根室地方に分布する摩周統火山性土の腐植の特性について

第1報　特に腐植中の有機態窒素及び燐酸について

早　川　康　夫†

I 緒　　言

根室地方の土壌は火山灰であるために土地が瘠薄であるとみなされており，地力向上の手段として常に堆厩肥施用の必要性が説かれ，又この効果が非常に大きいことは管内農家のひとしく知るところである。しかるに根室原野の火山灰土壌は甚だ黒く腐植含量は一般沖積土等よりも遙かに高く10%を越えるものすら見うけられる。このように多量の腐植を含有するにも拘わらず，多大の労苦を払つて更に堆厩肥の施用を必要とする理由については常に疑問が持たれている。

土壌中の腐植は各方面に種々の影響を与えるのであるが，最も重要な効用として直接的な作物養分供給源となることと，又粘土鉱物と共に養分塩基の吸収置換を受け持つていることがあげられる。前者については腐植は細菌，あるいは絲状菌の作用を受け分解する際にこれに含まれていた窒素，燐酸その他の塩基を放出し，これが植物に利用されるものと思われる。しかし当地方火山灰土では開墾後数年間即ち草木根の残留する期間のみ地力が高いといわれるが，その後なお腐植含量が相当高い価に保たれているにも拘わらず養分の補給力が低下し地力が劣つてくる。

根室地方の火山灰土壌は摩周岳を噴出源とするもので十数層の堆積が認められるが，山田[14]は地表部より順に摩周 a, b, …… k, l 層と名付け，その分布を調査した。このうち代表的な層の理化学的性質についてはさきに報告[5]したが，これ等土壌はいずれも礫土を多く含み，中でも摩周 c, d 層は礫土性が高く燐酸を固定し燐酸欠乏が激しく現われる。これら礫土は火山灰中の腐植とも結びつき，そのままの状態では真性腐植酸の抽出剤と考えられている NaF には不溶で，塩酸前処理を行つて初めて可溶性になる性質[6]を有する。今回はこれに引き続き腐植を HCl. NaF. NaOH 可溶部及び最終残渣部に分け，各部の炭素量と窒素の関連あるいは燐酸の分布等につき検討を加えた。特にこれらの各火山灰層及び腐植各部の有機態窒素及び燐酸の可給態化につき Protease, Phosphatase を作用させ，又塩酸処理土壌の肥料要素試験をも実施してその効果を確認した。

なお，この試験は北海道大学石塚喜明教授の御指示のもとに実験を進めたものである。懇篤な御指導に厚く謝意を表する。

II 試験方法及び結果

(1) 酸前処理の腐植及び窒素溶出量に及ぼす影響

NaF あるいは Na-Oxalate 等の石灰沈澱剤を用いて腐植を浸出する場合，石灰を多量に含む土壌ではその作用が妨害される。この石灰を除くため Springer[12] は予め稀塩酸で前処理した土壌につき，100°C で浸出を試みているが，一般には5%塩酸で前処理をなし以後 Simon 氏法に準じ室温で浸出することが多い。しかし塩酸処理により石灰のみならず三二酸化物や腐植の一部も溶解してくるが，これらの成分や量については既に小坂，井磧等[9]によつて土壌型で著しい相異のあることが指摘されている。又根室地方に分布する摩周統火山灰層についてもそれぞれ特長があり，例えば摩周 c, d 両層では塩酸前処理により NaF あるいは Na-Oxalate に溶出する腐植量が激増するのに対し，摩周 a, b 両層ではほとんど変化しないかあるいはかえつて減少する場合がある[6]。

† 根室支場

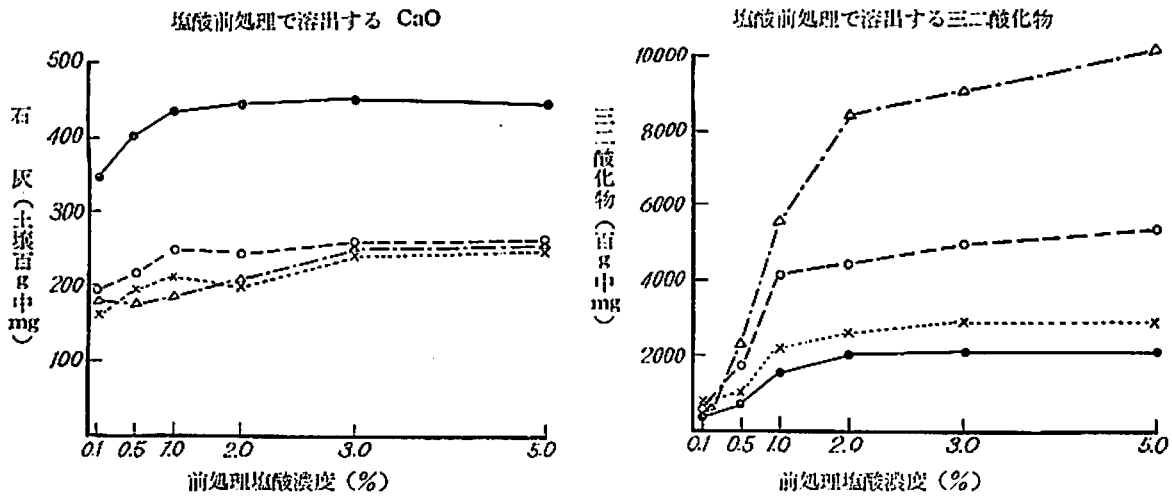
以上の事実につきなお詳細に検討を加えるため，前処理に用いる塩酸濃度をそれぞれ0.1，0.5，1.0，2.0，3.0，5.0%とし，摩周 a，b，c，d 各層土壌（中標津町字計根別52線北8号計根別変電所前未墾地にて採集したもの）10g に対し100cc を加え3時間振盪後，Cl′-free となるまで蒸溜水で洗滌し，この際溶出する石灰，三二酸化物，炭素及び窒素量を測定し，これらを第1表及び第4図に掲げて相互の関連を検討した。

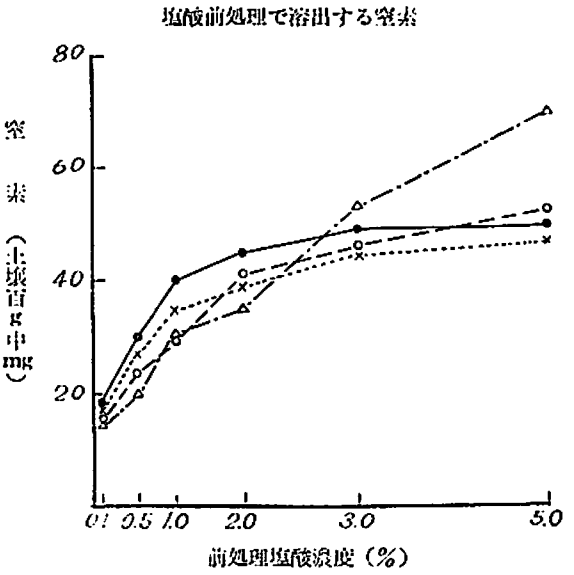
第 1 表　塩酸前処理に際し溶出する石灰，三二酸化物，窒素及び炭素量（乾土 100g 中 mg）

