

第5章 発達段階を異にする土壤の腐植の形態分析および存在形態

5-1 はじめに

本章では、隆起サンゴ礁段丘上の発達段階を異にする土壤の腐植の形態分析（弘法・大羽法, 1964）および腐植と鉛体形成している主要な金属イオンの0.1Mピロリン酸ナトリウム抽出による定量（Blakemore et al., 1987）を行い、隆起サンゴ礁段丘上の土壤発達過程に伴う腐植の形態変化を検討する。その際、第3章で示した遊離炭酸塩含量の変化との関係に注目し、また腐植酸型の変化について既応の研究と比較した。なお、Reyntam (1992) は、東エストニア内海の地殻変動に伴う海退による離水年代が異なる島に生成している土壤を調査し、レンジナは、わずか400～600年で生成すると報告している。そして、400～600年、1,000～1,500年、2,000～3,000年、5,000～6,000年と異なる年代のレンジナの腐植の集積状態を調べ、腐植の集積は400～600年で定常状態に達することを報告している。

5-2 供試土壤および分析方法

喜界島の初生レンジナ様土（No.1）からテラロッサ様土と赤黄色土との中間型（No.6）までの6断面の全層位から22点、南大東島の赤色土（No.7）および黄色土（No.8）から第1層（A層）、第2層（BA層およびAB層）の各2点づつ、合計26点を供試土壤とした。なお、0.1Mピロリン酸ナトリウム抽出には、南大東島の赤色土（No.7）および黄色土（No.8）のBt層を加えたため、33点を供試土壤とした。

1) 有機炭素の定量

土壤養分分析法（土壤養分測定法委員会編, 1970）に従い、湿式燃焼法（小坂・本田・井磧法）を用いた。この方法による有機炭素の定量はClark and Ogg (1942)に従い、第一鉄を含む希硫酸と煮沸して炭酸塩を除いた後、行った。

2) 腐植の形態分析

弘法・大羽法（大羽, 1964）に従った。腐植の抽出溶媒として0.5%NaOH溶液および0.1Mピロリン酸ナトリウム溶液（以下、0.1M S.P.P.と略す）を用い、沸騰湯浴中で30分間抽出し、遠心分離後、硫酸により腐植酸を沈殿させ、分別した。

腐植抽出割合、沈殿部割合（PQ）、相対色度（RF）、色調係数（ $\Delta \log K$ ）を求めた。また波長 700nm から 220nm の可視部、紫外線領域の吸光曲線を測定した。なお、腐植抽出割合とは、有機炭素量中の抽出された腐植の占める割合を示し、沈殿部割合（PQ）とは、抽出された腐植中の腐植酸部の占める割合を示す。また、相対色度（RF）とは、腐植酸の単位炭素量当たりの色の濃さを示し、アルカリ溶液の波長 600nm の吸光係数と比色溶液の一定量の過マンガン酸カリウム溶液による滴定消費量より算出する。そして、色調係数（ $\Delta \log K$ ）は、腐植酸の色調を示し、腐植酸の波長 400nm と 600nm の吸光係数の比の対数である。腐植酸のアルカリ溶液の吸光曲線は $\log K - \lambda$ 曲線として図示すると長波長域から短波長側にほぼ直線上に上昇するので、この曲線の勾配に相当する。なお、RF 値が高く、 $\Delta \log K$ が低いほど腐植酸の腐植化度が高いことを示すと考えられている。

3) 0.1M ピロリン酸ナトリウム溶液 (pH10) 抽出 Fe, Al, Ca および C の定量

Blakemore et al. (1987) の方法に従った。風乾細微土 0.5g に 0.1M S.P.P. 溶液 50mL を加え、室温で 16 時間振とうし、遠心分離後、0.025μm のメンブランフィルターを用いてろ過を行い (Schuppli et al., 1983)，得られた抽出液中の Fe, Al および Ca 量を原子吸光光度法により測定した。また、C はクロム酸比色法 (立川法) により定量した (立川, 1966)。

5-3 結果および考察

5-3-1 遊離炭酸塩を含む土壤の有機炭素量

遊離炭酸塩を含む土壤の場合、腐植の形態分析に先立ち、これを除いた土壤中の有機炭素量を正確に把握しておく必要がある。第 3 章で分析した CN コーダーによる全炭素量と小坂・井磧法で得られた全炭素量との結果を比較すると、ほぼ等量の関係が得られた (図 5-1 の上図)。このことは、CN コーダーによる定量では、加熱温度が 950°C であり、 CaCO_3 の分解が 898°C で生ずるため (岩波 理化学辞典, 1987)， CaCO_3 中の炭素も同時に定量されている可能性を強く示すものである。従って、遊離炭酸塩を含む土壤の場合、有機炭素量を正確に定量するためには、前処理として CaCO_3 中の無機炭素を分解後、試料中に残った有機炭素を定量するという小坂・井磧法の方が CN コーダーよりも優れている。図 5-1 の下図では、特に

CaCO_3 含量の高い試料で CN コーダーによる定量値が小坂・井磧法による有機炭素量の値より明らかに高くなっている。以後、本章では小坂・井磧法による有機炭素量を用いることとする。

図 5-2 には、有機炭素量を表層から深さ約 30cm までの加重平均で計算した平均有機炭素含量を示した。その結果、初生レンジナ様土 (No.1) で非常に高く、レンジナ様土 (No.2) で急激に減少するが、その後はほぼ一定となる傾向が認められた。すなわち、第 3 章で述べた遊離炭酸塩の急激な溶解・溶脱に伴って有機物含量も低下することが再確認された。

5-3-2 腐植の形態分析

以下に述べる具体的な結果は巻末の付表に示したが、そのデータに基づいて作成したのが図 5-3 である。

まず、抽出された腐植（腐植酸+フルボ酸）の全有機炭素量に占める割合である腐植抽出割合については、抽出溶媒として 0.5% NaOH を用いた場合、テラロッサ様土と赤黄色土の中間型 (No.6) の A, AB 層、テラロッサ様土 (No.5) の A 層、褐色レンジナ様土 (No.3) の Ah1 層で 50%以上と比較的高い値を示したが、その他は 30~50%となつた。また、いずれの断面でも、下層で抽出割合が低下した。抽出溶媒として 0.1M ピロリン酸ナトリウム溶液（以下、0.1M S.P.P.と略す）を用いた場合には、初生レンジナ様土 (No.1), レンジナ様土 (No.2) およびテラフスカ力様土 (No.4) では、抽出割合は 0.5% NaOH とほぼ同程度、もしくはやや低下する傾向が認められた。0.5% NaOH で抽出割合が比較的高かったテラロッサ様土と赤黄色土の中間型 (No.6) の A, AB 層、テラロッサ様土 (No.5) の A 層、褐色レンジナ様土 (No.3) の Ah1 層はいずれも 0.1M S.P.P. 抽出では 30~40%に低下した。大羽 (1964) によると、NaOH は主として遊離した形態や三二酸化物（主に Al）とゆるく結合した腐植を、また、S.P.P. は Ca, Al, Fe などの多価塩基と結合した腐植を抽出すると推定されているが、なお不明の点が多い。しかし、供試土壤試料のうち、 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ が 7 以上でアルカリ性を示す試料では、腐植が主として Ca と結合して存在するため NaOH では抽出されにくいものと考えた。また、下層の抽出割合の低下は、上記の理由に加えて、より高い土壤 pH で生じ易いと考えらられ

