

土壤サイエンス入門

三枝正彦

編

jun-eido



三枝正彦
木村眞人
編

土壤サイエンス入門

文永堂出版

3. 土壌の有機物

1) 土壌有機物の生成

(1) 腐植物質の生成経路

「土は生きている」といわれ、さまざまな植物・動物・微生物が、土を基盤とする環境の中で生きている。土壌有機物はこれらの生命活動を支えているが、一方、これらの生物の生命活動によって生産された有機物そのものが土壌有機物の給源になっている。土壌有機物の直接的な給源としては、植物体構成成分が量的に最も多いと考えられる。農業において重要な家畜糞尿などの有機物も植物体由来成分が主成分であり、それに微生物バイオマスや動物体内で生産された有機物が加わったものである。有機物は土壌中でさまざまな変化を受けて安定化し、土壌に固有の腐植物質が生成する。

表 7-3 に植物体成分と土壌有機物の構成成分の概要を比較した。また、図 7-13 には土壌中における腐植物質の生成経路を示した。植物体成分は、デンプンや可溶性糖類などの易分解性炭水化物、ヘミセルロース、セルロースなどの安定な炭水化物、ペクチン酸、キチン、ペプチド、タンパク質、脂肪、樹脂、リグニン、タンニンなどさまざまな成分からなっている。これらの有機物の微生物分解に対する抵抗性は異なり、安定な有機物ほど長く土壌中に残り、土壌有機物に対する貢献も大きい。特に、森林などの地表部に堆積する有機物中で

表 7-3 植物体と土壌有機物の構成成分の比較

成分	有機物 (%)	
	植物体	土壌有機物
セルロース	20 ~ 50	2 ~ 10
ヘミセルロース	10 ~ 30	0 ~ 2
リグニン	10 ~ 30	35 ~ 50
タンパク質	1 ~ 15	28 ~ 35
脂肪、樹脂など	1 ~ 8	1 ~ 8

(Foth, H.D.: Fundamentals of Soil Science 7th ed., Table6-1, John Wiley & Sons, 1984)

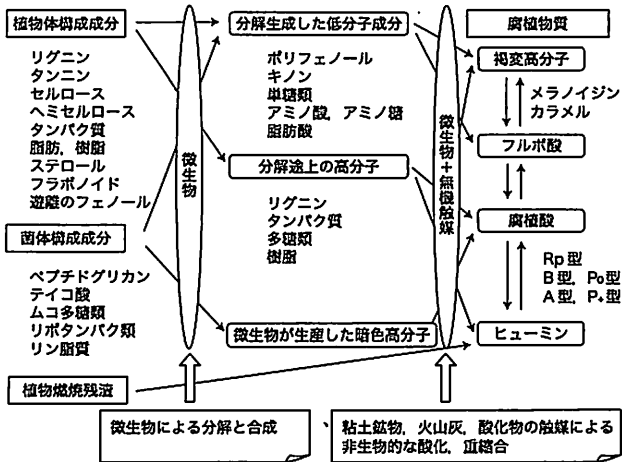


図7-13 腐植物質の生成経路

(筒木 潔：水環境学会誌第18巻4号，1995を一部修正)

は、これらの分解残渣による貢献割合が大きい。前記の成分の中では樹脂、リグニン、タンニンなどの成分は微生物による分解が遅い。しかし、植物成分が土壌中に残留する際、純粋な成分が残されるのではなく、酸化や重合を受け、さらに無機成分と結合して、もとの成分とは全く異なる形態で残留する。

また、植物成分は低分子の構造単位（単糖、アミノ酸、フェノール、キノンなど）に分解されたあとに、再び重合し複雑な構造を持った暗色の高分子物質へと変換される。

植物体成分分解生成物の酸化重合以外に、土壌微生物起源の有機物による腐植物質の合成も知られている。土壌中には各種のヒドロキシアントラキノンやペリレンキノンなどの微生物由来のキノン類が存在している。キノン類は単体としてばかりでなく、腐植物質の構成成分としても存在していると考えられている。特に、緑色のペリレンキノン色素は多くの土壌腐植酸に含まれている。

