

黒色火山灰土壌の腐植の 2, 3 の性質について

品 川 昭 夫

I 緒 言

黒色火山灰土壌は、わが国では広範囲に分布し、その末耕地土壌の多くは酸性強く、置換性塩基含量が少く、かつ極めて多量の有機物を含み、全般的には、不良土壌の範疇に入れられている。その腐植の形態については、林氏⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾ 細田氏⁽⁴⁾⁽⁵⁾ 等の研究により明らかになりつつあるが、概して“役に立たぬ有機物”と見做されている。筆者は、これら黒土の有機物の量及び質とその生産力との関係を明らかにする目的で、従来、腐植の研究に用いられている各氏法により鹿児島県笠野原台地の黒色火山灰土壌の腐植形態を検討し、在来の研究方法により解明された一般的性質が必ずしも植物生育に良好な形態ではないことを確めた。⁽⁶⁾⁽⁷⁾

植物生育に対する腐植の効果については、腐植の大きな塩基吸収力、吸水力、養分の補給源、団粒形成の促進等が考えられる。火山灰土壌では、開墾年次経過と共に腐植化未熟なフルボ酸部が減少し、有機物の大部分が所謂真正腐植酸の形態になるといわれている。筆者は上記の目的により、真正腐植酸部の 2, 3 の性質の母材土壌の相違に起因する差異を検討せんとして以下の実験を行った。

II 供 試 材 料

1) 供 試 土 壤

- S. I. 洪積層畑土壌（福岡県筑後市九州農業試験場内圃場より採集）
- S. II. 腐植質黒色火山灰土壌（鹿児島県鹿屋市外外堀部落笠野原台地の畑より採集）

Table I. Description of materials

Sample No.	Soil and humic acid	Sampling locality	Horizon
S. I.	Diluvial loam soil	Fukuoka prefecture Chikugo city	The first layer
S. II.	Black volcanic ash soil	Kagoshima prefecture Kasanohara	The first layer
H. A. I.	Humic acid extracted from S. I.		
H. A. II.	Humic acid extracted from S. II.		

土壌は風乾し、孔径 2 mm の篩で篩別した細土を実験に使用した。

2) 供 試 腐 植 酸

5% HCl で常温にて前処理した土壌を、0.5% NaOH にて上澄液が略々無色となる迄抽出を反覆する。抽出液に、その 1/100 量の濃硫酸を添加して腐植酸を沈澱させ、沈澱を稀硫酸で充分洗滌

した後、N/8 NaF で溶解し、再び 1/100 量の濃硫酸にて沈澱を作り、稀硫酸、次いで蒸留水で洗滌したものを、pH 4.0 の醋酸、醋酸ソーダ緩衝液に溶解し、1/100 量の硫酸にて沈澱を作る。この沈澱を再び 0.5% NaOH に溶解し、操作を反覆する。最後にかくして醋酸ソーダ緩衝液から作成した沈澱を、腐植酸が解膠するに至る迄蒸留水で充分洗滌し、残存する硫酸を除去する。

かくしてえられた腐植酸を真空乾燥した後充分磨碎して使用した。

S. I. より抽出せられた腐植酸を、H. A. I. とし、S. II. より抽出せられたものを H. A. II. とする。

3) Ca, Mg, Fe, Al-humate

上記の如くして得た腐植酸を醋酸ソーダ緩衝液に溶解し、Ca-humate の作成には、腐植酸溶液と同量の N-CaCl₂, Mg-humate 作成には N-MgSO₄, Al-humate には N-Al₂(SO₄)₃, Fe-humate には N-FeCl₃ を夫々添加し、得られた沈澱を濾過し、濾液にそれぞれ Ca, Mg, Al, Fe の反応がなくなるまで蒸留水で洗滌する。かくて得られた humate を真空乾燥後、充分に磨碎して実験に供した。

III. 実験方法

1)* 腐植酸を抽出した土壤の、腐植に關聯する性質を知るため、原土の全炭素、全窒素、置換容量、臭化アセチル不溶の炭素、ウロン酸態炭素を定量した。また Simon 氏法により腐植を分別し、P, Q, H, Q, A/A + B を算出した。この場合抽出は、5% HCl 前処理土も、無処理土も、0.5% NaOH にて常温で上澄液が無色になるまで反覆操作した。

