

北海道蛇紋岩質土壤の化学的特性に関する研究

第3報 土壤と植物のコバルト含有量と、土壤からのコバルトと他の要素〈銅・亜鉛・ニッケル〉の植物吸収率の差異

水野直治†

STUDIES ON CHEMICAL CHARACTERISTICS OF SERPENTINE SOIL IN HOKKAIDO

III The Content of Cobalt in Plants and Soils, and the Difference of the Plant-absorption Rate of Cobalt and Other Elements (Copper, Zinc and Nickel) from the Soil

Naoharu MIZUNO

塩基性岩である蛇紋岩風化産物の土壤は、Niと共にCo含量が高い。したがって、その土壤に生育する植物群のCo含量もきわめて高いが、生育障害の原因になるほどではない。植物にとっては微量で足りうるCoは、これが必要以上に存在するとき、これより必須度（濃度において）の高い同じ遷移金属のCuやZnに比べて、同じ可溶性含量に対する吸収率は著しく低い。しかし、それでも現在必須性の認められていないNiよりわずかながら吸収率は高い。土壤および植物とも、CoとNi含量は高い正の相関を示した。

I 緒言

天然に産するCoはNiに伴って産することが知られている。それゆえ北海道に存在する蛇紋岩質土壤のCo含有量もこの土壤が多量のNiを含有している¹¹⁾ことから、当然高いことが予想された。また、このことは本間ら^{6) 7)}による各種土壤、ならびに植物体のCo含量調査報告によっても、すでに一部明らかにされていることであった。

Coは抗悪性貧血症因子であるVitamin B₁₂の構成体であることに最も大きな生物学的意義がある。Vitamin B₁₂はSMITHら¹⁰⁾により肝臓から結晶状で得られ、有機化学とX線結晶学の協力によってCoを中心とした構造をもつことが明らかに

された。それ以降Coと生物との関係についての研究が多くなされるようになった。これらの研究報告^{11) 9) 10)}から、放線菌や枯草菌などの微生物は反芻胃や培養液中で、Coを吸収同化し、Vitamin B₁₂を蓄積することが明らかにされた。またCoはVitamin B₁₂の構成体として動物や微生物に必要であるばかりでなく、Glycyl-glycine dipeptidase (3.4.3.1 Glycyl-glycine hydrolase) などの酵素の良き活化イオンであることも知られており、そのようなことから、植物への施用効果試験²⁰⁾もなされている。

以上のような例からCoの生物界への重要さをうかがい知ることができるが、多くはCo欠乏状態での投与、または施用の研究であって、多量に存在する場合の植物に対する害作用や、このよう

†中央農業試験場

な条件下での植物の吸収機構、または特徴についての研究報告は数少ない。

本報では、蛇紋岩質土壌と植物のCo含量の調査と、Coと同じ遷移金属であるCu、ZnおよびNiを対比して、CoとNiの多量存在下における各種物のこれらの吸収の特徴を検討し、この種金属要素の植物への吸収機構解明の礎石としたい。

本研究にあたり、現地栽培のためご援助いただいた幌加内地区農業改良普及所高田所長・春日・田中・山本各技師の各位に厚く感謝するとともに、研究推進上ご援助いただいた化学部・長谷部部長・同後藤科長・平井係長に謝意を表す。

II 試験方法

1. 実験ほ場および分析用試料の条件

本実験にもちいた実験ほ場および分析用試料は、北海道雨竜郡幌加内町の蛇紋岩質洪積土を使用し、作物の栽培法、試料の採取条件は第1報¹⁾、第2報²⁾のものと同様である。

2. 分析法

分析定量の前処理；全含量，1 N 酢酸アンモニウム抽出（置換性）含量，および植物体含量の定量は第1報と同様に処理した。酢酸可溶含量は2.5%酢酸を抽出液に使用した。

コバルトの定量法³⁾

主な試薬

1) ジチゾン溶液；ジチゾン0.02%四塩化炭素溶液を使用する。これは初期の抽出のみに使用する。ZnやPb、Cuの分析に使用するときのように酸化物やCo以外の不純物を取り除く操作はほとんど必要ない。

2) クエン酸ナトリウム；10%水溶液。

3) 酢酸ナトリウム。

4) ニトロソR塩；0.2%水溶液。これは冷暗所に保存すれば1か月以上変化しない。

5) 標準コバルト溶液；塩化コバルト(6水和塩)0.404gを0.1N塩酸水に溶解し、全容を1ℓとして貯蔵溶液とする。使用時はこれを100倍にしてもちいる。この溶液(100倍希釈の液)は1ml中1μgのCoを含有する。

