

氏 名 (本籍)	さ とう つとむ 佐 藤 孜 (東京都)
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	農 博 第 1 0 4 号
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 4 7 年 3 月 2 4 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 専 攻	東 北 大 学 大 学 院 農 学 研 究 科 (博 士 課 程) 農 芸 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	土 壤 中 の 有 機 無 機 複 合 体 に 関 す る 研 究

(主 査)

論 文 審 査 委 員	教 授 古 坂 澄 石	教 授 藤 原 彰 夫
		教 授 増 井 淳 一
		助 教 授 山 根 一 郎

論 文 内 容 要 旨

腐植酸及びフルボ酸などの土壌有機物は粘土鉱物とともに土壌中の化学的・物理的に活性な部分であり、土壌中でおこなわれる種々の現象に重要な役割をもっていると考えられる。この土壌有機物は、その大部分が土壌中に於て無機物と複合体を形成している。したがって、土壌有機物の役割を明らかにするためには、その複合体の実体を研究することが必要である。しかし、従来の複合体に関する研究には、複合体を実体的にとらえたものは非常に少ない。

本研究は、土壌試料から物理的手段で複合体を分離する方法を確立し、複合体を実体的に追求する基礎を作ることを目的とした。その過程で、複合体の物理的手段による分離が可能であることを示し、分離した複合体に於ける有機物の存在状態を検討し、層間複合体の存在を確認したものである。

I 複合体の分離

試料は、宮城県玉造郡鳴子町瀧沼付近の火山灰土壌 A 層から採取した。本試料は酸性 (pH4.8) で全炭素含量は高く (7.76%)、粘土部は montmorillonite を主成分としていた。この試料から、粒径分画法及びそれに引き続き比重分画法により複合体を分離することを試みた。又その際にこれら物理的な方法を用いた理由は、複合体の化学的な変質をできるだけ少なくするためである。

まず、試料をナトリウム飽和し、超音波処理により分散させ、第 1 表に示す方法で粒径別に分画した。以上の操作によって得られた各分画について、形態観察、化学成分の定量、鉱物組成の検討を行な

った。

各粒径分画の量及びその性質は第1表のごとくであった。各分画含量の2連の値は良く一致し、土壌試料は良く分散されており、かつ分画操作の再現性のよいことを示している。一次鉱物は粒径の減少とともに少くなり、粒径0.5 μ 以下の分画にはほとんど含まれていなかった。又結晶性粘土は粒径の減少とともに増加し、大部分が粘土部分画にあつめられ、0.5 μ 以下の分画はこれを中心とする粒子により構成されていた。有機物も粒径の減少とともに増加し、特に粘土部分画に多く試料中の56%が集められていた。

複合体粒子は形態観察によって他の粒子と容易に識別することができ、かつ3種が確認され、また有機物及び粘土鉱物がそれら粒子に局在していた。即ち、複合体粒子は、シルト部に含まれる黒褐色及び赤褐色の粒子と粘土部の montmorillonite を中心とする3種の粒子である。

次に、シルト部及び粘土部に含まれる複合体粒子を分離するために、プロモホルム-エタノール混液を用いて比重分画を行なった。その結果及び各分画の性質は第2表に示した。

シルト部及び粗粘土部に於ては、比重の小さな分画に有機物及び montmorillonite が非常に多かった。又、シルト部の比重1.4 - 1.6分画に黒褐色複合体粒子が、比重1.6 - 1.8分画に赤褐色複合体粒子が濃縮されることがわかった。

粒径が0.5 μ より小なる分画については、比重1.6 - 1.8及び1.8 - 2.0分画に集中的に分画され、それらの分画の有機物含量や鉱物組成から、これらの粒径分画中の粒子の均一性が示めされた。

以上の結果から、本土壌試料を粒径及び比重分画すると、3種の複合体粒子がそれぞれ分離されることが示めされた。これは、複合体粒子の無機成分が粘土部分であり、又有機物を含むため無機物の粒子より比重が小さいこと

