

泥炭地水中の溶存有機物と溶存鉄との相互作用

谷 昌幸*・近藤錬三*・筒木 潔*

キーワード 泥炭地水, 溶存有機物, 溶存鉄, 泥炭, 分解度指標

1. 緒 言

北海道における泥炭地の総面積は約24万haであり、その大部分が海岸低地の沖積平野に分布している¹⁾。泥炭地は、陸域と水域を水を通じて結ぶ重要な領域であり、河川や湖沼を通じて沿岸海域環境に影響を及ぼすことが予想される。泥炭から浸出する水(泥炭地水)および泥炭地を流れる河川水は一般に淡黄色から褐色を呈し、溶存有機物濃度が極めて高い²⁾。水中腐植物質の約90%以上を占めるフルボ酸は金属イオンなどの無機物との反応性が高く、とくに鉄とのキレート化作用は、泥炭からの鉄イオンの溶出と溶解度の維持^{1,3)}、および鉄イオン種形成とその移動^{4,5)}などに貢献し、北海道沿岸海域への鉄供給と磯焼け防止などに影響を及ぼしているとの仮説も唱えられている⁶⁾。

著者らは前報⁷⁾で、北海道の4カ所の泥炭地から表層泥炭試料を採取し、泥炭中の鉄の形態分析、および泥炭の一般理化学性ならびに分解度指標との関係について検討した。その結果、火山灰や沖積堆積物などの無機物混入の影響が少ない泥炭土では、大部分の鉄が鉄-腐植複合体や結晶性の低い非晶質・準晶質鉄水和酸化物として存在していることが示された。

これまで、泥炭地河川、暗渠排水および泥炭地内の湖沼の溶存有機物濃度や溶存鉄濃度などの水質については、北海道北部日本海沿岸に分布する下サロベツ泥炭地⁸⁾、北海道東部(釧路・根室管内)太平洋沿岸に点在する泥炭地⁹⁾、十勝太平洋沿岸に分布する泥炭地¹⁰⁾などで調べられている。しかし、泥炭の分類、理化学性および分解度と水質との関係などについては、あまり検討されていない。そこで本研究では、前報で泥炭試料を採取した地点から泥炭地水を採取し、試料水中の溶存有機物濃度、溶存鉄濃度、それらの相互関係について調べた。

さらに、前報で得られた結果を用い、泥炭土の理化学性および各種分解度指標が泥炭地水の水質特性に及ぼす影響について検討した。

2. 試料および方法

1) 調査地

調査および試料水採取は前報⁷⁾と同様に、道北日本海沿岸の下サロベツ泥炭地(天塩郡幌延町)、道東太平洋沿岸の霧多布泥炭地(厚岸郡浜中町)と別寒辺牛泥炭地(厚岸郡厚岸町)、および十勝太平洋沿岸に点在する泥炭地(広尾郡大樹町、中川郡豊頃町)の4カ所で行った。試料水採取地点は、前報⁷⁾で表層泥炭試料を採取した地点と同じであるため、植生や地下水位などの記載については省略した。ただし、霧多布泥炭地の1地点(前報の地点記号KR-7)のみ、他の地点に比べてECが100~200倍と極めて高く、無機イオン組成から海水の影響が強いと判断され、特異な水質を示した。そのため、この1地点を除いた17地点を本研究の調査地点とした。

2) 泥炭地水の採取

試料水は、縦横約30cm、表層から深さ14~40cmまでの泥炭をブロック状に切り取って試坑を作成し、その試坑に浸出した溶液を泥炭地水として手動ポンプを用いて500mL容ポリ瓶に採取した。ただちに、これらの泥炭地水をクーラーボックスに入れて実験室に持ち帰り、孔径0.45μmのメンブランフィルター(東洋濾紙社製、ニトロセルロースタイプ)を用いて減圧ろ過したものを分析に供試した。試料水は地点により色の濃淡が異なるものの、いずれも泥炭地水特有の褐色を呈していた。

3) 分析方法

pHおよびECは、ガラス電極法および白金電極法によりそれぞれ測定した。

溶存有機炭素(DOC)濃度は、全有機体炭素計(島津製作所、TOC-5000A)を用いて燃焼酸化-赤外吸収法により測定した。DOC濃度は、燃焼酸化により求めた全炭素濃度から酸性溶液と反応させて求めた無機態炭素濃度を差し引いて求めた。

* 帯広畜産大学(080-8555 帯広市稲田町西2線11)

2000年9月4日受付・受理

日本土壤肥科学雑誌 第72巻 第3号 p.348~356(2001)

化学的酸素要求量 (COD) は、過マンガン酸カリウム酸性法により測定した¹⁰⁾。試料水中に含まれる塩化物イオン濃度を EC より推定し、等量以上の硝酸銀を添加して塩化物イオンの妨害を抑制した。COD は試料水中の被酸化性物質濃度を測定するものであり、各種の有機物、亜硝酸塩、鉄(II)塩、硫化物などが被酸化性物質として考えられるが、特殊な水を除けば有機物が主要なものであって、COD を有機物量の相対的な尺度として考えても差し支えない場合が多いとされている¹⁰⁾。

全窒素 (T-N) 濃度は、アルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム分解-紫外外部吸光度法により測定した¹⁰⁾。

