

霞ヶ浦臨湖実験施設研究発表会 講演報告集 —10—

Proceedings of the Conference on Limnological Studies
at the Kasumigaura Water Research Station, NIES. Part 10

松重 一夫 編
Edited by Kazuo Matsushige

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月に完成し、本年は12年目に当たる。その間、ほぼ毎年本施設を利用した研究の成果を発表する「霞ヶ浦臨湖実験施設研究発表会」を開催している。昨年10月には「第6回世界湖沼会議 霞ヶ浦95'」が、つくば市および土浦市を中心に開催され、湖沼を研究の場とする多くの研究者がこの会議に参加し、湖沼環境の保全が国内的にも国際的にもますます重要性が高まっている現状が認識された。関係者の多くが湖沼会議に参加したこともあり第11回目の研究発表会は、年も押し詰まった1995年12月8日に開催した。

今回の発表会は11件の一般発表と「湖沼の漁業管理と水質管理」についてシンポジウムを行った。一般発表では本施設を利用して行われた有機物汚濁、温暖化ガスの消長、脱窒、浚渫の効果、N/P比による生態系の変化の研究などについて発表され活発な討論が行われた。シンポジウムでは、北海道立水産孵化場および北海道大学から2名の研究者の参加を得て、漁業を管理することにより水質を保全するというテーマでの発表および討議が行われた。漁業と環境というものが環境保全を通して共に考えて行く時代の到来がうかがえた。

発表会は年末の開催にも関わらず所外からも多数の方々に参加を頂き、総勢30名以上の参加があった。遠路から参加され討論に加わって頂いた所外、所内の方々に深く感謝いたします。

本報告書は研究発表会とシンポジウムの予稿をもとに、若干の修正を加え、さらに本施設で測定している霞ヶ浦の水質データをつけ加えてまとめたものである。

1996年3月

地域環境研究グループ 統括研究官
森田 昌敏

目次

I. 研究発表

1. 陸水中の溶存有機炭素量の測定について 1
福島武彦・今井章雄・松重一夫・相崎守弘・大槻 晃
2. 電極法を用いた生産量測定法の開発 5
松重一夫・福島武彦・滝 和夫・小峯信幸
3. 日成層による湾水交換と物質輸送について 8
石川忠晴・銭 新・若岡圭子
4. 複循環湖野尻湖の冬季における溶存メタン濃度の変動とメタン酸化 12
内海真生・野尻幸宏・中村岳史・野沢岳史・渡辺 信・関 文威
5. 霞ヶ浦における亜酸化窒素 (N_2O) の変動 15
野沢岳史・野尻幸宏・大槻 晃
6. 複循環湖野尻湖の冬期循環期の N_2O の変化 20
野沢岳史・野尻幸宏・中村岳史・内海真生・大槻 晃
7. 霞ヶ浦の無酸素層形成による脱窒 25
加藤めぐみ・春日清一・山根爽一
8. 霞ヶ浦における底泥からの有機物及び栄養塩の溶出への浚渫による抑制効果 30
村上和則・古米弘明・相崎守弘・福島武彦・朴 濟哲
9. 屋外実験池におけるN/P比を変化させた条件下でのN, Pの挙動及び藻類種組成
変化に関する研究 I 37
相崎守弘・稲田敏之・福島武彦・松重一夫・朴 濟哲
10. 屋外実験池におけるN/P比を変化させた条件下でのN, Pの挙動及び藻類種組成
変化に関する研究 II 44
稲田敏之・相崎守弘・福島武彦・松重一夫・朴 濟哲
11. 実験池の物質動態の1993年と1994年の比較 51
松永千会・秦三和子・細見正明・福島武彦・松重一夫・大久保卓也

II. シンポジウム「湖沼の漁業管理と水質管理」

1. 霞ヶ浦の漁業と水質 62
春日清一
2. 湖沼環境要因の変化と漁業資源の変動
—阿寒湖, 支笏湖, 阿寒パンケ湖を例として— 65
今田和史
3. 洞爺湖の漁業と動物プランクトン 68
伴 修平・坂野博之・春名寛幸・上田 宏