る腐植-粘土複合体の形成に起因すると考えられる。また、0.1M S.P.P.を用いた場合、いずれの試料でも抽出割合が0.5% NaOHと比較して同等もしくは低下したが、これは、両抽出剤のpHの差異に起因する抽出能力の相違に基づくと考えた。

抽出された腐植中の腐植酸の占める割合を示す沈殿部割合(PQ)は、抽出溶媒として0.5% NaOHを用いた場合、A層で約40%を示し、下層に向かうにつれて低下した。これは、抽出された腐植ではフルボ酸が卓越していることを示している。0.1M S.P.P.を用いた場合、PQ値は0.5% NaOHの場合より増大した。つまり、抽出割合は0.5% NaOHの場合と比較して、低下するものの0.1M S.P.P.で抽出される腐植では、フルボ酸量が減少し、相対的に腐植酸の占める割合が増加した。

さらに腐植酸の単位炭素量当たりの色の濃さを示すRF値と腐植酸の色調を示す $\Delta \log K$ について述べると、RF値については抽出溶媒として0.5% NaOHを用いた場合、レンジナ様土(No.2)で最も高く、褐色レンジナ様土(No.3)が続き、その他は50以下となった。Bt層のRF値は、20~30となり極めて低い値を示した。そして、 $\Delta \log K$ はRF値に対応してBt層で高く、腐植化度は低いことがわかった。抽出溶媒として0.1M S.P.P.を用いた場合、RF値はやはり、レンジナ様土(No.2)で最も高く、初生レンジナ様土(No.1)、褐色レンジナ様土(No.3)の順に低下した。 $\Delta \log K$ は、0.5% NaOHの $\Delta \log K$ より低くなる傾向が認められた。熊田の方法(熊田・太田、1963)に従って、腐植酸のRFと $\Delta \log K$ との関係を図5-4に示した。0.5% NaOHと0.1M S.P.P.を比較した場合、概して、0.1M S.P.P.の場合の方が、RF値は高く、 $\Delta \log K$ は低くなる傾向が認められた。これは、0.5% NaOHと比較して0.1M S.P.P.の方がより腐植化度の高い腐植酸を抽出することを示している。0.5% NaOHと0.1M S.P.P.に共通した興味深い点は、初生レンジナ様土(No.1)、レンジナ様土(No.2)、褐色レンジナ様土(No.3)、テラロッサ様土と赤黄色土の中間型(No.6)および南大東島の赤色土(No.7)の各土壤断面の第2層の試料(それぞれAh2層、AB層、BA層)のRF値が第1層のRF値より高く、 $\Delta \log K$ も第2層で最も低くなった。これは、第1層には常に新鮮な植物残渣が混入され、第2層より腐植酸の腐植化度が低下することによると考えられる。

ところで熊田(1963)および熊田・太田(1965)は、本州中部の湿润温帯地域

下の豊橋市近郊の石灰岩に由来する土壌における腐植化過程を研究し、土壌 pH の異なる各種のレンジナ様土の腐植組成の遷移を検討した。その結果、腐植集積量は、土壌 pH が弱アルカリ性から中性にかけて増加し、逆に酸性側になると減少する傾向があると報告した。さらに、熊田（1963）は、0.1M NaOH と 0.1M S.P.P. の連続抽出を行い、0.1M NaOH に抽出される腐植酸を遊離形、0.1M S.P.P. で抽出される腐植酸を結合形と呼んだ。レンジナ様土の土壌 pH が弱アルカリ性から中性を経て酸性になるにつれて、腐植酸の型は Rp・B 型（前者は遊離形、後者は結合形）から Rp~B・A 型となり、ついで Rp~B・B 型に変わり、最後に P・P 型となる述べている。また、土壌 pH の低下に伴い腐植の大部分は遊離形となることを示した。

本研究でも、亜熱帯湿润気候下の隆起サンゴ礁段丘上の土壌ではあるが、腐植集積量は、弱アルカリ性で最も多く、中性ないし酸性側になると低下した。しかし、その低下傾向は非常に顕著であり、これは、温帶湿润気候下に比べて亜熱帯湿润気候下の腐植の分解速度が非常に速いことに起因していると考えた。ところで図 5-4 に示した腐植酸の型（熊田の区分による）は、抽出溶媒として 0.5% NaOH を用いた場合、初生レンジナ様土（No.1）の Ah2 層が P_{\pm} 型、レンジナ様土（No.2）の Ah2, A3 層が P_0 ないし B 型を示した以外は、すべて Rp 型で腐植化度は低く、土壌間の差異が認められなかった（図 5-4）。しかし、0.1M S.P.P. を用いた場合、土壌間の差異が顕著になった（図 5-4 および図 5-5）。図 5-5 に示した腐植酸の吸光曲線とともに考えると、土壌 pH の低下に伴って初生レンジナ様土（No.1）が P_+ 型、レンジナ様土（No.2）が B ないし A 型、褐色レンジナ様土（No.3）が B 型、テラフスカ様土（No.4）が Rp 型、テラロッサ様土（No.5）およびテラロッサ様土と赤黄色土の中間型（No.6）が Rp ないし P_0 , P_{\pm} , P_{++} 型、南大東島の赤色土（No.7）および黄色土（No.8）が Rp 型となった。

したがって、亜熱帯湿润気候下の隆起サンゴ礁段丘上の土壌の場合、その発達段階とともに腐植酸の型は、Rp/P 型（前者は 0.5% NaOH 抽出、後者は 0.1M S.P.P. 抽出）から Rp/B～A 型に変わり、Rp/B 型を経て、Rp/Rp~P 型となる。亜熱帯湿润気候下の隆起サンゴ礁段丘上の土壌の腐植化過程は、湿润温帶気候下の石灰岩に由来する土壌における腐植化過程と基本的には一致するが、出発点である初生レ

