

多孔質ガラスを用いた海水中の溶存有機物の分離の 検討

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-01-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 元地, 宏昌, 王, 莉紅, 鈴木, 款, 伊藤, 博 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00000372

多孔質ガラスを用いた海水中の溶存有機物の分離の検討

元地宏昌¹・王 莉紅²・鈴木 款¹・伊藤 博³

Examination of separation for dissolved organic matters in seawater using a new type membrane of porous glass filter

Hiromasa MOTOJI¹, Lihong WANG², Yoshimi SUZUKI¹ and Hiroshi ITO³

Abstract To understand the cycling of marine compounds cross flow ultrafiltration with organic membrane has been extensively used as an isolation tool to study colloids in seawater. Because organic membrane has given some contamination, a large volume sample was used for reducing contamination. Use of inorganic membrane was expected to use cross flow ultrafiltration system. Recently porous glass filter was developed as an inorganic membrane. This porous glass has specific characteristics such as high porosity, narrow width of size range, and precombustion. First, we examined a flow rate of this system and to reduce carbon free by precombustion. Second we tested recovery with a size of 30nm to use two different organic compounds: Vitamin B12 ($MW=1,335$), Bluedextran ($MW=2,000,000$). At last we used this system for isolation of organic colloids from seawater. We found a optimal flow rate of this system was 0.5~1.0 (ml/min), and precombustion temperature was 600°C for removal of organic contamination. Vitamin B12 could easily pass through 30nm porous glass filter, but Bluedextran could not pass through it. We confirmed this membrane can use for separation effectively. And most of DOC in seawater of Suruga Bay could pass through 30nm porous glass filter. Only 10 ~ 20 (%) of DOC was retantated by 30nm porous glass filter. Thus a large amount of DOC in Suruga Bay was composed of a low molecular weight fraction.

Key words: DOC, COC, cross flow ultrafiltration, porous glass filter, Suruga Bay

緒言

海水中の有機炭素の90%以上は溶存態有機炭素(DOC)として存在し(Kepkay, 2000), その量は大気中の二酸化炭素量に相当することが知られている。海水中の有機炭素が地球全体の炭素循環に果たす役割は極めて大きいと考えられている。

近年, このDOCを分子量あるいはサイズ別に分画す

る手法として限外ろ過法が用いられている。通常のろ過法では膜面とろ過方向が垂直であるために余分な圧力がかかり, 目詰まりや粒子を壊してしまう可能性がある。また分離膜上に粒子が捕らえられるため, DOCをろ過した時, 低分子量の有機物と高分子量の有機物とを別々に回収する事は不可能であった。これに対し, 限外ろ過法では膜面とろ過方向が平行なため, 圧力を軽減する事ができ, そのため粒子を壊さず, また分離膜の細孔径よ

¹静岡大学理学部生物地球環境科学科, 422-8529 静岡市大谷836
Faculty of Science, Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka 422-8529, Japan
E-mail: seysuzu@ipc.shizuoka.ac.jp

²浙江大学

杭州市天目山路34号, 浙江省, 310028, 中華人民共和国

Department of Environmental Science, Zhejiang University, Xixi Campus, P. R. China 310028

³株式会社住化分析センター, 554-0022 大阪市此花区春日出中3丁目1-135

Sumika Chemical Analysis Service Ltd, 3-1-135, Kasugade-naka, Konohana-ku, Osaka, 554-0022, Japan



図1 多孔質ガラス膜による限外ろ過装置。

Fig. 1 Photograph of ultrafiltration system using porous glass membrane.

りも小さな低分子量の有機物をろ液として、大きな高分子量の有機物を濃縮液として回収できるため、その後の解析に極めて有効である。

海水中のDOCの分子量サイズと微生物のDOCの消費の関係について、高分子量の有機物に比べて低分子量の有機物がより微生物による分解を受ける (Ogura, 1974) と考えられていた。しかし、この限外ろ過法の研究の普及によって、高分子量の有機物よりも、むしろ分子量1000以下の低分子量の有機物が海水中のDOCの主要成分である事が明らかになってきた。Benner *et al.* (1997) は外洋域でのDOCの分子量分布において、分子量1000以上の高分子量の有機物がDOC全体に占める割合は、25%程度に過ぎず、残りの75%以上が分子量1000以下の低分子量の有機物であると報告している。また生物生産による直接供給のない深層において、低分子量の有機物がDOC全体に占める割合がむしろ高くなる (Guo *et al.*, 1995; Benner *et al.*, 1997) ことから低分子量の有機炭素を難分解な物質として捉える必要が出てきた。以上のように低分子量の有機物はDOC全体に占める割合が高く、バクテリアなどの微生物による分解を受けにくい。海洋における二酸化炭素の貯蔵という点に関して非常に重要な役割を果たしているとも考えられる。一方の高分子量の有機物も、DOC全体に占める割合は低いものの、微生物によって急速に取り込まれる (Benner *et al.*, 1997) ため、海洋生態系における物質循環を考えた時に果たす役割は非常に大きい。このように低分子量、高分子量の有機物が物質循環に果たす役割が大きいため、DOCを精密に分離する事は非常に重要である。

しかし従来の限外ろ過に用いられている分離膜は有機

膜 (ポリカーボネートあるいはニトロセルロース等) である。そのため有機膜からの炭素の汚染がある。この有機膜による汚染の影響を減らすために大量の試料が必要で、ろ過に時間がかかることが知られている。

そこで本研究では有機物による汚染が起こらない無機ろ過膜の一つである多孔質ガラス膜を開発した。この多孔質ガラスを用いた限外ろ過について、その装置の方法の確立や海水試料への適用について検討した結果を報告する。

