



腐植酸の酸化抵抗性, 吸光能, 及び成分と, それらの関連性について

佐伯, 秀章
東, 順三

(Citation)

兵庫農科大学研究報告. 農芸化学編, 4(1):1-8

(Issue Date)

1959-12

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCoDOI)

<https://doi.org/10.24546/81008196>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/81008196>



腐植酸の酸化抵抗性, 吸光能, 及び成分と, それらの関連性について

佐 伯 秀 章・東 順 三

The Oxidation Stability, Light Absorbing Power, and Component of Humic Acids from Different Origins, and Their Mutal Relations

Hideaki SAEKI and Junzo AZUMA

土壌中の有機物の腐植化過程は腐植生成に与かる材料中の有機物の量及び性質はいうまでもなく、土壌条件にも大きな影響を受ける。有機物が炭水化物、繊維素、ペクチンの様に分解し易い成分よりもリグニン、タンニン、ワツクス、レジン等分解困難な成分に富む場合に腐植の生成量が多くなるが、又外部条件としても水分、通気、養分、温度、反応などが大きな影響因子となる。

腐植は遊離の形態では不安定で、腐植の安定、腐植化の進行には腐植の化合形態が関連することは既に著者らの1人¹⁾によつて指摘せられ、これは土壌構造、肥沃度、土壌有機物の維持の点から土壌学上極めて重要で最近大いに注目されつつあるところである。

粘土と結合して土壌有機物が complex を形成する能力が注目を引き、その結果有機成分の性質の改善が強調されるに至つている。これは特に enzymatic hydrolysis に対する抵抗力の増大である²⁾³⁾⁴⁾。Bentoniteはkaoliniteより炭素の吸着保持力が強く、蛋白質は炭水化物より粘土鉱物に吸着され易い⁵⁾、又最近 geothite, gibbsite による腐植酸及びフルボ酸の吸着⁶⁾が報告されている。

著者らが腐植酸を常法によつて調製する際、数回の精製操作を繰返した後にもなお腐植酸中に数%の灰分が含まれている事が多い。腐植が結合すると考えられる Ca, Mg, Fe, Al, 粘土について結合の量とその強弱を腐植化の進行と関連させながら考察する事は興味ある問題である。

腐植酸の無機成分との結合による安定化の様相を解明する目的の一環として、本実験で腐植酸の吸光能、酸化剤に対する抵抗性を参照しながら腐植酸の諸成分 (Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO, SiO₂, C, N) 及び腐植酸の由来する土壌材料の性質から腐植化過程を考察した。

供 試 材 料

腐植酸調製の為に用いた材料は第1表に示しているように6点である。管理状態を異にする4点の土壌と、比較として厩肥及び木材腐朽物をそれぞれ1点選んだ。用いた材料の一般的諸性質については第2表に記してある。いずれも兵庫県多紀郡内で、有機物に富む土壌を選んだ。Cに比してNは概して低く、その結果C/Nが高い。木材腐朽物のC/Nが著しく高いのは当然で、厩肥

Table 1. Applied Materials from which Humic Acids were prepared

Material	Depth cm	Location	Color	Remarks
Nishiki open forest soil	3~10 A horizon	Kuroda, Nishikimura, Takigun, Hyogo Prefecture	Greyish- brown	Cryptomeria. Slope of 15°.
Minamikōchi open forest soil	3~10 A horizon	Nishitani, Minamikōchi, Takigun, Hyogo Prefecture	Brownish grey	Coppice. Slope of 10°.
Ajima paddy soil	0~30 Topsoil	Ajimaminami, Tannanchō, Takigun, Hyogo Prefecture	Blackish grey	Highly productive.
Tannan bamboo grove soil	>73 Subsoil	Komakura Shinden, Tannanchō, Takigun, Hyogo Prefecture	Blackish grey	Former surface soil.
Stable manure	—	—	Yellowish- brown	Artificially made of rice straw. One-half year old.
Rotting wood material	—	Higashihamadani, Sasayamachō, Takigun, Hyogo Prefecture	Reddish brown	Stand decayed cherry tree.

(脚註) 本研究の一部は昭和33年7月、日本土壌肥料学会関西支部大会にて講演発表

Table 2. Properties of Applied Materials from which Humic Acids were prepared

Material	pH	C %	N %	C/N	Mechanical composition of fine soil %				Soil classes
					Coarse sand	Fine sand	Silt	Clay	
Nishiki open forest soil	4.5	4.8	0.37	13.0	15.5	14.5	22.5	47.5	Clayey loam
Minamikōchi open forest soil	4.2	5.4	0.29	18.6	17.5	11.0	24.5	47.0	Clayey loam
Ajima paddy soil	5.2	3.8	0.28	13.6	12.0	18.5	33.5	36.5	Loam
Tannan bamboo grove soil	4.9	1.6	0.06	26.7	19.5	19.0	12.5	49.0	Clayey loam
Stable manure	—	31.7	3.87	8.2	—	—	—	—	—
Rotting wood material	—	49.3	0.74	66.6	—	—	—	—	—