ンジナ様土が P 型を示すのが大きく異なる点である。これは、腐植酸全体に占める Pg (P 型腐植酸の緑色部分) 含量 (Sato, 1974) が、初生レンジナ様土 (No.1) の Ah1 層および Ah2 層で、それぞれ、1.8% および 2.4% を示し、初生レンジナ様土の P 型腐植酸は Pg の存在によると考えられ、モクマオウなどの針葉樹の影響ではないかと推定される。また、河田 (1975) は、熊田らとは分析方法が多少異なるが、中性付近のレンジナ様土でも腐植酸の型が $R_p \cdot P \sim P_{\pm}$ 型を示し、腐植化度が特に高くない場合があることを指摘している。河田・小島 (1976) によると、琉球諸島（沖縄）におけるレンジナ様土の腐植は、腐植酸の型は様々だが、全般的に腐植化度が著しく高いと報告している。

次に光学的性質の一つである 0.1M S.P.P. で抽出される腐植酸の吸光曲線を図 5-5 に示した。

初生レンジナ様土 (No.1) は、第 1 層、第 2 層ともに 615nm, 570nm 付近に明瞭な肩状の吸収帯を示すことから、 P_{\pm} 型と判断した。また、テラロッサ様土 (No.5) の 615nm, 570nm 付近に肩状の吸収帯が存在することから $R_{p\pm}$ 型と判断できる。

5-3-3 腐植の土壤中の存在形態

金子 (1984) によると、石垣島および沖縄本島南部の隆起サンゴ礁段丘上の土壤の腐植の形態について、低位段丘面上のレンジナ様土では、豊富なカルシウムの存在下で腐植が集積し、カルシウムと結合した腐植が多く存在するが、腐植酸の腐植化度は低く、中位段丘下位面のテラフスカ様土では、腐植の集積がさらに進行し、カルシウムと結合した腐植酸量は減少するが、腐植酸量の増大とともに腐植化度は高まり、中位段丘上位面の斑紋のあるテラフスカ様土では、腐植は分解を始めやや減少するが、腐植化度はさらに高まり、高位段丘面のテラロッサ様土では腐植が減少し、腐植酸量も減少してその腐植化度も低下を示すというように地形面に対応して腐植の形態が変化していくことを明らかにしている。

図 5-6 に示したように、供試土壤の 1M 酢酸アンモニウムに抽出される交換性および遊離炭酸塩の溶解に基づくと考えられる溶出 Ca 量 (第 3 章) と有機炭素量との間に比較的高い相関 ($r=0.748$) があることから、大部分の腐植は Ca イオンと結合していることが示唆された。ここでは、さらに 0.1M ピロリン酸ナトリウム溶液

(pH10) によって抽出される Fe, Al, Ca および C を定量し、これら金属イオンと腐植との結合について検討した。

図 5-7 に示したように、ピロリン酸ナトリウム抽出鉄 (Fepyr) は、初生レンジナ様土 (No.1) からテラフスカ様土 (No.4) に至るまでほぼ一定であるが、テラロッサ様土 (No.5) とテラロッサ様土と赤黄色土の中間型 (No.6) で比較的高い値を示した。そして、南大東島の赤色土 (No.7) および黄色土 (No.8) で再び低い値となった。ピロリン酸ナトリウム抽出アルミニウム (Alpyr) は、初生レンジナ様土 (No.1) で非常に高い値を示した。レンジナ様土 (No.2) からテラフスカ様土 (No.4) までは徐々に増加し、テラロッサ様土 (No.5) とテラロッサ様土と赤黄色土の中間型 (No.6) で高く、南大東島の赤色土 (No.7) および黄色土 (No.8) では表層で低く、下層で高くなる傾向が認められた。ピロリン酸ナトリウム抽出カルシウム (Capyr) は、初生レンジナ様土 (No.1) からテラフスカ様土 (No.4) に至るまでほぼ一定で高い値を示した。テラロッサ様土 (No.5) の BC2 層、テラロッサ様土と赤黄色土の中間型 (No.6) の A, AB 層、南大東島の赤色土 (No.7) の A 層を除けば、テラロッサ様土 (No.5) 以降は、減少傾向を示した。Capyr は、初生レンジナ様土 (No.1) からテラフスカ様土 (No.5) に至るまでほぼ一定で高い値を示したこと、土壌の pH(H₂O) が 7 以上のアルカリ性を示すことと非常に良く対応している。したがって、pH(H₂O) 7 以上のテラロッサ様土 (No.5) の BC2 層、テラロッサ様土と赤黄色土の中間型 (No.6) の A, AB 層、南大東島の赤色土 (No.7) の A 層は、いずれも Capyr が高い。しかし、土壌全体ではテラロッサ様土 (No.5), テラロッサ様土と赤黄色土の中間型 (No.6), 南大東島の赤色土 (No.7) では、減少傾向を示した。やはり、pH と非常によく対応していると考えられる。

ピロリン酸ナトリウム抽出炭素 (Cpyr) と鉄 (Fepyr), カルシウム (Capyr) との関係を図 5-8 に示した。初生レンジナ様土 (No.1) からテラフスカ様土 (No.4) に至る段階では、腐植の大部分が豊富なカルシウムと結合して存在していることがわかる。これは、この段階の腐植の大部分が Ca 型腐植であることを示唆している。テラロッサ様土 (No.5) から南大東島の赤色土 (No.7) および黄色土 (No.8) では、カルシウムの溶脱に伴い、Ca 型腐植が減少し、腐植の一部は Fe と錯体を形成して

