

泥炭地の乾燥化と植生変化に伴うフェノール性化合物組成の変化

筒木 潔*・近藤 錬三*

キーワード 泥炭, 泥炭地植物, フェノール性化合物, 湿原保全

1. 緒 言

著者らは、泥炭の有機成分がそれぞれの泥炭の生成堆積環境をどのように反映するかを明らかにするため、泥炭の腐植化度とフェノール性化合物組成¹⁰⁾、脂質組成¹¹⁾、および加水分解性中性糖組成¹⁴⁾について研究を行ってきた。また、泥炭の有機物組成との対比の資料とするため、泥炭地植物の有機物組成^{12,13)}についても検討した。著者らはさらに前報⁶⁾で、周辺の農地開発の影響を受け、乾燥化と植生変化が著しく進行している美唄湿原から一連の試料を採取し、これらの変化が泥炭の理化学性や分解度指標にどのような影響を及ぼしているかを検討した。

本報告では前報⁶⁾に引き続き、泥炭地の乾燥化や植生変化が酸化銅アルカリ分解により泥炭から生成するフェノール性化合物組成にどのような影響を及ぼしているかを検討する。フェノール性化合物組成は、泥炭の給源となった植物の種類、堆積様式、泥炭の分解程度等を良く反映することが知られているため^{2,8,9)}、本調査地のように著しい環境変化が進行している泥炭地での泥炭の質的変化を象徴する指標として、興味のもたれるところである。

2. 試料および方法

1) 試料

北海道農業試験場水田土壌管理研究室美唄分室（北海道美唄市開発町南）の管理する約 50 ha の湿原中のミズゴケ群落を通過する東西横断線上（粕渦ら^{4,5)}）にて、前報⁶⁾で使用した泥炭と同時に採取した。試料採取地点を結ぶ横断線における湿原の断面図および植生の分布については前報⁶⁾に図示したが、各地点の状態を要約すると、湿原は東側（B 24 側）が水田に、西側（B 8 側）が畑地にそれぞれ明渠を隔てて接しており、地下水位の低下に伴う地盤沈下は西側程著しかった。特に B 14 から

B 8 地点にかけては急激な地盤沈下が認められ、泥炭の分解も著しかった。他方東端の B 23 から B 24 にかけても地盤沈下が認められた。クマイザサは B 8 から B 14 地点にかけてと B 18 から B 24 地点にかけて主要な群落となっており、ミズゴケを主体とする群落は B 15 から B 17 地点にかけてのみ残っていた。また、B 21 から B 22 地点にかけてもミズゴケの小群落が残っていたが、クマイザサも同じ地点に侵入していた。

前報⁶⁾では、表層 15 cm までの泥炭試料のうち、上層と下層で土色や構成植物が異なる場合はその境界で 2 分したが、本研究においては、半乾状態の試料をフルイを用いて 2 mm 以上と 2 mm 以下の画分に分別した。

それぞれの画分の収率を第 1 表に示した。B 9～B 12 地点および B 24 地点では、2 mm 以下の画分が全体の 90% 以上を占めた。これは、湿原の周辺で乾燥化が最も進行している地点に相当し、好気的条件下で泥炭の分解が著しく進行しているためと考えられた。これに対し、B 15～B 17 地点では、2 mm 以下の画分の割合は 52～61% と最も低かった。この地点は、まだクマイザサの侵入していないミズゴケの群落内に相当し、ミズゴケ泥炭の分解があまり進行していないため、粗大な画分の割合が大きくなつたものと考えられた。他にも B 19 地点および B 22 地点で 2 mm 以下の画分の割合が約 56% ないし 60% と周辺の地点と比べて低くなっていた。これは、B 19 地点では前報⁶⁾にも示したようにクマイザサの細根の混入量が 33 g kg^{-1} と一連の試料の中で 2 番目に多かったため、他方、B 22 地点周辺ではミズゴケの小群落がこの地点を中心として残っていたため、粗大な画分の割合が高くなつたものと考えられる。

2) 分析方法

泥炭の腐植化度：KAILA³⁾により、0.5 g の風乾泥炭土を 0.025 M ピロリン酸ナトリウム 50 mL にて 18 時間室温抽出後、550 nm 吸光度を測定し、得られた吸光度を 100 倍して腐植化度とした。腐植化度は乾土当たりの値と、炭素含量により補正した有機物当たりの値を求めた。なお、補正に際し泥炭有機物の炭素含量を 580 g kg^{-1} とみなした。

炭素含量、窒素含量：酸化銅 2 g を助燃剤として、柳

* 帯広畜産大学 (080 帯広市稻田町西 2-11)

1996 年 11 月 18 日 受付・受理

日本土壤肥料学雑誌 第 68 卷 第 5 号 p. 536～543 (1997)

