15 分間放置する。

3)溶液の一部を吸収セルに移し，波長 880 nm [5]付近の吸光度を測定する[6]。}

2)別に，空試験として水 25 mL をメスシリンダー（有栓形）25 mL にとり，46.1.1 c) 2)及び 3)

の操作を行って吸光度を測定し，りん標準液（P 5 μg/mL）について得た吸光度を補正する。

｛2)モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液 2 mL を加えて振り混ぜた後，20~40℃[4]で，約 15 分間放置する。

3)溶液の一部を吸収セルに移し，波長 880 nm [5]付近の吸光度を測定する[6]。｝

3)採取した溶液 25 mL 中のりん（P）の量と吸光度との関係線を作成する。｝

46.3.4 流れ分析法　試料中のりん化合物などを，**46.3.1** と同様な原理で加水分解又は酸化分解してりん酸イオンとした後，りん酸イオンをモリブデン青吸光光度法によって定量する一連の操作を流れ分析法によって行い，全りん濃度を求める。

定量範囲：P− 0.02~10 mg/L，繰返し精度：10 %以下

試験操作などは，JIS K 0170-4 で規定された全りんに関する規定による。ただし，**JIS K 0170-4** の **7.3.2**（UV 照射酸化分解前処理モリブデン青発色 FIA 法）及び **7.3.4**（UV 照射酸化分解前処理モリブデン青発色 CFA 法）は除く。

3-1-2　JIS K 0170-4 による測定方法（以降 JIS の項目番号）

7 全りんの測定

7.1 原理

試料にペルオキソ二硫酸塩を加えて加熱し，試料中のポリりん酸及び有機体りんを加水分解又は酸化してりん酸イオンとした後，モリブデン青吸光光度法で測定する。

定量範囲 P：0.1~10 mg/L

注記 装置及び測定条件によって異なるが，繰返し性は，相対標準偏差（%）で表し 10 % 以下である。

7.2 妨害物質

6.2 による。

7.3 測定方法の種類並びに試薬及び装置

7.3.1 **測定方法の種類**

UV 照射酸化分解前処理モリブデン青発色 FIA 法 7.3.2.1 7.3.2.2（海水適用外）

酸化分解前処理モリブデン青発色 FIA 法 7.3.3.1 7.3.3.2

UV 照射酸化分解前処理モリブデン青発色 CFA 法 7.3.4.1 7.3.4.2 （海水適用外）

酸化分解前処理モリブデン青発色 CFA 法 7.3.5.1 7.3.5.2

なお，**JIS K 0102** の 46.3.1~46.3.3 による前処理をした試料について箇条 6 に従って試験して全りんを定量することも可能である。ただし，6.3.2 で測定する場合は，キャリヤー液には水の代わりに，7.3.2.1.2 e)を用いる。6.3.4 で測定する場合は，定量範囲が 0.10~1.00 mg/L，1.00 ~10.0 mg/L となり，いずれの濃度範囲においても洗剤溶液には 6.3.4.1.2 g)を用い，試料の流量は 0.1 mL/min とする。

7.3.2　UV 照射酸化分解前処理モリブデン青発色 FIA 法（海水に適用外方法のため省略）

7.3.3 酸化分解前処理モリブデン青発色 FIA 法

7.3.3.1 試薬及び試薬溶液の調製

7.3.3.1.1 試薬

試薬は，次による。

a)　りん酸二水素カリウム 6.3.2.1.1 a)による。｛a)りん酸二水素カリウム **JIS K 9007** に規定する pH 標準液用のもの。｝

b)　七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 6.3.2.1.1 b)による。｛b)七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 **JIS K 8905** に規定するもの。｝

c)　ビス[(+)-タルトラト]二アンチモン(III)酸二カリウム三水和物　6.3.2.1.1 c)による。｛c)ビス[(+)-タルトラト]二アンチモン(III)酸二カリウム三水和物 **JIS K 8533** に規定するもの。｝

d)　硫酸 6.3.2.1.1 d)による。｛d)硫酸 **JIS K 8951** に規定するもの。｝

e)　L(+)-アスコルビン酸　6.3.2.1.1 e)による。｛e)L(+)-アスコルビン酸 **JIS K 9502** に規定するもの。｝

f)　ドデシル硫酸ナトリウム 6.3.2.1.1 f)による。｛f)ドデシル硫酸ナトリウム｝

g)　二りん酸カリウム 7.3.2.1.1 h)による。｛h)二りん酸カリウム｝

h)　ピリドキサール 5-りん酸一水和物 7.3.2.1.1 i)による。｛i)ピリドキサール 5-りん酸一水和物｝

i)　フェニルりん酸二ナトリウム　7.3.2.1.1 j)による。｛j)フェニルりん酸二ナトリウム｝

j)　ペルオキソ二硫酸カリウム 7.3.2.1.1 k)による。｛k)ペルオキソ二硫酸カリウム **JIS K 8253** に規定する窒素・りん測定用のもの。｝

7.3.3.1.2 試薬溶液の調製

試薬溶液の調製は，次による。調製した溶液は，必要に応じて脱気を行う。

a)　硫酸酸性(1.44 mol/L)-モリブデン酸アンモニウム溶液 七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 5 g とビス[(+)-タルトラト]二アンチモン(III)酸二カリウム三水和物 0.2 g とを水約 400 mL に溶かす。これをかき混ぜながら，硫酸 80 mL を徐々に加える。次にドデシル硫酸ナトリウム 2 g を加えて溶かした後，水で全量を 1 000 mL とする。

b)　アスコルビン酸溶液(30 g/L) L(+)-アスコルビン酸 30 g を水に溶かして 1 000 mL とする。

c)　酸化剤溶液 ペルオキソ二硫酸カリウム 14 g を水約 800 mL に溶かし，水で全量を 1 000 mL とする。

d)　キャリヤー液　6.3.2.1.2 e)による。｛e)キャリヤー液 水を用いる。｝

e)　硫酸(2.45 mol/L) **6.3.4.1.2 c)**による。｛c)硫酸(2.45 mol/L) 水約 800 mL をビーカーにとり，これをかき混ぜながら，硫酸 135 mL を徐々に加える。冷却後水を加えて全量を 1 000 mL とする。｝

f)　りん酸イオン標準液(P：50 mg/L) 6.3.2.1.2 f)による。｛f)りん酸イオン標準液(P：50 mg/L) りん酸二水素カリウムを 105±2 ℃で 2 時間加熱し，デシケーター中で放冷する。その 220 mg を水に溶かした後，全量フラスコ 1 000 mL に移し入れ，水を標線まで加える。この溶液は，冷暗所で保存する。｝

g)　りん酸イオン標準液(P：10 mg/L) 6.3.2.1.2 g)による。｛g)りん酸イオン標準液(P：10 mg/L) 全量フラスコ 100 mL にりん酸イオン標準液(P：50 mg/L) 20 mL をとり，水を標線まで加える。使用時に調製する。｝

h)　りん酸イオン標準液(P：1.0 mg/L) 6.3.2.1.2 h)による。｛h)りん酸イオン標準液(P：1.0 mg/L) 全量フラスコ 100 mL にりん酸イオン標準液(P：50 mg/L) 2 mL をとり，水を標線まで加える。使用時に調製する。

注記 トレーサビリティが確保されたりん酸イオン標準液として，JCSS（計量法トレーサビリティ制度）マークを付けたものがある。}

i) **二りん酸カリウム溶液(P：100 mg/L) 7.3.2.1.2 l)**による。{l)二りん酸カリウム溶液(P：100 mg/L) 二りん酸カリウム 533 mg を水約 800 mL に溶かし，全量フラスコ 1 000 mL に移し入れた後，水で全量を 1 000 mL とする。この溶液は，ガラス瓶で冷暗所で保存する。}

j) 二りん酸カリウム溶液(P：5.0 mg/L) 7.3.2.1.2 m)による。{m)二りん酸カリウム溶液(P：5.0 mg/L) 全量フラスコ 100 mL に二りん酸カリウム溶液(P：100 mg/L) 5 mL をとり，全量を水で 100 mL とする。この溶液は，冷暗所で保存する。}

k) 二りん酸カリウム溶液(P：0.50 mg/L) 7.3.2.1.2 n)による。{n)二りん酸カリウム溶液(P：0.50 mg/L) 全量フラスコ 100 mL に二りん酸カリウム溶液(P：100 mg/L) 0.5mL をとり，全量を水で 100 mL とする。この溶液は，冷暗所で保存する。}

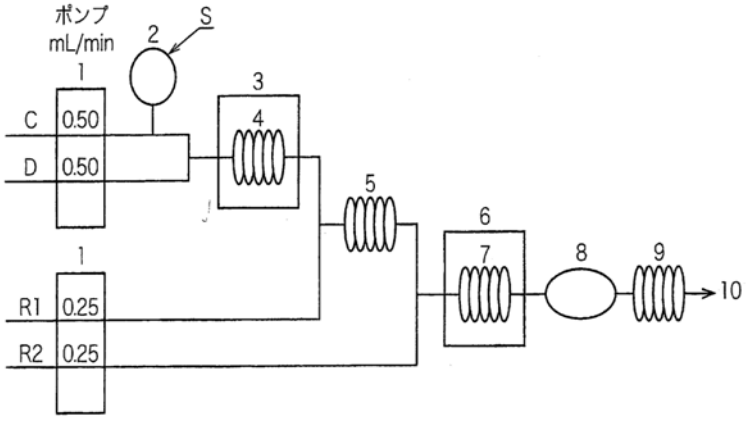
l) 有機態りん溶液(P：100 mg/L) 7.3.2.1.2 o)による。{o)有機態りん溶液(P：100 mg/L) ピリドキサール 5-りん酸一水和物 856 mg を水約 800 mL に溶かし，全量フラスコ 1 000 mL に移し入れた後，水で全量を 1 000 mL とする。この溶液は，ガラス瓶で冷暗所で保存する。又は，フェニルりん酸二ナトリウム 704 mg を水約 800 mL に溶かし，全量フラスコ 1 000mL に移し入れた後，硫酸(2.45 mol/L)を加え pH を約 2 として水で全量を 1 000 mL とする。この溶液は，冷暗所で保存する。}

m) 有機態りん溶液(P：5.0 mg/L) 7.3.2.1.2 p)による。{p)有機態りん溶液(P：5.0 mg/L) 全量フラスコ 100 mL に有機体りん溶液(P：100 mg/L)5 mL をとり，硫酸(2.45 mol/L)100 μL を加え，全量を水で 100 mL とする。この溶液は，冷暗所で保存する。}

n) 有機態りん溶液(P：0.50 mg/L) 7.3.2.1.2 q)による。{q)有機態りん溶液(P：0.50 mg/L) 全量フラスコ 100 mL に有機態りん溶液(P：100 mg/L)0.5 mL をとり，硫酸(2.45 mol/L)100 μL を加え，全量を水で 100 mL とする。この溶液は，冷暗所で保存する。

7.3.3.2 装置

装置の基本構成は，次による（図 5 参照）。



C：キャリヤー液

D：酸化剤溶液

R1：硫酸酸性(1.44 mol/L)-モリブデン酸アンモニウム溶液

R2：アスコルビン酸溶液（30 g/L）

S：試料
1：ポンプ
2：試料導入器
3：酸化分解装置（150 ℃）
4：酸化分解用コイル（内径 0.5 mm，長さ 20 m）
5：反応コイル（内径 0.5 mm，長さ 3.5 m）
6：恒温槽（80 ℃）
7：発色用コイル（内径 0.5 mm，長さ 10 m）
8：検出器 波長 880 nm
9：背圧コイル（内径 0.5 mm，長さ 3 m）
10：廃液

図 5−酸化分解前処理モリブデン青発色 FIA 法のシステム例

a) 送液部 6.3.2.2 a)による。｛a)送液部 脈流の小さいポンプを用いる。｝
b) 試料導入部 6.3.2.2 b)による。｛b)試料導入部 通常 6 方切替えバルブを用いる。試料注入量は，適切な量を選択する。必要に応じて自動試料導入装置を用いることができる。｝
c) 反応部 6.3.2.2 c)による。｛c)反応部 内径 0.5~0.8 mm の四ふっ化エチレン樹脂などのふっ素樹脂製の管，化学的に不活性でデッドボリュームのできるだけ小さな合成樹脂製のジョイント及び一定の温度に加熱保持できる恒温槽から構成する。｝
d) 検出部 6.3.2.2 d)による。｛d)検出部 波長 880 nm 付近での測定が可能な吸光光度検出器を用いる。｝
e) 記録部 6.3.2.2 e)による。｛e)記録部 検出器からの信号を記録できるものを用いる。｝
f) 酸化分解装置 150 ℃に設定できるもの。
g) 恒温槽 80 ℃に設定できるもの。

7.3.4 UV照射酸化分解前処理モリブデン青発色 CFA法（海水に適用外方法のため省略）

7.3.5 酸化分解前処理モリブデン青発色 CFA 法

7.3.5.1 試薬及び試薬溶液の調製

7.3.5.1.1 試薬

試薬は，次による。

a) りん酸二水素カリウム 6.3.2.1.1 a)による。｛a)りん酸二水素カリウム **JIS K 9007** に規定する pH 標準液用のもの。｝
b) 七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 6.3.2.1.1 b)による。｛b)七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 **JIS K 8905** に規定するもの。｝
c) ビス[(+)−タルトラト]二アンチモン(III)酸二カリウム三水和物 6.3.2.1.1 c)による。｛c)ビス[(+)-タルトラト]二アンチモン(III)酸二カリウム三水和物 **JIS K 8533** に規定するもの。｝
d) 硫酸 6.3.2.1.1 d)による。｛d)硫酸 **JIS K 8951** に規定するもの。｝
e) L(+)−アスコルビン酸 6.3.2.1.1 e)による。｛e)L(+)-アスコルビン酸 **JIS K 9502** に規定するもの。｝

f)　ドデシル硫酸ナトリウム　6.3.2.1.1 f)による。｛f)ドデシル硫酸ナトリウム｝

g)　二りん酸カリウム　7.3.2.1.1 h)による。｛h)二りん酸カリウム｝

h)　ピリドキサール 5−りん酸一水和物　7.3.2.1.1 i)による。｛i)ピリドキサール 5-りん酸一水和物｝

i)　フェニルりん酸二ナトリウム　7.3.2.1.1 j)による。｛j)フェニルりん酸二ナトリウム｝

j)　ペルオキソ二硫酸カリウム　7.3.2.1.1 k)による。｛k)ペルオキソ二硫酸カリウム **JIS K 8253** に規定する窒素・りん測定用のもの。｝

7.3.5.1.2 試薬溶液の調製

試薬溶液の調製は，次による。調製した溶液は，必要に応じて脱気を行う。

a)　硫酸酸性(0.79 mol/L)-モリブデン酸アンモニウム溶液　水約 800 mL をビーカーにとり，これをかき混ぜながら，硫酸 44 mL を徐々に加える。室温付近まで冷却した後，七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 4.6 g とビス[(+)-タルトラト]二アンチモン(III)酸二カリウム三水和物 70 mg とを加えて溶かした後，水で全量を 1 000 mL とする。

b)　ドデシル硫酸ナトリウム溶液　ドデシル硫酸ナトリウム 15 g を 87 mL の水に溶かす。

c)　発色試薬溶液　硫酸酸性(0.79 mol/L)-モリブデン酸アンモニウム溶液 500 mL とドデシル硫酸ナトリウム溶液 10 mL とを混合する。

d)　アスコルビン酸溶液(35 g/L)　水約 80 mL に L(+)-アスコルビン酸 3.5 g を溶かし，ドデシル硫酸ナトリウム溶液 1 mL を加えて水で全量を 100 mL とする。使用時に調製する。

e)　酸化分解前処理用溶液　ペルオキソ二硫酸カリウム 20 g を水約 900 mL に溶かした後，水で 1 000 mL とする。

f)　硫酸(2.45 mol/L)　6.3.4.1.2 c)による。｛c)硫酸(2.45 mol/L)　水約 800 mL をビーカーにとり，これをかき混ぜながら，硫酸 135 mL を徐々に加える。冷却後水を加えて全量を 1 000 mL とする。｝

g)　りん酸イオン標準液(P：50 mg/L)　6.3.2.1.2 f)による。｛f)りん酸イオン標準液(P：50 mg/L)　りん酸二水素カリウムを 105±2 ℃で 2 時間加熱し，デシケーター中で放冷する。その 220 mg を水に溶かした後，全量フラスコ 1 000 mL に移し入れ，水を標線まで加える。この溶液は，冷暗所で保存する。｝

h)　りん酸イオン標準液(P：10 mg/L)　6.3.2.1.2 g)による。｛g)りん酸イオン標準液(P：10 mg/L)　全量フラスコ 100 mL にりん酸イオン標準液(P：50 mg/L) 20 mL をとり，水を標線まで加える。使用時に調製する。｝

i)　りん酸イオン標準液(P：1.0 mg/L)　6.3.2.1.2 h)による。｛h)
りん酸イオン標準液(P：1.0 mg/L)　全量フラスコ 100 mL にりん酸イオン標準液(P：
50 mg/L) 2 mL をとり，水を標線まで加える。使用時に調製する。
注記　トレーサビリティが確保されたりん酸イオン標準液として，JCSS（計量法トレーサビリティ制度）マークを付けたものがある。

j)　**二りん酸カリウム溶液(P：100 mg/L)　7.3.2.1.2 l)**による。｛l)二りん酸カリウム溶液(P：100 mg/L)　二りん酸カリウム 533 mg を水約 800 mL に溶かし，全量フラスコ 1000 mL に移し入れた後，水で全量を1000 mL とする。この溶液は，ガラス瓶で冷暗所で保存する。｝

k)　**二りん酸カリウム溶液(P：5.0 mg/L)　7.3.2.1.2 m)**による。｛全量フラスコ 1000 mL に二りん酸カリウム溶液(P：100 mg/L)5 mL をとり，　全量を水で100 mL とする。この溶液は，冷暗所で保存する。｝

l)　二りん酸カリウム溶液(P：0.50 mg/L)　7.3.2.1.2 n)による。｛n)二りん酸カリウム溶液(P：0.50 mg/L)　全量フラスコ 100 mL に二りん酸カリウム溶液(P : 100 mg/L) 0.5mL をとり，全量を水で 100 mL とする。この溶液は，冷暗所で保存する。｝

m)　有機態りん溶液(P：100 mg/L)　7.3.2.1.2 o)による。｛o)有機態りん溶液(P：100 mg/L)　ピリドキサール 5-りん酸一水和物 856 mg を水約 800 mL に溶かし, 全量フラスコ 1 000 mL に移し入れた後，水で全量を 1 000 mL とする。この溶液は，ガラス瓶で冷暗所で保存する。又は，フェニルりん酸二ナトリウム 704 mg を水約 800 mL に溶かし，全量フラスコ 1 000mL に移し入れた後，硫酸(2.45 mol/L)を加え pH を約 2 として水で全量を 1 000 mL とする。この溶液は，冷暗所で保存する。｝

n)　有機態りん溶液(P：5.00 mg/L)　7.3.2.1.2 p)による。｛p)有機態りん溶液(P：5.0 mg/L)　全量フラスコ 100 mL に有機体りん溶液(P：100 mg/L)5 mL をとり，硫酸(2.45 mol/L)100 μL を加え，全量を水で 100 mL とする。この溶液は，冷暗所で保存する。｝

o)　有機態りん溶液(P：0.50 mg/L)　7.3.2.1.2 q)による。｛q)有機態りん溶液(P：0.50 mg/L)　全量フラスコ 100 mL に有機体りん溶液(P : 100 mg/L)0.5 mL をとり，硫酸(2.45 mol/L)100 μL を加え，全量を水で 100 mL とする。この溶液は，冷暗所で保存する。｝

7.3.5.2 装置

装置の基本構成は，次による（図 7 参照）。

a)　送液部　6.3.2.2 a)による。｛a)送液部　脈流の小さいポンプを用いる。｝

b)　試料導入部　6.3.4.2 b)による。｛b)試料導入部　再現性がよいものを用いる。｝

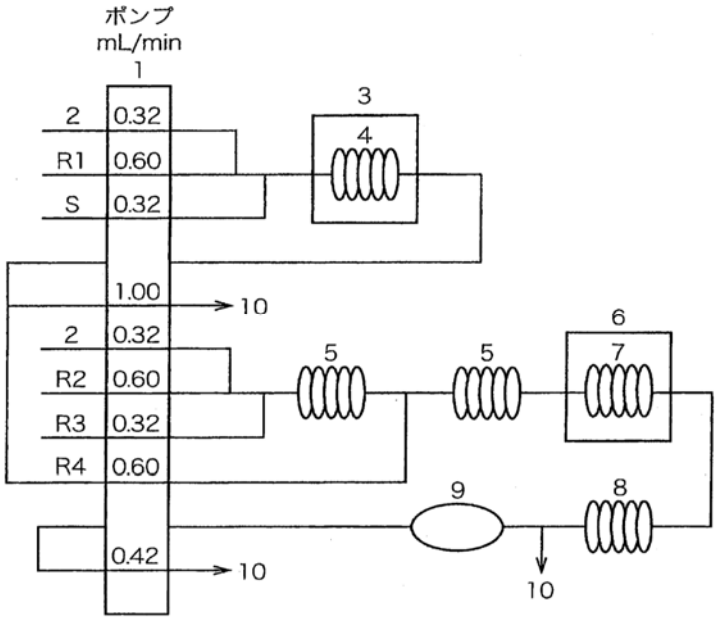
c)　反応部　6.3.2.2 c)による。｛c)反応部　内径 0.5~0.8 mm の四ふっ化エチレン樹脂などのふっ素樹脂製の管，化学的に不活性でデッドボリュームのできるだけ小さな合成樹脂製のジョイント及び一定の温度に加熱保持できる恒温槽から構成する。｝

d)　検出部　6.3.2.2 d)による。｛d)検出部　波長 880 nm 付近での測定が可能な吸光光度検出器を用いる。｝

e)　記録部　6.3.2.2 e)による。｛e)記録部　検出器からの信号を記録できるものを用いる。｝

f)　分解加熱槽　120 ℃に設定できるもの。

g)　恒温槽　37 ℃に設定できるもの。



R1：酸化分解前処理用溶液
R2：発色試薬溶液
R3：アスコルビン酸溶液（35 g/L）
R4：分解前処理後の試料
S：試料又は水
1：ポンプ
2：セグメントガス（空気）
3：分解加熱槽（120 ℃）
4：反応コイル（分解が完了するだけの長さのもの）
5：反応コイル（内径 2 mm，長さ 26 cm）
6：恒温槽（37 ℃）
7：反応コイル（内径 2 mm，長さ 250 cm）
8：反応コイル（内径 2 mm，長さ 105 cm）
9：検出器
10：廃液

図 7–酸化分解前処理モリブデン青発色 CFA 法のシステム例

7.4 測定操作

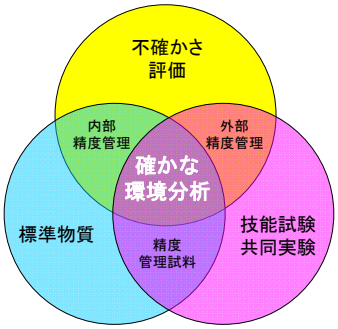
7.4.1 測定の準備 6.4.1 による。｛6.4.1 測定の準備　分析装置及び検出器を作動できる状態にし，水及び試薬溶液をポンプで送液し，ベースラインが安定するのを待つ。この間，CFA 法では流れの気泡の間隔が乱れていないことを確認する。ベースラインのドリフトなどが測定の結果に支障を与えないことを確認する。また，十分な S/N 比が得られることを確認する。｝

7.4.2 感度調節 6.4.2 による。｛6.4.2 感度調節　試料中の分析種による応答が適切になるように，検出器の感度を調節する。｝

7.4.3 繰返し性の確認 6.4.3 による。｛6.4.3 繰返し性の確認　使用する検量線の中間濃度の検量線用標準液を繰り返し 5 回以上測定し，繰返し性（相対標準偏差，%）が 10 %以下であることを確認する。｝
7.4.4 検量線の作成 6.4.4 による。｛6.4.4 検量線の作成　試料中の分析種の濃度に応じて検量線の濃度範囲を決定する。6.3.2.1.2 g)又は 6.3.2.1.2 h)のりん酸イオン標準液を選択し，水で希釈して 5 段階以上の濃度の検量線用標準液を調製し，測定に用いる分析条件で，各々の検量線標準液を測定する。検量線用標準液の濃度と吸光度又はその比例値のピーク面積若しくはピーク高さとの関係線を作成する。検量線の作成は，試料測定時に行い，試料測定の分析条件と同じでなければならない。｝
7.4.5 試料の測定 6.4.5 による。｛6.4.5 試料の測定　検量線の作成時と同じ分析条件で試料を測定する。測定値が検量線の範囲を超える場合は，試料を希釈するか又は試料の採取量を少なくする。試料測定時には，測定の妥当性を確認するために，10~20 試料の測定ごとに検量線の作成に用いた最低濃度及び最高濃度の検量線用標準液を測定し，検量線作成時の標準液の応答と比較して測定の結果に支障を与えないことを確認する。また，測定時，各試料のピーク形状に異常がなく，ベースラインの変動が測定の結果に支障を与えないことを確認する。測定終了後は，システムを 6.3.4.1.2 g)の洗剤溶液 II，水などで洗浄する。｝
7.4.6 酸化分解前処理における分解率の確認
7.3.2.1.2 m)の二りん酸カリウム溶液(P：5.0 mg/L)，7.3.2.1.2 n)の二りん酸カリウム溶液(P：0.50 mg/L)及び 7.3.2.1.2 p)の有機体りん溶液(P：5.0 mg/L)，7.3.2.1.2 q)の有機体りん溶液(P：0.50 mg/L)のりんの濃度を 7.4.1~7.4.5 に従って測定し，7.3.2 及び 7.3.3 の測定に用いるそれぞれの装置における加水分解率及び酸化分解率が少なくとも 90 %程度であることを確認する。
7.5 濃度の計算 6.5 による。｛6.5 濃度の計算　濃度の計算は，6.4.4 で作成した検量線を用いる。検量線は，外挿して用いてはならない。希釈した場合は，計算に入れる。｝
7.6 結果の表記 6.6 による。｛6.6 結果の表記 6.5 で求めたりん酸イオン濃度を，P として mg/L で表す。｝

3-2 精度管理

海洋観測ガイドライン第一巻品質管理と標準物質では世界の精度管理の動向を概観している。精度管理については国際規格（ISO）の整備や国内制度の整備により高度化が進められているが分析方法書の中にそれらの進展が記載されていることは少ない。高精度海洋観測をめざした分析の高度化について、概念図を右図に示した。近年、標準物質の整備や技能試験の実施が進展してきており、今後は数値データを提供する主体における不確かさの評価が高精度海洋観測のために必須な状況となっている。



3-2-1　標準液と標準物質

試薬会社からトレーサビリティの確保された JCSS（Japan　Calibration　Service　System）

に基づいた標準液が発売されている。

検量線の正確さ確認などは標準物質の利用が有効である。排水（組成）標準物質（窒素・りん分析用）として株式会社環境総合テクノス（ＫＡＮＳＯテクノス）から供給されている。特性値としては全窒素（UV 法）、全窒素（Cd 法）亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、アンモニア態窒素、全りん、リン酸態りんが付与されている。250mL 容器で供給されているので規格 **45.4** による方法の妥当性確認にも使用できる。

（連絡先　環境総合テクノス標準物質メールアドレス：rminfo@kanso.co.jp）

模擬排水標準物質は一般社団法人日本環境測定分析協会から供給されている。特性値は全窒素、全りんが付与されている。500mL 容器で供給されている。

（連絡先　（一財）日本環境測定協会のホームページ標準物質頒布のタグから https://www.jemca.or.jp/　）

標準物質の測定値の評価は **3-2-4-2　*En* 数による評価**により定期的に実施しておくと内部精度管理となる。

3-2-2　分解率

JIS K 0170-4 による測定方法 7.4.6 酸化分解前処理における分解率の確認による。

3-2-3　技能試験

確かな環境分析のための種々の取組のひとつが技能試験である。環境分析関係の技能試験は、技能試験提供者に認定された機関が実施している。しかし試料媒体や分析項目は都度企画されるので適時情報収集する必要がある。規格としては **ISO/IEC 17043　(JIS Q 17043)**　適合性評価−技能試験に対する一般要求事項があり、技能試験提供者認定制度によって日本では 2014 年 2 月 12 日に初めて認定技能試験提供者が誕生し現在 4 機関となっている。

3-2-3-1　ISO/IEC 17043 認定技能試験提供者

公益財団法人日本適合性認定協会ホームページの **ISO/IEC 17043** に基づき認定された技能試験提供者のタグから情報提供されている。

https://www.jab.or.jp/system/service/ptp/accreditation/

3-2-3-2　ISO/IEC 17043 に基づく技能試験提供者

ISO/IEC 17043 について未認定であるが準拠しているとして技能試験を提供している機関がある。公益社団法人日本分析化学会（http://www.jsac.jp/）一般社団法人日本環境測定分析協会　（https://www.jemca.or.jp/）ビーエルテック株式会社（http://www.bl-tec.co.jp/）などがある。

3-2-3-3　環境省が実施する環境測定分析統一制度管理調査

環境省が実施主体として 1975 年から実施している。1974 年に国家資格として環境計量士が創設され、環境行政への社会の信頼を確保することをめざして継続実施されている。

http://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/index.html

3-2-4　評価方法

外部制度管理として技能試験に参加した場合、技能試験提供者が報告書を発行するので参

加者の報告値に対して Z スコア等により評価がされる。評価図表として複合評価図入りユーデンプロットが提供される技能試験もあり参加者の予防処置や是正処置のために参考となる情報提供がされている。

3-2-4-1　Z スコアによる評価

Z スコアによる評価に対する解説のひとつとして、一般社団法人日本環境測定分析協会（http://www.jsac.jp/）ウェブサイトの測定分析の信頼性　＞　技能試験　＞　技能試験結果の解説　のタグがある。

この解説は評価区画ごとに、標準溶液の濃度の変化、使用する水、試薬などの汚染、試料の準備操作、計算式の誤り、個々の容器などの汚染、環境からの汚染、前処理及び準備操作、測定装置の安定性などの情報を含み、評価に対する原因推定に役立つ情報となっている。ビーエルテック株式会社が提供する技能試験も複合評価図入りユーデンプロット評価図表が提供されている。

3-2-4-2　En 数による評価

Z スコアによる評価では、参加者が報告値の分布における相対的な位置を知ることができるが、あくまでその分布に依存した評価方法となる。一方、**ISO/IEC 17043　(JIS Q 17043)** には ***En*** 数による評価方法が規定されている。内部精度管理として実施した標準物質の測定値の評価、少数の機関間で行った精度管理実験などの評価に適用することができる。また技能試験に参加した場合報告値の評価を参加者自身が実施することもできる。

En 数は次式により算出できる。

$$En = \frac{\overline{X} - \overline{X}_{CRM}}{\sqrt{U^2 + U_{CRM}{}^2}}$$

$\overline{X}$　　：測定値

$\overline{X}_{CRM}$　　：認証値

U　　：測定値の拡張不確かさ

U_{CRM}　　：認証値の拡張不確かさ

$|En| \leqq 1$　満足　$|En| > 1$　不満足

上記が、同一試料を測定し精度管理としての評価となる。一方、異なる試料を測定した時系列データや試料採取場所による変化の有無の有意性についての評価は次となる。

$|En| \leqq 1$　変化、違いは認められない

$|En| > 1$　時系列変化を認める、位置、水深による違いを認める

変化、違いを見極めるためには不確かさを小さする必要があることを示している。

4、 化学的酸素要求量(COD)

環境省告示は海域の測定方法として日本工業規格（以下「規格」という。）**JIS K 0102** の

規格 **17** に定める方法（ただし、B類型の工業用水及び水産２級のうちノリ養殖の利水点における測定方法はアルカリ性法）を指定している。
試料の保存処理については **JIS K 0102 3.3 b）1)** により 0～10℃の暗所に保存する。

4-1 測定方法

4-1-1 アルカリ性法（環境省告示）（以下別表の項目番号）

（別表２　生活環境の保全に関する環境基準（海域）の備考）

試料 50mL を正確に{共栓}三角フラスコ{200mL}にとり、水酸化ナトリウム溶液(10w/v%) 1 mL を加え、次に過マンガン酸カリウム溶液（2mmoL/L）10mL を正確に加えたのち、沸騰した水浴中に正確に 20 分放置｛加熱｝する。｛フラスコ中の試料の液面は沸騰水浴の水面下で、かつ、共栓三角フラスコが水浴の底に直接接しないように保つ｝その後よう化カリウム溶液（10w/v%）１mL とアジ化ナトリウム溶液（4w/v%）１滴を加え、冷却後、硫酸（2+1）0.5mL を加えてよう素を遊離させて、それを力価の判明しているチオ硫酸ナトリウム溶液（10mmoL/L）ででんぷん溶液を指示薬として滴定する。

同時に試料の代わりに蒸留水を用い、同様に処理した空試験値を求め、次式によりＣＯＤ値を計算する。

COD（O_2 mg/L）＝0.08×（(b)−(a)）×f $Na_2S_2O_3$×1000/50

(a)　：　チオ硫酸ナトリウム溶液（10mmoL/L）の滴定値(mL)

(b)　：　蒸留水について行った空試験値(mL)

f $Na_2S_2O_3$　：　チオ硫酸ナトリウム溶液　（10mmoL/L）の力価

市販品の 10mmoL/L チオ硫酸ナトリウム溶液の力価は±5%の保証範囲となっているため使用時に標定を行い正確な力価を求めることでより正確COD値を求めることが可能である。標定の方法は JIS K0102 19 が参考になる。

4-1-2　JIS K 0102-17 による測定方法測定方法（以下別表の項目番号）

17.　100 ℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量（CODMn）　試料を硫酸酸性とし，酸化剤として過マンガン酸カリウムを加え，沸騰水浴中で 30 分間反応させ，そのとき消費した過マンガン酸の量を求め，相当する酸素の量（O mg/L）で表す。
この試験は試料採取後，直ちに行う。直ちに行えない場合には，3.3 によって保存し，できるだけ早く試験する。

定量範囲：CODMn O 0.5~11 mg/L

a)　試薬 試薬は，次による。

1)　水　JIS K 0557 に規定する **A4** の水[(1) (2)]

2)　硫酸（1＋2）　水 2 容をビーカーにとり，これをかき混ぜながら **JIS K 8951** に規定する硫酸 1 容を徐々に加えた後，うすい紅色を呈するまで過マンガン酸カリウム溶液（3 g/L）を加える。

3)　硝酸銀溶液（200 g/L）JIS K 8550 に規定する硝酸銀 20 g を水に溶かして 100 mL とする。着色ガラス瓶に入れて保存する。

4) しゅう酸ナトリウム溶液（12.5 mmol/L） JIS K 8528 に規定するしゅう酸ナトリウム 1.8 g を水に溶かして 1 L とする。ただし，5)の 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液のモル濃度の 2.5 倍より僅かに高いモル濃度のものを調製する。

5) 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液 JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 0.8 g を平底フラスコにとり，水 1 050~1 100 mL を加えて溶かす。これを 1~2 時間静かに煮沸した後，一夜放置する。上澄み液をガラスろ過器 G4 を用いてろ過する（ろ過前後に水洗いしない。）。ろ液は，約 30 分間水蒸気洗浄した着色ガラス瓶に入れて保存する。

標定 標定は，次による。

−**JIS K 8005** に規定する容量分析用標準物質のしゅう酸ナトリウムをあらかじめ 200℃で約 1 時間加熱し，デシケーター中で放冷する。その約 0.42 g を 1 mg の桁まではかりとり，少量の水に溶かして，全量フラスコ 250 mL に移し入れ，水を標線まで加える。

−この溶液 25 mL を三角フラスコ 300 mL にとり，水で約 100 mL とし，硫酸（1＋2）10 mL を加える。液温 25~30℃で，ビュレットでこの 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液約 22 mL を一度に加え，紅色が消えるまで放置する。

−次に，50~60℃に加熱し，この 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液で滴定する。終点は微紅色を約 30 秒間保つときとする。

−次の式によって，5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクター（f）[3]を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{25}{250} \times \frac{1}{x \times 0.001675}$$

ここに，a：しゅう酸ナトリウムの量（g）
b：しゅう酸ナトリウムの純度（%）
x：滴定に要した 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液（mL）
0.001675：5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液 1 mL のしゅう酸ナトリウム相当量（g）

注(1) 水は CODMn 値を与える物質を含んでいてはならない。次のようにしてその適否を確認できる。水 100 mL について c)1)~4)を行う。このときの滴定に要した 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液の量を a mL とする。別に，水 100 mL について，加熱を除いた c)1)~4)の操作を行う。このときの滴定に要した 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液の量を b mL とする。（a−b）mL を求める。この値が 0.15~0.2 mL 程度であればよい。これ以上の場合は，水（又は試薬）に有機物が含まれていることが考えられ，使用に適しない。

注(2) 水を蒸留精製する場合は，硫酸（1＋2）を加えて微酸性とし，これに過マンガン酸カリウム溶液（3 g/L）を加えて着色させた後，蒸留するとよい。ただし，蒸留の終わりまで過マンガン酸の着色している状態を保つ。

注(3) ファクターは，なるべく 1 に近い（0.95~1.05）ものを使用する。

b) 器具 器具は，次による。

1) 水浴 試料を入れたとき，引き続いて沸騰状態を保てるような，熱容量及び加熱能力が大きなもの。三角フラスコ 300 mL が水浴の底に直接接触しないように，底から離して金網などを設ける。

c) 操作 操作は，次による。

1) 試料[4]の適量[5]を三角フラスコ 300 mL にとり, 水を加えて 100 mL とし, 硫酸(1＋2)10 mL を加え，振り混ぜながら硝酸銀溶液（200 g/L）5 mL[6][7]を加える。
2) 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液 10 mL を加えて振り混ぜ，直ちに沸騰水浴中に入れ(8)(9)，30 分間加熱する[10]。
3) 水浴から取り出し，しゅう酸ナトリウム溶液（12.5 mmol/L）10 mL を加えて振り混ぜ，よく反応させる[11]。
4) 液温を 50~60℃で，5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液で僅かに赤い色を呈するまで滴定する。
5) 別に，水 100 mL を三角フラスコ 300 mL にとり，1)~4)の操作を行う[12]。
6) 次の式によって COD_{Mn}（O mg/L）を算出する。

$$COD_{Mn} = (a-b)\times f \times \frac{1000}{V} \times 0.2$$

ここに，COD_{Mn}：100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量（O mg/L）
a：滴定に要した 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液（mL）
b：水を用いた試験の滴定に要した 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液（mL）
f：5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクター
V：試料（mL）
0.2：5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液 1 mL の酸素相当量（mg）

注(4) 懸濁物を含む場合には，よく振り混ぜて均一にした後，手早く採取する。
注(5) 30 分間加熱した後の 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液の残留量が 4.5~6.5 mL になるような量。ただし，試料の CODMn が O 11 mg/L 以下の場合には，100 mL とする。試料の適量は，c)の操作によって予備試験を行って決める。
CODMn の概略値が分かっている場合には，次の式によって試料の適量（V mL）を求めることができる。

$$V = 4.5(\text{又は}3.5\sim5.5)\times\frac{1000\times0.2}{E_{COD,Mn}}$$

ここに，　$E_{COD,Mn}$：試料の COD_{Mn} 予想値（O mg/L）
V： 試料の採取量（mL）
4.5（又は 3.5~5.5）： 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液の反応予想量（mL）
0.2： 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液 1 mL の酸素相当量（mg）
注(6) 硝酸銀溶液（200 g/L）に代え，これに対応する硝酸銀の粉末を加えてもよい。
注(7) 試料中に塩化物イオンが存在する場合は当量になるまで加え，更に 5 mL を加える。ただし，塩化物イオンが多く，硝酸銀溶液（200 g/L）10 mL 以上を必要とする場合には，硝酸銀溶液（500g/L）を用いて当量よりも 2 mL 過剰に加えるか，又は粉末にした硝酸銀を当量よりも 1 g 過剰に加え，更に水 5 mL を加える。塩化物イオン 1 g に対する硝酸銀（AgNO3）の当量は 4.8 g である。通常の海水［塩化物イオン（18 g/L）］100 mL と当量の硝酸銀は 8.64 g で，添加量は 9.6 g となる。

注(8)　多数の試料を一度に入れると，水浴の沸騰が止まるおそれがあるだけでなく，取り出したときのしゅう酸ナトリウム溶液（12.5 mmol/L）の添加操作の所要時間だけ加熱時間のずれが生じるおそれがある。その所要時間だけの間隔をおいて入れるとよい。

注(9)　三角フラスコが倒れないように，その首に鉛製，鉄製などのリング状のおもりを付ける。

注(10)　このとき，三角フラスコ 300 mL 中の試料の液面は，沸騰水浴の水面下になるように保つ。

注(11)　塩化銀に酸化マンガン（IV）が混入し，反応にやや時間を要することがある。

注(12)　塩化物イオンの多い試料に硝酸銀溶液（200 g/L）5 mL 以上を加えた場合も，この操作では，硝酸銀溶液（200 g/L）5 mL を用いる。

備考　硝酸銀溶液（200 g/L）5 mL に代え，めのう乳鉢でよくすり潰した硫酸銀（JIS K 8965 に規定する。）の粉末 1 g を加えてもよい。ただし，5)でも JIS K 8965 に規定する硫酸銀の粉末 1 g を用いる。塩化物イオンの多い試料では，塩化物イオンと当量よりも 10 %多い量に，更に 1 g を加えた量を加える。

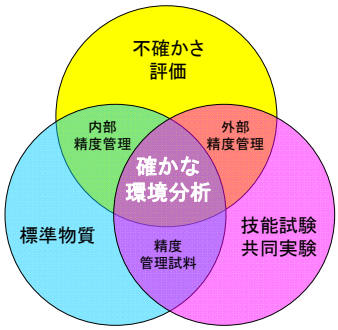
塩化物イオン 1 g と当量の硫酸銀は 4.4 g であり，

硫酸銀添加量：［塩化物イオン（g）×4.4×1.1＋1］（g）＝［塩化物イオン（g）×4.84＋1］（g）

となる。通常の海水［塩化物イオン（18 g/L）］100 mL では 9.7 g となる。

4-2 精度管理

海洋観測ガイドライン第一巻品質管理と標準物質では世界の精度管理の動向を概観している。精度管理については国際規格（ISO）の整備や国内制度の整備により高度化が進められているが分析方法書の中にそれらの進展が記載されていることは少ない。高精度海洋観測をめざした分析の高度化について、概念図を右図に示した。近年、標準物質の整備や技能試験の実施が進展してきており、今後は数値データを提供する主体における不確かさの評価が高精度海洋観測のために必須な状況となっている。



4-2-1　試薬

試薬会社から COD 測定用、容量分析用という規格で試薬が発売されている。トレーサビリティ情報については試薬会社に問い合わせをして入手する必要がある。

4-2-2　標準試料液

L-グルタミン酸（105℃、3 時間乾燥）0.600g を約 60℃の水 300mL に溶かし、冷後、ラクトース一水和物（80℃、3 時間乾燥）0.120g を溶かし、水で 1000mL とし、これを標準原液とする。この標準溶液 100mL を水で 1000mL として CODMn 標準試料液として用いる。この溶液の CODMn 値は 10±0.5mgO/L である。

並木ら、詳解工場排水試験方法—JIS K 0102:2013 (JIS 使い方シリーズ)による＋

標準試料液の測定値の評価は **4-2-4-2　*En* 数による評価**により定期的に実施しておくと内部精度管理となる。

4-2-3　技能試験

確かな環境分析のための種々の取組のひとつが技能試験である。環境分析関係の技能試験は、技能試験提供者に認定された機関が実施している。しかし試料媒体や分析項目は都度企画されるので適時情報収集する必要がある。規格としては **ISO/IEC 17043　(JIS Q 17043)** 適合性評価–技能試験に対する一般要求事項があり、技能試験提供者認定制度によって日本では 2014 年 2 月 12 日に初めて認定技能試験提供者が誕生し現在 4 機関となっている。

4-2-3-1　ISO/IEC 17043 認定技能試験提供者

公益財団法人日本適合性認定協会ホームページの **ISO/IEC 17043** に基づき認定された技能試験提供者のタグから情報提供されている。
https://www.jab.or.jp/system/service/ptp/accreditation/

4-2-3-2　ISO/IEC 17043 に基づく技能試験提供者

ISO/IEC 17043 について未認定であるが準拠しているとして技能試験を提供している機関がある。公益社団法人日本分析化学会（http://www.jsac.jp/）一般社団法人日本環境測定分析協会 （https://www.jemca.or.jp/）ビーエルテック株式会社（http://www.bl-tec.co.jp/）などがある。

4-2-3-3　環境省が実施する環境測定分析統一制度管理調査

環境省が実施主体として 1975 年から実施している。1974 年に国家資格として環境計量士が創設され、環境行政への社会の信頼を確保することをめざして継続実施されている。
http://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/index.html

4-2-4　評価方法

外部制度管理として技能試験に参加した場合、技能試験提供者が報告書を発行するので参加者の報告値に対して Z スコア等により評価がされる。評価図表として複合評価図入りユーデンプロットが提供される技能試験もあり参加者の予防処置や是正処置のために参考となる情報提供がされている。

4-2-4-1　Z スコアによる評価

Z スコアによる評価に対する解説のひとつとして、一般社団法人日本環境測定分析協会（http://www.jsac.jp/）ウェブサイトの測定分析の信頼性　＞　技能試験　＞　技能試験結果の解説　のタグがある。

この解説は評価区画ごとに、標準溶液の濃度の変化、使用する水、試薬などの汚染、試料の準備操作、計算式の誤り、個々の容器などの汚染、環境からの汚染、前処理及び準備操作、測定装置の安定性などの情報を含み、評価に対する原因推定に役立つ情報となっている。ビーエルテック株式会社が提供する技能試験も複合評価図入りユーデンプロット評価図表が提供されている。

4-2-4-2　En 数による評価

Z スコアによる評価では、報告値の分布における相対的な位置を知ることができるが、あくまでその分布に依存する評価方法となる。一方、**ISO/IEC 17043　(JIS Q 17043)** には ***En*** 数による評価方法が規定されている。内部精度管理として実施した標準物質の測定値の評価、少数の機関間で行った精度管理実験などの評価に適用することができる。また技能試験に参加した場合報告値の評価を参加者自身が実施することもできる。

En 数は次式により算出できる。

$$En = \frac{\overline{X} - \overline{X}_{CRM}}{\sqrt{U^2 + U_{CRM}{}^2}}$$

$\overline{X}$　　：測定値

$\overline{X}_{CRM}$　　：認証値

U ：測定値の拡張不確かさ

U_{CRM}　　：認証値の拡張不確かさ

$|En| \leqq 1$　満足　$|En| > 1$　不満足

上記が、同一試料を測定し精度管理としての評価となる。一方、異なる試料を測定した時系列データや試料採取場所による変化の有無の有意性についての評価は次となる。

$|En| \leqq 1$　変化、違いは認められない

$|En| > 1$　時系列変化を認める、位置、水深による違いを認める

変化、違いを見極めるためには不確かさを小さくしていく必要があるということになる。

5、 日本工業規格（JIS）の閲覧

日本工業標準調査会のウェブサイトのデータベース検索から JIS を閲覧が可能である。

http://www.jisc.go.jp/index.html

JISC は、Japanese Industrial Standards Committee の略称で、正式には、日本工業標準調査会といい、工業標準化法に基づいて経済産業省に設置されている審議会で、工業標準化全般に関する調査・審議を行っている。

参考文献

ISO/IEC 17043　(JIS Q 17043)　2011　日本規格協会

JIS ハンドブック環境測定Ⅱ水質　2016　日本規格協会

海洋観測指針　第一部　1999　気象庁
環境分析ガイドブック　2011　日本分析化学会編
並木　博編　詳解工場排水試験方法―JIS K 0102:2013 (JIS 使い方シリーズ)改訂 5 版

海底堆積物採取

○成田　尚史（東海大学海洋学部）

海底堆積物は，沿岸性堆積物，亜外洋性堆積物および外洋性堆積物に分類され，それぞれの海域での物質循環や堆積環境を反映し，その堆積速度や粒径，化学的鉱物学的組成が大きく異なる． したがって，堆積物の採取し分析することは，堆積物への物質の供給源や海洋表層での基礎生産量を含む物質循環を理解する上で重要であるとともに，得られたデータの解析結果は，歴史書として気候変動を含む過去の海洋および地球環境の変動に関する情報源としての重要性もある．

1、採取地点の選定

海底堆積物を採取することを採泥 (bottom sampling)という． この作業は，船上からロープあるいはケーブルの先端に採泥器 (bottom sampler)を付けて海底まで降ろし，堆積物 (底質)を採取することである． 海底への物質の堆積過程は，その場の周辺の地形に大きく影響されるため，試料採取にあたっては，周囲の地形や底質を含めて選定する必要がある． 大陸棚を含む沿岸域に関しては，地形データも比較的豊富に存在し，海図上に記載されている底質記号(R, S, M, Sh など)がある程度の目安になる． ここで, R は岩石, S は砂, M は泥, Sh は貝殻を示している． しかし，沿岸域を除けば，採取候補地点に関する詳細な地形および底質に関する情報は一般的に乏しい． したがって，海底堆積物の採取，特に数 m 以上の柱状試料の採取を行う場合には，地形情報に加え底質に関する情報を得た上で，採取地点を選定することが望ましい．

地形情報の取得に関しては，音響測深機 (PDR: precision depth recorder)やマルチナロービームによるグリッド観測が必要となる． マルチナロービームは，船の直下の水深だけでなく，船の進行方向に対して左右の水深も取得できる利点がある． また，底質に関する情報としては，サブボトムプロファイラーによる観測が有効である． サブボトムプロファイラーは，周波数3.5 kHz程度の超音波を船底より発信し，海底面の反射に加え海底下の音響反射面の情報も得られるため，海底面下数十 m までの音響学的層位を高分解能で探査する装置である．

2、採泥器

海底からの堆積物や岩石，底棲生物を採取することを採泥という． その目的や底質に応じてさまざまな採泥器（bottom sampler）が開発されており，大きく曳航式採泥器，グラブ式採泥器，柱状式採泥器に大別される． 採泥器を海底におろすためには，一般にワイヤーを用いるが，採泥器が海底に着底したこと，あるいは採泥器に試料が入ったことを確認するためには，ワイヤーにかかる張力をモニターするための張力計を用いるのが一般的である．

2-1 曳航式採泥器

曳航式採泥器は，金属製の円筒あるいは箱型のバケットを海底を曳航し、堆積物あるいは岩石，底棲生物などを採取する装置である． そのため，繰り出すワイヤー長は水深よりある程度長く繰り出す必要がある． ただし，あまりにワイヤを長く繰り出すと，ワイヤーが破損

することもあるので注意を要する． 曳航式採泥器は，海底面上を任意の距離引きずるために，ある範囲をもった海底堆積物が採取されることになり，ピンポイントでの試料の採取には不向きである． また，採取時に試料の撹乱は不可避であり，船上への回収時に一部試料が破壊されたり選択的に流れ出すこともある．

2-2 グラブ式採泥器

グラブ式採泥器は，先端の２個の半円筒形バケットが回転し閉じ，堆積物の表層（~10 cm 程度）を比較的広範囲で乱さずに採取する装置で，砂や砂利の底質であっても採取可能ある。着底時の衝撃でトリガーが作動しバケットが閉まるもの（スミス・マッキンタイヤ型）や着底後メッセンジャーと呼ばれる錘でトリガーを作動させバケットを閉めるもの（エクマンバージ型）などがある． これらの採泥器は，採取位置を精度よく把握でき，また一定面積の堆積物の採取できることから，目的成分の存在量や底棲生物の現存量を把握することに適している． また，小型軽量であるため，浅海での小型船舶による採泥にも広く利用されている．

深海での使用を目的として，着底トリガーとして天秤を用いたグラブ採泥器をオケアングラブ採泥器という． バケットの開閉に使用する作動ワイヤーにより試料が乱れること難点であるが，本体重量が比較的重いため，砂礫までの採取が可能である．

グラブ式採泥器の改良型で，表層堆積物を数十 cm 程度の深さまで不撹乱で採取することを目的に設計された採泥器をボックスコアラーという． 30 cm~50 cm の立方体のコアボックスを備え，スペードと呼ばれるコアカッターが，貫入したコアボックスの底ぶたとなる． 不撹乱で表層堆積物を採取できることに加え，大量の試料を採取できる利点もある． 本体を船上に回収後，押し込み式のサブコアラーを用いることで，柱状試料の採取もできることから，柱状採泥器としても分類される．

2-3 柱状採泥器

柱状採泥器は，バレル（円柱状のパイプ）を鉛直に海底に突き刺して海底下数十 cm 以上の長さで比較的撹乱の少ない堆積物を採取する装置である． バレルを貫入される方式には，重力式，振動式，押し込み式などがある． 海洋では，重力式が広く利用されており，単に採泥器本体の自重だけで堆積物にバレルを貫入させるものをグラビティー・コアラー，これに加えバレルに装着したピストンの陰圧により採取した堆積物の落出を防ぐピストン・コアラーとがある． ともに，1 m から数十 m の試料が採取できるが，これらの採泥器の使用は，比較的軟らかい底質の堆積物に限られ，砂礫質の堆積物の採取には不向きである． 水深の浅い沿岸付近の堆積物の採取には，振動式のバイブレーション・コアラー，押し込み式のシンウォール・サンプラーなども用いられる． これらは，砂質堆積物でも採取可能であり，コアの乱れも比較的少ない．

近年では，表層堆積物の採取に関しては，多筒式の柱状採泥器,マルチプルコアラーが広く用いられている． これは，直径 60~80mm、長さ 600mm の 8 本のポリカーボネート製パイプを採泥器本体の自重で直接海底に貫入させる装置で，貫入時に本体中央部にあるシリンダー内の海水を細孔から排出することで貫入速度を 5 mm/s 以下にすることにより，堆積物の最上層の撹乱を最小限に抑えている (Barnett et al., 1984)． そのため，泥質堆積物では 1.5~2 分，

砂質堆積物ではさらに 1~2 分，海底に採泥器を着底させておく必要がある． そのため，張力計で着底を確認後，数 m~十数 m ワイヤーを繰り出し，張力がかからないように常に監視する必要がある． 仮に船の移動などで張力がかかる場合は，随時ワイヤーを 1~2 m 単位で繰り出す必要がある． マルチプルコアラーは，着底と同時にパイプの上ぶたが閉じるため，堆積物直上水（海底境界層）を乱すことなく確実に採取できる特徴もある (Shiroyama and Fukushima, 1994).

参考文献

Barnett, P.R.O, J. Watson and D. Connelly (1984): A multiple corer for taking virtually undisturbed samples from shelf, bathyal and abyssal sediments. Oceanologica Acta. 7 (4), 399-408.

Shirayama, Y. and T. Fukushima (1994): Comparisons of deep-sea sediments and overlying water collected using Multiple Corer and Box Corer. Journal of Oceanography. 51, 75-82.

DUMMY

堆積物の物理的性質（含水率, 現場密度および空隙率）

○成田　尚史（東海大学海洋学部）, 乙坂　重嘉（日本原子力研究開発機構）

海底堆積物の基本的な物理特性を示す緒量として, 含水率, 空隙率および乾燥堆積物の現場密度などがある. 特に, 含水率や空隙率は, 比較的容易に測定でき, 含水率や空隙率は, 堆積物の組成や平均密度, あるいは粒子の平均粒径と関係 (Meade, 1966, Nafe and Drake, 1957)があることから, 堆積過程や堆積物を構成する粒子組成の一次情報として有効である. 我が国においては, 固体試料の密度計測および含水量の計測に関しては, 粒子の密度試験 (JIS A 1202:1999)および含水比試験 (JIS A 1203:1999)の規定が存在する.

1、 含水率

均質な海底堆積物試料を乾燥させ, 失われた水の質量の湿潤堆積物の質量に対する比を百分率で表したもので, 以下の式で定義される.

$$w = \frac{m_{\mathrm{pw}}}{m_{\mathrm{wet}}} \times 100$$

ここで, w: 含水率 (%)

m_{pw}: 乾燥によって失われた水の質量 (g)

m_{wet}: 湿潤堆積物の質量 (g)

1-1 測定方法

測定方法は, 以下のとおりとする.

1. 加熱放冷後の容器（耐熱性のもの）の質量 m_c (g)をはかる. 試料の質量が, 10 g 未満の場合は, 0.0001 g まで計測可能な電子天秤を用いる. 試料質量が 10~100 g の場合は, 0.001 g まで計測可能な電子天秤を用いる. また, 容器の質量については, 一定質量（最小桁の差が± 5 以内）であることを確認しておく必要があり, 質量 m_c (g)は, 連続 2 回の平均値を用いる.
2. 湿潤堆積物試料を容器にいれ, 全質量 m_{wc} (g)をはかる.
3. 堆積物試料を容器ごと恒温乾燥器に入れ, 110 (± 5) ℃ で一定質量となるまで乾燥する. 一定質量になるまでの時間は, 乾燥する試料量によっても異なるが, 一回の乾燥時間を 12~24 時間を目安とし, 必要に応じて, 乾燥-秤量を繰り返す. 堆積物試料中の色素や有機物などを測定する場合は, 高温加熱は行えないので, 操作 2 の後, 容器ごと冷凍庫で凍結し, 凍結試料を容器ごと真空凍結乾燥器に入れ乾燥する.
4. 乾燥試料を容器ごとデシケーターに移し, 室温になるまで放置した後, 全質量 m_{sc} (g) をはかる. 有機物や生物起源粒子の多い堆積物試料の場合は, 乾燥後の吸湿により

©成田尚史, 乙坂重嘉 2018

計測時に，質量が増加する場合がある． したがって，天秤の設置環境は，気温 20~25 °C, 相対湿度が 50~60 %程度で共に変動が少ない環境下であることが望ましい. また，デシケーターから出してからの秤量作業は，手早く行うべきである.

1-2 計算

含水率w (%)は，以下の式によって算出する.

$$w = \frac{m_{\mathrm{wc}} - m_{\mathrm{sc}}}{m_{\mathrm{wc}} - m_{\mathrm{c}}} \times 100$$

ここで，w: 含水率 (%)
m_{wc}: 湿潤堆積物試料と容器の質量 (g)
m_{sc}: 乾燥堆積物試料と容器の質量 (g)
m_{c}: 容器の質量 (g)

2、 空隙率

海底堆積物全体の体積に対する空隙（間隙）体積の比で以下の式として定義され，一般的にϕで表される.

$$\phi = \frac{V_{\mathrm{pw}}}{V_{\mathrm{wet}}} \times 100$$

ここで，ϕ: 空隙率 (%)
V_{wet}: 均質な湿潤堆積物試料の容量 (ml)
V_{pw}: 湿潤堆積物に占める間隙水の容量 (ml)

上式でV_{wet}とV_{pw}は，直接の計測は極めて困難である． そこで，湿潤堆積物試料の容量は，乾燥堆積物の質量を現場密度で割ってもとめるか，あるいは，湿潤試料の容量は，堆積物粒子と間隙水の容量の和として，堆積物の密度と間隙水の容量V_{pw}と乾燥により失われた水の体積と仮定しすることで，空隙率は以下の式に書き換えられる． ただし，乾燥堆積物の質量には，堆積物粒子の質量に加え，乾燥によって析出した塩類の質量も含まれるため，ここで用いる現場密度および堆積物の密度は，析出した塩類を含む見かけの現場密度および堆積物の密度でなければならない (2-8 および 2-4, 2-6 で記述).

©成田尚史，乙坂重嘉 2018

$$\phi = \frac{m_{\mathrm{pw}} / \rho_{\mathrm{w}}^{\mathrm{t}}}{m_{\mathrm{s}} / \rho_{\mathrm{DB}}^{\mathrm{ap}}} \times 100 = \frac{m_{\mathrm{pw}} / \rho_{\mathrm{w}}^{\mathrm{t}}}{m_{\mathrm{s}} / \rho_{\mathrm{s}}^{\mathrm{ap}} + m_{\mathrm{pw}} / \rho_{\mathrm{w}}^{\mathrm{t}}} \times 100$$

ここで, ϕ: 空隙率 (%)

m_{pw}: 乾燥によって失われた水の質量 (g)

m_{s} : 塩類を含む乾燥堆積物粒子の質量 (g)
$\rho_{\mathrm{w}}^{\mathrm{t}}$: 室温下での純水の密度 (kg m^{-3})
$\rho_{\mathrm{DB}}^{\mathrm{ap}}$: 塩類を含む乾燥堆積物の見かけの現場密度 (kg m^{-3})
$\rho_{\mathrm{s}}^{\mathrm{ap}}$: 塩類を含む堆積物粒子の見かけの密度 (kg m^{-3})

さらに, 上式の分母分子を湿潤堆積物試料の質量m_{wet} (g)で除すことで, 空隙率ϕ (%)は, 含水率w (%)を用いて, 以下のように表すこともできる (Berner,1971).

$$\phi = \frac{w/100\,\rho_{\mathrm{s}}^{\mathrm{ap}}}{\left(1 - w/100\right)\rho_{\mathrm{w}}^{\mathrm{t}} + w/100\,\rho_{\mathrm{s}}^{\mathrm{ap}}} \times 100$$

2-1 測定方法

測定方法は, 以下のとおりとする. 詳細は 1-1 の操作手順に準ずる.

1. 加熱放冷後の容器（ビーカーあるいはプラスチック）の質量m_{c} (g)をはかる.
2. 湿潤堆積物試料を容器にいれ, 全質量m_{wc} (g)をはかる.
3. 堆積物試料を容器ごと恒温乾燥器あるいは凍結後の試料を容器ごと真空凍結乾燥器に入れ乾燥する.
4. 乾燥試料を容器ごとデシケーターに移し, 室温になるまで放置した後, 全質量m_{sc} (g)をはかる.
5. 以上の結果から, 1-2 にしたがって, 堆積物の含水率wを求める.

2-2 空隙率の計算

空隙率ϕは, 以下の式によって算出する.

$$\phi = \frac{w/100\,\rho_{\mathrm{s}}^{\mathrm{ap}}}{\left(1 - w/100\right)\rho_{\mathrm{w}}^{\mathrm{t}} + w/100\,\rho_{\mathrm{s}}^{\mathrm{ap}}} \times 100$$

©成田尚史, 乙坂重嘉 2018

ここで, 純水の密度 ρ_w (kg m^{-3})は, 998.2 kg m^{-3} (20.0 °C のときの純水の密度)を使用する. 一般に, 堆積物粒子の平均密度は, 2500 kg m^{-3} (Berner, 1980)程度であるが, 堆積物の密度は, 堆積物の組成（有機物および生物起源炭酸塩やオパール含有量）の変動によって変化する. さらに, 堆積物粒子の見かけの密度 ρ_s^{ap} (kg m^{-3})は, 含水率に応じて析出する塩類の量で大きく変化する.したがって, 堆積物粒子の密度および見かけの密度は, 試料あるいは測点毎に直接計測することが望ましい. そこで, 以下では, ピクノメーターを用いた堆積物粒子の密度の測定法について説明する.

2-3 ピクノメーターによる堆積物粒子の密度の測定法

堆積物粒子の密度測定は, 以下のとおりとする. この際, 電子天秤は, 0.001 g まで測定可能なものを使用する.

1. 加熱放冷後の 50 ml ピクノメーターの質量 m_c (g)をはかる.
2. ピクノメーターのストッパーを外し, 気泡がつかないように純水を満たし, ストッパーを付け, ピクノメーターの周囲の水滴をワイパーで完全に除いた後, 全質量 m_a^1 (g)をはかる. ここで, 全質量 m_a^1 は, 純水の質量 m_{w}^1 とピクノメーターの質量 m_c の和である.
3. ストッパーを外してピクノメーター内に温度計を挿入し, 水温 t_1 (°C)を測定する.
4. 純水を捨て再度乾燥したピクノメーターに乾燥堆積物試料 15 g 前後 (水中のかさ高さで底から 1 cm 程度)を入れ, その質量 m_{s} (g)をはかる.
5. 純水をピクノメーター容量の 2/3 程度になるまで加え, 堆積物粒子中の気泡を除くため, 12 時間以上放置する.
6. さらに, 湯せん器具を用いて試料の入ったピクノメーターを 1~2 時間程度加熱する. 加熱の間, ときどきピクノメーターを振って気泡を除くようにする. 気泡を十分に除いた後, 液温が室温になるまで十分放冷する.
7. ピクノメーターに純水を加え満たして, ストッパーを付け, ピクノメーターの周囲の水滴をワイパーで完全に除いた後, 全質量 m_a^2 (g)をはかる. ここで, 全質量 m_a^2 は, 純水の質量 m_{w}^2, 乾燥堆積物の質量 m_{s} とピクノメーターの質量 m_c の和である.
8. 秤量後, 内部の温度 t_2 (°C)を測定する.

2-4 密度の計算

上述した手順では, 次式によってピクノメーターに入れた乾燥堆積物の体積に相当する純水の質量 $m_{\mathrm{w}}^{\mathrm{s}}$ が計測される.

$$m_{\mathrm{w}}^{\mathrm{s}} = m_a^1 + m_{\mathrm{s}} - m_a^2 = m_{\mathrm{w}}^1 - m_{\mathrm{w}}^2$$

この純水の質量に浮力補正を施し, 純水の密度で除せば乾燥堆積物の体積が求められる. 手順 7 では, 乾燥堆積物に含まれてた塩類は純水に溶解しているので, ここで求められる体積は, 堆積物粒子の体積となる. ただし, 手順2と手順7で純水の水温が異なる場合は, ガラ

©成田尚史, 乙坂重嘉 2018

スの膨張収縮によって，手順 2 と手順 7 でのピクノメーターの容量変化を考慮する必要がある．

$$V^1_{\mathrm{c,\,calc}} = V^1_{\mathrm{c}}\left[1+\alpha_v\left(t_2-t_1\right)\right]$$

ここで，V^1_{c}: 温度 t_1 で使用時のピクノメーターの体積 (ml)

$V^1_{\mathrm{c,\,calc}}$: 温度 t_2 で使用時のピクノメーターの体積 (ml)

このような計測時の水温の違いを考慮すると，温度 t_2 (°C)でピクノメーターに純水を満たした時のピクノメーターの質量 $m^1_{a\,\mathrm{calc}}$ は，温度 t_1 で計測した純水を満たしたピクノメーター質量 m^1_a から次式によって計算される．

$$m^1_{a\,\mathrm{calc}} = \frac{\left(\rho^2_{\mathrm{w}}-\rho_{\mathrm{air}}\right)\left[1+\alpha_v\left(t_2-t_1\right)\right]}{\rho^1_{\mathrm{w}}-\rho_{\mathrm{air}}}\left(m^1_a-m_c\right)+m_c$$

ここで，m^1_a: 温度 t_1 (°C)における純水を満たしたピクノメーターの質量 (g)

$m^{2\mathrm{w}}_a$: 温度 t_2 (°C)で純水を満たしたときのピクノメーターの質量 (g)

t_1 : m^1_a をはかったときのピクノメーター内部の温度 (°C)

t_2: m^2_a をはかったときのピクノメーター内部の温度 (°C)

m_c: ピクノメーターの質量 (g)

ρ^1_{w}: 温度 t_1 (°C)における純水の密度 (kg m^{-3})

ρ^2_{w}: 温度 t_2 (°C)における純水の密度 (kg m^{-3})

ρ_{air} ：大気の密度 (kg m^{-3})

α_v：ピクノメーターに使用されているガラスの体膨張率 (K^{-1})

ただし，大気の密度は純水の密度に比べ小さく，また計測時の水温差が± 2 °C 程度であれば，ガラスの体膨張率に関する補正もわずかである． 実際，これらの項の寄与は 0.05 %以下なので，上式は次式として扱っても問題ない．

$$m^1_{a\,\mathrm{calc}} = \frac{\rho^2_{\mathrm{w}}}{\rho^1_{\mathrm{w}}}\left(m^1_a-m_c\right)+m_c$$

計測時の温度変化を考慮すると，乾燥堆積物の体積に相当する純水の質量 $m^{\mathrm{s}}_{\mathrm{w}}$ は，次式で表される．

$$m^{\mathrm{s}}_{\mathrm{w}} = m^1_{a\,\mathrm{calc}} + m_{\mathrm{s}} - m^2_a = m^1_{\mathrm{w\,calc}} - m^2_{\mathrm{w}}$$

ここで，$m^1_{\mathrm{w\,calc}}$: 手順 2 の純水の質量 m^1_{w} から温度変化を考慮した純水の質量 (g)

©成田尚史，乙坂重嘉 2018

$$m^1_{a\,\mathrm{calc}} = \frac{\left(\rho^2_{\mathrm{w}} - \rho_{\mathrm{air}}\right)\left[1 + \alpha_v\left(t_2 - t_1\right)\right]}{\rho^1_{\mathrm{w}} - \rho_{\mathrm{air}}} m^1_{\mathrm{w}}$$

あるいは

$$m^1_{\mathrm{w\,calc}} = \frac{\rho^2_{\mathrm{w}}}{\rho^1_{\mathrm{w}}} m^1_{\mathrm{w}}$$

したがって，ピクノメーターによって計測される堆積物粒子の体積V_{solid}は，次式で表される．

$$V_{\mathrm{solid}} = \frac{\left(m^1_{\mathrm{w\,calc}} - m^2_{\mathrm{w}}\right)\dfrac{1 - \rho_{\mathrm{air}}/\rho_{\mathrm{weight}}}{1 - \rho_{\mathrm{air}}/\rho^2_{\mathrm{w}}}}{\rho^2_{\mathrm{w}} \times 10^{-3}}$$

ここで，ρ_{weight}: 分銅の密度 (kg m^{-3})

このように求めた堆積物粒子の体積V_{solid}で，乾燥堆積物の質量m_{s}を除せば，堆積物粒子の密度が得られる． ただし，乾燥堆積物の質量m_{s}には析出した塩類の質量が含まれるため，ここでも求められる密度は，堆積物粒子の見かけの密度$\rho^{\mathrm{ap}}_{\mathrm{s}}$であり，以下の式によって表される．

$$\rho^{\mathrm{ap}}_{\mathrm{s}} = \frac{m_{\mathrm{s}}\dfrac{1 - \rho_{\mathrm{air}}/\rho_{\mathrm{weight}}}{1 - \rho_{\mathrm{air}}/\rho^{\mathrm{ap}}_{\mathrm{s}}}}{V_{\mathrm{solid}}} \times 10^3$$

$$\rho^{\mathrm{ap}}_{\mathrm{s}} = \left[\frac{m_{\mathrm{s}}}{m^1_{\mathrm{w\,calc}} - m^2_{\mathrm{w}}}\left(\rho^2_{\mathrm{w}} - \rho_{\mathrm{air}}\right) + \rho_{\mathrm{air}}\right] \times 10^3$$

また，脱塩処理を行った乾燥堆積物を用いて，上述の操作を行えば，堆積物の平均密度ρ_{s}が得られる． 脱塩処理は, 50 ml の遠沈管を用い, 50 ml の純水を用いて塩類を溶解させ，遠心分離で上澄み溶液を除去する． この操作を 4 回繰り返す． 脱塩処理した堆積物の乾燥質量を$m^{\mathrm{salt\,free}}_{\mathrm{s}}$とすると，堆積物粒子の密度$\rho_{\mathrm{s}}$は次式よって得られる．

$$\rho_{\mathrm{s}} = \frac{m^{\mathrm{salt\,free}}_{\mathrm{s}}\dfrac{1 - \rho_{\mathrm{air}}/\rho_{\mathrm{weight}}}{1 - \rho_{\mathrm{air}}/\rho_{\mathrm{s}}}}{V_{\mathrm{solid}}} \times 10^3$$

$$\rho_{\mathrm{s}} = \left[\frac{m^{\mathrm{salt\,free}}_{\mathrm{s}}}{m^1_{\mathrm{w\,calc}} - m^2_{\mathrm{w}}}\left(\rho^2_{\mathrm{w}} - \rho_{\mathrm{air}}\right) + \rho_{\mathrm{air}}\right] \times 10^3$$

©成田尚史，乙坂重嘉 2018

2-5 乾式密度計（ガスピクノメーター）による堆積物粒子の密度の測定法

近年は, 2-3 で述べた湿式の密度測定に変わって, ヘリウムガスを用いた乾式の密度測定, ガスピクノメーターが広く用いられるようになってきた. 図 1 にガスピクノメーターによる測定の概要を示す. 分析に供した試料の体積は, 次式によって表される.

$$V_s^{'} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\frac{p_1 - p_a}{p_2 - p_a} - 1}$$

また, 大気圧下をゼロとすれば, 上式は次式のようになる.

$$V_s^{'} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\frac{p_1}{p_2} - 1}$$

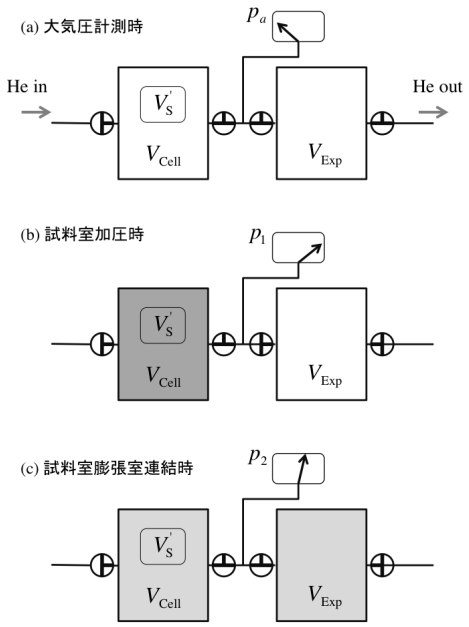


図 1: ガスピクノメーターによる測定の概要

ここで

$V_s^{'}$：乾燥堆積物 (V_s)と使用した容器(V_c) の総体積 (ml)

V_{cell}：試料室の体積 (ml)

V_{exp}：膨張室の体積 (ml)

p_a：試料室と膨張室を He で置換後, 大気解放時の圧力（大気圧） (kPa)

p_1：試料室を He で置換後, 加圧した時の圧力 (kPa)

p_2：試料室と膨張室間のバルブ解放時の系全体の圧力 (kPa)

ガスピクノメーターで乾燥堆積物の体積V_sを計測する際は, 乾燥堆積物をガラスやプラスチックなどの容器に入れて行う. このため, 使用する容器の体積V_cをあらかじめ計測しておき, 以下のように乾燥堆積物と容器の総体積$V_s^{'}$から差し引く必要がある.

$$V_s = V_s^{'} - V_c$$

ここで

V_s：乾燥堆積物の体積 (ml)

V_c：使用した容器の体積 (ml)

ガスピクノメーターで求めた乾燥堆積物の体積には, 海底堆積物の場合, 乾燥によって析出した海塩の体積が含まれている. したがって, 上式で求めた体積から析出した塩類の体積を差し引く必要がある.

©成田尚史, 乙坂重嘉 2018

2-6 計算

湿潤堆積物の質量は, 以下に示すように堆積物粒子, 乾燥によって失われた水および析出した海塩の質量の総和である.

$$m_{\mathrm{wet}} = m_{\mathrm{solid}} + m_{\mathrm{w}} + m_{\mathrm{salt}}$$

ここで

m_{wet} : 湿潤堆積物の質量 (g)
m_{solid} : 堆積物粒子の質量 (g)
m_{w} : 乾燥によって失われた水の質量 (g)
m_{salt} : 析出した海塩の質量 (g)

また, 2. 空隙率の節での乾燥堆積物粒子の質量 m_{s} は, 堆積物粒子と析出した海塩の質量の和となる.

$$m_{\mathrm{s}} = m_{\mathrm{solid}} + m_{\mathrm{salt}}$$

乾燥によって失われた水の質量 m_{w} が, すべて間隙水に由来すると考えると, この損出量から絶対塩分 S を用いて, 析出した海塩の質量 m_{salt} を求めることができる. さらに, この海塩の質量 m_{salt} を海塩の密度 ρ_{salt} (2200) kg m^{-3} で除すことで, 析出した海塩の体積 V_{salt} が算出できる. この体積を上で求めた乾燥堆積物の体積 V_{ds} から差し引けば, 堆積物粒子の体積 V_{solid} が求められる. ここで, 使用する絶対塩分 S は, 試料採取地点の底層水の実用塩分を用いる.

$$m_{\mathrm{salt}} = \frac{S}{10^3 - S} m_{\mathrm{w}}$$

$$V_{\mathrm{salt}} = \frac{m_{\mathrm{salt}}}{\rho_{\mathrm{salt}} \times 10^{-3}}$$

$$V_{\mathrm{solid}} = V_{\mathrm{ds}} - V_{\mathrm{salt}}$$

ここで

m_{salt} : 析出した海塩の質量 (g)
m_{w} : 乾燥によって失われた水の質量 (g)
S : 絶対塩分 (g kg^{-1})
V_{salt} : 析出した海塩の体積 (ml)
ρ_{salt} : 岩塩の密度 (2200) (kg m^{-3})
V_{sd} : 乾燥堆積物の体積 (ml)
V_{solid} : 堆積物粒子の体積 (ml)

したがって, 堆積物の密度は, 乾燥堆積物の質量を上で求めた堆積物粒子の体積で除すことで求められる. このようにして求めた密度は, 析出した塩類を含む堆積物粒子の見かけの密度である. ただし, 次式では乾燥堆積物の質量計測に関する浮力補正は無視している. 乾燥堆積物の浮力補正に関わる係数は, 1.0003 前後であるので, 事実上この補正は無視しても構わない.

©成田尚史, 乙坂重嘉 2018

$$\rho_s^{ap} = \frac{m_s}{V_{solid}} \times 10^3$$

ここで

ρ_s^{ap}：堆積物粒子の見かけの密度 (kg m^{-3})
m_s：塩類を含む乾燥堆積物の質量 (g)
V_{solid}：堆積物粒子の体積 (ml)

また, 塩類を含む乾燥堆積物の質量m_sから析出した海塩の質量m_{salt}を差し引いた値を堆積物粒子の体積V_{solid}で除すことで, 堆積物粒子の密度が求められる.

$$\rho_s = \frac{m_s - m_{salt}}{V_{solid}} \times 10^3$$

2-7 定容積の容器を用いた空隙率の見積もり

上述のような空隙率の見積もりでは, 純水の密度に加え, 堆積物粒子の見かけの密度を仮定もしくは実測する必要があり, 見かけの密度の値が空隙率に影響する. そもそも, 見かけの密度は, 湿潤堆積物試料の容量を決めるために必要であったので, 定容量の容器に湿潤堆積物を満たすことで, 堆積物粒子の見かけの密度を使用せずとも空隙率の測定が可能となる. 測定方法は, 以下のとおりとする. 詳細は 2-2 の操作手順に準ずる.

1. 加熱放冷後の定容量のプラスチック容器（耐熱性のもの）の質量m_c (g)をはかる. 試料の質量が, 10 g 未満の場合は, 0.0001 g まで計測可能な電子天秤を用いる. プラスチック容器の容積V_c (ml)は, 予め測定しておく.
2. 湿潤堆積物試料を容器に充填し, 全質量m_{wc} (g)をはかる. このとき, 容器内に気泡が入らないように注意する.
3. 堆積物試料を容器ごと恒温乾燥器あるいは凍結後の試料を容器ごと真空凍結乾燥器に入れ乾燥する.
4. 乾燥試料を容器ごとデシケーターに移し, 室温になるまで放置した後, 全質量m_{sc} (g)をはかる.

2-8 空隙率および現場密度の計算

空隙率ϕは, 以下の式によって算出する. また, この方法では, 1-2 にしたがって, 含水率w (%)の算出も可能である.

$$\phi = \frac{\left(m_{wc} - m_{sc}\right) / \rho_w^t}{V_c} \times 100$$

ここで, ρ_w^t: 水温t (°C)における純水の密度 (kg m^{-3})

©成田尚史, 乙坂重嘉 2018

m_{wc}: 湿潤堆積物試料と容器の全質量 (g)
m_{sc}: 乾燥堆積物試料と容器の全質量(g)
V_c: 定容積の容器の容量 (ml)

また, 定容量の容器を使うことで, 次式から乾燥堆積物の現場密度の見積もりも可能となる. ただし, 次式によって求められる現場密度は, 析出した塩類を含む堆積物の乾燥質量を用いているので, 見かけの現場密度 ρ_{DB}^{ap} (kg m^{-3})となる.

$$\rho_{DB}^{ap} = \frac{m_{sc} - m_c}{V_c} \times 1000$$
$$= \frac{m_s}{V_c} \times 1000$$

ここで, ρ_{DB}^{ap}: 乾燥堆積物の現場密度 (kg m^{-3})
m_{sc}: 乾燥堆積物試料と容器の全質量 (g)
m_c: 定容積の容器の質量 (g)
m_s : 塩類を含む乾燥堆積物の質量 (g)
V_c: 定容積の容器の容量 (ml)

また, 上式おいても塩類を含む乾燥堆積物の質量から m_sから析出した海塩の質量 m_{salt}を差し引いた値を定容積の容器の容量V_cで除すと, 乾燥堆積物の現場密度 ρ_{DB}が求められる.

$$\rho_{DB} = \frac{m_s - m_{salt}}{V_c} \times 1000$$

2-9 物理量計測における塩分の影響

前節までは, 間隙水は事実上純水として扱って, 含水率と空隙率を算出する方法を説明してきた. しかし, 海洋で採取される堆積物の粒子間の間隙は, 通常海水で満たされている. このため, 乾燥によって間隙水の水分を蒸発させることによって, 海水に含まれる塩類が析出するため, 堆積物の乾燥質量には, 堆積粒子の質量に加え, 析出した塩類の質量が含まれていることになる. 間隙水を海水として扱う場合には, 海水の絶対塩分 S (g kg^{-1})を仮定して計算する必要がある. 含水率および空隙率の算出式を, 間隙水を海水とした場合と純水とした場合との対比で以下に示す. また, 堆積物の粒子の密度および現場密度の算出式についても, 塩類の補正の有無による対比で以下に示す.

	海水とした場合	純水とした場合
含水率	$w = \frac{10^3/(10^3 - S)\, m_w}{m_{wet}} \times 100$	$w = \frac{m_w}{m_{wet}} \times 100$

©成田尚史, 乙坂重嘉 2018

空隙率　$$\phi = \frac{\left[m_{\mathrm{w}} 10^3 \middle/ \left(10^3 - S\right)\right] \middle/ \rho_{\mathrm{sw}}^{\mathrm{t}}}{\left(m_{\mathrm{s}} - m_{\mathrm{salt}}\right) \middle/ \rho_{\mathrm{s}} + \left[m_{\mathrm{w}} 10^3 \middle/ \left(10^3 - S\right)\right] \middle/ \rho_{\mathrm{sw}}^{\mathrm{t}}} \times 100 \qquad \phi = \frac{m_{\mathrm{w}} \middle/ \rho_{\mathrm{w}}^{\mathrm{t}}}{m_{\mathrm{s}} \middle/ \rho_{\mathrm{s}}^{\mathrm{ap}} + m_{\mathrm{w}} \middle/ \rho_{\mathrm{w}}^{\mathrm{t}}} \times 100$$

含水率については，間隙水が絶対塩分 34.5 g kg^{-1} の海水と仮定した場合と，純水として扱った場合とで，後者が 3.45 %過小評価することとなる． 空隙率に関しては，純水として扱う場合でも，堆積物の密度として，塩類を含む堆積物の粒子の見かけの密度を使用すれば，事実上問題ない． ただし，純水に塩類が溶解することによる溶液体積の増加の効果が考慮されていないため，含水率 50~90 %では 0.2~0.02 %，含水率 10 %でも 0.7 %程度の過小評価することになる．

	塩類補正	塩類未補正
堆積物粒子の密度	$\rho_{\mathrm{s}} = \left[\frac{m_{\mathrm{s}}^{\text{salt free}}}{m_{\mathrm{w\,calc}}^{1} - m_{\mathrm{w}}^{2}} \left(\rho_{\mathrm{w}}^{2} - \rho_{\mathrm{air}} \right) + \rho_{\mathrm{air}} \right] \times 10^3$	$\rho_{\mathrm{s}}^{\mathrm{ap}} = \left[\frac{m_{\mathrm{s}}}{m_{\mathrm{w\,calc}}^{1} - m_{\mathrm{w}}^{2}} \left(\rho_{\mathrm{w}}^{2} - \rho_{\mathrm{air}} \right) + \rho_{\mathrm{air}} \right] \times 10^3$
現場密度	$\rho_{\mathrm{DB}} = \frac{m_{\mathrm{s}} - m_{\mathrm{salt}}}{\left(m_{\mathrm{s}} - m_{\mathrm{salt}}\right) \middle/ \rho_{\mathrm{s}} + \left[m_{\mathrm{w}} 10^3 \middle/ \left(10^3 - S\right)\right] \middle/ \rho_{\mathrm{sw}}^{\mathrm{t}}} \times 10^3$	$\rho_{\mathrm{DB}} = \frac{m_{\mathrm{s}}}{m_{\mathrm{s}} \middle/ \rho_{\mathrm{s}}^{\mathrm{ap}} + m_{\mathrm{w}} \middle/ \rho_{\mathrm{w}}^{\mathrm{t}}} \times 10^3$
あるいは	$\rho_{\mathrm{DB}} = \frac{m_{\mathrm{s}} - m_{\mathrm{salt}}}{V_{\mathrm{c}}} \times 10^3$	$\rho_{\mathrm{DB}} = \frac{m_{\mathrm{s}}}{V_{\mathrm{c}}} \times 10^3$

堆積物粒子の密度と現場密度には，絶対塩分を考慮するか否かおよびその変動が少なからず影響する． 例えば，含水率 95 %の堆積物試料では，絶対塩分 34.5 g kg^{-1} を仮定すると，堆積物粒子の質量 1.61 g に対して，塩類は 3.39 g で寄与する． 一般に，間隙水の塩分は，塩素量を測定し，1.80655 を乗ずることで見積もられる． しかし，間隙水の絶対塩分は，炭酸塩や生物起源オパールの溶解，堆積物中での逆風化による Mg や K の損出などで鉛直的に変化するため，塩素量との一次の関係は成立しないことに注意する必要がある． 間隙水の絶対塩分の定量は事実上困難であり，含水率，空隙率，堆積物粒子の密度および現場密度の見積もりに際しては，堆積物採取地点の底層水の実用塩分で代用する以外に方法はない． 絶対塩分で 1 g kg^{-1} の違いによる影響は，含水率と空隙率では 0.1 %以下，堆積物粒子の密度では~0.3 %程度である． 現場密度では，含水率が 90 %以上では，最大 7 %程度影響するが，これを除けば 1 %以下である．

現場密度は，物性値としての重要性に加え，次式による存在量 I (mol m^{-2} または g m^{-2})やフラックス F (mol m^{-2} yr^{-1} または g m^{-2} yr^{-1})を見積もる上での不可欠である．

$$I = \int_0^z C \rho_{\mathrm{DB}} \times 10^{-3} \, dz$$

$$F = C \rho_{\mathrm{DB}} \times 10^{-3} S_{\mathrm{r}}$$

©成田尚史，乙坂重嘉 2018

ここで

z：堆積物の深さ (m)
C：ある化学成分の濃度 (mol g^{-1} or g g^{-1})
ρ_{DB}：現場密度 (kg m^{-3})
S_r：堆積速度 (m yr^{-1})

一般に, 堆積物の化学成分の濃度は, 脱塩処理による目的成分の溶脱やイオン交換などの変化に対する懸念から, 塩類を含む乾燥堆積物の単位質量あたりの化学成分の物質量あるいは質量として計測される. したがって, 目的成分の堆積物中の存在量やフラックスの算出のために, 純水を仮定した現場密度を使用することは全く問題がない. 逆に, 塩分の影響を考慮した現場密度を使用して存在量やフラックスを算出する場合には, 次式に基づいて, 堆積物の目的成分の濃度を塩類が含まない乾燥堆積物の質量あたりの濃度の変換したのち, 現場密度に乗じなければならない.

$$C_{\text{salt free}} = \frac{\left(10^2 - w\right)\left(1 - S/10^3\right)}{10^2 - S/10 - w} C$$

ここで

$C_{\text{salt free}}$：ある化学成分のソルトフリー濃度 (mol g^{-1} or g g^{-1})
S：絶対塩分 (g kg^{-1})
w：含水率 (%), 湿潤試料 100 g あたりに含まれる純水の質量 (g)

参考文献

Meade, R.H. (1966): Factors influencing the early stages of the compaction of calys and sands – review. J. Sed. Petrology, 36, 1085-1101.

Nafe, J.E. and C.L. Drake (1957): Variation with depth in shallow and deep water marine sediments of porosity, density and the velocities of compressional and shear waves. Geophysics, 22(3), 523-552.

JIS A 1202 (1999)：粒子の密度試験

JIS A 1203 (1999)：含水比試験

Berner, R.A. (1971): Principles of Chemical Sedimentology. McGraw-Hill, New York, 92 pp.

Berner, R.A. (1971): Early Diagenesis A Theoretical Approach. Princeton Series in Geochemistry. Princeton University Press, Princeton, NJ, 241pp.

©成田尚史, 乙坂重嘉 2018

焼却減量

○成田　尚史（東海大学海洋学部）

堆積物中の有機炭素量の見積もりとして, 550 ℃ の焼却減量（以下 LOI と略す）から推定する方法が古くから用いられてきた (Dean, 1974, Heiri *et al.*, 2001 など). また, 海水の懸濁粒子や沈降粒子では, 有機炭素量の見積もりに 450 ℃ の LOI 法 (Honjo, 1980; Tsunogai *et al.*, 1982 など)が使われている. 一方, 日本工業規格による「土の強熱減量試験方法 (JIS-A1226)」では, 750 ± 50 ℃ で一定質量になるまでの加熱を推奨している. LOI 法で使用される条件は, 焼却温度は, 200~1600 ℃, 時間は 1~16 時間と, 報告毎に大きく変化しており, 供試量については, 未記述のものがほとんどである(Luczak et al. , 1997). この論文の中で, Luczak et al. (1997)は, 焼却温度, 時間および供試量の重要性を指摘し, 焼却温度 500 ℃, 5 時間, 供試量 2 g を推奨している.

LOI には, 堆積物中の粘土鉱物の脱水や加水分解による質量の減少分も含まれるため, . 分析条件に加えて, 堆積物の粘土含量の影響も受ける (Dean, 1974). 粘土鉱物の脱水や加水分解の温度は, その種類によって大きく変化することが知られており (Grim and Bradley, 1947), . また海底堆積物中には, 生物起源の炭酸カルシウムやオパールも少なからず存在する. 一般に, カルサイトは 800~850 ℃ で, ドロマイト ($CaMg(CO_3)_2$)は 700~750 ℃ で熱分解し CO_2を放出することが知られている. 鎌谷 (2000)は, 500 ℃ 程度の温度では, 炭酸カルシウムは熱分解を起こさないが, ドロマイトの一部は熱分解を起こし CO_2を放出することを指摘している. また, Hirota and Szyper (1976)は, 550°C 以上の温度で炭酸カルシウムの熱分解が起こったことを報告しており, 500 ℃ かやや低めの電気マッフル炉の温度管理の重要性を指摘している. 一方, 堆積物中の生物起源オパールは, 平均的には 10 %の水を含んでおり (Mortlock and Froelich, 1989), この水は, 続成過程で脱水し オパール A からオパール CT, さらには石英へと相転移する (Mizutani, 1970). オパールに含まれる水も, 加熱によっても失われ, 200 ℃ までに 60~70 %が, 1000 ℃ まで昇温する間にほぼ 100 %が脱水する (Knauth and Epstein, 1982). これらのことは, LOI を測定する場合, 550 ℃ 以上の高温焼却は避けるべきであり, また, 電気マッフル炉の温度制御の不備や炉内の温度ムラによっても LOI が影響しうることを示している.

これまで述べてきたように, LOI は有機物含量の指標として広く用いられてきたが, その減量は, 有機物の燃焼によるものばかりでなく, 粘土鉱物の脱水や加水分解, 生物起源の炭酸カルシウムやオパールの脱水も関与している. この脱水や加水分解の影響を考慮すれば, 海底堆積物の LOI を測定する場合, 少なくとも 550 ℃ 以下で行うのが妥当であろう. 強熱の温度条件に関しては, 堆積物試料の採取場所や主要成分の組成を踏まえた上で, 予備実験を行った上で, 分析者が判断し決めるべきである.

1、測定方法

測定方法は, 以下のとおりとする. 詳細は 2-2 の操作手順に準ずる.

1. 焼却温度で加熱放冷後のるつぼあるいはガラス容器（強熱によって変形および質量変化の生じないもの）の質量 m_c (g)をはかる. 天秤は, 0.001 g まで秤量可能なものを用

いる． 質量 m_c (g)としては，連続 2 回の平均値を用いる．

2. 乾燥堆積物の粉末試料約 2 g を容器にいれ, 110°C で 2 時間加熱後，全質量 m_a (g)をはかる． この際，木片などが存在する場合は，あらかじめ取り除くべきである． また，2 mm のふるいを通した試料を用いることが望ましい．
3. 容器を電気マッフル炉入れ，徐々に加熱する． 温度は, 550 °C に保持し, 5 時間強熱する．
4. 強熱を停止後，10 分程度炉を開放した後，ルツボばさみで容器を炉から取り出し，室温で数分放置する． その後，容器をデシケーターに移し，室温になるまで放置後，全質量 m_b (g)をはかる．

2、計算

焼却減量 LOI (%)は，以下の式によって算出する．

$$LOI = \frac{m_a - m_b}{m_a - m_c} \times 100$$

ここで，LOI: 焼却減量 (%)

m_a: 強熱前の乾燥堆積物試料と容器の質量 (g)

m_b: 強熱後の堆積物試料と容器の質量 (g)

m_c: 容器の質量 (g)

参考文献

Dean, W.E. (1974): Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. J. Sed. Petrol. 44, 242–248.

Heiri O., A.F. Lotter and G. Lemcke (2001): Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. J. Paleolim. 25, 101–110.

Honjo, S. (1980): Material fluxes and modes of sedimentation in the mesopelagic and bathypelagic zones. J. Mar. Res., 38, 53-97.

Tsunogai, S., M. Uematsu, S. Noriki, N. Tanaka and M. Yamada (1982): Sediment trap experiment in the northern North Pacirfic: Undulation of settling particles. Geochem. J., 16, 129-147.

日本工業規格 土の強熱減量試験方法, JIS-A1226.

Luczak, C., M.-A. Janquin and A. Kupka (1997): Simple standard procedure for the routine determination of organic matter in marine sediment. Hydrobiologia, 345, 87–94.

Grim, R.E., W.F. Bradley (1948): Rehydration and dehydration of the clay minerals. American Mineralogist, 33, 50-59: Illinois Geological Survey Report Inv. 134.

Pansu, M. and J. Gautheyrous (2006): Handbook of soil analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods. Springer, pp 10.

鎌谷明善 (2000): 生物ケイ酸の測定法 –現状と問題点-. 海野研究, 9 (3), 143-159.

Mortlock, R.A. and P.N. Froelich (1989): A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments. Deep-Sea Res., 36 (9), 1415-1436.

Mizutani, S. (1970): Silica mineral in the early stage of diagenesis. Sedimentology, 15, 419-436.
Knauth, L.P. and S. Epstein (1982): The nature of water in Hydrous silica. American Mineralogist, 67, 510-520.

This page left intentionally bank.

粒度組成

○成田　尚史（東海大学海洋学部），乙坂　重嘉（日本原子力研究開発機構）

海底堆積物の基本的な物理特性を示す緒量の一つとして，粒度組成がある．海底堆積物の粒度組成は，主に陸源砕屑物，生物起源の炭酸カルシウムおよびオパールの組成の影響を受ける．また，粒子の海水中の沈降速度は，ストークスの式にしたがい粒径の 2 乗に比例することから，陸源砕屑物の粒度組成は，粒子の移動と堆積過程を反映し，粒子の起源や粒子の堆積時の現場周辺の環境を表すこととなる．また，陸源彩屑物の粒度組成と化学組成の間には，一定の関係が生まれることが知られている (北野, 1972; 寺島, 2008).

一般に砕屑物は，その粒径によって，石，礫，砂，シルト，粘土に区分される．しかし，各区分の粒径は，国際的にも学問分野によっても統一されていないのが現状である．我が国では，日本工業規格「土の粒度試験方法」(JIS A 1204) に基づいて，地盤工学会基準の「地盤材料の工学的分類方法」(JGS 0051) で Fig.1 のように地盤材料の粒径区分がなされている．Fig.1 には，砕屑物と共に，海底堆積物に存在する生物起源のオパールや炭酸塩の典型的な粒径も示してある．また，地質学では，Wentworth (1922)による粒径区分 (粒径区分境界を $1/2^n$ mm としている（Fig. 1）が用いられ場合があり，粒度を表すのにファイスケール (ϕ)が用いられ，ϕと粒径 (mm)の関係は次式で表される．

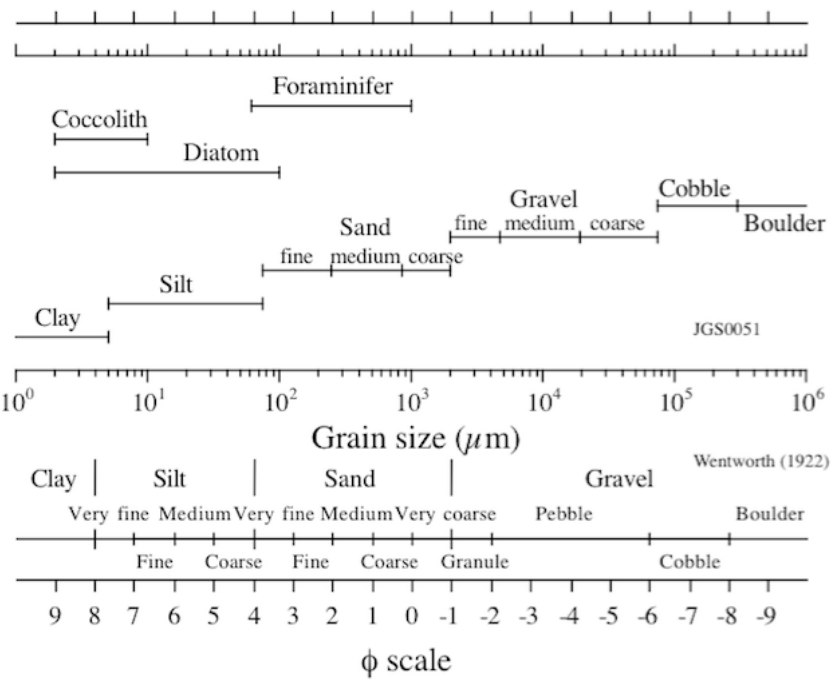


Fig. 1 Typical diameter of a various particles in marine sediments.

$$\phi = -\log_2\left(d/d_0\right)$$

ここで，d：粒子の直径 (mm)

d_0：無次元化するための単位値で 1 mm

海底堆積物中の粒子は，球形ではなく粒子の形態は様々であり，また粒子の密度も一様ではない．このような状況において，堆積物中の粒径を議論する際には，粒径を定義する必要があり，粒径はその測定法に応じて定義される．海底堆積物の粒度組成の測定には，1) ふる

い分け法, 2)　沈降法, 3) コールター・カウンター法および 3) レーザー回折散乱法などが用いられる.

1、 粒度測定法

以下に各粒度測定法の概要とその粒径の定義を示す.

1)　ふるい分け法

簡便かつ直接的な方法として, 砂質および砂礫質堆積物の粒度測定で用いられる. 75 μm, 106 μm, 250 μm, 425 μm, 850 μm, 2 mm, 4.75 mm, 9.5 mm, 19 mm, 26.5 mm, 37.5 mm, 53 mm および 75 mm の目開きの金属製網ふるいを用いる (JIS A 1204). 十分に乾燥した試料をふるいに入れ, 震盪器で震盪し, 各ふるいに残った試料の質量を測定する. ふるいに留まる粒子は, 粒子の中軸径を反映した粒子と考えられる.

2)　沈降法

分散剤を入れた沈降管に堆積物試料を懸濁させ, 堆積物粒子を沈降させる方法で, 粒径と粒子と分散剤との密度差に依存した溶液中の沈降速度の違いに基づく粒子の沈降のしかたの時間変化を検出する方法の違いから, a) 密度計法, b) ピペット法 c) 沈降質量法および d) 光透過法の 4 つの方法に分類される. a)は懸濁溶液の密度をある時間間隔で密度計を用いて計測する方法, b）は懸濁溶液を一定の深さから一定量をある程度の時間間隔で分取し, この懸濁液中の粒子の質量をはかる方法, c)は沈降管の液面から一定の深さに秤量皿を設け, これに堆積する粒子の質量の経時変化をはかる方法である. これらの方法では, 球形粒子を仮定したときの直径（いわゆるストークス粒径）が得られる. これは, 有効径と呼ばれる. d)は沈降管の側面から光を入射させ粒子の沈降に伴う濁度の変化を透過率の変化から見積もる方法である. この方法では, 円の面積から直径が得られる. これは, 相当径と呼ばれる. 粒径範囲として, a)および b)法では, 1~50 μm, c)と d)法では, それぞれ 0.2~200 μm と 0.2~100 μm の粒子の測定が可能である(大久保, 1989).

3)　コールター・カウンター法

コールター・カウンターは, 細孔（アパーチャー）電気抵抗法と呼ばれ, 電解質溶液を満たしたガラス容器に, 同じ電解質溶液を満たした細孔を持ったガラス管を挿入したもので, この細孔をもったガラス管の内外に配置された 2 つの電極間の電気抵抗を測定する装置である. 外側のガラス容器の溶液中に堆積物粒子を均一に懸濁させると, カラス管が陰圧に調整されているため, この細孔を通して溶液とともに粒子がガラス管内に流入し, 流入した粒子の体積に比例して両電極間の電気抵抗が変化するのを電気的なパルスとして検出し, 粒子の個数とそれぞれの粒子の体積を測定する. そして, 体積から個々の粒子の直径を算出するので, 得られる粒径は相当径である. 粒径範囲として, 0.4~1200 μm の粒子の個数および体積の測定が可能である.

4)　レーザー回折散乱法

水に懸濁させた粒子にレーザー光を照射すると, 粒子によって光は前後, 上下, 左右とさまざまな方向に回折または散乱する. この回折散乱光の光強度分布のパターンは, 粒径に依存し, 粒径が照射するレーザー光の波長より十分大きい場合はフラウホーファ回折が卓越するため光の進行方向に集中するが, 粒径が波長と同程度かこれ以下になると球形粒子を仮定

すればミー散乱が支配的となり，直径 1 μm 程度の粒子なると進行方向周辺に，さらに 0.1 μm 程度の粒子なると側方や後方の強度が強くなる． このような光の性質を利用した測定方法が，レーザー回折散乱法である． 測定対象は，単一な粒子ではなく様々な形状の粒子群であることから，実際には，回折散乱光の光強度分布パターンは，個々の粒子からの回折散乱光の重ね合わせとなるため，この光強度分布パターンを検出し解析することで，粒径分布が得られる． ただし，レーザー回折散乱法では，粒径が波長の半分以下になると散乱パターンの粒径依存性が失われる． また，粒径が波長の 1/10 程度になるとレーリー散乱が支配的となり，散乱強度は$1/\lambda^4$ に比例するので様々な形状の粒子群の測定においては大きな粒径の粒子の散乱光による影響で，感度は著しく低下する． しかし，近年は光学系の改良によって，測定可能な粒径範囲が格段に広がっており，粒径範囲として，0.02~2000 μm の粒子の測定が可能となっている． 本法では，得られた粒径を球形粒子として扱うため，有効径が得られることとなる．

これまで，代表的な粒度組成測定法の概要を述べてきた． 沈降法の測定可能な粒径の上限は，50~200 μm，コールター・カウンター法とレーザー回折散乱法の上限は，それぞれ 1200 μm と 2000 μm であるので，実際の海底堆積物の粒度組成の測定に際しては，ふるい分け法を併用し求める必要がある． ただし，ふるい分け法と沈降法（ただし光透過法を除く）では，質量基準の粒度分布が得られるのに対して，光透過法，コールター・カウンター法およびレーザー回折散乱法では，一般に体積基準あるいは個数基準の粒度分布が与えられる． 従って，体積基準の粒度分布を質量基準に変換するためには，粒子の密度を用いて換算することとなる．海底堆積物の場合，堆積物を構成する粒子の密度は多様であり，平均密度を用いることとなるが，各粒径画分の平均密度を厳密に求めることは，ふるい分け法とピペット法を除いては事実上困難であり，密度を仮定して変換せざるを得ない．

2、 ふるい分け法と沈降法を併用した粒度分布の測定

海底堆積物は，粘土や砂礫などの陸源砕屑物，生物起源の炭酸塩やオパール，有機物などの粒子から構成される． したがって，生物起源の炭酸塩やオパール，および有機物（生体）を含む海底堆積物では，これら粒子の存在は，粒度分布に偏りを与えることとなる． また，砕屑物表面にコーティングされた自成鉱物や間隙水に含まれる塩分も偏りを与えうる． 以上の点を考慮し，以下では粒度分布に偏りを与える要因を排除した上で，ふるい分け法と沈降法を併用した陸源砕屑物の粒度分布の測定する方法に関して述べる． したがって，生物起源の炭酸塩やオパールを含む堆積物の粒度分布を測定する際には，2-1 で述べる炭酸塩とオパールの溶解の操作は省くことができる． ただし，本法の亜外洋域や外洋域の炭酸塩やオパールの含有量が高い石灰質軟泥や珪質軟泥への適応は，供試量の点から極めて困難である．本法の適用は、沿岸域の堆積物や、炭酸塩やオパールの含有量の比較的低い陸源砕屑物が主体の堆積物に限定されると考えるべきである． 炭酸塩やオパールの含有量が高い堆積物の粒度分布の測定には，供試量の少ない 3 節で述べるレーザー回折・散乱法による粒度分析を考えるべきであろう．

Table 1: Average minimum mass of samples using a grain size measurement.

試料の最大粒径 (mm)	2	4.75	19	37.5	75
試料質量 (g)	200	400	1500	6000	30000

2-1 堆積物試料の分割と前処理

採取した堆積物試料は, 一部を湿重量で 20 g 程度を分取し含水率, 焼却減量および各種化学分析に, 残りを粒度分析用に供する. この試料の分割は, 円錐四分法を原則とするが, 特に細粒な海底堆積物においては, 任意に適量を分取しても事実上問題はない. 粒度分析に供する試料の質量は, 分析精度の観点から JIS A 1204 では試料の最大粒径を目安に定められおり, 最大粒径 2 mm の試料については 200 g 程度, 4.75 mm の試料については 400 g 程度が最小質量である(Table 1). また, 沈降法では, 2 mm ふるい通過分の乾燥質量が, 砂質では 115 g 程度, シルト質あるいは粘土質では 65 g 程度必要となる.

JIS A 1204 では, まず 2 mm のふるいによって, まず礫と砂〜粘土の２つの画分に分けることを推奨している. ただし, 海底堆積物の場合, 湿潤試料を直接 2 mm のふるいによって 2 画分に分けることは困難であることから, 乾燥試料を用いる. この際, 特に細粒分は加熱乾燥により団粒化してしまい, ふるい分けを行うために物理的に分散させる必要がある. また, 物理的な分散の操作によって, 粗粒分の粒子の破損を起こす可能性もあることから, 凍結乾燥を行うことが望ましい. 凍結乾燥後の堆積物試料は, 比較的分散しやすくふるい分け操作が容易である. この乾燥の操作では, 乾燥前後での堆積物の質量を 0.001 g まで読み取り可能な電子天秤ではかり (以下も同様とする), 含水率 w (%)を算出する. 乾燥後の全試料の質量は, m_s^0 (g)とする.

乾燥分散後の試料を 2 mm ふるいでふるい分け, 2 mm ふるい通過分と 2 mm ふるい残留分とする. ふるい分けに際しては, ふるい上の粗粒な粒子の表面に付着している細粒分を可能なかぎり通過させる. この操作は, 電磁式ふるい振とう機を利用するとよい. ただし, 過剰な振とうは粒子の破損を引き起こす可能性もあるので注意を要する. 木片や貝殻片, 生体などきょう雑物が多く含まれる場合には, ふるい分けの効率を低下させる場合があるので, それらの表面に付着している細粒分が無視しうることを確認した上で, 手作業で取り除くことが望ましい. 2 mm ふるい通過分と 2 mm ふるい残留分については, それぞれの質量をはかり, m_{1s}^0 (g)と m_{0s}^0 (g)とする.

上記操作によって, 2 mm ふるい通過した細粒分の粒子, 残留した粗粒分の粒子には, 表面に海水の蒸発塩が析出している. また, 生物起源のオパールや炭酸カルシウム, 有機物が少なからず含まれている. これらの存在は, ふるい分法および沈降法による粒度測定の妨げになることから, 化学的または物理的に取り除くことが必要となる. 以下に, 操作手順を列挙する.

1. 2 mm ふるい通過分から, 乾燥質量で, 砂質堆積物では 100 g 程度, シルトおよび泥質堆積物では 60 g 程度を 1000 ml トールビーカーに正確にはかり取り, その質量を m_{1s}^1 (g)とする. 2 mm ふるい残留分は, ふるい上で水洗いして, 粒子表面に付着している通過分の粒子を洗い流し, 全量をビーカーに移し 110°C の恒温乾燥器で乾燥させ, その質量を m_{0s}^1 (g)とする. ビーカーにはかり取った試料に, 純水 200 ml を加え, 全試料が純水に浸るようにする.
2. 過酸化水素水 50 ml を加えよく撹拌し, 有機物の分解させるため, 12 時間以上静置後, ホットプレート上で 80 °C 前後で 3 時間程度加熱する. 有機物の多い試料では激しく気泡が発生, またマンガン酸化物を多く含む試料ではも爆発的に反応し, 堆積物粒子

が溶液と共に吹きこぼれるおそれがある． このような場合は， 適宜純水を加え，反応を緩やかにする必要がある．

3. 1 M HCl あるいは pH 5 に調整した酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 250 ml を加え，よく撹拌し，生物起源の炭酸カルシウムの溶解させるため，12 時間以上静置する．
4. 純水 500 ml を加えよく撹拌し，24 時間以上静置する． ただし，2 mm ふるい残留分の試料では，数分間の静置でよい． その後，デカンテーションあるいは遠心分離で溶液を除去する．
5. 有機物および炭酸カルシウム除去後の試料は，ポリエチレン製の 500 ml のビーカーに移す． 0.1 mol/L Na_2CO_3 溶液を 300 ml を加え，テフロン時計皿でビーカーを覆い，85 °C の恒温乾燥器で 1 時間加熱する．
6. 放冷後，0.5 mol/L HCl 溶液 120 ml を加えよく撹拌中和し，24 時間以上静置する． その後，デカンテーションあるいは遠心分離で溶液を除去する．
7. 80 % エタノールで堆積物試料を遠沈管に移し，遠心分離で溶液を除去する． この操作は，溶出した陽イオンを除く操作も兼ねている (Jackson, 1956)． エタノールを除くため，純水を加え，デカンテーションあるいは遠心分離で溶液を除去する．

上記の操作 3 および 4，また，操作 5 および 6 は，不要と判断した場合には省くことができる． 特に，2 mm 残留分の試料に対しては，操作 5 および 6 は不要である． 操作 5 は，生物起源オパールを除く操作であるが，この操作によって，少なからず粘土鉱物の溶解が起こることが知られている(DeMaster, 1981)． この操作によって，試料が本来もつ粒度が多少ゆがめられることを認識しておく必要がある．

2-2 2 mm ふるい残留分のふるい分析

2-2-1 試料

ふるい分けに供する試料は，以下の手順で調整する．

1. 前処理後の 2 mm ふるい残留分は，残留する試薬を十分に水洗いする．
2. 全量を 110 °C の恒温乾燥器で乾燥し，その質量 m_{0s}^2 (g)をはかる．

2-2-2 試料のふるい分け

試料のふるい分けは，以下の手順による．

1. 乾燥した堆積物試料全量を 75 mm, 53 mm, 37.5 mm, 26.5 mm, 19 mm, 9.5 mm および 4.75 mm のふるいを用いてふるい分ける．
2. ふるい分けは，電磁式ふるい振とう機を利用し，10 分間行う．
3. 各ふるいに残留した試料の質量 $m(d_i)$ (g)を正確に電子天秤ではかる． この際，ふるいに残留した粒子に植物片や貝殻片などが含まれないかを十分確認する． 存在する場合は， ピンセットを用い手作業で除去する．

2-3 2 mm ふるい通過分の沈降分析と 75 μm ふるい残留分のふるい分析

2-3-1 試料

沈降分析に供する試料は，以下の手順で調整する．

前処理の 2 mm ふるい通過分の試料は, 真空凍結乾燥器で乾燥させ, 全質量 m_{1s}^{2} (g)を電子天秤ではかる. また, 堆積物粒子の平均密度測定用に約 15 g を分取した後, 残った試料の全質量 m_{1s}^{3} (g)を電子天秤ではかる.

200 ml の純水を加えよく撹拌し, 試料全体が純水に浸るようにして, 恒温室で 15 時間以上静置する.

純水を約 500 ml 加えた後, 20 %ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液 10 ml を加え撹拌, 分散装置あるいは超音波バスで堆積物粒子を分散させる.

2-3-2 試料の沈降分析

試料の沈降分析は, 以下の手順による.

1. 分散させた試料全量をメスシリンダーに移し, 純水で全量 1000 ml とする.
2. メスシリンダーを恒温室内に置き, マグネチックスターラーで撹拌しながら, 懸濁溶液の温度が, 室温と同じになるまで静置する.
3. 懸濁溶液が失われることのないようにメスシリンダーにフタをして, 数分間上下転倒させ内容物が均一な懸濁溶液となるようにした後, メスシリンダーを静置する. この時点を沈降開始時間とする.
4. 静置後, 1 分, 2 分, 5 分, 15 分, 30 分, 60 分, 240 分および 1440 分でメスシリンダーに密度浮ひょうを浮かべ, 懸濁溶液の密度と水温を測定する. 密度は, メニスカス上端で 0.0005（最小目盛の 1/2）まで読み取る. 1 分および 2 分は, メスシリンダーに密度浮ひょうを入れたままで良いが, その後の測定では, 測定後に密度浮ひょうを抜き出す. この操作は, 慎重に行い可能な限り, 懸濁溶液を乱さないようにする. また, 測定後密度浮ひょうに付着した粒子は洗い流す. ただし, “洗い流し“はメスシリンダーの外で行い, また懸濁溶液に比重計を浮かべる時には, 表面が乾いていることを確認する.

2-3-3 沈降分析後の試料に対するふるい分析

上記の沈降分析によっては, 250 μm から 2 mm の間の粒径分布が得られない. したがって, 沈降分析後の試料でふるい分析を行う. 沈降分析後, メスシリンダー内の溶液全量を 75 μm のふるい上に洗浄瓶を使って確実に洗い出し, シャワーを使って確実に細粒分を洗い流す. ふるい残留分は, 全量を 110°C の恒温乾燥器で乾燥させ, その質量を m_{1s}^{4} (g)とはかる.

1. 乾燥した堆積物試料全量を 850 μm, 425 μm, 250 μm, 106 μm および 75 μm のふるいを用いてふるい分ける.
2. ふるい分けは, 電磁式ふるい振とう機を利用し, 10 分間行う.
3. 各ふるいに残留した試料の質量 $m'\left(d_i\right)$ (g)を正確に電子天秤ではかる.

2-3-4 密度浮ひょうとその検定

密度浮ひょうは, 目盛範囲 0.995~1.050 g/cm^3, 最小目盛 0.001 g/cm^3 の土壌用密度浮ひょう（ボイコース）を用いる. 土壌用密度浮ひょうは, 一般に 15 °C が基準温度であるので, これ以外の温度で測定したときは, 次式によってその温度における密度を求め温度補正を行う必

要がある.

$$\Delta\rho = \rho\alpha_V(15 - t)$$

ここで, $\Delta\rho$：密度の温度補正量 (g/cm^3)

ρ：密度浮ひょうの読み取り値 (g/cm^3)

α_V:体膨張率 (K^{-1}). JIS B 7525 では, 体膨張率 25 ± 5 x 10^{-6} (K^{-1})の透明なガラスを用いることとされている. 体膨張率は, 線膨張率に 3 を乗ずることで算出される.

t：測定時の水温 (°C)

密度浮ひょうの示度は, 指定された視定(上端視定と水平面視定とがある)で読み取る(Fig. 2). 指定された視定と異なる読みを行う場合は, 両視定での読み取り値の小数部分のズレをΔC_mとして補正する.

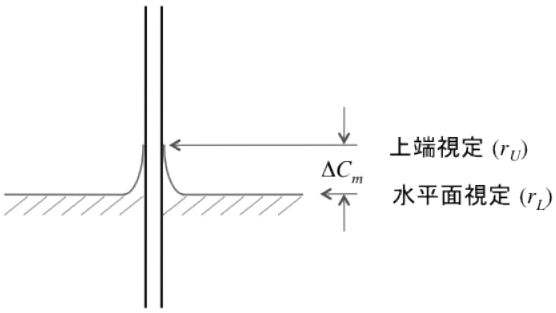


Fig. 2 密度浮ひょうの視定.

$$\Delta C_m = r_U - r_L$$

ここで, ΔC_m：視定の違いによる補正値 (g/cm^3)

r_U：上端視定での密度の小数部分の読み値(g/cm^3)

r_L：水平面視定での密度の小数部分の読み値(g/cm^3)

密度浮ひょうのけい部に付着した油分は, 測定値に影響を与えるので, 使用に際しては, けい部および胴部表面を洗剤で洗浄した後, エタノールあるいはアセトンで脱脂していく必要がある. また, 使用に際しては, 素手でけい部に触れてはならない. また, 測定の間, 密度浮ひょうは, 測定する溶液の温度と± 5 °C の状態で保つ必要がある.

複数の密度浮ひょうを使用する場合は, 純水あるいは純水と硫酸の混合溶液に浮かべ, その示度の比較を行う必要がある. この際, 純水の密度は水温から, 純水と硫酸の混合溶液はピクノメーターを用い求める.

密度浮ひょうの胴部長さL_B (mm), 胴部の上端 (胴部とけい部の接合面) から目盛線 1.000 までの長さl_1 (mm)および目盛線 1.050 までの長さl_2 (mm)をノギスで 0.1 mm まで計測する. また, 250 ml のメスシリンダーを用いて, 浮ひょうの胴部の体積V_B (cm^3)を 1 cm^3 まで, 使用する 1000 ml のメスシリンダーの断面積A (cm^2)を 0.01 cm^2 まで求める.

以上の計測結果をもとに, 密度浮ひょうの小数部分の読みに対する浮ひょう胴部中心の有効深さを次式から算出する (Fig.3).

$$L = L_1 + \frac{1}{2}\left(L_B - \frac{V_B}{A} \times 10\right)$$

$$L_1 = l_1 - 20\left(r + \Delta C_m\right)\left(l_1 - l_2\right)$$

ここで, L：浮ひょうの胴部中心の有効深さ (mm)
L_1：浮ひょう胴部上端から読み r までの長さ (mm)
l_1：浮ひょう胴部上端から目盛線 1.000 までの長さ (mm)
l_2：浮ひょう胴部上端から目盛線 1.050 までの長さ (mm)
r：浮ひょうの小数部分の読み (g/cm^3)
ΔC_m：視定の違いによる補正値 (g/cm^3)
L_B：浮ひょう胴部の長さ (mm)
V_B：浮ひょう胴部の体積 (cm^3)
A：メスシリンダーの断面積 (cm^2)

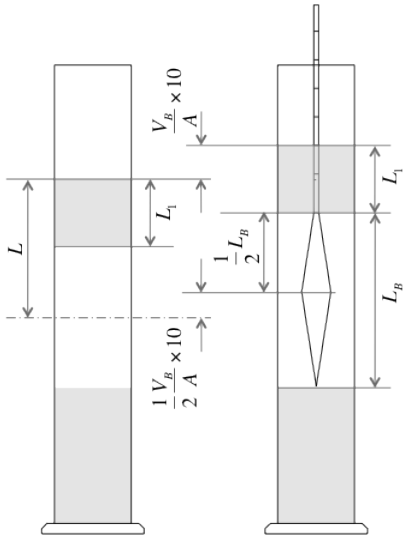


Fig. 3 密度浮ひょうの有効深さの算出.

2-4 計算

2-4-1 2 mm ふるい残留分のふるい分析からの粒度の計算

2 mm ふるい以上のふるい（呼び寸法 d_i）に残留した試料の通過質量百分率（ある粒径より細かい粒子の質量百分率）は, 以下の式によって算出する.

$$P\left(d_i\right) = \frac{m_{0s}^2}{\left(m_s^0 - m_{0s}^1\right)m_{1s}^3 / m_{1s}^0 + m_{0s}^2}\left(1 - \frac{\sum m\left(d_i\right)}{m_{0s}^2}\right) \times 100$$

ここで, d_i：ふるいの呼び寸法 (mm)

$P(d_i)$：呼び寸法 d_i の各ふるいに対する試料の通過質量百分率 (%)

m_s^0：全試料の乾燥質量 (g)
m_{1s}^0：2 mm ふるい通過分の試料質量 (g)
m_{0s}^1：2 mm ふるい残留分を水洗した後の試料乾燥質量 (g)
m_{0s}^2：2 mm ふるい残留分の前処理後の試料乾燥質量 (g)
m_{1s}^3：2 mm ふるい通過分のうち沈降分析に供した質量 (g)

$m(d_i)$：呼び寸法 d_i の各ふるいに残留した試料の乾燥質量 (g)

$\sum m(d_i)$：呼び寸法 d_i 以上のすべてのふるいに残留した試料の乾燥質量 $m(d_i)$ の総和 (g)

2-4-2 2 mm ふるい通過分の沈降分析からの粒度の計算

2 mm ふるい以下の試料の沈降分析の各浮ひょうの読みに対する粒径は，以下の式によって算出する．

$$d_r = \sqrt{\frac{18\eta}{g(\rho_s - \rho w)}\frac{L}{t}}$$

ここで，d_r：浮ひょうの小数部分の読み r に対応する粒径
η：浮ひょうの示度を読み取ったときの懸濁液の水温 t_w (°C)に対する水の粘性係数 (Pa s)で次式で計算．

$$\eta = 0.0017772 - 5.8283\times10^{-5} t_w + 1.3057\times10^{-6} t_w^2 - 1.847\times10^{-8} t_w^3 + 1.184\times10^{-10} t_w^4$$

上式は，水温 10~40 °C で適応可能である．
g：重力加速度 (cm/s^2)
ρ_s：2 mm ふるい以下の粒子の平均密度 (g/cm^3)
ρ_w：浮ひょうの示度を読み取ったときの懸濁液の水温 (°C)に対する水の密度 (g/cm^3)で次式で計算される．

$$\rho_w = 999.84847\times10^{-3} + 6.337563\times10^{-5} t_w - 8.523829\times10^{-6} t_w^2 + 6.943248\times10^{-8} t_w^3 - 3.821216\times10^{-10} t_w^4$$

上式は，水温 5~40 °C で適応可能である．
L：浮ひょうの胴部中心の有効深さ (mm)

t : メスシリンダー静置後, 浮ひょうの示度を読み取るまでの経過時間 (s)

2 mm ふるい以下の試料の質量百分率は, 以下の式によって算出する.

$$P(d_r)=\frac{(m_s^0-m_{0s}^1)m_{1s}^3/m_{1s}^0}{(m_s^0-m_{0s}^1)m_{1s}^3/m_{1s}^0+m_{0s}^2}\frac{V\{(r+\Delta C_m+\Delta\rho)-\rho_w\}}{m_{1s}^3}\times 100$$

ここで, $P(d_r)$: 示度読み取り時に懸濁している試料の質量百分率 (%)で,

通過質量百分率 (%)に相当.

V : 懸濁液の体積 (=1000 ml)

$\Delta\rho$: 密度の温度補正値 (g/cm^3)

2-4-3 75 μm ふるい残留分のふるい分析からの粒度の計算

2 mm のふるいを通過し, 75 μm 以上の呼び寸法 d_i のふるいに残留した試料の通過質量百分率は, 以下の式によって算出する. ただし, 75 μm ~ 2 mm の間の結果に関しては, ふるい分析の結果を採用するのが一般的である.

$$P(d_i)=\frac{m_{1s}^4}{(m_s^0-m_{0s}^1)m_{1s}^4/m_{1s}^0+m_{0s}^2}\left(1-\frac{\sum m'(d_i)}{m_{1s}^4}\right)\times 100$$

ここで, d_i : ふるいの呼び寸法 (mm)

$P(d_i)$: 呼び寸法 d_i の各ふるいに対する試料の通過質量百分率 (%)

m_s^0 : 全試料の乾燥質量 (g)

m_{1s}^0 : 2 mm ふるい通過分の試料質量 (g)

m_{0s}^1 : 2 mm ふるい残留分を水洗した後の試料乾燥質量 (g)

m_{0s}^2 : 2 mm ふるい残留分の前処理後の試料乾燥質量 (g)

m_{1s}^4 : 沈降分析後の試料のうちふるい分析に供した質量 (g)

$m'(d_i)$: 呼び寸法 d_i の各ふるいに残留した試料の乾燥質量 (g)

$\sum m'(d_i)$: 呼び寸法 d_i 以上のすべてのふるいに残留した試料の

乾燥質量 $m'(d_i)$ の総和 (g)

2-5 結果の評価方法

上で示したふるい法と沈降法を併用した粒度分析法（以下 JIS 法）の結果は, 片対数グラフで横軸を対数目盛りとして粒径, 縦軸に通過質量百分率をとり, 両者の関係を粒子加積曲線として表示する. この粒径加積曲線から, 通過質量百分率が 10 %, 30 %, 50 %および 60 %のときの粒径d (mm)を読み取り, それぞれをd_{10} (mm), d_{30} (mm), d_{50} (mm)およびd_{60} (mm)とする. ここで, d_{10}は有効径, d_{50}はメディアン粒径と呼ばれる. これらに基づき, 均等係数U_cおよび曲率係数U_c'を次式によって算出する.

$$U_c = \frac{d_{60}}{d_{10}}$$

$$U_c' = \frac{(d_{30})^2}{d_{10}\, d_{60}}$$

均等係数は, 粒子加積曲線の傾きの指標として, 値が大きければ広範囲の粒径の粒子が含まれ, 値が小さければ粒径が比較的均一であることを示している. 一方, 曲率係数は, 曲線のなだらかさの指標である.

JIS 法で粒度分析を行った場合, 75 μm 未満の粒径に対する通過質量百分率が 100 %を超えてしまうこと, またふるい分析と沈降分析の接合部で粒子加積曲線が不連続になることがある (地盤工学会, 2009). 通過質量百分率が 100 %を超える原因は, 高い有機物含有量にあるとされる. 過酸化水素の濃度を増加させること, 加熱させて有機物の分解を促進することで、このようなケースを防げる場合がある. 接合部での不連続性としては, (1) ふるい分析と沈降分析とでの粒径の定義が異なること, (2) 沈降分析初期に懸濁液が安定しないこと, (3) 粒子間の相互作用およびシリンダー壁の存在が原因と考えられる (地盤工学会編; 2009, 片山, 1997). ただし, このような不連続性は, 試料の分散が十分でないことなど分析上の問題によっても起こりうることなので, 分析上の問題が予想される場合には, 沈降分析のやり直しが必要となる (地盤工学会, 2009).

沈降分析に関しては, 分析手順を理解し熟練した上で行う必要があるが, 不連続性の原因としてあげた (1)〜(3)に関しては, 沈降分析がもつ本質的な課題といえる. 本来, 粒子加積曲線は連続的で, 100 %を超えることはない. したがって, 不連続性や, 100 %を超える通過質量百分率の程度が少なければ, 一般的にはふるい分析に合わせてなめらかに粒子加積曲線が引かれるので, 粒子加積曲線には, 少なからず評価者の主観が含まれている.

ふるい分析と沈降分析の接合部での不連続性の補正法として, 公文他 (1992)および岸と公文 (1993)では, 4.5 ϕの通過百分率が両者で一致するまで, 沈降分析に供した試料質量を 0.01 g づつ変化させ反復計算させる重量補正法を提案している. さらに, 公文他 (1992)および岸と公文 (1993)では, 補正前後の質量差の絶対値を供試量（補正前の質量）で割った値を補正率として計算し, 重量補正の度合いの指標としている. 澤と中山 (2014)では, ふるい分析と沈降分析を併用した粒度分析の結果に対する合成不確かさや拡張不確かさを導入した評価法が提案され, これに基づき粒度分析方法の留意点および改善点が述べられているので参考にされたい.

3、レーザー回折・散乱法を用いた粒度分析

前節で示したふるい法と沈降法を併用した粒度分析法（以下 JIS 法）は, 地球科学のみならず, 土木や地盤工学等広い分野で標準的な方法として利用されてきた. しかし, 測定に数日間を要すること, 沈降分析では, 浮ひょうの出し入れに伴う懸濁液の撹乱が生ずること, 測定技術が分析者に依存することなどの問題が指摘されている (地盤工学会, 1990). また, ふるい法と沈降法との接合部である 75 μm 付近での不連続性の問題も生じやすく, その補正法は分析および評価者にゆだれられている現状にある.

こうした中で, 粉体工学分野では, 粒径計測の自動化を目的に, レーザー回折･散乱法 (JIS Z 8825, 2013)や画像解析法 (JIS Z 8827-1, 2008; JIS Z 8827-2, 2010) などの機器分析が導入されている. レーザー回折・散乱法は, 0.02~2000 μm の幅広い粒径をもつ粒子群の粒径測定が可能であり, JIS 法が適用される粒子群をふるい分けなしに短時間で測定できる可能性がある. さらに, 近年では, 赤色レーザーダイオードと青色 (405 nm)の発光ダイオード (LED)の光源を併用することでさらに広範囲な粒径での測定が可能となっている. また, レーザー回折・散乱法は, JIS 法に比べ, 供試量が少なく, かつ迅速な分析が可能であることから, 地球科学的試料の粒度分析にも応用されるようになってきた (石井ら, 1991; 中嶋と金井, 1996; Saito, 1996; 片山, 1997; Ando *et al*., 2014; 西田と池原, 2016).

レーザー回折・散乱法では, 粒子群にレーザー光を照射したときに生ずる回折および散乱光の同心円状の強度分布から粒径分布を推定する. この回折・散乱光の光強度分布のパターンと粒径の対応関係を求めるために用いられるのが, フラウホーファ回折理論およびミー散乱理論である. 粒径が照射するレーザー光の波長の少なくとも 10 倍以上の場合はフラウホーファ回折理論が適応できるが, 粒径が約 7 μm (波長の 10 倍)以下になると側方および後方散乱が卓越しミー散乱理論に基づく解析が必要となる. 粒径分布の解析理論に関しては, メーカーおよび機器によって異なっており, フラウホーファ回折理論とミー散乱理論を併用している場合とミー散乱理論のみを採用している場合とがある. フラウホーファ回折理論は, ミー散乱理論の近似法の一つであり, 実際の計算過程で用いるアルゴリズムも, メーカーおよび機器によって異なっているので注意を要する (津村, 1993).

ミー散乱理論を用いて光強度分布のパターンを計算するためには, 粒子および粒子を懸濁させる溶液 (分散媒)の屈折率の設定が必要となる. 粒子のもつ屈折率 N_{p} (複素屈折率)は, 次式によって表される.

$$N_{\mathrm{p}} = n_{\mathrm{p}} - k_{\mathrm{p}} i$$

ここで, 実数部 n_{p} は光の曲がり, 虚数部 k_{p} は消衰係数で, 粒子内への光の吸収を表している. ただし, 一般には虚数部の消衰係数は事実上ゼロとして扱われている (木下, 2008). また, 粒子を懸濁させる溶液の屈折率 n_m とすると相対屈折率 RRI は, 次式で表される.

$$RRI = N_{\mathrm{p}} / n_m$$

通常, 屈折率は, 粒子が単一成分の場合には文献値や論文を参考に設定されるが, 単一成分でない場合には, その粒子群の主成分あるいは類似した物質の文献値を参考に決定される.

しかし, 屈折率が既知であっても, 複数の装置による測定結果を比較した場合, 得られた分布が必ずしも一致しないという問題が存在する (早川ら, 1993). この原因としては, 装置間での光学系や演算に関わる屈折率の取り扱いの違いと予想されるが, いずれの装置でもこれらの部分はブラックボックス化されており定量的検討が不可能である (早川ら, 1993). 早川ら (1993 と 1995)では, ファインセラミックスの粒径分布から得られるメディアン径（装置によっては有効径）が最大値を示す屈折率が, その装置の最適屈折率となることを示している. ただし, この方法は, 粒径分布がバイモーダルな試料に対しては有効ではない (早川ら, 1995).

ミー散乱理論では, 完全な球形粒子を前提としているのに対して, 実際の測定対象となる粒子はほとんどのものが非球形である. このため, レーザー回折・散乱法で得られる散乱光強度は, 粒径だけでなく粒子形状にも影響を受けることになる. つまり, 屈折率が同じ粒子であっても, 粒子形状が異なれば測定結果が異なるということになる. したがって, レーザー回折・散乱法で用いる屈折率は, 物性値としての屈折率ではなく, 粒子形状等も考慮した、測定装置で固有のパラメーターであり, 「屈折率パラメーター」と呼ぶべきである(木下, 2000 と 2008).

木下 (2008)では, 木下(2000)を発展させ, 検出光強度分布と粒度分布から計算される推定光強度分布との残差が最も小さくなる屈折率パラメーターを最適な屈折率パラメーターとすること, またその評価関数を提案している. ただし, 早川ら（1993 と 1995）の手法同様, 木下（2000 と 2008）の手法も, 成分が単一な粒子群での使用を前提としている. 一方, 古河ら (2000)では, Marsal (1965) や石井 (1985) の土粒子の破砕率の考え方を発展させた評価関数を導入し, レーザー回折・散乱法と JIS 法で得られた粒度分布の差が最小となるように相対屈折率を変化させ最適化することを提案している. この方法は, 様々な鉱物の非球形粒子で構成されている海底堆積物にも応用できる可能性がある. いずれにしても, レーザー回折・散乱法における屈折率の設定は, 測定者を悩ませる大きな課題である. 近年のレーザー回折・散乱法を用いた海底堆積物の粒度分析においては, 相対屈折率として 1.17 から 1.24 の値が用いられている (Ando *et al*., 2014; 西田と池原, 2016). ただし, 上述したように, 屈折率は, 装置によって異なるパラメーターであることを留意する必要がある.

レーザー回折・散乱法では, 分散媒に含まれる粒子濃度も粒度分布に影響する. 通常, 分散媒中の粒子濃度が薄く (%透過率が高く) なるとデータの精度が低下し, 粒子濃度が高く (%透過率が低く）なると多重散乱現象が生じて, 粒径分布が細粒側に移行する傾向になる. そのため, 装置毎に適切な粒子濃度が, %透過率の範囲で指示されている. 古河ら (2001)では, 土粒子を対象とした実験によって, 適正な%透過率はレーザー光で 80 ± 5 %, 分散媒中の使用した土粒子の濃度では 60 ± 20 mg/100 ml であるとしている.

レーザー回折・散乱法で測定できる最大径は, 使用する装置によって異なるが 2000〜5000 μm までである. よって, 試料の最大粒径が, 装置の測定範囲を超える場合は, その粒子をあらかじめふるいで除去した後, 測定する必要がある. 一方, 0.02~2000 μm が測定可能な装置では, 測定可能な粒径の最大値と最小値との比は 10^5 であり, この粒径比は, 体積比では 10^{15} に達する. したがって, 最大径が 2 mm の粒子群を測定対象とする場合, 細かい粒径の粒子体積を確実に評価するためには, 分散媒中の粒子濃度を増加させる必要がある. しかし, 前述したように測定時の適正な%透過率の制限があることから, 装置の持つ測定可能な最大粒

径とは別に, レーザー回折・散乱法で測定するために適切な最大粒径を設定する必要がある. 古河ら (2001)は, 粒径の異なる均一粒子群と 38 μm を最小粒径として粒径幅の異なる粒子群に関して, それぞれレーザー回折・散乱法と JIS 法を使用した粒度分析を行った結果の比較から, レーザー回折・散乱法で測定するための適切な最大粒径は 250 μm であるとしている. 一方, JIS 法との整合性を考慮すれば, 250 μm を最大粒径としてレーザー回折・散乱法を適用するのではなく, 75 μm あるいは 44 μm のふるいを通過した画分に対してレーザー回折・散乱法による粒度分析を実施すべきである (古河ら, 2001).

レーザー回折・散乱法によって海底堆積物の粒度分析を行った場合, その結果の妥当性を評価する手段は, 現在のところ JIS 法で得られた粒度分布を基準としてその差の大小から判断するしか方法はない. 片山 (1997)は, 44 μm (4.5 ϕ)のふるいを通過した画分に対するレーザー回折・散乱法の分析結果は, JIS 法の沈降法によるものと比べて粗粒側に偏った分布となったことを示し, この理由として両者の測定原理の違いが大きいことを指摘している. さらに, 沈降法の問題としては, 乱流や粒子間の相互作用やブラウン運動による沈降速度の低下を, またレーザー回折・散乱法では, 使用した装置の粒径計算に関わるアルゴリズムによる影響, 堆積物のもつ粒子形状や使用した相対屈折率の影響などの可能性を指摘している. 一方, 古河ら (2001)は, 土の粒度分析に関してレーザー回折・散乱法と JIS 法とで比較した結果から, 片山 (1997)の結果とは逆に, レーザー回折・散乱法の分析結果は, JIS 法に比べて細粒側に偏る傾向が多いことを指摘している. しかし, 分析結果は, 使用した装置のアルゴリズムによる影響があることから, 両報告結果の違いを引き起こす要因を特定することは困難であり, JIS 法との比較や標準試料の測定を通して, あらかじめ使用する装置の特性を把握しておく必要がある.

以上述べてきたように, 粘土, シルトおよび細粒砂の粒度分析に関しては, レーザー回折・散乱法と JIS 法のそれぞれに一長一短があると言わざるをえない. しかし, レーザー回折・散乱法は JIS 法に比べ, 供試量が少ないこと, 迅速な分析が可能であることに加え, 繰り返し精度や再現性が高いことは, 海底堆積物の粒度分析へレーザー回折・散乱法の適用の最大の利点といえよう.

3-1 堆積物試料の分割と前処理における注意点

レーザー回折・散乱法で粒度分析を行う場合でも, 基本的な試料の分割および前処理の考え方は, 2-5 で述べた方法が適用できる. 以下では, レーザー回折・散乱法で粒度分析を行う際の試料前処理の注意点を述べる.

試料の最大粒径が装置の測定範囲の上限を超える場合は, 粒径の大きな堆積物粒子をふるい分けで除く必要がある. レーザー回折・散乱法では, 最終的に装置へ導入する分散媒中の粒子濃度が 100 ml あたり 60 mg 前後が最適条件であり, JIS 法に比べ供試量は大幅に削減できる. したがって, 代表性を確保するため, 凍結乾燥後の試料に対して円錐四分法のような試料分割法による試料の縮分行う必要がある. 粘土およびシルト質堆積物に関しては, JIS 法との整合性を考慮すれば, 2 mm でふるい分けし, 2 mm 通過分を前処理の後粒度分析を行う. 砂質堆積物や砂を含む粘土およびシルト質の堆積物の場合は, 古河ら(2001)の報告にもあるように砂の存在による粒径分布の偏りを避けるため, 2 mm 通過分をさらに 250 μm などのふるいでふるい分けし, この通過分を前処理の後粒度分析を行う必要があるかもしれない. ただ

し，砂の存在による粒径分布の偏りの特性は，使用する装置によって異なると考えられ，分析を行う前に砂の存在の影響，ふるい分けの必要性および使用するふるいの目合いなどを検討しておく必要がある． いずれの場合も，それぞれのふるいに残留した粒子の質量と百分率は記録しておく．

堆積物中の陸源砕屑物の粒度分析を行う場合には，あらかじめ堆積物中の有機物，生物起源の炭酸塩やオパールは分解溶解した後に分析を行う必要がある． この炭酸塩やオパールを溶解するための前処理操作は，少なからず測定対象となる陸源砕屑物もわずかに溶解させる． そこで，炭酸塩の溶解に関しては，pH 5 に調整した酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液，オパールの溶解に関しては，0.1 mol/L Na_2CO_3 溶液で 85 ℃ で 1 時間の弱い条件での処理を推奨する． ただし，生物起源オパールは，堆積後の時間経過とともに溶解しにくくなる傾向にある(Müller and Schneider,1993)． オパールの溶解が不十分であると認められる場合は，Na_2CO_3 濃度の増加，あるいは反応時間の延長を行うと良い． また，生物起源オパールの溶解には，使用するアルカリ溶液の種類および濃度，反応温度と時間とともに，固液比も重要となる．固液比が 1 g L^{-1} 以下では，粘土粒子からのケイ素の溶出が顕著となり，逆に高い固液比では生物起源オパールの溶解が不十分となることから (Loassachan and Tada, 2008)， 生物起源オパールの溶解時の固液比は 2 ± 0.5 g L^{-1} で行うことが必要である． 粒度分析時の適正なレーザー光の%透過率を 80 ± 5 %に設定することを考慮すれば，生物起源オパールの溶解の開始時で，200 ± 50 mg の試料を確保できるようにすると良い． このような前処理操作で溶液を変更する際には，3000 rpm で 10 分間の遠心分離を行う． また，炭酸塩の除去後は，純水による洗浄を行う必要がある．

生物起源オパールの溶解後の試料は，凍結乾燥後秤量し，残留粒子の質量を計測する． 乾燥後の試料は，残留粒子の質量に応じて，レーザー光の%透過率が 80 ± 5 %となるように 0.1 % ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液を加え，超音波洗浄機を用い試料を十分に溶液に分散させた後粒度分析を行う． 溶液に分散させた試料をレーザー回折・散乱法で粒度分析を行う場合，循環系フローセルを用いるのが一般的ある． 分散槽の容量，循環流速および超音波照射の有無等の循環系仕様は装置毎に異なるので，スキャン回数など測定時間は，あらかじめ測定時間が測定結果に与える影響を調べておき，要求する測定精度に応じて決定する． また，測定時には，粒子を含まない 0.1 % ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液を試料と測定時と同じ条件でブランク測定を行う．

2 mm ふるいや別途使用する装置で設定した適切な最大粒径のふるいに残留した粒子の粒度分布に関しては，2-2 および 2-3-3 の方法を適用する． ただし，ふるいに残留した粒子の質量では，ふるい残留分の粒度分布を正確に測定することが不可能である場合もある． したがって，使用したふるい残留分の粒度分布に関しては，レーザー回折・散乱法による粒度分析とは独立に行う必要がある． 近年では，地球科学の分野でもデジタル画像解析式粒子径分布測定装置が導入されつつある (七山ら, 2012)． この装置による粒径測定範囲は，30 μm~30 mm であり，従来のふるい分け法と同じ分析範囲を迅速かつ高精度で測定できる利点を有している． また，デジタル画像解析式粒子径分布測定装置では，長軸径，短軸径，球相当径を同時に測定できる利点もあり，ふるい分け分析と沈降分析あるいはレーザー回折・散乱法による分析の接合部での連続性を評価する上でも，有効なツールとなることだろう．

参考文献

北野 康 (1972): 浅海堆積物. 三宅泰雄編「堆積物の化学」, 東海大学出版会, 243−335.

寺島 滋, 今井 登, 立花好子, 池原 研, 片山 肇, 岡井貴司, 御子柴(氏家)真澄, 太田充恒, 久保田蘭 (1988)：河川・海底堆積物の粒度変化に伴う元素濃度変化, 地質調査研究報告, 59 (9/10), 439-459.

日本工業規格　土の粒度試験方法, JIS A 1204.

地盤工学会基準　地盤材料の工学的分類方法, JGS 0051.

Wentworth, C.K. (1922): Method of computing mechanical composition of sediments. Geological Society of America Bulletin, 40, 771-790.

大久保登美子(1989)：　種々の粒度分布測定法における測定値の比較, 山形大学紀要(工学), 20(2), 159-168.

Jackson, M.L. (1956): Soil chemical analysis: advanced course: Published by the author,. Madison, Wis., 895 p.

DeMaster, D.J. (1981): The supply and accumulation of Silica in the marine environment. Geochimi. Cosmochimi. Acta, 45, 1715-1732.

日本工業規格　浮ひょう―密度浮ひょう, JIS B 7525-1:2013.

地盤工学会編 (2009)：地盤材料試験の方法と解説, 115-131.

片山　肇 (1997) : 細粒堆積物の粒度分析におけるレーザー回折・散乱法と比重計法の比較. 堆積学研究, **46**, 23-30.

公文富士夫, 紙谷敏夫, 須藤浩一, 井内美郎 (1992)：琵琶湖底表層堆積物の粒径分布. 地質学論集, **39**, 53-60.

岸 誠一, 公文富士夫 (1993) : 沈降天秤法と比重計法の組み合わせによる泥質砂堆積物の粒度分析法. 堆積学研究会報, **38**, 101-106.

澤　孝平, 中山義久 (2014) : 粒度試験結果の不確かさの評価に関する研究. 地盤工学ジャーナル, **9** (2), 255-274.

日本工業規格　粒子径解析-レーザー回折・散乱法, JIS Z 8825: 2013.

日本工業規格　粒子径解析-画像解析法- 第 1 部：静的画像解析, JIS Z 8827-1:2008.

日本工業規格　粒子径解析-画像解析法- 第 2 部：動的画像解析, JIS Z 8827-2:2010.

地盤工学会編 (1990)：土質試験の方法と解説, 54-67.

石井次郎, 薮田卓哉, 前田寿嗣 (1991) : レーザー回折法による北部日本海盆深海底の柱状試料, 89TB4 の粒度について. 北海道東海大学紀要 理工学部系, **4**, 9-25.

中嶋　健, 金井　豊 (1995)：1983 年日本海中部地震震源域でのダービダイトによる地震発生間隔の推定. 地震, 第 2 輯, **48**, 223-228.

Saito, Y. (1996)：Grain-size and sediment-color variations of Pleistocene slope sediments off New Jersey. In Mountain, G.S., Miller, K.G., Blum, P., Poag, C.W. and Twichel, D.C. eds., *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **150**, 229-239.

Ando, H, M. Oyama, F. Nanayama (2014): Data report: grain size distribution of Miocene successions, IODP Expedition 313 Sites M0027, M0028, and M0029, New Jersey shallow shelf.　In Mountain,

G., Proust, J.-N., McInroy, D., Cotterill, C., and the Expedition 313 Scientists, *Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program*, **313**.

西田尚央, 池原　研 (2016):駿河湾北部沿岸域の海底堆積物の特徴とその堆積プロセス. 海陸シームレス地質情報集, 駿河湾北部沿岸域, 海陸シームレス地質図 S-5, 1-23.

津村信治 (1993)：粘土の粒度分析. 粘土科学, **32** (4), 239-246.

早川　修, 中平兼司, 椿淳一郎(1993)：レーザー回折・散乱法における最適屈折率の推定 –ファインセラミックス原料粉体の場合-. 粉体工学会誌, **30**, 652-659.

早川　修, 安田佳弘, 内藤牧男, 椿淳一郎(1995)：レーザー回折・散乱法における入力工学特性値が粒子径分布測定結果に及ぼす影響. 粉体工学会誌, **32**, 796-803.

木下　健 (2000)：レーザー回折・散乱法における適正屈折率パラメーターの決定法. 粉体工学会誌, **37**, 354-361.

木下　健 (2008)：レーザー回折・散乱法における適正屈折率パラメーター決定用評価関数の検討. 粉体工学会誌, **45**, 104-109.

Marsal, R.J. (1965): Soil properties-shear strength and consoidation. *Proc. , 6th, ICSMFE*, 310-316.

石井武美 (1989)：粒子破砕の表示尺度のもつ物理的意義. 土質工学会論文報告集, **29** (4), 155-164.

古河幸雄, 藤田龍之, 國廣忠之, 深澤　誠 (2001)：レーザー回折／散乱式粒度分析装置の粒度試験方法への応用. 土木学会論文集, **687**, 219-231.

Müller, P.J. and R. Schneider (1993):Anautomated leaching method for the determination of opal in sediments and particulatemater. *Dep-Sea Res.*, **40**, 42-54.

Loassachan, N. and K. Tada (2008): Effect of solid to solution ratio on biogenic silica determination in coastal sediments. *J. Oceanogr.*, **64**, 657-662.

七山　太, 古川竜太, 小笠原正継 (2013): 粒子径を測る！−地質分野の粒子径測定機器のシステム統合化とデータの高度化計画−. GSJ 地質ニュース, **2** (3), 82-85.

This page left intentionally bank.

主成分組成

○成田　尚史（東海大学海洋学部）

海底堆積物は，採取された海域での物質循環や堆積環境を反映し，その堆積速度や粒径，生物化学的鉱物学的組成が大きく異なる．したがって，堆積物の主成分組成を知ることは，堆積物を採取した海域の物質循環や堆積環境を理解する上で重要となる．

堆積物をその起源によって分類すると，岩石起源，生物起源，水起源に大別される．岩石起源の物質は，陸源の砕屑物で，水や大気の流動によって運ばれた泥や砂礫などの鉱物である．生物起源の物質は，有機物，ケイ酸塩，炭酸塩の 3 つに大別される．有機物は，さらに陸上生物（主に植物）に由来するものと水生生物に由来するものとに分けられる．ケイ酸塩は，水中に生息する植物プランクトンに由来するものが主であり，水中のケイ酸から形成された無定形ケイ酸塩（生物起源オパール）である．その代表は，ケイ藻の骨格であるが，オパールを形成する生物としては，他にケイ質の鞭毛藻，放散虫，海綿類などがある．炭酸塩をつくる生物としては，円石藻，有孔虫，翼足虫，貝類やサンゴがある．さらに，堆積物中には，微量ながら陸起源の炭酸塩も存在する．例えば，黄砂の供給源の土壌中には多量の炭酸塩が含まれていることが知られている（全ら, 1994）．水起源の物質とは，水中に溶けている物質から非生物（無機）的に形成した鉱物のことで，海水あるいは堆積物中で無機的に形成した鉱物のことを一般に自成鉱物と呼ぶ．自成鉱物には，Fe および Mn などの酸化物の他，硫酸塩，硫化物，リン酸塩，炭酸塩などがある．

このような堆積物中の様々な起源物質の中で，堆積物の主成分として重要になるのは，堆積物中の陸源砕屑物量，生物起源オパール量，炭酸塩量および有機物量である．また，一部堆積物においては，Fe および Mn 酸化物など自成鉱物が有意な質量として存在する場合もあり得る．ここでは，堆積物中の成分組成に主に寄与する陸源砕屑物量，生物起源オパール量，生物起源炭酸塩量および有機物量の測定法に関して，その概要と分析に際しての注意点を示すこととする．

1、堆積物の採取

堆積物の主成分組成の測定を目的とした採泥には，各種グラブ式採泥器，マルチプルコアラー，グラビティーコアラーおよびピストンコアラーなどの採泥器が用いられる．特に堆積物表層の主成分組成の測定を目的とする場合は，海底境界付近の撹乱を最小限にとどめ，表層堆積物とその直上水を確実に採取できるマルチプルコアラーの使用を推奨する．これらの試料採取の詳細は，本巻第 1 章を参考にされたい．

2、堆積物試料の前処理

主成分測定用の堆積物試料は，乾燥後その一部を分取し各種化学分析に供する．この試料の分割は，インクリメント法等の縮分法 (JIS Z 8816, 2001) を原則とするが，特に細粒な海底堆積物においては，任意に適量を分取しても事実上問題はない．また，礫，貝殻片，植物片および動物は，ふるいを用いて取り除く．

試料の乾燥は，凍結乾燥を行うことが望ましい．加熱乾燥をすると細粒分が団粒化してしまい，粉砕操作によって粗粒な陸源砕屑物粒子が破損する可能性がある．凍結乾燥後の堆積物試料は，分散しやすく，また粗粒な粒子の破損は比較的少ない．この乾燥操作の前後で，堆積物の質量を

計量することで，含水率の算出 (詳細は本巻第 2 章を参照)が可能である． 計量に際しては，1 mg まで読み取り可能な電子天秤を用いる.

乾燥分散後の試料は, 2 mm (9 メッシュ)ふるいでふるい分ける． ふるい分けに際しては，粗粒な粒子の表面に付着している細粒な粒子を可能な限り通過させる． 礫，貝殻片，植物片などきょう雑物が多く含まれる場合は，ハンドピッキングで取り除くとふるい分けの効率が良い． 2 mm ふるい通過分は，次いで 0.180 mm (80 メッシュ)ふるいを通過させる． 0.180 mm ふるい上の粒子は，めのう乳鉢で緩やかに粉砕し 0.180 mm 以下とする． この際，粉砕しすぎると後述する生物起源オパール分析のアルカリ溶解時に陸源砕屑物から Si の溶出が促進される可能性があるため注意を要する.

主成分測定に関しては, 0.180 mm ふるい通過分の堆積物試料を分析に供する． 礫や貝殻片など 2 mm 以上の粗粒な粒子は，河口域や沿岸など一部の海域を除いては，採泥点の堆積物としての代表性に乏しいため，分析対象とすべきではない． また，0.180 mm ふるい通過分に関しては，粉砕の有無で分析値に大きな影響はない (今井，2010)ことと，粉砕することによって生物起源オパール分析時に，陸源砕屑物中の Si が脱離しやすくなる恐れがある (Mortlock and Froelich, 1989)ことから，粉砕する必要はない.

3、陸源砕屑物量および自成鉱物

陸源砕屑物量 (% LM) の見積もりには，2 つの方法がある． 第一の方法は，以下に示す方法によって生物起源オパール量 (% BO), $CaCO_3$ 量 (% CC)，有機物量 (% OM)を測定し，以下の式に基づき，それぞれの重量%濃度の合計，生物起源成分量 (% TB)を 100 %から差し引た残差として見積もる方法である (Nederbragt *et al.*, 2008 など).

$$\begin{aligned}\%\mathrm{LM} &= 100 - (\%\mathrm{BO} + \%\mathrm{CC} + \%\mathrm{OM}) \\ &= 100 - \%\mathrm{TB}\end{aligned}$$

ここで，有機物量 (% OM)は，有機炭素量 (% TOC)から次式によって見積もられる (Nederbragt *et al.*, 2008).

$$\%\mathrm{OM} = 2.2 \times \%\mathrm{TOC}$$

この方法では，生物起源オパール量，$CaCO_3$ 量および有機物量のそれぞれの測定精度が伝播して，見積もられる陸源砕屑物量の精度は次式に基づき決まることとなる.

$$\sigma_{\mathrm{LM}} = \sqrt{\left(\sigma_{\mathrm{BO}}^2 + \sigma_{\mathrm{CC}}^2 + \sigma_{\mathrm{OM}}^2\right)}\frac{100 - \%\mathrm{TB}}{\%\mathrm{TB}}$$

第二の方法は，堆積物中の Al を測定し，その含有量 (% Al_{sample})から平均地殻組成比 (% Al_{crust}; Taylor, 1964 など)を仮定して見積もる方法である． この方法は，セジメントトラップで捕捉された沈降粒子中の陸源砕屑物量の見積もりで広く用いられている（e.g., Noriki and Tsunogai, 1985）.

$$\%\mathrm{LM} = \frac{\%\mathrm{Al}_{\mathrm{sample}}}{\%\mathrm{Al}_{\mathrm{crust}}} \times 100$$

堆積物のうち自成鉱物が占める割合を元素組成のみで推定することは困難であるが，そのひとつの指標として，堆積物中で測定された元素濃度について地殻に対する濃縮係数 (EF_M; ここで M は着目する元素を示す)や地殻に対する過剰量$[M_{excess}]_{sample}$ を，次式に基づき算出する場合もある (Ravichandran *et al.*, 1995).

$$\mathrm{EF_M} = \frac{\left(\mathrm{M/Al}\right)_{\mathrm{sample}}}{\left(\mathrm{M/Al}\right)_{\mathrm{crust}}}$$

$$\left[\mathrm{M_{excess}}\right]_{\mathrm{sample}} = \left[\mathrm{M}\right]_{\mathrm{sample}} - \left(\mathrm{M/Al}\right)_{\mathrm{crust}} \times \left[\mathrm{Al}\right]_{\mathrm{sample}}$$

ここで, $[M]_{sample}$ は堆積物中の着目する成分の全濃度, $(M/Al)_{sample}$ および$(M/Al)_{crust}$ は，堆積物あるいは平均地殻中の着目する成分と Al との濃度比，$[Al]_{sample}$ は堆積物中の Al 濃度である． この方法は，堆積物中の Al の大部分が地殻起源であるという仮定に基づいている.

このような濃縮係数や過剰量の見積もりでは，$(M/Al)_{crust}$ としてどのような値を使うかが重要となる (Turekian and Wedepohl, 1961; Taylor , 1964; Taylor and McLennan, 1985). 例えば，過剰の Ba 濃度 $[Ba_{excess}]_{sample}$ においては，陸起源砕屑物中の Ba/Al 比として，0.005~0.01 の値が使われており，この Ba/Al 比の違いは，過剰の Ba 濃度の見積もりに，最大 50 %の偏差を与える (Reitz *et al.*, 2004). したがって，選択的逐次溶解法 (Schenau *et al.* 2001)を用い, Ba の自成画分を溶解させた後の残渣中の Ba/Al 比を測定し，これを陸起源砕屑物中の Ba/Al 比として，過剰量を計算する場合もある (Reitz *et al.*, 2004). また，沈降粒子で$[Al_{excess}]_{sample}$ が観測されることから，海洋表層での平均滞留時間が短い Ti を陸起源の指標に用いる場合もある (Dymond *et al.*, 1997).

3-1 堆積物中の化学成分の定量

堆積物試料の主要元素組成の測定には，蛍光 X 線分析が一般的に用いられている． 蛍光 X 線分析では，堆積物の粉末試料と四ホウ酸リチウムとを 1:5~1:10 の混合比で混ぜ，Au-Pt 合金ルツボ内で 1100°C で溶融し，ガラズビードを作成し分析に供する． 通常，粉末試料は 1 g 程度を必要とする． 本法では, Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P の主要元素に加えて，分析条件や含有量にもよるが，微量元素の V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb, Th および As などの測定も可能である． 定量に際しては，複数の岩石標準試料を用い，あらかじめ分析元素の蛍光 X 線強度と含有量とで検量線を作成する (e.g., 外西ら, 2015).

一方，堆積物試料を HNO_3-$HClO_4$-HF で全溶解し，MP-AES および ICP-AES/ICP-OES や ICP-MS で主要元素を測定する方法もある． これらの装置は，感度が高く，分析に供する堆積物量は 0.1~0.2 g 程度であり，蛍光 X 線分析に比べ少量の試料での分析が可能である． また, MP-AES

および ICP-AES/ICP-OES と ICP-MS を併用することで，希土類元素や Sc, Th などの微量元素の定量も可能となる． ただし, HF による酸分解を行うため，鉱物中の主要成分の Si の定量には不向きであるが，テフロン密閉容器を用いた分解溶液の一部を分取し，比色定量で Si を測定することも可能である (乗木ら，1980)． 定量に際しては，内部標準元素を添加した絶対検量線法を用いる．内部標準元素としては, MP-AES および ICP-AES/ICP-OES 法では In が, ICP-MS 法では In-115 に加え，低質量側では Be-9，高質量側では Tl-205 あるいは Bi-209 などが用いられる． これら内部標準液は，標準溶液と試料溶液の一連の溶液について同濃度になるように添加する． この際，内部標準元素の濃度は，試料溶液中の試料に由来する内部標準元素濃度の 100 倍以上になるようにすべきである． また，産業技術総合研究所 (AIST) の JMS-1，JMS-2，JLk-1，米国立標準技術研究所 (NIST) の SRM2702，SRM2703 などの標準試料を堆積物試料と同時に分析することを推奨する．標準および内部標準溶液の調整および下記に示す試料の前処理には，試料中の目的成分の濃度に応じて．重金属測定用（ppb レベルを保証）かそれ以上の純度の試薬を使い分けると良い．

3-2 堆積物試料の混酸による全溶解法

堆積物試料を完全に溶解するためには，試料に含まれる炭酸塩，生物起源オパール，ケイ酸塩鉱物および有機物を完全に分解する必要がある． 古くは，生物起源オパールおよびケイ酸塩鉱物の溶解には，アルカリ溶融法 (試料を Na_2CO_3 と共に強熱後，酸に溶解して分析する方法) が用いられてきたが，テフロン密閉容器と多元素同時定量が可能な MP-AES および ICP-AES/ICP-OES 法や ICP-MS 法の普及に伴い，生物起源オパールおよびケイ酸塩鉱物を HF を含む混酸で分解する方法が主流になりつつある． テフロン密閉容器の使用は，分解に使用する酸が少量で良いことから試薬ブランクの軽減，コンタミネーションの回避の効果がある． 混酸としては, HNO_3-$HClO_4$-HF 系あるいは $HClO_4$-HF 系が用いられる． しかし，HF を用いて堆積物など珪酸塩鉱物を含む試料の全溶解では，分解中に難溶性の $CaAlF_5$, $CaMg_2Al_2F_{12}$ などフッ化物が生成し，これらのフッ化物に Rb, Sr, Y, Cs, Ba, REE, Pb, Th および U のような微量元素が共沈し(Yokoyama *et al.*, 1999)，精確な定量ができない場合がある． そこで，生成したフッ化物を溶かし，最終的な測定溶液を調整することが必要になる．

生成したフッ化物を溶かす方法としては，分解溶液に直接ホウ酸溶液を添加し定容する方法がある． あるいは，分解後の溶液をテフロンビーカーで蒸発乾固し, 5~10 % の HNO_3 に溶解後，ホウ酸溶液を一定量添加後定容しても良い． ホウ酸の添加は，フッ化物の溶解を促進し，さらに過剰の HF をマスキングする上で有効である． ただし，ホウ酸の添加は，マトリクスの増加から ICP-AES/ICP-OES 法や ICP-MS 法で測定の際に測定感度の低下や感度のドリフトが起こりやすいので注意を要する．

Yamamoto *et al.* (1999)では，$HClO_4$-HF 系で試料を完全に溶解した後，段階的に昇温加熱し完全に蒸発乾固させ，蒸発残渣にさらに 7 M $HClO_4$ 1 ml を加え，段階的に昇温加熱し完全に蒸発乾固させることを推奨している． この操作によって，過剰の HF は完全に除かれ， また生成したフッ化物は，すべて酸化物へと変化する． この蒸発残渣は HCl で溶解蒸発乾固後，最終的に 4 M HNO_3 溶液に溶かすことで，フッ化物への共沈が確認された微量元素でもほぼ 100 %の回収が可能であるとしている．

4、生物起源オパール量

オパールとは，非晶質のケイ酸塩であり，プランクトンによって形成されたものを生物起源オパールと呼び，火山性非晶質アルミノケイ酸塩 (火山ガラス)と区別される．生物起源オパールを形成する生物としては，植物プランクトンのケイ藻，ケイ質渦鞭毛藻やパルマ，放散虫，海綿動物である．特に，ケイ藻とパルマは，北太平洋亜寒帯域においては，植物プランクトンの群集組成で重要な位置を占めることが明らかになっている (Komuro *et al.*, 2005)． また，ケイ藻や放散虫は，深海堆積物においても良く見いだせることから，これら化石の群集解析をもとに，層序学や古海洋の環境解析の指標としても利用されてきた． さらに，海底堆積物の生物起源オパール含有量の鉛直的な変化から，海洋における過去の一次生産量の変動を復元できる (e.g., Narita *et al.*, 2002).

堆積物中の生物起源オパールの定量法としては，アルカリ抽出法が一般的である． しかし，アルカリ抽出法では，生物起源オパールからの Si の溶出に加えて，共存する粘土鉱物の溶解も起こる． 一般に，粘土鉱物からの Si の脱離は，イライト < モンモリロナイト < カオリナイトの順に大きくなる． また，このような Si の脱離は，Na_2CO_3 溶液に比べ NaOH 溶液で，またアルカリ溶液の濃度増加とともに増大する傾向にある．また，アロフェンのような非晶質の粘土鉱物は，カオリナイトなどに比べ比較的速やかに Si の脱離する (Kamatani and Oku, 2000) . しかし，堆積物中の生物起源オパールの定量法のアルカリ溶液の種類および濃度，溶解温度および時間に関しては，未だ統一されていない (Conley, 1998).

このような中で，生物起源オパール量の定量については, DeMaster (1981)と Mortlock and Froelich (1989)の方法が広く用いられている． 両者の違いは，火山ガラスを含む陸起源の粘土鉱物からの Si の溶解量を補正するかどうかである． DeMaster (1981)は, 1 % (0.1 M) Na_2CO_3 溶液を用いて堆積物中の Si を溶解し，抽出溶液中の Si 濃度の時間変化が生物起源オパール由来 Si (速い溶解) と鉱物由来 Si (遅い溶解) の 2 種類の溶解曲線が合成されたものであると仮定し，十分な時間が経過した後の Si の溶解曲線を一次近似した時の切片を生物起源オパール由来と Si 濃度と定義している (タイムステップ法)． 一方, Mortlock and Froelich (1989)は, 2 M Na_2CO_3 溶液を用い 85 °C で一律に 5 時間加熱することで，生物起源オパール由来の Si を溶解させることを推奨している． この方法では，粘土鉱物からの Si の溶解の寄与は 2~3 %程度であるとしており，多数の検体の生物起源オパールを測定する上では，極めて有利な方法である． ただし，この条件下では放散虫や海綿動物のオパールの溶解が不十分である（Mortlock and Froelich, 1998; Lyle and Lyle, 2002）．また，アルカリ溶液に溶出された Al 濃度から陸起源のアルミノケイ酸塩からの溶解した Si の寄与分を補正する方法もある (Kamatani and Oku, 2000)が，検体数が多い測定に関しては不向きである．さらに，粘土鉱物からの Si の溶解は，堆積物中の粘土粒子の含有量や粘土/オパール比とは無関係であることとの報告もある (Shimesh *et. al*, 1988).

ここでは，生物起源オパールの生産者としては，一次生産者としてのケイ藻に由来するものが大部分であること (Nelson *et al.*, 1995)を踏まえて，以下では多数の検体の生物起源オパールの定量に有利な Mortlock and Froelich (1989)の定量法を基本に, DeMaster (1981)の方法などとを対比しながら，生物起源オパールの定量する上での注意点を中心に記述する.

