地球環境における炭素循環と 海水中の溶存有機炭素の測定

鈴木 款

静岡大学理学部地球科学科

(〒422 静岡市大谷836)

伊藤 博

(株)住化分析センター

(〒554 大阪市此花区春日出中3-1-135)

[平成 6 年 1 月 4 日受理]

Globally Carbon Cycle and Measurement of Dissolved Organic Carbon in Sea Water

Yoshimi SUZUKI

Institute of Geoscience, Faculty of Science, Shizuoka University

(836 Oya, Shizuoka 422)

Hiroshi ITO

Sumika Chemical Analysis Service

(3-1-135 Kasugade-Naka, Konohana-ku, Osaka 554)

[Received January, 4, 1994]

Abstract

Only about half of all the CO₂ that has been produced by the burning of fossil fuels now remains in the atmosphere. The CO₂ missing from the atmosphere is the subject of an important debate. One of the great possibility of the missing CO₂ is to know the pool and turn-over time of oceanic organic carbon, especially dissolved organic carbon in the carbon cycle. Measurement of dissolved organic carbon in seawater has been much argued for a long time. An essential discussion is described in relation to the understanding "Nature".

1. はじめに

19世紀に、「ティンデル現象」で有名なイギリスの科学者ジョン・ティンデルは、二酸化炭素や水蒸気による赤外線吸収を測定し、これらの気体の温室効果に関する先駆的な研究を行った。その後、スウェーデンの著名な化学者スバンテ・アレニウス、アメリカの地質学者トマス・チェンバレンらが二酸化炭素と温室効果に関する研究を行い、二酸化炭素の増加に伴う気温の上昇の可能性について警告をした。しかしながら、これらの研究に

もかわらず、1950年代の終わりまで二酸化炭素と温室効果について科学的な関心を寄せる人は少なかった。

1956年と1957年の国際地球観測年の仕事の一環として、カリフォルニア大学スクリpps海洋研究所のチャールズ・キーリングが、ハワイのマウナロア山頂の観測所で二酸化炭素の測定を開始し、その測定は現在まで続けられている(図1)。この記録は、人間活動によって二酸化炭素濃度が増加しているという明確な事実を示し、我々に二酸化炭素による“温室効果”を思い起させた。この記録はまた、気候温暖化という問題を通して人

Figure 1 Concentration of carbon dioxide at Mauna Loa in Hawaii

(図1 ハワイ島マウナロアのCO₂濃度)

類に「生存と地球環境」に関しての警鐘を与えた。同時に自然の営みである生産と呼吸という「地球の生命活動の息」が二酸化炭素を通して行われていることを我々に示してくれた。「環境」と「化学物質」のかかわり合いをこれはどダイナミックに捉えている例は少ない。「環境化学」の出発点は「環境における化学物質の動態」を知ることにある。これは、「環境の化学物質」をどのように、どのくらいのレベルで「測定・分析」するかということを意味している。例えばマウナロアにおける二酸化炭素の測定は「精度・正確さ」という点で非常な努力が払われている。その結果として我々は「環境で今、何が起きているのか」を知り、そして何を考え、何をなすべきかを判断できるようになる。ここでは環境における炭素の測定、特に海水中の有機炭素測定の歴史および現在の状況を述べる。炭素分析のかかえている問題を論じることは、単に有機炭素分析法の現状を知るだけでなく、環境、特に「地球環境問題」という視点での測定・分析はどうあるべきかを理解するのに役立つであろう。

2. 炭素循環と測定の精度

炭素は地球上の生命の存在には欠かせない元素である。それと同時に地球上のあらゆるところ、すなわち大気圏、水圏、地圏、生物圏に広く分布している。また、炭素はさまざまな化合物で存在し、またさまざまな生物化学反応をしている。このことが、地球における炭素循環を複雑なシステムとして機能させている理由である。表1に地球上の主な炭素の貯蔵庫とフラックスを示した。この表では、現存量とフラックスが定常状態であると仮定して滞留時間の計算結果も示してある。大気と海洋との炭素の分配比率は1:60であり、また陸上の生物の現存量である560GT (GTは10⁹Ton) に対する純基礎生産量は65GT、海洋生物の現存量である3GTに対する

純基礎生産量は45GT、海洋における炭素の生物活動による交換の速さは陸上のそれに比べて約160倍大きい。さらに、二酸化炭素の大気・海洋間の交換により海洋は78GTの交換量がある。これらのことから、海洋は二酸化炭素の溶解度に依存する交換と、生物生産に依存する交換との双方で二酸化炭素濃度の調節を行っていると考えられる。この自然のサイクルは、人間が介入して乱し始めるまでは、毎年固定される炭素量と生物の呼吸や分解等のプロセスによって二酸化炭素の形で放出される炭素量とはバランスがとれていた。海洋のプランクトンと陸上の植物に着目すると、陸上の植物は大気中から直接に二酸化炭素を吸収利用しているが、海洋の植物プランクトンは海水に溶解した二酸化炭素（炭酸水素イオン、炭酸イオン、溶存二酸化炭素）を利用している。すなわち、海洋生物および陸上生物は、大気中の炭素とそれぞれ交換をしながら一つの独立した炭素循環システムを構築してきた。しかし近年、人間活動による化石燃料の燃焼あるいは熱帯林の減少により、大気中に二酸化炭素が放出され、大気中の二酸化炭素濃度が増加している。図2に大気中の二酸化炭素濃度とRottyら¹⁾の化石燃料から計算される積算放出量についての関係を示す。1958年以降二酸化炭素の積算放出量の増加と共に大気中の二酸化炭素濃度も増加している。毎年の積算放出量を対流圏の空気の色で割算して大気残留率を計算すると、放出された二酸化炭素のおよそ60%が大気中に残存していることがわかる。残りの40%の行方を突き止めることができていない。これが“Missing Sink”「行方不明の吸収源」として大きな関心を集めている問題であり、海洋への吸収がもっと多いと考え研究しているグループと、反対に森林などの生物圏がもっと多く吸収していると考え研究しているグループとがある。

化石燃料の消費による二酸化炭素の放出量は、1960年代以降加速度的に増加し、1990年には約5.5GTに達している。一方、ブラジル、アフリカや東南アジアの熱帯林等の燃焼によって、1980年代以降約1.6GTの二酸化炭素が放出されており、全体で7.1GTの二酸化炭素が大気中に放出されたことになる。60%の残留率を用いて“Missing Sink”の量を計算すると2.84GTになる。この2.84GTの二酸化炭素が海洋に吸収されたのか、それとも陸上の生物圏で消費されているのかは現在の研究段階では決定できない。「2.84GT」という量の行方を明らかにすることは地球の気候変動の問題と生態系生存のためにも重要である。この問題解明のためには、1) 地上生物系は大気二酸化炭素と平衡にあるのか、2) 大気と海洋の間ではどうか、それぞれどの位の変動が自然幅にあるのかを知る必要がある。しかし、表1に示されているように、自然の炭素の貯蔵庫の量および循環の量は、“Missing”している二酸化炭素の量に比べてはるかに

Table 1 Main Carbon Pools and Flux
(表1 地球の主な炭素プールとフラックス)

プ	ー	ル	GTC
大気：CO ₂	1850年以前	約280 ppm	594
	1985年	345 ppm	732
他の気体	CH ₄	1.7ppm	4
他の気体	CO	0.1ppm	
海洋：無機炭素（全炭酸）			37,400
溶存有機炭素			2,700
海洋生物			3
地上生物圏：陸上動植物			560
土壌および腐植（先史時代200～500）			1,500
地下水：			450
堆積物：無機炭素			約60,000,000
有機炭素			約12,000,000
化石燃料			約5,500
フ ラ ッ ク ス （ 全 量 ）			GTC / 年
大気－海洋，CO ₂ 変換			78
大気－陸上生物，光合成／呼吸（純基礎生産）			65
海洋光合成			45
海底堆積			0.2
火山作用			約0.9
化石燃料燃焼（1985年）			5.5
滞 留 時 間 ： $\tau = \text{現 存 量} / \text{フ ラ ッ ク ス}$			年
大気（産業革命以前）：全交換			4
海洋との交換のみ			8
生物圏との交換のみ			9
地上生態系：光合成／呼吸			11
海洋生態系：光合成／呼吸			0.07
海洋：大気との交換			490
堆積のみ			180,000
気圏＋生物圏＋海洋：堆積			210,000

