

# 泥炭土における鉄の形態および分解度指標との関係

谷 昌幸\*・近藤錬三\*・筒木 潔\*

キーワード 泥炭, 分解度, 鉄の形態, 鉄-腐植複合体, ピロリン酸ナトリウム抽出

## 1. 緒 言

北海道の主な湿原は、未分解な植物遺体が堆積して形成された泥炭を伴うことが多く、その場合には泥炭地と称される<sup>1)</sup>。泥炭地を含めた湿原は、水利学的、生物学的、環境保全的に重要な役割を担っている。

北海道における泥炭地の総面積は約 24 万 ha であり、その大部分が主要な河川の周辺および海岸低地の沖積平野に分布している<sup>2)</sup>。泥炭地は、陸域と水域を水を通じて結ぶ重要な領域であり、河川を通じて沿岸海域環境に影響を及ぼすことが予想される。泥炭から浸出する水(泥炭地水)および泥炭地を流れる河川水は一般に褐色を呈し、有機酸類を主とする溶存炭素濃度が極めて高い<sup>3)</sup>。水中腐植物質の約 90%以上を占めるフルボ酸は、カルボキシル基やケトン基に富むことにより金属イオンなどの無機物との反応性が高い特徴を持つ<sup>4-6)</sup>。とくに、鉄とのキレート化作用は、泥炭からの鉄イオンの溶出と溶解度の維持<sup>2,7)</sup>、および鉄イオン種形成とその移動<sup>5,6)</sup>などに貢献し、北海道沿岸海域への鉄供給とそれに伴う磯焼け防止などに影響を及ぼしていると言われている<sup>8)</sup>。

泥炭地水や泥炭地河川水中に鉄が多く含まれていることは報告されているが、その供給源と考えられる泥炭に含まれている鉄については、全鉄含量の報告はいくつかあるものの<sup>9)</sup>、形態別の鉄含有量についてはほとんど知られていない。そこで本研究では、北海道の 4 カ所の泥炭地から表層泥炭試料を採取し、泥炭中の鉄の形態分析を行い、それらと泥炭の一般理化学性ないし分解度指標との関係について検討した。

## 2. 試料および方法

### 1) 調査地

調査および試料採取は、道北に位置する下サロベツ泥

炭地(天塩郡幌延町)、道東の霧多布泥炭地(厚岸郡浜中町)と別寒辺牛泥炭地(厚岸郡厚岸町)、および十勝太平洋沿岸に点在する泥炭地(広尾郡大樹町、中川郡豊頃町)の 4 カ所で行った。

各調査地における試料採取地点の泥炭構成植物および地下水の高さを表 1 に示した。下サロベツ泥炭地と別寒辺牛泥炭地では地下水面が低かったが、霧多布泥炭地と十勝太平洋沿岸泥炭地では高い地点が多く、また、泥炭が水で飽和されている地点も見られた。さらに、後者の 2 地点では、火山灰層や沖積土の混在など無機物混入の影響が大きかった。

### 2) 表層泥炭試料の採取

泥炭試料は表 1 に示した 18 地点から採取した。試料は表層から深さ 14~40 cm までの泥炭をブロック状に切り取り、研究室に持ち帰った後、土色ないし構成植物の違い、無機物の混入程度などに応じて 2~4 試料に細分した。これらの試料は、未風乾のまま、仮比重、繊維含量、ピロリン酸ナトリウム指数、pH(CaCl<sub>2</sub>) の測定に供試した。また、試料の一部を風乾した後、微粉碎して、全炭素・窒素量、灰分含量、腐植化度の測定、および鉄の形態分析に供試した。なお、本研究で用いた泥炭(または泥炭土)は、泥炭層あるいは有機質土壌物質を示すが、細分した試料の中には、植物遺体由来する繊維は含まれるものの全炭素含量や有機物含量が低く、泥炭の定義にはあてはまらない無機質土壌試料も数点含まれていた。そのため結果と考察では、全試料 38 点と全炭素含量 200 g kg<sup>-1</sup> 以上の試料 24 点に分けて検討を行った。

### 3) 分析方法

仮比重は、未風乾泥炭土の一部を直方体に切断した体積と 105°C での乾燥重量から求めた。

容積当たりの繊維含量は、USDA<sup>10)</sup>の方法に従い、2.5 mL の泥炭試料を半注射筒に計り取り、100 mesh のフルイ上で水洗し、rubbed 繊維含量を求めた。測定はそれぞれ 6 回繰り返し、繊維含量の平均値を示した。

ピロリン酸ナトリウム指数は、USDA<sup>10)</sup>の方法に従

\* 帯広畜産大学 (080-8555 帯広市稲田町西 2 線 11)  
2000 年 5 月 22 日 受付・受理  
日本土壤肥科学雑誌 第 72 巻 第 2 号 p. 180~188 (2001)