いふと考へられる。つまり、この段階に達すると、土壤腐植は、遊離腐植と植物複合体として存在していると考えられる。

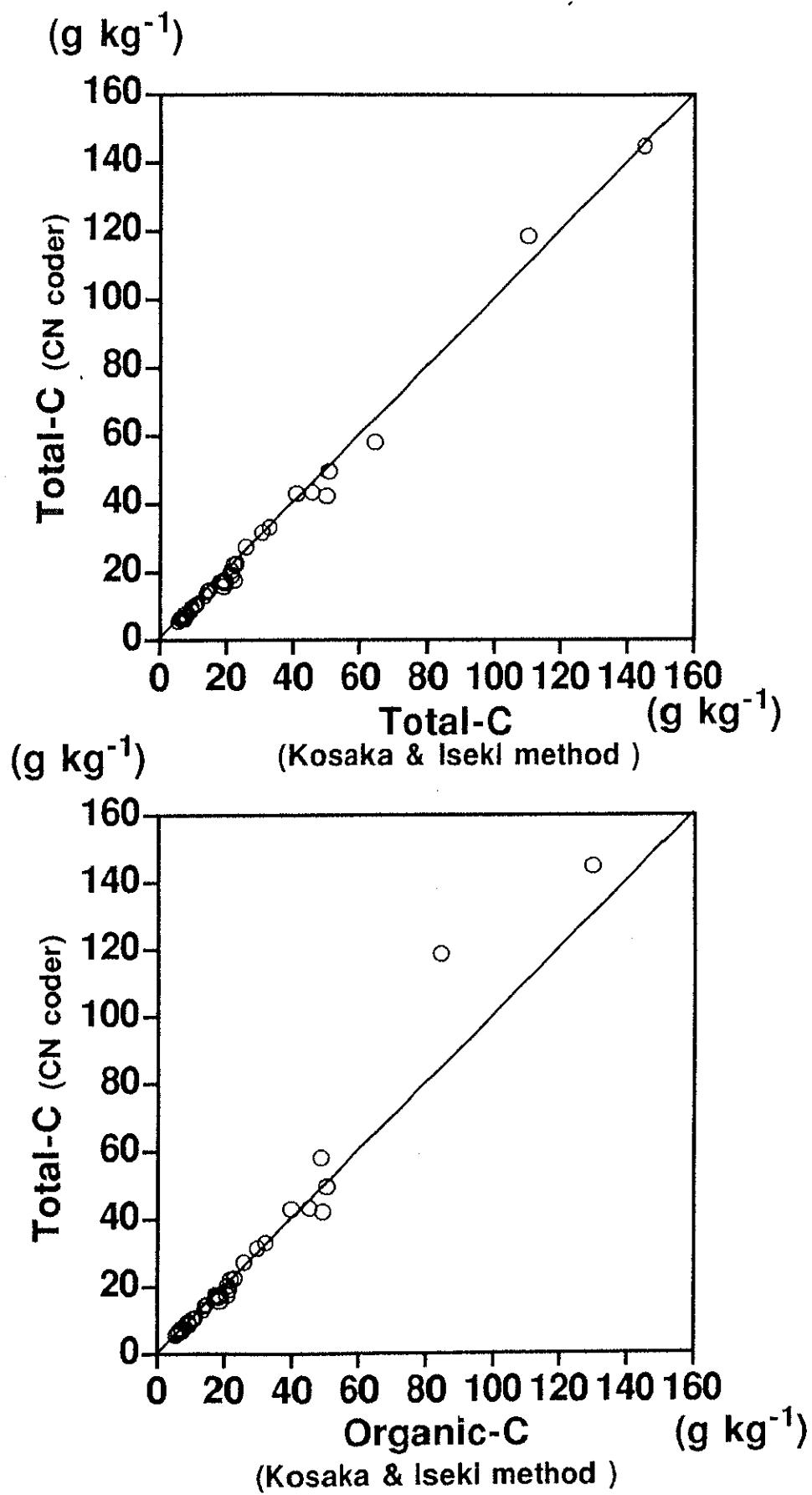


Fig.5-1 Total and organic carbon contents of the soils of Kikai and Minami-Daito Islands.

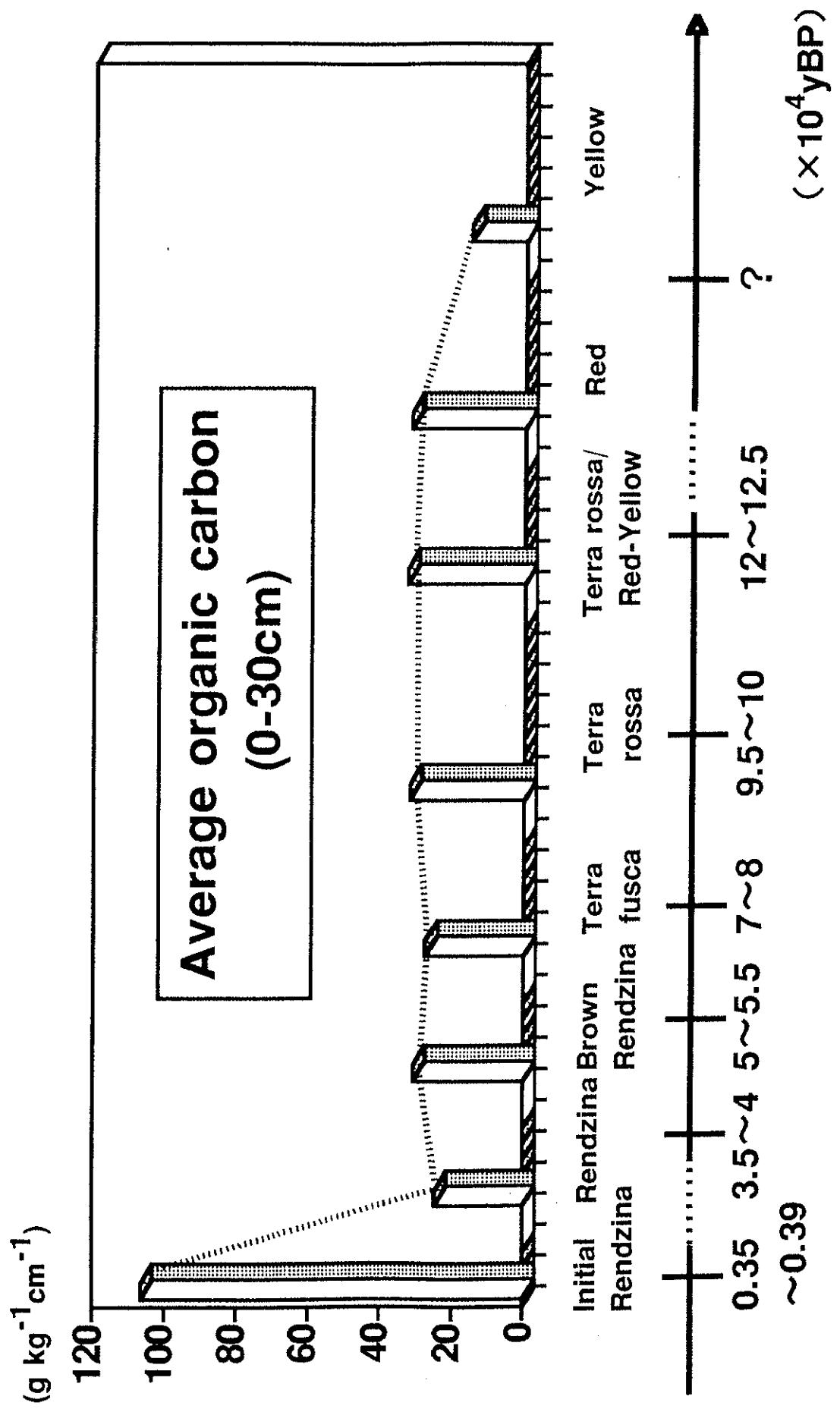


Fig.5-2 Changes of average organic carbon contents of the soils on the raised coral reef terraces.