また、草原や森林の火災は長い目でみればかなりの頻度で起こっており、その際、植物体の有機物は炭化して安定な形態に変化する。植物炭化物はさまざまな土壌にかなりの量で含まれており、これもヒューミン (humins) や腐植酸

(humic acid) などの腐植物質の給源として重要である。

このようにして土壌中で新たに生成した有機物は、生体中の有機物とは全く異なったものであり、腐植物質と総称される。腐植物質は土壌および環境中で生成した暗色無定形の高分子である。長い共役二重結合系を持った脂肪族構造、芳香族構造、縮合環キノン構造などがその暗色の原因となっている。

(2) 腐植物質の蓄積

土壌一定面積に毎年一定量の有機物が加わると、無限の年数が経過したのちには、どれほどの有機物が土壌中に蓄積しているだろうか。毎年土壌に加わる有機物の量を A_0 、その半減期を H 年とし、無限年数経過後の有機物蓄積量 S を 1 次反応式で計算すると、

$$S = (1 / \log_e 2) A_0 H = 1.44 A_0 H$$

となる。また、 $1.44H$ はその有機物の平均滞留時間 (mean residence time, 平均年代) を示す。

この式によれば、半減期の短い有機物は土壌中に蓄積せず、半減期の長い有機物ほど多量に土壌中に蓄積する。また、無限大の時間が経過したあとは、有機物の流入量と分解量が等しくなり、それ以上の有機物の蓄積は起こらない。

毎年土壌に加えられる新鮮な植物遺体は、土壌中で易分解性植物成分 (DPM)、難分解性植物成分 (RPM)、バイオマス有機物 (BIO)、団粒構造によって物理的に安定化された有機物 (POM)、縮重合および無機成分との結合により化学的に安定化された有機物 (COM) の 5 つの画分に変化する。表 7-4 に、イギリスのロザムステッド農業試験場の土壌におけるこれらの土壌有機物画分の蓄積量を示した。毎年 1t の新鮮有機物が土壌に加わると仮定すると、約 1 年の経過後 74% 以上は微生物によって分解され、約 265kg の有機物が残留する。その内訳は平均年代が 1 年の DPM が 10kg、3.9 年の RPM が 120kg、26 年の BIO が 10kg、95 年の POM が 120kg、2,565 年の COM が 4.8kg である。10,000 年経過後、1ha 当たりの有機物の蓄積量は、DPM が 10kg、RPM が 470kg、BIO が 280kg、POM が 11.3×10^3 kg、COM が 12.2×10^3 kg となり、

表 7-4 土壌中における有機物の安定化と蓄積量

成分名	略 称	平均年代	S (kg)	A ₀ (kg)
易分解性植物成分	DPM	1.0	10	10
難分解性植物成分	RPM	3.9	470	120
バイオマス	BIO	25.9	280	10.8
物理的に安定化された有機物	POM	94.8	11.3×10^3	119
化学的に安定化された有機物	COM	2,565	12.2×10^3	4.76
土壌有機物全体	SOM	1,334	24.3×10^3	265

S(kg) : 毎年 1,000kg/ha 新鮮有機物を投入した場合、10,000 年後に蓄積する有機物量。

A₀(kg) : 毎年の有機物蓄積量 (kg/ha), S と平均年代から計算。A₀ = S / 平均年代

(Jenkinson and Rayner, Soil Science 123, 6, 1977)

物理・化学的に安定化された有機物が土壌有機物の大部分を占めることになる。

2) 土壌有機物の存在状態と機能

(1) 土壌有機物の組成

土壌有機物は、植物遺体や微生物体を構成する既知の有機物（非腐植物質）から、それらが土壌中で変化して生成した土壌固有の暗色無定形高分子（腐植物質）まで、さまざまな成分の混合物である。腐植物質は土壌有機物中の主要成分であるが、この腐植物質を非腐植物質から純粋に分離することはかなり困難である。それは、腐植物質自体が、変化しつつあるさまざまな分子の混合物であることと、化学構造に基づく腐植物質の定義が存在しないためである。