表1 調査地点の主な泥炭構成植物および地下水面の高さ

調査地点	泥炭構成植物	地下水面 (cm)
下サロベツ泥炭地		
SR-1	ミズゴケ, ツルコケモモ, ヤチヤナギ	40
SR-2	ヤチヤナギ, スマガヤ, ヨシ	10
SR-3	ヨシ, スマガヤ, ヤチヤナギ	6
霧多布泥炭地		
KR-1	ヨシ, ワタスゲ, ヤチヤナギ, ミズゴケ	3.5
KR-2	ヨシ, スマガヤ, ヤチヤナギ	+4*
KR-3	ヨシ, スマガヤ, ミズゴケ	+3*
KR-4	ヨシ	±0
KR-5	ヨシ, スゲ, ミズゴケ	+4*
KR-6	ヤチハンノキ, ヨシ, ヤマドリゼンマイ	+1.5*
KR-7	ヨシ	+3*
別寒辺牛泥炭地		
BK-1	ミズゴケ, モウセンゴケ, スゲ類	38
BK-2	ワタスゲ, ミズゴケ, ヨシ	±0
BK-3	ヨシ, ヤチハンノキ, ヤマドリゼンマイ	+3*
十勝太平洋沿岸泥炭地		
TC-1	ヨシ	+10*
TC-2	ヨシ	±0
TC-3	ヨシ	+10*
TC-4	ヨシ, ミズゴケ	+5*
TC-5	スマガヤ, ヨシ, ミズゴケ	3

\* 地表面よりも地下水面が高い場合は+を付して示した。

い、クロマトグラフ用ろ紙にしみ込ませた泥炭のピロリン酸ナトリウム浸出液の色を標準土色帖で測定し、明度と彩度の差を求めた。3連で測定し平均値を求めた。

pH(CaCl<sub>2</sub>)は、USDA<sup>10)</sup>の方法に従い、2.5 mLの未風乾泥炭と0.015 mol L<sup>-1</sup>塩化カルシウム溶液4 mLを10 mL容の試料瓶に入れ、よく混合して1時間放置後、pHガラス電極にて測定した。

全炭素量および全窒素量は、CNコーダー(柳本MT-500)を用いて乾式燃焼法により測定した。助燃剤と標準物質には、酸化銅と馬尿酸をそれぞれ用いた。

灰分含量は、風乾試料を550°Cで2時間加熱した後、残渣の重量を測定し灰分含量とした。

腐植化度はKailaの修正法<sup>11,12)</sup>に従って求めた。すなわち、風乾試料0.2 gに0.025 mol L<sup>-1</sup>ピロリン酸ナトリウム溶液20 mLを加え、室温で18時間振とう抽出した。抽出液を遠心分離し、上澄液を5倍に希釈し、550 nmおよび340 nmの吸光度を測定し、得られた吸光度を100倍した値を腐植化度とした。

鉄の形態分析はBlakemoreら<sup>13)</sup>の方法に従い、ピロリン酸ナトリウム抽出、酸性シュウ酸アンモニウム抽出

およびジチオナイト-クエン酸ナトリウム抽出を以下のように行った。

ピロリン酸ナトリウム抽出：風乾試料0.5 gに0.1 mol L<sup>-1</sup>ピロリン酸ナトリウム溶液50 mLを加え、室温で16時間振とう抽出した。抽出液を遠心分離し、上澄液を孔径0.025 μmのメンブランフィルター(Millipore Type-VS)でろ過した。なお、同抽出法ではコロイド粒子の著しい分散を生じるため、より細かい孔径のフィルターを用いる必要がある。ろ液を蒸留水で希釈し、原子吸光分析法(日立180-50型)により鉄濃度を測定した。

酸性シュウ酸アンモニウム抽出：風乾試料0.5 gに酸性シュウ酸アンモニウム溶液50 mLを加え、暗所にて室温で4時間振とう抽出した。抽出液に凝集剤として0.1% Accofloc N-100溶液1 mLを加えて遠心分離し、上澄液を得た。上澄液を塩化セシウムと塩酸を含む希釈溶液で希釈し、原子吸光分析法(同上)により鉄濃度を測定した。

ジチオナイト-クエン酸ナトリウム抽出：風乾試料1 gにジチオナイトナトリウム1 gと22%クエン酸ナトリウム溶液50 mLを加え、室温で16時間振とう抽出し

た。上記と同様に凝集剤を加えて遠心分離し、上澄液を得た。上澄液を蒸留水で希釈し、容器のフタを軽くしめて2日間放置した後、原子吸光分析法(同上)により鉄濃度を測定した。

また、蛍光X線分析法により全鉄量を測定した。すなわち、灰分0.3g相当の風乾試料を550°Cで2時間、800°Cで1時間加熱した。放冷後、ホウ酸リチウム3gと混合し、溶融装置でガラスビードを成型した。全自動蛍光X線装置(理学電機3070型)を用いて鉄量を測定した。

さらに、水溶性鉄量を測定した。風乾試料1gに蒸留水50mLを加え、室温で16時間振とう抽出した後、抽出液を遠心分離し、上澄液を孔径0.45 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過した。ろ液中の鉄濃度を、原子吸光分析法(同上)により測定した。このろ液について、全有機体炭素計(島津製作所TOC-5000)を用いた燃焼酸化-赤外吸収法により溶存有機炭素濃度を測定し、水溶性有機炭素量を求めた。また、共役二重結合を有する溶存有機物濃度の指標として、このろ液の260nmにおける吸光度を測定した<sup>14)</sup>。