は積込期間にNを添加したので8.2と低くなっている。丹南竹藪土壌のCが1.6と低いにも拘らずその土色は黒味が強く、C/Nが26.7と特に高いのは他の土壌と著しく異なる。土性は味間水田土壌が壤土である以外はすべて埴壤土で、pHは味間水田土壌のみが明酸性で、他は5以下で酸性が強い。

腐植酸の調製

各供試材料は風乾後2mm篩を通過して用いた。

材料を10倍量の1% HCl 溶液中に浸漬し、室温にて2昼夜時々振盪し、腐植酸の抽出を阻害するCa, Fe, Al等のカチオンを除去した。この前処理は完全を期するため2回繰返した。引続いて除酸の目的で水洗を行った。次いで材料に5% NaOH 溶液を1:10の割合で加え、時々振盪しながら2昼夜室温抽出を行った。続いて抽出液の濃度が2% NaOH になるように水を添加して約2.5倍量まで希釈した後、更に1昼夜抽出を行った。然る後上澄液と沈澱残滓をサイフォンで分別した。更に沈澱残滓について2% NaOH 抽出を繰返し、得られる上澄液が殆んど着色しなくなるまで続けた。得られた上澄液は全部混合した後HClを加えて約pH2付近で粗腐植酸を沈澱させ、しばらく静置した後サイフォンと遠心分離によつて上澄液と分別した。沈澱した粗腐植酸は1% NaOH に再溶解し、No.131濾紙及び遠心分離により出来るだけ夾雑物を除去し、再びHCl酸性で沈澱させた。この精製処理を数回繰返した後、沈澱管中で腐植酸が溶解する寸前まで出来るだけ完全に水洗した。得られた腐植酸は減圧デシケータ中で乾燥保存し、以後の実験に用いた。

実験方法

吸光能 腐植酸を0.1% NaOH 溶液に溶解し、適宜濃度に希釈、日立EPU2型分光光電光度計にて220~1300 μ mに亘る波長域について吸光能を測定した。吸光能は無水・無灰の腐植酸100mg濃度に相当する吸光係数の対数値に換算して吸光曲線を作成した。

酸化抵抗性 KMnO_4 消費量: 1ml 溶液中に約3.5mgの腐植酸が含まれるように腐植酸を0.3% NaOH 溶液に溶解した。酸化方法は酸濃度、 KMnO_4 濃度につき予備試験を行った結果次の様にした。腐植酸溶液1mlを100ml三角フラスコに採り、N/13 NaOH 5ml, 2N H_2SO_4 30ml及びN/10 KMnO_4 14mlを添加して、これを恒温に保つた湯煎中で一定時間加温した後、直ちに修酸で滴定して完全に脱色せしめ、次いで KMnO_4 溶液で逆滴定して KMnO_4 の消費量を測つた。ただし高温で長時間処理する場合(95°C・1時間)のみはN/10 KMnO_4 の代りに3/10 Nの濃度の KMnO_4 を10ml添加し、更に4mlの H_2O を加えた。得られた結果は無水・無灰の腐植酸10mg当りの消費量に換算して示した。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 消費量: 腐植酸を0.3% NaOH 溶液に溶解し、濃度は1ml中約3.5mgの腐植酸が含まれるようにした。

腐植酸溶液3mlを100ml三角フラスコに採り、これにN/5クロム硫酸溶液10mlを加え、恒温に保つた湯煎中で一定時間加温後、 H_2O で約200ml容量に希釈、モール塩溶液を以て滴定し、クロム硫酸の消費量を求めた。ただし高温で長時間(95°C・30分; 沸騰・10分)の場合にはN/5クロム硫酸を15ml加え、又沸騰は変圧器付電熱器上で調節しながら加熱した。得られた結果は KMnO_4 消費量と同様に無水・無灰の腐植酸10mg当りの消費量に換算して示した。

腐植酸及び材料の諸成分 腐植酸成分の定量は腐植酸を650~700°Cで2時間灼熱後得られた灰分につき炭酸ソーダ熔融法で完全分解した。先ず SiO_2 を常法により測定した。この際大部分がFeと考えられる不純物が認められたのでHF処理を行った。HCl可溶部から NH_4OH でFe, Alを沈澱分離し、Feは重量法、Alはアルミノンによる比色法によつて測定した。 NH_4OH 沈澱濾液につき、EDTAの2Na塩によつてCaをキレート

滴定法で求め、更に Ca を修酸で沈澱濾別した濾液につきピロ磷酸マグネシウム法で Mg を測定した。全 C は簡易酸化滴定による TYURIN 氏法、全 N は KJELDAHL・GUNNING 氏変法、pH はガラス電極法、土性は日本農学会法にそれぞれ依った。

結果と考察

吸光曲線： 各材料から調製した腐植酸の吸光能を 220~1300 μ に亘る波長域について測定した結果、丹南竹藪土壌の腐植酸が 230 μ 附近で凸状曲線を示し、木材腐朽物と厩肥の各腐植酸に 260 μ 附近で肩状の吸収帯が認められた以外はいずれも単調な曲線で、紫外部から可視部に向つて低下し、1050~1100 μ 附近で谷を示し、更に長波長に向うにつれ再び曲線は上昇した。特に可視部より長波長側では曲線が交叉する事はなかつた。これは熊田⁷⁾、FLAIG⁸⁾、SPRINGER⁹⁾ らの結果と一致した。結果の一部は第 1 図に示した。

