

名古屋大学総合研究資料館報告
Bull. Nagoya Univ. Museum
No. 4, 65-80, 1988

埋没泥炭土壌における年代経過に伴う腐植の性質の変化

— 愛知県南設楽郡作手村大野原湿原堆積物の有機物組成 —

The Change in Chemical Properties of the Humus
in the Buried Peat Soil with Age

—Chemical analysis of the organic matter in the peaty deposits
of the Onobara swamp in Tsukude-mura, Minami-shitara-gun,
Aichi prefecture—

筒木 潔 (Kiyoshi TSUTSUKI) ・ 武内 良恵 (Yoshie TAKEUCHI)
渡辺 彰 (Akira WATANABE) ・ 鍛塚 昭三 (Shozo KUWATSUKA)

名古屋大学農学部農芸化学科

Department of Agricultural Chemistry, School of Agriculture,
Nagoya University

Abstract

Chemical analysis of the peaty deposits of an intermediate moor, Onobara swamp in Tsukude-mura, was carried out to investigate the change in the chemical properties of the humus formed under anaerobic condition with age as old as >35,000 years before present.

Used samples were collected from the peaty layers in the depth from 80 to 170 cm, in which the layers of 80-98 cm and 160-170 cm contained substantial amounts of clay and the layer from 98 to 110 cm contained the Aira volcanic ash glass deposited during 21,000-22,000 years before present.

The organic matter in the used deposit samples was composed almost exclusively of humin and humic acid while the fulvic acid occupied a very little part. C/N ratios were lower in the humic acid than in the humin fraction, and also lower in the finer fraction (<0.25 mm) than the coarser fraction. The change in the C/N ratio with age was considered to correspond to the temperature of the past environment.

1988年11月 1日受付
1988年11月15日受理

The lipid contents in the deposit samples ranged from 17 to 21g/100g carbon of the samples which were equivalent to the lipid contents in the litter layer of forest soils. It was suggested that the lipid in the peat soil was hardly decomposable under the anaerobic condition.

The carbohydrate contents (2.3–3.3% hexose carbon/total organic carbon) of the deposit samples were considerably lower than the contents in plant residues, which suggested the early decomposition of carbohydrates after the deposition.

The phenolic compounds formed by the CuO oxidation showed the pattern of nonwoody angiosperm tissues. The yield of phenolic compounds were high in the middle part of the peaty layer, and lower both in the upper and lower parts. The relative proportions of phenolic aldehydes in the total phenolic compounds were higher in the older layers, while the relative proportions of phenolic carboxylic acids were higher in the younger layers. The implication of these results concerning to the past climatic change needs further investigations.

1. はじめに

愛知県南設楽郡作手村は三河山中央部に位置する標高500～560mの高原で、その平坦な地形ゆえに、矢作川(巴川)・男川・豊川三水系の分水嶺となっている。

過去数万年以前に、何回かの地殻変動が起こり、川がせき止められ、作手高原中央部に湖が形成された(古作手湖)。その後丘陵が浸食され大部分の湖水が流れ去った後も、作手高原の中央部や周辺のあちこちには、大野原湿原・長ノ山湿原等の湿原が残された。この地方の冷涼な気候ともあまって、これらの湿原には厚さ2m～4mに及ぶ泥炭層が形成された。

作手村で採掘された泥炭のうち最も古いものは、¹⁴C年代決定により32,140YBPという年代が知られており(筒木ら、未発表)、従って作手村の泥炭は約3万年におよぶ歴史を秘めた堆積物とすることができる。

最近、沢井ら(1986)および藤井ら(1986)は、この作手村の泥炭層に、始良Tn火山灰(21,000～22,000YBP)やアカホヤ火山灰(6,300YBP)等の広域テフラがはさまれていることを、火山ガラスの分析により発見した。このことが発端となって、多数の専門分野の異なる研究者が集まり、作手村大野原湿原の堆積物を多角的に分析し、古気候の解明やこの地方の堆積物の形成過程の解明を行っている(大野原湿原研究会)。

本研究は土壌学の立場から、泥炭土各層位の腐植組成・糖・脂質・リグニン等の組成を分析し、これらが過去の気候・植生・火山灰の降灰・時間経過等とどのような関係を持つのかを解明しようとするものである。

2. 試料および研究方法

2-1. 供試土壌

大野原湿原泥炭土

愛知県南設楽郡作手村大字清岳字細田にて1987年2月15日に採取したものをを用いた。図1に採取地点の土壌断面を示した。この地点では、地表からの深さ80cmから170cmまでに厚い泥炭層が存在し、98cmから110cmにはシルト質明褐色の火山灰層を含んでいた。この火山灰は21,000~22,000YBPに降灰した始良Tn火山灰と同定されている(藤井ら, 1986)。

この泥炭層を上部より約10cmごとの層に分けて採取したものを凍結乾燥し、2mmのふるいを通させ、試料①~⑨とした。このうち③~⑧の層は比較的粗大な植物遺体を含むため、試料の一部を0.25mmのふるいで、>0.25mm画分、<0.25mm画分に分別した。表1には各層位の特徴、水分含量、および>0.25mm画分と<0.25mm画分の重量比を示した。

作手村大野原湿原では既に数回のトレンチ調査および共同試料採取が行われているが、堆積物の産状は調査地点ごとにより異なっていた。本報告で扱った試料は始良Tn火山灰の降灰前後より古い時代に形成された泥炭層に限られており、別の地点で採取されたこれより若い年代の泥炭層については現在分析が進められているところである。

表1. 各層位の特徴、水分含量および粗大画分と微細画分の重量比

深さ (cm)	試料 No.	特 徴	水分含量 (%)	>0.25mm試料と <0.25mm試料の比 (凍結乾燥後の重量比)
80	①	粘土 チョコレート色	56.5	0 : 100
88	②	泥炭	60.7	0 : 100
98	③	泥炭 ATを含む (21000-22000YBP)	76.4	66 : 34
110	④	泥炭 黒褐色	82.0	65 : 35
120	⑤	泥炭 やや赤みを 帯びる	83.1	59 : 41
130	⑥		82.2	62 : 38
140	⑦		82.6	70 : 30
150	⑧	泥炭 赤みが強く 黒みが少ない	82.3	75 : 25
160	⑨		73.3	0 : 100
170				

