

VII—56

河口・沿岸域に流入するフミン物質の起源及び鉄吸着特性

東北大学 学生員 淵上洋輔
 東北大学大学院 学生員 ○藤井学
 東北大学大学院 正会員 大村達夫

1. はじめに

陸域から河川を経て供給されるフミン鉄（フミン物質と錯体を形成している有機鉄）は、河口・沿岸域において光合成植物の生長に必須であり、生態系の維持に大きく貢献している。フミン鉄の起源である河川流域の土地利用変化や河川環境の改変に伴い、フミン鉄の供給量や性質は変化する。その例として、森林伐採を起因とした陸域由来フミン鉄の供給減少により、河口・沿岸域での生物生産性が低下した事例が報告されている(Lewitus et al,2003)。流域レベルでのフミン鉄の挙動の解明や、それに基づく河口・沿岸域環境の保全のためには、人間活動に伴う流域環境の変化がフミン鉄の発生量や流出量に与える影響を的確に評価していく必要がある。

本研究では、植生や土地利用別に土壤中のフミン物質の腐植(酸化)分解程度が異なること、そして水生または陸生由来により有機物質の¹³C含有量が異なることに着目し、それらの推定可能な炭素安定同位体比を導入することで、河口・沿岸域におけるフミン物質の起源の推定を行った。一方、流域の環境変化が河口・沿岸域へ供給されるフミン物質の性質に与える影響を調べるため、各流域から採取したフミン物質について鉄輸送に関与するフミン物質のキャラクタリゼーションを行い、フミン物質の起源と性質の相互関係を調べた。

2. 調査及び実験

2.1 対象流域と調査方法

2004年9月30日に、宮城県宮城郡松島町を流れる高城川流域で土壌のサンプリングを行い、2004年10月20日に同流域で河川水及び海水のサンプリングを行った。土壌のサンプリング地点を、それぞれ土地利用（都市・農地・森林）、土壌の性質及び植生により10地点(StS1～StS10)選んだ。土壌サンプリング地点の概要と有機物質含有量を表1に示す。土壌はA層土壌を約1kg採取し、すぐさま実験室に持ちかえり60℃のオーブンで24時間乾燥させた。その後、土壌の性質分析とDAX樹脂を用いたフミン物質の分離を行った。河川水及び海水の採水地点は、海域、河口、河川の代表地点としてそれぞれ3地点(StW1～StW3)を選定した。表層水

を40L採取しポリエチレンボトルに入れ実験室に持ちかえった後、水生フミン物質の抽出を行った。フミン物質の抽出作業を行う前まで、土壌及び水サンプルはポリエチレン容器に入れ4℃の暗室に保存した。

表1 土壌サンプリング地点の性質と有機物質及び鉄含有量

乾燥土壌の性質					
Station	土壌の区分		有機物含有量 (μgOM/g-DM)	鉄含有量 (μmol/g-DM)	
	土地利用	植生			
S1	都市	-	低草	113.6	0.96
S2	都市	-	なし	27.8	0.12
S3	農地	-	なし	65.6	0.49
S4	農地	-	なし	51.8	0.34
S5	森林	樟谷層	広葉樹林	819.1	1.73
S6	森林	樟谷層	針葉樹林	536.8	2.30
S7	森林	香ヶ森山層	広葉樹林	388.8	5.89
S8	森林	香ヶ森山層	針葉樹林	538.8	6.69
S9	森林	大松沢山層	広葉樹林	254.6	4.26
S10	森林	大松沢山層	針葉樹林	495.2	5.71

2.2 土壌サンプルの性質分析

雨水を用いて有機物質を抽出することは、実際の現象に即していることより、土壌サンプルからの雨水溶出物について、溶存有機炭素濃度、溶存鉄濃度、分子量分布の測定を行った。分子量分布の測定は、ゲル濾過クロマトグラフィー(AKTA FPLC)を用いた。

2.3 フミン物質の分離及び分析

土壌フミン物質及び水生フミン物質の分離は、IHSS法に基づき行った。さらにフミン物質の起源と性質の相互関係を明らかにするため、フミン物質の炭素安定同位体比の測定と元素分析を行った。安定同位体比はGC-MSを用いて測定し、元素分析(C,H,N,O,S)はElemental Analyzerを用いて測定した。安定同位体比の式を以下に示す。

$$\delta = \left(\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Standard}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ (‰)}$$

ここでStandardの物質とは、V-PDB(Vienna-Belemnite from the Pee Dee formation)である。

3. 結果及び考察

3.1 雨水による溶出物の分析

雨水により溶出した有機物質について、全てのサンプリング地点において分子量と鉄吸着能力の関係をみると、負

の相関が見られた (図 1)。すなわち分子量が大きいと鉄吸着能力は低く、分子量が小さくなるにつれて鉄吸着能力は上昇したことがわかった。雨水で溶出した溶存有機物質の多くはフルボ酸と考えられるため、フルボ酸の中でも分子量の低いものはカルボキシル基などの酸性官能基を多く含むと推測される。

