

## 8. フェノール性化合物組成から見た大野原湿原の変遷 (古宮城址前水田86-1断面の分析から)

筒木 潔<sup>1)</sup>・江崎幾朗<sup>2)</sup>・歟塚昭三<sup>2)</sup>

1) 帯広畜産大学      2) 名古屋大学農学部

### 1. はじめに

筒木ら(1989, 1991)は主に約23,000yBPより古い時代に形成された細田断面および約9,500yBP以降に形成された白須断面の有機物組成から大野原湿原の状態の変化について考察してきたが、本報告では細田・白須の両断面の時代を1断面内に含む古宮城址前水田86-1断面のフェノール性化合物組成の変化から、現世植生のフェノール性化合物組成とも対比しつつ、湿原の状態の変化について考察したので報告する。ここでフェノール性化合物組成に着目したのは、これが主としてリグニンに由来すると考えられるからである。リグニンは植物体の骨格を形成する主要成分であり、フェニルプロパン系の構造単位が炭素-炭素あるいはエーテル結合で縮合した複雑な構造を持つ無定型の高分子である。リグニンを構成するフェニルプロパン単位の組成は広葉樹・針葉樹・草本などの種類毎に特徴があり、また嫌気的条件下では分解を受けにくいため、泥炭中のリグニンの化学組成は堆積当時の植生環境や堆積環境をよく反映すると考えられる。

### 2. 試料および方法

試料 古宮城址前水田86-1断面から4 cm毎に採取された試料

方法 炭素および窒素含量は既報(1989, 1991)と同様にCNコーダーによって定量した。

フェノール性化合物組成も既報(1989, 1991)と同様に酸化銅アルカリ分解法によって生成したものをガスクロマトグラフィーによって定量した。

### 3. フェノール性化合物組成が意味すること

前報(1991)で報告したように、白須断面は現地での観察により4層の泥炭層に区分された。86-1断面においても作手団体研究グループら(1989)によって土色や無機物の混入状況を中心に詳細な断面記載が行われている。本研究ではこの断面記載を参考としつつ、フェノール性化合物の組成の特徴が本断面の層準区分とどのように関連しているかを検討した。また本断面の層準区分と石田・中堀(1987)による花粉分析からの年代区分との対応関係についても検討した。

酸化銅アルカリ分解生成物の組成は非常に複雑であるため、意味のあるいくつかの化合物群に分類してその変動を追跡することが望ましい。そこで、本研究では酸化銅アルカリ分解生成物の収量について、相関行列を用い主成分分析を行った。表1に示したように、第1主成分はフェノール酸およびアセトフェノンによって、第2主成分はケイ皮化合物によって、第3主成分はフェノールアルデヒドによって、第4主成分は安息香酸によって代表された。以上の4主成分によって、同定された酸化銅アルカリ分解生成物の全てが包含され、また累積寄与率は90.1%に達した。フェノール性化合物の分類としては、p-ヒドロキシフェニル化合物、バニリル化合物、シリンジル化合物というメトキシ基の数による分類も重要であるが、主成分分析の結果からすれば、泥炭土の断面におけるフェノール性化合物の量と質の変動を説明するためには、フェノール酸、アセトフェノン、フェノールアルデヒド、ケイ皮酸という分類の方が重要であると考えられる。

Table 1 Principal Component Analysis of CuO Degradation Products.

