

別寒辺牛湿原における泥炭地水中の低分子有機酸組成

帯広畜産大学大学院畜産環境科学専攻 佐藤貴之

## 1. 緒言

泥炭地水は一般に褐色を呈し、溶存有機炭素(DOC)濃度が極めて高いことが知られている。泥炭地水中の溶存有機物(DOM)の大部分は水中腐植物質であり、その90%以上をフルボ酸が占めている(筒木 1995)。フルボ酸は、カルボキシル基やフェノール性水酸基に富み、金属元素などとの反応性が高い特徴を持つ(宮島 1995、Saar et al. 1982)。

近年、DOMは、環境汚染、水質など様々な分野で注目され研究が行われている。その結果、DOMは重金属や農薬などの挙動や生物性に大きな影響をおよぼすことが明らかになっている。とくに、北海道の泥炭地では、フルボ酸が鉄との錯体形成作用により、泥炭からの鉄の溶出、溶解度の維持およびイオン種形成に関与し、北海道沿岸地域の鉄供給に貢献しているとの仮説も唱えられている。しかし、DOMに関する報告は、その錯体形成作用や金属元素との吸着反応など機能・役割に関するものが大半であり、泥炭地の植生との関連やDOMの組成について検討した報告はあまりない。さらに、谷ら(1999)により泥炭地水中の鉄がフルボ酸以外の有機物とも複合体を形成し存在していることが示唆された。

低分子有機酸は、金属イオンとの反応性が高いカルボキシル基、フェノール性水酸基などの官能基を有し、水溶性が高いことから、土壌内での可動性が高いことから土壌の生成、化学性に大きな影響を与えられられている物質である。中でも、低分子脂肪族カルボン酸は、アミノ酸、フェノール酸などよりも土壌溶液中の濃度が高く、森林土壌や農耕地土壌などの様々な土壌中に普遍的に存在することが明らかにされている(Fox 1995)。しかし、低分子脂肪族カルボン酸を泥炭地を対象として定量した例は少ない。そこで本研究では、中央部に発達した高位泥炭地が分布し、その周囲を中間泥炭、低位泥炭が取り囲んで分布しており、低位泥炭から高位泥炭への変化が明瞭である別寒辺牛湿原を対象とし、泥炭地植生や泥炭地の発達過程と低分子脂肪族カルボン酸濃度および組成の関係について検討した。

## 2. 試料と方法

### 2.1 調査地

別寒辺牛湿原は、厚岸町の北方約10kmの別寒辺牛川中流域、標高約10mに位置し、総面積は8320ha、釧路湿原に次いで日本で2番目に大きい湿原である(富士田 1997)。この湿原は、人為の影響をほとんど受けずに良好な自然状態を維持している貴重な湿原で、1993年には水鳥の生息地保護を目的としたラムサール条約の指定湿原として登録されている。1966年以前には、北海道農業試験場の土壌調査によって湿原中心部の高層湿原の存在が知られていたが(飯塚、瀬尾 1966)、本格的な調査はほとんど行われていなかったために、つい最近までその実態は不明であった。高層湿原は、別寒辺牛川本流とその支流トライベツ川に囲まれた合流点付近に発達しており、面積は約1km<sup>2</sup>、最大長約1.5km、最大幅約400mである。高層湿原の中心部は、ミズゴケブルテがきわめて発達しており、周辺部はヨシやスゲ、ハンノキなどの低層湿原植生が分布するドーム状の典型的な高層湿原である(橘ら 1998)。1992年に高層湿原域の植生の概要が初めて明らかとなり、その後、湿原の水文環境や形成過程について本格的な調査が行われてきた(橘ら 1998、井上 1997)。

### 2.2 調査地点および試料採取方法

現地調査は2000年8月に行った。試料採取地点は、橘らによって作成された現存植生図をもとに、湿原に分布する植物群落から、イソツツジ-チャミズゴケ群落(高位泥炭地:HP)3地点、ヤチヤナギ-ミジナスゲ群落(中間泥炭地:IP)1地点、ヨシ-イワノガリヤス群落(低位泥炭地:LP)1地点を選択し、泥炭地水の採取地点とした。泥炭地水試料は、内径約10cmの塩化ビニル製パイプを生活層直下20cmに埋設し、内部に溜まった水を手動ポンプを用いて採取した。採取した泥炭地水は、ポリプロピレン製容器に入れ、分析まで4℃で保存した。また、泥炭地水採取地点と同じ植物群落内で20cmの深さまで断面調査を行った。表1に泥炭土断面の調査結果を、図1に植生図上の試料採取地点と泥炭土断面の模式図を示した。

