

# マンガン,コバルト,銅および亜鉛の溶解性におよぼす土壌加熱の影響

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	東, 俊雄 野地, 五十二郎 彦田, 隆幸
巻/号	45巻7号
掲載ページ	p. 352-358
発行年月	1974年7月

マンガン, コバルト, 銅および亜鉛の溶解性におよぼす土壤加熱の影響

東 俊 雄\*・野地五十二郎\*・彦 田 隆 幸\*

土壤を加熱すると物理性, 化学性および微生物相に顕著な変化をもたらすことは一般によく知られている。耕土を焼くとその肥沃性が高まるということは, 農業に科学がとり入れられる以前から経験的に知られていたといわれており<sup>1,2)</sup>, 第二次大戦中のわが国でも, 販売肥料の不足を補うために, 焼土の施用が検討された事実がある<sup>3)</sup>。現在の農業においても, 草地における冬の火入れ, ハウス土壤の蒸気殺菌, 収穫廃棄物の圃場における焼却など, 耕土を加熱する結果を招く手段がしばしば用いられている。

土壤の加熱効果についての過去の研究は, 主として窒素, リン酸, カリなどの多量要素について検討されており<sup>4-7)</sup>, 微量元素におよぼす影響についての報告はきわめて少ない。微量元素の土壤中における存在状態は, (1) 一次および二次鉱物の構成成分として, (2) 遊離酸化物として, (3) 鉄, アルミニウム, マンガンなどの酸化物と共沈, あるいはこれらに吸着されて, (4) 交換性イオンとして, (5) 有機物と複合体を形成して, (6) ある種の陽イオンまたは陰イオンと難溶性塩を形

成して, などがあげられる。いずれの場合でも, 加熱によって微量元素が結合あるいは吸着されている母体の性質が変化したり, あるいは微量元素の酸化数や和水分状態が変化することが考えられ, 当然微量元素の溶解性に变化を生ずることが推測される。そこで土壤を室温より500°Cまでの範囲で加熱処理したあとのマンガン, コバルト, 銅および亜鉛の溶解性を調べたところ, 元素によって特徴ある温度変化を示すことが認められたのでここに報告する。

1. 試料および実験方法

1) 供試土壤

土壤中の微量元素組成は, 一般に母岩または母材の影響を強く反映しているものである<sup>8)</sup>, 山口県下に分布する赤黄色土の中から, 母岩を異にする6土壤を選び, その断面から得られた試料の風乾細土について実験を行った。供試土壤の採取地点および母岩は次のとおりである。

- 1) 山口県大津郡油谷町後畑, アルカリ玄武岩。
- 2) 同 大島郡久賀町, 両輝石安山岩。

第1表 供試土壤の一般理化学性および微量元素組成

土 壤	層 位	深 さ cm	粘土 ( $<2\mu$ ) %	土性 (ISSS)	pH (H <sub>2</sub> O)	塩 基 飽 和 度 %	有機態 炭 素 %	全 量				2.5% 酢酸可溶				0.05 M EDTA 可溶			
								Mn	Co	Cu	Zn	Mn	Co	Cu	Zn	Mn	Co	Cu	Zn
								ppm				ppm				ppm			
油 谷	A	0-10	41	LiC	5.7	51	3.44	1650	77	45	292	118	0.43	0.04	3.85	289	2.09	2.03	10.7
	B <sub>1</sub>	10-22	38	LiC	5.7	35	1.39	1360	96	56	288	25	0.79	0.11	0.72	46	0.32	1.85	1.30
	B <sub>21</sub>	22-41	42	LiC	5.3	24	0.88	1860	100	54	263	40	0.94	0.17	0.74	58	0.36	1.62	0.95
	B <sub>22</sub>	41-62	40	LiC	4.7	12	0.81	1840	88	65	290	26	0.95	0.29	0.56	45	0.77	1.68	0.92
久 賀	A	0-18	35	LiC	5.1	53	3.60	2540	47	74	258	121	0.82	0.35	3.42	198	0.33	6.13	5.75
	B <sub>1</sub>	18-40	36	LiC	4.7	45	1.45	2050	88	85	318	85	0.90	0.44	2.36	119	0.14	6.53	2.46
	B <sub>21</sub>	40-75	27	LiC	4.9	56	0.86	1500	104	107	203	20	0.89	0.48	2.68	94	0.21	8.48	5.12
	B <sub>22</sub>	75-120	25	LiC	4.9	56	0.65	910	100	87	287	20	0.88	0.50	2.64	64	0.26	14.1	9.80
秋 穂	A	0-15	7	CSL	5.1	66	1.00	619	35	15	490	82	0.16	0.46	3.43	72	0.02	1.69	2.55
	B	15-38	9	CSL	5.1	54	0.43	404	38	14	265	14	0.16	0.34	1.68	10	<0.01	1.02	0.51
	BC	38-88	13	CSL	5.1	53	0.31	297	36	12	203	10	0.10	0.26	0.66	5	<0.01	0.92	0.49
秋 芳	A	0-14	32	SiC	6.7	86	5.23	1420	42	26	261	277	0.52	0.06	2.17	211	0.60	2.43	3.83
	B	14-40	43	SiC	5.5	34	0.70	540	52	28	273	9	0.57	0.12	0.46	9	0.21	1.28	1.26
赤 妻	A <sub>1</sub>	0-3	40	LiC	4.6	4	1.41	693	46	28	266	50	0.84	0.29	1.04	53	0.33	1.78	0.78
	A <sub>2</sub>	3-9	43	LiC	4.9	6	0.99	1220	56	28	295	61	0.34	0.26	0.76	81	0.05	1.58	0.60
	B <sub>21</sub>	9-36	47	HC	5.2	6	0.55	1070	52	28	333	35	0.18	0.30	0.76	22	0.04	1.05	0.79
	B <sub>22</sub>	36-68	43	LiC	5.1	4	0.34	807	58	30	438	25	0.35	0.32	0.94	22	0.04	1.04	0.78
吉 田	A	0-18	27	LiC	4.7	46	1.82	287	36	23	127	39	0.36	0.78	3.72	46	0.16	3.82	4.35
	B <sub>21</sub>	18-46	47	HC	5.0	53	0.40	199	41	20	227	13	0.05	0.41	0.41	22	<0.01	1.29	0.88
	B <sub>22</sub>	46-53	39	LiC	4.5	26	0.40	221	38	19	216	29	0.04	0.33	0.63	26	<0.01	1.03	0.36