参考文献：Bolin ら（1979），Bolin（1981），Clark（1982），杉村，鈴木（1988）

大きい量である。

表1の自然の炭素循環の純フラックスの全量は189GTであり、これに人為的起源のフラックスを加えると196GTになる。このうち“Missing”している2.84GTは約1.4%である。この1.4%という数字は、行方不明の炭素を定量的に確定するための検出精度の最大をも示している。これに自然の変動幅を加えると、人為的に放出された二酸化炭素がどこにどれくらい吸収されたかを算出するためには1%以下の変動量を検出する必要がある。大気・海水中の二酸化炭素の測定および海水中の全炭酸の測定においては、この精度は達成されている。しかし、炭素循環のバランスを理解するためには、無機炭素の測定だけでは不十分であり、有機炭素の測定が欠かせない。

この有機炭素の測定は、土壌試料、生物試料、陸水試料、海水試料などさまざまな試料について行われている。このうち、土壌・生物等の固体試料については、すでに古くから有機元素分析装置等が開発され、分析が行われている。ところが、液体試料、特に海水試料中の有機炭素の測定に関する方法には長い間の改良と論争の歴史があり、現在でもなお確定していない。

3. 海洋の炭素循環と溶存有機炭素

大気と海洋間では二酸化炭素の交換が常時行われている。1960年代半ばより大気・海洋間の二酸化炭素の分圧が測定され^{2,3)}、太平洋および大西洋での分圧差の分布図を得ることができるようになった。その結果に風速に

Figure 2 Relationship between cumulative emission of carbon dioxide, average concentration of atmospheric carbon dioxide and airborne ratio of carbon dioxide

(図2 CO₂-C 積算放出量とCO₂平均濃度および大気残留率の関係)

○; Concentration of carbon dioxide, ×; airborne ratio of carbon dioxide.

よる交換係数の変化を加えて計算すると、太平洋では南北中緯度では吸収域となり、赤道域および南太平洋東部では放出域となっている。太平洋全体としては、放出量2GT/年、吸収量1GT/年であり、放出域となっている。一方、大西洋は全体として、吸収域であるため、地球全体ではほぼバランスしているようにみえる。しかし、この交換量の計算に用いられた交換係数は、海域および季節で変動することが予測される。そのため、表1に示した大気・海洋間の年間交換量である78GTの1～3%に当る吸収あるいは放出のバランスを決定するのは容易なことではない。

大気・海洋の二酸化炭素の交換の問題は、海洋表層水の二酸化炭素分圧を支配している因子の解明に関係している。これを支配しているものは、海洋内部の炭素循環である。図3に海洋の炭素循環を示す。海洋の炭素循環の特徴をまとめると、1) 無機炭素化合物(炭酸水素イオン、炭酸イオンあるいは溶存二酸化炭素)は海洋の植物プランクトンの基礎生産のために利用され、有機物(粒子態および溶存態有機炭素)が生産される。2) 生産された有機炭素化合物のうち80%以上は有光層(水深0～200m)と呼ばれる表層で分解され、無機炭素化合物にもどる。10～20%の有機炭素のうち、粒子態(数 μ m以上のサイズ)の有機炭素は中深層に沈降し、そこで分解

され無機炭素化合物にもどる。また、溶存態の有機炭素は海水の鉛直混合により中深層に運ばれ、分解し無機炭素化合物にもどる。3) 無機炭素化合物は、炭酸カルシウムとして生物の殻(ココリス、有孔虫等)を作る。生物が死滅すると、その遺骸は炭酸カルシウムとして中深層に沈降し、その大部分は深層において溶解する。そのため、海洋においては、無機の炭素化合物の濃度は表層で低く、中深層で高い。反対に、有機炭素化合物濃度は、表層で高く、中深層で低い分布を示している。

“行方不明の二酸化炭素”を海洋に吸収させようとする、1) 水温の低下に伴う二酸化炭素の溶解度の増大、2) 生物生産の増大による二酸化炭素の固定の増加が考えられる。1)については“溶解度ポンプ”といわれ、多くの研究がなされている。前述したように、この問題は、大気・海洋間の交換量の正確な決定に依存している。2)については、“生物学的ポンプ”といわれ、最近大気中の二酸化炭素の吸収との関係で非常に注目されている。海洋の年間の基礎生産量45GTが仮に4～5% (2～3GT) 増加し、この行方不明の大気中の二酸化炭素量が海洋で有機物として固定貯蔵され、しかもそれに相当する量の有機炭素が中深層に輸送されたとすると説明できる可能性がある。

そこで問題は、海洋の有機物、特に海水中の有機炭素

Figure 3 Carbon cycle in ocean
(Surface layer, 0-100 meter; deep layer, 100-4000 meter)
(図3 海洋における炭素循環 (表層: 0-100m, 深層: 100-4000m))

の存在量, 分布, 生産量と分解量および中深層への移行量がどのくらいかを明らかにすることである。海水中の有機炭素は, 存在状態により粒子態と溶存態に区別される。現在のところ, この区別は $0.45 \mu\text{m}$ あるいは $0.4 \mu\text{m}$ の孔径をもつミリポアフィルターあるいはニュウクレアポアフィルターあるいはGFF, GFCのようなガラスフィルターでろ過したときにフィルター上に捕捉される部分を「粒子態」, 通過する部分を「溶存態」と定義している。従って溶存態の部分は, 物理化学で定義される“真”の溶存とは異なり, 微小粒子およびコロイドを含んでいる (図4)。

海水中の溶存態と粒子態の存在量の割合はおよそ10:1であり, 海水中の有機物の大部分が溶存態である。海

水中の有機物を構成している化合物として主なものは図4に示されているように炭水化物, 蛋白質 (ペプチド, アミノ酸を含む), 脂肪酸, 炭化水素および腐食酸である。これらの化合物の濃度は個々に測定されている。しかし, これらの個々の有機化合物の濃度を炭素の濃度に換算し, 有機炭素として測定された量と比較すると, 全有機炭素量の20~30%が説明されるに過ぎない。残りはどのように説明するのか。70~80%が未知の化合物であるのか, それとも個々の有機化合物の分解測定に問題があるのか。この一つの例として最近, Keil & Kirchmann¹⁾は海水中的のアミノ酸の測定において結合アミノ酸の分解法としてVapor-Phase加水分解法と従来の塩酸加水分解法を比較した。その結果, Vapor-Phase法は従来法に比べ

Figure 4 Definition and classification of particulate organic carbon and dissolved organic carbon in seawater

(図4 海水中の粒子状および溶存有機炭素の定義と分類)

て2倍高い値を示した。しかも、彼らは結合アミノ酸を分子量分画し、同様に比較したところ、分子量30,000以上の高分子分画部分ほど差が大きいことを見出した。未同定の有機化合物の割合が70～80%あるという問題は海洋の有機地球化学の“Enigma”(謎)で、分解の方法により異なる値が得られることは、海水中の溶存有機物の実態解明と共に分析法の確立がいかに重要であることを示している。これに対して粒子態有機物の実態解明はかなり進んでおり、70～80%が同定されている⁵⁾。

