

ポドゾル性土壌に関する実験土壌学的試み
III) 鉄・アルミニウム水溶液による AO 層抽出物の解析

平山良治*

HIRAYAMA, Ryoji*: A Study on the Pedogenesis of Podzolic Soils
by Means of Experimental Pedology
III) Analysis of Leachate from A0 Horizon by Iron
and Aluminium Solution

湿潤寒冷な亜寒帯性針葉樹林地帯にポドゾル土壌が発達している事や、暖温帯のニュージーランド北島のカウリ (*Agathis australis*) の木の下で、バスケット・ポドゾルが発達している (Swindale 1955) 事など、植被とポドゾルの発達の関係は良く研究されている。また、Delong and Schnitzer (1955), Bloomfield (1957) や Muir *et al.* (1964a, b) 等多くの研究によって、植物遺体の分解産物である、フルボ酸、ポリフェノール類、多糖類、有機酸などが鉄やアルミニウムと水溶性の錯体やキレート化合物を作ることが明らかにされている。しかし、2・3酸化物と有機物がキレート化合物などを作り移動する事は明らかになったが、ポドゾル土壌の集積層の生成メカニズムは明確には説明できていない。鉄やアルミニウムの不動化というメカニズムを考えなければならないが、R203 とフルボ酸の間の飽和度 (Delong and Schinizer 1955), 量比の概念 (Kawaguchi and Matuo 1960) や溶液の希釈度 (Ponomareva 1969) などの理論で説明できる事が判明しつつある。Ponomareva の理論に代表されるように、粗腐植層で形成されたフルボ酸の一部は R203 と水溶性錯体を形成する。このとき腐植物質当たりの R203 の量は著しく低いために可動化し下層に移動する。流下するにしたがいフルボ酸の一部が鉄質部を分解し、R203 を増加させる (A2 層の形成)。溶液中に多量のフルボ酸が存在し、R203 が比較的少ない場合は、アルミニウム含量が高く鉄含量の低い錯体が沈澱する (Bh の形成)。溶液中の R203 の含量がさらに増加すると沈澱中のアルミニウム含量は著しく減少し、鉄の増加が認められる (Bir 層の形成) としている (大羽・永塚 1988)。

前報 (平山ら 1987, 1988a, b) で土壌中を移動する土壌水が、2・3酸化物と反応する事を明らかにした。天然賦存量程度の有機物の濃度で反応が確認できた事になる。しかしながら、Ponomareva の説と異なり鉄とアルミニウムではアルミニウムの方が下方に移動しているなど移動形態に差があることも一部判明した。この事実を詳細に検討するために、鉄とアルミニウムの錯体をつくる有機物質を明らかにすることと、有機錯体を形成する鉄とアルミニウムの濃度の検討を行った。

実験方法

供試土壌

前報 (平山ら 1988a) で報告した、長野県国師岳北斜面の PDI 型の乾性ポドゾルの堆積腐植層の F 層と H 層、新潟県苗場山塊の高石山南斜面の PW (i) I 型湿性鉄型ポドゾルの H 層を使用した。

* 国立科学博物館 筑波実験植物園・Tsukuba Botanical Garden, National Science Museum, Tsukuba, 305.

サンプリングは、酸化を極力防ぎ、直ちに実験室に持ち帰り、実験に供した。

浸出法

浸出液は、前報で得られたテンションフリーライシメータのデータの平均値に近い値の濃度とさらに高濃度のものを準備した。pH を塩酸で 4.0 に調整した鉄の水溶液 0.5 mg/l と 50 mg/l の濃度と、アルミニウムの水溶液 1 mg/l と 50 mg/l の 4 種類を用意した。それに対照として pH 4.0 の希塩酸液を用意した。それぞれ 500 ml を土壌生土 10 g のはいた 1,000 ml の三角フラスコにいれ、浸出時の酸化を防ぐために窒素ガスにフラスコ内空気を置換し、24 時間往復振とう機で浸出した。浸出した液は、プフナロートで速やかにろ過したのち、次の分析の試料とした。浸出点数は 5 種類の浸出液に対し土壌が 3 点で計 15 点である。