図 7-14 に土壌有機物の抽出精製操作を示した。腐植酸は土壌のアルカリ抽出液を酸性にすると沈殿する有機物、フルボ酸 (fulvic acid) は土壌のアルカリ抽出液を酸性にしても溶存している有機物、ヒューミンは土壌からアルカリによって抽出されない有機物である。なお、抽出には 0.1M NaOH や 0.1M Na₄P₂O₇ およびそれらの混液がよく用いられる。Na₄P₂O₇ は Ca²⁺ や Mg²⁺ イオンと錯体を作るので、これらのイオンと結合している腐植物質の溶解に威力を発揮する。腐植酸とフルボ酸の代表的特性を表 7-5 に示した。

腐植酸は腐植物質の主体を成す成分として最もよく研究されてきた。腐植酸の主成分は腐植物質であるが、例えばタンパク質や多糖類などの、腐植酸と溶解特性を同じくする非腐植物質成分もわずかながら含まれている。腐植酸

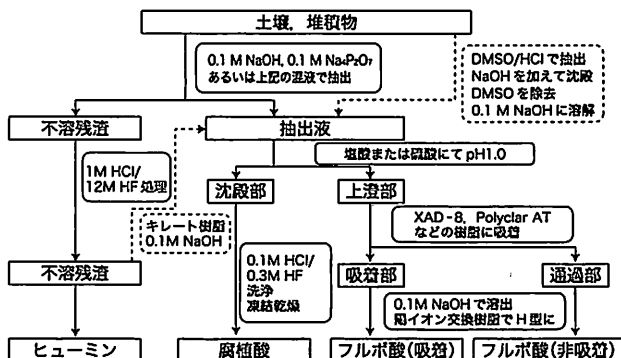


図7-14 腐植物質画分の抽出精製操作
破線の操作はオプションである。

表 7-5 腐植酸とフルボ酸の代表的特性

元素組成	腐植酸		フルボ酸	
	(g/kg)			
C	564		509	
H	55		33	
N	41		7	
S	11		3	
O	329		448	
官能基組成	(cmol/kg)			
カルボキシル基 COOH	450		910	
フェノール性 OH	210		330	
アルコール性 OH	280		360	
キノン C = O	250		60	
ケトン C = O	190		250	
メトキシル基 OCH ₃	30		10	
E ₄ /E ₆ 比	4.3		7.1	
¹³ C-NMR による炭素割合	(全炭素中の%)			
直鎖・分岐・環状脂肪族炭素 (0 ~ 40ppm)	24.0		15.6	
分岐鎖, アミノ酸, メトキシル基 (41 ~ 60ppm)	12.5		12.8	
炭水化物, OH またはエーテルと結合した				
脂肪族炭素 (60 ~ 105ppm)	13.5		19.3	
脂肪族炭素合計 (0 ~ 105pp) : A	50.0		47.7	
芳香族炭素 (106 ~ 150ppm) : B	35.0		30.3	
フェノール性炭素 (151 ~ 170ppm) : C	4.5		3.7	
カルボキシル基炭素 (171 ~ 190ppm)	10.5		18.3	
芳香族割合 (%) : (B + C)/(A + B + C) %	44.1		41.6	

腐植酸はモリスル Haploboroll Ah 層, フルボ酸はスポドソル Spodosol Bh 層から得られたもの。(Schnitzer, M.: Advances in Agronomy, 68, 2000, Table I, Table II より)

は、一定の構造を持った化合物ではなく、暗色無定形の高分子の混合物である。その性質は、腐植酸を抽出した土壌や水質ごとに著しく異なっている。腐植酸がその生成の過程で獲得した暗色は、腐植酸の最も本質的な特性と考えられる。それは、酸化や重合の過程で腐植物質の分子中に、長くてランダムな共役二重結合系が形成され、これが暗色をもたらしているからである。この暗色の程度を基準にして、以下のような腐植化度 (degree of humification) を示す指標が定義されている。

E_4/E_6 : 465nm と 665nm の吸光度の比率

$\Delta \log K$: 400nm と 600nm の吸光度の比率の対数

RF : (腐植酸の 600nm 吸光度 / 吸光度を測定した腐植酸溶液 30ml による 0.02M $KMnO_4$ の消費量 ml) \times 1,000