4-1 供試量

堆積物中の生物起源オパールの含有量は，試料の採取した海域あるいは堆積年代によって大きく変動する． したがって，生物起源オパールの含有量の測定にあたっては，測定対象の試料の生物起源オパールの含有量のあらかじめ予測して，最終的に溶解した Si の定量に至る実験計画を立てる必要がある．

DeMaster (1981)では，乾燥堆積物を 10~30 mg を 50 ml のポリプロピレン製の遠沈管に精秤した後，あらかじめ 85 °C に加熱した 1 % (0.1 M) Na_2CO_3 溶液 50 ml を添加し生物起源オパールを溶解させている． また, Mortlock and Froelich (1989)では, 25~200 mg の乾燥堆積物を用い，後述する前処理の後，2 M Na_2CO_3 溶液 40 ml を添加し溶解させている． これら 2 つの方法では，溶解時のアルカリ溶液量に対する堆積物量の割合 (固液比)が異なっており，前者では固液比が 0.2~0.6 g L^{-1}，後者でのそれは 0.63~5.0 g L^{-1} の範囲で，方法間で 10 倍以上の違いが見られる．

固液比は，固液の溶解平衡を用いた生物起源オパールのアルカリ溶解法で定量する際には重要な要素であるが，この量的関係を検討した例は比較的少ない． Loassachan and Tada (2008)は，異なる複数の固液比について DeMaster (1981)の方法に準じてタイムステップ法による Si の抽出を行い，固液比の生物起源オパールの回収率への影響について詳細な検討を行った． その結果，1 g L^{-1} 以下の固液比では生物起源オパールを過大評価，4 g L^{-1} 以上の固液比では生物起源オパールを過小評価することを示している． また, Lyle and Lyle (2002)では，使用したアルカリ溶液が 2 M Na_2CO_3 と 2 M KOH であっても，固液比 1.1~2.4 g L^{-1} の範囲では，定量結果に有意の差がないことを示している． つまり，固液比が小さい場合には，粘土鉱物からの Si の溶出が促進され生物起源オパールを過大評価し，逆に大きい場合は，生物起源オパールを含めケイ酸塩鉱物からの溶解が抑制され過小評価につながるのであろう．

以上の結果から，固液比は，2.0 ± 0.5 g L^{-1} の範囲内で測定することを推奨する． 例えば，アルカリ溶液量 50.0 ml の場合は，堆積物の供試量は 75~125 mg，アルカリ溶液量 40 ml の場合は，供試量は 60~100 mg である． だたし，$CaCO_3$ の含有量が高い堆積物に関しては，注意を要する． ここで示した固液比は，「溶解時のアルカリ溶液量に対する Si を含む堆積物粒子の量の比」であるので，生物起源オパールの分析に供する試料量は，「有機物および $CaCO_3$ を含まない状態での量」を想定すべきある． ただし，有機物量による生物起源オパール抽出時の固液比の変化の影響は比較的少ない． したがって，$CaCO_3$ 量の多い試料やその変動が大きいと予想される試料に関しては，あらかじめ $CaCO_3$ の定量を行った上で，生物起源オパールの定量を行うことが望ましい．

上述した固液比の問題は，実際には使用するアルカリ溶液の種類と濃度，溶解時の温度と反応時間，さらには堆積物中の陸源砕屑物の鉱物組成とも関連してくる問題である． 分析を行うにあたっては，ワーキングスタンダードとして用いる堆積物や測定対象の堆積物試料を用いて，あらかじめ供試量を変化させた予備実験を行い，供試量とアルカリ溶液に溶出した Si 濃度との直線関係を調べた上で，実験を行うことが望ましい．

供試量は，乾燥堆積物を 0.1 mg まで測定可能な天秤で精秤する． 有機物量の多い試料の場合は，湿度の高い雰囲気下で測定を行うと，吸湿し秤量中でも質量が増加するので注意を要する．秤量に際しては，非帯電のポリスチレン製の秤量皿を用いると良い． 一辺が尖ったボート型秤量皿は，少量の純水で試料を遠沈管へ移し替える上でも便利である． また，アルカリ溶液は，少なくとも 0.1 ml の精度で試料に対して加える必要がある． 2 M Na_2CO_3 などのアルカリ溶液は粘性も高く，オートピペットなど測容器の再現性が低くなるので，添加するアルカリ溶液の量や比色定量に際しての希釈や標準溶液列の調整は，すべて容量でなく質量ベースで行うべきである．

4-2 前処理

Mortlock and Froelich (1989)では，生物起源オパールの表面を覆っている無機物（酸化物や硫化物）と有機物が，Si の溶解を妨げる懸念から，10 % H_2O_2 と 1 M HCl による有機物や自成鉱物の分解および溶解処理を行っている． 一方，DeMaster (1981)では，このような前処理は行っていない．

H_2O_2 と HCl による前処理は，検鏡による珪藻分析の分野で広く利用されてきた方法である． 珪藻殻内あるいは表面で形成した硫化物（秋葉ら，2000）や酸化物，また沿岸堆積物に含まれる糞粒を分解し生物起源オパールを露出させるためには，前処理は有効な手段といえるだろう． ただし，前処理の有無が，生物起源オパールの定量結果にどの程度の影響を与えるかについて，詳細に検討された例は比較的少ない (e.g., Michalopoulos and Aller, 2004)． 操作の煩雑性や Mortlock and Froelich (1989)と DeMaster (1981)の方法で分析結果の大きな差がないこと (Cloey, 1998)を理由に，前処理を不要と考えることは性急である．

前処理を行う場合には，処理過程での粒子のロスが決してあってはならない． 有機物や $CaCO_3$ 量の多い試料では，H_2O_2 や HCl 添加時に急速に反応が進行したり，試料中のマンガン酸化物あるいは何らかの物質が触媒し H_2O_2 の分解が一気に起こり，溶液が遠沈管から溢れ試料が失われる場合がある． このようなトラブルを回避するためには，少量の純水で試料を膨潤させた後，さらに遠沈管に純水を加え約 4 ml とした上で，反応の状態を確認しながら 30 % H_2O_2 を滴下し，最終的に 2 ml 添加すると良い． 遠沈管は，12 時間以上放置し有機物を分解した後，オイルバスで 60 分加熱し，H_2O_2 の分解を促進させる． この際，遠沈管を密閉すると，発生した気体で内圧が高まり，遠沈管が破裂する危険性がある． そこで，使用する遠沈管のキャップには，ピンホールを開けておくこと (Mortlock and Froelich, 1989)，さらに放置および加熱の際には，キャップを緩めに閉めておくことを推奨する． 放冷後，反応の状態を確認しながら 1 M HCl を滴下し，最終的に 5 ml 添加する． $CaCO_3$ の溶解を確認後，純水を加え全量 40 ml とした後，3000 rpm (約 1500 g) で 10 分間遠心分離し，上澄み溶液を除く． さらに，純水を 40 ml を加え，堆積物を再度懸濁させた後，3000 rpm (約 1500 g) で 10 分間遠心分離し，上澄み溶液を除く． この操作で，溶液はほぼ中性となる． また，前処理後に試料を加熱乾燥すると，試料が団粒化してしまいアルカリ溶液添加時に分散しづらくなることから，試料は真空凍結乾燥器で乾燥させることを推奨する．

4-3 溶解条件

生物起源オパールの溶解条件は，研究者によって大きく異なっている (Cloey, 1998)． 沈降粒子や培養したケイ藻からの Si の溶出は，アルカリの種類や濃度には依存せず，1% (0.1 M) Na_2CO_3 溶液であっても，20~30 分の処理時間で完了する (Müller and Schneider, 1993; Kamatani and Oku, 2000)． しかし，鮮新世など地質時代のケイ藻化石やケイ藻土では，溶出に必要な処理時間が増加し，Na_2CO_3 溶液では溶解が不十分となる場合がある (Müller and Schneider, 1993; Kamatani and Oku, 2000)． また，放散虫や海綿骨針では，ケイ藻殻に比べ処理時間が増加する傾向にあり，0.1 M NaOH 溶液では溶解が不十分である (Müller and Schneider, 1993)． 実際，Mortlock and Froelich (1989)は，2 M Na_2CO_3 溶液による 85 °C で 5 時間の処理では，放散虫の溶解が不十分な場合があることを指摘している． さらに，Lyle and Lyle (2002)は，中新世や始新世の放散虫に富んだ

堆積物では, 2 M Na_2CO_3 溶液による処理では，放散虫の溶解が不完全であるため, 2 M KOH 溶液による処理を推奨している． ただし，放散虫軟泥が堆積する太平洋赤道域など一部の海域を除けば，生物起源オパールに占める放散虫に由来するオパールの割合は~2 %程度である.

4-4 測定条件

アルカリ溶液に溶解した Si の定量に関しては，比色分析が一般的であるが，ICP-AES を用いて定量する場合もある． ここでは，比色分析による Si の定量時の注意点を記述する.

Si の比色定量法としては，モリブデン青法とモリブデン黄法がある． Table 1 に数種の生物起源オパール濃度の堆積物を 100 mg の使用した場合の 2 M Na_2CO_3 溶液中の Si 濃度の計算値を示す. また, Fig. 1 には，モリブデン青法およびモリブデン黄法で 1 cm セルを用いた場合の典型的な検量線を示す.

モリブデン青法は，波長 810 nm でのモル吸光係数が 1.9 x 10^4 L mol^{-1} cm^{-1} と感度が高く, 1 cm セルを用いた場合の定量範囲は，0~60 µmmol L^{-1} 程度と低濃度の Si の定量には適している． そのため，モリブデン青法で生物起源オパールを定量する場合，生物起源オパール濃度 5 %の試料では比色分析時にアルカリ溶液を 40 倍前後，濃度 50 %の試料では 400 倍前後の希釈が必要となる． 一方，モリブデン黄法では，波長 385 nm でのモル吸光係数が 2.8 x 10^3 L mol^{-1} cm^{-1}，波長 400 nm では 2.1 x 10^3 L mol^{-1} cm^{-1} であるため，モリブデン青法に比べダイナミックレンジが広く，高濃度の Si の定量に適している． 1 cm セルを用いた場合の定量範囲は，385 nm では 0~400 µmol L^{-1}, 400 nm では 0~600 µmol L^{-1} 程度である． したがって, 400 nm の測定波長を用いれば，生物起源オパール量が 0~75 %の堆積物試料から Si を溶解させたアルカリ溶液を一律 50 倍の希釈で Si の測定が可能であり，生物起源オパールの濃度変化が大きい堆積物の生物起源オパールの定量には有利である． ただし，退色がモリブデンブルー法に比べ速く，発色後 10~30 分の間で測定する必要がある.

Table 1: 試料100 mgを使用した場合の40 mlの2 M Na_2CO_3 溶液中のSi濃度の計算値．モル質量は67.3 g mol^{-1} を使用.

Biogenic opal (%)	Si conc. in 2 M Na_2CO_3 (μmol/L)
5	1857
10	3715
25	9287
50	18574
75	27860

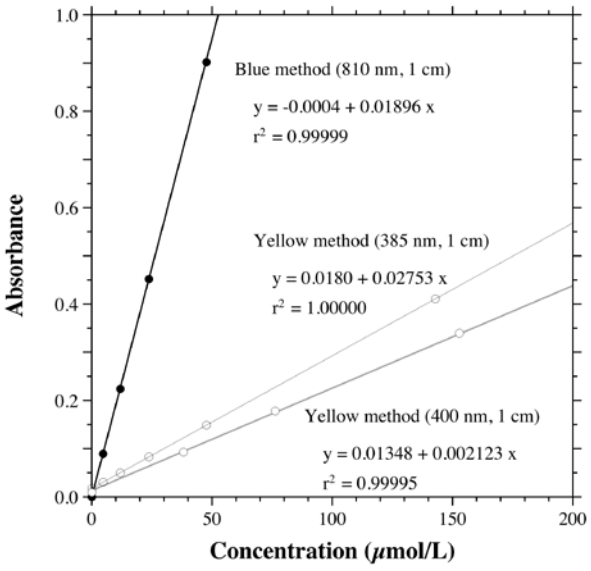


Fig1: モリブデン青法とモリブデン黄法での人工海水での検量線の例

4-5 生物起源オパール濃度の計算

生物起源オパールは，その結晶中に~15 %程度の水分子を含有している． このため，堆積物の成分組成を考える場合には，結晶水の有無は無視しえない問題となる． Mortlock and Froelich (1989)は，堆積物中の生物起源オパールの化学式を $SiO_2 \cdot 0.4H_2O$，モル質量を 67.3 とすることを提唱している． 以下に，アルカリ溶液を希釈定量した溶液中の Si 濃度から堆積物中の生物起源オパール量 (%BO)を求める式を示す.

$$\%\mathrm{BO} = \frac{C_{\mathrm{dilu}} \times 10^{-3} \cdot w_{\mathrm{dilu}} / w_{\mathrm{div}} \cdot w_{\mathrm{alk}} \cdot 67.3 \times 10^{-6}}{w_{\mathrm{sed}}} \times 100$$

ここで

C_{dilu} ：測定溶液中の Si 濃度 (μmmol kg^{-1})
w_{dilu} ：測定溶液の質量 (g)
w_{div} ：分取した Na_2CO_3 溶液の質量 (g)
w_{alk} ：生物起源オパールの溶解に用いた Na_2CO_3 溶液の質量 (g)
67.3: 生物起源オパールのモル質量 (g mol^{-1})
w_{sed}: 分析に供した堆積物の質量 (g)

5、炭酸カルシウム ($CaCO_3$) 量

堆積物中の $CaCO_3$ は，陸起源と生物起源とに分類される． 前者は，河川から供給される砕屑物および黄砂に代表される風送塵に由来する． 一方，後者は，円石藻や有孔虫などのプランクトンによって形成されたものである．北太平洋においては, $CaCO_3$ 飽和深度が浅いため，水深 3000 m よりも深い海底では, $CaCO_3$ は溶解しているが，陸棚域や陸棚斜面，または水深~2500 m の海山では定量可能な $CaCO_3$ が存在する． 円石藻や有孔虫は，ケイ藻や放散虫とともに，これら化石の群集解析をもとに，層序学や古海洋の環境解析の指標としても利用されてきた． さらに，海底堆積物の $CaCO_3$ 含有量の鉛直的な変化から，海洋における過去の一次生産量の変動を復元できる.

堆積物中の $CaCO_3$ は, CHN 分析計を用い全炭素量と有機炭素量の差として定量する方法と試料に酸を加え発生する CO_2 を電量滴定法で定量する方法とがある． 電量滴定法の前処理ラインは，その設計思想で異なるので，ここでは，電量滴定法による $CaCO_3$ の定量法の注意点を述べることにする． また，電量滴定装置の取り扱いおよび装置の校正方法の指針は, Dickson *et al.* (2007)を参照されたい.

5-1 供試量と試料重量の測定

堆積物中の $CaCO_3$ の含有量は，試料の採取した海域あるいは堆積年代によって大きく変動する. 電量滴定法では，装置に短時間に多量の CO_2 を導入すると電解セルの温度が極度に上昇する. このため，カソード溶液の pH 変化を感知する pH 指示薬の解離定数が変化し，滴定の終点の検出の感度が，装置の校正時また試料間で変化する． したがって， 測定間での電解セルの温度変化を可能な限り少なくする必要がある． そのためには，測定対象の試料の $CaCO_3$ 量に応じて，分析に供する試料量を変化させる必要がある． Dickson (2011)では，電解セルに導入滴定された CO_2

の総量が 2 mmol に達した場合，また測定を始めて 12 時間が経過した場合は，セル溶液を交換すべきであるとしている． 仮に, $CaCO_3$ 量 25 %の試料を供試量を 25 mg で測定する場合，一回のセル調整で測定できる試料数は 30 試料, $CaCO_3$ 量 75 %の試料を供試量を 25 mg で測定する場合は 10 試料である． したがって, $CaCO_3$ 量が 75 %の試料を測定する場合には，供試量 10 mg 程度まで減らす必要がある． この場合, 2 mmol の制約の中で 25 試料程度は測定可能である.

乾燥後，分析に供する堆積物試料は，必要量を 0.01 mg まで測定可能なセミミクロ天秤あるいは 0.001 mg まで測定可能なミクロ天秤で精秤する． 有機物量の多い試料の場合は，秤量中に吸湿し質量が増加する場合もあるので，秤量する際には，雰囲気の湿度および気温の管理に注意する必要がある． 天秤は，相対湿度 45~60 %，気温 20~25 °C の雰囲気下に設置すると良い． ただし，相対湿度が 45 %以下になると，物質は帯電しやすくなり，生ずる静電気で測定誤差が生じたり，天秤の表示が不安定になるので注意を要する． 近年は，静電気除去機能のついた天秤も市販されている． 試料の秤量には，ガラス製の直径 4~5 mm のミクロチューブの上部を切った容器を使用すると良い． 測定時には，この容器を試料と共にクーロメーターの反応管にピンセットを使って直接挿入する.

5-2 装置の較正

固体試料専用に設計されたの装置校正は, Na_2CO_3 を用いて行う． Na_2CO_3 は，容量分析用標準物質 (純度 99.95 %) あるいは AIST 計量標準総合センターが頒布する高純度無機標準物質 (CRM 3005-a, 純度 99.970 ± 0.016 %)を使用する． また，高純度の $CaCO_3$ が用いられる場合もある (Mörth and Backman, 2011). 装置は，標準物質を 10~30 mg の範囲で 4~5 点，さらに酸ブランクを含む 5~6 点の測定を行い較正する． 測定結果は，標準物質の質量から計算される装置へ導入した CO_2 の物質量と電量滴定値 (カウント数)を直線回帰して傾きを求め これを較正因子 (counts mol^{-1}) として濃度計算に用いる.

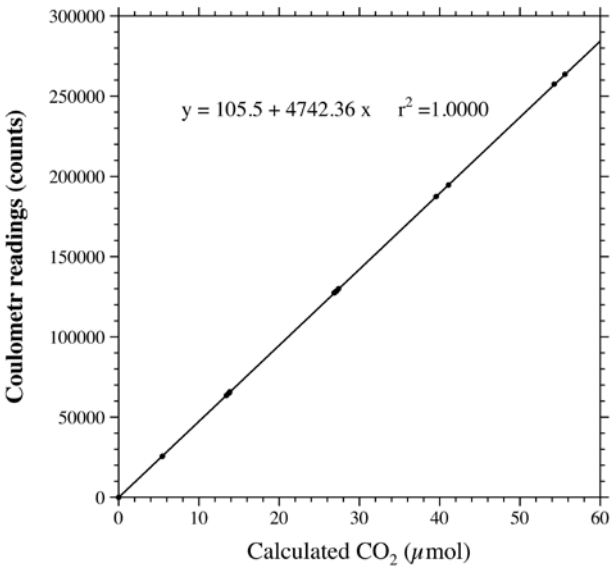


Fig. 2 装置に導入した CO_2 の物質量と電量滴定値のプロットと回帰分析の結果

固体と液体試料双方の測定に対応した前処理装置であれば，Na_2CO_3 溶液を用いる. 溶液の調整に関しては, (Dickson *et al.* , 2007) に従う． 装置は，標準溶液で 4~5 点，さらに酸ブランクを含む 5~6 点の測定を行い較正する． 測定結果は，上述したように導入した CO_2 の物質量と電量滴定値 (カウント数)を直線回帰して傾きを求め これを較正因子として以下の濃度計算に用いる (Fig. 2).

堆積物中の $CaCO_3$ 量は，上で得た較正因子を用いて次式によって算出する.

$$\%\mathrm{CC} = \frac{N_\mathrm{S} - b \cdot t - a}{c} \cdot \frac{100.08}{w_\mathrm{sed}} \times 100$$

ここで,

%CC	:	堆積物中の $CaCO_3$ 濃度 (%)
N_S	:	堆積物試料の電量滴定値 (counts)
a	:	酸のブランク (counts)
b	:	システムのバックグラウンドレベル (counts min^{-1})
c	:	装置の較正因子 (counts mol^{-1})
t	:	試料の測定時間 (min)
100.08	:	$CaCO_3$ のモル質量 (g mol^{-1})
w_sed	:	分析に供した堆積物の質量 (g)

5-3 陸起源炭酸塩の影響

海底堆積物中には，円石藻や有孔虫などの生物起源炭酸塩の他に，陸起源の $CaCO_3$（カルサイト）が含まれる． Oba and Pedersen (1999)は，日本海の海底堆積物の最終氷期最寒期の層位では，ダストに由来する $CaCO_3$ が，堆積物中の全 $CaCO_3$ の最大 40 %を占めていると報告している．また，黄砂のようなユーラシア大陸の砂漠地帯からのダストには，その供給源によってドロマイト($CaMg(CO_3)_2$)が含まれる場合がある (Li *et al.*, 2007).

ドロマイトは，カルサイトに比べ酸に対する溶解性が低い (e.g., Li *et al.*, 2007) ことから，一般的に電量滴定で使用される 8.5 % リン酸 (Dickson *et al.* , 2007)や 2 M HCl (Mörth and Backman, 2011)では完全に溶解するまでに長い時間を要する． したがって，電量滴定で測定した堆積物の $CaCO_3$ 含有量には，陸源のカルサイトに加え，一部ドロマイトの影響が含まれている． 現段階では，生物起源のカルサイトと陸起源のカルサイトやドロマイトを明確に分別定量する手段はないのが現状である.

6、有機物量

堆積物中の有機炭素量の見積もりとして，550 °C の焼却減量から推定する方法が古くから用いられてきた (Dean, 1974, Heiri *et al.*, 2001 など)． しかし，焼却減量には，堆積物中の粘土鉱物の脱水や加水分解による質量の減少分も含まれるため，．分析条件に加えて，堆積物の粘土含量の影響も受ける (Dean, 1974)． したがって，堆積物中の有機物量の定量に関しては，元素分析計を用いて，堆積物中の有機炭素量を定量し評価するのが一般的である． また，近年は，元素分析計オンライン型質量分析計 (EA/IRMS) が普及しており，有機炭素量に加えて，窒素量や炭素および窒素の安定同位体比を同一の試料から測定することも可能である.

元素分析計による有機炭素量の測定については，本ガイドライン第4巻第1章 (芳村, 2106), EA/IRMS を用いた安定同位体比も含めた有機炭素量の測定に関しては，本ガイドライン第 4 巻第 3 章 (梅澤, 2016) にも述べられているので参照されたい． ここでは, EA/IRMS を用いた堆積物中の有機炭素量および窒素量とその安定同位体比を測定する上で留意すべき点について記述する.

6-1 供試量および前処理

乾燥後の分析に供する堆積物試料は，必要量を錫あるいは銀製のサンプルカプセルに 0.001 mg まで測定可能なミクロ天秤で精秤する． 有機物量の多い試料の場合は，秤量中に吸湿し質量が増加する場合もあるので，秤量する際には，雰囲気の湿度および気温の管理に注意する必要がある．天秤は，相対湿度 45~60 %，気温 20~25 °C の雰囲気下に設置すると良い． ただし，相対湿度が 45 %以下になると，物質は帯電しやすくなり，生ずる静電気で測定誤差が生じたり，天秤の表示が不安定になるので注意を要する． 近年は，静電気除去機能のついた天秤も市販されている．

使用する錫あるいは銀製のサンプルカプセルには，製造工程で微量ながら炭素など不純物が付着混入しているので，特に安定同位体比の測定を行う際には，この炭素が測定結果に影響を及ぼす可能性がある． したがって，使用するサンプルカプセルは，あらかじめ洗浄したものを使用する．洗浄には，メタノール-ジクロロメタン 1:1 (v:v)混合溶液を用いる (小川ら, 2013)． 銀製のサンプルカプセルではメタノール-ジクロロメタン溶液の洗浄に加え 150 °C での加熱 (丸岡, 2008)，銀製のサンプルカプセルでは 550 °C で 3 時間の加熱(Brodie *et al.*, 2011) も有効である． このように洗浄したサンプルカプセル 5 個を試料と同時に測定し，これをカプセルブランクとしてブランク補正に用いる．

有機炭素量およびその安定同位体比を測定するためには，試料中の炭酸塩を完全に溶解除去しておくことが重要となる． 試料中の炭酸塩の溶解除去は，銀製サンプルカプセルを用いカプセル内で処理する方法とビーカーあるいは遠沈管などの容器内で処理する方法とがある（小川ら, 2013; Brodie *et al.*, 2011; Schubert and Nielsen, 2010）．

サンプルカプセル内で処理する場合は，銀製のサンプルカプセルを用いる． 必要量の堆積物試料をサンプルカップに秤量後，純水で試料を膨潤させ(試料が舞い上がらないように注意深く行う)，これを濃 HCl 40 ml 程度を入れたビーカーと共にデシケーター内に入れ 24 時間程度放置して，炭酸塩鉱物の除去を行う． この間，HCl 蒸気や発生した CO_2 で内部の圧力が上昇するため，当初は数分ごと，反応が落ち着いてきたら数時間に蓋をずらして，圧力を解放する必要がある． ただし，この操作のみでは，炭酸塩が完全には溶解しない場合がある (Schubert and Nielsen, 2010)． したがって，デシケーターから取り出したサンプルカプセルに 4 M HCl を滴下して反応の有無を確認する．反応が不十分であった場合は，反応が認められなくなるまで，4 M HCl を滴下する． この間，必要あれば 50 °C に設定したホットプレート上で加熱し，溶液を減量させるとともに，炭酸塩の溶解を促進させる． 以上の操作は，ドラフト内で行うとともに，サンプルカプセルはウェルプレートに並べ行うと良い． 炭酸塩の溶解を確認した後は，水分と塩酸臭がなくなるまでホットプレート上で加熱する．その後，50 °C の定温乾燥器で乾燥させる． 乾燥後の試料は，分析までデシケーター中に保管する． 以上の操作では，サンプルカプセル中に溶解した Ca が吸湿性の $CaCl_2$ として析出している．したがって，デシケーター内での保管が数日に及んだ場合は，錫カプセルに包む作業を行う直前に 50 °C の定温乾燥器で再度乾燥させる．

ビーカーあるいは遠沈管などの容器内で処理する場合には，操作途中での微粒子のロスに注意を払う必要がある． そのため，操作は遠沈管を使うことが推奨される (Brodie *et al.*, 2011)． 50 ml の遠沈管に一回の分析に必要な試料量の 2~3 倍量を秤り取る． 5 ml の純水を滴下し試料を膨潤させた後，反応の状態を確認しながら 4 M HCl 5 ml をゆっくりと滴下する． さらに, 20 ml の 4 M HCl を加え, 24 時間程度放置する． 純水 10 ml を加えたのち, 3000 rpm (約 1500 g) で 10 分間の遠心分離を行う． 駒込ピペットで上澄み溶液を除去した後，純水 40 ml を加え炭酸塩除去後の試料の

洗浄を行い, 3000 rpm (約 1500 g) で 10 分間の遠心分離を行う. この洗浄操作は, 2回行う. 最終的に, 駒込ピペットで上澄み溶液を 5 ml まで減らした後, 遠沈管に入った試料は, 冷凍庫で凍結させ, 真空凍結乾燥器で乾燥させる. 乾燥後の試料は, 分析までデシケーター内で保管する. 有機炭素量および全窒素量, それぞれの安定同位体比の分析は, 炭酸塩を除去した試料から必要量を錫カプセルに分取精秤して行う. この操作で測定された有機炭素量および全窒素量は, 海塩および炭酸塩を含まない試料の質量を分母とする濃度であるので, 含水率と $CaCO_3$ 量を用いてバルク堆積物あたりの濃度に換算する必要がある.

6-2 元素分析計オンライン型質量分析計 (EA/IRMS)による測定の注意点

EA/IRMS による測定システムでは, 元素分析計で試料を燃焼させ発生した気体は, 還元炉と脱水管を経て, ガスクロマトグラフで分離され, インターフェースでの希釈を経てキャピラリー管で質量分析計に導入されるため, 測定に関わる燃焼-還元-脱水-分離-導入の過程で同位体分別が生ずる. EA/IRMS による安定同位体比の測定値は, 標準物質に対する相対値であることから, 燃焼温度やガスクロマトグラフのカラムや He による希釈率などの測定条件や標準物質による測定値の補正方法が, 測定値の安定性や精確さに影響を与えるため, 得られた測定値を常に注意深く管理する必要がある (e.g., 鈴木ら, 2012; 小川ら, 2013).

6-2-1 試料の調整と導入

一般的な EA/IRMS で測定に必要となる元素量は, C で 30 µg, N で 80 µg 程度である. 質量分析計への導入量が少なくなると, 十分な出力が得られず, ブランクの影響も受けるため, 正しい同位体比が測定できない場合がある. また, 導入量が多くなると, 導入装置による分別の影響が大きくなる (小川ら, 2013). そこで, あらかじめ使用する装置の測定可能領域を参考に, C では *m/z* 44, N では *m/z* 28 の出力 (ピーク面積)に対する同位体比 (δ値; リファレンスガスに対する値で構わない) の散布図を作成することが必要である. 一般的に, 有機物中の N 含有量は, C のそれに比べ著しく低く, 堆積物中の C/N 比は, 時空間的にも変動する. EA/IRMS では, C の測定時は, 希釈装置でピークの出現前に分析ラインに He を導入し, CO_2 の希釈を行うことで, 出力と測定値の関係が変化する. したがって, 出力に対する測定値の散布図は, 希釈ありと希釈なしの場合について作成しておくと良い (小川ら, 2013). この散布図から, 安定した同位体比 (± 0.1~0.2 %)が得られる出力の下限と上限を設定し, この結果をもとに, 測定に用いる試料の採取量を決定する. N の測定に関しては, 空気中の N の影響で測定値がばらつく場合もあるので, 試料を錫製サンプルカプセルで包む際には空気の押し出しを確実にする必要がある. また, 試料を包むのに用いる錫製あるいは銀製のサンプルカプセル中に含まれる微量な炭素も, 測定時のブランクとして影響する.

6-2-2 キャリブレーションと補正

前処理や導入のすべてが適正に行われていれば, 出力 (ピーク面積)と導入量は, 一次正の相関関係が見られ, この関係式をもとに C および N の定量が可能となる. 燃焼炉への反応残渣の蓄積やこれに伴う燃焼気体の通過障害等が原因で, 燃焼が完全となったり, ピークの分離が不十分となった場合は, 測定値がばらつき, 回帰式の相関係数が低下する (梅澤, 2016: 第 4 巻第 3 章).

また，CO_2 の測定モードで測定される酸素同位体比をモニターすることで酸化状態，不完全燃焼の有無を確認できる (佐藤と鈴木, 2010).

EA/IRMSを用いて測定する場合, δ値の異なる3種類以上のワーキンススタンダードを十試料毎に測定する． 使用するワーキングスタンダードは，あらかじめ 3~4 種類の国際標準物質によって較正しておく (小川ら，2013)． 国際標準物質で較正されたワークングスタンダードのδ値 (δ_{ISM})とワークングスタンダードの測定で得られた暫定的なδ値(δ_{RF} : リファレンスガスに対するδ値)の間には，直線関係が成り立つ． この両者の一次回帰式 ($\delta_{RF} = a\ \delta_{ISM} + b$)から試料のδ値が得られる.

6-2-3 メモリー効果の確認

EA/IRMS では，オートサンプラーで連続的に試料を燃焼炉に導入し測定するため，測定する試料の性質や試料の持つ同位体比によっては，前の試料が次の試料の測定結果に影響を与える場合があり，これをメモリー効果という． メモリー効果は，装置や炉の調整によってもその程度が異なる場合がある． この影響を調べるためには，同位体比の離れたワーキングスタンダードを 5 点ずつ交互に測定する (佐藤と鈴木, 2010)． このとき，秤り取る試料量は可能な限り等しくすることが望ましい． 明らかにメモリー効果が認められる場合は，δ値が重い試料を測定した直後の軽い試料の測定結果 (δ値) は，本来示すべき値より重い方にずれて測定され, 2 点目以降次第に軽くなる傾向を示す． 一般に, CおよびNの安定同位体比の分析においては，その効果は小さいが, S同位体比分析では影響が出る場合が多い (丸岡，2008)． メモリー効果が顕著に現れる場合は，炉の調整を行うことによって改善を図ることに加え，測定メソッドの検討やサンプルを複数回測定するなどの対処をしなければならない (佐藤と鈴木, 2010).

参考文献

全浩，黄業茹，西川雅高，森田昌敏 (1994): 黄砂エアロゾル発生源土壌中の炭酸塩炭素．環境化学, **4**, 677-682.

日本工業規格 粉体試料サンプリング方法通則 JIS Z 8816, 2001.

今井登 (2010): 日本全土の元素分布の調査とその活用 － 陸と海を統合した地球化学図の作成 －, シンセシオロジー, 3(4), 281-291.

Nederbragt, A.J, J.W. Thurow, and P.R. Bown (2008) : Paleoproductivity, ventilation, and organic carbon burial in the Santa Barbara Basin (ODP site 893, off california) since the last glacial. *Paleoceanography*, **23**, PA1211, doi:10.1029/2007PA0011501.

Taylor, S.R. (1964) : Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1273-1285.

Noriki, S. and S. Tsunogai (1985): Particulate fluxes and major components of settling particles from sediment trap experiments in the Pacific Ocean. *Deep Sea Res. Part A*, **33**, 903-912.

Turekian, K.K. and K.H. Wedepohl (1961): Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **72**, 175-192.

Taylor, S.R. and S.M. McLennan (1985): The Continental Crust: Its Composition and Evolition. Blackwell Sci. Cambrige, Mass.

Ravichandran, M., M. Baskaran, P.H. Santschi, and T.S. Bianchi (1995): History of trace metal pollution in Sabine –Neches Estuary, Beaumont, Texas. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1495-1503.

Reitz, A., K. Pfeifer, G.J. de Lange, and J. Klump (2004) : Biogenic barium and the detrital Ba/Al ratio: a comparison of their direct and indirect determination. *Mar. Geol.*, **204**, 289-300.

Schenau, S.J., M.A. Prins, G.J. de Lange, and C. Monnin (2001) : Barium accumulation in the Arabian Sea: Controls on bar- ite preservation in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1545-1556.

Dymond, J., R. Collier, J. McManus, S. Honjo, and S. Manganini (1997) : Can the aliminum and titanium contents of ocean sediments be used to determine the paleoproductivity of the oceans? *Paleoceanography*, **12**, 586-593.

外西奈津美, 安田 敦, 中田節也 (2015): ガラスビード法による蛍光 X 線分析装置(XRF)を用いた珪酸塩岩石の主･微量成分分析. 地震研究所彙報, **90**, 1-14.

乗木新一郎, 中西圭太, 府川輝明, 植松光夫, 内田哲男, 角皆静男 (1980): テフロン密閉容器分解法を用いた各種海洋科学的試料中の化学成分の定量法. 北海道大學水産學部研究彙報, **31** (4), 354-361.

Yokoyama, T., A. Makishima, and E. Nakamura (1999) : Evolution of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluride during silicate rock dissolution by acid digestion. *Chem. Geol.*, **157**, 175-187.

Komuro, C., H. Narita, K. Imai, Y. Nojiri and R.W. Jordan (2005) : Microplankton assemblages at Station KNOT in the subarctic western Pacific,1999-2000. *Deep Sea Res. II*, **52**, 2206-2217.

Narita, H., M. Sato, S. Tsunogai, M. Murayama, M. Ikehara, T. Nakatsuka, M. Wakatsuchi, N. Harada and Y. Ujiie (2002): Biogenic opal indicating less productive northwestern North Pacific during the glacial ages. *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 10.1029/2001GL014320.

Conley, D.J. (1998): An interlaboratory comparison for the measurement of biogenic silica in sediments. *Mar. Chem.*, **63**, 39-48.

DeMaster, D.J. (1981): The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1715 – 1732.

Mortlock, R.A. and P.N. Froelich (1989): A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments. *Deep-Sea Res.*, **36**, 1415–1426.

Lyle, A.O. and M.W. Lyle (2002): 6. Determination of biogenic opal in pelagic marine sediments: a simple method revisited. In *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports. Volume 199* (Lyle, M., Wilson, P. A., Janecek, T. R., et al., eds), pp. 1-21. College Station, TX (Ocean Drilling Program).

Kamatani, A. and O. Oku (2000): Measuring biogenic silica in marine sediments. *Mar. Chem.*, **68**, 219-229.

Shimesh, A., R.A. Mortlock, R.J. Smith, and P.N. Froelich (1988): Determination of Ge/Si ratios in marine siliceous microfossils: separation, cleaning and dissolution of diatoms and radiolaria. *Mar. Chem.*, **25**, 305-323.

Nelson, D.M., P. Tréguer, M.A. Brzezinski, A. Leynaert, B. Quéguiner (1995): Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: revised global estimate, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Global Biogeochem.*, **9**, 359-372.

Loassachan, N. and K. Tada (2008): Effect of solid to solution ratio on biogenic silica determination in coastal sediments. *J. Oceanogr.*, **64**, 657-662.

Müller, P. J. and R. Schneider (1993): An automated leaching method for the determination of opal in sediments and particulate matter. *Deep-Sea Res.*, **40**, 425–444.

秋葉文雄・谷村好洋・大井剛志・石浜左栄子・松本良 (2014): 日本海最上部第四系コアの珪藻化石層序および珪藻起源の黒色粒子とその古環境学的意義. 石油技術協会誌, **79** (2), 130-139.

Michalopoulos, P. and R.C. Aller (2004): Early diagenesis of biogenic silica in the Amazon delta: Alteration, authigenic clay formation, and storage. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 1061-1085.

Dickson, A.G., C.L. Sabine, and J.R. Christian (2007): Guide to best practices for ocean CO_2 measurements. PICES Special Publication 3, https://www.nodc.noaa.gov/ocads/oceans/Handbook_2007.html

Mörth, C.-M. and J. Backman (2011): Practical steps for improved estimates of calcium carbonate concentrations in deep sea sediments using coulometry. *Limnol. Oceanogr. Methods*, **9**, 565-570.

Oba, T. and T.F. Pedersen (1999): Paleoclimaticsignificanceof eoliancarbonatessuppliedto the Japan Sea during the last glacial maximum. *Paleoceanography*, **14**, 34-41.

Li, G., J. Chen, J. Yang, J. Ji, and L. Liu (2007): Dolomite as a tracer for the source regions of Asian dust. *J. Geophys. Res.*, **112**, D17201, doi:10.1029/3007/JD008676.

Dean, W.E. (1974): Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. *J. Sed. Petrol.*, **44**, 242–248.

Heiri O., A.F. Lotter and G. Lemcke (2001): Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J. Paleolim.*, **25**, 101–110.

芳村　毅 (2016): 粒子態有機炭素(POC) 、粒子態窒素(PN) 、および粒子態リン(PP). 海洋観測ガイドライン　第四巻　採水分析 II (粒子態) 第 1 章, G401JP:001-006.

梅澤　有 (2016): 粒子態有機物の炭素・窒素安定同位体比. 海洋観測ガイドライン　第四巻　採水分析 II (粒子態) 第 3 章, G403JP:001-007.

小川奈々子, 王暁水, 篠原宏文, 大河内直彦 (2013): 安定同位体比精密測定のためのマニュアル-炭素・窒素同位体比測定分析-, 日本分析センター.

丸岡照之 (2008): 連続フロー型質量分析計による固体試料の炭素・硫黄同位体比分析: 高精度分析のための改善点. *地球化学*, **42**, 201-216.

Brodie, C. R., M.J. Leng, J.S.L. Casford, C.P. Kendrick, J.M. Lloyd, Z. Yongqiang, and M.I. Bird (2011): Evidence for bias in C and N concentrations and $\delta^{13}C$ composition of terrestrial and aquatic organic materials due to pre-analysis acid preparation methods. *Chem. Geol.*, **282**, 67-83.

Schubert, C.J. and B. Nielsen (2010): Effects of decarbonation treatments on $\delta^{13}C$ values in marine sediments. *Mari. Chem.*, **72**, 55-59.

鈴木彌生子, 力石嘉人, 山田桂大, 吉田尚弘 (2012): 元素分析計-同位体比質量分析計による有機物試料の炭素・窒素・酸素安定同位体比分析の試験所間比較. *分析化学*, **61**, 805-810.

佐藤里恵, 鈴木彌生子 (2010): 元素分析/同位体比質量分析計(EA/IRMS)を用いた炭素・窒素安定同位体比の測定方法とその応用. *Res. Org. Geochem.*, **26**, 21-29.

This page left intentionally bank.

間隙水

○成田　尚史（東海大学海洋学部）

堆積物が海底に沈積し固結する間で起こる物理的, 化学的, 生物学的諸変化を総称して続成作用という. 特に, 海底下数 m で起こる有機物の酸化分解とそれに伴う様々な化学成分の変化や鉱物形成に伴う変化のことを初期続成過程という. 続成作用を堆積物の化学組成の変化から直接読み取ることは, 堆積環境の変動による化学成分の濃度変化が続成作用に伴う濃度変化に比べ大きいため, 海底堆積物のごく表層を除いては極めて難しい. 従って, 初期続成過程を含む続成作用を明らかにするためには, 間隙水の化学成分の測定が極めて有効である (Masuzawa and Kitano, 1983; 蒲生とギースケス, 1992 など). 特に, 堆積物の酸化還元環境の変化に伴う堆積物-海水境界層の物質の移動速度を求めるためには, 間隙水の化学成分の測定は不可欠である（Berner, 1980; Watanabe and Tsunogai, 1984; Anderson et al, 1989 など）. また, 間隙水中の酸素水素の安定同位体比や塩化物イオン濃度の測定から, 移流・拡散の効果を補正することにより, 過去の海底直上の塩分変動を復元することが可能となる(加藤ら, 1996a; Adkins *et al.*, 2002; Schrag *et al.*, 2002). また, 間隙水の塩化物イオン濃度および酸素・水素の安定同位体比などを用い, 間隙水の移流の存在を明らかにすること（加藤ら, 1996a）, さらに移流速度の見積もり (Spivack *et al*., 2002; Toki *et al.*, 2014 など)も可能である.

1、堆積物の採取

間隙水の採取を目的とした採泥には, マルチプルコアラー, グラビティーコアラーおよびピストンコアラーなどの柱状採泥器が用いられる. これらの試料採取の詳細は, 本巻第 5 章を参考にされたい. 特に, 堆積物-海水境界層の物質の移動速度の見積もりを目的とした研究においては, 直上水の採取が可能なマルチプルコアラーによる採泥が推奨される. また, 沿海域や湖沼などで, 数 m 以上の長さの柱状試料を採取する場合には, ロータリー式機械ボーリングで水圧式シンウォールサンプラーなどを用い, 試料採取を行う場合もある.

2、間隙水の採取法

堆積物から間隙水を分離する方法としては, 遠心分離による方法, 加圧する方法が一般的である. 柱状堆積物は, 採取後直ちに薄層にスライスされ, この試料を遠沈管あるいはポリエチレンの注射筒につめて間隙水を分離する. ポリエチレンの注射筒を用いた例としては, Manheim (1968)や加藤ら (1996b)などがある. 多量の間隙水が必要な場合, また含水率が小さな堆積物から間隙水を搾水する場合は, ステンレス製の加圧容器を用い, 油圧ポンプで加圧分離する場合もある (Manheim and Sayles, 1974; 蒲生とギースケス, 1992). 一方, 専用の装置を用いて現場で直接堆積物から間隙水を吸引する方法もある (Sayles *et al.*, 1976; Masuzawa *et al.,* 1991; Beck *et al*., 2007).

このようにして, 堆積物から分離された間隙水は, 0.45 μm（あるいは 0.2 μm）のディスポーザブルメンブランフィルターでろ過し, 可能な限り迅速に分析に供する. 使用するフィルターについては, 目的成分に応じて汚染の影響を確認し, フィルターの材質を選定すべきである. たとえば, セルロース混合エステル製のフィルターは, NO_2 の汚染がある. 直ちに分

析ができず, 分析まで試料を保管しなければならない場合は, 目的成分に応じて, ポリエチレンやガラス製の容器にヘッドスペースを作らずに密封し冷蔵保存する. 重金属を測定する場合は, 硝酸を添加し pH 2 程度の酸性条件で, 微生物の活動で濃度変化する可能性がある成分を測定する場合には, 塩化第二水銀を添加し保存する. これらの場合は, 酸あるいは水銀溶液の添加による間隙水試料の希釈率を精確に求める必要がある. アルカリおよびアルカリ土類金属, 硫化物や硫酸イオン, ハロゲンなどの分析の場合は, 酸性にする必要はない. 試料を保管する場合は, 保存の間での水の蒸発を最小限に抑える必要がある.

3、間隙水採取における注意点

間隙水採取に関しては, 堆積物試料の採取および間隙水の分離時と分離に至る過程の雰囲気が, 分離された間隙水中の化学成分の濃度に大きな影響を与える場合がある (Masuzawa *et al.*, 1980; Toole *et al.*, 1984；Barnes and Cochran, 1988 など). 特に, 分離時の圧力, 温度, 酸素の影響をすべて取り除くためには, 現場の堆積物中で間隙水を分離する以外に方法はなく, 深海で使用可能な現場間隙採取装置(Sayles *et al.*, 1976, Masuzawa *et al.,* 1991)や浅い海域での現場間隙水採取手法 (Seeberg-Elverfeldt *et al.*, 2005; Beck *et al*., 2007)が開発提案されている. そして, 圧力変化を除外すれば, 間隙水分離時の雰囲気で重要となるのは, 温度条件と大気中の酸素による汚染である.

3-1 圧力効果

堆積物を採取した現場と間隙水分離時での圧力変化は, 間隙水中の化学成分濃度に少なからず影響する. この効果に関しては, 現場で間隙水を分離する以外に圧力条件を同じにする方法はない. 圧力変化の影響例としては、炭酸塩溶解による間隙水中のウラン濃度の上昇の報告がある (Toole *et al.*, 1984). また, メタンなど溶解度が小さな溶存気体は, 試料採取時から分離時までの圧力低下に伴い脱ガスすることが知られている (Jørgensen and Kasten, 2006).

3-2 温度効果

多くの場合, 堆積物の温度は, 堆積物採取から分離を開始するまでの一連の操作過程の中で一旦は上昇してしまう. したがって, 採取した堆積物試料は, スライスや容器への封入を行う以外は, 冷蔵で保管すべきである. 可能ならこれらの操作は, 低温実験室で行うことが望ましい. さらに, 間隙水分離時には, 温度制御付きの遠心分離器または低温恒温槽を用い, 現場の温度環境下で行う必要がある. このような間隙水分離時の温度管理は, 固相と液相の可逆的な溶解平衡が間隙水中の濃度を支配する K, Si, B などの化学成分, 特に Mg 濃度や全アルカリ度を測定する場合に重要である. これらの成分濃度を温度の影響なく測定するためには, 堆積物をシリンジなどの容器に封入後, 現場温度に達したのちさらに 3~4 時間は現場温度を保持した後に間隙水の分離を開始する必要がある(Masuzawa *et al.*, 1980).

3-3 大気による汚染の効果

堆積物中の間隙水中の溶存酸素量は, 赤粘土などの遠洋性堆積物を除けば, 堆積物中の有

機物の分解で消費されるため，無酸素か，底層水の溶存酸素量に比べ低い． 従って，堆積物採取後，間隙水を分離する過程で，堆積物が高濃度で酸素を含む大気と触れることを極力さける必要がある． このためには，直上水を除くことから始まって，堆積物を薄層にスライスし，堆積物を遠沈管あるいはシリンジなど容器に詰めるまでの過程は，窒素雰囲気下で，あるいは迅速に行うことが必要である． しかし，このような操作を行ってもなお目的成分の濃度に影響した成分として，還元的な沿岸堆積物の間隙水中のウランがある (Barnes and Cochran, 1988; Nagao *et al.*, 1992).

堆積物を大気との接触なしに間隙水を分離する方法としては，コアラーで採取したコアチューブの上下にピストンを装着加圧し，間隙水を分離する方法もある(Bender *et al.*, 1988; Jahnke, 1988) . Fig. 1 にJahnke (1988)による間隙水の圧搾分離方法の模試図を示す． Nagao *et al.* (1992)では，この方法で，大気による汚染の影響無しに間隙水のウランの測定に成功している． ただし，これらの方法は，低温実験室で間隙水の分離作業を行うことを除いては，温度管理が難しいことが難点である.

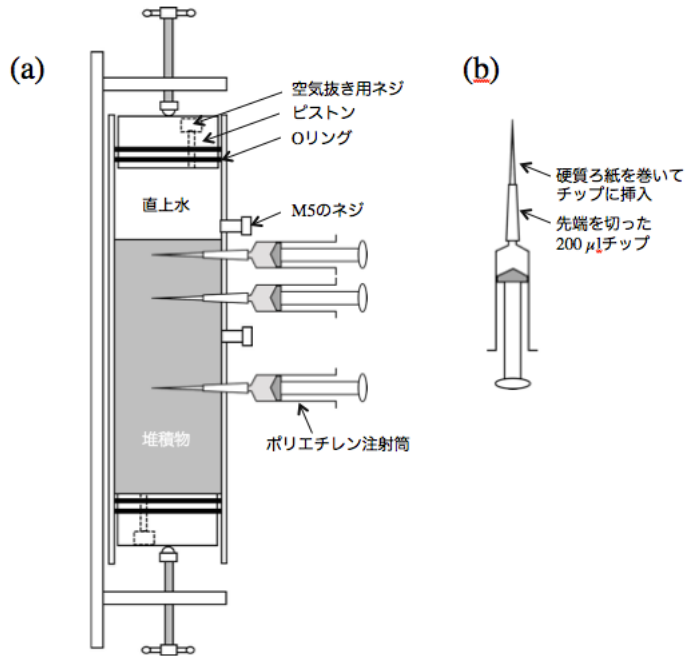


Fig. 1: Jahnke (1988)による間隙水の圧搾分離法(a)と試料採取に用いる注射筒(b)の模試図 :コアバレルにはあらかじめ 2~5 cm の間隔で 4.2 mm のドリルで下穴を空け, M5 のタップでネジを切っておく. 使用しない穴は, M5 のネジを埋めておく． ハンドルを回し下部のピストンを押し上げ，間隙水を圧搾する.

成田と加藤 (2007)を改図

近年, Rhizon sampler を用いた間隙水の採取方法が，海底堆積物でも応用されるようになってきた (Seeberg-Elverfeldt *et al.*, 2005; Dickens *et al.*, 2007). Rhizon sampler は, 1990 年代に人工植物根として土壌学の分野で土壌水の採取を目的に開発されたポリ・エーテル・サルフォン(PES)製の親水性多孔質ポリマーの細管で, (1) 親水性多孔質ポリマーの細管 (直径 2. 5 mm, 平均孔径 0.15 μm), (2) 細管を支持するワイヤー, (3) 細管から水を通過させるポリ塩化ビニル(PVC)/ポリエチレン (PE)のチューブと(4)ルアーコネクターの 4 つの部品から構成されている. Rhizon sampler を用いて間隙水を採取する際には，コアバレルに空けた細い穴から Rhizon sampler を堆積物に挿入し，ルアーコネクターにポリエチレンの注射器やペリスタリックポンプのチューブを接続し吸引採取するか，ルアーコネクターに注射針を接続し真空にした採取

管に吸引採取する．このため, Bender *et al.*, (1988)や Jahnke (1988)の方法同様に, 堆積物と大気を接触させることなく, また堆積物を破壊せずに間隙水を分離することが可能である．また，1 cm のサンプリング間隔で間隙水の採取が可能である(Seeberg-Elverfeldt *et al.*, 2005). しかし, 吸引によって間隙水の採取を行うことから, 間隙水中の溶存無機炭素量などの溶存気体成分, 全アルカリ度や pH の測定には不向きである (Schrum *et al.*, 2012)．また, 酸素・水素安定同位体比や塩化物イオンの測定結果が, 従来の圧搾法との間で系統的な差が生ずることも指摘されている (Miller *et al*., 2014)．Rhizon sampler による間隙水の採取では, その吸引に数 10 分〜1 時間程度の時間を要する場合もある．この間, 柱状試料ごと大型冷蔵庫や低温実験室に設置するなどして, 吸引中の温度管理を行う必要がある．ただし, 含水率が低い堆積物深部では, ほとんど間隙水を吸引できないので, 油圧式の圧搾法を併用する必要がある.柱状の状態で間隙水採取を行うので, 温度管理が難しいことが難点であろう.

4、まとめ

本章では, 間隙水採取に際しての注意点を中心に述べてきた．上述したように, 各々の方法それぞれに一長一短があり, 現時点ではすべての化学成分に対して共通に用いることのできる間隙水の採取法はないといっても過言ではない．間隙水の採取を行う時には, 目的成分に応じて採取方法を選択する, あるいは成分毎に方法を変えて採取すること(Schrum *et al.*, 2012)が必要であろう．本章で述べた圧力, 温度および大気汚染の効果のうち, 温度効果は, 固相と液相間での溶解平衡に関わる成分濃度ばかりでなく, 堆積物内での微生物活性や間隙水中の微量有機化合物や微量気体成分濃度に不可逆的な変化を与えると考えられる (Ijiki *et al.*, 2013)．したがって, 堆積物試料採取から間隙水分離に至る前処理過程は, 迅速に行い, 極力温度変化を最小限に止め, 現場温度に近い環境下で行うことが必要である．さらに, 間隙水の分離は, 現場温度に十分なじませてから行うことを推奨する(Masuzawa *et al.*, 1980). また, 目的成分によっては, 間隙水採取の最終段階で行うろ過に用いるフィルターからの溶出またはフィルターへの吸着もあり得るので, あらかじめ使用するフィルターからの溶出などの試験, 必要に応じて使用前に適切なフィルターの洗浄を行った上で使用すべきである.

参考文献

Masuzawa, T and Y. Kitano (1983) : Interstitial water chemistry in deep-sea sediments from the Japan Sea. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **39**, 171-184.

蒲生俊敬, ヨリス・ギースケス (1992): 国際深海掘削計画 (ODP)第 131 航海における堆積物間隙水の船上化学分析 *地球化学*, **26**, 1-15.

Berner, R.A (1980) : Early diagenesis: A theoretical approach. Princeton Univ. Press., Princeton, NY. 256 pp.

Watanabe, Y. and S. Tsunogai (1984) : Adsorption-desorption control of phoshate in anoxic sediment of a coastal sea, Funka bay, Japan. *Mar. Chem.*, **15**, 71-83.

Anderson, R.F., A.P. Lehuray, M.Q. Fleisher, and J.W. Murray (1989) : Uranium deposition in saanich inlet sediments, vancouver island. *Geochim. Cosmchimi. Acta*, **53**, 2205-2213.

加藤義久, 宮田達夫, 和田秀樹, 南　秀樹 (1996a) : 汽水湖堆積物における塩化物イオンの拡散：浜名湖掘削試料間隙水中の塩素量の鉛直分布. *海の研究*. **5**, 97-106.

Adkins, J.F., K. Mcintyre, and D.P. Schrag (2002): The salinity, temperature, and $\delta^{18}O$ of the glacial deep ocean. *Science*, **298**, 1769-1772.

Schrag, D.P., J.F. Adkins, K. McInerine, J.L. Alexander, D.A. Hodell, C.D. Charles, and J.F. McManus (2002) : The oxygen isotopic composition of seawater during the last glacial maximum. *Quat. Sci. Res.*, **21**, 331-342.

Toki, T., U. Tsunogai, T. Gamo, S. Kuramoto, and J. Ashi (2004): Detection of low-chloride fluids beneath a cold seep field on the Nankai accretionary wedge off Kumano, south of Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **228**, 37-47.

Manheim, F.T. (1968): Disposable syringe techniques for obtaining small quantities of pore water from unconsoidated sediments. *Journal of sedimentary Research*, 38 (2), 666-668.

加藤義久, 南　秀樹, 岡部史郎, 和田秀樹, 北里　洋 (1996b): 浜名湖底泥における親生物元素の再生. *海の研究*. **5**, 221-234.

Manheim, F.T. and F.L. Sayles (1974): Composition and origin of interstitial waters of marine sediments, based on deep sea drill cores. In: The Sea, Vol 5 (E.D. Golderg ed.), 527-568.

Sayles, F.L., P.C. Mangelsdorf, T.R.S. Wilson, and D.N. Hume (1976) : A sampler for the in situ collection of marine sedimentary pore waters. *Deep Sea Res.*, **23**, 259-264.

Masuzawa, T., Y. Kato, S. Nakashima and S. Nagao (1991) : An in-situ pore water squeezer for obtaining pore waters at multi-depths in marine sediments. In: Proc. 3rd Intl. Symp. on Advanced Nuclear Energy Research: Global Environment and Nuclear Energy, JAERI, Tokai, 258- 261.

Beck, M., O. Dellwig, K. Kolditz, H. Freund, G. Liebezeit, B. Schnetger, and H.-J. Brumsack (2007) : In situ pore water sampling in deep interidal flat sediments. *Limnol. Oceanogr.* Methods, 5, 136–144.

Toole, J., J. Thomson, T.R.S. Wilson and Baxter, M.S. (1984): A sampling artifact affecting the uranium content of deep-sea porewaters obtained from cores. *Nature,* **308**, 263-266.

Masuzawa, T., S. Kanamori and K. Kitano (1980) : The reversible effect of temperature on the chemical composition of interstitial water of marine sediment. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **36**, 68-72.

Seeberg-Elverfeldt, J., M. Schlüter, T. Feseker, and M. Kölling (2005), Rhizon sampling of porewaters near the sediment-water interface of aquatic systems. *Limnol. Oceanogr.* Methods, 3, 361–371.

Jørgensen, B.B. and S. Kasten (2006): Sulfur cycling and methane oxidation. In: Schulz, H.H., Zabel, M. (Eds.), Marine Geochemistry, second ed. Springer, Berlin, pp. 271–309.

Barnes, C.E. and J.K. Cochran (1988): The geochemistry of uranium in marine sediments. In: Guary, J.C., Guegueniat, P., Pentreath, R.J. (Eds.), Radionucleides: A Tool for Oceanography. Elsevier, London, 162–170.

Nagao, S., H. Narita, S. Tsunogai, K. Harada and T. Ishii (1992): The geochemistry of pore water uranium in coastal marine sediments from Funka Bay, Japan. *Geochem. J.*, **26**, 63–72.

成田尚史, 加藤義久 (2007) : “2.2.5 堆積物と間隙水”, 日本化学会編, 第 5 版実験科学講座, 20-2 環境化学, 丸善, p. 105-110.

Bender, M., W. Martin, J. Hess, F. Sayles, L. Ball and C. Lambert (1987): A whole-core squeezer dor interfacial pore-water sampling. *Limnol. Oceanogr.,* **32**, 1214-1225 .

Jahnke, R.A. (1988): A Simple, reliable, and inexpensive pore-water sampler. *Limnol. Oceanogr.,* **33**, 483-487.

Dickens, G. R., M. Kölling, D. C. Smith, and L. Schnieders (2007): Rhizon sampling of pore waters on scientific drilling expeditions: An example from the IODP Expedition 302, Arctic Coring Expedition (ACEX), *Sci. Drill.*, 4, 22–25.

Schrum, H.N., R.W. Murray, and B. Gribsholt (2012) : Comparison of Rhizon sampling and whole round squeezing for marine sediment porewater. *Sci. Drill.*, 13, 47–50.

Miller, M.D., J.F. Adkins, and D.A. Hodell (2014): Rhizon sampler alteration of deep ocean sediment interstitial water samples, as indicated by chloride concentration and oxygen and hydrogen isotopes. *Geochem. Geophys. Geosys.*, 10.1002/2104GC005308.

Ijiki, A, Y. Ohtomo, Y. Moroni, M. Ikehara, F. Inagaki (2013) : Increase in acetate concentrations during sediment sample onboard storage: a caution for pore-water geochemical analyses. *Geochem. J.*, **47**, 567-571.

プランクトンネット

○齊藤　宏明（東京大学大気海洋研究所）

1、プランクトンネット

遊泳能力がなく、もしくは乏しいため、水の動きに逆らって泳ぐことができず、水中を漂う生物の総称であるプランクトンは、一般的には小型の生物である。クラゲ類や尾虫類等ゼラチナスプランクトンは、筋肉が他の動物群に比べると少ないため 100 mm を超える場合もあるが、プランクトンの多くは体長 20 mm 以下の生物である。海洋生態系では、小型の生物ほど個体数密度が高いため、体長がおおよそ 0.2 mm 以下の細菌・古細菌、植物プランクトン、原生動物プランクトンは採水によって採集することが多い（Vol.4）。一方、それよりも大きな後生動物プランクトンは密度が低いため、種組成や生物量を把握するには、採水で得られるより多くの海水中の生物を採集する必要がある。そのために用いられるのが、曳網により海水を濾過して生物を濾しとるプランクトンネットである。図 1 に代表的な円錐型プランクトンネットである NORPA ネット（北太平洋標準ネット）および円筒円錐型の WP-2 ネット（UNESCO Working Party 2 ネット）を示した。

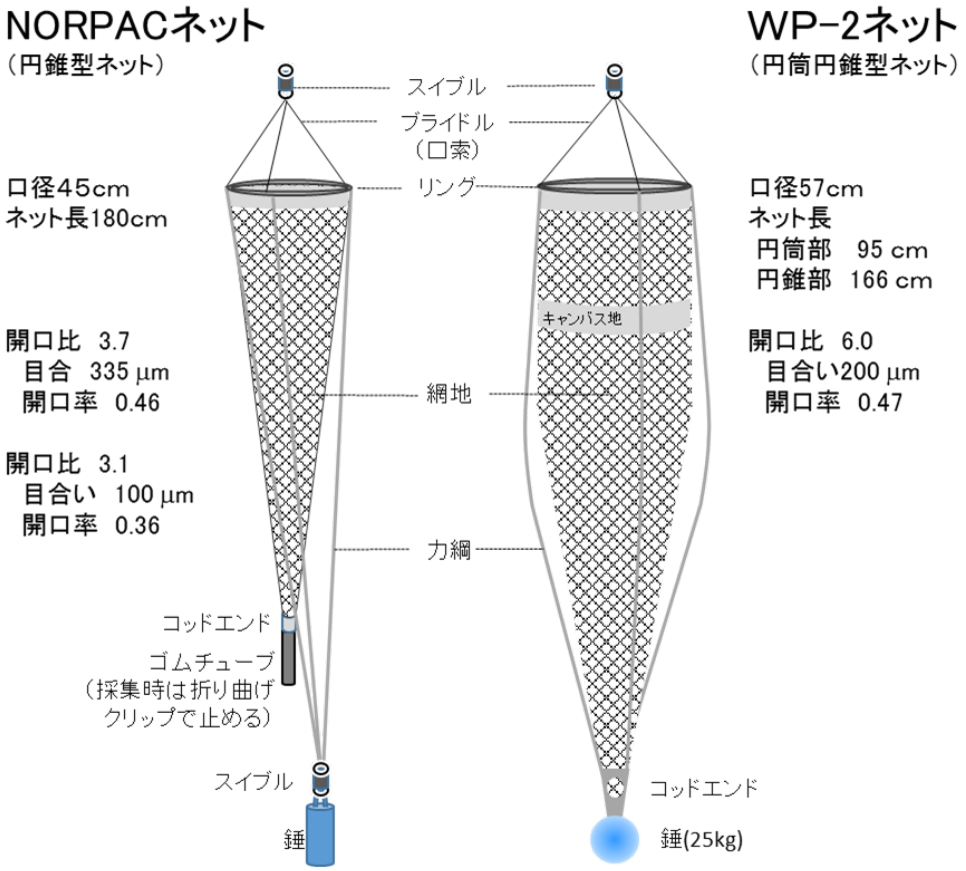


図 1　NORPAC(北太平洋標準)ネットおよび WP-2（UNESCO Working Party NO.2）ネット

あるプランクトンネットで採集される最少の生物は、用いる網地の目合いよりも大きな生物であり、一方、定量的に採集可能な最大の生物は、プランクトンネットの曳網速度、網口の大きさ、生物の遊泳能力、視覚や感覚毛等によるネットやブライドルの認識能力によって変化する。一般的なプランクトンより大型で遊泳力の強いマイクロネクトンの採集には、大型で高速曳網も可能なネット（IKMT、MOHT、RMT など、Sameoto et al., 2000; Oozeki et al., 2004）が用いられている。プランクトンネットは、大型の珪藻、有孔虫や放散虫等、分布密度の低いマイクロプランクトンの採集にも用いることがあるが、その手法は以下に述べる後生動物プランクトンの採集に準じる。以下、プランクトンネットが主要な採集対象とする後生動物プランクトンを、単に動物プランクトンと記す。

２、プランクトンネットの濾水効率と濾水量の把握

動物プランクトンの採集では、目的とする動物プランクトン種・群によって用いるプランクトンネットの種類、網地（メッシュサイズ）と曳網法を変える。開口部面積が広いほど多くの海水を濾過することができ、動物プランクトンの逃避行動による捕捉効率低下を軽減することができる。一方、海水と動物プランクトン等の粒子がスムーズにネット末端に流れ込むとともに、植物プランクトンやデトライタス等の目詰まりによる濾水効率の低下を避けるため、開口部面積に応じた大きな網地を取り付け、濾過面積を大きく取る必要がある。結果的にプランクトンネットはより大きく長くなり、操作性が低下する。目詰まりのおこっていない曳網開始時の濾過効率を初期濾水効率（Initial Filtration Efficiency: IFE）といい、一般的に用いられる円錐型ネットの場合 75-85％程度であるが、WP-2 ネット(図１)など円筒円錐型のネットは 100％に近い値を示す（Keen, 2013）。濾水効率は曳網と共に目詰まりによって徐々に低下する。濾水効率の低下は珪藻等群体を作る植物プランクトンや夜光虫等粘液を出す生物の多い海域で起こりやすい。これらは水柱に均一に分布しているのではなく、多くの場合海洋表層で多い。すなわち、目詰まりは単に濾水量を減少させるだけでなく、表層近くに分布する動物プランクトン採集効率を低下させて、水柱内の動物プランクトンを片寄りなく採集するという定量採集の目的が達成できなくなることを意味する。

開口部面積に対する網地の濾過面積をネット開口比（Open Area Ratio: R）という。

$$R = a\beta / A$$

ここで、a は網地面積、βは網地開孔率、A は網口面積であり、βは

$$\beta = m^2 / (d + m)^2$$

で表される。ここで m は網目の幅、d は網糸の直径である。濾水量が多くなり、網地が目詰まりを起こすと濾水効率が低下するため、プランクトンの多い海域ほど大きなネット開口比を持つネットを選択する必要がある。定量採集を行う上で最少のネット開口比は次の式で示される(Sameoto et al, 2000)

Green water	$Log_{10}(R) = 0.38 \times Log_{10}(V / A) - 0.17$
Blue water	$Log_{10}(R) = 0.37 \times Log_{10}(V / A) - 0.49$

ここで V は濾過する海水の体積（m^3）である。口径 45 ㎝、長さ 1.8m の円錐型ネットである NORPAC ネットに、目合い 335 μm、開口率 0.46 の網地（Nytal 52GG） を取り付けて

（開口比 3.7）150 m 鉛直曳網した場合、亜熱帯域など植物プランクトンの少ない海域（blue water）では目詰まりはおきづらいが（最少開口比: 2.1）、中栄養の海域（green water）では（最少開口比: 4.5）、濾過効率が低下すると推定される。Tranter and Smith（1968）は、300　μm より大きな目合いの網地を用いる場合に、海域や環境条件に影響を受けずに安定した定量採集を行うためには、開口比 5 以上のプランクトンネットが必要とした。より小さい目合いの網地を用いる場合はネット開口比 9 以上のプランクトンネットを用いることが望ましい。日本では、小さな船舶での採集を容易にすることに加え、安価にするため円錐型の比較的全長の短いネットが使われることが多かった。しかし、これらは、開口比が小さく（図１）目詰まりを起こしやすいことに注意が必要である。

プランクトンネットによる濾水量を把握するためには、開口部に濾水計を取り付ける。その際、濾水計が曳網方向に正対するよう、また観測中に濾水計の位置が変化しないように注意する。開口部中央の前方に口索が位置するネットの場合、ブライドルやシャックル等の影響が及ばないよう濾水系を網口中心から外して（例えば直径の 1/4 の位置）取り付ける。濾水計のキャリブレーションは、海況が穏やかな時に、網地を外したネット枠またはキャリブレーション専用の枠に取り付け 7 回以上測定することにより、100%濾水効率での曳網距離あたりの回転数を把握する。濾水計は、観測中に船体にあたったり落下させると、曳網距離当たりの回転数が変わる可能性があることに注意が必要である。また、塩や錆による回転数の変化が起こらないよう、使用毎に清水で洗って次の観測に備える。

３、プランクトンネットによる採集方法とサンプル処理

動物プランクトンを採集するために、様々な種類のプランクトンネットが用いられてきた。これらは Wiebe and Benfield (2003)に詳しいので参照されたい。また、国内でよく使われるプランクトンネットの曳網法は、蓮本(2006)により詳細にまとめられている。

プランクトンネットによる採集方法によって大きく以下のように分けることができる。1）鉛直曳網、2）傾斜曳網、3）開閉式多層採集ネットを用いた層別採集、4）ニューストン採集。ここでは、まず鉛直曳網についてその曳網方法と試料処理法方を述べる。次いで他の曳網方法・器具の説明を行う。試料処理方法や観測における注意点は鉛直曳網に準じる。

3.1　鉛直曳網

船を停船または風に向けて微速前進させて、プランクトンネットを目的の水深まで降下させた後に、ウインチで水面まで曳網することによって採集する。比較的短い観測時間で単位面積あたりの動物プランクトン量の把握が可能であるため、モニタリング手法としてもよく用いられている。しかしながら、濾水量が少ないため、分布密度の低い種に関しては正確な生物量推定が困難となる場合がある。

NORPAC ネットの場合、10-30kg 程の錘を取り付ける。ブライドルおよび錘にはスイブルを付け、撚りが入らないようにする(図１)。ウインチで海面まで降下させて、ウインチ線長計のゼロ合わせをしてから、目的深度まで降下させる。海面付近では、波やうねりのためにワイヤーに弛みがでてキンクしやすいため、弛みのでないよう、海況にあわせて降下速度を調節する。海況がよい場合であれば 1m s^{-1} で降下させることが可能である。

目的水深近くにまで降下した時点で、傾角度盤でワイヤーの傾きを測定し、傾きから目標

深度に到達するための不足分を追加して（付表１）停止し、巻き上げる。巻き上げ速度は 0.5-1.0 m s^{-1} とする場合が多いが、巻き上げ速度が速いほど、サンプルに傷みが生じやすい。また、網目より大きなプランクトンが強い流速によって網目から押し出されてしまう網目逸出が起こりやすくなる。さらに、特に円錐型のプランクトンネットでは濾水効率が低下しやすいことに注意が必要である。

プランクトンネットが海面近くまで巻き上げられると、波浪の影響でワイヤーに弛みが生じやすいため、海況にあわせて巻き上げ速度を調整する。悪天候下では、ネットが海面付近で大きな波をうけたり風にあおられて破損する場合があるため注意する。

プランクトンネットを用いた採集では、網地に挟まり、付属肢や口器が引っかかり、または粘液物質によってネットからコッドエンドへ落ちづらい動物プランクトンもいるため、網地の外側から海水で十分に洗い流してコッドエンドに集める。また、コッドエンドと網地の境界付近にはプランクトンやデトライタスが付着しやすいため、次の採集試料への混入を防ぐために丁寧に洗い流すことが必要である。揚収したらサンプルをサンプル瓶等に移す（４参照）。最後に濾水計を読み取り、回転数および濾水系 ID を記録する。

一方、飼育実験用に生きた動物プランクトンを採集する場合や、破損の少ない標本を得たい場合などは、採集中に与える動物プランクトンへのダメージが小さくなるよう、曳網速度を低く抑え、コッドエンドの容積を大きくすることが有効である。数～数十リットルのプラスチック容器やビニール袋をコッドエンドとして用いる(図２)。その場合、コッドエンドまでスムーズに動物プランクトンが移動できるよう、ネット末端の直径を大きくすることが有効である。また、曳網中にネットに引っかかって痛んだ動物プランクトンができるだけ入らないよう、採集後、ネット洗浄をせずにコッドエンドを外して標本を得る。

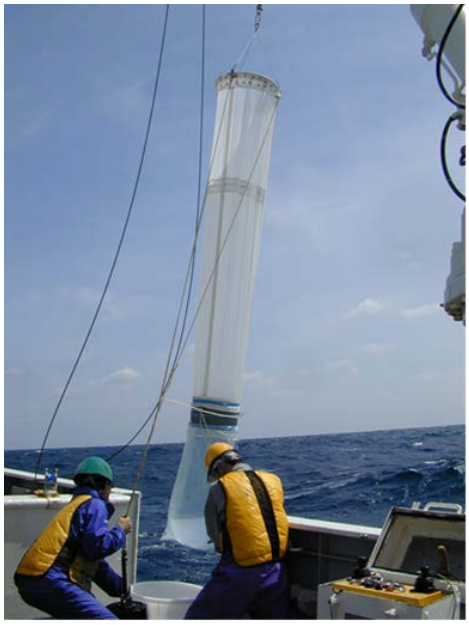


図２　飼育実験に用いる動物プランクトン採集のため、コッドエンドとして容量の大きなビニール袋を用いた例

図３　BONGO ネット（口径 70 cm）。曳網中、網口の前方にブライドルやワイヤーがないため、網口逃避がおこりづらい（岡崎雄二氏撮影）。

得られたサンプルは、目的に応じて、固定、濾過、凍結等によって処理し、保管する。種の同定に用いるサンプルは、ボラックス（四ほう酸ナトリウム十水和物、$Na_2B_4O_7・10H_2O$）で中性にしたホルマリンで、ホムアルデヒド濃度が 4%となるよう固定する場合が多い。ホルムアルデヒドは、濃度 37-40%の水溶液であるホルマリンとして市販されているため、海水とサンプル 9 に対し 1 の中性ホルマリンを加えることにより、4%のホルムアルデヒド濃度で固定できることになる。生物量が多い（固定液中で生物試料体積が 30%を超える）場合は、ホルマリンを倍量加えることを薦める。DNA シーケンス等分子生物学的解析にはエチルアルコールを用いる。RNA は特に分解が速いため液体窒素による凍結か専用試薬により固定を行うが、詳しくは最新の論文を参照してほしい。

乾燥重量測定および炭素・窒素量の分析のためには、使用前にマッフル炉で 450℃で 4 時間燃焼することにより有機物を燃焼させ、重量を測定したガラス繊維ろ紙（例えば Whatman, GF/A フィルター）上にろ過する。得られたサンプルは必要に応じて Folsom's splitter 等で分割して用いる。Folsom's splitter 等の分割器は、水平を保たないなど不適切な設置によって正確な分割ができなくなることに注意が必要である。また、分割器によっては、正確な分割ができなかったり、操作によって大きな変動を生じる製品があるため、前もって分割器の分割精度を測定しておく必要がある。乾燥重量測定のためには、塩分を取り除くために少量の蒸留水で洗浄する（Ohmori, 1978）。消化管内色素分析等のため、冷凍後に解凍して種査定を行う必要がある場合は、ろ紙よりもプランクトンネットの網地（Nytal 等）を用いて濃縮したほうが、動物プランクトンの破損が少ない。網地を 47 mm の円形フィルターと同じサイズに切り抜き、濾過器を用いてサンプルを濾過し、ペトリスライド等に入れて冷凍保存する。もしくは、網地で袋を作り、サンプルを濾過して密閉容器に入れて冷凍する。消化管内色素分析の場合は、色素の分解を防ぐため、密閉容器に入れて超低温冷凍庫で保管する。如何なる処理においても、採集から処理まではできる限り速やかに行うべきである。ホルマリン固定においても、室温での 30 分の放置は著しい劣化をもたらす。

プランクトンネット曳網における主要なトラブルは次のようなものがある：　1）ワイヤーのキンクによるワイヤー破断、ネット落下、2）波浪、強風によるネットの破損、3）コッドエンドが船体にあたり破損したり、ゴムチューブを止めるクリップが外れることによるサンプルの亡失、4）サンプルを移し替える際のサンプル瓶の転倒によるサンプルの亡失、5）採集情報の不備。特に 1）は大きな事故につながりかねないため細心の注意が必要である。2）は網地が目詰まりをおこし、海水が抜けきらない状態で空中にある場合に特に起こりやすい。また、4）を防ぐため、船上では急な動揺や海水の流入があり得ることを想定して作業する。5）は採集責任者が明確になっていない場合や、連続してサンプルが得られる場合になど起こりうるトラブルであり、サンプルを移し替える容器には、蓋と容器両方に採集情報を記入し、野帖にも情報を記録するようにする。またフォルマリンで固定する場合には、耐水紙に採集情報を記入し、サンプル瓶内に入れて保管する。

3-2　傾斜曳網

ボンゴネット（図 3）、WP-2 ネット、ORI ネット(図 4)等が用いられる。鉛直曳網よりも多くの海水を濾過することができるため、分布密度の少ない種も含めて、海域に生息する動物プランクトン群集組成や個体密度をより正確に把握することができる。また、小規模なパ

ッチの影響を軽減することができる。

ネットには 30－100kg の錘もしくはディプレッサーを取り付け、ワイヤー操出中の沈降を助けると共に曳網に伴う浮き上がりを防ぐ。プランクトンネット枠には小型の記録式水深計または音波通信式ネットモニターを取り付け、実際の曳網水深がわかるようにする。鉛直曳網同様、プランクトンネットと錘またはディプレッサーにスイブルを取り付けて、ワイヤーや錘を釣り下げる力綱に撚りが入らないようにする。また濾水計を取り付ける。船速を低速にまで落とし、錘とネットを海面まで吊り下げてからワイヤーを伸ばし、ワイヤー傾角が 45 度になるように船速を 1.0-3.0 ノット程度の間で調整する。ネットモニターもしくはワイヤー長と傾角から目的水深に達したことを確認したら、ウインチを停止し、到達時間を記録してから一定速度（0.2-1.0 m s^{-1}）で巻き上げる。巻き上げ時に、プランクトンネットは、船速とワイヤー巻き上げ速度を足し合わせた対水速度を持つことになる。船速 1 ノットがワイヤー巻き上げ速度 0.5 m^{-1} に相当するので、ネットの対水速度が降下時とあまり変わらないよう船速を落として曳網するのが一般的である。また、対水速度を濾水効率の低下が起こらない速度に保つ。得られたサンプルは鉛直曳網と同様に目的に応じて処理する。

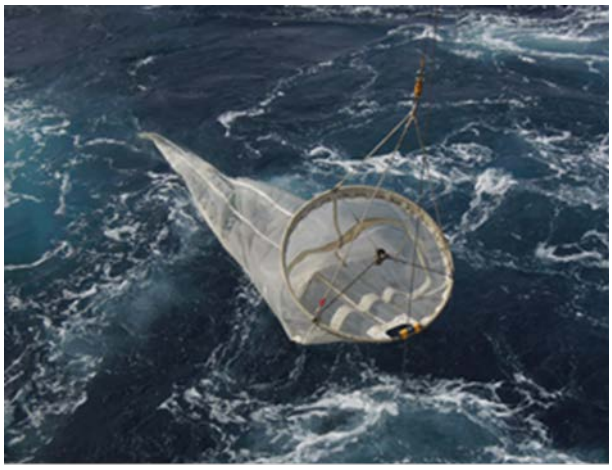


図４　ORI ネット（口径 1.6 m）。網口中央右に濾水計、リング手前にメモリー式深度計（黄色テープ）を取り付けている。

図５　ニューストンネット

3.3　層別採集

ある深度の動物プランクトンを採集するためには、アーマードケーブルでネットの水深を把握しながら、ネットを開閉させる装置を持つ MOCNESS、VMPS 等の開閉式ネットを用いる。かつてはメッセンジャーでネット閉じる MTD などが用いられてきたが、採集水深の精確な把握が困難で、目標水深に到達するまでの間に動物プランクトンが混入したり、閉鎖システムの作動が安定しないなどの問題が多い。特に動物プランクトン種や発育段階毎の分布層推定において、目標水深外からの動物プランクトンの混入は深刻な過誤要因となるため、混入のおこらないプランクトンネットの利用が重要である。

MOCNESS や VMPS には様々な大きさおよびネット数のモデルが存在するが、VMPS で

は主に鉛直曳網によって、MOCNESS は傾斜曳によって動物プランクトンを採集し、同時に、水温、塩分、植物プランクトン蛍光等環境パラメータの取得が可能である。一般的に、目的水深に到達するまでに開いているネットからは定量的な採集ができないため、２番目以降のネットで得られたサンプルを用いることが多い。

3.4　ニューストン採集

海面付近に分布する動物プランクトンや魚卵・仔稚魚、すなわちニューストンを採集するために用いられる。日本で広く使われる稚魚ネット（丸稚ネット）は、船体横で、網口の 1/3 程度が空中に出るようにワイヤー長を操作しながら曳網するため正確な濾水量の把握は困難であり、曳網時間あたり、もしくは曳網距離あたりの生物量・個体数の把握に用いる。仔稚魚を対象とする夜間曳網の際には、船体の光による逃避の影響を避けるために照明を消して行う。

ニューストンネットには様々なタイプがあるが、ORI-ニューストンネットは、片側にブライドルをつけ、船体横で曳網することにより、網口前方に口索やワイヤーがない状態で採集することができる（図 6-4）。また稚魚ネットより船体から離して曳網することが可能であるため、船首波の影響を少なくすることができる。また、鉛直的に何枚かの網地を鉛直的に取り付けることにより、ニューストンレイヤーの動物プランクトン鉛直微細分布を把握できるようにしたネットもある(Wiebe and Benfield, 2003)。

4、　コッドエンド

プランクトンネットの末端には、採集されたプランクトンを濃縮して回収するためのコッドエンドがついている。コッドエンドの形状と材質およびサンプル回収方法には以下のようなものがある：　1）コッドエンド下部にゴムチューブを取り付け、採集時はクリップで挟んで採集し、クリップを外してプランクトンと海水を排水する、２）ネット末端にねじ口を設けてコッドエンドを取り付け、採集後は外し、コッドエンド内部を洗い流す、３）キャンバス地または網地でできた袋をコッドエンドに取り付け、採集後は外して中を洗い流す。2）のコッドエンドはプラスチックや塩化ビニール製で、コッドエンド中央部に複数の網地を張り付けた窓を設け、船上に回収後、コッドエンド内部の液面を低下させることにより、取り外す際にサンプルがあふれ出すことを防ぐ。コッドエンドの網地の目合いは、ネットと同じか小さいものを用いる。また強い圧力がかかるって傷んだり、目詰まりを起こしやすい場所であるため、使用後はよく洗浄すると共に、剥がれたり穴があいていないか点検する。

5、使用中・使用後の手入れ

植物プランクトンによって目詰まりが出た場合は、海水でよく洗い、濾水効率の低下を防ぐ。保管する場合は網地に硬いものや尖ったものが当たらないように注意する。紫外線によるネットの劣化を防ぐため、直射日光をさけて保管する。採取が始まる前には、ネットに破れがないかを確認し、また、シャックルや濾水系を取り付ける金具またはロープに緩みがないかを確かめてから採集を行う。採集後には金属部分に清水をかけ、塩による腐食が起こらないようにする。特に高温多湿の環境では、腐食が進みやすいことに注意が必要である。シ

ャックルやナットは固く締めたつもりでも、振動などによって徐々に緩んでくることが多い。インシロックやビニールテープ等を用いれば、緩みの発生を抑えることができる。曳網によって強い圧力のかかる大型のネットの場合、フレームが曲がったり亀裂が入っていないかについても確認する。航海後は、部品を取り外し、清水に 1 日程度浸けて脱塩してから、乾燥させ保管する。

参考文献

蓮本浩志（監修）（2006）：海洋観測マニュアル．東京大学海洋研究所，東京，258 pp.

Keen ,E. (2013) A practical designer's guide to mesozooplankton nets. 1-52. http://acsweb.ucsd.edu/~ekeen/resources/Choosing-a-Net.pdf

Ohmori, M. (1978) Some factors affecting on dry weight, organic weight and concentrations of carbon and nitrogen in freshly prepared and in preserved zooplankton. International Review of Hydrobiology, 63, 261-269.

Oozeki, Y., Hu, F, Kubota, H., Sugisaki, H., Kimura, R. 2004. Newly designed quantitative frame trawl for sampling larval and juvenile pelagic fish. Fisheries Science 70, 223-232.

Sameoto, D., Wiebe, P, Runge, J., Poste, L., Dunn, J., Miller, C, Coombs, S. 2000. Collecting Zooplankton. In: Harris et al. Ed., ICES Zooplankton Methodology Manual, Elsevier Academic Press, London, pp55-81.

Tranter, D. J., Smith, P. E. (1968) Filtering performance. In: Tranter, D. J. (ed) Monographs on oceanographic methodology 2, Zooplankton sampling", UNESCO Press, Paris, 27-56 pp.

Wiebe, P.C, Benfield, M. H. (2003) From the Hensen net toward four-dimensional biological oceanography. Progress in Oceanography 56, 7-136.

付表１　傾角（Angle）によるワイヤー長の補正深度(m)。Depth は目標深度(m)を意味する。傾角から計算される補正深度をワイヤー長に加えて操出すことにより、プランクトンネットを目標深度に到達させる。

Depth \ Angle	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60
10	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	4	4	5	6	6	7	8	9	10
20	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	2	2	2	2	3	4	4	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	18	20
25	0	0	0	0	0	1	1	1	1	2	2	2	3	3	4	5	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	18	20	22	25
30	0	0	0	0	0	1	1	1	2	2	2	3	3	4	5	5	6	7	8	9	10	12	13	15	17	19	21	24	27	30
40	0	0	0	0	1	1	1	2	2	3	3	4	5	5	6	7	8	9	11	12	14	16	18	20	22	25	28	32	35	40
50	0	0	0	1	1	2	2	3	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13	15	17	20	22	25	28	31	35	39	44	50	
60	0	0	0	1	1	2	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12	14	15	18	20	23	26	29	33	37	42	47	53	60	
70	0	0	0	1	1	2	2	3	4	4	5	7	8	9	11	13	14	17	19	21	24	27	31	35	39	44	49	55	62	70
75	0	0	0	1	1	2	2	3	4	5	6	7	8	10	12	13	15	18	20	23	26	29	33	37	42	47	53	59	67	75
80	0	0	0	1	1	2	2	3	4	5	6	8	9	11	12	14	16	19	22	24	28	31	35	40	44	50	56	63	71	80
90	0	0	0	1	1	2	3	4	5	6	7	9	10	12	14	16	19	21	24	27	31	35	40	45	50	56	63	71	80	90
100	0	0	1	1	2	2	3	4	5	6	8	9	11	13	15	18	21	24	27	31	35	39	44	49	56	62	70	79	89	100
125	0	0	1	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	17	19	22	26	30	34	38	43	49	55	62	69	78	88	99	111	125
150	0	0	1	1	2	3	5	6	8	10	12	14	17	20	23	27	31	35	40	46	52	59	66	74	83	94	105	118	133	150
175	0	0	1	2	3	4	5	7	9	11	14	17	20	23	27	31	36	41	47	53	60	68	77	87	97	109	123	138	155	175
200	0	0	1	2	3	4	6	8	10	13	16	19	23	27	31	36	41	47	54	61	69	78	88	99	111	125	140	158	177	200
250	0	1	1	2	4	6	8	10	13	16	20	24	28	33	39	45	52	59	67	76	86	98	110	124	139	156	175	197	222	250
300	0	1	2	3	5	7	9	12	15	19	24	28	34	40	46	54	62	71	81	92	104	117	132	148	167	187	210	236	266	300
400	0	1	2	4	6	9	12	16	21	26	31	38	45	53	62	72	82	94	108	122	138	156	176	198	222	250	281	315	355	400
500	0	1	3	5	8	11	15	20	26	32	39	47	56	66	77	90	103	118	135	153	173	195	220	247	278	312	351	394	444	500
600	0	1	3	6	9	13	18	24	31	39	47	57	68	80	93	108	124	142	161	183	207	234	264	297	333	375	421	473	532	600
700	0	2	4	7	11	16	21	28	36	45	55	66	79	93	108	125	144	165	188	214	242	273	308	346	389	437	491	552	621	700
800	0	2	4	8	12	18	24	32	41	51	63	76	90	106	124	143	165	189	215	244	277	312	352	396	445	499	561	631	710	800
900	1	2	5	9	14	20	28	36	46	58	71	85	101	119	139	161	186	212	242	275	311	351	396	445	500	562	631	709	798	900
1000	1	2	6	10	15	22	31	40	51	64	79	95	113	133	155	179	206	236	269	305	346	390	440	494	556	624	701	788	887	1000
1200	1	3	7	12	19	27	37	48	62	77	94	114	135	159	186	215	247	283	323	366	415	468	527	593	667	749	842	946	1064	1200
1500	1	4	8	15	23	34	46	60	77	96	118	142	169	199	232	269	309	354	404	458	518	585	659	742	834	936	1052	1182	1331	1500
2000	1	5	11	20	31	45	61	81	103	128	157	189	225	265	309	358	412	472	538	611	691	780	879	989	1111	1249	1403	1577	1774	2000
2500	2	6	14	25	39	56	77	101	129	160	196	237	282	331	387	448	516	590	673	764	864	975	1099	1236	1389	1561	1753	1971	2218	2500
3000	2	7	17	29	46	67	92	121	154	193	236	284	338	398	464	538	619	708	807	916	1037	1170	1319	1483	1667	1873	2104	2365	2661	3000

This page left intentionally bank.

底生生物（ベントス）

○小島茂明（東京大学大学院新領域創成科学研究科／大気海洋研究所）

1、海産底生生物（ベントス）のサイズ区分

海底上または海底堆積物中に棲息する生物を海産底生生物（ベントス）という。多くの時間を海底に着座して過ごす魚類（異体類、ゲンゲ類など）に加えて海底付近を遊泳し、摂餌する魚種（ソコダラ類など）も底生生物に含める事が多い。底生生物は、採集・観察方法の違いから便宜的にいくつかのサイズ区分に分けられている。肉眼でみえる大きさで、トロールやドレッジなどの底引き網で採集される底生生物をメガベントスと呼ぶ。これより小さい底生生物は通常、採泥器で海底堆積物ごと採集される。そのうち目合い 1 mm または 0.5 mm（研究者によって、どちらを採用するかが異なる）の篩に残る生物をマクロベントス、目合い 1 mm または 0.5 mm の篩を通過し、目合い 38 μ の篩に残る生物をメイオベントス、更に小さいものをマイクロベントスと呼ぶ。

2、メガベントスの採集・観察法

メガベントスは古くからドレッジやトロールなどの底引き網で採集されてきた。現在使用されている生物用ドレッジは世界初の体系的な深海生物研究として有名なエドワード・フォーブスのエーゲ海調査航海で使用されたものと基本的に同じ構造をしており、比較的浅い海域の砂泥底で使用される。生物採集に用いられるドレッジは岩石採集用のものとは異なり、軽量なナイロン製の網に生物を採集する。水深やウインチの性能に合わせて様々な大きさのものが使われるが、我々は学術研究船「淡青丸」や「新青丸」の航海で主に間口 1 m の生物用ドレッジ（図 1）を使用してきた。これには幅 1 m、高さ 40 cm、長さ 20 cm のスチール製の枠の後ろに、目合い 5 mm の内網と目合い 2 cm の外網の二重構造になった網が取り付けられている。ドレッジとウインチのワイヤー（以下ワイヤー）をつなぐブライドルを鉛の鎖にすると直前の泥を生物と共に巻き上げるので、生物の採集効率が向上する。水深が深い場合にはワイヤーの弛みを防ぐため、網の後端（コットエンド）に重りを付ける。またブライドルとワイヤーの間に太さ 6 mm のヒューズワイヤーを置き、過大な張力が掛った場合にヒューズワイヤーが切断されて、ワイヤーと枠を結ぶ“命ワイヤー”によりドレッジを横方向に曳きながら離底させることで、それ以上砂泥が網に入らない様にしてワイヤーの破損やドレッジの落失を防ぐ。命ワイヤーは作業の邪魔にならない様に束ねて、枠の横外側にビニールテープ等で留めておく。本体が海底に接した状態で曳網する性質上、岩との衝突などによる枠の変形や網の破損は日常茶飯事であり、ドレッジは消耗品と考えた方が精神衛生上よいかもしれない。使用時は、枠口が上を向く様に着水させ、対水 1.5 knot で航走しながら線速 0.5 m/s でワイヤーを繰り出す。繰り出し速度が速すぎるとワイヤーが弛み、損傷する原因となるので注意が必要である。張力の変化（ドレッジでは確認できない事が多い）または水深とワイヤー傾角、繰り出したワイヤーの長さからドレッジの着底を確認後、船速を対地 1.0 knot にして、更に繰り出したワイヤー長の 30%程度余分にワイヤーを繰り出す。繰り出し停止後、船速対地 1.0 knot で 5 分間曳網する。その後、線速 0.2 m/s で巻き上げを開始し、徐々に 0.5 m/s

まで加速する。離底確認後は 1 m/s で巻き上げ、揚収する。曳網時は常時、張力を監視し、急に張力が上がった場合には曳網を中止して直ちに停船する。揚収後、網の横側のチャックをサンプルを開けてとりだすが、砂泥が網の中に詰り過ぎてチャックが開かない場合には、コッドエンドをウインチで釣り上げると比較的容易にサンプルを甲板に出す事ができる。目に着く大型生物をとり分けた後、砂泥を目合い 1〜4 mm 程度の篩で振って、生物をより分ける。開口部の面積が小さいため、ドレッジで採集されるのはメガベントスの中でも比較的小型で遊泳能力の低い埋在性の貝類や棘皮動物などが主になる。ドレッジによる生物採集は定量性が低い。また深海底の生物は通常パッチ状に分布し、わずかな曳網場所の違いで採集させる生物の量や種類が大きく異なる事がしばしば起こる。そのため、少数回のドレッジの結果に基づいて、生物の密度推定や異なる場所や季節間の比較をおこなう事は困難である。生物用ドレッジやトロールの使用が困難な岩場での底生生物採集には、円筒形ドレッジなどの岩石採集用ドレッジの使用が考えられるが、岩石に揉まれてサンプルが傷つく事が多いため、生物採集を目的とした使用例は少ない。

図 1 生物用ドレッジ

より大型の生物や遊泳能力の高い底魚等を採集するにはトロールを用いる。我々は学術研究船「淡青丸」や「新青丸」の航海では間口 2 m または 3 m のビームトロール（図 2）を、「白鳳丸」では間口 4 m のビームトロールを主に用いてきた。ビームトロールはビームと呼ばれるスチール製の 2 本の桁とヘッドと呼ばれる 2 枚の横枠から構成される枠の後に二重構造の網を取り付けたもので、網の開口部の幅がビームの長さに固定されている。トロール曳網時に、そりの様に海底を滑走して海底堆積物の表層部分と海底直上を遊泳する生物を採集する。生物用ドレッジの場合と同様にヒューズワイヤーと命ワイヤーを接続するが、命ワイヤーの端はコットエンドにとりつけ、ヒューズワイヤー切断時にはトロールが前後逆向きなり、砂泥を吐き出して軽くなった状態で回収される。また非常時の揚収を容易にするため、予め網の外側にコーターロープが張られている。水深 3000 m を越える様な大水深での使用では、トロールを水中で安定させ、確実に着底させるためにワイヤーとトロール本体の間に鉛のチェーンを挟むか、枠やコッドエンドに重りを付ける。ビームトロールには上下の区別のないシグスビー・アガシー型、区別のある東京大学海洋研究所型など多くのバリエーションがある。実際の使用方法は生物用ドレッジに準じるが、投入時の船速を対水 2 knot、ワイヤーの繰り出し速度を 1 m/s とし、ワイヤー繰り出し停止後の曳網時間を 30 分とする。また大

深度では着底後に余分に繰り出すワイヤーを繰り出したワイヤー長の 70%程度にする。曳網中に張力が急に下がったり、増加しない場合にはトロールが海底から浮かび上がっている可能性があるので、更にワイヤーを繰り出して様子を見る。魚類の採集に重きを置く時には曳網速度を早め（対地 1.5 knot 程度）に、無脊椎動物を採集したい時には遅め（対地 0.5 knot 程度）にするとよい。また網の開口部の下側にチェーン等を取り付け、曳網時に網口の下端が海底にめり込む様にすると、埋在性の生物の採集効率が向上する。採集面積は間口の長さ、曳網速度、着底から離底までの時間から計算する事ができるので、理屈の上からは生物の分布密度を算出する事が可能である。しかしながらトロールが常に海底に接しているとは限らないので、密度が過小評価される傾向がある。この問題を解決するため、船上でトロールの着底と離底をリアルタイムでモニターする装置が考案されている（蓮本 2006）。オッタートロールは水産系の研究機関や大学の実習船などでよく使われる魚類や大型甲殻類に適した採集機器で、オッターボードと呼ばれる 2 枚の鉄製の板を網の左右両端の前に置き、前方から水流を受けると網口が広がる仕組みになっている。サンプルを大量に採集できるが、定量性はビームトロールに比べて、更に低くなる。トロールには揚収時に網口を閉める機構がないので揚収時に中層生物の混獲が起きるので、採集後に分別する必要がある。

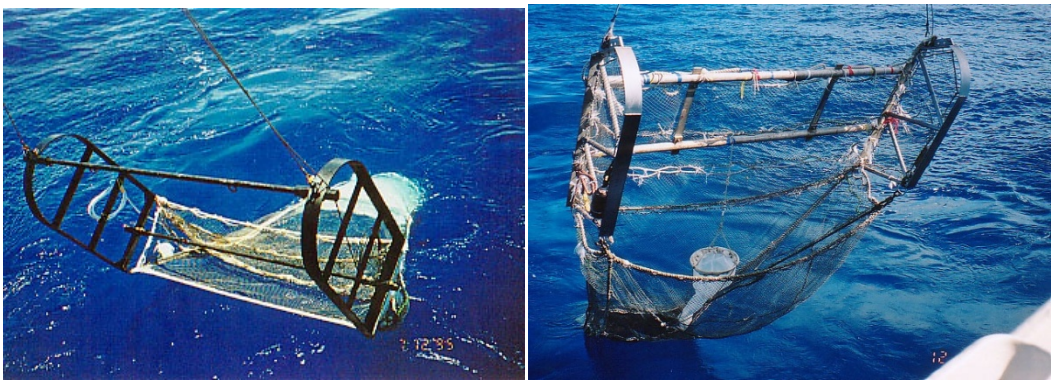


図 2 2mビームトロール（左）と 3mビームトロール（右）

深海カメラは深海底の写真を撮る測器である。トロールなどで直接採集する事が困難な岩底の生物のデータを得る事ができる一方で、対象となるのが表在性の大型種に限定される。耐圧容器にカメラとストロボを収め、予めプログラムした間隔で写真を撮影する。2 台のカメラを使用してステレオ写真を撮ると、生物のサイズを測定する事が可能になる。使用時は停船し、投入直前にピンガーのスイッチを入れ、線速 1 m/s で降ろしていく。海底が近付いたら徐々に線速を下げていく。海底から反射するピンガーの信号を受信して海底からの高度をモニターし、海底上 2 m 付近でワイヤー繰り出しを停止する。撮影中、海底からの距離を一定に保つ様に、随時ワイヤーの出し入れをおこなう。撮影時間が終了したら線速 1 m/s で巻き上げる。切り離し装置を使った係留系にタイムラプスカメラを取り付け、海底の時間変化を記録する研究や餌に大型生物が集まる様子を記録する研究もおこなわれている。

3、マクロベントスの採集法

メガベントスより小型のマクロベントスは、一般に採泥器を使って海底堆積物ごと定量的

に採集する。我々は学術研究船「淡青丸」の航海では表面積 1/10 m^2 海底堆積物を採集できるボックスコアラー（USNEL 型スペードコアラー）型採泥器（図 3）を、「白鳳丸」では表面積 1/4 m^2 の海底堆積物を採集できるボックスコアラー型採泥器を主に用いてきた。「新青丸」での使用実績はまだないが、どちらのタイプも使用可能である。ボックスコアラー型採泥器は直方体の形をした金属ボックスの中に海底堆積物を直上水と共に“海底から切り取って”船上に持ち帰る採集機器である。船上でボックスの下面が開いた状態にセッティングし、海底に対して静止した研究船から線速 1 m/s で海底におろす。採泥器が着底するとボックスが海底堆積物に差し込まれるのと同時に、スペードを本体の横に留めていたトリガーが外れ、ボックスが海底から引き抜かれる時にボックスの下側に蓋をする。また降下中開いていたボックスから海水が抜ける孔を閉じて、サンプルをボックス内に密閉する。帳力計で着底（張力の急な減少）を確認したら直ちに繰り出しを停止し、線速 0.5 m/s で巻き上げる。多くの場合、採泥器が離底する直前に一時的に大きな張力がかかる。正常に戻ったら巻き上げ速度を 1 m/s にする。船上への揚収後、専用の台車を使って本体からボックスとスペードを取り外し、ボックスの上部からサンプルをとりだす。泥を満載したボックスはかなりの重量となるので、揺れる船上での作業では、特に安全に注意する必要がある。必要に応じて、ボックス内の堆積物にサブコアを刺しサブサンプルを分取する。マクロベントスの研究では目合い 1 mm または 0.5 mm の篩で生物をよりわける。甲板で全てのマクロベントスを肉眼で拾い出すのは困難であるため、船上で中性ホルマリンを体積比 10%になる様に加えて固定した後、研究室で水洗し、実体顕微鏡下で生物の拾い出し（ソーティング）をおこない、70%エチルアルコールなどに保存する。稀にメガベントスサイズの生物がボックスに入る事があるが、その有無が密度推定に大きな影響を与えるのを避けるため、湿重量 1 g 以上の個体をデータから除く事が多い。後述する様に最近では、より定量性に優れるマルチプルコアラーが使用されることが多くなったが、一度に大きな海底面積をカバーする事ができるボックスコアラー型採泥器はマクロベントスの研究では、なお卓越した採集機器である。

図 3 1/10 m^2 ボックスコアラー

ボックスコアラー型採泥器の登場以前はスミスマッキンタイヤー（SM）型採泥器やオケアングラブ型採泥器などのグラブタイプの採泥器が生物採集に使われてきた。前者は現在でも小型船での生物採集などに用いられているが、採集される堆積物の深さがボックスコアラー型採泥器の様に一定でない（中央部分ほど深くなる）事に加えて、着底の際に海底堆積物

を吹き飛ばす事が生物密度を過小評価する原因となるため、異なるタイプの採泥器によるデータ間の比較には注意が必要である。グラブタイプの採泥器には全ての操作が人力でおこなえるエクマンバージ型採泥器などのより小型の採泥器もあり、岸壁や小型船から少量の海底堆積物を採集するのに使用される。

海底直上の近底層に特異的に分布する生物の採集にはエピベンティックスレッド（そりネット）が使用される。金属性のそり型の枠組みの中にプランクトンネットを設置する事で、海底直上の海水を濾過すると共に、ネットが海底に接して海底堆積物の流入により破損する事がない様に工夫されている。機械的な仕掛けで着底時のみにネットが開口し中層でのプランクトンの混獲を防ぐ機種やビデオカメラを搭載できる機種もある（Branke, 2005）。ビームトロールの網口の上部にプランクトンを取り付ける、通称万引きネット（図 2 右）も近底層性の生物採集に効果的である。

４、メイオ・マイクロベントスの採集法

ボックスコアラー型採泥器はスミスマッキンタイヤー型採泥器やオケアングラブ型採泥器などのグラブタイプの機器ほどではないが、着底の際に海底表面の微小な物質を微小な生物と共に吹き飛ばしてしまう。深海底の表面には季節によって、新鮮な有機物を含む不定形な物質が溜まり、フラッフィーレイヤーと呼ばれる非常に不安定な層を形成し、その中で細菌や単細胞生物が繁殖する事が知られている。そのため、メイオベントス以下のサイズの生物研究には、ボックスコアラー型採泥器による採集時の損失が無視できない。この問題を解決するために、採泥面積を小さくする代わりに、より定量性を高める様に開発されたのがマルチプルコアラー（図 4）で、メイオからマイクロベントス研究の標準的な採集機器として広く使用されている。海底堆積物を採取するアクリル製の円筒形コアから離れた位置に“脚”を着地させ、ゆっくりとコアを海底に挿入する事で海底面の撹乱を最小限に抑える。コアの挿入が完了するまで本体が離底する事がない様に、着底後ワイヤーを余分に繰り出すが、その際ワイヤーが弛んで損傷するのを防ぐためワイヤーと本体の間にコーターロープを挟む。ロープには、採泥器に絡まない様にシャックルを含めて、ビニールテープを巻いておく。海底堆積物が柔らかくコアからあふれる場合には、本体の重りを外して重量を調整する。実際の使用では、船上でコアの上下の蓋が開いた状態にセッティングして線速 1 m/s で海底へ降ろしていく。海底上 50 m でワイヤーの繰り出しを一旦停止し、ワイヤーの捻じれがとれるまで 3 分間待った後、0.3 m/s（うねりの大きい時は 0.5 m/s）でワイヤーを再び繰り出す。大深度では着底時の張力変化が分かりくいので、見逃しを避けるために採泥器の 50 m 上のワイヤーにピンガーを取り付け、海底からの距離をモニターしながらオペレーションする。帳力で着底を確認後、更に 2〜3 m ワイヤーを繰り出し停止する。30 秒〜1 分待って、ワイヤーを線速 0.3 m/s で巻き上げる。ボックスコアラー型採泥器の場合と同様に離底直前に一時的に大きな張力がかかる。完全に離底したら巻き上げ速度を 1 m/s にする。マルチプルコアラーが着底するとコアの蓋が取り付けられたアームが自由になり、各コアが海底から引き抜かれる時に上下に蓋をする。船上で本体からコアを外して、上下に栓をして、倒れない様に立てておく。海底堆積物が柔らかいとコアから流れ出すので、ヘラなど（お好み焼き用のものが便利）で素早くコアの下側を抑えるのが肝要である。使用後、マルチプルコアラー内部の塩抜きをおこなうと共にトリガーやアーム等の可動部分を洗浄する。トリガー部分に小石が噛むと作動

不良の原因になるので、小石を含む堆積物を採集した後は、船上でトリガーを解除し洗浄するとよい。メイオベントスの研究では一般に、コアの下から堆積物を上へ押し出して、海底表面に平行に分割していく。生物量の多い表面付近は細かい間隔（0.5〜1 cm）で、深くなるにしたがって粗くするとよい。コアから堆積物を押し出す道具（コア切り台）が研究者により工夫されている。メイオベントスの研究に使用する堆積物は、生物を染色するローズベンガル入りの中性ホルマリンで固定して、保存する。ミクロベントスの研究に使用する堆積物は、用途に合わせて適宜処理をする。メイオベントス用サンプルは研究室で目合い 1 mm または 0.5 mm の篩でマクロベントスを除いた後、目合い 38 μ の篩に残るサンプルを水洗し、実体顕微鏡下で生物を選別し、70%エチルアルコールなどに保存する。生物量が多い場合には、プランクトンディバイダーなどを使って均等に分割する。マルチプルコアラーは機種により一度に 3〜8 本のコアサンプルを得る事ができるが、同時に採集されるコアのデータは独立とは見なせないので、データの分散を求めるために、可能であれば複数回の採泥をおこなうのが望ましい。

図 4 マルチプルコアラー

参考文献

Brenke, N (2005): An epibenthic sledge for operations on marine soft bottom and bedrock. Mar. Technol. Soc. Jour., 39, 10-19.

蓮本浩志（監修）（2006）：海洋観測マニュアル．東京大学海洋研究所，東京，258 pp.

pCO_2

○笹野 大輔（気象研究所），中岡 慎一郎（国立環境研究所）

本章では、海水と気液平衡状態にある空気中における二酸化炭素分圧（pCO_2）の連続測定を取り扱う。試料には、船底部から連続的に揚水される表面海水を用いる。pCO_2 は、ヘンリーの法則により海水中の CO_2aq の濃度に比例する。洋上大気中の pCO_2 と比較することにより、海水が CO_2 について過飽和か不飽和かを調べることができる。

1、定義

二酸化炭素濃度（xCO_2）は、乾燥させた空気に対する二酸化炭素の存在比であり、単位は ppm で表す。大気と海洋の間での二酸化炭素の放出や吸収の速度を扱う場合には、飽和水蒸気圧を考慮して濃度を圧力に変換する。これを二酸化炭素分圧（pCO_2）と呼び、単位はμatm で表す。表面海水の pCO_2 が大気よりも低いと二酸化炭素が大気から海洋に吸収され、高いと海洋から大気に放出される。

2、測定原理

CO_2 ガスは特定波長の赤外線を吸収する性質を持つ。この吸収量は xCO_2 に依存するため、xCO_2 が既知の標準ガスと試料空気の赤外線の吸収量を比較することで、試料空気中の xCO_2 を測定することができる。

表面海水の xCO_2 は表面海水と十分曝露させて気液平衡状態にある空気を試料空気として測定する。平衡器内を流れる海水の体積は、試料空気の体積に比べて十分大きいため、海水の xCO_2 変化は問題とならない。

3、観測装置

観測装置は、分析計、平衡器、平衡器水温計、試料および標準ガスの配管、乾燥システム、制御装置で構成される。ここでは、一般に用いられている装置の一例について記述する。Figure1 に観測装置経路図の一例を示す。

3-1 分析計

xCO_2 の測定には、非分散赤外ガス分析計（Non-dispersive infrared gas analyzer: NDIR）が一般的に用いられている。この章では NDIR を用いたシステムを念頭に置いた説明を行う。近年では、レーザー光を用いたキャビティリングダウン分析計（Cavity ring-down spectroscopy: CRDS）も普及しつつある。船上観測においては、分析計が移動や衝撃に耐えられる必要がある。また、同じ条件で測定を行うため、セル内の温度や気圧をできる限り一定にする必要がある。

NDIR は基本的に、赤外線光源、試料セル、参照セル、検出器から構成される。赤外線光源から放出された赤外線は、試料セルと参照セルに入射する。試料セル内には大気試料、海水とで気液平衡となった空気試料、標準ガスを流す。参照セル内には二酸化炭素が含まれていない純窒素ガス、または既知濃度の二酸化炭素ガスを流す。赤外線はどちらのセルでも二酸化炭素濃度に応じて減衰し、試料ガスと参照ガスとの間の濃度差に対応した出力値を得る

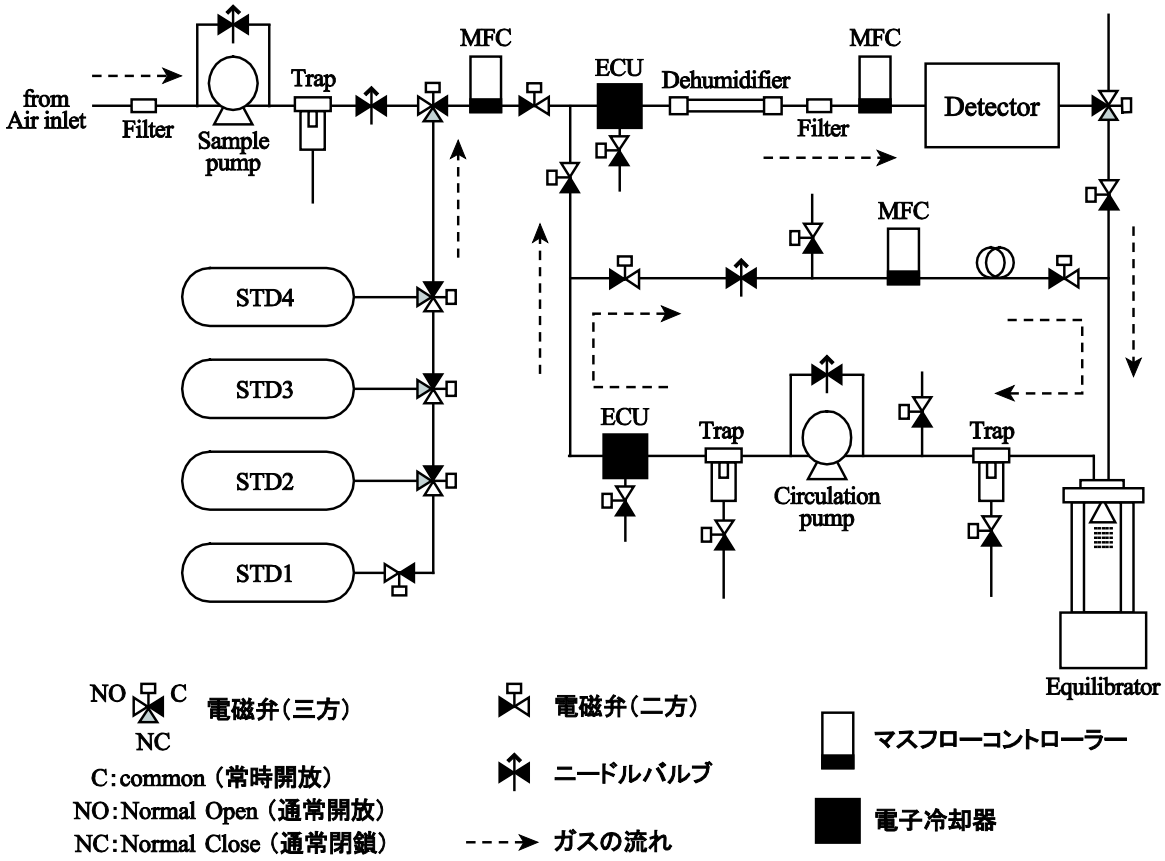


Figure1 Schematic showing the layout of the analytical system described here.

ことができる。

3-2 平衡器

表面海水を空気と効率よく接触させる装置として、平衡器を用いる。平衡器は船底から揚水した表面海水を連続的に流し、容器内の空気を海水に曝露させることで、この空気と表面海水との間で二酸化炭素を気液平衡にさせる装置である。平衡器にはシャワー型の他、膜式、バブリングとミキサーの機構を備えたタンデム式などいくつかの種類がある。ここでは、最も普及しているシャワー型平衡器について述べる。

シャワー型平衡器は、平衡器内で表面海水をシャワーとして連続的に流すことで気液平衡を達成する。平衡器内での海水の流量は 2～5 dm^3 min^{-1} 程度に調整する。分光計から排出された空気は平衡器内に戻して循環させる。平衡空気を循環させることで、実験室からの空気の出入りを極力抑え、海水との気液平衡に要する時間を短縮することができる。平衡空気中の xCO_2 は温度に対して敏感に変化するので、平衡器内の水温を常に記録することが重要である。また、平衡器内の気圧も記録することが推奨される。平衡器の周囲に、試料と同じ表面海水を流すウォータージャケットを取り付けることで平衡器内の温度が表面水温近くになるよう保つことができる。さらに循環空気が流れる配管をウォータージャケットに通すことで、平衡器内に入る循環空気の温度を表面水温に近づけている。シャワーノズルが海水中の粒子やプランクトンで目詰まりするのを防ぐため平衡器の前にフィルターを設置する必要があり、

定期的なメンテナンスが必要である。

3-3 平衡器水温計

平衡器の水温計には、白金抵抗温度計が一般的に用いられる。白金抵抗温度計の器差補正を行うため、ITS-90 温度計にトレーサブルな精度の良い温度計（たとえば較正済み棒温度計）と比較し、1 次式で近似した較正直線を得る必要がある。この作業は、各航海前あるいは航海中に行う必要がある。

航海前に器差補正を行う場合は、恒温槽を用いて行う。実験室にて、対象となる海域の水温範囲内で恒温槽水温を約 2.5℃刻みで変化させ、精度のよい温度計とともに白金抵抗温度計で測温を行うことで較正直線を得る。航海中に器差補正を行う場合には、表面海水を用いて行う。平衡器に導入する前の海水を定期的に採水し、較正済み棒温度計で測温する。同時刻の白金抵抗温度計による水温と比較することで較正直線を得る。

3-4 試料および標準ガスの配管

3-4-1 大気試料採取口

大気試料を分析計に導入するため、外気を取り入れて分析計まで配管を接続する。大気試料採取口の先端には筒状の構造物を取り付け、異物吸引を防ぐため網等を張る。また、水滴が配管内に入らないように先端を傾斜させる。配管内に空気が滞留しないよう、測定のシーケンスに関わらず 2～3 $dm^3\ min^{-1}$ の流速で大気を常に取り入れる。船の排気による汚染を防ぐために、大気試料採取口は船首に取り付けるのが良い。船の動きによっては排気による汚染を受けてしまうため、後から汚染を判断できるように相対風向・風速を記録しておく。

3-4-2 配管および継ぎ手

配管には、CO_2 を吸収・透過せず、湿った空気に触れても腐食しない材質を利用する。標準ガスは高圧容器に充填する際に除湿されているので、標準ガス周辺の配管にはステンレス管を使用する。その他の配管には、高密度のテフロン®PFA が適している。CO_2 が透過しにくく、半透明で配管内の異常を目視確認できるためである。

配管からのリークは観測の大敵なので、配管をやり直したときは、リークがないか、しっかり確認しなければならない。標準ガスが失われてしまうと観測ができなくなる。平衡器を含む循環系配管でリークすると、平衡器内の海水位が上昇し、最悪の場合、配管内や NDIR に海水が入ってしまう。金属製の配管や電磁弁に海水が入ると錆びてしまい、CO_2 と強い相互作用が起きて正確に測定できなくなるので、配管全体を新しく交換するか、電磁弁はきれいに分解掃除する。ダイアフラムポンプも、ダイアフラムや弁を掃除する。

3-5 乾燥システム

水蒸気は赤外線を吸収するため、分析計へ導入する前に試料空気から水蒸気を除去する必要がある。試料空気を乾燥させることにより、配管内での凝結を防止するほか、分析の誤差要因となる水蒸気による希釈効果や圧力広がり効果を考慮する必要がなくなる。試料空気の乾燥には、電子冷却器、パーマピュア社の Nefion®ガスドライヤーあるいは乾燥剤の過塩素酸マグネシウムなどを使用する。

3-6 制御装置

連続測定を行うため、自動で制御を行う制御・データ処理部および経路を変えるためのガス切替システムが必要である。制御・データ処理部は、自動測定制御装置、データ処理装置（各計器からの測定値の記録等のため）から構成される。ガス切替システムは、電磁弁、切替用バルブ、マスフローコントローラー・マスフローメーターから構成される。

4、試薬類

4-1 標準ガス

標準ガスは、実際に観測現場で試料を測定する際に値付けに使用するもので、使用前後に濃度を測定し、WMO の標準ガススケールにトレーサブルな値付けを行う。標準ガスは内部をきれいに研磨したアルミ製高圧容器に貯蔵するのが最も安定である。大気に組成が近いガスが必要なため、精製空気をベースとした CO_2 の混合高圧ガスを用いる必要がある。

NDIR の検出器から得られる出力値は非線形である。海水試料の測定精度 1 ppm 以内を達成するためには 3〜6 本の標準ガスを用いて、応答曲線を 2 次曲線で近似する必要がある。目標の測定精度が 2 ppm 以内であれば、2 本の標準ガスを用いて応答曲線を直線近似しても良い。NDIR の場合、この他に二酸化炭素が含まれていない純窒素ガス、または既知濃度の二酸化炭素ガスが参照ガスとして必要である。試料濃度を精度よく決定するために、試料の濃度範囲を含むような標準ガスの濃度範囲（例えば 250〜450 ppm）を準備する。

4-2 乾燥剤

化学薬品を乾燥剤として用いる方法が、最も効果が高い。電子冷却器や乾燥管を用いた分析システムにおいても、最後に乾燥剤を通して確実に乾燥させる場合が多い。乾燥剤には、過塩素酸マグネシウムが広く用いられる。

5、海水試料

表面海水試料は、配管からの汚染を受けていない事を確かめておくことが重要である。pCO_2 は温度依存性が高いため、平衡器内の温度ができる限り現場水温近くになるようにシステムを設計する。また、平衡器内の水温を測定するだけでなく、船底部（取込口よりも外側）に設置した水温計で表面水温を測定する。表面水温と平衡器水温を監視し、温度差が 0.5℃以内に収まるようにする。温度差が大きいと pCO_2 の補正幅が大きくなり、誤差の原因となる。その場合には海水流量を多くすることにより、海水が船底の取水口から平衡器内に達するまでに生じる温度変化を小さくすることができる。海水試料を船底から導入する配管は、配管内の生物付着を抑制するため、航海の前後または寄港地等にて清水で洗うことが望ましい。

6、分析

6-1 はじめに

以下に示す測定シーケンスは、平衡器内で気液平衡となった空気試料と大気試料を、標準ガス較正と共に順番に測定するように設計したものである。シーケンスは厳密ではなく、場

所や目的により最適な方法を選ぶ。観測頻度は現象のスケール（船の速度を考慮）、そして標準ガスの使用量によって決める。

6-2 測定条件の設定

測定条件はデータの品質に影響を与える。装置にもよるが、標準的な例を以下に挙げる。

観測用標準ガス流量	500 cm^3 min^{-1}
大気試料流量	500 cm^3 min^{-1}
参照ガス流量	50 cm^3 min^{-1}
平衡器海水流量	5 dm^3 min^{-1}
観測用標準ガス	4 本
観測用標準ガス測定時間	5 分
大気中 xCO_2 測定時間	5 分
表面海水中 xCO_2 測定時間	10 分
大気－海水平衡到達時間	10 分

6-3 測定時間の設定

以下の項目の合計時間を測定時間として設定する

1. NDIR の出力が一定になるまでに要する時間（安定化時間、または平衡到達時間）
2. NDIR の出力が一定の時間（1 の時間が仮に長くなっても十分カバーできる時間）
3. NDIR へのガス供給を停止してから、NDIR 試料セル内の圧力が大気圧と同等になるまでの時間（20 秒程度）
4. NDIR 計測時間（1 分程度）

観測用標準ガスや試料空気が NDIR のセル内で完全に置換されるまでの時間や平衡器内の気液平衡に要する時間は、平衡器や配管等の長さの影響を受けるため、個々のシステムによって異なる。

6-4 測定シーケンス

装置較正のため、標準ガス一式を定期的に測定する。分析計に NDIR を使用する場合、1.5～3 時間毎に標準ガスの測定を行う必要がある。較正が終わったら、大気と海水試料空気の測定を行う。海水の pCO_2 は大気よりも変動が大きいため、海水試料は大気試料よりも測定回数を多くすると良い。

7、pCO_2 の計算

7-1 計算原理

二酸化炭素観測装置で計算される試料の濃度 xCO_2 は、乾燥空気中のモル分率（ppm）で求められる。乾燥空気下におけるモル分率と飽和水蒸気圧における分圧 pCO_2（μatm）との間の関係式は以下のように表される。

$$pCO_2 = xCO_2 \cdot (P - pH_2O) \qquad \text{（式 1）}$$

（式 1）において xCO_2 は観測装置から得られた大気および海水試料の濃度、P は観測時の大気圧（μatm）である。pH_2O は飽和水蒸気圧（μatm）で、以下の式（Weiss and Price, 1980）を用いる。

$$pH_2O = \exp(a + b \cdot (100/T) + c \cdot \ln(T/100) + d \cdot S) \qquad \text{(式 2)}$$

(式 2)において、S は海面塩分を表す。また a、b、c、d は定数、T は絶対温度（K）で表した水温であり、以下のとおりである（t は摂氏（℃）で表した水温）。

$a = 24.4543$
$b = -67.4509$
$c = -4.8489$
$d = -0.000544$
$T = 273.15+t$

海水の pCO_2 は水温に強く依存する。船底部取込口から取り入れた海水は、平衡器に到達するまでに何らかの温度変化を受けている。現場水温 T_{sea} での pCO_2 を求めるには、平衡器水温 T_{eq} における pCO_2 を温度補正する必要がある（7-2-5 参照）。

7-2 計算手順

7-2-1 水温および塩分の補正

(i) 平衡器水温計 T_{eq} の器差補正
航海前あるいは航海中に得られた較正直線を用いて器差補正を行う。

(ii) 船底部水温計 T_{sea} の器差補正
必要に応じて、船底部水温計の器差補正を行う必要がある。取水口と同深度（たとえば 5 m）における CTD 水温値と同時刻の船底部水温値を比較し、船底部水温計の器差を補正する。これを海面水温とする。比較のため、定期的に表面海水をバケツ採水し、較正済み棒温度計で測温すると良い。

(iii) 航走水温塩分計の塩分値の補正
塩分測定部で測定される海水を採水し、AUTOSAL 等で塩分を測定して、航走水温塩分計の塩分値を補正する。

7-2-2 二酸化炭素濃度分析値 xCO_2^{air} および xCO_2^{eq} の計算

大気および海水試料測定前後に行った標準ガス NDIR 出力値を時間内挿し、試料測定時における標準ガス NDIR 出力値を求める。標準ガス濃度ごとに求めた出力値と標準ガス濃度の関係を表す 2 次の近似曲線（検量線）を試料測定時ごとに作成し、大気中の二酸化炭素濃度 xCO_2^{air} および平衡器内における二酸化炭素濃度 xCO_2^{eq} を計算する。

7-2-3 大気中の二酸化炭素分圧 pCO_2^{air} の計算

海面水温 T_{sea} および航走水温塩分計の塩分値から、（式 2）より海面における飽和水蒸気圧 pH_2O^{sea} を求める。大気圧 P、pH_2O^{sea} および xCO_2^{air} から、（式 1）より pCO_2^{air} を求める。

7-2-4 平衡器内における海水の二酸化炭素分圧 pCO_2^{eq} の計算

平衡器水温 T_{eq} および航走水温塩分計の塩分値から、（式 2）より pH_2O^{eq} を求める。平衡器内気圧 P_{eq}（あるいは大気圧 P で代用）、pH_2O^{eq} および xCO_2^{eq} から、（式 1）より pCO_2^{eq} を求める。

7-2-5 表面海水の二酸化炭素分圧 pCO_2^{sea} の計算

pCO_2^{eq} は、平衡器水温 T_{eq} における分圧である。現場水温 T_{sea} における分圧 pCO_2^{sea} を求めるには、温度変化を補正する必要がある。これまでに、温度変化に伴う pCO_2 の変化量を表す関係式がいくつか提案されている。例えば、Takahashi et al.（1993）によって求められた次の関係式を用いて補正する。

$$pCO_2^{sea} = pCO_2^{eq} \cdot \exp\left[0.0423\left(T_{sea} - T_{eq}\right)\right] \qquad \text{(式 3)}$$

この式は経験的に求められたものであり、海域に関係なく pCO_2 に約 4%の温度変化があるとして計算をしている。必要に応じて、より精度の高い温度補正方法（たとえば、Copin-Montegut （1988；1989））を用いると良い。

7-2-6 表面海水の二酸化炭素濃度 xCO_2^{sea} の計算

大気圧 P、pH_2O^{sea} および pCO_2^{sea} から、（式 1）より xCO_2^{sea} を求める。

引用文献

Copin-Montegut, C. (1988). A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of CO_2 in seawater. Marine Chemistry, 25, 29–37. doi:10.1016/0304-4203(88)90012-6

Copin-Montegut, C. (1989). A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of CO_2 in seawater. Corrigendum. Marine Chemistry, 27, 143–144.

Takahashi, T., Olafsson, J., Goddard, J. G., Chipman, D. W., & Sutherland, S. C. (1993). Seasonal variation of CO_2 and nutrients in the high-latitude surface oceans: A comparative study. Global Biogeochemical Cycles, 7(4), 843–878. doi:10.1029/93GB02263

Weiss, R. F., & Price, B. A. (1980). Nitrous oxide solubility in water and seawater. Marine Chemistry, 8(4), 347–359. doi:10.1016/0304-4203(80)90024-9

This page left intentionally bank.

ADCP

○纐纈　慎也（海洋研究開発機構）

船舶航走中に流速を測定するシステムのうち、現在広く利用されているのが、超音波式の流速計である。超音波式流速計は発射した超音波パルスの反射波のドップラーシフトを測定することで流速の計測を行う機器で、船底に設置することで航走中の対船流速を測定する。近年（2000 年代）、一般的に使われているのは Teledyne RD Instruments (TRDI)社製の 38kHz, 75kHz, 150kHz のものである。周波数が小さいほどより深く観測が可能だが、鉛直解像度が低くなる。TRDI 公称値では測定最深層と推奨鉛直層がそれぞれ 1000m, 24m (38kHz), 700m, 16m (75kHz), 400m, 8m (150kHz)となっている[1]。これらは船舶の主な調査海域、対象に応じて選ばれるべきである。この際、実際に利用可能な ADCP データの深度はは海況や船舶の運航状況によって異なることに注意が必要である。

本項では、実際の観測に関する留意点やデータプロセスの要点を記述することに重点を置いた。これらは、GO-Ship マニュアル[2]にも詳細に記述されているものである。一方で、ADCP 観測に対する汎用的な知識を重視し測定原理を加え、機種に依存する記述を最小限にした。したがって、初期設定の詳細（設定方法、設定ソフトウェアの扱いなど）などについては、GO-Ship マニュアルやメーカーのマニュアルにて確認されたい。

1、測定原理

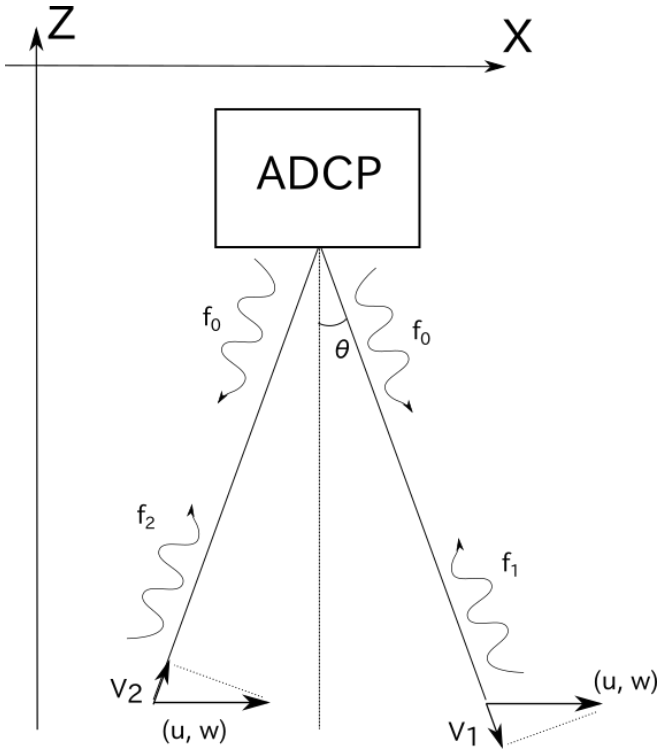


Figure 1 ADCP 測定の x－z 断面模式図. f_0 と f_1, f_2 は送受信周波数。V_1,V_2 は測定される発信方向の相対速度。 (u, w) は断面上の流速。

船底に取り付けた ADCP は一定時間間隔で超音波パルスを発生する。発生した超音波は海中のプランクトン、粒子状物質、及び、密度の不連続面で反射し帰ってくる。反射波の周波数変化を記録し、流速に変換を行う。測定深度は音速 C より計算する。

ある送受波器が周波数 f_0 の超音波を発生させたときパルスの送信方向に V_1 で流される粒子に反射して戻ってきた音波の周波数 f_1 は、

$$f_1 = f_0 \frac{C + V_1}{C - V_1}$$

となる。ここで $V_1 << C$　なので、

$$V_1 = \frac{f_1 - f_0}{2f_0} C$$

としてドップラーシフト（f_1-f_0）より相対速度が計算できる（Fig. 1）。一つの送受波器に対し一方向の速度情報が得られるため、異なる方向を向いた 3 つ以上の送受波器を組み合わせることで流速の三成分を得ることができる。ここでは広く利用されている 4 つの送受波器を備える ADCP を考える。送受波器を鉛直方向に対してそれぞれ x 方向に角度± θ（Fig. 1）, y 方向に± ϕ 傾いて設置し、全ての送受波器が同じ流速を観測していると仮定すれば、各々の送受波器が観測する流速（V_1, V_2, V_3, V_4）は,

$$V_1 = w\,cos\theta + u\,sin\theta$$
$$V_2 = w\,cos\theta - u\,sin\theta$$
$$V_3 = w\,cos\varphi + v\,sin\varphi$$
$$V_4 = w\,cos\varphi - v\,sin\varphi$$

となる。上の 4 つの式を用いて ADCP に対しての流速（u, v, w）を得る。ここで、流速を得るためには、4 つの送受波器が同一の流速を測定しているという仮定があり、実際には機械的なノイズの他に流速の小スケールの擾乱や魚などの存在により乱される可能性がある。4 つの送受波器を用いる場合任意の 3 つの送受波器から 2 組の流速を得ることができるのでこれを測定の安定性の指標として用いるのが一般的である。

2、海流推定

ADCP は基本的に本体に対する相対流速を測定する機器であるため、実際にはジャイロコンパス等による船首方位の情報を用いて地球に対する軸に変換して利用する。この処理は一般に機器メーカーによって提供されるソフトウェア(例えば、[3], [4])によって事後に可能である。

さらに、海流を知りたい場合は、船速を除く必要がある。海底が浅い沿岸では、同様の原理で測定された海底の相対的な速度を用いることで海流を得ることができる。沖合では別途、取得された船位（GPS など）情報から推定する。

3、データ校正、誤差評価

船底 ADCP の観測データには様々な原因によるノイズが乗っており、また、航走中流速の推定には船速の情報が必要であるため測位の誤差も考慮に入れる必要があることから、通常は 5－10 分の時間平均値を使用する。機械的測定ノイズや短周期の船の揺動によるノイズについては、時間平均することである程度抑えられ、その影響については平均に対する標準偏

差で評価することができる。なお、船速が変化する場合は流速推定に非常に大きな誤差が生じる可能性があることに注意が必要である。

一方で、ジャイロコンパスの精度や船に対する ADCP の取り付け方向の誤差に起因する流速測定誤差は、船の進行方向に対して一方向に偏差を与えるため注意して取り除くことが求められる。得られた海底速度(u_b,v_b)と GPS 船速(u_s,v_s)は ADCP の取り付け方向の補整角度 α と観測流速の大きさ補整 β を用いると以下のような関係にある。

$$u_s = -\beta\,(u_b \cos\alpha - v_b \sin\alpha)$$
$$v_s = -\beta\,(u_b \sin\alpha + v_b \cos\alpha)$$

ここで右辺の負の符号は ADCP による海底速度は船速とほぼ逆向きであることによることに注意されたい。この関係を使い、海底速度の得られた期間のデータを使って補整角、大きさ補正は以下の式で与えられる

$$\tan\alpha = \frac{< u_b v_s - v_b u_s >}{< u_b u_s + v_b v_s >}$$
$$\beta = -\frac{< u_b v_s + v_b u_s >}{< u_b^2 + v_b^2 > \cos\alpha}$$

ここで＜＞は算術平均であり、一航海中に得られた海底速度のデータと船速を用いて計算する。得られた α、β を全流速データに対して適用する [5]。

音速については、ADCP 取り付け深度付近の音速（C_{real}）を用いて補正できる。

$$V_{corrected} = V_{adcp}\,\frac{C_{real}}{C_{adcp}}$$

ここで $V_{corrected}$ は補正後流速、V_{adcp}、C_{adcp} は ADCP が記録した流速、音速である。鉛直的な水温、塩分変化による音速の変化は水平流速測定には影響せず、C_{real} は、ADCP 取り付け深度付近の水温、塩分の測定から求める(例えば TEOS-10[6]の式)。この補正は、近年利用が広がりつつある phased array のシステム(例えば、[7])には必要ない。一方、鉛直方向（測定深度）の補正は、鉛直測定層厚（L_{adcp}）を以下の式で補正する（$L_{corrected}$）ことが一般的である。

$$L_{corrected} = L_{adcp}\,\frac{C_{real}}{C_{adcp}}$$

但し、鉛直水温塩分プロファイルが得られている場合は、C_{real} を鉛直層毎に計算する方法や、測深の場合と同様に C_{real} の鉛直積分を利用することもできる。

4、測定時の設定、及び、必要データ

機器の初期設定における注意点としては、測定の精度の評価のため海底まで発信された音波が届く場合はボトムトラックを利用するよう設定することが推奨される。一方でボトムトラックを可能にした発信は、海流の測定に影響を及ぼすため水深が深くなり次第設定を切り替えて運用する。この他、設定の詳細についてはメーカーによって提供される情報を参照に

されたい。

事後のデータ処理には以下のデータを保持しておく必要がある。

- ADCP による相対流速データ
- GPS などによる船位データ
- 船もしくは ADCP 本体の方位情報データ

これらのデータは一般にデータ取得システム(例えば、[4], [8])に直接、船内情報を入力することで同時にアーカイブされる仕様になっている。船舶の装備に依存するが、船位データや方位などについては高品位なものを使用するようにするのが望ましい。加えて、高精度揺動データが利用できる場合は取得、保存しておくことも推奨される。また、一般にデータは発信毎のデータだけでなく、5 分、10 分平均のデータが出力されるようになっているが、研究目的としては発信毎のデータ、及び同様のサンプリング頻度（1－30 秒）を持つ船位、ジャイロデータを保存しておくことが推奨される。多くの場合、メーカーから提供されるソフトウェア([3], [4])で時間平均データに容易に再変換することが可能となっている。

このほか音速補正に利用可能な表層水温、塩分データ、もしくは XCTD、CTD、採水器などによるプロファイルデータがあれば音速補正に利用可能である。

参考文献

[1] Ocean Suveyor ADCP, Teledyne RD Instruments, http://www.rdinstruments.com/surveyor.aspx

[2] Firing, E., and J.M. Hummon (2010): Shipboard ADCP measurements. The GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: A Collection of expart reports and guidelines, IOCP Report (14), ICPO Publication Series (134).

[3] WinADCP, Teledyne RD Instruments

[4] UHDAS, University of Hawaii, http://currents.soest.hawaii.edu/uhdas_fromships.html

[5] Joyce, T. M. (1989): On in situ “Calibration” of Shipboard ADCPs, J. Atmos. Oceanic Technol.,6, 169-172.

[6] Ocean Observer ADCP, Teledyne RD Instruments, http://www.rdinstruments.com/observer.aspx

[7] TEOS-10, http://www.teos-10.org

[8] VMDAS, Teledyne RD Instruments

水深

○内田　裕（海洋研究開発機構　地球環境観測研究開発センター）、
末吉　惣一郎（日本海洋事業）

1、定義と単位

水深は、海面から海底までの鉛直線に沿って測った距離であり、国際単位系（SI）の長さの単位メートル（m）で表す。水深を測定する操作を水深測量、通常略して測深という。

海面水位は、潮汐などの影響で上下に変化するので、海図に示される水深（測量水深）は、水深基準面を決めて、その面から海底までの鉛直距離を表している。日本では、水深 200 m 以浅の水域において、船舶の座礁等の危険を防ぐため、水深基準面として平均水面から潮汐の主要 4 分潮（K_1, O_1, M_2, S_2）の振幅和だけ低い面（最低水面）を採用している（図 1）（堀内・西下，2010）。

測深の方法には、音波の伝搬時間より測る音響測深法、錘がついたロープなどを海底まで投入して測る索測深法、水圧の測定値から換算する水圧測深法、あるいは、航空機から発射したレーザーの海面および海底からの反射時間の差から求めるレーザー測深法等がある。通常観測船で行う方法は音響測深法である（気象庁，1999）。

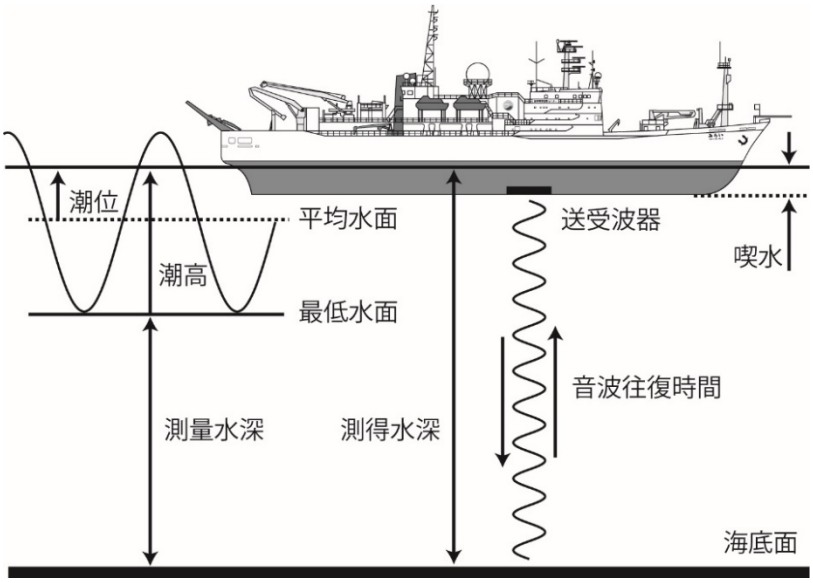


図 1　音響測深法による測深の概念図。潮高に相当する高さを潮位と呼ぶ場合もある。

2、音響測深機による測深

音響測深法は、海面で発射した音波パルスが海底で反射し、再び海面に戻ってくるまでの時間と音波の海中伝搬速度（音速）から水深を決定する方法である（図 1）。この原理に基づいて測深を行う機器を音響測深機という。

音響測深機は、シングルビーム測深機とマルチビーム測深機に大別できる（北ら, 2003）。前者はひとつの送受波器により一本の音響ビームを送受信することで船の直下水深を測定するが、後者は送受波器アレイにより複数の音響ビームを送受信することで船首方向と直交するある幅の地形断面を測定できる（図 2）。マルチビーム測深機による測深は、航路に沿って連続した地形断面が取得できるため、草刈機の刈り跡になぞらえスワス（swath）測深と呼ばれる。

送受波器から海底までの距離 D は、送信時刻を t_0、受信時刻を t_1、水中の音速を v とすると、

$$D = \frac{1}{2}\int_{t0}^{t1} v dt \qquad (1)$$

となる。音速 v は、水温、塩分、および圧力の関数であるが、代表値$\bar{v}$を用いて、

$$D = \frac{1}{2}\bar{v}(t_1 - t_0) \qquad (2)$$

として近似的に水深を求めることができ、音速の代表値には通常 1500 m/s を用いる（Müller and Schenk, 1991）。ただし、マルチビーム測深機については、送受波器が海水と接する面での音速に基づき送受波ビームの角度を決定している。航路沿いの水塊変化によって、あるいは昼夜の気温変化によって海面水温が変化し、したがって送受波器近傍の音速が変化するため、表層音速値については常に最新の音速値を用いることが重要である。通常、音速センサーによる測定値や水温・塩分の測定値から計算で求めた音速値を用いる。

海水中の音速の計算式として、2010 年以前は Chen and Millero（1977）による式が推奨されていたが（Fofonoff and Millard, 1983）、現在の国際海水熱力学方程式（TEOS-10）（IOC et al., 2010）では、Del Grosso（1974）のデータに基づき音速計算式が求められている（Feistel, 2003）。Chen and Millero（1977）と Del Grosso（1974）による音速は、表層では比較的良く一致するが、深くなるにつれ差が大きくなり、約 3000 m 以深では Chen and Millero（1977）が約 0.5 m/s 程度大きい。海底に設置した圧力計付倒立音響測深機（PIES）による音響測深法と水圧測深法との比較から、Del Grosso（1974）の方がより精度が高いことが報告されている（Meinen and Watts, 1997)。

音波パルスについては、その周波数が高いほど海底地形の分解能は高くなるが、海水中における音波エネルギーの吸収減衰は大きくなる。浅海部を精密に測定する場合は 200 kHz 以上の高い周波数を、また、海溝部まで測定する場合は 12 kHz 程度の低い周波数を用いる。

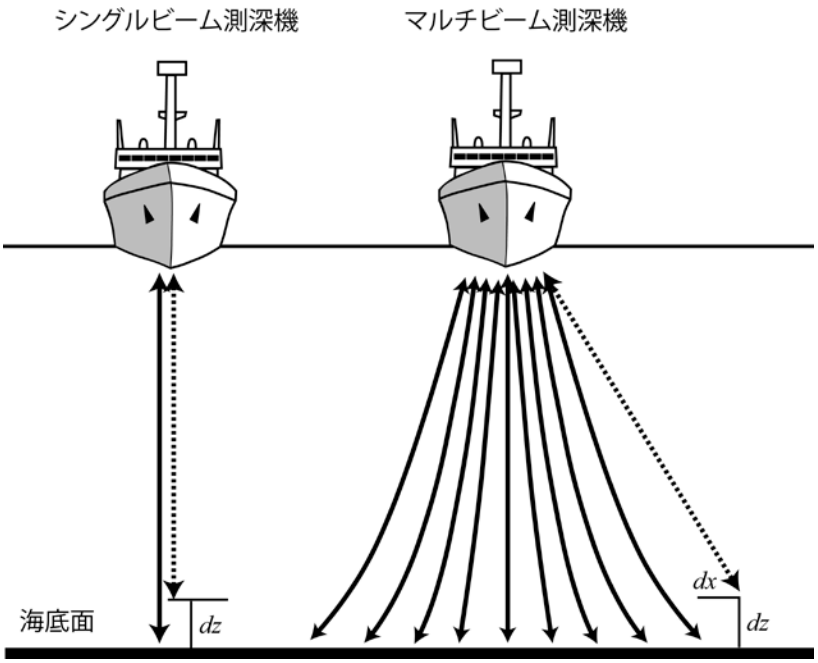


図 2　シングルビームおよびマルチビーム測深機による測定概念図。点線は、音速プロファイルの誤差による音線変化の例を示す。

3、測深データの補正

音響測深機による送受波器と海底間の音波往復時間と代表音速値から求めた水深値から、真の水深を求めるには以下の補正が必要である。

a) 喫水補正
海面から送受波器までの深さを補正する（図 1)。

b) 音速補正
水中の音速は、水温、塩分、および圧力の変化に起因して変化する。そこで、代表音速と測定海域の音速の違いを補正する必要がある。マルチビーム測深機については、音速の鉛直方向の変化により生じる音波の屈折により、外側のビームほど音速に起因する測定誤差は大きくなる（図 2)。そのため、音速補正には、音速の詳細な鉛直プロファイルが必要である。音速の鉛直プロファイルは、CTD（電気伝導度・水温・水深計）や XCTD（投棄式 CTD）観測を実施し、それらのデータから計算により求める。それらのデータが利用できない場合には、測深海域近傍の ARGO フロート（自動昇降型漂流ブイ）で得られた CTD データの利用が有効である（太田ほか，2011)。

c) 動揺補正
シングルビーム測深機では、船体の上下動（ヒーブ)、船体の横方向の回転（ロール)、および船体の縦方向の回転（ピッチ）などの動揺に起因して測深結果にばらつきが生じる。マルチビーム測深機では、それらに加え、船首の左右方向の回転（ヨー）の変化が、測深結果に極めて大きな影響を与える。そのため、最近のマルチビーム測深機には加速度計を内蔵した高精度な 3 軸光ファイバージャイロが搭載され、船体の動揺をリアルタイムで検出・補正している。

d) 潮位補正
潮位データから、測深時の海面と水深基準面の差を補正する。ただし、外洋域では潮位や水深基準面に関する情報が乏しいことから、通常、潮位補正は行われていない。ただし、近年の人工衛星海面高度計データの蓄積により海洋潮汐モデルの精度が飛躍的に向上しており（Stammer et al., 2014）、海洋潮汐モデルを用いた潮位補正が可能となってきた（堀内・西下，2010）。

4、不確かさ

海図の作成に用いられる測量水深については、国際水路機関が定めた標準手法において、測量水深データの詳細な不確かさ評価が求められている（International Hydrographic Organization, 2008）。総伝播不確かさ（TPU: Total Propagation Uncertainty）として、水平方向（THU: Total Horizontal Uncertainty）、および鉛直方向（TVU: Total Vertical Uncertainty）の 2 方向それぞれについて、以下の不確かさ要因を含むこととされている。

総伝播水平不確かさ（THU）
a) 測位システムの誤差
b) ビームのパルス長に起因する誤差
c) 法線モデル（音速プロファイルを含む）およびビームの指向角に係る誤差
d) 船首方位の誤差
e) センサー位置
f) センサー間の相対位置によるもの
g) 船舶の動揺センサーの誤差、すなわちロールとピッチ
h) センサー位置の偏りによる誤差
i) 時刻同期・内部遅延

総伝播鉛直不確かさ（TVU）
a) 鉛直水準面の誤差
b) 鉛直方向の測位システムの誤差
c) 潮汐計測の誤差、該当する場合は等潮面の誤差も含む
d) 計測機器の誤差
e) 音速の誤差
f) 楕円体・基準面の分離モデルの誤差
g) 船舶の動揺の誤差、すなわちロール、ピッチ、および、ヒーブ
h) 船舶の喫水の測定誤差
i) 船舶の沈下とスピードを出した時の船尾の沈下に起因する誤差
j) 海底の傾斜による誤差
k) 時刻同期・内部遅延

測量水深データの取得を目的としない通常の海洋観測においても、測深データの不確かさを評価することが望ましい。深海域における実際の不確かさ評価に際しては、海上保安庁に

よる不確かさの見積もりが参考になる。複数の測量船および測深機等の組み合わせによる 16 ケースの不確かさの評価では、水平および鉛直方向の拡張不確かさは、船の直下で 1.0%程度、直下からのビーム射出角度が 60 度で 2.6%程度以内であった（及川ほか，2010）。

また、及川ほか（2010）と同様の手法で、実際の測深データによる不確かさを評価した例を図 3 に示す。比較的海況が良く、平坦な海底面の調査結果を用いて、船の直下からのビームの射出角度毎に不確かさを評価すると、及川ほか（2010）と同様に、直下からの角度が高角度側ほどデータの不確かさが大きいが、概ね 55 度以内で拡張不確かさは 0.5%（約 25　m）以下であった。また、直下の両側 3 度程度で若干不確かさが大きいが、直下水深の拡張不確かさは 0.1%（約 5 m）であった。ただし、同一航海の同一測線での評価であるため、バイアスや潮汐等の不確かさはここでの評価には含まれない。

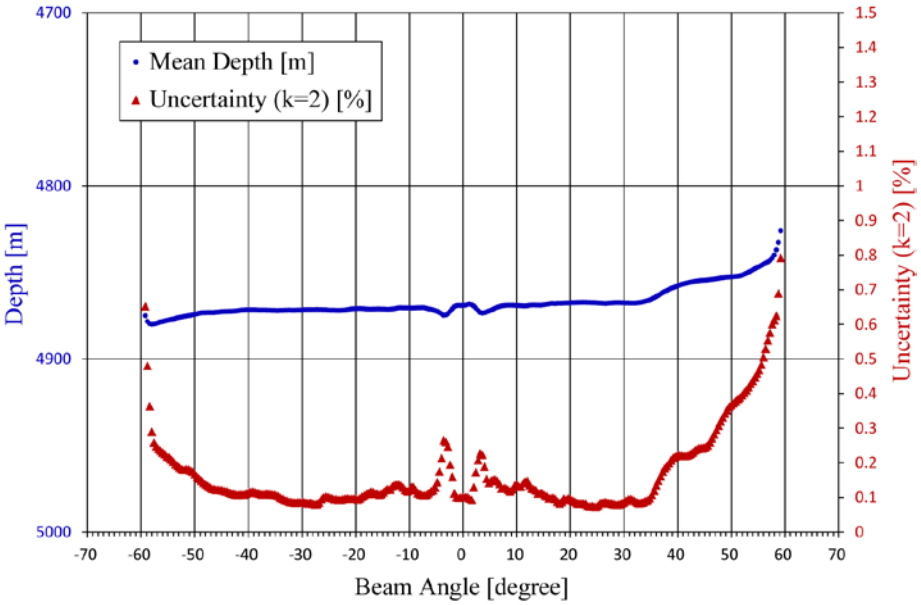


図 3　海洋地球研究船「みらい」でのマルチビーム測深機による測深データの不確かさ評価の例。青丸は水深、赤三角は相対拡張不確かさ（標準偏差の 2 倍）を表す。

そこで、海底直上まで実施した CTD 観測データを用いて、測深データを検証する。水圧測深による海面から海底までの距離 D_p は、静水圧近似により、

$$D_p = \int_0^{pmax} \frac{1}{\rho g} dp + Alt \qquad (3)$$

として求めることができる。ここで、p は圧力、ρ は海水密度、g は重力加速度、$pmax$ は CTD の最大圧力、および Alt は CTD の最大圧力における CTD から海底までの距離を表す。通常、Alt は CTD に取り付けた音響水中高度計による音波往復時間の測定値、あるいは CTD フレームに取り付けた音波発信機（ピンガー）と船舶の音波受波器を用いて求める。CTD データから求めた水深（式（3）の右辺第 1 項）と CTD のケーブル長が同程度の測点において、音響測深による直下水深と比較する（表 1）。両者の差は最大 0.13%程度であり、測深データによる直下水深の不確かさの見積もり（0.1%）と同程度の大きさであった。測深データの精密な検証は、データ処理プログラムの不具合等予期しない問題点の発見に有用である。

表 1　海底直上までの CTD 観測による水圧測深と、マルチビーム測深機による音響測深（直下水深）の比較。水圧測深は式（3）から、音響測深は CTD データから求めた平均音速を用いて式（2）から求めたものに喫水補正（6.6 m）を施したもの。海洋地球研究船「みらい」MR12-05 レグ 3 航海の例。

測点名	ケーブル長 (m)	CTD 水深 (m)	CTD から海底までの距離 (m)	水圧測深 (m)	音響測深 (m)	音響測深の誤差 (m)
S04I 93	4396	4395	8	4403	4406	3
S04I 94	4414	4416	9	4425	4424	−1
S04I 115	2937	2935	9	2944	2944	0
S04I 116	3934	3934	7	3941	3942	1
S04I 144	4748	4747	9	4756	4762	6
S04I 151	4834	4833	9	4842	4847	5

5、データの管理

観測船による水深の調査（特にマルチビーム測深）では、非常に大量のデータが蓄積される。そのため、処理の段階で分類した以下のデータを適切に管理する必要がある。

a) 生データ
補正前の測深データに加えて、補正に必要な音速プロファイル等の付随データ。将来の再編集や再較正の可能性に備えたもので、観測日誌等のドキュメントを含む。

b) 編集・較正データ
必要な補正やノイズ除去等を施した編集・較正データ。

c) 格子データ
編集・較正データを元に、水平方向に適当な間隔の格子上に内挿しデータを間引いた格子データ。

d) メタデータ
メタデータには、最低限以下の項目を記載する（International Hydrographic Organization, 2008）。

- 調査概要（目的、日時、海域、使用装置、使用船舶等）
- 測地基準系（水平・鉛直基準面と、それらの国際地球基準座標系[ITRS]との関係）
- 較正方法と較正結果（喫水補正、動揺補正）
- 音速補正
- 水深基準面（潮汐補正）
- 不確かさと信頼区間
- 特記事項
- データの間引き方法

6、マルチビーム測深データのノイズ除去と格子データの作成

マルチビーム測深機で得られる生データには、様々な要因により異常値が含まれる。これらの異常値を除去するためのデータ処理ソフトウェアが、測深機メーカーや海図測量用ソフトウェア会社から提供されている（例えばカナダ Caris 社製 HIPS ソフトウェア [http://www.caris.com]）。一般的には、船首方向と直交する地形断面を時系列として表示し、スワス両端の不自然な水深変化やスパイク状のノイズを目視で検出・削除する。この方法は確実なデータ編集方法であるが、調査海域が広範囲にわたる場合や浅海域ではデータ量が膨大になるため編集に非常に時間がかかり、また、削除する基準が編集者の判断に依存することが問題となる。使用するマルチビーム測深機の仕様（測深精度等）を元に、削除する測深データの目安（調査海域の水深を元に何メートル以上の水深変化を削除対象にする等）をデータ編集者間で決めておくことが重要である。

測深機で得られる生データは、水深の空間変化や航走速度の変化などにより、データの空間間隔にばらつきが生じるため、空間的に等間隔な格子データを作成することが多い。格子データを作成する際の留意点として、格子間隔、および格子データを作成する際の測深データの採用方法がある。測深機による生データの時空間間隔は発信する音波の時間間隔（ピングレート）、および航走速度に依存して変化する。例えば水深数十 m の浅海では Hz 単位で測深データが得られるが、数千 m の深海では数十秒で 1 つの測深データしか得られない場合もある。通常、ピングレートは、水深、およびスワス角に基づいて測深機により自動的に決定される。そのため調査海域におけるピングレート、および航走速度から測深データ間隔を求め、そのデータ間隔に対応した格子間隔を設定する。格子データの作成に使用する測深データの一般的な採用方法は、格子点を中心に一定範囲（3×3、または 5×5 の格子点範囲）に存在する各測深点までの距離に応じて重みを付ける方法である。また、マルチビーム測深ではスワス中央部分に比べて両端部分の誤差が大きいので、スワス角度に応じて重みを付ける場合もある。

測量水深調査などの浅海域でのマルチビーム測深データの処理には、各センサーの不確かさ情報を元に格子点での水深値を周囲の測深データから推測する CUBE (Combined Uncertainty and Bathymetry Estimator) アルゴリズム（Calder, 2003）が主流になりつつあり、前述の Caris 社製 HIPS ソフトウェアでも利用可能である。

参考文献

Calder, B. (2003): Automatic statistical processing of multibeam echosounder data. *International Hydrographic Review*, 4, 53−68.

Chen, C.-T. and Millero, F. J. (1977): Sound speed of seawater at high pressures. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 62, 1129−1135.

Del Grosso, V. A. (1974): New equation for the speed of sound in natural waters (with comparison to other equations). *The Journal of the Acoustical Society of America*, 56, 1084−1091.

Feistel, R. (2003): A new extended Gibbs thermodynamic potential of seawater. *Progress in Oceanography*, 58, 43−114.

Fofonoff, N. P. and R. C. Millard Jr. (1983): Algorithms for computation of fundamental properties of seawater. UNESCO Technical Papers in Marine Science, 44, 53 pp.

International Hydrographic Organization (2008): IHO Standard for Hydrographic Surveys (5th edition). Special publication no. 44.

IOC, SCOR and IAPSO (2010): *The international thermodynamic equation of seawater – 2010: Calculation and use of thermodynamic properties.* Intergovernmental Oceanographic Commission, Manuals and Guides No. 56, UNESCO (English), 196 pp.

気象庁（1999）：第 2 章 水深の観測．海洋観測指針 第 1 部，p．5-8.

北高穂・栗原則男・橋本邦俊・寺西和佳・岡村健（2003）：スワス測深を主とした海底地形測量技術について．応用地質技術年報，23，113−122.

Meinen, C. S. and D. R. Watts (1997): Further evidence that the sound-speed algorithm of Del Grosso is more accurate than that of Chen and Millero. *Journal of Acoustical Society of America*, 102, 4, 2058−2062.

Müller, T. J. and H.-W. Schenk (1991): Near-surface temperature, salinity, and bathymetry measurements. *WHP Operations and Methods*, WHP Office Report WHPO-91-1, WOCE report no. 68/69.

及川光弘・渡邊奈保子・橋本崇史・吉田剛・千葉未子（2010）：深海域のマルチビーム音響測深データの不確かさと管理．海洋情報部研究報告　第 46 号，39−46.

太田晴美・徳長航・長濵則夫・前野克尚（2011）：マルチビーム音響測深装置における ARGO フロートの利用および音速プロファイルの自動作成．平成 23 年度海洋理工学会講演要旨集.

堀内大嗣・西下厚志（2010）：海洋潮汐モデルに基づく潮位補正手法の検討．海洋情報部研究報告 第 46 号，78−86.

Stammer, D., R. D. Ray, O. B. Andersen, B. K. Arbic, W. Bosch, L. Carrère, Y. Cheng, D. S. Chinn, B. D. Dushaw, G. D. Egbert, S. Y. Erofeeva, H. S. Fok, J. A. M. Green, S. Griffiths, M. A. King, V. Lapin, F. G. Lemoine, S. B. Luthcke, F. Lyard, J. Morison, M. Müller, L. Padman, J. G. Richman, J. F. Shriver, C. K. Shum, E. Taguchi, Y. Yi (2014): Accuracy assessment of global barotropic ocean tide models. *Reviews of Geophysics*, 52, 243−282.