現在まで海水中の溶存有機炭素の起源として、大部分は海洋の植物プランクトンあるいは動物プランクトンあるいはバクテリア等の遺骸や代謝産物であると説明されている。海洋の他、例えば河川あるいは大気から供給される割合はおおよそ10%以下である。この生産された溶存有機物の内の1～3%程度は一日の時間スケールでバクテリア等により分解消費される。さらに、70～80%は一年から数年以内に分解消費されと考えられる⁶⁾。残りの数%～数十%が海水中に数百年から数千年の時間スケールで滞留している。では、現在まで海水中の溶存有機物はどんな“性質”をもっていると考えられてきたのか。海水中のDOC濃度は、空間的にも季節的にも変動

幅は小さく、しかもその年齢を放射性炭素を用いて測定すると、およそ1000年から6000年という非常に古いものであると報告されてきた。この結果から、“溶存有機物”は生物の循環システムの中で役立つものはほとんど利用され尽くした、もはやこれ以上分解されにくい“残渣”ではないかと考えられてきた。このことが、海洋の炭素循環の生物学的ダイナミックシステムの系から溶存有機炭素の循環および役割を除外して考えるようになった大きな理由である。その結果、粒子態有機物の役割が海洋の炭素循環において支配的であるとして粒子態、特に沈降粒子について多くの研究がおこなわれている⁷⁾。ところが、海洋の炭素循環、特に無機炭素化合物と有機物との間のバランスを沈降粒子だけで説明しようとする、深層の無機炭素化合物の増加、酸素の消費量、硝酸塩、リン酸塩の分布等の説明を定量的にすることができないことがわかってきた。さらに、生産された有機物の80～90%が表層で分解消費され、二酸化炭素になるとすると、大気中の二酸化炭素は平衡値として600ppmになることが予測された。しかし、現実にはそのようなになっていないので二酸化炭素には変わらず、有機炭素として保存されている可能性がある。このような点から、再び溶存有機炭

素の量、分布、分解時間等を明らかにすることの重要性が注目された⁸⁾。

そこで溶存有機炭素の実態がよくわかっていないことを考慮すると、分析測定値および方法が妥当であるのかどうか、もう一度検討し直すべく原点に帰る必要が生じてきた。しかも、一つの“パラドックス”は、生物学的に分解しにくいものがなぜ化学的に酸化が容易なのかという問題である。

4. 海水中の溶存有機炭素測定の実態と問題点

炭素の分析法は、遠く前世紀に Liebig によって考案され、その後種々の改良が加えられたが、原理的には試料中の炭素を二酸化炭素に変えて測定するという方法は共通している。炭素分析法の全般についての解説あるいは総説は本間⁹⁾、蒲生¹⁰⁾らのものが参考になる。

海水中の溶存態および粒子態の表層から深層までの鉛直分布においては、海水表層の溶存有機炭素濃度は50~200 $\mu\text{mol/L}$ で深さと共に減少し、深層ではその濃度は30~80 $\mu\text{mol/L}$ を示す。また、粒子態濃度は溶存態の約1/10である。

海水中の溶存有機炭素(DOC)の分析に関する現代の研究は、1950年の Skopintsev に始まる。Skopintsev は乾燥乾式燃焼法によりDOCの測定を行った。採水後、海水の一部をとり、水酸化カルシウムを分解し、50~60℃で海水を乾固する。その試料を850℃の電気炉で分解し、生成する二酸化炭素を水酸化バリウムに吸収させ、滴定法により測定した。この方法および改良法により1950年代から1970年代にかけて Skopintsev、Timofeeva、Starikova や Romankevich の旧ソビエトの研究グループは海水中の溶存有機炭素の濃度を測定し、88~225 $\mu\text{mol/L}$ 、平均として130 $\mu\text{mol/L}$ の値を得た。これに対して Duursma¹¹⁾は、海水を硫酸酸性で保存し(50mLの海水に0.5mLの濃硫酸を加える)、クロム酸銀とカリウム塩を加え、130℃で加熱分解した後、生成した二酸化炭素を水酸化バリウムに吸収させ、クーロメトリック滴定法で定量した。彼は、この方法を用いて Skopintsev と同じ海域でDOCを測定したが、その濃度は16~100 $\mu\text{mol/L}$ 、平均で65 $\mu\text{mol/L}$ とおよそ半分の値であった。その後、Holm-Hansen¹²⁾、Menzel & Vaccaro¹³⁾らも海水に過硫酸カリウムを加え、130℃でオートクレーブ中で30分間加熱分解し、生成した二酸化炭素を赤外線ガス分析計で測定した。彼らの結果もまた Duursma と同じく Skopintsev らに比べて低い値であった。この差異はどこから生じるのか。1) 試料採取の際の容器および保存の条件の違い、2) 過操作の違い、3) 乾式法と化学的分解法(湿式法)の分解効率の差、4) 乾式法と湿式法のブランク値の違い(乾式法は炭素のコンタミネーシ

ンが入り易いという考え)等が考えられる。例えば、Duursma¹⁴⁾によれば、採水した海水を乾燥していくうちに有機物は沈殿していくこと、また酸性により高分子有機物は凝集し、溶存有機物が減少することが明らかにされている。

図5に1980年以前に異なる分解法で得られた北大西洋の海水中のDOC濃度の鉛直分布を示してある。図に示されているように、乾式法による測定結果は湿式法より高いことがわかる。同一の試料についてこのように測定値が異なる問題を解決しなければ海洋の炭素循環あるいは有機地球化学の研究を進めることはできない。そこで、この問題は Sharp¹⁵⁾による検討を経て Gershey ら¹⁶⁾により組織的に検討された。特に同一の試料を用いて分解法の違いについて比較検討された(図6)。表2に比較検討のために用いられた方法がまとめられている。方法と

Figure 5 Indirect comparison of depth-averaged TOC concentrations measured in the northwestern Atlantic with different oxidation methods (MacKinnon, 1978).

(図5) 異なる酸化分解法による北大西洋海水中のTOC濃度の鉛直分布)

▲, Menzel (1970), persulfate oxidation; ●, MacKinnon (1978), dry oxidation; △, Sharp (1973), direct injection; ○, Skopintsev et al. (1966), dry oxidation; ■, Gordon and Sutcliffe (1973), dry oxidation.

Figure 6 Comparison of depth-averaged profiles of dissolved organic carbon (DOC) concentrations of samples from the Nova Scotian shelf measured with various oxidation methods. Data from Gershey et al. (1979).

(図6 異なる酸化分解法による Nova Scotian 海中の DOC 濃度の鉛直分布の比較)

□ = Persulfate oxidation (Menzel and Vaccaro, 1964); ○ = dry oxidation (MacKinnon, 1978); ● = photo-oxidation (Collins and Williams, 1977)

しては、過硫酸カリウム酸化法、紫外線照射分解法、高温燃焼酸化法が用いられた。Gershey らによれば高温燃焼酸化法による測定値を100%とすると、紫外線照射法では95%、過硫酸カリウム法では85~90%と酸化効率が高に低い結果が得られた。この結果から、有機物の分解法として三つの異なる方法の間には大きな差はないとした。またこの結果から、Skopintsev らにより得られた高い値は分析の過程でのコンタミネーションによるものであると考えられるようになった。この組織的な検討の後、高温燃焼酸化法による DOC の測定は、湿式法による測定と較べるとあまり簡便でないこと、データの変動が大ききこと、炭素により汚染されやすいことなどから敬遠されがちになった。

1980年代後半になると、前に述べたように地球温暖化問題に関係して二酸化炭素の海洋への吸収の可能性が再び活発に議論されるようになった。特に、生物による生産と分解の過程が二酸化炭素の吸収にどのように関係しているのか、さらに地球規模の炭素循環のモデルを構築する上での溶存態および粒子態の有機物の役割とその海洋のプールの大きさが非常に重要視されて、新たな視点から海洋の炭素循環を見直す動きが出てきた^{17,18)}。このような背景の中で鈴木らは、図5に示された異なる方法による DOC 濃度の差は酸化効率の違いによるのではないかと考え、従来の高温酸化燃焼法の問題点と改良すべき点を検討した。海水試料を高温分解する場合、最大