によると推定される。

又、粗粘土部(2 μ ~0.5 μ)は、シルト部複合体粒子と粘土部複合体粒子及び無機物粒子の混合物であることを示した。

II 複合体粒子について

前記分画法によって得られた質的に異なる3つの複合体分画の成分含量を第3表に示した。シルト部複合体分画は有機物含量が高く、アロフェン及び遊離酸化鉄に富み、montmorilloniteが少い。粘土部複合体分画は、有機物含量はやや少く、montmorillonite含量が非常に多いことが特徴である。このように土壌中の複合体粒子は形態ばかりでなく、成分的にも不均一な粒子群によって構成されていることを明らかにした。又、複合体粒子の赤外部吸収曲線からは、3種の複合体とも、その有機物の大部分は土壌有機物であることが確認された。

一方、上記複合体分画に対応する粗分画を用いて、複合体中の有機物の結合状態を検討した。第1図はこれら分画中の有機物の苛性ソーダ溶液による抽出性を示したものである。有機物の抽出性はこれらの分画で大きな差がなく、pH9以下では抽出されなかった。

この結果は、いずれの分画中に於ても有機物は無機物との結合状態にあることを示している。なぜならば、もし遊離状態の土壌有機物が存在する場合には、pH7で溶出する部分がなければならぬからである。

又、シルト部分画と粘土部分画の有機物の抽出性が類似していることは、分画間の無機物組成の違いから考えると一見矛盾するようであるが、次のように考えることにより一応説明することができる。

即ち、シルト部複合体はアロフェンと遊離酸化鉄含量が高いので有機物のかなりの部分がこれらと結合しており、一方粘土部複合体に於ても、土壌中

の結晶性粘土粒子の表面はアロフェンや遊離酸化鉄で汚染されているので、有機物はそれらをとらして粘土粒子と結合していると推定される。したがって、複合体間で、有機物の抽出性に差が認められなかったものと考えられる。

Ⅲ 層間複合体について

本土壌試料中の粘土部は montmorillonite を主成分としていた。montmorillonite は多くの研究から、種々の有機物をその層間に吸着することが知られており、土壌中に於ても有機物の保持にその層間が関与していると推定されている。しかし、土壌中に於ては、そのような事実は確認されていない。この確認を行なうために、粘土部複合体分画について、主に X 線回折を用いて層間複合体の存在とその有機物保持機構を検討した。その結果は、第 4 表および第 2、3、4、5 図に示した。

N^+ 飽和した複合体中の montmorillonite の底面間隔は風乾時には 14.2\AA を示し、さらに層間水の放出される 100°C 30 分処理によっても 14.0\AA を示していた。一方複合体を過酸化水素処理して有機物を除去した後、 100°C 30 分処理すれば montmorillonite の底面間隔は 10.5\AA に縮少することが認められた（第 4 表）。この結果から、複合体中の montmorillonite の層間には有機物が存在すると推定した。この推定は、その montmorillonite の底面間隔が、複合体を空气中で加熱すると有機物の燃焼にともなって縮少し有機物が消失すると 10\AA を示すこと（第 2、3 図）、及び 600°C 加熱処理では空气中の方が窒素下や減圧下よりすみやかに縮少する結果によって更に裏付けられている。また、層間有機物は、土壌有機物の単分子層又は aliphatic part が想定された。

次に本層間複合体の有機物保持の機構について検討した。土壌有機物が montmorillonite の層間に吸着されることを明らかにした Schnitzer ら（1966）の研究では、土壌有機物（フルボ酸）と montmorillonite の

反応する系の pH が、土壤有機物のカルボキシル基の解離する pH より低いことが必要であるとされている。即ち、カルボキシル基が解離していると、montmorillonite の層間の負荷電との間に反撥が生じ、層間に侵入し得ないからである。

第5図は粘土部複合体を $\frac{N}{1000} \cdot \frac{N}{100} \cdot \frac{N}{10}$ の苛性ソーダで処理したものの X 線回折図である。3つの試料とも風乾時の montmorillonite の底面間隔は約 14 \AA を示していたが、 100°C 30分の乾燥処理を行なうと、 $\frac{N}{100}$ 及び $\frac{N}{10}$ 処理物のそれは 10 \AA に縮少する部分が認められた。これは $\frac{N}{100}$ 及び $\frac{N}{10}$ 処理により、層間有機物の一部が抽出されたことを示していると考えられる。そして、層間有機物は、 $\frac{N}{1000}$ 処理（約 pH 10）ではほとんど抽出されないが、 $\frac{N}{100}$ 処理（約 pH 12）、及び $\frac{N}{10}$ （約 pH 13）ではその一部が抽出されることから、前記の機構で保持されているのではないと推論される。

以上の結果から、既往の研究ともあわせて複合体のモデル及び層間複合体の生成機構を推定した。

論文発表

佐藤 孜，山根 一郎

土壤中の有機無機複合体の分離とその性状 (1)

土肥誌．昭和46年7月23日受理，印刷中．

佐藤 孜，山根 一郎

土壤中の有機無機複合体の分離とその性状 (2)

土肥誌．昭和46年8月23日受理，印刷中．

Satoh T. and Yamane I.