2)* 兩種土壤より得た腐植酸の全炭素、全窒素、灰分、N/10 KMnO₄ 消費量、置換容量、ウロン酸態炭素を求めた。また 5% HCl 前処理を行つた腐植酸、行わない腐植酸の各々について、臭化アセチル不溶の炭素、および(無水硫酸 + 濃硫酸 + 氷醋酸)不溶の炭素を定量し、Springer 氏⁽⁸⁾⁽⁹⁾ が最近唱えている“Stabilitätindex” (St. J.) を算出した。

3) 腐植酸の 0.5% NaOH 溶液(腐植酸を 0.001~0.002% 含有)の吸収スペクトルを 200~600 m μ の範囲で、島津製分光光度計によつて調べた。

4) 腐植酸の醋酸ソーダ緩衝液溶液より、上記の如く、Ca, Mg, Fe, Al-humate を作成する際、塩溶液を添加した時に、さらに NaOH, HCl を適量に加えて pH を種々に調整して得られた humate の N/10 KMnO₄ 消費量と塩基の含量を求め、腐植酸の有機物の単位量に吸収される塩基量の pH による変化を調べた。また腐植酸の醋酸ソーダ緩衝液溶液に、それと同量の (2N-CaCl₂ : 2N-FeCl₃, 1 : 1), (2N-FeCl₃ : 2N-Al₂(SO₄)₃, 1 : 1), (2N-Mg(SO₄)₃ : 2N-Al₂(SO₄)₃ : 2N-FeCl₃, 2 : 1 : 1) の各液を夫々添加し、沈澱した各-humate の N/10 KMnO₄ 消費量と塩基含量とを求め、數種の塩が共存せる場合における腐植酸の行動について考察した。

* (1), (2) に於いて炭素の定量はすべて改良クロム酸法に拠つた。
ウロン酸態炭素の定量は小坂氏⁽¹⁰⁾ が行つた方法に拠つた。
醋酸、硫酸法では発煙硫酸 : 氷醋酸 1 : 1 の混合液を使用した。

5) humate 作成の際, pH を 2.5~5.0 に調整して得られた 2 種の Ca, Al-humate の置換塩基含量を求め, 腐植酸と結合した塩基の何 % が置換性であるかを検した。

IV 実験結果及び考察

Table I. には供試土壌の諸性質を, Table III. には腐植の各 fraction の分布を, Table IV には腐植酸の諸性質を, Table V. には 2 種以上の塩の混合液からの腐植酸の塩基吸収を, Table VI. には Ca, Al-humate の置換性塩基を夫々示した。

Fig. 1. には H. A. I. の 0.0016 % 溶液, H. A. II. の 0.0012 % 溶液の吸収曲線を, Fig. 2., 3., 4. には異つた pH 下に於ける腐植酸の塩基吸収力を示した。Fig. 2., 3., 4. では横軸には pH を, 縦軸にはこれら各 humate の有機物の単位量 (N/10 KMnO_4 100 cc を消費する有機物量) に吸収される各塩基の mgm. を示した。

Table I. にて明らかな如く, 筑後市の良好畑土壌では全炭素は 1.57 % で, 炭素率は約 10 であるが, 鹿屋市外の黒土では, 全炭素は 10.13 % で炭素率は 20 に近い。全炭素に対するウロン酸態炭素の割合は S. I. の方が大である。また Table III. に示されているように, S. I. では H. Q. $(A/A+B) \times 100$ はいずれも 90 以上で, アルカリ可溶有機物の大部分が所謂真正腐植酸であるが, S. II. では相当多くの腐植化未熟のものを含んでいる。

Table II. Constitution of soil materials.
(air dry basis)

Soil No.	Moisture %	Total carbon Ct %	Total nitrogen %	C/N	Carbon unsoluble in CH_3COBr Ch %	Ch/Ct $\times 100$	Uronic carbon Cu %	Cu/Ct $\times 100$	Base-exchange capacity m.e.
S. I.	13.12	1.57	0.16	9.9	1.01	60.4	0.22	14.11	28.3
S. II.	12.50	10.13	0.51	19.9	5.65	55.2	0.77	7.67	46.5

Table III. Humus soluble in 0.5 % NaOH

		Organic matter soluble in 5 % HCl *	Organic matter soluble in 0.5 % NaOH*	P. Q.	H. Q.	A/A+B $\times 100$
S. I.	Treatment by 5 % HCl	3.7	19.3	63	92	92
	None		18.6	54	91	93
S. II.	Treatment by 5 % HCl	18.4	152.6	62	69	86
	None		165.3	60	70	82

* represented by amounts of consumption of $\frac{N}{10} \text{KMnO}_4$ (cc) per 1 g air dry soil.