Table 2 Comparison of oxidation methods used for analysis of organic matter in sea water
(表2 海水中の有機炭素測定のために用いられた酸化分解法の比較)

	Persulfate oxidation (Menzel and Vaccaro, 1964)	Photo-oxidation (Collins and Williams, 1977)	Dry oxidation (MacKinnon, 1978)
1. Completeness of oxidation	incomplete (85-90% of dry oxidation results)	complete (> 95% of dry oxidation results)	complete
2. Precision	variable	high	high
3. Blanks	high and difficult to assess accurately	low	low with proper precautions
4. Contamination	variable	low	low with proper precautions
5. Sample preparation	extensive	minimal	minimal
6. Automation of analysis	possible	yes	not likely
7. Real-time analysis	possible	almost	no
8. Ship-board operation	yes	yes	not likely
9. Changes with time in accuracy of oxidation system	no	possible-must monitor efficiency of UV lamp; simple organic standards not sufficient	no
10. Problem with particles in sample	no	yes	no
11. Loss of volatile organics	partial	partial	complete
12. Relative cost of equipment	low	high	low

This table has been made based on the results of comparison by Gershey et al. (1979).

の問題は海塩の溶融である。すなわち筆者らは、海塩の代表である食塩の溶融温度は約750℃であるのに対して、従来の高温燃焼法において用いられた分解温度は800℃以上であるため海塩が溶融し、酸化剤として用いられた白金綿あるいは酸化銅を被覆して酸化能力を低下させ、かつ反応管に使用している石英管を損傷すると考えた。そこで分解温度を700℃以下とし、その代り、高効率の酸化触媒（例えば白金担持触媒）を充填し、酸化効率を高めることを考えた。その結果、高温接触酸化法という新しい溶存有機炭素の分析測定法が報告された^{8,19)}。その結果はSkopintsevらの結果を再現し、湿式法による値に比べて50～150%高い値を示した。この方法が報告されて以来この高い値の信頼性について追試等が行われた。現在、この高温接触酸化法は高温燃焼法の主流となっている。しかしながら、まだ方法としては完成されておらず、湿式法との比較においてさまざまな解決すべき問題が残されている。

5. 海水中の溶存有機炭素測定の実状

5.1 分解法

海水中の溶存有機炭素の分解法は、4つのカテゴリーに分けられる。すなわち1) 化学的酸化法、2) 紫外線照射法、3) 高温燃焼法、4) 高温接触酸化法である。

1) 化学的酸化法

この方法はDOCの測定に最も一般的で広く用いられている方法である。試料採取後試水を酸性にし、炭酸塩を窒素ガスで除去し、酸化剤を添加して酸化分解する。この方法における酸化剤には、当初さまざまなものが用いられた。硫酸酸性でクロム酸^{20,21,22)}、クロム酸銀¹¹⁾、過硫酸カリウム^{13,24,25,26)}等が使用された。現在では、Sharp¹⁵⁾により改良された過硫酸カリウムによる分解法が主流になっている。

有機物を分解し、生成した二酸化炭素は赤外線ガス分析計、あるいはメタンに変換後FID検出器をもつガスクロマトグラフィーにより測定される。この方法による酸化率はさまざまな有機化合物を用いて検討され、ほとんどの有機化合物は95～100%の回収率が得られており、既知の有機化合物の分解測定に関しては問題がないことを示している。しかし、前述したように、海水中の有機化合物の70%が同定されていないことを考えたとき、どのような証拠で全ての有機化合物が分解定量されたといえるのか現在のところその確認の方法はない。この問題は化学的酸化法に限らず、すべての分解法にいえることであり、ここに海水中の溶存有機炭素の分析の難しさと新たな視点が要求されるところである。また、これは溶存有機炭素の測定に限らず、環境試料中の金属元素の全量を分析する際にも起こり得る問題である^{27,28)}。従って、異なる分解法の結果を相互に比較検討する以外にない。

い。このような点から化学的酸化法の問題点を考えるとGersheyらによってまとめられた表2で明かなように、高温酸化法に比べて低い値を示していることは、化学的酸化法では分解できない有機化合物が海水中に存在する可能性を示唆している。

2) 紫外線照射分解法

この方法も化学的分解法と同様に早くから用いられてきた^{29,33)}。その後この方法は、リアルタイムで結果を出せるように改良され、現在ではその改良法が用いられている^{34,36)}。この方法は、照射に用いられる紫外線の強度、紫外線ランプの周囲の石英キャピラリーの長さ、照射時間、化学的酸化剤の有無により海水中の溶存有機物の分解効率が異なる。分解後の測定はほとんどの場合、赤外線ガス分析計によって行われている。この方法の利点は、酸化剤を試料に加えないために、これらのものからの炭素の汚染についてほとんど考慮する必要がなく、ブランク値が低いとされている。問題は、化学的酸化法の場合と同じく酸化効率の点である。特に紫外線照射で分解し易い有機物は芳香族環をもっているものあるいは共役二重結合をもっているものである。GersheyらやCollinsとWilliamsらの結果では過硫酸カリウムを用いる化学的酸化法と紫外線照射分解法による海水中のDOCの測定値にはほとんど差がないことが報告されている。この二つの方法は、後に述べる乾式法に比べて試料の量を多く用いることができるなどの利点がある。このことは、分析の過程において試料に対する炭素の汚染の影響を乾式法に比べて小さくすることになる。最近では化学的酸化法と紫外線照射分解法を組み合わせた方法が用いられている（図7にその一例を示す）。

3) 高温燃焼酸化法

高温燃焼酸化法の基本システムは、固体試料の炭素・窒素の分析に用いられている炭素・窒素元素分析計である。このシステムは、酸化銅あるいは白金のアスベスト綿を充填し、850～1000℃に加熱した横型の電気炉に酸性で乾固した試料を石英のボートで挿入して酸化分解し、生成した二酸化炭素を赤外線ガス分析計で測定するものである。この方法の一例を図8に示す。この方法の問題点は、1) 試料の乾燥・調製方法、2) 高温の電気炉内および付近で用いられているパッキング、コネクタ等の材料からの炭素成分の溶出の可能性、3) 850℃の高温による海塩の溶融とそれに伴う酸化剤の酸化能力の低下の可能性、および石英管の損傷、4) 高温下における副反応の二酸化炭素測定における影響等があげられる。試料の乾燥の仕方はフリーズドライ法³⁷⁾あるいは真空乾燥器を用いる方法³⁸⁾がある。この方法は試料の乾燥過程での空気からの汚染を防ぐことができるが、真空ポンプのオイルからの炭化水素による汚染のあることが指摘されている³⁹⁾。従って、試料を乾燥あるいは乾

Figure 7 System-flow of TOC analyzer combined with UV decomposition instrument and persulfate-decomposition apparatus

(図7 紫外線照射分解法と過硫酸カリウム分解法を組み合わせたTOC分析計のシステム図)

Figure 8 Dry oxidation system

(図8 高温酸化分解法のシステム図)

A, Switching valve; B, system for pushing sample container into the oxidation zone (850°C); C, flow meter; D, quartz container for salt sample; E, quartz combustion tube; F, muffle furnace (850-900°C); G, combustion tube packed with platinized asbestos; H, trap 1: acidified FeCl_2 solution (25% w/v); I, trap 2: acidified Ag_2SO_4 solution (saturated); J, cold trap (0°C); K, anhydrous $[\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2]$ column; L, non-dispersible infrared analyzer; M, integrator; N, recorder.