海上気象

○中野俊也（気象庁 地球環境･海洋部）

気象業務は､国際協力のものに成り立っており､船舶における気象観測とその結果を収集することは、予報や暴風雨警報の発表を通じて、自船だけでなく他の船舶の安全航行に役立つ。日本における気象業務を行っている気象庁は、船舶に気象観測測器を備え、観測を行い、観測結果を報告することを義務付けている。本章は、気象庁が刊行した「船舶気象観測指針（改訂第7版)」(2013）による。

船舶気象観測指針

改訂第7版

気　象　庁

2013

目　　次

第1章　総説 ····· 1頁
1.1　船舶気象観測の目的とその意義 ····· 1
1.2　必要な気象測器 ····· 1
1.3　観測の技術基準 ····· 2
1.4　観測に際しての留意事項 ····· 3
1.5　観測・通報の回数と時刻 ····· 4
1.6　観測の順序 ····· 5
1.7　観測結果の利用 ····· 6
第2章　気圧の観測 ····· 9頁
2.1　定義・単位 ····· 9
2.2　使用測器と設置条件 ····· 9
2.3　アネロイド型指示気圧計 ····· 10
2.4　電気式気圧計 ····· 10
2.5　器差補正 ····· 11
2.6　海面更正 ····· 11
2.7　自記気圧計 ····· 12
第3章　気温と露点温度の観測 ····· 13頁
3.1　定義・単位 ····· 13
3.2　使用測器と設置条件 ····· 13
3.3　乾湿計 ····· 15
3.4　隔測温湿度計 ····· 20
第4章　風の観測 ····· 25頁
4.1　定義・単位 ····· 25
4.2　使用測器と設置条件 ····· 25
4.3　風向の観測 ····· 26
4.4　風速の観測 ····· 27
4.5　真風向・風速の算出 ····· 27
4.6　真風向風速計 ····· 29
4.7　目視による観測 ····· 29
第5章　雲の観測 ····· 39頁
5.1　雲の観測 ····· 39
5.2　雲形の解説 ····· 41
5.3　雲の状態(C_L・C_M・C_H)の観測 ····· 49
第6章　視程の観測 ····· 69頁
6.1　視程の定義 ····· 69
6.2　昼間の観測 ····· 70
6.3　夜間の観測 ····· 70

第7章　大気現象と天気の観測 ・・・

第1章　総説

1.1　船舶気象観測の目的とその意義

船舶の運航と気象とは、非常に密接な関係があることはここで改めて触れるまでもないことであろう。気象観測は、航海術とともに発達し、天気予報の歴史は船舶の安全のために始まったとも言える。事実、世界の天気予報の始まりであるフランスの暴風警報の開始(1856)は、クリミア戦争中、黒海のセバストポリ沖合に集結中の英仏連合艦隊に突如襲来した暴風雨が、多数のフランス軍艦を沈没させてしまった(1854年11月14日)ことを契機としている。

船舶における気象観測は船舶の航行安全を主要な目的とするもので、観測が直ちに自船の航行保安に役立つばかりでなく、気象衛星や気象レーダー、陸上における観測などとともに気象や波浪の解析・予報に利用され、再び船舶の航行保安に役立てられる。また陸上の各種産業・交通その他国民生活に影響を及ぼす気象災害の防止・軽減に重要な貢献をしている。

また、近年地球温暖化など気候問題への対応が人類共通の急務となりつつあり、気象観測の少ない大洋上の観測結果は、地球規模での気候変動の監視等において非常に貴重な役割を担っている。

我が国では、このように重要な意味を持つ船舶による気象観測・通報に関連して、気象業務法及び関連法令により、船舶に対して、

(1)　必要な気象観測測器を備え付けること

(2)　観測を実施すること

(3)　観測成果を電報及び観測表により気象庁に報告すること

を義務付けている(詳細は「第13章　関係法令等」を参照のこと)。

また気象業務はその性格上、広範な国際協力のもとに成り立っている。国際連合の専門機関の一つである世界気象機関(WMO)においては、「1974年の海上における人命の安全のための国際条約(SOLAS条約)」を船舶気象観測・通報の国際規範とし、これを基に技術規則に海上気象業務に関連する事項を種々取り決め、これによって加盟国間の観測の技術基準、気象電報の形式等の国際的統一を図っている。我が国もWMOの一員として、観測や通報の基準について全面的に同機関の規定に沿ったものとしている。

1.2　必要な気象測器

船舶に備え付けなければならない測器として、気象業務法施行規則第3条で次のものを規定している。

(1)　船舶用アネロイド型気圧計又は船舶用電気式気圧計

(2)　温度計

(3)　湿度計(漁船以外の船舶に限る。)

(4)　風速計(漁船以外の船舶であって、遠洋区域を航行区域とするものに限る。)

(5)　風向計(同上)

気象業務法第9条により、(1)から(4)に示す測器は全て検定を受けたものでなければならない。

個々の測器の詳細についてはそれぞれの観測の章で述べるが、一般に測器の取り扱い、保管場所などについては、常に細心の注意を払い、測器はたびたび手入れを行って、その性能・精度を維持するように努めなければならない。

気象測器の検定の有効期間は気象業務法第31条及び気象測器検定規則第15条で定められているが、海上においてはその使用環境等から、測器に狂いが生ずることが陸上に比べてはるかに多いので、検定の有効期間内であっても時々点検を受けることが望ましい。

特に船舶用アネロイド型指示気圧計は構造が複雑な測器であり、少なくとも年2回は比較点検を受けることが望ましい。

これらに対応するため、各国は、WMOの技術規則に基づき、主要港において船舶に対する港湾気象業務として、気圧計その他の測器の比較点検や気象観測に関する指導などを行っている。我が国では現在、横浜・名古屋・神戸地方気象台に港湾気象官を配置し、また札幌・仙台・大阪・福岡管区気象台、沖縄気象台及び気象庁本庁においてもこの港湾気象業務を実施している(詳細は「第12章　気象測器の検定及び点検」を参照のこと。)。

１.３　観測の技術基準

船舶による海上気象観測データは、天気予報など防災への利用を目的としていることから、その観測には一定の精度をもった気象測器を使用するとともに、一定の技術基準で行う必要がある。

前節でも触れ第12章で詳しく述べる気象測器の検定は、測器の精度を一定の基準に保つための制度である。一方、観測の技術基準は気象業務法施行規則第1条の3に「気象庁以外の者の行う観測の技術上の基準」として、観測の手段、観測値の最小位数等を規定している。

さらに目視の種目に関しては、下記の各種の表を告示で定めている。

気象庁風力階級表(ビューフォート風力階級表)
気象庁雲形種類表
気象庁雲の状態種類表
気象庁視程階級表
気象庁天気種類表
気象庁風浪階級表
気象庁うねり階級表
気象庁海氷状態表
気象庁船舶着氷状態表

このうち船舶の観測に関連する要素については、それぞれの観測の章で述べる(規定関係の詳細は「第13章　関係法令等」を参照のこと)。

１.４　観測に際しての留意事項

１.４.１　観測上の注意

船舶において気象観測を行う際、欠測がないようにするのはもちろんであるが、船体の動揺・振動、排気、排水、波、しぶき等の影響を受けないように細心の注意を払い、常に周囲の状態に注意して誤観測のないようにすることが必要である。

測器の示度・周囲の気象・波浪の状態に注意を払うことは、観測をよりよいものとするために重要な意味がある。例えば、「気圧」が下がってきているとき、どのような変化が考えられるだろうか。まず、台風あるいは低気圧が近づいている場合、「風」が強くなってくるだろう。前線が近づいている場合には、「風向」も変化するだろう。また、「風浪」も高まってくるだろう。このような気象状況の変化に注意を払っていれば、計器を読み取るときにも読み誤りを減らすことができ、測器の故障にも早く気付くことができる。

観測した結果は、直ちに船舶気象観測表に記入しなければならないが、下記のような観測項目については、まず、観測値等を他の紙片に記入し、計算する必要がある。

気　圧　　観測は正時に行うこと。
　　読み取り値を海面の高さの気圧に更正することが必要。
露点温度　　気温、湿球温度、気圧から求めることが必要。
風向・風速　　航走中は、見かけの風と船の速さから真の風にするため、ベクトル計算が必要。
天　気　　天気については、観測前3時間あるいは6時間の変化の情報が必要であり、変化を常に記録しておくことが必要。

これらの項目について整理し、記入しやすい様式の用紙を準備するのが最も有効である。いずれの場合でも、記憶に頼って後で記入することは厳に慎まなければならない。

日本、オランダ、米国などで船舶気象報をパソコン上でコード化するソフトウェアを作成・配布しており、観測表の代わりに用いることもできる。日本で作成・配布しているソフトウェアは「OBSJMA」と呼んでいる。第1.1図に、OBSJMAで使用している観測値を記入する用紙（観測シート）を示す。

船舶気象観測シート

船舶気象報　電文控え

第 1.1 図　OBSJMA で使用されている観測ｼｰﾄ

１.４.２　　目視による観測

気象現象を解析する場合、測器により観測される気圧、気温や風の変化等はもちろん重要な検討要素であるが、それと合わせて、天気の変化、雲の状態、視程などの目視観測要素も、台風・低気圧の動きや規模を推定するうえで重要な気象要素となる。波浪については、測器による観測は現在はまだ一部の研究船や観測船だけであり、その数は非常に少なく、従って商船等の目視による観測は波浪の解析・予報のために欠かすことができないものとなっている。

１.４.３　　欠測・誤観測

気象観測においては、欠測したときの観測値は2度と得られないことを銘記しなければならない。また誤観測は予報あるいは研究に対して誤った結果を与えることになる。広大な大洋上においては、気象衛星の資料が得られる今日においても、船舶の資料は、台風や低気圧の規模、風の強さなど実際にその現象に直面しての観測値なので、予報・警報を検討するうえで最も貴重な資料である。これに誤りがある場合には、予報・警報に直接影響が及び、他の船舶あるいは地上において危険を生む可能性も出てくることとなる。

１.４.４　　観測結果の点検

観測終了後は、自分の行った観測そのもの及び計算、通報電文の作成などについて誤りがないかどうかを必ず点検する習慣をつけるようにしたい。共同で作業する人がいるような場合には、お互いに行った内容を点検するようにするとより効果的である。

１.５　観測・通報の回数と時刻

船舶における観測・通報は、全て協定世界時(UTC)を用いる。

気象業務法施行規則第4条及び第5条においては、船舶による観測及び成果の通報について次のように定めている。

(1)　観測

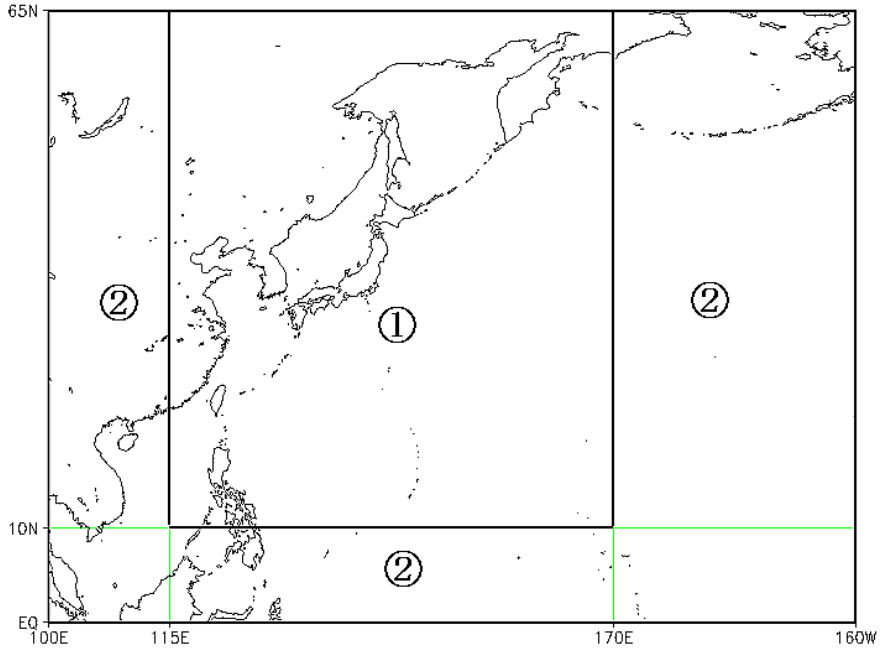
第1.2図の①及び②の海域について毎日00、03、06、09、12、15、18、21 UTCに観測を行う。

(2)　通報

第1.2図の①の海域においては、上記の観測時刻の観測成果を電報により通報する。

第1.2図の②の海域においては、00、06、12、18 UTCの観測成果を電報により通報する。

また、上記の海域外においても、WMO技術規則による国際観測通報船舶については、00、06、12、18 UTCの観測・通報が求められている。



第 1.2 図　気象業務法施行規則による観測海域（上記の海域外でも観測・通報の実施が望ましい）

１.６　観測の順序

気象現象は時々刻々に変化するものであるが、全ての気象要素を全く同時に観測することは実際上不可能であり、必要な観測を正時の前後なるべく短時間内に実施し、正時の観測とする。

観測を行う際に、目視による観測は続けて行い、測器を用いる観測と目視観測とを交互に行わないようにする。海上において夜間の暗さに目が慣れるにはかなり時間を要することから、夜間の観測においては特に大切な心得である。

観測の順序は、おおむね次のように行うのがよいが、船舶の実情に応じて自船に最も適する順序を定めて行って差し支えない。

(1)　海面水温(採水用バケツを使用する場合)

(2)　目視による観測

視程

雲量・雲の状態等

波浪(風浪・うねり)

風向・風力(目視により観測する場合)

(3)　測器による観測

風向・風速(測器により観測する場合)

気温・湿球温度(乾湿式湿度計を使用する場合)

気温・露点温度(露点式湿度計を使用する場合)

海面水温(電気式水温計を使用する場合)

気圧(必ず正時に観測する)

(4)　計算・コード化

(5)　船舶気象観測表への記入

(6)　船舶気象報の電文作成

(7)　作成した電文の点検・送信

天気現象などについては、1.4.1項に記したように随時観測することが必要である。

常に周囲の状況に注意を払うことは、誤観測、欠測を防ぐうえで大切なことであり、正時に観測をスムーズに行ううえでも有効である。なお、OBSJMAのような船舶気象報作成ソフトウェアを用いると、手順(4)から(6)をソフトウェア上で行うことができる。

１.７　観測結果の利用

船舶における気象観測値は、直ちに電報により「船舶気象報」として気象庁に報ずるとともに、航海終了後に「船舶気象観測表」の形で気象庁に送付することとなっている。これらのデータがどのように利活用されているか例を挙げながら述べる。

１.７.１　船舶気象報の利用

船舶気象報の形で気象庁に報告された観測値は、主として天気予報・警報やその他の気象情報の作成に即時利用される。海上予報・警報は、海上保安庁所属通信所より無線電話により放送されるとともに、GMDSS(海上における遭難及び安全の世界的な制度)の導入に伴い、インマルサット・セーフティネットと国際ナブテックス向けにも放送されている。また、観測資料は、解析図・予報図にも反映され、FAX図として放送されている。

天気予報の作業では、その目的に応じて各種の天気図が作成される。船舶からの観測資料は、海洋上のデータ空白域を埋める基本資料として地上天気図の作成に利用され、高・低気圧や前線系が解析される。また、電子計算機を用いた数値予報の手法が現在では最も重要な方法となっており、このためには、太平洋だけでなく、インド洋、大西洋など全世界の海洋における気象観測資料が欠くことができないものとなっている。

気象庁ではまた、北西太平洋海域の外洋波浪や沿岸波浪の実況図及び予報図を作成し、毎日FAX放送している。これらの情報の作成に際しては、特に同海域の海上気象の資料(風、気圧、気温、波浪等)が重要である。

観測資料は日本において利用されるだけでなく、国際通信回線を通じて世界各国の気象機関に送られ、気象や波浪の解析に利用される。また、世界の海で観測された資料は、このような回線を通じて逆に日本に送付され、気象庁において利用される。

近年においては、気象レーダーによる観測、飛行機や気象衛星による観測等が、天気予報に活用されている。しかし、これらの観測は、カバーする領域が限られていたり、得られる要素に制約があるなど万能ではない。気象衛星は、広範囲の気象状況を捉えることができるが、それは海上の各点の観測値による校正なしでは使えず、船舶からの観測値と一緒にして始めて大きな威力を発揮する性質のものである。船舶からの観測値は海上のデータ空白域の基本値として、また気象衛星等による遠隔測定値の海上での基準値として、今後も重要な役割を担うこととなる。

１.７.２　　船舶気象観測表の利用

船舶気象観測表として送付された海上気象観測資料は、磁気媒体に入力され、計算機による品質管理を行ったうえで保存される。各国で収集された船舶による海上気象観測資料は、世界の海上気象資料のデータベース作成を目的として国際交換されている。

近年の地球温暖化などの気候変動の把握・解明に際して、船舶による気象観測は、観測資料の少ない大洋上において、非常に貴重な資料である。船舶気象観測表の形で収集された観測資料は、国際交換された観測資料も含めて、各国において気候変動の監視、気候に関する数値予測モデルの開発・改良等に役立てられている。

第2章　気圧の観測

天気図などで一般に知られているとおり、気圧は大気の状態を表す最も基本的な要素である。気圧の分布あるいはその時間変化は、天気や風の変動を知るための重要な指標となっている。

2.1　定義・単位

気圧は、静止した大気の圧力として定義される。従って、海面上における気圧は、単位面積上の鉛直な空気柱の質量に、重力の加速度を乗じたものに等しい。

気圧を表す単位は、ヘクトパスカル(hPa)であり、観測及び通報にはこの単位を用いる。パスカル(Pa)は圧力の単位で、1パスカルは1平方メートル(m^2)の面積に1ニュートン(N)の力が一様に加わったときの圧力である。1Nとは1キログラム(kg)の質量を持つ物体に1メートル/秒^2(m/s^2)の加速度を与える力である。1hPaは100Paとなる。

これまで、気圧の単位として、ミリバール(mb)、水銀柱ミリメートル(mmHg)、水銀柱インチ(inchHg)などが使われてきている。1mbは1hPaであり同じ値である。1mmHgや1inchHgは、単位高さの水銀柱が1平方センチメートル(cm^2)の面積に及ぼす圧力である。参考までにこれらの単位間の関係を記しておく。

1 hPa = 100 Pa = 1 mb

1 mmHg = 1.33322 hPa

1 inchHg = 33.8639 hPa

mmHgからhPaへの換算表は、気象庁から別途配布されている「船舶気象観測表による報告および船舶気象報通報の手引」に掲載されている。

2.2　使用測器と設置条件

気圧の観測のため、船舶用アネロイド型気圧計又は船舶用電気式気圧計（静電容量式気圧計や振動式気圧計）の設置が必要である。定時の気圧の観測には、船舶用アネロイド型指示気圧計や船舶用電気式気圧計を使用し、気圧の変化傾向は自記気圧計の記録紙から読み取る。これら観測に使用する気圧計は、検定を受け、それに合格したものを使用しなければならない。

気圧計の設置にあたっては、その機能の如何にかかわらず、次のようなことに留意しなければならない。

(1)　直射日光を避け、温度変化の少ない所に設置する。

(2)　機関の振動や波浪の影響による衝撃を除去するため、側面及び下面にスポンジラバーなどのクッションを敷いて設置するのがよい。

(3)　船舶用アネロイド型指示気圧計は水平に設置するのが原則であるが、止むを得ず壁に垂直に取り付ける場合には、水平にした場合と、垂直にした場合とで、指示値の差が0.5hPa以内

のものでなければならない。また、取り付けに当たっては、水平に取り付ける場合と同様に、振動や衝撃が気圧計に伝わらないようにしなければならない。

2.3　アネロイド型指示気圧計

アネロイド型気圧計は、小型で、取り扱い及び測定が簡単で、重力加速度の影響を受けないなどの特徴がある。アネロイド型指示気圧計は、空ごう（金属製のうすい円板を2枚向かい合わせにし内部を真空にしたもので、ベローズとも呼ぶ）が、気圧の変化によって伸縮することを利用して伸縮量をてこや滑車で拡大して指示針に伝え、気圧を表示する構造になっている。この空ごうは、気圧の変化のみではなく、温度変化によっても僅かながら伸縮するので、それを補正するために、空ごうの上端にバイメタルを取り付け、それを介して、てこに動きを伝えている。

アネロイド型指示気圧計(第2.1図)には、一般用の他に船舶用のものがあるので、船ではこれを使う必要がある。船舶用の気圧計は、空ごうを2個、回転軸に対称の位置に取り付けて、振動の影響を相殺し、拡大機構の各点でも平衡をとり、示針の振れが小さくなるような構造にしてある。

気圧を読み取るときは、まず、示針が軽く振動するように、ガラス面を指先でノックする。次いで、片方の目を示針の真上（または真前）に持って行ってその目で目盛りを読む。気圧計のガラスを通して示針を見たとき、示針とガラス面に写った自分の目とが重なっていれば、目の位置は正しい。目盛板に鏡が付いている気圧計を使用すれば、目の位置を正確にとって値を読み取ることが可能となる。

波が高い場合には、船体が動揺して、その上下の加速度や位置の変動が気圧計に加わり、示針が左右に振れるようになる。この場合は、示度の最大の値と最小の値とを数回読み、それらの平均値を観測値とする。風の強いときには、波による影響の上に、風の息による影響が加わる。風による影響は、一般に屋内の気圧を低くする傾向にあると言われているが、その量は気圧計の設置してある部屋の構造や風速によって変わり、一般的な補正方法は今の所ないので、無視せざるを得ない。

気圧の観測は、定められた各観測時間の正時ちょうどに読み取り、hPaの1/10の値まで読む。

2.4　電気式気圧計

2.4.1　振動式気圧計

振動式気圧計には2種類の型があり、その1つは、水晶振動式気圧計で、これは空ごうの一端を固定し、その他端に水晶振動子を取り付け、気圧の変化によって空ごうに生ずる力を水晶振動子に伝え、それによって水晶振動子の振動数が変化することを利用したものである。他の1つは円筒振動式気圧計で、これは二重にした円筒の外側と内側の間を真空にし、内側の薄い円筒が気圧によって常時ふくらまされている状態にしてある。西洋打楽器のティンパニーが皮の張りを変えて音の高低を変えているのと同じように、気圧による内筒の張力が気圧の変化によって変わり、固有振動数が変わるのを利用して気圧を求めている。

いずれも瞬間値ではなく、短いながらもある時間の平均値をデジタル表示しているから、動揺する船舶の上でも精度のよい観測が期待できる。また両者とも、アナログ出力やデジタル出力を備えているので、その出力に見合ったレコーダやプリンタを組み合わせれば、気圧のアナログ記録やデジタル印字が得られる。デジタル表示の機器は、視差がない、すぐ近くに寄らなくても読み取れる、読み取りの際の個人的な癖が入り込まない、読み取りの誤りがほとんどない、など利点が多い。

この気圧計を設置するときの注意や、観測時刻、最小位数、波が高いときの処置等は、アネロイド型指示気圧計と同じである。

2.4.2　静電容量型気圧計

静電容量型気圧計の感部は、単結晶シリコン等の弾性体で構成され、その内部は真空となっている。この空間の容積が気圧によって変化することを利用して、真空部の上下にある電極間の静電容量の変化を測り、気圧の変化量を測定する。気圧の値は、デジタル表示される。電気式気圧計は故障等の異常を自動的に検出する機能を有しているものが多い。

2.5　器差補正

気圧計の指示値は、真の気圧の値とは多少異なっている(これを「器差」という)。真の気圧の値を求めるためには、この差を考慮しなければならない場合がある。定期的に気圧計の検定を受けており、検定証書に「良」と記載されている場合には、気圧計の読み取り値をそのまま「現地気圧」(2.6節の説明参照)として差し支えない。港湾気象官等による点検等により器差による補正値が明らかになっている場合には、気圧計の読み取り値に補正値を加えた値を「現地気圧」とする。

「補正値」がある場合には、「現地気圧」=「気圧計の読み取り値」＋「補正値」となる。

2.6　海面更正

天気図に記入される気圧は、海面上における値である。そこで、各地で観測された気圧は、設置されている気圧計の海抜高度から、平均海面上の値に換算される。これを海面更正といい、求められた気圧を「海面気圧」という。これに対して、海面更正を行わない気圧が「現地気圧」である。船舶気象報で報ずる気圧や、船舶気象観測表に記入する気圧は「現地気圧」ではなく「海面気圧」でなければならない。現地気圧は、いわば観測点より上に存在する空気の重さであり、高い観測点ほどその上に存在する空気が少なくなるため、気圧は低くなる。海面更正とは、観測点から海面までの空気の重さを「現地気圧」に加えることである。空気の密度は気圧や気温によって変わるため、海面更正値は、気圧計の海面上の高さのほか、気圧、気温によっても変わる。

海面更正値は、別途配布される「船舶気象観測表による報告および船舶気象報通報の手引」の「海面更正値表」に記載されている。空荷のとき、満載のときの気圧計の海面からの高さを調査して、その各々の高さに該当する部分を抜き書きして、気圧計の近くに貼っておくとよい。

喫水が±1メートル以内の変動しかない船は、その平均の喫水から気圧計の海面上の高さを求め、常時その高さで海面更正を行えばよい。例えば、現地気圧が997.4hPa、気圧計の海面上の高さが6m、外気温が13.2℃であれば、補正値は表より0.7hPaとなり、海面気圧は、

（現地気圧）＋（海面更正値）＝（海面気圧）

997.4　＋　0.7　＝　998.1 hPa

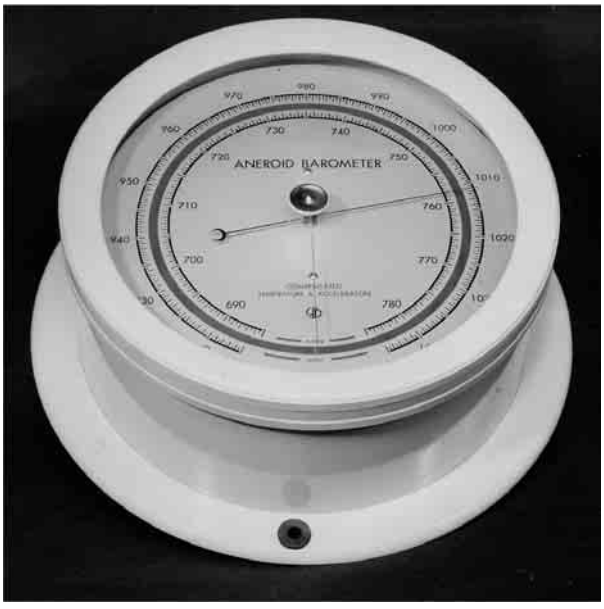
となる。

２.７　自記気圧計

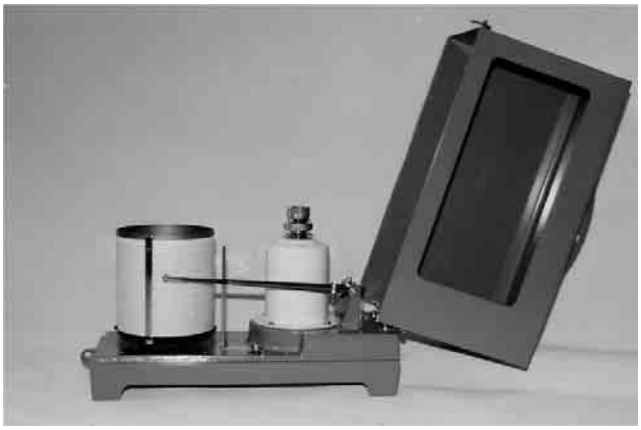
自記気圧計は、第2.2図に示すが、空ごうの一端の動きを拡大し、その動きを、時計を内蔵した円筒に巻き付けた自記紙上に、ペン書きするものである。自記気圧計には、1日用と7日用とがあり、気圧の変化傾向を判断しやすいという点では、1日用より7日用の方がよい。

自記気圧計は、観測値のチェックや、気圧の変化傾向と気圧変化量の決定に便利である。また、気象変化の傾向を見ることにより、低気圧や高気圧、気圧の峰や谷などが、近づくか、遠ざかるかのある程度の目安をつけることができ、天気が回復するか、悪化するかの傾向を推察することができるので、できるだけ設備するのが望ましい。

自記気圧計の設置場所や取り付け方などは、指示気圧計と同じである。



第2.1図　アネロイド型指示気圧計



第2.2図　自記気圧計

第３章　　気温と露点温度の観測

大気の熱収支には地域的な差異があり、そのため大気に温度分布が生ずる。その結果として大気には密度の空間分布が生じ、流れ(風)が起こり、雲や降水現象が発生する。したがって気温の観測結果は、総観的な気象解析を行う際の基本要素の一つとされる。

また大気中の水蒸気は、雲を生じて降水現象のもとになるほか、蒸発や凝結によって潜熱の形で熱の輸送に関与し、また赤外線を吸収または放射する作用で、大気の放射量の変動を支配している。このため水蒸気は、大気中に起きる現象及びその変化について重要な要素となっている。

３.１　　定義・単位

大気の温度を気温という。

大気中に含まれている水蒸気の分圧を水蒸気圧といい、気象では単に蒸気圧という。また水蒸気張力とも呼ばれる。ある温度のもとでは、大気中の蒸気圧の最大値は決まっており、それを飽和蒸気圧という。大気の接する面が水と氷とでは、同一気温でも飽和蒸気圧は異なる。

そのときの気温における飽和蒸気圧に対する蒸気圧の比率を相対湿度という。

圧力一定のもとで、現在の蒸気圧を飽和蒸気圧とするような温度を露点温度という。

気温・露点温度は摂氏度(℃)の単位で表し、その1／10の位までの値で示す。参考までに℃と華氏度(°F)、絶対温度(K)の関係を示す。

絶対温度（K）＝ 摂氏による温度（℃）＋ 273.15

華氏による温度（°F）＝ 1.8 × 摂氏による温度（℃）＋ 32

３.２　　使用測器と設置条件

気温及び露点温度の観測には、通風型乾湿計(第3.1図)、携帯用通風型乾湿計(アスマン型)(第3.2図)、振り回し式乾湿計(第3.3図)等を使用する。観測船などでは、専用の通風筒に納めた隔測温湿度計(第3.4図)を使用している場合も多い。

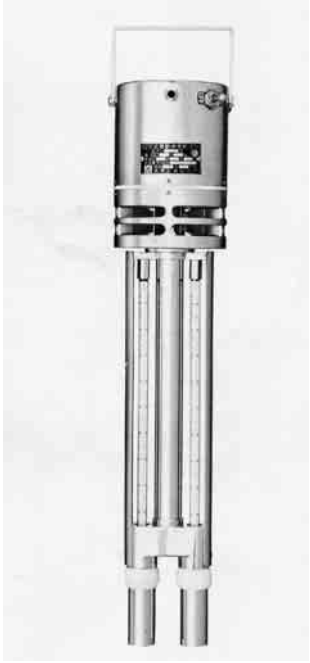
無通風型乾湿計は乾球や湿球のごく近くの温度を示すことが多く、必ずしも観測点付近の大気を代表した値とは言い難いので、この測器の使用は薦められない。

乾湿計は、通常、百葉箱(第3.5図)に納めて観測する。

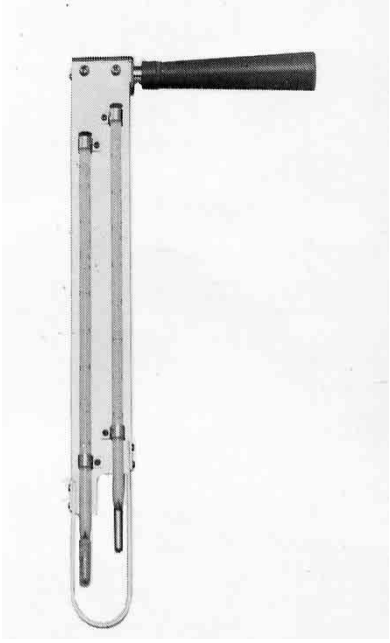
携帯用や振り回し式は、あまり海面に近くない所(できれば海面上3m以上)で、日陰の、降水やしぶき、煙、船内からの排気などをかぶらない場所を選んで観測する。携帯用は、小型の百葉箱で観測する場合もある。

百葉箱や通風筒を設置するときも煙や船内からの排気などを避けられる場所を選ぶ。

第3.1図　通風型乾湿計



第3.2図　携帯用通風型乾湿計
(アスマン型)



第3.3図　振り回し式乾湿計

第3.4図　通風筒に納められた隔測温湿度計

第3.5図　乾湿計を設置する百葉箱

3.3　乾湿計

3.3.1　ガラス製温度計

乾湿計にはガラス製温度計が使われる。

ガラス製温度計には棒状温度計と二重管温度計とがある。

通風型乾湿計や携帯用通風型乾湿計に使われているものは、二重管温度計である。これらの通風型乾湿計に使っていた温度計が破損した場合には、前と同じ規格の温度計を取り付けなければならない。規格の違う温度計を取り付けて球部の形や大きさが変わると、球部のまわりの通風速度が変わって、正しい測定ができなくなる。

二重管温度計は、細い毛細管とその後に目盛板を備え、全体を球部につながるガラス管に封入しているので、構造上破損しやすい。特に目盛板を受け止める部分(朝顔という)が破損しやすいので、温度計の取り扱いには細心の注意が必要である。

棒状温度計は、ガラス棒の中心に毛細管があり、棒の表面に目盛りを刻み、目盛りの背面を着色して読みやすくしてある。構造上、二重管温度計よりは頑丈なので、水温の測定などに使用される。

観測に使用する温度計は、検定に合格したものでなければならない。

ガラス製温度計には水銀温度計の他にアルコール温度計もあるが、アルコール温度計は器差の変動や経年変化が大きく、液切れしやすいなどの点で水銀温度計より劣るので、長期にわたって気象観測に使用するのは適当ではない。

3.3.2　湿球の手入れ

乾湿計では、2本の同一規格・寸法の温度計を使用する。一方はそのままで使い、これを乾球という。他の一方には球部に布を巻き、観測時にはその布を水で湿らせる。これを湿球という。

通風型乾湿計では向かって左側を、振り回し式では外側に突き出た方を湿球にする。

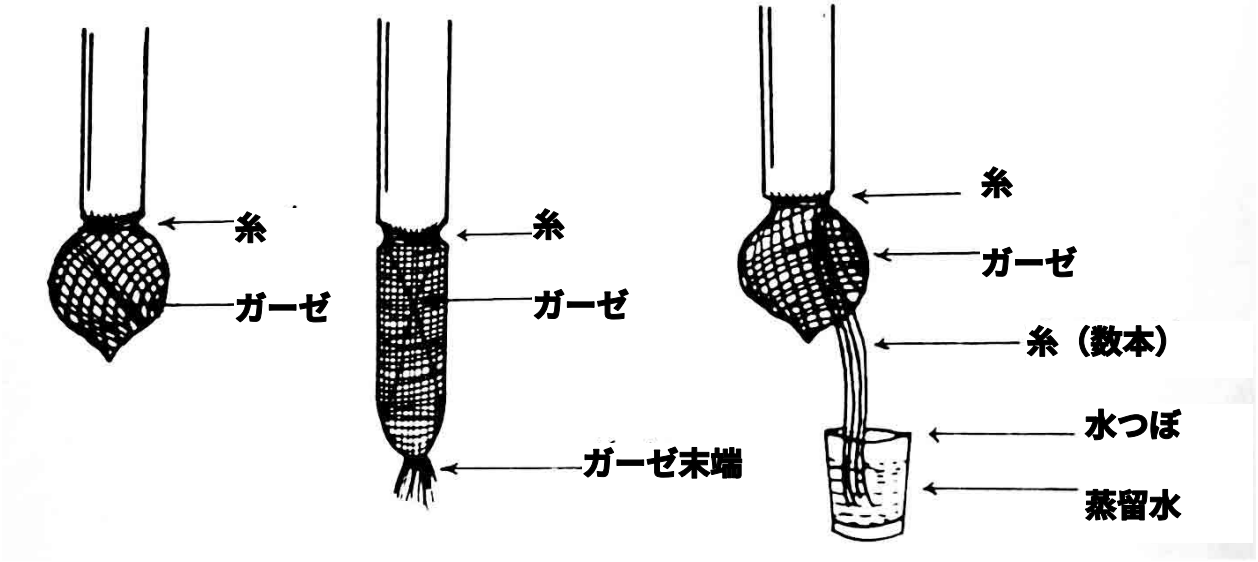
球部に巻く布はガーゼがよい。ガーゼをよく洗って、のりや油気を取り去って使用する。この布は、汚れがついたり、塩分を含んだりすると誤差が大きくなるので、毎月1回ぐらいは取り換えるのが望ましい。観測時には常に注意し、汚れていたら直ちに取り換える。

湿球として長く使われた温度計の球部には、ガラス面に水あかが付着していることがある。布を交換するとき、ガラス面を清浄な布で拭いて汚れを落とし、それでも落ちないものは、希塩酸に浸して汚れを溶かし、その後十分水洗をする。そのとき乾球も一緒に点検し、汚れが付いていれば落とす。

球部が細長い温度計にガーゼを巻くときは、ガーゼを、長さは球部よりやや長め、幅は球部を十分包める幅に切り取り、水でぬらして球部にはり付け、球部上部のくびれた部分に木綿糸で2～3回巻いて縛り付ける。次に、布の合わせ目以外には重なりがなくしわもないようにして、球部の先端のガーゼを引っ張りながら、球部の先端にできるだけ近い所を、糸で巻いて縛る。余分なガーゼは、上下とも切り落とす。糸からはみ出しているガーゼはできるだけ少ない方がよい。

球部が丸いものは、ガーゼを約3cm角に切り取り、球部上部のくびれた所で縛る。重なりやしわがないようにすること、余分なガーゼの切り落しなどは前と同様である。

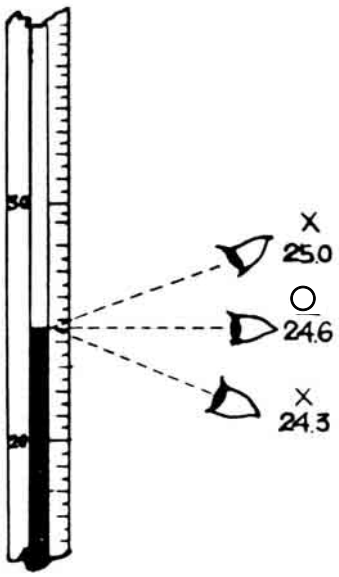
第3.6図に、ガーゼを巻き付けた状態を示す。



第3.6図　ガーゼを巻きつけた湿球の球部

3.3.3　　乾湿計による観測の方法

観測時の約10分前に、付属のスポイトを用いて蒸留水または清潔な軟水で湿球をぬらす。ぬらす水の量は、多過ぎて下に水が落ちるようではいけない。また、勢いよくスポイトを押して、通風筒や温度計の管部にまで水を飛び散らせるようなことをしてはいけない。ぬらす水の温度は、できるだけ気温に近い方がよい。湿球を覆う布から糸を数本垂らしその先に水つぼを備えた乾湿計もある（第3.6図の右端の図）。水つぼの水量は過不足のないよう注意を払う必要がある。



第3.7 図　棒状温度計の読み方

温度計の示度を読み取るときは、乾球、湿球の順に素早く読み取る。しかも、小数位を先に読み、1位、10位はその後で読む。これは、観測者の体温や息が温度計に影響を与えないうちに読み取るためである。温度を読み取るときは、目の位置による読み取り誤差(視差またはパララックスという)に注意しなければならない。

視差は、第3.7図に示すように、目盛りを読み取る目の位置が正しい位置より高いと温度を高く読み、低ければ低く読み取ることによって生ずる。棒状温度計は毛細管の肉厚が厚いので視差が大きくなりやすい。二重管温度計でも不注意な読み方をすれば視

差を生じるが、水銀柱の頭部に最も近い毛細管の後にある目盛線が直線に見えるよう(目の位置が悪ければ、目盛線が曲がって見える)にすればよいので、棒状温度計よりは正しく目の位置を定めやすい。

ガラス製温度計の最小目盛は、0.5℃と0.2℃とが一般である。気象観測には0.2℃目盛りのものがよく、通風型乾湿計に使われているものも一般に0.2℃目盛りである。0.2℃目盛りで観測すると、気温の10分位を奇数に読むことが多い人、偶数に読むことが多い人などがいる。このような個人的な偏りの癖を避けるために、常々自分の観測値を点検して、そのような癖を矯正するよう心掛ける必要がある。

気温が高く大気が乾燥しているときには、温度計を読み取るまでに湿球が乾いてしまうこともあるが、そのような場合は繰り返しぬらす。

気温が低く湿球が氷結するときは、いったんぬるま湯で前の観測時から残っている氷を解かし、清潔な筆で水を吸い取り、新しく水をつけて氷の薄い皮膜ができるようにする。

示度が安定するまでに必要な通風時間は、0℃以上の場合通常5分前後であるが、湿球が氷結するようなときは10～20分を要するときもある。湿球の水が凍るときは、最初は過冷却で0℃以下に下がり、次いで水が凍るために潜熱を放出して0℃付近まで上昇し、水が全部凍ってから再び下降するので、湿球が氷結しないときより長時間を要するためである。湿球の温度を読み取るとき、上記の0℃付近に上昇しているときの温度を読み取らないよう、注意する必要がある。

湿球温度が0℃よりやや低い程度のときには、湿球が氷結しているときと、過冷却のままで氷結していないときがある。氷結しているときとしていないときとでは、露点温度を求める際に使用する表が異なるので、示度を読み取った後注意深く観測する必要がある。氷結しているか否か目視で判断がつかないときは、針のようなとがったもので、ガーゼを軽く突いてみるとよい。確認後、観測値の右肩に、氷結していれば「I」、氷結していなければ「W」と記号を付けて区別しておく。

霧の中で観測したときには、湿球温度が乾球温度より高く出ることがある。その場合は、乾球の示度を湿球の示度と見なす。

百葉箱を使用している場合には、その扉を開いたとき、百葉箱の中に日射が直接差し込むようであってはいけない。そうならないよう扉を開く前に、適当な日よけをして防ぐ工夫が必要である。

(携帯用通風型乾湿計(アスマン型)の使用上の注意)

携帯用は観測に適当な位置につるして測定するが、船の動揺で落ちたり他の器物に当たったりして破損することがないようにしておく必要がある。また、船の針路や風向などで観測場所を変更する必要があるなら、あらかじめ何箇所か観測に適した所を選定しておいた方がよい。なお、電池を動力としているものは通風速度が遅くなると正確な値を得られなくなるので、常にファンの回転音に注意し、その音が低く小さくなり始めたら電池の電圧低下の兆候であるから、直ちに新しい電池と交換する。

(振り回し式乾湿計の使用上の注意)

振り回し式は、腕を風上に伸ばして温度計をできるだけ身体から離すようにし、毎秒4回ぐらいの割合で回転させる。また、湿球をぬらすとき、乾球までぬらしてしまわないよう注意しなければならない。

３.３.４　　乾湿計による気温・露点温度の計算

気温は、乾球の示度の読み取り値である。

露点温度は、乾球温度及び湿球温度から「露点温度を求める表」(別途気象庁配布)あるいは「飽和蒸気圧表」(本指針巻末付録)を用いて求める。

(1)　「露点温度を求める表」を用いる方法

この表は「乾球温度と湿球温度との差(t-t′)」と「湿球温度(t′)」から露点温度を求めるものである。0.5℃単位で書かれているので、下に述べるような方法で露点温度を求める。

(ア)　湿球が氷結しないとき

例1)乾球温度　t=20.8℃、湿球温度　t′=19.4℃の場合

t′ = 19.4 →二捨三入して19.5とする。

t-t′ = 1.4 →二捨三入して1.5とする。

「露点温度を求める表」の「湿球が氷結していないとき」の

縦の段、t′ = 19.5

横の列、t-t′ = 1.5

に対応する値、18.8℃が露点温度となる。

例2)乾球温度　t= 1.2℃、湿球温度　t′ = -2.7℃のとき

t′ = -2.7 →二捨三入して-2.5とする。

t-t′ = 3.9 →二捨三入して4.0とする。

「露点温度を求める表」の「湿球が氷結していないとき」の

縦の段、t′ = -2.5

横の列、t-t′ = 4.0

に対応する値、-12.1℃が露点温度となる。

(イ)　湿球が氷結したとき

t′ = -2.7 →二捨三入して-2.5とする。

t-t′ = 3.9 →二捨三入して4.0とする。

「露点温度を求める表」の「湿球が氷結しているとき」の、

縦の段、t′ = -2.5

横の列、t-t′ = 4.0

に対応する値、-11.1℃が露点温度となる。

(2)　飽和蒸気圧表(本指針巻末付録)によって求める方法

(1)で記述した「露点温度を求める表」は、この方法で、気圧の値を1013.25hPaと仮定して計算したものである。気圧の値を仮定しない場合の露点温度は次のように計算する。

(ア)　蒸気圧

通風型乾湿計の乾球示度の値をt℃、湿球示度の値をt′℃、気圧(現地気圧)の観測値をPhPa、湿球温度における飽和蒸気圧をE′hPaとすれば、蒸気圧e hPaは次のスプルングの式

から算出される。

$$e = E' - \frac{A}{755} P (t - t')$$

ただし、湿球が氷結したときは、E′は氷の飽和蒸気圧とする。また、Aは定数で、湿球が氷結しない場合は0.50、氷結した場合は0.44である。

上式の計算は、まず第1項のE′を巻末の飽和蒸気圧表からt′に対応する値として求め、第2項は観測値から求め、両項の差をeとする。定数Aは氷結した場合と氷結しない場合では、値が異なるので注意を要する。

このようにして計算した蒸気圧が、負の値となった場合は0.0 hPaとする。

計算機を用いて飽和蒸気圧を計算する場合は、データを倍精度浮動小数点型として値を計算し、最後に1/1000の位を四捨五入して1/100の位で出力するとよい。

（イ）　露点温度

露点温度は、巻末付録の飽和蒸気圧表から上の式で計算した蒸気圧 e に対応する温度を求める。蒸気圧が低い場合は、蒸気圧の1/100の位までの値で内挿して求める。蒸気圧が0.05 hPa以下の場合の露点温度は＜－50.0℃とする。

（ウ）　飽和蒸気圧表による計算例

乾球温度　　t = 19.8 ℃

湿球温度　　t′ = 17.3 ℃

現地気圧　　P = 985.2 hPa

飽和蒸気圧表から、t′ = 17.3℃に対応するE′は

E′ = 19.74 hPa

(t－t′)= 2.5℃、P = 985.2 hPaに対応する第2項の値は、

$$\frac{A}{755} P (t - t') = 1.63 \quad \text{hPa}$$

となり、したがって蒸気圧は

e = 19.74 － 1.63 = 18.11 hPa

となる。巻末付録の表から、18.11hPaの近傍の飽和蒸気圧は

気温15.9℃のとき、18.06hPa

気温16.0℃のとき、18.17hPa

なので、飽和蒸気圧18.11hPaに対応する温度すなわち露点温度（t_d）は、

18.11 － 18.06 = 0.5

18.17 － 18.11 = 0.6

から、15.9と16.0を5:6に内分して、

td = 15.945　≒ 15.9 ℃

となる。

3.4　隔測温湿度計

隔測温湿度計は、電気式温度計と露点式湿度計または電気式湿度計で構成されている。

3.4.1　電気式温度計(白金測温抵抗体)

(1)　感部の測定原理

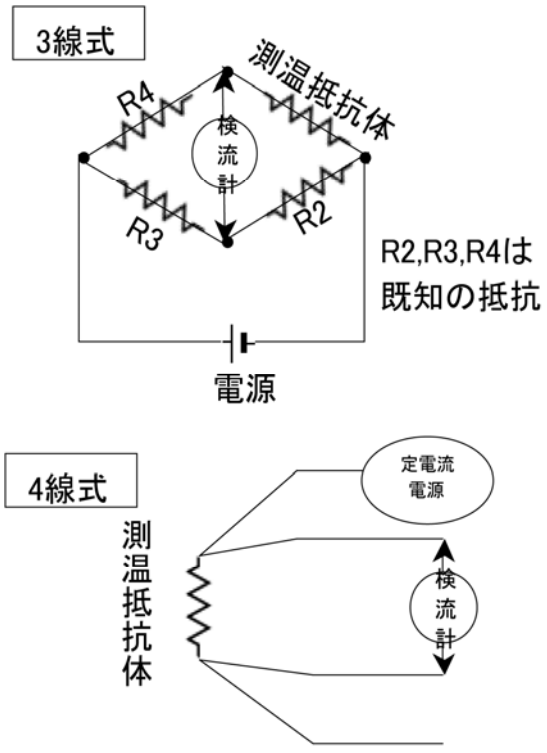
電気式温度計の感部は、白金線を使用した測温抵抗体である。この測温抵抗体は、白金線の電気抵抗値が温度によって変わる性質を利用したものである。温度が変われば抵抗値も変わるのは金属一般の性質であるが、白金は、純度が高ければ、温度と抵抗値との関係が一定かつ安定しており、その上柔軟で加工しやすく、しかもさびないのでさびのために線が細くなって抵抗値が変わるようなことがない、などの特質から測温抵抗体の素線に使われている。

測温抵抗体は、日本工業規格で、その0℃のときの抵抗値は100Ωと定められ、各温度における抵抗値も定められている。また、導線の数が、2本、3本、4本のものがあり、2本のものを2線式、3本のものを3線式、4本のものを4線式と呼んでいる。

導線が2本のものは、導線の温度による抵抗値の変化がそのまま誤差として加わるので、感部と変換器との距離がごく短く、導線の温度影響が無視できるとみなせる場合以外は好ましくない。

3線式の測温抵抗体の場合は、定電圧の発生器とホイートストン・ブリッジの3辺に抵抗を組み込み、測温抵抗体をそのブリッジの一辺に結線して一定の電圧を加え発生する不平衡電圧を測定して温度に換算する。2線式に比べ導線の抵抗値による誤差が軽減されるが、導線1本当たりの抵抗値が1Ωを超えると気温の測定値に0.1℃を超す誤差が生じるので、1本ごとの抵抗値を1Ω以内にしなければならない（第3.8図参照）。

4線式の測温抵抗体を使用する場合には、2本の導線で一定の電流を常に流しておき、残り2本の導線で、白金線の両端の電圧を測定し、抵抗値を求め、温度に変換する。4線式のものは導線の抵抗値による誤差をほぼ除去することができる。



第 3.8 図　3 線式、4 線式の回路模式図

なお、測温抵抗体で温度を測定する場合、白金の抵抗値と温度との関係は、厳密に言えば直線的な関係にはないので、測定した抵抗値を温度に換算する際に、その補正を行っているものでなければ、気象観測に使用できない。

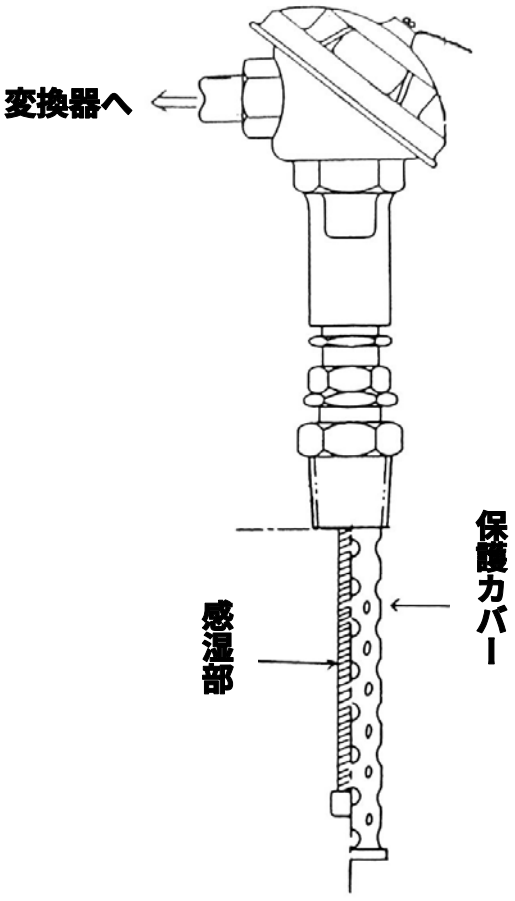
(2)　点検

測温抵抗体の抵抗値の温度による変化量は、1℃当たり約0.4Ωと非常に小さいので、ターミナル、コネクタ等の接触抵抗、線間の絶縁抵抗には、常に十分注意する必要がある。

そのため、電気式温度計の点検を行うときは、指示器や記録器の検査も行う必要がある。点検時、導線の先端に測温抵抗体の代わりに試験抵抗器を接続し、指示器や記録器が何度を示すか点検する。試験抵抗器が示すはずの温度から0.5℃以上異なった温度を示していたら、導線や各端子の接触抵抗、絶縁抵抗を点検し、不良箇所をなくす必要がある。

(3)　通風筒

電気式温度計で気温を観測する場合、風通しのよい場所に据え付けられていて、内部の換気が十分行われているような百葉箱の中に感部を取り付けてもよいが、一般には通風筒を使い、その中に感部を取り付ける。この通風筒は、太陽の直射や地表(甲板)面からの反射の影響を防ぐ構造を備え、合わせて気温の変化によく追随するよう、感部の回りを6～8m/sの速度で通風している。この通風が止まると、日中太陽の直射がある場合、内部が昇温して気温より高くなるので、常に通風モータの回転音に注意し、異常が感じられたら直ちにその通風モータを交換する。陸上では5年ぐらいもつモータでも、船舶上では2～3年で交換することが望ましい。



第3.9図　露点式湿度計の感部の外観

なお、通風筒の取り付け場所は、気温に船の影響が及ばない自由大気を吸入するような所でなければならない。また、長い間通風筒の手入れをせずに放置すると、測温抵抗体の周囲に塵埃や塩分が付着し、それに水分が吸収されると、乾湿式温度計の湿球と同じ原理により、正確な気温の測定はできなくなるので、常に点検し、通風筒の内部や測温抵抗体を清浄にしておかなければならない。

3.4.2　露点式湿度計

(1)　感部の測定原理

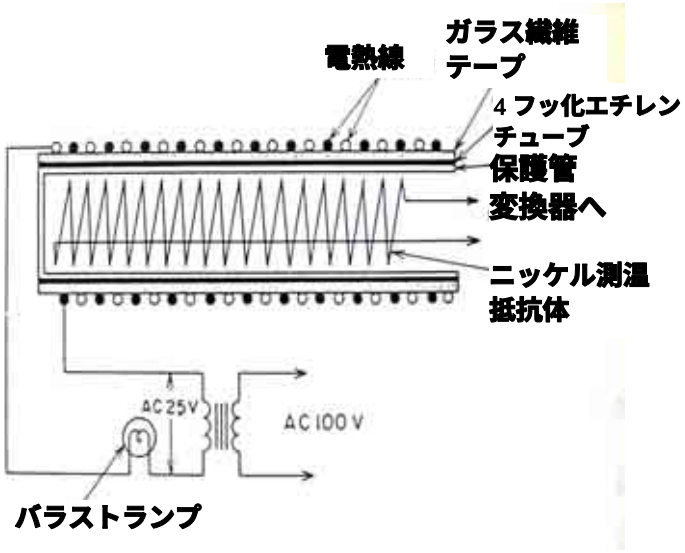
露点式湿度計の感部は、塩化リチウム露点計、またはデューセルと呼ばれている。塩化リチウムには潮解性があり、その飽和水溶液の蒸気圧が、水溶液の温度によって変わる性質を利用したものである。この塩化リチウムを使った露点式湿度計は、相対湿度が低い場合(約10％以下)には動作しない。

第3.9図に露点式湿度計の感部の外観を、第3.10図にその構造を示す。図に示すとおり、ステンレス製の保護管にはニッケルの測温抵抗体が組み込まれ、保護管に電気絶縁処理をした後、

ガラス繊維のテープを巻き付け、その上に細い金線、または金メッキした銀線を2本、平行にらせん状に巻き付けて電熱線としている。この2本の電熱線にこのまま電圧をかけても電流は流れないが、ガラステープに塩化リチウムの水溶液を塗布すると、塩化リチウムの水溶液に導電性があるので、電熱線間に電流が流れジュール熱が発生する。この熱で水溶液の温度が上昇し、水分が蒸発して水溶液の濃度が濃くなり、ついには塩化リチウムの結晶が析出してくる。結晶が析出すると電気抵抗が大きくなって電流は小さくなり、温度が下がってくる。温度が下がって水溶液の蒸気圧が、大気の蒸気圧より小さくなると、大気中の水の分子が水溶液に吸収され、再び電流が流れ、遂には飽和水溶液の蒸気圧と大気の蒸気圧とが平衡した状態になる。

このときの飽和水溶液の温度は、大気の露点温度と密接な関係にあるので、この温度を測定して露点温度に換算する。ただし、飽和水溶液そのものの温度は直接測れないので、実際には第3.10図に示すとおり、内部に組み込んだニッケル測温抵抗体の抵抗値を測定し、保護管内の温度を測っている。

抵抗値の測定は、気温と同じように、導線抵抗を各線とも1Ωにして、ホイートストン・ブリッジの不平衡電圧から求める方法と、測温抵抗体に一定の電流を流して、抵抗体の両端の電圧から求める方法とがある。



第 3.10 図　露点式湿度計の感部の構造

(2)　通風筒

露点式湿度計は、雨や雪、太陽の直射を避けるため、通風筒の中に取り付けられており、感湿部は保護カバーで覆われている。

前項で記したように、この感部は発熱体であるから、電気式温度計と一緒に百葉箱に取り付けると、その中を外気温より高い温度にしてしまうので、温度計との同居は避けなければいけない。

感湿部の周囲には常に新しい空気が供給されている必要があるため、通風筒は強制通風のものがよく、感湿部周囲の風速は15cm/s程度が適当である。

強風の中では感湿部周囲の空気が乱され、その影響で指示や記録が乱れる場合が多い。そのようなときは、平均的な値を読み取ればよい。

(3)　塩化リチウムの塗り替え

この露点式湿度計で露点温度を観測する場合には、気象業務法施行規則第1条の3に従って、随時、乾湿式湿度計と比較点検しなければならない。

感湿部に塗り付けられた塩化リチウムは、空気中に含まれる微量のガスによって、時間と共に変質していく。その変質が、ある程度を超すと露点温度に誤差を生ずるが、その程度を確かめるには、乾湿式湿度計と比較観測を行う必要がある。

比較観測に使用する乾湿式湿度計は、携帯用通風型乾湿計がよい。これを、夜間の風が弱いときを選んで、露点式湿度計の近くにつるして観測し、両者から求めた露点温度を比較して、その差が1℃以上であったなら、その露点式湿度計で観測してはいけない。そうならないうちに、塩化リチウムを塗り替える必要がある。

船舶においては、露点式湿度計感部の塩化リチウムは1カ月程度を目安に塗り替えるのが望ましい。

塗り替えの作業は、機器に添えられている取扱説明書に従って実施するが、特に注意を要するのが洗浄である。洗浄が不十分で、古い液が完全に洗い流されていない状態で新しい液を塗ってしまうと、当座は良好に見えても、すぐに誤差が大きくなってしまうので、入念に洗浄するのが肝要である。

洗浄の際には柔らかい筆や刷毛を使い、流水で洗った後、1日以上水(できれば蒸留水)に浸しておくとよい。この場合、先端から感湿部までの部分以外には水を付けないよう、また電熱線に手を触れたり傷を付けたりしないよう注意する必要がある。

3.4.3　電気式湿度計(静電容量型)

この湿度計の感部は、高分子フィルムを絶縁体としたコンデンサ構造をしており、この高分子フィルムは周囲の水蒸気量により水分子を吸収したり放出したりする性質がある。この吸湿性を利用し、相対湿度の変化による静電容量の変化を電気信号に変換する。

通常、気温を測る温度計と同じ通風筒に収め、感部付近を約4m/sで通風する。

感部は、大気の汚れの影響を受けやすいので保護フィルターを付ける必要があり、このフィルターを、気象庁の陸上官署では、通常6ヶ月で交換している。船舶では、使用環境を考慮すると、これより短期間で交換することが望ましいが、交換が困難な場合は、頻繁に点検・清掃を実施するとよい。

電気式湿度計で露点温度を観測する場合には、露点式湿度計と同様に気象業務法施行規則第1条の3に従って、随時、乾湿式湿度計と比較点検しなければならない。

第4章　風の観測

風は、気圧配置と密接に関連し、高気圧・低気圧の分布、その強さなどを知るうえで指標となる、重要な気象要素である。風速は気圧傾度に比例し、風向は中緯度の海上において、一般に等圧線と約15度の傾きを持っている。

海上における風の観測値は、通報資料が気象の解析や予報・警報に役立っているほか、その統計資料は、船舶、航空機の運行など多方面で利用されている。近年は、衛星による風の観測が行われているが、船舶やブイによる現場での観測が不可欠であることは変わらない。

4.1　定義・単位

風は風向と風速によってベクトルで表される。また、観測時前10分間の平均値で表す。ただし、観測時前10分間内に風向の不連続な変化があったときは、その変化後、観測時までの風向をとる。

風速を観測する際の単位はメートル/秒(m/s)を用い、その10分位までの値で示すが、通報にはノット(kt)の1位までの値で表す。

1 m/s = 1.9438 kt

1 kt = 1 海里(nautical mile)/時(hour)

= 1.852 キロメートル/時

= 0.5144 m/s

風向とは、風の吹いて来る方向をいい、船舶による観測では36方位(時計回りに角度の100位と10位をとり、北を36とする。)で表す。ただし、風速が0.2m/s(0.4kt)以下の場合の風向は、静穏(calm)とする。

瞬間風速は、変動する風速の瞬間値である。

4.2　使用測器と設置条件

風向・風速の観測には、風車型風向風速計が一般に用いられている。

風車型風向風速計は、第4.1図に示すが、4枚羽根のプロペラの風による回転の速さと、胴体が風向に追随する動きとを電気的に指示器(第4.2図、第4.3図)や自記器に伝えて、風向・風速を指示し記録する。また、分電箱を使用して、ブリッジその他必要な場所に出力を分岐し、風向・風速を指示させることができる。

風車型風向風速計の出力は、風向風速の瞬間値であるから、風の息によって、針やペンは常に振れている。

この他に、プロペラの回転数を風程信号として取り出す機構を備えているもの、風向信号の演算機能を備えているものもあって、これらは、平均風速・平均風向の観測に便利である。

風車型風向風速計を取り付ける場所は、船の構造物が風に及ぼす影響をできるだけ避けられる場所の中から、故障修理の際の便も考慮して選ぶ。

取り付けに際しては、風車の先端を船首に向けたとき、指示部の指針が0°（360°）を示すようにしなければならない。風向風速計の台座にNと記されているものは、それを船首に向ける。初めは仮止めして置き、風車の先端を、正しく船首、右舷90°、船尾、左舷90°に合わせたとき指示部の指針が、それぞれ0°（360°）、90°、180°、270°を示しているかどうかを調べ、いずれも±5°以内に納まっているのを確かめてから、改めて取り付けネジを締め付ける。±5°以内に納まらない測器は、修理するか、別の良品と交換する必要がある。

ケーブルのコネクタや引き込み口などには、雨や海水のしぶきが浸み込まないよう、グリースやパテ等を詰めておくとよい。

なお、観測に使用する風向風速計は、検定に合格したものでなければならない。検定の有効期間は5年であるから、1度検定を受けたものでも、有効期間が過ぎないうちに、ドック入り等の際に、取り外して分解修理を行い、再度検定を受けなければならない。

風は、WMOの技術規則で海面から10mの高さの10分平均値を観測することとなっているが、船体構造によってはその高さに風速計を設置することは難しい場合もある。そのような場合にもデータを補正して正しく気象情報の作成等に利用することができるよう、気象業務法施行規則第50条により風速計の高さを報告することが重要である。

第4.1図　風車型風向風速計

第 4.2 図　風向指示器

第 4.3 図　風速指示器

４.３　　風向の観測

自記器を備えている場合には、自記紙上で、観測時の10分前から、観測時までの変動の大勢を見て判定する。自記紙上の最も密に記録された部分の中央が、平均風向を示すものと見てよい。自記器を備えていない場合には、約1分間の指針の振れを見て、その平均的な値を読み取る。風向の変化が激しいときには読み取りが困難であるが、習熟することによって、正しく読み取れるよう努める。風向には、船の動揺による影響も加わっているが、これを取り除くには、平均的な数値を読み取る以外に方法はない。

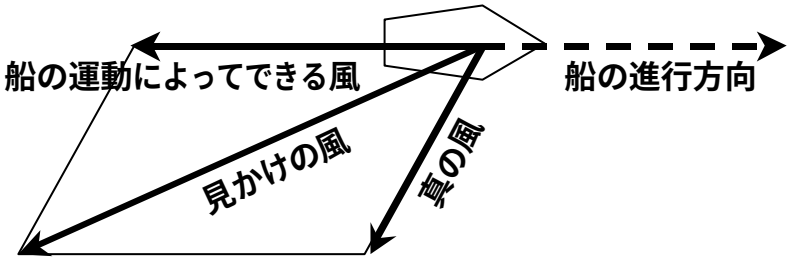
４.４　風速の観測

自記器を備えている場合には、観測時の10分前から観測時までの記録を見て、風速変動の中央付近を読み取る。自記器を備えていない場合は、約1分間、指針の振れを見て、最大、最小を捨て、振れのほぼ一定したところを読み取る。風の息が大きく、風速の変化が激しいときについては、風向と同じく習熟により正しく読み取れるよう努める。風向と同様、風速には、船の動揺による影響も加わっているが、これを取り除くには、平均的な数値を読み取る以外に方法はない。

４.５　真風向・風速の算出

航行中の船上で得られた風の観測値は、見かけの風向・風速(又は、視風向・視風速ともいう)であって、真の風向・風速ではない。

見かけの風向・風速は、第4.4図に示すように、真の風向・風速と、船の進路、船速とが合成されたものであり、



第 4.4 図　船の運動のベクトルと風のベクトルの合成

ベクトルで扱えば、

$$\overrightarrow{\text{視風}} = \overrightarrow{\text{真風}} - \overrightarrow{\text{船の運動}}$$

となる。従って、真の風向・風速を求めるには、見かけの風向・風速に、船の進路・船速をベクトル的に加算しなければならない。この場合、風向は風が吹いて来る方向であり、船の進路は船が進む方向であることに留意しなければならない。

$\vec{a}$を真風のベクトル、$\vec{b}$を船の運動のベクトル、$\vec{c}$を見かけの風(視風)のベクトル、それぞれのベクトルの大きさを$|\vec{a}| = a$、$|\vec{b}| = b$、$|\vec{c}| = c$、αを視風の船首からの方位、βを船の針路、γを真の風の船首からの方位とすると、

$$a^2 = b^2 + c^2 - 2bc \times \cos\alpha \qquad (1)$$

$$\sin\gamma = c \times \frac{\sin\alpha}{a} \qquad (2)$$

の関係式が成り立つ。(1)、(2)により真風速 a が求まり、$\gamma + \beta$が真風向となる。

今、針路 95° 船速 10 ノットで航行中の船上で左舷 50° 、27 ノットの風を観測したとする（第 4.5 図)。この例の真風向・風速を上の関係式から求めると、α=310° (左舷 50° は時計周りで 310°)であるから、

$$\cos\alpha = 0.64 \qquad (3)$$

この値とb=10、c=27をそれぞれ(1)式に代入すると

$$a = 21.95 \qquad (4)$$

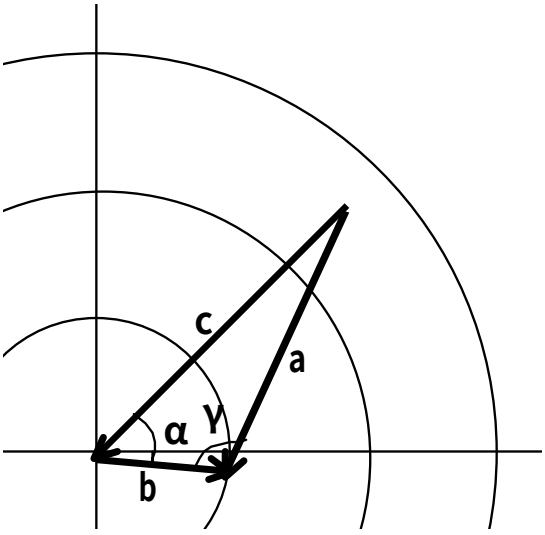
となる。(4)とsinα=-0.77、c=27を(2)に代入すると

$$\gamma = -70.4$$

となる。船の針路βは95° であったから、真の風のベクトルの方位は、

$$-70.4+95 = 24.6$$

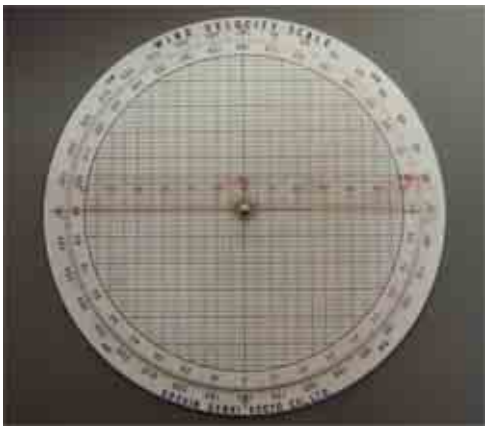
となり、真風速22ノット、真風向25° を得る。



第 4.5 図　計算例の真風（ $\vec{a}$)、船の運動($\vec{b}$)、見かけの風($\vec{c}$)をベクトル表示したもの

真風向・風速を求めるのに計算尺を用いる方法もある。第4.5図に真風向風速計算尺を示す。

計算尺の一番下の円盤を方位盤、中の円盤を風向盤、一番上の物差し状の尺を風速尺という。真風の計算には、まず風向盤の0を方位盤の船首方向(上の例では95°)に合わせ、次に風速尺を回して視風向(例では左に50°)に合わせる。風速尺上の視風速(例では27ノット)の点から縦線に平行に、下方へ船速相当目盛り分(例では10ノット)おろした点をC点とする。風速尺をC点まで回すと、風速尺のC点での目盛りは真風速を示し、風速尺と風向盤との交点は真風の船首からの方位を示し、方位盤との交点が真風の風向となる。



第 4.6 図　真風向風速計算尺

なお、真風向・風速を計算で求めた場合には、「4.7節　目視による観測」で記してあるように、風浪が進んでくる方向は、ほぼ真の風向と一致しているので、風浪の進行方向を確かめ、求めた真風向と比較すれば、計算の誤りを発見することができる。

４.６　真風向風速計

真風向風速計は、前述の風車型風向風速計から見かけの風向・風速を、船に備え付けてあるジャイロコンパスやログから針路や船速を入力して、両者をベクトル演算し、真風向・風速を直接、指示、記録するものである。

４.７　目視による観測

風向風速計が故障して使用できない場合、また、風向風速計を備えていない場合に風の観測をするときは、風向は次に記載するような方法によって求め、風速は、同じくその後に記載する風力階級から求める。

４.７.１　風向

航行中の船上で受ける風は、「見かけの風」であるが、風浪の進んでくる方向はほぼ真の風向と一致するので、目視による風の観測の場合は風浪の方向から風向を求める。この場合、ジャイロコンパスの器差を修正した真方位を10°単位で観測する。観測者はできるだけ周囲の海面の状況が見渡せる場所にあるジャイロコンパスの近くで観測するのがよい。そして、波頭やしぶき、及び白い泡筋等の方向から風向を求めると比較的よい結果が得られる。

海面状態から風向を観測するには、次の各項に留意する必要がある。

(1)　船の近くの風浪は、自船の影響で波の方向が乱されるので、船からある程度離れた風浪に着目する。

(2)　風向が急変した場合、以前からの波がしばらく残っていて、その波向は真の風向と異なるから、波頭を注意して観測する必要がある。

(3)　風が弱く、例えばチリメン状の波ができているときは、風向を見定めるのが難しく、風向を反対に採ったり、90°違って採ったりすることがあるため、船上で感じる風の方向や針路、船速等を参考にして決める。

(4)　陸岸や海氷の近くの風浪の方向は、その海面の正しい風向を示すとは限らない。

(5)　夜間及び視程の悪いとき(豪雨、雪、霧等の中)は、風浪の観測が難しいから、テープや煙等によって推測する。

(6)　普通、船上の風上側で観測するのがよいが、太陽の位置や海面の反射等のため見にくいときは、風下側でもやむを得ない。

４.７.２　風力

海面状態から風力を求めるには、第4.1表に示す気象庁風力階級表に従い、本章末尾の風力階級の写真を参照して、該当する風力に当てはめる。第4.1表の風力階級の相当風速は、海面上10mの高さの風速である。この表により風力を推定する際には、次の各項に留意しなければならない。

(1)　風が強くなっても、海面状態(波長・波高)が変わるまでに時間の遅れがある。逆に風が弱くなった場合も同様である。

(2)　風の強さが同じでも、風の吹送距離によって波の大きさが異なる。風上側に陸地がある海上の波と、外洋の波とで、波の大きさが異なるのはこの理由が多い。

(3)　潮流や海流の強いところでは、風力と海面状態が同調しないことが多い。特に、潮境には特殊な波が目立つ。

(4)　海の深さが波の出来方に影響する。

(5)　うねりの影響が大きくなると、風浪を判別するのが困難になる。

(6)　夜間は風力を推定するのは多少困難であるが、風力4～5ぐらいから白波が見え出すことが多いので、風浪から推定する風力は多少大きく見積もる必要がある。

(7)　降水は海面状態を滑らかにする傾向があり、特に強い降水ほど、その作用が大きい。従って激しい降水の中での風力の推定は、多少大きく見積もる必要がある。

(8)　風浪の高さは気温と水温の差によって異なるので、気温が水温よりも低い場合は、風浪から推定される風力よりやや弱い風力を採用するとよい。

第4.1表　気象庁風力階級表(ビューフォート風力階級表)

風力階級	相当風速		海面の状態	※参考波高
	ノット	メートル毎秒		メートル
0	1 未満	0.0 から 0.3 未満	鏡のような海面	－
1	1 以上 4 未満	0.3 以上 1.6 未満	うろこのようなさざなみができるが、波がしらにあわはない。	0.1(0.1)
2	4 以上 7 未満	1.6 以上 3.4 未満	小波の小さいもので、まだ短いがはっきりしてくる。波がしらはなめらかに見え、砕けていない。	0.2(0.3)
3	7 以上 11 未満	3.4 以上 5.5 未満	小波の大きいもの。波がしらが砕けはじめる。あわはガラスのように見える。ところどころ白波が現われることがある。	0.6(1)
4	11 以上 17 未満	5.5 以上 8.0 未満	波の小さいもので、長くなる。白波がかなり多くなる。	1 (1.5)
5	17 以上 22 未満	8.0 以上 l0.8 未満	波の中ぐらいのもので、いっそうはっきりして長くなる。白波がたくさん現われる。(しぶきを生ずることもある。)	2 (2.5)
6	22 以上 28 未満	10.8 以上 13.9 未満	波の大きいものができはじめる。いたるところで白くあわだった波がしらの範囲がいっそう広くなる。(しぶきを生ずることが多い。)	3 (4)
7	28 以上 34 未満	13.9 以上 17.2 未満	波はますます大きくなり、波がしらが砕けてできた白いあわは、すじをひいて風下に吹き流されはじめる。	4 (5.5)
8	34 以上 41 未満	17.2 以上 20.8 未満	大波のやや小さいもので長さが長くなる。波がしらの端は砕けて水けむりとなりはじめる。あわは明りょうなすじをひいて風下に吹き流される。	5.5(7.5)
9	41 以上 48 未満	20.8 以上 24.5 未満	大波。あわは濃いすじをひいて風下に吹き流される。波がしらはのめり、くずれ落ち、逆巻きはじめる。しぶきのため視程がそこなわれることもある。	7 (10)
10	48 以上 56 未満	24.5 以上 28.5 未満	波がしらが長くのしかかるような非常に高い大波。大きなかたまりとなったあわは濃い白色のすじをひいて風下に吹き流される。海面は全体として白く見える。波のくずれかたは、はげしく衝撃的になる。視程はそこなわれる。	9 (12.5)
11	56 以上 64 未満	28.5 以上 32.7 未満	山のように高い大波(中小船舶は、一時波の陰にみえなくなることもある。)海面は、風下に吹き流された長い白色のあわのかたまりで完全におおわれる。いたるところで波がしらの端が吹きとばされて水けむりとなる。視程はそこなわれる。	11.5(16)
12	64 以上	32.7 以上	大気は泡としぶきが充満する。海面は、吹きとぶしぶきのために完全に白くなる。視程は、著しくそこなわれる。	14(－)

備考　※印の欄は、陸岸から遠く離れた外洋において生ずる波の高さのおおよその目安を与えるだけのものである。波高のみを観測し、逆に風力を推定するのに用いてはならない。内海あるいは陸岸近くで、沖に向う風の場合には波高はこの表に示された数値より小さくなり、波はとがってくる。括弧内は、おおよその最大の波高を示す。

風力階級0
風速1ット未満
参考波高　－

風力階級1
風速1-3ノット
参考波高　0.1メートル
（最大0.1メートル）

風力階級2
風速4-6ノット
参考波高　0.2メートル
（最大0.3メートル）

風力階級3
風速7-10ノット
参考波高　0.6メートル
（最大1メートル）

風力階級4
風速11-16ノット
参考波高　1メートル
（最大1.5メートル）

風力階級5
風速17-21ノット
参考波高　2メートル
（最大2.5メートル）

風力階級6
風速22-27ノット
参考波高　3メートル
（最大4メートル）

風力階級7
風速28-33ノット
参考波高　4メートル
（最大5.5メートル）

風力階級8
風速34-40ノット
参考波高　5.5メートル
（最大7.5メートル）

風力階級9
風速41-47ノット
参考波高　7メートル
（最大10メートル）

風力階級10
風速48-55ノット
参考波高　9メートル
（最大12.5メートル）

風力階級11
風速56-63ノット
参考波高　11.5メートル
（最大16メートル）

風力階級12

風速64ノット以上

参考波高　14メートル以上

第５章　　雲の観測

雲は、微少な水滴や氷の粒からできており、それらが集まって空中に浮かんで見えるものである。それらが海面に接している場合は霧である。

雲が様々な外観を持つのは、雲が水滴からできているか氷の粒からできているかの違いや、粒の大きさと数、光の当たり方、気流の状態などの違いによるもので、これらは絶えず変化している。したがって、外観によって雲を区別するには、雲の大きさと形、構造と組織、明るさ、色合いなどを参考にするが、これらの変化を絶えず注意しておくことも必要である。

雲の観測結果は、大気の状態を間接的に示すとともに気象じょう乱(台風や低気圧など)に関連した分布をするので、総観的な気象解析に利用される。

５.１　　雲の観測

雲の観測は、

雲量(全雲量、雲の種類毎の雲量)

雲形

雲の高さ

雲の状態（C_L、C_M、C_H）

について行う。観測結果は、全雲量、最下層の雲の雲量、最下層の雲の高さ及び下層・中層・上層の雲の状態について通報する必要がある。最初に全雲量を観測し、次に雲の種類を識別し、それぞれの状態を認識することが基本となる。雲の種類や状態は、低い雲から高い雲の順に、また、高さが同じなら、雲量の多いものから順に観測する。

５.１.１　　雲量

雲量とは、雲に覆われた部分の全天空に対する見かけ上の割合である。

いろいろな種類の雲が現れている場合には、それら全ての雲によって覆われている部分の全天空に対する割合を「全雲量」という。

これに対して、ある種類の雲が単独で占める部分が全天空に対する割合をその雲の「雲量」という。一般に、雲は幾重にも重なって現れる場合が多いので、それぞれの雲の雲量の合計は全雲量より大きくなってもよい。

雲量は、天空に全く雲がない場合を0、天空が全部雲で覆われている場合を10とし、0から10までの整数で表す。ただし、雲があっても雲量1とするに足らない場合は0^+、雲量が10であっても、多少のすき間がある場合は10^-とする。観測に際しては、雲量が多いか少ないかのおおよその程度を初めに観測し、雲量の±1ぐらいは個人誤差にも含まれるので、あまり神経質になることなく大勢を誤らないようにする。

雲量を観測する場合に注意するべきことを次に述べる。

(1)　ある雲の雲量を決める際に、雲が重なり合って、その雲の一部分だけが見える場合は動きに注意する。一般に低い雲の見かけの動きは高いものに比べて速いので、相対的な雲の動きからそれぞれの雲量を推定できる場合もある。

(2)　水平線に近いところでは雲にすき間があるかどうかの見分けがつかないことがあるから、頭上付近の同じ種類の雲についてすき間の有無を考慮して雲量を決める。

(3)　夜間の観測は昼間に比べて難しい。明るい室内から外に出て観測する場合は、十分に目を慣らしてから行う。雲がはっきり見えないときは、星の光の見えない部分は雲に覆われているものとみなして雲量を決める。雲量がはっきりしないときには無理な推定を行わず不明とする。

(4)　濃霧のために空が全く見えなければ、これを雲と同様とみなして、雲量を10とする。

(注)もし霧を通して、あるいは霧のない部分から天空や雲が見える場合は、その程度に応じて雲量を決める。

(5)　煙霧・黄砂・降灰等が天空の全体、又は一部分を覆って雲を判断することができない場合にも濃霧の例にしたがう。

(6)　霧・煙霧・黄砂・降灰等が天空を覆っているが、それらが薄く、天空全体が透かして見える場合は、通常どおり雲量を観測する。

(7)　天空の一部が雨や雪などで隠されている場合には、それらを降らせているもとの雲がその部分を覆っているものとみなして雲量を決める。

5.1.2　雲形

雲形は10の類(一般には「10種雲形」と呼ばれる)に分けて観測する。雲形は絶えず変化しており基本的な雲形が現れるとは限らない。したがって現在現れている雲が、どの形に属するかを正しく判断して観測することがまず必要である。それには、観測者は雲形についてよく理解する必要がある(雲形の解説は5.2節で述べる)。夜間には、雲形の判別が困難な場合が多いが、この様なときは、無理な推定を行わず不明とする。

天空の一部が降水で隠されている場合には、降水を生じているもとの雲が、その部分を覆っているものとみなす。また、霧・煙霧・黄砂等を通して雲が見える場合はその雲形を観測する。

5.1.3　雲の高さ

雲の高さとは、海面から雲底までの高さをいい、各雲形別に100m単位で観測する。

雲は海面から10km内外の高さにわたって現れる。雲は現れている高さによって、上層、中層、及び下層の3段階に分類する。各層の高さの限界は緯度によって異なり、赤道地方では比較的高く、極地方では低い。雲形の判定が困難な場合でも雲の高さを知ることができれば雲形を決めるのに役立つことがある。

一般の船舶では、通報する際に詳細な高さが必要なのは最も低い雲の高さが2,500m未満の場合であり、海上では目測により雲の外観から高さを観測する。目測は経験によるしかないから、沿岸を航行する際に、山を横切るような雲の底によって、目測の練習をしておくとよい。

なお、雲のよく現れる高さについては、10の類の雲形とともに第5.1表に示してある。

5.1.4　雲の状態

C_L、C_M、C_Hは、雲形の観測結果を国際気象通報式により通報する場合に雲の状態を数字で表すものであり、観測結果の記録にも用いられる。この数字符号化は5.3節に記載した方法による。

5.2　雲形の解説

雲は、雲粒(雲を構成する水滴、氷晶)の大きさや数、水滴か氷晶かの違い、大気の運動の状態などによって、形、広がり、明るさ、色などが様々に変わる。雲は、主として形の特徴によって第5.1表に示すように10の類に大別され、細部の特徴、透明の程度などによってさらに細分される。10類の雲は大まかに上層の雲・中層の雲・下層の雲に分けられる。

第5.1表　10類の雲形の名称とよく現れる高さ

層	名　称	英　名	略語	よく現れる高さと説明		
上層 (C_H)	巻　雲 巻積雲 巻層雲	Cirrus Cirrocumulus Cirrostratus	Ci Cc Cs	極地方 3～8 km	温帯地方 5～13 km	熱帯地方 6～18 km
中層 (C_M)	高積雲 高層雲 乱層雲	Altocumulus Altostratus Nimbostratus	Ac As Ns	極地方 2～4 km	温帯地方 2～7 km	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 層　雲 積　雲 積乱雲	Stratocumulus Stratus Cumulus Cumulonimbus	Sc St Cu Cb	極地方 海面付近～ 2 km	温帯地方 海面付近～ 2 km	熱帯地方 海面付近～ 2 km
				Cu、Cb：雲底は普通下層にあるが、雲頂は中、上層まで達していることが多い。		

ここでは、WMOによる雲形の解説に基づいて、10類の雲形について上層の雲・中層の雲・下層の雲に分けて、次の項目の順に解説する。

(ア)　概要：雲の外観の基本的な特徴
(イ)　詳細：雲の塊の配列の型、透明度の相違や、雲内部の構造上の相違など
(ウ)　似た雲形との違い
(エ)　発生や変化
(オ)　降水との関係

なお、雲形と降水との関係については第5.2表にも示した。

第5.2表　雲形と降水現象

雲形 / 降水現象	As	Ns	Sc	St	Cu	Cb	雲なし
雨	○	○	○		○	○	
霧雨				○			
雪	○	○	○	○	○	○	
霧雪				○			
雪あられ			○		○	○	
細氷							○
ひょう						○	
氷あられ						○	
凍雨	○	○					

(注)International Cloud Atlas Vol.1 (1975)による。

用語については以下に定義する。

(1)　半透明　　雲を通して太陽や月を見るとき、すりガラスを通して見るように輪郭がぼやけて見える程度

(2)　不透明　　太陽や月の輪郭が分からなくなる程度

(3)　悪天時　　降水時及びその前後

５.２.１　　上層の雲

(1)　巻雲　英字略語(Ci)

(ア)概要

毛のように見え、絹のような光沢がある離ればなれの雲で、白い繊細な線又は細い帯、あるいは塊などの形をしている。この雲は氷晶が集まってできている。

(イ)詳細

線状のCiには、直線に近いもの、不規則に曲がったもの、もつれているものなどがある。また、コンマや房のような形になったり、先端がかぎのように曲がったりしているものもある。

太陽の方向にある濃いCiは、灰色がかったり、ときには太陽の輪郭をぼかしたり、太陽をほとんど隠してしまうことさえある。まれには、丸みのある小さな房のような形をして尾を伴い、孤立して現れるCiもある。また、濃いCiの塊から、いくつかの小さなこぶや塔のような形をした突起が立ち上がり、ときにはそれがのこぎりの歯のように見えることもある。

日中、水平線から離れているときは、Ciは他の雲よりさらに白く見える。また、水平線近くでは黄色やオレンジ色を帯びるが、他の雲よりは白っぽい。日没には、Ciの色は、黄、ピンク、赤と変わり、ついには灰色となる。夜明けには色が逆に変わる。

太陽や月のかさが現れることもあるが、Ciは空いっぱいに一様に広がることはないので、かさは輪にならない。

(ウ)似た雲形との違い

CiとCsとの区別：雲が離ればなれになっていればCi、ベール状につながっていればCsとする。

(エ)発生や変化

Ciは、CcやAcが尾を引いてできたり、Cbの頂部が広がってできることが多い。また、Csの薄い部分が蒸発してCiに変わることもある。雲のないところにCiが新たに発生することもある。

(2) 巻積雲　英字略語(Cc)

(ア)概要

非常に小さな雲の塊が、小石を並べたように集まった白い雲で、空の一部にまとまっていることが多いが、全天に広がることもある。

小さな雲塊は、互いにくっついてとけ合っていることも、離ればなれになっていることもあるが、全体としてはかなり規則的な配列をしていて、ときにはそれがさざ波状に見える。雲が水平線上30°以上の高さにあるときの雲塊の見かけの大きさは視角1度(腕をいっぱいに伸ばした時ときの小指の幅に相当)以下である。この雲は氷晶が集まってできている。一時的に著しく過冷却となった水滴が混じることもあるが、急速に氷晶に変わる。

(イ)詳細

Ccは、ときにはその輪郭がレンズ状になる。また、雲層には、多少規則的な配列をした小さな丸い穴があいて、はちの巣のように見えることがある。それぞれの雲塊には、小さな塔やこぶのような突起ができることがあり、また、房状になって底がほつれることもある。

Ccには陰影がなく、雲を通して太陽や月の位置が分かるほど薄い。光冠や彩雲の現れることがある。

(ウ)似た雲形との違い

CcとCiやCsとの区別：雲層全体が繊維状をせず非常に小さい雲塊が見られるときは、CiやCsではなくCcとする。

CcとAcとの区別：雲が水平線上30°以上にあるときの雲塊の大きさが視角1°以下で、陰影がなければ、AcではなくCcとする。また、CcはCiやCsと共存するか、又はそれから変化してできる場合が多いので、その雲形の周囲の雲形を見ることによりCcとAcの区別をすることができる場合もある。

(エ)発生や変化

CcはCiやCsから変化してできたり、Acの雲塊が小さくなってできたりするが、新たに発生する場合もある。

(3) 巻層雲　英字略語(Cs)

(ア)概要

ベール状の白味がかった薄い雲で、筋のあることも、筋がなく一様に見えることもある。この雲は、空の一部を覆ったり、全天に広がったりする。

この雲は氷晶の集まりで、通常は太陽や月のかさが現れる。

(イ)詳細

Csは、はっきりした筋目が見えることもあり、それが見えず霧のように一様なベールとなっていることもある。Csの縁辺は、はっきりしていることも、ぼけてCiになっていることもある。

Csは、普通は薄い雲であるため、太陽高度が低くなければ、太陽は地物に影を作る。非常に薄いときは、太陽や月のかさによって初めてCsのあることが分かる。

Ciの色についての説明は、Csにも当てはまる。

(ウ)似た雲形との違い

次のようにしてCsとAs、Stあるいは煙霧などとを区別する。

Csを通して見る太陽は、輪郭がはっきりしていて、その光は地物に影を作る。これに対してAsは、すりガラスを通したように見え、影はできない。また、Asには太陽の月やかさが現れず、Csは、外観や厚みの変化、動きなどがAsに比べゆっくりしている。しかし、地平線近くにある場合はその判断が難しい。

Stは、太陽の方向では非常に白く見えるが、普通は灰色がかって毛状の筋がなく、非常に低温でない限り太陽や月のかさができない。

煙霧は普通、汚れた黄色ないし茶色っぽい色をしている。

(エ)発生や変化

Csは、広い範囲の気層が高空でゆっくり上昇してできる。また、Ci又はCcの雲辺がとけあったり、Ccから降下した氷晶が広がったり、Asが薄くなったり、Cbのかなとこの部分が広がったりしてできる場合もある。

5.2.2　　中層の雲

(1)　高積雲　英字略語(Ac)

(ア)概要

薄い板、丸味のある塊、ロール状などの雲塊が集まってできた白か灰色の雲で、普通は陰影が見られる。その広がりは、小さいこともあるが、全天を覆うほどのものもある。

雲塊の一部が毛状になったり、乱れていることがある。また、互いにくっついていることも、離ればなれのこともある。やや規則的に並んだ雲塊の見かけの大きさは、普通1～5°である。

Acの大部分は、普通水滴の集まりであるが、非常な低温では、一部が氷晶になる。

(イ)詳細

広い範囲に広がった雲層は、2層以上重なっていることがある。雲層に小さな穴がいくつもあいていて、規則的に並び、はちの巣のように見えることがある。雲底は、ときには波状や浮き彫り状の起伏をしていることがある。太陽や月の位置が分かるほど薄いものもあり、また太陽や月を隠してしまうほど厚いものもある。

一つの雲塊あるいは多くの小さな雲塊の集まりが、なめらかな外観を呈してレンズの形に見えることがある。

共通の雲塊から、小さなこぶや塔のようなものが並んで盛り上がったり、上部が盛り上が

った離ればなれの雲塊の底がほつれて、房のような形となることがある。これは、雲のある気層が不安定なことを示している。

薄いAcが月の近くにあるときは光冠がよく現れ、太陽の近くにあるときには彩雲が見られることがある。

(ウ)似た雲形との違い

AcとAsとの区別：薄板や塊、ロールなどの形が認められる雲はAcとする。

AcとScとの区別：水平線上30°以上の高さにある雲塊の大きさが5°以下ならAcとする。

AcとCuとの区別：Acの雲塊は比較的小さく、雲底がほつれて毛状をしたり、尾を引いていることが多いことなどを手がかりとする。

(エ)発生や変化

Acは、広い範囲の気層が上昇するときその縁辺の部分にできたり、中層にあるじょう乱や対流でできることが多い。

Acは、Ccの雲塊が大きくなったり厚くなったりしてできるほか、Scの雲層が分裂したり、As又はNsが変化してできることもある。また、CuやCbが広がってできることもある。

レンズの形をしたAcは、山岳や島の風下側にできる波状の気流の影響でできることが少なくない。

(2)　高層雲　英字略語(As)

(ア)概要

灰色又は青味がかった薄墨色の雲で、筋やしまが見られることもあり、むらがなく一様な外観をしていることもある。空の一部あるいは全天を覆い、薄い部分では、すりガラスを通してみたようにぼんやり太陽や月の存在が分かる。太陽や月のかさは現れない。

この雲は、水滴と氷晶の集まりで、雨滴や雪片が含まれていることもあり、雲の上部は大部分が氷晶でできている。非常に低温のときは、ほとんど全部が氷晶でできていることがある。

この雲の規模は、水平方向(数10～数100km)にも、鉛直方向(数100～数1000m)にもかなり大きい。

(イ)詳細

ほとんど同じ高さの二つ以上の雲層が重なりあい、それらの一部がくっついていることがある。また、波状をしていたり、雲底が乳房状になったり、降水による尾が現れたりすることがある。

降水が蒸発して雲の下の乱れた気流が飽和すると、ちぎれた雲ができる。ちぎれ雲は、はじめ小さく、Asの雲底からかなり離れたところにできるが、Asが厚くなり雲底が低くなると、ちぎれ雲も数と大きさを増し、ついには一緒になってしまう。

(ウ)似た雲形との違い

AsとNsとの区別：AsはNsに比べ明るい灰色をしていることや、太陽の位置が分かるほど薄い部分があること、雲底が一様でないことなどが手がかりとなる。月のない夜など、区別ができないときは、雨か雪が降っていればNsとする。

AsとStとの区別：雲を通して太陽を見たとき、Asではくもりガラスを通したようにぼんやり

見え、また太陽の方向ではStは白いが、Asは白くないことなどによる。

(エ)発生や変化

Asは、普通広範囲の気層がゆっくり上昇してできる。Csが厚くなったり、Nsが薄くなってできることもあり、広い範囲にわたって氷晶の尾を伴ったAcから成長することもある。熱帯地方では、Cbの上部又は、中部が広がってできることがある。

(オ)降水との関係

Asからの降水は、連続した雨、雪又は凍雨となる。

(3)　乱層雲　英字略語(Ns)

(ア)概要

暗灰色の厚い雲で、雨や雪のためぼやけて見えることが多く、太陽は雲に隠されてしまう。この雲の下にはちぎれ雲が発生することが多く、ちぎれ雲は上の雲につながることもある。NsはAsと同じように非常に広がりが大きく、厚い。

この雲は、水滴、雨滴、氷晶及び雪片、あるいはこれらの混合したものでできている。

(イ)詳細

Nsは普通全天を低く覆い、この雲の下に発生したちぎれ雲は、くっついて連続した雲層になることがあり、上の雲を隠すようになる。このため、ちぎれ雲の下面とその上のNsの下面とが混同されやすい。

Nsは熱帯地方では、雨の小やみのときに、一時的にいくつかの雲層に分裂することがある。

(ウ)似た雲形との違い

NsとStとの区別：Nsは太陽を隠してしまうほど厚く、見かけは非常に湿っぽい感じがするのに対して、Stは薄い部分から太陽や月の輪郭がはっきり見え、見かけは乾いた感じがする。また、降水が雨か霧雨かも判別の手がかりとなるが、この場合、Stの上にNsがあって雨が降っていることがあるので注意する必要がある。

NsとCuとの区別：降水がしゅう雨性であればCuとする。

NsとCbとの区別：電光、雷電、ひょう又はしゅう雨性降水があればCbとする。

(エ)発生や変化

NsはAsが厚くなってできることが多いが、Cbが広がってできることもある。また、まれではあるが、AsやScが厚くなったり、Cuが広がってできることがある。

(オ)降水との関係

この雲からの降水は、連続した雨、雪又は凍雨となる。

5.2.3　　下層の雲

(1)　層積雲　英字略語(Sc)

(ア)概要

丸味のある塊、薄い板、ロールなどの形の雲塊が集まった白又は灰色の雲の層で、暗い影の部分がある。この雲は空の一部又は全天に広がって現れる。雲塊は、互いにくっついていることも、離ればなれになっていることもある。水平線上30°以上の高さにある雲塊の見か

けの大きさは、普通5°以上である。

この雲は、普通は水滴の集まりで、毛状の部分はない。ただし、非常に寒いときは、氷晶を伴い、尾を引いたように氷晶が落下して輪郭がぼけることがある。

(イ)詳細

雲塊は、ときにはレンズ状になることがあり、やや規則的な配列をしていることもある。

並んだ丸い穴ができて、はちの巣状になったり、雲底が一様でなく、雲の塊が浮き彫りとなってはっきり見えたりする。共通の雲底から立ち上がった塔のような形のものもある。

雲の厚さはまちまちで、太陽を隠してしまうほど厚いこともあり、ときには二層以上も重なっていることもあるが、またときには、太陽の位置が分かるほど薄いこともある。雲が薄いときは、光冠や彩雲の現れることがある。

(ウ)似た雲形との違い

ScとCuの区別：雲塊がやや平たく、群れをなしているようならScとする。Scは雲頂が塔のように立ち上がることがあるが、つながった共通の雲底から立ち上がっていることによってCuと判別する。

(エ)発生や変化

Scはそれほど不安定でない大気中にできることが多い。普通は新たに発生するが、CuやCbが広がってできることも多く、また、Ac、Ns、又は、Stなどが変化してできることもある。

(オ)降水との関係

Scは、弱い雨、雪及び雪あられを伴うことがある。

(2)　層雲　英字略語(St)

(ア)概要

雲底の高さがほぼ一様な灰色の雲層である。この雲を通して太陽が見えるときは、その輪郭がはっきりしている。ときにはほつれたちぎれ雲となることがある。

この雲は普通水滴でできている。しかし、非常に低温のときには、微小な氷の粒が含まれていることがあり、ごくまれには、太陽や月のかさが現れることがある。

(イ)詳細

Stは、霧のような一様な雲層として現れることが多く、丘や高い建物の上部を隠してしまうことがある。雲を通して太陽や月の位置が分かるときには、光冠が現れることがある。ときには太陽や月を隠してしまうほど厚いこともあり、雲底が波状になることもある。

降水があるときやその前後など悪天の際は、As、Ns、Cu及びCb等の下にStの黒ずんだちぎれ雲がよく現れる。(As、Nsの項参照)

(ウ)似た雲形との違い

ちぎれ雲がStかCuかを見分けるには、Cuのほうが、白く厚ぼったく、鉛直方向にいくらか丸味をもった盛り上がりが見られることなどを手がかりとする。

(エ)発生や変化

Stは、地面が暖められ、あるいは風が強くなって、霧の層がゆっくり上昇してできることが多い。また、海上に発生した霧が陸上に流れてきてStとなることもある。

Stのちぎれ雲は、Stの雲層が発生する前や消滅するとき、あるいは雲層の縁辺部などに現

れる。悪天の際に現れるちぎれ雲は、降水によってAsやNsなどの下の乱れた気層が飽和して発生する。

Stはscが変化してできることがある。

(オ)降水との関係

Stからは霧雨、霧雪又は雪が降ることがある。

(3) 積雲　英字略語(Cu)

(ア)概要

離ればなれの雲で、雲塊は厚ぼったく、輪郭がくっきりしている。鉛直に盛り上がり、塔やドーム又は丸い丘のような形をすることが多い。その上部はときには、カリフラワーのような形になる。太陽に照らされた部分は、白く輝いているが、雲底は比較的暗く、ほぼ水平である。またほつれたちぎれ雲になることがある。降雪を伴うときは輪郭がぼけることが多い。この雲はおもに水滴の集まりで、雨滴や雪片が含まれていることもある。非常な低温の部分には、氷晶が発生することがあるが、その場合はCbに変化する。

(イ)詳細

Cuは鉛直方向に発達の程度によって、平たい形(厚さ数10～数100m)、中程度に伸びて頭にこぶのある形(厚さ数100～約2000m)、及び、大きく盛り上がって頭がカリフラワーのような形(厚さ約2000～5000m)などになる。これらの雲は、ほつれた白いちぎれ雲を伴う場合がある。発達の各段階にある雲は、同時に現れることがあるが、雲底の高さはほぼ同じである。

悪天のときには、As、Ns、Cu及びCbの下にCuの黒ずんだちぎれ雲がよく現れる。(As、Nsの項参照)

(ウ)似た雲形との違い

Cbは普通、Cuが発達してできるので、発達したCuとCbとは区別しにくい。このような場合は、雲の頂部に着目し、その輪郭がはっきりしていてかなとこ状に平らな部分がどこにも見られず、毛状や筋状の外観がなければCuとする。雲の頂部を見ることができない場合は、電光、雷電又はひょうなどがなければCuとする。

(エ)発生や変化

Cuは、地表が日射によって熱せられたり、相対的に暖かい地面や海面上で寒気が暖められて起こる対流の中で発生することが多い。Cuは、始め煙霧の塊のようなものができ、それが雲塊に成長してできることがしばしばある。

Cuは、Ac、Sc、及びStが変化してできることがある。悪天の際のちぎれ雲は、同様なときに出来できるStのちぎれ雲と成因がほとんど同じである。

(オ)降水との関係

しゅう雨性の降水を伴うことがあり、発達した雲からの降水はかなりの強さになることがある。

(4) 積乱雲　英字略語(Cb)

(ア)概要

鉛直方向に伸びた厚い雲で、山か巨大な塔のような形をしている。雲の頂の一部は、ほつ

れているか毛状をしていて、平たくなっていることが多い。この部分は、しばしば、かなとこ状あるいは羽毛状に広がっている。雲の底は非常に暗く、その下にちぎれ雲を伴い、ときには降水による尾を引いている。

この雲は、水滴と氷晶でできている。特に頭部は氷晶である。また、大きな雨滴、雪片、氷あられ、雪あられ、ひょうなどを含んでいて、高い部分の水滴や雨滴は過冷却している。

(イ)詳細

この雲は非常に大きく高いので、近くでは全体の特徴がつかみにくい。初期のCbの頭部にはまだ丸いこぶが残っているが、さらに発達すると完全に毛状又は筋状に変わる。気温が低いときには、鉛直にさほど発達しなくても上部が毛状となる。また、非常な低温では、雲の大部分が毛のような構造となることがある。

Cbは単独の雲塊として現れることもあり、また、一列に並んで大きな壁や土手のように見えることもある。頭上近くにあるときは、その雲底は非常に暗く、ちぎれ雲を伴うことがある。Cbの雲底には乳房状や漏斗状の垂れ下がりができることがある。Cbの上部は、As又はNsとくっついてしまうことがある。またCbがAs又はNsの中に発達することもある。

(ウ)似た雲形との違い

CbとNs又はCuとの違いについては、乱層雲及び積雲の項参照。

(エ)発生や変化

CbはCuが発達してできる。Ac、As、Ns又はScが発達してできることもある。

(オ)降水との関係

Cbは強いしゅう雨性の降水を伴うことが多く、ときにはひょうを伴う。また、雷電や突風の起こることもある。

5.3　雲の状態(C_L・C_M・C_H)の観測

C_L・C_M・C_Hは、雲形の観測結果を通報するためのもので、C_Lは下層の雲の状態、C_Mは中層の雲の状態、C_Hは上層の雲の状態を示すものである(第5.1表参照)。雲の状態をこれらの数字符号で表すには、先に述べた10類の雲形のみでなく、雲形の細かな特徴、それぞれの雲の量・厚さとそれらの変化、雲形の組合せなどを観測する必要がある。このため観測にあたっては、時間的な変化にも気を付ける必要があり、観測時間外でも注意を払い、雲の観測に熟練しておくことが大切である。

C_L・C_M・C_Hの数字符号のうち0は、それぞれに属する雲がない場合に用いる。又、霧・煙霧・黄砂などの現象や、連続した低い雲のため、その上の雲を観測できない場合は×の符号で表す。×は暗くて雲が観測できない場合にも用いる。

5.3.1　C_L(対象となる雲：Sc・St・Cu・Cb)

(1)　C_L=1　Cu　へん平な積雲

形成の初期又は消散期のCu。

雲頂は平たいかしぼんだ形をしている。雲頂がいくぶん丸くふくれているものもあるが、カリフラワーのような外観はない。ときには強い乱れた風のためほつれていて、一部はちぎ

れ雲となっている。ただしこのちぎれ雲は色が白く、悪天のときにAs、Ns、Cbなどの下に見られる黒ずんだちぎれ雲ではない。Cbはない。発達したCu、あるいはCuやCbから変化したScはない。Stや悪天のときのちぎれ雲、又は、雲底の高さが同じで、Cuから発達したものではないScはあるが、それらの量は前記のCuの量よりも少ない。

(2)　C_L=2　　Cu　並又はそれ以上に発達した積雲

中程度以上に発達したCu。

鉛直方向にかなり盛り上がったCuが、塔のような形になっていることもある。雲塊には塔又はドームのような形の突起があって、ときにはそれらがカリフラワーのような形になる。このCuと同じ雲底の高さで、C_L=1のCu、又はScが同時に現れることもある。Cbはない。CuやCbから変化したSc、又は、この雲と雲底の高さが違うScはない。

(3)　C_L=3　　Cb　無毛状の積乱雲

はっきりした羽毛状やかなとこ状の外観が現れていないCb。

雲頂の一部では、くっきりした輪郭が崩れ始めていることが多い。発達したCuに見えても、電光、雷電又はひょうなどがあった場合は、Cbとし、C_L=3を適用する。Cbが現れている場合のC_Lは、3又は9のいずれかを使用する。

(4)　C_L=4　　Sc　積雲が広がってできた層積雲

Cuが広がってできたSc。

Cuが共存していることがある。St又はC_L=5のScがあってもよい。Cbはない。

(5)　C_L=5　　Sc　積雲が広がってできた層積雲以外の層積雲

Cuが広がってできたものではないSc。

Cuが広がってできたSc、中程度以上に発達したCu、雲底の高さの違うCu、又はCbはない。その他のCu、又はSt、あるいは悪天の際のちぎれ雲があっても、その量がScの量より少ない。

(6)　C_L=6　　St　安定気層の中で発生する層雲

悪天の際のちぎれ雲を除くSt。

Cuが広がってできたSc、中程度に発達したCu、雲底の高さの違うCuとSc、又はCbがない。その他のCu又はSc、あるいは悪天の際のちぎれ雲があっても、その量がStの量より少ない。

(7)　C_L=7　　Cu、St　悪天時のちぎれた積雲又は層雲

悪天の際のちぎれ雲。

Cuが広がってできたSc、中程度に発達したCu、雲底の高さの違うCuとSc、又はCbはない。その他のCu又はScがあっても、その量が悪天の際のちぎれ雲より少ない。

(8)　C_L=8　　Cu・Sc　雲底の高さが違う積雲と層積雲

雲底の高さが違うCuとScが共存。Cuから変化したScはない。

Scの下にCuがある場合や、Cuの頂部がその上にあるScに達したり、さらにそれを突き抜けている場合などがある。また、Scの上にCuがある場合もある。しかし、Cuが広がってScに変わるようなことはない。Cuから変化してできたSc、あるいはCbはない。他にC_Lの雲があってもC_L=3、4、9に当てはまるものを除き、この数字符号を優先する。

(9)　C_L=9　　Cb　多毛状の積乱雲

雲頂は羽毛状の形がはっきり現れたCb。

羽毛状の部分がしばしばかなとこのような形になる。頭上をCbが覆っていて、C_L=3か9かの

判別がしにくい場合は、電光、雷電、又はひょうがあれば、C_L=9とする。

5.3.2　　C_M(対象となる雲：Ac・As・Ns)

(1)　C_M=1　　As　半透明状の高層雲

太陽や月の位置が分かる程度に薄いAs。

Ac又はNsはない。

(2)　C_M=2　　As、Ns　不透明状の高層雲又は乱層雲

太陽や月を隠してしまうほど厚いAs、あるいはNs。Acはない。

(3)　C_M=3　　Ac　半透明状の高積雲

雲の薄い部分から太陽や月の位置が分かる程度のAc。

雲は1層になっていて、全体として空に広がる傾向や厚くなる傾向がなく、雲片や雲塊は変化　が遅い。塔状の盛り上がりがあるAc、CuやCbから変化したAc、As、又はNsはない。

(4)　C_M=4　　Ac　半透明状の高積雲（レンズ状）

雲の薄い部分から太陽や月の位置が分かる程度のAc。

形は常に変化していて、その高さもまちまちなことが多く、レンズのような形で現れることが多い。雲は全体として空に広がる傾向はない。CuやCbに伴って現れることもある。塔状の盛り上がりがあるAc、CuやCbから変化したAc、As又はNsはない。

(5)　C_M=5　　Ac　空に広がる傾向がある半透明状の高積雲

空に広がる傾向、あるいは全体として厚くなる傾向のあるAc。

太陽や月の位置が分かる程度の厚さの波状や、帯状又はロール状のAc、あるいは、それより厚いAc。幾層にも重なっていることがある。雲層は、はじめに雲が現れた方向の地平線に近いほうが厚いことが多い。雲層の先端が、雲の現れたところとは反対側の地平線に達したり、先端の伸びが止まった後はC_M=5としない。塔状の盛り上がりがあるAc、CuやCbから変化したAc、As、又はNsはない。

(6)　C_M=6　　Ac　積雲又は積乱雲から発生した高積雲

CuやCbが広がってできたAc。

しばしばCu又はCbと共存している。塔状の盛り上がりのあるAc、As、又はNsはない。

(7)　C_M=7　　Ac、又はAcとAs・Ns　多重層の高積雲（半透明、不透明）

太陽や月の位置が分からないほど厚いAc。あるいは2層以上のAc。

全天に広がる傾向はなく雲塊は常に変化しない。又は、AsかNsを伴うAc。AsかNsと共存している場合は、雲層は1層のこともあれば、2層に分かれていることもある。この状態は、Acが部分的に、As又はNsに変化したり、逆に、AsやNsが分裂して部分的にAcに変わる場合に見られる。また、ときにはAcの上にAsが存在するような場合もある。塔状の盛り上がりのあるAcはない。

(8)　C_M=8　　Ac　塔状又は房状の高積雲

小さな塔が並んだり、小さなこぶが盛り上がっているAc。又は、Cuのように盛り上がって丸味のあるAc。

下部がほつれて房状をしたり、尾を引いていることがある。

(9)　C_M=9　　Ac　こんとんとした空に現れる高積雲

こんとんとした険悪な空模様で、種々の高さに種々の形のAcが現れ、重苦しく、よどんだように見える。雲はちぎれていたり、Cuのように盛り上がっていたり、レンズ状をしていたり、形がまちまちである。又、Asの毛状のベールが部分的に見られることもある。

5.3.3　　C_H(対象となる雲：Ci・Cc・Cs)

(1)　C_H=1　　Ci　毛状の巻雲、かぎ状の巻雲

離れ離れの毛状のCi。

直線に近いか不規則に曲がった線状のCiである。ときには、コンマの形をしたり、線の端がかぎのように曲がっていることがある。空に広がる傾向はない。C_H=2の濃いCi、あるいはCcがあっても、その量はこのCiの量より少ない。Csはない。Cbから生じたCiはない。

(2)　C_H=2　　Ci　濃密な巻雲

濃いCi。

丸味を帯びた房のような形をしたり、小さなこぶが立ち上がっているような形のものがある。空に広がる傾向はない。C_H=1の薄いCi、あるいはCcがあっても、その量はこのCiの量より少ない。Csはない。Cbから生じたCiはない。

(3)　C_H=3　　Ci　積乱雲から発生した濃密な巻雲

Cbから生じたCi。

普通は濃い部分がある。たいてい、全天を覆うほど広がらない。Ccがあってもその量はCiの量より少ない。Csはない。空に広がる傾向のあるCiはない。

(4)　C_H=4　　Ci　空に広がりつつあるかぎ状又は毛状の巻雲

地平線から空に広がりつつあるCi。

普通は全体として厚くなってゆく。Ciは初め地平線の一部に現れ、雲の前面が次第に反対方向の地平線に向かって広がる。普通このCiは、端がかぎのような形に曲がっていたり、コンマの形をしていることが多く、帯状に並んで空を横切り、水平線上の1点又は相対する2点に収束しているように見えることが多い。Ccはあってもその量はCiの量より少なく、Csはない。

(5)　C_H=5　　Ci・Cs　巻雲と巻層雲又は巻層雲単独

CiとCs、又はCs。

C_H=4に述べたような空に広がる傾向がある。普通は全体として厚くなってゆくが、連続したベール状の部分は水平線上45°以上の高さには達していない。広がりつつあるCsの縁辺に現れるCiは、端がかぎのような形に曲がっていることが多い。Ccがあってもその量はCiとCsの総量より少ない。

(6)　C_H=6　　Ci・Cs　巻雲と巻層雲又は巻層雲単独

C_H=5と同じ状態であるが、連続したベール状の部分は、水平線上45°以上の高さに達している。

普通はC_H=5から変化する。

(7)　C_H=7　　Cs　巻層雲

全天を覆うCs。

普通はC_H=6から変化する。下層の雲、霧あるいは煙霧などのため、Csが全天を覆っているかどうか、推定もできない場合はC_H=8とする。

(8)　C_H=8　　Cs　巻層雲

完全に全天を覆ってはいないCs。

C_H=5、6のCsのように、次第に広がる傾向はない。又は、空の一部だけにあるCsで、この場合は量が増加してもよい。CiやCcがあってもよい。Ccの量はCiとCsの総量より少ない。

(9)　C_H=9　　Cc　巻積雲

Ccだけ現れているか、CiやCsがあっても、それらの総量はCcの量より少ない。

5.3.4　　C_L･C_M･C_Hの数字符号の選び方

C_L･C_M･C_Hの数字符号を選ぶ場合、選び方に優先順位がある。ここでは、それらの符号の選び方や、同時に二つ以上の数字符号に相当する状態が現れた場合の符号の選び方について述べる。なお、数字符号を選ぶ場合には、第5.1図、第5.2図、第5.3図の各図を使用すると便利である。

(1)　C_L(対象となる雲=Sc、St、Cu、Cb)

C_Lは、Cbがあるかどうかで2つのグループに分かれる。Cbがある場合にはC_L=3又は9になり、ない場合は1、2、4、5、6、7、8の中から選択する。その優先順位は次のとおりである。

$$C_L：9、3、4、8、2、\begin{cases}1\\5\\6\\7\end{cases}$$

ただし、1、5、6、7の優先順位は雲量の多いものの順とする。

(2)　C_M(対象となる雲=Ac、As、Ns)

C_Mは、Acがあるかどうかで2つのグループに分かれる。Acがない場合には、C_Mは2又は1となり、ある場合はさらに、Acだけの場合と、As、Nsと共存する場合に分けられる。Acだけの場合は、C_Mは、6、5、4、7、3であり、As、Nsと共存する場合は、C_Mは、9、8、7の中から選択する。その優先順位は次のとおりである。ただし、C_Mの7は、そのときの状態により、優先順序は異なる。

$$C_M:9、8、7^{(1)}、6、5、4、7^{(2)}、\begin{cases}7^{(3)}\\ \quad 2、1\\3\end{cases}$$

$7^{(1)}$AcとNs又はAcとAsが共存している。

$7^{(2)}$2層以上のAc。

$7^{(3)}$単層のAcで太陽や月を完全に隠してしまうほど濃いもの。

なお、$7^{(3)}$と3の優先順位は雲量の多いものを優先する。

(3)　C_H(対象となる雲=Ci、Cs、Cc)

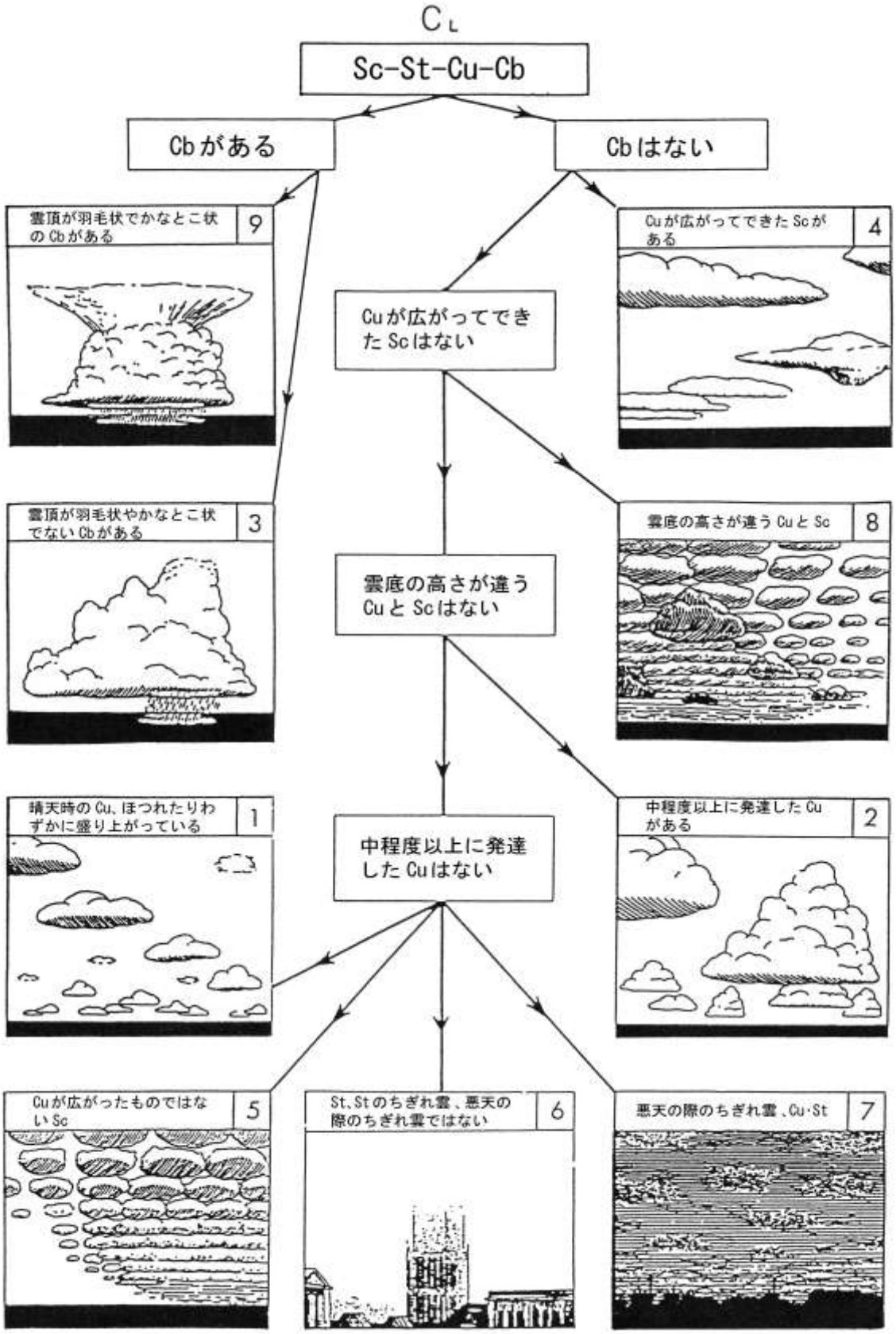
C_Hは、Ccだけの場合、あるいはC_Hの中でCcが卓越している場合のC_H=9とそれ以外の場合に分かれ、C_H=9以外のグループは、Csが有るかどうかでさらに、二つのグループに分かれる。Cs

がある場合はC_Hは5、6、7又は8、Csがない場合には1、2、3又は4となる。

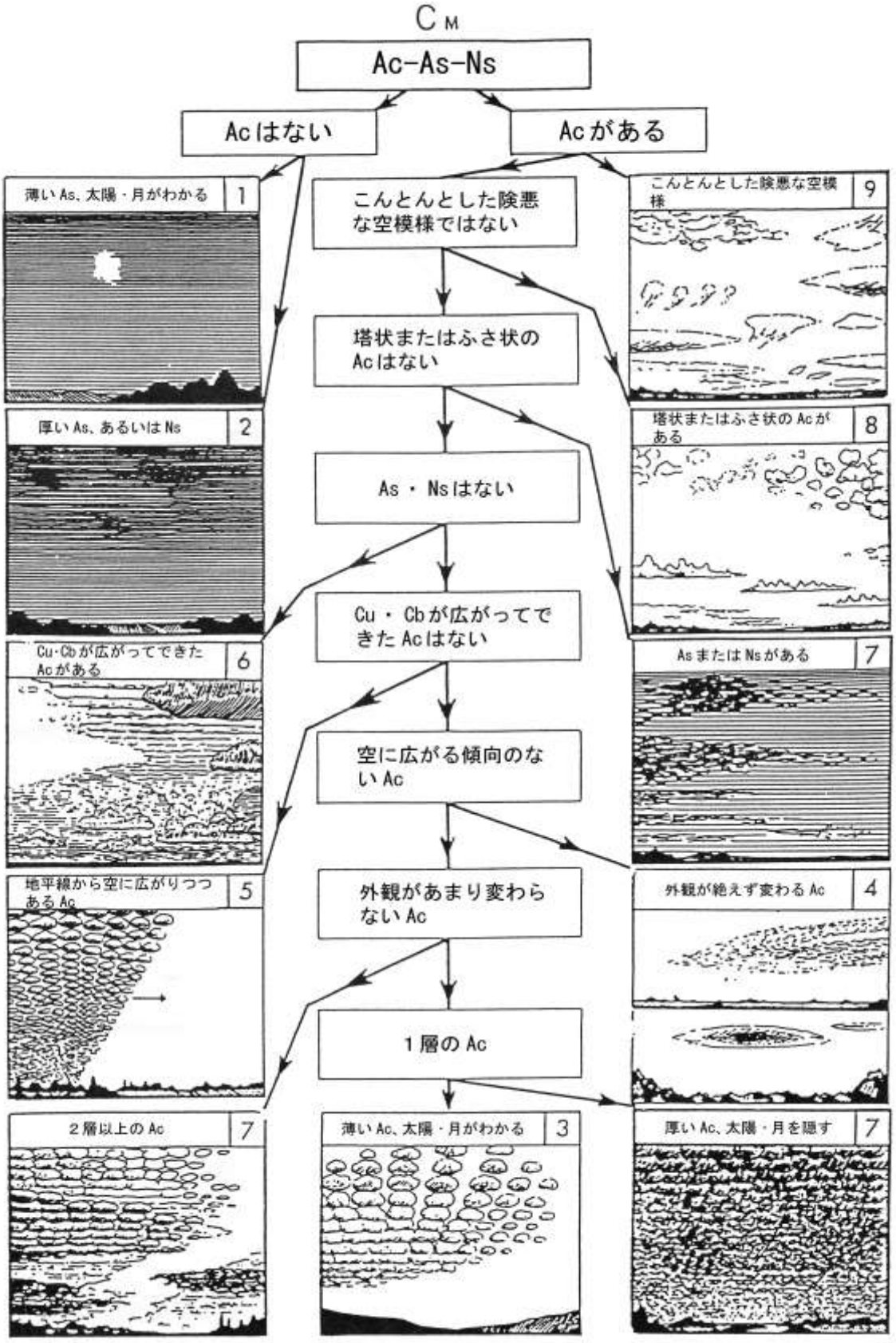
その優先順位は、次のとおりである。

C_H:9、7、8、6、5、4、3 $\left\{\begin{array}{l}1\\2\end{array}\right.$

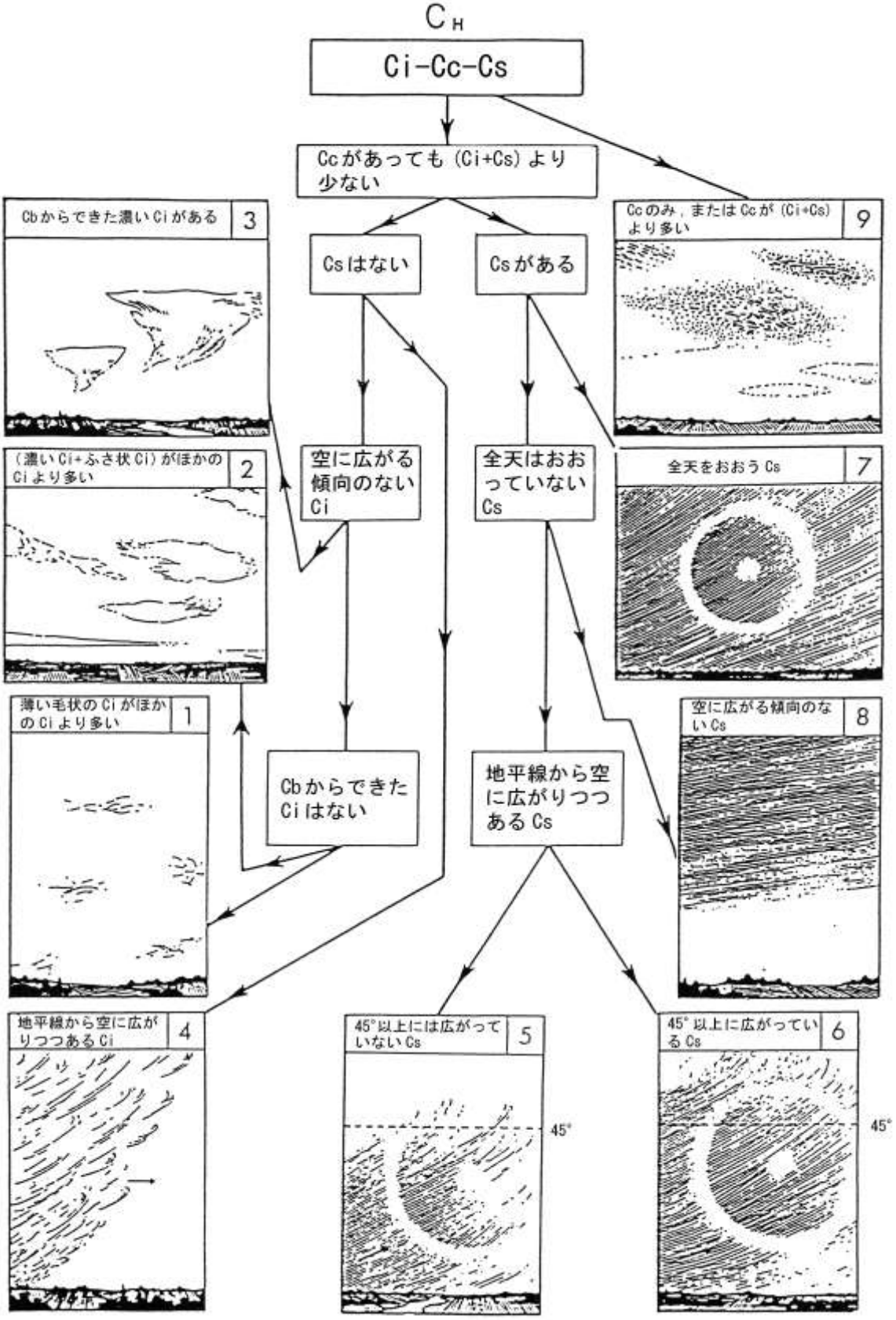
ただし、1、2の優先順位は、雲量の多いものの順とする。



第5.1図　C_Lの数字符号の選択



第5.2図　C_Mの数字符号の選択



第5.3図　C_Hの数字符号の選択

C_L=1　ほとんど鉛直に伸びていないへん平な積雲、又は悪天候下のものでないときの積雲のちぎれ雲。

C_L=2　並の積雲、又は雄大積雲。
雲底が同じ高さであれば、積雲のちぎれ雲、へん平な積雲、層積雲があってもよい。

C_L=3　無毛の積乱雲。
雲の頂部は明瞭な筋状又は繊維状をしていない。
積雲、層積雲、層雲があってもよい。

C_L=4　積雲が広がってできた層積雲。積雲があってもよい。

C_L=5　層積雲。
ただし積雲が広がってできた層積雲ではない。

C_L=6　灰白色で一様な霧状の層雲、又は悪天候でないときの層雲のちぎれ雲。

C_L=7　悪天候下の層雲のちぎれ雲、又は積雲のちぎれ雲。
通常、高層雲又は乱層雲の下にある。

C_L=8　雲低の高さが違う積雲と層積雲。

C_L=9　多毛の積乱雲(かなとこ状をしていることが多い)。
無毛の積乱雲、積雲、層積雲、層雲、ちぎれ雲があってもよい。

C_M=1　半透明の高層雲。
太陽や月が曇りガラスを通して見るようにぼんやりと見える。

C_M=2　不透明の高層雲、又は乱層雲。
太陽や月を隠すほど濃い。

C_M=3　半透明の高積雲。
1層で、空に広がる傾向はない。

C_M=4　レンズ状の半透明の高積雲。
絶えず形が変化し、また、できたり消えたりする。空に広がる傾向はない。

C_M=5　帯状又はロール状の半透明の高積雲。
次第に空に広がっていく、あるいは全体が厚くなっていく。

C_M=6　積雲又は積乱雲が広がってできた高積雲。

C_M=7　2層以上の半透明か不透明の高積雲、又は高層雲か乱層雲を伴う高積雲、又は空に広がる傾向のない不透明の高積雲。

C_M=8　塔状の高積雲、又は房状の高積雲。

C_M=9　こんとんとした空の高積雲。一般にいくつかの層になっている。

C_H=1　毛状の巻雲、又はかぎ状の巻雲。
空に広がる傾向はない。

C_H=2　濃密な巻雲。
空に広がる傾向はなく、積乱雲からできたものではない。
又は塔状の巻雲、房状の巻雲。

C_H=3　積乱雲からできた濃密な巻雲（かなとこ状をしていることが多い）。

C_H=4　かぎ状の巻雲、又は毛状の巻雲。
次第に空に広がっていく。

C_H=5　巻雲(しばしば放射状である)と巻層雲、又は単に巻層雲。
次第に空に広がっていくが、水平線上45度以上には達していない

C_H=6　巻雲(しばしば放射状である)と巻層雲、又は単に巻層雲。
次第に空に広がっていき、水平線上45度以上に広がっているが、全天を覆ってはいない。

C_H=7　全天を覆う巻層雲。

C_H=8　巻層雲。
全天空を覆ってはいないし、また、それ以上空に広がる傾向はない。

C_H=9　巻積雲。
巻積雲のみ又は巻雲や巻層雲を伴うが、巻積雲が卓越している。

第６章　　視程の観測

視程は、どのくらい見通しがきくかという情報を与えるほか、大気の安定度を示す一つの目安となる。

大気中には霧・雨・雪などの水滴や、砂じん・ばい煙・海水のしぶきから生じた塩の結晶などの固体の粒子が浮遊していて視程を悪くする。また大気中に密度の異なる部分があってかげろうが発生するような場合にも光の屈折や散乱が起こり視程を悪くする。

このため、視程の観測結果は、気象解析のほか、視程障害時の交通機関の運行管理や大気汚染の状況把握などの資料として利用される。

６.１　　視程の定義

視程は、水面付近の大気の混濁の程度を距離で表したもので、昼間の視程は、その方向の空を背景とした黒ずんだ目標を肉眼で認められる最大距離、夜間の視程は、昼間と同じ明るさにしたと仮定した場合に、目標を認めることのできる最大距離である。したがって、混濁状態が同一の大気では、昼間、夜間に関係なく視程は同じである。

目標を認めるとは、目標の存在を確認できるだけでなく目標の形まで識別できることで、たとえば、船舶を船舶として認められることをいう。

視程が方向によって違う場合は、最短の距離で表す。

視程の観測は正常な視力の裸眼で行うもので、眼鏡等の視力の矯正は必要であるが、双眼鏡・望遠鏡・六分儀等を使用してはいけない。

観測した視程を船舶気象観測表に記入する場合及び通報する場合には、90～99の10階級の数字符号(第6.1表)を用いる。

第6.1表　視程の階級区分

VV	視　　程	VV	視　　程
90	50m未満	95	2km以上　4km未満
91	50m以上　200m未満	96	4km以上　10km未満
92	200m以上　500m未満	97	10km以上　20km未満
93	500m以上　1km未満	98	20km以上　50km未満
94	1km以上　2km未満	99	50km以上

６.２　昼間の観測

海上の観測では陸上のように固定された目標を利用できる機会は少ないので、視程の観測に際しては経験と熟練が必要である。

視程を観測するには、通常ブリッジ付近の見晴らしのよい場所を選ぶ。

霧などにより視程がきわめて悪いときには、自船の構造物を目標にして視程を決める。船体の下部のみ霧に包まれているようなときは、霧の最も濃い高さで観測する。

陸岸・山・島や航行中の他の船舶などが見えるときには、海図やレーダーにより距離を測定して、目標として用いると視程の推定が容易である。

外洋で全く目標がない場合には水平線までの距離を手がかりにする。船上の観測者から水平線までの距離L(km)は、海面からの観測者の目の高さh(m)によって値が変わり、その間には

$$L = 3.1 \times \sqrt{h}$$

(km)　　(m)

の関係がある。

第6.2表　目の高さと水平線までの距離

目の高さ h (m)	2	4	6	8	10	15	20	25	30	40
水平線までの距離 L (km)	5	7	9	10	11	14	16	18	20	23

第6.2表はこの式から計算したもので、いろいろな高さから見た水平線までの距離を示す。例えば、15mの高さのブリッジでは水平線がぼやけて見えたが、8mの高さの甲板からはよく見えたとき、視程は14kmと10kmの間のおおよそ12km程度と推定できる。

水平線がよく見えるときの視程は水平線までの距離と同程度か、又はそれ以上であるから、視程を何kmにするかはそのときの大気の澄み具合を観察して推定する。そのためには、陸上の目標が利用できる沿岸航行中あるいは港湾停泊中などに視程の観測を行い、そのときの水平線の見え具合、鮮明さなどを記憶しておく。

６.３　夜間の観測

夜間の観測は、昼間に比べて難しい。明るい室内から外に出て観測する場合は、十分に目を慣らしてから行う。

夜間には他船の航海灯や陸地の明り、また水平線付近の星の輝きなどの程度なども参考とする。そのためには、これらの見える程度と視程の関係を知っておく必要がある。

第７章　　大気現象と天気の観測

大気現象は大気水象・大気じん象・大気電気象・大気光象に大別される。これについて7.1節、7.2節で説明する。なお大気光象は、太陽・月の「かさ」や虹など、通報内容と関連が小さいので説明は省略する。

天気とは、雲と大気現象とに着目した総合的な大気の状態をいう。本章で説明する天気とは、船舶気象報規則による通報及び船舶気象観測表の記入の際に参考とするためのものである(通報及び船舶気象観測表の記入は、「船舶気象観測表による報告および船舶気象報通報の手引」を参照)。

７.１　大気現象の種類と定義

７.１.１　　大気水象

大気水象は水滴又は氷粒が大気中を落下したり、浮遊したり、地表から風によって吹き上げられたり、あるいは地面又は地物に付着している現象である。

雨、雪、みぞれについては一様性の降水かしゅう雨性の降水かを区別して観測する。

しゅう雨性降水は急に始まり急に終わること、又は急にあるいは大きく雨の強さや量が変化することによって判別される。しゅう雨性降水では、個々の粒子(水又は氷)は一様な降水の場合に比べて一般に大きい。また一様な降水になるか、しゅう雨性となるかは降水をもたらす雲に関係する。すなわち、しゅう雨性降水は厚い対流性の雲(主に積乱雲)から降るが、一様な降水は普通層状の雲(主に高層雲、乱層雲)から降る。

大気水象の種類と定義は第7.1表のとおりである。記号は記事の記入に用いられるものである。しゅう雨性降水の場合には、大気現象の記号に▽を付して表す。

第7.1表　大気水象の種類と定義

種　　類	記号	定　　義　　解　　説
雨 Rain	●	水滴からなる降水。直径は多くは 0.5 ㎜以上であるがもっと小さいものがまばらに降ることもある。雨滴の直径と集中度は雨の強さや降り方によりかなり変化する。
しゅう雨 Rain shower	▽	雨滴は普通霧雨の粒よりも大きい。しかし降雨域の端で降っている雨滴は、蒸発のために霧雨の粒と同程度の小粒になることがある。その場合には粒が分散して降るので霧雨と区別できる。
着氷性の雨 Freezing rain 過冷却の雨 Supercooled rain	∿	0℃より低温の雨である。 地面や地物又は飛行中の航空機にあたって着氷(水と 0℃の氷の混在)を起こす。

霧　　雨 Drizzle		きわめて多数の細かい水滴(直径 0.5 ㎜未満)だけがかなり一様に降る降水。粒はほとんど浮遊しているように見え、そのために空気の僅かな動きにも従うのが見える。 霧雨はかなり連続した濃い層雲から降る。この層雲は普通は低く、ときには地面に達して霧となる。特に海岸沿いや山岳地帯では、霧雨による降水量は、１時間に１㎜以上になることは少ない。
着氷性の霧雨 Freezing drizzle 過冷却の霧雨 Supercooled drizzle		0℃より低温の霧雨である。 地面や地物又は飛行中の航空機に当たって着氷(水と 0℃の氷の混在)を起こす。
雪 Snow しゅう雪 Snow shower	 	空気中の水蒸気が昇華してできた氷の結晶の降水。 雪の降り方、大きさ、結晶は雪が成長、形成される過程での状況により、かなり変化する。雪の結晶には星状、角柱状、板状、それらの組み合せや、不規則な形をしたものがある。気温が約－5℃より高いと結晶は一般に雪片化する。 過冷却した水滴が凍結してできた微少な氷の粒を少しつけたものや多少水分を含んだものもある。このような結晶が多数くっつき合って雪片(Snow flakes)をなして降ることが多いが、結晶が個々離れ離れの状態で降る単独結晶の雪もある。
み　ぞ　れ Rain and snow mixed しゅう雨性のみぞれ Shower of rain and snow mixed	 	雨と雪とが混在して降る降水。
雪 あ ら れ Snow pellets		白色で不透明な氷の粒の降水。粒は円すい状又は球状である。直径は約 5 ㎜に達することがある。この粒は、堅い地面にあたるとはずんでよく割れることがある。砕けやすく、容易につぶれる。 雪あられは、中心の氷の粒(普通は氷晶)が急速に凍った雲粒で覆われている。中心の氷晶と凍りついた雲粒との間にすき間があるので雪あられの密度は一般に小さく 0.8g・㎝$^{-3}$未満である。 雪あられの降水は､普通は地面近くの気温が 0℃に近いときに雪片とともにしゅう雨性降水として降る。
霧　　雪 Snow grains		ごく小さい白色で不透明な氷の粒の降水。粒は雪あられに似ているが、へん平な形をしているか又は細長い形をしている。その直径は一般に１㎜より小さい。 この粒は、堅い地面に当たってもはずまないし、こわれもしない。降る量は普通非常に少なく、層雲か霧から降る。しゅう雨性降水の形では降らない。気温が約－10℃～0℃の間のときに生じる霧雨に相当する。
凍　　雨 Ice pellets		透明の氷の粒の降水。粒は球状又は不規則な形でまれに円すい状である。直径は 5 ㎜未満である。凍雨は一般に高層雲か乱層雲から降る。 この粒は、普通堅い地面に当たるとはずみ、音をたてる。また容易につぶれない。凍雨は部分的には液体であってもよい。凍雨の密度は氷の密度(0.92g・㎝$^{-3}$)に近いか、あるいはそれ以上である。しゅう雨性降水としては降らない。

氷あられ Small hail	△	半透明の氷の粒の降水。粒はほとんどいつも球状で、ときに円すい状のとがりをもつ。直径は5㎜に達し、まれに5㎜を超えることがある。 この粒は簡単にはつぶれず、堅い地面に当たると、音をたててはずむ。 氷あられは全体的又は部分的に、すき間が氷或いは氷と水でみたされた単にうすい殻が凍結しただけのような雪あられでできている。このため氷あられは比較的密度が高く0.8g・cm^{-3}以上であり、まれに0.99g・cm^{-3}となることもある。 氷あられは常にしゅう雨性降水で起こる。氷あられは雪あられとひょうの中間状態であり、その部分的に滑らかな表面と高密度で雪あられと区別できる。またその大きさの小さいことからひょうと区別される。
ひょう Hail	▲	氷の小粒又は塊の降水。直径5㎜から50㎜の範囲で、ときにはそれ以上のものもある。単独に降るか又はいくつかがくっついて、不規則な塊となって降る。 ひょうは透明な氷又は透明な層(厚さ1㎜以上)と半透明な層とが交互に重なってできているものや、透明又は不透明な氷そのものもある。 ひょうは一般に強い雷電に伴って降る。
細氷 Diamond dust	⟷	晴れた空から降ってくるごく小さな氷の結晶の降水で、大気中に浮遊しているように見える。 細氷は非常によく晴れた静穏の寒い日に起きやすく、気団が急激に冷え込み、気温が－10℃未満に下がるとできる。一般には板状結晶のものが多く、その直径は約30～200μmである。 この結晶が太陽光の中ではきらきら輝いて見える、また顕著なかさ現象をしばしば見ることができる。 水平視程は激しく変動するが、その下限は1㎞以上である。
霧 Fog	≡	ごく小さな水滴が大気中に浮遊する現象。水平視程が1㎞未満の場合をいう。 十分に光があたっているときには、一つ一つの霧粒が肉眼で見分けられることがあり、そのときには霧粒がいくぶん不規則に動いているように見える。霧の中の空気は通常湿っぽく冷たく感ずる。霧の中の相対湿度は一般に100%に近い。全体としては白みがかっているが、工場地帯では煙とじんあいのため灰色又は黄色みを帯びる。 霧と煙が混じったものをスモッグ(smog)ということもある。
低い霧 Low fog	≡	目の高さの水平視程は1㎞未満であるが、天空がかすかに見えるくらいに霧が薄い場合は、低い霧という。
地霧 Shallow fog	≡	目の高さの水平視程は1㎞以上であるが、地面近くに霧がある場合は、地霧とする。
氷霧 Ice fog	≡	多数のごく小さな氷の結晶(直径約2～30μm)が大気中を浮遊する現象。水平視程を著しく減少させる。 この結晶は日がさしていると輝いて見える。氷霧に細氷が混じるとかさなどを生ずることがある。 一般に高緯度地方・山岳地方で気温－30℃以下の静穏な晴天のときに現れる。
もや Mist	=	ごく小さい水滴又は湿った吸湿性の粒子が大気中に浮遊している現象。水平視程は1㎞以上の場合をいう。 もやの中の空気は霧の中でのように湿っぽくも冷たくも感じない。もやの中の相対湿度は一般に霧の場合よりも小さく、目安としては75%以上が多いが100%になることはない。もやは一般に多少とも灰色がかっている。

地ふぶき Drifting and Blowing snow		地ふぶきは、積もった雪が吹き上げられる高さの違いにより、低い地ふぶき及び高い地ふぶきの２種類がある。
低い地ふぶき Drifting snow		積もった雪が地表から僅かの高さに吹き上げられる現象。目の高さの水平視程はほとんど減じない。雪の粒子は地表をはうように移動し、このため非常に低い地物はぼんやり見えたり隠されたりする。
高い地ふぶき Blowing snow		積もった雪が地上高く吹き上げられる現象。目の高さの水平視程は一般に非常に悪い。吹き上げられた雪はときには全天を覆い、太陽さえも隠すほどになることがある。これらの雪は絶えず風によって激しくかき回される。
ふ　ぶ　き Snow storm		高い地ふぶきと雪とが同時に起こっている現象。
し　ぶ　き Spray		広い水面、一般的には波頭から、風により水滴が吹き飛ばされる現象。水面が荒れた状態では、泡を伴うことがある。 台風、季節風など広範囲の強い風にともない発生し、視程障害を発生させた場合に記録する。
露 Dew		地面や地物などに大気中の水蒸気が凝固し水滴となって付着したもの。草や木の葉だけにできたものは除く。
凍　　露 White dew		露の粒が凍結したもの。
霜 Hoar-frost		大気中の水蒸気が昇華して、地面又は地物に付着した氷の結晶。一般にうろこ状、針状、羽状又は扇子状をしている。
霧　　氷		樹木や地物に白色ないし半透明の氷層が付着したもので、樹霜、樹氷、粗氷の３種類がある。
樹　　霜 Air hoar		おもに水蒸気の昇華によって生じた氷の結晶からなり、針状・板状・コップ状などの結晶形が明らかに認められることが多いが、凍った霧粒が混じってついていることもある。物体の風上側に生長しやすい。
樹　　氷 Rime 又は Soft rime		おもに過冷却した霧粒又は雲粒(山岳域)が、地物に吹きつけられてできた白色不透明のもろい氷で、うすい針状、又は尾びれ状の塊が集まってできている。側面に樹霜ができていることもある。弱い風の下では地物の全方向に付着する。
粗　　氷 Rime 又は Hard rime		樹氷と同じようにしてできる。半透明か、又は透明に近い氷の塊で、霧粒が大きく、気温が－2℃～－10℃の間でできやすい。また風上方向に発達する。
雨　　氷 Glaze 又は Clear ice		一般に均質で透明な氷層が地物に付着した現象。過冷却した霧雨又は雨(着氷性の霧雨又は雨)が、0℃以下又は 0℃より僅かに高い温度(過冷却でない場合は 0℃以下)の地面や地物にあたって凍結したものである。
結　　氷 Freezing		屋外にある水が凍る現象。
竜　　巻 Spout		激しいうず巻。柱状又は漏斗状の雲が積乱雲の底から、たれ下がり、海面から巻き上げられた水滴、又は地面から巻き上げられたちり、砂などが、尾のように立ち上がっている。 漏斗状の雲の軸は鉛直か又は傾いている。ときには曲がりくねっていることもある。漏斗の先が、地面又は海面からの「尾」とつながっていることが珍しくない。 竜巻の中の空気は、低気圧性に急速に回転することが多い。積雲の下に弱い竜巻が観測されることがある。

着　　氷 Ice accretion		雨、霧、海水のしぶき等が船体上部構造物に付着して凍結したものをいう。

７.１.２　　大気じん象

大気じん象は、水又は氷をほとんど含まない主として固体の粒が大気中に浮遊していたり、地面から風によって吹き上げられたりしている現象である。

大気じん象の種類と定義は第7.2表のとおりである。

第7.2表　大気じん象の種類と定義

種　　類	記号	定　　義　　解　　説
煙　　霧 Haze	∞	肉眼では見えないごく小さい乾いた粒子が、大気中に浮遊している現象。数が多いために空気が乳白色に濁って見える。 遠距離の明るい物体や光源は、煙霧を通して見ると黄色味を帯びるか赤っぽい色に見え、一方暗い物体は青色がかって見える。これはおもに煙霧の粒子による光の散乱効果である。これらの粒子はそれ自身の色をもつことがあり、その場合にはその色が景色を色づける。 煙霧の中の相対湿度は、75％未満のことが多い。
ち り 煙 霧 Dust haze	S	風によって地面から吹き上げられたちり又は小さな砂の粒子が、風じんがおさまった後まで、又は風じんの発生場所から離れた場所に、浮遊している現象。明らかに風じんによると判断された場合に限り、ちり煙霧とする。風じんによることが明らかでない場合には煙霧とする。
黄　　砂 Yellow sand	S	主として大陸の黄土地帯で吹き上げられた多量の砂じんが空中に飛揚し、天空一面を覆い、徐々に降下する現象。甚だしいときは天空が黄かっ色となり、太陽が著しく光輝を失い、雪面は色づき、地物の面には砂じんが積もったりすることもある。
煙 Smoke	∫	燃焼により生じた小さな粒子が大気中に浮遊している現象。 煙は地面近くに存在して視程を悪くすることがあり、また、上空に存在して天空を覆うこともある。 煙を通してみると、太陽は日の出時や日の入時には、非常に赤く見え、日中はだいだい色がかって見える。都市又はその近くでは、煙はかっ色、暗い灰色又は黒色になる。近くの森林の火災から広がった煙は、太陽光線を散乱させるので、空は緑がかった黄色になる。非常に遠距離にある発生地から広がり一様に分布した煙は、一般に薄い灰色がかった色か、青味がかった色である。煙が多量に存在するときは、煙は臭いによって識別できることがある。 煙の発生源が明らかに判断される場合に限り煙とする。そうでない場合は、煙霧とする。
降　　灰 Ash fall	↓	火山の爆発によって火山灰が空中に吹き上げられ、それが徐々に地面に降下する現象。

風　じ　ん Drifting and blowing dust 又は Drifting and blowing sand		ちり又は砂が、地面から吹き上げられる現象で、吹き上げられる高さの違いにより、低い風じん及び高い風じんの２種類がある。
低い風じん Drifting dust 又は Drifting sand		ちり又は砂が、地面から僅かの高さに吹き上げられる現象。目の高さの水平視程はほとんど減少しない。
高い風じん Blowing dust 又は Blowing sand		ちり又は砂が、地上高く吹き上げられる現象。目の高さの水平視程は一般に非常に悪い。
砂じん嵐 Dust storm 又は Sand storm		ちり又は砂が、空中高く、強い風のために激しく吹き上げられる現象。砂じん嵐の前面は、幅の広い高い壁が急速に進んでくるように見えることがある。この壁の後ろには積乱雲を伴うことが多い。　また、この壁は寒気の前面に雲を伴わないで発生することもある。目の高さの水平視程は非常に悪く１km未満になる。
じ　ん　旋　風 Dust whirl 又は Sand whirl (Dust devil)		地面から吹き上げられたちり又は砂が、柱状になってときにはまき散らしながら旋回している現象。柱の直径は小さく、軸はだいたい鉛直で、その高さは変動する。 じん旋風は、地面近くの空気が非常に不安定なとき、地面が日射で強く加熱されたりすると発生する。

７.１.３　　大気電気象

大気電気象は、大気中の電気現象のうち、目視又は聴音により観測される現象である。

大気電気象の種類と定義は第7.3表のとおりである。

第7.3表　大気電気象の種類と定義

種　　類	記号	定　　義　　解　　説
雷　　電 Thunderstorm		電光が見え、雷鳴が聞こえる急激な放電。雷電はしゅう雨性降水を伴う場合が多い。
電　　光 Lightning		雲と雲との間、又は雲と地面との間の急激な放電による発光現象。
雷　　鳴 Thunder		電光に伴う鋭い音又はゴロゴロとなる音。一般的に 20 km以上離れている場合音は聞こえにくい。

７.１.４　　現象の強度

現在天気、過去天気の通報及び記録に関しては、大気現象の強度も観測する必要がある。第7.4表にその強度の目安をあげる。

なお、強度0(弱い)、1(並)、2(強い)の数字は現象を書き表すときに用いる。

第 7.4 表　大　気　現　象　の　強　度

記　号	強　度 現象(注 1)	判定のてがかり	0	1	2
●	雨	降水量	瞬間強度 0.0 ㎜/h 以上～ 3.0 ㎜/h 未満	瞬間強度 3.0 ㎜/h 以上～ 15.0 ㎜/h 未満	瞬間強度 15.0 ㎜/h 以上
⍢	しゅう雨				
ᔓ	着氷性の雨 (過冷却の雨)	目視	大きな雨粒がぱらぱら降るか、多くの小さな雨粒が降る。甲板にたまる速度は小さく塊のできるのも遅い。	個々の雨粒は見分けられない。しぶきが跳ねる。すぐに水たまりができる。音はざーという音から穏やかなうなりまで。	とどろくような音をたてて甲板に降る。跳ねかえったしぶきがもやのような細かい水滴となって漂う。
●	霧雨	視程	1 ㎞以上	0.5 ㎞以上～ 1 ㎞未満	0.5 ㎞未満
ᔓ	着氷性の霧雨 (過冷却の霧雨)				
✳	雪	降水量	瞬間強度 0.0 ㎜/h 以上～1.0 ㎜/h 未満	瞬間強度 1.0 ㎜/h 以上～3.0 ㎜/h 未満	瞬間強度 3.0 ㎜/h 以上
⍢	しゅう雪	視程	概略 1 ㎞以上	概略 0.2 ㎞以上～1 ㎞未満	概略 0.2 ㎞未満
		降り方	数分間屋外に出ていると、着衣等に雪片がひととおりつく。	数分間屋外に出ていると、着衣等に雪片が一面につき地面がほとんど見えない。	数分間屋外に出ていると着衣等に雪片が積もる。
⁂	みぞれ	降水量	瞬間強度 0.0 ㎜/h 以上～ 1.0 ㎜/h 未満	瞬間強度 1.0 ㎜/h 以上～ 3.0 ㎜/h 未満	瞬間強度 3.0 ㎜/h 以上
⍢	しゅう雨性のみぞれ				
⁑	雪あられ	音	弱い	並	強い
≐	霧雪	降り方	僅かに降る	相当に降る	多量に降る
◬	凍雨	積もり方	ほとんど積もらない	いくらか積もる(短時間に、一面に薄く積もる)	見る見るうちに積もる
△	氷あられ				
▲	ひょう				
⇼	ふぶき	視程	通常 1 ㎞以上	0.5 ㎞以上～ 1 ㎞未満	0.5 ㎞未満
⇼	高い地ふぶき				
$	高い風じん				
$	砂じん嵐				
↯	雷電		雷鳴が 0 で電光を伴う	雷鳴が 1 で電光を伴う	雷鳴が 2 で電光を伴う
↯	電光	昼	ようやく認められる程度	0 と 2 の中間状態	周囲に明るさを感じる程度
		夜	楽に正視しうる程度の強さ	0 と 2 の中間状態	光輝が激しく全身に光をあびる感じ
T	雷鳴		雷鳴があるのを知る程度、通常遠雷とみとめられる程度の強さ。	0 と 2 の中間状態	雷鳴が激しく、人を驚かす。

(注 1)　低い地ふぶき・低い風じん・じん旋風は、出現の模様が観測場所によって異なるため、その地域に応じた階級を定める。

７.２　大気現象の観測及び記録

７.２.１　大気現象の観測

大気現象は、大気水象、大気じん象、大気電気象、について、次の4つの事項を観測して記録する。

(1)発現時刻

(2)現象の種類

(3)現象の状態

(4)終了時刻

記録は概略でよいが、一定の用紙にその変化を記入しておき、これにより現在天気、過去天気を判断したうえで船舶気象観測表に記入するとよい。

現象の状態は、大気現象の強度(第7.4表)及び現象の変化を目安に、第7.5表に倣い記入する。

第7.5表　現象の状態を表す記号

状態の種類	記　号	解　　説	観　測　方　法
しゅう雨性	X ▽	降水現象Xは、しゅう雨性の降水である。	しゅう雨性の判別方法は、個々の降水粒子(水又は氷)が、一様性の降水に比べて一般に大きく、急に始まり急に終わること、又は、急に、あるいは大きく変化することにより判別する。 また、降水がしゅう雨性の降水となるかどうかは、降水をもたらす雲に関係する。すなわち、しゅう雨性の降水は、対流性の雲から降るが、一様性の降水は、通常、層状の雲から降る。
強度の変化	|X	定められた観測時刻における現象Xの強度が、以前より強くなった。	定められた観測時刻の前 1 時間内における状況から判断するが、変化が見られない場合は「|」を記録しない。
	X|	定められた観測時刻における現象Xの強度が、以前より弱くなった。	
視界内	(X)	観測所にはないが、視界内(およそ5㎞未満)に、現象Xがある。	視界内の現象の有無は、目視により観測する。 現象までの距離の観測が、困難な場合は、5㎞未満としてもよい。
	)X(	観測所にはないが、視界内(およそ5㎞以上)に、現象Xがある。	
視程障害	VIS_2X	現象Xにより、水平視程が、およそ2㎞未満である。	大気現象の発現により、水平視程が左の区分に該当することを観測した場合は、該当する記号とその時刻を記録する。
	VIS_1X	現象Xにより、水平視程が、およそ1㎞未満である。	
	$VIS_{0.5}X$	現象 X により、水平視程が、およそ500m 未満である。	
	$VIS_{0.1}X$	現象 X により、水平視程が、およそ100m 未満である。	

強　　度	$X^{強度}$	現象 X の観測時における強度を表す。	第 7.4 表に示した現象の種類､区分について観測する。ただし､雷現象以外の現象は､定められた観測時刻のみの観測とする。
方　　向	$X_{(方向)}$	現象 X の方向を表す。	目視により 8 方位で観測する。 方位の確認が困難な場合は､記録しなくてもよい。
距　　離	$X_{(距離)}$	観測所から､現象 X までの距離を表す(単位はkm)。	目視又は聴音により観測(視界内現象を除く)する｡距離の観測が困難な場合は､記録しなくてもよい。
状　　況	$X_{(説明)}$	現象 X についての特記事項を表す。	観測した現象の状況を記録する必要がある場合は､目視により観測する。

(注)　X は大気現象の記号を示す。VIS は視程が 2km 未満の場合に用いる。

７.２.２　　大気現象の記録

気象庁で採用している記事の書き方を示す。ただし必ずしもこの方法によらなくてもよい。以下に簡単な例を示す。時間はいずれも協定世界時を用いている。

例1)「10時10分に雨が降り始め、12時の観測時には現象強度1(並の雨)で、11時から12時の間に傾向として強くなった。15時の観測時には現象強度0(弱い雨)、14時から15時の間には特に変化はない。その後17時30分に雨が止む。」

1010●－｜●$^{1}_{12}$－●$^{0}_{15}$－1730.

例2)「6時10分に雪が降り始め、7時20分にはみぞれとなる。7時45分には凍雨となり、8時20分に止む。」

0610✕－0720🌨－0745◬－0820.