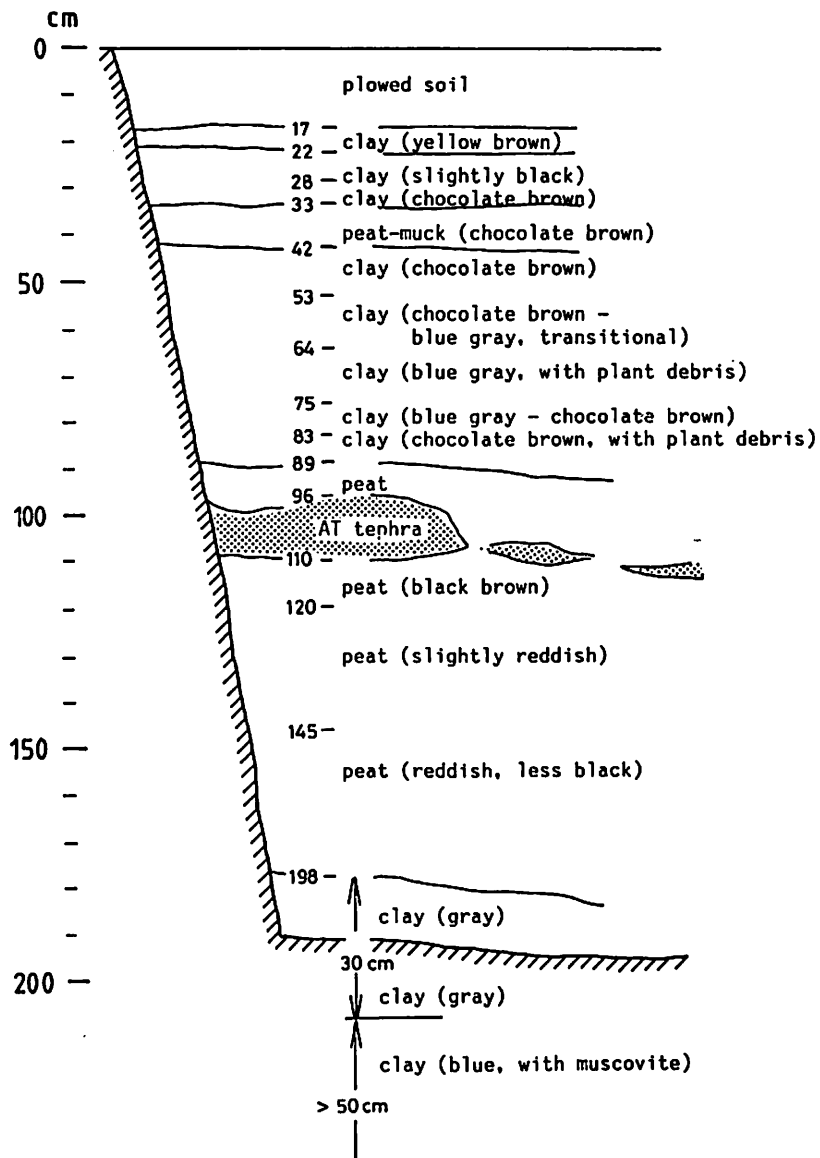


図1. 試料採取断面の模式図

2-2. 実験方法

1) 各腐植画分の抽出・分離

未分画土壌試料, >0.25mm試料, <0.25mm試料のそれぞれから、ヒューミン・腐植酸・フルボ酸を抽出・分離した。

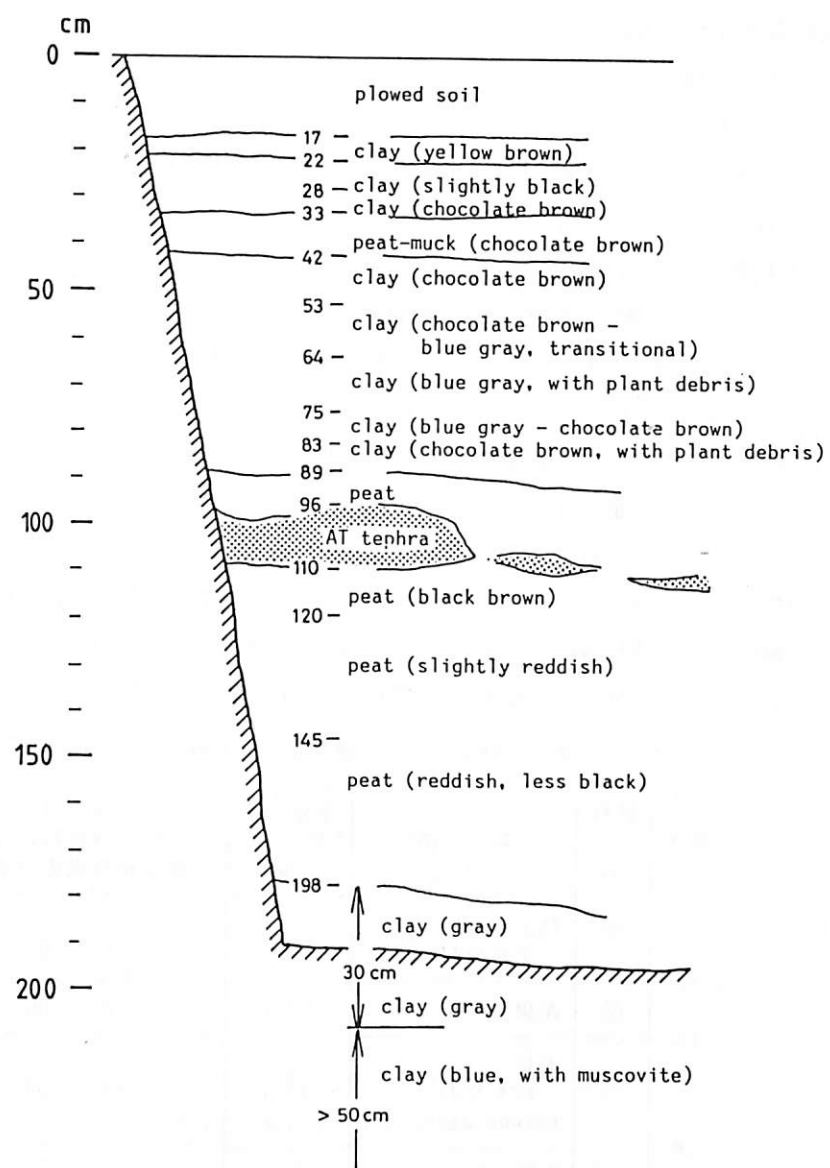


図1. 試料採取断面の模式図

2-2. 実験方法

1) 各腐植画分の抽出・分離

未分画土壌試料, $>0.25\text{mm}$ 試料, $<0.25\text{mm}$ 試料のそれぞれから、ヒューミン・腐植酸・フルボ酸を抽出・分離した。

炭素量500mg相当の各土壌試料に0.1N NaOH溶液を150ml（炭素量の300倍）加え、窒素下25℃で48時間時々振盪しながら抽出した。抽出終了後、粘土を凝集させるためNa₂SO₄を3%となるように加え、3000rpmで15分間遠心分離して抽出液を得た。抽出残渣にはさらに0.1N NaOH溶液150mlとNa₂SO₄4.5gを加え、15分間遠心分離し、上澄液を先に得られた抽出液に合わせた。

アルカリによる抽出回数は、予備実験をし、4回で抽出される炭素量の93%以上が2回の抽出で得られたことから、2回とした。

抽出残渣は透析した後凍結乾燥してヒューミン画分とした。アルカリ抽出液は、約7.2N硫酸でpH1とし1時間静置して腐植酸を沈澱させた後、3000rpmで10分間遠心分離した。沈澱は透析した後、凍結乾燥して腐植酸画分とし、上澄みはフルボ酸画分とした。

以上の腐植の抽出操作を図2に示した。

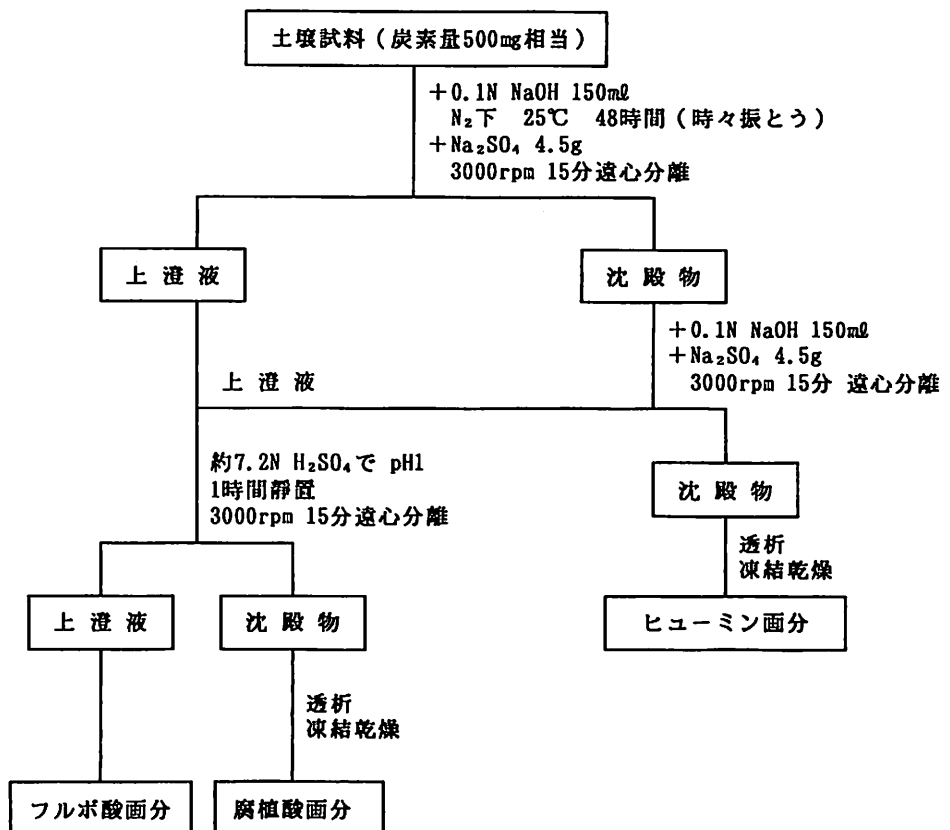


図2. 各腐植画分の抽出操作

2) 炭素含量および窒素含量の測定

各土壌試料をディスクミル (HEIKO-TI-100型) で、またヒューミン画分・腐植酸画分をメノウ乳鉢で粉碎した後、CNコーダー (柳本MT-500) で炭素含量と窒素含量を測定した。フルボ酸画分は、重クロム酸カリウム・硫酸による迅速比色定量法 (立川, 1966) で、有機炭素含量を測定した。