固することは、試料に対する炭素の汚染を避けるためには適切なプロセスではない。さらに1000°C付近の高温での酸化は有機物の分解により二酸化炭素を生成するよりも一酸化炭素の生成の割合を増加する可能性がある。た

とえ酸化銅が存在していたとしても、その酸化銅が溶融した海塩によって被覆され、酸化能力が低下する可能性がある。この方法は、湿式分解法に比べて酸化能力の点では高いが、Gersheyらの結果に見られるように、湿式

酸化法との差はそれほど大きくはない。高温燃焼酸化法という基本原理は同じでありながら、なぜ Skopintsev⁴⁰⁾ と Gordon と Sutcliffe³⁷⁾ らの得た高い値の結果とはかなり違うのか。この問題について Mackinnon の結果以外ほとんどの結果は試料の炭素による汚染のために高い値になったとし、高温燃焼酸化法と湿式酸化法との間には問題にするほどの差はないと結論されることとなった。

4) 高温接触酸化法

Suzuki ら¹⁹⁾ により開発された高温接触酸化法の特徴は、試料をろ過し酸性で炭酸塩を除去した後、海水試料を電気炉で加熱された反応管に直接注入し、有機物を分解することにある。そのため、電気炉を横型から縦型にしたこと、海塩の溶融を避けるため電気炉の温度を680℃にしたこと、分解・酸化能力を高めるためにアルミナに3%の白金を担持した触媒を充填したことなどがあげられる。Suzuki らによれば、ろ過をし炭酸塩を除去した後50~200 μ L の試料をマイクロシリンジ（最近著者らにより自動注入装置が開発された）で3%白金担持触媒を充填した680℃に加熱された反応管に直接注入し有機物を分解する。生成した二酸化炭素は赤外線ガス分析計で測定する。図9に Suzuki らにより開発された分析システムを示す。この方法を用いて海水中の溶存有機炭素の濃度を測定したところ、海水表面で100~220 μ mol/L

となり、湿式法により得られた同じ海域の試料の測定結果40~80 μ mol/L に比べ高い値を得た。この濃度は Skopintsev や Gordon と Sutcliffe の結果とほぼ同じ程度である。この結果は、海洋における炭素循環における有機炭素の貯蔵量が海洋表層で従来の推定値のおよそ2倍であることを示したこと、さらにこの方法と湿式法との溶存有機炭素濃度の差は表層で大きく、中深層でその差が小さいことから、生物生産により生産されるフレッシュな有機物ほど化学的酸化あるいは紫外線照射分解法では分解しにくいという新たな問題を提示した。また、従来海洋学において定量的な説明が十分できなかった酸素消費量の問題や栄養塩の分解と地球規模の分布について説明可能な新たな方向を与えた。この方法による結果は海洋化学・海洋生物学へ大きなインパクトを与えた。日本において開発された海水分析が国際的に大きな影響を与えた一つである。そのため、この方法についての信頼度に関する追試、検討、相互検定等が国際的に行われた（1992年シアトルにおいて天然水中のDOC/DONの測定と題する国際会議が開かれた）。

この方法の問題点も高温燃焼酸化法と同じく電気炉付近に用いられているコネクター（材料は金属合金）あるいはパッキング（フッ素ゴム）からの炭素成分の溶出がどれくらい汚染として影響するかということ、高温の電

Figure 9 A diagram of the HTCO measuring system.

(図9 高温接触酸化法のシステム図)

1, High-purity air or high-purity oxygen cylinder; 2, two-step, precision-type pressure regulator; 3, ascarite column to trap CO₂; 4, flow controller (reference side of infrared gas analyser); 5, flow controller (sample side of infra-red gas analyser); 6 and 7, flow meter (200 mL/min); 8, back-flush stop valve; 9, injection port; 10, electric furnace; 11, combustion tube; 12, water trap; 13 and 14, electric condenser; 15 and 16, valve; 17 and 18, drain pot; 19, magnesium perchlorate column; 20, infrared gas analyzer; 21, chromatocorder; 22, purging system of inorganic carbon.

Table 3 Levels of DOC in Seawater Determined Using Catalysts with Different Levels of Platinum

(表3 高温接触酸化法における異なる白金含有量の触媒を用いる海水と蒸留水中のDOC濃度の測定結果の比較)

Depth (m)	Platinum content of impregnated alumina (%)				
	0	0.5	1.5	3	5
0	79.6	124	200	208	205
20	90.4	106	202	188	196
50	70.4	137	192	212	204
100	84.6	122	204	190	203
200	70.4	106	148	163	159
400	60.8	67.4	142	140	152
700	70.2	82.6	110	119	122
900	72.4	90.4	92.4	102	109
1000	65.6	64.6	96.0	96.2	106
1500	64.4	70.4	88.8	92.4	108
2000	69.4	70.8	98.3	92.8	104
3000	65.6	63.2	94.8	96.5	112
3508	66.7	64.6	101	103	108
Blank value	33±4.4	24±1.2	27±1.8	19±0.8	22±1.0

Seawater samples taken at 24° 02'S, 157° 08'E (February 1988; Hakuho-maru cruise KH-88-01 of the Ocean Research Institute, University of Tokyo). (Suzuki et al., 1992)

気炉の中でどのように水蒸気が挙動しているのか、用いた白金触媒は有機物の酸化分解においてベストかどうか等である。表3に白金含有量の異なる触媒を用いた海水中のDOC濃度の測定結果の比較を示した。この結果から、白金の含有量により有機物に対する酸化効率に差のあることが分る。同じ表にそれぞれの異なる触媒によるブランク値を示した。ブランク値の差は10 μ mol/L程度であり、表の海水中のDOCの濃度差に比べて小さいことからこの差は異なる触媒による酸化効率の差といえる可能性がある。しかしながら、安定な値を得るためには次のセクションで議論するような本質的な問題を解決する必要がある。

5. 2 試料の保存とろ過

海水中の溶存有機炭素の測定に限らず、環境水の分析においては試料の採取・保存の問題、すなわちどのような採水器を使用するのか、採取した試料をどのような容器にどのように保存するのか、さらに試料はどのくらいの期間保存できるのかという問題をクリアーにしておかなければならない。この問題は測定法と同じく非常に重

要な問題であり、時には本質の理解を誤らせることになりかねない。ところが、この問題を定量的かつ系統的に解決することは、分析の問題を解決するより難しい要素がある。それは海水試料中の物質の挙動、つまりさまざまな有機化合物がどのような形で存在し、お互いの有機化合物の間ではどのような相互作用があるのか、またコロイドで存在するのか、それは変化するのか等についてはほとんど我々は知らないからである。換言すれば、海水すなわちイオン強度の高い溶液中での有機化合物のコロイド溶液化学を理解することである。しかしながら、現在の段階ではこれを定量的、物理化学的に理解することは困難である。そこで、採取する場所あるいは季節により、生産される有機物は量的にも質的にもかなり違うことが予測されるので、いくつかの“ミニマムベター”をチェックしておく必要がある。試料の採取、保存において重要なことは、容器の材料の選定である。容器の材料として考慮しなければならない条件は、炭素成分を含まないかあるいは全く溶出ししないかのどちらかである。この点では現在までの著者の経験ではガラス、しかもアシル化処理をしたものがベストである。その他、ポリカーボネートあるいはポリスルホンの容器もほとんど問題がない。もし海水試料を長時間保存しなければならない時は褐色のガラスアンプルが良い。

