大磯丘陵下末吉埋没土層における腐植酸緑色画分

Pg の特性と生成環境

渡邊 真紀子* 野澤 智明* 細野 衛**
青木 久美子*

Properties and Forming Environment of Humic Acid Pg in the Shimosueyoshi Buried Humic Layer at Oiso Hill, Central Japan

Makiko WATANABE *, Tomoaki NOZAWA *, Mamoru HOSONO **
and Kumiko AOKI *

Abstract

The use of humic acid green fraction (Pg) as a paleoenvironmental indicator still requires integrated case studies applied to tephra and loess soil sequences (Watanabe and Kado, 2000; Watanabe *et al.*, 2001a), as well as biochemical studies on humic acid Pg (Watanabe *et al.*, 2001b). The stability and the chemical transformation of humic acid Pg should be elucidated by investigating paleosols and terrestrial deposits.

This study aims to clarify the properties of humic acid green fraction Pg in the Shimosueyoshi buried layer (SB layer), the buried humic soil originating from tephra supplies of Hakone Caldera, corresponding to Marine oxygen isotope stage 5e. Pg absorption strength (Pg abs), total carbon content (TC), carbon content of extracted humic acid (C_{HA}), pH (NaF) value, major element compositions, and phytolith analyses, together with selective dissolution of Fe compounds, and color measurement according to CIE color system were conducted. The obtained results were:

1) Clear Pg absorption bands at around 450, 570, and 615 nm were detected from all the humic acid of paleosols, corresponding to > 100 ka, located at Oiso Hill, central Japan. The fluctuation of Pg abs of humic acid in the investigated profile showed a significant increase in the SB layer (*ca.* 130 ka), equivalent to the early stage of MIOS 5e.

2) According to the measurement error of Pg abs determined through the profile, the significant level of Pg abs in this study is confirmed to be much lower than that of Pg abs in previous studies carried on younger tephra soil sequences. It is considered that humic acid Pg is transformed in paleosols over 100 ka.

3) Although the relations among amorphous and crystalline iron hydroxides and Pg absorption strength were not clear in this profile, unlike the previous reports (Kawahigashi

* 東京工業大学大学院総合理工学研究科環境理工学創造専攻

** 東京自然史研究機構

* Tokyo Institute of Technology, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Department of Environmental Science and Technology

** Tokyo Nature History Research Structure

et al., 1999; Watanabe and Kobayashi, 2001), the SB layer was characterized by the existence of geothite-like iron hydroxides, suggesting a humid environment.

Key words: humic acid Pg, stability, iron hydroxides, tephra soil sequence, marine oxygen isotope stage 5e

キーワード：腐植酸 Pg, 安定性, 鉄水酸化物, テフラ土壌系列, 酸素同位体ステージ 5e

I. 研究の背景と目的

Kumada and Sato (1962) がカラムゲルクロマトグラフィー（セルロースパウダー）により腐植酸の分画に成功し、緑色画分を「緑色腐植酸」と命名した。これはのちに Sato and Kumada (1967) によって「腐植酸の緑色画分」と呼ばれるようになり、P 型腐植酸に多くみられることから「Pg」と名付けられた。Pg は、DHPQ (4, 9 ジヒドロキシペリレン-3, 10-キノン) を母核とする物質群で糸状菌の代謝産物に由来する土壌色素の一つであると考えられている (Kumada and Sato, 1980)。

緑色画分 Pg の生成環境は低温多湿条件である可能性がこれまでに示唆されているが (Orlov, 1968; 渡邊ほか, 1993 など), その起源・生成に関係する環境要因はまだよく理解されていない。また、土壌腐植酸の中に安定的に取り込まれていると考えられている Pg の寿命についてはよく知られていない。

土壌腐植酸 Pg の寿命を知る手がかりとして、累積する埋没腐植層における Pg の年代分布を調べる方法が挙げられる。これまでに火山灰土壌では、武蔵野台地の立川ローム暗色帯 *ca.* 25 ka の腐植酸可視部吸収スペクトルにおける Pg 吸収特性 (黒部, 1963), 九州におけるアカホヤ火山灰層 *ca.* 6.5 ka の Pg (大塚, 1974) や日本各地の完新世火山灰を母材とする埋没腐植層の腐植酸 Pg (Watanabe *et al.*, 1996) などが報告されている。また、九州南部火山灰層においては酸素同位体ステージ 3 (MIOS3: 30–60 ka) 付近のテフラ層内に顕著な Pg 吸収特性が確認されている (渡邊・小林, 2001)。九州南部火山灰層では Pg 吸収特性

がゲータイト様水酸化鉄と相関性を示すことから、Pg は酸化的環境である表層よりも下層のやや水分が多い環境で多く生成されたと考えられている。一方、中央ヨーロッパのレス-古土壌系列を対象とする研究事例として、酸素同位体ステージ 2～5a に相当するポーランドのレス-古土壌累積断面 (Watanabe *et al.*, 1998) とステージ 2～7 におよぶドイツにおけるレス-古土壌系列 (Watanabe and Kado, 2000) がある。これらのレス-古土壌系列においてもステージ 3 付近で Pg が比較的強く発現するという結果が得られている。

