HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水圏における生物活動に関連した化学成分の挙動に関する研究
Author(s)	工藤, 勲
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(水産学)
Dissertation Number	甲第2686号
Issue Date	1989-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/32711
Type	doctoral thesis
File Information	2686.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文内容の要旨

学位の種類	水産学博士	氏名	工藤　勳

学位論文題名

水圏における生物活動に関連した化学成分の挙動に関する研究

海洋は１．３５×10^9 km^3という膨大な水を蓄えた地球上で最も大きな化学工場にたとえられるが、この工場は化学反応だけを扱うわけではなく、化学、生物、物理を扱っており、科学工場とたとえた方がよいのかもしれない。この工場には、大陸の風化物質が河川及び大気を通して原料として供給され、反応槽中つまり海洋で物理、生物、化学的な過程を経てあるものは堆積物へ、あるものは大気へとその製品を送り出している。化学工場において原料が異なれば、製造工程が異なるように、海洋へ供給される化学成分が異なれば、製造工程つまり除去形態が異なることになる。。海洋という複雑な天然の科学工場における化学成分の挙動を化学、生物、物理的観点から解明すれば、この工場の仕組みを明らかにすることが出来るものと思われる。

河川及び湖沼は、いわば、原料供給ラインであり、河川水と海水の混合する河口域は最も変化の激しい反応槽である。一方、面積の大きな外洋域は、反対に緩慢な反応槽と考えられる。これらの過程でそれぞれ営まれている変化を明らかにすることによって、海洋における物質循環を解明できるものと思われる。

そこで、本研究では、淡水域として北海道洞爺湖を、河口域として大阪湾淀川河口を、沿岸から外洋域として、恵山沖を代表点にとり、それぞれの地点における化学成分の挙動及び生物起源粒子の挙動をその分解と鉛直輸送の点から明らかにし、さらに、各水域で異なる生産性がその化学成分及び生物起源粒子の挙動にどの様に影響しているかを明らかにする目的で行った。

得られた知見は以下の通りである。

１）洞爺湖におけるブルーム期以降のリン酸塩は、表層で涸渇していたが、硝酸塩は、約２０－３０％の減少にとどまり、８－１０μM程度が残存していた。この要因として、洞爺湖に流入する主要河川である長流川のNO_3/PO_4比が４０－１００と高く、硝酸塩が過剰に供給されているにも係わらず、有光層からの除去比が小さいため（$NO_3/PO_4=25$）、硝酸

塩が完全に取り込まれず残存することを又、培養実験により洞爺湖における生産力を制限している物質が、リン酸塩であることを明らかにした。

２）外洋域及び沿岸域ではCdと生物の親和性を証明する数々の報告がなされていた。しかし湖沼についてはこのような報告はなされていなかったが、本研究では、Cdと窒素態栄養塩とよい相関があることを示し、湖水においても植物プランクトンが栄養塩と同時にCdを取り込んでいることを立証した。

３）夏季の一般海域（ここでは恵山沖など）では、成層が発達しているため、風や海流による強い鉛直混合が起こらない限り、躍層下からの栄養塩の供給が制限され、また、躍層下層の栄養塩濃度も低い。しかしながら、赤潮の発生している大阪湾淀川河口では、河川から栄養塩が供給されているが、河川からの供給がなくても表層水は、塩分躍層下の栄養塩に富む海水との接触混合により栄養塩が絶えず供給されているため、高い生産力を支えることが出来るという新しい知見を得た。

４）生物起源粒子の分解について、現場に近い室内実験で、粒状有機物の分解速度をそれぞれの海域ごとに見積った。その結果、各海域とも分解速度定数は温度の関数で、水温が高いほど分解速度は速くなったが、５℃前後では、３０日間経過しても粒状有機物はほとんど減少を示さなかった。恵山の分解速度定数は0.022－0.025（15℃）となり、洞爺0.011－0.012（15℃）に比べ２倍程度大きかったが、単種培養した珪藻サンプルについて行った分解速度の結果は、洞爺、恵山沖の値と近く、両水域とも珪藻が主体であるので、得られた両水域の分解速度に有為差はないものと思われる。

一方、大阪湾においては、珪素の殻をもたない渦鞭毛藻などのプランクトンが優先していることから、渦鞭毛藻をもちいた実験結果から判断すると極めて速い分解速度（0.112－0.143）を持つと推定される。この値は珪藻の分解速度及び洞爺恵山沖の値の１０倍程度高い値であり、現場における分解速度は、水温とプランクトン種によって大きく左右されることを明らかにした。

５）次に全く新しい試みとして、現場での濃度減少定数と有機物の分解速度定数の次元解析により、見かけの沈降速度の算出を試み、洞爺で0.37－0.57 m/day恵山沖で1.5m/day、大阪湾で、0.53 m/dayと海域による大きな違いはみられ

ず、これまで報告されている植物プランクトンの平均沈降速度と変わらない値を得た。

6）ここで求めた沈降速度と各深度におけるPOC，PON濃度を掛けることにより、計算上の沈降粒子束を求め、セジメントトラップで求めた実測値と比較した。洞爺湖及び恵山沖については、いずれのFluxも同程度であったが、大阪湾だけは、計算のFluxが実際の20％前後と小さかった。この理由として、生産力の低い洞爺湖、恵山沖で考えている植物プランクトン等の小さな個体の沈降ではなく、赤潮発生時にはより大きな沈降速度を持った粒子が、鉛直輸送にかかわっているためと考えられる。

7）粒状有機物の物質収支に関し、洞爺湖の場合、有光層内（0－20m）で粒子は40日程度滞留し、その間に生産された有機物の約30－50％が分解を受けるが、20m以深では、年間を通じて水温は4℃と低く分解速度も遅いことから、深度に伴うFluxの減少は少なく、生産量の45－60％は分解を受けずに海底に沈積する。恵山沖においても基礎生産力が求められなかったため比較は出来ないが、有機物量及び沈降粒子束、分解速度から判断して洞爺湖と同程度と思われる。

大阪湾の場合、生産量の約40－50％が5m層までに分解し、10m層までに73－89％が分解をうけ、Nについてはアンモニアなどへの再生が起こっている。分解をまぬがれた沈降粒子は、生産量の10－27％にすぎないが、洞爺湖のFluxの10－20倍高く、海底に沈積した有機物は、海底でも分解を受け再生している。これらのことから、赤潮発生時には、粒子は比較的速やかに下層へと運ばれ、高い水温によって速やかに分解再生が起こり、再生された栄養塩は物理的な連行加入によって表層へと供給されるといった循環により、赤潮が長期的に持続していることを明らかにした。

主　論　文

水圏における生物活動に関連した化学成分の挙動に関する研究

工藤　勲

１９８９年

目　　次

第Ⅰ章　　緒　言　1

第Ⅱ章　低生産域における物質循環－洞爺湖－

1．　試料採取及び分析　4

2．　結　果　4

(1)　水温、栄養塩

(2)　粒状有機炭素

(3)　重金属

(4)　生物起源粒子の分解速度

(5)　洞爺湖における沈降粒子束

3．　考　察　14

(1)　生物起源粒子の沈降速度

(2)　沈降粒子束の比較

(3)　生物起源粒子の物質収支

(4)　基礎生産力を制限する因子

第Ⅲ章　中生産域における物質循環－恵山沖－

1．　試料採取及び分析　21

2．　結　果　21

(1)　栄養塩

(2)　ＰＯＣ，ＰＯＮ

(3)　生物起源粒子の分解速度

(4)　沈降粒子束

3．　考　察　24

(1)　生物起源粒子の沈降速度

(2)　沈降粒子束の比較

(3)　粒状有機物の物質収支

第Ⅳ章　高生産域における物質循環－大阪湾淀川河口－
1.　試料採取及び分析　28
2.　結　果　29
(1)　栄養塩、クロロフィル、粒状有機物（ＰＯＣ，ＰＯＮ）
(2)　生物に利用可能なリン酸塩について
(3)　生物関連微量金属の挙動
(4)　沈降粒子束の変化
(5)　有機物の分解速度について
3.　考　察　43
(1)　生物起源粒子の見かけの沈降速度の算出
(2)　赤潮発生時における有機物質の収支
4.　総合討論　49

謝　辞　53

文　献　54

第Ⅰ章　緒　言

海洋は１．３５×１０^{9}ｋｍ^{3}という膨大な水を蓄えた地球上で最も大きな化学工場にたとえられるが、この工場は化学反応だけを扱うわけではなく、化学、生物、物理を扱っており、科学工場とたとえた方がよいのかもしれない。この工場には、大陸の風化物質が河川及び大気を通して原料として供給され、反応槽中つまり海洋で物理、生物、化学的な過程を経てあるものは堆積物へ、あるものは大気へとその製品を送り出している。化学工場において原料が異なれば、製造工程が異なるように、海洋へ供給される化学成分が異なれば、製造工程つまり除去形態が異なることになる。海洋という複雑な天然の科学工場における化学成分の挙動を化学、生物、物理的観点から解明すれば、この工場の仕組みを明らかにすることが出来るものと思われる。

河川及び湖沼は、原料供給ラインであり、河川水と海水の混合する河口域は最も変化の激しい反応槽である。一方、面積の大きな外洋域は、反対に緩慢な反応槽と考えられる。これらの過程でそれぞれ営まれている変化を明らかにすることによって、海洋における物質循環を解明できるものと思われる。

海洋の化学的研究は、1872年のﾁｬﾚﾝｼﾞｬｰ号によって始められ、その後、第二次世界大戦後アメリカが先導的役割を果たし、近年のめざましい分析機器の発展と分析法の改良及び、採水技術の進歩によって、過去の報告が次々と刷新され、今後も更に新しい事実が明らかにされるものと思われる。特に、重金属分野の発展はめざましく、微量金属の正確な定量値が報告されるに従い、Cd, Cu, Zn, Ni, Fe, Mn等の微量金属の挙動は生物活動と密接に関係し、それらの粒子態と溶存態との交換やそれらの鉛直輸送に生物が大きな役割を担っていることが明らかにされている(Boyle and Edmond, 1975; Boyle et al., 1976; Moore, 1978; Bruland, 1980; Danielsson, 1980; Knauer and Martin, 1981; Nurnberg et al., 1983; Matsunaga and Abe, 1985; Abe and

Matsunaga, 1988; Abe et al., 1989)。

沿岸域及び外洋域における物質循環に関する研究は、セジメントトラップを用いたり、現場における化学成分の変化量から分解量を見積ることが行われている(Nixon, 1981; Skopintsev, 1983; Uematsu and Tsunogai, 1983; Karl and Knauer, 1984; Dymond and Lyle, 1985; Gardner et al., 1985; Noriki et al., 1985a)。

沿岸域及び外洋域の研究が数多く行われているのに比べ、河口域における研究は活発に行われているとは言いがたい。これまで河口域における栄養塩成分の研究は、Tamer河口でMorris et al.(1981)が、Amazon河口でEdmond(1981), De Master et al.(1983)が、Delaware河口で、Sharp et al.(1982)が報告している。しかし、報告の多くは、河川水中濃度と海水濃度を直線で結ぶ希釈混合線からのずれをもとに河口内での栄養塩の挙動を考察しているが、河口域によって異なる挙動を示す場合が多く報告されている。これは、外洋と異なり、地域の環境状態が異なるため、普遍的な法則を見いだすのが困難ではあるが、河口域は河川から供給される化学成分が最も大きな変化を受ける点からも興味深い環境である。

このようなことから、本研究では次の3水域を研究対象とした。

淡水域としては、貧栄養で生産性の低いと予想される北海道洞爺湖を対象とした。洞爺湖は周囲42.8km、面積69km^2、最大水深179mのほぼ円形に近いカルデラ湖で水の交換が少なく、ほぼ閉鎖されているため潮流などの影響を受けにくい点が挙げられる。

沿岸域として中程度の生産性と予想される北海道恵山沖の水深350mの地点を選んだ。ここは、沿岸域に属するが、親潮や津軽沿岸水による栄養塩の供給があり、洞爺湖に比べると栄養塩は富んでいると考えられる。

河口域として最も生産性の高い大阪湾淀川河口を対象とし、河口域における化学成分の挙動を考察した。大阪湾淀川河口では、夏季に慢性的な赤潮が発生しており、様々な過程の中でも、生物による過程が最も大きく化学成分に作用する場である。

これら３地点において生物活動にもっとも密接に関係した化学成分の挙動を明らかにすることにより、それぞれの環境で営まれている生物、化学、物理的過程の解明を目的とした。

第Ⅱ章　低生産域における物質循環－洞爺湖－

1．試料採取及び分析

試料は、洞爺湖臨湖実験所調査艇　Dolphin　IIを用い、Fig.1に示す４カ所のステーションと洞爺発電所放流口で採水した。鉛直採水は、St.3についてのみ行った。

採水は、栄養塩、粒状有機物用にバンドン採水器、重金属用に水中沪過採水器（松永ら、1983）あるいは　General　Oceanics社製Go-flo採水器を用いて行った。採水器は、あらかじめ酸洗浄を行い汚染に十分注意して取扱った。

採水したサンプルは、ポリエチレン容器（栄養塩、粒状有機物）あるいはテフロン容器（重金属）に保存し、栄養塩、重金属用サンプルについては凍結保存した。粒状有機物については、採水後直ちに450℃で処理したワットマンGF/Cフィルターで沪過し、沪紙を減圧乾燥し保存した。

水温は、現場でサーミスタ温度計で測定し、透明度は直径２５ｃｍ透明度板を用いて測定した。

硝酸塩、亜硝酸、リン酸、ケイ酸はStrickland　and　Parsons(1968）の方法に従い、アンモニアは、Matsunaga　and　Nishimura(1969)に従った。粒状有機炭素、窒素（ＰＯＣ、ＰＯＮ）は、YanacoＭＴ－２　ＣＨＮ　コーダを用いて定量した。クロロフィルaは、ワットマンGF/Cフィルターで沪過後、９０％アセトン抽出後、蛍光法で測定した（Nishizawa et al.,1971）。

Ｃｄ，Ｃｕ，Ｐｂの定量は、A.S.V(ｱﾉｰﾃﾞｨｯｸ　ｽﾄﾘｯﾋﾟﾝｸﾞ　ﾎﾞﾙﾀﾝﾒﾄﾘｰ; Abe et al., 1983)法に従った。また、支持電解質としてMerck社製塩化カリウムを0.1Mになるように添加した。測定はpH 7と塩酸を添加しpH 2に調整したサンプルについて行った。分析精度は、５回繰り返し分析で栄養塩については、１％程度、ＰＯＣ，ＰＯＮについては５％、重金属については１０％程度である。

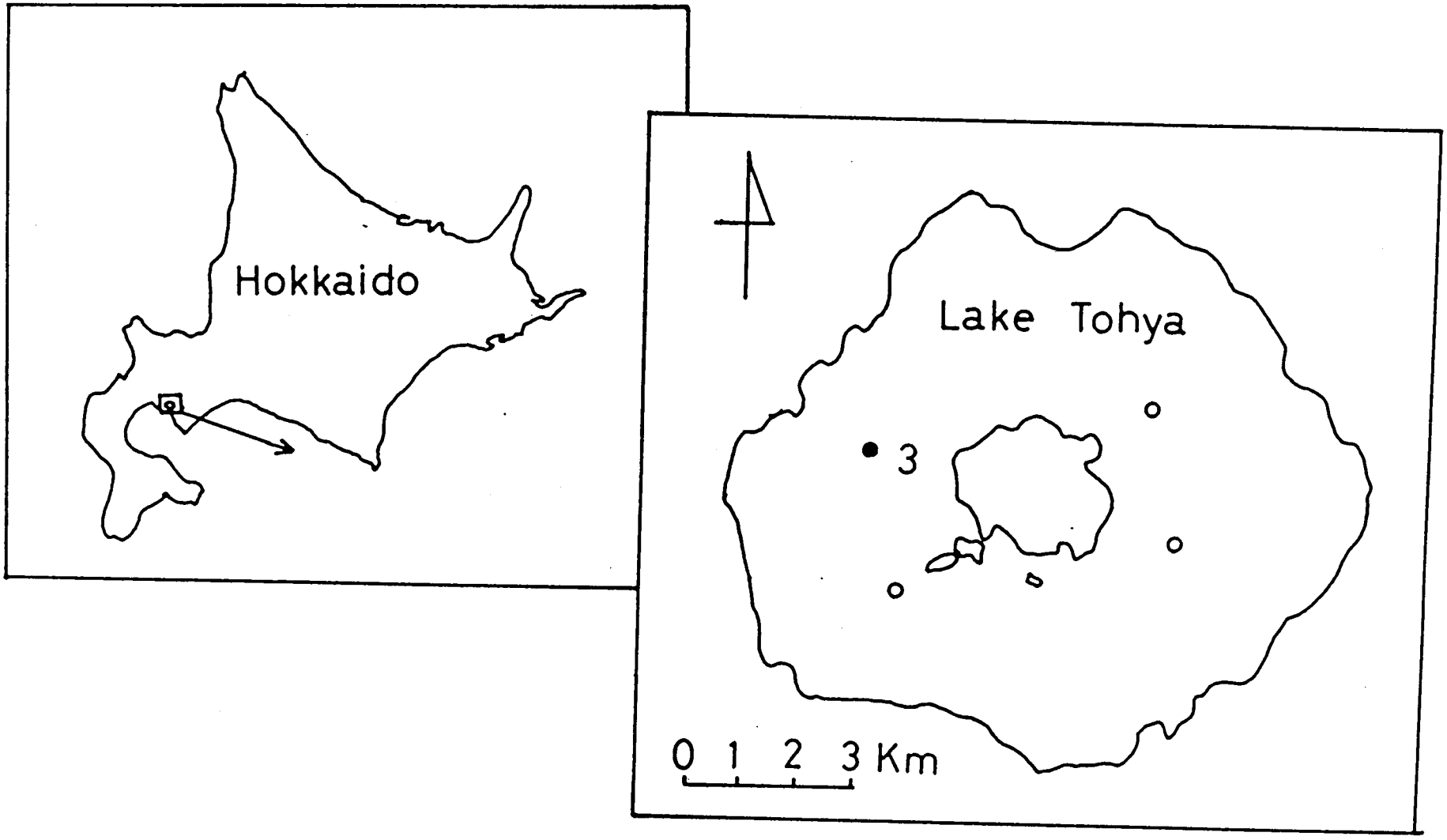


Fig. 1 The map showing sampling station in Lake Tohya.

2．結果

(1) 水温、栄養塩

支笏湖と並んで、日本最北の不凍湖である洞爺湖における水温の季節変化をFig.２に示す。冬季における水温は鉛直的に均一な分布をとる。しかし、５月下旬になると５０m以浅で水温上昇がみられ、６月下旬には５－２０mに水温躍層が形成され、９月にはこれが顕著となり、表面水温は２２℃まで上昇する。

Fig.３に示すように、Ｓｔ．３における透明度は５月初旬の１０mから、５月下旬から６月初旬にかけ５mにまで減少し、懸濁性粒子が増加したことを示している。この要因は、融雪水による増水により、河川水から土壌粒子が流入したとも考えられるが、サンプリング地点は流入河川による直接の影響は考えられず、後に示すＰＯＣ、ＰＯＮの分布が示すように、植物プランクトンの増殖による透明度の減少であると思われる。

Ｓｔ．３における硝酸塩は、Fig.４に示すように、春先に１２μM前後と高濃度で鉛直的に均一である。窒素態栄養塩中に占める硝酸の割合は、８０－９０％であり、亜硝酸、アンモニアのそれは小さい。硝酸塩の周年変化をみると、５月２６日までの硝酸塩は、１２μMで鉛直的に均一であるが、ブルームの始まる５月下旬に表層から２０m深まで減少し、９月には８．２μMまで減少することから、最大で４μM程度の取り込みがみられる。このような分布は成層期間中持続され、混合期の１２月には、鉛直的に均一な分布となる。一方冬季のリン酸については、0.2～0.3μMと比較的低濃度であり、ブルームの開始と共に有光層で減少し、７月以降0.1μM以下である（Fig.４）。表１にブルーム前後における硝酸、リン酸濃度ならびに硝酸／リン比の変化を、有光層内の平均値として表した。ブルーム発生前の硝酸、リン酸はそれぞれ11.1～11.6、0.2～0.27μM

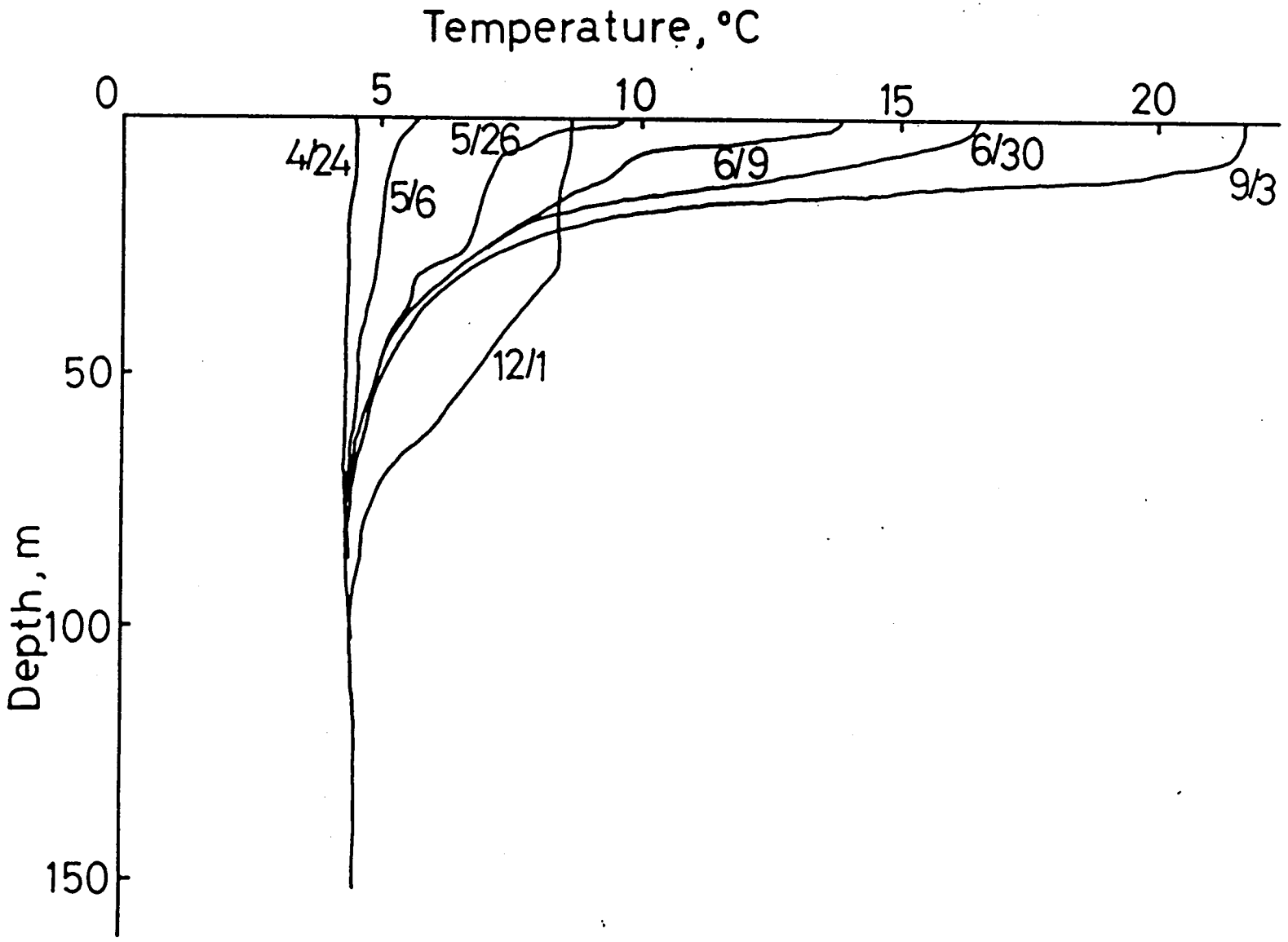


Fig. 2 The profile of water temperature in Lake Tohya (1982)

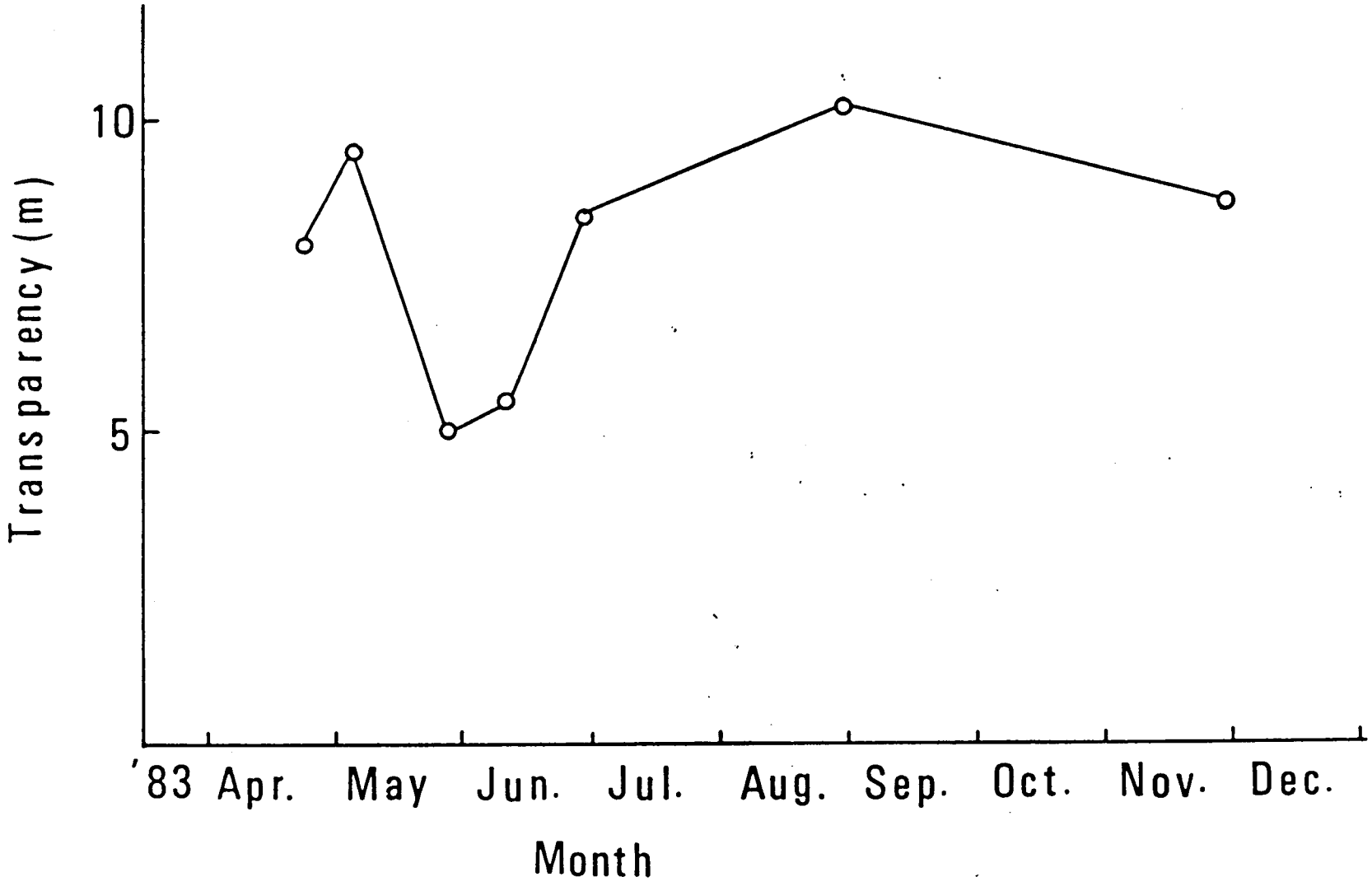


Fig. 3 Seasonal variation of transparency at St.3 in 1982.

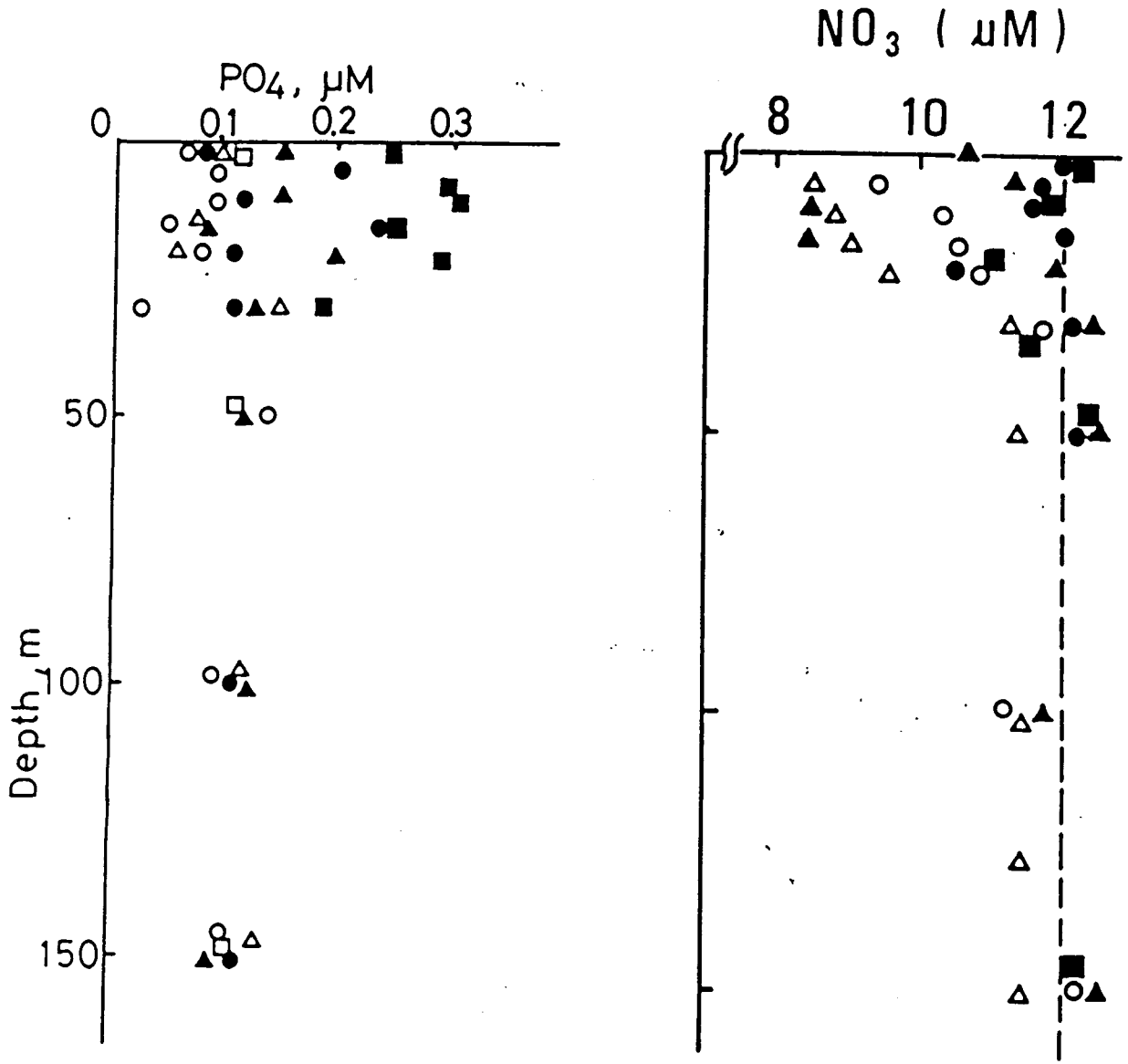


Fig. 4. The profile of phosphate and nitrate at St. 3 in 1982.
■:May 6; ●:May 26; ▲:June 9; ○:July 1; △:Sep. 3;
□:Dec.1.

表1　有光層内の硝酸塩、リン酸塩の平均濃度と硝酸塩／リン酸塩比の変化.

	硝酸塩	リン酸塩	硝酸塩／リン酸
4月24日	11.10	0.20	55.5
5月6日	11.60	0.27	54.6
5月26日	10.65	0.14	84.1
6月10日	10.50	0.18	74.7
7月1日	10.50	0.07	133.8
9月3日	9.70	0.14	92.8

存在していたが、ブルーム開始と共に硝酸塩、リン酸共にプランクトンに取り込まれるため減少し、７月１日には、硝酸塩が10.5, リン酸が0.07μMまで減少した。しかし、硝酸塩は噴火湾の春期ブルームとは異なり(米田ら、１９７７)、涸渇することなく約一割の減少にとどまっている。

一方硝酸塩／リン酸塩比は、ブルーム開始前で５５と一般的に言われている１２．５－１６より高く硝酸に比べリン酸が不足していることを表している。これは、Ｎ／Ｐ比の大きい、即ちＮよりＰの不足した河川水が流入していることに起因している（河川中のＮ／Ｐは、３８から１００）。湖水中の硝酸／リン比は経時に増加している。この理由として、植物プランクトンが栄養塩を取り込む際、湖水中のＮ／Ｐ比５５と同じ比率で取り込むのではなく、Redfieldら(１９６３)が報告しているＮ／Ｐ＝１６で取り込むため、相対的に湖水中のＮ／Ｐが増加するものと思われる。

(2) 粒状有機炭素窒素

粒状有機炭素及び窒素（ＰＯＣ，ＰＯＮ）の季節変化をFig.５に示す。ＰＯＣ，ＰＯＮは５月下旬より３０ｍ以浅で増加し、６月９日に最大値をとり、ＰＯＣで２００μg/l、ＰＯＮで２０μｇ／１程度まで増加する。ＰＯＣ，ＰＯＮの増加は、透明度の減少と一致し、その後徐々に有光層内で減少している。これは、ブルームの終えんにともない、生産された有機物粒子が沈降除去された結果によるものであると考えられ，このブルーム時に生産された生物起源粒子の沈降除去過程及び分解については後節に述べる。

(3) 重金属

天然水中に極微量に存在する重金属元素の定量については高感度分析技術の開発、採水時から分析時までに至る汚染対策によって初

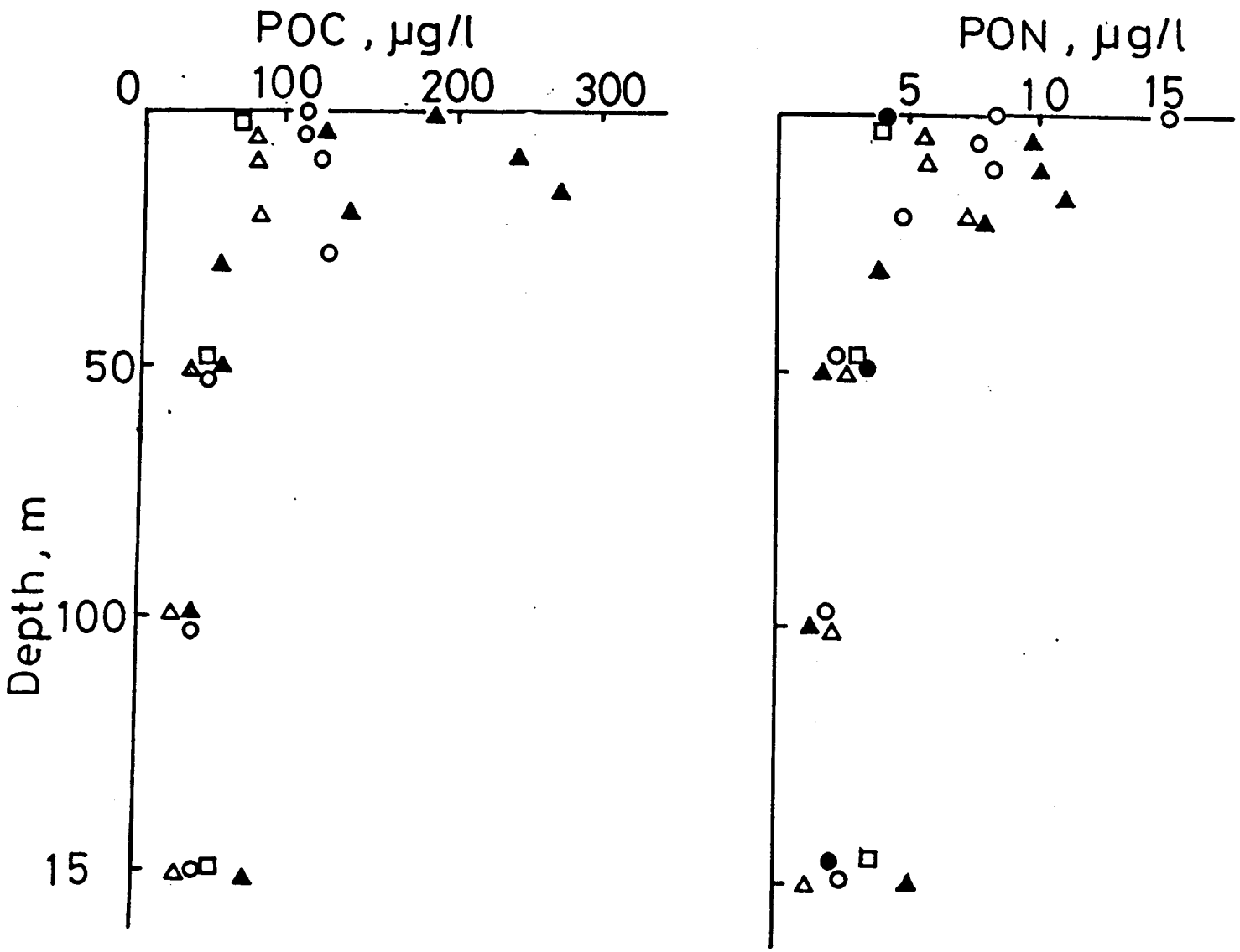


Fig. 5 The profile of POC and PON at St. 3 in 1982.

●:May 26; ▲:June 9; ○:July 1; △:Sep. 3; □:Dec. 1

めて可能になり、信頼しうる定量値が１９７５年以降報告され始めた(Boyle and Edmond,1975;Boyle et. al.,1981;Bruland,1980;松永ら,1983)。それにともない、重金属元素の鉛直分布は生物によって支配され、生物との親和性により個々の重金属元素特有の挙動を示すことが明らかになっている。湖沼についても重金属元素の濃度及び分布について、いくつかの報告がなされている(Chau and Lum-Shue-Cha,1974;Matsunaga et al.,1980))が、洞爺湖における微量金属はＦｅ、Ｃｕを除き(永山と田村、1978;松永ら、1983)ほとんど報告されていない。

洞爺湖における溶存Ｃｄの季節変化をFig.６－ａに示す。洞爺湖における溶存Ｃｄは、ブルーム前には,25ng/l程度で鉛直的に均一であるが、ブルーム開始と共に有光層内で濃度減少がみられ、９月７日には、10ng/l程度まで減少している。重金属の中でも特にＣｄは、植物プランクトンとの親和性が強いことが外洋水などで報告されている(Bruland et al., 1978;Knauer and Martin,1981)。Fig.７は洞爺湖における窒素態栄養塩と溶存Ｃｄの関係を示しているが、きわめてよい相関性が得られた。このことは、植物プランクトンが有光層内で栄養塩を取り込む際にＣｄも同時に取り込んでいることを意味している。相関式は、

Ｃｄ（ｎＭ）＝０．０２５×ΣＮ（μＭ）－０．１３１

(γ＝０．７０）となり、係数０．０２５は、親潮域の０．０２９やオホーツク海での０．０２５（Kudo and Matsunaga、1986）とよい一致を示している。また、Danielsson(1980)によるインド洋での０．０１，０．０１８とも一致していることから、両者の挙動は海洋においても湖においても同様のことが言えるものと思われる。また、ブルーム期におけるＰＯＮと溶存Ｃｄは、Fig.８に示すように負の相関性を示している。即ち、硝酸塩が取り込まれることによってＰＯＮが増加し，湖水中のＣｄは減少することを意味している。しかし、ブルーム期を過ぎＰＯＮの生産は減少し、９月になるとＰＯＮは沈降除去を受けるため著しく減少するが、溶存Ｃｄは、増

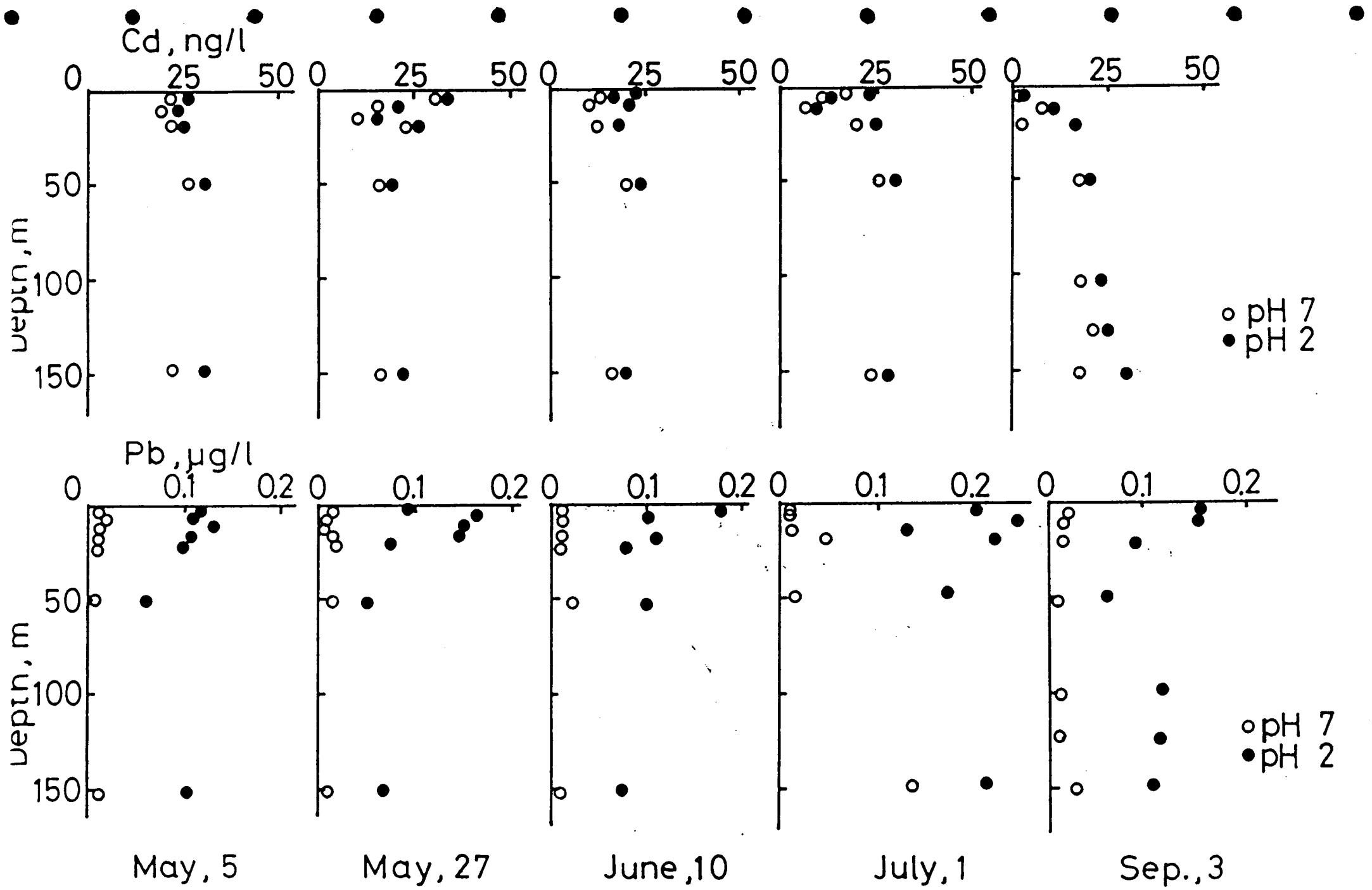


Fig. 6-a. The profile of dissolved Cd and Pb at St. 3 in 1982.

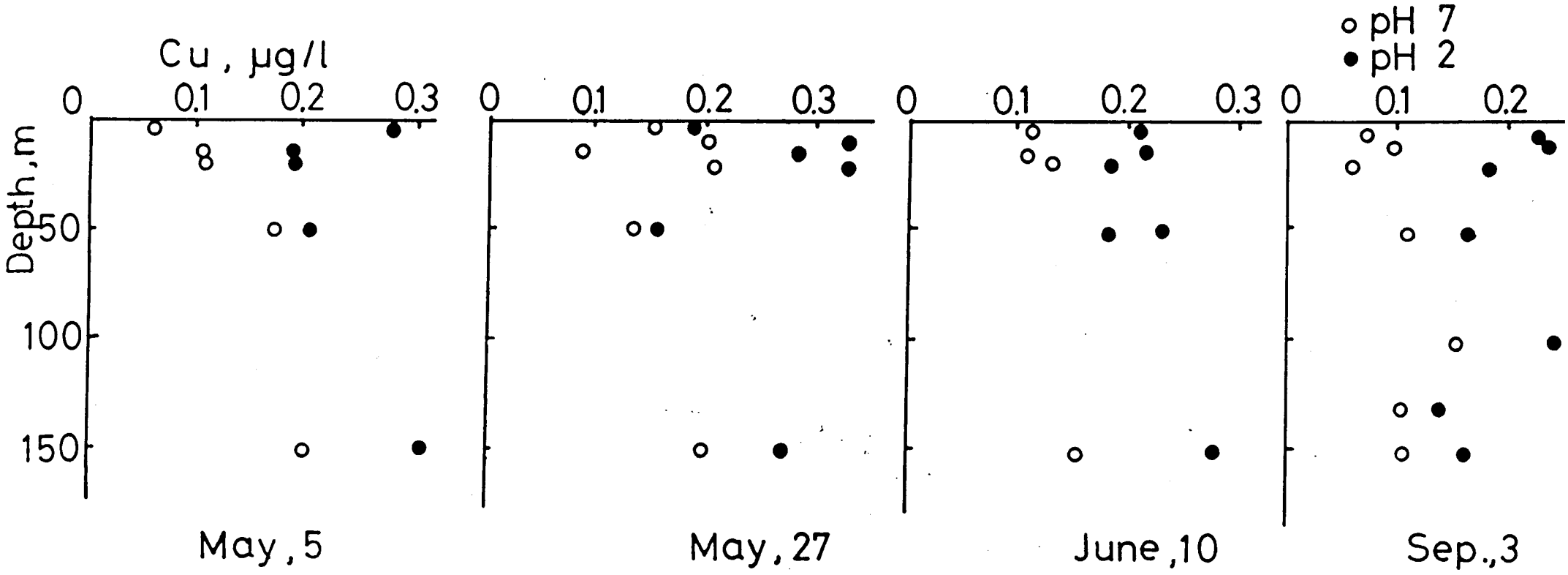


Fig. 6-b. The profile of dissolved Cu at St. 3 in 1982.

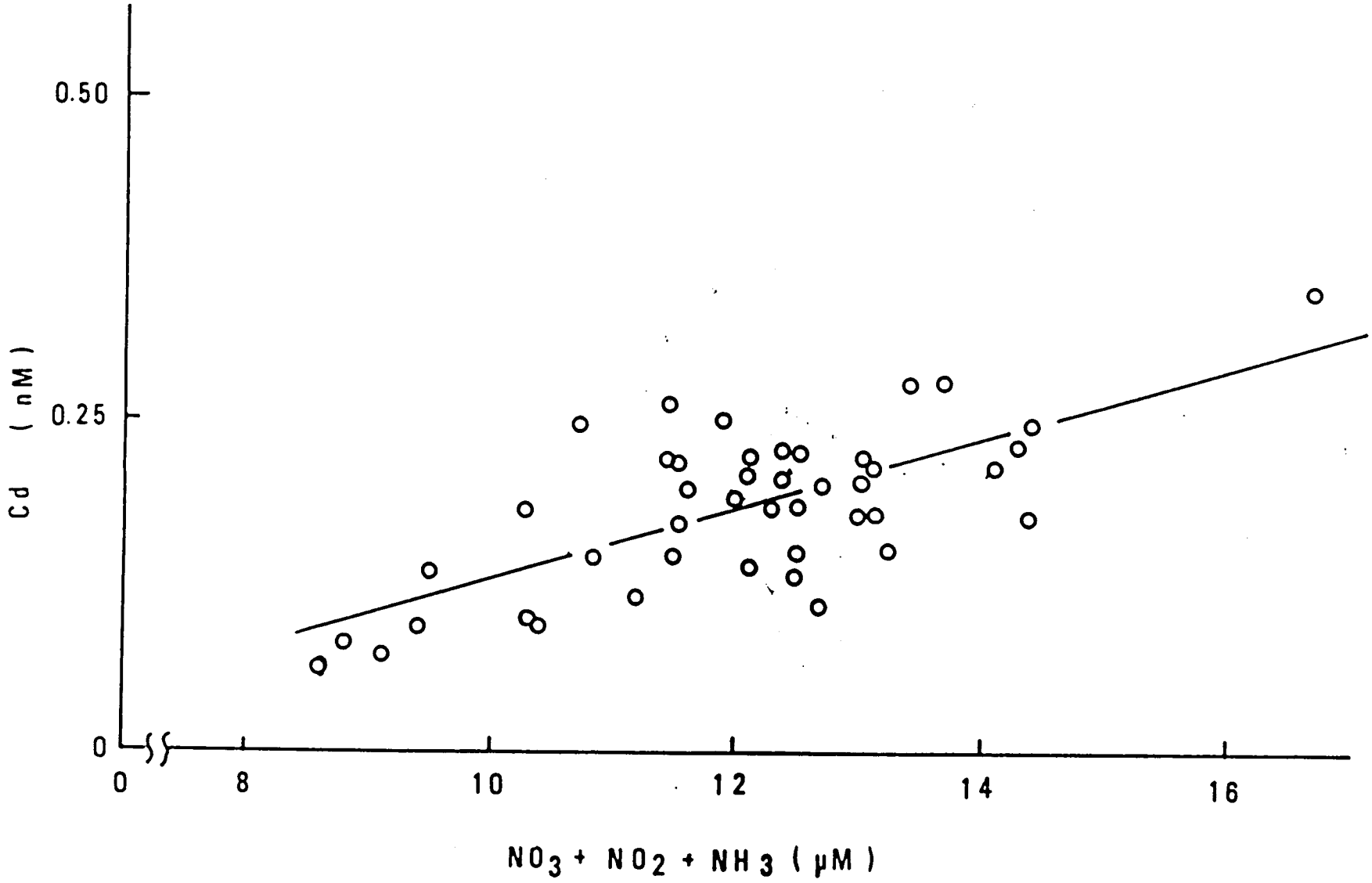


Fig. 7. Relationship between dissolved cadmium and dissoved Total inorganic nitrogen at St. 3.