### 3. 結果および考察

#### 1) 泥炭土の各種理化学性および分解度指標

北海道の4カ所の泥炭地から採取した表層泥炭試料の各種理化学性および分解度指標を表2に示した。

全炭素量・窒素量は、SR-1~3, KR-5, KR-7, およびBK-1~3の灰分含量の低い8地点で高かった。とくに、サロベツ泥炭地と別寒辺牛泥炭地の6試料では全炭素量が400g kg<sup>-1</sup>以上と極めて高かった。霧多布泥炭地と十勝太平洋沿岸泥炭地では、灰分含量が500g kg<sup>-1</sup>を越える地点が多く、火山灰、沖積土、海砂などの無機物が混入している影響と考えられた。これらの地点では、とくに細分化した下層では全炭素・窒素量が低かった。これらの結果は、生花苗泥炭地、サロベツ泥炭地、および美唄泥炭地において得られた結果とよく似ていた<sup>15)</sup>。

pH(CaCl<sub>2</sub>)は2.9~5.6の範囲で強酸性ないし微酸性を示し、従来から指摘されているように、SR-1やBK-1などの高位泥炭で低く、KR-4, KR-7, BK-3およびTC-1~4などの低位泥炭で高かった<sup>2)</sup>。

仮比重は、サロベツ泥炭地と別寒辺牛泥炭地では0.05~0.19Mg m<sup>-3</sup>の範囲であり、いずれの試料も泥炭土特有の低い値を示した。霧多布泥炭地と十勝太平洋沿岸泥炭地においても、0.1~0.2Mg m<sup>-3</sup>と仮比重が低い試料も認められたが、全炭素量が200g kg<sup>-1</sup>を下

回る試料では0.2~0.9Mg m<sup>-3</sup>と極めて仮比重が高かった。前述したように、これらの試料の一部は、繊維(植物遺体)を含んではいるが、定義上は泥炭(有機質土壌物質)には該当しない。

繊維含量は0.08~0.54m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup>と各試料間で大きく異なった。この範囲は北海道の美唄湿原で認められた値(0.07~0.46m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup>)と似ていた<sup>16)</sup>。ピロリン酸ナトリウム指数と腐植化度も各試料間で大きく変動した。

無機物混入の影響が大きい試料では、繊維含量やピロリン酸ナトリウム指数が概して低く、腐植化度が高いものが多かった。これらは、泥炭の分解が進行していることを意味する。一方、SR-1, KR-7, BK-2, BK-3およびTC-2などの地点では泥炭の分解があまり進んでいなかった。

泥炭土の理化学性および各種分解度指標の間には、近藤ら<sup>12,16)</sup>が指摘しているように、有意な相関関係が多く認められた。とくに、全炭素量と繊維含量( $r=0.609^{***}$ )、繊維含量とピロリン酸ナトリウム指数( $r=0.592^{***}$ )ないし腐植化度550nm( $r=-0.524^{***}$ )など非常に有意性の高い相関関係が大部分であった。

#### 2) 泥炭土における鉄の形態と量

供試した表層泥炭試料中に含まれる鉄の形態と量を表3に示した。

全鉄量(Fe<sub>t</sub>)は5.3~35.9g kg<sup>-1</sup>の範囲にあり、その平均値は16.4g kg<sup>-1</sup>であった。また、全炭素量200g kg<sup>-1</sup>以上の試料24点の平均値は11.1g kg<sup>-1</sup>であり、無機物混入の影響が少ない泥炭でも、比較的多量の鉄が含まれていた。ただし、SR-1地点、および別寒辺牛泥炭地の3地点では10g kg<sup>-1</sup>以下と低かった。近藤<sup>17)</sup>によると、北海道の未耕地泥炭に含まれるFe<sub>t</sub>は0.1~30g kg<sup>-1</sup>の範囲で、低位泥炭の平均値は15g kg<sup>-1</sup>、高位泥炭では7.8g kg<sup>-1</sup>であり、本研究で得られた結果と符合している。

水溶性鉄量(Fe<sub>w</sub>)は0.2~103mg kg<sup>-1</sup>であり、他の形態の鉄に比べて極めて少なかった。全鉄量に占めるFe<sub>w</sub>の割合は、ほとんど全ての試料で1%を下回っており、泥炭土中の鉄が何らかの化学結合を伴った形態で存在していることが示唆された。

鉄-腐植複合体および非晶質・準晶質鉄水和酸化物に由来するピロリン酸ナトリウム抽出鉄量(Fe<sub>p</sub>)は0.1~14g kg<sup>-1</sup>、平均4.4g kg<sup>-1</sup>であった。全炭素量200g kg<sup>-1</sup>以上の試料24点のみでは平均4.8g kg<sup>-1</sup>であり、全試料38点よりも若干高かった。また、これらの試料において、全鉄量に占めるFe<sub>p</sub>の割合は約30%以上と高く、50~80%を占める試料が大部分であった。