装置と多孔質ガラスの特性

限外ろ過装置

限外ろ過はDOCのサイズによる分画を正確に行う唯一の手法として用いられている。限外ろ過装置は主に試料を装置に流す機能を持つポンプ、装置にかかる圧力を測定する圧力計、そして試料の分離を行うカートリッジからなる。この限外ろ過装置の大きな特徴はろ液と濃縮液の両方に流れを作ることができ、また、膜面にかかる圧力を軽減するために、クロスフローシステムと呼ばれる膜面に平行に試料を流す装置が用いられていることである。このため、試料は分離膜を浸透したろ液成分と分離膜を通らなかった濃縮液成分とに分けて分析することが可能となり、また通常のろ過では膜面において壊してしまうような微小な粒子を壊さずに分離することができる。図1に本研究で使用した限外ろ過装置を示す。この装置を用いた試料の分離過程の様子を簡潔に図2に示す。試料はプランジャーポンプを作動させることによって、多孔質ガラス (ここでは30nmのサイズ) を装着した分離膜ホルダー内に流される。背圧調整弁を開くことによ

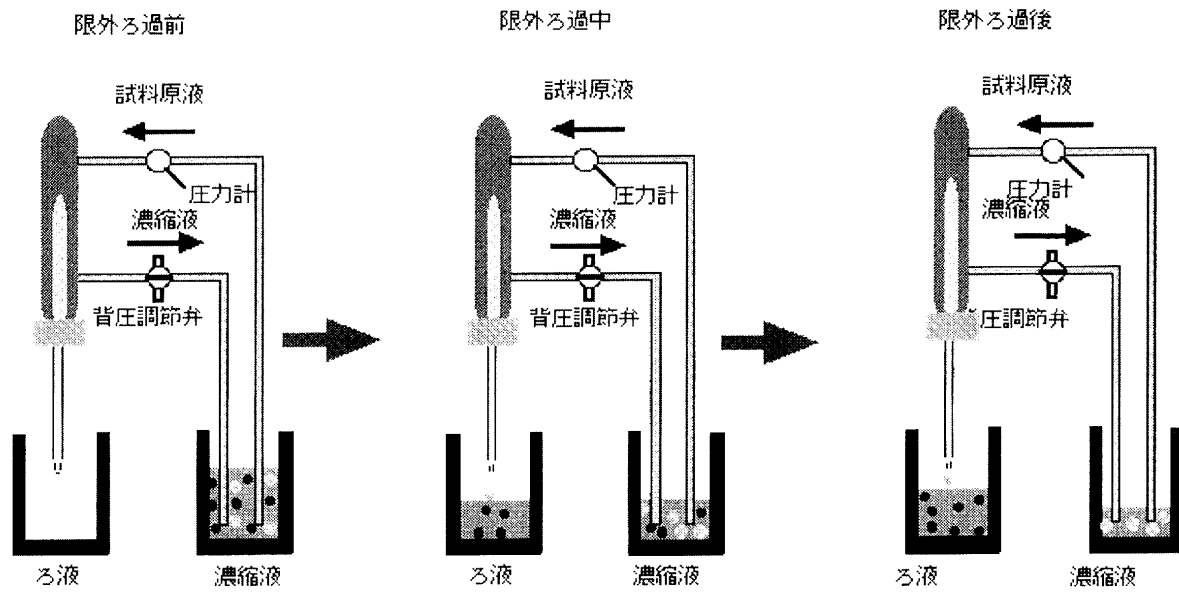


図2 限外ろ過装置による海水試料中のコロイド有機物の分離過程の模式図。
Fig. 2 Illustration of mechanisms of separation for colloidal organic matter in sea water using ultrafiltration.

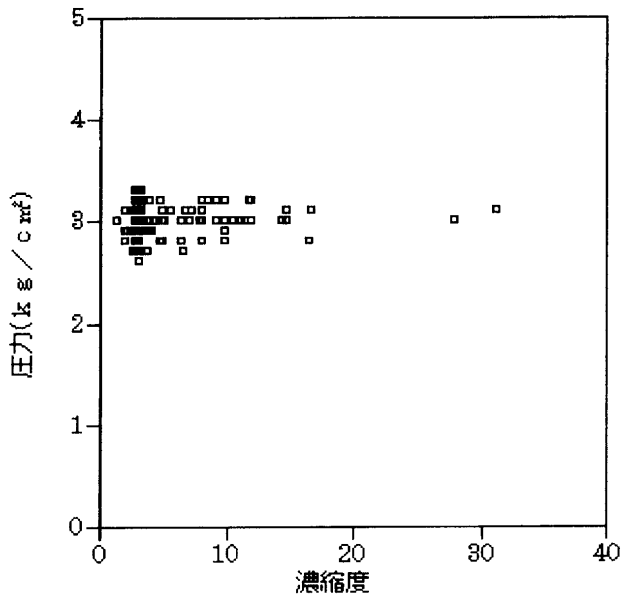


図3 多孔質ガラス膜を用いた海水中的のコロイド有機物の分離における濃縮度と圧力との関係。
Fig. 3 Relationship between concentration factor and pressure in separation of colloidal organic matter in seawater.