分析項目

・pH…ガラス電極法、・炭素…過マンガン酸消費量法 (態田 1977)、・還元糖…アンスロン法 (福井 1969)、・カルボキシル基…水酸化ナトリウム滴定法 (安藤ら 1967)、・鉄…O-フェナンスロリン法、・アルミニウム…アルミノン法 (土壌養分測定法委員会 1975)。分光光度計により可視部と紫外部の吸光曲線を求め、300 nm の濃度も測定した。

結 果

抽出水の分析結果は Table 1 に示した。pH は、pH 4.0 の希塩酸抽出 (以後塩酸と称する) に近い値は、PDI-L-F 層で (以後 PD-LF と称する) 鉄の 50 mg/l (以後 Fe-50 と称する) アルミニウムの 1.0 mg/l (以後 Al-1.0 と称する) PDI-H 層 (以後 PD-H と称する) の Fe-50, Al-1.0, Pw (i) I の H 層 (以後 PW (i)-H と称する) の Fe-50, Al-1.0 であった。鉄の 0.5 mg/l (以後 Fe-0.5 と称する) とアルミニウムの 50 mg/l (以後 Al-50 と称する) は 3 試料 5.5 から 6.6 と塩酸より高い値を示した。炭素と有機物は、PD-LF, PD-H と PW (i)-H では PW (i)-H 層での抽出が低濃度であった。PD-LF 層では、塩酸での抽出より Fe-0.5 で 40%, Fe-50 で 30% ほど高濃度を示し、Al-1.0 で 80% ほどに低くなったが Al-50 では塩酸とほぼ同じであった。PD-H 層では塩酸抽出に対して Fe-0.5 が 98% とほぼ同程度、Fe-50 が 87% に対して Al 抽出は Al-1.0 が 46%, Al-50 が 42% と抽出割合が低くなっている。PW (i)-H 層は、Fe-0.5 で 67%, Fe-50 で 97%, Al-1.0 で 67%, Al-50 で 56% と低い抽出割合を示した。

還元糖は PD-LF, PD-H と PW (i)-H では PW (i)-H 層での抽出が全体に低濃度であった。PD-LF 層では、塩酸での抽出 (40 mg/l) より Fe-0.5 で 90 mg/l, Fe-50 で 60 mg/l と高濃度を示し、Al-1.0 で 37 mg/l と Al-50 で 33 mg/l と低い濃度を示した。PD-H 層では塩酸抽出が 40 mg/l に対して Fe-0.5 が 32 mg/l, Fe-50 が 40 mg/l と多少低くなったのに対して、Al 抽出は Al-1.0 が 32 mg/l は多少低めであるが、Al-50 が 9 mg/l と非常に低くなった。PW (i)-H 層は、塩酸抽出では 16 mg/l に対して、Fe-0.5 で 16 mg/l とほぼ同程度に対して、Fe-50 で 26 mg/l で高い濃度を示した。Al-1.0 で 19 mg/l で塩酸に対して多少高め、Al-50 で 10 mg/l と低い濃度を示した。

フェノール物質は、PD-LF, PD-H と PW (i)-H では PW (i)-H 層での抽出が全体に低濃度であった。PD-LF 層では、塩酸での抽出が 10 mg/l に対し、Fe-0.5 で 23 mg/l, Fe-50 で 20 mg/l と高濃度を示し、Al-1.0 で 14 mg/l と Al-50 で 14 mg/l と高い濃度を示した。PD-H 層では塩酸抽出が 10 mg/l に対して Fe-0.5 が 17 mg/l と高い濃度に対して、Fe-50 が 8 mg/l と Al-1.0 が 8 mg/l, Al-50 が 6 mg/l と低い値を示した。PW (i)-H 層は、塩酸抽出では 2 mg/l に対して、Fe-0.5 で 6 mg/l, Fe-50 で 7 mg/l, Al-1.0 で 6 mg/l, Al-50 で 5 mg/l と高い濃度を示した。

