

# 第1回 地域ワークショップ

—— 水界の有機物 ——

Proceedings of 1st RED's Workshop  
(RED; Regional Environment Division)

—— Organic Matter in Aquatic Environment ——

期日 平成4年11月12日

会場 国立環境研究所

福島武彦，木幡邦男，今井章雄 編

Edited by T. FUKUSHIMA, K. KOHATA, and A. IMAI

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

環境庁 国立環境研究所

## 序

本報告書は、平成4年11月12日に開催された地域環境研究グループ主催による「水界の有機物」と題するワークショップの記録である。平成2年度の研究所の機構改革に伴い、地域環境問題に関するプロジェクト研究を担当する部署として「地域環境研究グループ」が組織された。地域ワークショップはこのグループ内での研究を、外部の専門家、行政担当者に公表し、議論して頂くことによって、我々の研究遂行に示唆を得るために計画したものである。

地域環境研究グループには現在11のチームが属しているが、その内「海域保全」、「湖沼保全」、「水改善手法」、「有害廃棄物」の各研究チームは、水を研究対象としていることはもちろんのこと、研究手法の点でも共通点が多い。このため、興味が重なるテーマについて、ワークショップを定期的に共同で開催することに合意し、第1回のテーマとして「水界の有機物」を取り上げることにした。

「水界の有機物」を論じる観点として、ここでは「分析、動態、処理、機能」を取り上げ、それぞれのセッションを設けて、我々のこれまでの成果発表と討論を行った。特に討論では、十分な時間を用意し、各分野の第1号者に座長をお願いすることにより、今後の研究方向に関して掘り下げた議論が可能となるよう図った。また、河川はBOD、湖沼、海域はCODで環境基準の適合度の判定が行われているが、こうした環境基準の見直しの問題や、廃棄物埋立地からの難分解性浸出水の処理、アオコなど有害藻類の発生抑制など、多くの行政課題も議論の対象とされた。

ワークショップには外部から23名、当所スタッフ20名が参加し、約6時間にわたって熱心な発表、討議が行われた。参加された方々に厚く感謝するとともに、このワークショップで得られた多くの新たな示唆を踏まえて、「水界の有機物」に関連する諸研究を一層飛躍させたいと考えている。

平成5年3月

地域環境研究グループ  
統括研究官 内藤 正明

## 目次

分析；		
海水中の溶存態有機炭素（DOC）分析法の現状 .....	1	
田上英一郎		気象研究所 地球化学研究部
水域での内部生産物質の定量法 .....	17	
木幡邦男		国立環境研究所 地域環境研究グループ
討論のまとめ .....	25	
大槻 晃		東京水産大学 水産学部
動態；		
植物プランクトンの光合成による有機物のターンオーバー .....	29	
濱 健夫		名古屋大学 水圏科学研究所
有機物のターンオーバー .....	39	
－炭水化物を中心として－		
落合正宏		東京都立大学 理学部
討論のまとめ .....	49	
渡辺泰徳		東京都立大学 理学部
処理；		
上水処理における有機物 .....	53	
－水処理における有機成分の起源と有機物の挙動－		
亀井 翼		北海道大学 工学部
埋立地浸出水に含まれる有機物の処理 .....	73	
今井章雄		国立環境研究所 地域環境研究グループ
討論のまとめ .....	83	
大垣眞一郎		東京大学 工学部
機能；		
アオコの増殖に及ぼす微量有機物の添加効果 .....	87	
相崎守弘		国立環境研究所 水圏環境部
微生物食物連鎖を通しての溶存有機物の生成と消費 .....	97	
－海洋物質循環における意義－		
永田 俊		名古屋大学 水圏科学研究所
討論のまとめ .....	103	
高村義親		茨城大学 農学部

# 海水中の溶存態有機炭素 (DOC) 分析法の現状

田上英一郎 (気象研究所地球化学研究部)

## 1. はじめに

地球上に存在する有機炭素プールのうち、地球の表層にあり、かつ比較的短い時間スケール (~数千年) で循環している有機物は、土壌有機物、海洋中の有機物及び、陸上のバイオマスである (図1 a)。土壌中に存在する有機炭素の大部分は、いわゆる腐植有機物と総称されているもので、その起源は陸上の高等植物の分解残渣に由来し、化学構造や変質過程について良くわかっていないものの、化学組成は比較的調べられている。陸上のバイオマスでは、その75%及び25%がそれぞれ植物繊維の木質及び非木質バイオマスと考えられている。一方、海洋中の有機物の内訳をみると (図1 b)、その95%以上がいわゆる溶存有機物 (DOM: Dissolved Organic Matter) であり、更に数%の非生物懸濁態有機物が存在し、生物体の有機物は、海洋中の有機物全体の1%以下を占めるにすぎない。海洋中の有機物の大部分を占める溶存有機物のうち、脂質、糖、アミノ酸等の生体構成成分や有機酸、その他化学的に同定される成分を合わせても全有機物量の10%程度にすぎず、その大部分は化学的に未知のままである。安定同位体の研究結果から、溶存有機物の大部分が海洋由来と推定されるものの、溶存有機物の具体的な起源やそこに至る過程についてはわかっていない。地表に存在し、活発の炭素循環に関与する有機炭素プールの中で、海水中に存在する溶存有機物は、その実態が解明されていない最も大きい有機物プールと言える。

海洋を中心とした有機物プール間での炭素フラックスを図2にまとめた。この図から、海洋における炭素循環が、いかに効率的に行なわれている事がわかる。即ち、海洋表層で生産される有機物の約0.2%、若しくは、陸上から河川や大気を通して輸送される有機物の20%以下に相当する有機物が、最終的に堆積物有機物として埋没し、ここで考える比較的短い時間スケールでの炭素循環の系から除外されているにすぎない。換言すれば、基礎生産による有機物のほとんど全部、また陸上に由来する有機物の大部分は、海洋中のどこかで酸化され無機化されていることになる。また、海洋から陸上への有機物の大規模輸送の系が考えにくいことから、地球規模での有機物の収支を考えれば、海洋は無機炭素を有機炭素化する還元反応よりも、有機炭素を無機炭素化する酸化反応のほうが卓越する系と言える。

海洋内部における炭素循環をみると、溶存有機炭素 (DOC: Dissolved Organic Carbon) のターンオーバーは基礎生産の1%程度で、大気経由若しくは河川経由の有機物フラックスと同程度と算定されている。溶存有機物全体でみれば、その代謝速度は極めて遅く、溶存有機物は生物学的酸化作用に対して非常に安定であることを示している。これはDOCの平均年令を全海洋について、6000年と仮定して算定した結果 (Williams and Druffel, 1987) であり、当然ながらターンオバ

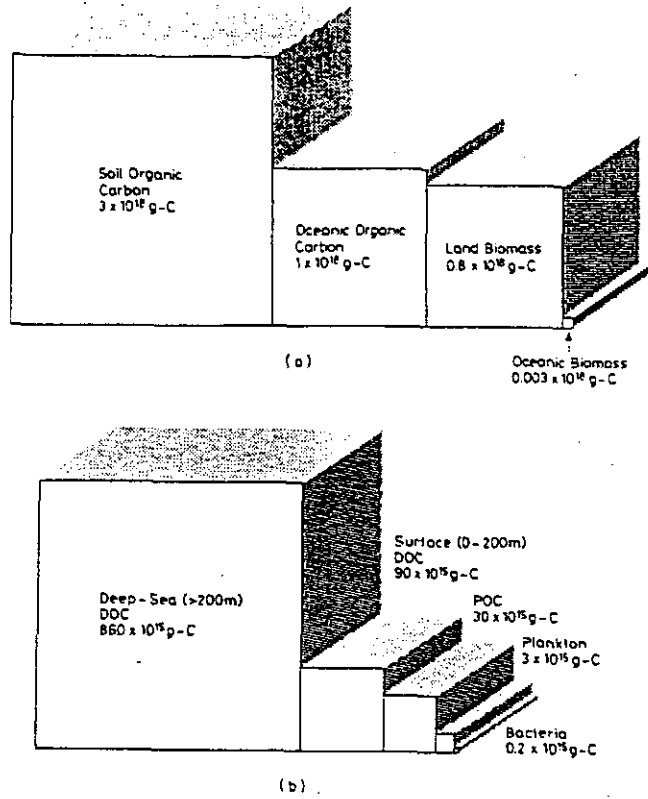


図 1 海洋及び陸地の有機炭素プールの比較 (a), 海洋における有機炭素プールの分布 (b) (Mopper and Degens, 1979)

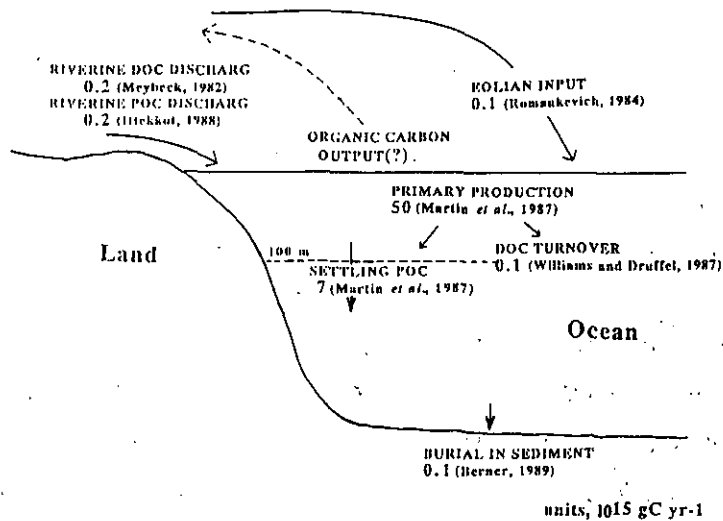


図 2 海洋を中心とした有機物プール間での炭素フラックス (田上, 未発表)