定量の操作手順

上記の方法で処理した分析用溶液(1回の使用範

量を40~50ml以内にすると便利である)を100~150ml容分液漏斗にはかりとり(この中のCo含量は測定波長420mμの場合1~10μg, 500mμの場合は2~30μgの範囲とする)、クエン酸ナトリウム溶液10mlとチモールブルー指示薬を加え、アンモニア水(1:1)でpHを約8.5に調整する。これにジチゾン—四塩化炭素溶液10~20mlを加えて1分間よく振り、静置したのち有機相(四塩化炭素)を別の分液漏斗に移す。さらに5~10mlのジチゾン—四塩化炭素溶液を加えて同様に抽出をくり返し、有機相の色が純淡緑色になるまで抽出をくり返す(上層の水溶液は、ジチゾンと反応する金属イオンがなくなると青色からジチゾンの溶けただいたい色に変わる)。別の分液漏斗に集めた有機相は、5~10mlの再蒸溜水で振って洗い、有機相を硬質ビーカーに移す。これをウォーターバス上に静置し、低温で蒸発させる。蒸発残留物に濃硫酸1~2ml, 過塩素酸2~3ml(硫酸0.5ml, 過塩素酸0.5~1.0mlでは抽出有機相が20ml以上になると、完全な分解ができず、その後の操作に支障をきたすため、少し多目に加える。とくに蛇紋岩質土壌以外の土壌や植物体は、一般にCo含量が低く、定量精度を高めるため多量の試料を処理するので、Coに比してジチゾンと反応するほかの金属割合が高くなり、そのためジチゾン—四塩化炭素は多く使用する)を加え、ビーカーを熱板上に移し硫酸白煙まで加熱し、完全に分解しない場合はさらに過塩素酸を追加して加熱する。最後に注意しながら硫酸を蒸発乾固する。残留物は水5ml, 塩酸(1:1)0.25ml, と硝酸(1:10)0.25mlを加え数分間加熱して溶解する。これにニトロソR塩溶液を正確に0.5ml加えた後、酢酸ナトリウム1.0gを加え溶解する。この時の溶液のpHは5.5に調整する。確認はブロムクレゾールグリーン試験紙を用い、調整は酢酸ナトリウムと塩酸を少量用いる。これを1分間加熱沸騰させ、濃硝酸1mlを加えて、さらに1分間加熱しCu錯塩の緑色を消失させる。放冷後水で10mlに定容し、波長420mμ, または500mμで吸光度を測定する。波長420mμではニトロソR塩の吸光がかなりあるが感度は高い。500mμでは感度は落るが、ニトロソR塩の影響はない。

検量曲線は標準液を1~10μgまで各量とり蒸発乾固し、以下水5ml, 塩酸(1:1)と硝酸

(1:10)を0.25mlずつ加え上記と同じ処理をして吸光曲線を作成する。

ニッケルの定量

全Niと植物体Ni定量のは SANDELL¹⁵⁾の方法でおこない、酢酸可溶ならびに置換性Niは水野・林の方法¹⁰⁾によって定量した。

Ⅲ 試験成績

1 土壤中の全コバルト含量

試料は試験にもちいたほ場から任意に採集した蛇紋岩質土壤を分析に供した。得られた結果を Table 1 に示す。

Table 1. Total cobalt and nickel contents in serpentine soils

No. of samples	Total contents ppm	
	Co	Ni
1	44.77	605
2	39.05	560
3	27.90	337
4	28.85	305
5	37.50	770
6	48.10	610
7	43.30	475
8	39.87	463
9	34.62	643
10	39.45	607
Average	38.34	538

これによると土壤中のCo含量は27~48ppmで平均38.3ppmであることがわかった。また、この値はNiの1/14であって、一般にNiの高い土壤はCo含量も高いことが明らかになった。

2 土壤 pH と土壤中の酢酸可溶、置換性コバルトおよび植物中のコバルト含有量

植物中のCo含量はNiと同様に土壤中の可溶性のものと同様な関係があると考えられ、また、このCoの可溶化は土壤pHに支配される可能性があるため、同一ほ場内で土壤pHの異なる各地点で植物体と同一の地点から土壤も採集した。それぞれの土壤はpH測定とCoの定量をおこなった。得られた結果を Table 2 に示す。これによると土壤の

酢酸可溶、置換性Co含有量とも土壤pHの低下ともなって高まることがわかった。ただし、酢酸可溶のCoは置換性Coほど上限と下限の差がなく、1~3.5ppm程度の範囲であった。これに対し置換性Coは低含量でありながら、その変化の領域は0.02~0.70ppmと非常に広いことがわかった。植物体のCo含量は土壤の可溶性含量の影響を受けて、土壤pHと逆比例し、Niと同じように馬鈴薯、大根、クローバ類、小豆などの含量水準は高く、デントコーン、イネ科植物の含量水準は低かった。また、Niの毒性に弱く、その含量変域幅の広がったアルファルファ、豆類などはCo含量の変域幅も同じく広がった。これに対し、馬鈴薯や大根、クローバ類、イネ科牧草の含量の変域幅はNi同様さまかった。アルファルファや豆類のCo吸収の型は置換性Co含量に類似しているのに対し、馬鈴薯や大根、クローバ類、イネ科牧草のグループは酢酸可溶Co含量に類似した吸収傾向を示した。

3 土壤 pH と酢酸可溶、置換性銅、亜鉛、コバルトおよびニッケルの含有量変化

2で植物と土壤のCo含有量が土壤pHの低下に伴って高まることがわかったため、これをCu、ZnおよびNiと比較してみた。

結果をFig. 1 に示す。

この結果からZn、CoおよびNiは土壤pHの変化によって類似した可溶含量変化を示した。すなわち、土壤pHの低下によっていずれも含量が高まり、抽出率は1N酢酸アンモニウムより2.5%酢酸でより高くなった。しかしCuはこれらと異なり、土壤pHの低下によっても、または、抽出液の変化によっても、とくに変化はみられなかった。またその含量は著しく低く、0.1から0.2ppmの範囲にあった。ZnとCoは最も近い含有水準を示したが、Niはこれらの10倍以上の含有水準を示した。

