各種森林及び農耕地から供給される 有機鉄の特性比較分析

櫻庭 敬之¹・伊藤 紘晃²・藤井 学³・Lee Ying Ping⁴・
梶原 晶彦⁵・吉村 千洋⁶・渡部 徹⁷

¹学生会員 山形大学大学院修士学生 農学研究科生物環境学専攻 (〒997-8555 山形県鶴岡市若葉町 1-23)

E-mail: krsjtdhksl@gmail.com

²正会員 山形大学助教 農学部食料生命環境学科 (〒997-8555 山形県鶴岡市若葉町 1-23)

E-mail: ito@tds1.tr.yamagata-u.ac.jp

³正会員 東京工業大学大学院助教 理工学研究科土木工学専攻

(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-M1-4)

E-mail: fujii.m.ah@m.titech.ac.jp

⁴非会員 東京工業大学大学院博士学生 理工学研究科土木工学専攻

(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-M1-4)

E-mail: yingping87@gmail.com

⁵非会員 山形大学助教 農学部食料生命環境学科 (〒997-8555 山形県鶴岡市若葉町 1-23)

E-mail: kajihara@tds1.tr.yamagata-u.ac.jp

⁶正会員 東京工業大学大学院准教授 理工学研究科土木工学専攻

(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-M1-4)

E-mail: yoshimura.c.aa@m.titech.ac.jp

⁷正会員 山形大学准教授 農学部食料生命環境学科 (〒997-8555 山形県鶴岡市若葉町 1-23)

E-mail: to-ru@tds1.tr.yamagata-u.ac.jp

宮城県南三陸町志津川流域にて、土地利用や植生と沿岸域への有機鉄供給の関連を知るため、各種土壌から雨水により溶出する鉄と有機物の濃度及び有機物の物理化学的特性を調べた。有機鉄の錯形成に関する官能基含有量の指標である吸光と蛍光を調べ、針葉樹林から官能基に富む有機物が溶出することが分かった。また、農耕地からも官能基に富む有機物が溶出した。錯形成容量との関連が想定された溶出液中の単位有機物量あたりの鉄の量については、森林土壌にて上層よりも下層が大きい傾向があり、母材由来の鉄の供給の重要性が示唆された。官能基には鉄の酸化を生じる種があるため、有機物による鉄の酸化速度定数を調べたところ、芳香族性に富む試料ほど酸化速度定数が高く、環境水中にて溶解性の高い第一鉄を比較的生じにくい特徴が示唆された。

Key Words: Humification, Iron, Natural organic matter, Optical properties, Oxidation

1. はじめに

土壌から降雨によって溶出する有機物や主栄養素、微量必須金属は、河川を通じて沿岸域へと供給されるため、沿岸域は漁業、水産業のための生物生産の場として利用されてきた。しかしながら、近年、各地の沿岸域で流域の都市化や森林伐採等に起因するこれらの有機物や主栄養素、微量必須金属の供給量減少によって、生物生産性が低下している事例が報告されている¹⁾。森と海のつながりが沿岸域生態

系にとって重要であることに関しては、様々な観点から認識されている²⁻⁵⁾。陸域の改変によって沿岸域において生物生産性が低下する事例としては、有機物や主栄養素、微量必須金属の供給量減少の他に、森林伐採に伴う土砂流出の増加や、ダム建設による土砂供給量減少等が挙げられる。その他に、ウニなどの捕食圧等によって沿岸域の生物生産性が低下する事例も報告されている^{4,5)}。沿岸域の生物生産性の決定要因は様々であるが、陸域における土地利用環境が、沿岸域にどのような物質をどれだけもたらす

図-1 調査地概要。○は広葉樹（桜とブナ林を含む）、△は針葉樹、□は水田、*は畑及び耕作放棄水田を表す。

かを把握することは、今後、河川流域環境を管理していく上で重要な知見となる。しかしながら、有機物や主栄養素、微量必須金属の供給と、土地利用形態との関係に関しては、未だに不明点が多い。

