

黒色火山灰土壌の腐植の 2, 3 の性質について (続報)

品 川 昭 夫

Further studies on the humus of black volcanic ash soil

Akio SHINAGAWA

(Laboratory of soil science)

緒 言

前報⁽¹⁾に続き、本報では、土壌母材たる火山灰の噴出時期のみは明らかに異なるが、その他の土壌生成因子が略々同一だと考えられる二種類の腐植に富む火山灰土壌の表層土の腐植酸の諸性質を比較検討したので、得られた結果の一部を発表する。

供 試 材 料

1) 供試土壌

腐植酸抽出に用いた土壌は第1表に示した。

Table 1. Descriptions of volcanic ash soil samples

供試料名 Laboratory name	採 集 地 Sampling locality	層 位 Depth of horizon cm	全炭素 Total carbon %	土壌別 Kind of soil	土 性 Texture	噴出源 Origin	噴出時代 Period of eruption
鹿 屋 Kanoya	鹿児島県鹿屋市外堀 Sotobori, Kanoya city, Kagoshima Prefecture	0~50	17.2	黒色火山灰 未耕地土壌 Virgin black volcanic ash soil	微砂質 壤 土 Medium textured	霧 島 Kirishima ?	有史時代 Recent
大 崎 Ōsaki	鹿児島県曽於郡大崎町 Ōsaki, Sōo district, Kagoshima Prefecture	0~10	9.6	"	"	桜 島 Sakura- jima	大正3年 1914

2) 腐植酸の調製法

前報⁽¹⁾の方法により調製した腐植酸を、0.1 M ピロリン酸ソーダに溶解し、一晩放置した後、1/100量の塩酸を添加して沈澱させ、灰分1%前後になる迄、ピロリン酸ソーダと塩酸を用いて再溶解、再沈澱を反覆して得た試料を解膠する迄蒸溜水で洗滌し、40°Cにて乾燥した。

実 験 方 法

熊田⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾の方法に準拠して、紫外部、可視部の吸収スペクトルは、腐植酸試料を0.5%苛性ソーダ溶液に溶解して、BeckmannのQuarz Spectrophotometer Model DUによつて700~230m μ の範囲を測定し、X線スペクトルはNorth american philips 会社製の計数管X線スペクトロメー

ターにより, Cu K α ray, 30 kV, 15 mA, scanning speed 2', time constant 4 の条件で 2θ が $70\sim 6^\circ$ の範囲を測定, 赤外線吸収スペクトルは, 光研 D. S. 301 型分光器を用い, KBr 錠剤(腐植酸濃度 0.5%) 法により $2\sim 15\mu$ の範囲を測定した. C, H, N, 灰分及びメトキシル基はマイクロ法による常法により定量した.

実験結果及び考察

第2表には, 元素分析値及び Simon の R. F. 並びに熊田の $\Delta\log k = \log k 400 m\mu - \log k 600 m\mu$ の値を, 第1図には, 紫外部, 可視部の吸収スペクトルを腐植酸濃度 0.01% に換算して図示し, 第2図にはX線スペクトルを, 第3図には, 赤外線吸収スペクトルを夫々示した.

既報⁽⁵⁾の一連の桜島火山灰起源の土壌の腐植酸と比べると, 大崎は, 大正3年噴出の桜島火山灰に由来する土壌の腐植酸の中では最も腐植化が進んでいる部類に属する. しかしながら, 鹿屋と比較すると

- 1) 大崎は鹿屋より C/H, C/N が明らかに低く, メトキシル基の量が著しく多い.
- 2) 紫外部, 可視部の吸収スペクトルの形状は, 両者共に直線的であり, 275, 450, 570, 610 $m\mu$ 附近にも吸収の肩は殆んど認められぬ. $\Delta\log k$ は鹿屋が僅かに低いが, R.F. は鹿屋が大崎より著しく高い.
- 3) 大崎のX線スペクトルは, 腐植酸の骨格構造である環状重合炭素網の(002)の反射に起因する 3.5 \AA 附近のピークの外に, 線状重合炭素, 所謂 γ -band に相当する 5.0 \AA 附近の拡散したピークが認められるが, 鹿屋では, 3.4 \AA のピークのみで γ -band は殆んど認められぬ.