紫外外部波長 260 nm における吸光度 (A_{260}) を 1 cm セルを用いて測定した。 A_{260} は、アミノ基、フェノール類およびカルボン酸など、共役二重結合系を有する有機物量を反映し、水中の有機物濃度の指標として有用であることが報告されている¹¹⁾。

溶存鉄濃度は、下記の 4 種の方法で測定した¹⁰⁾。

(1) 試料水を塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液で還元し、アンモニア溶液と酢酸ナトリウム-酢酸緩衝液により pH 4.6 に調製した後、1,10-フェナントロリン

法により、溶存鉄濃度を測定した。

(2) 試料水を塩酸とともに 5 分間煮沸し、上記 (1) と同様の前処理を行った後、1, 10-フェナントロリン法により酸可溶性溶存鉄 (酸可溶鉄) 濃度を測定した。

(3) 試料水を塩酸酸性とした後、原子吸光分析法 (日立, 180-50 型) により溶存鉄濃度を測定した。

(4) 試料水 20 mL を塩酸酸性とした後、逆相分配カートリッジカラム (Waters, Sep-pak PLUS C_{18} , 樹脂充填量 360 mg) に通し、原子吸光分析法 (同上) により通過液の溶存鉄濃度を測定した。この通過液について、上記と同様の方法で A_{260} を測定した。本研究では、このカラムを用いて試料水を処理することを ODS 処理と記載する。この ODS 処理は、疎水性物質を除去することを意味し、フルボ酸に対して約 70% 以上の捕捉率があることが報告されている¹²⁾。

3. 結果および考察

1) 泥炭地水の水質特性および溶存有機物濃度

北海道の 4 カ所の泥炭地から採取した泥炭地水の pH, EC および溶存有機物濃度指標を表 1 に示した。

表 1 泥炭地水の水質および溶存有機物特性

地点	泥炭の分類	pH	EC ($dS m^{-1}$)	DOC ($mg L^{-1}$)	T-N ($mg L^{-1}$)	COD ($O_2 mg L^{-1}$)	A_{260}
下サロベツ泥炭地							
SR-1	中間~高位	4.89	0.085	60.4	7.08	82.0	2.47
SR-2	低位~中間	5.80	0.071	57.0	8.82	73.0	2.47
SR-3	低位~中間	6.47	0.089	81.8	15.8	122	3.88
霧多布泥炭地							
KR-1	中間	6.27	0.056	44.6	3.90	69.7	1.67
KR-2	低位~中間	6.23	0.045	23.5	2.00	37.5	0.44
KR-3	中間	6.48	0.061	32.1	2.43	53.7	1.12
KR-4	低位	6.39	0.102	39.2	3.33	59.0	0.84
KR-5	中間	6.30	0.064	47.8	4.78	75.7	2.14
KR-6	低位	5.97	0.058	44.6	3.56	70.9	1.87
別寒辺牛泥炭地							
BK-1	高位	4.78	0.034	54.1	3.16	100	2.78
BK-2	中間	6.52	0.059	34.5	3.01	68.6	1.27
BK-3	低位	6.71	0.046	23.6	2.68	53.9	1.23
十勝太平洋沿岸泥炭地							
TC-1	低位	5.82	0.032	7.63	1.26	18.8	0.40
TC-2	低位	6.11	0.132	4.78	1.04	17.4	0.23
TC-3	低位	6.09	0.041	7.29	1.16	19.0	0.31
TC-4	中間	5.91	0.031	9.06	1.23	21.1	0.19
TC-5	低位~中間	5.73	0.040	7.01	1.27	17.4	0.30

DOC: 溶存有機炭素濃度, T-N: 全窒素濃度, COD: 化学的酸素要求量, A_{260} : 波長 260 nm における吸光度。

pH は 4.8~6.7 の範囲で微酸性を示し、従来から指摘されているように、高位泥炭で低く、中間ないし低位泥炭で高かった⁷⁾。SR-1 や BK-1 などの高位泥炭を除くと、地点間で pH に大きな差はなかった。EC は 0.031~0.132 dS m⁻¹ の範囲で、下サロベツ泥炭地でやや高い傾向が見られた。泥炭の分類による EC の違いは見られなかった。

DOC 濃度は下サロベツ泥炭地で 60.4~81.8 mg L⁻¹ の範囲であり、他の泥炭地よりも高かった。一方、十勝太平洋沿岸泥炭地では 4.8~9.1 mg L⁻¹ と低かった。十勝太平洋沿岸地域の泥炭地は面積規模が小さく、前報で述べたように火山灰や沖積物などの無機物混入の影響を強く受けているため⁷⁾、DOC 濃度が低い値を示すと考えられる。湿原中央部に典型的な高位泥炭（イソツジ・チャミズゴケ群落）が分布し、中間泥炭（ヤチヤナギ・ムジナスゲ群落）から低位泥炭（ヨシ・イワノガリヤス群落）への泥炭発達過程の変化が明瞭な別寒辺牛泥炭地では¹³⁾、BK-1（高位）の DOC が 54 mg L⁻¹ と最も高く、次いで BK-2（中間）35 mg L⁻¹、BK-3（低位）24 mg L⁻¹ の順に低い値を示した。