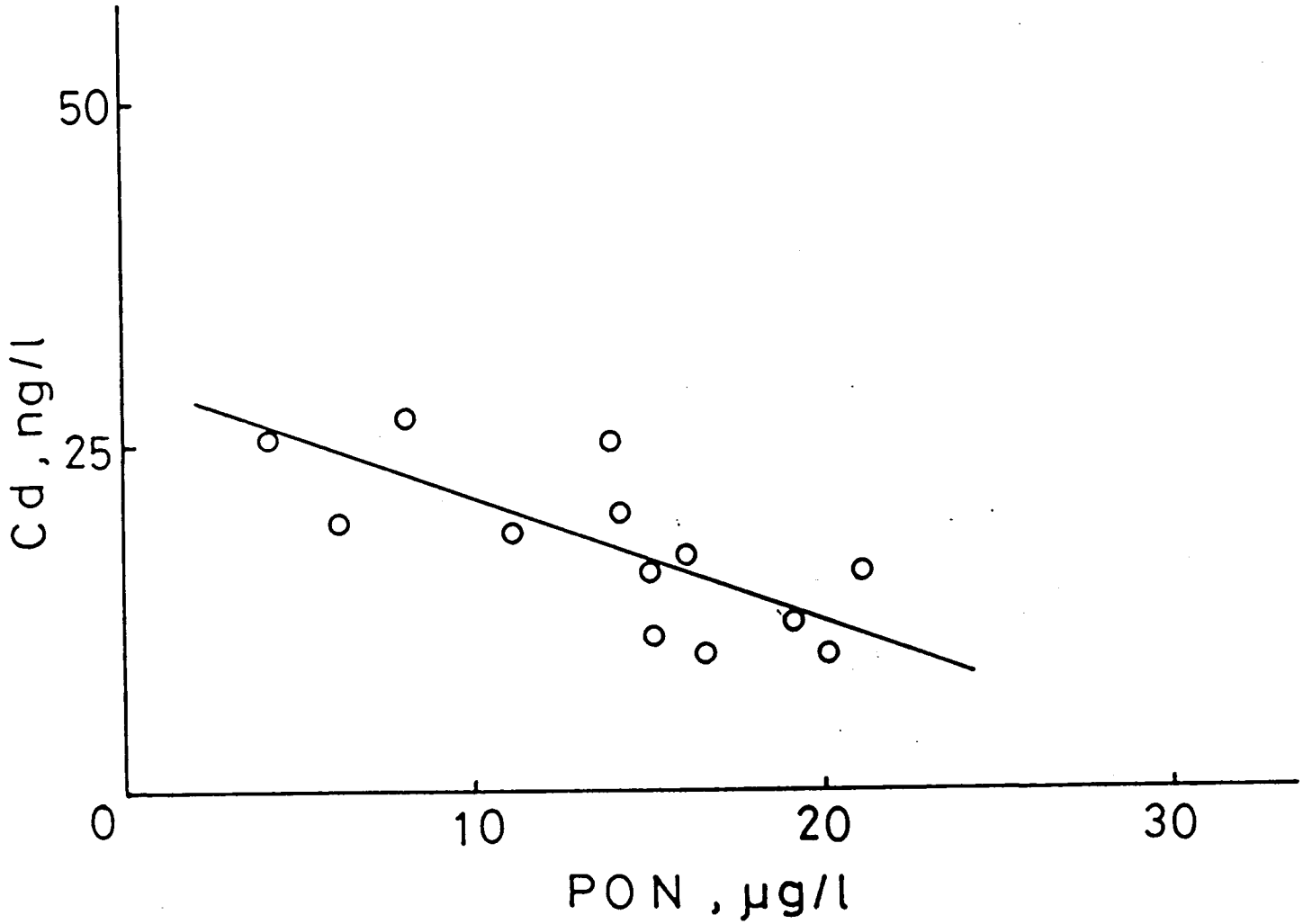


Fig. 8. Relationship between dissolved cadmium and particulate organic nitrogen (PON) at St. 3 from May, 26 to July, 1 in 1982.

加ならびに減少量も小さいため相関関係から外れるものと思われる。

溶存ＰｂをＡＳＶ法によって、ｐＨ７とｐＨ２で測定した場合、定量値に大きな差異がみられる。ｐＨ７においては、10ng/l以下と外洋域で報告されている値と同程度の値（Schaule and Patterson、1981）を示すが、ｐＨ２においては、100-200ng/lとｐＨ７より１０倍以上高い値を示した（Fig.６－ａ）。これは、分析法の違いによるものか、ｐＨの違いによって測定される化学種が異なるものかについては、明かではないが、後者の場合ＰｂＯ 等の微細コロイドでＰｂが存在しているとした場合、塩酸の添加でｐＨを２に低下させることによりこのコロイドが溶解し、ＡＳＶで測定できる化学種に変化した可能性がある。両ｐＨにおけるＰｂの季節並びに鉛直分布について、Ｐｂは季節に無関係に表層付近で高濃度を示し、ブルーム期のＣｄで見られるような表層での減少はみられなかった。この要因は、Schaule and Patterson(1981)が報告しているように人類活動による大気からのインプットによるものと思われる。

Ｃｕは、これまで外洋域などで報告されている値（100～200ng/l）と同程度で、季節的鉛直的変化は、Ｃｄ，Ｐｂに比べ小さい(Fig.６－ｂ)。Ｃｕは、Ｃｄに比べ生物との親和性が小さいことに起因していると思われる。ｐＨ７の定量値は、ｐＨ２の約５０％程度であり、Matsunaga et al.(1980)が大沼湖で報告している銅－有機錯体の比率と一致しており、洞爺湖においても銅の５０％程度は有機錯体として存在している可能性を示唆している。

(4) 生物起源粒子の分解速度

有光層内で植物プランクトンによって生産された有機物粒子は、物質循環の流れからみると次の３つの過程によって有光層から除かれる。

１．２次生産者である動物プランクトンに捕食される。

２．その粒子の持つ沈降速度によって有光層内から沈降除去さ

れる。

3．有機物粒子は従属栄養細菌によって微生物学的分解を受け、無機化される。

一次生産物の循環を考える場合、この3つの過程を見積ることは極めて重要であると思われる。しかし、動物プランクトンによる補食については、一般に植物プランクトンに占める動物プランクトンの割合は約10％と言われており、物質循環の流れからすると小さく、又動物プランクトンも活動を停止した後は、微生物的分解を受け、あるものは無機化され、　あるものは沈降除去されため，ここでは3っの過程のうち、2と3について見積ることにした。最初に生物粒子の分解速度の見積りを行った。

a)　方法

分解実験の試料として、春期ブルーム時に、植物プランクトンネットで有光層内（30m以浅）を鉛直びきしたサンプルと、同時期20m深のセジメントトラップで捕集したサンプルを混合し、動物プランクトンを除去するために330μmメッシュのネットを通した。この一定量を洞爺湖表層水に懸濁させ、一定温度下（5，15，25℃）で暗所でインキュベートした。この培養液を任意の時間間隔で100ml採取し、450℃で前処理したGF／Cフィルターで沪過した。沪紙を乾燥後、CHNコーダーでPOC、PONを測定した。

b)　結果

各温度条件におけるPONの経時変化をFig.9に示す。図には示さないが、POCもPONと同様に時間と共に指数関数的に減少していることから、この分解は一次反応とみなすことが出来る。

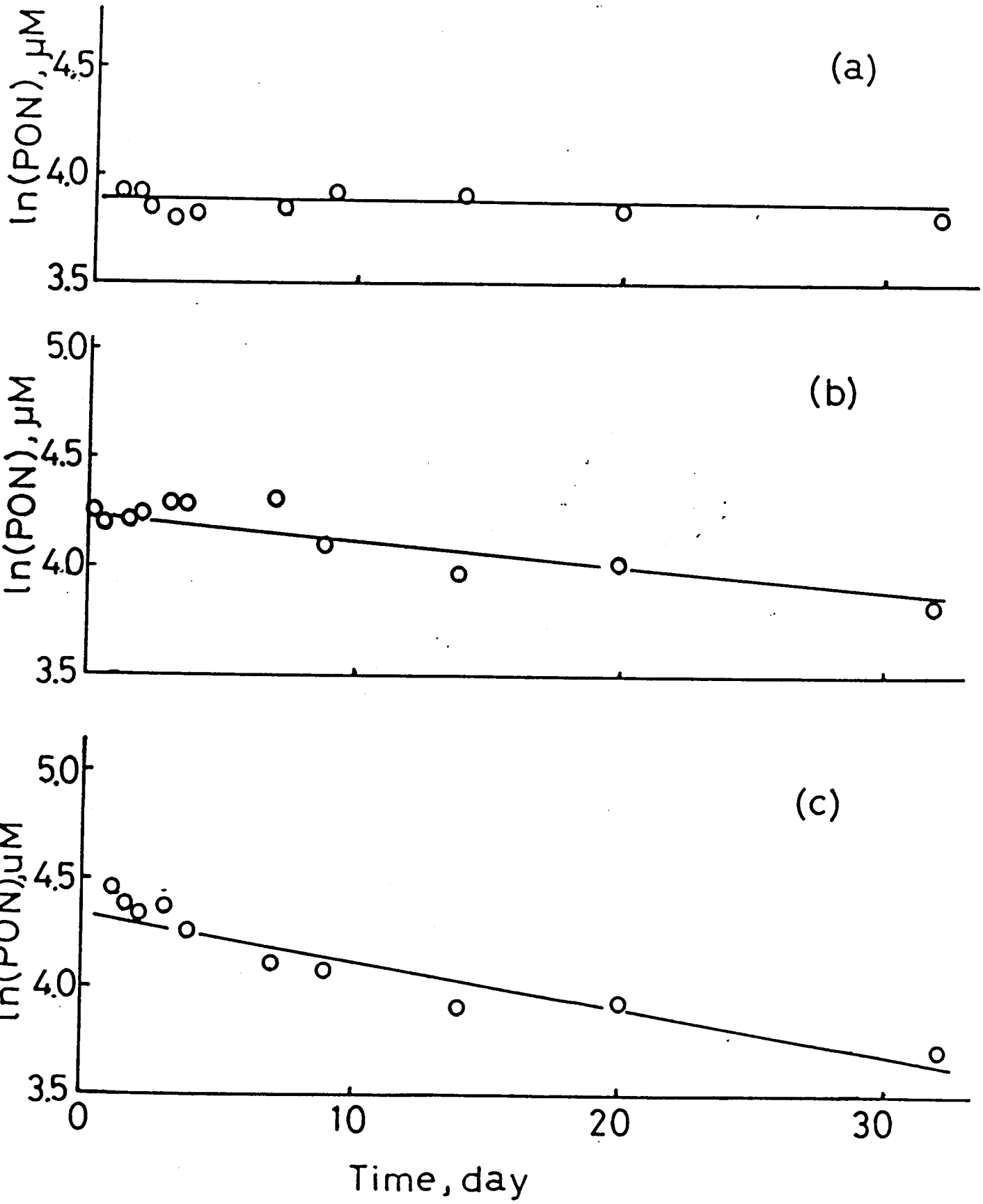


Fig. 9. Change with time in PON at various temperatures.
(a) 5 °C (b) 15 °C (c) 25 °C

$$\frac{dC}{dt} = -kC \qquad ---(1)$$

これを解くと

$$\ln C_t = -k_t + \ln C_0 \text{ or } \ln \frac{C_t}{C_0} = -kt \qquad --(2)$$

ここで、C_t, C_0は時間tと0におけるＰＯＣ、ＰＯＮの濃度、kは分解速度定数とする。

各温度で得られた分解速度定数を表２に示したが、４℃での分解はほとんどみられない。１５℃における分解速度定数はＰＯＣで０．０１２，ＰＯＮで０．０１１であるが、２５℃でのそれはＰＯＣで０．０１６、ＰＯＮで０．０１８と大きくなった。即ち、分解が速くなることを示している。Ｏｇｕｒａ(1975)は、東京湾表面水中のＤＯＮの経時変化より、分解速度を算出した。分解速度は、最初の５日間程度の分解の比較的速い画分(k_1=0.01-0.09)と、それ以後の遅い画分(k_2=0.001-0.009)に分けられ、前者は、分解され易い有機物で赤潮生物由来の排出物が含まれるとしている。また、Garber(1984)は珪藻(Skeletonema costatum)培養液とナラガンセット湾の懸濁粒子を用いて分解再生実験を行い、ＰＯＮ，ＤＯＮ，NH_4の測定を行った。その結果、k_1について０．０４２－０．２４３、k_2について０．００６－０．０２を報告している。いずれの場合も、分解は２段階で起こることを報告している。本研究では、２５℃での分解実験で７日を境にして分解速度が異なっている傾向があるが、明確な２段階の分解はみられず、これらの実験で用いた有機物と質的に異なっていたのか、得られた分解定数は、これまでに報告されているk_1とk_2の中間値を示していることから、本研究での値はk_1とk_2の平

表2．分解速度定数

温度(℃)	POC	PON
4	0.002(γ=-0.24)	0.0007(γ=-0.08)
15	0.012(γ=-0.78)	0.011(γ=-0.73)
25	0.016(γ=-0.84)	0.018(γ=-0.80)

均化された値であると思われる。

(5) 洞爺湖における沈降粒子束

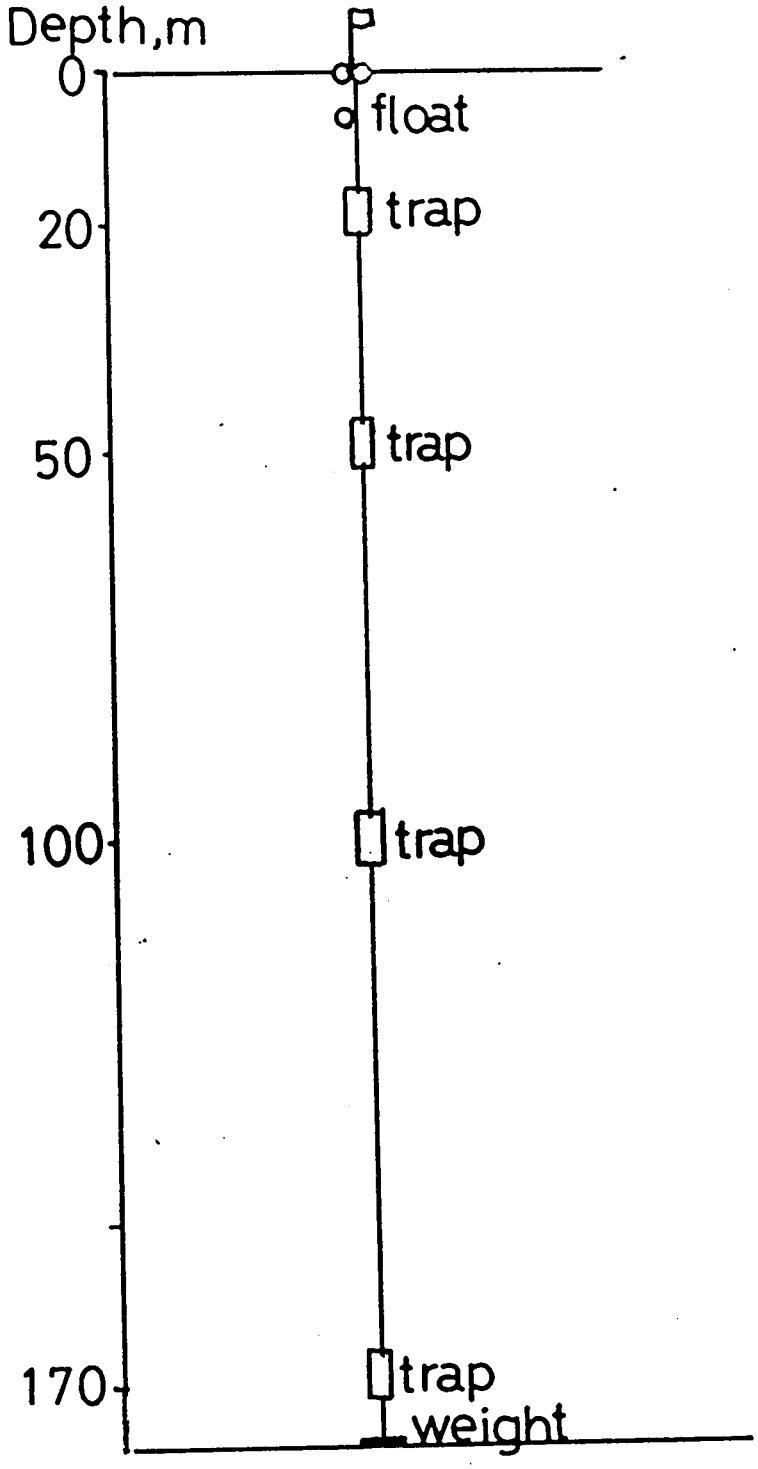
近年、物質循環における物質の除去過程を考える場合、セジメントトラップが有用な手段として用いられている。　海洋水中では、数多くの報告がなされているが、湖沼の報告例は少ない(Davison et. al.,1982;Sigg et al.,1987)。特に、水深１００m以深の湖についてはの報告はなされていない。

a) 方法

Fig.１０に示す塩ビ製の円筒形のセジメントトラップを試作した。トラップの下部に捕集容器を取り付け、表層より20m,50m,100m,170mの各深度に係留し、１９８５年５月２４日から１１月２９日の期間にわたり、Ⅳ期に分けて係留した。各期は、約１カ月から２カ月とし、捕集容器を交換することにより、連続的な沈降粒子の捕集を行った。捕集容器に、微生物などによる捕集試料の分解を抑えるため、５％中性ホルマリンを加えた。

試料は、全量の重さを測定し、各分析項目に細分化した後、Fig.１１に従いTotal Flux, C,N,Pの各Fluxを求めた。

Cd,Cu,Ni,Co,Fe,Mn,Alは粒子の一定量をテフロンビーカに取り、有害金属測定用硝酸５００μｌで２時間加熱分解後、沪過し、沪液を硝酸分解区分とした。残りの粒子を硝酸５００μｌ，過塩素酸２５０μｌ、フッ化水素酸５００μｌを加え乾固するまで加熱分解し、フッ酸区分とした。この区分は、0.1N硝酸で溶解後、Cd,Cu,Ni,Co,Al については、Hitachi 180-70炭素炉原子吸光光度計で、Fe,Mnについては、Jarrel Ash AA-782 フレーム原子吸光光度計で分析した。



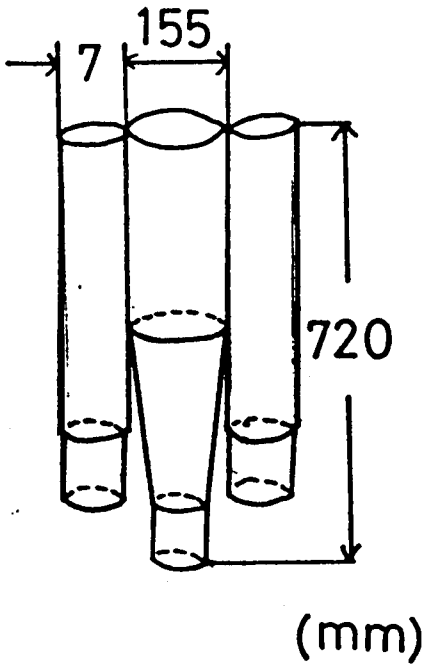


Fig. 10. Sketch of a sediment trap.

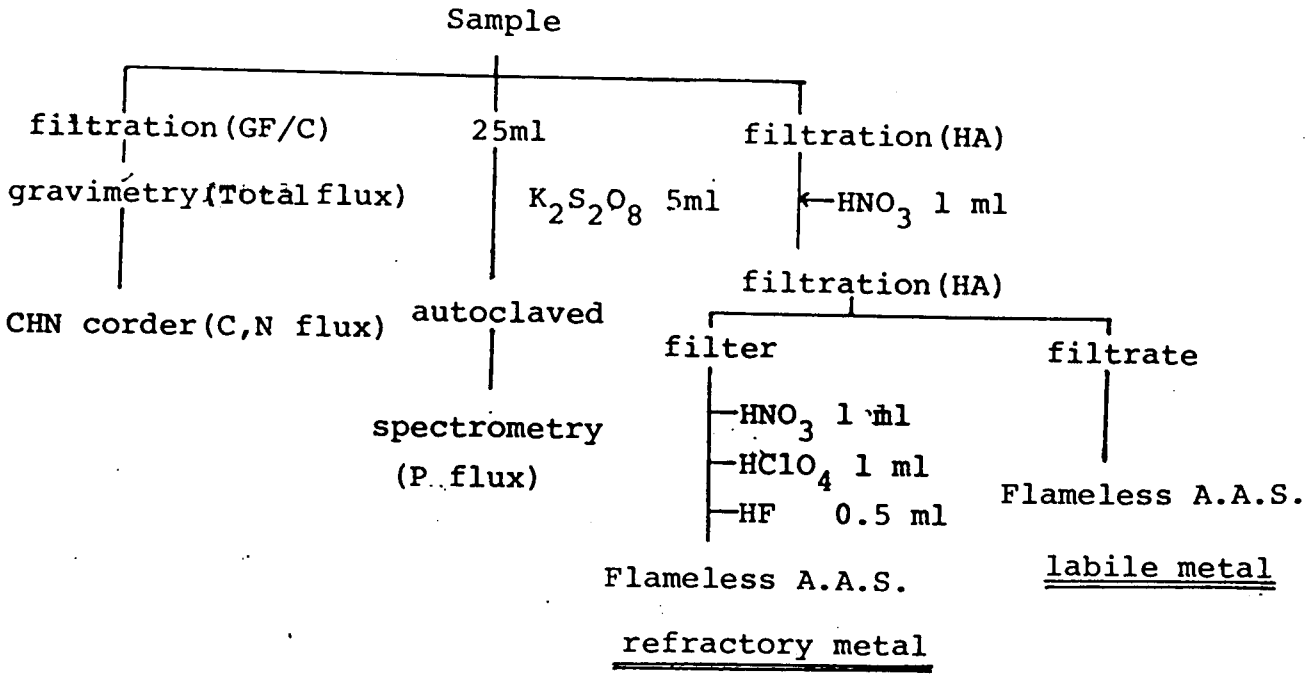


Fig. 11. Flow chart of the analytical procedure for samples collected by sediment trap.

b) 生物起源粒子の粒子束

洞爺湖におけるtotal Flux、C,N,PのFluxの季節変化をFig.12,13に示す。

tolal Fluxは期間IからIVにかけて300～500 mg/m²/day程度であった。全期間中の有機物のFluxは、Cで40－60 mg/m²/day、Nで5－10mg/m²/day、Pで0.2－0.9 mg/m²/dayであり、鉛直的には、期間II及びIII、IVの20，50mで、C，N，Pとも大きく、深層のFluxより高い。一方、期間Iでは、鉛直的に均一であった。この生物起源物質のFluxが表層付近でブルーミング後から増加し、IV期では100－150m層のFluxも高くなっていた。このことは、第II期以降に生産された物質が沈降し第IV期に初めて100及び170mのFluxに到着したと考えられる。いま仮に第II期における表層の有機物が第IV期に100－170mのトラップに捕捉されたと考えると、約3カ月で120mの沈降が必要となり、これを沈降速度になおすと、1.3m／dayとなる。

全期間中のtotal Fluxに占める元素の内訳として、Cは表層20mで15％を越えるが、他は10％程度でほぼ一定値をとる。Table 3に示すように、AlのFluxは20-80 mg/m²/dayでtotal Fluxの10-20％を占めている。Gardner(1985)は、有機炭素の2倍が有機物であるとの報告をしており、CのFluxより,total Fluxに占める有機物の割合は、約20－30％であると思われる。それゆえ、沈降粒子中には、約2－3割の生物起源粒子と残りの大部分は、アルミノケイ酸塩と思われる。Fig.14に全期間にわたっての全fluxとAl Fluxの関係を表した。これらは、相関係数0.84とよい相関を示している。又、傾きの0.064は,total Fluxに対して平均して6.4％がAl Fluxであることを意味する。Gardner(1985)は、Alの10倍量が無機粒子のアルミノケイ酸塩であることを報告している。このことより、洞爺湖の全Flux中、約64％はアルミノケイ酸塩になる。このことからも、全Fluxの変動には

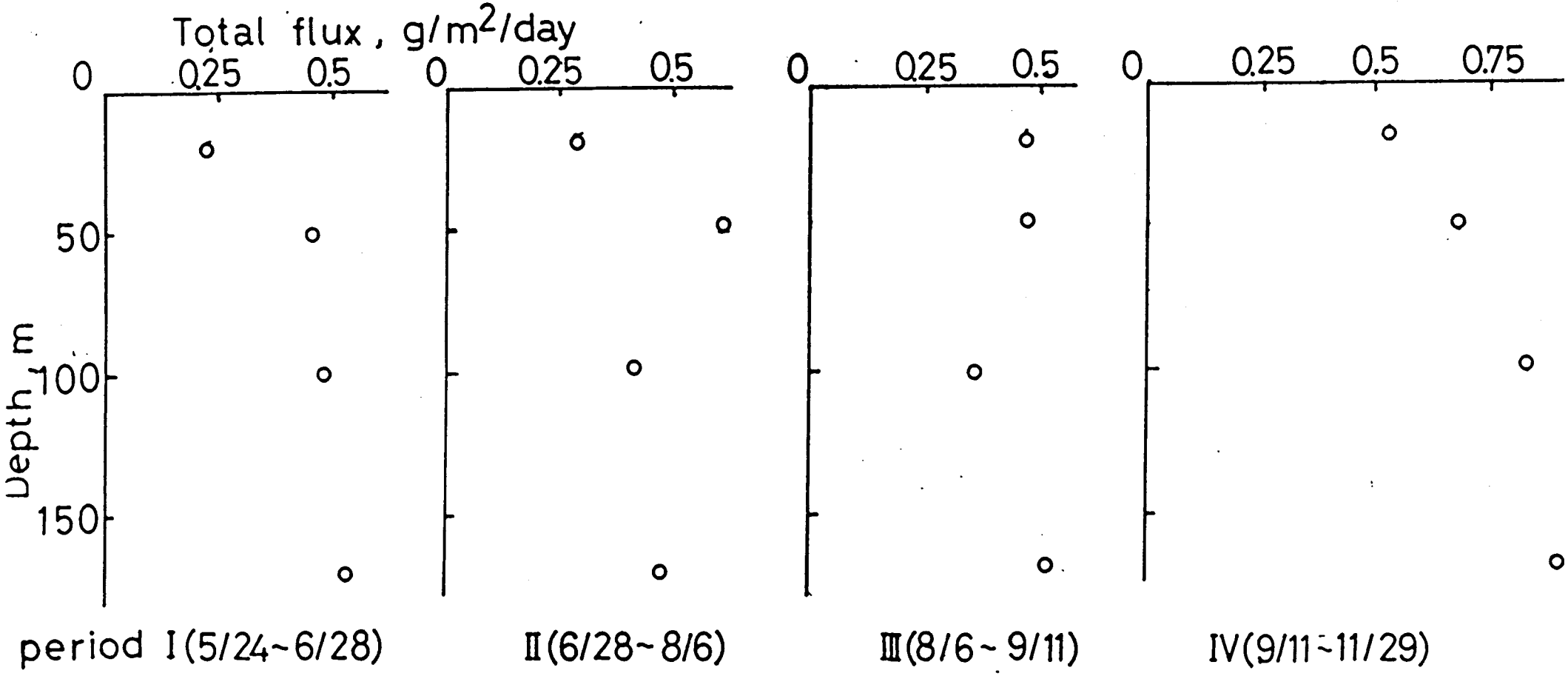


Fig. 12. Seasonal variation of total flux measured by sediment traps.

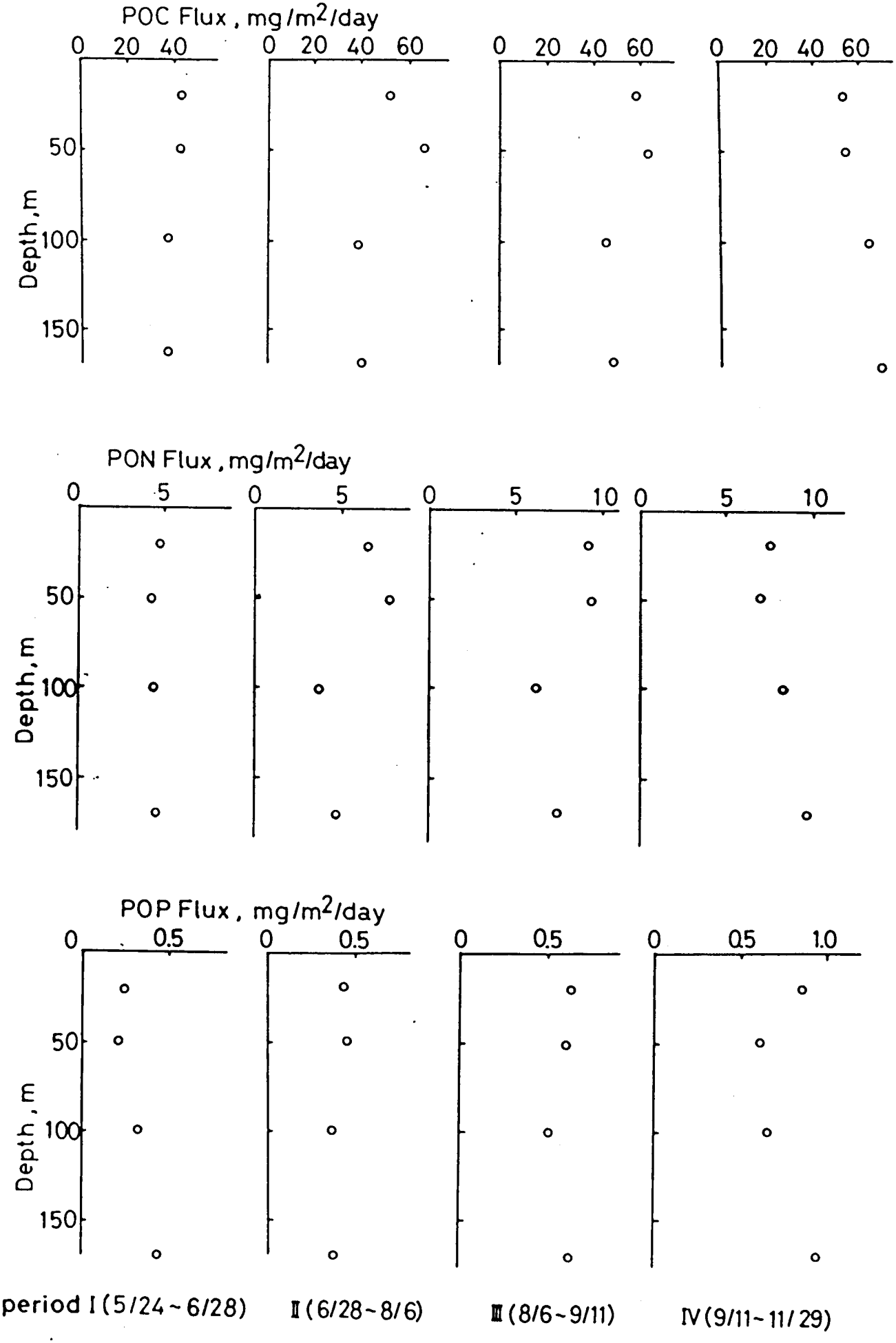


Fig. 13 Seasonal variation of organic carbon, nitrogen and phosphorus fluxes measured by sediment trap experiment.

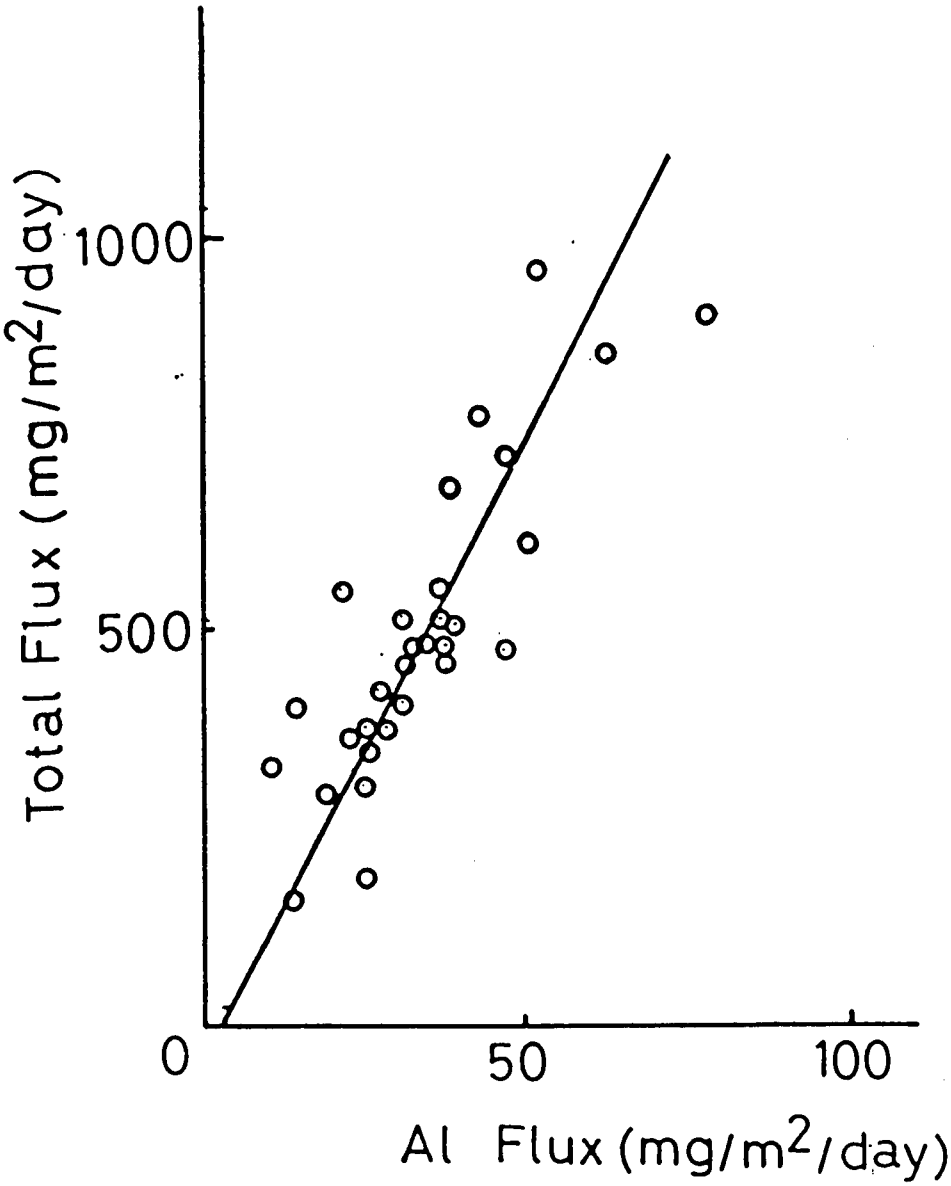


Fig. 14. Relationship between Al flux and total flux in all period.

Table 3 Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Ni and Co Flux measured by sediment trap at St. 3 in 1985. HNO_3 fraction was expressed in parenthesis.

period I (5/24-6/28)

Depth (m)	Al	Fe	Mn	Cd	Cu	Ni	Co
	mg/m^2/day			μg/m^2/day			
20	19.5(9.0)	3.8(2.5)	1.5(1.3)	1.3(1.2)	12.0(7.2)	8.3(7.1)	5.5(4.1)
50	39.0(17.7)	22.8(15.6)	2.5(2.3)	0.6(0.6)	21.2(18.9)	10.4(9.3)	11.5(11.1)
100	34.1(15.7)	11.6(7.5)	2.6(2.3)	0.8(0.8)	15.3(10.9)	21.2(20.3)	7.4(6.5)
170	31.3(14.9)	6.9(5.6)	2.4(2.3)	0.6(0.6)	18.3(15.6)	13.5(12.8)	8.8(7.9)

period II (6/28-8/6)

Depth (m)	Al	Fe	Mn	Cd	Cu	Ni	Co
	mg/m^2/day			μg/m^2/day			
20	18.5(11.6)	13.8(12.5)	1.5(1.5)	4.4(4.3)	28.0(24.4)	21.5(18.9)	10.3(9.9)
50	51.2(30.9)	32.5(28.1)	4.3(4.1)	2.6(2.5)	35.2(30.4)	35.3(29.4)	28.0(26.2)
100	31.1(30.7)	28.1(18.3)	3.7(3.6)	4.5(4.3)	29.2(22.5)	32.2(29.8)	16.2(15.1)
170	47.2(25.0)	28.7(22.1)	4.0(3.5)	5.3(4.8)	27.7(21.0)	30.5(23.1)	20.4(16.9)

period III (8/6 - 9/11)

Depth (m)	Al	Fe	Mn	Cd	Cu	Ni	Co
	mg/m^{2}day			μg/m^2/day			
20	38.4(18.1)	31.8(23.3)	1.4(1.2)	6.4(5.9)	24.6(16.9)	29.3(22.1)	7.1(5.5)
50	33.2(16.1)	29.2(22.7)	4.3(4.1)	3.8(3.8)	28.6(21.7)	32.2(28.4)	11.7(11.1)
100	26.2(14.0)	23.2(17.2)	2.5(2.3)	1.4(1.3)	22.1(19.1)	21.4(16.6)	12.9(10.9)
170	40.0(22.7)	32.8(27.3)	6.8(5.6)	3.1(2.8)	23.9(18.2)	27.2(23.7)	22.3(20.6)

Period IV (9/11-11/29)

Depth (m)	Al	Fe	Mn	Cd	Cu	Ni	Co
	mg/m^2/day			μg/m^2/day			
20	31.4(12.2)	30.5(21.3)	1.7(1.5)	2.5(2.4)	38.2(26.1)	22.2(17.4)	11.6(9.7)
50	38.9(16.2)	38.0(31.7)	1.6(1.4)	0.7(0.5)	31.1(25.2)	21.0(16.7)	9.6(6.1)
100	63.2(29.9)	37.4(25.7)	3.7(3.4)	2.0(1.8)	46.4(35.3)	16.1(7.8)	9.2(6.8)
170	79.7(44.9)	44.4(37.9)	3.4(3.1)	1.4(1.3)	58.9(53.1)	30.6(27.2)	16.9(16.7)

無機粒子の挙動が大きく影響していると思われる。一方、沈降粒子中のC／N比をみると、期間Iは、１０以上と高い値を示し、期間Ⅱ、Ⅲでは２０，５０mで１０以下に減少し、植物プランクトンに起因する粒子が多いことを示している（Fig.１５）。又、N/Pは、ブルーミング以降で、約２５となっている（Fig.１６）。これは、湖水中のN/Pの約５０と大きく異なり、植物プランクトンは、栄養塩を取り込む際、N/Pが５０として取り込むのではなく一般に言われている１６程度で取り込んでいると思われる。トラップ中の粒子の比が、２５となっているのは、有光層内で沈降粒子が分解を受けた結果N/P比が増大したと思われる。

c) 沈降粒子中の重金属

これまで一般に、重金属の沈降Fluxについては、フッ酸処理したトータルによる測定が多く行われてきた。Martin(1980)は、MnのFluxについて、酢酸に浸出する不安定な区分と、粘土鉱物などに含有されているより安定な区分に分画し、沈降粒子の測定を行っている。ここでは、吸着及び生物に関連した区分とより安定なフッ酸区分に分け沈降粒子の測定を行った。結果をTable ３に示す。

生物と親和性の強いことが知られているCdは、ほぼ100%が硝酸区分であり、Cu,Ni,Co,Mnといった金属についても全体の70-80%以上がこの区分に入り、これらの金属の除去に生物がなんらかの関与をしているものと思われる。Feについては、80%以上が硝酸区分に含まれ、ｱﾙﾐﾉｹｲ酸塩のような無機粒子としては少ない。しかし、一般に鉄は、水酸化鉄のような無機コロイドとして存在しているため、これが硝酸区分の大部分を占めると思われる。一方、Alの、約半分はフッ酸区分に含まれ、アルミノケイ酸塩が多く含まれていると思われる。

各金属Fluxについて、Cdは、一般的傾向として冬から春にかけて低く平均して１μg/m^2/day 程度であるが、第Ⅱ期～第Ⅲ期のブルーム後から夏にかけて２－４μg/m^2/dayと高い値を示し、第Ⅲ期の

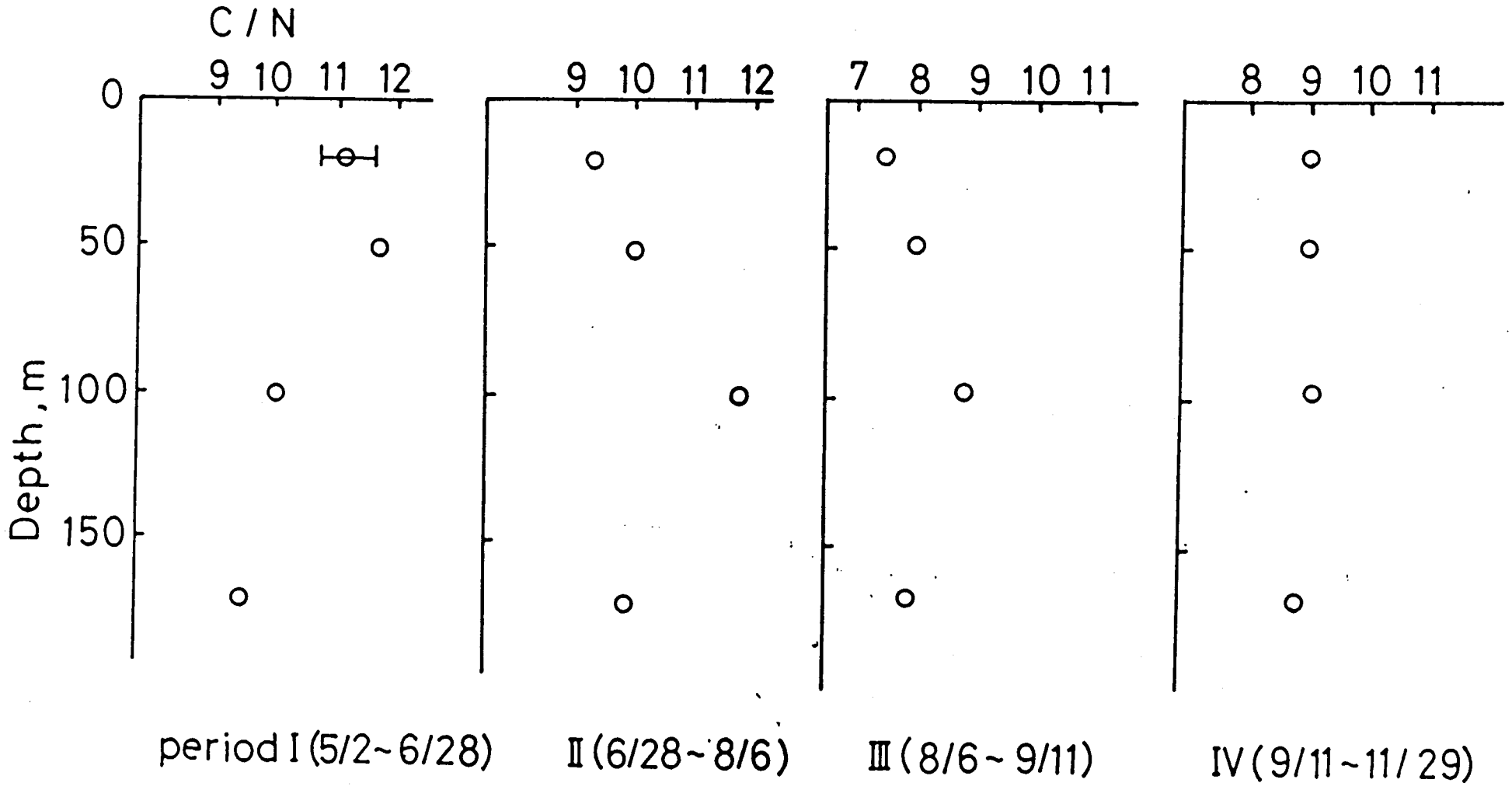


Fig. 15. Seasonal variation of C/N ratio in settling particles.

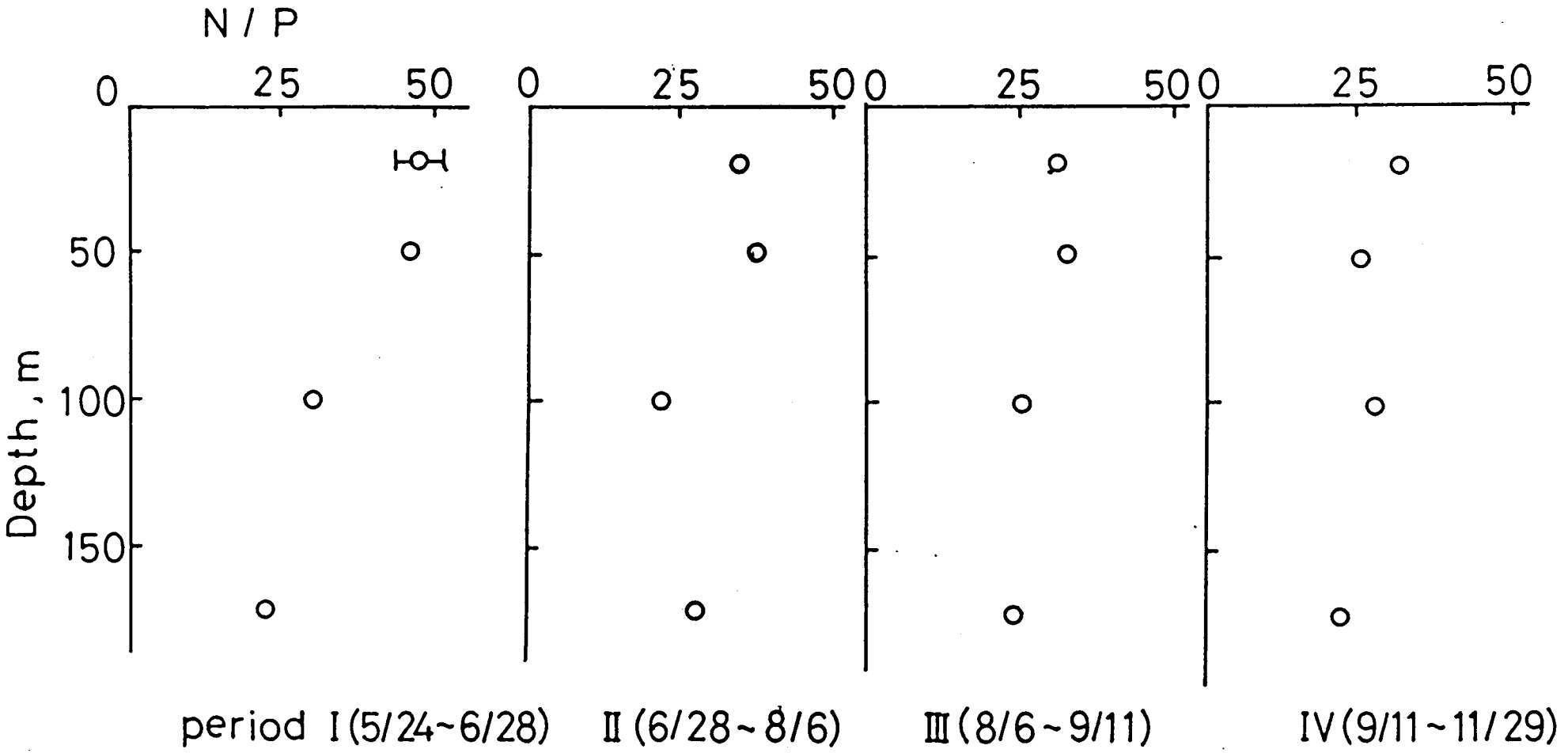


Fig. 16. Seasonal variation of N/P ratio in settling particles.

