

埋没泥炭土の有機物組成

筒木 潔・白石祐彰・鍛塚昭三

名古屋大学農学部 464-01 名古屋市千種区不老町

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}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}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（図2）、および細田B断面（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。次に上澄液をデカン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℃で3時間加熱し炭化させた。炭化した試料とAg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

を用いてペレットにし（試料8～12mg, Ag80～110mg）、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¹⁴C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5g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トールビーカーに移し、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℃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では沈澱しなくなるまで蒸留水により洗浄した。残渣はけんだ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℃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¹⁴C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、いづ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。

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, 3097±133 yBP
B; 68～72cm	3544±432 yBP, 3608±49 yBP
C; 96～100cm	3669±631 yBP, 3839±435 yBP
D; 174～178cm	7079±273 yBP, 6055±245 yBP
E; 206～210cm	9500±409 yBP, 8820±184 yBP

各層位に2つの値が示されているのは、それぞれの試料について2回測定を行なったためである。古い方の年代をより実際の年代に近いものと考え、こ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。沢井らにより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と矛盾するが、より標高の高い地点に降った火山灰の再堆積によるものかもしれない。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4・5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。

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±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

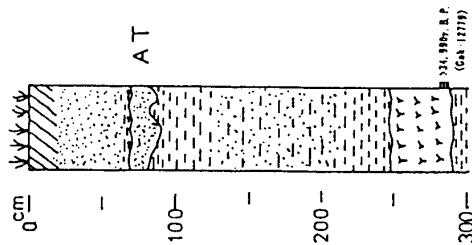
この断面ではAT付近の試料（G）についても年代測定を行ったが、予想に反し若い年代（6930 yBP）を与えた。この若い年代は、分析試料がなんらかの理由で現代炭素により汚染されたためと考えられる。ここで得られた結果は細田地点の泥炭層は少なくとも2万8千年以上前にその生成が開始されたことを示している。泥炭層が約2万3千年までで途切れているのは、いつ起こったものかはまだわからないが、多量の土砂の流入により泥炭層の上部が削り取られたことによるものと考えられる。またこの結果によるとATの年代が23000年から25600年の間に入ることになり、従来の22000から23000yBPという定説と矛盾するが、本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。

