

根釧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2報 腐植の塩基置換容量

早 川 康 夫†

EXPERIMENTS ON THE PROPERTIES OF HUMUS ON NEMURO-KUSHIRO DISTRICT VOLCANIC ASH SOIL

II. Base Exchange Capacity of Humus

Yasuo HAYAKAWA

I 緒 言

土壤中の塩基置換作用は粘土鉱物を主体とする無機的な置換基と、腐植酸を主体とする有機的な置換基から構成されているが、粘土鉱物と腐植酸は互いに結合して有機無機膠質複合体を形成することもあり、それぞれ単体として置換作用を行なうとは限らない。

根釧地方に分布する摩周統火山灰は、降灰年代が比較的新しく未風化状態にあるので粘土鉱物が少ない。最上層に堆積している摩周統 a 火山灰層（以下 M-a と略す）の塩基置換容量（以下 C. E. C. と略す）のうち、無機質に由来する部分はわずか 10 %、また、地下約 30~50 cm 付近に埋没堆積している摩周統 d 火山灰層（以下 M-d と略す）では約 30 % あって、爾余の大部分は有機的な置換基に依存していることは先に報告⁷⁾した。

腐植および腐植酸の C. E. C. については、WAKSMAN⁶⁾、BRODBEN¹⁾、熊田⁹⁾を始め多くの研究が発表されている。しかし、火山灰は一般に礫土性が高く、この礫土が火山灰土の腐植の一部と結合し、きわめて多量の腐植が安定した形で保たれる原因の1つと考えられているが、礫土と結合

した腐植の示す C.E.C. についても腐植それ自体の示す C.E.C. とは多少相異なるものと推定して、この点を検討し報告する。

II 試験方法

供試土壌は川上郡標茶町字虹別で採集した M-a、M-b、M-c、M-d 層火山灰である。

まず、火山灰中の腐植を次のフラクションにわけ、それぞれの腐植含有量と C.E.C. を測定⁶⁾した。すなわち N/8 NaF に2日間浸漬後濾過、これを2回繰り返す、以下腐植の色のなくなるまで水で洗滌、このものを更に N/8 NaOH で同様に浸出濾過し、前者を NaF 可溶腐植、後者を NaOH 可溶腐植、残渣土壤中に残留した不溶腐植を残渣部腐植とした。このように分別した腐植酸 0.01% について熊田の方法⁹⁾により吸光曲線 ($\log K-\lambda$ 曲線、但し k は吸光曲線、 λ は波長) と $\Delta \log k$ ($\log k_{400} - \log k_{600}$) を測定し腐植化の程度を比較した。

ついで醋酸アンモニア液の pH を 1~10 に調節し、M-a と M-d の腐植の多い部分 (A) と少ない部分 (C) について C.E.C. を測定、更に HCl およびキレートによる溶媒抽出法¹⁵⁾ (オキシムによる抽出法—溶媒クロロホルム、オキシム濃度 1%、pH 7;

† 根室支場

第1表 腐植含有量と C. E. C.

火山灰層別	腐植含有量 (%)				C. E. C. (原土 100 g 当り m.e.)					腐植 100 g 当り C.E.C. (m.e.)		
	全量	内訳			全 C.E.C.	腐植に由来する C. E. C.			無機粘土に由来する C.E.C.	NaOH 可溶部	NaF 可溶部	残渣部
		NaOH 可溶部	NaF 可溶部	残渣部		NaOH 可溶部	NaF 可溶部	残渣部				
摩周統 a 層	13.46	3.28	1.97	8.22	23.90	6.00	5.71	10.27	1.93	183	289	125
" b 層	8.93	2.53	2.61	3.79	22.15	5.38	9.61	4.74	2.42	222	368	125
" c 層	7.39	1.84	2.10	3.45	23.40	4.54	9.57	4.66	4.63	247	456	135
" d 層	7.94	2.19	2.74	3.02	24.77	5.50	12.22	3.49	3.57	251	446	116

アセチルアセトンによる抽出法—溶媒エチルエーテル pH 6~7) で Al を除いたのちの C.E.C. と、Al および Ca を添加した試料の C.E.C. を比較した。