吸光能の強弱について各腐植酸を比較すると、第 1 図から明かな様に土壌腐植酸は比較として用いた木材腐朽物や厩肥の腐植酸よりいずれも強く、且つ曲線の傾斜が小さい。腐植酸は少くとも吸収スペクトルの発現に関与

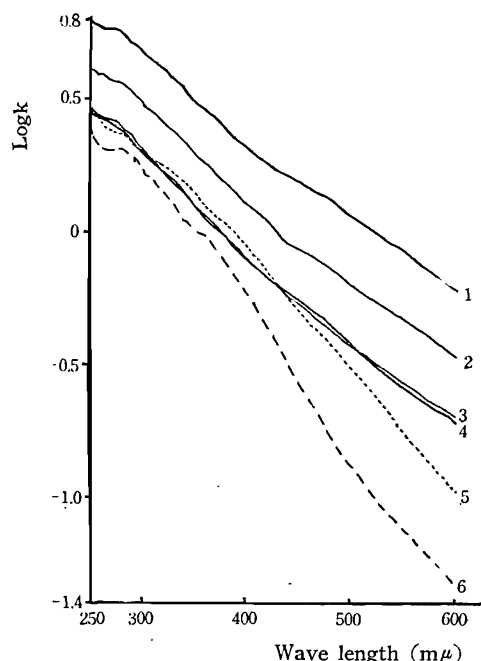


Fig. 1 Absorption Curves of Humic Acids

1. Tannan bamboo grove soil
2. Ajima paddy soil
3. Minamikōchi open forest soil
4. Nishiki open forest soil
5. Rotting wood material
6. Stable manure

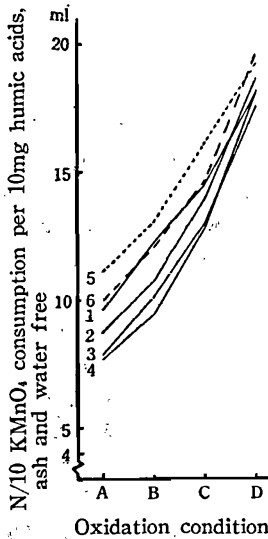
する構造という点では同質であり、個々の腐植酸の相違はこの構造の発達程度或は量的な相違と予想されるといわれ、熊田¹⁰⁾、SIMON¹¹⁾ らは可視部又は紫外部より可視部に亘る吸光曲線の傾きの程度により腐植化の程度が判定出来ると報告している。これに依ると土壌腐植酸はいずれも木材腐朽物や厩肥の腐植酸より明かに腐植化程度が高いといえる。この腐植化順位は丹南竹藪土壌>味間水田土壌>南河内山林土壌>西紀山林土壌>木材腐朽物>厩肥の各腐植酸である。

林¹²⁾らの報告に依ると、リグニンは 270~290 μ に吸収の谷及び山を現わし、一般土壌の腐植酸ではこれが消失し、黒土腐植酸では凸状を示すという。第 1 図をみると、比較として選んだ木材腐朽物や厩肥の腐植酸は紫外部では土壌腐植酸に比べて凹凸が著しく、260 μ 附近に肩状の吸収帯を認める点からリグニンによる吸収帯が現れていると考えられる。一方丹南竹藪土壌では第 1 図には示していないが 230 μ 附近に凸状の曲線がみられ、その高い色調度と曲線のねている点などから林らの云う黒土に類似の腐植酸でないかと推察される。この様に紫外部の曲線の形状によつて腐植化程度を区別すると丹南竹藪土壌>味間水田土壌>南河内山林土壌>西紀山林土壌>木材腐朽物・厩肥の各腐植酸の順になる。

酸化抵抗性： KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等の酸化剤に対する抵抗性から腐植酸の腐植化程度を推察せんとした。熊田¹³⁾ は KMnO_4 を用いた時、アルカリ性条件下で酸化分解を行えば各腐植酸によつて消費量に差がみられ概して腐植化程度の進んだ腐植酸ほど消費量が少ないと報告しているが、著者らの行つた予備実験ではアルカリ性条件下の酸化分解は滴定の終点が不明瞭であつたので、凡て酸性条件下で、酸化温度と時間をそれぞれ変えて酸化剤の消費量を測定した。結果の一部は第 2 図に示した。

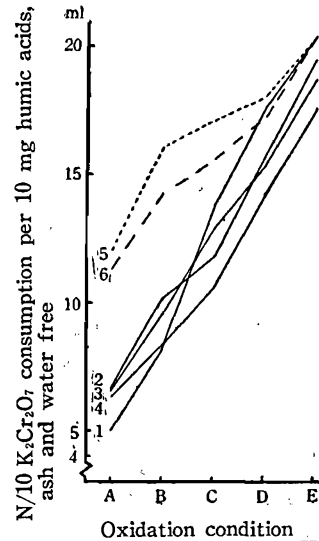
第 2 図から明かな様に KMnO_4 消費量の多少は酸化条件の如何に拘らず一定しており、消費量は木材腐朽物>厩肥>丹南竹藪土壌>味間水田土壌>南河内山林土壌>西紀山林土壌の各腐植酸の順である。なお酸化温度が高く、時間が長くなるにつれて各腐植酸間の差異は少なくなっている事がわかる。