20mでは、６．５μg/m²/day を示した。これをCdの全Fluxに占める濃度でみると、第Ⅱ，Ⅲ期の20,50mで高く、底層及びⅠ期、Ⅳ期で低い値をとっていた。これは、有光層でCdが植物プランクトンに取り込まれ、比較的浅い層で分解が起こっているためであると思われる。

３．考察

(1)生物起源粒子の沈降速度

有光層内で生産された有機物質は、その粒経及び密度で決定される沈降速度によって有光層から除去され、微生物によって分解をまぬがれた粒子は最終的には湖底に沈積するものと考えられる。生物起源粒子の沈降速度については、これまで次のような報告がなされている。Smayda(1970)は、ストークスの式にプランクトンの形や大きさについての修正を加え、プランクトン径と沈降速度の関係を報告している。Bienfang(1980)は、ハワイ沖で採取した植物プランクトンを用い、室内実験で、シリンダー中を沈降させ沈降速度を算出している。現場でマリーンスノー等の大型粒子の測定には、潜水による肉眼測定や係留カメラによる直接測定が行われているが（Honjo,1984）、プランクトン単体の沈降速度は報告されていない。

本研究では、生物起源粒子が沈降にともなって分解を受けていることを利用し、生物起源粒子の沈降速度を見積った。洞爺湖におけるＰＯＣ、ＰＯＮは表層付近に最大値をとり、深さとともに減少し、５０ｍ以深で一定値となる分布傾向が５月下旬から９月まで持続する（Fig.５）。特にプランクトンブルーム時には、約一ヶ月にわたり同様の鉛直分布が維持される。この時期は、表層における生産と沈降、分解が見かけ上釣り合っているためであり、分布は定常的であると仮定出来る。そこで、深度と共に減少する懸濁粒子の鉛直分布に分解に関する一次反応式（２式）を適用し、深度とＰＯＣ、

ＰＯＮの対数値をFig.１７にプロットした。ＰＯＣ、ＰＯＮは深度と共に指数関数的に減少し、よい直線性を示した。この深度に対する減少定数は、ＰＯＣ，ＰＯＮについてそれぞれ0.021,0.029(m^{-1})となった。Nakajima and Nishizawa(1972)は、ベーリング海表層域において、同様にしてＰＯＣが極大値から５０ｍ深程度まで指数関数的に減少することから、平均値０．０３２（０．０１９－０．０３９）の減少定数を報告しており、これは、本研究で求めた値（０．０２１）と一致している。この値を用い生物起源粒子の沈降速度を次式によって求めた。

$$\text{沈降速度（ｍ／ｄａｙ）} = \frac{\text{分解速度定数}(day^{-1})}{\text{濃度減少定数}(m^{-1})} \quad --（３）$$

２－（４）で述べたように、生物起源粒子の分解速度は温度に大きく依存している。６－７月に於ける０－２５ｍ層の水温は１０℃以上である（Fig.２）。Table1に示した分解速度定数によると、５℃においてはほとんど分解はみられないことから、ここでは実験を行った、１５℃における分解速度を用いた。従って、求めた沈降速度は見積りの最大値であると思われる。（３）式にしたがって算出した沈降速度はＰＯＣについて0.57m/day、ＰＯＮについて0.37 m/dayとなった。同様に９月についても算出した結果、ＰＯＣについて0.68,ＰＯＮについて0.51 m/day となった。Bienfang (1980)、Smayda(1970)による植物プランクトン（３－２０μｍ）の沈降速度はそれぞれ 0.3-0.8m/day、0.2-1 m/day（５－１０μｍ）と報告されており、本研究で得られた値と同じオーダーであった。

(2)沈降粒子束の比較

おもに植物プランクトンに由来する沈降粒子は、その粒径及び密

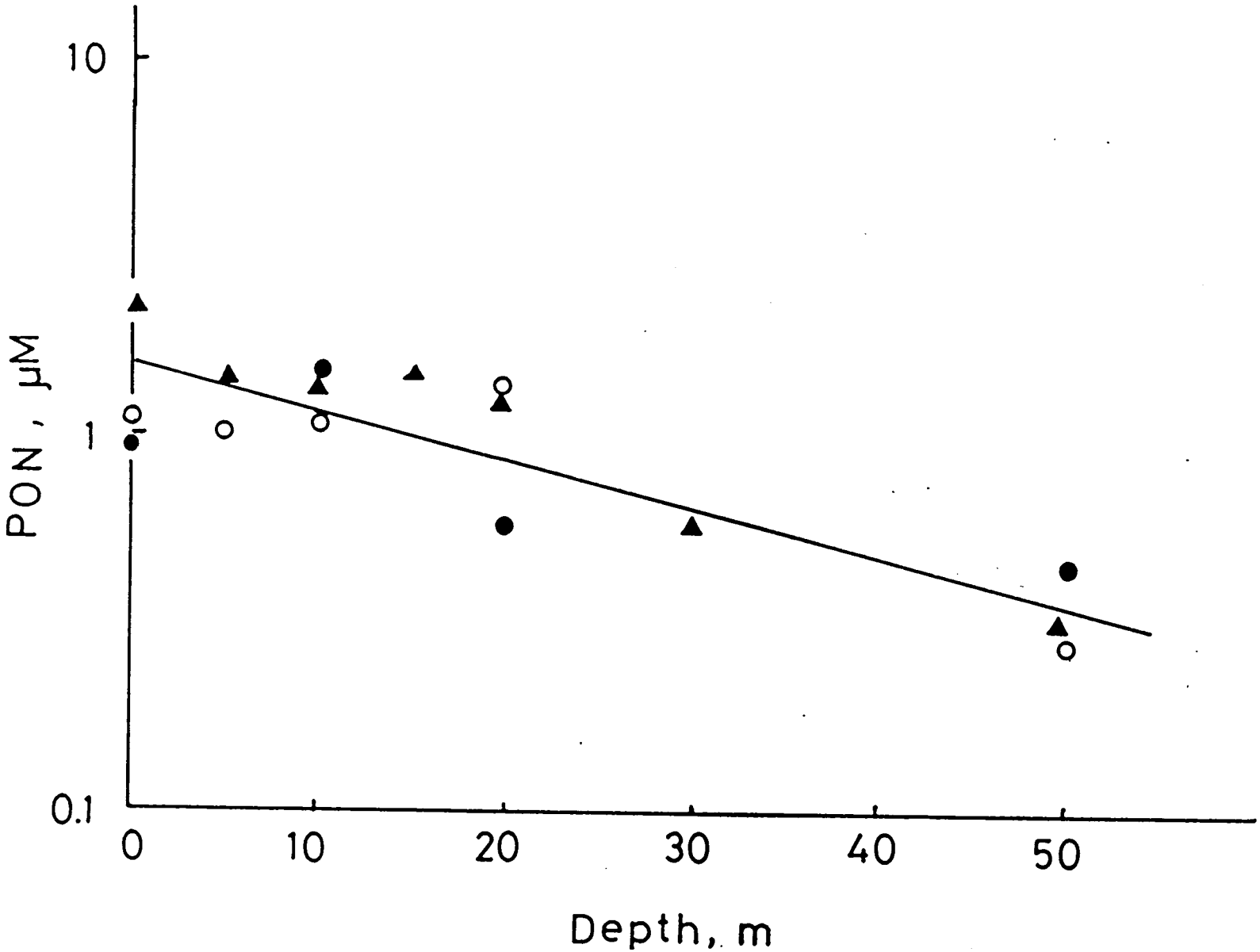


Fig. 17. Vertical distributions of PON during spring to summer.
PON is natural logarithmic in μM. ●:May 26; ▲:June 9; ○:July 1

度によって決まる沈降速度で除去される。しかし、近年外洋域においては、一日に１００ｍを越える沈降速度を持つ粒子の存在が報告され、（Shanks and Trent,1980）鉛直輸送の面で大きな役割を担っていると思われる。ここでは、沈降粒子を中心とした物質循環について述べる。

前項で、生物起源粒子が沈降にともなって分解することを利用し、沈降速度を推定したが、これに現場の粒子濃度を掛けることにより、見かけのFluxを求めることが出来る。表４に、春における各深度のＰＯＣ、ＰＯＮの現場濃度（５月２７日～７月１日の平均）と前項で求めた平均沈降速度を掛けて求めた計算上のFluxと同時期セジメントトラップによって得られたFluxを示した(表 4)。

ＰＯＣ，ＰＯＮ濃度は、深さと共に減少するが５０ｍ以深では減少しない。この理由として、沈降粒子中の有機物の大部分は、分解されずらいこと、また室内実験で求めた分解速度からみても、５℃以下の低温下では、分解がほとんど起こらないことに起因していると思われる。従って、５０ｍ深での減少はないものと思われる。前項で求めた沈降速度は、５０ｍ以浅の現場のＰＯＣ，ＰＯＮが指数関数的に減少している深度域において求めたものであるが、これを用いて１００と１７０ｍにおける見かけのFluxを求めた。計算によって得られたFluxは、ＰＯＣについては実測値の二倍であったがＰＯＮについてはほぼ一致した。一方５０－１７０ｍのトラップの値と計算値はよく一致し、ＰＯＮについても計算値は実測値の約半分程度であった。表層２０ｍのサンプルに付いては計算値が実測値を上回っていたが、これは、活動を停止して、沈降しているプランクトン以外にも生きたプランクトンを含むことが考えられ、過大評価しているものと思われる。しかし、全体としては、見かけの沈降速度より求めた沈降Fluxは、実測値とほぼ同じオーダーの値を与えることがわかった。

(3)生物起源粒子の物質収支

表 4　計算により求めた見かけのFluxとセジメントトラップで得られたFluxの比較

POC

深度(m)	現場濃度 (mg/m$_3$) *	Flux (calc.) **	Flux(trap)	Flux(calc.)／Flux(trap)
20	163	92	43	2.17
50	66	38	39	0.97
100	58	33	39	0.85
170	53	30	36	0.85

PON

深度(m)	現場濃度 (mg/m$_3$) *	Flux (calc.) **	Flux(trap)	Flux(calc.)／Flux(trap)
20	14.0	5.2	4.6	1.13
50	4.7	1.7	3.9	0.44
100	4.3	1.6	4.3	0.37
170	5.0	1.9	4.0	0.46

* 5/27, 6/10, 7/1の平均値　　** 沈降速度を0.57m/day(POC)、0.37m/day(PON)として計算

物質循環を考える場合、ボックスモデルを用いるのが一般的である。これは、研究対象に、ある大きさのボックスを考え、その中の目的成分の全量は変化しないと仮定しその中に流入あるいは流出する量によって物質の動きを明らかにする方法である。このモデルを洞爺湖に適用した。

ボックスモデルをウォーターカラムに適用し、有機物粒子の収支を見積った。いま、St.3を湖水の代表点として、ウォーターカラムを４層に分けた。第一層は、有光層と考えられる０－２０ｍで、第２層は、２０－５０ｍ，第３層は、５０－１００ｍで、第４層は１００－１７０ｍとした。各ボックス中の現存量は、１９８３年５月２７日から７月１日の現場のそれぞれの濃度の平均値を鉛直方向に積分することにより求めた。又、各ボックスより除かれる量は、各ボックスの下層の深さで得られたセジメントトラップのFluxを用いた。

表層における有機炭素の生産量は、Fig.１８に示す基礎生産量にこの時期の日照時間（１４時間）を掛けることにより算出した。有機窒素の生産量は有機炭素の生産量にRedfield（1963）のＣ／Ｎ比６．６を用いて算出した。又、炭素については、粒子態のみの、リン酸については溶存態のみの現存量を表した。炭素、窒素、リンについての結果をFig.１９，２０，２１に示す。

有機炭素については、第１層を見た場合、生産量は５９．３ mg/m²/day、除去を表す２０ｍのFluxは４２ mg/m²/dayであった。いま、この生産量と除去量の差１７．３mg/m²/dayは、ボックス内での分解再生あるいは水平方向の流出が考えられる。しかし、湖水の水平方向の濃度勾配は、栄養塩、水温などのデータからみてほとんどないと考えられる。そこで、２節４項で求めた１５℃における分解速度定数０．０１２を用いて表層での現存量３９０５ mg/m³のうち、１日でどの程度分解するかを算出すると、４６．８ mg/m²/dayとなる。これは、先にも述べたように洞爺湖における１０ｍ以深の水温は

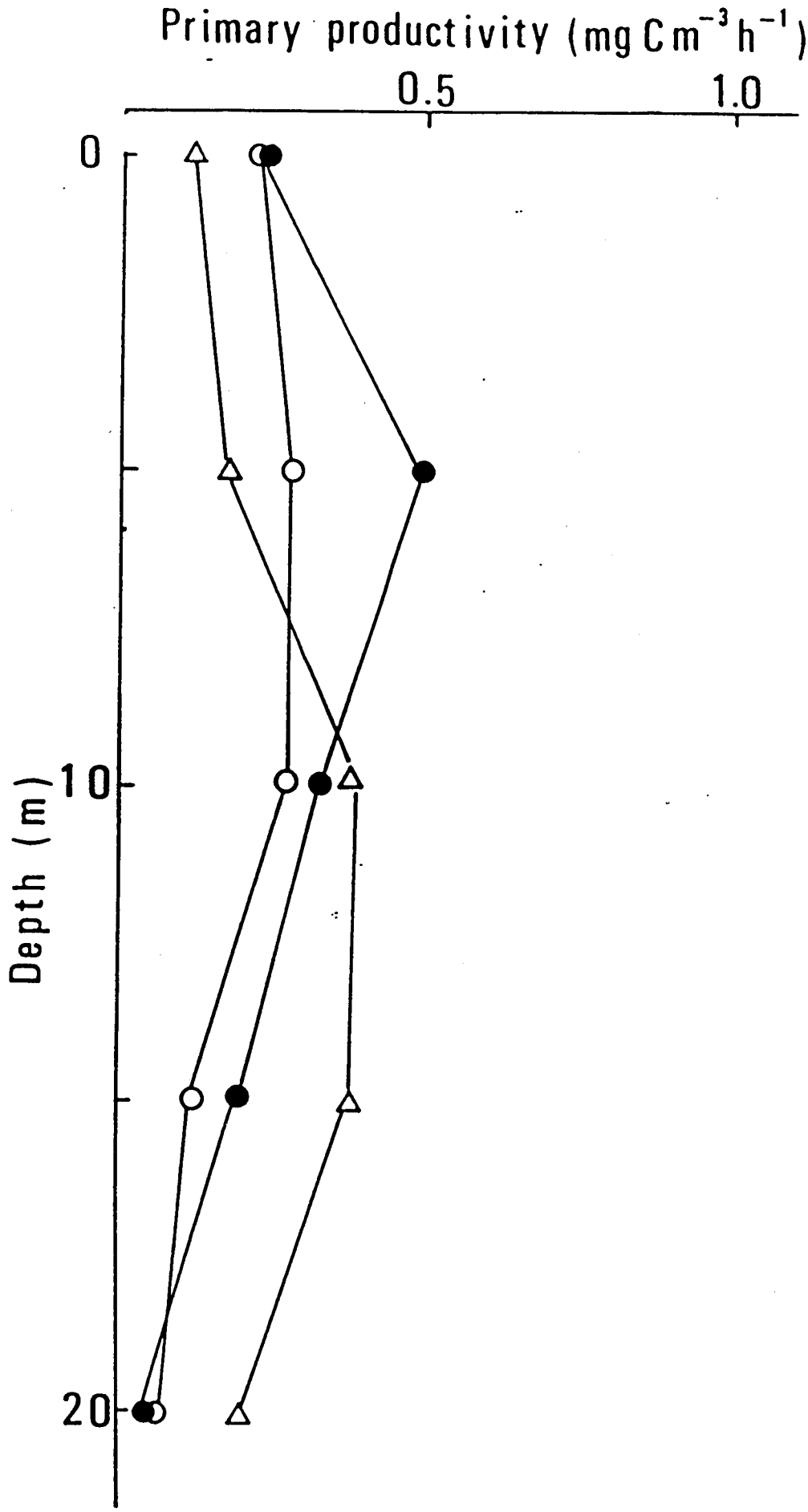


Fig. 18. The profile of primary productivity at St. 3.
○: 27 May; ●: 9 June; △: 1 July.

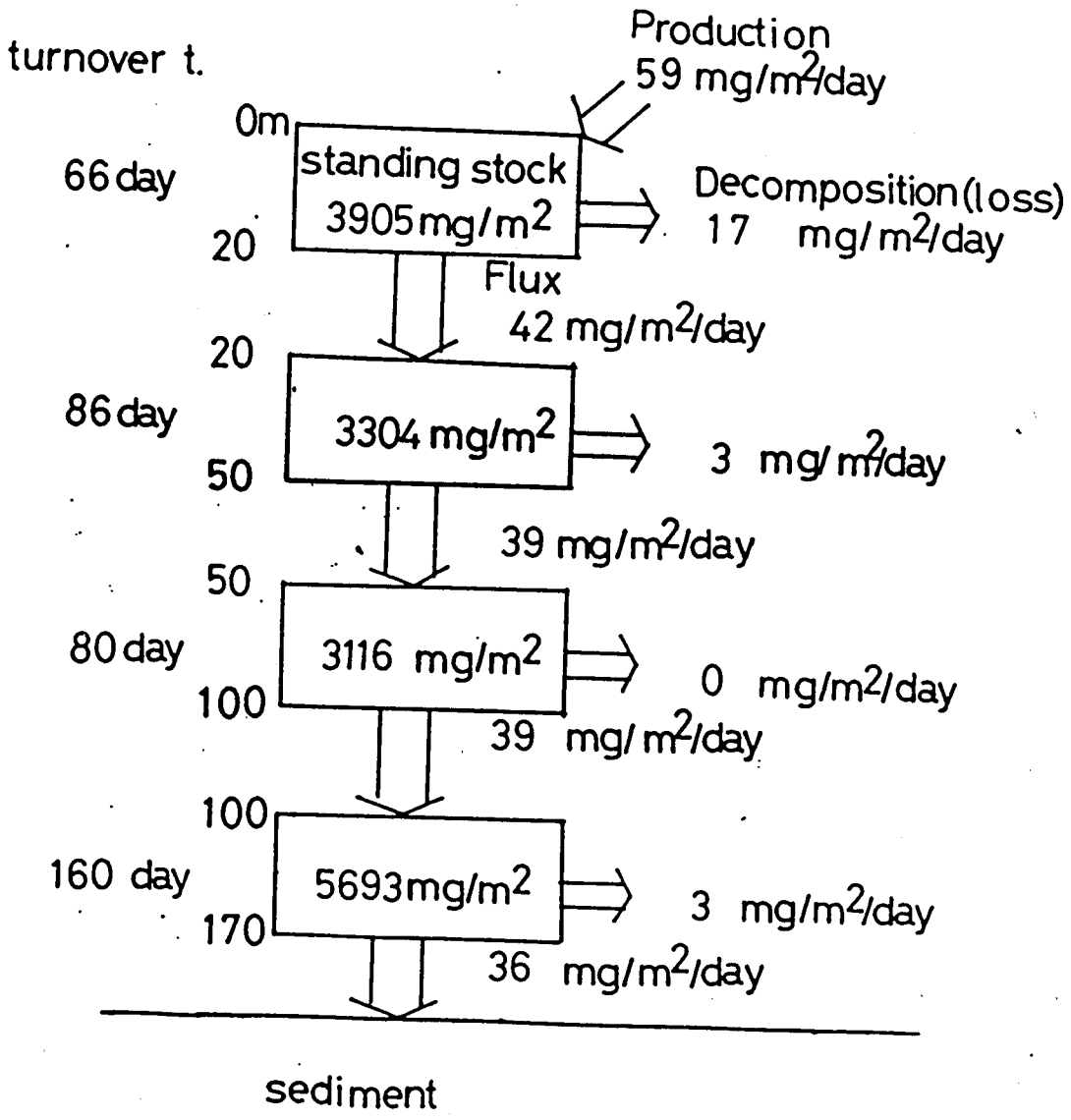
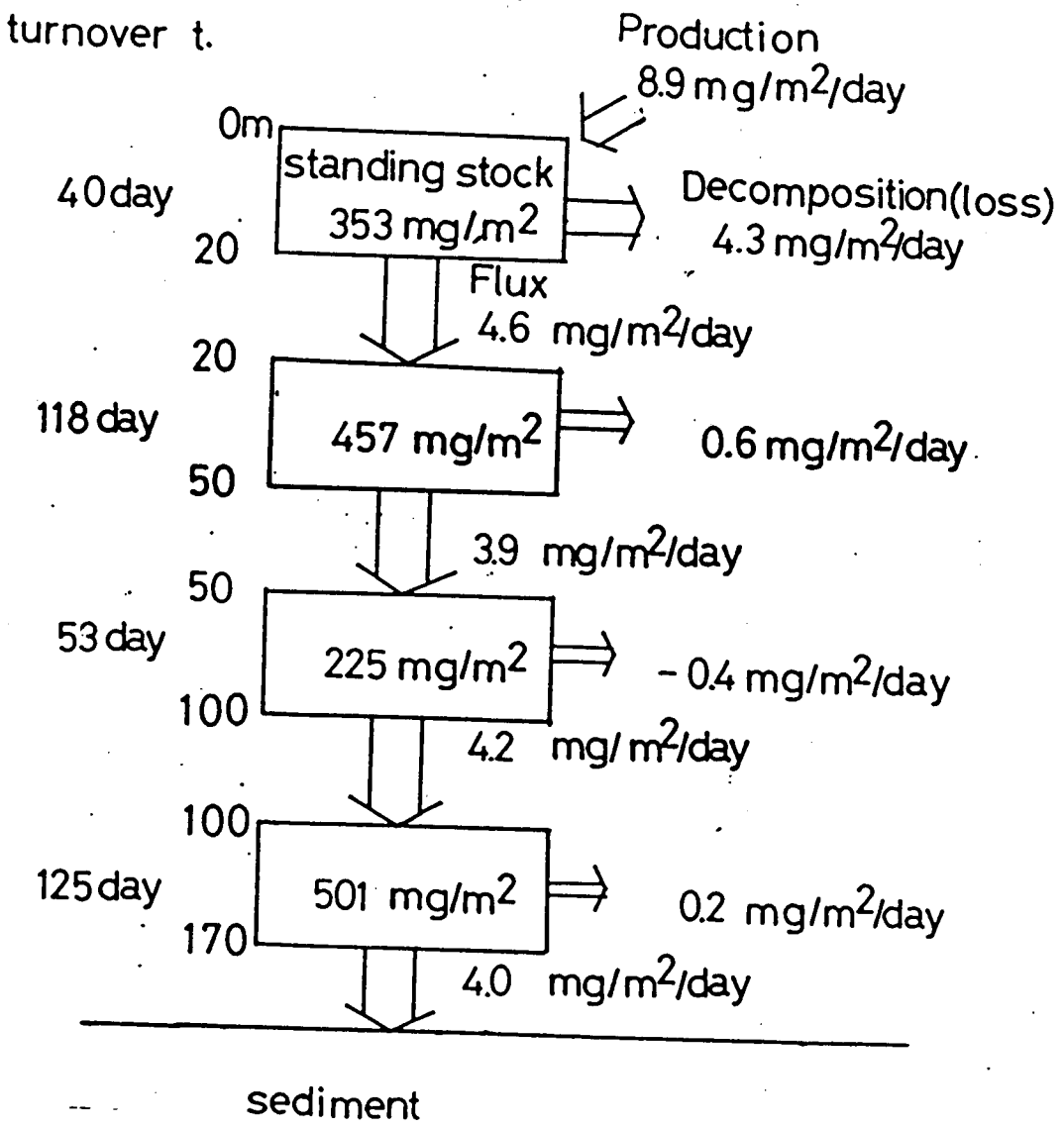


Fig. 19. Mass balance of particulate organic carbon (POC) at St. 3 in Lake Tohya.



ig. 20. Mass balance of particulate organic nitrogen (PON) at St. 3 in Lake Tohya.

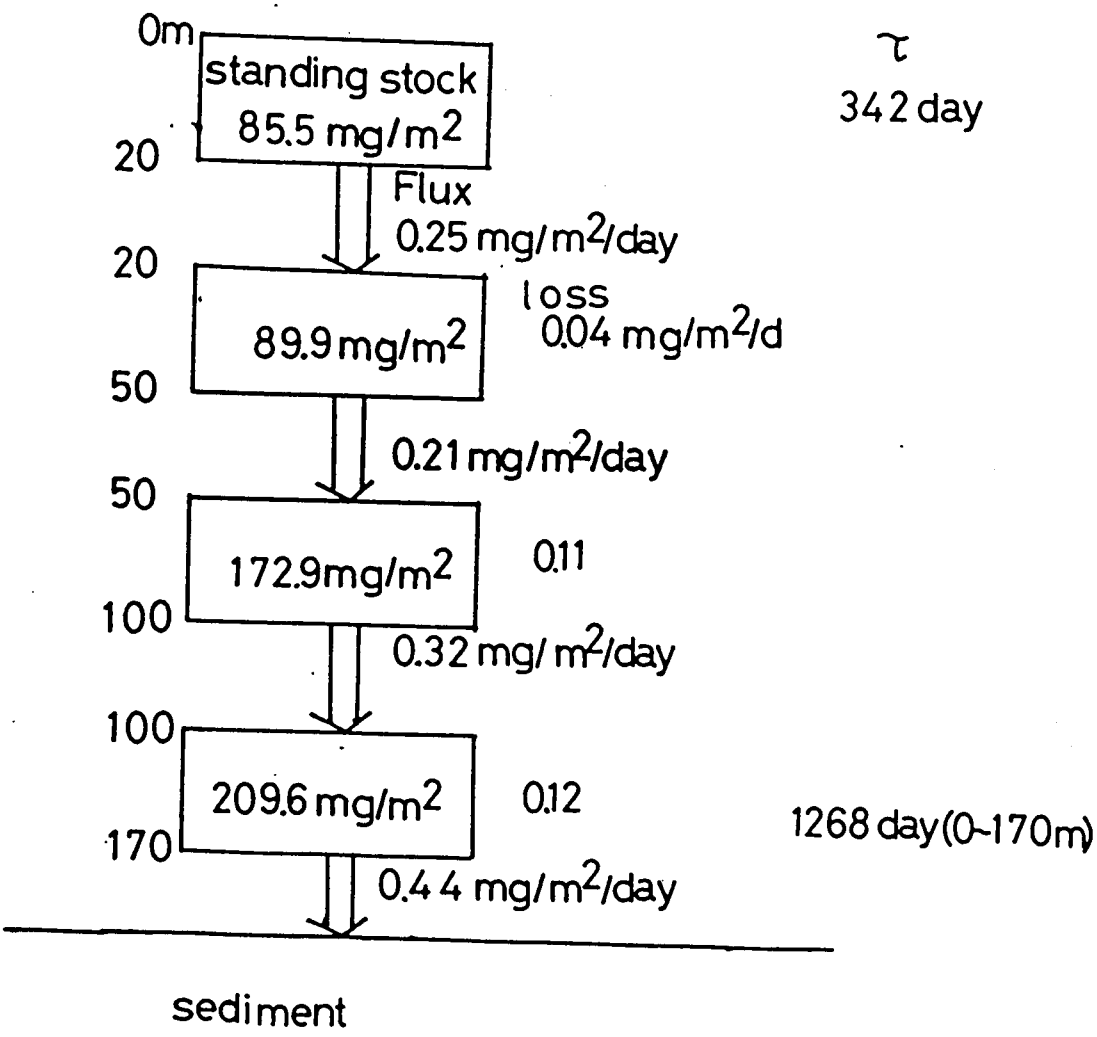


Fig. 21. Mass balance of phosphorus at St. 3 in Lake Tohya.

１５℃以下であり、現場での分解速度定数は、実験値より低くなっている可能性がある。つまり、分解速度から算出した上層ボックスにおける分解量は、過大評価の可能性があり、実際には生産量と除去量の差１７．３mg/m²/dayに近いのではないかと思われる。一方、第２、３、４層については、有光層以深であるため、植物プランクトンによる生産はなく、各層に流入するFluxと流出するFluxで、ほぼ等しい。即ち、水温の低い２０ｍ以深では、有機粒子はほとんど分解を受けずに下層へと沈降するものと思われる。又、各ボックスについて、現存量を除去Fluxで割った平均滞留時間を算出した。第１、２、３層の滞留時間は、４０－９０日程度で第４層のみ１６０日となった。これは、第４層の厚さが７０ｍと厚いことから大きな値となったと思われる。又、この沈降粒子が、各ボックスをそのまま沈降するとしたばあいの沈降速度は、０．３－０．６ｍ／ｄａｙと２節１項で求めた生物起源粒子の沈降速度と同じ値となった。窒素についても同様に、第１層の生産量と除去量の差４．２７mg/m²/dayは、炭素についてと同様に求めたボックス内での分解量３．８mg/m²/dayとほぼ一致した。又、粒状窒素の各ボックスにおける滞留時間は、５２－１２４日と炭素とほぼ同じであった。又、ボックスの厚さを滞留時間で割った沈降速度は０．３－０．８５と炭素の場合と同じである。窒素については、硝酸塩のデータをもとに、窒素態栄養塩と粒状窒素を合わせた現存量から滞留時間を求めた。粒状は、溶存に比べ約１割の量にすぎなかった。表層ボックスについての滞留時間は８１０日であった。これは、粒子だけの場合に比べ１０倍長く湖水からの窒素の除去の場合明かに、植物プランクトンによる溶存からの除去が律速段階になっていると思われる。一方、リン酸の表層ボックスに於ける滞留時間は、４２日と窒素に比べ約半分以下と短い。また、０－１７０ｍウォーターカラム全体の現存量を１７０ｍにおけるFluxで割った全体の滞留時間は、窒素で２０年、リン酸で３．５年とリンが非常に短いことがわかる。

又、重金属であるカドミウムについても同様に算出した（Fig. ２２）。Ｃｄの現存量については、阿部（１９８７）より、粒状Ｃｄは、溶存の約１０％に過ぎないので、溶存濃度を深度に対して積分することにより現存量を求めた。第一層における滞留時間は、４３４日とリンや窒素と同様の値を示し水柱全体についても、１９年と窒素と同様の滞留時間となった。Knauer and Martin(1981)は、北東太平洋で滞留時間を算出し、０－３５ｍで０．２年つまり７３日程度の値を報告し、阿部（１９８７）は、噴火湾において、０－４０ｍで１１５日の滞留時間を報告している。洞爺湖に置ける滞留時間はこれらに比べ４倍以上長く除去が非常に遅いことを示している。これは、洞爺湖の基礎生産量が低く（０．１－０．５ mgC/m^3/day）、例えば噴火湾の同時期のそれ（３．５mgC/m^3/day, 吉田，１９８５）の１０分の一程度であり、またＣｄFluxが洞爺の１．１５μg/m^2/dayと比べ噴火湾の１１．６μg/m^2/day（阿部，１９８７）と一桁高いことからも洞爺湖においては、各成分が長い滞留時間を持つものと思われる。

(4)基礎生産力を制限する因子

植物プランクトンが増殖する場合、窒素、リン、ケイ素等の栄養塩が必要なことは言うまでもないか、鉄、マンガン等の微量金属やビタミンなどが必要とされていることはよく知られた事実である。これら増殖に必要な化学物質のうち何か一つでも不足した場合、仮に他の物質が十分に存在していたとしてももはや植物プランクトンの増殖は抑制されてしまう。一般にこの不足した物質を制限因子（limiting factor）という。前項でも述べたが、洞爺湖は近接した噴火湾に比べ基礎生産量や沈降粒子束に大きな違いがみられた。この原因を探るため、以下のような培養実験を行った。

洞爺湖のＳｔ．３の表層水にFig.２３，２４に示すようにリン酸と鉄（EDTAで可溶化）を添加し、クロロフィル aと基礎生産量の経

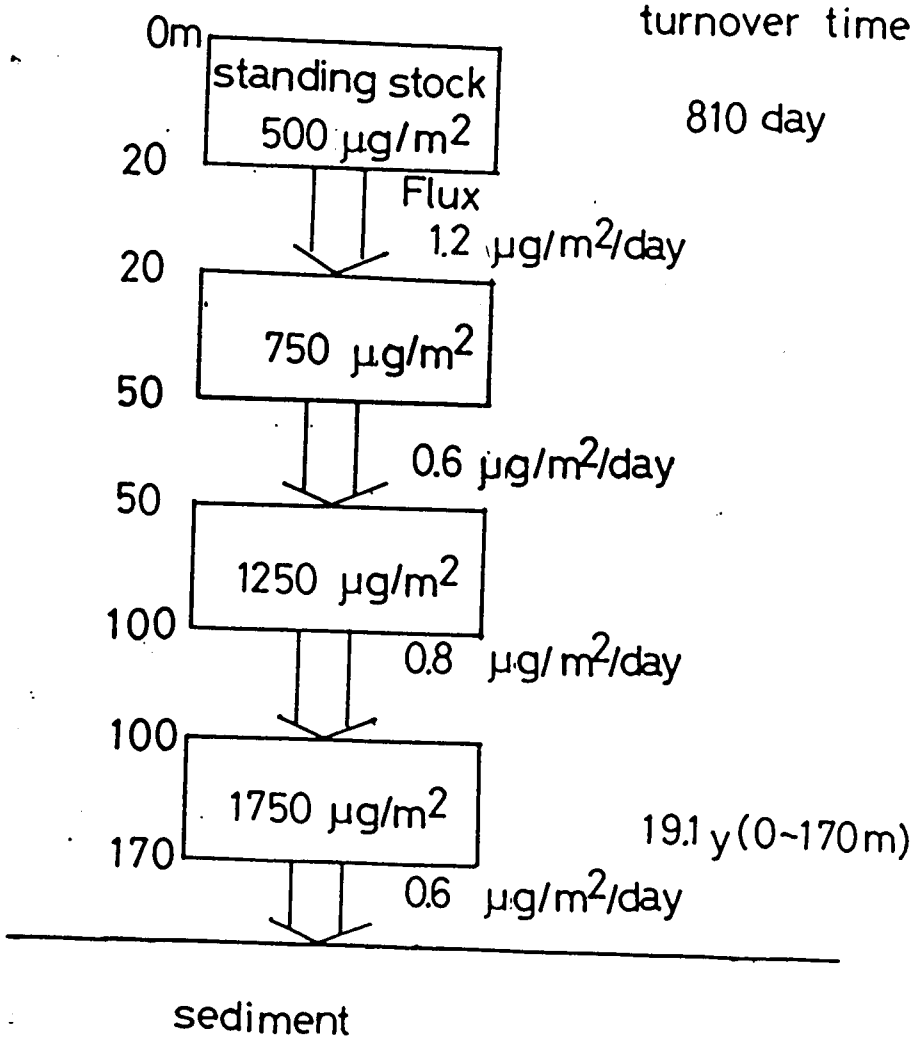


Fig. 22. Mass balance of cadmium at St. 3 in Lake Tohya.

時変化を調べた。１日目は、いずれの培養についても有為な差はみられなかったが、５日後にリンのみと、リンとFe-EDTAを添加した培養液中のクロロフィル a、基礎生産がともに増大した。１１日後には、さらに両者とも増大したが、他のサンプルについては、１日目よりも減少傾向がみられた。このことからも明らかなように、洞爺湖では窒素に比べリンが極端に少なく、リンが制限因子になっていると思われる。Martin and Fitzwater（1988）は、生産力を制限しているものはFeであることを培養実験で証明している。陸水においては、海洋ほど溶存鉄は、不足しないと思われるが、松永ら(1982)は大沼湖において、フルボ酸鉄の周年変化を調べた結果、フルボ酸鉄が硝酸と同様に生物に取り込まれ、夏場に湖水で涸渇し、生産力を制限すると報告している。洞爺湖においては、フルボ酸鉄は検出限界（６μｇ／１）以下であるが、溶存鉄は涸渇はしていない（１－２μｇ／１）。それにひきかえ湖水中のリン酸はブルーミング後湖水表面でほとんど検出されなくなった。先の収支計算の項でもリンの滞留時間が他の栄養塩に比べても短かったことも、湖水からすみやかにリンが除去されている証拠になると思われる。しかし、リンと鉄を添加したサンプルが、リンのみの添加のサンプルより高い生産力とクロロフィル a量を示したことから、リンに加えて溶存鉄も生物生産に大きく関与していると思われる。

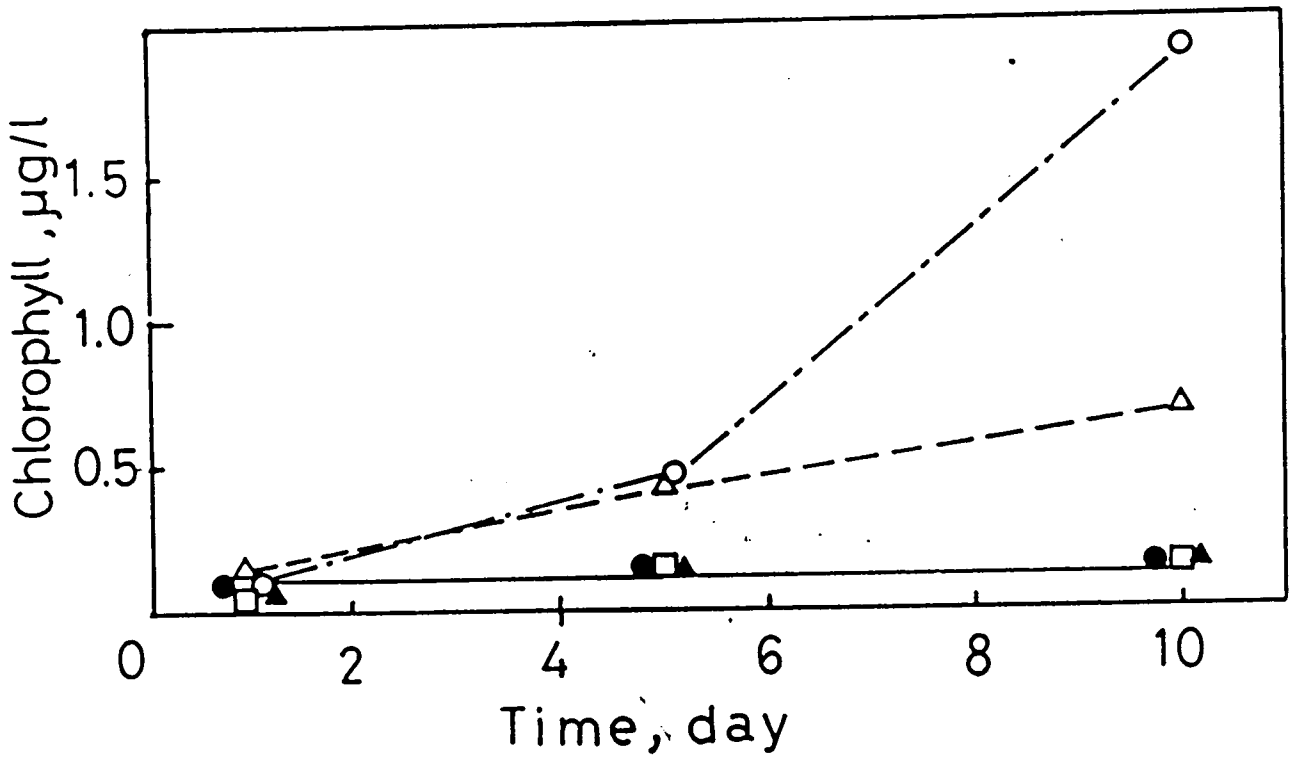


Fig. 23 Time course of chlorophyll a in addition of iron and phosphate to Tohya Lake surface water collected in July, 1989.
▲:$Fe(OH)_3$ 2 μM; ●:Fe-EDTA 2 μM; △:Phosphate 2 μM;
○:Phosphate 2 μM+Fe-EDTA 2 μM;□ : controll.

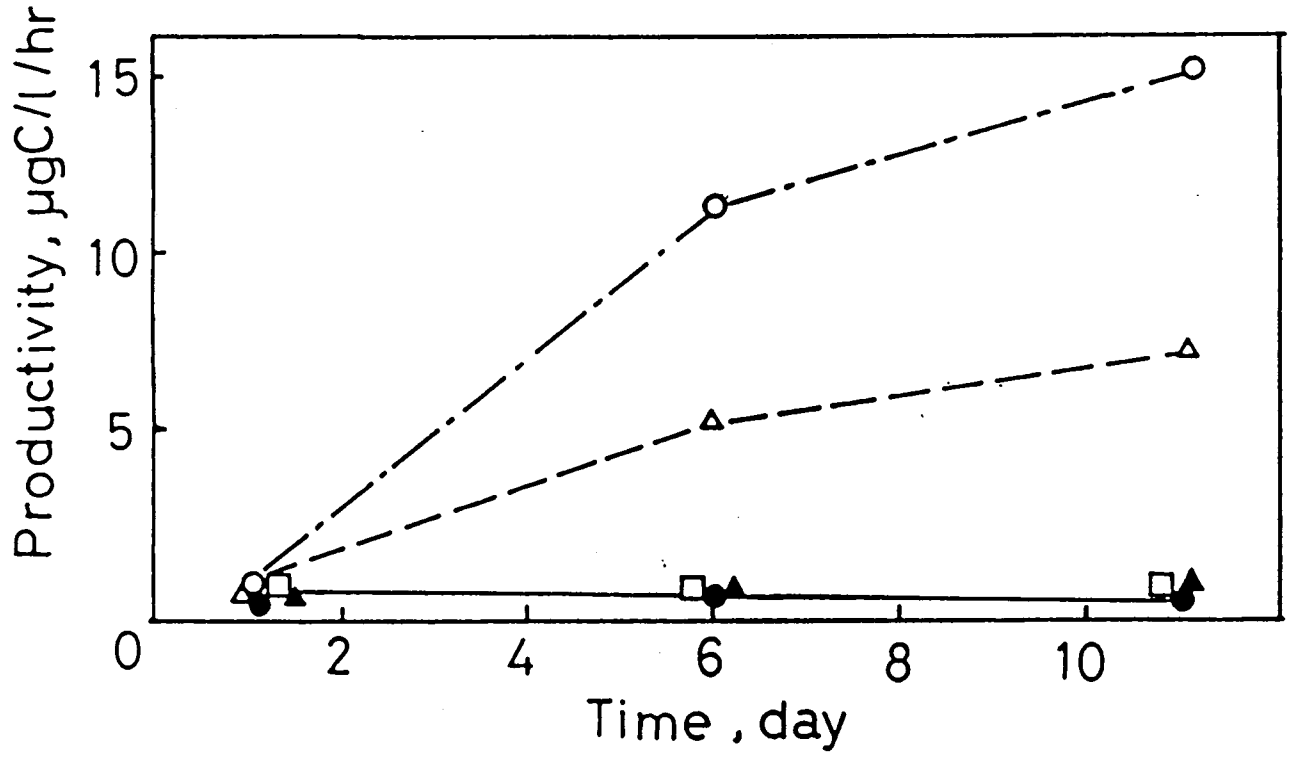


Fig. 24. Time course of primary productivity in addition of iron and phosphate to Tohya Lake surface water collected in July, 1989.
▲ :$Fe(OH)_3$ 2 μM; ● :Fe-EDTA 2 μM; △ :Phosphate 2 μM;
○ :Fe-EDTA 2 μM+Phosphate 2 μM; □ : controll.

第Ⅲ章　中生産域における物質循環－恵山沖－

1．試料採取及び分析

１９８６年７月５日と７月２１日に本学調査研究船うしお丸を用いFig.２５に示すステーション１０５（41°52.00,141°23.7　水深３５０ｍ）において鉛直採水とセジメントトラップの係留を行った。採水は、ウィンチワイヤーの先に連結したナイロンロープ（５ｍ）に取り付けた酸洗浄済みのGo-flo採水器（2.5L）を用いた。試水は酸洗浄したポリビンに保存した。実験室で、熱処理（４５０°、５時間）したワットマンＧＦ／Ｃ沪紙を用い沪過し、フィルターを減圧乾燥した後、Yanaco MT-2 CHN コーダーで粒状有機物（ＰＯＣ，ＰＯＮ）を分析した。栄養塩はTechnicon Autoanalyzer II　で分析した。水温、塩分はＣＴＤにより測定した。

セジメントトラップは、Fig.２６に示す塩ビ製の口径１５．５ｃｍ，高さ７２ｃｍの筒状で一器について三筒セットした。鉛直的Flux変化を見積るために、７月５日に４層に係留し７月２１日に回収した（Fig.２６）。回収したサンプルは、実験室内で沪過後乾燥し、重量測定により全Fluxを、ＣＨＮコーダーで有機炭素、窒素を、またAl，Fe,Mn,Cd,Cu,Co,Niは、第Ⅱ章２-5)-aで述べた方法によりテフロンビーカ中で酸分解後、日立 180-70 flameless 原子吸光光度計で測定した。

2．結果

1)栄養塩

７月２１日におけるリン酸の鉛直分布をFig.２７に示す。表層においては、リン酸塩はほとんど涸渇しているが、深度と共にほぼ直線的に増加し、底層付近で２．５μMであった。硝酸塩の鉛直分布を

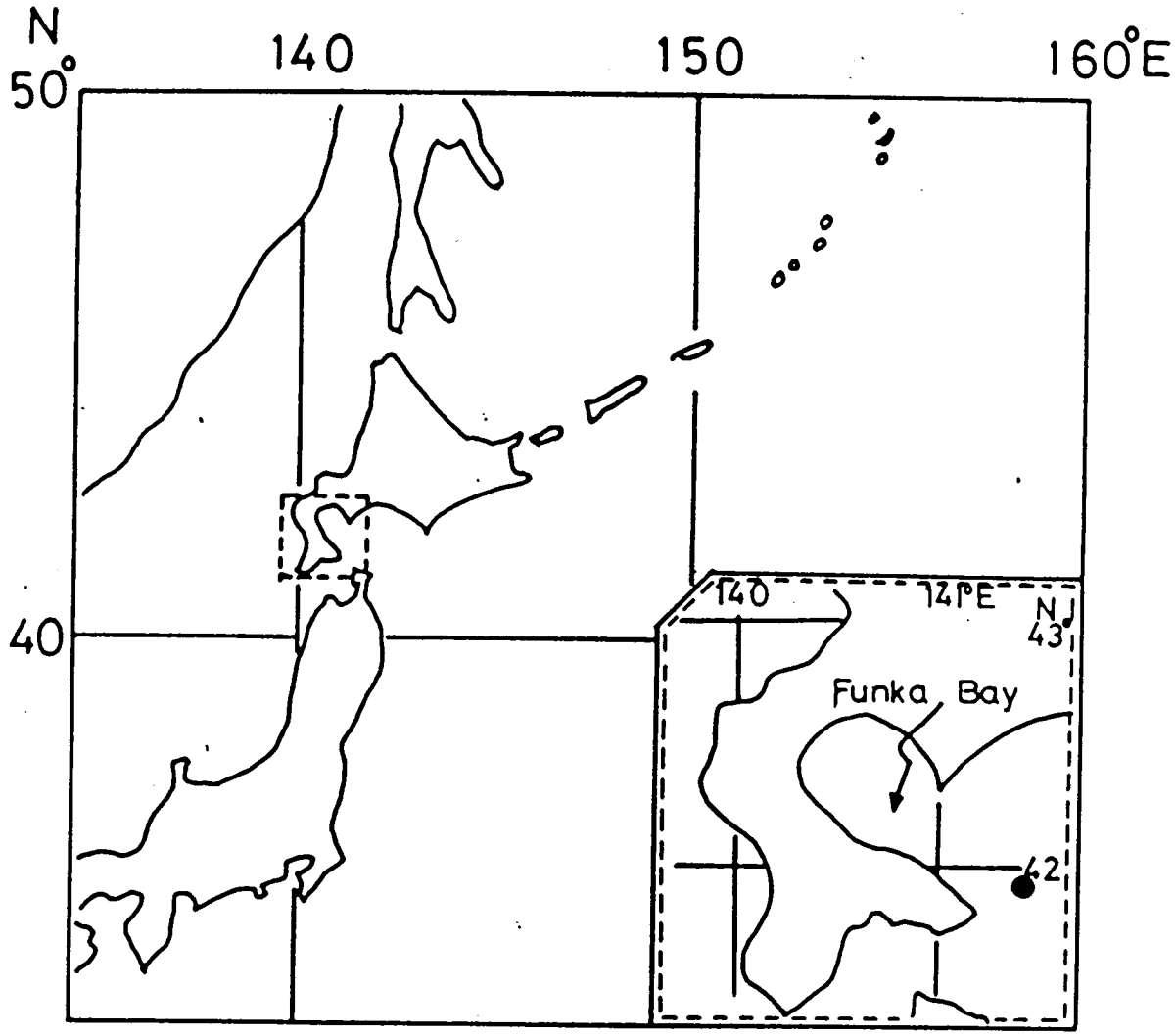


Fig. 25. Map showing the sampling station at off Esan.

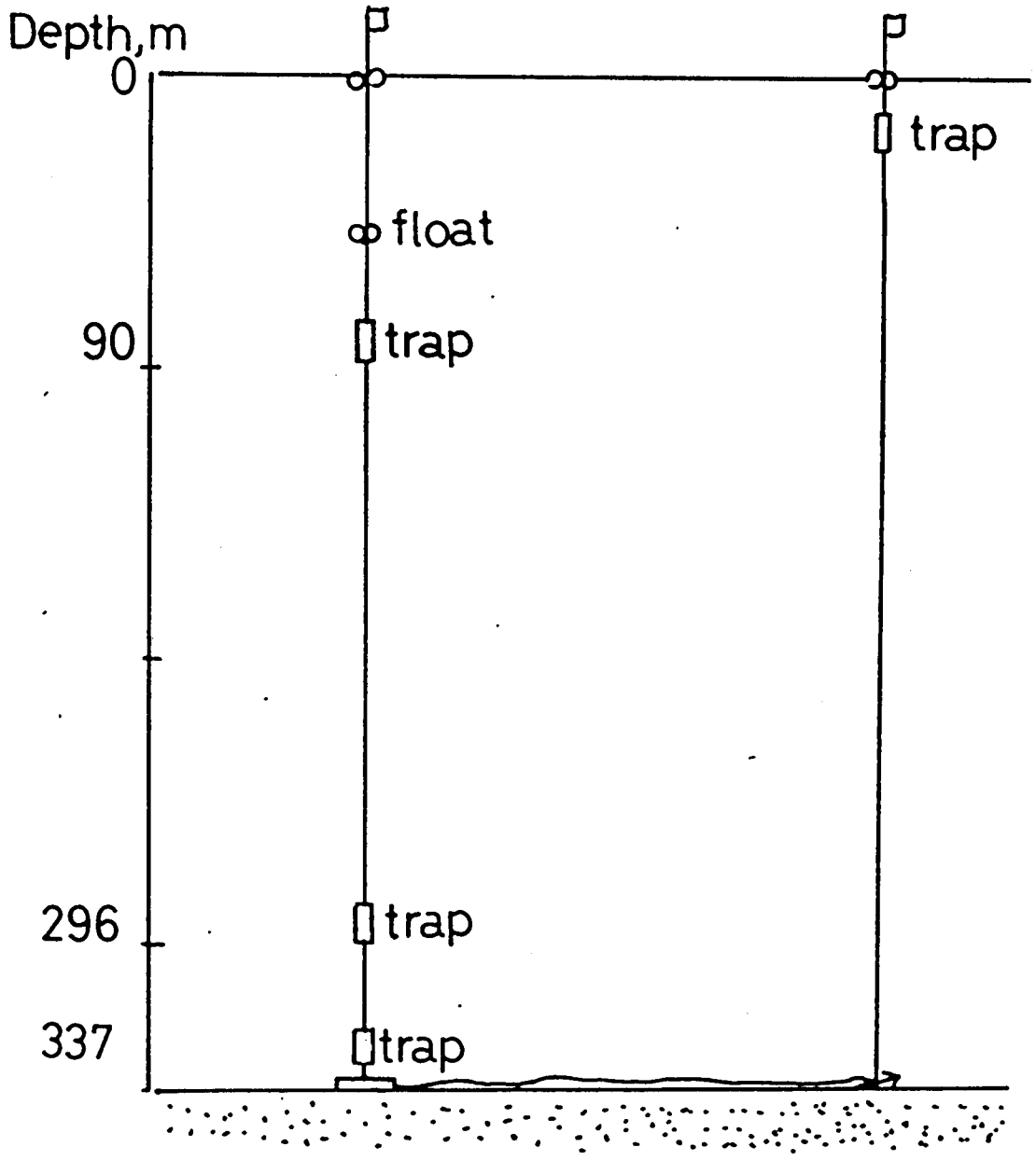


Fig. 26. Sediment trap mooring system off Esan.

