

森林土壌における低分子脂肪族カルボン酸の分布と変動

1994

谷 昌 幸

寄	贈
谷	平成
昌	年
幸	月
氏	日

森林土壌における低分子脂肪族カルボン酸の分布と変動

筑波大学大学院  
農学研究科  
応用生物化学専攻

谷 昌幸

# 目次

	ページ
第1章 序論	1
1-1 低分子脂肪族カルボン酸の土壌中での生成過程と機能	1
1-2 森林土壌中の低分子脂肪族カルボン酸の動態に 関する研究の問題点	6
表	8
1-3 本研究の目的	9
第2章 土壌中の低分子脂肪族カルボン酸の定量法	11
2-1 定量法の検討	11
2-1-1 供試土壌	11
2-1-2 粗抽出液の分離	11
2-1-3 限外口過	12
2-1-4 PVP処理	12
2-1-5 エーテル液-液連続抽出	13
2-1-6 カチオン交換	14
2-1-7 高速液体クロマトグラフィーによる分析	14
表・図	16-19
2-2 土壌中の低分子脂肪族カルボン酸の定量法	20
表・図	22-23
2-3 要約	24
第3章 黒ボク土における低分子脂肪族カルボン酸の断面分布	25
3-1 供試土壌	25
3-2 実験方法	28

3-2-1	一般理化学性	28
3-2-2	低分子脂肪族カルボン酸の定量	29
3-3	結果	30
3-3-1	一般理化学性	30
3-3-2	低分子脂肪族カルボン酸の存在量	30
	表	31-32
3-4	考察	33
3-4-1	低分子脂肪族カルボン酸の総量の断面分布	33
3-4-2	各低分子脂肪族カルボン酸量の断面分布	35
3-4-3	低分子脂肪族カルボン酸の形態別存在量に 影響を与える因子	38
3-4-4	水溶態低分子脂肪族カルボン酸の総量とpHとの関係	39
	表・図	41-49
3-5	要約	50
第4章 褐色森林土およびポドゾル性土における低分子脂肪族カルボン酸		
	の断面分布	52
4-1	供試土壌	52
4-2	実験方法	55
4-2-1	一般理化学性	55
4-2-2	低分子脂肪族カルボン酸の定量	55
4-3	結果	56
4-3-1	一般理化学性	56
4-3-2	低分子脂肪族カルボン酸の存在量	56
	表	57-58
4-4	考察	59

4-4-1	低分子脂肪族カルボン酸の総量の断面分布	59
4-4-2	各低分子脂肪族カルボン酸量の断面分布	61
4-4-3	低分子脂肪族カルボン酸の形態別存在量に 影響を与える因子	64
4-4-4	水溶態低分子脂肪族カルボン酸の総量とpHとの関係	66
	表・図	67-75
4-5	要約	76
第5章	赤黄色土における低分子脂肪族カルボン酸の断面分布	78
5-1	供試土壌	78
5-2	実験方法	80
5-2-1	一般理化学性	80
5-2-2	低分子脂肪族カルボン酸の定量	80
5-3	結果	81
5-3-1	一般理化学性	81
5-3-2	低分子脂肪族カルボン酸の存在量	81
	表	82-83
5-4	考察	84
5-4-1	低分子脂肪族カルボン酸の総量の断面分布	84
5-4-2	各低分子脂肪族カルボン酸量の断面分布	87
5-4-3	低分子脂肪族カルボン酸の形態別存在量に 影響を与える因子	90
5-4-4	水溶態低分子脂肪族カルボン酸の総量とpHとの関係	92
	表・図	94-102
5-5	要約	103
第6章	淡色黒ボク土における低分子脂肪族カルボン酸の季節的変動	105

6-1	供試土壌	105
6-2	実験方法	106
6-2-1	気象データ	106
6-2-2	一般理化学性および微生物生菌数	106
6-2-3	低分子脂肪族カルボン酸の定量	106
6-3	結果	107
6-3-1	気象データ	107
6-3-2	一般理化学性および微生物生菌数	107
6-3-3	低分子脂肪族カルボン酸の存在量	107
	表・図	108-111
6-4	考察	112
6-4-1	Ah1層における低分子脂肪族カルボン酸量の季節的変動	112
6-4-2	Bw1層における低分子脂肪族カルボン酸量の季節的変動	114
6-4-3	Ah1層とBw1層における季節的変動の比較	116
6-4-4	低分子脂肪族カルボン酸の存在量に影響を与える因子	117
6-4-5	低分子脂肪族カルボン酸の形態別存在量に 影響を与える因子	119
6-4-6	水溶態低分子脂肪族カルボン酸の総量とpHとの関係	120
	図	122-132
6-5	要約	133
第7章 堆積腐植層試料の土壌への添加・培養に伴う低分子脂肪族		
	カルボン酸の変動	135
7-1	実験材料	135
7-1-1	供試土壌	135
7-1-2	堆積腐植層試料	135

7-2	実験方法	137
7-2-1	培養方法および条件	137
7-2-2	低分子脂肪族カルボン酸の定量	137
7-2-3	一般理化学性および微生物生菌数	137
7-3	結果	139
7-3-1	一般理化学性および微生物生菌数	139
7-3-2	低分子脂肪族カルボン酸の存在量	139
	表	140-142
7-4	考察	143
7-4-1	ポドゾル性土堆積腐植層試料の比較	143
7-4-2	ポドゾル性土および褐色森林土Oe層の比較	145
7-4-3	水分条件を異にする培養結果の比較	148
7-4-4	低分子脂肪族カルボン酸が土壌の化学性に及ぼす影響	150
7-4-5	低分子脂肪族カルボン酸の存在量に影響を与える因子	151
	表・図	153-158
7-5	要約	159
第8章	総合考察	161
8-1	森林土壌における低分子脂肪族カルボン酸の分布とその要因	162
8-1-1	各土壌型間の低分子脂肪族カルボン酸の分布の差異	163
8-1-2	各断面内の低分子脂肪族カルボン酸の分布に関わる要因	167
8-1-3	低分子脂肪族カルボン酸の存在形態に影響を及ぼす要因	170
	表	173
8-2	森林土壌における低分子脂肪族カルボン酸の変動とその要因	174
8-2-1	低分子脂肪族カルボン酸の短期的な変動に関わる要因	174
8-2-2	低分子脂肪族カルボン酸の長期的な変動に関わる要因	175

8-2-3	低分子脂肪族カルボン酸の変動と時間因子との関係	176
8-3	森林土壌中の低分子脂肪族カルボン酸が土壌の化学性に 及ぼす影響	178
	表	180
第9章	結論	181
	図	184
	要約	185
	謝辞	192
	引用文献	193



## 第1章 序論

土壌中の有機成分(土壌有機物)は、腐植物質と非腐植物質の2つに大きく分けられる。腐植物質は、土壌有機物が長い年月の間に部分的な分解と重縮合を重ねながら形成される高分子重合物の混合物であり、比較的安定な構造を持つ難分解性有機物である(鉄塚 1984)。一方、非腐植物質は、植物、動物および微生物の腐朽物や代謝産物に主に由来し、あまり変質を受けずに土壌中に放出される有機物の混合物であり、炭水化物、アミノ酸、タンパク質、脂質、リグニン、核酸、色素、ホルモン、および有機酸など、その種類は多岐に及ぶ(Tan 1986)。また、これらの有機物は一般的に、腐植物質と比較して、その含量は低いものの、動的な有機物であると考えられる。とくに、低分子有機酸は、金属イオンとの反応性の高いカルボキシル基、フェノール性水酸基、およびエノール性水酸基などの官能基を有し、水溶性であるため断面内の可動性が高いことから、非常に重要な物質であると考えられる(Stevenson and Vance 1989)。本研究では、低分子有機酸の中でも、アミノ酸やフェノール酸などよりも土壌溶液中の濃度が高く(Stevenson and Fitch 1986)、さらに、アルミニウム、鉄および銅などの金属との反応性が高く、より動的な有機酸である低分子脂肪族カルボン酸に注目して研究を行った。

### 1-1 低分子脂肪族カルボン酸の土壌中での生成過程と機能

低分子脂肪族カルボン酸(low-molecular-weight aliphatic carboxylic acid, LACAと略す)は、森林土壌や農耕地土壌などの様々な土壌中に普遍的に存在し、土壌生成や土壌の性質、とくに化学性や生物性に大きな影響を与える物質であると考えられている。そこでまず、これまで明らかにされてきたLACAの土壌中での生成過程と機能について述べる。

本研究で対象とした森林土壌中の低分子脂肪族カルボン酸(LACA)の生成過程

では、その給源として、主に植物と微生物の2つに大きく分けることができる(Stevenson 1967; Stevenson and Vance 1989)。植物からは、根の分泌物として、あるいは落葉・落枝を主体とする堆積腐植層からの浸出液として土壤中に供給される。また、樹幹流や林内雨として植物の地上部からの供給もあると考えられる(Stevenson and Vance 1989)。一方、微生物からは、代謝産物として土壤中で生産される(Stevenson 1967)。さらに、極めて少量ではあるが、雨水中にギ酸および酢酸が含まれる(田中ら 1988)。

植物根の分泌物中のLACAは、土壤中のリン酸可溶化を促進する機能があると考えられるために多くの研究が行われた。たとえば、リン酸欠乏条件下のホワイトルピナス(Gardner et al. 1983)、アルファルファ(Lipton et al. 1987)などの草本植物の根からクエン酸、リンゴ酸およびコハク酸の放出が認められた。また、Hoffland (1992)は、アブラナ根からのクエン酸およびリンゴ酸などの有機酸放出が、リン鉱石の可溶化を増加させる手段として非常にその影響が大きいことを報告した。一方、木本植物では、ヤマモガシ(*Banksia integrifolia* L.f.)の根圏は堆積腐植層と比較して約10倍以上の濃度のクエン酸およびリンゴ酸などの有機酸を含むこと(Grierson 1992)、数種のマツの幼植物の根は高濃度の酢酸およびシュウ酸を分泌すること(Smith 1969)、3種類の樹種(*Betula alleghaniensis*, *Fagus grandifolia*, *Acer saccharum*)の成木の新鮮な根は分泌物中に多量の酢酸、シュウ酸、クエン酸、フマル酸、コハク酸およびリンゴ酸を含むこと(Smith 1976)などが報告されている。また、Pohlman and McColl (1988)は、ダグラスモミ、オニヒバ植生下の堆積腐植層浸出液について、シュウ酸、マレイン酸、アコニット酸、リンゴ酸およびフマル酸の同定・定量を行っている。

微生物の代謝産物として生産されるLACAについては、その種類が細菌と糸状菌によって異なることが指摘されている。Stevenson(1967)は、細菌が主に揮発性LACAであるギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などを生産し、糸状菌は主

に不揮発性LACAであるシュウ酸およびクエン酸を生産すると述べている。また、Stevenson(1967)によれば、乳酸が主に細菌および糸状菌によって、フマル酸、コハク酸およびリンゴ酸が主に糸状菌によって、酢酸が*Acetobacter*によって、クエン酸が*Aspergillus*や*Penicillium*によって生産されることが言及された。また、VA菌根菌を含む多くの糸状菌が多量のシュウ酸を生産し、シュウ酸カルシウムの結晶が土壌-菌糸体境界面に存在すること(Jurinak et al. 1986)、ダグラスモミ植生下の*Hysterangium crassum*のマット状菌糸体にシュウ酸カルシウムが集積すること(Cromack et al. 1979)などが認められた。一方、Berthelin and Belgy(1979)は、強酸性条件下のある種の細菌、とくに*Pseudomonas*が多量のシュウ酸を生産することを報告した。Illmer and Schinner (1992)は、無機リン酸塩を可溶化する高い能力を持った2種類の菌株(*Penicillium*と*Pseudomonas*)を森林土壌から単離し、それらの菌株が培地中にグルコン酸、乳酸およびクエン酸を放出することを報告した。

このように、森林土壌では、堆積腐植層の性状、植物根や微生物の土壌中での活性、およびそれらに大きく影響を及ぼす植生などの因子が、LACAの土壌中での動態を考える上で非常に重要であると考えられる。とくに、LACAは微生物相の影響を強く受ける動的な物質であり、様々な有機栄養細菌や糸状菌に基質として用いられることから、分解され易い物質であることが指摘されている(Wang et al. 1967b; Stevenson 1982)。従って、土壌中のLACAは、常に生産と分解の平衡状態の下に存在すると考えられ、土壌中に存在している時間は比較的短いと考えられる(Stevenson 1982)。

ところで、土壌中のLACAは、多くの研究者によって、次のように大きく3つの機能を持つことが考えられている。

まず第一に、LACAは、錯体形成反応およびプロトン供給能を通して、鋳物、岩石、金属などの溶解(Stevenson 1967; Pohlman and McColl 1986; Manley and

Evans 1986; Pohlman and McColl 1988; Leyval and Berthelin 1991), それに伴うアルミニウム・鉄などの金属の移動・集積(Stevenson 1967; Evans 1986; Hue et al. 1986), 植物の必須微量元素である亜鉛, 銅などの植物根への供給(Inskeep and Baham 1983)などに大きな役割を果たしている。このような研究のほとんどがLACAの錯体形成能に着目しているのに対し, Manley and Evans (1986)は, 有機酸による長石の溶解に伴って放出されたアルミニウムの量は, 錯体形成能よりもむしろ酸の強度との関連が高いと指摘している。また, LACAとアルミニウム・鉄との錯体形成反応とその移動・集積は, ポドゾル化作用に含まれる主要なメカニズムの1つであると考えられている(De Coninck 1980)。さらに, LACAは, アルミニウム・鉄の水酸化物の水酸基に配位することにより, アルミニウムの加水分解反応に影響を与え, とくにクエン酸がアルミニウム水酸化物の結晶化阻害あるいは沈澱生成物の表面特性の変化を引き起こすこと(Kwong and Huang 1977; 1979a; 1979b; 1981), クエン酸および酒石酸が, ある特定の配位子/アルミニウムモル比の場合, 疑似ベーマイトの生成を促進・安定化すること(Violante and Huang 1984; 1985), クエン酸がヒドロキシアルミニウムイオンとオルトケイ酸との相互作用に影響し, 短周期型アルミノケイ酸塩鉱物であるアロフェンおよびイモゴライトの生成を阻害すること(Inoue and Huang 1984; 1985), クエン酸がモンモリロナイトの層間へのヒドロキシアルミニウムの収着を促進すること(Goh and Huang 1984; 1985; 1986), クエン酸がレピドロクロサイトの生成と安定性に大きな役割を果たすこと(Krishnamutri and Huang 1993)など, 土壌中の粘土鉱物の生成と性質に影響を及ぼすことが報告されている。

第二に, LACAは, 土壌粒子表面での配位子交換反応により, 植物への可給態養分の供給(Stevenson 1967)や硫酸塩・リン酸塩イオンなどの無機アニオンの吸着および動態に影響を及ぼし, 土壌粒子表面での化学的諸過程の変化に大きな役割を果たす(Stumm 1986)。とくに, 最近では, 酸性降水物による土壌中へ

の硫酸塩イオンの負荷に伴い、LACAが土壌中での硫酸塩イオンの動態に影響を及ぼすことが注目されている(Gobran and Nilsson 1988; Inskeep 1989; Evans and Anderson 1990)。また、作物生産向上のために、LACAが錯体形成反応と配位子交換反応の複合的な作用によってリン酸を可給化することも注目されている(Schwartz and Martin 1955; Fox et al. 1990; Hue 1991; Fox and Comerford 1992; Violante and Gianfreda 1993)。また、シュウ酸およびクエン酸は、土壌のカチオン-アニオンバランスには影響を与えるものの、植物のカチオン吸収への影響はあまり大きくないことが報告されている(Kuiters and Mulder 1993a; 1993b)。

第三に、LACAは植物毒素(ファイトトキシン)として働き、とくに揮発性LACAである酢酸、酪酸およびプロピオン酸が、土壌が嫌氣的である場合に活発に生産され(Stevenson 1967; Rao and Mikkelsen 1977; Lynch et al. 1980a)、それらのLACAが、イネ、ムギあるいはダイズなどの根の伸長を阻害することが知られている(Lynch 1980; Lynch et al. 1980b)。とくに日本では、1950年代から1960年代にかけて、揮発性有機酸による水稻根の伸長阻害や養分吸収阻害について、多くの研究が行われた(高井 1958a; 高井 1958b; 瀧嶋 1960; 瀧嶋ら 1960; 瀧嶋 1961; 山根・佐藤 1966a; 山根・佐藤 1966b)。

## 1-2 森林土壌中の低分子脂肪族カルボン酸の動態に関する研究の問題点

土壌中の低分子脂肪族カルボン酸(LACA)は、1-1節で述べたように多様な生成過程と機能を持つことが多くの研究者により指摘されているものの、その研究成果の多くは、実際の土壌中での存在量、存在形態、および組成を考慮していない実験から得られたものが多いという問題がある。土壌中のLACAは、生産と分解の動的平衡状態として存在量および組成が決定される。そして、その存在量は、糖類などと比較して一般的に少ないと考えられている(Huang and Violante 1986)。長期間にわたる土壌生成や土壌の諸性質に及ぼすLACAの影響を調べるには、実際の土壌中での存在量、存在形態および組成が明らかにされなければならない。

従来、我国では、水田土壌中の揮発性有機酸について、その定量法や土壌への吸着量などに関する検討が行われてきたが、森林土壌中のLACAを含む有機酸についてはほとんど研究例がない。また、諸外国でも、1950年代から1960年代にかけて、グルコースの土壌への添加・培養実験(Schwartz et al. 1954)、土壌有機酸の定量法の検討(Wang et al. 1967a)、サトウキビ新鮮葉の水分条件を異にする土壌への添加・培養実験(Wang et al. 1967b)などが行われたが、実際の土壌中に存在するLACAの量および組成を研究した例はほとんどない。そして、筆者の知る限りでは、フランスの森林土壌溶液中のLACAの存在量および組成が検討され、土壌生成作用や腐植形成の生化学的作用の観点から研究された例(Bruchert 1970; Bruchert and Vedy 1970)があるだけである。

また、本研究にとって最も基本的に重要な定量法については、1950年代から1960年代にかけての日本で、シリカゲルクロマトグラフィーを分析方法として用いた定量法が検討され、土壌抽出液の前処理としては、エーテル抽出やイオン交換法などが試みられた(高井 1958a; 高井 1958b; 瀧嶋 1960; 山根・佐藤 1966a; 山根・佐藤 1966b)。近年では、分析方法としてガスクロマトグラフィー(犬伏

ら 1986)や高速液体クロマトグラフィー(Lawongsa et al. 1987)を用いた研究が行われている。諸外国では、近年、とくにアメリカ合衆国において、森林の堆積腐植層抽出液(Pohlman and McColl 1988; Fox and Comerford 1990; Tam and McColl 1991)および森林土壌溶液(Hue et al. 1986; Fox and Comerford 1990; Tam and McColl 1991)に含まれる低分子有機酸について、高速液体クロマトグラフィーを用いた分析が行われた。例えば、Hue et al.(1986)は、Ultisolsの土壌試料(E層, EB層, BE層)について、遠心分離によって土壌溶液を採取し、口過後の溶液を凍結乾燥、希硫酸に再溶解して濃縮したサンプルの分析を行った。Fox and Comerford(1990)は、Entisols, UltisolsおよびSpodosolsの堆積腐植層および土壌試料(0~15cm)について、希塩酸(pH4.3)を加えて放置し、重力および吸引によって浸出した溶液を口過したサンプルを分析した。Tam and McColl(1991)は、Alfisolsの堆積腐植層の試料については希硫酸(pH3.0と4.5)を加えた後の浸出液を口過したサンプルを、土壌試料(4~6cm)については希硫酸(pH4.5)を加えて振とうと遠心分離をした後、口過したサンプルを、それぞれ、分析した。しかしながら、上述のように、各研究間で、試料からの土壌溶液ないし粗抽出液の採取方法とその前処理方法などが異なっているために、研究結果の相互比較が難しいのが問題である。とくに、土壌中でのLACAの存在形態を考慮した抽出剤の選択が行われていないため、単純な存在量の比較さえ難しいと言える。

また、各研究者により、同定・定量を行ったLACAの種類が異なることも問題である。これまでに、土壌あるいは堆積腐植層中に同定されたLACAは、表1-1に示したように14種類であり、根の分泌物あるいは微生物による代謝生産物中に同定されたLACAは15種類である。LACAは土壌中で、1-1-1項で述べたように、様々な生成過程があるため、その種類が多岐に及ぶことは十分に予想できるが、現状では、各研究間での比較検討は非常に困難であると言わざるを得ない。

Table 1-1. Summary of low-molecular-weight aliphatic carboxylic acids identified in the soil samples, forest litters, root exudates, and metabolic products of microorganisms.

	Soils or forest litters										Paddy soils					Sum of a number of researches
	Schwartz et al. 1954	Wang et al. 1967	Bruckert 1970	Hue et al. 1986	Pohlman & McColl 1988	Fox & Comerford 1990	Tam & McColl 1991	Takai 1958	Takijima 1960	Yamane & Sato 1966	Inubushi et al. 1986	Lawongsa et al. 1987				
Acetic acid	+	+	+					+		+	+	+	8			
Aconitic acid					+	+							2			
Butyric acid		+							+	+			5			
Citric acid			+	+		+							5			
Formic acid	+	+		+					+				7			
Fumaric acid				+		+							3			
Glycolic acid													0			
Gluconic acid													0			
Lactic acid			+	+		+		+				+	5			
Maleic acid				+					+				2			
Malic acid		+	+	+		+							5			
Malonic acid		+	+	+									3			
Oxalic acid		+	+	+		+							6			
Propionic acid		+		+		+		+				+	5			
Succinic acid			+	+		+		+					5			
Tartaric acid		+											1			

	Root exudates			Metabolic products of microorganisms					Sum of a number of researches				
	Smith 1969	Spakhov & Spakhova 1970	Smith 1976	Smith 1983	Gardner et al. 1987	Lipton et al. 1987	Hoffland 1992	Stevenson 1967		Berthelin & Belgy 1979	Cromack et al. 1979	Juninak et al. 1986	Illmaer & Schinner 1992
Acetic acid	+		+					+					3
Aconitic acid			+										1
Butyric acid								+					1
Citric acid			+	+		+	+	+				+	6
Formic acid								+					1
Fumaric acid			+					+					3
Glycolic acid		+											1
Gluconic acid								+				+	1
Lactic acid												+	2
Maleic acid								+					0
Malic acid			+	+		+	+	+					5
Malonic acid			+					+					1
Oxalic acid		+	+					+	+		+		7
Propionic acid			+					+					1
Succinic acid		+	+					+					4
Tartaric acid		+						+					1



### 1-3 本研究の目的

1-1節で述べたように、森林土壌中に存在する低分子脂肪族カルボン酸(LACA)は、その機能が多岐に及び、土壌生成や土壌の化学的および生物学的性質に与える影響が大きいことは疑う余地がない。LACAは、多様な生産メカニズムが存在すると同時に、非常に分解され易い物質であり、生産と分解の平衡状態の下で、その土壌中での存在量、存在形態および組成は大きく変動することが予想される。

しかしながら、1-2節で述べたように、森林土壌中のLACAの存在量、存在形態および組成については、いまだよく理解されていないのが現状である。とくに、我国の森林土壌中のLACAについての研究例は、ほとんど存在しない。森林土壌におけるLACAは、気候、生物(植生)、母材などの土壌生成因子を異にする土壌型の相違によって、また同一断面でもその層位の違いによって、存在量、存在形態および組成が変化すると考えられる。これらのことが明らかにされない限り、LACAが土壌生成や土壌の諸性質などにどの程度影響を及ぼすのかを評価することは不可能であろう。さらに、本研究で試みたように、季節的変動による水分環境や温度の変化、それに伴う堆積腐植層の性状と植物根や微生物などの生物活性の変化が、森林土壌中のLACAの動態に及ぼす影響についても全く理解されていない。

本研究では、以上述べたいくつかの問題点を背景として、森林土壌におけるLACAの分布と変動を明らかにすることを目的とした。そのために、まず第一に、森林土壌中に含まれるLACAの体系的な定量法を確立することを目的とした(第2章)。とくに、その存在形態を考慮した抽出法、抽出液中の夾雑物除去のための前処理、および濃縮による検出限界の向上などの点について検討を行い、表1-1に示したLACAのうち、これまで同定された頻度が高い10種類のLACA(ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、シュウ酸、フマル酸、コハク

酸, リンゴ酸, クエン酸)を同定・定量することを目的とした。そして, その方法を, 我国の土壤型を異にする森林土壤断面の層位別試料に適用し, 各断面でのLACAの断面分布を明らかにすることを第二の目的とした。とくに, 我国の森林土壤の主要な4種類の土壤型である, 黒ボク土2断面(第3章), 褐色森林土2断面(第4章), ポドゾル性土1断面(第4章), 赤黄色土2断面(第5章)の合計7断面を対象とした。さらに, 淡色黒ボク土の2層位については, 試料採取時期を異にする土壤試料を採取し, LACAの季節的変動を明らかにすることを目的とした(第6章)。また, これらの土壤断面から得られたLACAの分布と変動に関する結果および知見を検証することを目的にして, 堆積腐植層試料の土壤への添加・培養に伴うLACAの経時的変動についての室内モデル実験を行い, 土壤中のLACAの生成過程を支配する因子について研究を行った(第7章)。

## 第2章 土壤中の低分子脂肪族カルボン酸の定量法

前章で述べたように、森林土壌およびその他の陸成土壌中の低分子脂肪族カルボン酸(LACA)についての、体系的な定量法が未だ確立されていない。とくに、その存在形態を考慮した抽出法、抽出液中の夾雑物除去のための前処理、および濃縮による検出限界の向上などの点についての検討が必要であると考えられる。そこで本章では、従来、我国で行われてきた水田土壌中の有機酸の定量法を改良し、本研究で確立された定量法について述べる。なお本法で同定・定量した10種類のLACAを表2-1に示した。

### 2-1 定量法の検討

#### 2-1-1 供試土壌

茨城県つくば市東平塚の湿性黒ボク土Ah1層の試料を用いた(記載は3-1節参照)。この試料は有機物含量が高く、準晶質粘土鉱物や非晶質アルミニウム・鉄水酸化物量も多いため吸着態LACA量が多く、定量法の精度を確かめるには適切な試料と考えられること、また、筑波大学近辺で森林植生下の生土試料として採取しやすいことから定量法の検討に供試した。

#### 2-1-2 粗抽出液の分離

水田土壌中の有機酸に関する従来 of 我国の研究では、LACAの抽出にあたり、試料として風乾細土を、抽出剤として水および希硫酸が用いられてきた(土壤養分測定法委員会 1970)。しかしながら、第1章でも述べたように、LACAは生物学的な要因による影響を受けやすく、風乾処理による組成および量的な変化が生じることは十分に考えられる。予備実験として、生土試料と風乾試料について本研究の定量法に従って分析を行い比較したところ、明らかな組成お

よび量の変化が認められたため、本研究では生土試料を供することにした。

抽出剤に関しては、存在形態別に定量を行うために、従来は、水溶性有機酸に対して水が、吸着態有機酸を含む全有機酸に対しては0.5N硫酸が用いられてきた。しかし、硫酸は、土壌の様々な有機・無機成分の化学性を大きく変化させる可能性がある。そこで、本定量法では、硫酸よりも高い配位子交換能力と緩衝力を持つ0.1mol/Lリン酸二水素アンモニウム-リン酸緩衝液 (pH2)を、全LACA抽出のための抽出剤として用いることにした。

### 2-1-3 限外口過 (物理的な精製)

粗抽出液中に含まれる細かい粘土、アルミニウム・鉄の水酸化物などを除去するため、孔径0.025  $\mu$ mのミリポアフィルターを用いて限外口過を行った。土壌腐植複合体の研究では、土壌のピロリン酸ナトリウム抽出液について遠心分離を行った後、このフィルターに通すことにより、抽出液中のアルミニウム・鉄量が5~10%減少することが報告された (Schuppli et al. 1983)。

### 2-1-4 PVP処理 (化学的な精製)

前段階までの粗抽出液では、LACA濃度が低く、また夾雑物の影響が多いため、さらに化学的な濃縮と精製が必要となる。とくにリン酸緩衝液の粗抽出液は、フルボ酸様の黄色の画分を含んでいる。そこでまず、ポリビニルピロリドン (PVPと略す)樹脂(G.A.F. Corp. Polyclar AT)を用いた有色画分を含むフェノール性物質の除去(PVP処理と略す)について検討を行った。このPVP樹脂は、土壌中のフルボ酸の研究などに用いられてきており、フェノール、ポリフェノール、芳香族カルボン酸などの水酸基やカルボキシル基と水素結合を形成することによって、それらを特異的に吸着することが報告されている (Lowe 1980)。

フルボ酸のPVP処理では、通常、カラム法が適用されているが、本法では、より簡便化するためにバッチ法で行った。予備実験の結果、粗抽出液100mLに対してPVP5g、振とう時間30分間で十分な効果が認められた。なおPVP樹脂は

原法(Lowe 1980)に従い、あらかじめ希硫酸および希水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、デカンテーションによって細かい粒子を取り除いたものを用いた。

PVP処理の効果について、前記土壌からの粗抽出液を用いて調べた。PVP処理液と未処理液(リン酸緩衝液抽出液では2倍希釈液)の、200nmから500nmまでの波長における吸光度を、分光光度計(HITACHI U-3210)を用いて測定した。図2-1(b)に示したリン酸緩衝液抽出液の吸光曲線で明らかなように、200nmから220nm付近の低波長領域ではあまり吸光度の差が見られないが、それ以上の波長領域ではPVP処理を行うことにより、吸光度が著しく低下した。また、図2-1(a)に示した水抽出液でもわずかながら吸光度が低下した。

さらに、PVP処理液と未処理液について、本定量法に従って濃縮・精製を行い高速液体クロマトグラフィーで分析を行った結果、図2-2に示したように明らかな差異が認められた。このクロマトグラムは、リン酸緩衝液抽出液について逆相系カラムによる分析で得られたものであり、実線のPVP処理を行った供試試料と、点線のPVP処理を行わなかった供試試料の各々のチャートと比較すると、PVP処理により、ベースラインが安定化し、夾雑ピークも除去されることが分かった。このような効果は、水抽出の場合も同様に認められた。

#### 2-1-5 エーテル液-液連続抽出(化学的な精製・濃縮)

PVP処理した処理液について、さらに精製し濃縮を行うために、エーテル液-液連続抽出を行った。これは、従来、水田土壌中の有機酸定量法でも行われており(土壌養分測定法委員会 1970)、本研究で用いた装置も山根・佐藤(1966b)が用いたものを参考にした。この装置ではマグネティックスターラーを用いて抽出管内を攪はんしているため抽出効率が良く、さらに本研究では定速制御回路付きのスターラーを用いたため、安定した抽出を行うことができた。Hue et al.(1986)は、Ultisolsから遠心分離によって採取した土壌溶液を、凍結乾燥することによって濃縮しているが、本研究で行った予備実験では、凍結乾燥による

濃縮では夾雑物も同時に濃縮されるため、高速液体クロマトグラフィーによる分析の段階で悪影響を及ぼすことが認められ、抽出液の精製と濃縮が同時に行えるエーテル抽出がより適していると考えた。

#### 2-1-6 カチオン交換 (化学的な精製)

上記エーテル液-液連続抽出では、水酸化ナトリウムの存在下で抽出を行うため、LACAがナトリウム塩の形で乾固され、これを2mLの超純水に再溶解し濃縮液を得た。この濃縮液を、あらかじめ希塩酸および超純水で洗浄したカチオン交換カートリッジに通すことにより、ナトリウムを主体とするカチオンを除去し、LACAをプロトン型にした。

この最終的な濃縮液と粗抽出液中のLACAの濃度比を表2-2に示した。これらの値は、LACAの混合標準溶液を用いて、PVP処理、エーテル液-液連続抽出、カチオン交換の一連の化学的な精製・濃縮操作の回収率を求め、それにエーテル液-液連続抽出による40倍の濃縮倍率を掛け合わせることによって得られた値である。このように、いずれのLACAについても濃縮の効果が高く、Fox and Comerford (1990)およびTam and McColl (1991)が、同定不可能あるいは同定可能だが定量不可能としたLACAについても定量が可能となった。

#### 2-1-7 高速液体クロマトグラフィーによる分析 (HPLC分析)

HPLC分析に際し、4種類のカラムについてLACAの分離能を検討した。カラムは、逆相系2種類(TSKgel ODS80TM, TSKgel ODS120T)とイオン交換カラム2種類(TSKgel SCX H+, TSKgel IC-ANION-PW)であり、全て東ソー社製のカラムを用いた。

2種類の逆相系カラムはどちらも表2-1に示した10種類のLACAを分離することが可能であった。とくにTSKgel ODS120Tは、ワイン中の有機酸の分離・定量にも用いられており(藤村・土屋 1986)、多種類の有機酸の同時分析に適している。しかしながら、水系溶離液の使用によるオクタデシルシリカ基の結合が

起りやすく、また低分子化合物の分離にはやや孔径が大きすぎるために、カラム間での理論段数を主とした分離能の相違が認められ、より低分子化合物の分離に適したTSKgel ODS80TM を用いることにした。ところが、実際に供試土壌から得た試料を分析した場合、図2-3(a)に示したように、水抽出・リン酸緩衝液抽出とともに、一番最初に巨大なピークが出現し、シュウ酸、ギ酸、リンゴ酸のピークの同定が不可能であった。これは土壌中のLACA以外の低分子化合物、例えばオリゴ糖やアミノ酸などが試料中に含まれ、カラムの中で保持・分配されることなく通過し、しかも紫外部吸収の検出波長が210nmであるために、ピークとして出現したものであると考えた。

そこで、夾雑物の影響を避けるため、電気伝導度検出器を用いることができるイオン交換カラムの併用について検討を行った。2種類のイオン交換カラムのうち、TSKgel IC-ANION-PWは本来、無機アニオン分析用カラムであり、分離時間が短いためにリテンションタイムが重なり合い、多種類のLACAの分離には適さないことが分かった。一方、TSKgel SCX H+は、有機酸の分離に選択性を持つため、共存物による影響が少ないことが報告されており(藤村・土屋1988)、2本を直列に接続して分離能を高めた結果、一部ピークが重なるものの、10種類のLACAのうち6種類を分離することが可能であり、とくに逆相系カラムで同定が困難であった、シュウ酸、ギ酸、リンゴ酸のピークを単独で得ることができた。実際に供試土壌から得た試料を分析した結果、図2-3(b)に示すようなクロマトグラムを得ることができた。

以上のことから、HPLC分析には2種類のカラムと2種類の検出器を併用することにした。この結果、逆相系カラムで、酢酸、プロピオン酸、乳酸、酪酸、フマル酸、コハク酸、クエン酸を、イオン交換カラムで、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、リンゴ酸をそれぞれピークとして同定することが可能となり、表2-1に示した10種類のLACAを定量することができた。

Table 2-1. Low-molecular-weight aliphatic carboxylic acids (LACAs) identified and determined in this study.

	Chemical formula	pK <sub>a</sub> *		
		pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>
Formic acid	HCOOH	3.752		
Acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	4.756		
Propionic acid	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4.874		
n-Butyric acid	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	4.820		
Lactic acid	CH <sub>3</sub> CH(OH)COOH	3.858		
Oxalic acid	HOOC-COOH	1.271	4.266	
Fumaric acid	HOOHC:CHCOOH	3.020	4.384	
Succinic acid	HOOCH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> COOH	4.207	5.638	
Malic acid	HOOCHCOHCH <sub>2</sub> COOH	3.460	5.050	
Citric acid	HOOCH <sub>2</sub> CC(OH)(COOH)CH <sub>2</sub> COOH	3.128	4.761	6.396

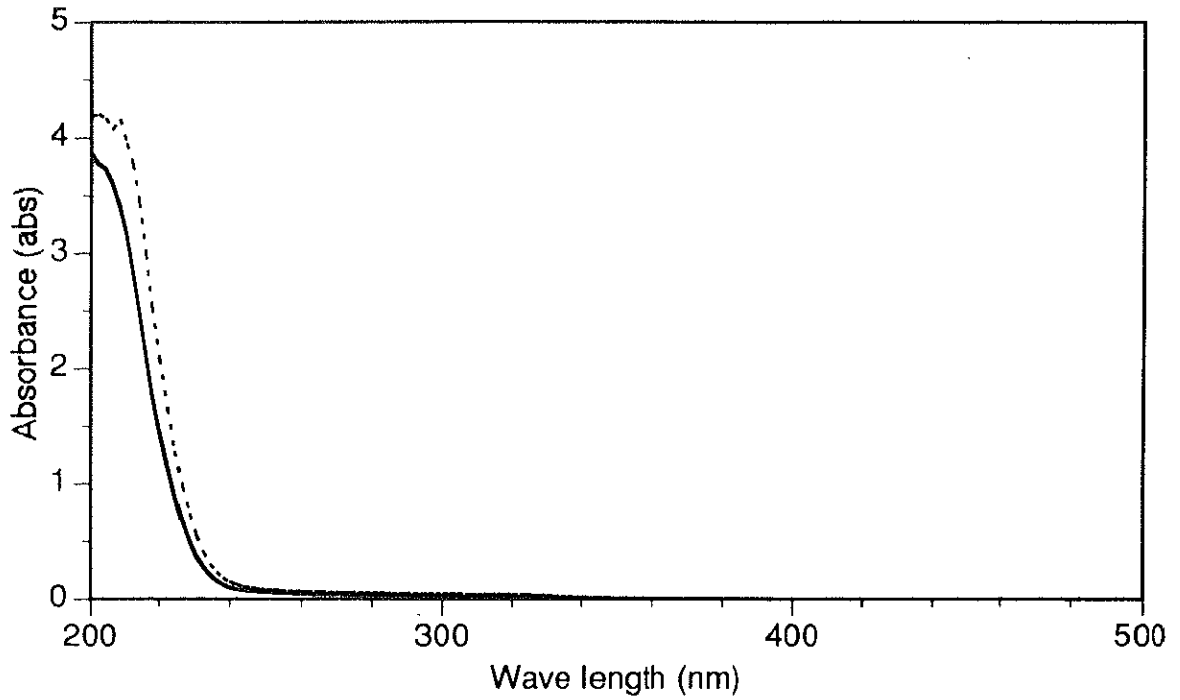
\*pK<sub>a</sub>, quoted from Chemical Data List (Kagaku Binran *in Japanese*) (1966).

Table 2-2. Recovery of the procedure for chemical purification and concentration, and comparative ratio of amount of LACA between treated analytical sample and crude extract.

	Recovery (%)	Comparative ratio
Formic acid	80.3	32.1
Acetic acid	117.9	47.2
Propionic acid	77.6	31.0
Butyric acid	65.6	26.2
Lactic acid	49.4	19.8
Oxalic acid	50.6	20.2
Fumaric acid	80.2	32.1
Succinic acid	50.4	20.2
Malic acid	22.4	9.0
Citric acid	31.1	12.4



(a) Ultra-pure-water extract.



(b) Phosphate buffer extract.

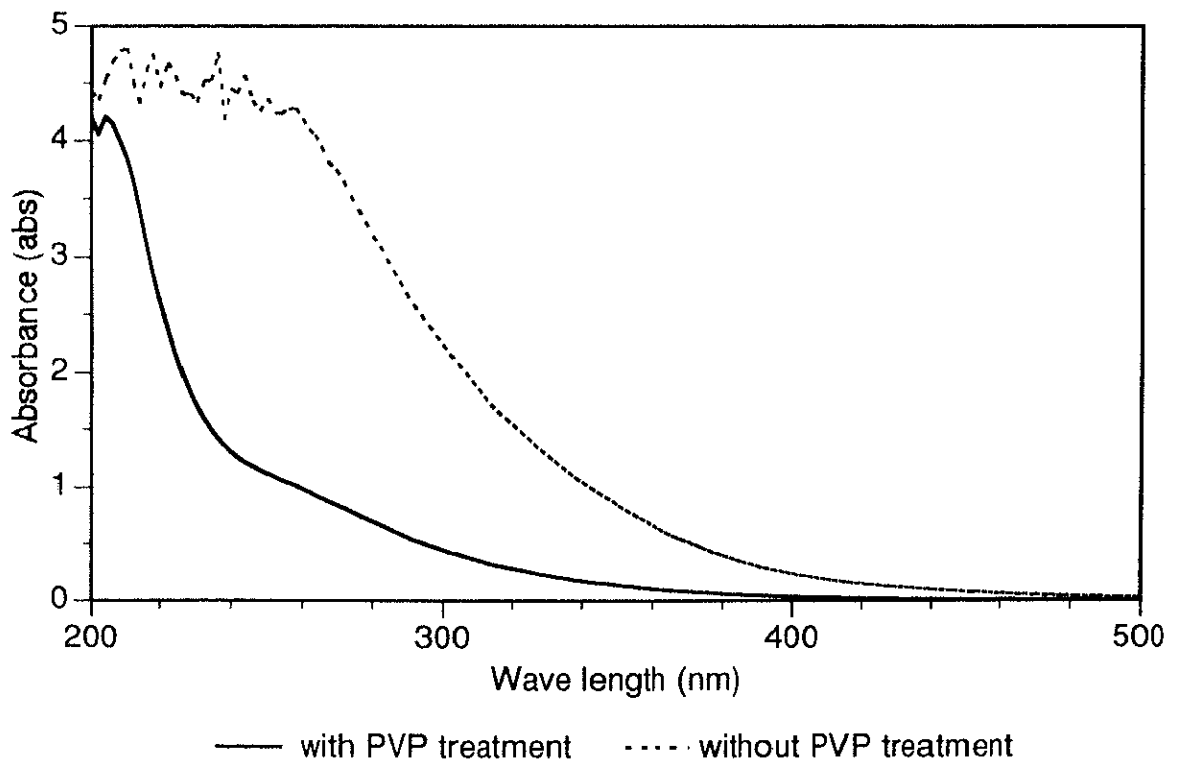


Fig. 2-1. Effect of PVP treatment: A comparison of absorption curves of crude extracts obtained by (a) ultra-pure-water extract or (b) phosphate buffer extract from Ah1 horizon of Wet Kuroboku soil with and without PVP treatment.

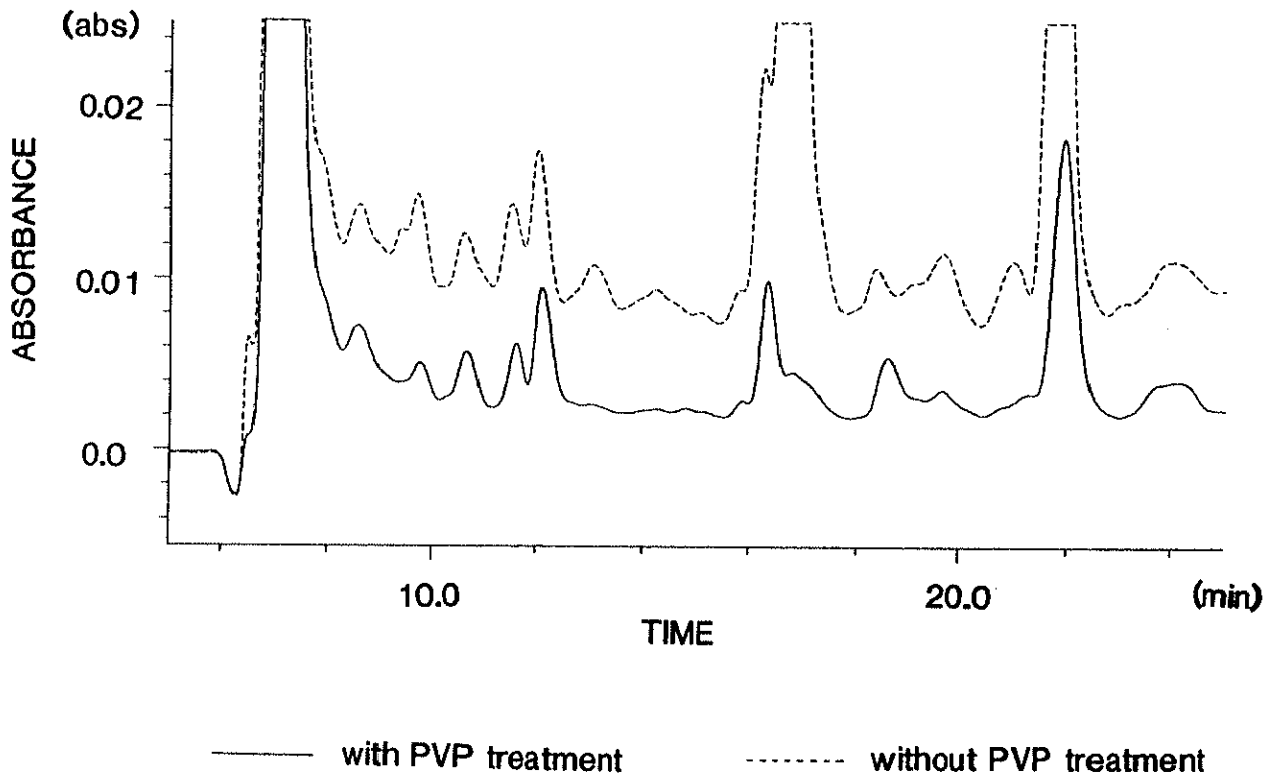
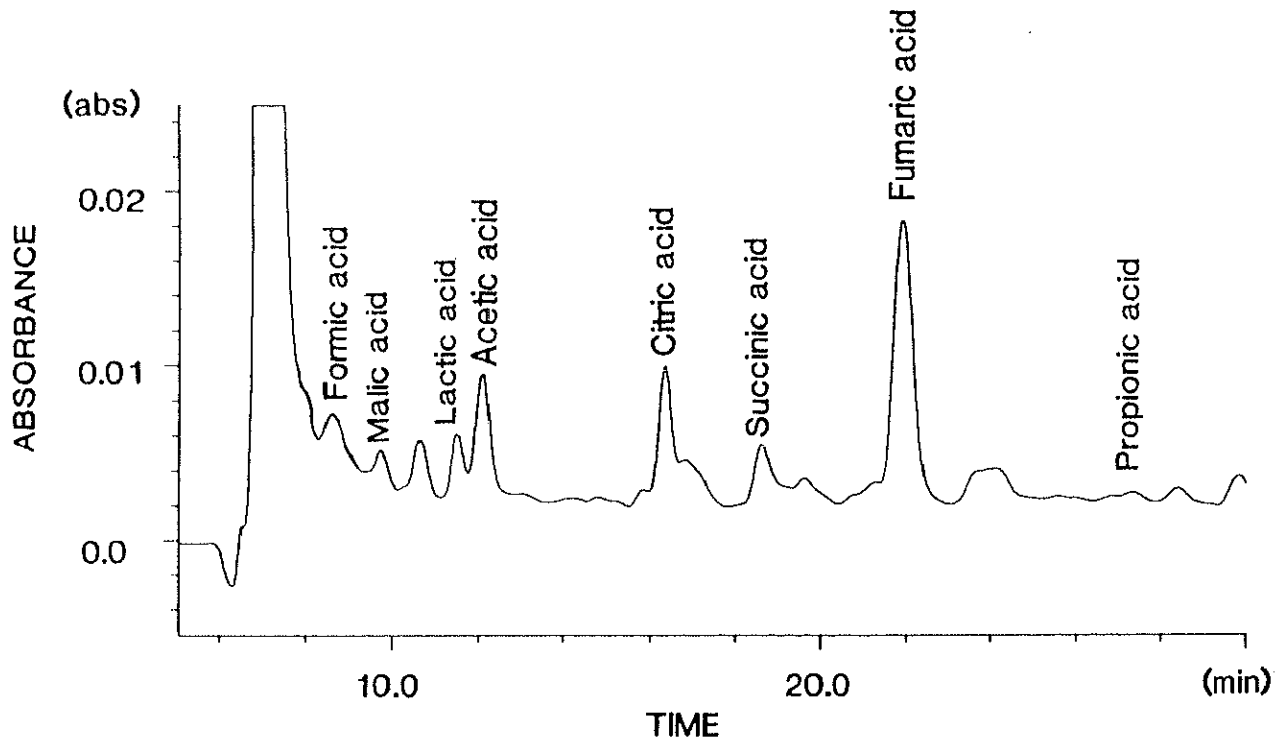


Fig. 2-2. Effect of PVP treatment: Chromatograms of phosphate buffer extract from Ah1 horizon of Wet Kuroboku soil with and without PVP treatment.

(a) Reverse phase chromatography.



(b) Ion exchange chromatography.

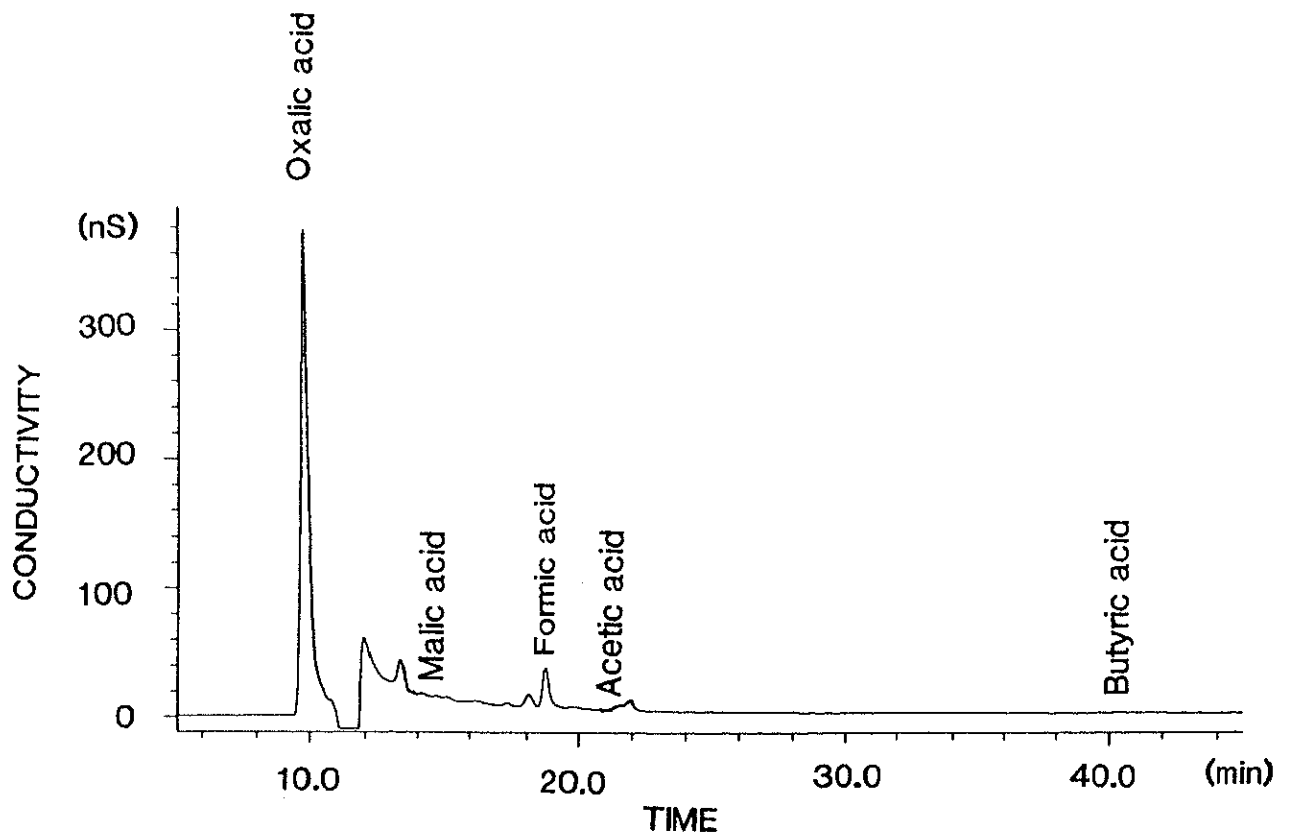


Fig. 2-3. Chromatogram of phosphate buffer extract from Ah1 horizon of Wet Kurobokusoil obtained by (a)reverse phase chromatography or (b) ion exchange chromatography.

## 2-2 土壤中の低分子脂肪族カルボン酸の定量法

2-1節に述べたような検討から、従来の水田土壤中の有機酸の定量法(土壤養分測定法委員会 1970)を改良し、抽出剤や分析方法の変更、さらに新たな前処理の追加などを行った土壤中の低分子脂肪族カルボン酸(LACA)の定量法についてまとめて以下に示した。

採取した生土試料は、7mmのふるいを通し、新鮮な根や落葉などをできるだけ取り除き、抽出まで4℃で保存した。ただし堆積腐植層については根だけを取り除いた。定量法は以下のように、①粗抽出液の分離、②化学的な精製・濃縮、そして③高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による分析の3つの段階に分けることができる。

### ①粗抽出液の分離：

乾土50g相当の生土試料を、500mL容の蓋付ポリプロピレン容器に入れ、水田土壤中の有機酸の定量法(土壤養分測定法委員会 1970)に従って、生土の水分量と抽出剤の含量が乾土の4倍量(200mL)となるように抽出剤を加えた。抽出剤には超純水および0.1mol/Lリン酸二水素アンモニウム-リン酸緩衝液(pH2.0)を用いた。抽出剤を加えた後、往復振とう器で30分間振とうし、遠心分離(10000g, 15分)を行い上澄液を得た。得られた上澄液を、孔径0.025 $\mu$ mのメンブランフィルター(Millipore  $\phi$ 90mm)を用いて、限外口過を行った。

### ②化学的な精製・濃縮：

限外口過を行った粗抽出液について、まずPVP樹脂(G.A.F. Corp. Polyclar AT)を用いて、フェノール性物質の除去をを目的としたPVP処理を行った。処理はバッチ法で行い、粗抽出液100mLに2%希硫酸(v/v)を加え(水抽出液には5mL, リン酸緩衝液抽出液には10mL)、粗抽出液のpHを1.6~1.7とし、精製したPVP5gを加えた。往復振とう器で30分間振とう後、孔径0.45 $\mu$ mのメンブランフィルター(アドバンテック  $\phi$ 47mm)を用いて口過を行い口液(PVP処理液)

を得た。

次に、このPVP処理液について、山根・佐藤 (1966)の装置を改良した抽出装置を用いて、エーテル液-液連続抽出を行った。抽出管内にPVP処理液(粗抽出液80mL相当；水抽出液では84mL，リン酸緩衝液抽出液では88mL)とジエチルエーテル(約50mL)を，100mL容の梨型フラスコ内に1mol/L水酸化ナトリウム溶液 (0.1mL)とジエチルエーテル(約100mL)を入れ，抽出管内を定速制御回路付マグネティックスターラー (シバタ MGD-100 900rpm)で攪はんしながら4時間連続抽出を行った。抽出終了後，梨型フラスコ内のエーテルおよび水を，ロータリーエバポレーターを用いて減圧乾固し，2mLの超純水に再溶解した。この濃縮液をカチオン交換カートリッジ (Waters Sep-pak plus Accell Plus CM)に通してカチオンの除去を行い，分析サンプルとした。

### ③高速液体クロマトグラフィー (HPLC)による分析：

LACAの定量分析は，HPLCによって行った。本研究では，東ソー社製の分析システム (TOSOH 8010シリーズ)を用いた。分析カラムは，東ソー社製の逆相分配系カラム (TSKgel ODS80TM)とイオン交換系カラム (TSKgel SCX H+)の2種類を用いて，10種類のLACA，すなわち，ギ酸，酢酸，プロピオン酸，酪酸，乳酸，シュウ酸，フマル酸，コハク酸，リンゴ酸およびクエン酸について同定・定量を行った。各カラムの分離条件は表2-3に，各カラムを用いた分析による，10種類のLACAのリテンションタイムを表2-4に示した。また，逆相系カラムを用いた分析による，酢酸およびクエン酸の濃度とピークエリアとの検量線を図2-4に示した。LACAの同定および定量は，標準溶液のリテンションタイムおよびピークエリアと比較することによって行った。

最後に，本研究で確立した定量法と従来法のフローチャートの対比を図2-5に示した。

Table 2-3. Analytical conditions of HPLC.

	TSKgel ODS80Tm	TSKgel SCX H <sup>+</sup>
Column size	4.6mmID×250mm	7.8mmID×300mm×2*
Eluate	0.1mol/L NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (pH2.0)	2mmol/L H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (pH2.7)
Flow rate	0.5 to 1.0mL/min**	1.0mL/min
Oven temp.	35°C	40°C
Detector	UV (210nm)	EC
Injection vol.	100 μ L	100 μ L

\*Direct connection of the two columns

\*\*Flow rate was changed from 0.5 to 1.0mL/min after 35min

Table 2-4. Retention times of ten kinds of LACAs with each column.

	TSKgel ODS80Tm	TSKgel SCX H <sup>+</sup>
	-- min --	
Formic acid	8.42	18.73
Acetic acid	12.07	21.38
Propionic acid	27.00	27.38
n-Butyric acid	60.60	41.05
Lactic acid	11.52	18.05
Oxalic acid	6.92	9.90
Fumaric acid	21.83	18.98
Succinic acid	18.40	18.02
Malic acid	9.77	14.63
Citric acid	17.10	12.83

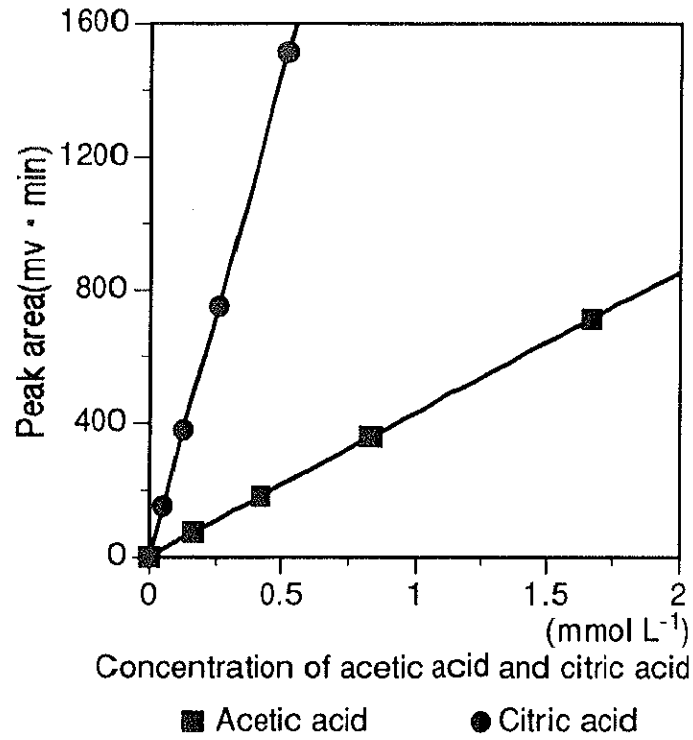


Fig. 2-4. Calibration curves of acetic acid and citric acid obtained by reverse phase chromatography.

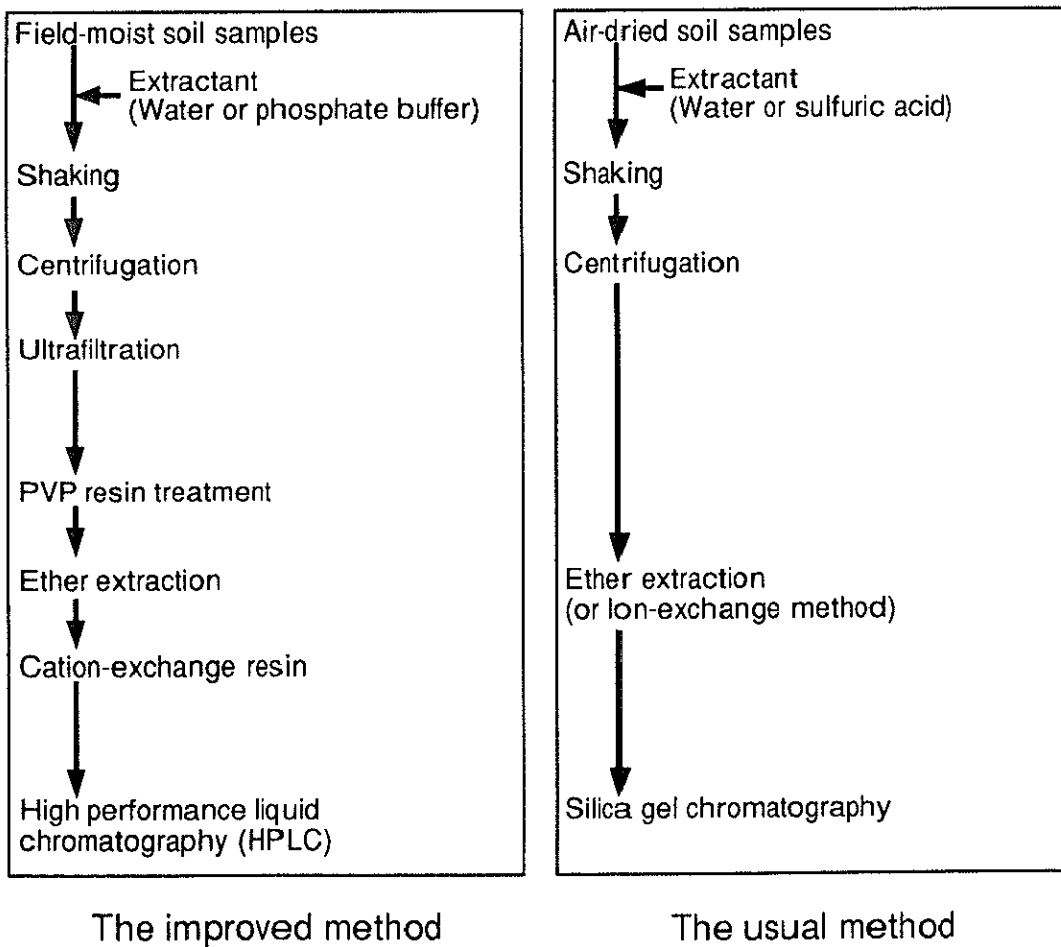


Fig. 2-5. A comparison of flowcharts between the improved method and the usual method.

### 2-3 要約

本研究で確立した、土壌中の低分子脂肪族カルボン酸の定量法について要約すると、以下の通りである。

①本法では、水および高い配位子交換能力と緩衝力を持つリン酸緩衝液を抽出剤として用いたため、土壌試料の化学性を大きく変化させることなく、存在形態別(水溶態と吸着態)の定量を行うことが可能となった。

②従来法のエーテル液-液連続抽出などの前処理に加え、限外口過、PVP処理、カチオン交換などの十分な精製・濃縮を行ったため、水田土壌試料と比較して、低分子脂肪族カルボン酸の存在量が少なく、しかも夾雑物の影響が多い森林土壌試料についても、検出限界濃度の低い高感度な定量が可能となった。

③分析法として高速液体クロマトグラフィーを用いたために、モノ、ジ、トリカルボン酸の高感度な同時定量が可能となった。



### 第3章 黒ボク土における低分子脂肪族カルボン酸の断面分布

本章では、2種類の黒ボク土断面から層位別土壌試料を採取し、2-2節の方法に従って土壌中の低分子脂肪族カルボン酸の定量分析を行い、黒ボク土における、低分子脂肪族カルボン酸の存在量、存在形態および組成から見た断面分布を調べることを目的とした。

#### 3-1 供試土壌

土壌試料は、茨城県つくば市の筑波台地上に分布する土壌亜型を異にする2種類の黒ボク土、湿性黒ボク土および淡色黒ボク土断面から採取した。前者からは6層位6点、後者からは4層位4点の試料を採取した。

土壌型・亜型の分類および命名については日本の統一的土壌分類体系(ペドロジスト懇談会土壌分類・命名委員会 1990)に従った。さらに、FAO-Unesco (1990)およびSoil Taxonomy(Soil Survey Staff 1992)による分類名についても合わせて示した。土壌層位名は、FAO-Unesco(1990)の命名法に従った。土壌調査は、土壌調査ハンドブック(ペドロジスト懇談会 1984)に準じて行った。本論文では、以降の章で用いた供試土壌についても上記と同様に、分類、命名および調査を行った。

##### 1. 湿性黒ボク土(Wet Kuroboku soils, Umbric Andosols, Aquic Melanudands)

調査地点：茨城県つくば市東平塚

地形：台地上平坦面から浅谷性緩斜面への移行部，標高26m

試料採取日：1991年5月11日

植生：アカマツ，コナラ，アズマネザサなど

母材：風積成火山灰

土壌断面記載：

- Ah1 ; 0-15cm, 黒褐色(7.5YR2/2), 腐植富む, LiC  
 発達弱度の細粒状および小亜角塊状構造, ち密度7
- Ah2 ; 15-30/32cm, 黒褐色(7.5YR2/2), 腐植富む, LiC  
 発達弱度の小亜角塊状構造, ち密度12
- 2Ah3 ; 30/32-51cm, 黒色(7.5YR2/1), 腐植すこぶる富む, HC  
 発達弱度の小亜角塊状構造, ち密度16
- 2Ah4 ; 51-69cm, 黒褐色(7.5YR2/3), 腐植富む, HC  
 発達弱度の小ないし中亜角塊状構造, ち密度17
- 3Ah5 ; 69-91cm, 黒／黒褐色(7.5YR2/1.5), 腐植すこぶる富む, HC  
 発達弱度の小ないし中亜角塊状構造, ち密度22
- 3Bw ; 91-133cm, 褐色(7.5YR4/6), 腐植あり, HC  
 発達弱度の中ないし大亜角塊状構造, ち密度21  
 雲状斑鉄富む, 管状斑鉄あり, マンガン軟結核あり  
 湧水面は155cm

2. 淡色黒ボク土(Light-colored Kuroboku soils, Umbric Andosols,

Typic Hapludands)

調査地点：茨城県つくば市筑波大学農林技術センター

地形：台地上平坦面, 標高26m

試料採取日：1990年11月21日

植生：アカマツ, コナラ, アズマネザサなど

母材：風積成火山灰

土壌断面記載：

Ah1 ; 0-11cm, 暗褐色(7.5YR3/3), 腐植すこぶる富む, LiC

発達中度の細・小ないし中粒状構造, ち密度8

Ah2 ; 11-40/42cm, 褐／暗褐色(7.5YR3.5/4), 腐植富む, HC

発達中度の中粒状および小さい中亜角塊状構造，ち密度18

Bw1； 40/42-74/76cm，褐色(7.5YR4/6)，腐植あり，HC

発達中度の小さい中亜角塊状構造，ち密度14

Bw2/2Ab； 74/76-100cm，褐色(7.5YR4/4,7.5YR4/6)，腐植あり，HC

発達中度の大亜角塊状構造，ち密度22/27

## 3-2 実験方法

### 3-2-1 一般理化学性

#### 1) pH

土壤標準分析・測定法(土壤標準分析・測定法委員会1986)に従った。風乾細土(<2mm)10gに蒸留水25mLを加え、ガラス棒でよく攪はんした後30分以上放置し、測定前にもう一度軽く攪はんし、上澄液のpHをガラス電極法により測定した。これを今後、pH(H<sub>2</sub>O)と記述する。

なお、低分子脂肪族カルボン酸の水抽出による粗抽出液(PVP処理を行う前の段階の溶液)についてもそのpHをガラス電極法により測定した。本論文では、このpHが生土試料の水懸濁液pHであり、土壤溶液pHに対応するものと考えた。このpHを今後、pH(CE)と記述する。

#### 2) 酸性シュウ酸アンモニウム溶液およびピロリン酸ナトリウム溶液抽出のアルミニウム・鉄量

Blakemore et al.(1987)の方法に従った。風乾細微土(<0.5mm)0.5gに0.2mol/L酸性シュウ酸アンモニウム溶液(pH3.0)50mLを加え、暗所で4時間振とうし、凝集剤(0.1%Accofloc溶液)1mLを加えて遠心分離(10000g, 10分)および口過(アドバンテック #5C)を行い、得られた抽出液中のアルミニウム・鉄量を原子吸光光度法により測定した。同様に、風乾細微土0.5gに0.1mol/Lピロリン酸ナトリウム溶液50mLを加え、暗所で16時間振とうし、凝集剤1mLを加えて遠心分離(10000g, 10分)および孔径0.025 $\mu$ mのメンブランフィルター(Millipore  $\phi$  47mm)を用いて限外口過を行い、得られた抽出液中のアルミニウム・鉄量を原子吸光光度法により測定した。

原法(Blakemore et al. 1987)によれば、酸性シュウ酸アンモニウム溶液は、アロフェン、イモゴライト、フェリハイドライトなどの準晶質粘土鉱物、非晶質アルミニウム・鉄水酸化物、および腐植複合体中のアルミニウム・鉄を主に溶

解するのに対し、ピロリン酸ナトリウム溶液は、主に腐植複合体中のアルミニウム・鉄を選択的に溶解することが示唆されている。そこで、本研究では、酸性シュウ酸アンモニウム溶液による抽出で得られた値からピロリン酸ナトリウム溶液による抽出で得られた値を差し引いた値をもって、準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量とした。

### 3)全炭素量および全窒素量

風乾細微土 (<0.5mm)についてCNコーダー (柳本 MT-500)を用いて測定した。標準物質には馬尿酸を、助燃剤には酸化銅を用いた。

#### 3-2-2 低分子脂肪族カルボン酸の定量

前記2断面から採取した10点の土壌試料について、2-2節で述べた定量法に従って低分子脂肪族カルボン酸の定量分析を行った。

### 3-3 結果

#### 3-3-1 一般理化学性

10点の土壌試料についての、pH、抽出アルミニウム・鉄量、全炭素量・全窒素量、および生土試料の水分含量の分析結果をまとめて表3-1に示した。

#### 3-3-2 低分子脂肪族カルボン酸の存在量

各試料中の10種類の低分子脂肪族カルボン酸(LACA)量、LACAの総量、揮発性LACA(モノカルボン酸；ギ酸，酢酸，プロピオン酸，酪酸，乳酸)の総量および不揮発性LACA(ジカルボン酸およびトリカルボン酸；シュウ酸，フマル酸，コハク酸，リンゴ酸，クエン酸)の総量について、水とリン酸緩衝液の各抽出剤別に得られた結果を表3-2に示した。本論文では、以降、揮発性LACAおよび不揮発性LACAを、それぞれ、VCAおよびNVCAと略して記述する。

なお、これら一般理化学性およびLACAの存在量について得られた結果についての論議は、3-4節においてLACAの総量、各LACAの量と組成、それらの形態別存在量や土壌の化学的性質との関係という観点から考察を行うため、ここでは省略した。

また、3-4-3項および3-4-4項において、得られた結果についての論議を回帰分析を行うことにより考察している。しかし、一断面における層位の数が現実的に少く標本数が少いために(湿性黒ボク土断面は6点、淡色黒ボク土断面は4点)、厳密に言えば、統計学的に意味のある相関係数を示しているとは言いきれない側面があるが、本章では、相関係数が高い場合には、強い相関傾向があるものとして論議した。

Table 3-1. Some general properties of Kuroboku soil samples.