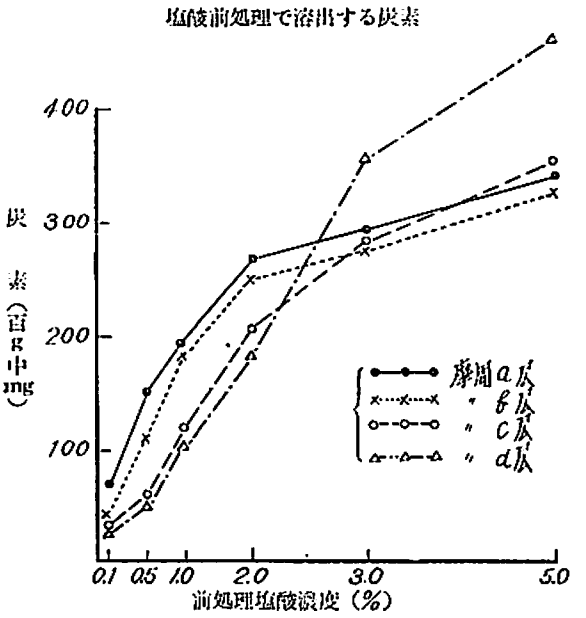
溶出物 / 土壌 / 塩酸濃度	石灰				三二酸化物				窒素				炭素			
	摩周 a 層	摩周 b 層	摩周 c 層	摩周 d 層	摩周 a 層	摩周 b 層	摩周 c 層	摩周 d 層	摩周 a 層	摩周 b 層	摩周 c 層	摩周 d 層	摩周 a 層	摩周 b 層	摩周 c 層	摩周 d 層
0.1%	341	166	193	180	80	320	400	400	18.4	16.8	16.0	15.0	72.7	45.1	28.5	23.3
0.5	404	197	213	175	680	1,040	1,760	2,400	30.2	27.6	24.4	20.4	150.6	110.5	57.8	52.9
1.0	424	211	240	180	1,600	2,240	4,160	5,680	40.0	35.6	30.6	31.2	193.9	184.6	116.9	104.4
2.0	437	202	235	211	2,000	2,600	4,680	8,640	44.0	39.2	40.4	35.2	268.2	245.6	206.6	188.6
3.0	444	233	249	242	2,020	2,720	4,800	9,000	48.0	45.6	46.0	54.4	290.4	277.6	279.9	360.5
5.0	449	247	258	251	2,080	2,830	5,200	10,040	50.4	47.2	53.6	69.6	343.0	335.8	354.1	462.8

すなわち石灰量については前処理に用いる塩酸濃度を0.1～5.0%と変えても溶出してくる量はほぼ一定で，その溶出量は前処理塩酸濃度にほとんど影響されていない。しかし三二酸化物の量は塩酸濃度の増加に従い溶出量も増え，特に礫土性土壌とみなされている摩周 c 及び d 層において著しく，しかもこれに伴なつて炭素及び窒素量も増加した。すなわち前処理に用いる塩酸の濃度が低い場合（0.1～2.0%）では摩周 a 及び b 層は c，d 両層よりも炭素，窒素の溶出量が大きいが，3%以上となると逆に摩周 c 及び d 層における溶出量が急増し，摩周 a，b 両層の炭素，窒素溶出量はかえつて劣つた。このことから摩周 a，b 両層の腐植中にはその一部に稀酸（HCl で 0.1～2.0%程度）で容易に溶解するものを含むのに対し，摩周 c，d 両層中の腐植はこの程度の稀酸には直ちに溶解し難く，前処理に用いる塩酸が一定濃度以上に達し，腐植とある種の結合状態にある三二酸化物等が溶解除去されて後，初めて腐植の溶出量が増加する。又前処理塩酸濃度の変化による窒素及び炭

第 1 図　塩酸前処理に際し溶出する石灰，三二酸化物，窒素及び炭素量







素の溶出量は第1図に示すとおり極めて類似した経過をたどり密接な関連を有することから，大部分の窒素は腐植中に包含されているものと推定される。

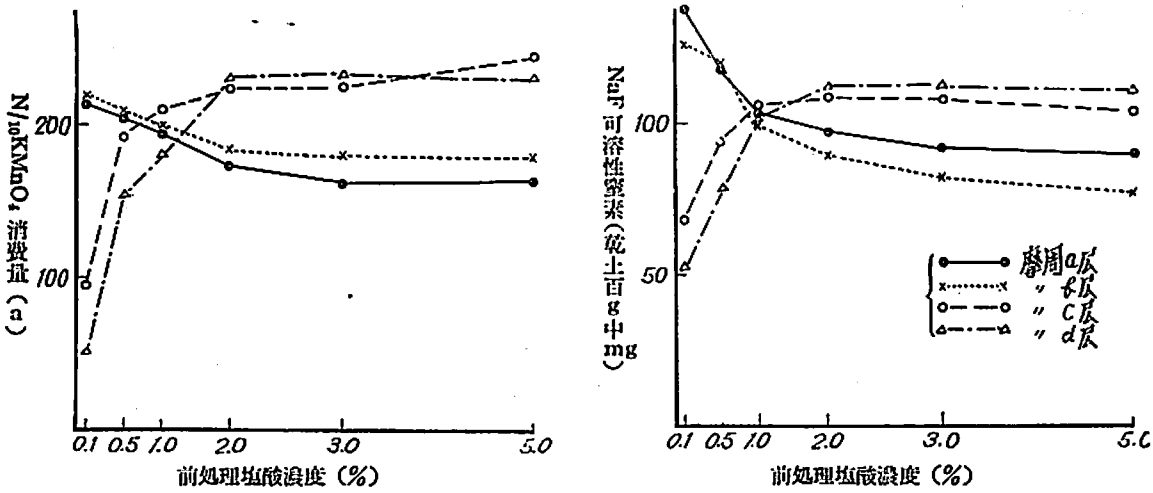
ついで Simon 氏法に従い上記塩酸処理土壌を NaF にて浸出し，上澄液を遠心分離したもの 30 cc 相当量の $^{N}/_{10}$ $KMnO_4$液消費量 (c.c) を (a)，又この浸出液に酸を加えても沈澱しない部分，すなわちフルボ酸に相当するものの $^{N}/_{10}$ $KMnO_4$液消費量を (b) として第2表に示した。又 NaF 液中に溶出される窒素について乾土 100g に対する mg に換算して併せて掲げた。

第 2 表　前処理 HCl 濃度に対応する Simon 氏法（$^{N}/_{8}$ NaF）$KMnO_4$消費量と NaF 可溶性窒素

前処理塩酸濃度（%）	$^{N}/_{10}$ $KMnO_4$ 消費量 (cc) (a) 摩周a層	(a) 摩周b層	(a) 摩周c層	(a) 摩周d層	(b) 摩周a層	(b) 摩周b層	(b) 摩周c層	(b) 摩周d層	窒素（乾土100g当mg） 摩周a層	摩周b層	摩周c層	摩周d層
0.	202	196	91	49	63	59	34	28	135.1	123.6	60.3	45.2
0. 1	215	217	98	51	67	65	37	33	140.2	126.2	68.2	53.8
0. 5	207	209	192	159	68	62	44	46	118.4	119.2	94.6	80.2
1. 0	199	202	211	183	64	60	51	52	104.2	102.0	105.8	103.4
2. 0	177	191	227	233	55	57	52	58	97.2	92.2	108.6	116.2
3. 0	164	182	229	236	52	53	55	56	92.8	81.0	107.4	114.0
5. 0	165	184	249	238	48	47	52	54	90.8	79.1	104.5	110.8

