

## 6. 埋没泥炭土の $^{14}\text{C}$ 年代と有機物組成

筒木 潔\*・白石祐彰\*・鍛塚昭三\*

### 1. はじめに

愛知県南設楽郡作手村にある大野原湿原の地下には、泥炭をはじめとする未固結の堆積物が、数mの厚さで残っている。本研究は、この堆積物の有機物組成および堆積物の $^{14}\text{C}$ 年代を調べ、有機物組成や堆積速度と過去の気候変動や作手高原をめぐる局地的な地形の変動との関連を解明しようとするものである。現在までに主として細田B断面および白須断面の試料を用いて、数点の試料のタンデトロンによる年代決定、炭素および窒素含量の測定、アルカリ酸化銅分解によって生成するフェノール性化合物の定量、脂質含量およびその組成の定量を行ってきたので、その結果を報告する。

### 2. タンデトロンによる $^{14}\text{C}$ 年代決定

#### 土壌断面試料

清岳露頭試料（深さ280cm付近、作手村教育委員会矢頭氏により採取されたもの、図1）、白須断面（1988年1月採取、図2）、および細田B断面（1987年2月採取、図3）から数点の試料を選び、年代測定を行なった。

#### 年代測定用試料調製法

清岳露頭試料および白須断面試料は凍結乾燥してあった試料から木質組織（清岳）および分解程度の低いヨシの稈部を選別し集めた。

細田B断面試料は冷蔵してあった未乾燥の10cm刻みの試料をさらに上下2層に分け、分解程度の低いヨシの塊茎（F）や稈部をピンセットで拾い出し集めた。これらの試料は蒸留水中で付着物をよく洗い落とした。

このようにして集めた植物残渣約500mgを200mlビーカー中に取り4% NaOH水溶液（100~200ml）を加え、ホットプレート上で1~2時間加熱した。その後ホットプレートからおろし、放置して試料をビーカーの底に沈澱させた。次に上澄液をデカレテーションして取り除き、新しいNaOH溶液を加え抽出操作を再び行った。この操作は、抽出液が殆ど着色しなくなるまで繰り返した。その後試料に10%HCl（100~200ml）を加えて、ホットプレート上で30分~1時間加熱した。加熱後上

\*）名古屋大学農学部 464-01 名古屋市千種区不老町

澄液を取り除き新しく HCl 溶液を加え抽出を再度行った。この HCl 抽出操作は 3 回行った。

NaOH-HCl 抽出を終えた試料は最後に蒸留水を加えホットプレート上で加熱した後放冷し上澄を除いた。これを乾燥させた後片方の端を閉じたパイレックス 9mm 管に採取し真空ポンプで排気しつつ封管し、電気炉中で 500°C で 3 時間加熱し炭化させた。炭化した試料と A g 粉末を重量比で 1 : 9 の割合 (モル比約 1 : 1) で混合し加圧機を用いてペレットとし (試料 8 ~ 12mg, A g 80 ~ 110mg)、名古屋大学年代測定資料研究センター・タンデトロン加速器質量分析計を用いて <sup>14</sup>C 年代を測定した。

#### 微細画分ヒューミンの調製および年代測定

白須断面より数点の試料を供試し、粗大な植物遺体 (0.5mm 以上) を除去した画分からアルカリ可溶分の除去およびフッ化水素処理によりヒューミンを調製し、その年代を測定した。

泥炭試料 5 g を 250ml ポリ瓶にとり、1N-NaOH を 200ml 加え、超音波で 30 分処理した。これを 0.5mm のフルイ (32mesh) により蒸留水で洗いつつ篩別し、通過画分 (0.5mm 以下) を集めた。通過画分は 500ml トールビンカーに移し、NaCl を 3% になるように加えて一夜放置した後、遠心分離により沈澱をあつめた。沈澱はさらに 3% NaCl を含む 10% NaOH で繰り返し抽出液の色がなくなるまで抽出し、残渣を集めた。残渣は 50ml ポリ遠心管に移し、46% フッ化水素水溶液 10ml および 2N-塩酸 10ml を加え、ポリ製ネジ蓋をして、80-95°C 温水浴中で 5 時間加熱した。酸加水分解液は遠心により除去して更新し、この操作を 3 回繰り返した。残渣は沈澱の一部が分散し、3000rpm では沈澱なくなるまで蒸留水により洗浄した。残渣はげんたく液に少量の希塩酸を加えて遠心して回収し、KOH を入れた真空デシケーター中で凍結乾燥した。この試料約 100mg を真空封管中で 500°C で 4 時間炭化させ、上記と同様にしてタンデトロン加速器質量分析計を用いて <sup>14</sup>C 年代を測定した。

