茶園土壤の腐植に関する研究 (第1報)*

腐植酸のメトキシル基含量と示差吸光曲線について

農林省茶業試験場 河合 惣吾・池ヶ谷賢次郎

Studies on Humus of Tea Soil (Part 1)

On Methoxyl Content and Difference Spectrum of Humic Acid

By Sôgo KAWAI and Kenjiro Ikegaya

1 は し が き

茶園土壤にあっては茶株の下には落葉がたい積し続け、うね間には多量の敷草が投入されている。茶園土壤の生産性を高めるためには一般作物と同様につみ肥の効果が大きい。しかし、腐植の本質的な研究は数多くなされているにもかかわらず、生産性との関連については不明な点が多い。これは腐植の複雑さから、その形態別法に決定的なものがないためであると考えられる。したがって、茶園土壤の腐植の研究を行なうに当たり、パノマレバ氏法、弘法、大羽による SIMON の修正法および腐植酸の示差吸光曲線などにより、生産性を異にする牧

之原台地の3土壤統について検討を加えた結果、示差吸光曲線にみられる腐植酸の性質が土壤の種類によって異なり、しかも腐植化度を明りょうに示すことが認められたので、各種茶園土壤の腐植酸および腐植類似物質について示差吸光曲線を求め、これと小坂・本田によるメトキシル基含量とを比較したところ、これらの結果が生産性との関連のみならず、土壤分類への応用にも期待されたので、第1報としてとりまとめ発表することにした。

2 実 験 方 法

表1に示すごとき一般化学的性質を示す土壤を0.5mmのふるいを通過するように摩砕し実験材料とした。

表 1 供 試 土 壌 の 一 般 化 学 的 性 質

土 壌 名	pH		置換酸度 γ_1	全窒素	全炭素	C/N	腐 植	リン・酸 吸収係数	置換容量	CEC勾配 pH7.0/ pH5.0	石 灰 飽和度
	H ₂ O	KCl									
牧之原 1	5.5	4.5	5.4	0.270	2.99	11.1	5.15	1448	19.6	100/94.7	35.1
牧之原 2	4.4	4.1	17.5	0.320	3.75	11.7	6.46	1564	22.2	100/85.6	18.1
牧之原 3-1	4.5	4.1	19.2	0.550	7.67	13.9	13.22	2048	38.5	100/38.6	4.8
牧之原 3-2	5.2	4.5	15.4	0.285	10.92	34.8	18.83	3074	43.3	100/35.5	5.0
三 重	4.5	3.9	19.6	0.085	1.01	11.9	1.74	728	7.8	100/52.6	10.1
京 都	4.5	3.9	17.4	0.147	1.53	10.4	2.64	645	8.6	100/84.9	13.5
富 士	5.9	4.8	赤 変	0.592	10.30	17.4	17.76	3109	35.7	100/50.4	56.6
枕 崎	5.0	4.8	0.4	0.377	9.37	24.8	16.15	3535	23.3	100/18.0	11.8
埼 玉	5.3	4.4	2.2	0.542	8.48	16.2	14.62	2691	33.1	100/51.0	25.3

2.1 弘法・大羽による SIMON の修正法

0.5%水酸化ナトリウム、0.5%フッ化ナトリウムあるいは0.1Mピロリン酸ナトリウムなどにより腐植を浸出し、これら各浸出液ごとに腐植の形態を調べるが、これら浸出液間には一定の関係がなく、わが国のような土壤の場合には、現在のところ0.5%水酸化ナトリウムに

より浸出される腐植について検討するのがよいと考えられているので、その形態を調べた。

乾土10~20gに相当する未風乾土または風乾細土（本実験の場合は0.5mmのふるいを通した風乾細土）に対して、その炭素含量の約300倍となるように、0.5%水酸化ナトリウム溶液を加え、沸騰している湯浴中とき