一値は小さくなる。しかし、基礎生産された有機物の20-40%は、溶存有機物として従属栄養細菌に利用されていることが微生物食物連鎖の研究から指摘されている (Azam and Furman, 1984)。従って、少なくとも海洋表層において、溶存有機物の一部はもっと活発な代謝系に組み込まれていると考えられる。このように溶存有機物の海洋化学的な役割について多くの議論があり、また溶存有機物の全量を知るための溶存有機炭素の測定法についても多くの努力が払われてきたが、現時点ではそのいずれも解決されていない。

## 2. 溶存有機炭素の測定

海水中の溶存有機物が、有機物のプールとして巨大であることから、その海洋学的役割について多くの研究者の興味を引きつけてきた。表1に非常に大まかではあるが、DOC研究の流れをまとめた。今世紀初頭には、溶存有機物は海産生物の栄養源として利用されている可能性が示唆されていたが (Putter, 1909), それを否定する意見も発表されている (Krogh, 1930)。1960年代には溶存有機物を酸化し、生成する炭酸ガスを定量することにより溶存有機物全量を溶存有機炭素

表 1 溶存有機物研究の概要

1909	Pütter		DOM : A source of food for organisms
1930	Krogh		Disproved
1964	Menzel & Vaccaro	Wet oxidation	
1966	Armstrong et al.	UV oxidation	
1968	Barber		Refractory nature of DOM
1969	Williams et al.		Old (3400yrs) 14-C "age" of deep water DOM
1974	Menzel		Homogeneity of DOC distribution as a feature of common to all areas of the ocean.
1973	Sharp	HTCO	Elevated DOC level
1973	Gordon & Sutcliffe	HTCO	Elevated DOC level
1978	MacKinnon		Disproved
1979	Gershey et al.		Disproved
1988	Sugimura & Suzuki	HTCO	Elevated DOC level & DOC/AOU relation
1991	DOC/N Workshop (Seattle)		Far from conclusion
1992	Martin & Fitzwater	HTCO	Elevated DOC level but fail to obtain DOC/AOU relation (oceanic water)
1992	Ogawa & Ogura	HTCO	Disproved (coastal water)
1992	Tanoue	HTCO	Elevated DOC levels but fail to obtain DOC/AOU relation (oceanic water)
1992	DOC/N Workshop report		Suzuki retracts DOC (1988) & DON (1985) papers

(DOC)として表現する方法が開発された。この方法が現在に至るまで溶存有機炭素測定法の原理になっている。その酸化方法として、酸化剤や紫外線が利用された。現在これ等の方法を一括して湿式酸化法(WCO: Wet Chemical Oxidation)と呼んでいる。湿式酸化法の開発により、DOCが比較的簡単に測定できるようになり、これ以後海洋におけるDOCの測定が本格的に開始された。1970年前半には、湿式酸化法で得られる海水中の溶存有機物に関するおおよその知見がまとまった。その結果、溶存有機物は生物学的分解に対して非常に安定であり、その年令はそれを含む海水の年令よりも古く、その分布は全海洋を通してほぼ均一に分布していることがわかった。一方、紫外線や酸化剤を用いる湿式酸化法は、溶存有機物を100%酸化していない事が知られていた。海水中の溶存有機物の組成及び有機化学的性質がわかっていないために、その全量を測定することは難しく、仮にできたとしても、それを論理的に証明する事は不可能ではあるが、真の値に近づく努力は続けられた。1970年代初めには酸素の存在下で、より高温を用いて溶存有機物を酸化するDOC測定法が開発された。これを現在では、高温(触媒)酸化法(HTCO: High Temperature Catalytic (Chemical) Oxidation)と呼んでいる。本法によって測定されたDOC濃度は従来の湿式酸化法よりもかなり高い濃度を与えた。しかしながら、追試による結果は否定的であった。高温酸化法は、その潜在的有効性は認められていたものの、手順が煩雑であったり、分析過程での汚染等、問題点が多く、その後追及されなかった。このような経緯から、1970-1980年代、DOC分析法、ひいては溶存有機物の研究には大きな進歩が認められなかった。

1988年、Sugimura and Suzuki は、高温(680°C)かつ白金触媒下で、試水を直接酸化炉に注入し、有機物の酸化により生じた二酸化炭素を定量する高温触媒酸化法を開発し、海水中のDOC測定に適用した。この方法によれば、海水中のDOC濃度は、従来の湿式酸化法に比べて2-3倍高く、同時にその鉛直分布から海洋の中深層水中の物質循環には従来考えられていた表層由来の粒子態有機物ではなく、溶存態有機物が大きな役割を果たしていることが示唆された。この分析法による結果は海洋化学の分野に大きなインパクトを与え、島津(モデル TOC-500または-5000)、アイオニクス(モデル 555)、ドーマン(DC-190)、スミグラフ(TOC-90)等メーカー製や手作りの高温酸化法による測定器を用いて世界中で追試が開始された。その結果、高温酸化法で得られるDOCの値は従来の湿式酸化法に比べて高い値を報告した例が多いものの、上記結果を再現した例は報告されなかった。またその鉛直分布の特徴についても、報告者により異なっていた。下で述べるように、Sugimura and Suzuki (1988) で用いた測定器と同一の酸化及び測定原理の測定器(スミグラフ TOC-90)を用いた測定結果でも、上記結果は再現されなかった(Tanoue, 1992, a and b)。その後の検討により、Sugimura and Suzuki (1988) により発表された結果は、正しくないことが明らかとなり、この論文は取り下げられる事になっている(Suzuki, 1992)。以上のような経緯から明らかなように、現時点では海水中の有機炭素測定に関するコンセンサスは、得られていない。従って、本報告では、結論を述べる事はできず、その現状を紹介し、問題点を指摘したい。

### 3. 天然水の溶存態有機炭素及び窒素の測定ワークショップ

前記のような状況をうけて、1991年7月、米国シアトルで“天然水の溶存態有機炭素及び窒素の測定”ワークショップが開かれ、約30グループによる共通海水試料の相互比較及び分析法に関する問題点が討議された。

会議に先だって、ハワイ沖、北100km, U. S. GOPS, タイムシリーズ (HOTS) 観測点及びハワイ河川水試料が希望者に配布されており、各自の測定器及び測定法で得られたDOC測定値は分析者の名前を伏せて相互比較された。この相互比較の結果を例としてDOC測定の現状についてもう少し具体的内容に触れたい。DOC測定については28の研究者ないしグループが20種類以上の異なった測定器や測定法を用いて34の測定値を報告した。各研究者が報告した各自の繰り返し分析精度は+4%の範囲内にあり、また、いずれの分析の場合も測定した濃度範囲内で検量線は直線であった。相互比較試料を作成した責任者からは、高温触媒酸化法(島津TOC-5000)で測定するかぎりでは、各分析者に配布された試料について、試料毎の変動に有意な差はないと報告されている。

各研究者の報告値を図3に示す。ちなみに高温触媒酸化法(スミグラフ, TOC-90)を用いた筆者(田上)の測定値は、分析者番号17である。一見してわかるように同一海水試料であるにもかかわらず、各試料の報告値は広範囲に変動している。表層水を例にとると、DOCの測定値は300 $\mu$ Mを越える値から50 $\mu$ M以下の値までである。しかしながら多くの測定値は、50-150 $\mu$ Mの範囲にあり、さらに100 $\pm$ 20 $\mu$ Mの値が最も多い。この図では示されていないが高いほうの値は総て高温触媒酸化法によるもので、低いほうの値は湿式酸化法によって得られている。ただし、中央値付近で両者はオーバーラップしていた。従って、いずれの試料についても低い方の5-6個の値を除けば、図3に見られる変動は高温触媒酸化法のみ測定値の変動と同じと見なしてよい。

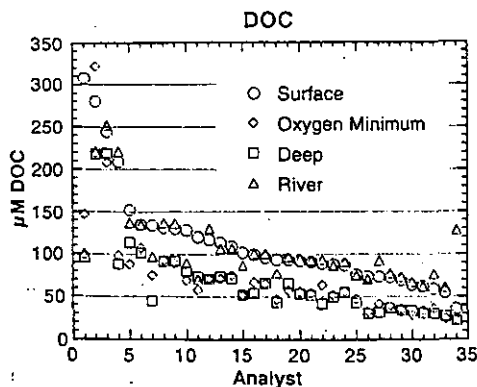


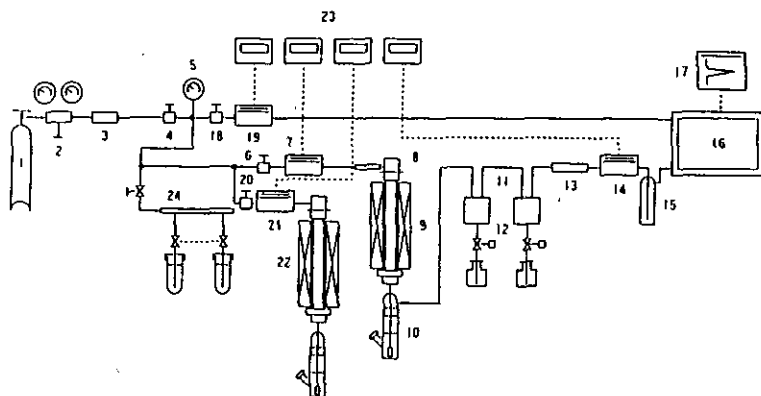
図 3 DOCの相互比較結果。海水試料は、HOTS観測点の表層水(10m)、酸素極小層(750m)、深層水(4000m)及びオアフ島河川水からクリーン採水器により採水され、GF/F濾紙により濾過後、リン酸でpH2.5に調整後凍結し、各分析者に配布された。分析番号は、若い方から表層水試料のDOC値が高い順に機械的に並べられている(田上, 1991)