第1表 美唄泥炭土の2 mm フルイ別画分の割合、C含量、N含量、C/N比、腐植化度

| 試料 | 画分の割合 (%) | | 炭素含量 (g kg ⁻¹) | | 窒素含量 (g kg ⁻¹) | | C/N比 | | 腐植化度 (550 nm) | | | |
|------|-----------|-------|----------------------------|-------|----------------------------|-------|-------|-------|---------------|-------|-------|-------|
| | <2 mm | >2 mm | <2 mm | >2 mm | <2 mm | >2 mm | <2 mm | >2 mm | <2 mm | >2 mm | <2 mm | >2 mm |
| B 8 | 79.7 | 20.3 | 398 | 580 | 17.2 | 17.8 | 23.1 | 32.6 | 67.9 | 43.0 | 99.0 | 43.0 |
| B 9 | 92.4 | 7.6 | 169 | 480 | 8.0 | 11.6 | 21.1 | 41.4 | 43.0 | 29.0 | 148.0 | 35.0 |
| B 11 | 90.4 | 9.6 | 274 | 464 | 14.9 | 18.7 | 18.4 | 24.8 | 46.2 | 30.5 | 97.8 | 38.1 |
| B 12 | 94.3 | 5.7 | 270 | 486 | 14.8 | 14.9 | 18.3 | 32.6 | 48.0 | 30.3 | 103.0 | 36.2 |
| B 13 | 84.1 | 15.9 | 316 | 506 | 19.0 | 11.6 | 16.6 | 43.6 | 46.5 | 13.7 | 85.5 | 15.7 |
| B 14 | 76.3 | 23.7 | 409 | 524 | 24.9 | 15.7 | 16.4 | 33.4 | 42.0 | 13.1 | 59.6 | 14.5 |
| B 15 | 53.6 | 46.4 | 417 | 479 | 13.2 | 15.1 | 31.6 | 31.7 | 22.1 | 14.6 | 30.8 | 17.7 |
| B 16 | 60.9 | 39.1 | 420 | 442 | 19.8 | 12.6 | 21.2 | 35.1 | 22.1 | 16.9 | 30.5 | 22.2 |
| B 17 | 51.6 | 48.4 | 381 | 515 | 16.0 | 12.6 | 23.8 | 40.8 | 28.5 | 15.6 | 43.4 | 17.6 |
| B 18 | 72.2 | 27.9 | 301 | 545 | 16.1 | 11.8 | 18.7 | 46.2 | 41.3 | 16.4 | 79.5 | 17.5 |
| B 19 | 55.9 | 44.1 | 511 | 523 | 28.5 | 8.4 | 17.9 | 62.2 | 35.8 | 9.7 | 40.7 | 10.8 |
| B 20 | 64.7 | 35.3 | 467 | 576 | 24.0 | 10.4 | 19.5 | 55.3 | 35.0 | 12.2 | 43.5 | 12.3 |
| B 21 | 74.7 | 25.3 | 343 | 495 | 14.9 | 12.7 | 23.0 | 39.0 | 24.9 | 14.3 | 42.1 | 16.8 |
| B 22 | 60.2 | 39.8 | 471 | 570 | 14.9 | 12.5 | 31.6 | 45.6 | 22.3 | 13.8 | 27.5 | 14.0 |
| B 23 | 82.9 | 17.15 | 520 | 545 | 29.4 | 12.8 | 17.7 | 42.6 | 58.7 | 17.3 | 65.5 | 18.4 |
| B 24 | 90.2 | 9.82 | 473 | 470 | 26.8 | 16.2 | 17.6 | 29.0 | 58.2 | 37.2 | 71.4 | 45.9 |

本CNコーダーMT 500により測定した。

酸化銅アルカリ分解によるフェノール性化合物：炭素10 mg相当の風乾泥炭試料を硫酸第1鉄と酸化銅（ジクロロメタンで還流し洗浄したもの）の1:5混合物100 mgと混合後、片側を閉じたバイレックス9 mm管中に入れ、2 M NaOH 1 mLを添加し、冷却下サッカーにて吸引しつつ封管した。このアンプルを150°Cで6時間加熱し放冷後開管した。内容物を10 mLガラススピッタ管に蒸留水を用いて移し、約5 mLの液量で上澄みを3回遠心分離した。上澄み液は3 M塩酸1 mLにて酸性にし、内部標準としてフェノキシン酢酸100 µgを添加後、遠心分離法で20 mLの酢酸エチルにて3回抽出した。酢酸エチル抽出液は無水硫酸ナトリウムにて脱水後、ロータリエバボレータにて濃縮乾固し、真空乾燥機中30°Cで1夜乾燥後、N,O-ビストリメチルシリルアセトアミド40 µLおよびアセトニトリル80 µLを加え、密栓し90°Cで30分加熱した。この反応溶液から1 µLをとり、ガスクロマトグラフィーで分析した。既報⁹ではキャピラリガスクロを用いたが、本報では機器の都合によりパックドガラスカラムによる分析を行った。カラムは3 mガラスカラムにシリコンSE-30 3% on Uniport HP 80/100メッシュを充填し、カラム温度は100°Cから250°Cまで5°C min⁻¹で昇温させた。試料注入部および検出器の温度はともに280°Cに設定した。検出器はFIDを用いた。ガスクロマトグラフ本体は日立163型を使用し、データ処理は島津クロマトパック