* 茶業技術研究 No. 29, 39~47 (1964) より転載

どき振とうしながら30分間加熱し、冷後、10,000 rpm 10分間の遠心分離によって透明な腐植溶液を得た。

浸出された腐植は腐植酸とフルボ酸とに分別し、両者をそれぞれ酸化滴定によって定量する。すなわち、腐植浸出液の適量をピーカーにとり、その100 cc に対し1 cc の割合に濃硫酸を加えて生ずる沈殿（腐植酸）を遠心分離（4000 rpm 15分）し、1:10の希硫酸で洗液がほとんど無色となるまで洗浄遠心分離する。非沈殿部および洗液を合してフルボ酸部とする。しかし、洗液があまり多くならないよう注意し、わずかに着色する程度になったら洗浄液はすててもよい。

腐植酸は1%水酸化ナトリウムに溶解させ、水を加えて一定量にする。このさい腐植の濃度は分光光度計によって波長600 mμで測定した場合の吸光度が0.1~0.4程度であることが望ましく、また、水酸化ナトリウムの濃度は0.1%となるようにする。

〔酸化滴定〕

必要に応じて適当に希釈した腐植浸出液、腐植酸溶液およびフルボ酸溶液の一定量を200 ccの三角フラスコにとり、0.1 Nの過マンガン酸カリウム25 cc、4 Nの硫酸10 ccを加え、さらに水を加えて全液量を100 ccとし、はげしく沸騰している湯浴中に正確に15分間浸漬し、ただちにやや過剰の0.1 N シュウ酸を加えて脱色した後、0.1 N 過マンガン酸カリウムで逆滴定する。これより腐植抽出液、腐植酸溶液およびフルボ酸溶液30 ccあたりの0.1 N 過マンガン酸カリウム消費量を算出する。

注 1. 吸光度の測定に用いた溶液、つまり希釈した場合には、その液について酸化滴定を行なうこと。

注 2. 0.1 N 過マンガン酸カリウム消費量は、初めに用いた過マンガン酸カリウム cc 数の1/6内外、すなわち、25 cc の場合には3~7 cc の範囲でなければならない。

注 3. 使用する水および硫酸溶液について、上と全く同じ条件でブランクテストを行なう。

〔腐植酸の吸光度の測定〕

酸化滴定を行なう前に腐植抽出液および腐植酸のアルカリ溶液の吸光度を測定する。

なお、吸光度の測定は波長600 mμおよび400 mμについて、ロカ板光度計を用いるときはそれぞれこれに相当する適当なフィルターを選択して行なう。

注 1. 腐植酸のアルカリ溶液は、放置すればしだいに退色するから、溶解後2時間以内に測定したほうがよい。

注 2. 比色のさいのアルカリの濃度は0.05~0.5%の範囲なら結果に影響しない。なお、腐植酸溶液では BEER の法則が成立する。

〔実験結果の表示〕

1) 沈殿部割合 (PQ): 抽出された腐植中の腐植酸部の占める割合を示すものであり、次式によって算出する。

$$PQ = \frac{\left(\frac{\text{腐植浸出液30ccあたりの}}{0.1NKMnO_4 \text{消費量cc}} \right) - \left(\frac{\text{フルボ酸液30cc}}{0.1NKMnO_4 \text{消費量cc}} \right)}{\text{腐植浸出液30ccあたりの} 0.1NKMnO_4 \text{消費量cc}} \times 100(\%)$$

2) 相対色度 (RF): 腐植酸単位量あたりの色の濃さを示す。

$$RF = \frac{\text{比色液の吸光度}(k_{600})}{\text{比色液30ccあたり} 0.1NKMnO_4 \text{の消費量cc}} \times 1000$$

3) 色調係数 ($\Delta \log k$): $\Delta \log k = \log k_{400} - \log k_{600}$
注 1. k_{400} および k_{600} は波長400, 600 mμにおける吸光度を対数目盛で測定し、この数値を再度10の対数値に換算し $\Delta \log k$ を求める)

2.2 メトキシ基の定量

小坂・本田²⁾が行なった方法で、ツァイゼルの装置をそのまま応用し VEIBÖCK の容量法により定量した。この装置はメトキシ基のみならず、エトキシ基も定量されるが、天然にはエトキシ基はほとんど存在しないといわれており、また、供試土壌をそのまま用いてもならメトキシ基の定量にさしつかえないことが小坂・本田²⁾により明らかにされているので、0.5 mm のふるいを通した試料をそのまま供試した。

