

海水中の揮発性有機炭素・窒素濃度測定手法の検討・確立

2008年3月 自然環境学専攻 海洋物質循環学分野 66725 日佐戸友美

指導教員 小川浩史 准教授

キーワード: 揮発性有機炭素・窒素、溶存有機炭素・窒素、炭素循環、Purge and Trap 法、蒸留法

はじめに

海洋における溶存態有機炭素(Dissolved Organic Carbon: DOC)は、大気中の二酸化炭素量 760 GtC (10^{15} gC)にも匹敵する 700 GtC 存在し、その大半が生物分解を受けにくいという性質を有するため、巨大な炭素貯蔵庫として重要な役割を果たしている「Ogawa and Tanoue, (2003)」。また一方では、バクテリアループの起点として、生食食物網に匹敵する量の炭素移動に関与することから、DOCは炭素供給源としても海洋の炭素循環において重要な役割を果たしているといえる。従来、DOCの研究手法としては、主に分子量や化学反応性の違いによる分画が用いられ、その化学的性質や分子構造の解明が進められてきたが、依然その大部分は不明なままである。そこで、本研究では新たなDOCの分画手法として、揮発性有機炭素(Volatile Organic Carbon: VOC)の抽出、測定方法の検討を行った。VOCは気化しやすいという化学的特徴を持ち、主として低分子化合物から構成される。そのような特徴的な物質群の存在割合を明らかにすることで、DOCの分子構成の理解を深めることが出来ると考えられる。このため、本研究では、海水中のVOC及び揮発性有機窒素(Volatile Organic Nitrogen: VON)濃度の簡便かつ高精度な測定方法を確立することを目的とした。

実験方法

揮発性有機炭素 VOC は非常に希薄な成分であるため、測定前処理として海水からの抽出・濃縮を行う必要がある。そこで、本研究では、水中の微量気体成分の分析に適した Purge and Trap 法と親水性低沸点物質全般の抽出に適した蒸留法を検討した。抽出処理された試料中の有機炭素量の測定には、海水中の DOC の分析方法として確立されている高温燃焼酸化法を用いた。Purge and Trap 法を用いた分析法としては、(1)自動抽出・濃縮装置(O-I Analytical, Eclipse)と有機物の燃焼部分を連結したフローシステム、(2)自動抽出・濃縮装置で抽出処理をした後、全有機炭素分析計(SHIMADZU, TOC-5000A)にて有機物の高温燃焼酸化を行うバッチシステム、(3)ガラス器具を組み合わせた自作の装置で抽出処理をした後、全有機炭素分析計にて分析を行うバッチシステム、の三種の方法を検討した。最終的に、(3)の方法を採用し、125 ml の試料水を 80-90 で攪拌しながら、ヘリウムガスを通気して 3-4 時間の抽出を行い、液体窒素で冷却し U 字管中に VOC 成分を捕集するシステムを確立した。蒸留法を用いた分析法としては、SPC 製のガラス製蒸留器具を組み合わせた単式蒸留装置を用いて試料水を沸騰蒸留し、蒸留水中の VOC、VON 濃度を全有機炭素分析計(SHIMADZU, TOC-5000A)と微量 NOx 分析装置(Yanaco, ECL-880US)にて分析した。最終的に、約 10 分間の加熱を行ったのち、50 ml の試料水を約 1 時間沸騰蒸留し、2-5 で冷却捕集された蒸留水を抽出サンプルとする方法を確立した(図1)。また、検討・分析に用いた試料水は、岩手県大槌湾、白鳳丸 KH06-02 次航海、淡青丸 KT07-15 次航海にて採取した。VOC・VON 以外には、DOC・DON(Dissolved Organic

Nitrogen, 溶存態有機窒素)とクロロフィル a、栄養塩などの海水の基本成分について分析を行った。

結果および考察

Purge and Trap 法では VOC 濃度に対して、59-107 %と相対的に高いシステムブランクのため、外洋表層水では検出不可能という結果が得られ、抽出効率も低かった。このことから、本研究で検討した Purge and Trap 法は、VOC を測定できる海域が沿岸海域に限られてしまうと結論づけられた。一方、蒸留法では、システムブランクは全有機炭素分析計における定量限界以下に収まり、既知の親水性 VOC 成分 (Acetic Acid, iso-Butyl Acid, Acetone, Methanol) に対し 80-100 % の高い抽出効率を確認された。さらに、VON の定量も可能となり、最終的に海水中の VOC・VON 測定に対するルーチン分析化し得る簡便法が確立された。一方、不揮発性有機物質の一部も抽出・検出されてしまう可能性も示唆された。