### 2.3 分析方法

採取した泥炭地水は、0.45 μmのメンブランフィルターで限外ろ過を行った。このろ液について、以下(1)~(5)の分析を行った。ただし、(3)のLACAの定量には、0.025 μmのメンブランフィルターを用いた。

#### (1) pH

ガラス電極法により測定した。

#### (2) EC

白金電極により測定した。

### (3) LACA の定量

谷ら(2001)の方法に準じて行った。100mLの泥炭地水を300mL用の梨型フラスコに入れ、溶液を強アルカリにするために0.5mol L<sup>-1</sup>NaOHを0.2mL添加した。凍結乾燥機(EYELA FD-1)で凍結乾燥後、超純水2.5mLに再溶解した。その後、再溶解液2mLを陽イオン交換カートリッジ(Waters Sep-pak Acce11 CM)と夾雑物処理のための逆送分配系カートリッジ(Waters Sep-pak PLUS C8)に通し、通過画分を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で定量した。HPLCにはTOSOHの分析システムを用いた。

### (4) DOC

全有機体炭素計(島津製作所 TOC-5000A)を用いて燃焼酸化-赤外吸収法により全炭素(TC)濃度と無機態炭素(IC)濃度を定量した。各試料水のTC濃度からIC濃度を差し引き、溶存有機炭素(DOC)濃度を求めた。また、疎水性DOCと親水性DOCを分別するためポリビニルピロリドン(PVPと略す)樹脂(五協産業 Polyclar AT)を用いた。このPVP樹脂は、フェノール性水酸基やカルボキシル基と水素結合を形成することにより、それらを特異的に吸着することが知られている(Lowe 1980)。

デカンテーションにより、粗い粒子を集めたPVP樹脂4mLをカラムに充填し、超純水で洗浄した後、0.5mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、超純水、0.5mol L<sup>-1</sup> NaOH、超純水の順に3カラム容量流して洗浄した。200mL容メスフラスコに泥炭地水100mLを入れ、1mol L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を1mL加え、超純水で100mLに定容した試料水150mLをPVP樹脂に通過させた。吸着画分を超純水4mLで洗浄後、0.1mol L<sup>-1</sup> NaOH 20mLで吸着画分を溶出させた。溶出させたPVP樹脂吸着画分は、ただちに陽イオン交換樹脂を通過させ水素イオン型にし、メスフラスコで50mLに定容した。このPVP吸着画分を先述の方法で定量し、腐植画分とした。

### (4) 無機陽イオン

カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウムイオン濃度を原子吸光光度計(HITACHI 180-50)により定量した。

### (5) 無機陰イオン

塩化物イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフィーにより定量した。(2)と同様の分析システムを用いた。

### (6) A400

可視部波長400nmにおける吸光度を1cmセルを用いて測定した。

### (7) A260

紫外外部波長 260nm における吸光度を 1cm セルを用いて測定した。

#### (8) 糖濃度

ペントースをオルシン- $\text{Fe}^{3+}$ 塩酸法で、ヘキソースをアンスロン硫酸法でそれぞれ定量し、その合計を糖画分とした。

#### (9) 溶存鉄

1-10 フェナントロリン法で定量した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 泥炭地植生と水質の関係

表 2 に各試料採取地点の水質を示した。泥炭地水の pH は、4.7~6.3 であり、HP1~3 で 4.7~5.2 と低く、IP および LP で 5.8 以上と高かった。EC は 39~96  $\mu\text{S}/\text{cm}$  で HP1~3 で 39~46 と低く、IP および LP で 6.2 以上と高かった。泥炭地水の褐色程度を示す 400nm の吸光度 A400 は、HP の 3 地点で 0.22~0.48 と極めて高かった。また、カルボン酸やフェノール類などの持つ二重結合に起因する 260nm 吸光度 A260 も同様の傾向であった。

無機陽イオン濃度は、HP1~3 で約 260~360  $\mu\text{mol}^\circ\text{L}^{-1}$  と、HP 周辺の IP (519  $\mu\text{mol}^\circ\text{L}^{-1}$ )、LP (867  $\mu\text{mol}^\circ\text{L}^{-1}$ ) よりも低かった。また、無機陽イオン中の約 32~64% がナトリウムイオンであった。また、残りの 22~40% をカルシウムイオンが占めており、泥炭地水中の無機陽イオンはナトリウムイオンとカルシウムイオンが大部分であることが分かった。無機陰イオン濃度は、HP1~3 と IP で約 104~154  $\mu\text{mol}^\circ\text{L}^{-1}$  と低く、LP で 325  $\mu\text{mol}^\circ\text{L}^{-1}$  と高かった。無機陰イオンでは、85~94% が塩化物イオンであった。