例3)「2時30分より前に、もや発現(いつ始まったかは不明)、4時50分には霧となり、水平視程は1km未満で5時から6時にかけて霧は濃くなりつつある。」

前0230〓－0450VIS$_{1}$≡－VIS$_{1}$|≡$_{06}$－

例4)「15時05分雷鳴を聞く、強度0(弱い雷鳴)、この雷現象は活動中と判断される。15時10分には雷電があり、15時29分の雷電により本船に落雷したが被害なし。」

1505⊤^{0}－1510↯－1529↯(本船に落雷したが被害はなかった。)－

７.３　　現在天気と過去天気

天気は、現在天気と過去天気に分け、国際気象通報式のコード(符号)を用いて通報・記録する。通報コードについては「船舶気象報符号表」及び「船舶気象観測表による報告および船舶気象報通報の手引」を参照する。

また、気象庁天気種類表では一般向けなどに利用される簡単な表現の天気記号を示しており、気象庁の陸上官署ではこれも記録している。第7.6表に天気記号と船舶気象報に用いられる現在天気符号等との対応を示す。

第 7.6 表　気象庁天気種類表の天気記号と船舶気象通報式の符号(ww,N,VV)との対応

天気記号	記号	対応する船舶気象通報式の符号			
		天気符号(ww)	全雲量符号 (N:8 分雲量)	視程符号 (VV)	備　　考
快　　晴	○	00～16 18～32 36～38 40・41、76	0、1	≧94 (≧1 km) (ww=40、41 の場合を除く)	薄曇は、雲量が 9 以上であって、Ci、Cc 又は Cs が見かけ上最も多い状態。
晴	◐		2～6		
薄　　曇	◍		7・8		
曇	◎				
煙　　霧	∞	04～06	9	＜94 (＜1 km)	N 又は VV の条件を満たす。
砂じん嵐	⚶	30～35			VV の条件を満たす。
高い地ふぶき	⚵	38・39			
霧	≡	42～49			
霧　　雨	❟	50～57			
雨(注)	●	58～67、80～82、91、92			
み　ぞ　れ(注)	⛆	68・69、83・84、93・94			通報資料のみによって天気を表わす場合で、ww=93・94 のときは、暖候期は、ひょう、寒候期は、雪とする。
雪(注)	✕	70～75、77・78、85・86 93・94			
あ　ら　れ	△	79、87・88、93・94			
ひ　ょ　う	▲	89・90、93・94			
雷	↯	17、95～99			

(注)　雨、雪は必要に応じ、強い雨・しゅう雨・しゅう雪と細分して天気を表わす。この場合、強い雨はww=64、65に、しゅう雨はww=80～84、しゅう雪はww=85、86及び寒候期の93、94に対応する。

7.3.1　　現在天気(ww)

現在天気は、観測時又はその前1時間内の天気の状態を示す。大気現象や雲量に着目した天気の総合的な状態に応じて、通報式の中の「ww 現在天気」(00～99) の中から該当する符号を選んで通報・記録する。

[分類方法]

(1)　該当する大気現象があるときにはそれによって決め、それがないときは雲量によって決める。

(2)　2つ以上該当する事項があるときは、最も大きな数字の符号とする。但し符号17は符号20～49より優先する。

(3)　数字符号の最初の一字は天気のおおまかな区分を示す。

[分類の注意]

(1)　雨、雪等でしゅう雨性としゅう雨性でないものがあるときにはそれらを区別する。

(2)　霧は低い霧(空が透視できる霧)とそうでない霧(空が透視できない霧)とを区別する。

(3)　霧は視程が1km未満のときだけとる。

(4)　雷は観測時前10分以内に雷電あるいは雷鳴のある場合とし、電光のみのときはとらない。

７.３.２　　過去天気(W_1W_2)

過去天気は、観測時前6時間又は3時間の天気を現在天気との組み合わせで、できるだけ完全に大気現象を記述できるように符号を選んで記述する。天気の型がその時間内に変化したときは、現在天気(ww)で示される天気の型が始まる前に卓越していた天気を過去天気(W_1W_2)で表す。

観測時と過去天気の対象時間との関係は下表のとおりである。

第7.7表　過去天気の対象時間

観　　測　　時	過去天気の対象時間
00、06、12、18 UTC	観測時前6時間
03、09、15、21 UTC	観測時前3時間
上記以外の時刻	観測時前1時間

通報コードは、過去天気に応じて第7.8表により0～9を用いる。

第7.8表　過去天気の通報コード

W1W2	天気記号	過　去　天　気
0	◯◑	全時間を通じて、雲量が5以下である。
1	◯◑◍◎	全時間を通じて、雲量が5以下のときもあり、6以上のときもあった。
2	◑◍◎	全時間を通じて、雲量が6以上であった。
3	≦†	視程1キロメートル未満の砂じん嵐又は高い地ふぶきがあった。
4	≡≡∞	視程1キロメートル未満の霧若しくは氷霧又は視程が2キロメートル未満の濃い煙霧があった。
5	❟	霧雨があった。
6	●	雨があった。
7	✕ ⁂	雪又はみぞれがあった。
8	⛉ ⛉ ⛉ ▲	しゅう雨性の降水があった。
9	⛈	雷があった。

[分類上の注意]

符号がいくつもの数字に該当する場合は最も大きい数字符号のものをW_1で、次に大きいものをW_2で報ずる。

過去天気が1つしかないときはW_1、W_2とも同じ数字符号を報ずる。

第８章　　海面水温の観測

海面の水温を測ることは、風や気温などの大気の状態を観測することと同様に、海洋と気象との相互関連を知るために欠くことのできない要素である。気温と海面水温との差は、気層の安定度の判定、大気海洋間の熱交換量の算定などのための基礎的要素となっている。

海面水温の観測に際しては、海面下1～2m間のよく混合した海水温を測定する。海面水温の観測方法には、インテイク法、ハルコンタクトセンサー法、採水バケツ法などがあるが、高速で航行中の船上からバケツで採水して観測するのは危険を伴うので、一般船舶ではインテイク法かハルコンタクトセンサー法が用いられることが多い。

８.１　　インテイク法

機関の冷却水の温度を測るため、インテイクパイプのくぼみに温度計を差し込んだ方式で、ここで測った温度を海面水温と見なしている。

積荷によって喫水の深さが変わったり、機関室の熱気によってインテイクパイプの温度が変化したり、また、直接海水に接して測温しないなど、海面水温の観測法として問題はあるが、採水バケツ法よりも安全で、便利なので次第にこの方法が使われるようになった。

この方法で測温する場合の注意は次のとおりである。

(1)　風の弱いとき(風力3以下)や、低緯度海域では水温の鉛直方向の温度傾度が大きいので、採水バケツを併用するとよい。

(2)　停船中は船体の影響を受けたり、冷却水が循環しないので、採水バケツ法で測温する。

インテイク法で用いる電気式温度計も、気温の観測に使われるものと同様に、検定を受け、それに合格したものを使用しなければならない。

８.２　　ハルコンタクトセンサー法

船底などへ受感部を設置し指示部を船室内に置いて海水の温度を測る装置で、白金の抵抗温度係数が大きいことを利用し、電気抵抗を測定して温度に換算する。通常、増幅器の出力をメータに導いた直示型と、記録計を接続した自動記録型とがある。

感部を直接船体の外側につけるタイプ（スルーハル）と船体の内側に貼り付けるタイプ（リンペット）がある。前者の方が反応は早い。

この電気式温度計も、気温の観測に使われるものと同様に、検定を受け、それに合格したものを使用しなければならない。

8.3　採水バケツ法

採水バケツ(ズック製容量4～6リットル入り)で水をくみ上げて、それを捨て、これを三、四回繰り返した後さらにくみ上げて、その中に温度計を入れ、よくかきまわして、温度の示度が一定したところ(時間にして40秒～1分くらい)を読み取る。

三、四回くんだり捨てたりするのは、バケツの温度を海水の温度に等しくするためである。なお、海水はバケツいっぱいにくみ上げることが必要である。

バケツは断熱性の高いものがよい。容量が小さいものや断熱性の悪い素材のバケツを使用すると測定精度が落ちる。

次に水温を測る場合の注意事項を以下に述べる。

(1)　海水をくみ上げるには、機関、ちゅうぼう(厨房)その他の排水口の近くでは、船内から放出される温排水などが海水に混じる恐れがあるから、これらの場所は極力避けて、なるべく船首に近い所で採水するのがよい。

停船中の場合は、風上側の船首に近い所で採水する。

また、静穏で日射が強くごく表面だけが高温になっているような場合には、採水バケツを海中で数回上下し、海水をよくかき混ぜて測ったり、場所を変えて数回測温してみるとよい。

(2)　くみ上げた海水をそのまま放置しておくと気温や日射の影響を受けて水温が変化するから、くみ上げたら速やかに測温する。また、風の吹きさらしの所や、日射の強い所では、採水された水の温度が変化しやすいから、これらの場所を避けて測温する。

(3)　温度計を水中に入れて測温する際には、球部だけではなく管部も水中に入れ、管中の水銀糸頭を僅かに空気中に出して読み取るようにする。球部は水面から出してはならない。

示度を読み取るときは、温度計を視線に垂直に保って正視する。斜めに見上げたり、見下ろしたりしてはならない。

(4)　海面水温を測るには、棒状水銀温度計を用いる。温度計には必ず検定証書が付いているものを用い、－5℃から＋40℃くらいの範囲の、0.2℃又は0.1℃の目盛りのものを使って0.1℃まで読み取る。

温度計の取り扱いについては気温の項を参照されたい。

(5)　使用後のバケツは日陰に置くようにし、もし日陰がないときは海水を入れたままにしておいて、次回の観測に備えた方がよい。温度計は破損の恐れのない場所に保管しておく。

第９章　　波浪の観測

船舶の運航に最も大きな影響を与えるものは風と波であり、海難防止や経済運航等のために正確な波浪情報が必要であることはいうまでもない。

近年、人工衛星による波浪観測等も行われるようになってきたが、船舶による波浪観測資料の重要性は減じていない。波浪観測の通報資料は波浪の実況図及び予想図を作成する際の基礎資料となり、この放送図は船舶の運航、安全対策、沿岸海域での作業計画等に利用される。

９.１　　波浪の種類

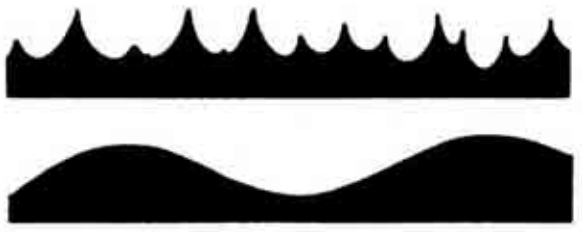
海には種々の原因によって波高・周期の異なる多くの波が発生し、このため海面は絶えず複雑な昇降を繰り返している。それらの波の中で、海面上の風に起因したものを波浪という。波浪の周期は1秒前後から30秒程度である。

波浪は、風浪とうねりに大別される。また、風浪やうねりが海岸に近づいて変形した「いそ波」や、強い海潮流にぶつかって変形した「しお波」などがある。

(1)　風浪

風浪は「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」であって、成長しつつある波と言える。その成長の程度は風に関する三つの要素、すなわち、風速、吹送距離(ほぼ一定の方向と強さを持った風の海面上の吹送域の長さ)、吹続時間(ほぼ一定の方向と強さを持った風が海面上の吹送域を吹き続いている時間)で定まる。

風浪の重要な特性はその不規則性である。第9.1図の上段に示すように、海面は険しい峰が連なった山脈に似ており、波の峰も長く続かずむしろ切れ切れであり、波の方向も平均的には風の方向と一致するが、これより多少(20°前後)ずれて進む波もある。発達すると波の峰の一部が砕けて白波が見られるが、さらに発達すると海面全体が白波に覆われて、ついにはしぶきのため海と大気との境が分からなくなる。



第 9.1 図　風浪（上）とうねり(下)

(2)　うねり

うねりは「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」であって、風浪が発生域を離れて他の静かな海面や別の風域内に伝播してきたもの、あるいは発生域で風が止んだり、風向が急変した後に減衰しながら残っている波などがこれに相当する。したがって、うねりは減衰しつつある波で、その場所の風向と異なる伝播方向をとることが多い。風浪に比べると規則性が強く、第9.1図の下段に示すように、波形はゆるやかで波頭は丸みをも

ち、波の峰も長く続いている。

9.2　波浪の観測要素

波浪の主な要素は次のとおりである。

(1)　波の向き：波が進んでくる方向。

(2)　周期：一地点を山(谷)が通過してから次の山(谷)が通過するまでの時間。

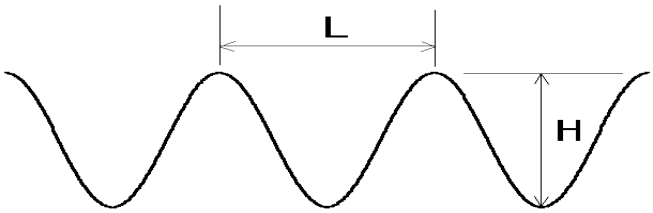
(3)　波高：波の山から谷までの鉛直距離(第9.2図のH)。

(4)　波長：波の山(谷)から山(谷)までの水平距離(第9.2図のL)。

(5)　波速：波の山(谷)の進行速度、位相速度ともいう。

波速(C)、波長(L)、周期(T)の間には次の関係がある。

$$C = \frac{L}{T} \qquad (1)$$



第 9.2 図　波高（H）と波長(L)

又、水深が波長の半分よりも大きい場合(深海波)は、

$$C = \sqrt{\frac{gL}{2\pi}} \qquad (2)$$

ここでgは重力加速度である。g=9.81m/s²、π=3.14として、C[m/s]、L[m]を表すと(2)式は、

$$C = 1.25\sqrt{L} \qquad (2)'$$

となる。また、(2)’、(1)により次の関係が導かれる。ここでTは[sec]で表している。

$$C = 1.56T \qquad (3)$$

$$L = 0.64C^2 = 1.56T^2 \qquad (4)$$

$$T = 0.80\sqrt{L} = 0.64C \qquad (5)$$

ただし、これらの関係は、波高の小さい正弦波形の波(深海波)について求められたもので、複雑な海面での実測値については当てはまらない場合もある。しかし、波の各要素についての概略的な値を知るうえで便利な式である。

9.3　目視による観測

近年になって、測器による波浪観測も広く行われるようになってきたが、外洋ではまだ数が少なく、目視観測の重要性は依然として大きい。目視観測の通報資料がなければ、精度の高い波浪の実況図及び予想図、あるいは統計資料等を作成することは困難である。

波浪の目視観測は個人差もあるが、十分な訓練を積めば精度の高い観測を行うことができる。

波浪は一見、規則性の全くない現象のように見えるが、風速と風浪の波高、あるいは周期と波高との間には規則性があり、通報資料の中でそれらが矛盾している場合は、正しい観測要素も誤りとして棄てられてしまう場合があるので、正確な観測が望まれる。

9.3.1　　目視観測の方法

波浪の目視観測では波の向き、周期及び波高の3つの要素を観測する。異なる系統の波列(例えば風浪とうねり、あるいは2方向からのうねりなど)がある場合は、その各々の波列について三つの要素を観測する。比較的大きめのはっきりした波をいくつか観測し、それを平均したものを観測値とする。最も大きな波のみにとらわれないように注意しなければならない。

個々の波の周期、波向きには幅があるので、同じ波列の波を異なる波列の波として重複して通報しないように注意する必要がある。合成波高(それぞれの波高を2乗して足しあわせたものの平方根をとったもの)が過大になっていないかを見ることによって重複通報を防ぐことができる。

暗い夜など正確な観測が困難な場合には、無理な推定は避け、確かな観測要素以外は不明とする。なお、航海用レーダーに映るシークラッター(海面からの散乱波)を利用すると、波の向きや波長(周期)の観測の参考になる。

(1)　波の向き

波の向きは波の来る方向であり、36方位で観測する。それにはジャイロコンパスを用い、船から少し離れた場所の波列の向きを測定すればよい。船に近すぎると船との相対運動を見ることになって方向を誤りやすい。沖合では、風浪の向きは風向とほぼ一致するが、うねりと風浪が混在し両者の方向が異なる場合が多いので、混同しないよう注意して観測する。

(2)　周期

ストップウォッチを用いて、秒単位で観測する。測定するときは、船からできるだけ遠くの水面上の見分けやすい泡、その他の浮遊物を目標として利用する。これを目標に、波の山が通過してから次の波の山が通過するまでの時間を測定する。波の周期が常に一定の値となることはほとんどない。比較的はっきりした山と谷を持った波を選んで何回か測り、平均値を求める。

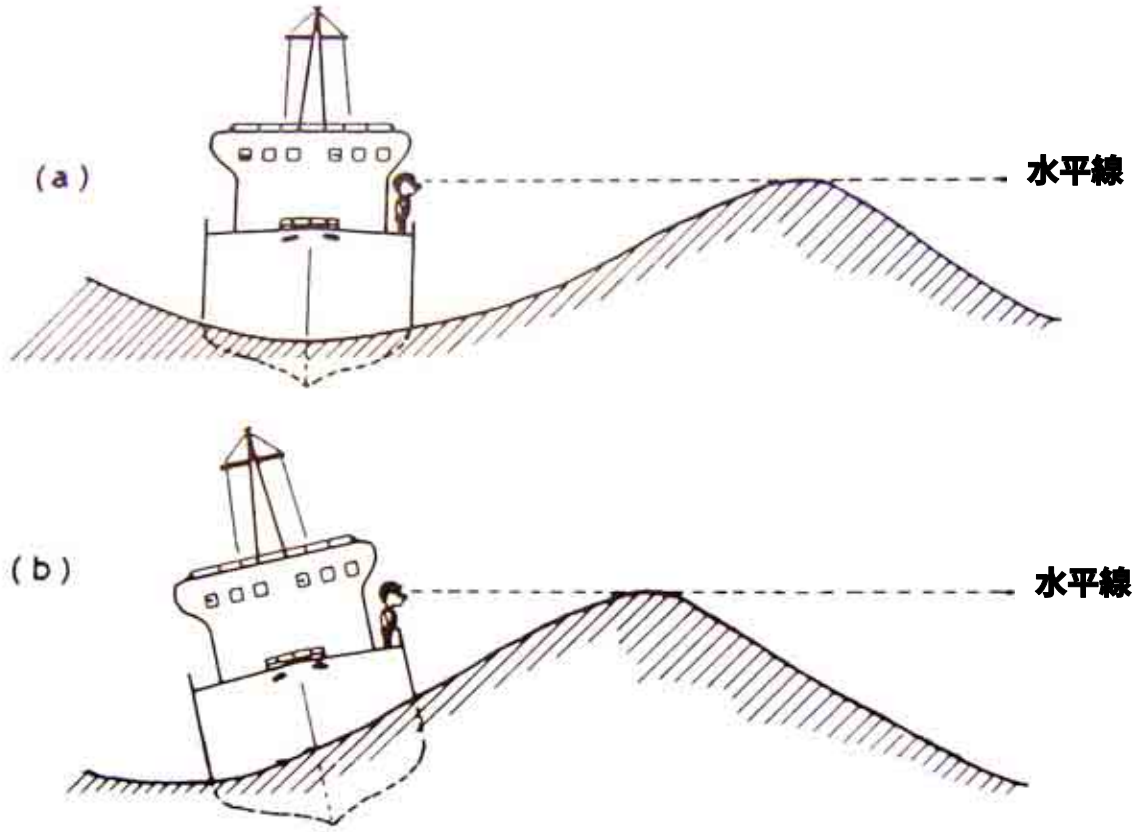
航走中には、向い波の周期は短めに取りやすい。船の長さと比較して波長を求めたり、波長と周期の関係式(9.2の(5)式)を用いて計算するのも一つの方法である。

また外洋で安定して伝播する波の波形勾配(波高と波長の比)は1/7が限界であると理論計算されている。たとえば、周期が3秒のとき深海では波長は14mとなり、波高は2メートルが限界となる。目視観測通報ではこの値を超える波が通報される場合があるが、周期を実際より短く観測したと思われるものが多い。急峻な短周期の波に目を奪われ、緩やかな波を見落としたり、あるいは長周期の別のうねりを見落としたのが原因と考えられるので注意が必要である。

(3)　波高

波高の目視観測は、船の高さなどを基準にして、正確に測れるよう経験を積む必要がある。

波が低い場合は、船のできるだけ低い位置で、ピッチングが小さくなる船の中央部の、波の来る側の舷を観測場所とし、既知の船の部分長などを基準にして観測する。波が高い場合は、ピッチングの影響のなるべく少ない場所を選び、甲板階段を昇り降りし、船が波の谷にきてロール角が0となったときに、波の山が水平線と一直線に見通し得るように目の位置を定める。そのとき、船の喫水線から目の高さまでが波高である(第9.3(a)図)。



第 9.3 図　波高の観測　(a)　正しい観測　(b)　誤った観測

満船のときと空船のときとでは同じ場所でも喫水線からの高さが違ってくるので注意が必要である。ローリングが激しい場合に、第9.3図(b)のように波高を過小に観測したり、逆に過大に観測したりすることのないようにしなくてはならない。

風浪の場合は、風速に対して起こりうる波高に上限がある(第4.1表：気象庁風力階級表)。風速に対して波高が大きすぎる場合はうねりが共存していると考えるべきである。特に風が弱まった場合に風浪の波高を過大に観測しないようにしなくてはならない。

経験の浅い観測者は、大きな波は過大に、小さな波は過小に見積りやすい。また、向い波の場合は停船時に比べて高めに、追い波の場合は低めに見積りやすい。ローリングの激しいときは、波高を過大に見積やすく、また風浪が卓越してうねりが分かりにくい海面状態では、うねりの波高を低く見積りやすい。

9.3.2　　波浪の階級

気象庁では、波浪の目視観測から簡便に海面状態を表すための、風浪及びうねりの階級を第9.1表及び第9.2表のように定めている。風浪は、その波高により第9.1表の10階級に分け、うねり

は、その波高及び波長(周期)により第9.2表の10階級に分けられている。

第9.1表　気象庁風浪階級表

風浪階級	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1/10 まで
2	なめらか、小波がある。	1/10 をこえて1/2　まで
3	やや波がある。	1/2　をこえて1 1/4 まで
4	かなり波がある。	1 1/4 をこえて2 1/2 まで
5	波がやや高い。	2 1/2 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

第9.2表　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2m未満)
2	長く } 弱いうねり(波高2m未満)
3	短く } やや高いうねり(波高2m以上4m未満)
4	中位の } やや高いうねり(波高2m以上4m未満)
5	長く } やや高いうねり(波高2m以上4m未満)
6	短く } 高いうねり(波高4m以上)
7	中位の } 高いうねり(波高4m以上)
8	長く } 高いうねり(波高4m以上)
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

(注)1.「短く」とは、波長100m未満(周期8.0秒以下)の程度をいう。

2.「中位の」とは、波長100m以上200m未満(周期8.1秒から11.3秒まで)の程度をいう。

3.「長く」とは、波長200m以上(周期11.4秒以上)の程度をいう。

これらの階級表は、現在では灯台における気象観測、航海日誌等に使用されるのみで、船舶気象報、波浪予報には使われていないが、目視観測をする際の目安として参考とすることができる。また天気概況等で用いられる予報用語と波高との対応は第9.3表となっている。あわせて参考としていただきたい。

第9.3表　波浪予報の用語(気象官署予報業務実施要領第9条)

波高区分	波　高　(m)	用　語
1	0から1/10まで	おだやか
2	1/10をこえ1/2まで	おだやかなほう
3	1/2をこえ1 1/4まで	多少波がある
4	1 1/4をこえ2 1/2まで	波がやや高い
5	2 1/2をこえ4まで	波が高い(しけもよう)
6	4をこえ6まで	しける
7	6をこえ9まで	大しけ
8	9をこえる	猛烈にしける

(注) 1.　波高は有義波高

2.　括弧内は、たとえば波高区分3または4から5に変わるような場合に用いる。

９.４　測器による観測

気象庁及び大学等の研究機関の観測船の多くには舶用波浪計が搭載されており、測器を用いた波浪観測が行われている。一般船舶において用いることのできる波浪計もある。これらの測器による観測は、加速度計、水圧計、マイクロ波送受波器等を単独、あるいは組み合わせて海面の上下動を計測し、波高を計算している。

測器による観測では、有義波の波高、周期を通報する。有義波とは一連の観測で得られた個々の波を、波高の大きい順に並び替え、高い方から数えて全体の1／3の数の波について平均値をとったものである。目視観測による波高は有義波高とほぼ等しいといわれている。測器のシステムの仕様等により、観測した波全体の平均値しか得られないような場合は、有義波高は平均波高の約1.6倍であるという統計に基づき有義波高に換算したものを通報する。船が航走しながら計測した周期は、船の運動に対する相対的な周期であり、観測通報値としては不明とする。

現在のほとんどの波浪計では波向きの観測、風浪とうねりに分けた観測は不可能であるので、測器による観測・通報を行う場合でも、あわせて目視による観測・通報を行うべきである。

９.４.１　舶用波浪計等による観測

(1)　タッカー式波浪計

船体の喫水線より下方の、常に水中に没している位置に設置した水圧計により、船体に相対的な水面の上下動を計測し、同時に水圧計付近に併置した加速度計により船体そのものの上下動を計測し、両者を足しあわせることにより水面の上下動を求める。

船体が波向に対して角度がある場合は、卓越波が来る側の値を利用する。航走中は動圧により水圧計出力と波高との対応が悪くなると思われるので、船を停止させた状態で観測することが望ましい。

(2)　マイクロ波式波高計

船体の喫水線より上方に設置したマイクロ波送受波器から海面に向けてマイクロ波を放射

し、海面からの反射波を受波する事により、船体と相対的な水面の上下動を計測し、同時にマイクロ波送受波器付近に併置した加速度計により船体そのものの上下動を計測し、両者を足しあわせることにより水面の上下動を求める。マイクロ波送受波器は、航走中でも船体の影響を受けない波が計測できるよう、船首から前方に出したブームに設置するのが一般的である。

マイクロ波の代わりに超音波を利用したものもある。

(3)　船体運動計測による波浪計算

波浪中の船体運動をあらかじめ理論計算して運動応答関数を求めておき、傾斜計等により実際に船上で計測された船体運動から波浪状況を推定する方法である。船速、波向を入力として与える必要があり、また、積み荷の状況が大きく変化するような船では運動応答関数をいくつか用意しておく必要があるが、測器を設置するための船体工事を必要としない利点がある。

9.4.2　　測器の保守・点検等

船舶で用いる波浪計測機器は、精密な機器で構成されており、常に正確な観測値を得るためには定期的な保守点検を心がけなくてはならない。各機器に添付の取扱説明書の指示に従って行うこと。とくに普段手を触れることのできない水中部分がある場合はドックのときに念入りに清掃、点検を行わなければならない。

第１０章 海氷の観測

海水が凍結してできた氷を海氷という。海で見られる氷は、海氷のほか氷山のように陸でできた陸氷、湖でできた湖氷や河川でできた河氷がある。これらが浮かんでいるものを総称して浮氷という。日本近海で見られる浮氷は、ほとんど海氷であるが、北極域や南極域では広い海域で陸氷が存在する。また、海氷は海岸に定着しているか漂流しているかによって、定着氷と流氷に分けられる。

本章では、一般船舶が海氷・陸氷を認めた場合に行う観測の要領及び海氷用語とその解説を記載する。海氷用語は、WMOによって1970年に刊行された海氷用語集に準拠している。

１０.１　海氷観測

１０.１.１　　海氷観測の種目

海氷の状態は、氷域内やその付近を航行する船舶にとって、非常に重要な情報となるので、大切な観測種目である。船舶で行う海氷観測は、次の項目について目視により行う。

海氷の密接度又は配列
海氷の発達過程
陸氷の数
主要な氷の縁の方位
氷の観測時の状態と前3時間の状態の変化

観測の成果は、定められた通報形式で通報することになっている。このほか、海氷分布に関係のある大気現象などを観測した場合は、別に記録しておくとよい。

なお、通報形式については「船舶気象観測表による報告および船舶気象報通報の手引き」(別冊子)を参照のこと。

１０.１.２　　海氷の密接度又は配列(ci)

密接度は氷域内で氷塊が密集している度合いを示すもので、海氷域に対し、氷塊が占める面積の割合をいう。船上から密接度を観測する場合は、全海面が見渡せる位置で、各所に浮いている氷を一箇所に集めたとし、その面積が全海面あるいは海氷域に対して、何割に当たるかを見ればよい。

密接度は第10.1表に示すように11階級で表す。例えば密接度の階級4は4／10と書くが、これは氷塊の占める面積と、それらの間にある海水面の面積が4：6の割合になっていることを意味する。海氷域はその密接度の大小により、第10.1表のように、全密接氷域・最密氷域・密氷域・疎氷域・分離氷域に分類される。

密接度は、船から遠い海域の状態は分からないので、船の周辺海域(おおよそ0.5海里以内)の海氷について見ればよい。

密接度の観測では、新成氷などは密接度を小さく見積りやすいので注意を要する。また、視界の悪いときは、見える範囲内で密接度を観測し、無理な推定は避けるようにする。

第10.2表に、氷の密度又は配列と通報時の符号（ci）の対応を示す。

第10.1表　密接度の階級

階級	対象氷域に対する流氷の占める割合	
0	0/10	海氷なし
1	1/10	分離氷域
2	2/10	
3	3/10	
4	4/10	疎氷域
5	5/10	
6	6/10	
7	7/10	密氷域
8	8/10	
9	9/10	最密氷域
10	10/10（海水面なし）	全密接氷域

第 10.2 表　氷の密接度又は配列と通報時の符号(ci)

ci	海　氷　の　密　接　度　又　は　配　列		
0	視界内に海氷はない。		
1	船は幅1海里を超える開放水路の中にいるか、又は境界を認めることのできない定着氷の中にいる。		
2	海氷の密接度は、3/10 以下である。 (開放水面又は分離氷域の流氷)	海氷の密接度は、観測海域で一様である。	船は、氷の中又は氷の縁から 0.5 海里以内にいる。
3	海氷の密接度は、4/10 以上 6/10 以下である。 (疎氷域の流氷)		
4	海氷の密接度は、7/10 以上 8/10 以下である。 (密氷域の流氷)		
5	海氷の密接度は、9/10 以上 10/10 未満である。 (最密氷域の流氷)		
6	小氷帯と流氷原があり、間に開放水面を伴う。	海氷の密接度は、観測海域で一様でない。	
7	小氷帯と密氷域又は最密氷域の流氷原があり、間により小さな密接度の氷域を伴う。		
8	定着氷があり、その海側に開放水面、分離氷域の流氷又は疎氷域の流氷がある。		
9	定着氷があり、その海側に密氷域の流氷又は最密氷域の流氷がある。		
×	暗夜もしくは視程不良のため又は船が氷の縁から 0.5 海里を超えて離れているため報告できない。		

１０.１.３　海氷の発達過程(Si)･陸氷の数(bi)

海氷の種類については、海氷の発達・融解過程、形態(厚さ・大きさなど)、表面の特徴により海氷用語から決める。種類を決める際には、海氷の発達過程によって表面の色合いが違っているので、この点に注目するのも一つの方法である。例えば、新成氷や板状軟氷などは一年氷

のような明るさがなく、厚さが5cm以下の場合は非常に暗い灰色で、それ以上の厚さになると明るい灰色となる。一年氷は白さが増してきて、厚くなると明白色を呈するようになる。ただし、積雪の状況によって白さが異なる。

海氷の厚さは、平坦な氷の場合は割れ目などから推定できるが、起伏したり重なったりした氷は観測できないことが多い。海氷の上に積雪があった場合は、雪の層も海氷の厚さに加える。

陸氷は氷山のように陸でできた氷で、船から見える範囲内で氷山、氷岩、氷山片の個数およびその有無について観測を行う。

海氷又は陸氷の大きさを観測する場合は、遠方のものは一般に観測できないが、船に近いものについては、船の長さなどや航行距離と比較すれば、大体見積ることができる。

第10.3表に海氷の発達過程と通報時の符号(Si)を、第10.4表に陸氷の数と通報時の符号(bi)を示す。

第 10.3 表　海氷の発達過程と通報時の符号(Si)

Si	海　氷　の　発　達　過　程
0	新成氷(晶氷、グリース・アイス、雪泥及びスポンジ氷)のみある。
1	ニラス又は氷殻がある(厚さは10cm未満)。
2	板状軟氷(厚さは 10cm 以上 30cm 未満)がある。
3	大部分は新成氷又は板状軟氷であり、一部に一年氷がある。
4	大部分は薄い一年氷(厚さは 30cm 以上 70cm 未満)であり、一部に新成氷又は板状軟氷がある。
5	すべてが薄い一年氷である。
6	大部分は並の一年氷(厚さは 70cm 以上 120cm 以下)及び厚い一年氷(厚さは 120cm を超える)であり、一部にやや薄い一年氷がある。
7	すべてが並の一年氷及び厚い一年氷である。
8	大部分は並の一年氷及び厚い一年氷であり、一部に古い氷(通常厚さは 2m 以上)がある。
9	大部分が古い氷である。
×	暗夜若しくは視程不良のため、陸氷のみ見えるため又は船が氷の縁から 0.5 海里を超えて離れているため報告できない。

第 10.4 表　陸氷の数と通報時の符号(bi)

bi	陸　氷　の　数
0	陸氷はない。
1	1 個以上 5 個以下の氷山がある。氷岩又は氷山片はない。
2	6 個以上 10 個以下の氷山がある。氷岩又は氷山片はない。
3	11 個以上 20 個以下の氷山がある。氷岩又は氷山片はない。
4	1 個以上 10 個以下の氷岩及び氷山片がある。氷山はない。
5	11 個以上の氷岩及び氷山片がある。氷山はない。
6	1 個以上 5 個以下の氷山がある。氷岩及び氷山片を伴う。
7	6 個以上 10 個以下の氷山がある。氷岩及び氷山片を伴う。
8	11 個以上 20 個以下の氷山がある。氷岩及び氷山片を伴う。
9	21 個以上の氷山がある。氷岩及び氷山片を伴う。航行に重大な危険を及ぼす状態である。
×	暗夜若しくは視程不良のため又は海氷のみ見えるため報告できない。

１０.１.４　主要な氷の縁の方位(Di)

氷の縁の方位の観測は、定着氷や流氷野・流氷原・流氷帯などの、船から最も近い氷の縁について、どの方位にあるかを観測することである。いろいろな方位に氷の縁が見られるときは、航行に最も重要と思われるものをとる。

氷の縁の観測は、船舶においては、レーダーも利用できる。これまでの経験によると、海氷は3～4海里離れると、レーダーには映りにくくなり、有効範囲は2～3海里の範囲内であると言われている。第10.5表に主要な氷の縁の方向と通報時の符号(Di)を示す。

第 10.5 表　主要な氷の縁の方向と通報時の符号(Di)

Di	主　要　な　氷の縁　の　方　向
0	船は、沿岸水路又は分離帯水路の中にいる。
1	北東に氷の縁がある。
2	東に氷の縁がある。
3	南東に氷の縁がある。
4	南に氷の縁がある。
5	南西に氷の縁がある。
6	西に氷の縁がある。
7	北西に氷の縁がある。
8	北に氷の縁がある。
9	船が氷の中にいるため、氷の縁の方位が決定できない。
×	暗夜若しくは視程不良のため又は陸氷のみ見えるため報告できない。

１０.１.５　氷の観測時の状態と前 3 時間の状態の変化(zi)

氷の現在の状態と前3時間の状態の変化は、観測した船の航行に対して、氷がどのように影響しているかを見るものである。

視界内に海氷が認められる海域を航行中の場合や、氷域の中を航行あるいは氷域内に船が閉じ込められた場合は、なるべく頻繁に海氷の状態を観測し、記録しておくことが、船の安全のために必要である。第10.6表に氷の観測時の状態と前3時間の状態の変化と通報時の符号(zi)を示す。

第 10.6 表　氷の観測時の状態と前 3 時間の状態の変化(zi)

Zi	氷の観測時の状態と前 3 時間の状態の変化		
0	船は視界内に浮氷のある開放水面にいる。		
1	船は氷を容易に突き抜けることができる。氷の状態は良くなっている。		船は氷の中にいる。
2	船は氷を容易に突き抜けることができる。氷の状態は変化していない。		
3	船は氷を容易に突き抜けることができる。氷の状態は悪くなっている。		
4	船が氷を突き抜けることは困難である。氷の状態は良くなっている。		
5	船が氷を突き抜けることは困難である。氷の状態は変化していない。		
6	結氷しつつあるか、氷盤が互いに凍結しつつある。	船が氷を突き抜けることは困難である。氷の状態は悪くなっている。	
7	弱い圧迫氷がある。		
8	並又は強い圧迫氷がある。		
9	船は氷にとり囲まれて動けない。		
×	暗夜又は視程不良のため報告できない。		

１０.１.６　その他の観測

以上で述べたほか、次に述べるもののうち、船の安全のために必要と思われるものは、特殊現象記事として平文で報ずる。

海氷の移動方向及び速さについて観測する場合は、個々の氷塊を対象としないで流氷野・流氷帯のように、氷塊の集合体の移動を対象とする。しかし、氷山や氷盤岩など単独で移動する

ものは、それぞれを観測する。移動方向(進行方向)は8方位、速さはノットを用いる。船上で実際に流氷の移動を観測するには、船を止めて漂流させ、氷域内に目標を選んで適当な時間これを追跡する必要がある。したがって、航行中は漂流状況の観測は一般に困難である。

なお、航行中海氷が視界内にないときでも、海氷域に近づくと、水空や氷映などの大気現象(次節「海氷用語とその解説」参照)が見られることもあるので、氷域に近づいたと思われるときは注意を要する。

１０.２　海氷用語とその解説

１０.２.１　　海氷の種類に関する用語

発達過程の氷、融解過程の氷、定着氷の形態、流氷の形態、陸氷及び氷の表面の特徴に着目して海氷の種類を分類する。

(発達過程の氷)

(1)　新成氷(New ice)

新しくできた氷に対する総称で、晶氷、グリース・アイス、雪泥、スポンジ氷などが含まれる。この種の氷は、僅かに凍結している程度である氷の結晶からできており、浮いている場合のみ明確な形になる。

(ア)晶氷(Frazil ice)

水中を漂う微細な針状あるいは板状の氷。

(イ)グリース・アイス(Grease ice)

晶氷より後の凍結段階で、氷の結晶が集まって水面にスープ状の層を作っている。グリース・アイスは光をあまり反射しないので海面は光沢がなく見える。

(ウ)雪泥(Slush)

陸上又は氷上の水を十分含んだ雪、又は大雪後に水中を浮遊する粘りのある雪の塊。

(エ)スポンジ氷(Shuga)

直径数cmの海綿状の白い氷の集合体。グリース・アイス、雪泥、時にはいかり氷が海面に浮上してできる。

(2)　ニラス(Nilas)

薄い弾力のある氷で、波やうねりでたやすく曲げられ、強く押されると指を組み合わせたような形になる。表面は光沢がなく厚さは10cm未満、暗いニラスと明るいニラスとに分けられる。

(ア)暗いニラス(Dark nilas)

厚さ5cm未満の非常に暗い色のニラス。

(イ)明るいニラス(Light nilas)

厚さ5cmより厚いニラスで暗いニラスよりかなり明るい色をしている。

(ウ)氷殻(Ice rind)

穏やかな海面で直接結氷するか、又はグリース・アイスから形成されるもろくて輝いた表面の硬い氷。通常塩分の低い水にできる。厚さはおよそ5cm、風やうねりによってたやすく割れ、よく長方形の氷片になる。

(3)　はす葉氷(Pancake ice)(→流氷の形態)

(4)　板状軟氷(Young ice)

ニラスから一年氷への移行の段階で、厚さは10～30cmの氷、薄い板状軟氷と厚い板状軟氷とに分けられる。

(ア)薄い板状軟氷(Grey ice)

厚さ10～15cmの板状軟氷で灰色を呈し、ニラスより弾力がなく、うねりによって割れる。通常は圧力によって積み重なる。

(イ)厚い板状軟氷(Grey-white ice)

厚さ15～30cmの板状軟氷で灰白色を呈し、圧力によって積み重なるよりも隆起することが多い。

(5)　一年氷(First-year ice)

板状軟氷から発達し、一冬を越えない海氷で厚さ30cm～2m、薄い一年氷(白い氷)、並の一年氷、厚い一年氷に分類される。

(ア)薄い一年氷(白い氷)(Thin first-year ice/White ice)

厚さ30～70cmの一年氷。第1段階(first stage)厚さ30～50cmと、第2段階(second stage)厚さ50～70cmに分けられる。

(イ)並の一年氷(Medium first-year ice)

厚さ70～120cmの一年氷。

(ウ)厚い一年氷(Thick first-year ice)

厚さ120cmを超える一年氷。

(6)　古い氷(Old ice)

少なくとも一夏はとけずに残っている氷。厚さ3m以上。一年氷より滑らかになっている。二年氷(Second-year ice)と多年氷(Multi-year ice)に分類される。

(融解過程の氷)

(1)　パドル(Puddle)

氷上にとけた水がたまったもので、主に積雪の融解によるものであるが、さらに進んだ段階では氷自身の融解にもよる。初期の段階では融雪の斑点ができる。

(2)　底無しパドル(Thaw holes)

パドルが海氷の下の海水まで突き抜けた時に形成される海氷中の鉛直の穴。

(3)　かわき氷(Dried ice)

クラックや底無しパドルができて、たまっていたとけた水が表面から流れ去った後の氷。乾燥している間、表面は白みがかっている。

(4)　はちの巣氷(Rotten ice)

はちの巣状になった崩壊の進んだ海氷。

(5)　浸水氷(Flooded ice)

融水や河の水が染み込み、水や湿った雪で重くなった海氷。

(定着氷の形態)

(1)　定着氷(Fast ice)

沿岸に形成され定着している海氷。海岸、氷河壁、浮氷壁に接して定着している。また、

浅瀬の間や座礁している氷山の間に張っている。水位の変化で垂直な上下動が見られる。定着氷はその場の海水が凍結するか、流氷が海岸に凍結して形成される。幅は海岸から数mから数100kmに達する。定着氷は一年以上存在するものは存在年によって分類される(古い、二年、多年)。もしその厚さが海面上2m以上になれば棚氷という。

(ア)初期沿岸氷(Young coastal ice)

ニラスや板状軟氷からなる定着氷の初期の段階で、その幅は海岸線より数mから約200mまでに及ぶ。

(イ)氷脚(Icefoot)

沿岸に付着した狭く長い氷で、潮汐によって動かされることもなく、定着氷が動き去った後も残っている部分。

(ウ)いかり氷(Anchor ice)

海底に付着又は固着している水中の氷。

(流氷の形態)

(1)　流氷(Drift ice/Pack ice*)

定着氷以外のすべての海氷を含める広義の用語で、形態に関係しない。なお英語では密接度が7／10以上の場合には、Drift iceの代わりにPack iceを用いてもよい。

*以前はすべての密接度の流氷にPack iceが用いられた。

(2)　はす葉氷(Pancake ice)

互いにぶつかり合って縁がまくれ上がったほぼ円形の氷塊。直径30cm～3m、厚さは約10cmになる。グリース・アイス、雪泥、スポンジ氷などから弱いうねりでできたり、氷穀やニラスが壊れてできる。また、波やうねりの激しいときは薄い板状軟氷が壊れてできる。また、ある深さで物理的性質の異なった水塊間の境界面でできて表面に浮いてくることがあり、急速に広い海面を覆う。

(3)　氷盤(Floe)

直径が20m以上の比較的平らな海氷塊で、次のように分類される。

(ア)巨大氷盤(Floe giant)

直径10km以上。

(イ)巨氷盤(Floe vast)

直径2km～10km。

(ウ)大氷盤(Floe big)

直径500m～2,000m。

(エ)中氷盤(Floe medium)

直径100m～500m。

(オ)小氷盤(Floe small)

直径20m～100m。

(4)　板氷(Ice cake)

直径が20m未満の比較的平らな海氷。

(ア)小板氷(Small ice cake)

直径が2m未満の板氷。

(5)　氷盤岩(Floeberg)

一つの氷丘又はいくつかの氷丘が凍りついてできた大きな海氷塊で、周囲の海氷と離れている。代表的なものは海面上5mに及ぶ。

(ア)氷盤片(Floebit)

比較的小さな海氷塊で、通常は直径10m以下、氷丘や互いに凍りついた氷脈からできており、周囲の海氷と離れている。代表的なものは海面上2mに及ぶ。

(6)　モザイク氷(Ice breccia)

いろいろな発達過程の氷が一緒に凍結している氷塊。

(7)　砕け氷(Brash ice)

直径2m以下の氷片で、さまざまな形に砕けた浮氷が集まっているもの。

(陸氷－陸で作られた氷)

(1)　氷河氷(Glacier ice)

氷河の中、又は氷河からできた氷。陸上にあるか又は氷山、氷山片、氷岩のように海に浮いているかは問わない。

(2)　棚氷(Ice shelf)

海面上2～50m又はそれ以上の高さがあり、かなりの厚さの海岸に固着し浮いている氷床。通常水平方向に大きく広がり、表面は平らか緩やかな起伏をしている。積雪と、ときには陸上の氷河が海へ張り出すことによってできる。氷は一部は海底に着いていることもある。海側のへりは浮氷壁(Ice front)と呼ばれる。

(3)　陸氷の分離したもの(Calved ice of land origin)

(ア)氷山(Iceberg)

氷河から割れてできた海面上5mより高く突き出ている様々な形の大きな氷塊で、浮いているか座礁している。氷山には卓状型、ドーム型、傾斜型、せん塔型、風化型又は氷河氷山がある。

(イ)氷河氷山(Glacier berg)

不規則な形をした氷山。

(ウ)卓状氷山(Tabular berg)

頂上が平らな氷山。多くは棚氷から割れてでき、水平なしまが見られる。

(エ)氷山舌(Iceberg tongue)

海岸から張り出している氷山群の大集合域で座礁したり定着氷で連結されていたりする。

(オ)氷島(Ice island)

北極の棚氷が割れた海面上約5mの高さがある大きな浮氷で、厚さ30～50m、面積は数1,000m^2～500km^{2}又はそれ以上、通常、表面は規則的な起伏があり、航空機から見るとろっ骨状に見える。

(カ)氷山片(Bergy bit)

浮いている氷河氷の大きな氷片で、通常、海面上の高さは1mを超え5m未満で、面積は約100m^2～300m^{2}である。

(キ)氷岩(Growler)

氷山片や氷盤岩より小さな氷塊で、ほとんど白く見えるが、しばしば透明又は青緑色に見えたりする。海面上の高さは1m未満で、通常、面積は約20m^{2}である。

(氷の表面の特徴)

(1)　平たん氷(Level ice)

変形を受けていない海氷。

(2)　変形氷(Deformed ice)

互いに押し合い所によっては押し上げ又は押し下げられたりしている氷の総称で、いかだ氷、氷脈氷、氷丘氷に分けられる。

(ア)いかだ氷(Rafted ice)

氷塊が互いに重なりあっている変形氷の一種。

(イ)氷脈(Ridge)

圧力によって押し上げられた、壊れた氷の線状あるいは壁状の部分。新しいものと風化したものとがある。圧力によって押し下げられた氷脈の下の水中の部分はりゅう骨氷という。

(ウ)氷脈氷(Ridged ice)

氷片が不規則に積み重なりあって山脈状や壁状になった氷。通常一年氷に見られる。

(エ)氷丘(Hummock)

圧力によって押し上げられ壊れた氷の丘。新しいものと風化したものとがある。圧力によって押し下げられた氷丘の下の水中の部分をさかさ氷丘という。

(オ)氷丘氷(Hummocked ice)

氷片が不規則に積み重なった起伏のある海氷。風化するとなだらかな丘になる。

(3)　はだか氷(Bare ice)

積雪のない氷。

(4)　冠雪氷(Snow-covered ice)

雪をかぶった氷。

１０.２.２　海氷の分布状態などに関係のある用語

(密接度等)

(1)　密接度(Concentration)

ある氷域に対し、その中の氷に覆われている海表面の占める割合を10分位法で表したものをいう(氷域内で氷が密集している度合いを示す)。氷域内のすべての発達過程の氷を対象とした場合を全体密接度(Total concentration)、特定の発達過程又は特定の形態の氷を対象とした場合を部分密接度(Partial concentration)という。

(ア)全密接氷域(Compact ice)

密接度10/10で、海水面が全く見られない氷域。

(イ)凍結密氷域(Consolidated ice)

密接度10/10で、氷盤が互いに凍りついている氷域。

(ウ)最密氷域(Very close ice)

密接度9/10～＜10/10の氷域。

(エ)密氷域(Close ice)

密接度7/10～8/10で、氷盤の集まりからなる氷域。氷盤はだいたい接触している。

(オ)疎氷域(Open ice)

密接度4/10～6/10で、多くの水路や氷湖がある氷域。氷盤は通常接触していない。

(カ)分離氷域(Very open ice)

密接度1/10～3/10で、氷より水面の方がはるかに多い氷域。

(キ)開放水面(Open water)

航行可能な広い海域で、海氷があっても密接度1/10未満で、陸氷はない。

(ク)氷山海面(Bergy water)

航行可能な海域で、陸氷は密接度1/10未満で海氷があっても全体密接度が1/10を超えない。

(コ)無氷海面(Ice-free)

氷が全くない海面。氷があればこの用語は使用しない。

(海氷の配列)

(1)　流氷野(Ice field)

いろいろな大きさの氷盤群からなる流氷域で直径は10kmより大きいもの。なお、直径10km未満のものを流氷原(Ice patch)という。

(ア)大流氷野(Large ice field)

直径20kmを超える。

(イ)中流氷野(Medium ice field)

直径15～20km。

(ウ)小流氷野(Small ice field)

直径10～15km。

(2)　流氷帯(Belt)

幅1kmから100km以上に及ぶ長く大きな流氷の帯。

(3)　氷舌(Tongue)

風や海流によって氷の縁が数km張り出したもの。

(4)　小氷帯(Strip)

幅が約1km以下で通常流氷の本体から分離した小氷片からなる細長い流氷帯。風、うねりあるいは海流の作用で寄り集まって漂流する。

(5)　入江(Bight)

氷の縁の中で広く三日月状に入り込んだ部分。風や海流によってできる。

(6)　アイス・ジャム(Ice jam)

狭い海峡や水道などで、砕けた河氷や海氷が詰まった状態。

(7)　氷の縁(Ice edge)

さまざまな形の海氷と開放水面との任意の時刻における境界。定着しているか漂流しているかを問わない。密な氷の縁と拡散した氷の縁とに分けられる。

(8)　氷域境界(Ice boundary)

任意の時刻における、定着氷と流氷との境界又は異なった密接度の流氷域の境界。

(氷域中の海水面)

(1)　割れ目(Fracture)

変形作用の結果、最密氷域、全密接氷域、凍結密氷域、定着氷、又は単独の氷盤に起こる

切れ目や裂け目。割れ目には砕け氷があり、ニラスや板状軟氷が張りつめていることもある。長さ数mから数kmに及ぶものもある。

(ア)クラック(Crack)

定着氷、凍結密氷域又は単独の氷盤に起こる幅数cm～1mの割れ目で、これにより氷が分離することがある。

(イ)タイド・クラック(Tide crack)

動かない氷脚又は氷河壁と定着氷との接合部にあるクラックで、定着氷は潮汐によって上下する。

(ウ)分離帯(Flaw)

流氷と定着氷との間の狭い分離帯で、その中は氷片が混乱した状態になっている。強風や海流によって氷域境界に沿って流氷が切り取られてできている。

(エ)微小割れ目(Very small fracture)

幅1～50m。

(オ)小割れ目(Small fracture)

幅50～200m。

(カ)中割れ目(Medium fracture)

幅200～500m。

(キ)大割れ目(Large fracture)

幅500mを超える。

(2)　割れ目域(Fracture zone)

多数の割れ目のあるところ。

(3)　水路(Lead)

海氷域の中で、航行可能な割れ目又は通路。

(ア)沿岸水路(Shore lead)

流氷と海岸、あるいは流氷と浮氷壁との間の水路。

(イ)分離帯水路(Flaw lead)

流氷と定着氷との間の航行可能な水路。

(4)　氷湖(Polynya)

氷で囲まれた直線的でない開水面。氷湖には砕け氷があり、新成氷、ニラス、板状軟氷で覆われていてもよい。

(ア)沿岸氷湖(Shore polynya)

流氷と海岸、あるいは流氷と浮氷壁との間の氷湖。

(イ)分離帯氷湖(Flaw polynya)

流氷と定着氷との間の氷湖。

(ウ)再現氷湖(Recurring polynya)

毎年同じ場所に現れる氷湖。

(海氷に関係する大気中の現象)

(1)　水空(Water sky)

低い雲の下面の暗いしまで、海氷域付近に海水面があることを示している。

(2)　氷映(Ice blink)

遠方にある氷の集団の上の低い雲が白っぽく輝いて見える現象。

(3)　氷煙(Frost smoke)

氷域中の開水面や氷の縁の風下に現れる霧で、氷上を移動してきた寒気が、それより暖かい水面に接して生じたもので、氷が張るまで持続する。

(4)　幻氷(Mirage of ice)

水温が異常に低いときなどに起こる、水平線付近の氷が浮かび上がって見える一種のしんき楼現象である。

１０.２.３　船舶の航行に関係のある用語

(1)　ビセット(Beset)

船が氷に取り囲まれ動けない状態。

(2)　氷塞(Ice-bound)

湾や入江などが氷のために船の航行が妨げられるときにいう。ただし、砕氷船の援助の可能性があればこの用語は使用しない。

(3)　ニップ(Nip)

氷が船を強く押し付けた状態。氷に挟まれている船が損害を受けていなくてもニップを受けているという。

(4)　圧迫氷(Ice under pressure)

変形作用が活発に行われている氷で、そのため航行の障害や危険が起こる恐れがある。

(5)　難航氷域(Difficult area)

ある海域で航行が困難なほど厳しい状態が卓越している氷域。一般に船の大きさ、機能などにより定性的に表現する。

(6)　可航氷域(Easy area)

ある海域で航行が困難でない状態が卓越している氷域。一般に船の大きさ、機能などにより定性的に表現する。

(7)　アイス・ポート(Ice port)

浮氷壁に入りこんで形成された湾で、多くの場合一時的なもの。アイス・ポートでは船を横付けして直接棚氷の上に荷揚げできる。

第１１章 船舶の着氷の観測

水滴が物体に付着凍結してできた氷や、大気中の水蒸気が物体に付着凝固してできた氷、又はこれらの現象を着氷という。船舶の着氷は、海上を航行する船舶の上部構造物等に着氷が起こることであるが、通常これを船体着氷といっている。船体着氷が激しくなると、アンテナが切れて通信不能となったり、氷の重みで船体の復元力が著しく低下して、ときには転覆事故に結びつくことがある。したがって、船体着氷の観測は船の安全の上からも、重要なものである。

船体着氷が認められた場合は、定められた通報形式により通報する。通報の内容は、着氷の種類、着氷の厚さ、着氷の速度の3項目となっている。通報形式については「船舶気象報符号表」あるいは「船舶気象観測表による報告および船舶気象報通報の手引き」(別冊子)を参照のこと。

１１.１　船舶の着氷(船体着氷)

船体着氷は、その発生原因から見て次の三つの場合がある。

(1)　海水のしぶきが凍りついたもの。

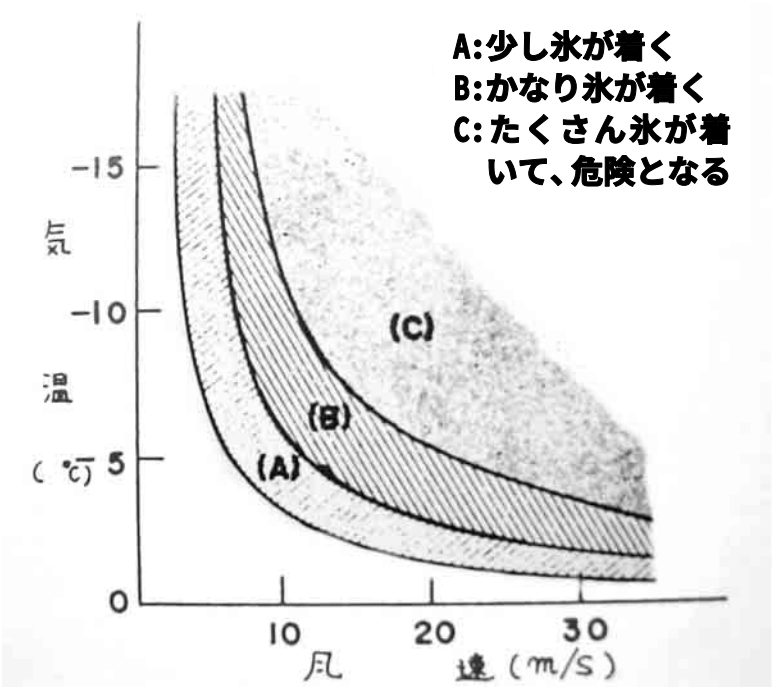
(2)　過冷却した霧粒や雨滴などが凍りついたもの。

(3)　雪が付着したもの。

このうち、(3)による着氷は風で吹き飛ばされることが多く、また(2)による着氷は発生頻度が少ないといわれている。このため(2)、(3)の原因のみによって、着氷が大きく発達することはなく、船体着氷の原因として重要なものは、(1)の船上に打ち上げられた海水のしぶきが凍りつくことによる着氷である。また、海水が甲板を洗うような状態のときに、甲板の排水が良くないと急に氷が発生し、特に既に着氷がある場合はこれを急成長させる。このため、海水が甲板上にあふれることを原因の一つに加えることもある。

船体着氷が発生する気象条件は、主にそのときの風(風向・風速)、気温、海面水温及び波浪(風浪・うねり)であるが、発生状況は船の大小や構造によって異なるし、また、風や波に対する相対的な船の進行方向や、船速、又は積荷の状態によっても異なる。しかし、北西太平洋における着氷の調査によると、この海域における着氷と気象との関係は、おおむね次のようである。

海面水温4℃以下の海域であれば、気温が－3℃、風速が8m/sに達すると着氷が始まり、気温が－6℃以下、風速が10m/sを超えると強い着氷(1時間に2cm以上の成長速度)が起こってくる。海面水温2℃以下の海域では気温が－2℃まで下がると着氷が始まる。気温と風速及び着氷の強さとのおおよその関係は第11.1図で示される。ただし、気温が－17℃以下に下がると、海水のしぶきは船体に衝突する以前に凍って、逆に着氷速度がにぶる。海面水温が4℃以下の海域で、今後強い着氷の起こるような低温と強風が予想される場合は、船体着氷による災害の発生する可能性があるので、十分な注意が必要である。



第 11.1 図　気温と風速による着氷

１１.２　着氷の状態の観測

１１.２.１　　船舶の着氷の種類(Is)

着氷の種類は、次の5種類に分けられる。

第11.1表　着氷の種類

着氷の種類	Is
海水のしぶきによる着氷	1
霧による着氷	2
海水のしぶき及び霧による着氷	3
雨による着氷	4
海水のしぶき及び雨による着氷	5

これらは観測時の天気及び過去の天気によって決める。

１１.２.２　　船舶の着氷の厚さ(EsEs)

着氷の厚さはcm単位で測る。この場合、船体のどこの、どの部分の厚さをとるかが問題になるが、舷側や甲板上の構造物で、最も厚く着氷しているところを対象とすればよい。ただし、しぶきや海水などが次々にかかって、下方に伸びているようなところは厚さにいれない。

１１.２.３　船舶の着氷の速度(Rs)

着氷の速度は、3時間前の着氷の厚さと観測時の厚さとを比較して、次のように5段階に分ける。

第11.2表　着氷の速度

着氷の速度	Rs
着氷は進行していない。	0
ゆるやかに着氷	1
急速に着氷	2
氷はゆるやかにとけ、又は崩壊している。	3
氷は急速にとけ、又は崩壊している。	4

すなわち、着氷が進行している状態か、あるいはとけて(又は崩壊して)いる状態かを、ゆるやかと急速に分けて観測することになる。ゆるやかと急速との区別は、前3時間と比較して、その差が5cm未満か5cm以上かを目安にすればよい。着氷の進行速度が特に大きくなった場合は、危険防止の対策の上からも、なるべく観測回数を多くすることが望ましい。

なお、WMOでは着氷の進行状況を次のように分類しているので、参考として記しておく。

着氷の進行状況	3時間前からの厚さの増加量
ゆるやか	＜　1cm
普通	1cm～ 5cm
激しい	6cm～12cm
非常に激しい	＞12cm

これらの観測項目のほか、着氷時の気象・海象なども一緒に記録しておくと、後で役に立つことが多い。

第１２章 気象測器の検定及び点検

正確な気象の観測を維持していくためには、これまでの章で述べてきたように測器をきちんと扱い、正確な読み取りを行うことが必要であるが、これとともに重要なのが測器の選定と保守点検である。

第13章で述べるように、防災や気象通報等の目的で行う気象観測に用いる測器は、検定に合格したものでなければならないと気象業務法で規定されている。船舶に備え付ける測器もこれに該当しており、検定合格品を選定する必要がある。

測器の選定に当たり、船舶用アネロイド型気圧計のように船舶用の測器として製作されているものがあるときは、それらを整備した方が振動等の影響による故障や経年変化が少なく、故障による修理や欠測等を考え合わせると、かえって負担が少ないと考えられる。

常に動揺や振動等にさらされている船舶は測器にとって厳しい環境にあり、特に屋外に設置されている風向風速計、温度計、湿度計等は、塩分や多湿の影響で測器が劣化しやすい状況にある。室内に置かれた測器でも振動や湿度の影響を受けやすい。したがって、運用に当たっては、定期的に検定を受けるほか日常の保守点検が必要である。

１２.１　気象測器の検定

船舶の航行安全には観測データの精度を確保することが必要であり、船舶が気象観測で使用する温度計、気圧計、湿度計、風速計等については、検定が義務づけられている。検定は、気象庁長官の登録を受けた「登録検定機関」(第12.1表に示す)で行う。また、型式証明を受けた型式の気象測器については、気象庁長官が検査能力を認めた「認定測定者」が器差の測定を行い、その測定結果報告書を登録検定機関に提出して書類審査で検定を受けることができる。認定測定者の一覧は、気象庁ホームページ(http://www.jma.go.jp/jma/kishou/shinsei/kentei/index.html)に掲載されている。

第12.1表　登録検定機関

機関名	連絡先
一般財団法人気象業務支援センター	〒101－0054　東京都千代田区神田錦町三丁目 17 番地(東ネンビル) 電話　03－5281－0440(代表) http://www.jmbsc.or.jp/

検定では構造検査と器差検査を実施する。構造検査の合格の基準は、気象測器の種類に応じて、材料、部品及びその組合せ、目盛若しくは数字表示、表記、性能について、一定の基準に適合することが必要となる。また、器差検査の合格の基準は、気象測器の種類に応じて、個別の器差、較差又は極差について一定の基準(検定公差)を超えないことが必要である。なお、型

式証明を受けた型式の測器は構造検査を省略できる。

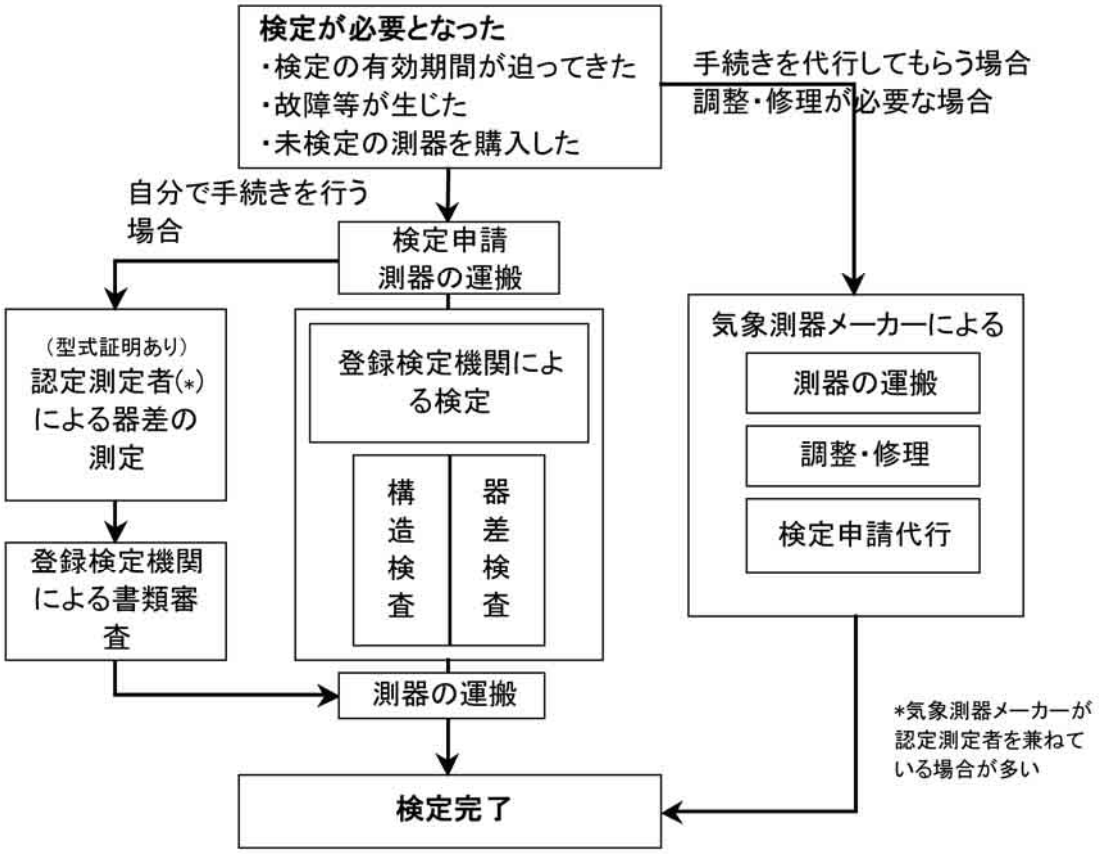
船舶で使用する気象測器の検定有効期間は、電気式気圧計が10年、アネロイド型気圧計及び風速計が5年で、温度計、湿度計は有効期間が定められていない。

検定に合格すると、検定証書が発行され、測器には第12.2表に示す検定証印が附される。

第 12.2 表　検定証印の形状

形状	寸法	備考
	直径5ミリメートル以上8ミリメートル以下	形状において、その中の数字は、西暦年数の 10 位以下を表すものとする。

検定を受けるのに必要な手続きなどは、登録検定機関が定めて気象庁長官へ届け出る事項となっており、最新の情報は気象庁ホームページ（http://www.jma.go.jp/jma/kishou/shinsei/kentei/index.html）に掲載される。検定の実施手続きの流れを、以下に示す。



第 12.1 図　検定実施手続きの流れ

気象測器メーカーに検定の代行を依頼すると、測器の運搬、検定機関への事務手続きの代行、必要であれば測器の調整が行われる。船舶の運航上、検定を受けることが時間的に困難な場合も考えられるため、気象庁では検定期間中気圧計の貸出を行っている。気圧計の貸出しについては第12.3表に示す気象官署に照会していただきたい。

第12.3表　気圧計貸与機関一覧

機関名	連絡先
横浜地方気象台	〒231-0862 神奈川県横浜市中区山手町 99
名古屋地方気象台	〒464-0039 愛知県名古屋市千種区日和町 2-18
神戸地方気象台	〒651-0073 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通 1-4-3　神戸防災合同庁舎内
札幌管区気象台 地球環境・海洋課	〒060-0002 北海道札幌市中央区北２条西 18-2
仙台管区気象台 地球環境・海洋課	〒983-0842 宮城県仙台市宮城野区五輪 1-3-15　仙台第３合同庁舎
大阪管区気象台 地球環境・海洋課	〒540-0008 大阪府大阪市中央区大手前 4-1-76　大阪合同庁舎第４号館
福岡管区気象台 地球環境・海洋課	〒810-0052 福岡県福岡市中央区大濠 1-2-36
沖縄気象台 地球環境・海洋課	〒900-8517 沖縄県那覇市樋川 1-15-15　那覇第一地方合同庁舎

１２.２ 港湾気象官等による点検

１２.２.１　港湾気象官の制度

広大な海上における気象観測データは、天気図の作成や海上の予報・警報の発表等に欠かすことのできないものであるが、海上のデータの大部分は商船等の一般船舶による観測に依存している。港湾気象官(PMO: Port Meteorological Officer)は、一般船舶に対する気象観測通報の奨励や船舶が行う気象観測の精度の維持・向上を図るとともに、船舶に対する気象サービスの充実に関する国際的な協力体制を確立するために、国連の専門機関の一つである世界気象機関（WMO）の勧告に基づいて、世界の主要港湾に配置されている。我が国では神戸、名古屋及び横浜の各地方気象台に、それぞれの港を対象に港湾気象官が配置されている。

港湾気象官の業務の内容は、ほぼ世界共通で下記のとおりであり、港湾気象官のこれらのサービスは無料である。

(1)　気圧計を中心に船舶に備え付けられている気象測器を点検して、必要な助言を行う。

(2)　気象や海洋に関すること、特に海上気象観測及び通報に関する質問や照会に応じて、助言や指導を行う。

(3)　観測指針や気象観測表、気象報符号表等の解説を行い、要求があれば提供も行う。

(4)　気象機関が船舶向けに放送している無線ファクシミリの放送スケジュール、その利用方法等の解説を行う。

これらの業務はほとんどの場合、港に停泊中の船舶を訪問(訪船)して行われる。このように港湾気象官は、一般船舶に対し陸上の気象機関の窓口の役割を担っている。なお、我が国では

横浜、名古屋、神戸のほかに札幌、仙台、大阪、福岡の各管区気象台、沖縄気象台及び気象庁本庁でもサービスを行っている。次表に、日本の港湾気象業務を行う官署一覧を示す。

第12.4表　港湾気象業務担当官署一覧

官署名	連絡先	備考
横浜地方気象台	〒231-0862 神奈川県横浜市中区山手町99 ﾌｧｯｸｽ 045-622-3520 電話 045-621-1991 E-mail pmo@climar.kishou.go.jp（注）	港湾気象官配置
名古屋地方気象台	〒464-0039 愛知県名古屋市千種区日和町2-18 ﾌｧｯｸｽ 052-762-1242 電話 052-752-6364 E-mail pmo@climar.kishou.go.jp（注）	港湾気象官配置
神戸地方気象台	〒651-0073 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通1-4-3 神戸防災合同庁舎内 ﾌｧｯｸｽ 078-222-8946 電話 078-222-8918 E-mail pmo@climar.kishou.go.jp（注）	港湾気象官配置
札幌管区気象台 地球環境・海洋課	〒060-0002 北海道札幌市中央区北２条西 18-2 ﾌｧｯｸｽ 011-611-3206 電話 011-611-6174 E-mail pmo@climar.kishou.go.jp（注）	
仙台管区気象台 地球環境・海洋課	〒983-0842 宮城県仙台市宮城野区五輪 1-3-15 仙台第３合同庁舎 ﾌｧｯｸｽ 022-291-8110 電話 022-297-8107 E-mail pmo@climar.kishou.go.jp（注）	
大阪管区気象台 地球環境・海洋課	〒540-0008 大阪府大阪市中央区大手前 4-1-76 大阪合同庁舎第４号館 ﾌｧｯｸｽ 電話共通 06-6949-6160 E-mail pmo@climar.kishou.go.jp（注）	
福岡管区気象台 地球環境・海洋課	〒810-0052 福岡県福岡市中央区大濠 1-2-36 ﾌｧｯｸｽ 092-761-1726 電話 092-725-3613 E-mail pmo@climar.kishou.go.jp（注）	
沖縄気象台 地球環境・海洋課	〒900-8517 沖縄県那覇市樋川 1-15-15 那覇第一地方合同庁舎 ﾌｧｯｸｽ 098-833-4292 電話 098-833-4065 E-mail pmo@climar.kishou.go.jp（注）	
気象庁 地球環境・海洋部 海洋気象課	〒100-8122 東京都千代田区大手町 1-3-4 ﾌｧｯｸｽ 03-3211-6908 電話 03-3212-8341(内線 5144) E-mail vos@climar.kishou.go.jp	ホームページ「船舶気象観測・通報のページ」 (http://marine.kishou.go.jp/)を開設

（注）港湾気象業務担当官のメールアドレス(pmo@climar.kishou.go.jp)は8官署共通。

１２.２.２　港湾気象官の訪船点検

船舶に備え付けられているアネロイド型気圧計は、陸上と異なり振動や動揺のある厳しい環境におかれているので、前節で述べた検定の有効期間内であっても少なくとも年に2回は港湾気象官の訪船により比較点検することが望ましい。

港湾気象官は比較点検用の基準気圧計を持って港に停泊している船舶を訪船する。

訪船する船舶は、国際観測通報船舶*(脚注を参照)としての登録種別、船舶の国籍又は登録国、前回の気圧計点検時期等を考慮して選択されるが、船舶からの要望による訪船もある。

港湾気象官の訪船点検を受けた気圧計には、第12.2図に示す「アネロイド型気圧計比較点検票」が気圧計の適当な部分に貼付される。気圧計が検定の有効期間内でかつ器差が検定公差(0.7hPa=0.5mmHg)以内の場合には、補正値の欄には「良」又は「good」と記入される。

Barometer Correction Card

Serial No. [　　]
Date:　　Port:

True value (a)	Barometer reading (b)	Correction for instrumental error (c) = (a) - (b)

Height above draft	Correction to sea level (d)	**Total correction** (e) = (c) + (d)
full load		
in ballast		

Please add (e) to the barometer reading.

Japan Meteorological Agency

気圧計製造番号
点検年月日及び点検場所
(a)　基準気圧計の値
(b)　船舶の気圧計の値
(c)　補正値
(d)　海面更正値
(e)　全補正値

第12.2 図　アネロイド型気圧計比較点検票

１２.２.３　FAX 又は電子メールによる気圧計の点検

我が国では、第12.4表に示した官署最寄りの港で訪船による点検を行っているが、これらの港に全く寄港しないか長期間寄港しない船舶は、下記の方法で気圧計の点検を行うことができる。

(1)　外国の港に寄港したときに港湾気象官の訪船点検を受ける。

上で述べたように世界の主要港には港湾気象官が配置されており、寄港時に要望すれば船舶の国籍を問わず訪船点検を受けることができる。その場合、WMOの国際観測通報船舶として登録されていれば、優先的に訪船サービスを受けることができる。

(2)　上で述べた港以外の日本の港に入港したときには、FAX又は電子メールにより気圧計の点検を行うことができる。これは、停泊港の最寄りの気象官署の気圧計と照合することによって

*WMO では海上の気象観測ネットワークの一環として、一般船舶による気象観測通報体制を確立するため、篤志観測船(Voluntary Observing Ship)計画を推進している。そして加盟国の気象機関に対して、船舶を気象観測に参加させること、船舶の観測通報を支援すること等を勧告している。気象庁を通じて WMO の篤志観測船として登録されている船舶のことを、我が国では国際観測通報船舶と呼んでいる。

気圧計の点検を行うものである。点検を希望するときは最寄りの港湾気象業務担当官署あてに問い合わせていただきたい。

なお、港湾気象官の訪船点検は、前節で述べた検定の代替にはならないので、定められた期間毎に気象庁の検定を受ける必要がある。

第１３章 関係法令等

１３.１　海上気象観測関係

一般船舶による海上気象観測の成果は、天気、波浪及び海面水温の解析や海上の気象統計に利用され、海上の予報・警報、波浪情報及び海況情報の発表や気候統計資料の刊行等を通じて、海難の防止、海上交通安全の確保、海運・漁業・水産業等の産業の興隆等、公共の福祉の増進に寄与している。

このように、観測の成果が有効かつ適切に利用されるためには、その成果が一定の技術基準(観測の手段、観測値の最小位数等)に従って観測されたものであると同時に一定の精度を持ったものであることが必要である。

気象業務法(昭和27年法律第165号)は、観測、予報・警報、測器の検定など気象業務の基本的な枠組みを規定している法律である。気象観測の技術的な統一を図るために、一般船舶を含む気象庁以外の者が行う気象観測の技術上の基準等を規定しているものが、気象業務法第6条をはじめとする法令である。また、気象業務法第7条等では、観測・報告に関して規定している。

１３.２　気象測器の検定関係

前節で述べたように観測の成果が有効・適切に利用されるためには、その観測値が一定の精度を持ったものであることが必要である。不適格な測器により観測された値、これらの値に基づく予報・警報や情報が発表された場合、災害の防止対策に遅れや誤りを生じて、人命や財産にかかわる重大な被害を被ることにもなりかねない。このため成果を公表したり成果を災害の防止に利用するために行う気象観測に使用する測器については、観測精度の維持、統一を図るために検定の制度が設けられている。

一般船舶の場合には、気象業務法第9条をはじめとする法令等で、検定済み気象測器の備え付け及び使用が規定されている。

１３.３ 関係法令条文

船舶の気象観測通報に関する法令を以下にあげる。ここでは、特にことわりのない場合は、「法」は気象業務法を、「政令」は気象業務法施行令を、「国土交通省令」は気象業務法施行規則、気象測器検定規則を指している。

○気象業務法(昭和27年法律第165号)(抄)

第2章　観測

(気象庁以外の者の行う気象観測)

第6条　気象庁以外の政府機関又は地方公共団体が気象の観測を行う場合には、国土交通省令で定める技術上の基準に従つてこれをしなければならない。但し、左に掲げる気象の観測を行う場合は、この限りでない。

一　研究のために行う気象の観測

二　教育のために行う気象の観測

三　国土交通省令で定める気象の観測

2　政府機関及び地方公共団体以外の者が次に掲げる気象の観測を行う場合には、前項の技術上の基準に従つてこれをしなければならない。ただし、国土交通省令で定める気象の観測を行う場合は、この限りでない。

一　その成果を発表するための気象の観測

二　その成果を災害の防止に利用するための気象の観測

3　前2項の規定により気象の観測を技術上の基準に従つてしなければならない者がその施設を設置したときは、国土交通省令の定めるところにより、その旨を気象庁長官に届け出なければならない。これを廃止したときも同様とする。

4　気象庁長官は、気象に関する観測網を確立するため必要があると認めるときは、前項前段の規定により届出をした者に対し、気象の観測の成果を報告することを求めることができる。

注　第1項「国土交通省令」=本法施行規則第1条の3

第7条　船舶安全法(昭和8年法律第11号)第4条の規定により無線電信を施設することを要する船舶で政令で定めるものは、国土交通省令の定めるところにより、気象測器を備え付けなければならない。

2　前項の船舶は、国土交通省令で定める区域を航行するときは、前条第1項の技術上の基準に従い気象及び水象を観測し、国土交通省令の定めるところにより、その成果を気象庁長官に報告しなければならない。

注　第1項「政令」=本法施行令第1条

第1項・第2項「国土交通省令」=本法施行規則第3条～第5条

(観測に使用する気象測器)

第9条　第6条第1項若しくは第2項の規定により技術上の基準に従つてしなければならない気象

の観測に用いる気象測器、第7条第1項の規定により船舶に備え付ける気象測器又は第17条第1項の規定により許可を受けた者が同項の予報業務のための観測に用いる気象測器であつて、正確な観測の実施及び観測の方法の統一を確保するために一定の構造(材料の性質を含む。)及び性能を有する必要があるものとして別表の上欄に掲げるものは、第32条の3及び第32条の4の規定により気象庁長官の登録を受けた者が行う検定に合格したものでなければ、使用してはならない。ただし、特殊の種類又は構造の気象測器で国土交通省令で定めるものは、この限りでない。

注　ただし書「国土交通省令」=本法施行規則第7条

(観測の実施方法の指導)

第10条　気象庁長官は、第6条第1項若しくは第2項の規定により技術上の基準に従つてしなければならない気象の観測を行う者又は第7条第1項の船舶若しくは第8条第1項の航空機において気象の観測に従事する者に対し、観測の実施方法について指導をすることができる。

(費用の負担等)

第12条　気象庁長官は、第6条第4項、第7条第2項又は第8条の規定により報告を行う者に対し、政令の定めるところにより、予算の範囲内において、その費用を負担することができる。

2　気象庁長官は、必要があると認めるときは、第6条第4項の規定により報告を行う者又は第7条第1項の船舶に対し、政令の定めるところにより、気象測器その他の機器を貸し付けることができる。

注　第1項「政令」=本法施行令第2条
　　第2項「政令」=本法施行令第3条

第5章　検定

(合格基準等)

第28条　第9条の登録を受けた者（以下「登録検定機関」という。）は、別表の上欄に掲げる気象測器について、検定の申請があつたときは、その気象測器が左の各号に適合するかどうかについて検査し、適合すると認めるときは、合格の検定をしなければならない。

一　その種類に応じて国土交通省令で定める構造(材料の性質を含む。)を有すること。

二　その器差が国土交通省令で定める検定公差を超えないこと。

2　登録検定機関は、第32条第1項の型式証明を受けた形式の気象測器について、前項の検査を行う場合には、同項第1号に適合するかどうかの検査を行わないことができる。

3　前項の規定により第1項第1号に適合するかどうかの検査を行わない場合における同項第2号に適合するかどうかの検査については、第32条の2第1項の認定を受けた者が国土交通省令で定めるところにより器差の測定を行つたときは、その測定の結果を記載した書類によりこれを行うことができる。

注　第1項「国土交通省令」=気象測器検定規則第14条
　　第3項「国土交通省令」=気象測器検定規則第34条

(検定証印及び検定証書)

第29条　検定に合格した気象測器には、国土交通省令の定めるところにより、検定証印を付する。ただし、その構造上検定証印を付することが困難な気象測器であつて、国土交通省令で定めるものについては、この限りでない。

2　気象測器が検定に合格したときは、登録検定機関は、検定を申請した者に対し、検定証書を交付しなければならない。

注　第1項「国土交通省令」=気象測器検定規則第13条

(検定の有効期間)

第31条　構造、使用条件、使用状況等からみて検定について有効期間を定めることが適当であると認められるものとして国土交通省令で定める気象測器の検定の有効期間は、その国土交通省令で定める期間とする

注　「国土交通省令」=気象測器検定規則第15条

(測定能力の認定)

第32条の2　気象庁長官は、申請により、気象測器の器差の測定を行う者について、国土交通省令で定める区分に従い、その事務所ごとに、次の各号に適合している旨の認定をすることができる。

一　気象測器の器差の測定を行う者の能力が国土交通省令で定める基準を満たすものであること。

二　気象測器の器差の測定に用いる国土交通省令で定める測定器その他の設備が、国土交通省令で定める期間内に気象庁長官による校正その他国土交通省令で定める校正を受けたものであること。

三　気象測器の器差の測定に係る業務の実施の方法が適正なものであること。

2～3　(略)

注　第1項「国土交通省令」=気象測器検定規則第25条～第27条

(登録)

第32条の3　第9条の登録は、気象測器の検定の実施に関する事務(以下「検定事務」という。)を行おうとする者の申請により行う。

(実施細目)

第34条　検定証印の様式、検定証書及び型式証明書の様式及び再交付その他検定及び型式証明並びに認定測定者及び登録検定機関に関する細目的事項は、国土交通省令で定める。

注　「国土交通省令」=気象測器検定規則

第6章　雑則

(報告及び検査)

第 41 条　気象庁長官は、この法律の施行に必要な限度において、第 17 条第 1 項若しくは第 26

条第 1 項の規定により許可を受けた者又は第 7 条第 1 項の船舶に対し、それらの行う気象業務に関し、報告させることができる。

2　気象庁長官は、この法律の施行に必要な限度において、指定試験機関、センター又は登録検定機関に対し、その業務に関し、報告させることができる。

3　気象庁長官は、この法律の施行に必要な限度において、認定測定者に対し、その業務に関し、報告させることができる。

4　気象庁長官は、この法律の施行に必要な限度において、その職員に、第 17 条第 1 項若しくは第 26 条第 1 項の規定により許可を受けた者若しくは第 6 条第 1 項若しくは第 2 項の規定により技術上の基準に従つてしなければならない気象の観測を行う者の事業所若しくは観測を行う場所又は第 7 条第 1 項の船舶に立ち入り、気象記録、気象測器その他の物件を検査させ、又は関係者に質問させることができる。

5　気象庁長官は、この法律の施行に必要な限度において、その職員に、指定試験機関、センター又は登録検定機関の事務所に立ち入り、業務の状況若しくは帳簿、書類その他の物件を検査させ、又は関係者に質問させることができる。

6　気象庁長官は、この法律の施行に必要な限度において、その職員に、認定測定者の事務所に立ち入り、業務の状況若しくは帳簿、書類その他の物件を検査させ、又は関係者に質問させることができる。

7　前 3 項の規定による権限は、犯罪捜査のために認められたものと解釈してはならない。

第7章　罰則

第46条　次の各号の一に該当する者は、50万円以下の罰金に処する。

一　第9条の規定に違反した者

二～七　（略）

第47条　次の各号のいずれかに該当する者は、30万円以下の罰金に処する。

一　第20条の2(第26条第2項において準用する場合を含む。)の規定による命令に違反した者

二　第38条第1項の規定による立入りを拒み、又は妨げた者

三　第41条第1項又は第3項の規定による報告をせず、又は虚偽の報告をした者

四　第41条第4項又は第6項の規定による検査を拒み、妨げ、若しくは忌避し、又は質問に対して陳述をせず、若しくは虚偽の陳述をした者

別表（第9条、第28条、第32条の4、第32条の7関係）

気象測器	測定器及び設備	
温度計	測定器	電気式温度計
	設備	恒温検査槽
気圧計	測定器	電気式気圧計
	設備	圧力検査装置
湿度計	測定器	通風型乾湿計、電気式湿度計又は鏡面冷却式露点計を用いた露点式湿度計
	設備	湿度検査槽

風速計	測定器	超音波式風速計、ピトー管、差圧計
	設備	風洞
日射計	測定器	電気式日射計
雨量計	測定器	ビュレット
雪量計	測定器	長さ計

○ 気象業務法施行令(昭和27年政令第471号)(抄)

(気象測器の備付けを要する船舶)

第1条　気象業務法(以下「法」という。)第7条第1項の政令で定める船舶は、次のとおりとする。

一　電気通信業務を取り扱う船舶

二　気象庁長官の指定する船舶

(費用の負担等)

第2条　法第12条第1項の規定により国が負担する費用の額は、通信料、消耗品費その他報告に要する費用について、気象庁長官が定める額とする。

第3条　法第12条第2項の規定による気象測器その他の機器の貸付は、左に掲げる場合において、原則として1年以内の期間を限り行うことができる。

一　法第6条第4項の規定により報告を行う者又は法第7条第1項の船舶の気象測器が法第5章の規定による検定のために使用することができない場合

二　前号の気象測器が災害その他の事故により、破損し、又は滅失した場合

三　気象に関する観測網を確立するため気象庁長官が必要と認める場合

○気象業務法施行規則(昭和27年運輸省令第101号)(抄)

(気象庁以外の者の行う観測の技術上の基準)

第1条の3　法第6条第1項の国土交通省令で定める技術上の基準は、次の表の上欄に掲げる種目ごとに、同表の中欄に掲げる手段で、同表の下欄に掲げる最小位数の観測値が得られるものでなければならない。ただし、(中略)気象業務法施行令(昭和27年政令第471号。以下「令」という。)第1条の船舶が第4条の規定により、気圧、気温及び水温の観測を行う場合における最小位数は気圧については0.1ヘクトパスカル、気温及び水温については0.1度(摂氏)とする。

一　気圧	気圧計(自由大気にあつては、ラジオゾンデ等)を用いて、ヘクトパスカルで測定する。	1ヘクトパスカル
二　気温	温度計又は気温を測ることのできる湿度計(自由大気にあつては、ラジオゾンデ等)を用いて、度(摂氏)で測定する。	1度
三　蒸気圧	湿度計を用いて、ヘクトパスカルで測定する。	1ヘクトパスカル
四　露点温度	湿度計を用いて、度(摂氏)で測定する。	1度
五　相対湿度	湿度計(自由大気にあつては、ラジオゾンデ等)を用いて、パ	1パーセント

	ーセントで測定する。	
六　風		
イ　風向	風向計(自由大気にあつては、測風気球等)を用い、又は目視により、十六方位又は八方位(自由大気にあつては度)で測定する。	自由大気にあつては 1 度
ロ　風速	風速計(自由大気にあつては、測風気球等)を用いて、メートル毎秒で測定する。	1 メートル毎秒
ハ　風力	目視により、気象庁風力階級表を用いて、測定する。	
七　降水量	雨量計又は雪量計を用いて、ミリメートルで測定する。	1 ミリメートル
八　積雪の深さ	雪量計を用いて、センチメートルで測定する。	1 センチメートル
九　雲		
イ　雲量	測雲器を用い、又は目視により、十分比で測定する。	
ロ　雲形	目視により、気象庁雲形種類表を用いて、測定する。	
ハ　雲の高さ	測雲器若しくは測雲気球を用い、又は目視により、メートルで測定する。	100 メートル
ニ　雲の向き	測雲器を用い、又は目視により、八方位で測定する。	
ホ　その他の状態	目視により、気象庁雲の状態種類表を用いて、測定する。	
十　視程	視程計を用い、又は目視により、気象庁視程階級表を用いて、測定する。	
十一　日照時間	日照計又は日射計を用いて、時で測定する。	0.1 時
十二　日射量	日射計を用いて、メガジュール毎平方メートルで測定する。	0.1 メガジュール毎平方メートル
十三　天気	目視及び聴音により、気象庁天気種類表を用いて、測定する。	
十四　水温	温度計を用いて、度(摂氏)で測定する。	1 度
十五　波浪		
イ　方向	目視により、十六方位で測定する。	
ロ　高さ	波浪計を用い、又は目視により、メートルで測定する。	0.5 メートル
ハ　周期	波浪計を用い、又は目視により、秒で測定する。	1 秒
ニ　その他の状態	目視により、気象庁風浪階級表及び気象庁うねり階級表を用いて、測定する。	
十六　海氷の状態	目視により、気象庁海氷状態表を用いて、測定する。	
十七　船舶の着氷の状態	目視により、気象庁船舶着氷状態表を用いて、測定する。	

2　前項の規定により、金属製温度計を用いるときはガラス製温度計と、毛髪製湿度計、露点式湿度計又は電気式湿度計を用いるときは乾湿式湿度計と随時比較点検しなければならない。

3　第1項の気象庁風力階級表、気象庁雲形種類表、気象庁雲の状態種類表、気象庁視程階級表、

気象庁天気種類表、気象庁風浪階級表、気象庁うねり階級表、気象庁海氷状態表及び気象庁船舶着氷状態表は、気象庁長官が定める。

注　第3項「気象庁長官の定め」=気象庁風力階級表等を定める件

(船舶の備え付ける気象測器)

第3条　令第1条の船舶は、航海中、次に掲げる気象測器を備え付けなければならない。

一　船舶用アネロイド型気圧計又は船舶用電気式気圧計

二　温度計

三　湿度計(漁船以外の船舶に限る。)

四　風速計(漁船以外の船舶であつて、遠洋区域を航行区域とするものに限る。)

五　風向計(漁船以外の船舶であつて、遠洋区域を航行区域とするものに限る。)

(船舶による気象及び水象の観測)

第4条　令第1条の船舶は、東は西経160度、西は東経100度、南は緯度0度、北は北緯65度の線により限られた海域において、毎日協定世界時の0時、3時、6時、9時、12時、15時、18時及び21時(その時刻が、当該船舶に現に乗り組んでいる無線電信の操作に従事する者の執務時間の終了時刻となる場合であつて、その時刻の観測の成果を観測後直ちに電報で報告することが困難となるときは、1時間繰り上げた時刻とする。)に、次に掲げる種目について、気象及び水象の観測を行わなければならない。

一　気圧

二　気温

三　露点温度(前条第3号に掲げる気象測器を備え付けている船舶に限る。)

四　風

イ　風向

ロ　風速(前条第4号に掲げる気象測器を備え付けている船舶に限る。)又は風力

五　雲

六　視程

七　天気

八　水温

九　波浪

十　海氷の状態

十一　船舶の着氷の状態

(船舶による観測の成果の報告)

第5条　前条の船舶は、同条の規定に従い気象及び水象の観測を行つたときは、次の各号に掲げる航行の区分に応じ、当該各号に掲げる時刻の観測の成果を、観測後直ちに、気象庁長官の定める形式により、電報で気象庁長官に報告しなければならない。ただし、その時刻が当該船舶に現に乗り組んでいる無線電信の操作に従事する者の執務時間の終了時刻である場合であつてその時刻の観測の成果を観測後直ちに電報で報告することが困難なとき、又はその時

刻がこれらの者の執務時間外であるときは、この限りでない。

一　東は東経170度、西は東経115度、南は北緯10度、北は北緯65度の線により限られた海域を航行しているとき(本邦(離島を除く。)の海岸から50海里以内を航行しているときを除く。) 0時、3時、6時、9時、12時、15時、18時及び21時(観測の時刻を一時間繰り上げたときは、その時刻とする。)

二　東は西経160度、西は東経100度、南は緯度0度、北は北緯65度の線により限られた海域(前号の海域を除く。)を航行しているとき　0時、6時、12時及び18時(観測の時刻を一時間繰り上げたときは、その時刻とする。)

2　前項の場合において、組をつくつて同一の行動をとる船舶にあつては、その中の一の船舶が報告すればよい。

3　前条の船舶は、航海終了の日(国際航海に従事する船舶にあつては、外国の港から最初に本邦の港に到達した日)から10日以内に、気象庁長官の定める観測表を、気象庁長官に提出しなければならない。

第49条　法第5章の検定に係る気象測器の構造、検定公差その他検定及び型式証明並びに認定測定者及び登録検定機関に関する細目的事項は、別に定める。

注　「別の定め」=気象測器検定規則

(報告)

第50条　法第7条第1項の船舶及び法第17条第1項又は法第26条第1項の規定により許可を受けた者は、気象庁長官が定める場合を除き、次の各号に掲げる場合に該当することとなったときは、その旨を記載した報告書を気象庁長官に提出しなければならない。

一　法第7条第1項の船舶に該当することとなつた場合

一　その後1月1日において引き続き法第7条第1項の船舶に該当する場合

三　前二号に掲げる場合において、別記第4号様式に記載した事項(航路を除く。)に変更があつたとき

四～七（略）

2　前項の報告は、報告事由の発生した後遅滞なく(同項第一号から第三号までに掲げる場合にあっては、30日以内に)行わなければならない。

3　第1項第一号から第三号までの報告をしようとするときは、報告事由が発生した日現在において別記第4号様式の報告書を作成し、提出しなければならない。

4～5　（略）

○気象測器検定規則(平成14年国土交通省令第25号)(抄)

(定義)

第1条　この省令において使用する用語は、気象業務法(以下「法」という。)において使用する用語の例による。

2　この省令において「ラジオゾンデ」とは、温度計及び湿度計又は温度計、湿度計及び気圧計が構造上一体となっており、それぞれが測定した値を無線で送信するもので、高度ごとの自

由大気の温度及び湿度又は温度、湿度及び気圧を観測するためのものをいう。

3　この省令において「個別の器差」とは、個別の検査点において気象測器の表す量が真実の量を超える場合におけるその超過量又は気象測器の表す量が真実の量に足りない場合におけるその不足量をいう。

4　この省令において「較差」とは、隣り合う検査点における個別の器差の差をいう。

5　この省令において「極差」とは、個別の器差の最大値と最小値の差をいう。

(気象測器の種類)

第 2 条　法第 9 条の検定は、次の各号に掲げる気象測器の種類に応じて行うものとする。

一　ガラス製温度計(温度の変化によりガラス管内に封入した液体が膨張又は収縮するという性質を用いて、温度を測定するものをいう。)

二　金属製温度計(温度の変化により二種類の金属板を張り合わせたバイメタルが湾曲するという性質を用いて温度を測定するものをいう。)

三　電気式温度計(温度の変化により物質の電気抵抗が変化するという性質を用いて温度を測定するものをいう。)

四　ラジオゾンデ用温度計(温度の変化により物質の電気抵抗又は誘電率が変化するという性質を用いて自由大気の温度を測定するものであって、測定した値を無線で送信するための信号として出力できるものをいう。)

五　液柱型水銀気圧計(気圧の変化により水銀柱の高さが変化するという性質を用いて気圧を測定するものをいう。)

六　アネロイド型気圧計(気圧の変化により内部の圧力が安定している密閉容器(以下「気圧計用チャンバー」という。)が膨張又は収縮するという性質を用いて気圧を測定するものをいう。)

七　電気式気圧計(気圧の変化により気圧計用チャンバーが膨張又は収縮してコンデンサーの静電容量又は共振部分の共振周波数が変化するという性質を用いて気圧を測定するものをいう。)

八　ラジオゾンデ用気圧計(気圧の変化により気圧計用チャンバーが膨張又は収縮してコンデンサーの静電容量又は共振部分の共振周波数が変化するという性質を用いて自由大気の気圧を測定するものであって、測定した値を無線で送信するための信号として出力できるものをいう。)

九　乾湿式湿度計(二つの温度計(金属製温度計を除く。)の一つを湿らせておくことで、湿度の変化によりこれらの温度計の示す温度の差が変化するという性質を用いて湿度を測定するものをいう。)

十　毛髪製湿度計(湿度の変化により毛髪が伸縮するという性質を用いて湿度を測定するものをいう。)

十一　露点式湿度計(湿度の変化により温度に応じた露点温度が変化するという性質を用いて湿度を測定するものをいう。)

十二　電気式湿度計(湿度の変化により物質の電気抵抗又は誘電率が変化するという性質を用いて湿度を測定するものをいう。)

十三　ラジオゾンデ用湿度計(湿度の変化により物質の電気抵抗又は誘電率が変化するとい

う性質を用いて自由大気の湿度を測定するものであって、測定した値を無線で送信するための信号として出力できるものをいう。）

十四　風杯型風速計（風速の変化により風杯の回転数が変化するという性質を用いて風速を測定するものをいう。）

十五　風車型風速計（風速の変化によりプロペラ又は翼車の回転数が変化するという性質を用いて風速を測定するものをいう。）

十六　超音波式風速計（風速の変化により超音波の伝搬時間が変化するという性質を用いて風速を測定するものをいう。）

十七　電気式日射計（日射量の変化により当該日射を受けた部分の金属と日射を受けない部分の金属の温度差から生じる電力量が変化するという性質を用いて日射量を測定するものをいう。）

十八　貯水型雨量計（雨量の変化により受水器で受けた雨による貯水の深さが変化するという性質を用いて雨量を測定するものをいう。）

十九　転倒ます型雨量計（雨量の変化により受水器で受けた雨が一定量入るごとに転倒するますの転倒回数が変化するという性質を用いて雨量を測定するものをいう。）

二十　積雪計（積雪の深さの変化により超音波又は光の伝搬経路又は伝搬時間が変化するという性質を用いて積雪の深さを測定する雪量計をいう。）

二十一　複合気象測器（ラジオゾンデその他の前各号に掲げる気象測器の二以上が構造上一体となっているものをいう。）

(検定証印等)

第13条　検定証印は、刻印、ゴム印又はシールとし、気象測器の適当な部分に附すものとする。この場合において適当な部分がないときは、容易に離脱しない方法により、気象測器に緊着した金属片その他のものにこれを附すことができる。

2　前項の検定証印の形状、寸法等は、次の表のとおりとする。

3　検定証書の様式は、第1号様式のとおりとする。

注　表は第12章（第12.2表）に掲載しているため、省略

(合格基準)

第14条　気象測器の構造は、第2条に掲げる気象測器の種類に応じて、材料、部品及びその組み合わせ、目盛若しくは数字表示、表記又は性能について告示で定める基準に適合するものでなければならない。

2　気象測器の器差は、第2条に掲げる気象測器の種類に応じて、個別の器差、較差又は極差について告示で定める検定公差を超えないものでなければならない。

(検定の有効期間)

第15条　法第31条の国土交通省令で定める気象測器は、次の表の上欄に掲げるものとし、その検定の有効期間は、同表の下欄に掲げるものとする。

電気式気圧計	10年

液柱型水銀気圧計 アネロイド型気圧計 風杯型風速計 風車型風速計 超音波式風速計 電気式日射計 貯水型雨量計（自記式のものに限る。） 転倒ます型雨量計	5年
ラジオゾンデ用温度計 ラジオゾンデ用気圧計 ラジオゾンデ用湿度計	1年

2　複合測器の検定の有効期間は、これを構成する各気象測器の検定の有効期間のうち最も短いものと同じ期間とする。

3　船舶で用いる気象測器の検定の有効期間は、船舶が航行中又は外国の港に停泊している間に前2項の期間が経過する場合は、前2項の規定にかかわらず、その後最初に本邦の港に到着した日までとする。

○気象庁風力階級表等を定める件(昭和28年運輸省告示第58号)

気象業務法施行令(昭和27年政令第471号)第2条第2項[現行=気象業務法施行規則第1条の3]の規定に基き、中央気象台風力階級表等を次のように定める。

一　気象庁風力階級表(ビューフオート風力階級表)(略)

二　気象庁雲形種類表(略)

三　削除

四　気象庁雲の状態種類表(略)

五　気象庁視程階級表(略)

六　気象庁天気種類表(略)

七　気象庁風浪階級表(略)

八　気象庁うねり階級表(略)

九　気象庁海氷状態表(略)

十　気象庁船舶着氷状態表(略)

編注　第一号～第十号(第三号を除く)の表の内容については、本指針の第4～7章及び第9～11章のそれぞれ該当する気象要素の章を参照

○船舶安全法(昭和8年法律第11号)(抄)

第4条　船舶は国土交通省令の定むる所に依り其の航行する水域に応じ電波法(昭和25年法律第131号)に依る無線電信又は無線電話にして船舶の堪航性及人命の安全に関し陸上との間に於て相互に行ふ無線通信に使用し得るもの(以下無線電信等と称す)を施設することを要す　但し航海の目的其の他の事情に依り国土交通大臣に於て已むことを得ず又は必要なしと認むるときは此の限に在らず

② 前項の規定は第2条第2項に掲ぐる船舶其の他無線電信等の施設を要せざるものとして国土交通省令を以て定むる船舶には之を適用せず

付録１　船舶の気象観測報告用資料及び消耗品一覧表

観測資料

「船舶気象観測表による報告および船舶気象通報の手引き（日英両版）」

「船舶気象観測指針(日本語版)」

「船舶気象観測指針(英語版：Guide to Weather Observations for Ships)」

「船舶気象観測表（日英両版）」

「観測表送付用封筒（日英両版）」

「観測表送付用封筒 CD 用（日英両版）」

「船舶気象報符号表」（日本語版）

「船舶気象報符号表」（英語版）

「気象常用表」（露点温度を求める表）（日英両版）

「気象庁雲の状態種類表」（日英両版）

「気象庁風力階級表」（日英両版）

「海洋気象通報の手引き」（日本語版）

船舶気象報作成ソフトウェア関連資料

「OBSJMA」

「船舶気象報作成ソフトウェア取扱マニュアル」

「船舶気象観測シート（OBSJMA 対応）」

「データ保存用 FD」

「データ保存用 CD」

パンフレット

「船舶による海上気象観測と港湾気象サービス」（日英両版）

「冬の海の安全を守る海氷情報」

「船舶向け気象と海洋の情報」

船舶向け広報誌

「船と海上気象」

上の資料の請求先

〒100-8122　東京都 千代田区 大手町 1-3-4

気象庁 地球環境・海洋部 海洋気象課

TEL　03-3212-8341 (内線 5144)

FAX　03-3211-6908

E-mail　VOS@climar.kishou.go.jp

付録 2　飽和蒸気圧表

水の飽和蒸気圧表

温度 (℃)	温度 10 分数									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa
0	6.11	6.15	6.20	6.24	6.29	6.33	6.38	6.43	6.47	6.52
1	6.57	6.61	6.66	6.71	6.76	6.81	6.86	6.90	6.95	7.00
2	7.05	7.10	7.16	7.21	7.26	7.31	7.36	7.42	7.47	7.52
3	7.57	7.63	7.68	7.74	7.79	7.85	7.90	7.96	8.02	8.07
4	8.13	8.19	8.24	8.30	8.36	8.42	8.48	8.54	8.60	8.66
5	8.72	8.78	8.84	8.90	8.96	9.03	9.09	9.15	9.22	9.28
6	9.35	9.41	9.48	9.54	9.61	9.67	9.74	9.81	9.88	9.94
7	10.01	10.08	10.15	10.22	10.29	10.36	10.43	10.50	10.58	10.65
8	10.72	10.79	10.87	10.94	11.02	11.09	11.17	11.24	11.32	11.40
9	11.47	11.55	11.63	11.71	11.79	11.87	11.95	12.03	12.11	12.19
10	12.27	12.35	12.44	12.52	12.60	12.69	12.77	12.86	12.94	13.03
11	13.12	13.21	13.29	13.38	13.47	13.56	13.65	13.74	13.83	13.92
12	14.02	14.11	14.20	14.30	14.39	14.49	14.58	14.68	14.77	14.87
13	14.97	15.07	15.16	15.26	15.36	15.46	15.57	15.67	15.77	15.87
14	15.98	16.08	16.18	16.29	16.40	16.50	16.61	16.72	16.82	16.93
15	17.04	17.15	17.26	17.37	17.49	17.60	17.71	17.83	17.94	18.06
16	18.17	18.29	18.41	18.52	18.64	18.76	18.88	19.00	19.12	19.24
17	19.37	19.49	19.61	19.74	19.86	19.99	20.11	20.24	20.37	20.50
18	20.63	20.76	20.89	21.02	21.15	21.29	21.42	21.55	21.69	21.83
19	21.96	22.10	22.24	22.38	22.52	22.66	22.80	22.94	23.08	23.23
20	23.37	23.52	23.66	23.81	23.96	24.10	24.25	24.40	24.55	24.71
21	24.86	25.01	25.17	25.32	25.48	25.63	25.79	25.95	26.11	26.27
22	26.43	26.59	26.75	26.92	27.08	27.25	27.41	27.58	27.75	27.91
23	28.08	28.25	28.43	28.60	28.77	28.95	29.12	29.30	29.47	29.65
24	29.83	30.01	30.19	30.37	30.55	30.74	30.92	31.11	31.29	31.48
25	31.67	31.86	32.05	32.24	32.43	32.62	32.82	33.01	33.21	33.41
26	33.61	33.81	34.01	34.21	34.41	34.61	34.82	35.02	35.23	35.44
27	35.65	35.86	36.07	36.28	36.49	36.71	36.92	37.14	37.36	37.57
28	37.79	38.01	38.24	38.46	38.68	38.91	39.14	39.36	39.59	39.82
29	40.05	40.28	40.52	40.75	40.99	41.23	41.46	41.70	41.94	42.18
30	42.43	42.67	42.92	43.16	43.41	43.66	43.91	44.16	44.42	44.67
31	44.92	45.18	45.44	45.70	45.96	46.22	46.48	46.75	47.01	47.28
32	47.55	47.82	48.09	48.36	48.63	48.91	49.19	49.46	49.74	50.02
33	50.30	50.59	50.87	51.16	51.44	51.73	52.02	52.31	52.61	52.90
34	53.20	53.49	53.79	54.09	54.39	54.70	55.00	55.31	55.61	55.92
35	56.23	56.55	56.86	57.17	57.49	57.81	58.13	58.45	58.77	59.09
36	59.42	59.75	60.07	60.40	60.74	61.07	61.40	61.74	62.08	62.42
37	62.76	63.10	63.45	63.79	64.14	64.49	64.84	65.19	65.55	65.90
38	66.26	66.62	66.98	67.34	67.71	68.07	68.44	68.81	69.18	69.56
39	69.93	70.31	70.68	71.06	71.45	71.83	72.22	72.60	72.99	73.38
40	73.77	74.17	74.56	74.96	75.36	75.76	76.17	76.57	76.98	77.39
41	77.80	78.21	78.63	79.04	79.46	79.88	80.30	80.73	81.15	81.58
42	82.01	82.44	82.88	83.31	83.75	84.19	84.63	85.08	85.52	85.97
43	86.42	86.87	87.32	87.78	88.24	88.70	89.16	89.62	90.09	90.56
44	91.03	91.50	91.98	92.45	92.93	93.41	93.90	94.38	94.87	95.36
45	95.85	96.34	96.84	97.34	97.84	98.34	98.85	99.35	99.86	100.38
46	100.89	101.41	101.92	102.45	102.97	103.49	104.02	104.55	105.08	105.62
47	106.15	106.69	107.24	107.78	108.33	108.87	109.43	109.98	110.54	111.09
48	111.65	112.22	112.78	113.35	113.92	114.49	115.07	115.65	116.23	116.81
49	117.40	117.98	118.57	119.17	119.76	120.36	120.96	121.57	122.17	122.78
50	123.39	124.00	124.62	125.24	125.86	126.48	127.11	127.74	128.37	129.01

水の飽和蒸気圧表（過冷却）

温度	温度 10 分数									
(℃)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa
-50	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
-49	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06
-48	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07
-47	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
-46	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
-45	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10
-44	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11	0.11
-43	0.14	0.14	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
-42	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14
-41	0.17	0.17	0.17	0.17	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
-40	0.19	0.19	0.19	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.17	0.17
-39	0.21	0.21	0.21	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.19	0.19
-38	0.23	0.23	0.23	0.23	0.22	0.22	0.22	0.22	0.21	0.21
-37	0.26	0.25	0.25	0.25	0.25	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
-36	0.28	0.28	0.28	0.28	0.27	0.27	0.27	0.27	0.26	0.26
-35	0.31	0.31	0.31	0.31	0.30	0.30	0.30	0.29	0.29	0.29
-34	0.35	0.34	0.34	0.34	0.33	0.33	0.33	0.32	0.32	0.32
-33	0.38	0.38	0.37	0.37	0.37	0.36	0.36	0.36	0.35	0.35
-32	0.42	0.42	0.41	0.41	0.41	0.40	0.40	0.39	0.39	0.39
-31	0.46	0.46	0.45	0.45	0.45	0.44	0.44	0.43	0.43	0.42
-30	0.51	0.50	0.50	0.49	0.49	0.49	0.48	0.48	0.47	0.47
-29	0.56	0.55	0.55	0.54	0.54	0.53	0.53	0.52	0.52	0.51
-28	0.61	0.61	0.60	0.60	0.59	0.59	0.58	0.58	0.57	0.56
-27	0.67	0.67	0.66	0.65	0.65	0.64	0.64	0.63	0.63	0.62
-26	0.74	0.73	0.72	0.72	0.71	0.70	0.70	0.69	0.69	0.68
-25	0.81	0.80	0.79	0.79	0.78	0.77	0.76	0.76	0.75	0.74
-24	0.88	0.88	0.87	0.86	0.85	0.84	0.84	0.83	0.82	0.81
-23	0.97	0.96	0.95	0.94	0.93	0.92	0.92	0.91	0.90	0.89
-22	1.05	1.04	1.04	1.03	1.02	1.01	1.00	0.99	0.98	0.97
-21	1.15	1.14	1.13	1.12	1.11	1.10	1.09	1.08	1.07	1.06
-20	1.25	1.24	1.23	1.22	1.21	1.20	1.19	1.18	1.17	1.16
-19	1.37	1.35	1.34	1.33	1.32	1.31	1.30	1.29	1.28	1.27
-18	1.49	1.48	1.46	1.45	1.44	1.43	1.41	1.40	1.39	1.38
-17	1.62	1.61	1.59	1.58	1.57	1.55	1.54	1.53	1.51	1.50
-16	1.76	1.75	1.73	1.72	1.70	1.69	1.67	1.66	1.65	1.63
-15	1.91	1.90	1.88	1.87	1.85	1.83	1.82	1.80	1.79	1.77
-14	2.08	2.06	2.04	2.03	2.01	1.99	1.98	1.96	1.94	1.93
-13	2.25	2.23	2.22	2.20	2.18	2.16	2.14	2.13	2.11	2.09
-12	2.44	2.42	2.40	2.38	2.36	2.34	2.33	2.31	2.29	2.27
-11	2.64	2.62	2.60	2.58	2.56	2.54	2.52	2.50	2.48	2.46
-10	2.86	2.84	2.82	2.80	2.77	2.75	2.73	2.71	2.69	2.67
- 9	3.10	3.07	3.05	3.03	3.00	2.98	2.95	2.93	2.91	2.89
- 8	3.35	3.32	3.30	3.27	3.25	3.22	3.20	3.17	3.15	3.12
- 7	3.62	3.59	3.56	3.53	3.51	3.48	3.45	3.43	3.40	3.37
- 6	3.91	3.88	3.85	3.82	3.79	3.76	3.73	3.70	3.67	3.65
- 5	4.21	4.18	4.15	4.12	4.09	4.06	4.03	4.00	3.97	3.94
- 4	4.54	4.51	4.48	4.44	4.41	4.38	4.34	4.31	4.28	4.25
- 3	4.90	4.86	4.83	4.79	4.75	4.72	4.68	4.65	4.61	4.58
- 2	5.28	5.24	5.20	5.16	5.12	5.08	5.05	5.01	4.97	4.93
- 1	5.68	5.64	5.60	5.55	5.51	5.47	5.43	5.39	5.35	5.31
- 0	6.11	6.06	6.02	5.98	5.93	5.89	5.85	5.80	5.76	5.72

氷の飽和蒸気圧表

温度 (℃)	温度 10 分数									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa	hPa
- 0	6.11	6.06	6.01	5.96	5.91	5.86	5.81	5.76	5.72	5.67
- 1	5.62	5.58	5.53	5.48	5.44	5.39	5.35	5.30	5.26	5.22
- 2	5.17	5.13	5.09	5.04	5.00	4.96	4.92	4.88	4.84	4.80
- 3	4.76	4.72	4.68	4.64	4.60	4.56	4.52	4.48	4.45	4.41
- 4	4.37	4.33	4.30	4.26	4.23	4.19	4.15	4.12	4.08	4.05
- 5	4.01	3.98	3.95	3.91	3.88	3.85	3.81	3.78	3.75	3.72
- 6	3.68	3.65	3.62	3.59	3.56	3.53	3.50	3.47	3.44	3.41
- 7	3.38	3.35	3.32	3.29	3.26	3.24	3.21	3.18	3.15	3.12
- 8	3.10	3.07	3.04	3.02	2.99	2.96	2.94	2.91	2.89	2.86
- 9	2.84	2.81	2.79	2.76	2.74	2.71	2.69	2.67	2.64	2.62
-10	2.60	2.57	2.55	2.53	2.51	2.48	2.46	2.44	2.42	2.40
-11	2.38	2.35	2.33	2.31	2.29	2.27	2.25	2.23	2.21	2.19
-12	2.17	2.15	2.13	2.11	2.09	2.08	2.06	2.04	2.02	2.00
-13	1.98	1.97	1.95	1.93	1.91	1.90	1.88	1.86	1.84	1.83
-14	1.81	1.79	1.78	1.76	1.75	1.73	1.71	1.70	1.68	1.67
-15	1.65	1.64	1.62	1.61	1.59	1.58	1.56	1.55	1.53	1.52
-16	1.51	1.49	1.48	1.46	1.45	1.44	1.42	1.41	1.40	1.38
-17	1.37	1.36	1.35	1.33	1.32	1.31	1.30	1.28	1.27	1.26
-18	1.25	1.24	1.23	1.21	1.20	1.19	1.18	1.17	1.16	1.15
-19	1.14	1.12	1.11	1.10	1.09	1.08	1.07	1.06	1.05	1.04
-20	1.03	1.02	1.01	1.00	0.99	0.98	0.97	0.96	0.96	0.95
-21	0.94	0.93	0.92	0.91	0.90	0.89	0.88	0.88	0.87	0.86
-22	0.85	0.84	0.83	0.83	0.82	0.81	0.80	0.79	0.79	0.78
-23	0.77	0.76	0.76	0.75	0.74	0.73	0.73	0.72	0.71	0.71
-24	0.70	0.69	0.69	0.68	0.67	0.67	0.66	0.65	0.65	0.64
-25	0.63	0.63	0.62	0.61	0.61	0.60	0.60	0.59	0.58	0.58
-26	0.57	0.57	0.56	0.56	0.55	0.54	0.54	0.53	0.53	0.52
-27	0.52	0.51	0.51	0.50	0.50	0.49	0.49	0.48	0.48	0.47
-28	0.47	0.46	0.46	0.45	0.45	0.44	0.44	0.43	0.43	0.43
-29	0.42	0.42	0.41	0.41	0.40	0.40	0.40	0.39	0.39	0.38
-30	0.38	0.38	0.37	0.37	0.36	0.36	0.36	0.35	0.35	0.35
-31	0.34	0.34	0.34	0.33	0.33	0.33	0.32	0.32	0.31	0.31
-32	0.31	0.31	0.30	0.30	0.30	0.29	0.29	0.29	0.28	0.28
-33	0.28	0.27	0.27	0.27	0.27	0.26	0.26	0.26	0.25	0.25
-34	0.25	0.25	0.24	0.24	0.24	0.24	0.23	0.23	0.23	0.23
-35	0.22	0.22	0.22	0.22	0.21	0.21	0.21	0.21	0.20	0.20
-36	0.20	0.20	0.20	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.18
-37	0.18	0.18	0.18	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.16	0.16
-38	0.16	0.16	0.16	0.16	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
-39	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13
-40	0.13	0.13	0.13	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
-41	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.10	0.10
-42	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.09	0.09	0.09
-43	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08
-44	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07
-45	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
-46	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
-47	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
-48	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
-49	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
-50	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04

解　説

１．水の飽和蒸気圧表

水と熱力学的平衡状態にある水蒸気の圧力を e_whPa とし、絶対目盛りで表した温度を T、水の三重点の温度を T_1＝273.16K とすると、実験的に次の関係式が導かれている。

$$\begin{aligned}\log_{10} e_w = &+10.79574\left(1-\frac{T_1}{T}\right)-5.02800\log_{10}\left(\frac{T}{T_1}\right)\\ &+1.50475\times10^{-4}\left(1-10^{-8.2969\left(\frac{T}{T_1}-1\right)}\right)\\ &+0.42873\times10^{-3}\left(10^{4.76955\left(1-\frac{T_1}{T}\right)}-1\right)\\ &+0.78614\end{aligned}$$

水の飽和蒸気圧表はこの式によって計算したものである。0℃(273.15K)以下の温度に対する蒸気圧は過冷却した水に対して飽和した場合である。

２．氷の飽和蒸気圧表

氷と熱力学的平衡状態にある水蒸気の圧力を e_ihPa とし、Tを上と同様に絶対温度とすれば

$$\begin{aligned}\log_{10} e_i = &-9.09685\left(\frac{T_1}{T}-1\right)-3.56654\log_{10}\left(\frac{T_1}{T}\right)\\ &+0.87682\left(1-\frac{T}{T_1}\right)+0.78614\end{aligned}$$

氷の飽和蒸気圧表はこの式によって計算したものである。

This page left intentionally bank.

海氷

○豊田威信（北海道大学）

1、はじめに

海水が凍結してできたあらゆる形態の氷を海氷（sea ice）という。海でみられる氷には、海氷のほか、氷山のように陸でできた陸氷（ice of land origin）、湖や河川でできた湖氷（lake ice）や河氷（river ice）がある。これらが水に浮かんでいるものを総称して浮氷（floating ice）と呼ぶ。日本近海でみられる浮氷はほとんど海氷である。また、海氷域内の氷は海岸や氷河壁に固着している定着氷とそれ以外の流氷に分けられる。海氷は海水に比べて高い割合で太陽光を反射し、海洋から大気へ運ばれる熱や物質を遮断するため、極域の気候の形成に重要な役割を果たしており、長期間にわたる一定基準の海氷観測は気候変動を知る上で大変重要な情報を提供する。

海氷の観測には、沿岸（陸上）で行うもの、氷上で行うもの、係留系を用いて行うもの、船舶で行うもの、航空機で行うものおよび人工衛星によるものがある。ここでは特に船舶から行う観測の方法や要領について、国際的に確立された船上目視観測に焦点をあてて述べる（2 節）。目視観測のプロトコルは南極海氷を対象としたもの（2-2,2-3 節）と北極海氷を対象としたもの（2-4 節）が存在し、現在も世界の様々な海氷域でデータが蓄積されつつある。これまでに得られた成果の一端を 2-5 節に記した。また、日本国内においては沿岸からの目視観測（沿岸海氷観測）は古くから気象官署で継続して行われており気候変動にかかわる重要な資料であるため、現在実施されている観測要領を気象庁の観測指針から抜粋して記載する（3 節）。

海氷観測では、海氷の種類等の分類は 1970 年（2014 年に改訂）に世界気象機関 WMO (World Meteorological Organization) によって刊行された海氷用語集に準拠する。従って、WMO が定めた海氷用語について 4 節に、代表的な写真例を 5 節にまとめて掲載した。

2　船上海氷観測

2-1.概説

船上海氷観測においては、船舶が海氷域を航行中に定時に船舶から海氷の状態を目視で観測するものが重要な役割を果たす。海氷密接度、氷盤の大きさ、氷厚や積雪深などの氷況データを国際的に標準化されたコードに従い記録する。船舶航路に沿った広域の氷況にかかわる情報を提供して船舶の安全航行に資するのみならず、衛星等のリモートセンシングデータの検証データとしても用いられる。さらに、長期間にわたって記録された資料の統計は各海氷域間の氷況特性の相互比較あるいは気候変動の基礎資料として有用な情報を提供する。

これまで南極海氷域の船上海氷観測に関しては、1997 年に南極研究科学委員会 Scientific Committee on Antarctic Research (SCAR）が設立した Antarctic Sea Ice Processes and Climate (ASPeCt) 計画により観測プロトコルが確立した(http://aspect.antarctica.gov.au/)。これは観測手法を指南するのみならず、従来南極海の様々な海域で様々な様式で記録されてきた氷況の記録を統合するのも一つの重要な目的であった。観測プロトコルは基本的には世界気象機関

World Meteorological Organization (WMO)が 1970 年（2014 年に改訂）に刊行した海氷用語（4 節）を基本としており、分類した各々の氷種に対して氷厚、氷盤の大きさ、表面起伏、積雪の種類と厚さを記録するように定めている。観測マニュアルは Worby and Allison (1999)にまとめられており、ここでは観測に必要な箇所を抜粋して翻訳したものを 2-2 節と 2-3 節に掲載する。観測種目の中でもとりわけ氷厚推定に重点が置かれており、観測者は基本的には平坦氷の氷厚を観測し、リッジ氷の氷厚は簡易なリッジモデルを用いて表面起伏データから推定して氷盤の平均氷厚を見積もるのが特徴である（2-3-3 節）。氷種別にあらかじめ定めたアルベドを用いて各氷種の占める面積比率から海氷域全体のアルベドを推定するのも利用方法の一つである（2-3-4 節）。一年氷であれば海氷の形態には共通点が多いことから、南極海氷域に限らずオホーツク海など様々な季節海氷域で適用可能な観測手法と考えられる。日本南極地域観測隊（Japanese Antarctic Research Expedition）用に簡略した形式も大島ら(2006)によって提唱されている。

一方、北極海氷域に関しては、海氷観測の歴史が南極域よりも長く、様々な機関がそれぞれに定めた様式で氷況を記録してきた経緯があるため、却って標準化された観測プロトコルを確立するのが容易でない状況にあった（Worby and Eicken, 2009）。しかしながら、近年北極海の氷況の急激な変化に伴い、現場における観測ネットワークを構築することへの期待と観測手法の標準化への関心が高まりつつある。この機運に応じて 2008 年、世界気候研究計画 World Climate Research Programme (WCRP) の主要プロジェクトである気候と雪氷圏計画 Climate and Cryosphere (CliC) は北極海氷ワーキンググループを立ち上げ、標準化された観測プロトコルを確立しつつある。基本的には南極海氷向けに確立された ASPeCt に準拠したものであるが、いくつか北極海氷向けに観測項目が追加されている。北極海氷と南極海氷の主要な違いは融解期の表面形態、セディメントの含有量などが挙げられる。北極海氷は南極海氷と異なり表面融解が盛んであり、融解期には表面に多くのメルトポンド（パドル）が発達する。メルトポンドは季節とともに進展し表面熱収支に及ぼす影響が大きいため、新たなコードが設けられている。また、水深が 30 m 以下の比較的浅い海域で成長する海氷が多く、高濃度のセディメントを含有する海氷も時折見られる。このため、セディメントに関する観測コードも設けられている。その他、海洋生物に関する項目が設けられているのも特徴の一つである。観測プロトコルに関する詳細はウェブサイト (https://sites.google.com/a/alaska.edu/ice-watch/) を参照されたい。

なお、目視観測のほかにも船舶搭載型の氷厚センサーとして、1990 年代後半から電磁誘導（electromagnetic induction、略して EM）法が多くの砕氷船で用いられるようになった。センサー部は両端に各々送信コイルと受信コイルを持つ約 4 m 長の円筒状の装置であり、船体から十分放してセンサー部を水平になるように保ちながら走行して計測する（図 1）。装置の片端の送信コイルから発信された電磁場によって海水―海氷境界面（海氷底面）に渦電流が誘導され、この渦電流によって生じた二次磁場の強度をもう一方の受信コイルで測定することにより装置から海氷底面までの距離が見積もられる。同時にレーザー距離計により装置と海氷表面までの距離を測定して両者の差を取ることにより、海氷厚を推定するという手法である。平坦氷もリッジ氷も区別なく比較的厚い氷も含めて連続的に測定できる点に特長がある。航路選択によるバイアスを考慮する必要があるものの、この手法により船舶は走行しながら広域の氷厚分布を定量的に把握することが可能となった。南極海およびオホーツク海

に適用された観測の詳細については Haas (1998)と Uto et al. (2006)を参照されたい。ほぼ定まった航路上で継続的に観測を実施できれば気候変動の監視に有用な基礎資料となることが期待される。

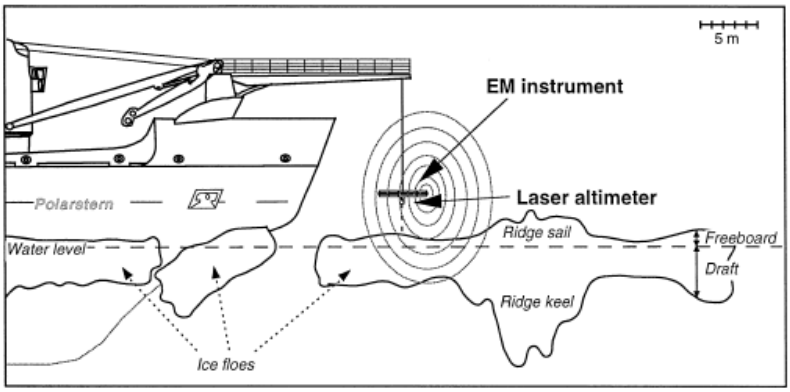


図 1.ドイツ砕氷船”Polarstern”に搭載された EM センサーの模式図（Haas (1998)より引用）

2-2.観測の手法（南極海氷域、Worby and Allison (1999)より。ゴシック体小文字は訳注。）

標準的には観測者は船橋から毎正時に観測を行う。船舶を中心とする半径約 1 km の領域を対象として氷厚に応じて 3 つの主要なカテゴリーに分類し、船舶の位置、全体海氷密接度、それに各々のカテゴリーに属する海氷の部分海氷密接度、氷厚、氷盤の大きさ、表面起伏、積雪の見積もりを行う。3 つの主要な海氷カテゴリーへの分類は面積を基準に定められるが、最大の氷厚をもつカテゴリーが「主要氷種（primary ice type）」と定義される。カテゴリーが一種類か二種類しか存在しない場合もあり得るが、この場合には主要氷種、あるいは主要氷種と第二氷種（secondary ice type）のみを定める。観測結果は WMO (1970)の海氷用語に基づき、特に南極域の海氷を意図して作成された観測シートに記入される。

観測シート（空欄）の見本は表 1 に、観測コードの一覧表は表 2 に掲載した。

2-2-1.海氷密接度(c)

全体海氷密接度はあらゆる種類の海氷で覆われた面積全体を見積もった量であり、対象領域に対する比率として十分位数で表され 0 から 10 までの整数で記録される。ごく僅かのクラックが存在する非常に高い海氷密接度（95-99%）の場合には全体海氷密接度は 10 と記録されるべきであり、開水面の形態コードを 1（small cracks）に分類することにより、完全に海氷に覆われた領域（開水面の形態コードは 0: no openings）と識別される。３つの主要なカテゴリー各々の海氷密接度の見積もりも同様に行う。これらもまた面積比率を十分位数で表し、3 つの部分海氷密接度の合計は全体海氷密接度と等しくならねばならない。時おり海氷域内に多くの海氷の種類が存在して 3 つのカテゴリーに分類することが困難な場合もあるが、この場合には代表性を確保しながらいくつかのカテゴリーをひとまとめにする必要がある。

2-2-2.海氷の種類(ty)

様々な海氷の種類のカテゴリーが、観測記録に用いるコードと併せて表 2 に示されてある。

海氷のカテゴリーは WMO (1970)の海氷分類に基づいている。およそ 0.1m よりも厚い一年氷は氷厚に応じて薄い板状軟氷（young grey ice 0.1-0.15 m）、並の一年氷（first year ice 0.7-1.2 m）などと分類される。一方、0.1 m よりも薄い氷は一般に種類によって晶氷（frazil ice）、スポンジ氷（shuga）、グリースアイス（grease ice）、ニラス（nilas）などと分類される。多年氷についてはただ一つのカテゴリーとしている。その他に砕け氷（brash ice）のカテゴリーもある。これはうねりの影響を受ける領域、リッジが崩壊する領域の氷盤間でよく見られる氷である。

図 2.　船体の側面で横転した氷盤の例

2-2-3.氷厚(z)

氷厚は 3 つの主要な氷種の各々に対して見積もりを行う。観測にあたっては、氷厚を見積もる指標として直径が分かっているゴムブイを舷側約 1 m の高さに吊り下げておくと便利である。そうすると船体の周囲で側面が上になるように横向きに回転して流れゆく氷盤に対して氷厚を大変精度良く見積もることが可能である（**訳注 : 図 2**）。ここで注意すべきは平坦氷、リッジがあればリッジ間の平坦氷の氷厚のみを見積もることである。

これは、船がリッジに衝突するとリッジは構成する個々の氷ブロックに分解する傾向があり、実際のリッジの氷厚の見積もりは困難となるためである。リッジ化した氷盤の氷厚を求めるためには、リッジ部の占める面積と平均氷高（mean sail height; 雪面上の高さ、図 4 参照）の観測（2-2-5 節）結果を平坦氷の氷厚データとともに簡易なリッジモデルに入力して計算する（2-3-3 節）。

海洋―大気間の熱交換にとってとりわけ重要なのは比較的薄くて積雪に覆われていない海氷のカテゴリーである。このカテゴリーは熟練した観測者であれば外観上のアルベド（白さの度合い）から高い信頼性をもって分類することができる。一方、非常に厚い氷盤の厚さはフリーボード（海面から海氷表面までの高さ）によって見積もることもできる。十分に注意深く観測すれば精度は実際の氷厚値の 10 – 20 %以内であり、観測回数が十分あれば海氷域の特徴をよく表した統計値を与えることが十分期待される。このことは放射フラックスや乱流熱フラックスにとってその変動が大変重要な意味合いを持つ（例えば Worby and Allison ,1991）。

科学研究を目的とした航海では平坦氷上でもリッジを横切る時にも海氷や積雪の厚さを現場で定期的に観測することは通常可能であり、船上目視観測の検証にもなる。Worby et al. (1996)は現場と船上観測を結合することにより、ベリングスハウゼン海の氷厚分布を見積もる手法を示した。科学研究を目的とした航海では通常データの品質を最優先して航路を選択することができるが、船舶が航行の容易さを優先して航路を選択する時には妥協が必要とされる場合もある。船舶が優先的にリードに沿った航路を取る時、データ処理の際に考慮に入れられるよう、観測者は観測シートに明確にその旨記入する責任を負う。

2-2-4.氷盤の大きさ(f)

氷盤の境界の位置がいつも明瞭というわけではないため、氷盤の大きさを定めるのは困難なこともある。クラックやリードは氷盤の境界の輪郭を明確化するのに対してリッジは輪郭を不明瞭にする。小さな氷盤がお互いに凍結して大きな氷盤を形成する所では、形成された大きい氷盤の寸法を計測するが、通常個々の小さな氷盤が見られることを示すコメントを記入する。2 つの氷盤が結合してリッジを形成する所では、結合した氷盤の大きさを計測する。おおよその目安として、もし A 点から B 点まで歩行することができれば、両点は同じ氷盤上の点にあるとみなす。この判断基準は時に氷盤の大きさを定める際に助けとなる。船舶の長さ（多くの砕氷船で約 100 m）もまた氷盤の大きさの見積もりの良い指標となる。非常に大きな氷盤の大きさを定める際には船舶レーダーが有用な時もある。

氷盤の大きさは 100 と 700 の間のコードを用いて記録される。新しく生成したシート状の氷（new sheet ice）のコード（200）は通常ニラスのために用いられる。このコードは氷盤の大きさを特定せず、再結氷したリードやポリニヤを記述するためのものである。表面起伏のコード 100（平坦氷）と 400（finger rafting）と組み合わせて用いられることが多い。

2-2-5.表面起伏(t)

上述したように海氷厚の見積もりは氷盤中の平坦な部分についてのみ行う。これは、リッジが船舶に当たった時に側面が上になるように横向きに回転するよりもむしろリッジを構成する氷ブロックに砕けて分解する傾向があるため、リッジの氷厚を船舶から信頼性をもって見積もることはできないためである。しかしながら、リッジを横切る測線に沿ってドリルで穿孔して測定した氷厚観測の結果によれば、リッジ内に積み重なった海氷の総量が海氷域の全海氷量の大部分を占める。このため海氷域内のリッジの占める領域を定量的に見積もることは重要である。この目的で、リッジ部の面的な広がりと平均氷高（mean sail height）を海氷域内の各々の海氷のカテゴリー毎に記録する。表面のリッジ部の面積比は 10%単位で見積もる。この際、観測者は観測する海氷が船舶から遠過ぎない距離にあることが重要である。あまりに遠方の海氷はリッジの頂上部のみが見えてリッジ間の平坦氷はよく見えないためである。このような海氷は実際よりも甚だしく変形した氷のような誤った印象を与える可能性がある。平均氷高は 2 m までは 0.5 m 単位で、2m 以上は 1 m 単位で見積もりを行う。ここで記録するのは平均の氷高であることに留意するのは重要である。曇天の均一な太陽光のもとでは起伏の見積もりが困難なケースもある。我々の経験によればリッジの高さはブリッジから見た遠近感により一般に過小評価しがちである。

リッジは 500 から 897 の間の 3 つのコード数字を用いて分類される。一桁目の数字 (5-8) はリッジの種類を記述し、十分固化していないもの（unconsolidated）、十分固化したもの（consolidated）、風化したもの（weathered）に分類する。これはリッジの外観によって決定するが、リッジの氷上部の密集度が有用な判断材料となる。二桁目の数字（0-9）はリッジの占める面積比を記述し、三桁目の数字（0-7）は平均氷高を 0.5 m 単位で最も近い値を記録する。これらの観測は船舶から行う目視観測の項目のうちでおそらく最も主観的であるため、観測者間で照らし合わせて標準化することが殊に重要である。

表面起伏の観測はのちに 2-3-3 節で記述するモデルに入力してリッジ内に含まれる海氷の総量の見積もりに用いられる。

2-2-6.積雪の種類（s）

これは氷盤上の積雪の状態を記述する。2-3-4 節で議論する面積平均した海氷域のアルベドを評価するために重要な要素である。積雪は 0 と 10 の間の数字で分類される。精度の良い表面アルベドを計算するため、積雪の分類は表面積雪で行う。この故に、新雪が年月を経た風成雪上に積もる場合には分類コードは新しく降り積もった積雪と記述されるべきである。一方で全積雪深を記録することもまた大変重要である。

2-2-7.積雪深（sz）

積雪深の見積もりは 3 つの海氷カテゴリー各々に対して行う。積雪深は船体に沿って側面が上向きになるように回転した氷盤に対して割合直接的に計測可能である。とは言え、とりわけ積雪層の底面が冠水していたり雪ごおり（**雪が海水に浸かって凍った、気泡が多く白い不透明な氷**）が形成されていたりする場合には海氷/積雪間の境界が見分けにくい場合もある。

2-2-8.海水面の形態（o/w）

海水面の形態コードは氷盤間のクラックやリードの大きさを記述する。10 分位の数字であるが面積比を表すものではない。上述したように、リードの大きさを見積もる際に船舶の長さや幅が有用な指標となる。特に夜間には舶用レーダーもまた有用である。

2-2-9.気象観測

気象の現況は通常一時間毎に記録されるが、三時間毎に減らしてもよい。標準的な観測項目は水温、気温、真風向風速、全雲量、視程、それに現在天気である。ほとんどの研究観測船では水温、気温、風向風速はブリッジで表示されており、航海の期間中日誌に記録されているかもしれない。雲量は 8 分位、視程は船舶から km 単位で見積もられる。風速は m/s 単位で、風向は北に相対的な角度（360 度）で記録される。現在天気は二桁のコードで記録される（**訳注：表 4 参照**）。

2-2-10.写真記録

日中は氷況の写真を継続して記録することも可能であろう。写真は通常の観測時間にブリッジから撮影する。記録シートには写真とフレーム数を記録する欄がある。その他にも船体の手すりに取り付けたビデオカメラのフレーム数を記録する場所もある。これらの記録により航海期間の視覚的な氷況が保存される。写真記録は一般的には定量解析には用いられないが、船上観測と併用して用いると大変優れた参考資料となる。夜間は船舶の手すりに取り付けられた投光照明によって照らされた領域を見るようにカメラの角度を調整すると良い。

（訳注）できれば毎正時の観測時間にブリッジ乃至アッパーブリッジから左舷方向、船首方向、右舷方向の三枚の写真を撮影すると良い。目視観測の状況証拠ともなりうる（図 3）。

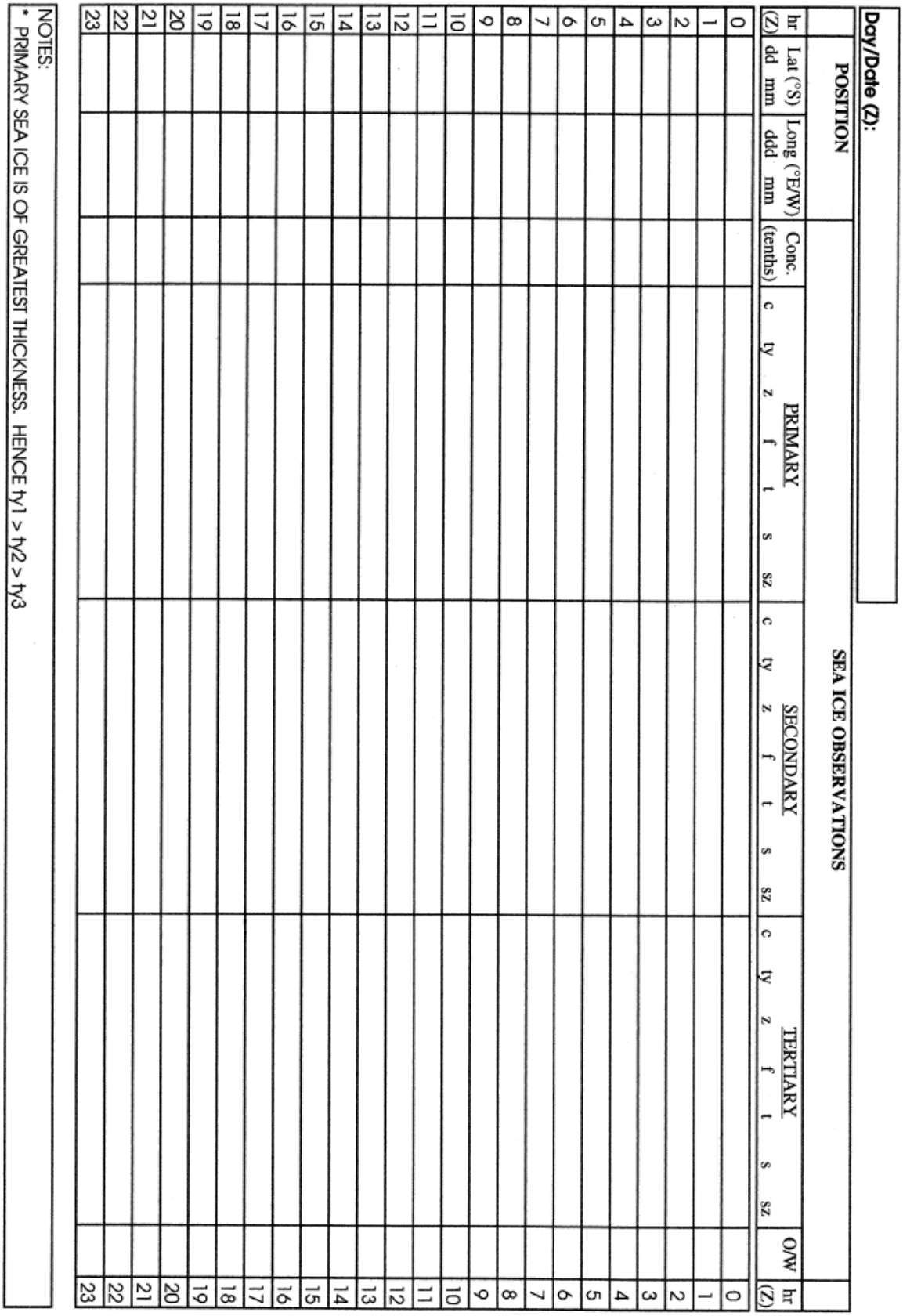
図 3 オホーツク海南部で巡視船「そうや」から撮影された写真の例

（左から順に左舷方向、船首方向、右舷方向）

2-2-11.注釈欄

コードで記録される毎時観測項目に加えて、追加する注釈を記録する欄もある。ここには海氷域の特性、特に暗いニラス上のフロストフラワー（風が弱く低温の条件下、発達初期の海氷の表面で成長した氷の結晶の塊、5 節の写真参照）や海氷域に侵入するうねりのような観測コードでは表現できない特徴の概略を記入する。データサンプリングやブイ設置など他の観測活動に関する概要もまた記録すると良い。もし必要であれば船舶の航路に沿った海氷がどの程度周囲の海氷域を代表しているかなどの注釈があると良い。

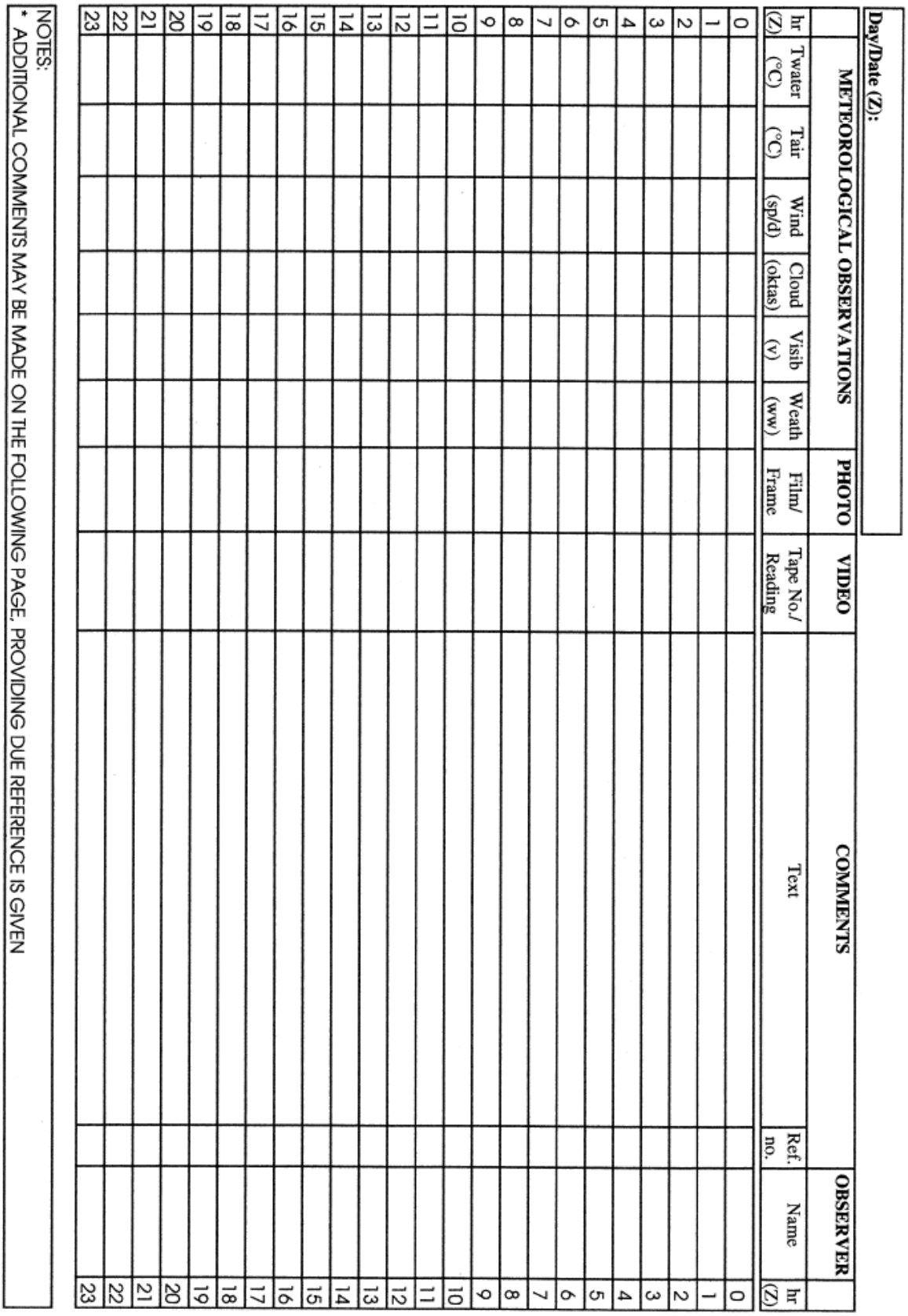
表 1.ASPeCt の観測シート(1)



Day/Date (Z):

| POSITION | | | SEA ICE OBSERVATIONS | | |

表 1.ASPeCt の観測シート(2)



Day/Date (Z):

METEOROLOGICAL OBSERVATIONS						PHOTO	VIDEO	COMMENTS		OBSERVER	
hr (Z)	Twater (°C)	Tair (°C)	Wind (sp/d)	Cloud (oktas)	Visib (v)	Weath (ww)	Film/ Frame	Tape No./ Reading	Text	Ref. no.	Name	hr (Z)
0												0
1												1
2												2
3												3
4												4
5												5
6												6
7												7
8												8
9												9
10												10
11												11
12												12
13												13
14												14
15												15
16												16
17												17
18												18
19												19
20												20
21												21
22												22
23												23

NOTES:

* ADDITIONAL COMMENTS MAY BE MADE ON THE FOLLOWING PAGE, PROVIDING DUE REFERENCE IS GIVEN

表 2.ASPeCt の観測コード表

ICE TYPE (ty)

10 Frazil
11 Shuga
12 Grease
20 Nilas
30 Pancakes
40 Young grey ice, 0.1-0.15 m
50 Young grey-white ice, 0.15-0.3 m
60 First year, 0.3-0.7 m
70 First year, 0.7-1.2 m
80 First year, >1.2 m
85 Multiyear floes
90 Brash
95 Fast ice

ICE CONC[n] (c)
to be expressed in tenths

SEA ICE (z) AND SNOW THICKNESS (sz)
to be expressed in centimetres

FLOE SIZE (f)

100 Pancakes
200 New sheet ice
300 Brash/broken ice
400 Cake ice, <20 m
500 Small floes, 20-100 m
600 Medium floes, 100-500 m
700 Large floes, 500-2000 m
800 Vast floes, >2000 m

TOPOGRAPHY (t)

100 Level ice
200 Rafted pancakes
300 Cemented pancakes
400 Finger rafting
5xy New, unconsolidated ridges (no snow)
6xy New ridges filled with snow or a snow cover
7xy Consolidated ridges (no weathering)
8xy Older, weathered ridges

x values:
0 0-10% areal coverage
1 10-20%
2 20-30%
3 30-40%
4 40-50%
5 50-60%
6 60-70%
7 70-80%
8 80-90%
9 90-100%

y values:
1 0.5 m av. sail height
2 1.0 m
3 1.5 m
4 2.0 m
5 3.0 m
6 4.0 m
7 5.0 m

SNOW TYPE (s)

0 No snow observation
1 No snow, no ice or brash
2 Cold new snow, <1 day old
3 Cold old snow
4 Cold wind-packed snow
5 New melting snow (wet new snow)
6 Old melting snow
7 Glaze
8 Melt slush
9 Melt puddles
10 Saturated snow (waves)
11 Sastrugi

OPEN WATER

0 No openings
1 Small cracks
2 Very narrow breaks, <50m
3 Narrow breaks, 50-200 m
4 Wide breaks, 200-500 m
5 Very wide breaks, >500 m
6 Lead/coastal lead
7 Polynya/coastal polynya
8 Water broken only by small scattered floes
9 Open sea

2-3.データ入力と処理（南極海氷域、Worby and Allison (1999)より必要箇所を抜粋）

2-3-1.品質管理

データの中に誤りや矛盾があるかどうかをチェックする。これらは例えば次のようなものである。

- 氷厚よりも積雪深が厚い。
- 薄い氷の種類に属する海氷の氷厚が 0.1 m 以上。
- 全体海氷密接度が 10 以上である、あるいは 3 つの主要なカテゴリーの海氷密接度の合計が全体海氷密接度と一致しない。
- 氷厚のカテゴリーと氷厚の見積もり値が合致しない。
- 表面起伏や氷盤の大きさのコードが海氷の種類と相容れない（例えば、ニラス上に十分固化したリッジなど）
- 主要氷種の氷厚が第二氷種あるいは第三氷種の氷厚よりも薄い。
- 連続する毎時観測の位置が 20 km 以上離れている。

2-3-2.データの編集

前の観測点との距離がある決められた値よりも小さければその観測を除外するようにデータを編集しても良い。これは船速が落ちる厚い海氷の領域では観測頻度が多くなり、バイアスがかかることを防ぐためである。その距離は通常 6 海里に設定される。これはほとんどの砕氷船が普通の海氷域で航行する際に維持可能な船速 6 ノットで一時間航行した場合の直線距離に相当する。

船舶が明らかに航行しやすい航路を選択することによるバイアスがかかっている場合にも観測データは除外される。この最もよくある例が氷縁付近、それに船舶が絶えずリードに沿った航路を選択している時である。このバイアスは海氷研究を目的とした航海であれば通常避け得るが、そうでない場合には問題となるかもしれない。データにバイアスがかかっているかもしれないと注釈をつけるかそのような状況下ではデータを記録しないとするかは観測者の裁量に任されている。

2-3-3.領域平均の海氷厚と積雪深の見積もり方

領域平均の海氷厚と積雪深の見積もりは海氷に覆われた領域、あるいは部分的に開放水面を含んだ海氷域全体に対してのみなされる。上述した最小距離のルールによって削られていなければそれぞれの観測点のデータは同等に扱われる。各々の毎正時観測に対して、3 つの海氷カテゴリーについて見積もられた氷厚をそれぞれの部分海氷密接度で重みをつけて平均を取る。得られた値は海氷域内の平坦氷の平均氷厚を与える。

リッジ内の海氷の総量を求めるには、2-2-5 節で記述した観測データを単純化されたモデルに適用してリッジを含む平均氷厚（Zr）を計算する。モデルの入力パラメータは変形を受けていない氷盤の氷厚（Zu）、平均氷高（S）、そして海氷表面をリッジ部が占める面積の割合（R）であり、セイルの形状は三角形でアイソスタシーの下、海水面上に出た海氷＋積雪の厚さと海水面下の氷厚との比は 1:5 と仮定して、氷盤の平均氷厚（Zr）を計算する。セイルの形状が三角形の断面を持つという仮定はリッジ氷の実質的な氷厚を計算するために導出した Hibler et al. (1974)の定式化と矛盾がない。彼らの定式化においてはリッジの傾斜角を 26º に固

定したが、ここではリッジ部が占める面積の割合とセイルの平均高に応じて様々な傾斜角を取り得ると設定している。このようにして、より広くて平坦なリッジが存在することになるが、この設定は一旦ある決まった高さに達したリッジは水平方向に構築されてゆく（Tucker and Govoni, 1981）とした理論と矛盾がない。従って、三角形の形状をしたリッジの仮定は大きな間違いではないように思われる。海氷密度に関する文献は少ないが、Buynitskiy (1967)は東南極域の海氷の平均密度は夏季で 875 kg m^{-3}、冬期は 920 kg m^{-3} と見積もった。これらの値はモデルの定式化で用いた 900 kg m^{-3} の値と矛盾しない。静水圧平衡の仮定は大規模なスケールでは成立せねばならないが、リッジの周囲に雪が吹き溜まる効果は観測においてもモデルにおいても誤差を生み出すかもしれない。特に、観測者がリッジのセイルと近くにできた雪の吹き溜まりを区別することは困難な場合もある。このため、リッジの占める面積の割合（そして多少はその高さも）雪に覆われた領域も含んでしまうことも考え得る。このことは海水面上の海氷と積雪全体の厚さに対する海水面下の海氷厚の厚さの比率で定義される r の値に影響を及ぼす。このため、リッジのセイルは 900 kg m^{-3} の密度を持つ固体の氷であるという仮定は正しくなく、このことはモデルの中では（**r の値を調整することにより**）説明される。

リッジの近くでの r を決定するために、リッジを横切る測線に沿ってドリルで穿孔して測定した氷厚データを調べた。ここでピークが 0.5 m 以上のフリーボード（**訳注：海氷表面の海面からの高さ**）を持つ測線あるいはその一部のみ考慮して平均の氷厚と積雪深を計算した。9 本の測線に沿って得られた全 339 個のドリル孔のデータから平均海氷厚は 1.18 m、平均積雪深は 0.16 m と見積もられた。海氷の密度は 900 kg m^{-3}、積雪の密度は 360 kg m^{-3} と仮定して平均喫水厚は 1.12 m と計算された。こうしてリッジ氷の領域では r=5 と見積もられる。積雪密度は東南極海氷域への２つの航海で収集されたデータから見積もられた平均値 360 $\pm$110 kg m^{-3} (120–760 kg m^{-3})に基づいている。

ここでリッジ内の海氷の厚さのみを見積もるためには計算から積雪を取り除く必要がある（**積雪深は平坦氷と同じと仮定しているため**）。海水面上の海氷の厚さに対する海水面下の海氷の厚さの比は、上述した平均海氷厚と平均積雪深のデータに基づいて

$$\mathrm{r}' = [1 - (0.16/1.18)] \cdot \mathrm{r} = 4.3$$

と定まる。$\mathrm{r}' = 4.3$の値は Lange and Eicken (1991)と Wadhams et al. (1987)によるドリル穿孔によって得られた結果を基に Dierking (1995)が用いた値 4 と良く合致する。

リッジを含む氷盤の平均氷厚はこのモデルにより次式のように定式化される。

$$\mathrm{Z_r} = (\mathrm{r}' + 1)(0.5\mathrm{RS}) + \mathrm{Z_u}$$

ここで R は表面におけるリッジ部の面積比、S はリッジの平均氷高（sail height）、Zu は氷盤内の変形を受けていない氷（平坦氷）の氷厚である（**図 4**）。

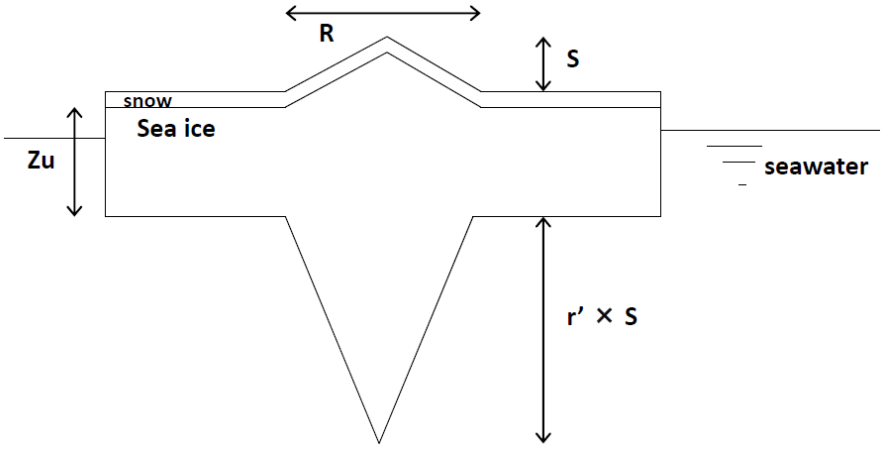


図 4. リッジ部の氷厚を見積もるための簡易リッジモデルの概念図（訳注）

2-3-4.面積平均のアルベドの計算手法

面積平均のアルベドは各々の海氷の種類に対する部分海氷密接度と全波長アルベドから計算される。様々な海氷や積雪の厚さのカテゴリーに対する全波長アルベドは当初は Allison et al. (1993)から採択されたが、これらの値は最近更新された（**注釈**：Brandt et al., 2005、**表 3**）。平均アルベドは毎正時の観測データから開放水面を含む全海氷域にわたって計算される。他にも観測点毎の平均アルベドから緯度毎の平均値を算出する利用方法も考えられる。

表 3. 東南極海氷域の春季と夏季における海氷の種類別の代表的な全波長表面アルベド
表中、太字は観測による。その他は内挿あるいは外挿から推定したもの。
SON: 9～11 月、DJF: 12～2 月 (Brandt et al. (2005)より引用)

Ice type	Ice thickness (cm)	No snow		Thin snow (<3 cm)				Thick snow (>3 cm)			
				Clear		Cloudy		Clear		Cloudy	
		Clear	Cloudy	SON	DJF	SON	DJF	SON	DJF	SON	DJF
Open water	0	**0.07**	**0.07**	—	—	—	—	—	—	—	—
Grease	<1	**0.09**	**0.09**	—	—	—	—	—	—	—	—
Nilas	<10	**0.14**	**0.16**	**0.42**	**0.39**	**0.45**	**0.42**	—	—	—	—
Young grey ice	10–15	**0.25**	**0.27**	0.55	0.51	0.59	0.56	0.72	0.67	0.76	0.72
Young grey-white ice	15–30	0.32	0.34	0.64	0.59	0.68	0.64	0.76	0.70	0.81	0.76
First-year ice <0.7 m	30–70	0.41	0.45	**0.74**	**0.69**	**0.79**	**0.74**	0.81	0.75	0.87	0.82
First-year ice >0.7 m	>70	**0.49**	**0.54**	**0.81**	**0.75**	**0.87**	**0.82**	**0.81**	**0.75**	**0.87**	**0.82**

2-4. 北極海氷域用の観測プロトコル

北極海氷域においても南極海氷域と同様、標準的には観測者は船橋から毎正時に観測を行う。北極海氷用に船上海氷観測を標準化する作業は Arctic Ice Watch 計画により進められており、ASSIST (Arctic Shipborne Sea Ice Standardization Tool)という管理運用ソフトウェアが構築されている。（http://www.climate-cryosphere.org/media-gallery/881-icewatch-assist）観測プロトコルは基本的には ASPeCt に準拠しており、ここでは北極海氷用に追加された項目について記載する。

＊メルトポンド（パドル）

メルトポンドの密接度	十分位
メルトポンドのパターン	1. linked 2. discrete
メルトポンドの表面の種類	1. Frozen (dry or wet snow) 2. Open 3. Bottom up
メルトポンドのフリーボード	centimeters
メルトポンドの水深	centimeters
メルトポンドの底面の種類	1. Solid 2. Some have thaw holes 3. All have thaw holes
かわき氷の様子	記述式
蜂の巣状氷の様子	記述式

＊アイスアルジとセディメント

アイスアルジの濃度	0. 0　1. <30　2. <60　3. >60%
アイスアルジの密度 （下のカラーメニューを参照）	0. Not visible 1. Trace　2. Light 3. Medium　4. Strong
アイスアルジの位置	10. Top　20. Middle 30. bottom
セディメントの濃度	0. 0　1. <30　2. <60　3. >60%

・アイスアルジの密度のカラーメニュー

1. Trace (< 3)　2. Light (~ 4.5)　3. Medium (~ 10)　4. Strong (~30 mg chl a m^{-2})

その他にも、気象観測で雲の種類を観測すること、上層雲・中層雲・下層雲別に雲量を観測する点にも特色がある。観測項目およびコード表は次頁の表 4 を参照されたい。

（注）アイスアルジ：海氷中に存在する様々な単細胞藻類を総称したもの

セディメント：堆積物

表 4.ASSIST の観測コード表(1)

ASSIST Data Fields/Codes

Data fields and lookup tables used in observations.

*All ASSIST observation parameters are listed below with header codes ( ), descriptions, and data codes with values. * = P, S, or T if Primary, Secondary, or Tertiary ice, respectively. Units of measurement are noted when necessary. No observation is recorded as blank.*

GENERAL

PRIMARY OBSERVER (PO)
ADDITIONAL OBSERVER/S (AO)
Full name
Add your name to the menu on first observation.

OBSERVATION DATE/TIME (Date)
YYYY-MM-DD HH:MM:SS UTC
Converts computer time to UTC automatically.

LATITUDE (LAT)
LONGITUDE (LON)
DDD.DDD or DDD MM SS or DD MM.MMM
Converts to decimal degrees automatically.

SHIP HEADING (ShH) degrees
Nearest degree

SHIP POWER (ShP)
Not Specified
0
1/4
1/2
3/4
Full

SHIP SPEED (ShS) knots
Nearest knot

SHIP ACTIVITY (ShA)
Not Specified
10 :: Traveling in leads
20 :: Traveling in ice
30 :: Back and ramming
40 :: On station

FAUNA NAME (FN)
Common or scientific name

FAUNA COUNT (FC)
Number of reported species

NOTES (note0, note1, & note2)
Observer's notes
Use these three fields for additional observables you create

ICE

TOTAL ICE CONCENTRATION (TC) Tenths
PARTIAL ICE CONCENTRATION (*C)
0 :: 0/10
1 :: 1/10
2 :: 2/10
3 :: 3/10
4 :: 4/10
5 :: 5/10
6 :: 6/10
7 :: 7/10
8 :: 8/10
9 :: 9/10
10 :: 10/10

OPEN WATER (OW)
0 :: No openings
1 :: Small cracks
2 :: Very narrow breaks, <50m
3 :: Narrow breaks, 50-200m
4 :: Wide breaks, 200-500m
5 :: Very wide breaks >500m
6 :: Leads
7 :: Polynya
8 :: Water broken only by scattered floes
9 :: Open sea
10 :: Strips and patches

ICE TYPE (*T)
OTHER ICE TYPE THIN (OT)
OTHER ICE TYPE THICK (TH)
10 :: Frazil
11 :: Shuga
12 :: Grease
13 :: Slush
20 :: Nilas
30 :: Pancakes
40 :: Young Grey Ice, 10-15cm
50 :: Young Grey Ice, 15-30cm
60 :: First Year, <70cm
70 :: First Year, 70-120cm
80 :: First Year, >120cm
75 :: Second Year
85 :: Multiyear
90 :: Brash
95 :: Fast Ice

ICE THICKNESS (*Z) cm
Total ice thickness in cm

FLOE SIZE (*F)
100 :: Pancakes
200 :: New sheet ice
300 :: Brash/Broken ice
400 :: Cake ice, <20m
500 :: Small floes, 20-100m
600 :: Medium floes, 100-500m
700 :: Large floes, 500-2000m
800 :: Vast floes, >2000m
900 :: Bergy floes

SNOW TYPE (*SY)
00 :: No snow observation
01 :: No snow, ice or brash
02 :: Cold new snow, <1 day old
03 :: Cold old snow
04 :: Cold wind-packed snow
05 :: New melting snow(wet new)
06 :: Old melting snow
07 :: Glaze
08 :: Melt slush
09 :: Melt puddles
10 :: Saturated snow
11 : Sastrugi

SNOW DEPTH (*SN) cm
Depth of surface snow

TOPOGRAPHY TYPE (*Top)
100 :: Level ice
200 :: Rafted Pancakes
300 :: Cemented Pancakes
400 :: Rafting
500 :: Ridges

TOPOGRAPHY CONC (*TopC) Tenths
0 :: 0/10
1 :: 1/10
2 :: 2/10
3 :: 3/10
4 :: 4/10
5 :: 5/10
6 :: 6/10
7 :: 7/10
8 :: 8/10
9 :: 9/10
10 :: 10/10

RIDGE HEIGHT (*RH) m
To nearest half meter

TOPO FEATURE OLD?
TOPO FEATURE CONSOLIDATED?
TOPO FEATURE SNOW-COVERED?
Yes :: True
No :: False

MELT POND CONC (*MPC) Tenths
0 :: 0/10
1 :: 1/10
2 :: 2/10
3 :: 3/10
4 :: 4/10
5 :: 5/10
6 :: 6/10
7 :: 7/10
8 :: 8/10
9 :: 9/10
10 :: 10/10

MELT POND PATTERN (*MPP)
1 :: Linked
2 :: Discrete

MELT POND SURFACE TYPE (*MPT)
1 :: Frozen
2 :: Open
3 :: Bottom up

MELT POND FREEBOARD (*MPF) cm
Height of MP freeboard above MP surface

MELT POND DEPTH (*MPD) cm
1 :: 0-10cm
2 :: 10-30cm
3 :: 30-50cm
4 :: >50cm
-9 :: Unknown

MELT POND BOTTOM TYPE (*MBT)
1 :: Solid
2 :: Some have thaw holes
3 :: All have thaw holes

DRIED ICE? (*MDI)
ROTTEN ICE? (*MRI)
Yes :: True
No :: False

ALGAE CONC. (*A) %
SEDIMENT CONC. (*SD)
0 :: 0%
1 :: <30%
2 :: <60%
3 :: >60%

ALGAE LOCATION (*AL)
1 :: Top
2 :: Middle
3 :: Bottom

ALGAE DENSITY (*AD)
0 :: Not Visible
1 :: Trace
2 :: Light
3 :: Medium
4 :: Strong
See Colour Chart

表 4.ASSIST の観測コード表(2)

PHOTOS

PHOTO NAME (Photo)
Uploaded photo

PHOTO PERSPECTIVE (PhP)
Not Specified
Port
Forward
Other

COMMENTS

COMMENTS (COMM)
Observer's comments

METEOROLOGY

VISIBILITY (V) m-km
90 :: <50m
91 :: 50-200m
92 :: 200-500m
93 :: 500-1000m
94 :: 1-2km
95 :: 2-4km
96 :: 4-10 km
97 :: >10km

TOTAL CLOUD COVER (TCC) Oktas
HIGH CLOUD COVER (HV)
MEDIUM CLOUD COVER (MV)
LOW CLOUD COVER (LV)
0 :: 0
1 :: 1/8 or less, but not 0
2 :: 2/8
3 :: 3/8
4 :: 4/8
5 :: 5/8
6 :: 6/8
7 :: 7/8 or more, but not 8/8
8 :: 8/8

HIGH CLOUD TYPE (HY)
Ci :: Cirrus
Cs :: Cirrostratus
Cc :: Cirrocumulus

MED. CLOUD TYPE (MY)
As :: Altostratus
Ac :: AltoCumulus

LOW CLOUD TYPE (LY)
St :: Stratus
Sc :: Stratocumulus
Ns :: Nimbostratus
Cu :: Cumulus
Cn :: Cumulonimbus

HIGH CLOUD HEIGHT (HH) km
3-8km

MEDIUM CLOUD HEIGHT (MH) km
2-4km

LOW CLOUD HEIGHT (LH) km
Surface-2km

WIND SPEED (WS) Knot
Nearest knot

WIND DIRECTION (WD) Degree
Nearest degree

AIR TEMPERATURE (AT) °C
Nearest degree, C

WATER TEMPERATURE (WT) °C
Nearest degree, C

RELATIVE HUMIDITY (RelH)
Nearest %

AIR PRESSURE (AP) mBar
Nearest mBar

WEATHER (WX)

00-03 Sky Change During Past Hour
000 :: Clouds not observable/observed
001 :: Clouds dissolving/becoming less developed
002 :: State of sky as a whole unchanged
003 :: Clouds forming or developing

10-13 Mist and Shallow Fog
010 :: Mist (Visibility 1/2 nm or more)
011 :: Shallow fog in patches
012 :: Shallow fog, more or less continuous

14-16 Precipitation not at ship
014 :: Precipitation in sight, not reaching surface
015 :: Precipitation beyond 3nm, reaching surface
016 :: Precipitation within 3nm, reaching surface

20-29 Past Hour but NOT at Ob
020 :: Drizzle not freezing or snow grains
021 :: Rain not freezing or snow grains
022 :: Snow not freezing or snow grains
023 :: Rain and snow or ice pellets
024 :: Drizzle or rain, freezing
025 :: Showers of rain
026 :: Showers of snow, or of rain and snow
027 :: Showers of hail, or of rain and hail
028 :: Fog in past hour, not at present
029 :: Thunderstorm, with or without precip

36-39 Unique Snow Conditions
036 :: Drifting snow below eye level, slight/moderate
037 :: Drifting snow below eye level, heavy
038 :: Blowing snow, above eye level, slight/moderate
039 :: Blowing snow, above eye level, heavy

40-49 Fog at the Time of Ob
040 :: Fog: distance, not at ship in past hour** Vis may be >1/2nm
041 :: Fog in patches
042 :: Fog thinning in last hour, sky discernable
043 :: Fog thinning in last hour, sky not dicernable
044 :: Fog unchanged in last hour, sky discernable
045 :: Fog unchanged in last hour, sky not discernable
046 :: Fog beginning/thickening in last hour, sky discernable
047 :: Fog beginning/thickening in last hour, sky not discernable
048 :: Fog depositing rime, sky discernable
049 :: Fog depositing rime, sky not discernable

50-59 Drizzle
050 :: Slight drizzle, intermittent
051 :: Slight drizzle, continuous
052 :: Moderate drizzle, intermittent
053 :: Moderate drizzle, continuous
054 :: Dense drizzle, intermittent
055 :: Dense drizzle, continuous
056 :: Freezing drizzle, slight
057 :: Freezing drizzle, moderate or dense
058 :: Drizzle and rain, slight
059 :: Drizzle and rain, moderate or dense

60-69 Rain NOT Falling as Showers
060 :: Slight rain, intermittent
061 :: Slight rain, continuous
062 :: Moderate rain, intermittent
063 :: Moderate rain, continuous
064 :: Heavy rain, intermittent
065 :: Heavy rain, continuous
066 :: Freezing rain, slight
067 :: Freezing rain, moderate or heavy
068 :: Rain or drizzle and snow, slight
069 :: Rain or drizzle and snow, moderate/heavy

70-79 Solid Precip. Not as Showers
070 :: Slight fall of snow flakes, intermittent
071 :: Slight fall of snow flakes, continuous
072 :: Moderate fall of snow flakes, intermittent
073 :: Moderate fall of snow flakes, continuous
074 :: Heavy fall of snow flakes, intermittent
075 :: Heavy fall of snow flakes, continuous
076 :: Ice prisms, with/without fog
077 :: Snow grains, with/without fog
078 :: Isolated star like crystals
079 :: Ice pellets

80-84 Rain Showers
080 :: Slight rain showers
081 :: Moderate or heavy rain showers
082 :: Violent rain showers
083 :: Slight showers of rain and snow
084 :: Moderate/heavy showers of rain and snow

85-90 Solid Precipitation in Showers
085 :: Slight snow showers
086 :: Moderate or heavy snow showers
087 :: Slight showers of soft or small hail
088 :: Moderate/heavy showers of soft/small hail
089 :: Slight showers of hail
090 :: Moderate or heavy showers of hail

2-5.得られた成果例

ここではASPeCtのプロトコルで得られた成果の一端を紹介する。重要な成果の一つは南極海氷域の氷厚分布の全体像が初めて示されたことであろう。Worby et al. (2008)は1981年から2005年までに南極域で実施された81回の航海で得られた21,710個の目視観測データをASPeCtの様式に編集する作業を行い、南極海の氷厚分布を初めて描き出した。図5はこのようにして得られたリッジ部を加味した年間平均氷厚分布である。明らかにウェッデル海西部の南極半島沿岸とロス海東部の沿岸域で特に厚い海氷が存在することを示しており、最も厚い海域では平均氷厚は2 mを超える。その他の海域ではおおよそ氷厚は北部の氷縁域で0.3-0.5 m、沿岸域で約1 mとなっている。この分布は従来、数値モデルで予測されていた氷厚分布（例えばTimmermann et al. ,2002）と良く対応しており、観測データからようやく南極海氷厚分布の実態が確認された。しかしながら、現時点ではASPeCtのプロトコルに基づいた観測が実施され始めてから十分な年月が経過しておらず、年々変動を議論するためには更なるデータの蓄積が必要とされている。

一方、オホーツク海南部では1996年以降、北海道大学が海上保安庁と協同して巡視船「そうや」を用いた海氷観測を毎冬2月に実施しており、特に2001年以降はASPeCtのプロトコルに基づいた目視観測が継続されている（Toyota et al. ,2007）。オホーツク海は季節海氷域であり海氷の特性は多くの点で南極海氷に類似しているため、氷況の特性を把握するのにASPeCtプロトコルは有用と考えられる。2001～2015年の15年間に得られた546個の観測点の平均を取って得られた氷盤の大きさと氷厚カテゴリーの頻度分布を図6に示す。この図から、氷盤の大きさは2 kmを超える巨氷盤もごく数%存在するものの、2~20 mの板氷や新成氷（ニラス）が卓越しており、厚さは0.3～0.7mの薄い一年氷と厚さ0.1 m以下のニラスが卓越することが分かる。日本南極地域観測隊の「しらせ」の航路上でASPeCtプロトコルにより観測した結果によれば、卓越する氷盤の大きさは20~40 m、卓越する氷厚カテゴリーは0.7~1.2 mとなっており（大島ら、2006）、オホーツク海南部との違いが明瞭である。また、オホーツク海南部での15年間の観測から平坦氷の平均氷厚は0.29 m、リッジ部の平均氷厚は1.58m、リッジ部を含む平均氷厚は0.63 mと見積もられ、同様の手法によって求められた南極域全体における冬期の平均氷厚（平坦氷 : 0.38–0.49 m、リッジ部を含めた氷厚 : 0.54–0.72 m）(Worby et al., 2008)と比較すれば若干薄い状況が見て取れる。

このように、標準化された船上目視観測は各海氷域の特性を知るのに有用である上に、海域間の相互比較をある程度可能とすることが分かる。何よりの利点は、海氷に関する必要な知識さえあれば、あまり経費をかけることなく観測を実施できることと考えられる。今後更に継続することにより気候変動との関連が明らかにされることが期待される。

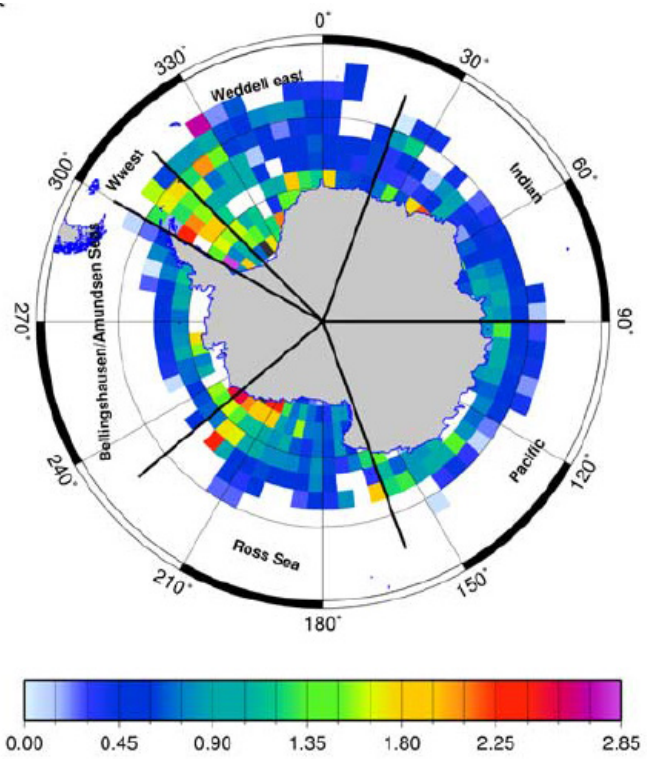


図 5.南極域におけるリッジを含む海氷厚の年平均値の分布（2.5°lat×5.0°longrid）

（Worby et al. (2008)より引用）

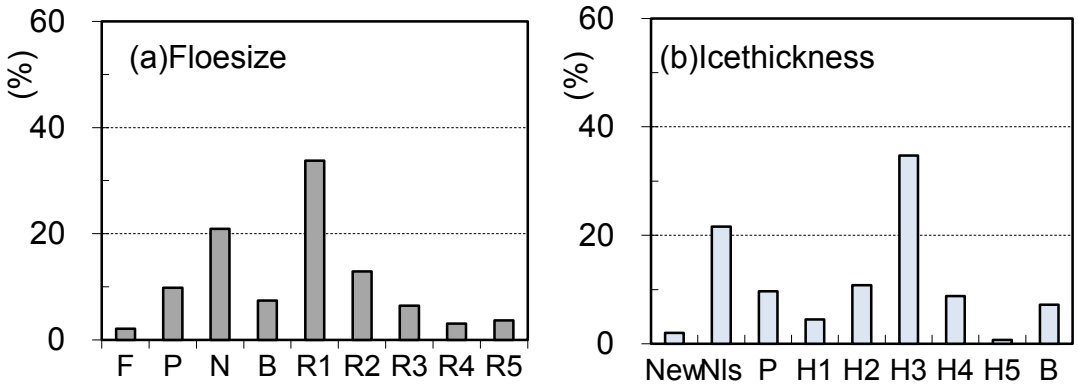


図 6. オホーツク海南部で 2001－2015 年に ASPeCt により観測された平均頻度分布

(a) 氷盤の大きさ（F: Frazil ice, P: Pancake ice, N: Nilas, B: Brash ice, R1: 2-20m, R2: 20-100m, R3: 100-500m, R4: 500m-2km, R5: >2km）

(b) 氷厚カテゴリー（New: New ice, Nls: Nilas, P: Pancake ice, B: Brash ice, H1: 10-15 cm, H2: 15-30 cm, H3: 30-70 cm, H4: 70-120 cm, H5: >120 cm）

3.沿岸海氷観測（気象庁海洋観測指針(2004)より）

沿岸海氷観測は、沿岸の定位置において定時に、海氷の状態を目視で観測するものである。即時通報により、船舶の安全航行等の沿岸防災に資する情報として利用される他、衛星等のリモートセンシングによる海氷観測のトゥルースデータとして、また、長期間にわたって継続的に観測された資料は、気候統計のための重要な資料となっている。

3-1.観測場所

観測場所は、広い海面や海岸線が望めるような高い所がよく、例えば庁舎の屋上などがよい。

3-2.観測種目

観測種目は全氷量及び海氷の分布状況、海氷現象の初・終日である。

3-3.観測時刻

定時観測は 9 時（中央標準時）に行う。ただし、海氷現象の初・終日を定時観測以外に観測した場合は、沿岸海氷観測月表の記事欄に記入する。

3-4.観測期間

定時観測を実施する期間は、原則として海氷が視界内に認められた日から目視できなくなった日までとする。

3-5.全氷量の観測

氷量は対象海域の面積に対し、その海域内に存在する全ての海氷の占める面積の割合を言う。氷量には実際の面積の割合を示す真氷量と、見かけ上の割合を示す視氷量がある。沿岸海氷観測では視氷量を観測し、視界内の全海域（港内も含める）に対しての視氷量を全氷量とする。定時観測では全氷量の観測を行う。

観測点における視界内の全海域に対し、この中に存在している全海氷の占める割合（氷量）を表 5 の階級で表す。これは地上気象観測の全雲量（10 分雲量）と同様の表現である。氷量は海氷の面積のみに関係し、氷の種類には関係しない。氷量の観測上、注意すべき点を次に述べる。

1. 水平線近くの海氷については、隙間の有無、その他の詳細がはっきりしない場合が多いので、無理な推定は避け、見たままの様子から氷量を決める。
2. 氷量の観測は海氷の種類を問わないので、目立つ厚みのある海氷に目を奪われて、新成氷など光沢が無く余り目立たない海氷を見落とすことのないようにする。
3. ふぶきや霧などに妨げられて視程が悪く、海面の一部しか見えない時は、見える範囲での氷量を観測する。この場合は氷量に括弧を付け、記事欄に「ふぶきのため視界内海面での観測」などと視程障害の理由を付記する。

表 5.全氷量の階級

通報コード	全氷量	視界内海面に占める海氷の割合
0	0	海氷がない
1	0^{+}	視界内海面に海氷はあるが１割未満
1	1	視界内海面の１割が海氷
2	2	視界内海面の２割が海氷
2	3	視界内海面の３割が海氷
3	4	視界内海面の４割が海氷
4	5	視界内海面の５割が海氷
5	6	視界内海面の６割が海氷
6	7	視界内海面の７割が海氷
6	8	視界内海面の８割が海氷
7	9	視界内海面の９割が海氷
7	10^{-}	視界内海面のほとんどが海氷に覆われているが隙間がある
8	10	視界内海面すべて海氷に覆われている
／	／	不明

3-6.沿岸海氷の分布状況の観測

沿岸海氷の分布状況の観測とは、定着氷・流氷の存在の有無、存在する範囲、および海氷域内の海水面（割れ目、水路など）の状況について観測することである。沿岸海氷の分布状況は、表 6（沿岸海氷観測通報式：JM305）の 11 階級で表す。

海氷は定着氷と流氷に大別されるが、状況によっては簡単に決められない場合がある。また、それは海氷現象の初・終日の定義にも関連するので、統一した取り決めをしておくことが必要である。

定着氷は海岸に接して定着している海氷で、その場の海水が凍結するか、流氷が海岸に固着して形成されたものである。

流氷は、定着氷を除く全ての海氷の総称であり、形状種別や氷塊の分布状況の如何に関係しないものである。したがって、北海道の沿岸では、観測点から遠く離れたオホーツク海北・中部などから漂流してきた流氷だけでなく、沖合で生成された新成氷や観測点付近の定着氷が離岸して漂流しているものも流氷に含まれる。また、沿岸からの観測では判然としないことが多いが、沿岸水路に新成氷が見られる場合、海岸から伸長しているような場合は定着氷とし、沖合の流氷野から延びている場合は流氷とする。

沿岸海氷の分布状況の観測で最も重要なものは沿岸水路の有無、すなわち流氷が接岸しているかどうかである。流氷到来期は定着氷と流氷の区別は容易であるが、流氷が接岸して動きがなくなったときや、接岸後に沖合に水路が開いたときなど、どこまでが定着氷で、どこからが流氷かの判断が難しいが、起源がよくわからない流氷として扱うこととする。ただし、流氷の本体が退去した後、海岸に座礁していたり、港内に流入してきた流氷が残っている場合は、流氷とせずに定着氷として取り扱うこととする。

表 6.沿岸海氷の分布状況（沿岸海氷観測通報式：JM305）

通報コード	沿岸海氷の分布状況
0	流氷がない
1	水平線上に流氷が見える
2	沿岸に定着氷域があり，水路をへだててその沖に流氷がある
3	沿岸は水路となって，沖合が流氷域となっている
4	沿岸は流氷域となって，その沖合には流氷がない
5	沿岸に流氷域があり，水路をへだててその沖合も流氷域となっている
6	沿岸の定着氷に流氷が接着している
7	視界内の海面はほとんど流氷域となっている
8	流氷は港にまでせまっている
9	流氷は港内にも入り込んでいる
／	不明
注	（1）該当する項目が２つ以上あるときは，数字符号の大きいほうを使用する。 （2）分布状況には氷量，密接度の大小は関係しない。ただし，数字符号７は氷量９以上の場合とする。

3-7.海氷現象の初・終日の観測

初・終日の観測は、その年の海氷の季節的な特徴を表すものである。海氷現象の初・終日などの観測種目とその定義は次のとおりである。

(1). 流氷初日

視界外の海域から漂流してきた流氷が、視界内の海面で初めて見られた日をいう。沖合で生成された氷や定着氷が離岸したものは、分類としては流氷であるが流氷初日の対象とはしない。

(2). 流氷終日

視界内の海面で流氷が見られた最後の日をいう。流氷の本体が視界外に去った後、沖合で見られる氷塊は、氷量に関係なく観測の対象とするが、港の周辺や海岸近くに残存するごく少量の氷塊は対象としない。

(3). 流氷接岸初日

流氷が接岸､または定着氷と接着して沿岸水路が無くなり船舶が航行できなくなった最初の日をいう。

(4). 海明け

全氷量が 5 以下になり､かつ沿岸水路ができて船舶の航行が可能になった最初の日。なお、沿岸水路ができた後、再び流氷が接岸し、この状態が 3 日以上続いた場合は、この期間の後の海明け状態になった日を海明けとする。また接岸と次の接岸との期間が 15 日以内で、しかも 2 日以内の接岸状態が繰返す場合は、最後の接岸期間の後の海明け状態になった日を海明けとする。しかし、全氷量 5 以下でも沿岸水路が無い場合は海明けとしない。

視野・水平線までの距離は観測点の高さによって決まるので、流氷の初・終日については、定時観測を行う観測点以外での観測は採用しない。また、終日はその現象が終わってからしばらくして再び現れることがあるので、一応現象が終わったものと考えても、確定するには数日間動向を見る必要がある。特に、平年より早い場合には、

平年値の日前後まで監視を続けるべきである。

3-8.原簿

沿岸海氷観測月表には、次の事項を記入・整理し、原簿として保存する。月表の記入例を表 7 に示す。海氷がない場合は全氷量は 0、この場合の海氷の分布状況はーと記入する。

1. 全氷量：表 5 の階級によって記入する。視程障害などで見える範囲での氷量は括弧を付け、不明の日については、×と記入する。
2. 沿岸海氷の分布状況 : 表 6（沿岸海氷観測通報式 : JM305）の通報コードで記入する。視程障害などのため不明の日については、×と記入する。
3. 記事：流氷初日や流氷接岸初日を観測した場合、あるいは全氷量が×や括弧付きの場合の視程障害の理由を記入する。
4. 海氷現象の初・終日及びその平年差・昨年差：現象の初日・終日及びその現象の平年差と昨年差を記入する。
5. 概況：月間の海氷状況を簡単に記入する。また、海氷による海難などが分かった場合は記入しておく。

表 7.沿岸海氷観測月表の記入例

2004年2月

沿 岸 海 氷 観 測 月 表

定時観測（０９時）　　○×地方気象台

日	全氷量	沿岸海氷の分布状況	記　　事
1	×	×	雪のため不明
2	5	3	
3	3	2	
4	10-	6	流氷接岸初日
5	10-	7	
6	10-	7	
7	10-	7	
8	9	6	
9	10-	7	
１０	6	3	
１１	4	3	
１２	5	3	
１３	3	3	
１４	10-	6	
１５	×	×	雪のため不明
１６	7	2	
１７	10-	6	
１８	10-	6	
１９	10-	6	
２０	10-	6	
２１	10-	6	
２２	7	2	
２３	8	2	
２４	10-	7	
２５	10-	7	
２６	(10)	(9)	雪のため視界内海面での観測
２７	3	3	
２８	0	—	
２９	0	—	
３０			
３１			

海氷現象初終日		平年差	昨年差
流氷初日	１月２３日	３日遅い	２日遅い
流氷接岸初日	２月　４日	12日早い	３日遅い
海明け	月　日		
流氷終日	月　日		

概　況

月を通して流氷に覆われた日が続いたが、月末には沖合いへ後退して流氷は視界外へ去った。

4、海氷用語（気象庁海洋観測指針(1999)を基に WMO (2014)に沿って改訂）

4-1.氷の種類

浮氷（Floating ice）

水に浮いているあらゆる形態の氷。海氷、陸氷、湖氷、河氷などがある。

海氷（Sea ice）

海水が凍結してできた海で見られる全ての氷。

定着氷（Fast ice）

海岸や氷河壁、浮氷壁に接して定着している海氷。座礁している氷山の間を埋めて動かない海氷を含む。水位の変化で垂直な上下動が見られる。定着氷はその場の海水が凍結するか、浮氷が海岸に固着して形成される。幅は海岸から数 m～数 100 km に達する。定着氷は一年以上存在するものは年令によって分類される（古い、二年、多年）。海面上の高さが 2m 以上になれば棚氷と言う。

流氷（Drift ice / pack ice）

定着氷以外の全ての海氷域を含める広義の用語で、その形態や配置に関係しない。なお、英語では密接度が 7／10 以上の場合には、Drift ice の代りに Pack ice を用いてもよい。

（注）以前は Pack ice はあらゆる密接度の海氷に対して用いられていた。

陸氷（Ice of land origin）

陸上又は棚氷で形成され、水に浮いている氷。浅瀬や陸に乗り上げたり、接岸している氷も含む。

湖氷（Lake ice）

観測された所に関係なく湖でできた氷。

河氷（River　ice）

観測された所に関係なく河川でできた氷。

4-2. 発達過程

新成氷（New ice）

新しくできた氷に対する総称で、晶氷、グリース・アイス、雪泥、スポンジ氷などが含まれる。この種の氷は、凍結しているものの、ごくわずかの氷の結晶からできており、浮いている場合のみ一定の形になっている。

晶氷（Frazil ice）

水中を浮遊する微細な針状あるいは板状の氷。

グリース・アイス（Grease ice）

晶氷より後の凍結段階で、氷の結晶が互いに集まって水面にスープ状の層を作って

いる。また、光をあまり反射しないので海面は鈍く見える。

雪泥（Slush）

陸上か又は氷の上で水を十分含んだ雪、又は多量の降雪の後の水中のねばねばした浮遊する雪の塊。

スポンジ氷（Shuga）

直径数 cm の海綿状の白い氷の集合体。グリース・アイスや雪泥から、また時にはいかり氷（後述）が海面に浮上してできる。

ニラス（Nilas）

薄い弾力のある表面が固い氷。表面は光沢がなく灰色に見える。厚さは 10 cm 未満で、波やうねりでたやすく曲げられ、横方向から強く押されると指を組み合わせたような形に重なり合う（finger rafting）。厚さによって明るさが異なり、暗いニラスと明るいニラスとに分けられる。

暗いニラス（Dark nilas）：厚さが 5 cm 未満で色は非常に暗い。

明るいニラス（Light nilas）：厚さが 5 cm 以上で色は暗いニラスよりもかなり明るい。

氷殻（Ice rind）

穏やかな海面で直接結氷するか、又はグリース・アイスから形成される。表面は固く光沢をもって明るく見える。厚さはおおよそ 5 cm、風やうねりによってたやすく割れ、よく矩形の氷片になる。通常、塩分濃度の低い海水からできる。

はす葉氷（Pancake ice）

互いにぶつかり合って縁がまくれ上ったほぼ円形の氷塊。直径 30 cm～3 m、厚さは約 10 cm になる。グリース・アイス、雪泥、スポンジ氷などから弱いうねりでつくられたり、氷殻やニラスが壊れたり、波やうねりの激しい時は薄い板状軟氷がこわれたりしてできる。また、しばしばある深さで、物理的性質の異なった水塊間の境界面でできて表面に浮いてくることがあり、急速に広い海面を覆う。