KMnO_4 消費量は土壌腐植酸に比べて木材腐朽物、厩肥腐植酸は明かに高く、酸化条件の強弱による消費量の変化が土壌腐植酸の場合より少ないといえる。これを腐植化程度の判定基準と見做される第 1 図の吸収曲線と比較検討すれば、腐植化程度の低い木材腐朽物や厩肥の腐植酸は土壌腐植酸に比して KMnO_4 に対する抵抗性が弱く、特に低温度での短時間の酸化分解では土壌腐植酸との差が甚しい。然し各土壌腐植酸の間で検討すれば、 KMnO_4 消費量の高い腐植酸は寧ろ吸光能も高くなつて

Fig. 2 KMnO_4 Consumption of Humic Acids

A(70°C·5min.) ; B(70°C·15min.) ;
C(95°C·15min.) ; D(95°C·1hr.)

Curve numbers correspond to those in Fig. 1

Fig. 3 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Consumption of Humic Acids

A(40°C·15min.) ; B(70°C·15min.) ;
C(95°C·15min.) ; D(95°C·30min.) ;
E(boil·10min.)

Curve numbers correspond to those in Fig. 1

おり、土壌腐植酸については予期した様に吸光能の増大につれ KMnO_4 に対する抵抗性が強くなるとは云えない。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の消費量について同様に酸化条件として酸化温度と時間を変えて行つた。結果の一部を第3図に示した。

KMnO_4 消費量に比べて $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 消費量は各腐植酸間の較差が著しく、それぞれ各腐植酸の特性差を示している事が第3図から判る。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 消費量の順位は木材腐朽物>厩肥>丹南竹箨土壌>味間水田土壌>南河内山林土壌>西紀山林土壌で KMnO_4 消費量と同じ傾向である。低温・短時間の弱い酸化条件では木材腐朽物と厩肥の腐植酸は土壌腐植酸の約2倍の消費量を示し、非常に抵抗性に差のある事が判る。然し高温・長時間の強い条件では KMnO_4 の場合と同様に余り差がなかつた。

KMnO_4 の場合には見られなかつたが、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ では高温・長時間の激しい酸化条件の時と、低温・短時間の緩やかな酸化条件の時との各腐植酸の $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 消費量の減少の程度、即ち第3図の各腐植酸の曲線の傾きが第1図の吸光曲線の傾きと全く逆になり、腐植化の進行につれ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 消費量は激しい条件から緩やかな条件へと消費量曲線の傾斜が大きくなるといえるようである。

又第2, 3図から明かな様に、両酸化剤に対する抵抗性からみて丹南竹箨土壌の腐植酸は一般の土壌腐植酸と性状を異にし、特異型の腐植酸である事が窺える。

両酸化剤に対する抵抗性から判断すると、化学薬品の酸化剤に対する抵抗性の強弱程度は、極く未熟な例えば

木材腐朽物や厩肥の腐植酸と、土壌腐植酸とは明白に区別出来るが、相当腐植化の進んでいる土壌腐植酸同志についての腐植化程度の判定基準には単に消費量の多少のみからでは不充分で、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を用い上記の様に酸化条件を変えた時の消費量の曲線の傾きの程度を考えあわせる事が必要でないかと考えられる。

各腐植酸を稀アルカリ溶液中に約6ヶ月放置した時の酸化抵抗性の変化：腐植酸を稀アルカリ溶液中に溶解して長期間放置或は加熱によつて色調度に減退が見られる事が SPRINGER¹⁴⁾ によつて報告されており、又 BREMNER¹⁵⁾ によつてこの機構は不明であるが空気中の酸素の吸収が起り、aromatic nucleus 上の2つの OH group の存在に関係があると云われている。

各腐植酸は 100ml 当り約 350mg 腐植酸の濃度になるように 0.3% NaOH 溶液に溶解して、これを細口瓶中に約6ヶ月間放置した後、前述と同様にして両酸化剤に対する消費量を測定した。結果はそれぞれ第4, 5図に示している。

第4図から KMnO_4 消費量を見ると、アルカリ溶液中に約6ヶ月間各腐植酸を放置すると、いずれも消費量の減少が認められたが、その消費量の順位は放置前と同じで、各腐植酸間に変動はなかつた。詳しくみると、厩肥と丹南竹箨土壌の腐植酸は他の腐植酸に比べて消費量の減少が少なく、その結果一般の土壌腐植酸とそれ以外の腐植酸の2つの group に明白に区別された。又木材腐朽物の腐植酸は 95°C・1時間の酸化分解で放置前と殆

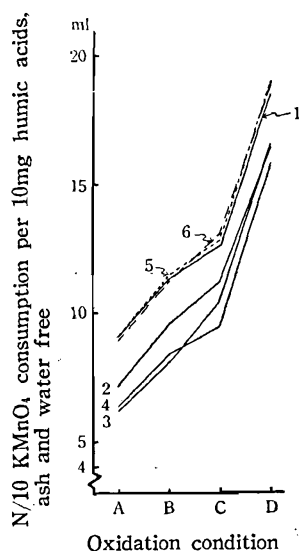


Fig. 4 KMnO_4 Consumption of Humic Acids. Obtained after submersion in dilute alkaline solution for about 6 months A ($70^\circ\text{C}\cdot 5\text{min.}$); B ($70^\circ\text{C}\cdot 15\text{min.}$); C ($95^\circ\text{C}\cdot 15\text{min.}$); D ($95^\circ\text{C}\cdot 1\text{hr.}$) Curve numbers correspond to those in Fig. 1.

