HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	海水中の懸濁粒子量の測定法
Author(s)	植松, 光夫; 南川, 雅男; 有田, 英之 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 29(2), 164-172
Issue Date	1978-06
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23642
Type	departmental bulletin paper
File Information	29(2)_P164-172.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北大水産彙報
29(2), 164–172. 1978.

海水中の懸濁粒子量の測定法

植松　光夫*・南川　雅男*・有田　英之*・角皆　静男*

Determination of Dry Weight of Total Suspended Matter in Seawater

Mitsuo UEMATSU*, Masao MINAGAWA*, Hideyuki ARITA*
and Shizuo TSUNOGAI*

Abstract

A practical method has been devised for the determination of suspended particulate matter in seawater. Improvements have been done chiefly in the washing solution and the choice of a filter paper. In a recommended procedure, a seawater sample is filtered through a membrane filter, Nuclepore filter of 0.4 μm, within 12 hours after sampling. The filter paper is washed with 3.5% ammonium carbonate solution to remove sea salts after putting on another filter holder of a larger size. The washed filter is dried in a vacuum drying oven and weighed by using a semi-micro or micro balance. The detection limit was as low as 0.01 mg/l.

緒　　言

近年，河口域や沿岸域における汚染物質の拡散や沈積の問題など，環境問題に対する関心の高まりとともに，天然水中の懸濁粒子量は，重要な測定項目の一つになった。また，海洋表層での生物生産や海洋における物質循環の研究においても，懸濁粒子を正確に測定することが要求されるようになった。海水中の懸濁粒子量を決める方法は，コールターカウンター法[1]，遠沈法[2]，光学的方法[3]などがあるが，海水を濾紙で濾過する濾過法が総量を測定する上でも最も確実であり，後にこの試料を化学分析して各成分の濃度を知る上でも最も適しているであろう。濾過法に関する検討は，いくつかなされている[4][5][6]。しかし，採取した海水の保存中の変化や，濾紙の種類や孔径による違い，目づまりによる懸濁粒子量の変化について，十分な検討がなされていない。また，旧法によると濾紙に残った海塩の除去が難しく，測定値のばらつく原因となり，検出限界は，0.06mg/l 程度とされている[7]。外洋水の懸濁粒子濃度は，0.1mg/l 以下であり[8]，今までの測定法では，信頼の高い値は得られない。

著者らは，これらの点を検討し，さらに近年開発されたポリカーボネート膜に中性子で孔を開けたヌクレポア (Nuclepore®) フィルターを用いて，粒子濃度の低い試料の測定も可能にしたので報告する。

濾過条件の検討

海水試料中の変化

採水後，室温で静置したものと，攪拌器で連続攪拌した海水を濾過して，その懸濁物乾重量の変化

* 北海道大学水産学部分析化学講座
Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Fisheries, Hokkaido University

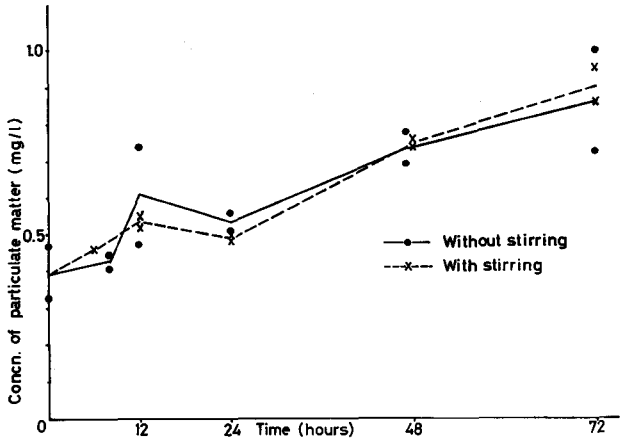

Fig. 1. Change of particulate matter during storage with stirring or without stirring. The samples were collected at St. 3 in Funka Bay on Aug. 10, 1974.