A_{600}/C : 炭素濃度 1mg/ml の腐植酸溶液の 600nm 吸光度

$\Delta \log K$ と RF は腐植酸の分類 (A, B, Rp, P 型) に用いられている。また、これらの腐植化度指標は、腐植酸の各種の化学的性質^{注)}と密接な相関関係を示す。すなわち、官能基の中ではカルボキシル基、カルボニル基、キノン基などは腐植化度が高くなるほど増大し、炭水化物からの貢献を示す水酸基や、リグニンからの貢献を示すメトキシル基は、腐植化度が高くなるほど減少する。 ^{13}C -NMR および H-NMR によっても、腐植化度が高くなるほど脂肪族構造、リグニン由来構造、炭水化物由来構造が減少し、芳香族構造、カルボキシル基の相対的比率が高くなることが示されている。腐植酸は、分子量が数千~数十万の分子が混在する多分散性の混合物であるが、腐植酸分子全体としての平均分子量は、腐植化度が高くなるほど小さくなる傾向を示す。これは、腐植酸の給源となった多糖類やリグニンなどの高分子が分解されていく様子を示している。しかし、腐植酸中の暗色のもととなる構造部分に限ってみれば、分子量は腐植化度が高くなるほど増大している。

注) 元素組成, 官能基組成, 分子サイズ分布, フーリエ変換赤外線スペクトル (FT-IR), ^{13}C -核磁気共鳴スペクトル (^{13}C -NMR), H-NMR, 電子スピン共鳴スペクトル (ESR) などの分光学的方法で確認された構造特性。

腐植化度の増大に伴う腐植酸分子中のカルボキシル基の増加は、腐植酸の酸化的な生成プロセスを反映したものであり、腐植酸は高分子電解質としての性質を強く持つことになる。このことは、腐植酸の陽イオン交換能や酸沈殿特性に大きく貢献している。他方、腐植酸分子には、芳香族性および脂肪族性の疎水的な構造部分も多く含まれており、有機物の吸着や耐水性団粒の形成に貢献している。この疎水性を用いて、ジメチルスルホキシド (DMSO) などの有機溶媒で腐植酸を抽出する方法もある。

フルボ酸は、酸性でも溶解している土壌有機物画分であり、腐植酸よりもはるかに色が薄い。酸性フルボ酸溶液を、アンバーライト XAD8 のような巨大網目状樹脂やポリビニルピロリドン樹脂 (PVP 樹脂, Polyclar AT) のカラムに添加すると着色したフルボ酸画分が吸着し、ほとんど着色していない画分が溶出する。吸着したフルボ酸はアルカリ溶液によって溶出する。吸着・着色フルボ酸画分はカルボキシル基に富んでおり、また疎水性も兼ね持っていることから、腐植酸と共通した構造を持つと考えられる。しかし、分子量は腐植酸よりもはるかに低く、1,000 以下から数万程度の間分布している。フルボ酸は腐植酸よりも溶解性に富んでいることから、陽イオンや低分子化合物の移動に重要な役割を示す。他方、樹脂に吸着されなかったフルボ酸画分は、多糖類に富んでおり、分子量は吸着フルボ酸画分よりも大きい。

ヒューミンはアルカリ溶液で抽出されない土壌有機物である。アルカリ溶液に溶けない原因は、金属との結合や粘土鉱物への吸着、疎水的な構造、巨大な分子構造などによるものである。酸性溶媒による土壌の洗浄、キレート形成能の高い溶媒による抽出、キレート樹脂による処理、高温でのアルカリ抽出などの方法を用いれば、アルカリ可溶性の土壌有機物の収率が高くなり、ヒューミンの割合は減少する。しかし、ヒューミンと腐植酸の構造は本質的に類似したものと考えられる。ヒューミン画分の中には、難溶性の植物炭化物、樹脂由来の脂質成分、セルロースなどの植物体由来成分も含まれる。ヒューミンは土壌の無機成分と混在した状態で存在しているので、純粋な有機物として分離するためにはフッ化水素酸でケイ酸塩鉱物を溶解する方法が用いられる。また、比