操作法は図1に示すエトキシ基定量用のツァイゼル微量法の装置を用い、まず、装置を発煙硝酸、水で洗い乾燥器でかわかす。この場合、アルコールを使用すると装置に残留する場合があります、値が大きくなるから避けなければならない。

Eの内外を水で洗い、毛細部Cに水滴を入れ、ゴムせんをする。Wに5%硫酸カドミウムおよび5%チオ硫酸ナトリウムをそれぞれ0.7 cc ずつ入れてゴムせんをす

図1 メトキシ基定量装置

る。受器Bを水洗して、10%酢酸ナトリウム氷酢酸溶液(酢酸ナトリウム10gを氷酢酸に溶解し氷酢酸にて100ccとする)4ccおよび臭素7~8滴(臭素濃度が希薄になったものは使用しないこと)を加えて導入管Eをそう入し、Eの下端がBの底から1~2mm離れているように固定する。Bの管口は希酸で湿した脱脂綿でおおう。SKフラスコにAからスズはくで包んだ試料0.15~0.2gを入れ(SKフラスコが取りはずしできる場合はそのまま試料をSKフラスコにはかり取ってもよい。この場合はスズはくは不用)さらにフェノール少量、無水酢酸10滴、最後にヨウ化水素酸5ccを入れる。Aにガラス棒Tをそう入し、キップの装置から炭酸ガスをゴム管を通じて送り、B内を上昇するきぼうが同時に2個以下存在するように調整する。SKの下部をマイクロバーナーで熱し30分間煮沸する。ヨウ化水素酸はhで還流するよう火加減を調整する。受器内で臭素は蒸留されてくるヨウ化メチルと次式のごとく反応する。

冷却後、受器Bを下げてその液面からEの下部を離し、CのゴムせんをはずしてEの内外を水でよく洗う。一方において滴定用三角フラスコに20%酢酸ナトリウム液10ccを入れておき、Bの内容物をあけ、さらに3回少量の水で洗いこむ。2~3滴のギ酸を壁にそって加え、フラスコを振ってから、メチルレッドで臭素が存在するか否かをたしかめる。直ちに脱色するときはギ酸を1滴追加する。メチルレッドで微紅色を呈していれば臭素は存在しないから、10%ヨウ化カリウム5ccをビベットで加え、2N硫酸10ccを加えた後、共せんをして2分間放置する。 $1/100$ Nチオ硫酸ナトリウムで滴定し、淡黄色となったら、デンプン液を入れて淡紅色(メチルレッドの色)になるまで滴定する。

$$1/100\text{Nチオ硫酸ナトリウム } 1\text{cc} = 0.02\text{mg}$$

メトキシル基態炭素

注 1. 現在市販されているツァイゼル微量法の装置を使用する場合は容量が小さいため用いる試薬の量を $1/2$ にする。

注 2. ヨウ化水素酸はアンプルをあけてから長く保存できないので25g入りのをそろえろとよい。着色してもすかしてみえるくらいなら使用できる。

注 3. 本装置を用いてA・O・A・C法によって測定してもよい。

2.3 腐植酸の精製

各試料の腐植酸は炭素含量の約300倍になるよう、0.5%水酸化ナトリウムを加えて、沸騰湯浴中にて30分間加温浸出し、冷後、10,000 rpm, 10分間遠心分離し、浸出液を得る。浸出液100ccに対し1ccの割合で濃硫酸を加

え、腐植酸を沈殿させる。これを遠心分離、水洗を繰り返えし、腐植酸を得る。この腐植酸を0.5%水酸化ナトリウムに溶解させる。熊田³⁾による腐植酸の吸光曲線を測定する場合はこれをそのまま試料とする。

示差吸光曲線を測定する場合は、できるだけ無機成分を除去しなければならない。精製法は種々あるが、本研究においては次に示す方法によった。すなわち、堀・奥田⁴⁾の方法にしたがって0.5%水酸化ナトリウムに溶解した腐植酸をイオン交換樹脂OH型IRA 400(80cc)のカラムを最初に通過させ、次に同じくH型IR 120(80cc)のカラムを通過させる。沈殿するものがあればこれを遠心分離する。このようにして水溶性精製腐植酸を得た。

