

土壌－河川－海生態系における溶存有機炭素(DOC)の動態と機能

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	渡辺, 彰 浅川, 大地 川東, 正幸 大手, 信人 長尾, 誠也 眞家, 永光 加藤, 英孝 竹中, 眞
巻/号	80巻1号
掲載ページ	p. 89-94
発行年月	2009年2月

資 料

土壌—河川—海生態系における溶存有機炭素 (DOC) の動態と機能*

渡辺 彰^{1,10}・浅川大地^{2,3}・川東正幸⁴・大手信人⁵・
長尾誠也⁶・眞家永光⁷・加藤英孝⁸・竹中 眞⁹

キーワード 溶存有機物 (DOM), 溶存有機炭素 (DOC), 炭素循環, 養分動態, 流出機構, 腐植物質

1. はじめに

土壌中で生成した水溶性有機物の一部は、雨水や土壌間隙水に溶け込んで溶存有機物 (DOM) となり、河川へ流出し、海へと運ばれていく。その過程で DOM は様々な物質と相互作用をもち、養分元素や汚染物質の水圏環境における移行分布や生物利用性・毒性に影響を与えている。河口・海岸域の生態系を健全な状態で維持していく上で、水中の溶存有機炭素 (DOC) 量およびその特性の把握は不可欠であり、土壌からの DOC 供給プロセスの解明は、土壌学における重要な研究課題のひとつといえる。土壌から供給された DOC の全てが海洋に到達するわけではなく、生態系への寄与の仕方も様ではない。それゆえ、DOC の供給源として土壌を評価する際には土壌から流出した後の DOC の動態も考慮する必要があり、生態学、地球 (生) 化学、水産学等他分野の研究者との連携が重要になってくる。本シンポジウムでは、土壌から河川への

DOC の主供給経路の多角度からの評価とその過程で起こる変化、河川および海洋中における DOC の挙動と生元素の移動・循環との関係について、観測データや解析実験結果とともに紹介し、土壌—河川—海生態系における DOC の動態と機能の全体像を明らかにしていくことを目的とした。

(渡辺 彰・加藤英孝・竹中 眞)

2. 構造特性から見た土壌から河川への DOC 流入経路

DOC は土壌から河川へ流入する過程で、無機鉱物への吸着作用や微生物分解作用などを受ける。それらの作用によって、土壌を通過した DOC の組成や構造特性は選択的に変化すると予想される。そこで、各層土壌や周辺河川から採取した DOC の構造特性を比較することで、DOC の土壌中における構造特性変化および河川への流入経路を推察した。

なお、ここでは土壌から水抽出法によって採取した水溶性有機物および河川水 DOC のうちの XAD-8 樹脂吸着画分 (疎水性酸性画分; Leenheer, 1981) を試料とした。これらを土壌および河川中の「水溶性腐植物質」と呼ぶ。

1) 褐色森林土壌 (京都府山城町) での移行経路

京都府山城町の褐色森林土 Oi, Oe/Oa, A, B 層土壌と河川から水溶性腐植物質を 2004 年に採取し、サイズ排除クロマトグラフィー (HPSEC) と ¹H および ¹³C NMR スペクトル分析に供した。HPSEC 分析によって算出した重量平均分子量は、下層土壌の試料ほど小さくなった。また、河川水の試料は B 層の試料に近い分子サイズを示した。¹H NMR スペクトル分析では、Oi 層の試料から B 層土壌の試料へ連続的に脂肪族プロトンの割合が増大し、炭水化物プロトンの割合が減少した。B 層土壌の水溶性腐植物質のスペクトル形状は、河川水の試料と非常に類似していた。これらの傾向は ¹³C NMR スペクトル分析によっても支持された。

下層の有機物ほど高い脂肪族割合と低い炭水化物割合を示す傾向は、土壌中の全有機物や DOC に関しても報告されている (Sanderman *et al.*, 2008)。また、土壌有機物の生分解によって炭水化物構造が選択的に分解され (Kalbitz *et al.*, 2003a)、脂肪族化合物が生産されると言われている (Baldock *et al.*, 1990)。さらに、無機鉱物への吸着によって DOC の分子量が減少すること (Guo and Chorover,