On the interlamellar complex between montmorillonite and organic substance in certain soil.

Soil Sci. and plant Nutr., 1971年5月10日受理，印刷中．

第1表 粒径分画の含量及びその性質

粒 径 (μ)	分画方法	名称	各分画の含量	全炭素含量	有機物の集積量	montmorillonite の 含 量
2000-500	篩	S ₁	1 1.5 1 1.9	—	—	—
500-210	//	S ₂	1 0.0 1 0.6	0.4 1	0.5 6	—
210-105	//	S ₃	9.3 9.3	0.9 2	1.2 6	—
105-53	//	S ₄	6.3 6.3	2.1 3	1.8 1	—
53-20	沈底法	S ₅	1 2.3 1 1.4	2.0 5	3.3 5	0
20-10	//	S ₁₁	7.4 6.9	6.4 6	6.4 2	0.0 5
10-5	//	S ₁₂	7.7 7.7	9.9 6	10.6 0	0.0 3
5-2	遠心法	S ₁₃	9.8 9.6	14.8 5	20.0 8	0.2 9
2-1	//	C ₁	6.8 7.0	16.3 3	15.6 2	4.0 0
1-0.5	//	C ₂	5.3 5.7	16.5 6	12.6 9	7.2 7
0.5-0.2	//	C ₃	5.4 5.0	16.5 9	11.9 9	37.7 8
0.2-0.1	//	C ₄	} 5.8 5.9	17.7 7	} 15.6 2	46.2 5
0.1-	//	C ₅		19.2 8		15.0 0

注) 各分画の含量：各分画の土壌試料に対する重量%で、2連の測定値を示した。
 全炭素含量：各分画それぞれの全炭素含量(重量%)
 有機物の集積量：土壌試料の全炭素(植物遺体除去)に対するそれぞれの分画
 全体の全炭素の割合(重量%)
 montmorilloniteの含量：montmorilloniteの(001)反射peak面積
 を石英の3.35Åのpeak面積で除した値

*
第 2 表 各比重分画の性質

分画(比重)	分画含量 (重量%)	全炭素含量(%)	montmorillonite の含量	
S ₁₂	1.4-1.6	9.4	53.6	1.26
	1.6-1.8	8.5	27.9	1.30
	1.8-2.0	10.5	12.9	1.14
	2.0-2.2	9.5	4.6	1.70
	2.2-2.4	24.0	1.2	0.25
	2.4-	38.0	—	0.01
C ₁	1.4-1.6	12.3	38.1	20.0
	1.6-1.8	19.9	30.0	11.4
	1.8-2.0	25.0	13.9	1.25
	2.0-2.2	31.0	6.1	1.38
	2.2-2.4	6.6	4.1	0.53
	2.4-	5.1	—	0.04
C ₃	1.4-1.6	1.0	—	ほとんど montmorillonite よりなる。
	1.6-1.8	26.4	17.8	
	1.8-2.0	72.6	15.3	
	2.0-	0	—	