2.4 示差吸光曲線の測定

腐植酸の示差吸光曲線の測定は、GOLDSCHMID⁵⁾法に準じたが、弘法・藤沢⁶⁾が行なったように緩衝液のpHを6と10にした。すなわち、水溶性精製腐植酸を次に示す2種の緩衝液により50ccに希釈する。この溶液の濃度は200~700 mμの間で示差吸光度が最高0.3~0.6になるのがよい。

緩衝液(1)(pH 10の緩衝液)

0.2Nの水酸化ナトリウム溶液43.9ccとホウ酸および塩化カリウムの濃度がそれぞれ0.2Mになるように調製した溶液50ccとを混合し、蒸留水で希釈する。

緩衝液(2)(pH 6の緩衝液)

0.2Nのリン酸二水素カリウム溶液495ccと0.1Nの水酸化ナトリウム溶液113ccとを混合し、蒸留水で2lに希釈する。

緩衝液(2)に溶解した腐植酸を対照として緩衝液(1)に溶解した腐植酸の吸光度を測定する。すなわち、波長200~400 mμにおいては5 mμ間隔、400~500 mμにおいては10 mμ間隔、また、500~700 mμにおいては50 mμ間隔に測定する。

このようにして得た各波長点における示差吸光度を1l中に腐植酸の炭素1gを含む溶液の示差吸光度に換算して、横軸に波長、縦軸に示差吸光度(ΔK)をとり示差吸光曲線を図示した。なお、測定液の腐植酸の炭素濃度は過マンガン酸カリウム消費量によって求めた。

2.5 腐植酸の吸光曲線の測定

0.5%水酸化ナトリウムに溶解した腐植酸を700 mμにおける吸光度が0.05~0.1になるように腐植酸の濃度を調整し、また、水酸化ナトリウムの濃度は0.05~0.5%の範囲にして、示差吸光度の測定を行なった場合と同様に200~700 mμ間における腐植酸の吸光度を水を対照として測定する。

測定値は片対数グラフを用い、横軸に波長、縦軸に吸光度(対数目盛)をとり吸光曲線を図示した。使用した分光光度計は島津製QB-50型である。

表 2 供 試 土 壤 の 分 類

土 壤 名	採 取 地 点 名	層 位	母 材	備 考
牧 之 原 1	静岡県榛原郡榛原町静谷	I	非固結水成岩	赤 黄 色 土
牧 之 原 2	" 小笠郡菊川町倉沢	I	"	中 間 型
牧之原 3-1	" 榛原郡榛原町六本松	I	"	「黒ボク」I層
牧之原 3-2	" "	II	"	" II層
三 重	三重県亀山市亀田三重県茶業分場	I	"	赤 黄 色 土
京 都	宇治市府立茶業研究所	I	"	"
富 士	吉原市石坂静岡県茶試富士分場	I	火 山 灰	火 山 灰 土
枕 崎	枕崎市別府茶試枕崎支場	I	"	"
埼 玉	埼玉県入間郡武蔵町扇町屋	I	"	"

3 実験結果および考察

3.1 供試土壌の分類

本研究に供試した土壌を類別すると表2に示すとおりである。

牧之原台地土壌は畑土壌生産力試験により分類されたものに從った。牧之原2の中間型というのは腐植質土壌（黒ボク）と赤黄色土の中間に位すると思われる土壌で、表層腐植層という点で両土壌と区別されたものである。

また、牧之原台地を含め東海地方に分布する多腐植質土壌（黒ボク）は火山灰土壌と一般的性質はよく類似しているが、典型的火山灰土壌とは異なり、アロフェンなどの非晶質鉱物を主体とせず、主要粘土鉱物組成は三八面体 Al パーミキュライト、ハロイサイト、ギブサイトを主としていることが、加藤により明らかにされているので、表2備考に示したごとく、牧之原3-1、2の土壌は富士、枕崎、埼玉の火山灰土壌と区別し、「黒ボク」

と呼称し、考察を行なうことにした。

以上の理由により、表および図の土壌名は採取地点名で示すが、考察に当たっては赤黄色土、「黒ボク」および火山灰土として区別し、牧之原台地土壌については赤黄色土、中間型および「黒ボク」として区別し考察を行なった。