表2 供試泥炭土の各種理化学性および分解度指標

試料名	深さ (cm)	全炭素 含量 (g kg <sup>-1</sup> )	全窒素 含量 (g kg <sup>-1</sup> )	灰分 含量 (g kg <sup>-1</sup> )	pH (CaCl <sub>2</sub> )	仮比重 (Mg m <sup>-3</sup> )	繊維含量 (m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> )	PI**	腐植化度***		備考
									340 nm	550 nm	
下サロベツ泥炭地											
SR-1a	20~30*	467	27.6	87	2.87	0.05	0.352	6.5	541	42	分解極弱
SR-1b	30~40	495	31.4	95	3.53	0.10	0.293	6.0	570	62	
SR-2a	0~12	427	37.2	186	3.96	0.12	0.167	4.0	1040	92	
SR-2b	12~17	466	30.2	132	3.93	0.10	0.373	4.5	1294	69	
SR-3a	0~16	393	29.4	227	4.24	0.09	0.163	4.0	729	115	
霧多布泥炭地											
KR-1a	0~10	287	15.4	449	4.19	0.17	0.310	2.0	932	94	
KR-1b	10~17	164	12.4	676	4.29	0.45	0.157	1.0	998	95	火山灰含む
KR-2a	0~10	302	17.3	429	4.12	0.19	0.190	3.5	2494	393	
KR-2b	10~17	180	6.7	644	4.23	0.30	0.220	2.0	1256	102	
KR-2c	17~25	61	4.4	877	4.30	0.56	0.173	2.0	451	39	無機物含む
KR-3a	0~12	256	14.5	517	4.38	0.22	0.227	3.0	1152	105	
KR-3b	12~16	70	2.9	867	4.42	0.53	0.127	1.0	634	104	火山灰含む
KR-3c	16~18	61	6.1	860	4.33	0.67	0.187	2.0	954	264	
KR-3d	18~22	37	3.0	922	4.23	0.85	0.213	1.0	451	110	火山灰含む
KR-4a	0~6	118	12.6	754	4.86	0.32	0.193	4.0	413	94	
KR-4b	6~20	20	7.5	932	4.79	0.92	0.104	3.0	1147	461	無機物含む
KR-5a	0~7	383	21.0	279	4.24	0.12	0.230	4.0	993	88	
KR-5b	7~14	332	17.6	376	4.32	0.15	0.377	3.0	998	91	
KR-6a	0~15	379	22.6	258	4.07	0.14	0.287	2.0	1213	112	
KR-6b	15~25	138	9.6	735	4.43	0.45	0.296	4.0	511	55	
KR-7a	0~11	389	21.5	265	5.39	0.09	0.293	4.0	437	48	
KR-7b	11~17	305	20.3	399	5.60	0.17	0.327	7.0	516	56	
別寒辺牛泥炭地											
BK-1a	40~70*	438	3.3	159	3.39	0.07	0.417	2.5	983	105	分解極弱
BK-1b	70~80	318	13.5	364	3.69	0.11	0.290	2.0	1105	128	
BK-2a	0~10	399	17.8	211	4.72	0.16	0.420	5.0	554	43	
BK-2b	10~18	427	18.9	188	4.40	0.12	0.540	5.0	443	41	
BK-3a	0~7	381	27.9	283	4.79	0.15	0.280	4.0	628	74	
BK-3b	7~17	352	22.5	334	4.77	0.19	0.413	4.5	395	49	
十勝太平洋沿岸泥炭地											
TC-1a	0~9	328	23.1	371	4.30	0.11	0.193	3.0	936	70	
TC-1b	9~15	306	19.0	387	3.99	0.12	0.380	4.5	580	51	
TC-2a	0~9	255	15.5	497	5.11	0.14	0.300	7.0	482	412	粘土含む
TC-2b	9~19	218	13.2	538	3.92	0.13	0.413	7.0	367	102	
TC-3a	0~10	45	6.0	885	4.81	0.65	0.233	1.5	1206	477	無機物含む
TC-3b	10~19	45	6.6	890	4.62	0.60	0.127	1.0	1292	475	無機物含む
TC-4a	0~10	185	14.8	621	4.67	0.21	0.147	0.5	1538	338	無機物含む
TC-4b	10~20	102	10.4	782	4.46	0.39	0.080	1.0	1868	584	無機物含む
TC-5a	0~9	321	23.4	338	4.13	0.16	0.247	1.5	1088	102	
TC-5b	9~19	151	13.6	340	4.14	0.25	0.243	2.0	855	110	無機物含む

注) 試料名添字の a~d は順に泥炭土を細分した際の表層から下層を示す。

\* SR-1, BK-1 地点では、未分解新鮮ミズゴケ層の下層より採取した。

\*\* PI, ピロリン酸ナトリウム指数。

\*\*\* 腐植化度, Kaila の修正法により、0.025 mol L<sup>-1</sup> ピロリン酸ナトリウム溶液による抽出液の 340 nm と 550 nm における吸光度を測定し、それらを 100 倍して指標を求めた。