#### 結果および考察

1. 清岳露頭 (図 1) の深さ 280cm 付近泥炭層の年代は以下の値を与えた。

32140 ± 440yBP (NUTA-697)

学習院大学での測定結果は > 34990yBP (Gak-12779) となったが、いずれにせよ大野原湿原堆積物の生成の開始時期が現在よりも 3 万 2 千年以上さかのぼることを示した。

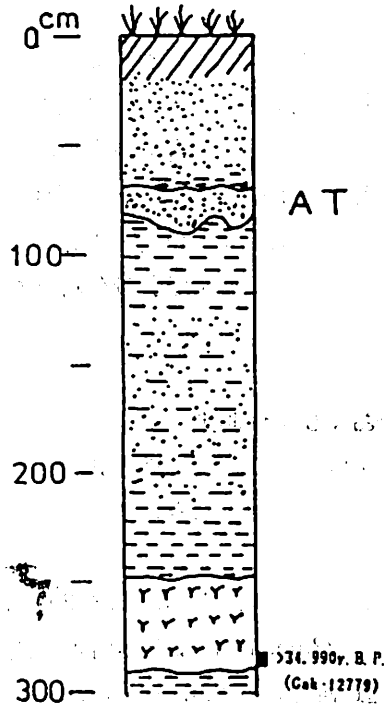


図1 清岳露頭断面模式図

2. 白須断面 (図2) の各層位に含まれた植物遺体の年代は以下の値を与えた。

A	48~ 52cm	2431±619 yBP, <u>3097±133 yBP</u>
B	68~ 72cm	3544±432 yBP, <u>3608± 49 yBP</u>
C	96~ 100cm	3669±631 yBP, <u>3839±435 yBP</u>
D	174~ 178cm	7079±273 yBP, <u>6055±245 yBP</u>
E	206~ 210cm	9500±409 yBP, <u>8820±184 yBP</u>

各層位に2つの値を示されているのは、それぞれの試料について2回測定を行ったためである。アンダーラインで示したように、これら2つの値のうち、A、B、Cについては測定誤差の小さい古い方の年代をより実際の年代に近いものと考えた。他方D、Eの年代については、沢井(1991)により140cm付近にアガホヤ火山灰(約6300年前)が、165cm付近にU-OKI火山灰(約9300年前)らしいものが観察されたことを考慮すると、古い方の年代を採用すべきものと考えた。これらの結果は白須地点では泥炭層の生成は約9500年前に始まったことを示している。またこの断面における泥炭の堆積速度は平均して1年当り2mm弱と計算されたが、断面の下部

(第3・第4泥炭層)では堆積速度がさらに遅く、上部では速い傾向が認められた。断面下部の堆積速度が遅いのは、これらの層位が最終氷期の終了後急速な温暖化が進行した時代に相当すること、火山灰の降灰や土砂の流入により湿原の水質が富栄養化し、有機物の分解が促進されたこと等によるものと考えられる。断面上部は有機物含量も多いことから大野原湿原は水量も多く安定な状態が保たれていたものと考えられる。