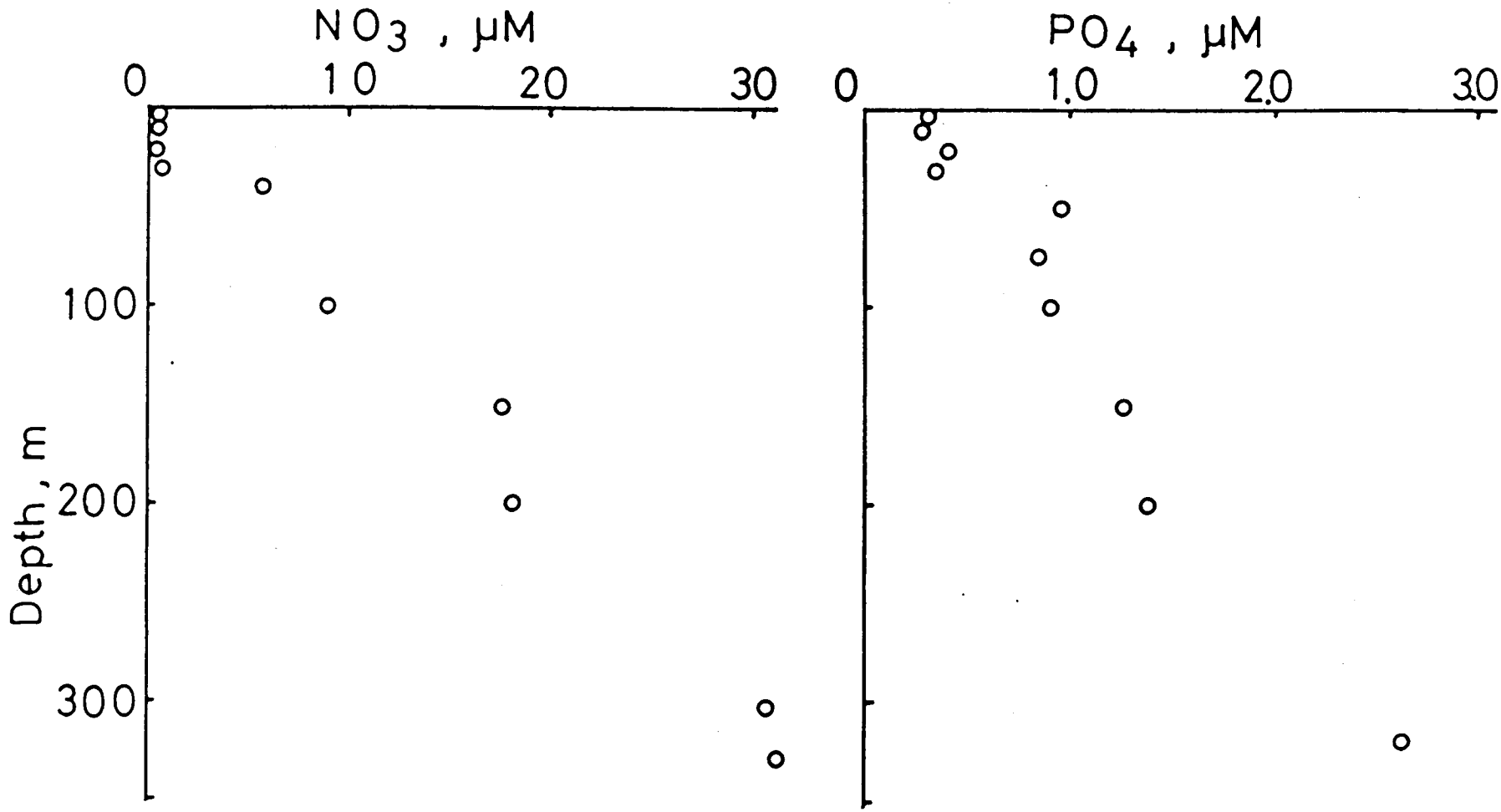


Fig. 27. The profile of nitrate and phosphate off Esan in July 21.

Fig.２７に示す。硝酸塩もリン酸塩同様の分布を示す。これらは、噴火湾における分布と異なり、外洋に近い分布を示している。

2)ＰＯＣ、ＰＯＮ

ＰＯＣ，ＰＯＮの鉛直分布をそれぞれFig.２８に示す。ＰＯＣ，ＰＯＮは表層で高濃度であり、２０ｍ付近で最大値をとり深度と共に減少し、７５ｍ以深では一定値をとっている。

3)生物起源粒子の分解速度

試料は北海道恵山沖のＳｔ．１０５において、有光層内の有機物をトラップとプランクトンネットを用いて集めた。インキュベーションは第Ｉ章で述べた方法に従い15,25℃でインキュベーションを行った。

15,25℃におけるＰＯＣ、ＰＯＮの経時変化をFig.２９，３０に示す。ＰＯＣ，ＰＯＮとも日数の経過と共に指数関数的に減少し、第Ⅱ章で述べたように微生物による一次反応に従う分解が起こっていると思われる。このことから、恵山沖で得られたサンプルについての一次反応定数を式２に従い算出した（表５）。得られた値は、ＰＯＣで0.022(15℃)～0.046(25℃)、ＰＯＮで0.025(15℃)～0.029(25℃)となり、第Ⅱ章で求めた洞爺湖のサンプルでの定数と比べるといずれの温度においても高く、分解がより速やかに起こると考えられるが、Ogura(1975)，Garber(1984)が報告している分解速度定数と同程度である。

表５　分解速度定数(1/day)

温度℃	POC	PON
15	0.022	0.025
25	0.046	0.029

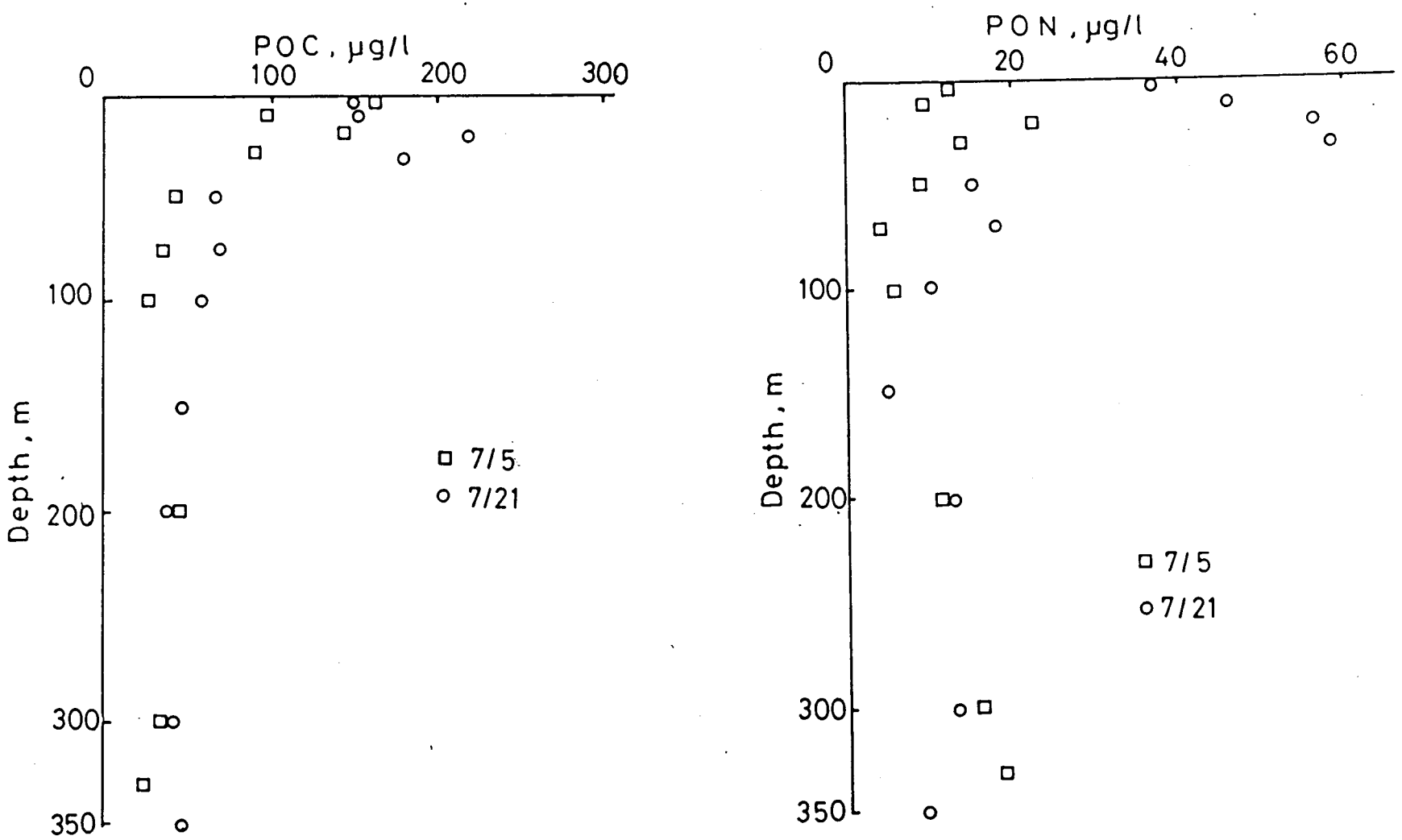


Fig. 28. The profile of Particulate organic carbon (POC) and nitrogen (PON) off Esan.

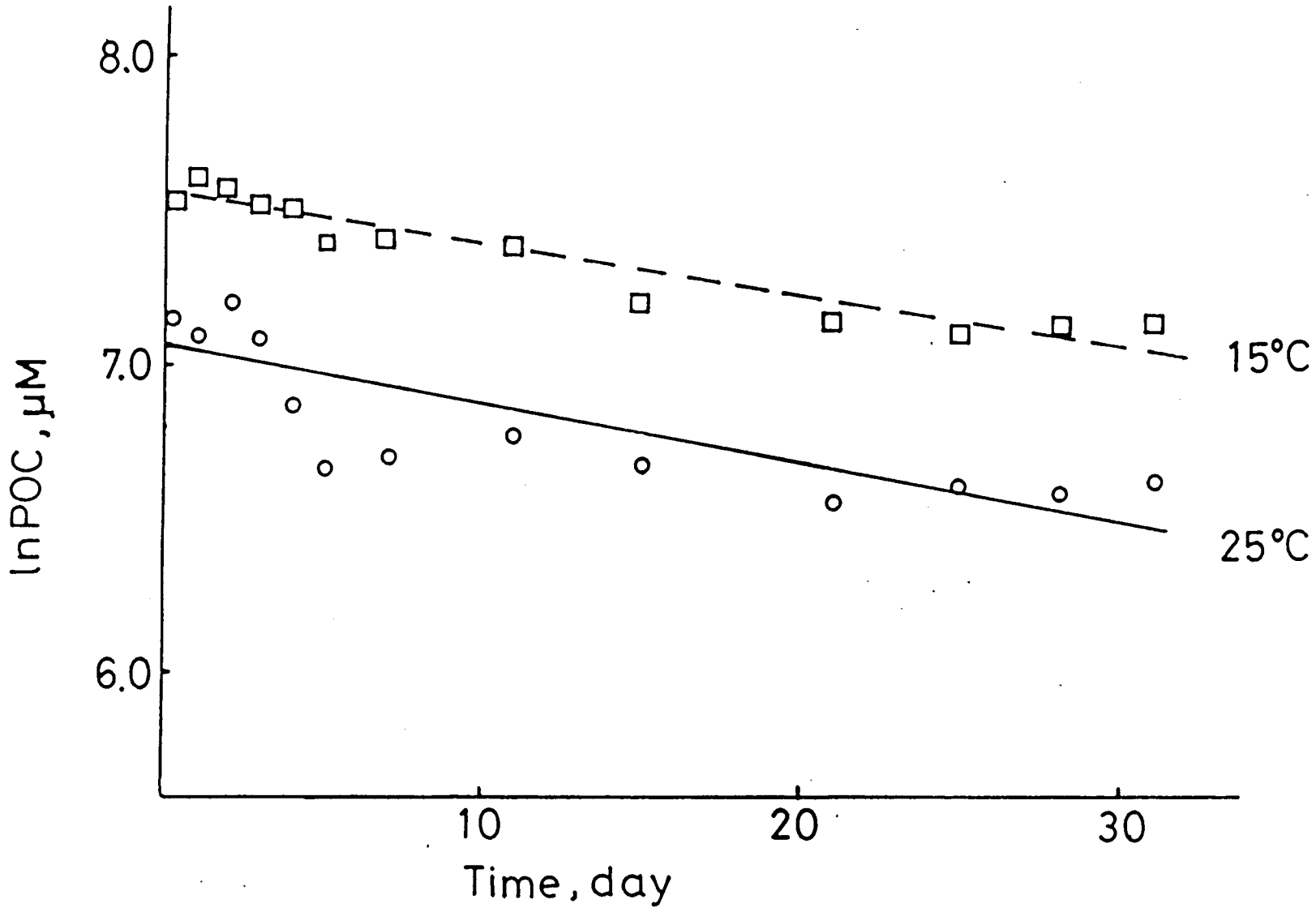


Fig. 29. Change with time in POC at 15 and 25 °C.

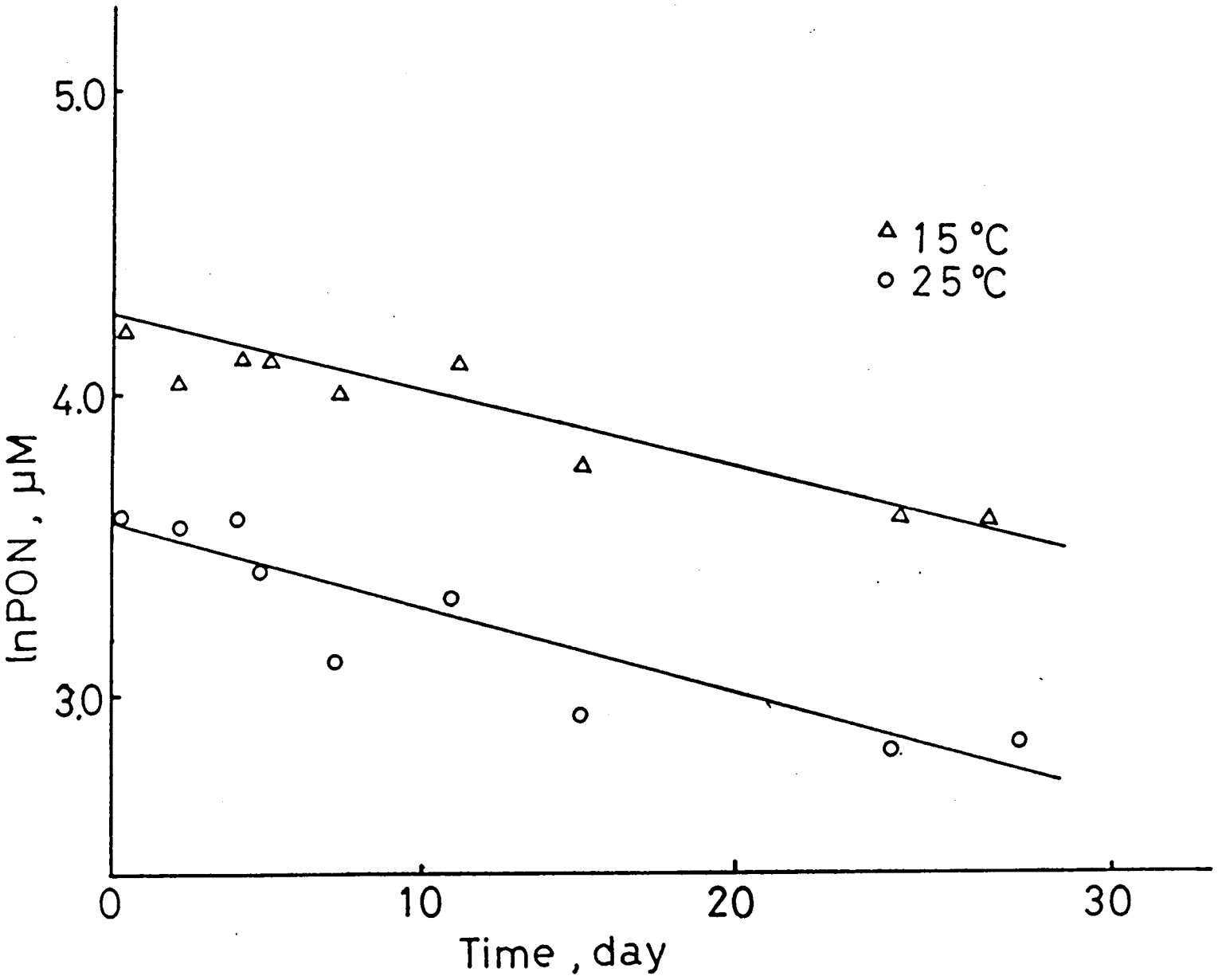


Fig. 30. Change with time in PON at 15 and 25 °C.

4) 沈降粒子束

セジメントトラップにより得られたトータルFluxと有機炭素、窒素のFluxをFig.３１に示す。それぞれのFluxは、表層で低く、深度と共に増加し、337mでは最高の8.9 g/m²/dayのTotal Fluxを示した。セジメントトラップを係留した地点は、水深３５０ｍで海底直上であるため、巻上がりの影響を受けていると考えられる。しかし、２８７ｍのトラップについては、海底より約５０ｍ離れており、巻上がりの影響は考えられない。これは、おそらく水平方向からの粒子の移動によるものと思われる。トラップの係留地点は、沖合いに向け水深が増加しているため、岸近くのより浅い地点で巻き上がった粒子が水平方向に運ばれ、深度と共に各Fluxが増大したものと思われる。この証拠として、沈降粒子中の主要部分を占めるAlのFluxは深度と共に増大しているが（Fig.３２）、有機炭素及び窒素のFluxは、急激な増加を示していない（Fig.３１）。又全Fluxに占める有機炭素、窒素の濃度は逆に減少することから、無機的な粒子が水平的に運ばれた結果であると思われる。一方、重金属元素のFlux（Fig.３２，３３）を見ると、Cdを除きほとんどが深さと共に増加しているが、これらのFluxは同時期の洞爺湖のそれと比べ約５０％低い。洞爺湖は陸起源物質つまり土壌起源粒子を河川水や大気から多く受けているのに比べ、恵山沖の場合河川の影響は小さく、大気からのインプットしかないためと考えられる。一方、有機物のFluxは２－３倍洞爺湖に比べ高く、生産力は洞爺湖に比べ高いと思われる。

Gardner(1985)は、有機炭素の２倍量が有機物質の量に等しく、Alの１０倍量がアルミノケイ酸塩量に等しいことを報告している。この換算を用い洞爺湖と恵山沖のステーションを比較した場合、恵山沖は洞爺湖に比べ４－６倍有機物Fluxが大きく、逆に土壌粒子であるアルミノケイ酸塩は洞爺湖の約２０分の１程度であると推定される。一方、全Fluxに占めるそれぞれの金属の割合、即ち沈降粒子中の濃度を見ると、２０ｍのトラップについて、Cd,Cu,Coが下層に比べ高濃度であり、

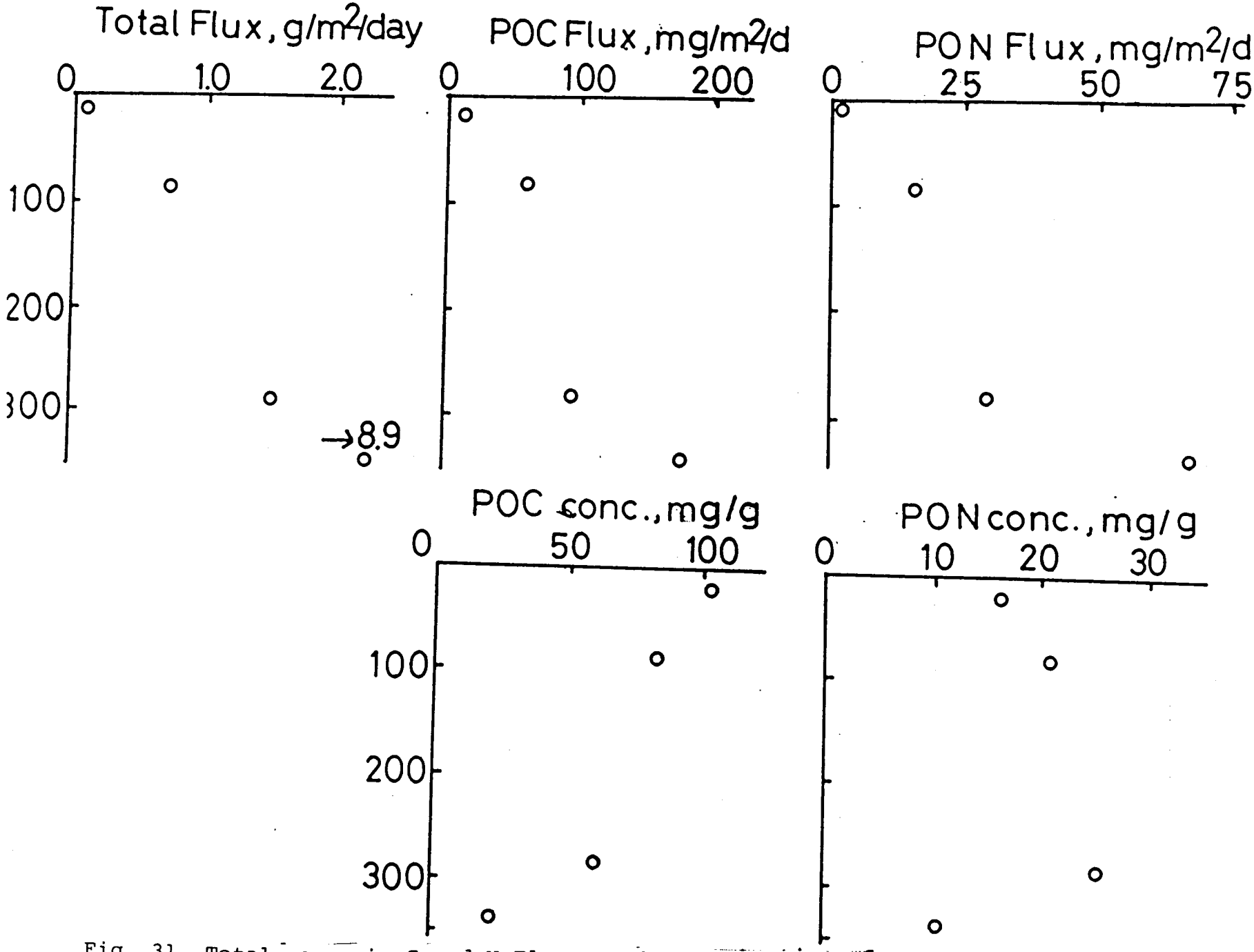


Fig. 31. Total, organic C and N Fluxes and concentrations of organic C and N in settling particles off Esan.

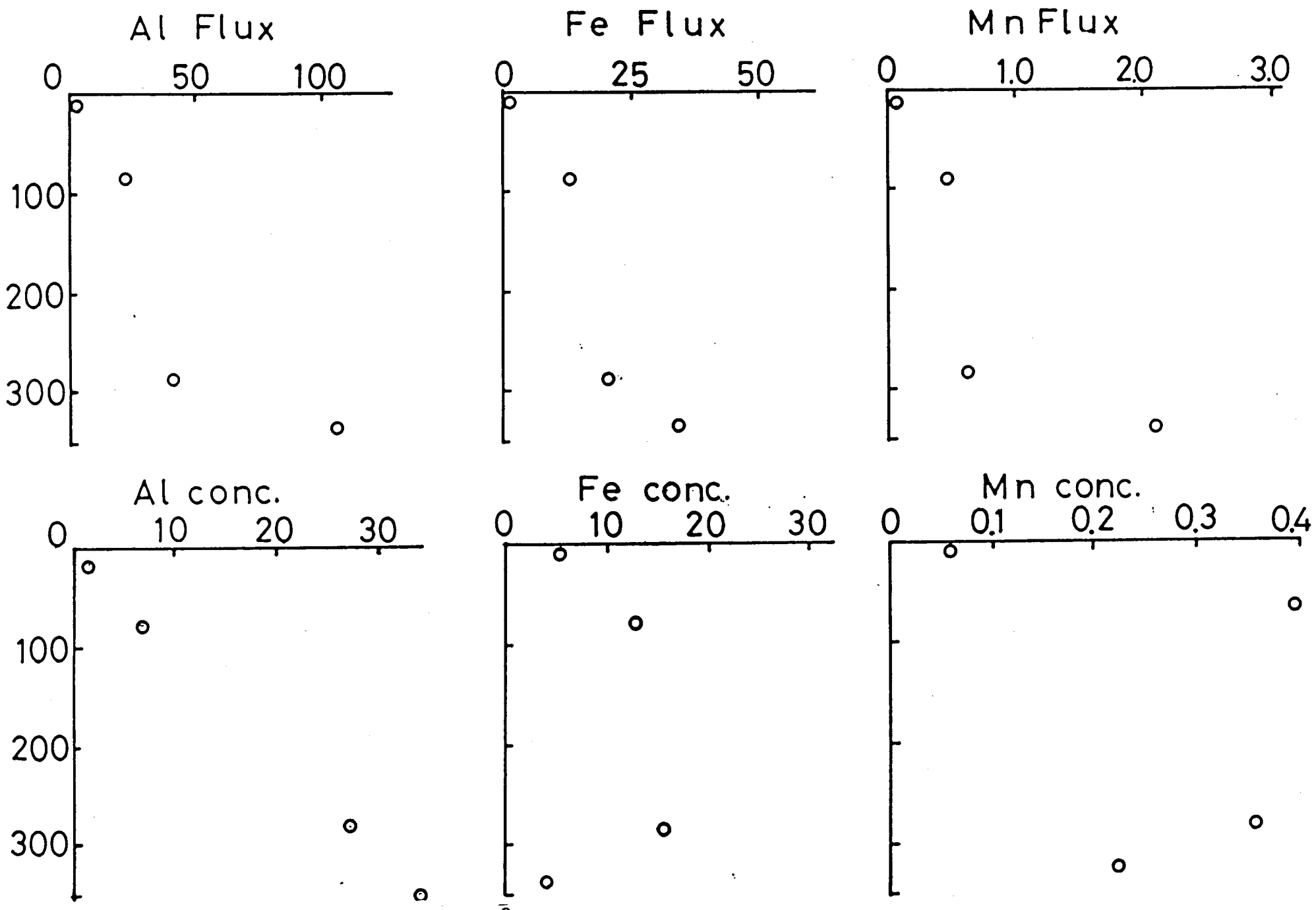


Fig. 32. Al, Fe and Mn Fluxes (mg/m^2/day) and their concentrations in settling particles (ppm) off Esan.

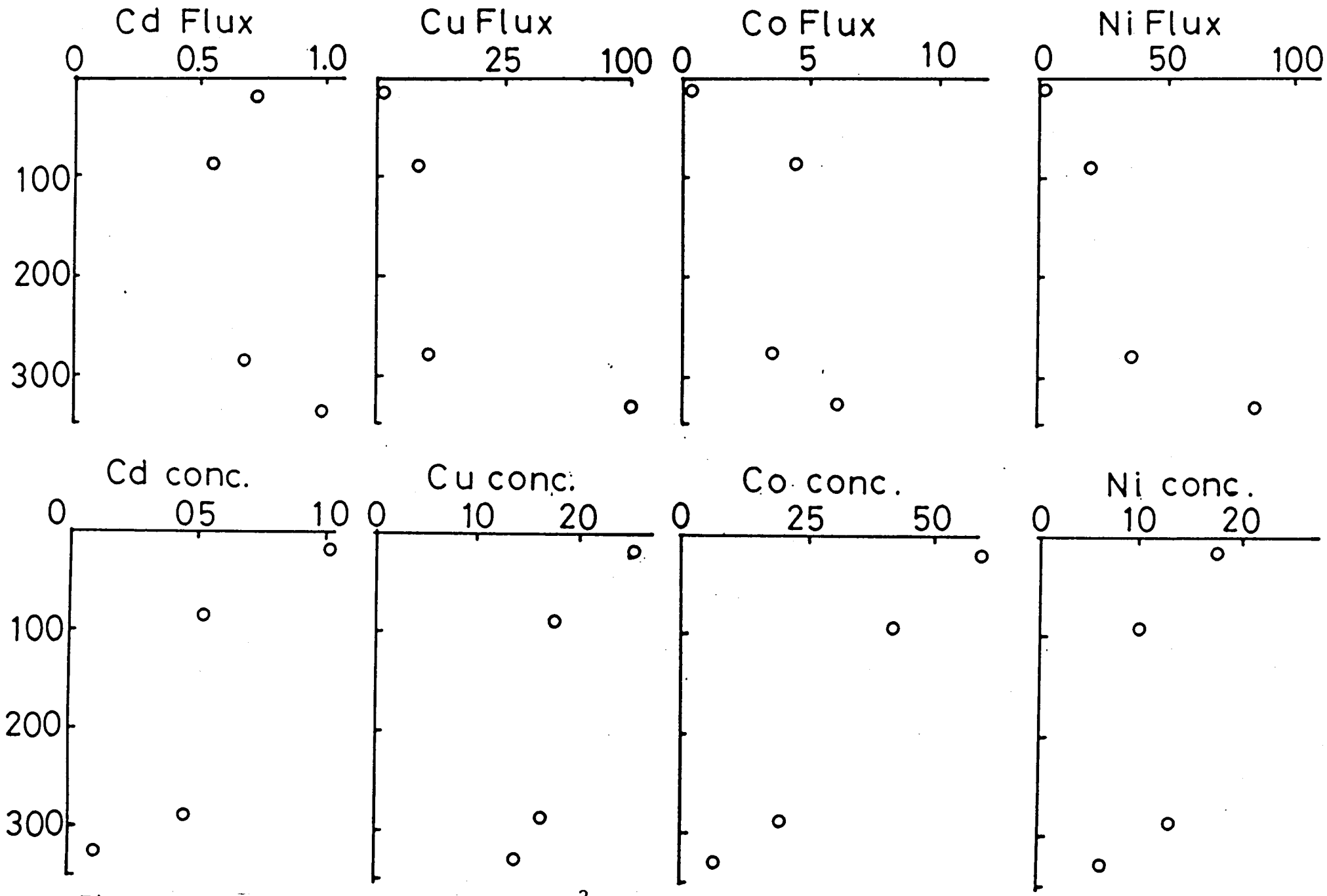


Fig. 33. Cd, Cu, Co and Ni Fluxes ($\mu g/m^2/day$) and their concentrations in settling particles (ppb) off Esan.

逆にAl,Fe,Mnは低濃度であった。これは、有光層でCd,Cu,Coが生物によって取り込まれ、粒子の沈降にともなって分解するため、表層で高濃度を示すものと思われる。つまり生物の親和性がAl,Fe,Mnより強いと考えられる。これは、Noriki et.al(1985b)が報告しているように、噴火湾での沈降粒子中の金属元素と生物との親和性の強さを示す度合と一致している。

3．考察

(1)生物起源粒子の沈降速度

海洋に存在する粒子には、動物プランクトンのフィーカルペレットやマリンスノーなどといわれる数百から数千ｍ／ｄａｙの沈降速度を持つ大型粒子と、これらの粒子に比べるときわめて小さい植物プランクトン等の粒子がある。採水器を用いる採水では、前者のような大型粒子を捉えることはその存在確立が低いことから極めて困難である。一方、後者の小型粒子は、海水中の懸濁粒子を構成する主要なものと考えられる。

この小型粒子は、大きな粒子に取り込まれる場合を除き、みずからの持つ沈降速度でゆっくり沈降しながら微生物的な分解を受け、栄養塩に再生される。Fig.３４に示すように、有光層から１００ｍ深までの粒状有機物の分布が深度と共に指数関数的に減少することから、室内実験と同じ分解反応が実際の海洋でも起こっていると考えた。即ち、室内実験においてはフラスコ中での分解であるが、海洋においては、沈降と共に粒子が分解を受けていると考えられる。第Ⅱ章の式に従い、この濃度減少定数（k_2）を

表6　濃度減少定数(m-1).

POC	0.015*
PON	0.016#

＊7月5日と21日
＃7月21日

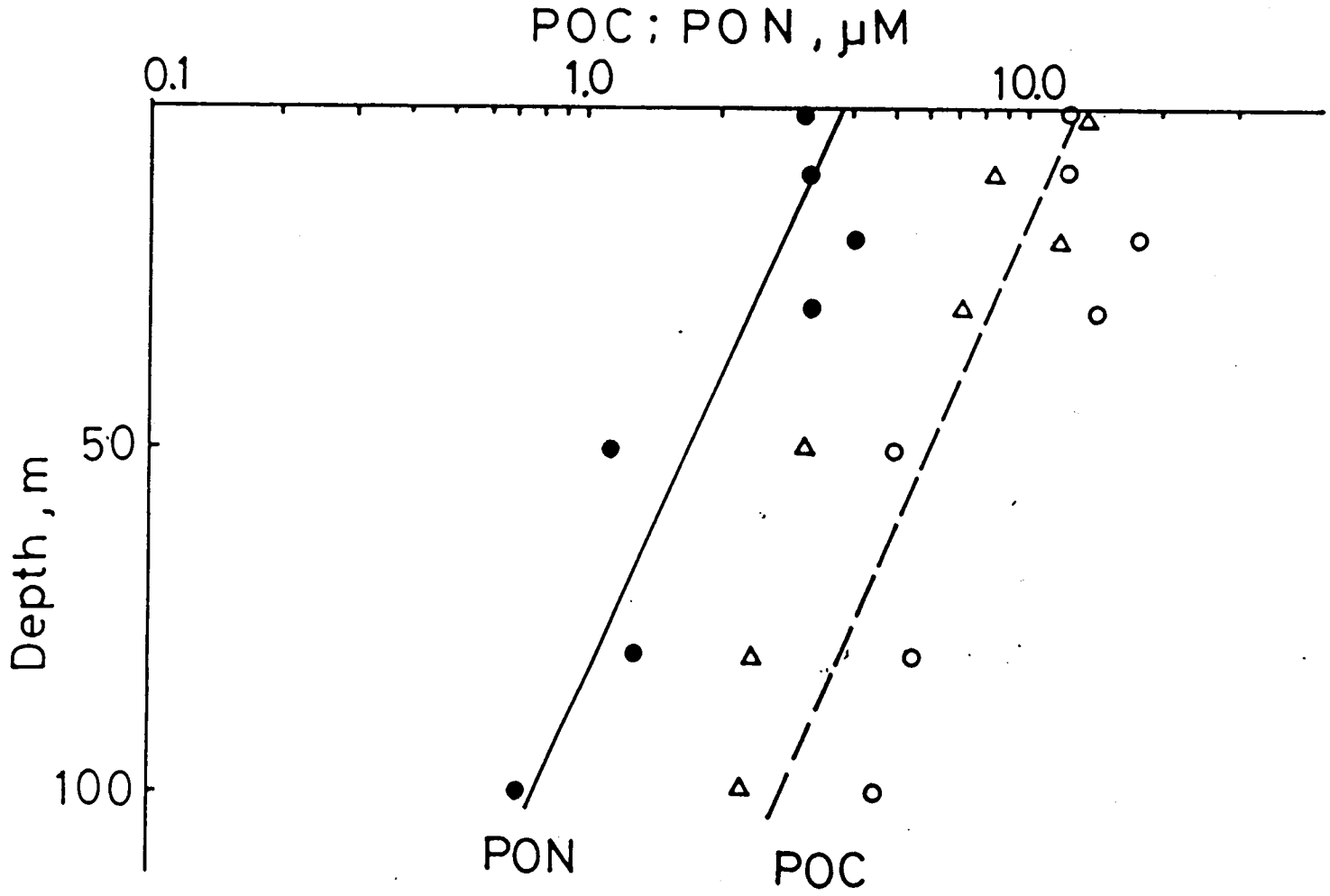


Fig. 34. Vertical distribution of POC and PON in the upper 100m layer. POC and PON were plotted with the logarithmic scale.

求め、その結果を表 6に示す。この濃度減少定数と実験室内で求めた分解速度定数（１５℃）から、次式により、見かけの平均沈降速度を求めた。

K_1 / K_2＝平均沈降速度　　－－－－（４）

結果を表 7に示す

得られた見かけの沈降速度は、平均で1.5m/dayであった。この値は、第Ⅱ章で述べたようにこれまで報告されている植物プランクトンの沈降速度(Smayda, 1970;Bienfang,1980)と同程度のオーダーであった。

表 7　見かけの沈降速度(m/day).

POC	1.45
PON	1.56

(2)沈降粒子束の比較

第Ⅱ章と同様に見かけの沈降速度と現場の粒子濃度を用い、見かけのFluxを次式で求めた。

$$\text{見かけのFlux} = Cz \times V_{app}　　－－－－（５）$$

Ｃｚ：深さｚにおけるＰＯＣ，ＰＯＮ濃度

Ｖapp：見かけの沈降速度

結果を表 8に示す。

この計算では、７月２１日における各深度のＰＯＣ，ＰＯＮの値を、セジメントトラップにより求めた実測Fluxは７月５日から２１日の係留で得られた値を用いた。２０ｍにおけるＣの見かけのFluxは、３１９mg/m²/dayに対し、実測は７．２mg/m²/dayと極めて低く、Ｎについても同様であった。しかし、１００ｍ層での、両者の値は比較的よく一致し、洞爺湖と同様に計算によってもある程度沈降粒子束を予

表 8.　計算上のFluxとセジメントトラップのFluxの比較

深度(m)	Flux(calc.、mg/m²/day) C	N	Flux(trap, mg/m²/day) C	N	Flux(calc)／Flux(trap) C	N
20	319	88.9	7.2	1.1	44.3	80.8
100	101	28.1	56.5	11.3	1.8	2.5

測しうるものと思われる。２０ｍ層における両者の著しい相違の原因として、実測のFluxを現場の粒子濃度で割ることによって沈降速度を算出すると、０．０７（ＰＯＣ）と０．０６（ＰＯＮ）ｍ／ｄａｙとなりほとんど沈降していないことになる。実際の粒子は、
１　ｍ／ｄａｙ程度の沈降速度を持っていることが予想され、２０ｍにおける両者の違いは、セジメントトラップのによる粒子の捕集が十分でなかったことに起因するものと思われる。２０ｍのセジメントトラップは他の時期との係留方法が異なりFig.２６に示すように、海底からのロープに直接連結しなかったため、横方向の流れなどの影響を受け十分に捕集されなかったことが考えられる。これは、他の時期（’８５、６月）に測定したFluxより１／３程度低いことからも予測される（Fig. 35）。

(3)　粒状有機物の物質収支

恵山沖における物質収支を第Ⅱ章の洞爺湖と同様にＰＯＣとＰＯＮについて見積った。恵山沖において洞爺湖と異なる点は、海流の影響により水平方向の移流、それに伴う粒子の輸送が無視できない点にある。前項で述べたように、沈降粒子のFluxが深さと共に増加しているのは、この影響と思われる。そこで、トラップを設置した各深度でそれぞれFig.３６，３７に示すようなボックスを考えＰＯＣ，ＰＯＮの現存量とトラップによる除去量を図示した。２０ｍ層のFluxは、前項で述べたようにかなり低いが、Fluxが深さと共に増加していることから、沿岸よりの浅い層からの供給を考えた。ここでは、各層の上下におけるFluxの差を横からの供給量とした（ネット）。この計算によると、２０－９０ｍ層においては、下層へのFluxの大部分が横方向から供給され、９０－２９６ｍ層においては、ＰＯＣで４０％、ＰＯＮでは６０％が横方向からの供給であると考えられる。　除去Fluxを用い、各層でのＰＯＣ，ＰＯＮの平均滞留時間を求めると、０－２０ｍ層で５１３－５３９日、２０－９０ｍ層で、８３－１１７日、

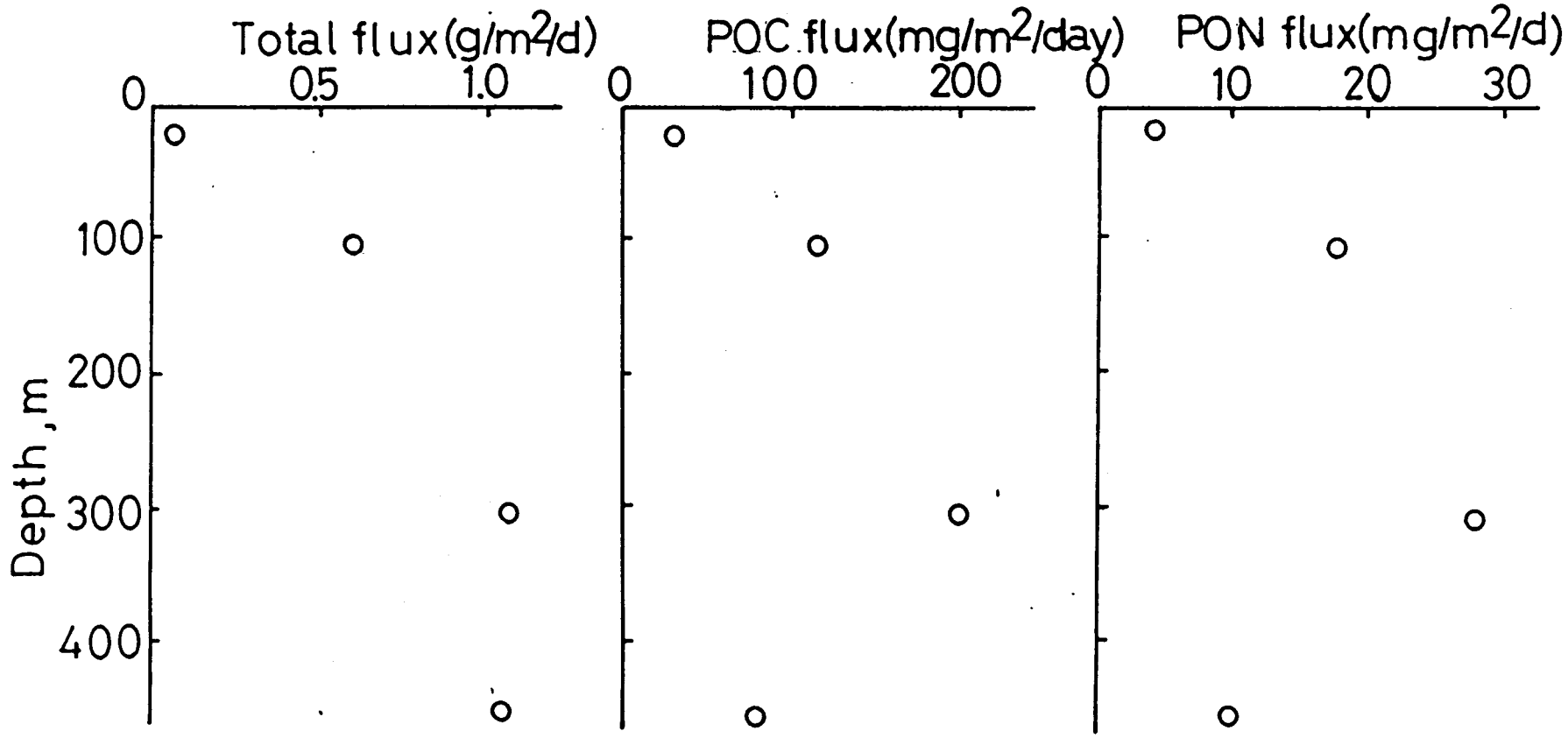


Fig. 35. Total, POC and PON flux obtained from sediment trap in may,1985.
(41° 57' N, 141° 30'E)

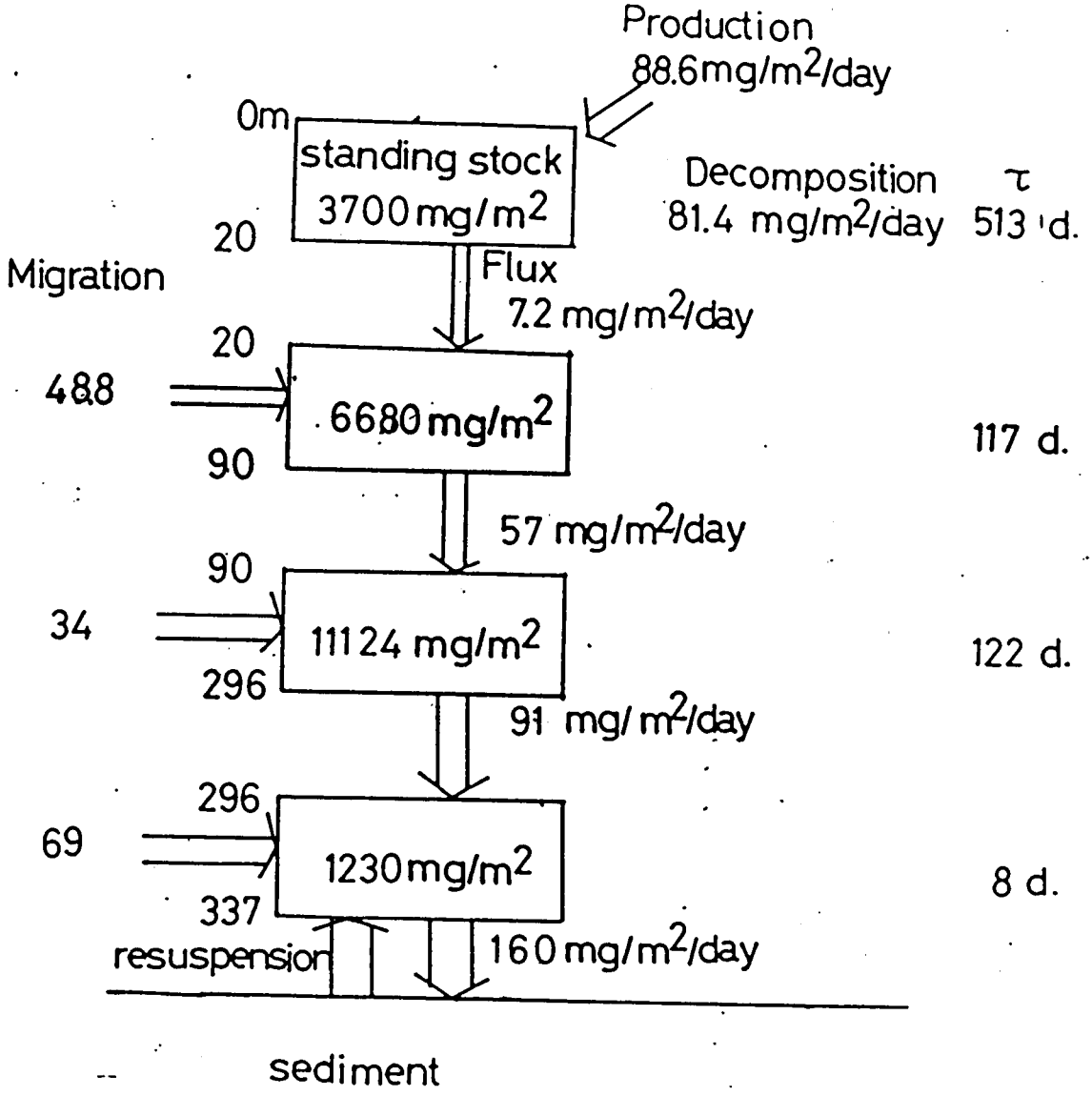


Fig. 36. Mass balance of particulate organic carbon (POC) off Esan.