これらのことから、湿原中央部の高位泥炭地の泥炭地水は、酸性度が強く、栄養塩類濃度が低い状態にあること、逆にその周辺の間中および低位泥炭地では、酸性度が低く、栄養塩類濃度が高い傾向にあることが示された。また、泥炭地水中の無機イオン組成は、海からの風送塩の影響が強く現れていることが分かった。さらに、高位泥炭地の泥炭地水は、A400 および A260 が高いことから極めて濃い褐色を呈しており、有機酸類をはじめとする溶存有機物を多量に含んでいることが予想された。また、無機イオン類の分析結果では、無機陽イオン荷電量に比べ、無機陰イオン荷電量が低い状態であった。溶液中では、電氣的に中性が保たれた状態にあることを考慮すると、無機陽イオンに対する無機陰イオンの荷電不足分を補う有機陰イオン類の存在が考えられた。

### 3.2 泥炭地水中の LACA 濃度および組成

図2に泥炭地水中の LACA 濃度を示した。LACA はシュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、ギ酸を検出した。近年、谷ら(1993, 1996, 1999)が行った、森林土壌溶液中の LACA に関する研究と同様に、他種類の LACA が含まれていた。LACA 濃度は、約  $4\sim 23\ \mu\text{mol L}^{-1}$  であり、HP では、 $18\ \mu\text{mol L}^{-1}$  以上と極めて高く、IP、LP になるにしたがい減少した。図3に LACA 組成の相対割合を示した。LACA 組成において大部分を占めていたのは、シュウ酸とギ酸であった。LACA 組成に占めるシュウ酸の割合は、約  $20\sim 38\%$  であり、とくに HP では約  $32\sim 38\%$  を占めていた。ギ酸の割合は、約  $38\sim 73\%$  であり、LP で  $73\%$  と極めて高かった。以上のことから、ミズゴケが生育する HP では、シュウ酸が多量に含まれることが分かった。また、IP や LP では、HP とは逆に、揮発性の有機酸が多く含まれている事が分かった。これは、IP や LP では、HP に比べて地下水位が高く、嫌気的であることに起因すると考えられた。

### 3.3 泥炭地水中の DOC 分布および組成と泥炭地植生の関係

泥炭地水中の DOC 濃度の分布を図4に示した。DOC 濃度は、約  $21\sim 64\text{mg L}^{-1}$  であり、特に HP1~3 で  $30\text{mg L}^{-1}$  以上と極めて高く、IP ( $26.7\text{mg L}^{-1}$ )、LP ( $20.5\text{mg L}^{-1}$ ) になるにしたがい減少した。PVP 樹脂により分画した腐植画分の DOC 濃度は、約  $5\sim 38\text{mg L}^{-1}$  であり、HP1~3 で  $18\text{mg L}^{-1}$  以上と高く、IP および LP で低かった。DOC 濃度に占める腐植画分の DOC 濃度は約  $25\sim 60\%$  であり、HP で約  $49\sim 60\%$  と DOC 濃度の約半分が腐植画分に起因するものであった。逆に、親水性 DOC 画分の占める割合は、LP および IP で高く、約  $63\sim 75\%$  であった。

DOC に占める LACA 由来の炭素割合および糖由来の炭素割合を表3に示した。LACA 由来の炭素割合は、約  $0.4\sim 1.3\%$  程度であり、極めて低かった。また、糖由来の炭素割合も、 $5\%$  前後であった。しかし、DOM 大部分は、未同定の画分であり、今後の検討が必要である。

### 3.4 泥炭地水中の無機イオンバランスと LACA 荷電量の関係

3.1 で述べたように、泥炭地水中の無機イオン類は陰イオンが不足した状態であった。そこで、無機陽イオンに対する無機陰イオンの荷電不足分 (Charge Balance Deficit; CBD) を無機陽イオン荷電量から無機陰イオン荷電量を差し引いて求めた。図5に泥炭地水中の CBD を、図6に LACA 荷電量を示した。CBD は、約  $160\sim 542\ \mu\text{mol}^{\circ}\text{L}^{-1}$  であり、HP で  $160\sim 212\ \mu\text{mol}^{\circ}\text{L}^{-1}$  と小さく、IP および LP で大きかった。LACA 濃度と泥炭地水の pH、各 LACA の解離定数から、LACA の荷電量を算出した。LACA 荷電量は、約  $5\sim 29\ \mu\text{mol}^{\circ}\text{L}^{-1}$  であり、LACA 濃度と同様、HP で高く、IP および LP で低かった。LACA 荷電量が CBD に占める割合は、約  $1\sim 16\%$  であり、特に HP で約  $14\sim 16\%$  と高かった。よって、LACA は DOC に占める炭素割合は低いものの、単位炭素あたりの荷電量が