3.2 SIMON の修正法（弘法・大羽）による腐植の形態

供試土壌の腐植の形態を SIMON の修正法により調べた結果は表3に示すごとくである。

すなわち、PQ 値は赤黄色土に属するものは火山灰土および「黒ボク」に比して小さく、また、赤黄色土の腐植浸出液および腐植酸溶液の Rf 値は「黒ボク」および火山灰土のものより小さく、これとともに $\Delta \log k$ は大きな数値を示しているので、赤黄色土の腐植は「黒ボク」および火山灰土のものより腐植化が進んでいないことがわかる。

表 3 供試土壌の弘法・大羽による SIMON の修正法による腐植の形態（0.5%NaOH可溶）

土 壤 名	30cc当たり 0.1N-KMnO ₄ 消費量		腐 植 浸 出 液					腐 植 酸 溶 液			
	浸出液	フルボ酸	PQ	比色液30cc当たり 0.1N-KMnO ₄ 消費量	k_{600}	Rf	$\Delta \log k$	比色液30cc当たり 0.1N-KMnO ₄ 消費量	k_{600}	Rf	$\Delta \log k$
牧 之 原 1	76.3 ^{cc}	31.8 ^{cc}	58.3 [%]	6.10 ^{cc}	0.102	16.7	0.635	11.30 ^{cc}	0.275	24.3	0.515
牧 之 原 2	100.0	39.4	60.6	4.00	0.110	27.5	0.549	5.60	0.330	58.9	0.455
牧之原 3-1	76.3	34.3	54.9	3.05	0.285	93.4	0.437	3.80	0.330	86.8	0.412
牧之原 3-2	141.1	10.8	92.3	2.82	0.410	145.3	0.365	3.29	0.480	145.9	0.360
三 重	15.3	2.6	83.0	15.33	0.195	12.7	0.688	0.68	0.030	44.1	0.477
京 都	10.8	4.5	49.0	10.77	0.335	31.1	0.692	0.99	0.102	103.0	0.471
富 士	111.0	17.0	84.6	2.22	0.210	94.5	0.394	2.14	0.265	123.8	0.376
枕 崎	126.0	6.5	94.8	2.52	0.251	99.6	0.364	2.25	0.305	135.6	0.358
埼 玉	87.0	15.2	82.5	1.74	0.230	132.1	0.371	2.25	0.275	122.2	0.367

3.3 供試土壌および腐植類似物質の

メトキシル基含量

¹²⁾小坂は腐植の骨格をリグニンとし、本邦高位地土壌の

メトキシル基含量を調べ、それによって腐植化過程を5段階に大別した。供試土壌および腐植類似物質のメトキシル基含量を示すと表4のとおりである。

表 4 供試土壌および腐植類似物質の
メトキシ基含量

土 壌 名	メトキシ基 基態炭素/ 全炭素×100 %	腐植類似物質	メトキシ基 基態炭素/ 全炭素×100 %
牧之原 1	1.380	リグニン	5.210
牧之原 2	0.976	テンボロン	2.080
牧之原 3-1	0.688	ニトロフミン酸	0.660
牧之原 3-2	0.200		
三 重	1.070		
京 都	1.117		
富 士	0.403		
枕 崎	0.413		
埼 玉	0.378		

これによると、赤黄色土に属する土壌にあっては、1%以上を示し、小坂¹²⁾によるB段階のものといえる。牧之原「黒ボク」I層はメトキシ基含量が比較的多く、C段階を示している。これは毎年敷草が施用されているためと思われる。Rf値が最も大きい牧之原「黒ボク」II層はメトキシ基含量がきわめて少なく、E段階に近づいていることを示している。火山灰土のメトキシ基含量は0.4%前後でD段階に属するものといえる。

腐植類似物質としてリグニンおよび市販されているフミン酸系土壌改良剤について調べてみると、リグニンはメトキシ基含量が5.21%で、テンボロンは2%を示し土壌腐植酸よりかなり未熟なことを示し、ニトロフミン酸のメトキシ基含量は火山灰土および「黒ボク」腐植酸のそれに近い含量を示していた。

小坂¹²⁾によれば、赤黄色土に含まれる腐植酸は酸可溶性窒素含量が多く良質なものであるが、これら土壌の風化過程においては生成する活性アルミニウムが少なく、腐植と結合するのに十分でなく、不安定であり、これに加えてわが国のような湿潤、温暖な気候に支配されればすみやかに分解され、火山灰土および「黒ボク」などのように腐植が集積しないのであろうと推察している。