3.2 水生及び土壌フミン物質の炭素安定同位体比と元素分析

各地点における水生及び土壌フミン物質の炭素安定同位体比の実験結果を表 2 に示した。土壌フミン物質の $\delta^{13}\text{C}$ を比較すると、都市土壌や農地土壌に比べ、森林土壌の方が小さい値を示した。一般的に微生物は軽い ^{12}C を利用するため、微生物分解に伴い有機物質中の ^{12}C の割合は減少し、重い ^{13}C の割合が増加する。すなわち都市土壌におけるフミン物質は比較的分解が進んだものといえる。一方で、農地土壌、森林土壌になるに従いフミン物質の分解程度は小さくなった。以上の結果は、森林土壌では新たなフミン物質の供給がある一方で、都市土壌ではフミン物質の供給がなく古いフミン物質のみが存在していることを示している。図 2 に、土壌フミン酸の C/N 比と炭素安定同位体比の関係を示した。フミン酸が分解されるに従い C に対する N の量が増加したことから、フミン酸中の N は利用されにくく、結果として、分解が進み C/N 比は減少したといえる。フミン物質中に含まれる窒素原子の起源は主にタンパク質であるが、その多くがリグニンやセルロースと結合しているため、難分解性の疎水性窒素として存在する。そのため、窒素原子を多く含むフミン物質ほど分解程度が大きいと考えられる。

水生フミン物質の $\delta^{13}\text{C}$ を比較すると、河川水、河口域、海水と上流から下流になるに従って大きくなる傾向を示した。すなわち、海域では水生由来のフミン物質が多くの割合を占め、一方で河川では陸域由来のフミン物質が多いと言える。河川のフミン物質の $\delta^{13}\text{C}$ が土壌のフミン物質より低いのは、比較的新しいフミン物質が河川へ流入してくるためだと考えられる。

4. まとめ

異なる植生や土地利用別に、土壌に含まれる有機物と鉄の関係性を調べ、河川に流入する土壌溶出物の性質を把握した。また、炭素安定同位体比の測定及び元素分析により、河口・沿岸域におけるフミン物質の起源及び分解程度を推定することができた。

謝辞

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(A)「

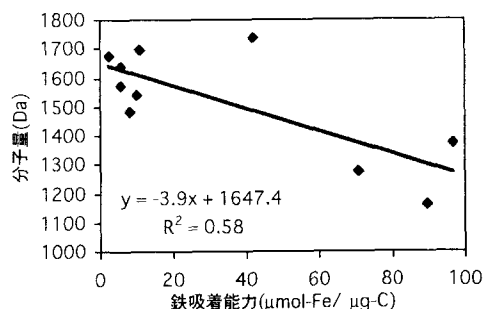


図 1 雨水で溶出した有機物の分子量と鉄吸着能力の関係

表 2 炭素安定同位体比

Station No.	サンプリング地点	炭素安定同位体比	
		フミン酸	フルボ酸
S1	都市土壌	-26.23	-26.59
S2	都市土壌	-23.28	-25.40
S3	農地土壌	-27.17	-27.35
S4	農地土壌	-26.63	-27.34
S5	森林土壌	-28.25	-28.42
S6	森林土壌	-26.13	-27.79
S7	森林土壌	-27.17	-28.16
S8	森林土壌	-27.50	-28.53
S9	森林土壌	-28.14	-28.57
S10	森林土壌	-27.34	-28.12
W1	海水	-24.12	
W2	河口水	-28.36	
W3	河川水	-29.26	

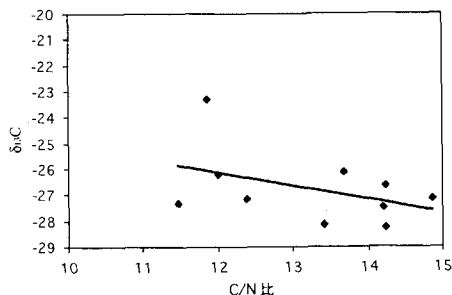


図 2 土壌フミン酸の $\delta^{13}\text{C}$ と C/N 比の関係

豪州 Moreton 湾における毒素生産シアノバクテリアの増殖メカニズムの解明」(研究代表者: 大村達夫)によって行われたことを報告する

参考文献

Lewitus, A. J., Kawaguchi, T., DiTullio, G. R. and Keesee, J. D. N (2003) Iron limitation of phytoplankton in an urbanized vs. forested southeastern U. S. salt marsh estuary. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*