4 置換性含量に対する植物の銅、亜鉛、コバルトおよびニッケルの吸収率の差異

第1報¹¹⁾で報告の植物のNiおよびTable 2のCo含量はいずれも置換性の含量に似た傾向を示した。そこで代表的な植物を2,3あげて置換性の

Table 2. Effect of soil pH on cobalt content* in plants and soils

Kind of plant	Soil			Plant Co ppm	Kind of plant	Soil			Plant Co ppm
	pH (H ₂ O)	Co ppm				pH (H ₂ O)	Co ppm		
		acetic acid 2.5%	ammonium acetate 1N				acetic acid 2.5%	ammonium acetate 1N	
Red bean (top)	6.78	1.39	0.06	1.16	Timothy	6.90	1.39	0.18	0.35
	6.75	1.95	0.12	1.13		6.20	2.35	0.24	0.31
	6.75	1.69	0.17	1.95		5.85	2.31	0.31	0.37
	5.40	3.04	0.60	4.10		5.50	2.04	0.19	0.30
	5.33	3.31	0.67	4.18		5.35	2.84	0.58	0.69
Alfalfa	7.40	2.30	0.03	0.88	Perennial ryegrass	6.85	1.12	0.02	0.95
	6.70	1.60	0.06	0.96		6.60	1.54	0.05	1.76
	5.85	3.25	0.42	3.44		6.30	1.92	0.27	1.46
	5.85	3.30	0.40	4.17		5.70	2.59	0.54	1.54
	5.55	3.14	0.65	4.45		5.53	2.81	0.66	1.56
Radish (top)	6.80	1.62	0.20	1.01	Dent corn	7.00	1.38	0.08	0.26
	6.70	2.11	0.31	2.15		6.47	1.25	0.06	0.39
	5.55	2.50	0.41	3.38		6.10	2.08	0.18	0.35
	5.25	2.39	0.54	2.97		5.60	2.96	0.55	0.23
Red clover	7.25	1.50	0.02	4.77	Potato (top)	7.00	1.35	0.22	4.22
	7.10	2.00	0.05	2.00		6.60	1.00	0.15	4.14
	6.05	1.89	0.42	2.01		5.30	2.20	0.27	4.32
	5.50	2.66	0.58	4.62		5.10	2.04	0.56	6.15
Ladino clover	7.00	0.96	0.02	3.76	Kidney bean (top)	7.05	1.08	0.05	0.52
	7.00	1.00	0.08	3.23		6.30	2.11	0.25	1.23
	5.60	1.85	0.35	4.17		5.60	3.04	0.60	1.48
	5.45	2.08	0.63	4.43		5.50	2.42	0.41	1.30
Orchard grass	7.20	1.18	0.05	1.20	Soy bean (top)	6.85	1.42	0.09	0.44
	6.70	1.23	0.09	0.84		6.45	2.27	0.25	1.04
	6.45	1.15	0.10	1.36		5.67	2.00	0.40	1.21
	5.70	0.89	0.42	1.40		5.08	2.30	0.68	1.84

* on air-dry basis

Cu, Zn, CoおよびNiに対してどのような吸収率を示すか検討した。なお、得られた数値は統計処理により一次関数として比較した。

結果を Fig. 2 に示す。

これによると Co と Ni は比較的類似した水準の吸収率を示した。すなわち、土壌 pH と植物によって異なるが、最も高い含量を示す馬鈴薯でも、Co で置換性含量の 30 倍以下、Ni で 20 倍以下であ

る。これに対し、必須性の高い Cu および Zn の吸収率は高く、馬鈴薯の Cu 含量は 3,000 倍にも達し、最も Cu 含量の低いオーチャードグラスでも約 100 倍に達することがわかった。Zn は Cu と異なり土壌 pH に比例して急激に吸収率が低下するが、これは植物体含量が比較的均一¹²⁾であるのに対し、可溶性 Zn は土壌 pH により大きく変化するためである。それで土壌 pH 6 付近で吸収率を比較した

Fig. 1. Relation between soil pH and contents of elements extracted by 1 N ammonium acetate and 2.5% acetic acid in serpentine soil