板状軟氷（Young ice）

ニラスから一年氷への移行の段階で、厚さは 10～30 cm の氷、薄い板状軟氷と厚い板状軟氷とに分けられる。

薄い板状軟氷（Grey ice）

厚さ 10~15 cm の板状軟水で灰色を呈し、ニラスより弾力がなく、うねりによって破壊される。横からの圧力によって積み重なることが多い。

厚い板状軟氷（Grey-white ice）

厚さ 15~30 cm の板状軟氷で灰白色を呈し、横からの圧力によって積み重なるよりも隆起して氷脈を作ることが多い。

一年氷（First-year ice）

板状軟氷から発達し、一冬より長くは経過しない海氷で、厚さ 30 cm~2 m。厚さによって薄い一年氷、並の一年氷、厚い一年氷に分類される。

薄い一年氷（白い氷）（Thin first-year ice／White ice）：厚さ 30~70 cm の一年氷。
薄い一年氷（初期）（Thin first-year ice / white ice first stage）：厚さ 30～50 cm
薄い一年氷（後期）（Thin first-year ice / white ice second stage）：厚さ 50～70 cm
並の一年氷（Medium first-year ice）：厚さ 70~120 cm の一年氷。
厚い一年氷（Thick first-year ice）：厚さ 120 cm をこえる一年氷。

古い氷（Old ice）
少なくとも一夏は融けずに残っている氷。厚さは 3m 以上のものが多い。表面は一年氷よりも滑らかになっている。残留氷、二年氷、多年氷とに分けられる。
残留氷（Residual ice）
夏季融けずに残ったまま成長期をむかえた一年氷。夏季に滞留した場所によって異なるが厚さは 30～180 cm。北半球では 1 月 1 日、南半球では 7 月 1 日以降は二年氷と呼ばれる。
二年氷（Second-year ice）
一夏だけ融けきらずに残った古い氷。厚さは 2.5 m か時にそれ以上であることが多い。一年氷よりも厚いため、水面上やや高めに浮き出ている。多年氷とは対照的に夏季の融解により表面に数多くの小さなパドルが見られる。裸氷の部分やパドルは通常緑がかった青色を呈している。
多年氷（Multi-year ice）
少なくとも二夏以上融けずに残った古い氷。厚さは 3 m かそれ以上に達する。氷丘は二年氷よりもずっと滑らかな表面をしており、氷の塩分は非常に小さい。裸氷であれば通常青色を呈しており、融解水は大きな互いに連結した不規則な形状のパドルを形成すると同時に、融解水を流下させる構造がよく発達している。

湖氷（Lake ice）の発達
湖水には塩分がないため、湖氷の凍結と成長過程は海氷とは大きく異なる。一般に湖氷は海氷に比べて急速に形成し崩壊する。また、海氷よりも堅いが砕けやすい。
新成湖氷：生成したての湖氷で厚さは 5 cm 未満。
薄い湖氷：厚さ 5～15 cm の湖氷。
並の湖氷：厚さ 15～30 cm の湖氷。
厚い湖氷：厚さ 30～70 cm の湖氷。
非常に厚い湖氷：厚さ 70 cm 以上の湖氷。

雪ごおり（Snow ice）
氷上の積雪層に海水がしみこんで凍結してできた氷で、氷盤の上部と堅く結合して海氷の上方成長に寄与する。

4-3. 定着氷の形態

定着氷（Fast ice）：（*4-1. 氷の種類* 参照）

初期沿岸氷（Young coastal ice）

ニラスや板状軟氷からなる定着氷の初期の段階で、その幅は海岸線より数 m から 100～200 m に及ぶ。

氷脚（Icefoot）

沿岸に沿って固着した狭く長い氷で、潮汐によって動かされることもなく、定着氷が動き去った後も残っている部分。

いかり氷（Anchor ice）

形成の仕方によらず、海底に接触又は固着している水中の氷。

座礁氷（Grounded ice）

浅瀬に乗り上げた浮氷（座氷と比較）

座氷（Stranded ice）

満潮の潮が引いた後も、海岸に浮んでいたり居座ったりしている氷。

座礁氷丘（Grounded hummock）

座礁氷が氷丘状になったもの。単独のものと線状（又はくさり状）に連なったものとがある。

4-4. 浮氷の存在状況

氷量（Ice cover）

全球・半球あるいは特定の湾や海と言った、かなり広い海域で、その全海面に対して氷の占める比率を言う。

密接度（Concentration）

ある氷域に対し、その中の氷に覆われている海表面の占める割合（氷域中の平均の密集程度を示す）を十分位法で表わしたものを言う。氷域内の全ての氷を対象とした場合を全体密接度（total concentration）、特別な氷を対象とした場合を部分密接度（partial concentration）と言う。

全密接氷域（Compact ice）：密接度 $^{10}/_{10}$ で、海水面が全く見られない浮氷域。

凍結密氷域（Consolidated ice）

密接度 $^{10}/_{10}$ で、氷盤が互いに凍りついている浮氷域。

最密氷域（Very close ice）：密接度 $^{9}/_{10}$～＜$^{10}/_{10}$ の浮氷域。

密氷域（Close ice）

密接度 $^{7}/_{10}$～$^{8}/_{10}$ の氷盤の集まりからなる浮氷域。氷は大体接触している。

疎氷域（Open ice）

密接度 $^{4}/_{10}$～$^{6}/_{10}$ で、多くの水路やポリニヤがある浮氷域。氷は通常接触していない。

分離氷域（Very open ice）：密接度 $^{1}/_{10}$～$^{3}/_{10}$ の浮氷域。氷より水面のほうがはるかに多い。

開放水面（Open water）

航行可能な広い海域。陸氷は存在しないが、密接度 1/10 未満であれば海氷があってもよい。

氷山海面（Bergy water）：

海氷はなく密接度 1/10 未満の陸氷のみが存在する航行自由な海域。氷全体の密接度が 1/10 を超えなければ海氷が存在しても良い。

無氷海面（Ice-free）：

海氷も陸氷も全くない海面。どのような種類でも氷があればこの用語は使用しない。

（浮氷の形態）

はす葉氷（Pancake ice）：（*4-2. 発達過程* 参照）

氷盤（Floe）

直径が 20 m 以上の連なった海氷塊。広さによって以下のように分けられる。

巨大氷盤（Floe giant）：直径 10 km 以上。

巨氷盤（Floe vast）：直径 2～10 km。

大氷盤（Floe big）：直径 500～2,000 m。

中氷盤（Floe medium）：直径 100～500 m。

小氷盤（Floe small）：直径 20～100 m。

板氷（Ice cake）：直径 20 m 未満。

小板氷（Small ice cake）：直径 2 m 未満。

板氷群（Cake ice）

たくさんの板氷が集まっている海氷域であり、南極海で共通して用いられる。はす葉氷と混同してはならない。板氷群ははす葉氷よりも成長履歴は長く、厚い。

氷盤岩（Floeberg）

一つの氷丘又は幾つかの氷丘が凍りついてできた大きな海氷塊で、周囲の海氷と離れている。高さは海面上 5m に及ぶものが多い。

小氷盤岩（Floebit）

氷丘や氷脈の一部が互いに凍り付いてできた、直径 10 m 以下の比較的小さな海氷塊で、周囲の海氷と離れている。高さは海面上 2 m に及ぶものが多い。

モザイク氷（Ice breccia）

いろいろな発達過程の氷が一緒に凍結している氷塊。

砕け氷（Brash ice）

直径 2 m 以下の氷片で、さまざまな形に砕けた浮氷の集まっているもの。

氷山（Iceberg）

氷河又は棚氷から割れて海に流れ出したもので、海面上の高さが 5m 以上の氷塊。浮い

ていても座礁していてもよい。氷山はその形状から卓状型、ドーム型、傾斜型、せん塔型、U 字型、角型、風化型または氷河氷山などに分けられる。

氷河氷山（Glacier berg）

氷河から割れてできた氷山で、不規則な形をしている。

卓状氷山（Tabular berg）

頂上が平らな氷山。多くは棚氷から割れてでき、水平な縞が見られる。（氷島を参照）

ドーム型氷山（Domed iceberg）

頂上が丸くて滑らかな形状をした氷山。

傾斜型氷山（Sloping iceberg）

頂上がほぼ平らで、一方の端は垂直に切り立った急峻な、もう片方の端が緩やかな傾斜を持つ氷山。

せん塔型氷山（Pinnacled iceberg）

一つあるいは複数の尖塔を持った円錐状あるいはピラミッド型の氷山。

U 字型氷山（Dry-docked iceberg）

浸食作用により水面近くに U 字型の細長い空洞が形成されて対をなす柱や尖塔が見られる氷山。双頭型氷山（Twinned iceberg）とも言われる。

角型氷山（Blocky iceberg）

端は垂直に切り立った急峻な形状で頂部は平らな氷山。

風化型氷山（Weathered iceberg）

大気や海洋から風化作用をうけて劣化の兆候が明瞭な氷山。

氷島（Ice island）

北極海の棚氷が割れた海面上約 5 m の大きな浮氷で、厚さ 30～50 m、面積は数 km^2～500 km^2 またはそれ以上、通常表面は規則的起伏があり、航空機からはろっ骨状に見える。

氷島片（Ice island fragment）

氷島本体から砕けた氷塊

巨大氷山（Very large iceberg）

氷河の片割れで海面上の高さが 75 m 以上、長さが 200 m 以上に及ぶ氷山。

大氷山（Large iceberg）

氷河の片割れで海面上の高さが 46～75 m、長さが 121～200 m に達する氷山。

中氷山（Medium iceberg）

氷河の片割れで海面上の高さが 16～45 m、長さが 61～120 m の氷山。

小氷山（Small iceberg）

氷河の片割れで海面上の高さが 5～15 m、長さが 15～60 m の氷山。

氷山片（Bergy bit）

浮いている氷河氷の大氷片で、海面上の高さは 1～5 m で、面積は約 100 m^2～300 m^2 の広さである。

氷岩（Growler）

氷山片より小さな氷塊で、一般に白いが時折透明であるか、青緑色に見えたりする。

海面上の高さは 1 m 未満で、通常広さは約 20 m^2 である。海氷に囲まれていたり、波が高い状況下では見分けるのが困難である。

（分布状況）

流氷野（Ice field）

いろいろの大きさの氷盤群からなる浮氷域で直径は 10 km より大きいもの。大きさによって以下のように分ける。

大浮氷野（Large ice field）：直径 20 km を越える。

中浮氷野（Medium ice field）：直径 15～20 km。

小浮氷野（Small ice field）：直径 10～15 km。

浮氷原（Ice patch）：直径が 10 km 未満の流氷域。

大氷塊（Ice massif）

毎夏同じ領域に見られる変化に富んだ密氷域あるいは最密氷域。面積は数百 km^2 に達する。

流氷帯（Belt）：幅 1 km から 100 km 以上に及ぶ長く大きな流氷の帯。

氷舌（Tongue）：風や海流によって氷縁が舌状に長さ数 km に張り出したもの。

小氷帯（Strip）

幅が約 1 km かそれ以下で通常浮氷の本体から分離した小氷片からなる細長い浮氷帯。風、うねりあるいは海流の作用で寄り集まって漂流する。

氷狭（Ice isthmus）

二つの最密氷域か全密接氷域の間をつなぐ細長い氷域。時折推奨される航路の一部となっているが、航行困難な場合もある。

入江（Bight）：氷の縁の中で広く三日月状に入り込んだ部分。風や海流によってできる。

アイス・ジャム（Ice jam）

狭い水路に砕けた河氷や海氷が詰まり、物理的に拘束されたり圧力に抵抗して身動きが取れなくなった状態。

氷縁（Ice edge）

定着氷、流氷を問わず海氷域と開放水面との境界。密接の状況に応じて密接氷縁（compacted）あるいは分散氷縁（diffuse）と呼ばれる。

密接氷縁（Compacted ice edge）

風や海流の作用で氷域が密接して明瞭な縁を持つ氷縁。通常、流氷域の風上側。

砕氷壁（Jammed brash barrier）

流氷や定着氷の氷縁あるいは海岸で形成された、新成氷、板状軟氷あるいは砕

け氷からなる細長い小氷帯あるいは流氷帯。通常幅は 100～5000 m。非常に密接している原因は風の作用によることが多い。表面下 2～20 m に及ぶこともあるが通常感知できるほどの形状をなさない。風の変動により消散することもある一方、互いに固着して周囲の流氷と比べて顕著に厚い氷の帯を形成することもある。この現象はバルト海では氷窓（window）として知られている。

分散氷縁（Diffuse ice edge）

氷が分散した氷域のため端を定義することが困難な氷縁。通常、流氷域の風下側に位置する。

氷限（Ice limit）

多年の観測に基づくある特定の月または期間の最小や最大の氷縁の位置に関する気候学的用語。用語には最小、最大をつけて呼ばれる。（平均氷縁と比較）

平均氷縁（Mean ice edge）

多年の観測に基づくある特定の月または期間の氷縁の平均的な位置。関連して平均最大氷縁や平均最小氷縁という用語も使用されることがある。（氷限や中間氷縁と比較）

中間氷縁（Median ice edge）

十分な数の観測に基づくある期間の氷縁の中間的な（出現率 50%の）位置。（氷限や平均氷縁と比較）

定着氷縁（Fast-ice edge）

任意の時刻における定着氷と開放水面の間の境界。

氷域境界（Ice boundary）

定着氷と流氷との間、又は異なる密接度の流氷域の間の任意の時刻における境界。（氷縁と比較せよ）

定着氷境界（Fast ice boundary）

任意の時刻における定着氷と流氷の境界。

密接度境界（Concentration boundary）

明瞭に異なる密接度をもつ二つの流氷域のおおよその氷域境界線。

氷山舌（Iceberg tongue）

海岸から張り出している氷山群の大集合域で、座礁したり定着氷で連結されていたりする。

氷縁域（Marginal ice zone）

外洋から侵入する波やうねりの影響を受ける氷域。

4-5. 浮氷の運動過程

発散（Diverging）

氷野や氷盤群が発散あるいは分散的な運動を受けて密接度を減じ氷域の中の圧迫がゆる

められることである。

密集（Compacting）

浮氷の個々の氷塊が収束する運動を受けて密接度が増したり、変形過程を生じる圧迫が加わるような状況のことである。

シアーリング（Shearing）

流氷域が回転的な力を受けて、運動方向と直交する方向に氷の動きが著しく変化している状況のことである。この結果、分離帯（flaw）に似た現象が生じることもある。

4-6. 変形過程

破砕（Fracturing）

氷が絶えず変形して破壊が生じるような圧迫過程。一般には最密氷域、全密接氷域や凍結密氷域で起こる破壊過程を記述するのに用いられることが多い。

氷丘化（Hummocking）

圧迫作用によって海氷が氷丘になること。その過程で氷盤が回転する場合、捩れ（screwing）と呼ばれる。

氷脈化（Ridging）

海氷が氷脈を作るような圧迫作用。

のしあがり（Rafting）

圧力を受けて氷塊が互いに重なり合うことをいい、新成氷や板状軟氷においてもっとも頻繁に見られる。（ゆび状のしあがり参照)

ゆび状のしあがり（Finger rafting）

のしあがりの一種であり、重なる過程の中で互いに上下に組み合わさり「ゆび」のような形状を呈する。一般にニラスや薄い板状軟氷において見られる。（南極では薄い板状軟氷においてよく見られる）

沿岸氷の座礁（Shore ice ride-up）

氷が平板として岸に押し上げられる過程。

風化（Weathering）

氷の表面の起伏をしだいに平らにしてゆくような消耗や涵養の過程。

4-7. 氷域中の海水面

割れ目（Fracture）

変形過程の結果、最密氷域、全密接氷域、凍結密氷域、定着氷、又は単独の氷盤に起こ

る切れ目や裂け目。割れ目には砕け氷があったり、ニラスや板状軟氷が張り詰めていることもある。長さは数 m から数 km に及ぶものもある。

クラック（Crack）

定着氷、凍結密氷域あるいは単独の氷盤に生じる割れ目であり、後に氷を互いに分離する発端となるような亀裂。幅数 cm～1 m。

タイド・クラック（Tide crack）

動かない氷脚あるいは氷河壁と定着氷との接合部にあるクラックで定着氷は潮汐によって上下する。

分離帯（Flaw）

流氷と定着氷との間の狭い亀裂で、その中は氷片が混乱した状態になっている。強い風や海流によって定着氷境界に沿って流氷が切り取られてできる。

微小割れ目（Very small fracture）：幅 1～50 m。

小割れ目（Small fracture）：幅 50～200 m。

中割れ目（Medium fracture）：幅 200～500 m。

大割れ目（Large fracture）：幅 500 m を越える。

割れ目域（Fracture zone）

多数の割れ目のあるところ。

割れ目の密接度（Fractures concentration）：氷域における割れ目域の度合い。

水路（Lead）

海氷域の中で、海上の航行が可能な割れ目や、せまい通路。片側が海岸や定着氷に接している時には沿岸水路、分離帯水路と言う。

沿岸水路（Shore lead）：流氷と海岸、あるいは流氷と浮氷壁との間の水路。

分離帯水路（Flaw lead）：流氷と定着氷との間の航行可能な水路。

氷湖（Polynya）

氷で囲まれた直線的な形でない海水面。氷湖には砕け氷があったり、新成氷、ニラス、板状軟氷で覆われていてもよい。

沿岸氷湖（Shore polynya）：流氷と海岸、あるいは流氷と浮氷壁の間の氷湖。

分離帯氷湖（Flaw polynya）：流氷と定着氷の間の氷湖。

再現氷湖（Recurring polynya）：毎年同じ場所に現われる氷湖。

4-8. 表面の特徴

平坦氷（Level ice）

変形を受けていない平坦な海氷。

変形氷（Deformed ice）

互いに押し合い、所によっては押し上げ又は押し下げられたりして変形を受けた氷の総

称で、いかだ氷、氷脈氷、氷丘氷に分けられる。

いかだ氷（Rafted ice）：氷塊が互いに重なり合っている変形氷の一種。

いかだ氷の密接度（Ice rafting concentration）

氷域の中で氷がのしあがった領域の面積比率を十分位で表したもの。

ゆび状いかだ氷（Finger rafted ice）

いかだ氷の一種で氷が交互に上下に重なり合ってゆび状に突き出した氷盤。

氷脈（Ridge）

圧力を受けて作られ、壊れた氷の山脈状あるいは壁状の部分。新しいものと風化したものとがある。圧迫によって押し下げられた氷脈の下の水中の部分はりゅう骨氷（Ice keel）という。

新しい氷脈（New ridge）

新しくできた氷脈。鋭い頂部を持ち、側面の傾斜角は通常 40° である。個々の氷片は空中の低い位置から見分けることができる。

風化氷脈（Weathered ridge）

頂部がやや丸まった氷脈。側面の傾斜角は通常 30° ～40° である。個々の氷片は区別できない。

最風化氷脈（Very weathered ridge）

頂部が非常に丸まった氷脈。側面の傾斜角は通常 20° ～30° である。

老氷脈（Aged ridge）

相当に風化した氷脈。峰はゆるやかに起伏している。

凍結氷脈（Consolidated ridge）

土台の部分が互いに凍りついている氷脈。

氷脈氷（Ridged ice）

氷片が不規則に積み重なり合って山脈状や壁状になった氷。通常一年氷に見られる。（氷脈化を参照）

氷脈氷帯（Ridged ice zone）

類似した特徴をもつ氷脈氷が大量にある区域。

シアー氷脈（Shear ridge）

シアーリングの運動によって一つの氷盤が他方の氷盤を擦りながら発達するような氷脈の形成。この種の氷脈は圧迫のみによって生じる氷脈に比べてより直線的な形状をもつ。

シアー氷脈域（Shear ridge field）：シアー氷脈がたくさん並んで見られる区域

氷丘（Hummock）

圧力によって押し上げられ壊わされた氷の丘。新しいものと風化したものとがある。圧力によって下方に押しつけられ、氷丘の下で壊わされた氷塊の水中の部分をさかさ氷丘（Bummock）という。

氷脈密接度（Ice ridge concentration）

あらゆる種類の氷丘氷が氷全体に占める面積比率を十分位で表わしたもの。それぞれの部分密接度に対応して三つの値まで付与される。

氷丘氷（Hummocked ice）

氷片が互いに不規則に積み重なった起伏のある海氷。風化されるとなだらかな丘陵状になる。

がれき氷域（Rubble field）

冬季、表面に突き出た岩や小島などの障害物に流氷が衝突して形成された、極度に変形した海氷の領域。異常に厚い氷厚をもつ。

直立氷盤（Standing floe）

垂直あるいは傾斜して立っている単独の氷盤で、比較的平らな氷で囲まれている。

氷衝角（Ram）

氷河壁、浮氷壁、氷山や氷盤から水面下に張り出した氷の部分。通常それらの氷の水面より上部の激しい融解や侵食によってできる。

はだか氷（Bare ice）：積雪のない氷。

冠雪氷（Snow-covered ice）：積雪に覆われた氷。

冠雪密接度（Snow cover concentration）

氷全体に対する冠雪氷の面積比率を十分位で表わしたもの。

サスツルギ（Sastrugi）

風食や堆積により雪面に生じた鋭い不規則な起伏。その峰は流氷上で形成時の卓越風に平行である。

吹きだまり（Snowdrift）

風で吹き飛ばされた雪が障害物の風下にたまったり、また風の渦で積み上げられたもの。両端が風下方向に向いた三日月状の吹きだまりはバルハン(snow barchan)として知られる。

よごれ氷（Dirty ice）

表面や内部の層に自然あるいは人為起源の鉱物や有機物を含む氷。

フロストフラワー（Frost flowers）

発達初期の氷の表面上の小さな突起部に空気中の水蒸気が凝結して成長した氷の結晶の塊。形成後、海水が氷を通してフロストフラワーに吸い上げられることもある。この繊細で高塩分な氷の氷晶の塊の形成により、氷表面は効率よく粗度を増すため、しばしばマイクロ波のリモートセンシング画像の様相を劇的に変化させる。

4-9. 融解過程の氷

パドル（Puddle）

氷上に融けた水が溜まったもので、主として積雪が融けたものであるが、さらに進んだ階段では氷自身の融解にもよる。初期の段階では融雪の斑点ができる。

底なしパドル（Thaw holes）

パドルが融けて下の海水まで突き抜けた海氷中の垂直な穴。

かわき氷（Dried ice）

クラックや底なしパドルができて、たまっていた融けた水が表面から流れ去った後の氷。乾燥している間は表面は白みがかっている。

はちの巣氷（Rotten ice）

融解や崩壊が進んではちの巣状になった海氷。

浸水氷（Flooded ice）

融水や河の水が浸み込み、水や湿った雪で重くなった海氷。

沿岸融解（Shore melt）

沿岸と定着氷の間の開放水面。氷の融解あるいは河川水の流出によってできる。

4-10. 陸氷

フィルン（Firn）

再結晶により密度が高くなった古い雪。通常の雪とは異なり雪粒子はある程度互いに結合しているが、氷とは異なり内部ではまだ気泡が互いに連結している。

氷河氷（Glacier ice）

氷河の中の氷、または氷河が起源の氷。陸上にあるか、あるいは氷山、氷山片、氷岩のように海に浮いているかは問わない。

氷河（Glacier）

高地から低地に向けて絶えず流動している雪や氷の塊。海に浮かんでいる場合には絶えず広がり続けている。氷河の主要な形態には、内陸氷床、棚氷、氷流、氷帽（ice caps）、氷麓（ice piemonts）、圏谷氷河（cirque glaciers）、そして様々な種類の山岳氷河（mountain glaciers）、谷氷河（valley glaciers）などがある。

氷河壁（Ice wall）

氷河の海側の縁を形作る氷の絶壁。ただし海に浮かんではおらず地上に根を下ろしている。岩石の基部は海水面かそれ以下である。（浮氷壁を参照）

氷流（Ice stream）

周囲よりも速く流動する内陸氷床の一部。流れの方向は必ずしも周囲と同じでなくとも良い。その両縁は表面傾斜の方向が変わることから明確に識別できるときもあれば不明瞭な場合もある。

氷河舌（Glacier tongue）

氷河から海側に張り出している部分で通常は海に浮いている。南極では数十 km にも及ぶことがある。

棚氷（Ice shelf）

海面上 2～50 m 又はそれ以上のかなりの厚さで、海岸に固着し浮いている氷床。普通、水平方向に大きく広がり、表面は平坦か緩やかな起伏をしている。年間を通しての積雪

と、しばしば陸の氷河が海へ延びることによって生成する。氷の一部は底着していることもある。海側の縁は浮氷壁（Ice front）と呼ばれる。

浮氷壁（Ice front）

棚氷あるいは海に浮かんでいる氷河の海側に形成される垂直に切り立った崖。高さは海面上 2～50 m またはそれ以上で様々である。（氷河壁を参照）

陸氷の分離したもの（Calved ice of land origin）

氷山分離（Calving）

氷河壁、浮氷壁あるいは氷山から氷本体が分離すること。

氷山（Iceberg）（*4.4 浮氷の形態* 参照）

氷河氷山（Glacier berg）（同上）

卓状氷山（Tabular berg）（同上）

氷山舌（Iceberg tongue）（同上）

氷島（Ice island）（同上）

氷山片（Bergy bit）（同上）

氷岩（Growler）（同上）

4-11.海氷に関係する大気中の現象

水空（Water sky）

低い雲の下面の暗い縞で、海氷域付近に海水面があることを示している。

氷映（Ice blink）

遠方にある氷の集団の上の低い雲が白っぽく輝いて見える現象。

氷煙（Frost smoke）

氷域中の海水面や氷縁の風下に現われる霧で、氷上を移動してきた寒気が、それより暖かい水面に接して生じたもので、氷が張るまで持続する。

幻氷（Mirage of ice）

水温が異常に低い時などに起こる、水平線付近の氷が浮かび上がって見える一種のしん気楼現象である。**（訳注：WMO（2014）にはないが日常的に使用される用語）**

4-12.海上航行に関係のある用語

ビセット（Beset）

船が氷にとり囲まれ動けない状態。

氷塞（Ice-bound）

湾や入江などで、氷のために船の航行が砕氷船の援助がなければ妨げられる時に言う。ただし砕氷船の援助が可能なときには使用しない。

ニップ（Nip）

氷が船を強く押しつけた状態。氷に挟まれている船が損害を受けていなくてもニップを

受けていると言う。

圧迫氷（Ice under pressure）

変形作用が活発に行なわれている氷で、そのため航行の障害や危険が起こる恐れがある。

難航氷域（Difficult area）

航行が困難なほど厳しい状態になっている氷域。

可航氷域（Easy area）

航行が容易な状態になっている氷域。

弱氷域（Area of weakness）

衛星から見て周囲の海域に比べて密接度や氷厚が著しく少ない領域。氷況は衛星画像によるものなので必ずしも正確な定量解析はできないものの、航行は周囲に比べて著しく容易な状況である。

アイス・ポート（Ice port）

浮氷壁の湾入している所で、多くの場合一時的のもの。そこでは船は横付けして直接棚氷の上に荷揚げできる。

追補. 海氷に関するその他の用語（WMO（2014）には掲載されていないが使用頻度の高い用語）

ブライン（Brine）

海氷の成長時に海氷中に閉じ込められた高濃度の塩水。ブラインは温度と塩分濃度との平衡関係を保つので、海氷の温度が変化すると氷の析出や融解が起こる。ブラインは次第に海氷から抜け落ちるために、古くなるほど海氷が含む塩分は少なくなる。

アイス・アルジー（Ice algae）

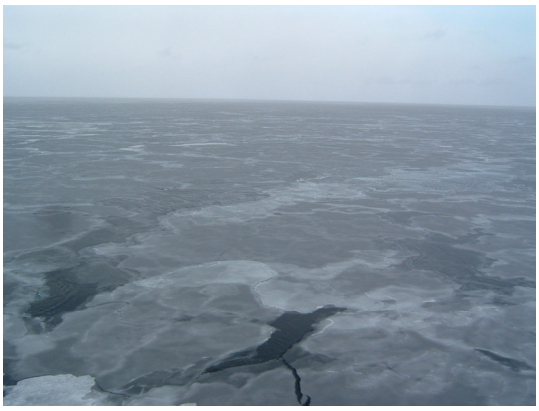
海氷の中に棲む植物プランクトンの一種の小さな藻類（アルジー）。海氷の解ける春に爆発的に増殖して、海洋生物の餌の基礎となる。

5、海氷写真例

晶氷

(オホーツク海)

ニラス



(オホーツク海)

グリースアイス

(オホーツク海)

スポンジ氷

(オホーツク海)

はす葉氷

(オホーツク海)

(南極海)

雪に覆われた一年氷

(オホーツク海)

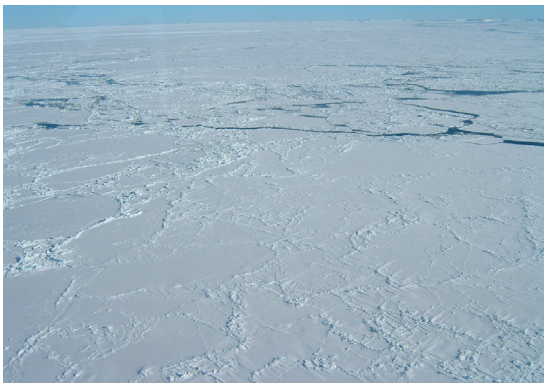
ニラス&板状軟氷

(オホーツク海)

小氷盤

(オホーツク海)

巨氷盤



(南極海)

リッジ

(南極海)

(オホーツク海)

パドル

(北極海)

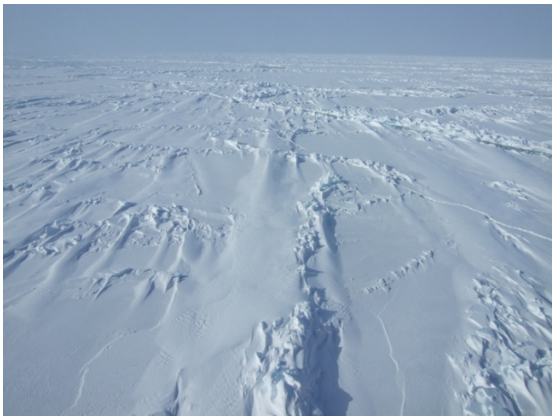
底なしパドル

(北極海)

氷山

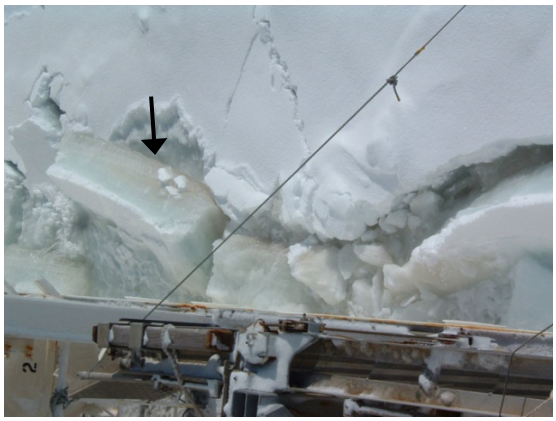
(南極海)

特徴的な雪面模様(デューン)



(南極海)

アイスアルジ



(オホーツク海)

＃矢印の褐色を呈した層に注目

フロストフラワー

(南極海)

＃個々の塊の大きさは高さと幅各々数cm程度である

#オホーツク海の写真は海上保安庁巡視船「そうや」の協力を得て撮影を行った。

謝辞

執筆には様々な方のお世話になりました。ASPeCt プロトコルのマニュアルの転載に関しては著者の Anthony Worby 氏 (豪・ACE CRC)から快諾を得ました。北極海氷向けの観測プロトコルに関しては Arctic Ice Watch 計画の中心メンバーの一人である Jennifer Hutchings 氏（オレゴン州立大学）から情報提供を頂きました。北極海の目視海氷観測の現況に関しては、伊東素代氏（JAMSTEC）、舘山一孝氏（北見工大）、それに船舶搭載型の EM 氷厚観測に関しては Christian Haas 氏（カナダ・ヨーク大）から情報を頂きました。気象庁が実施している沿岸海氷観測に関しては児玉裕樹氏と市川真人氏（札幌管区気象台）から情報を提供して頂き、気象庁が刊行している海洋観測指針（2004 年版）の転載の承諾を得ました。英文校正は Alexander Fraser 氏（北海道大学）、資料のタイピングは石川恵里子氏（北大低温研）に協力して頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

引用文献

気象庁（1999）：「海洋観測指針」より沿岸海氷観測, p21-73.

気象庁（2004）：「海洋観測指針」より沿岸海氷観測, p21-26.

大島慶一郎、牛尾収輝、大槻晃久 (2006): JARE における船上目視観測による海氷モニタリングに向けて　－国際標準に基づく観測手順の簡略化とその活用例－、南極資料、50(3)、304-316.

Allison, I., R.E. Brandt, and S.G. Warren (1993): East Antarctic sea ice: albedo, thickness, distribution, and snow cover. Journal of Geophysical Research, 98(C7), 12,417-12,429.

Brandt, R.E., S.G. Warren, A.P. Worby, T.C. Grenfell (2005): Surface albedo of the Antarctic sea ice zone. Journal of Climate, 18, 3606-3622.

Buynitskiy, V.K. (1967): Structure, principal properties, and strength of Antarctic sea ice.

Sov. Antarct. Exped. Inform. Bull., 65, 504-510.

Dierking, W. (1995): Laser profiling of the ice surface topography during the Winter Weddell Gyre Study 1992. Journal of Geophysical Research, 100(C3), 4807-4820.

Haas, C. (1998). Evaluation of ship-based electromagnetic-inductive thickness measurements ofsummer sea-ice in the Bellingshausen and Amundsen Seas, Antarctica.

Cold Regions Science and Technology, 27, 1-16.

Hibler, W.D., III, S.J. Mock, and W.B. Tucker, III (1974): Classification and variation of sea ice ridging in the western Arctic Basin, Journal of Geophysical Research, 79(18), 2735-2743.

Lange, M.A., and H. Eicken (1991): The sea ice thickness distribution in the Northwestern Weddell Sea. Journal of Geophysical Research. 96(C3), 4821-4837.

Timmermann, R., A. Beckmann, and H.H. Hellmer (2002): Simulations of ice-ocean dynamics in the Weddell Sea. I: Model configuration and validation. Journal of Geophysical Research, 107(C3), 3024, DOI: 10.1029/2000JC000741.

Toyota, T., S. Takatsuji, K. Tateyama, K. Naoki, K.I. Ohshima (2007): Properties of sea ice and overlying snow in the southern Sea of Okhotsk. Journal of Oceanography, 63, 393-411.

Tucker, W.B., III, and J.W. Govoni (1981): Morphological investigations of first-year sea ice pressure ridge sails. Cold Regions Science and Technology, 5, 1-12.

Uto, S., T. Toyota, H. Shimoda, K. Tateyama, and K. Shirasawa (2006). Ship-borne electromagnetic induction sounding of sea-ice thickness in the southern Sea of Okhotsk. Annals of Glaciology, 44, 253-260.

Wadhams, P., M.A. Lange, and S.F. Ackley (1987): The ice thickness distribution across the Atlantic sector of the Antarctic Ocean in midwinter. Journal of Geophysical Research, 92(C13), 14,535-14,552.

World Meteorological Organization (1970): Sea-ice nomenclature: Terminology, Codes, and Illustrated Glossary, WMO/OMM/BMO 259, TP 145, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland.

World Meteorological Organization (2014): Sea-ice nomenclature: Terminology, WMO No.259, Volume 1, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland.

Worby, A.P., and I. Allison (1991): Ocean-atmosphere energy exchange over thin, variable concentration Antarctic pack-ice, Annals of Glaciology, 15, 184-190.

Worby, A.P., and H. Eicken (2009): Ship-based ice observation programs. In “Field techniques for sea ice research” edited by H. Eicken, R. Gradinger, M. Salganek, K. Shirasawa, D. Perovich, and M. Lepparanta, 565 pp., University of Alaska Press, Fairbanks, USA.

Worby, A.P., M.O. Jeffries, W.F. Weeks, K. Morris, and R. Jana (1996): The thickness distribution of sea ice and snow cover during late winter in the Bellingshausen and Amundsen Seas, Antarctica. Journal of Geophysical Research, 101(C12), 28,441-28,455.

Worby, A.P., and I. Allison (1999): A technique for making ship-based observations of Antarctic sea ice thickness and characteristics: Part I. Observational technique and results, Res. Rep. 14, pp. 1-23, Antarct. Coop. Res. Cent., Univ. of Tasmania, Australia.

Worby, A.P., C.A. Geiger, M.J. Paget, M.L. Van Woert, S.F. Ackley, and T.L. DeLiberty (2008): Thickness distribution of Antarctic sea ice. Journal of Geophysical Research, 113, C05S92, doi:10.1029/ 2007JC004254.

This page left intentionally bank.

光環境（物理、生物）

○虎谷　充浩（東海大学工学部）
小林　拓（山梨大学大学院総合研究部）

6-1、光合成有効放射量(photosynthetically active radiation：PAR)と全天日射量

6-1-1、光合成有効放射量

光合成有効放射量（PAR もしくは EPAR）は、以下のように定義される(Mobley, 1994)。

$$PAR \equiv \int_{350nm}^{700nm} \frac{\lambda}{hc} E_0(\lambda) d\lambda$$

ここで、

$E_0(\lambda)$: スカラー放射照度

λ：波長

h：プランク定数　(6.626×10^{-34} Js)

c：光速度　(2.99×10^{8} m/s).

PAR の単位は、photons s^{-1} m^{-2} または Ein s^{-1} m^{-2} である。1 Ein は、1 mol photons (6.023×10^{23} photons)である。photons を quanta と記載している場合もあるが同じものである。

船上での PAR の観測は、光量子センサーを使って観測を行う。なお、定義上は、350nm から 700nm の積分になっているが、海表面付近で 400nm より短い波長はほとんど吸収されるため、実際に利用される多くのセンサーは海中に影響する 400nm から 700nm の積分値となっている。

・観測

センサーは、周囲に太陽光を遮るような構造物の影となる場所を避けた場所に設置する

海塩、排煙の煤等が付着するため、センサー表面は定期的に清掃する

・観測データの時間平均処理

時間平均するにあたって、スパイクノイズや異常値の除去の他、その時の電源回りの状況やセンサー自体の状態によって生じる光量子計の電圧値のベースラインのチェックと補正を行う。

1 日当たりの光合成有効放射量に換算するには、1 日分の時間積分を行う。

ちなみに、JAMSTEC では、データを他の気象データなどと統合する関係上、10 分平均値を作成している。10 分間の理由は、船が移動していた場合などに時間・空間スケールの小さな気象現象を見逃してしまう可能性を考慮しており、平均時間が３０分や１時間だと長過ぎるためである。

©虎谷充浩、小林拓 2016

・センサーの校正
センサーの校正を適正な間隔で行う

6-1-2、全天日射量

日射とは、太陽放射が大気中を吸収や散乱されながら地上に到達するエネルギーのことで、波長 0.29 から 3.0μｍで観測する。その波長間では、太陽エネルギーの総エネルギーの約 97%を占める。

全天日射量とは、太陽から直接地表面に達する日射と、散乱によって様々な方向から地表面に達する日射を合わせた日射のことである。

全天日射量は水平面で受けた放射照度として観測し、日射計を使って観測する。日射量の単位は、MJ/㎡である。

日射量や日射計、日射計の観測誤差の詳細については、web 上に公開されている「気象観測の手引き」（気象庁,1998）に記載されており、詳しくはそちらを参照されたい。

・観測
センサーは、周囲に太陽光を遮るような構造物の影となる場所を避けた場所に設置する。

センサーは、風防ガラスにほこり、露、霜、氷、海塩、排煙の煤などが付着すると、出力に影響を与えるので、ガラス表面を定期的に清掃する。

・観測データの時間平均処理
時間平均するにあたって、スパイクノイズや異常値の除去の他、その時の電源回りの状況やセンサー自体の状態によって生じる日射計の電圧値のベースラインのチェックと補正を行う。

具体的には､夜間に関して､本来であれば日射量が 0W/m2 であるべきところが 5～10 W/m2 程度に相当する微弱電流が数日以上に渡って記録されることがあるため、事後処理では夜間のノイズの大きさや発生期間をチェックし、それぞれの場合に応じた補正を掛けることによって、夜間や日出・日没前後の日射量が適切になるように処理する。

ちなみに、JAMSTEC のみらいの観測では、まずデータを 2 分間平均で処理している。２分平均値ではまだ短周期の変動が残っているため、その後 10 分平均値を作成している。10 分平均値を作成する理由は、データを他の気象データなどと統合する関係上、平均時間が５分では２分平均値の扱いが難しく、また平均時間が３０分や１時間だと長過ぎ、船が移動していた場合などに時間・空間スケールの小さな気象現象を見逃してしまう可能性があるためである。

日射計（と赤外放射計）が２分平均値になっている理由は、10 サンプル以上の平均サンプル数を稼ぐためである。他の測器と同期して収録している関係上、収録インターバルが６秒を超える、つまり１分間に１０サンプル未満となる場合があるため、1 分間平均ではなく 2 分間平均としている。

©虎谷充浩、小林拓 2016　G706JP:001-007

6-1-3、全天日射量からの光合成有効放射量への換算

光合成有効放射量を光学観測結果から計算するには、厳密には波長の積分が必要であるが、全天日射計の観測値は波長毎の情報を持っていない。このため、全天日射量からの簡易な換算が提案されている。

水中の光合成有効放射量＝全天日射量×波長の補正係数×海面効果の補正係数

全天日射量の波長約 0.3〜3.0μmであり、光合成有効放射量の波長範囲 400〜700nm と異なっている。地表面での 400〜700nm の日射量における全天日射量の割合は、Akitsu et al.(2015)によると、気象条件によって変化し 0.4〜0.5 と報告されている。Meet et al.(1984)においても、0.45 と報告されていることから、簡易換算には 0.45 が妥当と考える。

また、海表面から水中に到達する光合成有効放射量は、Morel and Smith(1974)によると 400〜700nm の日射量に以下の数値をかけるとよいと述べている。

2.5×10^{18} photons s^{-1} W^{-1}　　(photons s^{-1} m^{-2} の場合)

これをアボガドロ数(6.023×10^{23})で割ると、Ein に換算できる。

4.2 μEin s^{-1} W^{-1}　　(Ein s^{-1} m^{-2} の場合)

Morel and Smith(1974)は、クリアな海水から濁った海水まで様々な海域で調査した結果、それらの換算係数による誤差は±10%以内であると述べている。

6-2、サンフォトメーターによる観測

船上からの観測によって上空の大気の状態を知るためには、サンフォトメーターによる観測を行う。サンフォトメーターは、大気圏外の太陽照度と海上での太陽照度の差から、オゾンの濃度、エアロゾルの光学的厚さ、水蒸気量を推定することができる。

サンフォトメータやその特徴については、「放射観測機器の校正に関する技術報告書」（放射観測機器の校正に関するワーキンググループ,2015）に詳しく記載されているので、そちらを参照されたい。

ここでは、サンフォトメーター(Microtops2)を対象として説明をする。サンフォトメーターは、ハンドヘルドでコンパクトな測器であり、測定できる波長数が 5 波長程度と限られていて固定である。よって、測定するもの（オゾン、エアロゾル、水蒸気）によって、波長セットが異なる（表１）。

©虎谷充浩、小林拓 2016

表 6-1、観測対象と波長セット

観測対象	観測波長
オゾン（DOBSON UNIT）	305.5nm, 312.5nm, 320nm
水蒸気量	870nm, 936nm, 1020nm
エアロゾルの光学的厚さ	340, 380, 440, 500, 675, 870, 936, 1020nm

6-2-1、サンフォトメーターによるエアロゾルの光学的厚さの測定

大気に入射した太陽直達光は空気分子やエアロゾルにより吸収・散乱を受け消散しながら減衰し地表面へ到達する．波長λの地表面での太陽直達光放射照度を$I(\lambda)$（W/m^2）とすると次式のように表される。

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)\exp(-(\tau_a(\lambda) + \tau_o(\lambda) + \tau_r(\lambda))m) \qquad (1)$$

ここで$I_0(\lambda)$：太陽-地球間の大気外太陽放射照度　（W/m^2）

$\tau_a(\lambda)$：エアロゾルの光学的厚さ、

$\tau_o(\lambda)$：オゾンの光学的厚さ（衛星観測データから算出）

$\tau_r(\lambda)$：空気分子による Rayleigh 散乱の光学的厚さ（現地気圧から算出）

m：大気路程（緯度経度、日時から算出）

λ:波長（nm）

この際、$I(\lambda)$を測定することによりエアロゾルの光学的厚さを算出することができる。

光学的厚さとは散乱係数と吸収係数を足した消散係数を鉛直方向に積分した値である。すなわちエアロゾルの光学的厚さは、エアロゾルの気柱総量をその光を減衰させる程度により表したものである。よって、エアロゾルの量そのものに強く依存するが、その散乱特性や吸収特性によっても変わることが、質量濃度や個数濃度と異なる点である。

6-2-2、サンフォトメーターによるエアロゾルの光学的厚さの観測手順

観測手順を Microtop2 用の NASA のプロトコル(Knobelspiess et al.,2003)に基づいて説明する。

観測

1. ウォームアップのため、本体の電源を入れる。
2. GPS を立ち上げ､受信を確認する｡精度良く(Accuracy が 5m 以内)受信できるようになったら、GPS を本体とをケーブルで接続する。ピピと電子音がすれば接続完了。船が動いているときは接続したまま観測する。
3. 一旦､電源を切りすぐに電源を入れる｡(暗電流の測定は電源投入時のみしか行われないため)
4. 太陽に向け、カバーを開き、Scan/Escape を押下し測定を開始する。電子音が鳴り測定が終了

©虎谷充浩、小林拓 2016

したら、すぐに Scan/Escape を押下し次回の測定を開始する。これを 4 回繰り返し、計 5 回測定する。

5. 各センサの光軸が揃っていない可能性があるため、測器を微妙にゆらすとよい
6. 計 5 回測定終了後、電源を切りすぐに電源を入れる。（暗電流測定）
7. 一観測につき最低 20 回測定を繰り返す。すなわち 5 回測定を 4 セット行う。
8. 窓が汚れていたり、ほこりが付いていた場合は、キムワイプなどでやさしく拭き取る。
9. 船の気圧計の値を記録する。

サンフォトメーター内部の光センサーは、温度変化の影響を受ける。観測中の温度変化の影響を減らすため、5 回毎に電源を入れ直し、暗電流測定を行う。

サンフォトメーター内部では、各測定は 15 回繰り返し、そのうちの最大値を 1 つ記録するようになっている（Scan length : 15、Number of averaged samples : 1）。特に必要がなければそのままの設定で大丈夫である。

なお、船舶の電源周波数に応じて、内部のフィルターの設定を変更する必要がある。Line frequency を船舶の電源周波数に合わせて 60 もしくは 50Hz に変更する。これは、A/D コンバーターに船舶電源のノイズがのらないようにするためである。

エアロゾルの光学的厚さは、サンフォトメーター内部で全体の光学的厚さから気体分子の光学的厚さを引き算することで得られる。気体分子の光学的厚さは、サンフォトメーター内部のセンサーから気圧を得て計算を行うが、気圧に関しては、船舶の気圧計の方がより正確である。ここでは、船舶の気圧計の気圧に基づいて、気体分子の光学的厚さを計算し、エアロゾルの光学的厚さを算出する手法を説明する。

6-2-3、エアロゾルの光学的厚さの算出

エアロゾルの光学的厚さは、(1)式を変形した(2)式により導出する。

$$\tau_a(\lambda) = \frac{\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)}{m} - \left(\tau_o(\lambda) + \tau_r(\lambda)\right) \qquad (2)$$

ここで、$I_0(\lambda)$（W/m^2）は、太陽-地球間の平均距離における大気外の波長別太陽放射照度（$F_0(\lambda)$）に、太陽地球間距離Sをかけたものである。$F_0(\lambda)$は、機器により与えられているものを用いる。$F_0(\lambda)$の単位は W/m^2 である。

$$I_0(\lambda) = F_0(\lambda) \cdot S \qquad (3)$$

$$S = 1 + 0.034\cos\left(2\pi\frac{\mathrm{DOY}}{365}\right) \qquad (4)$$

(4)式中の DOY とは day of year のことであり、一年を通して日付を数える。すなわち 1 月 1 日は 1、12 月 31 日は 365（うるう年は 366）となる。

©虎谷充浩、小林拓 2016　G706JP:001-007

大気路程mは(6)式から算出する。θ_0は太陽天頂角といい、天頂と太陽とのなす角であり、90°−太陽高度(°)で求められる。測定日時の太陽高度は、例えば，国立天文台の web（http://eco.mtk.nao.ac.jp/cgi-bin/koyomi/koyomix.cgi）で求められる。

$$m = \frac{1}{\cos\left(\frac{\pi}{180}\theta_0\right)+0.15(93.885-\theta_0)^{-1.253}} \qquad (6)$$

オゾンの光学的厚さ$\tau_o(\lambda)$は(7)式から算出する。DUはオゾンの気柱総量でありドブソンユニットで表された値を使用する。NASA の web（http://ozoneaq.gsfc.nasa.gov/）より観測地点、観測日時のオゾン量を求める。$k(\lambda)$は波長毎のオゾン吸収係数である。

$$\tau_o(\lambda) = k(\lambda)\frac{\mathrm{DU}}{1000} \qquad (7)$$

気体分子の光学的厚さ$\tau_r(\lambda)$は(8)式から算出する。Pは現地気圧(hPa)であり、気象測器で測定した値を使用する。なお、この計算で用いるときのλは観測波長（μm）であり、nm ではないことに注意する。

$$\tau_r(\lambda) = \frac{P}{1013.25}0.00838\lambda^{-\left(3.916+0.074\lambda+\frac{0.050}{\lambda}\right)} \qquad (8)$$

6-2-4、サンフォトメーターの校正

サンフォトメーターの校正方法については、センサーの校正を適正な間隔で行う。業者に依頼しない場合には、「放射観測機器の校正に関する技術報告書」（放射観測機器の校正に関するワーキンググループ,2015）を参照して実施する。

参考文献

Akitsu T., A. Kume, Y. Hirose, O. Ijima, K. N. Nasahara (2015), On the stability of radiometric ratios of photosynthetically active radiation to global solar radiation in Tsukuba, Japan, Agricultural and Forest Meteorology, 209–210, pp.59–68.

気象庁(1998), 気象観測の手引き, http://www.jma.go.jp/jma/kishou/know/kansoku_guide/tebiki.pdf.

Knobelspiess K. D., C. Pietras, G. S. Fargion (2003), Sun-Pointing-Error Correction for Sea Deployment of the MICROTOPS II Handheld Sun Photometer, J. Atmospheric and Oceanic Technology, Vol.20, pp.767-771.

Meek D. W., J. L. Hatfield, T. A. Howell, S. B. Idso, and R. J. Reginato (1984), A Generalized Relationship Between Photosynthetically Active Radiation and Solar Radiation, Agronomy Journal, Vol.76, pp.939-945.

Morel A. and R. C. Smith (1974), Relation between total quanta and total energy for aquatic photosynthesis, Limnology and Oceanography, Vol.19, No.4, pp.591-600.

©虎谷充浩、小林拓 2016

Mobley C. D.(1994), Light and Water: Radiative Transfer in Natural Waters, Academic Press, http://www.curtismobley.com/LightandWater.zip.

Pietras C., M. Miller, E. Ainsworth, R. Frouin, B. Holben and K. Voss (2000), Calibration of Sun Photometers and Sky Radiance Sensors, NASA-Technical Memo.2000-209966, Ocean Optics Protocols for Satellite Ocean Color Sensor Validation Revision 2, Chapter 6, pp.45-56.

放射観測機器の較正に関するワーキンググループ(地球温暖化観測事務局／環境省・気象庁) (2015), 放射観測機器の校正に関する技術報告書, CGER-REPORT, ISSN 1341-4356 CGER-I124-2015, p.46.(http://occco.nies.go.jp/pdf/wg_report_radiation2015.pdf)

©虎谷充浩、小林拓 2016

This page left intentionally bank.

TSG

内田　裕（海洋研究開発機構　地球環境観測研究開発センター）

1、はじめに

TSG（thermosalinograph）は、船底からポンプで汲み上げた海水の水温と塩分を連続的に測定する装置である。海洋・気象の調査を行う観測船や、一般船舶（篤志観測船：VOS）による、航走中の連続的な海面付近の水温・塩分の観測に広く利用されている（例えば、Gaillard et al., 2015; Alory et al., 2015）。

TSG 観測の測定精度は、設置場所や校正方法により大きく異なる。観測船においては、観測の現場で TSG センサー校正用試料が得られるため測定精度が高く、1990 年代に実施された世界海洋循環実験計画（WOCE）では、水温 10 mK、実用塩分 0.02 の目標精度での測定が要求された（Müller et al., 1994）。VOS による観測においては、校正用試料を採取するのが観測船ほど容易では無く、他の観測システムで得られたデータ（Argo フロートによる海面付近の水温・塩分や人工衛星による海面水温など）や水温・塩分の気候学的平均値を用いるなどして、統計的に品質管理を行う必要があり（Alory et al., 2015）、観測船の場合に比べて測定精度は低い。また、観測船においては、TSG による水温・塩分に加えて、溶存酸素、クロロフィル蛍光、濁度、および、CO_2 分圧などの多項目の表層海水連続観測も可能である（例えば、Uchida et al., 2014, 2015a）。

ここでは、精度良く現場校正が可能な観測船による表層海水連続観測を対象として、TSG と溶存酸素センサーの校正方法や注意点を紹介する。なお、水温計測については中野（2015）、TSG・溶存酸素センサーの補正用試料としての塩分分析については河野（2015）、溶存酸素分析については熊本ほか（2015）、溶存酸素センサーについては内田・高槻（2015）、クロロフィル蛍光光度計については内田（2018）、透過度・濁度計については内田・荒川（2018）、CO_2 分圧測定については笹野・中岡（2018）などを参照されたい。

2、測定方法

観測船による表層海水連続観測装置（例）の概念図を図 1 に示す。

表層海水の取水口は、船体影響や気泡の混入を少なくするため、できるだけ船首側に近い船底部に設ける。海水の温度を測定するための水温センサーは、室温の影響による船体内での温度変化をできるだけ避けるため、ポンプより上流側の取水口近くに設置する。水温センサーのプローブ部分に気泡が滞留すると測定値に影響を与えるので、センサーを取り付ける向きに注意する（例えば、水平の配管に対して上部からセンサーを挿入すると、プローブ部分に気泡が滞留しやすい）。TSG や溶存酸素センサーについては、センサーのメンテナンスを容易にするため、観測室に設置することが多い。TSG による塩分測定では、TSG の水温センサーと電気伝導度センサーの測定値を用いて塩分を求めるため、ポンプで汲み上げた海水の船体内での温度変化の影響を受けない。しかし、溶存酸素測定では、汲み上げ後の試料海水の温度が大きく上昇すると溶存空気の一部が気泡として脱気し、試料海水中の溶存酸素濃度が配管内で変化する可能性が考えられる。そこで、船底取水口のできるだけ近くに観測室を設け、配管内の海水の流量を大きくし、配管を断熱材で覆うことで、試料海水の温度変化

を抑える。船体内での温度変化の例を図 2 に示す。TSG を設置した観測室の室温（23℃程度）と表層の海水温が近い場合、船底水温と観測室の TSG 水温の差は小さいが、観測室の室温に比べて海水温が低い（高い）場合、TSG 水温は室温の影響により船底水温より高い（低い）。

気泡や動物プランクトンなどの大型の懸濁粒子が TSG の電気伝導度センサーを通過したり付着すると測定値に影響を与えるので、濾過器や気泡トラップを通した試料海水をセンサー部に導入する。また、流量調整バルブを用いて、センサー部に導入する試料海水の圧力・流量を適切に調整する（例えば、TSG 観測で広く利用されている米国 Sea-Bird Scientific 社製 TSG モデル SBE 21 の推奨流量は 60 L/min、モデル SBE 45 の推奨流量は 0.6~1.8 L/min、最大圧力はそれぞれ 34.5 dbar）。

各センサーには漏水対策が施されたフローセル等の測定用治具を取り付け、チューブ等を用いて配管に接続する（SBE 21 や SBE 45 には試料海水導入・排出用のチューブ接続コネクターが装備されている）。各センサーはデータ送受信器を経由、あるいは、制御用コンピューターに直接接続しデータを記録する。その際、センサー部に導入する部分の流量計や圧力計データ、および、全球測位衛星システム（GNSS）による時刻や位置（緯度・経度）などの航海データも合わせて記録する。

TSG で得られる塩分や溶存酸素センサーの現場校正のために、試料海水を採取するための取水口を設ける。その際、センサー類を設置した配管の流量が変化しないように、センサー類と試料海水取水口は別の配管とする。TSG の下流側で試料海水を取水する場合は、TSG で良く使用される殺菌剤の酸化トリブチルスズ（TBTO）の影響の有無に注意する。

表層海水連続観測で汲み上げた海水の船外への排水は、他の観測に影響を与えないよう配慮する（例えば、CTD 採水・バケツ採水観測が船体の右舷側で行われる場合は、左舷側に排水する）。

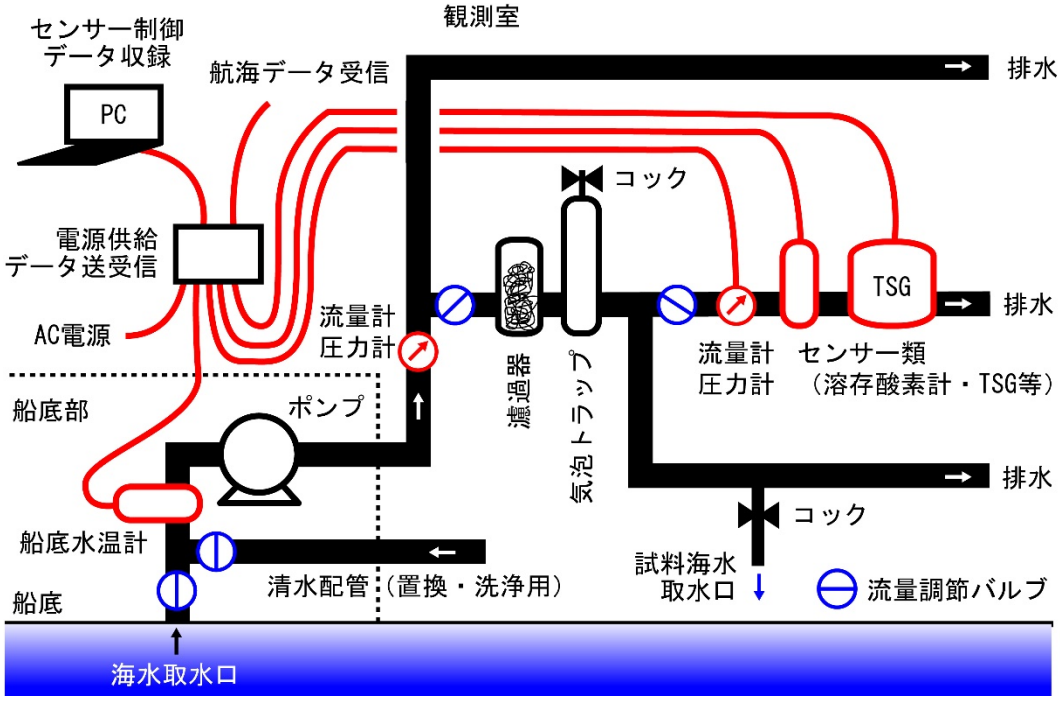


図 1　観測船による表層海水連続観測装置（例）の概念図。

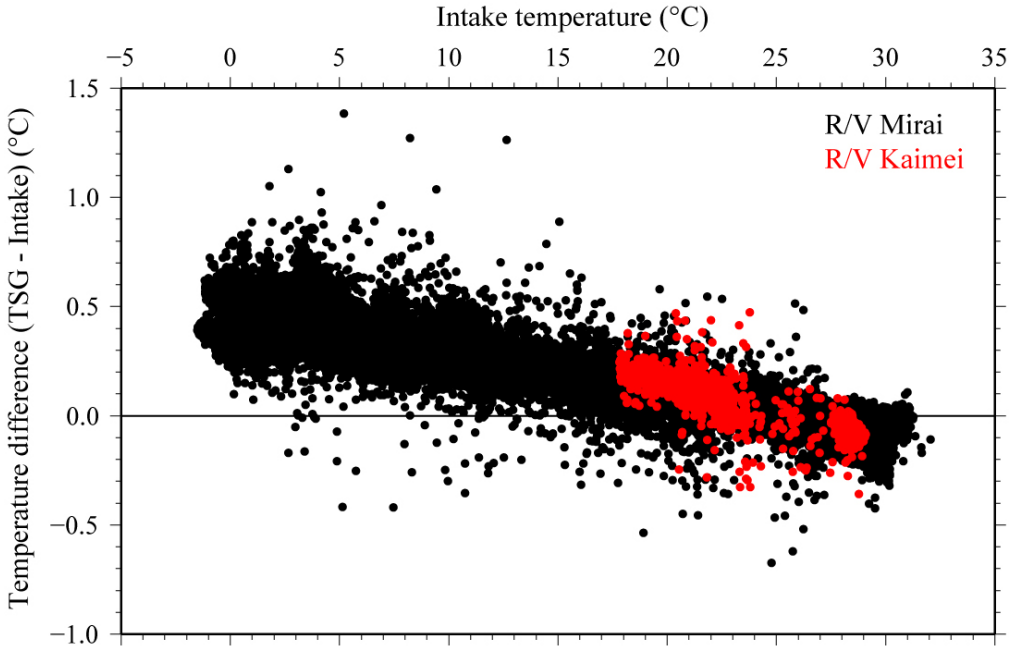


図 2　海洋地球研究船「みらい」（黒点）、および、海底広域研究船「かいめい」（赤点）で得られた、表層海水連続観測の船底水温（Intake temperature）と TSG 水温の比較。

3、センサーの校正

表層海水連続観測で使用するセンサー類は、製造メーカー、あるいは、ユーザーにより、実験室において適切な頻度で校正する（例えば、年に 1 回）。

溶存酸素センサーとしては、JFE アドバンテック社製の光学式センサー（RINKO）が、他の光学式センサーに比べて応答速度が早く、電極式センサーに比べて安定して利用できる（応答速度が遅いと、航走中に測定するフロントや渦などの海洋構造の位置や水平勾配を正しく表現できない）。光学式溶存酸素センサーは、標準ガスなどを用いて、以下の式で校正できる（詳しくは、内田・高槻 [2015] を参照）。

$$[O_2] = (P_0/P_c - 1)^E/K_{sv} \qquad (1)$$

および

$$K_{sv} = c_0 + c_1T + c_2T^2, \quad P_0 = 1 + c_3T \quad \text{並びに} \quad P_c = c_4 + c_5P_r \qquad (2)$$

ここで、$[O_2]$ は溶存酸素濃度、 T は水温、P_r は光学式センサーの位相差データ、P_0 は無酸素の時の位相差、c_x（x = 0, 1, .., 5）は校正係数である。E は新たに導入した係数（べき指数）で、内田・高槻（2015）の式（6）では $E = 1$ であるが、1 より少し大きな値（RINKO の場合、経験的に 1.2）を用いると校正精度が向上する。

水温センサーは、使用の有無に関わらず線形的な経時変化を示すことが多く、他のセンサーに比べて比較的安定した測定が可能である。船底水温測定に広く利用されている Sea-Bird

Scientific 社製 SBE 38 の場合、経時変化は概ねセンサー仕様（2 mK/年）の範囲内である（Gaillard et al., 2015）。一方、TSG の電気伝導度センサーや溶存酸素センサーは、生物付着などの影響により航海中の経時変化が無視できない場合が多く、採水試料を用いた現場校正が不可欠である。

4、データの取得とデータ処理

ここでは、表層海水連続観測によるデータの取得とデータ処理の例を述べる。

表層海水連続観測の各センサーによる測定値、TSG に導入部分の試料海水の流量や圧力データ、および、航海データ（時刻・緯度・経度・船速）は、できるだけ短い測定間隔（例えば 1 秒間隔）で記録する。配管内の流量が極端に低下すると正しい測定値が得られないので、センサーによる測定値の品質管理に流量データが有効である。また、TSG データから塩分を計算する際に圧力データが必要になる（圧力誤差に対する塩分計算誤差は −0.0004 /dbar [水温 15 ºC の時]）。配管内の圧力が安定している場合は、実測データの代わりに経験的な圧力値を使用することができる。実際の圧力と計算に用いる圧力（ゼロとすることが多い）との間に系統的な差がある場合でも、それによって生じる塩分の計算誤差の大部分は、塩分の現場校正により除去される。

センサーの現場校正用海水試料は、航海中、少なくとも 1 日 1 回採取し、採取した日時・採水ビン番号等の必要な情報を記録する。沿岸近くや氷縁域など、塩分や溶存酸素の値が大きく変化する場所では追加の採取を心がける。

各データに対して、品質管理フラッグ（例えば、0: 未補正の生データ、1: 問題無いデータ、2: おそらく問題無いデータ、3: おそらく不良データ、4: 不良データ、5: 値変更、6: 港湾内、7: 未使用、8: 内挿値、9: 欠測値）を付与し、データ処理に応じて適切なフラッグ値に変更する。

得られたデータに対して、スパイクなどの異常値を除去する。まず、航海データ（時刻・緯度・経度）からデータの測定間隔毎に船速を計算し、異常値（例えば 30 m/s 以上）を示す場合には、時刻・緯度・経度の中から不良データを特定し欠測値（−999 など）で置き換える。時刻データが設定した時間間隔で正しく記録されていることを確認する。データが欠落している場合には正しい時間間隔で緯度・経度・各センサー値に欠測値を挿入する。各センサー値にメディアン・フィルター（例えば 1 秒間隔のデータに対して時間幅 1 分）を施しスパイクを除去する。位置データ（緯度・経度）を地図上にプロットし、航跡に異常が無いことを確認する。各センサー値を時系列としてプロットし、異常が無いことを確認する。必要に応じて追加でスパイク除去を行う（目視、あるいは、対象とするデータ点を中心に、データ数に応じた適当な期間 [15 分間など] のデータからトレンド成分を除去したデータの標準偏差の 3.5 倍以上離れたデータを異常値候補とし、目視により異常値と認められる場合は欠測値で置き換える）。緯度・経度・各センサー値に対して、連続したデータの欠測時間が短い場合（例えば 15 分間）、前後のデータから欠測データを時間的に線形内挿して置き換える。

センサー・データにランダムなノイズが見られる場合には、ローパス・フィルターを施しノイズを除去する。

現場校正用試料を採取した時刻のデータを抽出し、5 節で述べるセンサーの現場校正係数の決定に用いる。得られた現場校正係数を用いて、各データを現場校正する。

必要に応じて、現場校正済みデータのデータ量を少なくするために、時間間隔を間引いた（1 分間隔など）再サンプリング・データを作成する。

5、センサーの現場校正

表層海水連続観測では、塩分や溶存酸素、および、水温の測定レンジが広範囲に及ばないことが多く、式（1）および（2）のような、センサーの生データから物理量を計算するための係数を現場校正で求めるのは難しい。現場校正式は、センサーで得られた物理量と採水試料に対して分析で求めた物理量を比較して決定する。実験室において適切な頻度でセンサーの事前校正が行われている場合、一般的に、以下のような簡単な式で現場校正が可能である。

$$S_{corr} = c_0 + c_1 S + c_2 t \quad (3)$$

$$[O_2]_{corr} = c_0 + c_1 [O_2] + c_2 t + c_3 T \quad (4)$$

ここで、S_{corr} は現場校正後の塩分、S は現場校正前の塩分、t は時間、$[O_2]_{corr}$ は現場校正後の溶存酸素、$[O_2]$は現場校正前の溶存酸素、T は水温である。校正後の塩分、および、溶存酸素と、採水試料に対して分析により求めた塩分、および、溶存酸素との差が最小になるように、現場校正係数 c_x（x = 0, 1, 2, 3）を式（3）および（4）に対してそれぞれ最小二乗法で求める。現場校正用試料を採取した期間が短く正しく時間ドリフトを補正できない場合は、c_2 をゼロとする。同様に、式（4）において、現場校正用試料を採取した水温レンジが小さく正しく水温の影響を補正できない場合は、c_3 をゼロとする。

6、データの不確かさ

表層海水連続観測で得られたデータの不確かさは、センサーの事前校正（水温）、および、基準となる現場校正用試料（塩分、および、溶存酸素）の不確かさと、海水取水口からセンサー類・試料海水取水口までの間の各物理量の変質の有無に依存する。

例として、海洋地球研究船「みらい」航海で得られた表層海水連続観測データの不確かさを見積もる。まず、船底水温センサー（SBE 38）の不確かさは 2.3 mK（メーカーによる事前校正による初期精度 2 mK、時間ドリフト 2 mK/年）と見積もられる。塩分、および、溶存酸素については、1 航海（概ね 35 日間）で 40 試料程度の現場校正用試料を基に、式（3）および（4）を用いて現場校正した TSG（SBE 45）、および、溶存酸素センサー（RINKO）によるデータと現場校正用試料との差の標準偏差は、それぞれ、塩分 0.002、および、溶存酸素 0.8 μmol/kg 程度である。現場校正用試料の塩分の不確かさは、分析不確かさ（ここでは 0.001 とする）と IAPSO 標準海水の認証値の不確かさ（0.001 [河野、2015]）を考慮し 0.0014、現場校正用試料の溶存酸素の不確かさは、海水ブランク（ヨウ素酸塩等による妨害）の不確かさが最も大きく（熊本ほか、2015）、ここでは 0.6 μmol/kg とする。次に、海水取水口（深さ 5 m）からセンサー類までの間の水温、塩分、および、溶存酸素の変質の有無を調べる。現場校正済みの表層海水連続観測データと、航海中に実施した CTD 採水観測データ（深さ 5 m、または、10 m）を比較した（図 3）。両者の差（平均値±標準偏差）は、水温 35 ± 18 mK、塩分 −0.001 ± 0.003、および、溶存酸素 0.3 ± 1.2 μmol/kg であった。塩分と溶存酸素については、TSG・

溶存酸素センサーによる現場校正済みセンサー値と CTD 採水観測データの間に有意な差は見られないが、船底水温については、温度帯によらず系統的な昇温が見られた（図 3a）。この昇温の原因として、試料海水が配管内を勢いよく流れること（ポンプの能力は 200 L/min）による、水温センサー・プローブと試料海水の間の摩擦熱、あるいは、配管内面と試料海水の間の摩擦熱などが考えられる。従って、船底水温データからこの昇温（35 mK）を差し引き、昇温の推定誤差（18 mK/√214）、および、CTD 水温の不確かさ（2000 m 以深の不確かさは 0.37 mK と見積もられるが [Uchida et al., 2015b]、ここでは表層の不確かさを 1 mK とする）も考慮する。最終的に、測定の拡張不確かさ（包括係数 k = 2）は、水温 6 mK、塩分 0.005、および、溶存酸素 2 μmol/kg と見積もられる。

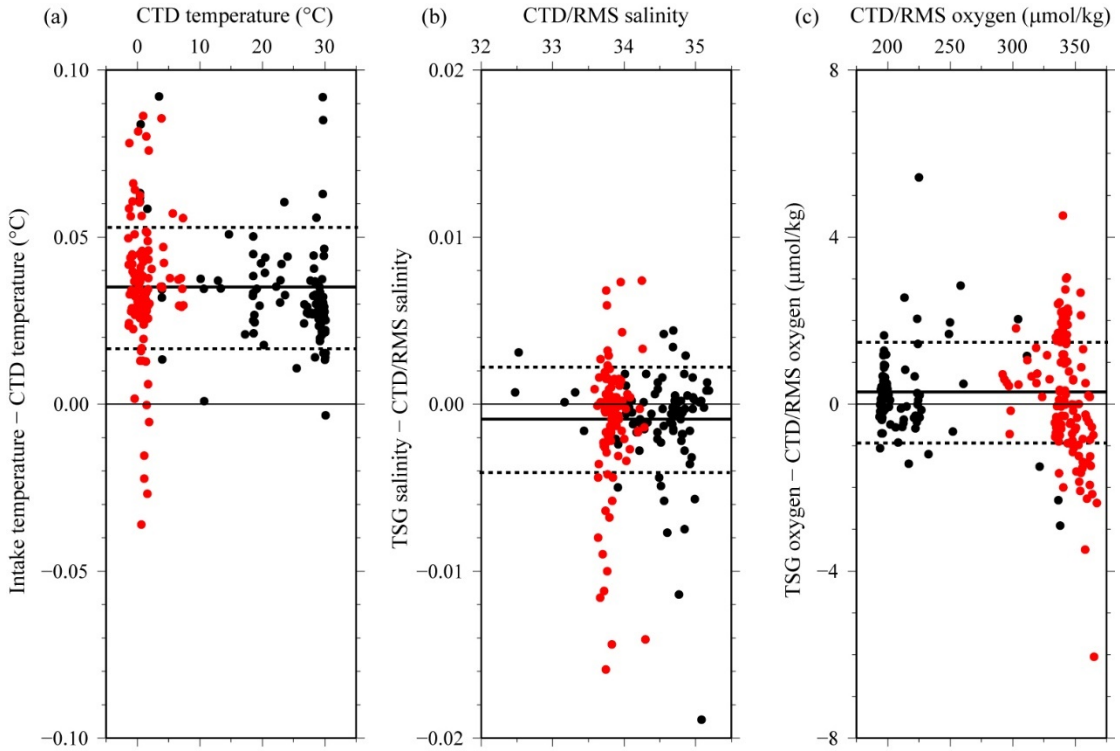


図 3　表層海水連続観測データ（深さ 5 m、塩分と溶存酸素は現場校正済み）と表層海水連続観測中に実施した 214 個の CTD 採水観測データの比較。海洋地球研究船「みらい」MR11-08 航海（黒点、Uchida et al. [2014]）、および、MR12-05 航海（赤点、Uchida et al., [2015a]）で得られたデータで、CTD 採水観測における深さ 5 m（MR12-05）、あるいは、10 m（MR11-08）の採水層の CTD 水温（a）、採水試料に対して分析で求めた塩分（b）および溶存酸素（c）との比較。太い実線と点線は、それぞれ、両者の差の平均と標準偏差を表す。

7、データの管理

表層海水連続観測では、以下のデータを適切に管理する。

a) 生データ

センサーで取得された生データや時刻・緯度・経度・船速などの航海データに加え、現場校正用試料等の付随データ。また、センサーの事前校正時に取得された生データや実施時

の野帳､データの品質管理に必要なメンテナンス記録が記載された観測野帳等のドキュメント。

b) 編集・現場校正データ
必要な現場校正やノイズ除去等を施し、データ品質管理フラッグを付した編集・現場校正データ。

c) 再サンプリング・データ
編集・現場校正データを元に、適当な時間平均等を施しデータの時間間隔を間引いた（例えば、1 分間隔）再サンプリング・データ。

d) メタデータ
メタデータには、調査概要（日時、海域、使用装置、使用船舶、航海番号等)、測位システム、海水取水口深度（平均、最小、最大)、センサー型番および製造番号、データ編集方法、校正方法と校正結果（事前・現場)、不確かさ、データの再サンプリング方法など。

国際プロジェクト GOSUD（Global Ocean Surface Underway Data、http://www.gosud.org）では、船舶による TSG 観測データを収集・公開しており、公開データのフォーマットを定めている（GOSUD, 2013）。現状では、GOSUD の対象は水温と塩分のみであるが、GOSUD のフォーマットに揃える、あるいは、最低限 GOSUD で必要としているメタデータなどのデータ項目とデータ品質管理フラッグを揃えてデータを管理・報告すると、国際的なデータの統合が容易になる。

8、装置の運用

基本的にはメーカーのマニュアルに従って運用する。

表層海水連続観測開始前のセンサー類設置時には、配管接続部などのパッキンや O リング等の取り付け・劣化の有無を確認する。全てのセンサー類設置後に配管に清水を流し、各接続部からの漏水の有無を確認する。漏水等の問題が無いことを確認後、配管に海水を流し、配管内の圧力・流量を適切に調整する。配管内の圧力・流量が安定し、各センサー出力値に問題が無いことを確認後、表層海水連続観測を開始とする。水温については、図 2 のような船底水温に対する TSG 水温と船底水温の差の関係を把握しておくと、障害が疑われる際の状況確認に有用である。

観測中は、定期的に（例えば、1 日 6 回の観測当直交代時など)、配管接続部からの漏水の有無、配管内の圧力・流量の確認、各センサーが正常に作動し出力値に異常が無いこと、航海データが正常に出力されていることを確認する。異常が見られた場合にはその症状・作業内容を野帳に記録し、データ品質管理の参考にする。また、塩分や溶存酸素などの現場校正用試料を採取する（例えば、1 日 1 回)。さらに、測定データの時系列の図示や、現場校正用試料との比較から、各センサーの健全性（時間ドリフト・シフト・ノイズ等の有無）を確認する。センサー出力値のシフトや大きなノイズなどの異常が見られ、洗浄などのメンテナンスを行う場合は、メンテナンスの前後で現場校正用試料を採取する。

観測終了後は、配管内の海水を清水で置換する。次の観測まで長期間空く時期などを選んで、定期的に各センサーや接続チューブなどを取り外し、センサー、チューブ、配管等を洗浄する。

謝辞

（株）マリン・ワーク・ジャパン大類壮央氏および渡井智則氏から、海洋地球研究船「みらい」の表層海水連続観測装置に関する情報を頂いた。ここに記して感謝の意を表する。

参考文献

Alory, G., T. Delcroix, P. Téchiné, D. Diverrès, D. Varillon, S. Cravatte, Y. Gouriou, J. Grelet, S. Jacquin, E. Kestenare, C. Maes, R. Morrow, J. Perrier, G. Reverdin and F. Roubaud (2015): The French contribution to the voluntary observing ship network of sea surface salinity. *Deep-Sea Res. I*, 105, 1−18.

Gaillard, F., D. Diverres, S. Jacquin, Y. Gouriou, J. Grelet, M. Le Menn, J. Tassel and G. Reverdin (2015): Sea surface temperature and salinity from French research vessels, 2001-2013. *Scientific Data*, 2:150054, doi:10.1038/sdata.2015.54.

GOSUD (2013): Data Format TSG, The Global Ocean Surface Underway Data (GOSUD) Project, IOC, ver. 3.0, 25 pp. (Available on-line at http://www.gosud.org/content/download/24636/169408/file/CORTSG_format_gosud.pdf)

河野健（2015）：塩分．海洋観測ガイドライン, Vol. 2, Chap. 3, G203JP:001−015.

熊本雄一郎・高谷祐介・宮尾孝・佐藤弘康・松本慧太郎（2015）：溶存酸素．海洋観測ガイドライン, Vol. 3, Chap. 1, G301JP:001−003.

Müller, T.J. and H.-W. Schenk (1994): Near-surface temperature, salinity, and bathymetry measurements. In *WOCE Operations Manual*, *WHP Operations and Methods*, WHPO 91-1, WOCE Int. Project Office, WOCE Report No. 68/91, rev. 1.

中野俊也（2015）：水温．海洋観測ガイドライン, Vol. 2, Chap. 2, G202JP:001−002.

笹野大輔・中岡慎一郎（2018）：pCO_2．海洋観測ガイドライン, Vol. 7, Chap. 1, G701JP:001−007.

内田裕（2018）：蛍光光度計．海洋観測ガイドライン, Vol. 8, Chap. 6, G803JP:001−006.

内田裕・高槻靖（2015）：溶存酸素センサー（CTD 観測用）．海洋観測ガイドライン, Vol. 8, Chap. 5, G805JP:001−018.

内田裕・荒川久幸（2018）：透過率・濁度計．海洋観測ガイドライン, Vol. 8, Chap. 7, G807JP:001−005.

Uchida, H., K. Katsumata and T. Doi (2015a): WHP P14S, S04I Revisit in 2012 Data Book, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Yokosuka, 187 pp. (Available on-line at http://www.jamstec.go.jp/iorgc/ocorp/data/s04irev_2012/index.html).

Uchida, H., A. Murata and T. Doi (2014): WHP P10 Revisit in 2011 Data Book, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Yokosuka, 179 pp. (Available on-line at http://www.jamstec.go.jp/ iorgc/ocorp/data/p10rev_2011/index.html).

Uchida, H., T. Nakano, J. Tamba, J. Widiatmo, K. Yamazawa, S. Ozawa and T. Kawano (2015b): Deep ocean temperature measurement with an uncertainty of 0.7 mK. J. Atmos. Oceanic Technol., 32, 2199−2210.

XBT／XCTD

○木津 昭一（東北大学 大学院理学研究科）

1、 XBT

XBT（Expendable Bathythermograph）は、航走中の船上にいながら簡易に水温の鉛直プロファイルを得ることを目的として開発された、砲弾型のプローブ（図 1-1 左）を主体とする観測機器である。甲板上などからプローブを投下し、これが着水して水中を自由降下していく過程での水温の変化を、所定の時間間隔で計測・記録することができる。一般に「投下式（原義は投棄式）水温水深（深度）計」などと訳されることが多いが、後述の通り、深度や水深を直接計測してはおらず、また、水温の鉛直プロファイルを測る機器であることから、むしろ「投下式水温プロファイラー」とでも訳すほうが実態に近い。類似の測器として航空機からの投下を想定した AXBT（Airborne XBT）や水中の潜水艦から投下される SSXBT（Submarine-Launched XBT）があるが、単に XBT と言う場合には、それらを含まないことが多い。

図 1-1 XBT プローブ（TSK 社製 T-7）の写真。左：全体、右上：先端の孔とサーミスタ、右下：アフターボディ尾部。

XBT のシステムは、前述のプローブと、キャニスターと呼ばれる筒状容器、ランチャー、コンバータ、パソコン、および、それらを結ぶワイヤとケーブルからなる。コンバータは船上でパソコンとともに計測を制御し、データを出力する（記録はパソコンでなされる）。キャニスターは、観測で使用するまでプローブを格納し、観測中はプローブとランチャーとを結ぶ接点として機能する。ランチャーはキャニスターとともにプローブとコンバータをつなぐ役割を担い、プローブとは極細のワイヤで、コンバータとは専用の同軸ケーブルで接続される。ランチャーには、手持ち用のハンドランチャーのほか、複数のプローブを装填して投下作業を効率的に行えるようにしたオートランチャーや、船体に装備し人の手では届かない位置からの投下を可能とするタイプのもの（スルーハルランチャー、スタンションランチャ

ー）がある。日本のコンバータはもっぱら箱形の筐体に収められているが、海外の機器の中にはパソコン内に装着するボードタイプのものもある。

プローブは、出荷・納品時にはキャニスターの内に金属製のピンで固定されている（図 1-2）。キャニスターとプローブの内部には各々 1 つ、スプール（糸巻き）があり、ひとつながりのワイヤ(1 本に見えるが実際には個々に被覆された極細い 2 本の線が接着されている）の両端がそれらに巻かれている。2 つのスプールからは弱い力でもワイヤが引き出せ、観測中、船上に残るキャニスターと水中を降下するプローブとから各々ワイヤが送出されることで、ワイヤに強い張力をかけることなく、船の航走とプローブの降下とを切り離して水温の鉛直分布を観測する仕組みになっている。

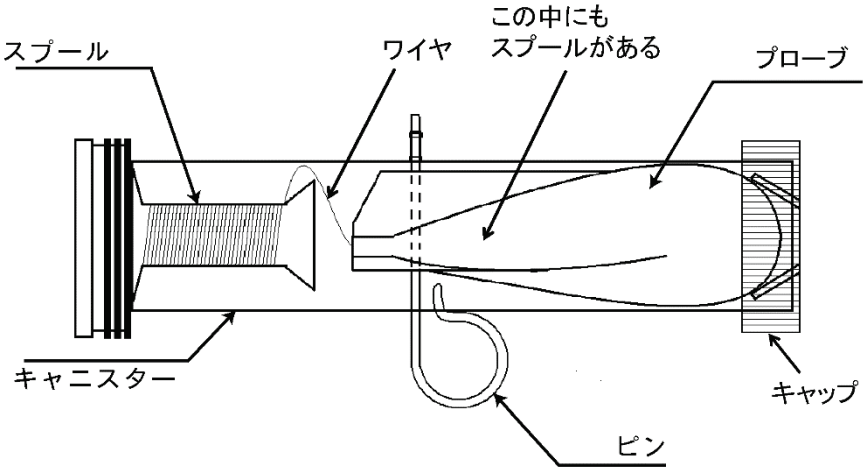


図 1-2 出荷時（キャニスター内収納時）のプローブの模式図。

XBT には、船の速さとカバーしたい深度レンジに応じて選択できるよう、複数の種類（プローブタイプ）がある（表 1-1、1-2）。メーカー間の協定により、欧米や豪州など多くの国では原開発者の流れを汲む Sippican（現在は Lockheed-Martin Sippican Inc.）社の製品が、日本ほか幾つかの国では（株）鶴見精機（TSK 社）の製品が、それぞれ排他的に販売されている。後者は前者とのライセンス契約の下で事業に参入し、基本的には前者の XBT のデザインを踏襲しているが、共通のサーミスタを採用していること以外、工程は独立で、完全に同じ物を作っているわけではない。コンバータの仕様も異なる。このため、データに付加される測器コードの上でも、プローブやコンバータについてはメーカーの違いを区別している（WMO Code Table 1770）。たとえ同じタイプであっても、2 社のプローブの重さや構造には、主にワイヤの違いに起因する差異があり、降下速度にも系統差がある（Kizu et al., 2005a, b; Kizu et al., 2011）。また、近年、豪州では独自のコンバータが登場し、インドや中国でも類似の測器が開発されつつある。

表 1-1　TSK 社が製造販売している XBT プローブの種類（TSK, 2014 私信）

型式	深度（m）	許容最大船速（ノット）
T-4	460	30
T-5	1830	6
T-6	460	15
T-7	760	15
T-7（20kt）	760	20
T-10	300	10

表 1-2　Sippican 社が製造販売している XBT プローブの種類（LMS 社カタログより）

型式	深度（m）	許容最大船速（ノット）
T-4	460	30
T-5	1830	6
Fast Deep	1000	20
T-6	460	15
T-7	760	15
Deep Blue	760	20
T-10	200	10
T-11	460	6

XBT プローブの構造と、これによって水温プロファイルが計測される原理は次の通りである。プローブは、亜鉛合金製の錘の後ろにアフターボディと呼ばれる樹脂製の部品が嵌合された構造になっていて、最も普及した T-6 型や T-7 型で 1 本 740g 程度（空中で）の重量がある。錘の中央部には貫通孔があり、その中に負性温度係数（NTC）型の小さなサーミスタ（測温抵抗体）1 個が配置されている（図 1-1 右上）。アフターボディの外側には後端を屈曲させた 3 枚の羽根があり、プローブはこれによって回転トルクを得つつ水中を自由降下する。アフターボディの最後尾にも孔があり、プローブ内のスプールに巻かれたワイヤがこの孔から引き出せるようになっている（図 1-1 右下）。観測中、サーミスタは前述のワイヤを介して船上のシステムと接続され、この水中部分がランチャーとそのケーブル、そしてコンバータ内の回路とともに一種のブリッジ回路を構成する。こうしてプローブの降下中、周囲を通過する海水の温度に応じて変化するサーミスタの抵抗値を、一定の時間間隔で計測する仕組みである。ブリッジ回路の 4 辺のうち、2 つの辺だけが船上から水中のプローブまで長く延びていると考えればよい。測定で得られたサーミスタの抵抗値は、既知の温度－抵抗特性を用いて水温に変換される。

このように、XBT 観測ではワイヤが測定回路の一部となるため、観測の際にはアース（グラウンド）を適正に確保する必要がある。また、ワイヤの電気的特性（被膜の絶縁能など）が極めて重要で、TSK 社の XBT において Sippican 社とは異なるワイヤが用いられている主な理由も、この点にある。実際、2 社の XBT の間には特に低温環境における対水絶縁能に顕著な違いがある（Kizu, 2010）。

プローブの内部には着水を検知するための接点があり、ここで着水が検出されると回路が閉塞し、測定が始まる。その後、システム固有の時間間隔（国内で現在主流の TSK 社製コンバータでは 50ms 毎、欧米などで使われている Sippican 社製のシステムでは 100ms 毎）で水温値を得、着底などがない場合、測定はワイヤが尽きるまで、もしくはプローブタイプ別にシステムで予め設定された時間が経過するまで、継続する。

各測定タイミングにおける、着水からの経過時間は、次の時間－深度変換式（降下速度式、fall-rate equation、FRE などとも呼ばれる）を用いて深度に変換される。

$$d(t) = at - bt^2 \qquad (1\text{-}1)$$

(1-1)式において、d は深度（m）、t は着水からの経過時間（秒）、a と b はプローブタイプ別に与えられる正の定数係数である。プローブは着水後、数秒以内に終端速度に達するとされ、この終端速度は、プローブの重量や水中での運動形態、そして周囲の水の粘性（主に水温で決まる）などによって決まる。(1-1)式の右辺第 2 項は、プローブが降下中にワイヤを送出することに伴う質量の減少や、深度が増すにつれて（多くの場合）水温が降下することに因る粘性の増加などを考慮している。係数 a,b がプローブタイプ毎に与えられているのは、プローブの重量や構造がタイプによって異なるためである。

メーカーによる XBT の公称精度は、保証温度範囲（−2～35℃）とプローブタイプ毎の定格深度レンジ（表 1-1）内において、水温に関しては±0.2℃（分解能 0.01℃）、深度について±2%ないし±5m の大きい方である。しかし、プローブの着水直後は、回路が閉じて動作が安定するまでに一定の時間を要するため、正確な水温が測定されない。また、錘の熱容量が大きいので、測定地点の水温と大きく異なる温度環境でプローブが保管されていた場合は、プローブが水温になじむのに有限の時間を要する。コンバータの種類や使用環境によって異なり得るが、これらのため、一般に海面からおよそ数メートル深までの測定値は信用できない（Roemmch and Cornuelle, 1987; UNESCO, 1997; Kizu and Hanawa, 2002a）。気象庁(2012)は、4m 深の測定値を 4m 深の測定値を第一層水温として通報するよう、推奨している。

コンバータの種類によっては、bowing（お辞儀の意。深くなるにつれて水温の正のバイアスが増加し、等温に近いはずの混合層の水温分布が“傾いて”見えることから）と呼ばれる独特の水温バイアスを呈する場合がある。日本では、かつて良く使われていたある種のコンバータについて、この問題があった（Kizu and Hanawa, 2002b）。また、長期保存を経たプローブでは絶縁材が劣化している場合があり、水中での洩れ電流の増加や絶縁の破綻により、観測自体が成り立たなかったり、十分な精度が得られなかったりし得る。Sy(1991)は「2 年以上保管されていたプローブは使用すべきでない」とし、メーカーも製造から数年以内の使用を勧めている。XBT 観測で遭遇する諸々の問題や怪しいプロファイルの見分け方などについては、豪州 CSIRO（Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation）による通称“Cookbook”（Bailey et al., 1994）に詳しい説明がある。全般に海外のシステムを前提とした記述ではあるが、一般的な事柄は日本のシステムにも共通するので、参考にされたい。また、メーカーのウェブサイト（http://www.tsk-jp.com）でも種々のトラブルに関する対処法を案内しているので、併せて利用されたい。

（1-1)式の 2 つの係数（a,b）は、CTD など、より精度が高いとされている測器との比較観測などに基づき、経験的に決められている。しかし、これまで、これらの係数の信頼性が

しばしば問題となり、中でも最も普及してきた T-6/T-7 型 XBT 群（T-4、T-6、T-7 および Sippican 社製 Deep Blue を本稿ではそう総称する。これらのプローブの外形や重さはほぼ同じのため、水中での降下速度も実質的に同じと考えられている）については、両係数の不確かさに由来する深度バイアスの問題が繰り返し検証されてきた。この XBT 群についてメーカーが当初、提供した係数は、負の深度バイアスを生むことが多くの研究で指摘されていて（Flierl and Robinson, 1977; Hanawa and Yoritaka, 1987; Singer 1990 ほか）、その後、IGOSS（全世界海洋情報サービスシステム）の TT/QCAS（自動処理システムのための品質評価に関するタスクチーム）による調査検討に基づいて新しい係数が提案された（Hanawa et al., 1995）。この係数は、その後、一部の観測システムで既定の降下速度式として採用されたほか、事実上の標準と見なされるようになった。

しかし、2000 年代後半以降、今度はこの新しい係数に正の深度バイアスがあるとする報告が相次ぎ（Gouretski and Koltermann, 2007 ほか多数）、現在も見直しが続いている（Cheng et al., 2015）。最近の国際的な共通認識は、①深度バイアス以外に純粋な水温バイアスが存在するらしい（Gouretski and Reseghetti, 2010 など）、そして②双方のバイアスとも年代を追って変化しているらしい（Wijffels et al., 2008; Cowley et al., 2013 など）、というものであるが、これらのバイアスやその変化の原因は必ずしも十分に解明されていない。本稿の時点で挙がっている原因の候補としては、①プローブ自体の特性（重さ、構造、部品など）に以前は見過ごされていた相違や変化があって、それらが影響しているのではないかということ（Kizu et al., 2005b; Kizu et al., 2011）、②船上システムの変化（例えばアナログのペンレコーダからディジタルコンバータへの移行など。Cowley et al., 2013）、さらに③VOS（篤志観測船）の大型化等に伴う投下点の高さの変化や、④使用海域の水温によって降下速度が変わる効果（Thadathil et al., 2002; Kizu and Hanawa, 2005b; Kizu, 2014）などがある。近年指摘されてきた、このような年代・環境に依存するバイアスは、これまでのところ、概ねメーカーの公称精度の範囲内に収まっているようであるが、それでも、特に長期的な海洋環境のモニタリングにとっては深刻な問題である（Abraham et al., 2013 ほか）。XBT のシステムの検証については、Roemmich and Cornuelle (1987)が投下前較正の方法を提案しているほか、Sy and Wright (2000)が CTD との比較検証の方法を説いている。

投下点の高さが深度バイアスに与える影響については、Bringas and Goni (2015)が詳しく調べている。(1-1)式は、XBT が入水時に最も大きな速度を持ち、降下につれて単調に減速することを意味するが、実際の観測では必ずしもそうならない。彼らは、海面から 3 メートル程度の高さを境に、それより低い位置から落とすと入水後に加速が起こり、逆に高い位置から落とすと着水後に急激な減速が起こることを示した。その後、降下速度は次第に(1-1)式が与える速度（$a - bt$）に近づくが、初期の深度バイアスがプロファイル全体を通して残る結果、投下点が高すぎても低すぎても（表面付近を除くと）深度にオフセットが乗っているように見える。すなわち、たとえ水面で正しく測定がスタートしても、着水直後のプローブの運動の複雑さから来る深度誤差が、プロファイル全体を通してみると見かけ上の深度オフセットを生む場合がある。

さらに最近、ある種のコンバータについては、時間軸自体に機種固有のオフセットがあることが明らかとなった（Thresher and Kizu, 2015）。例えば、TSK 社製の MK-130 やそれより古いタイプのコンバータでは、観測用プログラムが「プローブの投下」を促すメッセージを

画面に表示してからプローブが着水するまでの時間が 1.5 秒より短いと、その短い分だけ、データが欠落する（MK-150 以降のコンバータでは、この問題は生じない）。また、Sippican の MK-21 についても、別の種類のタイミングオフセットがあることが同研究によって指摘されている。一方、過去の観測データを用いた統計解析の多くが深度オフセットの存在を示唆しており、このような問題は、(1-1)式のように切片を持たず時間に関して 2 次であるような式を降下速度式として用いることの限界を示している。

以上のように、XBT については今もその信頼性に関する議論がある。観測の現場で最も大切なことは、元データを保全することと、個々の観測の情報（どのようなプローブや船上システム（コンバータなど）を使用し、どのような場所から投下し、そしてどの a,b 係数を使用したか、など）をできるだけ詳しく記録しておくことである。このことは、データのトレーサビリティの確保のために極めて重要である。

XBT による水温プロファイルデータの通報に用いられる表層水温通報式（BATHY 報）は、TT/QCAS の成果を受けて 1995 年 6 月に一部改正され、同年 11 月 8 日から施行された（安藤, 1995）。これにより、それまで通報に含まれていなかったプローブタイプ（メーカーの区別を含む）、降下速度式の a,b 係数、使用したコンバータの機種などの識別符号が新たに通報可能となった。さらにその後、より多様な観測データや詳しいメタ情報の共有を可能とする通報式の必要性が強く認識されるに至り、現在移行しつつある BUFR 報（二進形式汎用気象通報式）では、XBT のような表層水温観測のデータについても、より細かいメタデータを通報できる枠組みが実装されている（吉田ら, 2008）。

最後に、現在、国内で主流となっている TSK 社のシステムを例に、XBT 観測の手順を概説する。舷側でハンドランチャーを用いる場合、基本的には室内に 1 名（パソコンの操作を担当）、舷側にもう 1 名 （投下を担当）が必要である。場合によっては、安全確保のため舷側に複数名を配置する。室内と舷側が遠い場合は、必要に応じて船内指令装置やトランシーバなど何らかの連絡手段を準備しておく。

1. コンバータ、パソコン、ランチャーを配置し、各々、所定のケーブルで接続する。コンバータのアース端子を船体アースに接続する。アースを適切に確保しないとプローブの着水を検知できなかったり、データにノイズが載ったりするので、注意する。
2. コンバータを起動し、パソコン上で観測用プログラムを起動する。
3. TSK 社製の XBT は防湿のために 1 本ずつ乾燥剤とともに密封してあるので、これを開封し、シリアル番号（キャニスター尾部のラベルに印刷してある。図 1-3 参照）を記録する。この番号は、プローブの製造年月日を特定するために重要で、XBT の場合、自動的には記録されないので、人の手で記録する必要がある。
4. 観測地点に近づいたら、パソコン担当者は必要に応じて船速の調整を船橋に依頼し、プログラムの準備を整える。「プローブの装填（セット）」を促すメッセージがパソコン画面に表示されたら、投下担当者は XBT をキャニスターごとランチャーにセットして舷側で待機する。ワイヤが船体に擦れて被膜が破れると観測が成立しないので、投下点としてはできるだけ風下側の場所を選ぶ。風が舞っている状況ではワイヤのトラブルが起こりやすいので、必要に応じて操船を依頼しておく。

図 1-3　XBT（TSK 社製 T-7）のラベル。中央の「S/N」に続く数字がシリアル番号。

5. プローブの装填から約 1 秒（ただし MK-150 以降では数秒）で、コンバータ前面の LAUNCH ランプが点灯し、パソコンの画面に「プローブの投下」を促すメッセージが表示されるので、パソコン担当者はこれを確認する。確認できない場合は、投下担当者にプローブを一旦、ランチャーから外してセットし直してもらう。画面に「規格外」の表示が出る場合も同様である。何度か試みてダメな場合は、プローブを交換してみる。それでもダメな場合は、ケーブルの断線や接触不良などが疑われるので、設備を点検する（無論、そのような事態を避けるため事前に正常動作を確認しておく）。ここまでの準備が整ったら、パソコン担当者は船橋および投下担当者に「準備完了」を告げる。
6. 観測地点に着いたら、船橋に「観測開始」を告げ、投下担当者にプローブの投下を指示する（TSK 社製の MK-130 以前のコンバータを使用する場合は「投下」のメッセージ表示から着水まで 1.5 秒以上になるように留意する）。投下担当者は、船の揺動に注意しつつ、キャニスター先端のキャップを外し、ピンを引き抜いて中のプローブを取り出し、これを海に投下する。この際、ワイヤを傷つけないように注意する。プローブやワイヤが船体に接触しないよう、少し遠くに放ると良い。

   ※注 1：強い電波は XBT の観測に悪影響を及ぼす（ノイズを生む）場合があるので、状況によっては観測中の無線使用などを自粛してもらうよう、船側と事前に打ち合わせておく。併せて、観測の時刻や船の位置の記録を依頼しておくと良い。

   ※注 2：プローブがキャニスターに収納されたままの状態で、キャニスターをランチャーに固定し、キャップを外した筒の先端を海面に向けて、ピンを抜くと、筒内からプローブが滑り出て来て落下する。これでも観測は可能だが、上記では、測器の船体接触などを防ぐ観点から、あらかじめプローブを取り出して放る方法を説いている。
7. プローブが着水すると、パソコンがこれを検知し、画面表示が「観測中」に切り替わるので、パソコン担当者はそれを確認し、水深を確認する（プローブ着底の判断のため）。このあと観測終了まで測定データが画面上に表示されるので、それを見守る。T-6 型の場合で 1 分あまり、T-7 型の場合は 2 分程度で 1 回の観測が終わる。水深が浅いと、プログラムが観測を終える前にプローブが着底してしまう場合がある。

8. 観測の間、投下担当者は安全な体勢を保ちつつランチャーを保持し、ワイヤの船体接触を防ぐ。
9. 観測が終了したら、パソコン担当者は投下担当者と船橋にその旨を告げる。途中で失敗して再投下が必要と判断される場合には、3 以降の手続を繰り返す。
10. 投下担当者はランチャーからキャニスターを外し、ランチャーを収納／保管する。必要であれば、バケツ採水や航走水温計により表面水温を記録する。
11. パソコン担当者は元データを保存した上で､深度 1m 毎のデータを作成し､通報に備える。観測の時刻、位置、水深およびプローブのメーカー、タイプ、シリアル番号、コンバータの機種やシリアル番号などを記録し、データとともに保管する。

ランチャーには水がかからないように常に注意し、保管時には、その接点を清浄に保つ。また、ケーブルを伸ばしたり収納したりする過程では「より」を生じやすく、コネクタ部やランチャーの付け根部分に無理な力がかかると断線の原因となるので、慎重に扱う。

2、 XCTD

XCTD(Expendable Conductivity-Temperature-Depth)は、航走中の船上に居ながら簡易に水温と塩分の鉛直プロファイルを得ることを目的として開発された、プローブ型の観測機器である。甲板上などからプローブを投下し、これが着水して水中を自由降下する過程での水温と電気伝導度（電導度）の変化を所定の時間間隔で計測・記録できる。一般に「投下式（原義は投棄式）電導度水温水深（深度）計」などと訳されるが、本来の CTD（Conductivity-Temperature-Depth profiler）が圧力センサを備え、深度を間接的に実測しているのに対し、XCTD は XBT と同様、圧力計を持たず、深度や水深を計ってはいないので、「投下式電導度水温プロファイラー」とでも訳すほうが実態に近い。

XCTD の全体的なシステム構成や出荷時のプローブの性状は基本的に XBT（前節）と同様なので、本節では説明を省く。XBT と同様、XCTD にも船の速さやカバーしたい深度レンジに応じていくつかのタイプ（プローブタイプ）がある（表 2-1）。現在利用可能な XCTD はほとんどの種類の XBT より低速で降下するよう設計されていて、このため、船速に関する制限が全般に XBT よりも厳しい。

表 2-1　TSK 社が製造販売している XCTD の種類（TSK 社カタログより）

型式	深度（m）	許容最大船速（ノット）	計測時間（秒）
XCTD-1	1000	12	300
XCTD-2	1850	3.5	600
XCTD-3	1000	20	200
XCTD-4	1850	6	537

当初、XCTD の開発は Sippican 社と TSK 社によって独立に進められていたが（Sippican, 1988; 水野, 1997; Mizuno and Watanabe, 1998; Watanabe and Sekimoto, 2002）、1996 年に行われた性能試験の結果に基づき、両社が協定を結び、1999 年以降は TSK 社の製品のみが世界に供給されている。一方、コンバータは XBT の販売テリトリに沿って供給されており、日本では

TSK 社製の品が、欧米などでは Sippican 社製の品が普及している。

XCTD のプローブも、XBT と同様、錘の後ろにアフターボディと呼ばれる樹脂製の部品が嵌合された構造をしているが、その前部には電導度測定用の電磁誘導型セルがある点と、中ほどには制御基板が組み込まれている点が異なる（図 2-1）。先端には貫通孔があり、その中に XBT と同じタイプの負性温度係数（NTC）型サーミスタ（測温抵抗体）1 個が取り付けられている（図 2-1）。このサーミスタの外側に電磁誘導型セルが配置されていて、これらにより、プローブの降下に伴い孔の中を通過する海水の温度と電導度が測定される。XCTD は、TSK 社の製造工程において 1 本ずつ、水温と電導度の各々について 3 点で較正されており、そのデータが上記基板上の ROM に予め記録されている。観測で得られる時々刻々の水温と電導度は、基板上でディジタル化され、この ROM 上のデータとともに船上のシステムに伝送される。パソコンの観測用プログラムは、水温や電導度のデータを較正し、これらと、時間深度変換式によって得た深度に対応する圧力を用いて、塩分を計算し、それらを記録する。メーカーによる公称精度は、水温については保証範囲（−2～35℃）において±0.02℃（分解能 0.01℃）、電導度については保証範囲（0～60mS/cm）において±0.03mS/cm（分解能 0.015mS/cm）である。

このように、XCTD ではワイヤはもっぱら伝送線として機能し、XBT のように測定回路の一部とはなっていないので、ワイヤの絶縁能の良否が温度バイアスに影響を与えることはない（絶縁が破綻すれば観測自体が失敗に終わる）。また、XCTD では前述のように、あらかじめプローブの全数較正を行うことにより、XBT と共通のサーミスタを用いつつ、より高い水温測定精度を実現している（XBT では品質管理上の検品のみが行われる）。

アフターボディ後部の 3 枚の羽根の後端には、XBT と同様の、プローブに回転を与え降下姿勢を安定させるための折り目に加えて、リングフードと呼ばれる円筒形の部分が設けられている（ただし XCTD-3 にはこれがない）。XBT とは異なる先端部の形状（前端が平面で側面との間に明確な角がある）と、このリングフードの存在によって、XCTD の降下速度は XBT よりも遅く、かつ安定している（Kizu et al., 2008）。アフターボディの最後尾に孔があり、内部に巻かれたワイヤがこの孔から引き出せるようになっている点は XBT と同様である。

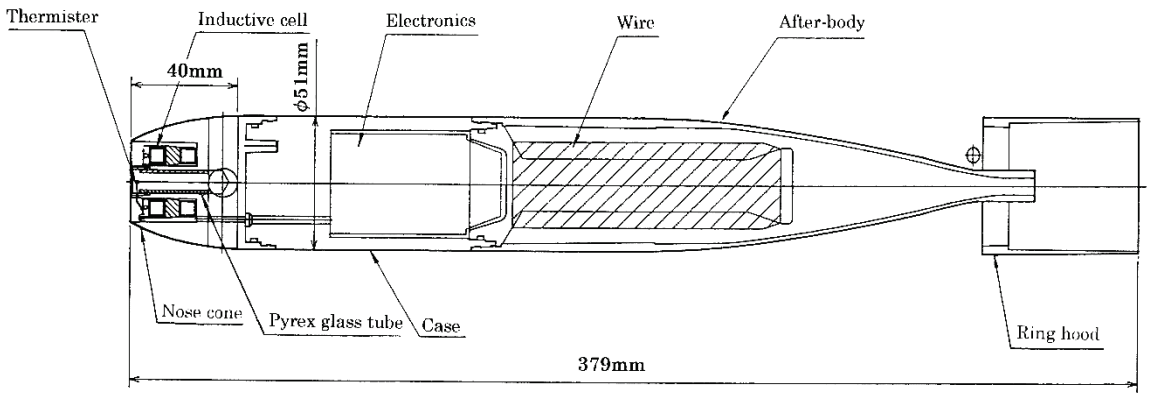


図 2-1　XCTD プローブの構造のスケッチ（Mizuno and Watanabe, 1998）

XCTD では、電導度の測定値が規定値を超えると着水と見なされ、そこからの経過時間が(1-1)式で深度に変換される（ただし、係数の値は異なる）。また、測定回路自体はプローブが空中にある段階から作動していて、この点でも XBT とは異なる。サンプリングレートは TSK 社のコンバータでも Sippican 社のそれでも 25Hz（40ms 毎）である。

深度に関する公称精度は、XBT と同じく±2%ないし±5m の大きい方である。Kizu et al. (2008) は XCTD-1 と XCTD-2 について、メーカーの降下速度式にほぼバイアスがないことを確認したが、Uchida et al.(2011)では正の水温バイアスが指摘されている。XBT と比べて高価で歴史も浅いことなどから、その正確さの経年変化や環境依存性などについては、まだよく調べられていない。

XCTD には基板に電力を供給するためのバッテリーが内蔵されていて、このバッテリーが自然放電を起こすため、メーカーは温度 15～35℃、湿度 90%以下の保管条件で製造後 2 年以内の使用を推奨している（TSK 社私信, 2015）。また、このバッテリーは XCTD プローブをランチャーに装填した時から作動し、それから約 20 分間しか電力を供給できないので、ランチャーへのセットは観測の直前に行う必要がある。長期保存を経たプローブについて絶縁材の劣化による観測不成立の可能性がある点は XBT と同様である。

最後に、TSK のシステムによる XCTD 観測の手順を概説する。舷側でハンドランチャーを用いる場合、基本的には室内に 1 名（パソコンの操作を担当）、舷側にもう 1 名 （投下を担当）が必要である。場合によっては、安全確保のため舷側に複数名を配置する。室内と舷側が遠い場合は、必要に応じて船内指令装置やトランシーバなど何らかの連絡手段を準備しておく。

1. コンバータ、パソコン、ランチャーを配置し、それぞれ所定のケーブルで接続する。コンバータのアース端子を船体アースに接続する。このアースが正しく確保できていないと、プローブの着水を検知できなかったり、データにノイズが載ったりするので、注意する。
2. コンバータのスイッチを入れ、パソコン上で観測用プログラムを起動する。
3. XCTD プローブは防湿のために 1 本ずつ乾燥剤とともに密封してあるので、これを開封し、シリアル番号（キャニスター尾部のラベルに印刷してある。図 1-3 参照）を記録する。このシリアル番号は、プローブの製造年月日などを特定する上で重要な情報で、XCTD では観測開始時にプログラムによって読み込まれ、生データファイルにも記録されるが、念のため、手でも記録しておくと良い。
4. 観測地点に近づいたら、パソコン担当者は必要に応じて船速の調整を船橋に依頼し、プログラムの準備を整える。「プローブの装填（セット）」を促すメッセージがパソコン画面に表示されたら、投下担当者は XCTD をキャニスターごとランチャーにセットして舷側で待機する。プローブの装填後、長時間を経るとバッテリーの消耗が問題になり得るので、早すぎる装填は禁物である。また、ワイヤが船体に擦れて被膜が破れると観測が成立しないので、投下点としてはできるだけ風下側の場所を選ぶ。風が舞っている状況ではワイヤのトラブルが起こりやすいので、必要に応じて操船を依頼しておく。
5. プローブの装填から数秒経つと、コンバータ前面の LAUNCH ランプが点灯し、パソコンの画面に「プローブの投下」を促すメッセージが表示されるので、パソコン担当者はこれを確認する。確認できない場合は投下担当者に連絡し、一旦、プローブをランチャー

から外してセットし直してもらう。何度か試みてうまく行かない場合は、プローブを交換してみる。それでもダメな場合は、ケーブルの断線や接触不良などが疑われるので、設備を点検する（無論、そのような事態を避けるため事前に正常動作を確認しておく）。ここまでの準備が整ったら、パソコン担当者は船橋および投下担当者に「準備完了」を告げる。

6. 観測地点に着いたら、船橋に「観測開始」を告げ、投下担当者にプローブの投下を指示する。投下担当者は、船の揺動に注意しつつ、キャニスター先端のキャップを外し、ピンを引き抜いて中のプローブを取り出し、これを海に投下する。この際、ワイヤを傷つけないように注意する。プローブやワイヤが船体に接触しないよう、少し遠くに放ると良い。

   ※注 1：プローブがキャニスターに収納されたままの状態で、キャニスターをランチャーに固定し、キャップを外した筒の先端を海面に向けて、ピンを抜くと、筒内からプローブが滑り出て来て落下する。これでも観測は可能だが、上記では、測器の船体接触などを防ぐ観点から、あらかじめプローブを取り出して放る方法を説いている。

7. プローブが着水すると、パソコンがこれを検知し、画面表示が「観測中」に切り替わるので、パソコン担当者はそれを確認し、水深を確認する（プローブ着底の判断のため）。この後、観測終了までの間、測定データが画面上に表示されるので、それを見守る。XCTD-1 や XCTD-3 の場合で約 5 分、XCTD-2 や XCTD-4 の場合は約 10 分で 1 回の観測が終了する。水深が浅い場所では、プログラムが観測を終える前にプローブが着底してしまう場合がある。
8. 観測の間、投下担当者は、観測終了が告げられるまでの間、安全な体勢を保ちつつランチャーを保持し、ワイヤの船体接触を防ぐ。
9. 観測が終了したら、パソコン担当者は投下担当者と船橋に「観測終了」を告げる。途中で失敗して再投下が必要と判断される場合には、3 以降の手続を繰り返す。
10. 投下担当者はランチャーからキャニスターを外し、ランチャーを収納／保管する。必要であれば、バケツ採水や航走水温計等により表面の水温や塩分を記録する。
11. パソコン担当者は元データを保存した上で、深度 1m 毎のデータを作成し、通報に備える。観測の時刻、位置、水深およびプローブのメーカー、タイプ、シリアル番号、コンバータの機種やシリアル番号などを記録し、データとともに保管する。

ランチャーには水がかからないように常に注意し、保管時には、その接点を清浄に保つ。また、ケーブルを伸ばしたり収納したりする過程では「より」を生じやすく、コネクタ部やランチャーの付け根部分に無理な力がかかると断線の原因となるので、慎重に扱う。

参考文献

Abraham, J.P., M. Baringer, N.L. Bindoff, T. Boyer, L.J. Cheng, J.A. Church, J.L. Conroy, C.M. Domingues, J.T. Fasullo, J. Gilson, G. Goni, S.A. Good, J.M. Gorman, V. Gouretski, M. Ishii, G.C. Johnson, S. Kizu, J. M. Lyman, A.M. Macdonald, W.J. Minkowycz, S.E. Moffitt, M.D. Palmer, A.R. Piola, F. Reseghetti, K. von Schuckmann, E. Trenberth, I. Velicogna, J.K. Willis (2013): A review of global ocean temperature

observations: Implications for ocean heat content estimates and climate change. Rev. Geophys., **51**, 450–483 , doi: 10.1002/rog.20022.

安藤 正 (1995): 国際気象通報式「BATHY」の改正 －XBT の新しい落下率の採用－, 海の研究, 4, 361-364.

Bailey, R., A. Gronell, H. Phillips, E. Tanner, and G.Meyers (1994): Quality Control Cookbook for XBT Data. Version 1.1, CSIRO Marine Laboratories Report 221. [Available online at http://www.nodc.noaa.gov/GTSPP/document/qcmans/csiro/csiro.htm]

Bringas F. and G. Goni (2015): Early dynamics of Deep Blue XBT probes. J. Atmos. Oceanic Tech. **32**, 2253−2263, doi:10.1175/JTECH-D-15-0048.1.

Cheng, L., J. Abraham, G. Goni, T. Boyer, S. Wijffels, R. Cowley, V. Gouretski, F. Reseghetti, S. Kizu, S. Dong, F. Bringas, M. Goes, L. Houpert, J. Sprintall, and J. Zhu (2015): XBT Science: assessment of instrumental biases and errors. Bull. Am. Meteorol. Soc., 923−933, doi:10.1175/BAMS-D-15-00031.1.

Cowley, R., S. Wijffels, L. Cheng, T. Boyer, and S. Kizu (2013): Biases in expendable bathyThermograph data: a new view based on historical side-by-side comparisons. J. Atmos. Ocean. Tech. **30**(6), 1195-2125, doi:10.1175/JTECH-D-12-00127.1.

Flierl, G., and A. Robinson (1977): XBT measurements of thermal gradients in the MODE eddy, J. Phys. Oceanogr., **7**, 300–302.

Gouretski, V., and K. Koltermann (2007): How much is the ocean really warming?, Geophys. Res. Lett., **34**, L01610, doi:10.1029/2006GL027834.

Gouretski, V., and F. Reseghetti (2010): On depth and temperature biases in bathythermograph data: Development of a new correction scheme based on analysis of a global ocean database, Deep-Sea Res., Part I, **57**, 812–833, doi:10.1016/j.dsr.2010.03.011.

Hanawa, K., and Y. Yoritaka (1987): Detection of systematic errors in XBT data and their correction, J. Oceanogr. Soc. Japan, **43**, 68–76, doi:10.1007/BF02-1-10635.

Hanawa, K., P. Rual, R. Bailey, A. Sy, and M. Szabados (1995): A new depth time equation for Sippican or TSK T-7, T-6 and T-4 expendable bathythermographs (XBT), Deep-Sea Res., Part I, **42**, 1423–1451, doi:10.1016/0967-0637(95)97154-Z.

気象庁 (2012): BATHY 報、TESAC 報、及び TRACKOB 報の作成方法, 24pp.

Kizu, S., and K. Hanawa (2002a): Start-up transient of XBT measurement by three types of Japanese recorder system. Deep-Sea Res., **49**(5), 935-940.

Kizu, S., and K. Hanawa (2002b): Recorder-dependent temperature error of expendable bathythermograph. J. Oceanogr. , **58**(3), 469-476.

Kizu, S., H. Yoritaka and K. Hanawa (2005a): A new fall-rate equation for T-5 expendable bathythermograph (XBT) by TSK. J. Oceanogr., **61**(1), 115-121.

Kizu, S., S. Itoh and T. Watanabe (2005b): Inter-manufacturer difference and temperature dependency of the fall-rate of T-5 expendable bathythermograph. J. Oceanogr., **61**(5), 905-912.

Kizu, S., H. Onishi, T. Suga, K. Hanawa, T. Watanabe and H. Iwamiya (2008): Evaluation of the fall rates of the present and developmental XCTDs. Deep-Sea Res., **55**(4), 571-586, doi:10.1016/j.dsr.2007.12.011.

Kizu, S. (2010): Wire test. In Evaluation of the fall-rate of recent T-7 probes manufactured by Sippican and TSK, XBT Bias and Fall-rate Workshop, 25-27 August 2010, Hamburg, Germany.

Kizu, S., C. Sukigara, and K. Hanawa (2011): Comparison of the fall rate and structure of recent T-7 XBT manufactured by Sippican and TSK. Ocean Sci., **7**, 231-244, doi:10.5194/os-7-231-2011.

Kizu, S. (2014): A review on systematic differences between Sippican's XBT and TSK's XBT, The 4th XBT workshop, 11-13 November 2014, Beijing, China.

水野 恵介(1997): 自動観測機器の品質管理に関する作業委員会, 遠洋 No.101, 18-19.

Mizuno, K., and T. Watanabe (1998): Preliminary results of in-situ XCTD/CTD comparison test. J. Oceanogr., 54, 373-380.

Roemmich, D. and B. Cornuelle (1987): Digitization and calibration of the expendable bathythermograph. Deep-Sea Res., **34**(2), 299-307.

Singer, J. (1990): On the error observed in Electronically digitized T-7 XBT data. J. Atmos. Ocean. Tech., **7**, 603-611.

Sippican Ocean Systems, Inc. (1988): Expendable conductivity, temperature, and depth system (XCTD) development program. Final report, January 30, 1988, 141pp.

Sy, A. (1991): XBT measurements. In WHP Operations and Methods. WHP Office Report, WHPO 91-1; WOCE Report 68/91, 19pp.

Sy, A. and Wright, D.(2000): XBT/XCTD standard test procedures for reliability and performance tests of expendable probes at sea, In: 3rd Session of JCOMM Ship-of-Opportunity Implementation Panel (SOOPIP-III), La Jolla, CA, USA, 28–31 March 2000, 8pp.

Thadathil, P., A. Saran, V. Gopalakrishna, P. Vethamony, N. Araligidad, and R. Bailey (2002): XBT fall rate in waters of extreme temperature: A case study in the Antarctic Ocean, J. Atmos. Ocean. Tech., 19, 391-396.

Thresher., A. G., and S. Kizu (2015): XBT recording system timing tests. Eighth Session of the JCOMM Ship Observations Team (SOT). 20-24 April 2015, Cape Town, South Africa.

Uchida, H., K. Shimada, and T. Kawano (2011): A method for data processing to obtain high-quality XCTD data. J. Atmos. Ocean. Tech., 28, 816-826.

UNESCO (1997): First Session of the Joint IOC-WMO IGOSS Ship-of-Opportunity Programme Implementation Panel, IOC-WMO/IGOSS-SOOPIP-1/3, Cape Town, South Africa, 16-18 April 1997.

Wijffels, S., J. Willis, C. Domingues, P. Barker, N White, A. Thresher, K. Ridgway, and J. Church (2008): Changing expendable bathythermograph fall rates and their impact on estimates of thermosteric sea level rise, J. Clim., **21**, 5657–5672, doi:10.1175/2008JCLI2290.1

吉田 隆, 岡田 良平, 鶴岡 睦, 原口 慶子 (2008): 海洋関係の BUFR 報, 測候時報, 75（特別号）, S115-S137.

DUMMY

電気伝導度水温水深計（外洋観測）

○内田　裕（海洋研究開発機構　地球環境観測研究開発センター）

本海洋観測ガイドラインの日本語版電気伝導度水温水深計（外洋観測）マニュアルは、次ページから始まるGO-SHIPマニュアル（McTaggart et al., 2010）を翻訳したものである。時間の進行に伴って改良するべき点は多々あるが、現時点では英語版は完全コピーの状態で、本マニュアルに組み込むこととした。ただし、GO-SHIPマニュアル発行後に得られた水温測定の不確かさに関する知見（Uchida et al., 2015）をここに述べておく。

Sea-Bird Electronics社製CTD水温センサー（SBE 3、またはSBE 3plus）は、深海用基準温度計（SBE 35）を元に現場校正されるが、従来はSBE 35の圧力依存特性が評価されておらず、したがって水温測定の不確かさを評価することが困難であった。Uchida et al. (2015) は、SBE 35には圧力依存特性が存在しないことを示し、またSBE 35を日本の温度国家標準と直接比較するなどし、SBE 35で現場校正したCTD水温センサーによる海洋深層（2000 m以深）での水温測定値の拡張不確かさを0.7 mKと評価した。

参考文献

McTaggart, K. E., G. C. Johnson, M. C. Johnson, F. M. Delahoyde, and J. H. Swift (2010): Notes on CTD/O2 data acquisition and processing using Sea-Bird hardware and software (as available). *The GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: A Collection of Expert Reports and Guidelines*, IOCCP Report No. 14, ICPO Publication Series No. 134, Version 1.

Uchida, H., T. Nakano, J. Tamba, J. V. Widiatmo, K. Yamazawa, S. Ozawa and T. Kawano (2015): Deep ocean temperature measurements with an uncertainty of 0.7 mK. *J. Atmos. Oceanic Technol.*, doi:10.1175/JTECH-D-15-0013.1, in press.

©内田裕 2015　G803JP:001-011

Sea-Bird 社製電気伝導度水温水深計/溶存酸素センサーによるデータの取得と処理について

K.E. McTaggart[1], G.C. Johnson[1], M.C. Johnson[2], F.M. Delahoyde[2], and J.H. Swift[2]

[1] NOAA/Pacific Marine Environmental Laboratory, 7600 Sand Point Way NE Bldg. 3, Seattle WA 981115, U.S.A, e-mail: gregory.c.johnson@noaa.gov, kristene.e.mctaggart@noaa.gov.

[2]University of California San Diego, Scripps Institution of Oceanography, 9500 Gilman Dr., MC-0214, La Jolla CA 92093-0214, U.S.A. e-mail: mcjohnson@ucsd.edu, fdelahoyde@ucsd.edu, jswift@ucsd.edu

1、はじめに

現在の電気伝導度水温水深計（Conduntivity-Temperature-Depth: CTD）は、1940 年代にその元になった測器が登場し、1970 年代に近代的な高精度測器として開発された（Emery and Thomson, 1998）。これらの測器の標準的な精度は、世界海洋循環実験計画（WOCE）における目標精度：水温 0.002°C (ITS-90)、塩分 0.002 g kg^{-1} (TEOS-10)、および圧力 3 dbar である。ここでは、Sea-Bird Electronics（以下、SBE）社製 9plus CTD データの取得、処理、および校正に関する事項について述べる。海洋における測定技術や校正技術は改良される。このドキュメントは、既存の文献やメーカーによる技術文書、および取り扱い説明書などの補足資料である。

2、航海前準備

観測航海では、観測機器の不具合で中断する可能性があるので、予備の機器を準備しておくことが極めて重要である。航海中に CTD センサー等を交換することは珍しく無く、2〜3 セット分の 9plus CTD 本体、センサー類（水温センサー、電気伝導度センサー、および溶存酸素センサー）、水中ポンプ、およびケーブルを用意する。通常、溶存酸素センサー1 台を CTD に取り付けるが、センサーの相互比較を行い航海中のセンサーの安定性を監視するために、水温センサー（SBE 3plus）と電気伝導度センサー（SBE 4C）を 2 台ずつ CTD に取り付け、さらに、センサーの応答は遅いが採水層で停止中に、より高精度な水温データが得られる基準温度計（SBE 35）を CTD に取り付ける。長期航海では、CTD ウインチ用アーマードケーブルの端末処理を何度かやり直せるように、必要な物品（エバーグリップ等）を用意する。さらに、CTD 船上局（SBE 11plus）、およびデータ取得用のパーソナルコンピューターの予備を用意する。

全球海洋各層観測調査プログラム（Global Ocean Ship-based Hydrographic Investigations Program: GO-SHIP）で要求される海底直上 10m までの測定を実施するには、CTD から海底までの距離を正確に知る必要がある。CTD フレームに取り付けた 12 kHz の音波発信機（ピンガー）と船舶の音波受波器を用いて、あるいは CTD の電圧チャンネルに取り付けた音響水中高度計（アルチメーター）を用いて、海底から CTD までの距離を知ることができる。船舶の

©内田裕 2015

音波受波器は常に海底をはっきりと検出できるとは限らず、また、音響水中高度計は海底面の形状や底質により海底までの距離を正常に測定できない場合があるため、両者を CTD に搭載することを考える。

正確な圧力データを取得するために、1〜3 年毎に SBE 9plus 圧力センサーを校正する。できるだけ航海直前に、水温、電気伝導度、および溶存酸素センサーを校正する。必要に応じて、校正前に溶存酸素センサーを修理（電解液の再充填や膜交換）する。センサーの航海前校正結果と校正履歴を調べ、航海で使用するセンサーを選択する。例えば、水温センサーについては、校正履歴から時間的なドリフトが小さく線形的なものを選択する。

3、センサーの配置と保守

SBE 9plus CTD に取り付ける水温、電気伝導度、および溶存酸素センサーは、全てダクトで接続されている。SBE 社では、推奨するダクトの配置の詳細な情報を提供している。特に CTD 降下中（ダウンキャスト）のシェッドウェイク（CTD 周辺の海水が CTD を追い越してセンサー付近の海水と混ざり合う現象）の影響を最小限にするように、CTD 水中部のダクトの海水取り入れ口を配置することでデータの品質が向上する。すなわち、海水取り入れ口を、その下方に海水の流れを妨げるものが無い場所に配置する。さらに、船体動揺の影響を最小限にするように CTD を降下させることが望まれる。そのためには、船体の横揺れを相殺する力学機構を備えたウインチを用いる、または船体の動揺と CTD の動きが干渉しないようにワイヤーの繰り出し・巻き戻しを制御するシステムを用いて、船尾よりも船体の中央から CTD を降下させる。

データの品質は、水中コネクタ部での漏水やケーブル不良による電気的ノイズの影響を強く受ける。電気的な漏れが無いように十分注意しながら、水中ケーブルと水中部コネクタとの接合部をきれいに清掃し、電気絶縁グリースを薄く塗布したコネクタに水中ケーブルを注意深く接続することで漏水を最小限にする。ケーブルは、きつく曲げずに整頓してしっかり固定することで、海水の流れで生じる振動によるケーブルの疲労を最小限にする。

データの品質は、キャストとキャストの間にセンサーを適切に手入れすることで改善される。純水で薄く希釈したきれいな洗剤（Triton-x）を満たした 60 ml のシリンジを用いて、各キャスト後にタイゴンチューブでダクトに接続して全てのセンサーをすすぐ。電気伝導度センサーの汚れを防ぐために、キャストとキャストの間シリンジを取り付けたままにしておき、（溶存酸素センサーを除いて）水温と電気伝導度センサーを洗剤に浸けておく。各キャスト後に温かい清水で採水装置（パイロン、またはカルーセル）をすすぎ、塩の析出を防いで採水ボトルのミスファイアを防ぐことができる。

4、観測記録

航海中は全ての観測記録を残すことが重要である。全てのキャストを通して、CTD システムの構成と関連する設定値を詳述し、システム機器と検定の完全な記録を保存する。全ての不具合や変更点、およびその他の関連した情報を、日付、時刻、測点名／キャスト番号で整理し、記録する。表 1 の例に示すように、システム構成記録は、CTD システムに取り付けて使用した全ての機器の情報を含む。

©内田裕 2015

5、データ取得

CTD 船上局は、電気回路を安定させるために、CTD 観測開始前の少なくとも 10 分間、デッキ上で CTD の電源を入れた状態にしておく。データは 24 Hz の分解能で全て取得する。そのためのソフトウェア *Seasave V7* が SBE 社から提供されている（*Seasave*、または *SBE Data Processing* のモジュールは、以後斜体で示す）。CTD がデッキ上にある間、圧力センサーの評価のために、各キャストの前に *Mark Scan* を用いてデータ取得時刻を記録するのが便利である。CTD 水中部を深度 10m まで降下させ、ポンプが作動するまで少なくとも 1 分間待機し、CTD センサー部の配管内の空気を取り除く。その後、CTD を海面直下まで巻き上げ、再び *Mark Scan* によりダウンキャストの開始時刻を記録する。

ダウンキャストでは表層混合層と水温躍層で比較的ゆっくり（約 0.5 m s^{-1}）と CTD を降下させることで、分解能が高くなり、おおきなうねりがあってもケーブルがたるむことなく、センサーの応答に起因する誤差を少なくできる。CTD が表層を通過し海底までまだ十分距離がある場合、装置と状況が許せば降下速度を 1 m s^{-1} に近づける。海底まで近づいたら、海底直上 10 m 以内までの観測を目指して慎重に CTD を降下させる（状況に応じて海底上数十 m で 0.5 m s^{-1} まで減速する）。状況が悪い場合（波が高い、流れが強い、あるいは海底から CTD までの距離が不確かな海底地形）、海底直上 10 m までという目標を緩和する。

採水はアップキャストで行い、通常最初の採水は最深層で行う。CTD オペレーターは、採水ボトルを閉める前に採水層で CTD を 30 秒間停止させ、シェッドウェイクの影響をなくし、採水ボトル内部の海水を入れ替え、周囲の海水を安定させる。採水ボトルを閉じた後、さらに 10〜15 秒 CTD を停止したままにし、採水ボトルが閉じたことを確認するとともに、採水データと比較するための CTD データを取得する（Uchida et al., 2007）。採水ボトルを閉じた時刻を中心に約 8 秒間（およそうねりの周期）の CTD データの平均値を記録する（SBE 35 を使用している場合は SBE 35 データも）。再び装置と状況が許せば、ケーブルにかかる最大張力が安全なレベルにあることを維持し、採水層間の上昇速度を 1 m s^{-1} に近づける。CTD が海面に近づいた場合、再び慎重に減速する。キャスト終了時に、*Mark Scan* により圧力センサー評価のためのデッキ上での CTD データ取得時刻を記録する。

6、データ品質管理

各キャスト後に、水温、および電気伝導度のそれぞれについて、最も水質が一様な層（通常、キャストの最深部）のプライマリー、およびセカンダリーセンサーによるデータの差を調べる。SBE 35 を取り付けている場合は、採水層で停止中に取得した SBE 35 と CTD 水温センサーによるデータを比較する。航海を通して、キャスト前後のデッキ上の圧力センサーによるデータの履歴を調べる。CTD 溶存酸素データを含む全てのデータを、それ以前のキャストのデータと比較する。CTD による電気伝導度と溶存酸素データは、航海全体で利用可能な採水データと比較する。センサーのドリフトとして、水温 0.002 ºC 以上、電気伝導度 0.005 mS cm^{-1} 以上、溶存酸素 15 μmol kg^{-1} 以上、あるいは圧力 2 dbar 以上（キャスト前後のデッキ上での圧力測定値に基づく）が見られた場合、ドリフトが疑われるセンサーの交換を検討する。圧力センサーのドリフトについては、通常 CTD 水中部を交換することになる。

©内田裕 2015

7、データ処理

CTDO（溶存酸素センサー付き CTD）データは、24 Hz の分解能で全て取得する。SBE の CTDO データ処理は、最新の SBE 社製データ処理ソフトウェアによる一連のデータ処理モジュール用い、*Data Conversion*、*Align CTD*、*Bottle Summary*、*Wild Edit*、*Filter*、*Cell Thermal Mass*、*Loop Edit*、*Derive*、*Bin Average*、および *Translate* の順番でデータを処理する。

Data Conversion は、16 進数フォーマットの生データを物理量に変換する。スキャン番号、経過時間（s）、圧力（dbar）、プライマリー水温 t0（°C）、セカンダリー水温 t1（°C）、プライマリー電気伝導度 c0（mS cm^{-1}）、セカンダリー電気伝導度 c1（mS cm^{-1}）、および溶存酸素センサー出力電圧を、ダウンキャスト、およびアップキャストの両キャストについて変換する。光学式センサーの出力についても、通常電圧値として物理量に変換する。変換後のファイルは、より効率的に処理するために、バイナリーフォーマットにする。ダウンキャスト開始前の不要なデータを、*Mark Scan* の記録を元に *Data Conversion* で読み飛ばしデータとして削除する。溶存酸素センサーのヒステリシス、および応答遅れの補正も *Data Conversion* で行うことができる。しかし、実験室で求めた係数を用いた応答遅れの補正は推奨されない（溶存酸素センサー補正の章を参照）。

CTD 水中部の配管で接続された水温、電気伝導度（および溶存酸素）センサーのそれぞれに対して、圧力に対する電気伝導度の時間合わせを行い、水柱の塩分の鉛直勾配が大きい領域での塩分スパイクを最小限にする（例えば Gregg and Hess, 1985）。水温センサーは配管の先端に配置され配管を通過する海水を最初に測定するので、時間合わせの必要は無い。溶存酸素センサーの応答遅れについては、この後の補正の段階で補正量を決定し補正するので、ここで時間合わせを行う必要は無い（溶存酸素センサー補正の章を参照）。電気伝導度の時間合わせを行うことで、塩分や密度などの導出変数が同じ海水の測定値から求めていることを保証する。プライマリー電気伝導度は、SBE 11plus V1 船上局で自動的に公称値である 0.073 秒早めるようになっている。セカンダリー電気伝導度も、SBE 11plus V2 船上局で同じように自動的に早めている。V1 船上局を使用している場合、*Align CTD* を用いてセカンダリー電気伝導度を同じように早めることができる。

水柱の塩分の鉛直勾配が大きい領域で塩分スパイクの有無を確認し、それぞれの水温ー電気伝導度のペアに対して、必要に応じて *Align CTD* を用いて時間合わせの補正量を微調整するのが良い。電気伝導度の時間合わせの補正量を微調整することで、ほとんどの塩分スパイクを取り除くことが可能である。時間合わせの公称値に対して求めた微調整量は、配管で接続された CTD センサーの配置に物理的な変化を加えるまで変えるべきではない。時間合わせの補正量の微調整により塩分スパイクを取り除くことができないか、あるいは補正量が公称値から大きくずれている場合、ポンプ、あるいは配管に問題がある可能性がある。

Bottle Summary は、アップキャストの採水層での 8 秒間（SBE 32 からの採水ボトル閉鎖確認信号受信時刻の前後 4 秒間）のデータを平均する。また、プライマリー、およびセカンダリーの塩分、ポテンシャル水温、ポテンシャル密度偏差、および溶存酸素濃度（μmol kg^{-1}）を計算する。これらの採水層のデータは、SBE 35 基準温度計を用いた CTD 水温センサーの補正、採水分析による塩分データを用いた電気伝導度センサーの補正、および採水分析による溶存酸素濃度とダウンキャストデータを用いた溶存酸素センサーの補正（CTD 溶存酸素セン

サーの校正の章を参照）に用いられる。

Wild Edit は、100 スキャン分のビン内のデータに 2 段階の処理を施すことで外れ値を除去する。第 1 段階では、各ビンについて平均値と標準偏差を求め、平均値からのずれが標準偏差の 2 倍以上のデータにフラグを立てる。第 2 段階では、フラグの立ったデータを除いて新しい平均値と標準偏差を求め、新しい平均値からのずれが新しい標準偏差の 20 倍以上のデータを除去する。

Filter は、圧力データのデジタル化ノイズを除去するために、時定数の推奨値 0.15 秒を用いて圧力データに対してローパスフィルターを施す。位相のずれを無くすために、データに対して時間的に順方向にフィルターを施した後、逆方向にフィルターを施す。

電気伝導度セルは、SBE 9plus CTD においてサーミスタの下流側に配置される。電気伝導度セルはセルを通過する海水と熱をやり取りするので、電気伝導度セルを通過する海水の温度と、その海水がサーミスタを通過した時の温度とは必ずしも等しくない。この効果を補正しない場合、計算で求めた塩分に電気伝導度セルの熱慣性誤差（thermal mass error）が生じる（Lueck, 1990）。*Cell Thermal Mass* は、再帰型フィルターを用いて電気伝導度の測定値からセルの熱慣性の効果を軽減する。温度偏差の振幅と時定数の公称値は、それぞれ 0.03、および 7.0 秒である。セルの熱慣性誤差の補正量の初期値は、CTD によって観測される水温勾配 1.0 °C s^{-1} 毎に 0.2 g kg^{-1} の桁となる。CTD の降下・上昇速度が 1.0 m s^{-1} の場合、多くの海域において CTD で観測される水温勾配は小さいので、この補正は無視できる。

電気伝導度セルの熱慣性誤差を評価するために、水温勾配が大きい領域でアップキャストとダウンキャストのポテンシャル水温－塩分（θ–S）曲線を比較したり、ポテンシャル水温、および塩分の熱塩階段構造が見られる場合には、ポテンシャル水温と塩分の鉛直構造を調べるのが良い（Lueck and Picklo, 1990）。アップキャストとダウンキャストのθ–S 曲線が異なる場合（特に、アップキャストとダウンキャストの該当部分が時空間的に近い場合）、θ–S 曲線が一致するように公称値として与えられるセルの熱慣性誤差補正係数の微調整が必要である（Morrison et al., 1994）。θ–S 曲線を一致させることは自由度が 1 なので、この方法は、通常これら二つの係数の積を求めることにすぎない。熱塩階段構造において、各階段上の塩分の盛り上がりが水温と同様に盛り上がりが無くなるように二つの係数を調整することで、センサーのセルの熱慣性誤差補正係数を適切に推定できる。しかしながら、CTD 水中局が大きいこと、および船体の横揺れにより、セルの熱慣性誤差補正係数を調整するこれらの方法は難しくなる。CTD 水中局は周囲の海水を引きずり、船体の横揺れにより CTD が加速、および減速するので、周囲の海水が CTD を追い越して前方の海水と混ざり合う。これらの現象により、θ–S 曲線、および熱塩階段構造が変化する。

前述のように、船体の横揺れにより CTD が減速、および逆向に動くことで、周囲の海水と CTD センサー付近の海水が混ざり合い、見せかけの密度逆転、およびその他の不自然な測定結果をもたらすことがある。*Loop Edit* は圧力データから減速、および逆向きに動いているデータを除去するために使用する。太平洋海洋環境研究所（PMEL）の CTD グループでは、CTD の降下速度が 0.25 m s^{-1} 以下、あるいは圧力がそれ以前に測定された最大圧力よりも小さいデータを *Loop Edit* により除去している。

Derive は、ビン平均した圧力、水温、および電気伝導度を用いて、プライマリー、およびセカンダリーの塩分と、溶存酸素等の必要なパラメターを計算する。

©内田裕 2015　

Bin Average は、センサーの応答速度が補正された 24-Hz のデータを 1-dbar、または 2-dbar 間隔のビンで平均する。それぞれのビンの中心は整数の圧力値となる。例えば、1-dbar の値は、圧力が 0.5 dbar から 1.5 dbar までの間のデータを平均したものである。海面（0 dbar）のビンは無い。各ビンで平均に用いたデータ数がデータファイルに記録される。

Translate は、バイナリーファイルをアスキーフォーマットに変換する。

一連の SBE データ処理モジュールを施した後に、追加の処理が必要な場合がある。例えば、PMEL では、リピートハイドログラフィー航海の CTD データに対して、*Loop Edit* に加えて密度逆転を検出する独自のプログラムを使用している。各ビンに対して浮力振動数の 2 乗（N^2）を計算し、密度逆転が見られる $N^2 \leq -1\times10^{-5}$ s^{-2} のビンについて、水温、電気伝導度、および溶存酸素センサー出力値を除去し線形内挿で補う。そのように検出した密度逆転は、実際の海洋に存在する密度逆転の可能性もあるが、ほとんどの場合シェッドウェイクに起因している。水深 20m 以浅で検出された密度逆転についてはデータの線形内挿は行わず、疑わしいデータとしてフラグを立てる。また、必要に応じて、プロファイルからスパイク状に離れたデータを手動で除去し線形内挿で補う。

8、補正ソフトウェア

SBE では、実験室での CTD 校正以外の現場校正に基づく CTD データの補正ソフトウェアは提供していない。そのため、ユーザーは、CTD 圧力、水温、塩分、あるいは溶存酸素データを現場校正に基づき補正するためのソフトウェアを独自に用意する必要がある。

9、圧力センサーによるデータの補正

前述のように、船舶のデッキ上での気圧測定値（標準気圧 [10.1325 dbar] からの偏差）が有用で、各 CTD キャストの開始、および終了時の測定値、また CTD キャスト毎の測定値を監視する。通常、航海前校正を実施した CTD 圧力センサーによるデッキ上の測定値は±1 dbar 以内であり、圧力センサーをさらに補正する必要は無い。もしデッキ上の気圧測定値（キャスト前後の値）に 2 dbar 以上の変化が見られた場合は、センサー（通常 CTD 本体）を交換する。デッキ上の気圧測定値、あるいは航海後校正の結果に大きなドリフト（2 dbar 以上）が見られなければ、ほとんどの航海で、航海前校正を施した CTD 圧力センサーによるデータを最終データとして使用できる。キャスト前後のデッキ上の気圧測定値の差を監視することも、圧力センサーの性能やドリフトの把握に有用である。

10、水温、および電気伝導度センサーによるデータの補正

SBE 社製の水温、および電気伝導度センサーは、数週間の時間スケールで校正値がシフトする。また物理的な衝撃によっても校正値が急にシフトする。これらのセンサーには、実験室での校正では評価できない圧力に対する依存性がある。したがって、校正値の確認として、センサーによるデータと標準センサーによる独立した測定値を系統的に比較するのが良い。そして、センサーによるデータの補正量を求め補正する。補正量は各キャストで異なりうるが、適切に管理された SBE 3plus センサーについては、通常、航海中のキャストを少数のグループに分け補正量を求める。適切に管理された SBE 4C センサーの補正量は、航海中少しずつ変化し、物理的な衝撃、あるいはセルの汚れによりシフトする。

©内田裕 2015　G803JP:001-011

センサーによるデータの補正量を定常的に求めることで、センサーの故障を診断し、故障したセンサーを速やかに交換することができる。

11、水温センサーによるデータの補正

できるだけ航海の開始直前、および終了直後に実験室で水温センサーを校正する。観測時は航海前校正の結果を使用し、全ての水温データに−0.0006 °C の摩擦熱補正を施す（Larson and Pederson, 1996; Uchida et al., 2007）。SBE 3plus 水温センサーは、その校正履歴から、時間的に線形なわずかなドリフトを示すことが多い。校正履歴が時間的に不連続なセンサーは、通常物理的な衝撃を受けたか、あるいは修理等が施されたものである。PMEL では、通常航海後の校正を含むセンサーの校正履歴から、航海の中間点でのオフセットを回帰直線により求め、航海中に得られたデータに対してそのオフセットを補正したものを最終的な水温データとしている。ただし、回帰直線からの残差の二乗平均平方根（RMS）が 0.001°C よりも小さく、センサーのドリフトが線形的と考えられる場合にこの方法を用いる。

前述のように、各キャストにおける SBE 3plus のプライマリー、およびセカンダリーセンサーの比較が重要である。加えて、スクリップス海洋研究所の海洋データファシリティ（ODF）では、第 3 の水温センサーとして、1 台の SBE 35 を定常的に使用している。SBE 35 は、CTD とは独立して内蔵メモリーにデータを記録する。SBE 35 は、通常 SBE 3plus のプライマリーセンサーとセカンダリーセンサーの中間に、これら 3 台の水温センサーの感温部が同じ水平面上になるように配置される。SBE 35 は、SBE 32 カルーセルに対して船上局から送信される各採水ボトルの閉鎖信号を受信し、その時の温度を測定する。SBE の仕様によれば、SBE 35 の一般的な時間安定性は、1 年当たり 0.001°C である。8 秒間（8 個）の測定値を平均して記録するように設定している。

SBE 35 を使用する場合、採水層で得られた SBE 35 データに相対的な SBE 3plus センサーの圧力依存特性（線形、あるいは二次式）を、以下の補正式を用いて SBE 3plus データから除去する。補正式は $T_{cor} = T + tp2 \cdot P^2 + tp1 \cdot P + t0$、ここで、$T_{cor}$ は補正後の水温、T は水温測定値、P は圧力、および $t0$、$tp1$、および $tp2$ は補正係数である（例えば表２）。過去数年間に、ODF の SBE 3plus センサーは SBE 35 データと比べると、海面（実験室でのセンサーの校正と同じ圧力）に対して深海（約 5000 dbar）では、概ね 0 から 0.002°C の補正が必要であった（Budeas and Schneider, 1998; Uchida et al., 2007 も参照）。同じセンサーによる複数のキャストで得られたデータを用いて、補正係数の変化を調べ、必要に応じて係数を調節する。圧力依存特性補正後の SBE 3plus と SBE 35 の水温差を様々な方法で注意深く調べ、何か別の依存特性やドリフトが無いかを求める。繰り返しになるが、SBE 35 を用いることの利点は、3 台の水温センサーの比較から、航海中のセンサーの出力値のシフトを容易に検出し補正できることである。センサーの出力値のシフトは、通常、センサーに対する物理的な衝撃（CTD の海底への着底や船体への衝突など）によって起こる。

12、電気伝導度センサーによるデータの補正

補正は、塩分ではなく電気伝導度に対して施す。なぜなら、電気伝導度は、CTD、および採水塩分（採水塩分の測定方法は別の章で述べられる）の測定値だからである。CTD と採水塩分による電気伝導度の差を求める前に、CTD の圧力、および水温センサーを補正しておく。

©内田裕 2015

電気伝導度センサーの補正の正確さを二つの独立な方法で調べる。（１）各採水層で、プライマリー、およびセカンダリー電気伝導度を比較する。（２）各センサーを、採水塩分、CTD 圧力、および水温データから計算した電気伝導度と比較する。プライマリー、およびセカンダリー水温センサーの差は、電気伝導度の比較におけるシェッドウェイクの影響を少なくするためのフィルター条件に使用できる。

物理的な考察によって、セル形状の変化（生物付着）を補正する単純で測点に依存した掛け算で表される補正係数が示唆される。しかしながら、採水値との差は、通常一次式、および場合によっては二次式で近似できる。採水値との差は、しばしば、圧力の一次式、あるいは二次式で表される。通常電気伝導度センサーの補正式は $C_{cor} = C + cp2 \cdot P^2 + cp1 \cdot P + c2 \cdot C^2 + c1 \cdot C + c0$、ここで、$C_{cor}$ は補正後の電気伝導度、C は電気伝導度の測定値、P は圧力、および $c0$、$c1$、$c2$、$cp1$、および $cp2$ は補正係数であり、各測点毎に補正係数を報告する（例えば表２）。PMEL では、近似式による残差が標準偏差の 2.8 倍以上の外れ値を除去し、外れ値がなくなるまで近似を繰り返す。

まず、共通の CTD 電気伝導度センサーによる全ての測点で得られたデータと採水による電気伝導度を比較し、一つのグループとして一組の補正係数を求める。採水と CTD による電気伝導度の差を、測点（あるいは時間）、圧力、および電気伝導度に対してプロットする。圧力に対する残差の分布から、圧力補正項が一次式、および二次式で良いか評価する。同様に、電気伝導度に対するプロットから電気伝導度の二次の項を近似式に含めるかどうかを調べる。測点に依存した急激なシフトを調べ、シフトしている場合には複数のグループに分けて補正係数を求める。センサー校正値の変化の割合は、増加したり、減少したり、あるいはシフトする（例えば、測点観測の終日の中断後など）ので、異なる測点グループに対してわずかに異なる方法を用いてドリフトを求めることが最適である。複数のキャストの深層でのθ–S 曲線を重ね書きし、二組の CTD センサーによるデータと採水データを拡大して比較することで、採水データと CTD データの差に見られるシフトが採水塩分の問題なのか、あるいは CTD 塩分の問題なのかを求めることができる。CTD 電気伝導度センサーは、一般的にセンサー毎にいくつかのグループに分けて補正する。しかし、生物付着やセンサーの故障により個々の測点で補正が必要な場合もある。

PMEL では、オフセットの項、電気伝導度の一次の項、および圧力の一次の項による電気伝導度の補正式を使用することが多く、電気伝導度の一次の項は（測点番号の低次の多項式として）時間的にゆっくりと変化させることもある。ODF では、通常、圧力の二次式、および電気伝導度の二次式の補正式を使用し、電気伝導度のオフセットの項は測点毎に変化させる。いずれにせよ、最終的な補正後の CTD 電気伝導度と採水による電気伝導度の差を測点番号、圧力、および電気伝導度に対してプロットした時に、その差が期待されるデータ品質の仕様の中に収まり、明らかな偏差パターンが現れないようにする。

実験室における電気伝導度センサーの航海後校正は、センサーの状態確認に利用されるが、通常、採水分析による塩分データが利用できる場合は、電気伝導度データの補正には利用されない。

13、溶存酸素センサーの校正

溶存酸素センサーの校正については、別の章で述べられている。

©内田裕 2015　G803JP:001-011

謝辞

このドキュメントで述べられている意見、知見、結論、または推奨事項は、著者らによるものであり、後援機関等の意見を反映したものでは無い。ここで述べた製品、またはサービスを推奨するものではない。

参考文献

Budeus, G., and W. Schneider, 1998: In-situ temperature calibration: A remark on instruments and methods. *International WOCE Newsletter*, **30**, WOCE International Project Office, Southampton, United Kingdom, 16–18.

Emery, W. J., and R. E. Thomson, 1998, *Data Analysis Methods in Physical Oceanography*, Elsevier Science Inc, New York, pp. 634.

Gregg, M. C., and W. C. Hess. 1985: Dynamic response calibration of Sea-Bird temperature and conductivity probes. *J. Atmos. Oceanic Technol.*, **2**, 304-313.

Larson, N., and A. M. Pedersen, 1996: *Temperature measurements in flowing water: Viscous heating of sensor tips.* Proc. of the First IGHEM Meeting, Montreal, QC, Canada, International Group for Hydraulic Efficiency Measurement. [Available online at http://www.seabird.com/technical_references/viscous.htm.]

Lueck, R. G. 1990: Thermal inertia of conductivity cells: Theory. J. Atmos. Oceanic Technol., **7**, 741-755.

Lueck, R. G., and J. L. Picklo. 1990: Thermal inertia of conductivity cells: Observations with a Sea-Bird Cell. *J. Atmos. Oceanic Technol.*, **7**, 756-768.

Morison, J., R. Anderson, N. Larson, E. D'Asaro, and T. Boyd. 1994: The correction for thermal-lag effects in Sea-Bird CTD data. *J. Atmos. Oceanic Technol.*, **11**, 1151-1164.

Uchida, H., K. Ohyama, S. Ozawa, and M. Fukasawa, 2007: In situ calibration of the SeaBird 9plus CTD thermometer. *J. Atmos. Oceanic Technol.*, **24**, 1961–1967.

表 1. 最近の U.S. repeat hydrography クルーズレポートから抜粋した、CTD システム構成の例。

Instrument/Sensor	Mfr./Model	Serial Number	A/D Channel	Stations Used
Carousel Water Sampler	Sea-Bird SBE32 (36-Pl.)	3213290-0113	n/a	1-127
CTD	Sea-Bird SBE9*plus*	796	n/a	1-127
Pressure	Paroscientific Digiquartz	98627	n/a	1-127
Primary Temperature (T1)	Sea-Bird SBE3*plus*	03P-4907	n/a	1-127
Primary Conductivity (C1a)	Sea-Bird SBE4C	04-3369	n/a	1-102
Primary Conductivity (C1b)	Sea-Bird SBE4C	04-3430	n/a	103-127
Dissolved Oxygen	Sea-Bird SBE43	43-1508	Aux4/V6	1-127
Primary Pump	Sea-Bird SBE5T	05-4160	n/a	1-127
Secondary Temperature (T2)	Sea-Bird SBE3*plus*	03P-5046	n/a	1-127
Secondary Conductivity (C2)	Sea-Bird SBE4C	04-3578	n/a	1-127
Secondary Pump	Sea-Bird SBE5T	05-5124	n/a	1-127
Transmissometer	WETLabs C-STAR	CST-1115DR	Aux2/V2	1-67,73-127
Transmissometer	WETLabs C-STAR	CST-327DR	Aux1/V1	68-72
Fluorometer	WETLabs CDOM	FLCDRTD-428	Aux1/V0	1-127
Altimeter	Simrad 807	9711091	Aux3/V4	1-127
Reference Temperature	Sea-Bird SBE35	35-0035	n/a	1-127
LADCP	RDI WHM300-I-UG50	13330	n/a	1-127
Deck Unit (in lab)	Sea-Bird SBE11	11P31807-0654	n/a	1-127

表 2. 最近の U.S repeat hydrography クルーズレポートから抜粋した、水温、および電気伝導度の現場校正係数の例。

	ITS-90 Temperature Coefficients			Conductivity Coefficients				
Sta/	$corT = tp2*corP^2 + tp1*corP + t0$			$corC = cp2*corP^2 + cp1*corP + c2*C^2 + c1*C + c0$				
Cast	tp2	tp1	t0	cp2	cp1	c2	c1	c0
001/01	2.7410e-11	-2.4157e-07	0.000098	1.85415e-10	-1.31127e-06	-5.44871e-06	4.30902e-04	-0.006322
002/01	2.7410e-11	-2.4157e-07	0.000098	1.85415e-10	-1.31127e-06	-5.44871e-06	4.30902e-04	-0.006310
003/05	2.7410e-11	-2.4157e-07	0.000098	1.85415e-10	-1.31127e-06	-5.44871e-06	4.30902e-04	-0.006239
003/06	2.7410e-11	-2.4157e-07	0.000098	1.85415e-10	-1.31127e-06	-5.44871e-06	4.30902e-04	-0.006212
004/01	2.7410e-11	-2.4157e-07	0.000098	1.85415e-10	-1.31127e-06	-5.44871e-06	4.30902e-04	-0.006192

©内田裕 2015

This page left intentionally bank.

沿岸域における CTD 観測

太田　秀和（環境総合テクノス）、筧　茂穂（水産研究・教育機構東北区水産研究所）

1、はじめに

本項は沿岸域における CTD 観測について、本格的なウインチとアーマードケーブルを装備しない船舶を用いて実施する場合について記述する。沿岸域においてウインチとアーマードケーブルを装備する観測船を用いてシーバード社製 CTD（SBE9plus）で観測を行う場合は第八巻の電気伝導度水温水深計（外洋観測）（内田、2015）を、採水を行う場合については第二巻の採水（中野ほか、2015）の項を参照されたい。

2、沿岸域で用いられる CTD の特徴

沿岸域の CTD 観測では､小型のものからシステム化が可能な CTD が広く活用されている。自己記録式の CTD（シーバード社製メモリー式 CTD モデル SBE19plus や JFE アドバンテック社製 RINKO-Profiler など）と、ケーブルと接続してリアルタイムモニタリングができる有線式の CTD（JFE アドバンテック社製 AAQ-RINKO）などがある。自己記録式のものは、有線式のものとは異なり、観測中にデータが正常に取得できているか確認できないため、事前の設定確認、海中投入前の電源オンの確認、観測後のデータ回収作業が重要となる。特に内蔵電池の容量と観測時間を把握することが観測計画を立てる上で必須である。小型の CTD では、単体で使用可能、組立作業が不要、キャリブレーション定数が登録済みとなっているものがある。システム化できる CTD では、センサーの組立、キャリブレーション定数の入力、採水層の設定など、観測前の設定と確認が重要となる。SBE19plus、RINKO-Profiler、AAQ-RINKO には水温・塩分に加えてオプションセンサーを取り付けることが可能となっており、沿岸域でも多項目の観測を実施することが出来る。オプションセンサーによっては時定数が大きいものがあるため、センサーの降下速度に注意が必要である。

2-1　電源

CTD の電源として、電池を用いるものと、有線ケーブルを介して外部電源から供給するものがある。電池はアルカリ電池、ニッカド電池、ニッケル・水素電池などを使用することができる。事前に使用する CTD システムを稼働させ､稼働可能時間のデータを取得しておく。この場合の CTD システムとは、基本の CTD センサーのみで用いるケースから、オプションセンサーや多筒採水装置を組み合わせたケースまで数種ある。稼働時間は水温により変化するので、複数の水温帯でデータを取得しておくと良い。一例としてシーバード社製水中コントローラー（SBE17plus）＋SBE9plus のシステムでは、アルカリ電池を使用して水温 20℃で 275 分、1℃で 105 分、ニッカド電池を使用して水温 20℃で 420 分、1℃で 280 分というデータが得られている（イーエムエス [http://www.ems-ocean.com] が主催する有料の CTD 講習会資料による。同様の英語版講習会資料がシーバードから公開されている [http://www.seabird.com/training-materials-download]）。水深、ケーブル速度、採水待機時間などを考慮して観測時間を見積るとともに、電池の種類や水温から使用可能時間を予め算出し、

©太田秀和・筧茂穂 2018

両者を比較して観測が可能か検討しておく。

RINKO-Profiler では 1 回の充電で連続約 10 時間使用できる（RINKO Profiler 取扱い説明書 [JFE アドバンテック 取 A-0030-04] 参照）。

観測前に電池の電圧を測定することが必要であるが、電池の種類により新品または満充電の電圧からの電圧降下特性が異なるので、１組みごとに使用履歴や充電履歴を記録し、電池切れによる観測中断の予防措置とする。

外部電源は、洋上で蓄電池の充電を行う必要がある場合や外部電源を利用できる機種を使用する場合に準備する。AAQ-RINKO の場合、船上局の電池で駆動することも可能あるが、長時間にわたる調査の場合、カーバッテリーや発電機を用いて電源を供給することが有効で、カーバッテリーと船上局を接続するケーブルが製品に含まれている。カーバッテリーにインバータをとりつければ、AC 電源を得られるため、センサーだけでなく制御用パソコンにも電源供給が可能となる。船舶から直接 AC 電源が取れることもあるが、電圧が不安定なことがあり、使用には注意が必要である。また船舶によっては DC 電源が取れることもあるが、24V であることが多いので、必要に応じて 24V 用のインバータを準備する。

2-2 観測前の設定

CTD センサーとデータロガーについて、分離型と一体型で観測前の設定作業は異なる。

分離型には SBE17plus＋SBE9plus などがあり、採水装置（SBE32）とシステム化することによりアーマードケーブルを装備しない船舶で CTD 観測と多層採水システムによる採水が可能となる。これらのシステム化は水中ケーブルとコネクターとの接続により構築されるので、漏水防止のための水中プラグの空気抜きやプラグが簡単に抜けないことを十分に確認をする。次にセンサーの情報としてシリアルナンバー、センサーキャリブレーション定数などをデータロガーに設定しておく必要がある。さらに採水を実施する場合は、あらかじめ採水する水深の登録が必要となる。

一体型には RINKO-Profiler などがあり、センサーキャリブレーション定数は本体に記録されているので観測実行ファイルを作成し登録する。また、一体型でも SBE19plus + 採水装置（SBE55 等）とシステム化することで多層採水が可能になるものもある。

2-3 全球衛星測位システム（GNSS）情報の取得

沿岸域で用いられる CTD の重要な特徴として、SBE9plus によるリアルタイム観測とは異なり、ほとんどの機種が GNSS 受信機と独立しているため、緯度経度情報が自動で観測データに取り込まれないことが挙げられる。使用する船舶に GNSS ロガーを取り付けて連続記録を取得することができれば、観測後に CTD から回収したデータの観測時刻と GNSS 時刻を統合して、緯度経度情報を追加することができる。ポータブル GNSS でもある程度の頻度（数秒～数 10 秒）で GNSS 情報の連続記録を取ることができる。船舶によっては GNSS プロッタを搭載しているものもあり、ここから緯度経度情報を取得することも可能である。ただし、測地系が日本測地系になっていることが多いため、出港前に測地系の確認が必要であり、日本測地系の場合には世界測地系への変換が必要となる。この確認は、GNSS プロッタに観測点の緯度経度を入力する際にも必要である。スマートフォンにも GNSS 機能を有するものが多く、アプリをインストールすることで GNSS 情報を確認することができる。これらのよう

©太田秀和・筧茂穂 2018

な GNSS 情報を取得するためのデバイスについて準備あるいは確認すること、そして何より、CTD 観測野帳に観測時刻（JST などのタイムゾーンを明記）と緯度経度情報を記入することが重要である。

2-4　沿岸域での CTD 観測にかかわる注意点

沿岸域では海面付近に河川由来の低塩分水が分布しており，これによる塩分の鉛直変化を海面直下から測定することが、低塩分水の水平分布や河川プリュームを把握したり、地衡流計算を行う上で重要となってくる。可能な限り海面直下にセンサーを保持してからデータの取得を開始するように注意する。

センサーの着底について、外洋域でも注意は必要ではあるが、水深が浅い沿岸域では特に注意が必要となる。JFE アドバンテックのセンサーは着底させても故障しにくい構造となっている。一方、シーバードのセンサーはポンプによって海水を吸引して測定するため、着底によりセンサー内部に土砂が混入すると、センサーの故障を引き起こす。SBE9plus は着底センサーやアルチメーターを取り付けて、リアルタイムで着底を防止することができるが、SBE19plus はそのような措置ができない。そこで、着底を感知するために CTD より下側に数 m のロープを取り付け、その先に錘を吊して、着底時にケーブルの張力に変化が出るような仕組みを導入することが望ましい。底入り潮など海底付近の水質測定が重要な場合や水深が数 m しかない海域で観測を行う場合は、このような方式では鉛直方向に十分なデータを取得できない恐れがあるため、使用する測器の選定が重要となる。

沿岸で用いる船舶は観測船とは異なり、清水の使用に限度がある。しかし、沿岸域では生物活動が活発でキャスト毎に電気伝導度セルや CTD 本体が生物付着などで汚れる。また、SBE19plus ではキャスト後に電気伝導度セル内に海水が残っていると、次のキャストで電源を投入した際に塩分を感知してポンプが作動し、プロペラが空転することによりポンプの故障を招く可能性がある。観測後、および、電池交換で内部を開放する前に清水洗浄できるように、ある程度の量の清水を持ち込むことが不可欠である。沿岸域で用いる船舶の中にはほぼ暴露しているものもある。このような船舶の場合、炎天下でセンサーを放置しておくとセンサー部が昇温し、水温測定に悪影響を及ぼす可能性がある。また炎天下でなくとも、海水から水分が蒸発して塩が析出し、塩分測定に悪影響を及ぼすことも考えられる。観測点間ではセンサーを大型のバケツ等に汲んだ清水に浸しておくことも必要である。このことからも清水の持ち込みは不可欠である。暴露部の多い船舶の場合、雨や波をかぶる可能性もあるため、使用するパソコンや GNSS 等の電子機器、野帳などに防水対策を施すことも重要である。可能であればビニールシートや幌を張るなどして風雨、水しぶきや直射日光を遮ることも有効である。これらは調査員の体力消耗を軽減させる効果もある。

3、採水

3-1　多層採水システム

沿岸で用いる船舶で採水を行う場合、採水システムに応じたウインチと振り出し装置は必要となるが、アーマードケーブルを用いない多層採水システムを構築することができる。採水深度はあらかじめ設定しておく必要がある。リアルタイムで CTD 採水システムの深度を確

©太田秀和・筧茂穂 2018

認できないので採水深度を設定するプログラムのプロトコルと設定数値の意味を熟知しておく。初めて使用する船舶やウインチの場合はワイヤー長と水圧の関係を確認しておく。この関係を確認することにより、ワイヤー長では採水が始まる深度まで繰出したことになっているが実際には繰出しが不足して当該深度にまで達していなかったという事例発生を予防することができる。また、海流や風で船が流されワイヤーが傾斜する場合は当該深度に達しないこともあるので傾斜計などにより確認すると良い。

3-2　ワイヤード採水

CTD センサーをケーブル先端に取り付け、ケーブルの途中に順次採水器を取り付けて最後にメッセンジャーを投入して採水器の蓋をしめる。ケーブル先端に加え途中の採水器と CTD センサーを一体化しておくとメッセンジャー投入時の時刻から採水時刻・深度の CTD データを得ることが可能になる。この場合は複数の CTD センサーが必要となる。

4、精度管理

4-1　トレーサビリティの確保とメーカー検定（校正）

測定値のトレーサビリティを確保するために、メーカーからトレーサビリティ証明書を取得しておく。この証明書は有料の場合もあるが取得してトレーサビリティ体系を確認しておくと良い。証明書の体系が本ガイドライン第一巻の観測量と国際単位系 SI（青山、2015）に記述された体系であるか確認しておく。トレーサビリティの確保は比較可能性の向上となる。センサー自体も経年変化するので、１年に１回程度メーカーによる検定（校正）を受け、新しいキャリブレーション定数の発行を受けておくと経年変化による不確かさを小さくすることが出来る。

4-2　利用者による確認

利用者による精度管理においては、複数の CTD センサーを保有している、または、他機関と連携してセンサー間の機差を確認するなど積極的な精度管理が出来る場合、同一キャストに複数のセンサーを用いて、それらの観測データを比較する手法が現実的である。

主に外洋域で用いられる SBE9plus＋SBE32＋ニスキン採水器を有したシステムでは、センサーと同深度で採水された試水を得ることができ、この試水の化学分析値と採水時刻のセンサー値を用いてセンサーをキャリブレーションすることができる。沿岸域でも採水システムを構築して、センサーと同水深の化学分析値と採水時刻のセンサー値が得られるのであれば、外洋域の CTD 観測と同様にキャリブレーションを行うことができる。採水システムを構築できない場合は、CTD とは別キャストでバンドン採水器等で採水し、その化学分析値との比較を行わざるを得ない。この場合、採水時刻とセンサー観測時刻は同一ではなく、また、採水深度とセンサー深度も一致させるのが難しく、異なる試水の比較となってしまうため、キャリブレーション精度が低下することに留意が必要である。小型のセンサーであれば、複数の希釈段階の試水を大型のバケツ等に準備し、そこにセンサーを浸すとともにその試水を採水瓶に採水することで、センサーが測定した試水と同じ試水の化学分析値を得ることができ、精度良いキャリブレーションを実施することができる。ただし、観測船以外の船舶でこのよ

©太田秀和・筧茂穂 2018

うな作業を行うための複数の希釈段階の試水を準備するのは容易ではなく、観測船であっても混合層が海底まで発達して水質が鉛直一様になっている冬季には鉛直採水で複数濃度の試水を取得するのは難しい。表面海水を採水して、あらかじめ持ち込んだ淡水で希釈するのが実現可能な作業である。

4-3　En 数による評価

ISO/IEC 17043 (2010) には E_n（イーエヌ）数による評価方法が規定されている。内部精度管理として実施した複数センサーによる測定値の比較結果の評価は次のように行う。鉛直プロファイルの最大、最小、中間深度に加えて等間隔の深度において比較評価する。この評価の効果は、従来はメーカーの検定（キャリブレーション定数）にしか頼るところがなかった精度管理を利用者も確認出来るようになることである。例えば、新しく購入したセンサーがメーカーの仕様性能を満たしているか、長年の使用で経年変化が発生していないか、複数のセンサー間で器差が発生していないか等について確認できる。多数の調査点で同時に調査をするなど連携機関間で確認すると比較可能性の向上に寄与する。

E_n 数は式（1）により算出できる。拡張不確かさが見積もられていない場合は拡張不確かさを推定する。海洋観測ガイドライン第一巻標準機器・標準物質による精度管理（林ほか、2015）の表２に拡張不確かさが示されている。メーカーの技術資料に精度として提供されている数値については拡張不確かさであるかメーカーに問い合わせ使用すると良い。

$$En = \frac{\overline{X} - \overline{X}_{CRM}}{\sqrt{U^2 + U_{CRM}{}^2}} \qquad (1)$$

$\overline{X}$　：測定値

$\overline{X}_{CRM}$　：認証値（マスターとしたセンサーの測定値）
U　：測定値の拡張不確かさ
U_{CRM}　：認証値の拡張不確かさ（マスターとしたセンサーの拡張不確かさ）

ここで、$|E_n| \leqq 1$ の時は“満足”なパフォーマンスを、$|E_n| > 1$ の時は“不満足”なパフォーマンスを表す。本評価で“不満足”と判定されたセンサーは使用を中止しメーカーに確認を依頼することが一般的である。

参考文献

ISO/IEC 17043 (2010): Conformity assessment – General requirements for proficiency testing. International Organization for Standardization (ISO).（日本語対応規格：JIS Q 17043: 2011，適合性評価－技能試験に対する一般要求事項．日本工業規格）

青山道夫（2015）：観測量と国際単位系 SI．海洋観測ガイドライン，1，1，G101JP:001-007.