3) 脂質含量の測定

未分画土壌試料について、炭素200mg相当を含む試料を130mlのベンゼン:エタノール (1:1) 溶液で、ソクスレー抽出装置を用いて24時間抽出し、抽出液の一部を減圧乾固して脂質含量を測定した。

4) 糖含量の測定

炭素200mgを含む未分画土壌試料をナス型フラスコにとり、26N硫酸1.5mlを加えて一晩放置した。これに水を加えて2Nとし、5時間還流して酸加水分解を行った。これを水酸化バリウムでpH7とし、ToyoNo.5B濾紙で濾過して水で100mlにしたものを糖含量測定の試料溶液とした。ヘキソース、ウロン酸、ペントースの各含量は福井 (1969) を参照し、下記の方法で行なった。

i) ヘキソース含量

アンスロンによる比色定量法 (堀越法) により、ヘキソース含量を測定した。

あらかじめ氷冷しておいた0.2%アンスロン-硫酸溶液 (濃硫酸:水=3:1) 5mlに試料溶液0.5ml (グルコース5~50 μ g相当) を静かに注ぎ、ただちに混和した。沸騰水浴中に正確に10分間保った後、水で急冷し、620nmの吸光度を測定した。標準溶液としてグルコース溶液0~90 μ g/mlを用いた。

ii) グルコース含量

和光純薬工業株式会社の『ブドウ糖測定用Glucose B-Test Wako』を用いて酵素法によりグルコース含量を測定した。

試料溶液1mlに発色試薬3mlを加え、よく混合した。37°Cで20分間加温した後水冷し、505nmの吸光度を測定した。標準溶液濃度は0~100 μ g/mlを用いた。

iii) ウロン酸含量

カルバゾール-硫酸法によりウロン酸含量を測定した。

水冷した0.95%ホウ酸ナトリウム濃硫酸溶液5mlに試料溶液1ml (ウロン酸4~40 μ g相当) を静かに注ぎ室温以上にならないようにただちに混和した。沸騰水浴中に正確に10分保った後、水冷して室温とし、0.125%カルバゾール-エタノール液0.2mlを加えて混和した。