上表の結果から摩周 c，d 両層の腐植は NaF に易溶性で前処理の塩酸濃度が低い場合でも腐植溶出量が多く $KMnO_4$ 消費量も多かつたが，前処理塩酸の濃度が高くなるとかえつて $KMnO_4$ 消費量が低下した。これは前処理に用いる塩酸濃度が高くなると，塩酸溶液中に溶出する炭素量が増加し，NaF 可溶腐植量が減少するので，これに相当する量だけ $KMnO_4$ 消費量が減少するためであろう。これに対し摩周 c，d 両層の腐植では前処理塩酸濃度の低い間は NaF に難溶で，これを $KMnO_4$ で滴定すると低い価となる。しかし前処理塩酸濃度が高くなり 2 %を越すと前処理塩酸溶

第 2 図　前処理各塩酸濃度に対応する Simon 氏法（N/8 NaF）$KMnO_4$消費量（a）と NaF 可溶窒素



液に溶出する腐植も増加するが，このような処理を行なつたものは NaF 可溶腐植が甚だ多くなり，$KMnO_4$ 消費量は摩周 a，b 両層のものにまさるようになる。窒素も腐植の溶出量に附随して増減していた。以上のことより次のことが推察できる。すなわち，

イ）NaF 液に溶解するいわゆる真性腐植酸の量は摩周 c，d 両層に多い。ただしこれら腐植は一定濃度以上の塩酸で前処理することにより初めて NaF 可溶性となるもので，そのままでは NaF 液に難溶である。摩周 a，b 両層の腐植は塩酸で前処理を行なつても，NaF 液に溶出する腐植量の増加は起らない。

ロ）塩酸前処理に際し，その濃度を 2～3 %とするとき，摩周 c，d 両層の三二酸化物と炭素の溶解度が急に増加することから両者が密接な関連を有し，例えば三二酸化物が腐植に結合した形で存在するものと推定される。これに対し摩周 a, b 両層では前処理塩酸濃度との関連が少なく，むしろ CaO と結合する腐植又は遊離の腐植を多く含むものと推定される。

ハ）塩酸若しくは NaF に溶出する窒素はこれら溶剤に溶出する炭素量に比例して増減した。すなわち土壌中の窒素の大部分は腐植に包含されて存在し，従つて摩周 c，d 両層の腐植のように濃度 3 %以上の塩酸の前処理により初めて NaF 可溶性になる場合では，窒素も又この濃度で可溶化する。換言すればこのような窒素はそのままでは極めて安定した形で腐植中にあり，土壌細菌等によつても分解利用されることが困難なものと推定される。

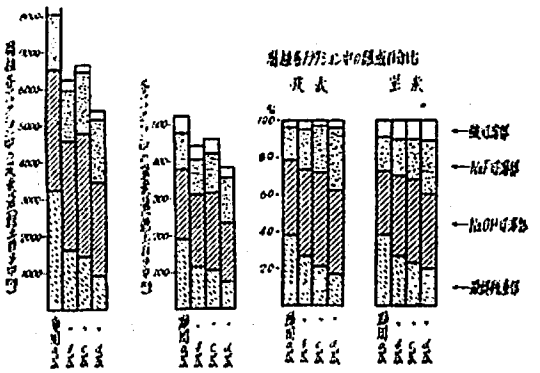
（2）腐植各フラクシヨンにおける炭素及び窒素組成

腐植を次のようなフラクシヨンに分け，ここに溶出する炭素と窒素量をそれぞれ測定した。すなわち，まず土壌を 3 %塩酸で 3 時間振盪し，以後 Cl′-free となるまで水洗し，濾液，洗滌水中に溶出する炭素及び窒素量を測定した（塩酸可溶部）。残渣土壌は N/8 NaF で 2 日間室温で浸出，これを再度繰り返えしたのち，濾液に腐植の色が認められなくまるまで水洗し，濾液，洗滌水中に溶解する炭素及び窒素を測定した（NaF 可溶部，真性腐植酸とみなされる）。この残渣は再び N/8 NaOH で 2 日間浸出し，これを再度繰り返えした後水洗し，濾液洗滌水を合してこの中に溶出した炭素及び窒素量を測定した（NaOH 可溶部，一部粗腐植を含む）。最終残渣について常法により炭素と窒素を測定した（ヒユミン炭，粗腐植及び植物遺体を含む）。このうち NaF と NaOH 可溶部中これに稀硫酸を加えても沈澱しない部分すなわちフルボ酸に相当する炭素と窒素をも併せて測定した。又木材等のリグニン定量法として一般に用いられている72%硫酸

第 3 表　腐植各フラクションにおける炭素及び窒素組成（乾土 100g 中 mg）

層別		腐植各フラクション					フルボ酸		各フラクション72%硫酸処理			アセチルブロマイド處理
		HCl 可溶部	NaF 可溶部	NaOH 可溶部	最終残渣部	合計	NaF 可溶部	NaOH 可溶部	NaF 可溶部	NaOH 可溶部	最終残渣部	最終残渣部
炭素	摩周 a 層	321	1,476	3,273	3,257	8,327	475	290	841(57.7)	2,497(76.3)%	2,314(71.2)%	2,084(64.0)
	〃 b 層	279	1,347	2,947	1,632	6,205	482	181	814(60.4)	2,375(80.6)	1,237(75.8)	1,208(74.0)
	〃 c 層	232	1,724	3,230	1,482	6,668	545	173	1,065)61.8)	2,985(92.4)	1,143(77.1)	1,154(77.8)
	〃 d 層	209	1,778	2,443	954	5,394	558	142	1,193(67.1)	2,296(94.0)	741(77.7)	803(84.2)
窒素	摩周 a 層	43.7	97.0	181.4	198.7	520.8	39.1	54.6	69.1(71.2)	137.1(69.1)	155.0(85.3)	
	〃 b 層	38.9	90.5	193.2	117.1	439.7	42.8	33.5	72.0(79.6)	140.7(72.8)	98.3(83.9)	
	〃 c 層	40.0	105.6	206.4	108.0	460.4	46.9	31.3	84.9(80.4)	155.7(75.4)	84.1(77.9)	
	〃 d 層	35.2	113.4	162.8	77.1	388.5	43.8	25.5	90.2(79.5)	122.8(75.9)	59.5(77.2)	
炭素率	摩周 a 層	7.3	15.2	17.5	16.4	16.0	12.1	18.8	12.2	18.2	14.9	
	〃 b 層	7.2	15.2	14.1	13.9	14.1	11.3	18.5	11.3	16.9	12.6	
	〃 c 層	5.8	16.3	15.6	13.7	14.5	11.6	18.1	12.5	19.2	13.6	
	〃 d 層	5.9	15.7	15.0	12.4	13.9	12.7	18.0	13.2	18.7	12.5	