Table 1. Chemical properties of extract

Soil type	Group of extractant	pH	Carbon mg/l	Organic matter mg/l	Reducing sugar mg/l	Phenolic substance mg/l	-COOH-C %	Fe mg/l (HCl: 100)	Al mg/l (HCl: 100)	Value of optical density at 300 nm
PDI (Kokusidake) L-F horizon	HCl (pH 4.0)	4.4	102.0	175.5	40	10	9.05	3.20	6.78	1.50
	Fe-0.5	6.4	145.4	250.2	90	23	3.60	2.51 (68)	5.85 (86)	3.60
	Fe-50	4.9	132.7	228.3	60	20	9.86	83.50 (157)	4.35 (64)	2.16
	Al-1.0	4.6	80.6	138.7	37	14	8.64	7.14 (223)	15.84 (203)	1.46
	Al-50	6.6	100.4	172.7	33	14	4.41	1.41 (44)	2.58 (5)	2.48
	HCl (pH 4.0)	3.5	93.9	161.6	40	10	8.91	2.56	8.85	1.00
PDI (Kokusidake) H horizon	Fe-0.5	4.9	92.3	158.8	32	17	7.29	2.08 (68)	7.00 (79)	2.40
	Fe-50	4.1	81.7	140.6	40	8	7.20	663.27 (1262)	334.44 (3779)	0.75
	Al-1.0	4.0	43.2	74.3	32	8	6.53	3.25 (127)	4.74 (48)	0.69
	Al-50	6.3	39.0	67.1	9	6	3.20	1.17 (46)	6.22 (11)	1.20
	HCl (pH 4.0)	3.6	53.6	92.2	16	2	6.12	18.67	9.00	0.32
PW (i) I (Naeba) H horizon	Fe-0.5	4.9	35.8	61.6	16	6	2.66	0.89 (7)	5.29 (59)	0.82
	Fe-50	3.6	51.8	89.1	26	7	5.76	200.00 (291)	10.20 (113)	0.53
	Al-1.0	3.3	35.8	61.6	19	6	12.07	1.44 (8)	8.61 (86)	0.40
	Al-50	5.5	30.0	51.6	10	5	3.20	2.47 (13)	6.50 (11)	0.90

カルボキシル基は、PD-LF, PD-H と PW (i)-H では抽出量に大きな差はない。PD-LF 層では、塩酸での抽出が 9.05% に対し、Fe-0.5 で 3.60% と減少しているのに対し、Fe-50 で 9.86% と高い濃度を示した。Al-1.0 で 8.64% と Al-50 で 4.41% と鉄と逆にアルミニウムの濃度の薄い方が高く、高濃度の方が低い値を示した。PD-H 層では塩酸抽出が 8.91% に対して Fe-0.5 が 7.20% と Fe-50 が 7.29% と多少低く、Al-1.0 が 6.53%, Al-50 が 3.20% と低い値を示した。PW (i)-H 層は、塩酸抽出では 6.12% に対して、Fe-0.5 で 2.66% と非常に低く、Fe-50 で 5.76% と多少低い程度、Al-1.0 で 12.07% と非常に高い、Al-50 で 3.20% と低い。Fe-0.5 と Al-50 全試料塩酸抽出より低い値であった。

溶液中の鉄の含量は、そのまま測定したものと括弧内には抽出した鉄と溶液中の含量を加味して塩酸抽出量との相対量を現した。PD-LF, PD-H と PW (i)-H では、Fe-50 で 3 試料とも極端に抽出量が多くなるほかは抽出量に大きな差はない。PD-LF 層では、塩酸での抽出が 3.20 mg/l に対し、Fe-0.5 で 2.51 mg/l と減少しているのに対し、Fe-50 で 83.50 mg/l と高い濃度を示し、相対的にも 157% であった、Al-1.0 で 7.14 mg/l と相対的には塩酸抽出の 223% 増であった、Al-50 で 1.41 mg/l と低い値であった。PD-H 層では塩酸抽出が 2.56 mg/l に対して Fe-0.5 が 2.08 mg/l と塩酸抽出より低いのに対し、Fe-50 が 663.27 mg/l と相対的にも 1262% 増と極端に高い濃度を示した。Al-1.0 が 3.25 mg/l で 127% 増に対し Al-50 が 1.17 mg/l と低い値を示した。PW (i)-H 層は、塩酸抽出では 18.67 mg/l と 3 試料の中ではもっとも高い値を示した。Fe-0.5 で 0.89 mg/l と非常に低く、Fe-50 で 200 mg/l と相対的には 291% 増を示した。Al-1.0 で 1.44 mg/l と非常に低く PD の 2 試料とは異なった、Al-50 で 2.47 mg/l と低い値を示した。

