

日本陸水学会第59回講演要旨

B03 湖水中の溶存有機炭素

*佐藤 泰哲・藤本 哲也

山形大学理学部

はじめに

Suzuki(1993)による取り消しがあったものの、Sugimura & Suzuki(1988)の報告は、海洋学者に衝撃を与えた。彼らは、海水中の溶存有機炭素(DOC)濃度を、手製の高温触媒酸化(HTCO)法で測定し、従来の過硫酸カリウムによる湿式酸化(WCO)法の2から4倍の測定値を報告した。しかも、彼らは、この新たに見いだされた画分は、湿式酸化には安定であるが生物学的には利用され易い事を示唆している。もし、これが事実ならば、世界規模の炭素収支を参考する必要がある。そこで、世界の海洋化学者は、DOC分析法の再検討を開始した。1991年には、シートルでこれに関するワークショップが開かれた(Mar. Chem. 41, 1993)。そこでは、HTCO法とWCO法の測定値の間には2~4倍もの開きは見いだされず、ブランク補正の重要性が指摘された。

HTCO法とWCO法の比較は主として海洋において行われ、淡水域での比較は余り多くない(Williams et al., 1993)。今回は、桧原湖、小野川湖水中のDOCを両方法で測定した結果、可能な限りのブランク補正をしても、依然HTCO法はWCOに比べ約10%高いDOC値を与える事を報告する。

方法

桧原湖の湖水は、最深部の定点で4m間隔で8層、1992年10月から1994年1月まで、小野川湖の湖水は、最深部の定点で2.5m間隔で8層、1993年4月から12月まで、バンドン採水器で採水した。試水は4リッターのポリビンに入れ、そのポリビンを断熱箱に入れ大学へ持ち帰った。試水のろ過は、採水後5時間以内に始め8時間以内に終了した。ろ紙は、ワットマンGF/Fグラスファイバーフィルターで、予め460℃で2時間焼いた物を用いた。ろ液をきれいな100mlポリビンに入れ、分析まで-20℃で凍結保存した。DOCの分析は、HTCO法は島津TOC-5000を用い、WCO法はMenzel & Vaccaro (1946)を用いた。229検体につき、3回繰り返し測定の精度はHTCO法で $3.7 \pm 0.9\%$ 、WCO法で $3.5 \pm 1.2\%$ であった。

結果

横軸にHTCO法によるDOC濃度(HTCO-DOC)、縦軸にWCO法によるDOC濃度(WCO-DOC)を取り回帰分析をす

ると、桧原湖でも小野川湖でも、両者は直線関係にあり($P<0.001$)その回帰直線はほぼ原点を通る(図1, 2)。回帰直線の傾きは、桧原湖で0.87、小野川湖で0.89と良い一致を見せ、HTCO法が系統的に約10%高い測定値を与えることが分かる。ブランク補正が適切でない場合も系統的誤差を生ずるが、この場合X切片はプラスとなる(Hedges & Bergamaschi, 1992)。今回、回帰直線はほぼ原点を通っているので、ブランク補正是ほぼ適切であったと考えられる。

HTCO法の全ブランクは $18 \pm 5.4 \mu\text{M}$ ($n=36$)であった。この内、機器のブランクは、 $3.0 \pm 0.6 \mu\text{M}$ ($n=5$)、試薬(塩酸)ブランクはゼロであったので、 $18-3=15 \mu\text{M}$ が蒸留水のブランクとなる。WCO法では、全ブランクは $9.2 \pm 2.0 \mu\text{M}$ ($n=29$)で、この内試薬(過硫酸カリウム、リン酸)のブランクは $2 \mu\text{M}$ であった。 $9-2=7 \mu\text{M}$ がWCO法の蒸留水プラス機器ブランクである。WCO法では、この両者を区別できない。そこで、最大値ではあるが、 $7 \mu\text{M}$ をWCO法の蒸留水ブランクとした。

同じ蒸留水を用いて、HTCO法では15、WCO法では7 μM と蒸留水ブランクには、最低でも2倍の開きがある。用いた蒸留水は、1回蒸留水に過硫酸カリウムを加え4~5時間還流した後蒸留した2回蒸留水である。WCO法では、この2回蒸留水中の有機物を更に過硫酸カリウムで酸化するのだから、蒸留水ブランクは低くて当然だろう。HTCO法の高い蒸留水ブランクは、過硫酸カリウムでは酸化されないが、HTCO法では酸化される有機物が存在する事を示唆する。天然水試料でも、このような事が起こっているのではないだろうか。

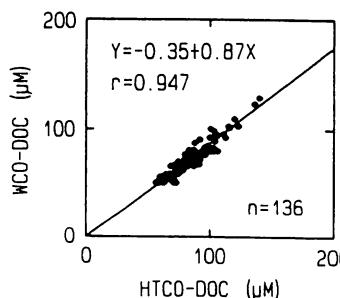


図 1 桧原湖

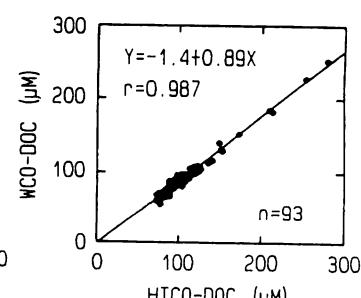


図 2 小野川湖