又 S. I. では酸前処理により、アルカリ可溶部が増加することから多くの Ca, Mg-humate の存在が考えられる。

S. I. では全有機物の略ぼ 54%, S. II. では約 36% に相当し、その吸収能、構造等が土壤の肥沃度、植生に及ぼす影響は大きいと考えられる所謂真正腐植酸部についての実験結果は以下の如くである。

Table IV. に示した様に、得られた腐植酸は、いずれも臭化アセチルには全く作用されない。全炭素含量は H. A. II. の方が稍高いが、窒素含量は低く、従つて C/N は H. A. II. の方が H. A. I. よりかなり大である。Springer 氏は (St. J.) = Sul-

facetolyse Werte Hs'(s)/Bromacetolyse Werte Hs' により腐植化の程度を判定しようとした。St. J. は H. A. II. の方が著るしく高い値を示している。さらに Fig. 1. にても明らかなように、270 m μ 附近の Lignin の吸収も H. A. II. の方が強く現われている。

これらの諸点より考察すると、林氏⁽¹⁾⁽³⁾ が述べているように、黒色火山灰土壤の腐植酸部は炭素

Table IV. Constitution of humic acid

		H. A. I.	H. A. II.	
Moisture	%	1.47	1.56	
Total carbon	Ct %	41.39	47.58	
Total nitrogen	%	2.63	1.85	
Ash	%	11.7	2.2	
C/N		15.8	23.8	
Total org. matter				
Total carbon		2,098	2,026	
Consumption of $\frac{N}{10}$ KMnO ₄ (cc) per 1 g sample		1000	1220	
Uronic carbon	Cu %	3.53	3.34	
Cu/Ct	$\times 100$	8.53	7.61	
Base exchange capacity		m.e.	197.2	120.5
Carbon insoluble in CH ₃ COBr %	Treatment by 5% HCl Hs'	33.54	36.10	
	none Hs	41.15	47.23	
Carbon insoluble in (H ₂ SO ₄ + SO ₃ + CH ₃ COOH) %	Treatment by 5% HCl Hs'(s)	6.32	19.57	
	none Hs(s)	14.12	24.44	
Hs/Ct	$\times 100$	99.4	99.3	
Hs'(s) Hs'	$\times 100$	18.8	54.2	
		St. J.		

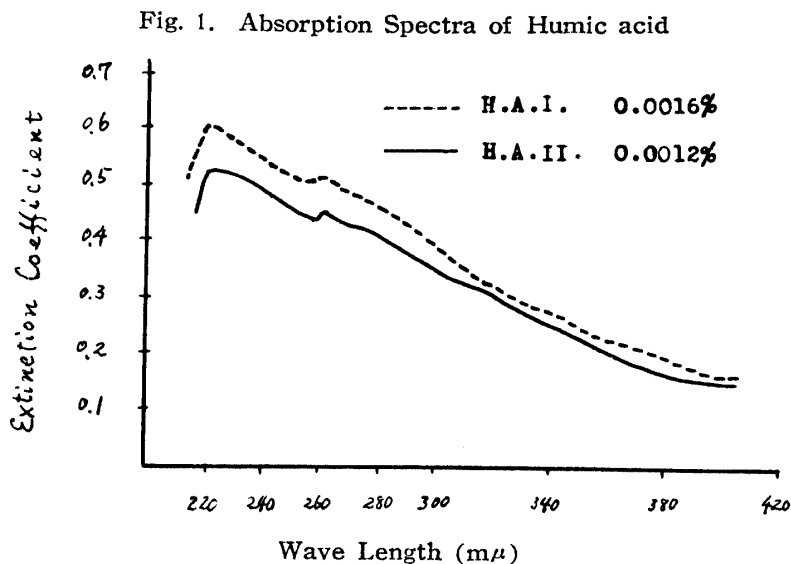


Fig. 2. Ca absorbed by humic acid.