CR 6-Aによって行った。

3. 結果および考察

1) 炭素・窒素含量、C/N比および腐植化度

第1表に、各画分の収量とあわせて、炭素・窒素含量、C/N比、および腐植化度を示した。

美唄泥炭土の2 mm以上画分の炭素含量は44%から58%の範囲で変動し、ミズゴケ群落内のB 16地点で最低値、最西端のB 8地点で最高値を示した。しかし、乾燥化の進行程度や植生の変化と2 mm以上の泥炭画分の炭素含量との間には、明瞭な関連は認められなかった。

他方、2 mm以下の泥炭画分の炭素含量は、2 mm以上の画分の炭素含量よりも全般的に低い値を示したが、特にB 14から湿原西端に近いB 9地点にかけては著しく炭素含量が減少した。また、前報⁹に示した未分画泥炭中の灰分含量はB 14の23%からB 9下部試料の約80%まで増加していた。このように、美唄湿原のミズゴケ群落よりも西側では、泥炭の著しい分解により、泥炭の灰分の割合の増大と炭素含量の減少がもたらされていた。

泥炭のC/N比の変動（第1表）も、両画分では異なった傾向を示した。2 mm以上の泥炭画分のC/N比はミズゴケ群落中心部のB 15地点で極小値を示し、ササの侵入が著しいB 13およびB 19地点では極大値を示した。B 13およびB 19地点でササの細根の含量が極大値を示すことは前報⁹に報告した。このことから、2

mm 以上の画分の C/N 比の高さは、ササの根とミズゴケ自体の元素組成を反映したものと考えられた。湿原の東西両端および B 11 地点では 2 mm 以上画分の C/N 比も減少傾向を示したが、これは、これらの地点では泥炭地の乾燥化に伴い、粗大な有機物画分においても分解が進行しているためであると考えられる。

他方、2 mm 以下画分の C/N 比は 2 mm 以上画分の値よりも著しく低く、16 から 32 の間であった。その中でミズゴケ群落の残る B 15 地点および B 22 地点の C/N 比は極大値を示した。B 15 地点では両画分の C/N 比が 31.6~31.7 とほとんど等しく、ミズゴケの分解がほとんど進行していないことを示唆した。これら以外の乾燥化の著しい地点や、ササの侵入の著しい地点で C/N 比が低くなったのは、ミズゴケ泥炭の分解が著しく、泥炭中の窒素成分が相対的に濃縮されたためと考えられた。

KAILA 法腐植化度（第 1 表）も両画分で著しい違いを示した。B 13~B 23 までの地点の 2 mm 以上画分の腐植化度は 9.7 から 17 までの比較的低い値を示した。これは、これらの地点が比較的潤滑に保たれたため、ミズゴケやササの根等の粗大な植物遺体の分解・腐植化が抑制されたことを示している。これに対し、西端部の B 8~B 12 および東端部の B 24 地点では腐植化度が 29~43 と著しく増大し、乾燥化の影響で粗大な有機物自体も分解・腐植化を受けていることを示した。また、2 mm 以上の画分では乾土当たりの腐植化度と有機物当たりの腐植化度に大きな差はなかった（第 1 表）。

2 mm 以下の泥炭画分の KAILA 法腐植化度は 2 mm 以上の画分の腐植化度よりも常に高かったが、ミズゴケの群落が残る B 15~B 17 地点および B 21~B 22 地点では 22~29 の極小値を示した。他方、ササの侵入が著しい B 14 地点以西、B 18~B 20、B 23~B 24 では腐植化度は 35 以上に増大し、また、排水路に近く乾燥化の著しい湿原の東西両端部では、泥炭の腐植化度は 68 ないし 59 に増大した。2 mm 以下の泥炭画分の有機物当たりの腐植化度は、乾燥化が最も著しい湿原西端部の B 8~B 12 地点では 100~150 に達した（第 1 表）。

2) 酸化銅アルカリ分解によるフェノール性化合物組成

(1) フェノール酸収量の変化

酸化銅アルカリ分解によって泥炭から生成するフェノール性化合物は、 α -ヒドロキシフェニル化合物 (H 化合物)、バニリル化合物 (V 化合物)、シリジル化合物 (S 化合物)、およびケイヒ化合物 (C 化合物) に分類される。それぞれの化合物群を代表して、収量の比