高いため、泥炭地水中のイオン組成に重要な役割を果たすことが示唆された。また、LACA 荷電量は、泥炭地水中の水素イオン濃度よりも多く存在し、酸性度の強いHP で高い傾向にあった。とくに、シュウ酸濃度と水素イオン濃度に曲線的な対応関係が見られた。無機陰イオン荷電量は、泥炭地水中の水素イオン濃度と対応関係は見られなかったことから、LACA は泥炭地水の酸性度にも寄与している可能性が考えられた。

### 3.5 泥炭地水中の溶存鉄濃度と LACA および DOC 濃度の関係

図7に溶存鉄濃度を示した。溶存鉄濃度は、約0.8~2.4mg L<sup>-1</sup>であり、HP1~3 で1.8mg L<sup>-1</sup>以上と極めて高かった。図8に溶存鉄濃度とDOC濃度の関係を、図9に溶存鉄濃度とLACA濃度の関係を、図10に溶存鉄濃度とジ・トリカルボン酸濃度の関係を示した。溶存鉄濃度とDOC濃度、LACA濃度およびジ・トリカルボン酸濃度には正の比例関係が見られたが、LACA濃度との関係の方が直線性が高かった。さらに、LACAの中でも錯体形成能が高いジ・トリカルボン酸濃度の方が直線性が高かった。以上のことから、泥炭地水中の鉄は、フルボ酸などの腐植物質以外にLACAとも複合体を形成して存在していることが示唆された。とくに、ミズゴケの群落分布する地点HPでは、LACA濃度が高いため、泥炭地の物質移動に果たす高位泥炭地の役割は大きいことが予想される。

## 4. 要約

本研究では、泥炭地水中のLACAやDOMの濃度および組成と泥炭地植生の関係を比較・検討した。その結果、これらは泥炭地植生により大きく異なることが分かった。とくに、ミズゴケが生育するHP1~3の泥炭地水は、LACAをはじめとする溶存有機物濃度が非常に高いことがわかった。LACA組成は、大部分がシュウ酸とギ酸であり、他にも微量ながらクエン酸、リンゴ酸、乳酸を検出し、森林土壌などと同様に他種類含まれていた。ミズゴケ群落であるHP1~3において、シュウ酸濃度が特異的に高かったことが特筆すべき点であった。また、本研究に供試した泥炭地水のpH4.7~6.3の条件にも関わらず、鉄は沈殿することなく溶解度が維持されていた。このことから、LACAをはじめとする溶存有機物が鉄の泥炭地~河川~沿岸部の移動に貢献していることが示唆された。また、LACAをはじめとする溶存有機物が鉄以外の元素の移動にも関与していることも十分に予想された。今回の実験結果から、泥炭から泥炭地水中に溶出したLACAやフルボ酸などが別寒辺牛川から厚岸の沿岸地域に運ばれ、鉄などの養分供給を通し、漁業に大きな影響を与えている可能性が十分に伺えた。北海道の泥炭地は農耕地化などの開発により減少の一途をたどっている。一見無用に見える泥炭地は、多様な動植物を支えるなどの機能を支えるほか、物質収支の面からも陸域・水域を水を通じて結ぶ重要な役割を果

たしていることが、本研究以外からも示唆されている。今後、別寒辺牛湿原をはじめとする泥炭地の保護・保全に関する意識や認識が高まることが期待される。

## 5. 謝辞

厚岸水鳥観察館の各位には、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。また、帯広畜産大学・環境土壌学研究室の谷昌幸助手、筒木潔助教授、近藤錬三教授には、懇切なご指導、ご鞭撻をいただいた。同研究室の島田仁吾氏、高田裕介氏、には現地調査に際しご協力を頂いた。これらの方々に心から感謝する。