* 第 1 表と同じ標示法である。

第 3 表 複合体分画の各種成分の含量

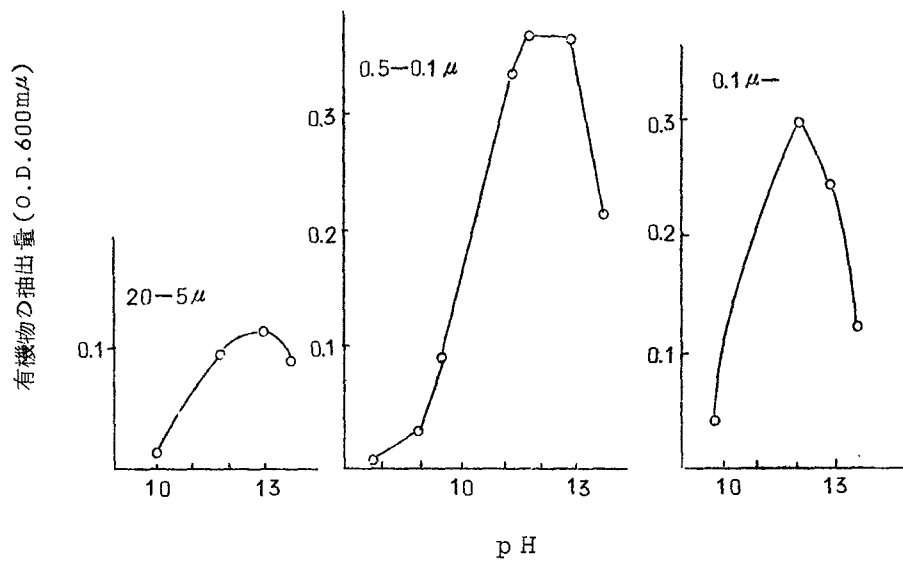
複合体分画	アロフェン及び* 遊離酸化鉄(%)	montmorillonite	有機物(%)
シルト部 比重 1.4-1.6	18.9	+	9.3
" " 1.6-1.8	21.7	+	4.8
粘土部 (0.5 μ ~0.1 μ)	10.6	++++	2.7

* 過酸化水素処理物中に占める割合(重量%)

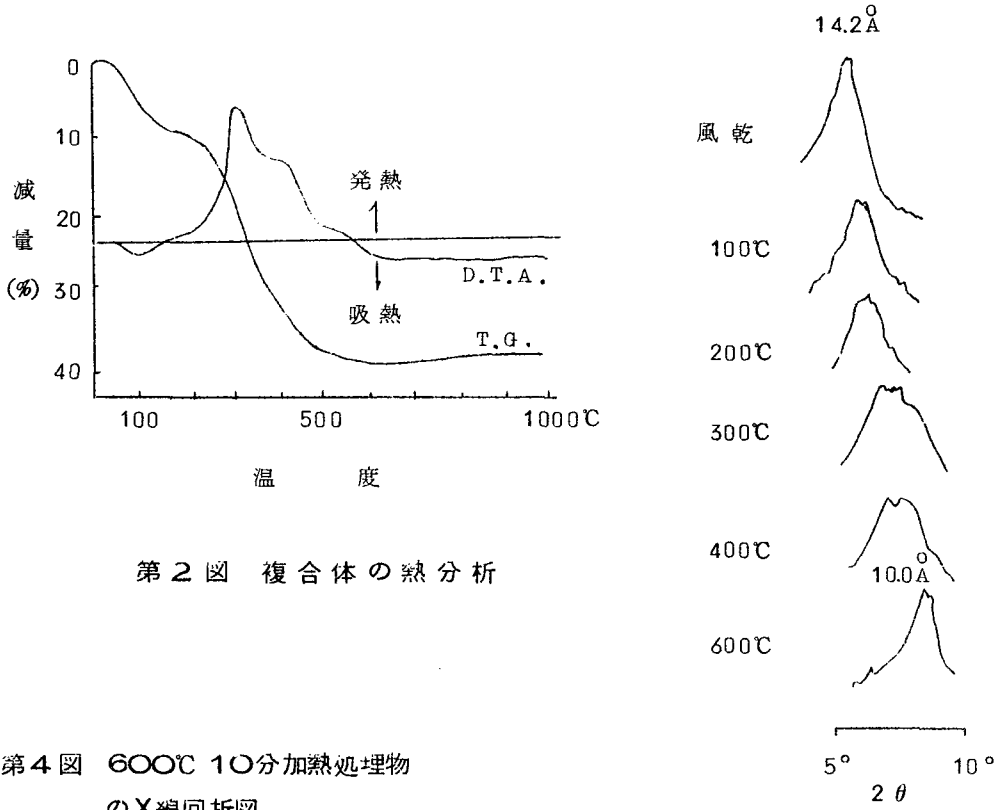
第 4 表 複合体のmontmorillonite 底面間隔の変化 (Å)