第3図　腐植各フラクション中における炭素，窒素量及びその組成百分比



法[11]に準じ，各フラクションの土壌 1g に相当する腐植について72% H_2SO_4 50cc を加え 5°C において32時間放置，濾過洗滌後残渣について炭素と窒素量を測定したが，第3表括弧中の数字は各フラクションの炭素量（又は窒素量）に対する72%硫酸処理残渣中の炭素量（又は窒素量）の百分比でこれは腐植の各フラクション中におけるリグニン相当量及びこれに附随する窒素量とみなしうる。更に腐植各フラクション中最終残渣土壌中には NaF，NaOH に不溶の粗腐植酸とヒユミン炭に相当するものが含まれているわけであるが，このうち粗腐植はアセチルブロマイドに溶解するのに対しヒユミン炭はこれに不溶である。よつて Springer 氏[13]の方法に準じ残渣を乾燥粉砕し，原土 1g に相当する試料を 100cc フラスコに入れ臭化アセチル 50cc を加え，時々振盪して 3 日間 45°C に保つた後石綿を詰めたグーチ坩堝で濾過し，熱水で洗滌したのち，90°C で乾燥し，再び 5% $KHSO_4$ で洗滌し，以後乾燥し常法により炭素を定量した。以上の結果は第3表に掲げたとおりである。

第3表の結果より次に示す傾向が認められた。すなわち，

イ）腐植各フラクション中摩周 a，b，c，d 各層の炭素含有量を比較すると

HCl 可溶性のもの	摩周 a 層 ←多—	摩周 d 層
NaF 〃	摩周 a 層 —多→	摩周 d 層
NaOH 〃	摩周 a 層 ←多—	摩周 d 層
最終残渣	摩周 a 層 ←多—	摩周 d 層

以上の傾向から摩周 c，d 層の腐植はNaF可溶性腐植すなわち真性腐植酸として含有される炭素が多いのに対し，摩周 a，b 層腐植は NaOH 可溶性及び最終残渣中の粗腐植として多く存在していた。窒素は腐植炭素と比例して増減しており，

従つて腐植中に包含された状態にあることが推定された。

ロ）炭素率について NaF 可溶部腐植以外はいずれのフラクションにおいても摩周 a 層の価がほかの層より高くなつていたが，これについて熊田[10]は腐植化段階を2つに分け，まず炭素含量高く窒素含量の少ない有機物（リグニン等）に対し窒素の富化する過程と，これについで窒素が離脱し再び炭素の増大する過程のあることを報告しているが，上表中 a 層の NaOH 可溶部及び最終残渣部の炭素率が高いのはまだ第1段階にある腐植を多量に含むことを示し，摩周 b，c，d 層において残渣部，NaOH 可溶部，NaF 可溶部の順に次第に炭素率が上昇しているのは，これらの腐植中には第2段階に移行しつつあるものが多く含まれることを示すものである。フルボ酸の項についても同様なことがいえる。

ハ）72%硫酸処理により残留する部分は，木材試験法によるとリグニン及びこれの類似物とみなしている。この量を処理前の炭素量に対する百分比で示すと括弧内の値となるが，NaOH 可溶部が全般に高い価を示し，特に摩周 c，d 両層では90%を越した。すなわちリグニン及びこの類似物として存在する炭素の量が甚だ多い。残渣及び NaF 可溶部では 60～78% で比較的低い値に止まつているが，このうち残渣部には植物遺体及び粗腐植すなわちリグニン類似物のほか炭水化物類の多いものが含まれ，又 NaF 可溶部は，リグニン及びその類似物のほかに更に別の高分子化合物例えば環状構造を持つ腐植に進化しつつあるものが含まれると推定する。窒素については特に NaOH 可溶部に含まれるものが72%硫酸処理により分解消失される傾向が強かつた。

ニ）最終残渣部に含有されている腐植中にはヒュミン炭のほかに粗腐植又は植物遺体があると思われるが，これにアセチルブロマイドを処理すると後者が溶解除去されるはずである。この結果によれば摩周 a，b 両層は c，d 両層に比べアセチルブロマイド処理に際し溶解する量が極めて多く，従つて摩周 a，b 両層の最終残渣中の腐植には粗腐植又は植物遺体の含まれる率が高いと推定される。逆に摩周 a 層→d 層と古い腐植になるほどアセチルブロマイド処理の残量比率が高くなつているので，ヒュミン炭の占める割合が高くなつていると推定された。又72%硫酸処理で残つたものは木材分析法ではリグニンとみなされているが，一方リグニンはアセチルブロマイドに溶解するはずである。しかし72%硫酸処理残渣とアセチルブロマイド処理残量には大差がなく72%硫酸不溶のものはアセチルブロマイドにも不溶となつている。すなわち最終残渣腐植中に含まれているものは単なるリグニンではなく大部分は既に変性を起こし，アセチルブロマイドに不溶の形をとるものと考えなくてはならない。

ホ）塩酸可溶部の炭素率が特に小さい値を示したのは塩酸処理に際して無機態，アミノ酸態及びアミド態窒素等の腐植炭素と結合していない易溶性の窒素が溶出し，特に炭素率を低下させたものと思われる。

（3）腐植中の有機態窒素及び燐酸の可給態化

土壌中の窒素はその大部分が腐植中に含まれていることは上述のとおりであるが，これらの窒素は Waksman の Ligno-protein theory によれば蛋白質及びその誘導体として含まれていることになる。蛋白態窒素の最も普遍的性質の1つは重金属による凝固である。すなわち HCl, NaF, 及び NaOH 可溶性各窒素フラクションに対してこれに Barnstein 氏法に準じ $CuSO_4$ を加えたがいずれの場合もそのほとんどが沈澱した。第4表にこの結果を示したが表中百分比とあるのは各フラクション中の窒素全量に対する硫酸銅沈澱窒素の百分比であり，NaF, NaOH 可溶窒素ではほとんど 100 %近い価を示し，HCl 可溶窒素のみ僅かにその価が低下していた。

自然状態下では土壌腐植中の蛋白質若しくはこの類似物は直接高等植物には利用されず，主に細菌又は糸状菌の酵素作用によりアミノ酸に分解され更にアンモニア，硝酸態と無機化の経路をたどり，初めて植物に利用されうるようになる。しかして摩周 c，d 層が比較的古い火山灰であるにも拘わらず多量の腐植を含み窒素も多いが，このことはこれらの層が埋没状態にあつて通気や水分状

第 4 表　HCl, NaF 及び NaOH 可溶各窒素フラクション中 $CuSO_4$ 沈澱窒素量（乾土 100g 中 mg）

土壌別	HCl 可溶部			NaF 可溶部			NaOH 可溶部		
	可溶性全N	左のうち $CuSO_4$ で沈澱するN	その百分比	可溶性全N	左のうち $CuSO_4$ で沈澱するN	その百分比	可溶性全N	左のうち $CuSO_4$ で沈澱するN	その百分比
摩周 a 層	43.7	37.6	83.5	97.0	94.9	97.8	181.4	178.6	98.5
〃 b 層	48.9	32.4	83.3	90.5	87.8	97.0	193.2	189.6	98.1
〃 c 層	40.0	36.7	91.8	105.6	104.7	99.1	206.4	204.9	99.3
〃 d 層	35.2	31.2	88.6	113.4	112.3	99.0	162.8	161.2	99.0