て濃縮液として回収されている試料の流れを障害し、装置に強制的に圧力をかけることで、試料を細孔径30nmの多孔質ガラスに浸透させる。試料量や装置の流速、装置にかかる圧力によってろ過時間やろ過量が変動するため、ろ過時間やろ過量によって終点を求めることはできない。このため、分離の終点は一般的に濃縮度を用いて判断される。濃縮度とは Dai *et al.* (1998) で定義された濃縮度を用いると、

$$\text{濃縮度} = \frac{\text{限外ろ過前の試料溶液の重さ}}{\text{限外ろ過後の濃縮液の重さ}}$$

と表す。濃縮度は限外ろ過の終点を決定する指標として非常に有効である。本装置はプランジャーポンプによって流速を自由に変えることができるが、装置にかかる圧力については背圧調節弁によって手で調節するため、図3に示した様に圧力の変動は5.2%である。しかしこの圧力の変動による影響は無視できるほど小さいと考えられる。

本研究において用いられた多孔質ガラスの特徴は次の通りである。i) 炭素を含まない無機ろ過膜である。ii) 細孔のサイズを1nmから数 μm までに任意に設定することができるため、目的に応じた限外ろ過膜を精製することができる。iii) 多孔質ガラスの細孔が $30 \pm 2\text{nm}$ と $\pm 5\%$ の高精度の細孔分布を持つため、精密な分画ができる可能性がある。iv) 50%以上の細孔容積を持つため、ろ過膜にかかる圧力を軽減できる可能性がある。v) 最高使用温度が $600 \sim 800^\circ\text{C}$ であるため加熱処理による有機物の除去をすることができる可能性がある。

海水試料の分析には高温接触酸化法を用いた Sumigraph TOC-90 (Sumika Chemical Analysis Service 社製) に非分散型赤外線ガス分析計 (Rosemount Analytical 社製) とケミルミネセンス NO_x 分析計 (Dasibi Environmental 社製) を連結させたシステムによって行った。測定方法はまず、測定試料に4規定塩酸0.1mlを滴下し、試料を酸性化させ、試料中に溶存する無機態の炭素成分を二酸化炭素フリーのキャリアーガス (超高純度空気99.999%) で少なくとも10分間バブリングする (流量: 200ml min^{-1})。この操作によって、試料中に溶存する無機態炭素 (主に HCO_3^- として存在) が除去される。その後、試料100mlが5分間隔で5回注入される。試料はテフロンチューブを通して電気炉によって 740°C にまで加熱された石英製燃焼管中の純白金網と3%の白金を含んだアルミナ触媒 (住化分析化学社製) に滴下され、試料中の炭素及び窒素成分を酸化する。酸化銅 (岸田化学社製) およびサルフィックス (岸田化学社製) によって完全に妨害成分が取り除かれる。水蒸気は合計4つの除湿器と

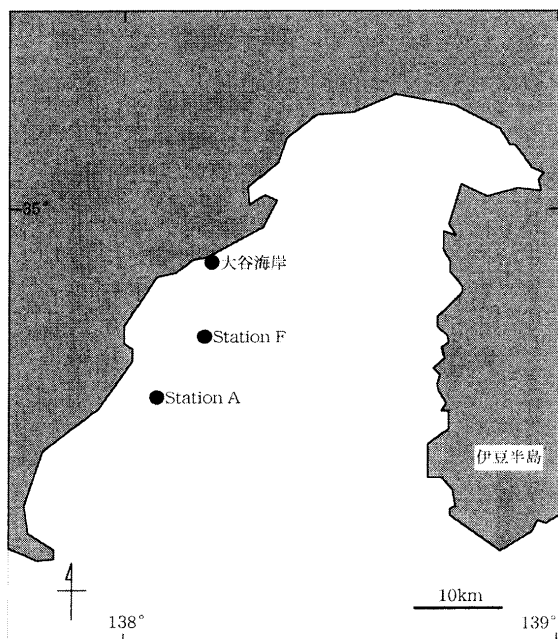


図4 駿河湾の海水試料の採取地点。
Fig. 4 Stations of sea water at Suruga Bay.

過塩素酸マグネシウムカラムによって完全に取り除かれる。二酸化炭素ガスは非分散型赤外線ガス分析計で、一酸化窒素及び二酸化窒素ガスはケミルミネセンス NO_x 分析計で検出される。この両分析計からの検出値は随時、電気信号でクロマトコーダー（島津製作所製、Chromatopack C-R4A）で記録される。

実験方法と海水試料

多孔質ガラスの限外ろ過膜としての性能を検討するため、それぞれ1,335, 2,000,000の分子量を持つビタミンB12とブルーデキストランの2種類の試薬を用いた。この2種類の試薬を水中の有機炭素、無機炭素をほぼ除去できる Milli-Q SP TOC reagent water system (Millipore 社製) によって得られる超純水（以下 Milli-Q 水と記す）に溶かし、それぞれ10mg/l, 200mg/lの濃度に調整した。このようにして調整した試料を、事前に600℃で加熱処理して有機物を除去したガラスバイアルビンに詰め、これを濃縮液側にセットする。また、同様のバイアルビンをろ液側にも用意し、限外ろ過を行う。この時装置の流速を0.5ml/分にし、ある濃縮度にまで限外ろ過した後のろ液、濃縮液の両方を試料として回収し、これらの試料を内側がテフロンでコーティングされたフタで閉め、さらにアルミキャップで完全に密閉した。ろ液、濃縮液中の濃度は限外ろ過後、すぐに分光光度計（島津製作所製 UV-1600）を用いてその吸光度を測定した。

海水試料は静岡県水産試験場の調査船駿河丸にて採取した。観測日時は表4示す。試料は図4に示したサンプリング地点で、CTD キャセロールマルチサンプラーに10ℓニスキン採水機を付けて採取された。また、試料は2000年の5月、7月に静岡市大谷海岸で表層の海水を試料としてバケツを用いて採水した。

St. A, St. Fの地点で採水された海水試料は、あらかじめ洗剤（商品名：エキスラン）と塩酸とで洗浄したポリカーボネイト容器に採水器から直接採取した。その際、容器は試料で3回共洗を行った。その後、容器中の