Sample	pH	(H <sub>2</sub> O)	(CE)	Alox*	Alp	Alox-p	Feox	Fep	Feox-p	T-C**	T-N	M.C.***
				(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(kg kg <sup>-1</sup> )
Wet Kuroboku soil												
Ah1	4.61		6.06	39.3	9.2	30.1	16.7	2.8	13.9	81.9	5.0	0.427
Ah2	5.60		5.50	42.3	7.1	35.2	18.5	1.5	17.0	40.4	2.1	0.406
2Ah3	5.54		5.64	52.1	9.9	42.2	21.4	3.2	18.2	64.2	3.3	0.500
2Ah4	5.44		5.23	58.9	8.0	50.9	22.9	2.1	20.8	56.7	2.9	0.529
3Ah5	5.61		5.42	56.4	8.0	48.4	20.9	1.6	19.3	55.0	2.8	0.540
3Bw	5.63		6.42	74.8	4.6	70.2	13.3	0.2	13.1	18.2	1.0	0.528
Light-colored Kuroboku soil												
Ah1	5.06		4.68	44.7	7.5	37.2	22.9	3.3	19.6	68.8	4.5	0.507
Ah2	5.21		6.39	64.3	6.1	58.2	28.7	0.7	28.0	35.6	2.3	0.493
Bw1	5.52		5.27	77.6	5.0	72.6	35.8	0.4	35.4	23.8	1.6	0.553
Bw2/2Ab	5.65		5.37	73.8	3.5	70.3	30.4	0.3	30.1	18.7	1.2	0.593

\* Alox, Feox, aluminum and iron extracted with acid ammonium oxalate.

Alp, Fe<sub>p</sub>, aluminum and iron extracted with sodium pyrophosphate.

Alox-p, amorphous to para-crystalline aluminum, mainly from allophane, imogolite, and aluminum hydroxides.

Feox-p, amorphous to para-crystalline iron, mainly from ferrhydrite and iron hydroxides.

\*\*T-C, T-N, total carbon and nitrogen determined by dry combustion method.

\*\*\*M.C., moisture contents of field-moist soil samples determined by drying 16h at 105°C.

Table 3-2. Amount of LACAs in the soil samples of Kuroboku soils.

	(a) Extracted with ultra-pure-water ( $\mu\text{ mol kg}^{-1}$ )									
	Wet Kuroboku soil					Light-colored Kuroboku soil				
	Ah1	Ah2	2Ah3	2Ah4	3Ah5	3Bw	Ah1	Ah2	Bw1	Bw2/2Ab
Formic acid	14.8	38.8	26.5	37.6	35.1	14.4	29.7	34.5	50.1	40.7
Acetic acid	15.0	41.5	17.9	43.7	49.3	50.8	22.8	31.0	60.0	46.0
Propionic acid	Tr.*	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	4.9	2.6	4.8	4.1
Butyric acid	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.
Lactic acid	1.8	18.5	6.5	32.3	13.6	1.4	4.1	0.7	5.3	4.1
Oxalic acid	58.8	27.6	27.8	31.4	26.6	27.9	43.7	53.1	32.6	45.3
Fumaric acid	0.1	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	0.1	0.2	0.1	0.1
Succinic acid	17.1	9.4	8.0	9.3	9.6	14.9	39.1	36.1	29.3	27.6
Malic acid	N.D.**	Tr.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.7	Tr.	3.4	3.7
Citric acid	8.3	8.4	7.6	8.9	8.2	6.8	44.9	48.1	43.3	36.5
Total LACA***	115.9	144.2	94.4	166.5	142.3	116.1	194.0	206.3	228.8	208.1
Total VCA	31.6	98.8	50.9	113.7	97.9	66.5	61.5	68.8	120.1	94.9
Total NVCA	84.3	45.4	43.4	52.8	44.4	49.6	132.5	137.5	108.6	113.1
(b) Extracted with ammonium phosphate buffer ( $\mu\text{ mol kg}^{-1}$ )										
Formic acid	24.6	32.7	32.9	48.0	38.3	54.2	50.1	59.0	60.5	39.8
Acetic acid	25.9	22.3	41.9	42.3	47.1	75.1	49.4	64.7	55.0	55.9
Propionic acid	5.2	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	14.0	4.9	6.0	4.7
Butyric acid	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.
Lactic acid	17.6	11.1	4.3	6.5	6.3	7.7	7.4	12.0	8.7	7.0
Oxalic acid	89.6	40.8	39.4	46.8	44.2	62.1	95.5	87.3	185.0	92.9
Fumaric acid	0.4	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.6	0.2	0.1	0.1
Succinic acid	15.1	10.3	9.6	11.1	10.6	11.5	36.8	31.9	31.2	29.5
Malic acid	1.6	0.4	1.2	3.2	2.8	0.6	3.1	3.2	5.7	5.0
Citric acid	27.7	13.7	14.0	12.5	10.6	11.5	49.4	44.4	51.7	47.3
Total LACA	207.7	131.4	143.4	170.6	159.9	222.7	306.3	307.6	404.3	282.2
Total VCA	73.3	66.0	79.1	96.8	91.7	137.0	120.9	140.7	130.2	107.4
Total NVCA	134.4	65.3	64.3	73.8	68.2	85.7	185.5	167.0	274.1	174.8

\*Tr., trace amount; \*\*N.D., no peak detected

\*\*\*Total LACA, total amount of ten kinds of LACAs

Total VCA, total amount of volatile LACAs (formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, lactic acid)

Total NVCA, total amount of nonvolatile LACAs (oxalic acid, fumaric acid, succinic acid, malic acid, citric acid)



### 3-4 考察

#### 3-4-1 低分子脂肪族カルボン酸の総量の断面分布

本研究では、各抽出剤別に得られた低分子脂肪族カルボン酸(LACA)の定量結果について、水抽出によって得られた値を水溶態LACA量、リン酸緩衝液抽出の値から水抽出の値を差し引くことによって得られた値を吸着態LACA量として存在形態別に考察を行った。また、水溶態LACA量と吸着態LACA量を合わせた量をLACAの総量として記述した。

図3-1に示した各供試試料中のLACAの総量は、145.6~460.5  $\mu$  mol/kgの範囲であり、その断面分布は必ずしも最表層で最も高い値を示さず、下層においても高い値を示した。また、両土壤断面ともに表層から下層にかけて一定の増減傾向は認められなかった。しかし、両断面のAh1層、深さ約60cmの層位(湿性黒ボク土の2Ah4層および淡色黒ボク土のBw1層)、および湿性黒ボク土の3Bw層で高い値を示した。また、両土壤断面を比較すると、どの層位についても淡色黒ボク土の方が高い値を示した。すなわち、表3-3aに示した土壤深別加重平均値では、0-100cmにおいて、淡色黒ボク土が湿性黒ボク土の約2倍近い値を示した。両断面は同じ台地上に分布しており、微地形が若干異なるために下層での水分環境に相違が認められるものの、母材、気候および植生はほぼ同一である(永塚・大羽 1982)。したがって、両土壤でのLACAの総量の相違は、試料採取時期が湿性黒ボク土が5月、淡色黒ボク土が11月と異なっていたことに起因すると考えられ、第6章で述べる通り、実際にLACA量の大きな季節的変動が認められた。このように、両土壤断面でそのLACAの総量が大きく異なるものの、表3-3aに示した土壤深別加重平均値では、0-50cmから0-80cmにかけて湿性黒ボク土に対する淡色黒ボク土の比率が2.12~2.13とほぼ一定の値を示した。

図3-4aに示した水溶態LACAの総量は、低いpH(CE)を示した層位、すなわち湿性黒ボク土のAh2層、2Ah4層および3Ah5層、そして淡色黒ボク土のAh1層お

よびBw1層において、各土壌の他層位と比較して高くなる傾向が認められた(表3-1)。一方、吸着態LACAの総量は、湿性黒ボク土のAh1層と3Bw層、および淡色黒ボク土のAh1層とBw1層において高い値を示した。すなわち両断面において、全炭素量が最も高い値を示しているAh1層と、準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量が最も高い値を示している層位に対応した(表3-1)。このように、存在形態別に見たLACAの総量の断面分布は、少なくとも2つの因子に関係していることが示唆された。

図3-2に示した揮発性LACA(VCA)の総量は、LACAの総量とは異なる傾向を示した。すなわち、湿性黒ボク土においては、1層位毎に増減が繰り返されるものの、全体的には表層から下層に向けて増加の傾向が認められ、淡色黒ボク土においては逆に、減少の傾向が認められた。このような傾向は、表3-3bに示した土壌深別加重平均値でより顕著に認められ、湿性黒ボク土では0-10cmから0-100cmと深くなるにつれて $73.3 \mu\text{mol/kg}$ から $101.0 \mu\text{mol/kg}$ まで増加し、淡色黒ボク土では $171.0 \mu\text{mol/kg}$ から $134.0 \mu\text{mol/kg}$ まで減少した。また、湿性黒ボク土に対する淡色黒ボク土の比率は2.33から1.33へと減少した。この結果は、次項で述べるように、火山灰を母材とする黒ボク土断面の下層における水分環境の差異がVCAの総量の断面分布に影響を及ぼすことを示唆していると考えた。

図3-4bに示した存在形態別に見たVCAの総量の断面分布では、両断面ともに水溶態と吸着態の存在割合が大きく変化した。湿性黒ボク土では、水溶態VCAの総量が、水溶態LACAの総量と同様に、pH(CE)の比較的低い層位であるAh2層、2Ah4層および3Ah5層で高い値を示した(表3-1)。また、吸着態VCAの総量は、Ah1層および3Bw層で高い値を示した。一方、淡色黒ボク土では、水溶態VCAの総量はBw1層およびBw2/2Ab層で高い値を示し、吸着態VCAの総量は全炭素量の高いAh1層およびAh2層で高い値を示した(表3-1)。

図3-3に示した不揮発性LACA(NVCA)の総量は、LACAの総量と比較的似た傾

向を示した。NVCAの総量は両断面ともに、Ah1層で最も高い値を示し、次いで湿性黒ボク土の3Bw層および淡色黒ボク土のBw1層で、それぞれ、高い値を示した。しかしながら下記で述べるように、表層と下層ではNVCAの形態別存在量が大きく異なった。表3-3cに示した土壌深別加重平均値では、0-70cmから0-90cmにかけて湿性黒ボク土に対する淡色黒ボク土の比率が2.84～2.88とほぼ一定の値を示した。

図3-4cに示した存在形態別に見たNVCAの総量の断面分布では、両断面ともに水溶態NVCAの総量がAh1層で極めて高い値を示し、吸着態NVCAの総量はAh1層と、準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量が最も高い湿性黒ボク土の3Bw層および淡色黒ボク土のBw1層とで高い値を示した(表3-1)。このことから、NVCAの黒ボク土における断面分布では、堆積腐植層あるいは表層付近でのNVCAの活発な生産と断面内への供給による表層でのNVCAの総量の富化、そしてその下層への移動に伴い、表面に正荷電を有する、多量の準晶質粘土鉱物あるいは非晶質アルミニウム・鉄水酸化物が存在する層位での吸着態NVCAの総量の富化という少なくとも2つのメカニズムが影響を及ぼしていることが示唆された。

#### 3-4-2 各低分子脂肪族カルボン酸量の断面分布

各供試試料中のLACAの組成では、表3-2から明らかなように、両断面の全層位について、ギ酸、酢酸、シュウ酸、コハク酸およびクエン酸の5種類が量的に多く、全体の約90%以上を占めた。そこで、VCAの大部分を占めるギ酸と酢酸、NVCAの大部分を占めるシュウ酸とクエン酸の各総量の断面分布、およびそれらの存在形態別に見た断面分布について考察を行った。なお、コハク酸については、上記の5種類のLACAの中では最も存在量が低く、また、クエン酸とよく似た分布傾向を示すため、詳細な論議は行わなかった。

図3-5aにギ酸量の断面分布を示した。ギ酸の総量はVCAの総量の断面分布と

同様の傾向を示し、湿性黒ボク土においては、1層位毎に増減が繰り返されるものの、表層から下層にかけて全体的に増加の傾向が認められ、一方、淡色黒ボク土においては減少の傾向が認められた。存在形態別に見たギ酸量の断面分布では、湿性黒ボク土においては、水溶性ギ酸量がpH(CE)の比較的低い層位であるAh2層、2Ah4層および3Ah5層で高い値を示し(表3-1)、吸着態ギ酸量はAh1層および3Bw層で高い値を示した。一方淡色黒ボク土においては、水溶性ギ酸量は、湿性黒ボク土と同様に、断面内で比較的低いpH(CE)を示すAh1層およびBw1層で高い値を示し、吸着態ギ酸量は全炭素量の高いAh1層およびAh2層で高い値を示した(表3-1)。

図3-5bに酢酸量の断面分布を示した。酢酸の総量は、湿性黒ボク土では表層から下層にかけて常に増加の傾向が認められ、淡色黒ボク土では、Ah1層で最も低い値を示し、Ah2層およびBw1層で高い値を示す傾向が認められた。存在形態別に見た酢酸量の断面分布では、湿性黒ボク土の水溶性酢酸量が、3Bw層およびpH(CE)の低い層位であるAh2層、2Ah4層および3Ah5層で高い値を示した(表3-1)。また、吸着態酢酸量は2Ah3層および3Bw層で高い値を示した。淡色黒ボク土の水溶性酢酸量は、Bw1層およびBw2/2Ab層で高い値を示し、逆に吸着態酢酸量はAh1層およびAh2層で高い値を示した。また両断面ともに、下層において水溶性酢酸量が増加する傾向が認められた。ところで、一般的に黒ボク土については、仮比重が低く水分の保持性が高いために、孔隙に占める水分が多いことが示唆されている(Shoji and Ono 1978)。この傾向は、とくに、下層で顕著であり、本章で用いた試料についても、生土試料の水分含量が下層で高いことが認められた(表3-1)。すなわち、黒ボク土断面の下層では、毛管孔隙が多いために吸着水が多くなり、高い水分含量が維持されやすく、その結果嫌氣的な部位の割合が高くなると考えられる。水田土壌などについて指摘されてきたように、嫌氣的条件下では土壤中酢酸を主とする揮発性有機酸の生産が行わ

れ(Stevenson 1967; Lynch et al. 1980a), 黒ボク土断面の下層においても酢酸などのVCAが生産される可能性があると考えられる。この傾向は, 下層においてその高い地下水面の影響を受ける湿性黒ボク土においてより顕著であった。

図3-5cにシュウ酸量の断面分布を示した。シュウ酸の総量は, NVCAの総量の断面分布と同様の傾向を示し, 両断面ともにAh1層で最も高い値を示し, 次いで湿性黒ボク土の3Bw層および淡色黒ボク土のBw1層で高い値を示した。存在形態別に見たシュウ酸量の断面分布では, 両断面ともに水溶性シュウ酸量がAh1層で高い値を示し, 吸着態シュウ酸量はAh1層と, 準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄が最も高い, 湿性黒ボク土の3Bw層および淡色黒ボク土のBw1層で高い値を示した(表3-1)。シュウ酸は, マツの根の分泌物やマツやユーカリの外生菌根圏などに多く見いだされており(Smith 1969; Malajczuk and Cromack 1982), 表層において植物根の影響を強く受けて生産されることが示唆されている。その結果, シュウ酸の総量がAh1層で最も高くなり, その下層への移動に伴い, 準晶質粘土鉱物や非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量が高い層位において吸着態シュウ酸量が増加しているものと推測された。

図3-5dにクエン酸量の断面分布を示した。クエン酸の総量は, 湿性黒ボク土ではAh1層で高い値を示し, それ以下の層位では若干減少の傾向が認められるものの, あまり大きな差異は認められなかった。淡色黒ボク土でも, 表層から下層にかけてあまり大きな差異が認められなかった。存在形態別に見たクエン酸量の断面分布では, 両断面ともに水溶性クエン酸量は表層から下層にかけてあまり大きな差異は認められず, 吸着態クエン酸量は, 湿性黒ボク土のAh1層および淡色黒ボク土のBw1層で高い値を示したが, シュウ酸あるいはNVCAの総量と比較するとその差は非常に微小であった。

以上のように, 各LACAの総量と形態別存在量は, 土壌溶液pHあるいは準晶

質粘土鉱物や非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量などの異なる因子に影響され、LACAの種類によっても異なることが明らかである。そこで、黒ボク土断面において、LACAの存在形態に影響を与える因子について、さらに検討を行った。

### 3-4-3 低分子脂肪族カルボン酸の形態別存在量に影響を与える因子

吸着態VCAの総量は、湿性黒ボク土のAh1層および3Bw層、淡色黒ボク土のAh1層およびAh2層で高い値を示し、淡色黒ボク土のAh1層以外の3層位については、pH(CE)が他の層位よりも比較的高いことが認められた(表3-1)。そこでまず、VCAの総量あるいはNVCAの総量に対する吸着態VCAの総量あるいは吸着態NVCAの総量の割合、すなわちVCAあるいはNVCAの吸着率とpH(CE)との関係について調べた。なお、pH(CE)は水素イオン濃度として示した。VCAの吸着率と水素イオン濃度について回帰分析を行った結果、湿性黒ボク土では相関係数が $r=-0.829$ 、淡色黒ボク土では $r=-0.983$ となり、両断面とも高い負の相関関係が認められた(図3-6a)。VCAの大部分を占めるギ酸および酢酸は、他のLACAと比較してその解離定数が比較的高く(表2-1)、pH(CE)が低い土壤中ではあまり解離していない分子の状態が存在する。その結果、正荷電を帯びた土壌粒子表面への吸着が引き起こされないために、水溶態として存在すると考えられる。つまりVCAの吸着には、pH(CE)が比較的高いことが必要であると考えられる。一方、NVCAの吸着率と水素イオン濃度との間には、湿性黒ボク土では相関係数が $r=-0.845$ となり負の相関関係が、淡色黒ボク土では $r=0.888$ となり正の相関関係が認められた(図3-6a)。湿性黒ボク土では、VCAと同様に、pH(CE)がNVCAの解離・非解離に関与するのに対し、淡色黒ボク土では、NVCAの大部分を解離定数の低いシュウ酸が占めるため、pH(CE)がその解離・非解離にはあまり関与せず、むしろ陰イオン交換部位の増減に関与したことによると考えた。すなわち、pH(CE)が低くなり水素イオン濃度が増加するに従って、黒ボク土におい

て陰イオン交換部位を主に有すると考えられる準晶質粘土鉱物や非晶質アルミニウム・鉄水酸化物の表面のプロトネーションを引き起こし、正荷電を帯びた吸着表面が増加することにより、シュウ酸の吸着率が増加したと考えた。

また、吸着態NVCAの総量は、下層での吸着態シュウ酸量の増加が顕著であり、同様に吸着態クエン酸も下層に多く存在した。下層でのNVCAの総量の増加は、その表面に正荷電を有し、アニオンを静電的に吸着する、とくに黒ボク土に特徴的な準晶質粘土鉱物や非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量の増加に影響を受けていると考えられる(表3-1)。そこで、NVCAの吸着率と上記のアルミニウム・鉄量との間で回帰分析を行なった。その結果、吸着態NVCAの総量に占める吸着態シュウ酸量が他の層位と比較して極めて高いAh1層を除いた場合、相関係数は湿性黒ボク土で $r=+0.711$ 、淡色黒ボク土で $r=+0.943$ となり、高い正の相関関係が認められた(図3-6b)。このような各断面間の差異は、NVCAの組成、つまり淡色黒ボク土においてNVCAを占める大部分が、解離定数の極めて低いシュウ酸であることに起因しているものと考えた。一方、VCAの吸着率との間には明らかな関係は認められず(図3-6b)、黒ボク土におけるVCAの吸着には土壤溶液pHが強く関与することが示された。

以上のように黒ボク土断面内では、弱酸であるLACAの吸着現象には、各酸の解離定数に応じて土壤溶液pHと準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄由来のアルミニウム・鉄量が重要であることが明らかとなった。とくに、ギ酸および酢酸を主とするVCAの吸着には前者が、その解離・非解離に主に関与する点で、シュウ酸およびクエン酸を主とするNVCAの吸着にはとくに後者が、陰イオン交換部位の増減に関与する点で、それぞれ、強く影響することが認められた。

#### 3-4-4 水溶態低分子脂肪族カルボン酸の総量とpHとの関係

LACAは、そのプロトン供給能を通して土壤の酸性化の一因を担っていると

考えられている(Stevenson and Vance 1989)。しかし、実際にこのことを示した研究はない。そこで本項では、黒ボク土断面における水溶態LACAの総量とpHとの関係について検討を行なった。

まず水溶態LACAの総量と、土壤溶液pH(pH(CE))および土壌pH(pH(H<sub>2</sub>O))として測定した水素イオン濃度との間で回帰分析を行ない、図3-7aに示した結果を得た。各断面の水溶態LACAの総量とpH(CE)として測定した水素イオン濃度との間では、湿性黒ボク土では相関係数が $r=0.799$ 、淡色黒ボク土では $r=0.973$ となり、pHに影響を及ぼす無機アニオンを無視しているにも関わらず、高い正の相関関係が認められた。一方、風乾試料のpH(H<sub>2</sub>O)として測定した水素イオン濃度との間では、図3-7aに示したように明らかな関係は認められず、土壌試料の風乾過程における化学的性質の変化あるいはLACAの量および組成の変化などに起因すると考えた。

さらに、水溶態LACAの総量とpH(CE)として測定した水素イオン濃度との関係を、水溶態VCAの総量および水溶態NVCAの総量とに分けて回帰分析を行ない、図3-7bに示した結果を得た。水溶態VCAの総量と水素イオン濃度との間では、湿性黒ボク土では相関係数が $r=0.829$ 、淡色黒ボク土ではAh1層を除いた場合 $r=0.956$ となり、正の相関関係が認められた。しかし、水溶態NVCAの総量との間では明らかな関係は認められなかった。このように、水溶態VCAの総量のpH(CE)に対する寄与が比較的高いことが黒ボク土断面において認められ、黒ボク土断面の下層におけるギ酸および酢酸を主とする水溶態VCAの増加といった特異的な動態が関与していると考えた。



Table 3-3(a). Weighted average values of total amount of LACAs by depth in the soil samples of Kuroboku soils.

Depth (cm)	Weighted average ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )		Ratio L/W*
	Wet Kuroboku soil	Light-colored Kuroboku soil	
0-10	209.9	460.5	2.20
0-20	198.3	395.3	1.99
0-30	186.9	368.7	1.97
0-40	177.1	355.4	2.01
0-50	170.8	364.3	2.13
0-60	174.4	371.8	2.13
0-70	177.4	377.2	2.13
0-80	176.3	373.3	2.12
0-90	175.5	363.4	2.07
0-100	180.0	355.4	1.97

\*Ratio L/W, ratio of weighted average of Light-colored Kuroboku soil to that of Wet Kuroboku soil.

Table 3-3(b). Weighted average values of total amount of VCAs by depth.

Depth (cm)	Weighted average ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )		Ratio L/W*
	Wet Kuroboku soil	Light-colored Kuroboku soil	
0-10	73.3	171.0	2.33
0-20	79.7	159.2	2.00
0-30	86.1	151.8	1.76
0-40	85.3	149.0	1.75
0-50	86.5	146.4	1.69
0-60	92.1	144.5	1.57
0-70	96.3	143.2	1.49
0-80	96.9	140.5	1.45
0-90	97.4	136.9	1.41
0-100	101.0	134.0	1.33

\*Ratio L/W, ratio of weighted average of Light-colored Kuroboku soil to that of Wet Kuroboku soil.

Table 3-3(c). Weighted average values of total amount of NVCAs by depth.

Depth (cm)	Weighted average ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )		Ratio L/W*
	Wet Kuroboku soil	Light-colored Kuroboku soil	
0-10	136.4	289.5	2.12
0-20	118.7	238.0	2.01
0-30	100.9	216.9	2.15
0-40	91.7	206.4	2.25
0-50	86.3	218.0	2.53
0-60	84.0	227.3	2.71
0-70	82.5	234.0	2.84
0-80	80.7	232.8	2.88
0-90	79.3	226.4	2.85
0-100	80.1	221.2	2.76

\*Ratio L/W, ratio of weighted average of Light-colored Kuroboku soil to that of Wet Kuroboku soil.

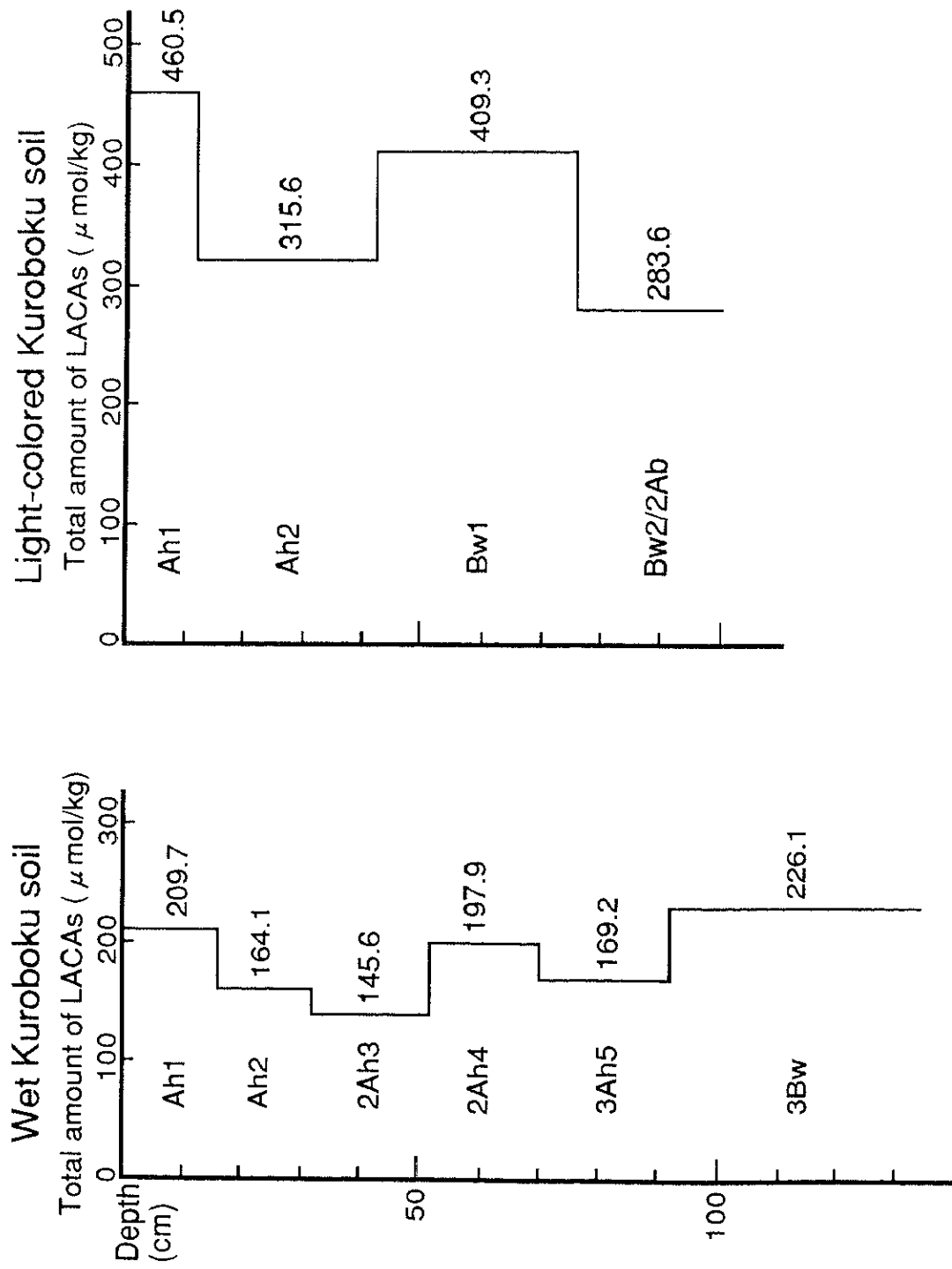


Fig. 3-1. Profile distribution of total amount of LACAs in the soil samples of Kuroboku soils.

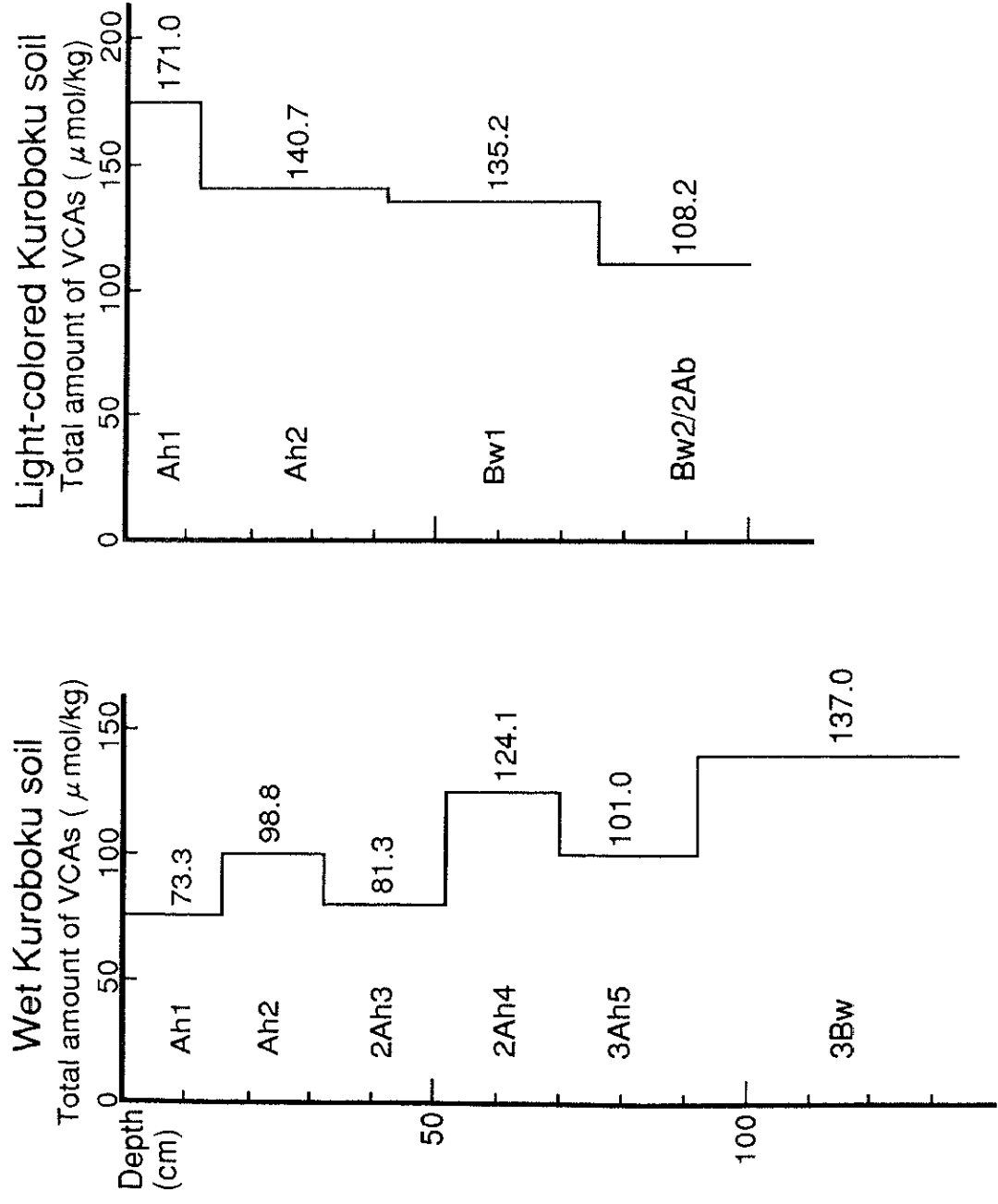


Fig. 3-2. Profile distribution of total amount of VCAs in the soil samples of Kuroboku soils.

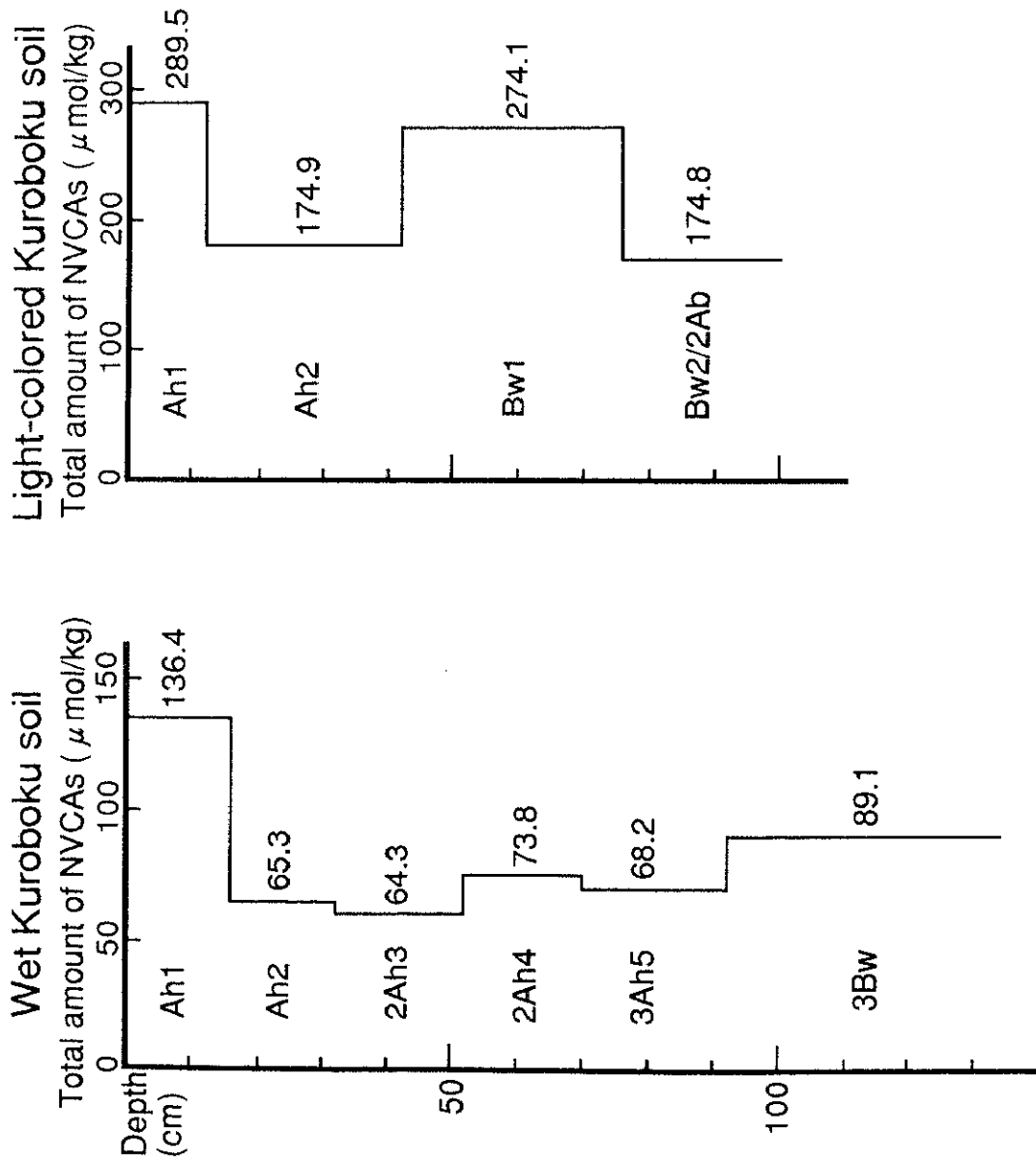


Fig. 3-3. Profile distribution of total amount of NVCAs in the soil samples of Kuroboku soils.

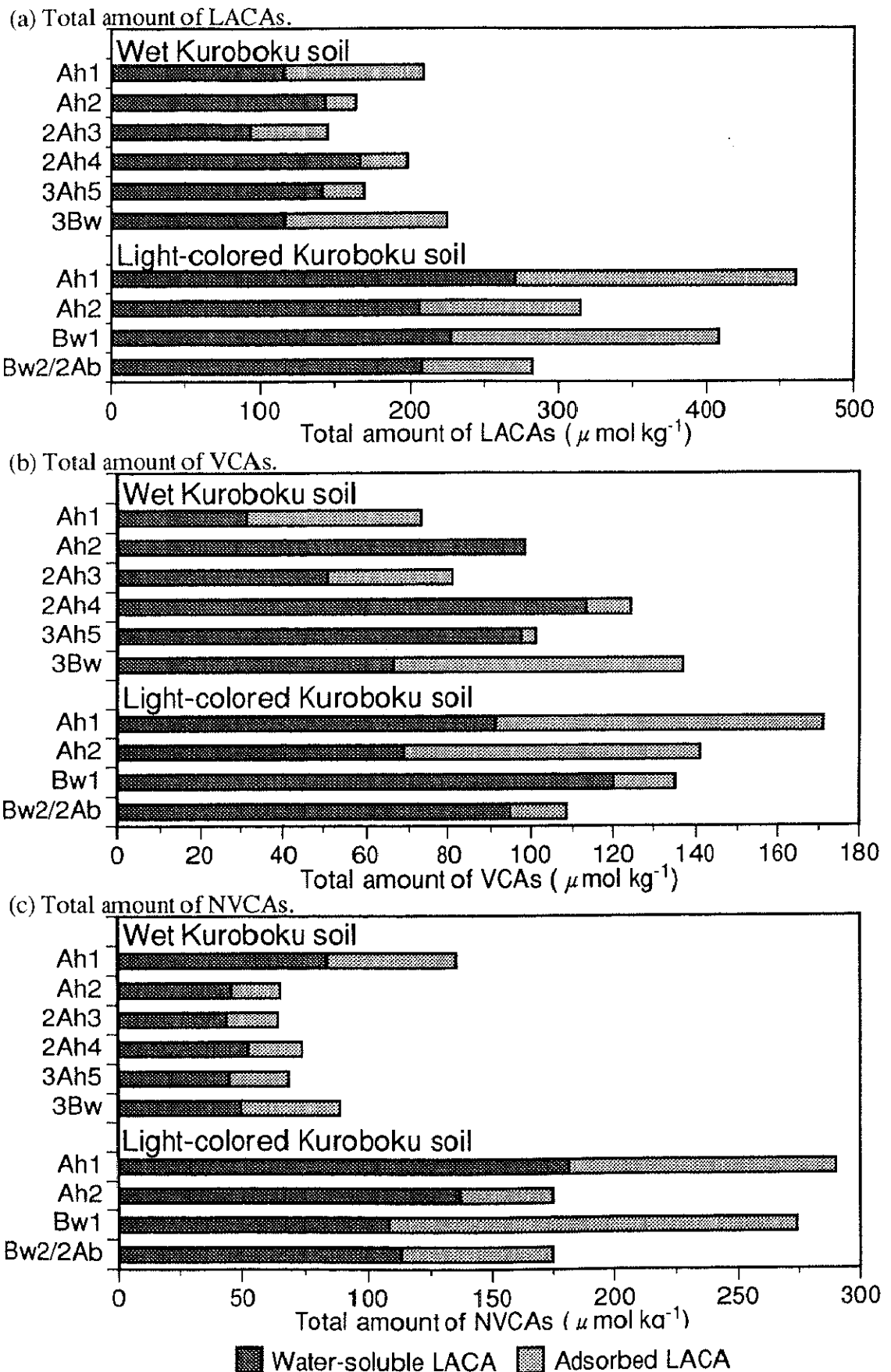
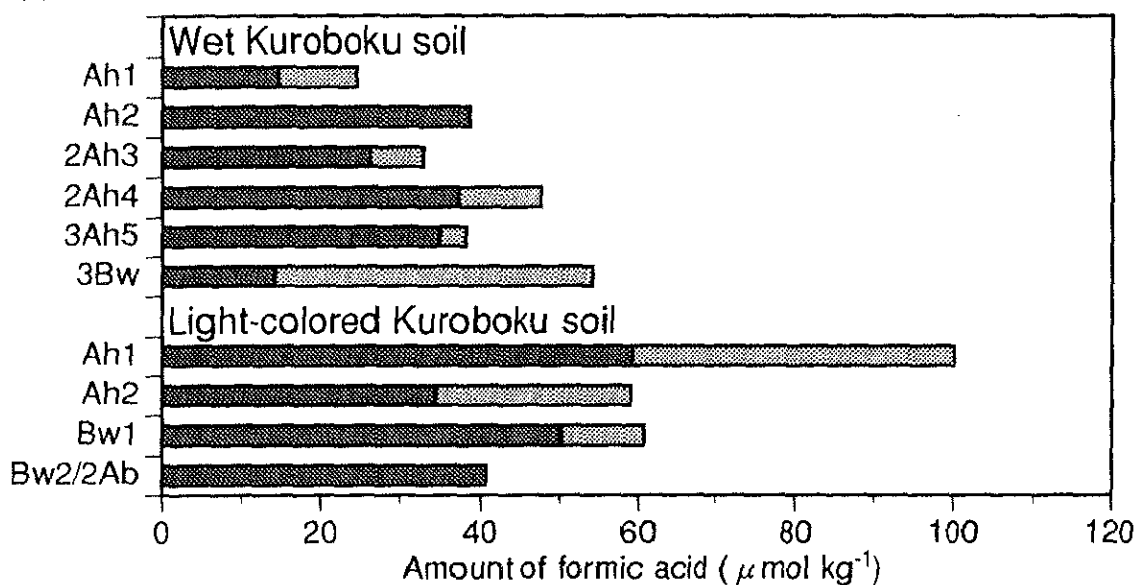


Fig. 3-4. Total amount of (a)LACAs, (b)VCAs, and (c)NVCAs by existing form in the soil samples of Kuroboku soils.

(a) Amount of formic acid.



(b) Amount of acetic acid.

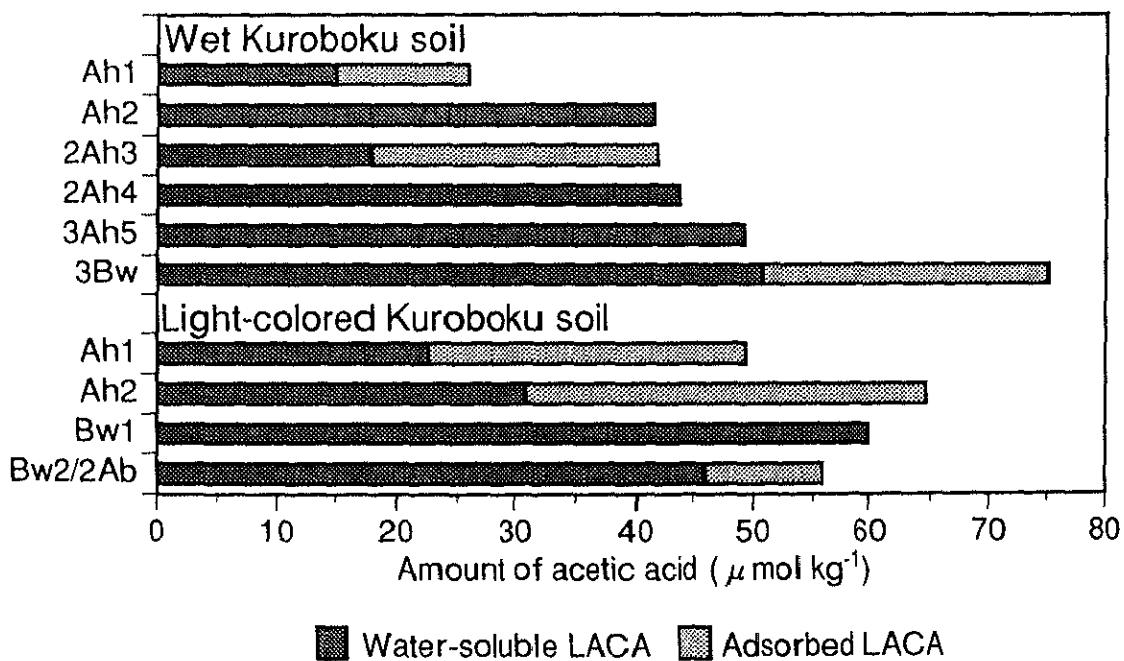
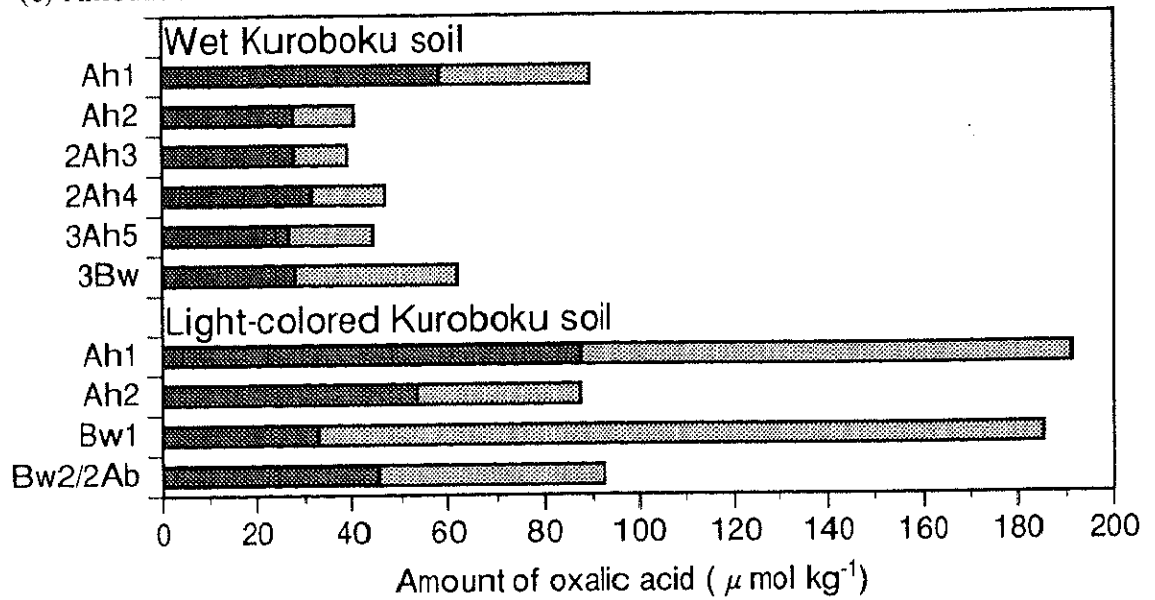


Fig. 3-5. Amount of (a)formic acid and (b)acetic acid by existing form in the soil samples of Kuroboku soils.

(c) Amount of oxalic acid.



(d) Amount of citric acid.

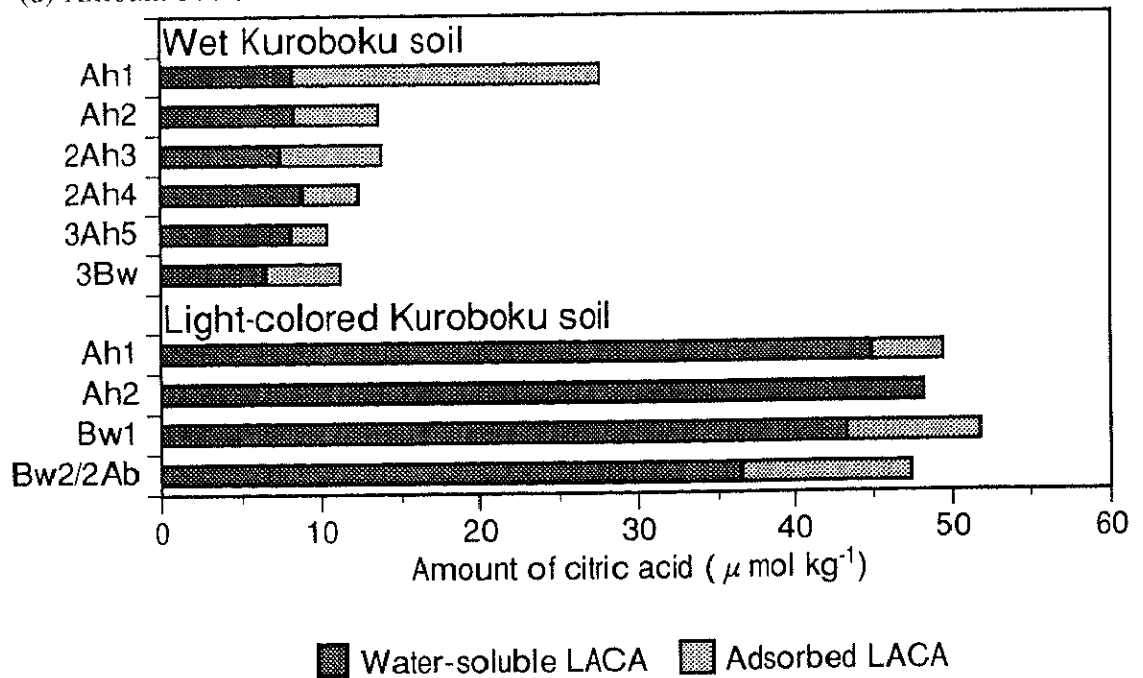
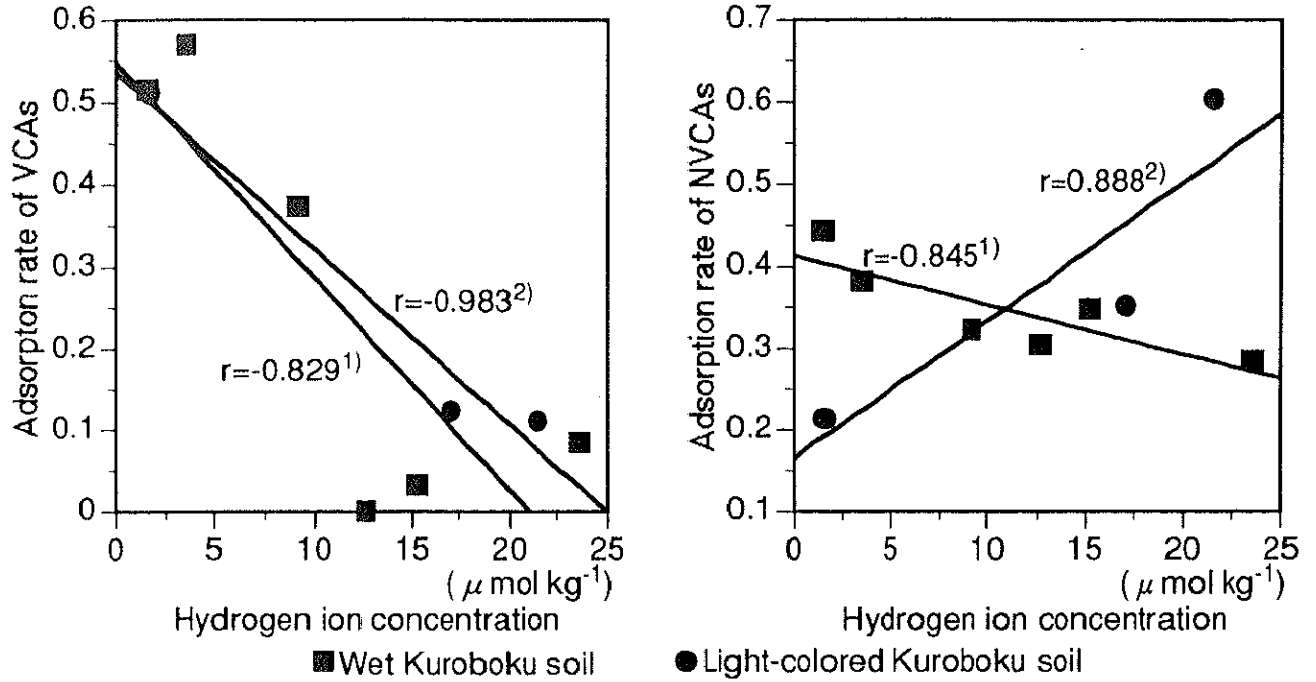


Fig. 3-5(continued). Amount of (c)oxalic acid and (d)citric acid by existing form in the soil samples of Kuroboku soils.

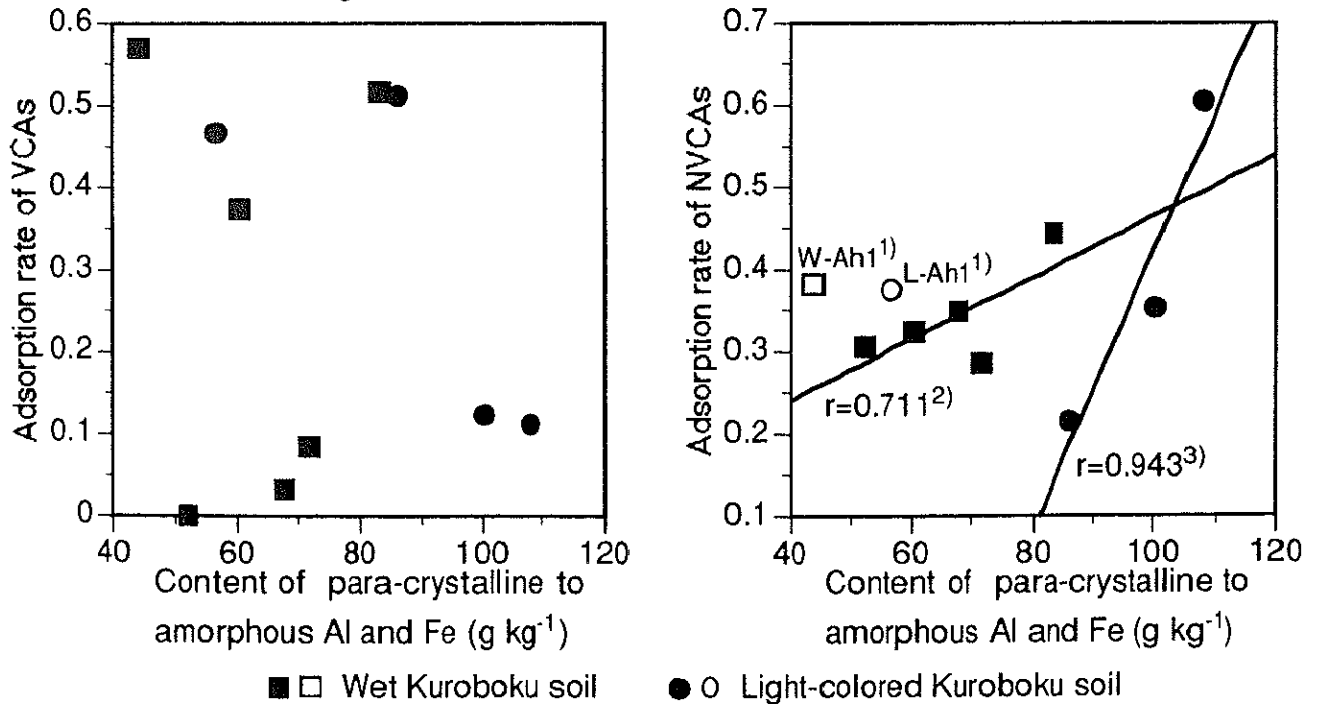
(a) Correlation of hydrogen ion concentration with adsorption rate of VCAs(left) or NVCAs(right).



1)Correlation coefficient of Wet Kuroboku soil samples.

2)Correlation coefficient of Light-colored Kuroboku soil samples without Ah1 horizon.

(b) Correlation of content of para-crystalline to amorphous Al and Fe with adsorption rate of VCAs(left) or NVCAs(right).



1)W-Ah1, L-Ah1: Wet Kuroboku soil Ah1 horizon, Light-colored Kuroboku soil Ah1 horizon.

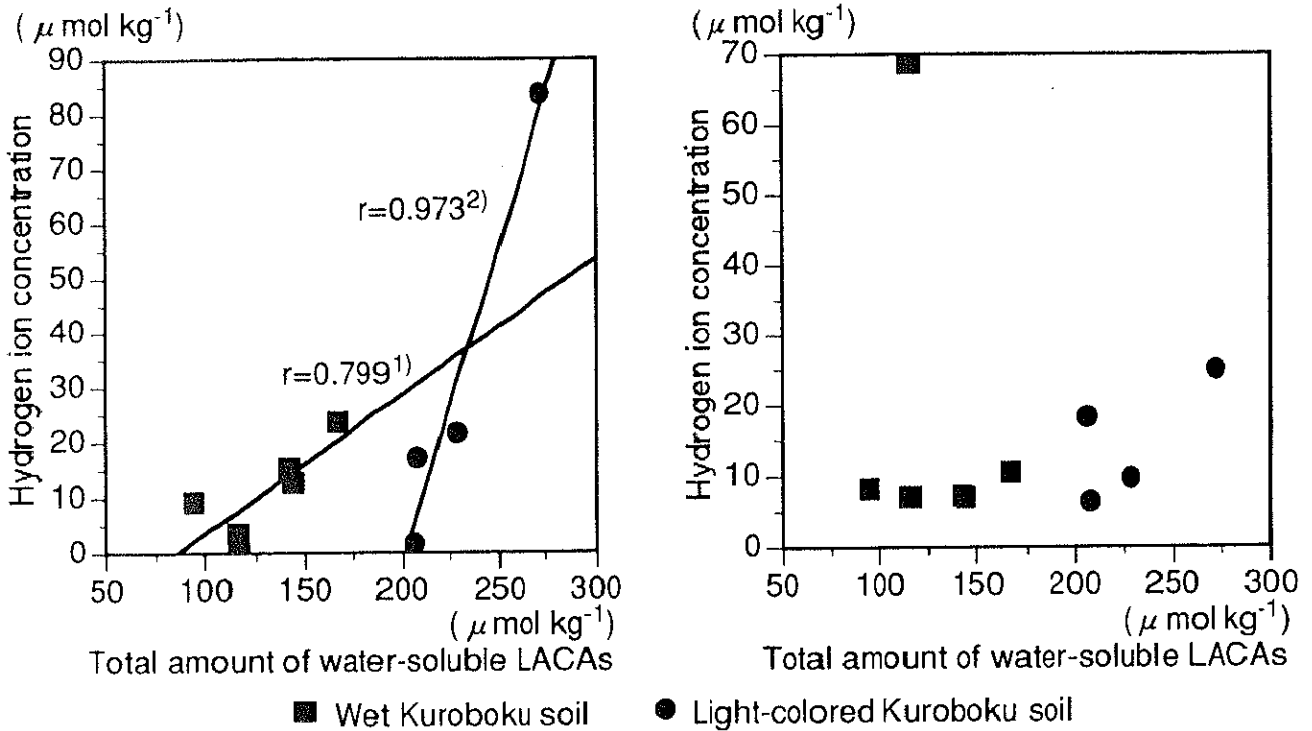
2)Correlation coefficient of Wet Kuroboku soil samples without Ah1 horizon.

3)Correlation coefficient of Light-colored Kuroboku soil samples without Ah1 horizon.

Fig. 3-6. Correlation of (a)hydrogen ion concentration measured as soil solution pH, and (b)content of para-crystalline to amorphous Al and Fe, with adsorption rate of VCAs or NVCAs.



(a) Correlation of total amount of water-soluble LACAs with hydrogen ion concentration measured as soil solution pH(left) or soil pH(right).



(b) Correlation of total amount of water-soluble VCAs(left) or NVCAs(right) with hydrogen ion concentration measured as soil solution pH.

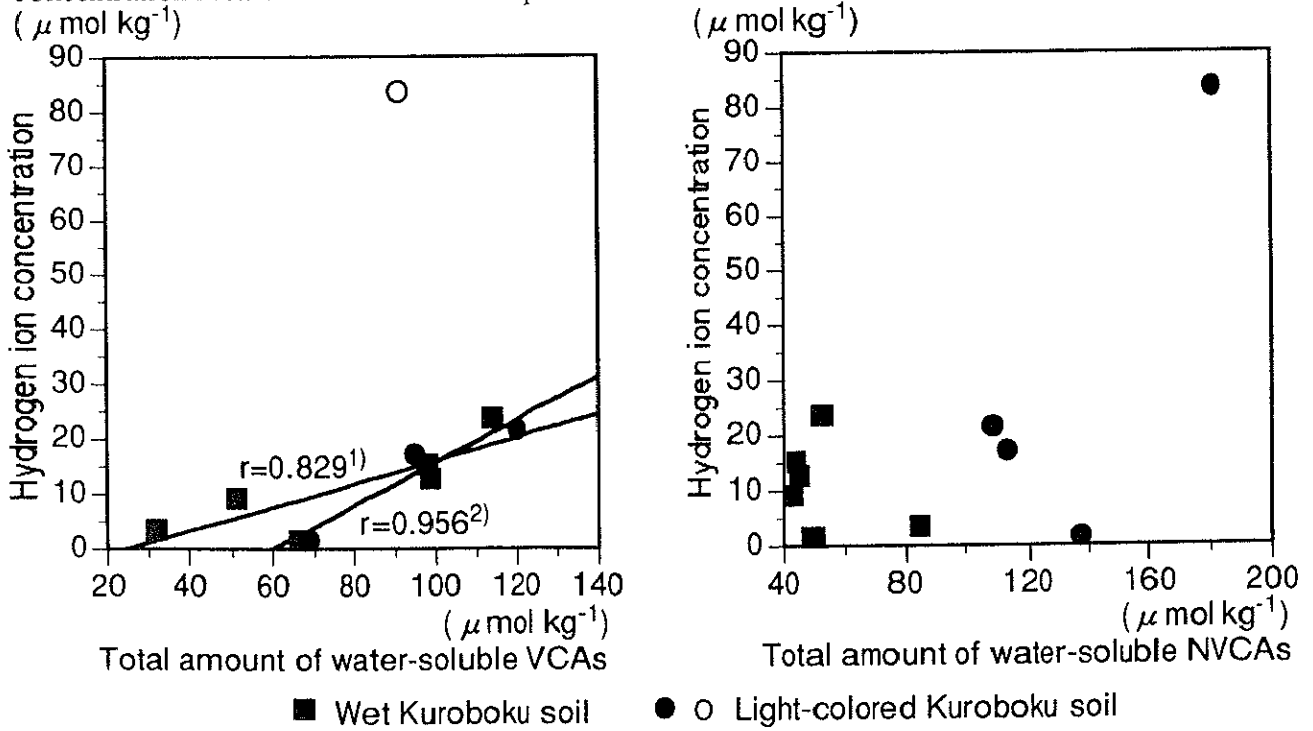


Fig. 3-7. Correlation of (a)total amount of water-soluble LACAs with hydrogen ion concentration measured as soil solution pH or soil pH, and (b)total amount of water-soluble VCAs or NVCAs with hydrogen ion concentration measured as soil solution pH.

