平成8年度霧多布湿原学術研究助成　研究報告書

霧多布湿原の土壌溶液と河川の水質特性

谷　昌幸、奥山昌隆、近藤錬三

帯広畜産大学土地資源利用学講座

代表者氏名：　谷　昌幸

連絡先　　：　〒080　北海道帯広市稲田町西2線11番地

帯広畜産大学土地資源利用学講座

TEL (0155)49-5507, FAX (0155)49-5509

E-Mail masatani@obihiro.ac.jp

「霧多布湿原センター紀要」への掲載は希望しません

目次

第1章　はじめに	1
第2章　調査地点および分析方法	2
2-1　河川水および湖沼水の水質	2
2-1-1　供試試料の採取地点と採取方法	2
2-1-2　分析項目および分析方法	2
図	6
2-2　泥炭土壌溶液の水質	7
2-2-1　供試試料の採取地点と採取方法	7
2-2-2　分析項目および分析方法	7
表・図	8-9
2-3　泥炭土壌の理化学性と分解度	10
2-3-1　供試試料の採取地点と採取方法	10
2-3-2　分析項目および分析方法	10
第3章　実験結果および考察	11
3-1　河川水および湖沼水の水質	11
3-1-1　平均水質の比較	11
3-1-2　イオン組成の比較	13
表	15-18
3-2　泥炭土壌溶液の水質	19
3-2-1　平均水質の比較	19
3-2-2　イオン組成の比較	21
表・図	24-31
3-3　泥炭土壌の理化学性と分解度	32
表	34-35
3-4　河川・湖沼水と泥炭土壌溶液の関係	36
図	38-39
3-5　泥炭土壌溶液と泥炭土壌の関係	40
表・図	42-44
第4章　結論	45
謝辞	48
引用文献	49

第1章　はじめに

北海道には広く湿原が存在し、寒冷な気候によりその多くが泥炭地となっている。泥炭とは分解不完全な植物遺体が堆積したもので、泥炭地は泥炭の堆積している場所を意味する(阪口，1974)。北海道の泥炭地は明治開拓期、そして第二次世界大戦後に大規模に開発された。現在、北海道の全泥炭地の80%以上が農用地または都市化による開発用地として利用されている(近藤，1981)。しかし近年、ラムサール条約にみられるように自然状態で存在する泥炭地(湿原)の重要性は再認識されつつある。

北海道東部は海霧の発生が多く、太平洋沿岸に釧路湿原や霧多布湿原のような泥炭地(湿原)が広がる。浜中町に位置する霧多布湿原は、その約803haが大正11年に天然記念物『霧多布泥炭地形成植物群落』に指定された。また、1993年にはラムサール条約に登録された。このような現状で湿原を保存しようとする動きとは別に、周辺地域の開発、観光地化は進んでいる。

泥炭地(湿原)の存在意義や役割としては、大気中の二酸化炭素の貯蔵庫(Zdruli et al.，1995)、地下水の貯蔵・放流、洪水抑制、微気候安定性、養分保持、水質の浄化など(Dugan，1990；Duncan and Groffman，1994)が指摘されている。さらに、泥炭地には泥炭土由来の有機着色成分が溶解した水が多く存在する(丹保・堤，1982)。このような泥炭地水(泥炭土壌溶液)中には、泥炭土由来の腐植物質や溶存有機物が多量に溶存し、泥炭土内における無機物や有機物の挙動、および周辺水圏環境における水質などに大きな影響を及ぼすと考えられている。しかし、それらに関する研究はまだ少ない。そこで、本研究では北海道浜中町の霧多布湿原において、無機物の混入程度や構成植物が異なる泥炭土壌の土壌溶液、および湿原内を流れる河川の水質を測定し、(1)河川・湖沼水や泥炭土壌溶液の水質特性、(2)泥炭土壌溶液や河川水中の無機物と有機物間の相互作用、(3)泥炭土壌への無機物の混入程度や、その構成植物の相違による水質への影響などの点について調べることを目的とした。

第2章　調査地点および分析方法

2-1 河川水および湖沼水の水質

2-1-1　供試試料の採取地点と採取方法

調査地の位置および調査地点は図1に示した。河川水は、湿原内を流れる琵琶瀬川、泥川、二番川の各河川の上流、中流地点と一番川中流地点、およびそれら4河川が合流する河口地点(計8地点)で採取した。これらの地点は、上流として河川が泥炭地に流入する前、中流として泥炭地内の位置に選定した。さらに、湿原内のジュンサイ小沼の湖沼水(計1地点)も採取した。

試料採取は7月から10月にかけて計4回行った。現地において、水温、pH、電気伝導度(EC)を測定した。試料水は、500mLのポリプロピレン製容器を用いて表層水を採取し、クーラーボックス内で冷却しつつ研究室に持ち帰り分析に供試した。なお、試料採取日および天候は以下のとおりである。

1996年　　7月12日(晴れ)
　　(前日に台風の影響で大雨が降り増水)
　　8月8日(晴れ)および9日(晴れ)
　　9月24日(晴れ)および25日(晴れ)
　　10月28日(晴れ)および29日(曇り一時雨)

2-1-2　分析項目および分析方法

A.現地で分析した項目

(1)水温

ポケッタブル複合モード温度計(宝工業株式会社 D611)を用いて測定した。

(2)pH(水素イオン濃度)

ガラス電極法により測定した。測定には、携帯用のpHメーター(東亜電波工業株式会社 HA-11P)を用いた。

(3)EC(電気伝導度)

白金電極法により測定した。測定には、デジタル式電気伝導度計(竹村電気製作所CM-50D)を用いた。

B.実験室内で分析した項目

試料水は実験室内での分析に供試する前に、次の2種類のろ過を行った。アルカリ度測定用には、定量ろ紙(ADVANTEC No.6)を用いてろ過し検水として用いた。その他の分析には孔径0.45 μ mのメンブランフィルター(ADVANTEC Cellulose Nitrate type ϕ 47mm)を用いて吸引ろ過し、検水として用いた。

(1)COD(化学的酸素要求量)

過マンガン酸カリウム酸性法により測定した(日本分析化学会北海道支部, 1994)。試料水100mLを300mL三角フラスコにとり、撹拌しながら硝酸銀溶液(20w/v%)5mL、硫酸(1+2)10mLを加えた。0.025N過マンガン酸カリウム($KMnO_4$)標準溶液10mLを加えた後、沸騰水中において30分間加熱した。反応後、0.025Nシュウ酸ナトリウム標準溶液を加えて還元脱色させ、60～80℃に保ちながら0.025N過マンガン酸カリウム標準溶液で薄紅色を呈するまで逆滴定し、過マンガン酸カリウムによる酸消費量を算出した。

(2)全リン

ペルオキソ二硫酸カリウム分解-モリブデン青法に準じた方法により測定した(日本分析化学会北海道支部, 1994)。試料水10mLをガラス試験管にとり、ペルオキソ二硫酸カリウム溶液1.6mLを加えた後、オートクレーブ(120℃、30分間)で加熱分解した。放冷後、上澄み液5mLをガラス試験管にとり、混合試薬(2.5M硫酸50mL、酒石酸アンチモニルカリウム溶液5mL、モリブデン酸アンモニウム溶液15mL、0.1Mアスコルビン酸溶液30mLを混合したもの)1mLを加えて10分間以上放置した後、波長710nmの吸光度を測定した。リン酸イオン標準溶液を用いて検量線を作成し、リン酸イオン濃度より試料水中の全リン濃度($mg\ L^{-1}$)を求めた。測定には、分光光度計(日立製作所 U1100型)を用いた。

(3)全窒素

アルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム分解-紫外部吸光光度法により測定した。(日本分析化学会北海道支部, 1994)。試料水25mLを50mLポリプロピレン容器にとり、水酸

化ナトリウム・ペルオキソ二硫酸カリウム溶液4mLを加えた後、オートクレーブ(120℃、30分間)で加熱分解した。放冷後、上澄み液5mLをガラス試験管にとり、塩酸(1+16)1mLを加えて溶液のpHを2～3に調整し、波長220nmの吸光度を測定した。蒸留水25mLについても、同様の操作を行って吸光度を測定し、吸光度を補正した。硝酸窒素標準溶液を用いて検量線を作成し、試料水中の全窒素濃度(mgN L^{-1})を算出した。測定には、分光光度計(日立製作所 U1100型)を用いた。

(4)フミン酸

可視部吸光光度法により測定した（日本分析化学会北海道支部, 1994)。試料水40mLを100mLビーカーにとり、6M塩酸0.5mLおよび10%塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液1mLを加え、5分間煮沸した。室温まで冷却した後0.1M EDTA溶液2mLを加え、さらに6Mアンモニア水3mLを加えてpH10として50mLメスフラスコに移し、水を加え定容として波長450nmの吸光度を測定した。和光純薬工業社製のフミン酸を標準物質として用いて検量線を作成し、フミン酸濃度(mg L^{-1})を算出した。測定には、分光光度計(日立製作所 U1100型)を用いた。

(5)A260

試料水の波長260nmの吸光度を測定した。測定には、分光光度計(日立製作所 U1100型)を用いた。

(6)陽イオン

試料水を孔径0.20μmのメンブランフィルター(TOSOH マイショリディスクW-13-2)に通した後、イオンクロマトグラフィーにより、ナトリウムイオン(Na^+)、アンモニウムイオン(NH_4^+)、カリウムイオン(K^+)、マグネシウムイオン(Mg^{2+})、カルシウムイオン(Ca^{2+})について測定した。

(7)陰イオン

(7-1)重炭酸塩イオン(HCO_3^-)

pH4.8アルカリ度を求めることにより推定した(日本分析化学会北海道支部, 1994)。試料水50mLを100mL三角フラスコにとり、メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混

合指示薬を加えた後、0.02N硫酸標準溶液で灰紫色(pH4.8)を呈するまで滴定し、アルカリ度より重炭酸塩イオン濃度(mmol^{c} L^{-1})を算出した。

(7-2)重炭酸塩イオン以外

試料水を孔径0.20μmのメンブランフィルター(TOSOH マイショリディスクW-13-2)に通した後、イオンクロマトグラフィーにより、塩化物イオン(Cl^{-})、硝酸塩イオン(NO_3^{-})、硫酸塩イオン(SO_4^{2-})について測定した。

(8)鉄

試料水を硫酸酸性(pH1～2)とし、原子吸光光度法により溶存鉄量を測定した。測定には、デジタル2波長原子吸光光度計(日立製作所 308型)を用いた。

(9)PVP処理

試料水10mLに2%硫酸0.5mL加えpH1～2とした後、0.2gのPVP樹脂を充填したカラム内を通過させ(PVP処理)、通過画分の鉄含量、A_{260}を同様に測定した。なお、PVP(ポリビニルピロリドン)樹脂は、土壌中のフルボ酸の研究などに用いられてきており、フェノール、ポリフェノール、芳香族カルボン酸などの水酸基やカルボキシル基と水素結合することによって、それらを特異的に吸着することが知られている(Lowe, 1980)。

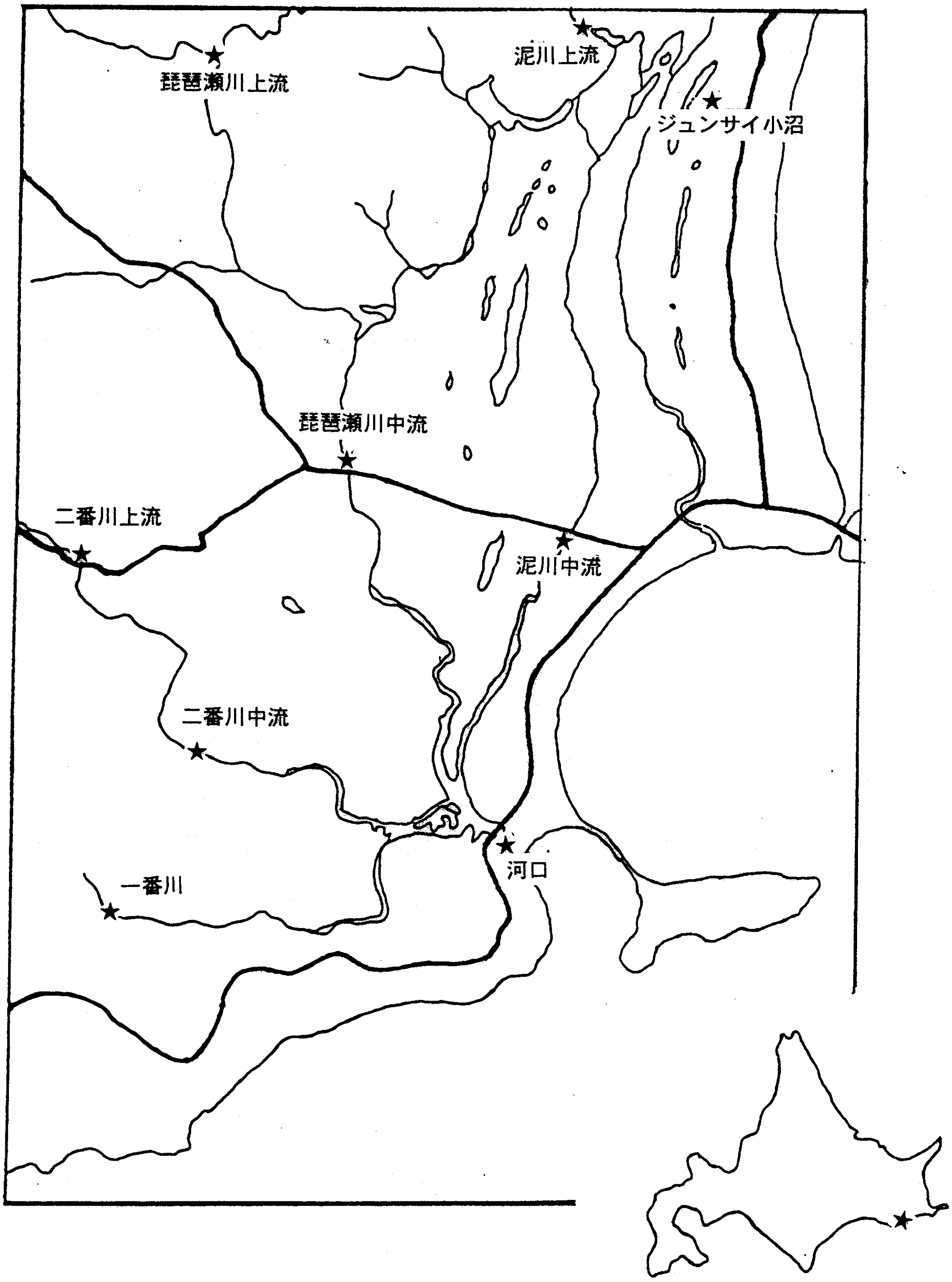


図1 河川水、湖沼水の採取地点

2-2　泥炭土壌溶液の水質

2-2-1 供試試料の採取地点と採取方法

調査地の位置および試料採取地点を図2に示した。植生の変化する線上にラインAとして3地点、またラインBとして3地点、さらに、それぞれ別個の3地点(C,D,E)を採取地点として選定した(計9地点)。表1に各地点の現在の主な植生を示した。泥炭土壌溶液は、長さ60cm、内径41mmの塩化ビニル製パイプを50cmの深さまで各地点に2本ずつ埋設し(図3)、7月から10月にかけて計4回、河川水と同日に採取した。現地において、2本の塩ビ管内に浸出した土壌溶液の水温、pH、電気伝導度(EC)をそれぞれ測定した。試料水は、手動ポンプを用いて500mLのポリプロピレン製容器に2本別個に採取し、クーラーボックス内で冷却しつつ研究室に持ち帰り分析に供試した。