図3から明らかなように、同じ高温触媒酸化法であっても、各分析者が報告したDOC値はデータとして相互に比較できる段階ではないことがわかる。ただし、大多数の分析者の値には、共通した傾向が認められる。即ち、1) 表層水と河川水の値は、ほぼ同程度である。2) 酸素極小層とそれ以上の深層水の値には、有意な差がない。3) 表層水と深層水との濃度差は、多くの場合30-40  $\mu\text{M}$ 程度である。つまり、DOCの絶対値は大きく変動するものの、各分析者の相対値の保存性は比較的高いことを示している。換言すれば、図3で見られる大きな変動の原因は、ランダム誤差ではなく、系統的な誤差によってもたらされたことを示唆している。この系統誤差の原因を考えてみたい。本ワークショップ中に前記測定器メーカーによるデモンストレーションが行なわれ、海水試料及びグルコース添加海水試料の測定が行なわれた。データを公表した高温触媒酸化法による3社、湿式酸化法による1社及びデータを公表しなかった高温触媒酸化法による1社の計5社の値は、相互に非常に良く一致した。このことは、高温触媒酸化法による測定器のシステム構成や用いる触媒等、分析条件はメーカーによりかなり異なっているにもかかわらず、熟練した分析者が分析を行えば測定器の違いによる系統的誤差は、余り大きくないことを示している。従って、図3に見られる変動は、用いた測定器の性能によるのではなく、それらを使用する際のキャリブレーションやブランク等の分析化学的吟味が十分でないことが最も大きな原因と考えられる。ただし、DOC相互比較及び測定器メーカーのデモンストレーションは、総て凍結保存試料を用いて行なわれた。海水試料を保存すればDOC濃度は減少するという報告と、濃度は変化しない、もしくはその変化は小さいという報告もあり、この点でもコンセンサスは得られていない。今回示した図3の相互比較試料についても、海水中の濃度を反映している保証はどこにもない事を改めて注意する必要がある。

DOC分析法に関する情報の整理や問題点に関して、共通の認識ができたことは、このワークショップの大きな成果と言えるが、高温触媒酸化法は湿式酸化法で酸化できない溶存有機物を酸化することによって、海水中のDOCの真の濃度により近い値を与えるか？もしそうであれば、両者の差の鉛直分布は、表層で大きいのか？深層で大きいのか？あるいは変化しないのか？そしてなぜか？等、DOCの濃度や分布に関する基本的な疑問点への解答は出せなかった。相互比較のデータから明らかなように、高温触媒酸化法によるDOCの測定は、方法論として確立しておらず、溶存有機物の酸化過程に果たす触媒の役割、種々の触媒の酸化能の違い等、本質的なことは不明のままであり、ひいては市販されている各メーカーの測定器の性能比較さえできないのが現状である。相互比較で明らかになった問題点を解決し、分析法を確立することが現時点での最も緊急の課題であろう。各研究者がすぐできる具体的課題としては、研究者が用いる測定器について、キャリブレーション、ブランク及び試料保存法等分析化学的に基礎的な事項を検討し、その結果や経験を持ち寄り、測定法に関する共通マニュアルを作成することが必要であろう。更に、各測定器の性能の吟味やデータの相互比較を可能にするために、DOC濃度に関する標準（海水）試料を作成することが必要不可欠であろう。なお、本ワークショップの結果は、Marine Chemistry 誌に1992年中に発表されることになっている。

#### 4. 高温触媒酸化法（スミグラフ，TOC-90）による分析法の検討

上記問題点について、筆者が用いている高温触媒酸化法（スミグラフ，TOC-90）による分析法の検討結果を簡単に紹介したい。スミグラフTOC-90の回路図を図4に示す。原理は比較的簡単で、3%白金触媒を充填し680°Cに加熱された酸化炉にマイクロシリンジにより直接海水試料を注入し、生じた炭酸ガスを純空気（窒素/酸素=4/1）をキャリアーガスとして非分散型赤外分析計に導入し、定量する。本測定器は、Sugimura and Suzuki（1988）が発表したシステムを改良したもので、主な改良点は以下の通りである。1）試料注入孔に使われていたセプタムを金属製のヴァルブに変え、試料注入時の汚染の可能性を無くした。2）検出器をより高感度に変えた。3）ハロゲンガスを除去し、有機物の酸化をより完全にするために、酸化炉内にサルフィクス及び酸化銅を導入した。改良の際、測定原理、有機物の酸化機構等、もとのシステムが変わらないよう注意が払われ、改良は、生成する炭酸ガスをより精度良く定量すること、及び汚染源の除去を主目的とした。これは酸化炉内で起こる酸化の仕組み、生成ガス等、分析の原理に係わる過程が良くわかっておらず、改良により、逆に測定器の性能を低下させてしまうことを恐れたためである（Tanoue, 1992a）。



- |                                 |   |  |
|---------------------------------|---|--|
| 1. Air cylinder                 | 10. Trap                                    | 18. Purge gas flow regulator             |
| 2. Pressure reducing valve      | 11. Electronics cooler                      | 19. Purge gas flow sensor                |
| 3. Gas purifier                 | 12. Solenoid valve                          | 20. Auxiliary carrier gas flow regulator |
| 4. Pressure regulator           | 13. Dehumidifier                            | 21. Auxiliary carrier gas flow sensor    |
| 5. Pressure gage                | 14. Carrier gas flow sensor (OUT)           | 22. Auxiliary reactor                    |
| 6. Carrier gas flow regulator   | 15. Mixer                                   | 23. Flow indicator                       |
| 7. Carrier gas flow sensor (IN) | 16. Non-dispersive infrared detector (NDIR) | 24. IC removal system                    |
| 8. Sample injection port        | 17. Data processor                          |  |
| 9. Reactor                      |   |  |

図 4 スミグラフTOC-90 回路図 (Sumika Chemical Analysis Service, 1991)

#### 4.1 キャリブレーション

2種類のタイプのキャリブレーションを検討した。即ち、濾過海水ないし脱イオン水で希釈した有機標準溶液を、通常のDOC測定に準じて酸化炉に注入する方法、及び脱イオン水に溶かした無機炭素（炭酸ナトリウム）を酸化炉を通さずに、その直下にとりつけたリン酸酸性水トラップ（図4、番号10）に注入する方法とを行なった。後で述べるように、2つのタイプのキャリブレーションで得られる検量線の傾き（=感度：検出器出力/ $\mu\text{M C}$ ）を比較することにより、DOC測定時における酸化カラムの状態、検出器の感度変化、ガス流路への炭酸ガスの混入ないしリーク、シリンジ誤差等、分析化学的基本事項を区別してモニターできる。

濃度一定の炭酸ナトリウム標準溶液の注入量を変化させて得られる検量線は、原点を通り、検討した0-800  $\mu\text{M C}$ の濃度範囲内で、注入量と検出器出力は直線となった（図5A）。このことから、測定系における炭酸ガスの混入やリーク及びシリンジ誤差は無視してよいことがわかった。異なった濃度の標準溶液を同一量注入して得られる検量線の回帰直線は、注入量ゼロの時原点を通らず、各標準溶液には一定量の炭酸ガスのブランクがあることがわかる（図5B）。これは

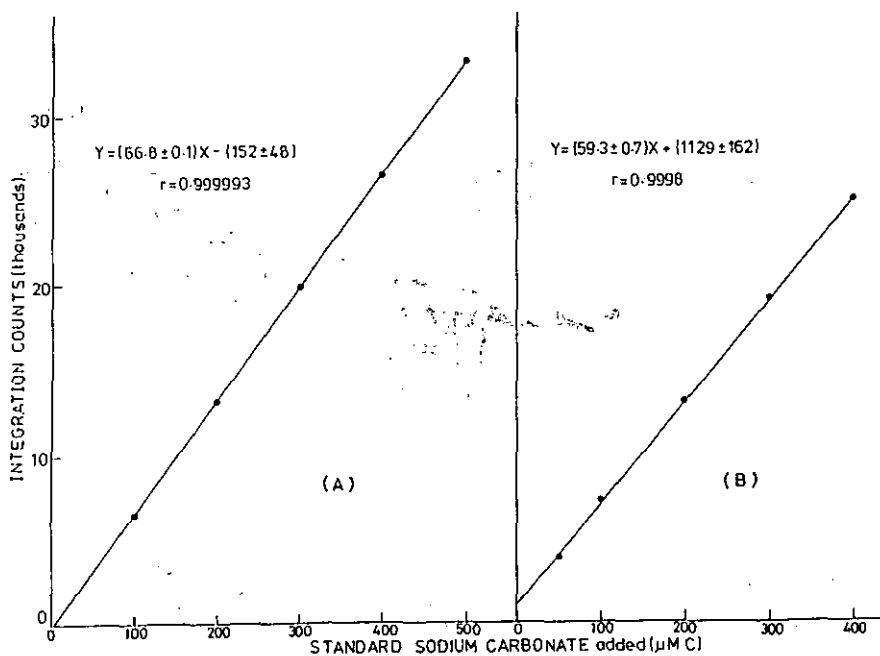


図 5 炭酸ナトリウム標準溶液によるキャリブレーション。水トラップに一定濃度（200  $\mu\text{M C}$ ）の標準溶液を50-200  $\mu\text{l}$ 注入した場合（A）と異なる濃度（50-400  $\mu\text{M C}$ ）の標準溶液を一定量（100  $\mu\text{l}$ ）注入した場合（B）（Tanoue, 1992a）

標準試料調整時に大気からの炭酸ガスの混入もしくは用いた脱イオン水に含まれていた炭酸ガスの除去が不十分であるためと考えられる。このブランク値は、 $100\mu\text{l}$ 注入量相当で $19.0 \pm 2.7\mu\text{M C}$ と算定され、炭酸ナトリウム標準溶液については、この値を補正した。