中野俊也、小畑元、片山健一、小澤知史、松永浩志（2015）：採水．海洋観測ガイドライン，2，1，G201JP:001-019.

©太田秀和・筧茂穂 2018

林和彦、内田裕、青山道夫（2015）：標準機器・標準物質による精度管理．海洋観測ガイドライン，1, 2，G102JP:001-009.

©太田秀和・筧茂穂 2018

溶存酸素センサー（CTD 観測用）

○内田　裕（海洋研究開発機構　地球環境観測研究開発センター）、
高槻　靖（気象庁　気象研究所　海洋・地球化学研究部）

本海洋観測ガイドラインの日本語版溶存酸素センサー（CTD 観測用）・マニュアルは、次ページから始まる GO-SHIP マニュアル（Uchida et al., 2010）を翻訳したものである。時間の進行に伴って改良するべき点は多々あるが、現時点では英語版は完全コピーの状態で、本マニュアルに組み込むこととした。

参考文献

Uchida, H., G. C. Johnson and K. E. McTaggart (2010): CTD oxygen sensor calibration procedures. *The GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: A Collection of Expert Reports and Guidelines*, IOCCP Report No. 14, ICPO Publication Series No. 134, Version 1.

©内田裕・高槻靖 2015　

CTD 酸素センサーの校正手順

H. Uchida[1], G.C. Johnson[2], and K.E. McTaggart[2]

[1] Research Institute for Global Change, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, 2-15 Natsushima, Yokosuka, Kanagawa 237-0061, Japan, e-mail: huchida@jamstec.go.jp

[2] NOAA/Pacific Marine Environmental Laboratory, 7600 Sand Point Way NE Bldg. 3, Seattle WA 981115, U.S.A, e-mail: gregory.c.johnson@noaa.gov, kristene.e.mctaggart@noaa.gov.

1、はじめに

酸素センサーは、現在、CTD データと同じ鉛直解像度で正確な測定ができる数少ない生物地球化学パラメータ用センサーのうちの一つである。水溶液中の酸素濃度の測定には、電気化学セルを使用しており、当初は血液(Clark et al., 1953)を対象としていたが、その後すぐに水質測定(Kanwisher, 1959)にも用いられるようになり、数十年が経過している。最近になって、水質測定のユーザ向けには光学式センサーも用いられるようになってきた(Klimant et al., 1995)。ここでは、電気化学セル式及び光学式の両方の酸素センサーについて、データの取得、処理及び校正手順の概要を述べる。電気化学セル式については、Sea-Bird Electronics（以下、SBE）社製 SBE-43 という、1 つのモデルに焦点を当てて述べる。また、光学式酸素センサー、特に Aanderaa Data Instruments 社製 Optode 3830 及び JFE Alec 社製 Rinko による、データの取得、処理、校正の状況を詳述する。どの型のセンサーであっても、海洋中の酸素の測定や校正技術には、改良の余地があることに留意されたい。本概要は、既存の文献及びメーカーによる文書や使用マニュアルを補足するものとして読んでもらいたい。

2、電気化学セル式センサー

2-1 保守、保管、輸送、組立、監視

SBE 社製 SBE-43 電気化学セル式酸素センサーは、高精度海洋観測で使用する際には、各航海の前に必ず再校正し、必要な場合は修理調整しておく（すなわち、電解液を補充し、膜を交換し、再校正する）。いかなるセンサーの故障にも対応できるよう、各航海には少なくとも 3 台のセンサーを携行し、観測にはそのうちの 1 台を使用し、残りは予備とする。メーカーからは、SBE-43 酸素センサーの輸送や保管、CTD へ組み込む際の配管、航海中の日常の手入れなどについて、広範かつ詳細な推奨手順が示されている。これらの手順については、ここでは再述しない。しかし、これらの手順に従うことが、採水サンプルの滴定による現場の酸素データを用いた高精度な校正を可能にし、良いデータを取得することに繋がることは指摘しておく。また、酸素センサーはしばしば故障するので、航海中は継続してその性能を評価することが重要である。

センサーの状態は、以下に示すようないくつかの方法で航海中に評価することができる。まず、各測点では酸素の鉛直分布図を見て、酸素データに急なシフトやスパイク、あるいは

©内田裕・高槻靖 2015

他の疑わしい特徴が無いかを確認する。次に、航海中に酸素データの鉛直分布の時間変化を監視する。すなわち、測点間で予期せぬシフトがないか、鉛直分布を比較する。三番目に、採水・滴定によって得られた現場の酸素値を用いて、航海を通じたセンサーの酸素データの校正を試みる。もし、連続した測点のセンサーデータを採水データに正確に合わせようとしたときに、校正係数を大きく変えなければいけなかった場合は、センサーに何らかの問題が生じている可能性がある。最後に、もし可能で時間が許す場合は、校正後のデータを同じ海域の歴史的データと比較する。もし酸素センサーの性能がひどく疑わしい（例えば、酸素データに大きなノイズが見られるとか、測点間で急速かつ予期せぬ変化が見られるときは、酸素センサーの故障を疑ってよい）場合は、次の測点までにセンサーを交換すべきである。なお、ポンプの動作不良や電気的問題の場合も、同様に酸素データに問題をもたらすことがあることに留意されたい。

2-2 センサーデータの取得と処理

SBE-43 酸素センサーの電圧出力(0-5 V)は、CTD 水中部の SBE-9plus、船上局 SBE-11plus V2 を通じて、船上局に接続したコンピュータで Seasave V7 ソフトウェアを動作させることによって取得できる。データの取得と処理の方法は、本章と関連の深い CTD データの取得、処理、校正の章に概要が記されているように、メーカーによるマニュアルに詳述されている。ただし、酸素センサー固有のいくつかの事項があるため、それをここに記す。

まず、電気化学セル式酸素センサーの応答時間 τ は、通常数秒間という値である。この応答時間は、センサーが膜を通じて周囲の海水中の酸素と平衡に達するのにどれだけの時間が必要なのかを示すものである。SBE 社は、この応答時間を、温度と圧力による次の式でモデル化している：

$$\tau = \tau_{20} \cdot \exp(D_1 \cdot p + D_2 \cdot (T - 20)) \qquad (1)$$

ここで、τ は酸素センサーの応答時間、τ_{20} は 20°C・大気圧下での応答時間、p は測定された圧力、T は水温である。SBE 社による校正結果には、それぞれの酸素センサーの τ_{20}, D_1, D_2 の 3 つの係数が含まれる。これらの係数は、SBE 社製のデータ変換ソフトウェア中で、センサーの応答時間を見積もるために用いられ、それをもとに酸素センサーの時間ラグが補償される。SBE 社のデータ変換ソフトウェアでは、標準では 2 秒間の区間幅のデータによる酸素の変化率を見積ることで、ラグを修正するようになっている。しかし、酸素データにノイズがある場合は、（5 秒までの）もう少し長い区間幅を使って時間変化を見積もることで、ラグ補正によって生じるノイズを減少させられるだろう。または、採水データによる現場での校正段階でこれらの係数の一部（おそらく τ_{20} のみ）を調整し、その時点で酸素データに対するセンサーの応答時間補正を適用する、という方法もある。

次に、深層までの観測により高圧（現実的には 1000 dbar 以上）を受けた電気化学セル式酸素センサーには顕著なヒステリシスがある。すなわち CTD 降下時の酸素センサーの電圧値は、同じ圧力における巻上時の電圧値よりしばしばかなり高くなる。ヒステリシスの大きさ

©内田裕・高槻靖 2015

は、明らかに、圧力に対するセンサーの膜の数時間に及ぶ記憶効果により、CTD 測点での観測中にセンサーが受けた圧力の履歴全体に依存している(Edwards et al., 2010)。

CTD センサーへの海水取り入れ口は、通常 CTD の降下に伴って水中部の周囲に生じる海水の乱れの影響を最小限とする位置に設定されているため、通常は降下時の鉛直分布データを報告する。巻上時は、主に採水前後のデータ（典型的には、ボトル閉時を中心とした 8 秒間の平均値）が取得される。CTD の圧力、水温、電気伝導度センサーの巻上時のデータは、塩分計によって測定した試水の塩分値とあわせて、CTD 降下時の塩分データの校正に用いられる。しかしながら、酸素センサーにはヒステリシスがあるので、巻上時に採水した試水の酸素値による降下時の酸素データの校正は複雑となる。ヒステリシス効果を考慮した校正には二つの手法がある。

一つは、SBE 社が最近開発したヒステリシスに対するセンサー応答の補正式で、酸素センサーの校正時にこのヒステリシスに対するセンサーの応答補正係数もあわせて提供される。これらの係数値は、酸素センサーのヒステリシスを相殺するために SBE 社製データ変換ソフトウェアで使用できるようになっている。理論的には、この補正により巻上中の採水時の CTD 酸素データを使って、降下時の CTD 酸素データを校正できるはずである。著者らは、繰返し（高精度）海洋観測結果に対して、この手法を全面的に適用したことはまだ無い。

もう一つの手法は、圧力あるいは適当な密度パラメータ（中立密度[neutral density]あるいは適当な圧力面を基準にしたポテンシャル密度）を使って、巻上時の採水サンプルデータと降下時のセンサーデータとを単純に組み合わせるものである。この手法を使うことで、降下時の CTD/O_2 鉛直分布データ（圧力、水温、塩分、酸素電圧値）を、巻上時の試水による酸素値で校正できる。圧力での組み合わせは一目瞭然ではあるが、水質の分布は等密度面に沿っており、等密度面は巻上時と降下時でかなり上下することがあるので、この手法は校正係数の推定にある程度ノイズをもたらすことがある。適当な密度パラメータを用いて組み合わせることがより望ましいが、しばしば落とし穴もある。中立密度は水柱全体に適用できるが、もしポテンシャル密度を使う場合は適切な基準面を選択すべきである（例えば、海面から 1000 dbar までの深度の採水データは、500 dbar 面基準のポテンシャル密度を使って CTD/O_2 の降下時のデータと組み合わせる、など）。また、密度の鉛直勾配が小さな部分（表層混合層内とか、鉛直にほぼ一様な底層など）では、圧力での組み合わせに戻すべきである。

2-3 校正データ

CTD 巻上時に採水した試水による正確な溶存酸素データの収集、滴定、標準化、報告の手法については、本マニュアルの別章に記載されている。CTD 酸素鉛直分布データの報告単位を μmol kg^{-1} とするために、校正に用いる採水酸素データの単位は μmol kg^{-1} とする。

2-4 センサーの校正

SBE 社は、今のところ校正式の係数決定ソフトウェアは提供していない。そこで、まず物理的に説明できる校正式について、校正後の酸素データと採水データとの差の二乗和が最小となるように、係数を決定することを考える。さらに、係数値を決定するのに用いるサンプル数を最大にする、すなわち、係数決定に使用するデータについて、連続した測点数が最大

©内田裕・高槻靖 2015

となるようにする、ということを考える。酸素センサーの校正式は非線形なので、適切な係数を算出するための非線形フィッティング・プログラムが必要となる。ある係数については、期待される範囲が限定されるものがある（例えば、センサーのラグ時間は正で数秒程度が期待されるなど）ので、制約付きの最小化ルーチンを使用することができる。

酸素センサーの校正式には、通常 Owens and Millard (1985)が提唱した式を改良あるいは修正したものが用いられる：

$$O_2 = S_{oc} \cdot \left(V + V_{off} + \tau \cdot dV/dt\right) \cdot O_{sat} \cdot e^{(T_{cor} \cdot (T + w_T \cdot (T_o - T)))} \cdot e^{(p_{cor} \cdot p)} \qquad (2)$$

ここで、O_2 は CTD 酸素（単位は採水データと同じ μmol/kg）、V は酸素センサーの電圧値、dV/dt は酸素センサーの電圧値の時間変化（単位は volts/s で、通常 2 秒間での線形近似で傾きを求めるが、場合によっては近似時間を長くする）、t は時間、T は CTD 水温、T_o は酸素センサーの温度、p は CTD 圧力、O_{sat} は飽和酸素量（塩分、水温、圧力の関数；例えば、García and Gordon, 1992）である。この式中の S_{oc}、V_{off}、τ、W_T、p_{cor} はすべて、採水酸素データに対する非線形最小二乗法で見積もられる校正式の係数である。

SBE 社は、現在 SBE-43 の校正式として下記の式を推奨している：

$$\begin{aligned} O_2 = {} & S_{oc} \cdot \left(V + V_{off} + \tau_{20} \cdot e^{(D_1 \cdot p + D_2 \cdot (T-20))} \cdot dV/dt\right) \\ & \cdot O_{sat} \cdot (1 + A \cdot T + B \cdot T^2 + C \cdot T^3) \cdot e^{[(E \cdot p)/(273.15+T)]} \end{aligned} \qquad (3)$$

これは先の式とは少し異なる形となっている。まず、センサーのラグは圧力と水温に依存し、大気圧・20℃において τ_{20} とするが、低い水温や高い圧力下では長くなり、物理的理論に基づいて修正される(Edwards et al., 2010)。次に、SBE-43 ではセンサーの温度に対する多くの補正が電子回路でなされ、酸素センサーの温度は出力されないので、温度補正項に T_o がない。そして、温度補正は、指数関数の代わりに 3 次の多項式となっている。三つ目に、最後の項は、ほぼ圧力を補正するための項であるが、絶対温度の関数にもなっている（海洋の水温範囲では相対的に小さな効果しかないが、これは物理的な理論に基づいている。例えば、Atkinson et al., 1996）。

SBE 社は、酸素センサーの校正時に、校正係数 S_{oc}、V_{off}、τ_{20}、D_1、D_2、A、B、C、E も提供している。しかしながら、実際には、これらの係数のうちのいくつかは現場採水酸素データに対する非線形最小二乗法で決定する必要がある。航海で使用中に、S_{oc} はほぼ間違いなく、そして多分 V_{off} も変わっていくだろう。実際のところでは、観測グループによって異なった酸素センサーの校正式が使われている。

例えば、カリフォルニア大学サンディエゴ校・スクリップス海洋研究所(UCSD/SIO)の海洋データ施設(ODF)グループでは、次の式を使用している：

$$O_2 = [C_1 \cdot V \cdot e^{(C_2 \cdot p_h/5000)} + C_3] \cdot O_{sat} \cdot e^{(C_4 T_l + C_5 T_s + C_6 p_l + C_7 dp/dt + C_8 dT)} \qquad (4)$$

©内田裕・高槻靖 2015

ここで、C_1−C_8は校正係数、p_hはローパスフィルタをかけた圧力ヒステリシス、T_lはローパスフィルタをかけた応答時間の長い温度、T_sはローパスフィルタをかけた応答時間の短い温度、p_lはローパスフィルタをかけた圧力、dT=T_l−T_sはローパスフィルタをかけた熱拡散の見積もり（例えば、Swift and Johnson, 2009）である。モデルの中のラグ項の係数は、通常、センサー毎に決定し航海を通じて固定する一方、係数のうち傾き (C_1)とオフセット(C_2)は通常測点毎の関数として、変更できるようにしている。降下時の酸素センサーのデータは、密度座標で巻上時の採水データと組み合わせる。これにより、酸素センサーの圧力ヒステリシスの影響が緩和される。

米国海洋大気庁太平洋海洋環境研究所(NOAA/PMEL)の CTD グループでは、航海を通じて SBE 社による酸素センサーの圧力ヒステリシス補正を施し、適切な基準面に対するポテンシャル密度によって降下時の酸素センサーデータと巻上時の採水データとを組み合わせている。使用している酸素センサーの校正式は次の通りである：

$$O_2 = S_{oc} \cdot \left(V + V_{off} + \tau_{20} \cdot e^{(D_1 \cdot p + D_2 \cdot (T-20))} \cdot dV/dt\right) \cdot O_{sat} \cdot e^{[Tcor \cdot T]} \cdot e^{[(E \cdot p)/(273.15+T)]} \qquad (5)$$

ここで、S_{oc}、V_{off}、τ_{20}、T_{cor}、E は係数調整時に決定し、D_1 と D_2 は SBE 社による校正結果に記載されている値をそのまま使用する。少なくともヒステリシス補正無しの場合は、（SBE 社による値を使っても、あるいは、係数の調整を試みても）3 次の温度補正多項式を使用するより指数関数の温度補正で調整するほうが、センサーの校正結果と採水データとの間の残差が小さくかつ偏りが小さい（ランダムな）分布となる。係数の調整は、まず期待値のセットを初期値として、非線形最小二乗法により全体のデータに対する 1 組の係数を試しに得る。その残差を測点番号の関数として検討し、測点のグループ数を制限しつつ、測点番号、圧力、温度の関数として残差が小さくなるように測点をグループに分けていく。そして、各グループごとに新たな係数を決定する。測点グループの中で、他の係数は変えずに、Soc のみを（測点番号での 1 次式の形式で）測点に依存させても良い。標準偏差の 2.8 倍を超える外れ値を除外し、外れ値が無くなるまで、全ての係数調整を繰返す。

2-5 議論

電気化学セル式酸素センサーによるデータの取得と校正は、いくらか熟練した技量と、多分いくらかコツが必要だろう。校正が完了したとき、酸素センサーデータと採水酸素データとの間の残差は、採水データの精度が高く、酸素センサーの状態が良ければ、十分小さく（全体で 2 μmol kg^{-1} 未満、さらに水塊のある [変動の小さいような] 部分では 1 μmol kg^{-1} 未満）できるはずである。残差はランダムで、測点番号、圧力、温度、あるいは酸素濃度の関数として見たときに、いずれも明瞭なパターンを持たないように分布していなければいけない。

3、光学式センサー

3-1 背景

©内田裕・高槻靖 2015

光学式酸素センサーは水質調査に利用されてきた(Klimant et al., 1995)。近年になって、光学式酸素センサー（Optode モデル 3830; ノルウェー・Aanderaa Data Instruments 社）が水質調査向けに商用で利用できるようになった (Körtzinger et al., 2005; Tengberg et al., 2006). この光学式酸素センサーの測定原理については Demas et al. (1999)に詳しく書かれている。

光学式酸素センサーは、薄箔に塗布された白金-ポルフィリン複合体（蛍光体）の発する燐光が酸素によって消光することを利用している。光学式センサーは、酸素濃度の増加とともに燐光の減衰時間が非線形的に減少する。信号は、Sterm-Volmer 式：$[O_2]=(\tau_0/\tau - 1)/K_{sv}$ によって線形化できる。ここで、$[O_2]$は酸素濃度値で単位は μmol L^{-1}、τ は燐光の減衰時間、τ_0 は無酸素の場合の燐光の減衰時間、K_{sv} は Stern-Volmer 定数である(Demas et al., 1999)。蛍光体は強度が正弦波で変調された青色光で励起され、赤色の燐光を発する。励起信号と放出信号との間の位相差は、周囲の酸素濃度の関数として変化する。持続時間に基づく測定では、減衰時間の代わりに位相差を検出する。Aanderaa Data Instruments 社では、実験室での校正に完全な経験式（位相差データに対する 4 次多項式で、各係数は温度に対する 3 次多項式）を使用しているが(Uchida et al., 2008)、光学式酸素センサーは位相差データで表現される Stern-Volmer 式を使って正確に校正することができる：

$$[O_2] = (P_0/P_c - 1)/K_{sv} \quad (6)$$

及び

$$K_{sv} = c_0 + c_1T + c_2T^2、\quad P_0 = c_3 + c_4T \quad 並びに \quad P_c = c_5 + c_6P_r \quad (7)$$

ここで、T は水温(単位：℃)、P_r は光学式センサーの位相差データ（単位：度）、P_0 は無酸素の時の位相差、c_x(x=0, 1,..,6)は校正係数である(Uchida et al., 2008)。伝統的な Stern-Volmer 式では減衰時間の比(τ_0/τ)が用いられるが、式(6)ではその代わりに位相差の比(P_0/P_c)を用いている。校正式の関係は、メーカーによる校正結果（Aanderaa Data Instruments 社の場合、温度 5 点、酸素濃度 7 点の計 35 点における校正結果）によって確認できる。Stern-Volmer プロットは完全な直線にはならないが、線形にかなり近くなっている（図 1）。図 1 のデータから得られる Stern-Volmer 定数(K_{sv})の温度依存性は、光学式センサーの検出膜のバッチごとに 2 次の多項式で表現できる（図 2）。光学式酸素センサーは、無酸素の場合に温度の上昇とともに位相差データが線形で減少する特性を示している（図 3）。

光学式センサーの検出膜は気体のみが浸透し、水は通さないことから、水に溶けている塩分に依存しない。さらに、検出膜の応答は、周囲の圧力の増加とともに減少する。このため、温度補正された光学式酸素データは、塩分と圧力の両方に対して補正しなければならない。Optode 3830 の場合、圧力補正した酸素濃度($[O_2]c$)は次の式で算出できる：

$$[O_2]_c = [O_2](1 + C_p p/1000) \quad (8)$$

ここで、p は圧力（単位：dbar）、C_p は補正係数である。光学式酸素センサーの現場校正結果から、C_p の最適値は 0.032 と見積もられている(Uchida et al., 2008)。塩分補正した酸素濃度$[O_2]_{sc}$は、酸素の溶解度に対する塩分の効果による係数を掛けたものになる(例えば、García and Gordon1992)：

©内田裕・高槻靖 2015

$$[O_2]_{sc} = [O_2] \exp[S(B_0 + B_1 T_S + B_2 T_S^2 + B_3 T_S^3) + C_0 S^2] \quad (9)$$

ここで、S は塩分、T_S は尺度変換した温度（T_S=ln[(298.15 – T)/(273.15 + T)]）、B_x (x = 0, 1, 2, 3) と C_0 は溶解度の係数である。García and Gordon (1992)は、Benson and Krause (1984)のデータから導出された溶解度の係数(B_0 = –6.24523×10^{-3}, B_1 = –7.37614×10^{-3}, B_2 = –1.03410×10^{-2}, B_3 = –8.17083×10^{-3}, C_0 = –4.88682×10^{-7})の使用を推奨している。

CTD 水中部で Optode 3830 のデジタル出力(RS232)を入力できない場合、デジタル出力を電圧によるアナログ出力に変換するためにアナログアダプター（Aanderaa Data Instruments 社製、モデル 3966）を使用しなければならない。位相差データ(P; 単位は度)は電圧値から次の式を使って求める：P=12×V+10、ここで V は電圧値(0–5V)である。一方、もう一つ光学式酸素センサーの試作品（JFE アレック社、Rinko）が開発されており、Rinko の出力電圧は位相差に変換せずに直接使用する。このため、式(6)と(7)における P_0, P_c, P_r は、それぞれ V_0, V_c, V_r に置きかえる。ここで、V_r は生の出力電圧値、V_0 は無酸素の時の出力値である。さらに、Rinko の検出膜の周囲の圧力に対する応答は線形ではないので、圧力補正した酸素濃度は、$[O_2]_c$ = $[O_2](1 + C_p p/1000)^{1/3}$ で計算される。Rinko の試作品の C_p 値は、アクリルガラス製窓の場合 0.12、石英ガラス製窓の場合 0.058 と見積もられている。

容積あたりの酸素濃度単位(μmol L^{-1})は、CTD 圧力、温度、電気伝導度(塩分)データから求められる海水のポテンシャル密度で割ることにより、重量当たりの単位(μmol kg^{-1})に変換できる。

3-2 校正データ

式(6)及び(7)で示されるアルゴリズムの係数を決めるための校正データが必要である。通常、巻上時に海水サンプルが取得されるが、解析には降下時の酸素センサーデータが使用される。現場校正のためには、まず、ウィンクラー法(Dickson 1996)あるいはその他の適当な滴定手法（マニュアル中の酸素滴定の章を参照のこと）により測定された試水中の酸素濃度値と、それに対応する酸素センサーデータとをまとめる。もし、酸素センサーが流れの影響を受けず、検出膜に時間に依存した圧力依存効果が無いならば、巻上時の採水層での酸素センサーデータを現場校正に使用できる。

Optode 3830 の場合、降下時と巻上時の酸素鉛直分布の差は比較的小さい（Uchida et al., 2008 によれば、1 μmol kg^{-1} 程度）ので、採水時のデータを現場校正に使用できる。応答時間が長いことによる Optode 3830 データの誤差は、水中部の巻上を停止した後、センサーが十分平衡に達するまで待ってから採水することで小さくすることができる。例えば、もし水中部を停止させてから 30 秒待ってから採水すれば、誤差は概ね小さい(1.5μmol kg^{-1} 未満; Uchida et al., 2008)。

Rinko は応答時間が早い（63%までの応答時間は 26℃で 0.7 秒、0℃で 1.6 秒である）ので、Rinko の採水時のデータは平衡に達していると見做せる。しかしながら、Rinko の検出膜の時間に依存した圧力依存の効果は、Clark 電気化学酸素センサー（SBE 社製 SBE-43）と同様に大きい。Rinko の圧力ヒステリシスによる降下時と巻上時のプロファイルの差（3 μmol kg^{-1}

©内田裕・高槻靖 2015

程度）は、SBE-43（5 μmol kg^{-1}程度）より少し小さいが、これら二つのセンサーのヒステリシス特性は似ているので、Rinko のヒステリシスは SBE-43 用に開発されたもの(Edwards et al., 2010)と同じ手法を用いて補正可能である。従って、Rinko のデータは、ヒステリシス補正することで巻上時に取得された採水時のデータを校正に用いることができる(Murata et al., 2009)。Rinko のヒステリシス校正係数 H1（ヒステリシス補正の振幅）、H2（ヒステリシスの曲率関数）、H3（ヒステリシスの時定数）の典型的な値は、それぞれ 0.0065, 5000dbar, 2000 秒である（ヒステリシスアルゴリズムは Sea-Bird Electronics, Inc., 2009 に示されている）。

Optode 3830 と Rinko はともに内部に温度センサーを持っているが、光学式酸素データの温度補正には精度の低い内部の温度センサーではなく、高精度な CTD 温度データを用いるべきである。

光学式酸素データの校正は、CTD の圧力、温度、電気伝導度（塩分）データの校正結果に若干依存している。例えば、圧力で 250dbar、温度で 0.2℃、あるいは塩分で 1（実用塩分単位）の誤差は、光学式酸素データに最大 1%の誤差をもたらす。したがって、圧力、温度、電気伝導度（塩分）データは、光学式酸素データの現場校正を始める前に校正しておくべきである。

3-3 アルゴリズムの係数値決定

光学式酸素センサーを式(6)と(7)によって校正するには、採水データに適合する係数値決定のための非線形パラメータ推定手法が必要である。平均二乗偏差を最小にする（最小二乗回帰）手法がしばしば用いられる。最小二乗回帰のためには、しばしばデータから不適な点を除く操作が必要になる(Millard 1994)。実験誤差に対する正規分布モデルから飛び出る点がある場合には、平均二乗偏差を最小にするより平均絶対偏差を最小にする手法の方が、外れ値の影響を受けにくい (Press et al., 1992)。非線形パラメータの推定には、準ニュートン法、Levenberg-Maquardt 法、Nelder-Mead 法などのアルゴリズムが利用可能である(Press et al., 1992)。

式(7)の全係数を同時に推定する場合、係数 P_0 と P_c はそれぞれの初期値に強く依存し、一意に決定できない。このため、P_0 と Pc を無酸素、0℃における位相差値で正規化する。位相差の比は次のように書きかえることができる：

$$P_0/P_c = (1 + d_0T)/(d_1 + d_2P_r) \qquad (10)$$

ここで、$d_0 = c_4/c_3$, $d_1 = c_5/c_3$, $d_2 = c_6/c_3$ である。この式を用いて、6 つの係数(c_0, c_1, c_2, d_0, d_1, d_2)を決めることになる。

光学式酸素データとウィンクラー法による酸素データとの残差を最小にしなければいけない。残差の極小は、全体の極小（真の極小値）である場合と、局所的な極小（ある近傍での極小値）である場合がある。非線形パラメータ推定においては、上述の 6 つの係数について初期設定値を入れておく必要がある（例：表 1）。データ数が比較的少ない場合には、残差が全体の極小に収束しないことがある。最良の係数値を推定するためには、P_0 の係数(すなわち c_3 及び c_4)を、いろいろな温度における無酸素溶液を使用した実験結果から見積もった値などの適切な値に固定しておくと良いこともある。水温の測定範囲が狭い場合は、K_{sv} は直線

©内田裕・高槻靖 2015

で近似できるかもしれない。また、係数の初期設定値を変えた推定を何度か試し、重みづけをしてそれらを適合させるよう最良値を決めることもできる。各データにかける重みは、酸素の鉛直勾配の関数で表せるだろう。

例として、みらいの MR08-05 航海においてベーリング海と北西亜寒帯太平洋で取得したデータについて、Optode 3830 と Rinko をウィンクラー法による酸素データで校正した結果を示す（図 4）。校正係数は、平均絶対偏差が最小となるように改良準ニュートン法で決定した(富士通社製数値計算ライブラリ SSLII の DMINF1 サブルーチンを使用)。採水は、CTD の巻上を停止してから 30 秒後に行い、Optode 3830 と Rinko のデータは採水器を閉じた時点のデータを校正用に使用した。Optode 3830 については、データが CTD 測点毎に少しずつ変動したため、係数 d_1 の値を測点毎に変更した。位相差の推定オフセットの標準偏差は約 0.05 度であった。これは酸素濃度にして 0.2–1 μmol kg^{-1} に相当する。この現場校正法により、十分に正確な校正結果が得られ、圧力 1000 dbar 以深のデータに対して変動係数（CV）は 0.36%であった。Rinko については、データに大きな時間ドリフトが見られたため、6 つの係数のうち d_0 以外を全て、測点毎に変更した。この時間ドリフトは、Rinko の生の位相差データのオフセットの変化(c_5 あるいは d_2)というよりも、主に、傾き（c_6 あるいは d_2）が変化することによって生じているようである。傾きの時間変化はほぼ線形で、17 日間で 10%ぐらいの変化であった。Rinko もウィンクラー法による酸素データに対して十分な不確かさで校正できており、圧力 1000 dbar 以深のデータに対して変動係数は 0.30%であった。

Rinko は時間に対して比較的大きなドリフトを示しているので、式(10)を次のように変形するのも効果的である：

$$P_0/P_c = (1 + d_0T)/(d_1 + d_2P_r + d_3t + d_4P_rt) \qquad (11)$$

ここで、d_3 と d_4 は追加の校正係数で、t は時間である。（この式を使うことで、）23 日にわたる 109 測点での Rinko のデータに対し、十分小さな不確かさで校正係数を同時に決めることができた(Murata et al., 2009)。

3-4 議論

本稿では光学式酸素センサーの校正手順を述べてきた。採水時に Optode 3830 で得られた酸素データは、十分な再現性をもって校正できた（1%未満；Uchida et al., 2008）。しかしながら、迅速な CTD 観測(典型的な降下・巻上速度は 1 m s^{-1} 程度)の場合、Optode 3830 は、その応答時間の遅さ（63%応答時間は 26℃で 19 秒、0℃で 57 秒）のために、酸素や温度の鉛直勾配が大きなところでは、周囲の海水との間で十分な平衡に達しないことがある。さらに、酸素の鉛直分布の微細構造については、遅い応答時間に対する補正がなされても、真のデータを反映しているというよりは、かなり平滑化されていると言える（図 5）。対照的に、Rinko は Optode 3830 よりも応答時間が早い。Rinko は、迅速な CTD 観測においても酸素の鉛直分布での大きな鉛直勾配や細かな鉛直構造を良く測定できている（図 5）。なお、Rinko の開発において光学式センサーの時間ドリフトを小さくするために検出膜を試作品から少し変更したため、圧力補正係数は再評価する必要がある。

©内田裕・高槻靖 2015

つい最近になって、Aanderaa Data Instruments 社は光学式酸素センサーの新しいモデル(model 4330F)を開発した。Optode 4330F では、応答速度の速い検出膜(63%応答時間は 26℃で 10 秒、0℃で 15 秒) が使われている。従来の検出膜では、黒色の光学分離層が蛍光体を太陽光や水中の蛍光物質から保護しているが、この分離層が膜中の酸素が平衡に達するのに要する時間を増加させていた。一方、応答速度の速い膜では、Rinko と同様に、そのような分離層を無しにした。迅速な CTD 観測に対してはまだ応答速度が遅いが、Optode 3830 の代わりに Optode 4330F を使うほうが望ましいと思われる。

4、謝辞

本文中に記された意見、研究結果、結論、勧告はすべて著者によるものであり、出資者や著者の属する機関の視点を反映しているとは限らない。商用製品やサービスについての記述は、それを保証するものではない。

5、参考文献

Atkinson, J. M., F. I. M. Thomas, and N. Larson. 1996. Effects of pressure on oxygen sensors. *J. Atmos. Oceanic Technol.* 13, 1267–1274.

Benson, B. B., and D. Krause, Jr. 1984. The concentration and isotopic fractionation of gases dissolved in freshwater in equilibrium with the atmosphere. *Limnol. Oceanogr.* 29 (3), 620–632.

Bullister, J. L., and G. C. Johnson. 2009. Cruise Report: P18_2007. 99 pp. Available online at: http://cchdo.ucsd.edu/data_access/show_cruise?ExpoCode=33RO20071215.

Clark, L. C., R. Wolf, D. Granger, and Z. Taylor. 1953. Continuous recording of blood oxygen tensions by polarography. *J. Appl. Physiol.* 6, 189-193.

Demas, J. N., B. A. De Graff and P. Coleman. 1999. Oxygen sensors based on luminescence quenching. *Anal. Chem.* 71, 793A–800A.

Edwards, B., D. Murphy, C. Janzen, and N. Larson. 2010. Calibration, response, and hysteresis in deep sea dissolved oxygen measurements. *J. Atmos. Oceanic Technol.* 27, 920-931, doi:10.1175/2009JTECHO693.1.

Dickson, A. G. 1996. Determination of dissolved oxygen in sea water by Winkler titration. In *WOCE operations manual, WHP operations and methods*, WHPO 91-1, WOCE Rep. 68/91, WOCE International Project Office, 13 pp.

García, H. E. and L. I. Gordon. 1992. Oxygen solubility in seawater: Better fitting equations. *Limnol. Oceanogr.* 37 (6), 1307–1312.

Kanwisher, J. 1959. Polarographic oxygen electrode. *Limnol. Oceanogr.* 4(2), 210–217.

Klimant, I., V. Meyer and M. Kühl. 1995. Fiber-optic oxygen microsensors, a new tool in aquatic biology. *Limnol. Oceanogr.* 40 (6), 1159–1165.

Körtzinger, A., J. Schimanski and U. Send. 2005. High quality oxygen measurements from profiling floats: A promising new technique. *J. Atmos. Oceanic Technol.* 22, 302–308.

Millard Jr., R. C. 1994. CTD oxygen calibration procedure. In *WOCE Operations Manual, WHP Operations and Methods*, WHPO 91-1, WOCE Int. Project Office, WOCE Report No. 68/91, November 1994, rev. 1.

Murata, A., H. Uchida and K. Sasaki. 2009. R/V Mirai Cruise Report, MR09-01. Available online at: http://www.jamstec.go.jp/cruisedata/mirai/e/MR09-01_leg1.html.

©内田裕・高槻靖 2015

Owens, W. B., and R. C. Millard Jr. 1985. A new algorithm for CTD oxygen calibration. *J. Phys. Oceanogr.* 15, 621-631.

Press, W. H., S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery. 1992. *Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing Second Edition.* 963pp., Cambridge University Press, Cambridge.

Sea-Bird Electronics, Inc. 2009. SBE 43 dissolved oxygen (DO) sensor – Hysteresis corrections, Application note no. 64-3, 7 pp.

Swift, J. H., and G. C. Johnson. 2009. US Global Ocean Carbon and Repeat Hydrography Program Cruise I5: Preliminary Cruise Report. 86 pp. Available online at: http://cchdo.ucsd.edu/data_access/show_cruise?ExpoCode=33RR20090320.

Tengberg, A., J. Hovdenes, H. J. Andersson, O. Brocandel, R. Diaz, D. Hebert, T. Arnerich, C. Huber, A. Körtzinger, A. Khripounoff, F. Rey, C. Rönning, J. Schimanski, S. Sommer and A. Stangelmayer. 2006. Evaluation of a lifetime-based optode to measure oxygen in aquatic systems. *Limnol. Oceanogr. Methods* 4, 7–17.

Uchida, H., T. Kawano, I. Kaneko and M. Fukasawa. 2008. In situ calibration of optode-based oxygen sensors. *J. Atmos. Oceanic Technol.* 25, 2271–2281.

©内田裕・高槻靖 2015　

表 1. Optode 3830 と Rinko のそれぞれのセンサーに対する、非線形パラメータ推定における初期設定値の例。残りの 4 つの係数(c_1, c_2, d_0, d_1)は全て 0 に設定する。

係数	Optode 3830	Rinko
c_0	0.003	0.008
d_2	0.017 [(°)$^{-1}$]	0.2 [V^{-1}] *

* 出力範囲が 0-5V の場合。

©内田裕・高槻靖 2015　G805JP:001-018

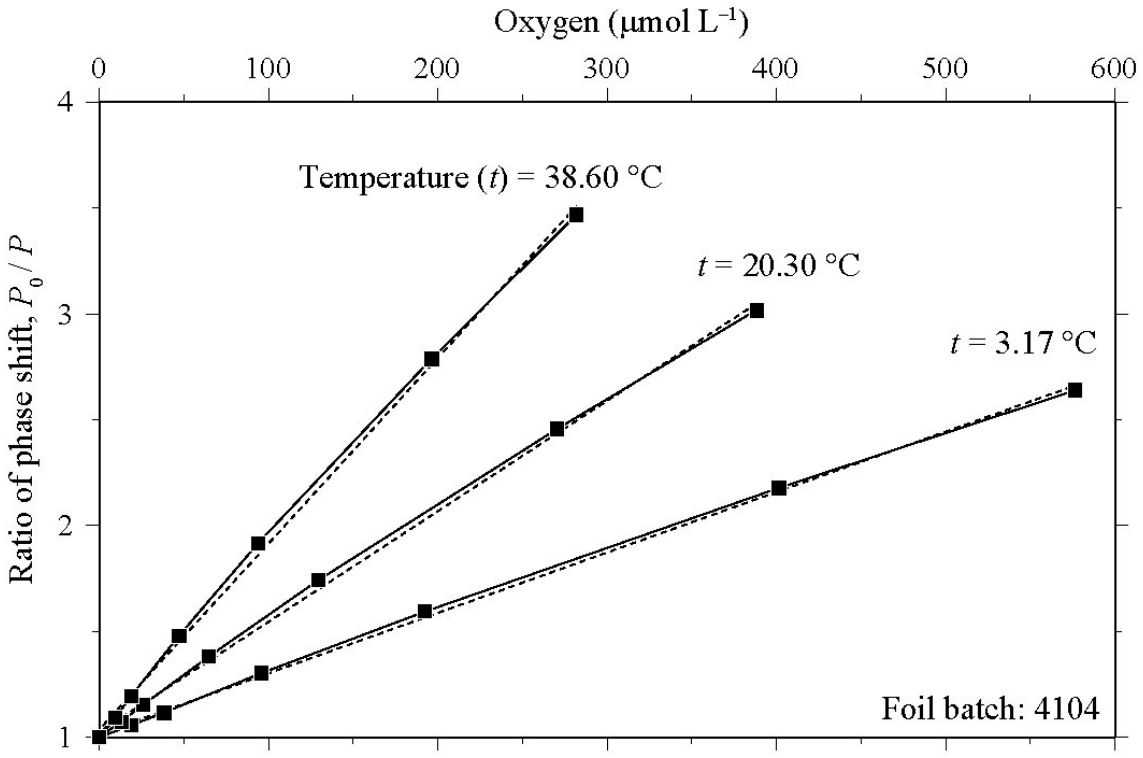


図 1. 位相差の比(P_0/P)に対する酸素濃度(µmol L^{-1})分布図。点線は回帰直線を示す。Optode 3830 の検出膜（バッチ番号 4104）について、メーカーによる校正結果をもとに作成。

©内田裕・高槻靖 2015　G805JP:001-018

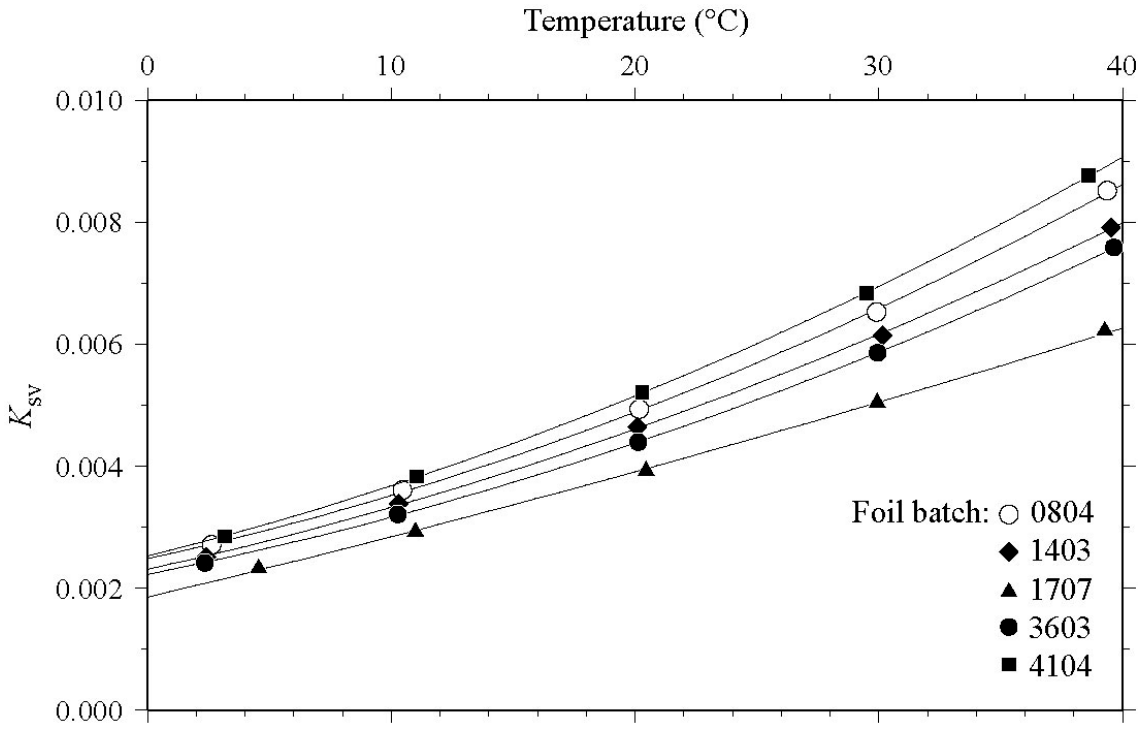


図 2. Optode 3830 用検出膜の 5 つのバッチに対するメーカー校正結果に基づく、Stern-Volmer 定数(K_{sv})の温度依存性。K_{sv} は Stern-Volmer プロット(図 1)の回帰直線の傾きから見積もった。併せて、最も良く適合する 2 次曲線を実線で示している。

©内田裕・高槻靖 2015　G805JP:001-018

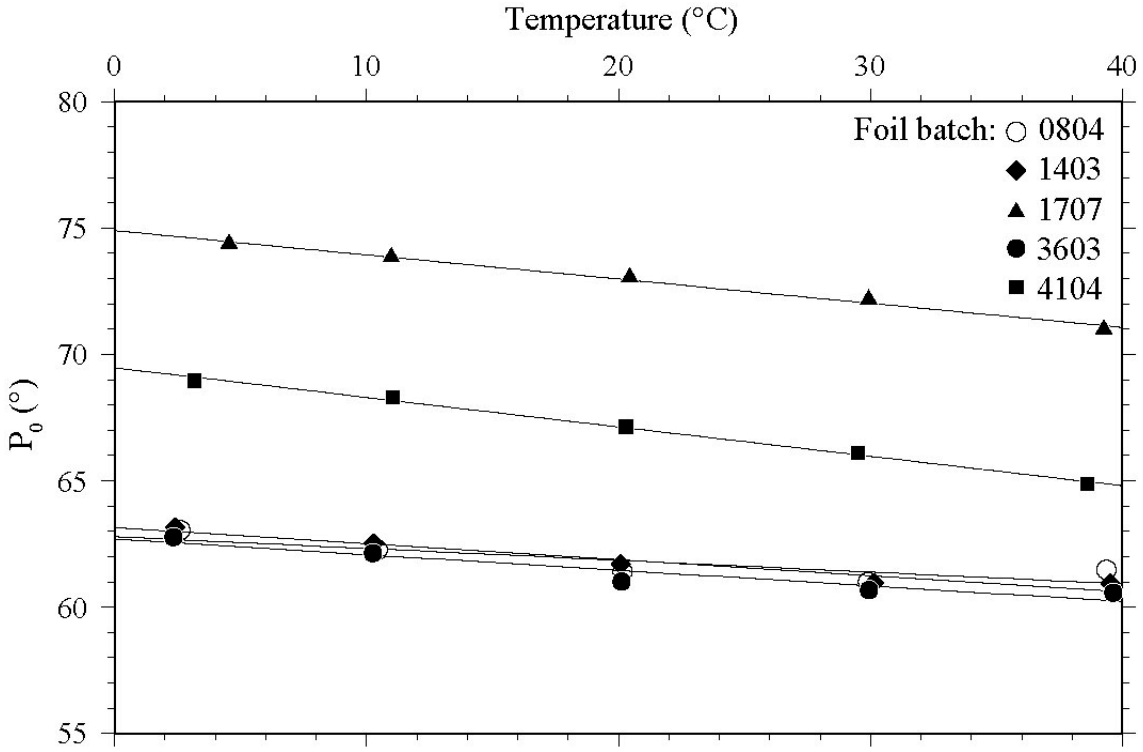


図 3. Optode 3830 用検出膜の 5 つのバッチに対するメーカー校正結果に基づく、無酸素時の位相差値の温度依存性。併せて、一次回帰結果を実線で示している。

©内田裕・高槻靖 2015

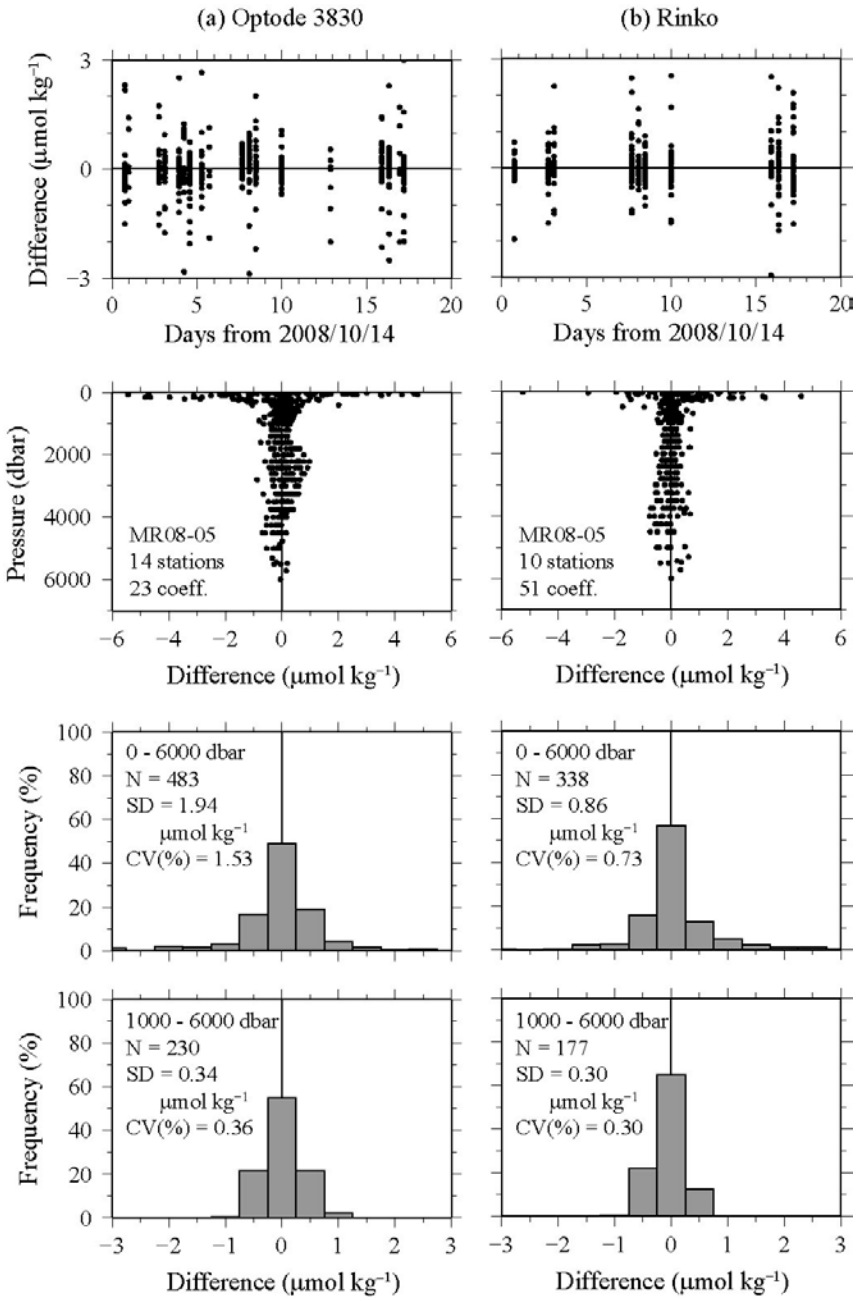


図 4. 現場校正結果とウィンクラー法による酸素データとの差。(a) Optode 3830、(b) Rinko について、時間に対するプロット（上段）と圧力に対するプロット（中上段）を示す。全層に対するもの（中下段）と、1000 dbar 以深のデータに限った場合（下段）について、差のヒストグラムを併せて示す。みらい MR08-05 航海において、ベーリング海及び北西亜寒帯太平洋で取得されたデータによる。

©内田裕・高槻靖 2015　G805JP:001-018

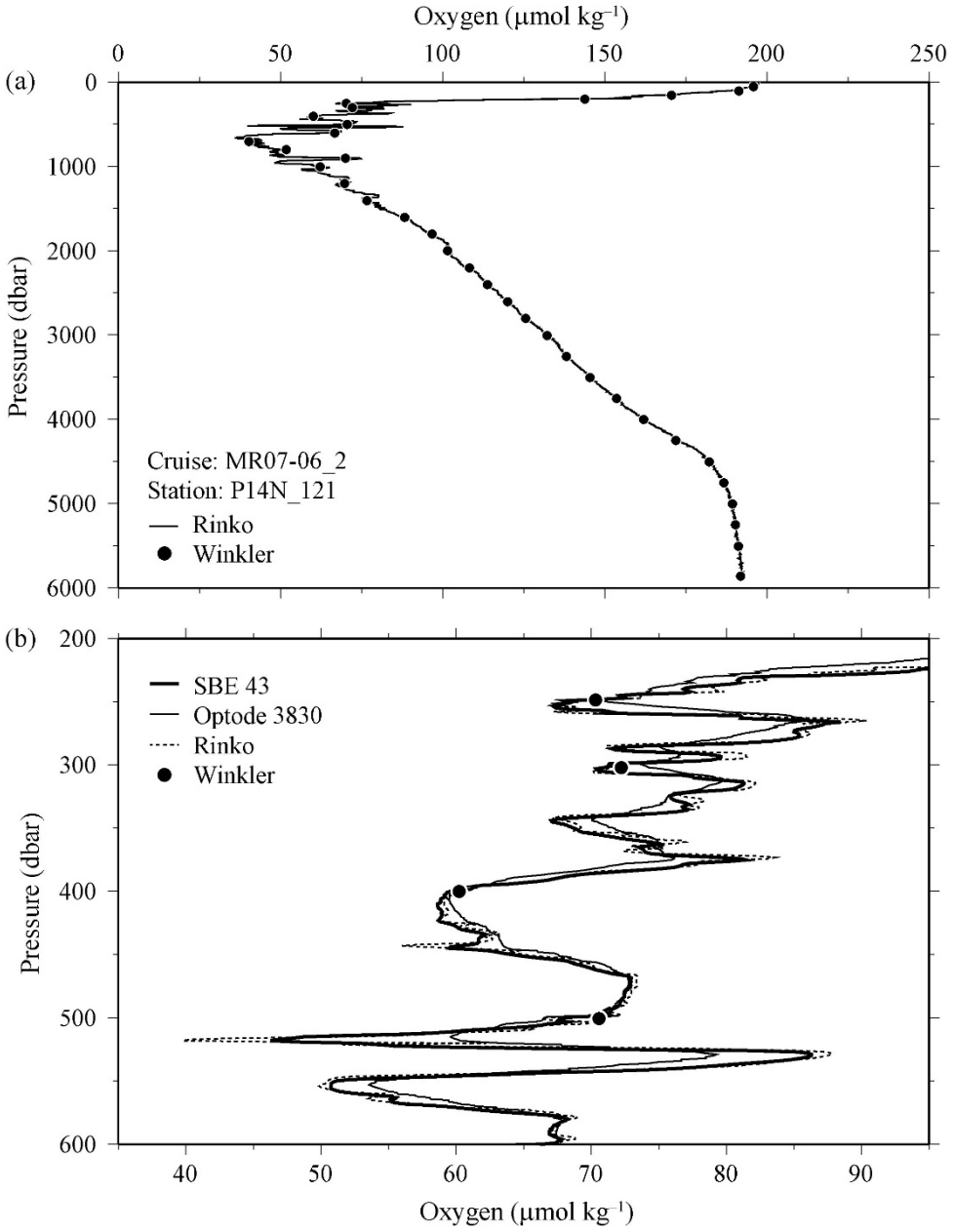


図 5. 酸素センサー(SBE-43, Optode 3830, Rinko)によって取得された現場校正済みの酸素データと、ウィンクラー法による酸素データの鉛直分布。みらい MR07-06 航海第 2 航程での測点 P14N_121 (5° 30’ N, 179° E)における観測結果による。(a) 全層、(b) 200-600 dbar の部分の拡大図。Optode 3830 のデータは、センサーの応答速度が遅いため、水温に依存する遅延補正を施してある (Uchida et al., 2008)。

©内田裕・高槻靖 2015　G805JP:001-018

蛍光光度計

内田　裕（海洋研究開発機構　地球環境観測研究開発センター）

1、はじめに

クロロフィルは光合成生物が特異的に持つ化学物質で、海洋における一次生産者である植物プランクトンなどの光合成微生物の生物量の指標として広く利用されている。クロロフィルの定量には、採取した海水中の植物プランクトンをろ紙上に集め有機溶媒中でクロロフィルを抽出し、蛍光光度計や高速液体クロマトグラフィー（HPLC）等を用いて定量する方法（鈴木, 2016）と、海水中にセンサーを投入し、生きた植物プランクトンが海水中に存在した状態でクロロフィルを測定する方法があり、ここでは、後者を対象とする。

生体内でクロロフィルが吸収した光エネルギーは、光合成によって二酸化炭素の固定に利用されるが、光合成に使われなかったエネルギーの大部分は熱エネルギーとして放散され、ごく僅かなエネルギーが蛍光として再放出される。生きた植物プランクトンのクロロフィルを直接測定する方法として、クロロフィルが吸収する光エネルギーを吸光光度計で測定する方法と、クロロフィルが再放出する蛍光強度を蛍光光度計で測定する方法がある。

海洋観測の現場で利用できるセンサーとして、吸光光度計としては、WET Labs 社製 ac-s 現場型分光光度計などがあり、蛍光光度計としては、多くのメーカー（WET Labs、Seapoint Seansors、Turner Designs、JFE アドバンテックなど）から多数の蛍光光度計が販売されている。また、クロロフィルの現存量だけでなく植物プランクトン群集組成を推定可能な多波長励起蛍光光度計（JFE アドバンテック）（Fujiwara et al., 2018）や一次生産速度を推定可能な高速フラッシュ励起蛍光光度計（Chelsea、紀本電子工業）（Fujiki et al., 2007）などの多機能型の蛍光光度計も存在する。ここでは、船舶 CTD 観測、表層海水連続観測、および、自動昇降型漂流ブイ（Roesler et al., 2018）などの海洋観測で広く利用されている、単純な生体内クロロフィル蛍光光度計（以下、in vivo 蛍光光度計）を船舶観測で使用する場合を対象とし、センサーの校正方法について述べ、海洋観測で使用する際の注意点を紹介する。

2、測定原理

一般的な in vivo 蛍光光度計は、植物プランクトンに対して発光ダイオードなどで青色光（例えば、中心波長 470 nm、半値全幅 30 nm）を照射しクロロフィルを励起し、クロロフィルによって蛍光として放出される赤色光（例えば、中心波長 685 nm、半値全幅 30 nm）をフォトダイオードなどで受光し、蛍光強度を測定する。式で表すと以下のようになる（Roesler and Barnard, 2013）。

$$F = E[CHLa]a^{*}\Phi_f \qquad (1)$$

ここで、F は蛍光強度、E は励起光の放射照度、$[CHLa]$はクロロフィル a 濃度、a^{*}はクロロフィル a あたりの比吸光係数、Φ_fは蛍光量子収率（吸収光量子に対する蛍光量子の比）を表す。式（1）をクロロフィル a 濃度で表せば、

$$[CHLa] = F/(Ea^* \Phi_f) \quad (2)$$

となる。ここで、式（2）右辺の分母（$Ea^* \Phi_f$）が定数とみなせる場合、クロロフィル *a* 濃度が既知の試料を測定し、測定した蛍光強度に対するクロロフィル *a* 濃度の関係から回帰直線の傾きを求め、海水中でのセンサーによる測定値（蛍光強度）と得られた回帰直線の傾きからクロロフィル *a* 濃度を求めることができる。

3、センサーの校正

採水試料のクロロフィル *a* 濃度を *N,N*-ジメチルホルムアミド（DMF）等の有機溶媒に抽出して測定する蛍光光度計は、通常、クロロフィル *a* 標準試薬を同じ有機溶媒に溶かした標準溶液で校正する（鈴木、2016）。しかし、生体内のクロロフィル *a* はタンパク質と複合体を形成することで、単体のクロロフィル *a* に比べて 8－10 nm 長波長側に吸収波長がシフトするため、in vivo 蛍光光度計では同じ校正方法が使用できない（Earp et al., 2011）。

In vivo 蛍光光度計の校正に用いられる標準物質としては、フルオレセイン（ウラニン）、ローダミン WT、あるいは、ベーシックブルー３などの合成有機色素水溶液が用いられるが、蛍光放射スペクトルがクロロフィル *a* と部分的に一致しているフルオレセインが蛍光光度計の校正には適している（Earp et al., 2011）。また、二次標準物質として、蛍光無機ガラスなども利用できる。これらの標準物質で校正した in vivo 蛍光光度計データは、フルオレセイン換算濃度（mg/m^3）や相対蛍光単位（RFU [Relative Fluorescence Unit] ）として表される。

フルオレセイン換算濃度や相対蛍光単位をクロロフィル *a* 濃度（mg/m^3）に換算するためには、用いる in vivo 蛍光光度計の出力値とクロロフィル *a* 濃度の関係を、植物プランクトン培養液などを用いて別途求めておく必要があるが、標準的な手法は存在しない。

4、センサーの現場校正

蛍光光度計の校正では、式（2）右辺の分母（$Ea^* \Phi_f$）が一定と仮定した。しかし、実際の海洋では、植物プランクトンの群集組成や成長段階の違い、また、光・栄養塩・水温などの環境の違いなどにより、式（2）右辺の分母は複雑に変化する（Roesler and Barnard, 2013）。例えば、北太平洋と北極海では、蛍光強度とクロロフィル *a* 濃度の関係が異なり（図１）、プランクトンの群集組成の違いに起因するものと思われる。また、クロロフィルが強光下で吸収した光エネルギーのうち熱エネルギーとして放散する割合を増やして光化学系を保護する非光化学的消光（non-photochemical quenching）という機構が働き、夜間に比べて昼間の in vivo 蛍光強度が下がる（図２）。さらに、腐植質の蛍光溶存有機炭素（FDOM）などの妨害物質が存在すると蛍光強度が過大評価となる（Xing et al., 2017）。これらの問題から、in vivo 蛍光光度計データからクロロフィル *a* 濃度を求めるには、実験室での校正では不十分で、海洋の現場で採水試料から抽出して求めたクロロフィル *a* 濃度を基に in vivo 蛍光光度計を現場校正する必要がある。

現場校正用の採水試料は、低濃度から高濃度まで広範囲で採取するのが良い。特に、in vivo 蛍光光度計の出力値とクロロフィル *a* 濃度が線形関係にない場合もあるため、観測される最大値付近の試料が重要で、観測海域の特徴を事前に調査し、沿岸域や海峡域など高クロロフィル *a* 濃度が予想される海域で重点的に試料採取を計画する。幾つかの海域を広範囲に観測

する場合には、群集組成が異なる可能性を考慮して、各海域毎に偏り無く試料採取を行う。船舶 CTD 観測などの鉛直プロファイル観測では、海面から植物プランクトンが生息できない深さ 250 m 程度まで試料採取し、亜熱帯域など亜表層にクロロフィル極大が見られる場合には、クロロフィル極大層でも試料採取を心がける。また、非光化学的消光の影響を考慮し、できるだけ夜間など弱光下（光合成有効放射 [PAR] が 50 µmol m^{-2} s^{-1} 以下など）で試料採取し、強光下で採取された試料は in vivo 蛍光光度計の現場校正には使用しない方が良い（図２）。

蛍光光度計の出力値と採水試料から抽出して求めたクロロフィル *a* 濃度の関係をプロットし、現場校正式を決定する。クロロフィル *a* 濃度は、蛍光光度計の出力値の一次式で表せる場合が多いが、一次式の傾きが高濃度域で変わる場合もある。また、一次式の係数（切片と傾き）を求める場合、クロロフィル *a* 濃度がほぼゼロとなる深度で採水試料が得られている場合には、クロロフィル *a* 濃度がゼロの時の蛍光光度計の出力値から最小二乗法で切片を求め、オフセット補正済みの蛍光光度計の出力値とクロロフィル *a* 濃度の比較から最小二乗法で傾きを求めるのが良い。船舶 CTD などの鉛直プロファイル観測において、採水試料を用いて in vivo 蛍光光度計を現場校正しても、FDOM などの妨害物質の影響により、200 m 以深の深層で蛍光光度計から求めたクロロフィル *a* 濃度が大きくなる場合がある（例えば亜熱帯域で 0.02 mg/m^3 程度）。そのような場合は、クロロフィル *a* 濃度がほぼゼロと考えられる深さ以深のデータに、不良データの品質フラッグを割り当てるのが良い。

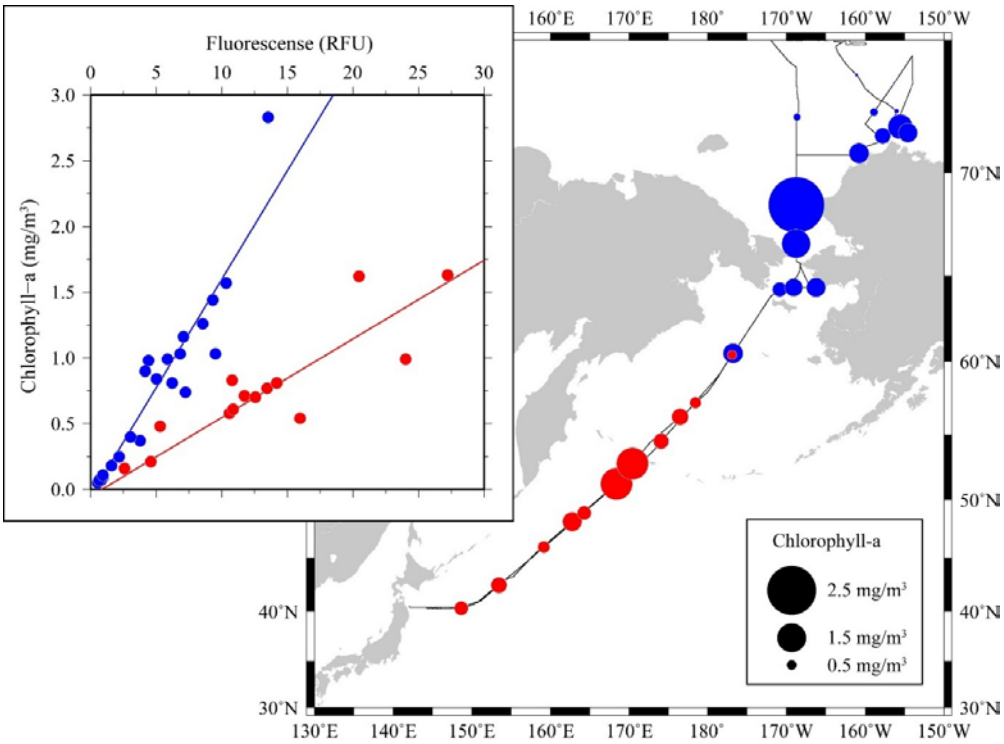


図 1　海洋地球研究船「みらい」MR12-E03 航海における北太平洋・ベーリング海、および、北極海での表層海水連続観測で得られた、深さ 5 m の海水試料に対する蛍光光度計（Turner Designs 社製 C3 Fluorometer）の測定値と、採水試料から抽出して求めたクロロフィル *a* 濃度との比較。赤点は北緯 60.5 度以南、青点は北緯 60.5 度以北の値で、地図中に航路（実線）と試料採取点を示す。

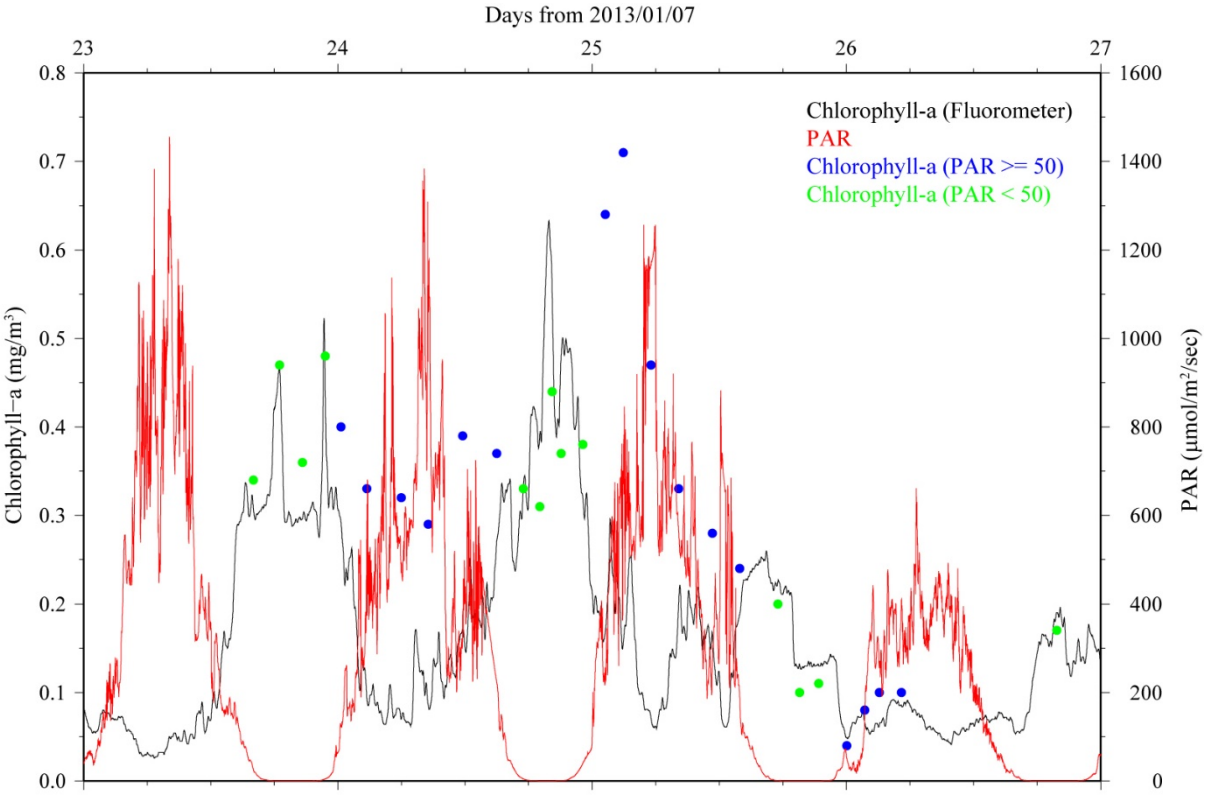


図 2　蛍光光度計の非光化学的消光による影響の例（4 日間の時系列）。海洋地球研究船「みらい」MR12-05 航海における南大洋での表層海水連続観測で得られた、深さ 5 m の海水試料に対する蛍光光度計（Turner Designs 社製 C3 Fluorometer）の測定値（黒線）と、採水試料から抽出して求めたクロロフィル *a* 濃度（緑点および青点）との比較（Uchida et al., 2015）。船上で測定した光合成有効放射（PAR）を合わせて示す（赤線）。蛍光光度計データは夜間（弱光下）の採水試料（緑点）を用いて現場校正した。

5、センサーの運用

基本的にはメーカーのマニュアルに従って運用する。一般的には、光学面の傷や汚れ、気泡の付着は測定値に影響を与えるので注意する必要がある。光学面がアクリル樹脂の場合、ガラスに比べて表面が柔らかいので傷つきやすく、有機溶剤に侵されやすい（表面に微細な亀裂が生じる）ので、エタノールなどの有機溶剤がアクリル樹脂に触れないように注意する。アクリル樹脂の汚れは純水を浸した柔らかいウエスで拭き取るか、油膜などの汚れが酷い場合には中性洗剤入りのぬるま湯で拭き取る。光学面がガラスの場合、エタノールを浸した柔らかいウエスなどで拭き取り、さらに、純水を浸したウエスでガラス面に残ったエタノールを拭き取る。

一部のプラスチックには蛍光を発するものがある（Turner Designs, 2016）。実験室においてセンサーの校正に使用する容器や、試料をセンサーに導入するためのフローセルを自作する場合など、材質の選択には注意が必要である。

In vivo 蛍光光度計は、太陽光などの環境光に含まれる赤色光が測定されるクロロフィル蛍光に干渉するなどの影響を受けにくい工夫が施されている（Seapoint Sensors, 2000）。Seapoint

Sensors 社製蛍光光度計では、環境光の影響は測定値のオフセットでは無くノイズとして現れる（Seapoint Sensors, 2000）。船舶 CTD 観測など海面付近で太陽光の影響によるノイズが見られる場合には、センサーの受光面を下向きにする，あるいは遮光板を取り付けるなど、環境光の影響をできるだけ遮断する。

蛍光光度計は、使用とともに光源強度（式 [2] の E）が低下しセンサーの感度が低くなる（例えば、Seapoint Sensors 社製蛍光光度計では、5000 時間の使用で 10%感度が低下する [Seapoint Sensors, 2000]）。船舶 CTD 観測や表層海水連続観測などの船舶観測で Seapoint Sensors 社製蛍光光度計を使用する場合、1 回の航海中（長い場合で 1 ヶ月程度）のセンサー感度の低下は 1%程度と見積もられる。しかし、一般的に、センサー校正用の採水分析値のばらつきが大きく（4%程度）、採水分析値を用いたセンサーの感度低下の補正は難しい。

6、議論

4 節で述べたように、クロロフィル *a* 濃度を in vivo 蛍光光度計で求めるには多くの問題点が存在する。FDOM などの妨害物質の影響については、in vivo 蛍光光度計と有色溶存有機物（CDOM）センサーを併用することで、妨害物質の影響を補正することが可能である（Xing et al., 2017）。強光下での非光化学的消光の影響については、鉛直プロファイル観測の場合には、影響を受ける表層のデータを、亜表層のデータを単純に外挿して置き換えるという方法（Xing et al., 2012）（ただし、表層海水連続観測では適用できない）や、光束透過率計や濁度計などと併用し光束消散係数や濁度計データとの相関からクロロフィル *a* を推定する方法もある（Behrenfeld and Boss, 2006; Thomalla et al., 2018）（ただし、光束消散係数や濁度計データは植物プランクトン以外の影響も含まれることに注意が必要である [内田・荒川、2018]）。

これらの in vivo 蛍光光度計の問題を解決する方法として、光の吸収スペクトルを測定する現場型分光光度計がある。従来、分光光度計による生体内のクロロフィル濃度の測定においては、パッケージ効果と呼ばれる色素同士の重なり合いによるクロロフィル濃度の過小評価の問題があったが（Kirk, 1994）、”absorption line height”と呼ばれる量を求めることで、この問題の影響を低減することができる（Roesler and Barnard, 2013）。蛍光強度に対応する出力値が直接得られる蛍光光度計に比べて、測定分解能が低いこと（クロロフィル *a* 濃度に換算して 0.05 mg/m^3 程度）、データ処理が複雑なこと、および、船舶 CTD などの既存の観測システムと簡単に統合できないことなどの問題があるが、クロロフィル *a* 濃度の現場でのロバストな測定方法として利用されている（Burt et al., 2018）。

参考文献

Behrenfeld, M. J. and E. Boss (2006): Beam attenuation and chlorophyll concentration as alternative optical indices of phytoplankton biomass. *J. Mar. Res.*, 64, 431−451.

Burt, W.J., T.K. Westberry, M.J. Behrenfeld, C. Zeng, R.W. Izett and P.D. Tortell (2018): Carbon: chlorophyll ratios and net primary productivity of Subarctic Pacific surface waters derived from autonomous shipboard sensors. *Global Biogeochemical Cycles*, 32, 267−288.

Earp, A., C.E. Hanson, P.J. Ralph, V.E. Brando, S. Allen, M. Baird, L. Clementson, P. Daniel, A.G. Dekker, P.R.C.S. Fearns, J. Parslow, P.G. Strutton, P.A. Thompson, M. Underwood, S. Weeks and M.A. Doblin

(2011): Review of fluorescent standards for calibration of in situ fluoremeters: Recommendations applied in coastal and ocean observing programs. *Optics Express*, 19 (27), 26768-82.

Fujiki, T., T. Suzue, H. Kimoto and T. Saino (2007): Photosynthetic electron transport in *Dunaliella tertiolecta* (Chlorophyceae) measured by fast repetition rate fluorometry: relation to carbon assimilation. *J. Plankton Res.*, 29, 199−208.

Fujiwara, A., S. Nishino, K. Matsuno, J. Onodera, Y. Kawaguchi, T. Hirawake, K. Suzuki, J. Inoue and T. Kikuchi (2018): Changes in phytoplankton community structure during wind-induced fall bloom on the central Chukchi shelf. *Polar Biology*, https://doi.org/10.1007/s00300-018-2284-7.

Kirk, J.T.O. (1994): Light and Photosynthesis in Aquatic Ecosystems. Cambridge University Press, Cambridge, 509 pp.

Roesler, C.S. and A.H. Barnard (2013): Optical proxy for phytoplankton biomass in the absence of photophysiology: Rethinking the absorption line height. *Methods in Oceanography*, 7, 79−94.

Roesler, C., J. Uitz, H. Claustre, E. Boss, X. Xing, E. Organelli, N. Briggs, A. Bricaud, C. Schmechtig, A. Poteau, F. D'Ortenzio, J. Ras, S. Drapeau, N. Haëntjens and M. Barbieux (2017): Recommendations for obtaining unbiased chlorophyll estimates from in situ chlorophyll fluorometers: A global analysis of WET Labs ECO sensors. *Limnol. Oceanogr.: Methods*, 15, 572−585.

Seapoint Sensers (2000): Seapoint Chlorophyll Fluorometer User Manual. Seapoint Sensers, Inc., Exeter, New Hampshire, USA, 16 pp. (Available on-line at http://www.seapoint.com/pdf/scf_um.pdf)

鈴木光次（2016）：植物色素．海洋観測ガイドライン, Vol. 4, Chap. 4, G404JP:001−005.

Thomalla, S.J., W. Moutier, T.J. Ryan-Keogh, L. Gregor and J. Schütt (2018): An optimized method for correcting fluorescence quenching using optical backscattering on autonomous platforms. *Limnol. Oceanogr.,: Methods*, 16, 132−144.

Turner Designs (2016): C3 and C6P Submersible Fluorometers User's Manual. Turner Designs, San Jose, California, USA, 38 pp. (Available on-line at http://www.turnerdesigns.com/t2/doc/manuals/998-2300.pdf)

内田裕・荒川久幸（2018）：透過率・濁度計．海洋観測ガイドライン，Vol. 8，Chap. 7，G807JP:001−005.

Uchida, H., K. Katsumata and T. Doi (2015): WHP P14S, S04I Revisit in 2012 Data Book, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Yokosuka, 187 pp. (Available on-line at http://www.jamstec.go.jp/iorgc/ocorp/data/s04irev_2012/index.html).

Xing, X., H. Claustre, S. Blain, F. D'Ortenzio, D. Antoine, J. Ras and C. Guinet (2012): Quenching correction for in vivo chlorophyll fluorescence acquired by autonomous platforms: A case study with instrumented elephant seals in the Kerguelen region (Southern Ocean). *Limnol. Oceanogr.: Methods*, 10, 483−495.

Xing, X., H. Claustre, E. Boss, C. Roesler, E. Organelli, A. Poteau, M. Barbieux and F. D'Ortenzio (2017): Correction of profiles of in-situ chlorophyll fluoremetry for the contribution of fluorescence originating from non-algal matter. *Limnol. Oceanogr.: Methods*, 15, 80−93.

透過率・濁度計

内田　裕（海洋研究開発機構　地球環境観測研究開発センター）、
荒川　久幸（東京海洋大学　学術研究院　海洋環境科学部門）

1、はじめに

水の濁りは、「懸濁物質や溶存物質の存在によって、水の光学的清澄さが損なわれた状態」と定義される。濁度は、その濁りの度合いを示している。しかし、濁度は、絶対的・客観的に規定される物理量ではなく、様々な測定方法と標準物質で定義される観測値である。

海水中の濁度の測定手法には、透明度板を用いた目視による手法（中野、2015）、光の透過光や散乱光の測定に基づく光学的手法（Kitchener et al., 2017）、および、超音波の反射強度の測定に基づく音響的手法（例えば、Moore et al., 2012）などがある。比較的濁度が高い河川域などでは、光学的手法に加え遠隔的に濁度分布を測定できる音響的手法も有効であるが、濁度が低い外洋域では音響的手法の測定精度は不十分で、光学的手法が広く利用されている。

光学的手法に基づく測定方式には、散乱光測定方式、透過光測定方式、および、それら両者を測定し透過光と散乱光の比から濁度を算出する透過散乱光測定方式や積分球方式などがある。ここでは、海洋観測の現場で広く利用されている散乱光測定方式と透過光測定方式の２種類のセンサー（ここでは前者を濁度計、後者を光束透過率計と呼ぶ）を対象とし、標準物質と単位、センサーの校正方法について述べ、海洋観測で使用する際の注意点を紹介する。

2、測定原理

液体中で光は懸濁粒子などの不溶解性物質による散乱と吸収および溶存物質による吸収で減衰する。この散乱光強度が懸濁物質量と比例する原理を利用するものが散乱光測定方式で、光の進行方向を 0º として、前方（$0^\circ < \theta < 90^\circ$；$\Omega_\theta$）への散乱光を測定する前方散乱計、側方（90º；$\Omega_{90}$）への散乱光を測定する側方散乱計、および、後方（$90^\circ < \theta < 180^\circ$；$\Omega_\theta$）への散乱光を測定する後方散乱計がある（図 1）。また、透過光のうち散乱と吸収により減衰した前方（0º；Ω_0）への光を測定するものが透過光測定方式である（図 1）。

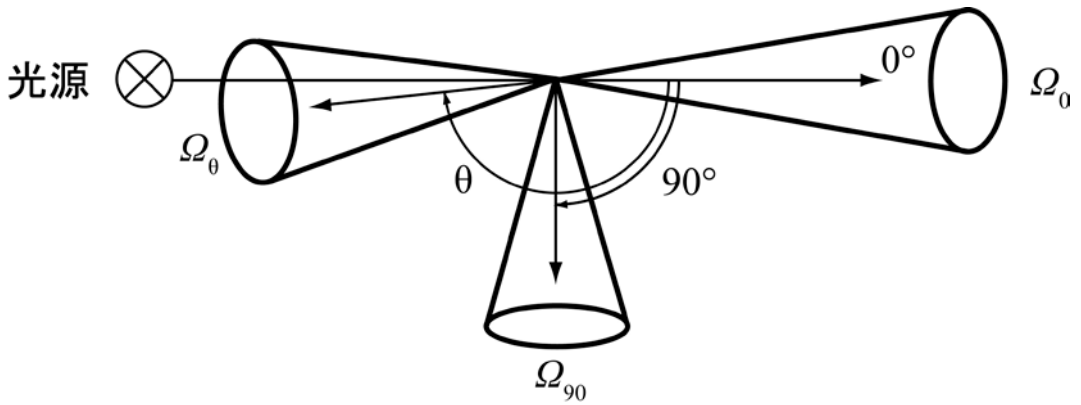


図 1　濁度の測定概念図。Ωは開口角を表す。

3、標準物質と単位

試料中の濁度原因物質量と濁度測定値の関係を測定するための標準液として、国際的にはホルマジン標準液が使用される。国内では、古くからカオリン標準液が使用され、また低濁度の水道水を対象とした濁度測定ではカオリン標準液に代わり混和ポリスチレン標準液が使用される。以下では、これらの標準液の特徴や単位について、また、光束透過率計の測定値の単位についても述べる。

ホルマジン標準液は、硫酸ヒドラジンとヘキサメチレンテトラミンの重縮合により調整された濁度標準液で、「純水 1 L 中にホルマジン 1 mg を含むときの濁りに相当するものを 1 度」とし、国際規格 ISO 7027「Water quality – Determination of turbidity」（ISO, 2016）や日本工業規格 JIS K0101「工業用水試験方法」で規定されている。単位は度（ホルマジン）あるいは FTU（Formazin Turbidity Unit）が用いられる（ただし、ISO 7027 では、光源の種類、波長、および、測定角度などの規定に応じて、NTU [Nephelometric Turbidity Unit]、FNU [Formazin Nephelometric Unit]、FAU [Formazin Attenuation Unit] などと定め区別している）。比較的調整が簡単で再現性が高いため世界中で広く利用されている。ただし、硫酸ヒドラジンは毒性が強く発がんの恐れがあること、長期間の保存ができないこと（斎藤ほか、1986）（市販のホルマジン標準液では、冷暗所で保存した場合、使用期限は製造から 6 ヶ月）などの問題がある。

カオリン標準液は、1904 年に国内の上水試験方法において、「純水 1 L 中に標準カオリン 1 mg を含むときの濁りに相当するものを 1 度」と規定され、JIS K0101 など、古くから濁度標準として用いられている。単位は度（カオリン）あるいは mg/L が用いられる（他の標準物質と区別するために mg-Kaolin/L あるいは KTU [Kaolin Turbidity Unit] を用いる）。カオリン（白陶土）の組成が産地によって異なることなどから標準物質としての再現性が低く、また、沈殿しやすい物質のため取扱いが難しいという問題がある。さらに、ホルマジン標準液とは懸濁物質の粒径分布や光学特性が異なるため、濁度計の感度はホルマジン標準液とカオリン標準液とで異なる（平野、2013）。

混和ポリスチレン標準液は、2003 年に国内の水道法水質基準で規定され、カオリン標準液との類似性を考慮し、粒径 0.5 から 10 µm までの 5 種類のポリスチレンラテックス（PSL）標準粒子を所定の割合で混和させた標準液で、「純水 1 L 中にポリスチレン系粒子 1 mg を含むときの濁りに相当するものを 3 度」と定義している。標準粒子の粒子径については、SI トレーサビリティ体系が確立されている。単位は度（ポリスチレン系粒子懸濁液）が用いられる（英語標記する場合、他の標準物質と区別するために degree PSL あるいは PTU [PSL Turbidity Unit] を用いるべきである）。粒子が沈殿しにくいこと、トレーサビリティ体系が確立されていること、および、長期間安定していること（市販の混和ポリスチレン標準液の使用期限は製造から 3 年）などの特徴がある。使用するセンサーの種別毎に、ホルマジン標準液に対する指示値と混和ポリスチレン標準液に対する指示値の関係（図 2）から、度（ホルマジン）への換算係数を求めておけば、ISO 7027 における二次標準としての利用にも有効である。

光束透過率計では、通常、光の強度が不溶解性物質による散乱と吸収および溶存物質による吸収により、距離とともに減衰するランベルト・ベールの法則（Beer-Lambert law）が成立するため光束透過率を測定し、それをもとに単位距離での光の減衰の度合いを示す光束消散係数（c）で表す。

$$T_r = e^{-cx} \quad (1)$$

$$c = -\ln(T_r) / x \quad (2)$$

ここで、T_r は光束透過率、x は光路長（単位は m）である。光束消散係数の単位は m^{-1} であり、通常、純水を基準にした光束透過率から求める。

4、センサーの校正

濁度計は、純水と濁度標準液で校正する。海洋で観測される濁度レンジは、外洋域で概ね 1 FTU 以下、海底熱水域で 5 FTU 程度、沿岸のごく近くで 25 FTU 程度であり、その範囲ではセンサーの出力値は濁度に対して線形的である（例えば、Seapoint Sensors 社製の濁度計の応答は、1250 FTU 程度まで線形的である [Seapoint Sensors, 2013]）。従って、最低 2 点の校正点（通常、ゼロ点と想定される測定レンジよりも大きい点を選択）で校正が可能である。校正に使用する容器は、壁面の反射が測定値に影響を与えない程度に十分大きい容器を用いる。また、容器壁面からの光の反射を抑えるために、容器内面は黒色（つや消し）にする。計量した純水を容器に入れ、光学ガラス面に気泡が付着しないように慎重に濁度計を挿入し、ゼロ点を計測する。次に、容器内の純水に適切な濃度の濁度標準液を計量して加えよく撹拌し、直ちに濁度計を挿入・計測する。試水の濁度は希釈率から計算で求める（図 2）。

光束透過率計は、光束消散係数を求める場合は純水で校正する。純水の測定値を V_{ref}、遮光板で光路を遮断した場合の測定値を V_{dark}、試水の測定値を V_{sig} とすれば、光束透過率 T_r は、

$$T_r = (V_{sig} - V_{dark}) / (V_{ref} - V_{dark}) \quad (3)$$

と求められる。純水の測定値とともに空気中の測定値（V_{air}）も取得するのが良い。空気の光束透過率から純水による校正が正常に行われたかを確認できるとともに、V_{air} から V_{ref} の推定が可能になる。純水に対する空気の光束透過率（T_{rair}）は、光学面に使用するガラスの屈折率、光束が光学ガラス面（試水と接触する面）を通過する回数、光路長、および、光源波長により異なり、また、若干の器差があるので、使用する機器毎に T_{rair} を求め、以下の式により V_{ref} を推定する。

$$V_{ref} = V_{dark} + (V_{air} - V_{dark}) / T_{rair} \quad (4)$$

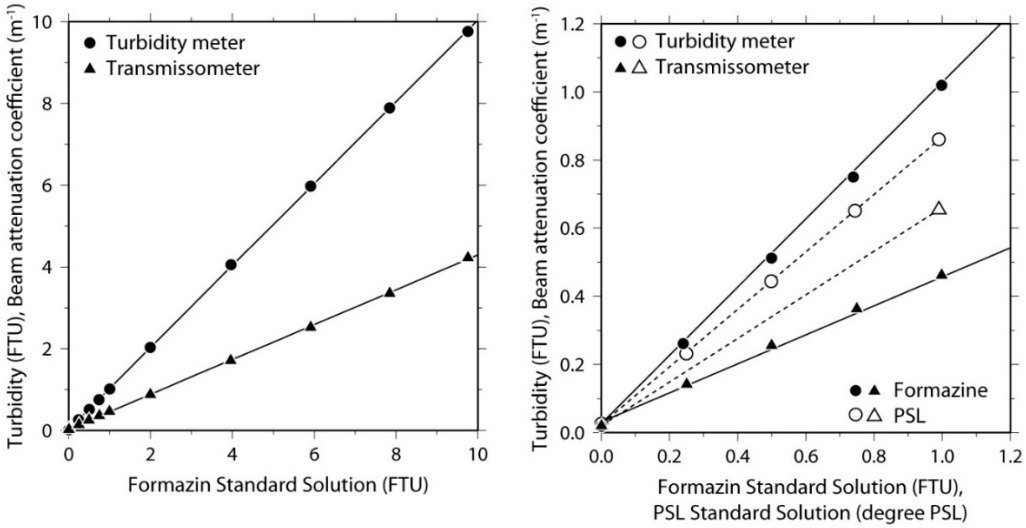


図 2　濁度計（Turbidity meter、JFE アドバンテック社製 ATU6-CMP）、および、光束透過率計（Transmissometer、WET Labs 社製 C-Star [波長 650 nm、光路長 0.25 m]）によるホルマジン標準液と混和ポリスチレン標準液の測定例（製造メーカーによる校正係数を使用）。右図は低濁度域を拡大したもの。濁度計は 20 L バケツ（φ30 cm、高さ 37 cm）を用いて測定した濁度（FTU）、光束透過率計は付属のフローセルを用いて測定した光束消散係数（m^{-1}）を表す。400 度のホルマジン標準液（キシダ化学）、および、100 度の混和ポリスチレン標準液（JSR ライフサイエンス）を超純水で希釈した。

5、センサーの運用

基本的にはメーカーのマニュアルに従って運用する。一般的には、光学面の傷や汚れ、気泡の付着は測定値に影響を与えるので注意する必要がある。光学面がアクリル樹脂の場合、ガラスに比べて表面が柔らかいので傷つきやすく、有機溶剤に侵されやすい（表面に微細な亀裂が生じる）ので、エタノールなどの有機溶剤がアクリル樹脂に触れないように注意する。アクリル樹脂の汚れは純水を浸した柔らかいウエスで拭き取るか、油膜などの汚れが酷い場合には中性洗剤入りのぬるま湯で拭き取る。光学面がガラスの場合、ガラス面の汚れは、エタノールを浸した柔らかいウエスなどで拭き取り、次に、純水を浸したウエスでガラス面に残ったエタノールを拭き取る。

濁度計や光束透過率計は、使用とともに光源強度が低化しセンサーの感度が低くなる（例えば、船舶 CTD 観測で WET Labs 社製 C-Star を使用した結果では、積算稼働時間 17 時間でセンサーの出力値が約 1%減少した）。光束透過率計の場合、空気中、あるいは、海洋深層（海底直上数百 m を除く）の測定値を用いることで、センサー感度のドリフトの把握・補正が可能になる。

WET Labs 社製 C-Star では、何らかの問題（V_{ref} が正しく測定できていない、あるいは、圧力や温度変化に対するセンサーの応答特性など）により、海洋深層での光束透過率が 1 よりも若干大きくなる場合がある。V_{ref} の値に問題が見られない場合には、光束透過率が 1 を超えないように、海洋深層の測定値を基準にした光束透過率を用いる方が良いかもしれない（Uchida and Doi, 2017）。

6、データの利用

濁度計や光束透過率計は、測定方式、散乱光の測定角度、あるいは、光源の波長などが異なるセンサーを用いる場合、同じ濁度標準液を用いて校正しても、濁度標準液と海水試料では散乱原因物質の粒度組成などが異なるため、海水試料に対する測定値はセンサー毎に異なる可能性がある。そのような理由から、濁度計や光束透過率計で得られたデータは、海水の濁度の相対的・定性的な議論に使われることが多いが、調査海域において濁度原因物質である懸濁粒子（Suspended Solid [SS]）（成田ほか、2007）、粒子状有機炭素（Particulate Organic Carbon [POC]）（Bishop, 1999）、あるいは、クロロフィル濃度（Behrenfeld and Boss, 2006）との相関関係を用いて、これらの量の推定に濁度計や光束透過率計データを利用する研究もある。このような定量的な議論に使用するためには、センサーを採取試料を用いて校正し、比較可能性が確保されたデータの取得に心がけるべきである。ただし、それらの相関関係は不溶解性物質の組成や大きさの違いに依存するため、濁度の測定手法、海域、あるいは、季節などで異なる可能性があることに注意する必要がある。

謝辞

マリン・ワーク・ジャパンの豊田進介氏には濁度計・光束透過率計の校正に協力頂いた。海洋研究開発機構の高橋亜夕博士には濁度計を貸出頂いた。また、JFE アドバンテックの金子二郎氏には濁度計校正に関する情報を頂いた。ここに記して感謝の意を表する。

参考文献

Behrenfeld, M. J. and E. Boss (2006): Beam attenuation and chlorophyll concentration as alternative optical indices of phytoplankton biomass. *J. Mar. Res.*, 64, 431−451.

Bishiop, J. K. B. (1999): Transmissometer measurement of POC. *Deep-Sea Research I*, 46, 353−369.

平野順子（2013）：濁度計の測定方式と濁度標準液．かんぎきょう，2013.7，18−19.

ISO (2016): Water quality – Determination of turbidity –, Part 1: Quantitative methods, ISO 7027-1: 2016(E).

Kitchener, B.GB, J. Wainwright and A.J. Parsons (2017): A review of the principles of turbidity measurement. *Progress in Physical Geography*, 41(5), 620−642.

Moore, S.A., J. Le Coz, D. Hurther and A. Paquier (2012): On the application of horizontal ADCPs to suspended sediment transport surveys in rivers. *Cont. Shelf Res.*, 46, 50−63.

中野俊也（2015）：透明度．海洋観測ガイドライン，Vol. 2，Chap. 5，G205JP:001−002.

成田美穂・荒川久幸・宅和哲郎・森永勤（2007）：現場用濁度計における性能の比較．海洋調査技術，19，2，1−10.

斎藤紘史・田村誠也・内山英樹（1986）：濁度に及ぼすホルマジン標準液の調整及び保存条件の影響．水質汚濁研究，9，6，363−369.

Seaponit Sensors (2013): Seapoint Turbidity Meter User Manual. Seapoint Sensors, Inc., Exter, New Hampshire, USA, 13 pp.

Uchida, H. and T. Doi (2017): WHP P01 Revisit in 2014 Data Book, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Yokosuka, 149 pp. (Available on-line at http://www.jamstec.go.jp/iorgc/ocorp/data/p01rev_2014/index.html).

This page left intentionally bank.

海洋中の光

○平譯　享（北海道大学大学院水産科学研究院）
鈴木　光次（北海道大学大学院地球環境科学研究院）

1、放射と光学的性質

海面に到達する太陽放射のうち、主に波長 400 nm 付近から 700 nm 付近の可視光が、海洋中に入射し、深度とともに減衰する。海洋中の光を定量することは、藻類の光合成や海洋中の懸濁態および溶存態物質の光化学反応・光分解に関する研究、海洋生物（動物）の行動に関する研究、さらには植物プランクトンのクロロフィル *a* 濃度等を衛星から推定する海色リモートセンシングにとって大変重要である。

海洋中の光強度は、放射照度（*E*）、放射輝度（*L*）または光量子量として測定される。放射照度（*E*）は単位面積（m^2または cm^2）および単位波長（nm）当たりに海水が受ける放射束（単位時間あたりのエネルギー）であるのに対し、放射輝度（*L*）は単位面積（m^2または cm^2）から単位立体角（sr）に対し海水から放射される波長（nm）当たりの放射束である。また、これらから算出される消散係数（*K*）、反射率（*R*）等は、海水中に含まれる物質の量や質に関する情報を得る上で有益な光学的性質である。これらの光学的性質は、媒体（海水と海水に含まれる物質）および放射輝度の指向性（方向）構造に依存するため、見かけの光学的性質（Apparent Optical Properties、AOPs）と呼ばれる。一方、海水と海水に含まれる物質が持つ吸収係数や散乱係数などの光学的性質は、海水固有の光学的性質（Inherent Optical Properties、IOPs）と呼ばれる(Preisendorfer, 1961)。

AOPs の算出に必要な放射照度および放射輝度の測定は比較的容易であり、市販の放射計も利用できることから、古くから多くの研究者によって行われてきた。IOPs に関しては、光束消散係数計（光束透過率計、濁度計）を除いて、過去には市販のセンサーが無かった。1990 年代以降いくつかの市販センサーが利用可能となり、特に海色リモートセンシングに関する研究を目的として、放射照度・輝度ともに測定される機会も多くなった。そこで、本章では海洋中の放射照度と放射輝度の測定と AOPs の算出に加え、IOPs の測定についても触れる。尚、放射と光学的性質に関する定義等は Jerlov (1976)、Mobley (1994)、Kirk (1994; 2011)等を参照のこと。また、分光放射計、分光放射の測定および AOPs については、Hooker et al. (2002)、Mueller et al. (2003)、Morrow et al. (2010)、Hooker et al. (2014)を、IOPs の測定については、Pegau et al. (2003)を参照のこと。

2　放射照度、放射輝度の測定および見かけの光学的性質

2-1　放射照度・放射輝度の測定

放射計の構成

海洋中の光強度は、水中分光放射計または光量子計を用い、放射照度、放射輝度または光量子量として測定する。過去には人間の視感度を用いて定義された照度や輝度（ルックス、ルーメン）が海洋研究に利用された例もあったが、現在では利用されていない。

海洋研究用に市販されている水中分光放射計の多くは海色リモートセンシング研究用に作られているため、ある深度における下向き放射照度（E_d、W m^{-2} nm^{-1}または μW cm^{-2} nm^{-1}）および上向き放射輝度（L_u、W m^{-2} nm^{-1} sr^{-1}または μW cm^{-2} nm^{-1} sr^{-1}）を測定するものが多い（例えば、Biospherical Instruments 社製 Compact-Optical Profiling System (C-OPS)、Satlantic 社製 Free-falling Optical Profiler equipped with Hyperspectral ocean color raiometer (HyperOCR) (HyperPro)）。下向き放射照度は放射照度センサーを天頂方向に向けて測定し、上向き放射輝度は放射輝度センサーを天底方向に向けて測定する。また、これらのセンサーは紫外域から近赤外域を 10−20 波長（マルチスペクトル）において、または数 nm 毎に（ハイパースペクトル）測定する。一般的に、水中分光放射計は水中器、空中比較器、デッキユニット、コンピューターおよびケーブルで構成される。水中比較器には下向き放射照度センサー、上向き放射輝度センサー、深度（圧力）計、水温計、傾斜計などが搭載される。空中比較器は測定中の入射光をモニターするもので、下向き放射照度センサー、傾斜計、温度計が搭載される。これらのデータはデッキユニットに送られ、コンピューターで記録および操作を行う。

光量子量については 2-3 章に後述する。

放射計の設置と測定準備

水中器は、観測時、船影を避け、水中で出来るだけ垂直に自由落下させる必要がある。水中ケーブルはバルクヘッドコネクターによって水中器に接続されるが、引き上げ時にケーブルのテンションがコネクターにかからないよう、十分注意してケーブルを取り回す。また、水中器は屋外で使用するが、使用時以外は直射日光が当たらないようケース等にいれるか、屋根のある場所に保管する。測定前には水中ケーブルが途中で絡まないように予めデッキに伸ばすか、コイルを整えておく。水中器が熱されている場合は、海水に漬けるか湿らせた布をかけておく。空中比較器は遮蔽物（マスト、ファンネル、船体など）の影にならず、船体からの反射光やファンネルからの排煙の影響を受けない場所に設置すべきである。船のマストよりも高い位置や、船首（舳先）の高い位置（ハウスやマストが近すぎると反射光の影響を受ける可能性あり）が理想的である。大型船舶の場合、テレスコープ式（伸縮式）マスト、小型船の場合、2.5−3 m 程度のステンレスパイプ（パイプジョイントを用いて 0.5−1 m のパイプを複数本結合したもの）に空中比較器を備え付け、適切な場所に固定することが望ましい。また、空中比較器を設置する際、水準器（水平器）を使って、比較器が垂直に備え付けられていることを確認する。

校正ファイルに記録されているダーク（センサーにキャップをした状態での暗所）の値は校正時の温度における値であり、センサーの温度によって変化するため、測定開始前にダークの測定を行う。放射照度および放射輝度センサーのキャップは水中器、空中比較器ともに確実に閉めておく。電源を投入し、必要に応じてウォームアップを行った後、ダークの値を測定する。放射計のメーカーによっては、センサー内に組み込まれたシャッターを使って、測定時に自動的にダークを測定するものもある。ダーク測定終了後、全てのキャップをはずし測定値に異常がないか確認する。また、深度計（圧力計）も 0 m となっているか確認する。ソフトウェア上で圧力を 0 調整（tare）するものもある。

測定

水中器を下ろす側に太陽が来るように船の向きを調整する。水中器を海面に下ろし、船体から水平方向に 30−50 m 程度離す。観測舷に風を受けている時など条件が良ければ、船自体が風で移動するため、水中器を海面付近に浮かべた状態を保つことによって船から離れる。あるいは、数 10 m フリーフォールさせた後にケーブルにテンションをかけて引き上げると、水中器は凧のように船から離れる。しかしながら、船底に水中器が入る場合や船から離れない場合は、船のスラスターやプロペラを使って離す。この際、これらの推進機に水中器が吸い込まれないよう十分に注意する。また、推進機を使うと気泡が発生するため、海面付近の気泡がなるべく無くなるのを待つ。水中器が船から離れたところで、水中器を海面まで上げ水中器をフリーフォールさせ、水中器の傾斜（ピッチおよびロール）が±5 度以内で落下していることを確認する。

再度、船から水中器が離れていることを確認し、天空比較器の放射照度が安定していれば、水中器を放射照度センサーの集光器（コサインコレクター）が見えるまで海面に引き上げ、フリーフォールさせる。同時にソフトウェア上で記録を開始する。フリーフォールしている水中器にテンションがかからないよう、水中ケーブルを繰り出す。目的の深度に達したら、水中ケーブルの繰り出しと記録を止め、巻き上げる（海底水深が十分に深い場合は、フリーフォールが止まるまで記録しても良い）。これらの測定を複数回繰り返す。巻き上げ時は水中器の傾斜が大きくなるため、そのデータは使わない。測定時には、観測点名、測定開始・終了日時（UTC）、緯度、経度、測定ファイル名とともに、天気、雲量、大気の状態、海況などを野帳に記録する。

測定終了後、水中器を船上に回収し水中器と水中ケーブルを真水で十分に洗う。深度計の凹凸部やバルクヘッドコネクターのロッキングスリーブ内にも海水が溜まりやすいので、洗い流す。受光部（放射照度の集光器および放射輝度センサーのレンズ）は、最後に蒸留水で洗った後ティッシュペーパーやキムタオルなどの柔らかい紙で水分を拭き取り、キャップを取り付ける（空中比較器も同様）。キムワイプは集光器やレンズを傷つけるため使用しない。

校正

放射計に使われているセンサー素子やフィルターは、使用年数に関わらず急激に劣化する場合があるため、少なくとも年 1 回程度の定期的なメーカー（もしくは代理店）による NIST（National Institute of Standards and Technology）準拠の標準光源を用いた校正が必要不可欠である。また、校正値の経年変化を管理し、その変化の大きさによってはセンサーを交換する必要がある。

2-2　解析および見かけの光学的性質

現場で取得された各深度 z (m)における波長 λ (nm)の下向き水中分光放射照度 $E_d(\lambda, z)$、上向き水中放射輝度 $L_u(\lambda, z)$、および水中器が z(m)にある時($t(z)$)の海面上の下向き分光放射照度 $E_s(\lambda, t(z))$（空中比較器で測定）から海色リモートセンシングで利用される海面での値、および見かけの光学的性質（AOPs）の算出方法を以下に示す。詳細は、Mueller et al. (2003)を参照のこと。

分光放射データを解析する前に、以下のデータスクリーニングを行う。

(1) 明らかに船影に入っていると考えられるデータ。表層付近において急激に減衰した後、

増加に転じる場合や、深度方向に値が一定となっている場合は船影の影響と疑われる。

(2) 雲等によって $E_s(\lambda, t(z))$が急激に変化した時のデータ。

(3) 何らかの電気的ショック、通信エラーなどで出力された異常な値。

(4) 深層において暗黒状態の値とほぼ同じになり、減衰の見られない深度のデータ。

(5) 空中比較器もしくは水中器の傾きが±5 度以上のデータ。

(6) 水中分光放射照度の集光器が海面上に出ているデータ。分光放射計の受光部が水中にある場合と空中にある場合で光の屈折率が異なるため、同じエネルギー値でも出力値が異なる（イマージョン効果：Jerlov, 1968）。そのため、水中用の放射計が海面上に出ると、海面直下の値よりも大きな値となる。

データスクリーニングの後、センサーの集光器およびレンズから深度計までの距離を使って、データに記録された深度を補正する。つまり、深度修正後は、同時に得られた $E_d(\lambda, z)$と $L_u(\lambda, z)$であっても z の値は異なる。さらに、$E_s(\lambda, t(z))$の値が時間によって変化しないことを仮定し、次式の通り $E_d(\lambda, z)$と $L_u(\lambda, z)$を $E_s(\lambda, t(z))$によって補正する。

$$E_d(\lambda, z)_{\text{corrected}} = E_d(\lambda, z) \times E_s(\lambda, t(0\text{-})) / E_s(\lambda, t(z)) \quad (1)$$

$$L_u(\lambda, z)_{\text{corrected}} = L_u(\lambda, z) \times E_s(\lambda, t(0\text{-})) / E_s(\lambda, t(z)) \quad (2)$$

(1)および(2)式により、海面付近の $E_d(\lambda, z)$と $L_u(\lambda, z)$の値を海面まで外挿し、海面直下(z = 0-)の値 $E_d(\lambda, 0\text{-})$および $L_u(\lambda, 0\text{-})$を求める。

$$E_d(\lambda, z) = E_d(\lambda, 0\text{-}) \times \exp[-K_d(\lambda) \times z] \quad (3)$$

$$L_u(\lambda, z) = L_u(\lambda, 0\text{-}) \times \exp[-K_L(\lambda) \times z] \quad (4)$$

ここで、$K_d(\lambda)$および $K_L(\lambda)$は、放射照度および放射輝度の消散係数であり、自然対数をとった $E_d(\lambda, z)$および $L_u(\lambda, z)$の深度 z に対する傾きである。すなわち、$K_d(\lambda)$および $K_L(\lambda)$を微分式で表現すると、それぞれ、(5)と(6)式が得られる。

$$K_d(\lambda) = -\frac{d(\ln E_d)}{dz} \quad (5)$$

$$K_L(\lambda) = -\frac{d(\ln L_u)}{dz} \quad (6)$$

$K_d(\lambda)$および $K_L(\lambda)$は外挿時にその回帰係数として算出される。外挿に使う z の範囲は任意であるが、得られたデータを見て決定し、外挿によって求めた $E_d(\lambda, 0\text{-})$と $E_s(\lambda, t(0\text{-}))$がほぼ一致するかどうかで評価する。海面付近のデータを高頻度で計測できる放射計の場合、海面下数 10−300 cm 程度のデータで外挿することが可能であるが、沈降速度が速い放射計の場合、海面下数 10 cm から 5−10 m までの範囲のデータを利用する。短波長および長波長域の海面付近における光強度の減衰は大きいため、より海面付近のデータから外挿する必要がある。また、海面付近において、クロロフィル濃度や懸濁物量の鉛直分布が急激に変化すると、外挿が困難な場合がある。現在、特定の分光放射計（C-OPS、PRR-800 等）から得られた AOP データの

解析用ソフトウェア（Processing of Radiometric Observations of Seawater using Information Technologies; PROSIT) の開発が米国 NASA で進められており（Hooker et al., 2014）、それを使用することにより、より客観的な解析結果を取得することができる。

海色衛星リモートセンシングで用いる海面射出放射輝度 L_w (Austin, 1974)は、$L_u(0-)$より、次の式により与えられる。

$$L_w(\lambda) = (t / n^2) \times L_u(\lambda,0-) \quad (7)$$

ここで、t は海水から空気への透過率、n は海水の屈折率であり、t = 0.98、n = 1.341 (Austin, 1974) である。また、t と n の波長依存性は小さい(Austin, 1980)。正規化海面射出輝度 L_{wn}は(8)式で表すことができる。

$$L_{wn}(\lambda) = L_w(\lambda) \times \bar{F}_o(\lambda) / E_s(\lambda) \quad (8)$$

ここで、$\sum F_o(\lambda)$は地球と太陽の距離が平均的な軌道距離にあるときの大気圏外における太陽光の放射照度である(Neckel and Labs, 1984)。さらに、最近の海色衛星リモートセンシングで利用されるリモートセンシング反射率 $R_{rs}(\lambda)$は(9)式により表される。

$$R_{rs}(\lambda) = L_w(\lambda) / E_s(\lambda) = L_{wn}(\lambda) / \bar{F}_o(\lambda) \quad (9)$$

2-3　光量子量

光合成に関する研究では、海洋中の光を光量子量として測定する場合が多い。光量子 1 個の光子のエネルギーq (J)は振動数 ν および波長 λ によって変化し、(10)式で表される。

$$q = h\nu = hc/\lambda \quad (10)$$

ここで、h はプランク定数（$h = 6.626\times10^{-34}$ J s）である。また、c は光速である（$c = 2.998\times10^{8}$ m s^{-1}）。一般的には、400−700 nm の波長帯の光量子量を積算した光合成有効放射（Photosynthetically active radiation, PAR）が用いられ、数多くの市販の PAR センサーが利用できる。これらのセンサーは(10)式に従う感度特性をもち、簡便に PAR を測定することが可能である。光合成研究の場合、センサーの集光器が平面（2π センサー）で、得られた値をコサイン補正するものよりも、球形の装置（スカラーセンサー、4π センサー）を利用する方が望ましい。また、集光器が半球形のセンサーも市販されている（Højerslev, 1975 の Fig. 5 に準拠）。このセンサーは 2 つのセンサーを上向きおよび下向きに取り付け、両者の値を足すことによりスカラーセンサーと同じ値（E_o）となり、差し引くことでベクトル量（$\vec{E}$）となる（Højerslev, 1975）。半球形のセンサーを 1 つだけで使用した場合の測定値は$(E_o+\vec{E})/2$ または

$(E_o - \vec{E})/2$ となるため、その値の解釈が困難となる。市販のセンサーには光学的な意味を無視して作られたものもあるため、注意すべきである。

3、海水固有の光学的性質

最も基本的な海水固有の光学的性質は、吸収係数（a）と体積散乱関数（$\beta(\theta)$）である。体積散乱関数を全ての方向（立体角）について積算したものが散乱係数（b）であり、吸収係数と散乱係数の和が光束消散係数（c）である。

$$c = a + b \tag{11}$$

吸収係数は次式の通り、水による吸収（a_w）、粒子による吸収（a_p）および有色溶存有機物質（Chromorphoric Dissolved Organic Matter, CDOM）による吸収（a_{CDOM}）の和で表される。

$$a = a_w + a_p + a_{CDOM} \tag{12}$$

さらに、a_pは植物プランクトンによる吸収（a_{ph}）、植物プランクトン以外の粒子による吸収（a_{NAP}）に分けられる。

$$a_p = a_{ph} + a_{NAP} \tag{13}$$

また、散乱係数は前方散乱（b_f）と後方散乱（b_b）に区別され、さらにそれぞれ、水による散乱（b_w）および粒子による吸収（b_p）の和で表される。

$$b = b_f + b_b \tag{14}$$

$$b = b_w + b_p = (b_{fw} + b_{fp}) + (b_{bw} + b_{bp}) \tag{15}$$

ここで、添字の w と p は水と粒子を示す。

a_wは温度依存性があるがほぼ一定の値であり、Smith and Baker (1981)や Pope and Fry (1997)などの値が使われる。温度依存性については、Pegau et al. (1997)や Sullivan et al. (2006)がある。a_pについては、採水後、フィルターパッド法によって測定されるのが一般的であり、その測定プロトコル（平譯ら，2001）に従って測定する。現場で直接 a_pを測定する方法としてはリフレクティブチューブ（Moore, 1994）を利用した測器(Wet Labs 社の ac-9 および ac-s)がある（平譯ら，2001；詳細は WET Labs: ac Meter Protocol Document 参照）。この測器は、同時に粒子による光束消散係数（c_p）を測定するため、b_pを計算することが可能である。また、海水の吸い込み口にカプセルフィルターを取り付けることにより、a_{CDOM}も測定することができる。リフレクティブチューブを利用した測器の他、最近では積分球を利用した光吸収センサーも市販されている。a_{CDOM}は通常、海水の濾液の吸光度を分光光度計によって測定する（Yamashita et al., 2013）。

散乱に関しては、$\beta(\theta)$を散乱角 θ について連続で測定できる市販の測器は現在存在しない。しかしながら、いくつかの θ について $\beta(\theta)$を測定する体積散乱関数計や、ある θ における $\beta(\theta)$

から後方散乱係数 b_bを推定（Oishi，1990; Maffione an Dana, 1997）する後方散乱計は入手可能である。これらの測器を使う場合、電源を入れて数分−5 分程度のウォームアップを行ってから水中に投入する。一度、10 m 程度まで下ろし、すぐに海面付近まで引き上げセンサー面に付着した気泡を取り除き、目的深度まで下ろす。散乱係数は気泡の影響を大きく受けるため、スラスターやプロペラによる気泡を避けて観測を開始すべきである。観測後は全体を清水で洗い流し、センサー部は Milli-Q 水などで洗い流し、ティッシュペーパーなどの柔らかい紙で水分を拭き取り、蓋をする。b_wは、ほぼ一定であり、Morel (1974)や Smith and Baker (1981)等の値が使われる。

c および c_pの値は、光束消散係数計（光束透過率計、濁度計）によって測定され、主に CTD 接続して測定される。水中に下ろすだけで簡単に測定できるが、光路に空気が入らないように設置する必要がある。また、観測後は全体を清水で洗った後、窓の部分を Milli-Q 水などで洗い流し、ティッシュペーパーなどの柔らかい紙で水分を拭き取り、蓋をする。窓が石英製等であれば、メタノールやキムワイプを使用して良い場合もある。

4、用語および記号

物理的に同じ意味とディメンジョンを持つパラメータであっても、大気と海洋では異なる用語を使う場合があるため、参考までに、海洋光学で使われる主要な用語と記号を記す。

放射照度： Irradiance, E

放射輝度： Radiance, L

放射照度（または放射輝度）の消散係数： Diffuse attenuation coefficient of irradiance or radiance, K

反射率：Reflectance, R

見かけの光学的性質：Apparent Optical Properties, AOPs

海水固有の光学的性質：Inherent Optical Properties, IOPs

吸収係数：Absorption coefficient, a

散乱係数：Scattering coefficient, b

体積散乱関数：Volume scattering function, β

光束消散係数：Beam attenuation coefficient, c （光束透過率と濁度はそれぞれ Transmittance および Turbidity）

参考文献

Austin, R. W. (1974): The remote sensing of spectral radiance from below the ocean surface, in Optical Aspects of Oceanography, edited by N. G. Jerlov and E. S. Nielsen, p. 317–344, Academic Press, Longdon, New York.

Austin, R. W. (1980): Gulf of Mexico, ocean-colour surface-truth measurements. Boundary-layer Meteorol., 18, 269–285.

平譯 享, 鈴木 光次, 岸野 元彰, 古谷 研, 田口 哲, 齋藤 誠一, 才野 敏郎, 松本 和彦, 播本 孝史, 佐々木 宏明, 藤木 徹一, 古原 慎一, 柏 俊行 (2001): QFT 法及び現場型水中分光吸光度計による植物プランクトンの光吸収スペクトル測定プロトコル., 海の研究, 10, 471–484.

Hooker, S. B., G. Lazin, G. Zibordi, and S. McLean (2002): An evaluation of above- and in-water methods for determining water-leaving radiances. J. Atmos. Oceanic Technol., 19, 486–515.

Hooker, S. B. (2014): Mobilization Protocols for Hybrid Sensors for Environmental AOP Sampling (HySEAS) Observations. NASA Tech. Pub. 2014-217518, NASA/GSFC, Maryland, 105 pp.

Højerslev, N. (1975): A spectral light absorption meter for measurements in the sea. Limnol. Oceanogr., 20, 1024–1034.

Jerlov, N. G. (1976): Marine Optics. Elsevier, Amsterdam, 246 pp.

Jerlov, N. G. (1968): Optical Oceanography. Elsevier, Amsterdam, 194 pp.

Kirk, J. T. O. (1994): Light and Photosynthesis in Aquatic Ecosystems. Cambridge University Press, Cambridge, 509 pp.

Maffione, R. A., and D. R. Dana (1997): Instruments and methods for measuring the backward-scattering coefficient of ocean waters. Appl. Opt., 36(24), 6057–6067.

Mobley, C. D. (1994): Light and Water; Radiative Transfer in Natural Waters. Academic Press, San Diego, 592 pp.

Moore, C. (1994): In-situ, biochemical, oceanic, optical meters: Sea Technol., 35, 10–16.

Morel, A. (1974): Optical properties of pure water and pure sea water, in Optical Aspects of Oceanography, edited by N. G. Jerlov and E. S. Nielsen, p. 1–24, Academic Press, London, New York.

Morrow, J. H., S. B. Hooker, C. R. Booth, G. Bernhard, R. N. Lind, and J. W. Brown (2010): Advances in Measuring the Apparent Optical Properties (AOPs) of Optically Complex Waters. NASA Tech. Memo. 2010-215856, NASA/GSFC, Maryland, 80 pp.

Mueller, J. L., and 17 co-authors (2003): Ocean Optics Protocols for Satellite Ocean Color Sensor Validation, Revision 4, Volume III: Radiometric Measurements and Data Analysis Protocols, edited by J. L. Mueller, G. S. Fargion and C. R. McClain, NASA Tech. Memo. 2003-21621/Rev-Vol. III, NASA/GSFC, Maryland, 78 pp.

Neckel, H., and D. Labs (1984): The solar radiation between 3300 and 12500 Å. Sol. Phys., 90, 205–258.

Oishi, T. (1990): Significant relationship between the backward scattering coefficient of sea water and the scatterance at 120°. Appl. Opt., 29, 4658–4665.

Pegau, S., and 6 co-authors (2003): Ocean Optics Protocols for Satellite Ocean Color Sensor Validation, Revision 4, Volume IV: Inherent Optical Properties: Instruments, Characterizations, Field Measurements and Data Analysis Protocols, edited by J. L. Mueller, G. S. Fargion and C. R. McClain, NASA Tech. Memo. 2003-211621/Rev-Vol. IV, NASA/GSFC, Maryland, 76 pp.

Pope, R. M., and E. S. Fry (1997): Absorption spectrum (380 - 700 nm) of pure water. II. Integrating cavity measurements. Appl. Opt., 36, 8710–8723.

Preisendorfer, R. W. (1961): Application of radiative transfer theory to light measuremnets in the sea. Union Geod. Geophys. Inst. Monogr., 10, 11–30.

Smith, R. C., and K. S. Baker (1981): Optical properties of the clecarest natural waters (200-800 nm). Appl. Opt., 20, 177–184.

WET Labs (2011): ac Meter Protocol Document. 51 pp. (http://wetlabs.com/manuals)

降下式超音波流速プロファイラ（LADCP）観測

○纐纈　慎也（JAMSTEC）

船底に取り付け航走中や、係留系に取り付け定点における流速を測定するシステムとして広く利用されてきた超音波流速プロファイラ（Acoustic Doppler Current Profiler: ADCP）を、CTD／採水器フレームに取り付けることによって水温・塩分、海水サンプルと同時に流速構造を観測するシステムを降下式超音波流速プロファイラ（Lowered ADCP: LADCP）という。ADCP は発信音波とその反射音波の間のドップラーシフトを観測することで自身との相対流速を得るものであるため、LADCP のデータ処理においては採水器の移動速度を推定することが重要な要素となる。採水器の移動速度を考慮した絶対流速の推定手法としては、鉛直流速シアを積分する方法（Fischer and Visbeck, 1993）と、逆問題により流速と採水器移動速度の双方を推定する方法（Visbeck, 2002）が提案されており、これらに基づいたデータ処理ソフトウェア（Thurnherr, 2004）も提供されている。また、LADCP の取り扱いについては、GO-SHIP（The Global Ocean Ship-Based Hydrographic Investigations Program）のマニュアル（Thurnherr et al., 2010）も参考情報として利用できる。GO-SHIP マニュアルでは、データ処理の参考文献を紹介するとともに、特に現在利用できる機器についての各部の技術的情報を詳述している。

本項では、LADCP によって海域などに依らず安定的に流速プロファイルを得られるわけではない事情を鑑み、GO-SHIP マニュアルで省略されている流速プロファイルの推定原理を紹介することで、特定の機器に強く依存せずに、実際の観測手順や注意点を理解する一助となるよう配慮した。従って、観測手順、注意点については GO-SHIP マニュアルと同等の情報を掲載している。一方で、同マニュアルのうち特定の機器に依存する部分や、機器・付属品などの詳細なスペックに関する情報を省いた。機器の詳細を検討する場合にはメーカーのマニュアルや GO-SHIP マニュアルを参照されたい。

本項では、最初に現在主に利用されている二つの流速プロファイルの推定原理を概説し(第 1 節)、その後、データ処理の流れ及び、必要なデータを記述した（第 2 節）。さらにシステム構成、及び、現在利用できる機器を例にその設定例を記述した後（第 3 節）、観測手順及び、観測に際しての注意点を挙げる（第 4 節）。参考文献については末尾にある。

1、流速プロファイルの推定原理

1-a 流速の鉛直シアとその積分による流速プロファイル推定

LADCP によるドップラーシフトの観測を流速に変換する測定原理は、基本的に船底超音波流速プロファイラと同じであるので割愛する（纐纈 [2015]を参照）。一般に ADCP の観測では、ドップラーシフトから計算された本体に相対的な瞬間的な流速が深さ方向に数層から数十層に渡って得られる。LADCP の流速推定においては、取り付けた採水器の挙動が不明であるが、一回の発信で得られた流速の鉛直差は海流そのものの鉛直シアであると考えることができる。これを利用して、流速の鉛直シアのプロファイルを求め、最後に絶対流速として参照すべき値を与える方法が Fischer and Visbeck (1993) の方法である。

©纐纈慎也 2015

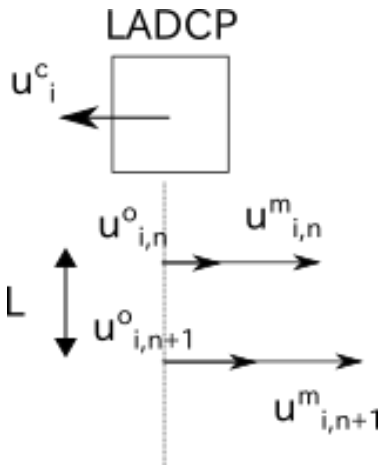


図 1　LADCP による、ある音波発信で得られる観測流速(u^m)の模式図。$u^m_{i,n}$ は、i 回目の音波発信で得られた n 層目の LADCP に対する相対流速。$u^o_{i,n}$ は、音波発信時の n 層目の観測深度における海水の流速。 u^c_i は、LADCP 本体が動く速度を表す。

採水器フレームに鉛直下向きに取り付けた LADCP 本体に対する i 回目の音波発信で n 層目の相対速度($u^m_{i,n}$, $v^m_{i,n}$, $w^m_{i,n}$)が得られたものとして、Fischer and Visbeck (1993) の方法について概説する (図 1)。特に重要な点は、採水器フレームに取り付けられた LADCP 本体による観測は、採水器フレームの揺動に非常に強く影響される点である。

海水の速度($u^o_{i,n}$, $v^o_{i,n}$, $w^o_{i,n}$) は、LADCP で観測された速度と採水器フレーム（LADCP 本体）の速度(u^c_i, v^c_i, w^c_i)との足し合わせである。

$$u^o_{i,n} = u^c_i + u^m_{i,n}$$
$$v^o_{i,n} = v^c_i + v^m_{i,n}$$
$$w^o_{i,n} = w^c_i + w^m_{i,n}$$

流速の測定層厚を L とすると、n 層目を上側とする鉛直シア($u^L_{i,n}$, $v^L_{i,n}$, $w^L_{i,n}$)は、採水器フレームの動きによらず ADCP の機械的測定精度で推定可能である。

$$u^L_{i,n} = \frac{u^o_{i,n} - u^o_{i,n+1}}{L} = \frac{u^m_{i,n} - u^m_{i,n+1}}{L}$$
$$v^L_{i,n} = \frac{v^o_{i,n} - v^o_{i,n+1}}{L} = \frac{v^m_{i,n} - v^m_{i,n+1}}{L}$$
$$w^L_{i,n} = \frac{w^o_{i,n} - w^o_{i,n+1}}{L} = \frac{w^m_{i,n} - w^m_{i,n+1}}{L}$$

絶対流速を知る最も単純な方法は、得られた流速鉛直シアを積分する方法である（Fischer and Visbeck, 1993）。鉛直流速(w)を積分することで LADCP の絶対的な鉛直位置を決定し、流

©纐纈慎也 2015

速鉛直シアの観測深度（$z_{i,n}$）を計算する。計算に使用する w は、一般的には安定して観測できる１層目 $w^m_{i,1}$ か２層目 $w^m_{i,2}$、または、それらの平均が用いられる。1 層目と LADCP 本体の距離を L_0、海面から i 回目の発信の時刻を t_i とすると

$$z_{i,n} = \int_{t=0}^{t=t_i} w\, dt + L(n-1) + L_0$$

また、鉛直位置には CTD のデータを利用することもできる。そして、深度 z における流速鉛直シアを以下のように鉛直層 h 毎に平均（u_z^L）して決定する。

$$u_z^L = \sum_{i,n \in |z_{i,n}-z| < \frac{h}{2}} u_{i,n}^L / N$$

N は深度 z を中心とする層 h の間の全観測数である。この層毎に平均した流速鉛直シアを、ある層での流速（リファレンス速度 $u_{ref}(z_{ref})$）を基準に深度方向に積分することで、絶対流速の鉛直分布(u(z))を求めることができる。

$$u(z) = \int_{z' = z_{ref}}^{z' = z} u_{z'}^L\, dz' + u_{ref}(z_{ref})$$

リファレンス速度として、LADCP を海底付近までおろしている場合は海底（速度はゼロ）に相対的な海底近傍の海水の流速が LADCP によって観測されており、そこでの絶対流速（z_{ref} = 海底直上）が利用できる。海底付近まで観測が行われない場合は、キャスト開始時($t=t_s$)、および、終了時($t=t_e$)の GPS 船位(それぞれ x_s, x_e)から求めた船速を使用するのが一般的である。具体的には、観測流速($u^m(t)$, ここでは $u^m_{i,n}$ のうち観測に途切れのない層、または、複数の層の平均とする)は、本体の速度と海水の流速の差であり、本体速度の時間積分は船の移動距離に等しいことを利用する。さらに、海水の流速は上式第一項の鉛直シア積分の時系列(u(z(t)))とリファレンス速度の和であることから、以下の式により u_{ref} を求めることができる。

$$\int_{t=t_s}^{t=t_e} u^m(t)\, dt = u_{ref}\,(t_e - t_s) + \int_{t=t_s}^{t=t_e} u(z(t))\, dt - (x_e - x_s)$$

なお、鉛直シア積分は、z が時刻の関数であることにより時系列u(z(t))へ変換される。

1-b 流速プロファイルとフレーム速度の逆問題としての推定

図１のように一回の発信で得られた流速プロファイルには全て一定の採水器フレームの速度がのっている。一方で、ごく短周期の変動を無視すれば、海水の流速は深さの関数と見做せ、複数の発信にまたがって同一の流速を観測したデータが存在することになる。こうし

た LADCP 観測の性質を連立方程式として表現し、1 キャスト全ての情報を統合的に扱うことで未知の採水器フレーム速度と流速を逆問題として推定する方法が Visbeck (2002)の提案した方法である。実際に推定する際には、採水器フレームの速度は、時間の関数（複数の発信に対して一定値）と、流速は深さの関数（異なる発信、異なる層であっても深さが同じであれば一定の値）であると仮定する。

求める海水の流速プロファイルを鉛直層厚 h、採水器フレームの移動速度時系列の時間間隔 τ の解像度で求めるものとし、CTD データから求めた深度 $z_k = kh$〜$(k+1)h$ における平均水平流速（u_k, v_k）、期間$t_l = l\tau$~$(l+1)\tau$における採水器の平均水平速度(u^c_l, v^c_l)から、期間 t_l、深度 z_k で LADCP によって観測された水平速度($u^m_{i,n}$, $v^m_{i,n}$)は、以下のようにあらわされる。

$$u^m_{i,n} = -u^c_l + u_k + \varepsilon_{u^m_{i,n}}$$

$$v^m_{i,n} = -v^c_l + v_k + \varepsilon_{v^m_{i,n}}$$

ここで$\varepsilon_{u^m_{i,n}}$、および、$\varepsilon_{v^m_{i,n}}$は各式の残差である。例えば、同時発信のデータの中でも別の観測層（n’）で、深度 $z_{k'}$における流速が観測されていれば、u については以下のようになる。

$$u^m_{i,n'} = -u^c_l + u_{k'} + \varepsilon_{u^m_{i,n'}}$$

ここでは、発信時刻は同一であるため、採水器フレームの速度は変わらないことに注意されたい。また、異なる発信（i'）の n”層データで、 $t_{l'}$における観測であっても z_k における流速を観測しているデータがあり得るので、u については以下の関係が成り立つ。

$$u^m_{i',n''} = -u^c_{l'} + u_k + \varepsilon$$

この例では、採水器フレームの速度は別の時刻の平均値であるが、海水の流速は同一層である。このようにして、有効な観測数だけの連立方程式を作ることができる。この連立方程式は残差 ε の二乗和を最小とするような解を求めることで採水器フレームの速度と海水流速が推定できる。この連立方程式は、平均する鉛直層厚 h と時間間隔 τ を十分大きく設定(h は 5〜20m 程度、 τ は 3 発信分程度とすることが多い)することで、未知の採水器フレームの速度、海水の流速をそれぞれ異なる複数の発信、観測層に結び付けるものとなっており、推定値が観測ノイズの強い個々の観測に強く依存しないようになっている点が工夫されているところである。また、海底近傍や船底 ADCP により表層の流速が求められる場合など、ある層（k）における海水の流速が既知(u^k)の場合は、例えば u については、

$$u^k = u_k + \varepsilon$$

©纐纈慎也 2015　G809JP:001-007

という式を加えることで、また、採水器フレームの速度に関しては、観測開始から終了までの時間に、採水器フレームの速度を積分して求めた水平移動距離が船の移動距離と等しいという関係を利用することで、比較的容易に条件式を加えることが可能である点もこの方法の利点である。

2、データ処理

データの前処理として、LADCP ジャイロの磁北補正（Thébault et al., 2015）、CTD データを利用した音速の補正（詳細は纐纈 [2015]を参照）、および、CTD データを利用した LADCP 発信データの観測深度の決定をする必要がある。その上で、前述のデータ処理を行う。これら一連の処理を行うソフトウェアも提供されており利用可能である（Thurnherr, 2004）。 以上の流速推定に必要なデータは以下の通りである。

- LADCP による観測データ
- CTD のプロファイル観測時系列（1 秒毎程度）
- 観測開始及び終了時の GPS 船位
- キャスト中（或は、キャスト中平均）の船底 ADCP による流速プロファイル
- 磁北補正の係数

3、システム構成・設定例

LADCP の観測には、ADCP 本体とバッテリー、及び、操作とデータ回収用のパーソナルコンピューター（PC）が必要となる。観測開始前には ADCP 本体とバッテリー、バッテリーと PC はそれぞれケーブルによって接続され、データ通信、電力供給が行われる。観測開始直前に ADCP を起動した後には、PC とバッテリー間のケーブルを取り外す。ADCP 本体は、採水器フレームによる流速の乱れを避けるため、一般に下向きに取り付けられる。ADCP 本体を 2 台用意できる場合は、もう一方を上向きにつけることで観測層数を増やすことができる。ADCP と PC 間の通信は、USB もしくは RS-232C での通信となり、それぞれ必要なインターフェースを備えた PC を準備する必要がある。データ通信ソフトウェアには、一般に Windows で動作するものがメーカーから供給されている。

LADCP として利用可能で、現在、容易に入手できる機器は米国 Teledyne RD Instruments 社製の 300kHz の Workhorse Monitor ADCP である。同社では過去に 150kHz の機器も提供していたが、一般に、周波数が小さいほど機器全体の大きさが大きくなり、本体からより離れた層まで観測できるようになるかわりに観測層の厚みが増す。亜熱帯深層など音波を反射する浮遊物質が少ない場所では、音波の反射強度が小さくなり本体から離れた観測層で測定不能となることが多い。そのため、対象海域や採水器フレームの構造を考慮して機器を選択する必要がある。

機器のメンテナンスとしては、音波の送受波器の経年劣化により音波の受信感度が悪くなることがあるため、一般にメーカーでは、数年に一度の送受波器の点検・交換を推奨している。また、ジャイロセンサーが示す方位は経時的に変化するため、検定、補正を行う必要がある。

観測時の設定は、ターミナルや設定ソフトウェアでコマンドを送信することで行うことが

©纐纈慎也 2015　G809JP:001-007

一般的である。このうち、主に変更の検討が必要な項目は観測層厚である。観測層厚によって最大観測層数が決まる。前述の 300kHz の機器を利用する場合の一般的な層厚の推奨値は 8 m、観測層数 16 である。層厚を短くすれば一回あたりの測定の誤差が大きくなるが、深層など有効な観測層数が少なくなることが予想される場所での観測には 4m などより層厚を短くする（観測層数 25）ことで有効な測定の数を増やす方法も検討する必要がある。表 1 に前述機器に対する設定の例を示すが、あくまで、執筆時における設定の一例にすぎないので、より詳しい設定はメーカーのマニュアルを参考にされたい。

表 1　LADCP の設定コマンド例

コマンド	コマンドの意味
CR1	リセット
WM15	LADCP として利用を宣言
CF11101	データの記録先の設定
EA0	機器の方角（LADCP の場合は常に 0）
EB0	方角の補整角（LADCP の場合は 0）
ED0	機器の設置深度（LADCP の場合は 0）
ES35	音速計算に利用する塩分
EX11111	出力の座標系設定を東西南北、上下とする
EZ0111101	使用センサーの設定。音速は一定値、圧力、方位、揺動（ピッチ、ロール）、水温センサーを使用
LW1	ナローバンドを設定（遠くまで届くが精度が落ちる）
LD111000000	流速、コリレーション、エコー強度を保存
LF176	最初の観測層までの距離（1.76m）
LN16	観測層数 16
LS800	観測層厚 8m
LV175	最大速度（これ以上の速度は異常値とする）
TE00:00:01.00	複数の発信を纏めて処理する場合の時間
TP00:01.00	発信の時間 1 秒
CK	設定保存
CS	発信開始

4、観測手順

流速プロファイルの推定原理から明らかなとおり、海洋の流速鉛直シア情報が基本的な情報として得られるため、絶対流速に関する情報の重要性は高い。したがって、船底 ADCP やボトム付近でのデータは重要である。ボトム付近でのデータ取得に際しては、ADCP がボト

©纐纈慎也 2015

ムを利用した流速推定が可能になる海底からの距離（海況に依存するが、一般的には 100m 以内）で 2 分程度停止することが望ましいとされている。海底付近で低速で採水器を上げ下げすることでも同様の効果を得られる。ただし、海底に近すぎると流速を計測できないため通常の設定では 30m 以上海底から離れている必要がある点に注意が必要である。同様に観測深度情報は CTD を利用することが推奨され、LADCP 単体での運用は現実的ではない。また、原理としては可能な限り採水器フレーム本体が水平に移動しない方がよく、また、採水器フレームの回転も少ない方がよい。フレームの回転は、採水器フレームに抵抗板を取り付けたり、LADCP の取り付け位置を工夫することで抑えることができる。採水器の上下移動は CTD の圧力データで平均水平移動は観測中の船位の移動である程度把握される。これらが著しく大きい場合は、得られた流速プロファイルの信頼性に十分注意してデータを利用する必要がある。さらには、LADCP 本体が鉛直下向きで安定している方がよく、LADCP に内蔵された傾斜計による情報を利用して傾きを把握し、取り付け角度を微調整する。このような措置をしても、一般的に LADCP による流速プロファイルの観測は、10cm/s 程度の誤差標準偏差となる。

具体的な観測手順は以下の通りである。

1. ADCP 本体とバッテリー、バッテリーと PC の間のケーブルの接続を確認する。
2. バッテリーの浪費を抑えるため、CTD による観測のできる限り直前に、PC から事前に作成した設定ファイルを転送することで ADCP 作動を開始する。
3. バッテリーと PC 間のケーブルを外しバッテリー側に防水用のダミープラグを装着、CTD キャストを開始する。
4. 採水器浮上、オンデッキ後、バッテリーと PC 間のケーブルを接続する。
5. PC よりデータ回収用のコマンドを送信する（通信速度によるが 6000m キャストで 20～30 分程度を要する）。
6. データの回収を確認し、ADCP 本体へスリープコマンドを送信する。

参考文献

Fischer, J. and M. Visbeck (1993): Deep velocity profiling with self-contained ADCPs, J. Atmos. Oceanic Technol., 10, 764−77

纐纈慎也 (2015): ADCP. 海洋観測ガイドライン, Vol. 7, Chapter 2.

Thurnherr, A. M. (2004): How to process LADCP data with LDEO software version IX. [Available online at http://ldeo.columbia.edu/~ant/LADCP.html]

Thurnherr, A. M. M. Visbeck, E. Firing, B.A. King J.M. Hummon, G. Krahmann, and B. Huber (2010): A Manual for acquiring Lowered Doppler Current Profiler Data, In the GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: A Collection of expart reports and guidelines, IOCP Report (14), ICPO Publication Series (134).

Visbeck, M. (2002): Deep velocity profiling using Lowered Acoustic Doppler Current profilers: Bottom track and inverse solutions, J. Atmos. Oceanic Technol., 19. 794−807

Thébault et al. (2015): International geomagnetic reference field: the 12th generation [Available online at http://www.ngdc.noaa.gov/IAGA/vmod/igrf.html]

©纐纈慎也 2015　

This page left intentionally bank.

海水試料中の人工放射性核種の放射能測定法

○青山　道夫（福島大学環境放射能研究所）

要旨

海水中の人工放射性核種は、それらの海洋生態系構成生物への影響に関心があるとともに、海洋学におけるトレーサとしても使用されている。海水中の人工放射性核種の現在の濃度は、2011 年 3 月 11 日の東電福島第一原子力発電所事故の影響を受けている海域を除き、一般的に非常に低い。海水中の人工放射性核種の測定は、放射化学分離を行ったあと、ガンマ線スペクトロメトリ、ベータ線計数およびアルファ線スペクトロメトリによる放射線の計測が一般的である。最近では質量分析法が広く開発され使用されつつあるが、放射化学的な測定法は依然として人工放射性核種の濃度を決定するのに有用なツールである。本稿では、海水中の典型的な人工放射性核種、^{137}Cs および ^{90}Sr を決定するための放射能測定法を紹介する。さらに、極低バックグラウンドガンマ線スペクトロメトリなどの最新の手法も紹介する。

キーワード：人工放射性核種、 ^{137}Cs、 ^{90}Sr、放射化学分析法

1、はじめに

大規模な大気核実験、原子力施設からの放出および核廃棄物の海洋投棄（UNSCEAR、2000）や東電福島第一原子力発電所の事故による放出などにより、海洋環境に大量の人工放射性核種が流入している。人工放射性核種の放射線影響およびその生態学的影響は依然として世界的な関心事である。人工放射性核種の海洋環境への影響を評価するためには、海洋環境におけるそれらの動態を明らかにすることが重要である。したがって、海水中の人工放射性核種の濃度は、人工放射性核種の海洋への影響を評価する基本的な情報である。^{137}Cs は、プルトニウムとウランの両方からの主要な核分裂生成物（分裂収率：6-7%程度）であり、30.2 年の長い半減期のために、環境放射能の分野における最も重要な人工放射性核種の 1 つである（UNSCEAR, 2000）。海洋の ^{137}Cs の主な起源は、全球規模の降下物（Reiter, 1978; Bowen et al., 1980; UNSCEAR, 2000; Livingston and Povinec, 2001; Aoyama et al., 2006）や太平洋の核実験場からの大規模な局地的降下物（Bowen et al., 1980; Livingston et al., 2001）および核施設からの放射性廃棄物の投棄（Sugiura et al., 1975; Pentreath, 1988; Hirose et al.,1999）がある。海洋環境における人工放射性核種の分布やその放射線学的影響を明らかにするために 1957 年より海水中の ^{137}Cs 濃度が測定されてきた（Miyake and Sugiura, 1955; Rocco & Broecker, 1963; Shirasawa & Schuert, 1968; , Bowen et al, 1980; Nagaya & Nakamura, 1987a, 1987b;, Miyake et al., 1988; Hirose et al., 1992; Aoyama & Hirose, 1995; Hirose et al., 1999; Aoyama et al., 2000; 2001; Aoyama & Hirose, 2003; Hirose & Aoyama, 2003a, 2003b, Ito et al, 2003; Povinec et al, 2003; 2004; Hirose et al., 2005, Aoyama et al., 2008a, 2009, 2012a, 2012b, 2013, 2016）。さらに、海洋において ^{137}Cs の大部分は溶存態として存在するため、海水中の ^{137}Cs は、数十年の時間スケールでの水塊の動きを追跡できる優れた化学トレーサである（Bowen et al., 1980; Folsom, 1980; Miyake et al., 1988; Miyao et al., 2000; Tsumune et al., 2001; 2003a; 2003b; Aoyama et al., 2008a;

©青山道夫 2018

Tsumune et al., 2011）。海洋トレーサとしての ^{137}Cs の使用のもう一つの利点は、過去 40 年間以上にわたり継続して測定されてきたデータの量の多さとその使用しやすさであり、CFC のような他の化学トレーサとは対照的である（Warner et al., 1996）。

別の重要な核分裂生成物は ^{90}Sr であり、これは半減期が 28.8 年の β 線放出核種である。ストロンチウムはセシウムと同様に粒子との反応性が低い元素であるため、^{90}Sr の海洋挙動は ^{137}Cs と非常に類似しており、^{137}Cs と ^{90}Sr の両者は海水中にイオン形態として存在すると考えられている。 しかし ^{137}Cs とは対照的に、海水中の ^{90}Sr の測定は、複雑な放射分析プロセスが必要とされ、そのプロセスは一般的に難しく時間がかかる。そのため、^{90}Sr を測定することなくある放射能比（たとえば 1.6）を使って ^{137}Cs 放射能から ^{90}Sr の放射能を推定するようなことも行われてきた。しかし、実際には海洋における ^{90}Sr の挙動は ^{137}Cs の挙動とは異なっている。例えば、土壌鉱物の表面にしっかりと保持されている ^{137}Cs（Livingston, 1988）とは対照的に、河川水の海洋への流出によって大量の ^{90}Sr が海洋に輸送されている。事実、海水中の ^{90}Sr / ^{137}Cs 比は空間的および時間的に変化している。 従って、^{90}Sr は海への河川からの流入の影響のトレーサと考えることができる。これらの結果は、海水中の ^{90}Sr を ^{137}Cs とは独立に決定する必要があることを示唆している。

本論文では、^{137}Cs の改良された放射化学測定法と海水中の従来の ^{90}Sr の放射化学測定法を紹介する。

2、海水中の ^{137}Cs の分析法

2-1 背景

^{137}Cs は安定核種の ^{137}Ba に崩壊し、β 線（188keV）と γ 線（661.7keV）を放出する。天然水中にイオン形態で存在する Cs は、アルカリ金属の一つであり、化学的に他の化学物質との親和性が低い。海洋中の安定 Cs の濃度はわずか 3 nM である。海水中の Cs を回収するための既知の吸着剤は限られている。例えば、リンモリブデン酸アンモニウム（AMP）およびヘキサシアノ鉄酸塩クマント（Folsom & Sreekumaran, 1966; La Rosa et al., 2001）等である。 AMP はアルカリ金属の有効なイオン交換体であった（Van R. Smit, et al., 1959）。 AMP は Cs と不溶性の化合物を形成することが知られている。したがって、AMP は、環境試料中の他のイオンを分離し、Cs を濃縮するために使用されてきた。γ 線スペクトロメトリがまだ使えなかった 1950 年代後半、海水中の ^{137}Cs の定量は β 線計数法を用いて定量が行われた。この場合、塩化白金酸セシウム Cs_2PtCl_4 の沈殿物が形成され、手順全体を通してセシウムの化学収量を求めるために、通常 2〜数 10mg の安定 Cs 担体が添加されていた（Yamagata & Yamagata, 1958; Rocco & Broecker, 1963）。 ゲルマニウム(Ge)半導体検出器を用いた γ 線スペクトロメトリの開発後、AMP 法は環境試料中の測定のための簡便な濃縮手順となった。

伝統的に AMP 法は吸着法と考えられていたので、AMP 法による濃縮は非常に簡単で、硝酸で pH を 1〜4 に調整し、安定体セシウム担体添加なしの条件で 1 リットルあたり 0.2g の AMP を加えて抽出を行っていた（Wong et al., 1994）。改良された方法（Baskaran et al., 2009）では、サンプルに 20mg の安定体 Cs 担体を添加することを推奨したが、抽出機構が吸着だと信じられていたので、AMP と Cs との間の化学量論に注意は払われていなかった。

日本では、海水中の放射性セシウム測定において安定体 Cs 担体は不要であると述べられ

ている AMP 法が広く推奨されている（科学技術庁、1982）。しかし、ゲルマニウム半導体検出器の光電効率が比較的低い（約 10%あるいはそれ以下）ため、^{137}Cs の測定には大量の海水サンプル（40-100 リットルあるいはそれ以上）が必要であったことに注意する必要がある。

これまでの文献では、Cs の化学的収率を得ることができ、また少量の AMP の損失が重大な問題を引き起こさなかったので、AMP の重量収率は使用されていなかった。実際に、1960 年代および 1980 年代中期に化学薬品メーカーで製造された市販の AMP 試薬は、1996 年の実験室実験で Cs キャリアを含まない方法での AMP の重量収率として 70%～90%の範囲であった。著者が所属していた気象研究所地球化学研究部でキャリアフリーの AMP 法が使用され、その重量収率は 1970 年代から 1980 年代に得られた AMP の重量収量と同じ程度であった。しかし、安定体 Cs キャリアを添加しないキャリアフリーの AMP 法での重量収量は 1980 年代の終わりから減少しており、1990 年代半ばには重量収率が 10%未満と非常に低くなることもあった。海水中の ^{137}Cs 測定法を改善するために、Aoyama et al （2000）および Aoyama and Horsoe (2008b）は、リンモリブデン酸アンモニウム（AMP）法を再検討した。再検討の結果、酸性溶液（pH = 1.2～2.2、最適は 1.6）中に不溶性の Cs-AMP 化合物を形成するためには、AMP と同じ当量の安定 Cs 担体が必要であることを明らかにした。これは AMP-Cs 化合物は 1 分子の AMP に対し、1 原子の Cs が反応して生成することを意味している。従って、AMP 法は吸着でなく化学反応による不溶性の化合物の生成による抽出であると言える。改善された方法は、100 リットル未満の試料に対して 95%以上の高い化学収率および放射化学収率を有するように改善されている。2 リットル試料では 99%以上の重量収率と放射化学収率を得ることができる。また、安定した不溶性の AMP-Cs 化合物を形成させることにより、海水試料から ^{137}Cs を吸着するための AMP の量を数十グラムから 4 グラムまで減少させることに成功した。その結果、高効率のウェル型ゲルマニウム検出器を使用することが出来るようになり、試料量を 100 リットルから 20 リットル以下に減少させることができた。この結果、海洋学の分野で ^{137}Cs を化学トレーサとして効果的に使用することできるようになった (Aoyama et al., 2008a)。

しかし、^{137}Cs 測定に関して別な重要な問題があった。すなわち、海洋深層での ^{137}Cs は非常に低濃度（0.1 Bq m^{-3} 未満）のために、深層における ^{137}Cs 濃度を決定するためには、100 リットルを超える大量サンプリングが必要であった。地上におけるガンマ線測定においてはバックグラウンドが高いため、高効率なウェル型ゲルマニウム半導体検出器の感度を上げることができない問題もある。特に、汚染されていない大きな容量の試料を採取することも困難であったので、深海（> 1000m）の正確な ^{137}Cs 濃度を決定することは難しかった。しかし、近年、Komura ら（Komura, 2004; Komura & Hamajima, 2004）は、高効率かつ低バックグラウンドのゲルマニウム半導体検出器を用いて極めて低いバックグラウンドでガンマ線スペクトロメトリーを実現する尾小屋地下測定施設（Ogoya Underground Laboratory : OUL）を設立した。

OUL は、金沢大学低レベル放射能研究室によって 1995 年に尾小屋鉱山（石川県海抜 235m）のトンネル内に建設された。 OUL の深さは 270 メートル水深相当であり、ミューオンと中性子の寄与は地上レベルよりも 2 桁以上低い。非常に低いバックグラウンドガンマ線スペクトロメトリを達成するために、極低レベル計数のために特別に設計された高効率の井戸型ゲルマニウム半導体検出器が用いられ、金沢城の屋根瓦に用いられたバックグラウンドが非常

©青山道夫 2018

に低い古い鉛を遮蔽体とした。その結果、^{137}Cs のエネルギー範囲に対応する BG カウント数は、地上施設のそれより 2 桁低くすることに成功した。OUL における ^{137}Cs の検出限界は、10000 分の計数時間に対して 0.2 mBq である（Hirose et al., 2005）。あるいは 2 週間の測定で 0.1 mBq である（Lutter et al., 2015）。

さらに、^{137}Cs 測定のための地下測定室での測定において放射性カリウム(^{40}K)の残存問題がある。 K は海水中の主成分であり、放射性カリウム（^{40}K）は天然物質中に 0.0118 %含まれているため、海水から Cs を抽出すると AMP は微量のカリウムを吸着する。微量の ^{40}K は、コンプトン散乱を起こし ^{137}Cs のエネルギー範囲に対応するバックグラウンドの上昇を引き起こす。 AMP -Cs 化合物サンプルから ^{40}K を除去することができれば、^{137}Cs 測定のための地下測定室での性能をさらに発揮できることになる。 AMP- Cs 化合物から ^{40}K を除去するために、Cs の不溶性の白金塩を含む沈殿法を AMP-Cs 化合物の精製に適用した。この方法により、^{137}Cs について 90%以上の化学的収率で AMP / Cs 化合物から ^{137}Cs を抽出するとともに ^{40}K の量を極微量まで減少させることができるようなった(Hirose et al., 2008)。

2-2 サンプリングと材料

海水試料は汚染されずに採取されるべきである。24 層から 36 層の異なる深さでそれぞれ 12 リットルの海水を採取できる CTD ロゼットサンプラーを使用する場合は、採水作業を開始する前に採水器の表面をきれいな水で洗浄する必要がある。バケツを使用する場合、バケツはサンプルの海水採取の前に数回リンスする必要がある。

海水試料は、0.45 マイクロメートルの孔径を有するフィルターを用いてろ過されるべきである。

^{137}Cs および ^{90}Sr の抽出に使用されるすべての試薬は、原則として分析用の特別な（G.R.）グレードを使用する。すべての実験および試料処理は室温で実施する。試薬中のバックグラウンド放射能を知ることは非常に重要であり、使用する前に必ず測定を行って、その ^{137}Cs のレベルを知るべきである。著者が行った過去の測定例(Aoyama and Hirose, 2008b)では、安定体キャリアとして使う CsCl 中の ^{137}Cs 放射能は、非常に低いバックグラウンド測定において 0.03 mBq g^{-1} 未満であった。 AMP 中の ^{137}Cs 放射能は、0.008 mBq g^{-1} 未満であった。他の試薬からの ^{137}Cs の重大な汚染はない。福島事故後の市販 AMP 試薬を測定すると ^{137}Cs の明瞭なピークが見られているので使用にあたり、注意が必要である。

2-3 推奨される AMP による抽出手順

陸上実験室におけるγ線スペクトロメトリーによる改善された AMP による抽出手順は、以下の通りである。

1) 海水量（5〜100 リットル）を測定し、適切な大きさのタンクに入れる。
2) 濃 HNO_3 を添加することにより pH を 1.6-2.0（推奨は 1.6）に調整する。（20 リットルの海水試料に 40ml の濃 HNO_3 の添加は、サンプル海水の pH を約 1.6 にする）。
3) 0.26g の安定体 CsCl を添加し、毎分 25 リットルの空気注入による混合または別の方法で 1 時間撹拌する。
4) AMP を 4 g 秤量してタンクに注ぎ、海水中に AMP を分散させる。

©青山道夫 2018

5) 毎分 25 リットルの空気注入による攪拌または代替方法で 1 時間撹拌する。
6) 上清が透明になるまで AMP を静置沈殿させる。静置時間は通常 6 時間から一晩であるが、24 時間以内で回収する方が良い（時間経過とともに AMP の若干の溶解が認められる）。
7) 上清中の残留セシウムの量を計算するために上澄み 50ml を採取する。
8) 傾斜法あるいは全量ろ過法で AMP- Cs 化合物を回収する。
9) 5B フィルター上に AMP- Cs 化合物をろ過して集め、1M HNO_3 で洗浄する。
10) 室温で数日間、AMP-Cs 化合物を乾燥させる。
11) AMP-Cs 化合物を秤量し、重量収量を決定する。上澄み中の残留 Cs 濃度から化学収率を計算する。これらは不確かさの範囲内で一致するべきである。
12) AMP- Cs 化合物を 4 ml 容量のテフロンチューブに移し、ガンマ線スペクトロメトリで測定し、放射能を求める。

2-4 地下測定施設におけるγ線スペクトロメトリのための二重処理のプロセス

13) ステップ 1）からステップ 12）と同じ手順
14) 飽和水酸化ナトリウム溶液を加えて AMP- Cs 化合物を溶解する。
15) pH を 8.1 となるよう 2M の HCl を添加し、溶液の容量を調整することにより総量を 70-100ml とする。
16) 上記の溶液を沸騰させながら 30ml 程度まで煮詰めていき、不溶性の Mo の酸化物を生成させる。放冷後冷蔵庫で放置、この Mo の酸化物を５C でろ過し、溶液から除く。沈殿は純水で洗浄する。
17) 上記溶液を pH を 8.1 となるようにし溶液量は 70ml 程度と調整する。
18) Cs_2PtCl_4 の沈殿を生じさせるために塩化白金酸（1g / 5ml D.W）を加え、半日中冷蔵庫に保存する。
19) ろ過により Cs_2PtCl_4 沈殿を 5C でろ過し、化合物をろ液（pH = 8.1）で洗浄する。
20) 室温で数日間 Cs_2PtCl_4 沈殿を乾燥させる
21) Cs_2PtCl_4 沈殿物を計量し、重量収量を決定する。
22) Cs_2PtCl_4 沈殿物を 4 ml 容量のテフロンチューブに移し、ガンマ線スペクトロメトリで測定し、放射能を求める。

©青山道夫 2018　G901JP:001-013

2-5 推奨される AMP による抽出手順および地下測定施設におけるγ線スペクトロメトリのための二重処理のプロセスの処理中の画像

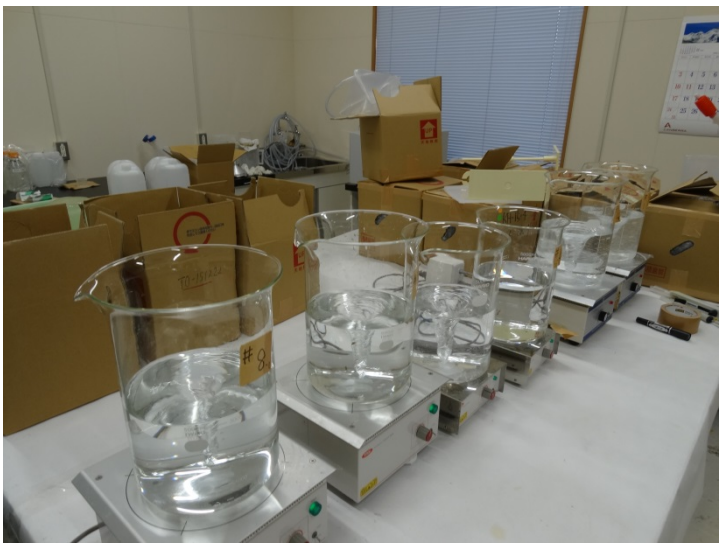


図 1　塩化セシウム 0.26g を添加し、一時間攪拌： Step3

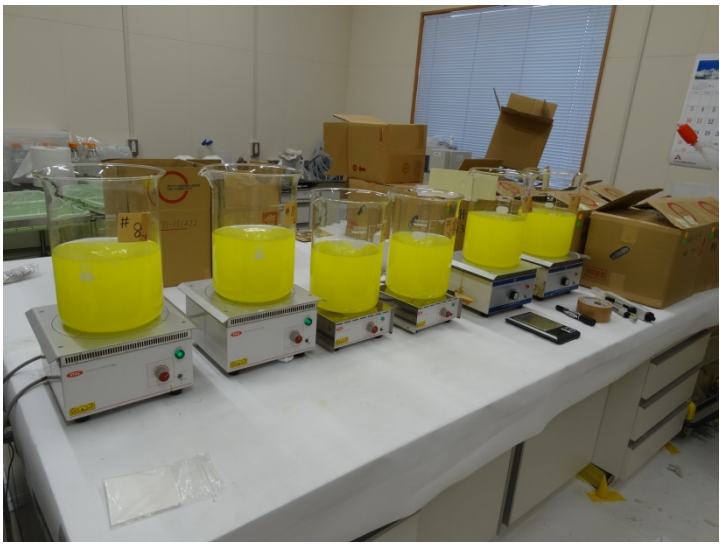


図 2　生成した AMP/Cs 化合物： step 5

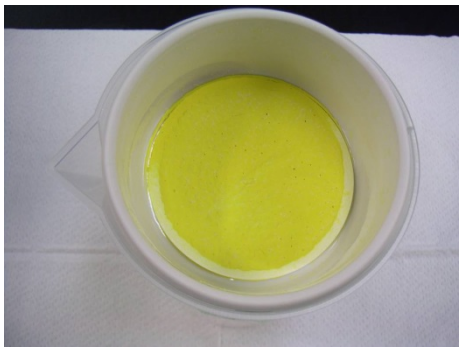


図 3　ろ過した生成した AMP/Cs 化合物：step 10

©青山道夫 2018

図４　アルカリ溶液で溶かした AMP/Cs 化合物：step 14

図 5　生成した Mo_2O_3 沈殿：step 16

図 6　生成した $Cs_2Pt(Cl)_4$ 沈殿：step 18

図 7 乾燥させた $Cs_2Pt(Cl)_4$ 沈殿：step 20

©青山道夫 2018　G901JP:001-013

3、^{90}Sr の分析法

3-1 背景

^{90}Sr はβ線（196 keV）を放出するβ線放出核種であり、娘核種として ^{90}Y（半減期：2.67 日、934 keV のβ線放出）が存在し安定核種である ^{90}Zr に減衰する。ストロンチウムは地球の地殻の約 0.025 %を占め、海洋の安定体 Sr の濃度は 8.7 x 10^{-5} M である。ストロンチウムは広くカルシウムとともに分布している。ストロンチウムの化学的性質は、カルシウムのそれと非常によく似ており、海洋のカルシウムの濃度は 10^{-2} M である。海洋中のストロンチウムの生物学的挙動もカルシウムの生物学的挙動に非常に近く、従って海洋中のストロンチウムの挙動はセシウムの挙動とは異なると考えることができる。

^{90}Sr の放射測定法はβ線計数のみである。従って、^{90}Sr の測定には放射化学的分離が必要である。 ^{90}Sr 分析法の本質的なステップは、ストロンチウムの分離精製であり、β線計数を妨害する ^{90}Sr 以外の天然の放射性核種の除去と、大量の非放射性の物質、すなわち海水中のカルシウムの除去が必須である。 1950 年代にはシュウ酸塩法を用いて Sr と Ca を分離した（Miyake & Sugiura, 1955）。一方、1950 年代の大西洋試料の ^{90}Sr 測定には炭酸塩法（Sugihara et al., 1959）が用いられた。 Shirasawa et al. （Shirasawa et al., 1968）は、Rocco and Broecker（1963）によって開発されたシュウ酸塩技術が適用されたものと同様の手順を用いた。アメリカの海洋科学者を中心に，ヨーロッパや日本の科学者も一部参加し，環境特性，環境予報，海底アセスメント，生物資源の研究をおもな柱とした大洋横断地球化学研究 Geochemical Ocean Sections Study（GEOSECS）の期間中、シュウ酸塩技術は、世界の海の ^{90}Sr 測定に適用された（Bowen et al., 1980）。カルシウムからストロンチウムを分離する古典的方法は、発煙硝酸中での硝酸カルシウムの硝酸ストロンチウムよりも大きな溶解度に依存する。これらの手順は、強い硝酸中での繰り返しの沈殿プロセスを含む多くの工程を必要とする。したがって、分離のための様々な代替方法が提案されている。例えば硫酸ストロンチウムおよびロジゾン酸ストロンチウムの沈殿法（Weiss & Shipman, 1957）や、CyDTA および EDTA（Noshkin & Mott, 1967）などのキレート剤を用いた溶液からのイオン交換樹脂上のストロンチウムの吸着法がある。しかしながら、これらの方法は、沈殿および抽出により得られるストロンチウム画分に多量のカルシウムを含むため、より簡便な分析手法としての改善には至らなかった。1970 年代後半、Kimura et al.（1979）は、ストロンチウムとカルシウムの分離のための大環状ポリエーテルの使用を提案した。 1990 年代に、4,4’(5’)-bis (tert-butylcyclohexano)-18-crown-6 の溶液を用いた抽出クロマトグラフィーが、ストロンチウムおよびカルシウムの分離のために開発された（Horwitzet al., 1990）。また最近、ストロンチウムを他の膜から分離するために、膜フィルターコーティングクラウンエーテルが開発された（Lee et al., 2000; Miro et al., 2002）。これらの最新の技術は、サンプルの分量を少なくすることに貢献している。一方、^{90}Sr 濃度が低いため、海水中の ^{90}Sr の定量には大量の海水が必要である。従って、現在の海水中の ^{90}Sr の分離精製の実用的な方法の第一段階は、未だ沈殿を作成することにある。

炭酸塩沈殿技術を用いた現実的な方法にはいくつかの問題がある。 1 つは 30～60%の範囲の Sr のより低い回収率であり、もう 1 つは放射化学分離によるものである。現在、海水中の ^{90}Sr の放射能は表層水でも低下しているため、Sr 回収率の改善は海水中の ^{90}Sr 放射能を決

定する重要な課題の 1 つである。もう一つ重要な点は、炭酸塩沈殿中の Ca / Sr 比が海水中の Ca / Sr 比よりも著しく減少することである。海水中の ^{90}Sr 測定を改善するために、我々は海水試料の Sr 分離技術を再検討した。

3-2 方法

3-2-1 サンプリングと材料

海水試料は汚染されずに採取されるべきである。24 層から 36 層の異なる深さでそれぞれ 12 リットルの海水を採取できる CTD ロゼットサンプラーを使用する場合は、採水作業を開始する前に採水器の表面をきれいな水で洗浄する必要がある。バケツを使用する場合、バケツはサンプルの海水採取の前に数回リンスする必要がある。

試料海水は、0.45 マイクロメートルの孔径を有するフィルターを用いてろ過されるべきである。

以下のように詳細に記載された放射化学的分離の後に ^{90}Sr 放射能は、β 線計数を使用して ^{90}Y を測定することにより測定される。

3-2-2 ^{90}Sr の予備濃縮

大量の海水から Sr を抽出するには、共沈法が実用化されている。大量の水試料からのストロンチウムの予備濃縮のために、シュウ酸塩法と炭酸塩法の両方が実施されている。炭酸塩による ^{90}Sr の予備濃縮は、100 リットルの海水中に 500g の NH_4Cl および 500g の Na_2CO_3 を投入し、炭酸塩沈殿を作成することにより行われる。炭酸塩技術を用いて ^{90}Sr の低い回収率を改善させるためには、炭酸塩沈殿作成を行う前に試料海水から pH = 12 に調整し水酸化物として Mg を炭酸塩沈殿作成前に除去することが不可欠である。

3-2-3 放射化学分離

Ca から Sr を放射化学的に分離する最初の段階で、Sr は pH = 4 でシュウ酸塩沈殿としてカルシウムから分離される。酸化物沈殿の溶解後、Ra および Ba は、クロム酸 Ba で除去される。Ra および Ba が沈殿物として除去された後、Sr は炭酸塩沈殿として回収される。 Sr のさらなる精製は、発煙硝酸を用いて Ca を除去することによって行われる。 ^{90}Sr-^{90}Y 平衡に達した後、^{90}Y の水酸化鉄との共沈を作成し、計数のためにディスク上にマウントし、ベータ線計数を行う。

3-2-4 β 線計数

固体試料測定用のガス比例計数器により ^{90}Y の β 線計数を実施する。窓を備えたガス比例カウンタによる ^{90}Y 計数の典型的な効率は、およそ 40%である。カウント時間が 360 分の場合、^{90}Sr-^{90}Y の検出限界は数 mBq となる。

謝辞

本ガイドライン原稿の作成にあたり、帰山秀樹氏から本文および引用文献まで丁寧に見ていただき、貴重な査読意見を多く頂きました。ここに記して深く感謝いたします。

引用文献

Aoyama, M., & Hirose, K. (1995). The Temporal and spatial variation of ^{137}Cs concentrations in the western North Pacific and marginal seas during the period from 1979 to 1988. *J. Environ. Radioact.*, 29, 57-74.

Aoyama, M., Hirose, K., Miyao, T. & Igarashi, Y. (2000). Low level ^{137}Cs measurements in deep seawater samples. *Appl. Radiat. Isot.*, 53, 159-162.

Aoyama, M., Hirose, K., Miyao, T., Igarashi, Y., & Povinec, P.P. (2001). ^{137}Cs activity in surface water in the western North Pacific. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 248, 789-793.

Aoyama, M. & Hirose, K. (2003). Temporal variation of ^{137}Cs inventory in the Pacific Ocean. *J. Environ. Radioact.*, 69, 107-117.

Aoyama, M., K. Hirose, Y. Igarashi. (2006) Re-construction and updating our understanding on the global weapons tests ^{137}Cs fallout. *Journal of Environmental Monitoring*, 8, 431-438.

Aoyama, M., K. Hirose, K. Nemoto, Y. Takatsuki, D. Tsumune. (2008a) Water masses labeled with global fallout ^{137}Cs formed by subduction in the North Pacific. *Geophysical Research Letters*, 35, L01604-.

Aoyama, M., Hirose, K., (2008b) Radiometric determination of anthropogenic radionuclides in seawater, in: Pavel, P.P. (Ed.), Radioactivity in the Environment. Elsevier, pp. 137-162. doi:10.1016/S1569-4860(07)11004-4

Aoyama, M., Y. Hamajima, M. Fukasawa, T. Kawano and S. Watanabe. (2009) Ultra low level deep water ^{137}Cs activity in the South Pacific Ocean. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 283, 781-785.

Aoyama, M., Tsumune, D., and Hamajima, Y. (2012a) Distribution of ^{137}Cs and ^{134}Cs in the North Pacific Ocean: impacts of the TEPCO Fukushima-Daiichi NPP accident, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1-5.

Aoyama, M., Tsumune, D., Uematsu, M., Kondo, F., and Hamajima, Y. (2012b) Temporal variation of ^{134}Cs and ^{137}Cs activities in surface water at stations along the coastline near the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident site, Japan, *Geochem. J*, 46, 321-325.

Aoyama, M., Uematsu, M., Tsumune, D., and Hamajima, Y. (2013) Surface pathway of radioactive plume of TEPCO Fukushima NPP1 released ^{134}Cs and ^{137}Cs, *Biogeosciences*, 10, 3067–3078.

Aoyama, M., Yasunori Hamajima, Mikael Hult, Mitsuo Uematsu, Eitarou Oka, Daisuke Tsumune and Yuichiro Kumamoto. (2016) ^{134}Cs and ^{137}Cs in the North Pacific Ocean derived from the March 2011 TEPCO Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident, Japan. Part one: surface pathway and vertical distributions. *Journal of Oceanography*, Volume 72, Issue 1, pp 53-65

Baskaran, M., Gi-Hoon Hong and Peter H. Santschi (2009)　Radionuclide Analysis in Seawater、In Practical Guidelines for the Analysis of Seawater、Ed. O. Wurl、ISBN 978-1-4200-7306-5, CRC Press, Boca Rotan, FL, USA

Bowen, V. T., Noshkin, V. E., Livingston, H. D., & Volchok, H. L. (1980). Fallout radionuclides in the Pacific Ocean: vertical and horizontal distributions, largely from GEOSECS stations. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 49, 411-434.