Akira WATANABE, Daichi ASAKAWA, Masayuki KAWAHIGASHI, Nobuhito OHTE, Seiya NAGAO, Nagamitsu MAIE, Hidetaka KATOH, and Makoto TAKENAKA: Dynamics and function of dissolved organic carbon (DOC) in soil-river-coastal ecosystem

* 本稿は、2008年9月の日本土壌肥科学会愛知大会シンポジウムの趣旨および講演内容を要約したものである。

¹ 名古屋大学大学院生命農学研究科 (464-8601 名古屋市千種区不老町)

² 神戸大学大学院農学研究科 (657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1)

³ 現在、環境学園専門学校 (660-0083 尼崎市道意町7-1-12)

⁴ 日本大学生物資源科学部 (252-8510 藤沢市亀井野1866)

⁵ 東京大学大学院農学生命科学研究科 (113-8657 東京都文京区弥生1-1-1)

⁶ 北海道大学大学院地球環境科学研究院 (060-0810 札幌市北区北10条西5丁目)

⁷ 北里大学獣医学部生物環境科学科 (034-8628 青森県十和田市東23番町35-1)

⁸ 独立行政法人 農業環境技術研究所 (305-8604 つくば市観音台3-1-3)

⁹ 独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 中央農業総合研究センター (305-8666 つくば市観音台3-1-1)

¹⁰ akiraw@agr.nagoya-u.ac.jp

2008年11月17日受付・2008年12月15日受理

日本土壌肥科学雑誌 第80巻 第1号 p.89~94 (2009)

2003), 脂肪族構造の割合が増加すること (Kaiser *et al.*, 1997) が観察されている. したがって, 山城土壌 Oi 層から B 層へと水溶性腐植物質が移行する過程で, 微生物分解や無機鉱物への吸着による構造特性変化が生じたと推察された. また, 河川の水溶性腐植物質と B 層試料が類似した構造特性を示したことから, 本土壌では水溶性腐植物質は下層から滲出して河川へと流入していることが強く示唆された.

2) 他地域における移行経路

北海道十勝, 京都府久多, 兵庫県暁晴山, 宮崎県霧島山, 沖縄県与那の亜寒帯から亜熱帯を含む国内 5 地点の褐色森林土地帯と黒色土地帯において, 山城と同様の調査を行った. その結果, 久多と暁晴山以外は, 山城と同様に, 水溶性腐植物質の脂肪族構造割合はリターから鉱質土層, 河川へと増大し, 逆に炭水化物構造割合は減少する傾向が見られた. したがって, これらの地点では, 気候帯や植生の違いによらず, 水溶性腐植物質の移行に伴う構造特性変化や移行経路の傾向は類似していると考えられた.

一方, 暁晴山 (黒色土) は, 土壌採取地の地形や植生は山城と類似していたが, 河川の水溶性腐植物質は Oe/Oa 層の試料と類似した NMR スペクトルを示した. 例えば, 山城の河川水試料の ^{13}C NMR スペクトルにはリター層試料に見られるようなリグニン由来するピークは観察されなかったが, 暁晴山の河川水試料には明瞭なリグニン由来ピークが観察された. これらのことから, 暁晴山土地帯では水溶性腐植物質は主にリター層から河川へと流入していたと推察された.

3) まとめ

土壌から河川への水溶性腐植物質の主な流入経路として, リターから鉱質土層を経て河川に流入する経路 (京都府山城の褐色森林土壌や他地域) と, リターから直接河川に流入する経路 (兵庫県暁晴山の黒色土壌) の存在が推察された. 両者の違いは, 土壌の透水性や有機物に対する吸着力の違いに起因していると考えられる. ただし, 河川流量が少なければ, 河川中に積もっている落葉からの溶出物の影響も無視できない可能性があるため, 落葉量や河川水量などの現場の状況や水文学的な知見も併せた研究の展開が今後の課題である. (浅川大地)