3. 4 腐植酸および腐植類似物質の示差吸光曲線

まず、リグニン、テンボロンおよびニトロフミン酸の示差吸光曲線を示すと図2のとおりである。

リグニンの示差吸光曲線は弘法・藤沢⁶⁾のものとはやや異なるが、250 mμ、350 mμ付近にめいりょうな吸収極大を示し、300 mμ付近にわずかではあるが吸収極大がみられる。

GOLDSCHMID⁵⁾によれば250および300 mμ付近の吸収極大はフェノール性水酸基の存在および多少を示し、芳香核を通してカルボニルグループと水酸基グループとが共役的に結合しているようなフェノール性化合物のアルカリ性溶液は250、350および400 mμ付近に吸収極大を有するといわれている。したがって、300 mμ付近の吸収

図2 腐植類似物質の示差吸光曲線

極大は共役していないフェノール性水酸基の特有な反応であるといえる。

テンボロンは泥炭に石灰を加え、加圧、加熱処理をしたものであるので、リグニンの性質がめいりょうに認められており、250および350 mμにみられる吸収極大の数

値 (ΔK)* がリグニンに比較してメトキシル基含量の差異とほとんど比例的に小さくなっている。ニトロフミン酸についてみると、ほとんどリグニンにみられるフェノール性水酸基グループの反応がみられず、極度に酸化されていることが認められる。

牧之原台地の赤黄色土、中間型および「黒ボク」の腐植酸の示差吸光曲線についてみると図3のとおりである。

赤黄色土の腐植酸はリグニンの性質がめいりょうに認められ、350 m μ における ΔK およびメトキシル基含量はテンポロンの約1/2になっている。中間型土壌の腐植酸はメトキシル基含量が赤黄色土より少なくなるとともにリグニンの性質が薄らいてくる。「黒ボク」腐植酸にあっては、ほとんどリグニンの性質が認められない。これら3種の腐植酸には300 m μ 付近にわずかではあるが、吸収極大が認められ、非共役のフェノール性水酸基の存

在が認められる。なお、これら3土壌の生産性は中間型 $\geq$ 赤黄色土>「黒ボク」の順である。

FLAIG¹³⁾が麦わらの土壌中における分解過程を調べた結果によれば、分解が進み410日後には腐植に含まれる窒素化合物はアンモニア態窒素および α -アミノ態窒素は減少し始め、ヘテロサイクリックの窒素化合物が増加することが認められている。これらは小坂によっても酸可溶性窒素の増減について考察されたとおりである。また、弘法・藤沢らは、これらの性質を異にする腐植酸と粘土との反応について調べた結果、リグニンの性質の強い、すなわち、フェノール性水酸基の多いもののほど粘土とよく結合することを認めている。

これらのことから、土壌の生産性を高めるためには赤黄色土に含まれている腐植化段階のもの、すなわち、小坂によるB段階¹²⁾のものをより多く集積させることであると考えられる。また、小坂の指摘したごとく、チェルノーゼムの腐植はB段階¹²⁾のものである。

次に赤黄色土、「黒ボク」および火山灰土壌の腐植酸の示差吸光曲線を比較してみると図4、5および6に示すとおりである。

すなわち、赤黄色土に属する土壌の腐植酸はいずれもリグニンの性質が認められ、「黒ボク」および火山灰土の腐植酸には認められない。埼玉の土壌は、火山灰土と思われるが、図6に示す火山灰土の腐植酸にみられる示差吸光曲線と異なり、むしろ「黒ボク」の腐植酸に近い性質を示すので、今後の土壌調査および本質的性質の解明により明らかにしたい。

図3 牧之原台地茶園土壌腐植酸の示差吸光曲線

図4 赤黄色土腐植酸の示差吸光曲線

* 示差吸光度を 1 l 中炭素 1 g を含有する溶液の場合に換算。

図 5 「黒ボク」および埼玉土壌腐植酸の示差吸光曲線

「黒ボク」および火山灰土の腐植酸は熊田の赤外線吸収スペクトルの測定により赤黄色土の腐植酸などよりフェノール性水酸基は少なく、カルボキシル基の多いことが認められ、小坂によっても定量的に調べられている。また、FLAIG¹⁸⁾も麦わらの腐植化過程において同様な傾向を認めている。