	風 乾 時	100°C 処 理
複 合 体	1 4. 2	1 4. 0
複 合 体 有 機 物 除 去	1 2. 4	1 2. 4

第 1 図 有機物の抽出量と pH の関係

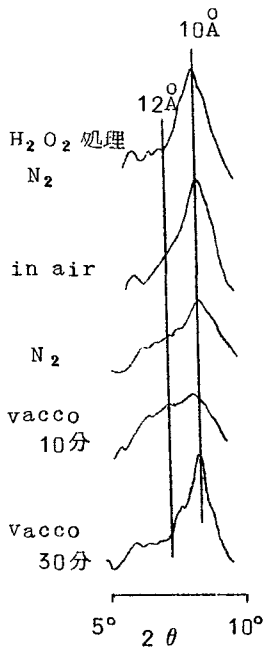


第3図 加熱処理物のX線回折図

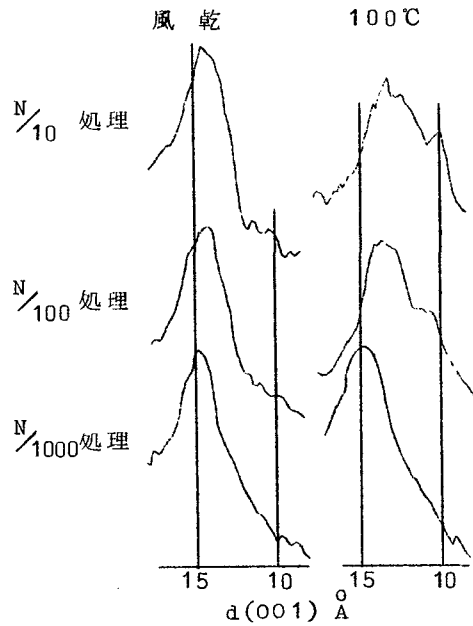


第2図 複合体の熱分析

第4図 600°C 10分加熱処理物のX線回折図



第5図 苛性ソーダ処理物のX線回折図



審査結果の要旨

土壤有機物は土壤中においては無機成分と結合して存在している。その中で強固に結合している有機無機複合体を分離し、その性状を明らかにしようとして、モンモリロナイトを主とする粘土をもつ腐植質火山灰土壌を用いて研究したものである。その成果は次の如くである。

- 1) 複合体をなるべく化学的変質を起さぬよう分離することに努めた。すなわち、交換性陽イオンをNaに変えて分散をよくし、超音波処理を行い充分分散させた上、粒径の相違と比重の相違によって土壌を各種の分画にわけること成功した。粒径は13種に、比重は7種類の比重の異った液で分画した。
- 2) 複合体は粒径の小さな粘土($< 0.5 \mu$)では、比重1.9前後の単一の分画が得られた。より大きな粒形の分画になると無機物粒子と有機物の結合の仕方によって比重の異った数個の分画が得られた。
- 3) すべてこの分画はX線回析法によって、一次鉱物と粘土鉱物の相対的割合が明らかにされ、電子顕微鏡、反射顕微鏡などの視覚的方法によって、有機物と無機物粒子との結合状態が明らかにされた。粒形の小さいものほど石英・長石などの一次鉱物が少くなり、モンモリロナイトを主とする粘土鉱物が多くなった。また比重の小さい分画は有機物含量が高くなり、比重の大きい分画は無機物粒子が多く、かつ一次鉱物の存在が多くなることを明らかにした。
- 4) 得られた複合体は、粒形の大きさにより異った2種のものに分けられる。粘土サイズのものモンモリロナイトと有機物の結合物であり、有機物のある部分はモンモリロナイトの層間に入って結晶格子の層間を拡げていることを種々の処理をした試料をX線回析して明らかにした。

シルトサイズのもの粘土サイズのもの強固に結合した団粒であって、粘土サイズの複合体とは異り、無機物はアロフェン及び遊離酸化鉄など非結晶質物質を主とするものである。

以上の結果は、1) 変成の少ない方法で天然の土壌から複合体の分離はじめて成功したこと、2) 化学的方法と共に、X線回析法、視覚的方法を用いて、複合体の内容が確かめられたこと、3) 自然状態において腐植がモンモリロナイトの層間に入っている複合体をはじめて明らかに証明したこと、4) 粘土サイズの複合体と強固な微小団粒となっているシルトサイズの複合体とのちがいを明らかにした点において博士の学位に値するものと判定した。