そこで本研究では、国内のテフラ-古土壌系列に含まれる腐植酸 Pg の挙動を明らかにするために、大磯丘陵構成層の中にみられる下末吉埋没土層を中心とする酸素同位体ステージ 5e 付近の埋没土層における Pg の特性を調べた。なお、本研究で対象とした埋没腐植土層はこれまで報告されている国内の事例よりさらに年代が古いことから、腐植酸の Pg 吸収強度の安定性についても検討した。さらに、鉄化合物の存在形態との対応を検討した上で、酸素同位体ステージ 5e 付近の埋没土層における Pg の存在形態および生成環境について考察を行った。

II. 調査地点の概要

本研究の対象地点がある大磯丘陵は、箱根火山の東北東約 20 km, 富士火山の東約 40 km に位置し、両火山に由来する多量のテフラが本丘陵を構成している。南関東のテフラは新しい順に立川、武蔵野、下末吉、多摩の 4 ローム層に区分される (関東ローム研究グループ, 1965)。サンプリングを行った岩倉川沿い段丘崖の東谷露頭 (北緯 35° 20' 07", 東経 139° 13' 04") では、多摩ローム上部

図 1 調査断面柱状図.

図中の①～⑤の土層群は図 5 ～ 10 の番号に対応する.

Fig. 1 Diagram of investigated profile.

Nos. ①～⑤ correspond to the layer groups in Figs. 5 ～ 10.

(土屋ローム) 層から下末吉ローム下部層 (吉沢ローム下部層) までの 26 枚のテフラと埋没土の互層が, 上杉ほか (1998), 米澤ほか (2000) に準じて確認される。このうち多摩ローム層と下末吉層の境界には, 下末吉埋没土層 SB (町田, 1971) と呼ばれる埋没土層がみられ, 他の埋没土と比べ

ると暗色で層厚が約 3 m と大きい。SB 土層は, 酸素同位体ステージ 5e の初期層準に相当し, 介在するテフラの噴出起源は箱根火山である (上杉ほか, 1998)。

図 1 は本研究で対象とした露頭柱状図である。累積層厚は約 14 m であり, フィッショントラッ

ク法によるテフラの年代は、SB0 層：147,000～145,000 y.B.P., Klp-6 層：128,000 ± 11,000 y.B.P., Klp-8 層：132,000 ± 10,000 y.B.P., Klp-13 層：11,7000 ± 10,000y.B.P. である（町田・鈴木, 1971）。ただしこれらの年代値については暦年代校正が行われていない。なお Klp-8 の年代は下位のテフラ層の年代と調和していない。これらの年代値については今後の研究を待ちたい。本研究ではSB土層を10 cm毎に採取した13試料、このほかの25枚の埋没土層について20 cm毎に採取した84試料、および比較試料とした現表層土1試料の合計98試料を採取し、分析を行った。

III. 分析方法

1) pH (NaF)

火山灰土壌はアロフェン、イモゴライトのような非晶質、準非晶質粘土鉱物によって特徴づけられ、pH (NaF) を用いてその性質を知ることができる。本断面の特徴層位であるSB土層の粘土特性を知るために、13試料を対象にpH (NaF) を測定した。1gの風乾細土に対し1M-NaF (pH7) を50 ml 加え（試料：NaF=1：50）、1分間攪拌した後NaF水溶液添加後正確に2分後に、ガラス電極メーター（pHメーター；東興化学研究所製TPX-90i）を用いてpH (NaF) 測定を行った。

2) 化学組成分析

SB土層の13試料について、エネルギー分散型蛍光X線元素分析装置（日本電子社製、JSX-3201）を用いて化学組成分析を行った。さらに、シリカ・アルミナ比（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比）を算出することにより珪酸溶脱の相対強度を把握した。また本実験によって得られる Fe_2O_3 含量（重量%）は鉄結晶化指数（永塚, 1973）を求める際に使う全鉄量（Fet）として用いた。

3) 植物珪酸体分析

SB土層における植生経歴および表層履歴を把握するためにSB土層の中から6試料を対象に植物珪酸体分析を行った。

4) 腐植酸紫外可視吸収スペクトル測定

腐植酸抽出は、試料と抽出液の比を1：10として0.1 M-NaOHと0.1 M- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の混

液（液比4：1, pH=13）を用いて30分間の加熱抽出によった。濃硫酸を加えて得られた沈澱に同混液を加えて再溶解し、腐植酸試料を得た。腐植酸試料は吸光度 K_λ が600 nmにおいて $0.1 < K_{600} < 0.4$ となるように適宜希釈し、紫外可視分光光度計（島津製作所製, UV-2400）を用いて220～700 nmの波長領域の吸光スペクトルを測定した。