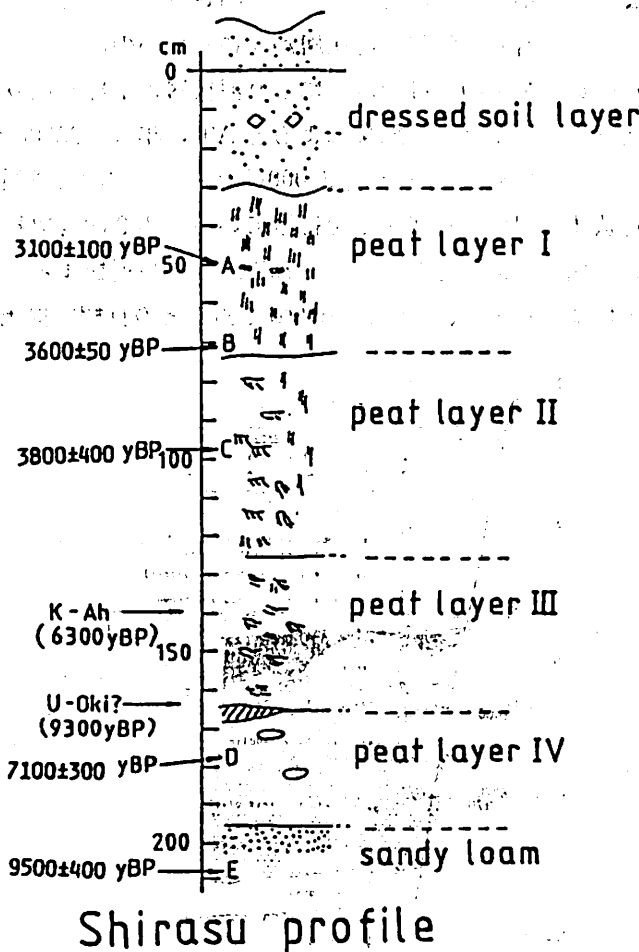


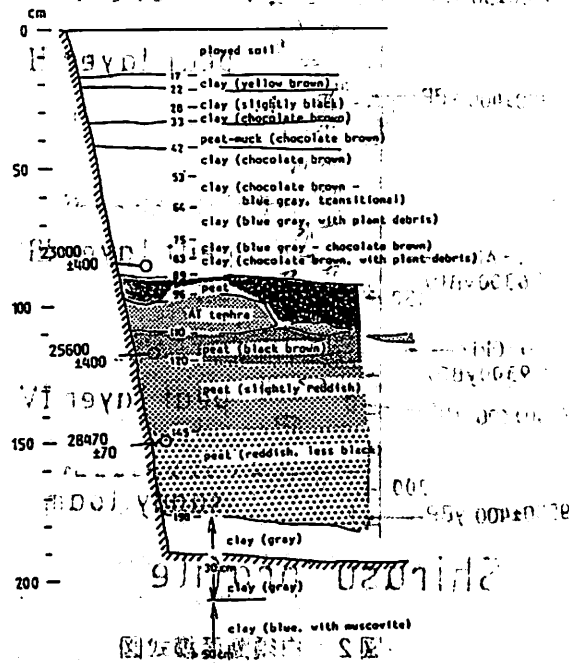
図2 白須断面模式図

3. 細田B断面(図3)各層位に含まれた植物遺体の年代は以下の値を与えた。

F: 80~88cm  $23000 \pm 400$  yBP

G ;	98~ 105cm	6930± 10 yBP
H ;	115~ 120cm	25600±400 yBP
I ;	150~ 155cm	28470± 70 yBP
J ;	165~ 170cm	26149±233 yBP

この断面ではAT付近の試料(G)についても年代測定を行ったが、予想に反し若い年代(6930 yBP)を与えた。この若い年代は、分析試料がなんらかの理由で現代炭素により汚染されたためと考えられる。ここで得られた結果は細田地点の泥炭層は少なくとも2万8千年以上前にその生成が開始されたことを示している。80cm以浅の約2万3千年よりも若い年代の泥炭層が存在しないのは、いつ起こったものかはまだわからないが、多量の土砂の流入により泥炭層の上部が削り取られたことによるものと考えられる。またこの結果によるとATの年代が23000年から25600年の間に入ることになり、従来の22000から23000yBPという定説と矛盾するが、本研究では純粋な植物遺体を用いて年代決定を行っているため2次有機物による汚染が少なく、より古い年代を与えたものと考えられる。また最近松本ら(1987)もATの年代は従来の年代よりも古く、24,720yBP頃であるとの見解を提出している。



Hosoda profile

図3 細田B断面模式図

4. 白須断面各層位試料から得られた微細画分ヒューミンの年代は以下の値を与えた。

96～ 100cm	1060±250 yBP
116～ 120cm	1133±217 yBP
136～ 140cm	4216±354 yBP
160～ 164cm	4404±553 yBP
170～ 174cm	1803± 77 yBP

微細画分ヒューミンは土壤の鉱物粒子と強く結合した有機物であり、通常、土壤の各種の画分の中では、最も古い年代を与えることが期待される。しかしこの泥炭土壤の微細画分ヒューミンの年代は、期待した値よりもはるかに若い年代を与えた。