## 6. 引用文献

- (1) 筒木潔(1995) フミン物質(腐植物質)の生成機構とその性質、水環境学会誌、18、252-256.
- (2) 宮島徹(1995) 金属化学種と腐植物質の相互作用、水環境学会誌、18、266-269.
- (3) Saar, R. A. and Weber, J. H. (1982) Fulvic acid: Modifier of Metal-ion chemistry, Environmental Science and Technology, 16 510A-517A.
- (4) 谷昌幸、近藤錬三、筒木潔(1999) 十勝太平洋沿岸泥炭地における湖沼・河川の水質特性、水環境学会誌、22、232-237.
- (5) Fox, T. R. (1995) The influence of low-molecular-weight organic acids on properties and processes in forest soils. In W. W. McFee and J. M. Kelly Eds. "Carbon Forms and functions in forest soils", pp.43-62, SSSA, Madison, WI
- (6) 富士田裕子、高田雅之、金子正美(1997) 北海道の現存湿原リスト、(財)自然保護助成基金1994・1995年度研究助成報告3-14
- (7) 飯塚仁四郎、瀬尾春雄(1966) 釧路国泥炭土性調査報告、その2 厚岸原野を主体とする釧路国東部、北海道農業試験場土性調査報告第17編、北海道農業試験場、札幌、125pp
- (8) 橘ヒサ子、新庄久志、佐藤雅俊(1998) 別寒辺牛高層湿原の植生、別寒辺牛湿原の植生に関する調査報告書I、厚岸町教育委員会、1-36
- (9) 井上京(1997) 別寒辺牛泥炭地に見る低地泥炭湿原の水文環境と形成過程、(財)自然保護助成基金1994・1995年度研究助成報告41-47

(10)谷昌幸

(11)Lowe, L. E. (1980) Humus fraction ratios as a means of discriminating between horizon types.

Can. J. Soil Sci, 60, 219-229

(12)Tani, M., Higashi, T. & Mgatsuka, S. (1993) Dynamics of low-molecular-weight aliphatic carboxylic acids (LACAs) in forest soils, I. Amount of and comparison of LACAs in different types of forest soils in Japan. Soil Science and Plant Nutrition, 39, 485-495.

(13)Tani, M., Higashi, T. & Mgatsuka, S. (1996) Dynamics of low-molecular-weight aliphatic carboxylic acids (LACAs) in forest soils, II. Seasonal changes of LACAs in an Andisol of Japan. Soil Science and Plant Nutrition, 42, 175-186.

(14)Tani, M. & Higashi, T. (1999) Vertical distributions of low molecular weight aliphatic carboxylic acids in some forest soils of Japan. European Journal of Soil Science, 50, 217-226.



表1 泥炭土断面の調査結果

地点	深さ cm	層位	地下水位 cm
HP1	0~30	生活層	4
	30~37	ミズゴケ泥炭(黒色)	
	37~49	ミズゴケ泥炭(褐色)	
	49+	ヨシ泥炭+火山灰	
HP2	0~40	生活層	5~6
	40~47	ミズゴケ泥炭(黒色)	
	47+	ミズゴケ泥炭(褐色)	
HP3	0~38	生活層	8
	38~46	ミズゴケ泥炭(黒色)	
	46~50	ミズゴケ泥炭(褐色)	
	50+	ヨシ泥炭	
IP	0~11	スゲ泥炭	0
	11+	無機質層	
LP	0~20	ヨシ泥炭(未分解)	+5~+7

表2 別寒辺牛泥炭地水の主な水質

地点	pH	[H <sup>+</sup> ] μmol <sup>c</sup> L <sup>-1</sup>	EC μS/cm	A400	A260
HP1	4.70	19.95	46	0.48	3.14
HP2	4.91	12.30	39	0.32	2.12
HP3	5.15	7.08	43	0.22	1.53
IP	5.80	1.58	62	0.10	0.91
LP	6.33	0.47	96	0.07	0.54
地点	Mg <sup>2+</sup> μmol <sup>c</sup> L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Σ Cation
HP1	44.4	102.3	193.6	16.4	356.7
HP2	36.2	80.3	137.5	10.8	264.8
HP3	28.8	72.4	208.4	16.1	325.6
IP	129.2	209.1	167.5	13.6	519.3
LP	132.1	234.3	481.1	20.3	867.7
地点	Cl <sup>-</sup> μmol <sup>c</sup> L <sup>-1</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Σ Anion
HP1	124.4	-	5.5	14.5	144.4
HP2	89.1	-	-	15.7	104.8
HP3	126.4	-	-	28.2	154.6
IP	109.8	-	-	13.1	122.8
LP	307.6	11.5	-	6.8	325.9

表3 DOCに占めるLACA由来の炭素割合および  
糖由来の炭素割合

地点	LACA由来炭素割合 (%)	糖由来炭素割合 (%)
HP1	1.11	4.82
HP2	0.96	4.96
HP3	1.30	5.22
IP	1.33	4.69
LP	0.36	5.00