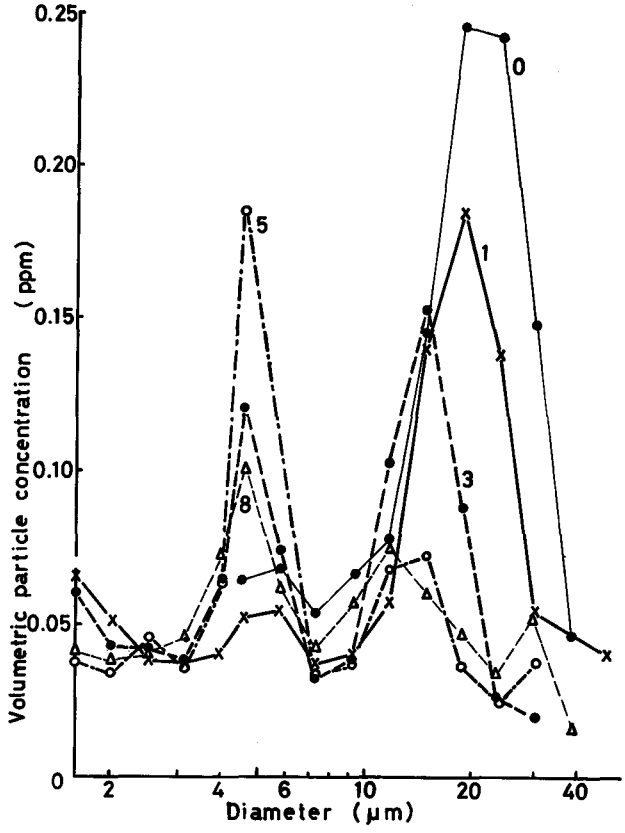

Fig. 2. Change of size distribution of particulate matter measured by a coulter counter. The sample was collected at St. 1 in Funka Bay on Aug. 12, 1974. The figures shown for each line indicate the duration of storage (days).

を調べた。図1に示すように，両者の間には大きな相違はなかったが，時間とともに懸濁粒子量が増加し，2日で約2倍となった。試料によっては異なる結果が得られるかもしれないが，この理由を考えてみるためにコールターカウンターによって粒径分布の経日変化も調べてみた。その結果は，図2に示すように粒径のピークが最初の 20 μm から 5 日後には 5 μm あたりに移動し，その後それらのピークが低くなる傾向をしめしている。このことは，海水中のバクテリアの繁殖によるプランクトンの分解や，大粒子の物理的破壊によって小粒子が形成されていることを示すものであろう。これらの結果から採取した海水は，直ちに濾過すべきであり，採取後 12 時間以上放置した海水を濾過しても信頼できる値を得ることは難しい。

Table 1. *A result of successive filtration* for the same water** in a 20-l polyethylene bottle.*

	Remaining volume (liters)	Filtration time (min.)	Particulate concn. (mg/l)
1	17.82	14	0.766
2	14.82	12	0.866
3	11.82	20	1.033
4	8.82	30	0.733
5	5.82	48	0.800
6	2.82	72	1.206

* The sample was collected at St. 2 in Funka Bay on 29 Oct. 1975
** A Millipore filter of 0.45 μm pore size was used.

海水試料保存中の粒子の沈降

採水した海水を直ちに 20 *l* ポリエチレン製ビンに移し，上から一定量ずつ取り濾過した。表1に示すように容器の底付近の試料の粒子濃度が増加していることから，海水中を急速に沈降している粒子が存在していることが考えられる。したがって海水採取後，すぐに濾過に必要な量だけをポリエチレン製ビンに分取し，容器内の海水は全部濾過してしまう必要がある。Gardner[9] も同様に，30 *l* ニスキン採水器内で数時間のうちに大粒子が底に沈降していたことから，底ブタ付近の水も残さぬように濾過する必要性を述べている。

濾過量の変化による目づまり

同一海水試料について濾過量を変えて濾過したところ，濾過量や海水中の粒子量が少ないときは，図3に示すように海水中濃度は変化しない。しかし，試料によっては，濾紙の目づまりによって小粒子が捕捉され，図4のように粒子濃度が増加する傾向も見られた。このように海水試料の懸濁物量や濾過量による目づまりの影響は，無視できない場合があるので，できるだけ濾過条件を一定にする。たとえば，濾過速度がある一定値以下になったら，濾紙を交換するなどを考えるべきだが，実用的には2時間程度で濾過を完了するようにすればよいであろう。

フィルターの孔径

図5に示すように，用いたのはミリポアフィルターであるが，孔径が小さくなるとともに懸濁物濃度は，増加しており粒径分布は連続である。しかし，濾過法を用いる限り人為的にある粒径以上を粒子と定義せざるを得ない[10]。ストークスの式より計算した沈降速度が無視できること，濾過速度が極端に遅くならないことを考えると，孔径 0.5 μm 程度の濾紙を用いることが実用的であろう。