2-2-2　分析項目および分析方法

分析項目は以下に示した。試料水のろ過、分析は河川水と同様の方法で行った。

A.現地で分析した項目

(1)水温

(2)pH(水素イオン濃度)

(3)EC(電気伝導度)

B.実験室内で分析した項目

(1)COD(化学的酸素要求量)

(2)全リン

(3)全窒素

(4)フミン酸

(5)A260

(6) 陽イオン: Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}

(7) 陰イオン: HCO_3^-、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}

(8)鉄

(9)PVP処理画分の鉄、A260

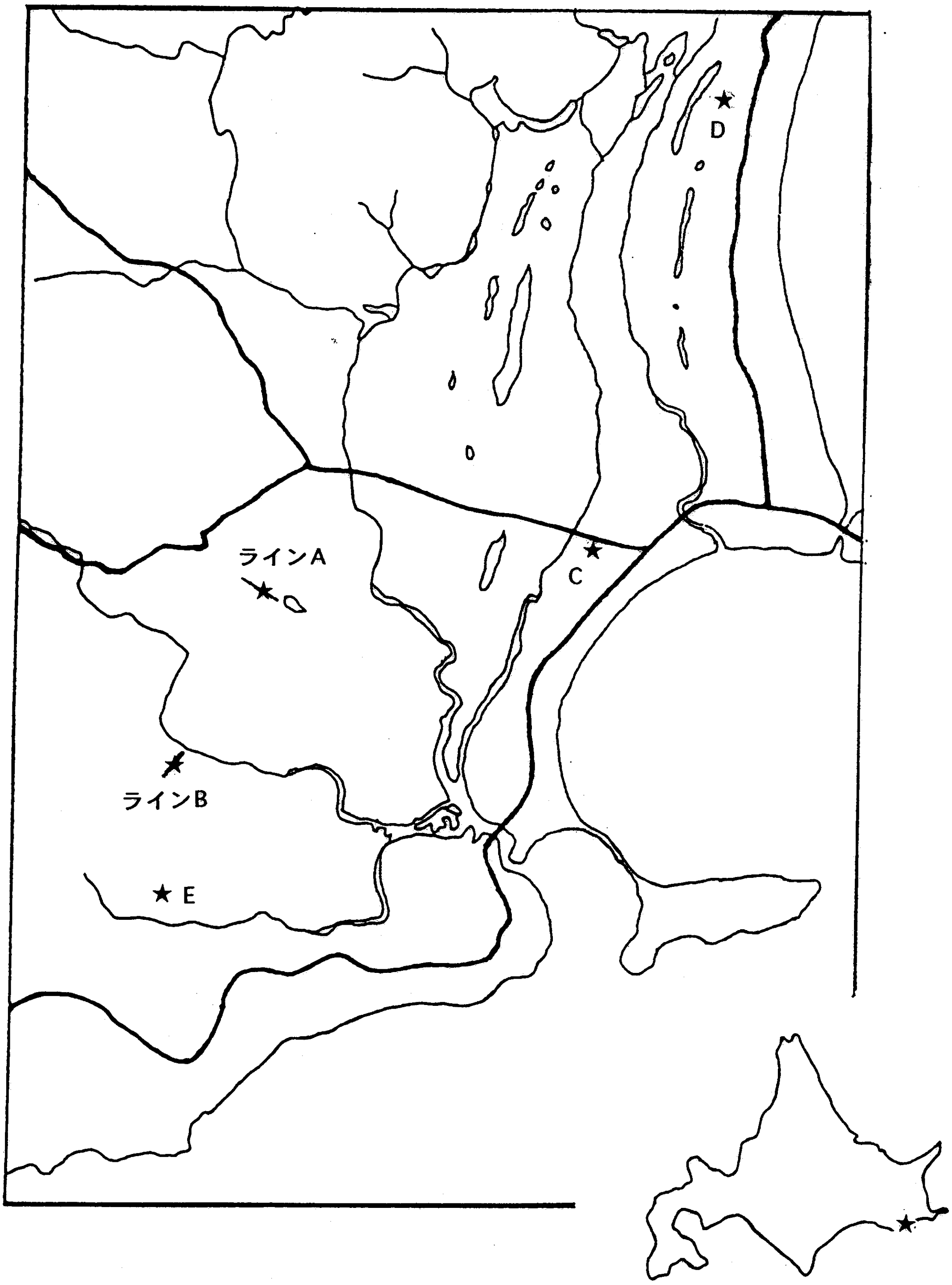


図2 泥炭土壌溶液採取地点

表1　泥炭土壌溶液採取地点の現在の主な植生

地点名	現在の主な植生	
A-1	ヤチハンノキ（低木）、ヤチヤナギ、ヌマガヤ	低位～中間泥炭
A-2	ミズゴケのブルテ	高位泥炭
A-3	ヤチハンノキ（高木）、ヨシ	低位泥炭
B-1	ヨシ	低位泥炭
B-2	ヤチハンノキ（高木）	低位泥炭
B-3	ヤチハンノキ（低木）	低位～中間泥炭
C	ミズゴケブルテ、ヤチヤナギ、ヌマガヤ	中間～高位泥炭
D	ワタスゲ、ヤチヤナギ	中間泥炭
E	ヨシ	低位泥炭

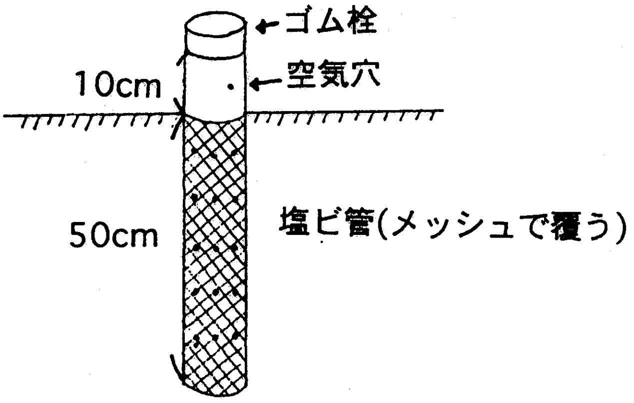


図3 泥炭土壌溶液採取方法

2-3　泥炭土壌の理化学性と分解度

2-3-1　供試試料の採取地点と採取方法

泥炭試料は土壌溶液採取地点(9地点)において、B-1地点は8月9日に、その他の地点は7月10、11日に表層0～約20cmの深さから採取した。試料は、未攪乱の状態で研究室に持ち帰り実験に供試した。

2-3-2　分析項目および分析方法

現地仮比重の測定には、未攪乱の新鮮土を用いた。その他の項目の分析には風乾した試料を用いた。

(1)現地仮比重

未攪乱の新鮮泥炭土を直方体に切断して、体積を測定した。それを105℃で乾燥させた後、乾燥重量を求め、それを1cm^{3}当たりの重量で表した。

(2)炭素量および全窒素量

炭素量20～30mg相当の風乾試料をCNコーダー（柳本 MT 500型）を用いて乾式燃焼法により測定した。助燃剤として酸化銅を、標準物質として馬尿酸をそれぞれ用いた。

(3)灰分含量

風乾試料を550℃の電気マッフル炉中で2時間加熱した後放冷し、残渣の重量を灰分含量とした。

(4)腐植化度

0.025Mピロリン酸ナトリウム抽出液の吸光度によるKaila簡便法(Kaila，1956)の規模を縮小して行った。すなわち、高速振動ボールミルで粉砕した風乾泥炭土200mgに0.025Mピロリン酸ナトリウム20mLを添加し、18時間連続振とう後、吸引ろ過し、蒸留水で100mLに希釈した。この希釈溶液の吸光度(550および340nm)を測定し、この値に100を乗じて腐植化度とした。

第3章　結果および考察

3-1　河川水および湖沼水の水質

本節では、泥炭地内を流れる河川と泥炭地内に存在するジュンサイ小沼の湖沼水の平均水質、イオン組成などについて比較、検討を行った。

3-1-1　平均水質の比較

河川・湖沼水のいくつかの水質分析の結果を表2に示した。値は7～10月の測定値の平均値である。ジュンサイ小沼は泥炭地の影響を常に受け続けている地点の水質として選定した。

EC値は河口地点においては、7月以外は値が20mS cm^{-1}以上で本研究で用いたECメーターでは測定不能であった。7月のみ測定できたのは、7月の試料採水日の前日は台風の影響による大雨が降り、河川、泥炭地水ともに増水したので、希釈効果が現れたためと考えられた。また、一番川も平均約2700μS cm^{-1}と高い値を示した。この地点の水質は、海からの影響を強く受けていたことなどが要因として推察された。

全窒素量は、地点間の差がほとんど認められなかった。いずれの地点においても値は低く、これらの河川水は生活排水や農業用水などによる汚染がほとんど認められないと考えられた。また、一般に、泥炭地内では還元条件により硝酸態窒素の脱窒が進行するとされている。しかし、3-1-2項で後述するように、河川上流地点での硝酸態窒素濃度がもともと低かったため、脱窒による硝酸態窒素の減少に伴う全窒素量への影響が明確に現れなかったものと考えられた。

全リンの濃度は、非常に低いものであった。今回、全リンは、アスコルビン酸を還元剤として用いたペルオキソ二硫酸カリウム分解-モリブデン青法により測定したが、吸光度測定値が非常に低いものであった。これは、試料水中の全リン濃度が低いためと考えられ、分析精度に影響を与えていることも推察された。今後、より定量限界濃度の低い方法による検討が必要であると考えた。

COD、フミン酸、A260間には、それぞれ高い正の相関関係が認められた(表3)。これ

らの項目は、全て水中の溶存有機物に関連した項目で、河川が泥炭地内を流下するに従い増加し、河川の中流地点とジュンサイ小沼で高い値を示した。CODは、有機物指標として環境基準に定められている項目で、一般には水質の汚濁指標として用いられている。しかし、今回の対象河川は泥炭地(湿原)内を流下し、人為的な汚染があまり考えられないこと、また泥炭地を上流から中流へと流下するに従い値が増加することから、水中の溶存有機物量を反映していると判断した。また、ここで述べるフミン酸類とは、基本構造として芳香族環をもつ高分子有機酸(分子量600～3000)で、カルボキシル基やフェノール性水酸基などをもち、土壌学においてはフルボ酸、腐植酸と呼ばれる腐植物質のことである(四ツ柳・後藤，1994)。フミン酸濃度は、河川の中流地点およびジュンサイ小沼で高い値を示し、泥炭地の影響を強く受けていることが認められた。A260は、紫外部260nmにおける吸光度のことで、水中の有機物濃度の指標として有用であるとされている(半谷・小倉，1985)。紫外部に吸収を示すものとして、共役二重結合をもつ有機物、臭化物イオン、および硝酸塩イオンなどが存在するが、無機イオンは250nm以上の紫外部ではほとんど吸収を示さないため、260nmの吸収はほぼ有機物に基づくものと考えられる(半谷・小倉，1985)。したがって、COD、フミン酸と同様に河川の中流地点およびジュンサイ小沼でA260が高い値を示したのは、泥炭地の腐植物質に由来する水中の溶存有機物が多く存在したことを示している。

前述した無機物と有機物指標との間の相互作用として、A260と鉄含量との間に正の相関関係が認められた(表3)。鉄は泥炭地水中において溶存有機物と錯体形成、イオン吸着して存在していることが指摘されており(丹保・堤，1982)、今回の結果と一致する。また、太平洋沿岸の生花苗沼および周辺河川について行われた研究の結果とも一致した(神原，1996)。鉄含量の測定値は、河川上流地点から中流地点へと増加した。

泥炭地水中においては、還元性の鉄と泥炭地由来の有機着色成分(フミン酸類)が結合して有機金属錯体をつくり挙動をともにし、安定して存在していることが多いと言われている(Shapiro，1964)。そこで、試料水中のフミン酸類を含むフェノール性物質をポリビニルピロリドン(PVP)樹脂を用いて吸着除去(PVP処理)し、鉄含量とA260を測定した。