態が窒素の分解に不適当であつたことにもよるが，しかしこれらの層を掘り起こし1年間放置した後植木鉢試験を行なつても依然として作物は著しい窒素欠乏症を惹起するのであり，このことはこれらの層の腐植と結合した窒素が難分解性で可給態化し難い形をとるものであると推定される。

従つてこれら土壌窒素に Protease を作用させアミノ酸化の難易の比較検討を行なつた。まず摩周 a, b, c, d の4層の窒素可給態化の難易について Protease として Papain を用い，次のようにして生成されたアミノ酸態窒素を Van Slyke 検圧法により測定した。すなわち摩周 a, b, c, d 各層の土壌を Sörensen 氏緩衝液で pH 5 に調節し 40°C 2時間 HCN で賦活した Papain を加え 40°C に6時間保つた後アミノ酸化した窒素を測定し，この結果を第5表に掲げた。これによると土壌腐植に Papain を作用させた時 Aminization を受ける窒素の絶対量は全窒素に比べ極めて低いものであつた。しかし各層間における差異は顕著であつて乾土 100g 当り生成するアミノ態窒素は摩周 c, d 両層では摩周 a, b 両層の約半，又，アミノ酸化せる窒素量の全窒素に対する百分比をアミノ化率とすれば摩周 c, d 両層は a, b 両層の約半であつた。このことから天然状態の下では摩周 c, d 両層の腐植中の窒素は Protease により分解され難い形にあるものが多く，従つてこれ等の層においては例え全窒素含量が高くとも植物に利用され難いと推定し得た。

第 5 表　Papain によりアミノ酸化した窒素量（乾土 100g 中 mg）

層別	原土			塩酸前処理土
	土壌全窒素量	アミノ酸化したN量	アミノ化率（%）	アミノ酸化したN量
摩周 a 層	520.8	30.6	5.88	13.5
〃 b 層	439.7	25.5	5.80	16.5
〃 c 層	460.4	9.9	2.15	13.9
〃 d 層	388.5	9.0	2.32	12.8

HCl による前処理に際し腐植の一部が溶解することは前述のとおりであり，この HCl 可溶性腐植中の窒素は処理後の水洗で除去される。従つて可溶性窒素を全部除いた土壌について Papain を作用させるわけでその結果各層間のアミノ酸化窒素量には大差がみられなくなる。その量を無処理の場合と比較すると摩周 a, b 両層ではかえつて減少し，又摩周 c, d 両層では多くなつていた。このことはすなわち HCl 処理により原土の最もアミノ酸化を受けやすかつた土壌窒素が除去され，NaF 可溶部以下のフラクション中の窒素がアミノ酸化を受けたのであつたが，摩周 c, d 両層ではこのような処理により処理後の土壌がアミノ酸化を受けやすくなることを示していた。

次に腐植各フラクション中の窒素のアミノ酸化の難易について比較検討を行なつた。測定は前述腐植各フラクション中 HCl 可溶部を除いたもの，すなわち NaF 可溶部，NaOH 可溶部及び残渣の

3つについてそれぞれ Pepsin と Papain を作用させアミノ酸化する窒素量を測定した。Pepsin については前と同様な条件で作用させた。Papain は試料を塩化アンモン緩衝液で pH2.0 とし Papain を加え 20°C に 6時間保ち以下同様に測定した。又別に Pepsin で作用させた後に更に Papain を加え二重に酵素を作用させたが，これは作用させるよりもアミノ酸化を増加させることが単独にできた。最終残渣中の腐植に対しても同様に処理した。その結果は第6表に示すとおりである。ただし表中の括弧中の数字はアミノ化率で，各フラクション全窒素量に対するアミノ酸化窒素量の百分比で示した。

第 6 表　腐植各フラクション中窒素の酵素によるアミノ酸化窒素量（乾土100gmg）及びアミノ化率（%）

腐植 / 作用酵素 / 層別	NaF 可溶部			NaOH 可溶部			残渣部
	Papain	Pepsin	Papain +Pepsin	Papain	Pepsin	Papain +Pepsin	Papain +Pepsin
摩周 a 層	4.27(4.40)	5.48(5.65)	6.33(6.52)	7.62(4.20)	10.73(6.05)	13.06(7.20)	10.49(5.28)
〃 b 層	3.83(4.23)	4.79(5.29)	5.32(5.88)	7.18(3.71)	9.29(4.81)	10.10(6.71)	5.99(5.11)
〃 c 層	2.96(2.80)	4.16(3.94)	5.20(4.93)	7.78(3.77)	8 78(4.25)	10.64(5.16)	5.04(4.67)
〃 d 層	2.70(2.42)	3.76(3.33)	4 48(3.97)	5.67(3.48)	7.28(4.47)	8.24(5.06)	3.49(3.53)

NaF 可溶腐植中の窒素は NaOH 可溶腐植よりもアミノ化率がやや低い。すなわち NaOH 可溶の粗腐植とみなされる部分に含まれる蛋白質及びその類似物は，NaF 可溶の真性腐植酸よりも Protease の作用で分解しアミノ酸となりやすい。このことについて細田等[4]の高位収穫田のヘミセルローズ及びセルローズ含量が高いとの報告やあるいは原田[1]の乾土効果が Tjulin 法 G_1 部において高いとの報告を考え合わせると，粗腐植に属する部分（若しくは真性腐植酸型のものを含む）は真性腐植酸中に含まれる窒素よりも分解されやすく窒素潜在地力が高いものと思われる。又最終残渣部腐植中にはアセチルブロマイドに可溶の腐植及び植物遺体のほかに不溶性のヒューミン炭があるものと思われるが，摩周 a, b 両層では前者が多く，これが Protease の作用を受けやすいためにアミノ化率が比較的高くなつたのに対し，摩周 c，d 両層では後者が多くアミノ化率が低くなつたものと思われる。

各火山灰層間の Protease に対する反応の相異については摩周 a，b 両層では効果が大きく c, d 両層では概して低い傾向がある。これは NaF, NaOH 等の同一抽出液に溶出する腐植であつてもその間に相異があり特に NaF 可溶部では両者間の差異が大きい。しかしこの原因は以上のような腐植自体の相異によるものか，これに附随している吸収塩基の差異によるかは更に検討を要する点である。

次に火山灰中には有機燐が特に多く，小島，川口[8]の報告によると本邦の "くろぼく" では全燐酸の72～78%が有機態であると述べられ，又 New Zealand の草原[2]でも有機燐が多く，流紋岩質浮石土は全燐酸の80%に達するばかりでなく，施肥した燐の多くが有機態で集積していると述べている。これら有機燐は腐植中に含有されているがその多くは更に粘土，鉄その他塩基と結合し植物に直接吸収され難い形をとつていると思われるが，窒素の場合と同様に腐植が分解を受ける際はその一部が Phytin, Neucleic acid あるいは無機態となつて遊離放出され作物の養分として利用されることになるものと思われる。

まず土壌中の燐酸がどの部分にどのように分布しているかを知るため，前述腐植各フラクション中の燐酸を林，流島[2]の方法で無機態と有機態に分け測定しこれを第7表に掲げた。測定の方法は HCl, NaF, NaOH 可溶腐植の一部をとり無機，有機燐を測定し，残渣部ではまずその一部をとり H_2O_2 で処理，この際分解溶出する燐酸を有機燐

