

F-49-'93/NIES

# 霞ヶ浦臨湖実験施設研究発表会 講演報告集 — 7 —

Proceedings of the Conference on Limnological Studies at the Kasumigaura  
Water Research Station, NIES. Part 7

春日 清一

高木 博夫編

Edited by Seichi KASUGA

Hiroo TAKAGI

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

環境庁

国立環境研究所

## 序

霞ヶ浦臨湖実験施設は1984年3月完成以来、間もなく10年目を迎えようとしている。この間毎年研究成果の発表会を持ち1992年10月26日に第8回の発表会を開催した。この実験施設は、最近外国の研究者が長期滞在し利用されることも多くなった。その中から今回、アメリカと中国の2名の方の英文発表があった。これまでこの報告集は和文であったが、国際化を意識的に進めなくてはならない状況が生じつつある。また強い働き掛けをしないにも拘らず多くの所外の方々が参加下さるようになりより一層、内容の充実を求められている。

今回の発表会は特別のテーマを設けておらず、霞ヶ浦を対象としたものが約半数で、他の湖沼や海に関する報告も含まれ、水の化学分析から生物まで多岐に亘った内容である。日本の湖沼の水質改善が遅々として進まない事への、研究者の苦悩を湖沼調査法の新たな開拓の努力の中に読み取っていただければ幸いである。また地球環境問題に対応するための幾つかの研究もあり環境研究の流れを反映したものになっている。この発表会講演の他、臨湖実験施設実験用湖水の水質測定結果と霞ヶ浦臨湖実験施設関係資料を加え本報告集とした。

発表会に遠路から参加され討論に加わっていただいた所外の方、また開会の挨拶をいただいた市川所長他、この報告書の原稿の執筆に携わられた方々全員に感謝申し上げます。

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

### 霞ヶ浦臨湖実験施設研究発表

1. カートリッジカラムを用いた溶存有機物の分離、濃縮について	福島 武彦、小沢 秀明 高木 博夫、相崎守弘	-----	1
2. 水中溶存有機物と塩素の反応生成物としてのハロゲン化酢酸の定量	小沢 秀明	-----	5
3. Variability of Metabolic Quotients in Lake Kasumigaura Plankton	Richard S. J. Weisburd 河合 崇欣	-----	7
4. 霞ヶ浦湖岸域（美浦村大山）における水質特性と砂利採取事業の水質へ与える影響	相崎 守弘	-----	15
5. 1992年夏の風速と無酸素層の形成について	春日 清一	-----	20
6. 霞ヶ浦における藻類種の変遷に及ぼす因子について	矢木 修身、内山裕夫 大久保紀男、高村義親	-----	25
7. 霞ヶ浦湖畔船溜まりにおけるテナガエビの動態	春日 清一、増子 勝男 山根 爽一	-----	33
8. ハス ( <i>Nelumbo nucifera</i> ) と水位変化 - 実験的解析 -	野原 精一	-----	37
9. 微生物固定化法を用いた汚濁湖水の浄化	高木 博夫、金 周永 近山 憲幸、稲森 悠平	-----	45
10. 国内湖沼のメタン濃度と環境因子の関係	野尻 幸宏、中村 岳史、 大槻 晃	-----	48
11. 東京湾海水中のメタン濃度とその変動	中村 岳史、野尻 幸宏、 橋本 伸哉、大槻 晃	-----	51
12. 東京湾における青潮に関する研究 ---- 研究 -----	田中 秀之、竹下 俊二 木幡 邦男、中村 泰男、 相崎 守弘、滝井 進	-----	53
13. 太湖の環境 (The Environment in Lake Taihu)	Yiping Huang	-----	57

### 資料

1. 臨湖実験施設実験用湖水の水質測定結果	相崎 守弘	-----	63
2. 第8回霞ヶ浦臨湖実験施設研究発表会プログラム		-----	79
3. 第8回霞ヶ浦臨湖実験施設研究発表会参加者一覧		-----	80
4. 平成4年度施設利用計画		-----	81
5. 施設を利用した研究成果の一覧		-----	83