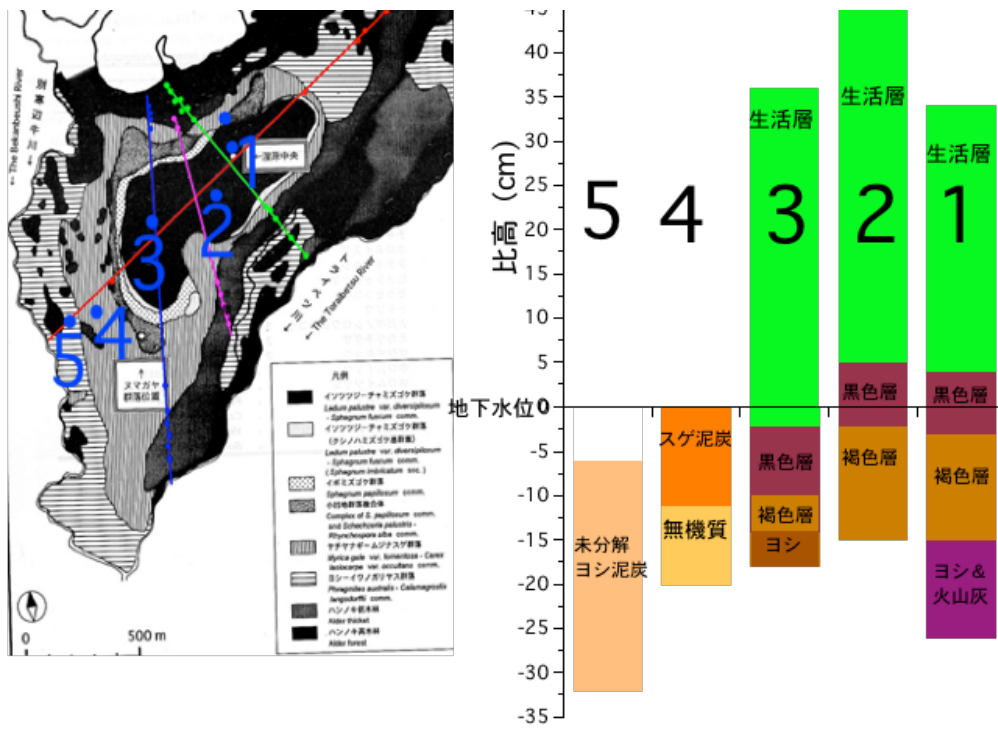


図1 試料採取地点と泥炭土断面の模式図

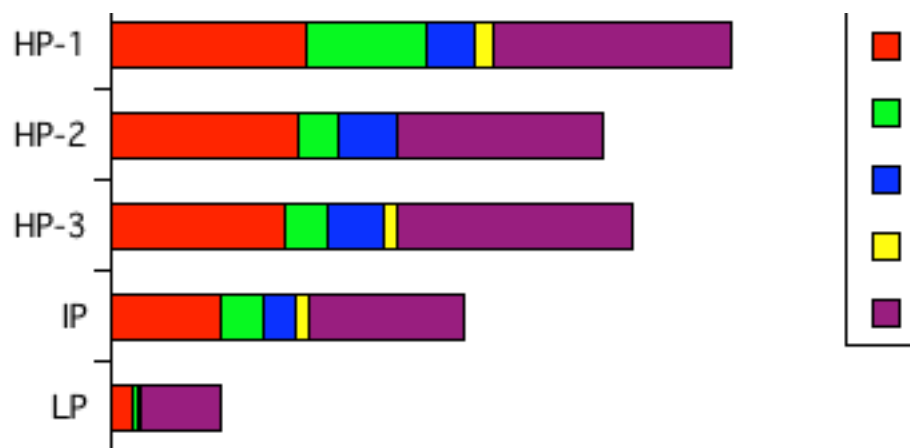


図2 泥炭地水中のLACA濃度

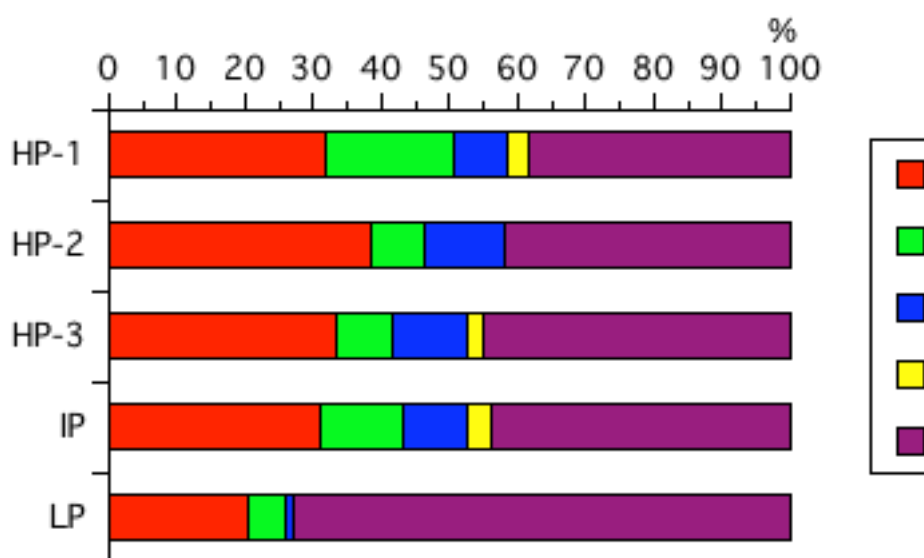


図3 泥炭地水中のLACA組成の相対割合