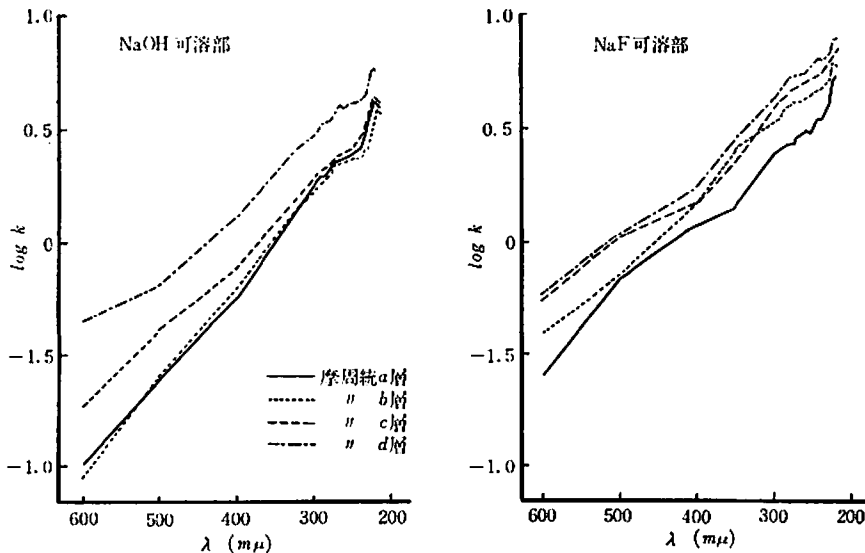
C.E.C. は火山灰土壌について直ちに測定する際は、A.O.A.C. 法に従い醋酸アンモニアを用いたが、抽出腐植については MATTSON の醋酸バリウムを用いる方法を若干変えた熊田法¹⁰⁾に従った。すなわち N-Ba(CH₃COO)₂ を加えて生じた沈澱を濾紙上に移し、N-Ba(CH₃COO)₂ 溶液 50 cc および N-BaCl₂ 溶液 1 cc で順次洗滌、ついで熱水で Cl⁻-free となるまで洗滌後ルツボに移し灼熱灰化秤量した。

III 実験結果

最地表面にあって、降灰年代の最も新しい火山灰である M-a 層は全腐植中 NaOH 可溶腐植の占める割合が高いが、M-b、M-d 層と深部に埋没堆積する火山灰層で NaF は可溶腐植の増加することは第 1 報⁶⁾に示したとおりである。

また、各火山灰層の C.E.C. と各腐植フラクションおよび無機粘土鉱物の占める C.E.C. は第 1 表のとおりである。すなわち M-a および b 層は無機粘土鉱物含量が少なく、従ってこれが占める C.E.C. の価も小さいのであるが、M-c および d 層は風化もやや進み、粘土鉱物に由来する

第1図 摩周統火山灰腐植の吸光曲線



C.E.C. はやや高い。

腐植フラクションの C.E.C. は残渣部 < NaOH 可溶腐植 < NaF 可溶腐植であるが、中でも M-c, d 層では NaF 可溶腐植の C.E.C. の値が高かった。このことは第1表の腐植 100 g 当りの C.E.C. 換算量の項を参照すると明瞭である。

熊田は⁹⁾¹⁰⁾、腐植化の進んだものほど C. E. C. が高くなることを認め、腐植化の程度は腐植の色調により判定しようとのべている。各火山灰層と腐植フラクションの腐植化度を比較するため、熊田の方法に従い、NaOH および NaF 可溶腐植の吸光曲線を測定し、これを第1図に、また、吸光係数の対数値を第2表に示した。