Folsom T. R. & Sreekumaran, C. (1966). Some reference methods for determining radioactive and natural cesium for marine studies. In *Reference methods for marine radioactivity studies*, Annex IV, IAEA, Vienna.

Folsom, T. R. (1980). Some measurements of global fallout suggesting characteristics the N. Pacific controlling dispersal rates of certain surface pollutants. In *Isotope Marine Chemistry*, Uchida Rokakudo Publ. Co., Tokyo, Japan, 51-114.

Hirose, K., Sugimura, Y., & Aoyama, M. (1992). Plutonium and 137Cs in the western North Pacific: Estimation or residence time of plutonium in surface waters. *Appl. Radiat. Isot.*, 43, 349-359.

Hirose, K., Amano, H., Baxter, M. S., Chaykovskaya, E., Chumichev, V. B., Hong, G. H., Isogai, K., Kim, C. K., Kim, S. H., Miyao, T., Morimoto, T., Nikitin, A., Oda, K., Pettersson, H. B. L., Povinec, P. P., Seto, Y., Tkalin, A., Togawa, O., & Veletova, N. K. (1999). Anthropogenic radionuclides in seawater in the East Sea/Japan Sea: Results of the first-stage Japanese-Korean-Russian expedition. *J. Environ. Radioact.*, 43, 1-13.

Hirose, K. & Aoyama, M. (2003a). Analysis of ^{137}Cs and ^{239,240}Pu concentrations in surface waters of the Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. II*, 50, 2675-2700.

Hirose, K. & Aoyama, M. (2003b). Present background levels of ^{137}Cs and ^{239,240}Pu concentrations in the Pacific. *J. Environ. Radioact.*, 69, 53-60.

Hirose, K., Aoyama, M. Igarashi, Y. & Komura, K. (2005). Extremely low background measurements of ^{137}Cs in seawater samples using an underground facility (Ogoya). *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 263, 349-353.

Hirose, K., Aoyama, M., Igarashi, Y. & Komura, K. (2008). Improvement of 137Cs analysis in small volume seawater samples using the Ogoya underground facility, Journal of. Radioanalytical and Nuclear Chemistry,276,3,795-798.

Horwitz, E. P., Dietz, M. L., Diamond, H., LaRosa, J. J. & Fairman, W. D. (1990). Concentration and separation of actinides from urine using a supported bifunctional organophosphorus extractant. *Anal. Chim. Acta*, 238, 263-271.

Ito, T., Povinec, P. P. Togawa, O. & Hirose, K. (2003). Temporal and spatial variations of anthropogenic radionuclides in the Japan Sea water. *Deep-Sea Res. II*, 50, 2701-2711.

Kimura, T. K. Iwashima, T. Ishimori, and T. Hamada (1979). Separation of strontium-89 and -90 from calcium in milk with a macrocyclic ether, Anal. Chem., 51 (8), 113–1116

Komura, K. & Hamajima, Y. (2004). Ogoya Underground Laboratory for the measurement of extremely low levels of environmental radioactivity: Review of recent projects carried out at OUL, *Appl. Radiat. Isot.*, 61, 164-189.

Komura, K. (2004). Background components of Ge detectors in Ogoya underground laboratory, *Appl. Radiat. Isot.*, 61, 179-183.

La Rosa, J. J., Burnett, W., Lee, S. H., Levy, I., Gastaud, J. & Povinec, P. P. (2001). Separation of actinides, cesium and strontium from marine samples using extraction chromatography and sorbents. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 248, No. 3, 765-770.

Lee, C. W., Hong, K. H., Lee, M. H., Cho, Y. H., Choi, G. S., Choi Y. W. &. Moon, S. H (2000). Separation and preconcentration of strontium from calcium in aqueous samples by supported liquid membrane containing crown ether. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 243, 767-773.

Livingston, H. D. (1988). The use of Cs and Sr isotopes as tracers in the Arctic Mediterranean Seas. In H. Charnock, J. E. Lovelock, P. S. Liss & M. Ehitfield (Eds), *TRACERS IN THE OCEAN*, (pp. 161-176). Princeton University Press, Princeton, New Jersey.

Livingston, H. D., Povinec P. P. (2001). A millennium perspective on the contribution of global fallout radionuclides to ocean science. *Health Phys.*, 82 (5), 656-668.

Livingston, H. D., Povinec P. P., Ito, T., & Togawa, O. (2001). The behavior of plutonium in the Pacific Ocean. In A. Kudo (Ed.), *Plutonium in the Environment*, (pp. 267-292). Elsevier Science.

Lutter, G., Faidra Tzika, Mikael Hult, Michio Aoyama, Yasunori Hamajima, Gerd Marissens, Heiko Stroh (2015). Measurement of anthropogenic radionuclides in post-Fukushima Pacific seawater samples, NUKLEONIKA 2015;60(3):545-550, doi: 10.1515/nuka-2015-0112

Miró, M., Gómez, E., Estela, J.M., Casas, M., & Cerdà, V. (2002). Sequential injection ^{90}Sr determination in environmental samples using a wetting-film extraction method. *Anal. Chem.*, 74, 826-833.

Miyake, Y. and Y. Sugiura, (1955). Radiochemival analysis of radio-nuclides in sea water collected near BIKINI atoll, Pap. Met. Geophys., 6, 90-92.

Miyake, Y., Saruhashi, K., Sugimura. Y., Kanazawa, T., & Hirose, K. (1988). Contents of ^{137}Cs, plutonium and americium isotopes in the Southern Ocean waters. *Papers in Meteorology and Geophysics*, 39, 95-113.

Miyao, T., K. Hirose, Aoyama, M. & Igarashi, Y. (2000). Trace of the recent deep water formation in the Japan Sea deduced from historical ^{137}Cs data. *Geophys. Res.Let.*, 27, 3731-3734.

Nagaya, Y & Nakamura, K. (1987a). Artificial radionuclides in the western North Pacific, J. Oceanogr. Soc. Jpn, 32, 416-424.

Nagaya, Y. & Nakamura, K. (1987b). Artificial radionuclides in the western Northwest Pacific (II): 137Cs and 239,240Pu inventories in water and sediment columns observed from 1980 to 1986. J. Oceanogr. Soc. Jpn, 43, 345-355.

Noshkin, V. E. & Mott, N.S. (1967). Separation of strontium from large amounts of calcium, with application to radiostrontium analysis. *Talanta*, 14, 45-51.

Pentreath, R. J. (1988). Sources of artificial radionuclides in the marine environment. In: J. C. Guary, P. Guegueniat & R. J. Pentreath (Eds.), *Radionuclides: A Tool for Oceanography*, (pp.12-34). Elsevier Applied Science, London and New York.

Povinec, P. P., Livingston, H. D., Shima, S., Aoyama, M., Gastaud, J., Goroncy, I., Hirose, K., Hynh-Ngoc, L., Ikeuchi, Y., Ito, T., LaRosa, J., Kwong, L. L. W., Lee, S.-H., Moriya, H., Mulsow, S., Oregioni, B., Pettersson H. & Togawa, O. (2003). IAEA '97 expedition to the NW Pacific Ocean-results of oceanographic and radionuclide investigations of the water column. *Deep-Sea Res. II*, 50, 2607-2637.

Povinec, P.P., Hirose, K., Honda, T., Ito, T., Scott, E. M. & Togawa, O. (2004). Spatial distribution of 3H, 90Sr, 137Cs and 239,240Pu in surface waters of the Pacific and Indian Ocean-GLOMARD database. *J. Environ. Radioact.*, 76, 113-137.

Reiter, E. R. (1978). Atmospheric Transport Processes Part 4: Radioactive tracers. Technical Information Center, US Department of Energy, 1-605.

Rocco, G. G. & Broecker, W. S. (1963) The vertical distribution of cesium 137 and strontium 90 in the oceans. *J. Geophys. Res*., 68, 4501-4512.

Science and Technology Agency (1982). Procedures of sample treatment for germanium spectrometry, 20 (in Japanese).

Shirasawa T. H. & Schuert, E. A. (1968). Fallout radioactivity in the north Pacific Ocean: Data compilation of Sr-90 and Cs-137 concentrations in seawater. In E. P. Hardy & J. Rivera (Eds.), *Fallout Program Quarterly Summary Report HASL-197*, (pp. I-66-I-94). Health and Safety Laboratory U. S. Energy Research and Development Administration.

Sugihara, T. T., James, H. I., Troianello, E. J. & Bowen, V. T. (1959). Radiochemical separations of fission products from large volumes of sea water. *Anal. Chem.*, 31, 44-49.

Sugiura, Y., Saruhashi, K. & Miyake, Y. (1975). Evaluation on the disposal of radioactive wastes into the North Pacific, *Pap. Met. Geophys.*, 27, 81-87.

Tsumune, D., Aoyama, M., Hirose, K., Maruyama, K. & Nakashiki, N. (2001). Calculation of artificial radionuclides in the ocean by an ocean general circulation model. J. Radioanal. Nucl. Chem., 248, 777-783.

Tsumune, D., Aoyama, M. & Hirose, K. (2003a). Behavior of ^{137}Cs concentrations in North Pacific in an ocean general circulation model. *J. Geophy. Res.*, 108(C8), 3262.

Tsumune, D., Aoyama, M. & Hirose, K. (2003b). Numerical simulation of ^{137}Cs and ^{239,240}Pu concentrations by an ocean general circulation model. *J. Environ. Radioact.*, 69, 61-84.

Tsumune, D., Tsubono, T., Aoyama, M., and Hirose, K. (2011) Distribution of oceanic ^{137}Cs from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant simulated numerically by a regional ocean model, *Journal of environmental radioactivity*, 111, 100-108.

UNSCEAR (2000). Sources and effects of ionizing radiation. United Nation, New York.

Van R. Smit, J., Robb, W., & Jacobs, J. J. (1959). AMP-Effective ion exchanger for treating fission waste. *Nucleonics*, 17, 116-123.

Warner, M.J., Bullister, J.L., Wisegarver, D.P., Gammon, R.H. & Weiss, R.F. (1996). Basin-wide distributions of chlorofluorocarbons CFC-11 and CFC-12 in the North Pacific: 1985-1989. *J. Geophy. Res. C: Oceans* 101 (C9), 20525-20542.

Weiss, H. V. and Shipman, W. H. (1957). Separation of strontium from calcium with potassium rhodizonate. Application to radiochemistry. *Anal. Chem*., 29, 1764-1766.

Wong, Kai M., Terry A. Jokela and Victor E. Noshkin (1994). RADIOCHEMICAL PROCEDURES FOR ANALYSIS OF Pu, Am, Cs, AND Sr IN WATER, SOIL, SEDIMENTS AND BIOTA SAMPLES. Technical Report UCRL-ID-116497, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, USA

Yamagata, N. & Yamagata, T. (1958). Separation of radioactive caesium in Biological Materials. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 1063-1068.

This page left intentionally bank.

海底堆積物

○乙坂 重嘉（日本原子力研究開発機構），成田 尚史（東海大学海洋学部）

1、はじめに

核実験や原子力事故等によって海洋に供給された人工の放射性核種（Cs-137、Sr-90、Pu-239 等）の一部は海底に蓄積する。これらの核種の濃度レベルや供給履歴を把握する上で、海底堆積物中に記録されている情報の精緻な解析は必須である。また、堆積物中の天然放射性核種（U 系列・Th 系列核種、C-14 等) は、堆積環境の変遷を解析したり、堆積速度を見積もったりする上で有効である。　本節では、海底堆積物中の放射性核種分布の観測のために特に重要な項目をまとめた。底質分析に関する手順や注意点は、本ガイドラインの第 5 章や過去の手順書（IAEA, 1993; 文部科学省, 1983）でも解説しているので、そちらも参照されたい。

2、試料採取計画

2-1 採取地点の選定

海底堆積物中の放射性核種の観測において重要なことは、現場の代表性が高い試料の採取地点を選定することである。特に沿岸域では、大まかな海底地形と底質を予め把握しておくことが重要であり、そのためには海図の利用が有効である。試料採取には底質が石（記号 *St*）や岩（記号 *R*）の場所は避け、砂（記号 *S*）や泥（記号 *M*）の地点を選定するべきである。礫（記号 *G*）や粗砂（記号 *cS*）で構成される堆積物の場合、観測点が数メートル離れるだけで底質が変化する場合があるため、注意が必要である。沿岸域であれば、陸域の高低差や土地利用図など、陸域からの物質供給も考慮することも重要である。対象海域に等間隔のグリッドを設け、それに沿って網羅的に観測することも有効である。モニタリング調査等による定期的な調査の場合は、小規模なものであっても、継続性重視の観点から GPS の活用を推奨する。

2-2 試料採取に起因する不確かさ

一般に、海底堆積物中の放射性核種の多くは海水中に溶存する核種が海水中の粒子に吸着したものである。原子力施設やその事故にともなって放出された人工放射性核種の海洋への供給は、天然放射性核種に比べて不均一に起こっている。さらに、海水からの放射性核種の除去が粒子への吸着によっているとすると、底質の砂礫の割合の増加やその空間的分布の不均一さが堆積物中の放射性核種の濃度に影響するため、使用する採泥器（種類・採取面積）や試料採取の方法を考える必要がある。

特に沿岸域では、堆積物の粒度組成の空間的な不均一さや、採泥時、およびその後の作業における海水-堆積物境界での試料の保存の度合いによって、放射性核種の濃度が変化する可能性がある。したがって、未経験の対象海域における、あるいは初めて使用する測器による試料採取時には、代表的な観測点において同条件で複数回の試料採取を行い、試料採取に起因する不確かさ（再現性）の程度を確認しておく。局所的な（採取面積に対して小さな）放射

性核種の分布による結果の代表性の低下を最小限にとどめるため、採取する試料量の増量や、いくつかの小単位試料を混合して均質化することも効果的である。

3 採泥器

ここでは、放射能分析に適した代表的な採泥方法について紹介する。人工放射性核種等の汚染物質のモニタリングを目的とする場合は、海水-堆積物境界面付近での擾乱やそれに伴う試料の損失のないものを選択する。試料採取時における堆積物表面への汚染物質の堆積状況を把握するため、堆積物上層部（0-1 cm または 0-3 cm 深）を注意深く採取する。汚染物質の堆積物中での鉛直分布や、堆積速度の測定を目的とする場合は、堆積層の乱れができる限り小さい柱状試料を採取する必要がある。それぞれの目的に合わせて最適の用具を選択し、可能であれば組み合わせて用いるのがよい。

3-1 グラブ採泥器

グラブ採泥器は、後述する柱状採泥器に比べて試料の採取面積が大きく、柱状採泥器の使用が困難な砂質堆積物も採取可能なため、汽水域や沿岸域における堆積物の採取で広く用いられている。堆積物中の放射性核種の鉛直分布の観測には適さないが、注意深く二次試料を採取することで、上層 10 cm 程度までの汚染物質の分布を把握することも可能である。

3-1-1 エクマン-バージ式採泥器

試料採取面積が 15 × 15 cm と比較的小型で、軽量（5–10 kg）で、最大 3L 程度の堆積物採取することができる。着底後にメッセンジャーを投入し、採泥箱の底面を閉じるためのトリガーを作動させる。強い流れのない場所での軟泥を採取することに適しており、試料の表面を乱さずに採取できる。扱いやすい大きさのため、小型ボートによる採取に適している。

3-1-2 スミス-マッキンタイヤ型採泥器

泥質から砂質までの幅広い粒径範囲の試料を最大で 20L 程度採取できる。基本的に着底によってトリガーが働き試料が採取できる仕組みであり、メッセンジャーでトリガーを作動させるエクマンバージ採泥器との最大の相違である。

3-2 柱状採泥

柱状試料は、堆積速度や汚染物質の供給履歴や存在量を知る上で有効な手段である。柱状試料を採取する場合も、重要な堆積物層、特に最近の汚染物質の供給過程を記録している最上層部の損失を防ぐ必要がある。十分な量の試料を取得するために、採泥管（コアチューブ）の直径は可能な限り大きいことが望ましい。現実的には、直径 5cm から 12 cm 程度のコアチューブが用いられる。コアチューブが堆積物に貫入する際に、チューブの内壁と堆積物の摩擦による堆積構造の変形（柱状試料の中央部で堆積層が凸となるドーム状構造）が生じる。特に、貫入速度が早く、堆積物の単位質量あたりのチューブ内壁との接触面積が大きい場合、その変形は大きくなる。通常、直径 70 mm のコアチューブの場合、変形の及ぶ範囲は柱状試料の外側 5 mm 程度で、この範囲において、結果として試料の汚染（上層堆積物の下層への混入）を生じる場合がある。また、砂質あるいはそれ以上の粒径を含むあるいは表面にクモヒ

トデのような底棲生物が存在する堆積物の場合、それらがチューブ内壁にそって引きずられることで、チャネリングによって表面付近の粒子や直上水が下方に移動する場合もありうる。このような場合は、柱状試料の外側 5 mm 程度を取り除くことで、汚染を防ぐことができる。

3-2-1 重力式柱状採泥器

重力採泥器は、採泥管の上部に重錘を装備したもので、文字通りその重力で採泥管を堆積物の深部へと挿入させる。水深の浅い環境で用いる最もシンプルな構造の重力採泥器はポリカーボネート製の採泥管が採用されており、採泥管が堆積物に貫入後、採泥管の上部にふたをして回収時の試料の落失を防ぐ。

3-2-2 マルチプルコアラー

マルチプルコアラーは、本体中央上部に備えたシリンダー内の海水をダンパーとして、その下部に取り付けた複数のポリカーボネート製コアチューブを極めて低速（1 cm/sec 以下）で堆積物に貫入させて柱状試料を採取する。海水-堆積物境界面付近での撹乱を最小限に抑えることができる。本体はフレームで囲まれており、このフレームはコアチューブを海底に対して垂直に貫入させる際に効果的に作用する。着底時のシリンダーの降下時に、各コアチューブの蓋が動作し、採泥後は採泥管の上下に蓋をした状態で試料を回収する。このため、堆積物に加えて、この直上の海水を採取できる点もマルチプルコアラーの大きな特徴である。

3-2-3 箱型採泥器

一辺が 50 cm 程度の採泥箱を装備した採泥器で、比較的広い面積の試料を大量に採取するのに適している。着底した採泥器の回収開始時にスペード（差し込み式の底面）が動作し、底面に蓋をした状態で採泥器を船上に回収する。採取面積が大きいため、他の柱状採泥器に比べて、採泥に伴う堆積物の厚さの変化を最小限に抑えることができる。採泥器を船上に回収した後は、採泥箱の中の堆積物にアクリル製のサブコアラーを貫入させ、柱状試料を抜き出すこともできる。サブコアラーは、貫入時の shortening（コア試料の周辺部を下方に押し下げることによるコア試料全体の短縮化）を避けるために，なるべく肉厚の薄い、直径 50 mm 以上のチューブの使用が望ましく、また下部にテーパーを付けたものを用いるとよい。サブコアラーを堆積物に貫入させる際には、採泥箱中の堆積物試料の上に海水がある状態で行う。箱型採泥器は、特に泥質堆積物での試料採取で威力を発揮するが、砂質堆積物の場合はスペードの隙間に砂が挟まり水密が不十分となるため、成功率が低下する。直上水がない状態でコアラーが揚収された場合は、表面が撹乱されたり、堆積物の一部を流失した可能性があるので、可能であれば再度採取することが望ましい。

3-2-4 ピストン採泥器（参考）

数万年から数十万年規模での堆積環境を解析するための長尺の（概ね 2–30 m 程度の）柱状試料の採取に有効である。使用には、十分な性能の油圧クレーン・ウインチとコアを展開可能な広さの甲板を有する船舶を要する。海底直上まで繰り出した後、先端にピストンを装備した採泥管を落下させる。ピストン着底後は、ピストンを海底面に維持させたまま、その周囲のバレル（採泥管）が海底下の堆積物中に貫入する。バレルが堆積物に貫入する際に、ピストンと堆積物の間のわずかな空間に負圧が生じ、バレル内壁と堆積物の摩擦が減少する

ため、バレルが堆積物に貫入しやすくなる。引き抜く際にピストンが「栓」としての役割を果たすため、柱状試料の層状を保ったまま、落失することなく回収することができる。ただし、上記の状態が生まれるためには、コアラー貫入時にピストンが海底面で維持されていることが必要である。

4、堆積物試料の採集

4-1 試料採取記録

試料採取時の一般的な情報として、以下の項目について記録をとっておく。

- 試料採取日
- 採取者
- 採取場所
- 海底水深
- 波およびうねり高
- 粒径区分（礫、砂、シルト、粘土、等: 例えば, ISO, 2002）

可能であれば、詳細な航海情報やウィンチの張力の情報を得ておくと、再観測時の参考となる。

4-2 グラブ式採泥器・箱型採泥器で堆積物試料を採取した場合

- 採泥器を甲板上に回収後、直ちにバケット（採泥箱）内の試料の状態を確認する。試料が水平に採取されなかった場合、試料が溢れ出た場合、あるいは直上水が保持されていなかった場合は、堆積物の一部が流失した可能性があるため、採泥をし直すべきである。
- 甲板上に回収した採泥器は、船体動揺で滑って移動しないよう固縛し、静置する。
- サブコアラーによる柱状試料を採取する場合は、採泥箱中の堆積物試料の上に海水がある状態で、40 mm から 80 mm 程度のサブコアラーを堆積物に貫入させ、試料を採取する。採取後の試料の処理方法は、4-3 項を参照のこと。
- サブコアラーを使用しない場合は、内径 5 mm から 10 mm 程度のシリコンチューブによるサイフォンまたはポンプで、バケット内で堆積物の上部にたまった水を抜き取る。水が逆流して堆積物を懸濁させないようにするため、ポンプの使用が望ましい。
- 堆積物表面まで水を抜き取ったら、定規で採取した堆積物の厚さを計測し、記録する。厚さの測定は、採泥箱の形状を考慮し、採取した試料の容量を概ね把握できるよう、必要に応じて複数箇所計測する。
- 採泥器の下に深さ 50 mm 程度のバット（ステンレス製）を敷き、採泥器の底板を開き堆積物を取り出す。
- ステンレス製のシャベル等を用いてバット内の試料をよく混合し、試料を厚めのポリエチレン袋に入れ保管する。

4-3 柱状採泥器からの試料の取り出し

- 採泥器から泥が流出しないようにステンレス製のヘラ（採泥管の口径よりも大型のも

の）で採泥管下部を押さえながら、注意深く採泥管を取り外す。

- 採泥管の上下をゴム栓で密閉し、採取した堆積物試料と直上水ごと静置する。堆積物が撹乱しないよう衝撃を与えないよう注意するとともに、動揺の少ない場所に保管する。必要に応じてゴム栓の周囲を 50mm 幅のビニールテープで封じる。
- 堆積物の切断作業を始める前に、ポリバケツに水（特段の汚染が無ければ表層海水でも構わない）を汲んでおく。また、切断した試料を保管する容器に、観測日、観測点名、試料深さ等の記録をしておくとよい。試料容器は、チャック付ポリ袋やシール蓋付きのプラスチック容器が望ましい。
- 直上水中の懸濁物が沈降した後（3 時間以上静置することが望ましい）、試料の入った採泥管を押し出し機の上にセットし、注意深く下部のゴム栓を緩め、素早くゴム栓と採泥管の間に金属ヘラを差し込む。
- 静かに金属ヘラを抜き取り、同時に押し出し用のゴム栓もしくはピストンを採泥管の下部に挿入する。
- 直上水を採取する場合は、内径 5 mm 以下のチューブを用いる。サイフォンではなく、ペリスタリックポンプや吸引器を使用し、水の逆流による堆積物表面の撹乱を可能な限り防ぐことを推奨する。直上水の採取は、押し出し機を押し上げながら（押し出しゴム栓の場合は採泥管を押し下げながら）行い、最後はポンプの流速を弱め, チューブの先端を液面に固定して直上水とエアを吸いあげるとよい。
- 直上水を採取しない場合は、押し出し機を押し上げ（押し出しゴム栓の場合は採泥管を押し下げ）チューブから直上水をオーバーフローさせる。直上水が 1~2 cm 程度になったら、直上水をキムワイプで吸い取りながら、ゆっくりコアを押し上げる。この際、なるべくキムワイプが堆積物表面に触れないようにする。
- 採泥管を押し下げて任意の厚さの堆積物を押し出す。含水率が高く、押し出し時に流出する恐れがある場合は、ステンレス製のさじ等で目的とする厚さ分の試料をすくい取り、容器に移し保管する。
- 採泥管の壁面に沿って採取層と異なる層の試料が付着しているため、押し出した柱状試料の周辺部分をステンレスのへらでそぎ落とす。断面が六角形になるようにすると効率的である。
- 採泥管の上面をガイドにしてステンレス製のへらを水平に差し込み、堆積物を切断する。へらを上下に動かすと堆積層を乱すので注意する。
- へらの上に載った試料を容器に移し、保管する。
- 次の層の試料を押し出す前に、ヘラ等の器具に付着した試料をバケツの水で洗い流し、布等で拭きとっておく。

5、試料の輸送と保存

採取後の試料は、できる限り現場での試料の性状を維持したまま陸上の実験室に輸送する必要がある。分析対象とする元素・核種の特性に合わせて、生物学的、化学的、物理的な試料の変質を防ぐ。

柱状試料をそのまま持ち帰る場合は、堆積層を乱すことがないよう、横倒しにせずに持ち帰る。堆積物と採泥管上部の蓋の間に現場で採取した海水を満たしておくことも有効であ

る。

車両での輸送の場合は、走行中の振動で堆積層が乱れるので、十分な量の緩衝材を使用して振動を抑える。

やむを得ず柱状試料を横倒しにして輸送する場合は、堆積物表面を採泥管上端まで押し出したのち、その表面を厚さ 1 mm 程度のテフロンシートで隙間なく覆い、その上から密栓可能な蓋を被せて固定する。

柱状試料の凍結保存は推奨しない。ただし、やむを得ず凍結させる場合は、膨張によるコア長の変化に加えて、間隙水や堆積物粒子の鉛直的な移動が生じることに留意する。また、凍結した柱状試料を切断する際は、解凍せずに凍結した状態で行う。

6、堆積物特性データの取得

堆積物中の放射性核種の分布を解析する上で、下記の項目は不可欠である。

- 粒径分布
- 有機物含量
- 含水率
- 現場密度

各項目のデータ取得については、第 5 章を参照のこと。

7、前処理

7-1 乾燥

多くの場合、堆積物中の放射性核種濃度は乾燥試料を基準としており、試料の乾燥は重要である。乾燥前後の試料重量の差は、試料中の含水率を求める上でも重要である。含水率は、堆積環境の重要な指標の一つである。含水率から堆積物試料中の海塩成分の量を概算することも可能である。試料乾燥の概要は下記のとおりである。乾燥作業では、別の試料との相互汚染がないように注意する。

- ステンレス製さじで湿試料を混ぜ、塊を砕く。
- 湿試料をあらかじめ重量測定済みの容器に移し、重量を測定する。秤量に用いる天秤は、得られる試料重量の有効数字が 4 桁以上となるようなものを用いる。
- 60℃~105℃に調節した乾燥器内で乾燥する。
- 放冷し、重量を測定する。
- 磁性乳鉢で乾燥中に塊になった部分を砕き、2mm メッシュのふるいを用いて石礫や生物片などを除去する。この際、試料はあくまでも砕くのみとし、すりつぶしてはならない。
- 7-3 項を参考に、必要に応じて分析に供する量を取り分け、保存容器に移して保管する。

7-2 均質化

特に人工放射性核種の場合、核種は堆積物表面に不均質に吸着している場合がある。容器内に紛体試料を入れて密閉し、容器全体を回転させて内部の試料を均質化する回転式混合機

（V 字型や水平円筒式）を用いることにより、効果的に堆積物試料を均質化させることができる。これらの混合機を用いる場合は、（比較的放射性核種濃度の高い）微細な粒子が完全に沈降してから、混合容器内部に付着している埃を含めて、投入した試料の全量を回収する。

7-3 縮分

供試料量に対して採取試料量が多い場合、下記のいずれかの方法で縮分する。理論的には、ここまでの作業で「均質化」した試料は、0.08 mm 程度までの粒径において、100 mg 以上の試料量でも代表性を維持できる（試料処理による不確かさが 3%以下）と考えられる (IAEA, 1993)。

- インクリメント法: 乾燥細土を清浄な板またはシートなどの上に正方形あるいは長方形、厚さ 15～25m にひろげ 9 等分する。各区分から 1 回ずつインクリメントスコップを用いて採取し、必要量になるまでこの操作を繰り返す。各区分からの採取は試料層の底部まで差し込み、表面からのみ採取してはならない。また採取は各区分から同量で回数は同じでなければならない。
- 二分器法: JIS 試料縮分器を用いて必要量まで縮分する。
- 節分機法: カスケード型、スクリュー付漏斗型縮分機などを用いて、必要量まで縮分する。

縮分方法や用いる装置の詳細は、JIS (1992) を参照されたい。

7-4 放射性核種計測のための準備

7-4-1 非破壊分析

ガンマ線スペクトロメトリーは、特に人工放射性核種の分析のための非破壊分析の代表的な手法である。堆積物試料をガンマ線スペクトロメトリーで計測する際には、乾燥、粉砕、均質化した試料を、あらかじめ風袋の重量を測った測定用容器に充填密閉して重量を測定し、測定試料とする。測定用容器は、使用する検出器の校正で用いたものと同等の形状のものを使用する。

Pb-214 や Bi-214 の計測値から間接的に Ra-226 濃度を定量する場合は、Ra-226 の娘核種で気体成分である Rn-222 が試料容器から逃散するのを防ぎ、試料容器内での Ra-226 と Pb-214 あるいは Bi-214 間の放射性平衡を維持する必要がある。このためには、測定用容器内の試料表面を厚さ 2 mm 程度のアクリル円盤で覆い、エポキシ樹脂等のバックグラウンドの低い材料を用いてアクリル円盤の周囲を密封する必要がある。

7-4-2 試料の分解・分離・精製を要する分析

試料中の Th 同位体、Sr 同位体、Pu 同位体や Pb-210 を α 線あるいは β 線計測で定量する場合や、高分解能 ICP-MS を用いた質量分析のためには、適切な方法で試料を分解し、目的成分を分離・精製する必要がある。スパイク等で放射性核種を取り扱う場合は、これらが作業環境や器具に拡散し他の試料を汚染させないよう注意が必要である。一方で、特に ICP-MS 分析では、環境中の塵などが装置に導入する溶液に混入することで、バックグラウンド計数値の上昇を引き起こす恐れがあるため、防止策を講じる必要がある。分析者は、対象核種や同位体に応じて最適の方法を選択するとともに、そのための注意点を正しく把握しておく。

参考文献

ISO (2002): Geotechnical investigation and testing – Identification and classification of soil – Part 1: Identification and description. ISO 14688-1:2002. International Organization for Standardization, Geneva, 12 pp.

日本工業規格 (1992): 粉塊混合物–サンプリング方法通則. 日本工業標準調査会, 東京, 86 pp.

IAEA (1993): Collection and preparation of bottom sediment samples for analysis of radionuclides and trace elements. IAEA-TECDOC-1360. International Atomic Energy Agency, Vienna, 130 pp.

文部科学省 (1983): 環境試料採取法. 文部科学省, 東京, 135 pp.

大型生物

○森田　貴己（水産研究・教育機構）

1、測定対象海域の選択

汚染している海域が明確な場合は、その海域と比較対象の海域を選択する。この際、海流等を考慮して比較海域を選択すると良い。バックグランド調査においても、特性の異なる海域を複数選択すべきである。通常は、以下の 5 海域に大別し調査を行われる場合が多い。

① 北海道太平洋側沿岸から沖合域に、北千島からカムチャツカ半島に至る海域を加えた北方寒流域
② 北海道オホーツク海側沿岸からから沖合域
③ 黒潮域から三陸沖混合水域にいたる沿岸・沖合域の本州太平洋近海域
④ 典型的な大陸棚漁場である東シナ海域
⑤ 閉鎖性が強く深層に日本海固有水を持つ日本海域

2、測定対象種の選択

海洋に生息する大型生物の種類は膨大であり、測定目的に応じて測定対象種を選択しなければならない。環境指標として測定するならば非食用対象種でも問題ないが、食品としての安全性を確認する目的であるならば、食用対象種を選択する。海洋には、哺乳類・魚類・軟体類・甲殻類・藻類等の大型生物生物が生息しており、これらを調査目的や調査対象放射性核種に応じて選択する。通常のバックグランド調査においては、調査対象海域における水産資源生物の中で魚類・軟体類・甲殻類・藻類のそれぞれの代表生物種（存在量が多いもの）が調査されることが多い。以下に調査対象種の選択の際に考慮すべき点を述べていく。なお、海産生物には、公的にあるいは地域の漁業協同組合によって漁業権や漁期が定められているものがあるので、採取に当っては漁業関係機関に事前に相談することが望ましい。

2-1 水平鉛直分布・回遊・食性・寿命

大きく海洋全体の放射能濃度を知るには、サケ類やマグロ類のような回遊性魚種を選択する。ただし、回遊性魚種は、汚染海域から放射性核種を運ぶこともあるので注意する（Morita et al.,2007; Madigan et al.2012）。ただし、この性質を利用して、調査しづらい海域の汚染を調査することも提唱されている（Morita et al.,2007）。一方、個々の海域の放射能濃度を調査する目的ならば、定着性かつ広い範囲で分布している種を選定し、比較対象海域からも同じ種を入手する。この時、後述する系統群が存在しているものを選択するのが良い。

放射性核種の種類によっては、海水中での鉛直分布が一様でないものがある。このような放射性核種を測定する際は、その生息水深を考慮して調査対象種を選択するが、食性も考慮する必要がある。表層では植物・動物プランクトンが多く存在することから、これらを食べる小型の海洋生物が多く生息し、さらにこれらを食べるマグロ・ブリなどの大型の海洋生物も生息している。一方、深層では表層ほど餌環境が良くないため何でも食べる雑食性の種が

多い。放射性核種によっては高位ほど放射性濃度が高くなる場合、逆に低くなる場合もある（森田, 2015）。

イカ類は 1 年しか寿命がないため、年度毎の汚染状況を評価することができる（Umezu, 1994）。寿命の長い種を調査対象種に用いる場合は、水溶性で代謝により排出される放射性セシウムのような放射性元素は問題がないが、放射性コバルトや放射性マンガンなどの重金属の放射性元素のように蓄積性があるものの場合は寿命を考慮する必要がある。

2-2 系統群

野生生物には地域個体群（regional population）が存在しており、水産物においては系群と呼ばれている。系群とは同じ種ではあるが、産卵場、産卵時期、分布範囲、回遊経路などが異なる独立性の高い地域集団と定義されている。同一種のため当然その生理機構は同一である。このため、系群間に放射能濃度差が生じれば、それは海域差であるといえる（Morita et al., 2007）。

2-3 調査対象放射性核種

海洋生物には、その生理的機構によって特定の元素を高濃度に濃縮する種が存在する。こうした性質を利用して微量の元素を調査することが行われている。褐藻類は、ヨウ素を高濃度に濃縮する特性があることから、放射性ヨウ素が測定対象核種の場合に用いられる（Morita et al., 2010a）。また、海藻類にはカルシウムやストロンチウムが多く含まれているため、放射性ストロンチウムが測定対象核種の場合に用いられる(Morita et al., 2010b)。放射性ストロンチウムの測定を魚類で行う場合は、骨のみもしくは骨を含めた試料（可能な限り放射性ストロンチウム濃度が低い筋肉部を除いたほうが良い）を用いて測定する。ただし、食品中の放射性ストロンチウムを測定することが目的であれば、過食部で測定を行う。

放射性セシウムの場合、これを高濃度に濃縮する海洋生物は知られていないが、同じアルカリ金属であるカリウムが多く存在してる部位を用いて測定する。魚介類の場合は、筋肉部（可食部）がこれにあたる。魚類を用いて放射性セシウムを測定する場合、放射性セシウムは骨などには少ないため、頭部などの筋肉量が少なく重量がある部位を含めて測定すると濃度が低く測定されるので注意が必要である。なお、食品中の放射性物質濃度を測定するという場合は、可能な限り食する部位を測定することが望ましい。すなわち、丸ごと食べる小魚は丸ごと、筋肉部を食べる大型魚は筋肉部を測定する。

重金属系の放射性元素の測定には、肝臓もしくはこれを含めた試料が用いられる。これは肝臓には金属結合蛋白質の 1 種であるメタロチオネインが存在しているからである。また、シャコガイの腎臓ではマンガンや亜鉛が高濃度に濃縮されることから(鈴木, 1994)、これらの放射性元素の測定に有効であると考えられる。放射性コバルト、放射性銀、プルトニウムの測定には、無脊椎動物（甲殻類や軟体類）の肝膵臓や中腸線もしくはこれを含めた試料が用いられる（Oikawa and Yamamoto, 2007; Morita et al., 2010c; Morita et al., 2010d）。

3、試料の処理及び分析・測定試料の調製

3-1 試料の前処理

採取した試料はできるだけ新鮮なうちに真水で手早く洗浄する。直ぐに処理できない場合は、乾燥を防ぐためにビニール袋に密封し冷凍保存する。筋肉や内臓等の部位別に分ける場合、内臓を傷つけて他の組織を汚染しないように注意する。全体を混ぜ分析・測定に供する場合であっても、消化管には、未消化の餌生物、海底土や砂などが入っている場合があるので取り除く。海藻類では、他の動植物が付着していることが多く、また藻体基部には岩石の細片が付着している場合があるので、これらを注意して取り除く。複数の試料を調整する場合は当然であるが、一つの測定試料を作成する場合でも解体に使用する包丁は、こまめに洗うようにする。測定試料の汚染は、この試料解体時に起こることが多い。

3-2 分析・測定試料の調製

分析・測定試料の調製は、試料中に含まれる放射性核種の濃度や分析対象核種によりその調整方法が異なる。以下に共通の項目を示すが、分析手法に応じた調整方法は、文部科学省(1982, 1983, 1992, 1993, 1996) を参照。

(1). 生の状態で測定する場合

緊急時のモニタリング調査では、生のままでガンマ線放出核種を測定することが多い。

試料は包丁で適当な大きさに切り、ミキサー、ホモジナイザーなどを用いてジュースにして測定容器に詰め、重量を測定する。海藻の場合、水洗い後にペーパータオル等で表面の水分を拭き取り、重量を測定しておく。なお、測定容器が使い捨てでない場合は、試料をビニール袋に入れてから測定容器に詰める。測定器の汚染を防ぐために、試料を詰めた測定容器もビニール袋に入れる。

(2). 乾燥試料とする場合

分析・測定に費やせる時間があり、測定対象核種の濃度が低い場合は、試料を乾燥もしくは灰化して分析を行う。試料は包丁で適当な大きさに切り、生の試料重量を測定しておく。乾燥機を用いて試料を乾燥（約 105 度）させ、ミキサーなどを用いて試料を粉砕し、測定容器に詰め、乾燥重量を測定する。なお、測定容器が使い捨てでない場合は、試料をビニール袋に入れてから測定容器に詰める。測定器の汚染を防ぐために、試料を詰めた測定容器もビニール袋に入れる。魚類の内臓や油脂分の多い試料は乾燥が困難であることが多い。

(3). 灰試料とする場合

試料は包丁で適当な大きさに切り、生の試料重量を測定しておく。乾燥後、炭化炉等を用いて試料を炭化させ、引き続き電気炉により灰化（500 度を超えない温度）する。灰化試料は、乳鉢等で磨砕し、測定容器に詰め灰重量を測定する。測定器の汚染を防ぐために、試料を詰めた測定容器もビニール袋に入れる。

参考文献

文部科学省(1982) 9 章, 海産生物, p.18 -20. ゲルマニウム半導体検出器を用いる機器分析のための試料の前処理法, 放射能測定シリーズ 13.
http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No13.pdf

文部科学省(1983) 19 章, 海産生物, p.97-100. 環境試料採取法, 放射能測定シリーズ 16.
http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No16.pdf

文部科学省(1992) 8 章-9 章, 海藻類−魚類, p.29-33.緊急時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための試料前処理法, 放射能測定シリーズ 24.
http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No24.pdf
文部科学省(1993) 4 章,生物試料 , p.17-18.放射性炭素分析法, 放射能測定シリーズ 25.
http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No25.pdf
文部科学省(1996) 3 章,生物試料 , p.27-29.ヨウ素-129 分析法, 放射能測定シリーズ 26.
http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No26.pdf
Madigan D.J., Baumann Z., Fisher N.S. (2012): Pacific bluefin tuna transport Fukushima-derived radionuclides from Japan to California, Proceedings of the National Academy of Sciences, 24, 9483-9486.
Morita T., K. Fujimoto, Y. Minamisako, and K. Yoshida (2007): Detection of high concentrations of ^{137}Cs in Walleye pollock collected in the Sea of Japan. Marine Pollution Bulletin, 54, 1293-1300.
Morita T., K. Niwa, K. Fujimoto, H. Kasai, H. Yamada, K. Nishiutch, T. Sakamoto, W. Godd, S. Taino, Y. Hayashi, K. Takeno, T. Nishigaki, K. Fujiwara, H. Aratake, S. Kamonoshita, H. Hashimoto, T. Kobayashi, S. Otosaka, and T. Imanaka (2010a): Detection and activity of iodine-131 in brown algae collected in the Japanese coastal areas. Science of the Total Environment, 408, 3443-3447.
Morita T, K. Fujimoto, H. Kasai, H. Yamada, and K. Nishiuchi. (2010b): Temporal variations of ^{90}Sr and ^{137}Cs concentrations and the ^{137}Cs/^{90}Sr activity ratio in marine brown algae, *Undaria pinnatifida* and *Laminaria longissima*, collected in coastal areas of Japan. Journal of Environmental Monitoring, 12, 1179–86.
Morita, T., Y. Ohtsuka, K. Fujimoto, Y. Minamisako, R. Iida, M. Nakamura, and T. Kayama (2010c): Concentrations of ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{108m}Ag, $^{239+240}$Pu and atom ratio of ^{240}Pu/^{239}Pu in tanner crabs, *Chionoecetes japonicus* and *Chionoecetes opilio* collected around Japan. Marine Pollution Bulletin, 60, 2311-2322.
Morita, T., S. Otosaka, K. Fujimoto, K. Nishiutch, K. Kimoto, H. Yamada, H. Kasai, M. Minakawa, and Y. Yoshida（2010d）： Detection and temporal variation of ^{60}Co in the digestive glands of the common octopus, *Octopus vulgaris*, in the East China Sea, Marine Pollution Bulletin, 60, 1193-1199.
森田貴己(2015) 4 章, 水産物中の放射能の測定, p.81-108. 水圏の放射能汚染-福島の水産業復興をめざして, 黒倉寿編,恒星社厚生閣, 東京.
文部科学省(1982) 9 章, 海産生物, p.18 -20. ゲルマニウム半導体検出器を用いる機器分析のための試料の前処理法, 放射能測定シリーズ 13.
文部科学省(1983) 19 章, 海産生物, p.97-100. 環境試料採取法, 放射能測定シリーズ 16.
文部科学省(1992) 8 章-9 章, 海藻類−魚類, p.29-33.緊急時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための試料前処理法, 放射能測定シリーズ 24.
文部科学省(1993) 4 章,生物試料 , p.17-18.放射性炭素分析法, 放射能測定シリーズ 25.
文部科学省(1996) 3 章,生物試料 , p.27-29.ヨウ素-129 分析法, 放射能測定シリーズ 26.
Oikawa S., and M. Yamamoto (2007): Plutonium concentration and ^{240}Pu/^{239}Pu atomic ratio in liver of squid collected in the coastal sea areas of Japan. Journal of Environmental Radioactivity, 93, 170-180.
鈴木譲 (1994): 海洋における放射性物質の生物濃縮, 保健物理、29, 134-137.
Umezu T. (1994): Oceanic distributeon of ^{108m}Ag estimated using Squid liver – a result of Squid waych-. Water Report, 4, 9-11.

プランクトン・ベントス

○帰山　秀樹（水産研究・教育機構）

1、試料採取・保存

1-1 プランクトン

動・植物プランクトンは海洋生態系の起点に位置する生物群であり、海洋における放射性核種の循環、特に放射性核種の海洋生物への移行を理解する上で重要である。一方で動・植物プランクトンに含まれる放射性核種の濃度は、分析対象とする放射性核種にもよるが、特に人工放射性核種は低濃度である。そのため動・植物プランクトンを分析対象とするためには、大量の試料を確保することが重要である。動物プランクトン試料の採集は大型のプランクトンネット（例えばORIネットやボンゴネット）を用い、生物量が多いことが期待される混合層内および躍層直下程度の深度までの傾斜曳きを複数回繰り返すことが推奨される。また、大型で遊泳能力の高いオキアミ類やマイクロネクトンを対象とする場合はIKMTネット、MOHTネットを用いると良い。船上に回収されたプランクトンネットは編地の外側から雑用海水で十分に洗い、コッドエンド部に集積されたプランクトン試料を回収する。なお、データを解釈する上で、重要な情報になるため、試料の一部は分取し、生物量、種組成、個体数密度の基礎情報を取得することが望ましい (Kaeriyama et al., 2008, Kitamura et al., 2013, Takata et al., 2015)。その場合、曳網するプランクトンネットには濾水計を装着し、濾水量を把握する必要がある。残りの試料は水分を十分に切り、チャック付きビニール袋などに入れ、凍結保存する。同様にデータを解釈する上で有用な「濃縮係数」(IAEA, 2004)を求めるために、プランクトンネットの曳網水深における海水（溶存態）の対象核種濃度も併せて取得することが推奨される (Kaeriyama et al., 2015, Tateda, 1998)。更に、プランクトンの種類別に放射性核種濃度を比較する場合、単一種を大量に集めることが困難であるため、安定同位体元素を分析することも有効である。なお、安定同位体元素濃度を放射性核種濃度の指標として用いる際は、水素、炭素、窒素、酸素、あるいは硫黄などに見られる同位体分別は起きない前提であることに留意すべきである（日高・赤木, 2002）。プランクトンネットで採集された試料を大型のシャーレ等に移し、場合によっては顕微鏡下にてピンセット、ピペット等を用い、一個体ずつ目的の種を選別する。カイアシ類などの大型甲殻類プランクトンでは数十個体ほど集め、表面に吸着した水分を除去し凍結保存する。安定同位体元素の分析は乾燥後、酸分解により溶液化した試料をICP-AESやICP-MS等による分析に供する (Masuzawa et al., 1988, Marumo et al., 1998)。植物プランクトンのみを大量に採取することは極めて困難であるため、現場濾過器 (Bishop and Edmond, 1976, Aono et al., 2008)の使用や、観測船の研究用海水採取システムを用いた、カートリッジフィルターによる大量濾過が考えられる (日本海洋学会震災WG/分析SWG, 2011)。その場合、得られた試料は植物プランクトンを主体とする懸濁物質であることに留意が必要である。現場濾過器を用いる際は、事前にクロロフィル蛍光強度の鉛直プロファイルを取得し、そのピーク深度で観測を実施すると効率が良い。採取に用いる濾紙は予め風袋を記録しておき、後の乾燥試料の重量を測定できるようにしておく。また、流

量計の濾水量を記録しておく。大量濾過により得られた懸濁物試料の載った濾紙は凍結保存し持ち帰る。研究用海水を濾過する場合、カートリッジフィルターのハウジング排水口に流量計を取り付け、濾水量を記録しておく。高濃度の放射性核種を含む海水を濾過することが想定される場合、研究用海水採取システム、ホース、ハウジング等の系に十分海水を流し、系内の海水を交換するとともに、ハウジングは純水で良く洗浄しておくことが望ましい。

1-2 ベントス

ベントスの採集は一般的な採集器具（ソリネット、桁網、底曳網等、Vol. 6 のベントスの章を参照）で行う。その後、可能な範囲で現場濾過海水を満たしたシャーレに対象生物をピックアップし、ソーティングを行う。その際重要なことは、ベントスに付着している堆積物粒子を現場濾過海水で極力除去することである。特に放射性セシウムなど保存性元素の放射性核種については、現場海水の核種濃度と同レベルの海水で洗浄することにより人為的な核種濃度の変化を防ぐことができる。ソーティング終了後、試料は分類ごとに冷凍保存する。また、消化管内容物の影響を除去する目的で濾過海水内にて一定時間飼育し空胃にするなど、調査の目的に応じた処理が考えられる。さらに、腹足類や甲殻類などは軟体部、外骨格など分離可能な場合は解剖し、別々に分析に供することが望ましい（例えば Sohtome et al., 2014）。ベントス採集時に、生息環境である海底堆積物試料も採泥器を用い採取し、放射性核種濃度を測定しておくことが推奨される。

2、測定前処理

前処理方法、測定手法は対象とする放射性核種により異なる。一般的な前処理方法、放射性核種の測定手法は文部科学省による放射能測定法シリーズ（例えば No. 2, 7, 9, 12, 16）を参照されたい。また、緊急時における前処理法およびガンマ線スペクトル解析法は同シリーズの No. 24 および No. 29 を参照されたい。ここでは放射性セシウムやガンマ線放出核種を対象としたゲルマニウム半導体検出器を用いた測定のための前処理を行う際に注意すべき点を述べる。目的とする放射性核種濃度が十分に高いことが想定される際は動物プランクトン、ベントス試料は凍結された生試料をそのまま測定に供する。室温解凍する際は、細胞溶液等の流出が考えられるため、測定容器に収まる試料量ごとに小分けし、バット内で解凍するなどの注意が必要である。なお、測定容器が使い捨てでない場合は、試料をビニール袋に入れてから測定容器に詰める。検出器の汚染を防ぐために、試料を詰めた測定容器もビニール袋に入れる。人工放射性核種が低濃度で、生試料での測定が困難な場合は、乾燥による水分の除去を行い、減容する。乾燥には凍結乾燥もしくは乾燥機を用いる。乾燥試料は乳鉢などを用いすり潰し、均一化した上で測定容器に充填、ゲルマニウム半導体検出器による測定に供する。更なる減容が必要な場合は、適切な温度で灰化する（灰化の方法は第 3 章参照）。現場濾過器等により採取した植物プランクトン等懸濁物質試料は大量に採取された場合は、乾燥後、フィルターから剥がし取り、乳鉢等ですり潰し、重量を測定後測定容器に充填、ゲルマニウム半導体検出器による測定に供する。試料が少量の場合、乾燥後にフィルターごと裁断し、乳鉢等ですりつぶし、測定容器に充填する。カートリッジフィルターは、裁断し、中心部の芯とフィルター部を分離し、フィルター部を灰化、減容したものを測定容器に充填する。

放射性ストロンチウムやプルトニウム同位体など、化学分離、抽出などの操作が必要な試

料については、乾燥試料もしくは灰化試料を堆積物等と同様に酸分解、溶媒抽出等の操作を行い分析試料とする（第 2 章海底堆積物を参照）。植物プランクトン試料のうち、珪藻類など珪酸質の殻を有するものを対象とする場合、フッ化水素酸による分解が必須になるなど、試料の特徴に応じ全分解の手法を選択する必要がある。なお、トリチウムについては、凍結乾燥機による凍結乾燥後、コールドトラップの水分（氷）を回収し、組織自由水トリチウム (Free Water Tritium: FWT)として分析試料とする。組織結合水型トリチウム (Organically Bounded Tritium: OBT)は大型生物同様、凍結乾燥後の乾燥試料を石英管中に入れ、酸素を流しながら使用する燃焼装置等により、試料を完全に燃焼させ、生成した水蒸気を冷却トラップに回収し分析試料とする。FWT および OBT いずれも、蒸留後、有機物を分解除去するため精製した試料を低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターで測定する。トリチウムの分析法の詳細は文部科学省による放射能測定法シリーズ No. 9 を参照されたい。

引用文献

Aono, T., M. Kusakabe, T. Nakanishi, M. Yamada, S. Kaneko, T. Nakamura, K. Hori, and J. K. B. Bishop (2008): Large Volume in situ filtration and concentration system for measurements of low-level radioactivity in seawater. J. Advanced Mar. Sci. Technol. Soc. 14-2, 39-50.

Bishop, J. K. B., and J. M. Edmond (1976): A new large volume filtration system for the sampling of oceanic particle matter. J. Mar. Res. 34, 181–198.

日高洋・赤木右 (2002): 同位体比の定義と標準. ぶんせき, 2002 年 1 号, 2-9.

IAEA (2004): Sediment distribution coefficients and concentration factors for biota in the marine environment. Technical Reports Series No. 422. IAEA, Vienna.

Kaeriyama, H. T. Watabe, and M. Kusakabe (2008): ^{137}Cs concentration in zooplankton and its relation to taxonomic composition in the western North Pacific Ocean. J. Environ. Radioact. 99, 1838–1845.

Kaeriyama, H. K. Fujimoto, D. Ambe, Y. Shigenobu, T. Ono, K. Tadokoro, Y. Okazaki, S. Kakehi, S. Ito, Y. Narimatsu, K. Nakata, T. Morita, and T. Watanabe (2015): Fukushima-derived radionuclides ^{134}Cs and ^{137}Cs in zooplankton and seawater samples collected off the Joban-Sanriku coast, in Sendai Bay, and in the Oyashio region. Fish. Sci. 81, 139–153.

Kitamura, M., Y. Kumamoto, H. Kawakami, E. C. Cruz, and K. Fujioka (2013): Horizontal distribution of Fukushima-derived radiocesium in zooplankton in the northwestern Pacific Ocean. Biogeosciences 10, 5729–5738.

Marumo K., T. Ishii, Y. Ishikawa, and T. Ueda (1998): Concentration of elements in marine zooplankton from coastal waters of Boso Peninsula, Japan. Fish. Sci. 64, 185–190.

Masuzawa, T., M. Koyama, and M. Terazaki (1988): A regularity in trace element contents of marine zooplankton species. Mar. Biol. 97, 587–591.

文部科学省(1990) 放射能測定法シリーズ No. 12 プルトニウム分析法
http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No12.pdf

文部科学省(1992) 放射能測定法シリーズ No. 7 ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー
http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No7.pdf

文部科学省(1992) 放射能測定法シリーズ No. 24 緊急時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための試料前処理法
http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No24.pdf
文部科学省(2002) 放射能測定法シリーズ No. 9 トリチウム分析法
http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No9.pdf
文部科学省(2003) 放射能測定法シリーズ No. 2 放射性ストロンチウム分析法
http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No2.pdf
文部科学省(2003) 放射能測定法シリーズ No. 16 環境試料採取法
http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No16.pdf
文部科学省(2004) 放射能測定法シリーズ No. 29 緊急時におけるガンマ線スペクトル解析法
http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No29.pdf
日本海洋学会震災対応ワーキンググループ/分析・サンプリングサブグループ(2011): 放射能測定用海洋試料採取・計測の基本推奨方法.
http://kaiyo-gakkai.jp/jos/wp-content/uploads/2013/01/Manual_22May2011.pdf (2015/6/26 accessed)
Sohtome T., T. Wada, T. Mizuno, Y. Nemoto, S. Igarashi, A. Nishimune, T. Aono, Y. Ito, J. Kanda, and T. Ishimaru (2014): Radiological impact of TEPCO's Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident on invertebrates in the coastal benthic food web. J. Environ. Radioact. 138, 106–115.
Takata, H., M. Kusakabe, and S. Oikawa (2015): Radiocesiums (^{134}Cs, ^{137}Cs) in zooplankton in the waters of Miyagi, Fukushima and Ibaraki Prefectures. J. Radioanal. Nucl. Chem. 303, 1265–1271.
Tateda, Y. (1998): Concentration factor of 137Cs for zooplankton collected from the Misaki coastal water. Fish. Sci. 64, 176–177.

重金属

○太田　秀和（環境総合テクノス）

1、はじめに

環境基準は昭和 46 年環境庁告示第 59 号として告示されその後見直しを重ねている。最新の状況は環境省のウェブサイトの水質汚濁に係る環境基準で確認することができる。公共用水域の水質汚濁に係る環境基準は、人の健康の保護および生活環境の保全に関し定められており、Cd、Pb、6 価 Cr、As、総 Hg、アルキル Hg は人の健康の保護関連として定められている。全 Zn は生活環境の保全関連となっている。

環境省のウェブサイト　http://www.env.go.jp/kijun/mizu.html

【引用について】

本項は環境省ウェブサイトならびに日本工業規格（JIS）を引用している。JIS の引用は一般財団法人 日本規格協会から 2015 年 8 月 28 日附で海洋観測ガイドラインへの引用を書面で許可された。（承認番号：海洋観測ガイドライン第 20150826 号）

2、試料の前処理（JIS K 0102 の 5 による試料の前処理、以降 JIS の項目番号）

5. 試料の前処理 試料の前処理操作は，各試験項目で規定するが，金属元素の試験における前処理操作は，金属元素の種類に関係なく共通するものがほとんどであるため，一括して次に規定する。ただし，金属元素のうちナトリウム，カリウム，カルシウム，マグネシウム，ひ素，クロム（VI），水銀，溶存マンガン及び溶存鉄の試験の前処理は，それぞれの試験項目において規定する。

金属元素の試験の前処理は，主として共存する有機物，懸濁物及び金属錯体の分解を目的としている。前処理には，試料に各種の酸を加えて加熱する方法を用いるが，試料の状態及び試験の種類によって適切な方法を選択する。

5.1 塩酸又は硝酸酸性で煮沸 この方法は，有機物及び懸濁物が極めて少ない試料に適用する。

a) 試薬 試薬は，次による。

1) 塩酸 JIS K 8180 に規定するもの。

2) 硝酸 JIS K 8541 に規定するもの。

b) 操作 操作は，次による。

1) 試料**(1)** 100 mL につき塩酸 5 mL 又は硝酸 5 mL を加える。

2) 加熱して約 10 分間静かに煮沸する。

3) 放冷後，必要に応じて水で一定量にする。

注(1) 溶存状態の金属元素を試験する場合には，**3.2** によってろ過した試料を用いる。

5.2 塩酸又は硝酸による分解 この方法は，有機物が少なく，懸濁物として水酸化物，酸化物，硫化物，りん酸塩などを含む試料に適用する。

a) 試薬 試薬は，次による。

1) 塩酸 JIS K 8180 に規定するもの。

2) 硝酸 JIS K 8541 に規定するもの。

b) 操作 操作は，次による。

1) 試料**(2)**をよく振り混ぜた後，直ちにビーカーにとり，試料 100 mL につき塩酸 5 mL 又は硝酸 5 mL を加える。

2) 加熱して液量が約 15 mL になるまで濃縮する。

3) 不溶解物が残った場合には，ろ紙 5 種 B でろ過した後，水でよく洗浄する。

4) 放冷後，ろ液と洗液とを適切な容量の全量フラスコに移し入れ，水を標線まで加える。

注(2) 溶存状態の金属元素を試験する場合には，**3.2** によってろ過した試料を用い，**5.1** の方法を適用する。

備考 塩酸と硝酸との混酸による分解が有利な試料の場合には，**2)**までの操作を行った後，室温まで放冷する。**1)**で，塩酸を使用したときは硝酸 5 mL を，硝酸を使用したときは塩酸 5 mL を加え，時計皿で覆い，再び加熱し，激しい反応が終わったら時計皿を取り除き，更に加熱して窒素酸化物を追い出し，約 5 mL になるまで濃縮する。この操作で酸が不足している場合は，適量の塩酸又は硝酸を加え，同じ操作で加熱して溶かす。不溶解物が残った場合は，温水 15 mL を加え，**3)**及び **4)**の操作を行う。

5.3 硝酸と過塩素酸とによる分解 この方法は，酸化されにくい有機物を含む試料に適用する。

a) 試薬 試薬は，次による。

1) 過塩素酸 JIS K 8223 に規定するもの。

2) 硝酸 JIS K 8541 に規定するもの。

b) 操作 操作は，次による。

1) 試料**(2)**をよく振り混ぜた後，直ちにその適量をビーカー又は磁器蒸発皿にとる。

2) 硝酸 5~10 mL を加え，加熱板上で静かに加熱して約 10 mL **(3)**になるまで濃縮し，放冷する。

3) 硝酸 5 mL を加え，次に過塩素酸**(4)** 10 mL を少量ずつ加え，加熱を続け，過塩素酸の白煙が発生し始めたら，時計皿で容器を覆い，過塩素酸が器壁を流下する状態に保って有機物を分解する。

4) 有機物が分解しないで残ったときは，更に硝酸 5 mL を加えて **3)**の操作を繰り返す。

5) 放冷後，水を加えて液量を約 50 mL に薄め，不溶解物が残った場合には，ろ紙 5 種 B を用いてろ過し，水で洗い，ろ液と洗液とを適切な容量の全量フラスコに移し入れ，水を標線まで加える。

注(3) ケルダールフラスコに移して分解してもよい。

(4) 過塩素酸を用いる加熱分解操作は，試料の種類によっては爆発の危険性があるため，次の事項に注意する。

酸化されやすい有機物は，過塩素酸を加える前に，**2)**の操作によって十分に分解しておく。

過塩素酸の添加は，必ず濃縮液を放冷した後に行う。

必ず過塩素酸と硝酸とを共存させた状態で，加熱分解を行う。

濃縮液を乾固させない。

5.4 硝酸と硫酸とによる分解 この方法は，多種類の試料に適用**(5)**することができる。

a) 試薬 試薬は，次による。

1) 硝酸 JIS K 8541 に規定するもの。

2) 硫酸（1＋1） 水 1 容をビーカーにとり，これを冷却し，かき混ぜながら **JIS K 8951** に規定する硫酸 1 容を徐々に加える。

b) 操作 操作は，次による。

1) 試料**(2)**をよく振り混ぜ，直ちにその適量をビーカー又は磁器蒸発皿にとり，硝酸 5~10 mL を加える。

2) 加熱して，液量が約 10 mL **(3)**になったら，再び硝酸 5 mL と硫酸（1＋1）10 mL とを加え，硫酸の白煙が発生し，有機物が分解するまで加熱する。

3) 有機物の分解が困難な場合は，更に硝酸 10 mL を加えて **2)**の操作を繰り返す。

4) 放冷後，水で液量を約 50 mL に薄める。不溶解物**(6)**が残った場合には，ろ紙 5 種 B を用いてろ過し，水で洗い，ろ液と洗液とを適切な容量の全量フラスコに移し入れ，水を標線まで加える。

注(5) 水溶液をそのまま噴霧するフレーム原子吸光法を適用する場合には，好ましくない。

(6) 鉛が含まれていて沈殿を生じる場合には，**5.3** 又は次の操作を行う。

2)の操作を行って溶液をほとんど蒸発乾固し，水約 30 mL と **JIS K 8180** に規定する塩酸 15 mL とを加えて加熱して溶かす。不溶解物がある場合には，ろ紙 5 種 B を用いてろ過した後，温塩酸（1＋10）（**JIS K 8180** に規定する塩酸を用いて調製する。）で洗浄する。放冷後，ろ液及び洗液を適切な容量の全量フラスコに移し入れ，水を標線まで加える。

5.5 フレーム原子吸光法，電気加熱原子吸光法，ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法を適用する場合の前処理 試料に含まれている有機物及び懸濁物の量，その存在状態及び適用しようとする原子吸光法，ICP 発光分光分析法，ICP 質量分析法などの方法を十分に考慮して **5.1~5.4** の方法のうち最適なものを選択して前処理する**(7) (8)**。

調製した試料をそのまま噴霧する場合においてフレーム原子吸光法又は ICP 発光分光分析法を適用する場合には，特に断らない限り試料は塩酸又は硝酸酸性**(9)**，電気加熱原子吸光法及び ICP 質量分析法を適用する場合は，硝酸酸性とし，適切な濃度**(10)**に調節する。

注(7) フレーム原子吸光法又は ICP 発光分光分析法において，溶媒抽出法を適用する場合の前処理は，特に断らない限り，各試験項目のとおりとし，妨害する可能性のある有機物その他の妨害物質を十分に分解する。

フレーム原子吸光法又は ICP 発光分光分析法において，溶媒抽出法を適用せずに試料を噴霧する場合には，次に示す前処理によってもよい。

有機物及び懸濁物が極めて少ない試料の場合は，**5.1** の操作を行う。有機物又は懸濁物を含む試料の一般的な前処理方法としては，**5.3** 又は **5.4** を適用する。この場合，白煙を十分に発生させて大部分の硫酸及び過塩素酸を除去しておく。

電気加熱原子吸光法及び ICP 質量分析法の場合は，酸の種類及び濃度によっては空試験値が無視できないことがあるので，測定する元素についてあらかじめその影響について調べておく。

いずれの前処理方法を適用するかは，試料に一定量の目的成分を添加して回収試験

を行い，その結果に基づいて判断するとよい。

(8) 2.の**注(2)**による。高純度の試薬には，**JIS K 9901** に規定する高純度試薬−硝酸，**JIS K 9902** に規定する高純度試薬−塩酸，**JIS K 9904** に規定する高純度試薬−過塩素酸，**JIS K 9905** に規定する高純度試薬−硫酸などがある。

(9) ICP 発光分光分析法の場合，硫酸酸性では，試料導入量が少なく感度が悪くなることがあるので，**5.4** の適用はやむを得ない場合だけとする。

(10) フレーム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法の場合には，0.1~1 mol/L，ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法においては，すず及びアンチモンを対象としない場合には，0.1~0.5 mol/L とする。すず及びアンチモンを対象とする場合には，1~1.5 mol/L とする。ただし，いずれの場合も，検量線作成時の場合とほぼ同じ濃度とする。

3、カドミウム（Cd）

環境省告示は測定方法として日本工業規格（以下「規格」という。）K0102 の 55.2、55.3 又は 55.4 に定める方法を指定している。（海洋観測指針ではクロロホルムを用いた抽出方法となっている。クロロホルムは特定化学物質に該当する。）

3-1 JIS K 0102 の 55.2 による測定方法（以降 JIS の項目番号）

55.2 電気加熱原子吸光法

試料を前処理した後，マトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウム（II）を加え電気加熱炉で原子化し，カドミウムによる原子吸光波長 228.8 nm で測定してカドミウムを標準添加法によって定量する。

定量範囲：Cd 0.5~10μg/L，繰返し精度：2~10 %（装置及び測定条件によって異なる。）

備考 5. 52.の**備考 7.**による。

a) 試薬 試薬は，次による。

1) 水 52.3 a) 1)による。

2) 硝酸（1＋1） 52.3 a) 2)による。

3) 硝酸パラジウム（II）溶液（Pd 10 μg/mL） 54.2 a) 3)による。

4) **カドミウム標準液（Cd 1 μg/mL）52.4 a) 8)**のカドミウム標準液（Cd 10μg/mL）10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり，硝酸（1＋1）2mL を加え，水を標線まで加える。

5) カドミウム標準液（Cd 0.1 μg/mL） カドミウム標準液（Cd 1μg/mL）10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり，硝酸（1＋1）2 mL を加え，水を標線まで加える。

b) 器具及び装置 器具及び装置は，**52.3 b)**による。

c) 準備操作 準備操作は，次による。

1)試料を **5.**によって処理する。（**本稿 2. 試料の前処理**）

備考 6.試料のカドミウムの濃度が低い試料で，アルカリ金属イオン，アルカリ土類金属イオンなどの共存物質の濃度が高く，測定を妨害する場合の準備操作は 52.の備考 6.による。

d) 操作 操作は，次による。

1) 54.2 d) 1)

の操作を行う。ただし，カドミウム標準液（Cd 0.1μg/mL）を用いる。
2) 54.2 d) 2)の操作を行う。
3) 52.3 d) 1)の操作を行う。ただし，灰化温度は 500~800℃，原子化(3)温度は 1 600~2 200℃，波長は 228.8 nm を用いる。
4) 54.2 d) 4)の操作を行う。
5)カドミウムの添加量と指示値との関係線を作成し，カドミウムの量を求め，試料中のカドミウムの濃度（Cdμg/L）を算出する。

注(3)52.の**注(9)**による。

3-2 JIS K 0102 の 55.3 による測定方法　（以降 JIS の項目番号）

55.3 ICP 発光分光分析法 52.4 による。
52.4 ICP 発光分光分析法　試料を前処理した後，試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し，銅による発光を波長 324.754 nm で測定して銅を定量する。この方法によって表 **52.1** に示す元素が同時定量できる。それぞれの元素ごとの測定波長，定量範囲及び繰返し精度の例を，表 **52.1** に示す。

表 52.1　測定波長，定量範囲及び繰返し精度の例*

対象元素	測定波長	定量範囲		繰返し精度
	nm	μg/L	mg/L	%
銅　(Cu)	324.754	20～5 000	－	2～10
亜鉛　(Zn)	213.856	10～6 000	－	2～10
鉛　(Pb)	220.351	－	0.1～2	2～10
カドミウム　(Cd)	214.438	10～2 000	－	2～10
マンガン　(Mn)	257.610	10～5 000	－	2～10
鉄　(Fe)	238.204	10～5 000	－	2～10
ニッケル　(Ni)	221.647	40～2 000	－	2～10
コバルト　(Co)	228.616	30～3 000	－	5～10
イットリウム（Y）**	371.029	－	－	－

注*　装置及び測定条件によって異なる。
**　内標準元素として，イットリウム（Y）のほか，インジウム（In）及びイッテルビウム（Yb）も使用できる。

a) 試薬 試薬は，次による。
1) 銅標準液（Cu 1 mg /mL）JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の銅を塩酸（1＋3）で洗い，水洗いし，**JIS K 8101** に規定するエタノール（99.5）で洗い，次に，**JIS K 8103** に規定するジエチルエーテルで洗った後，直ちに上口デシケーター中に入れ，2.0 kPa 以下で数分間保った後，減圧下で約 12 時間保つ。Cu 100 %に対してその 1.00 g をとり，硝酸（1＋1）30 mL 中に加え，煮沸して溶かし，窒素酸化物を追い出す。放冷後，全量フラスコ 1000 mL に移し入れ，水を標線まで加える。
2) 銅標準液（Cu 10 μg/mL）　銅標準液（Cu 1 mg/mL）5 mL を全量フラスコ 500 mL にとり，硝酸（1＋1）10 mL を加えた後，水を標線まで加える。
3) 亜鉛標準液（Zn 1 mg/mL）JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の亜鉛を塩酸（1＋3）

で洗い，水洗いし，**JIS K 8101** に規定するエタノール（99.5）で洗い，次に，**JIS K 8103** に規定するジエチルエーテルで洗った後，直ちに上ロデシケーター中に入れ，圧力 2 kPa 以下で数分間保った後，減圧下で約 12 時間保つ。Zn 100 %に対してその 1.00 g をとり，硝酸（1＋1）30 mL に溶かし，煮沸して窒素酸化物を追い出す。放冷後，全量フラスコ 1000 mL に移し入れ，水を標線まで加える。

4) 亜鉛標準液（Zn 10 μg/mL） 亜鉛標準液（Zn 1 mg/mL）5 mL を全量フラスコ 500 mL にとり，硝酸（1＋1）10 mL を加えた後，水を標線まで加える。

5) 鉛標準液（Pb 1 mg/mL）JIS K 8701 に規定する鉛（99.9 %以上）1.00 g をとり，硝酸（1＋1）30 mL に溶かし，加熱して窒素酸化物を追い出す。放冷後，全量フラスコ 1000 mL に移し入れ，水を標線まで加える。又は **JIS K 8563** に規定する硝酸鉛（II）1.60 g をとり，硝酸（1＋1）20 mL 及び適量の水に溶かし，全量フラスコ 1000 mL に移し入れ，水を標線まで加える。

6) 鉛標準液（Pb 10 μg/mL） 鉛標準液（Pb 1 mg/mL）5 mL を全量フラスコ 500 mL にとり，硝酸（1＋1）10 mL を加え，水を標線まで加える。

7) カドミウム標準液（Cd 0.1 mg/mL） カドミウム（99.9 %以上）0.100 g をとり，硝酸（1＋1）20 mL に溶かし，煮沸して窒素酸化物を追い出す。放冷後，全量フラスコ 1000 mL に移し入れ，水を標線まで加える。

8) カドミウム標準液（Cd 10 μg/mL） カドミウム標準液（Cd 0.1 mg/mL）10 mL を全量フラスコ 100mL にとり，硝酸（1＋1）2 mL を加えた後，水を標線まで加える。

9) マンガン標準液（Mn 1 mg/mL）JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 2.88 g をとり，水 150 mL に硝酸（1＋1）10 mL を加えた溶液に溶かす。過酸化水素水（1＋9）（**JIS K 8230** に規定する過酸化水素 10 mL を水で薄めて 100 mL とする。）を滴加し，かき混ぜて脱色した後，煮沸して過剰の過酸化水素を追い出す。放冷後，全量フラスコ 1000 mL に移し入れ，水を標線まで加える。又はマンガン（99.9 %以上）1.00 g をとり，硝酸（1＋3）20 mL に溶かし，煮沸して窒素酸化物を追い出す。放冷後，全量フラスコ 1000 mL に移し入れ，水を標線まで加える。

10) マンガン標準液（Mn 10 μg/mL） マンガン標準液（Mn 1 mg/mL）5 mL を全量フラスコ 500 mL にとり，硝酸（1＋1）10 mL を加え，水を標線まで加える。

11) 鉄標準液（Fe 1 mg/mL） 鉄（99.5 %以上）1.000 g をとり，塩酸（1＋1）30 mL 中に入れ，加熱して溶かし，放冷後，全量フラスコ 1000 mL に移し入れ，水を標線まで加える。又は **JIS K 8979** に規定する硫酸アンモニウム鉄（II）六水和物［ビス（硫酸）鉄（II）アンモニウム六水和物］7.02 g をとり，塩酸（1＋1）20 mL 及び適量の水に溶かし，全量フラスコ 1000 mL に移し入れ，水を標線まで加える。

12) 鉄標準液（Fe 0.1 mg/mL） 鉄標準液（Fe 1 mg/mL）10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり，塩酸（1＋1）2 mL を加えた後，水を標線まで加える。

13) 鉄標準液（Fe 10 μg/mL） 鉄標準液（Fe 0.1 mg/mL）10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり，塩酸（1＋1）2 mL を加えた後，水を標線まで加える。

14) ニッケル標準液（Ni 0.1 mg/mL）JIS K 9062 に規定するニッケル（99.9 %以上）0.100 g をとり，硝酸（1＋1）20 mL に溶かし，煮沸して窒素酸化物を追い出す。放冷後，全量フラスコ 1000 mL に移し入れ，水を標線まで加える。

15) ニッケル標準液（Ni 10 μg/mL） ニッケル標準液（Ni 0.1 mg/mL）10 mL を全量フラスコ

100 mL にとり，硝酸（1＋1）2 mL を加えた後，水を標線まで加える。

16) コバルト標準液（Co 0.1 mg/mL） コバルト（99.5 %以上）0.100 g をとり，硝酸（1＋1）20 mL に溶かし，煮沸して窒素酸化物を追い出す。放冷後，全量フラスコ 1000 mL に移し入れ，水を標線まで加える。

17) コバルト標準液（Co 10 μg/mL） コバルト標準液（Co 0.1 mg/mL）10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり，硝酸（1＋1）2 mL を加え，水を標線まで加える。

b) 装置 装置は，次による。

1) ICP 発光分光分析装置

c) 準備操作 準備操作は，次による。

1)試料を **5.5** によって処理する。（**本稿　2．試料の前処理**）

備考 9.試料の銅又は測定対象元素の濃度が低い試料で，アルカリ金属イオン，アルカリ土類金属イオンなどの共存物質の濃度が高く，測定を妨害する場合の準備操作は，次の **1)~3)**の操作によるか，又は**備考 6.**による。次の準備操作は，亜鉛，鉛，カドミウム，マンガン，鉄，ニッケル，コバルト，モリブデン及びバナジウムの定量にも使用できる。

1)試料 500 mL（又は 100~500 mL の一定量）をビーカーにとり，**JIS K 8180** に規定する塩酸 5 mL を加え，約 5 分間煮沸する。

2)放冷後，酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液（pH5）（**JIS K 8371** に規定する酢酸ナトリウム三水和物 19.2 g と **JIS K 8355** に規定する酢酸 3.4 mL とを水に溶かして 1 L とする。）**(*12)** 10mL を加え，アンモニア水（1＋1）（**JIS K 8085** に規定するアンモニア水を用いて調製する。）又は硝酸（1＋10）（**JIS K 8541** に規定する硝酸を用いて調製する。）で pH を 5.2 に調整する。

注(*12)この操作に用いる酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液（pH5）は使用前に 1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム溶液, ヘキサメチレンアンモニウム-ヘキサメチレンカルバモジチオ酸（ヘキサメチレンアンモニウム-ヘキサメチレンジチオカルバミド酸）のメタノール溶液及び **JIS K 8271** に規定するキシレンを加えて振り混ぜ，精製する。

3)この溶液を分液漏斗 1000 mL（又は 200~500 mL）に移し，1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム溶液（20 g/L）2 mL 及びヘキサメチレンアンモニウム-ヘキサメチレンカルバモジチオ酸（HMA-HMDC）のメタノール溶液（20 g/L）2 mL を加えて混合した後，**JIS K 8271** に規定するキシレンの一定量（5~20 mL）を加えて約 5 分間激しく振り混ぜて静置する。水層を捨てキシレン層を共栓試験管に入れる。定量操作は，**備考 11.**による。

d) 操作 操作は，次による。

1) c) 1)の準備操作を行った試料を試料導入部を通して発光部に導入し**(11)**，各測定対象元素の波長の発光強度を測定する**(12) (13)**。

2)空試験として **c) 1)**の準備操作で用いた試料と同量の水をとり，**c) 1)**及び **1)**の操作を行って各測定対象元素に相当する発光強度を測定し，試料について得た発光強度を補正する。

3)検量線から各測定対象元素の量を求め，試料中の各元素の濃度（μg/L）を算出する**(14)**。

注(11)試料の測定を始める前に，硝酸（1＋20）（**JIS K 8541** に規定する硝酸を用い

て調製する。）を噴霧して測定系を洗い流す。また，各試料測定の間にも洗い流しを行う。

(12) 備考 10.による。

(13)47.の**注(8)**による。

(14)47.の**注(9)**による。

(15)50.の**注(11)**による。

e) 検量線 検量線の作成は，次による。

1) a)の測定対象元素の各標準液のそれぞれ一定量をとり，希釈して一定量として混合標準液を調製する。この混合標準液は，測定対象の元素を含み**(16)**，測定する濃度範囲よりも高い濃度**(17)**とする。

2)全量フラスコ 100 mL に，測定濃度範囲を含むように，混合標準液を段階的にとり，**c) 1)**の試料と同じ酸の濃度となるように硝酸（1＋1）**(18)**を加えた後，水を標線まで加える。

3) 2)で調製した各溶液について **d) 1)**の操作を行う。

4)空試験として，全量フラスコ 100 mL に **c) 1)**の試料と同じ酸の濃度となるように硝酸（1＋1）を加え，水を標線まで加えた溶液について，**d) 1)**の操作を行い，**3)**で得た発光強度を補正する。

5)各測定対象元素について，それぞれの元素の量と発光強度との関係線を作成する。

注(16)測定対象の単独又は限られた複数の元素だけでもよい。

(17)作成する検量線の最高濃度の 5~10 倍程度。

(18)又は塩酸（1＋1）。ただし，指定されている場合はそれに従う。

備考 10.波長の異なる 2 本以上のスペクトル線の同時測定が可能な装置では，内標準法によることができる。操作は，次による。なお，内標準元素は，イットリウム（Y）のほか，インジウム（In）及びイッテルビウム（Yb）も使用できる。

1) c) 1)で処理した試料の適量を全量フラスコ 100 mL にとり，イットリウム溶液（Y 50μg/mL）［**47.**の**備考 5. 6)**による。］10 mL を加えた後，水を標線まで加える。

2)この溶液について **d) 1)**の操作を行って各測定対象元素の発光強度及びイットリウムの発光強度を測定し，各測定対象元素の発光強度とイットリウムの発光強度との比を求める。

3)空試験として，試料に代えて同量の水を用い，**c) 1)**，**1)**及び **2)**の操作を行い，各測定対象元素の発光強度とイットリウムの発光強度との比を求め，**2)**で得た発光強度比を補正する。

4)各測定対象元素についての検量線から，各測定対象元素の量を求め，試料中の各測定対象元素の濃度（mg/L）を算出する。

5) 検量線 全量フラスコ 100 mL 数個に **e) 2)**に従って混合標準液を段階的にとり，イットリウム溶液（Y 50μg/mL）10 mL 及び **1)**の試料と同じ酸の濃度となるように硝酸（1＋1）**(*)**を加えた後，水を標線まで加える。この溶液について **2)**の操作を行い，各測定対象元素及びイットリウムの発光強度を測定し，各測定対象元素の発光強度とイットリウムの発光強度との比を求め，別に，空試験として，混合標準液に代えて水を用い，同じ操作を行って，同様に発光強度の比を求め，混合標準液での各測定対象元素の発光強度比を補正し，各測定対象元素の量と，各測定対象元素の

発光強度とイットリウムの発光強度との比との関係線を作成する。

注(*) **注(18)**による。

備考 11. 備考 9. 1)~3)によって準備操作を行った場合は，キシレン層をそのまま噴霧して測定対象の各元素の発光強度を測定して定量する。その場合の検量線の作成は，次による。

1) **e) 1)**に準じ，測定対象元素を含む混合標準液を調製する。ただし，各測定対象元素は **e) 1)**の混合標準液よりも低濃度（0.1~1 μg/mL）とする。

2)調製した混合標準液を段階的にとり，水で 500 mL とし，**備考 9. 1)~3)**の操作及び各測定対象元素の発光強度の測定操作を行う。

3)空試験として，水 500 mL を用いて，**2)**の操作を行い，**2)**で得た各測定対象元素の発光強度を補正し，各測定対象元素の量とその発光強度との関係線を作成する。

3-3 JIS K 0102 の 55.4 による測定方法（以降 JIS の項目番号）

55.4 ICP 質量分析法 **52.5** による。

52.5 ICP 質量分析法 試料を前処理した後，内標準元素を加え，試料導入部を通して高周波プラズマ中に噴霧し，銅及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数における指示値**(19)**を測定し，銅の指示値と内標準元素の指示値との比を求めて銅を定量する。この方法によって，**表 52.2** に示す元素が同時定量できる。それぞれの元素ごとの定量範囲，繰返し精度などの例を，**表 52.2** に示す。

注(19)イオンカウント値又はその比例値。

表 52.2　定量範囲，繰返し精度及び質量数の例*

対象元素	定量範囲 μg/L	繰返し精度 %	質量数
銅（Cu）	0.5～500	2～10	63，65
亜鉛（Zn）	0.5～500	2～10	66，68，64
鉛（Pb）	0.3～500	2～10	208，206，207
カドミウム（Cd）	0.3～500	2～10	111，114
マンガン（Mn）	0.5～500	2～10	55
アルミニウム（Al）	0.5～500	2～10	27
ニッケル（Ni）	0.5～500	2～10	60，58
コバルト（Co）	0.5～500	2～10	59
ひ素（As）	0.5～500	2～10	75
ビスマス（Bi）	0.3～500	2～10	209
クロム（Cr）	0.5～500	2～10	53，52，50
セレン（Se）	0.5～500	2～10	82，77，78
バナジウム（V）	0.5～500	2～10	51
イットリウム（Y）**	—	—	89
インジウム（In）**	—	—	115
ビスマス（Bi）**	—	—	209

注*　装置及び測定条件によって異なる。
　** 内標準元素

a) 試薬 試薬は，次による。

1) 水 52.3 a) 1)による。

2) 硝酸（1＋1）52.3 a) 2)による。

3) 内標準液（1 μg/mL）内標準元素としてイットリウム，インジウム又はビスマスを用いる。内標準液の調製には，次の **3.1)~3.3)**に規定する溶液のうち内標準とする元素の溶液 2 mL を全量フラスコ 100 mL にとり，硝酸（1＋1）2 mL を加え，水を標線まで加える。使用時に調製する**(20) (21)**。

3.1) イットリウム溶液（Y 50 μg/mL）47.の**備考 5. 6)**による。

3.2) インジウム溶液（In 50 μg/mL）47.4 a) 2.2)による。

3.3) ビスマス溶液（Bi 50 μg/mL） 酸化ビスマス（III）0.279 g をとり，硝酸（1＋1）10 mL を加え，加熱して溶かし，放冷後，全量フラスコ 250 mL に移し入れ，水を標線まで加える。この溶液 25 mL を全量フラスコ 500 mL にとり，硝酸（1＋1）10 mL を加え，水を標線まで加える。

4) 混合標準液［（Cu 10 μg，Zn 10 μg，Pb 10 μg，Cd 10 μg，Mn 10 μg，Al 10 μg，Ni 10 μg，Co 10 μg，As 10 μg，Bi 10 μg，Cr 10 μg，Se 10 μg，V 10 μg）/mL］(16) (21)　52.4 a)の **1)**銅標準液（Cu 1 mg/mL），**3)**亜鉛標準液（Zn 1 mg/mL），**5)**鉛標準液（Pb 1 mg/mL），**9)**マンガン標準液（Mn 1 mg/mL）のそれぞれ 5 mL，**58.2 a) 2)**アルミニウム標準液（Al 0.5 mg/mL）10 mL 及び**67.1 a) 11)**セレン標準液（Se0.2 mg/mL）25 mL，並びに**52.4 a)**の **7)**カドミウム標準液（Cd 0.1 mg/mL），**14)**ニッケル標準液（Ni0.1 mg/mL），**16)**コバルト標準液（Co 0.1 mg/mL），**58.4 a)**

の **3)**クロム標準液（Cr 0.1 mg/mL），**7)**バナジウム標準液（V 0.1 mg/mL），**61.1 a) 12)**ひ素標準液（As 0.1 mg/mL），**64.1 a) 5)**ビスマス標準液（Bi 0.1 mg/mL）のそれぞれ 50 mL を全量フラスコ 500 mL にとり，硝酸（1＋1）10 mL を加えた後，水を標線まで加える**(22)**。

5) 混合標準液［（**Cu 0.5 μg**，**Zn 0.5 μg**，**Pb 0.5 μg**，**Cd 0.5 μg**，**Mn 0.5 μg**，**Al 0.5 μg**，**Ni 0.5 μg**，**Co 0.5 μg**，**As 0.5 μg**，**Bi 0.5 μg**，**Cr 0.5 μg**，**Se 0.5 μg**，**V 0.5 μg**）**/mL**］**(16) (21)　4)**の混合標準液 5 mL を全量フラスコ 100 mL にとり，硝酸（1＋1）2 mL を加え，水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(20) 3 種類の内標準元素は，単独又は混合して用いてもよい。ICP 質量分析法では，主成分（マトリックス）による非スペクトル干渉の大きさは質量数に依存するため，測定対象元素と比較的質量数の近いものを内標準元素とするとよい。ここに挙げた 3 種類以外にも，元の試料に無視できる量より少ない量しか含まれていないことが確認できれば，内標準元素として用いてもよい。ビスマスが測定対象元素であるときは，内標準元素としてビスマスを用いることはできない。

ビスマスの代わりにタリウムを用いることがある。

(21)定期的に濃度の安定性を，新たに調製した標準液と比較して確認する。特に，濃度の低い標準液は濃度が低下しやすいため注意する。

(22)標準液は，混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

b) 装置 装置は，次による。

1) ICP 質量分析装置

備考 12.イオン源として，高周波プラズマと同等の性能をもつものを用いてもよい。

13.試料の噴霧に超音波ネブライザー又はこれと同等の性能をもったものを用いてもよい。この場合は，定量下限値を 1 桁程度下げることができる。ただし，メモリー効果に注意し，十分に洗浄を行う。

14.サンプリングコーン及びスキマーコーンの材質からの汚染が認められないことを確認する。

c) 準備操作 準備操作は，次による**(23)**。

1)試料を **5.5** によって処理する。ただし，クロムを定量する場合は，前処理に **5.3** は用いない。（**本稿　2. 試料の前処理**）

2) 1)で処理した試料の適量（測定対象元素として 0.05~50μg を含む。）を全量フラスコ 100 mL にとり，内標準液（1μg/mL）1 mL を加え，硝酸の最終濃度が 0.1~0.5 mol/L となるように硝酸（1＋1）を加えた後，水を標線まで加える。

注(23)分析者からの汚染がないように注意する。**JIS T 9107** に規定する使い捨て手術用ゴム手袋（打粉のないもの）などを用いるとよい。

備考 15.試料の銅又は測定対象元素の濃度が低い試料で，アルカリ金属イオン，アルカリ土類金属イオンなどの共存物質の濃度が高く，測定を妨害する場合の準備操作は，**備考 6.**による［ただし，**3.6)**は除く］。得られた液は全量フラスコ 20 mL に移し入れ，内標準液（1μg/mL）0.2 mL を加え，標線まで水を加える。

d) 操作 操作は，次による**(24)**。

1) ICP 質量分析装置を作動できる状態にし，**c) 2)**の溶液を試料導入部を通してイオン化部に導入して測定対象元素及び内標準元素（イットリウム，インジウム又はビスマス）のそれぞ

れの質量/電荷数**(25)**における指示値を読み取り，測定対象元素の指示値と内標準元素の指示値との比をそれぞれ求める。

2)空試験として，**c) 1)**での試料と同量の水をとり，試料と同様に **c)**及び **d) 1)**の操作を行って測定対象元素の指示値と内標準元素の指示値との比を求め，試料について得た測定対象元素と内標準元素との指示値の比を補正する。

3)検量線から測定対象元素の量を求め，試料中の測定対象元素の濃度（μg/L）を算出する。

注(24)妨害物質の存在が不明の場合には，定量に先だって ICP 質量分析計による定性分析を行うことによって，測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害（スペクトル干渉及び非スペクトル干渉）の有無と程度を推定することができる。スペクトル干渉が認められる場合には，測定質量数の変更，試料の希釈又は前処理を行って妨害の軽減を図る。スペクトル干渉のため，上記のイットリウム，インジウム又はビスマスを内標準元素として使用できない場合もあるが，その場合には，他の内標準元素を用いる。スペクトル干渉の例を，**表 52.3** に示す。非スペクトル干渉（マトリックス干渉ともいい，検量線の傾きに影響する。）は，一般にこの方法で採用している内標準法によって補正できるが，妨害物質の濃度が高い場合には，補正が不十分となることがある。このような場合には，試料の希釈又は前処理を行った後，内標準法を適用して妨害の軽減を図る。非スペクトル干渉の程度は，標準液を添加して回収率を求めることによって推定することができる。すなわち，試料（元の試料又は希釈・前処理後の試料）中の測定対象元素の濃度が 10 ng/mL 分だけ（ただし，試料中の測定元素の濃度が高い場合には，増加分が精度よく測定できるように，試料中と同程度の濃度だけ）増加するように，測定対象元素の標準液（0.5 μg/mL）の適量を試料に添加後，**d)**に準じた操作を行って測定対象元素の濃度を求め，その回収率を求める。回収率が 90~110 %の範囲にあれば，非スペクトル干渉は，ほぼ無視し得るものと考えられる。

(25)質量数を設定するには，**表 52.2** 及び**表 52.3** を参考にするとよい。複数の安定同位体がある場合，複数の同位体の質量/電荷数を用いて測定を行うことによって，スペクトル干渉による妨害を推定することができる。

e) 検量線 検量線の作成は，次による。

1) a) 4)の混合標準液（各元素濃度 10μg/mL）又は **a) 5)**の混合標準液（各元素濃度 0.5μg/mL）いずれか**(26)**の混合標準液 0.1~5 mL を，全量フラスコ 100 mL に段階的にとり，内標準液（1μg/mL）1 mL を加え，**c) 2)**の試料と同じ酸の濃度になるように硝酸（1＋1）を加えた後，水を標線まで加える。使用時に調製する。

2)この溶液について **d) 1)**の操作を行う。

3)別に，空試験として全量フラスコ 100 mL に内標準液（1μg/mL）1 mL を加え，**c) 2)**の試料と同じ酸の濃度になるように硝酸（1＋1）を加え，水を標線まで加えた後，**d) 1)**の操作を行って標準液について得た指示値の比をそれぞれ補正し，測定対象元素の濃度に対する，測定元素の指示値と内標準元素の指示値との比の関係線をそれぞれ作成する。検量線の作成は，試料測定時に行う。

注(26)a) 4)の混合標準液の調製に用いた各元素の標準液のうち，測定対象元素の各標準液のそれぞれ一定量をとり，希釈して一定量として混合標準液を調製して用い

てもよい。この混合標準液は，測定対象の元素を含み，測定する濃度範囲よりも高い濃度とする。

備考 16. 注(24)の操作で，主成分の元素又は有機物の含有量が少なく，非スペクトル干渉が無視できる試料の場合は，内標準元素の添加を省略し，検量線法によって定量してもよい。

表 52.3　スペクトル干渉の例*

元素	質量数	同重体及び2価イオンの干渉	多原子イオンの干渉
銅（Cu）	63		$^{40}Ar^{23}Na$, $^{31}P^{16}O^{16}O$, $^{26}Mg^{37}Cl$
銅（Cu）	65		$^{32}S^{16}O^{16}OH$, $^{33}S^{16}O^{16}O$, $^{32}S^{33}S$
亜鉛（Zn）	64	Ni^{+}	$^{32}S^{16}O^{16}O$, $^{32}S^{32}S$, $^{27}Al^{37}Cl$, $^{48}Ca^{16}O$
亜鉛（Zn）	66	Ba^{++}	$^{34}S^{16}O^{16}O$, $^{32}S^{34}S$, $^{31}P^{35}Cl$, $^{54}Fe^{12}C$
亜鉛（Zn）	68	Ba^{++}, Ce^{++}	$^{40}Ar^{14}N^{14}N$, $^{36}S^{16}O^{16}O$, $^{32}S^{36}S$, $^{36}Ar^{32}S$, $^{31}P^{37}Cl$, $^{54}Fe^{14}N$, $^{56}Fe^{12}C$
鉛（Pb）	206		
鉛（Pb）	207		
鉛（Pb）	208		
カドミウム（Cd）	111		$^{95}Mo^{16}O$, $^{94}Mo^{16}OH$, $^{94}Zr^{16}OH$
カドミウム（Cd）	114	Sn^{+}	$^{98}Mo^{16}O$, $^{97}Mo^{16}OH$
マンガン（Mn）	55		$^{40}Ar^{14}NH$, $^{38}Ar^{16}OH$, $^{23}Na^{32}S$
アルミニウム（Al）	27		$^{12}C^{15}N$, $^{13}C^{14}N$
ニッケル（Ni）	58	Fe^{+}	$^{42}Ca^{16}O$, $^{44}Ca^{14}N$, $^{23}Na^{35}Cl$, $^{24}Mg^{34}S$
ニッケル（Ni）	60		$^{44}Ca^{16}O$, $^{43}Ca^{16}OH$, $^{25}Mg^{35}Cl$, $^{23}Na^{37}Cl$
コバルト（Co）	59		$^{43}Ca^{16}O$, $^{42}Ca^{16}OH$, $^{24}Mg^{35}Cl$
ひ素（As）	75	Nd^{++}, Sm^{++}	$^{40}Ar^{35}Cl$, $^{40}Ca^{35}Cl$
ビスマス（Bi）	209		
クロム（Cr）	50		$^{36}Ar^{14}N$, $^{34}S^{16}O$
クロム（Cr）	52		$^{40}Ar^{12}C$, $^{36}Ar^{16}O$, $^{36}S^{16}O$, $^{35}Cl^{16}OH$
クロム（Cr）	53		$^{37}Cl^{16}O$, $^{36}Ar^{16}OH$
セレン（Se）	77		$^{40}Ar^{37}Cl$, $^{36}Ar^{40}ArH$, $^{40}Ca^{37}Cl$
セレン（Se）	78	Kr^{+}	$^{38}Ar^{40}Ar$, $^{43}Ca^{35}Cl$
セレン（Se）	82	Kr^{+}	$^{40}Ar^{40}ArH^{2}$, $^{34}S^{16}O^{16}O^{16}O$, $H^{81}Br$
バナジウム（V）	51		$^{35}Cl^{16}O$, $^{37}Cl^{14}N$, $^{34}S^{16}OH$, $^{36}Ar^{14}NH$
イットリウム（Y）**	89		
インジウム（In）**	115	Sn^{+}	
ビスマス（Bi）**	209		

注*　装置及び測定条件によって異なる。
　**　内標準元素

4、鉛（Pb）

環境省告示は測定方法として規格 54 に定める方法を指定している。（以降 JIS の項目番号）

54. 鉛（Pb）鉛の定量には，フレーム原子吸光法，電気加熱原子吸光法，ICP 発光分光分析法又は ICP 質量分析法を適用する。なお，フレーム原子吸光法は，1986 年に第 1 版として発行された **ISO 8288**，ICP 発光分光分析法は，1996 年に第 1 版として発行された **ISO 11885** との整合を図ったものである。

備考

この試験方法の対応国際規格を，次に示す。

なお，対応の程度を表す記号は，**ISO/IEC Guide 21-1** に基づき，IDT（一致してい

る），MOD（修正している），NEQ（同等でない）とする。

ISO 8288:1986， Water quality−Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead

Flame atomic absorption spectrometric methods（MOD）

ISO 11885:1996，Water quality−Determination

of 33 elements by inductively coupled plasma atomicemission spectroscopy（MOD）

54.1 フレーム原子吸光法　試料を前処理した後，アセチレン-空気フレーム中に噴霧し，鉛による原子吸光を波長 283.3 nm で測定して鉛を定量する。定量範囲：Pb 1~20 mg/L，繰返し精度：2~10 %（装置及び測定条件によって異なる。）

a) 試薬　試薬は，次による。

1) 鉛標準液（Pb 0.1 mg/mL）52.4 a) 5)の鉛標準液（Pb 1 mg/mL）10 mL を全量フラスコ 100mL にとり，硝酸（1＋1）［**52.1 a) 8)**による。］10 mL を加え，水を標線まで加える。

b) 装置　装置は，**52.2 b)**による。

c) 準備操作　準備操作は，次による。

1)試料を **5.**によって処理する**(1)**。

注(1)水溶液をそのまま噴霧する場合は，硫酸イオンが存在すると鉛に負の誤差を与えるので，硫酸を用いる前処理は行わない。

備考 1.鉛の濃度が低い試料で，抽出操作を妨害する物質を含まない場合の準備操作は，**52.**の**備考 4.**又は**備考 5.**若しくは**備考 6.**による。

d) 操作　操作は，次による。

1) 52.2 d) 1 の操作を行う。ただし，波長は 283.3 nm を用いる。

2)空試験として **52.2 d) 2)**の操作を行う。

3)検量線から鉛の量を求め，試料中の鉛の濃度（Pb mg/L）を算出する。

e) 検量線　検量線の作成は，次による。

1)鉛標準液（Pb 0.1 mg/mL）1~20 mL**(2)**を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり，**c) 1)**を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後，水を標線まで加える**(3)**。

2) 52.2 e) 2)及び **3)**の操作を行い，鉛（Pb）の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は，試料測定時に行う。

注(2)準備操作として溶媒抽出を適用するときは，鉛標準液（Pb 0.1 mg/mL）の量を，適宜，減らす。

(3) 備考 1.によって準備操作を行い，酢酸ブチル層，4-メチル-2-ペンタノン層又は 2,6-ジメチル-4-ヘプタノン層をそのまま噴霧する場合の検量線の作成は，次による。鉛標準液（Pb 0.1 mg/mL）を適切な濃度（Pb 1~5μg/mL）に薄め，その 1~20 mL を段階的にとり，約 500 mL（又は 100~500 mL の一定量）とした後，試料と同様に **c)** の準備操作を行って鉛の量と指示値との関係線を作成する。

54.2 電気加熱原子吸光法　試料を前処理した後，マトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウム（II）を加え，電気加熱炉で原子化し，鉛による原子吸光を波長 283.3 nm で測定して鉛を標準添加法によって定量する。

定量範囲：Pb 5~100μg/L，繰返し精度：2~10 %（装置及び測定条件によって異なる。）

備考 2. 52.の**備考 7.**による。

a) 試薬 試薬は，次による。
1) 水 52.3 a) 1)による。
2) 硝酸（1＋1）52.3 a) 2)による。
3) 硝酸パラジウム（II）溶液（Pd 10 μg/mL） 硝酸パラジウム（II）0.108 g を硝酸（1＋1）10 mL を加えて溶かし，全量フラスコ 500 mL に移し入れ，水を標線まで加える。この溶液 20 mL を全量フラスコ 200 mL にとり，水を標線まで加える。
4) 鉛標準液（Pb 1 μg/mL）52.4 a) 6)の鉛標準液（Pb 10 μg/mL）10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり，硝酸（1＋1）20 mL を加え，水を標線まで加える。
b) 器具及び装置 器具及び装置は，**52.3 b)**による。
c) 準備操作 準備操作は，次による。
1)試料を **5.**によって処理する。（**本稿　2. 試料の前処理**）

> **備考 3.**試料の鉛の濃度が低い試料で，アルカリ金属イオン，アルカリ土類金属イオンなどの共存物質の濃度が高く，測定を妨害する場合の準備操作は **52.**の**備考 6.**による。

d) 操作 操作は，次による。
1) c)の準備操作を行った試料 15 mL ずつをそれぞれ全量フラスコ 20 mL にとり，鉛標準液（Pb 1μg/mL）を加えないものと，0.1~2 mL の範囲で段階的に 3 段階以上添加したものとを調製し，それぞれの溶液の酸の濃度が同じになるように硝酸（1＋1）を加えた後，水を標線まで加える。
2) 1)の操作を行った試料の 100 μL 以上の一定量をマイクロピペットで小形の容器にとり，これと同体積の硝酸パラジウム（II）溶液（Pd 10μg/mL）を加え，よく混ぜ合わせる。
3) 52.3 d) 1)の操作を行う。ただし，灰化温度は 500~800℃，原子化**(4)**温度は 1 800~2 500℃，波長は 283.3 nm を用いる。
4)空試験として **c)**の準備操作での試料と同量の水をとり，試料と同様に **c)**の操作を行った後，その 15mL を全量フラスコ 20 mL にとる。次に，**d) 1)**の溶液の酸の濃度と同じになるように，硝酸（1＋1）を加えた後，水を標線まで加える。この溶液について，**2)**及び **3)**の操作を行って，試料について得た指示値を補正する。
5)鉛の添加量と指示値との関係線を作成し，鉛の量を求め，試料中の鉛の濃度（Pbμg/L）を算出する。**注(4)52.**の**注(9)**による。

54.3 ICP 発光分光分析法 52.4 による。
（本稿では **3-2 JIS K 0102 の 55.3 による測定方法**
55.3 ICP 発光分光分析法 52.4 による。
52.4 ICP 発光分光分析法
による）

54.4 ICP 質量分析法 52.5
（本稿では **3-3 JIS K 0102 の 55.4 による測定方法**
55.4 ICP 質量分析法 52.5 による。
52.5 ICP 質量分析法

による）

5、六価クロム（６価 Cr）

環境省告示は測定方法として規格 65.2 に定める方法（ただし、規格 65.2.6 に定める方法により汽水又は海水を測定する場合にあっては、日本工業規格 K0170-7 の 7 の a)又は b)に定める操作を行うものとする。）を指定している。

5-1 JIS K 0102 の 65.2 による測定方法（以降 JIS の項目番号）

65.2 クロム（VI）［Cr（VI）］クロム（VI）の定量には，ジフェニルカルバジド吸光光度法，フレーム原子吸光法，電気加熱原子吸光法，ICP 発光分光分析法，ICP 質量分析法又はジフェニルカルバジド発色による流れ分析法を適用する。
なお，ジフェニルカルバジド吸光光度法は，1994 年に第 1 版として発行された **ISO 11083**，ICP 発光分光分析法は，1996 年に第 1 版として発行された **ISO 11885**，ジフェニルカルバド発色流れ分析法は2006年に第1版として発行された**ISO 23913**との整合を図ったものである。

> **備考** この試験方法の対応国際規格を，次に示す。
> なお，対応の程度を表す記号は，**ISO/IEC Guide 21-1** に基づき，IDT（一致している），MOD（修正している），NEQ（同等でない）とする。
> **ISO 11083**:1994，Water quality−Determination of chromium (VI)Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazide（MOD）
> **ISO 11885**:1996，Water quality−Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy（MOD）
> **ISO 23913**:2006，Water quality−Determination of chromium (VI)−Method using flow analysis (FIA and CFA) and spectrometric detection（MOD）

65.2.1 ジフェニルカルバジド吸光光度法 試料に 1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド（ジフェニルカルバジド）を加え，生成する赤紫の錯体の吸光度を測定してクロム（VI）を定量する。
定量範囲：Cr（VI）2~50μg，繰返し精度：3~10 %

a) 試薬 試薬は，次による。

1) 硫酸（1＋9）JIS K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する。

2) エタノール（95）JIS K 8102 に規定するもの。

3) ジフェニルカルバジド溶液（10 g/L）65.1.1 a) 5)による。

4) クロム（VI）標準液［Cr（VI）2 μg/mL］65.1.1 a) 7)による。

b) 装置 装置は，次による。

1) 光度計 分光光度計又は光電光度計

c) 操作 操作は，次による。

1)試料の適量［Cr（VI）として 2~50μg を含む。（例えば，25 mL）］を 2 個のビーカー（A），（B）にとり，試料が酸性の場合には，水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）［**21. a) 3)**による。］で，また，アルカリ性の場合は，硫酸（1＋35）［**43.2.1 a) 3)**による。］で中和する。

2)ビーカー（A）の溶液は，全量フラスコ 50 mL（A）に移し入れ，硫酸（1＋9）2.5 mL を加える。

3)ビーカー（B）の溶液に硫酸（1＋9）2.5 mL を加え，次にエタノール（95）を少量加え，煮

沸してクロム（VI）をクロム（III）に還元し，過剰のエタノールを追い出す。放冷後，全量フラスコ 50 mL（B）に移し入れる。
4)全量フラスコ（A）及び（B）を約 15℃に保ち，それぞれにジフェニルカルバジド溶液（10 g/L）1mL ずつを加え，直ちに振り混ぜ，水を標線まで加え，約 5 分間放置する。
5)全量フラスコ（A）の一部を吸収セルに移し，全量フラスコ（B）の溶液を対照液として波長 540 nm 付近の吸光度を測定する。
6)検量線からクロム（VI）の量を求め，試料中のクロム（VI）の濃度［Cr（VI）mg/L］を算出する。
d) 検量線 検量線の作成は，次による。
1)クロム（VI）標準液［Cr（VI）2μg/mL］1~25 mL を段階的にとり，**c) 2)~4)**の操作における全量フラスコ（A）に対するのと同じ操作を行う。
2)この溶液の一部を吸収セルに移し，水約 30 mL について **c) 3)**及び **4)**の操作における全量フラスコ（B）に対するのと同じ操作を行った溶液を対照液とし，波長 540 nm 付近の吸光度を測定し，クロム［Cr（VI）］の量と吸光度との関係線を作成する。

備考 9.
試料を酸性にしたとき，クロム（VI）を還元する物質が共存する場合は，**c)**の操作では定量は困難である。ただし，クロム（III）が含まれていない試料は **65.1** によって定量する。また，妨害物質には，**備考 2.**に示すもの以外に次のものがある。
–鉛，バリウム及び銀イオン（塩類）の存在下で，クロム（VI）は，難溶性のクロム酸塩を生じ，それらに含まれるクロム（VI）は定量されない。
–モリブデン（VI）及び水銀塩類は，試薬によってそれぞれ黄色及び青となるが，吸収強度はクロム（VI）に比べて著しく低い。鉄（III）は 1 mg/L を超えると黄色となる。また，バナジウムは黄色になるが，やがて退色する。
–妨害金属イオンは，りん酸緩衝液（**JIS K 9017** に規定するりん酸水素二カリウム 348 g を水 1000 mL に溶かし，pH を調節し，pH9.0±0.2 とする。）の存在下で，沈殿助剤の硫酸アルミニウム溶液（硫酸アルミニウム・18 水 247 g を水に溶かし，1 L とする。）を試料 1 L について 1 mL 用いて沈殿させ，ろ別して除く。このとき，クロム（III）も沈殿除去できる。–酸化性又は還元性の物質によるクロムの原子価の変化は，次の前処理によって避けられる。
酸化性物質は，中性とした試料に亜硫酸塩を添加して還元する。クロム（VI）はこの条件下では反応しない。過剰の亜硫酸塩及び他の還元性物質は，次いで次亜塩素酸塩によって酸化する。過剰の次亜塩素酸塩及び生成したクロロアミンは，酸性下で塩化ナトリウムによって分解し，生成した塩素は，空気で追い出す。
–アンモニア体窒素は，500 mg/L 未満では妨害しない。しかし，アミン化合物は次亜塩素酸塩によってクロロアミンに変化し，塩化物イオンの添加によって，必ずしも分解しない。この妨害は，1,5-ジフェニルカルバジドの添加時に黄色又は茶色を帯びた色の出現によって分かる。
–亜硝酸体窒素は，20 mg/L を超えると赤紫のクロム（VI）-1,5-ジフェニルカルバゾン錯体を生成して妨害する。

備考 10. 備考 2.による。

65.2.2 フレーム原子吸光法 試料を前処理した後，アセチレン-空気などのフレーム中に噴霧し，クロムによる原子吸光を波長 357.9 nm で測定してクロム（VI）を定量する。
定量範囲：Cr（VI）0.2~5 mg/L，繰返し精度：2~10 %（装置及び測定条件によって異なる。）
a) 試薬 試薬は，次による。
1) クロム標準液（Cr 10 μg/mL）58.4 a) 4)による。
b) 装置 装置は，**52.2 b)**による。
c) 準備操作 準備操作は，次による。
1)試料の適量（懸濁物を含む場合には，ろ紙 5 種 C 又は孔径 0.45μm のろ過材でろ過し，最初のろ液約 50 mL を捨て，その後のろ液を用いる。）をとり，**JIS K 8180** に規定する塩酸又は **JIS K 8541** に規定する硝酸を加えて 0.1~1 mol/L の酸性溶液とする。ただし，試料中にクロム（III）が含まれている場合には，**備考 11.**の **b)**によって操作する。

備考 11.クロム（VI）の濃度が低い試料で妨害物質を含まない場合には，次のように操作する。
a)試料中にクロム（III）が含まれていないときは，**備考 4.**又は**備考 5.**に準じて操作する。
b)試料中にクロム（III）が含まれるときは，次による。
1)試料の適量（500 mL 以下）をとり，硫酸アンモニウム鉄（III）溶液［**JIS K 8982** に規定する硫酸アンモニウム鉄（III）・12 水 5 g を硫酸（1＋1）［**5.4 a) 2)**による。］1 mL に溶かし，水で 100 mL にする。］1 mL を加えてかき混ぜる。
2)アンモニア水（1＋4）［**65.**の**注(2)**による。］を加えて微アルカリ性とした後，アンモニア臭がほとんどなくなるまで静かに煮沸する。沸騰近くの温度に保って沈殿を熟成させた後，ろ紙 5 種 A でろ過し，温硝酸アンモニウム溶液（10 g/L）［**65.**の**注(2)**による。］で洗浄する。
3)ろ液と洗液とを合わせ，塩酸又は硝酸を加えて 0.1~1 mol/L の酸性溶液とする。

d) 操作 操作は，**65.1.2 d)**に準じて操作する。
e) 検量線 検量線の作成は，次による。
1) 65.1.2 e)に準じて検量線を作成する。
65.2.3 電気加熱原子吸光法 試料を前処理した後，電気加熱炉で原子化し，クロムによる原子吸光を波長 357.9 nm で測定して，クロム（VI）を定量する。
定量範囲：Cr（VI）5~100μg/L，繰返し精度：2~10 %（装置及び測定条件によって異なる。）

備考 12. 52.の**備考 7.**による。

a) 試薬 試薬は，次による。
1) 水 52.3 a) 1)による。
2) 硝酸（1＋1）52.3 a) 2)による。
3) クロム標準液（Cr 1 μg/mL）58.4 a) 4)のクロム標準液（Cr 10μg/mL）10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり，硝酸（1＋1）2 mL を加え，水を標線まで加える。
b) 器具及び装置 器具及び装置は，**52.3 b)**による。
c) 準備操作 準備操作は，次による。
1)試料の適量をとり，**65.2.2 c) 1)**又は**備考 11.**によって処理する。ただし，硝酸を用い，最終溶液は，0.1~1 mol/L の硝酸酸性溶液とする。

d) 操作 操作は，**65.1.3 d)**に準じて操作する。
e) 検量線 検量線の作成は，次による。
1) 65.1.3 e)に準じて検量線を作成する。
65.2.4 ICP 発光分光分析法 試料を前処理した後，試料導入部を通して高周波プラズマ中に噴霧し，クロムによる発光を波長 206.149 nm で測定してクロム（VI）を定量する。この方法によって**表 58.1** に示す元素が同時定量できる。それぞれの元素ごとの定量範囲，繰返し精度などの例を，**表 58.1** に示す。
a) 試薬 試薬は，**58.4 a)**による。
b) 装置 装置は，**52.4 b)**による。
c) 準備操作 操作は，次による。
1)試料の適量をとり，**65.2.2 c) 1)**又は**備考 11.**によって処理する。ただし，硝酸を用い，最終溶液は，0.1~0.5 mol/L の硝酸酸性溶液とする。
d) 操作 操作は，**58.4 d)**に準じて操作する。
e) 検量線 検量線の作成は，**58.4 e)**による。
65.2.5 ICP 質量分析法 試料を前処理した後，内標準物質を加え，試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し，クロム及び内標準物質のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンの電流を測定し，クロムのイオンの電流と内標準物質のイオンの電流との比を求めてクロム（VI）を定量する。この方法によって**表 52.2** に示す元素が同時定量できる。それぞれの元素ごとの定量範囲，繰返し精度などの例を，**表 52.2** に示す。
a) 試薬 試薬は，**52.5 a)**による。
b) 装置 装置は，**52.5 b)**による。
備考 13. 52.の**備考 12.**による。
14. 52.の**備考 13.**による。
15. 52.の**備考 14.**による。
c) 準備操作 準備操作は，次による。
1)試料の適量をとり，**65.2.2 c) 1)**又は**備考 11.**によって処理する。ただし，硝酸を用い，最終溶液は，0.1~0.5 mol/L の硝酸酸性溶液とする。
2) 52.5 c) 2)による。
d) 操作 操作は，**52.5 d)**による。
e) 検量線 検量線の作成は，**52.5 e)**による。
65.2.6 流れ分析法 試料中のクロム（VI）を，**65.2.1** と同様な原理で発色させる流れ分析法によって定量する。
定量範囲：Cr（VI）5μg/L~5 mg/L
試験操作などは，**JIS K 0170-7** による。

5-2 JIS K 0170-7 による測定方法（以降 JIS の項目番号）

環境省告示（ただし、規格 65.2.6 に定める方法により汽水又は海水を測定する場合にあっては、日本工業規格 K0170-7 の 7 の a)又は b)に定める操作を行うものとする。)により汽水又は海水は次の操作を行う。
7 濃度の計算

濃度の計算は，**6.4.4** で作成した検量線を用いる。検量線は，外挿して用いてはならない。試料が着色又は濁っている場合は，次の **a)** 又は **b)** の方法で試料ブランクを補正する。

a) 方法 1

1)通常の測定条件で，試料を測定する。

2)ジフェニルカルバジド溶液の代わりに試料ブランク測定用溶液を流し，試料を測定する。得られた測定値を試料ブランク値とする。

3)通常の測定条件にて測定した測定値から試料ブランク値を差し引き補正する。

b) 方法 2

1)試料の適量を 2 個のビーカー（A）及び（B）にとり，試料が酸性の場合には，水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）で，また，アルカリ性の場合は，硫酸（1＋35）で中和する。

2)ビーカー（A）の溶液を全量フラスコ 50 mL（A）に移し入れ，硫酸（1＋9）2.5 mL を加えた後，水を加えて 50 mL にする（試料溶液）。

3)ビーカー（B）の溶液に硫酸（1＋9）2.5 mL を加え，次にエタノール（95）を少量加え，煮沸してクロム（VI）をクロム（III）に還元し，過剰のエタノールを追い出す。放冷後，全量フラスコ 50 mL（B）に移し入れ，水を加えて 50 mL にする（試料ブランク溶液）。

4)全量フラスコ（A）の試料溶液を測定する。また，全量フラスコ（B）の試料ブランク溶液を測定し，この測定値を試料溶液の測定値から差し引き補正する。

この方法 2 の場合は，ジフェニルカルバジド溶液を試料ブランク測定用溶液に変える必要はない。

> **注記** 方法 2 のクロム（VI）をクロム（III）に還元する方法を，FIA 法システム又は CFA 法システムに組み入れた方法もある（**附属書 JB** 参照）。

6、砒素（As）

環境省告示は測定方法として規格 61.2、61.3 又は 61.4 に定める方法を指定している。

6-1 JIS K 0102 の 61.2 による測定方法（以降 JIS の項目番号）

61.2 水素化物発生原子吸光法　試料を前処理してひ素を水素化ひ素とし，水素-アルゴンフレーム中に導き，ひ素による原子吸光を波長 193.7 nm で測定してひ素を定量する。

定量範囲：As 5~50μg/L，繰返し精度：3~10 %（装置及び測定条件によって異なる。）

a) 試薬 試薬は，次による。

1) 塩酸 61.1 a) 1)による。

2) 塩酸（1 mol/L）1)の塩酸を用いて調製する。

3) 塩酸（1＋1）1)の塩酸を用いて調製する。

4) 硝酸 JIS K 9901 に規定する高純度試薬−硝酸による。

5) 硫酸（1＋1）JIS K 9905 に規定する高純度試薬−硫酸を用いて **5.4 a) 2)**の操作によって調製する。

6) 過マンガン酸カリウム溶液（3 g/L）JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 0.3 g を水に溶かして 100 mL とする。

7) よう化カリウム溶液（200 g/L）61.1 a) 6)による。

8) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液（10 g/L） テトラヒドロほう酸ナトリウム 5 g を水酸化ナトリウム溶液（0.1 mol/L（**JIS K 8576** に規定する水酸化ナトリウムを用いて調製する。）に溶かして 500mL とする。使用時に調製する。
9) アルゴン JIS K 1105 に規定するアルゴン 2 級
10) ひ素標準液（As 0.1 μg/mL）61.1 a) 13)のひ素標準液（As 1μg/mL）10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり，**3)**の塩酸（1＋1）2 mL を加えた後，水を標線まで加える。
11) アスコルビン酸溶液（100 g/L）JIS K 9502 に規定する L（＋）-アスコルビン酸 10 g を水に溶かして 100 mL とする。
b) 装置 装置は，次による。
1) 連続式水素化物発生装置図 61.3 に例を示す。
2) フレーム原子吸光分析装置 52.2 b) 1)による。

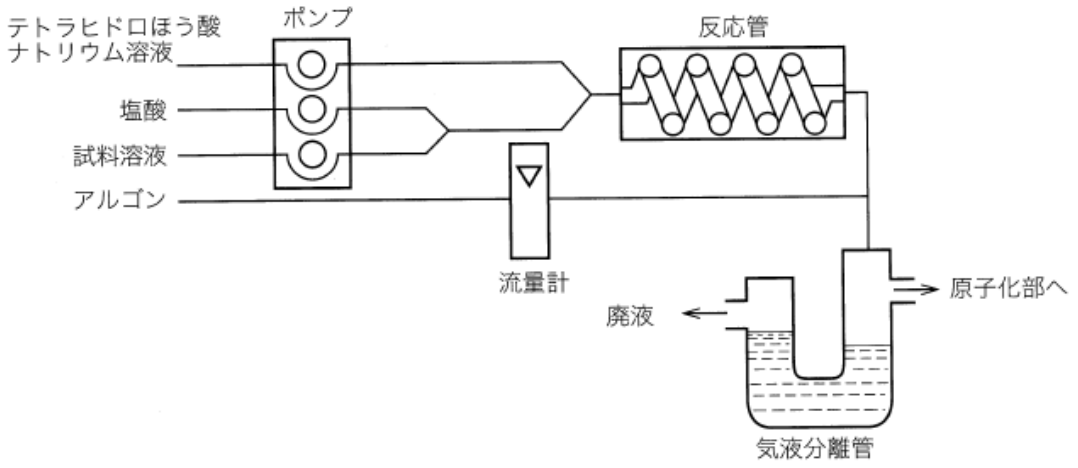


図 61.3　連続式水素化物発生装置構成の例

c) 操作 操作は，次による。
1)試料**(4)**の適量（As として 0.1~1μg を含む。）をビーカー**(5)** 100 mL にとり，硫酸（1＋1）1 mL 及び硝酸 2 mL を加え，更に過マンガン酸カリウム溶液（3 g/L）を溶液が着色するまで滴加する。
2)加熱板上で加熱**(6)**して硫酸の白煙を発生させる**(7) (8)**。
3) 2)の溶液を室温まで放冷した後，水 10 mL，塩酸 3 mL，よう化カリウム溶液（200 g/L）2 mL 及びアスコルビン酸溶液（100 g/L）0.4 mL を加え，約 60 分間静置した後，全量フラスコ 20 mL に洗い移し，水を標線まで加える。
4)連続式水素化物発生装置にアルゴンを流しながら，**3)**の溶液，テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液（10 g/L）**(9)**及び塩酸（1 mol/L）**(9)**を，定量ポンプで連続的に装置内に導入**(9)**し，水素化ひ素を発生させる。
5)発生した水素化ひ素と廃液とを分離した後，水素化ひ素を含む気体を水素-アルゴン**(10)**フレーム**(11)**中に導入し，波長 193.7 nm の指示値**(12)**を読み取る。
6)空試験として試料と同量の水をとり，**1)~5)**の操作を行った後，指示値を読み取り，試料について得た指示値を補正する。

7)検量線からひ素の量を求め，試料中のひ素の濃度（Asμg/L）を算出する。

注(4)有機物及び亜硝酸イオンを含まない試料は **1)~3)**の代わりに，次のように操作してもよい。

試料の適量（As として 0.1~1μg を含む。）をビーカー100 mL にとり，塩酸 3 mL を加え，沸騰しない程度に 5~7 分間加熱した後，冷却する。次に，よう化カリウム溶液（200 g/L）2 mL 及びアスコルビン酸溶液（100 g/L）0.4 mL を加え，約 60 分間静置した後，全量フラスコ 20 mL に洗い移し，水を標線まで加える。また，多量の有機物を含む場合は，**c) 1)**及び **2)**の代わりに，次のように操作してもよい。

試料の適量に硫酸(1＋1)1 mL, 硝酸 2 mL 及び **JIS K 8223** に規定する過塩素酸 3 mL を加え，加熱して硫酸白煙を発生させ**(*)**，有機物を分解する。

注(*)過塩素酸を用いる加熱分解操作は，試料の種類によっては，爆発の危険性があるため，硝酸が共存する状態で行うように注意する。

注(5)ほうけい酸ガラスには，ひ素を含むものがあるので注意する。四ふっ化エチレン樹脂製ビーカーを用いるとよい。

(6)加熱中に過マンガン酸の色が消えたときは，過マンガン酸カリウム溶液（3 g/L）を追加する。

(7)硝酸が残存すると，分解生成物である窒素酸化物によって水素化ひ素の発生が阻害されるので，十分に硫酸の白煙を発生させて硝酸を除去する。

(8)この白煙は刺激性があり，加熱分解操作はドラフト内で行う。

(9)装置によって，塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量及び濃度は異なる。

(10)JIS K 1107 に規定する窒素 2 級を用いてもよい。

(11)加熱吸収セル方式のものを用いてもよい。

(12)吸光度又はその比例値。

d) 検量線 検量線の作成は，次による。

1)ひ素標準液（As 0.1μg/mL）1~10 mL**(13)**を段階的に全量フラスコ 20 mL にとり，塩酸 3 mL，よう化カリウム溶液（200 g/L）2 mL 及びアスコルビン酸溶液（100 g/L）0.4 mL を加え，約 60 分間静置した後，水を標線まで加える。

2) c) 4)及び **5)**の操作を行う。

3)別に，空試験として全量フラスコ 20 mL に水 10 mL，塩酸 3 mL，よう化カリウム溶液（200 g/L）2mL 及びアスコルビン酸溶液（100 g/L）0.4 mL を加え，約 60 分間静置した後，水を標線まで加えたものを用い，**c) 4)**及び **5)**の操作を行って，**2)**で得た指示値を補正し，ひ素（As）の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は，試料測定時に行う。

注(13) 注(11)によった場合は，水素-アルゴンフレームに比べて 10~50 倍程度（装置及び操作条件によって異なる。）感度がよいので，ひ素標準液（As 0.1 μg/mL）の量を，適宜，減らす。

備考 2. c) 1)及び **2)**の加熱分解操作において，循環式の分解装置を用いて分解操作を行ってもよい。例を**図 61.4** に示す。この分解装置を用いる場合の分解操作は，次による。試料 50 mL を丸底フラスコにとる。**JIS K 9905** に規定する高純度試薬−硫酸 5 mL，**JIS K 8230** に規定する過酸化水 5 mL 及び沸騰石数個を加え，丸底フラス

コを図 **61.4** に示すように装置に連結する。丸底フラスコの内容物を沸騰するまで加熱し，凝縮物を凝縮物受器に集める。硫酸の白煙が発生するまで加熱を続ける。分解液の外観を見て，濁りがあり，着色していれば，更に過酸化水素 5 mL を加え，沸騰を続ける。分解液が無色で濁りがなくなれば，丸底フラスコ及び内容物を冷却し，凝縮物を丸底フラスコに戻す。

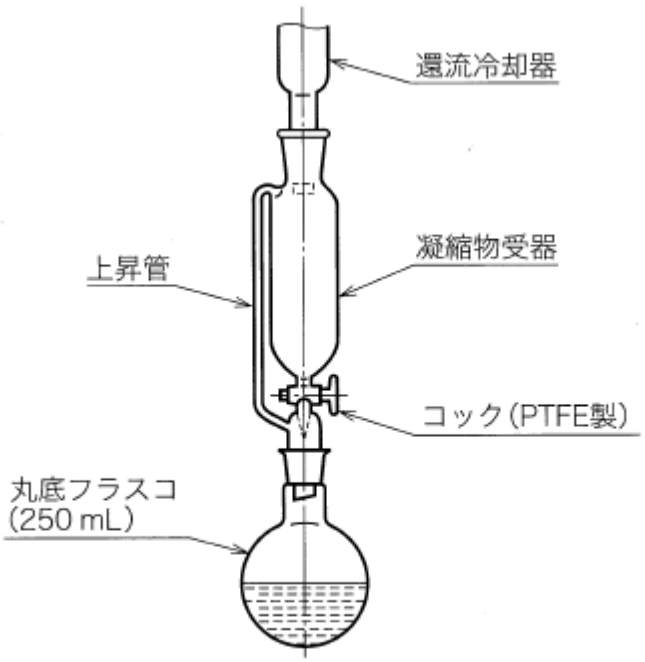


図 61.4　試料分解装置の例

備考 3.連続式水素化物発生装置の代わりに，**図 61.5** に例を示す水素化物発生装置を用いて定量してもよい。この場合の操作は，次による。

1)　c) 1)~3)の操作を行った溶液の全量を水素化物発生装置の反応容器に移し入れる。

2)水素化物発生装置と原子吸光分析装置とを連結し，系内の空気をアルゴン(*)で置換する。

3)コックを回転して，アルゴンで溶液をバブリングする状態にする。

4)セプタムを通してシリンジなどによってテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液（10 g/L）2mL を手早く加え，発生する水素化物を水素-アルゴン(*)フレーム(**)中に導入し，波長 193.7 nm の指示値(***)を読み取る。

5)　c) 6)及び **7)**の操作を行い，試料中のひ素の濃度（As μg/L）を算出する。

注(*)　注(10)による。

(**)　注(11)による。

(***)　注(12)による。

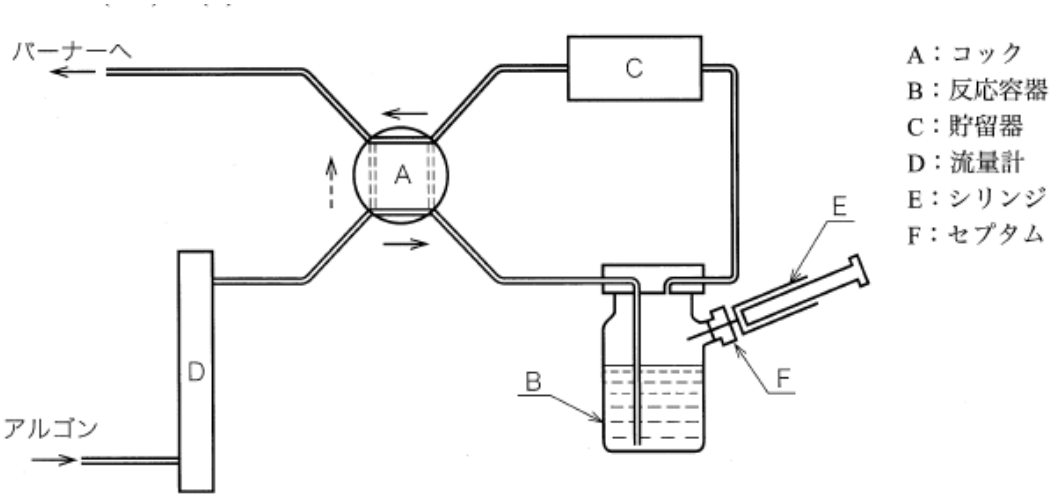


図 61.5　水素化物発生装置構成の例

備考 4.ごく低濃度の水素化物を分析する目的で，水素化物を濃縮する場合には，ガラスビーズなどを充填した U 字管を液体窒素中に浸したコールドトラップを用いて水素化物を捕集する。捕集後，U 字管を引き上げて室温に戻し，気化した水素化物をアルゴンでフレーム中に送り込む。

備考 5.水素化物発生法は，鉄，ニッケル，コバルト，白金，パラジウムなどの遷移金属によって発生効率が影響される。また，アンチモン，セレンなどの水素化合物を形成する元素によっても発生効率が低下する。よう化カリウムは，ひ素を V 価から III 価に還元するために用いられるが，遷移金属による干渉の低減にも効果がある。

なお，未知試料のように共存物質の影響が不明な場合は，未知試料に一定量の測定対象元素（ここではひ素）を添加したときに得られる指示値の増加分と，同量の測定元素を含む検量線用標準液の指示値とを比較することによって，干渉の大きさを知ることができる。共存物質による干渉がある場合は，標準添加法を適用すると真度が向上するが，干渉が大きい場合は，水素化物発生法は適用できない。

6-2 JIS K 0102 の 61.3 による測定方法（以降 JIS の項目番号）

61.3 水素化物発生 ICP 発光分光分析法　試料を前処理してひ素を水素化ひ素とし，試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に導入し，ひ素による発光を波長 193.696 nm で測定してひ素を定量する。

定量範囲：As 1~50μg/L，繰返し精度：3~10 %（装置及び測定条件によって異なる。）

a) 試薬　試薬は，**61.2 a)**による。

b) 装置　装置は，次による。

1) 連続式水素化物発生装置 61.2 b) 1)による。

2) ICP 発光分光分析装置

c) 操作　操作は，次による。

1)試料**(4)**の適量（As として 0.02~0.2μg を含む。）をビーカー**(5)** 100 mL にとり，硫酸（1＋1）

1 mL 及び硝酸 2 mL を加え，更に過マンガン酸カリウム溶液（3 g/L）を溶液が着色するまで滴加する。

2) **61.2 c) 2)~4)**の操作を行う。

3)発生した水素化ひ素と廃液とを分離した後，水素化ひ素を含む気体を発光部に導入し，波長 193.696nm の発光強度を測定する。

4)空試験として試料と同量の水をとり，**1)~3)**の操作を行い，試料について得た発光強度を補正する。

5)検量線からひ素の量を求め，試料中のひ素の濃度（Asμg/L）を算出する。

d) 検量線 検量線の作成は，次による。

1)ひ素標準液（As 0.1 μg/mL）0.2~10 mL**(13)**を段階的に全量フラスコ 20 mL にとり，塩酸 3 mL，よう化カリウム溶液（200 g/L）2 mL 及びアスコルビン酸溶液（100 g/L）0.4 mL を加え，約 60 分間静置した後，水を標線まで加える。

2)この溶液について，連続式水素化物発生装置にアルゴンを流しながら，**1)**の溶液，テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液（10 g/L）**(9)**及び塩酸（1 mol/L）**(9)**を，定量ポンプで連続的に装置内に導入**(9)**し，水素化ひ素を発生させ，引き続き **c) 3)**の操作を行う。

3)別に，空試験として全量フラスコ 20 mL に水 10 mL，塩酸 3 mL，よう化カリウム溶液（200 g/L）2mL 及びアスコルビン酸溶液（100 g/L）0.4 mL を加え，約 60 分間静置した後，水を標線まで加えたものを用い，**61.2 c) 4)**及び **c) 3)**の操作を行って，標準液について得た発光強度を補正する。

4)ひ素（As）の量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は，試料測定時に行う。

備考 6.水素化物を発生させるときに副生する水素が発光部に導入されることによって，プラズマが不安定になる場合があるので，特に導入初期には水素の量が多くなり過ぎないように注意する。

備考 7. 61.の**備考 5.**による。また，標準添加法を用いる場合は，バックグラウンド補正を行う。

8.有機物及び亜硝酸イオンを含まない試料は，**c) 1)**及び **2)**の代わりに，次のように操作してもよい。試料の適量（As として 0.02~1μg を含む。）をビーカー100 mL にとり，塩酸 3 mL を加え，沸騰しない程度に 5~7 分間加熱した後，冷却する。次に，よう化カリウム溶液（200 g/L）2 mL 及びアスコルビン酸溶液（100 g/L）0.4 mL を加え，約 60 分間静置した後，全量フラスコ 20 mL に洗い移し，水を標線まで加え，**61.2 c) 4)**の操作を行う。また，多量の有機物を含む場合は，**c) 1)**及び **2)**の代わりに，次のように操作してもよい。試料の適量に硫酸（1＋1）1 mL，硝酸 2 mL 及び **JIS K 8223** に規定する過塩素酸 3 mL を加え，加熱して硫酸白煙を発生させ，有機物を分解する。冷却後，水 10 mL，塩酸 3 mL，よう化カリウム溶液（200 g/L）2 mL 及びアスコルビン酸溶液（100 g/L）0.4 mL を加え，約 60 分間静置した後，全量フラスコ 20 mL に洗い移し，水を標線まで加え，**61.2 c) 4)**の操作を行う。

6-3 JIS K 0102 の 61.4 による測定方法（以降 JIS の項目番号）

（本稿では **3-3 JIS K 0102 の 55.4 による測定方法**

55.4 ICP 質量分析法 **52.5** による。

52.5 ICP 質量分析法

による）

塩酸，塩化物イオンなどの塩素を多量に含む試料の補正の方法等について**備考 9.**が示されている。

61.4 ICP 質量分析法 **52.5** による。

備考 9.塩酸，塩化物イオンなどの塩素を多量に含む試料では，**表 52.3** に示す $^{40}Ar^{35}Cl$，$^{40}Ca^{35}Cl$ などの多原子イオンのスペクトル干渉が大きくなるため，これを補正する手法又は低減化する手法を用いる。$^{40}Ar^{35}Cl$ のスペクトル干渉を補正する手法として，^{35}Cl と ^{37}Cl との同位体比が一定であることを利用した次の補正式を用いる。

$I_{As}=I_{75}-(A_{35}/A_{37})\times f_{75/77}\times I_{77}$

ここに，

I_{As}：ひ素の指示値

I_{75}：m/z 75 における指示値

I_{77}：m/z 77 における指示値

A_{35}：^{35}Cl の同位体存在度

A_{37}：^{37}Cl の同位体存在度

$F_{75/77}$：m/z 75 と 77 に対する質量差別効果の係数

なお，$f_{75/77}$ は，装置，測定条件などによって異なるため，試料に含まれる塩素の濃度と同程度の塩酸又は塩化物イオンだけを含む水溶液を，試料測定の前又は後に測定して求めておく。この水溶液の m/z 75 と m/z 77 とにおける指示値の比をとると，$(A_{35}/A_{37})\times f_{75/77}$ の積の値が求められる。この値を用いて試料の指示値を補正する。また，セレンが共存する試料に対しては，次の補正式を用いる。

$I_{As}=I_{75}-(A_{35}/A_{37})\times f_{75/77}\times[I_{77}-(A_{77}/A_{78})\times f_{77/78}\times I_{78}]$

又は

$I_{As}=I_{75}-(A_{35}/A_{37})\times f_{75/77}\times[I_{77}-(A_{77}/A_{82})\times f_{77/82}\times I_{82}]$

ここに，

I_{As}：ひ素の指示値

I_{75}：m/z 75 における指示値

I_{77}：m/z 77 における指示値

I_{78}：m/z 78 における指示値

I_{82}：m/z 82 における指示値

A_{35}：^{35}Cl の同位体存在度

A_{37}：^{37}Cl の同位体存在度

A_{77}：^{77}Se の同位体存在度

A_{78}：^{78}Se の同位体存在度

A_{82}：^{82}Se の同位体存在度

$f_{75/77}$：m/z 75 と 77 に対する質量差別効果の係数

$f_{77/78}$：m/z 77 と 78 に対する質量差別効果の係数

$f_{77/82}$：m/z 77 と 82 に対する質量差別効果の係数

なお，これらの補正式を用いる方法において，補正量が元の測定値の 50 %を超える試料については正確さが低下するため，補正式を用いる方法は適用できない。

備考 10.スペクトル干渉を低減する手法として，**61.3 c)**に準じて水素化ひ素を発生させ，イオン化部に導入してひ素（質量数 75）の指示値を測定し，ひ素を定量してもよい。

11.スペクトル干渉を低減する手法として，**JIS K 0133** の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョン・リアクションセルを用いることができる。これらの方法を用いる場合も海水のように塩濃度が高い試料では，適宜，希釈して適用することによってスペクトル干渉及び非スペクトル干渉を低減することができる。

7、総水銀（総 Hg）

環境省告示は測定方法として付表 1 に掲げる方法を指定している。（以降付表の項目番号）

総水銀の測定方法

1　試薬

水
日本工業規格 K0557 に規定する A3 のもの
硝酸
水銀含有量 0.0001mg／L 以下のもの
硫酸
水銀含有量 0.001mg／L 以下のもの
過マンガン酸カリウム溶液(5w／v%)
過マンガン酸カリウム(原子吸光分析用試薬等水銀含有量の少ないもの)50g を水に溶かして 1L とし、ろ過したもの
ペルオキソ二硫酸カリウム溶液(5w／v%)又はペルオキソ二硫酸アンモニウム溶液(5w／v%)
ペルオキソ二硫酸カリウム又はペルオキソ二硫酸アンモニウム 50g を水に溶かして 1L としたもの(ただし、その水銀含有量は 0.001mg／L 以下とする。なお、結晶が析出したときは、加温して結晶を溶解した後使用する。)
塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(10w／v%)
塩化ヒドロキシルアンモニウム 10g を水に溶かして 100mL としたもの(ただし、必要に応じ、ジチゾンクロロホルム溶液(0.02w／v%)を用いて精製し、その水銀含有量を 0.001mg／L 以下とする。)
塩化すず(II)溶液
塩化すず(II)二水和物 10g に硫酸(1＋20)60mL を加え、かき混ぜながら加熱して溶かし、冷却後水を加えて 100mL としたもの(ただし、必要に応じ、窒素ガスを送入すること等によりその水銀含有量を 0.001mg／L 以下とする。保存期間は 1 週間を限度とする。)
BAL クロロホルム溶液(0.1v／v%)
2，3―ジメルカプト―1―プロパノール 1mL をクロロホルム 100mL に加えて振り混ぜ、更にクロロホルムで 10 倍に薄めたもの(クロロホルムによる希釈は使用する直前に行う。)

(9)　過塩素酸マグネシウム(粒状)
(10)　水銀標準原液
塩化水銀(II)0.1354g を硝酸(10＋75)85mL に溶かし、水を加えて 100mL としたもの(この溶液 1mL は水銀 1mg を含む。ガラス瓶に入れて保存し、保存期間は 6 月を限度とする。)
(11)　水銀中間標準液
水銀標準原液 5mL に硝酸 1mL を加え、更に水を加えて 500mL としたもの(この溶液 1mL は水銀 0.01mg を含む。ガラス瓶に入れて保存し、保存期間は 1 月を限度とする。)
(12)　水銀標準液
水銀中間標準液 5mL に硝酸 1mL を加え、更に水を加えて 500mL としたもの(この溶液 1mL は水銀 0.0001mg を含む。使用時に調製する。).

2　器具及び装置(注 1)

(1)　原子吸光分析装置

(a)　十分な分析感度を有し、かつ、定量範囲内で安定性の得られる原子吸光分析装置又は水銀用原子吸光分析装置
(b)　水銀中空陰極ランプ又は水銀ランプ
(c)　記録計
多レンジで速度切換えのできるもの
(d)　吸収セル
長さ 100～300mm のガラス製又は水銀を吸着しないプラスチック製の円筒(両端に石英ガラス窓を接着又は装着したもの)で外径約 6mm の水銀蒸気の出入管を両端からそれぞれ約 12mm のところに取り付けたもの
(e)　ダイヤフラムポンプ
速度可変ダイヤフラムポンプで毎分 0.5～3L の送気ができるもの(水銀蒸気に接する部分が金属製の場合には、コロジオンを塗布しておく。なお、開放送気方式の場合には、これに代えて調圧した圧縮空気を使用してもよい。)
(f)　流量計
毎分 0.5～3L の空気量が測定できるもの
(g)　乾燥管(注 2)
内径約 20mm、長さ約 150mm で乾燥剤として過塩素酸マグネシウム(塩化カルシウム等を用いてもよい。)20g を入れ(使用直前に新しいものを入れる。)、両端にガラスウールを詰めたもの

(2)　還元フラスコ

通気用ガラス管(還元フラスコに送気する側のものには、均一な気泡を発生し、かつ、十分な量の送気ができる多孔質半溶融ガラス製の散気球又は散気板を取り付ける。)を取り付けた共栓又はシリコンゴム栓付きの容量 350mL の三角フラスコ(洗気瓶、BOD 測定瓶、分液漏斗(開放送気方式の場合)等を用いてもよい。)で容量 250mL を示す位置に刻線を付したもの又はこれと同等の機能を有するもの

(3) 配置

器具及び装置の配置は、次の点に留意し、原則として図 1(密閉循環方式)又は図 2(開放送気方式)に示すところによる。

(a) 吸収セルは、最大透過率の得られる位置に固定すること。

(b) 各部の連結管は、水銀を吸着しない軟質塩化ビニル管又はポリエチレン管を用いること。

(注 1)使用する器具は、あらかじめ硝酸に浸せきし、次いで水でよく洗浄しておく。

(注 2)吸収セルの部分に小型電球を点灯するか、又はドライヤー等を取り付けることにより、吸収セル内の空気温度を送気系の周囲温度よりも約 10℃高くし、吸収セル内に水分が凝縮しないようにすれば、乾燥管を用いなくてもよい。また、密閉循環方式の場合には、硫酸を用いて水分を除去してもよい。

3 試料の採取及び保存

試料の採取にはガラス瓶又は硬質ポリエチレン瓶を用いる(あらかじめ硝酸でよく洗浄した後、水洗しておく。)保存期間は、ガラス瓶に採取した試料にあつては 1 月、硬質ポリエチレン瓶に採取した試料にあつては 2 週間を限度とする。.

4 試験操作

(1) 試料 200mL(試料に含まれる水銀量が 0.002mg 以上の場合には、適宜試料量を減らし、水を加えて 200mL としたもの)を還元フラスコに採る。

(2) この還元フラスコに硫酸 10mL と硝酸 5mL を加えてよく振り混ぜる。次に過マンガン酸カリウム溶液(5w／v%)20mL を加えて振り混ぜ、約 15 分間放置する。このとき過マンガン酸イオンの紅色が消える場合には、紅色が 15 分間持続するようになるまで過マンガン酸カリウム溶液(5w／v%)を少量ずつ追加する。

(3) この還元フラスコにペルオキソ二硫酸カリウム溶液(5w／v%)又はペルオキソ二硫酸アンモニウム溶液(5w／v%)10mL を加え、約 95℃の水浴中に浸せきして 2 時間加熱する(ホットプレートを用いて加熱してもよい。)。

(4) この溶液を室温に冷却し、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(10w／v%)8mL を加えて振り混ぜ、過剰の過マンガン酸カリウムを還元する。

(5) この還元フラスコの 250mL の刻線まで水を加え、直ちに塩化すず(II)溶液 10mL を加えて速やかにその還元フラスコを原子吸光分析装置に連結する(注 3)。

(6) あらかじめ求めておいた装置の最適流量に流量を調節したダイヤフラムポンプを作動させて水銀蒸気を吸収セルに送入し、波長 253.7nm の光の吸光度のピーク高さを測定する(注 4)(注 5)。

(7) (6)の操作により得られた測定値から、あらかじめ 5 により作成した検量線を用いて試料中の水銀量(注 6)を求め、次式によつて試料の水銀濃度を算出する。

水銀濃度(mg／L)＝a×(1,000／試料量(mL))

この式において、a は検量線を用いて求めた試料中の水銀量(mg)を表す。

(注 3)開放送気方式の場合には、還元フラスコの通気管にそれぞれコックを付し、塩化すず(II)溶液を加えて密栓して約 2 分間激しく振り混ぜ、還元フラスコ内の空気中の水銀蒸気が平衡に達した後、原子吸光分析装置に連結する。

(注 4)密閉循環方式の場合には、吸光度の測定は記録計の指示が一定値を示すようになつてから行う。開放送気方式の場合には、ピーク面積を求めてもよい。
(注 5)測定終了後、密閉循環方式の場合には、バイパス弁を開いて吸光度が最小値に戻るまで通気し、更に還元フラスコと散気球又は散気板を取り外した後、通気を続けて測定系内の水銀を除去する。開放送気方式の場合には、還元フラスコと散気球又は散気板を取り外した後、別の還元フラスコを取り付け、送気して測定系内の水銀を除去する。
(注 6)(2)の操作において過マンガン酸カリウム溶液(5w／v%)を追加した場合には、追加分と同量の過マンガン酸カリウム溶液(5w／v%)中の水銀量を求め、検量線を用いて求めた水銀量を補正する。

5 検量線の作成

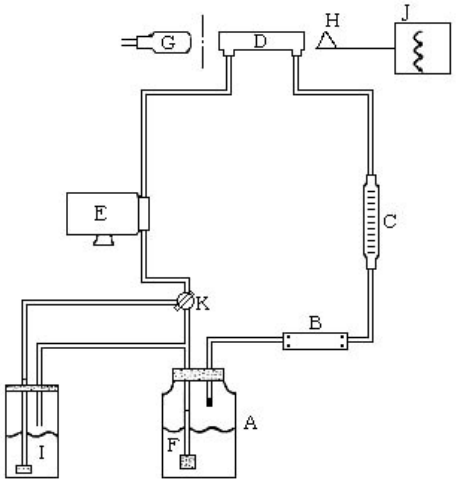
水銀標準液 0～10mL を段階的に還元フラスコに採り、それぞれ水を加えて 200mL とする。以下 4 の(2)から(6)までの操作を行い、得られた測定値をもとに水銀量と吸光度との関係線を求めることにより検量線を作成する。.

備考

1 試料中に妨害物質が含まれる場合には、次の操作を行う。.
(1) 塩化物イオンを多量に含む試料については、塩化物イオンが過マンガン酸カリウムにより酸化されて遊離塩素となり、波長 253.7nm の光を吸収するので、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(10w／v%)をやや過剰に加え、遊離塩素が残留しないようにする。なお、還元フラスコの空間に存在する塩素は、塩化すず(II)による水銀(II)の還元を行う前に、窒素ガスの送入等により追い出しておく。
(2) ベンゼン、アセトン等波長 253.7nm の光を吸収する揮発性有機物を含む試料については、本文 4 の操作により水銀中空陰極ランプと重水素ランプを用いて吸光度の測定値の差を求めておき、次に塩化すず(II)溶液の添加を省略して同様に測定を行い、両測定値の差から水銀量を求める。ただし、ヘキサンで抽出できる揮発性有機物については、ヘキサンを用いて除去してもよい。
(3) 泡立ちを生ずる物質を含む試料については、あらかじめ燐りん酸トリブチル等の消泡剤数滴を加える。
(4) 複雑な組成の有機物等が含まれ、十分な定量精度が得にくい試料については、本文 4 の(5)及び(6)の操作に代えて次の操作を行つてもよい。ジチゾンクロロホルム溶液(0.02w／v%)5mL を加えて抽出を行い、抽出操作を抽出液の緑色が完全に残るようになるまで繰り返し、全抽出液を合わせる。この抽出液を磁器ボートに移し入れ、BAL クロロホルム溶液(0.1v／v%)を加えて有機溶媒を揮散させた後、規格 66.1.2 の c)の 12)及び 13)に定める操作を行つて吸光度を測定する。

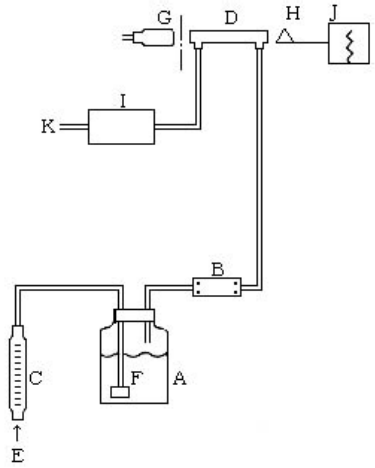
2 この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

図1　密閉循環方式



A：還元フラスコ
B：乾燥管
C：流量計
D：吸収セル
E：ダイヤフラムポンプ
F：散気球又は散気板付きガラス管
G：水銀中空陰極ランプ又は水銀ランプ
H：原子吸光用検出器
I：過マンガン酸カリウム溶液(5w／v%)＋流酸(20v／v%)(水銀除去用)
J：記録計
K：バイパス弁

図2　開放送気方式



A：還元フラスコ
B：乾燥管
C：流量計
D：吸収セル
E：ダイヤフラムポンプ
F：散気球又は散気板付きガラス管
G：水銀中空陰極ランプ又は水銀ランプ
H：原子吸光用検出器
I：過マンガン酸カリウム溶液(5w／v%)＋硫酸(20v／v%)(水銀除去用)
J：記録計
K：換気用フード

8、アルキル水銀（アルキル Hg）

環境省告示は測定方法として付表２に掲げる方法を指定している。(以降付表の項目番号)
アルキル水銀の測定方法

1　試薬

(1)　塩酸予期保持時間付近にピークを生じないもの
(2)　アンモニア水予期保持時間付近にピークを生じないもの
(3)　塩化ナトリウム溶液(20w／v%)塩化ナトリウム 200g を水に溶かして 1L としたものであつて、予期保持時間付近にピークを生じないもの
(4)　ベンゼン
予期保持時間付近にピークを生じないもの

(5)　L―システィン・酢酸ナトリウム溶液
塩酸 L―システィン 1g、酢酸ナトリウム三水和物 0.8g 及び硫酸ナトリウム(無水)12.5g を水に溶かして 100mL としたものであつて、予期保持時間付近にピークを生じないもの(使用時に調製する。)
(6)　塩化メチル水銀標準原液又は塩化エチル水銀標準原液
塩化メチル水銀 0.125g 又は塩化エチル水銀 0.132g をベンゼンに溶かして 10mL としたもの(この溶液 1mL は水銀 10mg を含む。)
(7)　塩化メチル水銀中間標準液又は塩化エチル水銀中間標準液
塩化メチル水銀標準原液又は塩化エチル水銀標準原液をベンゼンで 100 倍に薄めたもの(この溶液 1mL は水銀 0.1mg を含む。)
(8) 塩化メチル水銀標準液又は塩化エチル水銀標準液
塩化メチル水銀中間標準液又は塩化エチル水銀中間標準液をベンゼンで 100 倍に薄めたもの(この溶液 1mL は水銀 0.001mg を含む。使用時に調製する。).