このような若い年代が得られたことの原因としては、周辺の丘陵地でより若い年代に形成された有機物がヒューミンの形で土壤鉱物と結合してこの泥炭地内に流入した可能性が考えられる。また泥炭地では可溶性有機物が下方に浸透する事が考えられるため、このような上部の若い年代を持つ有機物が下部の粘土鉱物と結合してヒューミンとなった等の理由も考えられる。白須断面の有機物は通常の泥炭土よりもはるかに黒色度が強く、新井ら(1990)はこれを周辺の丘陵地で火山灰の降灰に引き続いて生成した黒ボク土が湿原内に流入したためと考えているが、ここで得られた結果もこのような推定と符号する。

### 3. 全炭素量・C/N比(図4-1, 2)

炭素及び窒素含量の測定はCNコーダー法により行った。

泥炭が由来するヨシ等の植物遺体は分解前は100付近の非常に高いC/N比を示すが、微生物分解が進むに伴って窒素成分は分解者の体の中に保持されるのに反して、炭素はエネルギー源として利用された後はCO<sub>2</sub>として揮散するためC/N比は減少し、30から40の間に値に達する。しかしその後有機物の腐植化がさらに進行すると、菌体成分やリグニン蛋白複合体として固定された窒素が再び無機化されるためC/N比は大きくなるものと考えられる。