\* 山口大学農学部 (山口市吉田)  
 昭和48年8月6日受理  
 日本土壤肥料学雑誌 第45巻 第7号 p.352~358(1974)

- 3) 同 山口市秋穂二島, 黒雲母花崗岩。
- 4) 同 美称郡秋芳町秋吉台, 石灰岩。
- 5) 同 山口市赤妻, 砂岩。
- 6) 同 山口市吉田, 黒色片岩。

本報告ではこれらの供試土壤をそれぞれ油谷土壤, 久賀土壤, 秋穂土壤, 秋芳土壤, 赤妻土壤, 吉田土壤と呼ぶことにする。

供試土壤の主な理化学性および微量元素の形態別含量については別に報告されているが<sup>9)</sup>, 本報の実験結果の考察に関連すると思われる事項を選んで第1表に示した。

## 2) 実験方法

**a) 試料の加熱** 試料の20gをバイレックスビーカーにとり, 200°C以下の加熱においては電気定温乾燥器を, 250°C以上の加熱においては自動温度調節式電気炉を用いて目的の温度で4時間加熱したのち放冷した。

**b) 微量元素の抽出** 抽出剤としては2.5%酢酸, およびpH7の0.05M EDTA・2Na・Ca<sup>10)</sup>溶液を用いた。上記加熱試料を250ml容ポリエチレン試薬瓶に移し, 抽出剤200mlを加え, ポリエチレン栓で密栓して30°Cで4時間振とうした。しかるのち, 2.5%酢酸抽出の場合はただちに乾燥濾紙を用いて濾過した。EDTA抽出の場合は濾過のみでは清澄な濾液が得られない試料があったので, 抽出液を10,000g以上の遠心力で15分間遠心分離したのち, 上澄液を除根の目的で濾過した。

**c) マンガンおよび亜鉛の定量** 上記濾液を直接あるいは水で適当にうすめたものについて原子吸光法で定量した。この際標準溶液は試料溶液と同じ抽出剤の同じ濃度の溶液を用いて調製された。

**d) コバルトおよび銅の定量** 2.5%酢酸抽出液については, 上記濾液の50mlにピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム(APDC)の3%溶液5mlを加え, 生じた複合体をメチル・イソブチルケトン(MIBK)5mlによって抽出分離し, この抽出液についてコバルトおよび銅を定量した。標準溶液は2.5%酢酸溶液として調製したのを用い, 同様の処理を加えた。

中性の0.05M EDTA抽出液については, 濾液の50mlにAPDCの3%溶液10mlを加えたのち, 6N HClを添加し, pHを2.5に調節してしばらく放置, 生成した複合体をMIBK10mlによって抽出分離し, 原子吸光法によってコバルト, 銅

を定量した。この際の標準溶液はEDTA溶液として調製し, 試料溶液と同様の処理を行なった。

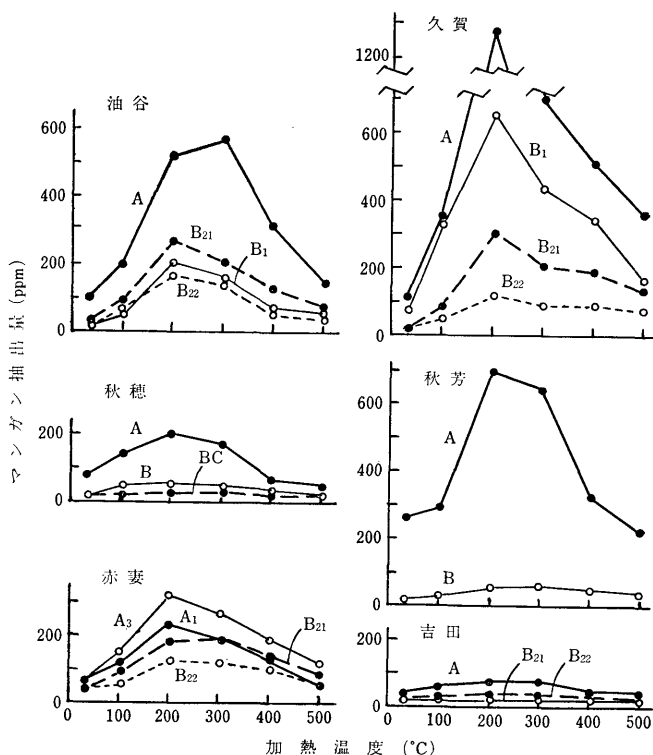
**e) 土壤の有機態炭素全量の定量** TYURIN法<sup>11)</sup>による。