蒸留法による現場海水の分析結果から、全体的として、VOC・VON と DOC・DON はそれぞれ類似した分布傾向を示した (図 2)。VOC・DOC・DON の濃度は海水密度 σ_t が深層で一定になるのに従い、同様に濃度が低くなるが、0 にはならずある一定値に近づくことが示された。また、表層ではクロロフィル a の分布とも似た傾向を示した。これらの結果から、表層では生物活性や密度などの物理環境の影響によって分布が変化する準易分解性・易分解性溶存有機物質と、深層では均一に分布する難分解性溶存有機物質と類似した分布が確認され、VOC は DOC の一成分であるものと示唆された。また、DOC に対する VOC の存在割合は平均で 22 % と、Purge and Trap 法を用いた既往研究で示された値 1.5-6 % 「Mackinnon, (1979)」を遥かに上回る値であった。これは、本研究で採用した蒸留法が親水性の高い準揮発性有機物質を含む、より広範な VOC 成分を抽出していることに因ると考えられる。

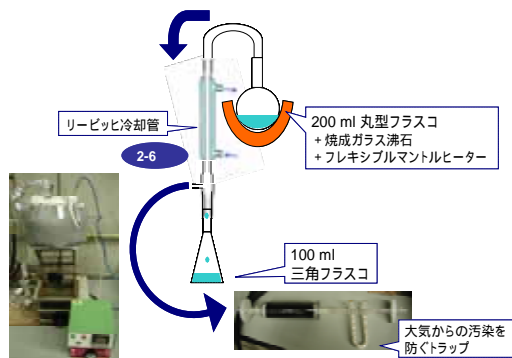


図 1. 蒸留法による VOC 抽出システム

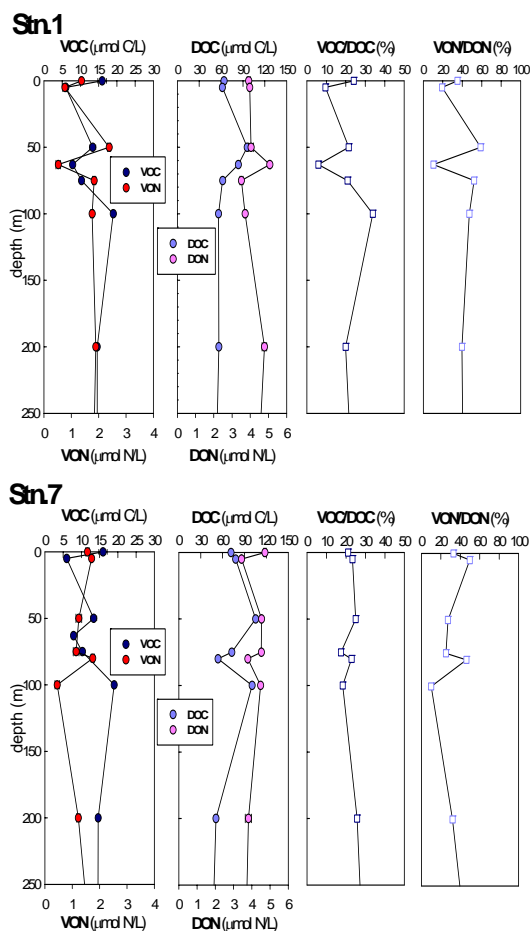


図 2. 白鳥丸 KH06-02 航海 Stn.1(30°00N, 137°00E), Stn.7(15°00N, 128°00E)における VOC・VON, DOC・DON, VOC/DOC, VON/DON 表層鉛直分布

The examination and establishment of the method for measuring volatile organic carbon and nitrogen concentrations in seawater

2008. March Institute of Environmental Studies

Course of Marine Biogeochemical 66725 HISATO, tomomi

Supervisor; Associate Professor, OGAWA, hiroshi

Keyword: Volatile Organic Carbon (VOC)·Nitrogen (VON), Dissolved Organic Carbon (DOC)·Nitrogen (DON), Carbon cycle, Purge and Trap method, Distillation method

Introduction

Dissolved Organic Carbon (DOC) has important role on ocean carbon cycle as sink and source of carbon. The amount of marine DOC is 700 GtC(10^{15} gC), which is equal to Carbon dioxide 760 GtC in the atmosphere. Furthermore, most of DOC has resistant against biodegradation and exists for 3-4 thousand years (Ogawa and Tanoue, (2003)). On the other hand, DOC flows into Bacteria loop as the carbon source and the C flux is almost it of grazing food web. Despite of these importances, the conformation of DOC has been hardly elucidated. It has been studied by fractionating in molecular weight or chemical reactivity. Therefore, the separation and measurement of Volatile Organic Carbon (VOC) is examined in this study. VOC is chemically characteristic as its volatility and composed of very low molecular matters. By knowing such a class of chemicals, the knowledge about conformation of DOC will be enhanced. The object of this study is the establishment of the method for measuring VOC and VON concentrations with ease and precise.