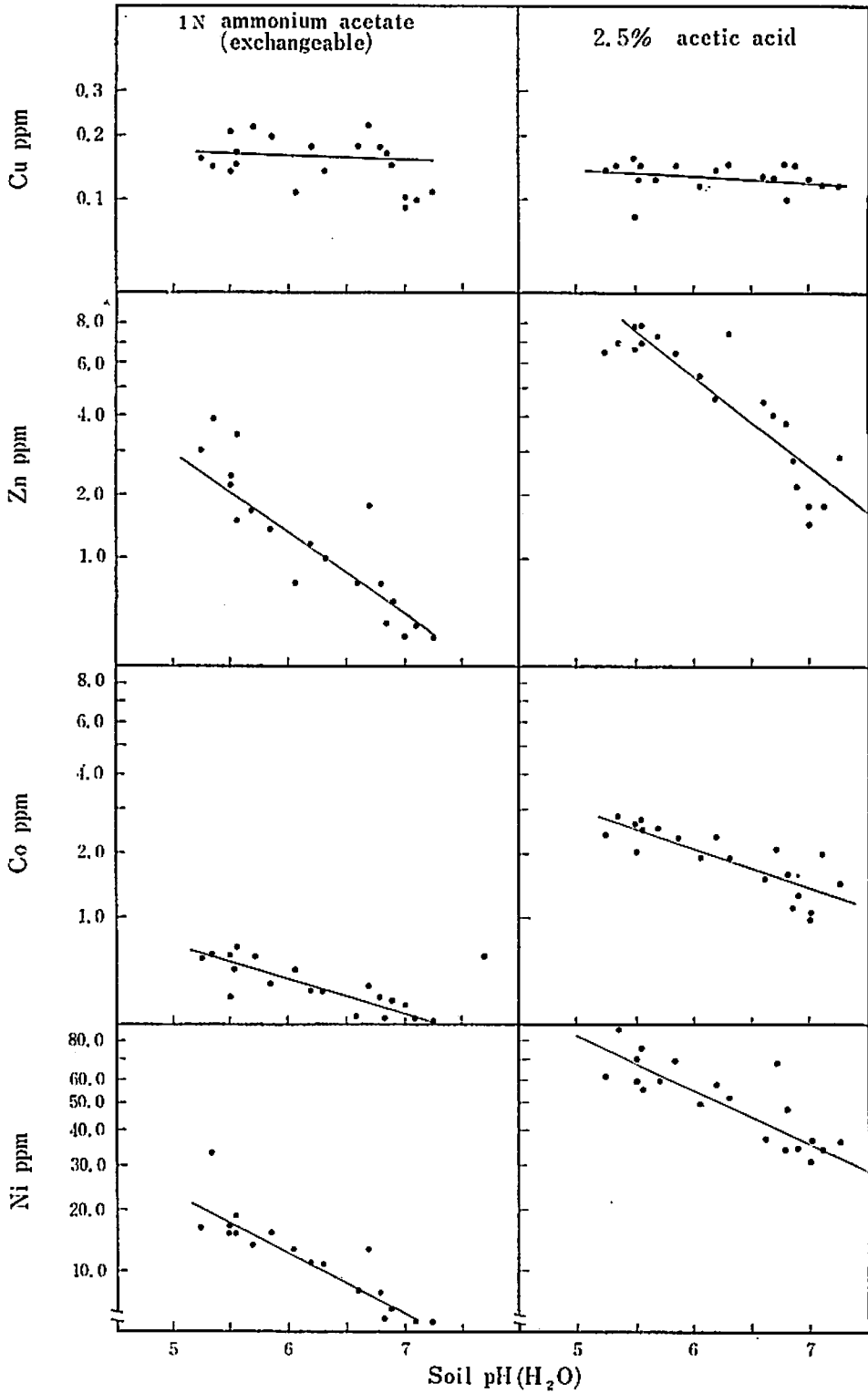
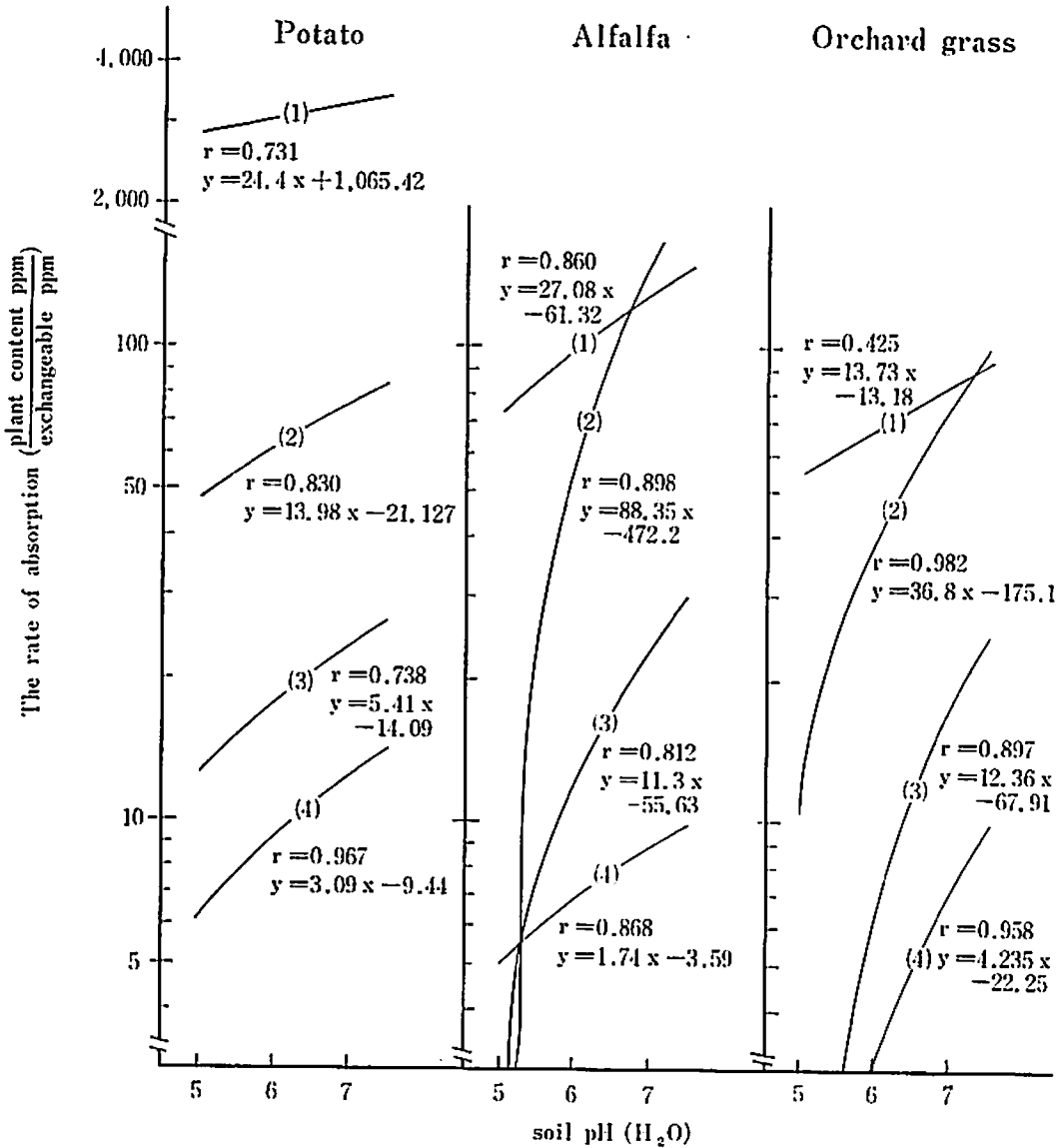