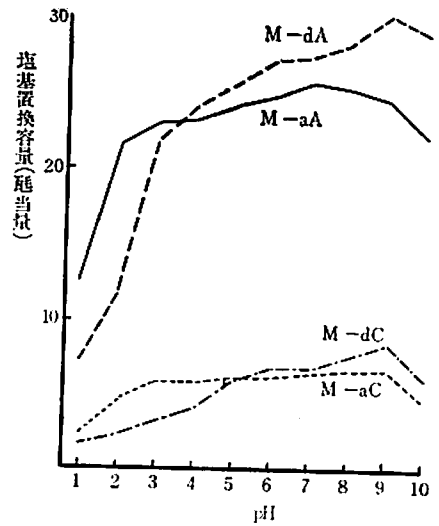
第2表 摩周統火山灰腐植の吸光係数対数値

火山灰層別	log k				Δlog k		
	600 mμ	500 mμ	400 mμ	400 mμ			
苛性ソーダ可溶部	摩周統 a 層	1.000	1.398	1.748	0.204	0.748	
	" b 層	2.942	1.444	1.778	0.217		0.836
	" c 層	1.279	1.599	1.863	0.267		
	" d 層	1.653	1.813	0.114	0.477		0.461
弗化ソーダ可溶部	摩周統 a 層	1.398	1.813	0.061	0.380	0.633	
	" b 層	1.599	1.845	0.161	0.505		
	" c 層	1.740	0.041	0.161	0.568		
	" d 層	1.790	0.091	0.243	0.623		

熊田¹⁰⁾は、腐植化の進行とは腐植の暗色化すること、すなわち黒色調が増大することを示す現象と規定している。上掲の図表において、降灰年代の古い順に相対色度が高くなり、吸光曲線の傾斜が小さく、逆に Δlog k の値が低下した。従って最も腐植化の進んだものは M-c および d 層の NaF 可溶腐植といえるが、前述のようにこの腐植の C.E.C. は最も高い値を示していた。

C.E.C. 測定に際し、醋酸アンモニアの pH を変えると、酸性側では一般に C. E. C. が下がり、またアルカリ側においては、特にアロフェンの C. E. C. が増大すると報告³⁾¹⁰⁾されており、摩周統火山灰土壤においても同様な傾向が認められた。第2図は、醋酸アンモニアの pH を変えた場

第2図 醋酸アンモニアの pH を変えた際の C.E.C. 変移曲線



合の C.E.C. 変移曲線である。

このうち M-a 層は腐植の多い部分 (A) も、少ない部分 (C) も pH 3 ~ 9 の範囲では変化が少ないが、(醋酸アンモニアを pH 1 と 2 に調節する際に限り HCl を使い、ほかは醋酸とアンモニアを用いた) M-d 層は pH の変化が C.E.C. の値に大きく影響した。すなわち M-d 層の C.E.C. はアルカリ側において高く、pH の低下とともに下がり、特に pH 5 ~ 6 以下における C.E.C. の低下が著しかった。

つぎに pH 1 ~ 6 の HCl で土壤をそれぞれ前処理したのち水洗し、pH 7 にもどして C.E.C. を測定した場合の値を第3表に示した。また、このような前処理に伴い、溶出した Al₂O₃ 量も併記した。

M-a A 層は、前処理塩酸濃度を pH 2 としたのち、pH 7 に戻して C.E.C. を測定した場合に最高値を示したが、M-d A 層では前処理塩酸が pH 4 のとき最高値を示し、これ以下では再び低下した。塩酸前処理により C.E.C. が増す理由は、腐植と結合していた礬土が取り除かれるためと思われるが、同時に前処理塩酸の pH の低下に伴い、火山灰土壤中のアロフェンのような粘土鉱物は破壊されるので、無機的置換基に由来する

第3表 塩酸前処理後 pH7 にもどして測定した C.E.C. と溶出 Al_2O_3 量

	火山灰層別	前処理の際の pH 区分						pH 7	
		pH 1	2	3	4	5	6		
塩酸前処理後にもどして測定した C.E.C. (me/100g)	摩周統 a 層	A	23.05	29.95	28.92	26.38	24.99	24.04	23.90
		C	3.63	4.96	5.39	6.18	6.04	6.34	6.70
	" d 層	A	25.88	28.84	31.52	32.87	28.49	25.95	24.77
		C	3.14	4.18	5.80	6.49	7.50	7.87	8.18
塩酸前処理の際溶出した礬土量 (mg/100g)	摩周統 a 層	A	608	520	124	58	40	22	
		C	680	660	140	61	42	24	
	" d 層	A	8,480	4,868	1,568	448	126	40	
		C	8,800	6,940	1,380	440	138	56	