沿岸域に供給される微量必須金属の中でも、鉄は、沿岸域生態系の根底を支える藻類の成長性を決定付ける重要な因子の1つである⁶⁾。また、有機物の濃度が低い場合に、大部分の鉄は、不溶性でかつ形態変化が生じにくい酸化水酸化鉄となってしまう⁷⁾。これに対し、陸域から沿岸域に供給される有機物は、溶存有機鉄錯体を形成することで、酸化水酸化鉄の形成を抑制する重要な働きを環境水中において担っている⁸⁾。藻類の鉄摂取速度は、本質的には、溶解性無機鉄（e.g., Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3^{2-}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0(\text{aq})$ ）の濃度によって決定付けられるが、溶解性無機鉄を含む各々の鉄化学種は、有機鉄錯体の錯形成・解離及び酸化・還元反応といった化学的動態変化を生じながら擬平衡の濃度で存在している⁹⁾。したがって、有機物の物理化学的特性は、鉄と有機物の濃度と共に、藻類の鉄利用性を決定付ける重要な因子となっている。

Matsunaga ら（1998）¹⁰⁾は、沿岸域において、鉄の供給があっても有機物が不足する場合に、一次生産者の成長が制限されることを示した。有機物が一次

生産者への鉄の供給に重要な役割を果たすことは、これまでにいくつかの研究によって支持されてきた¹¹⁻¹³⁾。一方で、培養実験の結果からは、有機物の供給が必ずしも藻類の成長につながらないことも報告されている¹⁴⁻¹⁶⁾。Kosakowska（2007）¹⁷⁾は、有機物が過剰に存在する場合に、過剰に存在する有機物と鉄やその他の微量金属が錯形成することによって一次生産者への栄養素の取り込みを制限してしまう可能性や、有機物に含まれるフェノール基の毒性によって一次生産者の成長が阻害される可能性を報告している。また、Yamamoto ら（2010）¹¹⁾は、海草の生産性が低下した沿岸域において、鉄鋼スラグを設置したところ、3年間で海草の生産性が回復し、特に有機物を同時に供給した系において回復が顕著であったことを報告している。しかしながら、前述の通り、沿岸域における生物生産性低下に関しては様々な要因が考えられるため、生物生産性の低下が見られる沿岸域において、鉄を人為的に供給して生物生産性が改善されたとしても、鉄供給の効果を否定的に見る見方もある³⁾。また、海底の堆積物や生物の遺骸、飛来する砂が鉄の供給に寄与し得ることも報告されている^{4,17)}。そのような中、現状を正確に把握し、また、将来の問題発生を回避するためにも、陸域から供給される有機物と鉄に関する定量的・定性的な知見を得ることは重要と考えられる。

環境中の有機物（Natural organic matters; NOM）は、生物の遺骸等が幾度も微生物分解と重合を繰り返して生じる腐植物質や、生物の分泌物を主要な成分としており、発生源によってその性質が異なる¹⁸⁾。本研究においては、雨水によって土壌から溶出してくる液体に含まれる鉄及び有機物の濃度と、有機物の物理化学的特性（吸光・蛍光特性、酸化速度定数）について、各種森林土壌及び農耕地を対象に調査を行い、土地利用形態間の特性比較を行った。

2. 実験方法

2.1 土壌の採取

2014年7月に、宮城県南三陸町志津川地区（図-1）の八幡川流域の10-20年ほど前に植林された桜（St. 1）とブナ林（St. 2）、水田（St. 3）及び混合樹林内の広葉樹区画（St. 4、主にブナ、ウリハダカエデ、コクサギが優先種）、折立川流域の戦後間もなく植林されたであろう針葉樹（St. 5及び6、共にスギ林）、畑（St. 7及び8）、耕作放棄水田（St. 9）から土を採取した。畑と水田からは、深さ0-10 cmから、森林土壌は深さ0-10 cm、15-25 cmの間でそれぞれ土を採取した。

2.2 試薬及びストック溶液の作成

擬似雨水を、塩化カルシウム（関東化学）、塩化ナトリウム（関東化学）及び硫酸（関東化学）をそれぞれ5, 20, 13 μM となるよう純水（共栄製薬、イオン交換法と加熱処理による）に溶解・希釈し、作成した。ここで、擬似雨水の組成は、環境省（2009）¹⁹⁾の雨水モニタリングデータを参考にし、主要なイオン（ Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ）のみを含み、それぞれの濃度がモニタリングデータの代表的な値（20, 5, 30, 13 μM ）となるようにした。作成された擬似雨水のpHは4.5程度で、2007-2009年度の間に国内で観測された雨水のpHの代表的な値（4.5-4.7程度）よりもわずかに低かった。また、1 Lの純水に炭酸カルシウムを0.38 mMとなるように純水中に溶解し、ボトルの蓋を緩めた状態でマグネティックスターラーにより12時間以上攪拌し、擬似河川水とした。擬似河川水は、pH依存性があることが知られている²⁰⁾鉄の酸化速度定数の観察において、河川水環境を模したpH条件の統制を行うために使用した。河川水のpHは、主として炭酸系及びカルシウムによる緩衝作用により決定されている²¹⁾ことから、擬似河川水の組成は、カルシウム濃度は様々な河川モニタリングデータの代表的な値（0.38 mM）²¹⁾とし、炭酸濃度は大気との平衡濃度とした。