PVP処理により、泥炭地の影響で黄褐色に着色していた試料水も無色になり、フミン酸類を含む有色画分の除去が行われたことが確認された。PVP未処理試料と処理試料における鉄含量とA260の比較により次のことが明らかになった。PVP処理により、鉄含量とA260はどちらも未処理に比べ減少した。しかし、処理後においても、鉄含量とA260との間には高い正の相関関係が認められた(表4)。フミン酸類の除去にも関わらず鉄が測定されたこと、また除去されずに残った有機物との間に高い正の相関関係が認められたことから、泥炭土壌溶液中において鉄はフミン酸類と吸着結合している以外にも他の有機物と結合して、もしくは有機物とは結合せずに存在している画分が多いことが推察された。

また、pHは河川の上流地点から中流地点へと泥炭地内を流下するに従い低下し、各河川の上流地点と中流地点との間で1%水準の有意差が認められた(表2)。ジュンサイ小沼も河川中流地点と類似した値を示した。3-1-2項で後述するように、無機イオン濃度は各河川の上流地点と中流地点間で有意差をほとんど示さなかった。有意差を示した硫酸塩イオン濃度では、泥川、二番川で上流地点から中流地点への濃度の減少が認められた。しかし、pHは低下し、前述のように水中の溶存有機物量は各河川の上流地点から中流地点へと増加した。したがって、このpH低下の原因としては、無機イオンと対をなす水素イオン(プロトン)が増加したのではなく、有機酸類からの水素イオン(プロトン)の供給によるものであることが推察された。

3-1-2 イオン組成の比較

各地点の平均イオン組成を表5に示した。値は7月～10月の平均値である。ECおよびイオン荷電量は、7月を除き一番川と河口で非常に大きい値を示した。そこで、その2地点を除いて各測定イオン間の相関関係を調べた結果を表？に示した。

塩化物イオン(Cl)濃度は河川の上流から中流へと河口に近づくに従って増加した。原因としては、海水の影響や風送塩による海からの影響が考えられた。汚染、海水の侵入の無いところで風送塩の影響を受けた場合、海岸からの距離が大きくなるに従い塩化物イオンが減少すると言われている(半谷・小倉, 1985)。一番川においては全イオン荷電

量が河口以外の他地点よりも非常に高い値を示し、ECも高い値を示した。したがって、一番川には風送塩、海水などの影響が極めて強く現れていると考えられた。一方、ナトリウムイオン(Na^+)濃度は同様の傾向は示さず、規則性を見いだすことはできなかった。

硫酸塩イオン(SO_4^{2-})濃度は河川の上流地点から中流地点へと泥炭地内を流下するに従い低下した(ただし、琵琶瀬川を除く)。また、ジュンサイ小沼においても中流地点同様の低い値を示した。硫酸塩イオンは沈殿物に吸着されやすく、酸素の欠乏した還元的な条件下では、細菌の作用で硫化物(S^{2-})に還元されることが報告されている(中島ら, 1994)。今回の結果もこのような知見と一致する。硫酸塩イオンとマグネシウムイオン(Mg^{2+})との間、および硫酸塩イオンとカルシウムイオン(Ca^{2+})との間には高い正の相関関係が認められた(表6)。マグネシウムイオン、カルシウムイオンも硫酸塩イオンと同様に、河川の上流地点から中流地点へ泥炭地を流下するに従い低下した(ただし、琵琶瀬川を除く)。これら3イオンは、同じ二価のイオンで挙動を共にしやすく、硫酸塩イオンが吸着されて濃度が低下する挙動にこれらの陽イオンが比較的強い影響を受けたと推察された。また、琵琶瀬川では7～10月の平均値でみる限り、硫酸塩イオン濃度が上流地点から中流地点へ減少しなかった。しかし、7月と9月の測定値では、上流地点から中流地点への硫酸塩イオン濃度の低下が認められた。琵琶瀬川は他の河川よりも流量が明らかに多く、中流地点では降水時は流れが速いが、渇水時は流れがほとんど無く水が滞留していることが観察された。このように降雨水と海水の及ぼす影響が時期により大きく変化するため、琵琶瀬川は他の河川よりも水質変動しやすいことが考えられた。

また、重炭酸塩イオンについても、各河川の上流地点から中流地点への濃度の低下が認められた(表5)。さらに、重炭酸塩イオンとマグネシウムイオンの間に1%水準で有意な正の相関関係が、重炭酸イオンとカルシウムイオンとの間に0.1%水準で有意な正の相関関係が認められた(表6)。これは神原(1996)による十勝太平洋沿岸に分布する泥炭地の河川における結果と符合する。

表2　河川・湖沼水の平均水質の比較(イオンを除く)

	水温 (℃)	pH	EC (μS cm^{-1})	全窒素 (mgN L^{-1})	全リン (μg L^{-1})	COD (mgO2 L^{-1})	A260	フミン酸 (mg L^{-1})	鉄 (mg L^{-1})
琵琶瀬川上流	11.7 a	6.90 ae	93 a	0.24 a	57.5 ab	6.16 ab	0.136 a	0.72 ab	0.05 abcd
	(28)	(3)	(27)	(26)	(62)	(30)	(22)	(54)	(113)
琵琶瀬川中流	14.3 a	6.20 bc	177 ab	0.11 b	10.0 c	11.74 abcde	0.301 bcd	1.98 abcd	0.15 abcde
	(33)	(5)	(113)	(66)	(59)	(38)	(43)	(75)	(61)
泥川上流	12.8 a	6.73 ad	70 a	0.13 ab	26.1 a	5.17 a	0.123 a	0.62 a	0.04 ab
	(28)	(3)	(24)	(63)	(28)	(11)	(19)	(34)	(100)
泥川中流	14.9 a	5.90 bc	87 ab	0.17 ab	24.1 abc	14.62 ce	0.525 abce	2.33 bcd	1.80 abcde
	(32)	(6)	(90)	(82)	(86)	(21)	(71)	(59)	(179)
二番川上流	13.5 a	6.60 d	82 a	0.23 ab	16.8 abc	9.45 d	0.211 b	0.92 ab	0.07 ac
	(20)	(2)	(30)	(87)	(27)	(19)	(16)	(52)	(20)
二番川中流	15.4 a	6.14 b	84 ab	0.16 ab	13.4 bc	13.55 be	0.343 c	2.59 cd	0.21 bde
	(20)	(2)	(57)	(67)	(33)	(7)	(18)	(35)	(44)
一番川	16.3 a	5.95 c	2745 ab	0.17 ab	10.7 c	15.69 c	0.498 e	3.14 cd	0.44 e
	(22)	(2)	(101)	(57)	(45)	(7)	(18)	(28)	(90)
河口	16.4 a	7.50 e	S.O.*	0.16 ab	29.4 abc	8.59 abde	0.173 abc	1.36 abc	0.20 abcde
	(19)	(7)		(34)	(61)	(48)	(85)	(105)	(84)
ｼﾞｭﾝｻｲ小沼	18.7 a	6.19 b	53 b	0.18 ab	13.4 abc	21.11 f	0.507 de	3.24 d	0.17 cde
	(46)	(3)	(13)	(47)	(71)	(14)	(19)	(22)	(40)

()内は変動係数(%)

S.O.*：スケールオーバーで測定不可

平均値の右側に同じ英文字が付いている場合は、有意差なし

表3　河川水の水質分析項目間の相関関係(n=33)

	pH	A_{260}	フミン酸	COD
pH				
A_{260}	-0.594 ***			
フミン酸	-0.678 ***	0.755 ***		
COD	-0.680 ***	0.817 ***	0.880 ***	
鉄	-0.630 ***	0.702 ***	0.123	0.213

*、**、*** はそれぞれ5%、1%、0.1%水準で有意な相関関係を示す

表4　PVP処理による河川水の水質分析項目間の相関関係(n=28)

	未処理鉄	処理鉄	未処理A_{260}
未処理鉄			
処理鉄	0.994 ***		
未処理A_{260}	0.527 **	0.703 ***	
処理A_{260}	0.913 ***	0.917 ***	0.771 ***

*、**、*** はそれぞれ5%、1%、0.1%水準で有意な相関関係を示す

表5　河川・湖沼水の平均水質の比較(イオン組成)

($mmol^c L^{-1}$)	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Total Cation	$HCO3^-$	Cl^-	$SO4^{2-}$	Total Anion
琵琶瀬川上流	0.302 a	0.0603 a	0.208 a	0.326 a	0.897 a	0.561 ac	0.259 a	0.0927 a	0.913 a
	(28)	(24)	(37)	(36)	(33)	(40)	(19)	(3)	(30)
琵琶瀬川中流	1.04 a	0.0542 ab	0.306 ab	0.243 ab	1.64 a	0.313 ab	1.19 a	0.140 abcd	1.64 ab
	(124)	(87)	(111)	(73)	(112)	(65)	(130)	(107)	(115)
泥川上流	0.305 a	0.0175 b	0.105 ab	0.226 a	0.654 a	0.415 a	0.223 a	0.0562 d	0.694 ab
	(23)	(42)	(32)	(33)	(28)	(35)	(30)	(10)	(29)
泥川中流	0.224 a	0.0146 b	0.0860 b	0.166 ab	0.491 a	0.315 ab	0.314 a	0.0161 b	0.644 ab
	(39)	(73)	(36)	(53)	(41)	(105)	(62)	(27)	(79)
二番川上流	0.322 a	0.0332 ab	0.171 ab	0.348 a	0.873 a	0.436 ab	0.186 a	0.145 c	0.767 ab
	(24)	(55)	(47)	(44)	(37)	(57)	(25)	(26)	(37)
二番川中流	0.383 a	0.0245 b	0.126 ab	0.185 ab	0.718 a	0.299 ab	0.363 a	0.0399 d	0.701 ab
	(51)	(49)	(55)	(53)	(50)	(72)	(54)	(40)	(53)
一番川	8.58 a	0.248 ab	2.32 ab	1.09 ab	12.2 a	0.291 ab	11.1 a	1.08 abcd	12.5 ab
	(145)	(118)	(146)	(108)	(141)	(51)	(150)	(152)	(147)
河口	255 b	9.03 c	66.2 c	17.4 c	348 b	1.49 c	332 b	36.1 e	370 c
	(59)	(58)	(60)	(61)	(59)	(53)	(59)	(63)	(59)
ｼﾞｭﾝｻｲ小沼	0.254 a	0.0322 b	0.108 b	0.0973 b	0.492 a	0.188 b	0.246 a	0.0189 b	0.453 b
	(18)	(53)	(10)	(13)	(4)	(9)	(18)	(4)	(12)

()内は変動係数(%)

平均値の右側に同じ英文字が付いている場合は、有意差なし

表6　河川水の測定イオン間の相関関係(n=25)

	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{2+}
Cl^-						
HCO_3^-	0.114					
SO_4^{2-}	0.476	0.376				
Na^+	0.692 ***	0.277	0.798 ***			
K^+	0.768 ***	0.270	0.595 **	0.574 **		
Mg^{2+}	0.626 ***	0.483 **	0.864 ***	0.941 ***	0.678 ***	
Ca^{2+}	0.243	0.828 ***	0.708 ***	0.494 **	0.506 **	0.715 ***

ただし、一番川、河口地点の値を除く

*、**、*** はそれぞれ5%、1%、0.1%水準で有意な相関関係を示す

3-2　泥炭土壌溶液の水質

本節では、海砂、火山灰など無機物の混入程度や構成植物が異なると思われた9地点の泥炭土壌の土壌溶液の平均水質、イオン組成などについて比較、検討を行った。

3-2-1　平均水質の比較

各地点のいくつかの平均水質分析の結果を表7に示した。値は7～10月の測定値の平均値である。一般的に、高位泥炭地と低位泥炭地の泥炭地水の水質は著しく異なることが知られており、高位泥炭地水は低pH、低カルシウム、低塩基、低鉄、低アルミニウムであり、低位泥炭地水は高pH、高塩基、高鉄、高アルミニウムであると報告されている(北海道開発局，1978)。

本研究で測定した各地点のpHの平均は5.35から6.70の範囲にあった。現在ヨシが優占する植生で低位泥炭地であるE地点が最も高いpHを示した。 同様に現在ヨシが優占する植生で低位泥炭地であるB-1地点も比較的高い値を示し、これまでの知見と一致した。A-2地点はミズゴケブルテ上で採取したもので、高位泥炭地水であるためpHが低いことが予測された。しかし、同じラインA上に存在し現在の優占植生が異なるA-1、A-3地点とほぼ同じ値で、ラインA内では現植生が異なるにも関わらず地点間に有意差が認められなかった。

ECは、B-1とE地点の値が非常に高く、他地点との間に有意差が認められた。E地点付近で採取した一番川の河川水についても高いECが測定されたが(平均約2700μS cm^{-1})、B-1地点付近の二番川中流の河川水は高くなかった(平均84μS cm^{-1})。一番川採水地点付近に広がる広いヨシ泥炭地は、海水の影響が強い一番川の河川水により影響を受けていることが推察された(3-4節で後述)。

全窒素の値は河川水よりもやや高い値を示した。試料水中のアンモニウムイオン($NH4^{+}$)、硝酸塩イオン(NO3)は検出されない、もしくは微量であったことから、全窒素で測定された窒素の多くが有機態で存在していたと考えられた。同様に、全リンにおいてもリン酸塩イオン($PO4^{2}$)が検出されなかったことから、全リンで測定されたリンの多くは有機態などの他の形態で存在していたことが推察された。全窒素、全リンは、水中

の溶存有機物濃度の指標として用いたA260との間に正の相関関係が認められた(表8)。このことからも、窒素、リンの多くが、有機態で存在していたことが示唆された。しかし、3-1-1項で前述したように本研究で対象とした試料水中の全リン濃度は全般的に低く、より定量限界濃度が低い方法による検討が必要であると考えた。また、他の分析項目で他地点との間に有意差を示したE地点は、全リンにおいても他地点との間に有意差を示し、その特異性がより明確になった。