本報告で示すDOCの測定や方法論の検討は、観測船上で行なわれた。その全期間内での炭酸ナトリウム標準溶液を用いた測定器のモニター結果を表2に示す。モニター期間内を通して、検量線の傾き、即ち測定器の感度は、 $59.0 - 61.0$ （単位：検出器出力/ $\mu\text{M C}$ ）の範囲にあり、個々の検量線の標準偏差は $0.2 - 1.3\%$ の範囲にあり、相関係数は総て $0.9998$ 以上であった。この変動の傾向はランダムであり、一義的には検出器の感度変化を示すものであるが、事実上は検出器出力を積算する際のベースラインの乱れやノイズに起因するものと考えられる。

DOC測定に準じて得られる有機標準溶液を用いたキャリブレーションの結果を表3に示す。個々の検量線の傾き及び標準偏差は、それぞれ $52.9 - 59.2$ 及び $1.0 - 4.4\%$ の範囲内であった。また相関係数は $0.9975 - 0.9998$ の範囲内であった。これ等の値は、無機標準試料溶液で得られた値に比べて、感度及び相関係数は低く、標準偏差の変動幅は大きい。このような変動について、酸化カラムの交換やエージング及びシステム内に使われる試薬類の交換等との因果関係は認められなかった。無機標準試料溶液で認められた全期間内での変動が極めて小さいことから、有機標準試料溶液で認められる変動の原因は、システム全体にあるのではなく、酸化カラムにあると考えられる。

陸上実験において、無機標準試料を、DOC測定に準じて酸化カラムに注入して得られた検量線と、水トラップに注入して得られる検量線の傾きを比べると、両者には統計的に有意な差はなかった（表4）。即ち、無機標準試料については、酸化カラムを通じた場合と通さなかった場合で、測定器の感度は変わらない事がわかった。したがって、2つのタイプのキャリブレーションを比較することにより、注入した有機炭素量と生成した炭酸ガス量とのマスバランスから、濾過海水及び脱イオン水に添加された有機標準試薬の回収率を算定できる。表3及び4から算定される、グルコース及びフタル酸水素カリウムの回収率は $100\%$ ではなかった。船上実験での回収率は、脱イオン水+グルコース（ $96\%$ ）>海水+グルコース（ $94\%$ ）=脱イオン水+フタル水素カリウム（ $94\%$ ）>海水+フタル水素カリウム（ $92\%$ ）、陸上実験においては、海水+グルコース（ $94\%$ ）>海水+フタル水素カリウム（ $91\%$ ）であった。このような結果は、本研究で用いた高温触媒酸化法（スミグラフTOC-90）においても海水中の溶存有機物の酸化効率もしくは炭酸ガスとしての回収率は $100\%$ に達していないことを強く示唆するものであろう。

表 2 炭酸ナトリウム標準溶液を用いた全実験期間内における測定器の感度変化 (Tanoue, 1992a)

Date	Slope	Correlation coefficient	Date	Slope	Correlation coefficient
<i>Examined on board</i>			<i>Examined on land</i>		
11 May	59.9 ± 0.3	r=0.99995	17 June	59.3 ± 0.6	r=0.99987
13 May	60.6 ± 0.4	r=0.99992	18 June#	57.7 ± 1.1	r=0.99928
16 May	60.1 ± 0.5	r=0.99990	18 June*	57.0 ± 0.4	r=0.99991
18 May	60.2 ± 0.2	r=0.99996	20 June#	59.9 ± 0.6	r=0.99977
21 May	61.0 ± 0.2	r=0.99998	20 June*	60.5 ± 0.4	r=0.99994
25 May	60.7 ± 0.1	r=0.99999	20 June	59.4 ± 1.1	r=0.99951
26 May	61.0 ± 0.8	r=0.99983			
27 May	59.0 ± 0.7	r=0.99979			
29 May	59.4 ± 0.6	r=0.99985			
31 May	59.7 ± 0.5	r=0.99989			

\* Freshly prepared standard solutions of sodium carbonate were used.

# Freshly prepared standard solutions of sodium carbonate were injected into the oxidation column.

表 3 有機標準溶液を用いた検量線の回帰直線の傾き (= 感度) 及び相関係数 (Tanoue, 1992a)

	Slope	Correlation coefficient	Correlation of combined raw data
Glucose in seawater	59.1 ± 1.6	0.9985	Slope = 56.4 ± 0.6 r = 0.9998
	55.1 ± 2.1	0.9971	
	59.2 ± 0.6	0.9998	
	52.9 ± 1.1	0.9992	
	54.8 ± 0.9	0.9994	
	58.9 ± 0.9	0.9995	
Glucose in deionized water	56.5 ± 1.0	0.9994	Slope = 57.3 ± 0.7 r = 0.9997
	57.9 ± 0.6	0.9998	
Potassium biphthalate in seawater	57.4 ± 2.5	0.9964	Slope = 55.4 ± 0.6 r = 0.9998
	55.1 ± 1.0	0.9994	
	53.7 ± 1.6	0.9983	
	55.5 ± 1.9	0.9976	
	55.7 ± 1.9	0.9977	
Potassium biphthalate in deionized water	56.6 ± 0.9	0.9995	
Sodium carbonate* in deionized water	----**	----**	Slope = 60.0 ± 0.3 r = 0.99989

\*Standard solutions of sodium carbonate were injected into the water-trap.

\*\*All raw data from 10 calibrations were combined as one regression line. Data from individual calibrations are listed in Appendix 1.

表 4 有機及び無機標準試料を酸化カラムに注入して得られる検量線と無機標準試料を水トラップに注入して得られる検量線の比較 (Tanoue, 1992a)

Standard	Slope	Correlation coefficient	Correlation from combined raw data
Glucose in seawater*	55.3 ± 0.6 54.6 ± 0.2	0.99984 0.99997	Slope=55.0 ± 0.3 r=0.99995
Potassium biphthalate* in seawater	53.2 ± 1.1	0.99935	
Sodium carbonate*# in deionized water	57.7 ± 1.1 59.9 ± 0.6	0.99928 0.99977	Slope=58.8 ± 0.7 r=0.99970
Sodium carbonate**# in deionized water	57.0 ± 0.4 60.5 ± 0.4	0.99991 0.99994	Slope=58.5 ± 0.4 r=0.99994
Sodium carbonate*** in deionized water	59.3 ± 0.6 59.4 ± 1.1	0.99987 0.99951	Slope=59.3 ± 0.8 r=0.99973

\*Standard solutions were injected into the oxidation column.

\*\*Standard solutions were injected into the water-trap.

\*\*\*Same standard solution as used on board ship.

#Standard solutions of sodium carbonate were freshly prepared because the standards used on board ship, which had been kept in containers sealed with rubber caps, were contaminated with organic carbon.

#### 4.2 システムブランク

DOC 分析時のブランクの起源及びその程度を表5にまとめた。既に述べたように、無機標準試料を用いた検量線では、ブランクは検出されない (図5A)。従って、ブランクは酸化カラムが関与した過程で生じることは間違いない。新たに充填した酸化カラムは、キャリアーガスを流しながら、680°Cで2-3日空焼きする。その際、定期的に脱イオン水を注入しブランクの程度をモニターする。更に、使用前1-2日空焼きする。このようにして、十分に調整した測定器 (スミグラフ, TOC-90) での脱イオン水 (18MΩ) の有機炭素濃度は、通常20-30μM Cと測定される。この値は、外洋水で測定されるDOC濃度の10-30%もしくは、それ以上に相当する。従って、DOC測定時におけるシステムブランクの評価は、極めて重要になる。

表 5 スミグラフTOC-90によるDOC分析時のブランクの程度とその由来 (Tanoue, 1992b)

	Blank (μM C)	Source
Deionized water injection		
Just after conditioning	20-30	Water and instrument
During DOC analysis	40-60	Water, instrument and sample memory
Minimum running system blank		
Deionized water injection	9.6 ± 3.8 9.3 ± 13.9	Instrument and sample memory
Seawater injection	14.6 11.7 ± 8.6 11.3 ± 1.1	

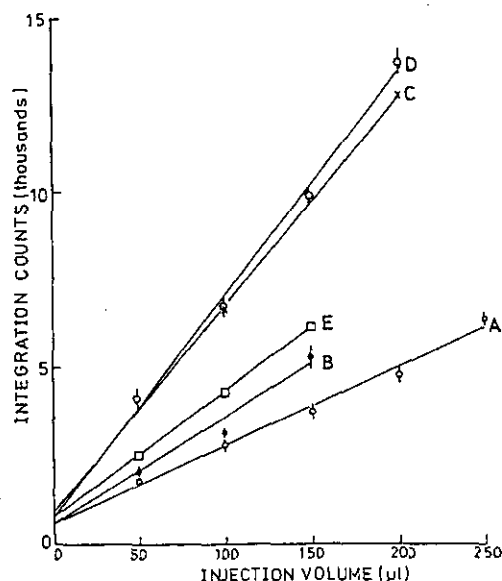


図 6 脱イオン水 (A,B) 及び海水 (C,D,E) の注入量と検出器出力との関係 (Tanoue, 1992a)

脱イオン水を注入して得られる有機炭素濃度の値は、脱イオン水自体に由来する有機炭素とシステムに由来する炭素の和と理解される。海水試料ないし脱イオン水の酸化カラムへの注入量を変えると、注入量と検出器出力の間には正の相関があり、その回帰直線から注入量ゼロでも検出器の出力が認められる (図6)。このことは、注入量に依存しないが、試料を注入することにより発生するブランクが存在することを示している。この値は、海水試料を注入した場合  $11 - 15 \mu\text{M C}$  の範囲にあり、脱イオン水の場合  $9 - 10 \mu\text{M C}$  程度であった (表4)。これ等の値には試料の注入量に依存するブランクが評価されておらず、システムブランクとしては過小評価といえる。更に、海水中のDOC測定中に脱イオン水を注入すると、おおよそ  $40 - 60 \mu\text{M C}$  に相当する有機炭素が検出される。同一酸化カラムで同じ品質 ( $18 \text{M}\Omega$ ) と考えられる脱イオン水を注入した場合のブランクは、通常  $20 - 30 \mu\text{M C}$  であることは既に述べた。系統だった実験を行っていないので、定量的な表現はできないが、DOC測定時において、ブランクは一定ではなく機器ブランク以外に前の試料の影響が次の試料の分析値の及ぶような、いわゆるメモリーブランクも存在すると考えざるを得ない。以上の結果から明らかなように、スミグラフTOC-90で得られるDOCの値には無視できない量のブランクが含まれることは明らかである。そして、そのブランク補正を考えるにあたって、実験室で予め求められた機器ブランクの補正では、不十分であり、DOC測定時のブランク、即ち running system blank と言うべきブランク値を評価し補正しなければならない。しかしながら、現時点で、その値を見積もる合理的な方法は開発されていない。