3. 土壌生態系における DOC の動態

一収着, 生分解, 流出

1) はじめに

温帯から寒帯では, 毎年数 10 g C m^{-2} 相当の DOC が O 層から鉱質土層に供給される (Michalzik *et al.*, 2001). この値は土壌中の全有機態炭素量から見れば微々たるもの ($\ll 1\%$) であるが, 毎年リターとして供給される炭素量の数 10% に相当する (McDowell and Likens, 1988). DOC の動態を考える上で, 微生物による「生分解」と鉱物への「収着」は極めて重要な過程であり, 両過程に関与しなかった DOC が系外「流出」し, 水系に入っていく.

ここでは, DOC の行く末を決定づける「生分解」と「収着」に重点を置いて, これまでの研究成果に新知見を加えて DOC の土壌中での動態を考察した.

2) 生分解

DOC の生分解は, 専ら O 層内で進行し, その無機化率は数~100% 程度の広範囲に及ぶことが報告されている (Kalbitz *et al.*, 2003b). 同じ論文で, 分解率の違いは DOC の給源に由来し, 概して, Oi および Oe 層由来の DOC は生分解されやすく, 無機化率が高い一方, Oa 層や鉱質土層由来の DOC は生分解し難いことも報告されている. 生分解の進行は DOC の中でも糖やアミノ酸などの易分解性画分から進行すると考えられ, その半減期は数日程度である. その後ゆっくりと難分解性画分の分解が生じ, その半減期は数年に及ぶと試算されている. このことから O 層内の浸透水が DOC を含有し下方浸透した場合, Oa 層や A 層由来の比較的難分解性の DOC が主要な構成画分として鉱質土層と接触をもつと予想される.

ところで, 現在, 巨大なカーボンシンクである北方生態系では森林火災による植生焼失が大きな問題となっているが, 木本密度が低い地域では O 層の燃焼で火災が広がっていく. この火災により変質した O 層の特性として DOC の生成量と生分解性を調べた. その結果, 火災によって O 層の DOC 生成量は約 60% 以下に低下し, 鉱質土層への炭素供給量の著しい減少が予測された. 一方, 無機化率は 20~50% 程度であり, 概ね非火災区と火災区の間で有意な差は認められなかったため, DOC の生分解には一定の影響をもたらさないと考えられた.

3) 収着

土壌有機物の二次鉱物への収着について考えられる主要な反応として, 配位子交換, 陽イオン架橋, 疎水結合が挙げられる (Schlautman and Morgan, 1994). これまでに Fe, Al 酸化物では主たる結合形態は配位子交換反応, 結晶性粘土鉱物では陽イオン架橋やファンデルワールス力であると報告されている (Mikutta *et al.*, 2007). しかしながら, 二次鉱物組成, 有機物 (腐植) の量と質が多様である土壌に対し, 主たる収着反応の決定や収着量の予測は不可能に近い. ただし, ある土壌がもつ実際の収着の量と程度を把握することは可能である. すなわち, 添加した DOC と保持された DOC との間に成立する一次回帰式は系に供給された DOC の収着量の算出を可能にすると同時に, 傾きから収着の強さ, 切片から既存の有機物の溶出しやすさの指標値を与える (Nodvin *et al.*, 1986).

異なる地点および層位から得た土壌にコナラ林下の O 層から調製した DOC を添加し, その収着量と収着程度を調べた結果, 収着強度の平均値はアロフェン質の黒ぼく土で最も高く, 非アロフェン質の黒ぼく土, 火成岩母材の褐色森林土, 沖積物母材の褐色低地土, 寒冷地の灰色低地土, ポドゾルの順に低下した. 同一断面内では, 下層の方が表層よりも高い収着を示した. 収着強度と酸化物量との関係から, 一定の酸化物量を含む土壌はかなり高い収着を發揮