河川水と同様にCOD、フミン酸、A260間には高い正の相関関係が認められた(表8)。これらの項目は、全て水中の溶存有機物に関連した項目であった。ラインA内では、それぞれの地点の現植生や泥炭地の種類が異なるにも関わらず、有意差が認められなかった。また、ヤチハンノキの低木が優占する現植生であるA-1とB-3の地点間では有意差が認められた。同様に、ヨシが優占する現植生であるB-1とEの地点間でも有意差が認められた。このことから、泥炭土壌溶液の水質は現在の植生だけではなく、下層土の泥炭構成植物、無機物の混入度合い、泥炭土の分解の程度、あるいは河川からの海水の影響など他の要因の影響を比較的強く反映すると考えられた。また、C、Dの地点と他地点との間にもCOD、フミン酸、A260の各分析項目で有意差がほぼ認められ、これらの湿原周辺部に選定した地点と湿原内部の2ライン上の地点では水質に差があることが示された。さらに、E地点はこれらの3項目においても、他地点と違う傾向を示すことが多かった。

また、河川水と同様にA260と鉄含量との間に高い正の相関関係が認められ、鉄が溶存有機物と挙動と共にしていることが示唆され、それらと錯体を形成して存在していることが推察された(表8)。さらにPVP処理を行い、PVP未処理試料と処理試料における鉄含量とA260を比較することにより、河川水同様に次のことが明らかになった。PVP処理後の鉄含量とA260はどちらも未処理試料に比べて減少した。このことから、以前から指摘されているように、泥炭土壌溶液中において鉄が有機物(有機着色画分である、フミン酸類を含むフェノール性物質)と挙動をともにしていることが示唆された。しかし、処理後においても、鉄含量とA260との間には高い正の相関関係が認められた(表9)。し

たがって、泥炭土壌溶液中において鉄はフミン酸類と吸着結合している以外にも、他の有機物と結合しているか、もしくは有機物とは結合せずに存在していることが考えられた。さらに詳しく検討するために、鉄含量とA_{260}の間の相関関係について、PVP未処理試料の散布図を図4aに、PVP処理試料の散布図を図4bに示した。A_{260}をx軸、鉄含量をy軸に取った場合、PVP未処理試料では回帰直線の傾きが1.59であったのに対し、PVP処理試料では傾きが5.44になり、PVP処理により回帰直線の傾きが約3.5倍大きくなったことが分かる。このことから、泥炭土壌溶液中のの未着色画分、すなわち、フェノール性物質(フミン酸類を含む)以外の画分中においては、有機物量あたりの鉄含量が着色画分中よりも多いことが示唆された。また、回帰直線の切片の値はPVP処理の前後ともに0に近く、泥炭土壌溶液中において、鉄が有機物と吸着せずに存在している量は少ないことが示唆された。

高位泥炭地であるミズゴケブルテ上で採水したA-2地点とヤチハンノキの高木が優占する植生で低位泥炭地であるA-3の地点間には、各分析項目間に有意差は認められなかった。これは、泥炭地の種類により泥炭地水の水質が異なるという報告(北海道開発局, 1978)とは一致しない。ラインAとは、この2地点に現在ヤチハンノキの幼木やヤチヤナギが優占する植生で低位～中間泥炭地であるA-1地点を加えた3地点のことであるが、このラインA内の3地点を比較しても地点間に有意差は認められなかった。しかし、ラインBでは、ヨシが優占する植生であるB-1と他の2地点との間に有意差が認められた。ヤチハンノキの高木が優占する植生で低位泥炭地であるB-2地点とヤチハンノキの低木が優占する植生で低位～中間泥炭地であるB-3地点間ではA_{260}やフミン酸などの溶存有機物に関する項目間で有意差が認められた(表7)。ラインAは、湿原内のほとんど標高差が無い地域に設定したが、ラインBはB-3地点の方が丘陵に近くやや高くなっており、B-3からB-1地点に向かってなだらかに傾斜している。このような微地形の相違の影響が、地点間の水質に現れたものと考えられた。

3-2-2　イオン組成の比較

各地点の平均イオン組成を表10に示した。値は7月～10月の平均値である。

EC値と同様に、全てのイオン種についてE地点は非常に高い測定値を示し、E地点と他地点との間に有意差が認められた。特に、ナトリウムイオンと塩化物イオン濃度が高く、E地点は海水による影響が強いことが示唆された。また、E地点と同様に現在ヨシが優占する植生であるB-1地点も非常に高いイオン濃度を示し、他地点との間に有意差が認められた。しかし、同じ低位泥炭地でも、ヤチハンノキの高木が優占する植生であるA-3とB-2地点では、イオン濃度が高くはなかった。

また、各測定イオン間の相関関係を表11に示した(ただし、B-1とE地点は非常に高いイオン濃度を示したため除いて計算した)。ナトリウムイオンと塩化物イオンの間に高い正の相関関係が認められた。これは、ともに海からの影響として考えられるものである。各陽イオン間にも、ほぼ正の相関関係が認められた。また、ナトリウムイオンと硫酸塩イオンとの間、塩化物イオンと硫酸塩イオンとの間にはそれぞれ負の相関関係が認められた。さらに、重炭酸塩イオンとマグネシウムイオンの間、重炭酸イオンとカルシウムイオンとの間にそれぞれ0.1%水準で有意な正の相関関係が認められた。

さらに、陽イオンと陰イオン間の相互関係を詳しく検討した。まず、試料水の全イオン荷電総量とEC値とを比較した。ただし、B-1、E地点はイオン濃度が他地点と比較して非常に高い値を示したことにより、A-1地点は2本の塩ビ管からの試料水の分析値に有意差が認められたことにより、それぞれ除外した。上記3地点を除く6地点の試料水については、全イオン荷電総量とEC値との間に0.1%水準で有意な正の相関関係が認められ(図5)、イオン濃度の測定値の妥当性が認められた。次に、陽イオン荷電総量と陰イオン荷電総量の関係について検討した(図6)。ただし図5と同様にA-1、B-1、Eの3地点を除いた。その結果、両者の間にはには0.1%水準で有意な正の相関関係が認められた。しかし、陽イオン荷電総量をx軸、陰イオン荷電総量をy軸に取った場合、回帰直線の傾きが0.636と1より小さく陽イオン荷電総量に対して陰イオン荷電総量が不足していることが示唆された。つまり、ここに表した無機イオンのみでは試料水中の電気的中性が保たれていないことを意味する。さらに、アルミニウムイオンや水素イオンなどに由来する正荷電を考慮に入れた場合、回帰直線の傾きはより小さくなると思われる。以上のことよ

り、その不足荷電を補うものとして、有機陰イオン、つまり有機酸の存在が重要であると考えられた。

さらに、陽イオン荷電総量と陰イオン荷電総量の差を不足荷電量とし、水中に存在する有機酸の一つであるとフミン酸との間の関係について検討した(図7)。ただし図5と同様にA-1、B-1、E地点を除いた。しかし、不足荷電量とフミン酸濃度との間では、あまり有意性の高い相関関係は認められなかった。これは、十勝太平洋沿岸の泥炭地の影響を強く受けた河川における結果と符合する(神原，1996)。その原因の一つとして、フミン酸の分子量や官能基が多種多様であり、その構造も極めて複雑である(宮島，1995)ことに起因すると考えられた。また、例えばフミン酸の分子量を1000、分子あたりの平均荷電数を10と仮定した場合、回帰直線の傾きは$0.01 mmol^{c} mg^{-1}$となるが、実際の回帰直線の傾きは0.025でありフミン酸だけでは不足荷電量を満たすことができないことが分かる。したがって、フミン酸以外の有機酸の存在が重要であると考えられた。

表7　土壌溶液の平均水質の比較(イオン組成を除く)

	水温 (℃)	pH	EC (μS cm^{-1})	全窒素 (mgN L^{-1})	全リン (μg L^{-1})	COD (mgO2 L^{-1})	A260	フミン酸 (mg L^{-1})	鉄 (mg L^{-1})
A-1	11.2 ab	5.36 a	209 ab	0.47 ac	18.4 ab	49.33 a	0.925 a	5.61 a	1.25 a
	(17)	(4)	(97)	(41)	(58)	(32)	(41)	(49)	(41)
A-2	11.3 ab	5.38 a	188 b	0.39 ac	27.1 ab	39.91 a	0.918 a	4.94 a	1.48 a
	(19)	(1)	(50)	(28)	(91)	(15)	(25)	(30)	(55)
A-3	11.0 ab	5.35 a	156 ab	0.69 abc	48.8 abc	37.73 ab	0.966 a	6.23 a	1.20 abc
	(15)	(3)	(46)	(126)	(101)	(26)	(39)	(25)	(67)
B-1	13.8 c	5.99 b	2715 d	0.28 ab	33.4 b	19.54 c	0.430 b	1.72 b	1.41 ac
	(17)	(1)	(52)	(72)	(55)	(22)	(39)	(75)	(63)
B-2	11.5 abc	5.78 c	140 ab	0.44 abc	15.1 a	35.99 abd	1.005 a	6.28 a	1.52 ac
	(16)	(2)	(46)	(57)	(53)	(30)	(44)	(42)	(71)
B-3	10.3 ab	5.76 cd	135 ab	0.29 b	24.4 b	28.70 de	0.540 b	3.27 c	0.73 abcd
	(21)	(3)	(63)	(27)	(61)	(17)	(25)	(27)	(101)
C	11.0 ab	5.65 cd	105 a	0.27 ab	11.1 a	24.40 e	0.485 b	2.85 bc	0.59 bd
	(18)	(5)	(24)	(72)	(61)	(19)	(31)	(35)	(81)
D	10.6 a	5.45 ad	118 ab	0.27 ab	16.0 ab	27.31 de	0.552 b	2.74 bc	0.75 bcd
	(17)	(7)	(65)	(75)	(90)	(27)	(29)	(34)	(41)
E	12.8 bc	6.70 e	14917 c	0.45 c	89.8 c	28.82 bde	0.713 a	5.71 a	0.36 d
	(16)	(2)	(29)	(17)	(51)	(32)	(24)	(33)	(53)

()内は変動係数(%)

平均値の右側に同じ英文字が付いている場合は、有意差なし

表8　泥炭土壌溶液の水質分析項目間の相関関係(n=52)

	pH	EC	A_{260}	フミン酸	COD	全窒素	全リン
pH							
EC	0.133						
A_{260}	0.004	0.235					
フミン酸	-0.010	0.090	0.898 ***				
COD	-0.002	0.407 **	0.692 ***	0.677 ***			
全窒素	0.102	0.399 **	0.448 ***	0.338 *	0.486 ***		
全リン	-0.085	0.335 *	0.399 **	0.244	0.284 *	0.765 ***	
鉄	0.047	0.352 *	0.796 ***	0.543 ***	0.486 ***	0.325 *	0.380 **

ただし、B-1、E地点を除く

*、**、*** はそれぞれ5%、1%、0.1%水準で有意な相関関係を示す

表9　PVP処理による泥炭土壌溶液の水質分析項目間の相関関係(n=66)

	未処理Fe	処理後Fe	未処理A260
未処理Fe			
処理後Fe	0.802 ***		
未処理A260	0.616 ***	0.606 ***	
処理後A260	0.694 ***	0.566 ***	0.633 ***

*、**、*** はそれぞれ5%、1%、0.1%水準で有意な相関関係を示す

表10　土壌溶液の平均水質の比較(イオン組成)

($mmol^c L^{-1}$)	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Total Cation	$HCO3^-$	Cl^-	$SO4^{2-}$	Total Anion
A-1	0.651 a	0.0310 a	0.193 ab	0.328 a	1.20 a	0.339 a	0.426 a	0.0363 abc	0.755 a
	(64)	(76)	(78)	(52)	(59)	(49)	(38)	(127)	(40)
A-2	0.500 a	0.0120 b	0.114 ab	0.309 a	0.935 a	0.307 a	0.393 a	0.0154 b	0.711 a
	(42)	(37)	(42)	(62)	(44)	(46)	(34)	(61)	(30)
A-3	0.423 a	0.014 ab	0.140 ab	0.291 a	0.867 ab	0.353 a	0.330 ab	0.0177 bc	0.699 ab
	(40)	(116)	(55)	(64)	(45)	(70)	(45)	(109)	(45)
B-1	10.0 b	0.313 c	2.15 c	1.19 b	13.7 c	0.881 b	13.7 c	0.266 d	14.8 c
	(67)	(71)	(63)	(38)	(64)	(22)	(68)	(99)	(64)
B-2	0.421 a	0.0150 ab	0.107 ab	0.194 a	0.737 ab	0.196 a	0.371 a	0.0306 abc	0.594 ab
	(33)	(48)	(44)	(44)	(35)	(59)	(40)	(111)	(28)
B-3	0.397 a	0.0216 ab	0.121 ab	0.278 a	0.818 ab	0.291 a	0.338 ab	0.0395 abc	0.668 a
	(37)	(57)	(51)	(57)	(42)	(68)	(30)	(139)	(30)
C	0.247 c	0.0251 a	0.100 a	0.195 a	0.567 b	0.230 a	0.269 ab	0.0326 ac	0.502 b
	(25)	(55)	(31)	(40)	(20)	(51)	(57)	(51)	(15)
D	0.192 d	0.0166 ab	0.130 b	0.325 a	0.663 b	0.310 a	0.261 b	0.0400 ad	0.611 ab
	(14)	(44)	(18)	(55)	(30)	(88)	(25)	(59)	(42)
E	100 e	3.90 d	27.2 d	8.69 c	140 d	2.82 c	134 d	10.2 e	147 d
	(48)	(58)	(47)	(53)	(48)	(31)	(46)	(51)	(45)

()内は変動係数(%)

平均値の右側に同じ英文字が付いている場合は、有意差なし

表11　泥炭土壌溶液の測定イオン間の相関関係(n=52)

	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{2+}
Cl^-						
HCO_3^-	0.164					
SO_4^{2-}	-0.383 **	-0.019				
Na^+	0.754 ***	0.431 **	-0.369 **			
K^+	0.516 ***	0.258	0.112	0.580 ***		
Mg^{2+}	0.551 ***	0.537 ***	-0.278 *	0.817 ***	0.637 ***	
Ca^{2+}	0.182	0.849 ***	-0.076	0.489 ***	0.206	0.673 ***