次に試料のろ過は、採取と同時に完全に外気から遮断されたクローズのろ過システムを用いてできるだけ早く行うべきであり、絶対に吸引ポンプを用いてろ過してはならない。吸引ポンプを用いた場合、容器内が減圧となり、混入した空気中の炭素成分で試料が必ず汚染されるからである。例えば、新鮮な蒸留水を容器の蓋をあけたまま放置しておくと、数分後には蒸留水中の炭素濃度は非常に高くなる。一方、ろ過に用いるフィルターは、ニュウクレアポアフィルターが最も炭素の汚染が少ない。またガラス繊維ろ紙、GFFあるいはGFCもあらかじめ500℃で空焼したものを用いれば問題はない。ろ過した試料水は褐色のガラスアンプルに移し、さらにバクテリア等の活動を抑えるために窒素ガスで海水中の酸素を置換する。その後アンプルを封入する。もし、現場でろ過ができない時でも、携帯用の窒素ポンプを持参し、酸素を置換するのが望ましい。

保存方法としては冷凍保存と冷蔵保存があるが、冷凍保存はかなり試料の存在状態を変化させるため避けたほうが良い。著者の経験では4℃で冷蔵庫に保存するのが現在のところベストである。保存中の経時変化についての研究も現在までにいくつか報告されている^{(11) (13)}。図10にRomankevichにより検討された経時変化の例を示した。一般的な傾向として、もし試料をほとんど処理せずに保存した場合、数日以内にDOC濃度は20～50%近く減少することが認められる。この減少が海水試料中の

Figure 10 The kinetic of decay and neoforming of particulate OM from the dissolved one.

(図10 海水中の溶存有機炭素および有機化合物の海水試料保存時における経時変化)

a, Western Equatorial-Tropical Pacific; b, shelf off Peru.

I, Experiment carried out at 30°C; II, Experiment carried out at 6°C.

1, DOC; 2, POC; 3, CChc in suspended matter; 4, part of CChc in POC; 5, bacterial biomass;

6, potential bacterial production; 7, C_{living} ; 8, $C_{living} / C-POM$; 9, N-POM; 10, N-POM / C-

POM.

バクテリアによる分解なのか¹¹⁾、あるいは保存容器の器壁への吸着なのか (Borsheim からの私信, 1993年) あるいは両方が影響を与えているのかは今後詳しい検討が必要である。試料の保存に関しては解明すべき未知の問題が多く、特にこのような保存実験はたとえ同一の試料を用いたとしても同様の結果が再現されることは非常にまれである。従って、海水中の溶存有機炭素の測定を

行う場合、試料採取後可能な限り速やかに現場において測定することが望ましい。

6. 海水中の溶存有機炭素測定における問題点

高温接触酸化法による測定値が化学的酸化法あるいは紫外線照射分解法に比べて50~150%の高い値を示した

ことは、前述したように“海洋化学・海洋生物学”の分野においては非常に重要な意味を持っている。それだけに、国際的にも高温接触酸化法についての検討、チェックはここ数年厳しく行われている。はじめの内は2、3の研究室間における試料の相互交換と相互検定が行われた。この結果の一部をまとめたのが表4である。ここでHTCOというのが高温接触酸化法のことである。この表でみられるように著者らの値は、他の研究室で独自に高温接触酸化法で分析された結果とよく一致しているし、またその値は過硫酸カリウム法により測定された値に比べて高い。そこで、1992年米国の全米科学財団の支援で国際的なワークショップがシアトルで開かれた（筆者はこの組織委員会のメンバーの一人）。ワークショップが開かれる前に組織委員会は世界のDOC研究者のほとんどにハワイ沖で採取した海水試料（表層、中層、深層水）を配布し、それぞれの研究室で最も得意とする方法で分

析し、結果を報告するよう要請した。表5に示されている研究者がそれぞれの方法で参加し、その結果が図11にまとめられている。驚くべきことに同一の試料を分析したにもかかわらず、測定値には35~330 $\mu\text{mol/L}$ と10倍の開きがあった⁴⁵⁾。会議の期間中この問題を含めて溶存有機炭素測定法の問題点が議論された。この会議の記録は1993年3月に“Marine Chemistry”誌に掲載された。最も重要な議論は“ブランク値”をどのように評価するかであった。有機炭素の分析において常につきまとう問題は分解過程で炭素の汚染があるかないかである。これを“システムブランク”という。これ以外に標準の有機化合物の調製に用いられる蒸留水中の有機物の炭素があり、これを“水ブランク”という。現在のところ有機炭素を100%含まない蒸留水を得ることは不可能である。したがって、どのような酸化法を用いても“測定されたブランク値”は“システムと水”の両方を含んでいる。

Table 4 Summary of DOC Levels in Seawater Determined Recently by High-Temperature Catalytic Oxidation and Persulfate Oxidation

(表4 最近測定された異なる高温接触酸化法と湿式酸化法による海水中のDOC濃度のまとめ)

Location of samples	Method or instrument	Analyst or group	Range of concentration ($\mu\text{MolC/L}$)
Delaware Estuary	HTCO-MRI-Sumika	Suzuki	164 - 304
	HTCO-Shimadzu TOC 500	Mundy	
	Persulfate	Sharp	
Central Pacific	HTCO-MRI-Sumika	Suzuki	108 - 218
	HTCO-MLML	Fitzwater	89 - 231
	UV oxidation	Williams	38 - 90
North Atlantic	HTCO-MRI-Sumika	Suzuki	114 - 250
	HTCO-Ionics-WHOI	Peltzer	114 - 239
	HTCO-PML-Shimadzu 500	Miller	
N. Central Pacific	HTCO-MRI-Sumika	Suzuki	90 - 218
	HTCO-SIO	Williams	81 - 130
Sargasso Sea	HTCO-MRI-Sumika	Suzuki	96 - 138
	HTCO-SIO	Bauer	82 - 119
Station P	HTCO-WHOI	Peltzer	78 - 90
	HTCO-WHOI-Ionics	Peltzer	81 - 102
	HTCO-Shimadzu 500	C. S. Wong	52 - 68
Gulf of Lions	HTCO-LSGM (France)	Cauwet	62 - 156
	HTCO-Shimadzu 500	Cauwet	49 - 90
	Persulfate	Cauwet	71 - 123
California Bight	HTCO-UCSC-SIO	Hansell	80 - 140
	Persulfate	Hansell	40 - 80
North Atlantic	HTCO-NIOZ-Shimadzu	De Baar	110 - 150
	HTCO-NIOZ-Ionics	De Barr	50 - 160
Indian Ocean	HTCO-Carlo Erba	Kumar et al.	50 - 300

Table 5 Summary of Cross-Check for Levels of DOC in the Common Water Sample Distributed by DOC / DON Workshop in Seattle, U.S.

(表5 シアトルのDOC / DON ワークショップにおいて配布された試料水中のDOC濃度を測定した各研究者とその測定方法のまとめ)