COD は、十勝太平洋沿岸泥炭地で低く、他の 3 地点で高い傾向にあった。十勝太平洋沿岸泥炭地を除く 3 地点では、38~122 O₂ mg L⁻¹ の範囲であり、地点間で大きな違いはなかった。北海道開発庁による北海道未開発泥炭地調査報告（1963）¹⁴⁾によると、サロベツ泥炭地（低位、中間および高位）、釧路高位泥炭地および風連川高位泥炭地における泥炭地水の COD は、24.2~88.0 O₂ mg L⁻¹ であり、本研究で得られた結果と符合している。また、泥炭地水の COD は、周辺に泥炭地が存在し、それらの影響を受けた河川水や湖沼水などと比べ数倍ないし 10 倍程度高い傾向にあった^{1,9)}。

A₂₆₀ や T-N 濃度も、DOC 濃度や COD と同様な傾向であった。DOC 濃度、COD および A₂₆₀ の 3 項目については、それぞれの 2 項目間で 0.1%水準で有意な高い相関関係 ($r=0.96\sim0.97$) が認められ、これらの項目が泥炭地水の溶存有機物特性を明瞭に反映していることが裏付けられる。

泥炭地水中の溶存有機物濃度を最も顕著に示すと考えられる DOC 濃度について、前報で得られた泥炭土の理化学性および分解度指標との関係について検討を行った。各試料採取地点の泥炭試料分析結果の平均値は、細分化した試料の分析値と深さを考慮して加重平均値を求めることにより算出した⁷⁾。泥炭試料の仮比重と深さを考慮した加重平均値についても検討を行ったが、ほぼ同様な結果であったため、深さのみを考慮した簡便な加重

平均値を本研究では用いた。泥炭地水の DOC 濃度を従属変数とし、泥炭試料の有機物含量の指標となる全炭素量、全窒素量、および灰分含量、分解度指標となる繊維含量、ピロリン酸ナトリウム指数、および波長 340 nm と 550 nm における腐植化度の 7 項目を独立変数としてステップワイズ法による重回帰分析を行った。分析は、Abacus Concepts 社の統計ソフト StatView Ver. 4.02J を用いて前進法により行った。その結果、ステップ 1 では有機物含量指標の偏相関係数が高く、全炭素量（偏相関係数 0.53）が説明変数として採用された。ステップ 2 では繊維含量（偏相関係数 -0.48）が説明変数として採用された。ステップ 3 では、その他の変数は採用されず、

$$\text{DOC 濃度} = 1.57 \times \text{全炭素量} - 1.23 \times \text{繊維含量} + 22.7$$

$$(r^2 = 0.51, p = 0.007)$$

と示される重回帰式を得た。すなわち、泥炭の全炭素量が高く、かつ繊維含量が低く泥炭の分解が進行している地点ほど、泥炭地水の DOC 濃度が高い傾向にあることを意味する。さらに、この重回帰式より算出した DOC 濃度と分析により実測した DOC 濃度との関係を図 1 に示した。その結果、白抜プロットで示した十勝太平洋沿岸泥炭地の 5 地点中 3 地点が $y=x$ の関係から大きく離れており、前報に示したように無機物混入の影響を強く反映しているものと考えられる⁷⁾。

2) 泥炭地水の溶存鉄濃度

異なる方法で測定した泥炭地水の溶存鉄濃度を表 2 に

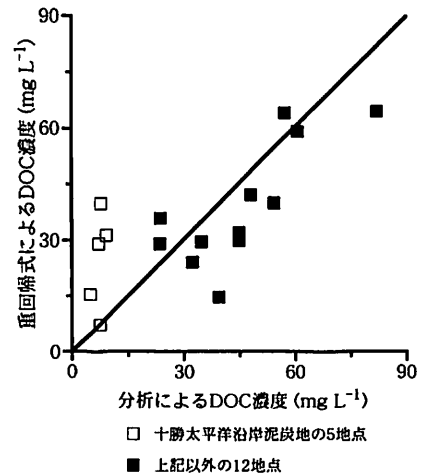


図 1 泥炭地水中の重回帰式より算出した DOC 濃度と分析により得られた DOC 濃度との関係
図の直線は $y=x$ の関係を示す。

表2 各種測定法による泥炭地水中の溶存鉄濃度

	比色法		原子吸光分析法	
	溶存鉄濃度 (mg L ⁻¹)	酸可溶鉄濃度 (mg L ⁻¹)	溶存鉄濃度 (mg L ⁻¹)	ODS 通過*後の溶存鉄濃度 (mg L ⁻¹)
下サロベツ泥炭地				
SR-1	2.69	2.94	3.05	2.45
SR-2	3.74	4.49	4.67	4.00
SR-3	5.14	10.6	9.76	9.17
霧多布泥炭地				
KR-1	1.96	3.11	3.03	2.66
KR-2	0.33	0.51	0.52	0.44
KR-3	0.71	1.08	1.08	0.97
KR-4	0.43	0.86	0.58	0.50
KR-5	4.06	5.23	5.29	4.94
KR-6	2.28	2.71	2.75	2.44
別寒辺牛泥炭地				
BK-1	3.36	3.48	3.46	2.63
BK-2	1.11	1.93	1.48	1.29
BK-3	1.01	1.13	1.04	0.91
十勝太平洋沿岸泥炭地				
TC-1	0.26	0.39	0.41	0.28
TC-2	0.08	0.12	0.09	0.07
TC-3	0.14	0.28	0.31	0.26
TC-4	0.12	0.24	0.28	0.24
TC-5	0.24	0.38	0.51	0.38