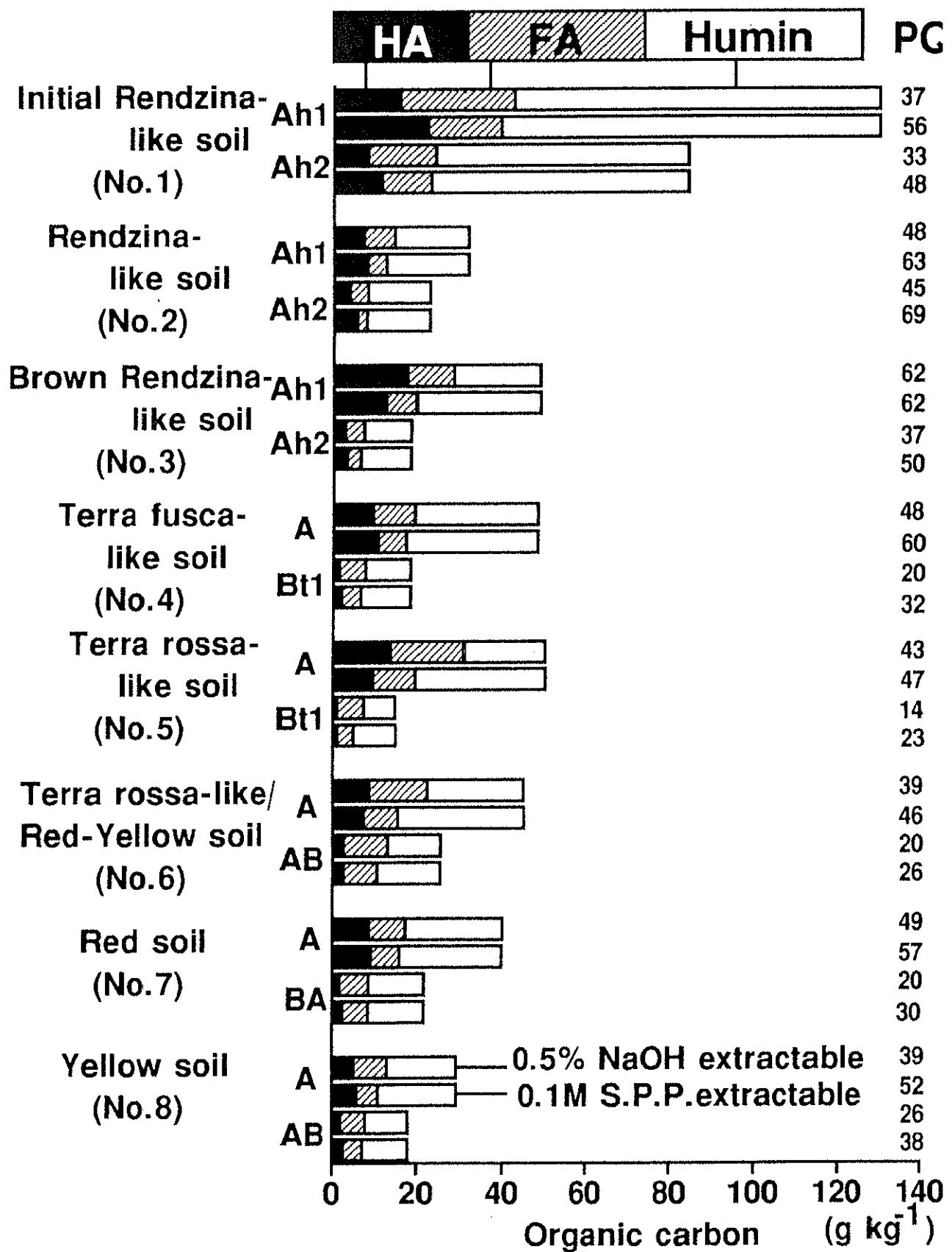
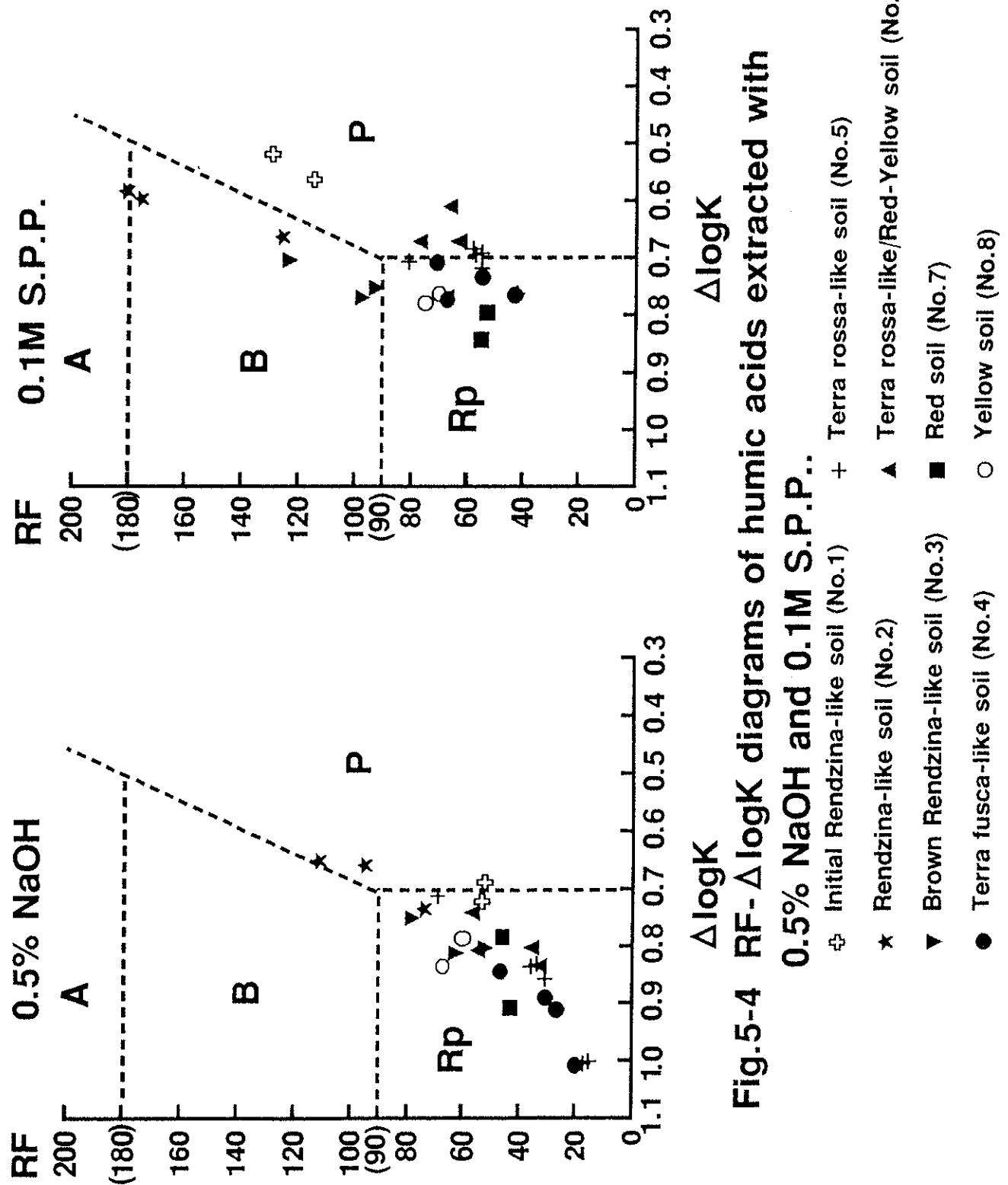