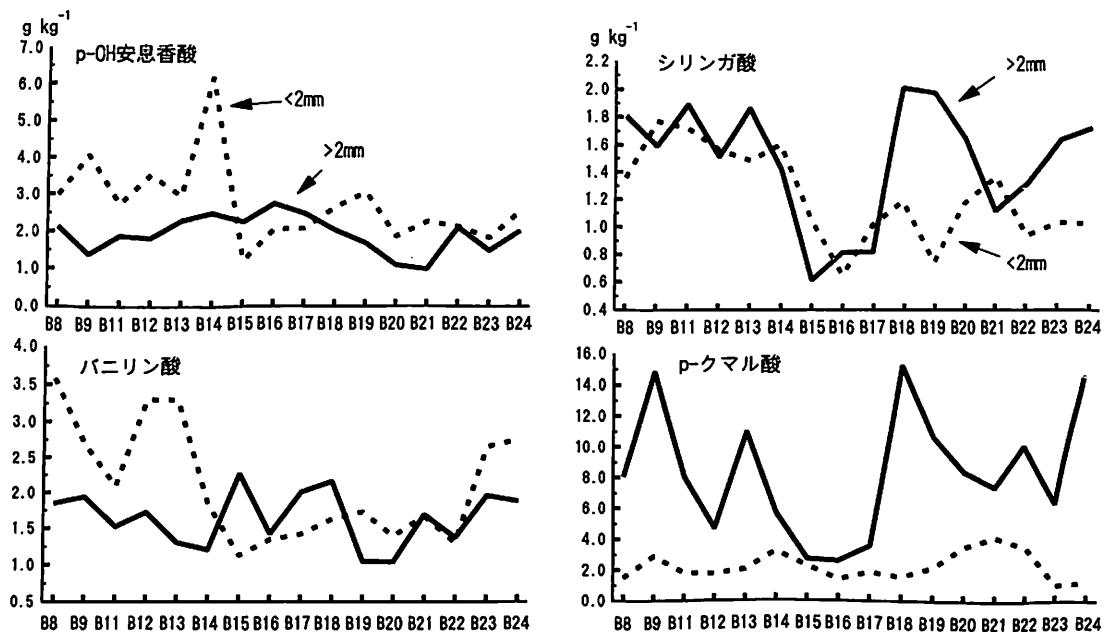
較的多い α -ヒドロキシ安息香酸、バニリン酸、シリジン酸および α -クマル酸などのフェノールカルボン酸を選び、湿原の乾燥化および植生変化に伴う泥炭からの生成量の変化を示した（第 1 図）。

α -ヒドロキシ安息香酸とバニリン酸の収量と泥炭採取地点の関係（第 1 図）は互いに類似していた。2 mm 以上の泥炭画分からの α -ヒドロキシ安息香酸の生成量は、ミズゴケ群落の残る湿原の中央（B 15 から B 17）および B 22 地点で極大値を示した。また、2 mm 以上画分からのバニリン酸の生成量も同様に湿原中央部で高い値を示した。ミズゴケ植物体そのものの酸化銅アルカリ分解により生成するフェノール性化合物は α -ヒドロキシ安息香酸、 α -ヒドロキシベンズアルデヒド、 α -ヒドロキシアセトフェノン、およびバニリンであり、その他の化合物はほとんど生成しなかった¹⁰⁾。美唄泥炭の 2 mm 以上画分のフェノール性化合物組成は、このようなミズゴケ自体のフェノール性化合物組成の特徴を反映したものと考えられる。ミズゴケ泥炭中のバニリン酸は、ミズゴケが泥炭化する際バニリンの酸化により生成したものであろう。

2 mm 以下の泥炭画分からの α -ヒドロキシ安息香酸とバニリン酸の生成量は、いずれも B 8 から B 14 地点にかけての湿原の西側の地点で、2 mm 以上画分からの生成量よりも著しく増加していた。美唄湿原の西側の明渠排水路は東側の排水路よりも深く、さらに湿原の西側の境界は明渠と直接接している。これに対し、湿原の東側では明渠と湿原の間に道路が敷設されている。また、湿原の東側は水田として利用されているのに対して、西側は畠地として利用されている^{4,5)}。これらのことから、湿原の西側では東側よりも泥炭地の乾燥化と泥炭の分解が著しく進行している。 α -ヒドロキシ安息香酸とバニリン酸は、植物体のリグニン自体にも含まれるが、他のフェノール酸やリグニンの構造単位の分解の中間産物としても生成するため、泥炭の分解が著しい湿原の西側地点で、2 mm 以下画分のこれらのフェノール酸の収量が高くなつたものと考えられる。

ミズゴケ群落の残る湿原中央部（B 15~B 17）では、 α -ヒドロキシ安息香酸もバニリン酸も 2 mm 以下画分の方が 2 mm 以上画分よりも少なくなつた。これはミズゴケのフェノール性成分自体の分解に伴うものであろう。

B 19 地点から B 24 地点にかけての α -ヒドロキシ安息香酸とバニリン酸の生成量は、泥炭からの分解生成を反映して、2 mm 以下画分の方が 2 mm 以上画分よりも多くなつた。しかし、小さなミズゴケ群落の残る B 22



第1図 美唄湿原泥炭土の2 mm以上および2 mm以下画分のフェノール酸含量(g kg⁻¹有機物当たり)

地点ではその差はほとんどなかった。

シリンガ酸とカクマル酸は、カヒドロキシ安息香酸およびバニリン酸とは全く異なる挙動を示した(第1図)。2 mm以上の泥炭画分のシリンガ酸およびカクマル酸は、ミズゴケ群落の残る湿原中央部(B15~B17)で極小値を示し、乾燥化しササの侵入の著しい周辺の地点では高い値を示した。これは、シリンジル化合物およびケイヒ化合物がミズゴケには含まれず、湿原に侵入したササなどのイネ科草本や被子植物木本類のリグニンに特徴的な成分であるためである^{2,12)}。