DEGRADATION PRODUCTS	EIGENVECTOR			
	Z1	Z2	Z3	Z4
BENZOIC ACID	0.229	-0.158	-0.101	0.856*
P-OH BENZOIC ACID	0.310*	-0.306	-0.119	-0.100
VANILLIC ACID	0.342*	-0.129	-0.117	-0.183
SYRINGIC ACID	0.348*	0.0006	-0.148	-0.178
P-OH ACETOPHENONE	0.299*	-0.287	0.090	0.101
ACETOVANILLON	0.331*	-0.264	0.008	-0.169
ACETOSYRINGONE	0.327*	-0.239	-0.008	-0.135
P-OH BENZALDEHYDE	0.252	0.271	0.477*	0.286
VANILLIN	0.213	0.211	0.603*	-0.214
SYRINGALDEHYDE	0.286	0.305	0.211*	0.030
P-COUMARIC ACID	0.260	0.442*	-0.351	-0.070
FERULIC ACID	0.223	0.499*	-0.416	0.050
EIGENVALUE	7.616	1.617	0.917	0.664
PROPORTION	0.635	0.135	0.077	0.055
CUMULATIVE PROPORTION	0.635	0.769	0.846	0.901
PRINCIPAL COMPONENTS	PHENOLIC ACIDS & ACETOPHENONES	CINNAMYL- ACIDS	PHENOLIC- ALDEHYDES	BENZOIC- ACID

図1は本断面の炭素含量およびC/Nの変化、図2は全フェノール性化合物の収量、図3・4はフェノール性化合物をフェノール酸、アセトフェノン、フェノールアルデヒドおよびケイ皮化合物に分類した場合の各化合物の収量、図5・6は各化合物群の相対割合を示したものである。