純水中に水酸化アンモニウム（30%, Sigma）を1.0 Mとなるように希釈した溶液中にルミノール（5-amino-2, 3-dihydro-1, 4-phthalazinedione, Sigma）を0.5 mMとなるように加え、数時間静置してルミノールを完全に溶解させ、塩酸（関東化学）によりpHを10.3-10.4に調整し、ルミノールストックとした。ルミノールストックは褐色ビン中に作成し、作成後24時間以上置く事により検出値を安定させたものを用い、また、使用時以外は4℃にて保存し、作成から3ヶ月を使用期限とした。0.2 M塩酸中に硫酸アンモニウム鉄（II）（Sigama）を4.0 mMとなるよう溶解し、Fe（II）ストックを作成した。また、Fe（II）ストックを純水で希釈しFe（II）濃度4.0 μM としたものをFe（II）ワーキングストックとした。Fe（II）ストックとFe（II）ワーキングストックは使用期限を調整からそれぞれ3ヶ月及び1日とし、いずれもポリプロピレン容器中に作成し、また、使用時以外は4℃において保存した。

2.3 土の物性の分析と土壌有機物の抽出

採取した土は、およそ10 gを分取し、含水比を測定²²⁾した。残りの土はプラスチックトレイ上で3週間風乾を行った²³⁾。乾燥した土壌は、2 mmのふるいにかけて、ふるいを通った試料の団粒をメノウ乳鉢で

潰したサンプルを風乾土として得た。風乾土からおよそ5 gを分取し、C/NコーダーによるC/N比の測定を行った。1 Lの遠心管内で、風乾土1 gあたり1 mlの擬似雨水を加え、120 rpmで10分間震とうした。続いて、4000 $\times$ gで40分遠心分離を行い、得られた上清を孔径0.45 μm のポリカーボネートフィルター（膜直径45 mm, ADVANTEC）でろ過し、ろ液を土壌抽出原液として得た。

2.4 土壌からの溶出成分の分析

土壌抽出液のTOC、吸光度、励起蛍光マトリクス（Excitation-emission matrix: EEM）の観察を行った。TOCはTOC分析装置（TOC-L, Shimadzu）により測定した。吸光度は、純水を用いて試料のTOCを1 mg/lに調整し、254 nmの吸光度を吸光分光光度計（UV-1800, Shimadzu）により測定し、単位TOC当たりの254 nm紫外吸光（254 nm-specific ultraviolet absorbance; SUVA₂₅₄）を測定した。EEMは、擬似河川水を用いて試料のTOCを0.5 mg/lに調整し、蛍光分光光度計（RF5300-PC, Shimadzu）を用いて測定した。励起波長と蛍光波長の測定間隔は、それぞれ5 nm及び2 nmとした。SUVA₂₅₄とEEMは有機物組成の指標となる。SUVA₂₅₄は芳香族性と強い相関があり²⁴⁾、また、SUVA₂₅₄が高いほど、高分子の疎水性化合物が多くなる傾向が報告されている²⁵⁾。鉄との錯形成においてはフェノール基が重要な役割を果たすことが知られており²⁶⁾、SUVA₂₅₄が高いほど有機鉄の錯形成能が高くなることが予想される。EEMにおいては、鉄の錯形成に大きく関与するとされる官能基に富む腐植物質様のピークが、励起波長320-350 nm、蛍光波長420-450 nmに現れる²⁷⁾。