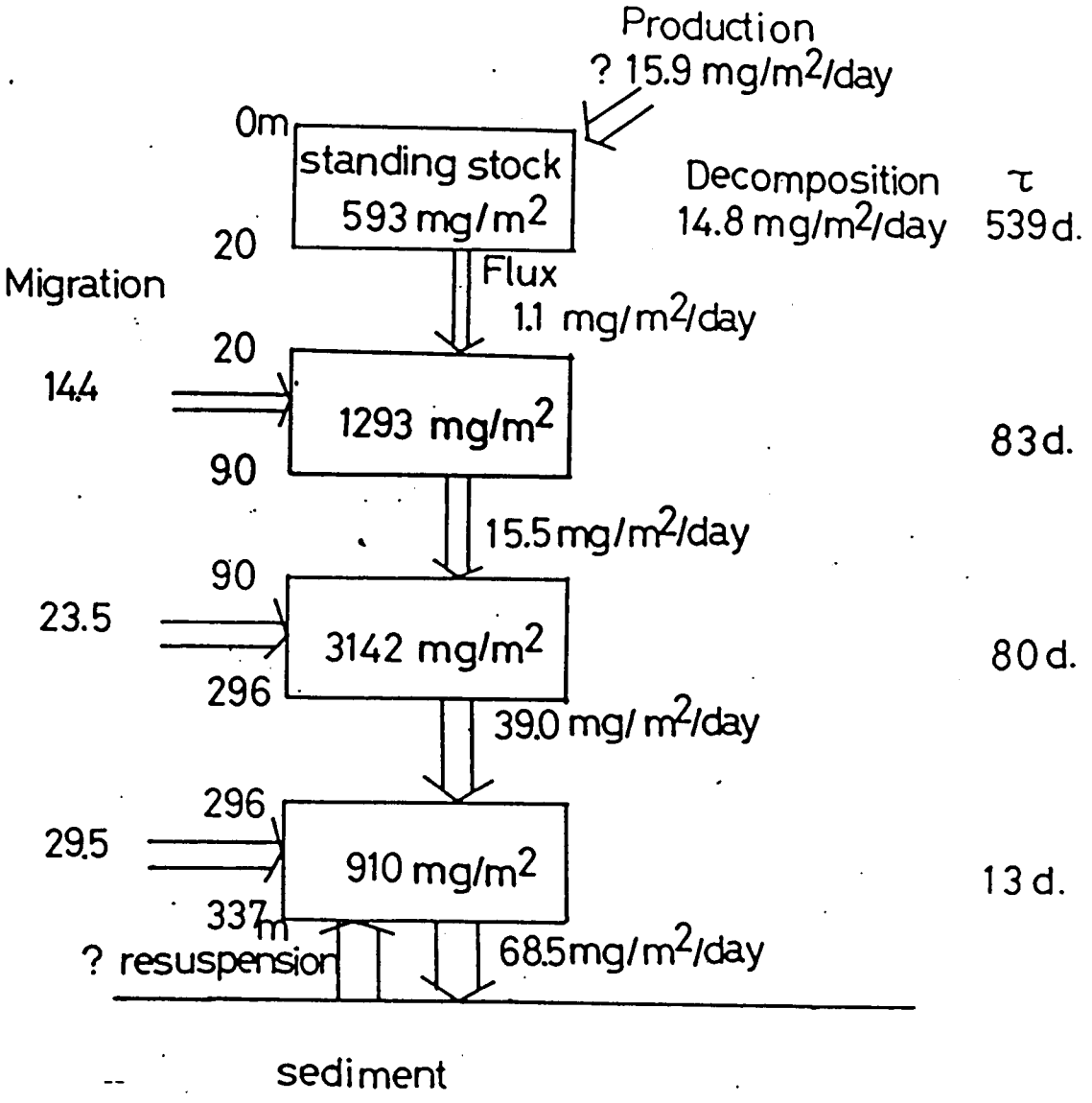


Fig. 37. Mass balance of particulate organic nitrogen (PON) off Esan.

９０－２９６ｍで８０－１２２日であった。

又、各層の平均滞留時間を各層の厚さで割り、沈降速度を算出した。結果を表 9に示す。これによると、２０－９０ｍ層で０．６－０．９ｍ／ｄａｙ、９０－２９６ｍ層で１．７－２．６ｍ／ｄａｙと３－（１）で求めた見かけの沈降速度とよい一致を示した。しかし深い層では、沈降速度が大きくなっており、フィカルペレットやマリーンスノーといった大型粒子が鉛直輸送に大きく関与しているために、平均沈降速度が速くなっているものと思われる。また、２９６－３３９ｍ層では、滞留時間が短く、（８－１５日）また沈降速度も速い。これは、３３９ｍのFluxが海底から１０ｍしか離れていないため海底土の巻き上がりの影響を受けているため、計算上滞留時間が短く、沈降速度も速くなっているものと思われる。

表 9 ボックスモデルから得られた沈降速度(m/day)

	POC	PON
0-20	0.04	0.04
20-90	0.6	0.9
90-296	1.7	2.6
296-337	5.1	3.2

一方、０－２０ｍ層における分解量は、現場の水温に近い１５℃において室内実験で求めた分解速度定数に現存量を掛けることにより求めた。Ｃについては、８１．４ mg/m²/day 、Ｎについては、１４．８ mg/m²/day分解していると見積られた。この分解量は、吉田（１９８５）が同時期の噴火湾で報告している炭素の分解量１６０mg/m²/dayに近い値である。恵山沖の分解量が噴火湾の約半分であることは、噴火湾に比べ現存量が少ない（噴火湾０－２０ｍで約５０００mg/m²）ことから、分解量も少なくなっていると思われる。しかし、この層以深の水温は１０℃以下に低下することから、分解はほとんど起こらない。これらのことから、本海域での有機物の分解は主に有光層と海底で行われているものと推定される。

第Ⅳ章　高生産域における物質循環－大阪湾淀川河口－

1．サンプリング及び分析

試料採取は、１９８２年８月２４日，１９８３年７月２８日、１９８６年８月７日の３ケ年に亘り、大阪湾淀川河口の表層塩分０－２６‰の地点（Fig.３７）で行った。河口域における、化学成分の挙動は、塩分に大きく影響を受け又、採水時の河川水量により、塩分の水平分布が異なるため、定点観測とはせずに、表層塩分を現場で測定し採水地点を決めた。１９８２年については、表層水を酸洗浄したポリエチレン製手付きビーカーで、また１９８３年，１９８６年については十分に酸洗浄したバンドン採水器及びGo-flo採水器を用いて、表層から底層にかけ鉛直的に採水を行った。サンプルは、テフロン容器（重金属用）とポリエチレン瓶（栄養塩）を用い船上で瞬間凍結した。採水したサンプルは、採水後３０分以内に沪過を行った。沪過は、硝酸洗浄したMillipore社　ＨＡフィルター（重金属）と４５０℃で熱処理したWhatmann社　ＧＦ／Ｃフィルター（粒状有機物及びクロロフィル）を用い船上で行った。又採水とは別に、Fig.３８に示すセジメントトラップを係留した。

基礎生産力の測定には、Steemann Nielsen(1952)の方法にしたがった。操作及びインキュベーションは実験室内で行った。
塩分、ｐＨは、赤沼式比重計並びに現場型ｐＨﾒｰﾀｰで測定した。塩分については、実験室に持ち帰った後、サリノメーターでさらに精密分析を行った。　アンモニアはMatsunaga and Nishimura (1974)に、硝酸及びケイ酸塩はStrickland and Parsons (1968)に従い、硝酸は亜鉛末還元法で測定した（Matsunaga and Nishimura,1969）。リン酸塩については、Strickland and Parsons (1968)と電気分析法(Matsunaga et.al,1986)を用い定量した。粒状リン及び溶存有機リンは、Menzel(1952)の方法に従い、過硫酸カリウム分解後、分光光度法により測定した。クロロフィル a及びフェオフィチンは、蛍光光度法で測定した。粒状有機炭素、窒素は、Yanaco MT-2 CHN コーダーで測定

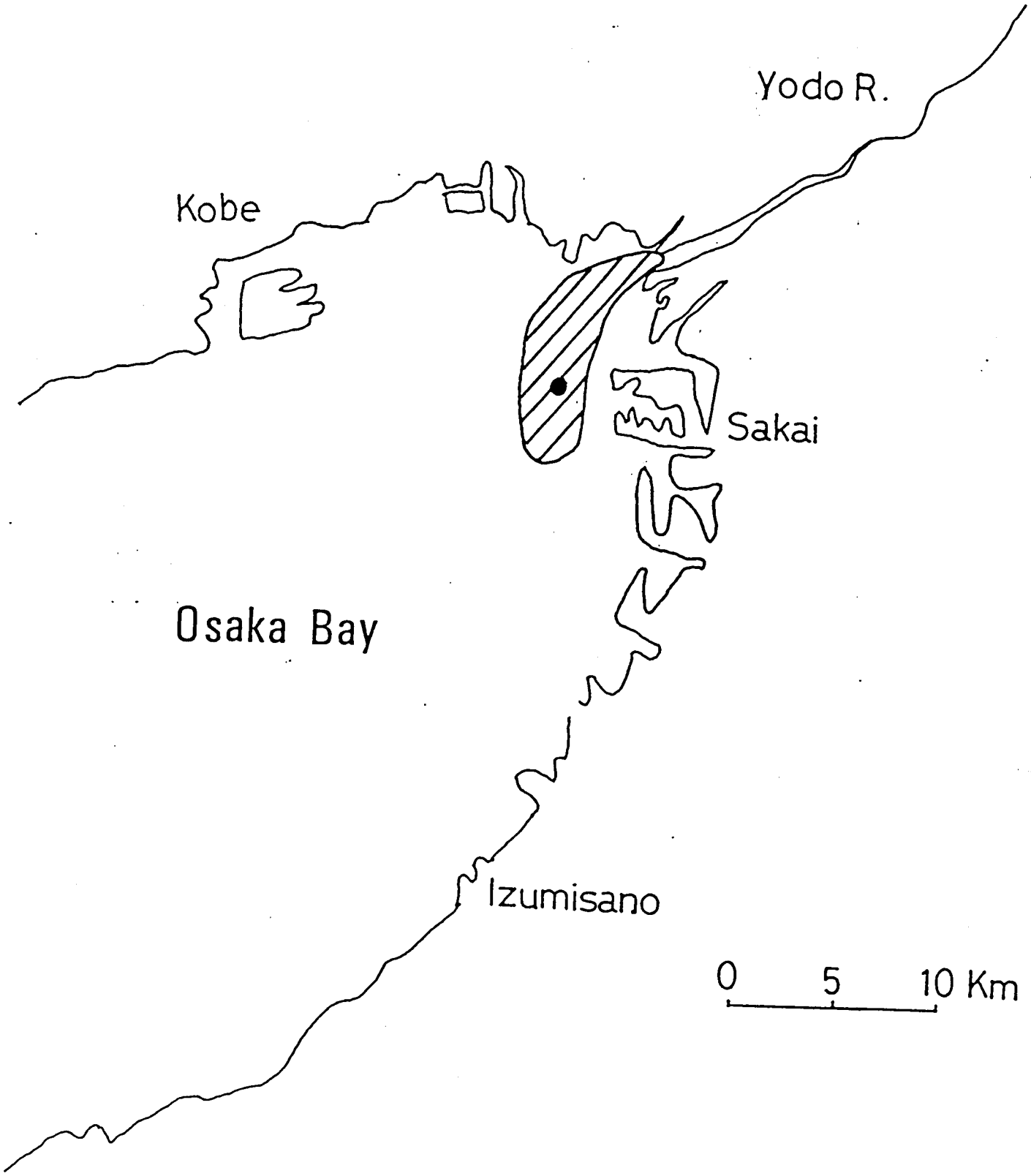


Fig. 38. Map of the Yodo River estuary. Shaded area shows sampling locations. ●:sediment trap station.

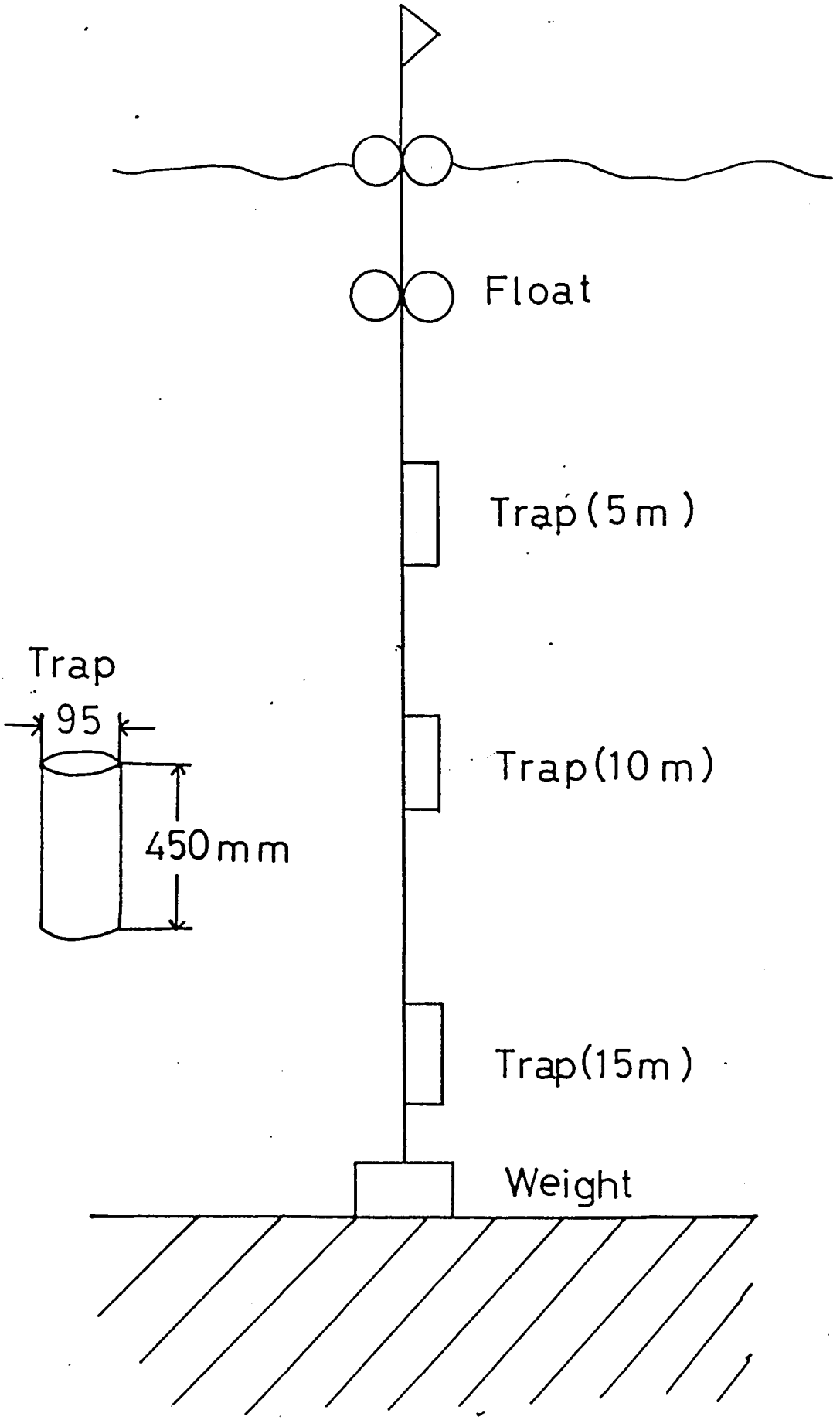


Fig. 39. Sketch of a sediment trap and mooring system.

した。

2．結果

1)栄養塩、クロロフィル、粒状有機物（ＰＯＣ，ＰＯＮ）

a)１９８２年８月における挙動

1982年8月における硝酸、アンモニア、亜硝酸、リン酸、ケイ酸の濃度と塩分の関係をそれぞれFig. 40-a, 40-b ～ 41に示す。淀川の硝酸、アンモニアは共に４０μＭ程度存在するが、河口域での硝酸，アンモニアはそれぞれ、２０μＭ，１０μＭ程度に減少し、以後は塩分が増加しても、これらの濃度はほとんど変化していない。亜硝酸は淀川での５μＭから、低塩分域での２μＭに減少したが、塩分１６‰付近では、再び４－６μＭまで増加していた。リン酸は淀川で４μＭであったが、河口域で１μＭ以下に減少し、塩分に無関係に一定値であった。ケイ酸は淀川で６０μＭ存在しており、塩分の増加と共に直線的に減少し、塩分１８‰では約２５μＭであった。

一般論として、保存性微量成分は、河川から河口に流入すると、塩分の増加と共に直線的に濃度が減少するが、淀川河口の場合、ケイ酸がこの例に相当する。この時期は、河口から赤潮が発生していたにもかかわらず、栄養塩であるケイ酸が河口で減少しない理由として、塩分１０‰付近までは、緑藻プランクトンによる赤潮であり、ケイ酸を必要としないためであると考えられる。しかし、他の栄養塩成分については、河口域で著しい減少が見られた。次に、クロロフィル a、フェオフィチン並びに粒状有機炭素、窒素（ＰＯＣ，ＰＯＮ）と塩分の関係をそれぞれFig.４２－ａ、４２－ｂに示す。プランクトン量の指標となるクロロフィル a、ＰＯＣ、ＰＯＮは塩分と共に増加し、塩分１６‰付近で最大値をり，その塩分におけるクロロフィル a濃度は、約７０μg/l と高濃度であり、塩分１６‰付近を中心として大規模な赤潮が発生していたことがわかる。

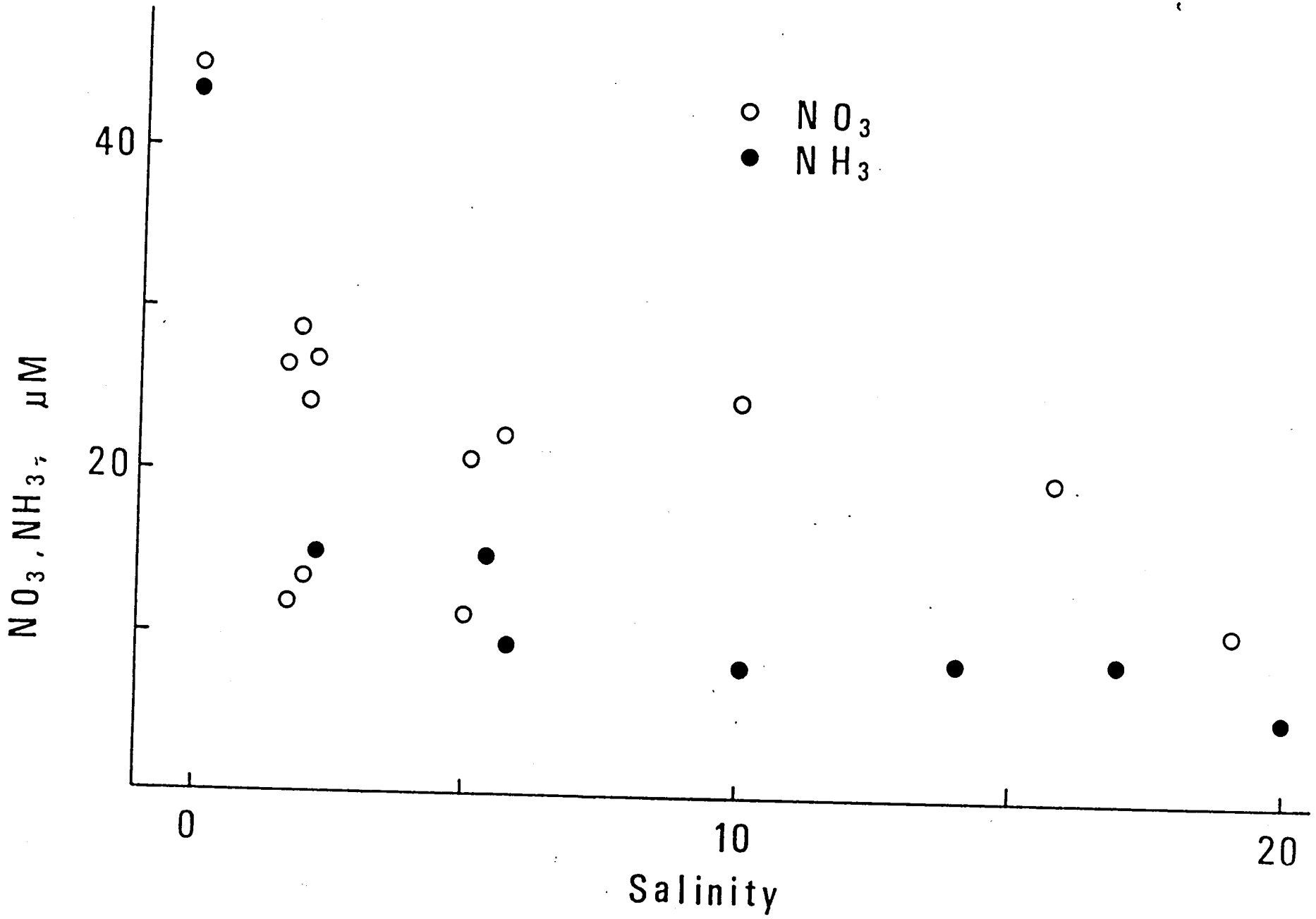


Fig. 40-a. Ammonia and nitrate - salinity relationships in the Yodo River estuary obtained from 1982's survey.

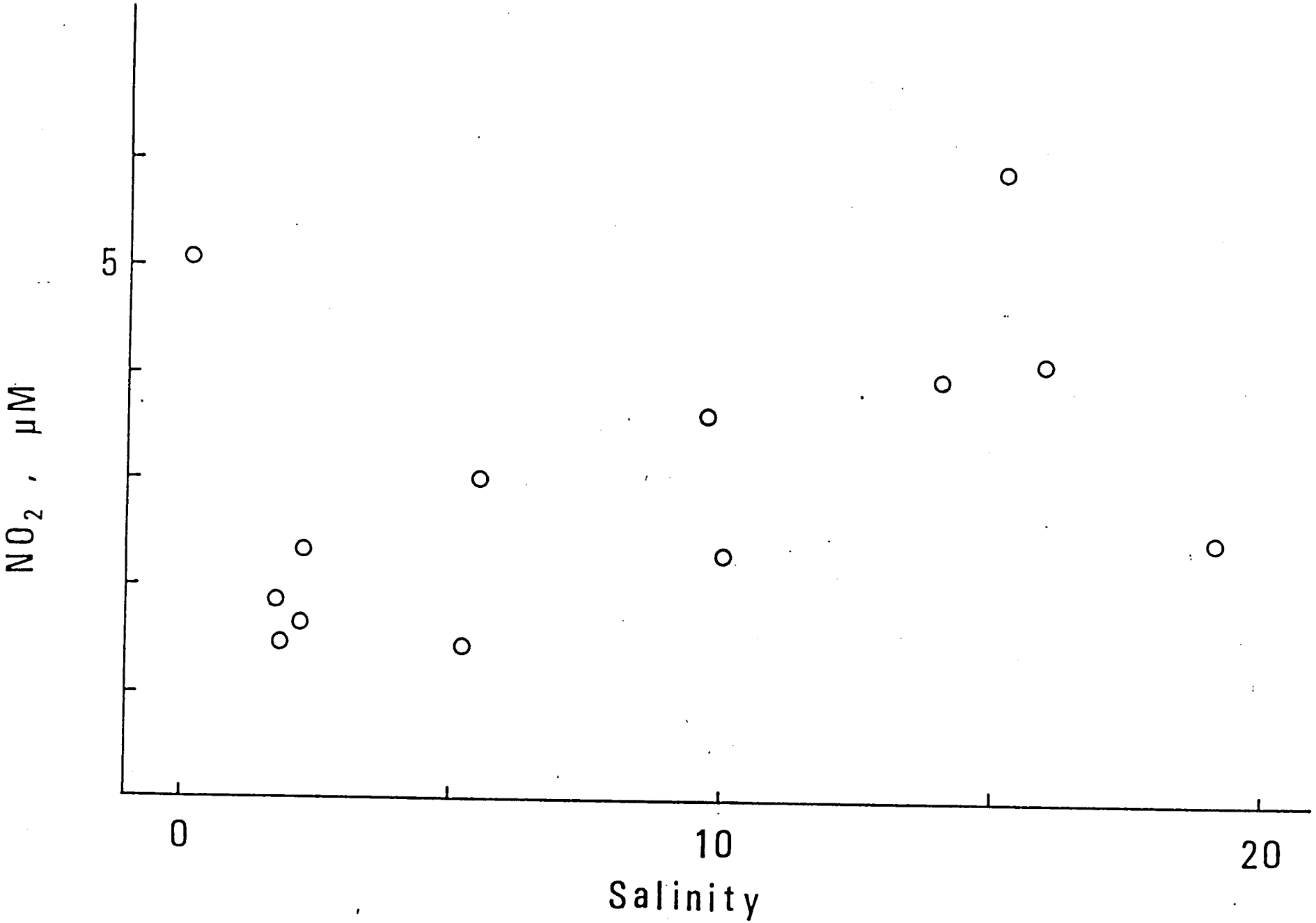


Fig. 40-b. Nitrite - salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1982's survey.

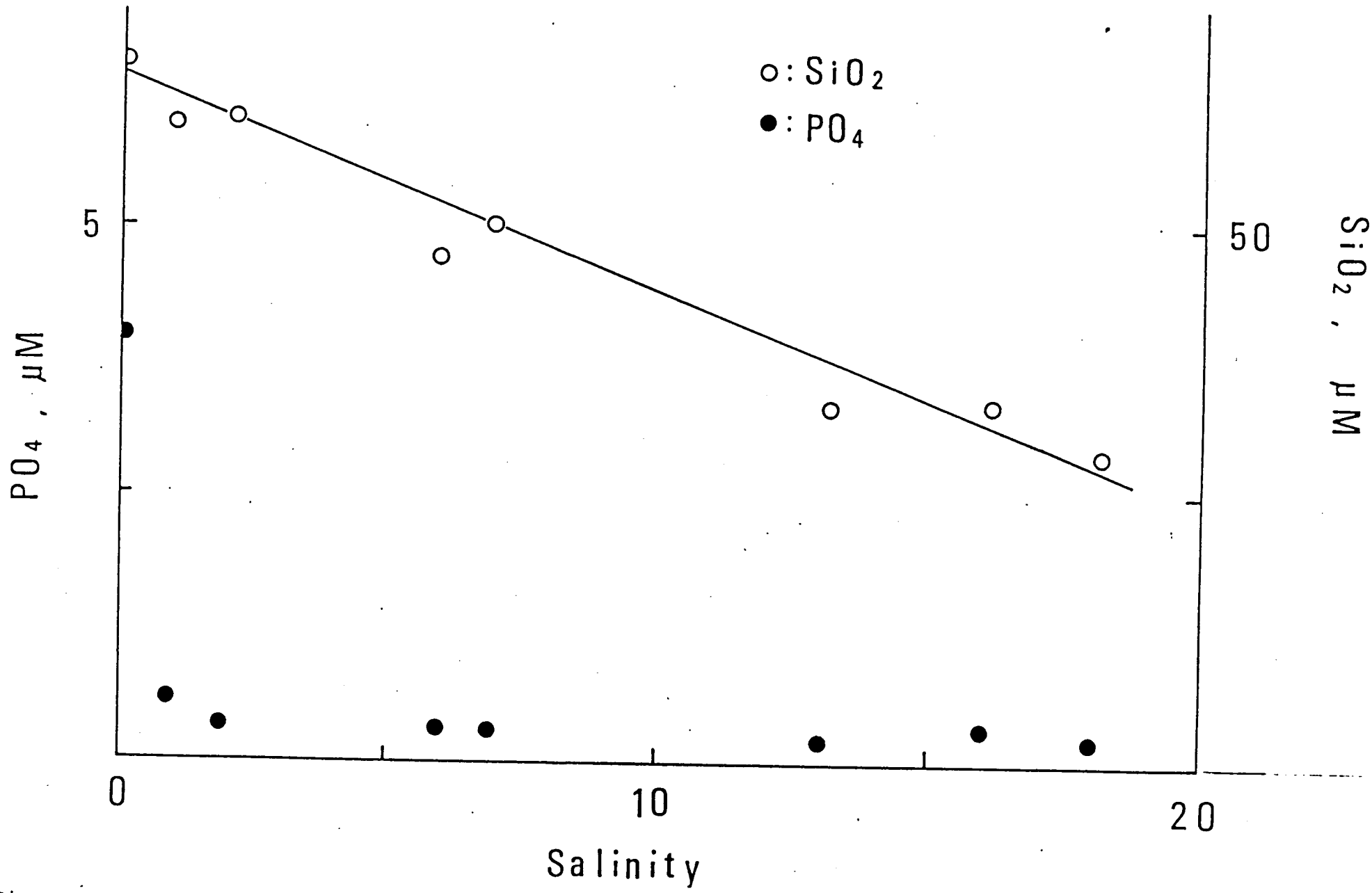


Fig. 41. Phosphate and silicate - salinity relationships in the Yodo River estuary obtained from 1982's survey. Solid line represents a dilution line of silicate by only water mixing.

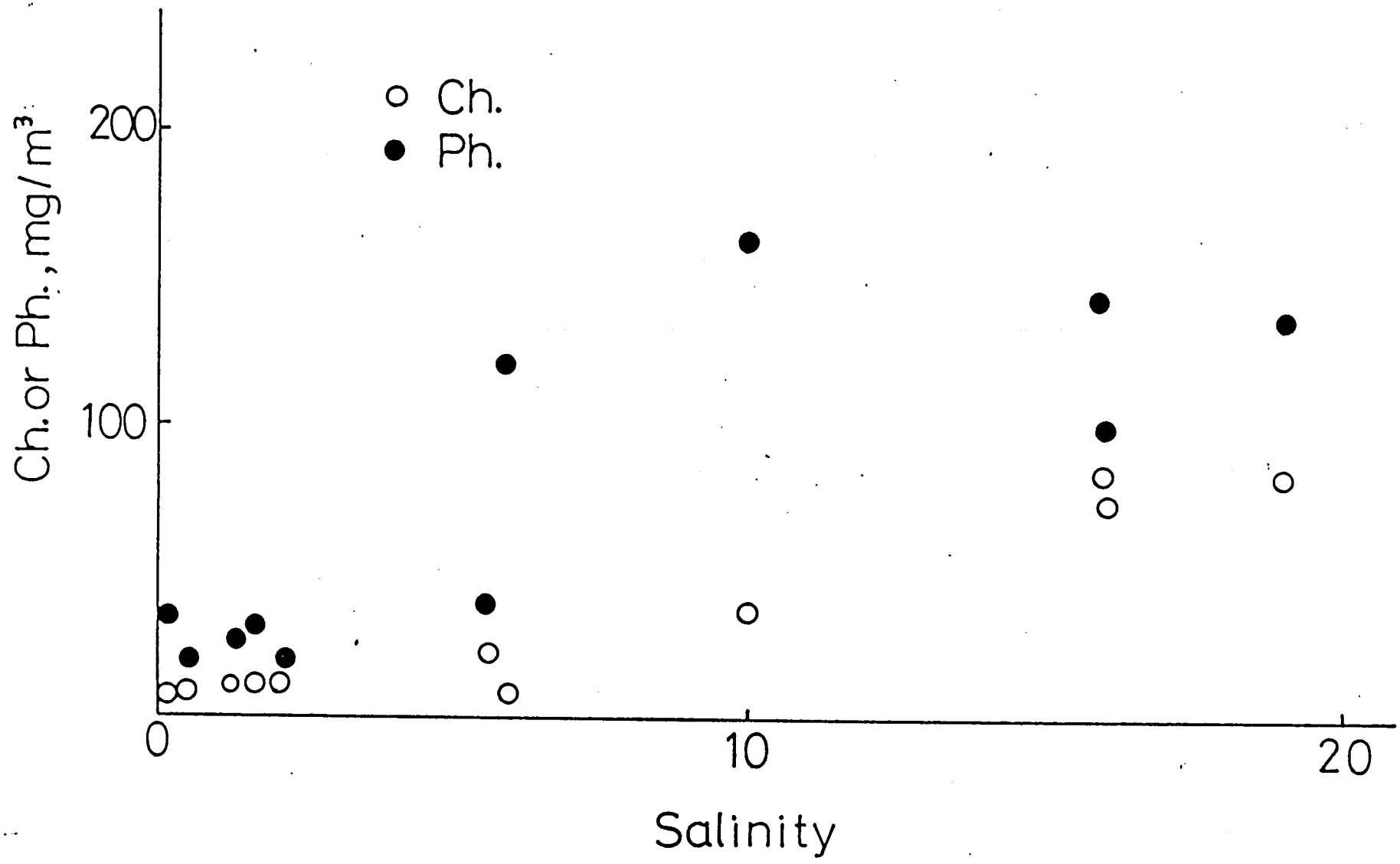


Fig. 42-a. Chlorophyll a(Ch) and pheophytin(Ph) - salinity relationships in the Yodo River estuary obtained from 1982's survey.

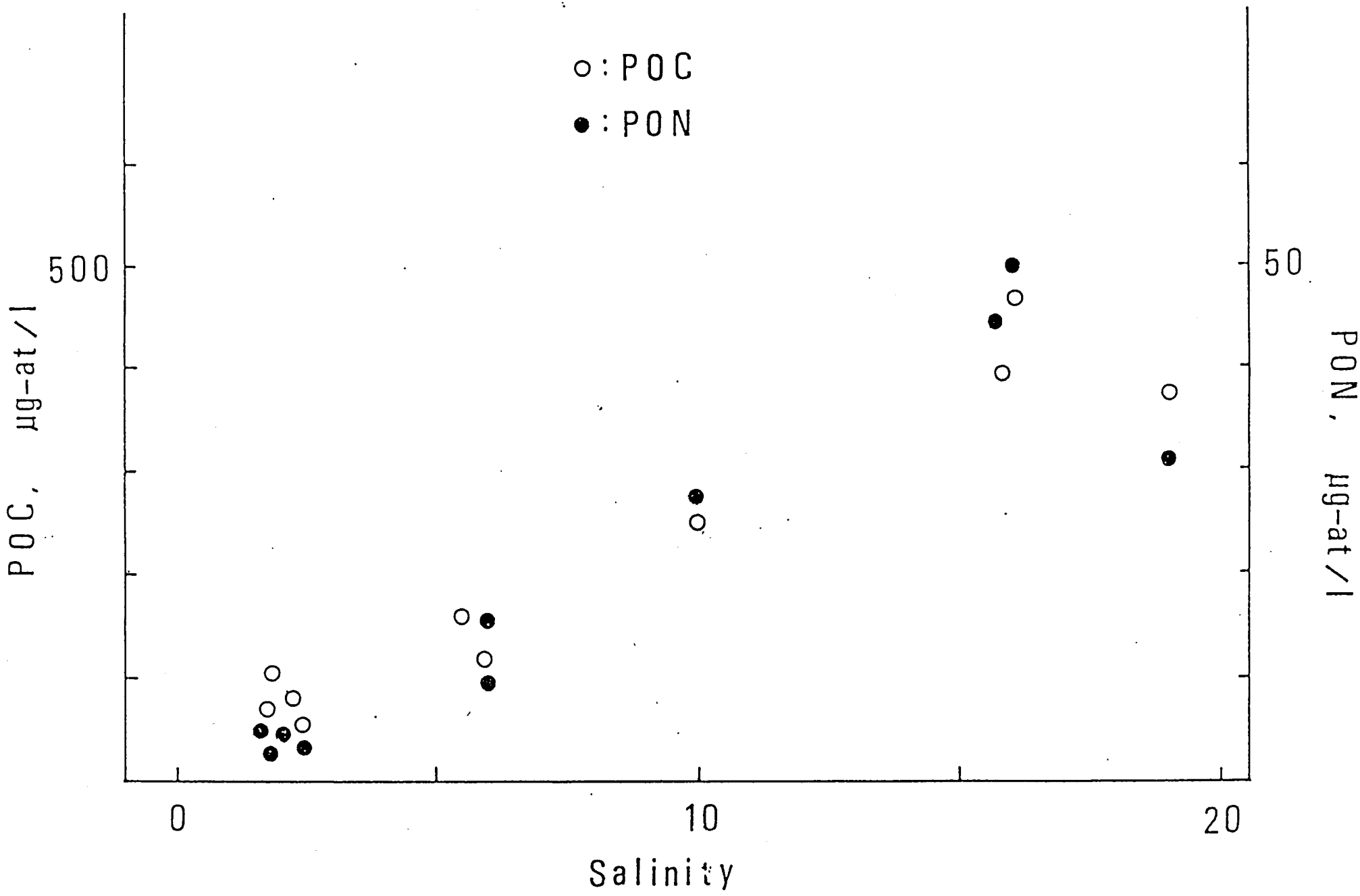


Fig. 42-b. Particulate organic carbon (POC) and particulate organic nitrogen (PON) - salinity relationships in the Yodo River estuary obtained from 1982's survey.

河口域における無機態窒素とＰＯＮの関係について、淀川の硝酸、アンモニアは高濃度（各々約４０μＭ）、ＰＯＮは低濃度（１０μＭ）である。硝酸、アンモニアは塩分２－３‰の間に急激に減少し、それぞれ淀川における濃度の約５０％と３０％に減少しているが、これ以降、塩分の増加にともなう濃度変化はみられず一定値を示した。また亜硝酸は、硝酸、アンモニアに比べ低濃度であり濃度変化も小さかった。一方、ＰＯＮは塩分と共に増加し、塩分１６‰付近で最大値（５０μＭ）を示した。ＰＯＮの増加はクロロフィル aの分布からみても植物プランクトンの増殖によるものと考えられるので、この増加分に見合う無機態窒素が植物プランクトンによって取り込まれ減少しなければならないはずである。しかし、表層水の分布からは、ＰＯＮの増加を説明しうる無機態窒素の減少はみられなかった。即ち、表層だけでは説明できず、下層からの栄養塩の供給を考慮するため、１９８３年は表層のみならず、中、底層の採水も行った。

b)　１９８３年７月における挙動

１９８３年７月の時大阪湾淀川河口には、水深２－５ｍの層に顕著な塩分躍層の存在が確認された（Fig.４３）。この躍層は、淀川河川水が流入することによって形成され、その厚さは、２－５ｍと推定される。調査時において、塩分躍層下の海水の、塩分は２６－３０‰で、沖合いの塩分値とほぼ同一で、河川水流入による影響は少ない。躍層をはさんだ上下層の密度差は大きく、また静安定度も極めて高いため、上下混合はおこりずらい状態にあるが、以下のような物理現象によって躍層に混合が起こっていると思われる。即ち、水野ら（１９７６）は、河川水の流入によって躍層の上層と下層との間に生じた流速差が密度躍層に渦を生じさせ、その結果上下層の間に生じた混合によって下層水が上層水に連行されることを報告している。河口表層水が沖合いに向け塩分が増加していくのは、この連行加入現象によるものと考えられ、物理的現象により淀川の河川水は表層を沖合いに向けて流れる際に、塩分躍層下にある海水と接触混合し、徐々にその塩分濃度を

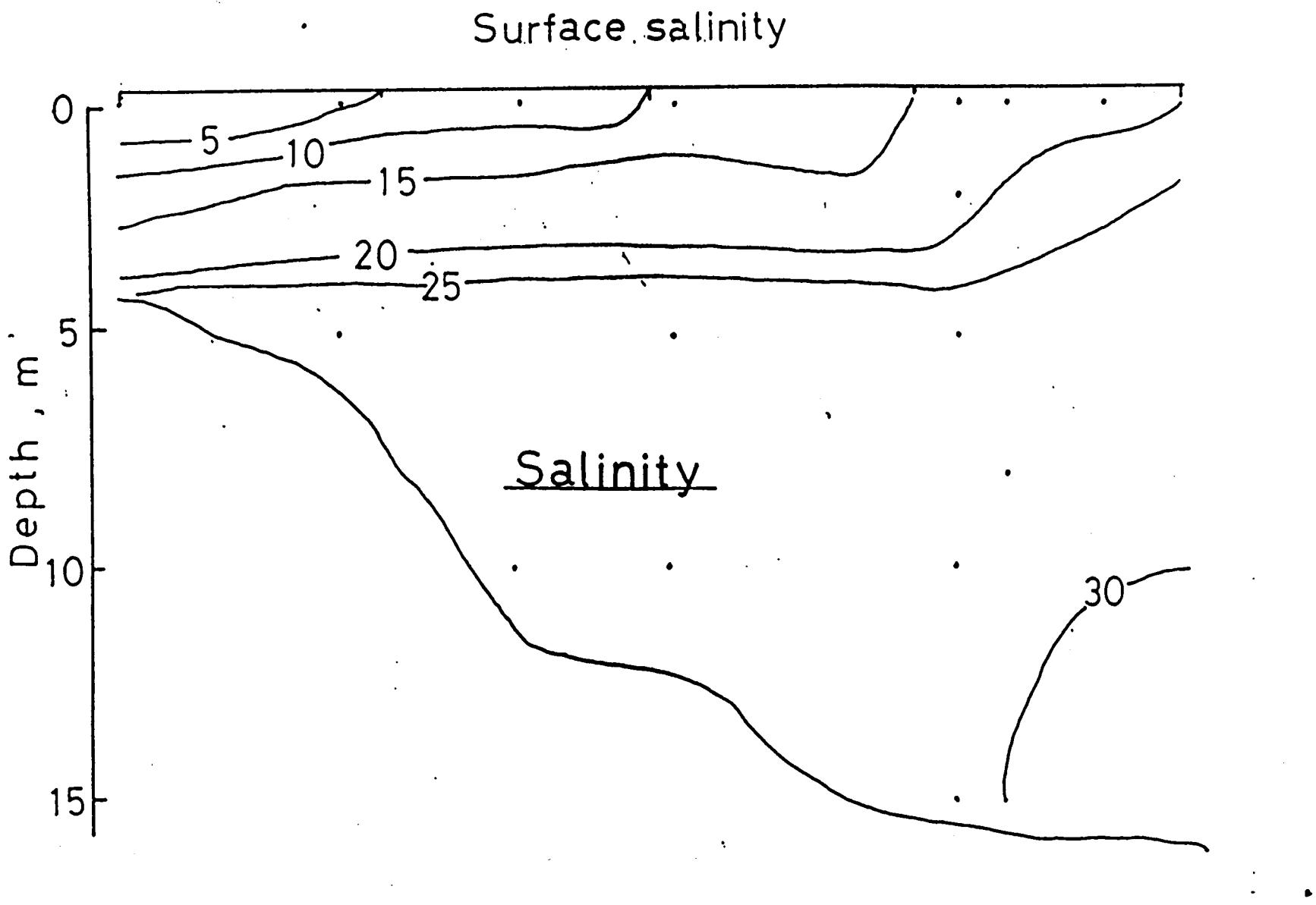


Fig. 43. Profile of salinity in the Yodo River estuary obtained from 1983's survey.

増していくものと思われる。この時期における栄養塩と塩分の関係を以下に示す。表層の硝酸は、塩分４‰付近で２５μＭ程度存在し、塩分の増加と共に濃度の減少がみられる。また５ｍ層では、全地点５－８μＭ、１０ｍ層以深では、１μＭ程度であった（Fig.４４）。亜硝酸は水平及び鉛直的に変化は小さく、全地点、全層を通して２－３μＭ程度であった（Fig.４５）。アンモニアは表層の低塩分域で２０μＭ、塩分１６‰付近で４μＭ、底層水で４－１５μＭであった（Fig.４６）。リン酸は亜硝酸同様に全地点、全層を通して２μＭ程度でほぼ一定であったが、１０ｍ以深で３μＭ以上の高い値がみられた（Fig.４７）。ケイ酸は表層水の塩分４‰で、６０－７０μＭ程度存在し、塩分１６－１８‰では、１５－３０μＭであった（Fig.４８）。クロロフィル a、ＰＯＣ、ＰＯＮは、淀川ではそれぞれ６μg/l、５０μＭ、６μＭであり、Fig.４９、５０、５１に示すように塩分の増加にともなって増加し、塩分１６‰付近で最大値をとり、クロロフィル a、ＰＯＣ、ＰＯＮでそれぞれ５０μg/l、２５０μＭ、３０μＭであった。

１９８３年の調査時には、１９８２年の調査時に比べ淀川の水量が多く、また発生していた赤潮も発生初期であったことなどから、栄養塩濃度及びその挙動は異なっていた。クロロフィル a、ＰＯＣ、ＰＯＮの最大値は、１９８２年と同じ塩分濃度付近でみられた。１９８３年の調査時には、表層を流れる淀川の河川水が接触混合する塩分躍層下の海水中には、塩分２６－２７‰、硝酸５－８μＭ、亜硝酸１．５－２μＭ、アンモニア１４μＭ程度が含まれ全地点ほぼ同塩分、同栄養塩濃度と見なせた。１９８３年には、採水を行わなかったが、１９８２年の結果からみても、塩分が２６－２７‰の表層水は河川の影響を受けているにもかかわらず、塩分躍層下に存在する塩分２６－２７‰の海水よりかなり低い栄養塩濃度であると思われる。即ち、表層で増殖したプランクトンが沈降し分解することによって栄養塩が塩分躍層下の海水中で再生されたために、同塩分の表層水より高い栄養塩濃度であると思われる。

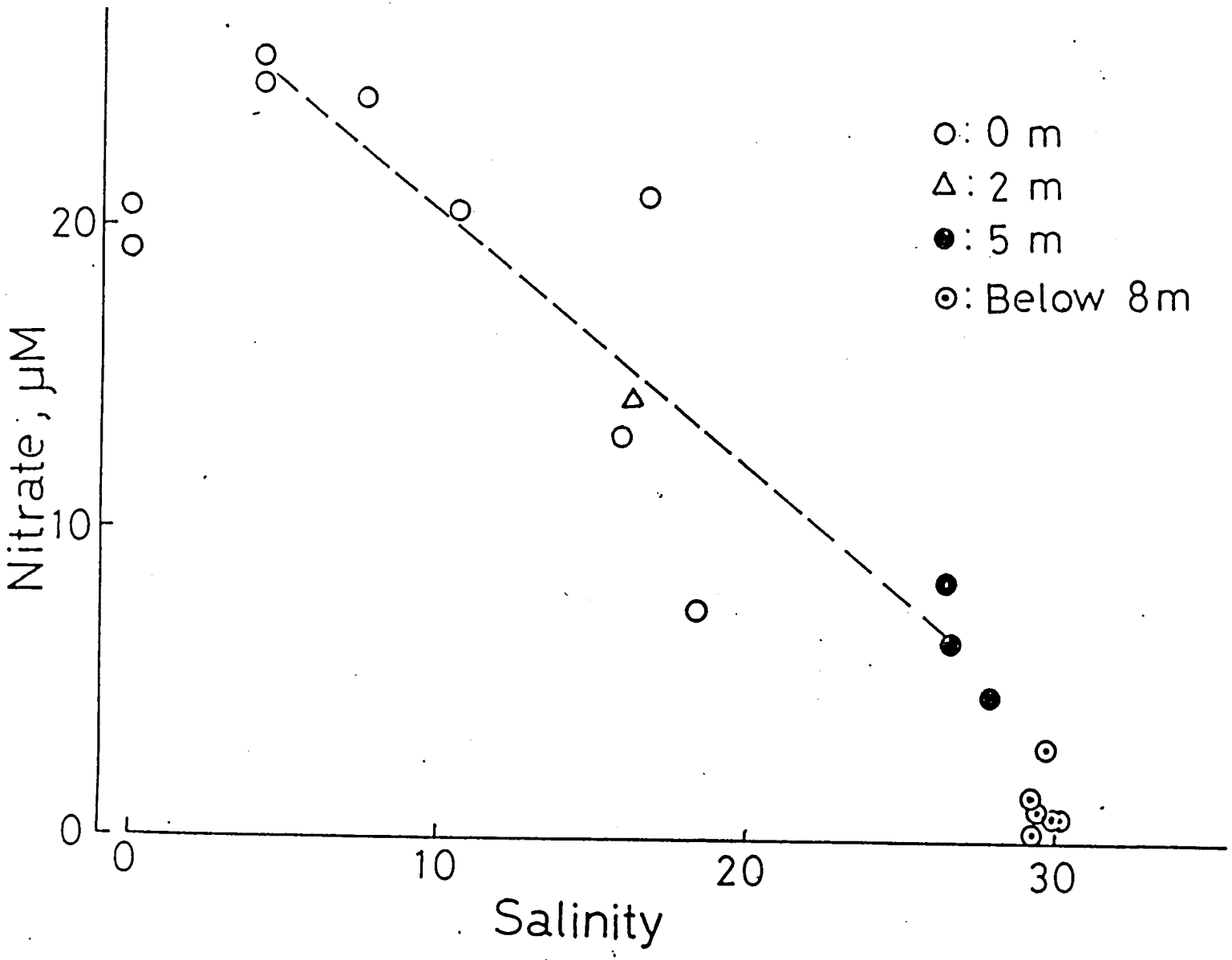


Fig. 44. Nitrate - salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1983's survey. Dashed line represents a dilution line by only water mixing.

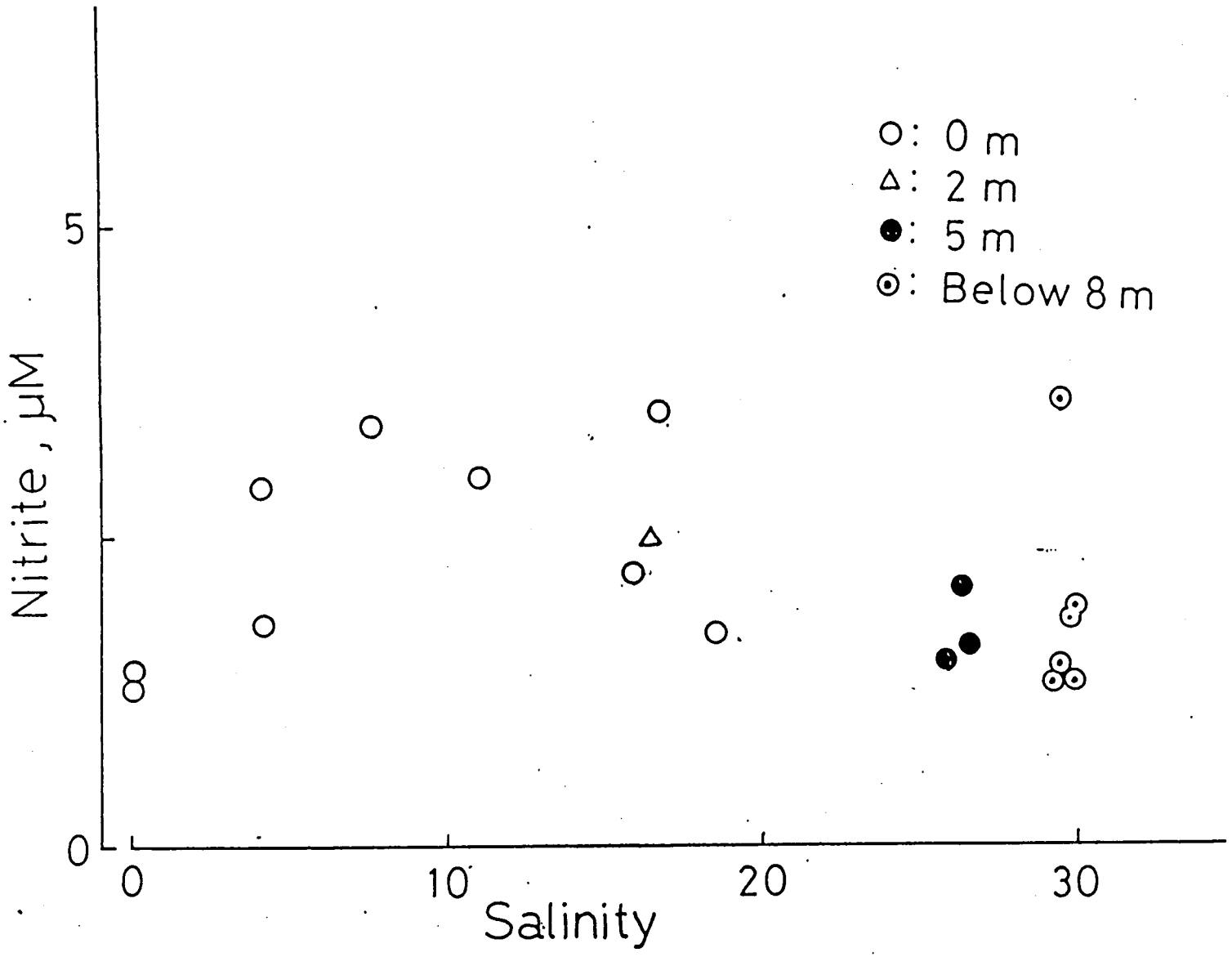


Fig. 45. Nitrite - salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1983's survey.