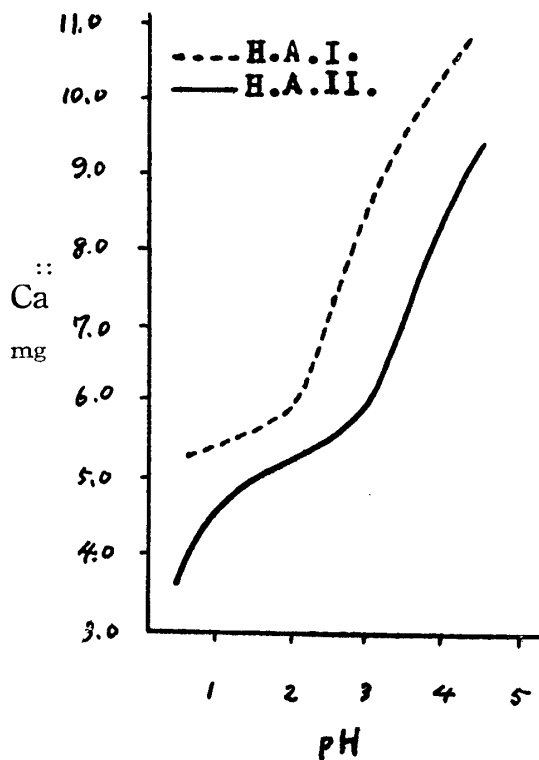


Fig. 3. Mg absorbed by humic acid.

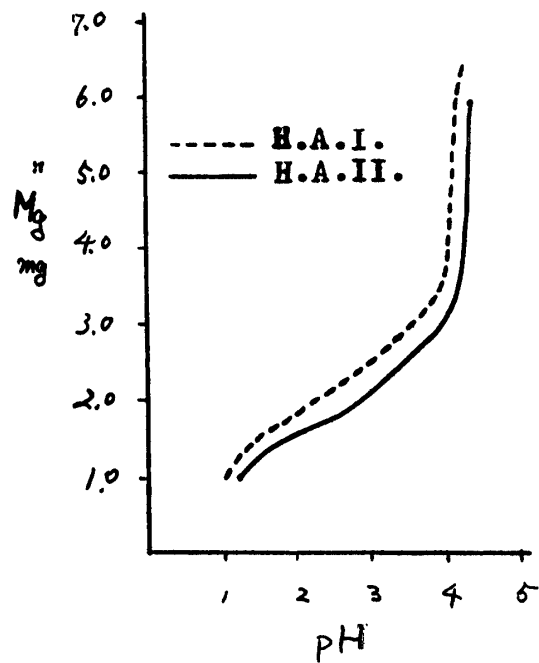


Fig. 4. Al absorbed by humic acid.

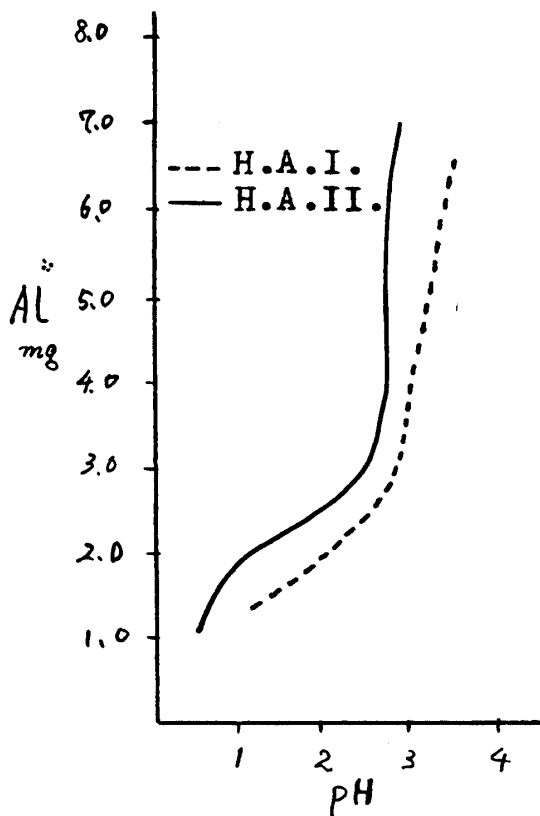


Table V. Bases absorbed by humic acid.