## 5. 結論

1) 高温触媒酸化法は湿式酸化法で酸化できない溶存有機物を酸化することによって、海水中のDOCの真の濃度により近い値を与えるか? もしそうであれば、両者の差の鉛直分布は、表層で大きいのか深層で大きいのかあるいは変化しないのか? そしてなぜか? 等、海洋における溶存有機物の存在量とその分布に関する基本的合意はできていない。

2) 高温触媒酸化法によるDOCの測定は、方法論として確立しておらず、溶存有機物の酸化過程に果たす触媒の役割、種々の触媒の酸化能の違い等、本質的なことは不明のままであり、ひいては市販されている各メーカーの測定器の性能比較さえできないのが現状である。

3) 高温触媒酸化法(スミグラフ, TOC-90)による分析法の検討から、グルコース等の標準試料の回収率は、100%以下であった。このことは、海水中の溶存有機物の酸化効率もしくは炭酸ガスとしての回収率は100%に達していないことを強く示唆するものである。

4) スミグラフTOC-90で得られるDOCの値には無視できない量のブランクが含まれる。そして、そのブランク補正を考えるにあたって、実験室で予め求められた機器ブランクの補正では、不十分であり、DOC測定時のブランク、即ち running system blank と言うべきブランク値を評価し補正しなければならない。しかしながら、現時点で、その値を見積もる合理的な方法は開発されていない。

## 文献

- Armstrong, F. A. J., Williams, P. M. and Strickland, J.D.H. (1966) : Photo-oxidation of organic matter by ultra-violet radiation, analytical and other applications, *Nature*, 211, 481-483.
- Azam, F. and Furman, J. A. (1984) : Measurement of bacterioplankton growth in the sea and its regulation by environmental conditions. In: J. E. Hobbie and P. J. LeB Williams (eds.), *Heterotrophic Activity in the Sea*, Plenum, New York, pp. 179-196.
- Berner, R. A. (1989) : Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* (Global Planet Change Section), 75, 97-122.
- Gershey, R. M., Mackinnon, M. D., Williams, P. J. LeB. and Moore, R. M. (1979) : Comparison of three oxidation methods used for the analysis of the dissolved organic carbon in seawater, *Mar. Chem.*, 7, 289-306.
- Gordon, Jr. D. C. and Sutcliffe Jr., W. H. (1973) : A new dry combustion method for the simultaneous determination of total organic carbon and nitrogen in seawater, *Mar. Chem.*, 1, 231-244.

- Ittekkot, V. (1988) : Global trends in the nature of organic matter in river suspensions. *Nature*, 332, 436-438.
- Krogh, A. (1930) : *Z. allg. Physiol.*, 12, 668.(\*)
- MacKinnon, M.D. (1978) : A dry oxidation method for the analysis of the TOC in seawater. *Mar. Chem.*, 7, 17-37.
- Martin, J. H., Knauer, G. A., Karl, D. M. and Broecker, W. W. (1987) : VERTEX: Carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep-Sea Res.*, 34, 267-285.
- Martin, J. H. and S. E. Fitzwater (1992) : Dissolved organic carbon in the Atlantic, Southern and Pacific oceans. *Nature*, 356, 699-700.
- Menzel, D. D. and R. F. Vaccaro (1964) : The measurement of dissolved organic and particulate carbon in sea water. *Limnology and Oceanography*, 9, 134-142.
- Menzel, D. W. (1974) : Primary productivity, dissolved and particulate organic matter, and the sites of oxidation of organic matter, in: *The Sea*, vol. 5, E. G. Goldberg, ed., John Wiley and Sons, NY, pp. 659-678.
- Meybeck, M. (1982) : Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *Am. J. Sci.*, 282, 401-450.
- Mopper, K. and Degens, E. T. (1979) : Organic carbon in the ocean: nature and cycling, in: *The Global Carbon Cycle*, B. Bolin, E. T. Degens, S. Kempe and P. Ketner, eds., pp.293-316, John Wiley & Sons, Chichester.
- Ogawa, H. and N. Ogura (1992) : Comparison of two methods for measuring dissolved organic carbon in sea water. *Nature*, 356, 696-698.
- Putter, A. (1909) : *Die Ernährung der Wassertiere und der Stoffhaushalt der Gewässer*. Thesis, Jena.(\*)
- Romankevick, E. A. (1984) : *Geochemistry of Organic Matter in the Ocean*. Springer-Verlag., New York, 334pp.
- Sharp, J. H. (1973) : Total organic carbon in sea-water-comparison of measurements using persulphate oxidation and high-temperature combustion. *Mar. Chem.*, 1, 211-229.
- Sugimura, Y. and Suzuki, Y. (1988) : A high temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of liquid samples. *Mar. Chem.*, 24, 105-131.
- Sumika Chemical Analysis Service (1991) : *Instruction manual, Sumigraph model TOC-90*, Osaka.
- Suzuki, Y. (1992) : On the Measurement of DOC and DON in Seawater. *Mar. Chem.*, in press.

- Suzuki, Y., Tanoue, E. and Ito, H. (1992) : High temperature catalytic oxidation method for dissolved organic carbon determination in seawater-examination and improvement. *Deep-Sea Res.*, 39, 185-198.
- Instruction Manual, Sumigraph model TOC-90. p.27, Sumika Chemical Analysis Service, Ltd., Osaka, Japan, 1991.
- 田上英一郎 (1991) : 天然水中の DOC と DON の測定に関する国際ワークショップ, 文部省科学研究費補助金重点領域研究 オーシャンフラックス ニュースレター, 3, 6-10.
- Tanoue, E. (1992a) : Vertical distribution of dissolved organic carbon in the North Pacific as determined by the high-temperature catalytic oxidation method. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 111, 201-216.
- Tanoue, E. (1992b) : Three vertical profiles of dissolved organic carbon in the North Pacific. *Mar. Chem.*, in press.
- Williams, P. M. and Druffel, E. R. M. (1987) : Radiocarbon in dissolved organic carbon in the central north Pacific Ocean. *Nature*, 330, 246-248.
- (\*)原著は見えていない。Duursma, E. K. (1965) : The Dissolved Organic Constituents of Sea Water. In: *Chemical Oceanography*, Vol. 1, J. P. Riley and G. Skirrow (eds), 433-475, Academic Press, New York. より引用

# 水域での内部生産物質の定量法

木幡邦男 (国立環境研究所地域環境研究グループ)

## 1. はじめに

閉鎖性海域での水質環境基準達成率は依然として低いレベルにある。海域の有機性汚濁の原因としては、陸域から流入する有機物質のほかに、海域内部で、主として植物プランクトンの増殖によって生産される有機物(内部生産物質)に由来するものがある。

現在、環境基準はCODで規定されているが、内部生産を行う一次生産者はクロロフィルaや炭素量の生物量で表現されることが多い。内部生産が夏期に盛んなことから海域でのCOD値は、夏期に高く、冬期に低い(図1)。同様の季節変化は、クロロフィルa値にも見られる(図1)。この様なCODやクロロフィルa値に見られる性質を利用して、閉鎖性海域の有機物を、陸域からの負荷と内部生産由来の物とに分ける試みがなされており、例えば、 $\Delta$ COD法、クロロフィルa(Chl a)との相関を用いたy切片法が知られている。

本報告では、内部生産有機物を表すパラメータとなるCOD, Chl a, 炭素量等の相互関係や、内部生産を行う植物プランクトンによる炭酸固定の過程を、主に、当研究所海洋関係の研究者(渡辺正孝・竹下俊二・中村泰男他)との共同研究で得られた結果に基づき、紹介する。

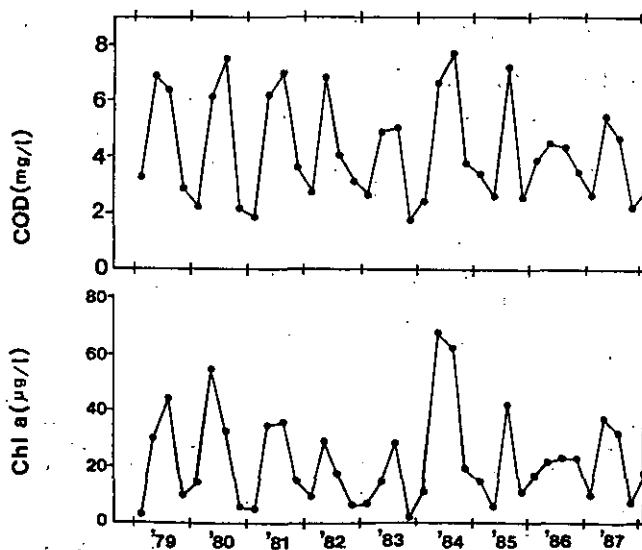


図 1 東京湾表層水にみられるCOD, Chl a の経年変化

(国立環境研究所環境情報センター公共用水域水質データファイルより作図)

## 2. 分析方法

### 2.1 懸濁態有機炭素

試水中の懸濁態炭素は、試水をグラスファイバーろ紙でろ過後、ろ紙上に捕集された物を柳本CHNコーダーMT-3を用いて、以下の手順で分析した。

- (1) GF/CあるいはGF/Fろ紙を450℃にて4時間焼く。
- (2) ろ紙を評量する。
- (3) 上記ろ紙を用いて、試料水100~2000mlをろ過する。
- (4) ろ紙を0.5M硝酸アンモニウム溶液で洗浄する。
- (5) 分析時まで凍結保存する。
- (6) ろ紙を80℃にて48時間乾燥させる。
- (7) ろ紙を評量する。
- (8) CHNコーダーにて分析する。

