

1. 3. 陸水学

陸水を含む水圏の有機物には多くの学術的蓄積がある（例えば、Thurman 1985）。しかし、この分野で有機地球化学があまり意識されないのは、この分野が学際的で、生態学、環境学、海洋学、陸水学ほかが入り混じり、1つの学術分野で記載しきれないからであろう。本稿では、これまで日本では取り上げられることの少なかった陸水学と有機地球化学の接点について紹介する。なお、陸水圏の堆積物に関しても研究蓄積があり、地球化学関連の成書その他、Meyer and Ishiwatari (1993) が湖沼堆積物の有機地球化学についてレビューをまとめているので、本稿では深くは触れない。

河川から湖沼を通じて海洋まで到達する水圏（陸水）環境では、3つの有機物ソースがある（図1）。1つは陸上の植物や動物、森林や農地などの植生や土壌の腐植などの有機物であり、2つ目は人間社会が排出する生活排水や産業排水などに含まれる有機物である。一方、湖沼では、植物プランクトンなどの光合成による有機物の生産があり、それを起点にした生食連鎖、捕食や分解などが行われている。前者2つは陸域由来、後者は水中由来に大別される。水中の有機物は粒子態と溶解態に区別できるが、形態だけでなく、生態系における役割も異なっている。陸水圏において、有機地球化学が対象とするのは、生物体をとどめているものより、微生物分解などにより見た目の正体がわからなくなった有機物だろう。また、特定の生物を特徴づける有機分子や選択的な起源情報を保持するもの、分解や続成作用の結果を示すようなものを指標として、水圏システムの解析を行うことが普及してきた。

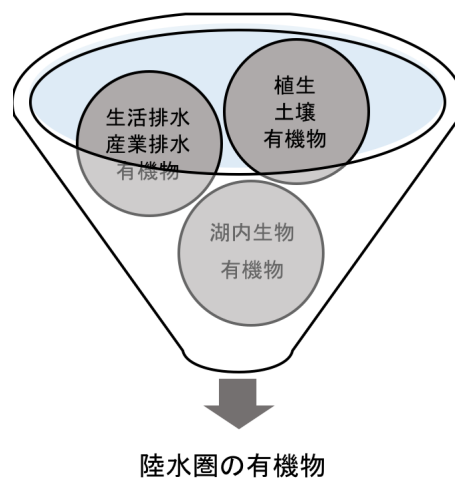


図1 陸水有機物の概念図

有機物生産の起点である植物プランクトンの群集解析に植物色素を用いることはよく知られている。植物プランクトンの種類により細胞内にもっている色素が異なることを利用して、分類や群集解析を行う。海洋ではよく使われるこの手法は、陸水でも有効であり、いくつか報告がある（Wilhelm et al. 1991）。植物プランクトンの計測が煩雑かつ分類学的専門性を必要とするのに対して、植物色素を使うメリットは、比較的簡易に定量的にできる点にある。

脂肪酸は、脂質バイオマーカーとして、細菌、藻類、高等植物など水圏にもたらされる粒子状有機物の起源について情報を提供してきた（Volkman et al. 1998）。

さらに藻類の分類や生理学的な指標として、また生食連鎖における栄養指標として様々な解析に用いることができる (Napolitano 1999). 藻類の生理的な指標例で、Hayakawa et al.(2002)は、シアノバクテリアの成長期の変化を脂肪酸より見出すことができるとしている。動物プランクトン以上の従属栄養生物は、ある種の脂肪酸を合成できず餌から取り込まねばならない性質（必須脂肪酸）を利用して、魚や高次の捕食者の栄養段階を調べる研究がある (Park et al. 2002).

分解者、すなわちバクテリアによる代謝などは、アミノ酸や糖を用いて解析が行われてきた (Jorgensen et al. 1987). 糖は生物体内で貯蔵成分として存在するほか、細胞壁を構成する成分でもあり、水圏にも豊富に存在する。糖を見ることは、細菌類の代謝を見る (Hayakawa 2004) 一方で、繊維状の有機物の解析やコロイド分子の凝集などの検討対象にもなっている (Wilkinson et al. 1997).

河川や湖沼の粒子の起源や挙動にも有機物指標が用いられてきた。粒子の沈降過程や堆積物環境を明らかにするために、粒子状有機物の起源や挙動を検討するだけにとどまらず、陸水では、湖底付近の無酸素化につながる酸素消費メカニズムや、底生生物の生息餌環境を明らかにするなど、有機物を介在した生態系システムの解析が盛んである (例えば Cotner et al. 2004). 陸域からの有機物流入には、ステロール類が様々な起源をもつことから有効な指標となる (Isobe et al. 2002). リグニンフェノールも陸上植物の指標として用いられる (Hedges et al. 1986). また、人為起源の化学物質も、健康影響の観点ではなく地球化学的な視点で流下過程の解析に役立つことがある (例えば Yamaji et al. 2010).

水中の溶存有機物は、陸水圏の有機物の大きなプールである。その化学組成の多くは不明であることから、学術的に研究対象となっただけでなく、現代は水圏におけるいくつかの役割で注目されている。溶存有機物の炭素リザーバーとしての炭素循環との関わり、微生物の栄養源、湖水の酸性化、有色の有機物による光環境の支配、金属や農薬その他化学物質との錯体形成など、生態系機能の重要な役割を果たしている。さらに日本では水域の環境基準に化学的酸素要求量 (Chemical Oxygen Demand; COD) が用いられているが、COD の大部分に貢献するのは溶存有機物であることから、水質としての溶存有機物にも関心が払われている (岡本と早川 2011).