Workshop Participant	Analyst Name	Analyzer Type	Analyzer Model	Reaction Temperature, °C	Catalyst Type	Wt % Pt	Oxidant Species	Reacted Volume, μ L
Alperin	Alperin	HTCO	Shimadzu TOC-5000	680	Normal Pt	0.5	O ₂	100
Alperin	Alperin	HTCO	Sealed tube	850	CuO/Ag	0	O ₂	3,000
Benner	Strom	HTCO	Shimadzu TOC-5000	680	Normal Pt	0.5	O ₂	200
Burdige	Homstead	HTCO	Shimadzu TOC-5000	680	Normal Pt	0.5	O ₂	100
Cauwet	Cauwet	HTCO	Shimadzu TOC-5000	680	Pt/Al ₂ O ₃	3	O ₂	100
Doering	McKenna	WCO	OI 700-TOC	100	None	0	K ₂ S ₂ O ₈	343
Ertel	Ertel	HTCO	Ionics 555	680	Pt	100	O ₂	100
Fry	Fry	HTCO	Sealed tube	590	PtCl ₆	?	CuO	2,000-18,000
Hansell	Hansell	HTCO	HM Suzuki Clone	710	Pt/Al ₂ O ₃	3	O ₂	100
Hegeman	Hegeman	WCO	OI 700-TOC	100	None	0	K ₂ S ₂ O ₈	1,000
Hopkinson	Padien	HTCO	Ionics 1500	770	Pt	100	O ₂	161
Ionics	Ghotbi	HTCO	Ionics 555	795	Pt	100	O ₂	100
Ittekkot	Raabe	HTCO	Carlo Erba TOM-480	1,020	NiO	0	?	9,000/cycle
Kahler	Kahler	HTCO	Dimatek TOC-100	900	Pt wool	100	O ₂	100
Karl	Tien	HTCO	Ionics 555	780	Pt	100	O ₂	100
Mantoura	SJones	WCO	HM Automatic UV/P	100	None	0	UV/K ₂ S ₂ O ₈	10,000
Martin	Fitzwater	HTCO	Dohrmann DC-190	680	Pt	?	O ₂	50
Corkle	Martin	HTCO	HM Suzuki Clone	800	Pt gauze	100	O ₂	300
Miller	Mantoura	WCO	HM Automatic UV-P	100	None	0	UV/K ₂ S ₂ O ₈	4,000
Miller	Mantoura	HTCO	Shimadzu TOC-500	680	Normal Pt	0.5	O ₂	80
Norrman	Norrman	HTCO	Shimadzu TOC-5000	680	Normal Pt	0.5	O ₂	100
Peltzer	Peltzer	HTCO	HM Suzuki Clone	800	Pt/Al ₂ O ₃	5	O ₂	100
Perdue	Lu Sun	HTCO	Coulometrics 5020-TC	900	BaCrO ₃	0	O ₂	200
Rosemont	Ton	HTCO	Dohrmann DC-190	680	Pt/Al ₂ O ₃	1	O ₂	100
Spitzzy	Fengler	HTCO	Ionics 555	800	Pt	100	O ₂	100
Suzuki	Suzuki	HTCO	Sumigraph TOC-90	680	Pt/Al ₂ O ₃	3	O ₂	50
Tanoue	Tanoue	HTCO	Sumigraph TOC-90	680	Pt/Al ₂ O ₃	3	O ₂	100
Tugrul	Morkoc	HTCO	Shimadzu TOC-500	680	HiSens Pt	?	O ₂	200
Tugrul	Hatipoglu	WCO	Technicon AII	100	None	0	UV/K ₂ S ₂ O ₈	1,500
Walsh	Walsh	WCO	OI 700-TOC	100	None	0	K ₂ S ₂ O ₈	2,600
Wangersky	Chen	HTCO	HM Suzuki Clone	710	Pt/Kaowool	5	O ₂	100
Wangersky	Chen	WCO	HM Automatic UV/P	100	None	0	UV	4,000
PM Williams	Wolgast	HTCO	HM Suzuki Clone	680	Pt/Al ₂ O ₃	3	O ₂	100
PM Williams	Wolgast	HTCO	HM Suzuki Clone	680	AlSiO ₄	0	O ₂	100

HTCO = high temperature catalytic oxidation, WCO = wet chemical oxidation, HM = home made, UV / P = UV / persulfate.

これを分離することは可能なのか。特に高温接触酸化法あるいは高温燃焼酸化法の場合、たしかに湿式酸化法に比べてブランク値は高い¹⁹⁾。このブランク値の差をそのままシステムブランクの差と考えて良いのだろうか。システムブランクを評価する方法として考えられているのは、1) 検量線の濃度ゼロの時の切片がそれを示すと考える方法、2) 有機炭素濃度ゼロの水を調製し、それを用いて評価する方法がある。Suzukiら¹⁹⁾は一度高温接触酸化法で分解した蒸留水を外気と触れないように注意深く捕集し、再び高温接触酸化法により測定し、その

値をシステムブランクとした。表6にその結果を示してある。これによるとシステムからの炭素の汚染は非常に小さいことがわかる。ただし、この結果を再現することもまた容易でないため、現在でもこの問題に結着がっていない。もし、システムブランクの値が水ブランク値に比べて小さいとすると、表6の結果のHTCO法と湿式法との差は酸化効率の差ということになる。蒸留水中の有機物でさえ湿式法では分解し得ないものがあることになる。“システムブランク”の評価と“酸化効率”の評価、このどちらも現在の段階では決定打が見出されて

Figure 11 Trends in measured DOC among 34 analyses of four reference natural water samples.

(図11 4つの異なる海水および淡水中のDOC濃度を34の異なる研究室において測定した結果)

Analyses are listed in order of decreasing concentration for the surface seawater sample. The symbols to the right represent the (± 1 mean deviation interval) for all analyses of each sample. The sample mean deviation is defined as $(\sum |X_i - X_m|) / n$, where X_m = the mean and n = the number of samples analyzed. Symbol codes: open boxes = surface (10.5m) seawater, crossed boxes = mid-depth (766m) seawater, filled boxes = deep (4,001m) seawater, asterisks = river water.

Table 6 The Values of Blank Controls (for Water and for the System) from Methods Employing HTCO, Photo-Oxidation and Persulfate, and the System Blank Determined with the Water Collected after HTCO

(表6 同一の蒸留水を用いた異なる酸化分解法による蒸留水中のDOC濃度の比較と高温接触酸化法により調製された蒸留水を用いる高温接触酸化法のシステムブランク値)

	HTCO (μ MC)	Photo-oxidation (μ MC)	Persulfate oxidation (μ MC)
Water blank* + system blank ⁺			
Average	24 $\pm$ 6	3 (± 1 %)	4 (± 1 %)
Range	15-30	2-4	3-5
System blank ⁺			
Average	<3		

*Organic matter originally in deionized water.

⁺Contamination from catalyst, CuO, suffix, connector, tube, carrier gas and handling.

いない。今後もこの問題をクリアーするために多くの時間と努力が費やされることであろう。

7. まとめ

海水中の溶存有機炭素の測定法の現状と地球環境問題における意義について簡単に述べてきた。この総説は単に測定法の技術的な問題について述べたものではない。環境科学あるいは環境化学における測定法あるいは技術の開発は“自然を認識する”という前提があってはじめて意味のある正確な方法が確立できるのである。伝統的な分析化学の思考方法の“マニュアル”(例えば標準品の回収率が100%であるから環境における対象の化学物質の測定値も間違いないとすること)が環境を理解するための手段としての分析方法であるはずなのに、時として“事実”とはかけ離れた結論を出してしまうことがある。

環境試料中の対象物質は同一元素でもさまざまな化学形で存在している。しかも、その分布のしかたは均一であるもの、不均一であるものとさまざまである。そして、最大の問題は、海水中の溶存有機炭素の例で述べたように、測定対象物質の実態がほとんど解明されていないことである。それだけに、“環境化学”においては、測定結果に対して、何をどのくらい確実に測定しているのかを常に注意深く吟味する必要がある。地球環境問題は、実は“真”の自然環境の姿を知れということを我々に問題として投げかけているのである。それはまた、環境における測定法あるいは技術が“Science”と一体化する時代をも求めている。