2.5 有機物による鉄酸化速度定数の測定

土壌由来有機物による鉄の酸化速度定数を比較した。ここで、pH条件及びTOC条件を揃えるため、抽出原液を擬似河川水によりTOCが0.5 mg/lとなるよう希釈し、常温暗所で半日以上震とう攪拌を行った後に、0.45 μm のポリカーボネートフィルターで濾過したものを酸化速度定数測定用の試験水とした。調整された試料のpHはいずれのサンプルも8.0であり、実験後のpHの変動は0.2以下であった。鉄の酸化速度定数の測定は、Rose and Waite（2003）²⁸⁾の手法に従った。すなわち、Fe（II）ワーキングストックを試験水中のFe（II）濃度が10-30 nmとなるように添加し、Fe（II）濃度の時間変化を観察した。Fe（II）濃度の測定は、アルカリ条件下においてルミノール試薬とFe（II）との反応により生じる化学発光量をFeLume ケミルミネッセンスシステム

図-2 各種土壌の土壌試料と雨水による抽出液の特性. NDは試料不足のため測定できなかった項目を表す.

(Waterville) によって検出し, Fe (II) 濃度への換算を行った. 鉄酸化速度定数の算出は, Rose and Waite

(2003)²⁸⁾の反応モデルに従い, 本研究では, 全反応としての酸化速度定数 k_{ox} を算出した.

図-3 分析項目間の関係。○, △, □はそれぞれ広葉樹林（ブナ, 桜を含む）、針葉樹林、農耕地の結果を表す。広葉樹林と針葉樹林については、上層と下層の結果を、それぞれ白抜きと灰色の塗りつぶしで示す。

図-4 EEM の結果

3. 結果と考察

3.1 土壌の物性の比較

森林土壌における含水比は、0–10 cm の浅い土壌ほど高い傾向が見られた (図-2)。これは、浅い土壌ほど間隙が多く、水を含みやすいという性質によるものと考えられる。森林土壌での深さ方向の違いは、C/N 比においても、浅い土壌ほど C/N 比が高い傾向が見られた (図-2)。C/N 比に関するこのような傾向は、他の研究においても報告されている^{29–32)}。有機物の分解に関して、有機窒素よりも有機炭素の方が土壌中の微生物に分解されやすく、分解の進んだ有機物ほど C/N 比が低い傾向があることが知られている^{33,34)}。深い層で C/N 比が低くなったことは、表層に供給される落ち葉等に由来する有機物が分解を受けながら深い層へと移動していくことに由来していると考えられる。この他に、微生物が無機窒素を同化することによる窒素の不動化も、深い層における低い C/N 比に寄与していると考えられる³⁵⁾。また、水田や畑の土壌と比較して、森林の土壌の C/N 比は高い傾向にあった。農耕地よりも森林の土壌の C/N 比が高くなることは、Martens ら (2003)³⁰⁾の研究においても報告されている。彼らは、その要因として、森林の方が農耕地よりも団粒の安定性が高く、炭素が保持されやすいこと³⁶⁾、農耕地では土壌の攪乱がなされるために有機炭素の無機炭素への分解が生じやすいこと³⁷⁾、及び、植生による有機炭素の違いがある²⁹⁾としている。

3.2 土壌から溶出する鉄及び有機物の特性

擬似雨川により土壌から抽出された溶液の pH は 5 から 8 の間にあり、溶出に用いた擬似雨水の pH (4.5) よりも高く、一般的な河川で観察される範囲の pH の溶液が得られた (図-2)。測定サンプルの間で比較的幅広い pH の値が観察されたものの、土壌の植生の間にはっきりした傾向の違いは見られなかった。抽出液中の鉄濃度は、針葉樹において最も高かった (図-2)。続いて、ブナ林と桜において高い値が観察されており、農耕地よりも森林の方が、河川・沿岸域への面積当たりの鉄供給量が多い可能性がある。TOC に関しては、ブナ林の上層で最も高く、続いて 2 箇所の針葉樹林の上層、St. 4 の広葉樹林中で高かった (図-2)。このように、森林土壌の上層にて TOC が高くなる傾向が見られた一方で、下層から溶出してくる TOC の濃度は有意に低かった ($p = 0.038$, 対応のある t 検定)。針葉樹林の下層からの TOC は、農耕地と同程度であったが、ブナ、桜を含め広葉樹林の下層からの TOC は農耕地よりも低