**f) 2.5%酢酸抽出液中の有機態炭素の定量** 抽出液の一部を三角フラスコにとり, 70°Cに調節されたホットプレートの上で蒸発乾固させ, 酢酸臭が完全に消失してからTYURIN法により炭素を定量した。

**g) 土壤中の酸化マンガンおよびこれと共存するコバルトの定量** CHAO<sup>12)</sup>の硝酸酸性(pH2)にした0.1M塩酸ヒドロキシルアミン溶液を用いる処理によって酸化マンガンを溶解させ, 溶出したマンガンと同時に溶出するコバルトとともに原子吸光法で定量した。

## 2. 実験結果および考察

1) マンガン 100°Cより500°Cまで100°Cごとの段階であらかじめ加熱した試料から, 2.5%酢酸によって抽出されるマンガンの量的変化をみた結果を第1図に示す。吉田土壤 B<sub>22</sub>層を除いたすべての試料は, 100°Cで加熱したことによって2.5%酢酸によるマンガンの抽出量が明らかに増加し, 200°C加熱ではなお一層増加した。しかし300°C加熱では逆にやや減少し, さらに



第1図 加熱処理後酢酸によって抽出されるマンガン

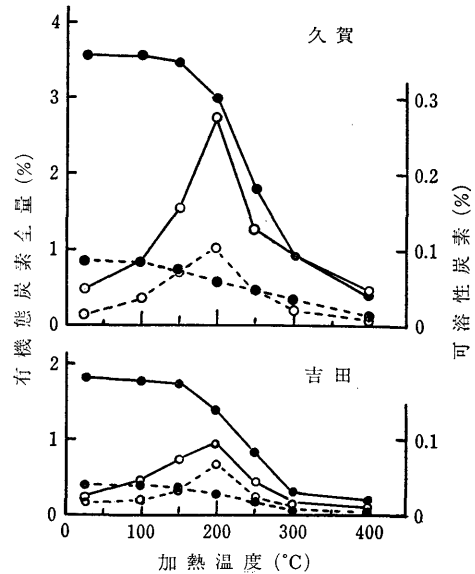
400°C, 500°C と加熱温度を上げるにつれて急激に減少した。このように 2.5% 酢酸によるマンガン抽出に対する土壤加熱の影響は 200°C 付近で最大となるが、久賀土壤 A 層のように未加熱試料に比べて 1,170 ppm もの増加を示すものから、吉田土壤 B<sub>22</sub> 層のように全く影響のないものまであって土壤によって著しく相違する。これを第 1 表に示した土壤の炭素含量と照合すると、油谷、久賀および秋芳土壤の A 層のように、炭素含量の多い試料に加熱の影響が大きい傾向がみられる。ただし炭素含量と 200°C 加熱によるマンガン溶出量の増加は必ずしも比例していない。たとえば表層土について比較すると、炭素含量 1% あたりのマンガン溶出量の増加は、最大値を示す久賀土壤の 325 ppm から最小値を示す吉田土壤の 26 ppm までと大きな開きがある。

中性の 0.05 M EDTA によって抽出されるマンガンについても、加熱の影響は 2.5% 酢酸の場合と類似した傾向を示した。油谷、久賀および吉田土壤の各 A 層を例にとって第 6 図に示す。

SINGH ら<sup>13)</sup> も室温、150 および 250°C に加熱した土壤の水溶性、交換態および易還元性のマンガンを測定して若干の加熱効果を認めており、その理由を加水酸化マンガンの脱水により酸化マンガンが不安定となって一部が可溶化するであろうと推定しているが、その実験的根拠は示されていない。上述のようにこの種の効果が有機態炭素含量の多い土壤に顕著に現われることから、マンガンそのものの加熱変化よりも有機物の加熱変化による間接的な影響がより重要な意味をもつのではないかと考えられる。そこでこの点を確かめるための若干の実験を行なった。

まず加水酸化物の加熱処理による溶解性の変化をみるために、TAYLOR ら<sup>14)</sup> によって土壤中に存在することが認められている Birnessite および Todorokite を McKENZIE の方法<sup>15)</sup>で合成し、また MnO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O を通常の方法<sup>16)</sup>で合成して、土壤試料と同様の加熱処理および 2.5% 酢酸抽出を行なったが、いずれも加熱温度の上昇につれて溶解性は低下する一方であって土壤試料の場合とは一致しなかった。