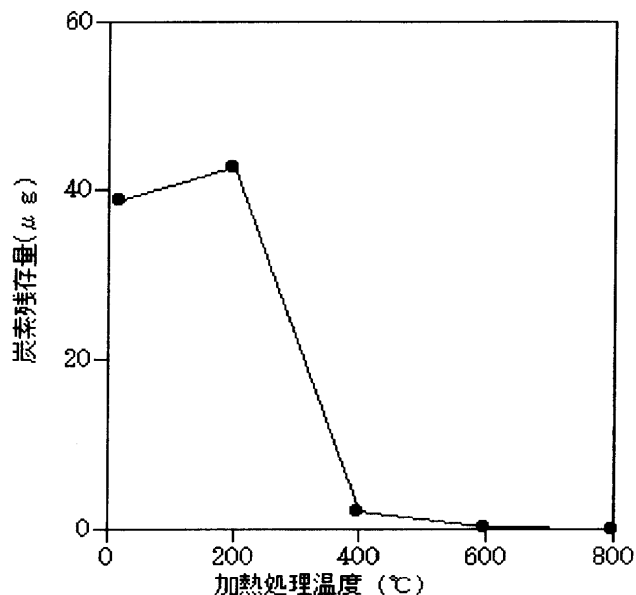


図5 加熱処理による多孔質ガラスからの有機物除去の検討。
Fig. 5 Examination of removal of organic matter from porous glass membrane before use for natural sea water by combustion.

試料を用いてガラスシリンジを同じく3回共洗いし、500℃で3時間、電気炉で加熱処理したGF/Fガラス繊維フィルターをポリカーボネイト製カートリッジ（ザウトリウス社製）に挟んでガラスシリンジに装着し、ガラスシリンジの先にGF/Fフィルターを取り付け試料をろ過した。このシリンジろ過によって海水試料中の有機物をフィルター上に捕集された粒子状有機炭素（POC）とろ液成分である溶存態有機炭素（DOC）とに分離される。このろ液を、500℃で3時間加熱処理して、有機物を除去したガラスバイアルビンに捕集し、テフロンコーティングされたゴム栓をかぶせた後、アルミキャップで密封した。その後、これらの試料の限外ろ過を行った。この時装置の流速を0.5ml/分に固定し、限外ろ過後のろ液、濃縮液をバイアルビンに回収した。各試料は限外ろ過を行うまで冷蔵保存し、全て2週間以内に限外ろ過を行った。また、限外ろ過後の試料は試料中の有機物量が変化しないように冷凍保存した。

結果

限外ろ過装置の性能の検討

加熱処理による多孔質ガラスの汚染除去効果

図5に電気炉で加熱処理した温度と加熱処理後に多孔質ガラスに含まれる残存炭素量の関係を表す。この図から、加熱処理温度の上昇に伴って多孔質ガラスの残存炭素量が減少しているのが分かる。600℃まで加熱処理を行うと残存炭素量はほぼゼロになり、800℃の加熱処理では完全にゼロになる。しかし、800℃の加熱温度では多孔質ガラスの細孔分布が変化する。そこで、加熱処理していないものと600℃で加熱処理した多孔質ガラスの細孔分布の変化について検討した結果を、図6、図7に示す。600℃で処理を行った多孔質ガラスと、熱処理を行う前の多孔質ガラスの細孔分布は変化がなく、600℃で加熱処理しても細孔分布が変わらない事が明らかになった。この結果から多孔質ガラスの残存炭素の除去には

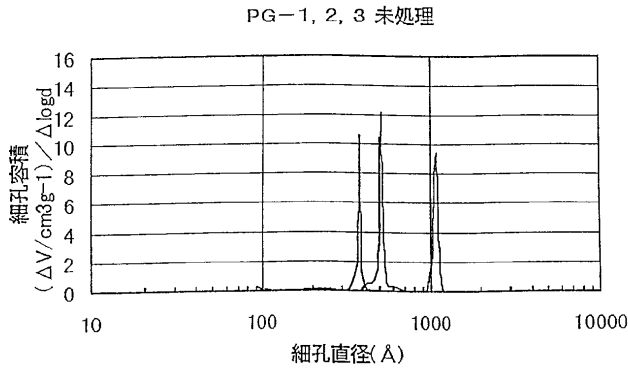


図6 加熱処理をしていない多孔質ガラスの細孔分布 (PG1: 30nm, PG-2:50nm, PG3:100nm).
Fig. 6 Distribution of pore size of porous glass membrane before combustion.

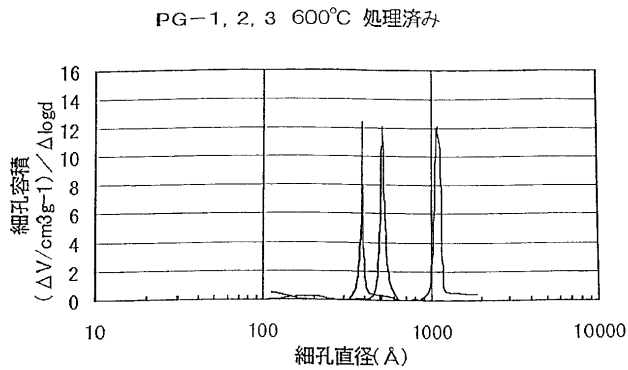


図7 加熱処理をした多孔質ガラスの細孔分布 (PG1: 30nm, PG-2:50nm, PG3:100nm).
Fig. 7 Distribution of pore size of porous glass membrane after combustion.

