

有機分子組成を用いた河川中の溶存有機物の起源に関する研究 Study on the origin of dissolved organic matter in a river using organic molecules

○真家永光・嶋栄吉
MAIE Nagamitsu, SHIMA Eikichi

1. はじめに

河川や湖沼中の溶存有機物 (DOM) は、水環境中の様々な過程に影響を及ぼす。したがって、水質保全のためには、DOM の起源を知り、その流出に関して適切な対策を施すことが重要である。自然環境中の有機物の起源に関する研究は、地球科学の分野において、石油や堆積物などを対象として、その中に含まれる構造の特定可能な有機分子を用いてしばしば行われてきたが、水環境中の溶存有機物の起源に関する研究はほとんど行われていない。そこで本研究では、有機分子を用いた DOM の起源に関する研究の第一歩として、青森県内の小川原湖に流入する農業河川である砂土路川水系中の溶存有機分子組成の地理的、および、季節的变化を明らかにすることを試みた。

2. 試料および方法

調査地は青森県の南東部に位置する十和田市と、上北郡七戸町・東北町の一市二町を流れ、小川原湖に流入する砂土路川流域とした。採水地点は、砂土路川の上流域に位置する十和田市深持地区内の水田の用水路、田面水、および、排水路、砂土路川支流の深持排水路と、砂土路川下流とした。各採水地点から 2007 年 6 月 12 日 (水稻生育初期)、7 月 26 日 (水稻生育中期)、9 月 15 日 (落水後)、および、11 月 8 日 (非作付期) の計 4 回、水試料を採取した。採取した水試料は、懸濁態物質を除いた後、DOM 中の疎水性画分を Empore™ ディスク C18(3M 社)を用いて精製し、ガスクロマトグラフ質量分析計 (Shimadzu GCMS-QP2010) を用いて分析した。また、河川流域の主要な土地利用形態である水田の作物である稲わら由来の DOM の寄与を調べるために、稲わらに含まれる疎水性有機分子をメタノール・ジクロロメタン混合液 (1:3) で抽出し、同様に分析した。

3. 結果及び考察

試料中から、検出・同定された合計 100 種の化合物の組成をもとに、試料のクラスター解析を行ったところ、試料は大きく二つのクラスターに分けられた (図 1)。ひとつは、用水を除く 6/12 の試料と、9/16 の排水を含むクラスター (クラスター A) である。このクラスターは、稲わら、田面水から得られた試料を含むため、

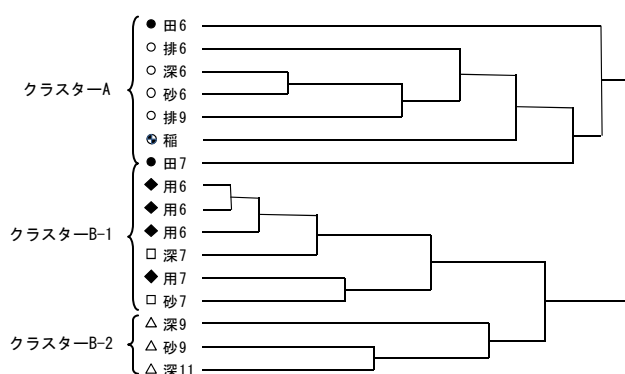


図 1. 有機分子組成を用いた試料のクラスター解析。用、田、排、深、砂、稲は、それぞれ、用水路、田面、排水路、深持、砂土路、稲わらから得られた試料であることを意味する。また、略号の右側についている数字である 6、7、9、11 は、それぞれ 6/12、7/26、9/15、11/8 に得られた試料であることを示す。図 2 についても同様。
Fig. 1. Cluster analysis of water samples based on the organic molecular composition.

水田から流出する DOM の影響を大きく受けているグループと考えられた。非灌漑期の排水(9/16)の試料もこのクラスターに属したが、これは、落水後も排水路に貯留されていた水田排水を採取したためと考えられた。もう一つのクラスター（クラスターB）は、用水を含むクラスターである。本地域は用排水分離型の水田地域であるため、クラスターBには、水田から流出する DOM の影響が少ない試料が属すると考えられた。また、このクラスターは、さらに、灌漑期（クラスターB-1）と非灌漑期である 9/16 日以降の河川試料（クラスターB-2）に分けられた。

次に、それぞれの試料に含まれる有機分子の特徴を主成分分析により調べ、起源に関する考察を行った。第一主成分—第二主成分のスコアプロットを図 2 に示す。クラスターA に属する試料は、第一象限と第四象限に、クラスターB-2 に属する試料は第二象限に、クラスターB-1 に属する試料は第三象限に分布した。第一主成分の正方向に大きく寄与する化合物は、含窒素化合物と芳香族化合物であり、負方向に大きく寄与する化合物は、炭素鎖 22 以下の直鎖脂肪酸およびその関連物質であった。また、第二主成分の正方向には、ステロール、含硫黄化合物、および、人為的生産物が、負方向には直鎖脂肪酸およびその関連物質が大きく寄与していることが示唆された。したがって、第一主成分の正方向には、有機化された窒素肥料を含む水田土壌に由来する DOM が大きく寄与していると考えられた。一方、炭素数 22 以下の脂肪酸、およびその関連物質は、微生物に多く含まれることから¹⁾、微生物由来の有機分子に富むと第一主成分は負方向にシフトすると考えられた。第二主成分の正方向に寄与する化合物の起源は様々であり、また、人為的生成物を含むため、第二主成分の正方向には、水田のみならず、畜産や生活排水起源の DOM が大きく寄与していると推察された。これらを考慮して試料の特徴を見てみると、クラスターA に属する水稲作付前期（6/12）の排水路および河川の試料は、田面水のスコアに引かれるように、用水に比べて第一主成分が正にシフトしたことから、水田田面水の流出の影響を強く受けていると推察された。また、水稲生育中期には水田田面からの DOM の流出は減少し、落水後には、流域にある畜舎や生活排水からの DOM の寄与が相対的に大きくなったと推察された。

4. おわりに

河川中の有機分子組成は、起源の変化を受けて、地理的、および、季節的な変化を示すことが明らかとなった。よって、森林、水田、畜舎排水や生活排水など、土地利用形態に特徴的な有機分子組成を得ることができれば、河川中に含まれる有機物の起源を推定する有用な手段になると期待される。

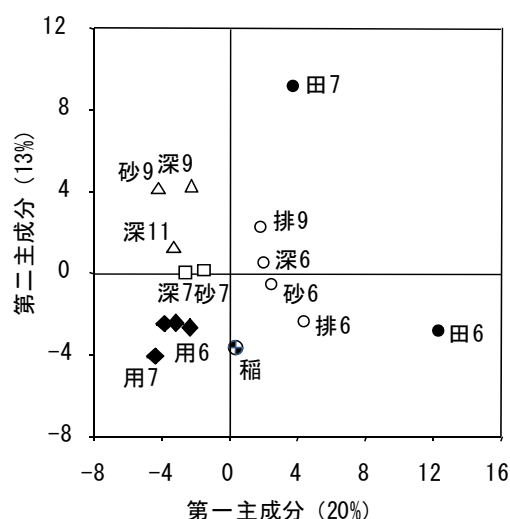


図 2. 主成分分析により得られた第一主成分と第二主成分のスコアプロット

Fig. 2. PC1-PC2 plot of principal component analysis.

¹⁾Killops, S., and Killops, V. 2005. Introduction to Organic Geochemistry. 2nd Edition. PP.393, Blackwell Science Ltd., Malden, MA.