んど消費量に変化がなく、それ以下の緩かな酸化条件下で減少があつたので曲線の傾きは大となり、土壌腐植酸の傾きに接近してゆく傾向を示した。これらの結果から各腐植酸のアルカリ溶液中の安定性と腐植化程度の関連性を見出そうとしたが特性的な結果は得られなかつた。更に KMnO_4 での酸化分解条件として、 H_2SO_4 濃度を変えて行つたが何れも類似結果しか得られなかつた。

第5図に示してある、アルカリ溶液中に各腐植酸を約6ヶ月放置した後の $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 消費量をみると、 KMnO_4 の場合と同様に消費量は減少し、各腐植酸間の消費量の順位も一部の例外を除けば放置前と同じであつた。個々の酸化条件についてみると、土壌腐植酸は高温・長時間の激しい条件下で酸化した場合にのみ消費量の著しい減少が見られたのに対し、木材腐朽物や厩肥の腐植酸では酸化条件の如何に拘らず常に消費量に顕著な減少が認められた。この結果、アルカリ溶液中の放置により厩肥、木材腐朽物の腐植酸の示す消費量曲線は土壌腐植酸の消費量曲線に類似して行く傾向を示し、特にそれは曲線の傾斜にはつきりと示された。激しい酸化条件下では $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 消費量の減少に腐植化程度の相違が反映しないが、緩かな酸化条件下で分解すると腐植化程度の低い腐植酸ほどアルカリ溶液中の放置による $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 消費量の減少が著しいと云える。これに基づいて各腐植酸の腐植化度をみると次の様に区分される。南河内山林土壌・西紀山林土

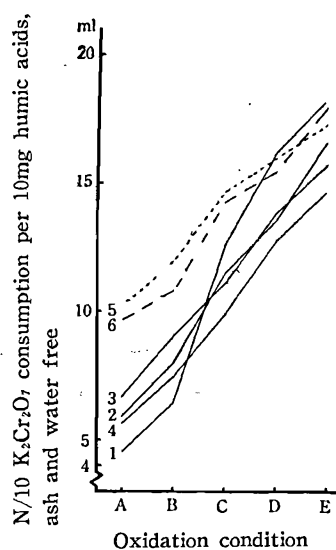


Fig. 5 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Consumption of Humic Acids. Obtained after submersion in dilute alkaline solution for about 6 months A ($40^\circ\text{C}\cdot 15\text{min.}$); B ($70^\circ\text{C}\cdot 15\text{min.}$); C ($95^\circ\text{C}\cdot 15\text{min.}$); D ($95^\circ\text{C}\cdot 30\text{min.}$); E (boil $\cdot 10\text{min.}$) Curve numbers correspond to those in Fig. 1

壤・丹南竹藪土壌>味間水田土壌>厩肥>木材腐朽物の各腐植酸。この順位は吸光曲線その他の腐植化程度の指標とほぼ一致した。

腐植酸諸成分： 各腐植酸の構成成分と腐植化程度の関係を吸光曲線及び酸化抵抗性を参照しながら考察した。測定した成分はそれぞれ第3表に示している様に C, N, 灰分, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO, MgO である。

第3表は酸化抵抗性の強い腐植酸を上から順に列記している。灰分含量は腐植酸中 $<1\sim 12\%$ の範囲に亘り、酸化抵抗性の強い安定な腐植酸ほど灰分含量が高い事が明瞭に認められる。腐植酸中の灰分含量については SPRINGER¹⁴⁾ ら, FLAIG⁸⁾ らによると数回の精製操作を繰返した後にも多い場合は30%以上にも達し、灰色腐植酸の灰分は褐色腐植酸より多く、褐色腐植酸では HCl 可溶の Fe_2O_3 , Al_2O_3 のみから成り立っているという。土壌の腐植酸では Al_2O_3 は灰分の半量以上を占め、34~70%に亘り、 SiO_2 は 9~37%, Fe_2O_3 が 8~15% で、CaO, MgO は極く僅かであつた。他方、厩肥の腐植酸では何れも極めて少量にすぎなかつたが、木材腐朽物の腐植酸では極めて高く、 Al_2O_3 は 52%, SiO_2 は 16%, Fe_2O_3 は 28%, CaO は 2% 強に達した。FLAIG⁸⁾ らは灰分のは大半は SiO_2 であると報告しているが、この相違は、灰色腐植酸をも含めた全腐植酸の灰分成分であると同時に、石灰質ドイツの黒土と我が国の火山灰系土壌、即ち土壌型の相違