600 °Cで3時間、加熱処理するのが最適である。
装置に最適な流速の検討

図8は6本の異なるロットの多孔質ガラスを用いて、限外ろ過装置に最適な流速を求めために行った実験結果を示す。流速が0~0.4ml/分の時には装置にかかる圧力は圧力計の検出限界以下となり、圧力の測定が不可能であった。流速が0.5~1.8 ml/分の範囲において、流速と圧力は直線関係にあった。このうち流速が0.5~1.0 ml/分の範囲では、ロット間のバラつきが、変動係数10%以内と小さいのに対し、流速が1.2ml/分を超えると変動が徐々に大きくなり、1.8 ml/分では変動係数が約20%にも達した。また、流速が2.0 ml/分になると、中にはガラスホルダーとテフロンチューブとの接合部分において液もれが生じるものがあり、流速1.8 ml/分がこの装置の流速限界であることが分かった。以上の結果から本装置では、流速は0.5~1.0 ml/分の流速で行うのが良い。

2種類の試薬を用いた多孔質ガラスの分離性能の検討実験
ビタミンB12、ブルーデキストランを用いて多孔質ガラスの分離性能の検討を行った。ビタミンB12の分子量が、1,335であるために粒子サイズは30nmより小さく、ブルーデキストランの分子量が2,000,000であるため粒子サイズは30nmより大きいことが知られている (Libes, 1992)。限外ろ過前と限外ろ過後のビタミンB12の量を比べ、限外ろ過による試料の回収率を求めた。表

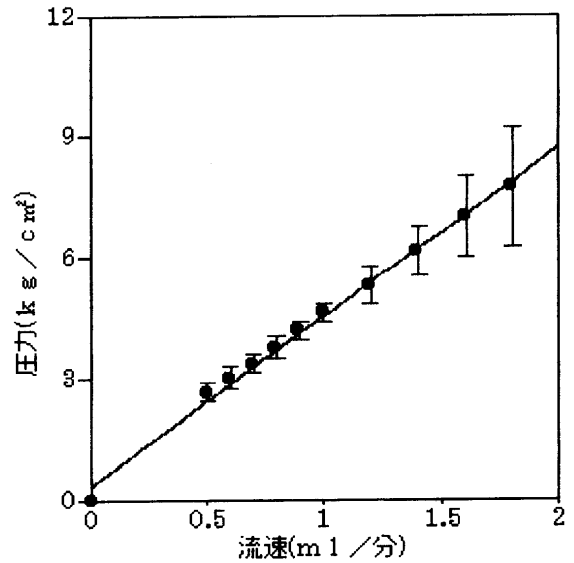


図8 海水中の有機物分離における限外ろ過装置使用時の最適流速の検討。
Fig. 8 Examination of optimal flow rate for separation of colloidal organic matter in sea water.

2に結果を示した。この表から、ビタミンB12の回収率は107.7%となり、ビタミンB12は多孔質ガラスを通過し、その全てが回収されたことが分かる。一方、ブルーデキストランの場合、37.9~51.7 mg/lというろ液の濃度が得られた。この結果からブルーデキストランはわずかながら多孔質ガラスを通過していることが示された。また、濃縮度が10.9まで限外ろ過を行った時にろ液に回収されたブルーデキストランの割合は20.6%であり、濃縮液中に回収されたブルーデキストランは78.2%であった。以上の結果から分子量2,000,000のブルーデキストランは一部細孔径30nmの多孔質ガラスを通過するものの、そのほとんどが、多孔質ガラスを通らずに濃縮液側に回収された。また、ブルーデキストランの回収率は98.8%となり、限外ろ過によってブルーデキストランが分離膜へ吸着したり、汚染されなかった。

海水試料への限外ろ過装置の適用と分離結果
本装置を用いた分離の終点の検討

30nmよりサイズの大きなDOC (溶存有機炭素)をCOC (コロイド状有機炭素)と呼ぶ。多孔質ガラスを用いた限外ろ過により海水中のCOCが分離できるかどうか確認するために海水を試料として用い、実験を行った。この時、限外ろ過の条件として、濃縮度をほぼ一定に保ち、この時の限外ろ過後のCOC/DOCを求めた。

$$\text{回収率} = \frac{\text{限外ろ過後のろ液、濃縮液中のDOC量の和}}{\text{限外ろ過前の試料中の全DOC量}} \times 100$$

この値は限外ろ過によってどれだけの割合のDOCが濃縮液中に残ったかということ、その残存成分がCOCを表している。

海水試料には大谷海岸5月、7月と8月の駿河湾の深度10m, 100m, 800mの海水試料を用い、様々な濃縮度になるまで限外ろ過を行った。それぞれの濃縮度によって分離されたろ液、濃縮液中のDOC濃度を求め、この濃度から濃縮液中に含まれる有機物量を求めた。この結果を図9に示す。この図から全ての試料において濃縮度