表 3 供試泥炭土の形態別鉄量

試料名	Fe <sub>w</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	Fe <sub>p</sub> , Fe <sub>o</sub> , Fe <sub>d</sub> , Fe <sub>t</sub> (g kg <sup>-1</sup> )			
		Fe <sub>p</sub>	Fe <sub>o</sub>	Fe <sub>d</sub>	Fe <sub>t</sub>
下サロベツ泥炭地					
SR-1a	55.0 (0.79)	4.9 (70)	5.5 (80)	6.3 (90)	6.9
SR-1b	11.0 (0.21)	2.8 (53)	3.6 (68)	3.8 (72)	5.3
SR-2a	40.6 (0.27)	9.1 (60)	11.1 (73)	13.1 (86)	15.2
SR-2b	18.0 (0.26)	3.5 (51)	4.2 (61)	4.7 (69)	6.8
SR-3a	66.6 (0.40)	9.0 (54)	10.4 (63)	11.7 (71)	16.6
霧多布泥炭地					
KR-1a	31.2 (0.19)	5.7 (34)	7.0 (41)	8.1 (48)	16.8
KR-1b	14.0 (0.09)	2.3 (15)	2.7 (18)	3.6 (24)	15.0
KR-2a	25.2 (0.09)	14.3 (54)	15.7 (59)	18.6 (70)	26.6
KR-2b	15.5 (0.09)	5.4 (30)	5.9 (33)	7.5 (41)	18.2
KR-2c	13.9 (0.07)	1.8 (9)	2.2 (12)	2.6 (14)	19.1
KR-3a	18.1 (0.14)	3.6 (29)	3.8 (30)	4.4 (35)	12.8
KR-3b	4.1 (0.02)	0.4 (2)	0.6 (3)	0.8 (5)	17.3
KR-3c	3.7 (0.01)	0.9 (3)	1.5 (6)	2.6 (9)	27.6
KR-3d	8.3 (0.03)	1.0 (3)	1.6 (5)	2.5 (9)	29.2
KR-4a	5.4 (0.02)	5.6 (17)	11.0 (32)	15.0 (44)	34.0
KR-4b	0.2 (0.00)	3.1 (9)	9.9 (28)	15.7 (45)	35.0
KR-5a	35.1 (0.35)	6.7 (67)	7.5 (75)	8.5 (86)	9.9
KR-5b	25.0 (0.34)	2.8 (39)	3.3 (45)	3.7 (51)	7.3
KR-6a	18.5 (0.16)	6.5 (58)	6.9 (61)	7.7 (68)	11.4
KR-6b	8.8 (0.06)	0.5 (3)	1.0 (7)	1.5 (10)	14.5
KR-7a	9.5 (0.11)	0.4 (5)	0.8 (10)	1.1 (14)	8.3
KR-7b	7.3 (0.09)	0.1 (2)	0.3 (4)	0.3 (4)	8.3
別寒辺牛泥炭地					
BK-1a	35.7 (0.37)	5.2 (54)	6.9 (72)	7.4 (76)	9.7
BK-1b	6.5 (0.07)	2.8 (30)	2.6 (28)	3.0 (33)	9.3
BK-2a	103.4 (1.16)	5.4 (61)	6.4 (72)	8.1 (91)	8.9
BK-2b	40.4 (0.67)	3.6 (60)	3.7 (61)	4.6 (77)	6.0
BK-3a	5.6 (0.07)	4.9 (59)	5.5 (66)	6.3 (75)	8.3
BK-3b	5.1 (0.07)	1.9 (28)	2.6 (37)	2.9 (43)	6.9
十勝太平洋沿岸泥炭地					
TC-1a	32.8 (0.34)	5.1 (54)	7.4 (77)	6.5 (69)	9.5
TC-1b	20.5 (0.22)	4.4 (47)	6.3 (67)	5.4 (57)	9.4
TC-2a	21.9 (0.24)	0.6 (7)	0.6 (6)	1.6 (17)	9.2
TC-2b	13.6 (0.07)	1.5 (8)	1.9 (10)	2.1 (11)	19.0
TC-3a	22.5 (0.06)	5.4 (15)	7.8 (22)	14.9 (42)	35.6
TC-3b	8.1 (0.02)	6.0 (17)	8.8 (25)	18.0 (50)	35.9
TC-4a	18.1 (0.05)	12.5 (35)	18.7 (52)	22.7 (63)	35.7
TC-4b	7.0 (0.02)	6.8 (22)	10.0 (33)	14.0 (46)	30.4
TC-5a	24.9 (0.14)	9.6 (55)	14.3 (82)	12.8 (73)	17.5
TC-5b	8.7 (0.10)	2.0 (23)	2.6 (30)	2.6 (30)	8.7

注) Fe<sub>w</sub>, 水溶性鉄含量; Fe<sub>p</sub>, ピロリン酸ナトリウム抽出鉄含量; Fe<sub>o</sub>, 酸性シュウ酸アンモニウム抽出鉄含量; Fe<sub>d</sub>, ジチオナイトクエン酸ナトリウム抽出鉄含量; Fe<sub>t</sub>, 全鉄含量。

( ) 内の数値は全鉄量に占める割合 (%) を示す。

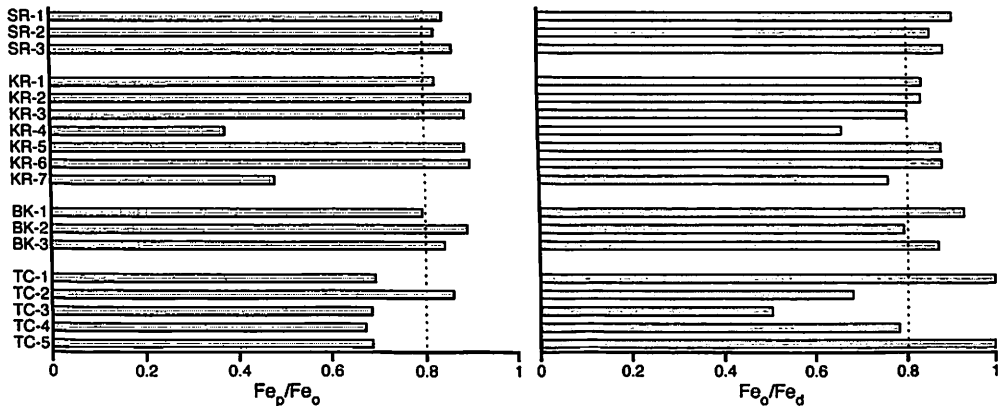


図1 各試料採取地点における泥炭の  $Fe_p/Fe_o$  比および  $Fe_o/Fe_d$  比  
 $Fe_p$ , ピロリン酸ナトリウム抽出鉄含量;  $Fe_o$ , 酸性シュウ酸アンモニウム抽出鉄含量;  $Fe_d$ , ジチオナイトクエン酸ナトリウム抽出鉄含量。