Table 3. Components of Humic Acids

Name of humic acid	Color	C %	N %	C/N	Ash %	Ash color	In ash %				
							SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Nishiki open forest soil	Dark brownish black	51.9	4.8	10.8	11.97	Yellowish orange	8.7	70.0	10.5	0.18	tr.
Minamikōchi open forest soil	Dark brownish black	53.6	3.7	14.5	7.51	Orange	19.0	60.1	15.1	0.47	+
Ajima paddy soil	Black	57.5	4.2	13.8	4.62	Reddish light orange	36.6	48.2	8.3	0.55	+
Tannan bamboo grove soil	Black	52.3	2.1	24.6	3.77	Reddish brown	18.0	33.6	12.8	0.83	tr.
Stable manure	Dark reddish brown	61.5	4.3	14.2	1.75	Dark reddish brown	2.0	15.8	9.7	0.90	tr.
Rotting wood material	Dark reddish brown	52.6	1.3	41.7	0.63	Dark reddish brown	15.5	51.6	27.7	2.45	++

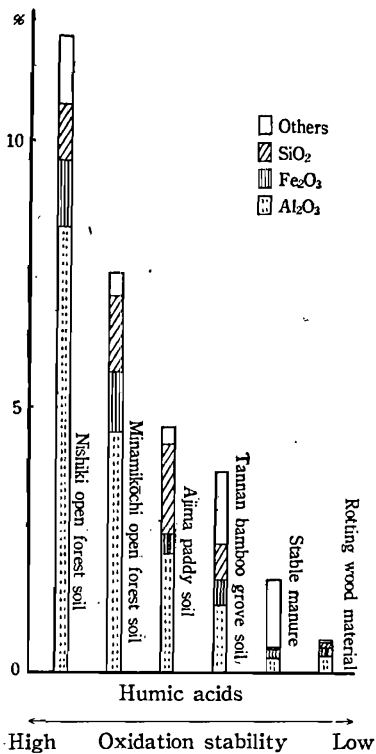


Fig. 6 Relationship between Ash Component and Oxidation Stability (% in humic acid)

に基因するものと思はれる。

腐植酸の色調は土壌腐植酸が黒褐色であるのに比べて木材腐朽物や厩肥の腐植酸が黒赤色で明るく、一方、灰分の色調は酸化抵抗性の強い腐植酸ほど黄褐色で明るく、抵抗性が弱くなるにつれて暗赤褐色と暗くなるのがはつきりと認められた。

Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ を第6図に灰分組成分として示した。これから明らかな様に腐植酸の酸化抵抗性は灰分、

特に Al₂O₃ 含量と密接な関係がある事が判る。Fe₂O₃ 含量も関連性を示しているが各腐植酸間の較差が少なく、SiO₂ については特に関係が見出せなかつた。

HCl 前処理, アルカリ抽出, 酸沈澱, アルカリ再溶解, 酸再沈澱を繰返して同一方法で精製した各腐植酸についてもなお灰分含量, 特に Al₂O₃ 含量に著しい較差が認められる。これは我が国の様に火山灰土壌の多い地方では腐植酸は主として鉄, アルミニウム塩として集積する場合が多いというが¹⁶⁾, この実験でもそれが多い。然しこれは単なるアルミニウム塩か, あるいは粘土複合体をなすかは判然としない。アルミニウム塩は石灰塩に比し置換容量が著しく小さく, 地力の点から非常に劣るようである。

第3表から腐植酸の C, N, C/N についてみると, C は一定の傾向を示さず, N については吸光能の増大につれ木材腐朽物の腐植酸を例外とすれば一般に減ずる傾向を示し, その結果は C/N は吸光能の増大につれ高くなつた。熊田¹⁷⁾, FLAIG⁸⁾ら, SPRINGER¹⁴⁾ら, NEHRING¹⁸⁾に依ると腐植酸中の C は 55~60% の範囲にあり腐植化の進行につれて高くなるといわれ, 一方腐植酸中の N は 1.7~5% の範囲で腐植化度と必ずしも一致した傾向を示さず, 腐植の生成された環境が N の多い場合は生成される腐植酸も高い N 含量となる傾向があると報告している。第3表の C, N 含量から腐植化度との関連性を決定づける事は, 試料点数が少なくて不充分であるため, 目下更に広範に検討中である。

供試材料の諸性質: 第2表に於て材料中の C, N はいずれも酸化抵抗性の高い腐植酸を持つ土壌ほど幾分高くなつており, C/N については特に関係がなかつた。土性についてはいずれも類似で, 関連性が見出せなかつた。pH については強酸性から明酸性へと高くなるにつれ, 吸光能の増大する傾向がある。これは腐植化が中性附近で最も良好に進行すると言う考えとよく一致する。

然しこれらについても試料点数が少ないため腐植化との関連性を結論する事は出来ない。

総 括

Fe, Al, Ca, Mg, 粘土等との腐植酸の結合形態は腐植の安定性、腐植化過程に影響を及ぼすと考えられるので、本実験では各腐植酸の吸光能、酸化剤に対する抵抗性を参照しながら腐植酸中の上記無機成分含量と腐植化の程度を関連づけようとした。

実験に用いた腐植酸は管理状態を異にする4点の土壌と、比較として選んだ厩肥及び木材腐朽物のそれぞれ1点から室温で常法によつて調製した。抽出剤としては2% NaOH を用い、精製は酸沈澱とアルカリ溶解を数回繰返し充分に行つた。