かった。土壌から溶出する鉄の量は、有機物の錯形成容量等の特性と関連してくると予想される。そこで、TOC 濃度と鉄濃度から計算される単位 TOC あたりの鉄の量を調べたところ、森林土壌に関して、下層の方が上層よりも TOC あたりの鉄濃度は高い傾向が明らかになった (図-2, $p = 0.026$, 対応のある t 検定)。C/N 比の分析結果からも類推されたように、下層の方が分解の進んだ有機物を含んでおり、有機物あたりの鉄を保持する能力が高いことが示唆される。また、SUVA₂₅₄は農耕地ほど高くなる傾向が見られた (図-2, $p = 0.024$, Mann-Whitney の U 検定)。この SUVA₂₅₄の結果から、農耕地において芳香族性が高く、高分子の疎水性化合物が多いことが示唆される^{14,15)}。TOC と鉄濃度の関係からは、農耕地からの有機物の鉄保持能力は森林土壌からよりも大きくないことが示唆されており、このことから、農耕地からの有機物の芳香族官能基量は森林土壌よりも低いと予想されたが、SUVA₂₅₄の結果はこれと反対の傾向を示唆するものであったと捉えられる。SUVA₂₅₄と TOC あたり鉄濃度の関係を植生と深さを考慮して比較すると (図-3)、両者の間に有意な相関は認められなかった。また、広葉樹林の下層の試料に関して、SUVA₂₅₄が同程度の値 (1.0 – 1.1 L/mg-C/cm) を示しながらも、TOC あたり鉄濃度が広く分散 (0.19 – 0.38 $\mu\text{M-Fe/mg-C}$) しており、特に植林地である St. 1 及び 2 で高くなっていることが分かった。また、St. 8 においては高い SUVA₂₅₄ (4.1 L/mg-C/cm) が観察されながらも、TOC あたり鉄濃度は他の農耕地から得られた試料と同程度の値 (0.14 $\mu\text{M-Fe/mg-C}$) を示した。土壌中の鉄濃度に関しては母材由来の鉄の供給の影響が大きいため、必ずしも有機物の量と特性のみによって鉄の溶出量が決定付けられるわけではないと考えられる。その他、SUVA₂₅₄に関しては、非常に高い SUVA₂₅₄の値を示した St. 8 のデータを除外した場合に、pH との間に 1% 水準で正の相関が見られた (図-3, $R = 0.77$)。土壌から抽出される有機物について、pH が高いほど多くの官能基が溶出されることが知られている^{38–40)}。本研究においては雨水を模した溶液を用いて、各サンプルから pH の異なる溶出液が得られた。本研究における結果は、土壌の成分が、浸透する降雨の pH に影響することによって、溶出する官能基の量が変化することを示している。

有機物の組成について、更なる知見を得るため、EEM 分析を行った。鉄の錯形成に大きく関与するとされる腐植物質様のピーク (励起波長 320–350 nm, 蛍光波長 420–450 nm²⁷⁾) は、針葉樹、畑及び耕作放棄水田から抽出された溶液中で大きなピークが見ら

れ、続いて、ブナ林の下層、広葉樹の上層及び水田において大きなピークが見られた(図-2, 図-4)。また、腐植物質様のピークの値と $SUVA_{254}$ の間には 1% 水準の有意な正の相関が見られた ($R = 0.69$)。すなわち、これらの大きなピークが見られたサンプル中には、官能基は多く含まれ、鉄の錯形成能が高いと考えられる。しかしながら、 $SUVA_{254}$ の結果と同様に、土壌から溶出する鉄や有機物の量と腐植物質様のピークとの間に有意な相関は見られなかった。溶出する鉄との間に相関が見られなかったものの、フミン様の官能基が多いということは、その溶出した NOM の鉄錯体保持能が高いことを示唆する。すなわち、農耕地から溶出する有機物は、下流の水域における鉄の溶存態としての保持への寄与が高いと考えられる。また、本研究において観察した針葉樹からの溶出もそのような寄与が高く、一方で、桜からの溶出の寄与は低いことが示された。針葉樹はサンプリング地点の中で最も樹齢が高いと見られ、桜は最も樹齢が低いと見られた。溶出する有機物の特性が樹種による違いを反映しているのか、あるいは樹齢による違いが大きいのかについては今後更に検討すべきである。