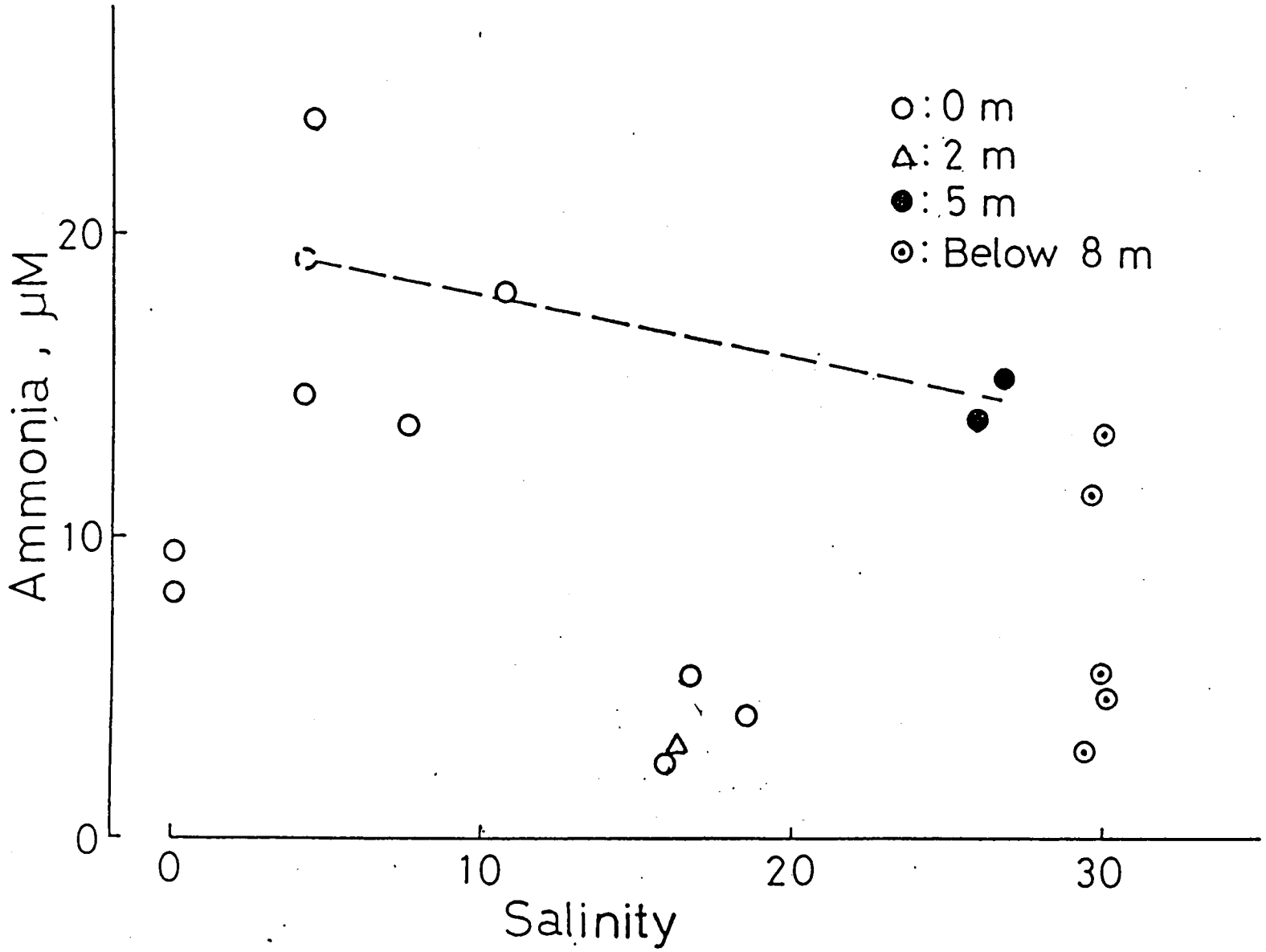


Fig. 46. Ammonia - salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1983's survey. Dotted line represents a dilution line by only water mixing.

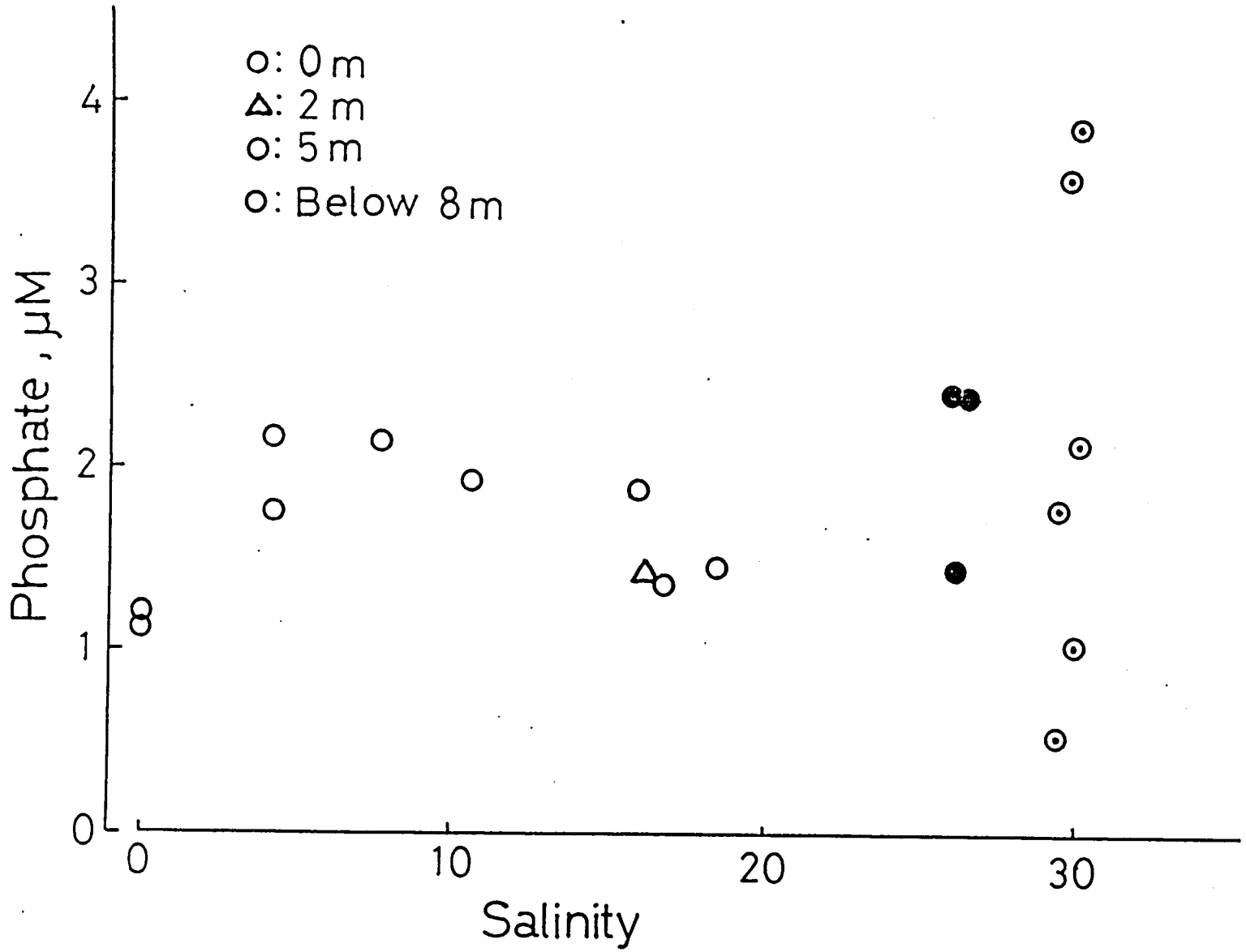


Fig. 47. Phosphate - salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1983's survey.

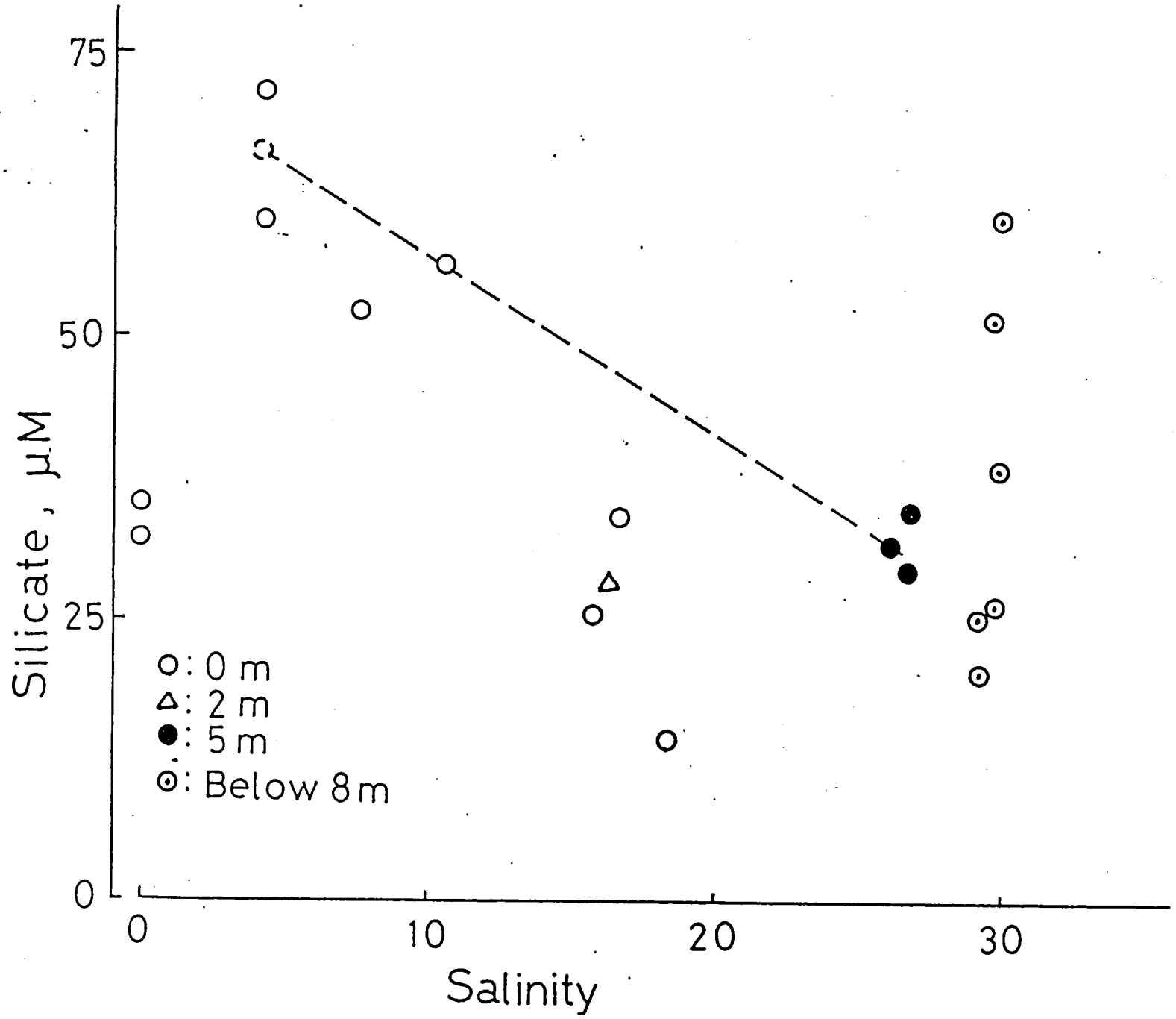


Fig. 48. Silicate - salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1983's survey. Dotted line represents a dilution line by only water mixing.

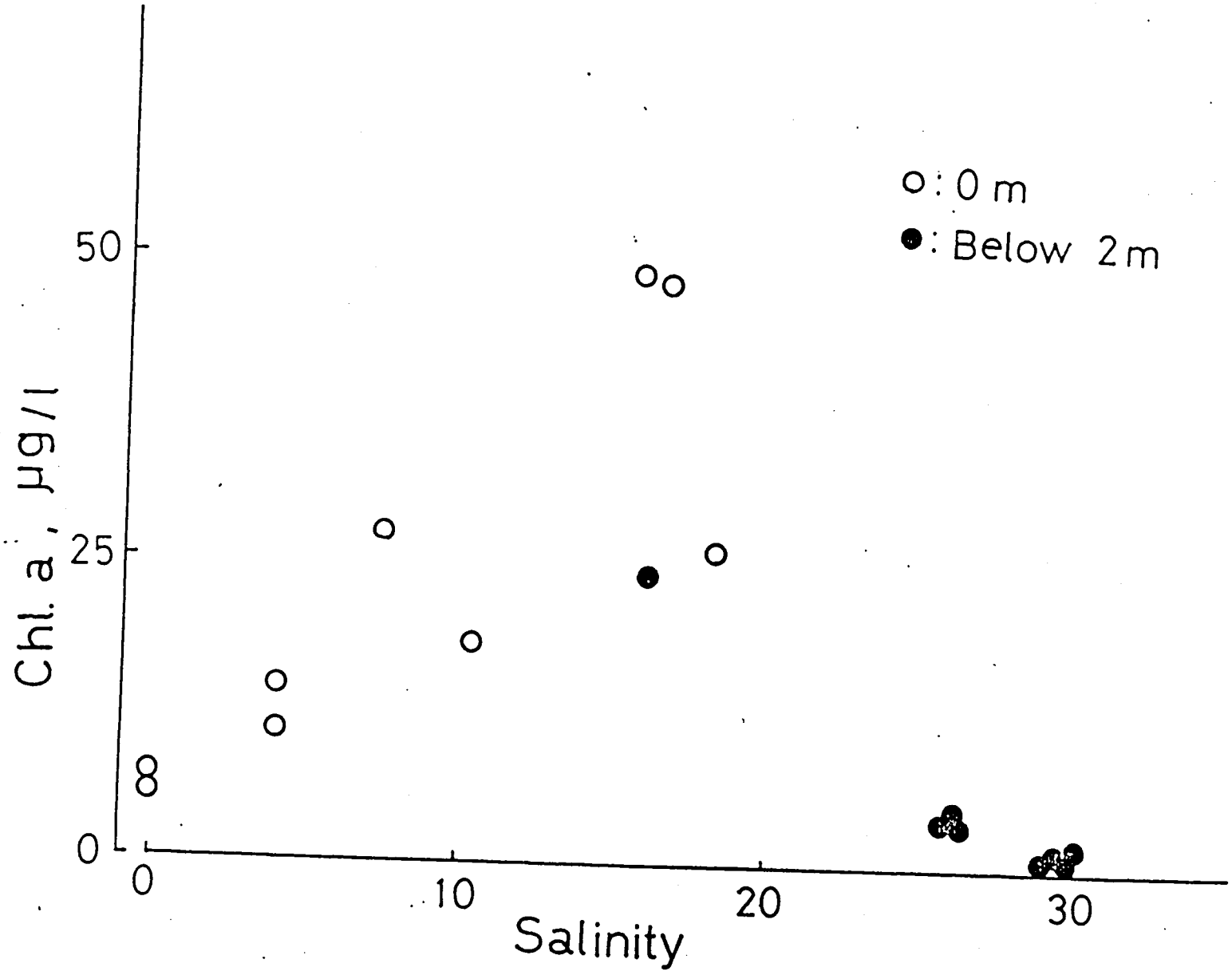


Fig.49. Chlorophyl a - salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1983's survey.

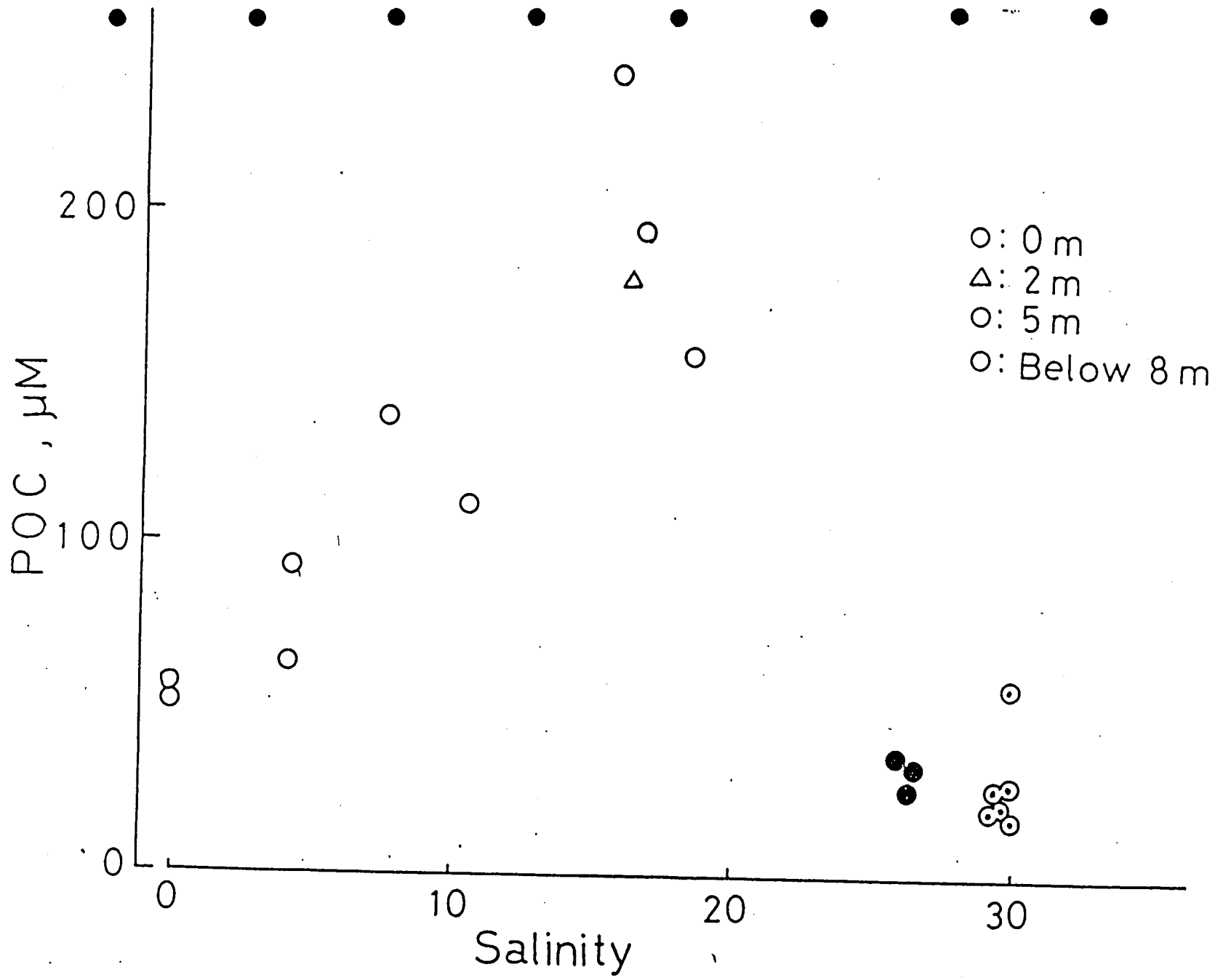


Fig. 50. Particulate organic carbon (POC) - salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1983's survey.

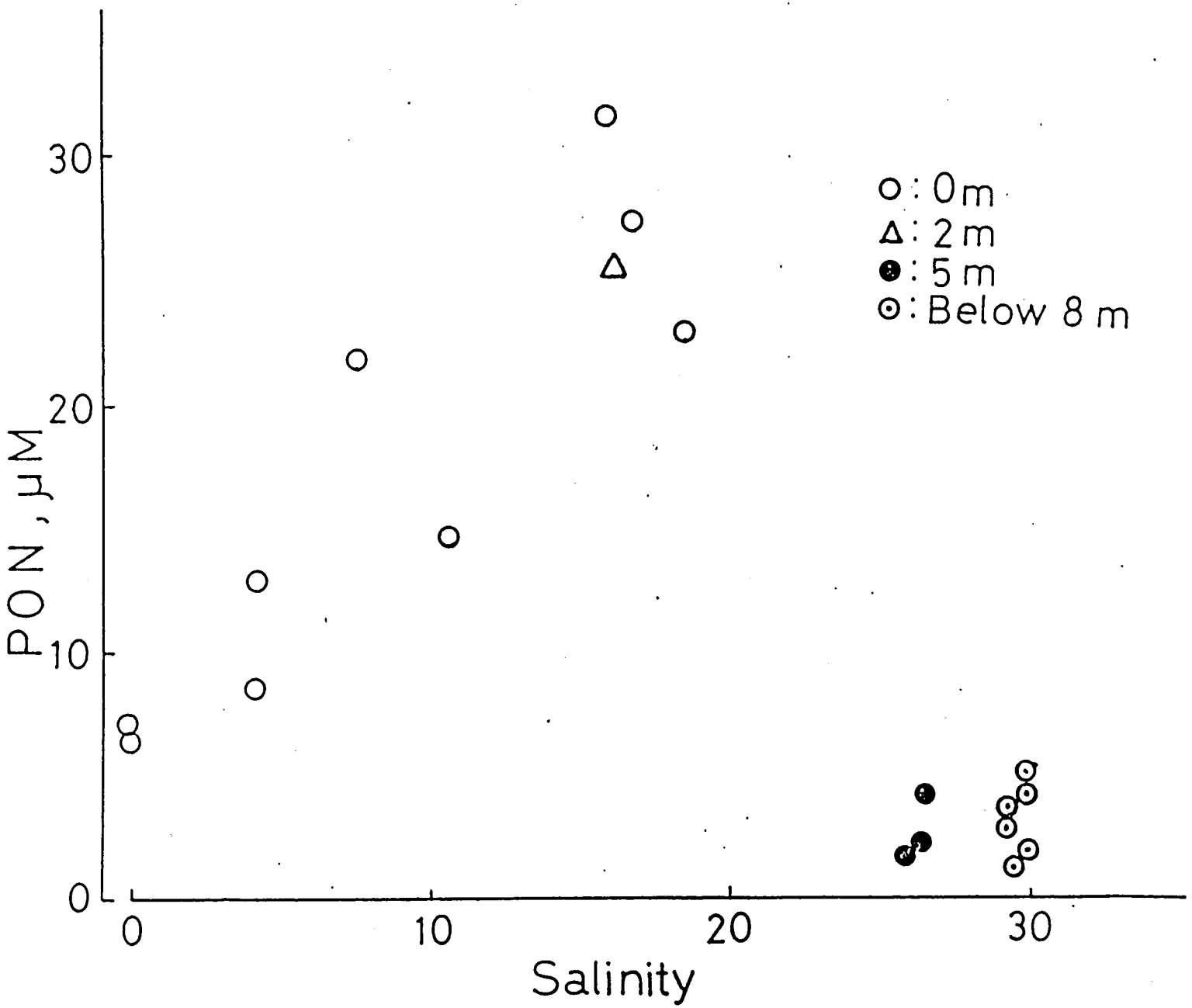


Fig. 51. Particulate organic nitrogen (PON) - salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1983's survey.

従来は、表層における栄養塩濃度を塩分に対しプロットし河川水における濃度と河川水の影響がなくなった海水の濃度を結んだ直線を希釈混合線として、この直線と実測値との差をもとに、栄養塩の消費（除去）と、再生（供給）に関する考察を行っていた。河口域における化学成分については、模式図に示されるような分布形態がある。Fig.５２の直線Ｂは、河川水中の化学成分あるいは元素濃度Ｘと海水濃度Ｙを直線で結んだいわゆる希釈混合線と呼ばれており、河口域においてこの成分あるいは元素が化学的、物理的、生物的作用を見かけ上うけず、河川水が海水と単なる希釈混合したためで、保存性成分あるいは元素と呼ばれている。このような挙動をするものとして、ナトリウム、塩素等海水の主成分と呼ばれる元素が挙げられる。

一方、Ｃの曲線に代表される下に凸の分布を示す場合、河口域で何らかの除去をうけたものと推定される。これは、植物プランクトンによる取り込みによって溶存している栄養塩及び必須微量金属が溶液から粒子として除去された場合や、物理的凝集作用によって溶存鉄が粒状鉄にかわり、除去される場合などがあげられる。又逆にＡの曲線のように上に凸の分布を示す場合、河口域で何らかの供給があったと考えられ、一例として、系外からのプランクトンが再生することによる栄養塩の増加、あるいは、粒状物からの脱着や堆積物からの溶出、大気からの降下物による供給が考えられる。これまでの河口域における化学成分の挙動に関する研究は、これらの分布より河口域での化学成分の挙動を考察している(Wilke and dayal,1982;Eastman and Church,1984)。しかしながら、大阪湾淀川河口においては、実際に河川水と混合する塩分躍層下の海水は、同塩分の沖合いの表層水と栄養塩濃度が異なるため、希釈混合線は、河川水と塩分躍層直下の海水との間で結ばなければならない。河口近くの河川水（塩分４‰）中の各栄養塩と塩分躍層直下５ｍの海水（塩分２６‰）中の各栄養塩とを直線で結び、希釈混合線を求めた。各栄養塩について現場濃度の希釈混合線からの差異を見ると、若干のばらつきはあるが、塩分１０‰迄は、ほぼ希釈混合線上にのっている。しかし、赤潮の発生が著しい塩分

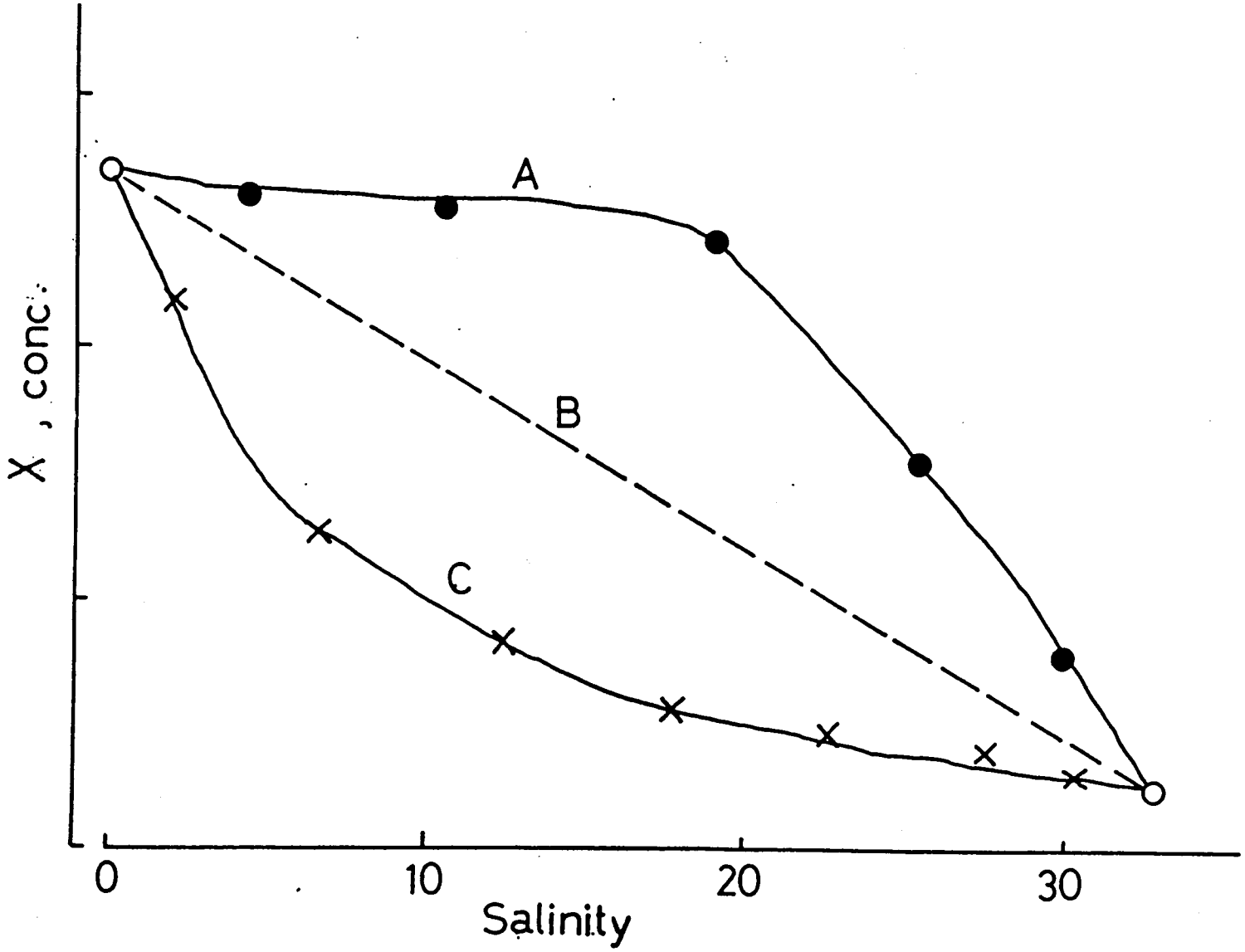


Fig. 52. A model for the behavior of chemical components (A,B and C) in the estuary.

１０－１８‰における、現場濃度は、希釈混合線よりも下に位置し（低濃度）、特にアンモニアとケイ酸は顕著である。
以下に下層水からの栄養塩類の供給量を見積った。

最初に、河口内におけるある地点の淡水（淀川河川水）の比率は、

$$F = \frac{S_0 - S}{S_0} \qquad \text{-----} \quad (5)$$

で表される。　ここで、S_0は沖合いあるいは直接混合する海水の塩分値をＳはある地点の塩分を表している。

次に、ある地点におけるある栄養塩成分の濃度に占める淡水からの供給濃度（Ｃｆ）は

$$Cf = \frac{F}{100} \quad (Cf,n) \qquad \text{------} \quad (6)$$

で与えられ、Ｆは、淡水比率（％）　Ｃｆｎは、淡水の各栄養塩濃度を表している。

いまこれを海水についても適応すると

$$Cs = \frac{S}{100} \times (Cs,n) \qquad \text{------} \quad (7)$$

と与えられ、Ｃｓ,ｎは海水側の成分濃度を表す。

ある地点における予想濃度は、海水および淡水が単純に合わさったものであるので

$$Cp = (Cs + Cf) \qquad \text{-------} \quad (8)$$

つまり　(2),(3)式より

$$Cp = \frac{F}{100}(Cf,n) + \frac{S}{100}(Cs,n) \qquad \text{---} \quad (9)$$

となる。しかし、実際には現場における濃度（Ｃｘ）は、

消費あるいは供給の影響を受けているため

$$Cx = \frac{F}{100}(Cf,n) + \frac{S}{100}(Cs,n) - Cu \quad \cdots\cdots (10)$$

となる。Cuは、現場における消費を正とした増減量を表す。

一般的に、河川水中の硝酸、アンモニア、ケイ酸等の栄養塩は、きわめて高いため、海水からの寄与は無視しても差し支えない（Cf,n ≫ Cs,n≒0）。しかし、淀川河口域の場合表層水と混合する塩分躍層下の海水が、同塩分を持つ沖合いの海水の栄養塩濃度より著しく高濃度であるため、Cs,n≒0とはならない。

Table 10,11,12に、淀川及び躍層下の硝酸、アンモニア、ケイ酸の濃度とこれをもとに計算した現場の予想濃度（Cp）及び、消費量（Cu）を示す。１９８３年の表層塩分10.5‰程度までは、現場濃度と計算値の間に各栄養塩とも差が少ないが、赤潮の発生していた15.9-18.4‰でアンモニア及びケイ酸が著しく減少しアンモニアで12-14μM、ケイ酸で22-30μMの取り込みがあったと予想される。ＰＯＮの増加が認められた表層の塩分10.5-15.9‰における窒素態の栄養塩のみかけの取り込み量は、アンモニア、硝酸合わせて16.7μMとなり、同塩分域でのＰＯＮの増加量16.8μMと、よい一致を示すことがわかった。又、表層水に供給された栄養塩中に占める下層からのそれの寄与は表層塩分16-18‰では、アンモニアで約５０％，ケイ酸で、約４０％となり、赤潮が高塩分域で発生している場合には、塩分躍層下から表層に供給される栄養塩の寄与が大きいものと思われる。

同時に塩分１６‰付近のプランクトンは、ケイ藻であったことから、ケイ酸もプランクトンによって取り込まれたために、希釈混合線からのずれを生じたものと思われる。ケイ酸については、１９８２年と１９８３年の調査時で河口域の挙動が異なっていたことから、ケイ酸の挙動は、現場のプランクトン種によって支配されるものを考えられる。　リン酸については、表層濃度と塩分躍層直下の海水濃度との差

Table 10 Mass balance of nitrate in 1983 survey

Salinity	Cx(μM)	Cf(μM)	Cs(μM)	Cp(μM)	Cu(μM)	Cs/Cp
10.5	20.4	17.8	1.8	19.7	-0.6	0.09
15.9	13.0	11.7	3.4	15.2	2.2	0.23
18.4	7.2	8.8	4.2	13.0	5.9	0.32

Table 11 Mass balance of ammonia in 1983' survey

Salinity	Cx(μM)	Cf(μM)	Cs(μM)	Cp(μM)	Cu(μM)	Cs/Cp
10.5	18.0	13.9	4.1	18.0	0.1	0.23
15.9	2.4	9.1	7.7	16.8	15.5	0.46
18.4	4.1	6.9	9.3	16.2	12.2	0.58

Table 12 Mass balance of silicate in 1983 survey

Salinity	Cx(μM)	Cf(μM)	Cs(μM)	Cp(μM)	Cu(μM)	Cs/Cp
10.5	56	47.4	8.9	56.3	0.4	0.16
15.9	25	31.1	16.6	47.7	22.8	0.35
18.4	14	23.5	20.2	43.7	29.8	0.46

がみられない。これは、窒素、ケイ素に比べリンの再生が速いことに起因しているものと推定される。

これまでの河口域における栄養塩などの挙動に関する研究の多くは、河川から河口の外に向けての表層水の濃度を測定し、これを塩分に対しプロットすることにより行われてきた。しかし、栄養塩などの非保存性成分の場合、植物プランクトンによる取り込みや、生物の分解による栄養塩の再生といった過程により、その濃度は変動する。特にこの時期の大阪湾淀川河口のように、生物活動が活発な海域では、実際に表層水と混合する塩分躍層下にある海水中の栄養塩濃度が、同塩分の沖合の表層水における栄養塩濃度と異なっており、河口域における正しい栄養塩の挙動を知る上で、中、底層水の採水は、欠くことの出来ないものと考えられる。

c) 1986年8月における挙動

1986年8月の調査時においては、それまで発生していた赤潮が低気圧の通過により、消散したため比較的発生初期の段階であったと考えられる。また淀川からの淡水流入量は少なく、淀川河口でも表層水は10‰を下回ることはなかった。Fig.５２、５３に示すように、Chl aおよびＰＯＣも顕著なピークを示さず表層塩分10‰と25‰付近で大きな値を示すが、1983年に比較してもchl a,ＰＯＣとも低い値である。植物量が少ないことから、硝酸、ケイ酸の各栄養塩は塩分と極めてとよい負の相関を示すことから（Fig.５４，５５）、河口内でのこれらの消費は少ないものと思われる。しかし、アンモニアについては、1983年と同様に中層水（2.5-5m）で、同塩分を持つ表層水より高濃度であり、沖合いの表層水中のアンモニアが1-2μMであるのにかかわらず、10-14μMとなっていた（Fig.５６）。この中層水と表層水の混合を考え、栄養塩収支を式(6)に従い算出したのがTable 13,14,15である。これによると、表層塩分11.4および19.6‰においても下層からのアンモニアの供給は認められるが、現場濃度とほぼ同一であることから、取り込

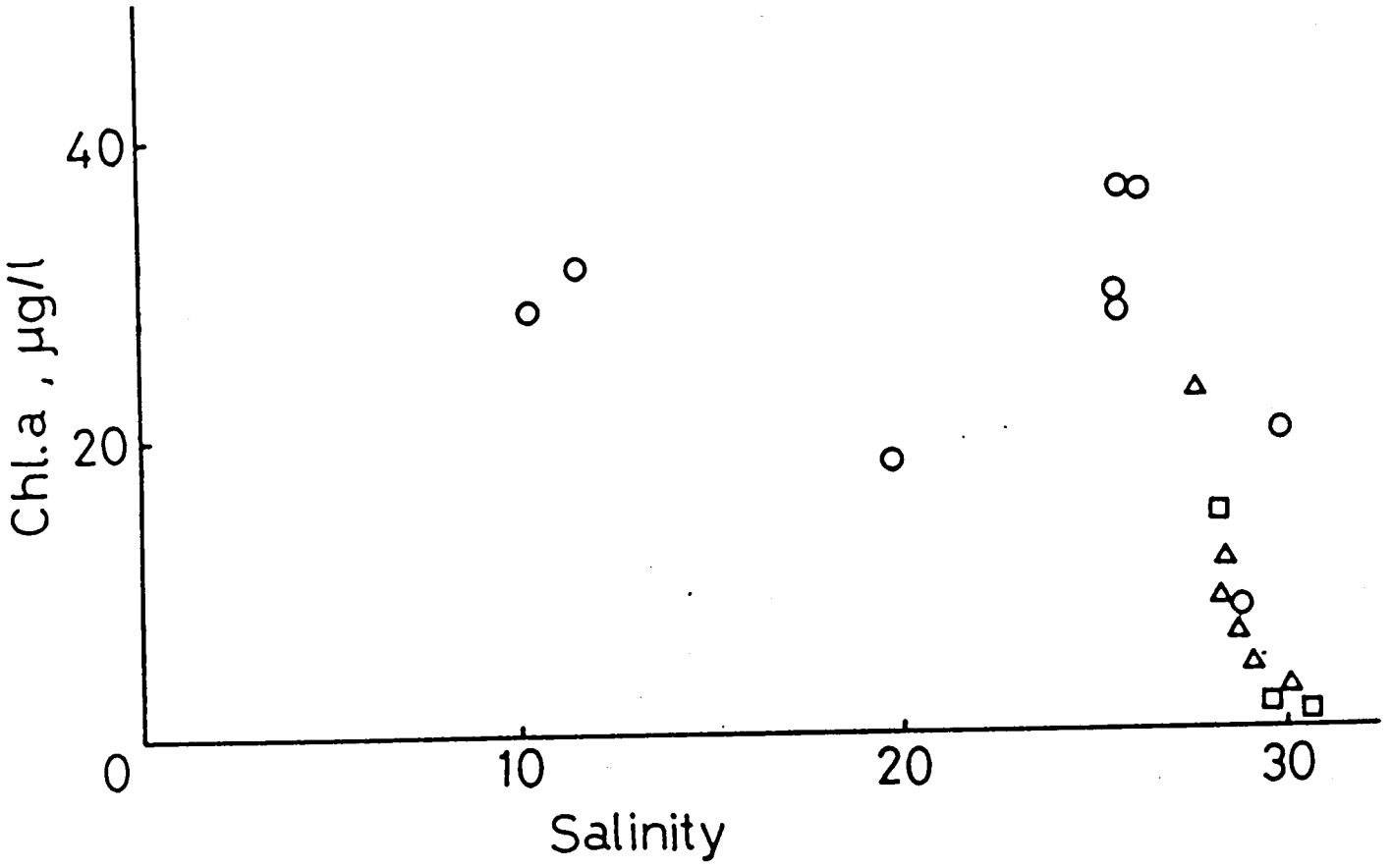


Fig. 53-a Chl-a - salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1986's survey. ○: surface ; △: 2-5 m ; □ : below 5m.

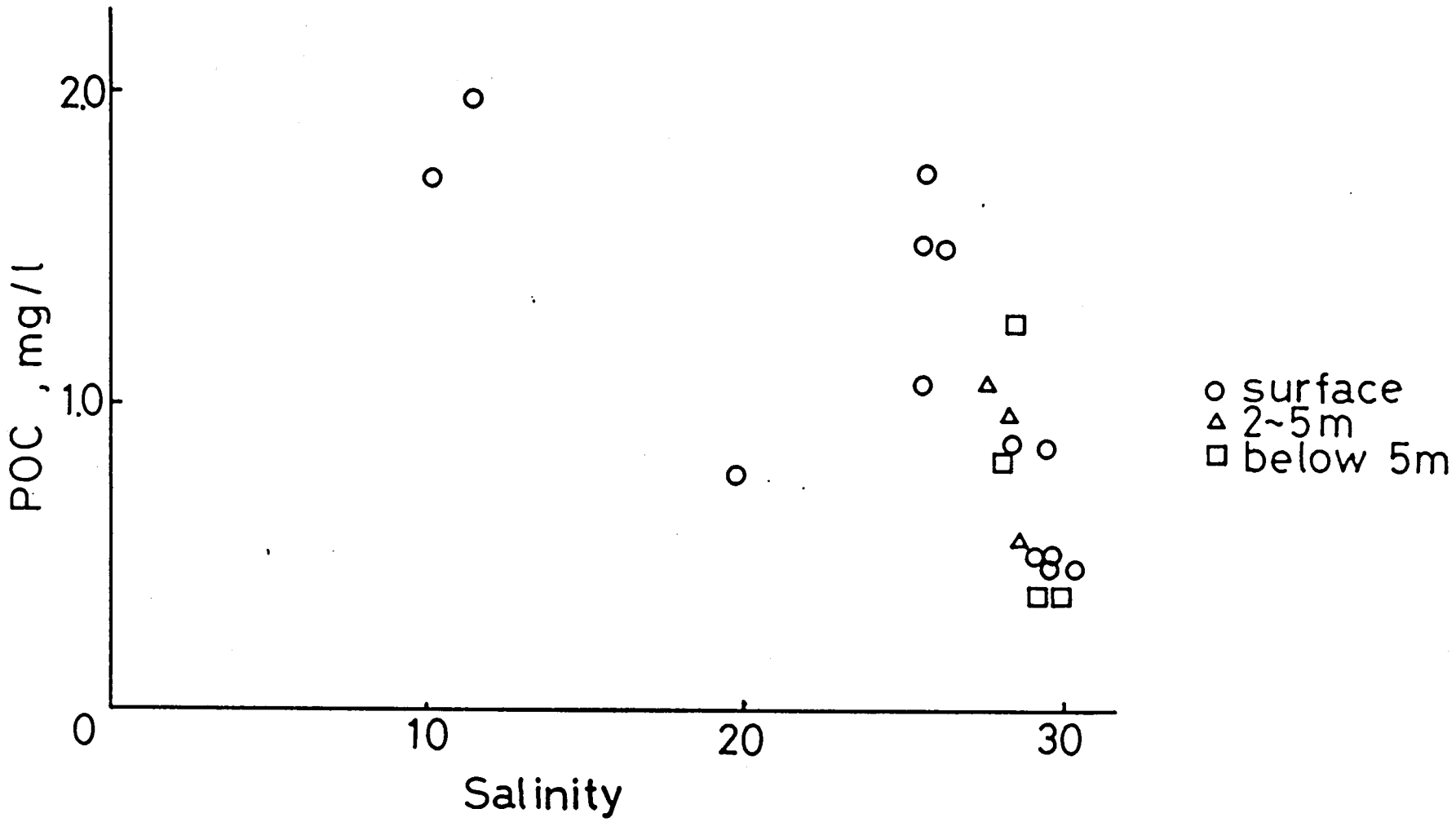


Fig. 53-b. POC - salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1986's survey.

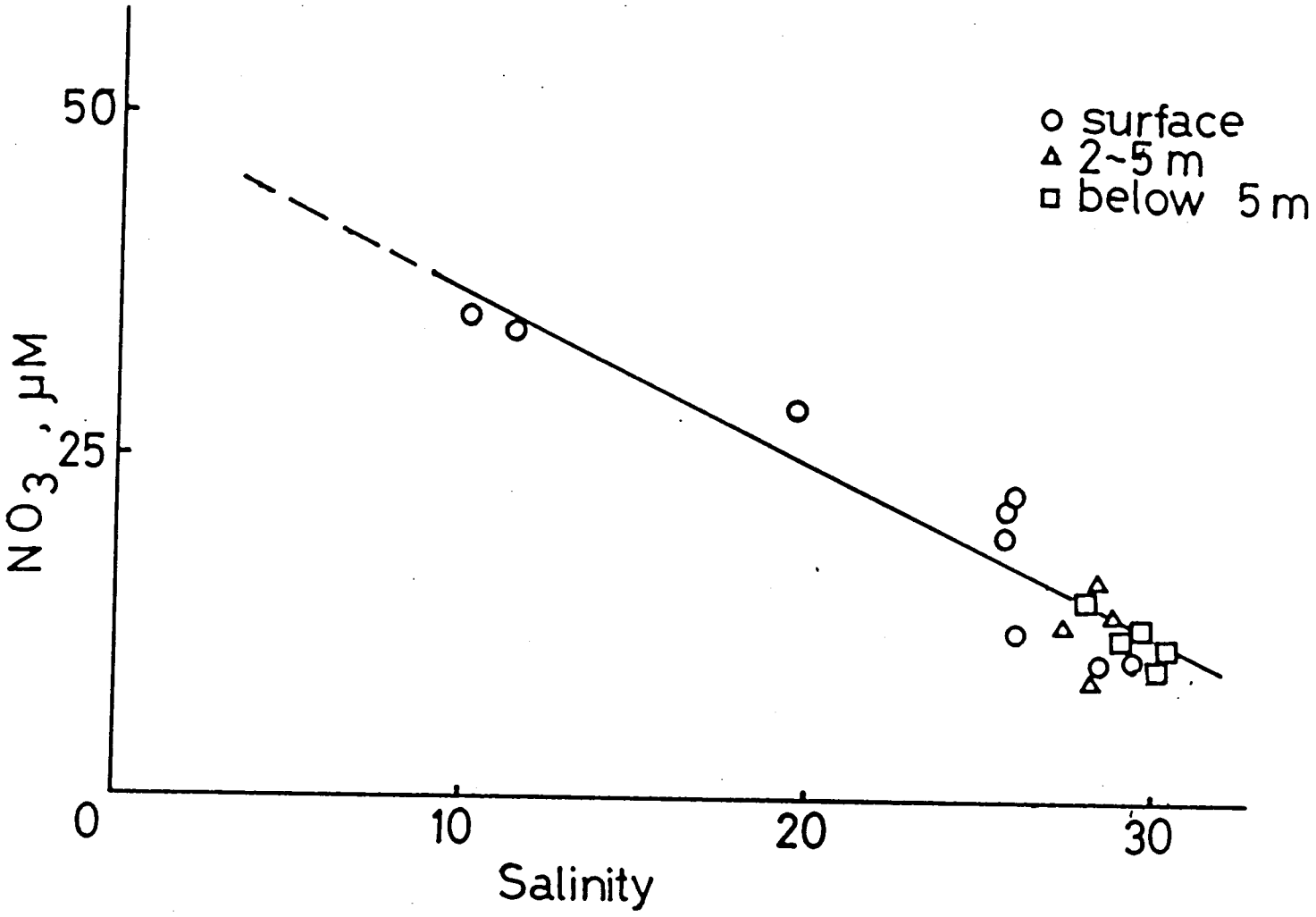


Fig. 54. Nitrate - salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1986's survey.