とし，又残渣部全体及びこれを更にアセチルブロマイドで処理を行なつたものについて夫々 Na_2O_2 で融解して全燐酸を測定し，両者の差からアセチルブロマイド可溶腐植中の燐酸含量を算出した。

又残渣部の全燐酸から H_2O_2 処理にて分解測定した燐酸を差し引いたものは燐灰石等を主体とする土壌構成鉱物中の無機燐となる。

第 7 表　腐植各フラクション中の燐酸の分布（乾土 100g 中 mg）

フラクション / 燐酸形態 / 層別	HCl 可溶部		NaF 可溶部	NaOH 可溶部	残渣部			計	有機燐合計	有機燐の対全燐百分比
	無機態	有機態	有機態	有機態	有機燐(1)*	有機燐(2)*	無機態			
摩周 a 層	18.03	5.88	32.22	91.02	9.15	11.12	83.15	250.57	149.39	59.62
〃 d 層	12.39	7.83	31.17	119.26	5.32	7.04	84.50	267.51	170.62	63.78
〃 c 層	5.91	7.25	32.93	124.96	4.42	6.18	75.90	257.55	175.74	68.24
〃 b 層	4.79	8.14	47.09	144.84	3.74	5.64	104.72	318.96	209.45	65.67

* 有機燐(1)は Br-acetate 可溶腐植中の有機燐，有機燐(2)は残渣土壌全有機燐(1)を差引いたもの。

有機燐の生成は植物あるいは細菌の枯死後，腐朽化作用を受け，Phytin, Neucleic acid その他の形で腐植中に含まれていて，多くの場合 Al, Fe, Ca と結合し作物又は細菌に利用され難い形をとつているものと思われるが，しかし窒素のように腐植炭素と密接に結合し腐植分子の一部を構成するものとは考えられず，むしろ粗腐植が真性腐植酸に進化する場合これら有機燐はこの反応から取り残されるもののようである。すなわち上表で有機燐を最も多く含んでいたのは NaOH 可溶腐植であり，これに比較して NaF 可溶腐植中には極めて少ない量しか存在していなかつた。易溶性の無機燐は可溶部に溶出するが，礫土性の高い摩周 c, d 両層ではこのような無機燐量が少ない。しかしこの層では HCl 前処理中に溶出する腐植が比較的多く，これに伴ない有機燐含量も高くなつていた。残渣部腐植中の無機燐は前述のようにそれぞれ火山灰を構成する鉱物により左右されるべきもので摩周 d 層が最も高い価を示すが，この一部には堅固に礫土と結合する固定燐酸をも包含される可能性がある。しかして摩周 a, b, c, d 各層の有機燐合計は全燐酸の59～68%に当り，特に摩周 c 層が高い比率を示したが概して古い火山灰層において有機燐の堆積が著しかつた。

又前述各腐植フラクション中の窒素のアミノ酸化を測定したのと同様の目的で Phosphatase を加え有機燐の無機化を比較した。即ち Phosphatase は米糠より抽出したものでこれを電気透析し無機燐をほとんど含まぬものにして用いた。腐植各フラクションを H_2SO_4 と $^{M}/_{10}$ Na-citrate-NaOH 緩衝液で pH 5.0 に調節，27°C に12時間 Phosphatase を作用させた後に無機燐を測定し，これより酵素のみを同様処理した場合の無機燐酸量を差し引いて腐植各フラクション中有機燐の無機化燐酸量とし，その量を乾土 100g 当り mg に換算して第8表として示した。この表中括弧中の数字は無機化燐の腐植各フラクション有機燐に対する百分比，すなわち燐酸無機化率である。

第 8 表　腐植各フラクション有機燐の Phosphatase による無機化量（100g 中 mg）と無機化率（%）

層別	HCl 可溶部	NaF 可溶部	NaOH 可溶部	残渣部		無機化量合計
				有機燐(1)*	有機燐(2)*	
摩周 a 層	2.93(49.72)	4.74(14.71)	19.62(21.55)	1.43(15.64)	0.84(7.56)	29.56(19.79)
〃 b 層	3.31(42.34)	3.70(11.87)	25.29(21.21)	0.83(15.50)	0.52(7.35)	33.65(19.72)
〃 c 層	2.83(39.03)	4.26(12.95)	26.12(20.90)	0.54(12.16)	0.32(5.23)	34.07(19.39)
〃 d 層	3.04(37.40)	5.10(10.84)	28.71(19.82)	0.46(12.35)	0.37(6.49)	37.68(17.99)

* 有機燐(1)は Br-acetate 可溶腐植中の有機燐，有機燐(2)は残渣土壌全有機燐(1)を差引いたもの。

これら各フラクション中有機燐の無機化率が最も高かつたのはHCl可溶部であり，このように稀酸に溶けやすいものはすなわち Phytin あるいは Neucleic acid がその主体をなすものと思われる。次に NaOH 可溶部の無機化率が高くしかもその絶対量が他部より特段に高く，全無機化燐酸の58%（摩周 a 層）～76%（摩周 d 層）を占めていたが，このことは前述の窒素のアミノ酸化の場合と同様に土壌中で NaOH 可溶部腐植中の有機態窒素及び燐酸が NaF 可溶部又は最終残渣部腐植中のものよりも細菌，絲状菌の分解酵素により無機化されやすい，すなわち真性腐植酸よりも未だ腐植化の中途にあつて腐朽物質に近い形の腐植の方がかえつて肥効が高いといいうるようである。NaF 可溶部と残渣部有機燐(2)は無機化率が低くこのように腐植化の進んだものはいわゆる永久腐植として極めて安定した形をとるが直接作物の栄養源となり難く，専ら養分の置換保持に役立つているものと思われる。

前述のとおり HCl で洗滌した火山灰土壌が蛋白分解酵素の作用を受けやすくなるということからこのような処理を経た土壌を incubate することにより同様に窒素の無機化を促進させうるものと思われる。又同時に有機燐も無機化を受けると思われるが，特に蓚酸曹達[3] を添加し incubate してその無機化を促進させた。供試土壌は前回の摩周 a，b，c，d の4層のほかに根室支場所属の牧草地中特に過燐酸石灰を毎年多量に施用してきたものと，無燐酸区の土壌の2つを加えた。前処理に3%塩酸を用い室温にて30分間振盪後直ちに濾過，水で洗滌を繰り返えした土壌とこの処理を行わなかつた土壌とについてそれぞれ乾土効果試験方法に準じ湛水状態で28°C 27日間 incubate 後，1N KCl で浸出，NH_4-N と P_2O_5 量を測定比較した。又蓚酸曹達添加のものは湛水の代りに蓚酸曹達液を濃度が $^N/_8$ となるように加えたほか，全く同様にして incubate したものであり，これ等の結果は第9表に示したとおりである。この表には対照として incubate 前の土壌を 1N KCl で浸出しその中の NH_4-N 及び P_2O_5 量を測定した価をも掲げたが，HCl で前処理したものは洗滌中に NH_4-N, P_2O_5 がほとんど流出しいずれもその含量は痕跡程度であつた。incubate 後の土壌の NH_4-N 量については蓚酸塩添加の有無に拘わらず HCl 前処理土壌は無処理土壌の約3倍のアンモニア態窒素の化成量を示した。このように無機化されやすくなつた原因として3% HCl で前処理することにより若干の加水分解を受けること，又この処理により腐植と結合した三二酸化物が除外され微生物の攻撃を受けやすくなつたこと等を