3.3 酸化速度定数分析

鉄と有機物との反応性は、鉄の動態を予測する上で重要なパラメータである。本研究では、酸化速度定数を調べた。還元型の鉄 (Fe (II)) は、NOM との結合能が酸化型の鉄 (Fe (III)) と比べて弱いことが知られており、酸化速度定数が低いほど、還元力が強く、藻類の鉄摂取に有利である可能性がある。観察された酸化速度定数は、針葉樹において最も高く、続いて、広葉樹の深い層で高かった(図-2)。これに対し、農耕地由来の有機物の酸化速度定数は低かった。EEM 及び $SUVA_{254}$ の結果から示される官能基組成との関連に関しては、森林土壌と農耕地とを区別した場合に、それぞれについて $SUVA_{254}$ と酸化速度定数との間に 1% 水準及び 5% 水準で有意な正の相関が見られた(図-3, $R = 0.83$ 及び 0.997)。それぞれの関係を比較すると、 $SUVA_{254}$ が大きくなった場合に、酸化速度定数は森林土壌の方が農耕地よりもより大きく上昇する傾向が見られた。鉄の酸化に関わる有機物としては、芳香族官能基の一種であるキノン種や、カルボキシル基のようなラジカル反応によって有機過酸化物を生じるような官能基が重要であるとされている^{41,42)}。 $SUVA_{254}$ は芳香族官能基量の指標とされており²⁴⁾、官能基の中でも鉄の酸化に寄与する有機物の割合は、森林土壌の方が農耕地よりも大きいことが考えられる。また、酸化速度定

数と他の各種測定項目との相関を調べた結果、pH との間に 5% 水準で有意な正の相関が見られた(図-3, $R = 0.70$)。前述の通り、pH と $SUVA_{254}$ との間にも相関があったことから、土壌の成分が、浸透する降雨の pH に影響することによって、溶出する官能基の量が変化し、それが酸化速度定数を決定付けると考えられる。

森林土壌において上層と下層を比較した場合、下層の酸化速度定数が高くなる傾向が一貫して見られた。土壌の C/N 比に関しても深さ方向の違いが認められており、分解が進んだ有機物ほど酸化速度定数が高くなると考えられる。ただし、対応のある t 検定の結果からは、上層と下層の酸化速度定数に関して 5% 水準で有意な差は見られなかった ($p = 0.057$)。t 検定で有意な差が見られなかった数値的な要因としては、St. 6 の酸化速度定数が他の値よりも非常に大きく (1.7 倍以上) 項目内の分散が大きかった影響がある。深さに関する違いに関する統計検定に関しては、より多くのサンプルを用いて行うことが望まれる。

4. 結論

本研究では、各種土壌から溶出する鉄と有機物の濃度及び、有機物の物理化学的特性に関して調べ、比較した。森林土壌からの溶出液中の単位有機物量あたりの鉄の量は、浅い層よりも深い層の方が大きいことが示された。また、そのような深い層から溶出してくる有機物の方が鉄の酸化速度定数が高くなる傾向が認められた。一方、官能基組成に関して、深さ方向の違いは見られなかった。森林土壌の中では、樹齢の高い針葉樹林から官能基に富む有機物が溶出してくることが示された。樹齢による影響と植生による影響のいずれかが、官能基組成に関わっていると考えられる。さらに、農耕地からも官能基に富む有機物が溶出してくることが明らかとなり、森林のみではなく、農耕地が流域の有機物供給に果たす役割は大きいことが示唆された。

謝辞

本研究は環境研究総合推進費 S-13 及び JSPS 科研費 15KT0022 の一環として行われた。

参考文献

- 1) Lewitus A. J., Kawaguchi T., DiTulio G. R. and Keesee J. D. M.: Iron limitation of phytoplankton in an urbanized vs. forested southern U. S. salt marsh estuary, *Journal of*