することがわかった。特に、黒ぼく土は、既に多量の有機物を保持しているにも拘らず、高い収着を示した。さらに、黒ぼく土は他の土壌のように DOC 放出が有機態炭素量に依存しなかったことから、収着容量が大きいだけでなく、強力に保持していることがわかった。また、黒ぼく土の中でも、アロフェン質のものは非アロフェン質のものよりも収着係数が高く、かつ既存炭素が溶出されにくかった。この原因は不明だが、鉱物質の DOC に対する反応性の違いに由来するものかもしれない。また、黒ぼく土においてさえ収着量に限界が認められることがあり、土壌によって炭素蓄積に限界があるという仮説 (Six *et al.*, 2002) に合致した。

4) 流出

すでに多量の有機物を保持している A 層では、下層よりも収着限界値が低く、大きい DOC フラックスを示す (Guggenberger and Kaiser, 2003)。また、鉱質土層が厚いほど流出 DOC が少なくなるというフィールドデータもあり (Kawahigashi *et al.*, 2004)、収着が流出に対する強い制御因子であることがわかる。一方、O 層から供給された DOC が必ず鉱質土層に到達するとは限らない。O 層の菌糸層の撥水性や鉱質土層の凍結によって下方浸透し難い場合は、表面流去水と共に DOC が流出する (Carey and Woo, 2001)。洪水および増水期には水量が増すにも関わらず、河川水中の DOC 濃度が急上昇する (Prokushkin *et al.*, 2008)。乾季や凍結の後の O 層は DOC が溶出されやすく、大量の水が DOC を抽出するためである。

以上のように、DOC は生成から流出に至るまで土壌の特性に大きく影響を受ける。特に、「収着」は DOC の動態に対する強い支配因子であり、ひいては地球環境規模での炭素動態をも支配する因子と考えられる。

(川東正幸)

4. 森林からの DOC の流出機構とフラックス

1) 森林から流出する DOC の重要性

森林生態系では、光合成によって植物に固定された炭素は、地上部に蓄積されるばかりでなく、地下部 (根系) や土壌有機物として蓄えられる。また、湿潤地域の森林からは、溪流—河川を介してリターやその分解物 (粒状有機態炭素 (POC) や DOC) が水系に流出していく。さらに、根圏からは、DOC や土壌空気中の二酸化炭素が溶解して生じる溶存無機態炭素 (DIC) が水とともに地中を浸透し、地下水を経て河川に流出する。こうした陸域生態系からの炭素流出量は 1980 年代からグローバルな炭素循環の中で重要な要素のひとつとしてその推定が試みられてきている (Schlesinger and Melack, 1981)。森林から流出する有機態炭素は、さらに、下流の水生生態系の生物のエネルギー源として重要である。河川や湖沼の生態系では、系内での一次生産もあるが、エネルギーの大部分を陸域からの有機物に頼っている場合も多い (Allan, 1995; Hessen, 1992)。

さらに、5. でも紹介されるように、DOC に含まれる

腐植物質は、植物プランクトンの硝酸還元酵素や光合成色素の合成に関与し、その増殖に欠かせない鉄等の微量金属の水圏におけるトランスポーターのひとつと考えられている。

2) 森林からの DOC の流出機構

一般に、森林からの溶存物質の流出のパターンは、その森林集水域が持つ水文素過程の特徴に左右される。つまり、流れ出る物質がどこにどれだけ蓄積されているか、それを運ぶ水流の形態 (不飽和浸透流か飽和浸透流か、地中流か表面流かなど)、どこで、どのような水が、どれだけ混合するかなどの要因が溪流に出てくる物質量の時間的変動を制御するのである。

森林流域における土壌水中の典型的な DOC 濃度の鉛直分布は、多くの場合 DOC の大部分は土壌表層の O 層で生成され、降雨浸透によって土壌深層に運ばれていくことを示している (Kawasaki *et al.*, 2005)。また、土壌表面から 50 cm 程度の浅層で DOC 濃度は急激に減少することが多い。この DOC 濃度の減少のメカニズムとしては、3. で述べられているように、土壌 (有機物を含む) 表面に吸着されるプロセスと微生物によって分解されるプロセスが考えられる。分解の過程で微生物は不飽和土壌層中や溶存酸素濃度が高い地下水では酸素を使い、地下水中で非常に還元的な状態においては硝酸、マンガ、鉄等を還元することによって DOC を CO₂ にまで酸化する。