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



Kiyooka Profile

图 1. 清岳露頭断面模式图

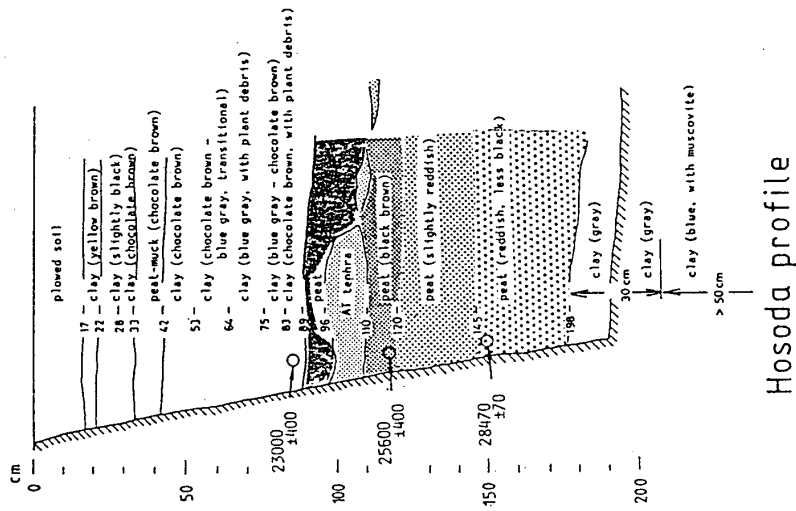


图 2. 白須断面模式图

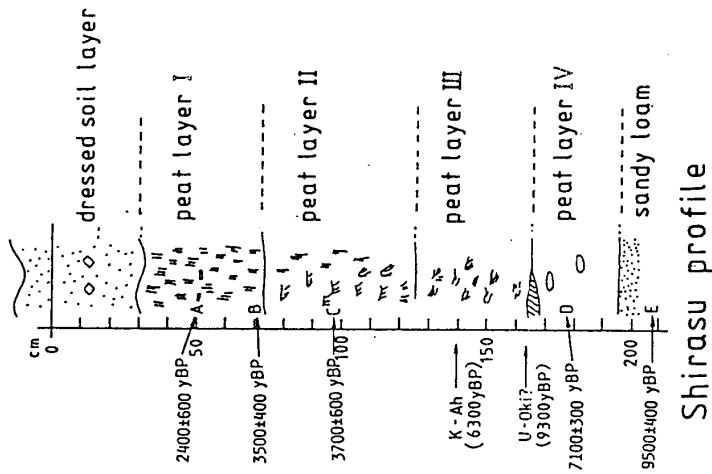


图 3. 細田 B 断面模式图

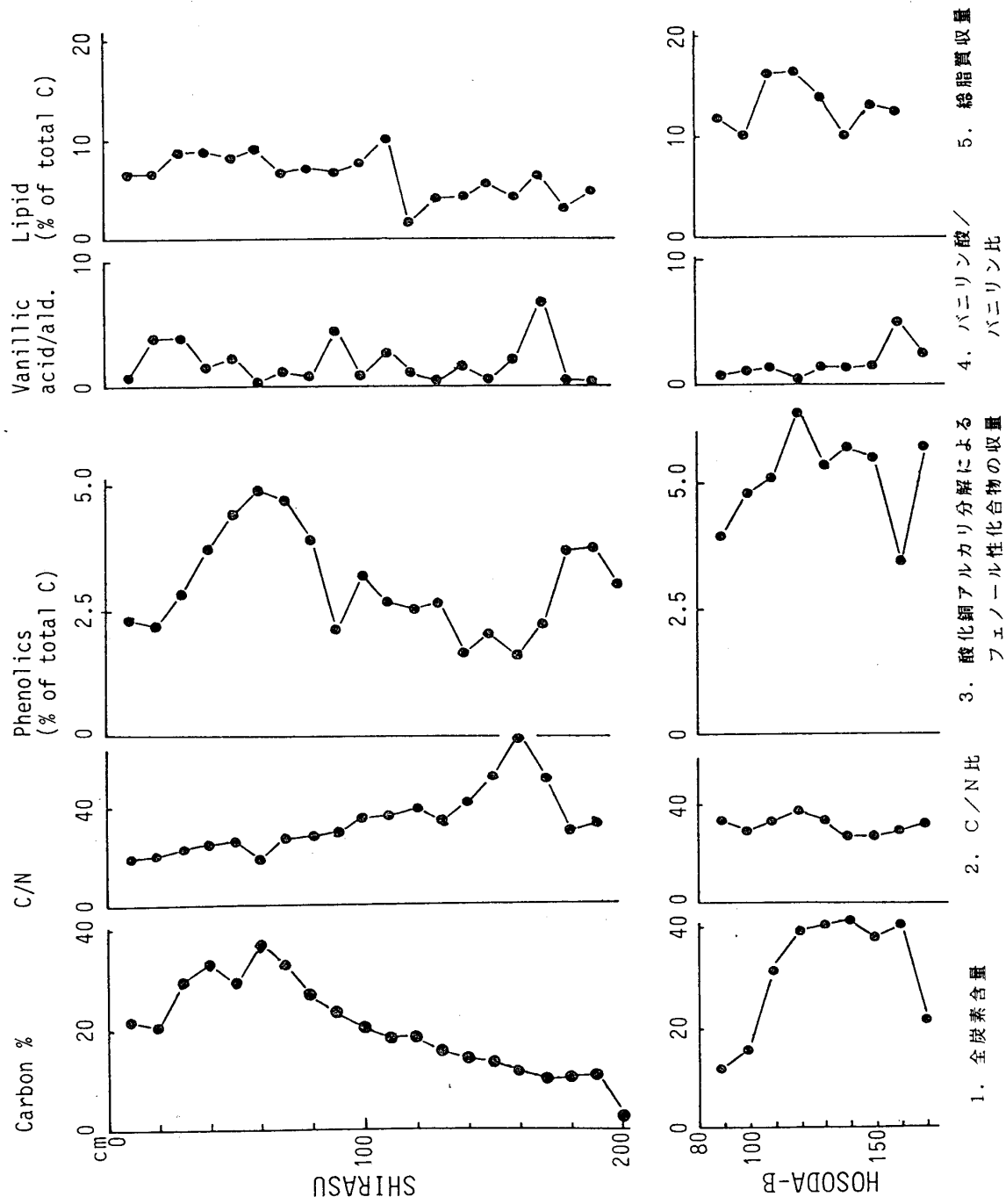


図 4. 白須断面および細田 B 断面の泥炭質堆積物の有機物組成
 Organic matter composition of peat samples obtained from
 Shirasu and Hosoda B profiles.

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合する。

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CO₂として揮散するためC/N比は減少し、30から40の間の値に達する。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。

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4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2層と第5層で高く、第3層と第4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3層と第4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うてこの値は増大し、他方フェノール性化合物含量は減少したものと考えられる。

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、草本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、白須断面ではイネの栽培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4層から第5層にかけて (110cmから120cmの間で) 収量が著しく増大していた。また白須断面に比べ細田断面のほうが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。なお細田断面では黒みの多い泥炭層で脂質含量が高かった。

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。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 (C18) とモンタン酸 (C28) 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。

引用文献

- 1) 新井重光・中井信・大塚紘雄：大野原泥炭の腐植及び無機成分に認められた黒ボク土的性質。ペドロジスト 第34巻 第1号 p. 31-36 (1990)
- 2) 渡辺栄次・堀尾正和：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 (1989)
- 3) 松本英二・前田保夫・竹村恵二・西田史朗：始良Tn火山灰(AT)の¹⁴C年代。第四紀研究 第26巻 第1号 p. 79-83 (1987)

Radio-carbon dating and analysis of phenolic and lipid compounds of peat profiles at Tsukude in central Japan

Kiyoshi TSUTSUKI, Hiroaki Shiraishi and Shozo KUWATSUKA
School of Agriculture, Nagoya University, Nagoya 464-01

A histosol profile at Tsukude in central Japan has the age of ca. 32,000 yBP and records a history of Holocene and Pleistocene periods in the composition of organic and inorganic components in it.

We have determined C and N contents and compositions of phenolic and lipid compounds along with ^{14}C -ages of important layers, and considered the implication of the change in their compositions with age in relation to the climatic changes and the topographic changes around the wet land.

The ratio of C/N and compositions of phenolic and lipid compounds were very stable in peat layers formed during the last glaciation maximum(20,000-30,000yBP). During the age of post-glacial warming and frequent volcanic explosions, the C/N ratio increased and the contents of phenolic and lipid compounds decreased, while the phenolic acid/aldehyde ratio increased, indicating that decomposition and humification of peaty material was enhanced in this age. A reverse trend was also observed between the yield of phenolic compounds and the ratio of phenolic acid/aldehyde ratio. Long chain fatty acids with chain length from 16 to 30 were detected in the peat, where the yield of montanic acid (C28) was largest. The shorter the chain length, the more unstable the fatty acids were. Yields and ratios of fatty acids seemed to reflect the environmental conditions in which each peat layers were formed.