- Experimental Marine Biology and Ecology*, 298, 2, pp. 233-254, 2004.
- 2) 松永勝彦：森が消えれば海も死ぬ—陸と海を結ぶ生態学，講談社，1993.
 - 3) 向井宏，飯泉仁，岸道郎：厚岸水系における定常時と非定常時における陸域からの物質流入—森と海を結ぶケーススタディー，月間海洋，34，6，pp.449-456，2002.
 - 4) 白岩孝行：魚附林の地球環境学，昭和堂，2011.
 - 5) 向井宏：森と海を結ぶ川，京都大学学術出版会，2012.
 - 6) Sunda W. G. :Bioavailability and bioaccumulation of iron in the sea, *Biogeochemistry of Iron in Seawater*, Turner D. R and Hunter K. A. , pp.41-84, Wiley, New York, 2002.
 - 7) Fujii M., Ito H., Rose A. L., Waite T. D. and Omura T. : Superoxide-mediated Fe(II) formation from organically complexed Fe(III) in coastal waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 24, pp.6079-6089, 2008.
 - 8) Liu X. and Millero F. J. :The solubility of iron in seawater, *Marine Chemistry*, 153, 1, pp.255-262, 2002.
 - 9) Fujii M., Dang T. C., Bligh M. W., Rose A. L. and Waite T. D. : Effect of Natural Organic Matter on Iron Uptake by the Freshwater Cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*, *Environmental Science & Technology*, 48, 1, pp.365-374, 2014.
 - 10) Matsunaga K., Nishioka J., Kuma K., Toya K. and Suzuki Y. : Riverine input of bioavailable iron supporting phytoplankton growth in Kesennuma Bay (Japan), *Water Research*, 32, 11, pp.3436-3442, 1998.
 - 11) Yamamoto A., Fukushima M., Kiso E., Kato T., Shibuya M., Horiya S., Nishida A., Otsuka K. and Komai T. :Application of iron humates to barren found in a coastal area for restoring seaweed beds, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 43, 7, pp.627-634, 2010.
 - 12) Su H., Yang R., Zhang A. and Li Y. : Dissolved iron distribution and organic complexation in the coastal waters of the East China Sea, *Marine Chemistry*, 173, pp.208-221, 2015.
 - 13) Krachler R., Krachler R. F., Wallner G., Hann S., Laux M. Cervantes Recalde M. F., Jirsa F., Neubauer E., von der Kammer F., Hofmann T. and Keppler B. K. :River-derived humic substances as iron chelators in seawater, *Marine Chemistry*, 174, pp.85-93, 2015.
 - 14) Imai A., Fukushima T. and Matsushige K. : Effects of iron limitation and aquatic humic substances on the growth of *Microcystis aeruginosa*, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 56, 10, pp.1929-1937, 1999.
 - 15) Sun B., Tanji T. and Unno H. : Influences of iron and humic acid on the growth of the cyanobacterium *Anabaena circinalis*, *Biochemical Engineering Journal*, 24, pp. 195-201, 2005.
 - 16) Kosakowska A., Nędzi M. and Pempkowiak J. : Responses of the toxic cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* to iron and humic substances, *Plant Physiology and Biochemistry*, 45, 5, pp.365-370, 2007.
 - 17) Rijkenberg M. J. A., Middag R., Laan P., Gerringa L. J. A., van Aken H. M., Schoemann V., de Jong J. T. M. and de Baar H. J. W. :The distribution of dissolved iron in the West Atlantic Ocean, *Plos One*, 9, 6, pp.e101323_1-e101323_14, 2014.
 - 18) Thurman E. M. :*Organic Geochemistry of Natural Waters*, Dr W Junk, Boston, 1985.
 - 19) 環境省：酸性雨長期モニタリング報告書（平成15～19年度），環境省，2009.
 - 20) King D. W. and Farlow R. :Role of carbonate speciation on the oxidation of Fe(II) by H₂O₂, *Marine Chemistry*, 70, 1-3, pp.201-209, 2000.
 - 21) Berner E. K. and Berner R. A. :*The Global Water Cycle*, Prentice-Hall, New Jersey, 1987.
 - 22) 土壤養分分析法，土壤養分測定法委員会，養賢堂，1994.
 - 23) Zsolnay A. :Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions, *Geoderma*, 113, 3-4, pp.187-209, 2003.
 - 24) Weishaar J. L., Aiken G. R., Bergamaschi B. A., Fram M. S., Fujii R. and Kenneth Mopper: Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon, *Environmental Science & Technology*, 37, 20, pp. 4702-4708, 2003.
 - 25) Uyguner C. S. and Bekbolet: Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy, *Catalysis Today*, 101, 3-4, pp. 267-274, 2005.
 - 26) Tipping E. :*Cation binding by humic substances*, Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
 - 27) Coble P. G. :Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy, *Marine Chemistry*, 51, 4, pp.325-346, 1996.
 - 28) Rose A. L. and Waite T. D. :Effect of dissolved natural organic matter on the kinetics of ferrous iron oxygenation in seawater, *Environmental Science & Technology*, 37, 21, pp. 4877-4886, 2003.
 - 29) Baisden W. T., Amundson R., Brenner D. L., Cook A. C., Kendall C. and Harden J. W. :A multiisotope C and N modeling analysis of soil organic matter turnover and transport as a function of soil depth in a California annual grassland soil chronosequence, *Global Biogeochemical Cycles*, 16, 4, pp.82_1-82_26, 2002.