ただし、B-1、E地点を除く

*、**、*** はそれぞれ5%、1%、0.1%水準で有意な相関関係を示す

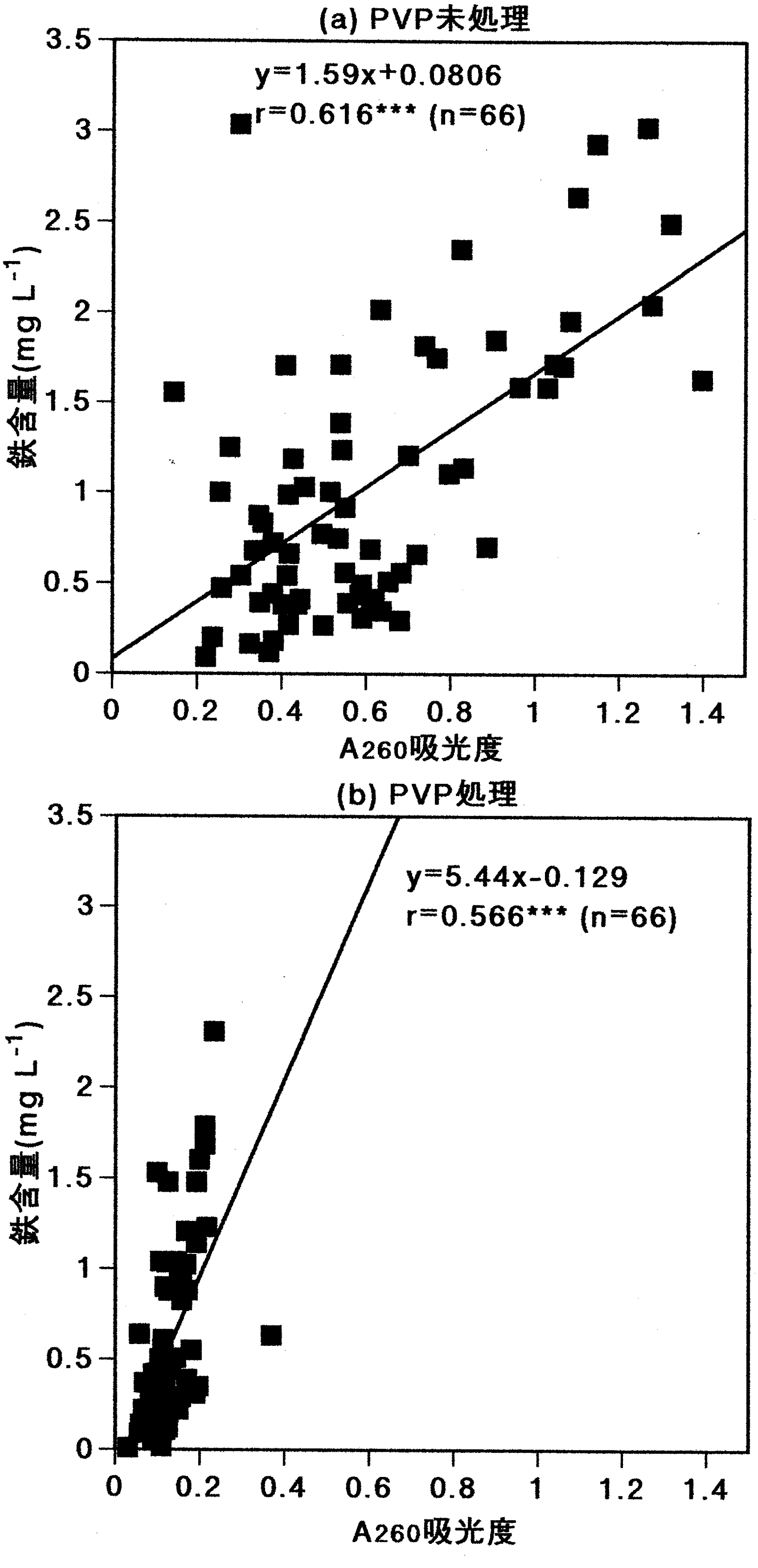


図4　PVP処理前後の泥炭土壌溶液試料のA260と鉄含量の関係

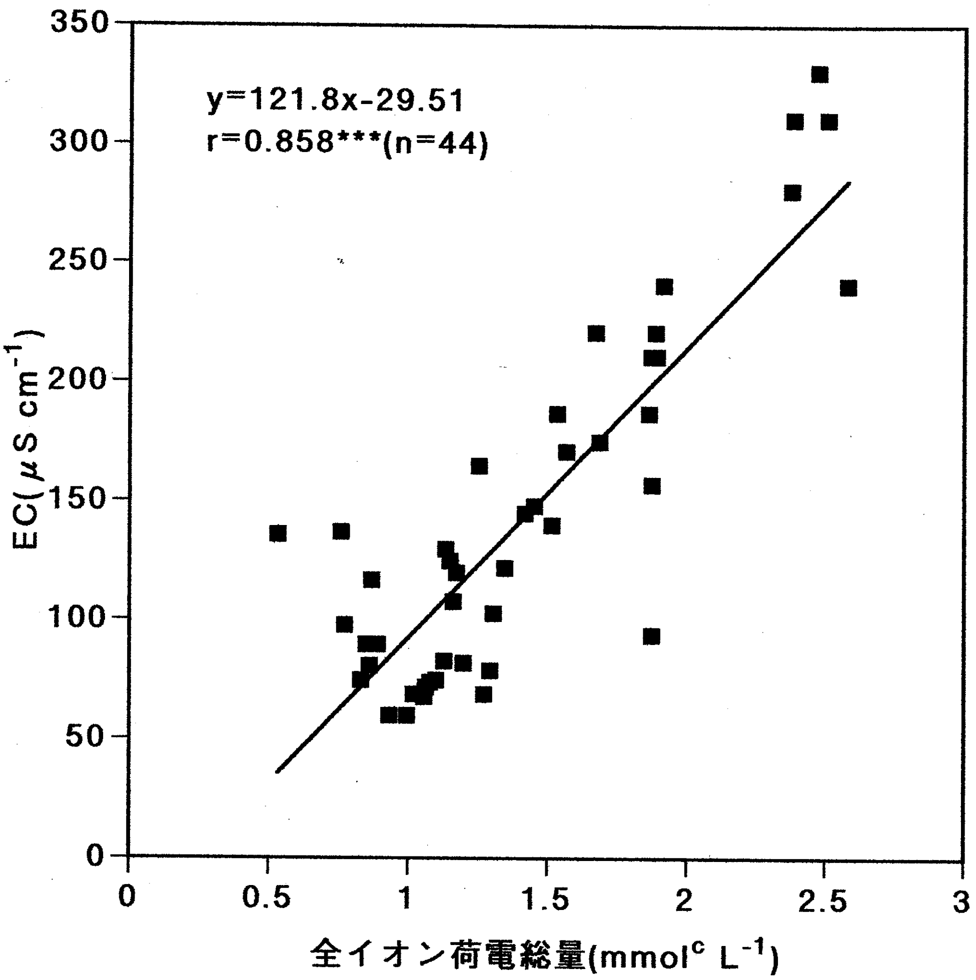


図5　泥炭土壌溶液における全イオン荷電総量とECの関係
(ただし、A-1、B-1、E地点を除く)

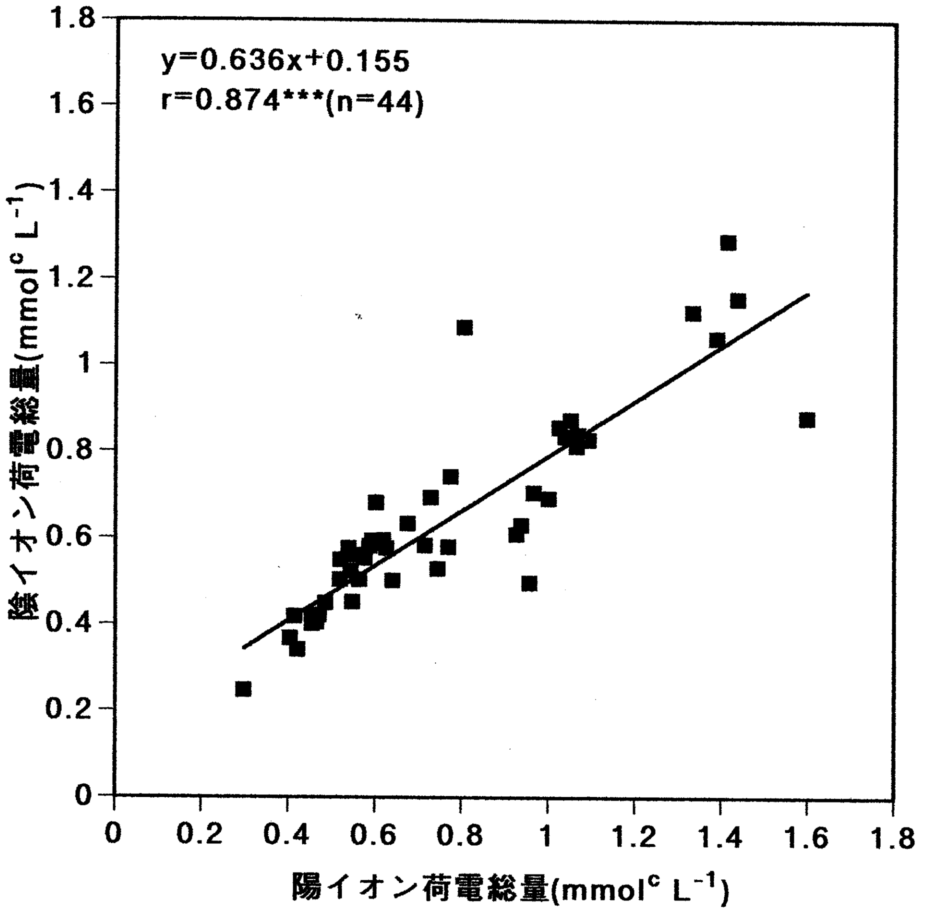


図6　泥炭土壌溶液中の陽イオン荷電総量と陰イオン荷電総量の関係
(ただし、A-1、B-1、E地点を除く)

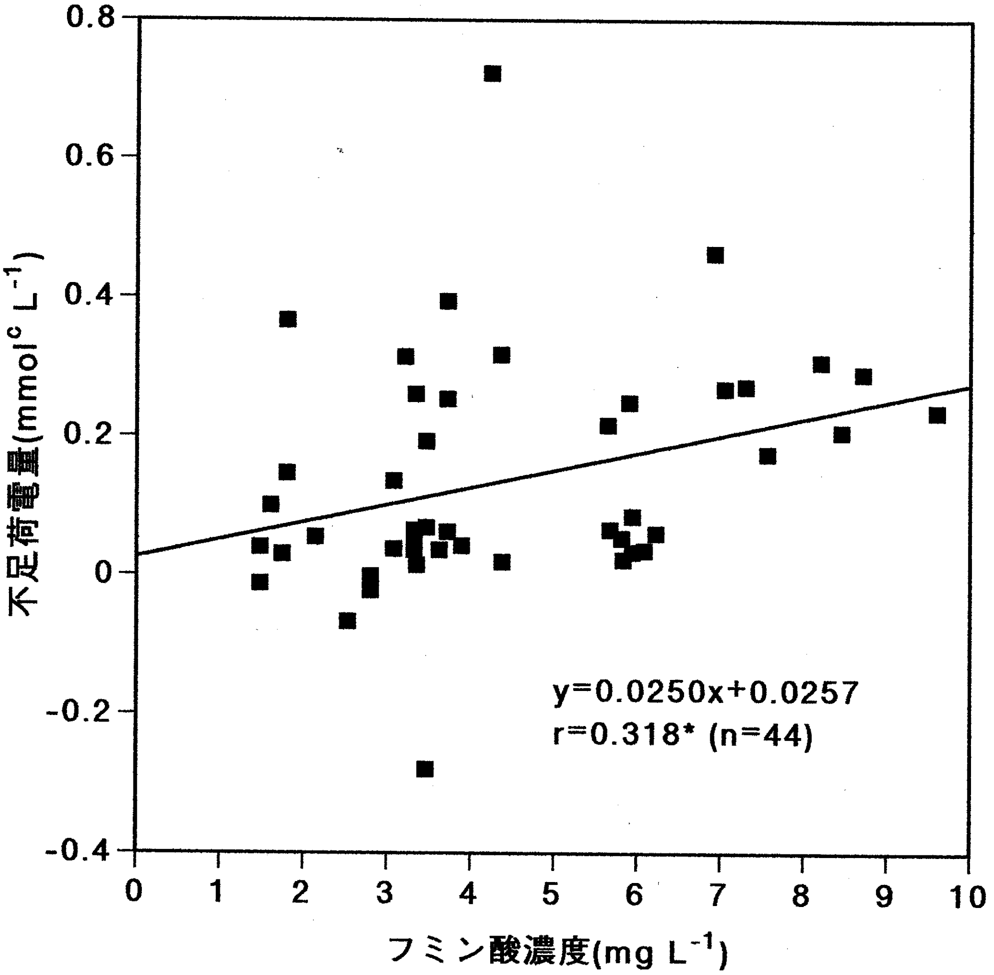


図7　泥炭土壌溶液のフミン酸濃度と不足荷電の関係
(ただし、A-1、B-1、E地点を除く)

3-3　泥炭土壌の理化学性と分解度

本節では、泥炭土壌溶液採取地点より採取した泥炭土壌のいくつかの分析結果について比較、検討を行った。分析結果を表12に示した。

全炭素量は、10.0～39.4%の範囲にあった。上下層ともに低い値を示したのが、C地点とD地点の海に近い湿原周辺部に位置した地点で、海砂や火山灰の混入が観察された。C地点はミズゴケブルテやヤチヤナギが存在する地点で中間～高位泥炭地であり、D地点は現在ワタスゲやヤチヤナギが優占する植生である中間泥炭地であった。また、下層で低い値を示したのがA-1地点とA-3地点で、A-1地点はヤチハンノキの幼木が優占する植生である低位～中間泥炭地、A-3地点はヤチハンノキの高木が優占する植生である低位泥炭地であった。