* ODS 通過：試料水を逆相分配カートリッジカラムに通した。

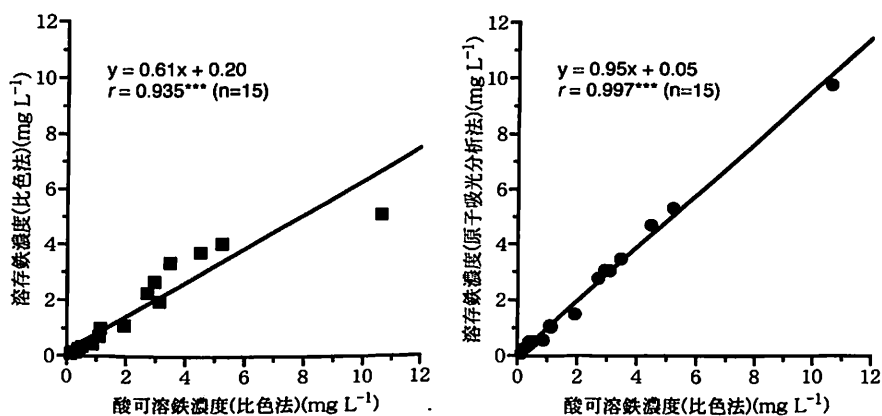


図2 泥炭地水中の酸可溶鉄濃度(比色法)と比色法および原子吸光分析法による溶存鉄濃度との関係

各図の直線と回帰式はII型回帰直線を示す。

*** 0.1%水準で有意な相関関係を示す。

示した。

比色法による溶存鉄濃度は、 $0.08\sim 5.14\text{ mg L}^{-1}$ の範囲であり、TC-2で最も低く、SR-3で最も高かった。前述した北海道開発庁による泥炭地水分析結果では、鉄濃度が Fe_2O_3 換算で $0.41\sim 5.23\text{ mg L}^{-1}$ の範囲であることが報告されており¹⁴⁾、本研究で得られた結果と似ている。比色法による溶存鉄濃度は溶存有機物濃度と同様に、下サロベツ泥炭地で全般的に高く、次いで霧多布泥炭地および別寒辺牛泥炭地、十勝太平洋沿岸泥炭地の順であった。とくに、十勝太平洋沿岸泥炭地では他の泥炭地の約 $1/5\sim 1/20$ 倍と低かった。

酸可溶鉄濃度および原子吸光分析法による溶存鉄濃度は、いずれの地点においても比色法による溶存鉄濃度よりも高かったが、各地点間の違いなどの傾向は同様であった。

溶存鉄濃度の分析方法間の違いを検討するため、泥炭地水中の酸可溶鉄濃度と比色法および原子吸光分析法による溶存鉄濃度との関係を図2に示した。図に示した直線は、両軸の平均値と分散値から求めたII型回帰直線を示している¹⁵⁾。それぞれの直線が示すように、各鉄濃度間には高い正の相関関係が認められる。左に示した酸可溶鉄濃度と比色法による溶存鉄濃度との関係では、直線の傾きが0.61となり、酸可溶鉄の約60%を溶存鉄が占めることを示唆している。比色法による溶存鉄は鉄イオンや結合が比較的弱い鉄錯化合物を測定し、酸可溶鉄では塩酸を用いた分解により、それらに加えて結合が比較的強い鉄錯化合物を測定することができる¹⁰⁾。つまり、本研究で供試した泥炭地水が、鉄イオンないし弱い鉄錯

化合物と、強い鉄錯化合物を約3:2の割合で含むことを意味すると考えられる。

右に示した酸可溶鉄濃度と原子吸光分析法による溶存鉄濃度との関係では、II型回帰直線の傾きが0.95となり、両法による鉄濃度がほぼ同じであることを意味する。すなわち、原子吸光法による溶存鉄は酸可溶鉄と同様に、鉄イオン、結合が弱い鉄錯化合物および強い鉄錯化合物を測定していると考えられる。

3) 泥炭地水の溶存有機物濃度と溶存鉄濃度との関係
泥炭地水のDOC濃度やCODなどの溶存有機物指標と溶存鉄濃度との相関関係について表3に示した。溶存有機物濃度の指標として測定したDOC濃度、T-N濃度、CODおよび A_{260} と、3種の方法による鉄濃度との間には、いずれについても0.1%水準で有意な正の相関関係が見られる。これは、泥炭地水中の大部分の溶存鉄が

表3 溶存有機物指標と溶存鉄濃度との相関関係 (試料数 17, 自由度 15)

	比色法		原子吸光分析法
	溶存鉄濃度	酸可溶鉄濃度	溶存鉄濃度
DOC	0.91***	0.87***	0.87***
T-N	0.84***	0.93***	0.93***
COD	0.89***	0.85***	0.85***
A_{260}	0.96***	0.91***	0.92***