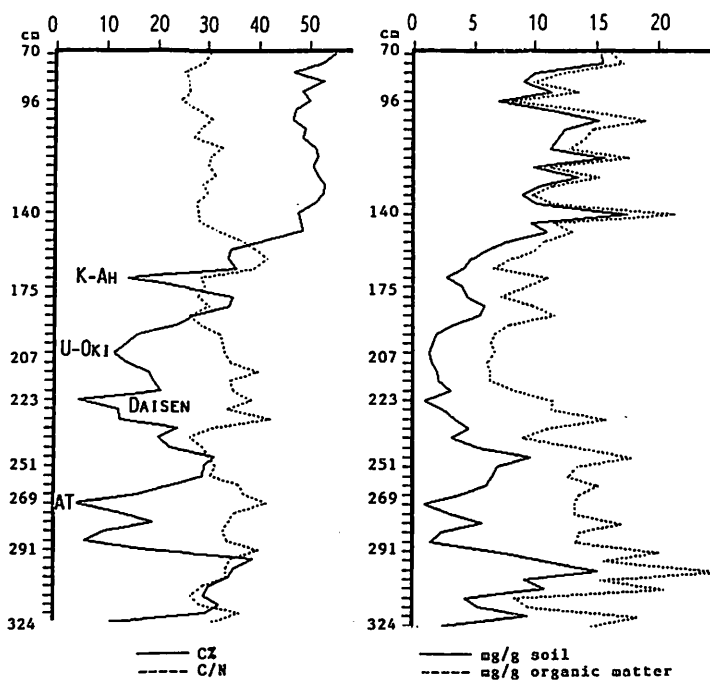


図1 古宮城址前86-1断面における炭素含量およびC/Nの変化

図2 酸化銅アルカリ分解によって生成したフェノール性化合物の総収量

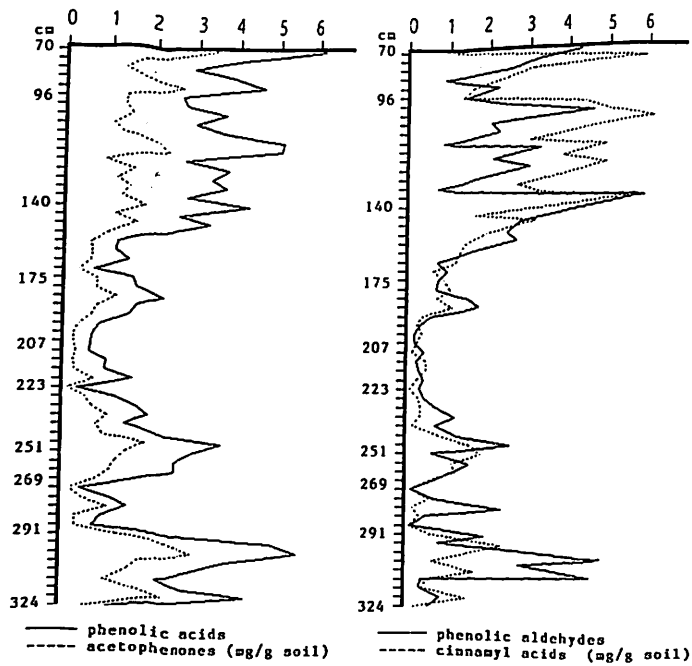


図3 フェノール酸およびアセトフェノン類の収量の変化

図4 フェノールアルデヒドおよびケイ皮酸の収量の変化

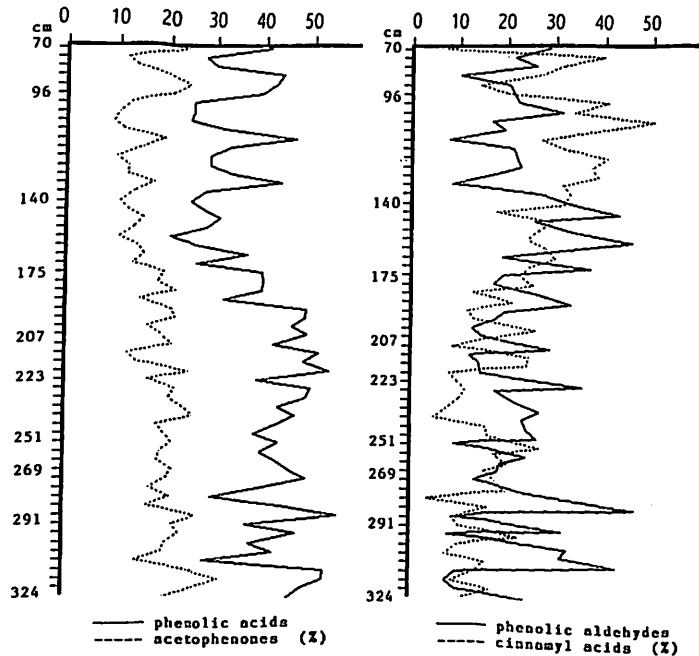


図5 フェノール酸およびアセトフェノン類の収量の全フェノール性化合物に対する割合

図6 フェノールアルデヒドおよびケイ皮酸の全フェノール性化合物に対する割合

これらのフェノール性化合物の組成は、給源となった植物の種類や、それらが堆積した後の分解や腐植化の程度を反映するものである。植物の種類および木質組織・非木質組織の違いはp-ヒドロキシフェニル化合物、バニル化合物、シリンジル化合物、およびケイ皮化合物の組成に大きく影響することが知られている (Hedges and Mann 1979)。また腐朽していない植物組織から得られる酸化銅アルカリ分解生成物は主としてフェノールアルデヒドおよびケイ皮化合物であり、フェノール酸の割合は低い。フェノール酸の割合の増大は主として堆積後の酸化分解や腐植化による場合が多いと考えられるため (Ziegler et al 1985, Koegel 1986)、主成分分析の結果は、大野原湿原土壌断面におけるフェノール性化合物の変化が主として植物遺体の堆積後の変化を反映していることを示唆するものと考えられる。

すなわち、全有機物に対するフェノール性化合物の収率の減少はリグニン構造の分解減少を示唆し、フェノール酸の割合の相対的増大は、アルデヒド基が酸化を受けてカルボキシル基に変化したことを示唆する。またシリンジル化合物の割合の高いことは草本植生が卓越していたことを、ケイ皮酸の割合が高いことは特にイネ科草本の卓越していたこと (Higuchi et. al, 1967) を示唆する。