### 3-5 要約

茨城県筑波台地に分布する黒ボク土における低分子脂肪族カルボン酸(LACA)の存在量, 形態別存在量および組成から見た断面分布について, 得られた結果とその考察を以下に要約した。

①土壤亜型を異にする2種類の黒ボク土におけるLACAの総量の断面分布では, 比較的良好似た傾向が互いに認められた。すなわち, 両断面でのLACAの総量は, 必ずしも最表層が最も高い値を示さず, 下層においても高い値を示した。しかしながら, LACAの総量は, どの層位についても, 淡色黒ボク土の方が湿性黒ボク土の約2倍近く高い値を示し, 試料採取時期の相違に起因していることが推測された。

②ギ酸および酢酸を主とする揮発性LACA(VCA)の総量は, 湿性黒ボク土においては, 全体的に表層から下層にかけて増加の傾向が認められ, 淡色黒ボク土においては逆に減少の傾向が認められた。このような結果には, 黒ボク土断面の下層における水分環境が影響を及ぼしていることが推測された。各層位における水溶態と吸着態VCA総量の存在割合には, 土壤溶液pHが関与していることが認められた。とくに水溶態VCAの総量は, 土壤溶液pHの比較的低い層位で高くなる傾向があった。

③シュウ酸およびクエン酸を主とする不揮発性LACA(NVCA)の総量は, LACAの総量と比較的良好似た傾向を示した。すなわち, 両断面ともに, 最表層で最も高い値を示し, 次いで湿性黒ボク土の3Bw層および淡色黒ボク土のBw1層で高い値を示した。この結果は, 表層付近の植物根あるいは堆積腐植層からの有機物あるいはLACAの供給と移動, および準晶質粘土鉱物や非晶質アルミニウム・鉄水酸化物の表面へのLACAの吸着に起因していることが推測された。また, NVCA総量に占める吸着態NVCAの割合が, アロフェン・イモゴライトなどの準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のA

ルミニウム・鉄量の高い層位で高くなることが認められた。

④黒ボク土断面におけるLACAの形態別存在量には、大きく2つの因子が影響を与えることが示唆された。すなわち、VCAの水溶態と吸着態の存在割合には土壤溶液pHが、そのpKa値を通してVCAの解離・非解離に関与する点で、NVCAのそれには、準晶質粘土鉱物および準晶質アルミニウム・鉄由来のアルミニウム・鉄量が、正荷電を帯びた吸着表面を提供することを通して陰イオン交換部位の増減に関与する点で、それぞれ、影響を及ぼすことが考えられた。

⑤水溶態LACAの総量が、そのプロトン供給能を通して、実際の土壤溶液pHに強い影響を与えることが認められた。とくに水溶態VCAの総量の寄与が比較的高いことが認められた。しかしながら、風乾土のpH(H<sub>2</sub>O)との間には明らかな関係が認められなかった。

## 第4章 褐色森林土およびポドゾル性土における低分子脂肪族カルボン酸の断面分布

本章では、母材の異なる2種類の褐色森林土、およびポドゾル性土の計3断面から層位別土壌試料を採取し、2-2節の方法にしたがって土壌中の低分子脂肪族カルボン酸の定量分析を行い、褐色森林土およびポドゾル性土における、低分子脂肪族カルボン酸の存在量、存在形態および組成から見た断面分布を調べることを目的とした。

### 4-1 供試土壌

土壌試料は、埼玉県秩父郡大滝村の秩父山地に分布する母材を異にする2種類の酸性褐色森林土、および典型的ポドゾル性土断面から採取した。各断面から4層位4点、合計12点の試料を採取した。

#### 1. 酸性褐色森林土(Acid Brown Forest soils, Dystric Cambisols,

Andic Dystrichrepts)

調査地点：埼玉県秩父郡大滝村赤沢(I)

地形：山腹急斜面、標高1180m

試料採取日：1992年7月2日

植生：ブナ、スズタケ、コアジサイ、コウモリソウなど

母材：硬砂岩

土壌断面記載：

Ah1； 0-10cm, 黒褐色(7.5YR3/2), 腐植富む, CL

発達強度の小粒状および発達弱度の小さい中亜角塊状構造,  
ち密度5

Ah2； 10-20cm, 褐色/暗褐色(7.5YR3.5/3), 腐植富む, LiC

発達強度の小粒状および発達弱度の小亜角塊状構造，ち密度5

Bw1； 20-44cm，褐色(7.5YR4/6)，腐植含む，LiC

発達中度の小粒状および発達弱度の小ないし中亜角塊状構造，  
ち密度8

Bw2； 44-75cm，褐色(7.5YR4/4)，腐植あり，LiC

発達弱度の小ないし中亜角塊状構造，ち密度15

## 2. 酸性褐色森林土(Acid Brown Forest soils, Humic Cambisols, Typic Fulvudands)

調査地点：埼玉県秩父郡大滝村赤沢(II)

地形：山腹緩斜面，標高1140m

試料採取日：1992年7月2日

植生：ブナ，スズタケなど

母材：再積成火山灰

土壌断面記載：

Ah1； 0-9cm，黒褐色(7.5YR2/2)，腐植すこぶる富む，HC

発達強度の細粒状構造，ち密度5

Ah2； 9-21cm，暗褐色(7.5YR2/3)，腐植すこぶる富む，HC

発達弱度の細粒状および小亜角塊状構造，ち密度8

Bw1； 21-40cm，褐色(7.5YR4.5/6)，腐植富む，LiC

発達弱度の細粒状および小亜角塊状構造，ち密度10

Bw2； 40-52cm，褐色(7.5YR5/6)，腐植含む，LiC

発達中度の小ないし中亜角塊状構造，ち密度12

## 3. 典型的ポドゾル性土(Typic Podzolic soils, Haplic Podzols, Typic Haplohumods)

調査地点：埼玉県秩父郡大滝村十文字峠

地形：山地急斜面，標高2050m

試料採取日：1992年7月1日

植生：コメツガ， トウヒ， コミヤマカタバミ， マイズルソウなど

母材：残積成硬砂岩

土壌断面記載：

E； 0-15cm， 黒褐色(7.5YR3/2)， 腐植含む， CL

発達極弱度ないし弱度小亜角塊状構造， ち密度8

Bh； 15-24cm， 極暗赤褐色(5YR2/4)， 腐植富む， CL

発達弱度の小亜角塊状構造， ち密度11

Bs1； 24-35cm， 暗赤褐色(5YR2.5/4)， 腐植富む， L

発達弱度の小亜角塊状構造， ち密度8

Bs2； 35-42cm， 褐色(7.5YR4/6)， 腐植含む， CL

発達弱度の小亜角塊状構造， ち密度11

## 4-2 実験方法

### 4-2-1 一般理化学性

1)pH

2)抽出アルミニウム・鉄量

3)全炭素量および全窒素量

pH, 抽出アルミニウム・鉄量, および全炭素・全窒素量は, 3-2-1項と同様に行った。

### 4-2-2 低分子脂肪族カルボン酸の定量

前記3断面各4層位から採取した12点の土壌試料について, 2-2節で述べた定量法に従って低分子脂肪族カルボン酸の定量分析を行った。

## 4-3 結果

### 4-3-1 一般理化学性

12点の土壌試料についての、pH、抽出アルミニウム・鉄量、全炭素量・全窒素量、および生土試料の水分含量の分析結果をまとめて表4-1に示した。

### 4-3-2 低分子脂肪族カルボン酸の存在量

各試料中の10種類の低分子脂肪族カルボン酸(LACA)量、LACAの総量、揮発性LACA(VCA)の総量、不揮発性LACA(NVCA)の総量について、水とリン酸緩衝液の各抽出剤別に得られた結果を表4-2に示した。

なお、これら一般理化学性およびLACAの存在量について得られた結果についての論議は、4-4節においてLACAの総量、各LACAの量と組成、それらの形態別存在量や土壌の化学的性質との関係という観点から考察を行うため、ここでは省略した。

また、4-4-3項および4-4-4項において、得られた結果についての論議を回帰分析を行うことにより考察している。しかし、一断面における層位の数が現実的に少く標本数が少いために(各断面4点ずつ)、厳密に言えば、統計学的に意味のある相関係数を示しているとは言い切れない側面があるが、本章では、相関係数が高い場合には、強い相関傾向があるものとして論議した。



Table 4-1. Some general properties of Brown Forest and Podzolic soil samples.

Sample	pH	(H <sub>2</sub> O)	(CE)	Alox*	Alp	Alox-p	Feox	Fep	Feox-p	T-C**	T-N	M.C.***
				(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(kg kg <sup>-1</sup> )
Acid Brown Forest soil (Akazawa I)												
Ah1	4.63	5.11	8.6	6.9	1.8	12.3	6.2	6.1	125.6	5.70	0.453	
Ah2	4.88	4.94	12.8	6.3	6.4	13.8	5.2	8.6	62.0	3.60	0.381	
Bw1	4.94	4.97	8.9	3.3	5.7	14.8	3.0	11.8	19.5	1.65	0.334	
Bw2	5.06	5.07	7.2	3.4	3.7	13.6	2.3	11.3	12.8	1.27	0.300	
Acid Brown Forest soil (Akazawa II)												
Ah1	4.23	4.17	17.7	15.2	2.4	18.4	12.0	6.4	286.9	16.05	0.659	
Ah2	4.93	4.65	42.4	19.3	23.1	27.4	11.4	16.0	136.9	8.42	0.582	
Bw1	5.36	5.19	49.7	8.0	41.8	33.1	1.3	31.8	48.2	3.50	0.599	
Bw2	5.40	5.46	43.5	7.2	36.3	33.7	1.2	32.5	35.5	2.75	0.576	
Typic Podzolic soil												
E	3.89	4.30	1.9	1.6	0.3	0.9	0.9	0.1	30.4	1.71	0.239	
Bh	4.33	4.51	12.4	11.0	1.4	32.4	17.2	15.1	95.7	3.84	0.388	
Bs1	4.66	4.58	31.7	27.5	4.1	32.4	12.8	19.7	109.4	3.80	0.450	
Bs2	4.82	4.75	30.0	18.7	11.3	22.2	6.3	15.9	65.0	2.37	0.369	

\* Alox, Feox, aluminum and iron extracted with acid ammonium oxalate.

Alp, Fep, aluminum and iron extracted with sodium pyrophosphate.

Alox-p, amorphous to para-crystalline aluminum, mainly from allophane, imogolite, and aluminum hydroxides.

Feox-p, amorphous to para-crystalline iron, mainly from ferrihydrite and iron hydroxides.

\*\*T-C, T-N, total carbon and nitrogen determined by dry combustion method.

\*\*\*M.C., moisture contents of field-moist soil samples determined by drying 16h at 105°C.

Table 4-2. Amount of LACAs in the soil samples of Brown Forest soils and Podzolic soil.

	(a) Extracted with ultra-pure-water ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )						Acid Brown Forest soil (Akazawa I)						Acid Brown Forest soil (Akazawa II)						Typic Podzolic soil									
	Ah1	Ah2	Bw1	Bw2	Bw1	Bw2	Ah1	Ah2	Bw1	Bw2	Ah1	Ah2	Bw1	Bw2	E	Bh	Bs1	Bs2	Ah1	Ah2	Bw1	Bw2	E	Bh	Bs1	Bs2		
Formic acid	51.7	54.0	49.8	50.1	49.8	50.1	48.1	51.8	47.5	42.2	49.8	49.8	45.2	47.6														
Acetic acid	47.0	47.5	68.6	65.8	68.6	65.8	233.0	156.0	35.5	33.4	37.2	37.2	33.7	38.6														
Propionic acid	10.5	14.4	15.7	13.2	15.7	13.2	5.0	5.7	5.8	6.7	17.8	17.8	17.7	15.3														
Butyric acid	Tr.*	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.														
Lactic acid	6.1	10.6	7.2	6.4	7.2	6.4	7.8	9.2	6.1	7.2	5.6	5.6	7.5	8.8														
Oxalic acid	25.7	48.8	24.0	23.4	24.0	23.4	43.6	26.4	26.9	25.5	28.4	28.4	30.2	26.0														
Fumaric acid	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	Tr.	Tr.	Tr.	0.1	Tr.														
Succinic acid	16.4	17.8	18.8	19.1	18.8	19.1	16.1	21.1	17.5	17.0	20.0	20.0	19.3	16.7														
Malic acid	3.0	0.4	0.6	0.3	0.6	0.3	1.8	N.D.**	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.														
Citric acid	20.7	23.1	24.5	25.4	24.5	25.4	23.8	32.3	25.0	21.8	25.0	25.0	25.3	22.9														
Total LACA***	181.1	216.7	209.1	203.8	209.1	203.8	379.2	302.7	164.3	153.8	183.8	183.8	178.8	175.9														
Total VCA	115.3	126.6	141.3	135.5	141.3	135.5	293.9	222.7	94.9	89.4	110.3	110.3	104.0	110.2														
Total NVCA	65.8	90.1	67.8	68.3	67.8	68.3	85.3	80.0	69.4	64.4	73.5	73.5	74.8	65.7														

	(b) Extracted with ammonium phosphate buffer ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )													
Formic acid	82.5	84.7	75.6	64.3	75.6	64.3	63.7	75.2	46.2	43.2	62.0	62.0	86.5	73.4
Acetic acid	59.3	59.8	58.2	59.2	58.2	59.2	159.5	124.9	38.7	30.4	45.9	45.9	44.3	46.0
Propionic acid	28.2	33.5	29.7	21.9	29.7	21.9	6.3	19.1	15.5	11.1	16.7	16.7	33.0	36.7
Butyric acid	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.
Lactic acid	13.2	16.4	8.7	10.5	8.7	10.5	11.2	11.0	7.8	8.6	11.3	11.3	9.7	12.8
Oxalic acid	48.0	65.2	52.9	39.2	52.9	39.2	45.4	73.8	72.6	80.3	31.3	31.3	61.9	56.8
Fumaric acid	0.5	0.8	0.5	0.3	0.5	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.4	0.4
Succinic acid	15.3	19.3	20.4	18.4	20.4	18.4	18.8	19.2	15.9	13.7	27.7	27.7	22.5	24.3
Malic acid	1.5	1.2	1.1	0.8	1.1	0.8	5.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Citric acid	33.2	41.1	41.8	33.7	41.8	33.7	28.3	34.0	26.6	23.6	36.4	36.4	39.4	34.7
Total LACA	281.6	322.0	288.8	248.3	288.8	248.3	338.4	357.5	223.4	211.0	231.4	231.4	297.6	285.0
Total VCA	183.1	194.4	172.1	155.9	172.1	155.9	240.7	230.3	108.2	93.4	135.9	135.9	173.4	168.9
Total NVCA	98.5	127.6	116.7	92.4	116.7	92.4	97.7	127.3	115.3	117.7	95.5	95.5	124.2	116.1

\*Tr., trace amount; \*\*N.D., no peak detected

\*\*\*Total LACA, total amount of ten kinds of LACAs

Total VCA, total amount of volatile LACAs (formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, lactic acid)

Total NVCA, total amount of nonvolatile LACAs (oxalic acid, fumaric acid, succinic acid, malic acid, citric acid)

#### 4-4 考察

##### 4-4-1 低分子脂肪族カルボン酸の総量の断面分布

図4-1に示した各供試試料中のLACAの総量は、207.3~411.8  $\mu$  mol/kgの範囲であり、第3章で述べた黒ボク土断面と同様な範囲であった。また、その断面分布も黒ボク土と同様に、必ずしも最表層で最も高い値を示さず、下層においても高い値を示した。各断面の各層位でのLACAの総量は、酸性褐色森林土(I)でAh2層>Bw1層>Ah1層>Bw2層、酸性褐色森林土(II)でAh1層>Ah2層>Bw1層>Bw2層、典型的ポドゾル性土でBh層>Bs1層>Bs2層>E層の順であり、一定の傾向は認められなかった。表4-3aに示した土壌深別加重平均値では、0-40cmにおいて、酸性褐色森林土(I)で301.2  $\mu$  mol/kg、酸性褐色森林土(II)で317.3  $\mu$  mol/kg、典型的ポドゾル性土で273.8  $\mu$  mol/kgであり、ポドゾル性土が褐色森林土よりも低い値を示した。2つの褐色森林土では、加重平均値は互いによく似た値を示したが、後述するように、断面内での組成は大きく異なる傾向を示した。ところで、これら3断面からの試料採取時期は、ほぼ同じ時期である。そして、2つの酸性褐色森林土では植生および気候はほぼ同一で、母材だけが硬砂岩と火山灰で互いに異なる。一方、典型的ポドゾル性土の母材は酸性褐色森林土(I)と同じ硬砂岩であり、気候および植生が、それぞれ、亜高山帯針葉樹林と冷温帯落葉広葉樹林で異なる。3つの断面間のこれらの土壌生成因子の相違が、得られたLACAの総量の加重平均値の相違に反映していると考えた。つまり、難分解性の針葉樹の堆積腐植層が形成され、より冷涼な気候下にある典型的ポドゾル性土断面では、有機物の分解と断面内への供給が緩慢であるため、加重平均値が酸性褐色森林土と比較して低い値を示し、一方、2つの酸性褐色森林土では、母材が異なるために断面内での分布に相違が認められるものの、同一の気候・植生下での有機物の分解と断面内への供給がほぼ同じであるために、ある一定の深さまでのLACAの総量はほぼ同じ値を示すと考えた。

図4-4aに示した水溶態LACAの総量は、硬砂岩を母材とする酸性褐色森林土(I)および典型的ポドゾル性土では、表層から下層にかけてあまり大きな変化が認められないのに対し、火山灰を母材とする酸性褐色森林土(II)では、第3章で述べた黒ボク土における断面分布と同様に、pH(CE)が低い層位であるAh1層およびAh2層で非常に高い値を示した(表4-1)。一方、吸着態LACAの総量は、酸性褐色森林土(I)では全炭素量の高いA層で高い値を示し、酸性褐色森林土(II)および典型的ポドゾル性土では、準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量が高い次表層以下の層位で高い値を示した(表4-1)。このように、LACAの各土壌断面中での存在形態別に見た総量は、黒ボク土断面における傾向と同様に、土壌溶液pHあるいは準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量などに影響されることが示唆された。

図4-2に示したVCAの総量は、LACAの総量の断面分布と比較的同様な傾向を示し、酸性褐色森林土(I)および典型的ポドゾル性土では次表層が、酸性褐色森林土(II)ではAh1層が最も高かった。表4-3bに示した土壌深別加重平均値でも、LACAの総量と同様の傾向が認められ、0-40cmにおいて、ポドゾル性土が褐色森林土よりも低い値を示した。2つの褐色森林土では、酸性褐色森林土(II)の方がわずかに高い値を示したが、0-50cmにおける加重平均値は、酸性褐色森林土(I)で182.6  $\mu$  mol/kg、酸性褐色森林土(II)で180.1  $\mu$  mol/kgと互いによく似た値を示した。

図4-4bに示した存在形態別に見たVCAの総量の断面分布では、LACAの総量と同様な傾向が認められた。すなわち、水溶態VCAの総量は、硬砂岩を母材とする酸性褐色森林土(I)と典型的ポドゾル性土では表層から下層にかけてあまり大きな変化を示さないのに対し、火山灰を母材とする酸性褐色森林土(II)ではpH(CE)の低いAh1層およびAh2層で非常に高い値を示した(表4-1)。しかしな

がら、酸性褐色森林土(I)および典型的ポドゾル性土において、その変化の幅は小さいものの、pH(CE)が低い層位で水溶態VCAの総量が高くなる傾向が認められた。また、酸性褐色森林土(II)のAh1層およびAh2層においては、水溶態VCAの総量が他の試料と比較して極めて高い値を示したが、これは4-4-2項で述べるように、特異的な水分条件による水溶態酢酸量の増加に起因していた。一方、吸着態VCAの総量の断面分布を見ると、酸性褐色森林土(I)では全炭素量の高いA層で、酸性褐色森林土(II)および典型的ポドゾル性土では次表層以下の層位で、VCAの総量に占める吸着態VCAの総量の割合が高くなることが認められ、pH(CE)が関与していることが推測された(表4-1)。

図4.3に示したNVCAの総量は、LACAの総量あるいはVCAの総量とは異なる傾向を示した。酸性褐色森林土(II)および典型的ポドゾル性土の2断面では、NVCAの総量は、準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物に由来するアルミニウム・鉄量が最も低い値を示す最表層で最も低く、次表層で高くなり、さらにそれより下の層位でも比較的高い値を示す共通した傾向が認められた。表4-3cに示した土壌深別加重平均値では、0-40cmにおいて、ポドゾル性土で若干低いものの、どの断面でもほぼ同様な値を示した。

図4.4cに示した存在形態別に見たNVCAの総量は、各断面において水溶態NVCAの総量の断面分布には、第3章の黒ボク土断面あるいは本章の3つの断面における水溶態VCAの総量の断面分布と比較して、一定の傾向が認められなかった。一方、吸着態NVCAの総量は、準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量が高い値を示した酸性褐色森林土(I)のAh2層およびBw1層、酸性褐色森林土(II)および典型的ポドゾル性土の次表層以下の層位において、明らかに高い値を示した。

#### 4-4-2 各低分子脂肪族カルボン酸量の断面分布

各供試試料中のLACAの組成(表4.2)は、黒ボク土断面と同様に、3つの断面の

全層位についてギ酸，酢酸，シュウ酸，コハク酸およびクエン酸の5種類が多く，全体の約90%以上を占めた。

図4-5aにギ酸量の断面分布を示した。ギ酸の総量の断面分布は，各断面において，次表層で最も高い値を示す同様の傾向を示した。また，各断面におけるギ酸の総量の範囲も互いによく似た値であった。しかし，ギ酸の総量は，褐色森林土のAh1層では比較的高い値を示したが，ポドゾル性土のE層では最も低い値を示した点が互いに異なっていた。存在形態別に見たギ酸量の各断面分布では，水溶性ギ酸量は，層位間で一定の傾向を示さなかったが，吸着態ギ酸量は，2つの酸性褐色森林土において全炭素量の高いA層，典型的ポドゾル性土においても全炭素量の高いBh層およびBs1層で高い値を示した(表4-1)。このように，吸着態ギ酸量あるいはギ酸の総量が有機物含量の高い層位で増加する傾向は，その高い生物活性に伴うギ酸の活発な生産とその移動，あるいは高い微生物活性に伴う酵素反応などに起因していると考えた。ギ酸は，植物や微生物による生合成，あるいは嫌氣的条件下での有機物分解などに伴って生産される(Stevenson 1967)，シュウ酸塩ジカルボキシラーゼによるシュウ酸の脱炭酸によってもギ酸が生成される(Hodgkinson 1977)。



この酵素は，とくに土壤中のある種の木材分解糸状菌によって生産され，酸性条件下で活性が高く(至適pHは3.0～5.2)，供試土壌試料のpHと一致している(表4-1)。

図4-5bに酢酸量の断面分布を示した。酢酸の総量は，ギ酸の総量の断面分布と大きく異なり，とくに酸性褐色森林土(Ⅱ)のAh1層およびAh2層において極めて高い値を示した。これは，火山灰を母材とする酸性褐色森林土(Ⅱ)断面からの試料採取が降雨直後で，その表層で極めて水分含量が高い値を示したことから(表4-1)，地温が高く，生物活性も高い表層付近での，比較的嫌氣的条件下で

の酢酸の生産(Stevenson 1967)が一時的に活発に行われたことによるものと考えた。一方、硬砂岩を母材とする酸性褐色森林土(I)および典型的ポドゾル性土では、このような水分含量の影響は顕著には認められなかった(表4-1)。酢酸量の断面分布では、3断面の全層位の試料において、水溶性酢酸が大部分であり、そのpH(CE)の低さと関連していると考えた。すなわち、3-4-3項で述べたように、解離定数が相対的に高い酢酸( $pK=4.756$ )は、pH(CE)が低い土壤中ではその大部分が非解離の分子の状態が存在し、水溶性酢酸量が高くなるものと考えられる。本章の3つの断面の供試試料はいずれも、第3章の黒ボク土断面の供試試料より、pH(CE)が非常に低いため(表3-1, 表4-1)、吸着態酢酸量が極めて低くなったものと考えた。

図4-5cにシュウ酸量の断面分布を示した。シュウ酸の総量はNVCAの総量の断面分布と同様の傾向を示し、酸性褐色森林土(II)および典型的ポドゾル性土において(表4-1)、準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量が最も低い最表層で最も低く、次表層で高くなり、さらにそれより下の層位でも比較的高い値を示す傾向を示した。酸性褐色森林土(I)においてもAh1層よりも次表層以下の層位でシュウ酸の総量が高くなる傾向が認められた。存在形態別に見たシュウ酸量の断面分布では、どの断面においても、水溶性シュウ酸量は、一定の傾向を示さなかった。しかし、下層において準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量が高い値を示す、火山灰を母材とする酸性褐色森林土(II)および典型的ポドゾル性土では、明らかに次表層以下の層位において吸着態シュウ酸量が増加する傾向があり、黒ボク土断面において得られた知見と一致した。

図4-5dにクエン酸量の断面分布を示した。クエン酸の総量の断面分布は、シュウ酸の総量と同様な傾向を示した。ただし、最表層においても比較的高い値を示しており、堆積腐植層あるいは表層付近での糸状菌および植物根の寄与

が高いことに起因すると考えられた(Stevenson 1967; Huang and Violante 1986)。また、典型的ポドゾル性土において、クエン酸の総量およびシュウ酸の総量が、集積層であるBh層、Bs1層およびBs2層で高い値を示し、これらのLACAは他と比較してアルミニウム、鉄あるいは銅などの金属との錯体安定度定数が高いことが知られ(Stevenson and Vance 1989)、金属の移動・集積という点でポドゾル化作用へ寄与しているという理論(De Coninck 1980)を支持する結果と考えた。存在形態別に見たクエン酸量の断面分布では、どの断面についても一定の傾向は認められなかった。

#### 4-4-3 低分子脂肪族カルボン酸の形態別存在量に影響を与える因子

第3章で述べた黒ボク土断面と同様に、ギ酸および酢酸を主とするVCAの吸着には、pH(CE)が影響を及ぼしていることが示唆された。そこで、VCAの総量に対する吸着態VCAの総量の割合(VCAの吸着率)とpH(CE)として測定した水素イオン濃度との関係について調べた。図4-6aに水素イオン濃度とVCAの吸着率との関係について示した。各断面別には一定の傾向あるいは相関関係は認められなかったが、全試料(12点)をA層(E層を含む5点)とB層(7点)とに分けた場合に、A層試料では $r=-0.871$ の高い負の相関関係が、B層試料では $r=0.940$ の高い正の相関関係が、それぞれ、認められた。これは、B層では、水素イオン濃度の増加に伴う準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物表面でのプロトネーションによる正荷電量の増大によって、またA層では、準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物が少く(表4-1)、正荷電の発現が少ないため、水素イオン濃度が低いほどVCAの解離が進むことによって、吸着率が高くなるものと考えた。ただし、この傾向は、3-4-3項で述べた黒ボク土断面での傾向とは若干異なっていた。つまり黒ボク土断面では、pH(CE)は主にVCAの解離・非解離にのみ関与し、水素イオン濃度と吸着率との間には両断面で負の相関関係が認められた。黒ボク土と本章の供試断面との相違には、おそ



らく2つの原因があると考えられる。第一に、黒ボク土断面よりpH(CE)が全体的に約1ユニット低いこと(表3-1, 表4-1), 第二に、黒ボク土断面ではギ酸および酢酸ともに吸着態VCAを優占していたのに対し、褐色森林土およびポドゾル性土断面においては酢酸よりも低い解離定数を持つギ酸(pK=3.752)が大部分を占めていたことである。このことにより、pH(CE)のVCAの吸着に対する影響が異なると考えられた。しかしながら、ここでも、pH(CE)として示した土壤溶液pHがVCAの存在形態に影響を及ぼすことが明らかとなった。一方、NVCAの吸着率と水素イオン濃度との間には、ここには示さなかったが、A層試料では相関係数が $r=-0.871$ となり負の相関関係が認められた。しかし、B層試料では明確な関係は認められなかった。

吸着態NVCAの総量は、準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量が高い値を示す、酸性褐色森林土(II)および典型的ポドゾル性土の下層で高くなる傾向が認められた(表4-1)。そこで、黒ボク土と同様に、上記のアルミニウム・鉄量とNVCAの吸着率との間で回帰分析を行った。その結果、その相関係数は酸性褐色森林土(II)で $r=+0.907$ , 典型的ポドゾル性土で $r=+0.796$ とそれぞれ高い正の相関関係が認められたが、酸性褐色森林土(I)では明らかな関係は認められなかった(図4-6b)。。このような断面間での相関係数の相違は、酸性褐色森林土(II)の準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物が火山灰母材であることに起因しているのに対し、典型的ポドゾル性土のそれが、ポドゾル化作用により移動・集積した水酸化アルミニウム・鉄ケイ酸塩ゾルに起因している(Anderson et al. 1982)ことによると考えた。つまり、前者はアルミニウム量の方が多いのに対し、後者は鉄量の方が多いという点で異なっている(表4-1)。また、準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量とVCAの吸着率との間には、黒ボク土断面と同様に、明らかな関係は認められなかった(図4-6b)。

#### 4-4-4 水溶態低分子脂肪族カルボン酸の総量とpHとの関係

黒ボク土と同様に、まず、水溶態LACAの総量と土壤溶液pH(pH(CE))および土壤pH(pH(H<sub>2</sub>O))として測定した水素イオン濃度との間で回帰分析を行い、図4-7aに示した結果を得た。各断面の水溶態LACAの総量とpH(CE)として測定した水素イオン濃度との間では、酸性褐色森林土(I)では相関係数が $r=0.887$ 、酸性褐色森林土(II)では $r=0.927$ 、典型的ポドゾル性土では $r=0.955$ となり、それぞれ高い正の相関関係が認められた。しかも、隣接した地点に存在する酸性褐色森林土(I)と酸性褐色森林土(II)ではその回帰直線の回帰係数が比較的似ているのに対し、一般にプロトンに対する緩衝力が弱いとされている典型的ポドゾル性土では、回帰係数が非常に高い値となることが認められた。一方、pH(H<sub>2</sub>O)として測定した水素イオン濃度との間では、酸性褐色森林土(I)では明らかな関係は認められず、酸性褐色森林土(II)で相関係数が $r=0.861$ 、典型的ポドゾル性土で $r=0.928$ となり、2つの断面では正の相関関係が認められたが、その相関係数はいずれもpH(CE)との間の方が高かった。

さらに、水溶態LACAの総量とpH(CE)として測定した水素イオン濃度との関係を、水溶態VCAの総量および水溶態NVCAの総量とに分けて回帰分析を行い、図4-7bに示した結果を得た。水溶態VCAの総量と水素イオン濃度との間では、火山灰を母材とする酸性褐色森林土(II)においてのみ $r=0.928$ と高い正の相関関係が認められたが、他の2つの断面では認められなかった。これは、3-4-4項で得られた黒ボク土断面での知見と一致していた。しかしながら、黒ボク土とは異なり、水溶態NVCAの総量との間では、酸性褐色森林土(I)では $r=0.738$ 、酸性褐色森林土(II)では $r=0.892$ 、典型的ポドゾル性土では $r=0.575$ となり、それぞれの断面において正の相関関係が認められた。つまり、硬砂岩を母材とする断面においては、水溶態NVCAの総量のpH(CE)に対する寄与が比較的高いことが認められた。

Table 4-3(a). Weighted average values of total amount of LACAs by depth in the soil samples of Brown Forest soils and Podzolic soil.

Depth (cm)	Weighted average ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )		
	Acid Brown Forest soil ( I )	Acid Brown Forest soil ( II )	Typic Podzolic soil
0-10	284.3	409.7	232.5
0-20	303.2	400.1	251.2
0-30	301.8	347.6	267.9
0-40	301.2	317.3	273.8
0-50	295.5	297.3	-

Table 4-3(b). Weighted average values of total amount of VCAs by depth.

Depth (cm)	Weighted average ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )		
	Acid Brown Forest soil ( I )	Acid Brown Forest soil ( II )	Typic Podzolic soil
0-10	183.1	308.9	137.0
0-20	188.8	285.1	146.6
0-30	186.7	231.6	155.8
0-40	185.6	201.1	159.7
0-50	182.6	180.1	-

Table 4-3(c). Weighted average values of total amount of NVCAs by depth.

Depth (cm)	Weighted average ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )		
	Acid Brown Forest soil ( I )	Acid Brown Forest soil ( II )	Typic Podzolic soil
0-10	101.2	100.9	95.5
0-20	114.4	115.1	104.6
0-30	115.2	116.0	112.1
0-40	115.6	116.2	114.2
0-50	112.9	117.2	-

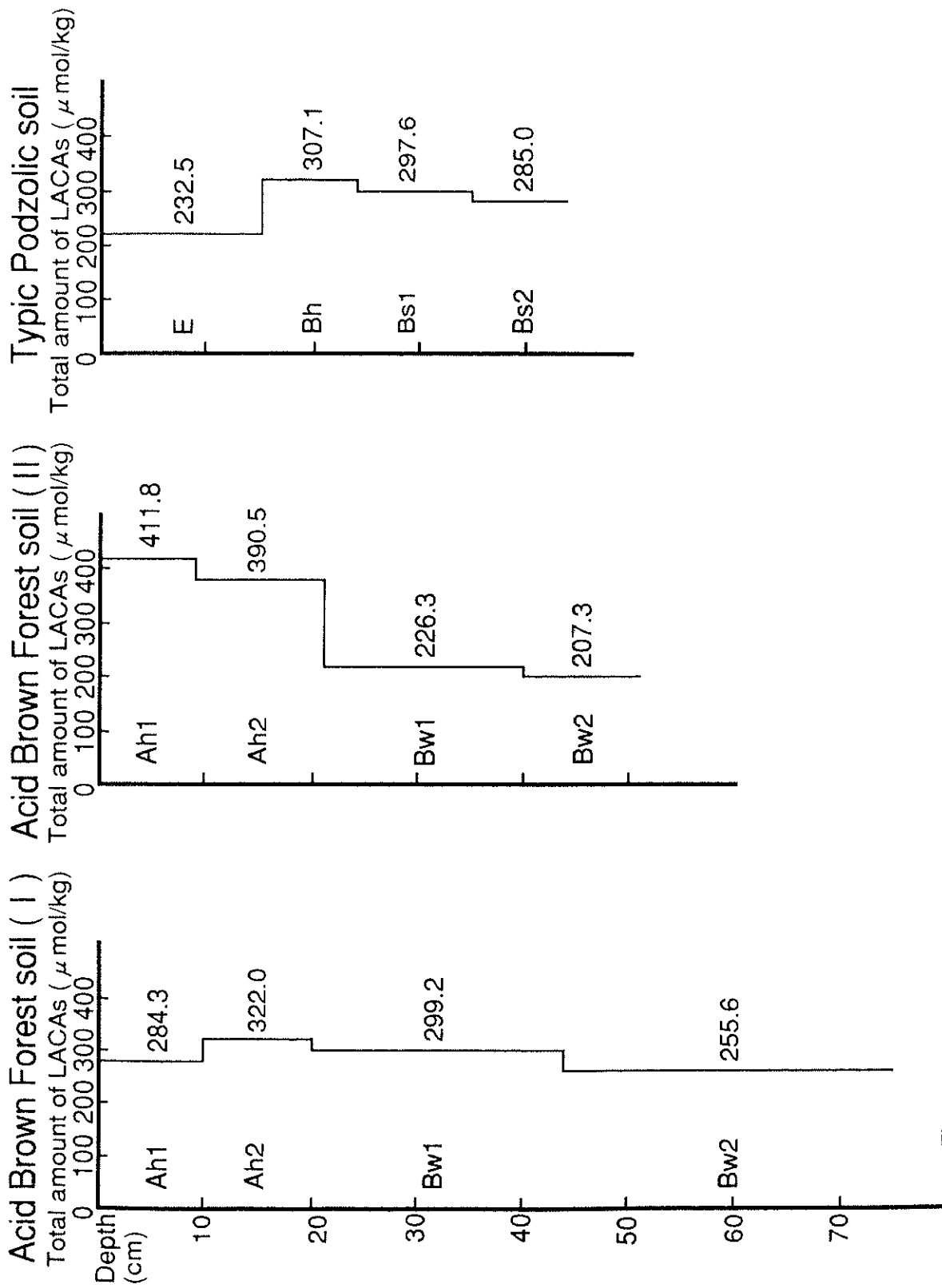


Fig. 4-1. Profile distribution of total amount of LACAs in the soil samples of Brown Forest soils and Podzolic soil.

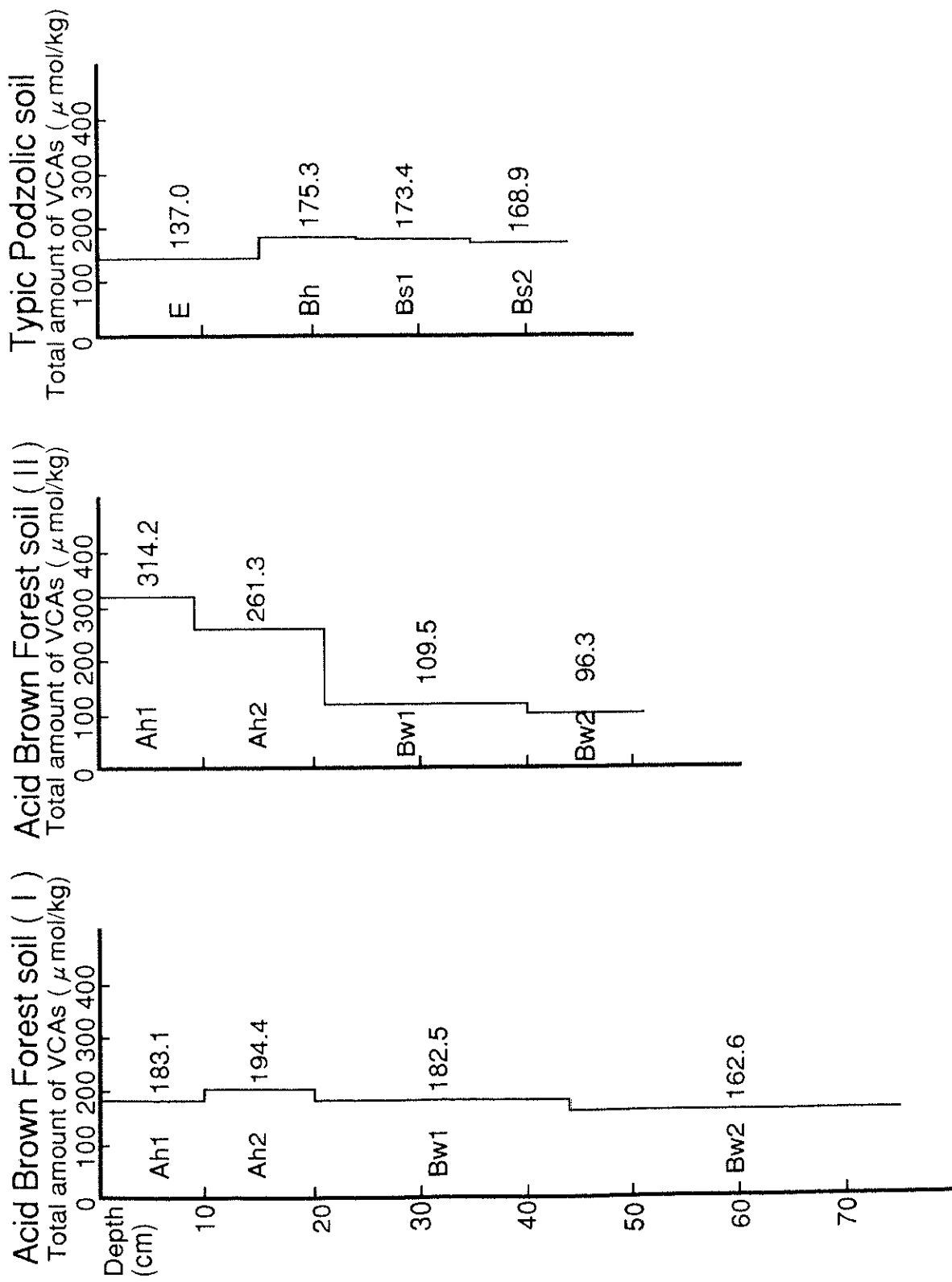


Fig. 4-2. Profile distribution of total amount of VCAs in the soil samples of Brown Forest soils and Podzolic soil.

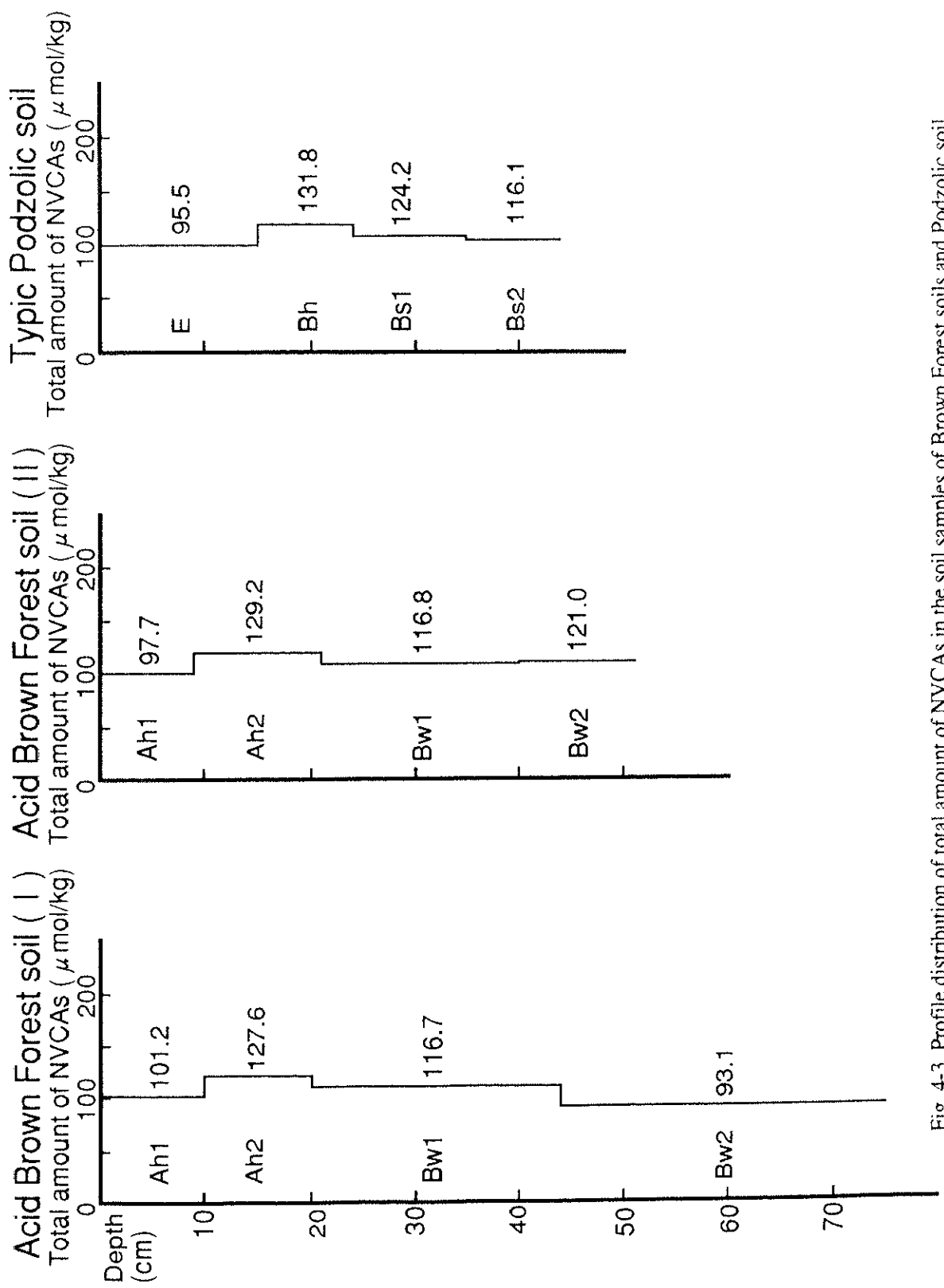


Fig. 4-3. Profile distribution of total amount of NVCAs in the soil samples of Brown Forest soils and Podzolic soil.

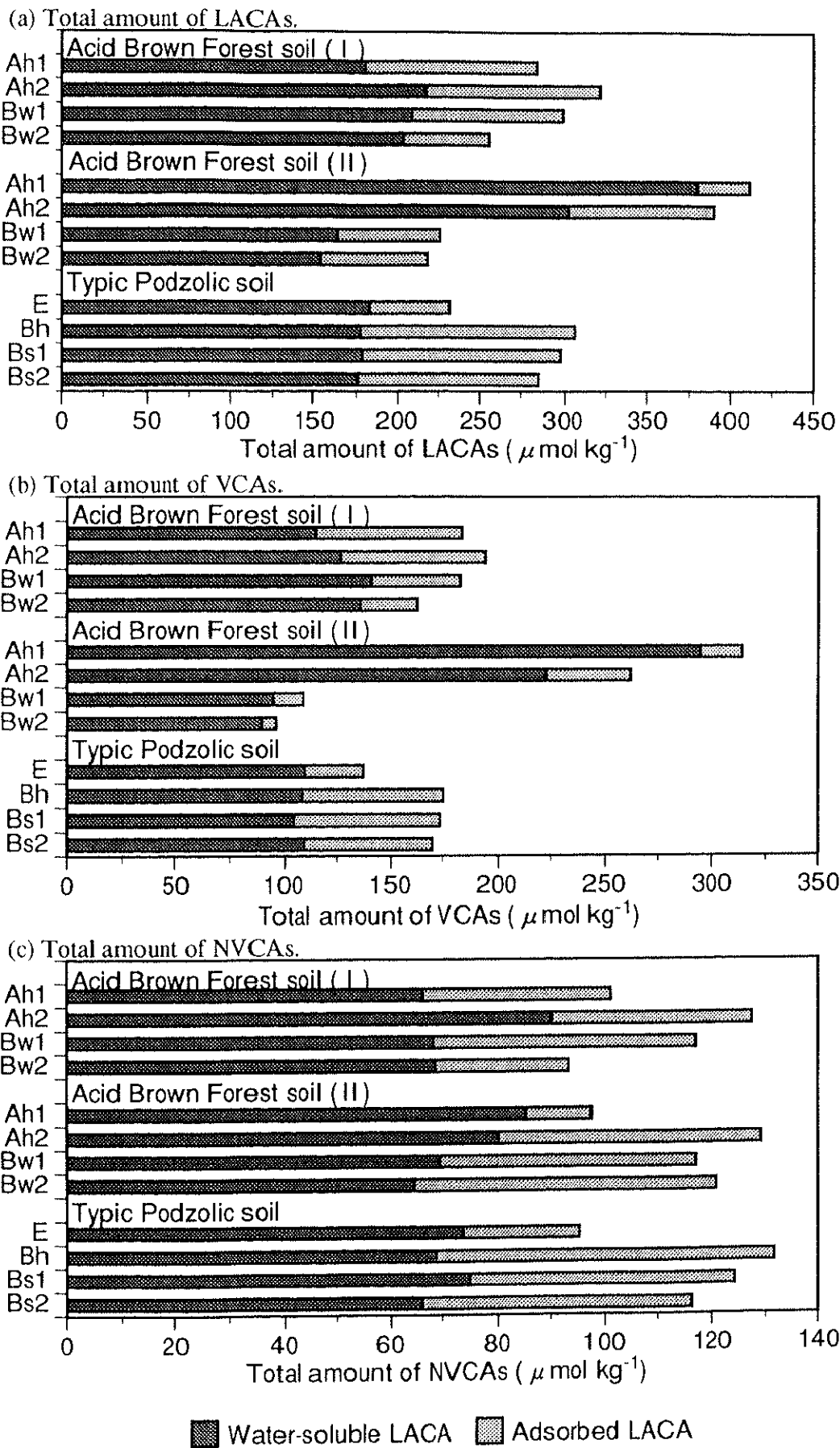
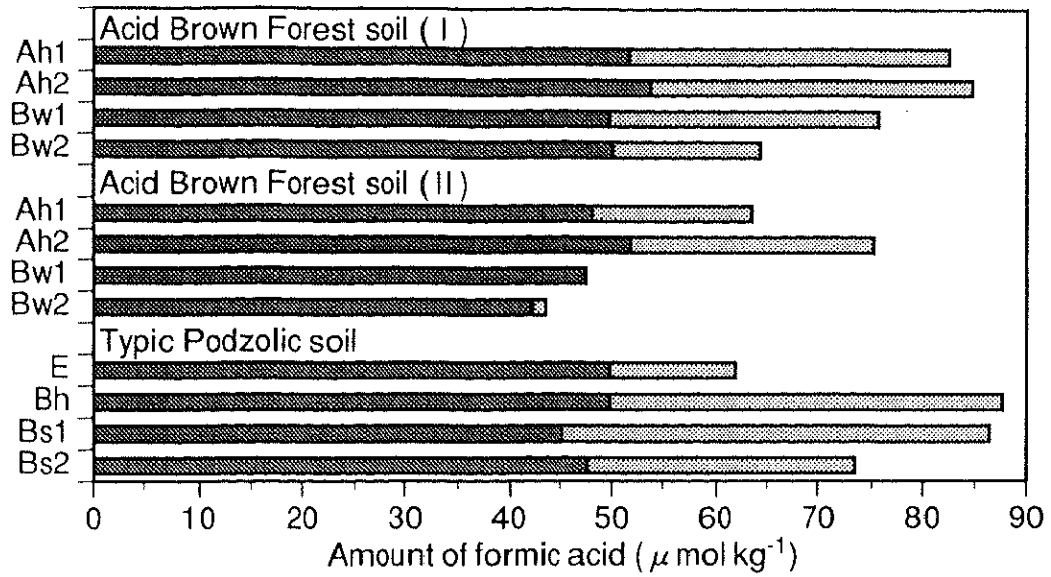


Fig. 4-4. Total amount of (a)LACAs, (b)VCAs, and (c)NVCAs by existing form in the soil samples of Brown Forest soils and Podzolic soil.

(a) Amount of formic acid.



(b) Amount of acetic acid.

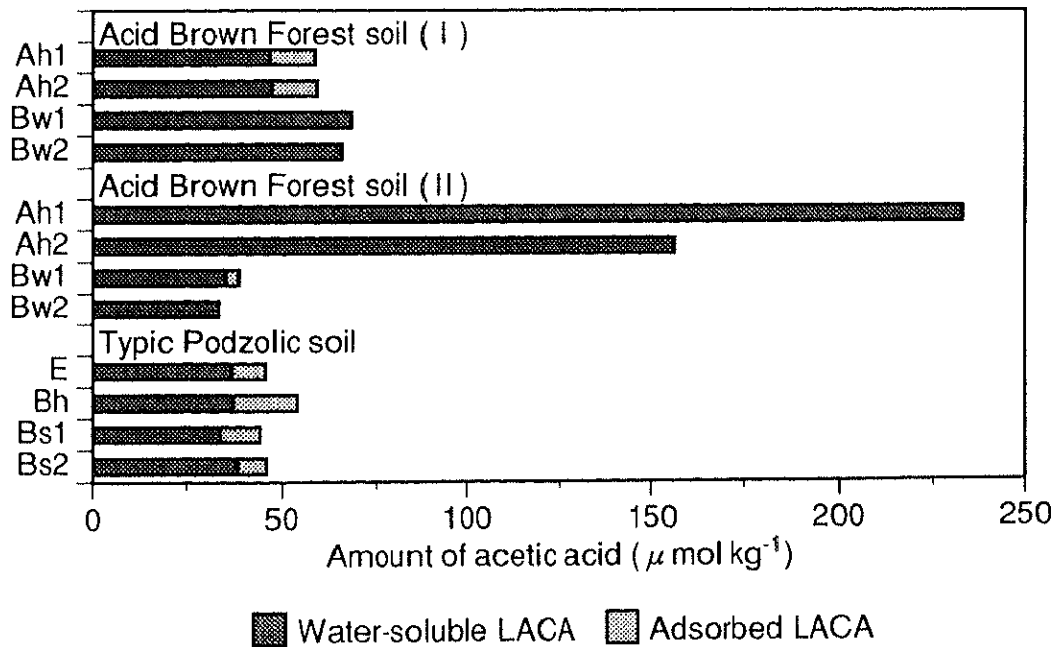
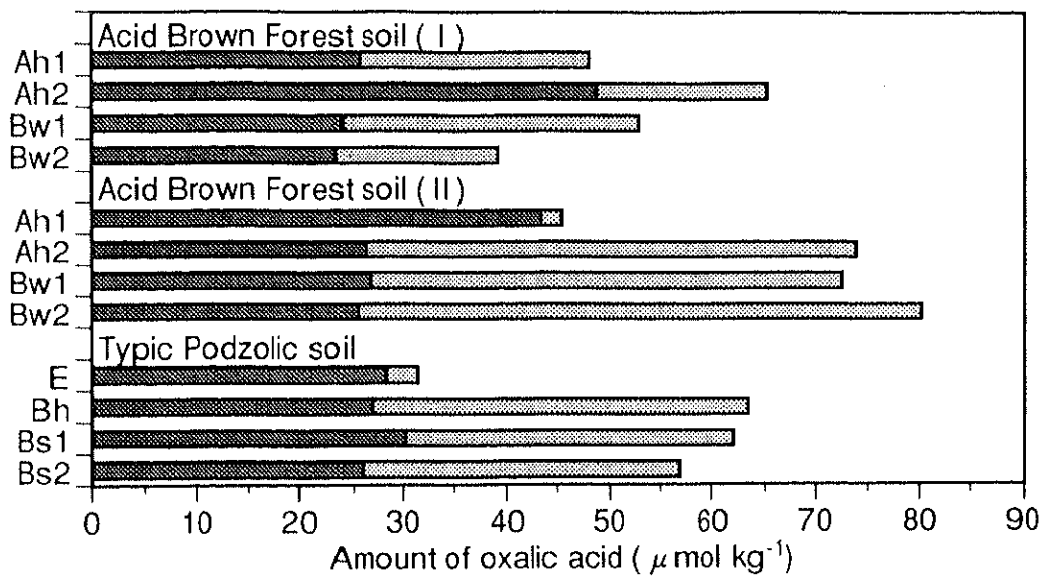


Fig. 4-5. Amount of (a)formic acid and (b)acetic acid by existing form in the soil samples of Brown Forest soils and Podzolic soil.



(c) Amount of oxalic acid.



(d) Amount of citric acid.

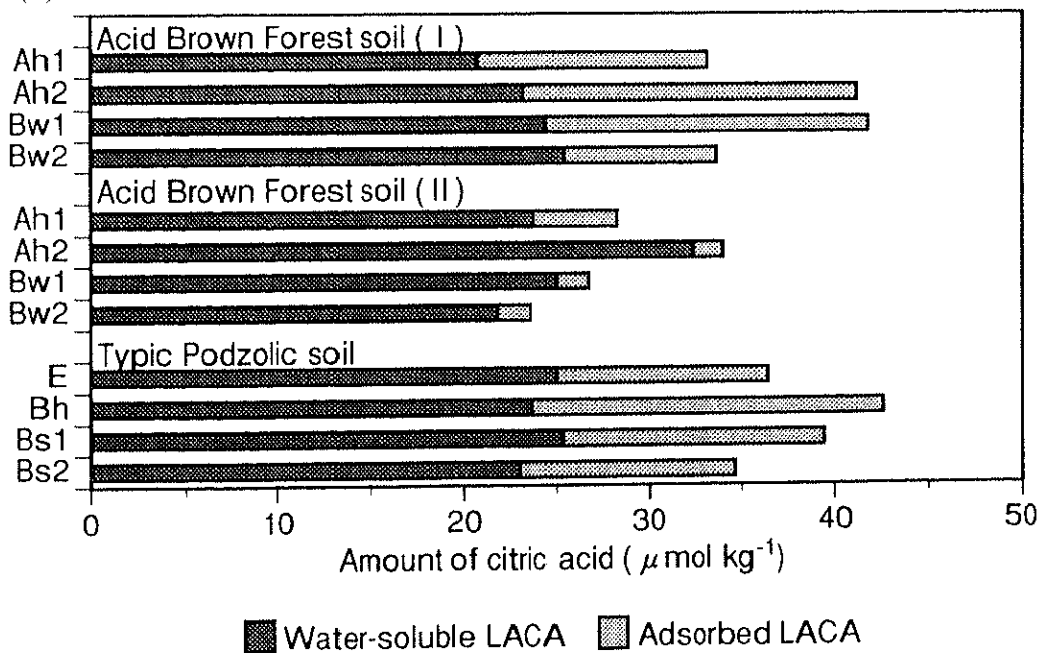
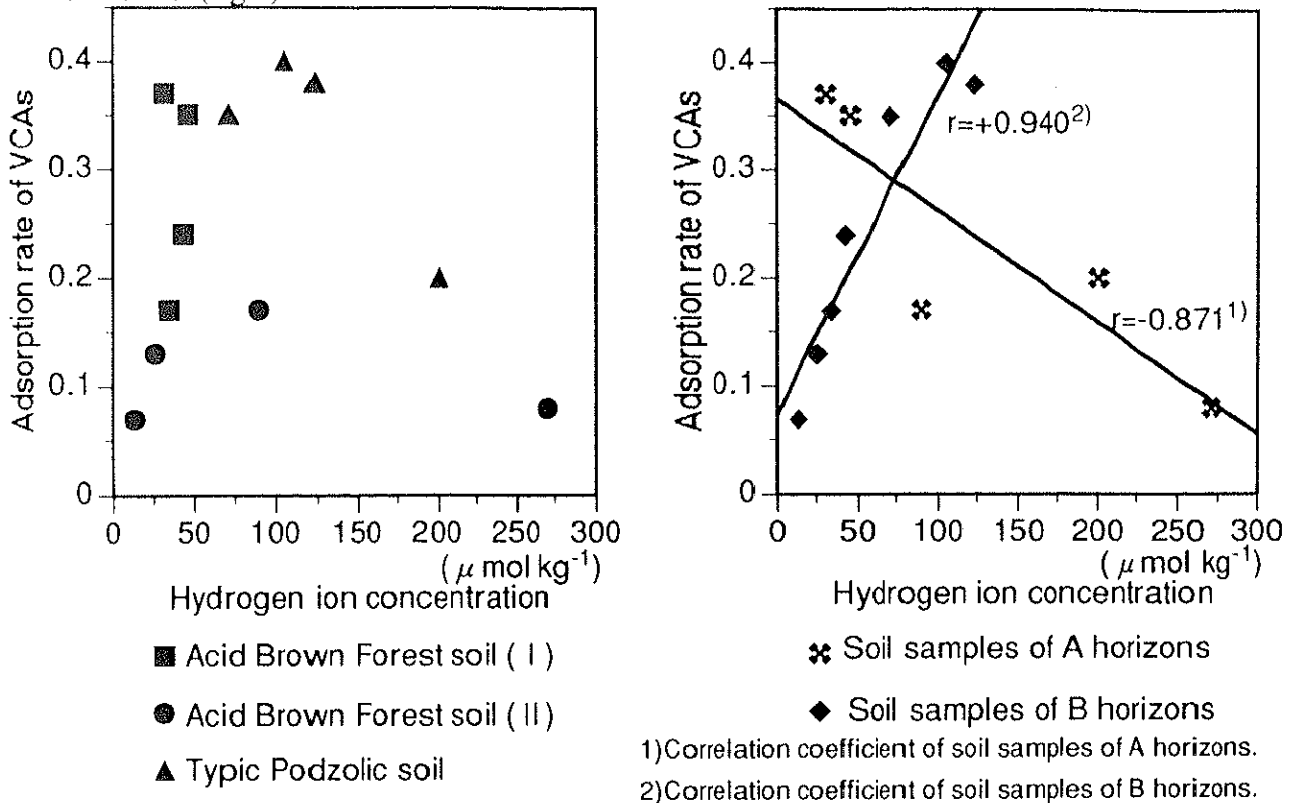


Fig. 4-5(continued). Amount of (c)oxalic acid and (d)citric acid by existing form in the soil samples of Brown Forest soils and Podzolic soil.

(a) Correlation of hydrogen ion concentration with adsorption rate of VCAs by soil profile(left) or soil horizon(right).



(b) Correlation of contents of para-crystalline to amorphous Al and Fe with adsorption rate of VCAs(left) or NVCAs(right).

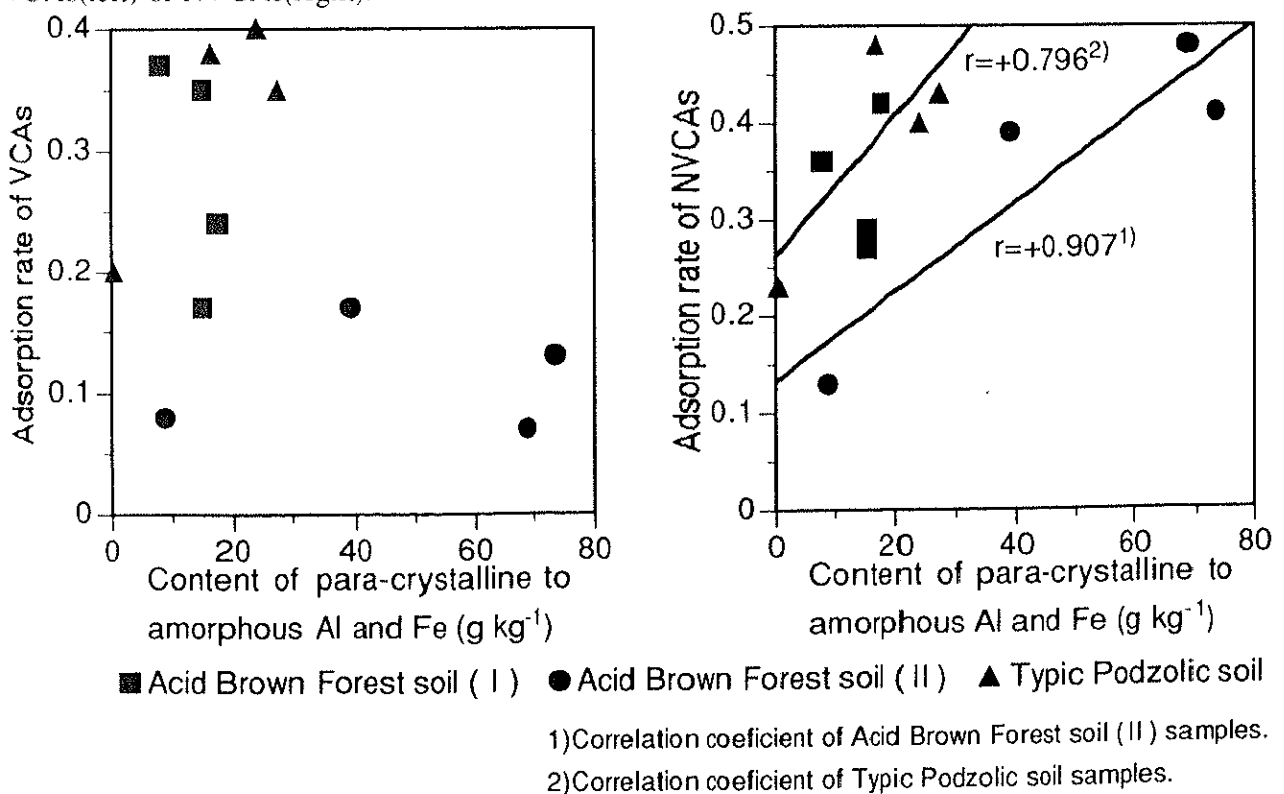
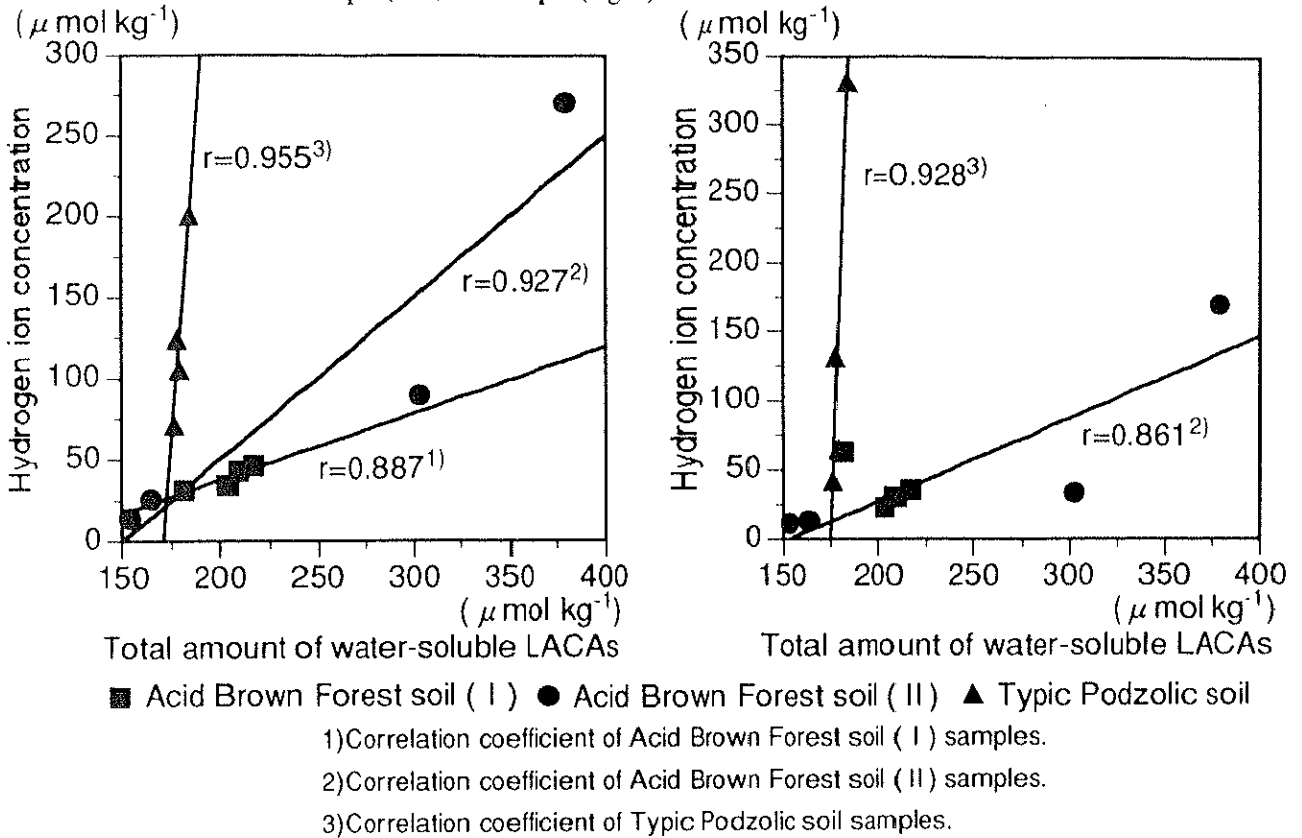


Fig. 4-6. Correlation of (a)hydrogen ion concentration measured as soil solution pH with adsorption rate of VCAs by soil profile or soil horizon, and (b)contents of para-crystalline to amorphous Al and Fe with adsorption rate of VCAs or NVCAs.

(a) Correlation of total amount of water-soluble LACAs with hydrogen ion concentration measured as soil solution pH(left) or soil pH(right).



(b) Correlation of total amount of water-soluble VCAs(left) or NVCAs(right) with hydrogen ion concentration measured as soil solution pH.