全窒素量は、0.7～2.9%の範囲にあった。ヤチハンノキの高木が優占する植生であるA-3地点とB-2地点で2%以上の高い値を示し、これは霧多布湿原における泥炭土壌分析の以前の報告と符合する(須田，1996)。また、ヨシ泥炭地であるE地点でも2.0%と高い値を示した。ミズゴケの全窒素量は他の泥炭地植物に比べ全般的に低い0.4～1.5%であると言われている(斎藤，1977)。しかし、ミズゴケブルテ上で採取したA-2地点の全窒素量は、他地点と比較してあまり低い値ではなかった。

C/N比は、13.8～26.4の範囲に存在した。泥炭土のC/N比は15～83の幅広い範囲にあり、高位泥炭土(55±22)＞中間泥炭土(25±8)≧低位泥炭土(22±6)の順に高い傾向にあると報告されている(近藤，1981)。このことから、本研究で対象とした地点の泥炭土の大部分が低位ないし中間泥炭土であったことが分かる。また、泥炭土壌の分解度指標として用いたKailaの腐植化度は、550nmの常法では10～41の範囲にあり、340nmの変法では104～398の範囲にあった。Kailaの腐植化度は、低位泥炭土、中間泥炭土、高位泥炭土の順に高い傾向があると報告されている(近藤・遠藤，1993)。腐植化度が最も高い値を示したB-2地点でC/N比が最も低かった。この地点はヤチハンノキの高木が優占する植生である低位泥炭地であり、前述の報告と符合した。腐植化度が最も低い値を示したのはB-1地点で、C/N比が最も高かった。この地点はヨシが優占する植生である低位

泥炭地であったが、二番川に隣接し常に水分飽和の状態で存在することが観察されたことから、発達途上の分解と腐植化が進行していない泥炭土であったと思われた。また、ミズゴケブルテ上の典型的な高位泥炭地であるA-2地点は、低位泥炭地であるA-1やA-3地点よりは腐植化度が低かったがあまり特徴的な値を示さず、泥炭土壌溶液の水質についても顕著な差が見られなかったものと考えられた(3-2節参照)。

灰分含量は、12.51～77.91%の広い範囲にあった。特に、海に近い湿原周辺部に位置するのCとD地点で高く、海砂や火山灰の混入が観察された。

現地仮比重は0.091～0.617の範囲に存在した。ミズゴケのブルテ上のA-2地点で低い値を示し、無機物の混入が多いC地点とD地点で高い値を示した。

各分析項目間の相関関係を表13に示した。全炭素と全窒素間には0.1%水準の正の相関関係が認められた。また、全炭素、灰分含量および現地仮比重間の関係に認められるように、無機物の混入により灰分含量が高い地点では現地仮比重が高く、全炭素量が低くなった。これは、灰分含量が、有機物量に相当する灼熱損量を差し引いた値であるためであり、当然の結果であると思われた。

表12　泥炭土壌のいくつかの理化学性と分解度

	深さ(cm)	全炭素量 (%)	全窒素量 (%)	C/N比	腐植化度（乾土当たり） A550	A340	灰分含量 (%)	現地仮比重
A-1上	(0～10)	39.2	1.7	23.2	23	228	16.02	0.106
A-1下	(10～17)	23.8	1.1	20.8	19	175	51.30	0.191
A-2上	(0～10)	37.9	1.9	19.7	23	209	16.92	0.091
A-2下	(10～17)	38.3	1.8	21.2	21	223	20.11	0.127
A-3上	(0～10)	37.1	2.1	17.3	31	267	25.21	0.131
A-3下	(10～18)	21.8	1.2	17.5	23	205	54.74	0.224
B-1上	(0～10)	38.2	1.4	26.4	10	104	15.34	0.128
B-2上	(0～10)	39.2	2.9	13.8	36	398	12.51	0.120
B-2下	(10～17)	34.9	2.2	15.5	41	351	27.40	0.140
B-3上	(0～10)	34.8	1.9	18.8	32	274	29.04	0.113
B-3下	(10～15)	39.0	1.9	20.5	29	272	14.54	0.118
C上	(0～10)	19.2	1.2	16.4	24	221	60.47	0.268
C下	(10～16)	10.0	0.7	14.9	13	161	77.91	0.617
D上	(0～10)	25.9	1.5	17.3	30	333	45.30	0.176
D下	(10～22)	14.8	0.8	17.7	17	185	67.55	0.320
E上	(0～10)	39.4	2.0	20.0	17	145	16.37	0.120
E下	(10～17)	37.2	2.0	18.3	16	120	21.21	0.136

乾土当たりの腐植化度は　（吸光度）×100

表13　泥炭土壌の分析項目間の相関関係(n=15)

	全炭素量	全窒素量	C/N比	腐植化度（乾土当たり）		灰分含量
				A_{550}	A_{340}	
全炭素量						
全窒素量	0.843 ***					
C/N比	0.416	-0.119				
A_{550}	0.302	0.633 **	-0.500 *			
A_{340}	0.195	0.552 *	-0.536 *	0.944 ***		
灰分含量	-0.995 ***	-0.837 ***	-0.425	-0.273	-0.186	
現地仮比重	-0.872 ***	-0.730 ***	-0.419	-0.390	-0.257	0.853 ***

*、**、*** はそれぞれ5%、1%、0.1%水準で有意な相関関係を示す

3-4　河川・湖沼水と泥炭土壌溶液の関係

本節では、河川・湖沼水の水質と泥炭土壌溶液の水質の関係について検討した。

河川水と湖沼水の9地点の採水地点中で、泥炭地内で採取した琵琶瀬川、泥川および二番川の中流地点とジュンサイ小沼において、泥炭地の影響が強く現れていると考えられた。また、一番川の中流地点で採取した河川水は海水の影響が強く現れていると考えられた(3-2-1、3-2-2項参照)。

本研究で測定したpHは、河川水では各河川ともに上流よりも中流地点の方が有意に低く、ジュンサイ小沼も中流地点と同様の値を示した(図8)。泥炭土壌溶液のpHはほとんどの地点でそれよりもさらに低かった。したがって、河川中流地点およびジュンサイ小沼では泥炭土壌溶液からの影響を受け、pHが低くなっていることが示唆された。このpHの低下は、有機酸類からの水素イオンの供給によるものと推察された(3-1-1項参照)。

水中の溶存有機物指標として用いたA_{260}、COD、フミン酸の各項目においては、各河川の中流は上流地点よりも有意に高い値を示すことが多かった(図9)。また、ジュンサイ小沼でも、中流地点同様に高い値を示した。泥炭土壌溶液では、ほとんどの地点でそれよりもさらに高い値を示した。このことから、各河川中流地点およびジュンサイ小沼の水は、泥炭土の腐植物質に由来する溶存有機物を多く含む泥炭土壌溶液により影響を受けていたことが考えられた。

また、鉄についても、上記の溶存有機物関連の3項目と同様に、河川中流地点で各上流地点よりも高い値を示し、それよりもさらに高い値を示した泥炭土壌溶液からの影響を受けていることが示唆された(図10)。また、ジュンサイ小沼と海水の強い影響が認められた一番川においても、泥炭地の影響を受けていない他河川上流地点と比べて有意に高い値を示し、泥炭地から鉄の供給の影響を受けていることが考えられた。

硫酸塩イオンは、流量の変動が大きく海水の影響を比較的強く受けていると考えられた琵琶瀬川中流地点以外の、泥川と二番川の中流地点では各河川の上流に比べて値が低かった(図11)。泥炭土壌溶液の硫酸塩イオン濃度は、ECあるいはイオン濃度が高かったB-1地点とE地点以外の7地点では、地点ごとの平均値が0.015～0.040$mmol^c\ L^{-1}$の範囲に

存在し、泥川と二番川の中流地点およびジュンサイ小沼と類似した低い値であった。このことから、泥炭土壌溶液中で硫酸塩イオンが有機物と吸着することにより、硫酸塩イオン濃度が低くなっている(3-1-2項参照)という影響が、泥川と二番川の中流地点に現れていると考えた。

一番川の試料採水地点においては、イオン濃度、ECの測定値に認められるように海水の強い影響が示された(3-1-2、3-1-2項参照)。一番川の試料採水地点に広がるヨシ泥炭地に設置したE地点においても、他の地点の泥炭土壌溶液に比べ極めて有意に高いイオン濃度、EC値を示し、一番川との間に密接な関係が存在することが考えられた。E地点同様にB-1地点も高いイオン濃度、EC値を示したため、海水による海からの影響が考えられた。しかし、B-1地点の近くで採取した二番川中流の試料水のイオン濃度、EC値は高い値ではなかった。以上の結果から、次のことが推察された。まず、B-1地点は、二番川から海水の影響を受けているのではなく、その地点への海砂などの混入が多いこと。つぎに、二番川中流地点の河川水を採取した時期または時間が、海水の影響が中流地点まで及んでいないときであったことである。ただし、原因をより明確にするためには、今後さらに回数を増やした試料採水や、降水などの水質に影響を与える事柄も考慮した試料採水、さらには、その地点の泥炭土壌の詳細な分析が望まれる。

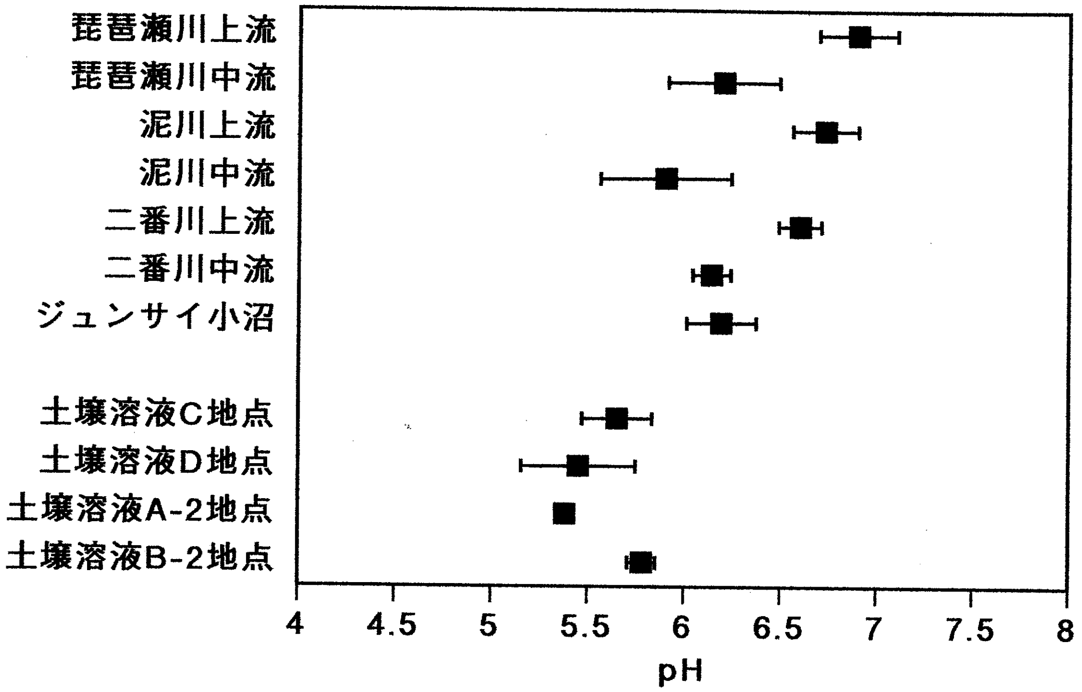


図8　いくつかの地点のpHの比較(平均値と95%信頼区間)

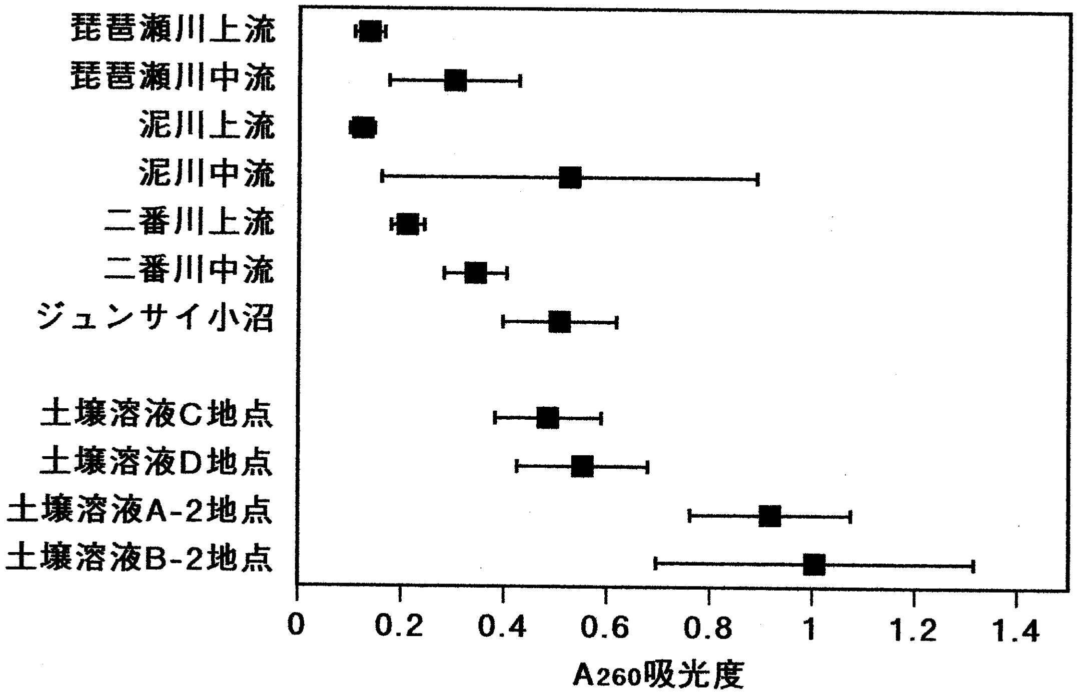


図9　いくつかの地点のA260吸光度の比較(平均値と95%信頼区間)