DOC: 溶存有機炭素濃度, T-N: 全窒素濃度, COD: 化学的酸素要求量, A_{260} : 波長 260 nm における吸光度。

*** 0.1%水準で有意。

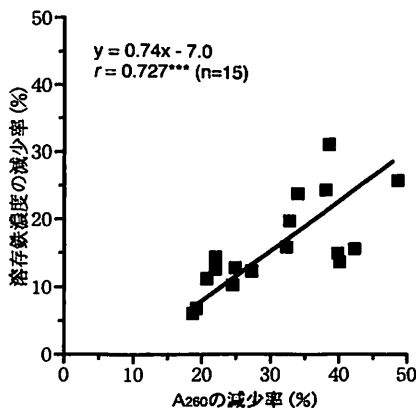


図3 逆相分配カートリッジ (ODS) 通過後の試料水における A_{260} および溶存鉄濃度の減少率の関係

図の直線と回帰式はII型回帰直線を示す。

*** 0.1%水準で有意な相関関係を示す。

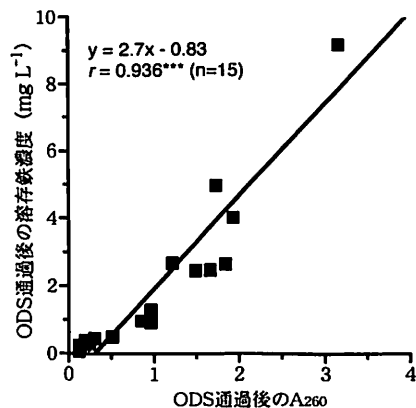


図4 逆相分配カートリッジ (ODS) 通過後の試料水における A_{260} および溶存鉄濃度

図の直線と回帰式はII型回帰直線を示す。

*** 0.1%水準で有意な相関関係を示す。

溶存有機物と挙動をともししていることを示唆している。

前述した ODS 処理において、カートリッジ通過前と通過後の A_{260} および溶存鉄濃度を比較し、それぞれの減少率を求めた。 A_{260} の減少率と溶存鉄濃度の減少率との関係を図 3 に示した。両者の間には 0.1% 水準で有意な正の相関関係が認められ、ODS 処理によって除去される疎水性の強い有機物と、それらに結合している鉄が挙動をともししていると考えられる。また、ODS 処理後の A_{260} と溶存鉄濃度との間にも図 4 に示したように 0.1% 水準で有意な正の相関関係が認められる。肉眼による観察では、ODS 処理前は淡黄褐色ないし褐色を呈していた泥炭地水が、処理後にはほぼ無色に近くっており、そのような試料水においても A_{260} が依然として高く、かつ溶存鉄との間に相関関係があったことから、泥炭地水中の溶存鉄は無色の有機画分とも挙動をともししていることが推測される。その画分には、低分子有機酸、アミノ酸、ウロン酸などが含まれることが予想されるが、この点については今後の検討が必要である。

4) 泥炭地水の溶存鉄濃度と泥炭土の分解度指標および鉄の形態との関係

前報で得られた泥炭土の理化学性、各種分解度指標、および形態別鉄含量が、泥炭地水中の溶存鉄濃度に及ぼす影響について検討を行った。各試料採取地点の泥炭試料分析結果の平均値は、3-1) 節と同様に細分化した試料の分析値と深さを考慮して加重平均値を求めることにより算出した。なお、3 種の方法による溶存鉄濃度のいずれについても同じ傾向が認められたため、以下の結果および考察では原子吸光分析法により測定した溶存鉄濃度についてのみ示した。

全 17 地点について、泥炭地水中の原子吸光分析法による溶存鉄濃度と、泥炭試料の理化学性、分解度、および鉄の形態別含量との間の相関関係を調べたところ、全炭素量 ($r=0.57$)、水抽出液 A_{260} ($r=0.75$)、水抽出鉄量 (Fe_w , $r=0.60$) との間には 0.1% ないし 5% 水準で有意な正の相関関係が認められた。前報において、 Fe_w は水抽出液 A_{260} および全炭素量との間に高い正の相関関係が認められ、鉄との錯体形成能力により泥炭(固相)から泥炭地水(液相)へと鉄を移動させる物質に、その濃度が支配されていることが示唆された⁷⁾。このことから、泥炭地水中の溶存鉄濃度は、有機物量が多い泥炭から、その水抽出液の A_{260} に示されるような共役二重結合系に富む有機物が溶出し、それらが鉄を溶解させて液相中で有機-鉄化合物として存在していることが予想される。

しかし、前報でも述べたように、本研究で対象とした地点には無機物混入の影響が大きい地点が多く含まれているため、全層位にわたって全炭素量 200 g kg^{-1} 以上、灰分含量 500 g kg^{-1} 以下の 8 地点 (SR-1, SR-2, SR-3, KR-5, BK-1, BK-2, BK-3, TC-1) のみについて、上記と同様な検討を行った。その結果、泥炭地水の溶存鉄濃度と、泥炭試料のピロリン酸ナトリウム抽出鉄量 (Fe_p , $r=0.82$)、酸性シュウ酸アンモニウム抽出鉄量 (Fe_o , $r=0.71$)、ジチオナイト-クエン酸ナトリウム抽出鉄量 (Fe_d , $r=0.78$)、全鉄量 (Fe_t , $r=0.79$)、および腐植化度 550 nm ($r=0.77$) との間に 5% 水準で有意な正の相関関係が認められた。前報において全炭素量 200 g kg^{-1} 以上の泥炭試料では Fe_p が Fe_o の大部分を占め、無機物混入の影響が少ない泥炭では、大部分の鉄が鉄-腐植複合体の形態で存在していることが明らかとなっており、この形態の鉄が泥炭地水中の溶存鉄のプールとなっていることが推察される。