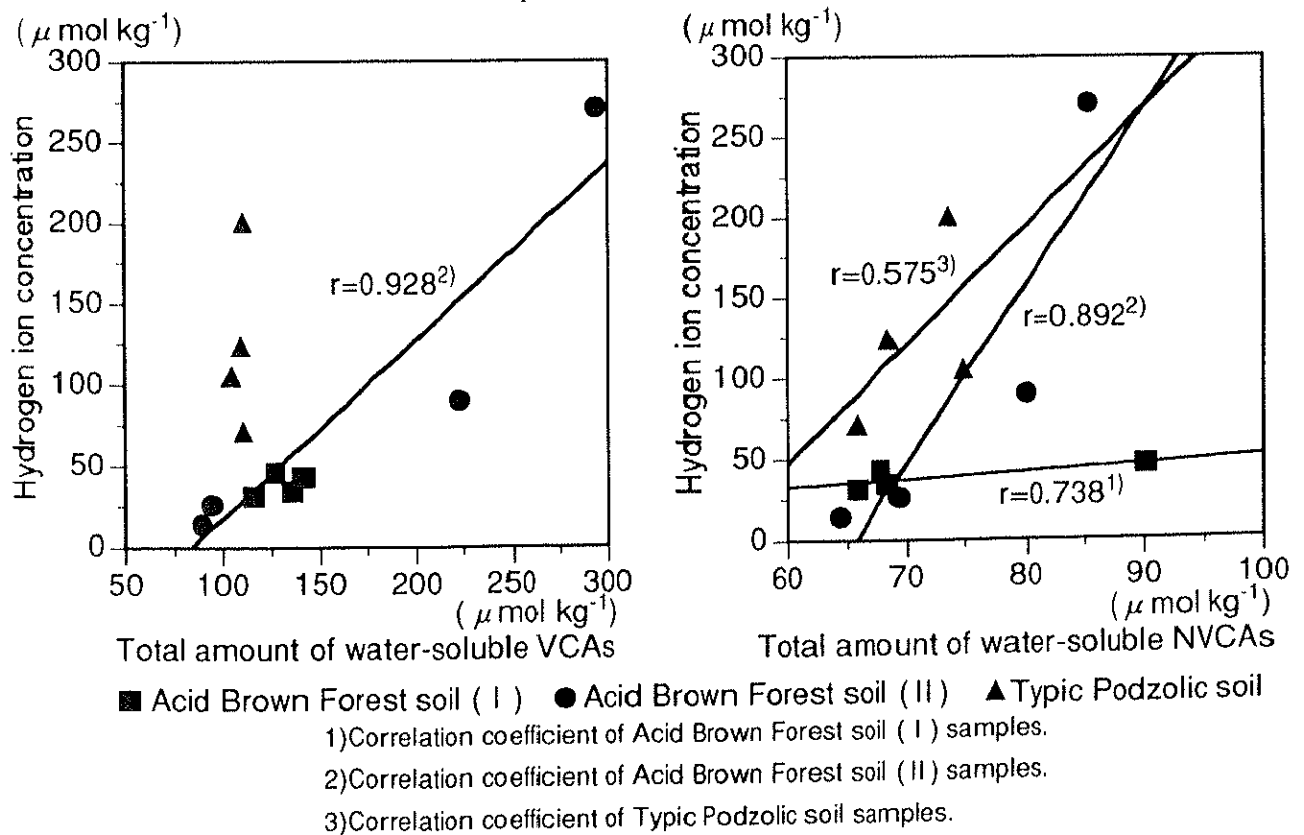


Fig. 4-7. Correlation of (a)total amount of water-soluble LACAs with hydrogen ion concentration measured as soil solution pH or soil pH, and (b)total amount of water-soluble VCAs or NVCAs with hydrogen ion concentration measured as soil solution pH.

#### 4-5 要約

埼玉県秩父山地に分布する褐色森林土およびポドゾル性土における低分子脂肪酸カルボン酸(LACA)の存在量, 形態別存在量および組成から見た断面分布について, 得られた結果とその考察を以下に要約した。

①母材を異にする2種類の褐色森林土およびポドゾル性土におけるLACAの総量の断面分布には, 一定の傾向は認められないものの, 土壌深別加重平均値では, 2つの褐色森林土では互いによく似た値を示し, ポドゾル性土では褐色森林土よりも低い値を示した。すなわち, ある一定の深さまでのLACAの総量に対しては, 堆積腐植層からの有機物の供給とその分解過程を支配する因子としての植生および気候が大きな役割を果たし, 各層位におけるLACAの存在量, 形態別存在量および組成に対しては, 母材, あるいは土壌溶液pHおよび準晶質粘土鉱物や非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量などの土壌の化学的性質が大きな影響を及ぼすことが示唆された。

②ギ酸および酢酸を主とする揮発性LACA(VCA)の総量は, 硬砂岩母材の2つの断面においては次表層で, 火山灰母材の断面においてはAhI層で最も高い値を示した。各層位における水溶態と吸着態の存在割合には土壌溶液pHが関与することが認められた。この傾向は, 火山灰母材の酸性褐色森林土で顕著であり, とくにpH(CE)が低いA層で水溶態VCAの総量の増加が認められた。また, ギ酸の総量は, 有機物含量の高い層位で多く分布し, 酢酸の総量は水分含量の高い層位で多く分布する傾向が認められた。とくに, 水分含量が極めて高い火山灰母材の酸性褐色森林土のA層において, 酢酸量の増加が認められた。

③シュウ酸およびクエン酸を主とする不揮発性LACA(NVCA)の総量は, 火山灰母材の酸性褐色森林土(Ⅱ)と典型的ポドゾル性土の2断面において, 準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量が最も低い最表層で最も低く, 次表層で高くなり, さらにそれより下の層位でも比

較的高い値を示す傾向が認められた。とくに、典型的ポドゾル性土の集積層 (Bh層およびBs1層)において、金属との錯体安定度定数が高いシュウ酸とクエン酸の存在量が高い値を示したことは、これらのLACAがポドゾル化作用へ寄与しているという既存の理論を支持しているものと考えた。

④褐色森林土およびポドゾル性土断面におけるLACAの形態別存在量には、黒ボク土断面と同様に、大きく2つの因子が影響を与えることが示唆された。すなわち、VCAの水溶態および吸着態の存在割合には土壤溶液pHが、A層ではVCAの解離・非解離に関与する点で、B層では準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物表面の陰イオン交換部位の増減に関与する点で、それぞれ、異なる影響が認められた。NVCAのそれには準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量が影響を及ぼし、とくに火山灰母材の酸性褐色森林土と典型的ポドゾル性土においてその影響が顕著に認められた。

⑤黒ボク土断面と同様に、水溶態LACAの総量が、そのプロトン供給能を通して実際の土壤溶液pHに強い影響を与えることが認められた。火山灰母材の酸性褐色森林土では、水溶態VCAおよびNVCAの総量の両方の寄与が、硬砂岩母材の酸性褐色森林土および典型的ポドゾル性土では、水溶態NVCAの総量の寄与が認められた。

## 第5章 赤黄色土における低分子脂肪族カルボン酸の断面分布

本章では、2種類の赤黄色土断面から層位別土壌試料を採取し、2-2節の方法に従って土壌中の低分子脂肪族カルボン酸の定量分析を行い、赤黄色土における、低分子脂肪族カルボン酸の存在量、存在形態および組成から見た断面分布について調べることを目的とした。

### 5-1 供試土壌

土壌試料は、沖縄県名護市および恩納村の沖縄本島北部の台地・丘陵地上に分布する土壌亜型を異にする2種類の赤黄色土、典型的赤黄色土(通称 国頭マージ)および灰白化赤黄色土(通称 フェイチシャ)断面から採取した。前者からは4層位4点、後者からは5層位5点の試料を採取した。なお、これらの供試土壌は、第40回ペドロジスト懇談会野外巡検において採取したものであり、以下の土壌断面記載などはその際の資料より引用した(ペドロジスト懇談会 1993)。

#### 1. 典型的赤黄色土(Typic Red-Yellow soils, Orthic Acrisols, Typic Hapludults)

調査地点：沖縄県名護市南明治山

地形：丘陵頂部平坦面，標高50m

試料採取日：1993年4月5日

植生：イタジイ，イジュトウ，コバンモチ，ハゼ，リュウキュウマツなど

母材：残積成粘板岩および砂岩

土壌断面記載：

Ah-Oa；+5-2cm，暗赤褐色(5YR3/2)，腐植含む，L

発達中度の粒状構造(Ah)

Bw1；2-12cm，明黄褐色(10YR6/8)，腐植あり，CL

発達弱度の亜角塊状構造，ち密度22

Bw2 ; 12-35cm, 明赤褐色(5YR5/8), 腐植なし, LiC

発達弱度の亜角塊状構造, ち密度26, 薄い粘土被膜あり

Bw3 ; 35-65cm, 明黄褐色(10YR6/8)(30%) 明赤褐色(5YR5/8)(70%)

腐植なし, HC

発達弱度の亜角塊状構造, ち密度24

## 2. 灰白化赤黄色土(Bleached Red-Yellow soils, Gleyic Acrisols,

### Epiaquic Hapludults)

調査地点：沖縄県恩納村熱田原県民の森

地形：谷頭凹地, 標高不明

試料採取日：1993年4月6日

植生：イジエトウ, ヤマモモ, シバニッケイ, リュウキュウマツなど

母材：残積成砂岩および頁岩

土壌断面記載：

Oa ; +5-0cm

Ah ; 0-5cm, 灰黄褐色(10YR4/2), 腐植富む, L

発達中度の粒状構造, ち密度7

Ag ; 5-20cm, 灰/灰白色(10Y6.5/2), 腐植あり, CL

発達弱度の亜角塊状構造, ち密度25

Bw ; 20-40cm, 橙色(7.5YR6/6), 腐植なし, LiC

発達中度の亜角塊状構造, ち密度30, やや厚い断片状粘土被膜あり

Bt ; 40-67cm, 橙色(5YR6/8), 腐植なし, HC

発達中度の亜角塊状構造, ち密度29, やや厚い連続した粘土被膜あり

## 5-2 実験方法

### 5-2-1 一般理化学性

1) pH

2) 抽出アルミニウム・鉄量

3) 全炭素量および全窒素量

pH, 抽出アルミニウム・鉄量, および全炭素・全窒素量は, 3-2-1項と同様に行った。

### 5-2-2 低分子脂肪族カルボン酸の定量

前記2断面から採取した9点の土壌試料について, 2-2節で述べた定量法に従って低分子脂肪族カルボン酸の定量分析を行った。



### 5-3 結果

#### 5-3-1 一般理化学性

9点の土壌試料についての、pH、抽出アルミニウム・鉄量、全炭素量・全窒素量、および生土試料の水分含量の分析結果をまとめて表5-1に示した。

#### 5-3-2 低分子脂肪族カルボン酸の存在量

各試料中の10種類の低分子脂肪族カルボン酸(LACA)量、LACAの総量、揮発性LACA(VCA)の総量、不揮発性LACA(NVCA)の総量について、水とリン酸緩衝液の各抽出剤別に得られた結果を表5-2に示した。

なお、これら一般理化学性およびLACAの存在量について得られた結果についての論議は、5-4節においてLACAの総量、各LACAの量と組成、それらの形態別存在量や土壌の化学的性質との関係という観点から考察を行うため、ここでは省略した。

また、5-4-3項および5-4-4項において、得られた結果についての論議を回帰分析を行うことにより考察している。しかし、一断面における層位の数が現実的に少く標本数が少いために(典型的赤黄色土断面は3点、灰白化赤黄色土断面は4点)、厳密に言えば、統計学的に意味のある相関係数を示しているとは言い切れない側面があるが、本章では、相関係数が高い場合には、強い相関傾向があるものとして論議した。

Table 5-1. Some general properties of Red-Yellow soil samples.

Sample	pH	(H <sub>2</sub> O)	(CE)	Alox*	Alp	Alox-p	Feox	Fep	Feox-p	T-C**	T-N	M.C.***
				(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	(kg kg <sup>-1</sup> )
Typic Red-Yellow soil												
Ah-Oa	4.41		4.76	5.18	4.20	0.98	2.21	1.84	0.38	319.8	8.43	0.621
Bw1	4.51		4.77	2.38	1.55	0.83	2.86	0.97	1.89	12.9	0.53	0.221
Bw2	4.75		4.80	3.25	2.22	1.02	1.93	0.28	1.67	7.9	0.40	0.244
Bw3	4.87		4.94	1.99	1.33	0.66	0.68	0.09	0.60	3.2	0.17	0.189
Bleached Red-Yellow soil												
Oa	5.21		5.35	1.23	0.49	0.74	0.61	0.14	0.47	333.0	10.32	0.624
Ah	4.74		5.36	0.83	0.45	0.38	1.12	0.92	0.20	80.5	3.27	0.345
Ag	4.79		5.19	0.68	0.44	0.24	1.52	0.99	0.53	11.6	0.41	0.166
Bw	4.87		5.06	1.78	1.17	0.61	1.79	0.64	1.15	5.8	0.21	0.145
Bt	4.94		5.08	3.19	2.32	0.87	1.79	0.42	1.37	5.5	0.17	0.205

\* Alox, Feox, aluminum and iron extracted with acid ammonium oxalate.

Alpp, Fepp, aluminum and iron extracted with sodium pyrophosphate.

Alox-p, amorphous to para-crystalline aluminum, mainly from allophane, imogolite, and aluminum hydroxides.

Feox-p, amorphous to para-crystalline iron, mainly from ferrihydrite and iron hydroxides.

\*\*T-C, T-N, total carbon and nitrogen determined by dry combustion method.

\*\*\*M.C., moisture contents of field-moist soil samples determined by drying 16h at 105°C.

Table 5-2. Amount of LACAs in the soil samples of Red-Yellow soils.

	(a) Extracted with ultra-pure-water ( $\mu\text{ mol kg}^{-1}$ )					Bleached Red-Yellow soil						
	Typic Red-Yellow soil											
	Ah-Oa	Bw1	Bw2	Bw3	Oa	Ah	Ag	Bw	Bt			
Formic acid	91.9	47.5	48.3	49.0	118.7	50.4	51.3	43.2	41.2			
Acetic acid	57.5	37.5	31.3	35.5	70.0	27.4	37.3	26.2	28.2			
Propionic acid	21.9	9.5	11.9	9.7	42.9	10.1	12.5	11.6	13.4			
Butyric acid	Tr.*	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.			
Lactic acid	4.5	3.1	3.8	4.2	8.8	2.1	3.3	3.0	2.2			
Oxalic acid	89.3	44.0	29.1	24.5	86.1	31.5	32.6	32.5	48.3			
Fumaric acid	0.2	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	0.1	0.1	Tr.	Tr.			
Succinic acid	31.6	18.9	21.0	17.2	46.3	21.2	20.8	21.2	21.0			
Malic acid	1.4	0.5	0.5	0.4	1.1	0.7	0.6	0.5	0.5			
Citric acid	39.0	21.1	21.9	16.1	56.8	23.1	22.1	23.3	21.1			
Total LACA**	337.2	181.3	167.8	156.7	431.2	166.6	180.5	161.5	176.1			
Total VCA	175.8	97.7	95.3	98.4	240.4	90.0	104.3	84.1	85.0			
Total NVCA	161.5	83.6	72.5	58.3	190.8	76.6	76.2	77.5	91.0			

	(b) Extracted with ammonium phosphate buffer ( $\mu\text{ mol kg}^{-1}$ )				
Formic acid	171.4	75.3	65.1	61.7	138.3
Acetic acid	94.6	51.7	39.5	35.7	103.1
Propionic acid	47.4	16.7	12.3	8.6	37.7
Butyric acid	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.
Lactic acid	8.4	6.6	3.4	4.8	8.5
Oxalic acid	72.5	51.0	55.9	49.7	73.8
Fumaric acid	1.4	0.3	0.2	0.1	1.2
Succinic acid	53.5	30.1	29.7	25.6	58.4
Malic acid	6.0	0.7	0.9	0.8	5.1
Citric acid	71.6	37.4	32.3	30.9	61.1
Total LACA	526.8	269.8	239.4	217.9	487.1
Total VCA	321.8	150.3	120.4	110.7	287.5
Total NVCA	205.0	119.5	119.1	107.2	199.6

\*Tr., trace amount

\*\* Total LACA, total amount of ten kinds of LACAs

Total VCA, total amount of volatile LACAs (formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, lactic acid)

Total NVCA, total amount of nonvolatile LACAs (oxalic acid, fumaric acid, succinic acid, malic acid, citric acid)

## 5-4 考察

### 5-4-1 低分子脂肪族カルボン酸の総量の断面分布

図5-1に示した各供試試料中のLACAの総量は、218.9~543.6  $\mu\text{mol/kg}$ の範囲であった。また、無機質層位では、218.9~314.2  $\mu\text{mol/kg}$ の範囲であり、黒ボク土、褐色森林土およびポドゾル性土断面から得られた値とよく似た範囲であった。その断面分布も、必ずしも最表層で高い値を示さず、下層においても高い値を示した。典型的赤黄色土では、表層から下層にかけて常に減少傾向が認められるのに対し、灰白化赤黄色土では、1層位毎に増減を繰り返し一定の増減傾向は認められず、両断面で大きく異なった傾向を示した。両断面の堆積腐植層におけるLACAの総量を比較すると、典型的赤黄色土のAh-Oa層で543.6  $\mu\text{mol/kg}$ 、灰白化赤黄色土のOa層で504.9  $\mu\text{mol/kg}$ であり、典型的赤黄色土の方が若干高い値を示した。しかも、典型的赤黄色土のAh-Oa層は、無機質層位の試料が混入し、堆積腐植層の値としては過小評価されている可能性があると考ええると、その差異はさらに大きいものと推測される。現地での堆積腐植層の観察では、典型的赤黄色土に比べ灰白化赤黄色土の方がリュウキュウマツの未分解落葉が多いことが認められ、何らかの要因で灰白化赤黄色土の落葉の分解が緩慢になっている可能性があるのではないかと考えた。しかしながら、表5-3aに示した土壌深別加重平均値では、0-40cmにおいて、典型的赤黄色土で259.9  $\mu\text{mol/kg}$ 、灰白化赤黄色土で261.8  $\mu\text{mol/kg}$ であり、両断面の平均値は互いによく似た値を示しており、堆積腐植層の有機物の分解と断面内への供給量は、同一の気候・植生下にある両断面で、基本的には似ていると考えた。

図5-4aに示した存在形態別に見たLACAの総量では、両断面間で分布傾向に相違が認められた。典型的赤黄色土では、堆積腐植層を含めた表層から下層にかけて、水溶態LACAの総量および吸着態LACAの総量ともに減少する傾向が認められた。一方、灰白化赤黄色土では、堆積腐植層で水溶態LACAの総量が極

めて高い点では典型的赤黄色土と同様であるが、無機質層位では1層位毎に増減を繰り返し、Ag層とBt層で水溶態および吸着態LACAの総量が高くなった。この両断面間の相違は、主に物理性の差異に起因するものと考えた。すなわち、灰白化赤黄色土は、土壤生成の初期にレシベ化作用による粘土の機械的移動によって下部に不透水性のち密な層が形成された後、随伴的あるいは修飾的に、停滞水による疑似グライ化作用と強酸性条件下のポドゾル化作用が加わって生成された赤黄色土であると考えられており、灰白化を受けている層位でのち密化および透水性の悪化が指摘されている(三土ら 1977)。このような、Ag層における透水性の悪化によるLACAの下層への移動の停滞、あるいはち密化による嫌氣的部位の増加に伴うVCAの生産などの原因により、2つの赤黄色土において相違が認められたものと考えた。また、Bt層においても同様に、粘土の機械的な移動によるち密化に伴って嫌氣的部位が増加することが考えられ、生土試料の水分含量も高い値を示し(表5-1)、LACAの総量の増加に影響を及ぼしたのものと考えた。

図5-2に示したVCAの総量は、LACAの総量の断面分布と比較的同様な傾向を示した。すなわち、典型的赤黄色土では、表層から下層にかけて常に減少傾向を示すのに対し、灰白化赤黄色土の無機質層位では、1層位毎に増減を繰り返し、全体的には下層にかけて増加傾向が認められた。表5-3bに示した土壤深別加重平均値でも、0-40cmにおいては、典型的赤黄色土で $136.8 \mu\text{mol/kg}$ 、灰白化赤黄色土で $134.9 \mu\text{mol/kg}$ となり互いによく似た値を示したが、それ以下の深さでは、灰白化赤黄色土の平均値の方が高い値を示した。

図5-4bに示した存在形態別に見たVCAの総量は、両断面の分布傾向に大きな差異が認められた。典型的赤黄色土では、Ah-Oa層で水溶態VCAの総量および吸着態VCAの総量ともに高い値を示し、Bw1層以下の層位では水溶態VCAの総量にはほとんど差異が認められず、吸着態VCAの総量は減少する傾向にあっ

た。一方、灰白化赤黄色土では、Oa層で水溶態VCAの総量が極めて高い値を示し、無機質層位ではAg層で水溶態VCAの総量が高くなったが、他の層位においては大きな差異は認められなかった。吸着態VCAの総量は、表層から下層にかけて、典型的赤黄色土とは逆に全体的に増加傾向が認められ、Bt層で最も高い値を示した。灰白化赤黄色土では、前述したように随伴的あるいは修飾的にポドゾル化作用を伴っていることが示唆され(三土ら 1977)、粘土に対する遊離酸化鉄含量の比がA層よりB層の方が比較的大きく、表層グライ化作用やポドゾル化作用により鉄が選択的に移動する可能性が指摘されている(浜崎 1979)。しかしながら、両断面の吸着態VCAの総量の断面分布は、赤黄色土の抽出アルミニウム・鉄量が極めて低いことから、黒ボク土、褐色森林土およびポドゾル性土において認められた傾向と同様に論議できないと考えられる。

図5-3に示したNVCAの総量も、灰白化赤黄色土のAg層で特異的な分布傾向が認められた。典型的赤黄色土では、Ah-Oa層でそれ以下の層位と比較して約2倍近く高い値を示し、BwI層以下の層位ではBw3層で若干低い値を示しているものの、ほとんど差異が認められなかった。灰白化赤黄色土では、Oa層およびAg層において高い値を示し、それ以外の層位ではほとんど差異が認められなかった。両断面の無機質層位においては、灰白化赤黄色土のAg層で高い値を示すものの、各断面におけるそれ以外の層位では、ほとんどNVCAの総量に相違が認められず、黒ボク土、褐色森林土およびポドゾル性土断面における傾向とは異なることが認められた。表5-3cに示した土壌深別加重平均値では、灰白化赤黄色土のAg層(5-20cm)で高い値を示しているため、0-20cmおよび0-30cmにおいては、灰白化赤黄色土の方が高い平均値を示しているが、それ以下の深さにおいて、例えば0-60cmにおいては、典型的赤黄色土では $117.1 \mu\text{mol/kg}$ 、灰白化赤黄色土では $119.9 \mu\text{mol/kg}$ であり、ほぼ同様な値を示した。

図5-4cに示した存在形態別に見たNVCAの総量は、水溶態および吸着態とも

に両断面において異なる分布傾向を示した。典型的赤黄色土では、水溶態NVCAの総量は、Ah-Oa層で極めて高い値を示す点では水溶態VCAの総量の傾向と同様であるが、それ以下の層位においてはBw1層からBw3層にかけて減少傾向が認められた。これとは逆に、吸着態NVCAの総量は、Bw1層からBw3層にかけて増加傾向が認められた。灰白化赤黄色土では、水溶態NVCAの総量が典型的赤黄色土と同様にOa層で極めて高い値を示すが、それ以下の無機質層位ではAh層からBw層にかけてほとんど差異が認められず、Bt層で水溶態シュウ酸量が増加することにより増加する傾向が認められた。吸着態NVCAの総量は、Ag層で非常に高くなり、Bw層においても他の層位と比較すると高い値を示すことが認められた。黒ボク土、褐色森林土およびポドゾル性土断面における吸着態NVCAの総量の断面分布では、比較的解離定数の低いシュウ酸およびクエン酸を主とするNVCAの吸着現象には、正荷電を帯ることにより陰イオン交換部位を有するアロフェンあるいはイモゴライトといった準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物が強い影響を及ぼしていることが、とくに火山灰母材の土壌断面あるいはポドゾル性土断面において認められた。しかしながら、本章で取り上げた赤黄色土断面では、永塚(1975)が示した西南日本の黄褐色森林土および赤色土遊離酸化鉄の活性度と結晶化指数からも明らかなように、抽出アルミニウム・鉄量が極めて低く(表5-1)、NVCAの吸着量との間に明確な関係が認められなかった。すなわち、その他の因子が赤黄色土断面におけるNVCA、あるいはLACAの吸着に寄与していると考えるのが妥当であろう。この点については、5-4-3項において詳細に検討を行う。

#### 5-4-2 各低分子脂肪族カルボン酸量の断面分布

各供試試料中のLACAの組成は、黒ボク土、褐色森林土およびポドゾル性土断面と同様に、両断面の全層位についてギ酸、酢酸、シュウ酸、コハク酸およびクエン酸の5種類が多く、全体の約90%近くを占めた(表5-2)。

図5-5aにギ酸量の断面分布を示した。ギ酸の総量はVCAの総量の断面分布と同様の傾向を示した。つまり、両断面において、堆積腐植層で極めて高い値を示し、典型的赤黄色土では、表層から下層にかけて減少するのに対し、灰白化赤黄色土では、Ag層およびBt層で他の層位よりも高い値を示す増減傾向が認められた。存在形態別のギ酸量の断面分布では、両断面ともに、水溶態ギ酸量が堆積腐植層で極めて高く、無機質層位では各断面で大きな差異は認められなかった。吸着態ギ酸量は、典型的赤黄色土では、Ah-Oa層で最も高く、Bw1層からBw3層にかけて減少傾向が認められ、一方、灰白化赤黄色土では、Ag層およびBt層で高い値を示し、両断面において異なる傾向が認められた。

図5-5bに酢酸量の断面分布を示した。酢酸の総量は、典型的赤黄色土では、ギ酸の総量の分布と全く同様な傾向を示し、灰白化赤黄色土でも、ほぼギ酸の総量の分布と同様な傾向を示したが、Ag層よりもBt層で極めて高い値を示す点で異なっていた。また、堆積腐植層における酢酸の総量は、灰白化赤黄色土の方が典型的赤黄色土よりも高い値を示し、VCAの総量あるいはギ酸の総量とは異なる傾向であった。このことは、断面全体の水分環境が両断面で異なること、および表5-1に示したように、表層における生土試料の水分含量が灰白化赤黄色土の方が若干高いことなどの、水分条件が影響を及ぼした結果であると考えた。存在形態別に見た酢酸量の断面分布では、水溶態酢酸量は、両断面ともに、ほぼ水溶態ギ酸量と同様の傾向を示したが、典型的赤黄色土のBw3層および灰白化赤黄色土のAg層で若干高い値を示した。吸着態酢酸量についても両断面で異なる傾向が認められ、典型的赤黄色土では、表層から下層にかけて吸着態酢酸量が減少するのに対し、灰白化赤黄色土では、Bt層で特異的に高い値を示している以外は一定の傾向が認められなかった。

図5-5cにシュウ酸量の断面分布を示した。黒ボク土、褐色森林土およびポドゾル性土断面では、どの層位においても常に、シュウ酸の総量の方がクエン酸



の総量よりもかなり高い値を示し、とくに黒ボク土断面においては約1.8～5.4倍であった。しかし、赤黄色土断面では約1.0～2.7倍であり、NVCAの総量に占めるクエン酸の割合が高いことが認められた。3-4-2項で述べたように、シュウ酸はマツの根の分泌物やマツやユーカリの外生菌根圏などに多く見い出されており(Smith 1969; Malajczuk and Cromacj 1982)、黒ボク土断面の主植生がアカマツであることがシュウ酸量の増加に寄与したと考えられるが、赤黄色土断面では下層の物理性がち密であり、根の下層への貫入が困難であることにより、極めて表層付近でのみ根の影響が及ぼされ、その結果として、断面全体でのシュウ酸量の増加が認められなかったと考えた。各断面におけるシュウ酸の総量の断面分布では、典型的赤黄色土では、Ah-Oa層で高い値を示す以外は大きな差異は認められず、灰白化赤黄色土では、Oa層だけではなくAg層においても非常に高い値を示した。存在形態別に見たシュウ酸量の分布では、典型的赤黄色土では、表層から下層にかけて水溶態シュウ酸量が減少し、吸着態シュウ酸量は増加した。一方、灰白化赤黄色土では、水溶態シュウ酸量はOa層で極めて高く、無機質層位においてはB層で高い値を示す以外は大きな差異は認められず、吸着態シュウ酸量はAg層で特異的に高い値を示した。

図5-5dにクエン酸量の断面分布を示した。クエン酸の総量は、典型的赤黄色土では、表層から下層にかけて常に減少し、灰白化赤黄色土では、Oa層で高い値を示すものの、それ以下の無機質層位では一定の傾向は認められなかった。存在形態別に見たクエン酸量の断面分布では、両断面ともに水溶態クエン酸量が堆積腐植層で高く、それ以下の層位では顕著な差異が認められなかった。一方、吸着態クエン酸量も、各断面においては一定の傾向が認められないものの、両断面を比較すると、吸着態クエン酸量は典型的赤黄色土の方が灰白化赤黄色土よりも全体的に高い傾向が認められた。両断面は、典型的赤黄色土のpH(CE)が4.77～4.94、灰白化赤黄色土のpH(CE)が5.06～5.36であり、全体的に

そのpH(CE)として示した土壤溶液pHに相違が認められた。

以上のように、各LACAの存在量や存在形態が、2つの赤黄色土において大きく異なることが認められた。また、赤黄色土におけるLACAの組成が、黒ボク土、褐色森林土およびポドゾル性土とは異なることが示唆された。さらに、吸着態の存在に影響を及ぼしている因子が、土壤溶液pHあるいは準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量だけではなく、その他の因子を考慮する必要があると考えられた。

#### 5-4-3 低分子脂肪族カルボン酸の形態別存在量に影響を与える因子

土壤の主なイオン交換体である粘土鉱物、腐植の中で、陰イオン交換部位を有するのはアロフェン、イモゴライト、ギブサイト、酸化鉄鉱物に限られ、これらの鉱物の正荷電は、破壊原子価を構成するAl, Fe原子と結合しているOH基のプロトネーションによって生じるため、pH依存性がある(和田 1984)。そのため、カオリナイトなどを含む赤黄色土B層における、pHおよびイオン強度の陰イオン交換容量に対する影響は、アロフェンおよびイモゴライトを含む黒ボク土B層の影響と比較して小さい(和田 1981)。

南西諸島の典型的赤黄色土と灰白化赤黄色土における粘土鉱物組成の比較では、典型的赤黄色土においては、A層およびB層ともにその組成はあまり大きな差異はなく、前述した正荷電を帯びた陰イオン交換部位を有する鉱物としては、ギブサイトとゲータイトが含まれ、灰白化赤黄色土においては、A層とB層でその組成が異なり、ギブサイトおよびゲータイトがA層中にはあまり見られないのに対しB層中には極めて多い(浜崎 1979)。また、沖縄本島に分布する灰白化赤黄色土において、Ag層ではパーミキュライト、ハロイサイト(7Å)およびパーミキュライト/イライト混層鉱物が主であるのに対し、Bt層ではパーミキュライト、ハロイサイト(7Å)およびギブサイト、さらにはゲータイトが主であることが示されている(三土ら 1977)。本研究で対象とした両断面において

は、母材が酸性火成岩ではなく堆積岩であるためにギブサイトの存在が認められず(和田 1981)、カオリン系粘土鉱物およびゲータイトの存在が推定された。カオリン系粘土鉱物は、典型的赤黄色土においては、表層から下層にかけて多く存在し、とくに表層で高い傾向が認められたのに対し、灰白化赤黄色土においては、表層から下層にかけてその相対強度には変化が認められなかった。ゲータイトは、典型的赤黄色土においては、表層から下層にかけて分布し、とくにBw2層で高くなるのに対し、灰白化赤黄色土においては、下層においてのみその存在が推定された(ペドロジスト懇談会 1993)。

以上のことから、赤黄色土断面におけるLACAの吸着には、黒ボク土、褐色森林土およびポドゾル性土断面において寄与していることが示唆されてきた2つの因子、すなわち土壤溶液pHおよび準晶質粘土鉱物や非晶質アルミニウム・鉄水酸化物に由来するアルミニウム・鉄量だけではなく、両断面の各層位における陰イオン交換部位を有する粘土鉱物組成を考慮することが重要であると考えられた。そこで、3-4-3項および4-4-3項と同様に、上記のアルミニウム・鉄量あるいは土壤溶液pHとLACAの吸着率との関係について検討を行い、その相違について考察を行った。

まず、図5-6aに、準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量とVCAおよびNVCAの吸着率との関係を示した。ただし、図5-6aおよび図5-6bにおいては、堆積腐植層である典型的赤黄色土のAh-Oa層および灰白化赤黄色土のOa層は含まれていない。NVCAの吸着率と抽出アルミニウム・鉄量との関係から明らかなように、赤黄色土断面においては、黒ボク土、褐色森林土およびポドゾル性土断面において認められてきたような正の相関関係は全く認められなかった。赤黄色土断面では、準晶質粘土鉱物あるいは非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量が極めて低く(表5-1)、LACAに吸着表面を供し、陰イオン交換部位を有する粘土鉱物種が、

とくに火山灰母材の土壤断面と大きく異なり、本研究で対象とした断面においては、ゲータイトなどの鉄酸化物鉱物に起因すると考えた。

一方、図5-6bに示したpH(CE)として測定した水素イオン濃度とVCAおよびNVCAの吸着率との間にも明確な関係は認められなかった。ただし典型的赤黄色土においては、VCAの吸着率との間には正の関係、NVCAの吸着率との間には弱い負の関係があることがうかがえる。しかしながら、このような傾向は、黒ボク土、褐色森林土およびポドゾル性土断面において認められた傾向とは逆の傾向であり、理論的に矛盾を生じる。すなわち、典型的赤黄色土におけるこのような関係は、VCAおよびNVCAの吸着率が土壤溶液pHと対応していると考ええるよりはむしろ、VCAあるいはNVCAのそれぞれの生産と分解、および移動のメカニズムの相違に起因し、表層から下層にかけて減少するVCAの吸着率は、下層におけるギ酸および酢酸の生産とそれらの水溶態量の相対的な増加によって、表層から下層にかけて増加するNVCAの吸着率は、表層付近の生産とその下方への移動に伴う鉄酸化物への吸着量の相対的な増加によって、結果的に生じた傾向であると考えた。それに加えて、各鉱物種によって正荷電を有する陰イオン交換部位に対するpHの影響が異なり(和田 1981)、両断面の各層位において粘土鉱物組成が異なるために(ペドロジスト懇談会 1993)、明確な関係が認められなかったものと考えた。

#### 5-4-4 水溶態低分子脂肪族カルボン酸の総量とpHとの関係

黒ボク土、褐色森林土およびポドゾル性土と同様に、まず、水溶態LACAの総量と、土壤溶液pH(pH(CE))および土壌pH(pH(H<sub>2</sub>O))として測定した水素イオン濃度との間で回帰分析を行い、図5-7aに示した結果を得た。両断面の水溶態LACAの総量とpH(CE)として測定した水素イオン濃度との間では、典型的赤黄色土では相関係数が $r=0.927$ となり、高い正の相関関係が認められたが、灰白化赤黄色土では明らかな関係は認められなかった。一方、風乾試料のpH(H<sub>2</sub>O)

として測定した水素イオン濃度との間でも、典型的赤黄色土では相関係数が $r=0.977$ と高い正の相関関係が認められたが、灰白化赤黄色土では明らかな関係は認められなかった。3-4-4項および4-4-4項で述べたように、黒ボク土、褐色森林土およびポドゾル性土断面では、各断面で $\text{pH}(\text{CE})$ として測定した水素イオン濃度との間に高い正の相関関係が認められたが、赤黄色土断面では典型的赤黄色土においてのみ同様の傾向を示し、灰白化赤黄色土においては相関関係が認められなかった。これは、他の断面と比較して、灰白化赤黄色土の物理性あるいは水分環境、および水溶態VCAの総量の断面分布の特異性が影響を及ぼしているためと考えた。

さらに、水溶態LACAの総量と $\text{pH}(\text{CE})$ として測定した水素イオン濃度との関係を、水溶態VCAの総量および水溶態NVCAの総量とに分けて回帰分析を行い、図5-7bに示した結果を得た。水溶態VCAの総量と水素イオン濃度との間では、両断面ともに明らかな相関関係は見出されなかった。とくに灰白化赤黄色土においてプロットがばらつく傾向にあった。一方、水溶態NVCAの総量との間では、典型的赤黄色土では相関係数が $r=0.967$ となり、高い正の相関関係が認められ、灰白化赤黄色土では明らかな関係は見出されなかった。このように水溶態NVCAの総量と $\text{pH}(\text{CE})$ との間にも正の相関関係が認められる傾向は、褐色森林土およびポドゾル性土断面と同様であり、NVCAの生産と下方への移動、それに伴う分解などによる断面内での動態が土壤溶液 $\text{pH}$ に影響を及ぼすことに起因すると考えた。

Table 5-3(a). Weighted average values of total amount of LACAs by depth in the soil samples of Red-Yellow soils.

Depth (cm)	Weighted average ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )	
	Typic Red-Yellow soil	Bleached Red-Yellow soil
0-10	324.6	266.8
0-20	285.2	290.5
0-30	270.1	271.4
0-40	259.9	261.8
0-50	251.7	263.5
0-60	246.2	264.6

Table 5-3(b). Weighted average values of total amount of VCAs by depth.

Depth (cm)	Weighted average ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )	
	Typic Red-Yellow soil	Bleached Red-Yellow soil
0-10	184.6	135.6
0-20	155.5	143.0
0-30	143.8	137.6
0-40	136.8	134.9
0-50	131.5	140.8
0-60	128.1	144.7

Table 5-3(c). Weighted average values of total amount of NVCAs by depth.

Depth (cm)	Weighted average ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )	
	Typic Red-Yellow soil	Bleached Red-Yellow soil
0-10	136.6	131.2
0-20	127.9	147.5
0-30	125.0	133.7
0-40	122.0	126.9
0-50	119.1	122.7
0-60	117.1	119.9

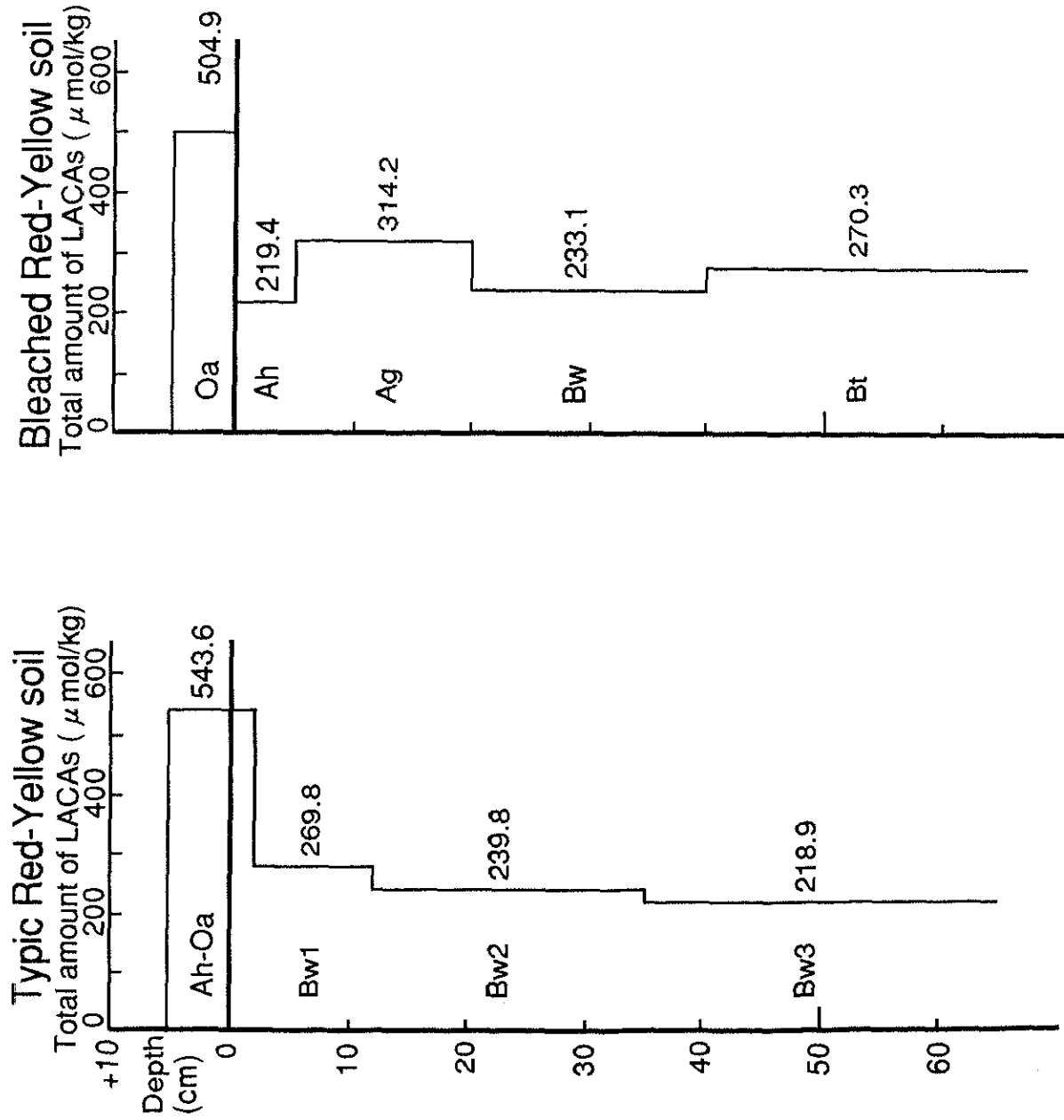


Fig. 5-1. Profile distribution of total amount of LACAs in the soil samples of Red-Yellow soils.

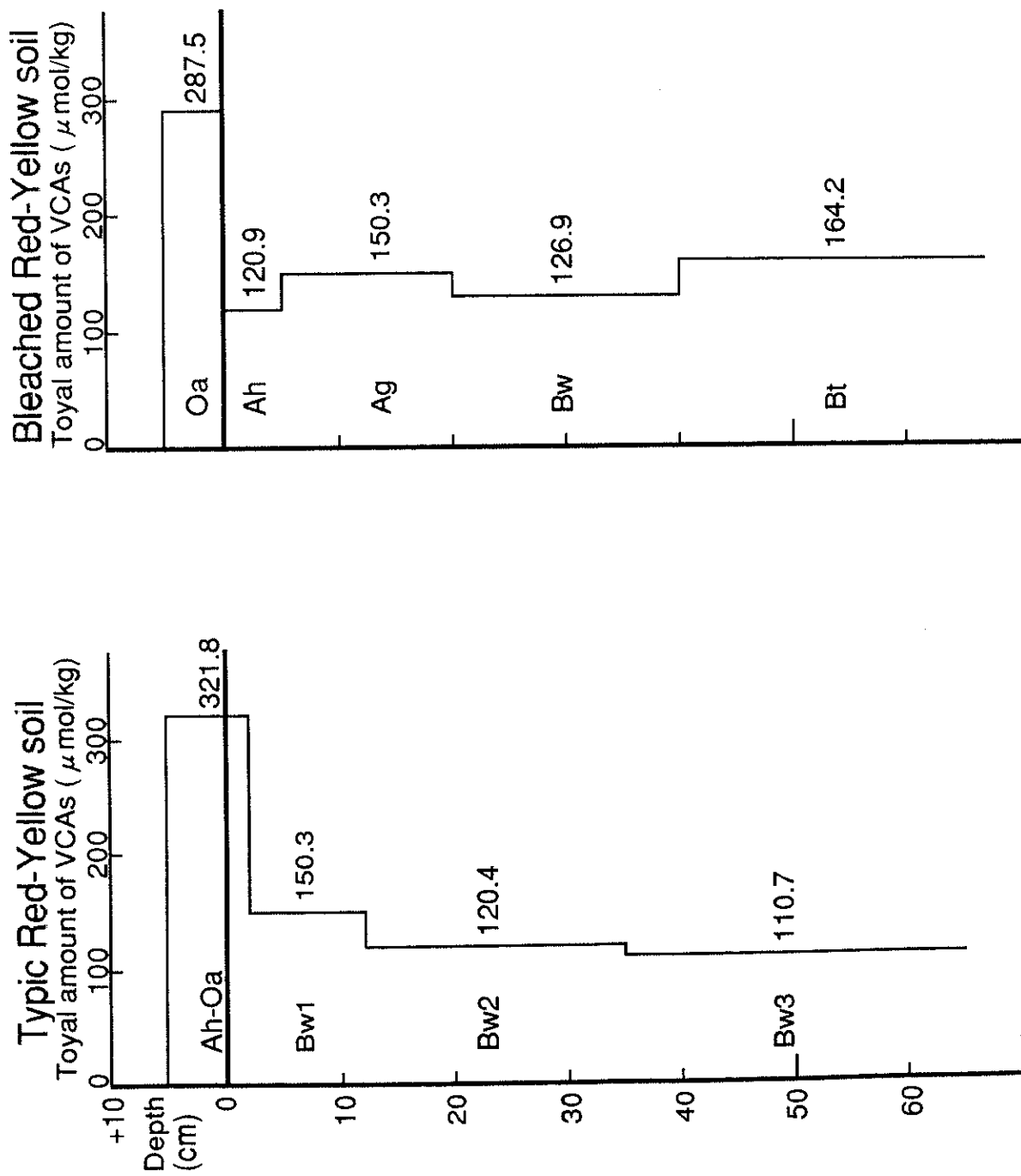


Fig. 5-2. Profile distribution of total amount of VCAs in the soil samples of Red-Yellow soils.



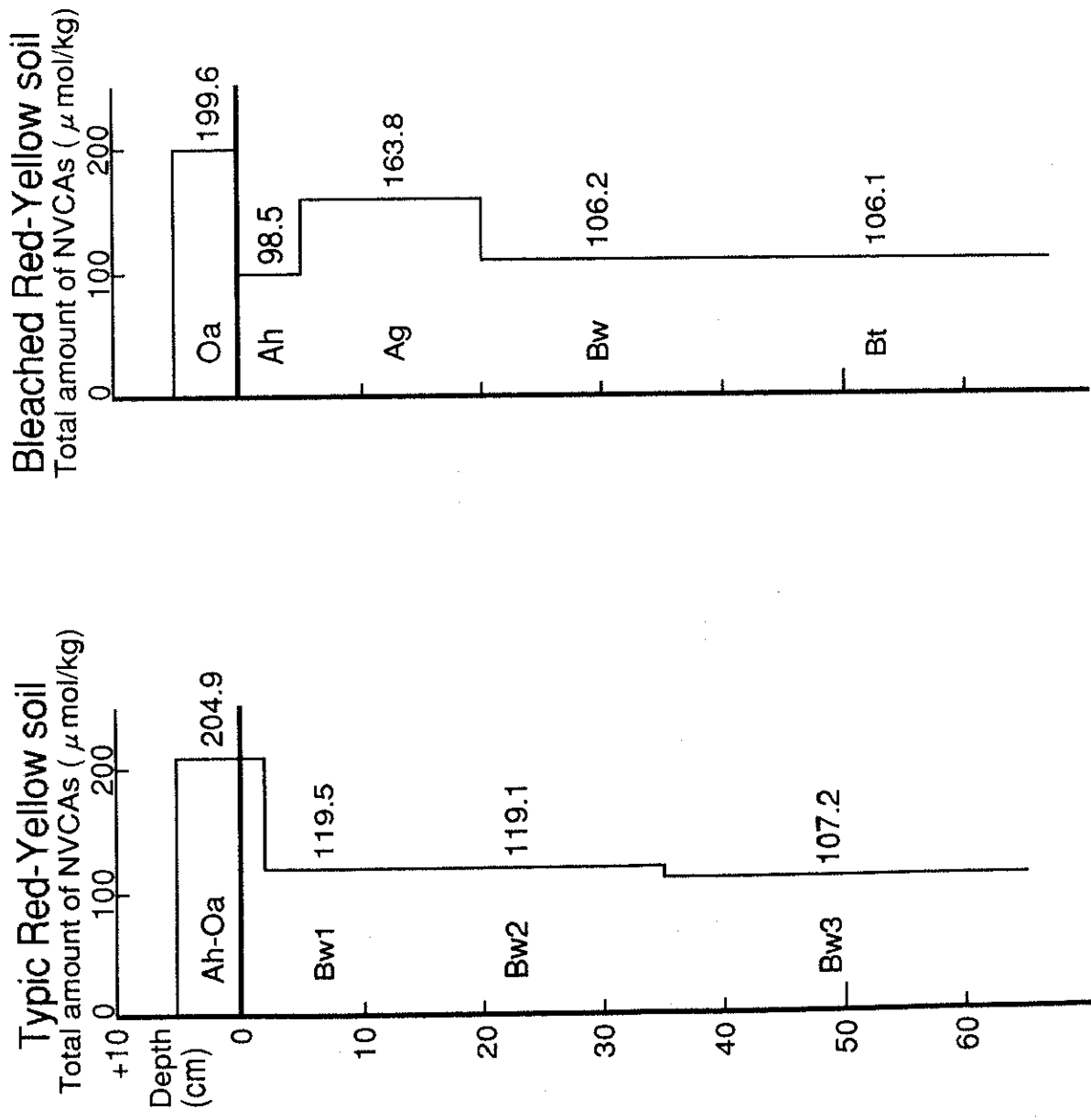


Fig. 5-3. Profile distribution of total amount of NVCAs in the soil samples of Red-Yellow soils.

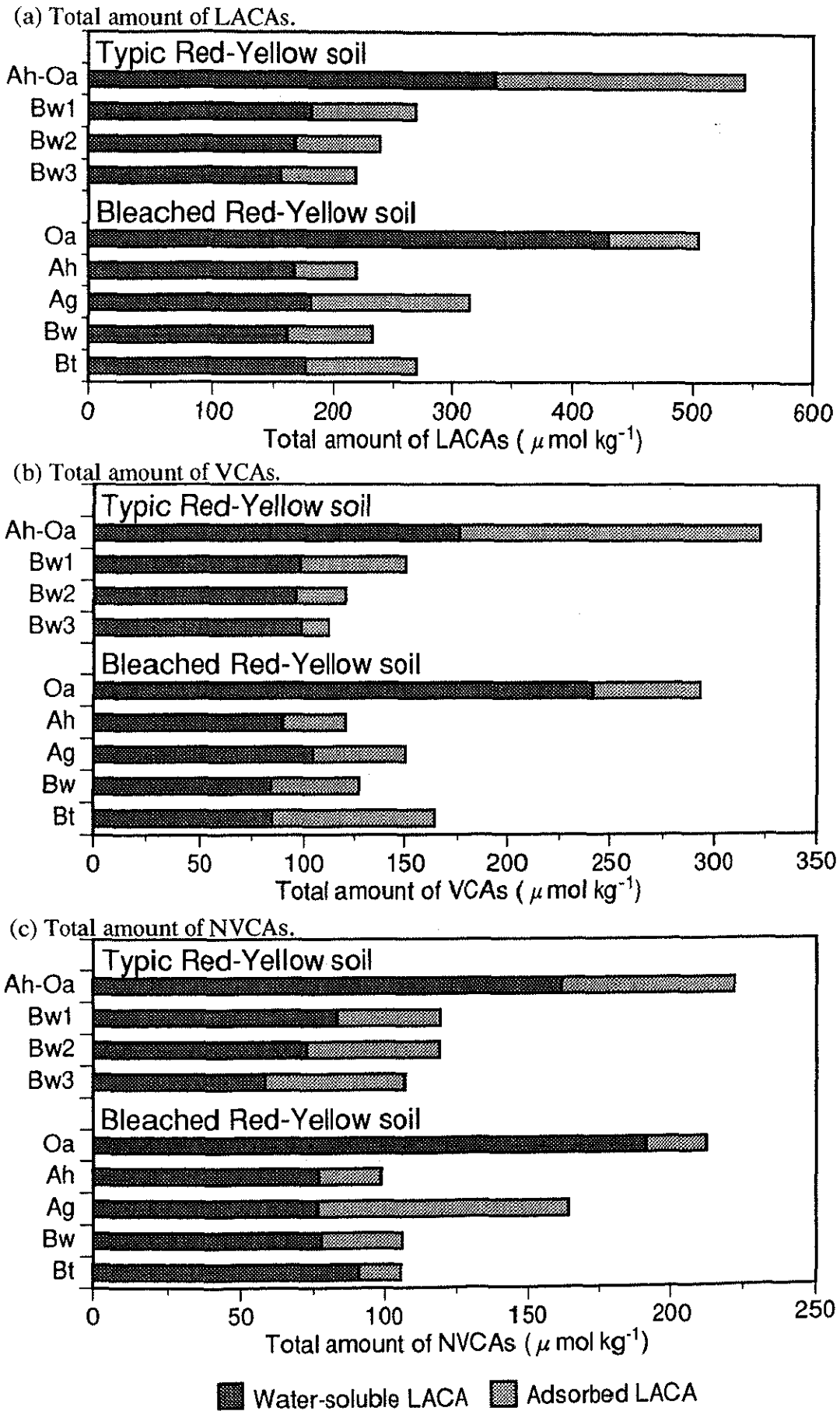
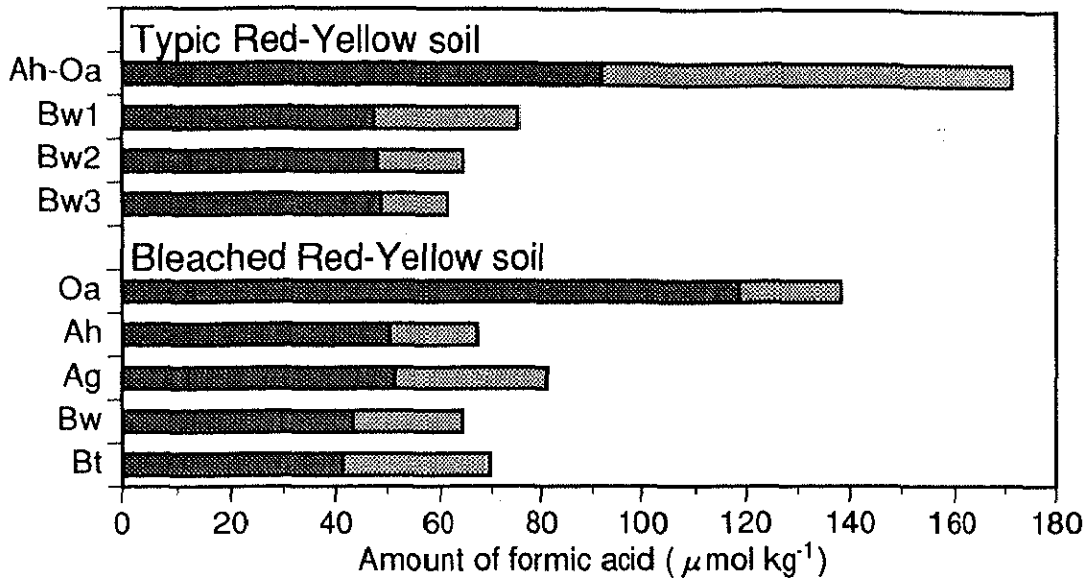


Fig. 5-4. Total amount of (a)LACAs, (b)VCAs, and (c)NVCAs by existing form in the soil samples of Red-Yellow soils.

(a) Amount of formic acid.



(b) Amount of acetic acid.

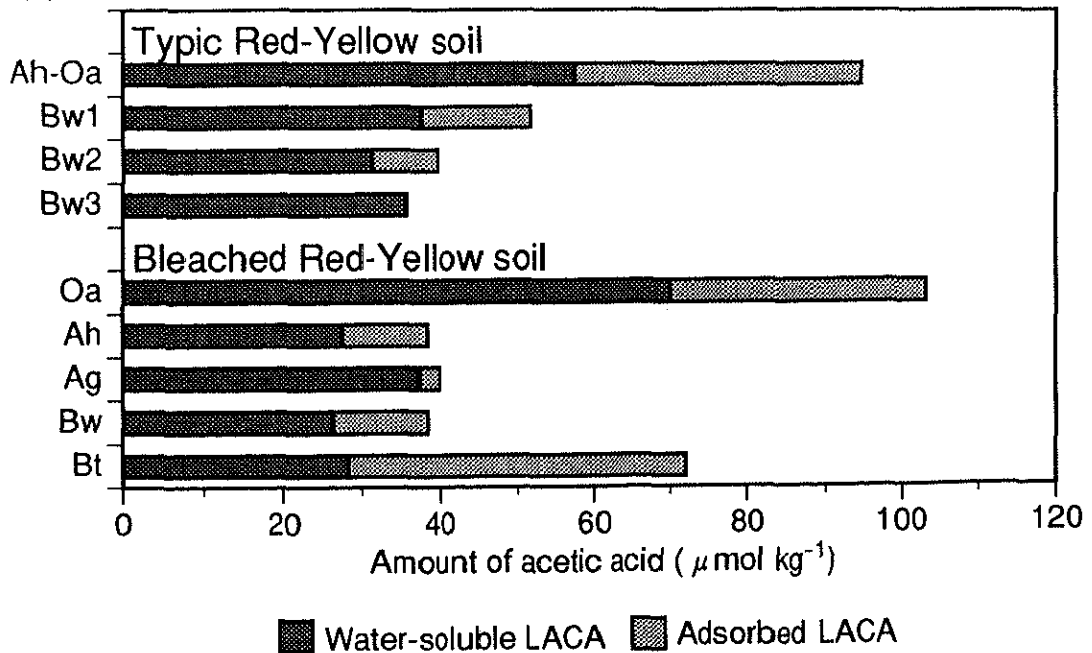
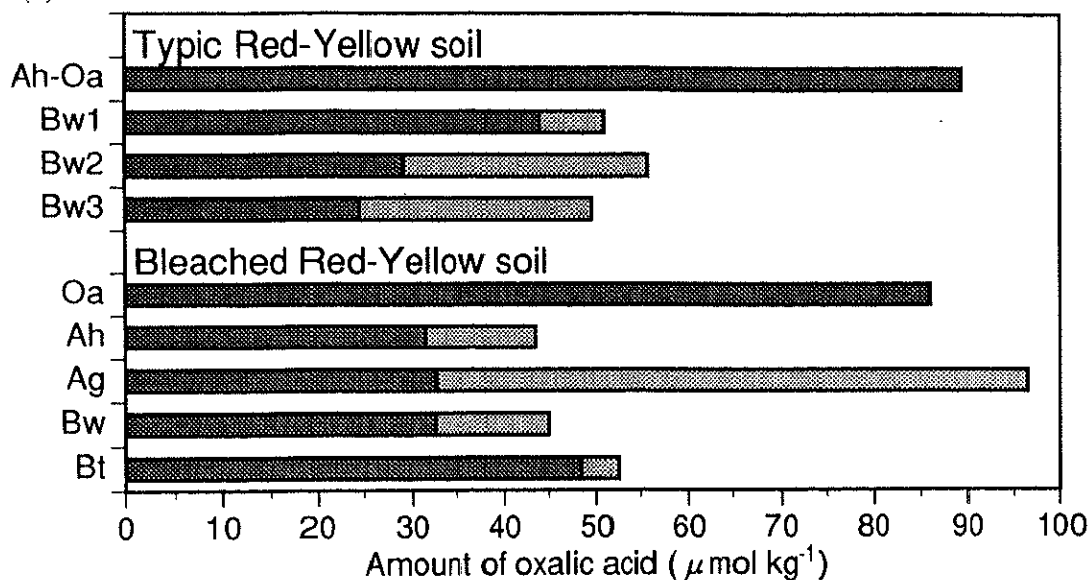


Fig. 5-5. Amount of (a)formic acid and (b)acetic acid by existing form in the soil samples of Red-Yellow soils.

(c) Amount of oxalic acid.



(d) Amount of citric acid.

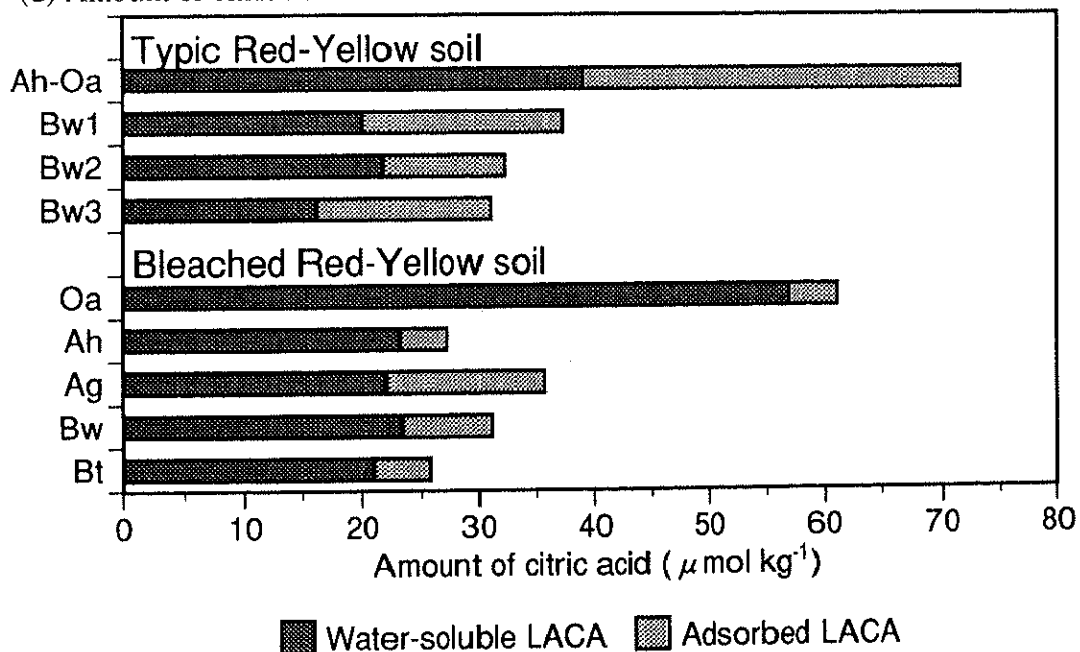
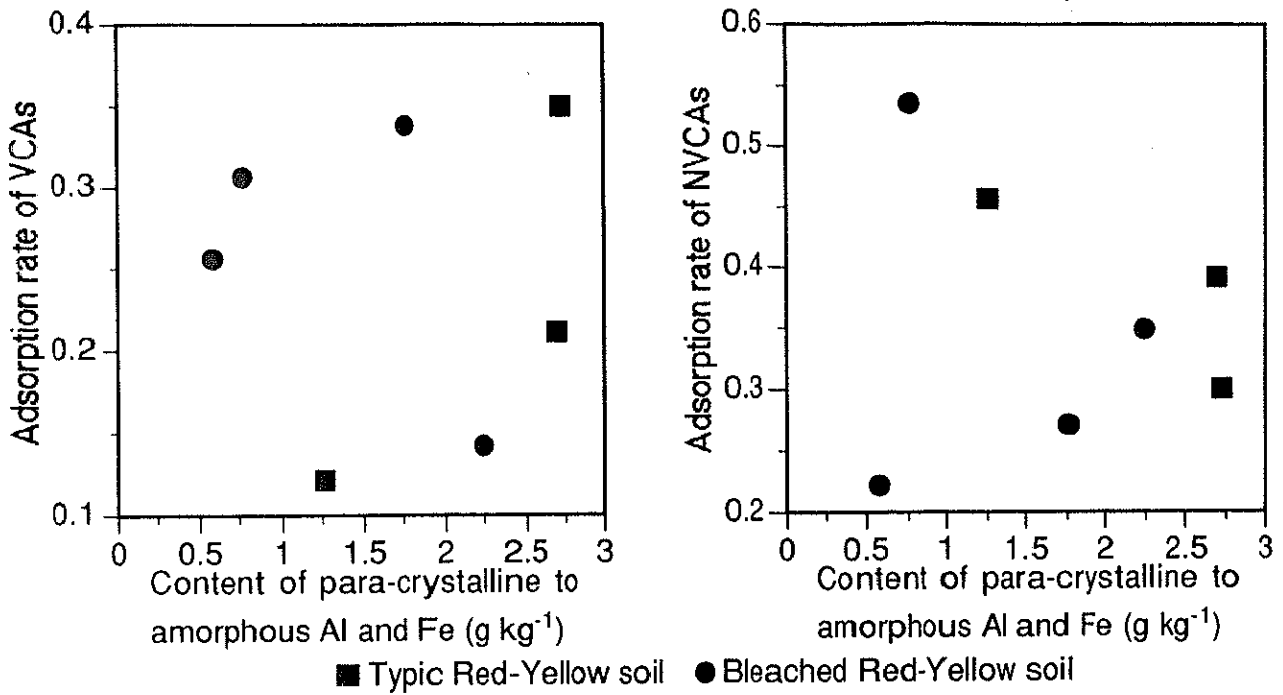


Fig. 5-5(continued). Amount of (c)oxalic acid and (d)citric acid by existing form in the soil samples of Red-Yellow soils.

(a) Correlation of contents of para-crystalline to amorphous Al and Fe with adsorption rate of VCAs(left) or NVCAs(right).



(b) Correlation of hydrogen ion concentration with adsorption rate of VCAs(left) or NVCAs(right).