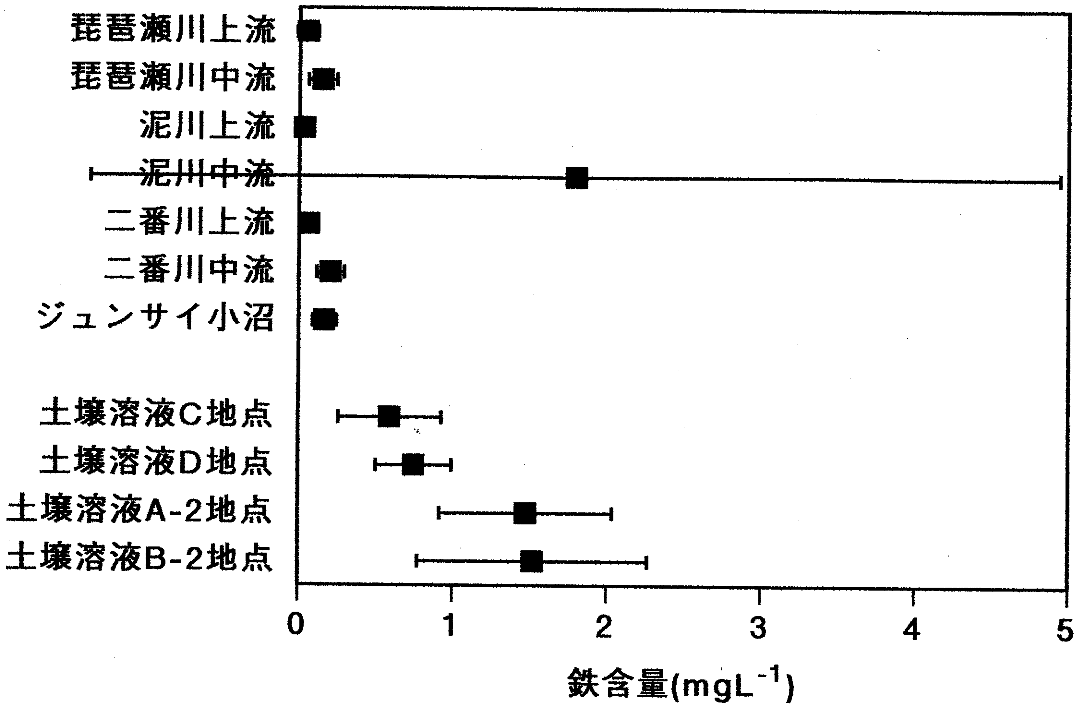


図10　いくつかの地点の鉄含量の比較(平均値と95%信頼区間)

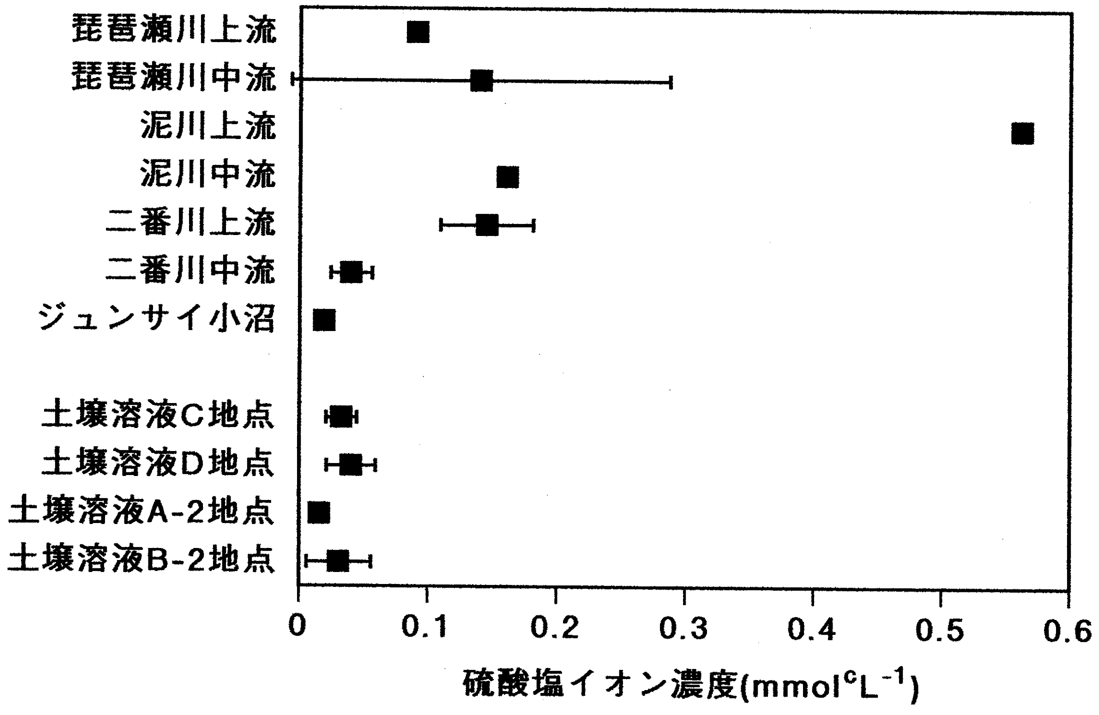


図11　いくつかの地点の硫酸塩イオン濃度の比較
(平均値と95%信頼区間)

3-5　泥炭土壌溶液と泥炭土壌の関係

本節では、泥炭土壌溶液と同地点で採取した泥炭土壌の比較、検討を行った。

各地点の泥炭土壌溶液と泥炭土壌の各分析項目間の相関関係を表14に示した。ここでは、泥炭土壌溶液の分析値において他地点と有意差を示し、海からの強い影響が考えられたB-1とE地点を除いた。また、イオン濃度は8～10月の平均値を用いた。

全炭素量と水中の溶存有機物量の指標として用いたA260、COD、フミン酸の間にはそれぞれ正の相関関係が認められ、泥炭土壌溶液中の溶存有機物は泥炭土壌に起因することが示唆された。また、水中の溶存有機物と挙動をともにすることが認められた鉄も全炭素量との間に高い相関関係が認められた。

逆に、灰分含量とA260、COD、フミン酸の有機物指標との間にはそれぞれ負の相関関係が認められた。これは、灰分含量が有機物量に相当する灼熱損量を差し引いた値であるためと考えた。また、鉄は灰分含量との間に負の相関関係を示し、有機物指標との間に正の相関関係を示した。泥炭土壌溶液中の鉄の量は、鉄の供給源であると考えられる泥炭土壌中の無機物の量よりも、その無機物から鉄を溶出する有機錯体の量に影響を及ぼす土壌有機物の量に支配されることが示唆された。

腐植化度と各水質分析項目間には、相関関係が認められなかった。

また、全炭素量とEC、ナトリウムイオン、塩化物イオンの間には、それぞれ正の相関関係が認められた(図12a)。逆に灰分含量とEC、ナトリウムイオン、塩化物イオンの間には、それぞれ負の相関関係が認められた(図12b)。EC、ナトリウムイオン、塩化物イオンの値が高いことは、海砂の混入など海からの影響が強いことが考えられる。実際、高い灰分含量を示したC地点とD地点は海に近く海砂の混入が観察された。しかし、EC、ナトリウムイオン、塩化物イオンの値が灰分含量とは負の相関関係を示し、全炭素量とは正の相関関係を示したという今回の結果はこれと矛盾し、説明できなかった。これは、今後さらなる検討が望まれる。

硫酸塩イオンは全炭素量との間に負の相関関係が、灰分含量との間に正の相関関係が認められた(図13)。これは、硫酸塩イオンが泥炭土壌の有機物および泥炭土壌溶液中の

溶存有機物に吸着し減少したことが考えられた(3-1-2、3-2-2項参照)。

今回、泥炭土壌溶液は表層より50cmの深さまでで採取したが、それは表層から深さ何cmまでの泥炭土壌の影響を受けているのかなどの問題がある。これを含めた泥炭土壌と泥炭土壌溶液の関係を考える上で、繊維含量などの分析を行うことや、さらに深い部分の泥炭土壌を分析し検討することが望まれる。

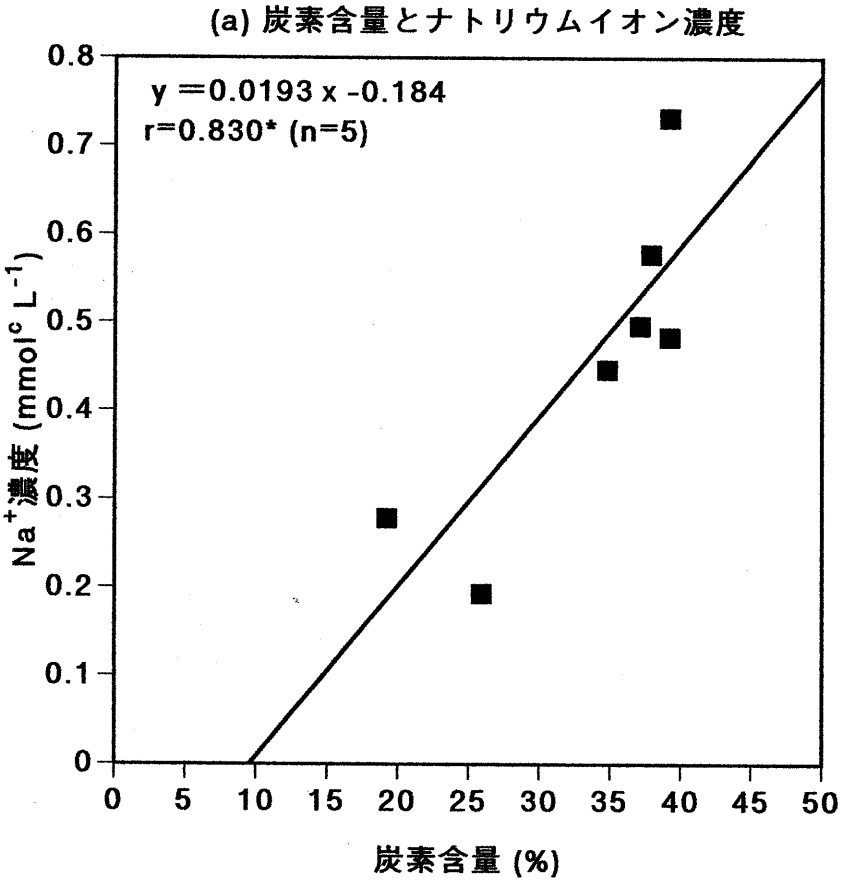
表14　泥炭土壌と泥炭土壌溶液のいくつかの分析項目間の相関関係(n=5)

	泥炭土壌分析項目						
				腐植化度			
	全炭素量	全窒素量	C/N比	A_{550}	A_{340}	灰分含量	現地仮比重
pH	-0.186	0.252	-0.589	0.573	0.488	0.151	0.220
EC	0.769 *	0.228	0.746	-0.438	-0.393	-0.766 *	-0.748
全窒素	0.608	0.508	0.060	0.123	-0.009	-0.541	-0.420
全炭素	0.450	0.282	0.104	0.101	-0.190	-0.335	-0.417
フミン酸	0.820 *	0.772 *	0.018	0.196	0.176	-0.821 *	-0.613
COD	0.796 *	0.358	0.613	-0.294	-0.214	-0.800 *	-0.704
A_{260}	0.838 *	0.746	0.080	0.107	0.143	-0.858 *	-0.674
鉄	0.832 *	0.764 *	0.050	0.091	0.170	-0.885 **	-0.719
Na^{+}	0.830 *	0.383	0.610	-0.282	-0.318	-0.819 *	-0.733
K^{+}	-0.286	-0.490	0.405	-0.511	-0.393	0.281	0.421
Ca^{2+}	0.401	-0.149	0.729	-0.270	-0.310	-0.340	-0.621
Mg^{2+}	0.423	-0.103	0.783 *	-0.326	-0.246	-0.376	-0.400
Cl^{-}	0.816 *	0.552	0.350	-0.153	-0.172	-0.846 *	-0.701
HCO_3^{-}	0.306	-0.088	0.454	-0.081	-0.317	-0.178	-0.428
SO_4^{2-}	-0.840 *	-0.688	-0.117	-0.193	0.063	0.791 *	0.728