溶液中のアルミニウムの含量は、そのまま測定したものと括弧内には抽出したアルミニウムと溶液中の含量を加味して塩酸抽出量との相対量を現した。PD-LF, PD-H と PW (i)-H では、Fe-0.5 で極端に抽出量が多くなるほかは抽出量に大きな差はない。PD-LF 層では、塩酸での抽出が 6.78 mg/l に対し、Fe-0.5 で 5.85 mg/l, Fe-50 で 4.35 mg/l と減少しているのに対し、Al-1.0 で 15.84 mg/l と相対的には塩酸抽出の 203% 増であった、Al-50 で 2.85 mg/l と非常に低い値であった。PD-H 層では塩酸抽出が 8.85 mg/l に対して Fe-0.5 が 7.00 mg/l と塩酸抽出より低いのに対し、Fe-50 が 334.44 mg/l と相対的にも 3779% 増と極端に高い濃度を示した。Al-1.0 が 4.74 mg/l, Al-50 が 6.22 mg/l と低い値を示した。PW (i)-H 層は、塩酸抽出では 9.00 mg/l に対して、Fe-0.5 で 5.29 mg/l と低く、Fe-50 で 10.20 mg/l と相対的には 113% 増を示した、Al-1.0 で 8.61 mg/l とやや低いのに対して、Al-50 で 6.50 mg/l と非常に低い値を示した。

300 nm の OD 値は、PD-LF 層で、塩酸での抽出が 1.50 に対し、Fe-0.5 で 3.60, Fe-50 で 2.16 と高い値を示した、Al-1.0 で 1.46 と塩酸とほぼ同じで、Al-50 で 2.48 と高い値を示した。PD-H 層では塩酸抽出が 1.00 に対して Fe-0.5 が 2.40 と高い値に対し、Fe-50 が 0.75, Al-1.0 が 0.69 と低い値を示した、Al-50 は、1.20 と高い値を示した。PW (i)-H 層は、塩酸抽出では 0.32 に対して、Fe-0.5 で 0.82, Fe-50 で 0.53, Al-1.0 で 0.40 それに Al-50 で 0.90 とすべて塩酸抽出より高い値を示した。

可視紫外部吸収曲線は Fig. 1 に示した。

PW (i)-H 層の塩酸抽出部にいくつかの吸収が認められる以外ほどの抽出液も紫外部に向かってなだらかな上昇カーブを描いているだけであった。Fe-0.5, Fe-50, Al-1.0 と Al-50 で各層で大きな差異は認められなかった。