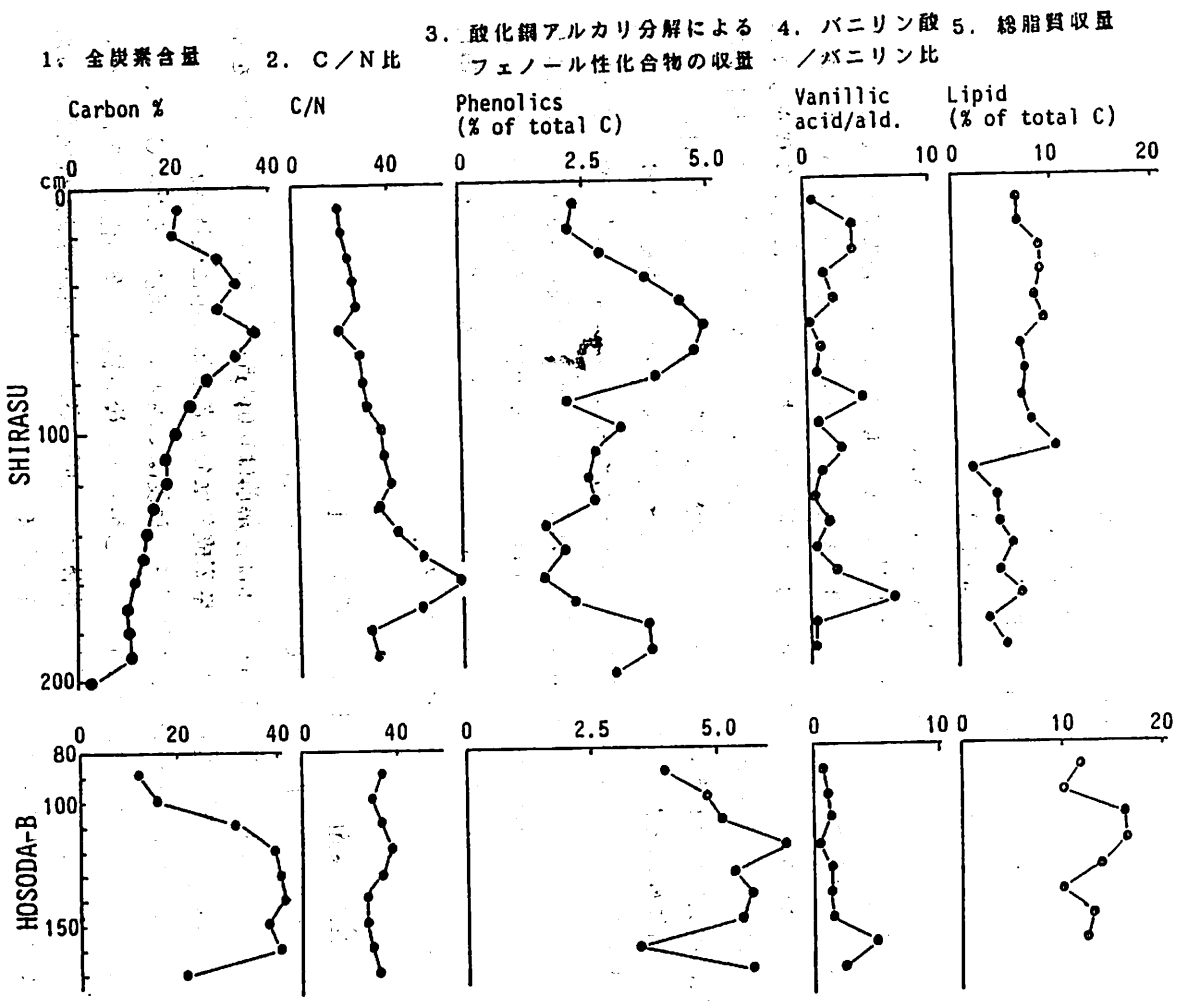


図4 白須断面および細田B断面の堆積物の有機物組成

白須断面では、層位が深くなるに伴い全炭素含量が少なくなり、他方C/N比は大きくなった。C/N比は特に第3泥炭層最下部(160cm付近)で最高値を示した。C/N比の増大は泥炭中の蛋白態等の窒素成分が、堆積年代の経過とともに無機化

し系外へ失われたことを示唆する。断面の最下部でC/Nが再び低くなったことは、あとで述べるようにこの層位のフェノール性化合物含量が高いこと、バニリン酸/バニリン比が低いこと等から、この層位が、湿原の水位が高かった等の理由で、嫌気的な条件で形成したことを示唆する。

細田B断面では試料の炭素含量は120cmから160cmにかけては約40%でほとんど有機物のみからなることを示したが、始良火山灰の降灰以降炭素含量が著しく減少した。C/N比は30から40の間で比較的一定していた。細田Bの泥炭層はその年代から最終氷期の最盛期に生成したものであり、寒冷な気候と湿原状態の安定な維持により安定な泥炭生成が進行していたが、始良火山灰の降灰によりなんらかの環境の変化が起こったものと思われる。細田断面の泥炭堆積層が安定な生成環境の下で形成されたことは、渡辺・堀尾(1989)により、無機成分の組成からも推察されている。

#### 4. 酸化銅アルカリ分解によるフェノール性化合物の生成(図4-3)

フェノール性化合物の収量は、白須断面では第1泥炭層と第4泥炭層で高く、第2泥炭層と第3泥炭層では低い傾向を示した。細田断面では始良火山灰の降灰以降と160cm付近の1試料を除いて白須断面よりもかなり高い収量を示した。

この結果はC/N比の結果から考察したことと同様に、細田Bの泥炭層では寒冷な気候と湿原状態の安定な維持により分解度の低い泥炭生成が進行したこと、白須断面の第2泥炭層と第3泥炭層では温暖な気候と火山灰や土砂の流入による富栄養化により有機物の分解が進行したこと等を反映しているものと考えられる。

バニリン酸とバニリンの比率も興味ある変動を示した(図4-4)。すなわち、フェノール性化合物の収量の高い試料はバニリン酸とバニリンの比率が低く、フェノール性化合物の収量の低い試料はバニリン酸とバニリンの比率が高い傾向を示した。バニリン酸はバニリンの酸化物であることから、泥炭有機物の酸化分解の進行にともなってこの値は増大し、他方フェノール性化合物含量は減少したのと考えられる。

個々のフェノール性化合物の構成比からは、その堆積物が由来した植物の種類を推定することができる。本研究で供試した泥炭試料はいずれもシリンジル化合物およびケイヒ化合物の構成比が高く、草木由来のリグニンの構造を反映していた。しかしその中でも白須断面ではケイヒ化合物の割合が細田断面よりも高いことから、白須断面ではイネ科植物の影響が現れているものと推定した。



## 5. 脂質の分析 (図4-5)

脂質の中には数万年の年代を経てもかなり安定に存在するものがあり、土器などに付着した脂質の分析は考古学にも応用されている。また泥炭土壌は各種の土壌の中でも最も脂質含量の高いことが知られている。本研究では現在までのところ総脂質の定量および長鎖脂肪酸の定量しか行っておらず、脂質の構成成分の分析は現在進めているところである。