Fig. 2. Relation between soil pH and the absorption rate of plant element to exchangeable element

((1)=Cu, (2)=Zn, (3)=Co, (4)=Ni.)



場合、いずれの植物も50倍以上に達することが明らかになった。

植物のCuとZnの含量傾向は酢酸可溶、置換性含量いずれとも明らかな関係がみられなかった。

5 酢酸可溶、置換性および植物体コバルトとニッケルの関係

Fig. 2からCoとNiの植物体への吸収率が比較的接近していること、元素の性質が類似している

ことから、植物および土壌双方について両者の関係を調査したが、得られた結果をFig. 3, Fig. 4, Fig. 5に示す。

なお、これらはCoとNiの関係を厳密に調査するため、分析用の抽出液および植物体分解液はCo, Niとも同一のものを使用した。このためNiの含量は第1報のもの若干異なるものもあるがこれによりさきの報告とのくいちがいはない。

Fig. 3. Relation between 2.5% acetic acid soluble cobalt and nickel in serpentine soils

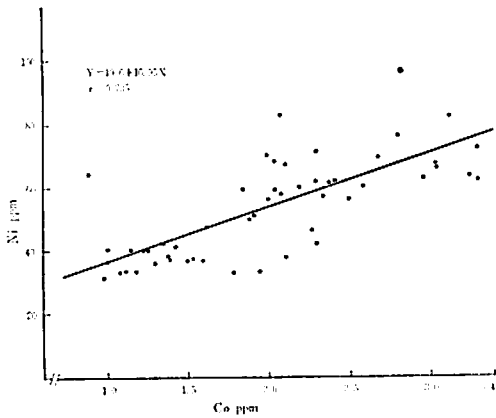


Fig. 4 Relation between 1N ammonium acetate soluble cobalt and nickel in serpentine soils

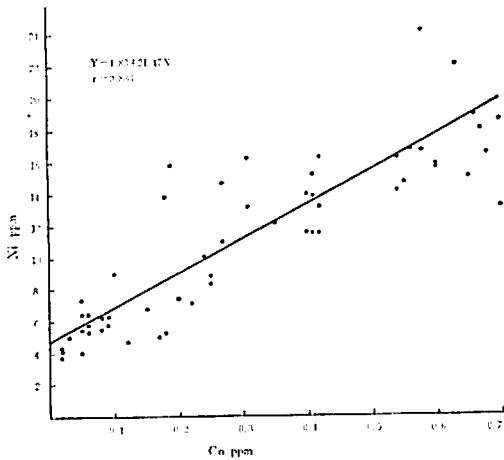
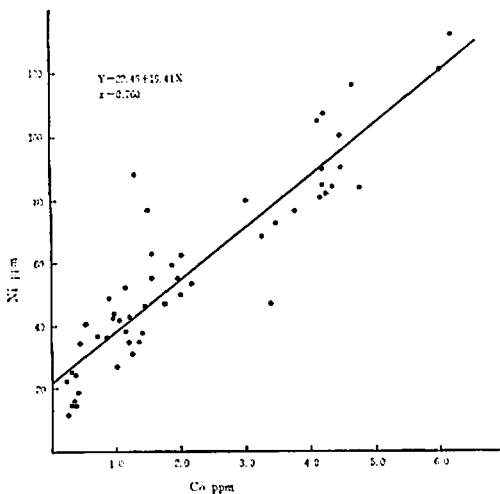


Fig. 5 Relation between cobalt and nickel in plants



Coをx軸に、Niをy軸にとって座表を作成し、その一次関数を求めると Fig. 3の土壤の酢酸可溶CoとNiは、 $y = 19.6 + 16.95x$ となり、両者の相関係数は、 $r = 0.735$ となる。置換性CoとNiの関係は $y = 4.83 + 21.4x$ 、 $r = 0.886$ となる。植物体中のCo、Niの関係は、 $y = 22.45 + 16.41x$ 、 $r = 0.760$ となり、いずれも高い正の相関を示した。したがって酢酸可溶CoとNiの含有量比は1:16.95であるのに対し、置換性の場合には1:21.4とCoの含量が低くなっている。このように全含量より酢酸可溶の方が、酢酸可溶より置換性含量というように、全含量に対して溶出してくる割合の小さい抽出液を使用するほど、Niに対するCoの割合が低下することがわかった。