つぎに各供試土壤について加熱温度を上げて行ったときの有機態炭素含量と 2.5% 酢酸可溶の炭素量の変化を求めた。得られた結果はすべての試料に同様の傾向がみられたので、油谷および吉田土壤のそれぞれ A および B<sub>21</sub> 層を例にとって第 2 図に示す。炭素含量は三井ら<sup>4)</sup> や NISHITA ら<sup>7)</sup> の報告にも述べられているように、200°C まではわずかの損失であるが、200°C 以上では急速に減少する。一方 2.5% 酢酸可溶の有機態炭素は 100°C で



第 2 図 土壤加熱による有機態炭素全量および 2.5% 酢酸可溶炭素量の変化

●—● A 層全炭素    ●—● B<sub>21</sub> 層全炭素  
○—○ A 層可溶性炭素    ○—○ B<sub>21</sub> 層可溶性炭素

は少々の増加であるが、150°C 加熱で急激に増加し、200°C 加熱ではさらに増加して最高に達する。しかしそれ以上の加熱温度では炭素全量の損失と平行して急激に減少する。ここで 200°C 加熱試料から 2.5% 酢酸に溶出する炭素量の未加熱試料の炭素含量に対する割合をみると、全供試土壤を通じて A 層においては約 8% であり、B 層においては 9 ないし 16%、平均 13% であった。

第 1 図と第 2 図を照合すれば明らかのように、2.5% 酢酸可溶マンガンの 2.5% 酢酸可溶有機物の増減が実によく一致したパターンを示している。すなわち、マンガンの溶解に可溶性有機物が重要な役割を果たしている可能性が強い。しかし、可溶性の炭素とマンガンの量が必ずしも比例的関係にないのは、一つには可溶性有機物のマンガンの溶解力が土壤によって異なるものかもしれないが、溶解可能なマンガンの量が土壤によって異なることも考えられる。土壤中では比較的容易に可溶化するマンガンは遊離の酸化マンガンであると思われるので、CHAO<sup>12)</sup> の方法によって酸化マンガンを定量した結果は第 2 表に示すとおりであった。可溶性炭素に比べてマンガンの溶出量が少ない秋穂土壤 B 層、吉田土壤 A、B<sub>21</sub> 層、秋芳土壤 B 層は、酸化マンガンがきわめて少ない土壤である。

以上の結果から、土壤を加熱することによって、2.5% 酢酸で溶出されるマンガンの増加する理由は、土壤有機物の熱変化によって可溶性物質が遊離溶出し、これが土壤中の酸化マンガンを溶解するのでであると推定され

第2表 酸性の塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (HNO<sub>3</sub>: 0.01 M, NH<sub>2</sub>OH·HCl: 0.1 M) に溶解するマンガンおよびコバルト

土壌・層位	Mn		Co	
	ppm			
油谷	A	893	13.5	
	B <sub>1</sub>	360	15.3	
	B <sub>21</sub>	630	20.6	
	B <sub>22</sub>	370	15.0	
秋穂	A	230	0.61	
	B	42	0.45	
	BC	15	0.23	
赤妻	A <sub>1</sub>	250	6.10	
	A <sub>3</sub>	593	5.50	
	B <sub>21</sub>	419	3.60	
	B <sub>22</sub>	149	2.90	
久賀	A	1510	23.7	
	B <sub>1</sub>	1180	27.8	
	B <sub>21</sub>	728	26.0	
	B <sub>22</sub>	464	22.8	
秋芳	A	825	6.20	
	B	53	2.77	
吉田	A	87	1.20	
	B <sub>21</sub>	43	0.25	
	B <sub>22</sub>	95	0.33	

第3表 加熱試料と未加熱試料およびそれらの混合物から 2.5% 酢酸によって抽出されるマンガンおよびコバルト

試料	2.5% 酢酸抽出	
	Mn	Co
	ppm	
(1) 吉田 A 200°C 加熱	87	1.2
(2) 久賀 B <sub>21</sub> 200°C 加熱	310	12.4
(3) 久賀 B <sub>21</sub> 未加熱	20	0.9
(4) (1)と(3)の混合(1:1)	220 (54)	3.5 (1.1)
(5) (2)と(3)の混合(1:1)	150 (165)	5.3 (6.8)