沸騰水浴中に15分保った後、水冷し、530nmの吸光度を測定した。標準溶液としてD-グルクロン酸溶液 0～40 $\mu\text{g}/\text{ml}$ を用いた。

iv) ペントース含量

オルシノール-塩化鉄(Ⅲ)-塩酸法(Bial反応)によりペントース含量を測定した。

試料 2 ml (ペントース10～30 μg 相当), 0.1%塩化鉄(Ⅲ)-濃塩酸溶液 2 ml, 1%オルシノール-エタノール溶液 2 mlを氷冷しながら混和し、ガラス玉でキャップをして沸騰水浴中に20分保った後、水冷した。エタノールで 6 mlに定容し、660nmの吸光度を測定した。標準溶液としてL(+)-アラビノース溶液 0～10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ を用いた。

この反応はウロン酸も呈色するので、D-グルクロン酸による検量線も作成し、ウロン酸による発色分を差し引いた。

5) フェノール性化合物の定量

i) 酸化銅酸化

アンプル(外径2.0cm, 長さ8.5cm)に、炭素25mg相当の試料と $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 50mg, あらかじめソクスレー抽出装置を用いジクロロメタンで洗浄した酸化銅250mg, 2N NaOH溶液 3 mlを加え、氷冷しながら脱気・窒素導入を繰り返した後、真空ポンプで吸引しつつ封管した。このアンプルをオイルバスで150°C、6時間加熱し、放冷後、開管した。グラスフィルター濾紙で吸引濾過し、残渣をさらに水で洗浄した。受器にあらかじめ6N塩酸 1 mlを入れておいた。濾液をpHメーターでpH 2に調整し、沈澱を濾過して除いた。

続いてあらかじめメタノール20mlと水10mlで洗浄した前処理用ディスポーザブルカラム(Sep-PakC18, ウォーターズ社)に、pH 2の濾液を通した。1 mlの水でカラムを洗浄した後、窒素ガスを通しカラムを乾燥させた。0.5ml×5の酢酸エチルでフェノール性化合物を溶離し、酢酸エチルで5 mlに定容した。このうち0.5mlをフェノール試薬による全フェノール性化合物の比色定量に用い、4.5mlをガスクロマトグラフィーによるフェノール性化合物組成の分析に用いた。

ii) 全フェノール性化合物の定量

サンプル溶液 0.5 mlを、窒素を吹きつけながらドライヤーで乾燥させ、これにフェノール試薬 4 mlを加え、20分放置した後、20% Na_2CO_3 溶液20mlを加えて、700nmの吸光度を測定した。(比色液が濁った場合、Toyo No.131濾紙で濾過した後、吸光度を測定した。)

検量線は、p-ヒドロキシ安息香酸 0～50 μg により作成した。

iii) シリル化およびガスクロマトグラフィー

サンプル溶液 4.5 mlを10mlナシ型フラスコに移し、内部標準(フェノキシ酢酸約0.1 mg)

を酢酸エチル溶液として添加した後、ロータリーエバポレーターで減圧乾固させ、 P_2O_5 を入れた真空デシケーター中で一晩乾燥させた。

これにピリジン $60\mu l$ 、BSA (N,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド) $100\mu l$ 、TMCS (トリメチルクロロシラン) $40\mu l$ を加え室温で1時間放置した。このうち $2\mu l$ をガスクロマトグラフィーにかけ、フェノール性化合物を同定・定量した。CuO酸化分解生成物のガスクロマトグラムおよび分析条件を、図3に示した。