ただし、B-1,E地点を除く

泥炭土壌は表層0～10cmの分析値を、イオン濃度は8～10月の平均値を用いた

*、**、*** はそれぞれ5%、1%、0.1%水準で有意な相関関係を示す



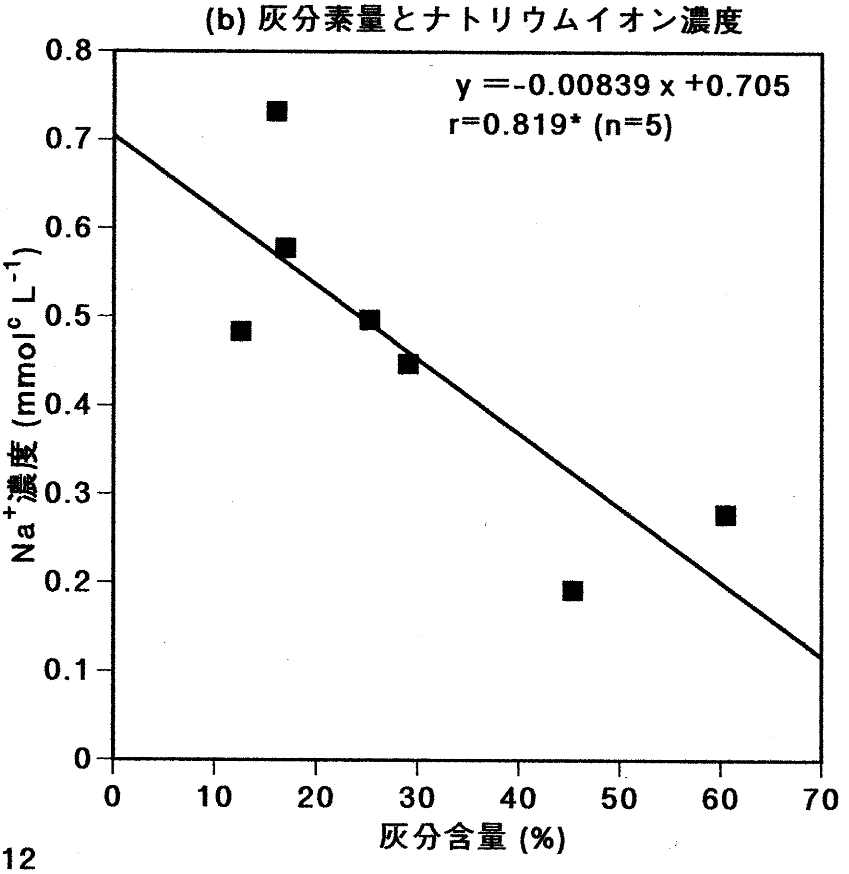
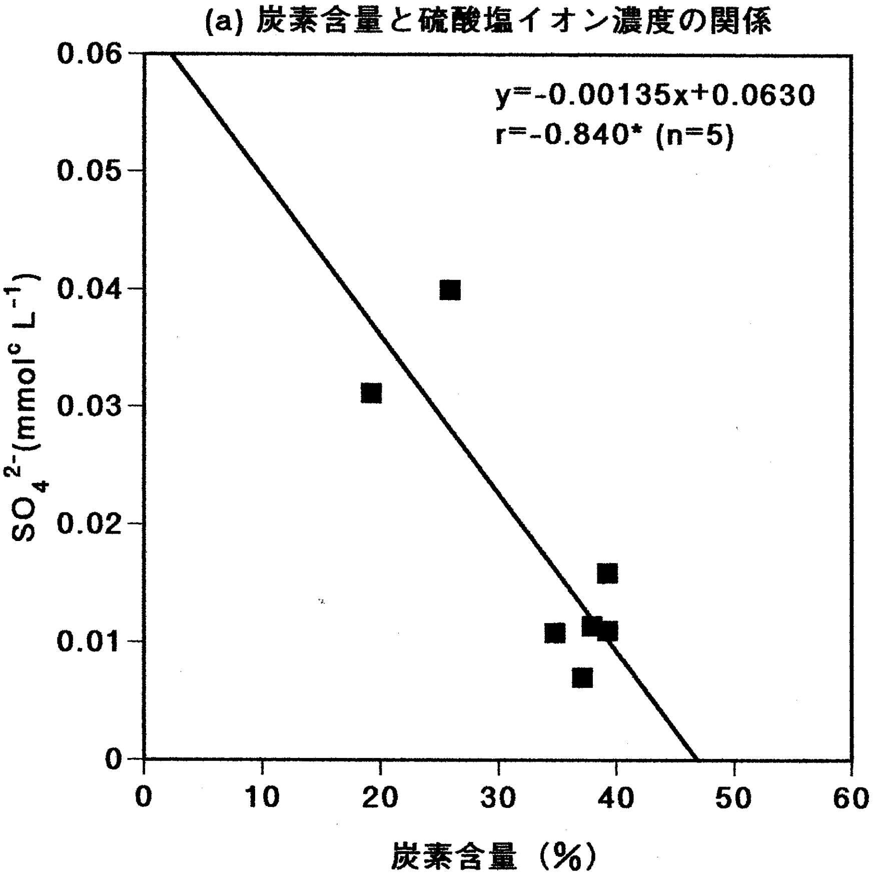


図12
泥炭土壌の炭素含量ないし灰分含量と泥炭土壌溶液中のナトリウムイオン濃度との関係(ただし、B-1、C地点を除く)



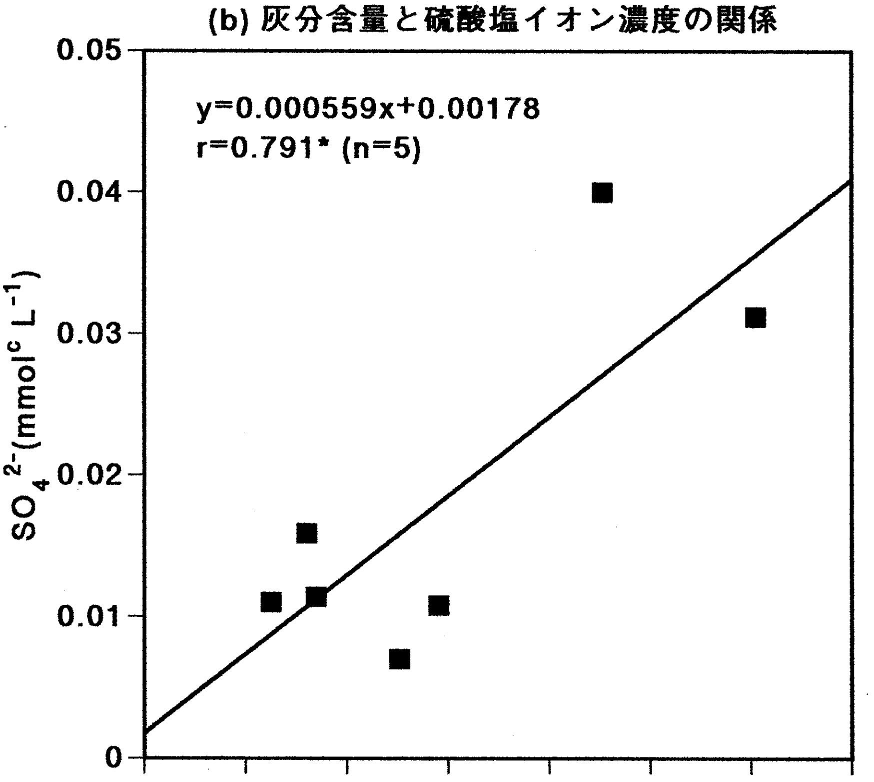


図13
泥炭土壌の炭素含量ないし灰分含量と泥炭土壌溶液中の硫酸塩イオン濃度との関係(ただし、B-1、C地点を除く)

第4章　結論

第3章で述べた結果と考察より、霧多布湿原の泥炭地内を流下する河川水や泥炭地内の湖沼水は、土壌溶液を介して泥炭土の影響を受けていることが示された。このような傾向は、とくに、A260やCODなどの有機物指標、溶存鉄量、pHなどの項目において顕著であった。

泥炭土の特性：霧多布湿原内のいくつかの地点における泥炭土壌の分析より、霧多布湿原の泥炭土の一般的な特徴として次の点が挙げられた。

(1)霧多布湿原の泥炭土は、ヨシ、ヤチハンノキ、ヤチヤナギ、スゲ類などを主な構成植物とし、比較的分解が進み有機物含量が低かった。

(2)表層0～10cmにおける灰分含量は12.5～60.5%の範囲であり、海側の湿原周辺部でとくに高かった。下層における灰分含量も極めて高い地点が多く、全体的に火山灰や海砂などの混入が甚だしいことが認められた。

(3)泥炭土の有機物のC/N比は13.8～26.4の範囲であり、その大部分が低位ないし中間泥炭土に相当した。ミズゴケ泥炭土については、仮比重や腐植化度が低いという高位泥炭土の特徴を示したが無機物の混入により全炭素含量やC/N比が低く、中間泥炭土的な性質の方が強く現れていた。

泥炭土壌溶液の特性：このような泥炭土の影響を受けた泥炭土壌溶液の水質については、次のような特性が見出された。

(1)pHは5.35～6.70と弱酸性を示し、溶存有機物に含まれる有機酸に由来するプロトンにより低下していると考えられた。ただし、pH5.0以下を示すことはなく、サロベツ原野における低位ないし中間泥炭地における水質特性と一致した。また、火山灰や砂などのように塩基含量の乏しい無機物に影響を受けていることから、Ca^{2+}やMg^{2+}濃度が上がることにより極端にpHが上昇するといった現象も見られなかった。

(2)EC、Na^{+}、Cl^{-}は、一部の地点では海水の影響により高かった。全体的には、SO_4^{2-}濃度が他の陰イオンよりも極端に低く、泥炭土の有機物の影響を受けていると考えられた。

(3)COD、フミン酸、A260などの溶存有機物に関連した項目は、泥炭地の影響を受けた河川水よりも高く、泥炭土からの有機物溶出の影響を直接受けているためだと考えられた。また、これらの項目間には互いに正の相関関係が認められた。

(4)上記と同様に溶存鉄量は河川水よりも高く泥炭土の性質を反映した。とくに、霧多布湿原における鉄の挙動に関しては次のようなことが示唆された。

◇泥炭土壌溶液中の鉄はフミン酸類と結合していることが多いとされてきたが、フミン酸(あるいはフェノール性化合物)以外の有機物と結合(錯体形成)して存在している画分も多いことが示唆された。また、有機物と結合せずに存在している画分は少ないことが示唆された。

◇泥炭土壌溶液中の鉄量は、泥炭土中の無機物の混入程度(灰分含量)ではなく、有機物量(炭素含量)の多さにより増加することが示唆された。つまり、上述した通り霧多布湿原の泥炭土は全体的に無機物量が多く、溶液中に溶け出す鉄量は無機物量ではなく、無機物から錯体形成反応により鉄を溶かし出す有機錯体の量に依存していることが推測された。このことは、溶液中で有機物と結合せずに存在している鉄が少ないことと符合し、単純な還元反応により無機物から鉄が溶出しているわけではないことを意味していると思われる。

(5)無機陽イオン荷電総量の1に対して無機陰イオン荷電総量が0.64と低く、無機イオンのみでは試料水中の電気的中性が保たれていなかった。また、フミン酸のみでは不足荷電を補えないことから、他の有機酸の存在が重要であると考えられた。

河川水・湖沼水の特性：以上のような、泥炭土、あるいは泥炭土の影響を受けた泥炭土壌溶液により河川水と湖沼水の水質特性が以下のように変化した。

(1)pHは低下し、COD、フミン酸、A260などの溶存有機物に関連した項目は増加した。

(2)溶存鉄量も増加した。その形態も、土壌溶液と同様に、フミン酸類以外の有機物とも結合していることが示唆された。

(3)SO_4^{2-}イオンは低下した。ただし、河川によっては流下に伴う海水の影響の方が強く現れる地点も存在した。

今後の課題：霧多布湿原における河川水・湖沼水の水質特性と泥炭土の関係を明らかにし、泥炭地の重要性の認識と保護を推進していく上で下記のような課題が残った。

(1)本研究では7月～10月にしか採水を行わなかったが、融雪、融氷、降雪、結氷および降雨など、水質に大きな影響を与えると考えられる気象現象を考慮した採水と分析が望まれる。

(2)霧多布湿原の泥炭土は無機物の混入が多く、泥炭地内の極めて近接した地点間においても泥炭土壌溶液の水質に差が存在した。微地形に相違があれば無機物などの混入程度も当然ながら変化するため、詳細な検討が望まれる。

(3)霧多布湿原のみならず、泥炭地においてはフミン酸類を主とするフェノール性の有機酸以外の有機酸の存在が重要であると思われる。その量と役割の把握が是非望まれる。

謝辞

本研究は、平成8年度霧多布湿原学術研究助成金を研究・調査費の一部として活用させていただいて行いました。本研究を行うにあたり、多大なご協力をいただきました浜中町霧多布湿原センターの職員の皆様方に心から感謝いたします。

引用文献

Dugan, P.J.(1990): Wetland Conservration : A review of Current issues and reqired action, IUCN, Gland, Switzerland, p.96

Duncan, C.P. and Groffman, P.M.(1994) : Comparing Microbial Parameters in Natural and Constructed Wetlands, Journal Environ. Qual. 23, 298-305

半谷高久・小倉紀雄(1985): 水質調査法　改訂2版, 丸善, 東京, 177-280

北海道開発局(1978): 泥炭地の変遷-サロベツ総合調査報告書(1975～1977)-, 北海道, 47-60

Kaila, A.(1956): Detrmination of the degree of humification in peat samples, J. Agr. Sci. Finland, 28, 18-35

神原和代(1996): 生花苗沼および周辺河川の水質環境, 帯畜大卒論

近藤錬三(1981): 泥炭土の有機物に関する化学的研究, 北海道開発局農業水産部農業調査課, 札幌, 1-176

近藤錬三・遠藤健一(1993): 泥炭土の各種分解度指標と理化学性, ペドロジスト, 第37巻, 第1号, 41-56

Lowe, L.E.(1980): Humus fraction rations as a means of discriminating between horizon types, Can. J. Soil Sci., 60, 219-229

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, 1, 16-19

中島重旗・加納正道・小島義博・金子好雄(1994): 水環境工学の基礎, 森北出版, 東京, 123-184

日本分析化学会北海道支部編(1994): 水の分析　第4版, 化学同人, 京都, 1-342

斎藤員朗(1977): 植物生態学講座1, 群落の分布と環境, 石塚和男編, 朝倉書店, 東京

阪口豊(1974): 泥炭地の地学、東京大学出版会, 東京, 1-218

Shapiro, J.(1964): Effect of Yellow organic acids on iron and other metal in water, J. AWWA, Vol.56, No.8, 1062-1082

須田達也(1996): 霧多布湿原における泥炭土簡易分解度測定法の検討, 帯畜大卒論

丹保憲仁・堤行彦(1982): 泥炭地有機鉄とオゾン, 水道協会雑誌, 568, 50-55

辻井達一(1994): 湿原生態系, ブルーバックスB-1034, 講談社, 東京, 96-98

米林甲陽(1993): 土壌学の辞典, 久馬一剛 他, 朝倉書店, 東京, 242-243

四ツ柳・後藤(1994): 水の分析　第4版, 日本分析化学会北海道支部編, 化学同人, 京都, p.332

Zdruli, P., Eswaran, H., and Kimble, J.(1995): Organic Carbon Content and Rates of Sequestration in Soils of Albania, Soil Science Society of America Journal, 59, 1684-1687