第 9 表　HCl 前処理土壌の incubate による窒素，燐酸の無機化（乾土 100g 中 mg）

	供試土壌別	incubate 前		incubate 後			蓚酸曹達添加 incubate	
		無処理土	HCl 前処理土	無処理土	HCl 前処理土	Tamm 試薬前処理土	無処理土	HCl 前処理土
窒素（N）	摩周 a 層	1.10	trace	13.27	43.90	39.85	14.83	41.20
	〃 b 層	1.03	〃	9.90	41.20	36.52	10.87	38.37
	〃 c 層	0.63	〃	8.17	46.83	43.18	9.13	46.23
	〃 d 層	0.90	〃	7.73	41.97	35.34	8.57	40.80
	牧草地土壌（燐酸多用）	1.03	〃	9.13	39.77	34.60	10.70	36.37
	〃（無燐酸）	1.27	〃	8.90	38.30	35.13	10.93	37.23
燐酸（P_2O_5）	摩周 a 層	0.41	trace	2.34	8.60		4.14	24.07
	〃 b 層	0.34	〃	1.28	5.12		1.42	20.83
	〃 c 層	0.21	〃	1.25	4.56		1.60	21.62
	〃 d 層	0.18	〃	0.96	2.58		1.25	16.23
	牧草地土壌（燐酸多用）	0.50	〃	2.05	5.56		6.21	56.30
	〃（無燐酸）	0.19	〃	1.38	3.84		2.83	23.52

考えられる。今，後者についての原因を確かめるため，HCl前処理の代りにTamm氏の試薬で前処理を試みた。すなわちpH 3の蓚酸蓚酸曹達液にて30分間振盪し，水で洗滌を続け以下同様に湛水状態でincubateし21日後KClで置換溶出したNH_4-Nを測定し，その結果を第9表にあわせ掲げた。ただし，蓚酸蓚酸曹達液にて前処理を行うと腐植の溶出著しくこのため腐植含量がやや低下し，乾土効果によるNH_4-N化成量の低減も起る様である。この際溶出される腐植の大部分は真性腐植酸に属するものである。

すなわちTamm氏試薬で前処理を行なつた場合もほぼHClの場合と同様の傾向が認められるので，三二酸化物除去による効果の相当大きなことが推定される。次に燐酸について，湛水状態でincubateしたものでもHCl処理土壌は無処理土壌の約3倍の無機化量であつたが，これに蓚酸曹達を添加しincubateすると，無機化が急激に進む。これは塩酸前処理土壌に蓚酸曹達を添加すると腐植の一部が可溶性となるので，特に燐酸の無機化が容易になるものと考えられる。しかしてHCl無処理土はこのような効果がほとんど現われず，蓚酸曹達を添加しても燐酸無機化の増加は起こらなかつた。牧草地土壌のうち，燐酸多用区では，単にincubateしたのみではHCl前処理土壌においても未だ無機化燐酸量は多くなかつたが，蓚酸曹達を添加しincubateすると無機化燐酸の生成が急に多くなる。このことは施用された燐酸質肥料のうち有機燐になつたものは更にその大部分が三二酸化物に固定され，これがHCl前処理により除かれて後初めて無機化されやすくなるものと推定される。

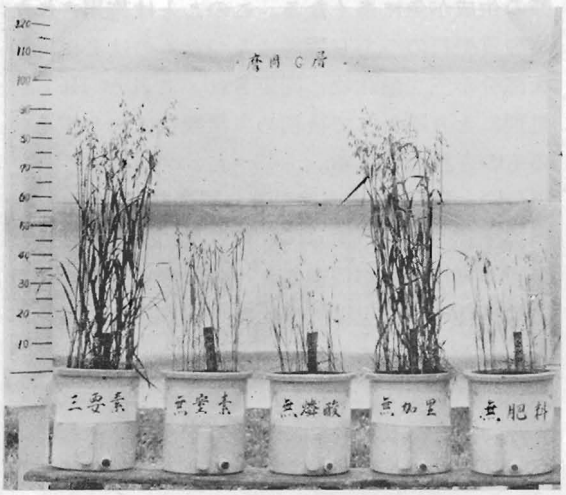
（4） HCl処理土壌の肥料要素鉢試験

以上述べたようにHCl前処理により窒素及び燐酸の可給態化が促進され，特に摩周c層のように礫土性の高い土壌ではこの効果が著しいことが分かつた。従つて摩周c層をHClで洗滌し肥料3要素鉢試験を実施し，これを無処理土壌と比較してみた。方法は4斗樽に摩周c層土壌を入れ，3% HClを加え攪拌後暫時静置し上澄液を捨て純水を加えこれを繰り返えす。これを約20回繰り返えしてもなお若干のCl'が認められたので石灰で中和した。この土壌を2万分1反ワグネルポットに塡め，燕麦（ビクトリー1号）で肥料3要素試験を行い，これを無処理の摩周c層土壌と比較した。3要素区の施肥量は鉢当りN 1g，P_2O_5 1.3g，K_2O 1gであつた。HCl処理区では第1年目発芽から生育初期にかけて若干の酸性障害をこうむり，又4～5葉期に激しい苦土欠乏症が現われたので硫酸苦土を葉面撒布した。収量調査及び収穫時の写真（初年度）を次に掲げた。

第10表　HCl前処理土壌の肥料3要素鉢試験（鉢当g）

土壌処理別	試験区分	初年目 草丈(cm)	初年目 総重(g)	初年目 稈重(g)	初年目 子実重(g)	初年目 同百分比(%)	第2年目 草丈(cm)	第2年目 総重(g)	第2年目 稈重(g)	第2年目 子実重(g)	第2年目 同百分比(%)
摩周c層土 無処理	無肥料区	39	10	6	3	14	50	8	5	3	11
	無窒素区	49	16	11	4	19	70	13	9	2	7
	無燐酸区	43	13	8	3	14	64	10	7	2	7
	無加里区	84	68	48	13	62	108	60	34	22	79
	3要素区	90	72	48	21	100	129	87	50	28	100
摩周c層土 塩酸処理	無肥料区	88	40	23	16	62	96	43	25	15	38
	無窒素区	100	43	24	18	69	131	54	32	19	48
	無燐酸区	79	53	29	20	77	111	113	75	30	75
	無加里区	101	87	56	24	92	109	106	70	32	80
	3要素区	102	82	49	26	100	123	111	67	40	100

塩酸前処理による窒素，燐酸の可給化の効果



（摩周c層無処理土）

（摩周c層塩酸前処理土）

すなわち摩周c層の無処理土壌では無窒素区，無燐酸区は激しい欠乏症に陥り，草丈も低く収量も甚だ少なかつた。これに対して HCl 処理土壌ではこのような欠乏状態が緩和され，相当高い収量を得たので，HCl処理による窒素，燐酸可給態化の効果は明瞭であつた。