以上のことから、無機物混入の影響を受けた泥炭試料を含む場合は、泥炭の有機物量が泥炭地水の溶存有機物濃度の制限因子となり、その結果として泥炭地水の溶存鉄濃度が泥炭の有機物量に支配されると考えられる。一方、無機物混入の影響をほとんど受けていない泥炭のみの場合は、泥炭からの鉄の供給源となる鉄-腐植複合体由来の鉄量が制限因子となり、泥炭地水の溶存鉄濃度が泥炭の鉄含量に支配されると考えられる。つまり、泥炭の有機物量と鉄含量は相互的に泥炭地水の溶存鉄濃度に影響を及ぼしていることが予想される。

そこで、泥炭地水の溶存鉄濃度を従属変数とし、泥炭の理化学性、分解度指標、および鉄含量など、前報で分析を行った全 16 項目の結果を独立変数として、前述と同様な方法でステップワイズ法による重回帰分析を行った。その結果、泥炭試料の水抽出液 A_{260} とピロリン酸ナトリウム指数 (PI) が説明変数として採用され、

$$\text{溶存鉄濃度} = 9.6 \times \text{水抽出液 } A_{260} - 0.52 \times \text{PI} - 2.1$$

$$(r^2 = 0.64, p = 0.0008)$$

と示される重回帰式を得た。上式は、泥炭の水抽出 A_{260} が高く、かつ PI が低い (泥炭の分解と腐植化が進行している) 地点ほど、泥炭地水の溶存鉄濃度が高い傾向にあることを意味する。つまり、泥炭の分解の進行に伴って泥炭から水により溶出する有機物量が高くなり、 A_{260} に示されるようなカルボキシル基やフェノール性水酸基などの共役二重結合系を有する溶存有機物濃度が増加し、これらの配位子と鉄が錯体を形成することにより、溶存鉄濃度が高まると考えられる。

さらに、泥炭地水の溶存鉄濃度を従属変数とし、泥炭

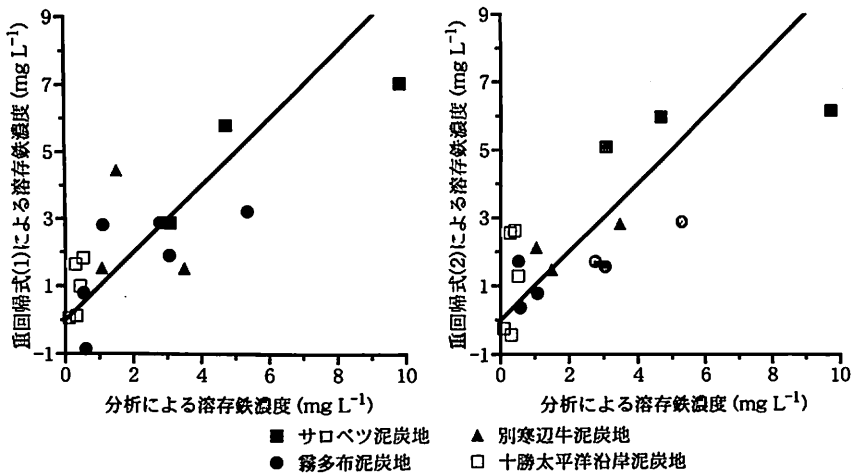


図5 泥炭地水中の分析により得られた溶存鉄濃度（原子吸光度法）と重回帰式(1)および(2)より算出した溶存鉄濃度との関係

重回帰式(1)：溶存鉄濃度 = 水抽出液の $A_{260} \times 9.6 - \text{ピロリン酸ナトリウム指数} \times 0.52 - 2.1$ 。

重回帰式(2)：溶存鉄濃度 = 全炭素含量 $\times 0.22 + \text{全鉄含量} \times 0.061 - \text{繊維含量} \times 0.15 - 0.89$ 。

各図の直線は $y=x$ の関係を示す。

の全炭素量、繊維含量、および全鉄含量の3項目を独立変数として重回帰分析を行ったところ、

$$\text{溶存鉄濃度} = 0.22 \times \text{全炭素量} + 0.061 \times \text{全鉄量} - 0.15 \times \text{繊維含量} - 0.89$$

$$(r^2 = 0.59, p = 0.008)$$

と示される重回帰式を得た。上式は、泥炭の全炭素量および全鉄量がともに高く、泥炭の分解が進行して繊維含量が低くなるほど、泥炭地水の溶存鉄濃度が高くなることを意味する。前述したように、泥炭の有機物量と分解度、および鉄含量が相互的に泥炭地水の溶存鉄濃度に影響を及ぼしていることが明らかである。