# 1. 臨湖実験施設研究発表

# カートリッジカラムを用いた溶存有機物の分離、濃縮について

国立環境研究所 福島武彦・小沢秀明・高木博夫・相崎守弘

## 1. はじめに

最近、環境水中の微量汚染物質などの分析の前処理、濃縮にカートリッジカラム（シリカゲル基材に各種の官能基を結合させた固相をプラスチック容器につめたもの）がよく利用されている。こうしたカラムを用いて河川、湖沼水などに含まれる溶存有機物の分画やある成分の濃縮が可能かどうかを調べることを目的に、ここでは基本的な操作条件の検討、環境水のカラム保持有機物量の変化特性や固相抽出物の特性把握に関して基礎的な実験を行った。なお、当研究で目標とする溶存有機物の分画には、(1) 起源（たとえば外来性、内部生産）、(2) 分解性、濃縮性、(3) 有害物質生成能などによるものがある。

## 2. 実験方法

Sep-pakプラス（ミリポア社）のPS-2（ポリマー充填剤）とC18（C18修飾シリカ充填剤）を主な対象カートリッジとした。カラム抽出溶液を得るまでの操作段階としては、(1) カラムの洗浄（あるいはコンデションニング）、(2) ろ過済みのサンプルの注入（450度で焼いたワットマンGF/Fフィルターでろ過）、(3) 溶出液の注入があるが、その操作条件の検討として、洗浄方法（残存有機物）、サンプルの状態（pH、濃度）、サンプル量、溶出液の種類と量、再現性に関して基礎実験を行った。溶出溶媒（主にメタノール）によりガラスびんへ溶出されたサンプルは、約45度の温浴上で窒素ガスを吹き付けることにより溶媒を飛ばした後、減圧条件化で水分、溶媒を完全に除去したあと、蒸留水 20mlを加えて水溶液とし、TOC（Shimadzu TOC-5000；酸添加し通気後の不揮発性有機炭素）、UVスペクトル（Shimadzu UV-160）、蛍光スペクトル（Shimadzu RF-540）を測定した。なお、以下に示す結果では、UV吸光度は260nmの数値、蛍光強度はその最大が得られるExcitation 240nm、Emission 430nmのもののみで整理している。

## 3. 操作方法の基礎的な検討

各種の実験から、メタノールで洗浄を行っていないカートリッジには有機物が20ugC以上も存在し、TOCの測定誤差になること（図1）、pH3.0-3.5に調整したサンプルでは無調整のものに比べ捕捉量が約3倍もあること、同一量の有機物負荷でも濃度が低くなると（サンプル量が増えると）捕捉量が若干減ること（図2）、カラム通過液のUVと蛍光強度の変化から比較的に一定な捕捉率を示す有機物負荷量があること（Break-through実験；図3）、溶出液としてはメタノール3mlが適当あること、変動係数

がほとんど10%以下と再現性がよいことなどがわかった。以上から図4に示すような手順、条件でサンプル処理することとした。

#### 4. 捕捉率、捕捉物質の特性

臨湖実験施設の屋外実験池、霞ヶ浦、印旛沼、霞ヶ浦流入河川水などをサンプルとし

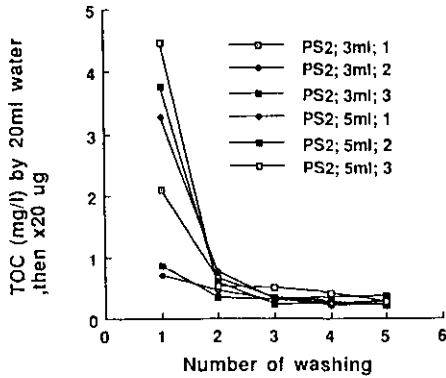


図1。メタノールによるカートリッジの洗い回数と溶出TOC量の関係 (PS2)