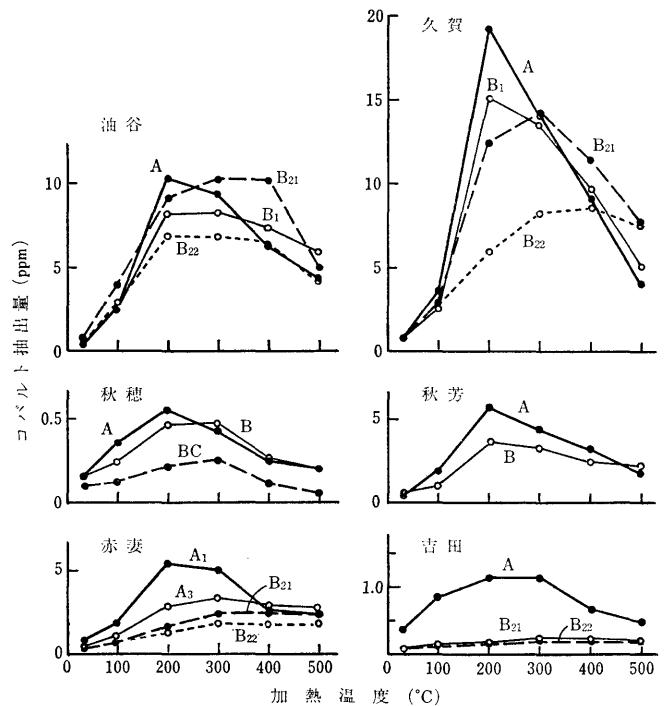
注) ( ) は単独処理の平均値

溶解性に対する加熱効果を比較すると、マンガンに対する加熱効果と密接な関連があることがうかがわれた。土壌中では種々の金属イオンが酸化マンガんに吸着されるが、コバルトは特に強い結合力で吸着されるといわれており<sup>17)</sup>、マンガン結核中にはしばしば多量のコバルトが含まれている<sup>14,18)</sup>。供試土壌においても、酸化マンガンの選択的溶解に伴ってコバルトが溶解し(第2表)、溶解量は酸化マンガンの多寡にほぼ比例していた。このような理由から、加熱の影響を受けて抽出されるコバルトは大部分が酸化マンガんとともに土壌中に存在するものであると考えられ、この酸化マンガんが、前述のように、また第3表に示されるように、可溶性有機物によって溶

る。もしこの推定が正しければ、有機物は比較的多いが、酸化マンガンは少ない試料を 200°C に加熱したものと、酸化マンガン含量の多い未加熱試料とを混合して、2.5% 酢酸で抽出すれば、後者から多量のマンガンが溶出するはずである。そこで前者に吉田土壌 A 層、後者に久賀土壌 B<sub>21</sub> 層の試料を選び、1:1 の混合比で実験した結果は第3表に示すとおりであって、両者が単独の場合の平均値よりもはるかに大きいマンガンの溶出がみられ、未加熱試料より多量のマンガンが溶出したことは明らかであり、上記推定の妥当なことが証明された。

なお参考のために行なった久賀土壌 B<sub>21</sub> 層の 200°C 加熱と未加熱試料を 1:1 に混合した場合の実験では、マンガンの溶出は両者が単独の場合の溶出量の平均値よりもむしろ小さい結果を示した。久賀土壌 B<sub>21</sub> 層の加熱試料の場合は、可溶性有機物の量が大量に含まれる酸化マンガンをすべて溶解するに十分でない状態であるので、未加熱試料と混合してもマンガンの溶出量は増加しないのみでなく、むしろ未加熱試料による可溶性有機物の吸着の影響が分析値に現れたものと思われる。

2) コバルト 2.5% 酢酸で抽出されるコバルトについての土壌加熱温度と抽出量の関係は第3図に示されるとおりであって、表層土においてはマンガんにきわめて類似し、200°C をピークとした逆V字形の曲線を描いた。下層土はピークが高温側に移行する傾向にあり、油谷土壌の B<sub>21</sub>, B<sub>22</sub> 層、久賀土壌の B<sub>22</sub> 層にいたっては 400°C であった。一方、供試土壌の間でコバルトの