これら重回帰式より算出した溶存鉄濃度と分析により実測した溶存鉄濃度との関係を図5に示した。その結果、いずれの泥炭地におけるプロットも $y=x$ の関係にはほぼ対応していたが、最も高い溶存鉄濃度を示したSR-3地点のみ、いずれの重回帰式を用いた場合にも $y=x$ の関係から大きく離れており、何らかの別の要因が関与しているものと考えられる。

以上の結果から、泥炭地水の溶存鉄と泥炭の理化学性、分解度および鉄含量の相互作用のメカニズムが下記のように考えられる。すなわち、泥炭の分解と腐植化の進行（繊維含量の減少、PIの低下、腐植化度の増加など）とともに、泥炭地水に溶出する溶存有機物量が増加（例えばDOC濃度の増加など）する。同時に、泥炭中

で鉄-腐植複合体として存在する鉄量が増加 (Fe_p の増加) する。さらに、泥炭地水中で A_{260} に示されるような共役二重結合系を有するカルボキシル基やフェノール性水酸基に富む溶存有機物画分（泥炭地水の A_{260} 、泥炭からの水抽出液の A_{260} ）が、泥炭中の鉄-腐植複合体を主とする鉄のプールの錯体形成反応により鉄を溶出させる。その後も、溶存鉄は泥炭地水中でフルボ酸や疎水性が比較的弱い無色の溶存有機物と挙動をともにし、鉄-有機錯体として安定な状態で存在すると考えられる。形態別溶存鉄濃度の結果から疎水性の強いフルボ酸などの有機物は約40%、その他の有機物は約60%の貢献度であることが予想されるが、泥炭地水中の溶存有機物の組成と特性、それらと無機物との相互作用に関しては、さらなる検討が必要であると思われる。

このようなメカニズムでは、農地開発や周辺開発による泥炭地の排水や無機物混入などが泥炭の分解を急速に進行させ¹⁰⁾、泥炭地水に多量の溶存有機物が溶出して一時的に溶存鉄濃度も高まる可能性がある。このような状況は、本研究で対象とした鉄だけではなく、溶存有機物と化合物を形成する重金属類や栄養塩類にも予想される^{17,18)}。今後は、泥炭地水中の鉄や重金属がどのような有機物と結合しているのか、それらに及ぼす泥炭構成植物（発達段階）や乾燥化の影響について検討が必要と思われる。

4. 要 約

北海道の4カ所の泥炭地から泥炭地水を採取し、泥炭地水中の溶存有機物濃度、溶存鉄濃度、それらの相互関係、および泥炭試料の一般理化学性、各種分解度指標、形態別鉄含量が泥炭地水の溶存有機物と溶存鉄濃度に及ぼす影響について調べた。溶存有機炭素濃度(DOC)や化学的酸素要求量(COD)などの溶存有機物濃度指標は、下サロベツ泥炭地や別寒辺牛泥炭地などの面積規模が大きい泥炭地で高く、泥炭への無機物混入の影響が大きい十勝太平洋沿岸泥炭地で低かった。また、高位泥炭で高く、低位泥炭で低い傾向にあった。DOCは、泥炭の有機物量が高く、泥炭の分解が進行している地点で高かった。

溶存鉄濃度も溶存有機物濃度と同様に、下サロベツ泥炭地で高く、霧多布泥炭地および別寒辺牛泥炭地、十勝太平洋沿岸泥炭地の順に低かった。DOCやCODなどの溶存有機物濃度指標と各種方法で測定した溶存鉄濃度との間には、いずれについても0.1%水準で有意な正の相関関係が認められた。泥炭地水を逆相分配カートリッジカラムを通して疎水性の強い有機物を捕捉した結果、通過後の無色に近い溶液でも波長260 nmにおける吸光度と溶存鉄濃度が依然として高く、かつ両者の間には相関関係があった。つまり、泥炭地水中の溶存鉄は無色の有機画分とも挙動をともししていることが推測された。

泥炭地水中の溶存鉄濃度は、泥炭への無機物混入の程度によって、泥炭の有機物量と鉄含量に相互的に影響を受けていた。重回帰分析の結果、泥炭の分解の進行に伴って泥炭から溶出する有機物量が高くなり、カルボキシル基やフェノール性水酸基などの共役二重結合系を有する溶存有機物濃度が増加し、これらの配位子と鉄が錯体を形成することにより、溶存鉄濃度が高まると考えられた。また、泥炭の全炭素量および全鉄量がともに高く、泥炭の分解が進行して繊維含量が低くなるほど、泥炭地水の溶存鉄濃度が高くなることが示された。つまり、泥炭の有機物量と分解度、および鉄含量が相互的に泥炭地水の溶存鉄濃度に影響を及ぼしていることが明らかとなった。

謝 辞 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浜中町霧多布湿原センター技師富沢日出夫氏、厚岸水鳥観察館専門員渋谷辰生氏に厚く御礼申し上げます。また、溶存有機炭素分析では北海道立十勝農業試験場土壌肥料科(現在、栽培環境科)の方々が大変お世話になりました。さらに、実験および調査を分担し