考 察

Crawford (1965), 八木ら (1972) など多くの先覚者が鉄やアルミニウムなどの可動化の実験には

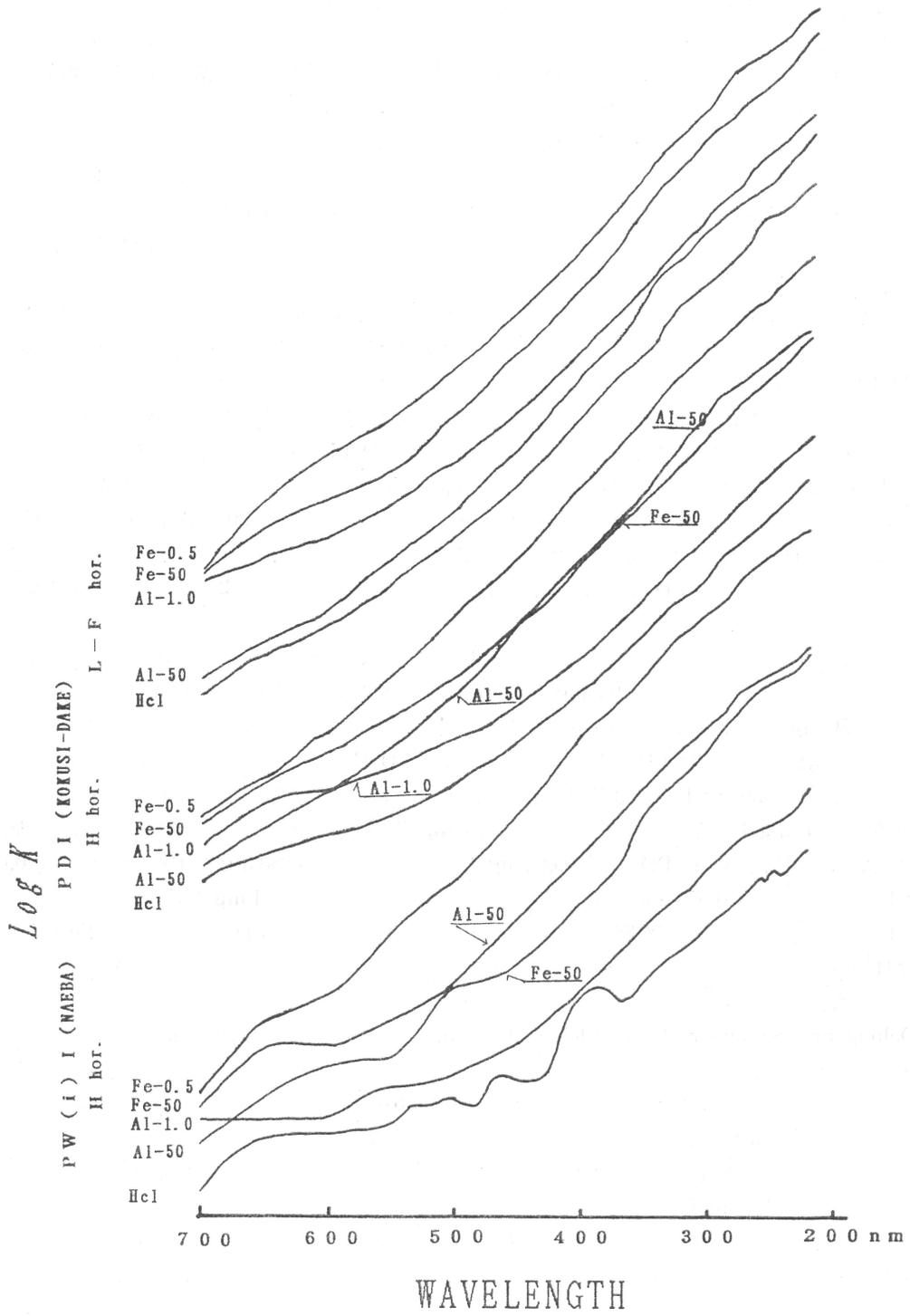


Fig. 1. Visible and UV absorption spectra of extract.

カラム実験を行ってきた。これらの実験の根底には、2・3酸化物などの固形物に対し、種々の液体状の物質を添加し、固形物から溶出する物質を測定してきた。これに対して著者の実験で意図したのは、鉄やアルミニウムの溶液を AO 層の固形物に反応させ、反応して溶出した有機物を調べることである。鉄やアルミニウムと何らかの形で結合した有機物が多く調べられるのではないかと考えた。Fe-0.5 は、3 試料とも塩酸抽出より pH が高く有機物量も多くをよく抽出している、還元糖やフェノール物質は多いがカルボキシル基、鉄それにアルミニウムの溶出は塩酸抽出より少ない。Fe-50 は、3 試料とも塩酸抽出と pH、有機物量はほぼ同じ PD-LF 層で還元糖、フェノール物質、カルボキシル基、鉄が多く抽出されるがアルミニウムは減少している。PD-H 層では。還元糖が塩酸と同じ、フェノール物質とカルボキシル基は減少している。しかし鉄とアルミニウムの抽出量は数百倍と極端に多くなっている。PW (i)-H 層では、還元糖とフェノール物質は塩酸より多く抽出されているが、カルボキシル基は少ない。PD-H と同様鉄とアルミニウムの抽出量は多い。