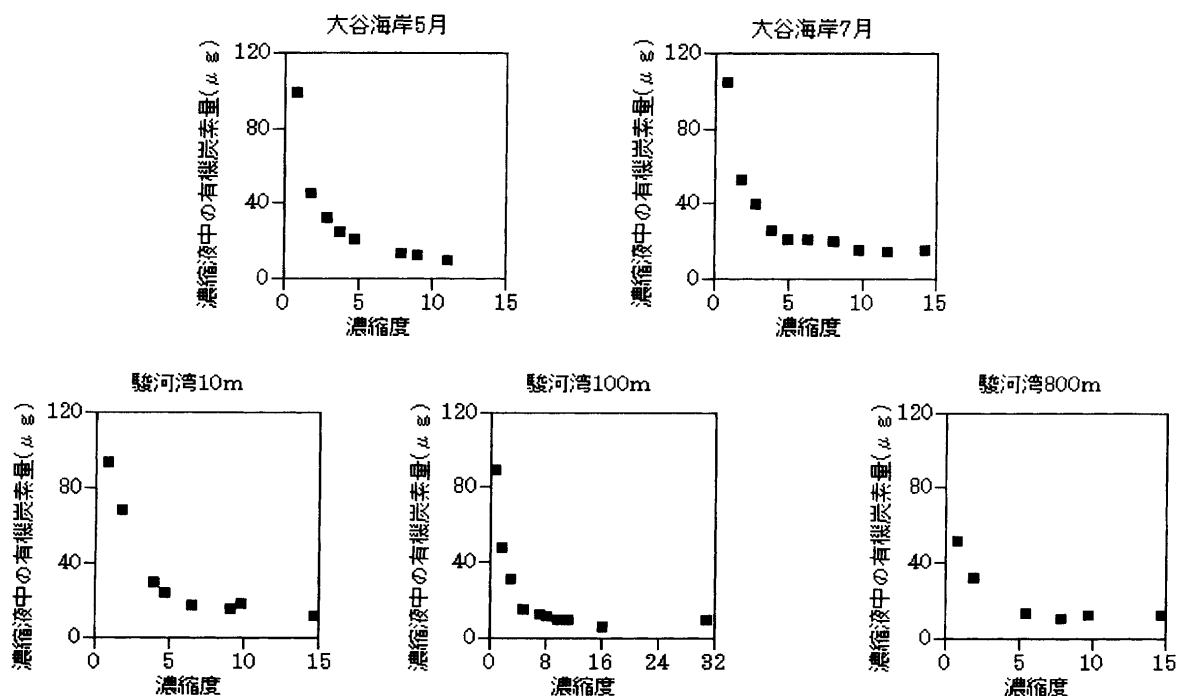


図9 各濃縮度における濃縮液中の有機炭素量。

Fig. 9 Concentration of organic carbon in sea water concentrated using porous glass membrane at different concentration factors.

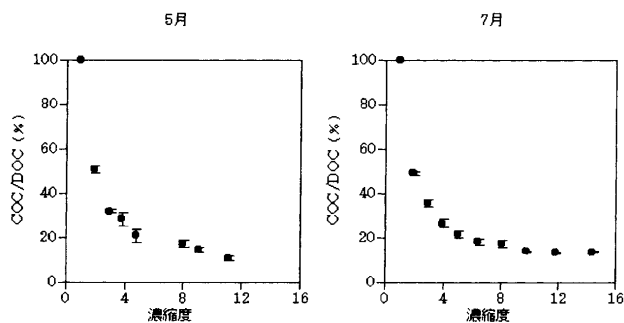


図10 大谷海岸で採取された海水中の濃縮度とCOC/DOCの割合との関係 (DOC: dissolved organic carbon, COC: colloidal organic carbon).

Fig. 10 Relationship between concentration factor and COC/DOC percentage in sea water collected off Oya, Shizuoka.

が低い時には、濃縮液中に含まれる有機物量が濃縮度の増加とともに減少しているのが分かる。また、図より、濃縮度が高くなると、この濃縮液中に含まれる有機物量の減少量が少なくなり、ある濃縮度においてほぼ一定になる。このことから濃縮度が低い時には濃縮液中に多孔質ガラスの細孔径よりも小さな低分子量の有機物が残っており、濃縮度が高くなるにつれ濃縮液中の低分子量の有機物量が減少する。そして、濃縮液中の有機物量が一定になったとことで濃縮液中に低分子量の有機物が存在しなくなり、分離が終了する。そこで次に海水試料中のCOCが完全に分離する時の濃縮度の値を決定するために、同じ海水試料を用いて、濃縮度の変化によるCOC/DOCの変化を調べた。この時の結果を図10、図11に

示した。この限外ろ過の終点は、濃縮度の小さな方から連続して3点とり、この3点のCOC/DOC値の誤差が、それぞれのCOC/DOC値の測定誤差よりも小さな時、これら3点の値のうち一番小さな濃縮度の値を終点として求めた。このような操作によってそれぞれの試料についてCOCが完全に分離される終点を決めた。

回収率

大谷海岸5月、7月の海水試料を用いて、限外ろ過中に多孔質ガラスの有機物の吸着によるDOCの損失や、限外ろ過中の試料の有機物による汚染の影響がないか調べるために、限外ろ過前の試料と限外ろ過後のろ液、濃縮液の濃度から、限外ろ過によって試料中のDOC量がどれだけ変化したかを回収率として求めた。回収率は次式によって求めた。回収率は100 ± 3.9 (%) となり、限外ろ過中の海水試料の汚染や多孔質ガラスの吸着による影響はほとんど確認できなかった。

洗浄による限外ろ過後のブランク

限外ろ過後に Milli-Q 水で装置を洗浄し、洗浄後、Milli-Q 水を用いて限外ろ過装置内の残存している有機炭素量の有無を調べた。この結果を図12に示した。この結果から限外ろ過後の洗浄によって装置内に残った有機炭素の濃度は 10~16 μmol / l の範囲にある。この値は Milli-Q 水中の有機炭素濃度と同等であり、装置内には有機炭素が残存していないことを示している。

海水試料からのCOCの分離
分離に最適な濃縮度の検討

DOCの分離に最適な濃縮度の決定について研究者によって様々な報告があるが、大きく2つの意見に分けることができる。Wen *et al.* (1996) や Dai *et al.* (1998)