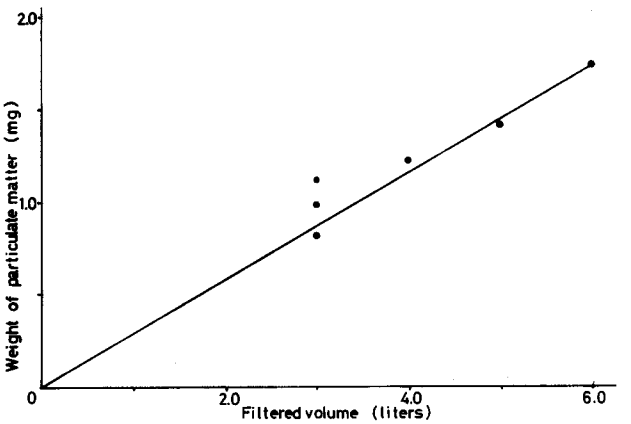

Fig. 3. Relationship between concentration of particulate matter and filter volume. A Millipore filter HA type was used. The sample was collected at St. 3 in Funka Bay on Aug. 10, 1974.

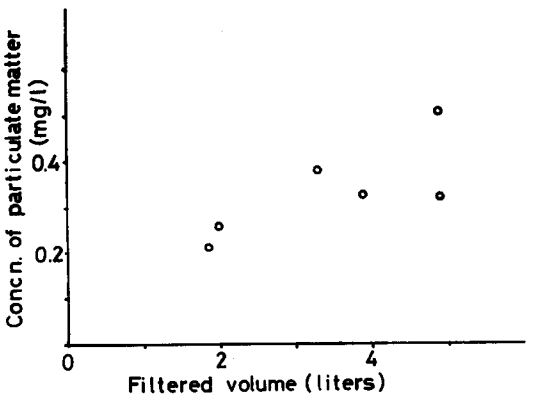

Fig. 4. Relationship between concentration of particulate matter and filter volume. A Millipore filter HA type was used. The sample was collected at St. 3 in Funka Bay on Sept. 10, 1974.

脱塩操作について

濾紙上に海水が残ると，海水中の塩が析出して乾重量は，大きく異なってくる。これを蒸留水で洗い流すと，逆にプランクトンなど生体中の体液が溶け出したり，小粒子に壊れたりして失なわれる可能性がある。Parsons ら[11]は，生体の体液と等張のギ酸アンモニウム水溶液で脱塩することを提唱した。しかし，海水中のカルシウムと反応して白色沈殿が生じやすいことから，著者らは炭酸アンモニウム水溶液を用いることを検討した。表2に示すように濾紙に残った炭酸アンモニウムは，真空乾燥の段階で蒸発し，濾紙重量に影響しないことがわかった。脱塩操作において，最も問題となるのは，濾過器にはさみ込まれた濾紙の縁の部分に浸み込んだ海水を洗い出すことである。著者らは，いったん濾過台から濾紙を取りはずし，より大きな口径を持つガラス濾過器上に乗せ，濾紙全体を吸引しながら洗滌する方法をとった。これにより，海塩の除去が確実で容易になった。

フィルターの種類による違い

ミリポアフィルターとヌクレポアフィルターの重量変動を表3に示す。ヌクレポアフィルターの方が1枚当りの重量が7分の1程度であり，測定時毎の重量変動が小さく，濾紙毎の重量変化も小さい。ブランク用濾紙による補正を加えてもヌクレポアフィルターの方が信頼できる。

次に同一試料海水を両濾紙で濾過し，その乾重量を比較した。図6に示すようにヌクレポアフィル

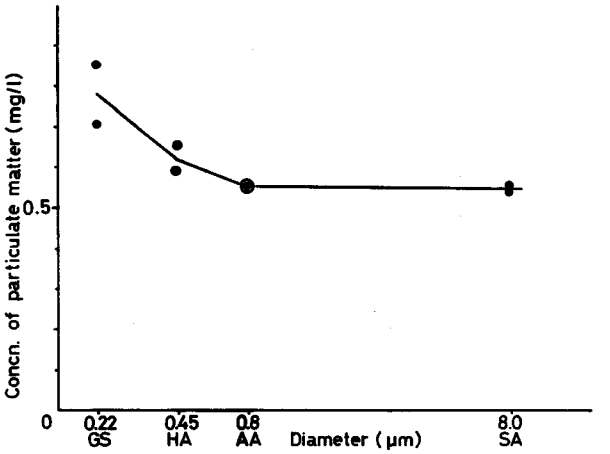

Fig. 5. Concentration of particulate matter versus pore size of Millipore filter. The sample was collected at St. 3 in Funka Bay on Aug. 1, 1974.