#### 4. フェノール性化合物組成による古宮城址前水田86-1断面の区分

上記のようなフェノール性化合物組成の変動から大野原湿原86-1断面は以下のように区分された。

第Ⅶ層 324cmから292cmまで。土色7.5YR2/3、植物片の色10YR4/3。

大野原湿原の形成開始から最初の土砂流入直前まで。

高い炭素含量 29.4-39.2%が特徴

この層はフェノール性化合物組成により以下の2層に区分された。

Ⅶ-2 324cmから311cmまで。

フェノール性化合物の収量は一端増加した後減少。p-ヒドロキシ安息香酸やバニリン酸の比率が高く、アルデヒド類やケイ皮化合物の比率が低い。このことは低層湿原として大野原湿原堆積物の集積が開始した様子を示唆している。

Ⅶ-1 311cmから292cmまで。

フェノール性化合物の収量が急激に増加するが土砂の流入により再び減少する。またバニル化合物中のバニリンの比率やシリンジル化合物中のシリンガルデヒドの比率もこの時期に急激に増大していることから、リグニンの酸化的分解があまり進んでいないことが示唆された。このことはすなわち高層湿原への移行を示している。

第Ⅵ層 292cmから268cmまで。

最初の土砂の流入から始良火山灰の降灰直前まで。

Ⅵ-3 292cmから283cmまで。

292cm付近に厚さ1から2cmのレンズ状の砂層。その後土色7.5YR4/1の良く分解した泥炭。土砂の流入層(292cm付近)では炭素含量およびフェノール性化合物の収量が著しく減少するとともに、バニリル化合物のバニリン酸の割合が著しく増大し90%以上になった。

Ⅵ-2 283cmから277cmまで。土色10YR2/2

その後炭素含量およびフェノール性化合物は再増加しp-ヒドロキシベンズアルデヒド、バニリンシリンガルデヒドなどのアルデヒドの割合が増大し湿原状態の回復を示した。

Ⅵ-1 277cmから268cmまで。

砂層。始良火山灰。植物片の色10YR4/4  
始良火山灰の降灰により炭素含量およびフェノール性化合物の収量は極小となった。

第Ⅴ層 268cmから250cmまで。土色7.5YR2/2、植物片7.5YR3/2

始良火山灰の降灰による湿原の消滅以後湿原が回復しするが、乾燥化により再び湿原の後退が始まるまで。

始良火山灰降灰以後、この時期を通じて炭素含量およびフェノール性化合物収量は増加し続ける。バニリル化合物、p-ヒドロキシ化合物、シリンジル化合物の割合はほぼ等しく一定となった。すなわち安定な湿原状態が回復したことを示唆した。またケイ皮化合物中のp-クマル酸の比率が高くなり、ヨシやヌマガヤなどのイネ科植物の繁茂を示唆したが、この期の終わり頃からフェノール性化合物の減少が始まり湿原の後退が示唆された。

第Ⅳ層 250cmから207cmまで。

湿原の乾燥後退期

Ⅳ-3 250cmから227cm 土色7.5YR3/3 植物片の色7.5YR5/6

炭素含量およびフェノール性化合物の収量は急激に減少し、バニリル化合物群の割合やp-ヒドロキシ安息香酸やバニリン酸の比率は著しく増大した。他方ケイ皮化合物の比率は急激に低下した。これらの傾向は湿原の乾燥化および湿原植物の減少を示唆した。

Ⅳ-2 227cmから223cm

砂層(7.5YR5/4)。植物片なし。黒雲母、石英、長石の角張った結晶片。  
土砂の流入ないし大山系火山灰\*の降灰により炭素含量は極小値に達し

た。

N-1 223cmから207cm

泥炭層。土色7.5YR3/3。植物片なし。

炭素含量やフェノール性化合物の収量は前前期(N-3)のレベルまでいったん回復したがその後再び減少した。バニリル化合物の割合の増大やバニリン酸の割合の卓越などの傾向は継続したが、p-クマル酸の割合は若干増大しイネ科植物の回復が示唆された。207cm付近の炭素含量の極小は鶴陵隠岐火山灰\*\*の降灰による可能性がある。

\*, \*\*) 本断面ではこれらの火山灰の同定はまだ行われていないが、ごく近傍で採取された85-1 a 断面でこれらの火山灰の存在が確認されている(作手団体研究グループら、1989)。