流域内の斜面の各部位における水文素過程は、上のようにして土壌プロファイルにおいて形成された DOC 存在量の空間的な分布に従うエンドメンバーを様々な時空間的局面で混合させ、地下水や渓流水の DOC 濃度の量的・質的時間変動を形成する。上記のような土壌断面を含む滋賀県南部の森林集水域において、降雨時の DOC 流出量の時間変動を解析した結果 (Katsuyama and Ohte, 2002)、流水量が降雨のピークに追従して上昇するのに呼応して、DOC 濃度、フルボ酸様物質の濃度も上昇することがわかった。このことは、流出ピーク時に、表層土壌近傍の DOC 濃度が高い部位からの溪流への洗脱が卓越していることを示唆しており、土壌プロファイルで示されたような、濃度の空間分布が渓流水の DOC 濃度の経時変動に直接影響を及ぼしている。

(大手信人)

5. 河川に流入した DOC の移行と生元素の運搬

1) はじめに

陸域から海洋へ供給される DOC および POC は、地球表層での炭素循環において重要な移行成分である。また、DOC の主要画分で高分子電解質の有機酸である腐植物質は、難分解性で、多価の原子価の元素との錯形成能が高いことから (Kim, 1986)、沿岸域での植物プランクトンの増殖に必要な鉄の陸域からの輸送媒体と考えられている (Sholkovitz and Copland, 1981; Matsunaga *et al.*, 1998)。しかし、移行挙動については未解決の部分が存在している。そこで、北海道東部に位置する別寒辺牛湿原を観測フィー

ルドに設定し、湿原河川水の溶存腐植物質に着目し、腐植物質の濃度とその特徴を三次元蛍光分光光度法により分析測定した。また、沿岸域の生態系の維持に関与する生元素の鉄の移行特性について3年間の観測データを基に検討した。

2) 試料と方法

別寒辺牛湿原は釧路湿原の隣に位置し、低層湿原と中央部に高層湿原が存在する。湿原の面積は83 km²と釧路湿原に次ぐ2番目の大きさである。別寒辺牛川は別寒辺牛湿原を流れる幹線長43 km、流域面積379 km²の小河川である。この地域の年間降水量は846~1439 mm (1978~2006年)であり、そのうちの50%程度が6月~9月に集中する。

河川水の採取は、2003年の7月から2005年の12月まで別寒辺牛湿原内を流れる本流の別寒辺牛川2測点と、支流の大別川、尾幌川、チライカリベツ川、およびトライベツ川のそれぞれ1測点で行った。採取した試料は、ガラスビンに入れ保冷剤の入ったクーラーボックスで実験施設に持ち帰った。その後、24時間以内にGF/Fガラス繊維濾紙で濾過し、ガラスバイアルにて分析まで-30℃で凍結保存した。

河川水に溶存する腐植物質の蛍光特性は、三次元励起蛍光スペクトルとして蛍光強度を測定した(長尾ら, 1997)。硫酸キニーネ(10 μg L⁻¹; 0.05 M 硫酸溶液)の蛍光強度(励起波長350 nm/蛍光波長455 nm)を基準に、相対蛍光強度10 QSU (Quinine Sulphate Unit)として求めた。DOC濃度、溶存鉄濃度を併せて測定し、別寒辺牛川の河川水については腐植物質をXAD法(Thurman and Malcolm, 1981)により分離精製した。

3) 結果と議論

別寒辺牛湿原を流れる河川水の三次元蛍光スペクトルには、励起波長315~325 nm、蛍光波長420~430 nmにフルボ酸に相当する蛍光ピークが検出された。別寒辺牛川河川水から分離精製したフルボ酸とも蛍光特性が一致することから、ここでは、このピーク位置での相対蛍光強度を以下の議論に用いる。