Table 2. *Change of weight of blank filters after washing by ammonium carbonate solution.*

Filter No.	Initial weight (mg)	Weight after the filtration treatment (mg)	Difference (mg)
Nuclepore filter (0.4 μm)			
U–484	16.88	16.89	+0.01
U–552	16.91	16.88	−0.03
U–556	17.25	17.31	+0.06
Millipore filter HA type (0.45 μm)			
M–17	92.95	92.96	+0.01
M–22	91.73	91.76	+0.03
M–30	90.01	90.07	+0.06

Table 3. *Variation of weight of blank filters after preparing for sampling.*

Sample	Weight (mg)			
	After 1	3	6	14 days
Nuclepore filter				
1	15.64	15.64	15.62	15.61
2	14.81	14.81	14.79	14.80
3	14.87	14.89	14.86	14.84
4	14.72	14.71	14.70	14.67
Millipore filter				
1	87.52	87.52	87.25	87.18
2	90.82	90.83	90.59	90.48
3	95.33	95.98	95.00	94.72
4	88.28	88.29	88.16	87.90

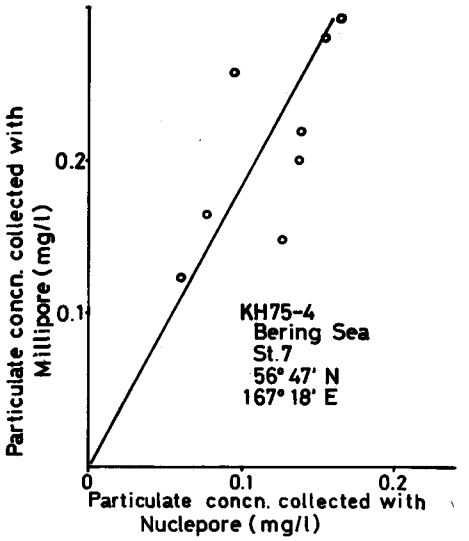

Fig. 6. Relationship in the particulate concentration between the kinds of filter paper, Millipore filter of 0.45 μm pore size and Nuclepore filter of 0.4 μm.

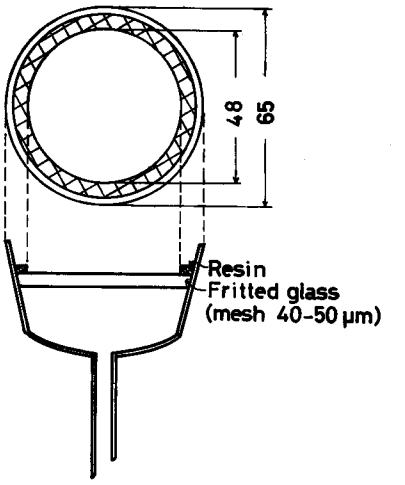

Fig. 7. Washing device for removing sea salt from filter paper after filtration.

ターに比べ，ミリポアフィルターは，2倍程度多く粒子を捕捉している。これは，ヌクレポアフィルターの方が，より濾紙の孔径が揃っており，ミリポアフィルターやグラスフィルターは，孔径より小さな粒子をも捕集しているという結果[11][12]と一致している。これは，濾紙の製法，濾紙の厚さなどが原因していると考えられる。なお，ヌクレポアフィルターの欠点としては，孔の数が少なく，単位面積当りの濾過量が少ないこと，予洗がしづらいことである。

標準濾過法

以上の結果をまとめ，次のような方法に従って，海水あるいは，他の天然水中の粒子量を測定することを推奨する。

器具類

濾紙: 孔径 0.4 μm のヌクレポアフィルター円形のもの (47 mm)。懸濁物量の多い沿岸水の場合は，ミリポアフィルター HA 型でもよいが，ヌクレポアフィルターを用いた値とは直接比較できない。