C.E.C. は低下する。故に腐植の少ない M-a および M-d の C 層では塩酸前処理で礬土を除くと、かえって C.E.C. の低下がみられた。また、前述のように、M-d A 層において前処理塩酸濃度が pH 3 以下のとき、C.E.C. が低下したのに対し、M-a A 層では pH 2 となるまで C.E.C. の増加が伴ったのは、前者における粘土鉱物含量が比較的高く、前処理塩酸の pH 低下に伴う無機酸の置換基の破壊量が多かったためで、後者では粘土鉱物含量が少なく、このような影響が少なかったことによるものと思う。

塩酸前処理により、C.E.C. の増加現象が火山灰土壌中の腐植と結合せる礬土の除去に原因するとすれば、この礬土をキレートによる溶媒抽出法で除去しても同様な結果をもたらすもので、更に礬土抽出の際の pH が中性付近であるようなキレ

ート剤¹⁵⁾を選ぶことにより、塩酸前処理に伴う加水分解的な影響を排除することができる。第4表に塩酸とキレート抽出剤で礬土を除いたのちの C.E.C. と、同処理により抽出除去された礬土量を示した。

すなわち、キレート抽出剤で前処理した場合も、塩酸前処理と同様 C.E.C. の増加を認めた。特に M-a および M-d の腐植の少ない部分 (C) においては、塩酸前処理に伴う無機粘土の破壊もあって、C.E.C. は無処理土壌よりも低下したが、キレート抽出剤で処理した場合には、無処理土壌よりも高い値を示した。

以上の通り、火山灰土壌の腐植に結合せる礬土の除去に伴う C.E.C. の上昇を認めたが、逆に礬土を添加した場合の影響についても検討した。すなわち、予め塩酸前処理を行なって礬土を除い

第4表 塩酸およびキレート抽出剤で Al_2O_3 を除いたのちの C.E.C. と抽出された Al_2O_3 量

火山灰層別	C. E. C. (乾土 100 g 当り me)				前処理で抽出除去された礬土 (mg)			
	無処理土	塩酸前処理	オキシム	前処理	塩酸前処理	オキシム	前処理	前処理
摩周統 a 層	A	23.90	30.01	30.64	28.39	315	445	415
	C	6.70	6.18	7.21	7.29	480	520	565
" d 層	A	24.77	32.55	34.44	32.14	1,618	1,520	1,340
	C	8.18	7.58	8.22	8.52	1,480	1,575	1,500

第5表 HCl 前処理後再び礬土あるいは石灰で飽和した際の C.E.C. の変化 (me/100 g)

火山灰層別	無処理土	HCl 前処理	HCl 処理後	HCl 処理後	
			礬土飽和	石灰飽和	
摩周統 a 層	A	23.90	30.01	20.74	25.68
	C	6.70	6.18	5.75	6.48
" d 層	A	24.77	32.55	25.68	27.49
	C	8.18	7.58	6.01	6.72

た土壤に、 $AlCl_3$ 溶液を加え飽和させたのち、水洗して余剰の礬土を除き、pH 7 に戻して C.E.C. を測定した。また、同様に $CaCl_2$ 溶液を添加し、石灰飽和土壤について測定した結果を第5表に示した。

塩酸処理後再び礬土を添加して C.E.C. を測定すると著しい低下が見られたが、石灰添加土では僅少であり、無処理土よりもなお高い値を示すことが多かった。しかし、醋酸アンモニアを用いた C.E.C. 測定法においては、結局 NH_4^+ と Al^{+++} , Ca^{++} の置換侵入力の相異によって決まるとも考えられる。特に腐植は Negative charge の主因⁹⁾¹⁰⁾と見なされているが、 NH_4^+ のような一価元素の置換侵入力は Ca^{++} や Al^{+++} のような多価元素より小さいものとされ (供試溶液の濃度が何れも相当高いので、今回のような試験条件下ではこの影響はやや緩和されていると思われる) 従って腐植を対象にした C.E.C. 測定法は Ba または Ca を用いるべきであるとの理由になっているのであるが、しかし、この試験結果から腐植が礬土と結合しやすく、しかも礬土と結合した腐植は礬土より低い