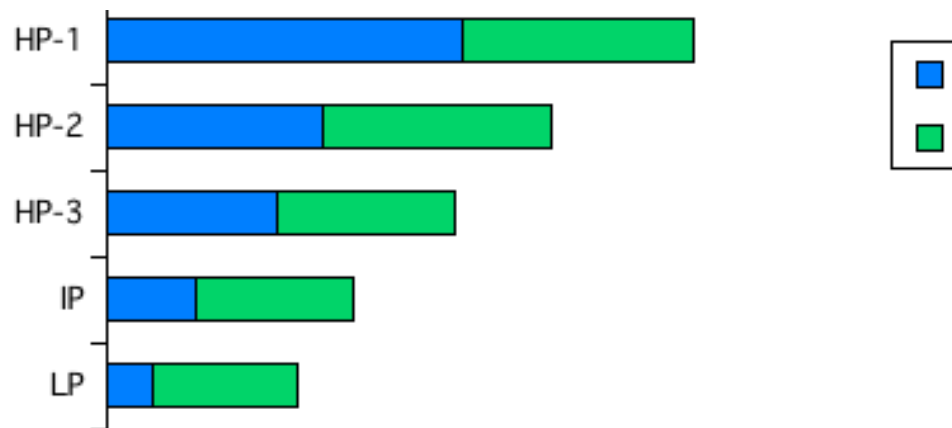


図4 泥炭地水中のDOC濃度

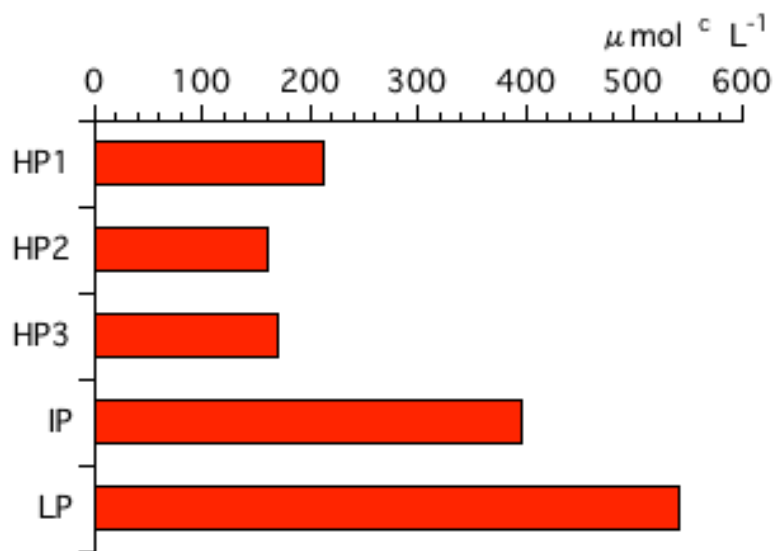


図5 泥炭地水中のCBD

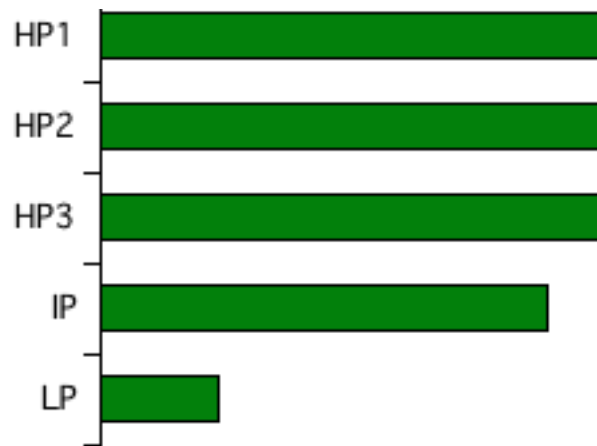


図6 泥炭地水中のLACA荷電量

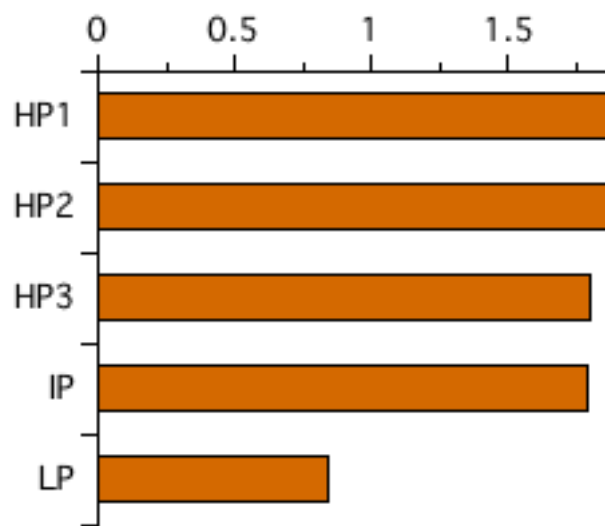