### 2.2 クロロフィルa

植物プランクトンは、光合成のためにChl a, b, c やカロテノイドなどの色素を持つ。このうち、クロロフィルaは、全ての植物プランクトンに共通に存在し、生物量を表すパラメータとなるが、Chl b, c や様々なカロテノイドの分布は植物プランクトンの種類により異なり、植物プランクトンの分類上の情報を与える。ここでは、高速液体クロマトグラフィー(HPLC: 図2)を用いこれら光合成色素を同時に分析した。溶離液には、溶液A(イオン対溶液-水-アセトン-アセトニトリル, 5:25:20:50)と溶液B(アセトン-酢酸エチル, 50:50)を用い、初めA液100%から20分後にB液100%になるリニアグラジエント系を使用した。検出器にフォトダイオードアレイ(島津SPD-M6A)を使用し、溶出物質の吸収スペクトルをモニターして色素を分離、同定した(図3)。

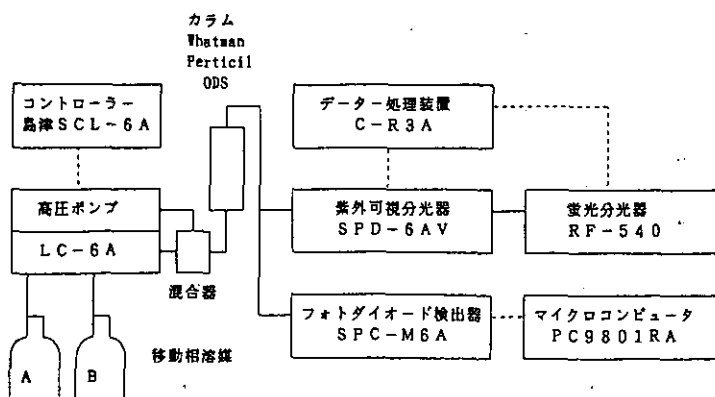


図 2 植物プランクトン中の光合成色素測定用高速液体クロマトグラフィー測定系

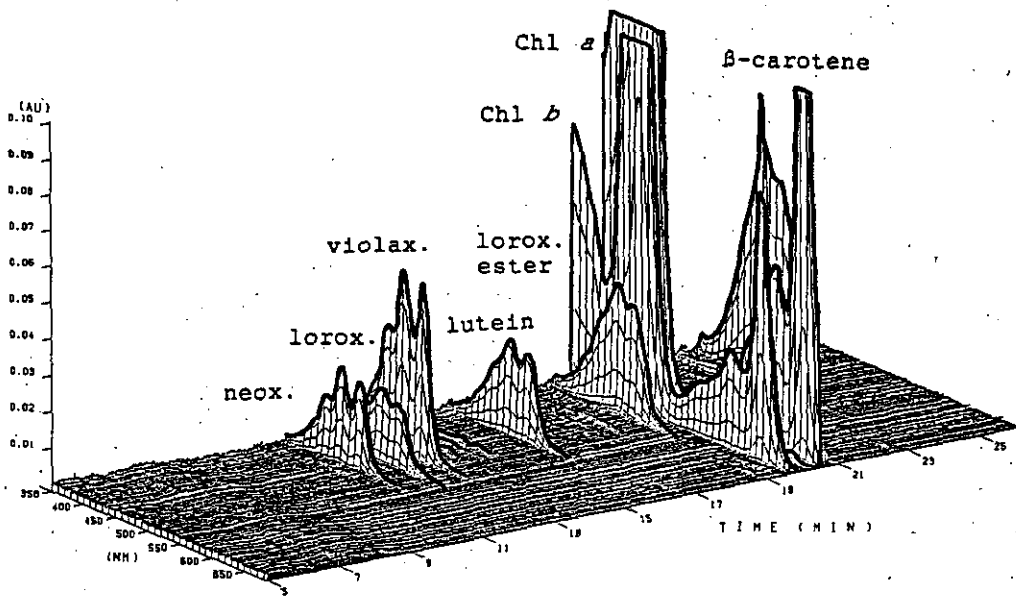


図 3 ブラシノ藻 *Pyramimonas parkeae* 中の光合成色素の3次元クロマトグラムの場合

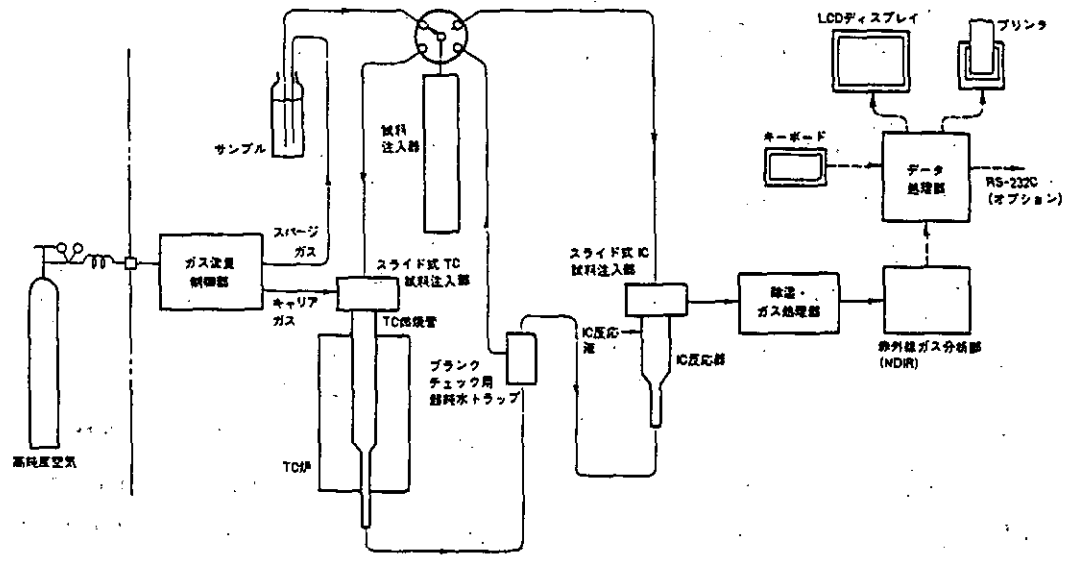


図 4 島津全有機炭素分析計TOC-5000の基本構成

### 2.3 全有機炭素及び溶存有機炭素

全有機炭素 (TOC) は試水をそのまま、また、溶存有機炭素は試水を予め450°Cで焼いたGF/Fろ紙でろ過後、島津TOC-5000に注入して測定した。測定原理を図4に示す。TOCの測定には、懸濁物質をスターラーで攪拌しながら測定できる島津懸濁試料測定キットを併用した。

### 3. 植物プランクトン中の炭素、クロロフィルa量

植物プランクトンは光合成により炭素を固定し、Chl a等の構成物を合成する。本報告では、これらが変化する様子を、ラフィド藻の *Heterosigma akashiwo*, *Chattonella antiqua*, プラシノ藻の *Pyramimonas parkeae* を1m<sup>3</sup>のタンクで培養して得られた結果について紹介する。上記植物プランクトンは、明暗条件下で同調培養すると、明期に細胞内炭素含有量が増加し、同時にChl a量も増加する(図5)。上記植物プランクトンは、暗期に2分裂により細胞の数を増す。したがって、炭素量・Chl a量を細胞濃度で割って得られる細胞1つ当たりの量には、明瞭な日周性が見られる(図6)。暗期では、Chl a量は殆ど変化しないのに炭素は呼吸のため消費されるため、*P. parkeae* ではChl a/炭素量の比にも日周変化が見られる(図6)。しかし、*H. akashiwo* や *C. antiqua* では、その差は、僅かであり、一定の培養条件の下では、Chl a/炭素量の比はほぼ一定と考えられる(図7, 表1)。

一方、植物プランクトンの種が異なればChl a/炭素量比が違うのはもちろんであるが、同一種でも異なる培養条件下では、この比が変化する。特に、培養時の照度が大きく影響することが知られているが、培養時の栄養条件の変化でも、比の値は変化する(表1)。

### 4. 有機物を表すパラメータ相互の比較

海域の有機物を表すパラメータとして、CODやTOC, DOCが使用され、内部生産に由来する有機物を表すパラメータとしては、これらの他にChl aや粒子状炭素(POC)が使用される。ここでは、東京湾奥部で採水した試料につき分析した上記パラメータ相互の関係を求めた。

船橋沖沿岸域の航路部に Stn.A, 沖の航路入り口部に Stn.C, 東京湾中央部に Stn.B, さらに茜浜地先浚渫窪地に Stn.D を設定し、1991年5月から1992年2月までの期間に9回調査を行った。各地点で温度、塩分、溶存酸素(DO), pHを1mごとに多項目測定器で測定し、表層から底層まで約3mごとに採水した試水につき栄養塩, COD, Chl aなどを測定した。また、試水をGF/Fフィルターで濾別し、粒子状炭素(POC)と溶存有機炭素(DTOC)に分け、それぞれ前記の方法で測定した。これらの和をTOCとし、同一試料に付き、別に測定したCOD値と比較した。COD測定はJISに準拠した過マンガン酸カリウム酸性法で行った。夏期に採水した約50検体で得られた結果から、TOCとCODには概ね良い正の相関が得られたが、特に底層で、溶存酸素の少ない水深の試料では大きな違いが見られた(図8)。これは、