1) 吸光曲線： 各腐植酸の220~1300m μ に亘る波長域の吸光曲線は、一部の腐植酸では紫外部に僅かな凹凸が認められた以外はいずれも単調な曲線で、長波長に向うにつれ曲線が低下し、1050~1100m μ 附近に谷があり、更に長波長側に向うにつれて再び曲線は上昇した。

腐植酸の吸光能は丹南竹籜土壌>味間水田土壌>南河内山林土壌>西紀山林土壌の順に高く、次いで木材腐朽物>厩肥の順であつた。他方、吸光曲線の傾斜は吸光能の高い腐植酸ほど小さくなつた。曲線の凹凸をみると、木材腐朽物と厩肥の腐植酸が260m μ 附近にリグニンに基因すると推察される肩状の吸収帯を示し、丹南竹籜土壌の腐植酸が230m μ 附近に黒土特有と考えられる凸状の曲線を示したほかは、いずれも単調な曲線であつた。

腐植化の進行につれ、色調度の増大、吸光曲線の傾斜の減少、紫外部の曲線の単調化を伴うと云われている点から、上に挙げた吸光能の順位を各腐植酸の腐植化順位と仮定出来る。

2) 酸化抵抗性： KMnO₄, K₂Cr₂O₇ 両酸化剤に対する抵抗性は、酸化条件(温度・時間)の強弱に拘らず各腐植酸について同一の順位を示し、西紀山林土壌>南河内山林土壌>味間水田土壌>丹南竹籜土壌>厩肥>木材腐朽物の順であつた。

K₂Cr₂O₇ ではKMnO₄ に比べて各腐植酸相互間の特性差が著しく、各腐植酸の特徴が明瞭に現われている。両酸化剤とも、高温・長時間の強い酸化条件では各腐植酸間の較差が少なく、他方低温・短時間の弱い酸化条件となるにつれ各腐植酸相互間の特性差が顕著に表われた。KMnO₄ では明かでなかつたがK₂Cr₂O₇ の場合には、腐植酸の吸光能の高いものほど高温・長時間の激しい酸化条件の時に比べて低温・短時間という緩やかな酸化条件ではK₂Cr₂O₇消費量の減少が著しかつた。それ故に、腐植化の進むほど緩やかな酸化条件下に於ける抵抗性が強くな

り、そのため酸化条件の強弱による消費量の差が大きくなるといえる。

酸化剤の消費量から腐植化程度を推定するには、消費量の多少のほか上記の様にK₂Cr₂O₇を用いて酸化条件を変えた時の消費量曲線の傾きをも考え併せる必要がある。

3) 各腐植酸を稀アルカリ溶液中に約6ヶ月放置した時の酸化抵抗性の変化： 各腐植酸を0.3% NaOH 溶液中に約6ヶ月放置した時の酸化剤に対する抵抗性の変化をみると、いずれの腐植酸も両酸化剤の消費量が減少した。消費量の減少と腐植化度との関係はKMnO₄では見出せなかつたが、K₂Cr₂O₇では、低温・短時間の緩やかな酸化条件で腐植化度の低い腐植酸ほどアルカリ溶液中での放置によりK₂Cr₂O₇消費量の減少が著しかつた。従つて腐植化度の低い木材腐朽物や厩肥の腐植酸は稀アルカリ溶液中で漸次土壌腐植酸の腐植化度に接近したといえる。

4) 腐植酸諸成分： 土壌からの精製腐植酸中の灰分は4~12%の間にあり、木材腐朽物と厩肥の腐植酸の灰分は<1~2%で低かつた。何れの腐植酸でも酸化抵抗性の強い安定な腐植酸ほど灰分含量が高い傾向を示した。土壌の腐植酸のAl₂O₃は灰分の半分以上を占め34~70%、SiO₂は9~37%、Fe₂O₃は8~15%であり、他方厩肥の腐植酸ではどの成分も極めて低かつたが、木材腐朽物はどの成分も多く、それぞれ約52, 16, 28%であつた。CaO, MgOはどの腐植酸にも極く僅かであつたが、木材腐朽物の腐植酸ではCaOは灰分の2%強に達した。我が国では腐植酸は主としてアルミニウム塩或は粘土複合体として安定化しているように思われる。

C, N, C/Nについては用いた試料数の範囲では特に腐植化度との関連性は見出せなかつた。

5) 供試母材料の諸性質： C, N, C/N, pH, 土性についてみると、C, Nは共に酸化剤に対する抵抗性の増大につれ幾分多くなつてゐる。土壌などの母材料のpHが高くなるにつれその腐植酸の吸光能は高くなつた。土性とは特に関連性がみとめられなかつた。

腐植酸のC, N及び母材料の諸性質については特に供試点数が少ないから腐植化過程との普遍的な関係は見出せず、更に広範な試料について検討中である。

以上の結果を腐植化程度と関連して要約すると、腐植化が進行すると、吸光能の増大、吸光曲線の傾斜の減少、吸光曲線の単調化、緩やかな酸化条件に於ける酸化剤に対する抵抗性の増大、アルカリ溶液中での安定化、腐植酸の灰分、特にAl₂O₃の増加などの変化が腐植中に起る。