原子価元素の侵入を阻止し、C. E. C. の低下をもたらす可能性のあることが推定される。

同様なことを NaOH と NaF で浸出した腐植について検討した。すなわち NaOH と NaF 可溶腐植にそれぞれ HCl, $AlCl_3$, $FeCl_3$ および $CaCl_2$ を加え凝固沈澱させ、これに醋酸バリウムと少量の $BaCl_2$ を加え、腐植の C.E.C. を測定した。またこの際吸着した Al_2O_3 と Fe_2O_3 をもあわせ測定し、第6表として示した。

この場合も、さきの実験結果と同様に NaF 可溶腐植の C.E.C. は NaOH 可溶腐植よりも大きく、また HCl で凝固沈澱させた腐植の C.E.C. は $AlCl_3$, $FeCl_3$ および $CaCl_2$ で凝固沈澱させたものより大きかった。ただし、鉄は礬土よりも腐植に吸着される量が多かったが、吸着後における C.E.C. 低下量は礬土吸着腐植の方が鉄吸着腐植よりも著しかった。すなわち鉄と礬土では腐植との結合様式に多少の差があるように思えた。

IV 考 察

摩周統火山灰土には、腐植が10%あるいはそれ以上も蓄積しており、窒素含有率も高いが、この窒素の大部分のものは、安定した形態をとり、一般には作物に利用されにくい。このような安定化した火山灰土壤の窒素を可給態化するためには、腐植と結合する礬土を除く必要のあることをさきにのべた。

腐植と礬土の結合形式については、現在定説はないが、弘法、藤沢⁹⁾は腐植粘土複合体に礬土を加えたところ、交換容量の4倍に達する量が吸収されたが、これは $Al(OH)_2^+$ の形態で吸収された

第6表 HCl, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $CaCl_2$ で凝固沈澱させた場合の腐植の C.E.C. と R_2O_3 吸着量

火山灰層別	凝固沈澱剤を変えた場合の腐植の C.E.C. (me/100g 腐植)								腐植の R_2O_3 吸着量 (me/100 g)			
	HCl を加え沈澱		$AlCl_3$ を加え沈澱		$FeCl_3$ を加え沈澱		$CaCl_2$ を加え沈澱		Al_2O_3 吸着量		Fe_2O_3 吸着量	
	NaOH 可溶部	NaF 可溶部	NaOH 可溶部	NaF 可溶部	NaOH 可溶部	NaF 可溶部	NaOH 可溶部	NaF 可溶部	NaOH 可溶部	NaF 可溶部	NaOH 可溶部	NaF 可溶部
摩周統 a 層	528	636	342	382	501	453	367	323	82	90	113	112
" b 層	579	667	298	302	496	544	289	393	85	92	119	127
" c 層	624	774	472	512	563	642	547	489	95	105	135	155
" d 層	615	792	482	545	573	626	535	481	88	99	146	169

とすると説明しにくいとして、礫土の一部が加水アルミナの被膜となり粘土表面を被覆する可能性を指摘している。

また、土壤有機物の C.E.C. 発現の要因になるものとして、BROADBENT と BROADFORD¹⁾ は Carboxyl group, hydroxyl group および imide nitrogen group がその主体をなし、土壤中における分担比率は 54; 36; 10 であるとのべている。これらの置換機作は Negative charge によるもので、無機粘土鉱物の塩基置換機作の主体をなす結晶格子内部の isomorphous replacement や, lattice の edge における broken bond および珪酸の H⁺ 解離によるものにくらべると結合力は弱いとされている。従って、もし Carboxy group についた礫土であれば、いわゆる置換性礫土として比較的容易に置換されて出るものと思う。

今回の実験において、dil-HCl あるいはキレート溶剤によって礫土を除いたとき C.E.C. の増加が認められたが、この礫土は置換性のもののみでなく、これより強い結合力を有していた礫土であり、しかも、その量は置換性礫土量よりもはるかに多量であった。従って火山灰腐植と結合し C. E. C. の低下をもたらす礫土は、弘法らの指摘するように腐植を被覆する礫土の影響と推定する。

そしてこのような礫土は腐植化の進んだもの、たとえば NaF 可溶腐植と多く結合するものである。従って NaF 可溶腐植を多く含んでいる摩周統 c, d 火山灰層など、降灰年代の古い埋没火山灰腐植において多量の礫土が結合しており、このような礫土を除去する処理を加えることによって腐植の C.E.C. が増加したものと思う。