文 献

- 1) Rotty, R. M., Marland, G. and Treat, N.: Pattern of fossil fuel CO₂ emissions. (DOE/OR/21400-2), USADOE (1984).
- 2) Takahashi, T.: Carbon dioxide in the atmosphere and in Atlantic Ocean water. *J. Geophys. Res.*, **66**, 479-494 (1961).
- 3) Miyake, Y. and Sugimura, Y.: CO₂ in surface water and the atmosphere in the Pacific-Indian and the Antarctic Ocean areas. *Rev. Oceanogr. Works Jpn.*, **10**, 23-28 (1968).
- 4) Keil, R. G. and Kirchman, D. L.: Dissolved combined amino acid in marine waters as determined by a vapor-phase hydrolysis method. *Mar. Chem.*, **40**, 235-243 (1992).
- 5) Williams, P. M.: The determination of dissolved organic carbon in sea water: A comparison of two methods. *Limnol. Oceanogr.*, **14**, 297-298 (1969).
- 6) Suzuki, Y.: Dynamic cycle of dissolved organic carbon and marine productivity. In “Global Carbon Cycles of NATO-ASI”, eds. by M. Heimann (in press).
- 7) Martin, J. H., Knauer, G., Karl, D. M. and Broenkow, VERTEX: Carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep-Sea Res.*, **34**, 1293-1309 (1987).
- 8) Sugimura, Y. and Suzuki, Y.: High temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Mar. Chem.*, **24**, 105-131 (1988).
- 9) 本間 春雄; 炭水素分析, *Japan Analyst*, **15**, 711-726 (1966).
- 10) 蒲生 俊敬; 炭素, *ぶんせき*, No.8, 592-593 (1993).
- 11) Duursma, E. K.: Dissolved organic carbon, nitrogen, and phosphorus in the sea. *Neth. J. Sea Res.*, **1**, 1-148 (1961).
- 12) Holm-Hansen, O., Strickland, J. D. H. and Williams, P. M.: A detailed analysis of biologically important substances in a profile of southern California. *Limnol. Oceanogr.*, **11**, 548-561 (1966).
- 13) Menzel, D. W. and Vaccaro, V. F.: The measurement of dissolved organic and particulate carbon in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, **9**, 138-142 (1964).
- 14) Duursma, E. K.: The dissolved organic constituents of seawater. In “Chemical Oceanography, Vol.1”, eds. by J. P. Riley and G. Skirrow, Academic Press, New York, pp.433-475 (1965).
- 15) Sharp, J. H.: Total organic carbon in seawater: comparison of measurement using persulfate oxidation and high temperature combustion. *Mar. Chem.*, **1**, 211-229 (1973).
- 16) Gershey, R. M., MacKinnon, M. D. and Williams, P. J. L.: Comparison of three oxidation methods used for the analysis of the dissolved organic carbon in seawater. *Mar. Chem.*, **7**, 289-306 (1979).
- 17) Brewer, P. G., Bruland, K. W., Eppley, R. W. and McCarthy, J. J.: The global ocean flux study (GOFS): Status of the U.S. GOFS Program. EOS, **67**, 827-832 (1986).
- 18) Toggweiler, J. R., Sarmiento, J. L. and Najja, R.: Models of chemical cycling in the oceans: A progress report. Ocean Tracers Laboratory Technical Report 4, AOSC, Princeton University, pp.61 (1987).
- 19) Suzuki, Y., Tanoue, E. and Ito, H.: A high temperature catalytic oxidation for the determination of dissolved organic carbon in seawater: Analysis and improvement. *Deep Sea Res.*, **39**, 185-198 (1992).

- 20) Maciolek, J. A.: Limnological organic analyses by quantitative dichromate oxidation. *U. S. Fish Wildl. Serv. Res. Rept.*, **60**, 1-60 (1962).
- 21) Krey, J. and Szekiela, K. H.: Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs in Meerwasser mit neuen Gerät zur Analyse sehr kleiner Mengen CO_2 . *Zeitschr. Anal. Chem.*, **207**, 338-346 (1965).
- 22) Oppenheimer, C. H., Corcoran, E. F. and Van Arman, J.: Method for the determination of organic carbon in sea water. *Limnol. Oceanogr.*, **8**, 487-488 (1963).
- 23) Menzel, D. W. and Vaccaro, V. F.: The measurement of dissolved organic and particulate carbon in sea water. *Limnol. Oceanogr.*, **9**, 138-142 (1964).
- 24) Bikbulatov, E. S.: Simple process for the oxidation of organic material of natural waters for determining carbon. *Gidrokhim. Mater.*, **60**, 174-178 (1974).
- 25) Boehm, H.: Method for the quick determination of organic carbon using a wet oxidation method. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **3**, 327-332 (1975).
- 26) Goulden, P. H. and Anthony, D. H. J.: Kinetics of uncatalyzed peroxy disulfate oxidation of organic material in fresh water. *Anal. Chem.*, **50**, 953-958 (1978).
- 27) 鈴木 款; 海水中の微量金属元素の化学形と分析. 海洋科学, **14**, 292-297 (1982).
- 28) Nakayama, E., Suzuki, Y., Fujiwara, K. and Kitano, Y.: Chemical analyses of seawater for trace elements recent progress in Japan on clean sampling and chemical speciation of trace elements. *Anal. Sci.*, **5**, 129-139 (1989).
- 29) Beattie, J., Bricker, C. and Garvin, D.: Photolytic determination of trace amounts of organic material in water. *Anal. Chem.*, **33**, 1890-1892 (1961).
- 30) Armstrong, F. A. J., Williams, P. M. and Strickland, J. D. H.: Photooxidation of organic matter in sea water by ultraviolet radiation, analytical and other applications. *Nature*, **211**, 481-483 (1966).
- 31) Ehrhardt, M.: A new method for the automatic measurement of dissolved organic carbon in sea water. *Deep-Sea Res.*, **16**, 393-397 (1969).
- 32) Woelfel, P. and Sontheimer, H.: New procedure for the determination of organically bound carbon in water using photochemical oxidation. *Vom. Wasser*, **43**, 315-325 (1974).
- 33) Propp, M. V. and Propp, L. N.: Determination of dissolved organic matter in the sea water by photochemical combustion. *Okenologia*, **17**, 638-645 (1977).
- 34) Collins, K. J. and Williams, P. J. I.: An automated photochemical method for the determination of dissolved organic carbon in sea and estuarine waters. *Mar. Chem.*, **5**, 123-141 (1977).
- 35) Mueller, H. and Bandaranayake, W. M.: An automated method for the determination of dissolved organic carbon in sea water using continuous thin-film UV oxidation. *Mar. Chem.*, **12**, 59-68 (1983).
- 36) Cauwet, G.: Automatic determination of dissolved organic carbon in seawater in the subppm range. *Mar. Chem.*, **14**, 297-306 (1984).
- 37) Gordon, D. C., Jr. and Sutcliffe, W. H., Jr.: A new dry combustion method for the simultaneous determination of total organic carbon and nitrogen in sea water. *Mar. Chem.*, **1**, 231-244 (1973).
- 38) MacKinnon, M. D.: A dry oxidation method for the analysis of the TOC in sea water. *Mar. Chem.*, **8**, 143-162 (1979).
- 39) Fry, B. S. S., Hullar, M. and Peterson, B. J.: Platinum-catalyzed combustion of DOC in sealed tubes for stable isotopic analysis. *Mar. Chem.*, **41**, 187-193 (1993).
- 40) Skopintsev, B. A.: Organic matter in sea water. *Trudy Mar. Hydrophys. Inst.*, **19**, 1-14 (1960).
- 41) Otson, R., Williams, D. T., Bothwell, P. D., McCullough, R. S. and Tate, R. A.: Effects of sampling, shipping and storage on total organic carbon levels in water samples. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **23**, 311-318 (1979).
- 42) Romankevich, E.: "Geochemistry of organic matter in the ocean", Springer-Verlag Berlin, pp.1-304 (1984).
- 43) Peltzer, E. T. and Brewer, P. G.: Some practical aspects of measuring DOC-sampling artifacts and analytical problems with marine samples. *Mar. Chem.*, **41**, 243-253 (1993).
- 44) Kirchman, D. L., Suzuki, Y., Garside, C. and Ducklow, H. W.: High turnover rates of dissolved organic carbon during a spring phytoplankton bloom. *Nature*, **352**, 612-614 (1991).
- 45) Williams, P. M.: Measurement of dissolved organic carbon and nitrogen in natural waters. *Oceanography*, **5**, 107-116 (1992).