III 考　　察

根室地方に分布する摩周統火山灰土壌は腐植含量が比較的高く，いずれも10%前後あり黒色で一見地味が高いように考えられるが，実際には瘠薄で地力向上の手段として堆厩肥の施用が常に奨励されている。この地方の火山灰の炭素含量は開墾直後草木根の分解消失される間に若干の低下が認められるが，その後平衡した価を保ち，開墾後数十年経た熟畑にあつてもなお著しく黒色で炭素含量は依然として相当高い価を示している。又摩周c，d 両層のように土壌腐植やこれに附随する窒素含量が相当に高いにも拘わらず，これに作物を植えると燐酸欠乏と共に著しい窒素欠乏をも併発する。しかるに堆厩肥を，例えば500貫位施用しても秋までにはそのほとんどが消失し，土壌腐植の上昇は認め難く，毎年1,000貫以上連用して漸く極く僅に腐植含有率の増加が測定しうる程度で，施用した有機物の大部分は消失して了つている。以上のとおり多量に含まれていても効用の低い腐植，あるいは全窒素が沢山あつても窒素欠乏に陥る場合，及び堆厩肥を搬入しても土壌腐植の増加の困難なこと等，腐植の量と質と分解過程について詳細な調査研究を必要とするのである。

腐植が地力増強に効果のある理由について種々数えあげうるが，そのうち最も重要な作用は直接的な作物養分給源としての効果と粘土鉱物と共に肥料養分の保持置換担体であることの2つである。後者の作用について当地方火山灰のように粘土鉱物に乏しい土壌では腐植が主役を果たしているのであるが，これについては次報に述べることとして今回は主として前者の問題を検討した。

土壌有機物を腐植化の順に簡単に分けて，植物遺体，粗腐植，真性腐植酸，ヒユミン炭とした。このうち前2者は土壌中では挾雑物的存在で不安定であり，これを構成する炭素は細菌，絲状菌等の分解作用を受け無機化して直接植物養分として利用されるもの或は単体となつて空中に消失するものと，更に腐植化が進み真性腐植酸となる道が考えられる。すなわち堆厩肥あるいは開墾当初の草木根等はその大部が無機化され，遂に消失する道をたどるのであるが，この際可溶態の窒素，燐酸及びその他塩基等を放出し作物養分の補給源となり，分解量が多く速かであればあるほど植物養

分の補給量も多い。従つて土壌に有機物を補給した場合総べてが分解し耕作期間後土壌炭素の上昇が認められない状態こそ肥効の最も現われる条件となるものと考えられる。又一般畑地の如く酸化分解の進みやすい条件下では大部分の腐朽物質及び粗腐植は無機化の方向をたどり，反対に高級な腐植即ち真性腐植酸への進化は甚だ困難で，その量も少ないものと思われる。例えば良く腐熟した堆厩肥にあつても NaF 可溶のものは案外少量で大部分は NaOH 可溶のものに占められていることからも，真性腐植酸化には相当の時間一定の条件の下に腐植酸分子の組替えが行われることが必要と思われる。

真性腐植酸は古い埋没層に多いが，その大部分は極めて安定で分解し難い形をとる。この原因は腐植酸自体が細菌，絲状菌の生成物から成り平衡状態に保たれ粗腐植にくらべ分解を受け難いことと，更に真性腐植酸は塩基置換能が大きく火山灰中の塩基あるいは三二酸化物と結合しやすく，細菌，絲状菌は前者を分解し得ても，後者と結合した形のものに対しては甚だ困難であり，永久腐植 (Stable Humus) として火山灰耕土中で長期間安定に保たれるようになるものと考えられる。

IV 結　　論

根室地方に分布する摩周統火山灰土壌には比較的多くの腐植が含まれている。これら腐植の種々の効用のうち，まず植物に対する直接的な養分供給源としての意義について，特に腐植中に含まれる有機態窒素及び燐酸の分布とその可給態化の問題を検討し次に示す結果を得た。すなわち，

1) 膠土性の高い土壌である摩周 c，d 両層では三二酸化物と結合する腐植を含み，HCl 前処理でこれを除くと NaF に可溶性となつた。膠土性の比較的低い摩周 a，b 両層では HCl 前処理による NaF 溶解性の増加が少なく，石灰と結びついた腐植が多く含まれるものと思われる。

2) 腐植を HCl 可溶部，NaF 可溶部，NaOH 可溶部及び最終残渣部に分けたが，摩周 c，d 両層の腐植は NaF 可溶の真性腐植酸と残渣部 Br-Acetate 不溶のヒューミン炭の割合が多く，摩周 a，b 両層では植物遺体，粗腐植等 NaOH 可溶部や残渣部中 Br-Acetate 可溶のものが多かつた。

3) 摩周 c，d 両層の真性腐植酸は天然のままでは極めて安定で分解を受け難く，HCl 前処理により Protease や Phosphatase の作用を受け可給態窒素及び燐酸の量を増加した。

4) 植木鉢試験で HCl 前処理の効果を比較したが窒素と燐酸の供給量が増加したことを明かに認め得た。

以上の原因に依り当地方の火山灰土壌が腐植を多量に含有するにも拘わらず作物に対して天然供給養分が少なく地味瘠薄で，しかも開墾後相当の年月を経てもなお高い土壌腐植含量を保ち続けているものであると推定される。

参 考 文 献

1) 原田登五郎他，1950：水田土壌の有機無機物質複合体に就いて（第1報），土壌肥料学雑誌 21巻，155.

2) 林武，滝島康夫，1953：土壌有機燐の作物による利用に関する研究（第1報）土壌有機燐の新定量法に就いて，土壌肥料学雑誌 23巻，257.

3) ——，——，1955：同　上（第2報）土壌有機燐の無機化に就いて，土壌肥料学雑誌 26巻，135.

4) 細田克己，高田秀夫，1952：黒土の腐植に関する研究（第2報），各種溶剤による溶解量と炭素率に就いて，土壌肥料学雑誌 23巻，92.

5) 石塚喜明，早川康夫，1953：根室釧路地方に分布する摩周統火山性土の特性とその地力維持に関する研究 土壌肥料学雑誌 24巻，41号.

6) ——，——，1954：同　上 北海道立農業試験場報告 第5号，77.

7) Jackman, R. H. 1955 : Organic Phosphorus in New Zealand Soils under Pasture. Soil Science Vol. 79, 207.

8) 小島懋，川口桂三郎，1951：所謂"くろぼく"の有機態燐酸，特に Phytin 系燐酸について，土壌肥料学雑誌 22巻，341.

9) 小坂二郎，井筒昭，1950：土壌型と形態との関係に関する研究（第1報）土壌肥料学雑誌，21巻，279.

10) 熊田恭一，1955：腐植酸の形成に関する物理化学的研究（第6報），土壌肥料学雑誌 26巻，179.

11) 西田乾二，1946：木材化学工業上巻 474（1946）

12) Springer, U., 1938 : Der heutige Stand der Humsuntersuchungsmethodik mit besonder Berucksichtigung der Trennung, Bestimung und Charakterisierung der Huminsäuretypen und ihre Anwendung auf charakteristische Humusformen. Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 6, 312 (1938)

13) ——, 1931 : Neuere Mothoden Zur Untersuchung der organischen Substanz im Boden und ihre Anwendung auf Bodentypen und Humusformen I, Z. Pflanzenernähr. Dung u. Bodenk. A, 22, 135.

14) 山田 忍, 1951 : 火山性地土性調査法と北海道における火山性土壌 北海道農業試験場報告44号.