すなわち、泥炭土中の有機物に保持されている鉄、フェリハイドライトないし非晶質水和鉄酸化物として沈殿している鉄などが主要な形態であることが示唆された。

各地点における泥炭中のピロリン酸ナトリウム抽出鉄量に対する酸性シュウ酸アンモニウム抽出鉄量の比率 ( $Fe_p/Fe_o$  比) および酸性シュウ酸アンモニウム抽出鉄量に対するジチオナイト-クエン酸ナトリウム抽出鉄量の比率 ( $Fe_o/Fe_d$  比) を図1に示した。なお、各試料採取地点の平均値は、2～4層に分割した各試料の深さと分析値から深さを考慮した加重平均値を求めることにより算出した。

$Fe_p/Fe_o$  比は、サロベツ泥炭地や別寒辺牛泥炭地の多くの地点で約0.8以上であった。つまり、 $Fe_p$  と  $Fe_o$  との差が極めて小さく、フェリハイドライトに比べて結晶性の高い非晶質・準晶質粘土鉱物の形態で存在する鉄が少ないことを示唆している。霧多布泥炭地の5地点および十勝太平洋沿岸泥炭地の5地点においても、0.7以上と高かった。一方、KR-4とKR-7の2地点では、0.4前後の低い比率であった。これらの地点は、周辺丘陵地の影響を受けた河川に近く、丘陵地上に堆積している黒ボク土混入の影響を受けた可能性があると考えられた。

$Fe_o/Fe_d$  比についても、無機物混入の影響が強い数地点を除いた大部分の地点で約0.8以上と高かった。すなわち、 $Fe_o$  と  $Fe_d$  の差が小さく、結晶性鉄酸化物鉱物の形態で存在している鉄の割合が極めて小さいことが示された。また、図には示さなかったが、 $Fe_d/Fe_i$  比も多くの地点で0.5～0.8と高く、砂やシルトなど一次鉱物に富む粒径画分の混入の影響が比較的小さいと推察され

た。

以上のように、無機物混入の影響が比較的小さい泥炭土では、大部分の鉄がピロリン酸ナトリウムで抽出され、鉄-腐植複合体ないし結晶性の弱い非晶質鉄水和酸化物として存在していると思われる。

### 3) 泥炭土の理化学性および分解度指標と鉄の形態別含量との関係

本研究で供試した表層泥炭の一般理化学性および各種分解度指標と形態別鉄含量との相関係数を算出し、その有意水準とともに表4に示した。なお、pH(CaCl<sub>2</sub>) ないしC/N比と形態別鉄含量との間には有意な相関関係が認められず、全窒素含量との関係は全炭素含量と類似していたため省略した。

$Fe_i$  は全ての項目との間に有意な相関関係があり、とくに灰分含量との間に最も高い正の相関 ( $r = 0.789^{***}$ ) を示した。灰分含量は、腐植化度340nmを除く全ての理化学性および分解度指標との間に高い相関が認められることから、 $Fe_i$  と他の項目との間は間接的な関係を示していると考えられる。つまり、 $Fe_i$  は泥炭の分解度指標よりも無機物混入の影響を強く反映していると考えられる。一方、 $Fe_w$  は灰分含量との間に負の相関が見られた。 $Fe_w$  は、水抽出液の260nmにおける吸光度 ( $A_{260}$ ) や有機炭素含量との間に高い正の相関があることから、鉄との錯体形成能力により固相から液相へと鉄を移動させる物質に支配されていることが予想される。

前節で述べたように、無機物混入の影響が少ない泥炭では  $Fe_p$  が鉄の主要な形態であった。 $Fe_p$  は腐植化

表 4 供試泥炭炭の一般理化学性および各種分解度指標と形態別鉄含量との相関係数 (試料数 38, 自由度 36)

	全炭素 含量	灰分 含量	仮比重	繊維 含量	PI	腐植化度		水抽出液	
						340 nm	550 nm	A <sub>260</sub>	有機炭素
Fe <sub>w</sub>	0.513**	-0.512**	-0.424**	0.322	0.272	-0.064	-0.231	0.658***	0.710***
Fe <sub>p</sub>	0.211	-0.200	-0.260	-0.271	-0.242	0.681***	0.296	0.138	0.297
Fe <sub>o</sub>	0.035	-0.028	-0.082	-0.377*	-0.300	0.634***	0.407*	-0.012	0.229
Fe <sub>a</sub>	-0.160	0.174	0.132	-0.463**	-0.351*	0.648***	0.607***	-0.131	0.060
Fe <sub>t</sub>	-0.768***	0.789***	0.712***	-0.663***	-0.530***	0.418**	0.716***	-0.538***	-0.477**

注) Fe<sub>w</sub>, 水溶性鉄含量; Fe<sub>p</sub>, ビロリン酸ナトリウム抽出鉄含量; Fe<sub>o</sub>, 酸性シュウ酸アンモニウム抽出鉄含量; Fe<sub>a</sub>, ジチオナ  
イトクエン酸ナトリウム抽出鉄含量; Fe<sub>t</sub>, 全鉄含量; PI, ビロリン酸ナトリウム指数. A<sub>260</sub>, 水抽出液の 260 nm における  
吸光度.

