

北海道の主要土壌における微量元素の 存在形態に関する研究

近 藤 錬 三

畜産環境科学科土地資源利用学教授

1. 目 的

微量元素は動植物の生命現象と密接な関係があることから、これまで微量元素の植物および土壌中での挙動や分布について多くの報告がなされてきた。また、最近では、生態系における物質循環や土壌汚染機構を解明するためにこの種の研究情報が求められている。これまでの研究は主に単一の化学薬品処理やそれらを組み合わせた逐次抽出法などで微量元素の存在形態を検討してきたが、土壌中の各種有機物、無機成分の存在状態がそれらの化学処理により変化し、微量元素の存在形態を詳細に解明することは困難であった。このような観点から、各種の形態として抽出される微量元素の重複を可能な限り最小限に抑えながら抽出・分離する逐次抽出法が Shurman (1985) によって提案された。

本研究では、Shurman 法に準じ北海道に分布する主要な土壌の微量元素、特に鉄、マンガン、銅及び亜鉛に的を絞って、土壌中の微量元素の存在形態とその特徴を検討した。

2. 方 法

1) 供試土壌

供試土壌は、北海道の各地域から採取した酸性褐色森林土壌 2 試料、ポドソル性土 2 試料（砂丘ポドソル土、グライポドソル土）および火山灰土 10 試料（層厚黒色火山灰土、積層軽しょう火山灰土、未熟火山灰土）、総計 14 試料を用いた。

2) 実験方法

(a) 一般理化学性

供試土壌を風乾した後、全炭素・全窒素含量は CN コーダー（柳本、MT-500）、pH (H₂O, KCl) はガラス電極法、CEC はショウレンベルガー法でそれぞれ測定した。粒径組成は常法により有機物を分解させ、超音波処理と分散剤により完全に分散させた後、ピペット法とフルイにより各粒径を測定した。

(b) 形態別微量元素

Shurman (1985) の方法に準じ、交換態、有機態、非晶質鉄酸化物、結晶質鉄酸化物、マンガン酸化物、砂、シルトおよび粘土画分に分け、それらの画分に含まれる鉄、マンガン、銅および亜鉛を原子吸光分析により測定した。

なお、砂、シルト及び粘土画分は、すべてテフロンビーカーを用いフッ化水素で分解させ、フッ

化水素を完全に除去した後、硝酸と塩酸で溶解させ、再びそれらを乾燥させた。ついで、1 M 硝酸で温浸し、メスフラスコに定容した後、それぞれの元素を前記と同様な方法で測定した。

3. 結 果

- 1) 鉄含量は、交換態 (0~5 ppm) < 有機態 (0~83 ppm) < マンガン酸化物 (139~570 ppm) < 非晶質鉄酸化物 (881 ppm~0.96%) < 結晶質鉄酸化物 (0.69~3.97%) < 粘土 (0.75~3.5%) < 砂 (0.7~6.9%) < シルト (1.2~8.2%) 画分の順に多い傾向にあった。鉄の70~80%はシルト・粘土画分中の吸蔵された形態として存在していた。交換態、有機態及びマンガン酸化物画分はいずれも全体の1%以下と極めて低く、土壤間での違いはさほど認められなかった。他方、非晶質鉄酸化物画分は黒ボク土 > ポドソル性土 > 褐色森林土の順に高い割合を示す傾向にあった (表1)。
- 2) マンガン含量は、鉄と同様に砂、シルト及び粘土画分において全体の50~70%を占め、最も多く存在していた。また、他の微量元素に比べ交換態 (4~350 ppm)、有機態 (8~750 ppm) 及びマンガン酸化物 (10~516 ppm) 画分で比較的高含量である特徴を示した。酸性褐色森林土のマンガン含量は、結晶質鉄酸化物と非晶質鉄酸化物画分ともにポドソル性土・黒ボク土に比べ高い傾向にあった。他方、ポドソル性土の砂画分のマンガン含量は褐色森林土・黒ボク土に比べ低い傾向にあった (表2)。
- 3) 亜鉛含量は交換態 (0.00~3.11 ppm)、有機態 (0.04~4.91 ppm) 及びマンガン酸化物 (0.28~

表1. 供試土壤の各形態別鉄含量 (ppm) および割合 (%)