た上原美生氏、および調査に同行していただいた帯広畜産大学環境土壌学研究室の学生諸氏に感謝します。

文 献

- 1) 北海道開発局：泥炭地の水、サロベツ総合調査報告書(泥炭地の変遷), p. 47~62, 北海道開発局, 札幌(1978)
- 2) Thurman, E. M.: Amount of organic carbon in natural waters; in *Organic Geochemistry of Natural Waters*, p. 7~65, Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht (1985)
- 3) 丹保憲仁・堤 行彦：泥炭地有機鉄とオゾン, 水道協会雑誌, 568, 50~55 (1982)
- 4) Saar, R. A. and Weber, J. H.: Fluvic acid: Modifier of metal-ion chemistry. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 510A~517A (1982)
- 5) Tipping, E.: Modeling the competition between alkaline earth cations and trace metal species for binding by humic substances. *ibid.*, 27, 520~529 (1993)
- 6) 松永勝彦：石灰藻の拡大の要因について, 地球環境シンポジウム“磯焼け”の現況と課題, p. 103~124, エコノクス, 札幌(1995)
- 7) 谷 昌幸・近藤錬三・筒木 潔：泥炭土における鉄の形態および分解度指標との関係, 土肥誌, 72, 180~188 (2001)
- 8) 伊藤裕三：道東海岸線沿いの河川・湖沼の水質, 道東海岸線総合調査報告書, p. 27~46, 釧路市立博物館, 釧路(1984)
- 9) 谷 昌幸・近藤錬三・筒木 潔：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 (1999)
- 10) 日本分析化学会北海道支部 編：水の分析—第4版—, p. 151~277, 化学同人, 京都(1994)
- 11) 半谷高久・小倉紀雄：紫外吸光度, 水質調査法—改訂第2版—, p. 277~279, 丸善, 東京(1985)
- 12) 福島武彦・今井章雄・松重一夫・相崎守弘・朴 濟哲：ミニカートリッジカラム法による水中の有機物の捕捉と生分解性, 水環境学会誌, 18, 332~337 (1995)
- 13) 佐藤雅俊・新庄久志・松原光利・橘ヒサ子：別寒辺牛高層湿原ライン1の微地形と植生, 別寒辺牛湿原の植生に関する調査報告書III, p. 1~17, 厚岸町教育委員会, 厚岸郡厚岸町(2000)
- 14) 北海道開発庁：土壌学的にみた泥炭土及び泥炭地(基礎編), 北海道未開発泥炭地調査報告, p. 1~72, 北海道開発庁, 札幌(1963)
- 15) Webster, R.: Regression and functional relations. *Eur. J. Soil Sci.*, 48, 557~566 (1997)
- 16) 近藤錬三：泥炭, 土の環境圏, p. 234~246, フジテクノシステム, 東京(1997)
- 17) Kazda, M.: Changes in alder fens following a decrease in the ground water table: results of a geographical information system application. *J. Appl. Ecol.*, 32, 100~110 (1995)
- 18) Milne, C. J., Kinniburgh, D. G., De Wit, J. C. M., Van Riemsdijk, W. H. and Koopal, L. K.: Analysis of metal-ion binding by a peat humic acid using a simple electrostatic model. *J. Colloid Interface Sci.*, 175, 448~460 (1995)

Dissolved Organic Matter and Its Interaction with Dissolved Iron in Peat Pore Waters

Masayuki Tani, Renzo Kondo and Kiyoshi Tsutsuki
(*Obihiro Univ. Agric. Vet. Med.*)

Surface peat pore waters were collected from Sarobetsu peatland, Kiritappu peatland, Bekanbeushi peatland and Tokachi coastal peatland in Hokkaido, Japan. The concentrations of dissolved organic matter (DOM) and dissolved iron in peat pore waters, and their relation to the several physical and chemical properties, and the indices for the decomposition degree of peat samples, were investigated. The concentrations of dissolved organic carbon (DOC) and chemical oxygen demand (COD) were higher in the peat waters of Sarobetsu peatland and Bekanbeushi peatland, which cover relatively wide areas. In contrast, they were lower in those of Tokachi coastal peatland, where the effect of an incorporation of inorganic materials was distinct. In general, DOC had a significant correlation with the decomposition degree and organic matter content of peat samples.

The concentrations of dissolved iron were also higher in peat waters of Sarobetsu peatland, followed by those of Kiritappu peatland and Bekanbeushi peatland, and lower in those of Tokachi coastal peatland. When the peat waters were passed through the reverse-phase cartridge column to remove hydrophobic fractions of DOM, the percolated waters, which were almost transparent and colorless, still had strong absorption at 260 nm and were rich in dissolved iron. It was suggested that dissolved iron in peat waters had a significant relationship with colorless and hydrophilic organic fractions in DOM.

The multiple-regression analysis showed that the concentrations of dissolved iron increased with the increase in the concentrations of DOM as the peat decomposed, which concentrations were abundant in carboxylic and phenolic-hydroxyl groups. It was also revealed that dissolved iron in peat waters increased with the increase in contents of both organic matter and iron in peat samples, and with the decrease in the fiber contents. The concentrations of dissolved iron in peat waters were mutually affected by organic matter and iron contents of peat soils, being dependent on an incorporation of mineral materials and the degree of decomposition of peat soils.

Key words degree of decomposition, dissolved iron, dissolved organic matter, peat, peat pore water

(*Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr.*, 72, 348-356, 2001)