III. 資料

1. 霞ヶ浦臨湖実験施設取水塔水質モニター 73
2. 第11回霞ヶ浦臨湖実験施設研究発表会参加者名簿 78
3. 平成7年度施設利用計画 79
4. 施設を利用した研究成果の一覧 80

I . 臨湖実験施設研究発表

陸水中の溶存有機炭素量の測定について

福島武彦¹・今井章雄²・松重一夫¹・相崎守弘²・大槻 晃³

(1地域環境研究グループ, 2水土壤環境部, 3東京水産大学)

1. はじめに

水中の溶存有機炭素量(DOC)の測定には湿式法, 乾式法があるが, 測定の簡易さ, 燃焼温度の高さ, 等の理由から, 最近では乾式法がよく用いられるようになってい(田上, 1993)。乾式法においては, 酸を添加し, 曝気することにより溶存無機炭素(DIC)を除去したサンプルを測定する方式(P-DOC法)が一般的であるが(Wangersky, 1993), DICの測定を行い, 全溶存炭素(DTC)から差し引く方法(D-DOC法)もある。ここでは, 代表的な陸水サンプルを対象に両方を比較した結果を報告する。

2. 方法

測定は高感度触媒の燃焼管(680°C)を搭載したShimadzu TOC-5000を用いて行った。過去, 多くのDOCの測定がこの器械で行われ, 良好な結果が報告されている(Kaplan, 1992; Sharp *et al.*, 1993; Hedges *et al.*, 1993)。サンプルの濃度, ピーク値のフルスケールを考慮して, 一回の注入量はD-DOC法(DTC, DIC)で100 ml, P-DOC法で200 mlとした。フルスケールを超える場合にはMilli-Q(Millipore Milli-Q SP. TOC reagent water system)で希釈した。P-DOCの測定の場合, pHの影響を調べる実験を除いては, 2 Nの塩酸を用いてpHをほぼ2に調整し, 高純度空気の数分間の曝気を行い, DICをサンプルからほぼ除去した。この後, マニュアルモードの場合にはゆっくり攪拌して, オートサンプラーモードの場合にはそのままの状態, 一部を採取し, 器械に注入した。また, 検量線はフタル酸水素カリウムを用いて作成した。自然サンプル以外に数種の有機物質をMilli-Qで溶解させ, pHを調整後, D-DOC, P-DOCを測定した。

陸水の定期的なサンプルとしては霞ヶ浦の湖水(6地点, 月1回, 1年), 流入河川水(10河川, 年4回), その他発生源近くの水サンプル(6地点, 2回)を選び, またpHの影響実験等には霞ヶ浦湖心域, 高橋川, 国立環境研究所臨湖

実験施設の屋外実験池からサンプルを採取した。どのサンプルも500°C前後で2時間以上焼いたWhatman GF/Fフィルターでろ過した。

3. 結果

3.1 陸水サンプル

個々のサンプルに対しては, ほとんどの場合D-DOCはP-DOCを上回り, サンプリング地点ごとの平均値を比較すると, 下水処理場の放流水を除いてD-DOCはP-DOCより大きい(表1)。特に湖水では, 流入河川近傍(St. 1, 3)でその差は大きく, 湖心(St. 9)に流下するに従い小さくなっている。季節的には, 夏その差は小さく, 秋, 冬に大きい(図1)。河川サンプルでは特に市街地河川でその差が大きい。全ての差は統計的に有意である(危険率0.02以下)。発生源ごとに比較すると, 大きな差は家庭雑排水, 畑, 森林からの流出水で大きく, 下水処理場の放流水で小さい。しかし, 100日間の生分解試験によってもその差は大きく変化することはなかった。

pHの影響を評価した実験から, pHの低下とともにP-DOCが小さくなる傾向がある(図2)。また, D-DOCの値はpH 4のP-DOCの値と近い。

3.2 個別有機物質

グルタミン酸, グルコース, 没食子酸, 酢酸では, 10 mgC l⁻¹の標準液のD-DOC, pH 2, 3, 4のP-DOCが9.78 - 10.20 mgC l⁻¹の範囲に入り, 測定の最大誤差が±2.2%以内となった。これに対してアルブミンではpHの増加に伴いP-DOCの増加, Aldrichのフミン酸では逆に減少の傾向が明らかである(図3)。アルブミンの場合, pHの低下とともに溶解度が増すことが原因のようであり, フミン酸の場合, Kaplan(1992)が報告している現象と同じである。