- 30) Martens D. M., Reedy T. E. and Lewis D. T.: Soil organic carbon content and composition of 130-year crop, pasture and forest land-use managements, *Global Change Biology*, 10, 1, pp.65–78, 2003.
- 31) Dick D. P., Conçalves C. N., Dalmolin R. S. D., Knicker H., Klamt E., Kögel-Knabner I., Simões M. L. and Martin-Neto L. : Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth, *Geoderma*, 124, 42067, pp.319–333, 2005.
- 32) Sanderman J., Baldock J. A. and Amundson R. : Dissolved organic carbon chemistry and dynamics in contrasting forest and grassland soils, *Biogeochemistry*, 89, 2, pp.181–198, 2008.
- 33) Stevenson F. J. : *Humus Chemistry*, pp.87–88, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- 34) Fioretto A., Di Nardo C., Papa S. and Fuggi A. : Lignin and cellulose degradation and nitrogen dynamics during decomposition of three leaf litter species in a Mediterranean ecosystem, *Soil Biology & Biochemistry*, 37, 6, pp. 1083–1091, 2005.
- 35) Davidson E. A., Hart S. C. and Firestone M. K. : Internal cycling of nitrate in soils of a mature coniferous forest, *Ecology*, 73, 4, pp.1148–1156, 1992.
- 36) Kocyigit R. and Demirci S. : Long-term changes of aggregate-associated and labile soil organic carbon and nitrogen after conversion from forest to grassland and cropland in Northern Turkey, *Land Degradation & Development*, 23, 5, pp.475–482, 2012.
- 37) Bremer E., Janzen H. H. and Johnston A. M.: Sensitivity of total, light fraction and mineralizable organic matter to management practices in a Lethbridge soil, *Canadian Journal of Soil Science*, 74, 2, pp.131–138, 1994.
- 38) Fujitake N., Kusumoto A., Yanagi Y., Suzuki T. and Otsuka H. : Properties of soil substances in fractions obtained by sequential extraction with pyrophosphate solutions at different pHs: III. FT-TR and ¹H NMR spectra of humic acids, *Soil Science and Plant Nutrition*, 49, 3, pp.347–353, 2003.
- 39) Dai J., Ran W., Xing B., Gu M. and Wang L. : Characterization of fulvic acid fractions obtained by sequential extractions with pH buffers, water, and ethanol from paddy soils, *Geoderma*, 135, pp.284–295, 2006.
- 40) Kleber M. and Johnson M. G. : Advances in understanding the molecular structure of soil organic matter: Implications for interactions in the environment, *Advances in Agronomy*, 106, pp.77–142, 2010.
- 41) Faust B. C. and Zepp R. G. : Photochemistry of aqueous iron (III)–polycarboxylate complexes: Roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, *Environmental Science & Technology*, 27, 12, pp.2517–2522, 1993.
- 42) Garg S., Ito H., Rose A. L. and Waite T. D. : Mechanism and kinetics of dark iron redox transformations in previously photolyzed acidic natural organic matter solutions, *Environmental Science & Technology*, 47, 4, pp. 1861–1869, 2003.

(2015. 5. 22 受付)

COMPARISON FOR IRON AND ORGANIC MATTERS SUPPLIED FROM DIVERSE TREES AND AGRICULTURAL LANDS

Takayuki SAKURABA, Hiroaki ITO, Ying Ping LEE, Manabu FUJII,
Akihiko KAJIHARA, Chihiro YOSHIMURA and Toru WATANABE

We investigated quantities and physicochemical characteristics of iron and organic matters eluted with rain water from soils taken at various kinds of forests and agricultural lands in Shizugawa district, Minamisanriku town, Miyagi prefecture in order to know the relationship of land usage and vegetation with supply of organically complexed iron to coastal area. Organic matters with abundant functional groups, which was indicated by absorption and fluorescence characteristics, were eluted by soils taken at conifer forests and agricultural lands. Iron to organic matter ratios in eluates, which were expected to be related with iron binding capacity, were higher for deep layer in the forests, indicating the importance of iron supply by mother material. Oxidation rate constants of iron by organic matters were also examined since some functional groups attribute to the oxidation of iron. The organic matters with higher aromaticity showed higher oxidation rate constant of iron, and thus, indicated slower production of Fe(II), which has high solubility, in the environmental waters.