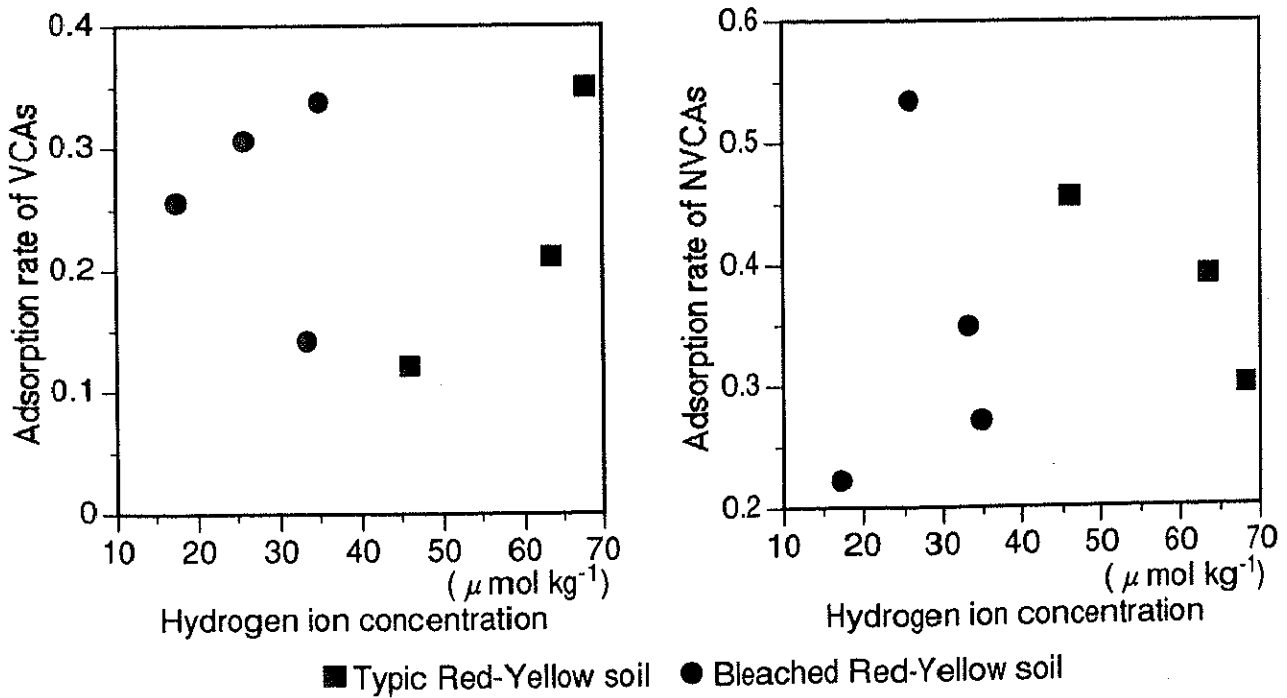
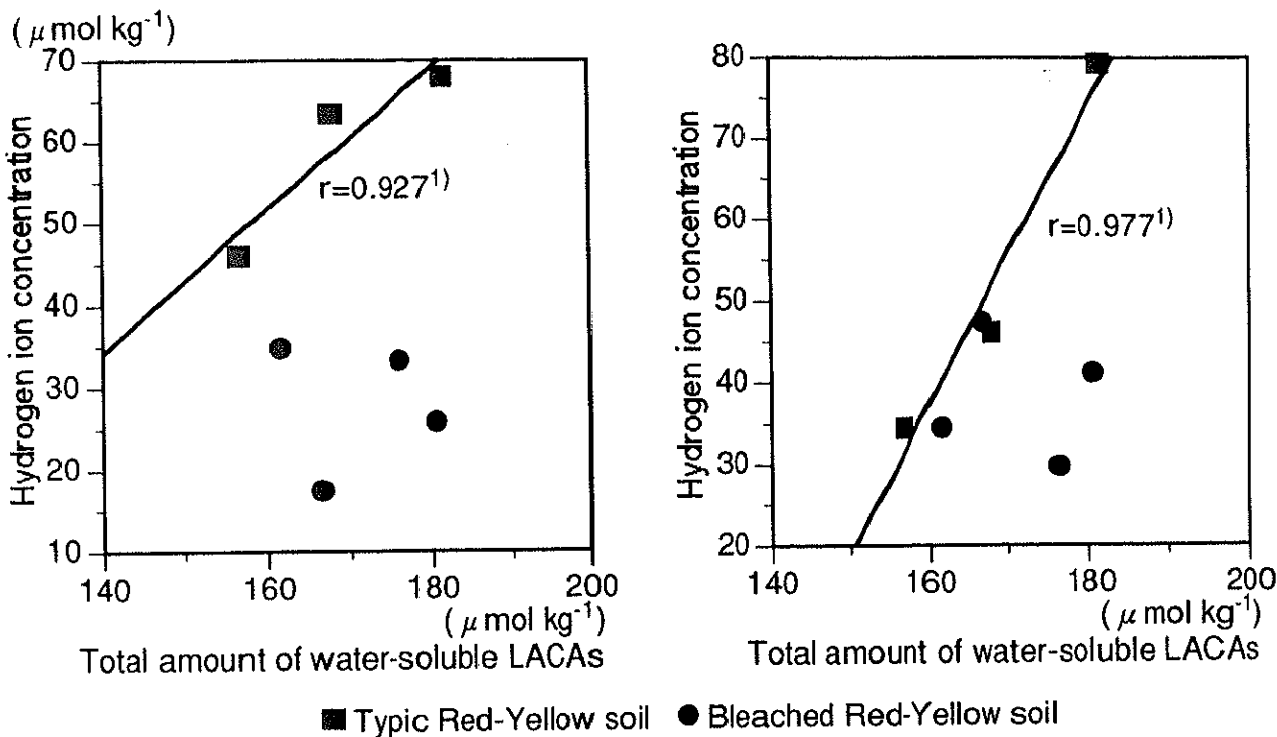


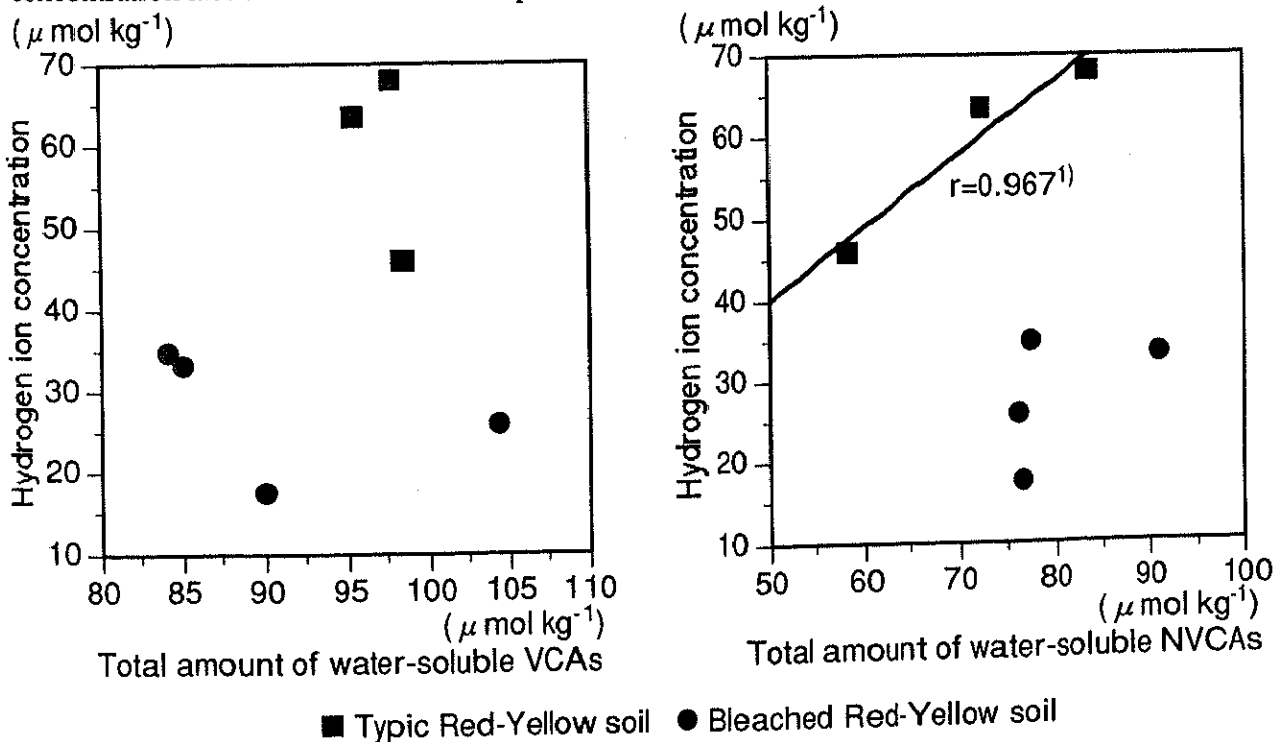
Fig. 5-6. Correlation of (a)content of para-crystalline to amorphous Al and Fe, and (b)hydrogen ion concentration measured as soil solution pH, with adsorption rate of VCAs or NVCAs

(a) Correlation of total amount of water-soluble LACAs with hydrogen ion concentration measured as soil solution pH(left) or soil pH(right).



1)Correlation coefficient of Typic Red-Yellow soil samples.

(b) Correlation of total amount of water-soluble VCAs(left) or NVCAs(right) with hydrogen ion concentration measured as soil solution pH.



1)Correlation coefficient of Typic Red-Yellow soil

Fig. 5-7. Correlation of (a)total amount of water-soluble LACAs with hydrogen ion concentration measured as soil solution pH or soil pH, and (b)total amount of water-soluble VCAs or NVCAs with hydrogen ion concentration soil solution pH.

## 5-5 要約

沖縄県沖縄本島北部の台地・丘陵地に分布する赤黄色土における低分子脂肪酸カルボン酸(LACA)の存在量、形態別存在量および組成から見た断面分布について、得られた結果とその考察を以下に要約した。

①土壤亜型を異にする2種類の赤黄色土におけるLACAの総量の断面分布では、両断面の堆積腐植層においてはLACAの総量がほぼ同様であり、0-40cmにおける土壤深別加重平均値も同様な値を示したことから、断面内への堆積腐植層からの有機物供給量はほぼ同じであることが認められた。しかしながら、両断面の無機質層位では異なる傾向が認められた。典型的赤黄色土では、LACAの総量が、水溶態および吸着態ともに表層から下層にかけて減少するのに対し、灰白化赤黄色土では、Ag層およびB層で増加する傾向が認められた。すなわち灰白化赤黄色土においては、粘土の機械的移動による物理性の変化、さらに、それに伴う疑似グライ化作用とポドゾル化作用の影響を受け、LACAの総量の断面分布に顕著な変化が認められた。

②ギ酸および酢酸を主とする揮発性LACA(VCA)の総量は、LACAの総量の断面分布とほぼ同様な傾向を示した。すなわち、典型的赤黄色土では、水溶態および吸着態VCAの総量が表層から下層にかけて、減少あるいはあまり変化しない分布傾向を示すのに対し、灰白化赤黄色土では、水溶態VCAの総量がAg層で高く、吸着態VCAの総量は表層から下層にかけて全体的に増加傾向を示した。すなわち両断面の水分環境の相違を反映すると考えられる結果を得た。

③シュウ酸およびクエン酸を主とする不揮発性LACA(NVCA)の総量は、両断面の堆積腐植層および灰白化赤黄色土のAg層で高い値を示す外は、各断面で大きな差異は認められなかった。典型的赤黄色土では、水溶態NVCAの総量が表層から下層にかけて減少し、吸着態NVCAの総量は増加した。灰白化赤黄色土では、水溶態NVCAの総量は表層から下層にかけてあまり変化せず、吸着態

NVCAの総量はAg層およびBw層で高い傾向を示した。しかしながら、準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量が極めて低く、NVCAの吸着率とは明らかな関係が見出されなかった。

④赤黄色土断面におけるLACAの形態別存在量に影響を与える因子は、黒ボク土、褐色森林土およびポドゾル性土断面とは異なることが示唆された。すなわち、VCAおよびNVCAの吸着率と準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量との間には明確な関係は見出されず、本研究で対象とした赤黄色土断面では、ゲータイトなどの鉄酸化物鉱物が吸着表面を供することが推測された。土壤溶液pHとの関係も、各層位における粘土鉱物組成に差異が認められるために、明確な傾向を見出すことは不可能であった。

⑤水溶態LACAの総量が、そのプロトン供給能を通して実際の土壤溶液pHに強い影響を与えることが、典型的赤黄色土においてのみ、第3章および第4章と同様に認められた。とくに水溶態NVCAの総量の寄与が大きいことが認められた。しかしながら、灰白化赤黄色土においては、明確な関係は認められなかった。



## 第6章 淡色黒ボク土における低分子脂肪族カルボン酸の季節的変動

本章では、約1年間にわたって同一断面から土壌試料を採取し、2-2節の方法に従って土壌中の低分子脂肪族カルボン酸の定量分析を行い、淡色黒ボク土における、低分子脂肪族カルボン酸の存在量、存在形態および組成から見た季節的変動について調べることを目的とした。

### 6-1 供試土壌

土壌試料は、茨城県つくば市の筑波大学農林技術センター内に分布する淡色黒ボク土断面から採取した。なお、本断面は第3章の淡色黒ボク土断面と同一であるため、詳細な記載は省略した(3-1節参照)。土壌試料は、Ah1層とBw1層の2層位から採取した。試料採取は、同一断面を毎回約30cm掘り進みながら新しい断面を作製し、1991年4月25日から1992年4月14日にかけて、約2~4週間おきに合計18回行った。ただし、同断面は、1991年9月から10月にかけて豪雨に見舞われたために断面が水没する時期があり、とくに1991年10月24日に関しては、Bw1層からの試料採取が不可能であった。

## 6-2 実験方法

### 6-2-1 気象データ

研究地点の気温および降水量の両気象データは、大坪ら(1993, 1994)の報告から引用した。このデータは、本研究で対象とした研究地点から約500m離れた、筑波大学農林技術センター演習林の筑波苗畑で観測されたものである。気温は1日3時間毎の読み取り値の日平均値を、降水量は当日の0時から24時の日合量を、それぞれ、求めた。試料採取地点のAh1層においては、地温および土壌水分(熱伝導率)について、データロガー(ノースハイテック社 IDL-1600)を用いてヒートプループ方式で2時間おきに定点観測を行い(東・西田 1994)、日平均値を求めた。

以上の気象データは、1991年4月1日から1992年4月30日について、1ヵ月を上旬(1~10日)、中旬(11日~20日)および下旬(21日~)に分け、それぞれの旬間の日平均値を求めて示した。

### 6-2-2 一般理化学性および微生物生菌数

#### 1) pH(CE)

3-2-1項と同様にpH(CE)の測定を行った。

#### 2) 微生物生菌数

微生物活性の尺度として、希釈平板法により生土試料中の細菌および糸状菌の生菌数を測定した。細菌数の測定にはエッグアルブミン寒天培地、糸状菌の測定にはローズベンガル寒天培地をそれぞれ用いた(土壌微生物研究会 1977)。

### 6-2-3 低分子脂肪族カルボン酸の定量

前記Ah1層およびBw1層から18回にわたって採取した35試料について、2-2節で述べた定量法に従って低分子脂肪族カルボン酸の分析を行った。

## 6-3 結果

### 6-3-1 気象データ

1991年4月から1992年4月にかけての、日平均気温および日平均降水量の変動を図6-1に示した。同様に、Ah1層における日平均地温および日平均熱伝導率の変動を図6-2に示した。地温は7月下旬に23.4℃と最も高くなり、2月下旬に3.1℃と最低になるような変化を示した。Ah1層における地温の変動は、ほぼ平均気温と対応関係にあった。一方、熱伝導率として観測された土壌水分は、6月下旬から7月中旬の梅雨の時期と、9月中旬から10月の秋雨の時期に高い値を示した。表6-1に示した生土試料の水分含量もこれに対応し、7月上旬と10月下旬に高い値を示した。

### 6-3-2 一般理化学性および微生物生菌数

35点の土壌試料についての、pH(CE)、細菌の生菌数、糸状菌の生菌数および生土試料の水分含量の分析結果をまとめて表6-1に示した。

### 6-3-3 低分子脂肪族カルボン酸の存在量

各試料中の10種類の低分子脂肪族カルボン酸(LACA)量、LACAの総量、揮発性LACA(VCA)の総量、不揮発性LACA(NVCA)の総量について、各抽出剤別に得られた結果を表6-2(Ah1層)および表6-3(Bw1層)に示した。

なお、これら一般理化学性、微生物生菌数およびLACAの存在量について得られた結果についての論議は、6-4節においてLACAの総量、各LACAの量と組成、それらの形態別存在量や土壌の化学的あるいは生物学的性質との関係という観点から考察を行うため、ここでは省略した。

Table 6-1. Some chemical and biological properties of soil samples.

Sampling date	pH(CE)	V.C. of fungi*		V.C. of bacteria		M.C.**	
		Ah1	Bw1	Ah1	Bw1	Ah1	Bw1
1991/4/25	6.68	5.11	3.87	6.99	6.37	0.453	0.538
5/10	5.35	5.12	3.89	7.04	6.64	0.451	0.538
5/24	4.61	5.07	3.77	7.06	5.50	0.454	0.541
6/7	6.95	5.26	4.18	7.14	6.70	0.451	0.540
6/21	5.47	5.08	3.96	6.98	6.69	0.447	0.539
7/5	4.66	5.67	3.74	7.03	6.65	0.473	0.551
7/21	4.75	5.66	5.54	7.10	6.38	0.437	0.554
8/3	4.63	5.98	3.93	7.19	6.70	0.432	0.537
8/16	4.31	5.81	3.63	7.18	6.53	0.430	0.541
9/2	4.37	5.65	3.90	7.13	6.75	0.459	0.553
9/16	5.07	5.52	3.44	7.33	6.55	0.474	0.597
9/30	5.23	5.47	3.80	7.21	6.81	0.495	0.598
10/24	5.23	-	-	7.36	-	0.548	-
11/15	5.45	5.43	4.13	7.26	6.88	0.510	0.592
12/2	4.75	5.25	3.85	7.05	6.74	0.468	0.561
1992/2/29	4.86	5.21	3.87	7.13	6.53	0.454	0.551
3/17	5.19	5.00	3.55	7.18	6.21	0.507	0.567
4/14	4.98	6.75	3.66	7.23	6.46	0.502	0.570

\*V.C. of fungi, V.C. of bacteria, viable count of fungi and bacteria measured with the dilution-plate method.

\*\*M.C., moisture contents of field-moist soil samples determined by drying 16h at 105°C.

Table 6-2. Amount of LACAs in the soil samples of Ahl horizon.

	1991												1992											
	4/25	5/10	5/24	6/7	6/21	7/5	7/22	8/3	8/16	9/2	9/16	9/30	10/24	11/15	12/2	2/29	3/17	4/14						
Formic acid	28.3	29.2	69.2	25.1	58.4	43.3	46.6	45.6	42.2	55.3	53.0	40.9	42.3	33.0	36.3	36.1	34.6	70.3						
Acetic acid	42.6	17.2	50.2	21.0	35.2	34.7	32.6	39.9	27.6	44.6	35.3	27.7	36.4	22.5	26.5	24.8	21.1	52.4						
Propionic acid	Tr.*	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	0.7	1.4	1.3	1.4	1.7	4.3	4.7	5.3	6.4	5.1						
Butyric acid	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.						
Lactic acid	8.8	4.4	22.8	2.1	5.5	26.3	4.5	5.3	3.1	6.1	5.5	12.7	12.5	1.3	1.9	4.9	3.3	4.6						
Oxalic acid	36.2	29.1	30.4	43.5	35.7	46.1	37.5	52.1	47.9	35.8	36.7	27.5	53.7	61.1	32.1	32.0	33.3	40.3						
Fumaric acid	0.1	Tr.	Tr.	0.1	0.1	Tr.	Tr.	0.1	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1						
Succinic acid	6.3	3.5	4.5	5.0	4.2	3.8	3.4	4.9	3.0	3.4	3.6	3.9	4.2	13.5	12.4	12.2	12.9	11.9						
Malic acid	N.D.**	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.6	0.9	1.1	1.1	0.7						
Citric acid	12.3	6.5	11.5	5.5	5.2	4.7	4.1	5.4	3.9	3.9	4.0	3.9	4.3	21.4	18.7	17.8	19.4	19.0						
Total LACA***	134.5	90.0	188.8	102.4	144.2	158.9	128.7	133.3	128.5	150.5	139.6	118.0	155.1	158.8	133.7	134.2	132.1	204.3						
Total VCA	79.6	50.8	142.3	48.3	99.1	104.3	83.7	70.9	73.7	107.4	95.2	82.7	92.9	61.0	69.4	71.2	65.4	132.4						
Total NVCA	54.9	39.2	46.5	54.1	45.1	54.6	45.0	62.4	54.8	43.1	44.4	35.3	62.2	97.8	64.3	63.0	66.6	71.9						
(b) Extracted with ammonium phosphate buffer ( $\mu$ mol kg <sup>-1</sup> )																								
Formic acid	53.5	43.6	64.6	76.7	66.0	73.5	85.6	67.6	61.0	62.3	69.3	49.6	64.3	41.6	53.2	54.2	52.7	64.0						
Acetic acid	44.9	47.0	39.1	68.9	54.2	47.5	50.6	52.1	42.8	60.9	44.5	42.0	53.2	23.0	35.5	40.3	34.4	33.0						
Propionic acid	7.0	Tr.	12.4	24.8	19.2	59.6	36.6	Tr.	20.0	19.1	12.8	10.0	13.9	7.7	13.5	10.4	12.3	11.6						
Butyric acid	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.						
Lactic acid	14.6	19.0	20.0	7.6	8.1	7.5	6.6	8.4	5.9	12.2	5.1	5.3	9.2	2.9	2.3	3.1	3.0	4.1						
Oxalic acid	62.2	77.7	76.1	92.5	85.2	108.0	86.4	102.3	98.7	71.9	66.6	59.5	77.9	91.6	58.1	67.1	55.4	57.5						
Fumaric acid	0.8	0.4	0.4	0.6	0.4	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.4	0.3	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5						
Succinic acid	7.3	8.2	7.9	9.4	7.5	9.7	7.5	9.0	7.6	7.0	5.8	7.1	7.3	11.9	11.2	12.4	13.1	13.5						
Malic acid	1.6	1.6	1.6	2.4	1.6	2.0	1.6	1.7	1.8	1.1	1.5	1.0	1.7	1.1	0.7	1.4	0.9	0.7						
Citric acid	12.1	21.3	13.8	18.0	14.1	16.4	14.3	16.5	13.6	12.1	14.1	10.0	15.7	26.6	25.4	24.3	28.4	28.2						
Total LACA	203.9	218.7	235.8	300.9	256.5	324.7	289.6	258.1	251.6	246.9	220.0	184.7	243.8	206.7	200.0	213.5	200.7	213.0						
Total VCA	119.9	109.6	136.0	178.0	147.6	188.1	179.4	128.1	129.6	154.4	131.7	106.9	140.7	75.1	104.5	108.0	102.5	112.6						
Total NVCA	84.0	109.1	99.8	122.9	108.9	136.6	110.2	130.0	122.0	92.5	88.3	77.8	103.1	131.6	95.7	105.5	98.2	100.4						

\*Tr., trace amount; \*\*N.D., no peak detected

\*\*\* Total LACA, total amount of ten kinds of LACAs

Total VCA, total amount of volatile LACAs (formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, lactic acid)

Total NVCA, total amount of nonvolatile LACAs (oxalic acid, fumaric acid, succinic acid, malic acid, citric acid)

Table 6-3. Amount of LACAs in the soil samples of Bw1 horizon.

(a) Extracted with ultra-pure-water ( $\mu\text{ mol kg}^{-1}$ )	1992																		
	4/25	5/10	5/24	6/7	6/21	7/5	7/22	8/3	8/16	9/2	9/16	9/30	10/24	11/15	12/2	2/29	3/17	4/14	
Formic acid	43.4	38.9	41.5	54.0	39.8	56.2	82.1	42.6	46.3	59.8	47.5	38.5	-	36.1	34.5	41.8	34.9	43.4	
Acetic acid	43.8	39.2	37.3	46.8	36.2	28.4	43.9	28.1	26.9	55.5	34.5	23.7	-	20.5	24.2	27.8	34.3	33.3	
Propionic acid	1.3	0.7	1.2	1.0	0.9	6.3	5.3	4.2	4.5	5.3	5.2	4.2	-	7.3	4.5	5.2	7.0	5.1	
Butyric acid	Tr.*	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	-	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	
Lactic acid	4.9	4.9	7.1	5.3	4.8	3.3	5.5	1.2	1.8	3.9	1.9	2.3	-	2.2	1.4	5.8	0.9	4.1	
Oxalic acid	22.7	21.9	18.8	21.6	22.2	28.0	31.5	31.5	26.9	26.6	24.6	24.5	-	19.3	35.7	30.4	27.1	29.7	
Fumaric acid	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	
Succinic acid	3.9	3.8	3.5	3.5	3.4	26.2	18.0	13.4	11.5	12.5	13.1	11.4	-	11.0	13.8	13.6	15.4	16.5	
Malic acid	N.D.**	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.2	0.9	0.9	1.0	0.9	0.	0.8	-	0.2	0.8	1.1	0.9	0.7	
Citric acid	4.4	4.4	4.3	4.0	4.2	33.0	23.0	16.4	12.7	18.9	18.2	16.9	-	17.5	18.4	19.7	19.8	18.4	
Total LACA***	124.4	113.9	113.8	136.2	111.6	182.6	210.2	138.3	131.5	183.6	145.8	122.4	-	124.4	137.5	145.4	130.3	152.9	
Total VCA	93.3	83.8	87.1	107.0	81.7	94.2	136.7	76.1	79.4	124.6	89.1	68.7	-	76.2	68.8	80.5	67.1	87.4	
Total NVCA	31.1	30.1	26.7	29.2	29.9	88.4	73.5	62.2	52.1	69.0	56.7	53.7	-	47.9	68.7	64.9	63.2	65.5	
(b) Extracted with ammonium phosphate buffer ( $\mu\text{ mol kg}^{-1}$ )																			
Formic acid	45.9	63.5	50.1	69.1	64.8	89.2	65.5	52.2	51.9	65.3	62.0	54.2	-	36.7	36.0	43.8	37.1	47.2	
Acetic acid	51.4	57.0	44.3	49.8	51.6	39.5	44.8	33.4	25.3	44.7	26.7	34.9	-	16.0	22.0	26.3	21.1	28.2	
Propionic acid	Tr.	Tr.	1.1	1.0	0.9	6.1	3.7	4.4	4.5	5.5	4.8	4.4	-	5.1	4.5	5.7	9.2	4.7	
Butyric acid	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	-	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	
Lactic acid	33.9	15.7	8.4	20.3	4.7	4.3	13.5	11.4	4.4	11.0	14.5	29.3	-	8.9	1.0	3.6	0.8	2.9	
Oxalic acid	66.0	52.5	47.4	52.8	70.0	48.	79.4	85.0	88.3	57.5	50.4	63.7	-	68.7	52.6	95.6	25.5	61.0	
Fumaric acid	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	Tr.	0.1	
Succinic acid	5.2	5.0	4.2	4.7	4.0	23.2	18.0	11.8	12.1	12.0	12.4	10.3	-	10.8	10.8	11.9	14.9	12.5	
Malic acid	N.D.	0.3	0.3	0.4	0.3	1.5	1.4	2.4	1.3	1.4	0.7	2.1	-	1.1	1.2	1.3	1.0	0.5	
Citric acid	9.2	9.2	14.0	7.6	6.3	39.3	24.7	20.5	21.4	23.0	20.0	22.7	-	23.4	19.1	18.2	18.6	19.0	
Total LACA	211.8	203.3	170.2	205.7	202.8	252.2	251.2	221.3	209.3	220.8	191.6	221.8	-	173.0	162.0	207.9	128.2	176.2	
Total VCA	131.3	136.2	103.8	140.2	122.1	139.1	127.6	101.3	86.1	126.5	108.0	122.9	-	69.0	78.2	80.8	68.3	83.0	
Total NVCA	80.5	67.1	66.4	65.5	80.7	113.1	123.6	120.0	123.2	94.3	83.6	98.9	-	104.0	83.8	127.1	59.9	93.2	

\*Tr., trace amount; \*\*N.D., no peak detected

\*\*\*Total LACA, total amount of ten kinds of LACAs

Total VCA, total amount of volatile LACAs (formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, lactic acid)

Total NVCA, total amount of nonvolatile LACAs (oxalic acid, fumaric acid, succinic acid, malic acid, citric acid)

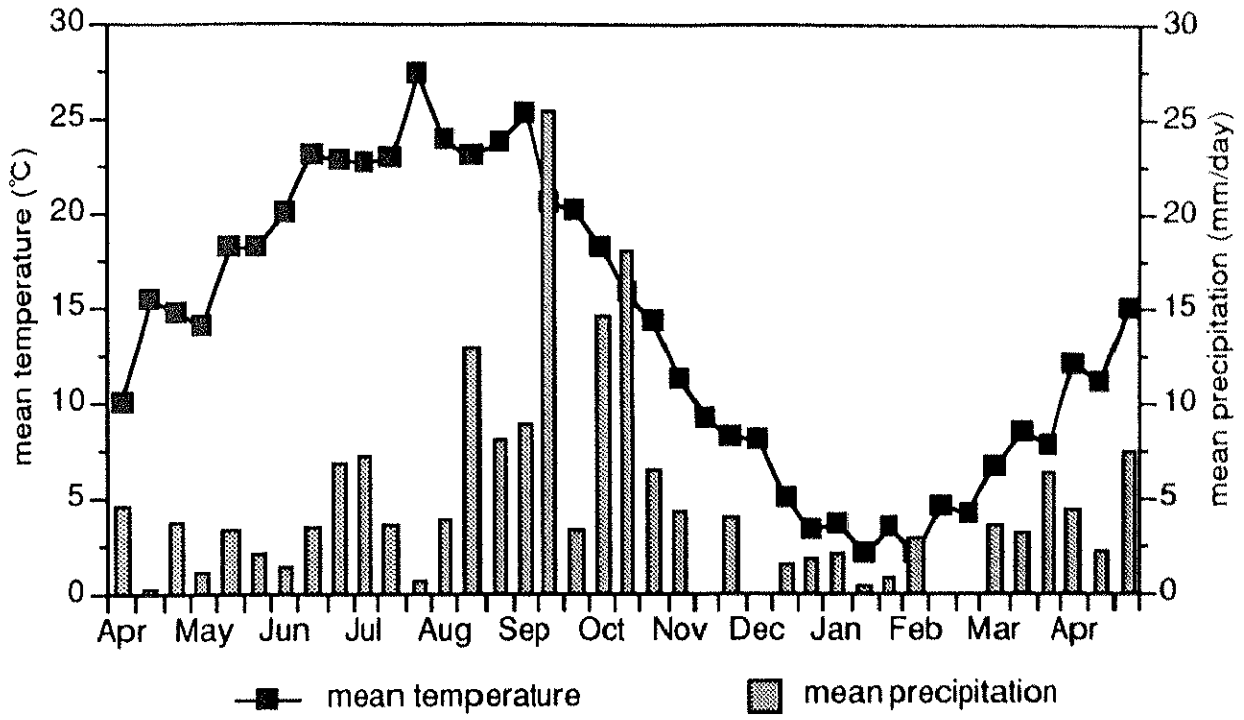


Fig. 6-1. Seasonal changes of the mean temperature and the mean precipitation of sampling site.

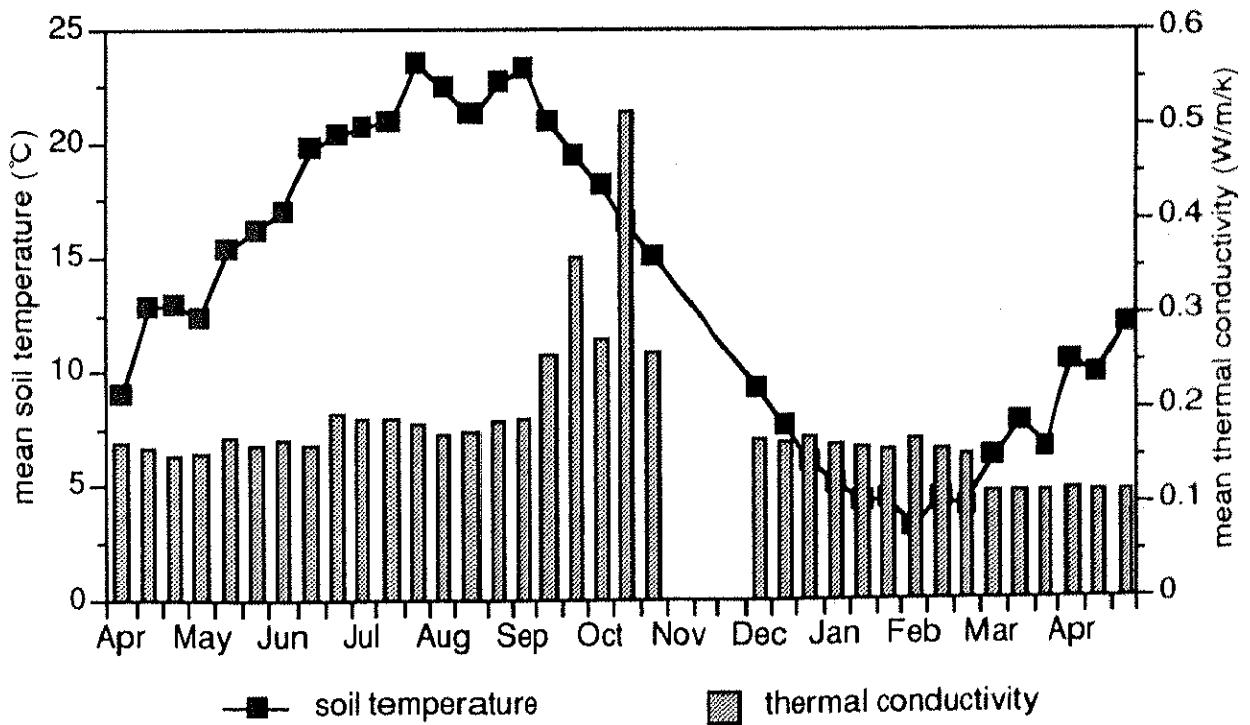


Fig. 6-2. Seasonal changes of the mean soil temperature and the mean thermal conductivity in Ah1 horizon of sampling site.

## 6-4 考察

### 6-4-1 Ah1層における低分子脂肪族カルボン酸量の変動

Ah1層から採取した各供試試料中の低分子脂肪族カルボン酸(LACA)の総量は、184.7~324.7  $\mu\text{mol/kg}$ の範囲であり、黒ボク土、褐色森林土、ポドゾル性土および赤黄色土断面で得られた値とよく似た範囲であった。Ah1層におけるLACAの総量は、7月上旬に最高値を、9月下旬に最低値を、それぞれ、示した。年間の季節的変動を見ると、春から秋にかけて、7月上旬に最高値を示す時期とする増減傾向が認められ、晩秋から早春にかけての冬を中心とした期間では、試料数が少ないこともあり、明らかな変動傾向は認められなかった(図6-3a)。既存の研究では、落葉が盛んになる秋に、有機酸量が最大値に達することが示唆されているが(Spakhov and Spakhova 1970)、本研究では、これとは異なり、夏に最大値を示した。Jalal and Read(1983)によれば、イギリスのヨークシャー地方北部のギョリュウモドキあるいはトウヒ植生下のAh層において、脂肪族酸および芳香族酸の総量が、7月に最高となり、9月に最低となることが指摘されたが、本研究で得られた結果とほぼ一致している。本研究の淡色黒ボク土断面では、7月に気温および降水量が高くなり(図6-1)、同時にAh1層の地温の上昇と土壤水分含量の増加が認められた(図6-2)。その結果、この時期に微生物や植物の活動が非常に盛んになることにより、LACAの生産が活発になるのではないかと考えた。一方、9月の地温も比較的高い値を示したものの、9月中旬に激しい降雨に見舞われ土壤水分含量が特異的に増加し(図6-1, 図6-2)、LACAの下方への移動あるいは水分過剰による生産の抑制などによって、この時期のLACAの総量が最低値を示したものと考えた。

存在形態別に見たLACAの総量の変動では、水溶態LACAの総量が、6月下旬から3月にかけてあまり大きな変動を示さないのに対し、吸着態LACAの総量が比較的大きな変動を示した(図6-3a)。さらに、LACAの総量を、揮発性LACA



(VCA)の総量および不揮発性LACA(NVCA)の総量とに分けて年間の季節的変動を見たところ、両者は全く異なる変動傾向を示した。

VCAは、全ての時期を通してギ酸および酢酸が大部分を占め(表6-2)、VCAの総量は、75.1~188.1  $\mu$  mol/kgの範囲であり、7月上旬に最高値を、11月中旬に最低値を示した。この変動傾向は、LACAの総量のそれと比較的よく似ており、春から秋にかけて大きく変動した。しかしながら、LACAの総量の変動傾向と比較すると、水溶態と吸着態の存在割合が大きく異なった(図6-3b)。

VCAの大部分を占めるギ酸および酢酸量の存在形態別に見た変動を図6-4に示した。ギ酸の総量は、7月下旬に最高値を示したものの、VCAの総量の変動傾向とよく似ていた(図6-4a)。一方、酢酸の総量の変動傾向は、VCAの総量あるいはギ酸の総量のそれとは異なった(図6-4b)。これは、4月から6月までの期間に、比較的pH(CE)が大きく変化しており(表6-1)、他のLACAと比較して解離定数が相対的に高い酢酸がその影響をより強く受け、存在形態が大きく変動したことによると考えた。ギ酸および酢酸量は、ともに、11月から翌3月にかけて低い値を示したが、この期間は地温および土壤水分含量が両方とも低いため(図6-2)、生産があまり活発に行われないことに起因していると考えた。

NVCAは、全ての時期を通してシュウ酸およびクエン酸が大部分を占め(表6-2)、NVCAの総量は、7月上旬が136.6  $\mu$  mol/kgと最も高く、次いで11月の中旬に131.6  $\mu$  mol/kgと高い値を示し、9月下旬に最も低い77.8  $\mu$  mol/kgを示した。この年間の変動傾向は、LACAの総量やVCAの総量のそれとは大きく異なった。つまり、4月から9月にかけては、7月上旬が最高値を示す時期となる増減傾向が、9月から翌4月にかけては、11月中旬が再び最高値を示す時期となる増減傾向が認められ、1年間に2回の最高値を示す時期が存在した(図6-3c)。

NVCAの大部分を占めるシュウ酸およびクエン酸量の存在形態別に見た変動を図6-4に示した。シュウ酸の総量は、NVCAの総量の変動傾向と一致し、7月

上旬と11月中旬の2つの最高値を示す時期が存在した(図6-4c)。この傾向は、NVCAの総量に占めるシュウ酸の総量の割合(56.4~80.9%)の高さに起因するものと考えられた。クエン酸の総量は、11月から翌3月にかけての、平均地温が約10℃以下の期間であった(図6-2)、冬の期間でも高い値を示した(図6-4d)。また、クエン酸の総量とコハク酸の総量の増減の変動傾向は互いによく似ており、同様な生産と分解の過程の下にあることが示唆された(表6-2)。クエン酸およびコハク酸は、糸状菌を主とする微生物の代謝産物として(Stevenson 1967)あるいは植物根からの分泌物として土壤中に放出される。とくに、ヤマモガシ科の植物(*Banksia integrifolia* L.f.)の根の浸出液中に含まれる有機酸の約50%がクエン酸で占められていた(Grierson 1992)。これらの有機酸は、微生物の代謝活動に利用されやすく、他の土壤中のLACAと比較して、より動的な生産と分解の平衡状態の下に土壤中で存在していると考えられる。つまり、冬を中心とした期間の低い平均地温が、クエン酸およびコハク酸の分解を抑制した結果、これらのLACAが、この時期に比較的高い値を示したものと考えた。

#### 6-4-2 Bw1層における低分子脂肪族カルボン酸量の変動

Bw1層から採取した各供試試料中のLACAの総量は、131.5~260.3  $\mu\text{mol/kg}$ の範囲であり、Ah1層と比較して若干低い値の範囲であった。Bw1層におけるLACAの総量の年間の季節的変動を見ると、Ah1層と同様に7月に最も高くなる傾向があるものの、顕著な増減傾向は認められなかった。また、7月の高い値を除くと、4月から9月にかけて大きな変動を示さず、11月から翌3月にかけては、Ah1層と同様に低い値を示した(図6-5a)。

VCAは、全ての時期を通してギ酸および酢酸が大部分を占め(表6-3)、VCAの総量は、68.3~140.2  $\mu\text{mol/kg}$ の範囲であり、6月上旬に最高値を、3月中旬に最低値を示した。ただし、6月上旬以外にも同様に高い値を示す時期が、4月から9月にかけての期間に多数存在し、8月にギ酸および酢酸量とも低くなる傾向を

示した(図6-5b)。Ah1層と比較すると、年間を通して最高値を示す時期が存在する明確な変動傾向はなく、細かい変動を繰り返し、規則性は見出せなかった。

VCAの大部分を占めるギ酸および酢酸量の存在形態別に見た変動を図6-6に示した。ギ酸の総量の変動は、上記のVCAの総量の変動と異なり、7月上旬に最高値を示す時期を持つ顕著な増減傾向が認められた。年間の変動傾向を見ると、7月に高い値を示し、8月に減少、そして再び9月にやや高くなった。また、11月から翌3月にかけては、その期間を通してギ酸の総量が低く、変動もほとんど認められなかった(図6-6a)。このように、Bw1層における高いギ酸の総量は、7月および9月の土壤水分含量が高い時期に相当した(表6-1)。ところで、第3章で述べたように、黒ボク土のLACAの断面分布において、下層でのギ酸あるいは酢酸といったVCAの存在量の増加が認められ、毛管孔隙の増加とそれに伴う水分含量の増加に起因する嫌氣的条件下でのVCAの生産の可能性を指摘した。ここでもギ酸の総量が、水分含量が高く地温が比較的高いと考えられる期間に、下層で増加したものと考えた。一方、酢酸の総量の変動は、あまり規則性が見出されなかった(図6-6b)。

NVCAは、全ての時期を通してシュウ酸およびクエン酸が大部分を占め(表6-3)、NVCAの総量は、2月下旬が $127.1 \mu \text{mol/kg}$ と最も高く、次いで7月下旬の $123.6 \mu \text{mol/kg}$ 、8月中旬の $123.2 \mu \text{mol/kg}$ の順であり、一方、3月中旬に $63.2 \mu \text{mol/kg}$ 、6月上旬に $65.5 \mu \text{mol/kg}$ と低い値を示した。NVCAの総量の年間の変動傾向を見ると、7月および8月に高くなる傾向があるが、5月および6月は低くなる傾向があり、Ah1層とは大きく異なる傾向が認められた(図6-5c)。

NVCAの大部分を占めるシュウ酸およびクエン酸量の存在形態別に見た変動を図6-6に示した。シュウ酸の総量は、2月と7月下旬から8月にかけての期間に高くなり、3月および5月に低くなった(図6-6c)。このシュウ酸の総量の変動傾向は、生菌数との対応がほとんど認められず(表6-1)、微生物の関与というより

はむしろ、マツの根の影響が強く働き(Smith 1969), 表層からの移動に大きく支配されているものと推測した。クエン酸およびコハク酸の総量は、ともに7月上旬に最高値を示し、5月あるいは6月に最も低くなった(図6-6d, 表6-3)。しかし、7月に高い値を示す以外は、変動傾向の規則性は見出されなかった。

#### 6-4-3 Ah1層とBw1層における季節的変動の比較

LACAの総量, VCAの総量およびNVCAの総量のいずれについても、ほとんど全ての時期を通して、Ah1層の方がBw1層よりも高い値を示した(図6-3, 図6-5)。LACAの総量およびVCAの総量の増減の変動傾向は、Ah1層とBw1層との間で比較的良好に似ているが、多少の時間的な“ずれ”が存在した。一方、NVCAの総量は、Ah1層とBw1層とで全く異なる変動傾向を示した。

VCAの大部分を占めるギ酸および酢酸の総量の変動傾向は、Ah1層とBw1層とであまり大きな差異は認められなかった。酢酸の総量の変動傾向は、Ah1層とBw1層との間で時間的な“ずれ”があるものの、互いに比較的良好に似た変動傾向を示した(図6-4b, 図6-6b)。NVCAの大部分を占めるシュウ酸の総量は、ほとんど全ての時期を通して、Ah1層の方が高い値を示した(図6-4c, 図6-6c)。シュウ酸は、表層において植物根あるいは糸状菌などの影響を強く受けるために(Smith 1969 ; Graustein et al. 1977 ; Malajczuk and Cromak 1982), Ah1層の方が高い値を示すものと考えた。また、その年間の変動傾向は、Ah1層とBw1層とで全く異なった。クエン酸およびコハク酸の総量は、ともに7月から9月の期間で、Bw1層の方が高い値を示した(図6-4d, 図6-6d)。クエン酸の総量は、11月から翌4月の期間はAh1層の方が高く、コハク酸とは異なる傾向を示した。

Ah1層とBw1層とで各水溶態総量を比較した場合、水溶態LACAの総量, 水溶態VCAの総量および水溶態NVCAの総量は、ともに、Bw1層で高い値を示す時期が、年間の約半分あるいは半分以上を占めた(図6-3, 図6-5)。水溶態LACAの総量は、とくに7月から9月にかけての降雨量および土壌水分含量が高い時期

に、17試料中11試料についてAh1層よりもBw1層で高かった。これは、降雨の多い時期におけるLACAの表層から下層への移動と、土壤水分含量が多い時期における下層でのVCAの生産に起因していると推測した。

#### 6-4-4 低分子脂肪族カルボン酸の存在量に影響を与える因子

ここでは、Ah1層およびBw1層のそれぞれに関して、LACAの存在量と微生物生菌数、水分含量などの因子との関係について検討を行った。

まず、Ah1層における、VCAの総量およびNVCAの総量と微生物生菌数との関係について検討を行った(図6-7a)。細菌数との関係では、VCAの総量およびNVCAの総量ともに、ある特定の時期を除いた場合にのみ正の相関関係が認められた。細菌数とVCAの総量との間では、気温および地温の著しい上昇期間である1991年5月24日から7月22日までと9月2日の計6試料、および11月15日の1試料、合計7試料を除いた11試料については、相関係数が $r=0.667$ となり正の相関関係が認められた。細菌数とNVCAの総量との間では、度重なる台風と秋雨の影響で、断面の一部が水没した1991年9月16日から10月24日までの3試料を除く15試料については、相関係数が $r=0.332$ と低いことが認められた。

糸状菌数との同様な関係では、ある特定の期間を除いた場合のみ正の相関関係が認められた。糸状菌数とVCAの総量との間では、気温および地温の著しい下降期間である1991年8月3日から11月15日までの7試料を除く11試料については、相関係数が $r=0.955$ と高い相関関係が認められた。糸状菌数とNVCAの総量との間では、1991年9月16日から10月24日までの3試料のみを除く細菌数の場合と同様な15試料では、相関係数が $r=0.585$ となった(図6-7b)。また、糸状菌数とNVCAの総量の大部分を占めるシュウ酸の総量との間では、15試料について、相関係数が $r=0.819$ となり、高い相関関係が認められた(図6-8)。6-4-3項で論じたように、シュウ酸は堆積腐植層において糸状菌の代謝中間物質として多量に放出されることや、マット状の菌糸体を含む0-10cmの表層土における多

量のシュウ酸カルシウム塩の存在などが認められており (Graustein et al. 1977; Cromack et al. 1979), 本研究でも, 糸状菌のシュウ酸量に対する積極的な寄与が明らかとなった。

さらに, ギ酸の総量については, 生菌数との間には明らかな関係は認められないものの, シュウ酸の総量に占める吸着態シュウ酸量が比較的高い時期である1991年5月10日などの5試料を除く13試料では, シュウ酸の総量とギ酸の総量との間の相関係数が $r=0.734$ となり, 正の相関関係が認められた(図6-8)。4-4-2項で論じたように, 主に糸状菌によって生産されるシュウ酸塩ジカルボキシラーゼによるシュウ酸の脱炭酸によってギ酸が生成されることが指摘されており (Hodgkinson 1977), 表層付近で放出されたシュウ酸の一部から, このような菌体外酵素との反応によってギ酸が生じている可能性があると考えた。

次に, Bw1層における, VCAの総量およびNVCAの総量と微生物生菌数との関係についてAh1層と同様な検討を行った。しかし, VCAの総量およびNVCAの総量ともに, 細菌数あるいは糸状菌数との間に明確な関係は見出されなかった(図6-9)。これは, 6-4-3項で論じたように, Bw1層におけるVCAおよびNVCAの総量の変動が, Ah1層とは異なり, 下層でのLACAの生産と, 表層からのLACAの移動の両方の供給源が存在することに起因すると考えた。そこで, Bw1層における嫌気的条件下でのVCAの生産, あるいは表層からのVCAおよびNVCAの移動に関与する土壌水分との関係についてさらに検討を行った。

生土試料の水分含量とVCAの総量およびNVCAの総量との間では, 断面の一部が水没したことにより比較的水分含量が高くなった1991年9月16日以降の7試料を除く10試料についても, 明確な傾向はなかった(図6-10a)。しかし, 水溶態VCAおよびNVCAの総量との間では明確な傾向が認められた(図6-10b)。水分含量と水溶態VCAの総量との間では, 断面水没以降の7試料を除く10試料については, 相関係数が $r=0.807$ となり, 高い正の相関関係が認められた。なお, 断

面水没以降の7試料については関係は認められなかった。一方、水分含量と水溶態NVCAの総量との間で、水没以前の10試料については相関係数が $r=0.727$ となり、高い正の相関関係が認められた。しかし、断面水没以降の7試料については、相関係数が $r=-0.843$ と負の相関関係が認められ、過度の水分含量の増加が、断面下部へのNVCAの移動を促進していることと符合すると考えた。

#### 6-4-5 低分子脂肪族カルボン酸の形態別存在量に影響を与える因子

3-4-3項で論じたように、黒ボク土断面におけるLACAの形態別存在量には、土壌溶液pHおよび準晶質粘土鉱物や非晶質アルミニウム・鉄水酸化物に由来するアルミニウム・鉄量などの因子が影響を及ぼすことが認められた。そこで、本章の試料採取時期を異にする試料についても、pH(CE)とLACAの形態別存在量との関係について調べた。

まず、Ah1層では、pH(CE)として測定した水素イオン濃度と、VCAおよびNVCAの吸着率との間には関係は認められなかった(図6-11a)。しかし、酢酸の吸着率との間では、吸着率が0.1以下の4試料、および水素イオン濃度が他よりも高い2試料を除く12試料については、相関係数が $r=-0.619$ となり、負の相関関係が認められた。シュウ酸の吸着率との間でも、pH(CE)の変動が他の期間よりも著しかった1991年4月25日から6月21日までの5試料、および水素イオン濃度が他よりも高い2試料を除く11試料については、相関係数が $r=0.610$ となり、正の相関関係が認められた(図6-11b)。このことは、第3章で述べたように、土壌溶液pHの影響が明確に現われた結果であると考えた。つまり、陰イオン交換部位への吸着に際して、解離定数が高い酢酸( $pK=4.756$ )およびギ酸( $pK=3.752$ )を主とするVCAでは、これらのVCAが解離して負荷電を帯びた状態が多くなる相対的に高いpH(CE)で、また、解離定数が低いシュウ酸( $pK_1=1.271$ )およびクエン酸( $pK_1=3.128$ )を主とするNVCAでは、準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物表面の正荷電量の増加が生じる相対的に低いpH(CE)で、そ

れぞれ、吸着反応が生じるためと考えた。

次に、Bw1層では、pH(CE)として測定した水素イオン濃度とVCAの吸着率との間には明確な関係が認められなかった。しかし、NVCAの吸着率との間には、pH(CE)が他と比較して高い1991年8月3日と8月16日、および吸着率が0.2以下の1991年12月2日と1992年3月17日の合計4試料を除く12試料については、Ah1層と同様に、相関係数が $r=0.701$ と正の相関関係が認められた(図6-12a)。この傾向は、酢酸の吸着率との間では明確な関係が認められず、シュウ酸の吸着率との間では、12試料について相関係数 $r=0.366$ と相関関係は非常に弱いものの、正の関係が認められた(図6-12b)。このように、Bw1層において、VCAあるいは酢酸の吸着率と水素イオン濃度との間に明確な関係が見出されないことは、水分含量の増加に伴う水溶態酢酸量あるいは水溶態VCAの総量の増加による吸着率の低下が関与していることに起因すると考えた。すなわち、これらのLACAが、浸透水の移動に関与しない微細な孔隙中の液相に含まれ、移動あるいは吸着に関与しない状態で存在している可能性が示唆されたが、その存在部位などについては推測の域を脱しておらず、今後の検討が必要であると考えた。

#### 6-4-6 水溶態低分子脂肪族カルボン酸の総量とpHとの関係

黒ボク土、褐色森林土、ポドゾル性土および赤黄色土断面において検討したように、本章の試料採取時期を異にする試料についても、水溶態LACAの総量と土壤溶液pH(pH(CE))との関係について調べた。

しかしながら、Ah1層およびBw1層における水溶態LACAの総量とpH(CE)として測定した水素イオン濃度との間には、両層位ともに、明確な関係は認められなかった。また、Ah1層では、水素イオン濃度が他と比較して高い2試料を除く16試料についても、相関係数が $r=0.373$ となり、高い相関関係は認められなかった。さらに、Ah1層における水溶態VCAおよびNVCAの総量と水素イオン濃度との関係について検討を行ったが、水溶態VCAの総量との間では、上記

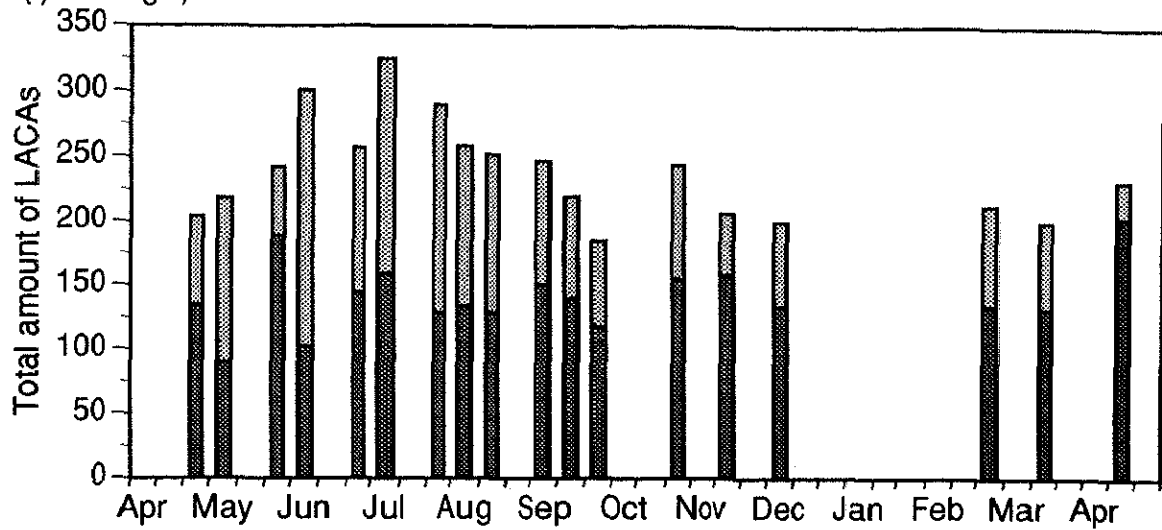


と同様の16試料については、相関係数が $r=0.434$ となり、弱い正の関係が認められるものの、明確な関係は見出されなかった。

以上のように、試料採取時期を異にする試料については、Bw1層では水溶態LACAの総量と土壤溶液pHの間には明確な関係が全く見出されず、Ah1層では、相関係数は低いものの、水溶態LACAの総量および水溶態VCAの総量との間で正の関係が認められ、土壤断面内の化学性の季節的変動に多少とも関与していることが示唆された。これまでに述べた断面分布とは異なり、季節的変動においては、試料採取前の降雨の影響、無機カチオン・アニオンの季節的変動の影響などが各試料間の相違に大きく関わるものが考えられ、その結果、あまり明確な関係としては見出されなかったものと考えた。

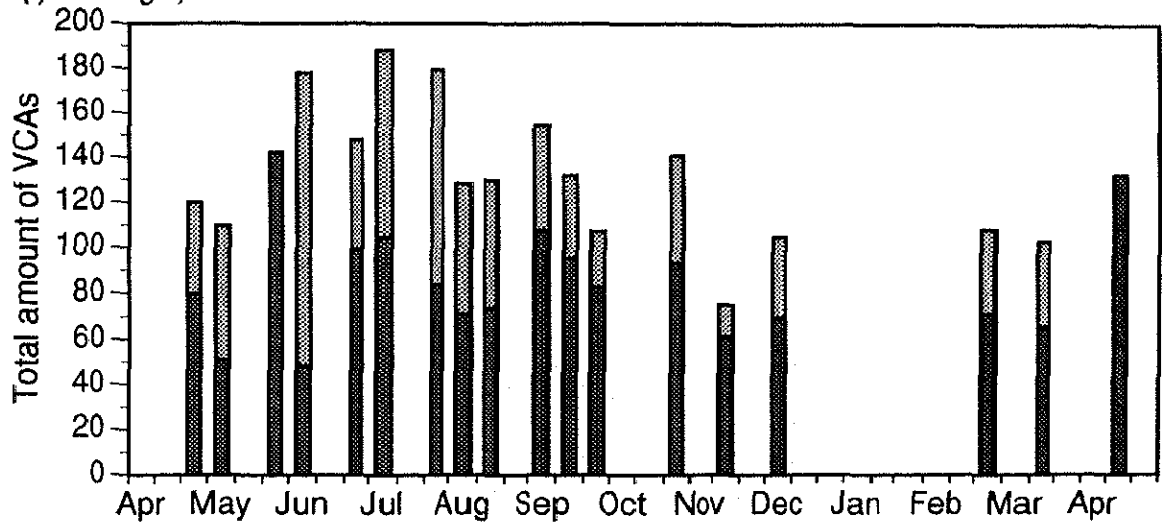
(a) Total amount of LACAs.

( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )



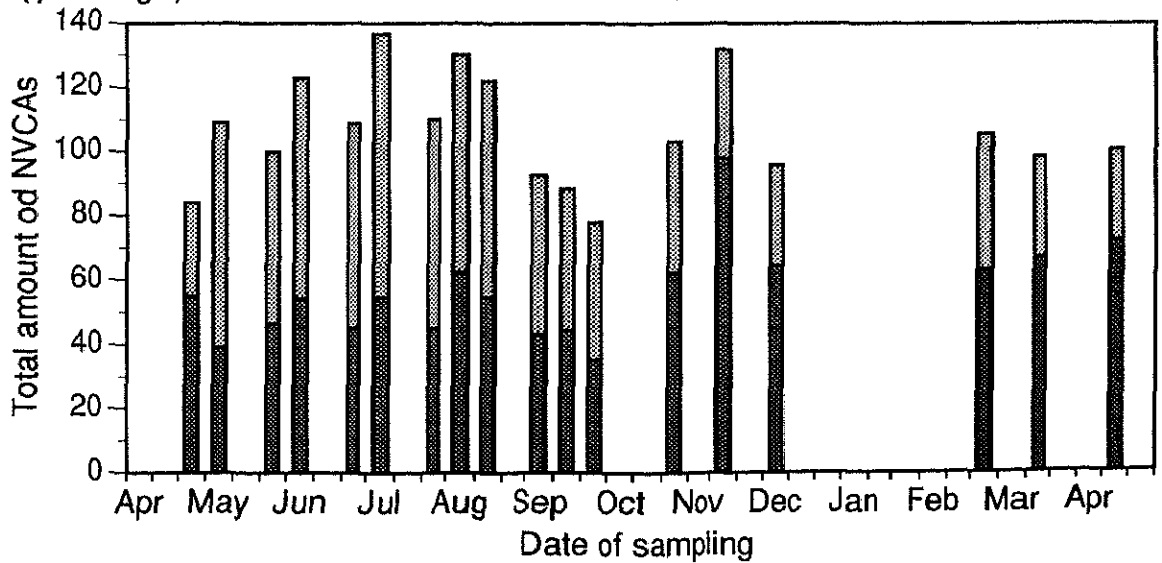
(b) Total amount of VCAs.

( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )



(c) Total amount of NVCAs.

( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )

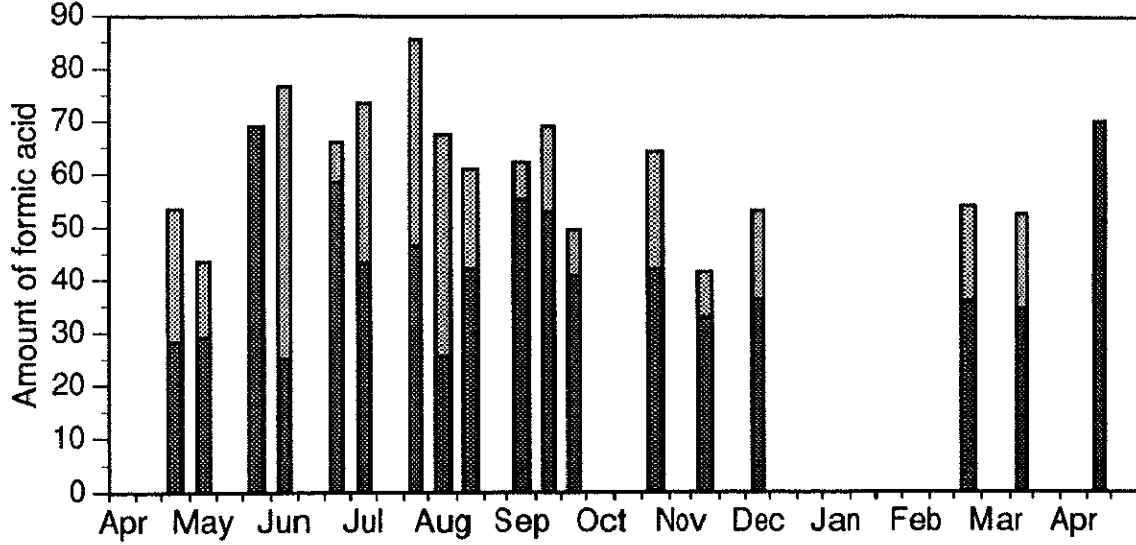


Water-soluble LACA    Adsorbed LACA

Fig. 6-3. Seasonal changes of total amount of (a)LACAs, (b)VCAs, and (c)NVCAs in Ah1 horizon.

(a) Amount of formic acid.

( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )



(b) Amount of acetic acid.

( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )

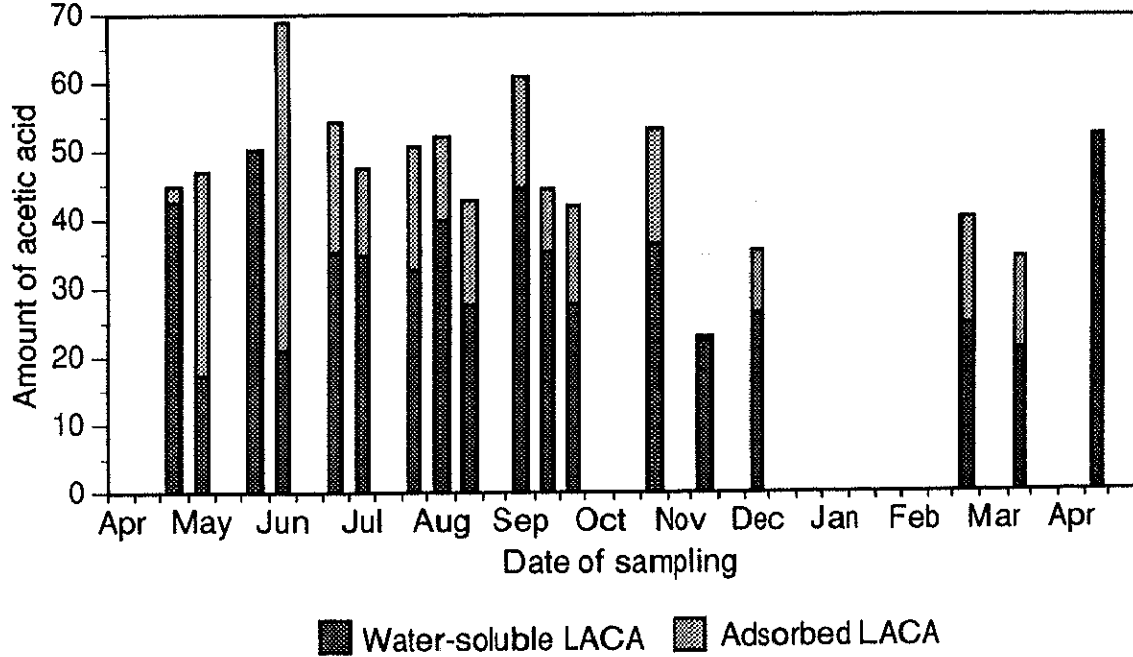
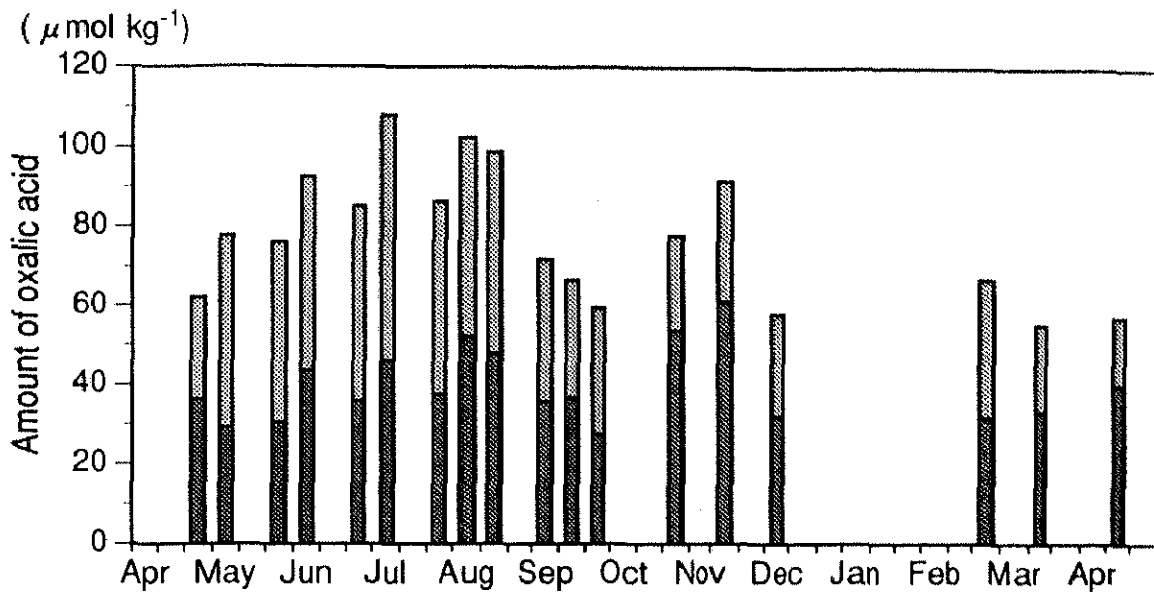


Fig. 6-4. Seasonal changes of amount of (a)formic acid and (b)acetic acid in Ah1 horizon.

(c) Amount of oxalic acid.



(d) Amount of citric acid.