表1 陸水サンプルのD-DOC, P-DOC測定結果(P-DOCはpH 2) ±は標準偏差。

(±: standard deviation)

	D-DOC (A)	P-DOC (B)	A-B ^{*6}	(A-B)/B
L. Kasumigaura N=12 ^{*1}				
St. 1	3.86±1.12	3.31±1.16	0.55±0.23	17%
St. 3	4.49±0.44	4.05±0.58	0.43±0.37	11%
St. 9	4.48±0.38	4.19±0.32	0.28±0.35	7%
Influent rivers into L. Kasumigaura N=4 ^{*2}				
Agricultural rivers n=5 ^{*3}	3.35±0.81	2.88±0.80	0.47±0.27	16%
Forest rivers n=2 ^{*3}	2.76±1.14	2.33±0.99	0.43±0.28	18%
Urban rivers n=3 ^{*3}	4.22±0.52	3.39±0.56	0.82±0.41	24%
Pollution sources N=2 ^{*4}				
Gray water	29.4±1.46	16.8±0.62	12.6±2.1	75% (41% ^{*7})
Effluent from septic tank	8.15±0.28	7.53±0.37	0.63±0.09	8% (11% ^{*7})
Effluent from STP ^{*5}	4.93±0.82	4.97±0.99	-0.04±0.17	-1% (8% ^{*7})
Effluent from paddy field	10.09±2.98	9.10±4.52	1.00±0.22	11% (10% ^{*7})
Effluent from plowed field	0.37±0.03	0.22±0.06	0.15±0.03	68% (106% ^{*7})
Effluent from forest	0.83±0.07	0.50±0.01	0.33±0.08	66% (37% ^{*7})

*1; once a month during Oct, 1995 - Sep., 1995, *2; May, Aug., Nov., 1994, and Feb., 1995,

*3; numbers of rivers, *4; May and Aug., 1995, *5; sewage treatment plant, *6; statistics for the difference at each sampling time, *7; after 100-days incubation