Al-1.0 は、塩酸抽出と比べて pH はほぼ同じで有機物の抽出量が少なくなっている。還元糖、フェノール物質それにカルボキシル基は塩酸より多く抽出されている、特に PW (i)-H 層でのカルボキシル基は高い濃度である。鉄とアルミニウムは、PD-LF 層では両方とも多いがアルミニウムの方がはるかに比率は高い。PD-H 層は鉄の含量は高いがアルミニウムは低い、PW (i)-H 層では鉄の抽出は非常にすくないがアルミニウムはほぼ同じ量である。Al-50 は塩酸と比べて pH が高く有機物は PD-LF 層ではほぼ同じ程度だが他の 2 試料は低い濃度である。還元糖、フェノール物質それにカルボキシル基は PD-LF 層で塩酸とほぼ同じ程度であるが他の 2 試料は非常に少ない。鉄とアルミニウムは塩酸より低い濃度であった。

還元糖、フェノール物質それにカルボキシル基の量と鉄、アルミニウムの抽出量にきれいな相関関係は認められない。鉄の場合 0.5 mg/l では鉄をほとんど抽出できず、むしろ吸着されたようであるが、50 mg/l では H 層では両試料とも多量の鉄とアルミニウムを抽出してきた。アルミニウムの場合 1.0 mg/l では PD-LF で鉄とアルミニウム、PD-H で鉄を抽出してきたが他の試料では吸着されたようだ。50 mg/l では 3 試料とも吸着された。鉄とアルミニウムでは抽出最大量を示す濃度が鉄では 50 mg/l と高くアルミニウムでは 1.0 mg/l と低い濃度であった。前報 (平山ら 1988a) では土壌水の平均濃度を、PD で鉄 0.602 mg/l、アルミニウム 0.888 mg/l、PW (i) I で鉄 0.078 mg/l、アルミニウム 0.553 mg/l とアルミニウムの方が高いしほぼ 1 mg/l 前後に対し、鉄は 50 mg/l と非常に差があり、天然賦存量との差が大きく一致を見ない。PD に関しては、Fe-0.5 の場合は H 層で最大値をとり、その抽出量はむしろアルミニウムの方が高いのに対し、Al-1.0 では L-F 層で最大値を示し鉄の抽出量が多くなるようだ。

Delong and Schnitzer (1955), Bloomfield (1957) や Muir *et al.* (1964a, b) 等が証明してきた 2・3酸化物可動化物質である堆積腐植抽出物、特に還元糖、ポリフェノールやある種の有機酸を詳細に調べるためにこの実験を行った。つまり、pH 4.0 に調整した鉄とアルミニウム溶液と堆積腐植とを反応させて抽出された還元糖、ポリフェノールやカルボキシル基を持つ物質を調べたが、可動化に対する有為な物質のデータは得られなかった。しかしながら、鉄は 50 mg/l という高濃度、アルミニウムは 1.0 mg/l の低濃度の時、可動化する事が明らかになった。

実験土壌学の生成実験としての第 1 歩を進めたわけであるが、さらに詳細な実験を押し進めていく必要がある。

謝 辞

本報告をまとめるにあたり、国立科学博物館筑波実験植物園黒川道園長、東京農工大教授浜田竜之介氏、助手坂上寛一氏に貴重な助言をいただいた、記して謝意を表す。

Summary

An experimental pedological study was carried out for clarifying the mechanism of podzolization. In attempt to clarify the role of organic matter in A0 horizon in mobilization and in precipitation of iron and aluminium, the solution of iron and aluminium at pH 4.0 reacted with the fresh of A0 horizon in the nitrogen atmosphere. The concentrations of extracting solution of iron were 0.5 mg/l and 50 mg/l, those of aluminium were 1.0 mg/l and 50 mg/l. Reacted solutions were filtered and analyzed to determine, pH, C, organic matter, reducing sugar, phenolic substance, carboxyl radical ($-\text{COOH}$), iron, aluminium and values of optical density at 300 nm. The results were as follows:

1) With extracting solution of 50 mg/l Fe, the degree of released iron was high such as 83.5 mg/l, 663.2 mg/l, 200.0 mg/l for PD-LF, PD-H, Pw(i)-H, respectively. For aluminium, high amount release was only in case of PD-H.

2) The tentative interpretation of the above phenomena is a role of organic matter especially of PD-H in holding the amount of iron is rather high and the capability of holding iron is influenced by the added iron in extracting solution. This is somewhat same for the behavior of aluminium as in the case of PD-H but not for PD-LF, PW(i)-H.

3) As for the released organic matter in the extracting solution, reducing sugar and phenolic substance content was relatively high in PD-LF lower for PW(i)-H. The amount and nature of organic matter in the extracted solution could explain the behavior of iron and aluminium presented in A0 horizon.

文 献

- 安藤鋭郎・寺山 宏・西沢一俊・山川民夫編, 1967. 生化学研究法 I. 朝倉書店, 東京.
- Bloomfield, C., 1957. The possible significance of polyphenols in soil formation. *J. Sci. Food Agric.* 8: 389-392.
- Crawford, D. V., 1965. Some processes of podzolization, 267-281. *In* Hallsworth, E. D. & D. V. Crawford (ed.) *Experiment Pedology*. Butterworths, London.
- Delong, W. A. & M. Schnizer, 1955. Investigation on the mobilization and transport of iron in forest soils, 1) The capacities of leaf extracts and leachates to react with iron. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 19: 360-363.
- 土壤養分分析法委員会, 1975. 土壤養分分析法, 1-430. 養賢堂, 東京.
- 福井作蔵, 1969. 還元糖の定量法, 生物化学実験法 1 (瓜谷他編集). 学会出版センター, 東京.
- 平山良治・有光一登・大角泰夫, 1987. 森林の伐採が土壤に与える影響. 筑波実験植物園研究報告. 6: 53-60.
- , ———, 1988a. ポドゾル性土壤に関する実験土壌学的試み (I) 乾性ポドゾルと湿性鉄型ポドゾルについて. 筑波実験植物園研究報告. 7: 121-135.
- , ———, 1988b. ポドゾル性土壤に関する実験土壌学的試み (II) スコリアの理化学的特性の解析について. 筑波実験植物園研究報告. 7: 137-147.
- Kawaguchi, K. & Y. Matuo, 1960. The principle of mobilization and immobilization of iron oxide in soils and its application to the experimental production of podzolic soil profiles. *Trans. 7th Int. Congr. Soil Soc.* 4: 305-316.
- 熊田恭一, 1977. 土壤有機物の化学. 学会出版センター, 東京.
- Muir, J. W., R. I. Morrison & J. Logan, 1964a. The mobilization of iron by aqueous extracts of plants. (I) Composition of the amino-acid and organic-acid fractions of an aqueous extract of pine needles. *J. Soil Sci.* 15: 220-225.
- , ——— & ———, 1964b. Ditto (II) Capacities of the amino-acid fractions of a pine needle extract to maintain iron in solution. *J. Soil Sci.* 15: 226-237.
- 大羽 裕・永塚鎮男, 1988. 土壤生成分類学. 養賢堂, 東京.

-
- Ponomareva, V. V., 1969. Theory of podzolization. IPST, Jerusalem (Translated from Russian).
- Swindale, L. D., 1955. Mineralogy and genesis of some rhyolite-derived soils of New Zealand. Ph. D. thesis, Univ. Wis., Madison.
- 八木久義・大角泰夫・松井光瑤, 1972. PW 型土壌の生成要因に関するモデル実験 (I). 日林講 83: 109-112.
-