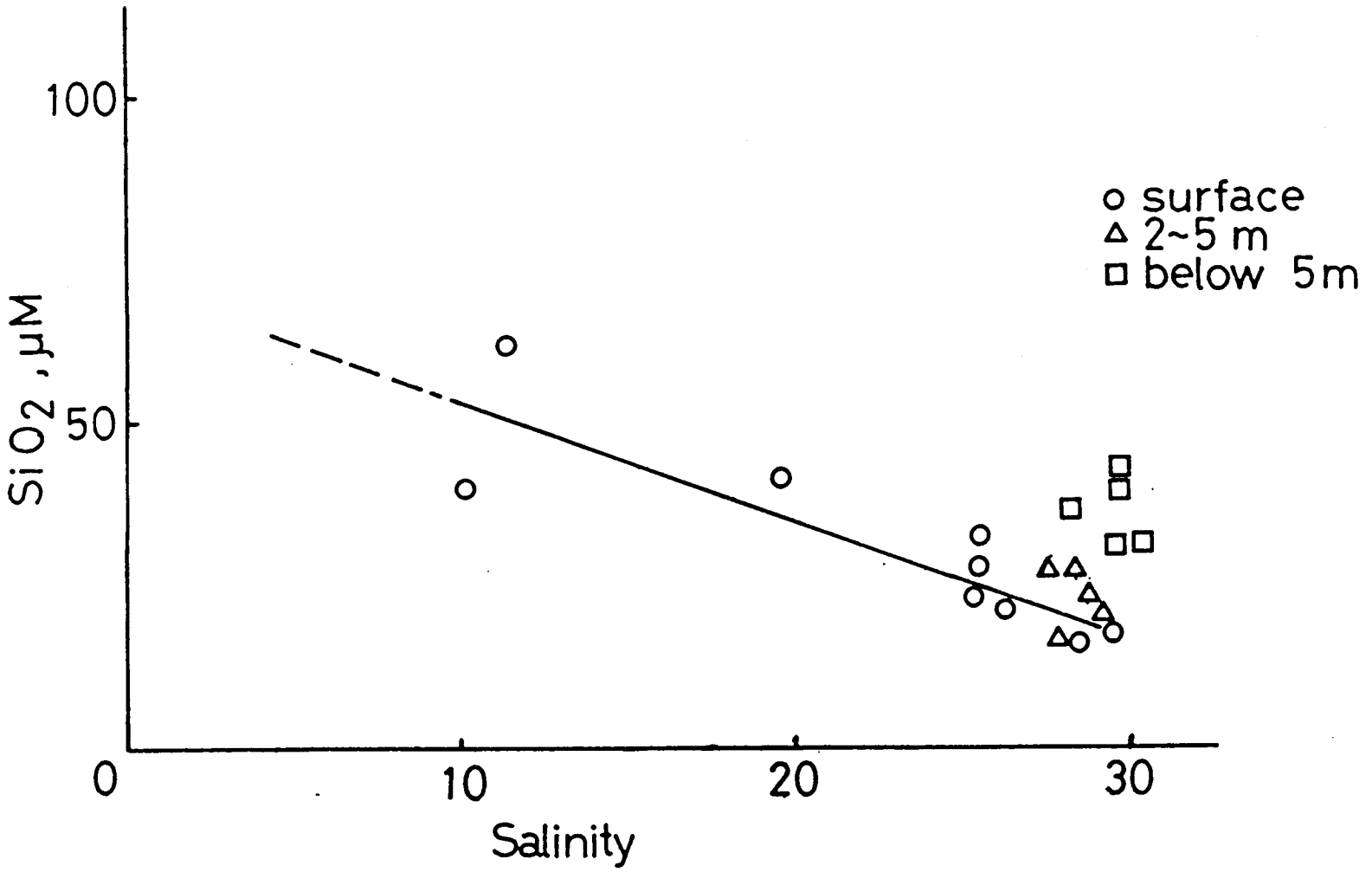


Fig. 55. Silicate - salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1986's survey

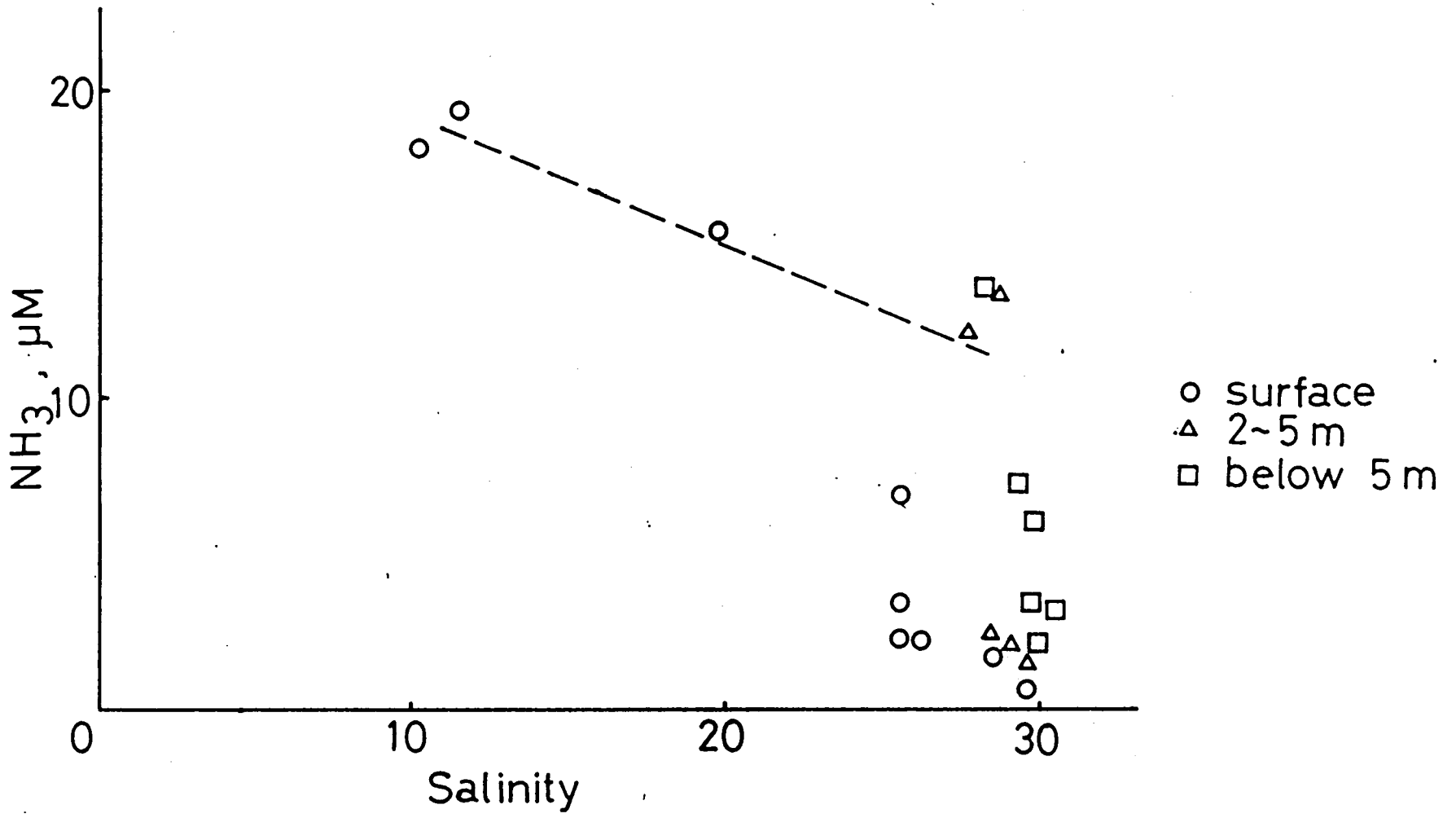


Fig. 56. Ammonium - salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1986's survey.

Table 13 Mass balance of ammonia in 1986' survey

Salinity	Cx(μM)	Cf(μM)	Cs(μM)	Cp(μM)	Cu(μM)	Cs/Cp
11.4	19.2	12.9	4.3	17.2	-2.1	0.2
19.6	15.5	6.5	7.4	13.9	-1.6	0.5
26.2	2.3	1.5	9.8	11.3	9.0	0.8

Table 14 Mass balance of silicate in 1986' survey

Salinity	Cx(μM)	Cf(μM)	Cs(μM)	Cp(μM)	Cu(μM)	Cs/Cp
11.4	61.5	42.3	10.9	53.2	-8.3	0.2
19.6	41.0	21.3	18.7	40.1	-0.9	0.4
26.2	20.6	5.0	24.9	30.5	9.9	0.8

Table 15 Mass balance of nitrate in 1986's survey

Salinity	Cx(μM)	Cf(μM)	Cs(μM)	Cp(μM)	Cu(μM)	Cs/Cp
11.4	34.6	29.4	5.7	35.2	0.6	0.1
19.6	28.4	14.8	9.9	24.8	-3.6	0.4
26.2	12.5	3.4	13.4	17.0	4.5	0.7

みによる減少はないと考えられる。しかし、表層塩分26.2‰においては、硝酸、アンモニア、ケイ酸とも取り込みによる減少がみられ、その量は全無機態窒素として、13μMになる。一方、ＰＯＮの増加は、約11μMとなり、窒素の減少と増加量はほぼ匹敵する。また、表より下層から表層に供給される各栄養塩の比率は、表層塩分10‰前後では、各栄養塩とも２０％であるが、塩分20‰で40％,26‰では80％である。即ち、河口の栄養塩は河口内　で循環している栄養塩であることが明らかである。

2）生物に利用可能なリン酸塩について

１９８３年の調査時における溶存リン酸塩の分布をFig.５７に示す。溶存リン酸塩（ＤＲＰ）は、アンモニア、ケイ酸にみられるような塩分躍層下が高濃度をとることもなく塩分、深度に無関係に約２μMの値をとっている。しかし、底層で、４μMといった高濃度が、２点ほど観察された。１９８２年の調査時においては、溶存リン酸塩は河口内で０．３μM以下とほぼ涸渇しており硝酸、アンモニアともに涸渇状態にあった。１９８３年には、いずれの栄養塩についても涸渇状態にはなく、十分存在していた。リン酸塩は他の栄養塩とは異なり、粒子などに吸着され易いことが知られている。

Stabel and Geiger (1985)は、溶存リン酸塩濃度が0.85μMを越えると粒子に吸着し、逆に、溶液中にリン酸塩が不足すると粒子から脱着することを報告している。

Kuwabara et. al. (1986) は、人工の粒子として二酸化チタン（TiO2）を用い、リン酸をTiO_2と溶液の間で吸着平衡を達成させた後、植物プランクトンの培養をした結果、プランクトンが溶存リン酸を取り込み不足するとTiO2に吸着していたリン酸塩が脱着し最終的には、TiO_2に吸着していたリン酸がプランクトン体内に移動することを報告している。このような報告から推察すると、大阪湾における、リン酸は、下層から供給されるよりも、現場に存在する粒子から脱着し、プ

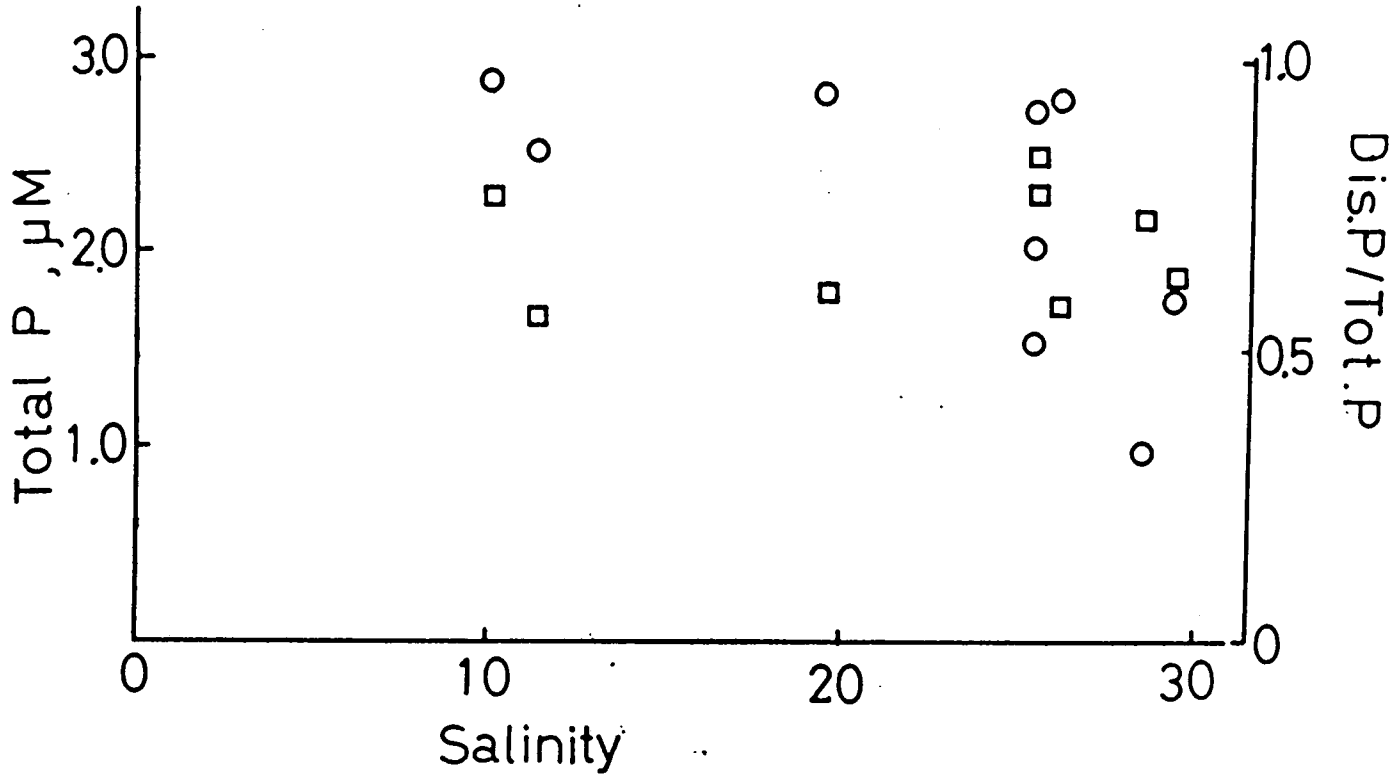


Fig. 57. Total phosphorus and dissolved P/total P ratio vs salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1986's survey.
○: Total phosphorus ; □ : dis. P/tot. P ratio.

ランクトンによって取り込まれるリン酸塩が補われると考えられる。

河口などのように、懸濁粒子が多く存在する海水中の溶存リン酸の定量には、従来の分光光度法は、共存する粒子の影響で正確にその濃度を求めることは不可能である（Matsunaga et.al.1986）。そこで、濁度の影響を受けない電気分析法によって溶存リン酸の定量を行った。試水のろ過を行うと、粒子に吸着するため、正確な濃度を測定できないため、ろ過せずにそのまま測定した。１９８３年については、未ろ過のサンプルについてのみ電気分析法で行った。表層水中のリン酸濃度は２μM程度の一定値をとり、塩分躍層下のリン酸塩もケイ酸やアンモニアのように高濃度ではなく１－２μMであった。このことから、リン酸は下層から供給されるというより、現場の粒子と吸着平衡で存在する溶存リン酸濃度は一定値をとる。プランクトンが現場の溶存リン酸を取り込むと、粒子から不足した溶存リン酸塩が供給されるものと推定される。このことは、Fig.５７に示すように、全リン酸は塩分の増加と共に減少しているが、全リン酸に対する溶存リン酸の割合は、０．６－０．８と河口内全域にわたってほぼ一定値をとることからも河口内の溶存リン酸については、粒子との吸着平衡によっているものと思われる。又、Jacobyら(1982)は、ワシントン州のLong Lakeにおいて、植物プランクトンの増殖によって溶存リン酸が増加することを報告している。これは、植物プランクトンの増殖により湖水のpHが７から９まで上昇し、粒子に吸着していたリン酸イオンと水酸イオンがイオン交換することにより、水中にリン酸が、放出されたためと考えられている。大阪湾淀川河口においても、赤潮の発生によりpHが９前後まで増加していることから、粒子に吸着していたリン酸が水中に放出され、赤潮の維持に必要なリン酸を供給しているものと思われる。

3）生物関連微量金属の挙動

Fe,Mn等の微量金属は生物の生育に必要とされており、必須微量金属と呼ばれている。又、Ⅱ章でも述べたようにCd,Cu,Zn等の金属も生物

活動に密接にかかわっており、それらの分布は生物によって支配されていることが明らかになっている。ここでは、大阪湾淀川河口における微量金属の挙動について調べた。

１９８２年における溶存鉄は、淀川で２５μｇ／１程度存在していたが、河口域にはいると同時にほぼゼロになった（Fig.５８）。この急激な減少は、プランクトンによる取り込みによるものと推定される。全鉄は大部分粒子であるために、プランクトンによる取り込みがなされず、河口域で著しい減少がみられない（Fig.５８）。

１９８３年における溶存及び全鉄濃度と塩分の関係をFig.５９，６０に示す。全鉄と溶存鉄は、淀川でそれぞれ約２７０μg/l、２０μg/l存在していたが、塩分の増加と共に減少し、塩分１８‰では、それぞれ１００μg/l、２μg/lであった。河口域における鉄の挙動に付いては、比較的多くの研究が行われており、生産力の低い河口域での溶存鉄は、低塩分域で凝集により沈降除去されることが報告されている(Boyle et al.,1977;Sholkovitz et al.,1978)。この溶存鉄の除去は、１９８２年とは異なり，１９８３年の調査時の大阪湾淀川河口における溶存鉄は、低塩分域で希釈混合線より低い濃度を示していることから凝集による除去であると思われる。

Fig.６１に１９８３年における粒状Ｍｎと塩分の関係を示す。粒状Ｍｎ濃度は塩分の増加と共に増加し、最大のプランクトン濃度を示す表層塩分１６‰で約３０μg/lと最大値をとっていた。Feについては、河川から供給される粒状が多いのに比べ，Mnは、河川水中では、５μg/lであり低濃度であった。表層のpHは、塩分の増加にともない徐々に高まり塩分１６‰では約８．６まで増加している。Mnはアルカリ溶液中で容易に酸化され粒状に変化することが考えられるが、実験室内で海水のｐＨを８．６に調整し、溶存Ｍｎの経時変化を一週間にわたり調べたが、溶存Ｍｎの濃度変化は少なくとも一週間以内においてはみられなかった。このことから、粒状Ｍｎは、植物プランクトンの指標となるクロロフィル aとよい相関性を示すこと（Fig.６２）からＭｎも栄養塩同様に植物プランクトンにより取り込まれていると考え

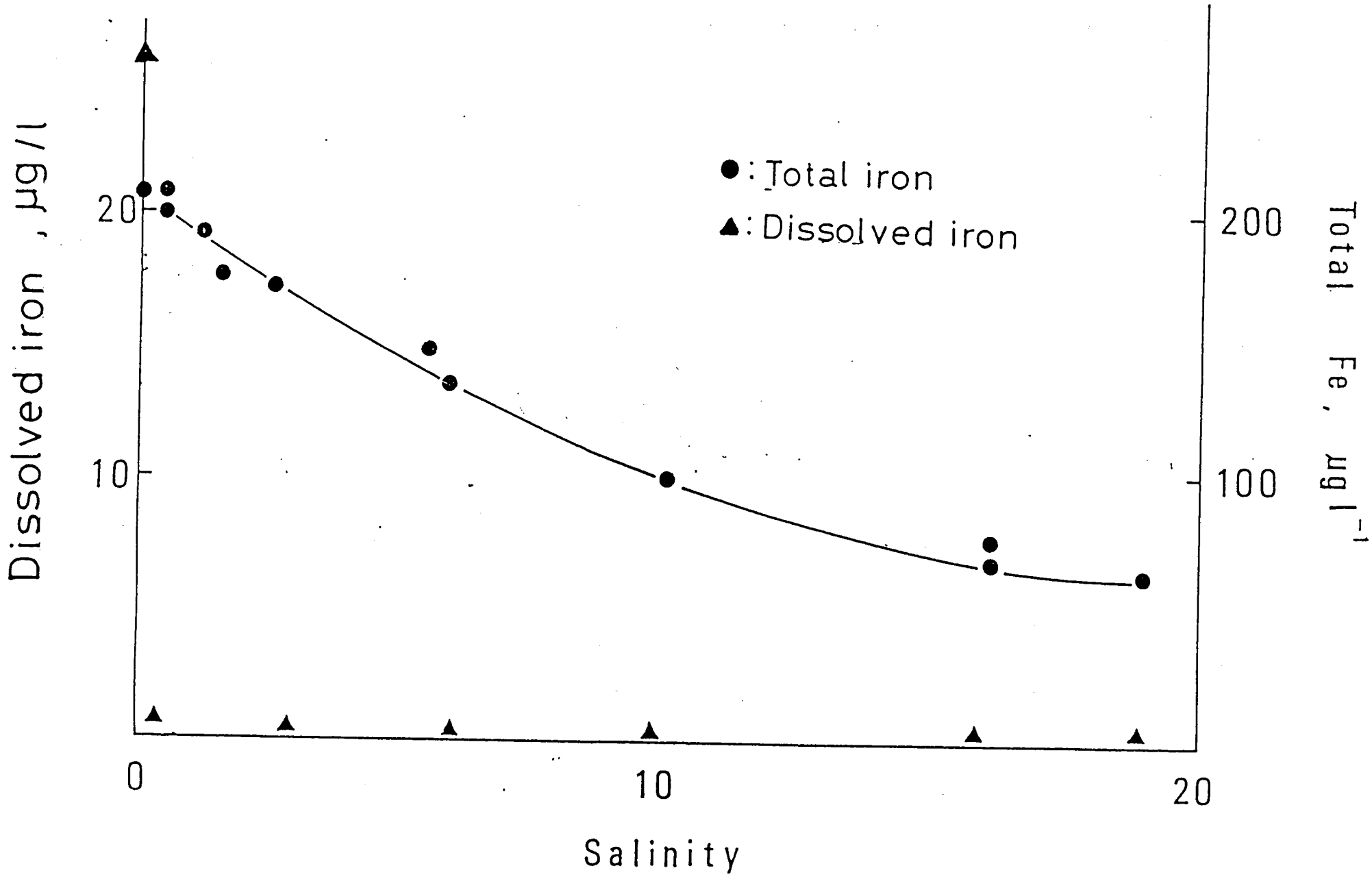


Fig. 58. Total and dissolved iron - salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1982's survey.

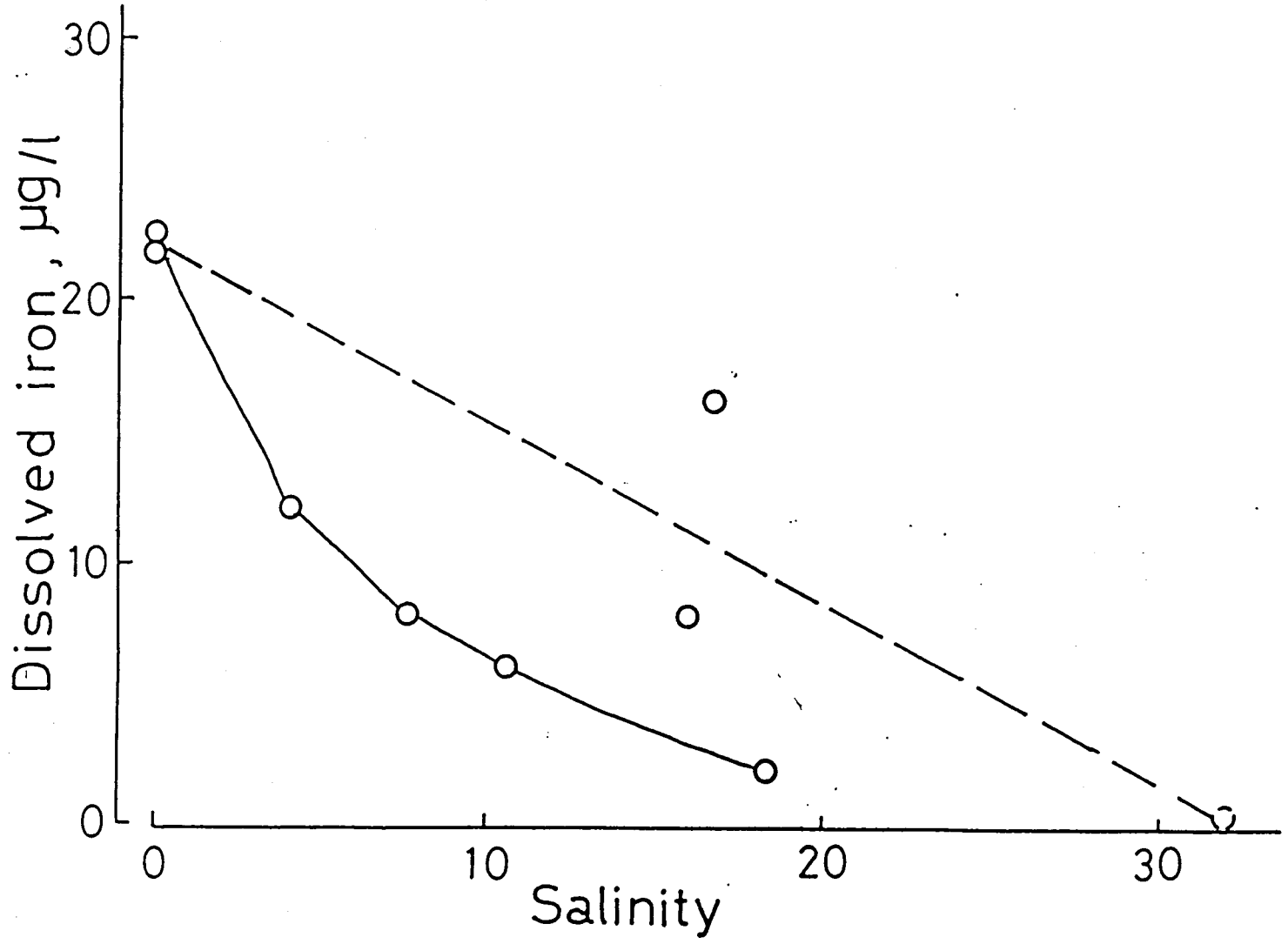


Fig. 59. Dissolved iron - salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1983's survey.

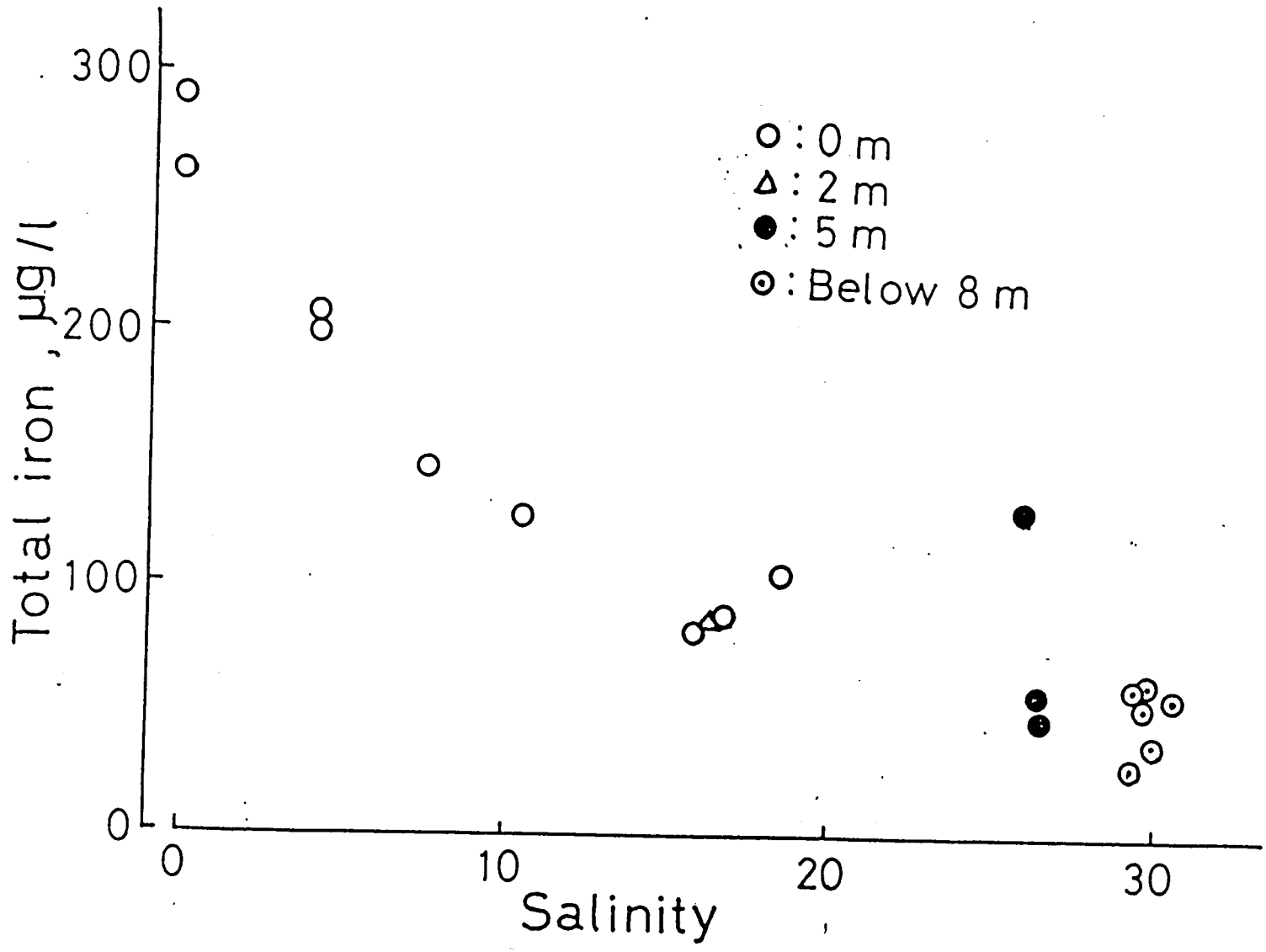


Fig. 60. Total iron - salinity relationship in the Yodo River estuary obtained from 1983's survey.

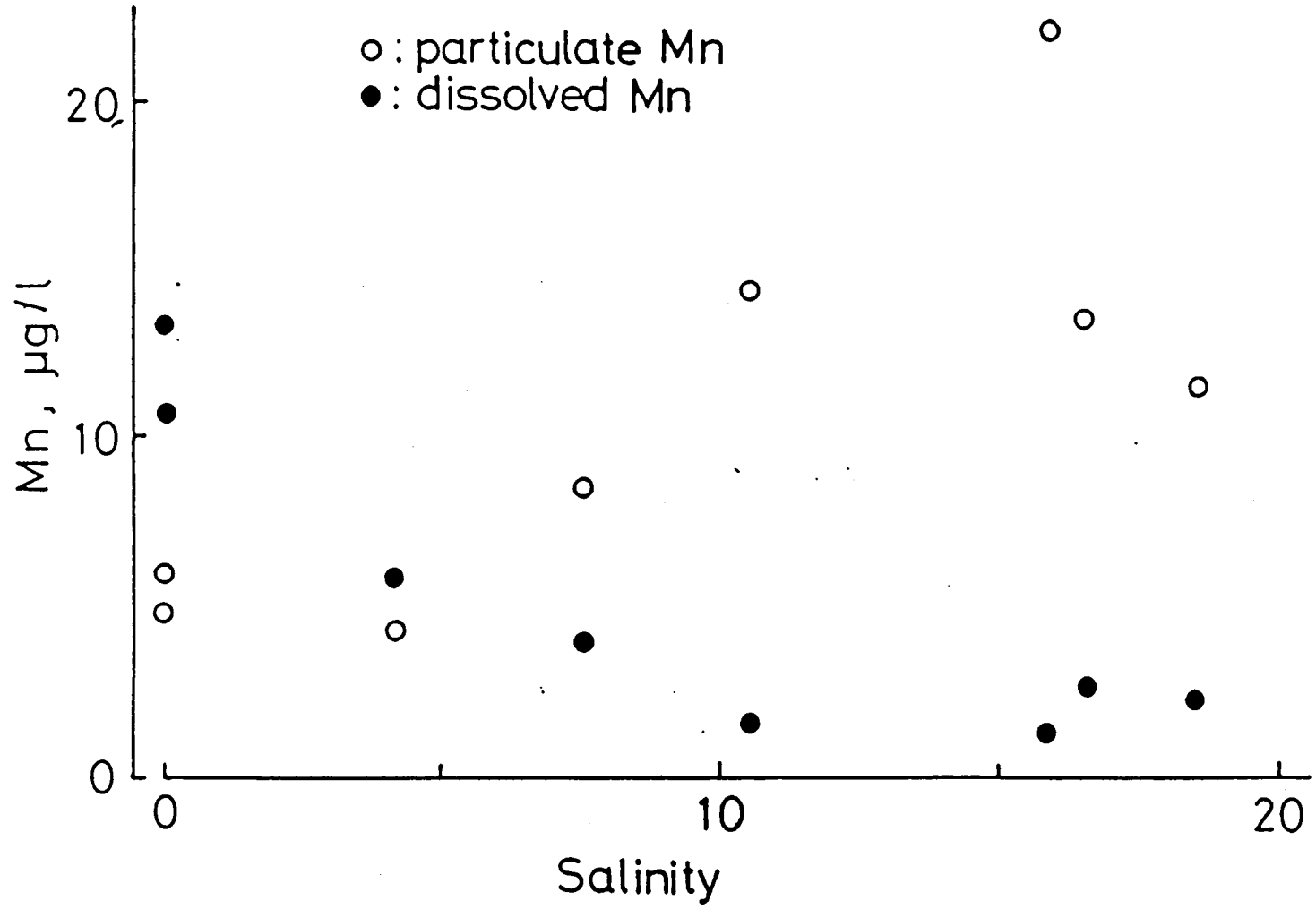


Fig. 61. Dissolved and particulate Mn vs. salinity relationship in the surface water of the Yodo River estuary obtained from 1983's survey.

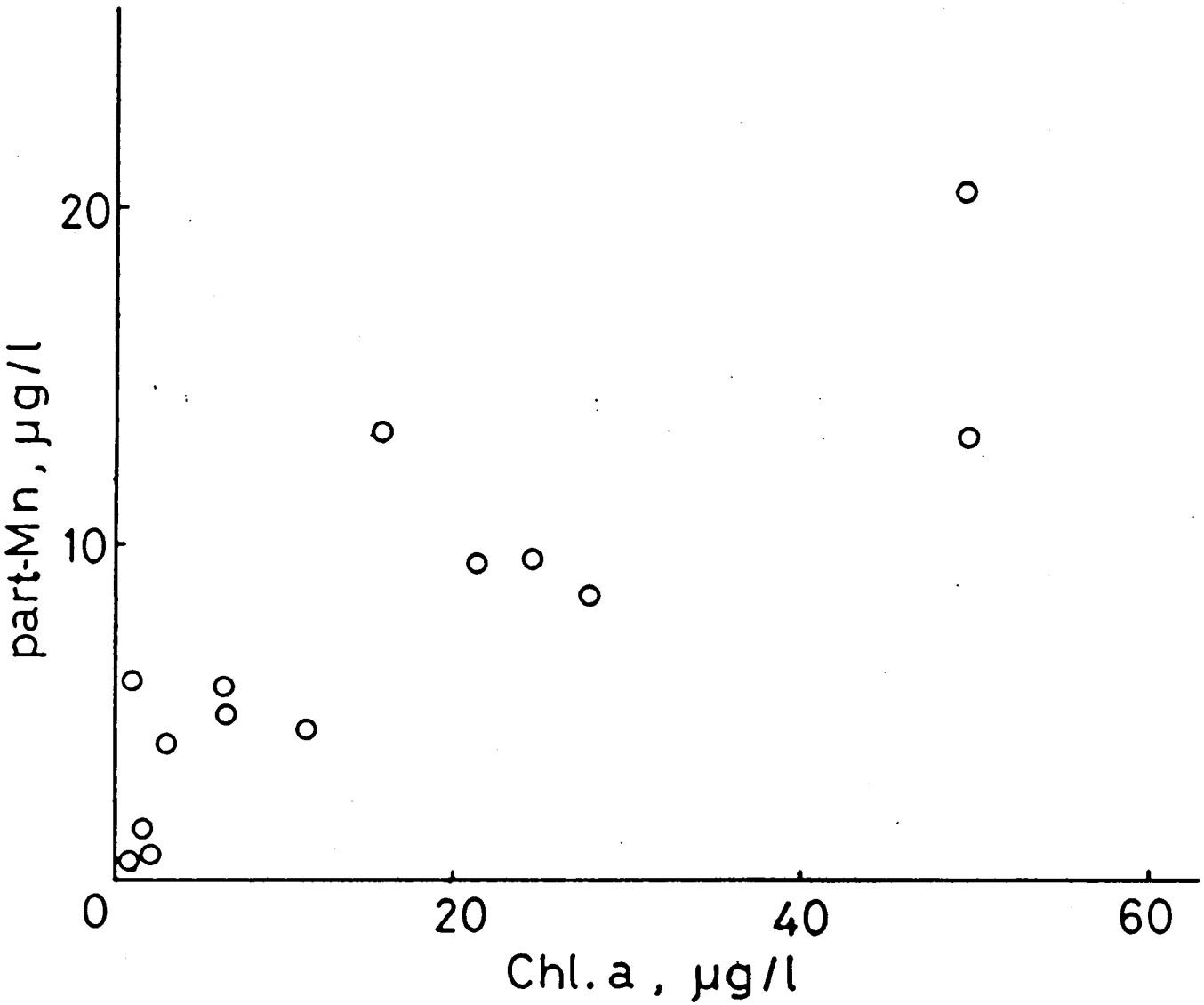


Fig. 62. Relationship between chl.a and particulate Mn in the surface water of the Yodo River estuary obtained from 1983's survey.

られる。

4）沈降粒子束の変化

大阪湾淀川河口域の中、底層水の栄養塩濃度が、同塩分を有する沖合の表層水の栄養塩濃度より高いことから、表層から沈降してきたプランクトンが中底層水中で分解を受け、栄養塩が再生され河口域で循環しているものと思われる。このことを明らかにするために、１９８３年赤潮が最も顕著であった表層塩分１６‰の地点において、セジメントトラップを係留し、その沈降粒子束の変化を調べた。沿岸域においてセジメントトラップを実験にもちいる場合、考えられる問題点は次の３点である。

１）沈降粒子束（フラックス）の時空間的安定性

２）流れの場におけるトラップ捕集効率

３）水平的な沈降粒子束の変動

１）については、これまで生産力がそれほど高くなく、フラックスの時間的変動が少ない外洋域において、セジメントトラップ実験が行われてきているが、時間的にフラックスが大きく変動する沿岸域においては、単純に鉛直的フラックスを比較することはできない。しかしながら、夏季の大阪湾淀川河口域では、慢性的な赤潮が持続しているために、数日間の時間的フラックスは一定と考えても差し支えないと思われる。

２）については、上層と下層における流速差などがトラップの捕集効率に影響を与えると考えられるが、Gardner(1985)は、水平方向の流れのある場でのトラップの捕集について室内実験を行い、トラップが上流あるいは下流に傾いた場合、実際より大きなフラックスを示し、特に傾きが３０°を越えた場合、小さな粒子をより多く捕集することを報告している。しかし、本実験の場合、トラップを海底にアンカーで係留したため、２０°以上は傾かなかったと考えられ、トラップの傾きによる捕集効率の影響は少なかったと考えられる。また、河口域に

おけるセジメントトラップを用いた実験の報告はいくつかなされている。(Youakim and Reiswig, 1984)

３）については、Fig.５０，５１からもわかるように、表層塩分の増加にともないＰＯＣ・ＰＯＮは増加している。しかし河口からトラップを係留したｓｔ6まで約10ｋｍも離れており、st.6付近における水平方向の塩分変動は小さく、生産力もほぼ同一であったと仮定でき、水の滞留は、長いものと思われる。

以上の観点から湾内でのトラップ係留実験は意味あるものと考えた。

また、^{14}Ｃによる表層水の基礎生産力は、198 mgC/cm^3/hr であった。塩分値から水深１～２ｍまでの海水は比較的よく混合していたが、現場の透明度が３０－５０ｃｍであったことから、有光層を１ｍと仮定すると、基礎生産量は198 mgC/m^2/hr となる。窒素の生産量について、現場のＣ／Ｎは７．７であったが、現場の懸濁粒子には、増殖中のプランクトンに加えて、既に分解を受けた粒子も含まれることから、現場のＣ／Ｎ比を用いずにRedfieldら(1963)のプランクトンの平均組成比（Ｃ／Ｎ＝６．６）を用いて計算すると、ＰＯＮは、35 mgN/m^2/hr となった。セジメントトラップで得られたフラックスと生産量の関係をTable 16に示す。生産量に対する５ｍ層のフラックスは、Ｃで５８％、Ｎで６６％であったが、１０ｍ層では、Ｃが１６％、Ｎが６％にまで減少している。１５ｍ層においては、１０ｍ層よりフラックスが大きくなっているが、海底直上（１ｍ）にトラップを係留したため、堆積物からの再懸濁粒子も含まれているためと考えられる。一方、Table 17に示すように、大部分無機的な粒子であるＦｅの鉛直的なフラックスについては、変化がみられずほぼ一定値をとっている。これに対して、ＰＯＣ、ＰＯＮ等の生物起源粒子のフラックスは、深さと共に減少し、表層で生産された生物粒子が、沈降にともない分解を受けた結果であると思われる。セジメントトラップに捕捉された粒子のＣ／Ｎ比を深度別に比較すると、５ｍ層では、６．５とRedfieldらのプランクトンの平均組成比に近い値であるが、１０，１５ｍ層では、１８－２０と高い値をとり、生物粒子の分解が進んだことを示し

Table 16. Fluxes of particulate organic carbon and nitrogen ,and atomic ratios (C/N) at the station (16 ‰ salinity).

Depth (m)	Flux (mg m^{-2} hr^{-1}) C	Flux (mg m^{-2} hr^{-1}) N	Flux as % to surface production* C	Flux as % to surface production* N	Atomic ratio (C/N)
5	114	23.2	58	66	6.5
10	31.5	2.0	16	6	18.4
15	69.3	4.0	35	11	20.2

*Surface production: 198 mg m^{-2} hr^{-1} for C, 35 mg m^{-2} hr^{-1} for N.

ている。生物粒子の分解が進むとC／N比が高くなる要因の詳細については後述するが、CよりNがより速く分解を受けるためである。このような結果から、表層で生産され下層へ沈降する生物起源粒子は、10mまでにCの80%、Nの90%程度が分解を受け、Nについてはアンモニア等の栄養塩に再生され、Ⅳ章2－1で述べたように中層域での栄養塩に富む層を形成していると思われる。

次にFe,Mnについての沈降粒子束を計算した（Table 17）。Feのフラックスは鉛直的にほぼ均一であるが、水平的な流れの影響が大きい低塩分域では、表層から下層の全鉄濃度は大きく異なっており、鉛直的に均一のフラックスではない。しかしながら、セジメントトラップを設置した表層塩分16‰の地点においては、全鉄濃度の鉛直的濃度勾配はみられず、鉛直的に均一と見なせる。塩分16‰における粒状鉄には、河川起源の粒状鉄のみならずプランクトンに取り込まれた鉄も含まれている。Bowen（1979）は、プランクトン中の鉄と窒素の元素比が、1：86であることを報告しており、この比をもちいて5mにおける鉄のフラックスにしめるプランクトン起源の割合を計算すると、約7%（1．1 mg/m²/hr）になる。このことから、鉄のフラックスが5mから10mにかけて、約15%（2．5 mg/m²/hr）減少しているのは、生物起源粒子が分解を受けたことに起因しているものと推定される。　また、表層の粒状Mn/POC比と基礎生産力を用いて計算した結果、1．4 mg/m²/hrと推定された。このことから、表層から沈降した粒状Mnは、10mまでに約80%、15mまでに約90%が分解を受け、海水中へ再溶出していると考えられる。

5)　大阪湾における有機物の分解速度について

夏季の大阪湾淀川河口において、中底層水が栄養塩に富んでいることやトラップにより求めた有機物の鉛直フラックスが減少していることから、赤潮を形成しているプランクトンは、他の海域に比べ速い分解速度を有していると考えられるため、実験室内でプランクトンの分

Table 17 Fluxes of iron and manganese at the station (16 ‰ salinity).

Depth (m)	Flux (mg m^{-2} hr^{-1}) Fe	Mn
5	16.5	4.55*
10	13.7	0.33
15	14.1	0.19

*overestimated by contamination

解速度を見積った。

a)方法

分解は、定常期に達した珪藻（Phaeodactylum tricornutum)と渦鞭毛藻（Prorocentrum sp.）を一旦凍結し，これらを解凍後ただちに一定量をろ過海水に加え、暗所、一定温度下でインキュベートし、任意の時間間隔でサンプル100ｍｌをワットマンＧＦ／Ｃフィルター（４５０℃、６時間処理）で減圧ろ過し、ろ紙状の粒子について、ＣＨＮコーダーで分析した。

b)結果　ＰＯＣ、ＰＯＮとも指数関数的に減少し、生物学的な分解を受けているものと思われる（Fig.６３，６４）。この減少は、一次式に回帰することができ、、それらの分解定数をTable 18に示す。

分解定数は、Garberら(1984）の分解速度定数とほぼ同じオーダーで一致した。分解速度は、各プランクトンとも、温度が上昇するとその定数は上昇し、分解速度が速くなることを示している。又、同温度におけるプランクトンの違いによる分解速度は、珪素の殻を持たない渦鞭毛藻が２－４倍高い結果が得られた。また、炭素に比べ窒素の分解速度が各温度について速い。一般に言われているように、生物起源粒子が分解をうけると、Ｃ／Ｎ比が大きくなることと一致する。また、洞爺湖のサンプルについて求めたＰＯＣ、ＰＯＮの分解定数に比べ、同温度で比較した場合１５℃の珪藻でほぼ同じ値である他は、培養サンプルの値が数倍以上大きくなっており、基質の質的な違いによってその分解速度は変わるものと思われる。

Table 18. Summary of decomposition rate constant(1/day).

Diatom(Phaeodactylum tricornutum)

	ＰＯＣ	ＰＯＮ
15	0.014	0.023
25	0.043	0.055

Dinofla. (Prorocentrum sp.)

15	0.042	0.070
25	0.112	0.143

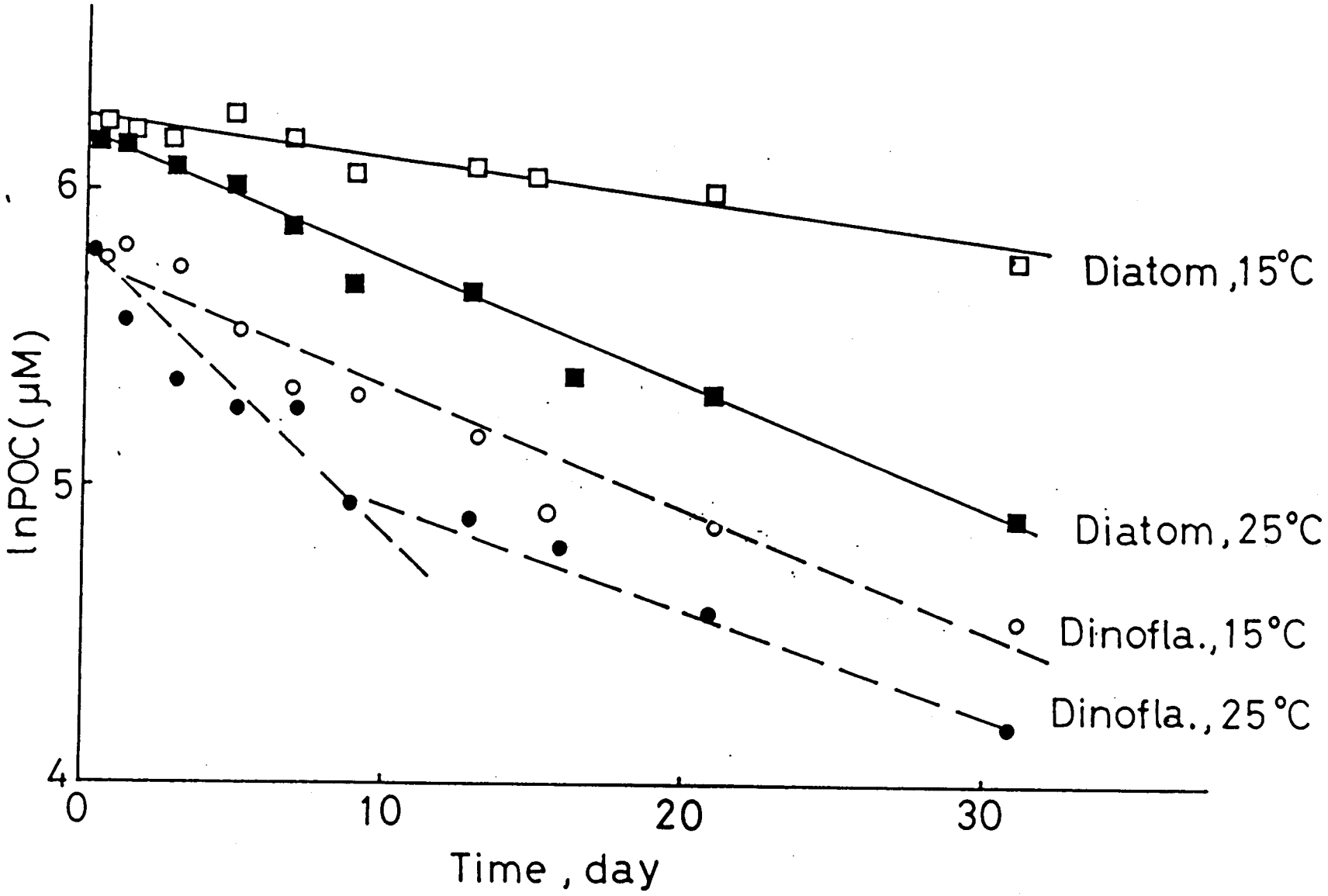


Fig. 63. Change with time in PON at various temperatures (15 and 25 °C).