土 壤 型	交換態 画 分	有機態 画 分	Mn酸化物 画 分	非晶質Fe 酸化物画分	結晶質Fe 酸化物画分	砂画分	シルト 画 分	粘土画分
酸性褐色森林土(2)*	3 (0.00)	62 (0.05)	472 (0.38)	3785 (3.15)	35254 (28.37)	29101 (23.54)	46136 (27.06)	24902 (17.66)
ポドソル性土(2)	3 (0.00)	42 (0.12)	357 (0.44)	3723 (4.01)	13291 (17.98)	12360 (17.20)	24919 (32.60)	22063 (27.64)
黒ボク土(10)	2 (0.00)	26 (0.03)	329 (0.34)	6267 (6.55)	20123 (19.78)	41158 (39.72)	18548 (19.41)	15135 (14.21)

* 試料数 上段は含量 (平均値)、下段は全画分に占める各画分の割合をそれぞれ表している。

表2. 供試土壤の各形態別マンガン含量 (ppm) および割合 (%)

土 壤 型	交換態 画 分	有機態 画 分	Mn酸化物 画 分	非晶質Fe 酸化物画分	結晶質Fe 酸化物画分	砂画分	シルト 画 分	粘土画分
酸性褐色森林土(2)*	194 (4.47)	422 (10.1)	277 (5.11)	612 (14.2)	675 (16.9)	474 (20.8)	666 (19.8)	410 (8.65)
ポドソル性土(2)	59 (4.27)	108 (7.87)	104 (6.72)	261 (17.0)	152 (10.4)	118 (8.15)	329 (22.0)	362 (23.6)
黒ボク土(10)	27 (1.36)	97 (4.65)	70 (3.07)	182 (8.21)	241 (10.9)	718 (34.2)	465 (21.9)	364 (15.9)

* 試料数 上段は含量 (平均値)、下段は全画分に占める各画分の割合をそれぞれ表している。

表3. 供試土壤の各形態別亜鉛含量 (ppm) および割合 (%)

土 壤 型	交換態 画 分	有機態 画 分	Mn酸化物 画 分	非晶質Fe 酸化物画分	結晶質Fe 酸化物画分	砂画分	シルト 画 分	粘土画分
酸性褐色森林土(2)*	1.31 (0.25)	3.60 (0.70)	18.9 (3.88)	8.16 (1.62)	21.2 (4.25)	17.1 (3.68)	235 (46.9)	194 (38.7)
ポドソル性土(2)	1.29 (0.36)	2.03 (0.56)	11.4 (2.03)	6.79 (1.51)	8.58 (12.13)	135.9 (12.9)	536 (69.9)	54.1 (9.69)
黒ボク土(10)	0.93 (0.35)	1.62 (0.62)	12.5 (3.40)	11.43 (4.33)	19.1 (6.49)	88.5 (27.5)	123 (25.7)	132.5 (31.6)

* 試料数 上段は含量 (平均値), 下段は全画分に占める各画分の割合をそれぞれ表している。

表4. 供試土壤の各形態別銅含量 (ppm) および割合 (%)

土 壤 型	交換態 画 分	有機態 画 分	Mn酸化物 画 分	非晶質Fe 酸化物画分	結晶質Fe 酸化物画分	砂画分	シルト 画 分	粘土画分
酸性褐色森林土(2)*	0.04 (0.09)	0.46 (1.13)	0.36 (0.66)	3.64 (6.92)	5.83 (9.54)	10.7 (16.1)	23.3 (33.8)	18.2 (31.7)
ポドソル性土(2)	0.03 (0.08)	0.46 (2.48)	0.24 (1.06)	2.69 (12.9)	3.22 (13.5)	2.62 (7.24)	9.87 (31.6)	11.4 (31.1)
黒ボク土(10)	0.07 (0.15)	1.17 (2.09)	0.35 (0.49)	9.51 (12.8)	7.81 (10.3)	8.90 (12.2)	18.7 (25.6)	30.6 (36.5)