(土壌学講座, 昭34. 8. 31受理)

文 献

- 1) H. SAEKI : *Memoirs of Faculty of Sci. and Agr., Taihoku Imp. Univ.*, **25**, No. 1. *Soil and Fertilizers* No. 2, (1939).
- 2) L. E. ENSMINGER and J. E. GIESEKING : *Soil Sci.*, **48**, 467 (1939) ; **53**, 205 (1942).
- 3) L. A. PINCK : *Soil Sci.*, **78**, 109 (1954).
- 4) A. DOUGLAS McLAREN : *Soil Sci. Soc. of Amer. Proc.*, **18**, 170 (1954).
- 5) D. L. LYNCH, L. M. WRIGHT, E. E. HEARNS, and L. T. COTNOIR : *Soil Sci.*, **84**, 113 (1957).
- 6) L. T. EVANS and E. W. RUSSELL : *J. of soil Sci.*, **10**, 119 (1959).
- 7) 熊田恭一 : 土肥誌, **26**, 97 (1955).
- 8) W. FLAIG, F. SCHEFFER und B. KLAMROTH : *Z. Pflanzenernähr. Düng. u. Boden.*, **71**, 33 (1955).
- 9) U. SPRINGER : *Z. Pflanzenernähr. Düng. u. Boden.*, **A 34**, 1 (1934).
- 10) 熊田恭一 : 土肥誌, **25**, 217 (1955).
- 11) K. SIMON : *Bodenk. u. Pflanzenernähr.*, **8**, 129 (1938).
- 12) 林常孟, 長井武雄 : 土肥誌, **25**, 285 (1955).
- 13) 熊田恭一 : 土肥誌, **26**, 287 (1955).
- 14) U. SPRINGER und A. WAGNER : *Z. Pflanzenernähr. Düng. u. Boden.*, **64**, 259 (1954).
- 15) J. M. BREMNER : *J. of Soil Sci.*, **1**, 198 (1950).
- 16) J. KOSAKA and A. IZEKI : *Soil and Plant Food.*, **2**, 8 (1956).
- 17) 熊田恭一 : 土肥誌, **26**, 179 (1955).
- 18) K. NEHRING : *Z. Pflanzenernähr. Düng. u. Boden.*, **69**, 71 (1955).

Summary

The intensity of light absorption, the oxidation stability, and the content of Fe, Al, Ca, Mg, and Si, of humic acids, were compared with each other in relation to the degree of humification.

Humic acids used in the experiment were extracted by cold 2% NaOH from rotting wood material, stable manure, and four kinds of soil, which were pretreated by dilute HCl, and then were prepared as pure as possible.

The results were summarized as follows :

1) Light absorbing power: Absorption curves of each humic acid were very similar to each other in their shape at the wave-length ranging from 200 to 1300 m μ . The curves lowered generally toward the longer wave-length, showed the minimum at about 1100m μ , and then turned again upward from

this wave-length. The intensity of light absorption of each humic acid increased in the following order with respect to the kinds of mother material: bamboo grove soil > paddy soil > 2 kinds of open forest soil > rotting wood material > stable manure. The inclination of the absorption curve diminished more pronounced as humic acids having more enhanced light absorbing power. Humic acids from rotting wood material and stable manure showed a weak absorption band at about 260 m μ , while in soil humic acids this band was not found, even though the humic acid from bamboo grove soil showed clearly a small peak in the curve at about 230 m μ .

2) Stability to oxidizing reagents: The stability of humic acids to both the oxidizing reagents, permanganate and bichromate, was in the following order regardless of mild and violent conditions : 2 kinds of open forest soil > paddy soil > bamboo grove soil > stable manure > rotting wood material.

The application of bichromate to humic acids showed more distinctly the characteristic aspects of individual humic acid than that of permanganate. Under mild oxidizing condition, soil humic acids showed much more high resistance against the oxidizing reagents, in comparison of humic acids from rotting wood material and stable manure.

Humic acids obtained after the allowing to submerge in dilute alkaline solution for about 6 months, were oxidized by bichromate under mild condition, and the change of their oxidation stability was compared. By this treatment, soil humic acids hardly changed their stability, whereas those from rotting wood material and stable manure raised remarkably their stability, revealing the advance of humification.

3) Ash in humic acids : Ash content of soil humic acids ranged from 4 to 12%, and the higher the ash content, the stronger the resistance of humic acids against oxidation. The amounts of Al₂O₃ in the ash ranged from 34 to 70%, SiO₂ from 9 to 32%, Fe₂O₃ from 8 to 15%. CaO and MgO were only in slight amount. It can, therefore, be supposed that much of the humic acids must be stabilized substantially as Al- or clay-complexes.

According to these experimental results, it may be reasonable to say that, with the progression of humification, the following tendencies are brought about on humic acids : the highering of intensity of light absorption, the lowering of inclination of absorption curve, the simplifying of absorption curve, the rising of resistance against oxidation under mild oxidizing condition, the intensifying of oxidation stability in alkaline solution, the increasing of ash content, especially, of Al₂O₃. (Laboratory of Soil Science)