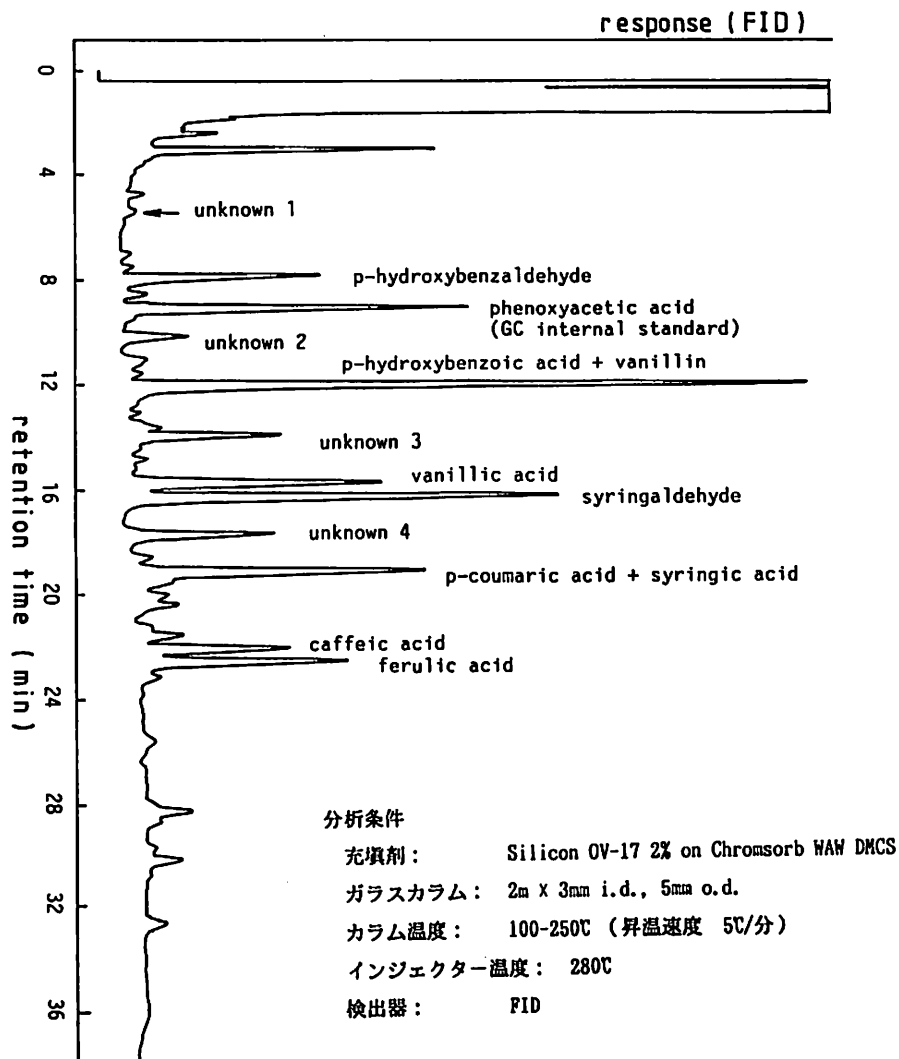


図3. CuO酸化分解により生成したフェノール性化合物のガスクロマトグラム

3. 結果および考察

1) 炭素含量および窒素含量

各土壌試料およびそのヒューミン画分、腐植酸画分の炭素含量および窒素含量を表2に示した。また図4には未分画土壌試料のヒューミン・腐植酸・フルボ酸画分中に分配される炭素含量を示した。用いた泥炭試料の全炭素量は、①②⑨の層を除いて、40%前後でほぼ等しくなっていた。植物体の炭素含量が約40%であることから、用いた泥炭試料はそのほとんどが腐朽した植物遺体であると考えられた。①②⑨の層の炭素量が少ないのは、これらの層位に粘土が含まれていたからである。

表2. 各土壌試料およびそのヒューミン画分、腐植酸画分の炭素含量、窒素含量とC/N比

	土 壌			ヒューミン画分			腐 植 酸		
	全炭素量 (%)	全窒素量 (%)	C/N比	炭素量 (%)	窒素量 (%)	C/N比	炭素量 (%)	窒素量 (%)	C/N比
未分画 ①	11.3	0.34	33.2	6.66	0.17	39.2	47.9	1.79	26.8
②	13.0	0.43	30.2	8.31	0.23	36.1	49.8	1.81	27.5
③	34.6	0.93	37.2	27.7	0.62	44.7	53.0	1.61	32.9
④	42.5	1.10	38.6	40.4	0.90	44.9	53.7	1.70	31.6
⑤	43.2	1.31	33.0	40.1	1.02	39.3	53.7	1.93	27.8
⑥	37.7	1.44	26.2	35.8	1.13	31.7	52.5	2.28	23.0
⑦	41.1	1.37	30.0	37.1	1.04	35.7	51.6	2.03	25.4
⑧	40.7	1.34	30.4	37.1	1.08	34.4	51.1	2.32	22.0
⑨	21.0	0.64	32.8	18.6	0.48	38.8	44.6	1.84	24.2
>0.25mm ③	31.4	0.94	33.4	27.8	0.64	43.4	51.0	1.66	30.7
④	39.9	1.07	37.3	38.9	0.81	48.0	52.7	1.70	31.0
⑤	40.6	1.19	34.1	40.9	0.95	43.1	52.8	1.76	30.0
⑥	40.8	1.47	27.8	36.5	1.13	32.3	52.9	2.27	23.3
⑦	39.3	1.46	26.9	38.7	1.09	35.5	52.4	1.99	26.3
⑧	40.5	1.39	29.1	37.4	1.03	36.3	52.0	2.25	23.1
<0.25mm ③	32.5	0.91	35.7	27.8	0.62	44.8	52.6	1.77	29.7
④	37.2	1.13	32.9	37.7	0.89	42.4	53.3	1.76	30.3
⑤	38.0	1.28	29.7	37.8	1.05	36.0	55.0	2.03	27.1
⑥	36.7	1.50	24.5	33.8	1.11	30.5	53.2	2.32	22.9
⑦	37.9	1.47	25.8	38.9	1.22	31.9	52.5	2.15	24.4
⑧	38.1	1.47	25.9	37.7	1.17	32.2	52.7	2.34	22.5

各腐植画分ごとに見るとヒューミン画分に分配された炭素量は古い層ほど増加し、腐植酸画分に分配された炭素量は古い層ほど減少していた。これは還元的条件下に長くおかれることにより、腐植酸の官能基が変化するなどして、酸・アルカリに不溶のヒューミンになったものと考えられる。

フルボ酸画分に分配された炭素量は3%前後であり、黒ボク土や褐色森林土のフルボ酸態炭素が20%前後、鈹質土壤のフルボ酸態炭素が10%前後の値(渡辺, 1987)であることから、泥炭土ではフルボ酸が非常に少ないことがわか

った。このことは、フルボ酸が比較的分解されやすい成分から成っているため、堆積後比較的短期間に分解されたり、水によって洗脱したためと推察される。また鈹質土壤では各種の金属イオンや遊離酸化物が土壤有機物と結合してこれを安定化しているが、泥炭土壤ではこのような作用が少ないため、フルボ酸の分解消失が急速に進んだものと考えられる。

>0.25mm画分, <0.25mm画分についても同様に、全炭素量は40%前後ではほぼ一定の値をとり、ヒューミン・腐植酸・フルボ酸画分についても、未分画試料の場合と同様の傾向が認められた。

2) C/N比

各土壤試料とそのヒューミン画分・腐植酸画分のC/N比を表2に示した。図5には、未分画土壤試料とそのヒューミン画分, 腐植酸画分, および>0.25mm試料, <0.25mm試料のC/N比の変化を示した。土壤中の有機物はその微生物分解が進行するほどC/N比を減少させるため、層位によるC/N比の変化は、泥炭の堆積した年代の気温や堆積条件の微妙な変動を反映したものと考えられるが、用いた試料の絶対年代や当時の植生等のデータが不足しているため、この点に