メトキシル基含量あるいは、熊田³⁾の吸光曲線による腐植の形態分別法が土壌分類に役立っているが、「黒ボク」と火山灰土に含まれる腐植酸についてはいまだ図 5 および 6 にみられるごとき、めりょうな差異を認めることができなかった。すなわち、示差吸光曲線を求めたなかから代表的な 4 種の土壌腐植酸について熊田による腐植酸の吸光曲線を測定した。その結果は図 7 に示すごとくである。

しかし、図 5, 6 にみられる性質の差異がなにに原因するのか本実験の範囲においては明らかでない。

本研究結果が普遍的なものとは確定できないが、これが土壌分類にも役立てられるよう、今後あらゆる角度から追求する予定である。

4 要 約

赤黄色土、「黒ボク」および火山灰土に由来する茶園土壌ならびに腐植類似物質のメトキシル基含量と腐植酸の示差吸光曲線について調べた。その結果を要約すると次のごとくである。

1) 腐植化度が大きくなるにしたがってメトキシル基含量が減少した。

図 6 火山灰土腐植酸の示差吸光曲線

2) 赤黄色土、「黒ボク」および火山灰土のメトキシル基含量 ($\text{OCH}_3\text{-C/T-C} \times 100$) は赤黄色土 (1% $\geq$) > 「黒ボク」=火山灰土 (0.2~0.6%) の順であった。赤黄色土の腐植酸は示差吸光曲線にリグニンの性質を示すが、「黒ボク」および火山灰土の腐植酸はリグニンの性質を示さず、芳香核を通してカルボニル基と共役二重結合したフェノール性水酸基の反応が認められなかった。

3) 「黒ボク」腐植酸の示差吸光曲線は火山灰土腐植酸の示差吸光曲線とは明らかに形状が異なっていた。

4) リグニン、テンポロンおよびニトロフミン酸のメトキシル基含量はリグニン (5.21%) > テンポロン (2.08%) > ニトロフミン酸 (0.66%) の順であった。

テンポロンは示差吸光曲線にリグニンの性質を強く示し、ニトロフミン酸は全くその性質を示さなかった。

終わりにのぞみ、メトキシル基の定量および本研究にご懇切なご指導を賜った農技研小坂二郎博士、本田親史技官、ご配慮を賜った加藤博場長に深く感謝する。

図 7 腐植酸の吸光曲線

5 文 献

- 1) 河合惣吾, 池ヶ谷賢次郎: 茶技協講要, p.6 (Nov., 1962).
- 2) 小坂二郎, 本田親史: 土肥誌, 27, 435~438 (1957).
- 3) KUMADA, K.: *Soil and Plant Food*, 1, 29~30 (1955).
- 4) HORI, S. and A. OKUDA: *Soil Science and Plant Nutrition*, 7, 4(1961).
- 5) GOLDSCHMID, O.: *Anal. Chem.*, 26, 1421~1423 (1954).
- 6) 弘法健三, 藤沢 徹: 土肥誌, 33, 97~100 (1962).
- 7) 農林省農林水産技術会議事務局, 共同研究: 畑土壌生産力に関する研究, 189~204 (1962).
- 8) 加藤芳朗: 土肥誌, 30, 549~552 (1960).
- 9) 加藤芳朗: 土肥誌, 32, 328~332 (1961).
- 10) 加藤芳朗: 土肥誌, 33, 513~516 (1962).
- 11) 加藤芳朗: 土肥誌, 33, 517~520 (1962).
- 12) 小坂二郎: 農技研報告B, No. 13, 253~352 (1963).
- 13) FLAIG, W.: *Proc. Intern. Congr. Biochem.*, 4th. Congr., Vinner, 2, 227~244 (1958).
- 14) 弘法健三, 藤沢 徹: 土肥誌, 34, 13~17

(1963).

- 15) KUMADA, K. and K. AIZAWA.: *Soil and Plant Food*, 3, 152~159 (1958).

Summary

The methoxyl content and difference spectra were examined of the tea soils derived from Red-yellowish soil, "Kuroboku" and volcanic ash soil and huminlike material.