Fig.5-3 Humic acid(HA), fulvic acid(FA) and humin contents in the soils according to KOBO and OBA's method.



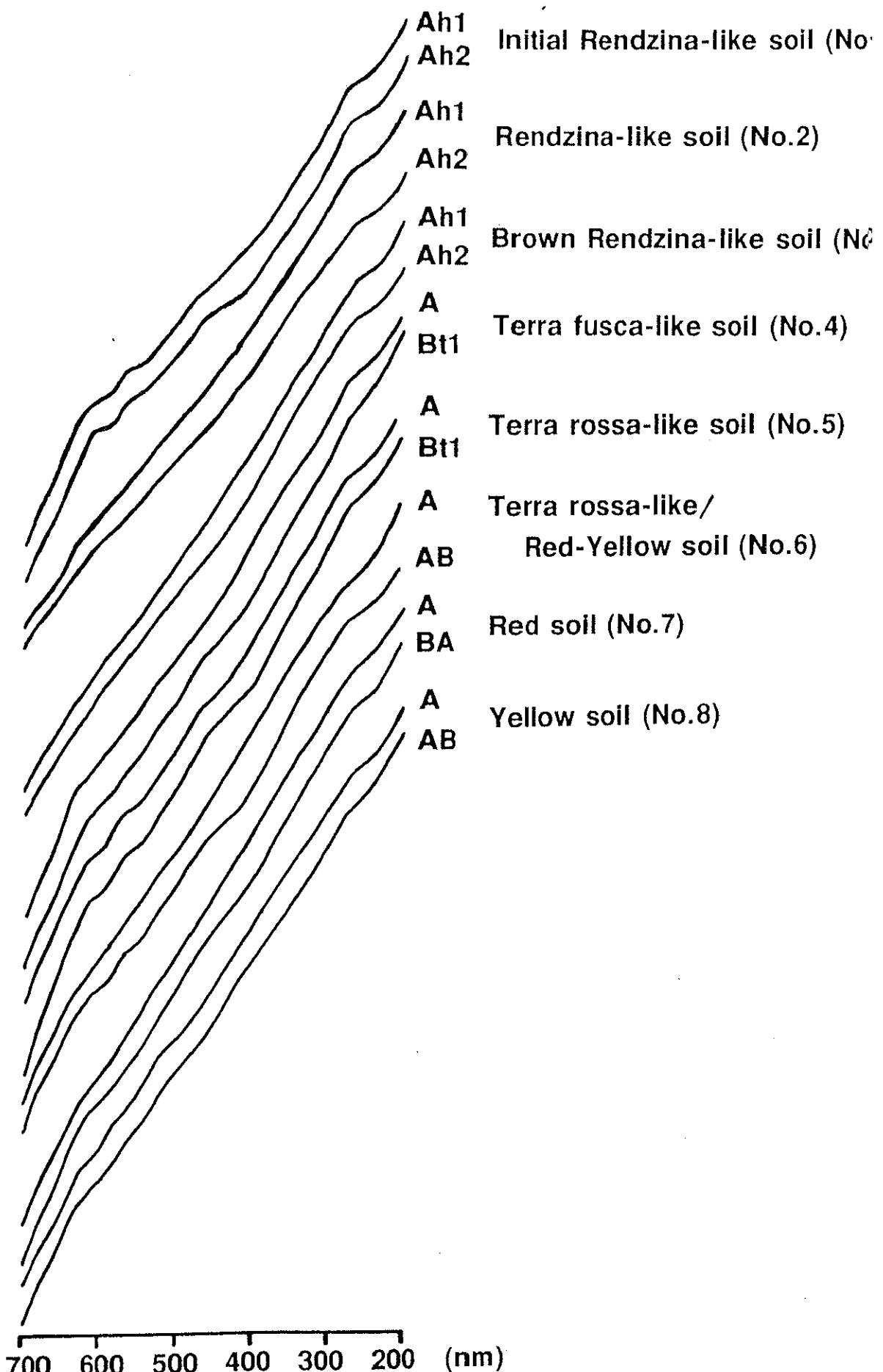


Fig.5-5 Absorption spectra of humic acids extracted with 0.1M S.P.P..