2 mm以下画分のカクマル酸含量は、2 mm以上画分と比較していずれの地点でも著しく減少した。これは、ケイヒ化合物の側鎖の炭素2重結合が非常に分解されやすいためである。カクマル酸含量は分解されてまずカヒドロキシ安息香酸となる。2 mm以下の画分でカクマル酸収量が減少すると同時にカヒドロキシ安息香酸の収量が増加したことは、このことを強く示唆している。

他方、2 mm以下画分のシリンガ酸収量は2 mm以上画分からの収量と比べて、著しい変化はなく、湿原の西側部分では高く、湿原の中央部分では低い傾向を示した。これはシリンガ酸がカクマル酸と比べて分解を受けにくいためであろう。ただし、湿原の東部(B18~B24)ではB21地点を除いて2 mm以上画分よ

りも2 mm以下画分の方がシリンガ酸収量が減少した。これは、湿原東部は比較的乾燥化の進行が遅く、ミズゴケもササの株間に残っているため、粗大な泥炭画分にはササの植物遺体の混入が多いが、微細な画分にはミズゴケ由来の泥炭がかなり残っているためと考えられた。

(2) 酸化銅アルカリ分解生成物間の相関

泥炭から酸化銅アルカリ分解によって生成するフェノール性化合物相互の関連を調べるために、美唄湿原泥炭の2 mm以上および2 mm以下画分計32試料のフェノール性化合物の収量の相関係数を求めた(第2表)。

最も著しい特徴はシリンジル化合物相互間、ケイヒ化合物(カクマル酸とフェルラ酸)相互間、およびシリンジル化合物とケイヒ化合物相互間でそれぞれ非常に高い正の相関が認められたことである。シリンジル化合物は被子植物の木本および草本のリグニンに、ケイヒ化合物は裸子植物の葉部および被子植物草本類のリグニンにそれぞれ特徴的なフェノール性化合物である³⁾。美唄泥炭土におけるシリンジル化合物およびケイヒ化合物間の高い相関には、湿原内の主としてササなどのイネ科草本と、量的には少ないがホロムイスゲおよびワタスゲなどのスゲ類、ヤチヤナギ、エゾイソツツジ、ウルシ、ヤチハシノキなどの木本類が貢献したものと考えられる。なお、裸子植物は調査地点内には生育していなかった。

他方、p-ヒドロキシフェニル化合物内ではp-OHベ

第2表 美唄泥炭の酸化銅アルカリ分解生成物収量の相関

| <i>p</i> -ヒドロキシフェニル化合物 | パニリル化合物 | | シリジル化合物 | | ケイヒ化合物 | | | | | |
|--|---------------|--------------|--------------|----------------|---------------|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|
| <i>p</i> -OHベンズ <i>p</i> -OHアセト アルデヒド フェノン 安息香酸 | パニリン アルデヒド | パニロン フェノン | アセト バニリン酸 | シリジンガ アルデヒド | アセト シリジンゴン | シリジンガ酸 <i>p</i> -クマル酸 フェルラ酸 | | | | |
| <i>p</i> -OHベンズアルデヒド | 0.804*** | 0.278 | 0.505** | 0.515** | 0.215 | 0.026 | 0.303 | 0.298 | -0.195 | -0.139 |
| <i>p</i> -OHアセトフェノン | | 0.248 | 0.438* | 0.342 | 0.122 | -0.179 | 0.033 | -0.001 | -0.331 | -0.120 |
| <i>p</i> -OH安息香酸 | | | 0.211 | 0.355* | 0.383* | -0.231 | -0.249 | 0.036 | -0.378* | -0.222 |
| パニリン | | | | 0.149 | 0.492** | 0.122 | 0.109 | 0.037 | -0.192 | -0.120 |
| アセトパニロン | | | | | 0.307 | 0.352* | 0.376* | 0.451** | -0.076 | -0.070 |
| パニリン酸 | | | | | | -0.161 | 0.042 | 0.048 | -0.306 | -0.307 |
| シリジンガアルデヒド | | | | | | | 0.605*** | 0.612*** | 0.627*** | 0.536*** |
| アセトシリジンゴン | | | | | | | | 0.835*** | 0.567*** | 0.364* |
| シリジンガ酸 | | | | | | | | | 0.617*** | 0.445* |
| <i>p</i> -クマル酸 | | | | | | | | | | 0.872*** |

*** 0.1%水準で有意, ** 1%水準で有意, * 5%水準で有意。

ソズアルデヒドと*p*-OHアセトフェノンの間に非常に高い正の相関 ($r=0.804***$) が、パニリル化合物内ではパニリンとパニリン酸の間に高い正の相関 ($r=0.492**$) が認められた。また、*p*-ヒドロキシフェニル各化合物とパニリル各化合物の間にも高い正の相関 ($r=0.355\sim0.515**$) が認められた。