2　器具及び装置

(1)　分液漏斗
　容量 500mL 及び 20～30mL のもの(コック部にワセリン等を使用してはならない。)
(2)　共栓付き試験管
　容量 5～10mL のもの
(3)　マイクロシリンジ
　容量 1～10μL のもの
(4)　ガスクロマトグラフ
(a)　試料導入部
　温度を 140～240℃にしたもの
(b)　分離管
　内径 3mm、長さ 40～150cm のガラス製のものであつて、その温度を 130～180℃にしたもの
(c)　分離管充てん物
　酸で洗浄した後シラン処理をしたクロモソルブ W(粒径 177～250μm のもの)又はこれと同等以上の性能を有する担体にこはく酸ジエチレングリコール又はこれと同等以上の分離性能を有する液相を 5～25%被覆したもの(シラン処理とは、トルエンにジメチルクロロシランを 1%溶かしたものに担体を浸し、水浴上で約 1 時間保つた後乾燥させることをいう。また、担体にあらかじめ 5～10%の臭化カリウム又は塩化ナトリウムを含浸させた後、液相を被覆するとガスクロマトグラムのピークの尖鋭度が向上する。)
(d)　検出器
　電子捕獲型のものであつて、その温度を 140～200℃にしたもの
(e)　キャリヤーガス
99.8v／v%以上の窒素又はヘリウムであつて、流量を毎分 30～80mL としたもの
(f)　装置の感度
(a)から(e)までの条件下で塩化メチル水銀又は塩化エチル水銀 0.04ng を導入したときの S／N が 3 以上であること

3　試料の採取及び保存

試料の採取及び保存は付表 1 の 3 に定める方法による。(本稿では **7. 総水銀 (総 Hg) の 3**)

4　試験操作

(1)　試料 200mL を分液漏斗(容量 500mL)に採り、アンモニア水又は塩酸で中和した後、塩酸酸性(2mol／L)とする(注 1)。この溶液にベンゼン 50mL を加えて約 2 分間激しく振り混ぜ、静置した後(必要があれば遠心分離を行う。)、水層を別の分液漏斗(容量 500mL)に移し、ベンゼン層を保存する。水層に再びベンゼン 50mL を加えて約 2 分間激しく振り混ぜ、静置した後、水層を捨てる。ベンゼン層を合わせ、塩化ナトリウム溶液(20w／v%)20mL を加え、約 1 分間振り混ぜて洗浄し(注 2)、静置した後水層を捨てる。

(2)　残つたベンゼン層に L―システィン・酢酸ナトリウム溶液 8mL を加えて約 2 分間激しく振り混ぜ、静置した後(必要があれば遠心分離を行う。)、水層を分液漏斗(容量 20～30mL)に移し、塩酸 2mL とベンゼン 5mL を加えて約 2 分間激しく振り混ぜ、静置した後水層を除き、ベンゼン層を共栓付き試験管に移す(注 3)。

(3)　マイクロシリンジを用いてその一定量をガスクロマトグラフに注入し(注 4)、ガスクロマトグラムを記録する。塩化メチル水銀又は塩化エチル水銀の保持時間に相当する位置のピークについて、ピーク面積又はピーク高さを測定する(注 5)。

(4)　測定の結果得られたピークがメチル水銀化合物又はエチル水銀化合物によるものかどうかを判定するため、測定に使用した共栓付き試験管内のベンゼン層の残部の 1mL を別の共栓付き試験管に採り、L―システィン・酢酸ナトリウム溶液 1mL を加えて約 2 分間激しく振り混ぜ、静置した後、ベンゼン層から、先にガスクロマトグラフに注入したベンゼンと同量のものをマイクロシリンジに採り、ガスクロマトグラフに注入する。この結果、先に得られたピークの位置にピークが認められない場合には、先のピークはメチル水銀化合物又はエチル水銀化合物によるものと判定する。

(5)　(3)の操作により得られた測定値から、あらかじめ 5 により作成した検量線を用いて水銀量を求め、別に水 200mL について全操作にわたり空試験を行い、次式によつて試料の水銀濃度を算出する。

$$水銀濃度(mg／L)＝(a−b)×1{,}000／試料量(mL)$$

この式において、a 及び b は、それぞれ次の値を表す。

a　検量線を用いて求めた試料中の水銀量(mg)

b　検量線を用いて求めた全操作にわたる空試験により得られた補正値(mg)

(注 1)試料中に硫化物やチオシアン酸塩が含まれているときは、塩酸酸性(2mol／L)とした試料に塩化銅(I)粉末 100mg を加え、よくかき混ぜてしばらく静置した後ろ過し、ろ紙上に残つた沈殿物を塩酸(1＋5)を用いて 2～3 回洗浄し、ろ液と洗液を合わせる。

(注 2)多量の無機水銀が存在する場合には、電子捕獲型検出器を用いたときにメチル水銀の位置に無機水銀によるピークを生ずることがあるので、入念に洗浄を繰り返す。また、洗浄後のベンゼン層中に塩酸が残留しているとシスティンによるアルキル水銀の抽出が不完全になるので、洗液が中性になるまで洗浄を繰り返す。

(注 3)水分が存在しているとガスクロマトグラフに注入したとき異常なピークを生ずることがあるので、硫酸ナトリウム(無水)等を用いて脱水する。
(注 4)ガスクロマトグラフへの試料注入量と得られるピーク面積又はピーク高さとの関係が直線となる範囲をあらかじめ求めておき、測定されるピーク面積又はピーク高さがこの範囲となるように試料注入量を調節する。
(注 5)測定時に標準液の一定量をガスクロマトグラフに注入して検出器の感度の経時変化を補正する。

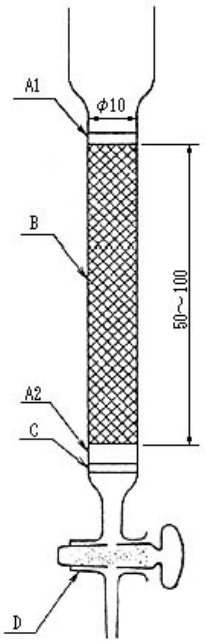
5 検量線の作成

分液漏斗(容量 20～30mL)に L―システィン・酢酸ナトリウム溶液 8mL を採り、塩化メチル水銀標準液又は塩化エチル水銀標準液を検出器の感度に応じて段階的に加える。以下それぞれ 4 の(2)の L―システィン・酢酸ナトリウム溶液添加後の操作及び 4 の(3)の操作を行い、得られた測定値をもとに水銀量とガスクロマトグラムのピーク面積又はピーク高さとの関係線を求めることにより検量線を作成する。

備考

1　試料中にアルキル水銀化合物のベンゼン抽出を妨害する成分が含まれている場合には、測定に用いた試料と同量の試料を採り、これに一定量の塩化メチル水銀標準液又は塩化エチル水銀標準液を加えて、本文 4 の操作を行い、その回収率を求めて本文 4 の(5)の算出結果を補正する。
2　この測定方法による測定は、試料中のメチル水銀化合物及びエチル水銀化合物についてそれぞれ行う。
3　この測定方法の定量限界は、0.0005mg／L である。
4　この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

図1　アルミナカラム



A1、A2：ガラスウール
B：活性アルミナ
C：ガラスろ過板
D：すり合わせ

単位　mm

9、全亜鉛（全 Zn）

環境省告示は測定方法として規格 53 に定める方法を指定している。（以降 JIS の項目番号）

53. 亜鉛（**Zn**）亜鉛の定量には，フレーム原子吸光法，電気加熱原子吸光法，ICP 発光分光分析法又は ICP 質量分析法を適用する。なお，フレーム原子吸光法は，1986 年に第 1 版として発行された **ISO 8288**, ICP 発光分光分析法は, 1996 年に第 1 版として発行された **ISO 11885** との整合を図ったものである。

備考この試験方法の対応国際規格を，次に示す。
なお，対応の程度を表す記号は，**ISO/IEC Guide 21-1** に基づき，IDT（一致している），MOD（修正している），NEQ（同等でない）とする。
ISO 8288:1986，Water quality−Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead−Flame atomic absorption spectrometric methods（MOD）
ISO 11885:1996，Water quality−Determination
of 33 elements by inductively coupled plasma atomic　emission spectroscopy（MOD）

53.1 フレーム原子吸光法　試料を前処理した後，アセチレン-空気フレーム中に噴霧し，亜鉛による原子吸光を波長 213.9 nm で測定して亜鉛を定量する。
定量範囲：Zn 0.05~2 mg/L，繰返し精度：2~10 %（装置及び測定条件によって異なる。）
a) 試薬 試薬は，次による。
1) 亜鉛標準液（**Zn 10 μg/mL**）**52.4 a) 4)**による。
b) 装置 装置は，**52.2 b)**による。

c) 準備操作 準備操作は，次による。

1)試料を **5.**によって処理する。（本稿では **2. 試料の前処理**）

備考 1.亜鉛の濃度が低い試料で，抽出操作を妨害する物質を含まない場合の準備操作は，**52.**の**備考 4.**，**備考 5.**又は**備考 6.**による。

d) 操作 操作は，次による。

1) 52.2 d) 1)の操作を行う。ただし，波長は 213.9 nm を用いる。

2)空試験として **52.2 d) 2)**の操作を行う。

3)検量線から亜鉛の量を求め，試料中の亜鉛の濃度（Zn mg/L）を算出する。

e) 検量線 検量線の作成は，次による。

1)亜鉛標準液（Zn 10μg/mL）0.5~20 mL**(1)**を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり，**c) 1)**を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後，水を標線まで加える**(2)**。

2) 52.2 e) 2)及び **3)**の操作を行い，亜鉛（Zn）の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は，試料測定時に行う。

注(1)準備操作として溶媒抽出を適用するときは, 亜鉛標準液（Zn 10μg/mL）の量を，適宜，減らす。

(2) 備考 1.によって準備操作を行い，酢酸ブチル層，4-メチル-2-ペンタノン層又は 2,6-ジメチル-4-ヘプタノン層をそのまま噴霧する場合の検量線の作成は, 次による。亜鉛標準液（Zn 10μg/mL）を適切な濃度（Zn 0.1~1μg/mL）に薄め，その 0.5~20 mL を段階的にとり約 100 mL とした後，試料と同様に**備考 1.**並びに **d) 1)**及び **2)**を行って亜鉛（Zn）の量と指示値との関係線を作成する。

53.2 電気加熱原子吸光法 試料を前処理した後，電気加熱炉で原子化し，亜鉛による原子吸光を波長 213.9 nm で測定して亜鉛を定量する。

定量範囲：Zn 1~20μg/L，繰返し精度：2~10 %（装置及び測定条件によって異なる。）

備考 2. 52.の**備考 7.**による。

a) 試薬 試薬は，次による。

1) 水 52.3 a) 1)による。

2) 硝酸（1＋1）52.3 a) 2)による。

3) 亜鉛標準液（Zn 1 μg/mL）52.4 a) 4)の亜鉛標準液（Zn 10μg/mL）10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり，硝酸（1＋1）2 mL を加えた後，水を標線まで加える。使用時に調製する。

b) 器具及び装置 器具及び装置は，**52.3 b)**による。

c) 準備操作 準備操作は，次による。

1)試料を **5.**によって処理する。（本稿では **2. 試料の前処理**）

備考 3.試料の亜鉛の濃度が低い試料で，アルカリ金属イオン，アルカリ土類金属イオンなどの共存物質の濃度が高く，測定を妨害する場合の準備操作は **52.**の**備考 6.**による。

d) 操作 操作は，次による。

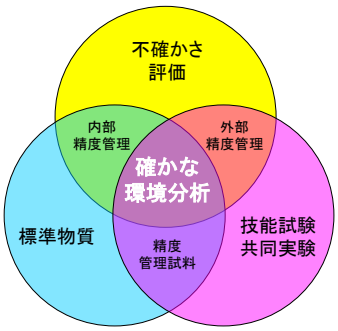
1) 52.3 d) 1)の操作を行う。ただし，波長は 213.9 nm を用いる。

2)空試験として **52.3 d) 2)**の操作を行う。

3)検量線から亜鉛の量を求め，試料中の亜鉛の濃度（Zn　μg/L）を算出する。

e) 検量線　検量線の作成は，次による。
1)亜鉛標準液（Zn 1μg/mL）0.1~2 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり，**c) 1)**を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後，水を標線まで加える。この溶液について **d) 1)** の操作を行う。
2) 52.3 e) 2)及び **3)**の操作を行い，亜鉛（Zn）の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は，試料測定時に行う。
53.3 ICP 発光分光分析法 52.4 による。
（本稿では **3-2 JIS K 0102 の 55.3 による測定方法**
55.3 ICP 発光分光分析法 52.4 による。
52.4 ICP 発光分光分析法による）
53.4 ICP 質量分析法 52.5 による。
（本稿では **3-3 JIS K 0102 の 55.4 による測定方法**
55.4 ICP 質量分析法 **52.5** による。
52.5 ICP 質量分析法　による）

10、　　精度管理



海洋観測ガイドライン第一巻品質管理と標準物質では世界の精度管理の動向を概観している。精度管理については国際規格（ISO）の整備や国内制度の整備により高度化が進められているが分析方法書の中にそれらの進展が記載されていることは少ない。高精度海洋観測をめざした分析の高度化について情報提供する。イメージとしては右図を考えた。標準物質の整備や技能試験の実施が進展してきており、今後は数値データを提供する主体における不確かさの評価が高精度海洋観測のために必須な状況となっている。

10-1 不確かさの評価

不確かさの評価は実際に操作する分析工程の手順を詳細に記述し論理的な計算を手順単位でする。不確かさの小さな分析方法の開発は実際に分析操作をすることなく机上でも可能である。一例としては希釈などを容量容器の使用から天秤の使用に変更することでも不確かさは小さくなることが知られている。しかし海洋観測では陸上と船上でそれぞれの操作を考慮して分析工程全体の手順を決定している。まずは現状の操作手順の不確かさを評価し、さらに不確かさを小さくする手順を検討することになる。操作手順を変更すれば不確かさは再評価が必要となる。数値データを提供する主体ごとに評価する必要があるのは手順が画一ではないことに起因する。

具体的な手順と不確かさの評価の例として事例を紹介する。

「化学分析における不確かさ評価例ー水中の鉛の測定ー」
財団法人化学物質評価研究機構　東京事業所化学標準部　四角目和広
http://www.accreditation.jp/council/image/5_7.pdf

日本分析化学会（技能試験）トレーサビリティと不確かさ理解のための分析
分析結果報告シート、シート説明書、計算例が示されているので参考となる
http://www.jsac.or.jp/ginousiken/st06.html

10-2　標準液

試薬会社からトレーサビリティの確保された JCSS（Japan　Calibration　Service　System）に基づいた標準液が発売されている。規格では純金属から作成する方法が規定されているが、トレーサビリティを確保された混合標準液も発売されている。

10-3　標準物質

確かな環境分析のために標準物質の供給も進められている。国内トレーサビリティの頂点の計量標準総合センター（https://www.nmij.jp/）からは環境組成標準物質として供給されている。（公社）日本分析化学会（http://www.jsac.jp/）からも標準物質が供給されている。模擬排水標準物質は一般社団法人日本環境測定分析協会から供給されている。（https://www.jemca.or.jp/）海外の標準物質の輸入取扱会社もあり、目的にあった標準物質の入手環境はととのいつつある。

標準物質の測定値の評価は**10-5-2　*En* 数による評価**により定期的に実施しておくと内部精度管理となる。

10-4　技能試験

確かな環境分析のための種々の取組のひとつが技能試験である。環境分析関係の技能試験提供者は次の機関が実施している。しかし試料媒体や分析項目は都度企画されるので適時情報収集する必要がある。規格としては **ISO/IEC 17043　(JIS Q 17043)**　適合性評価–技能試験に対する一般要求事項があり、技能試験提供者認定制度によって日本では 2014 年 2 月 12 日に初めて認定技能試験提供者が誕生し現在 4 機関となっている。

10-4-1　ISO/IEC 17043 認定技能試験提供者

公益財団法人日本適合性認定協会ホームページの **ISO/IEC　17043** に基づき認定された技能試験提供者のタグから情報提供されている。

https://www.jab.or.jp/system/service/ptp/accreditation/

10-4-2　ISO/IEC 17043 に基づく技能試験提供者

技能試験の提供を **ISO/IEC　17043** について未認定であるが準拠しているとして提供している機関がある。公益社団法人日本分析化学会（http://www.jsac.jp/）一般社団法人日本環境測定分析協会　（https://www.jemca.or.jp/）ビーエルテック株式会社（http://www.bl-tec.co.jp/）などがある。

10-4-3　環境省が実施する環境測定分析統一制度管理調査

環境省が実施主体として 1975 年から実施している。1974 年に環境計量士が創設され、環境行政への社会の信頼を確保することをめざして継続実施されている。

http://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/index.html

10-4-4　海外の技能試験提供機関

海外にも技能試験提供機関があり、海水に関する技能試験の項目をそろえている機関に Quasimeme（Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe）がある。（http://www.quasimeme.org/）

10-5　評価方法

外部制度管理として技能試験に参加した場合は技能試験提供者が報告書を発行するので参加者の報告値に対して Z スコア等により評価がされる。評価図表として複合評価図入りユーデンプロットが提供される技能試験もあり参加者の予防処置や是正処置のために参考となる情報提供がされている。

10-5-1　Z スコアによる評価

Z スコアによる評価に対する解説のひとつとして、一般社団法人日本環境測定分析協会（https://www.jemca.or.jp/）ホームページの測定分析の信頼性　＞　技能試験　＞　技能試験結果の解説　のタグがある。

この解説は評価区画ごとに、標準溶液の濃度の変化、使用する水、試薬などの汚染、試料の準備操作、計算式の誤り、個々の容器などの汚染、環境からの汚染、前処理及び準備操作、測定装置の安定性など評価に対する原因推定に役立つ情報となっている。ビーエルテック株式会社が提供する技能試験も複合評価図入りユーデンプロット評価図表が提供されている。

10-5-2　En 数による評価

Z スコアによる評価が報告値の分布における相対的な位置を知ることができるが、その分布に依存する評価方法とされている。**ISO/IEC 17043　(JIS Q 17043)** には *En* 数による評価方法が規定されている。内部精度管理として実施した標準物質の測定値の評価、少ない機関間で行った精度管理実験などの評価に適用することができる。また技能試験に参加した場合報告値の評価を参加者が実施することもできる。

En 数は次式により算出できる。式は標準物質の認証値と標準物質の測定値の評価を示しているが異なる測定機関間での評価にも使える。

$$En = \frac{\overline{X} - \overline{X}_{CRM}}{\sqrt{U^2 + U_{CRM}{}^2}}$$

$\overline{X}$　　：測定値

$\overline{X}_{CRM}$　：認証値

U　　：測定値の拡張不確かさ

U_{CRM}　：認証値の拡張不確かさ

$|En| \leqq 1$　満足　$|En| > 1$　不満足

同一試料を測定し精度管理として評価した場合は上記の評価となる。異なる試料を測定した時系列データや試料採取場所による変化の有無についての評価は次となる。

$|En| \leqq 1$　変化、違いは認められない

$|En| > 1$　時系列変化を認める、位置、水深による違いを認める

変化、違いを見極めるためには不確かさを小さくしていく必要があるということになる。

11、　日本工業規格（JIS）の閲覧

日本工業標準調査会のウェブサイトのデータベース検索から JIS を閲覧が可能です。

http://www.jisc.go.jp/index.html

JISC は、Japanese Industrial Standards Committee の略称で、正式には、日本工業標準調査会といい、工業標準化法に基づいて経済産業省に設置されている審議会で、工業標準化全般に関する調査・審議を行っている。

参考文献

ISO/IEC 17043　(JIS Q 17043)　2011　日本規格協会

JIS ハンドブック環境測定Ⅱ水質　2016　日本規格協会

海洋観測指針　第一部　1999　気象庁

環境分析ガイドブック　2011　日本分析化学会編

石油・炭化水素

○牧　秀明（国立環境研究所）

はじめに

海洋における炭化水素の分析は、１）タンカー事故等による流出油の汚染状態の把握と起源推定、２）流出油や火災、もしくは陸起源の多環芳香族炭化水素（PAH）による底質汚染の把握、３）植物のワックス等に由来する特異的な直鎖状アルカンの地球化学的研究、などにおいて重要である。その分析対象となる媒体として、１）海水、２）大気、３）流出油、もしくは漂着油塊、４）底質・堆積物、５）生物が挙げられるが、通常のモニタリングの対象としては１）と４）が最も多い。

PAH には石油起源のものと燃焼由来のものがあり、前者には比較的低分子の三環までのもの（ナフタレン、フルオレン、フェナンスレン）、硫黄原子を含んだジベンゾチオフェンとこれらにアルキル基が置換したものが多く含まれ、アントラセンとこれ以上の高分子のものは少ないのが特徴である。一方、後者には四環以上の高分子のものが多く含まれ、ジベンゾチオフェンやアルキル基が置換したものは含まれない。しかし原油を加熱分留する過程で発生する残留分である重質油には、燃焼由来のものによく見られる四環以上の高分子の PAH が多く含まれている。

PAH は環境基準に定められた物質ではなく、環境省では要調査項目の中で水生生物に影響をおよぼす物質としてナフタレン、メチルナフタレン類、人間の健康に影響を及ぼす物質としてベンゾ[*a*]ピレンが指定されている。米国環境保護庁（USEPA）は 16 種の PAH を優先化合物として指定し、しばしば測定対象化合物として取り扱われてきた。7 種の PAH（ベンツ[*a*]アントラセン、ベンゾ[*a*]ピレン、ベンゾ[*b*]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン、クリセン、ジベンツ[*a,h*]アントラセン、インデノ[1,2,3-*cd*]ピレン）を発がん性物質として分類している。他にベンゾ[*a*]アントラセン、クリセン、ベンゾ[*b*]フルオランテン、ベンゾ[j]フルオランテン、ベンゾ[*k*]フルオランテン、ベンゾ[*a*]ピレン、ベンゾ[*ghi*]ペリレン、ジベンツ[*a,h*]アントラセン、インデノ[1,2,3-*cd*]ピレンに発がん性、変異原性、催奇形性があるとされている。発がん性物質として認められているベンゾ[a]ピレン等、いくつかの PAH は変異原性を有することが認められていること、底質には広く比較的高濃度で分布していることから底生生物への悪影響が懸念され、米国国家海洋大気庁（NOAA）(1999)では表 1 のように重金属と共に堆積物中の PAH についても「生物学的に 10%の確率で悪影響が発生する濃度」として Effect range-low（ERL）と「生物学的に 50%の確率で悪影響が発生する濃度」として Effect range-medium（ERM）を定めている。

表 1 底質中の PAH の ERL と ERM（単位はいずれも ng/g 乾重）

	ERL	ERH
アセナフチレン	44	640
アセナフテン	16	500
ナフタレン	160	2100
2-メチルナフタレン	70	670
アントラセン	85.3	1100
フェナントレン	240	1500
フルオレン	19	540
フルオランテン	600	5100
ピレン	665	2600
ベンツ[a]アントラセン	261	1600
クリセン	384	2800
ベンゾ[a]ピレン	430	1600
ジベンツ[a,h]アントラセン	63.4	260
全 PAH	4022	44792

前述のように PAH は環境基準項目ではないため、ダイオキシンや PCB のように行政機関による定期的モニタリングはなされていない。そのため、これまで取得・蓄積されてきた PAH のモニタリングデータは、国と地方双方を含む行政機関による間欠的・散発的なものか、大学による研究調査により取得されたものであり（堀之内ら，1999）、定点における系統的なデータは僅少であり、対象域も陸域の影響の強い港湾域が多い。またベンゾ[a]ピレンのみ測定対象にされている場合も少なくない。

海洋における炭化水素の分析は、他にも原油が流出して風化を受ける前に含有しているトルエン、キシレンや炭素数 12 未満の n-アルカンのような揮発性のものを対象にしたものや、ニトロ化 PAH 等を対象にしたものもあるが、ここでは環境省、海上保安庁、地方環境研究機関等により通常分析されている総体（包括）的分析方法である海水中の油分と堆積物（底質）の n-ヘキサン抽出物、それにそれぞれの化合物の個別分析法としての PAH とそのアルキル基置換体とアルカン類を対象にした分析方法について述べる。ただし海水中の PAH とアルカン類の個別分析は通常検出できない場合が多く、本章では堆積物（底質）と生体試料を対象にしたものに限定した。

2、分析方法例

2-1 IGOSS による海水中の炭化水素分析（海上保安庁「海洋汚染調査報告」）

全世界海洋情報サービスシステム（Integrated Global Ocean Services System: IGOSS）により規定された海水中の炭化水素を簡易分析する代表的な手法であり、以下にその手順を述べる。

採取した試水を2 lガラス製の容器に入れ、n-ヘキサンを 100 ml 加え、振とう器、もしくはマグネットスターラー等を用いて 15 分間よく撹拌させる。撹拌後、二相に分離するまで放置し、上層のヘキサン層を回収する。残った海水試料に再度ヘキサンを 80 ml 添加し、同じ作業を繰り返し、上層を回収して先に回収したヘキサン層と混合して無水硫酸ナトリウムを添加し脱水処理を行う。ヘキサン抽出液をロータリーエバポレーター、もしくはクデルナーダニッシュ（KD）濃縮器を用いて余分なヘキサンを留去させ、メモリ付き試験管内で10 ml に容量を調整し、励起波長 310 nm、蛍光波長 360 nm、スリット幅 10 nm に設定した蛍光光度計で蛍光度を測定する。ヘキサンに一定濃度溶解させたクリセン標準溶液も同様に蛍光度を測定し検量線を作成し、上記の試料から得た値から濃度を換算し、元の海水試料に含まれるクリセン相当濃度を求める。石油濃度に換算する時には標準液としているクリセンの蛍光強度が強いため 6.7 倍にした値とする。以上の操作を図 1 に示す。

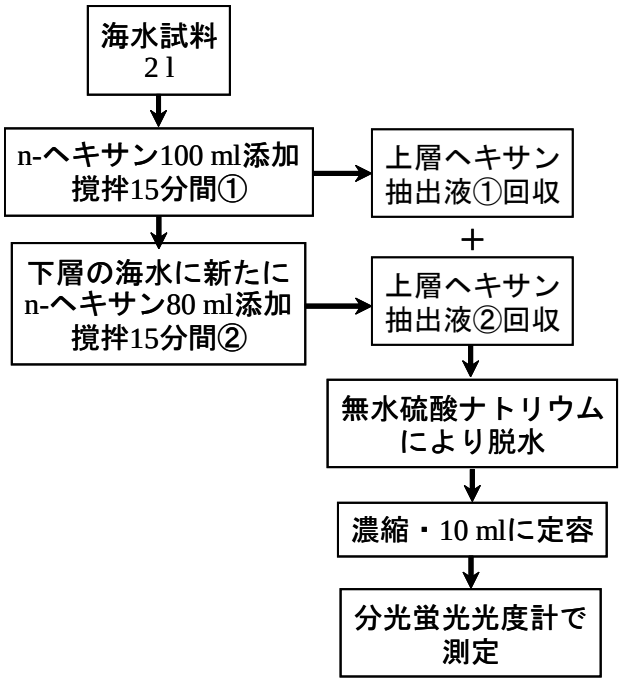


図 1　海水中の炭化水素分析フローチャート

2-2 堆積物（底質）のノルマル（n-）ヘキサン抽出物（環境省「底質調査方法」，2012）

堆積物（底質）に含まれる石油等の炭化水素の総量を把握するために、乾燥した堆積物試料を非極性溶媒である n-ヘキサンで抽出したものを乾固して秤量した数値で表す。主に汚染土壌の油分含量を評価するために行われてきた分析評価法で、鉱物油のみ評価する場合にはヘキサンで抽出した試料をフローリジルというケイ酸マグネシウムの顆粒を充填したグラフィーに供することにより油脂やクロロフィル等の植物プランクトンの色素類を除いたものを秤量する。水産用水基準では n-ヘキサン抽出物 0.1%（重量比）以下と定められている（水産用水基準，2005）。

具体的な手順としては、まず風乾した堆積物試料を 20～30 g 円筒ろ紙に入れ、ヘキサンにより 5～6 時間ソックスレー抽出を行う。次にヘキサン抽出液に無水硫酸ナトリウムを添加し脱水処理を行い、80℃でヘキサンを留去した後の残渣重量を秤量し、供試乾燥堆積物の単位重量当たりに換算した値を求めて評価を行う。

海洋の底質を取り扱う場合に注意すべき点は、粒度組成が細かく還元的な底泥を分析対象とした際に抽出される硫黄分で、場合によっては油分より遙かに多くの硫黄分がヘキサン留

去後に析出され、秤量に大きな影響を及ぼす場合がある。このような場合には、他の個別の有機化学物質の底質からの分析用の試料調製の時に施されているように、粒状の還元銅を抽出液に十分な量添加して一晩放置し、脱硫処理を行う。

なお海水を分液ろうとを用いてにヘキサンで抽出したものを、上記の堆積物を対象にして処理を行った時と同様に得られた物の秤量を行って評価を行うものが海域の水質環境基準生活環境項目で定められているが、基準としては「検出されないこと」となっている。

2-3 堆積物（底質）の n-ヘキサン抽出による脂肪族炭化水素（総体）の分析法（海上保安庁「海洋汚染調査報告」）

採取した堆積物中から小石等の礫、貝殻、動植物片などの目視で確認出来る不均一な異物を予め除いておく。堆積物試料を湿重で 40～50 g ガラス製遠沈管に量り取り、1 M 水酸化カリウム（KOH）・エタノール溶液を 50 ml 添加し、1 時間加熱還流処理を行う。これに n-ヘキサンを 30 ml 添加し、よく振とう・混和させ、遠心分離を行う。遠心分離後しばらく静置し、二層分離したら上層のヘキサン層を分液ろうとに回収する。遠沈管に残った堆積物と下層の液にヘキサンを 10 ml 添加し、振とう・混和、遠心分離処理を行い、上層のヘキサンを回収し、先に回収したヘキサンに混合させる。以上の操作を再度繰り返し、回収したヘキサンを全て混和した後に純水 50 ml を添加・振とうし水洗処理を行った後に上層のヘキサン層を回収し、無水硫酸ナトリウムを添加して脱水処理を行う。脱水処理を行ったヘキサン抽出液は 1 ml 程度に濃縮し、下層にシリカゲル（ワコーゲル S-1）3 g、中層に活性アルミナ 1 g、上層に無水硫酸ナトリウム 5 g 充填したカラムに負荷し、ヘキサン 20 ml で溶出させた画分を分取し蒸

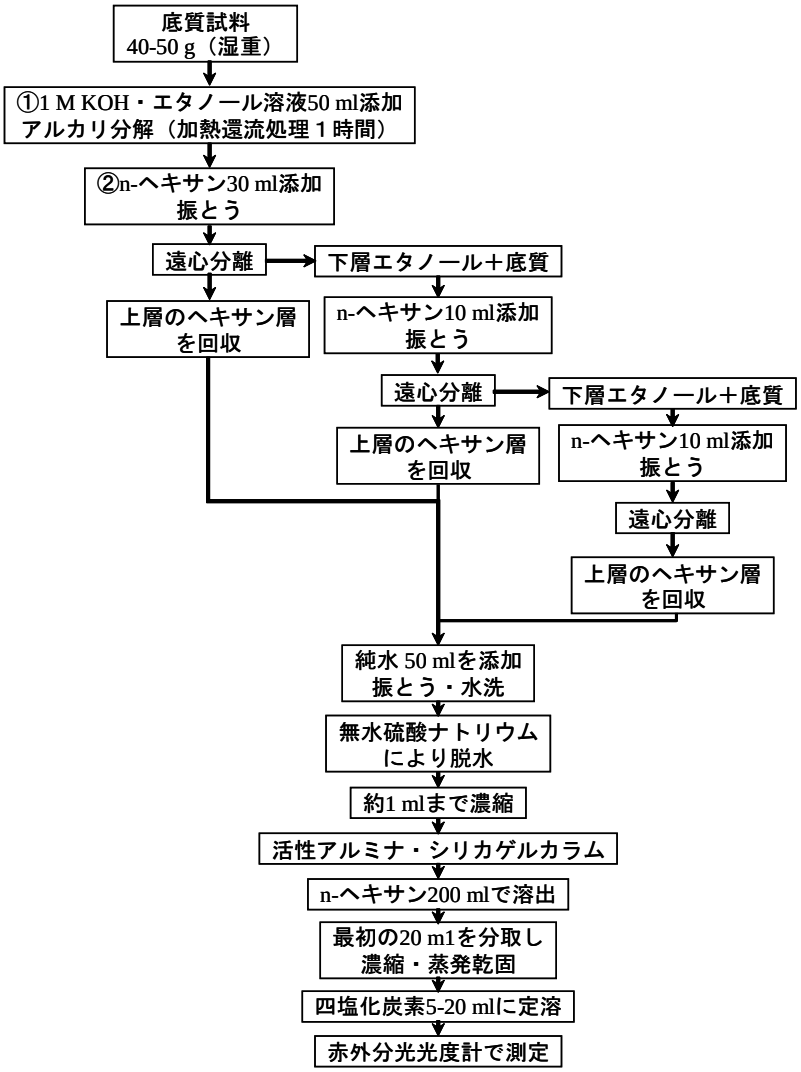


図 2 堆積物（底質）の n-ヘキサン抽出による脂肪族炭化水素（総体）の分析フローチャート

発乾固させて四塩化炭素 5～20 ml に定溶させ、波数 2,930 cm^{-1}でフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）により吸収を測定する。標準物質として n-エイコサンを四塩化炭素に定溶したもので検量線を作成し、試料の濃度を求める。以上の操作を図 2 に示す。

2-4 堆積物（底質）、生体試料中の脂肪族・芳香族炭化水素個別分析

2-4a 抽出と分画

ここでは１）堆積物（底質）と生体試料から PAH のみならずアルカン類等脂肪族炭化水素も抽出すること、２）揮発性の低分子 PAH の喪失を防ぐために試料を乾燥させずに湿潤のまま抽出に供すること、３）使用する溶媒量と器材の容量と種類・個数を減らし、多検体の抽出を行うこと、を目的とし、以下の手順を紹介する。

a. 使用する 50 ml ガラス製遠沈管内部と摺りガラス蓋をアセトンで洗浄し、乾燥後に蓋の無い状態の空（風袋）重量を量っておく。
b. 供試試料：2-2 で述べたように異物を除去した堆積物試料約 2～3 g（湿重）を 50 ml の褐色ガラス製遠沈管に秤取り、遠沈管＋堆積物試料の重量を記録しておく。
c. 堆積物試料は乾燥させずに、残留農薬・PCB 分析用アセトン（以下、単にアセトンと呼ぶ）7 ml を加え、超音波槽で 5 分間処理を行う。
d. 遠心分離（2,500 rpm×5 分間程度）を行い、出来るだけ堆積物粒子を吸い取らないように上澄のアセトン抽出液をパスツールピペットで回収し、別の 50 ml ガラス製遠沈管に回収する。
e. 添加アセトンの量を 5 ml に減らして上記 c.～d.の操作をもう一度行い、遠心分離後、回収したアセトン抽出液を上記の一回目の抽出で回収済みのアセトン液と混合する。
f. アセトン抽出を行った堆積物試料、もしくは以下 k.で述べるアルカリ分解・エタノール抽出を行った生体試料に、今度は残留農薬・PCB 分析用ジクロロメタン（以下、単にジクロロメタンと呼ぶ）10 ml を加え、超音波槽で 5 分間処理を行う。
g. 堆積物や生体試料の残渣を吸い取らないように注意しながらパスツールピペットでジクロロメタン液を回収し、堆積物試料の場合には上記の回収済みアセトン抽出液に混合後、生体試料の場合には空の 50 ml 褐色遠沈管に移した後に純水を 20 ml 添加し、ヴォルテックスミキサー等を用いて激しく混合する。
h. 遠心分離（2,500 rpm×5 分間程度）を行い二相分離後、上層を吸い取らないように注意しながら下層を回収し、無水硫酸ナトリウムを 8～10 ml 程度充填し、先端に脱脂綿を詰めた小型の三角ロート、もしくは 10 ml 容ガラス注射筒内に注ぎ入れ、ろ過されたアセトンもしくはエタノール・ジクロロメタン混合抽出溶液を試験管（ブロックヒーターに入る太さのもの）で受け取る。
i. 上記の f.～h.の操作をもう一度繰り返し（※ただし g.での純水 20 ml 添加は行わない）、残った抽出液の上層に 5 ml のジクロロメタンを直接添加後、激しく混合し、下層を回収して、h.の操作を再度行う。
j. 脱水ろ過を行った試験管内のジクロロメタン溶液に n-デカン（環境測定用、以下単にデカンと略す）を 0.5 ml と残留農薬・PCB 分析用 n-ヘキサン（以下、単にヘキサンと称す）に溶解した表 2 に示す重水素置換された各 PAH サロゲート液（例えば各々の PAH 重水

素置換体濃度が 50 µg/ml としたもの）を一定量（例えば 10 µl）加えた後、濃縮液量が 0.5 ml になるまでに窒素を吹きつけながらブロックヒーターでアセトンとジクロロメタンを留去させる。

k. 生体試料の場合には湿重 10 g 程度の細かく切り刻むか擦り潰した（ホモジェナイズ）ものを 100 ml の共詮付き三角フラスコに秤り取り、1 M KOH･エタノール溶液を 20 ml 添加し、マグネティックスターラーを用いて撹拌しながら 15 時間室温でアルカリ分解を行う。これを 50 ml 褐色遠沈管に残渣ごと移し、上記の f.以降に述べた堆積物の抽出と同様の操作を行って抽出液を得る。

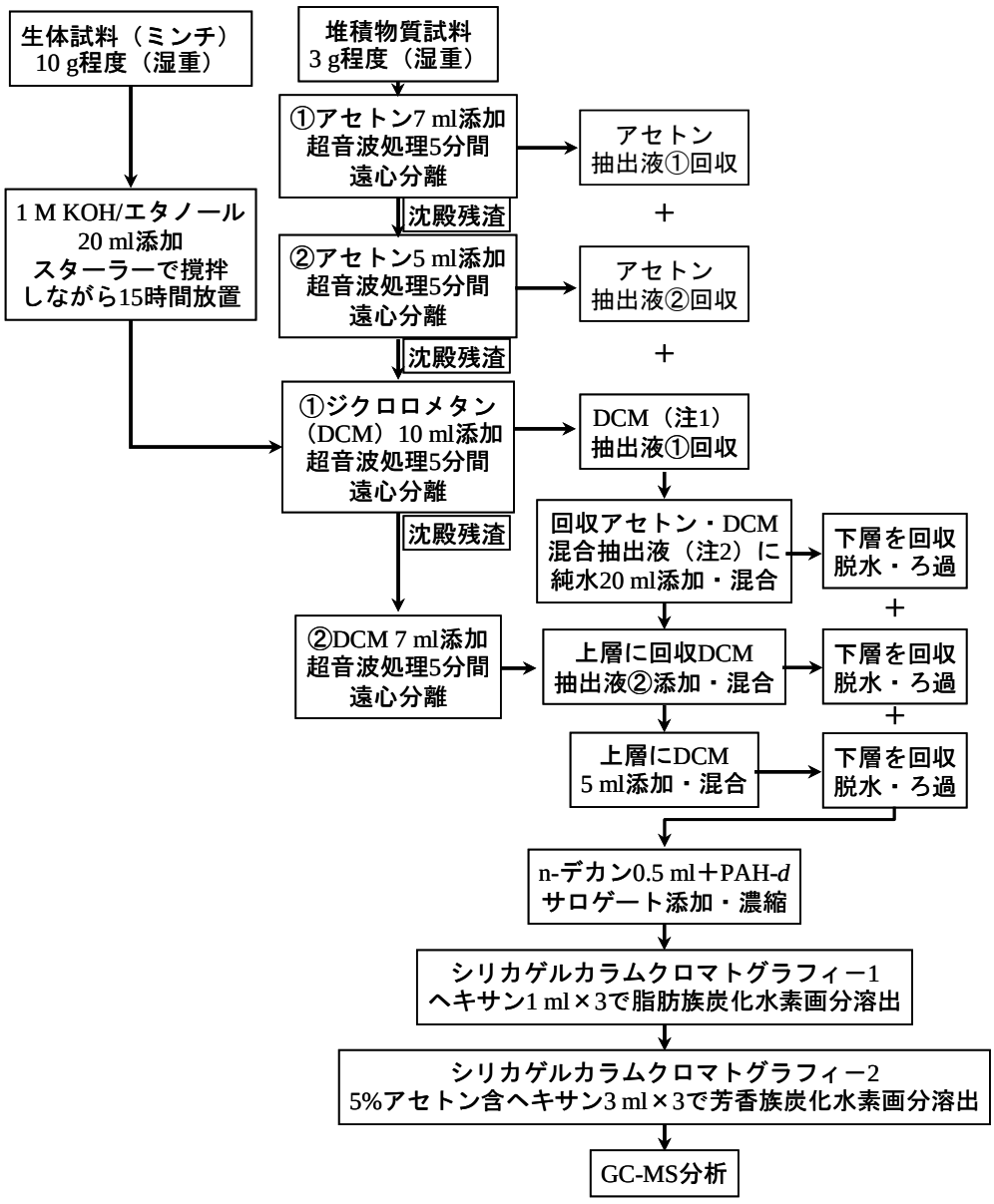


図 3　堆積物（底質）、生体試料中の脂肪族・芳香族炭化水素個別分析フローチャート。
注 1、2：生体試料を抽出したものでは、アセトンの代わりにエタノールとの混合液となる。

2-4b シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる脂肪族・芳香族炭化水素の分画（クリーンアップ操作）

a. クリーンアップ用の活性化シリカゲルを乾燥重量 0.5 g を容量 3 ml のカラム（充填済みの市販品でも構わない）に充填し、ヘキサン 3 ml 程度を通過させシリカゲルカラムを洗浄し、カラム下部の活栓を閉めて滴下を止め、カラム充填剤全体がヘキサンに浸っている状態を保っておく。

b. 脂肪族炭化水素画分の分画

カラム下部に脂肪族炭化水素画分用の容量 10 ml の透明な目盛り付きガラススピッツ管、あるいはバイアルを受けておき、上記の 2-4a の j.で述べた濃縮した抽出液（着色したデカン液）全量をシリカゲルカラムに負荷する。

カラムを通過した溶液はスピッツ管、あるいはバイアルで受け取りながら、溶液がシリカゲルカラムの上端部まで下がってきたら、上記濃縮抽出液が入っていた容器にヘキサンを 1 ml 加え、容器の内壁を濯いだ後にシリカゲルカラムに負荷し、引き続きカラム通過液をスピッツ管、あるいはバイアルで受け取る。

この濃縮抽出液の入っていた容器にヘキサン 1 ml を添加して容器の内壁を洗浄した液をシリカゲルカラムに負荷・滴下する操作をもう２回繰り返し、溶液がシリカゲルカラムの上端部まで下がってくるまでカラム通過液をスピッツ管、あるいはバイアルで受け取り、脂肪族炭化水素画分とする。

c. 芳香族炭化水素画分の分画

上記のヘキサンによる脂肪族炭化水素画分の溶出が終わったカラム下部に芳香族炭化水素画分用の容量 10 ml の褐色の目盛り付きガラススピッツ管、あるいはバイアルを据え付けておき、上記の濃縮抽出液が入っていた容器に 5%アセトンを含むヘキサンを 3 ml 加え容器の内壁を濯いだ後にシリカゲルカラムに負荷する。

カラム通過溶液をスピッツ管、あるいはバイアルで受け取りながら、溶液がカラムの上端部まで下がってきたら、上記の濃縮抽出液が入っていた容器に更に 5%アセトンを含むヘキサンを 3 ml 加え、容器の内壁を濯いだ後にシリカゲルカラムに負荷し、カラム通過溶液をスピッツ管、あるいはバイアルで受け取る。この操作をもう一度繰り返し、芳香族炭化水素画分とする。

上記で分画した脂肪族、芳香族炭化水素画分溶液はそれぞれ窒素気流下で濃縮を行い適当量（例えば 1 ml）に定容して以下の要領にて質量分析器付きガスクロマトグラフ（GC-MS）による分析を行う。以上の操作を図 3 に示す。

2-4c 流出油試料の採取と前処理

沿岸部に漂着した流出油塊やタールボールをステンレス製の薬さじですくい取り、ガラスまたは金属製の容器に入れる。石油塊そのものを掻き取り難い場合には、流出油の付着した礫・小石、海砂等、そのものを採取する。保管・輸送は遮光した状態で保冷剤存在下か、もしくは冷凍状態で行なうことが望ましい。採取した石油試料をガラスビーカーに移し、ジクロロメタンを適当量添加し油塊を充分に溶解させる。礫・小石、海砂等の場合はジクロロメ

タンでソックスレー抽出を行ってもよい。石油を溶かしたジクロロメタン溶液に無水硫酸ナトリウムを加え、充分に脱水する。石油ジクロロメタン溶液に共雑物が多い時は、予めジクロロメタンで洗浄した脱脂綿をガラスロートに詰めたものでろ過する。脱水・共雑物の除去が終わった石油ジクロロメタン溶液を、孔径 0.45 μm PTFE メンブレン製フィルターカートリッジフィルターの付いたガラスシリンジを用いて、自然滴下、またはピストン押し出しによりろ過する。ろ過したものは、予め風袋重量を秤量してあるガラス試験管、またはナス型フラスコで受け取る。ナス型フラスコの場合はロータリーエバポレーターで、試験管の場合は減圧遠心濃縮装置や窒素吹きつけにより溶媒を留去する。溶媒を留去した後に容器ごと秤量を行い、先に秤量した容器の風袋空重量を差し引いて抽出した石油の量（全溶媒抽出可能物重量[total solvent-extractable material {TSEM} weight]）として評価する。

石油中の脂肪族・芳香族炭化水素をガスクロマトグラフで分析する際に用いるキャピラリーカラムへの負荷を軽減するために、カラムから溶出されない石油中の極性画分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより取り除くと共に、前述のように脂肪族炭化水素のアルカン類と PAH を個別に分析するための分画操作を行う。上記の前処理を行った石油塊試料を濃度が 30 mg/ml となるようにヘキサンに部分溶解・懸濁させたもの 0.5 ml をカラムに供し（つまり後述のカラムに充填されている 1 g のシリカゲルに対し抽出された石油塊 15 mg 相当以下負荷するように留意する）、上記 2-4b で述べた操作と同様にシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分画を行う。

2-4d 分析対象化合物（Wang ら，1999）

・ 脂肪族炭化水素画分

a. 直鎖状 n-アルカン炭素数 C12～C40※
※石油が流出してから日時が経ち、風化が進んだものでは炭素数 C12 以上のみ検出される場合が多い。

b. 分岐型アルカン：プリスタン、フィタン

c. バイオマーカー類：17α*H*, 21β*H*–ホパン、17β*H*, 21α*H*–ホパン

ホパンは石油に含まれるトリテルペンの一種で、他の脂肪族炭化水素や PAH と比較して微生物分解や光分解を受け難い難分解性化合物である。石油由来の脂肪族炭化水素や PAH の環境中での生分解や消長の程度を評価する際に、相対比を取る対象として用いられる（Pince et al., 1994）。

・ 芳香族画分

a. 二環 PAH：ナフタレン、およびそのアルキル基置換体（炭素数 C1～C4）

b. 三環 PAH：フルオレン、およびそのアルキル基置換体（アルキル基炭素数 C1～C2）、ジベンゾチオフェン、およびそのアルキル基置換体（炭素数 C1～C3）、フェナンスレン、およびそのアルキル基置換体（炭素数 C1～C3）、アセナフチレン、アセナフテン、アントラセン

c. 四環 PAH：ピレン、フルオランテン、クリセン、ベンツ[*a*]アントラセン

d. 五環 PAH：ベンゾ[*e*]ピレン、ベンゾ[*a*]ピレン、ベンゾ[*b*]フルオランテン、ベンゾ[*k*]

フルオランテン、ジベンツ[*a,h*]アントラセン

e. 六環 PAH：ベンゾ[*ghi*]ペリレン、インデノ[1,2,3-*cd*]ペリレン

2-4e 分析機器と分析条件（環境省「底質調査法」, 2012）

原則的に水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ（GC-FID）は、直鎖状 n-アルカンと分岐型アルカンのみ分析可能である。その他の上記の化合物を分析するには GC-MS を用いて分析を行う

- 使用カラム：HP-5（ms）、DB-5（ms）、SE-54 等の微極性、液相膜厚 0.25 μm
  内径 0.25 mm×長さ 30 m
- 試料導入条件 : スプリットレスモード、サンプリング時間（パージまでの待機時間）：
  30 秒～1 分 30 秒、温度 280～300℃、試料注入量：1 μl
- 昇温条件

a. アルカン類、バイオマーカー類:50℃で 2 分間保持→毎分 6℃で 300℃まで昇温→300℃で 15 分間保持

b. PAH：50℃で 2 分間保持→毎分 20℃で 120℃まで昇温→毎分 7℃で 270℃まで昇温→毎分 5℃で 300℃まで昇温→毎分 20℃で 320℃まで昇温・2 分間保持

- 使用キャリアーガス：
  高純度ヘリウムガス、検出器が FID の場合には高純度窒素ガスでもよい。
- キャリアーガスカラム流量：毎分 1～2 ml 前後
- 検出器温度：FID 300℃、GC-MS インターフェイス（イオン源）部 230～300℃
- GC-MS 測定条件：選択イオンモニタリング（SIM）モード
- 定性・定量法

図 4a に示すように石油由来のアルキル化 PAH はそれぞれ複雑な異性体・同族体の組成を有するために、完全に同一の標品を入手し揃えることは出来ない。そのためにアルキル化 PAH のおよび SIM モード分析のプログラム（スケジュール）作成は、まず抽出・分画した芳香族画分の試料を GC-MS のスキャンモードで分析し、各分析対象アルキル化 PAH 固有の質量数（m/z）のマスクロマトグラムの抽出を行い、各ピーク群の保持時間を確認することにより行う。スキャンモードで検出し難い化合物は、別途標準化合物を分析することにより確認を行う。

定量は内部標準法により行う。内部標準物質（スパイク添加）として *p*-ターフェニルの重水素置換体（*p*-ターフェニル-d_{14}）を用いる。アルカン類とバイオマーカー類の場合には、

表 2-2　GC-MS SIM 分析における各炭化水素のモニター（定量）イオンと参照イオン

分析対象化合物およびサロゲート	モニター（定量）イオン（m/z）	参照イオン（m/z）
直鎖状 n-アルカン	85	71
分岐型アルカン	〃	〃
バイオマーカー類	191	
アセナフテン	153	154
アセナフテン-d10	164	
アセナフチレン	152	76
アセナフチレン-d10	160	
ナフタレン	128	102
ナフタレン-d8	136	
C1-ナフタレン	142	115
C2-ナフタレン	156	141
C3-ナフタレン	170	
C4-ナフタレン	184	
フルオレン	166	165
フルオレン-d10	176	
C1-フルオレン	180	
C2-フルオレン	194	
ジベンゾチオフェン	184	139
C1-ジベンゾチオフェン	198	
C2-ジベンゾチオフェン	212	
C3-ジベンゾチオフェン	226	
フェナントレン、アントラセン	178	152
フェナントレン-d10、アントラセン-d10	188	
C1-フェナントレン	192	
C2-フェナントレン	206	
C3-フェナントレン	220	
ピレン、フルオランテン	202	101
ピレン-d10、フルオランテン-d10	212	
クリセン、ベンツ[a]アントラセン	228	114
クリセン-d12	240	
ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[e]ピレン	252	126
ベンゾ[k]フルオランテン-d12、ベンゾ[a]ピレン-d12 ベンゾ[e]ピレン-d12	264	
ジベンツ[a,h]アントラセン	278	139
ジベンツ[a,h]アントラセン-d14	292	
ベンゾ[ghi]ペリレン、インデノ[1,2,3-cd]ペリレン	276	138
ベンゾ[ghi]ペリレン-d12	288	
ターフェニル-d14	244	

既知濃度の各標準物質と一定濃度添加した *p*-ターフェニル-d14 とのピーク面積値の比を求め、濃度比に応じた検量線を作成し、それを基にして、抽出試料を GC で分析して得られた面積値から濃度を求める。PAH の場合には、表 2 に挙げた各標準物質とそれぞれの対応する重水素置換体サロゲートの既知濃度のものを混合し GC-MS 分析により得られたそれぞれのピーク面積値と濃度の比を求めて検量線を作成する。アルキル化 PAH そのものの重水素置換体サロゲートの入手は困難なので、それぞれのアルキル基を持たない PAH の重水素置換体サロゲートで代用して表 3 に挙げた標準物質、もしくは代用標準物質の GC-MS での測定面積値、濃度それぞれの比から検量線を作成する。次に堆積物から抽出した試料を分析して得られた分析対象の各 PAH と対応する各重水素置換体サロゲートのピーク面積値比を求め、先に作成した標品の検量線と添加した重水素置換体サロゲートの濃度から各分析対象の PAH の濃度を計算する。別途添加サロゲートの回収率を求め、許容範囲（70～130%）に収まっていることを確認する。

最終的には測定により得られた濃度値は、供試堆積物の乾燥重量、供試生体試料の湿潤重量、もしくは供試石油塊試料の TSEM 単位重量当たりの、個々の分析対象であるアルカン類と PAH の含有濃度として求めたものを評価対象とする。

表 3　各アルキル化 PAH の標準物質と代用標準物質

分析対象アルキル化 PAH	標準物質、もしくは代用標準物質
C1-ナフタレン	1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン
C2-ナフタレン	2,6-ジメチルナフタレン
C3-ナフタレン	2,3,5-トリメチルナフタレン
C4-ナフタレン	〃
C1-フルオレン	1-メチルフルオレン
C2-フルオレン	〃
C1-ジベンゾチオフェン	4-メチルジベンゾチオフェン
C2-ジベンゾチオフェン	4,6-ジメチルジベンゾチオフェン
C3-ジベンゾチオフェン	〃
C1-フェナントレン	1-メチルフェナントレン、2-メチルフェナントレン 3-メチルフェナントレン、9-メチルフェナントレン
C2-フェナントレン	3,6-ジメチルフェナントレン
C3-フェナントレン	〃

2-4f 分析の実際と留意点

図 4a に流出油で汚染された東北地方太平洋沿岸海域内湾部の海底堆積物から抽出した各アルキル化 PAH のマスクロマトグラムを示す。同一質量（m/z）のマスクロマトグラムに複数の異性体のピークを示しており、どの試料でも同じアルキル化 PAH については概ね相似したパターンを示す場合が多い。なおこれら石油由来のアルキル基付きの PAH は、より

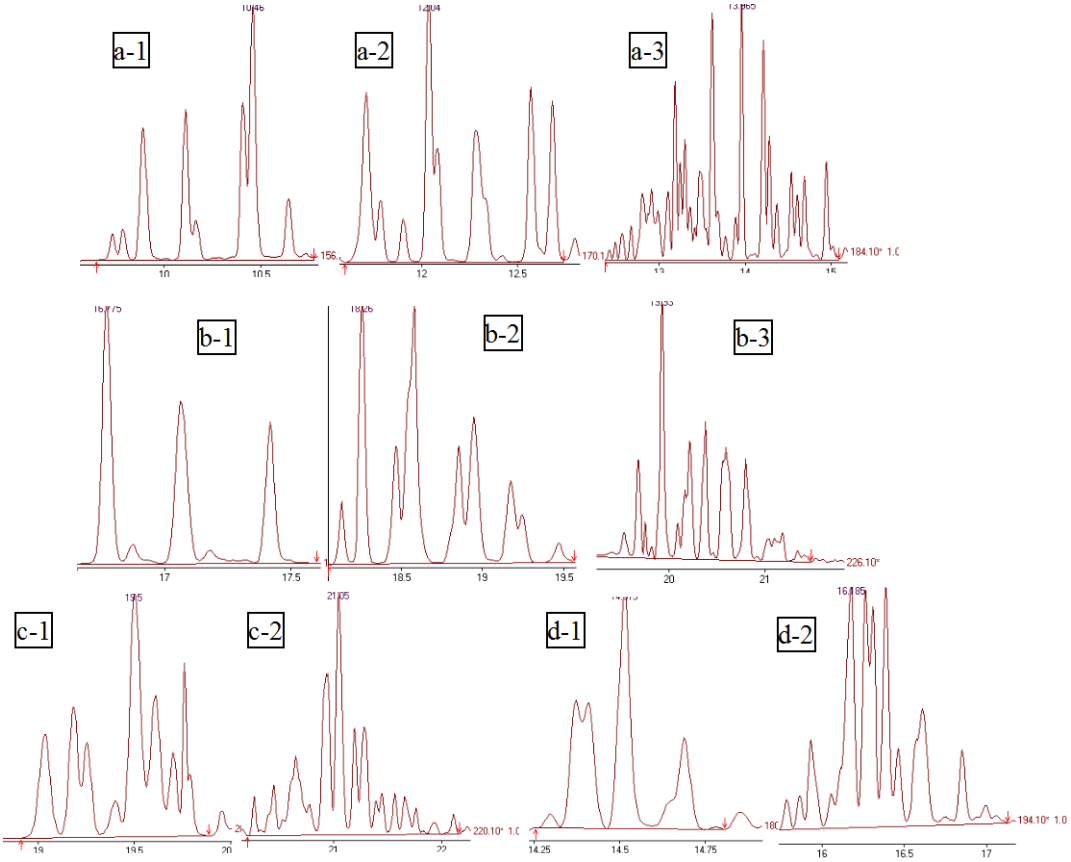


図 4a 海底堆積物抽出物の各アルキル基置換 PAH の GC-MS 分析におけるマスクロマトグラム　a-1: C2-ナフタレン、a-2: C3-ナフタレン、a-3: C4-ナフタレン；b-1: C1-ジベンゾチオフェン、b-2: C2-ジベンゾチオフェン、b-3: C3-ジベンゾチオフェン；c-1: C2-フェナントレン、c-2: C3-フェナントレン；d-1: C1-フルオレン、d-2: C2-フルオレン

高分子（四環のピレンやフルオランテン以上）の燃焼以来のものより易分解性で、環境中での残留性も低いと考えられる（Maki et al., 2003）。

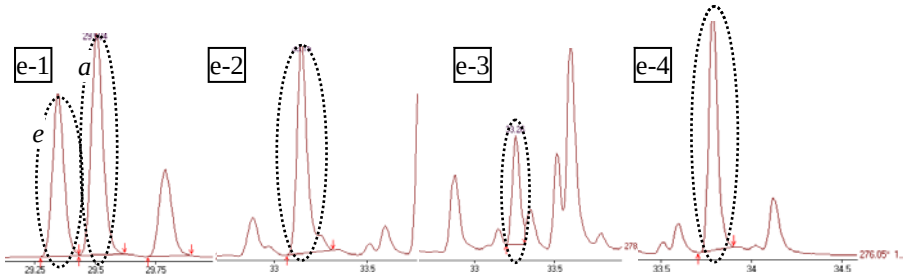


図 4b 海底堆積物抽出物の高分子 PAH（五～六環）の GC-MS 分析におけるマスクロマトグラム　e-1: 波線の丸 e 囲みのピークはベンゾ[e]ピレン、波線の丸 a 囲みのピークはベンゾ[a]ピレン；e-2: 波線の丸囲みのピークはインデノ[1,2,3-*cd*]ペリレン；e-3: 波線の丸囲みのピークはジベンツ[*a,h*]アントラセン；e-4: 波線の丸囲みのピークはベンゾ[*ghi*]ペリレン

図 4b に図 4a と同じ海底堆積物から抽出した高分子（五環以上の）PAH のマスクロマトグラムを示す。それぞれの当該 PAH のピーク近傍に同じ m/z 値を持つものが幾つか検出されることから、標品の保持時間と同一なものを見分けるよう注意が必要である。例えば図 4b の e-1 では、同一 m/Z 252 のマスクロマトグラム上に前後にベンゾ[*e*]ピレンとベンゾ[*a*]ピレンとペリレンそれぞれのピークが相前後して現れるために、同定して面積値を求める際に間違わないように注意が必要である。なお同じ m/Z 252 のマスクロマトグラム上に現れるベンゾ[*b*]フルオランテンとベンゾ[*k*]フルオランテンのピークは通常、完全に分離出来ない。

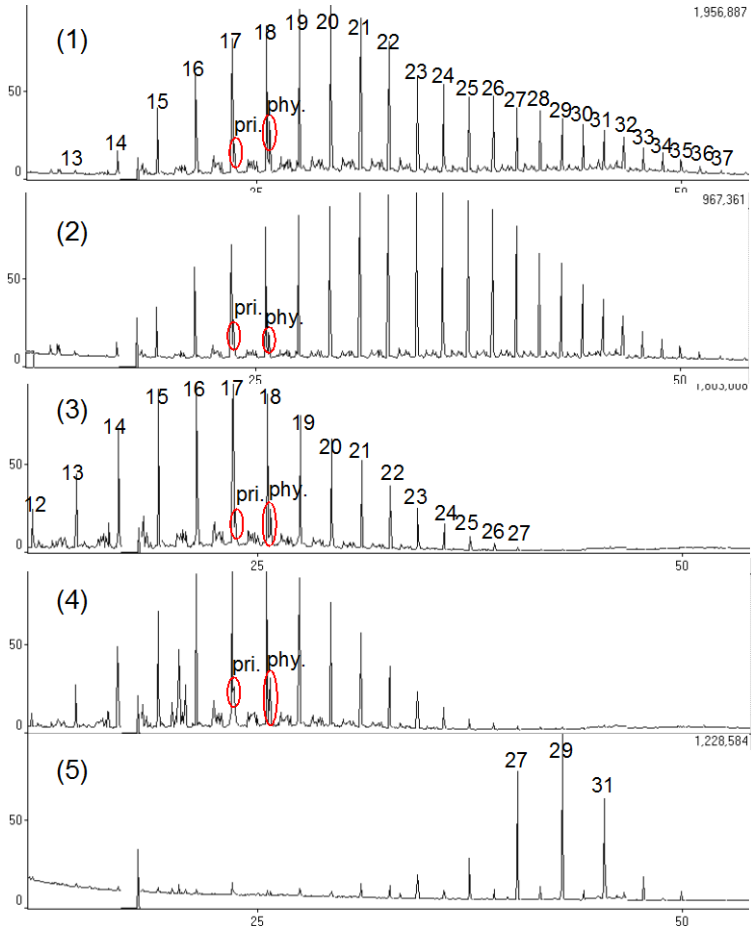


図 5　各石油試料と底質抽出物のアルカン類の GC-MS 分析におけるマスクロマトグラム：(1)東日本大震災発生時に精油所より流出した原油、(2)火力発電所で用いられている燃料重油、(3)船舶燃料用 A 重油、(4)東日本大震災発生時に津波で流出した A 重油に汚染された沿岸内湾の底質抽出物、(5)東北地方太平洋沿岸海域の流出油に汚染されていない底質抽出物。各ピーク上の数字はアルカンを構成する炭素数を、pri は分岐状アルカンのプリスタンの、phy はフィタンのピークそれぞれを指す。

前述のように五環以上の PAH は、我が国が大量に輸入している中東産等の原油からはほとんど検出されないが、1997 年に日本海で座礁したナホトカ号から流出した重油のように C

重油のような重質油には高分子 PAH を高濃度で含んでいるものがある（堀之内ら，1999；Maki et al., 2003）。なおガスクロマトグラフ法により検出されうる炭化水素は、石油中に含まれる全化合物の 1 割前後に留まる（Wang ら，1999）。大部分のものが未知・未同定であると考えるのが妥当である。

n-アルカンは低分子のものは速やかに揮発することと、炭素数 12 以上の揮発し難いものでも水圏環境中で比較的短時間で微生物により分解されるため、通常高濃度では検出されることはないが、石油が流出した直後では不揮発性のアルカンが残留しており、漂着油塊の試料を分析すると図 5(1)～(3)の原油、各重油試料のような規則的にピークが並んだ炭素数が１つずつ異なる n-アルカンが検出される。

また C17（ヘプタデンカン）と C18（オクタデカン）それぞれのピークの直後に現れるのは石油に特徴的に含まれる分岐型のアルカンのプリスタンとフィタンであり、直鎖状のアルカンより分解が相対的に遅いため、風化が進むに従ってこれらの分岐型アルカンの量が相対的に高まることがある。

図 5(4)～(5)に東北地方太平洋沿岸海域底質の抽出物のアルカンのマスクロマトグラムを示す。各ピーク上の数字は n-アルカンを構成する炭素数を示す。炭素数が奇数の 27、29、31 の比較的高分子の n-アルカンが特異的に多く、植物のワックスに由来するものが多いことが示されている（Wang ら，1999）。

参考文献

NOAA (1999) Sediment Quality Guidelines developed for the National Status and Trends Program. NOAA, USA. http://ccma.nos.noaa.gov/publications/sqg.pdf

海洋汚染調査報告、海上保安庁海洋情報部

水産用水基準（2005）(社)日本水産資源保護協会

底質調査方法　平成２４年８月環境省 http://www.env.go.jp/water/teishitsu-chousa/

Wang, Z., M. Fingas, and D. Page (1999): Oil spill identification. J. Chromatogr. A., 843, 369–411.

Prince, R. C., D. L. Eimendorf, J. R. Lute, C. S. Hsu, C. E. Haith, J. D. Senius, G. J. Dechert, G. S. Douglas, and E. L. Butler (1994)：17α(*H*),21β(*H*)-hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil. Environ. Sci. Technol., 28, 142–145.

堀之内愛、堤史薫、高田秀重、モハメド ザカリア パウジ、乗木新一郎(1999)：GC-MS による石油成分の詳細分析と炭化水素の環境影響・環境動態．沿岸海洋研究，37，23–33.

Maki, H., M. Utsumi, H. Koshikawa, T. Hiwatari, K. Kohata, H. Uchiyama, M. Suzuki, T. Noguchi, T. Yamasaki, M. Furuki, and M. Watanabe (2003): Intrinsic biodegradation of heavy oil from Nakhodka and the effect of exogenous fertilization at a coastal area of the Sea of Japan. Water Air Soil Pollut., 145, 123–138.

マイクロプラスチック（表層水の曳網観測）

○宮尾　孝（気象庁）

1、はじめに

海洋環境のプラスチック類は海洋生態系に重大な影響を及ぼしており、主要な地球規模の問題の一つとなっている。通常、小さいプラスチックごみは、船舶による目視観測では検知されないが、問題を制御しようとする努力にもかかわらず、海洋環境の中で着実に増加していることには疑う余地がない（UNEP, 2014）。しかも、海洋のプラスチックは、細胞膜を通り抜けるような比較的小さい分子量（MW < 1000）をもつ毒性のある化学物質を輸送することが明らかにされてきた（Takada et al., 2009; Teuten et al., 2009）。プラスチック類は海洋環境の中で細かく砕けているという証拠があり（Barnes et al., 2009）、結果として、プラスチックの細片は海洋全体に分布して、北極から南極までの海岸線にも、表層水にも、海底堆積物にも、そして魚類、海鳥、無脊椎動物、微生物等のさまざまな生物相にもみられるようになった(Ryan et al., 2009; Reisser et al., 2014)。

「マイクロプラスチック」という術語は、2000 年代中頃に導入され、「5mm よりも小さい」プラスチック片を記述するために実用的に用いられている（Arthur et al., 2009; GESAMP, 2015）。マイクロプラスチックはしばしば二種類に大別される：(i) 「一次」のマイクロプラスチックは、最初から特定の工業的あるいは家庭的な目的で使用するために微細な大きさに作られたものであり、また、(ii) 「二次」のマイクロプラスチックは、より大きなプラスチックごみが、海と陸上の両方で細かく壊れて生じた小さな破片である（Cole et al., 2011）。

本章では、微小サイズのごみ、主としてマイクロプラスチックを対象とした表層水の曳網観測手法を記述する。曳網観測は直接の目視観測に比べて主観性が小さいが(Ryan et al, 2009)、マイクロプラスチックの観測について、普遍的に受け入れられている標準的手法はない。したがって、以下は多くの従前の報告をもとに提案する手順にすぎない。

なお、海鳥やウミガメの胃の内容物の調査もマイクロプラスチックに関する情報をもたらしてくれるが、まったく異なる技術と機器類が必要である。

2、観測の目的と設定

2-1 目的

船での表面水の曳網観測では、浮遊マイクロプラスチックの試料を得て、その分布、種類、量の情報を収集する。外洋域における曳網観測の代表的な目的は、たとえば、以下のようになる：

・マイクロプラスチックの試料を得ること；
・マイクロプラスチックの種類を識別すること；
・マイクロプラスチックの分布密度を評価すること；
・マイクロプラスチックの出現の時間的および空間的な変動を検知すること。

曳網観測は、大型ごみの分布との関係を解釈するために、浮遊汚染物質の直接目視観測（第

©宮尾孝 2015

4 章を参照）とともに行うことが望ましい。フィールドでのサンプリングとサンプル処理の間は、プラスチックサンプルを汚染するおそれがあるので、ポリマーや合成繊維でできた衣類を身につけないようにする。Woodall et al. (2015) はサンプルの汚染に関するより厳格な情報を与えている。

2-2 観測海域の選定

外洋域におけるマイクロプラスチックの量や種類に関する情報は、より大きい汚染物質と同様に乏しい。観測海域は以下の事項を考慮して選定されるべきである：

・発生源と風系や主要な海流に影響される輸送過程を考慮し、
・汚染物質が集積していることが知られている海域に注目し、
・観測船の航行が海洋の生態系に悪影響をもたらさないようにする。

たとえば、小さなごみが集積する「太平洋ごみベルト」として知られる海域が、エクマン力学の影響でほぼ亜熱帯収束帯に一致して、日本列島の沖合及びハワイとカリフォルニアの間に存在している (Dautel, 2009; EPA, 2011)。また、Isobe et al. (2014) は、浮遊プラスチックごみは海洋フロントに捕捉されやすいので、曳網観測に先立ってフロントを探したと述べている。言うまでもないが、船の大きさを考慮して、観測海域は海岸の近くや浅いと思われる海域に設定しないようにするべきである。

2-3 観測の頻度とタイミング

固定された領域での長期モニタリングについては、サンプリング間隔は最低でも年に一度とするべきである。理想的には、季節的な変化についての解釈ができるように、年四回のサンプリングを推奨する。

マイクロプラスチックの深度方向の分布は主に表層の擾乱の影響を受けることがよく知られており、特に粒子が小さいほど鉛直方向に輸送されやすい (Kukulka et al., 2012; Reisser et al., 2015)。したがって、海面付近の薄い層を浮遊するマイクロプラスチックの曳網観測は、可能な限り海が静穏な状態のときに行うべきである。

3、船上での曳網観測

3-1 サンプリング手法の概略

海面曳網観測は、サンプリング用ネットの状態をはっきり見ることができるよう、日中に行う。曳航用ロープの一端に取り付けたサンプリング用ネットを、船が一定のスピードで航走している間に投入し、あらかじめ定めておいた時間曳航する（詳細は後述する）。曳航中は、ネット開口部がおおむね半分水中に入るようにロープの長さを調節し、ネットが海面を掬うようにする。ネットの姿勢を安定させるためには、開口部の枠の下側に錘を取り付けるか、枠の両側にフロートを取り付けることが推奨される。サンプリング用ネットは、可能であれば、船の後方にできる波線を避けるよう、ブームに取り付けるべきである。

サンプリング用ネットを回収した後、ネットの外側から天然海水をかけて静かに洗いつつ、濾過された表層水サンプルを末端のバケット（伝統的に「コッド・エンド」と呼ばれる）に入

©宮尾孝 2015

っている小さな網袋に集める。次に、末端のバケットを取り外して、小さな網袋の内容物の全てを天然海水または清水ですすぎながら別の容器に移す。雨が降ったり風が強かったりすると、小さなものは容易に失われてしまうので、特に注意を払う必要がある。

サンプルは引き続き船上で処理するか、実験室での処理（4 を参照）のためにラベル付容器に保管する。後者の場合、サンプルが腐敗しないよう、可能な限り早く凍結するか化学的に防腐を施すべきである（ホルマリン添加等）。一般に、化学的に防腐したサンプルは、残留性有機汚染物質（いわゆる POPs: PCBs, DDT 等）の分析に供することはできないので注意せよ。

3-2 観測器具等

観測船は位置と船速を連続的に測定するために GPS 装置を搭載するべきである。適切な曳網システム（クレーン、ウィンチ、キャプスタン等）と、サンプリング用ネットおよび周辺用品（ケーブル／ロープ、シャックル、スイベル等）がネットによる観測には必須である。

曳網観測に試用できるサンプリング用ネットには多くの種類があるが、中でも図 1 に示すニューストンネットとマンタネットがもっともよく用いられてきたようである (Ribic et al., 1992; Lattin et al., 2004; Ryan et al., 2009; Lippiatt et al., 2013; Reisser et al., 2013; Isobe et al., 2014)。どちらも海面のサンプリングのための用具で、後者は金属製の翼と長方形の広い口がマンタ（オニイトマキエイ）に似ているとされる。

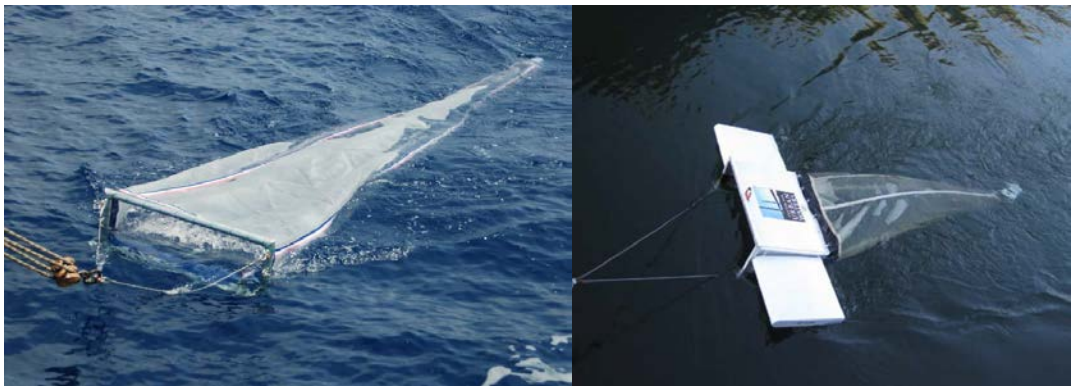


図 1 ニューストンネット（左； [http://www.aoml.noaa.gov/ocd/ocdweb/waltonsmith_photos.html]）と マンタネット（右；Masura et al., 2015).

Desforges et al. (2014) は、船の海水インテイクシステムを用いて、海面下の海水試料（喫水線の 4.5m 下）を採取した。彼らのサンプリング法は海面の状態にもよらず、船に曳網システムを必要としないが、海面下の水のプラスチック濃度は一般に海面の水よりも低い。結果的に水柱におけるマイクロプラスチックの総量を過小評価するおそれがある。

4、サンプルの処理

表面水サンプル中のマイクロプラスチックは、しばしばサイズ、外観（もとの製品の用途）

およびポリマーの種類によって分類される。分類の努力は重要である。なぜなら、それで得られる情報がプラスチックごみの起源を特定し、縮減対策を絞り込むことに用いられるからである。

4-1 ふるい分けと目視による分離

まず、海面水のサンプルから、センチメートルサイズ以上のはっきり目に見える大きなごみを手作業で取り除く。続いて、観測対象とするマイクロプラスチックの上限および下限のサイズに相当するメッシュサイズのふるい（Masura et al. (2015) は 5.6-mm (No. 3.5)と 0.3-mm (No. 50) を使用した）を重ねてサンプルを濾過して二つのサイズ分画を作り、蒸留水ですすぐ。上限サイズのふるいに残ったものは、廃棄するか、別の調査のために保管してよい。下限サイズのふるいに集められたサンプルは別の容器に移す。

次に、そのサンプルからプラスチック小片を目視により判別して（裸眼あるいは拡大鏡／顕微鏡を使用）、ピンセット等の適切な器具で拾い上げて目盛付きのペトリ皿に入れる。これはプラスチックを有機物のごみ、船体起源のペイント片、金属、ガラス等の他の物質から分離するほぼ義務的なステップであり、可能であれば、品質保証のために複数名で確認するべきである (Lippiatt et al., 2013)。ペトリ皿の上のプラスチック小片は、異なる大きさの区分ごとに計数でき、乾燥操作の後に重量を測定できる。ここで述べた操作には、あらかじめ重量を測定したバイアルや皿が有用である。

4-2 外観の特徴による分類

マイクロプラスチックはその外観の特徴によっていくつかのタイプに分類することができる。たとえば、Erikson (2005) は以下の 7 種類を導入した：i) 粒状、ii) 小片、iii) 膜状ー袋あるいは包装のプラスチックごみ、iv) 発泡体、v) 繊維状、vi) タバコの一部、vii) その他のごみ（ガラス、ゴム、金属等を含む）。Lattin et al. (2004) はプラスチックを 6 つのカテゴリーに分けた：i) 小片、ii) スタイロフォーム、iii) 粒状、iv) ポリプロピレン／単繊維、v) 薄膜状プラスチック および vi) 樹脂。UNEP/IOC (2009) も遠洋の海底および浮遊ごみの観測に対して以下の 7 種類を含む詳細な「標準分類」を示している：i) 容器類、ii) 漁具・船具、iii) 食料・飲料、iv) 包装、v) 衛生用品、vi) 喫煙具 および vii) その他。

4-3 密度による分離

さまざまなタイプのプラスチックが世界的に生産されているが、市場ではそのうち 6 種類が大半を占めており (GESAMP, 2015)、以下のように「SPI 樹脂識別コード(American Chemistry Council, 2007)」を与えられている。すなわち、1) ポリエチレンテレフタラート(PET)、2) 高密度ポリエチレン(HDPE)、3) ポリ塩化ビニル(PVC)、4) 低密度ポリエチレン(LDPE)、5) ポリプロピレン(PP)、6) ポリスチレン(PS, 発泡スチロール EPS を含む) および 7) その他である。プラスチックの識別コードと典型的な未使用樹脂の密度データを表 1 にまとめる。

©宮尾孝 2015　

表 1. SPI 樹脂識別コード(American Chemistry Council, 2007) および密度データ (Eriksen, 2005).

コード	プラスチックの種類		密度# [$g \cdot cm^{-3}$]
1	PET	ポリエチレンテレフタラート	1.38 – 1.39
2	HDPE	高密度ポリエチレン	0.95 – 0.97
3	PVC	ポリ塩化ビニル	1.16 – 1.35
4	LDPE	低密度ポリエチレン	0.92 – 0.94
5	PP	ポリプロピレン	0.90 – 0.91
6	PS	ポリスチレン	1.05 – 1.07
7	(Others)	酢酸セルロース等	-

ここに示された密度は典型的な未使用樹脂の近似値である。プラスチック製品には密度を変えてしまう混合物や添加物がしばしば混じっていることに注意。

プラスチック小片は、プラスチックの種類間の密度差に基づいて分離できる(Corcoran, 2009)。海水にも清水にも浮かぶプラスチックは、EPS、高密度・低密度 PE および PP である。ソリッドの PS も塩化ナトリウム NaCl 飽和溶液 ($\rho \cong 1.2\ [g \cdot cm^{-3}]$) には浮かぶ。ポリタングステンナトリウム溶液にようやく浮かぶものには、可撓性／剛性の PVC 類と PET 類が含まれる。30% 塩化カルシウム$CaCl_2$ 溶液の密度はほぼ1.3 [$g \cdot cm^{-3}$]に等しいので、PET と PVC の分離に用いることができる。$\rho = 1.0,\ 0.9408$ および 0.911 [$g \cdot cm^{-3}$]など、さまざまな密度のエタノールと水の混合液を用いれば PS、高密度・低密度 PE と PP とを分離できる。そうしたエタノールと水の混合液にほぼ等しい密度をもった食用油を用いてもプラスチックを分離できる(Eriksen, 2005)。

4-4 分光学的な特定法

プラスチック小片の密度は、ポリマーの種類だけでなく、加工プロセス、混合物や添加物によっても変化するので、密度分離の手法では特定を誤るおそれがある。そのため、プラスチックサンプルのポリマーの種類を確実に決定できる分光学的な手法（FT-IR フーリエ変換赤外分光法、近赤外分光法、ラマン分光法など）の使用が推奨される(Hidalgo-Ruz et al., 2012)。

プラスチックサンプルを PCB、DDT 等の化学分析に供しない場合は、適切に廃棄するべきである。

5、考慮すべき条件

5-1 気象条件と海面状態

上述のように、マイクロプラスチックの深度方向の分布は主に表層の擾乱の影響を受ける。海面に波が立ち騒ぐようであれば、ネット開口部が水面下にもぐったり完全に自ら出たりして、「表面水のサンプル」を採取できなくなるおそれがある。曳網観測は強い風や荒れた海面状態の時には行うべきではない。また、潮流や海流が強い海域を避けることも推奨される。

©宮尾孝 2015

5-2 船速と継続時間

曳網観測は、マイクロプラスチックのサイズ分布に興味がある場合、船速 1〜3 ノットで行うべきである。最近の調査の曳網速度は多くの場合 2〜4 ノットであるが（Lattin et al., 2004; UNEP/IOC, 2009; Reisser et al., 2013; Isobe et al., 2014 など）、曳網時の船速が速すぎると、サンプリング用ネットに入った物体が、摩擦、波動、乱流などの影響でさらに細かく砕けやすくなるかもしれない (Cole et al., 2011)。

曳網観測の継続時間は船速に依存し、浮遊物の量を想定して設定されるべきであるが、浮表生物（ニューストン）の調査でしばしば行われているように、いつでも少なくとも 10 分曳網するべきである。

5-3 サンプリング用ネットのメッシュサイズ

サンプリング用ネットで集められるごみの最小サイズは、当然ながらそのメッシュサイズに依存する。最近の調査で使われたサンプリング用ネットの多くがメッシュサイズ333 μm 程度である。たとえば、Ribic et al. (1992) は333 μm メッシュのネットを推奨している。“NOAA Marine Debris Program”では Lipiatt et al. (2013)と Masura et al. (2015)がそれぞれ330 μm メッシュと 335 μm メッシュのネットを取り上げている。Isobe et al. (2014) はメッシュサイズ 0.35mm のニューストンネットを用いた。したがって、このガイダンスで推奨するネットのメッシュサイズは333 μm 程度とする。メッシュサイズよりも小さい粒子はサンプリング用ネットを通り抜ける。

5-4 要員

サンプリング用ネットの取り扱いと目視による分離操作について、経験を積んでいるか、訓練を受けた技術者が必要である。

6、データおよびメタデータ

6-1 マイクロプラスチックの分類

4-2 で述べたように、マイクロプラスチックはその外観の特徴により分類できる。色、形状、大きさ（長さ／幅）、摩耗度等を詳細に観察して記録する。マイクロプラスチックは大きさ別、ポリマーの種類別に計数したり、重量を測定したりすることができる。万国共通で公認されたマイクロプラスチックの分類法はないが、過去の研究に倣って、観測目的に応じて定めるべきである。

6-2 マイクロプラスチックの分布密度

別な調査との定量的な比較のため、マイクロプラスチックの分布密度は$[\mathrm{items \cdot km^{-2}}]$、$[\mathrm{items \cdot m^{-3}}]$ および $[\mathrm{mg \cdot m^{-3}}]$ のいずれかの単位で報告するよう強く推奨する。

サンプリング用ネットで掬われた海面の面積は、ネット開口部の幅に曳網距離を乗じて計算できる。また、サンプリング用ネットを通過した水の体積は、上で求めた面積と水面下にあったネット開口部の高さから評価できる。水の体積を直接に、より正確に測定するには、

©宮尾孝 2015

サンプリングネットの開口部に穏やかな海面状態の時にキャリブレーションを実施した流量計を取り付けるべきである（たとえば、Lippiatt et al., 2013; Isobe et al., 2014）。

6-3 メタデータ

メタデータは次の情報を含むべきである：

・調査名、日付、時刻、海域
・船舶の特性：船名、タイプ（調査船、漁船、定期フェリー等）、トン数、長さ、幅など
・曳網の詳細：始点・終点の緯度・経度、曳網距離、船速、継続時間
・サンプリングネットの詳細：種類、大きさ（開口部の幅と高さ）、メッシュサイズ
・環境条件：風速・風向、視程、波・うねり（向き、高さ・周期）、表面流など

7、結語

表層水の曳網観測は、マイクロプラスチックの存在密度と種類についての貴重な情報をもたらす。しかし、過去の曳網観測の結果からみて、マイクロプラスチックの量の変動は相当大きい。したがって、所定のレベルの信頼度を得るため、試料水の量または曳網回数を増やすことが期待される。マイクロプラスチックの密度の確固たる評価を進展させるには、観測のデザインと標準化に対して注意深い配慮が払われるべきである。

参考文献

American Chemistry Council (2007): Plastic Packaging Resins (SPI Resin Identification Code). Retrieved from [http://plastics.americanchemistry.com/Education-Resources/Plastics-101/Plastics-Resin-Codes-PDF.pdf] (2015/07/22).

Arthur, C., J. Baker, H. Bamford, N. Barnea, R. Lohmann, K. McElwee, C. Morishige and R. Thompson (2009): Summary of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris. In *Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris.* Sept 9-11, 2008. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30.

Barnes, D. K. A., F. Galgani, R. C. Thompson and M. Barlaz (2009): Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. Philosophical Transactions of the Royal Society. B364, 1985–1998.

Cole, M., P. Lindeque, C. Halsband, and T. S. Galloway (2011): Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. Marine Pollution Bulletin, 62, 2588–2597.

Corcoran, P. L., M. C. Biesinger and M. Grifi (2009): Plastics and beaches: A degrading relationship. Marine Pollution Bulletin, 58, 80–84.

Dautel, S. L. (2009): Transoceanic Trash: International and United States Strategies For the Great Pacific Garbage Patch, Golden Gate University Environmental Law Journal, 3, 181-208.

Desforges, J-P. W., M. Galbraith, N. Dangerfield and P. S. Ross (2014): Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean. Marine Pollution Bulletin, 79, 94-99.

EPA (2011): Marine Debris in the North Pacific: A Summary of Existing Information and Identification of Data Gaps. United States Environmental Protection Agency. 23pp.

©宮尾孝 2015　

Eriksen, M. (2005): Watershed Wonders: Standard Based Activities and Information about Water and Watersheds for Middle and High School Classrooms. Algalita Marine Research Foundation, 91pp. Retrieved from [http://people.oregonstate.edu/~rochefow/K-12 Outreach Activities/SKIES curriculum/SKIES Ecology and Environmental Engineering/WatershedWonders-curr.pdf] (2015/07/22).

GESAMP (2015): Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: A Global Assessment (Kershaw, P. J., ed). IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. GESAMP Reports & Studies Series, No. 90, 96pp.

Hidalgo-Ruz, V., L. Gutow, R. C. Thompson, M. Thiel (2012): Microplastics in the Marine Environment: A review of the Methods Used for Identification and Quantification. Environmental Science & Technology, 46, 3060–3075.

Isobe, A., K. Kubo, Y. Tamura, S. Kako, E. Nakashima and N. Fujii (2014): Selective transport of microplastics and mesoplastics by drifting in coastal waters. Marine Pollution Bulletin, 89, 324-330.

Kukulka,T., G. Proskurowski, S. Morét-Ferguson, D. W. Meyer and K. L. Law (2012): The effect of wind mixing on the vertical distribution of buoyant plastic debris. Geophys. Res. Lett., 39, L07601, doi:10.1029/2012GL051116.

Lattin, G. L., C. J. Moore, A. F. Zellers, S. L. Moore and S. B. Weisberg (2004): A comparison of neustonic plastic and zooplankton at different depths near the southern California shore. Marine Pollution Bulletin, 49, 291-294.

Lippiatt, S., S. Opfer, and C. Arthur (2013): Marine Debris Monitoring and Assessment. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-46.

Masura, J., J. Baker, G. Foster and C. Arthur (2015): Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48.

Reisser, J., J. Shaw, C. Wilcox, B. D. Hardesty, M. Proietti, M. Thums and C. Pattiaratchi (2013): Marine Plastic Pollution in Waters around Australia: Characteristics, Concentrations, and Pathways. PLoS ONE 8, e80466, doi:10.1371/journal.pone.0080466.

Reisser J., J. Shaw, G. Hallegraeff, M. Proietti, D. K. A. Barnes, M. Thums , C. Wilcox, B. D. Hardesty and C. Pattiaratchi (2014): Millimeter-Sized Marine Plastics: A New Pelagic Habitat for Microorganisms and Invertebrates. PloS ONE9, e100289, doi:10.1371/journal.pone.0100289.

Reisser, J. , B. Slat, K. Noble, K. du Plessis, M. Epp, M. Proietti, J. de Sonneville, T. Becker and C. Pattiaratchi (2015): The vertical distribution of buoyant plastics at sea: an ob-servational study in the North Atlantic Gyre. Biogeosciences, 12, 1249–1256, www.biogeosciences.net/12/1249/2015/, doi:10.5194/bg-12-1249-2015

Ribic, C. A., T. R. Dixon, and I. Vining (1992): Marine Debris Survey Manual. NOAA Technical Report NMFS 108.

Ryan, P. G., C. J. Moore, J.A. van Franeker and C. L. Moloney (2009): Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. Philosophical Transactions of the RoyalSociety B: Biological Sciences 364, 1999–2012.

Takada, H., Y. Mato, S. Endo, R. Yamashita and M. P. Zakaria (2009): Pellet Watch: Global Monitoring of Persistent Organic Pollutants (POPs) using Beached Plastic Resin Pellets. In *Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris.* Sept 9-11, 2008. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30.

Teuten, E. L., J. M. Saquing, D. R. U. Knappe, M. A. Barlaz, S Jonsson, A. Björn, S. J. Rowland, R. C. Thompson, T. S. Galloway, R. Yamashita, D. Ochi, Y. Watanuki, C. Moore, P. H. Viet, T. S. Tana, M. Prudente, R. Boonyatumanond, M. P. Zakaria, K. Akkhavong, Y. Ogata, H. Hirai, S. Iwasa, K. Mizukawa, Y. Hagino, A. Imamura, M. Saha and H. Takada (2009): Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. Philosophical Transactions of the Royal Society. B364, 2027–2045.

UNEP/IOC (2009): Guidelines on Survey and Monitoring of Marine Litter. Regional Seas Reports and Studies, No. 186, IOC Technical Series, No. 83. 131pp.

UNEP (2014): Valuing Plastics: The Business Case for Measuring, Managing and Disclosing Plastic Use in the Consumer Goods Industry. 116pp.

Woodall, L. C., C. Gwinnett, M. Packer, R. C. Thompson, L. F. Robinson and G. L. J. Paterson (2015): Using a forensic science approach to minimize environmental contamination and to identify microfibres in marine sediments. Marine Pollution Bulletin, 95, 40-46.

This page left intentionally bank.

浮遊汚染物質（船からの目視観測）

○宮尾　孝（気象庁）

1、はじめに

海面浮遊汚染物質は世界中の海に広く分布している。タバコの吸い殻やレジ袋のような小型のものから、廃棄あるいは亡失した漁網のような大型のものまであり、誤飲や絡みつきによって海洋や海岸の野生生物を危険にさらし、船舶の運航を妨げて経済的損失をもたらすとともに、人間の健康と安全を脅かしている。特に、プラスチックごみは海の汚染物質の多くを占め、長期にわたって環境中に残って海洋生態系に悪影響をもたらす。しかも、時間が経つにつれ、細かく砕けて小片となり、回収は困難になってゆく。これら汚染物質は人間活動によって排出される。廃棄物の不適切な処理、あるいは、ゴミや工業製品の管理の不行き届きが起源となっている。

本章では、航行中の船舶の高い場所から行う、目に見える大きさの海面浮遊汚染物質の目視に専念できる観測を中心に記述する。ほかの観測プラットフォームとしては航空機があるが、大きいごみしか目視できないのが難点である。実際には、船舶による海面浮遊汚染物質の目視観測は、必ずしもそれ単独で行わなくてもよく、クラウド・ソーシング的な（便宜供与船からの観測など）海洋ごみの目視のために比較的簡単な手法になっている。環境要因の違いがあるにもかかわらず、浮遊ごみの空間的、時間的変動について有用な情報をもたらしてくれるものである。とはいえ、目視観測の結果が大型のごみに片寄ってしまうことには注意を払うべきである。

2、 観測の目的と設定

2-1 目的

目視観測では、特定の期間において視認できる浮遊汚染物質の分布と量の情報を収集する。外洋域における目視観測について、もっとも普通の興味の対象となるのは、汚染物質の存在密度と種類である。したがって、外洋域における目視観測の代表的な目的は、たとえば、以下のようになる：

・海面浮遊汚染物質の種類を識別すること；
・海面浮遊汚染物質の分布密度を評価すること；
・海面浮遊汚染物質の出現の時間的および空間的な変動を検知すること。

2-2 観測海域の選定

海浜および沿岸域における大型ごみの調査は数多く行われてきたが、外洋域における海面浮遊ごみの量や種類に関する情報は乏しい。観測海域は以下の事項を考慮して選定されるべきである：

・風系や主要な海流に影響される起源および輸送過程を考慮し、
・汚染物質が集積していることが知られている海域に注目し、

©宮尾孝 2015

・観測船の航行が海洋の生態系に悪影響をもたらさないようにする。

2-3 観測の頻度とタイミング

固定された領域での長期モニタリングについては、サンプリング間隔は最低でも年に一度とするべきである。理想的には、季節的な変化についての解釈ができるように、年四回のサンプリングを推奨する。

浮遊ごみの目視観測は、環境要因（特に海面状態と風速）の影響を受けることを念頭に置くこと。したがって、目視観測は海が静穏な状態からあまり間を置かずに行い、直前に生じた荒天で浮遊ごみが水柱に混ぜ込まれることによるバイアスをなくすようにするべきである。さらに、風速がビューフォート風力階級の 2（風速 3.3 $[m\ s^{-1}]$ ）以下であることが望ましい (DeFishGear, 2013)。

3、フィールドでの観測

3-1 一般的事項

目視観測は日の出から日の入りまでの日中に行わなくてはならない。航行中の船舶の観測者は、船橋または高さのあるその他の場所に立ち、左舷側または右舷側に注意を集中する。観測者の喫水線上の高さは船舶の型によって変わる。航路は直線でなくてもよいが、直線であればデータの扱いが容易になる。観測者は浮遊汚染物質を発見するたびに、種類、大きさ、数、その他の情報を、補助的な情報（日時、緯度・経度等）とともに、用意されたデータシートに記録する（データシートの代わりにタブレット端末を用いると便利である）。ライントランセクト法によるサンプリング（図 2 を参照）の場合は、航路からの垂直距離（あるいは視認した距離と船首からの方位角）も記録しなくてはならない。

観測者は、目視に専念する観測の場合は特にそうであるが、海面のぎらつきのない舷を用いることが望ましい。ごみは裸眼で発見されるべきであり、その種類を確認したり大きさを見積もったりする目的に限り双眼鏡を使用してよい。観測者の人数はさまざまであろうが、どのような調査においても最低でも二人で観測するよう推奨されている (Ribic, 1990)。

3-2 観測器具等

観測船は位置と船速を決定するために GPS 装置を搭載していなくてはならない。観測海域を図上に示すことができるような、何らかのシステムがあることが望ましい。

上述のように、ごみは裸眼で発見されるべきであるが、強い太陽光と海面のぎらつきから目を守るために偏光グラスは有用であろう。目視観測には双眼鏡（8〜10 倍程度が適切と思われる）を欠かすことはできない。距離計や傾斜計は検知したごみまでの距離の計測に使用できる。デジタルカメラも、ごみの種類を再確認したり、物体の大きさを再び評価したり、複雑な姿をした浮遊ごみの詳細な画像を記録するのに役立つ。

3-3 考慮すべき条件

(1) 気象条件

©宮尾孝 2015

視程がよくないときには目視観測を行わないことが望ましい。たとえば、Yoshida and Baba (1985) は視程 200m 未満になると観測を行わなかった。好ましくない海面状態、つまり高い波とうねりもまた、検出可能性に影響を及ぼす。

(2) ごみの特性

浮遊物の色、大きさ、形状および浮力が検出可能性に影響することはよく知られている。大きく明るい色のごみは容易に発見される。特に、浮力の影響は大きく、軽いプラスチック容器は海面よりも上に出ており、海面直下を漂っている漁網に比べると、はるかに検知されやすい。したがって、ライントランセクトの手法を用いる場合には、発見函数をごみの種類ごとに構成するべきである。

(3) 船による差異

船速と観測者の喫水線からの高さは浮遊ごみの検出可能性に影響を及ぼす。大きな船では、観測者は通常喫水線よりもかなり上で船首から離れて立っており、このため船首の近くにある物体は検出されなくなる。船体の形状も検出不可能な領域を作ることは、無視することのできない事実である。

(4) 要員

海面浮遊汚染物質の目視観測は、観測と同時にほかの作業を行わない観測者によって行われるべきである (Ribic et al., 1992; DeFishGear, 2013)。観測に必要とされる人員には、少なくとも 2 名の、海洋で浮遊している物体を目視する経験を積んだ、あるいは訓練を受けた、測定のための用具（距離計、傾斜計、照準線つきの双眼鏡など）を用いて距離と角度を計測できる観測員が含まれる。経験を積んだ観測員は、そうでない者に比べてより多くのごみを発見し、距離をより正確に見積もる。初心者は熟練度の高い観測員と組んで訓練するべきである。

4、データおよびメタデータ

4-1 汚染物質の密度

ごみの密度は、別な調査と定量的に比較ができるよう、その単位を$[items\ km^{-1}]$ などではなく、$[items\ km^{-2}]$ として報告するよう強く推奨する。走査された面積はトランセクトの幅と長さから求められる。トランセクトの長さは、トランセクトの始点と終点の緯度・経度から決定する。したがって、針路変更があればそのたびに船位を記録するべきである。

汚染物質の密度の計算式は、カウントされたものの数を走査した面積で割って得られる。走査面積の評価法は、観測の実態に応じて以下の２通りのいずれかを選ぶ：

(1) ストリップトランセクト法

ストリップトランセクト法が採用される場合、船の舷から特定の距離以内にあるごみだけが検知される（図 1）。ストリップトランセクトの内部にあるものはすべてカウントされるが、その外にあるものは一切記録されない、と仮定されている。

©宮尾孝 2015

実際のストリップトランセクトの幅は、ごみの大きさと船速に依存する。2.5cm サイズのごみを確実に検知しようとする調査の場合、観測者の高さと船速に基づく予備的に定められたストリップトランセクトの幅を表 1 に示す。比較的大きいごみの目視については、もっとも普通に用いられるストリップの幅は、50m と 100m (Ribic et al., 1992)、あるいはトランセクト中心線から発見されたごみまでの垂直距離の最大値である (Thiel et al. 2003; Shiomoto and Kameda, 2005)。しかしながら、一般的に提案されたこれらのストリップ幅はあらためて吟味する必要があるし (Lippiatt et al., 2013)、調査の目的を考慮して定められるべきである。

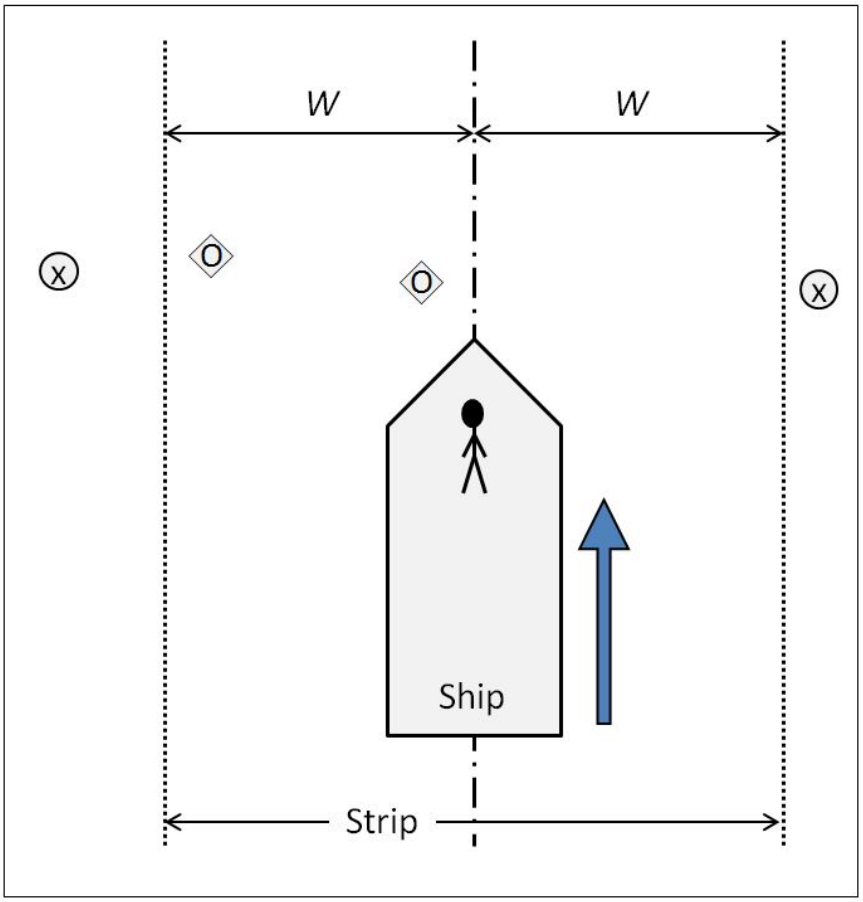


図 1 ストリップトランセクト法の概要図 [Ribic et al. (1992) による]

W はストリップの幅。“O”のラベルを付した物体はストリップの内部にあって記録されるが、“x” のラベルを付した物体はストリップの外にあり記録されない（たとえ発見されていても記録されない)。

表 1 観測者の喫水線からの高さと船速によるトランセクトの幅（暫定値）
(MSFD Technical Subgroup on Marine Litter, 2013).

Observer height above the water line	Ship speed		
	2 knots	6 knots	10 knots
1 m	6 m	4 m	3 m
3 m	8 m	6 m	4 m
6 m	10 m	8 m	5 m
10 m	15 m	10 m	6 m

最終的に、浮遊ごみの密度は

$$D = \frac{N}{A} = \frac{N}{2 \cdot W \cdot L} \qquad [items\ km^{-2}]$$

となる。ただし、N はカウントされた物体の数、A は走査された面積$[km^2]$で、W はストリップトランセクトの幅$[km]$、L はトランセクトの長さ$[km]$である。

(2) ライントランセクト法

ラントランセクト法が採用される場合は、すべての物体が観測者からの距離によらずカウントされ、船から物体までの垂直距離が測定されることが仮定される（図 2）。しかし、発見の確率は、トランセクトの中心線上で 1 に等しいが、「発見函数」にしたがって垂直距離とともに減少する。ふつうに用いられる発見関数の例を挙げる：

i) ハーフノーマル型: $g(x) = \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)$,

ii) 指数型: $g(x) = \exp\left(-\frac{x}{\sigma}\right)$,

iii) ハザードレート型: $g(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\sigma}\right)^{-b}\right]$,

ここで、x は垂直距離であり、また、$\sigma(> 0)$ および $b(> 1)$はそれぞれスケールパラメータおよび形状パラメータで、観測データから評価される。

©宮尾孝 2015

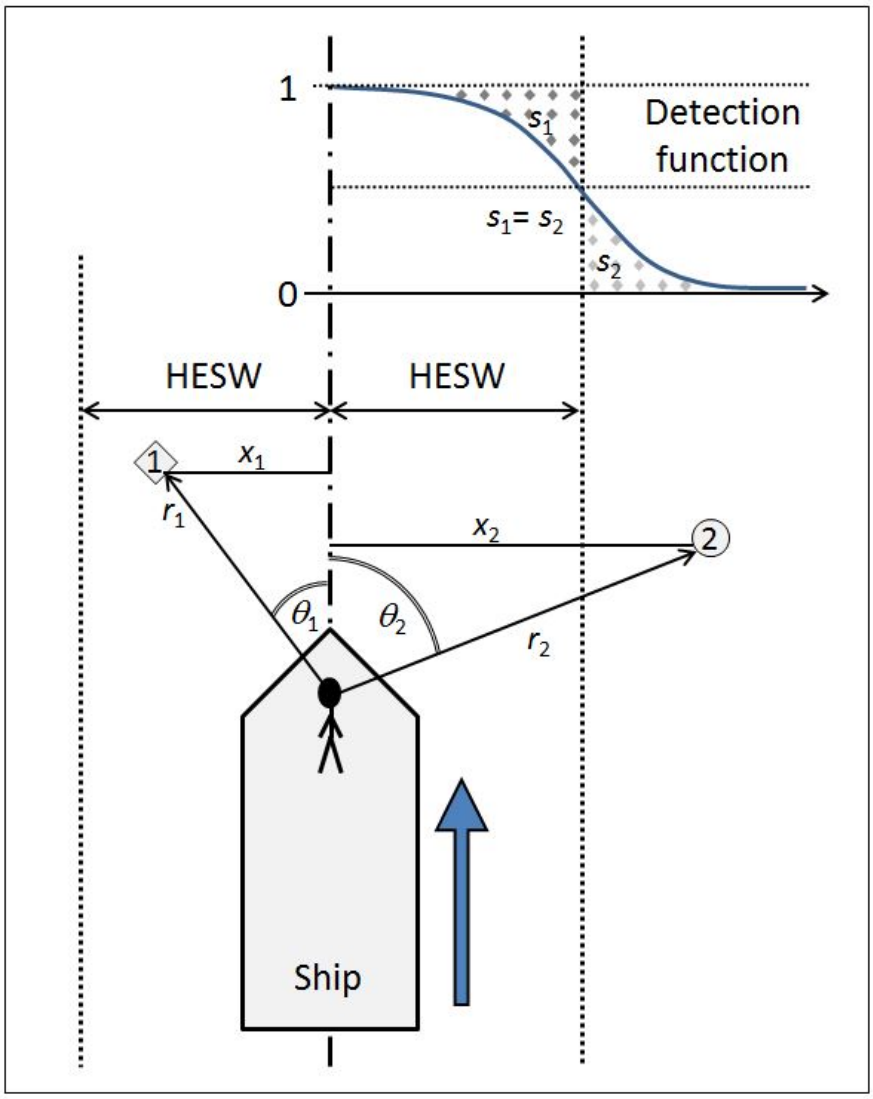


図 2 ラインとランセクト法の概要図 [Ribic et al. (1992) による]

すべての物体は距離に関係なく記録されると仮定する。物体 i までの垂直距離 (X_i) は観測者の真横を通過するときに直接見積もるか、視認距離(r_i)と船首からの角度(θ)より計算できる。「発見函数」を用いることで、理論上その幅の内側にあるすべての浮遊物が検知される「半有効探索幅 HESW」を評価することができる（図の上部で $s_1 = s_2$ となる距離)。

適切な発見函数を用いることにより、論理的にその幅の中にあるすべての浮遊ごみが発見される「半有効探索幅 (Half the effective strip with: *HESW*)」が評価される。

最終的に、浮遊ごみの密度は

$$\mathrm{D} = \frac{N}{A} = \frac{N}{2 \cdot HESW \cdot L} \qquad [items\ km^{-2}]$$

で与えられる。ただし、N はカウントされた物体の数、A は走査された面積$[km^2]$で、$HESW$ はラインとランセクトの半有効探索幅$[km]$、L はトランセクトの長さ$[km]$である。

©宮尾孝 2015

上述したように、より正確を期するならば、発見函数をごみのカテゴリごとに構成するべきである。

ライントランセクト法に関する詳細については、Buckland et al. (2001) を参照されたい。

4-2 浮遊汚染物質の分類

(1) サイズの階級

大きさ（もっとも長い寸法）が 2.5cm から 1m の浮遊汚染物質は「マクロデブリ(macro-debris)」と呼ばれ(GESAMP, 2015)、これがモニターされるべきものである。しかし、目視観測では物体のサイズを正しく測定することができないので、一例として DeFishGear (2013) や MSFD Technical Subgroup on Marine Litter (2013) が紹介した以下のようなサイズの階級を提案する（L は汚染物質のもっとも長い寸法）：

i) $2.5\text{cm} \leq L < 5\text{cm}$
ii) $5\text{cm} \leq L < 10\text{cm}$
iii) $10\text{cm} \leq L < 20\text{cm}$
iv) $20\text{cm} \leq L < 30\text{cm}$
v) $30\text{cm} \leq L < 50\text{cm}$
vi) $50\text{cm} \leq L$

統計処理に際しては、これらの階級を適宜合併してもよい。また、観測者の高さによって小さい物体が視認できない場合は、サイズの下限を変更するべきである。

(2) ごみの同定

浮遊ごみの種類の区分は、海岸ごみ、海底ごみ、その他のものと一貫していることが望ましい。たとえば、UNEP/IOC (2009) のガイドラインでは主に外観に基づく以下の７つの大分類が導入されている： i) 容器、 ii) 漁具・船具、iii) 食料・飲料、iv) 包装用品、v) 衛生用品、vi) タバコ、vii) その他。MSFD (2013) の種類別マスターリストは、以下の８つの大きなグループを含む：i) 人口のポリマー製品、ii) ゴム製品、iii) 布・織物、iv) 紙・ボール紙、v) 木材加工品、vi) 金属類、vii)ガラス・セラミック、viii) その他（化学製品、食品廃棄物、同定不能）。

しかしながら、世界共通の分類は未だに存在しない。モニタリングでの実際的な使用においては、データ収集が容易に短時間で行えるよう、対象物の出現頻度によって種目区分をアレンジしてよい。

4-3 メタデータ

メタデータは次の情報を含むべきである：

- 調査名、日付、時刻、海域
- 船舶の特性：船名、タイプ（調査船、漁船、定期フェリー等）、トン数、長さ、幅など
- トランセクトの詳細：始点・終点の緯度・経度、船速、観測者の喫水線上の高さ、トランセクト全体の長さ、走査した面積

©宮尾孝 2015

・　環境条件：風速・風向、視程、波・うねり（向き、高さ・周期）

5、結語

海面浮遊汚染物質の船からの目視観測は、海ごみの密度と種類についての貴重な情報をもたらす。しかし、浮遊ごみの種類の区分の不確かさは、まだ未解決の問題として残っている。海面浮遊汚染物質の密度のしっかりとした評価を展開するためには、観測のデザインと標準化に対して注意深い配慮が払われるべきである。

参考文献

Buckland, S. T., D. R. Anderson, K. P. Burnham, J. L. Laake, D. L. Borchers, and L. Thomas (2001): Introduction to distance sampling: estimating abundance of biological population. Oxford University Press, New York.

DeFishGear (2013): Methodology for Monitoring Marine Litter on the Sea Surface. Visual Observation. Derelict Fishing Gear management system in the Adriatic Region, 10pp. Retrieved from [http://issuu.com/defishgear/docs/floating_litter_monitoring_methodol/10?e=0]

GESAMP (2015): Sources, Fate and Effectsof Microplastics in the Marine Environment: A Global Assessment (Kershaw, P. J., ed). IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. GESAMP Reports & Studies Series, No. 90, 96pp.

Lippiatt, S., S. Opfer, , and C. Arthur, (2013): Marine Debris Monitoring and Assessment. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-46.

MSFD Technical Subgroup on Marine Litter (2013): Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas. A guidance document within the Common Implementation Strategy for the Marine Strategy Framework Directive. 128pp.

Ribic, C. A. (Chair) (1990): Report of the working group on methods to assess the amount and types of marine debris. *In* Proceedings of the second international conference on marine debris; 2-7 April 1989, Honolulu, HI (R. S. Shomura and M. L. Godfrey, eds.), 1201-1206. NOAA Technical Memorandum. NMFS, NOAA-TM-NMFS-SWFSC-154.

Ribic, C. A., T. R. Dixon, and I. Vining (1992): Marine Debris Survey Manual. NOAA Technical Report NMFS 108.

Siomoto, A., and T. Kameda (2005): Distribution of Manufactured Floating Marine Debris in Near-Shore Areas Around Japan. Marine Pollution Bulletin, 50, 1430-1432.

Thiel, M., I. Hinojosa, N. Vásquez, E. Macaya (2003): Floating marine debris in coastal waters of the SE Pacific (Chile). Marine Pollution Bulletin, 46, 224–231.

UNEP/IOC (2009): Guidelines on Survey and Monitoring of Marine Litter. Regional Seas Reports and Studies No. 186, IOC Technical Series No. 83. 131pp.

Yoshida, K., and N. Baba (1985): A survey of drifting stray fishing net fragments in the northern Sea of Japan (Western Pacific Ocean). Document submitted to the 28th Meeting of the Standing Scientific Committee of the North Pacific Fur Seal Commission, Tokyo, 4-12 April 1985, 13pp.

©宮尾孝 2015　

残留性有機汚染物質

○山下　信義・谷保　佐知・山﨑　絵理子（国立研究開発法人　産業技術総合研究所）

1、はじめに

残留性有機汚染物質（Persistent Organic Pollutant, POPs）とは、有害性、生物蓄積性、残留性、長距離移動性の四つの観点から、使用量削減・廃絶が国際的に必要とされている化学物質の総称である。根拠となるストックホルム条約は 2001 年 5 月に採択され、日本は 2002 年 8 月に加入した。当初は先進国で開発された 12 種類の化学物質が対象とされていたが、近年の環境意識の高まり、発展途上国も含めた化学物質放出量の急激な増加が地球環境に与える影響がクローズアップされ、現在では緊急性の高い新規 POPs（emerging POPs）を含めた 24 物質が条約対象となっている。条約対象物質は付属書 A（廃絶）、B（制限）、C（非意図的生成物）三つに分類される。

附属書 A （廃絶）
- アルドリン
- アルファーヘキサクロロシクロヘキサン
- ベーターヘキサクロロシクロヘキサン
- クロルデン
- クロルデコン
- ディルドリン
- エンドスルファン
- エンドリン
- ヘプタクロル
- ヘキサブロモビフェニル
- ヘキサブロモジフェニルエーテル
- ヘプタブロモジフェニルエーテル
- ヘキサクロロベンゼン（HCB）
- リンデン
- マイレックス
- ペンタクロロベンゼン（PeCB）
- ポリ塩化ビフェニル（PCB）
- テトラブロモジフェニルエーテル
- ペンタブロモジフェニルエーテル
- トキサフェン

附属書 B （制限）
- DDT

©山下信義・谷保佐知・山﨑絵理子 2018

・ PFOS とその塩，PFOSF（PFOS については半導体用途や写真フィルム用途等における製造・使用等の禁止の除外を規定）

附属書 C （非意図的生成物）
・ ヘキサクロロベンゼン（HCB）
・ ペンタクロロベンゼン（PeCB）
・ ポリ塩化ビフェニル（PCB）
・ ポリ塩化ジベンゾーパラージオキシン（PCDD）
・ ポリ塩化ジベンゾフラン（PCDF）
・ （HCB、PeCB、PCB は附属書 A と重複）

また、2015 年現在、下記の化合物が条約追加を審査されている。
・ 短鎖塩素化パラフィン（SCCP）
・ ペンタクロロフェノール（PCP）とその塩及びエステル類
・ デカブロモジフェニルエーテル
・ ジコホル

従来の海水中 POPs 測定技術には、大きく三つの問題点がある。

一つは「公害対策」を目的とした工業用水・河川水・沿岸海水の調査手法の延長で開発された技術が 1970-80 年代に一般化したため、学問としての海洋化学・地球化学的研究と整合性が低い点である。特に、POPs 国内環境調査を統括する環境省の主な調査対象は表層海水であり、定点観測が難しい客船を用いて行われている外洋調査も同様である。海洋化学では常識である表層から深層までの海水鉛直測定データが POPs ではほとんど報告されてこなかった問題点は、研究現場でも指摘されていたが、これについてのフォローアップ調査が開始されたのはここ数年に過ぎない。従って従来の海水中 POPs 測定技術は日本近海の「表層」海水中 POPs の測定にフォーカスした技術であり、自ずから海流、水隗混合など、海洋環境中 POPs 三次元分布の理解のための技術としては不適であった。

第二に、国際的に信頼性が確保された精度管理要件（QAQC）および標準規格の欠如である。国内でいわゆる「公定法・告示法」として指定されている分析法は「公害対策」の経緯から特定分野の委員会で作成されたものが多く、参考文献 (環境庁 1972, 1974, 環境省 1998, 2004, 2007, 2008) に列挙したように、対象とする媒体や業種ごとの実情に合わせて指定されるものである。国内で引用されることが多い米国 EPA method も、その多くは分析条件にある程度幅を持たせた recommended method（推奨法）であり、標準操作手順（SOP）を厳密に規格化、強制力を持つ Regulation method（連邦法）は少なく、国内では両者が混同されることが多い。特に、これらは EPA method も含め、一国内での規格に過ぎず、地球規模の有害化学物質問題を公平に解決するためには、多国間で精度管理・コンセンサスの取れた「国際規格」を用いて環境測定データを蓄積しなくては、POPs 条約、IPCC、バーゼル条約など国際会議の場で、各国の主張の根拠となるデータの正当性が確保できない。

特に 1990 年代には環境測定ビジネスに直結していたダイオキシン分析において精度管理

要件の不足が明らかとなり、健康リスクに直結する環境測定値の信頼性の低下が憂慮された。この対策としてPOPsとしては初めて国際規格であるISO17025品質管理システムによって第三者機関による認証を得た厳密なQAQCを可能とする、計量事業者認定制度（MLAP）も設立された。試験所認定制度についてはを平賀ら(2001)を参照されたい。

水試料中 POPs 分析法の国際標準分析規格は 2004 年に発行されたダイオキシン（ISO 18073:2004 Water quality -- Determination of tetra- to octa-chlorinated dioxins and furans -- Method using isotope dilution HRGC/HRMS）が初めてである。これに続いて、現在まで内分泌かく乱物質であるノニルフェノール、PFOS/PFOA が国際規格化されている。関連してAlkalinity、pH 等、地球温暖化影響評価に密接に関係する国際規格も注目されている。

三点目は、過去のPOPs（特に2009年以前のlegacy POPs）のほとんどが水溶解度の低い、半揮発性・脂溶性物質であり、膨大な知見が蓄積されている水溶性の海洋化学トレーサーとは物理化学性が大きく異なるため、両者の測定技術に関する整合性、トレーサビリティが無視されてきた事である。POPs長距離輸送を説明する仮説として過去主流であった大気経由輸送・グラスホッパー仮説は研究対象の物理化学性（半揮発性・脂溶性）と「公害対策」に縛られた故であり、海洋化学・地球化学的にPOPs全球挙動を再考すると、海流経由長距離輸送を軽視し、大気経由輸送に固執するべき特段の理由はない。これが明らかにされたのは、新規有機汚染物質（emerging POPs）として現在注目されているPFOS関連物質の全球動態研究からであり、この化合物が、「水溶性の」難分解性有機汚染物質「群」である事と無関係ではない。

言い換えると、本ガイドラインでもバックグラウンドとして分類されるように、POPs 測定は海洋化学の研究対象としては傍流であった。その原因としては、「公害対策」という狭い目的に特化・自己完結した分析法が多く、海洋化学では常識の、分析技術・物理化学的性質の異なった複数の化学トレーサー間で測定値を相互補完するという概念自体存在しなかった事、つまり「POPsを化学トレーサーとして地球環境を理解するアイデアの欠如」が重要と考えられる。国外では人工有害化合物を海洋化学トレーサーとして研究する試みが1960年代後半から既に存在し、1999年に刊行された「Methods of Seawater Analysis」では、他の海洋化学トレーサーと同列で PCB の外洋海水中微量分析技術が解説されている。一方国内では、POPsが伝統的な海洋化学トレーサーと同列で議論されるには「海洋地球化学」（蒲生俊敬ら, 2014）を待たなければならなかった。

本稿は現行の最新の科学的知見・国際動向にもとづき、海洋汚染防止法の見直しにも役立つ、海洋観測ガイドラインの一部としてPOPsの海水試料分析法を簡単に説明する。著作権上の制限により、詳細データ・図表については参考文献を参照されたい。なお、ストックホルム条約対象物質としての POPs と近年リスクが懸念されている新規有機汚染物質（emerging POPs）のうち、特に主要なものにフォーカスして説明する。

2、各 POPs 分析法

2-1 有機塩素系農薬

・　アルドリン

©山下信義・谷保佐知・山﨑絵理子 2018

・　αヘキサクロロシクロヘキサン
・　βヘキサクロロシクロヘキサン
・　リンデン（γヘキサクロロシクロヘキサン）

・　クロルデン
・　クロルデコン
・　ディルドリン
・　エンドスルファン
・　エンドリン
・　ヘプタクロル

・　ヘキサクロロベンゼン（HCB）
・　ペンタクロロベンゼン（PeCB）
・　マイレックス
・　トキサフェン

有機塩素系農薬は DDT による海鳥の卵殻薄化、レイチェルカーソンの「沈黙の春、silent spring」等によって社会一般に危険性が指摘され、1960 年代より現在まで POPs 分析の主な対象である。マラリアを媒介する昆虫駆除のために使用されている DDT(付属書 B（制限）に分類)以外は全て付属書 A（廃絶）に相当する（HCB, PeCB は付属書 C と重複）ため、一般に先進国周辺海域の残留濃度は減少しているが、東シナ海や南大西洋など一部の海域では依然として高濃度が検出される場合がある。

2-1-1 ガスクロマトグラフ質量分析法（GC-MS）

有機塩素系農薬は新電子性元素である塩素を含むため、歴史的には電子捕獲型検出器（ECD）が高感度検出器として使用されてきたが、現在では GC-MS の成熟によりルーチン分析が可能となっている。参考文献に示す告示法などの測定感度は沿岸海水を対象とするために 1-10 リットル程度の試料を有機溶媒による液液抽出または固相抽出（SPE : solid phase extraction）を行う事で試料抽出を行う。海水中の粒子は 0.4 μm 前後のフィルターを用いて分別捕集し、有機溶媒液液抽出または固相抽出を行う。測定対象は一般に半揮発性有機溶媒中に抽出され、フロリジルまたはシリカゲルカラムによる精製操作の後、窒素吹付濃縮器で測定試料を調整、これを GC-MS で測定する。GC-MS 測定の詳細は別に譲るが、化合物分子から得られるフラグメントイオンを複数モニターし、保持時間とイオン強度比を標準品と比較する事で同定・定量する。Selected ion monitoring （SIM）での測定が一般的であるが、高感度測定が不要な場合は Scan 測定（total ion chromatogram）により、質量スペクトルを同時に得る事で測定データの信頼性向上も可能である。

また、ルーチン分析としての必要性は低いが、後述のダイオキシン類と同様に高分解能質量分析計(GC-HRMS)を用いる事で高感度測定が可能である。

©山下信義・谷保佐知・山﨑絵理子 2018

2-1-2 液体クロマトグラフ質量分析法（LC-MS）

従来は GC-MS 法での測定がほとんどであり、各省庁告示法も基本的にこれに従うが、最近の装置改良・測定技術の進歩、特に液体試料を効率的に気化し目的物質を選択的に質量分析部に導入するインターフェースの改良により LC-MS の使用も増えている。GC-MS 法と比較して化合物間の分離性能は低くなるが、GC-MS での分析が難しい極性・熱分解性農薬とその他の化合物の一斉分析が可能であり、タンデム質量分析（MS/MS）等による高選択的質量測定を用いる事で汎用分析法として一般化しつつある。

2-1-3 その他

POPs に登録されている有機塩素系農薬の幾つかはα、β、γ、δの四つの異性体の存在する HCH のように、数種類の異性体が存在するため、それぞれの保持時間と m/Z を用いて測定される。ただしトキサフェンのみ 200 近い異性体が存在するため、GC-MS 分析でも十分なピーク分離を行う事は難しい。この場合、環境試料中に高濃度に検出される数本のピークの合算値を用いて定量するか、あえて低分離条件で測定し、保持時間と m/Z が標準品と一致するピークエリアを全て定量するか、試料・目的に応じて適した方法を用いる。

2-2 ダイオキシン類

- ポリ塩化ジベンゾーパラージオキシン（PCDDs）
- ポリ塩化ジベンゾフラン（PCDFs）

工場排水および環境水（河川水・湖水・地下水・海水）のダイオキシン類分析技術は 2001 年にまとめられている(宮崎ら, 2001)。国内では厚生労働省、環境省、経済産業省の公定法があるが、いずれも内容的に古いため ISO 18073:2004 を基本に概説する。本規格は GC-MS あるいは GC-HRMS を用いる POPs 分析を理解するために最適である。以下に説明する試料精製操作・標準物質・測定質量数や使用する分析カラムを読み替える事で有機塩素系農薬、PCB、臭素系難燃剤に適用できる。

2-2-1 適用範囲

ISO 18073 を用いる事で粒子量が 1%以下の水試料 1 リットルに含まれる 2,3,7,8 塩素置換体ダイオキシン類について 4.4 pg/L の検出感度で測定可能であるが、現実の外洋海水中ダイオキシン類濃度は 1 pg/L 以下で存在するために、試料量を最低 20 リットル前後とすることが望ましい。特に低濃度の場合は 100 リットル以上の海水試料が必要であるが、その場合は後述する「現場ろ過採水器」の使用が前提となる。

2-2-2 原理

海水試料に内標準として ^{13}C ラベル標準物質（アセトン溶液が望ましい）を添加し、ジクロロメタン液液抽出または SPE によって抽出する。抽出液は必要に応じ、積層カラム（酸・アルカリ・アルミナ・活性炭等）によって精製し、ロータリーエバポレーター及び窒素吹付濃縮により GC-HRMS 測定試料とする。定量は GC-HRMS での精密測定数質量測定により分析対象の強度を測定し、^{13}C ラベル体を内標準として濃度を算出する。

©山下信義・谷保佐知・山﨑絵理子 2018

2-2-3 同定

精密質量数を用いた高精度分析が可能な GC-HRMS でも、個々のダイオキシン類異性体を同定、分別測定するためには各化合物について二個以上の精密質量数を用いた選択イオン測定（SIM : selected ion monitoring）が必須である。この目的は二個の選択イオンの強度比（ion abundance ratio）を標準物質と試料で比較し、バックグラウンドが十分低く、ピーク分解能と同定が正確に行われていれば両者の比が一致する事を根拠とした確認操作である。試料・目的によって変動するが、一般的に選択イオンの強度比が 30%以内に入れば正確な同定が行われたと考えられる。

また、最低分解能は 6000 以上、測定感度を維持して共溶出現象による分析誤差（特に ^{13}C-PCDF の PCDD への影響）を防ぐためには 10000 以上の精密質量分解能での測定が必須である。

2-2-4 定量

測定対象化合物ごとに以下の三つの方法で定量を行う。

a) ^{13}C ラベル体標準物質を試料に添加した 2,3,7,8 塩素置換体は、^{13}C ラベル体と native 化合物のレスポンスファクターを同一と仮定した内標準法である同位体希釈法（isotope-dilution）で定量する。
b) ^{13}C ラベル体標準物質を試料に添加していない 2,3,7,8 塩素置換体は、内標準法で定量する。
c) 2,3,7,8 塩素置換異性体以外のダイオキシン類は同一塩素数の同族体のレスポンスファクターを用いて定量する。ダイオキシン毒性換算量（TEQ）の算出も a）、b）を除き同様に行う。

2-2-5 コンタミネーションと妨害

コンタミネーションと妨害物質の影響の最小化は、海水中に存在するダイオキシン類の超微量測定において最も重要な QAQC である。

a) 試料・試薬に接触するガラス器具は洗剤洗浄後、ウォーターバス内で超音波洗浄を行う。引き続きメタノール、高温水、メタノール、アセトン、ジクロロメタンの各々で洗浄する。
b) ソックスレー抽出器はトルエンで 3 時間以上空抽出を行う。
c) 分液ロートはジクロロメタン 80%/トルエン 20%で 2 分以上振とう洗浄し、その後ジクロロメタンのみで 2 分以上振とう洗浄する。
d) ブランク試験は 20 試料の分析毎に最低一回は行い、コンタミネーションがないことを確認する。
e) 分析試料に含まれないダイオキシン測定の妨害物質として、PCBs、methoxybiphenyls, hydroxydiphenyl ethers, benzylphenyl ethers, PHAs や有機塩素系農薬などの標準物質に微量で含まれるダイオキシン類の影響も事前に評価が必要である。また分析対象であるダイオキシン標準物質も 98%以上の純度が要求される。
f) 試薬については全て空試験でブランクがないことを確認する。特に使用量の多い硫酸ナ

©山下信義・谷保佐知・山﨑絵理子 2018

トリウムについてはジクロロメタンで洗浄後、400℃で 1 時間以上加熱、デシケーター内で放冷、密栓保存する。

2-2-6 その他の試薬

ダイオキシン分析用の試薬はブランク・性能が保証された専用試薬を使用する事が推奨されるが、実験に先立ち分画試験・ブランク試験等の QAQC を徹底する事で自分で調整する事も可能である。詳細は ISO 18073 を参照されたい。

2-2-7 サンプリング

上で説明した ISO 18073 及び類似法の測定限界は、1 リットル海水試料について 4.4 pg/L の検出感度であるが、現実の外洋海水中ダイオキシン類濃度は 1 pg/L 以下で存在するために、そのままでは外洋海水の測定は困難である。十分な事前検討無しで外洋海水分析を行った場合、二次汚染による操作ブランクが試料濃度よりも有意に高くなることが多い。これを防ぐためには試薬中不純物質や器具に付着した汚染源を厳密に除去する操作が必須となる。ガラス器具は溶媒洗浄後、高温炉で加熱処理するが、この操作でも取り除けないガラス表面に固着した汚染については王水で表面を溶かし完全に除去する操作も必要となる。これらの操作により清浄となった器具は保管・輸送中の大気経由汚染を防止するために試料採集直前まで密封（必要に応じて窒素封入）する。試料採集容器も同様であり、特にトラベルブランクとして試料採集時に現場で開封、再度密栓してもちかえることが望ましい。

要監視項目調査マニュアルなどが対象としている発生源に近接した沿岸海水では PCDD 総濃度が 0.5 pg/L 以上であり、50 リットル程度の試料量で測定できる場合もある。ダイオキシン分析に使用される GC-HRMS の測定感度は一般的に個々の異性体の絶対量として 50 fg 前後を必要とする。最終溶液量を 20 µl、注入量を 1 µl とし、スプリットロスなどを考慮すると、分析試料中に必要な個々の異性体の絶対量は 1 pg となる。PCDD 総濃度が 0.5 pg/L 以上の沿岸海水では 50 リットル前後の試料量で測定が可能であるが、0.1 pg 以下の超低濃度外洋海水では数百リットルから 1000 リットルの海水試料が必要となる。一般的な元素分析等で使用される大量海水採水器や海水中に沈めたポンプから船上に海水を汲み上げ抽出する試みは 1970 年代から一般的に試みられているが、いずれも汚染された船上での抽出・濃縮操作が必要であり、原理的にコンタミネーションをゼロにすることは難しい。発想を転換し、分析対象の抽出・濃縮操作を船上ではなく、海水試料中で行う事でこの問題を解決したのが「現場ろ過濃縮装置（in-situ filtration/extraction water sampler）」である。Sachs（1989）、Petrick ら（1996）によって開発された現場ろ過濃縮装置は市販製品としては、AXYS Environmental system, Challenger Oceanic, AIMES 等があるが、基本システムは同一であり、耐水圧ポンプ、バッテリー、ろ過・吸着ユニットとコントローラーから構成される。海水中の POPs を吸着濃縮するためにアクリルエステル系樹脂、ウレタンフォーム、XAD 等のポリスチレン・ジビニルベンゼンなどが使用される。これらの吸着材をカートリッジに充てんし、浮遊粒子をトラップするためのガラス（または石英）ファイバーフィルターと組み合わせて使用する。本装置を目的深度に沈め、一般的に吸着効率の良い 5-bed volume/min のろ過速度でサンプラー周辺海水を吸引濃縮する。この方法を用いる事で 0.5 fg/L 前後の深海海水中ダイオキシン異性体

©山下信義・谷保佐知・山﨑絵理子 2018

が測定できるため、外洋海水分析に最適な方法と考えられるが、同時にろ過操作のもつブラックボックスを理解しなければ測定値の正しい評価はできない。

ダイオキシンのような疎水性の高い有機物質は海水中では大部分が粒子画分に存在すると考えられるが、この粒子は SPM としてフィルター上に捕集される比較的大きな粒子だけではなく、コロイドや溶存有機物画分も含む。最近の研究では粒子サイズが小さいほど分配率が高い現象も指摘されており、ろ過・固相吸着材を用いた場合、海水中に存在するダイオキシン類が完全に捕集されているかどうかを知ることは原理的に難しい。海水中の大粒子・小粒子・コロイド・溶存有機物のどの画分にダイオキシン類がどの程度分配されているかを定量的に明らかにすることが困難な状況では、固相吸着材に既知濃度標準物質をスパイクし海水通液後に評価するいわゆる添加回収試験をパスする事は必要条件ではあっても十分条件ではない。特にフィルター上にトラップされた粒子からダイオキシン類が溶出する、逆に溶存するダイオキシン類がフィルター上の粒子に吸着される二つの可能性が常に存在するため、現場ろ過吸着法で分別された溶存態と粒子吸着態の濃度は見かけ上の分配結果に過ぎない。従って、この種の装置を用いた測定データは試料採集時の状況や使用するフィルター、吸着材、流速等によって変動する可能性を留意する必要がある。現場ろ過濃縮装置の詳細は Petrick（1996）、山下（2001）を参照されたい。

2-3 ポリ塩化ビフェニル

POPs の外洋海水鉛直分布の報告は、PCB とノニルフェノールの日本海海水中鉛直分布の測定 (Kannan ら, 1998)が初めてである。PCB 海水分析法はダイオキシン類と共通する点が多いため 2-2 ダイオキシン類を参照されたい。特にダイオキシン換算等量（TEQ）をもとにリスク評価されている coplanar PCBs はダイオキシン類とよく似た物理化学性を持つため、従来の GC-MS 分析条件は有害性の高い 4-8 塩素成分の精密分析にフォーカスした分析が行われている。

一方、見過ごされているのが置換塩素数が 1 から 3 までの低塩素 PCB である。これらは高塩素 PCB よりも水溶性が高く、海洋化学トレーサーとして優れているにもかかわらず、生物濃縮率が低いため全球レベルの研究はほとんど行われていない。海水中低塩素 PCB の精密分析を行うためには、前述の現場ろ過装置と最適化した GCMS 条件が必要である（Duinker ら, 1999, Schulz-Bull ら, 1999）。

2-4 臭素系難燃剤

- ヘキサブロモビフェニル
- テトラブロモジフェニルエーテル
- ペンタブロモジフェニルエーテル
- ヘキサブロモジフェニルエーテル
- ヘプタブロモジフェニルエーテル

臭素系難燃剤の分析も GC-HRMS（GC-MS）を用いたダイオキシン類分析法（2-2）に準じて行われるが、注意する点は光・熱分解の影響を受け脱臭素しやすいため、これを考慮し

©山下信義・谷保佐知・山﨑絵理子 2018

た試料採集・前処理・分析作業が必須となる。特に脱臭素されることで低臭素化合物を二次生成するため、主たる臭素系難燃剤の使用形態が国ごとに異なる事で二次生成化合物が測定データに与える影響評価が必要である。具体的には日本では置換臭素数が 10 のデカブロモジフェニールエーテルの使用量がほとんどであるため、これが脱臭素する事で臭素数 8 以下の成分の過大評価につながる可能性がある。一方米国ではデカプロモジフェニルエーテルの使用量よりも低臭素化合物の方が多いため、二次生成物が測定値に与える影響は一般に低い。

2-4-1 原理

2-2-2 に準じるが、光・熱分解を防ぐために試料の遮光保存、紫外線防止フィルム付蛍光灯など、紫外線低減環境下での試料前処理作業が必要である。また GC-MS 測定時には熱分解の影響が少ないコールドオンカラム導入が望ましい。

2-4-2 同定

2-2-3 に準じる

2-4-3 定量

測定対象化合物ごとに以下の二つの方法で定量を行う。

a) ^{13}C ラベル体標準物質を試料に添加した化合物は、^{13}C ラベル体と native 化合物のレスポンスファクターを同一と仮定した内標準法である同位体希釈法（isotope-dilution）で定量する。
b) ^{13}C ラベル体標準物質を試料に添加していない成分は、内標準法で定量する。

2-4-4 コンタミネーションと妨害

2-2-5 に準じる。

特にガラス器具は、他の洗浄操作を行った後、紫外線照射チャンバー内で 24 時間以上放置する事でほとんどの臭素系化合物は除去可能である。

2-4-5 サンプリング

2-2-7 に準じる。特に海水試料は光分解を避けるため 2-4-4 の洗浄操作を行った褐色ガラス瓶に保存し、分析まで冷暗所に保存する。

2-5 ペルフルオロアルキル化合物

POPs 条約対象はペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）とその塩，PFOSF であり、PFOSF は水溶液としては存在しないため PFOS が測定対象となるが、関連するペルフルオロスルホン酸（PFSAs）とペルフルオロカルボン酸（PFCAs）の一部も要監視物質として継続的調査が必要とされている。

国内では東京湾・大阪湾などの沿岸海水中で PFOS および PFOA が 2003 年に初めて測定され(谷保ら, 2003)、外洋では 2002 年に採集された東部太平洋表層海水および 2003 年に採集された中西部太平洋深層海水(4400m)で初めて検出されている(山下ら, 2004)。

PFOS 関連物質の興味深い点は、フッ素置換されたアルキル基を基本骨格とし、その末端

©山下信義・谷保佐知・山﨑絵理子 2018

が多様な化学修飾（アルコール、アミド、スルホン基、カルボン酸、リン酸等）を受ける事で多様な物理化学性を有する化合物群である点である。さらにこれらの化合物間での二次生成「環境内構造変換」が無視できないため、単一の化合物の測定だけでは環境動態が解明できないことが判明している。従って分析技術も揮発性・難揮発性・水溶性・難水溶性全ての化合物を対象にする必要がある。PFSAs, PFCAs を分子内に含有する前駆体物質も含め、これらの化合をペルフルオロアルキル化合物（PFASs）と総称する。現在まで明らかになっている「PFASs 海洋学」の概要は月刊海洋(山下ら, 2014)を参照されたい。

本稿では ISO 25101:2009 Water quality – Determination of perfluorooctanesulfonate （PFOS） and perfluorooctanoate （PFOA） – Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectorometry と JIS K 0450-70-10 :2011 「工業用水・工場排水中のペルフルオロオクタンスルホン酸及びペルフルオロオクタン酸試験方法」に準じて簡単に説明する。

また POPs 条約において PFOS 類海洋調査基本計画に対応するために ISO 25101 の次期国際規格として現在標準化活動が進められている新規知見についても若干の補足をする。

2-5-1 適用範囲

ISO 25101、JIS K 0450-70-10 とも直接の適用は PFOS と PFOA であるが、2-5 で説明したように、関連化合物の同時測定が必須なため、JIS 法の付属書 JC として「炭素数の異なる有機フッ素化合物の測定条件」が記載されている。ISO 25101 の次期規格ではこれ以外の関連物質も含む PFASs を測定対象とするが、現状では下記の化合物について測定すれば POPs 条約対応としては必要十分と考えられる。

- ペルフルオロブタンスルホン酸 （PFBS）
- ペルフルオロヘキサンスルホン酸 （PFHxS）
- ペルフルオロヘブタンスルホン酸 （PFHpS）
- ペルフルオロオクタンスルホン酸 （PFOS）
- ペルフルオロデカンスルホン酸 （PFDS）
- ペルフルオロオクタンスルホン酸アミド （FOSA）
- N エチルペルフルオロオクタンスルホン酸アミド (N-EtFOSA)
- N エチルペルフルオロオクタンスルホン酸アミドアセテート (N-EtFOSAA)
- ペルフルオロブタン酸 （PFBA）
- ペルフルオロペンタン酸 （PFPA）
- ペルフルオロヘキサン酸 （PFHxA）
- ペルフルオロヘブタン酸 （PFHpA）
- ペルフルオロオクタン酸 （PFOA）
- ペルフルオロノナン酸 （PFNA）
- ペルフルオロデカン酸 （PFDA）
- ペルフルオロウンデカン酸 （PFUnDA）
- ペルフルオロドデカン酸 （PFDoDA）

©山下信義・谷保佐知・山﨑絵理子 2018

・　ペルフルオロトリデカン酸　（PFTrDA）
・　ペルフルオロテトラデカン酸　（PFTeDA）
・　ペルフルオロヘキサデカン酸　（PFHxDA）
・　ペルフルオロオクタデカン酸　（PFOcDA）
・　8:2 フルオロテロマー不飽和カルボン酸　(8:2FTUCA)

上記の化合物について固相抽出法と液体クロマトグラフタンデム質量分析計によって測定する。

ISO 25101 及び JIS K 0450-70-10 を用いる事で水試料 1 リットルに含まれる PFASs について 1ng/L 前後の検出感度で測定可能であるが、現実の外洋海水中 PFASs 濃度は 10 pg/L 前後かそれ以下で存在する。測定感度不足の場合 legacyPOPs で往々にして行われる試料量の増大は PFASs については逆にブランクの増大、ベースラインの増加を招くため、結果として試料量の増加に見合ったほどの感度の改善に結びつかず、最善策ではない。

高感度化のためにはむしろ装置・システムブランクの徹底的な低減と使用溶媒・吸着材のダウンサイジングの方が有効な例が多い。これについては谷保ら(2005, 2008, 2013)を参照のこと。

また特に、海水試料では高濃度塩類や夾雑物質の影響で固相抽出のパフォーマンスが低下する場合があるが、最近開発された海水専用の固相吸着材である「WAXsea」(山﨑ら, 2015)を使用する事で、1 リットルの外洋海水試料を用いて 1 p/L 前後で PFASs が測定可能である。

2-5-2 原理

海水試料に内標準として ^{13}C ラベル標準物質（メタノール溶液が望ましい）を添加し、SPE によって抽出する。抽出液は必要に応じ、活性炭カラム/ナイロンフィルターによって精製し、窒素吹付濃縮により LC-MSMS 測定試料とする。定量は LC-MSMS でのドーターイオンの選択的測定により分析対象ピークの強度を測定し、^{13}C ラベル体を用いた内標準法、または検量線を用いた外部標準法で濃度を算出する。分析操作の詳細は ISO25101、JIS K 0450-70-10、Taniyaus ら(2005, 2008, 2013)を参照。

2-5-3 同定

国内に PFOS 問題が周知された 2000 年代前半に行われた国内一斉調査では LC-MS(シングル質量分析計)を使用した例が多く、この方法では共溶出現象による分析誤差が大きく信頼できないことが明らかとなり、現在では LC-MSMS(タンデム質量分析計)がデファクトスタンダードとなっている。国際規格 ISO25101 でも LC-MSMS の使用が必須となっているため、デジュールスタンダードでもある。

陸上及び沿岸環境試料中の PFASs は比較的濃度が高いため現在市販されている LC-MSMS で必要十分な測定が可能であるが、外洋海水のような超低濃度試料では以下のような注意点が必要である。ダイオキシン類と同様に二個以上の精密質量数を用いた選択イオン測定（SIM：selected ion monitoring）を行うが、LC-MSMS の場合は分子イオンより生じる娘イオンを二つ以上モニター、二個の選択イオンの強度比（ion abundance ratio）を標準物質と試料で比較し、バックグラウンドが十分低く、ピーク分解能と同定が正確に行われていれば両者

©山下信義・谷保佐知・山﨑絵理子 2018

の比が一致する事を根拠とした確認操作を同様に行う。試料・目的によって変動するが、一般的に選択イオンの強度比が 30%以内に入れば正確な同定が行われたと考えられる。この操作の必要性は過去、鶏卵中 PFOS 測定値の過大評価が米国で報告された事からも専門家には認識されている。

PFASs の一斉分析において、C8 以上の長鎖成分は夾雑物質の影響が少ないため比較的測定が容易であるが、C6 以下の短鎖成分は、C18 系分析カラムを用いる LC での保持時間が短いため、多数の低分子有機酸などが同時に溶出する事でピーク形状が悪くなる傾向がある。これを根本的に解決するために開発されたダブルカラム HPLC 法では従来の C18 系分析カラムと陰イオン交換分析カラムを併用する。両分析カラムは酢酸アンモニウム/メタノール移動相を用いる事でそれぞれの保持時間が逆転する。C18 系では短鎖成分が早く溶出するが、後者では長鎖成分が早く溶出する。これにより短鎖成分のクロマトグラムが大きく改善されるため、特に C4 の PFBA では C18 系分析カラムと比べて 50 倍以上高い測定感度を得る事ができる。詳細については Taniyasu ら(2008)を参照。

2-5-4 コンタミネーションと妨害

PFASs の多くは表面処理剤・フッ素樹脂合成時の添加剤として使用されており、当然のことであるがテフロンやバイトン等のフッ素樹脂は、試料採集から分析まですべての工程で取り除く必要がある。しかし、現在の先端計測機器はテフロンなどフッ素樹脂抜きで使用する事は不可能に近いため、装置・機材のパーツごとにブランクを確認し、可能であればブランクの高いフッ素樹脂パーツはポリプロピレン・ポリエチレン等に置き換える事が PFASs 微量分析では最重要課題となる。特に水/メタノール系溶媒を移動相とする逆相 HPLC の送液ポンプシールはフッ素樹脂を使用している場合が多く、これが往々にしてシステムブランクの原因になるため、移動相は逆相であるがポンプシールは順相用のポリプロピレン・ポリエチレンシールを使用する事でブランクが改善する例が多い。システムブランクの低減法は Taniyaus ら(2005, 2008, 2013)、Yamashita ら(2004)を参照。

2-5-5 サンプリング

PFASs 類は F-Si 親和性によりガラス表面に吸着するためガラス製試料容器は使用できない。ブランクを確認したポリプロピレンまたはポリエチレン製ボトルを使用する。また 2-5-4 と同様にフッ素樹脂の使用はコンタミネーションの原因となるので、容器キャップ、採水バケツ等、海水試料に接触する全ての機材について注意深く取り除く必要がある。特に深層採水に使用されるニスキン採水器などは、元素分析を前提としたものが多いため、内部がテフロンコーティングされているものがほとんどである。経験上、ある程度経年劣化し可塑剤が低減した採水器ではテフロンコーティングからの二次汚染は許容範囲内であることが多い。ただしこれは GEOTRACES のように微量元素測定を行うために採水器内部を酸で十分洗浄するとともに、サンプリング前に無作為抽出した採水器に MilliQ 水を入れ、数回振とう後に採水器ブランクを確認するなど、適切な QAQC のもとで使用する必要がある。特にこの種の採水器に多用される黒色の O リングにはバイトン等 PFASs 含有濃度の高い材質が使われることが多いため、採水時に試料と接触しないように注意する事が必要である。

©山下信義・谷保佐知・山﨑絵理子 2018

3、補足

本稿は POPs 条約、バーゼル条約、IPCC 等とも密接に関係する、国際通商貿易・アジア地域工業生産の近年の大きな変化、深刻化する地球環境変動に比較して、旧態依然とする従来の海洋観測技術を最先端の科学的知見をもとにアップデートするための示唆が目的であり、特に詳細説明は省略している。分析技術の詳細は関連する国際規格、文献を参考にされたい。特に「環境化学物質の最新計測技術」(宮崎ら, 2001）は一般の海洋学関係者が POPs 測定の一般概念を理解するうえで有用である。

参考文献

蒲生俊敬（2014）：海洋地球化学，講談社.

宮崎章（2001）：環境化学物質の最新計測技術，リアライズ理工センター

山下信義（2001）:第 2 編第 2 章第 2 節　ダイオキシンおよびその関連物質, p. 273-283. 環境化学物質の最新計測技術，宮崎章監修，リアライズ理工センター

ISO 18073:2004 (2004)：Water quality -- Determination of tetra- to octa-chlorinated dioxins and furans -- Method using isotope dilution HRGC/HRMS.

ISO 25101:2009 (2009)：Water quality – Determination of perfluorooctanesulfonate （PFOS） and perfluorooctanoate （PFOA） – Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectorometry.

JIS K 0450-70-10 （2011）：工業用水・工場排水中のペルフルオロオクタンスルホン酸及びペルフルオロオクタン酸試験方法.

Petrick, G., SchulzBull, D. E., Martens, V., Scholz, K. and Duinker, J.C. (1996): An in-situ filtration/extraction system for the recovery of trace organics in solution and on particles tested in deep ocean water. Marine Chemistry, 57, 1-2, 97-105.

Sachs, P., Hammar, T. R. and Bacon, M.P. (1989) : A large-volume, deep-sea submersible pumping system. Technical Report of Woods Hole Oceanographic Institution, WHOI-89-55.

Schulz-Bull, D. E. and Duinker, J. C. (1999) Clean-up of organic seawater concentrates, In "Methods of Seawater Analysis" Grasshoff et al., eds. 459-466, Wiley-VCH

Duinker, J. C., Schulz-Bull, D. E. (1999) Determination of selected organochlorine compounds in seawater, In "Methods of Seawater Analysis" Grasshoff et al., eds. 479-500, Wiley-VCH

Kannan, N. Yamashita, N., Petrick, G. and Dunker, J. (1998) : Polychlorinated biphenyls and nonylphenols in the sea of Japan. Environ. Sci. Technol. 32, 1747-1753

Taniyasu, S., Kannan, K., Horii, Y., Hanari, N. and Yamashita, N., (2003): A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan. Environmental Science & Technology 37, 2634-2639.

Taniyasu, S., Kannan, K., So, M., Gulkowska, A., Sinclair, E., Okazawa, T. and Yamashita, N. (2005): Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelorner acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota. Journal of Chromatography A 1093, 89-97.

©山下信義・谷保佐知・山﨑絵理子 2018

Taniyasu, S., Kannan, K., Yeung, L., Kwok, K., Lam, P. and Yamashita, N. (2008): Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2-C4) in precipitation by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5-C18). Analytica Chimica Acta, 619, 221-230.

Taniyasu, S., Kannan, K., Wu, Q., Kwok, K., Yeung, L., Lam, P., Chittim, B., Kida, T., Takasuga, T., Tsuchiya, Y. and Yamashita, N. (2013): Inter-laboratory trials for analysis of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in water samples: Performance and recommendations. Analytica Chimica Acta 770, 111-120.

Yamashita, N., Kannan, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Okazawa, T., Petrick, G., Gamo, T., (2004): Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Environmental Science & Technology 38, 5522-5528.

Yamazaki, E., Yamashita, N., Taniyasu, S., Miyazawa,Y., Gamo, T. Ge, H., Kannan, K. (2015) : Emission, Dynamics and Transport of Perfluoroalkyl Substances from Land to Ocean by the Great East Japan Earthquake in 2011, Environ. Sci. Technol. DOI :10.1021/acs.est.5b01687

山﨑　絵理子, 谷保佐知, 島村紘大, 佐々木俊哉, 山下信義 (2015) : 外洋海水中ペルフルオロアルキル化合物の固相抽出・分析技術の開発, 分析化学, 印刷中

平賀要一　（2001）：第 1 編第 4 章　試験所認定制度, p32-45. 環境化学物質の最新計測技術, 宮崎章編,リアライズ理工センター

山下信義　（2013）:第 14 章 ダイオキシン・環境ホルモン研究に使用される同位体 – 同位体標識標準物質の問題点を中心に -, p281-296. 同位体環境分析, 馬淵久雄他編, 丸善

山下信義、谷保佐知、山﨑絵理子　（2014a）：ペルフルオロオクタン酸関連物質の外洋汚染全球図開発のための国際起用同研究、月刊海洋/号外 No.55「海洋の微量元素・同位体に関する GEOTRACES 観測研究 - 進捗と新たな展開」, 97-105

山下信義, 谷保佐知 （2010）：ペルフルオロスルフォン酸（PFOS）関連物質の地球規模海洋循環メカニズム, 月刊海洋, 42, 63-69.

谷保佐知, 羽成修康, 堀井勇一, 山下信義　(2012): 有害化学物質の環境分析法の標準化 −最先端の分析技術を用いた国際的化学物質管理への貢献−, Synthesiology, 5, 261-276.

平成 25 年度版　化学物質と環境（平成 24 年度版 化学物質環境実態調査 調査結果報告書）

谷保佐知, 羽成修康, 山下信義 （2011a）: PFOS 関連物質問題の経緯と環境測定技術の信頼性確保について, 産業と環境, 40, 39-47.

谷保佐知, 羽成修康, 堀井勇一, 山下信義 （2011b）: PFOS/PFOA の国際標準分析法 - ISO 25101 の確立, 環境管理, 47, 32-39.

谷保佐知, 羽成修康, 堀井勇一, 山下信義 （2011c）: 国内 PFOS 関連物質分析の現状と廃水及び廃棄物分析事例, ぶんせき, 10, 605-609.

山下信義、宮澤泰正、山﨑絵理子、谷保佐知 (2014) 東日本大震災巨大津波によるペルフルオロオクタンスルホン酸関連物質の海洋汚染現象の解析、ぶんせき「特集　東日本大震災後の環境変化の評価と分析技術の進展（化学物質）」、10、586-590

水質汚濁に係る環境基準について（昭和 46 年 12 月 28 日環境庁告示第 59 号・平成 20 年 4 月 1 日環境省告示第 40 号改正）

©山下信義・谷保佐知・山﨑絵理子 2018

水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について（平成 5 年 4 月 28 日環水規第 121 号環境庁水質保全局・平成 11 年 3 月 12 日環水企第 89 号・環水管第 69 号・環水規第 79 号環境庁水質保全局改正）

水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について（平成 16 年 3 月 31 日環水企発第 040331003 号・環水土発第 040331005 号環境省環境管理局水環境部）

水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について（平成 15 年 11 月 5 日環水企発第 031105001 号・環水管発第 031105001 号環境省環境管理局水環境部）

公共用水域等における農薬の水質評価指針について（平成 6 年 4 月 15 日環水土第 86 号）

排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法
（昭和 49 年 9 月 30 日環境庁告示第 64 号・平成 20 年 4 月 1 日環境省告示第 42 号改正）

特定悪臭物質の測定の方法（昭和 47 年 5 月 30 日環境庁告示第 9 号・平成 12 年 3 月 28 日環境庁告示第 17 号改正現在）

外因性内分泌撹乱化学物質調査暫定マニュアル（平成 10 年 10 月 日環水管第 278 号 環境庁水質保全局水質管理課長通知）

（水の）要調査項目等調査マニュアル（平成 20 年 3 月 環境省水・大気環境局水環境課）

農薬等の環境残留実態調査分析法（平成 12 年 1 月 環境庁水質保全局編）

ポリブロモジベンゾ―パラ―ジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法
（平成 19 年 3 月環境省水・大気環境局総務課ダイオキシン対策室）

（水の POP s） モニタリング調査マニュアル（平成 16 年 3 月 環境省環境保健部環境安全課）

©山下信義・谷保佐知・山﨑絵理子 2018

This page left intentionally bank.

新規残留性有機汚染物質 (2013 年以降追加物質)

○谷保　佐知、山下　信義（国立研究開発法人　産業技術総合研究所）

1、はじめに

残留性有機汚染物質（Persistent Organic Pollutant; POPs）とは、環境中での残留性、生物蓄積性、人や生物への毒性が高く、長距離移動性が懸念される化学物質の総称である。POPs は、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（通称、POPs 条約）の下で、製造及び使用の廃絶、排出の削減、これらの物質を含む廃棄物等の適正処理等が規定されている。

第 10 巻第 5 章「残留性有機汚染物質」と一部重複するが、表 1 に 2017 年時の残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs 条約）の対象物質をまとめた。POPs 条約の対象物質としては、条約採択時の 2001 年にはポリ塩化ビフェニル（PCB）や DDT など 12 物質が追加されていたが、2017 年時では 28 物質が条約対象物質として追加されている。さらに 2017 年現在、ジコホル、ペルフルオロオクタン酸（PFOA）、ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）の 3 物質が条約への追加物質として検討されている（表 2）。

POPs 条約では、附属書 A に掲載されている物質は製造・使用を禁止（適用除外の規定あり）、附属書 B に掲載されている物質は製造・使用を制限（適用除外の規定あり）、附属書 C に掲載されている物質は非意図的生成から生ずる放出を削減することが求められている。そのほか POPs 条約では、条約締結国に、POPs を含むストックパイル・廃棄物の適正管理及び処理、国内実施計画の策定、新規 POPs の製造・使用を予防するための措置、POPs に関する調査研究・モニタリング等、途上国に対する技術・資金援助の実施が求められている。POPs のモニタリングとしては、国内では環境省により行われている化学物質環境実態調査結果が毎年発行の化学物質と環境（通称「黒本」）に報告されている。国際的には、国連環境計画（UNEP）により Global Monitoring Plan が計画されている。この Global Monitoring Plan に使用する標準操作手順書（SOP）が公開されているが、水試料中の分析方法が公開されているのはペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）のみである。PFOS 以外の POPs（POPs 検討物質の PFOA と PFHxS を除く）は、脂溶性で水に溶けにくい性質のため環境モニタリングデータの多くは、ヒト、生物、底質または大気などである。

POPs の分析方法については、第 5 章「残留性有機汚染物質」にて既述されているが、本節では 2013 年以降に POPs 条約に追加が決定された新規 POPs を中心に記述する。

表 1 残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs 条約）対象物質
(発生源の種別：●農薬, ▲工業薬品, ■非意図的生成物)

和名	英名	略称	附属書	発生源	条約追加年
アルドリン	Aldrin		A	●	2001
クロルデン	Chlordane		A	●	2001
DDT	DDT	DDT	B	●	2001
ディルドリン	Dieldrin		A	●	2001
エンドリン	Endrin		A	●	2001

©谷保佐知・山下信義 2018

和名	英名	略称	附属書	発生源	条約追加年
ヘプタクロル	Heptachlor		A	●	2001
ヘキサクロロベンゼン	Hexachlorobenzene	HCB	A	● ▲	2001
マイレックス	Mirex		A	●	2001
ポリ塩化ビフェニル	Polychlorinated biphenyls	PCB	A C	▲ ■	2001
ポリ塩化ジベンゾフラン	Polychlorinated dibenzofurans	PCDF	C	■	2001
ポリ塩化ジベンゾーパラージオキシン	Polychlorinated dibenzo-p-dioxins	PCDD	C	■	2001
トキサフェン	Toxaphene		A	●	2001
α-ヘキサクロロシクロヘキサン	Alpha hexachlorocyclohexane	α-HCH	A	●	2009
β-ヘキサクロロシクロヘキサン	Beta hexachlorocyclohexane	β-HCH	A	●	2009
クロルデコン	Chlordecone		A	●	2009
ヘキサブロモビフェニル	Hexabromobiphenyl	HBB	A	▲	2009
ヘキサブロモジフェニルエーテル、ヘプタブロモジフェニルエーテル	Hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether (commercial octabromodiphenyl ether)	HexaBDE, HepetaBDE	A	▲	2009
リンデン	Lindane	γ-HCH	A	● ▲	2009
ペンタクロロベンゼン	Pentachlorobenzene	PeCB	A C	● ▲ ■	2009
ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）とその塩、ペルフルオロオクタンスルホン酸フルオリド	Perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride	PFOS, PFOSF	B	▲	2009
テトラブロモジフェニルエーテル、ペンタブロモジフェニルエーテル	Tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether (commercial pentabromodiphenyl ether)	TetraBDE, PentaBDE	A	▲	2009
エンドスルファン及び異性体	Endosulfan and its related isomers		A	●	2011
ヘキサブロモシクロドデカン	Hexabromocyclododecane	HBCD	A	▲	2013
ヘキサクロロブタジエン	Hexachlorobutadiene	HCBD	A C	▲ ■	2015
ペンタクロロフェノール又はその塩若しくはエステル	Pentachlorophenol and its salts and esters	PCP	A	●	2015
ポリ塩化ナフタレン	Polychlorinated naphthalenes	PCN	A C	▲ ■	2015
デカブロモジフェニ	Decabromodiphenyl ether	DecaBDE	A	▲	2017

©谷保佐知・山下信義 2018

和名	英名	略称	附属書	発生源	条約追加年
ルエーテル	(commercial mixture, c-decaBDE)				
短鎖塩素化パラフィン	Short-chain chlorinated paraffins	SCCPs	A	▲	2017

表 2　残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs 条約）検討物質（2017 年時点）

和名	英名	略称
ジコホル	Dicofol	
ペルフルオロオクタン酸（PFOA）とその塩及びPFOA 関連物質	Perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related compounds	PFOA
ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）とその塩及び PFHxS 関連物質	Perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS), its salts and PFHxS-related compounds	PFHxS

2、各 POPs 分析方法

2-1 ヘキサブロモシクロドデカン (HBCD)

ヘキサブロモシクロドデカン（HBCD、CAS 番号 3194-55-6）は、テトラブロモジフェニルエーテル（TetraBDE）、ペンタブロモジフェニルエーテル（PentaBDE）、ヘキサブロモジフェニルエーテル（HexaBDE）、ヘプタブロモジフェニルエーテル（HepetaBDE）などのポリ臭素化ジフェニルエーテル（PBDE）と同様に臭素系難燃剤として使用されてきた。臭素系難燃剤 PBDE の測定は、Vol.10 Chap. 5 の 2-4 臭素系難燃剤に記述のように、ガスクロマトグラフ/質量分析計（GC/MS）を用いて行われる。しかし、HexaBCD は、GC への注入時に加熱により分解するため、一般的に液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計（LC-MS/MS）による測定が用いられる。

環境水中の HBCD の分析方法としては、環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課（2010）の化学物質分析法開発調査報告書（平成 21 年度）【修正追記版】に記載がある（2-1-1 参照）。しかし、この方法の海水中の異性体ごとの定量化下限値は 4.0～10 ng/L と高く、実際の環境水（特に外洋海水）から HBCD を検出することは困難である。

国内の河川や沿岸海水においては、環境省が化学物質環境実態調査の実施しており、2011 年は 47 地点中 4 地点で 4.7-73 ng/L（検出下限値 2.2 ng/L）で、2014 年は 48 地点中 1 地点で 1.9 ng/L（検出下限値 1.5 ng/L）で検出されている。また、海水中の HBCD の報告例は少ないが、大阪市域の海水からはγ- HBCD が 0.5 ng/L 程度（市原ら、2013）、韓国の沿岸域の海水からは ND-0.2 ng/L（Gu et al., 2017）および 0.080-1.620 ng/L（Hong et al., 2013）で HBCD が検出されている。このように水試料中で極低濃度で存在する HBCD の分析方法として、2-1-1（環境省）の方法に加え、2-1-2（市原ら、2013）と 2-1-3（Gu et al., 2017）の方法を紹介する。

2-1-1 固相ディスク/LC-MS/MS による水試料中 HBCD 分析方法（環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課、2010）

©谷保佐知・山下信義 2018

この分析方法は、固相ディスクを用いて水試料 200 mL を抽出し、脱水後、アセトン 4 mL およびジクロロメタン 4 mL で溶出する。窒素吹き付けで乾固直前まで濃縮し、80%アセトニトリル水溶液で 1 mL とし、試験液とする。試験液 10 µL を LC-MS/MS に注入し、ESI-Negative で測定する。分析方法の手順を下記に記す。

水試料 200 mL にサロゲートとして $^{13}C_{12}$-α，β，γ-HBCD を 50.0 ng（1.00 mg/L, 50.0 µL）添加する。固相ディスク（Empore Disk SDB-XD; 3M）はメタノール 10 mL、精製水 10 mL でコンディショニングした後、試料を負荷する。試料の入っていたガラス容器は、2 mL のメタノールで洗浄し、固相ディスク上に合わせる。更にそのガラス容器は 10 mL の精製水で洗浄し、同じく固相ディスク上に合わせ、約 20 mL/min の速度で通水する。通水後は 10 mL の精製水で固相ディスクを洗浄し、1〜2 分間吸引脱水した後、固相ディスクを吸引装置から取り外し、40℃の乾燥機中で 1 時間乾燥させる。吸引ろ過装置を再度組み立て、ろ液留出部に受器をセットした後、4 mL のアセトン、続いて 4 mL のジクロロメタンで溶出した後、ガラス製ファンネル等は 2 mL のアセトンで洗浄し溶出液に合わせる。その後、溶出液は 40℃の水浴を備えた窒素吹き付け装置で乾固直前まで濃縮し、80%アセトニトリル水溶液で 1 mL にメスアップした後、超音波装置に 2 分間程度かけて試験液とする。

なお、HBCD は logPow が大きいので、ガラス容器の壁面等に吸着し易いと考えられるため、メタノールを用いて洗浄する。通水は、メタノールによる洗浄及び水洗を行い、全ての洗液を合わせた後、吸引通水により通水を開始する。吸着の影響を軽減するためには、試料採取容器も 200 mL サイズとして試料採取を行い、試料採取容器にサロゲートを添加して全量分析することが望ましい。

試験液 10 µL を LC-MS/MS に注入し、ESI-Negative で測定する。LC カラムには Ascentis express C18 （2.1 mm×100 mm, 2.7 µm; Supelco）を、移動相には水、メタノール、アセトニトリルを用いて分離する。得られた対象物質とサロゲート内標準物質のピーク面積比から、検量線より定量する。

2-1-2 固相ディスク/ソックスレー/固相カートリッジ/LC-MS/MS による水試料中 HBCD 分析方法（市原ら、2013）

水試料 5 L にサロゲート（$^{13}C_{12}$-α，β，γ-HBCD 各 25 ng）を添加し、ガラス繊維ろ紙（GA100, 直径 90 mm, ADVANTEC）と固相ディスク（Empore Disk C18, 直径 90 mm; 3M）を重ね通水する。ガラス繊維ろ紙および固相ディスクは、あらかじめメタノール 20 mL および逆浸透膜ろ過水（RO 水） 200 mL でコンディショニングする。通水後、試料ビンおよびガラス製ファンネル（ろ過器）は 60 % メタノール 100 mL で洗浄し、合わせて固相ディスクに通水する。固相ディスクおよびろ紙はヘキサン 150 mL で 3 時間ソックスレー抽出を行った後、エバポレーターおよび窒素気流下で約 1 mL に濃縮する。この濃縮液を固相カートリッジに負荷し、25 % ジクロロメタン／ヘキサン 10 mL で溶出する。固相カートリッジ（ENVI-Carb, 500 mg; Supelco）はあらかじめジクロロメタン 10 mL およびヘキサン 10 mL でコンディショニングする。この溶出液を窒素気流下で乾固直前まで濃縮後、80%メタノール 0.5 mL に溶解し、超音波を 5 分間照射後シリンジスパイク（d_{18}-γ-HBCD 25 ng）を添加し試験液とする。なお、試験液が懸濁している場合はろ過フィルターでろ過操作を行った後分析に供する。

これを LC-MS/MS により測定し、α，β，γ，δ，ε-HBCD について定量する。LC カラ

©谷保佐知・山下信義 2018

ムには L-column2 ODS (2.1 mm×150 mm, 2 μm; 化学物質評価研究機構) を、移動相は水とメタノール：アセトニトリル （9：1） 混合液を用いて分離する。定量は内標準による同位体希釈法を用い、検量線用標準液の濃度範囲は 1 ng/mL から 200 ng/mL とし、定量下限濃度は、α，β，γ，ε -HBCD は 0.1 ng/L、δ -HBCD は 0.2 ng/L である。

2-1-3 固相ディスク/ASE/LC-MS/MS による水試料中 HBCD 分析方法（Gu et al., 2017）

水試料 6 L を自動化固相抽出（SPE）装置を用いて抽出する。固相ディスク（SDB-XC, 3M）は、あらかじめジクロロメタン、メタノール、Milli-Q 水を用いてコンディショニングしておく。海水を通水後、固相ディスクを装置から取り外し、55℃の乾燥機中で 10 分間乾燥させる。その後、固相ディスクはジクロロメタン:ヘキサン（1:1, v/v）を用いて高速溶媒抽出（ASE）にて抽出する。抽出液は、窒素気流下で乾固直前まで濃縮し、メタノールに転溶し試験液とする。

この試験液を LC-MS/MS に注入し、ESI-Negative で測定する。LC カラムには C18（4.6 mm×150 mm, 1.8 μm; Agilent Technologies）を、移動相には 10 mM 酢酸アンモニウム水とメタノールを用いて分離する。

2-2 ヘキサクロロブタジエン（HCBD）

環境水中のヘキサクロロブタジエン（HCBD、CAS 番号 87-68-3）の分析方法としては、環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課（2007）の化学物質分析法開発調査報告書（平成 18 年度）【修正追記版】に記載がある。分析方法を下記に示す。

水試料 0.2 L 及びヘキサン 1 mL を Dean -Stark 装置（第 14 改正日本薬局方基準精油定量器）の蒸留フラスコにとり、ここにサロゲート物質（$^{13}C_4$- Hexachloro-1,3-butadiene 溶液） 20 ng/mL を 100 μL 添加し、 60 分間還流煮沸する。放冷後トラップ中のヘキサンを取り出し、1PS ろ紙（Whatman）により脱水する。内標準物質（$^{13}C_6$-Fluoranthene 溶液）50 ng/mL を 20 μL 添加後、 5 mL に定容し、測定試料液とする。

試料 2 μL を高分解能ガスクロマトグラフ／高分解能質量分析装置（HRGC/HRMS） にオンカラム注入法にて注入し、標準液と同様に内標準物質に対する相対ピーク面積を求め、検量線と比較して得られた濃度比から内部標準法に基づき定量値を求める。GC カラムには DB-5（30 m×0.25 mm, 0.25 μm; J&W）を用いて分離する。本測定方法の定量下限値は、0.081 ng/L である。

なお、環境省が実施している化学物質環境実態調査の結果、国内の河川や沿岸海水において、2007 年は 48 地点すべてで未検出（検出下限値 0.34 ng/L）、2013 年は 48 地点中 1 地点検出され 0.043 ng/L（検出下限値 0.037 ng/L）であった。

2-3 ペンタクロロフェノール（PCP）

ペンタクロロフェノール（PCP、CAS 番号 87-86-5）は、有機塩素系農薬である。分析方法は第 5 章 2-1 有機塩素系農薬に準ずる。

なお、環境省が実施している化学物質環境実態調査の結果、国内の河川や沿岸海水において、2005 年は 9 地点すべてで未検出（検出下限値 10 ng/L）で、2015 年は 48 地点中 25 地点で 0.089-26 ng/L（検出下限値 0.085 ng/L）で検出されている。

©谷保佐知・山下信義 2018

2-4 ポリ塩化ナフタレン（PCN）

ポリ塩化ナフタレン（PCN、CAS 番号 70776-03-3）の分析方法は、ダイオキシン類や PCB と共通する点が多い。分析方法は、第 5 章 2-2 ダイオキシン類に準ずる。

なお、環境省が実施している化学物質環境実態調査の結果、国内の河川や沿岸海水において、2001 年は 8 地点中 5 地点で 0.000524-0.094 ng/L で、2008 年は 48 地点中 9 地点で 0.044-0.18 ng/L（検出下限値 0.030 ng/L）で検出されている。

2-5 デカブロモジフェニルエーテル（DecaBDE）

デカブロモジフェニルエーテル（DecaBDE、CAS 番号 1163-19-5）は、PBDE のひとつであり、臭素系難燃剤として知られる。PBDE のうち、TetraBDE、PentaBDE、HexaBDE、HepetaBDE は 2009 年に POPs 条約に追加されている。DecBDE の分析方法は第 5 章 2-4 臭素系難燃剤に準ずる。

なお、環境省が実施している化学物質環境実態調査の結果、DecaBDE は国内の河川や沿岸海水において、2011 年は 47 地点中 4 地点で 4.7-73 ng/L（検出下限値 2.2 ng/L）で、2014 年は 48 地点中 1 地点で 1.9 ng/L（検出下限値 1.5 ng/L）で検出されている。

2-6 短鎖塩素化パラフィン（SCCPs）

塩素化パラフィン類 （CPs） は直鎖状の炭化水素を塩素置換した化合物の総称であり、POPs 条約では、炭素数が 10-13 の短鎖で塩素化率 48 重量%以上の短鎖塩素化パラフィン（SCCPs、CAS 番号 85535-84-8）が対象で、金属加工油、難燃剤、可塑剤などとして使用されてきた。SCCPs は、PCBs などと同様に脂肪に蓄積しやすいため、底質や生物の測定例は多いが、水試料の測定例は少ない。

環境省が実施している化学物質環境実態調査の結果、国内の河川や沿岸海水において、CPs（塩素化率 40%）と CPs（塩化率 70%）はそれぞれ、2001 年は 7 地点中 1 地点で 490-770 ng/L（検出下限値 280 ng/L）および 460-830 ng/L（検出下限値 280 ng/L）で検出されている（1 地点 3 検体を測定したうち、2 検体で検出）。SCCPs については、本調査はまだ行われていない。

水試料中の SCCPs の ISO 分析方法として、ISO 12010:2012 が発行されている。この方法は、水試料を液々抽出しクリーンナップ後、ガスクロマトグラフ/電子捕獲負イオン化/質量分析計（GC-ECNI-MS）を用いて分析する。ただし、この方法の対象は、表層水、地下水、飲料水、排水で、海水は含まれない。また、測定濃度範囲は 0.1 µg/L から 10 µg/L と予想される海水濃度（0.1 µg/L 以下）よりも高く、海水分析への適用は困難と考えられる。国内の分析方法としては、環境省環境保健部環境安全課（2005）の化学物質分析法開発調査報告書（平成 16 年度）に記載があり、定量下限値は、炭素数 C10、C11、C12、C13 の SCCPs それぞれにおいて、0.0270、0.0441、0.0258、0.0166 µg/L と、ISO 12010:2012 の方法よりも低い。

この分析方法の対象物質は、短鎖塩素化パラフィン（CPs、炭素数：10～13）であるが、中鎖 CPs（平均炭素数：15）も同時分析可能である。分析方法の概要は、水試料を、ジクロロメタンで抽出後、アルミナカートリッジカラムでクリーンアップし、アルミナカートリッジカラム及び GPC（Gel Permeation Chromatography）でクリーンアップし、LC/MS

©谷保佐知・山下信義 2018

（APCI-Negative）を用いて定量する方法である。分析方法の詳細を以下に記す。

試料 1 L を 2 L の分液ロートに採取し、塩化ナトリウム 50 g を加えて十分混合・溶解する。試料容器（ガラス製）をジクロロメタン用いて数回洗浄する（ジクロロメタン総容量 100 ml）。SCCPs は極めて疎水的なため、懸濁物質に吸着して存在する可能性がある。このため、試料容器に残存した懸濁物質やガラス壁から目的物質を溶出する目的で溶媒洗浄操作を行う。得られたジクロロメタン洗液を分液ロート内の試料水に合わせ、約 10 分間振とう抽出し、十分静置してジクロロメタン抽出液を採取する。水層はジクロロメタン 50 mL を用いて振とう抽出操作を更に 1 回繰り返し、得られたジクロロメタン抽出液は 200 mL のトールビーカーに合わせ、ヘキサン 20 mL を添加した後、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水する。抽出液をデカンテーションにより 200 mL のナス型フラスコに移し、残渣の無水硫酸ナトリウムはヘキサンを用いて数回洗浄し、洗液はナス型フラスコ中の抽出液に合わせる。抽出液は、ロータリーエバポレータを用いて 35℃以下で減圧濃縮乾固後、ヘキサン 5 mL を添加して再度減圧濃縮乾固し、ヘキサン約 1 mL を添加した後、超音波を照射して溶解し、試料抽出液とする。なお、SCCPs は、濃縮乾固によって損失する可能性があるので、強度な乾固は避ける。窒素吹きつけにより乾固することが望ましい。

予めヘキサン 10 mL で洗浄したアルミナカートリッジカラムにスピッツ型試験管（10 mL）をセットした後、試料抽出液をカラムに負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、2%ジクロロメタン含有ヘキサン 10 mL を用いて濃縮容器及びカラム壁面を洗いながら試料をカラムに負荷する。スピッツ型試験管（10 mL）を交換し、更に 30%ジクロロメタン含有ヘキサン 10 mL を用いて SCCPs を溶離（第 2 分画）する。第 2 分画の溶出液は、窒素吹きつけにより 0.5 mL まで濃縮し、アセトンを用いて 2 mL とする。

試料液（アセトン溶液）を GPC 装置に注入し、SCCPs の溶出する分画（12.75～14.5 min）を分取する。分取液は、窒素吹きつけにより溶媒を除去した後、アセトニトリル 0.5 mL を正確に添加した後、超音波を照射して溶解し、試料液とする。GPC 装置のカラムは、CLNpak PAE-2000 AC（昭和電工）、ラインフィルターはテフロン製ラインフィルター（ジーエルサイエンス）を用い、移動相にはシクロヘキサン／アセトン（5：95）を用いる。

試料液 20 µL を LC/MS に注入し、APCI-Negative で測定する。得られた各物質のモニターイオンの示すピーク面積値から検量線により定量する。LC カラムには ODS-3（2.0 mm×50 mm, 3 µm; GL サイエンス）を、移動相は水とアセトニトリルを用いて分離する。定量下限値は、炭素数 C10、C11、C12、C13 の SCCP それぞれにおいて、0.0270、0.0441、0.0258、0.0166 µg/L である。

2-7 ジコホル

環境水中のジコホル（CAS 番号 115-32-2）の分析方法としては、環境省環境保健部環境安全課（2006）の化学物質分析法開発調査報告書（平成 17 年度）【修正追記版】に記載がある。この方法では、水質試料 3 L をヘキサン抽出し、濃縮後、フロリジルカートリッジにて精製し、GC/MS-SIM 法で測定を行う。分析方法の詳細を以下に記す。

水試料は、直ちに抽出操作を行わない場合、0.1N 塩酸を用いて pH5 に調整して冷暗所に保存する。試料 3 L を 0.lN 塩酸を用いて pH5 に調整した後、塩化ナトリウム 6 g 添加し（海水の場合は不要）、ヘキサン抽出を行う。ヘキサン抽出は、3 L の分液ロート等に試料 3 L 及

©谷保佐知・山下信義 2018

びヘキサン 100 mL を入れて混合し、静置後、水相を別の容器に移し、上層のヘキサンを分取する。水相を再度分液ロートに移し、再びヘキサン 100 mL を加えて抽出操作を行う。分取 したヘキサン抽出液を併せ、無水硫酸ナトリウムによる脱水操作後、KD 濃縮による濃縮を行う（l mL まで）。この濃縮液 1 mL を、酢酸エチル：ヘキサン=1：4 の 混合液 10 mL、次にヘキサン 10 mL を流下してコンディショニングしたフロリジルカートリッジ（Sep-pak Plus, 910 mg; ウォーターズ）に加える。次にヘキサン 10 mL を注ぎ、流下したヘキサン分画は捨て、更に、酢酸エチル：ヘキサン=1：4 の混合液 10 mL を流下し、溶出した溶液を分取する。この溶出液を窒素ガスパージにより、0.2 mL 以下まで揮散させた後、ヘキサンを l mL 添加して、再び窒素ガスパージを行い、100 µL（ヘキサン溶液）まで濃縮する。内標準として、フェナントレン－d_{10} を 10 ng 添加し（濃度 2 mg/L の溶液を 5 µL）、GC/MS 分析用の試料とする。

試料 3 µL を GC/MS にスプリットレス法（ガラスウールなしのライナーを使用）にて注入し、標準液と同様に内標準物質に対する相対ピーク面積を求め、検量線と比較して得られた濃度比から内部標準法に基づき定量値を求める。GC カラムには DB-5（30 m×0.25mm, 0.25 µm; J&W)を用いて分離する。本測定方法の定量下限値は、0.05 ng/L である。

なお、GC/MS 分析時のジコホルから、ジクロロベンゾフェノンへの分解に注意する。特に GC のインサート部分にウールを用いると、ジコホルのピークが認められないことがある。また、注入時にアセトン溶媒を使用すると、ジコホルからジクロロベンゾフェノンへの分解が顕著に認められる。また、注入口温度を 100℃程度にすると、ジクロロベンブフェノンのピークは認められなくなるが、ジコホルのピーク強度が弱い上に、実試料にジコホルの標準品を添加してもジコホルのピークが認められない場合がある。そこで、本法では、わずかにジクロロベンゾフェノンのピークが認められるが、注入口温度を 150℃に設定する。

ただし、この分析方法を用いて、東京湾（根岸湾）の試料からはジコホルは検出されなかったため、海水試料中のジコホルを測定するためには、分析方法の高感度化が必要である。

なお、環境省が実施している化学物質環境実態調査の結果、国内の河川や沿岸海水において、ジコホルは、2008 年は 48 地点中 13 地点で 0.013-0.076 ng/L（検出下限値 0.010 ng/L）で検出されている。

2-8 ペルフルオロオクタン酸（PFOA）およびペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）

POPs の候補物質であるペルフルオロオクタン酸（PFOA、CAS 番号 335-67-1）およびペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS、CAS 番号 355-46-4）は、ペルフルオロアルキル化合物（PFAS）の一部である。

PFOA については 2002 年から 2015 年（2003 年、2004 年、2013 年を除く）にかけて環境省の化学物質環境実態調査で調査されており、国内の河川や沿岸海水において、2015 年は 48 地点中 48 地点のすべてで検出され、その濃度範囲は 0.12-4.7 ng/L（検出下限値 0.011 ng/L）であった。PFHxS については、本調査はまだ行われていない。

分析方法は第 5 章 2-5 ペルフルオロアルキル化合物（PFAS）に既述されているので、そちらを参照されたい。

なお、水試料中のペルフルオロアルキル化合物（PFAS）の分析方法としては、PFOS と PFOA の 2 物質についてのみ、ISO 規格（ISO 25101:2009）と日本工業規格（JIS K 0450-70-10: 2011）が発行されている。日本工業規格 JIS K 0450-70-10: 2011 は、付属書（参考）において

©谷保佐知・山下信義 2018　G1006JP:001-010

PFOS および PFOA 以外の PFAS についても測定が可能であるが、あくまで本規格の適用範囲は PFOS と PFOA のみである。そのため、現在 ISO/TC 147（水質）では、PFOS および PFOA 以外の PFAS にも測定対象を広げた ISO 21675 が審議され、2017 年 7 月に委員会原案（Committee Draft; CD）が承認された。本 IS が発行されれば、PFOS、PFOA および POPs 検討物質の PFHxS についても分析が可能な国際規格が利用可能となる。

参考文献

Gu SY, Ekpeghere KI, Kim HY, Lee IS, Kim DH, Choo G, Oh JE. (2017) Brominated flame retardants in marine environment focused on aquaculture area: Occurrence, source and bioaccumulation, Sci Total Environ. 601-602, 1182-1191.

Hong SH, Jang M, Rani M, Han GM, Song YK, Shim WJ. (2013) Expanded polystyrene (EPS) buoy as a possible source of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the marine environment,, Organohalogen Compounds 75, 882-885.

JIS K 0450-70-10: 2011, 工業用水・工場排水中の. ペルフルオロオクタンスルホン酸及び. ペルフルオロオクタン酸試験方法.

ISO 25101:2009, Water quality -- Determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) -- Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry.

ISO 12010:2012, Water quality — Determination of short-chain polychlorinated alkanes (SCCPs) in water — Method using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and negative-ion chemical ionization (NCI).

ISO/CD 21675:2017(E), Water quality — Determination of polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in water — Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS).

Stockholm Convention, http://chm.pops.int/Home/tabid/2121/Default.aspx

UNEP: POPs monitoring, http://www.unep.org/chemicalsandwaste/what-we-do/science-and-knowledge/persistent-organic-pollutants-pops/pops-monitoring

UNEP/GEF (2015) PFAS analysis in water for the Global Monitoring Plan of the Stockholm Convention: Set-up and guidelines for monitoring.

UNEP/GEF (2017) Global Monitoring Plan on Persistent Organic Pollutants, Protocol for the Sampling of Water as a Core Matrix in the UNEP/GEF GMP2 Projects for the Analysis of PFOS.

市原真紀子、山本敦史、角谷直哉（2013）環境水中のヘキサブロモシクロドデカン分析法の検討、大阪市立環科研報告 平成 24 年度 第 75 集, 50～55.

環境省環境保健部環境安全課（2005）短鎖塩素化パラフィン, 化学物質分析法開発調査報告書（平成 16 年度）.

環境省環境保健部環境安全課（2006）2,2,2-トリクロロ-1,1-ビス(4-クロロフェニル)エタノール(別名:ケルセン；ジコホル), 化学物質分析法開発調査報告書（平成 17 年度）【修正追記版】.

環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課（2007）ヘキサクロロブタ-1,3-ジエン, 化学物質分析法開発調査報告書（平成 18 年度）【修正追記版】.

環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課（2010）1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカン, 化学物質分析法開発調査報告書（平成 21 年度）【修正追記版】.

©谷保佐知・山下信義 2018

環境省環境保健部環境安全課（2017）平成 28 年度版化学物質と環境（平成 27 年度 化学物質環境実態調査 調査結果報告書）.

©谷保佐知・山下信義 2018　

担当編集者一覧

編集委員会委員長　小埜恒夫

Vol.1 担当　内田裕
　　青山道夫

Vol.2 担当　中野俊也
　　小畑元

Vol.3 担当　小畑元
　　中野俊也

Vol.4 担当　小川浩史
　　齊藤宏明

Vol.5 担当　成田尚史
　　青山道夫

Vol.6 担当　齊藤宏明

Vol.7 担当　小埜恒夫
　　中野俊也

Vol.8 担当　内田裕
　　中野俊也

Vol.9 担当　青山道夫
　　小埜恒夫

Vol.10 担当　太田秀和
　　永井直樹

編集作業補佐
杜（朱）青々（前　気象研究所　青山研究室）
恩田　智美（現　福島大学環境放射能研究所　青山研究室）

This page left intentionally bank.

書名　　海洋観測ガイドライン
　　全十巻
編集者　日本海洋学会海洋観測ガイドライン編集委員会
発行者　日本海洋学会
発行日　2015 年 9 月　第 1 版
　　2016 年 12 月 第 2 版
　　2018 年 4 月　第 4 版
ISBN 978-4-908553-42-4

ISBN 978-4-908553-42-4

ISBN: 9784908553424