2003年から2005年までの別寒辺牛川およびその支流の河川水のDOC濃度は、2.6~16.8 mg L⁻¹の範囲で変動し、平均では5.1 mg L⁻¹と比較的高い濃度であった。また、溶存鉄濃度は0.14~0.93 mg L⁻¹と湿原の存在しない河川に比べて1~2桁高い濃度であった。これは、河川流域の低層湿原からの溶存有機物、さらに溶存鉄の供給を反映していると考えられる。また、全ての測点において、DOC濃度と腐植物質の相対蛍光強度が夏季に高く冬季に低くなる季節的な変動を示した。これは、DOC濃度の大部分を腐植物質が占め、有機物の動態を支配していることを示唆している。

腐植物質の相対蛍光強度は溶存鉄濃度と同様な変動傾向を示した。各測点毎の両者の関係は、雪解け後半や降雨時のデータを除き高い正の相関関係を示した(相関係数0.9)。

このことから、年間を通して湿原域からの溶存鉄の移行に溶存腐植物質が関与していると考えられた。(長尾誠也)

6. 海岸域におけるDOCの動態と生態系への影響

1) 海岸域におけるDOCの動態

海洋中の全DOC量は680~700×10¹⁵ gであり(Hansell and Carlson (ed), 2002)、河川からは、毎年0.25×10¹⁵ gのDOCと0.15×10¹⁵ gのPOCが海洋に流出すると見積もられている(Hedges *et al.*, 1997)。POCは、その一部が光分解を受けてDOCを生成することから、海洋中のDOCの起源のひとつと考えられている(Mayer *et al.*, 2006)。さらに、最近の研究から、河川に由来するDOC量の10%以上に相当するDOCが、熱帯・亜熱帯沿岸の潮湿地に分布するマングローブ林より海に供給されていることが示唆され、炭素や養分循環、沿岸域の生産性に対するマングローブ林の重要性が指摘されている(Dittmar *et al.*, 2006)。

さて、海洋中の全DOC量の0.04%に相当するDOCが毎年河川から供給される一方、同位体やバイオマーカーを用いた研究から、海洋中に存在する陸域由来のDOCは全DOC量の数%に過ぎないと見積もられている(Opsahl and Benner, 1997)。また、海洋中のDOCの平均滞留時間を6,000年と仮定すると、毎年0.11×10¹⁵ gのDOCが分解・無機化していることになるが、この量は、河川からのDOC流入量とオーダー的に等しい(Dittmar *et al.*, 2006)。

河川に含まれるDOCの河口域における動態については、沿岸域における凝集沈殿、または、海洋での単純拡散が考えられるが、後者のプロセスが支配的である(Mayer *et al.*, 2006)。また、陸域由来のDOCの大部分は、比較的短時間のうちに沿岸域において分解・無機化すると考えられるが、その詳細な機構は不明な点が多く(Hedges *et al.*, 1997)、DOCの海岸域における動態—生物地球化学的過程—を明らかにするには、DOCの量を見るだけでなく、質を考慮することが不可欠との認識が広がっている。そこで、Yamashita *et al.* (2008)が河川から伊勢湾に流入した溶存有機物の三次元蛍光スペクトルを測定したところ、成分によって挙動が異なることがわかった。

ところで、陸域では微生物分解性が低いいため難分解性だと考えられる腐植物質は、光を吸収する能力が高いため、水中では光分解を受けやすい(Opsahl and Benner, 1998)。DOCには、微生物分解または光分解を受けやすい成分のほか、光による変質によって微生物分解を受けやすくなる成分も含まれていることから、光分解と微生物分解の相互作用が、DOCの海洋中での比較的速やかな無機化に大きく寄与していると考えられている(Miller and Moran, 1997)。

2) マングローブ林におけるタンニンの動態と生態系への影響

亜熱帯から熱帯の沿岸域はマングローブ林に覆われており、高い一次生産を示す。マングローブは生産物の一部

を落葉により水環境中に還元するが、落葉からは多量の DOC が溶出される。それらには、糖やタンパク質といった一次代謝物質や、ポリフェノールといった二次代謝物質も含まれ、それぞれ異なった動態を示す。例えば、タンパク質や炭水化物は容易に微生物によって分解され、微生物活性を上げるが、水溶性ポリフェノールであるタンニンには、体外酵素を含むタンパク質と結合し、微生物活性を低下させる。