* 試料数 上段は含量 (平均値), 下段は全画分に占める各画分の割合をそれぞれ表している。

22.9 ppm) 画分とも低含量であり, 特に有機態, マンガン酸化物画分において鉄やマンガンに比べ低い値を示した。亜鉛の80~90%はシルトと粘土画分に分布し, 最も多かった。火山灰土では砂画分にも比較的多く含有していたが, 褐色森林土では低かった。また, 鉄と同様に結晶質鉄酸化物画分が常に非晶質鉄酸化物画分より多かった。しかし, これら画分の割合は, 鉄, マンガンに比べ低かった (表3)。

4) 銅含量は, 鉄, 亜鉛と同様に交換態 (0.00~0.15 ppm), 有機態 (0.06~2.50 ppm), マンガン酸化物 (0.03~1.16 ppm) 画分において極めて低かった。一方, シルト (4.41~37.1 ppm), 粘土画分 (2.80~102 ppm) では比較的高含量であったが, 砂画分ではさほど高くなかった。また, 火山灰土では非晶質鉄酸化物画分の銅が結晶質鉄酸化物画分のそれより常に多い傾向にあった。銅は, 鉄, 亜鉛に比べ有機態に占める割合が高いが, 一部の火山灰土と褐色森林土を除き, 3%以下であった。銅は, 土壤間で各画分の組成にさほど違いは認められないが, 褐色森林土において非晶質鉄酸化物画分の割合がやや低い傾向にあった (表4)。

5) 各画分のマンガン, 亜鉛および銅含量と一般理化学性との間には有意な相関関係が認められた。特に, マンガンと銅含量は全炭素量, 全窒素量, pH (H₂O, KCl) と負, C/N比と正の高い相関関係が認められた。他方, 一部の画分の亜鉛含量は全窒素量との間で有意な相関関係が認められたが, 他の一般理化学性とは全く認められなかった。

各画分の鉄含量は一般理化学性とほとんど相関関係がみとめられないが, 粘土画分と全炭素・全窒素量との間に有意な負の相関関係が認められた。

4. 考 察

Shurman (1985) による微量元素の形態別逐次法は、有機態、結晶質鉄酸化物およびマンガン酸化物画分の分離に改良が加えられている。従来、有機物分解の際にマンガン酸化物も溶解したが、これが NaOCl 処理により溶解しない。結晶質鉄酸化物画分は亜鉛が混入していることと、その抽出過程で微量元素が硫酸塩を生成する。その結果、脱鉄処理法としてのヒドロサルファイトナトリウムは使用できないので、それに代わりアスコロビン酸と蔞酸混液による抽出法が提案された。また、マンガン酸化物画分は特殊な抽出剤により溶解することが Cho (1972) により見いだされた。今回、供試土壌の微量元素の全含量は測定していないので、各画分の総和が全微量元素のどのぐらい抽出されたか分からない。しかし、アメリカ 16 土壌の各形態の微量元素の総和は全微量元素(マンガン、銅、亜鉛)の 12~25% 増だけで、各画分間での重複は比較的避けられていることが示唆された。アメリカ土壌と供試土壌の各形態別微量元素を比較すると、供試土壌では全般的に砂、シルト、粘土画分に占める割合が高い。また、交換態、非晶質鉄酸化物、結晶質鉄酸化物画分のマンガン量とマンガン酸化物、非晶質鉄画分中の亜鉛量が多い点に特徴がみられる。これらは両国の土壌の違い起因し、アメリカ土壌は全般的に風化が極めて進んだ Ultisols を試料として用いている。そのため、砂・粘土から多くの微量元素が溶出され、残存する微量元素も結晶質鉄酸化物に結合、あるいは吸蔵されているものが多い傾向にある。反面、供試土壌は土壌生年代が比較的新しく、しかも風化がさほど進んでいないので微量元素が相対的に溶脱されにくく、砂・シルト中の一次鉱物や非晶質鉄酸化物に吸蔵されていたり、粘土に吸着残存されているものがアメリカ土壌に比べて多いと思われる。

各画分の微量元素と土壌特性との間に相関関係が認められたが、アメリカ土壌に比べ明瞭でなかった。これは、供試土壌の選択に偏りがあったこと、土壌の生成環境や性質に幅があったことなどが関係していると思われる。今後は、これらの点を十分吟味しながら、多くの異なる土壌について検討する必要がある。

5. 引用文献

- Shurman L. M. (1985) Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, 140: 11-22
Chao T. T. (1972) Selective dissolution of manganese oxides from soil and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36: 764-768