Solution	Absorbed Base	H.A. I. ::	H.A. II. ::
2N-MgSO ₄ : 2N-Al ₂ (SO ₄) ₃ 1 : 1	Mg	0.061	0.036
	Al	4.04	3.59
2N-CaCl ₂ : 2N-FeCl ₃ 1 : 1	Ca	0.19	0.15
	Fe	22.94	20.18
2N-Al ₂ (SO ₄) ₃ 2N-FeCl ₃ 1 : 1	Al	1.59	1.63
	Fe	21.78	18.99
2N-MgSO ₄ : 2N-Al ₂ (SO ₄) ₃ : 2N-FeCl ₃ 2 : 1 : 1	Mg	0.16	0.05
	Al	0.97	1.05
	Fe	17.04	19.37

:: base amounts (mgm.) absorbed by unit amounts of organic matter ($\frac{N}{10}$ KMnO₄ 100cc consumption).

Table VI. Exchangeable base of Ca, Al-humate.

	Ca-humate from H.A.I. precipitated in		Ca-humate from H.A.II. precipitated in			Al-humate from H.A.I. precipitated in		Al-humate from H.A.II. precipitated in	
	pH 3.7	pH 4.7	pH 3.4	pH 4.6		pH 2.8	pH 3.2	pH 2.6	pH 3.0
Total Ca Ca(t)	8.85	10.12	7.23	9.20	Total Al Al(t)	2.42	4.08	3.65	4.50
Exchangeable Ca Ca(E)	6.02	8.66	5.30	8.13	Exchangeable Al Al(E)	1.01	1.18	1.30	1.24
$\frac{Ca(E)}{Ca(t)} \times 100$	68.04	85.54	73.34	88.37	$\frac{Al(E)}{Al(t)} \times 100$	41.73	29.02	35.73	27.62

率が高いにもかかわらず、腐植化程度が高く、極めて安定であり、かつ Lignin 的性格がより強いのであろう。また土壌の団粒形成に関係があるといわれるウロン酸の全炭素に対する割合が、火山灰土では、原土でも、腐植酸でも、良好畑土壌のそれより小さいことは注目すべきである。しかしその絶対量は遙かに多量であるから、この問題は火山灰土が開墾され、有機物含量が減少した場合にいかに変化するかを研究しなければならない。

腐植酸の(全有機物/全炭素)は H.A.I. では 2.098, H.A.II. では 2.026 であつて略ぼ等しい値を示す。故に少くとも、真正腐植酸部においては、(全有機物/全炭素) = 1.726 という係数は、細田・高田両氏⁽⁴⁾も述べている通り、適当ではないと思われる。

Fig. 2., 3., 4. に示したように、腐植酸の単位量の有機物に吸収される Ca, Mg, Al は pH が高くなると共に H.A.I., H.A.II. いずれも多くなる。同一 pH 下では H.A.II. の Ca, Mg 吸収量は常に H.A.I. より少ない。この点は Table IV. に示されるように、置換容量が H.A.I. の方が大であることから考えると当然である。Al は H.A.II. の方が常により多く吸収する。また Table VI. にても明らかなように、H.A.I. の Ca-humate の Ca は H.A.II. のそれより置換され難く、Al-humate の Al は H.A.II. の方が置換され難い。これらの諸点は、火山灰土壌の腐植酸の Al に対する特殊な性質を示しているものと考えられる。

Fe-humate については顕著な結果は得られなかつたが、H.A.I., H.A.II. のいずれにも Fe が極めて多量に附着することが看取された。Table V. に示す如く、Fe, Ca の混合液、(Fe + Al), (Fe + Al + Ca) 混合液より作成した humate は殆んど Fe-humate である。故に活性の Fe が共存する場合には、他の塩基は腐植酸に吸収され難いことを示している。

(Mg + Al) 混合液からは Mg-humate は殆んど生成されず、Al-humate のみを生成した。故に活性の 2 価塩基と 3 価塩基が腐植酸と共存する場合には、腐植酸は 3 価塩基と結合して安定な形態となるのではないかと思われる。