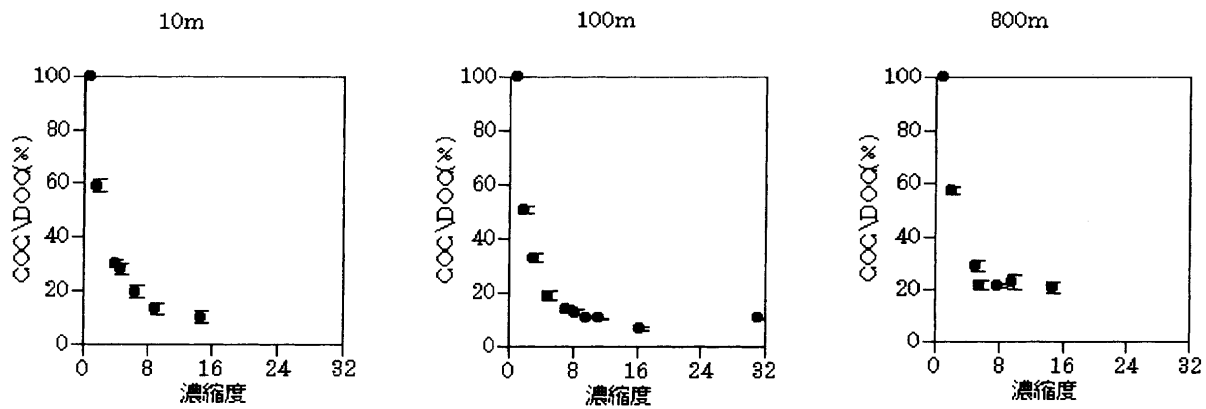


図11 St.Fで採取された海水中の濃縮度とCOC/DOCの割合との関係 (DOC: dissolved organic carbon, COC: colloidal organic carbon).

Fig. 11 Relationship between concentration factor and COC/DOC percentage in sea water collected at St.F.

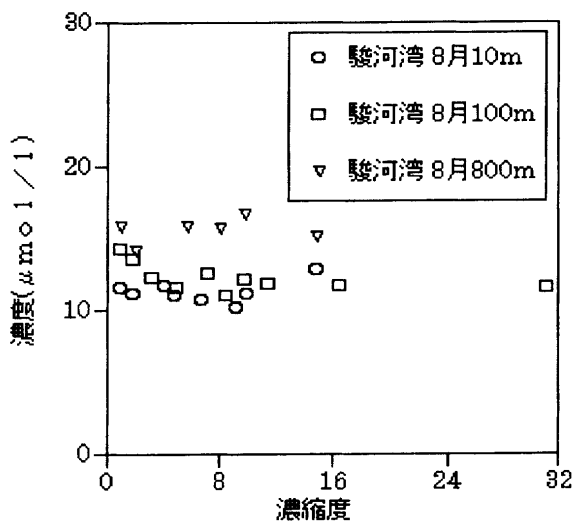


図12 海水試料中のコロイド有機物の分離後の多孔質ガラスの洗浄効果.

Fig. 12 Effect of rinsing for porous glass membrane used for separation of colloidal organic matter from sea water.

によると高分子量の有機物が限外ろ過中に限外ろ過膜の膜面において壊れてしまうため、高い濃縮度では限外ろ過膜の細孔径よりも大きな高分子量の有機物が過小評価される。このため5~10という低い濃縮度が適していると提案している。一方、もう一つはこの報告とはまったく逆の意見である。Guo & Santschi (1996) や Benner *et al.* (1997) によると限外ろ過膜の細孔径よりも小さな低分子量の有機物が限外ろ過中にろ液側に回収しきれずに、濃縮液側にも回収されてしまうため、濃縮度が小さい時には高分子量の有機物の過大評価を導き、このため、40以上の大きな濃縮度が必要であると Guo & Santschi (1996), Benner *et al.* (1997), Guo *et al.* (2000) は報告している。また、Benner *et al.* (1997) によるモデル計算の結果からも、40以上の濃縮度が推奨されている。ここでこれら2種類の報告を参考に、本研究による海水試料中のDOCを分離するのに最適な濃縮度について検討を行った。この結果(図10, 11, 12)から、全ての試料において、濃縮度が低い時には、濃縮度の増加

によって濃縮液中の有機物量が減少し、濃縮度の増加とともにこの減少量が小さくなり、ある濃縮度においては変化はみられなくなるという結果が得られた。このため、Guo & Santschi (1996) や Benner *et al.* (1997) によって報告されたように濃縮度が小さい時には、高分子量の過大評価を導くと考えられる。また、ある濃縮度の時に濃縮度が変化しても濃縮液中の有機物量の減少が見られないことから、Wen *et al.* (1996) や Dai *et al.* (1998) によって報告されたような限外ろ過中に高分子量の有機物が膜面において壊れることはなかった。このため、高い濃縮度において、限外ろ過膜の細孔径よりも大きなコロイド態が過小評価されるということはないことが分かった。以上をまとめると、濃縮度が低い時はDOC中の高分子の有機物を過大評価することから適切でなく、濃縮度が高いほうがDOCを完全に分離するのに適しているという結果が得られた。

海水試料の分離結果

Opsahl & Benner (1997) によると、大川に隣接した沿岸域など特別な海域を除けば、海洋におけるDOCのほとんど全ては海洋表層における生物生産がその起源であると報告している。特にスプリングブルーム期においてDOC生産が活発になり、表層に大量の有機物が蓄積される。この表層で生成された有機物はやがて従属栄養微生物などによって利用され、そのほとんどが分解してしまいが、分解されずに残った有機物は粒子態として沈降したり、冬季の水塊の混合に伴って深層へ鉛直輸送される。そして、下方に輸送されたDOCは有光層下部に生息する細菌群集の重要な栄養源となり、数カ月かけてゆっくりと分解される。Carlson & Ducklow (1995) はこのような数カ月から一年ほどの時間スケールで蓄積、消費という代謝回転を繰り返している表層域の蓄積性のDOCのフラクションを準易分解性と命名した。このような準易分解性の有機物は微生物による分解を受けるため、高分子量の有機物であると考えられる。また、Carlson *et al.* (1994) によると、このような準易分解性の有機物の蓄積、分布、代謝が特徴的なDOCの季節変動を示すと報告している。つまり、易分解性の有機物は供給と分解が常に起きているために、その蓄積量はわずかであり、一方、難分解性の低分子量の有機物は難分解性であるため海水中に均質に存在すると考えることができるため、実質的には、準易分解性の有機物の分布だけで