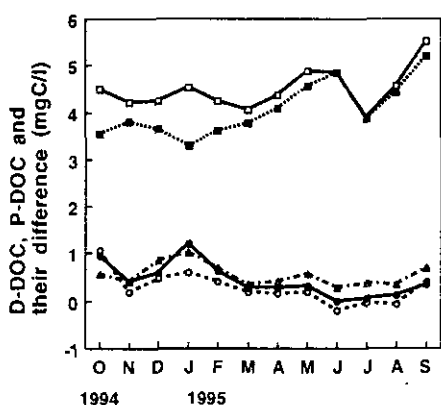


図1 D-DOC, P-DOC(霞ヶ浦St.3; □, ■)及びそれらの差の季節変化(霞ヶ浦 St.1, 3, 9; △, ●, ○)。

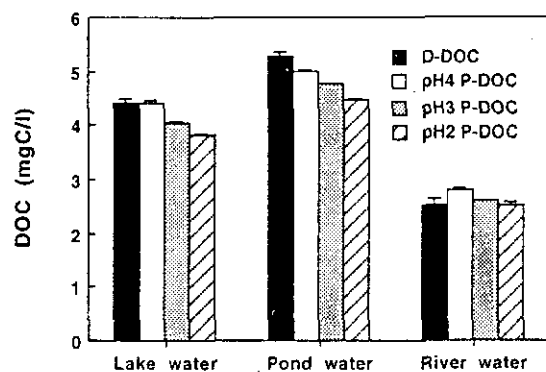


図2 霞ヶ浦湖心域, 屋外実験池, 農地河川で採取したサンプルのD-DOC, P-DOC (pH 2, 3, 4)。バーは標準偏差(1995, 7, 31)。

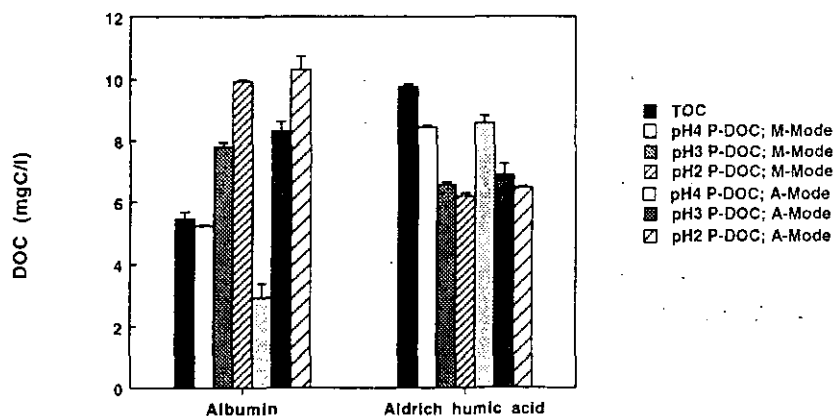


図3 10 mgCl⁻¹のアルブミン, Aldrich humic acidのD-DOC, P-DOC (pH 2, 3, 4) 測定結果。

4. 考察

多くの陸水サンプルで観察されたpH 2, 3とした場合のP-DOCの減少は、揮発性の有機物の揮散というよりも、フミン酸の場合と同様に酸性化、曝気による不溶解性のコロイド粒子の形成と、それにもとづくサンプル中での不均質化が原因と考えられる(Kaplan, 1992)。メスシリンダー中のサンプルを曝気することから、上層と下層で濃度が異なることも確認されており、どこから注入用のサンプルをとるかによりDOC測定値が異なる可能性がある。また、燃焼管の温度が680°CとCHN計などと比べて低いことから、不溶解性のコロイド粒子の一部が燃えていない可能性もある。しかし、Benner & Hedges (1993)はアマゾン川の溶存有機物の限外ろ過サンプルを用いて、Shimadzu TOC-500(燃焼温度680°C, 普通触媒)とCHNアナライザーの測定結果がほぼ同じであることを示した。差を生じるメカニズムの詳細は今後さらに検討する必要がある。なお、海水でも同様にD-DOCの方がP-DOCと比べてかなり大きいことが報告されている(木幡, 1993)。

特に差の大きなサンプルとしては家庭雑排水、地下水、林地からの流出水があった。後2者は土壤通過水であり、その腐植成分はXAD-8樹脂吸着量からみて50%以上なので(他の水は30%以下)、Aldrichのフミン酸と同じ特性で差を生じたものと考えられる。家庭雑排水の場合には、揮発性成分、発泡性成分などの影響が大きいものと考えられるが、その原因物質に関しては詳細は不明である。

以上から、ともかくP-DOCの場合には酸性化での曝気過程で、何らかの変化がサンプル中のDOCに生じてしまうことが明らかであり、この点ではD-DOCの方が優れていることがわかる。表2にはD-DOC, P-DOC測定時の検量線の直線性, Milli-Q水, 標準溶液の測定値, ばらつきをまとめて示すが、この数値を用いると各種サンプルに対する測定の正確性(バイアス), ばらつき(precision)を表3のように予想することができる。TOC-5000ではDIC測定の正確性が高く、ばらつきもかなり小さいことから(Weisburd *et al.*, 1995), D-DOC法ではP-DOC法と比べ、ばらつきは2倍程度あるものの、分析過程でのサ

表2 検量線の直線性, バイアス, 精度。n; サンプル数, A-Mode; オートサンプラーによる測定, DOC標準: フタル酸水素カリウム, DIC標準: Lake standard (Weisburd *et al.*, 1995)。

Calibration for organic standard (n=6)		Bias				
r ²	standard error	Bias 1 (n=10)	Bias 2 (n=5)	Bias 3 (n=51)	Bias 4 (n=8)	
D-DOC mode	0.99980±0.00014	DTC;0.00, DIC;0.00			-0.58%	
P-DOC mode	0.99903±0.00093	0.00	0.118±0.018	0.201±0.034		
	mgC l ⁻¹	mgC l ⁻¹	mgC l ⁻¹	mgC l ⁻¹	inorganic standard	
		Milli-Q	Milli-Q + HCl	Milli-Q+HCl; A-Mode	Weisburd <i>et al.</i> 1995	
Precision (standard deviation)						
DTC (organic standard)			DIC (inorganic standard)			
	within day	day to day variation	within day	day to day variation	sample volume	full scale
D-DOC mode	0.26%	2.22%	0.17%	1.19%	100 µl	20 mgC l ⁻¹
P-DOC mode	0.39% (0.70% ##)	1.80%			200 µl	10 mgC l ⁻¹