図7 泥炭地水中の溶存鉄濃度

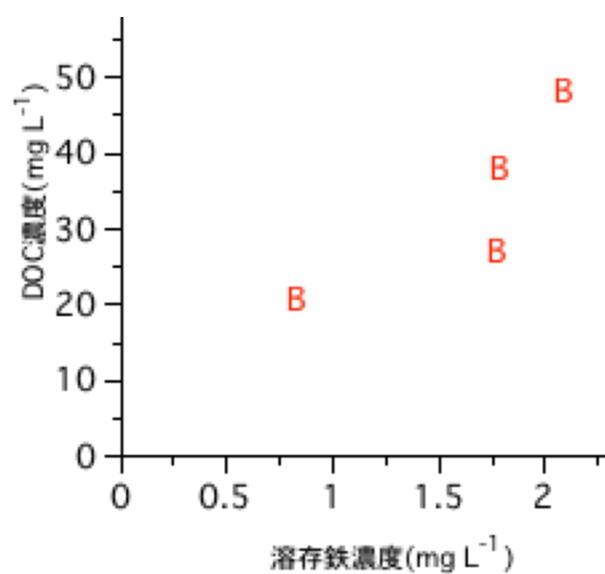


図8 溶存鉄濃度とDOC濃度の関係

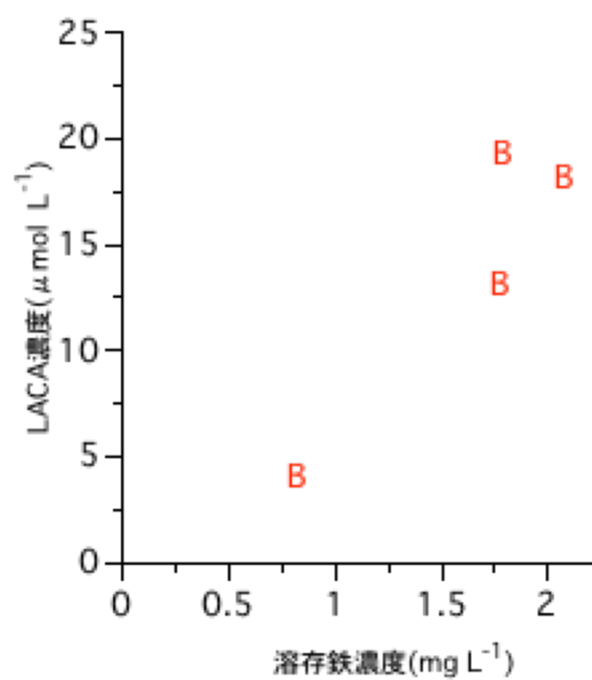


図9 溶存鉄濃度とLACA濃度の関係

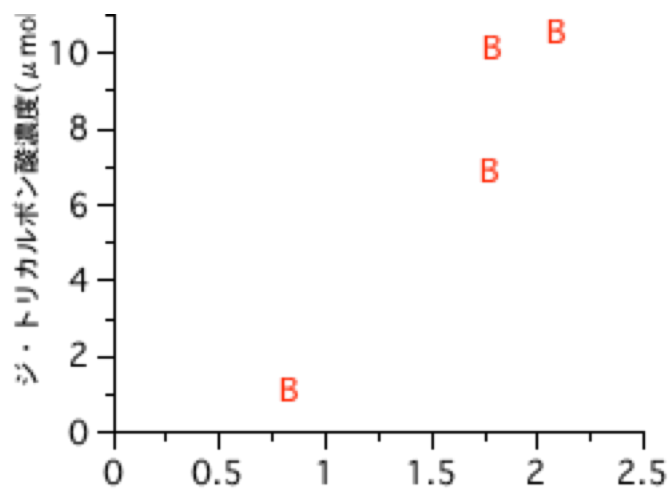


図10 溶存鉄濃度とジ・トリカルボン酸濃度の関係