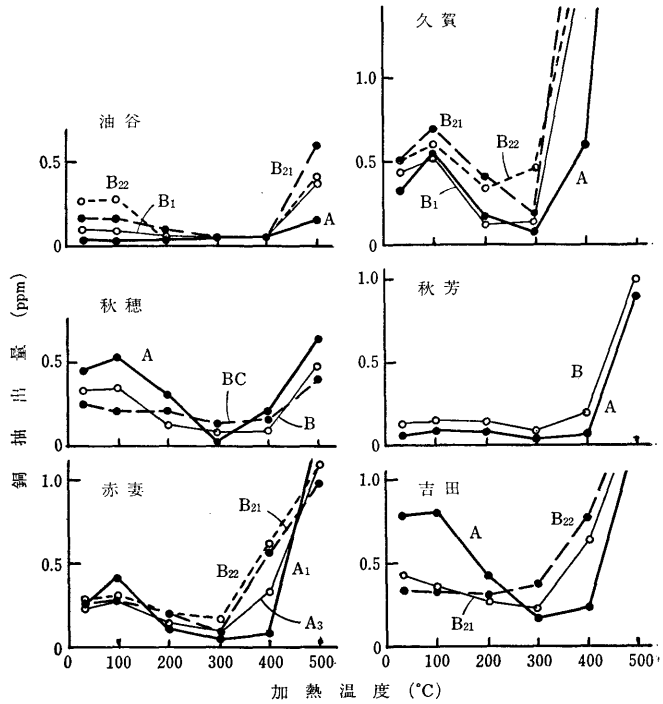
第3図 加熱処理後 2.5% 酢酸によって抽出されるコバルト

解される際に随伴して溶出するものであろう。ただし下層土においては、コバルト溶出の温度変化がマンガンのそれと必ずしも一致せず、300°C、400°C に加熱しても溶解量の減衰がみられないものもあり、また吉田土壌 B<sub>22</sub> 層の試料はマンガンに対する加熱効果は全く見られないのにコバルトに対しては明らかに見られ、未加熱試料の 0.04 ppm に対して最高値を示した 400°C では 0.21 ppm であった。このことから、土壤にはマンガンと共存するコバルト以外に、加熱温度の上昇とともに溶解性を増し、300 ないし 400°C で最大となるものが含まれることが考えられる。この点を確認の一つの方法として、供試土壤のいくつかを選び、過酸化水素で処理して有機物を分解したのち、加熱—抽出の実験を行なったところ、いずれの試料においてもマンガンは加熱温度の上昇につれて抽出量が減少する傾向を示したのに反し、コバルトは加熱温度の上昇とともに抽出量が増加して 300°C または 400°C で最高となる傾向を示した (第 4 表)。このことから、土壤コバルトの溶解に対する加熱効果には、有機物とは無関係の部分が含まれることが明らかであるが、その本質の解明についてはなお検討を要する。

0.05 M EDTA による抽出においても、加熱温度と抽出量の関係は 2.5% 酢酸による抽出の場合と類似した傾向を示した。油谷、久賀、吉田土壌のそれぞれ A 層の試料を例にとって第 6 図に示す。

3) 銅 第 4 図に示すとおり、2.5% 酢酸によって抽出される銅は、一般的な傾向として、土壤を 100°C で加熱するとやや増加するが、200°C ではかえって減少し、300°C ではさらに減少して最低値となり、油谷、秋穂、秋芳土壌の A 層のように、ほとんどこん跡程度の量を示すものもある。400°C で加熱するとふたたび増加し、500°C ではさらに増加するが、土壤によってこの間の増加がきわめて急激なものから緩慢なものまでである。

第 4 図 加熱処理後 2.5% 酢酸によって抽出される銅



すものもある。400°C で加熱するとふたたび増加し、500°C ではさらに増加するが、土壤によってこの間の増加がきわめて急激なものから緩慢なものまでである。

各土壌の断面についてみると、油谷、久賀、秋芳土壌は全加熱温度域にわたって銅の抽出量は A 層が最も少なく下層になるほど多くなり、赤妻、吉田土壌も 300°C 以上では同様の傾向を示す。秋穂土壌の A 層は 300°C 以外では下層より高い抽出量を示すが、300°C では逆に最も低くなっている。結局 300°C 加熱では A 層は例外なしに下層よりも低い抽出量を示している。そこでこのような現象が現われる原因を究明するために以下の実験を行なった。

まず土壤中の銅はほかの微量金属元素に比べて有機物と複合体を形成する割合が高いとされており、また上記のように供試土壤の表層の試料は例外なしに 300°C 加熱による銅抽出量の低下が最もいちじるしいことから、この現象に有機物が関与しているのではないかと考えられた。そこでいくつかの試料を選んで過酸化水素処理によって有機物を分解したのち、加熱—抽出の処理を行なって見たが、いずれの試料でも過酸化水素処理の影響は少なく、第 4 図に見られる傾向と類似した結果が得られた。

つぎに銅の溶解性が 300°C 加熱で低下し、500°C 加熱では増加する原因が銅自体の性質によるものか、あるいは

第 4 表 過酸化水素処理および加熱処理を行なった試料から 2.5% 酢酸によって抽出されるマンガンおよびコバルト

加熱温度 °C	油谷 B <sub>1</sub>		久賀 B <sub>1</sub>		秋穂 A		吉田 A	
	Mn	Co	Mn	Co	Mn	Co	Mn	Co
30	145	1.64	190	2.08	48	0.11	23	0.22
100	135	1.54	190	1.82	43	0.10	22	0.19
200	143	2.42	190	2.21	47	0.11	23	0.35
300	125	2.94	134	2.90	45	0.15	22	0.46
400	100	2.88	85	3.34	28	0.14	14	0.44
500	57	1.37	47	3.20	11	0.14	9	0.42

第5表 100, 300 および 500°C に加熱した試料ならびにそれらの混合物から 2.5% 酢酸によって抽出される銅

試料		Cu 抽出量
(1)	久賀 A 100°C 加熱	0.57 ppm
(2)	久賀 A 300°C 加熱	0.08
(3)	久賀 A 500°C 加熱	3.50
(4)	(1)と(2)の混合(1:1)	0.12 (0.33)
(5)	(2)と(3)の混合(1:1)	0.16 (1.79)

注) ( ) は単独処理の平均値

第6表 加熱試料を 1,000 ppb の銅を含む 2.5% 酢酸で抽出したときの抽出液中の銅濃度

加熱温度	油谷 A	油谷 B <sub>21</sub>	久賀 A	久賀 B <sub>22</sub>	吉田 A	吉田 B <sub>21</sub>
°C	ppb					
100	62 (5)	355 (31)	170 (57)	455 (63)	390 (80)	770 (36)
300	10 (2)	34 (3)	28 (8)	340 (48)	73 (19)	725 (23)
500	95 (2)	624 (170)	1100 (350)	970 (238)	1030 (160)	922 (144)