\*\*\*0.1%水準で有意, \*\*1%水準で有意, \*5%水準で有意.

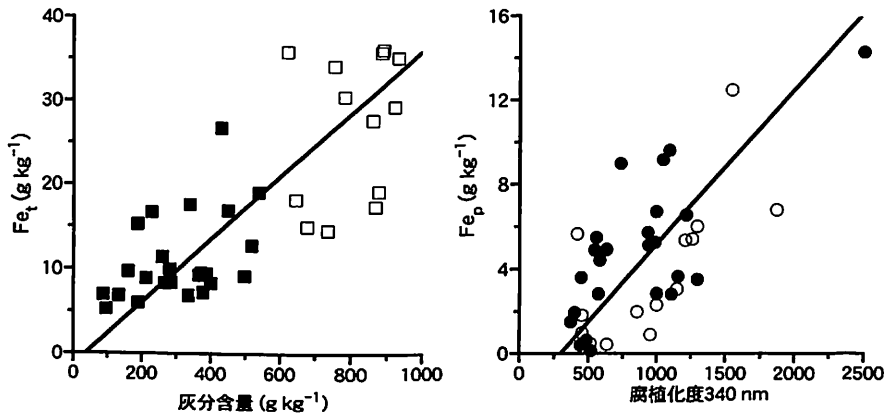


図 2 供試泥炭炭試料の灰分含量と全鉄含量 (Fe<sub>t</sub>), および腐植化度 340 nm とピロリン酸抽出鉄含量 (Fe<sub>p</sub>) の関係

各散布図の白抜プロットは全炭素含量 200 g kg<sup>-1</sup> 未満, 黒塗プロットは 200 g kg<sup>-1</sup> 以上の試料を示す. 各散布図中に示した直線は II 型回帰直線を示す.

度 340 nm との間のみ高い正の相関関係 ( $r = 0.681^{***}$ ) が認められ, 腐植化度 550 nm との間には有意な相関がなかった. 表には示さなかったものの, 全炭素含量 200 g kg<sup>-1</sup> 以上の試料 24 点のみでも同様な傾向であった. 腐植化度 340 nm は 550 nm よりも各種官能基の共役二重結合系を反映しやすく, 340 nm 吸光度における腐植化とは, 鉄と化学結合を生じやすい長い共役系を持ったフェノール酸構造が増加することを示していると考えられる<sup>10)</sup>. このような腐植化の構造変化と官能基の増加により Fe<sub>p</sub> が増加することが示唆された. このことから, この形態の鉄は, 鉄-腐植複合体の寄与が大きいと判断できる. Fe<sub>o</sub> と Fe<sub>a</sub> も腐植化度 340 nm との間が高い正の相関 (それぞれ  $r = 0.634^{***}$ ,  $r = 0.648^{***}$ ) があったが, それらは繊維含量や腐植化度 550 nm との間にも相関が認められ, 鉄の存在形態は

Fe<sub>p</sub> と Fe<sub>t</sub> の中間的な性質を示していると考えられる.

Fe<sub>t</sub> および Fe<sub>p</sub> との間が高い相関関係が認められた項目について詳細に検討するために, 灰分含量と Fe<sub>t</sub> との関係, 腐植化度 340 nm と Fe<sub>p</sub> との関係について, それぞれ散布図を図 2 に示した. 図に示した直線は, 両軸の平均値と分散値から求めた II 型回帰直線を示している<sup>10)</sup>. それぞれの直線が示すように, 各項目間には正の相関関係が認められる. 左に示した灰分含量と Fe<sub>t</sub> との散布図では, 全炭素含量 200 g kg<sup>-1</sup> 以上の黒塗プロットと 200 g kg<sup>-1</sup> 未満の白抜プロットが大きく 2 つの集団に分かれていることが明らかである. このことは前述したように, 無機物の混入に伴う灰分含量の増加が Fe<sub>t</sub> の増加に寄与していることを裏付けている. ただし, 黒塗プロットの試料 24 点のみでも両者の間には正の相関 ( $r = 0.452^*$ ) があり, 無機物混入の影響が比較的少な

い試料では、泥炭の無機化に伴う灰分含量の増加が関与する可能性がある。右に示した腐植化度 340 nm と Fe<sub>p</sub> との散布図では、全炭素含量で分けた黒塗プロットと白抜プロットが混在しており、Fe<sub>p</sub> の増加は泥炭の腐植化の進行と関連することを示しており、とくに泥炭中の長い共役系を有するフェノール酸構造の増加に関連すると推測される。