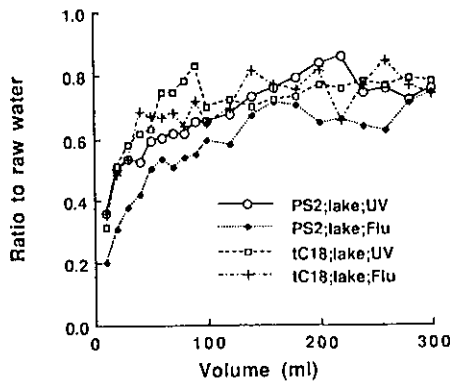


図3。カラム通過液のUVと蛍光強度の変化 (湖水)

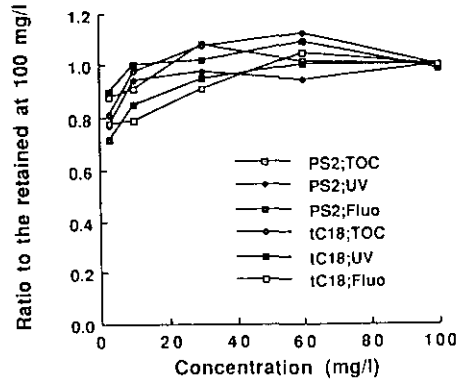


図2。有機物負荷を同じにした時の濃度と捕捉率の関係 (Aldrich Humic Acid)

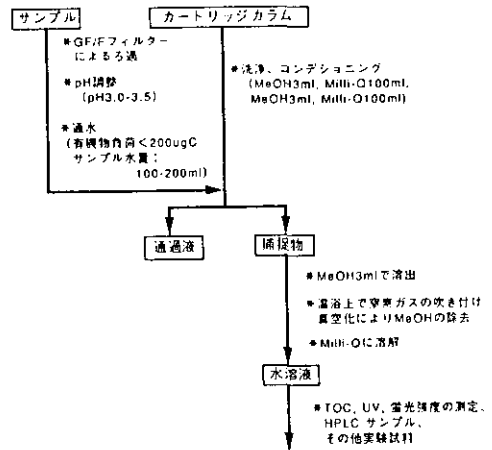


図4。サンプル処理の基本手順

て、PS2, tC18による捕捉率 (TOC, UV, 蛍光強度について、溶出液中の量/注入液中の量) を調べた。Humic Acid (Aldrich社製)についても捕捉率を求めるとともに、3.のチェックのいくつかを行った。また、溶出液を用いて分解実験を行ったり、HPLCによりその特性を調べている。以下に、主要な結果をまとめる。

1) 環境サンプルでの捕捉率はTOC, UV, 蛍光強度で差は少なく、PS2 で40-60%、tC18で20-40%程度となった。なお、Break-through実験の結果から、カートリッジに強力に捉えられ、溶出されないような成分の割合は10%以下であると推測された。

2) 捕捉率はサンプルのUV/TOC比 (あるいは蛍光強度/TOC比) にほぼ比例した (図5)。

3) 捕捉されたもののUV/TOC比はサンプルのそれと平均値では大差ないが、ばらつきは減っていて、特定の物質群が濃縮されているものと考えられる (図6)。

4) 実験池では、植物プランクトンの減少とともに溶存態のTOCが増加するが、このとき捕捉率は減少した (図7)。その場合の捕捉物質濃度は実験初期と大差なく、流入水 (除濁湖水) の10-30%増しに過ぎず、内部生産により生成された溶存有機物の捕捉率は極めて小さいことがわかる。その溶存態TOCのピーク後では捕捉率が若干増加し、捕捉物質濃度も0.5mgC/l程度増えた。内部生産された溶存有機物の変質、流入水の変化などの可能性がある。

5) Humic Acid溶液では、UV/TOC比が環境水のサンプルのそれと比べ2-3倍も大きいのに、捕捉率は10%程度 (TOC, UV; 蛍光強度では30%台) と極めて低かった。その理由については現在検討中である。