注 1) 試料 (g) : 抽出剤 (ml) = 1 : 10

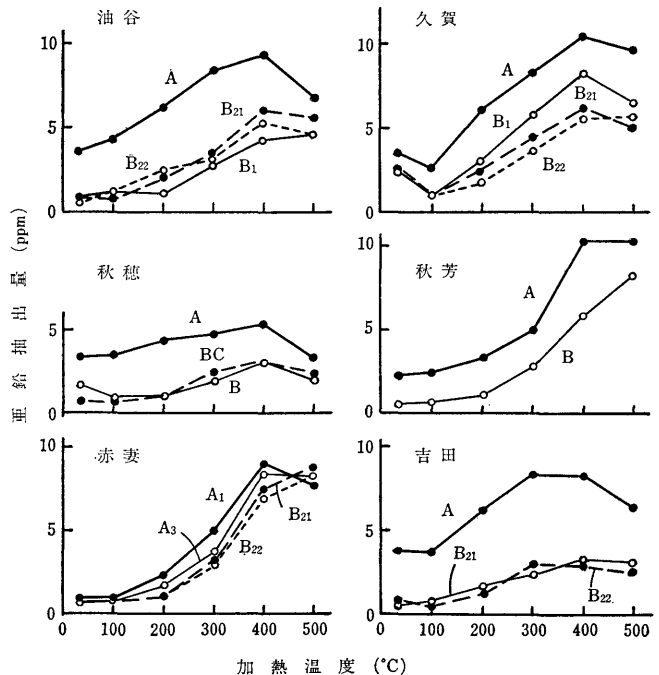
2) ( ) は銅を含まない 2.5% 酢酸で抽出したときの値

は外的要因によるものかを解明するために、同一試料の 100°C, 300°C および 500°C に加熱したものを混合して 2.5% 酢酸で抽出する実験を行なった。用いた試料はいずれも同様の傾向を示したので、久賀土壌 A 層の試料について得られた結果を第 5 表に示す。すなわち、100°C または 500°C 加熱試料に 300°C 加熱試料を 1:1 の割合で混合した場合は、それらを単独で抽出したときの平均値よりもはるかに低い値を示した。このことは 300°C 加熱試料に銅の溶出を抑制する因子があることを意味する。このことをさらに明確に実証するために、油谷、久賀、吉田土壌の試料について前記の加熱-抽出処理を、抽出剤として、1,000 ppb の銅を含む 2.5% 酢酸を用いて行なった結果は第 6 表に示すとおりであって、300°C に加熱した試料はいずれも 100°C, 500°C 加熱に比べて高い銅吸着能を有することがうかがわれ、特に A 層の試料においては、いずれもきわめて顕著である。油谷土壌 A 層の試料は 100°C および 500°C 加熱においてもかなり高い銅吸着能を有し、一方、久賀土壌 B<sub>22</sub> 層および吉田土壌 B<sub>21</sub> 層の 300°C 加熱試料の銅吸着能は、100°C 加熱試料に比べてわずかに低い程度であるが、これらはいずれ

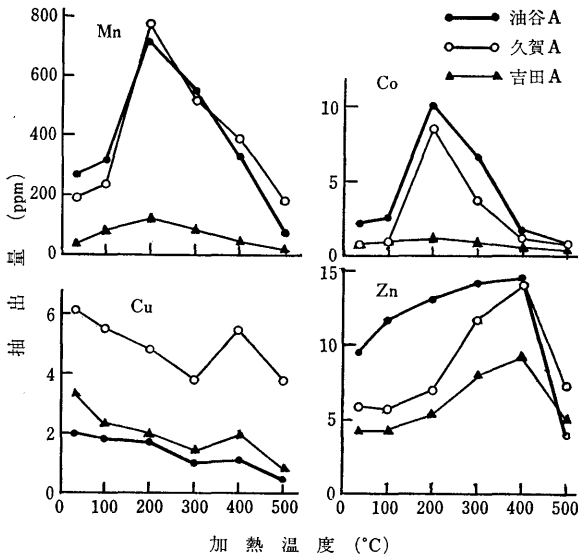
も第 4 図に示される銅の抽出量に反映されている。このような実験結果より、2.5% 酢酸によって抽出される銅に対する土壌の加熱効果は、銅の溶解性に及ぼす影響よりも、土壌の無機成分の銅吸着能に及ぼす影響が主因であると思われる。しかし、土壌を加熱することによって生ずる銅に対する選択的吸着能の変化がいかなる機作によるものかは現段階では明らかでなく、今後さらに検討を要する。

EDTA による抽出においては、すべての試料が未加熱では 2.5% 酢酸抽出より高い値を示し、特に有機物の多い試料ではその差が著しかった(第 1 表)。そして室温より 300°C までは連続的に減少する傾向をたどり、400°C の加熱でやや増加し、500°C に加熱するとふたたび減少したが、抽出量の変動率は 2.5% 酢酸抽出の場合よりかなり小さかった。油谷、久賀、吉田土壌 A 層の試料を例にとって第 6 図に示す。