Study method and area

VOC is really dilute matter in the ocean. So, VOC is extracted and condensed of from sea water, before analysis. In this study, two method is examined, Purge and Trap method, which is suitable for analysis of minute gases in water, and Distillation method, which is suitable for extraction of hydrophilic matters. And analysis of VOC extracted sample is conducted at Total Organic Carbon analyzer (SHIMADZU. TOC-5000A). At Purge and Trap method, these 3 type method are examined, (1)the flow system combined with automatic Purge and Trap analyzer (O · I Analytical. Eclipse)and the combustion furnace,(2)the batch system using automatic Purge and Trap analyzer and TOC analyzer, (3) the batch system using the Purge and Trap system made for this study and TOC analyzer. At last, the method (3)is selected, and at this method, 125 ml sample is heated at 80-90 °C, bubbled by helium gas, and mixed by stirrer for 3-4 hours, and extracted VOC is trapped into U-trap at -196 °C. As Distillation method, SPC glass distillation devices are used, and 50 ml sample is heated for 10 min, then vaporized for almost 1 hour, extracted water vapor and VOC are trapped into flask at 2-5 °C. VOC and VON concentrations in distilled samples are

measured by Total Organic Carbon analyzer (SHIMADZU. TOC-5000) and minute NOx analyzer (Yanaco. ECL-880US).

Samples for examination and analysis are corrected at Otsuchi bay in Iwate Prefecture, and the Hakuho-Maru KH06-02 cruise, Tansei-Maru KT07-15 cruise.

Result and Discussion

At Purge and Trap method, system blank is 59-107 % of VOC detected value, and VOC concentration is not detected at surface layer in Open Ocean. In addition, the rate of extraction is very low. Considering this result, the VOCC analysis by Purge and Trap method is limited to applicable sea area. On the other hand, at Distillation method, system blank is not detected at TOC analyzer. And, known hydrophilic VOC (Acetic acid, iso-Butyl Acid, Acetone, Methanol) are effectively extracted at recovery rate 80-100 %. VON is able to determined because of these analytical conditions. At last, the method of measuring VOC and VON concentrations in seawater are easy as the routine analysis is possible (Fig 1). On the other hand, there is a possibility that non-volatile Organic Carbon is also extracted and detected at some level.

As a result of measuring cruise sample , VOC · VON, DOC · DON each shows similar distribution(Fig 2). As sigma t becoming a certain value at deep layer, these parameters also become lower, but not be 0, approaching a certain value. At surface layer, these distribution is similar to Chlorophyll a distribution. These results represent that VOC shows similar distribution to semi-labile DOC at surface layer and refractory DOC at deep layer and VOC is a component of DOC. VOC is 22 % of DOC on an average and this rate is much higher than 1.5-6 %, which is shown at past study using Purge and Trap method[Mackinnon. (1979)]. This result indicate that this VOC measurement system is suitable for extracting hydrophilic and major VOC.

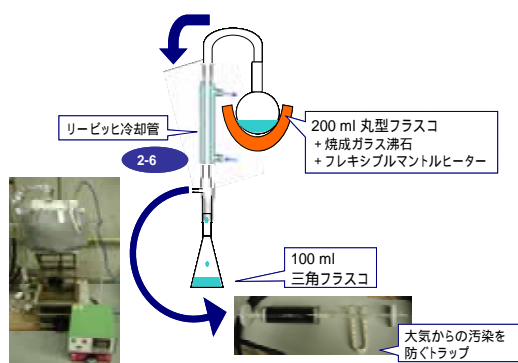


Fig1. VOC extracting system by Distillation

Fig2. VOC · VON, DOC · DON, VOC/DOC, VON/DON vertical distribution in surface layer at Stn.1(30°00N, 137°00E) and Stn.7(15°00N,128°00E)of Hakuho-maru KH06-02 cruise.