Table 2. Some properties of humic acids

	Ash %	C %	H %	N %	C/H	C/N	OCH ₃ %	$\log k 400 - \log k 600$	R. F.
Kanoya	0.72	60.23	2.98	1.27	20.2	47.4	0.42	0.509	325
Ōsaki	0.85	57.05	3.88	2.23	14.7	25.6	1.35	0.539	199

4) 赤外線吸収スペクトルは, 大崎では, 3.45μ の Aliphatic C-H の振動が鹿屋より強く, 又 Aliphatic C-H や OH の存在を示すと考えられる $6.9, 7.2\mu$ の吸収が明らかに認められるが, 鹿屋では殆んど認められぬ. $5.85, 6.25\mu$ の C=O, C=C の吸収は両者共に判然と現われている.

Kononova⁽⁶⁾は, 腐植酸の C/H の増加と, X線廻折図及び赤外線スペクトルの γ -band の消失は, 線状重合炭素の脱落を示し, X線廻折図の 3.4 \AA 附近の band の出現, 明瞭化は環状重合炭素網の整備を意味するものとし, 各種土壌型の腐植酸を比較検討した結果, ボドソー

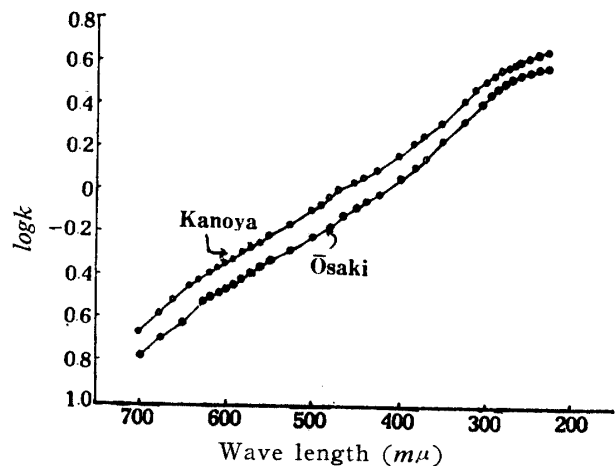


Fig. 1. Ultraviolet and visible absorption spectra of humic acids

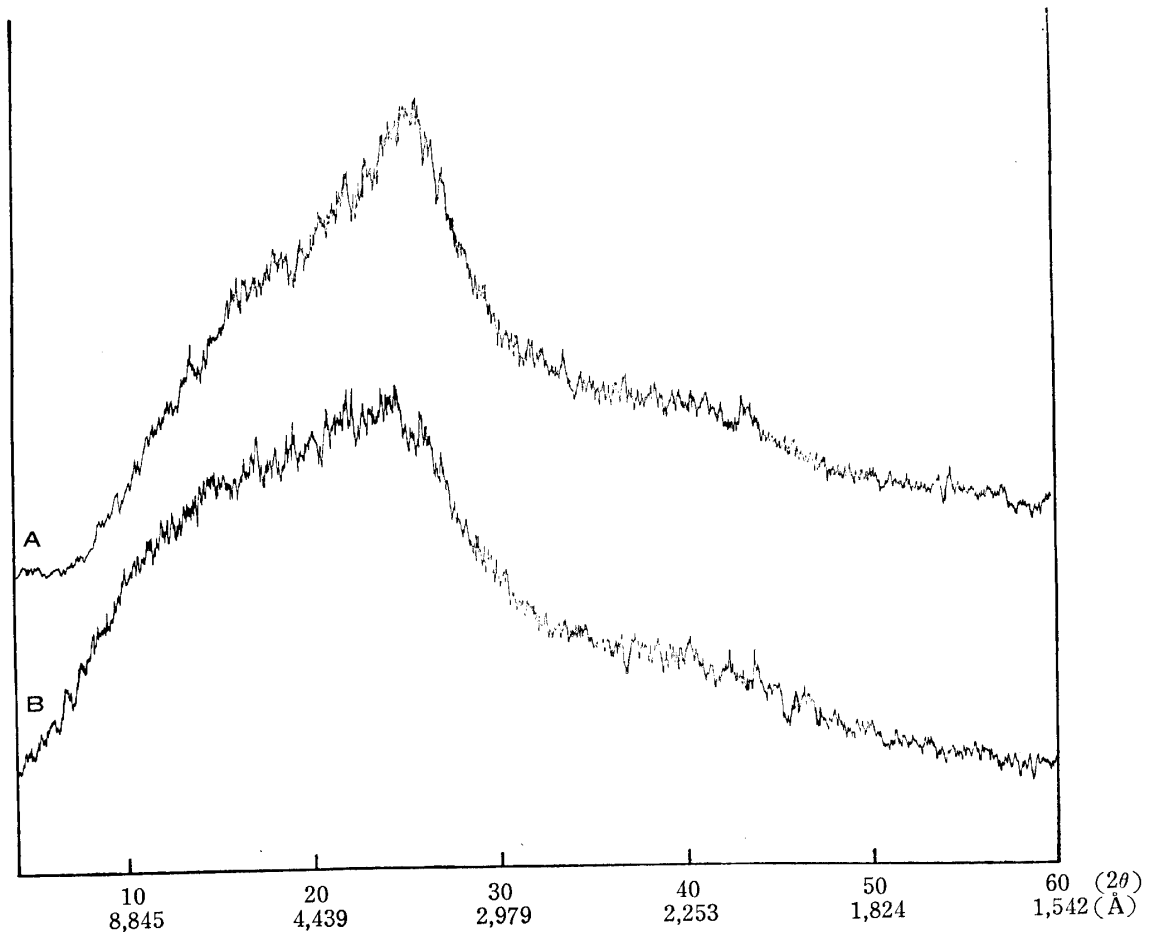


Fig. 2. X-ray diffraction diagram of humic acids
A Kanoya, B Ōsaki.