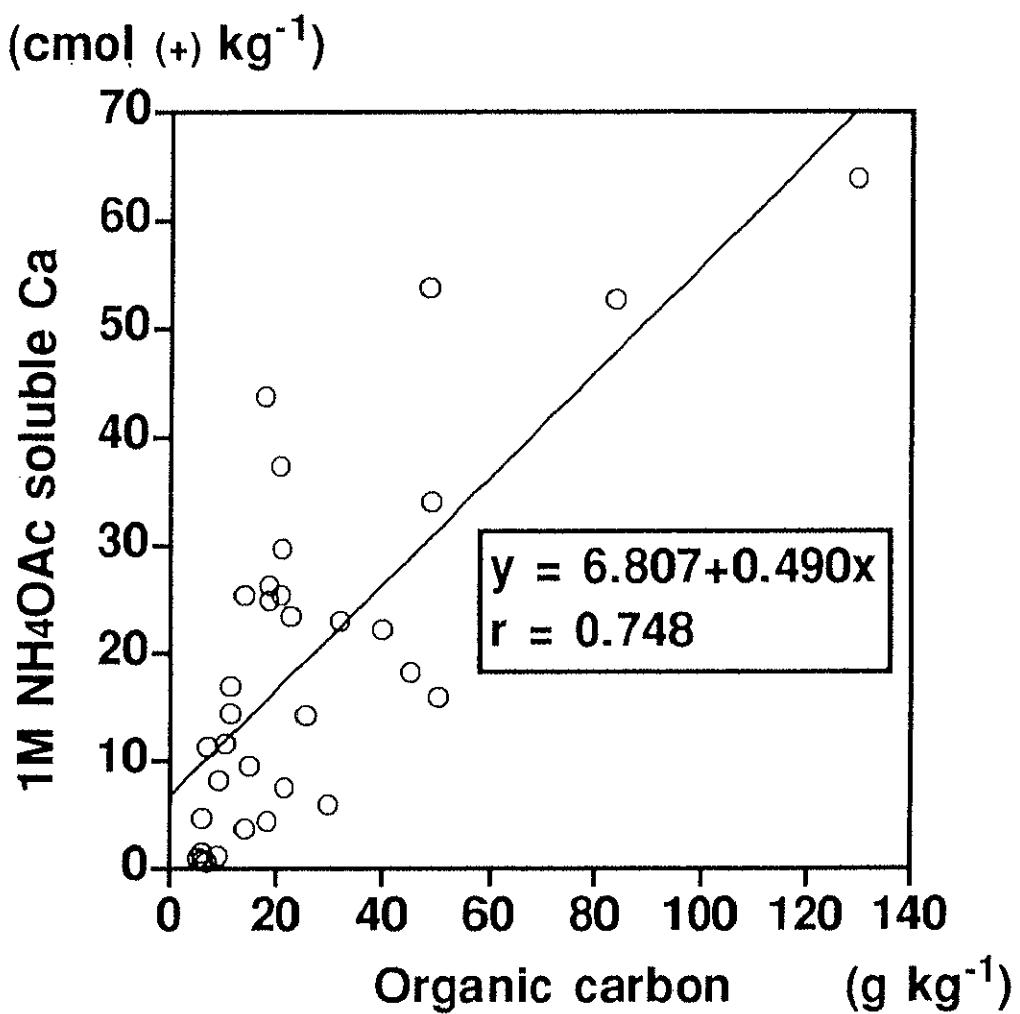


Fig.5-6 Relationship between organic carbon and 1M NH₄OAc soluble Ca.

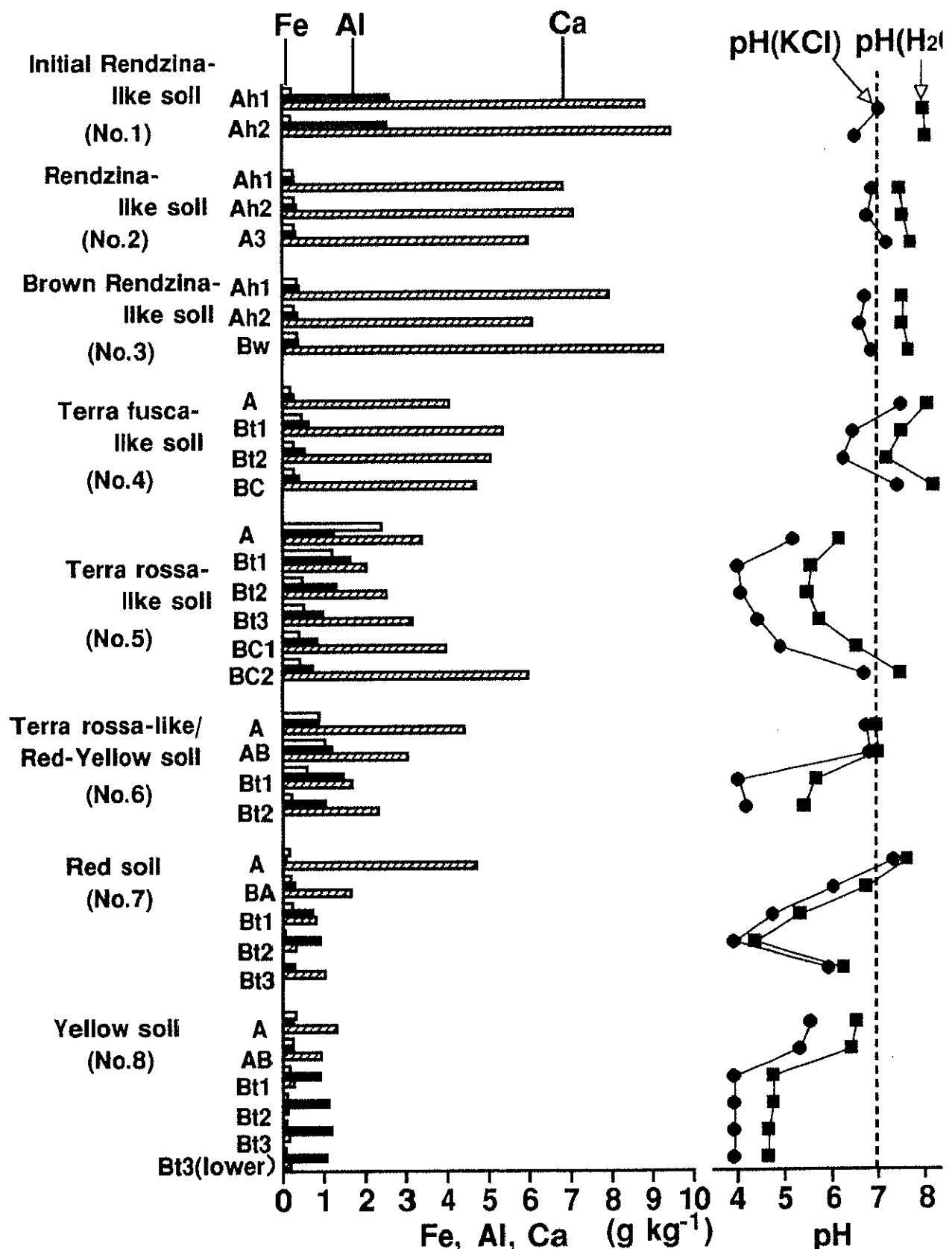


Fig.5-7 0.1M S.P.P. extractable Iron, aluminium and calcium from the soils of Kikai and Minami-Daito Islands.