他方、ケイヒ化合物とパニリル化合物、およびケイヒ化合物と*p*-ヒドロキシフェニル化合物の間には、相関の有意水準は低いものの、全ての組み合わせの間で負の相関が認められた。この中で*p*-OH安息香酸と*p*-クマル酸の間の負の相関 ($r=-0.378^*$) は最も有意水準が高かった。これらの負の相関から、*p*-クマル酸やフェルラ酸の分解により*p*-OH安息香酸やパニリン酸が生成することが示唆された。フェノール性化合物のこの分解経路は、SHINDO ら¹⁴により稻わらの分解過程において推定されている他、FLAIG ら¹⁵によてもリグニン分解生成物の分解経路として提示されている。

シリジル各化合物とアセトパニロンの間にはそれぞれ1~5%水準で有意な正の相関 ($r=0.352^*\sim0.451**$) が認められたが、シリジル化合物とアセトパニロン以外のパニリル化合物、およびシリジル化合物と全ての*p*-ヒドロキシフェニル化合物との相関は非常に低かった。

これらの相関係数から、一連の美唄泥炭土試料において、シリジル化合物とケイヒ化合物、*p*-ヒドロキシフェニル化合物とパニリル化合物はそれぞれ互いに良く似た挙動をとることが示された。しかし、シリジルおよびケイヒ化合物群と*p*-ヒドロキシフェニルおよびパニリル化合物群の間には、アセトパニロンとシリジル

化合物間の高い相関を除いて、有意な相関は認められなかった。これは、*p*-ヒドロキシフェニル化合物とパニリル化合物からなる化合物群が主としてミズゴケ植生を反映し、シリジル化合物とケイヒ化合物からなる化合物群が、主として湿原に侵入したササ植生を反映することによるものと考えられた。

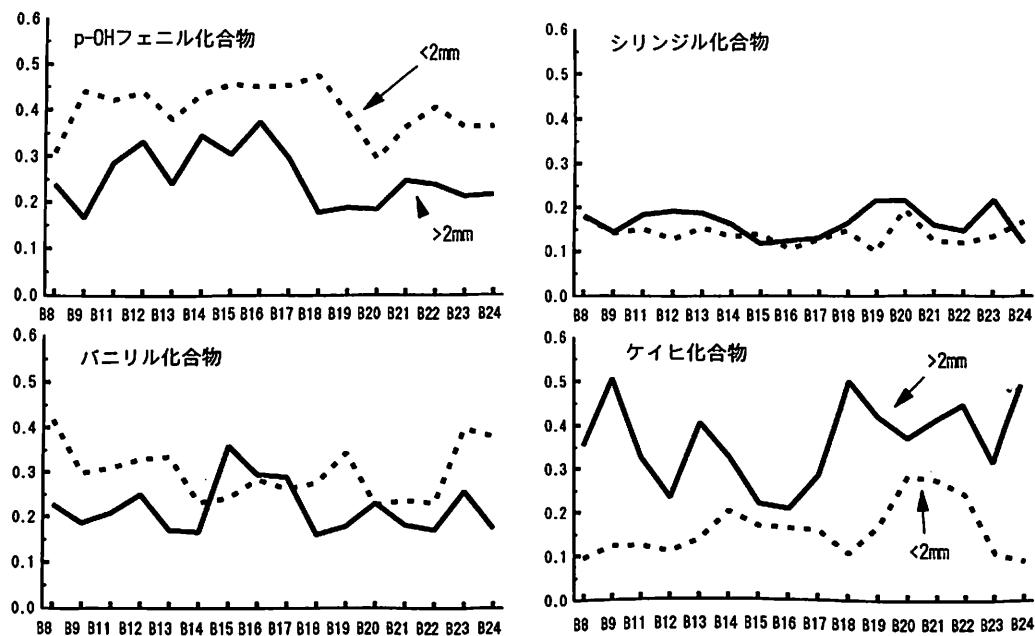
(3) 各化合物群ごとの挙動

化合物ごとの相関から、泥炭の酸化銅アルカリ分解により生成するフェノール性化合物は、*p*-ヒドロキシフェニル化合物 (H)、パニリル化合物 (V)、シリジル化合物 (S)、ケイヒ化合物 (C) の分類ごとに特徴的な変化を示すことが明らかとなった。そこで、各化合物群がフェノール性化合物の全収量に対して占める割合を第2図に示した。

2 mm 以上の泥炭画分では、*p*-ヒドロキシフェニル化合物とパニリル化合物は、いずれも B 15~B 17 のミズゴケ群落内の泥炭で高い割合を示した。B 11~B 14 の乾燥化の著しい地点でも*p*-ヒドロキシフェニル化合物含量は高い割合を示したが、これは、他の種類のフェノール単位やリグニン構造単位から*p*-ヒドロキシフェニル単位が生成したためと考えられた。

2 mm 以下の泥炭画分における*p*-ヒドロキシフェニル化合物の割合は全ての地点で 2 mm 以上の画分よりも増加していた。これは、泥炭の分解に伴って*p*-ヒドロキシフェニル化合物が生成したことを示している。

2 mm 以下の泥炭画分におけるパニリル化合物の割合は B 15~B 17 のミズゴケ群落地点でのみ 2 mm 以上の画分における割合よりも減少したが、その両側の乾燥化およびササの侵入を受けた地点では増加していた。