以上の結果から、無機物混入の影響が大きい泥炭、あるいは泥炭土に混在する無機質層では選択溶解法により抽出できない画分、つまり極めて結晶性の高い酸化物や一次鉱物中に多くの鉄が含まれるのに対し、無機物混入の影響が少ない泥炭では、長い共役二重結合系を持ったフェノール酸構造を多く含むと考えられる泥炭により鉄-腐植複合体の形態で保持されていることが明らかとなった。

#### 4. 要約

北海道の4カ所の泥炭地から表層泥炭試料を採取し、泥炭土中の鉄の形態分析、および一般理化学性と各種分解度指標との関係について調べた。泥炭の全炭素・窒素含量などの理化学性は、繊維含量や腐植化度などの分解度指標と密接な関係にあった。泥炭の灰分含量は、泥炭の分解度よりも火山灰や土砂などの無機物混入を強く反映している地点が多かった。

全鉄含量の平均値は 16.4 g kg<sup>-1</sup> であり、無機物混入の影響が少ない試料のみでも平均 11.1 g kg<sup>-1</sup> と多量の鉄が含まれていた。無機物混入の影響が少ない泥炭では、全鉄含量の50%以上がピロリン酸ナトリウムにより抽出された。ピロリン酸ナトリウム抽出鉄含量は、より結晶性の高い鉄酸化物から抽出可能な酸性シュウ酸アンモニウム抽出やジチオナイト-クエン酸抽出による鉄含量と大きな差がなく、大部分の鉄が鉄-腐植複合体や結晶性の低い非晶質・準晶質鉄水和酸化物として存在していることが示された。この鉄含量が腐植酸の 340 nm における吸光度との間に高い正の相関関係を持つことも、このような結果を裏付けている。つまり、無機物混入の影響が大きい泥炭では結晶性の高い鉄酸化物や一次鉱物中に多くの鉄が含まれるのに対し、影響が少ない泥炭では主に鉄-腐植複合体の形態で含まれていることが明らかとなった。

謝辞 本調査および試料採取を御許可頂き、多くの御便宜を頂いた浜中町霧多布湿原センター技師 富沢日出夫氏、厚岸水鳥観察館専門員 渋谷辰生氏に厚く御礼申し上げます。また、実験および調査を分担した上原美

生氏、および調査に同行して頂いた帯広畜産大学環境土壌学研究室の学生諸氏に感謝します。

#### 文 献

- 1) 坂口 豊：泥炭地の地学，p. 1，東京大学出版会，東京（1974）
- 2) 北海道開発局：泥炭地の水，サロベツ総合調査報告書（泥炭地の変遷），p. 47～62，北海道開発局，札幌（1978）
- 3) Thurman, E. M.: Amount of organic carbon in natural waters; in *Organic Geochemistry of Natural Waters*, p. 7～65, Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht (1985)
- 4) 筒木 潔：フミン物質（腐植物質）の生成機構とその性質，水環境学会誌，18，252～256（1995）
- 5) Saar, R. A. and Weber, J. H.: Fluvic acid: Modifier of metal-ion chemistry. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 510 A～517 A（1982）
- 6) Tipping, E.: Modeling the competition between alkaline earth cations and trace metal species for binding by humic substances. *ibid.*, 27, 520～529（1993）
- 7) 丹保憲仁・堤 行彦：泥炭地有機鉄とオゾン，水道協会雑誌，568，50～55（1982）
- 8) 松永勝彦：石灰藻の拡大の要因について，地球環境シンポジウム“磯焼け”の現況と課題，p. 103～124，エコニクス，札幌（1995）
- 9) 近藤鍊三：泥炭，土の環境圏，p. 241，フジテクノシステム，東京（1997）
- 10) United States Department of Agriculture: Procedures for collecting soil samples and methods of analysis for soil survey. Soil Survey Investigation Report No. 1, p. 65～66, Soil Conservation Service, Washington, D. C. (1984)
- 11) Kaila, A.: Determination of the degree of humification in peat samples. *J. Agric. Sci. Finl.*, 28, 18～35（1956）
- 12) 近藤鍊三・遠藤健一：泥炭土の各種分解度指標と理化学性，ペドロジスト，37，41～56（1993）
- 13) Blakemore, L. C., Searle, P. L. and Daly, B. K.: Extractable iron, aluminium, and silicon; in *Methods for Chemical Analysis of Soils*, NZ Soil Bureau Scientific Report 80, ed. L. C. Blakemore et al., p. 71～76, DSIR, Lower Hutt, NZ（1987）
- 14) 半谷高久・小倉紀雄：紫外吸光度，水質調査法—改訂第2版—，p. 277～279，丸善，東京（1985）
- 15) Tsutsuki, K. and Kondo, R.: Lignin-derived phenolic compounds in different types of peat profiles in Hokkaido, Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 41, 515～527（1995）
- 16) 近藤鍊三・筒木 潔・森 隆一：泥炭地の乾燥化と植生変化に伴う泥炭分解度指標の変化，土肥誌，68，527～535（1997）
- 17) 近藤鍊三：泥炭土の有機物に関する化学的研究，p. 175，北海道開発局農業水産部，札幌（1981）
- 18) Goldschmidt, O.: Determination of phenolic hydroxyl content of lignin preparation by ultraviolet spectrophotometry. *Anal. Chem.*, 26, 1421～1423（1954）
- 19) Webster, R.: Regression and functional relations. *Eur. J. Soil Sci.*, 48, 557～566（1997）