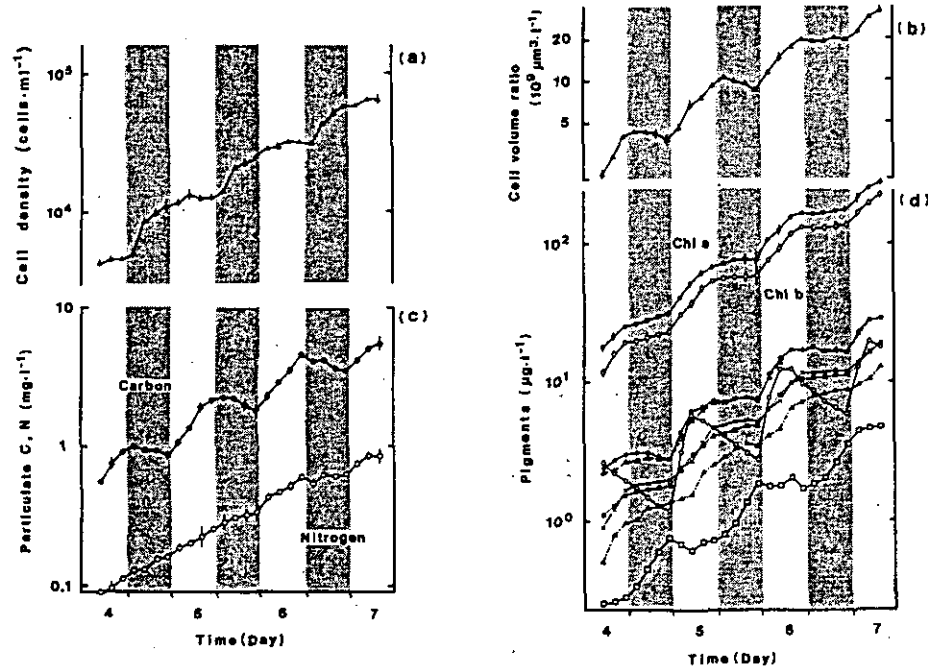


図 5 ブラシノ藻 *Pyramimonas parkeae* 細胞構成物質の増加の様子。  
影の部分は、12 : 12 時間明暗周期の暗期を表す。  
(a) 細胞濃度, (b) 細胞体積, (c) 細胞内炭素・窒素,  
(d) 光合成色素

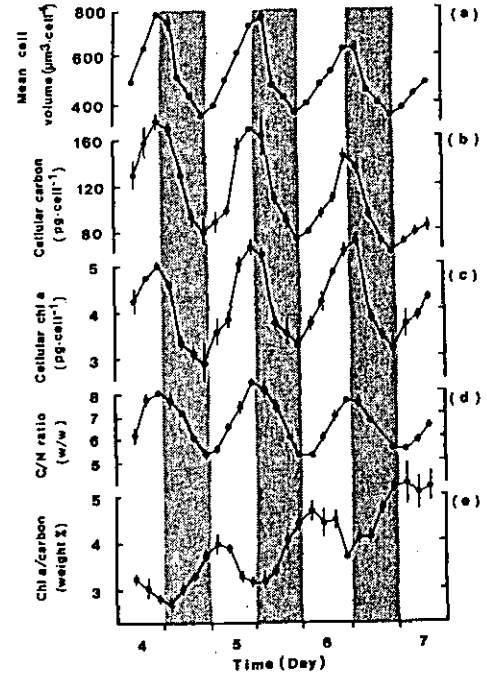


図 6 ブラシノ藻 *Pyramimonas parkeae* 増殖中細胞に  
みられる日周変化。(a) 平均細胞体積, (b)  
細胞内炭素, (c) Chl a, (d) C/N比,  
(e) Chl a/炭素比

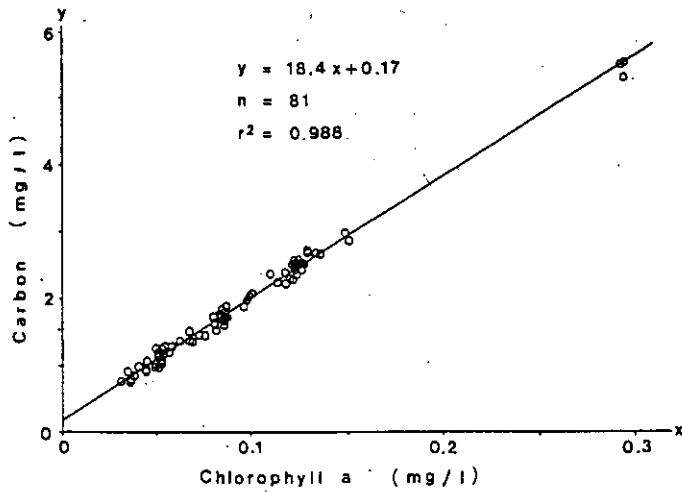


図 7 ラフィド藻 *Chattonella antiqua* の Chl a と炭素量の相関

表 1 植物プランクトン中の元素比

種名	C:N:P モル比			C/Chl a 重量比
Redfield number	106	16	1	
<i>Chattonella antiqua</i>	106	19	3.6	18
<i>Chattonella antiqua</i> (N欠)	106	16	2.4	
<i>Heterosigma akashiwo</i>	106	19		16
<i>Pyramimonas parkeae</i>	106	16	5.3	19
<i>Chaetoceros</i> sp.	106	16	1.7	66
<i>Chaetoceros</i> sp. (P欠)	106	7	0.1	435
<i>Amphiprora hyalina</i>	106	15	2.2	42
<i>Amphiprora hyalina</i> (P欠)	106	5	0.1	196
<i>Skeletonema costatum</i>	106	14	1.6	23
<i>Skeletonema costatum</i> (P欠)	106	7	0.1	167

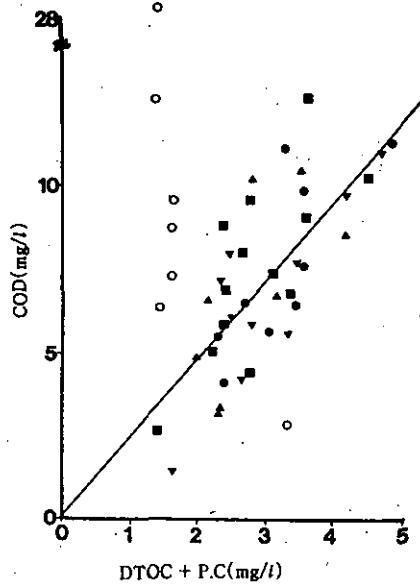


図 8 夏期に東京湾の地点 A (●), B (■), C (▲), D (▼) で得られた試料の全有機炭素 (DTOC+POC) と COD の相関。白抜きの記号は、DO が 3 mg/l 以下の試料を表す。

還元状態の試水には硫化水素を初め、金属などによる還元剤が多く含まれ、過マンガン酸カリウムを多く消費したためと思われる、このような水域では、COD が有機物の指標になり得ないことが示された。

POC と Chl a との各月ごとの相関は非常に高かった ( $r \approx 0.9$ ) (図 9)。しかし、POC/Chl a 比には明瞭な季節変化が見られ、春に高く、秋に低かった。前述のように、植物プランクトンの種類の違い (例えば、珪藻と渦鞭毛藻) で、植物プランクトン細胞内の POC/Chl a 比が大きく異なることから、本領域で見られた比の季節変化の原因として、粒子状炭素の源である植物プランクトンの主要種が季節により異なったことが考えられる。また海水中の粒子状炭素は、植物プランクトンの他に、バクテリア、従属栄養性鞭毛虫等の微小生物やそれ等の死骸などで構成される。全粒子状炭素に占める植物プランクトンの寄与率が季節によって大きく変動したことが、POC/Chl a 比に季節変化が観測されたことのもう一つの原因として考えられる。

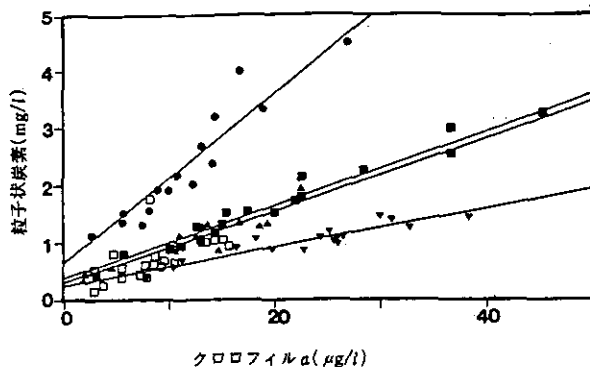


図 9 東京湾の地点 A, B, C, D にて得られた試料の粒子状炭素量と Chl a 量の相関。(●) 5月, (■) 7月, (▲) 8月, (▼) 9月, (□) 10月。

海水試料を濾過せずに、懸濁試料測定キットを併用した全有機炭素分析計を用いて測定することで、海中の粒子状炭素と溶存炭素の和が測定できる。また、同じ試料の濾過後の溶存炭素との差を取ると、粒子状炭素量が計算される。図 10 に、この様に全有機炭素分析計を用いて得られた POC 値と、元素分析計で測定された POC 値を比較した。両者の相関は良いものの、得られた絶対値には差があった。原因については、現在検討をしているところであるが、一つには、全有機炭素分析計での検出効率が少し低いことがあるのかも知れない。

我々の研究グループでは、この分野の研究はまだ始めたばかりであり、各分析法の検討も、また、データの蓄積も十分ではない。閉鎖性海域の水環境を理解したり、評価したりするために、今後も、様々な方法による内部生産物質の評価法を検討し、相互の関連を明らかにする必要があるだろう。