ところで、マングローブ林付近の水環境中からは、炭水化物は高い濃度で検出されるが、タンニンはほとんど検出されない (Maie *et al.*, 2008)。そこで、マングローブ落葉から溶出されるタンニンの挙動をいくつかのモデル実験により調べた。その結果、タンニンは、土壌に吸着したり、海水と混じることで自己凝集を起こしたりして、物理的に速やかに水環境中から除去されたり、(光) 化学的反応により速やかに構造が変化することが明らかとなった。また、タンニンが溶存態のタンパク質と結合し、不溶化することで、潮の満ち引き等による水の移動によって窒素成分が系外へと流出するのを防ぐ役割を果たしている可能性を見出した。さらに、タンニン—タンパク質複合体は、林冠を通して降り注ぐ太陽光により徐々に光分解を受けて水環境中にタンパク質を遊離し、いわば緩効性肥料のように徐々に生態系に窒素を供給することで、マングローブが効率的に窒素を利用するのに寄与しているという仮説を提案した。

(眞家永光)

文 献

- Allan, J. D. 1995. Stream Ecology: Structure and function of running waters, 388 pp. Chapman & Hall, London.
- Baldock, J. A., Oades, J. M., Vassallo, A. M., and Wilson, M. A. 1990. Solid-state CP/MAS ^{13}C NMR analysis of bacterial and fungal cultures isolated from a soil incubated with glucose. *Aust. J. Soil Res.*, **28**, 212–225.
- Carey, S. K., and Woo, M. K. 2001. Slope runoff processes and flow generation in a subarctic, subalpine catchment. *J. Hydrol.*, **253**, 110–129.
- Dittmar, T., Hertkorn, N., Kattner, G., and Lara, R. J. 2006. Mangroves, a major source of dissolved organic carbon to the oceans. *Global Biogeochem. Cycles*, **20**, Doi: 10.1029/2005GB002570.
- Guggenberger, G., and Kaiser, K. 2003. Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation. *Geoderma*, **113**, 293–310.
- Guo, M., and Chorover, J. 2003. Transport and fractionation of dissolved organic matter in soil columns. *Soil Sci.*, **168**, 108–118.
- Hansell, D. A., and Carlson, C. A. (ed) 2002. Biogeochemistry of marine dissolved organic matter. 774 pp. Academic Press, Amsterdam.
- Hedges, J. I., Keil, R. G., and Benner, R. 1997. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Org. Geochem.*, **27**, 195–212.
- Hessen, D. O. 1992. Nutrient element limitation of zooplankton production. *Am. Nat.*, **140**, 799–814.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., Haumaier, L., and Zech, W. 1997. Dissolved organic matter sorption on subsoils and minerals studied by ^{13}C -NMR and DRIFT spectroscopy. *Eur. J. Soil Sci.*, **48**, 301–310.
- Kalbitz, K., Schwesig, D., Schmerwitz, J., Kaiser, K., Haumaier, L., Glaser, B., Ellerbrock, R., and Leinweber, P. 2003a. Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation. *Soil Biol. Biochem.*, **35**, 1129–1142.
- Kalbitz, K., Schmerwitz, J., Schwesig, D., and Matzner, E. 2003b. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma*, **113**, 273–291.
- Katsuyama, M., and Ohte, N. 2002. Determining the sources of stormflow from the fluorescence properties of dissolved organic carbon in a forested headwater catchment. *J. Hydrol.*, **268**, 192–202.
- Kawahigashi, M., Kaiser, K., Kalbitz, K., Rodionov, A., and Guggenberger, G. 2004. Dissolved organic matter in small streams along a gradient from discontinuous to continuous permafrost. *Glob. Change Biol.*, **10**, 1576–1586.
- Kawasaki, M., Ohte, N., and Katsuyama, M. 2005. Biogeochemical and hydrological controls on carbon export from a forested catchment in central Japan. *Ecol. Res.*, **20**, 347–358.
- Kim, J. I. 1986. Chemical behavior of transuranic elements in natural aquatic system. In A. J. Freeman and C. Keller (ed.) Handbook on the physics and chemistry of the actinides, p. 413–455. Elsevier, Amsterdam.
- Leenheer, J. A. 1981. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 578–587.
- Maie, N., Pisani, O., and Jaffé, R. 2008. Mangrove tannins in aquatic ecosystems: Their fate and possible influence on dissolved organic carbon and nitrogen cycling. *Limnol. Oceanogr.*, **53**, 160–171.
- Matsunaga, K., Nishioka, J., Kuma, K., Toya, K., and Suzuki, Y. 1998. Riverine input of bioavailable iron supporting phytoplankton growth in Kesennuma Bay (Japan). *Water Res.*, **32**, 3436–3442.
- Mayer, L. M., Schick, L. L., and Skorko, K. 2006. Photodissolution of particulate organic matter from sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **51**, 1064–1071.
- McDowell, W. H., and Likens, G. E. 1988. Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Huybbard Brook valley. *Ecol. Monogr.*, **58**, 177–195.
- Michalzik, B., Kalbitz, K., Park, J. H., Solinger, S., and Matzner, E. 2001. Fluxes and concentrations of dissolved organic carbon and nitrogen — a synthesis for temperate forests. *Biogeochem.*, **52**, 173–205.
- Mikutta, R., Mikutta, C., Kalbitz, K., Scheel, T., Kaiser, K., and Jahn, R. 2007. Biodegradation of forest floor organic matter bound to minerals via different binding mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 2569–2590.
- Miller, W. L., and Moran, M. A. 1997. Interaction of photochemical and microbial processes in the degradation of refractory dissolved organic matter from a coastal marine environment. *Limnol. Oceanogr.*, **42**, 1317–1324.
- 長尾誠也・鈴木康弘・中口 譲・妹尾宗明・平木敬三 1997. 三次元分光蛍光光度計による天然水腐植物質の蛍光特性の直接測定法. 分析化学, **46**, 335–342.
- Nodvin, S. C., Driscoll, C. T., and Likens, G. E. 1986. Simple partitioning of a ions and dissolved organic carbon in a forest soil. *Soil Sci.*, **142**, 27–35.
- Opsahl, S., and Benner, R. 1997. Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean. *Nature*, **386**, 480–482.
- Opsahl, S., and Benner, R. 1998. Photochemical reactivity of