濾過器: 47 mm 用ガラス製または，プラスチック製のフィルターホルダー。

洗滌用濾過器: 径 65 mm ガラス濾過器。濾過板の細孔は，40～50 μm のもので縁の細孔は，図 7 に示すように樹脂で埋めておく。

真空乾燥機: たとえば，ヤマト科学　真空乾燥機 DPA-30 型。

天秤: 感量 10 μg 以上のもの。たとえば，メトラー社　セミミクロ直示天秤 H20T 型，または，ミクロ天秤 M5 型。

試薬: 洗滌用炭酸アンモニウム水溶液は，特級炭酸アンモニウム 17.5 g を蒸留水 500 ml で溶解し，3.5% 水溶液とする。

濾紙保存容器: ポリエチレン製フタ付遠沈管　容量 12 ml。

濾紙の前処理

あらかじめ濾紙を 60°C の蒸留水で 1 時間洗滌する。この操作を 3 回くり返し，洗滌した濾紙を濾紙保存容器に 1 枚ずつ入れ，真空乾燥を 60°C で行なう。乾燥後，25°C の恒温秤量室に数日間放置する。濾紙が部屋の湿度と平衡になってから重量を精秤する。濾紙 10 枚につき 1 枚は，ブランク用とし，海水の濾過には用いない。

試水の濾過

濾紙は，光沢面を上にして濾過器に装着し，試料海水を（外洋水で 4～10 *l*，沿岸水で 3 *l* 以内）採水後直ちに小分けし，12 時間以内に吸引濾過を始める。濾過時間は，最高 2 時間とする。濾過の終った濾紙を濾過器よりはずし，洗滌用濾過器上に乗せる。吸引して濾紙をガラス面に固定させてから，炭酸アンモニウム水溶液 10～20 m*l* を洗ビンで 3～4 回に分けて静かに吹きつけながら，粒状物や濾紙の縁に付着している海塩を洗滌する。洗滌の終った濾紙は，適当に折りたたんで保存容器に入れる。ブランク濾紙も洗滌液による脱塩操作をする。

乾重量の決定

保存容器のフタをはずした状態で試料を真空乾燥器で 60°C に保ち，2～3 日間乾燥する。乾燥後，秤量室に放置し，部屋の湿度と平衡になってから重量を精秤する。乾燥と秤量の操作をくり返し恒量値を得る。

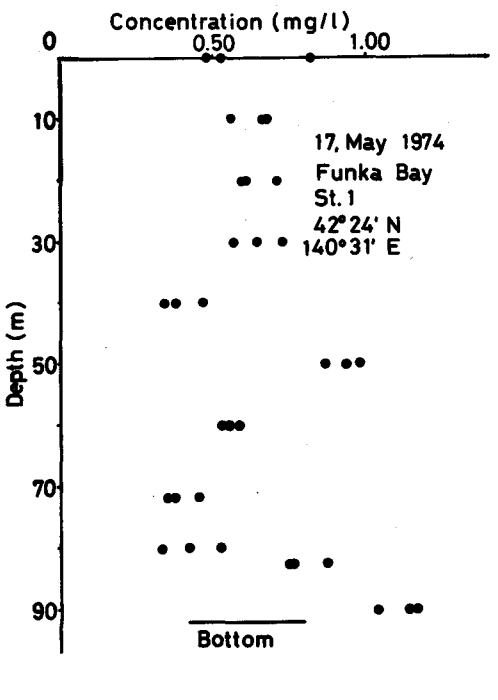

Fig. 8. Vertical profile of concentration of particulate matter in the coastal water. A Millipore filter of 0.45 μm pore size was used.

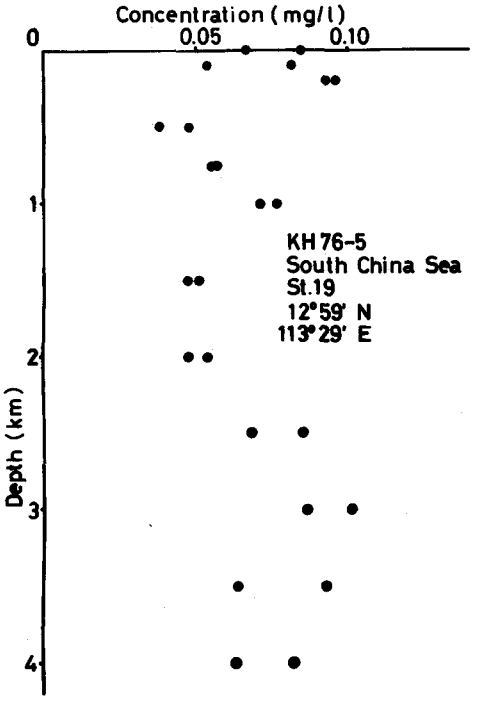

Fig. 9. Vertical profile of concentration of particulate matter in the open sea water. A Nuclepore filter of 0.4 μm pore size was used.