植物体中のCoとNiの比は1:16.41と酢酸可溶の場合よりわずかCoの割合が高かった。

IV 考察および論議

土壤中の全Co含量は27~48ppmで、同一は場内での試料であったためか比較的上下のバラツキが少なく、平均38.3ppmであった。この値はRANDHAWAら¹³⁾が報告しているインド、パンジャブ州の土壤の4.4~32.5ppm、RAVIKOVITCHら¹⁴⁾の報告したイスラエルの土壤の全Co含量1.7~10.6ppmなどよりかなり高い含量であることがわかる。このことは蛇紋岩質土壤のCo含量が高いことを指摘した本間ら⁷⁾の報告とも一致する。ただこれに報告された全Co含量の最高値の70ppmというような高含量は今回の試料では見出せなかった。また、全含量においてCoとNiが同様な傾向をもって高含量を示すことは、Coが天然に産するときNiを伴うとの定説に蛇紋岩質土壤の場合も当てはまるものと考えられる。

植物中のCo含量は土壤pHの上昇によって明らかに低下してくるが、これは土壤中の可溶性Coが低下するためと考えられ、Table 2およびFig. 1の酢酸可溶および置換性Coと土壤pHの関係からも納得できる。本間ら⁷⁾によって報告された北海道各地各種土壤の2.5%酢酸可溶Coは0.009~0.900ppmである。この中に全Co 70ppmの試料も含まれているとしたら、本実験の場合の全Co含

量は50ppm以内であるにもかかわらず、同じ酢酸可溶で0.9~3.3ppmまで達しているから、これはかなり可溶率の高い土壌であると考えられる。事象植物のCo含量もこれを裏づけるように高く、本間ら⁶⁾の調査での植物の最高含量は1.369ppmであったのに対し、これでは6.0ppmを越す植物すらあった。この原因については明らかでないが、風化の程度、土壌湿度および土壌pHが大きな原因となっていることが容易に考えられる。したがってこの地帯で生産される植物で飼育される家畜はCo欠乏の危険(本間らはこの危険値を0.25ppmとした)がまったくないといえよう。また、逆にCoによる植物の過剰障害の危険性は一時蛇紋岩質土壌の生育障害の要因として指摘¹⁰⁾されたこともあり、多量に施用した場合はNiの過剰症と同様の症状を呈するが、その影響はNiより強いものではない¹¹⁾ので、問題にする必要がないと考える。

酢酸可溶、置換性Cu, Zn, CoおよびNiの含量変化はZn, CoおよびNiの3者が土壌pHに対して類似した反応を示し、pHの高いほど低下する。酢酸可溶の方は置換性のものより溶解度が高く、これはpHによる溶解率の影響を明瞭に示しているといえよう。しかしながら、このような関係はCuの場合まったくみられない。これらの元素のみかけの溶解度はCHARLOT²²⁾によると、イオンおよび水酸化物の沈殿のおこるpHはCuが最も低く、pH5.5付近で 10^{-5} 以下に減少する。これに対しZnはpH6.8以上、NiはpH7.2以上、CoはpH8付近でそれぞれ溶解度が 10^{-5} 以下となる。ゆえにこの実験におけるほ場の土壌pHでは、Cuは大半が沈殿する圏内にあり、もはやそれ以上のpHでも変化しない条件であるのに対し、ほかの3元素は沈殿の影響を受けはじめたばかりである。このことはFig. 1の関係ともよく一致し、全含量に対するpH6付近での置換性Coの溶解率もこの関係と類似した結果が得られる。つまりCuは全含量に対して 2.3×10^{-3} であるのに対し、Znは 1.4×10^{-2} 、Niは 2.2×10^{-2} 、Coは 10^{-2} であって、Cuのみ1桁低いことがわかる。

Fig. 2のことを基にして、CoやNiのように必須性の低い要素を、ZnやCuなどのように必須性

の高い要素と植物への吸収の差異を比較すると次のことが考えられる。すなわち、植物に必須でないような要素や、またはCoのようにもし必須であってもごく微量で足りる要素の場合は、土壌溶液中に遊離しているもの、もしくはコロイドなどに比較的弱い結合をしていて、なにかほかの置換基の接近などで容易に置き換えられて遊離してくるような要素のみ植物体に入り、かなり強く土壌に結合しているものまで吸収され得ない。それゆえCoやNiはZnやCuに比較して土壌の可溶性濃度に対する吸収率が低いと考えられる。

Fig. 2の3植物のうち、馬鈴薯のほかはpH6~6.5以下でNiの障害を受け正常な生育でないので、pH6.5以上の条件のもので比較するとCu, Znとも置換性の含量に対する植物体濃度は60倍以上になる。とくに馬鈴薯のCu含量は実に3,000倍以上にも達する。このようなことはCoやNiではおこりえず、Coがせいぜい30倍程度、Niはさらに低く、15倍止りである。ここで注目したいのは必須性の認められていないNiに比べて低含量ながら必須なCoの吸収率がわずかながら高いことである。とくにこの差はpHが高くなり、Ni障害の影響の低くなるほど、または土壌の置換性Co, Ni含量が低下するほど差が大きくなる。この点Ni障害が出現しにくい馬鈴薯¹¹⁾はCoとNiの吸収率が平行線をたどり、アルファルフッ、オーチャードグラスと異なる。

CoやNiのように必須性の低い要素はTable 2や第1報で明らかなように、吸収率が低いばかりでなく、植物中の含量は土壌溶液中の含量濃度に支配されることがわかったので、この両者の溶解度について比較検討してみたい。

CoとNiが土壌中において存在量および結合状態などが同一条件にある場合、酢酸や酢酸アンモニウムの溶液に抽出されるCoは理論的にNiと同じかそれ以上に多く溶出しなければならぬ。つまり酸性溶液中でのCoは、Niよりわずかに強い還元剤であって(酸化還元電位は $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^{+3}$, $E_0 = -0.28\text{V}$, $\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^{+3}$, $E_0 = -0.25\text{V}$)、金属CoはNiよりも容易に希酸に侵される性質をもっているからである。しかしながら、2.5%酢酸を溶