第Ⅲ層 207cmから140cm

湿原植生の再形成期。鬼界アカホヤ火山灰の降灰を経て湿原が回復するまで。

Ⅲ-3 207cmから195cm

泥炭層。土色7.5YR4/4。植物片7.5YR4/3。

Ⅳ期を通じて進行した炭素含量およびフェノール性化合物の減少は鶴陵隠岐火山灰の降灰で極小値に達したが、その後Ⅲ-3期では再び増大し始めた。炭素含量やフェノール性化合物の収量は再び増加し、p-ヒドロキシ安息香酸やバニリン酸の比率は減少し、他方ケイ皮化合物の比率は増大し始めた。

Ⅲ-2 195cmから179cm

泥炭層5YR2/1 植物片5YR4/4

フェノール性化合物中のバニリル化合物の割合は減少し、他方p-クマル酸やフェルラ酸などのケイ皮化合物の割合は増大し、湿原植物の回復の傾向が示唆された。

Ⅲ-1 179cmから140cm

179cmから171cm 泥炭層5YR4/6 植物片5YR4/6

171cmから160cm 泥炭層7.5YR2/1 植物片5YR4/2

160cmから140cm 泥炭層5YR2/1 植物片5YR4/2

Ⅲ-2期でかなり増加した炭素含量およびフェノール性化合物の収量は、175cmから171cmにかけての鬼界アカホヤ火山灰の降灰により一端減少したがⅢ-1期の終わり頃には再びⅢ-2期よりも増加した。フェノール性化合物中バニリル化合物の占める割合は減少し、この期以降30~40%ではほぼ一定

値を示した。他方p-ヒドロキシ化合物や シリンジル化合物の占める割合もほぼ一定値に達した。またケイ皮化合物中のp-クマル酸、バニル化合物中のバニリン、シリンジル化合物中のシリングアルデヒドの割合が増大し、安定な湿原状態の形成が示唆された。

第Ⅱ層 140cmから96cm

泥炭層2.5YR2/1 植物片5YR4/4

湿原の低層湿原化。ケイ皮化合物の卓越。

炭素含量は約50%で一定値に達した。フェノール性化合物の収量は高いがかなりの変動を示した。ケイ皮化合物（p-クマル酸およびフェルラ酸）の割合が非常に高いが、他方アルデヒド類の割合は低下した。すなわち低層湿原化が示唆された。近藤らによるプラントオパール分析ではこの時期にネザサの侵入も示唆されている。

第Ⅰ層 70cmから96cm

泥炭層2.5YR1.7/1 植物片5YR3/6

炭素含量は前期と変わらないがフェノール性化合物の収量やケイ皮化合物の占める割合はこの期の初期に一端減少した後再び増加した。他方フェノール酸やアセトフェノンの占める割合は、この時期に増大している。

## 5. 花粉分析との対応

石田・中堀（1987）は本研究で調査した断面のすぐ近傍で採取したポーリングコアを用いて花粉分析を行っている。氏らの研究結果によると、大野原湿原の花粉ダイアグラムは、a) ツガ属-モミ属-トウヒ属-五葉松時代（～約17,000年前）、b) 移行期（約17,000～12,000年前）、c) コナラ亜属-ブナ属-クマシデ属-ケヤキ属時代（約12,000～5,500年前）、d) 移行期（約5,500～4,000年前）、e) アカガシ亜属-モミ属-コナラ亜属時代（約4,000～2,000年前）、f) 二葉松-アカガシ亜属-コナラ亜属-モミ属時代（約2,000年前～現在）に区分されている。