脂質はベンゼン：メタノール=6：4の溶媒を用い超音波(15分)処理しつつ4回抽出し、溶媒を除去し乾燥重量を測定した。ベンゼン・エタノールによるソクスレー抽出と比較して収率は低いが、抽出中の脂質の変質は少ないと思われる。

フェノール性化合物の収量の変化と比べて、泥炭層内での脂質の収量は変化が小さかったが、白須断面の第2泥炭層と第3泥炭層の境界(125cm付近)より上では収量が著しく増大し、堆積環境に大きな変化のあったことが推測された。また白須断面に比べ細田断面のほうが全体として総脂質の収量は大きく、フェノール性化合物の収量の結果と合わせ、細田断面の泥炭の分解が進んでいないことが示された。ただし始良火山灰の降灰層(98-110cm)および泥炭層の中間付近(140-150cm)で総脂質収量の一時的な低下が認められ、環境の変動が推察された。

長鎖脂肪酸は炭素数16から30までのものが検出されたが、収量は炭素鎖の長いものほど増加してC28(モンタン酸)で最大に達した。また炭素鎖の短いものほど分解を受けやすいことが示唆された。図5にステアリン酸およびモンタン酸の収量の断面内での変化を示す。これらの脂肪酸の収量も、安定な湿原状態が維持されていたと考えられる細田断面では高く、酸化的状態と還元的状態が繰り返したと考えられる白須断面では低く、また変動が著しかった。ステアリン酸とモンタン酸の比率も泥炭層内で著しい変動を示し、酸化的状態にあって有機物分解が盛んに起こったと思われる層位ではこの比が低くなった。モンタン酸の収量はまた白須断面110cm付近で著しく高い値を示したが、近藤鍊三氏によるプラントオパール分析の結果(私信)ではこの層位にはネザサのオパールが多量に検出されたことから、植物の種類も個々の脂肪酸の収量に大きな影響を及ぼしたものと考えられる(本報告集総合討論参照)。

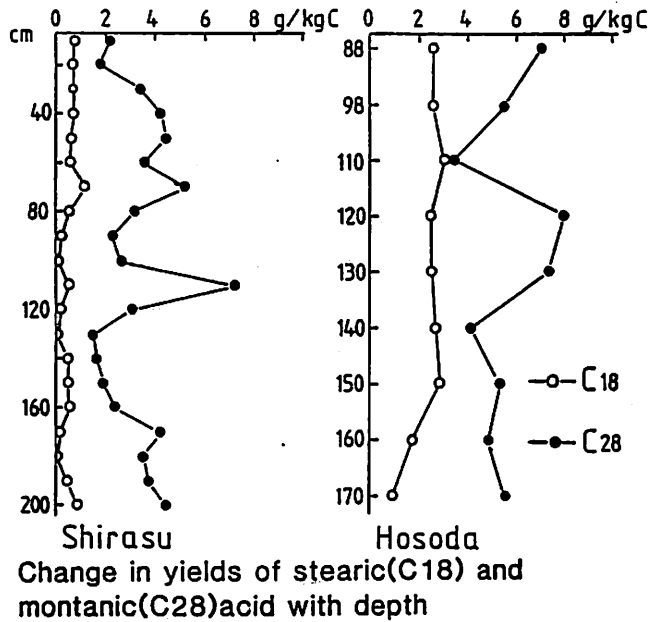


図5 白須断面および細田B断面におけるステアリン酸 (C<sub>18</sub>) およびモンタン酸 (C<sub>28</sub>)含量の変化

### 引用文献

- 1) 沢井 誠 (1991) 大野原湿原堆積物中に新たに見いだされた広域テフラ。大野原湿原報告集Ⅱ p.34-41.
- 2) 新井重光・中井 信・大塚紘雄 (1990) 大野原泥炭の腐植及び無機成分に認められた黒ボク土の性質。ペドロジスト, 第34巻; 第1号, p.31-36.
- 3) 渡辺栄次・堀尾正和 (1989) 大野原湿原断面の化学成分分布の特徴。大野原湿原報告集Ⅰ, p.30-39.
- 4) 松本英二・前田保夫・竹村恵二・西田史朗 (1987) 始良 Tn 火山灰 (AT) の <sup>14</sup>C年代。第四紀研究, 第26巻, 第1号, p.79-83.