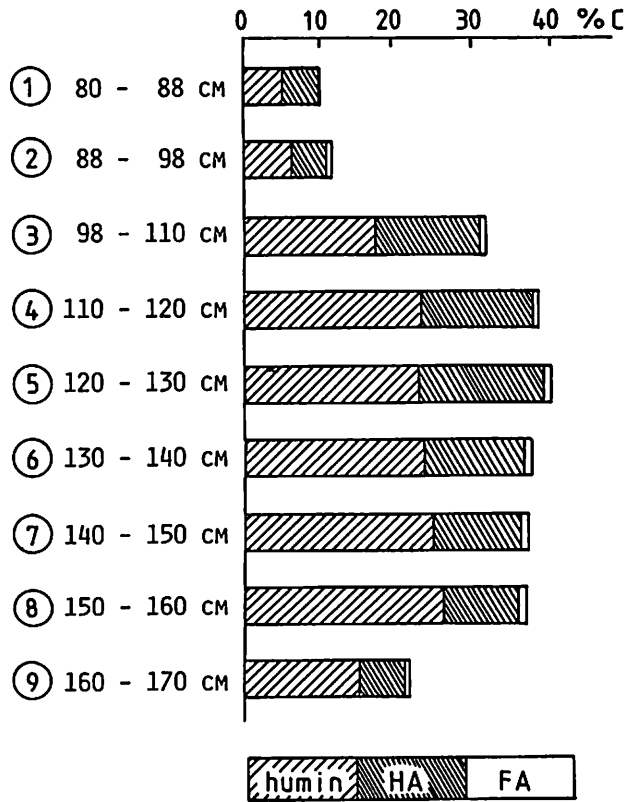


図4. 層位深と各腐植画分存在量の関係

についてはまだ明らかにすることができない。ただし③の試料は始良Tn火山灰の降灰した年代に堆積したものであり、この時代はウルム氷期の中で最も寒冷な時代であった（郷原, 1975）。このことと、試料③, ④のC/N比が高いことは大いに関連のあるものと考えられる。

ヒューミン画分のC/N比は、常に土壌のC/N比よりも高く、腐植酸画分のC/N比は、土壌のC/N比よりも低くなっていた。この結果は腐植酸の方が、ヒューミンよりも微生物分解を受けていることを示すものと考えられる。

また<0.25mm試料のC/N比は、>0.25mm試料より低くなっていた。これも粗大な画分の方が、微細な画分よりも有機物の分解が遅れていることによるものと考えられる。

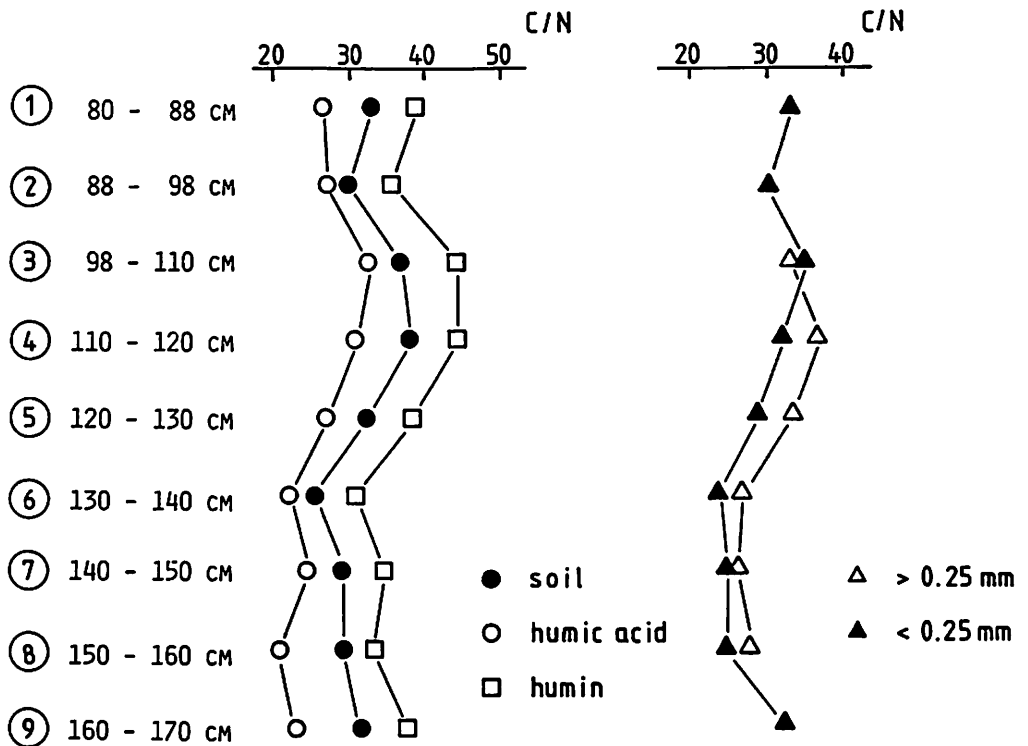


図5. 層位深とC/N比の関係

3) 脂質含量

未分画土壌試料の脂質含量を、土壌100g当りおよび炭素100g当りで、表3に示した。土壌に対する含量は、土壌の炭素含量と比例した変化を示し、炭素に対する含量は、各層位ではほぼ一定であった。森林土壌のL層（落葉層）の脂質含量が炭素100g当りで18g程度、A層では8～10g程度の値（大石, 1981）であることから、泥炭土壌の脂質含量はかなり高く、還元的条件によって脂質の分解が非常に遅れたものと考えられる。

4) 糖含量

未分画土壌試料のヘキソース含量、グルコース含量、ウロン酸含量、ペントース含量を表3に示した。ここで各糖含量は、糖に含まれる炭素量の全炭素量に対する割合で表した。

糖含量には層位の違いによる変化が見られず、ヘキソース含量は2.3～3.3%、ウロン酸含量は0.3～0.4%であった。また、ヘキソース中でグルコースが占める割合も65%前後であり、変化は見られなかった。ペントース含量は、値にばらつきがあったが、主に0.6%前後であった。

ここで植物中の糖含量、例えば稲わらのセルロース含量とヘミセルロース含量はそれぞれ、全植物体の35～40%であることから、泥炭中の糖は大部分が比較的早い時期に分解され、リグニンなどと結合した分解されにくい糖のみが残されたものと推察される。

泥炭土壌のウロン酸/ヘキソース比は、0.11～0.16の値を示した。この比はYoshida and Kumada (1979) により腐植質火山灰土では年代が古くなるほど増加することが報告されているが、埋没泥炭土では、そのような傾向は見られなかった。