V 摘 要

摩周 a 層は降灰年代が比較的新しく風化が進んでいないので、無機粘土に由来する C.E.C. は小さい。また、この層の腐植も NaOH 可溶のもの、または植物遺体など腐植化の進まぬものが多いが、このような腐植の塩基置換能は小さい。これに対し、埋没土摩周 c, d 層では無機粘土のほかに腐植化の進んだ NaF 可溶腐植が塩基置換の

主体となっていた。しかし、腐植化の進んだ火山灰腐植には礫土が結合しやすいが、この際礫土の結合によって腐植の置換能が若干減退することを認めた。これは、つぎの実験により明らかであった。

1) 稀塩酸前処理により礫土を除いたのち pH 7 に戻して C. E. C. を測定すると、若干高い値を示した。

2) 稀塩酸の代わりに、キレート抽出剤で礫土を除いた場合でも同様な傾向が認められた。

3) 腐植を溶解抽出したものに R₂O₃ を添加すると C. E. C. が低下した。

引用文献

- 1) BROADBENT, F. E., G. R. BROADFORD. 1952; Cation-exchange grouping in the soil organic fraction. Soil. Sci., 74. 447.
- 2) BAVER, L.D. 1930; The effect of organic matter upon several physical properties of soils. J. Amer. Soc. Agron., 20. 921.
- 3) 江川友治, 渡辺裕, 佐藤昭夫, 1959; 粘土科学の進歩 1. 260.
- 4) 原田登五郎, 久津那浩三, 1954 土壤中における塩基の行動 農技研報告 B. 5 17.
- 5) 原田登五郎, 久津那浩三, 1955; 土壤中における塩基の行動 農技研報告 B. 5 1.
- 6) 早川康夫. 昭和33年; 根室地方に分布する摩周統火山灰土の腐植の特性について (第1報) 道立農試集報 3号 71.
- 7) 石塚喜明, 早川康夫, 昭和29年; 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, 道立農試報告 5号.
- 8) 弘法健三, 藤沢徹, 昭和36年; 腐植粘土複合体に関する研究 (第1報) 土肥誌 32. 440.
- 9) 熊田恭一, 昭和29年, 腐植酸の形成に関する物理化学的研究 (第1報) 腐植酸の吸光スペクトル 土肥誌 25. 217.
- 10) 熊田恭一, 昭和30年; 腐植酸の形成に関する物理化学的研究 (第2報) 腐植化の進行に伴う性状変化, 土肥誌 25. 287.
- 11) 熊田恭一, 昭和36年; 腐植化に関する一考察, 土肥誌 32巻 466.
- 12) 久津那浩三, 野本亀雄, 昭和36年; 土壤吸着基の特性について, 土肥誌 32巻 183.
- 13) 久津那浩三, 昭和36年; 土壤の塩基置換容量について, 土肥誌 32巻 231.
- 14) MITCHELL, J. 1932; The origin, nature, and importance of soil organic constituents having base exchange properties. J. Amer. Soc. Agron., 24. 256.

- 15) 上野景平, 昭和32年; キレート滴定法と溶媒抽出法
実験化学講座 15巻, 43.
- 16) WAKSMAN, S. E., K. R. N. JYER. 1933; Con-
tribution to our knowledge of the chemical nature
and origin of humus III. Soil. Sci., 36. 57.
- 17) 吉田稔, 昭和28年; 土壤の吸収能に関する研究(I)
土肥誌23巻, 213.
- 18) 吉田稔, 昭和32年; 土壤の吸収能に関する研究(III)
土肥誌28巻, 195.

Summary

As M-a (volcanic ash soil erupted newly from Mt. Mashu) has been weathered slackly, its C.E.C. (cation exchange capacity) derived from inorganic clay is not fully determined.

C.E.C. of humus in M-a including NaOH-soluble fraction or plant residual of which the humification has not progressed also has not been completely.

On the other hand, most of C.E.C. in M-c and M-d buried in the ground is possessed by inorganic clay and NaF-soluble fraction of which the humification is progressing.

Generally, the humus in progressively humified volcanic ash soil is inclined to combine easily with Al_2O_3 , but in this case, the C.E.C. of the humus is decreased slightly by addition of Al_2O_3 .