- dissolved lignin in river and ocean waters. *Limnol. Oceanogr.*, **43**, 1297–1304.
- Prokushkin, A. S., Kawahigashi, M., and Tokareva, I. V. 2008. Global warming and dissolved organic carbon release from permafrost soils. In R. Margesi (ed.) *Permafrost soils*, p. 237–250, Springer-Verlag, New York.
- Sanderman, J., Baldock, J. A., and Amundson, R. 2008. Dissolved organic carbon chemistry and dynamics in contrasting forest and grassland soils. *Biogeochem.*, **89**, 181–198.
- Schlautman, M. A., and Morgan, J. J. 1994. Adsorption of aquatic humic substances on colloidal-size aluminum oxide particle: influence of solution chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 4293–4303.
- Schlesinger, W. H., and Melack, J. M. 1981. Transport of organic carbon in the world's rivers. *Tellus*, **33**, 172–187.
- Sholkovitz, E. R., and Copland, D. 1981. The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in a river water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 181–189.
- Six, J., Conant, R. T., Paul, E. A., and Paustian, K. 2002. Stabilization mechanism of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils. *Plant Soil*, **241**, 155–176.
- Thurman, E. M., and Malcolm, R. L. 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 463–466.
- Yamashita, Y., Jaffé, R., Maie, N., and Tanoue, E. 2008. Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC). *Limnol. Oceanogr.*, **53**, 1900–1908.
-