媒とした場合のCoとNiの比は1:17であり、1N酢酸アンモニウムをもちいる置換性CoとNiの比は1:21.5であって、全CoとNiの比の1:14に比較してCoの抽出率は理論的推定と逆になる。このことは人為的に短時間の抽出によって測定する場合、種々の条件によって自然の場合との間に誤差が生じる可能性が大きく、これが理論値との誤差となったのかもしれない。

さらに土壤中の溶解度から植物への吸収について論議をすすめてみたい。Fig. 3, Fig. 4, および Fig. 5で明らかなように、土壌および植物のCoとNi含量は正の相関のあることがわかった。CuやZnなどの必須性の高い要素は植物によって要素間の吸収濃度が著しく異なるので、Fig. 5に示したような比較検討はできなかつたが、この点CoとNiはあまり不都合を生じなかつた。そこで両者を比較すると、植物中の吸収比はCoをx軸に、Niをy軸にとると、16.4倍となる。置換性CoはNiの21.4倍であるから、植物へのCoの吸収率はNiより約30%ほど高い。酢酸可溶のCoとNiの関係は16.95倍となり、いずれにしても土壌の可溶性含量に対する植物への吸収率はCoの方が高い。土壌中の可溶性含量を測定値どおりと受け入れるなら、CoとNiは物理化学的にいくら類似しているとしても、わずかながらも必須性のあるCoの吸収率がNiより高いのは当然の結果であるかもしれない。

物理化学的に極類似した2つの物質が存在するとき、植物は2者を分離吸収することに困難が伴うと予測される。さらにこの物質が植物に必要な場合、または必要以上に存在する場合は、生理的な選択吸収がより困難になり、吸収される側の物理化学的条件が強い支配因子になりうると推定されるからである。

なお、このような植物への要素の吸収を物理的・面的から検討する場合、単に溶解度のみで比較するのはあまり一面的であるかもしれない。例えば、原子や分子の拡散速度とか、移動速度なども当然問題となる。しかしここでとりあげた4要素の

イオンの移動度¹⁾ * はK ($K^+ = 73.50$) に対するMg ($\frac{1}{2}Mg^{2+} = 53.06$) やCa ($\frac{1}{2}Ca^{2+} = 59.50$) の移動度差よりはるかに小さく、Cu ($\frac{1}{2}Cu^{2+} = 56$) は最も早く、NiとCoは同じ ($\frac{1}{2}Ni^{2+} = 54$, $\frac{1}{2}Co^{2+} = 54$) 速度であり、Znは最も遅い ($\frac{1}{2}Zn^{2+} = 53.5$) 値であるが、最も速いものと遅い要素との差は5%にもおよばない。したがって、この差はさきに述べた考察に影響を与えるほど、この論議の場では重要な意味をもっていないと考えられる。

Y 摘 要

北海道の蛇紋岩質土壌および植物のCo含量特性について検討した。得られた結果を要約すると次のとおりである。

- 1) 土壌の全Co含量は27.9~48.1ppmの範囲で平均すると38.3ppmであった。これは全Ni含量のほぼ1/14であった。
- 2) 2.5%酢酸可溶Coは1.0~3.3ppmの範囲にあり、置換性(1N酢酸アンモニウム可溶)Coは0.02~0.68ppm程度であって、双方とも土壌pHに負の相関を示した。
- 3) 植物のCoの吸収傾向は酢酸可溶、置換性Co含量双方の傾向に類似した。
- 4) 小豆およびアカクローバ、ラジノクローバ、馬鈴薯のCo含量水準は高く、2.0~6.2ppm程度あり、大豆、オーチャードグラス、チモシーおよびデントコーンのCo含量は低く0.5~1.8ppmの範囲であった。
- 5) 1N酢酸アンモニウムで抽出されるCu, Zn, CoおよびNiに対する植物の吸収率はCuが最も高く、馬鈴薯では3,000倍の濃度に達した。Znはこれにすぎ100倍程度であるのに対し、CoとNiは低く、Coは20~30倍程度、Niでは15倍程度にしかならなかつた。また、このことはCuやZnのように必須性の高い要素ほど吸収率が高く、可溶性含量の影響は小さかつた。必須性のないNiのような要素は吸収率が最低で、かつ可溶性含量ともなつて植物体濃度が上下することを示した。
- 6) 酢酸可溶および置換性CoとNiは高い正の相関を示した。植物体中のCoとNiも正の相関を示し、可溶性含量に対する吸収率は必須性の若干