##; A-Mode

表3 自然サンプルに対して予想されるバイアス, ばらつき

		Gray water	Septic tank	STP	Paddy field	Plowed field	Forest	remarks
Differential method	DTC	51.67	9.25	35.28	24.94	2.48	4.75	
	DIC	23.72	0.82	29.53	11.87	2.13	3.99	
	D-DOC (DTC-DIC)	27.95	8.43	5.75	13.07	0.34	0.76	
DIC purging method								
	P-DOC	17.41	7.89	5.96	12.29	0.16	0.51	
Bias by analytical error ¹								
	(D-DOC) - (P-DOC)	10.55	0.54	-0.21	0.78	0.18	0.25	
Bias ²	D-DOC mode (Bias 4 of Table 1)	0.14	0.00	0.17	0.07	0.01	0.02	DIC*0.0058
	P-DOC mode (Bias 2 of Table 1)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12 mgC/l
Precision ¹	D-DOC mode; DTC	0.13	0.02	0.09	0.06	0.01	0.01	DTC*0.0026
	D-DOC mode; DIC	0.04	0.00	0.05	0.02	0.00	0.01	DIC*0.0017
	D-DOC mode; DOC	0.14	0.02	0.10	0.07	0.01	0.01	(DTC**2+DIC**2) ^{0.5}
	P-DOC mode; DOC	0.07	0.03	0.02	0.05	0.00	0.00	P-DOC*0.0039

¹; uncorrectable, ²; correctable

ンプルの変質によるバイアスがなく正確性が極めて高いことがわかる。DOCと比べDICが極めて高いサンプルを除けば、D-DOCの方が優れているといえる。

なお、pH 4で曝気しても大部分のDICは除去可能でありartifactの起こる危険性も少ないが、酸添加によるpH 4への設定は極めて難しいため、実用的ではない。DOCと比べDICの極めて大きなサンプルを正確に測定するためには、pH 4程度の無機緩衝液の開発か、酸添加なしに曝気する方式(膜透過等)の開発が必要であろう。

5. おわりに

陸水を対象に、D-DOC法とP-DOC法を比較し、後者では酸添加後の曝気過程でサンプル中のDOC画分の一部が変質し、TOC-5000で計測されないものになってしまうことがわかった。海水でも同様な現象が予想されるため、その測定、回避方法の検討が必要であろう。

参考文献

- Benner, R. and Hedges, J. I. (1993): A test of the accuracy of freshwater DOC measurements by high-temperature catalytic oxidation and UV-promoted persulfate oxidation. *Mar. Chem.*, 41, 161-165.
- Hedges, J. I., Bergamaschi, B. A., and Benner, R. (1993): Comparative analyses of DOC and DON in natural waters. *Mar. Chem.*, 41, 121-134.
- Kaplan, L. A. (1992): Comparison of high-temperature and persulfate oxidation methods for determination of dissolved organic carbon in freshwaters. *Limnol. Oceanogr.* 37, 1119-1125.
- 木幡邦夫 (1993): 水域での内部生産物質の定量法. 福島武彦他(編)水界の有機物. F-48-'93/NIES, 17-24.
- Sharp, J. H., Benner, R., Carlson, C. A., Dow, R. and Fitzwater, S. E. (1993): Re-evaluation of high-temperature combustion and chemical oxidation measurements of dissolved organic carbon in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, 38, 1774-1782.
- 田上英一郎(1993): 海水中の溶存態有機炭素(DOC)分析法の現状. 福島武彦他(編)水界の有機物. F-48-'93/NIES, 1-15.
- Weisburd, R. S. J., Ishii, M., Fukushima, T. and Otsuki, A. (1995): Methods for measurement of dissolved inorganic carbon in natural waters. *Jpn. J. Limnol.*, 56, 221-226.
- Wangersky(1993): Dissolved organic carbon methods: a critical review. *Mar. Chem.*, 41, 61-74.