火山灰土壌の腐植が特殊な形態をとつていることは夙に知られている。筆者は黒色火山灰土壌の全有機物を Simon 氏法により分別した結果、大約アルカリ不溶部 20%, フルボ酸部 35%, 腐朽物質部 8%, 真正腐植酸部 37% 程度と考えている。これらの中で、真正腐植酸部とアルカリ不溶部の大部分は、微生物に対する抵抗性も強く、開墾、其の他の土壌処理によつても容易に変化を受

けない。而して真正腐植酸部は酸としての性質も強く、塩基の置換、吸収に大いに関与し、土壌の肥沃度とも深い関係を有している。上記の実験結果によれば、火山灰土壌の真正腐植酸部は、構造がより強固で、かつ、3価塩基に対して、より強い親和性を有すると考えられる。

V 要 約

腐植質黒色火山灰土壌と洪積層壤土から腐植酸を抽出し、その性質を比較した。(以下、洪積層壤土より得た腐植酸を H.A. I. とし黒色火山灰土より得た腐植酸を H.A. II. とする)

- 1) C/N は H.A.I. …16, H.A.II. …24 であつた。
 - 2) St. J. は H.A.I. …19, H.A.II. …54 であつた。
 - 3) 紫外部、可視部の吸収スペクトルを観察すると、H.A.II. の方が H.A.I. より Lignin 的性格が強いと考えられる。
 - 4) 同一 pH 下では、H. A. II. の方がより少量の Ca, Mg と結合し、より多量の Al と結合する。
- Ca-humate の Ca は H.A. I. における方が置換され難く、Al-humate の Al は H.A. II. の方が置換され難い。
- 5) 2種以上の活性塩基が共存する場合には、腐植酸は Fe と最も結合し易いのではないかと考えられる。

本実験を行うに当り、御指導と御校閲を賜つた本学小林嵩教授、吸収スペクトルを測定して頂いた山本喜男助教授、並びに土壌を採集して頂いた九州農業試験場徳留昭一技官に厚く御礼申し上げます。

本実験は昭和28年度、及び29年度科学研究助成金により行われたものである。

文 献

- 1) 林 常 孟: 土肥誌, **20**, 161-164 (1950).
- 2) 林 常 孟, 長井武雄: 土肥誌, **24**, 212-216 (1953).
- 3) 林 常 孟, 長井武雄: 土肥誌, **25**, (補冊一号), 36 (1954).
- 4) 細田克己, 高田秀夫: 土肥誌, **24**, 65-69 (1953).
- 5) 細田克己, 高田秀夫: 土肥誌, **24**, 70-74 (1953).
- 6) 花井七郎兵衛, 品川昭夫: 鹿児島大学農学部学術報告, **1**, 63-71 (1952).
- 7) 品川昭夫: 鹿児島大学農学部学術報告, **2**, 141-149 (1953).
- 8) Springer: Z. Pflanzenernär., Düng. u. Bodenk., **58**, (103), 193-231 (1952).
- 9) Springer: Z. Pflanzenernär., Düng. u. Bodenk., **59**, (104), 1-26 (1952).
- 10) 小坂二郎, 本田親志, 土屋 正: 土肥誌, **24**, 79-83 (1953).

RÉSUMÉ**Studies on the Humus of Black Volcanic Ash Soil**

Akio SHINAGAWA

The studies were made on the differences between two kinds of humic acids, i.e. one (H.A. II.) was extracted from the black volcanic ash soil, and the other (H.A. I.) was from the dilvial loam soil.

The results obtained may be summarized as follows:

- 1) C/N of H.A.I. and H.A. II. were 16 and 24.
- 2) (Sulfacetolyse Werte/Bromacetolyse Werte) \times 100 of H.A. I. was 19 and that of H.A. II. was 54.
- 3) According to the results or spectrophotometric research, it was evident that H.A. II. had more intense characters of lignin than H.A. I..
- 4) At the same pH value, more plentiful Al and less Ca, Mg was absorbed by H.A. II. than by H.A. I., and Ca absorbed by H.A. II. was more and Al was less exchangeable than each bases absorbed by H.A. I..
- 5) It was suggested that Fe was easily combined with humic acid even in existence of the other bases.