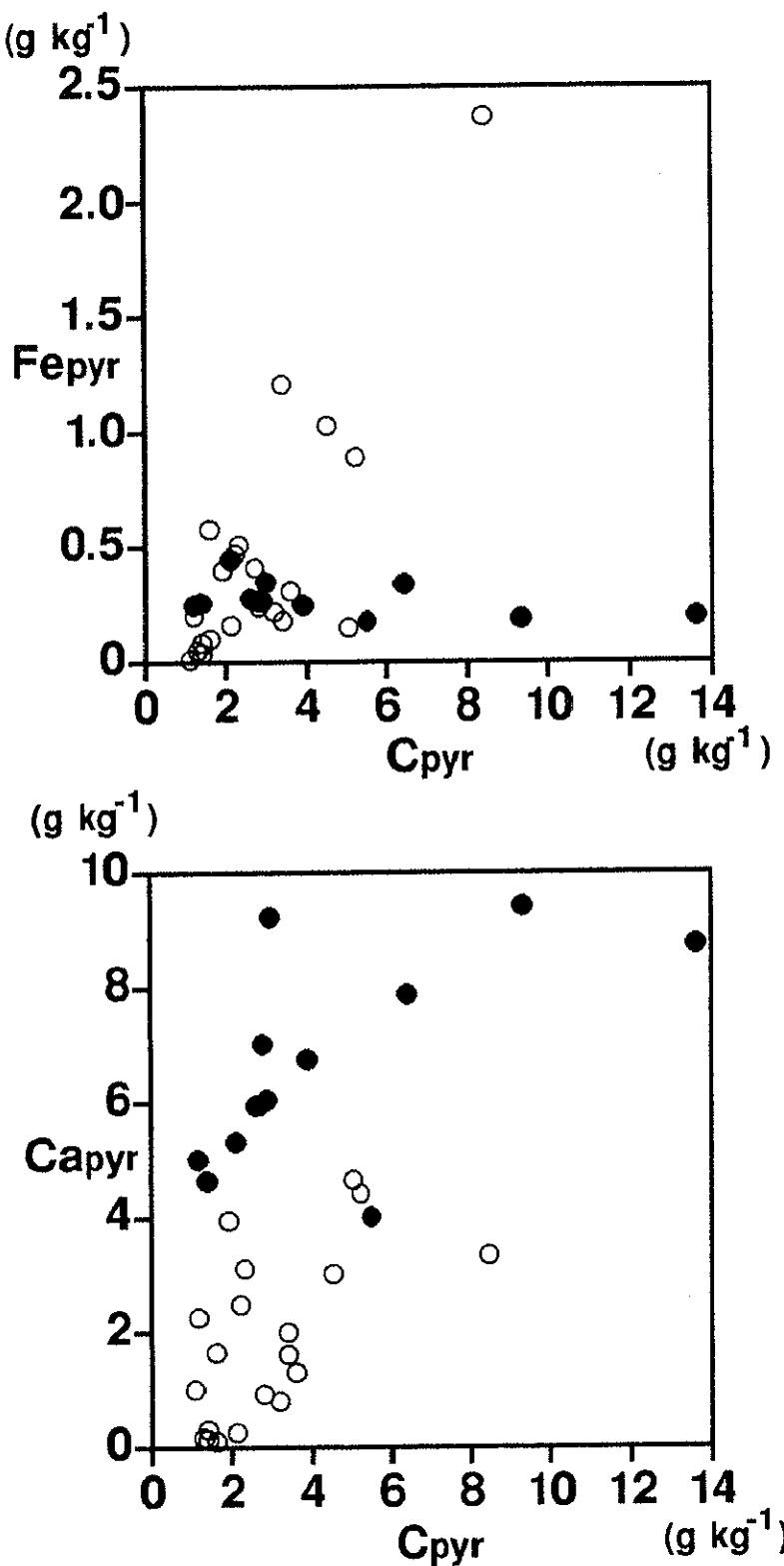


Fig.5-8 Relationship between carbon and Iron or calcium extracted with 0.1M S.P.P. from the soils of Kikai and Minami-Daito Islands.

- Initial Rendzina-like soil(No.1) ~ Terra fusca-like soil(No.4)
- Terra rossa-like soil(No.5) ~ Yellow soil(No.8)

5-4 要約

隆起サンゴ礁段丘上の発達段階を異にする土壤の腐植の形態分析および腐植と錯体形成している主要な金属イオンの0.1M ピロリン酸ナトリウム抽出による定量を行い、隆起サンゴ礁段丘上の土壤発達過程に伴う腐植の形態変化を検討し、次のことことが明らかとなった。

- ① 遊離炭酸塩を含む土壤の場合、有機炭素量を正確に定量するためには、前処理として CaCO_3 中の無機炭素を分解後、試料中に残った有機炭素を定量するという小坂・井磧法の方が CN コーダーよりも優れている。
- ② 表層から深さ約 30cm まで加重平均で計算した平均有機炭素含量は、初生レンジナ様土（No.1）で非常に高く、レンジナ様土（No.2）で急激に減少するが、その後はほぼ一定となる傾向が認められた。すなわち、第 3 章で述べた遊離炭酸塩の急激な溶解・溶脱に伴って有機物含量も低下することがわかった。
- ③ 抽出溶媒として 0.5% NaOH を用いた場合、腐植酸の型は、土壤間で差異がほとんど認められなかった。0.1M ピロリン酸ナトリウムでは、抽出割合が 0.5% NaOH の場合より低下するものの、PQ は増大し、その腐植酸の型は土壤の発達段階に伴い、P 型から B~A 型に変わり、B 型を経て、Rp~P 型へと変化を示した。
- ④ 有機炭素量と 1M NH_4OAc 可溶 Ca との間には、高い相関関係が認められ ($r=0.748$)、大部分が Ca 型腐植であることがわかった。
- ⑤ 0.1M ピロリン酸ナトリウムで抽出される Fe, Al, Ca および C を定量し、隆起サンゴ礁段丘上の土壤腐植は、土壤発達段階の初期では、豊富なカルシウムとかなり高い割合で結合しているが、カルシウムの溶脱に伴い、遊離し、一部は鉄と錯体を形成して存在することが明らかとなった。