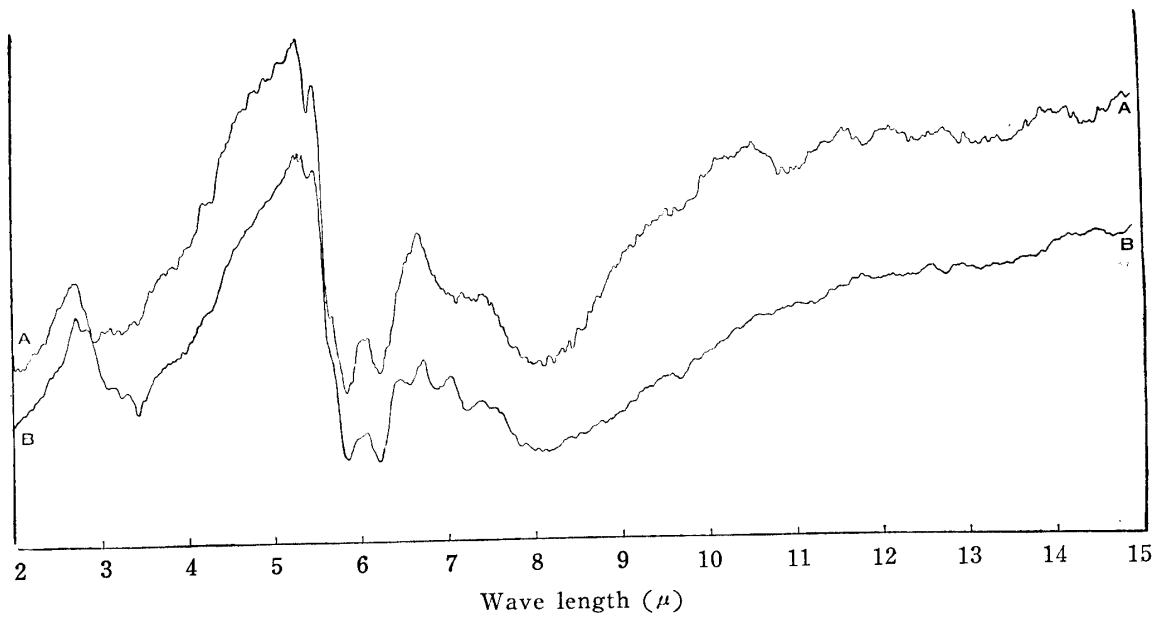


Fig. 3. Infra-red absorption spectra of humic acids
A Kanoya, B Ōsaki

ル土壌, 淡色灰色土, 栗色土, 暗色森林土, チェルノジョームの順に, C/H が増加し, X線図の 3.4 Å の band が次第に現われ, 強度が大になることを明らかにした. 熊田は, 我が国の各種土壌の腐植酸を, 主として吸収スペクトルの形状と, 光吸収の大きさによつて分類し, 光吸収の増大と平行して, C/N の増大, X線スペクトルにおける (002) のピークの出現, 明瞭化, 赤外線スペクトルの Aliphatic C-H に起因する吸収の減少, C=C の吸収の増大が起ることを認めている. 両氏の研究から, 筆者は, 腐植化が進むということは具体的には, 腐植酸の光吸収の増大, 環状重合炭素骨格の整備及び含窒素側鎖の脱落を意味すると考える. 上記の元素分析, X線, 赤外線スペクトルの結果から鹿屋の方が大崎より明らかに腐植化が進んでいることがわかる.

弘法等⁽⁷⁾は, 我が国の多数の火山灰土壌の腐植を検討した結果, 火山灰の新旧に従つて, $\Delta \log k$ は略々同じでも R.F. は顕著な差があることを見出し, 腐植酸の黒色発現に関係する分子団は比較的短時間に整備され, $\Delta \log k$ の値は減少するが, 色に関係しない部分の消失, 即ち R.F. の増加する過程はかなり長期間を要すると考えた. この見解は, より古い灰である鹿屋の腐植酸が大崎の腐植酸に比べて, $\Delta \log k$ は僅かに低いが, R.F. は極めて大であることとよく一致する.

Jenny⁽⁸⁾は土壌生成の因子として, 母材, 地形, 経過時間, 気候, 生物を挙げている. 大崎と鹿屋は地形, 地目, 土性, 気候は略々同じであり, 母材の性質にも大差は考えられぬので, 腐植及び土壌の諸性質の相違は経過時間の長短に基く諸原因に帰せらるべきと考える. 鹿屋の分析値を各研究者が各種土壌の腐植酸について得た値と比べると, 最も腐植化が進んだ範疇に入り, 現在の状態では大きな変化は起り得ないのではないかと考えられ, 大崎はかなり腐植化が進んでいるが, 鹿屋より明らかに腐植化程度が低く, 変化の中間過程にあり鹿屋の性質に近づくとと思われる. 従つて鹿児島県のように火山灰起源の土壌が錯綜している地域では, 腐植の性質を比較することによつて, 土壌母材である灰の新旧を判定し得る場合もあり得ると考える.

要 約

古い火山灰起源の鹿屋土壌と, 新しい火山灰に由来する大崎土壌の腐植酸を比較検討して, 以下の結果を得た.

- 1) 鹿屋の方が C/H, C/N が明らかに高く, メトキシル基の量が著しく少い.
- 2) $\Delta \log k = \log k_{400 m\mu} - \log k_{600 m\mu}$ は鹿屋が僅かに小さいが, R.F. は著しく大である.
- 3) 大崎の X線スペクトルでは 3.4 Å のピークの外に γ -band が判然と認められるが, 鹿屋では γ -band は殆んどない.
- 4) 大崎の赤外線吸収スペクトルには, Aliphatic C-H の吸収が鹿屋より強い.