第2図 美唄湿原泥炭土の2 mm以上および2 mm以下画分のp-ヒドロキシフェニル化合物およびバニリル化合物の割合(全フェノール性化合物収量を1とした)

B 15～B 17 地点ではミズゴケ植物体に本来含まれていなかったバニリル化合物が減少したのに対して、その両側の地点ではフェルラ酸やリグニン構造単位の分解によって生成したバニリル化合物の割合が、分解によって減少したバニリル化合物の割合を上回ったものと考えられる。

2 mm 以上の泥炭画分のシリンジル化合物の割合は、ミズゴケ群落内の B 15～B 17 地点および B 22 地点で極小を示し、ミズゴケがシリンジル化合物を含まないことを反映した(第2図)。また、2 mm 以上泥炭画分におけるシリンジル基の割合の方が2 mm 以下泥炭画分よりもわずかに多かった。p-ヒドロキシフェニル化合物やバニリル化合物のように、2 mm 以下画分における割合の方が高くなる傾向を示さなかったことは、シリンジル化合物においては、泥炭の分解過程で他のフェノール性化合物やリグニン構造単位から生成するものの割合が低いことを示している。また、2 mm 以下の画分と2 mm 以上の画分における割合の差が他の化合物と比較してわずかなことから、リグニン構造中のシリンジル残基は分解に対して安定なことが示唆された。

ケイヒ化合物の割合も、2 mm 以上の泥炭画分においてはミズゴケ群落内の B 15～B 17 地点で極小を示し、ミズゴケがケイヒ化合物を含まないこと、および侵入したササのリグニン中にケイヒ化合物が多く含まれること

を反映した(第2図)。ミズゴケ群落地点で低い割合ながらも検出されたケイヒ化合物は、ミズゴケ群落中に生育するホロムイスゲやワタスゲなどのスゲ草本に由来するものであろう。シリンジル化合物と異なり、ケイヒ化合物は2 mm 以下の画分ではその割合が著しく減少した。特に、乾燥化の著しい湿原西側の B 8～B 13 地点およびササの生育が旺盛な B 18, B 19 地点で、2 mm 以上画分と2 mm 以下画分のケイヒ化合物含量の差が大きかった。これらの結果は、ササなどのイネ科草本や木本類のリグニン中に含まれるケイヒ構造単位が、リグニンの酸化的分解とともに、カ-ヒドロキシ安息香酸やバニリン酸へと分解されることを示している。他方、B 15～B 17 および B 20～B 22 などのミズゴケ群落地点で、2 mm 以上画分から2 mm 以下画分にかけてのケイヒ化合物の割合の減少が比較的少なかったのは、これらの地点周辺では湿原の地下水位が高く保たれ、植物遺体の酸化的分解が抑制されたためと考えられる。

4. 要 約

周辺の農地開発の影響を受け著しい乾燥化と植生変化が進行している美唄湿原から一連の試料を採取し、これらの変化が酸化銅アルカリ分解によるフェノール性化合物組成にどのような影響を及ぼしているかを検討した。

*カヒドロキシ安息香酸などのカヒドロキシフェニル化合物(H)およびバニリン酸などのバニリル化合物(V)の収量はミズゴケ群落の残された地点で高く、他方シリンガ酸などのシンジル化合物(S)および*カクマル酸*などのケイヒ化合物(C)の収量は乾燥化してクマイザサの侵入の著しい湿原周辺部で高かった。2mm以上の画分と2mm以下の画分のフェノール性化合物の収量を比較すると、ミズゴケ群落の残っている地点ではその差は小さかったが、乾燥化の進んだ地点では、H化合物およびV化合物は2mm以下画分からの収量の方が高く、植物体有機物の分解とともにこれらのフェノール性化合物が新たに生成することを示唆した。他方、*カクマル酸*やフェルラ酸の収量は2mm以上画分と比較して2mm以下画分では著しく減少し、これらケイヒ化合物は有機物の分解と並行して分解減少することを示した。また、H化合物とV化合物の収量相互の間およびS化合物とC化合物相互の間には高い正の相関が認められた。しかし、H化合物とS化合物、V化合物とS化合物の間には、アセトバニロンとシンジル化合物の相関以外には、有意な相関が認められなかつた。ただし、H化合物とC化合物、V化合物とC化合物の収量の間には負の相関が認められ、ケイヒ化合物(C)が分解してH化合物やV化合物が生成することを示した。これらの結果から、泥炭の酸化銅アルカリ分解によって生成するフェノール性化合物は、化合物の分類ごとに湿原の乾燥化傾向および植生の変化と非常に良く対応した変化を示す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北海道農業試験場の宮崎直美氏(当時)、柏渕辰昭氏(現在山形大学農学部)、大塚紘雄氏(現在神戸大学農学部)、神山和則氏、宮地直道氏の各位に厚く御礼申し上げます。また、実験を分担した本学学生西嶋慎氏(現北海道中川郡幕別町役場)に感謝します。