本研究において区分した第Ⅶ、Ⅵ、Ⅴ層は花粉分析におけるa) ツガ属-モミ属-トウヒ属-五葉松時代に対応するものと考えられる。この時期は始良火山灰の降灰を挟んでかなりの変動は見られるものの有機物当りのフェノール性化合物の収量も高く（図2）、またフェノールアルデヒドの比率は高いがケイ皮酸の割合は低い傾向が認められた。花粉分析の結果は、この時期ヤマモモ科（ヤチヤナギ）・ミズゴケ・カヤツリグサ科（スゲ類）など高層湿原を代表する植物が優勢であり、大野原湿原は高位湿原の状態が長期間維持されていたことを示している。このこととフェノール性化合物の組成・収量の傾向は良い対応を示すものと考えられる。すな



わち寒冷かつ嫌氣的な状態の下でリグニンの分解が抑制され、フェノールアルデヒドの比率が高く維持され、またミズゴケはケイ皮化合物を全く含まないことからケイ皮化合物の割合が低くなったものと考えられる。

第Ⅳ層は花粉ダイアグラムにおける a) - c) 移行期に対応する。花粉分析ではこの時期は花粉密度が高く泥炭の堆積速度が遅かった可能性があるかと推定されているが、本研究の結果でもフェノール性化合物の有機物当りの含量が減少し、フェノール酸の割合も増大していることから、リグニン成分の酸化的分解が著しかったことが推察される。

第Ⅲ層は花粉ダイアグラムにおける c) コナラ亜属 - ブナ属 - クマシデ属 - ケヤキ属時代および c) - e) 移行期に対応する。この期においては乾燥した気候から湿潤な気候へと変化していったこと、イネ科やカヤツリグサ科の草本が増加していったことが花粉組成から示されているが、フェノール化合物組成における総収量の増大、フェノールアルデヒドやケイ皮酸の割合の増大などの傾向は花粉分析の結果と良く一致している。

第Ⅱ層は花粉ダイアグラムにおける e) アカガシ亜属 - モミ属 - コナラ亜属時代に対応する。湿潤な気候であることと同時に、湿原植生としてはハンノキ・シダ類・キク科植物なども多く湿原は低層化していたことが推察されるが、フェノール化合物組成もこれを支持している。

第Ⅰ層は土色およびフェノール性化合物組成から第Ⅱ層とはっきり区別できたが、これは花粉分析における f) 二葉松 - アカガシ亜属 - コナラ亜属 - モミ属時代への移行によって示唆される冷涼湿潤な気候と対応するものであろう。

このように、フェノール性化合物組成は花粉分析の結果とも良い対応関係を示した。

## 6. 引用文献

- 1) Hedges, J. I., and Mann, D. C. (1979) : The Characterization of Plant Tissues by Their Lignin Oxidation Products, *Cosmochimica et Geochimica Acta*, 43, 1803-1809
- 2) Higuchi, T., Ito, Y. Shimada, M. and Kawamura, I. (1967) : Chemical Properties of Milled Wood Lignin of Grasses. *Phytochemistry*, 6, 1551-1556
- 3) 石田仁・中堀謙二 (1987) : 愛知県作手村大野原湿原の花分析. 日本林学会中部支部論集, 35, 135-138
- 4) Koegel, I. (1986) : Estimation and Decomposition Pattern of the Lignin Component in Forest Humus Layers. *Soil Biol. Biochem.*, 18, 589-594

- 5) 作手団体研究グループ・大野原湿原研究グループ・新井房夫 (1989) : 大野原湿原堆積物の堆積年代. 大野原湿原研究会報告集 I, 1-13
- 6) 筒木 潔・武内良恵・渡辺 彰・鍬塚昭三 (1989) : 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 -. 大野原湿原研究会報告集 I, 42-52
- 7) 筒木 潔・白石祐彰・鍬塚昭三 (1991) : 埋没泥炭土の<sup>14</sup>C年代と有機物組成. 大野原湿原研究会報告集 II, 24-33
- 8) Ziegler, F., Koegel, I. and Zech, W. (1985) : Alteration of Gymnosperm Lignin and Angiosperm Lignin during Decomposition in Forest Humus Layers. Z. Pflanzenernaehr. Bodenk. 149, 323-331