表3. 未分画土壌の糖含量および脂質含量

	糖						脂質	
	ヘキソース 含量 (%)	グルコース 含量 (%)	ペントース 含量 (%)	ウロン酸 含量 (%)	グルコース ヘキソース ×100 (%)	ウロン酸 ヘキソース (U/H)	g脂質/ 100g土壌	g脂質/ 100g炭素
未分画①	2.53	1.57	0.63	0.37	62.1	0.15	2.12	18.8
②	2.37	1.48	0.60	0.34	62.4	0.14	2.25	17.4
③	2.50	1.67	0.60	0.34	66.8	0.14	7.32	21.1
④	2.67	1.82	0.40	0.33	68.2	0.12	7.88	18.5
⑤	3.32	2.22	0.86	0.36	66.9	0.11	8.18	18.9
⑥	2.86	1.66	0.43	0.39	58.0	0.14	7.03	18.7
⑦	3.27	2.21	0.66	0.44	67.6	0.13	6.45	15.7
⑧	2.29	1.50	0.27	0.34	65.5	0.15	7.15	17.6
⑨	2.31	1.79	0.42	0.37	77.5	0.16	3.45	16.5

注) 糖含量は糖炭素が土壌中の全炭素含量に対して占める割合で示した。

5) CuO酸化によるフェノール性化合物の生成量および組成

フェノール試薬による比色定量法で定量した全フェノール性化合物の量を、表4、図6に示した。腐植酸画分では、1g当りのフェノール性化合物の生成量は層位ごとにあまり変化がなく、土壌試料およびヒューミン画分では⑤をピークとして増減していた。土壌中の全炭素量の違いはほとんどないので、この増減は、泥炭試料中のリグニン含量の増減、ないしリグニンの分解性の増減を表わすことになる。最も安定な植物成分であるリグニンの含量がこのように増減することは考えにくいので、この分解生成物の収量の変化は、リグニンの分解性の変化を示すものと推察される。

フェノール性化合物の収量が非常に低いことから示されるように、CuO分解はリグニンの構造のうちほんの一部の易分解性部分を分解しているに過ぎない。従って、より嫌気的な状態で堆積したため好氣的分解の程度が低い堆積物ほど、より多量のCuO分解生成物を与えるものと考えられる。このように考えると、CuO分解によるフェノール性化合物の収量の変化は、湿原の水位の変化等によって引き起こされた堆積物の酸化還元状態の変化を反映している可能性も指摘しうる。

ガスクロマトグラフィーで分析された個々のフェノール性化合物の収量も表4に示した。p-ヒドロキシ安息香酸とバニリン、p-クマル酸とシリング酸については、ガスクロマトグラフィーのピークが重なったため区別されず、2つのフェノール性化合物の和で示した。コーヒー酸とフェルラ酸については、用いたCuO酸化分解の条件では、フェルラ酸が一部コーヒー酸へと脱メチル化されたため、両者の和で示した。

ガスクロマトグラフィー分析によれば、どの層位の試料からも、p-ヒドロキシフェニ

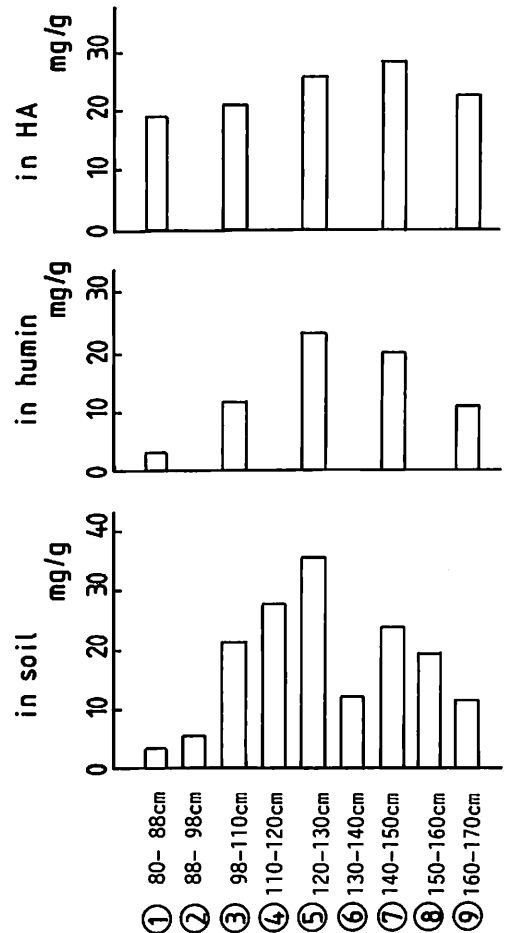


図6. 層位深とCuO酸化分解によるフェノール性化合物の収量の関係

表4. CuO酸化で生成した土壌試料と腐植画分のフェノール性化合物の絶対収量

	全フェノール性化合物 (比色) mg/g	各フェノール性化合物 (ガスクロマトグラフィー) mg/g						和
		p-ヒドロキシベンズアルデヒド	p-ヒドロキシ安息香酸 バニリン	バニリン酸	シリンガアルデヒド	p-クマル酸 シリンガ酸	コーヒー酸 フェルラ酸	
土壌								
未分画 ①	3.36	-	0.15	0.17	0.13	0.25	0.53	1.23
②	5.66	0.17	0.42	0.22	0.43	0.30	0.58	2.12
③	21.6	0.43	1.36	0.71	1.35	1.93	1.53	7.31
④	27.9	0.97	2.90	1.09	3.06	2.65	1.79	12.46
⑤	35.8	0.47	1.93	1.25	1.98	1.40	1.30	8.33
⑥	12.3	0.39	1.44	0.92	1.76	1.86	0.70	7.07
⑦	24.2	0.70	2.35	1.10	2.84	3.21	1.77	11.97
⑧	19.6	0.40	1.59	1.12	1.82	1.71	0.74	7.38
⑨	11.8	0.24	1.04	0.80	1.19	0.81	0.44	4.52
>0.25mm ③	12.7	0.13	0.82	0.69	0.58	1.56	2.14	5.92
⑤	23.5	0.69	2.02	1.04	1.97	2.89	2.00	10.61
⑦	14.9	0.37	1.31	0.67	1.73	1.39	1.44	6.91
<0.25mm ③	11.5	0.42	1.26	0.67	1.10	1.65	0.96	6.06
⑤	15.2	0.48	1.33	0.69	1.36	1.88	1.55	7.29
⑦	14.3	0.38	1.30	0.68	1.21	2.69	1.36	7.62