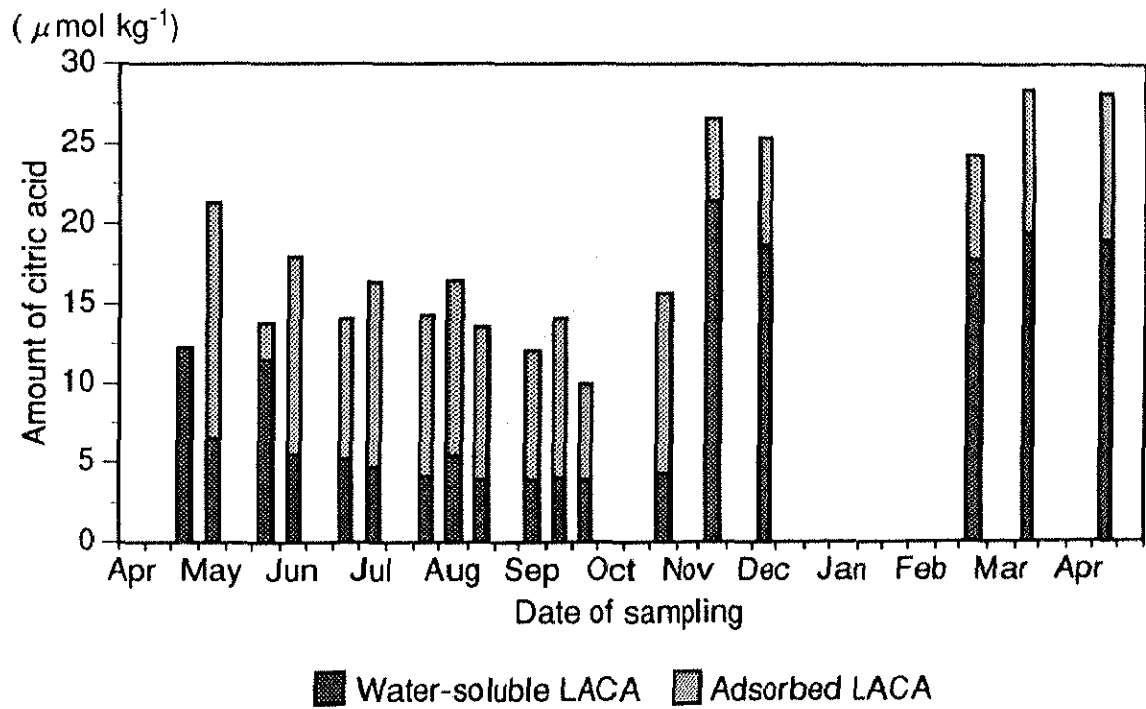
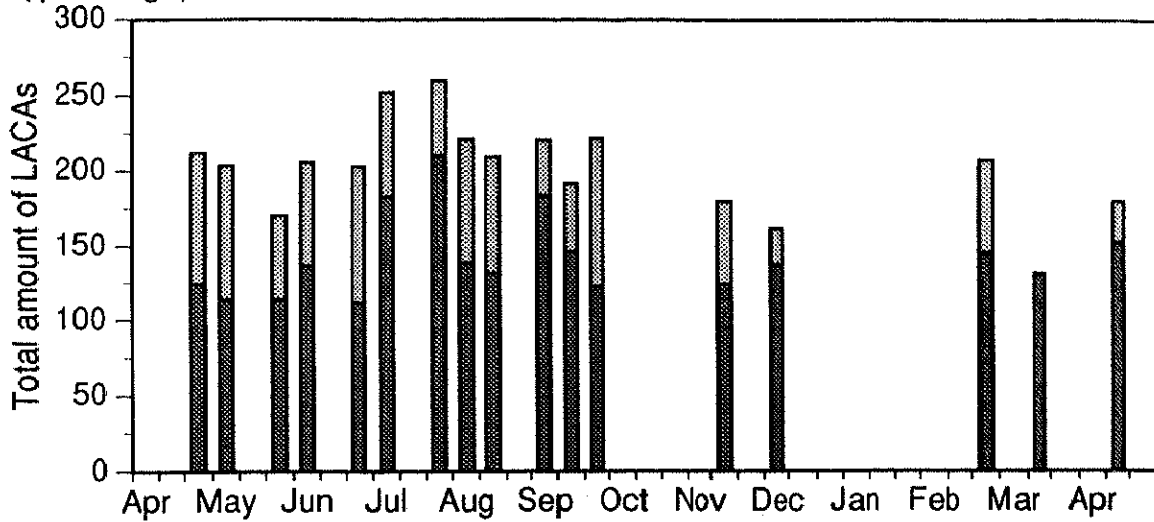


Fig. 6-4(continued). Seasonal changes of amount of (c)oxalic acid and (d)citric acid in Ah1 horizon.

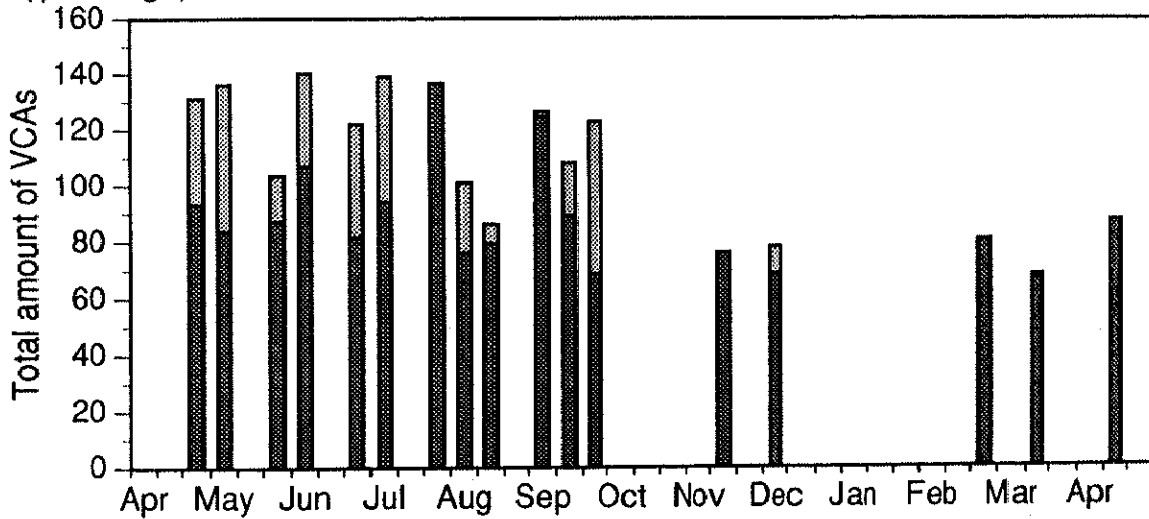
(a) Total amount of LACAs.

( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )



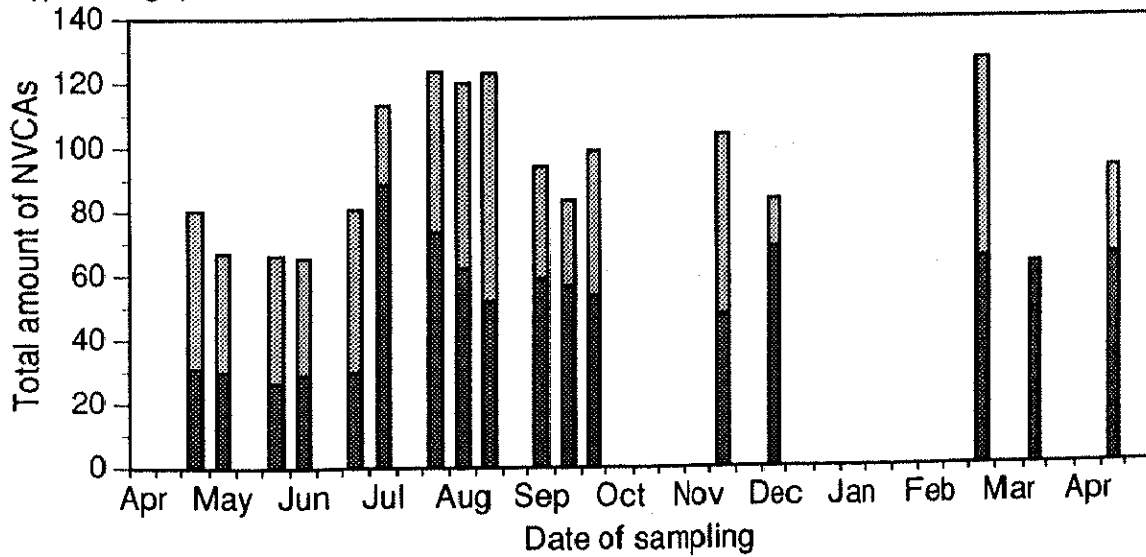
(b) Total amount of VCAs.

( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )



(c) Total amount of NVCAs.

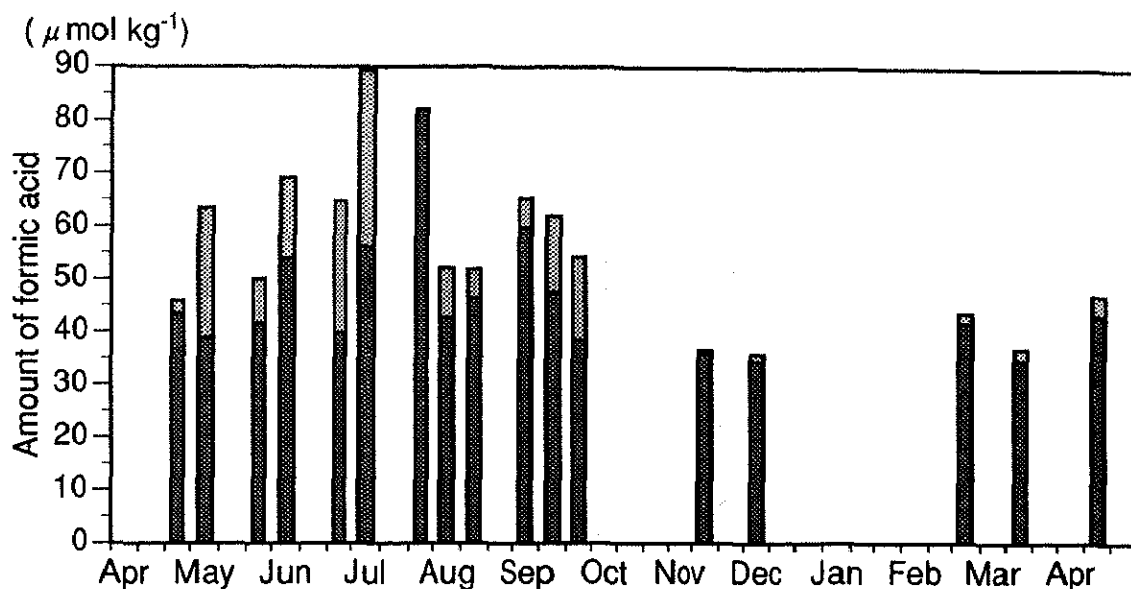
( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )



■ Water-soluble LACA    ▨ Adsorbed LACA

Fig. 6-5. Seasonal changes of total amount of (a)LACAs, (b)VCAs, and (c)NVCAs in Bw I horizon.

(a) Amount of formic acid.



(b) Amount of acetic acid.

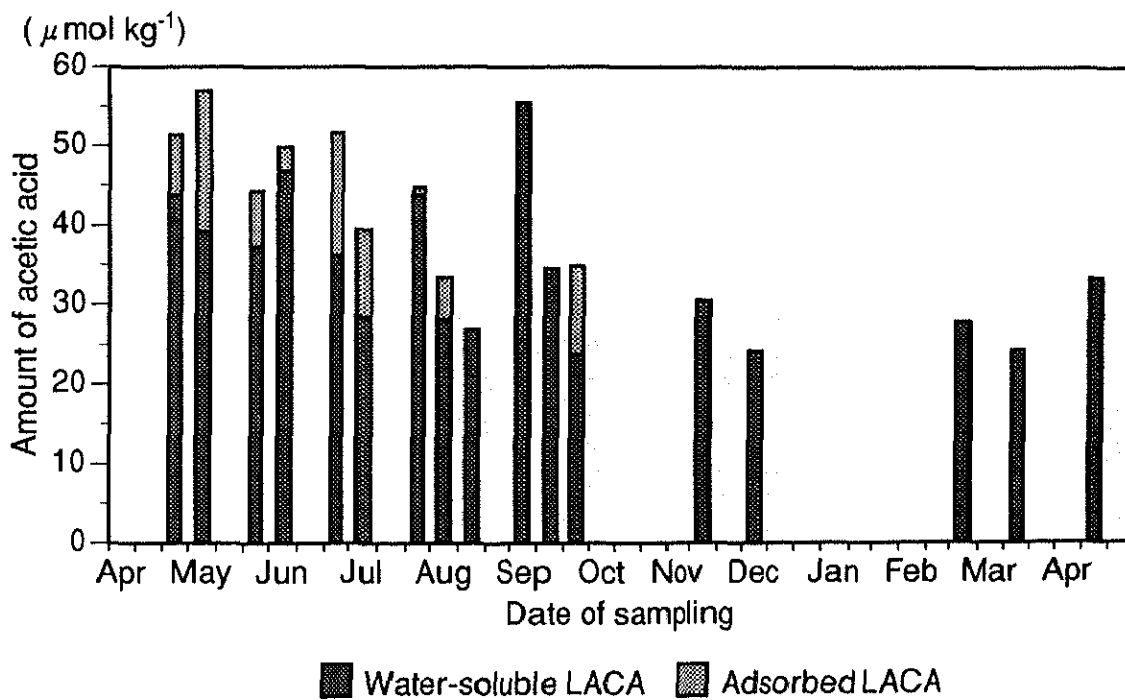
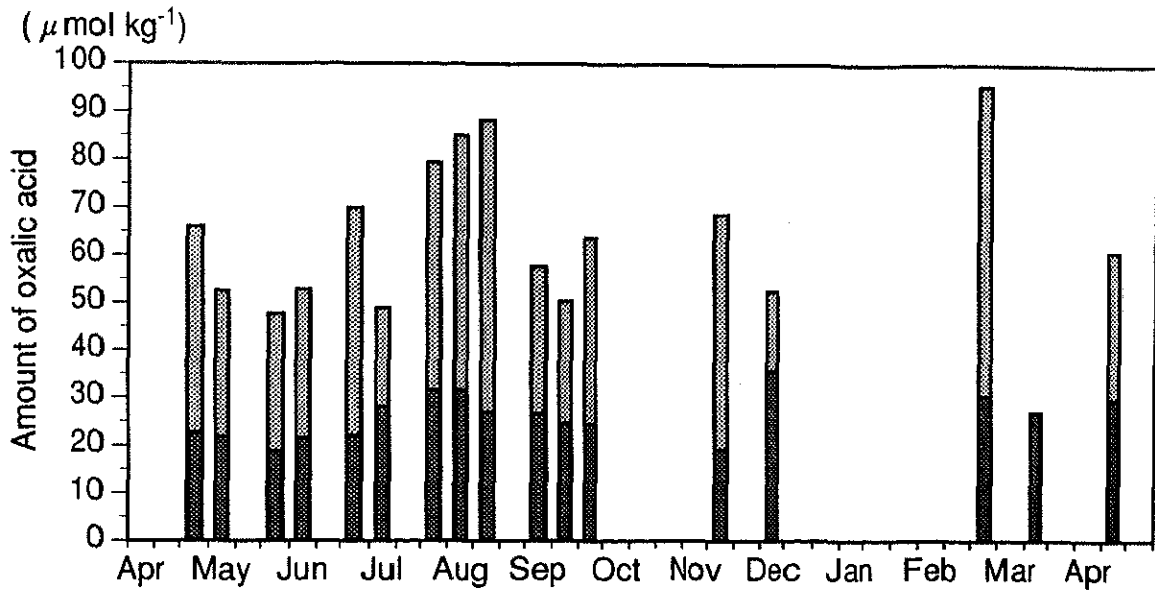


Fig. 6-6. Seasonal changes of amount of (a)formic acid and (b)acetic acid in Bw1 horizon.

(c) Amount of oxalic acid.



(d) Amount of citric acid.

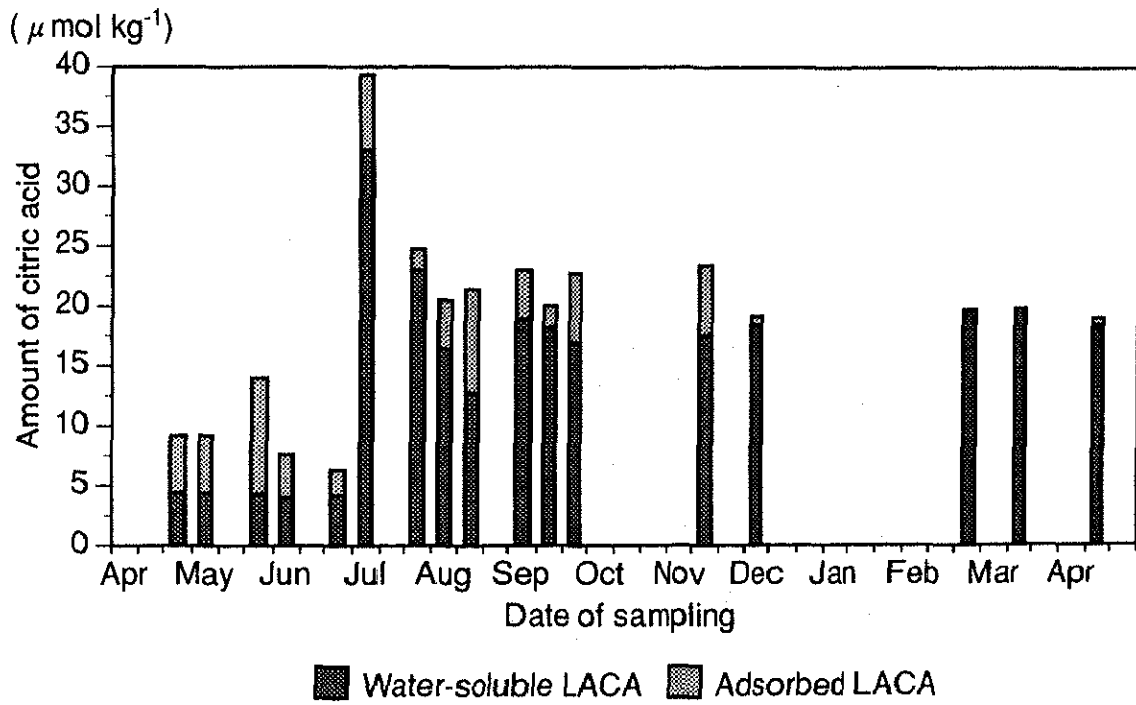
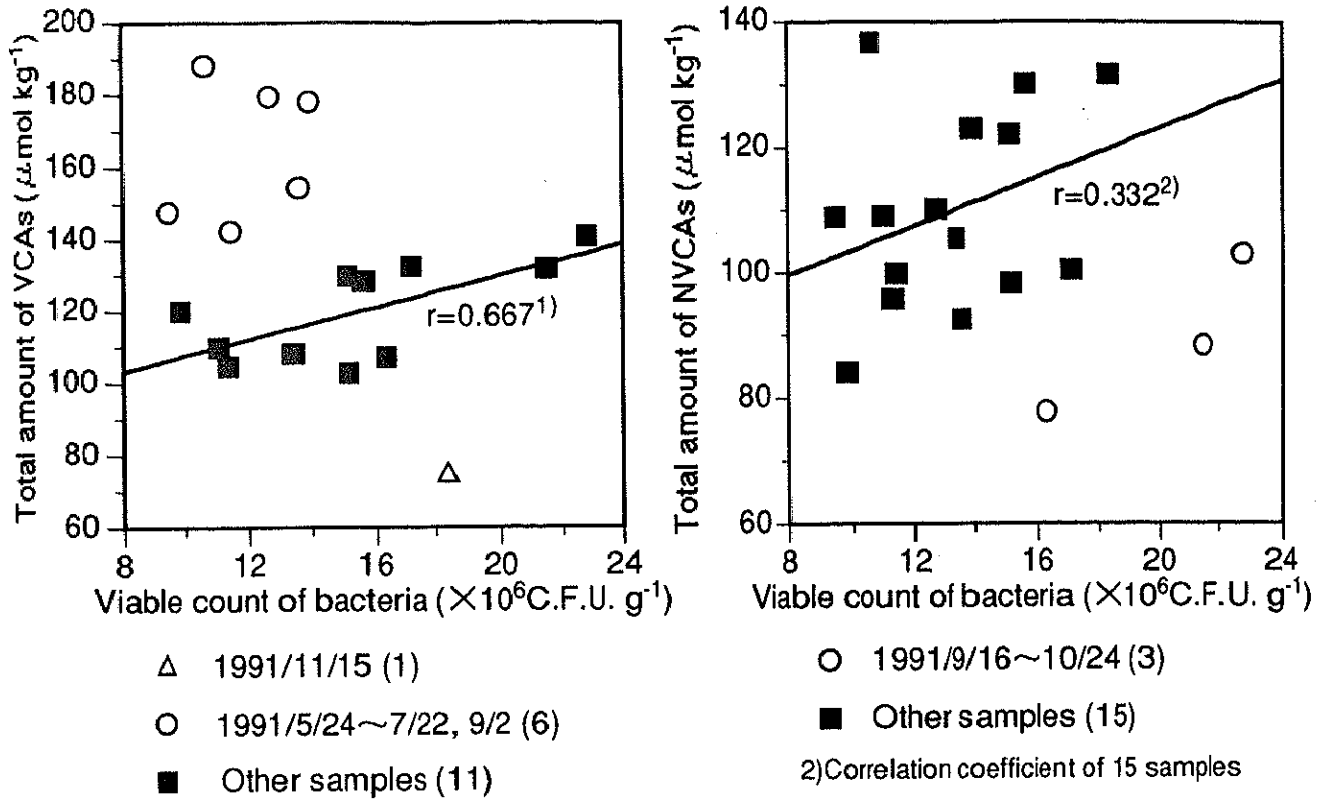


Fig. 6-6(continued). Seasonal changes of amount of (c)oxalic acid and (d)citric acid in Bw1 horizon.

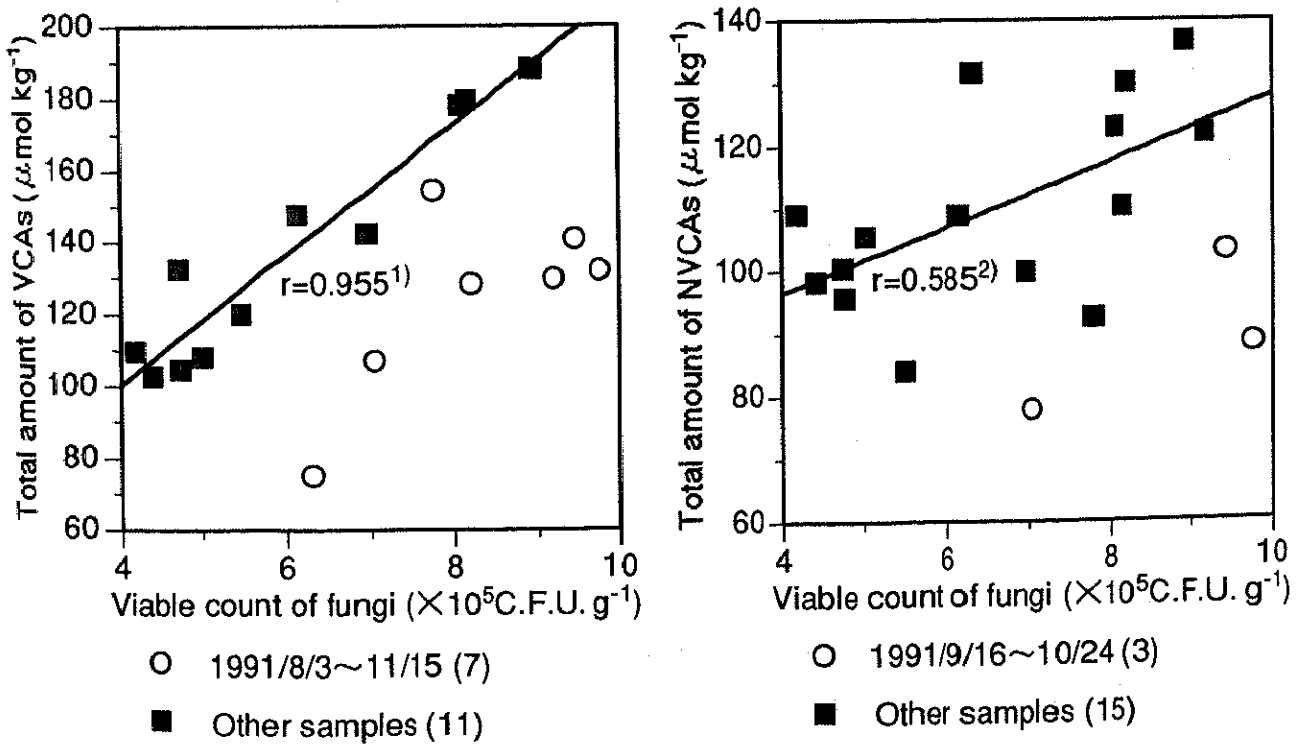
(a) Correlation of viable count of bacteria with total amount of VCAs(left) and NVCAs(right).



1)Correlation coefficient of 11 samples

2)Correlation coefficient of 15 samples

(b) Correlation of viable count of fungi with total amount of VCAs(left) or NVCAs(right).



1)Correlation coefficient of 11 samples

2)Correlation coefficient of 15 samples

Fig. 6-7. Correlation of viable count of (a)bacteria, and (b)fungi, with total amount of VCAs or NVCAs in Ah1 horizon.



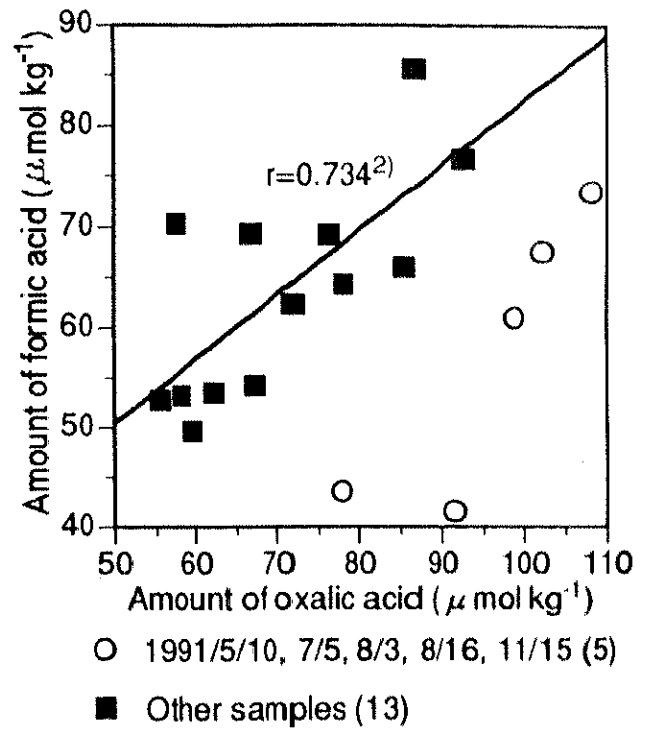
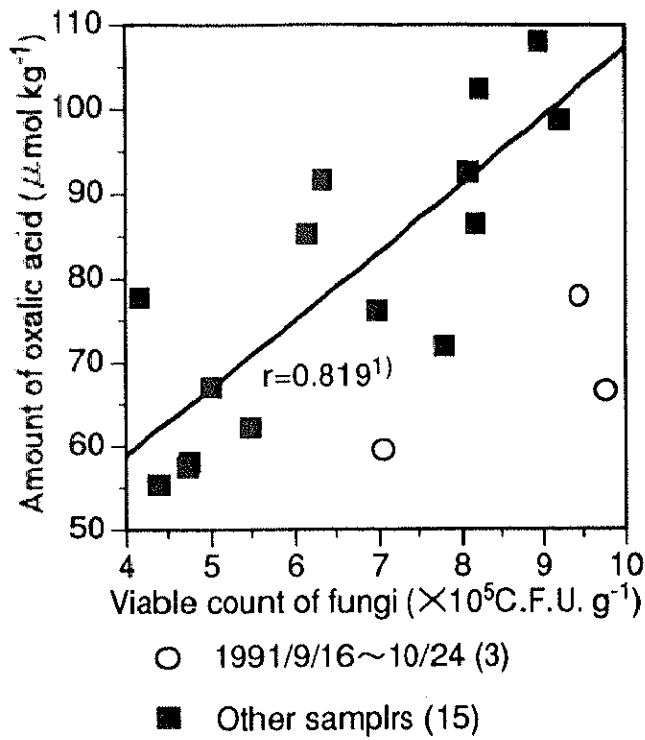


Fig. 6-8. Correlation of viable count of fungi with amount of oxalic acid (left), and correlation of amount of oxalic acid with amount of formic acid (right), in Ah1 horizon.

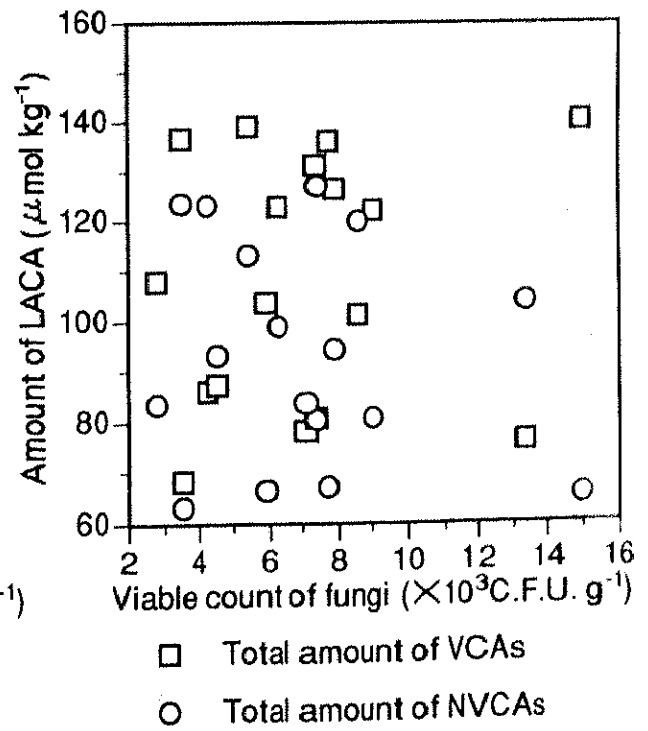
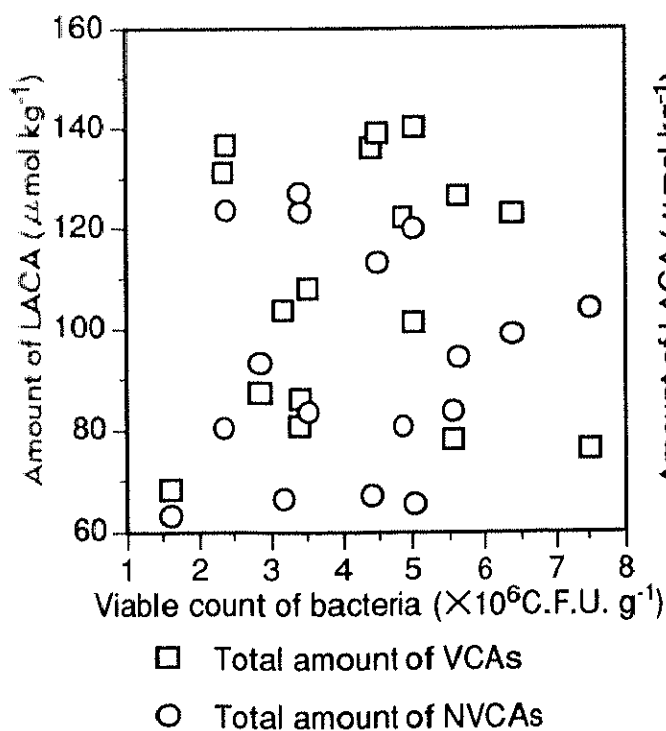
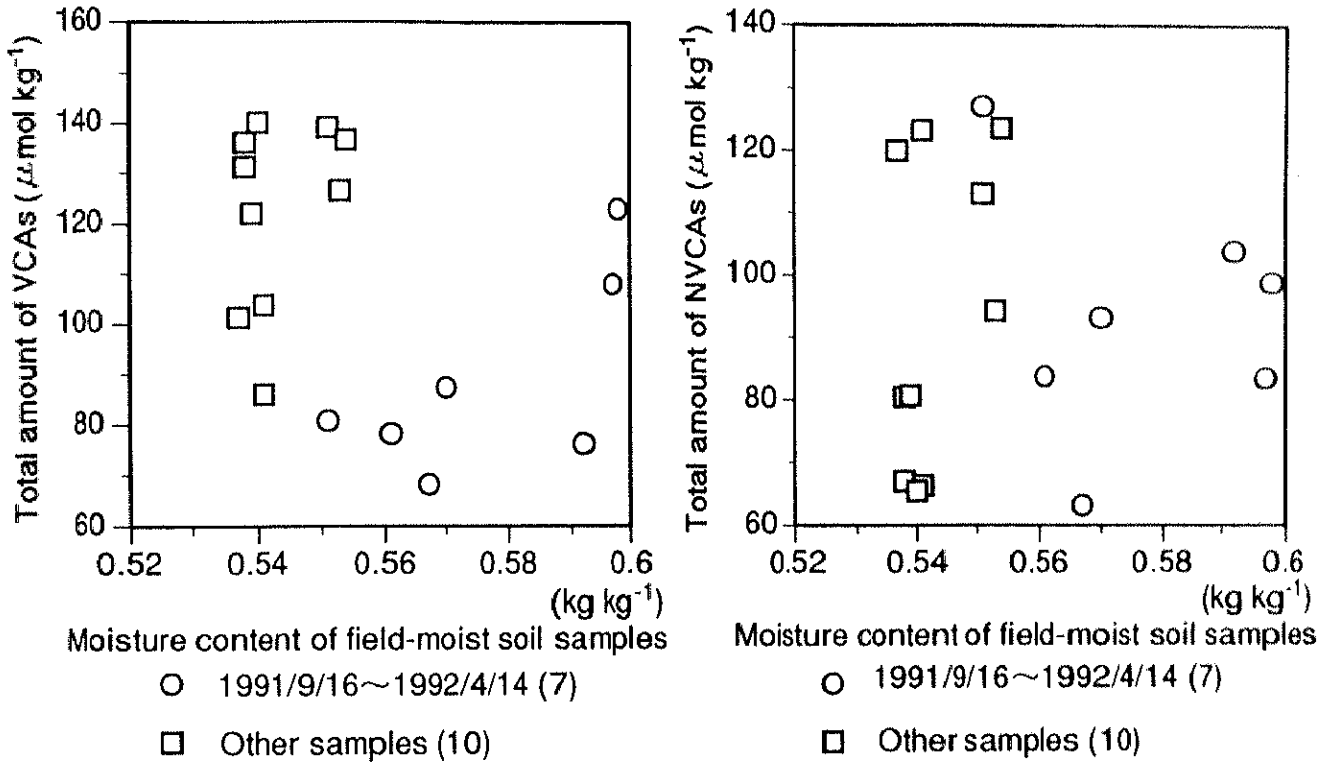


Fig. 6-9. Correlation of viable count of bacteria(left) and fungi(right) with total amount of VCAs or NVCAs in Bw1 horizon.

(a) Correlation of moisture content of field-moist soil samples with total amount of VCAs(left) or NVCAs(right).



(b) Correlation of moisture content of field-moist soil samples with total amount of water-soluble VCAs(left) or NVCAs(right).

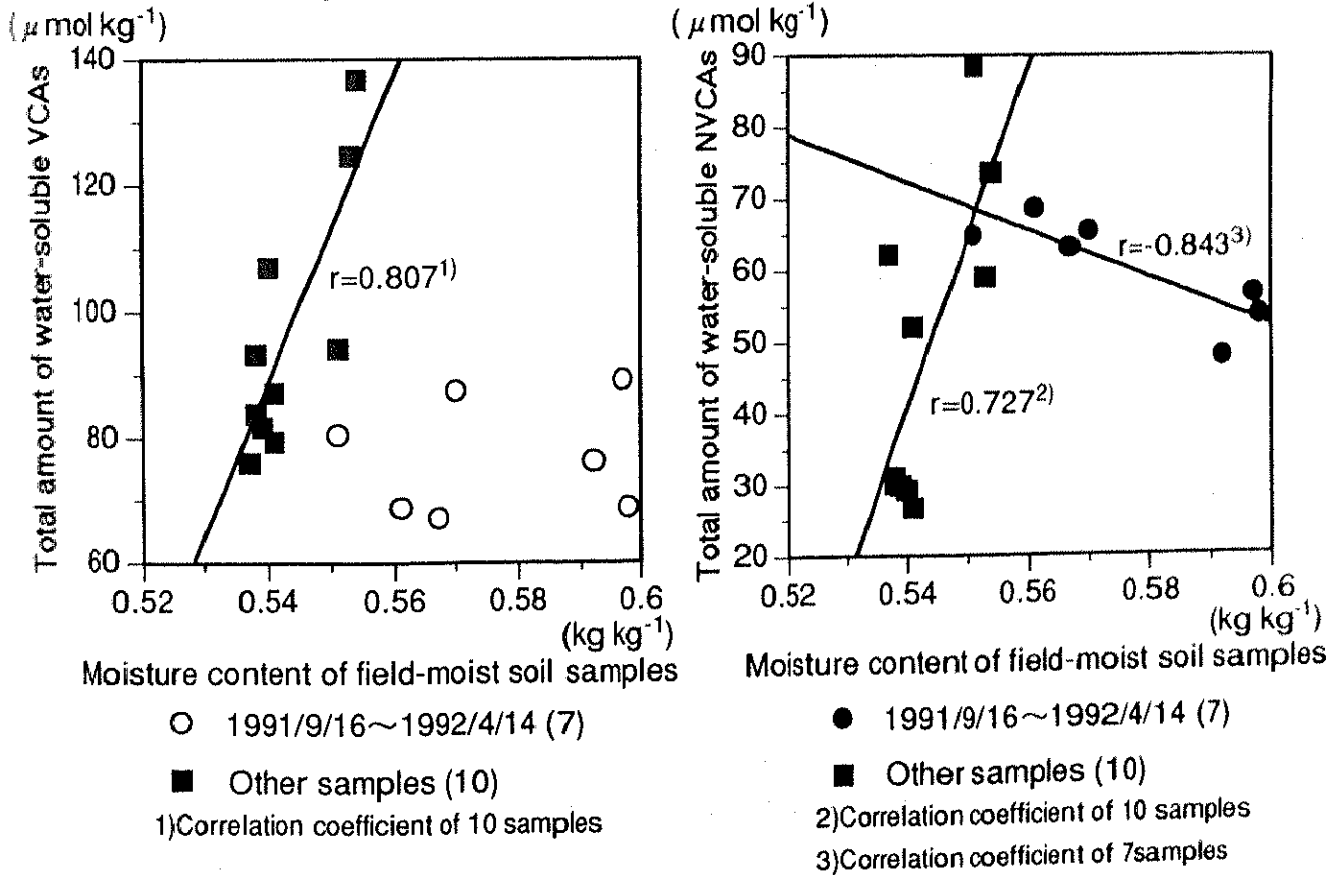
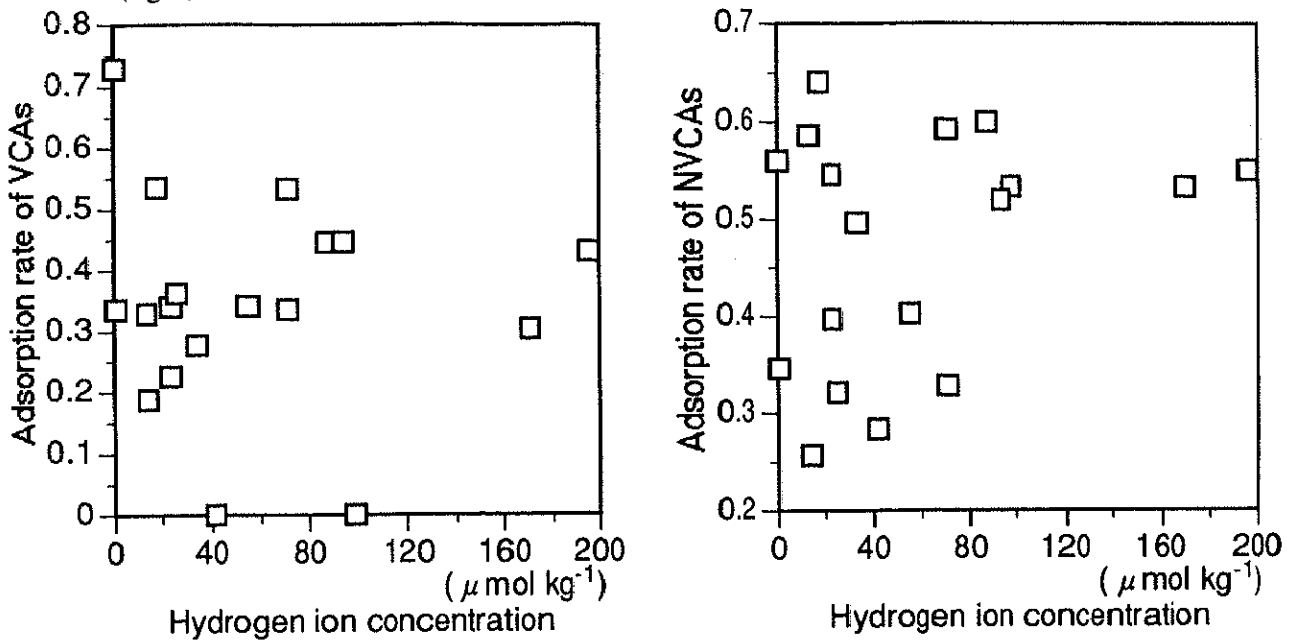
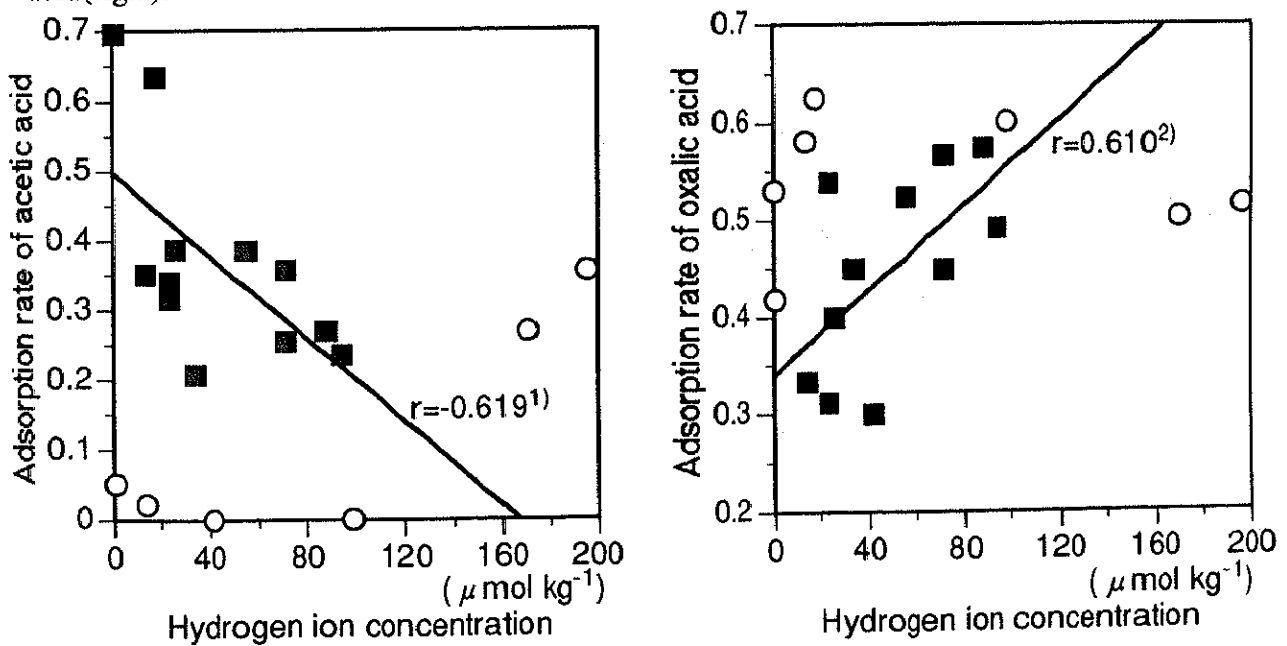


Fig. 6-10. Correlation of moisture content of field-moist soil samples with (a) total amount of VCAs or NVCAs, and (b) total amount of water-soluble VCAs or NVCAs, in Bw1 horizon.

(a) Correlation of hydrogen ion concentration with adsorption rate of VCAs(left) or NVCAs(right).



(b) Correlation of hydrogen ion concentration with adsorption rate of acetic acid(left) or oxalic acid(right).



○ 1991/4/25, 5/24, 8/16, 9/2, 11/15, 1992/4/14 (6)

■ Other samples (12)

1)Correlation coefficient of 12 samples

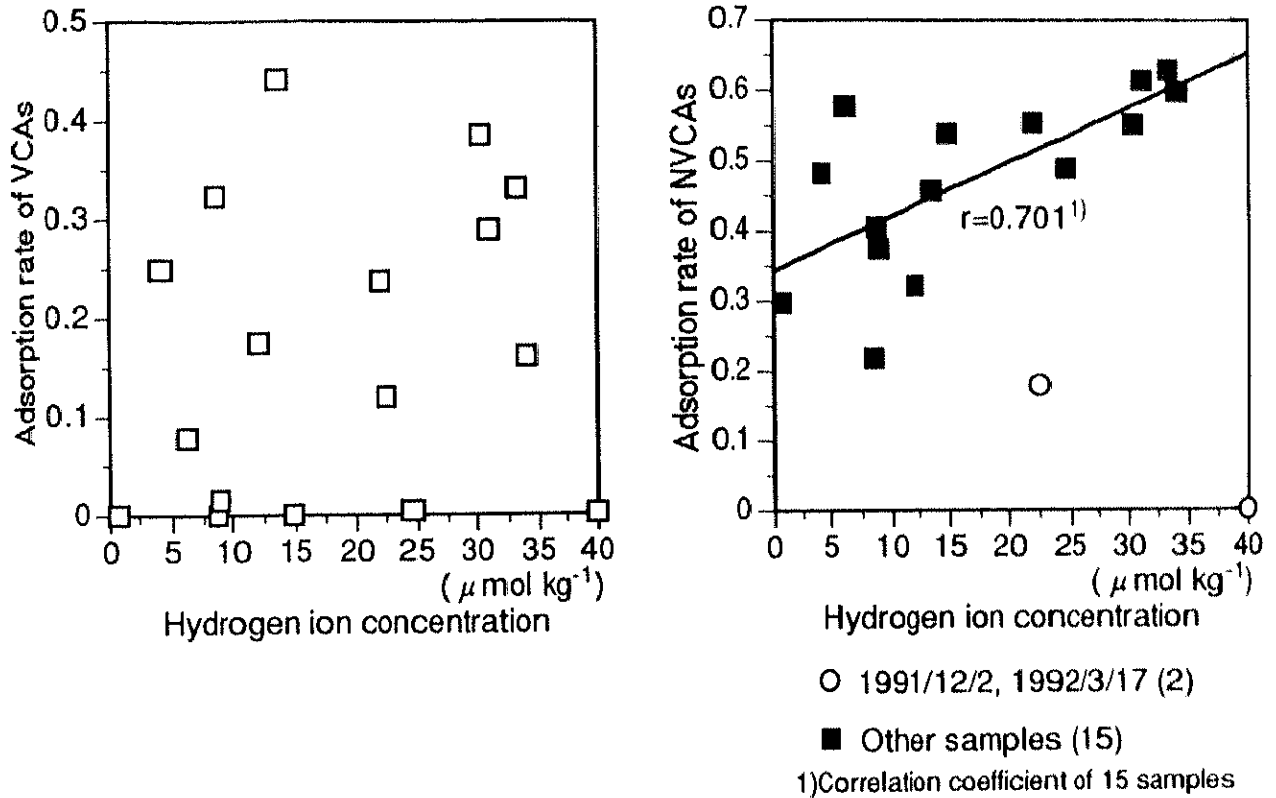
○ 1991/4/25~6/21, 8/16, 9/2 (7)

■ Other samples (11)

2)Correlation coefficient of 11 samples

Fig. 6-11. Correlation of hydrogen ion concentration measured as soil solution pH with adsorption rate of (a)VCAs or NVCAs, and (b)acetic acid or oxalic acid, in Ah1 horizon.

(a) Correlation of hydrogen ion concentration with adsorption rate of VCAs(left) or NVCAs(right).



(b) Correlation of hydrogen ion concentration with adsorption rate of acetic acid(left) or oxalic acid(right).

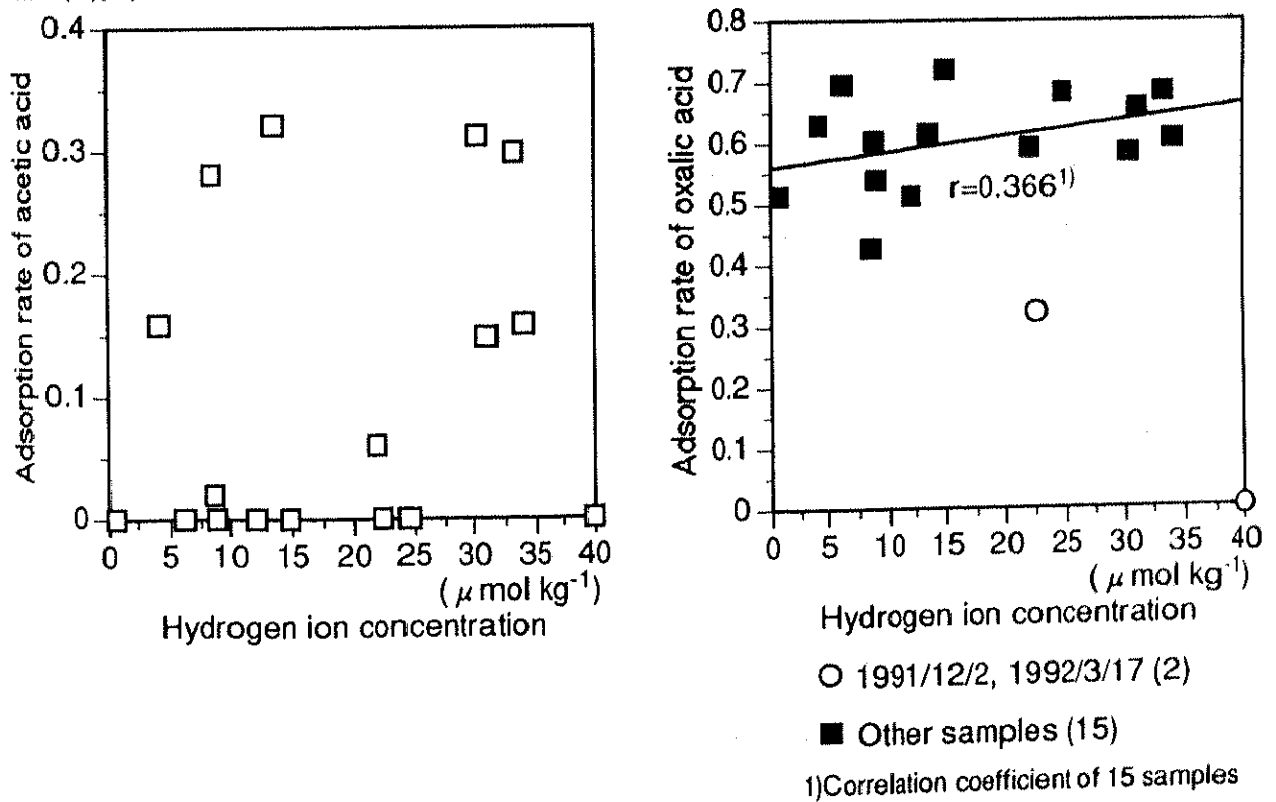


Fig. 6-12. Correlation of hydrogen ion concentration measured as soil solution pH with adsorption rate of (a) VCAs or NVCAs, and (b) acetic acid or oxalic acid, in Bw1 horizon.

## 6-5 要約

茨城県筑波台地に分布する淡色黒ボク土のAh1層およびBw1層における低分子脂肪族カルボン酸(LACA)の存在量, 形態別存在量および組成から見た季節的変動について, 得られた結果とその考察を以下に要約した。

①Ah1層におけるLACA量の季節的変動では, 総量が $184.7 \sim 324.7 \mu\text{mol/kg}$ の範囲で変動が認められ, 7月上旬に最高値を, 9月下旬に最低値をそれぞれ示した。年間の季節的変動傾向を見ると, 春から秋にかけて夏に最高値を示す時期を持つ増減傾向が認められ, 晩秋から早春の冬を中心とした期間では, 大きな変動傾向は認められなかった。

②Ah1層におけるギ酸および酢酸を主とする揮発性LACA(VCA)の総量の季節的変動では, 年間の季節的変動傾向が, LACAの総量のそれと比較的よく似ており, 春から秋にかけて大きく変動し, 7月上旬に最高値を, 11月中旬に最低値を示した。しかしながら, 水溶態と吸着態の割合が大きく変動し, 細かい変動が認められた。

③Ah1層におけるシュウ酸およびクエン酸を主とする不揮発性LACA(NVCA)の総量の季節的変動では, 7月上旬および11月中旬に高い値を示し, 9月下旬に最低値を示した。年間の季節的変動傾向は, LACAの総量あるいはVCAの総量のそれとは異なり, 4月から9月にかけては7月上旬に最高値を示す時期を持つ増減傾向を, さらに9月から翌4月にかけても11月中旬に最高値を示す時期を持つ増減傾向が認められた。

④Bw1層におけるLACAの総量, VCAの総量およびNVCAの総量の季節的変動では, LACAの総量の年間の季節的変動傾向は, 7月に総量が高くなる傾向が認められるものの, 最高値を示す時期を持つ明確な増減傾向は認められず, VCAおよびNVCAの総量については, 変動の規則性はあまり見出されなかった。

⑤水溶態と吸着態を合わせた総量は, LACAの総量, VCAおよびNVCAの総

量のいずれについても、ほとんど全ての時期を通してAh1層の方がBw1層よりも高い値を示した。しかしながら、水溶態LACAの総量、水溶態VCAおよびNVCAの総量は、Bw1層の方が高い値を示す時期が約半分あるいは半分以上を占め、降雨の多い期間のLACAの表層から下層への移動や、水分含量が高い期間の下層でのVCAの生産などに起因していることが示唆された。

⑥LACAの存在量と組成に影響を与える因子が、Ah1層とBw1層で異なることが明らかとなった。Ah1層では、微生物生菌数との間に関係が認められ、VCAの存在量には、ある特定の時期を除いた期間で細菌数と糸状菌数が、NVCAの存在量には、ほとんど全ての時期を通して糸状菌数が影響を及ぼしていることが示唆された。とくに、糸状菌のシュウ酸量に対する積極的な寄与が明らかとなった。一方、Bw1層では、生土試料の水分含量と水溶態VCAおよびNVCAの総量との間にそれぞれ関係が認められた。

⑦LACAの存在形態に影響を与える因子が、VCAとNVCAで異なることが明らかとなった。Ah1層では、土壤溶液pHとして測定した水素イオン濃度と酢酸の吸着率との間には負の相関関係が、シュウ酸の吸着率との間には正の相関関係が認められた。Bw1層では、NVCAの吸着率との間に正の関係が認められたが、VCAの吸着率との間に明確な関係は認められなかった。

⑧水溶態LACAの総量と土壤溶液pHとして測定した水素イオン濃度との間には、Ah1層およびBw1層ともに、明確な関係が認められなかった。これまでに論じた断面分布とは異なり、季節的変動においては、他の因子の影響が各試料間の相違に大きく関与することに起因すると考えられた。

## 第7章 堆積腐植層試料の土壌への添加・培養に伴う低分子脂肪族カルボン酸の変動

本章では、前章までに述べた、フィールドから得られた森林土壌における低分子脂肪族カルボン酸の分布と変動に関するいくつかの知見を、さらに明らかにすることを目的にして、森林土壌の堆積腐植層試料の土壌への添加・培養に伴う低分子脂肪族カルボン酸の変動についての室内モデル実験を行い、土壌中の低分子脂肪族カルボン酸の存在量および組成を支配する因子について調べることを目的とした。

### 7-1 実験材料

#### 7-1-1 供試土壌

堆積腐植層試料の添加・培養に際しては、茨城県つくば市の筑波大学農林技術センター内休耕地の淡色黒ボク土Ap層(0-10cm)から採取した試料を用いた。この試料は、落葉、厩堆肥、作物残さなどの粗大有機物の供給が少いために有機物の添加・培養の影響がより強く現れると考えられること、さらに比較的均一な試料を多量に採取できることなどの理由から本実験に供試した。採取した試料は風乾細土(<2mm)を調製して保存した。

#### 7-1-2 堆積腐植層試料

以下の森林土壌から採取した堆積腐植層試料5種類を風乾し、小型粉碎器で粉碎した試料(<0.5mm)を用いた。なお、供試試料は第4章で述べた酸性褐色森林土および典型的ポドゾル性土断面と同一断面より採取した。なお、あらかじめCNコーダー(柳本MT-500)により分析した、風乾試料の全炭素量および全窒素量は以下の通りであった。

## 1. 典型的ポドゾル性土

採取地点：埼玉県秩父郡大滝村十文字峠

採取層位および全炭素・窒素量：

Oi層；全炭素量 $513\text{g kg}^{-1}$ ，全窒素量 $14.8\text{g kg}^{-1}$ ，C/N比34.6

Oe層；全炭素量 $500\text{g kg}^{-1}$ ，全窒素量 $15.6\text{g kg}^{-1}$ ，C/N比32.1

Oa層；全炭素量 $461\text{g kg}^{-1}$ ，全窒素量 $16.6\text{g kg}^{-1}$ ，C/N比27.7

## 2. 酸性褐色森林土 (I)

採取地点：埼玉県秩父郡大滝村赤沢

採取層位および全炭素・窒素量：

Oe層；全炭素量 $427\text{g kg}^{-1}$ ，全窒素量 $17.9\text{g kg}^{-1}$ ，C/N比23.9

## 3. 酸性褐色森林土 (II)

採取地点：埼玉県秩父郡大滝村赤沢

採取層位および全炭素・窒素量：

Oe層；全炭素量 $474\text{g kg}^{-1}$ ，全窒素量 $20.3\text{g kg}^{-1}$ ，C/N比23.4

なお、堆積腐植層は、有機物の分解程度により、上からOi層、Oe層、Oa層の3層に細分される(Soil Survey Staff 1992)。Oi層は、最上部にあるほとんど分解していない落葉層、Oe層は、分解がやや進んでいるが、まだ元の植物組織が肉眼で認められる落葉層、Oa層は、肉眼で植物の組織が認められないまでに分解の進んだ層で、体積当りの繊維含量により(Oi層40%以上、Oe層17~40%、Oa層17%以下)特徴付けられる(Soil Survey Staff 1992)。また、落葉の分解が進行するほど、炭素の無機化によりC/N比が低くなる傾向があり、上記のデータと符合している。



## 7-2 実験方法

### 7-2-1 培養方法および条件

培養方法は以下の通りである。まず、乾土50g相当の風乾細土と乾土の5%相当(風乾試料として2.5g)の堆積腐植層試料を500mL容のポリプロピレン製瓶に取り、よく混和した。そこに最大容水量の約60%ないし80%となるように超純水を加え、再びよく混和した後、瓶の上をアルミホイルでおおい(アルミホイルには針で数ヶ所穴を開ける)、培養器(28℃)で静置培養を行った。

未添加および5種類の堆積腐植層試料添加の計6処理については、最大容水量の約60%の水分含量で、0, 1, 2, 4週間にわたって28℃で静置培養を行った。さらに、水分含量の相違による影響について検討を行うために、未添加および3種類のOe層試料の計4処理については、最大容水量の約80%の水分含量で、同様の期間にわたって静置培養を行った。なお、0週間は前培養として1日間培養を行い、また1, 2, 4週間目に関しては約1週間おきに水分補給を行った。

### 7-2-2 低分子脂肪族カルボン酸の定量

培養後の各試料について、2-2節で述べた定量法に準じて低分子脂肪族カルボン酸の定量分析を行った。ただし超純水による抽出は行わず、培養後の500mLポリプロピレン製瓶にリン酸緩衝液を所定量加えて抽出を行い、その後は定法に従ってLACAの分析を行った。

### 7-2-3 一般理化学性および微生物生菌数

上記に示した培養方法の1/5のスケール、すなわち100mL容の容器に土壌試料、堆積腐植層試料および水を、それぞれ、1/5量混和し、同一の培養器で培養を行った試料を用いた。

#### 1)pH

1/5スケールの培養後の試料10gに超純水40mLを加え、振とう(30min)およびロ

過(アドバンテック #5C)を行い, 得られた口液(水抽出液)のpHをガラス電極法により測定した。

## 2)水抽出液の吸光度

上記pHの測定で得られた水抽出液の一部を, 孔径0.45  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルター(アドバンテック DISMIC-25)を用いて再度口過し, 得られた口液について254nmにおける吸光度(HITACHI U-3210)を測定した。なお, この低波長における吸光度は, 溶液中の腐植酸あるいはフルボ酸を含む溶存有機物の評価に用いられており(Traina et al. 1990), また, 土壌浸出液中の溶存有機炭素(DOC)と254nmにおける吸光度との間に高い正の相関関係が認められている(Amrhein et al. 1992)。そこで, 本研究ではこの254nmにおける吸光度を, 水抽出液中の溶存有機炭素(DOC)に相当する目安として測定した。

## 3)微生物生菌数

1/5スケールの土壌試料を用いて, 6-2-2項と同様に希釈平板法により細菌および糸状菌の生菌数を測定した。

### 7-3 結果

#### 7-3-1 一般理化学性および微生物生菌数

各堆積腐植層試料添加処理および各培養期間で得られた1/5スケール培養の試料について、水抽出液のpH、254nmにおける吸光度(A<sub>254</sub>)、細菌および糸状菌の生菌数の分析結果をまとめて表7-1に示した。

#### 7-3-2 低分子脂肪族カルボン酸の存在量

各培養試料中の10種類の低分子脂肪族カルボン酸(LACA)量、LACA酸の総量、揮発性LACA(VCA)の総量、不揮発性LACA(NVCA)の総量について、水分条件別に得られた結果を表7-2および表7-3に示した。

なお、これら一般理化学性、微生物生菌数およびLACAの存在量について得られた結果についての論議は、7-4節においてLACAの総量、各LACAの量と組成、それらの存在量や土壌の化学的あるいは生物学的性質との関係という観点から考察を行うため、ここでは省略した。

Table 7-1. Some chemical and biological properties of soil samples obtained in each period of incubation.

Incubation period(weeks)	pH				A <sub>254</sub> *			
	0	1	2	4	0	1	2	4
<u>60% of maximum water capacity</u>								
Blank	4.59	4.62	4.80	4.58	423	256	224	249
Podzolic soil								
Oi	4.77	4.53	4.76	4.55	1138	564	506	470
Oe	4.65	4.50	4.68	4.51	871	449	392	383
Oa	4.61	4.54	4.55	4.43	793	375	358	350
Brown Forest soil ( I )								
Oe	4.65	4.51	4.56	4.47	794	427	368	354
Brown Forest soil ( II )								
Oe	4.55	4.53	4.51	4.43	923	529	446	425
<u>80% of maximum water capacity</u>								
Blank	4.67	4.61	4.58	4.50	367	279	271	222
Podzolic soil								
Oe	4.59	4.57	4.57	4.53	801	475	438	368
Brown Forest soil ( I )								
Oe	4.56	4.53	4.52	4.51	675	452	418	333
Brown Forest soil ( II )								
Oe	4.56	4.53	4.49	4.47	892	536	533	393
Incubation period(weeks)	V.C. of fungi**				V.C. of bacteria**			
	0	1	2	4	0	1	2	4
<u>60% of maximum water capacity</u>								
Blank	4.33	4.42	4.77	5.51	7.62	7.61	7.77	7.74
Podzolic soil								
Oi	4.33	5.82	6.06	6.05	7.91	8.08	8.02	7.97
Oe	4.17	5.65	5.82	5.90	7.62	7.93	7.95	7.85
Oa	4.20	5.38	5.72	5.82	7.81	7.92	7.90	7.85
Brown Forest soil ( I )								
Oe	4.03	5.58	5.66	5.77	7.81	7.96	7.83	7.87
Brown Forest soil ( II )								
Oe	3.98	5.64	5.79	5.79	7.98	7.99	7.83	7.93
<u>80% of maximum water capacity</u>								
Blank	4.31	4.75	4.53	4.90	7.90	7.75	7.84	7.83
Podzolic soil								
Oe	4.40	5.39	5.38	5.45	8.02	8.21	8.10	8.03
Brown Forest soil ( I )								
Oe	4.33	5.14	5.20	5.38	8.08	8.10	8.07	8.00
Brown Forest soil ( I )								
Oe	4.40	5.28	5.52	5.42	8.17	8.22	8.05	8.04

\*A<sub>254</sub>, absorbance of water extract from incubated soil samples at 254nm.

\*\*V.C. of fungi, V.C. of bacteria, viable count of fungi and bacteria measured with the dilution-plate method.

Table 7-2. Amount of LACAs in the soil samples obtained in each period of incubation where moisture content was maintained at 60% of maximum water capacity.

Incubation period (weeks)	— $\mu\text{mol kg}^{-1}$ —								
	0	1	2	4	0	1	2	4	
		<u>Blank</u>				<u>Podzolic soil Oi</u>			
Formic acid	116.0	114.2	84.2	105.9	122.8	104.7	85.5	112.4	
Acetic acid	350.3	105.3	50.4	69.7	556.6	70.9	71.8	72.8	
Propionic acid	9.3	N.D.*	N.D.	N.D.	26.1	14.4	14.6	10.8	
Butyric acid	Tr.**	Tr.	Tr.	N.D.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	
Lactic acid	35.2	17.3	14.2	15.6	47.7	14.6	15.7	15.5	
Oxalic acid	50.9	46.5	54.8	69.6	51.5	41.7	44.2	60.6	
Fumaric acid	0.7	0.4	0.2	0.3	1.2	0.5	0.3	0.3	
Succinic acid	48.8	37.6	34.2	31.2	82.1	37.4	37.5	35.5	
Malic acid	3.6	3.9	2.0	2.7	2.8	3.8	1.9	2.1	
Citric acid	137.1	81.6	77.1	78.9	170.1	82.2	73.7	67.3	
Total LACA***	750.9	406.8	317.1	373.9	1060.9	370.2	345.2	377.3	
Total VCA	509.8	236.8	148.8	191.2	753.2	204.6	187.6	211.5	
Total NVCA	241.1	170.0	168.3	182.7	307.7	165.6	157.6	165.8	
		<u>Podzolic soil Oe</u>				<u>Podzolic soil Oa</u>			
Formic acid	91.5	108.5	83.4	94.7	88.0	102.0	85.1	93.7	
Acetic acid	49.8	64.8	44.5	54.6	44.9	74.1	39.6	47.8	
Propionic acid	8.0	10.7	N.D.	9.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Butyric acid	Tr.	Tr.	Tr.	N.D.	Tr.	Tr.	Tr.	N.D.	
Lactic acid	22.1	13.9	13.6	13.3	17.7	15.2	13.8	12.2	
Oxalic acid	50.0	49.9	47.4	58.7	45.9	39.2	49.5	66.6	
Fumaric acid	0.4	0.4	0.2	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	
Succinic acid	62.1	43.0	38.8	41.7	51.6	35.4	41.2	87.1	
Malic acid	1.2	4.1	1.9	2.3	1.5	3.8	1.9	2.0	
Citric acid	134.5	77.0	71.9	54.9	134.1	72.6	73.5	51.9	
Total LACA***	419.6	372.3	301.7	329.6	384.0	342.7	304.9	361.6	
Total VCA	171.4	197.9	141.5	171.7	150.6	191.3	138.5	153.7	
Total NVCA	248.2	174.4	160.2	157.9	233.4	151.4	166.4	207.9	
		<u>Brown Forest soil (I) Oe</u>				<u>Brown Forest soil (II) Oe</u>			
Formic acid	119.0	100.1	97.4	82.2	118.2	109.2	98.7	79.6	
Acetic acid	662.0	53.2	41.0	39.7	712.7	57.8	43.4	33.3	
Propionic acid	Tr.	N.D.	N.D.	N.D.	Tr.	N.D.	N.D.	N.D.	
Butyric acid	Tr.	Tr.	Tr.	N.D.	Tr.	N.D.	N.D.	N.D.	
Lactic acid	26.9	12.7	9.7	10.5	32.0	13.1	11.2	7.3	
Oxalic acid	40.5	45.4	46.4	56.9	44.2	45.0	49.7	59.7	
Fumaric acid	1.0	0.4	0.3	0.2	1.1	0.5	0.3	0.2	
Succinic acid	92.7	63.8	59.5	53.8	101.8	82.5	62.3	79.9	
Malic acid	2.0	3.1	3.3	2.3	3.0	3.6	2.6	1.7	
Citric acid	139.6	59.0	57.7	53.8	141.7	64.4	62.3	46.3	
Total LACA***	1083.7	337.7	315.3	299.4	1154.7	376.1	330.5	308.0	
Total VCA	807.9	166.0	148.1	132.4	862.9	180.1	153.3	120.2	
Total NVCA	275.8	171.7	167.2	167.0	291.8	196.0	177.2	187.8	

\*N.D., no peak detected; \*\*Tr., trace amount

\*\*\*Total LACA, total amount of ten kinds of LACAs

Total VCA, total amount of volatile LACAs (formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, lactic acid)

Total NVCA, total amount of nonvolatile LACAs (oxalic acid, fumaric acid, succinic acid, malic acid, citric acid)

Table 7-3. Amount of LACAs in the soil samples obtained in each period of incubation where moisture content was maintained at 80% of maximum water capacity.