6) 元サンプルと溶出液について分解実験を行った結果、溶出液では数十日経過後でもほとんどTOCの減少は見られなく、カートリッジカラムに捕捉された成分には易分解性の有機物が少ないことがわかった (図8)。

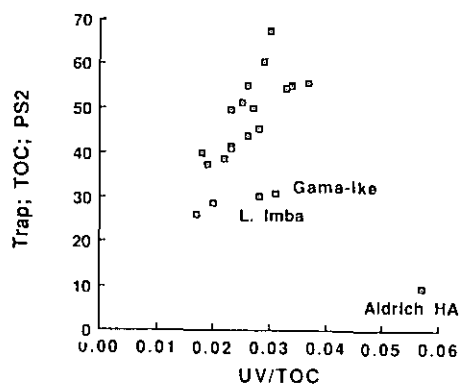


図5. サンプルのUV/TOC比と捕捉率の関係

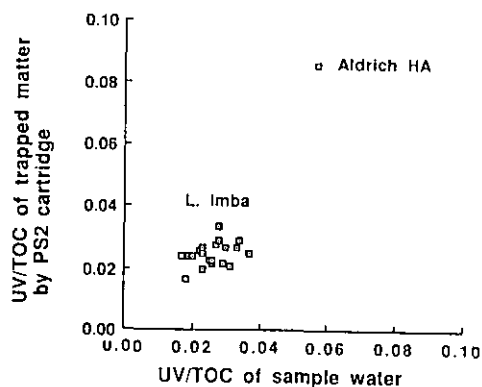


図6. サンプルと捕捉物でのUV/TOC比の関係

5. おわりに

カートリッジカラムを用いた溶存有機物の抽出は、その操作は極めて簡単であるが、対象を特定の有機物に限らない場合、捕捉率などに若干のあいまいさが残る。しかし、捕捉物質が分解性、有害物質生成能、起源などの点である特性を有するのであれば、捕捉率は水環境管理に関してかなりの情報を提供するものと考えられる。この後、捕捉物質の内容を、各種分析手法や特徴あるサンプルを対象とすることで明らかにするとともに、従来の有機物評価法（COD, BODなど）との関係を調べてゆきたい。

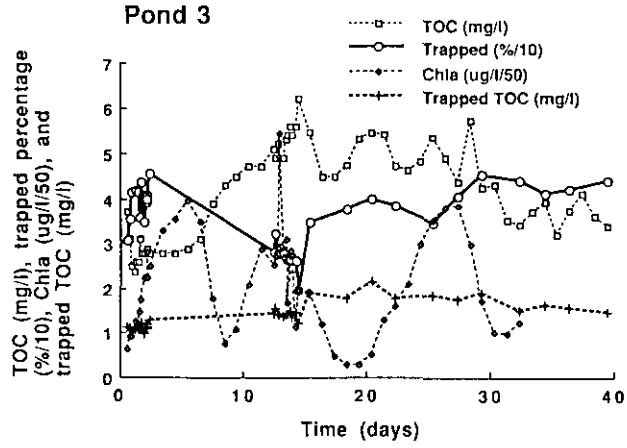


図7. 屋外実験池におけるTOC、クロロフィルa、カラムへの捕捉率（PS2）、捕捉量の変化（Pond3）

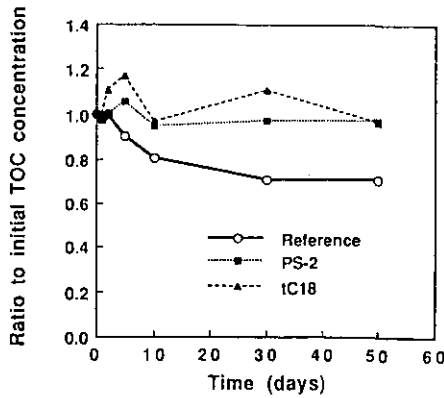


図8. 実験池のサンプルとそのカラム捕捉物の分解特性