文 献

- 1) FLAIG, W., BEUTELSPACHER, H. and RIETZ, E.: Chemical composition and physical properties of humic substances; in Soil components Vol.1. Organic components, ed. J.E. GIESEKING, p.1~211, Springer-Verlag, Berlin (1975)
- 2) HEDGES, J.I. and MANN, D.C.: The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1803~1807 (1979)
- 3) KAILA, A.: Determination of the degree of humification in peat samples. *J. Agric. Sci. Finl.*, **28**, 18~35 (1956)
- 4) 柏渕辰昭・宮地直道・神山和則・柳谷修自: 美唄湿原の水環境の特徴と保全、土肥誌, **65**, 326~333 (1994)
- 5) 柏渕辰昭・宮地直道・神山和則: 美唄湿原の保全と周辺農用地の管理、農土誌, **63**, 255~260 (1995)
- 6) 近藤鉢三・筒木潔: 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)
- 7) SHINDO, H. and KUWATSUKA, S.: Behavior of phenolic substances in the decaying process of plants: Part 3. Degradation pathway of phenolic acids. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **20**, 227~238 (1975)
- 8) TSUTSUKI, K., KONDO, R., SHIRAIKI, H., KUWATSUKA, S. and Ohnohara Wetland Research Group: Composition of lignin-degradation products, lipids, and opal phytoliths in a peat profile accumulated since 32,000 years B.P. in Central Japan. *ibid.*, **39**, 463~474 (1993)
- 9) TSUTSUKI, K., ESAKI, I. and KUWATSUKA, S.: CuO-oxidation products of peat as a key to the paleoenvironmental changes in a wetland. *ibid.*, **40**, 107~116 (1994)
- 10) TSUTSUKI, K. and KONDO, R.: Lignin-derived phenolic compounds in different types of peat profiles in Hokkaido, Japan. *ibid.*, **41**, 515~528 (1995)
- 11) TSUTSUKI, K. and KONDO, R.: Change in fatty acid composition with age and environment in different types of peat profiles in Japan. *ibid.*, **43**, 285~294 (1997)
- 12) 筒木潔・近藤鉢三: 泥炭地植物のフェノール性化合物、脂肪酸、ステロール組成、土肥誌, **68**, 37~44 (1997)
- 13) 筒木潔・近藤鉢三: 泥炭地植物の加水分解性中性糖組成、同上, **68**, 45~51 (1997)
- 14) 筒木潔・近藤鉢三: 各種泥炭土および泥炭地植物の加水分解性中性糖組成の対比、同上, **68**, 387~394 (1997)

The Composition of Phenolic CuO-NaOH Oxidation Products of Peat as Affected by Change in Vegetation and the Drying Tendency in Peatland

Kiyoshi TSUTSUKI and Renzo KONDO
(Obihiro Univ. Agric. Vet. Med.)

In Bibai peatland in Hokkaido, Japan, the decomposition of peat is enhanced due to the drying tendency of the soil. Accordingly, the community of *Sasa senanensis* invades the community of *Sphagnum*, whose area is diminishing rapidly. Peat samples were collected from this peatland on a transect line which passes through the original *Sphagnum* community as well as the invading *Sasa*

community.

Peat samples were separated into fractions coarser and finer than 2 mm, and the contents of carbon and nitrogen, degree of humification and composition of phenolic CuO-NaOH oxidation products were analyzed. Yields of *p*-hydroxyphenyl compounds and vanillyl compounds were high at the sites where the *Sphagnum* community was conserved. On the other hand, syringyl and cinnamyl compounds were high at the sites where the community of *Sasa senanensis* had invaded the original high moor plant vegetation as a result of the drying tendency in the wetland. Differences in the yields of phenolic compounds between the fractions >2 mm and <2 mm were small at the sites of *Sphagnum* vegetation. In the peripheral region of the wetland where the drying tendency is extreme, the yields of phenolic compounds differed remarkably between different size fractions of peat. The yields of *p*-hydroxyphenyl compounds and vanillyl compounds in fractions finer than 2 mm were remarkably larger than those in the fractions coarser than 2 mm. An opposite tendency was observed for the yields of cinnamyl compounds. These results suggest that the *p*-hydroxyphenyl compounds and vanillyl compounds were formed from cinnamyl compounds as a result of the decomposition of the lignin component in peat.

Highly significant positive correlations were observed between *p*-hydroxylphenyl compounds and vanillyl compounds, as well as between syringyl compounds and cinnamyl compounds. Negative correlations were observed between cinnamyl compounds and *p*-hydroxyphenyl compounds and cinnamyl compounds and vanillyl compounds. These results came from the tendency that *p*-hydroxyphenyl compounds and vanillyl compounds are rather representative of *Sphagnum* vegetation and syringyl and cinnamyl compounds are representative of angiosperm plants and grass vegetation. Thus, the composition of phenolic CuO-NaOH degradation products was proven to be a good indicator for representing the drying tendency and accompanied vegetation changes in wetlands.

Key words conservation of wetland, lignin, peat, peatland plant, phenolic compounds

(Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr., 68, 536-543, 1997)