Incubation period (weeks)	- $\mu\text{mol kg}^{-1}$ -							
	0	1	2	4	0	1	2	4
	<u>Blank</u>				<u>Podzolic soil Oe</u>			
Formic acid	100.1	106.9	102.9	85.8	111.4	107.6	107.1	108.0
Acetic acid	46.9	56.6	62.7	45.8	68.6	65.3	50.9	57.1
Propionic acid	N.D.*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Butyric acid	Tr.**	Tr.	N.D.	N.D.	Tr.	N.D.	N.D.	N.D.
Lactic acid	11.6	11.7	5.5	10.1	22.6	14.8	6.2	7.9
Oxalic acid	54.9	49.4	51.2	70.6	54.1	49.1	54.6	62.0
Fumaric acid	0.3	0.4	0.4	0.2	0.4	0.4	0.4	0.3
Succinic acid	60.8	69.4	67.8	68.5	107.4	68.6	82.5	68.1
Malic acid	2.6	3.2	3.4	2.6	2.6	2.6	3.8	3.8
Citric acid	90.9	63.0	66.2	54.5	123.0	63.0	67.7	60.0
Total LACA***	368.1	360.6	360.1	338.1	490.1	371.4	373.2	367.2
Total VCA	158.6	175.2	171.1	141.7	202.6	187.7	164.2	173.0
Total NVCA	209.5	185.4	189.0	196.4	287.5	183.7	209.0	194.2
	<u>Brown Forest soil ( I ) Oe</u>				<u>Brown Forest soil ( II ) Oe</u>			
Formic acid	118.9	107.3	99.7	105.0	124.8	103.9	104.5	103.6
Acetic acid	45.0	45.4	45.2	53.7	46.4	45.8	59.0	48.9
Propionic acid	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Butyric acid	Tr.	Tr.	Tr.	N.D.	Tr.	N.D.	N.D.	N.D.
Lactic acid	16.4	12.6	11.0	6.6	14.0	11.5	6.9	6.5
Oxalic acid	57.0	46.7	57.7	75.5	62.7	45.6	50.7	71.8
Fumaric acid	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4
Succinic acid	119.0	74.7	80.7	63.1	122.0	75.9	77.1	68.8
Malic acid	3.0	3.5	3.1	3.3	2.5	3.0	3.4	3.4
Citric acid	117.3	64.4	61.3	67.6	113.0	58.3	63.0	65.4
Total LACA***	477.0	355.0	359.1	375.2	485.9	344.4	365.0	368.8
Total VCA	180.3	165.3	155.9	165.3	185.2	161.2	170.4	159.0
Total NVCA	296.7	189.7	203.2	209.9	300.7	183.2	194.6	209.8

\*N.D., no peak detected; \*\*Tr., trace amount

\*\*\*Total LACA, total amount of ten kinds of LACAs

Total VCA, total amount of volatile LACAs (formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, lactic acid)

Total NVCA, total amount of nonvolatile LACAs (oxalic acid, fumaric acid, succinic acid, malic acid, citric acid)

## 7-4 考察

### 7-4-1 ポドゾル性土堆積腐植層試料の比較

まず、ポドゾル性土断面から採取したOi層、Oe層、Oa層試料を、それぞれ供試土壤に添加・培養した際の一般理化学性、微生物生菌数および低分子脂肪族カルボン酸(LACA)の存在量について得られた結果の比較検討を行った。

水抽出液のpHは各O層ともに同様な経時変化を示し、0~1週間では低下、1~2週間では上昇、さらに再び2~4週間にかけて低下した(表7-1)。2週間目および4週間目におけるpHは、Oi層>Oe層>Oa層の順であった。水抽出液の254nmにおける吸光度(A<sub>254</sub>)は、各O層とも培養初期の0~1週間にかけて急減し、その後は漸減するような経時変化を示した(表7-1)。この傾向は、全ての添加・未添加処理の場合でも同様に認められ、森林土壌から得られた浸透水を培養した際に、浸透水中の溶存有機炭素(DOC)の生分解に伴って認められた経時変化と一致した(Boissier and Fontvieille 1993)。各O層の比較では、全ての培養期間におけるA<sub>254</sub>は、Oi層>Oe層>Oa層の順であり、自然状態での堆積腐植層の分解程度を反映しているものと考えた。

細菌の生菌数は、0~1週間あるいは0~2週間にかけての培養初期には増加するものの、1~4週間あるいは2~4週間にかけての培養後期には減少する変化が認められた(表7-1)。この傾向は、前述のA<sub>254</sub>の培養初期における減少と関連していると考えられ、従属栄養細菌が培養初期に土壌中の易分解性有機物を基質として増殖するのに対し、DOCの低下が認められた培養後期には増殖が抑制され、生菌数が減少していると考えた。また各O層の比較では、Oi層が常に他のO層よりも高く、Oe層およびOa層ではあまり顕著な差異は認められなかった(表7-1)。糸状菌の生菌数は、0~1週間の培養初期に急増し、その後は微増する経時変化を示した。1週間目、2週間目および4週間目における糸状菌数は、大き

な差は認められないものの、Oi層>Oe層>Oa層の順であり、これも自然状態における各堆積腐植層の分解程度を反映している結果となった(表7-1)。

LACAの存在量の経時変化については、LACAの総量、VCAおよびNVCAの総量の変化に分けて示した。LACAの総量は(図7-1a)、Oi層が他の2層と異なる傾向を示した。つまり、Oi層では0週間目に極めて高い値を示し、0~1週間にかけて急減するのに対し、Oe層およびOa層では0週間目は1週間目よりも若干高い値を示しているに過ぎず、0~1週間にかけては微減する傾向を示した。Oe層およびOa層添加の0週間目では、未添加よりも低い値を示したが、これは、1日間の前培養中に、LACAが速やかに分解されたことによると考えた。しかしながら、1~4週間にかけては3層ともに類似した値と変化傾向を示し、とくに2~4週間にかけては微増した。全体的な変化の中では、1~4週間において、生産と分解の平衡状態の安定期に入ったと言えるであろう。このように、添加したリターの相違がLACAの総量に及ぼす影響は、0週間目あるいは0~1週間にかけての変化においてのみ認められた。

図7-2aに示したVCAの総量も、LACAの総量の変化と同様に、Oi層が他の2層と異なる傾向を示し、0~1週間にかけて急減した。一方、LACAの総量の変化とは異なり、Oe層およびOa層では0~1週間にかけてVCAの総量が増加し、その後の1~2週間では減少した。培養後期の2~4週間では、3層ともに微増する傾向が認められた。この傾向は、VCAの大部分を占めるギ酸および酢酸量の変化でも同様であり、0~1週間にかけて、Oi層ではギ酸量および酢酸量ともに減少し、とくに酢酸量が $556.6 \mu \text{ mol/kg}$ から $70.9 \mu \text{ mol/kg}$ へと急減しているのに対し、Oe層およびOa層ではギ酸量および酢酸量ともに増加した(表7-2)。

図7-3aに示したNVCAの総量は、LACAあるいはVCAの総量と比較すると、その差異はあまり大きくなかった。しかし、0週間目のOi層で他の2層よりも高く、とくにクエン酸およびコハク酸量が高い値を示した(表7-2)。しかし、1~4



週間にかけて、Oi層とOe層が互いに類似した値と変化傾向を示しているのに対し、Oa層では一定の割合で増加し、異なった傾向が認められた。このようなOa層における1~4週間でのNVCAの総量の増加は、クエン酸量の減少を上回るシュウ酸量およびコハク酸量の増加に起因した(表7-2)。とくに、シュウ酸量は、3層ともに1~4週間にかけて増加しており、1-1-1項で述べたように、糸状菌によるシュウ酸の生産に関する多数の報告があることから(Graustein et al. 1977; Cromack et al. 1979; Jurinak et al. 1986)、表7-1に示した糸状菌数の増加と密接に関係していると考えた。

LACAの総量に占めるギ酸、酢酸、シュウ酸およびクエン酸の割合の経時変化を図7-4aに示した。未添加およびOi層添加処理では、0~4週間にかけてギ酸およびシュウ酸の占める割合が増加するのに対し、酢酸の占める割合が減少した。Oe層およびOa層では、0~4週間にかけてギ酸およびシュウ酸の占める割合が増加し、クエン酸の占める割合が減少した。各堆積腐植層の自然状態における性状を最も反映していると考えられる0週間目の組成割合の比較では、Oe層およびOa層が互いに非常によく似た組成を示しているのに対し、Oi層では酢酸の占める割合が非常に高く、他の2層と極めて異なった組成を示した。また、培養4週間目は、Oi層、Oe層、Oa層の順にLACAの総量に占めるギ酸および酢酸を主とするVCAの割合が減少し、逆にシュウ酸、コハク酸およびクエン酸を主とするNVCAの割合が増加した。

#### 7-4-2 ポドゾル性土および褐色森林土のOe層の比較

ポドゾル性土および褐色森林土Oe層試料を、それぞれ供試土壤に添加し、最大容水量の60%の条件で培養した際に得られた結果の比較検討を行った。

水抽出液のpHは、褐色森林土(I)Oe層がポドゾル性土Oe層と同様な変化の傾向を示したのに対し、褐色森林土(II)Oe層では、0~4週間にかけて低下し続けた。培養4週間目におけるpHは、各Oe層間で大きな差異は認められなかった(表

7-1)。水抽出液のA254は、各Oe層とも、ポドゾル性土O層とほぼ同様な傾向を示し、培養初期の0～1週間で急減、1～4週間で漸減した。各培養期間のA254は、褐色森林土(Ⅱ)>ポドゾル性土>褐色森林土(Ⅰ)の順であったが、あまり大きな差異ではなく、比較的よく似た値と経時変化を示した(表7-1)。

細菌の生菌数は、ポドゾル性土と褐色森林土との間で相違が認められた。すなわち、ポドゾル性土Oe層では0～2週間にかけて細菌数が増加し、その後減少するのに対し、褐色森林土Oe層では0～1週間にかけて増加し、1～2週間で減少、2～4週間で再び増加した。また、2つの褐色森林土のOe層では、1～4週間にかけて比較的よく似た細菌数と変化の傾向を示した(表7-1)。糸状菌の生菌数は、各Oe層とも同様の傾向を示し、0～1週間にかけて急増、1～4週間にかけては微増する傾向を示した。その値は3つのOe層で全ての期間を通して非常によく似ていた(表7-1)。このように、3つのOe層は、DOCあるいは糸状菌の生菌数に関しては互いに似た値と変化を示しているものの、ポドゾル性土と褐色森林土のOe層との間では、pHあるいは細菌数が異なることが明らかとなった。

図7-1bに示したLACAの総量は、上記のような各Oe層の性質と密接に関連した微生物活性の相違の影響が顕著に認められた。つまり、2つの褐色森林土Oe層では0週間に極めて高い値を示し、0～1週間にかけて急減したのに対し、ポドゾル性土Oe層では0～1週間にかけて微減した。母材のみが異なり、植生および気候がほぼ同様で、落葉の性状もほぼ同一であると予想される2つの褐色森林土Oe層では、各培養期間におけるLACAの総量および経時変化の傾向ともに非常によく似ていることが認められた。1～4週間にかけては3つのOe層ともに互いによく似た値と変化傾向を示し、リター添加後のLACAの生産と分解の平衡状態の安定期へと速かに到達すると考えた。

図7-2bに示したVCAの総量も、ほぼLACAの総量の経時変化と同様な傾向を示し、2つの褐色森林土Oe層で0～1週間にかけて急減した。2つの褐色森林土Oe

層は、1~4週間にかけても減少し続け、常に互いによく似た値と変化傾向を示した。褐色森林土Oe層の培養4週間目におけるVCAの総量は、未添加よりも若干低く、リター添加による微生物活性の増加に伴い、分解が生産を上回る方向へ平衡状態が移行したことによると考えた。このような傾向は、VCAの大部分を占めるギ酸および酢酸量の変化でも同様であり、とくに0~1週間にかけて酢酸量が激減した(表7-2)。

図7-3bに示したNVCAの総量は、3つのOe層ともにほぼ同様な値と変化傾向を示したが、2つの褐色森林土でわずかながら相違が認められた。すなわち、培養後期の2~4週間にかけて、褐色森林土(I)Oe層ではほとんど変化が認められないのに対し、褐色森林土(II)Oe層では177.2  $\mu$  mol/kgから187.8  $\mu$  mol/kgへと微増した。この増加は、主にコハク酸量の増加に起因しており、ポドゾル性土Oa層で認められた傾向と同じであった(表7-2)。また2つの褐色森林土Oe層では、0~4週間にかけてシュウ酸が増加し、逆にクエン酸量が減少し続けた(表7-2)。この傾向には微生物活性が大きく関与していることが考えられ、シュウ酸には糸状菌の生菌数の増加(表7-1)による生産が分解を上回る方向への平衡状態の移行が、クエン酸は微生物によって資化されやすい物質であることによる分解が生産を上回る方向への平衡状態の移行の結果であると考えた。

図7-4bに示したLACAの組成変化は、2つの褐色森林土Oe層で同様な変化を示し、0~2週間あるいは0~4週間にかけてギ酸、シュウ酸およびクエン酸の占める割合が増加したのに対し、酢酸の占める割合が減少した。堆積腐植層の自然状態における性状を最も反映していると考えられる0週間目の組成別の割合の比較では、2つの褐色森林土Oe層が互いに非常によく似た組成を示した。また、1~4週間目の組成でも比較的良好によく似た割合の変化が認められ、少なくともLACAの存在量と組成に及ぼす影響に関しては、ほとんど同じ性状のOe層であると考えた。

### 7-4-3 水分条件を異にする培養結果の比較

ポドゾル性土および褐色森林土Oe層試料を、それぞれ供試土壤に添加し、最大容水量の80%の条件で培養した際に得られた結果の比較検討を行った。

水抽出液のpHは、最大容水量の80%で培養した場合、60%で培養を行った場合のような大きな変化は認められず、0~4週間にかけて全体的に変化しなかった。2つの褐色森林土Oe層の間では、0~4週間の全培養期間を通して、3つのOe層および未添加のいずれについても互いによく似た値を示した(表7-1)。水抽出液のA254は、最大容水量の60%の場合とほぼ同様な経時変化であり、0~1週間で急減し、0~4週間にかけて全体的に低下が認められた(表7-1)。

細菌の生菌数は、最大容水量の60%で培養を行った場合とは異なる経時変化が観察された。とくに、0週間目における細菌の生菌数が、80%で培養を行った場合の方が高い値を示した。さらに、3つのOe層の2週間目および4週間目における細菌の生菌数は非常に互いによく似た値を示した(表7-1)。糸状菌の生菌数は、最大容水量の60%で培養を行った場合と同様の傾向を示し、0~1週間にかけて急増し、1~4週間にかけては微増した。その値は3つのOe層で全ての期間を通して互いによく似ていた。しかし、最大容水量の60%で培養を行った場合と比較すると、1~4週間における糸状菌の生菌数が全体的に低く、コロニー形成単位の数値にして約0.5の差が認められた(表7-1)。このように、水分含量が高い状態では、細菌が培養初期から活発に増殖するのに対し、糸状菌の培養中期から後期にかけての活性が抑制されることが明らかとなった。

水分環境の相違による上記のような微生物活性の相違の影響は、LACAの存在量の経時変化の傾向にも顕著に現われた。図7-1cに示したLACAの総量では、3つのOe層ともに0~1週間にかけて急減し、図7-1aおよび図7-1bに示した最大容水量の60%で培養を行った場合と同様の傾向であった。しかし、その後の1~2週間にかけて増加し、2つの褐色森林土Oe層では2~4週間でも増加した。

また、0週間目におけるLACAの総量は、水分含量が低い場合と比べて、とくに2つの褐色森林土Oe層で極めて低い値を示した。このことは、水分含量が高い状態では、リター添加直後のLACAの細菌による分解が速かに開始され、1週間目に生産と分解の平衡状態の安定期に到達した後、生産が分解を上回る方向へと平衡状態が移行することを示唆していると考えた。

図7-2cに示したVCAの総量も、最大容水量の60%で培養を行った場合とは異なる傾向を示した。すなわち、0週間目で低い値を示し、0~1週間にかけてわずかに減少した後、VCAの総量はほぼ一定で、0~4週間の培養期間中に大きな変化が認められなかった。また、3つのOe層ともに常に同様な範囲の値を示し、とくに2つの褐色森林土Oe層は、全培養期間を通して互いによく似た値を示した。このような傾向は、VCAの大部分を占めるギ酸および酢酸量についても同様に認められ、培養期間中に量的な大きな変化はなかった(表7-3)。

図7-3cに示したNVCAの総量は、図7-1cに示したLACAの総量の経時変化と同様の傾向が認められた。また、培養初期のNVCAの総量の減少は、クエン酸およびコハク酸量の減少に起因し、培養中期から後期にかけての増加は、シュウ酸量の増加に起因した(表7-3)。しかしながら、とくに褐色森林土Oe層を添加した土壤中のクエン酸量は、最大容水量の60%で培養を行った場合には、培養1~4週間にかけて減少し続けたのに対し(表7-2)、水分含量が高い状態で培養を行った場合には、逆に1~4週間にかけて増加しており(表7-3)、水分含量の相違がLACAの生産と分解の平衡状態の移行の方向に影響を及ぼすことが明らかとなった。また、水分条件の相違の影響は、1~4週間におけるNVCAの総量の範囲にも認められ、Oe層を添加し最大容水量の60%で培養を行った場合には、 $157.9 \sim 196.0 \mu \text{ mol/kg}$ の範囲であるのに対し(図7-3b)、80%で培養を行った場合には、 $183.2 \sim 209.9 \mu \text{ mol/kg}$ の範囲であり(図7-3c)、安定期におけるNVCAの総量の範囲は、水分含量が高い状態での培養の方が多かった。水分含量が高い状

態あるいは嫌氣的な条件下では、LACAが土壤中に集積することが指摘されており(Stevenson 1982)、比較的分解が抑制された状態で平衡状態に達しているものと推測された。

図7-4cに示したLACAの組成変化は、図7-4bに示した最大容水量の60%で培養を行った場合と比較すると、3つのOe層ともに0~4週間にかけてあまり極端な組成の変化が認められなかった。水分含量が高い条件下で、培養中期から後期にかけて、ギ酸および酢酸を主とするVCAの占める割合が増加する傾向は、図7-4aおよび図7-4bに示した最大容水量の60%で培養を行った場合とは逆の傾向であった。すでに第3章および第4章の断面分布あるいは第6章の季節的変動に関する考察で論じたように、とくに火山灰を母材とする土壌断面のB層において、水分含量の増加とそれに伴う嫌氣的な部位の増加により、細菌がギ酸あるいは酢酸を活発に生産する可能性を指摘したが、上記の知見は、このような生産メカニズムの存在の正当性を支持していると考えた。

#### 7-4-4 低分子脂肪族カルボン酸が土壌の化学性に及ぼす影響

各堆積腐植層試料添加処理あるいは未添加処理について、LACA、VCAおよびNVCAの総量、あるいはギ酸、酢酸、シュウ酸およびクエン酸の個々の存在量が、培養後の試料の水抽出液pHに及ぼす影響を、回帰分析を行うことにより調べた。表7-4aに得られた相関係数(r値)の一覧を示した。この表から明らかのように、相関係数の大部分は正の関係を示しており、各処理とシュウ酸量との間にのみ負の関係が見出された。これまでの断面分布についての検討から得られた関係は、水溶態LACAの総量との間で見出されたものであり、本章で得られたLACAの存在量は、リン酸緩衝液抽出による水溶態と吸着態を合わせた総量であるために、同様な関係が認められなかったと考えた。

また、DOCに相当する目安として測定したA<sub>254</sub>について得られた相関係数(r値)の一覧を表7-4bに示した。全ての添加処理あるいは未添加処理で、LACAの

総量，NVCAの総量，およびクエン酸量との間に高い正の相関関係が認められ，VCAの総量，ギ酸および酢酸量との間にも，例外はあるものの，比較的高い正の関係が多く見出された。とくに，ポドゾル性土Oi層，褐色森林土Oe層を添加し，最大容水量の60%で培養を行った場合に，非常に高い相関係数を示した。このことは，Boissier and Fontvieille (1993)が提唱したDOCの中でも生分解を受けやすい画分(生分解性DOC)にLACAが含まれることを示唆していると考えられ，培養初期の急速な分解が生産をはるかに上回った状態で平衡に達していることを示していると考えた。一方，シュウ酸は，ほとんど全ての処理について負の関係が認められ，7-4-1項で論じたように，他のLACAとは異なる生産メカニズム，すなわち培養期間中に増殖を続ける糸状菌による生産の増加の下に存在していることを示唆していると考えた。

以上のように，LACAが，土壤から水によって抽出される易分解性の有機物，すなわち生分解性DOCに含まれる非常に分解されやすい物質であることが認められ，土壤中の動的な炭素源として存在すると考えられた。一方，LACAがプロトン供給能を通して土壤溶液pHに与える影響については，本章では存在形態別に定量を行っていないため，明らかな傾向として見出せなかった。

#### 7-4-5 低分子脂肪族カルボン酸の存在量に影響を与える因子

1-1-1項で述べたように，これまで多くの研究者によって，土壤中でのLACAの生成過程について研究が行われ，とくに微生物による生産が細菌と糸状菌によって大きく異なることが指摘された。また，淡色黒ボク土断面におけるLACAの季節的変動から得られた結果の考察(6-4-4項)においても，土壤中のLACAの存在量に細菌および糸状菌の生菌数がそれぞれ影響を及ぼしていることが認められた。

そこで，各堆積腐植層試料添加処理あるいは未添加処理について，細菌あるいは糸状菌の生菌数が，LACA，VCAおよびNVCAの総量，あるいはギ酸，酢

酸、シュウ酸およびクエン酸の個々の存在量に及ぼす影響を、回帰分析を行うことにより調べた。表7-5aに細菌の生菌数との間について得られた相関係数(r値)の一覧を示した。全体的には一定の関係が認められないものの、最大容水量の60%で培養を行った場合の未添加処理、ポドゾル性土O<sub>i</sub>層とO<sub>e</sub>層、褐色森林土(I)O<sub>e</sub>層添加処理、80%で培養を行った場合のポドゾル性土O<sub>e</sub>層添加処理については負の相関関係が多く見出され、最大容水量の80%で培養を行った場合の褐色森林土O<sub>e</sub>層については正の相関関係が多く見出された。各種総量および個々の存在量においても、一定の関係は全く見出されず、細菌によるLACAの生産と分解は、添加した基質、水分条件などにより短期間で変化しやすいことが予想された。

表7-5bに糸状菌の生菌数との間について得られた相関係数(r値)の一覧を示した。シュウ酸量を除く各総量および個々の存在量においては、ほとんど全ての処理について負の関係が認められたのに対し、シュウ酸量では、正の相関関係が認められた。このことは、堆積腐植層試料を土壤に添加し培養した場合、培養期間中の糸状菌の増殖に伴い、LACAの生産と分解の平衡状態が、培養1~4週間の安定期において分解が生産を上回る方向へ移行するのに対し、シュウ酸だけは生産が分解を上回る方向へ移行することを示していると考えた。

以上のことから、細菌および糸状菌の活性が、土壤中でのLACAの生産と分解に影響を及ぼし、その存在量と組成が変化することが明らかとなった。しかしながら、長期間の培養を行った場合についても、このような傾向を示すとは言い切れず、土壤中のLACAの微生物による生産と分解に関するメカニズムについては、今後詳細な検討が必要であると考えた。



Table 7-4. Correlation coefficient (r) of amounts of LACAs with some general properties of incubated soils.

(a) pH of water extracts.

	Total LACAs	Total VCAs	Total NVCAs	Formic acid	Acetic acid	Oxalic acid	Citric acid
<u>60% of maximum water capacity</u>							
Blank	-0.516	-0.518	-0.490	-0.913	-0.465	-0.176	-0.412
Podzolic soil							
Oi	+0.571	+0.574	+0.559	-0.118	+0.602	-0.156	+0.581
Oe	-0.030	-0.793	+0.392	-0.838	-0.885	-0.643	+0.507
Oa	+0.080	-0.044	+0.098	+0.316	-0.049	-0.803	+0.865
Brown Forest soil ( I )							
Oe	+0.887	+0.888	+0.879	+0.936	+0.880	-0.860	+0.896
Brown Forest soil ( II )							
Oe	+0.618	+0.624	+0.578	+0.983	+0.592	-0.992	+0.715
<u>80% of maximum water capacity</u>							
Blank	+0.958	+0.541	+0.399	+0.716	+0.079	-0.725	+0.894
Podzolic soil							
Oe	+0.692	+0.604	+0.662	+0.533	+0.492	-0.745	+0.722
Brown Forest soil ( I )							
Oe	+0.861	+0.832	+0.848	+0.895	-0.639	-0.487	+0.903
Brown Forest soil ( II )							
Oe	+0.673	+0.713	+0.648	+0.788	-0.539	-0.291	+0.709

(b) A254 of water extracts.

	Total LACAs	Total VCAs	Total NVCAs	Formic acid	Acetic acid	Oxalic acid	Citric acid
<u>60% of maximum water capacity</u>							
Blank	+0.999	+0.995	+0.983	+0.624	+0.997	-0.306	+0.995
Podzolic soil							
Oi	+0.991	+0.991	+0.992	+0.677	+0.992	+0.051	+0.999
Oe	+0.880	+0.119	+0.999	-0.089	-0.182	-0.252	+0.981
Oa	+0.705	-0.193	+0.744	-0.346	-0.251	-0.295	+0.969
Brown Forest soil ( I )							
Oe	+0.993	+0.993	+0.993	+0.903	+0.991	-0.730	+0.993
Brown Forest soil ( II )							
Oe	+0.992	+0.991	+0.990	+0.787	+0.986	-0.643	+0.990
<u>80% of maximum water capacity</u>							
Blank	+0.869	+0.291	+0.644	+0.493	-0.139	-0.517	+0.984
Podzolic soil							
Oe	+0.980	+0.859	+0.936	+0.930	+0.729	-0.332	+0.981
Brown Forest soil ( I )							
Oe	+0.877	+0.807	+0.871	+0.871	-0.647	-0.455	+0.912
Brown Forest soil ( II )							
Oe	+0.903	+0.947	+0.872	+0.958	-0.295	-0.028	+0.915

Table 7-5. Correlation coefficient (r) of viable counts of microorganisms with amounts of LACAs of incubated soils.

(a) Viable count of bacteria.

	Total LACAs	Total VCAs	Total NVCAAs	Formic acid	Acetic acid	Oxalic acid	Citric acid
<u>60% of maximum water capacity</u>							
Blank	-0.687	-0.719	-0.515	-0.883	-0.684	+0.668	-0.608
Podzolic soil							
Oi	-0.746	-0.748	-0.740	-0.604	-0.746	-0.695	-0.654
Oe	-0.791	-0.132	-0.884	+0.105	+0.167	-0.191	-0.794
Oa	-0.775	+0.511	-0.999	+0.469	+0.578	-0.437	-0.559
Brown Forest soil ( I )							
Oe	-0.540	-0.541	-0.535	-0.319	-0.551	+0.171	-0.545
Brown Forest soil ( II )							
Oe	+0.519	+0.505	+0.606	+0.501	+0.497	-0.422	+0.479
<u>80% of maximum water capacity</u>							
Blank	+0.254	-0.395	+0.868	-0.266	-0.385	+0.186	+0.707
Podzolic soil							
Oe	-0.489	-0.044	-0.604	-0.543	+0.105	-0.771	-0.486
Brown Forest soil ( I )							
Oe	+0.124	+0.114	+0.112	+0.300	-0.932	-0.988	+0.210
Brown Forest soil ( II )							
Oe	+0.153	+0.180	+0.144	+0.311	-0.677	-0.547	+0.208

(b) Viable count of fungi.

	Total LACAs	Total VCAs	Total NVCAAs	Formic acid	Acetic acid	Oxalic acid	Citric acid
<u>60% of maximum water capacity</u>							
Blank	-0.381	-0.411	-0.222	-0.078	-0.431	+0.965	-0.409
Podzolic soil							
Oi	-0.910	-0.908	-0.915	-0.717	-0.903	+0.095	-0.945
Oe	-0.919	-0.272	-0.963	-0.104	-0.002	+0.445	-0.975
Oa	-0.507	-0.307	-0.265	-0.076	-0.270	+0.756	-0.883
Brown Forest soil ( I )							
Oe	-0.952	-0.953	-0.950	-0.975	-0.945	+0.864	-0.957
Brown Forest soil ( II )							
Oe	-0.969	-0.966	-0.978	-0.815	-0.959	+0.681	-0.968
<u>80% of maximum water capacity</u>							
Blank	-0.906	-0.475	-0.429	-0.015	-0.257	+0.664	-0.882
Podzolic soil							
Oe	-0.993	-0.812	-0.970	-0.943	-0.666	+0.242	-0.996
Brown Forest soil ( I )							
Oe	-0.798	-0.724	-0.796	-0.804	+0.752	+0.572	-0.841
Brown Forest soil ( II )							
Oe	-0.830	-0.685	-0.843	-0.890	+0.734	-0.170	-0.861

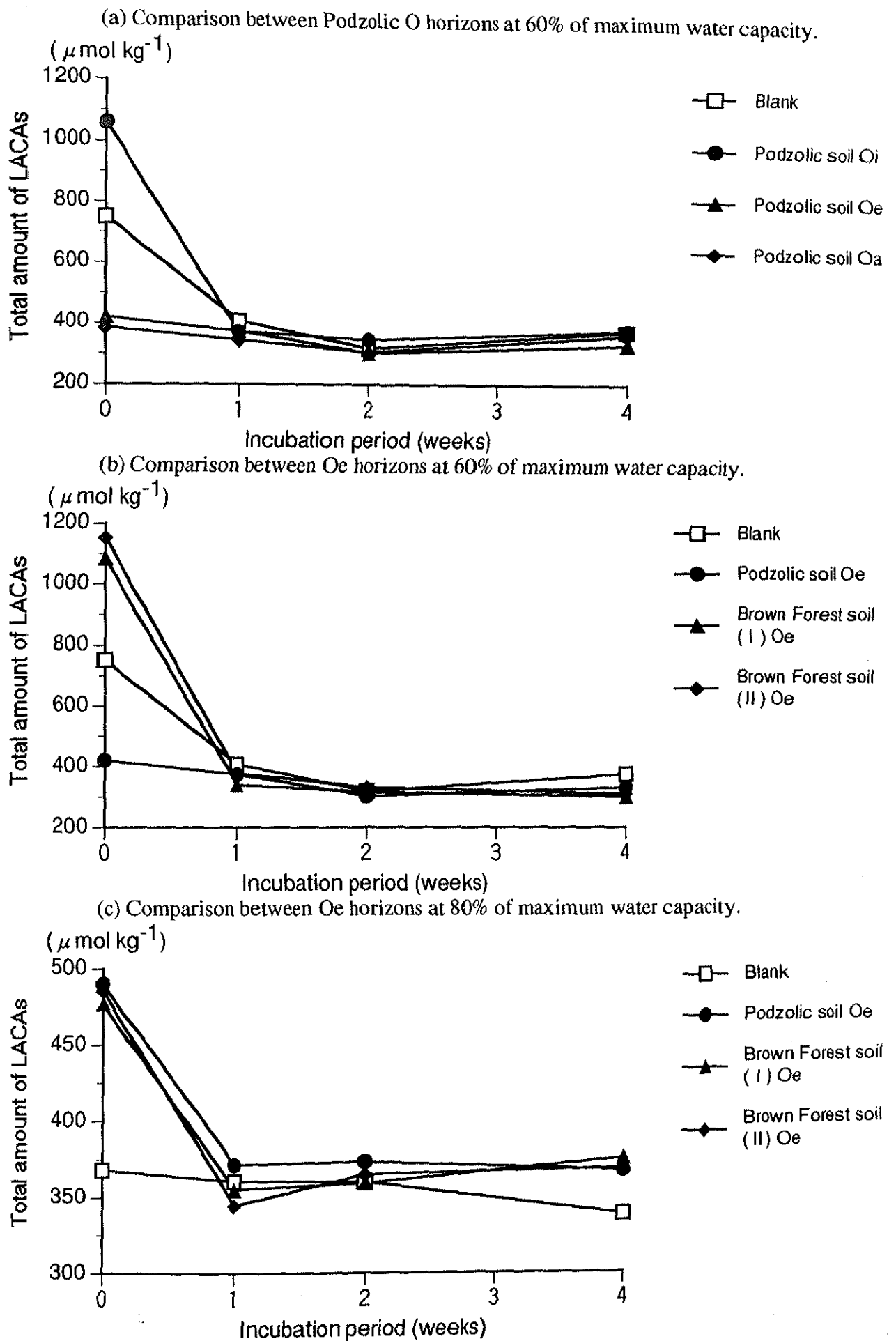
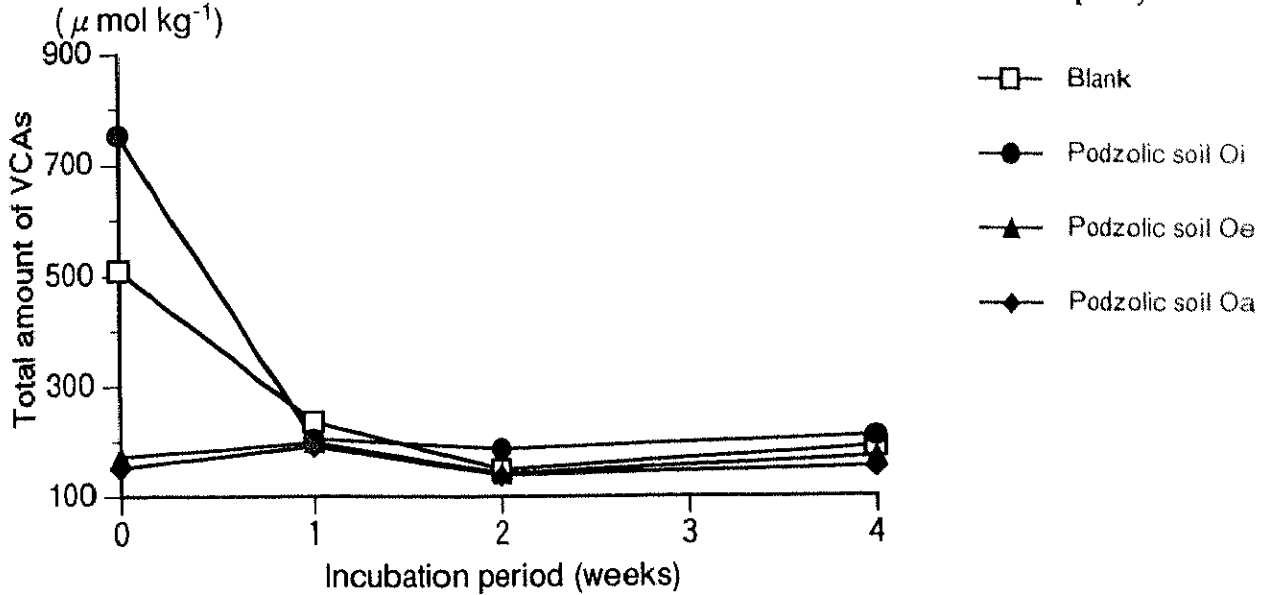
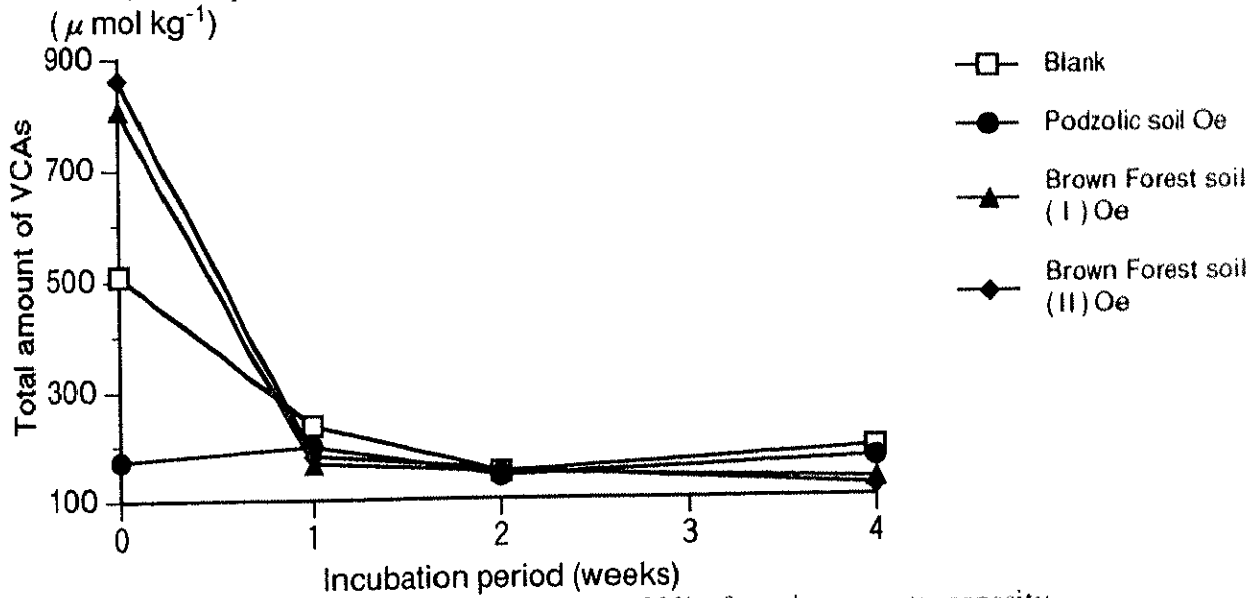


Fig. 7-1. Change in total amount of LACAs during the 4 weeks incubation.

(a) Comparison between Podzolic O horizons at 60% of maximum water capacity.



(b) Comparison between Oe horizons at 60% of maximum water capacity.



(c) Comparison between Oe horizons at 80% of maximum water capacity.

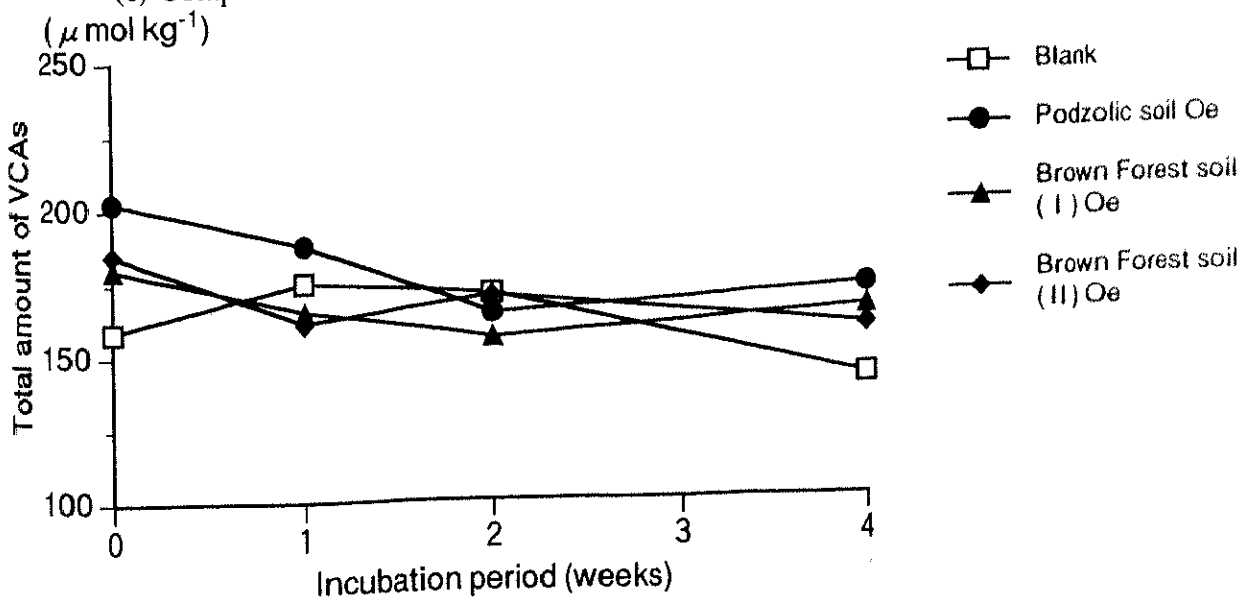


Fig. 7-2. Change in total amount of VCAs during the 4 weeks incubation.

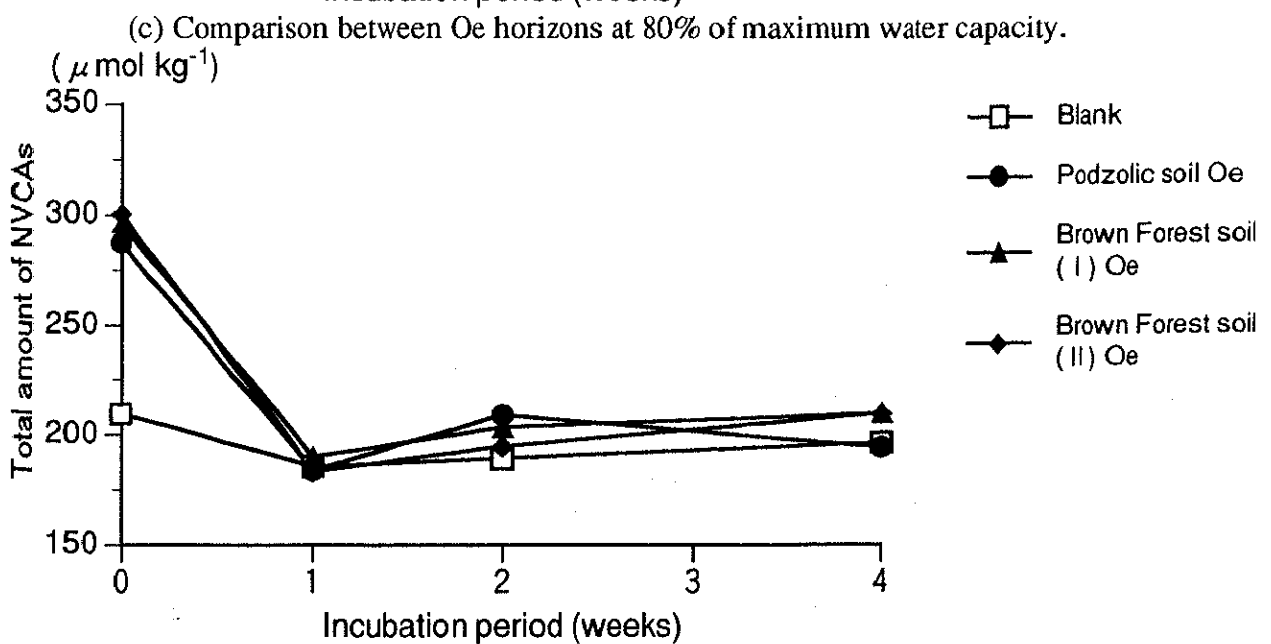
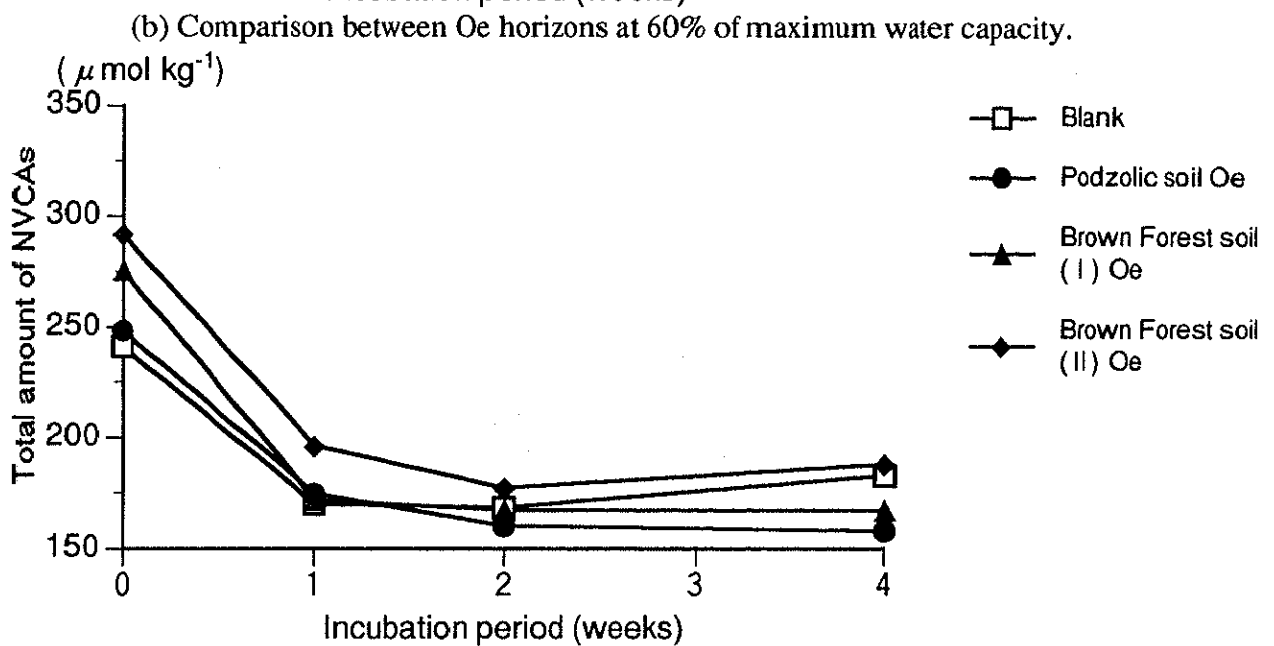
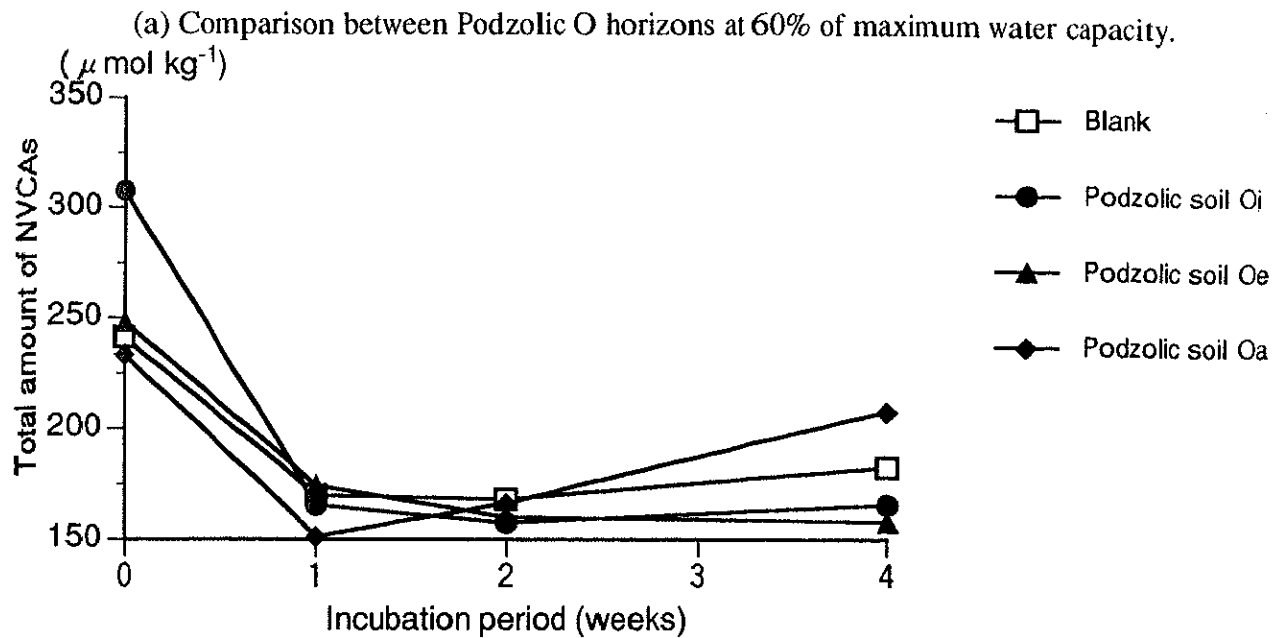


Fig. 7-3. Change in total amount of NVCAs during the 4 weeks incubation.

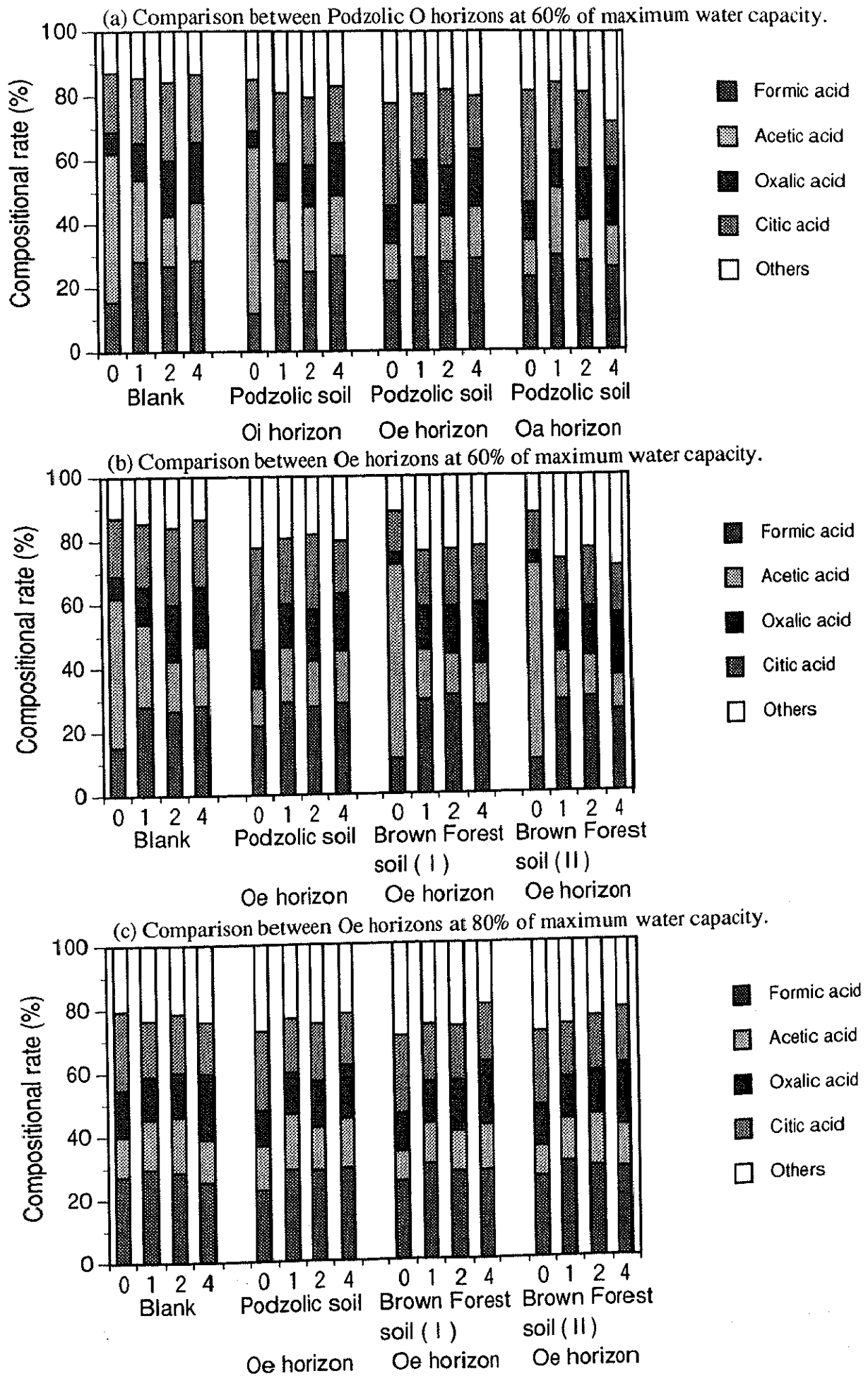


Fig. 7-4. Change in compositional rate of LACAs during the 4 weeks incubation.

## 7-5 要約

堆積腐植層試料の土壌への添加・培養に伴う低分子脂肪族カルボン酸(LACA)の存在量および組成から見た変動について、得られた結果とその考察を以下に要約した。

①ポドゾル性土 Oi層, Oe層および Oa層の3種類の堆積腐植層試料を、それぞれ土壌に添加し、最大容水量の60%の水分条件で培養を行った場合、Oi層がOe層ないしOa層に比べて、水抽出液中に含まれるDOCおよび微生物生菌数が高く、培養0週間目においては、LACA、VCAおよびNVCAの総量ともに極めて高い値を示し、組成も大きく異なった。培養0週間目におけるLACAの総量はOa層>Oe層>Oa層の順であり、堆積腐植層の自然状態での分解程度および性状を反映していることが考えられたが、Oe層およびOa層は、LACAの総量あるいは組成がよく似ていることが認められた。全体的な変動では、培養期間の経過に伴い、1~4週間における各O層添加処理間の差異は極めて小さくなり、LACAの生産と分解の平衡状態の安定期に速かに到達することが明らかとなった。

②ポドゾル性土Oe層、および2つの褐色森林土Oe層の3種類のOe層試料を、それぞれ土壌に添加し、最大容水量の60%の水分条件で培養を行った場合、ポドゾル性土Oe層と褐色森林土Oe層ともに、DOCあるいは微生物生菌数については、それほど大きな相違は認められなかった。しかし、LACAの存在量は大きく異なり、褐色森林土Oe層はポドゾル性土Oi層と比較的よく似た傾向を示した。母材のみが異なる2つの褐色森林土Oe層を添加・培養した際のLACA、VCAおよびNVCAの総量の経時変化は、非常によく似た値と変化傾向を示し、土壌中のLACAの存在量および組成が落葉あるいは植生によって影響を強く受けていることが明らかとなった。

③上記の3種類のOe層試料を土壌に添加し、最大容水量の80%の水分条件で培養を行った場合、80%条件下での微生物生菌数およびLACAの存在量の経時

変化は、60%の場合とは異なることが認められた。LACAおよびNVCAの総量は、比較的分解が抑制された状態で生産と分解の平衡状態の安定期に達し、さらに培養期間の経過に伴って、生産が分解を上回る方向へ平衡状態が移行することが推測された。VCAの総量は培養期間中にあまり大きな変化が認められず、LACAの総量に占めるVCAの割合が増加したことから、水分含量の高さに伴う土壌中の嫌氣的部位の増加によるVCAの生産の活発化が示唆された。

④LACAの存在量とDOCとの間に正の相関関係が多く見出だされ、土壌中の動的な炭素源として存在することが予想された。

⑤細菌および糸状菌の生菌数とLACAの各種総量あるいは個々の存在量との間には、全体的には、生菌数とLACA量との間に負の相関関係が多く見出された。また、糸状菌の生菌数とシュウ酸量と間に正の相関関係が認められ、糸状菌のシュウ酸量に対する積極的な寄与が明らかとなった。



## 第8章 総合考察

森林土壌における低分子脂肪族カルボン酸(LACA)の分布と変動について研究するために、まず、我国で従来行われてきた水田土壌中の有機酸の定量法(土壌養分測定法委員会 1970)を改良し、抽出剤や分析方法の変更、夾雑物除去のための新たな前処理の追加などを行い、LACAの検出限界濃度が低い定量法を確立した(第2章)。その結果、各種土壌型の断面より採取した層位別試料、同一断面より異なる時期に採取した試料など、様々な土壌試料について10種類のLACAを同定・定量することが可能となった。Fox and Comerford(1990)は、アメリカ合衆国南東部における代表的な森林土壌中のLACAはシュウ酸およびギ酸が大部分であり、酢酸およびクエン酸などは同定されるものの定量は不可能であると報告した。ところが、本研究の結果より、日本の代表的な森林土壌では、確かにシュウ酸およびギ酸は高濃度で存在するが、それ以外にも酢酸、コハク酸、クエン酸などが多量に存在していることが分かった。これは、本研究で行った十分な精製と濃縮によって、多種類のLACAについて同定・定量を行うことができたためと考えられる。Tam and McColl (1991)は、振とう、遠心分離および口過によって得られた土壌溶液を液-液連続抽出することにより濃縮を行い、シュウ酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸およびクエン酸を検出しているが、分配溶媒に酢酸エチルを用いているために、本研究で多量の存在が認められた酢酸の定量が不可能であった。また、Hue et al.(1986)は凍結乾燥により土壌溶液の濃縮を行っているが、報告に示されたクロマトグラムでは、シュウ酸あるいはクエン酸のピークが夾雑ピークのテーリングの影響を受けており、正確な定量は困難であると考えられる。以上のことから、本研究で確立した定量法は、これまでに報告されてきた定量法の問題点を克服し、森林土壌中に存在するLACAを高感度かつ選択的に同定・定量することが可能な方法であ

ると言えるであろう。

本研究では、日本に分布する代表的な森林土壌7断面から採取した層位別試料にこの定量法を適用し、黒ボク土におけるLACAの断面分布(第3章)、褐色森林土およびポドゾル性土におけるLACAの断面分布(第4章)、赤黄色土におけるLACAの断面分布(第5章)について調べ、結果を考察してきた。また、淡色黒ボク土断面から約1年間にわたって異なる時期に採取した試料についても本定量法を適用し、淡色黒ボク土におけるLACAの季節的変動(第6章)について調べた。さらに、堆積腐植層試料を土壌に添加し培養を行った試料についても研究をおこない、堆積腐植層試料の土壌への添加・培養に伴うLACAの変動(第7章)についても考察してきた。そこで、本章では、①森林土壌におけるLACAの分布とその要因、②森林土壌におけるLACAの変動とその要因、③森林土壌中のLACAが土壌の化学性に及ぼす影響の大きく3つに分けて、以下に総合考察を行う。

#### 8-1 森林土壌における低分子脂肪族カルボン酸の分布とその要因

本研究の森林土壌断面は、黒ボク土、褐色森林土、ポドゾル性土および赤黄色土と4つの土壌型に分類され、さらに6つの土壌亜型に分類される(ペドロジスト懇談会土壌分類・命名委員会 1990)。黒ボク土は、国土の15.5%を占める土壌型であり(日本の森林土壌編集委員会 1983)、本研究では、茨城県筑波台地に分布する湿性黒ボク土および淡色黒ボク土から試料を採取した。両者は台地上の微地形の変化と密接に関連した土壌侵食の度合と、ローム層下部の難透水性の常総粘土層の出現位置と関連した湧水面の深さにおいて相違するが(永塚・大羽 1982)、植生および母材には差異は認められない。褐色森林土は、国土の51.3%、森林面積の約70%を占める土壌型であり(日本の森林土壌編集委員会 1983)、本研究では、埼玉県秩父山地に分布する2つの酸性褐色森林土から試料を採取した。この2つの断面は、同一斜面上で直線距離にして約200mの位置

に存在し、植生および気候は冷温帯落葉広葉樹林帯と同様であるものの、微地形(傾斜角)の差による堆積過程の相違から、母材が硬砂岩と火山灰である点で異なっている(十文字峠への道編集委員会 1992)。ポドゾル性土は、国土に占める面積割合が3.5%と低いものの(日本の森林土壌編集委員会 1983)、灰白色の漂白層と暗褐色ないし赤褐色の集積層がある特異な断面形態を示し、本研究では、上記の褐色森林土と同様に、秩父山地の標高2050mの地点に分布する典型的ポドゾル性土から採取した。この断面は、コメツガ、トウヒなどの針葉樹林下で、亜高山帯に属す寒冷湿潤な気候の下に生成される日本の代表的な山岳ポドゾルである(本名・大羽 1976)。赤黄色土は、主に西南日本に分布し国土の2.5%を占める土壌型であり(日本の森林土壌編集委員会 1983)、本研究では、沖縄県沖縄本島北部の台地・丘陵地に分布する典型的赤黄色土および灰白化赤黄色土から採取した。この2つの断面は、植生および気候はほぼ同様であるが、灰白化赤黄色土が、土壌生成の初期にレシベ化作用による粘土の機械的移動によって断面下部に不透水性のち密な層が形成された後、随伴的あるいは修飾的に停滞水による疑似グライ化作用と強酸性条件下のポドゾル化作用が加わって生成された赤黄色土であると考えられており、典型的赤黄色土と比較して土壌の化学的性質あるいは粘土鉱物組成などが異なっている(三土ら 1977; 浜崎 1979)。

本節では、以上にあげた7つの断面から層位別に採取した土壌試料中のLACAの存在量、形態別存在量および組成から見た動態について得られた知見(第3, 4, 5章)に主に基づき、第7章で培養実験から得られた知見を加えながら、各土壌型間のLACAの分布の差異、各断面内のLACAの分布に關与する要因、LACAの存在形態に影響を及ぼす要因について総合的に考察する。

#### 8-1-1 各土壌型間の低分子脂肪族カルボン酸の分布の差異

各土壌型におけるLACAの断面分布については、層位別に試料を採取したた

め、各土壌型間のLACAの分布の差異を、0-40cmにおける土壌深別加重平均値に基づいて比較を行った。この0-40cmの深さを比較の対象としたことには、主に2つの理由がある。第一に、ポドゾル性土断面からの試料採取が0-42cmであること、第二に、褐色森林土、ポドゾル性土、および赤黄色土の断面分布において、この深さでの土壌深別加重平均値が、植生や気候などの因子の影響をより反映していることが示唆されたことである。

7つの断面のLACAの総量の加重平均値は、 $177.1 \mu\text{mol/kg}$ から $355.4 \mu\text{mol/kg}$ の範囲であり、いずれも比較的よく似た総量を示し、その平均値は $278.1 \mu\text{mol/kg}$ であった(表8-1)。Fox and Comerford(1990)によれば、アメリカ合衆国南東部に分布するポドゾル性土などの森林土壌A層最上部から得られた土壌試料中には、総量にして $57.8 \mu\text{mol/kg}$ から $289.2 \mu\text{mol/kg}$ の低分子有機酸が存在することが報告されている。しかしながら、彼らは抽出した土壌溶液の濃縮を行なっておらず、5種類のLACAを同定しているもののシュウ酸およびギ酸の2種類のLACAについてのみ定量を行っているために、総量が低くなったものと考えられ、本研究の結果との比較は困難であった。

各土壌型間のLACAの総量の比較に関しては、各断面からの試料採取時期が、4月、5月、7月、11月と異なっており、淡色黒ボク土Ah1層において1年間で $184.7 \mu\text{mol/kg}$ から $324.7 \mu\text{mol/kg}$ の範囲でLACAの総量の季節的変動が認められていることから(第6章)、7断面全てについてLACAの総量を比較することは不可能であり、各土壌型間のLACAの総量を比較するためには全て同じ時期に採取する必要があると考えられた。そこで同じ時期に試料を採取した土壌型間においてのみ比較を行なった。1992年7月1, 2日に試料採取を行なったポドゾル性土および2つの褐色森林土の場合では、LACAの総量の0-40cmにおける加重平均値は、硬砂岩母材のポドゾル性土が $273.8 \mu\text{mol/kg}$ 、硬砂岩母材の酸性褐色森林土(I)が $301.2 \mu\text{mol/kg}$ 、火山灰母材の酸性褐色森林土(II)が $317.3 \mu\text{mol/kg}$

であり、亜高山帯針葉樹林下のポドゾル性土が低い値を示し、冷温帯落葉広葉樹林下の2つの褐色森林土では、林床植生のスズタケの繁茂量が多い酸性褐色森林土(Ⅱ)の方が若干高いものの比較的同様な値を示した(表8-1)。これら3つの土壤断面から採取した堆積腐植層試料を土壤に添加し、同一の条件で培養を行なって得られたLACAの総量の結果についても、酸性褐色森林土(Ⅰ)Oe層≒酸性褐色森林土(Ⅱ)Oe層≒典型的ポドゾル性土Oi層>典型的ポドゾル性土Oe層となり、実際の土壤断面から得られた結果と一致した(第7章)。1993年4月5、6日に試料採取を行なった、同じ植生および気候条件下の土壤亜型を異にする2つの赤黄色土の場合でも、LACAの総量の加重平均値は、典型的赤黄色土が259.9  $\mu\text{mol/kg}$ 、灰白化赤黄色土が261.8  $\mu\text{mol/kg}$ であり同様な値を示した(表8-1)。以上のことから、ある一定の深さまでのLACAの総量に対しては、堆積腐植層および根の分泌物を通して土壤に有機物を供給する植生、その分解過程を支配する微生物と気候、すなわち生物と気候の2つの土壤生成因子が大きな役割を果たすことが考えられた。

各土壤型間のLACAの組成の比較に関しては、各LACA量について0-40cmにおける土壤深別加重平均値を求め、LACAの総量の加重平均値に対する割合として表8-1に示した。各断面ともにLACAの組成は、揮発性LACA(VCA)ではギ酸および酢酸の2種類、不揮発性LACA(NVCA)ではシュウ酸、コハク酸およびクエン酸の3種類の合計5種類のLACAが、LACAの総量の85.4から93.4%とほとんどの断面で約90%を占めた。これらの5種類のLACAは、土壤、堆積腐植層、植物根の分泌物、土壤微生物の代謝産物中にこれまでに同定された頻度が最も多い6種類のLACAからリンゴ酸を除いた5種類と一致した(表1-1)。LACAの総量の0-40cmにおける加重平均値に対する各LACAの割合について、各土壤型間で比較を行なったところ、いくつかの傾向が認められた。黒ボク土では、シュウ酸の割合が他の土壤型よりも高く、平均24.2%よりも約9%高い値を示した。この