重による分離を行えば、植物遺体などの非腐植物質成分と、腐植物質に富んだヒューミン画分をあらかじめ分別することができる。

(2) 腐植物質の化学構造とその安定性

前述のような腐植物質の構造概念を図7-15に示した。腐植物質は親水性の構造部分と疎水性の構造部分とからなり、溶液中では伸縮自在な分子形をとっている。その際、親水性部分は分子の外側に、疎水性の部分は分子の内側に配置されるものと考えられる。他方、土壌中では、酸性官能基に富む親水性構造部分は、粘土鉱物などの固相表面を覆って吸着するため、腐植物質中の疎水性部分が表面に現れることも推定される。腐植物質の暗色は縮合環をはじめとする長い共役二重結合系によっているが、A型腐植酸の深い暗色をもたらすためには、平面的な縮合環構造が何枚も重なった乱層構造が必要である。さらに、腐植物質中には多糖鎖やタンパク質なども共有結合して含まれている。腐植酸、フルボ酸、ヒューミンの構造は基本的に類似したものであり、腐植物質を構成する部分構造の相対的比率の違いによって説明できると考えられる。

腐植物質の化学構造は複雑で安定なものであるが、土壌中の無機物（金属イオン、金属酸化物、粘土鉱物など）との結合によってさらに安定性が増大する。

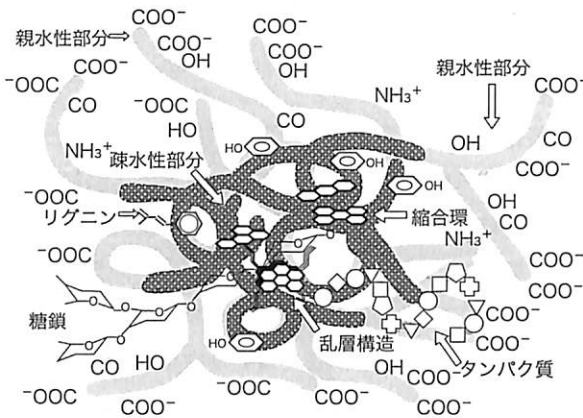


図7-15 腐植物質の構造概念図

黒ボク土における活性なアルミニウムイオンと、チェルノーゼムや石灰質土におけるカルシウムイオンの存在は、これらの土壌で暗色の有機物が多量に蓄積することの原因となっている（口絵 9d, 11f）。逆に、有機物の保持力が小さい砂質土壌、1:1型粘土を主体とする土壌などでは、腐植物質はあまり集積しない。また、無機物含量の少ない泥炭土では、有機物の集積量は多くても腐植化はあまり進んでいない。

金属と腐植物質の複合体は、金属イオンの価数が多いほど安定であり、例えば、フルボ酸との間に $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+} = \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ という順番が報告されている。金属イオンは粘土と腐植物質の吸着に際して橋渡しの役割も果たしており、各種の金属イオンで飽和したスメクタイトへの腐植酸の吸着量は金属イオンの種類によって異なり、 $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{La}^{2+} = \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} = \text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ の順であった。他方、各種結晶性粘土鉱物への腐植酸の吸着量は、スメクタイト > バーミキュライト > ハロイサイト > カオリナイト > イライト > クロライト > 白雲母の順となっている。火山灰から生成したアロフェンやイモゴライトなどの非晶質粘土鉱物は、表面積が非常に大きく正荷電の量も多いため、結晶性粘土鉱物よりもさらに多量の腐植物質を吸着する。他方、腐植物質中の疎水性構造部分は、農業などの有機物の吸着に貢献している。

(3) 非腐植物質成分

炭水化物は、各種の有機成分の中でも微生物による分解を受けやすいため、土壌有機物への貢献は少ないように考えられてきた。しかし、実際には土壌中や腐植物質中に、多糖類が数～10数%の割合で含まれている。特に、黒ボク土ではマンノースを含む多糖類が多量に存在する傾向がある。炭水化物の大部分は多糖類として存在しているが、構成糖の組成から、セルロースやヘミセルロースなど植物由来の多糖類のほか、微生物由来の糖の貢献も大きいことが推察される。また、加水分解液中に検出されるウロン酸は、ペクチン、ヘミセルロース、細菌多糖類などの構成成分である。