表4. (つづき)

	全フェノール性化合物 (比色) mg/g	各フェノール性化合物 (ガスクロマトグラフィー) mg/g						和*
		p-ヒドロキシベンズアルデヒド	p-ヒドロキシ安息香酸 バニリン	バニリン酸	シリンガアルデヒド	p-クマル酸 シリンガ酸	コーヒー酸 フェルラ酸	
ヒューミン								
未分画 ①	3.07	0.07	0.27	0.16	0.17	0.13	0.17	0.97
③	11.8	0.19	0.89	0.68	0.75	0.94	1.34	4.79
⑤	23.4	0.71	2.64	1.08	2.60	1.81	1.63	9.76
⑦	20.6	0.70	2.29	0.86	2.52	0.50	0.67	7.54
⑨	11.0	0.26	1.21	0.54	1.16	0.23	0.38	3.78
腐植酸								
未分画 ①	19.1	0.68	1.76	0.83	1.76	0.42	0.41	5.86
③	20.8	0.98	2.21	0.89	2.29	0.50	1.08	7.95
⑤	25.9	0.71	1.99	0.82	2.24	0.48	1.20	7.44
⑦	28.5	0.66	1.51	0.98	2.13	0.65	1.37	7.30
⑨	22.7	0.40	1.05	0.90	1.63	0.61	3.80	8.49

* 同定されたものの和

ル単位, バニリル単位, シリンジル単位を持つフェノール性化合物が検出された。Hedges and Ertel (1982) を参考とすれば、このことから、植生は草本の被子植物であると推察される。なお現地では、ヨシ、スゲなどのイネ科植物やハンノキなどの植物遺体が堆積物中に観察された。

未分画土壌試料の各フェノール性化合物の比率を計算すると、シリンガアルデヒドの比率は古い層ほど増加し、コーヒー酸とフェルラ酸の和の比率は古い層ほど減少した。ヒューミンについても、フェノール性アルデヒドの比率は古い層ほど増加し、フェノール性カルボン酸の比率は古い層ほど減少した。これが植生の変化に由来するものかまたは上にも述べたように堆積物の酸化的還元的状態の変化に由来するものか、今後検討する必要がある。腐植酸については、土壌試料やヒューミンと比較してp-ヒドロキシベンズアルデヒドやシリンガアルデヒドの比率が高かった。このことの原因については、まだよくわからず、さらに検討し考察すべきと考えられる。また、ガスクロマトグラフィーの分析条件についても、今後さらに改良すべきと思われる。

4. まとめ

還元的条件下で生成した泥炭土の、年代経過に伴う腐植の化学的性質の変化を明らかにすることを目的として、愛知県南設楽郡作手村大野原湿原堆積物の化学分析を行った。

試料は、地表からの深さ80cmから170cmまでの泥炭層で、そのうち80~98cmと160~170cmには粘土が含まれていた。また98~110cmには始良Tn火山灰(21,000~22,000YBPに降灰)が含まれていた。

供試した堆積物試料に含まれる有機物のほとんどがヒューミン態および腐植酸態であり、酸可溶のフルボ酸態有機物はほとんど存在しなかった。

C/N比については、ヒューミン画分よりも腐植酸の方が低く、>0.25mm画分よりも<0.25mm画分の方が低かった。このことは、ヒューミンよりも腐植酸の方が、また、>0.25mm画分よりも<0.25mm画分の方が、微生物による有機物分解が進行していることを示すものと思われる。

大野原湿原堆積物中の脂質含量は、森林土壌のL層の脂質含量とほぼ一致した値を示し、泥炭土壌の脂質が還元的条件下では分解されにくいことが示された。

堆積物試料の糖含量は、植物体の糖含量と比べてかなり低く、泥炭中の糖は大部分が堆積後比較的早い時期に分解されたことが推察された。

CuO酸化分解により生成したフェノール性化合物については、ガスクロマトグラフィーによる分析結果から、植生は草本の被子植物であると推察された。泥炭層の中央部から得られた試料の収量が最も高く、それより上部でも下部でも収量は減少した。また、個々のフェノール性化合物の比率についても、層位の上下により興味ある変動が認められた。これらの結果が、過去の気候変動等とどのように対応するのか、今後さらに検討されなくてはならない。

謝 辞

大野原湿原堆積物共同調査の機会を与え、また未発表資料を公開して下さった作手村教育委員会および大野原湿原研究グループの皆様に厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 藤井登美夫・作手団体研究グループ・新井房夫 (1986): 三河高原南部大野原湿原堆積物の堆積年代、日本第四紀学会講演要旨集、16, 38-39.
- 福井作蔵: 生物化学実験法A一般分析法1 (1969): 還元糖の定量法、東京大学出版会.
- 郷原保真: 氷河時代の日本列島 (1975): アーバンクボタ、11-特集=第四紀、4-11.
- Hedges, J. I. and Ertel, J. R. (1982): Characterization of Lignin by Gas Capillary Chromatography of Cupric Oxide Oxidation Products, *Anal. Chem.*, 54, 174-178.
- 弘法健三・大羽 裕: 火山灰土壌の生成論的研究 (第8報)(1974): 土肥誌、45, 293-297.
- 大石尚延 (1981): 土壌脂質の化学的研究、名古屋大学大学院農学研究科修士論文、表2-4, 表2-5.
- 沢井 誠: 作手団体研究グループ (1986): 愛知県作手村に分布する第四系、日本地質学会第93年学術大会講演要旨、121.
- 立川 涼 (1966): 土壌および液体試料中の有機物の迅速定量法ならびに糖類に関する二、三の定量法、土肥誌、37 (1), 28-33.
- Yoshida, M. and Kumada, K. (1979): Sugars in hydrolysates of buried humic horizons derived from volcanic ash, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 25, 581-589.
- 渡辺 彰 (1987): 土壌フルボ酸の化学的研究、名古屋大学大学院農学研究科修士論文、14-17.