溶存有機物の取り扱いには、炭素、窒素などの生元素やその安定同位体、分子レベル (タンパク質、糖、有機酸、脂質、色素など) の他、分子量分画やクロマトグラフィー樹脂などへの吸着による分画の取り扱いもある。それらは、水中の溶存有機物が数万にも及ぶ分子の混合物であることから、研究目的とする現象に対する有効な解析方法として選択される。紫外吸収、蛍光特性の測定も、物質

を測定しているわけではないが、溶存有機物の解析を行う上で有効な手段の1つである (Mostofa et al. 2013). フミン物質は、伝統的には土壌学の分野で酸塩基への溶解性に基づいて定義された画分であるが、水中のフミン物質は非イオン性多孔質樹脂への吸着分画により定義されている (渡辺ら 2007). フミン物質は有機物のうち 20–80% も含まれることもある (Thurman 1985) ことから、化学構造が特定されない有機物の総体として取り扱われる. NMR や赤外分光, 官能基分析といった化学構造を決定する有機分析化学の手法を用いた水圏有機物の解析は、フミン物質の研究で発展している.

陸水圏のいたるところに有機物があふれ、有機物の組成, 存在状態, 陸水の諸過程に果たす有機物の役割など, 研究対象には事欠かない. 水圏や生態系システムの解明は、人間社会が周囲の環境と共存するためには不可避の宿題であり、この分野へ多くの人に関心を寄せていただくことを期待する.

文献

- Cotner, J.B., Biddanda, B.A., Makino, Stets, W.E. (2004) Organic carbon biogeochemistry of Lake Superior. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 7(4), 451-464.
- Hayakawa, K. (2004) Seasonal variations and dynamics of dissolved carbohydrates in Lake Biwa. *Organic Geochemistry*, 35, 169-179.
- Hayakawa, K., Tsujimura, S., Napolitano, G.E., Nakano, S., Kumagai, M., Nakajima, T., Jiao, C. (2002) Fatty acid composition of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* as an indicator of physiological condition in Lake Biwa. *Limnology*, 3, 29-36.
- Hedges, J.I., Clark, W.A., Quay P.D., Richey, J.E., Devol, A.H. (1986) Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnology and Oceanography*, 31(4), 717-738.
- Isobe, K.I., Tarao, M., Zakaria, M.P., Chiem, N.H., Minh, L.Y., Takada, H. (2002) Quantitative application of fecal sterols using gas chromatography–mass spectrometry to investigate fecal pollution in tropical waters: Western Malaysia and Mekong delta, Vietnam. *Environmental Science and Technology*, 36 (21), 4497–4507.
- Jørgensen, N.O.G. (1987) Free amino acids in lakes: Concentrations and assimilation rates in relation to phytoplankton and bacterial production. *Limnology and Oceanography*, 32, 97-111.
- Meyer, P.A., Ishiwatari, R. (1993) Lacustrine organic geochemistry - an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org. Geochem.* 20(7), 867-900
- Mostofa, K.M.G., Yoshioka, T., Mottaleb, A., Vione, D. (eds.)(2013) *Photobiogeochemistry of organic matter: Principles and practices in Water Environments*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Napolitano, G.E. (1999) Fatty acids as trophic and chemical markers in freshwater ecosystems. 21-44. In: Arts, M.T., Wainmann, B.C. eds, *Lipids in freshwater ecosystems*. Springer, New York.
- 岡本高弘, 早川和秀 (2011): 琵琶湖における溶存有機物の現状と課題. *水環境学会誌*, 34(5), 151-157.
- Park, S.M., Brett, T., Müller-Navarra, D.C., Goldman, C.R. (2002) Essential fatty acid content and the phosphorus to carbon ratio in cultured algae as indicators of food quality for *Daphnia*. *Freshwater Biology*, 47, 1377-1390.
- Thurman, E.M. (ed) (1985) *Organic geochemistry of natural water*, *Developments in biogeochemistry* 2,

Kluwer Academic, Canada. 497pp

Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F. (1989) Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, 29, 1163-1179.

渡辺彰, 藤嶽暢英, 長尾誠也(2007) 腐植物質分析ハンドブック—標準試料を例にして— 三恵社, 名古屋, 142pp.

Wilhelm, C., Rudolph, I., Renner, W. (1991) A quantitative method based on HPLC-aided pigment analysis to monitor structure and dynamics of the phytoplankton assemblage. A study from Lake Meerfelder Maar (Eifel, Germany). *Archiv für Hydrobiologie*, 123(1), 21-35.

Wilkinson, K.J., Joz-Roland, A., Buffle, J. (1997) Different roles of pedogenic fulvic acids and aquagenic biopolymers on colloid aggregation and stability in freshwaters. *Limnology and Oceanography*, 42, 1714-1724.

Yamaji, N., Hayakawa, K., Takada, H. (2010): Role of photodegradation in the fate of fluorescent whitening agents (FWAs) in lacustrine environments. *Environmental Science and Technology*, 44, 7796-7801.

執筆者：早川和秀

*以下の形式で引用ください。

早川和秀（著），第1部第3章 陸水学「日本有機地球化学会監修 地球・環境有機分子質量分析マニュアル2014（暫定版）」，日本有機地球化学会，2014. <http://www.ogeochem.jp/manual.html>