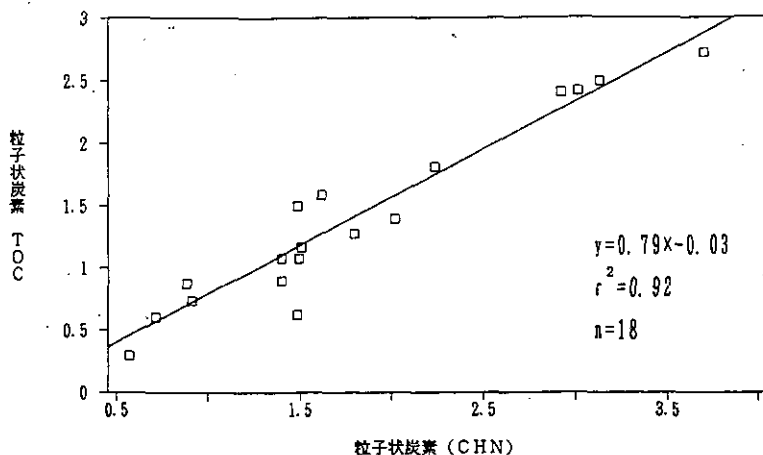


図 10 分析法による粒子状炭素量の差

## 討論のまとめ

座長 大槻 晃 (東京水産大学水産学部)

(座長) 最初に5分ばかり頂いて、簡単な Introduction をしたい。

字が小さくて申し訳ないが、自然界中の有機物を表すのに、いろいろなパラメータがあるが、一般には、炭素が使われる(図1)。微生物の場合には、有機性の窒素で表した方が良い場合もある。

有機物には、溶存態、懸濁態の区別に基本的問題がある。通常、硝子繊維フィルターを用いる。これには、濾過しているうちに詰まるので、一定のサイズを取っているかどうかとか、フィルターによる吸着等の問題がある。他に、超遠心分離を用いる方法があるが、粒子径と回転速度に問題がある。

また、懸濁態については、動物の、例えば輪虫等のような物で、どの大きさまで懸濁態に含めるか、あるいは、動物の現存量として表現するのかを検討しなければならない。粒径が小さいものについて、特に海域では、非生物態の割合が高いが、有機物を表す炭素として、生物態・非生物態をどのように区別するかと言う問題も含む。

生物態と非生物態の区別には、クロロフィル a, ATP, 核酸量等を測る方法が知られている。これらの事は、有機物を分析する際の前処理などで考慮されなければならない。

様々なDOCをはかる方法が知られており、また分析機器も市販されている。溶存の有機体炭素分析の概略を示す(図2)。昔行われていたのは、(試料を)濾過後、蒸発乾固させ、過塩素酸で酸化して(炭素を)二酸化炭素に変える。(二酸化炭素を)一定のアルカリに吸収させ残ったアルカリを滴定して定量する。その後、アンプル法として知られる、酸化剤としてペルオキシ2硫酸を使い、二酸化炭素を赤外で検出する方法が、非常に広く使われるようになった。最も最近注目を集めているのは、直接高温乾式触媒酸化法で、試料を直接高温の中に注入し酸化した後、二酸化炭素を赤外で検出する。1960年代のメンツェルの方法の後、過酸化水素と混合した試料に200nm以上のUV照射による酸化を行い、二酸化炭素を赤外で検出する方法がでてきた。ただし、私は、この方法はTOC測定としては、うまく行かなかったと思う。

その他、CODのように化学的酸化で、酸化剤の減少から炭素の量を測定する方法もある。

懸濁態については、濾紙で捕集した後、元素分析計で測定する、高温酸化と同等の方法がある。二酸化炭素の検出には、重量測定、熱伝導率、赤外検出、ガスクロマトグラフィーの方法がある。最近、高温酸化の方法で全有機炭素から溶存有機炭素を引いて、その差として懸濁態を求める方法が行われている。

1) 溶存態と懸濁態の区別	a. 用いるフィルターの孔径（フィルターへの吸着） b. 超遠心分離の回転数
2) 懸濁態の定義	a. 大きさ（小型動物プランクトンとの区別） b. 生物態（主として植物プランクトン）と非生物態との区別
3) 生物態と非生物態の区別	a. クロロフィル- <i>a</i> b. ATP c. 核酸量 d. それらとPOCとの比 e. その他

図 1 天然水中の有機物の存在量を示す指標としての炭素量

1) 溶存有機態炭素（無機態炭素除去後）	a. 蒸発乾固-過塩素酸酸化-二酸化炭素-アルカリ吸収滴定 b. アンブル中での湿式酸化（ペルオキシ二硫酸カリウム）-二酸化炭素-IR検出 c. 過酸化水素-UV照射（200nm以上）-二酸化炭素-IR検出 d. 直接高温乾式触媒酸化-二酸化炭素-IR検出 e. 湿式・酸化剤の減少量（化学的酸素要求量COD）からの推定
2) 懸濁態炭素	a. 元素分析計-二酸化炭素-重量測定，熱伝導率またはIR検出（高温触媒酸化） b. 直接高温乾式触媒酸化（全有機炭素-溶存有機炭素）

図 2 水中の有機炭素の測定法

## [討論]

(亀井) TOCの測定は、TC-ICなのか？ ICは、高温燃焼炉と低温燃焼炉で燃焼効率が異なる。前処理で、無機炭素を除いて、TOCを測るべきなのか？

(木幡) 測るべきと言うわけではなく、現在のところ、他によい方法を知らない。ただし、TC-ICの計算で出すのは、誤差が多い。

(亀井) TOCの燃焼効率が異なるのに、TCの標準試料に $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を用いているのか？なぜ、フタル酸水素カリウムを用いないのか？

(田上) NDIR検出器の感度を、無機物質を標準にして検定している。有機物質では、酸化効率と検出感度をミックスした量しか測定できない。

(亀井) TCを測るときでも、無機炭酸を(STANDARDとして)用いてよろしいのか？

(田上) グルコースでも、酸化効率は100%ではない。(未知試料の)酸化効率が分かるまでは、有機物質は使えない。

(座長) 基本的には、検量線は無機炭酸を用いてつくり、それに対して、有機物の量を測る。

(亀井) 機器分析は、相対的な物。最適な標準物質を使わなければいけない。高温燃焼炉と低温燃焼炉とでは、 $\text{NaHCO}_3$ の酸化効率が異なる。この差の検量は、フタル酸水素カリウムで行う。

(座長) フタル酸水素カリウムの燃焼が完全でない以上、これから、未知試料の酸化効率は、求められない。むしろ、無機炭酸で検量線を作った方が、共通の値を得られる。

(田上) 私の論文では、無機の炭酸で検量し、燃焼効率は分からないとするのが客観的としている。ちなみに、無機の炭酸を酸化炉を通して(通さなくても)、NDIRの感度は変わらない。

(橘) 酸化効率は、グルコースでも100%ではないというお話だが、白金触媒の状態によるのか？

(田上) 白金触媒のエイジングのような状態に依存していない。白金触媒が、酸化に関与しているかどうか分からない。炭素のマスバランスから酸化効率を計算するが、(試料が)酸化炉の内部に吸着するとか、パイロリシスの影響もここで言う酸化効率に含まれる。

(座長) サンプル量が少ないので、全量が燃焼炉で燃焼している保証がない。懸濁物質を含む試料で、均一にサンプルが採れているかどうかの問題もある。

(橘) COD値は地下水でも問題がある。私は、振ってから測る。木幡氏は、なにか前処理として条件を設定しているのか？

(木幡) なにも検討していない。

(座長) 溶存酸素の少ない試料であるから、還元性の無機物を含むのだろう。

(橘) 振るなどして安定してから、測定すべき。

(渡辺) 環境研にお願いしたい。田上さんのように、うすい濃度ではDOC, TOC測定に問題があるだろうが、高い濃度では、COD, BODに比べ、正しい。河川の規制はBODで行われている。私は、長良川の河口堰に関係した仕事を行った際、BODが上がらないにもかかわらず、TOCの増加があるという問題に直面した。環境庁として、TOC測定を推進してほしい。

(田上) 木幡氏に聞きたい。内部生産を求めるという事だが、今の方法でできるのか。問題を指摘するのは容易で、(TOCとCODが)還元的だから合わなかったと説明する事はできる。CODには限界があるのでは？

(木幡) ご指摘の通り。次のステップとして、分画を行う。分子の大きさや、化学的性質の差を用いた分画後に、TOC, DOCを測り、沿岸の海水を特徴付けるパラメータにしたい。

(座長) 私の経験から言います、私もこの研究所におりましたんですが、CODを測って何が言えるかには、はっきり言って疑問がある。希釈条件を変えれば、値が何倍も変わってくる。根本的な仕事を言えば、田上先生がおっしゃっている様に、ORGANIC CARBONでいったらどうだという事になる。今、渡辺先生がおっしゃった様に、河川をBODにしておきながら、海と湖沼をCODでやる。これは、はっきり言ってナンセンス。私が、環境庁の委員をしたときには、こんな事をなぜやっているのかを尋ねたときに、当初、川の規制をする際には、BODが一般的という返事だった。よく考えると、なぜBODなのか、基本が分からない。処理をして、BODをなくした水を川に流すのだから、BODを測るのはおかしい。少なくとも、CODか何かでないと、理屈を付けるのに非常に困る。ただ、行政的にはCODのデータがたくさん貯まっているので、簡単に変えられないという問題がある。それを、ここで途切って新しい物に変える訳にはなかなか行かない、というのが、当時の環境庁の説明でした。相関を求めておいて、やれるようにしておけば、前のデータを使えるのではないかと15、6年前に言っても、変えていない。現実の比較をするという立場では、TOCで難しければ、河川をCODに変えておく必要があるだろう。

(田上) いつも不思議に思うので、ぜひ、環境研の人にやってほしい事がある。海洋の方で例えば、リグニン等が、陸起源性のバイオマーカーとして使われる。残念なのは、バイオマーカーは安定だから用いられる。安定なバイオマーカーが、どれだけ不安定な物を連れてくるかについて誰も知らない。バイオマーカーとして非常に安定な、陸起源のリグニンでも結構ですが、リグニンなんかを測りながら、それがどのくらい陸起源のバイオロジカルに分解するような有機物を連れてくるかを、2、3年モニターすれば、最終的には、リグニンを測るだけで、不安定な物がどれだけあるかが分かるようになる。そのような、SYSTEMATIC な研究は、世界的にもない。是非とも、お願いできないだろうか。