海水中の懸濁粒子濃度（TSM）は次式によって求める。

$$\mathrm{TSM(mg/l)} = \frac{W_2-(W_1+B)}{V} \qquad B = \text{mean of } W_{B_2} - \text{mean of } W_{B_1}$$

W_1: 濾紙重量 (mg)　　W_{B_1}: ブランク用濾紙重量 (mg)　　W_1 測定時
W_2: 濾紙＋懸濁物量 (mg)　　W_{B_2}: ブランク用濾紙重量 (mg)　　W_2 測定時
V : 海水濾過量 (l)　　B : ブランク補正値 (mg)

応用例

沿岸水の例として，ミリポアフィルターを用いた噴火湾内の一定点での鉛直分布を図8に示す。外洋水の例として，ヌクレポアフィルターを用いた南シナ海の懸濁物濃度の鉛直分布を図9に示す。海水採取は，両者ともバンドン採水器で行なった。ヌクレポアフィルターによる濾過法の標準偏差は，

$$\sigma = (\Sigma d^2/n)^{1/2}$$

d: 2 試料間の差　　n: 試料数

を用いて試料数 40 個について計算すると，懸濁物平均濃度 0.083 mg/kg において，0.008 mg/kg，±10% の精度で測定できた。

結　　論

過去の懸濁物乾重量の測定誤差の原因は，海塩が混入することであった。本報告では，濾紙からの脱塩操作を別の濾過器で行なうことにし，操作も容易で確実なものとした。外洋水などの懸濁物量の少ない試料（0.01 mg/l 以上）は，ヌクレポアフィルターを用いることにより，測定可能となった。

文　　献

1) Sheldon, R.W., Evelyn, T.P.T. and Parsons, T.R. (1967). On the occurrence and formation of small particles in seawater. *Limnol. Oceanogr.* **12**, 367–375.
2) Chester, R. and Stoner, J.H. (1975). Trace elements in total particulate material from surface sea water. *Nature* **225**, 50–51.
3) Jerlov, N.G. (1953): Particle distribution in the ocean. *Rep. Swedish Deep Sea Exped.* **3**, 73–97.
4) Krey, J. (1950). Eine neue methode zur quantitative Bestimmung des planktons. *Kieler Meerestorsch.* **7**, 58–75.
5) Goldberg, E.D., Baker, M. and Fox, D.L. (1952). Microfiltration in oceanographic research. I. Marine sampling with the molecular filter. *J. Mar. Res.* **11**, 194–204.
6) Banse, K., Falls, C.P. and Hobson, L.A. (1963). A gravimetric method for detemining suspended matter in seawater using Millipore filters. *Deep-Sea Res.* **10**, 639–642.
7) Strickland, J.D.H. and Parsons, T.R. (1968). *A practical handbook of seawater analysis.* Bull. Fish. Res. Bd. Can. 181, 311pp.
8) Brewer, P.G., Spencer, D.W., Biscaye, P.E., Hanley, A., Sachs, P.L., Smith, C.L., Kadar, S. and Fredericks, J. (1976). Distribution of particulate matter in the Atlatnic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **32**, 393–402.
9) Gardner, W.D. (1977). Incomplete extraction of rapidly settling particles from water samplers. *Limnol. Oceanogr.* **22**, 764–786.
10) Lewis, G.J. and Goldberg, E.D. (1954). Iron in marine waters. *J. Mar. Res.* **13**, 183–197.
11) Parsons, T.R., Stephens, K. and Strickland, J.D.H. (1961). On the chemical

composition of eleven species of marine phytoplankton. *J. Fish. Res. Bd. Can.* **18**, 1001–1016.

12) Sheldon, R.W. (1969). Size separation of marine seston by membrane and glass-fiber filters. *Limnol. Oceangor.* **17**, 494–498.

13) Meade, R.H., Sachs, P.L. and Manheim, F.T. (1975). Sources of suspended matter in waters of the middle Atlantic Bight. *J. Sed. Petrol.* **45**, 171–188.