傾向は、3-4-2項で論じたように、マツの根の分泌物、およびマツやユーカリの外生菌根圏などにシュウ酸が多く見出されており (Smith 1969; Malajczuk and Cromack 1982), 本研究で取り上げた黒ボク土断面の主植生がアカマツであることに起因していると考えた。黒ボク土および酸性褐色森林土(II), すなわち火山灰を母材とする3つの土壤亜型では、ギ酸の割合が他の土壤亜型よりも低く、平均23.7%より下回り(表8-1), VCAの総量に占める酢酸の割合がギ酸より高いことが認められた。3-4-2項および4-4-2項で述べたように、火山灰を母材とする土壤では一般的に、仮比重が低く水分の保持性が高いため、孔隙に占める水分が多いことが示唆され(Shoji and Ono 1978), 本研究で取り上げた黒ボク土断面ではとくに下層で、酸性褐色森林土(II)では降雨直後の影響もあって最表層で水分含量が非常に高い値を示した。上記のようなVCAの総量に対する酢酸の割合の増加は、このような嫌氣的な部位の増加に伴う細菌による酢酸を主とするVCAの生産の活発化(Stevenson 1967; Lynch et al. 1980a)に起因していると考えられた。母材を異にする2つの褐色森林土では、LACAの総量の加重平均値あるいは培養実験において得られたLACAの総量がほぼ同様であったのに対し、LACAの総量に占める組成は大きく異なった。VCAでは、酸性褐色森林土(I)でギ酸の占める割合の方が高いのに対して酸性褐色森林土(II)では酢酸の方が高く、NVCAでは、酸性褐色森林土(I)でコハク酸とクエン酸の含量の占める割合の方が高いのに対して酸性褐色森林土(II)ではシュウ酸の方が高い割合を示した(表8-1)。これらの傾向は、母材、とくに火山灰か非火山灰であるかの相違に影響を受けたと考えられ、火山灰を母材とする土壤において、VCAでは上記のように水分含量の増加に伴う酢酸量の増加、NVCAでは陰イオン交換部位を供する準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物の増加に伴う吸着態シュウ酸量の増加に起因していることが示唆された。ポドゾル性土では、LACAの総量に対するギ酸、およびコハク酸とクエン酸の合

量の割合が高く、赤黄色土の組成別の割合に比較的よく似ているものの、他の土壌型とは異なる組成別の割合を示した(表8-1)。湿潤寒冷な亜寒帯針葉樹林下の堆積腐植層は、一般に、難分解性有機物に富み、微生物活動を抑制するタンニンやテルペン類を含み、このような堆積腐植層特性と低温条件が相まって細菌類や放線菌類の活動が抑えられ、糸状菌による発酵過程が支配的になるとされている。1-1節で述べたように、糸状菌は土壌中で主にシュウ酸、クエン酸、コハク酸などを生産することが指摘されており(Stevenson 1967)、さらに4-4-2項で論じたように、ある種の木材分解糸状菌によって生産されるシュウ酸塩ジカルボキシラーゼによるシュウ酸の脱炭酸によりギ酸を生じ、酸性条件下でこの酵素活性が高いことが報告されている(Hodgkinson 1977)。以上のような微生物相の影響が、ポドゾル性土におけるLACAの組成の特異性と密接に関連しているものと思われる。土壌亜型を異にする2つの赤黄色土では、LACAの組成別の割合が互いによく似ており、他の土壌型・亜型と比較した場合、LACAの総量に対する、シュウ酸、クエン酸およびコハク酸などのNVCAの割合が高いことが認められた。

以上のように、LACAの総量あるいはその組成に関して、各土壌型間のLACAの分布の差異について考察を行なった結果、土壌型あるいは土壌亜型の相違を支配する5つの土壌生成因子のうち、ある一定の深さまでのLACAの総量に対しては、とくに植生と微生物(生物因子)、および水分と温度条件(気候因子)が土壌への有機物の供給とその分解過程を支配する点で主に影響を及ぼし、その組成に対しては、火山灰であるかどうかということ(母材因子)、および母材の差異と密接に関連した微生物相の相違(生物因子)が、有機物の微生物による代謝活動を支配する点で主に影響を及ぼすことが結論付けられた。

#### 8-1-2 各断面内の低分子脂肪族カルボン酸の分布に関わる要因

LACAの総量は、供試した7断面において、必ずしも最表層が最も高い値を示

すわけではなく、それ以下の層位あるいはB層においても高い値を示す共通の傾向が認められた。Bruckert and Vedy(1970)は、表層の高い微生物活性が有機酸の分解を促進し、その下層への移動を抑制することを示唆しているが、本研究で得られた知見では、下層においても表層と匹敵するかあるいはそれ以上のLACAが存在することが見出された。各断面内の表層から下層にかけてのLACAの総量の層位別断面分布については、それに関与している一定の要因あるいは規則性を見出すことはできないものの、VCAの総量およびNVCAの総量については、それぞれ、いくつかの土壌型・亜型に共通して次に述べる一定の要因が重要であることが認められた。

VCAの総量の層位別断面分布に関しては、火山灰を母材とする湿性黒ボク土、淡色黒ボク土、酸性褐色森林土(Ⅱ)、および粘土の機械的移動により不透水性の層位を持つ灰白化赤黄色土の4つの土壌亜型においてのみ、生土試料の水分含量が増加する層位あるいはち密化している層位においてVCAの総量が増加した。8-1-1項でも論じたように火山灰を母材とする土壌では、孔隙に占める水分が多く(Shoji and Ono 1978)、とくに下層で毛管孔隙が多いために吸着水が増加し高い水分含量が維持されやすく、その結果として、嫌氣的な部位が増加することが考えられる。灰白化赤黄色土においては、粘土の移動によってち密化した層位で透水性の悪化と嫌氣的部位の増加が予想される。従来から水田土壌などについて指摘されてきたように、嫌氣的条件下では土壌中で細菌によるギ酸および酢酸を主とするVCAの生産が活発化することが報告されており(Stevenson 1967; Lynch et al. 1980a)、また水分含量が高い状態あるいは嫌氣的条件下ではVCAを含むLACAの分解が抑制され土壌中に集積することが指摘されている(Stevenson 1982)。水分条件を異にする培養実験の結果から、水分含量が高い状態では、とくに糸状菌の生菌数の増加が抑制され、LACAの分解が比較的抑制された状態で生産と分解の平衡状態の安定期に速やかに到達し、その



後の培養期間の経過に伴って、生産が分解を上回る方向へ平衡状態が移行し、LACAの総量に占めるVCAの割合の増加が認められた(7-4-3項)。以上のことから、断面内に高い水分含量が維持され、嫌気的な部位が多い層位が存在する場合、その層位において相対的にVCAの存在量が増加することが結論付けられた。

NVCAの総量の層位別断面分布に関しては、火山灰母材である湿性黒ボク土、淡色黒ボク土、酸性褐色森林土(Ⅱ)、および典型的ポドゾル性土の4つの土壌亜型においてのみ、準晶質粘土鉱物あるいは非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量が高い層位においてNVCAの総量の増加が認められた。このような傾向は、次項で論じるように上記のアルミニウム・鉄量が高い層位での吸着態NVCAの増加に起因することが認められた。アロフェンおよびイモゴライトなどの準晶質粘土鉱物、および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物は、プロトネーションによりその表面に正荷電を帯びた陰イオン交換部位を多量に有し、解離して負荷電を帯びたLACAを静電的に吸着する。とくにLACAのうち、解離定数が相対的に低いシュウ酸およびクエン酸が吸着されやすいことが想定され、実際の土壌断面においても、準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量が増加する、火山灰土壌の下層およびポドゾル性土の集積層において、吸着態シュウ酸量および吸着態クエン酸量の増加が認められた。以上のことから、上記のアルミニウム・鉄量が多い層位、あるいは同様な機構で陰イオン交換部位を提供できる粘土鉱物が多い層位が存在する場合、その層位において吸着態シュウ酸量およびクエン酸量が増加し、NVCAの総量が増加することが結論付けられた。

また、淡色黒ボク土におけるLACAの季節的変動において、降雨の多い時期に水溶態LACAの総量がAh1層よりもBw1層で高くなる傾向が認められた(6-4-3項)。水溶態VCAの総量については、その変動傾向あるいは細菌の生菌

数の比較から、単に表層から下層へ移動しているだけでなく、下層でもギ酸あるいは酢酸などのVCAが生産されることが示唆された。水溶態NVCAについては、降雨の高い時期にBw1層で高くなり、降雨が非常に少ない時期にAh1層で高くなることから、主に下層のNVCAは表層からの移動に起因していることが考えられた。

以上のように、LACAの層位別断面分布に関して、LACAの総量は表層のみが高い値を示すわけではなく、下層においても表層に匹敵するか、あるいはそれ以上のLACAが存在することが見出された。表層から下層にかけての層位別分布に対しては、降雨および断面内の水の移動現象、主に母材に起因する各層位の物理性および化学性の相違が影響を及ぼすことが結論付けられた。とくにVCAは、土壤水の移動に伴う表層から下層への移動と、水分含量の増加あるいは密化により嫌氣的な部位が増加する層位における細菌による生産、NVCAは、土壤水の移動に伴う表層から下層への移動と、陰イオン交換部位を多量に有する粘土鉱物が多い層位における吸着などの要因により、LACAの断面分布の規則性が決定されるものと考えられる。

### 8-1-3 低分子脂肪族カルボン酸の存在形態に影響を及ぼす要因

本研究では2-2節で述べたように、土壤試料からのLACAの抽出の際に抽出剤として水およびリン酸緩衝液を用いて、水溶態および吸着態の存在形態別に定量を行なった。その結果、各土壤型・亜型の断面の層位間で、水溶態と吸着態の形態別存在量に土壤の化学性が大きな影響を及ぼすことが明らかとなり、その影響が、解離定数が他のLACAと比較して相対的に高いギ酸および酢酸を主とするVCAと、解離定数が相対的に低いシュウ酸およびクエン酸を主とするNVCAとで異なることが認められた。

VCAの総量に占める吸着態VCAの総量の割合、すなわちVCAの吸着率に関しては、黒ボク土(3-4-3項)、褐色森林土およびポドゾル性土(4-3-3項

)において土壤溶液pHとの間に関係が認められた。黒ボク土では、土壤溶液pHとして測定した水素イオン濃度とVCAの吸着率との間に負の相関関係が認められ、解離定数が相対的に高い酢酸(pK=4.756)およびギ酸(pK=3.752)の陰イオン交換部位への吸着に際して、土壤溶液pHがVCAの解離・非解離に関与し、土壤溶液pHが高くなり水素イオン濃度が減少するに従って、VCAが解離し負荷電を生じる結果、陰イオン交換部位への静電的な吸着が増加することが考えられた。褐色森林土およびポドゾル性土では、A層試料については土壤溶液pHとして測定した水素イオン濃度との間に負の相関関係が、B層試料については正の相関関係が認められた。B層試料で正の関係が認められたことは、土壤溶液pHが黒ボク土より約1ユニット低いこと、褐色森林土およびポドゾル性土のB層では酢酸よりも解離定数が低いギ酸の割合が高いことにより、土壤溶液pHがVCAの解離・非解離ではなく、プロトネーションによる陰イオン交換部位の増減に影響を及ぼした結果であると考えられた。

NVCAの吸着率に関しては、2つの黒ボク土(3-4-3項)、火山灰母材の褐色森林土およびポドゾル性土(4-4-3項)において、準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量との間に正の相関関係が認められた。解離定数が相対的に低いシュウ酸(pK<sub>1</sub>=1.271)およびクエン酸(pK<sub>1</sub>=3.128)は、これらの土壤断面の土壤溶液pHの範囲では大部分の分子が解離し負荷電を生じており、土壤溶液pHに関わらず、正荷電を帯びた吸着表面を多量に有する準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物へ吸着されることが示唆された。

また、淡色黒ボク土のAh1層から異なる時期に(同一層位から)採取した試料では、LACAの存在形態に与える要因がVCAとNVCAで異なることが認められた(6-4-5項)。つまり、土壤溶液pHとして測定した水素イオン濃度と酢酸の吸着率との間には負の相関関係が、シュウ酸の吸着率との間には正の相関関

係が認められ、前者では土壤溶液pHがLACAの解離・非解離に関与する点を通して、後者では陰イオン交換部位の増減に関与する点を通して、それぞれ、より強い影響を及ぼしたことによると考えられた。

しかしながら、赤黄色土においてはこのような一定の傾向が認められなかった。黒ボク土、火山灰母材の褐色森林土、およびポドゾル性土のように、陰イオン交換部位の大部分がアロフェンなどの準晶質粘土鉱物に由来する断面とは異なり、赤黄色土では、ゲータイトなどに由来することが示唆されたため、吸着率との関係を数値化して表すことは不可能であった。また、土壤溶液pHとの関係についても、各層位における粘土鉱物組成に差異が認められ(浜崎 1979; ペドロジスト懇談会 1993)、各鉱物種によってpHの陰イオン交換部位の増減に対する影響が異なることが指摘されており(和田 1981)、明確な傾向を見出すことはできなかった(5-4-3項)。

以上のことから、土壤断面内の各層位におけるLACAの存在形態、とくに吸着態LACAの存在には、正荷電を帯びることによりその表面に陰イオン交換部位を提供する粘土鉱物の種類と量、およびそれらの陰イオン交換部位の増減に関与する土壤溶液pHが、それぞれ大きな影響を及ぼすことが実際の土壤断面において認められた。また土壤溶液pHは、とくに酢酸を主とする解離定数が相対的に高いLACAの吸着に際し、それらの解離・非解離に関与する点を通して影響を及ぼすことが認められた。

Table 8-1. Comparison of weight average value of total amount of LACAs by depth at 0-40cm and compositional rate of LACAs between different soil types or subtypes.

Soil subtype	Total amount of LACAs ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )	Compositional rate of LACAs (%)					
		Formic acid	Acetic acid	Other VCAs	Oxalic acid	Citric acid & Succinic acid	Other NVCAs
Wet Kuroboku soil	177.1	18.1	20.2	9.9	33.2	17.9	0.7
Light-colored Kuroboku soil	355.4	19.8	17.0	5.1	32.6	24.0	1.5
Acid Brown Forest soil (I)	301.2	26.4	21.3	13.9	18.2	19.5	0.7
Acid Brown Forest soil (II)	317.3	18.8	37.1	7.5	21.1	15.2	0.3
Typic Podzolic soil	273.8	27.8	17.3	13.2	18.3	23.3	0.1
Typic Red-Yellow soil	259.9	27.9	17.2	7.5	21.4	25.4	0.6
Bleached Red-Yellow soil	261.8	27.2	14.8	9.5	24.5	23.5	0.5
Average	278.1	23.7	20.7	9.5	24.2	21.3	0.6

## 8-2 森林土壌における低分子脂肪族カルボン酸の変動とその要因

1-1節において土壌中の低分子脂肪族カルボン酸(LACA)の生成過程について詳細に論じたように、LACAは様々な給源から土壌中に供給され、また同時に様々な有機栄養細菌や糸状菌による分解を受けるために、常に土壌中で生産と分解の平衡状態の下に存在すると考えられる。それゆえに、動的な物質であるLACAの存在量や組成が、短期的あるいは長期的に変動することが予想されるものの、とくに実際の土壌断面におけるLACAの変動については全く理解されていない。本研究では、同一断面から約1年間にわたって採取した土壌試料について得られた結果から、淡色黒ボク土におけるLACAの季節的変動(長期的変動)について調べ考察した(第6章)。また、堆積腐植層試料を土壌に添加・培養した際のLACAの変動(短期的変動)についても考察した(第7章)。

そこで本節では、LACAの存在量および組成から見た変動について得られた知見(第6, 7章)に基づき、LACAの短期的な変動に関わる要因、LACAの長期的な変動(季節的変動)に関わる要因という観点から、森林土壌におけるLACAの変動とその要因について総合的に考察を行った。

### 8-2-1 低分子脂肪族カルボン酸の短期的な変動に関わる要因

褐色森林土およびポドゾル性土断面から採取した堆積腐植層試料を土壌に添加し、0~4週間にかけて培養を行なった際の、LACAの存在量および組成の変動では、添加した堆積腐植層試料の種類を問わず微生物活性との間に関係が認められた(7-4-1項, 7-4-2項)。添加直後の0~1週間では、細菌および糸状菌の生菌数ともに増加するのに対応してLACAの総量が減少し、短期間で非常に分解され易い物質であることが認められた。しかも、1~4週間にかけては、生菌数の変動が小さくなるのに対応してLACAの総量の変動も小さくなり、生産と分解の平衡状態の安定が速やかに達成されることが示された。また、生菌数の増加に伴って酢酸あるいはクエン酸の存在量が減少するのに対し

て、糸状菌の生菌数の増加に伴ってシュウ酸の存在量が増加し、微生物相の変化に伴うLACAの組成の変化も認められた。

さらに、土壌の水分含量を異にする培養実験の比較では、水分含量の相違が微生物相の変化に影響を及ぼし、LACAの存在量および組成の変動傾向が変化することが認められた(7-4-3項)。培養条件として最大容水量の60%と80%に調整した水分の差は、生土の水分含量に換算すると0.04kg/kg(4%)と非常にわずかであるにも関わらず、水分含量が高い状態では、0~4週間の全培養期間中で細菌の生菌数が増加し、1~4週間の安定期で糸状菌の生菌数の増加が抑制された。このような微生物相の変化に対応し、細菌数の増加に伴ってLACAの総量に対するVCAの総量の割合の増加、糸状菌の増殖の抑制に伴ってLACAおよびNVCAの分解が比較的抑制された状態での生産と分解の平衡状態の安定期への到達など、LACAの存在量と組成の変化が示唆された。

以上、有機物の土壌中への供給あるいは土壌の水分含量の変化などに伴う短期的な微生物活性および微生物相の変化は、動的な有機物であることが指摘されていたLACAの存在量や組成の変動に速やかに反映されることが認められた。このことは、例えば降雨によって堆積腐植層浸透水が断面内に供給された場合、水溶性有機物の供給と土壌水分の増加により、一時的にLACAの存在量や組成が変化し、しかもその後速やかに元の平衡状態に戻るような短期的な変動が認められる可能性があることを示唆していると考えた。

#### 8-2-2 低分子脂肪族カルボン酸の長期的な変動に関わる要因

同一断面(淡色黒ボク土)から約1年間にわたって、異なる時期に採取したAh1層およびBw1層試料における、LACAの存在量と組成が、大きな季節的変動を示すことが明らかとなった。とくに、Ah1層における季節的変動では、総量が184.7~324.7  $\mu$  mol/kgと広範囲で変動し、地温や土壌水分の変動と密接に関連した、最高値および最低値を示す時期がある明確な変動傾向が認められた。そ

れに対し、Bw1層における季節的変動では、総量が131.5～260.3  $\mu\text{mol/kg}$ と広範囲で変動するものの、変動の規則性あるいは明確な増減傾向が認められなかった。このような、Ah1層とBw1層におけるLACAの季節的変動、すなわち長期的な変動の相違は、その変動傾向に関わる要因が異なることに起因することが示唆された(6-4-1項, 6-4-2項, 6-4-4項)。つまり、LACAの存在量および組成の変動では、Ah1層においては地温や土壤水分含量に影響を受けて変動する微生物活性との間に、Bw1層においては土壤水分含量との間に、それぞれ、次に述べる関係が認められた。Ah1層では、VCAの存在量には、地温の上昇期間あるいは下降期間などの特定の時期を除いた期間で、細菌数および糸状菌数との間に関係が認められ、NVCAの存在量には、長期間にわたって、地温の変動に影響を受ける糸状菌数との間に関係が認められ、とくに、シュウ酸量と糸状菌数の間に高い正の相関関係が認められた。つまり、微生物相の変動に対応してLACAの存在量と組成が変動することが認められた。また、地温が低く糸状菌の増殖が抑制される晩秋から早秋にかけてクエン酸およびコハク酸量が増加することは、8-2-1項で述べた短期的な変動と一致した傾向であった。

また、Bw1層において、降雨に影響を受ける土壤水分含量の増加に伴い、そのメカニズムは互いに異なることが推測されたものの、水溶態VCAの総量および水溶態NVCAの総量ともに増加することが認められた。とくに降雨の多い時期と降雨の少ない時期とで水溶態LACAの総量の変動が認められる傾向は、8-2-1項で述べた短期的な変動と一致していた。

### 8-2-3 低分子脂肪族カルボン酸の変動と時間因子との関係

上記の8-2-1項および8-2-2項の検討から、森林土壌におけるLACAの変動には、断面内に供給される有機物の質や量、地温、土壤水分含量などの変化に影響を受ける微生物活性および微生物相の変化、降雨とそれに伴



う土壤水分含量の変化などの要因が、LACAの生産と分解、および断面内の移動現象に影響を及ぼす点を通して、短期的にも長期的にも寄与していることが認められ、短期的な変動の連続体として長期的な変動が存在することが推測された。すなわち、LACAは、降雨あるいは気温などの天候の変化により短期的な変動を繰り返すものの、生産と分解の平衡状態の安定化へと速やかに移行し、天候の変化の連続体である年間の気候の変動(季節)により、その平衡状態が生産が分解を上回るか、あるいは分解が生産を上回るかのいずれかの方向へ移行することを繰り返しながら長期的にも変動していくものと結論付けた。

### 8-3 森林土壌中の低分子脂肪族カルボン酸が土壌の化学性に及ぼす影響

本研究の各森林土壌断面では、3-4-4項、4-4-4項、5-4-4項で論じたように、灰白化赤黄色土を除く6断面において水溶態LACAの総量と土壌溶液pHとして測定した水素イオン濃度との間に正の相関関係が認められ(表8-2)、水溶態LACAがそのプロトン供給能を通して実際の土壌溶液pHに強い影響を与えることが認められた。一方、風乾細土の水懸濁液pH(土壌pH)との間には、酸性褐色森林土(II)、典型的ポドゾル性土、および典型的赤黄色土の3断面において正の相関関係が認められたものの、他の4断面においては明らかな関係が見出されなかった。これは、土壌試料の風乾過程における化学的性質の変化あるいはLACAの量および組成の変化などに起因していることが推測された。また、水溶態LACAの総量を水溶態VCAの総量と水溶態NVCAの総量とに分け、土壌溶液pHとして測定した水素イオン濃度との間の相関関係を調べた場合、火山灰を母材とする3つの土壌亜型においては水溶態VCAの総量との間に正の相関関係が、火山灰母材の褐色森林土および堆積岩を母材とする4つの土壌亜型の合計5つの土壌亜型においては水溶態NVCAの総量との間に正の相関関係が、それぞれ、認められた。ただし、本研究で示した土壌中のLACAの濃度は低く、水溶態LACAのプロトンのみが土壌溶液pHの土壌試料間の差に寄与しているとは言い切れない。水溶態LACAの総量が増加し土壌溶液pHが低下する層位においては、LACA以外の低分子有機酸であるフェノール酸あるいは糖酸からのプロトン放出、LACAが土壌表面の配位サイトに吸着する際の硫酸塩イオンとの配位子交換反応(Gobran and Nilsson 1988; Inskeep 1989; Evans and Anderson 1990)による強酸性の出現など、他の酸性化のメカニズムが随伴的に生じているものと推測された。

淡色黒ボク土のAh1層およびBw1層から得られた試料採取時期を異にする試料においては、水溶態LACAの総量と土壌溶液pHとして測定した水素イオン濃

度との間には、両層位ともに、明確な関係は認められなかった。また、Ah1層では、2試料を除く16試料については、水溶態LACAの総量および水溶態VCAの総量との間に弱い正の相関関係が認められたが、その相関係数は低かった(表8-2)。断面分布とは異なり季節的変動においては、試料採取前後の降雨の影響、無機イオンの季節的変動の影響などが各試料間で大きく変動し、その結果あまり明確な関係が見出されなかったものと考えた。

以上のように、日本に分布する様々な森林土壌断面において、pHに影響を及ぼす無機イオンなどの他の因子を無視しているにも関わらず、水溶態LACAが各断面内の層位毎の土壌溶液pHの変化に影響を及ぼしていることが明らかとなった。しかし、土壌溶液pHの季節的変動に及ぼす影響は比較的弱いと認められ、その原因についての究明が今後必要であろう。。LACAは、そのプロトン供給能を通して土壌の酸性化の一因を担っていると考えられ(Stevenson and Vance 1989)、モデル実験によりLACAのプロトンが鉱物の溶解に果たす役割が大きいことが指摘されている(Manley and Evans 1986)。しかしながら、これまでに実際の土壌中での影響について示した研究例は存在していない。本研究で得られた上記の知見は、断面内でのLACAの役割を今後研究する際に、十分留意しなければならないであろう。

Table 8-2. Correlation coefficient (r) of total amount of water-soluble LACAs, VCAs, and NVCAs, with hydrogen ion concentration measured as soil solution pH.

	Total amount of water-soluble LACAs	Total amount of water-soluble VCAs	Total amount of water-soluble NVCAs
<u>Profile distribution</u>			
Wet Kuroboku soil	0.799	0.829	— <sup>1)</sup>
Light-colored Kuroboku soil	0.973	—	—
Acid Brown Forest soil ( I )	0.887	—	0.738
Acid Brown Forest soil ( II )	0.927	0.928	0.892
Typic Podzolic soil	0.955	—	0.575
Typic Red-Yellow soil	0.927	—	0.967
Bleached Red-Yellow soil	—	—	—
<u>Seasonal change in Light-colored Kuroboku soil</u>			
Ah1 horizon	0.373 <sup>2)</sup>	0.434 <sup>2)</sup>	—
Bw1 horizon	—	—	—

1)No obvious correlation was found.

2)Without 2 samples.

## 第9章 結論

本研究では、森林土壌における低分子脂肪族カルボン酸(LACA)の分布と変動について明らかにすることを目的に、日本に分布する代表的な森林土壌から土壌型・亜型、土壌層位、試料採取時期などを異にする土壌試料を採取し、第2章で論じた土壌中のLACAの定量法に従って分析を行ない、LACAの存在量、形態別存在量および組成について、断面分布の相違と季節的変動を認めた(第3章から第6章)。また、これらから得られた結果および知見を検証することを目的に、堆積腐植層試料の土壌への添加・培養実験を行った(第7章)。さらに、以上の結果と考察に基づき、森林土壌におけるLACAの断面分布とその要因、森林土壌におけるLACAの変動とその要因、森林土壌中のLACAが土壌の化学性に及ぼす影響について総合的に考察を行った(第8章)。そして、森林土壌におけるLACAの分布と変動について以下の結論を得た。

1. 日本に分布する代表的な森林土壌に存在するLACAの量および組成が、本研究により初めて明らかとなった。本研究で供試した土壌試料に含まれるLACAの総量は、無機質層位では $131.5\sim 460.5\ \mu\text{mol/kg}$ の範囲であった。層位別断面分布では、全ての土壌型・亜型の断面において、必ずしも最表層のみが高い値を示さず、下層においても高い値を示した。淡色黒ボク土におけるLACAの総量の季節的変動については、Ah1層では $184.7\sim 324.7\ \mu\text{mol/kg}$ の範囲で、Bw1層では $131.5\sim 260.3\ \mu\text{mol/kg}$ の範囲で大きな変動が認められた。また、LACAの組成は、全ての土壌試料について、ギ酸、酢酸、シュウ酸、コハク酸およびクエン酸の5種類が多く、LACAの総量の約90%あるいは90%以上を占めた。
2. LACAの形態別存在量に、土壌溶液pH、および陰イオン交換部位を有する粘土鉱物の組成と量が影響を及ぼすことが、全ての土壌試料について、明らかとなった。とくに、解離定数が他のLACAより相対的に高いギ酸および酢酸を主

とする揮発性LACA(VCA)では、主に土壤溶液pHがLACAの解離・非解離に関与する点を通して、解離定数が相対的に低いシュウ酸およびクエン酸を主とする不揮発性LACA(NVCA)では、上記の2つの因子が陰イオン交換部位の増減に関与する点を通して、それぞれ、より強い影響を及ぼすことが認められた。

3. 灰白化赤黄色土を除く6つの土壤型・亜型の各断面において、水溶態LACAの総量と、土壤溶液pHとして測定した水素イオン濃度との間に正の相関関係が認められた。

4. 以上のような結果と総合考察に基づき、我国の森林土壤におけるLACAの分布と変動について、以下の一般的な法則性が指摘された。なお、LACAの分布の法則性についての概略図を図9-1に、変動の法則性についてのそれを図9-2に示した。

土壤型・亜型間のLACAの分布に対しては、生物、気候、母材の3つの土壤生成因子が主に関与した。LACAの総量には、植生と微生物(生物因子)、および水分と温度条件(気候因子)が、土壤へ供給する有機物の質と量、その微生物による分解過程を支配する点で主に影響を及ぼし、その組成には、火山灰母材であるかどうかということ(母材因子)、および母材の差異と密接に関連した微生物相の相違(生物因子)が、LACAの生産と分解を含む、有機物の微生物による代謝活動を支配する点で影響を及ぼした(図9-1)。

土壤層位間のLACAの分布(断面分布)に対しては、同じく生物、気候、母材の3つの土壤生成因子が主に関与した。土壤水分(気候因子)がLACAの断面内の移動現象に、土壤の化学性の相違(母材因子)がLACAの断面内の存在形態に、物理性の変化(気候因子と母材因子)とそれに伴う微生物相の変化(生物因子)がLACAの生産にそれぞれ影響を及ぼし、これらの因子の複合的な作用がLACAの存在量および組成の層位別分布を支配した(図9-1)。

LACAの変動に対しては、短期的変動および長期的変動ともに、生物、気候

の2つの因子が主に関与した。土壌水分(気候因子)がLACAの断面内の移動現象に、土壌水分および土壌温度の変動(気候因子)に関連した微生物相の変化(生物因子)がLACAの生産と分解にそれぞれ影響を及ぼし、これらの因子の複合的な作用がLACAの存在量および組成の変動を支配した。さらに、短期的変動に時間因子が関与した連続体として長期的変動(季節的変動)が存在した(図9-2)。

以上のように、そこに存在する土壌が受けてきた、あるいはこれからも受け続けていく土壌生成因子による作用のうち、動的な要因の複合的かつ連続的な作用の結果として、森林土壌におけるLACAの分布と変動が決定されるものと結論付けた。また、これらの要因による作用のもとに森林土壌中に存在するLACAが土壌の化学性に影響を及ぼすことが認められ、土壌中のLACAが土壌生成作用、土壌の化学性・生物性において果たす機能を評価する上で、本研究で得られた結果と知見は有益な情報であると考えられる。

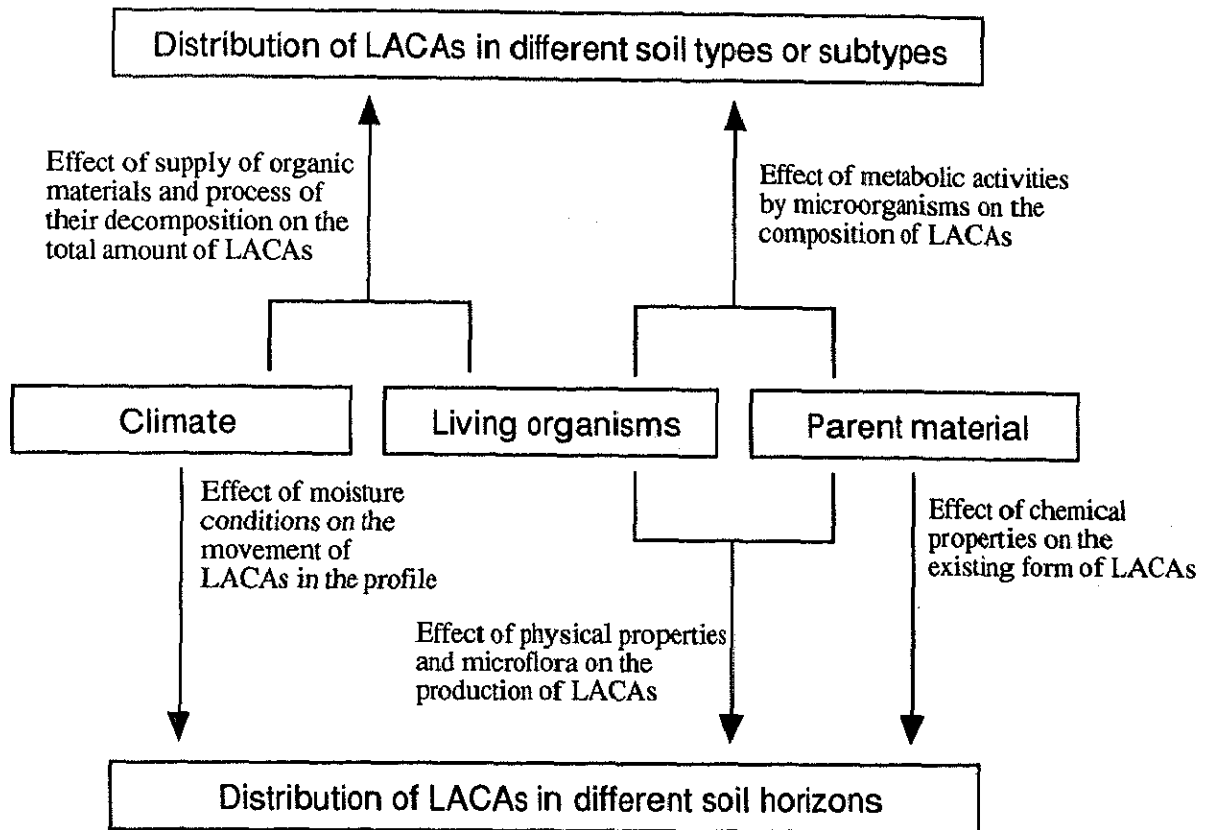


Fig. 9-1. The relationship and interaction of factors affecting distribution of LACAs in different soil types(subtypes) or horizons.

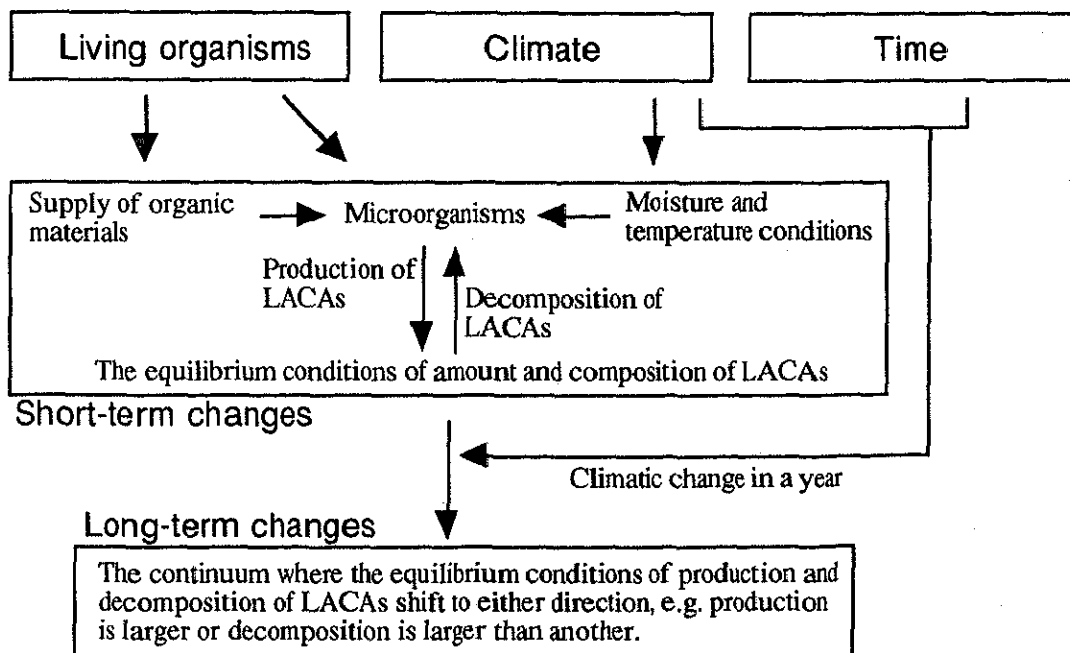


Fig. 9-2. The relationship and interaction of factors affecting short-term or long-term change of LACAs.



## 要約

低分子脂肪族カルボン酸(low-molecular-weight aliphatic carboxylic acid, LACAと略す)は、森林土壌や農耕地土壌などの様々な土壌中に普遍的に存在し、土壌生成や土壌の性質、とくに化学性や生物性に大きな影響を与える物質であると考えられている。その土壌中での生成過程と機能については多くの研究が行われ、給源として植物からは、植物根の分泌物あるいは堆積腐植層からの浸出液として供給され、一方、微生物からは、その代謝産物として土壌中で生産され、その種類が微生物相や菌種によって異なることが指摘されている。同時に有機栄養細菌や糸状菌によって分解され易い物質であることも指摘されており、土壌中で常に生産と分解の平衡状態の下に存在すると考えられる。土壌中のLACAの機能としては、錯体形成反応およびプロトン供給能による鉱物や金属の溶解とその移動・集積、および鉱物の結晶化の阻害、配位子交換反応による無機イオンの動態への影響、植物毒素としての作用による作物の根の伸長阻害など多岐に及ぶことが報告されている。しかしながら、これら機能に関する研究成果は、実際の土壌中でのLACAの存在量、組成などを考慮していない実験から得られたものが多いという問題がある。しかも、土壌中のLACAの定量に関する研究間で、試料からの土壌溶液あるいは抽出液の採取方法、その前処理方法、同定したLACAの種類などが異なり研究結果の相互比較が困難であるのが現状である。そこで本研究では、以上の問題点を背景として、森林土壌におけるLACAの分布と変動を明らかにすることを目的に、土壌中のLACAの定量法の確立、土壌型を異にする森林土壌断面から層位別に採取した土壌試料、および同一断面から異なる時期に採取した土壌試料への、この方法の適用によるLACAの断面分布と季節的変動についての検討、堆積腐植層試料の土壌への添加・培養モデル実験によるLACAの変動についての検討を行った。

## 1. 土壌中のLACAの定量法

我国で従来行われてきた水田土壌中の有機酸の定量法を改良し、水および高い配位子交換能力と緩衝力を持つリン酸緩衝液を抽出剤として用いることによる存在形態別の定量、従来法のエーテル液-液連続抽出などの前処理に加えて、限外口過、ポリビニルピロリドン樹脂によるフェノール画分の除去(PVP処理)などの十分な精製・濃縮を行ったことによる選択的な同定と検出限界濃度の低い定量、分析法として高速液体クロマトグラフィーを用いることによる多種類のLACAの高感度な同時定量など、森林土壌中に存在するLACAを高感度かつ選択的に同定・定量することが可能な方法を確立した。その結果、本研究で取り上げた様々な土壌試料について、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、シュウ酸、フマル酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸の10種類のLACAを同定・定量することが可能となった。

## 2. 黒ボク土におけるLACAの断面分布

茨城県筑波台地に分布する土壌亜型を異にする2種類の黒ボク土、湿性黒ボク土と淡色黒ボク土の各断面から層位別試料を採取し、上記の定量法に従ってLACAの定量分析を行い、黒ボク土におけるLACAの存在量、存在形態および組成から見た断面分布について調べた。

LACAの総量は145.6~460.5  $\mu$ mol/kgの範囲であり、両断面とも必ずしも最表層のみが高い値を示さず、下層においても高い値を示した。LACAの総量は、どの層位についても常に淡色黒ボク土の方が湿性黒ボク土よりも高い値を示し、試料採取時期に起因することが推測された。ギ酸および酢酸を主とする揮発性LACA(VCA)の総量は、湿性黒ボク土では全体的に表層から下層にかけて増加し、淡色黒ボク土では逆に減少した。このような傾向には、下層における水分環境の相違が影響を及ぼしたことが推測された。シュウ酸およびクエン酸を主とする不揮発性LACA(NVCA)の総量は、両断面とも最表層で最も高く、次

いで湿性黒ボク土の3Bw層および淡色黒ボク土のBw1層でそれぞれ高い値を示した。このような傾向には、生物活性の高い表層付近からの有機物あるいはLACAの移動、および準晶質粘土鉱物や非晶質アルミニウム・鉄水酸化物表面へのNVCAの吸着などの関与が示唆された。LACAの形態別存在量については、VCAの水溶態と吸着態の割合には土壤溶液pHがその解離・非解離に関与する点で、NVCAには準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量が、正荷電を帯びた陰イオン交換部位の増減に関与する点で、それぞれ、影響を及ぼすことが認められた。

### 3. 褐色森林土およびポドゾル性土におけるLACAの断面分布

埼玉県秩父山地に分布する母材の異なる2種類の酸性褐色森林土、および典型的ポドゾル性土の各断面から層位別試料を採取し、LACAの断面分布について調べた。

LACAの総量は207.3~411.8  $\mu$  mol/kgの範囲であり、各断面とも必ずしも最表層のみが高い値を示さず、下層においても高い値を示した。LACAの総量は、層位別の分布傾向に一定の規則性は認められないものの、土壤深別加重平均値は、2つの褐色森林土で同様な値を示し、ポドゾル性土では褐色森林土よりも低かった。VCAの総量は、硬砂岩母材の2つの断面においては次表層で、火山灰母材の断面においては最表層で最も高い値を示した。とくに、水分含量が極めて高い、火山灰母材の酸性褐色森林土A層で酢酸量が増加した。NVCAの総量は、下層の準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量が高い2つの断面において最表層で最も低く、次表層で高くなり、さらに下層でも比較的高い値を示した。このような傾向には、黒ボク土と同様に、準晶質粘土鉱物や非晶質アルミニウム・鉄水酸化物表面へのNVCAの吸着の関与が示唆された。LACAの形態別存在量については、VCAの水溶態と吸着態の割合には土壤溶液pHが、A層ではVCAの解離・非解離に関与する点

で、B層では陰イオン交換部位の増減に関与する点で影響が認められ、NVCAには準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量が影響を及ぼし、とくに上記2断面において顕著であった。

#### 4. 赤黄色土におけるLACAの断面分布

沖縄県沖縄本島北部の台地・丘陵地に分布する土壤亜型を異にする2種類の赤黄色土、典型的赤黄色土と灰白化赤黄色土の各断面から層位別試料を採取し、LACAの断面分布について調べた。

LACAの総量は218.9～314.2  $\mu\text{mol/kg}$ の範囲であり、両断面とも必ずしも最表層が最も高い値を示さず、下層においても高い値を示した。LACAの総量は、典型的赤黄色土では表層から下層にかけて減少し、灰白化赤黄色土では1層位毎に増減を繰り返す、層位別の分布傾向は互いに異なるものの、土壤深別加重平均値では同様な値を示した。VCAの総量は、典型的赤黄色土では表層から下層にかけて減少あるいはあまり変化せず、灰白化赤黄色土ではAg層で水溶態VCAの総量が高く、吸着態VCAの総量が表層から下層にかけて全体的に増加した。NVCAの総量は、各断面で大きな差異は認められなかった。LACAの形態別存在量については、VCAおよびNVCAの水溶態と吸着態の割合と準晶質粘土鉱物および非晶質アルミニウム・鉄水酸化物由来のアルミニウム・鉄量との間には明確な関係は見出されず、本研究で対象とした赤黄色土断面ではゲータイトなどの鉄酸化物鉱物が吸着表面を供することが考えられた。土壤溶液pHとの関係も、各層位における粘土鉱物組成に差異が認められ、明確な傾向は認められなかった。

#### 5. 淡色黒ボク土におけるLACAの季節的変動

茨城県筑波台地に分布する淡色黒ボク土断面のAh1層およびBw1層から約1年間にわたって異なる時期に試料を採取し、淡色黒ボク土におけるLACAの存在量、存在形態および組成から見た季節的変動について調べた。

Ah1層におけるLACAの総量は、184.7～324.7  $\mu$  mol/kgの範囲で変動が認められ、7月上旬に最高値を、9月下旬に最低値を示し、全体的には春から秋にかけて夏に最高値を示す時期とする増減傾向が認められた。VCAの総量は、春から秋にかけて大きく変動し7月上旬に最高値を示した。NVCAの総量は、4月から9月にかけては7月上旬に最高値を、9月から翌4月にかけては11月中旬に最高値を示す時期とする増減傾向が認められた。Bw1層におけるLACAの総量は、7月に高くなる傾向があるものの顕著な増減傾向は認められず、VCAおよびNVCAの総量では変動の規則性が見出されなかった。水溶態と吸着態を合わせた総量は、ほとんど全ての時期を通してAh1層の方が高いのに対し、水溶態の総量はBw1層の方が高い値を示す時期が多く、降雨の多い時期のLACAの表層から下層への移動や、下層の水分含量が高い期間のVCAの生産などに起因することが考えられた。LACAの存在量については、Ah1層では微生物生菌数(とくに糸状菌)、Bw1層では水分含量との間にそれぞれ関係が認められた。LACAの形態別存在量については、土壤溶液pHが、酢酸を主とするVCAには解離・非解離に関与する点で、シュウ酸を主とするNVCAには陰イオン交換部位の増減に関与する点で、それぞれ、影響を及ぼすことが認められた。

## 6. 堆積腐植層試料の土壤への添加・培養に伴うLACAの変動

褐色森林土とポドゾル性土から採取した堆積腐植層試料を土壤へ添加し、0～4週間にかけて培養を行った試料について、LACAの存在量および組成から見た変動について調べた。

最大容水量の約60%の水分含量で培養を行った場合、培養0週間目のLACAの総量は、ポドゾル性土O層の比較では、Oi層>Oe層>Oa層の順であり堆積腐植層の自然状態の分解程度を反映し、Oe層の比較では、母材のみが異なる褐色森林土Oe層は互いによく似ており、ポドゾル性土Oe層はそれより低かった。培養1～4週間では、各堆積腐植層試料添加処理間の差異は極めて小さくなり、微生物

物によるLACAの生産と分解の平衡状態の安定が速やかに達成されることが認められた。最大容水量の約80%で培養を行った場合、糸状菌の増殖が抑制され、比較的LACAの分解が抑制された状態で生産と分解の安定期に達し、細菌数の増加に伴いLACAの総量に占めるVCAの割合が増加した。LACAの短期的な変動では、有機物の供給あるいは土壤水分含量の相違による微生物相および活性の変化が関与することが認められた。

#### 7. 森林土壌中のLACAが土壌の化学性に及ぼす影響

灰白化赤黄色土を除く6断面において、水溶態LACAの総量と土壤溶液pHとして測定した水素イオン濃度との間に正の相関関係が認められ、無機イオンなどの他の因子を無視しているにも関わらず、LACAがそのプロトン供給能を通して実際の土壤溶液pHに影響を及ぼすことが認められた。一方、土壤溶液pHの季節的変動に及ぼす影響は、試料採取前の降雨の状況、無機イオンの変動の影響などにより、あまり明確な関係は見出されなかった。

#### 8. 森林土壌におけるLACAの分布と変動

以上のような結果に基づいて総合的に考察を行い、森林土壌におけるLACAの分布と変動について以下の結論を得た。

土壌型・亜型間のLACAの分布に対しては、生物、気候、母材の3つの因子が主に関与した。LACAの総量には、とくに植生と微生物(生物因子)、および水分と温度条件(気候因子)が、土壌への有機物の供給とその分解過程を支配する点で主に影響を及ぼし、その組成に対しては、火山灰母材であるかどうかということ(母材因子)、および母材の差異と密接に関連した微生物相の相違(生物因子)が、有機物の微生物による代謝活動を支配する点で影響を及ぼした。

土壌層位間のLACAの分布に対しては、生物、気候、母材の3つの因子が主に関与した。土壤水分がLACAの断面内の移動現象に、母材因子に由来する化学性の相違がLACAの形態別存在量に、物理性の変化とそれに伴う微生物相の変

化がLACAの生産に、それぞれ、影響を及ぼした。

LACAの変動に対しては、短期的および長期的変動ともに生物、気候の2つの因子が主に関与した。土壌水分がLACAの断面内の移動現象に、土壌水分および土壌温度の変動に関連した微生物相の変化がLACAの生産と分解にそれぞれ影響を及ぼし、これらの因子の複合的な作用がLACAの存在量および組成の変動を支配した。さらに、短期的変動に時間因子が関与した連続体として長期的変動(季節的変動)が存在した。

以上のように、動的な要因の複合的あるいは連続的な作用の結果として、森林土壌におけるLACAの分布と変動が決定されるものと結論付けた。また、これらの要因による作用のもとに森林土壌中に存在するLACAが土壌の化学性に影響を及ぼすことが認められ、土壌中のLACAが土壌生成作用、土壌の化学性・生物性において果たす機能を評価する上で、本研究で得られた結果と知見は有益な情報であることが考えられた。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、筑波大学応用生物化学系永塚鎮男教授、東照雄助教授には、懇切な御指導、御鞭撻を賜りました。また、論文の執筆に際しては、応用生物化学系臼井健二教授、地球科学系松本栄次教授には、温かい御指導、御助言を賜りました。分析の実際に際しては、応用生物化学系富川昭男助手、坂本一憲技官(現、千葉大学園芸学部講師)に種々の御配慮、御助言を頂きました。筑波大学土壤科学研究室の皆様、応用生物化学系古川理恵技官ならびに和田睦子技官には、終始温かい御支援を頂き、研究を続ける上で大きな励みとなりました。

以上の方々、さらに他の多くの方々の多大な協力によって本研究は成り立ちました。心から感謝いたします。最後に、私事ながら、学生生活および研究生生活を精神的・経済的に支援し続けてくれた両親に、この場をお借りして改めて感謝したいと思います。ありがとうございました。



## 引用文献

- Amrhein, C., Strong, J. E., and Mosher, P. A. 1992 : Effect of deicing salts on metal and organic matter mobilization in roadside soils. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 703-709
- Anderson, H. A., Berrow, M. L., Farmer, V. C., Hepburn, A., Russell, J. D., and Walter, A. D. 1982 : A reassessment of podzol formation processes. *J. Soil Sci.*, 33, 125-136
- Berthelin, J. and Belgy, G. 1979 : Microbial degradation of phyllosilicates during simulated podzolization. *Geoderma*, 21, 297-310
- Blakemore, L. C., Searle, P. L., and Daly, B. K. 1987 : Extractable iron, aluminum and silicon. In *Methods for Chemical Analysis of Soils*, NZ Soil Bureau Scientific Report 80, Ed. L. C. Blakemore et al., p. 71-76, DSIR, Lower Hutt
- Boissier, J. M. and Fontvieille, D. 1993 : Biodegradable dissolved organic carbon in seepage waters from two forest soils. *Soil Biol. Biochem.*, 25, 1257-1261
- Bruckert, S. 1970 : Influence des composés organiques solubles sur la pédogenèse en milieu acide. I. Études de terrain. *Ann. Agron.*, 21, 421-452
- Bruckert, S. and Vedy, J. C. 1970 : Évolution saisonnière de composés organiques solubles en relation avec divers processus biochimiques d'humification. *Pédologie*, 20, 135-152
- Cromack, Jr. K., Sollins, P., Graustein, W. C., Speidel, K., Tood, A. W., Spycher, G., Li, C. Y., and Tood, R. L. 1979 : Calcium oxalate accumulation and soil weathering in mats of the hypogeous fungus *Hysterangium Crassum*. *Soil Biol. Biochem.*, 11, 463-468

- De Coninck, F. 1980 : Major mechanisms in formation of spodic horizons. *Geoderma*, 24, 101-128
- 土壤微生物研究会編 1977 : 土壤微生物実験法, 養賢堂
- 土壤標準分析・測定法委員会編 1986 : 土壤標準分析・測定法, 博友社
- 土壤養分測定法委員会編 1970 : 土壤養分分析法, 養賢堂
- Evans, A. Jr. 1986 : Effects of dissolved organic carbon and sulfate on aluminum mobilization in forest soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 1576-1578
- Evans, A. Jr. and Anderson, T. J. 1990 : Aliphatic acids: Influence on sulfate mobility in a forested cesil soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 1136-1139
- FAO-Unesco 1990 : Revised Legend, Soil Map of the World, World Soil Resources Report 60
- Fox, T. R. and Comerford, N. B. 1990 : Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the southeastern USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 1139-1144
- Fox, T. R., Comerford, N. B., and McFee, W. W. 1990 : Kinetics of phosphorus release from Spodosols: Effect of oxalate and formate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 1441-1447
- Fox, T. R. and Comerford, N. B. 1992 : Influence of oxalate loading on phosphorus and aluminum solubility in Spodosols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 290-294
- 藤村一良・土屋正彦 1986 : イオンクロマトグラフィーによる輸入ワインの識別のための有機酸分析, 分析化学, 35, 50-56
- 藤村一良・土屋正彦 1988 : イオン排除クロマトグラフィーを用いる食品中の有機酸の定量, 分析化学, 37, 549-553
- Gardner, W. K., Barber, D. A., and Parbery, D. G. 1983 : The acquisition of

- phosphorus by *Lupinus albus* L.: III. The probable mechanism by which phosphorus movement in the soil/root interface is enhanced. *Plant Soil*, 70, 107-124
- Gobran, G. R. and Nilsson, S. I. 1988 : Effects of forest floor leachate on sulfate retention in a Spodosol soil. *J. Environ. Qual.*, 17, 235-239
- Goh, T. B. and Huang, P. M. 1984 : Formation of hydroxy-Al-montmorillonite complexes as influenced by citric acid. *Can. J. Soil Sci.*, 64, 411-421
- Goh, T. B. and Huang, P. M. 1985 : Changes in the thermal stability and acidic characteristics of hydroxy-Al-montmorillonite complexes formed in the presence of citric acid. *Can. J. Soil Sci.*, 65, 519-522
- Goh, T. B. and Huang, P. M. 1986 : Influence of citric acid on hydroxy-Al interlayering in montmorillonite. *Clays Clay Miner.*, 34, 37-44
- Graustein, W. C., Cromack, Jr. K., and Sollins, P. 1977 : Calcium oxalate: Occurrence in soils and effect on nutrient and geochemical cycles. *Science*, 198, 1252-1254
- Grierson, P. F. 1992 : Organic acids in the rhizosphere of *Banksia integrifolia* L. f. *Plant Soil*, 144, 259-265
- 浜崎忠雄 1979 : 南西諸島の母材と土壌, ペドロジスト, 23, 43-57
- 東照雄・西田秀揮 1994 : 森林植生下の淡色黒ボク土における熱伝導率の変動と林内雨量および土壌溶液量との関係, 土肥誌, 65, 432-435
- Hodgkinson, A. 1977 : Oxalic acid in biology and medicine. Academic Press, London
- Hoffland, E. 1992 : Quantitative evaluation of the role of organic acid exudation in the mobilization of rock phosphate by rape. *Plant Soil*, 140, 279-289
- 本名俊正・大羽裕 1976 : 山岳ポドゾルの理化学的性質と遊離酸化物, 腐植の

形態について, ペドロジスト, 20, 3-13

Huang, P. M. and Violante, A. 1986 : Influence of organic acids on crystallization and surface properties of precipitation products of aluminum. *In Interaction of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*, SSSA Spec. Publ. 17, Ed. P. M. Huang and M. Schnitzer, p. 159-221, SSSA, Madison, WI

Hue, N. V. 1991 : Effects of organic acids/anions on P sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies. *Soil Sci.*, 152, 463-471

Hue, N. V., Craddock, G. R., and Adams, F. 1986 : Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 28-34

Illmer, P. and Schinner, F. 1992 : Solubilization of inorganic phosphate by microorganisms isolated from forest soils. *Soil Biol. Biochem.*, 24, 389-395

Inoue, K. and Huang, P. M. 1984 : Influence of citric acid on the natural formation of imogolite. *Nature*, 308, 58-60

Inoue, K. and Huang, P. M. 1985 : Influence of citric acid on the natural formation of short-range ordered aluminosilicates. *Clays Clay Miner.*, 33, 312-322

Inskip, W. P. 1989 : Adsorption of sulfate by kaolinite and amorphous iron oxide in the presence of organic ligands. *J. Environ. Qual.*, 18, 379-385

Inskip, W. P. and Baham, J. 1983 : Competitive complexation of Cd( II ) and Cu( II ) by water-soluble organic ligands and Na-montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47, 1109-1115

犬伏和之・斉藤雅典・和田秀徳・高井康雄 1986 : 湛水土壤中の揮発性脂肪酸の定量法, 土肥誌, 57, 406-407

Jalal, M. A. F. and Read, D. J. 1983 : The organic acid composition of Calluna heathland soil with special reference to phyto- and fungitoxicity. 2. Monthly

- quantitative determination of the organic acid content of Calluna and spruce dominated soils. *Plant Soil*, 70, 273-286
- 「十文字峠への道」編集委員会 1992：十文字峠への道，大羽裕教授退官記念事業会
- Jurinak, J. J., Dudley, L. M., Allen, M. F., and Knight, W. G. 1986：The role of calcium oxalate in the availability of phosphorous in soils of semiarid regions: a thermodynamic study., *Soil Sci.*, 142, 255-261
- Krishnamutri, G. S. R. and Huang, P. M. 1993：Formation of lepidocrocite from iron(II) solutions: Stabilization by citrate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, 861-867
- Kuiters, A. T. and Mulder, W. 1993a：Water-soluble organic matter in forest soils. I. Complexing properties and implications for soil equilibria. *Plant Soil*, 152, 215-224
- Kuiters, A. T. and Mulder, W. 1993b：Water-soluble organic matter in forest soils. II. Interference with plant cation uptake. *Plant Soil*, 152, 225-235
- 鍬塚昭三 1984：新土壌学，久馬ら共著，p. 39-54，朝倉書店
- Kwong, Ng Kee K. F. and Huang, P. M. 1977：Influence of citric acid on the hydrolytic reactions of aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 692-697
- Kwong, Ng Kee K. F. and Huang, P. M. 1979a：Surface reactivity of aluminum hydroxides precipitated in the presence of low molecular weight organic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 1107-1113
- Kwong, Ng Kee K. F. and Huang, P. M. 1979b：The relative influence of low-molecular-weight, complexing organic acids on the hydrolysis and precipitation of aluminum. *Soil Sci.*, 128, 337-342
- Kwong, Ng Kee K. F. and Huang, P. M. 1981：Comparison of the influence of tannic

- acid and selected low-molecular-weight organic acids on precipitation products of aluminum. *Geoderma*, 26, 179-193
- Lawongsa, P., Inubushi, K., and Wada, H. 1987 : Determination of organic acids in soil by high performance liquid chromatography. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 33, 299-302
- Lipton, D. G., Blanchar, R. W., and Blevins, D. G. 1987 : Citrate, malate and succinate in exudates from P sufficient and P stressed *Medicago sativa* L. seedlings. *Plant Physiol.*, 85, 315-317
- Lynch, J. M. 1980 : Effects of organic acids on the germination of seeds and growth of seedlings. *Plant Cell Environ.*, 3, 255-259
- Lynch, J. M., Hall, K. C., Anderson, H. A., and Hepburn, A. 1980a : Organic acids from the anaerobic decomposition of *Agropyron repens* rhizomes. *Phytochem.*, 19, 1846-1847
- Lynch, J. M., Gunn, K. B., and Panting, L. M. 1980b : On the concentration of acetic acid in straw and soil. *Plant Soil*, 56, 93-98
- Leyval, C. and Berthelin, J. 1991 : Weathering of a mica by roots and rhizospheric microorganisms of pine. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 1009-1016
- Lowe, L. E. 1980 : Humus fraction ratios as a means of discriminating between horizon types. *Can. J. Soil Sci.*, 60, 219-229
- Malajczuk, N. and Cromack, Jr. K. 1982 : Accumulation of calcium oxalate in the mantle of ectomycorrhizal roots of *Pinus radiata* and *Eucalyptus marginata*. *New Phytol.*, 92, 527-531
- Manley, E. P. and Evans, L. J. 1986 : Dissolution of feldspars by low-molecular-

- weight aliphatic and aromatic acids. *Soil Sci.*, **141**, 106-112
- 三土正則・山田裕・加藤好武 1977：沖縄本島に分布するフェイチャ(灰白化赤黄色土)の生成について, ペドロジスト, **21**, 111-122
- 永塚鎮男 1975：西南日本の黄褐色森林土および赤色土の生成と分類に関する研究, 農技研報, **B26**, 133-257
- 永塚鎮男・大羽裕 1982：筑波台地における土壌の分布様式と成因的特徴, 土肥誌, **53**, 457-464
- 日本の森林土壌編集委員会編 1983：日本の森林土壌, 日本林業技術協会
- 大坪輝夫・大石真治・村上勇夫 1993：筑波大学農林技術センター演習林気象報告-筑波苗畑の気象観測データ(1991年)-, 筑大演報, **9**, 289-296
- 大坪輝夫・大石真治・村上勇夫 1994：筑波大学農林技術センター演習林気象報告-筑波苗畑の気象観測データ(1992年)-, 筑大演報, **10**, 133-140
- ペドロジスト懇談会編 1984：土壌調査ハンドブック, 朝倉書店
- ペドロジスト懇談会編 1993：沖縄本島の土壌と自然, ペドロジスト懇談会
- ペドロジスト懇談会土壌分類・命名委員会 1990：1/100万日本土壌図解説書, ペドロジスト懇談会
- Pohlman, A. A. and McColl, J. G. 1986：Kinetics of metal dissolution from forest soils by soluble organic acids. *J. Environ. Qual.*, **15**, 86-92
- Pohlman, A. A. and McColl, J. G. 1988：Soluble organics from forest litter and their role in metal dissolution. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52**, 265-271
- Rao, D. N. and Mikkelsen, D. S. 1977：Effect of rice straw additions on production of organic acids in a flooded soil. *Plant Soil*, **47**, 303-311
- Schuppli, P. A., Ross, G. J., and McKeague, J. A. 1983：The effective removal of suspended materials from pyrophosphate extracts of soils from tropical and

- temperate regions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47, 1026-1032
- Schwartz, S. M., Varner, J. E., and Martin, W. P. 1954 : Separation of organic acids from several dormant and incubated Ohio soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 19, 185-188
- Schwartz, S. M. and Martin, W. P. 1955 : Influence of soil organic acids on soluble phosphorus in Miami and Wooster silt loam soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 20, 185-188
- Shoji, S. and Ono, T. 1978 : Physical and chemical properties and clay mineralogy of Andosols from Kitakami Japan. *Soil Sci.*, 126, 297-312
- Smith, W. H. 1969 : Release of organic materials from the roots of tree seedlings. *Forest Sci.*, 15, 138-143
- Smith, W. H. 1976 : Character and significance of forest tree root exudates. *Ecology*, 57, 324-331
- Soil Survey Staff 1992 : Keys to Soil Taxonomy, 5th edition, SMSS technical monograph No. 19., Blackburg, Virginia, Pocahontas Press, Inc.
- Spakhov, Y. and Spakhova, A. S. 1970 : Composition of free water-soluble organic compounds in the rhizosphere of tree species. *Sov. Soil Sci.*, 6, 703-710
- Stevenson, F. J. 1967 : Organic acids in soil. In *Soil Biochemistry*, Vol. 6, Ed. A. D. McLaren and G. H. Peterson, p. 119-146, Marcel Dekker, NY
- Stevenson, F. J. 1982 : *Humus chemistry*. John Wiley and Sons, NY
- Stevenson, F. J. and Fitch, A. 1986 : Chemistry of complexation of metal ions with soil solution organics. In *Interaction of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*, SSSA Spec. Publ. 17, Ed. P. M. Huang and M. Schnitzer, p. 29-58, SSSA, Madison, WI



- Stevenson, F. J. and Vance, G. F. 1989 : Naturally occurring aluminum-organic complexes. *In The Environmental Chemistry of Aluminum*, Ed. D. Sposito, p. 117-145, CRC Press, FL
- Stumm, W. 1986 : Coordinative interactions between soil solids and water -An aquatic chemist's point of view. *Geoderma*, 38, 19-30
- 高井康雄 1958a : 水田土壌中の有機酸定量について(第1報)シリカゲル・カラムクロマトグラフィーによる有機酸の定量及びエーテル抽出による土壌有機酸の分離, 土肥誌, 28, 7-10
- 高井康雄 1958b : 水田土壌中の有機酸定量について(第2報)イオン交換法による土壌有機酸の分離, 土肥誌, 29, 31-32
- 瀧嶋康夫 1960 : 水田土壌中の有機酸代謝と水稻生育阻害性に関する研究(第1報) 国産シリカゲルによる有機酸のChromatographyとその応用, 土肥誌, 31, 435-440
- 瀧嶋康夫・塩島光州・有田裕 1960 : 水田土壌中の有機酸代謝と水稻生育阻害性に関する研究(第2報)有機酸の根生長並に養分吸収阻害, 土肥誌, 31, 441-446
- 瀧嶋康夫 1961 : 水田土壌中の有機酸代謝と水稻生育阻害性に関する研究(第3報)土壌による有機酸の吸収と土壌有機酸の定量法, 土肥誌, 32, 130-134
- Tam, S.-C. and McColl, J. G. 1991 : Aluminum-binding ability of soluble organics in Douglas fir litter and soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 1421-1427
- 田中茂・安江憲介・桂央也・丹野善将・橋本芳一 1988 : イオンクロマトグラフィーによる雨水中のギ酸及び酢酸の定量, 分析化学, 37, 665-670
- Tan, K. H. 1986 : Degradation of soil minerals by organic acids. *In Interaction of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*, SSSA Spec. Publ. 17, Ed. P. M.

- Huang and M. Schnitzer, p. 1-28, SSSA, Madison, WI
- Traina, S. J., Novak, J., and Smeck, N. E. 1990 : An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids. *J. Environ. Qual.*, 19, 151-153
- Violante, A. and Gianfreda, L. 1993 : Competition in adsorption between phosphate and oxalate on an aluminum hydroxide montmorillonite complex. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, 1235-1241
- Violante, A. and Huang, P. M. 1984 : Nature and properties of pseudoboehmites formed in the presence of organic and inorganic ligands. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 1193-1201
- Violante, A. and Huang, P. M. 1985 : Influence of inorganic and organic ligands on the formation of aluminum hydroxides and oxyhydroxides. *Clays Clay Miner.*, 33, 181-192
- 和田光史 1981 : 土壌の吸着現象-基礎と応用-, 和田ら共著, p. 5-57, 博友社
- 和田光史 1984 : 新土壌学, 久馬ら共著, p. 73-96, 朝倉書店
- Wang, T. S. C., Cheng, S-Y., and Tung, H. 1967a : Extraction and analysis of soil organic acids. *Soil Sci.*, 103, 360-366
- Wang, T. S. C., Cheng, S-Y., and Tung, H. 1967b : Dynamics of soil organic acids. *Soil Sci.*, 104, 138-144
- 山根一郎・佐藤和夫 1966a : 水田土壌中の有機酸の定量法(第1報)WISEMAN-IRVIN法とその改良, 土肥誌, 37, 321-325
- 山根一郎・佐藤和夫 1966b : 水田土壌中の有機酸の定量法(第2報)土壌より有機酸の分離と定量, 土肥誌, 37, 326-333

筑波大学附属図書館



1 00950 16083 7

本学関係