附 記 前報の訂正

前報⁽¹⁾の紫外部, 可視部の吸収スペクトルは, 精密に実験し直した結果, 275 $m\mu$ の吸収は殆んど認められず直線的であつたので, 前報⁽¹⁾の Fig. 1 (p 83) 及び要約の (3) (p 86) は削除する.

本研究の遂行に当つて終始御指導御助言を賜つた本学小林 嵩教授に深甚なる謝意を表する.

なお, 本研究の大部分は東京大学農学部で行つたものであり, 御懇篤なる御指導を賜つた弘法健三教授, 熊田恭一助教授に深謝する.

また貴重なる文献を貸与され, 適切なる御助言を賜つた立川 涼氏, 大羽 裕氏, 元素分析をして頂いた東京大学農学部微量分析室の諸氏, 紫外部, 可視部の吸収スペクトルを測定して頂いた長谷川氏, X線スペクトル測定 の指導をして頂いた坂田氏及び飯高氏, 赤外線スペクトルを測定して頂いた相沢氏に感謝の意を表する.

文 献

- 1) 品川昭夫：鹿児島大学農学部学術報告, **3**, 80~7 (1954).
- 2) 熊田恭一：東京大学立地自然科学研究所報告, **9**, 6~10 (1951).
- 3) " : 日・土・肥・, **27**, 33~6 (1956).
- 4) KUMADA, K. and AIZAWA, K. : *Soil and Plant Food*, **3**, 152~9 (1958).
- 5) 品川昭夫：日・土・肥・秋期臨時大会講演要旨集, p. 2 (1957).
- 6) KONONOVA, M. M. : *Pochvavedenie*, No. **3**, 18~36 (1956).
- 7) 弘法健三・立川涼・大羽 裕：腐植の総合研究プリント.
- 8) JENNY, H. : *Factors of soil formation* (1941).

R é s u m é

The studies were made on the differences of humic acids which were obtained from the two kinds of black volcanic ash soil ; one (Kanoya) was formed from the Mt. Kirishima's ash (?) whose eruption seems to have occurred in recent periods, and the other (Ōsaki) was from Mt. Sakurajima's ash of 1914. The results may be summarized as follows :

1) C/H and C/N ratios of Ōsaki were considerably lower than those of Kanoya and methoxyl content of Ōsaki was remarkably higher.

2) Visible and ultraviolet spectra of two humic acids were very similar in shape, and light absorbability and R.F. value of Kanoya were greater than that of Ōsaki.

3) In the X-ray diffraction diagram of Ōsaki, there exists broad peak of 3.5 \AA corresponding to the (002) interference of amorphous carbon and broad pattern of 5.0 \AA corresponding to the γ -band, but in that of Kanoya the pattern of γ -band was scarcely recognized and more distinct peak of 3.5 \AA was shown.

4) According to the infra-red absorption spectra, Ōsaki has shown stronger stretching vibration of aliphatic $C-H$ than that of Kanoya and the absorption of 6.6 and 6.9μ were present in Ōsaki but not in Kanoya. Stretching vibration of $C=O$ and $C=C$ were remarkably strong in both humic acids.

Appendix

Correction of previous report

From the results of his further experiments, the author detected an error in the previous report : Studies on the humus of black volcanic ash soil, *Bulletin of the Faculty of Agriculture, Kagoshima University*, Vol 3, 80-87 (1954), and so here the author correct as follows :

In the ultraviolet and visible absorption spectra of humic acids there could not be seen minimum absorption in the region of $270 \sim 280 m\mu$, and the absorption curves were rather straight. Therefore, Fig. 1., and (3) in Résumé should be rescinded.