4) 亜鉛 加熱処理後、2.5% 酢酸によって抽出される亜鉛の量を第 5 図に示す。100°C 加熱の影響は概してわずかであったが、少々増加する例が油谷、秋穂、秋芳土壌の A 層にみられ、逆に減少する例が久賀および秋穂土壌の B 層にみられた。200°C 以上 400°C までは、すべての試料において加熱温度の上昇とともに亜鉛の抽出量が増加した。しかし 500°C になると逆に減少するものが多かったが、秋芳 B、赤妻 B<sub>21</sub> のようになお増加する



第5図 加熱処理後 2.5% 酢酸によって抽出される亜鉛



第6図 加熱処理後 0.05 M EDTA (pH 7) によって抽出されるマンガン、コバルト、銅および亜鉛

ものもあった。赤妻土壌の 500°C 加熱を除いて、表土はいずれも下層土より常に高い抽出量を示した。

銅の場合に試みたと同様に、100°C および 400°C 加熱試料を 1:1 の割合で混合して 2.5% 酢酸で抽出した結果は、それらの単独処理の場合の平均値にはほぼ等しい値を示し、また 1,000 ppb の亜鉛を含む 2.5% 酢酸で処理した場合、亜鉛の吸着は少量であり、かつ 100°C と 400°C 加熱の間に明確な差は見られなかった。したがって、土壌加熱の亜鉛に及ぼす影響は直接亜鉛の溶解性に現われるものであると推定される。

EDTA 抽出においても 2.5% 酢酸と類似した傾向を示し、抽出量は 2.5% 酢酸抽出をやや上回る程度であった (第6図)。

### 3. 要 約

土壌加熱がマンガン、コバルト、銅、亜鉛の溶解性におよぼす影響を調べ、以下の結果を得た。

1) 2.5% 酢酸および 0.05 M EDTA で抽出されるマンガンは、一般に 200°C 加熱で最大となり、300°C 以上では減少する。これは加熱変化によって溶出する有機物によって土壌中の酸化マンガンが溶解されるものであり、したがって、土壌の有機物および酸化マンガンの含量によって影響を受ける現象である。

2) コバルトについては酸化マンガんと共存しているマンガンと行動をとるものとするものと、それとは無関係に

加熱温度の上昇とともに 2.5% 酢酸や EDTA に対する溶解性を増して 400°C で最高値を示すものがある。

3) 2.5% 酢酸によって抽出される銅は、100°C 加熱でやや増加する土壌もあるが、概して加熱温度が高まるにつれて減少し、300°C 加熱で最低値となる。しかし 400°C 加熱ではやや増加し、500°C に加熱するとさらにいちじるしい増加を示す。このような銅の溶解性の変化は、土壌の銅に対する吸着能が加熱温度によって変化することがおもな原因であると思われる。

4) 2.5% 酢酸および EDTA で抽出される亜鉛は、200°C 以上の加熱で急激に増加して 400°C で最高となり、500°C ではかえって減少する傾向を示す。表層土は下層土よりも常に高い抽出量を示すことから、亜鉛の有機複合体は比較的不安定で、弱酸によって抽出されるものであらうと思われる。

### 文 献

- GUSTAFSON, A. F. : *Soil Sci.*, 13, 173 (1921)
- JOHNSON, J. : *Soil Sci.*, 7, 1 (1918)
- 鈴木達彦 : 土壌・肥料・植物栄養事典 (三井進午監修), p.133, 博友社 (1970)
- 三井進午・西垣 晋 : 土肥誌, 15, 338 (1941)
- 三井進午・小西千賀三・江川友治 : 土肥誌, 16, 249 (1942)
- 三井進午・石井泰一 : 土肥誌, 17, 355 (1943)
- NISHITA, H. and HAUG, R. M. : *Soil Sci.*, 113, 422 (1972)
- SWAINE, D. J. and MITCHELL, R. L. : *J. Soil Sci.*, 11, 347 (1960)
- 東 俊雄 : 山口大学学術報告, 24 号, 673 (1973)
- HEINTZE, S. G. : *J. Soil Sci.*, 8, 287 (1957)
- 船引真吾・青峰重範 : 土壌実験法, p.68 (1953)
- CHAO, T. T. : *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36, 764 (1972)
- SINGH, M. and PATHAK, A. N. : *Plant Soil*, 33, 244 (1970)
- TAYLOR, R. M., MCKENZIE, R. M. and NORRISH, K. : *Aust. J. Soil Res.*, 2, 235 (1964)
- MCKENZIE, R. M. : *Min. Mag.*, 38, 493 (1971)
- 千谷利三 : 無機化学, 下巻, p.1048, 産業図書 (1960)
- MCKENZIE, R. M. : *Aust. J. Soil Res.*, 5, 235 (1967)
- TAYLOR, R. M. and MCKENZIE, R. M. : *Aust. J. Soil Res.*, 4, 29 (1966)
- STEVENSON, F. J. and ARDAKANI, M. S. : Micronutrients in Agriculture (MARTVEDT, J. J., ed.), p.79, *Soil Sci. Soc. Amer.*, Madison (1972)