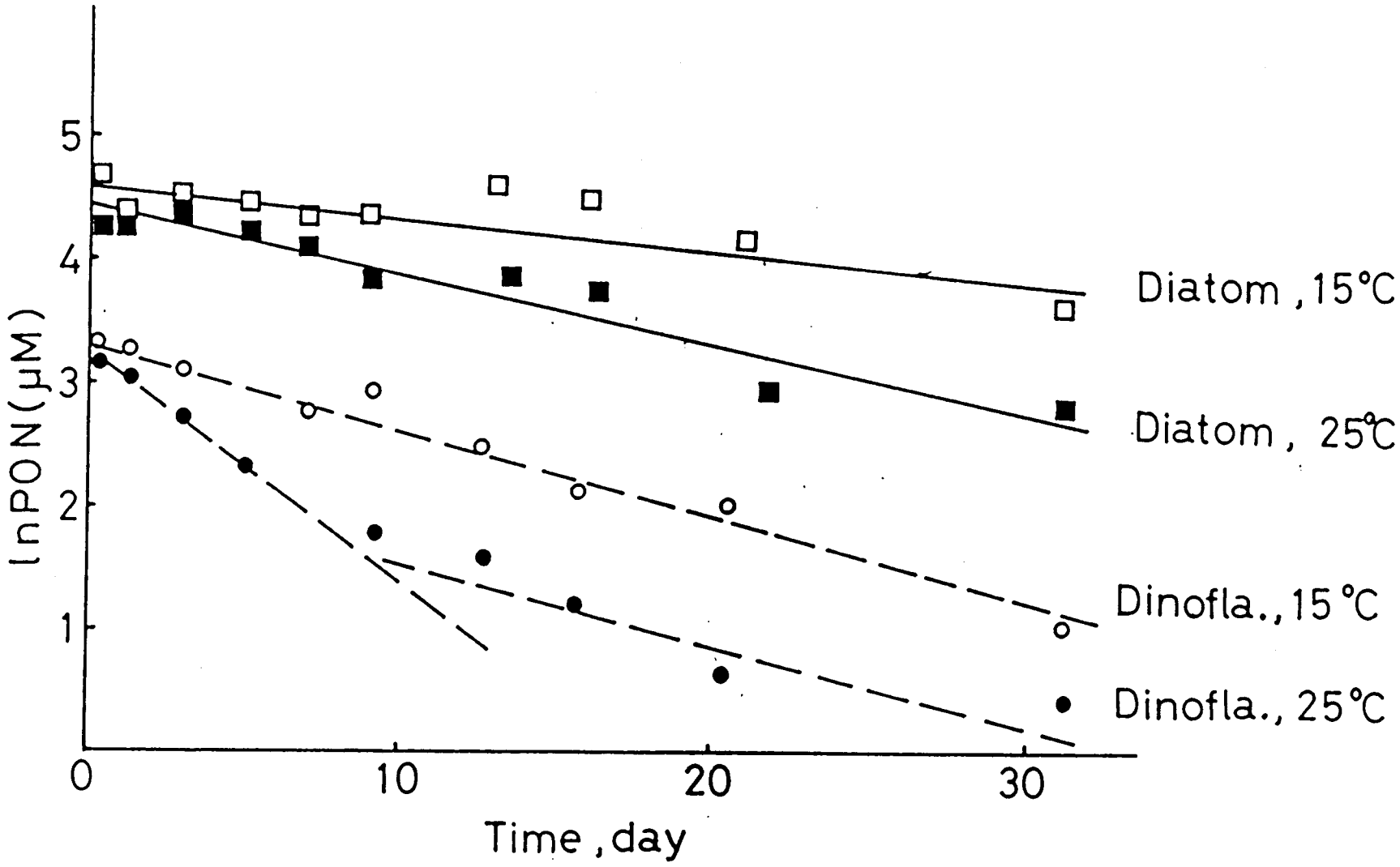


Fig. 64. Change with time in POC at various temperatures (15 and 25°C).

大阪湾で発生していたプランクトンの分解速度の推定は、行うことが出来なかった。大阪湾では、今回分解速度を求めた渦鞭毛藻(Prorocentrum sp.)による赤潮が報告されていることから、現場の温度分布が２４から２７℃であることから室内実験で求めた２５℃での渦鞭毛藻の分解速度定数０．１１２を用い生産された有機物量が分解を受け減少する割合は、、１日に生産される量の１０％が約１日で分解を受け、その後指数的に減少し、約５日で半分になり、生産量の一割にまで減少するのに、約２０日かかることになる。

３．　考察

1)生物起源粒子のみかけの沈降速度の算出

１９８３年８月のＳｔ６におけるＰＯＣ、ＰＯＮの鉛直分布をFig.６５に示す。ＰＯＣ、ＰＯＮとも深さとともに指数関数的な減少を示しており、ＰＯＣ，ＰＯＮの対数値をとるとよい直線性を示す（Fig.６６）。これをⅡ章２－１で求めたように、海水中の粒状有機物質は、ある速度で沈降しながら分解を受けるため、このような減少を示すと考え見かけの沈降速度を算出した。

分解速度定数は２５℃で求めた渦鞭毛藻の値を用い、(2)式に従い算出したのが表 19である。ＰＯＣ及びＰＯＮより求めた値は、ほぼ一致し、平均で０．４６ｍ／ｄを得た。これは、これまで他の測定法で得られたプランクトンの沈降速度とオーダで一致している。

Table 19.　Apparent settling velocity at Osaka Bay(m/day).

POC	0.49
PON	0.43

現場の分布と分解速度定数から得られた見かけの沈降速度に現場の

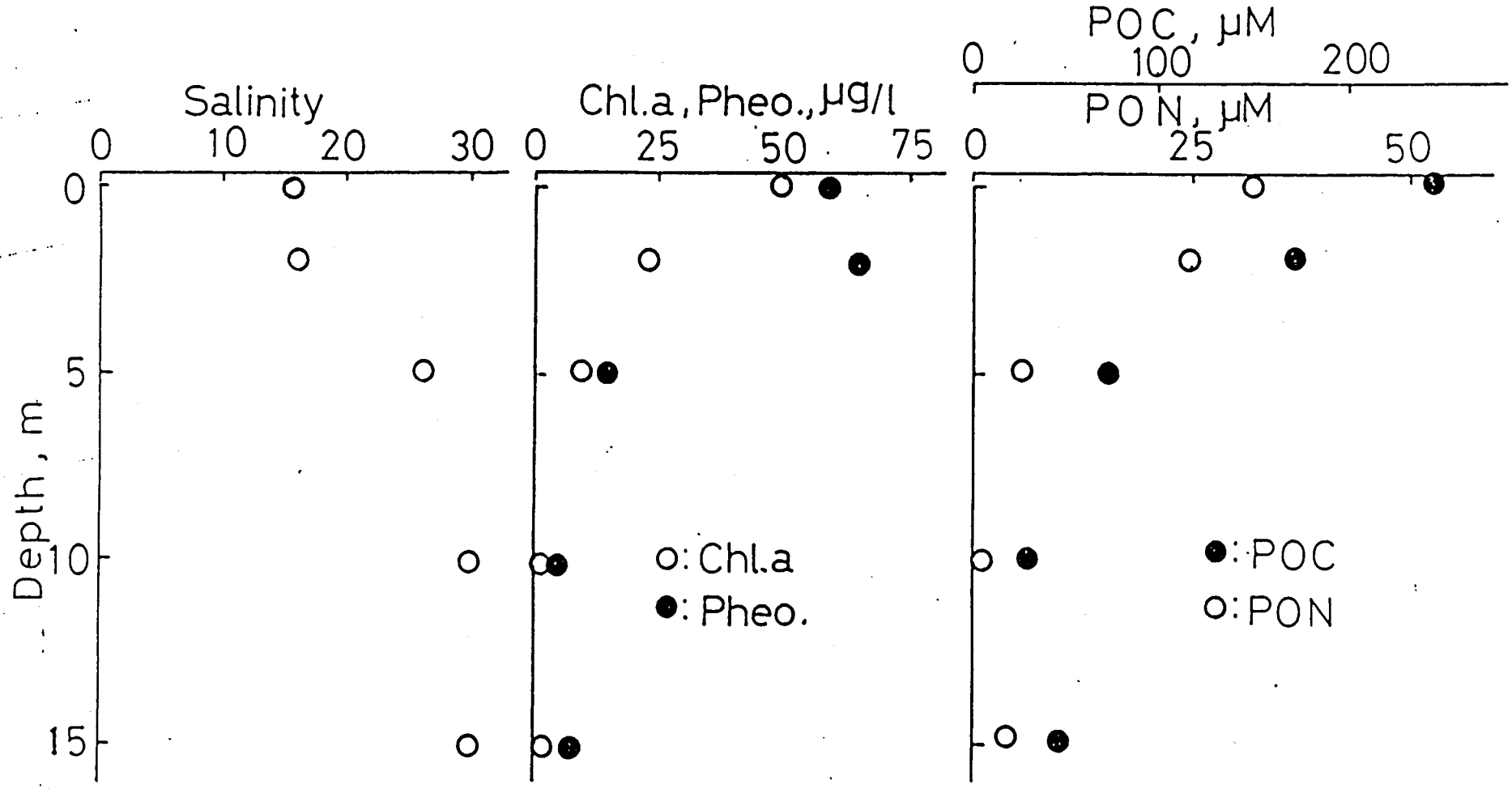


Fig. 65. Vertical profiles of salinity, chlorophyl-a, pheophytin, particulate organic carbon and nitrogen (POC and PON) at salinity 16 ‰.

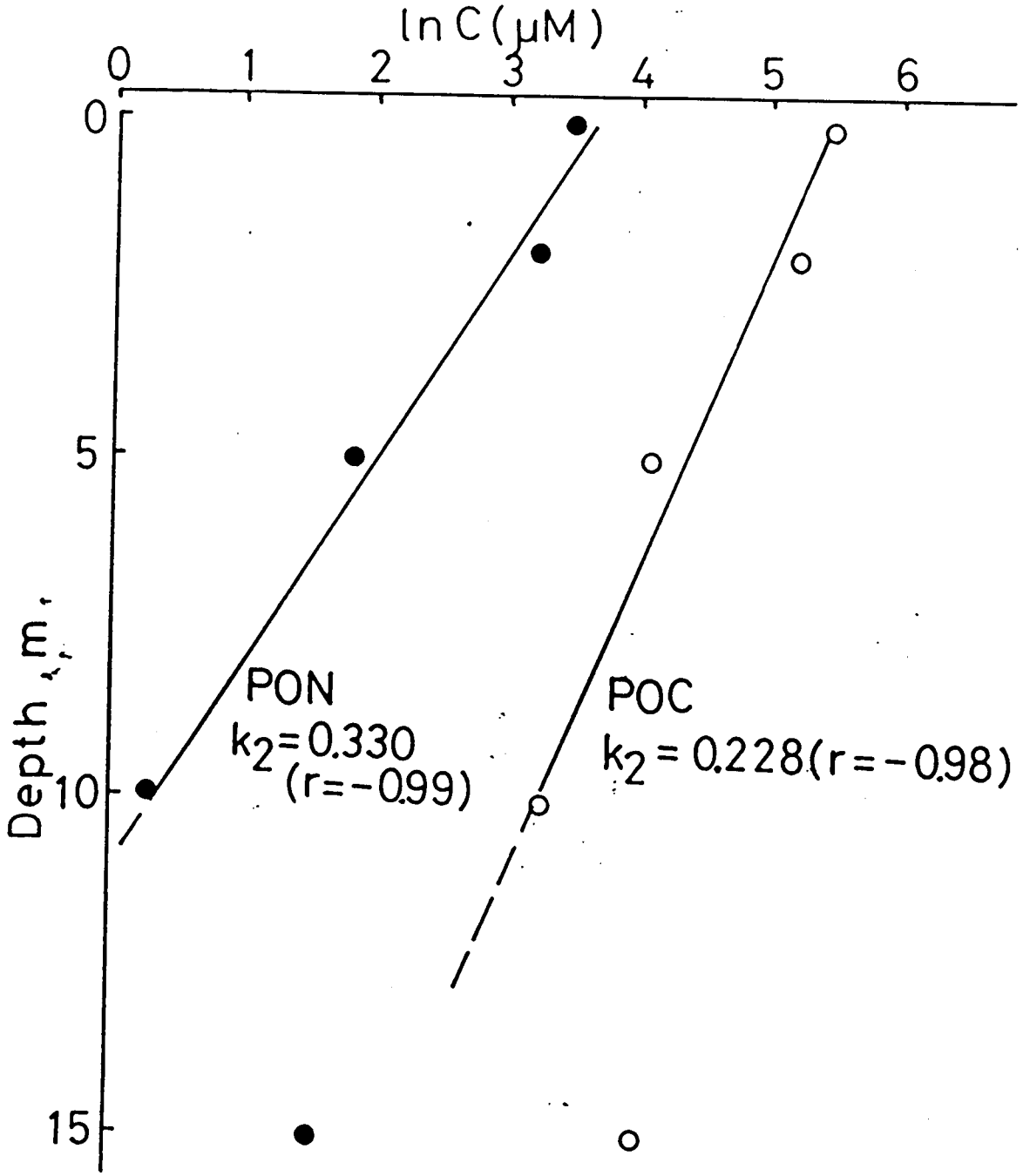


Fig. 66. The profile of POC and PON at St. 6 in 1983's survey.

Table 20. Comparison between calculated flux and real flux obtained by sediment trap. (mg/m²/day)

POC

深度(m)	現場濃度 (mg/m₃)	Flux (calc.)	Flux(trap)	Flux(calc.)/Flux(trap)
5	720	381	2736	0.14
10	326	173	756	0.23
15	668	354	1656	0.21

PON

深度(m)	現場濃度 (mg/m₃)	Flux (calc.)	Flux(trap)	Flux(calc.)/Flux(trap)
5	90	47	557	0.09
10	19	10	48	0.21
15	68	36	96	0.38

ＰＯＣ、ＰＯＮの濃度を乗ずることにより、現場の生物起源粒子による見かけの沈降フラックスを算出した（表 20）。この値は、Ⅱ章の洞爺湖及びⅢ章の恵山沖で求めた値よりも高い値を示すが、セジメントトラップで得られたフラックスの約１０～４０％程度であり、Ⅱ章洞爺湖及びⅢ章　恵山沖で得られた結果と比べかなり低い値である。

このことは、トラップに捕集されている物質が粒径の小さなプランクトン個体（直径数１０μｍ）だけではなく、より大きな粒径をもつプランクトン個体が凝集したアグリゲートやフィカルペレットなどが含まれているからであると思われる。

一例として、１９８５年に函館湾で発生した赤潮時に観察したＰＯＣ，ＰＯＮのフラックスと通常時のフラックスをTable 21に示す。赤潮は９月５日に湾で発生し、Fig.６７のステーションにセジメントトラップを係留して得られた粒子束である。これによると、赤潮発生時には、通常時と比べ１００倍以上高い有機物ｆｌｕｘが観察されたが、９月６日から９日には６分の一程度に減少することから、少なくとも数ｍ／ｄａｙの沈降速度を持っていると思われる。この際、大きなアグリゲートを形成することが確認されており、プランクトン個体よりも数～十倍大きなアグリゲートを形成し、急速に沈降したものと思われる。即ち、一般的な沿岸域では、沈降速度が１ｍ／ｄａｙ以下の粒子がＦｌｕｘの主たる部分を占めると思われるが、赤潮時には、プランクトン個体が凝集しあう形で、より速い速度で、海底に輸送されていると思われる。

Table 21. Total flux and POC and PON fluxes measured by sediment trap at Hakodate Bay in 1985. Semiment trap was moored at 2 m depth. Red tide was occured in Sep. 5.

	Total flux g/m²/day	C flux g/m²/day	N flux g/m²/day
9/5-9/6	169.4	79.8	8.8
9/6-9/9	60.4	8.6	1.1

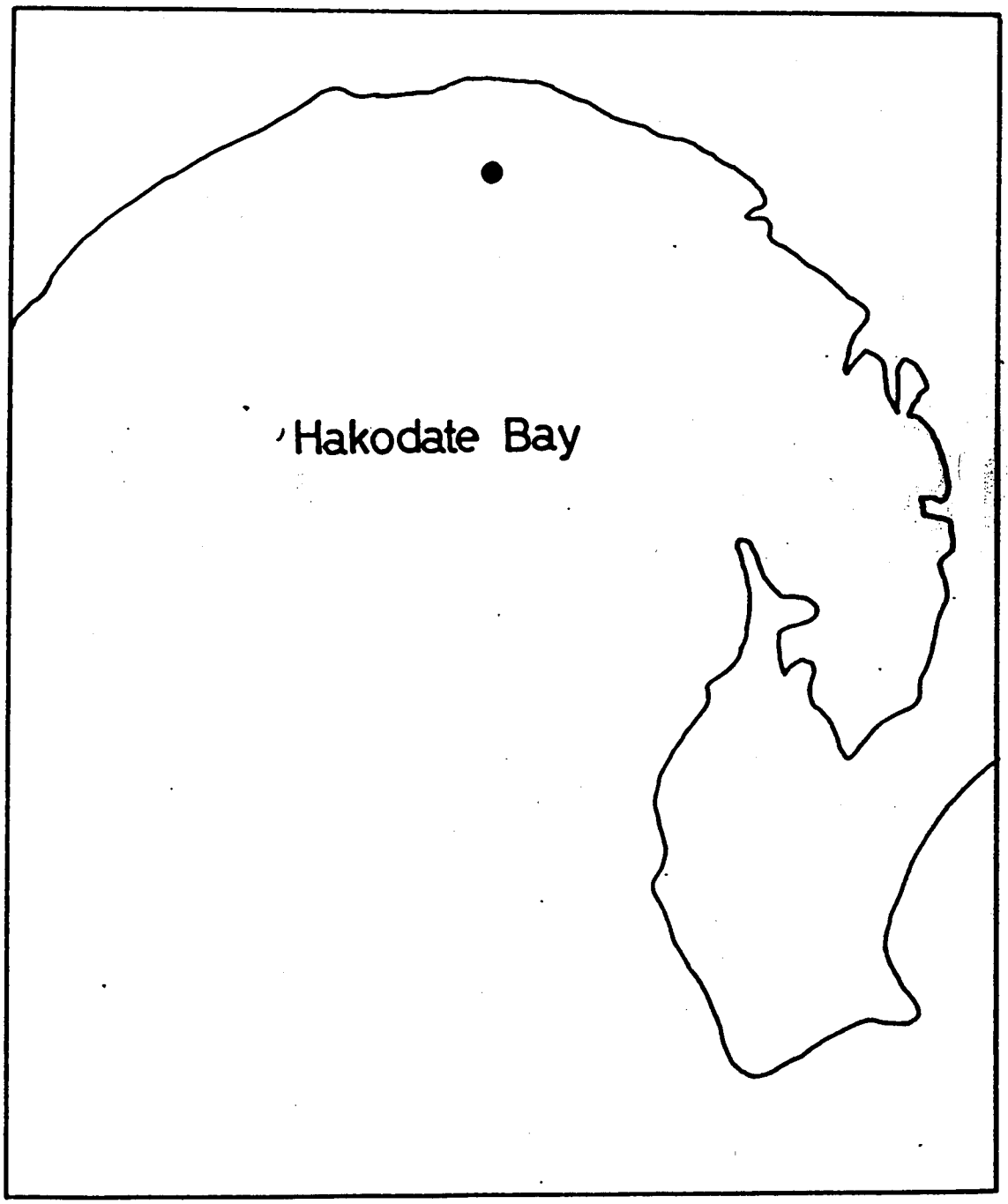


Fig. 67. Map showing the trap station in Hakodate Bay.

2) 赤潮発生時における有機物質の収支

赤潮が顕著に発生していたst.6における有機物質の収支計算を行うためを鉛直的に５ｍ間隔のボックスを考えた（Fig.６８，６９）。上層ボックスにあたる表層から５ｍまでは、河川水の影響を受けた生産層で、３－５ｍに存在する塩分躍層を含んでいる。中層の５－１０ｍは、アンモニアなどの栄養塩が、顕著に高く先に述べた連行加入によって上層水と混合を行う層である。底層の１０－１５ｍは、海底直上層で、海底土のまき上がりなどの影響を受けると思われる。各ボックスにおける現存量は、それぞれの鉛直分布を各深度毎に積分した値で表した。表層における生産量は、７月下旬における日照時間（１４時間）を時間当りの基礎生産量にかけて求め、ＰＯＮについては、Redfield ratio を用いて炭素の生産量より求めた。各ボックスより除かれる量は５，１０，１５ｍに係留したセジメントトラップの値を用いた。各ボックスにおける平均滞留時間の算出は、現存量を、各ボックスより除去されるフラックスで割ることにより算出した。

$$\text{平均滞留時間}(\tau) = \frac{\text{現存量}(mg/m2)}{\text{除去フラックス}(mg/m2/day)}$$

この式によって算出したＰＯＣの平均滞留時間は、表層ボックスで３．４日、底層ボックスで１．５日となった。これらの値は、ＰＯＮについてもほぼ同じ値で、表層ボックスで、２．６日、底層ボックスで０．８日であった。底層における滞留時間が短い理由として、除去フラックスである１５ｍの値が、１０ｍの値のＰＯＣ、ＰＯＮとも高くなっていることから、１５ｍ層のフラックスが、海底土の巻き上げ等により、真の除去フラックスを表していないものと考えられる。その結果として、底層ボックスのＰＯＣとＰＯＮの滞留時間が短くなったものと思われる。

河口域では、表層の流れと下層における潮汐により、水平方向の物

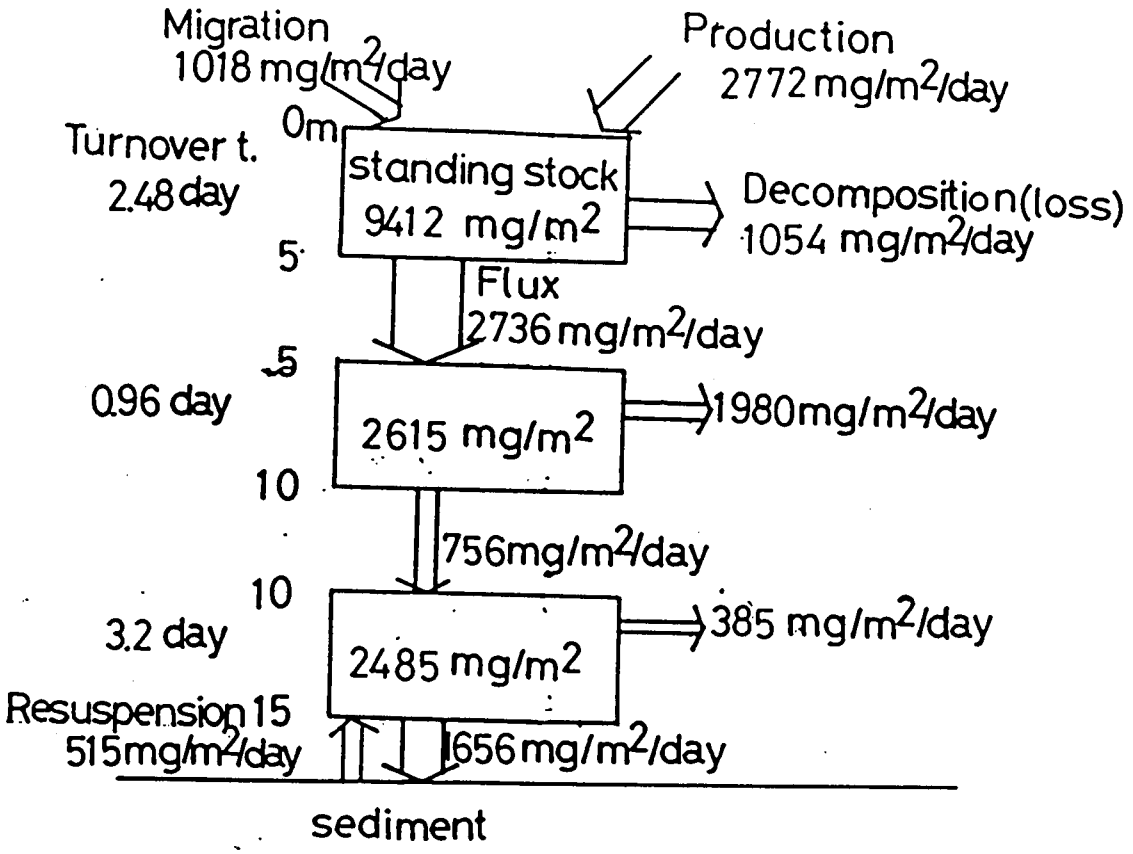


Fig. 68. Mass balance of particulate organic carbon (POC) at St. 6 in 1983.

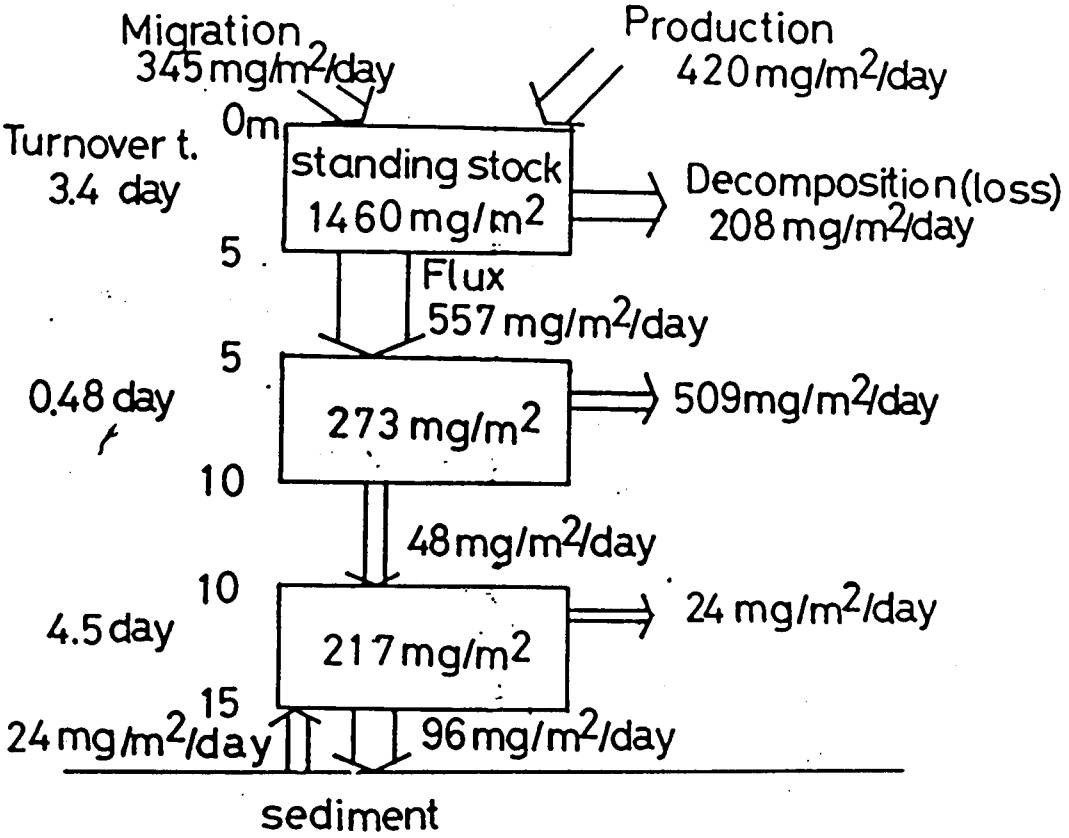


Fig. 69. Mass balance of particulate organic nitrogen (PON) at St. 6 In 1983.

質の移動が考えられるが、表層塩分１６‰というごく狭い空間に限定することにより、水平方向の物質の移動は、ほぼ等しいと考えると、中層、底層について、各ボックスに入るフラックスと出るフラックスの差は、ボックス内で、何等かの形で失われたものと考えることが出来る。Ｃ，Ｎについてのこれらの値は、中層ボックスについては、１９８０ｍｇＣ／ｍ²／ｄａｙと４１５ｍｇＮ／ｍ²／ｄａｙであり、下層ボックスについては－９００ｍｇＣ／ｍ²／ｄａｙと－１２０ｍｇＮ／ｍ²／ｄａｙとなる。先にも述べたように下層ボックスについては、海底土のまき上がりによって除去フラックス（１５ｍ）が大きくなっているため、負の値をとっているものと思われる。

ここでは、各ボックスにおけるＰＯＣ、ＰＯＮの平均滞留時間を除去フラックスをもとに算出したが、赤潮が持続している間、各ボックスの現存量、Fluxともに変化がなく、定常的であると仮定した場合、除去のフラックスばかりでなく、分解による減少量をも考慮しなければならない。つまり減少量と各ボックスから除かれるFluxの和は、上層ボックスに入るFluxであり、これをもとにＰＯＣの滞留時間を計算すると、中層で０．９６、下層で３．２８日と中層では、滞留時間は短く、下層では長くなった。又、表層ボックスにおいて、基礎生産量を流入Fluxとして計算すると、３．４日と除去ｆｌｕｘとほぼ同じ値となった。この結果から、除去Fluxに対する損失量の割合は、中層ボックスが最も高く、分解が活発に起こっているものと思われる。一方下層ボックスについては、巻上がりの影響がない１０ｍ層のFluxを用いたため、滞留時間は、３．３日となり他のボックスと同程度の滞留時間となる。

また、各ボックスの現存量が平均滞留時間内で分解する量を渦鞭毛藻について求めた分解速度定数を用いて算出した。表層におけるＰＯＣ、ＰＯＮの分解量はそれぞれ３０２１ｍｇ／ｍ²／ｄａｙ，４５２ｍｇ／ｍ²／ｄａｙとなり、中、底層ボックス中のＰＯＣのそれの３－８倍、ＰＯＮで７－１９倍大きく、生産された有機物の大部分が、５ｍまでの上層ボックスで分解し、アンモニア、硝酸等の栄養塩

に再生されているものと思われる。しかし、Fig. 68,69にみられるように中層ボックスにおいては、現存量が少ないにもかかわらず高い損失量を示すことから、他のボックスより数倍高い分解速度を有しているものと考えらる。このことは、中層付近で高いアンモニア濃度が検出されていることからも裏ずけられている。上層ボックスにおいては、再生された無機の栄養塩は、プランクトンによって取り込みが速やかに行われると思われる。しかし中層で再生された栄養塩は、この層ではプランクトンに取り込まれないこと、又上層への連行加入が小さいことから、結果として高濃度の栄養塩濃度になったものと考えられる。

各ボックスについてフラックスの差より求めた損失量と滞留時間と分解速度から求めた分解量を比較すると、中層のボックスについて、ＰＯＣで約２．３倍、ＰＯＮで６．３倍損失量が大きい。この理由として、仮に水平方向の動きがないと仮定すると、現場での分解速度が実験室内で求めた値より大きいと考えられ、損失量と現存量より以下の式より分解速度を推定した。

$$k = \frac{\text{損失量}\ (mg/m^2/day)}{\text{現存量}\ (mg/m^2)}$$

得られたＰＯＣ，ＰＯＮの分解速度定数はそれぞれ、０．７６（day^{-1}）、１．８６（day^{-1}）であり、実験室内で求めた値の７－１０倍高かった。今回現場の赤潮プランクトンを用いて分解速度の推定を行うことはできなかったが、Ishikawa and Nishimura(1983)は、大阪湾の７月の分解速度としてＰＯＣで０．３２９－０．４３４と本研究で得られた分解速度より３－４倍高い値を報告している。この値は、赤潮が発生していない状況での分解速度であるので、赤潮発生時には、Ishikawa and Nishikawa(1983)の報告値より大きな分解速度を有している可能性がある。

以上のことから、夏季大阪湾淀川河口域において慢性的に発生する赤潮は、淀川より供給される栄養塩や微量金属ばかりではなく、河口内で循環している栄養塩や微量金属が大きな役割を担っていること

が明らかになった。

この河口内で、これら赤潮維持に必要な化学成分が、循環するには、高水温と高い分解活性が必要とされ、この分解速度は、他の海域に比べ１０から数十倍速いことが予想された。また、粒子の鉛直輸送についても、有機物粒子の鉛直分布より予想される沈降速度より大きく、プランクトン個体ではなく、これらが凝集体を形成し鉛直輸送されているものと推定された。塩分躍層下に沈降し分解を受けた有機物粒子が栄養塩などに再生されたとしても、一般的な海域では、夏季は成層しているため、表層への供給は遮断されるが、大阪湾淀川などの河口域では、表層流が連行加入により中層水と混合するため、中層域に存在する高いアンモニアが表層に運ばれ、表層のプランクトンがこれを利用するために、赤潮が長期間にわたり持続するものと思われる。

第Ｖ章　総合討論

本研究は、生産性の異なる３っの水域をモデルに、栄養塩、粒状有機物、微量金属の挙動を明らかにし、それらの循環について考察した。

一般の海洋における栄養塩は、恵山沖に見られるように、表層で涸渇し深さと共に増加する鉛直分布をとり、表層で生産され有光層から除かれる有機物量は、下層からの渦動拡散によって運ばれてくる栄養塩量と釣りあっていると考えられている。

しかし、洞爺湖におけるブルーム期以降のリン酸塩は、表層で涸渇していたが、硝酸塩は、約２０－３０％の減少にとどまり、８－１０μM程度が残存していた。この要因として、洞爺湖に流入する主要河川である長流川のNO_3/PO_4 比が４０－１００と高く、硝酸塩が過剰に供給されているにも係わらず、有光層からの除去比が小さいため（$NO_3/PO_4=25$）、硝酸塩が完全に取り込まれず残存することを、又、培養実験により洞爺湖における生産力を制限している物質が、リン酸塩であることを明らかにした。

これまで、外洋域及び沿岸域ではCdと生物の親和性を証明する数々の報告がなされていた。しかし湖沼についてはこのような報告はなされていなかったが、本研究では、Cdと窒素態栄養塩とよい相関があることを示し、湖水においても植物プランクトンが栄養塩と同時にCdを取り込んでいることを立証した。

夏季の一般海域（ここでは恵山沖など）では、成層が発達しているため、風や海流による強い鉛直混合が起こらない限り、躍層下からの栄養塩の供給が制限され、また、躍層下層の栄養塩濃度も低い。しかしながら、赤潮の発生している大阪湾淀川河口では、河川から栄養塩が供給されているが、河川からの供給がなくても表層水は、塩分躍層下の栄養塩に富む海水との接触混合により栄養塩が絶えず供給されているため、高い生産力を支えることが出来るという新しい知見を得た。一方、各水域の粒状有機物（ＰＯＣ，ＰＯＮ）濃度は、生産力の違いが顕著に現れ最大値で比較すると、大阪湾淀川河口は、洞爺湖及び恵

山沖に比べ約１０倍高い濃度である。基礎生産力は洞爺と大阪湾でしか測定値していないが、洞爺の５９．３ mgC/m²/day に比べ大阪湾は２７７０ mgC/m²/day と５０倍近くも異なっている。しかし、ＰＯＣ，ＰＯＮの鉛直分布は表層及び表層付近で高濃度で、深さと共に指数関数的に減少する傾向は変わらない。この理由として、水深が異なっても、有光層での植物プランクトンによる有機物の生産と沈降除去に伴う分解は同一の機構であるためと思われる。

現場における粒状有機物の減少定数は、洞爺、恵山沖のＰＯＣで0.015-0.021、ＰＯＮで0.016-0.029とほぼ同一であるが、大阪湾の場合は、0.21と一桁大きいことを明らかにした。

生物起源粒子の分解について、現場に近い室内実験で、粒状有機物の分解速度をそれぞれの海域ごとに見積った。その結果、各海域とも分解速度定数は温度の関数で、水温が高いほど分解速度は速くなったが、５℃前後では、３０日間経過しても粒状有機物はほとんど減少を示さなかった。恵山の分解速度定数は0.022-0.025(15℃)となり、洞爺の0.011-0.012(15℃)に比べ２倍程度大きかったが、単種培養した珪藻サンプルについて行った分解速度の結果は、洞爺、恵山沖の値と近く、両水域とも珪藻が主体であるので、得られた両水域の分解速度に有為差はないものと思われる。

一方、大阪湾においては、珪素の殻をもたない渦鞭毛藻などのプランクトンが優先していることから、渦鞭毛藻をもちいた実験結果から判断すると極めて速い分解速度(0.112-0.143)を持つと推定される。この値は珪藻の分解速度及び洞爺、恵山沖の値の１０倍程度高い値であり、現場における分解速度は、水温とプランクトン種によって大きく左右されることを明らかにした。

次に全く新しい試みとして、これら現場での濃度減少定数と有機物の分解速度定数の次元解析により、見かけの沈降速度の算出を試み、洞爺で0.37-0.57 m/day、恵山沖で1.5m/day、大阪湾で、0.53m/dayと海域による大きな違いはみられず、これまで報告されている植物プランクトンの平均沈降速度と変わらない値を得た。

ここで求めた沈降速度と各深度におけるＰＯＣ，ＰＯＮ濃度を掛けることにより、計算上の沈降粒子束を求め、セジメントトラップで求めた実測値と比較した。洞爺湖及び恵山沖については、いずれのFluxも同程度であったが、大阪湾だけは、計算のFluxが実際の２０％前後と小さかった。この理由として、生産力の低い洞爺湖、恵山沖で考えている植物プランクトン等の小さな個体の沈降ではなく、赤潮発生時にはより大きな沈降速度を持った粒子が、鉛直輸送にかかわっているためと考えられる。即ち、植物プランクトンが凝集したものと推定された。これまでに、外洋域におけるセジメントトラップ実験の結果などから、マリーンスノーやフィカルペレットのような大きな粒子が粒子の鉛直輸送に大きな役割を担っているとされているが、有光層及びごく浅い層ではプランクトン個体のような小さな粒子が沈降粒子束の大部分を占めている。しかし、より深い層への物質輸送や赤潮時など有機物量が多い場合には、大きな粒子による輸送が大きいものと考えられる。また、セジメントトラップによる沈降粒子束については、洞爺湖より恵山沖が若干多い程度であるが、大阪湾のFluxは、これらの約２０倍大きく、生産量の高さと輸送量の多さを表している。

粒状有機物の物質収支に関し、洞爺湖の場合、有光層内（０－２０ｍ）で粒子は４０日程度滞留し、その間に生産された有機物の約３０－５０％が分解を受けるが、２０ｍ以深では、年間を通じて水温は４℃と低く分解速度も遅いことから、深度に伴うFluxの減少は少なく、生産量の４５－６０％は分解を受けずに海底に沈積する。恵山沖においても基礎生産力が求められなかったため比較は出来ないが、有機物量及び沈降粒子束、分解速度から判断して洞爺湖と同程度と思われる。

一方、大阪湾の場合、生産量の約４０－５０％が５ｍ層までに分解し、１０ｍ層までに７３－８９％が分解をうけ、Ｎについてはアンモニアなどへの再生が起こっている。　分解をまぬがれた沈降粒子は、生産量の１０－２７％にすぎないが、洞爺湖のFluxの１０－２０倍高く、海底に沈積した有機物は、海底でも分解を受け再生している。こ

れらのことから、赤潮発生時には、粒子は比較的速やかに下層へと運ばれ、高い水温によって速やかに分解再生が起こり、再生された栄養塩は物理的な連行加入によって表層へと供給されるといった循環により、赤潮が長期的に持続していることを明らかにした。

謝　辞

本研究は、北海道大学水産学部水産化学科海洋化学講座において行われたものであり、研究テーマを与えられ終始多大なるご指導を賜った松永勝彦教授に厚く感謝の意を表します。また、本論文の御校閲をしていただいた、北洋研究施設海洋生産部門米田義昭教授、並びに水産化学科分析化学講座角皆静男教授に心から感謝致します。又、本研究を進める上で、数多くの御指導、御助言をいただいた海洋化学講座前教授深瀬茂博士に心より御礼申し上げます。さらに、サンプリング及び実験遂行に当たり多大なる御協力、暖かい励ましをいただいた海洋生産部門築田満助教授、海洋化学講座樫木勇助教授、久万健志助手、戸屋健治技官、田原優子さんをはじめとする講座の卒業生、大学院生、学生諸兄に心底より感謝致します。。

本研究で用いた試料採取に際しての洞爺湖臨湖実験所黒萩尚所長、春名寛幸技官、本学部研究調査船”うしお丸”の松島寛治船長をはじめとする乗組員の方々の多大なる御協力に感謝致します。

最後に、大学院時代を共に過ごし研究生活を支えて頂いた阿部和雄博士に衷心から感謝致します。又、この研究を遂行する上での両親、妻の有形無形の援助と理解に対し御礼申し上げます。

参 考 文 献

Abe, K. and K. Matsunaga, K. Igarashi, I. Kudo and S. Fukase (1983): Determination of Cu, Pb, Cd and Zn in Seawater by Anodic Stripping Voltammetry. Bull. Fac. Fish., Hokkaido Univ., 34, 350-354.

Abe, K., K. Kuma, I. Kudo and K. Matsunaga (1989): Residence times for Cd and PO4 in Funka Bay, Japan. Mar. Chem. in press

Bienfang, P. K. (1980): Phytoplankton sinking rates in oligotrophic waters off Hawaii, USA. Mar. Biol., 61, 69-77.

Boyle, E. A. and J. M. Edmond (1975): Copper in surface waters south of New Zealand. Nature, 253, 107-109

Boyle, E. A., J. M. Edmond and E. R. Sholkovitz (1977): The mechanism of iron removal in estuaries., Geochim. cosmochim. Acta, 41, 1313-1324.

Bowen (1979): In Environmental chemistry of the elements. Academic Press.

Boyle, E. A., S. S. Huested and S. P. Jones (1981): On the distribution of copper, nickel and cadmium in the surface waters of the north Atlantic and Pacific Ocean. J. Geophys. Res., 86, 8048-8066.

Bruland, K. W., G. A. Knauer and J. M. Martin (1978): Cadmium in northeast Pacific waters. Limnol. Oceanogr., 23, 618-625.

Bruland, K. W. (1980): Oceanographic distribution of cadmium, zinc, nickel and copper in the north Pacific. Earth Planet. Sci. Lett., 47, 176-198

Chau, Y. k. and k. Lum-Shue-Chan (1974): Determination of labile and strongly bound metals in lake water. Water Res., 8, 383-388.

Danielsson, L-G (1980): Cadmium, Cobalt, Copper, Iron, Lead, Nickel and Zinc in Indian Ocean Water. Mar. Chem., 8, 199-215.

Davison, W., C. Woof and E. Rigg (1982): The dynamics of iron and manganese in a seasonally anoxic lake; direct measurement of fluxes using sediment trap. Limnol. Oceanogr., 22, 987-1003.

De Master, D. J., G. B. Knapp and C. A. Nittrouer (1983): Biological uptake and accumulation of silica on the Amazon continental

shelf. Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 1713-1723.

Dymond J. and M. Lyle (1985):Flux comparisons between sediments and sediment traps in the eastern tropical Pacific: Implications for atmospheric CO2 variations during the Pleistocene. Limnol. Oceanogr., 30, 699-712.

Eastman, K.W. and T. M. Church (1984):Behaviour of Iron, Manganese, Phosphate and Humic acid during mixing in a Delaware Salt marsh creek. Estuar., Coast. shelf Sci., 18, 447-458.

Edmond, J. M., E. A. Boyle, B. Grant and R. F. Stallard (1981): The chemical mass balance in the Amazon plume I: The nutrients. Deep-Sea Res., 11, 1339-1374.

Garber, J.H. (1984): Laboratory study of nitrogen and phosphorus remineralization during the decomposition of coastal plankton and seston. Estuar., Coast. Shelf Sci., 18, 685-702.

Gardner, W.D., J. B. Southard and C. D. Hollister(1985):Sedimentation, resuspension and chemistry of particles in the Northwest Atlantic. Mar. Geol., 65, 199-242.

Honjo, S., K.W. Doherty, Y. C. Agrawal and V.L. Asper(1984): Direct optical assessment of large amorphous aggregates (marine snow) in deep ocean. Deep-Sea Res., 31, 67-76.

Ishikawa, M. and H. Nishimura(1983): A new method of evaluating the mineralization of particulate and dissolved photoassimilated organic matter. J. Oceanogr. Soc. Jpn, 39, 29-42.

Jacoby J. M., D.D. Lynch, E.B.Welch and M.A. Perkins (1982):Internal Phosphorus loading in a shallow eutrophic lake. Water Res., 16, 911-919.

Karl, D. M. and G. A. Knauer (1984): Vertical distribution, transport, and exchange of carbon in the northeast Pacific Ocean:evidence for multiple zones of biological activity. Deep-Sea Res., 31, 221-243.

Knauer, G.A. and J. H. Martin (1981): Phosphorus-cadmium cycling in northeast Pacific waters. J. Mar. Res., 39, 65-76.

Kudo, I and K. Matsunaga(1986):Distribution of Cadmium in Lake Tohya. Jpn. J. Limnol. 47, 351-354.

Kuwabara, J.S., J.A. Davis and C.C.Y.Chang (1986): Algal growth response to particle-bound orthophosphate and zinc. Limnol. Oceanogr., 31, 503-511.

Lorenzen, C.J., N.A. Welschmeyer, A.E. Copping and M. Vernet (1983): Sinking rates of organic particles. Limnol. Oceanogr., 28, 766-769.

米田義昭, 築田　満, 松永　勝彦（１９７７）：噴火湾における栄養塩類の季節変化。　特定研究　海洋環境保全噴火湾の研究中間報告. p21-26.

Martin J. and G.A. Knauer (1980):Manganese cycling in northeast Pacific waters. Earth Planet. Sci. Let., 51, 266-274.

Martin J.H. and S.E. Fitzwater(1988): Iron deficiency limits phytoplankton growth in the North-east subarctic. Nature, 331,341-343.

Matsunaga,K and M. Nishimura (1968):Determination of nitrate in seawater. Anal. Chim Acta, 45,350-353.

Matsunaga,K and M. Nishimura(1969):A rapid and sensitive method for determination of submicrogram amounts of ammonia in fresh and sea waters. Anal. Chim. Acta, 73,204-208.

Matsunaga K., M. Negishi, S. Fukase and K. Hasebe (1980):Chemical species of copper in the River shukunohe and the Lake Ohnuma waters in Japan. Geochim. Cosmochim. Acta, 44,1615-1619

Matsunaga K., K. Igarashi and S. Fukase (1981):Behavior of organically-bound iron in Lake Ohnuma. Jpn. J. Limnol., 43,182-188.

松永勝彦、五十嵐康二、阿部和雄、工藤勲、深瀬茂(1983)：水中沪過採水器の試作と２，３の分析例. 日本海洋学会誌,39,115-118.

Matsunaga, K. and K. Abe (1985): Relationship between Cadmium and Phosphate in the North Pacific Ocean. J. Oceanogr. Soc. Japan, 41, 193-197.

Matsunaga, K. and I. Kudo and M. Yanada (1986): Differential-pulse anodic voltammetric determination of dissolved and adsorbed phosphate in turbid natural waters. Anal. Chim. Acta, 185, 355-358.

水野恵介、平野敏行(1976):沿岸海域における流入水の初期拡散機構について。

Moore, R. M.(1978):The distribution of copper in the eastern Atlantic Ocean. Earth Planet. Sci. Lett.,41, 461-468.

Moris, A.W., A. J. Bale and R. J. M. Howland (1981): Nutrient distributions in an estuary:Evidence of chemical precipitation of dissolved silicate and phosphate. Estuar., Coast. Shelf Sci., 12.205-216.

永山政一、田村紘基(1978):降灰による洞爺湖水の水質変化に関する研究。「有珠山噴火と環境変動」北海道大学　p289-292。

Nakajima, K. and S. Nishizawa (1972):Exponential decrease in particulate carbon concentration in a limited depth interval in the surface layer of the Bering Sea. In Biological Oceanography of the Northern North Pacific Ocean. Idemitsu Shoten Tokyo, Japan.

Nishizawa, S., A. Taniguchi and T. Ichikawa (1971):An Oceanographic section from LAT. 20° S to 20 ° N at 175° E in July to August, 1968. Kaiyo Rep. 3, 1-16.

Nixon, S.W. (1981): Remineralization and nutrient cycling in coastal marine ecosystems. In Estuaries and Nutrients. (Ed.by B. J. Neilson and L. E. Cronin) Humana Press. Clifton, New Jersey.

Noriki, S., N. Ishimori and S. Tsunogai (1985a): Regeneration of chemical elements from settling particles collected by sediment trap in Funka Bay, Japan. J. Oceanogr. Soc. Japan, 41, 113-120.

Noriki, S., N. Ishimori, K. Harada and S. Tsunogai(1985b): Removal of trace metals from seawater during a phytoplankton bloom as studied with sediment traps in Funka Bay, Japan. Mar. chem., 17, 75-89.

Nurnberg, H. W., L. Mart, H. Rutzel and L. Sipos (1983): Investigation on the distribution of heavy metals in the Atlantic and Pacific Ocean. Chem. Geol., 40, 97-116.

Ogura, N. (1975): Further studies on decomposition of dissolved organic matter in coastal seawater. Mar. Biol., 31,101-111.

Redfield, A.C., B. H. Ketchum and F.A.Richards(1963):in "The Sea "(ed. by M.N. Hill),vol. 2, Interscience publishers, Lindon,

pp. 353-414.

Schaule, B. K. and C.C. Patterson (1981): Lead concentrations in the north east Pacific: evidence for global anthropogenic perturbations. Earth Planet. Sci. Lett., 54, 97-116.

Sharp, J. H., C. H. Culberson and T. M. Church (1982): The chemistry of the Delaware estuary. General considerations. Limnol. Oceanogr., 27, 1015-1028.

Sholkovitz, E. R. (1978): The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni Co and Cd during estuarine mixing. Earth Planet. Sci. Lett., 41, 77-86.

Sigg, L. M. Strum and D. Kistler (1987): Vertical transport of heavy metals by settling particles in Lake Zurich. Limnol Oceanogr., 32, 112-130.

Smayda, T.J. (1970): The suspension and sinking of phytoplankton in the sea. Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev., 8, 353-414.

Stabel, H.-H. and M. Geiger (1985): Phosphorus adsorption to riverine suspended matter. Water Res., 11, 1347-1352.

Steemann Nielsen, E. (1952): The use of radio-active carbon (C14) for measuring organic production in the sea. Journal du Conseil, permanent International pour l'Exploration de la Mer, 18, 117-140.

Strickland and Parsons (1968): A practical handbook of seawater analysis, Fisheries Research Board of Canada, Ottawa. pp. 311

Uematsu, M. and S. Tsunogai (1983): Recycling of manganese in the coastal sea, Funka Bay, Japan. Mar. Chem., 13, 1-14.

Wilke, R.J. and R. Dayal (1982): The behavior of Iron, Manganese and Silicon in the Peconic River Estuary, New York. Estuar., Coast. shelf Sci., 15, 577-586.

吉田　秀見(1985)：海洋水中の主要有機成分の生産及び分解過程に関する研究 北海道大学水産学研究科、博士論文