窒素化合物としては、加水分解物中に、アミノ酸、アミノ糖、核酸、ジアミノピメリン酸などが検出されることから、植物および微生物由来のタンパク質、ペプチド、ペプチドグリカン、核酸、細胞膜構成成分、キチンなどの含窒素化合物の存在が推察される。

有機態リン化合物としては、フィチン酸（イノシトール6リン酸）、核酸、ATP、リン脂質などが土壌有機物中に存在する。これらは土壌中のバイオマスの指標として、また植物へのリンの供給源として重要である。

樹脂、ロウ（スベリン、クチン）、脂質（ワックス、ステロールなど）も難分解性のため、土壌中に多く残留する。泥炭土などでは、有機物の約5～20%が脂質で占められている。

(4) 土壌有機物の機能

植物生産における土壌有機物の重要性は、従来からよく認識されている。すなわち、有機物は土壌肥沃度の重要な構成要素であることから、農業においても、農耕地に堆肥などの有機物を施用することが、昔から農法の根幹となってきた。それは土壌有機物が土壌養分の給源であることに加え、土壌の硬さ、水分保持力、微生物活性など、土壌全般のさまざまな性質に重要な影響を及ぼしているからである。

土壌の硬さや水分などの物理的性質に対する土壌有機物の貢献は大きい。土壌有機物が多いほど土は柔らかくなる。また、有機物はその重量の20倍もの水分を保持するため、保水力も増大する。さらに、土壌粒子を結合させて団粒構造や土壌構造を発達させることにより、土壌侵食を防止し、根の生育を促進する。

土壌有機物はマイナスの荷電を持つ官能基を多く含むため、アンモニウムイオン、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} など陽イオンの保持に貢献している。土壌有機物中のこれらのマイナス荷電官能基は、弱酸としての性質を示すことから、土壌のpH変化に対する緩衝力をもたらしている。また、森林（魚付林）と沿岸水域の間で、可溶性の養分や金属イオンの運搬に貢献しているのは、フルボ酸、

腐植酸などの土壌有機成分であると考えられる。

土壌有機物は、土の色の重要な要因の1つである。硬さ、湿り気、色など、さまざまな土壌の特徴の中で、色は最も直接的に認識される特徴である。土色は土壌の種類、深さおよび存在状態によって異なっている。また、腐植物質の黒い色は太陽の輻射熱を吸収しやすいため、土壌の保温に貢献している。

土壌有機物は高等植物の生育に対して促進的な効果を及ぼす。その効果は地上部よりも根において著しい。その機構の1つは、土壌有機物とその錯体形成能によって、鉄、亜鉛、マンガン、銅など各種微量要素の溶解と植物による吸収を促進することに関係している。また、低分子の土壌有機物は植物によって直接吸収され、ホルモン類似の作用によって植物の代謝活動や細胞膜の機能に影響を及ぼし、養分吸収を促進すると推察されている。

土壌有機物は、分解されて植物の直接的な養分源となる。この役割は主として土壌に新たに加わった有機物が担っている。有機物中に含まれる窒素、リン酸、イオウなどの元素は微生物により分解されて無機態となり、少しずつ植物に供給される。このことから、化学肥料を施用した場合と比べて、溶脱（硝酸塩）、土壌無機成分による固定（アンモニア、リン酸）、脱窒（硝酸塩）などの無駄が少なくなる。ただし、有機物からの無機態窒素、リン酸、イオウの放出は炭素化合物との相対的な比率（C/N, C/P, C/S）によって異なっている。

土壌有機物は、植物ばかりでなく、土壌中の微生物の栄養源になっている。土壌中には多様な微生物が生息しており、これらの微生物の栄養要求は複雑である。土壌有機物はさまざまな有機成分を含有することにより、これらの栄養要求を満たし、土壌微生物の多様性を確保している。多様な微生物相は、健全な土壌の機能を維持するために必須なものである。これらの微生物は土壌中における有機物の分解や物質変化を司る中で、農薬そのほかの人工有機物の分解および無毒化にも貢献している。また、土壌有機物は生体異物としての有機物や重金属を吸着し、それらの拡散を防止し、害作用を抑制している。

このように、土壌有機物の保全と利用は、環境保全と持続的な農業生産にとって不可欠なものである。