* 条件: 無限希釈, 25°C単位 cm^3 N sec. 1958; 日本化学会編「化学便覧」

あるCoがNiよりわずかに高かった。

7) 植物体のCo含量は文献でみられる動物の必要量よりはるかに多いが、植物生育障害の原因になるほど高くはなかった。

文 献

- 1) BURTON, M. O. & A. G. LOCHHEAD, 1952 ; Production of vitamin B₁₂ by Rhizohium species. *Canad. J. Bot.*, 30, 521—524.
- 2) CHARLOT, G., 曾根興三, 田中元治訳, 1963 ; 定性分析化学Ⅱ, 286, 291, 297, 301.
- 3) 茅野充男, 北岸確三, 1966 ; 重金属元素の過剰による水稲の被害に関する研究(第1報), 銅, ニッケル, コバルト, 亜鉛およびマンガン処理濃度を変えたときの水稲の生育, 土肥誌, 37, 342—347.
- 4) GURNEY, R. W. 鈴木伸訳, 1966 ; イオン溶液論, 41.
- 5) HODGKIN, D. C., J. KAMPER, M. MACKAY, J. PICKWORTH, K. N. TRUEBLOOD, & J. G. WHITE, 1956 ; Structure of vitamin B₁₂. *Nature*, 178, 64—66.
- 6) 本間廉造, 五十嵐孝代志, 1965 ; Coの地球化学(第1報), 各種植物のCo濃度, 土肥学会臨時大会講演要旨集, 56.
- 7) ———, 岩松君子, 1965 ; Coの地球化学(第3報) 植物のCo濃度と土壌の理化学性との関連について, 土肥学会臨時大会講演要旨集, 57.
- 8) 久保彰治, 1958 ; 牧草中のコバルト(比色法), 日本化学会編, 実験化学講座, 15, 分析化学(下), 206—208.
- 9) MARSTON, H. R. & H. J. LEE, 1952 ; Cobalt in the nutrition of ruminants - Response of cobalt-deficient sheep to massive doses of vitamin B₁₂, *Nature*, 170, 791.
- 10) 水野直治, 林謙次郎, 1967 ; 土壌中の置換性ニッケルの吸光光度定量, 分析化学, 16, 38—41.
- 11) ———, 1967-a ; 北海道蛇紋岩質土壌の化学的特性に関する研究(第1報), 土壌と植物中のニッケルとモリブデン含有量の差異, 道農試集15, 48—55.
- 12) ———, 1967-b ; ———(第2報) 土壌と植物中の亜鉛, 銅, マンガンおよび鉄含有量の差異, 道農試集16, 1—9.
- 13) RANDHAWA, N. S. & J. S. KANWAR, 1964 ; Zinc, copper, and cobalt status of Punjab soils. *Soil Sci.*, 98, 403—407.
- 14) RAVIKOVITCH, S., M. MARGOLIN, & J. NAVROT, 1961 ; Microelements in soils of Israel. *Soil Sci.*, 92, 85—89.
- 15) SANDELL, E. B., 1959 ; Colorimetric Determination of Traces of Metals. 665—681.
- 16) SMITH, E. L., 1948-a ; Purification of anti-pernicious anaemia factors from liver. *Nature*, 161, 638—639.
- 17) ———, 1948-b ; The glycyglycine dipeptidases of skeletal muscle and human uterus. *J. Biol. Chem.*, 173, 571—583.
- 18) 田中正三, 沢田保夫, 野崎義雄, 山本琢郎, 1954 ; 微生物のコバルト代謝に関する研究(第1報), *Streptomyces griseus* および *Bacillus subtilis* のコバルト同化について, 日本化学雑誌, 75, 252—255.
- 19) VLAMIS, J. & H. JENNY, 1948 ; Calcium deficiency in serpentine soils as revealed by adsorbent technique. *Science*, 107, 549.
- 20) WILSON, S. B. & E. G. HALLSWORTH, 1965 ; Studies on the nutrition of the forage legumes-IV. The effect of cobalt on the growth of nodulated and nonnodulated *Trifolium Subterraneum* L., *Plant and Soil*, 22, 260—279.

Summary

The present investigation was undertaken to explain the cobalt content in serpentine soil and the absorption difference of cobalt, nickel, copper and zinc by plants. Cobalt was measured as the nitroso-R-salt complex. Total cobalt was determined in a solution obtained after fusion of the soil with Na₂CO₃, and exchangeable cobalt, nickel, copper and zinc content determined after extracting by 1 N ammonium acetate at pH 7.0. On the basis of these data, the most reasonable conclusions are as follows.

1) In the serpentine soils of the middle Hokkaido, the amount of total Co and soluble Co were higher than in other soils. The total Co content varied from 27.9 to 48.1 ppm, with the average of 38.3 ppm, and this concentration was equal to one-fourteenth times as much as Ni concentration in the soil.

2) 2.5% acetic acid soluble Co varied from 1.0 to 3.3 ppm, with the average of 2.0 ppm, and

exchangeable Co varied from 0.02 to 0.68 ppm, with the average of 0.29ppm. And sometimes, there was negative relationship between soluble Co and soil pH.

3) The Co absorption amount by plants changed with the soluble Co content in the soil, and the absorbed-Co content in plant had a negative relationship to soil pH.

4) Small red bean, red clover, ladino clover and potatoes belonged to the high Co content group, and this content varied from 2.0 to 6.2 ppm. While, soybean, orchard grass, timothy and dent corn were in the low group, and Co concentration varied between 0.5 to 1.8 ppm.

5) The Co solubility and absorption tendency by plants resembled that of Ni's, the Cu solubility in soil and absorption Cu by plants did not

resemble other elements.

6) In the minerals concentration in plants, the highest one was Cu about 50 to 3,000 times higher than other exchangeable elements, and Zn was from 50 to 150 times as high an absorption ratio as exchangeable one. The lowest was the Ni absorption ratio of plants, it was about 1 to 15 times as much as the exchangeable one. Co was from 1 to 30 times as much as exchangeable Co, and ranked next lowest to Ni.

It seemed that high absorption ratio of elements had much more to do with physiological necessity of the element than chemical and physical conditions such as solubility, electronegativity or metallic radius of the element.