DOC の分布を決めていることが言える。以上の事から生物生産の場である海洋表層において、高分子量の有機物の割合が高くなると考えられる。しかし、本研究による測定結果から、むしろこのような生物生産による有機物の直接供給のない深層において、高分子量の有機物の割合が高くなった。これは非常に興味深い結果だが、本研究において8月の試料についてしか測定を行っていないため、同じ深度において他の季節との比較は行えない。しかし、同じ採水場所において目黒(2000MS)から、1999年において2月、10月、12月と比べて8月の深層におけるDOCの濃度が高いのが分かる。このことから、春期のスプリングブルームによって表層で生産された有機物のうち分解しきれなかったものが深層に輸送され、この深層に輸送された比較的分解しやすい準易分解性の高分子量の有機物が春期から冬季にかけて徐々に分解されていき、冬季においてほぼ全てが分解されるというDOCの一年のサイクルが推測される。そのため、夏季においてはまだ分解しきれないため、その分だけ他の季節に比べDOC濃度が多いと考えられる。このことから、この増加分だけ高分子量の有機物がDOC中に占める割合が夏季の深層において高くなったのではないかと推測できる。しかし、このことを明らかにするためには表層や深層におけるCOCの割合の季節変化を調べる必要がある。

まとめ

本研究で使用したろ過膜に多孔質ガラスという無機膜の分離膜を用いた限外ろ過装置は世界で初めての限外ろ過装置である。本装置の性能について検討を行った後、実際に海水試料を用いて海水中のDOCの分離に使用できるか検討を行った。この性能の検討によって本装置が有機膜を分離膜として用いた従来の限外ろ過装置に比べて、有機物の除去、限外ろ過中に試料の汚染がないこと、少ない試料で限外ろ過を行えるといった様々な利点がある事が分かった。このため、海水試料のDOCの分離に非常に有効であると言える。また、海水試料の結果、採水場所や季節、深度によらずDOCのほとんどの部分が低分子量の有機物で構成されている事、10付近の濃縮度で分離が終了する事、そして高分子量の有機物はDOCのわずか10~20%しか存在せず、表層よりも深層においてその割合が高くなることがわかった。

謝辞

本研究を進めるに当たり、試料の採取に関して静岡県水産試験所、駿河丸乗組員および静岡大学鈴木研究室の岩田辰也、篠村理子の両氏には深く感謝します。研究費の一部は文部科学省科学研究費地域連携推進費によって行われた。

引用文献

- Benner R., Biddanda B., Black B. & McCarthy M. (1997), Abundance size distribution and stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration. *Marine Chemistry*, **57**, 243-263.
- Carlson C. A., Ducklow H. W. & Michaels A. F. (1994), Annual flux of dissolved organic carbon from the euphotic zone in the northwestern Sargasso Sea. *Nature*, **371**, 405-408.
- Carlson C. A. & Ducklow H. W. (1995), Dissolved organic carbon in the upper ocean of the central equatorial Pacific Ocean, 1992: Daily and finescale vertical variations. *Deep-Sea Research*, **42**, 639-656.
- Dai M. H., Buesseler K. O., Ripple P., Andrews J., Belostock R. A., Gustafsson O. & Moran S. B. (1998), Evaluation of two cross-flow ultrafiltration membranes for isolating marine organic colloids. *Marine Chemistry*, **62**, 117-136.
- Kepkay P. E. (2000), *Marine Chemistry*. Saladruck, Berlin, 36p.
- Guo L., Santschi P. H. & Warnken K. W. (1995), Dynamics of dissolved organic carbon (DOC) in oceanic environments. *Limnology and Oceanography*, **40**, 1392-1403.
- Guo L. & Santschi P. H. (1996), A critical evaluation of the cross-flow ultrafiltration technique for sampling colloidal organic carbon in seawater. *Marine Chemistry*, **55**, 113-127.
- Guo L., Wen L. S., Tang D. & Santschi P. H. (2000), Re-examination of ultrafiltration for sampling marine colloids: evidence from molecular probes. *Marine Chemistry*, **69**, 75-90.
- Libes S. M. (1992), An introduction to marine biochemistry, John Wiley and Sons, New York, 395p.
- 目黒将雄 (2000MS), 駿河湾における溶存態有機炭素の季節変動. 静岡大学理学部生物地球環境科学科卒業論文, **508**, 67p.
- Ogura N. (1974), Molecular weight fractionation of dissolved organic matter in coastal seawater by ultrafiltration. *Marine Biology*, **24**, 305-312.
- 大西由香 (1996MS), 海水中の高分子有機物の実態と挙動. 静岡大学理学部地球科学科卒業論文, **383**, 52p.
- Opsahl S. & Benner R. (1997), Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean. *Nature*, **386**, 480-482.
- Wen L., Stordal M., Tang D., Gill G. & Santschi P. H. (1996), An ultra-clean cross-flow ultrafiltration technique for the study of trace metal phase speciation in sea water. *Marine Chemistry*, **45**, 129-152.
- 山口雪恵 (2000MS), 限外ろ過を用いる海水中のコロイド態有機炭素の分布. 静岡大学理学部生物地球環境科学科卒業論文, **510**, 39p.