The results were summarized as follows:

- 1) Methoxyl content decreased with increasing humification degree of these soils.
- 2) The order of methoxyl content ($\text{OCH}_3\text{-C/T-C} \times 100$) of these soils was as follows: Red-yellowish soil ($1\% \cong$) > "Kuroboku" = volcanic ash soil ($0.2\% \sim 0.6\%$).

The difference spectrum of humic acid in Red-yellowish soil indicated ligninlike pattern but those of "Kuroboku" and volcanic ash soil did not indicate such pattern.

In the difference spectrum, the absorption band of phenolic hydroxyl group which is conjugated through the benzene ring with a carbonyl group was not observed on humic acid of "Kuro-

boku" and volcanic ash soil.

3) The difference spectrum of humic acid was distinctly different between "Kuroboku" and volcanic ash soil.

4) The order of the methoxyl content of lignin, "Temporon" (soil conditioner of peat) and "Nitro humic acid" (soil conditioner : lignite was treated with nitric acid) was as fo-

llows : lignin (5.21%) > "Temporon" (2.08%) > "Nitro humic acid" (0.66%).

The difference spectrum of "Temporon" humic acid clearly indicated a ligninlike pattern but that of "Nitro humic acid" showed a completely different pattern.

(Feb., 1, 1964)

茶園土壌の特性について (第 8 報)*

窒素に関する諸性質

農林省茶業試験場 河 合 惣 吾

The Characteristics of Tea Soils (Part 8)

On the Nitrogenous Characteristics of Tea Soils

By Sôgo KAWAI

1 ま え が き

これまで、主として茶園土壌の特性として、その一般¹⁻⁶⁾理化学的性質を未耕地土壌および普通畑土壌と対比して研究を進めてきたが、今回はさらに、茶の生産に対して最も重要な役割を持つ窒素成分の土壌における動向を明らかにするために、無機態窒素（アンモニア態窒素、硝酸態窒素）の層位別分布、乾土効果、アンモニアの吸収、アンモニア化成量および硝酸化成量などについて調べたので報告する。

2 供試土壌および実験方法

供試土壌は火山灰に由来する富士土壌、洪積層の赤黄色土および黒ボクに由来する牧之原土壌、第三紀層の頁岩に由来する掛川土壌で、茶園土壌は第 I 層、第 II 層、第 III 層、未耕地土壌ならびに普通畑土壌は第 I 層を供試した。これら供試土壌の一般化学的性質を示すと表 1 のとおりである。

また、実験方法の概要を示すと次のごとくである。

無機態窒素（アンモニア態窒素、硝酸態窒素）の層位別分布：土壌に 10% 塩化カリウム溶液を加え、振とう浸出し、浸出液に酸化マグネシウムを加え蒸留してアンモ

ニア態窒素を定量した。硝酸態窒素の定量はフェノールジスルホン酸法によった。

乾土効果：風乾土に水を加えて、水分を最大容水量の 60% とし 30℃ に 2 週間保った後、アンモニア態窒素および硝酸態窒素を定量し、これらの値から処理前のそれぞれの値を差し引いて乾土効果とした。また、アンモニア態窒素と硝酸態窒素の生成量の含量を各全窒素量で割り 100 倍して化成率とした。

アンモニア吸収：pH 7 に調節した 0.1 M のリン酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウムおよび塩化アンモニウム溶液をつくり、これらの溶液 50 ml を風乾土 25 g に加え、1 時間振とうし 24 時間室温に静置後口過、口液の一定量をとってアンモニア態窒素を定量した。そして添加量から口液中の量を差し引いて吸収量とし、添加量に対する吸収量の比を吸収率とした。

アンモニア化成量：風乾土 100 g に、N として 56.5 mg 相当量の尿素を加え、さらに炭酸石灰 1 g を加えた区をつくり、畑地状態（容水量の 60% の水分）として 30℃ に 2, 4, 7 日放置後、それぞれアンモニア態窒素を定量した。そしてこれらの値から窒素無添加区の値を差し引いて化成量とした。

硝酸化成量：風乾土 100 g に N として 53 mg 相当量の

* 茶業技術研究 No. 29, 47~55 (1964) より転載