得られた腐植酸の吸光度曲線からPg吸収強度（以下Pg abs）をWatanabe（1992）に従い以下の方法で算出した。

$$\text{Pg abs} = (K_{615} - K_{700}) / (K_{600} - K_{700})$$

： K_λ は波長 λ nmにおける吸光度

ここでPg absは、腐植酸の基礎吸収を補正して分光学的に求められるPg成分量（615 nmにおける吸光度）としてではなく、希釈倍率に依存しない腐植酸のPg吸収特性の相対強度（615と610 nmにおける吸光度比）として求められた値である。なお、本分析は、表土および各埋没土層から10 cmもしくは20 cm毎に採取した全98試料について行われた。

5) Pg abs 誤差測定とPg absの時間変化

腐植酸Pg吸収強度（Pg abs）の誤差測定として、土壌断面を①：Klp-13上～Klp-8下、②：Klp-7下～Klp-2下、③：SB土層、④：SB0下～不明2下（ca.145～160 ka）、⑤：Tu-23下～Tu-20下（ca.160 ka 以前）の5区分に分け（図1参照）、各グループにおける1試料について3～4回の測定を繰り返し、Pg absの再現性について検討を行った。さらに各グループから2試料、計10試料においてPg absの時間変化（0.5, 1, 2, 3, 6, 12, 24, 48, 72時間）を調べ、アルカリ可溶腐植酸（Na型腐植酸）のPg特性の変質性を検討した。

6) 全炭素量

全試料を対象に、全炭素量TC（%）を乾式燃焼法（NCアナライザー住化分析センター製N80を使用）により測定した。

7) 抽出腐植酸中の炭素量

Pg absを測定する際に供試したアルカリ抽出腐植酸溶液中の炭素濃度 C_{HA} （mg/kg）を、重クロム酸カリウム比色定量法（立川, 1966）によって定量した。

8) 色属性

CIE 表色系による3属性 L^* , a^* , b^* を土色計 (MINOLTA 社製 SPAD-503) を用いて測定し、鉄化合物の存在形態を推定した。測定には 0.5 mm 以下に篩別した絶乾試料 (105℃, 24 時間) を用いた。

9) 選択溶解による遊離鉄化合物の存在形態

Blakemore *et al.* (1987) の方法に従いコロイド成分の選択溶解抽出を行い、遊離鉄化合物の存在形態 (全遊離鉄: ジチオナイト・クエン酸可溶鉄 Fed, 非晶質鉄: 酸性シュウ酸塩可溶鉄 Feo, 有機複合体鉄: ピロリン酸ナトリウム可溶鉄 Fep) を調べた。Fe の定量には原子吸光光度計 (島津製作所 AA-6200) を用いた。本分析には上述の②③④グループの全試料および①⑤グループから2試料ずつ計44試料を用いた。

IV. 結 果

1) SB 土層内の母材特性と腐植給源植生

図2にSB土層におけるpH (NaF) の鉛直分布および全分析によるシリカ・アルミナ比を示す。WRB基準によれば、アロフェン質物質および/または有機-アルミニウム錯体が豊富に存在することを示唆する黒ボク層 (Andic horizon) に関する野外判定基準はpH (NaF) > 9.5で与えられている (世界土壌科学会議ほか, 2000)。SB土層内のpH (NaF) 値は全層位でこの基準を下回る値となっている。SB土層は火山灰起源であるとみられるが、埋没後10万年以上の時間経過により粘土鉱物の主体はアロフェン・イモゴライトなどの非晶質・準非晶質粘土鉱物から結晶化が進んだ層状珪酸塩鉱物へ変質していることを示唆するものと考えられる。シリカ・アルミナ比は、深さ1185 cm ~ 1205 cm, 1285 cm 付近, 1425 cm 付近の層位で小さく、表層としての履歴を反映して珪酸溶脱が進んでいるものと考えられる。逆に、シリカ・アルミナ比が比較的大きい層位である1225 cm ~ 1245 cm と1385 cm 付近では、pH (NaF) 値が小さく、こうした層位では珪酸付加が進み、粘土鉱物の結晶化が進んでいるものと考えられる。こうした無機成分の挙動は、SB土層が

図2 下末吉埋没 (SB) 土層における pH (NaF)、シリカ / アルミナ比の鉛直分布。

Fig. 2 Vertical distributions of pH (NaF), silica / alumina ratio in Shimosueyoshi Buried (SB) layer.

複数回のテフラの累積によって発達した累積性埋没土壌であることを示すものである。ただし、サンプリングが10 cm もしくは20 cm 毎だったため表層と下層の互層関係を的確に検出することはできなかった。なお、化学組成分析結果をSB土層の上下テフラ層の分析値と比較すると試料間で元素組成に差はみられず、岩質には顕著な違いはないと考えられる (図3)。

表1に示す植物珪酸体分析の結果によれば、タケ亜科ネザサ節型がSB土層において高い密度で検出されることから、SB土層の腐植の主たる給源植生は植被密度の高いタケ亜科メダケ属ネザサ節であると推定される。SB土層の中で上から250 cm (SB土層下部から100 cm) の位置にある1325 cm では他の層位に比べると植物珪酸体の検出密度が大きいことから、この付近がとくに表土としての強い履歴をもっていたと考えられる。また、この種のササ類は現在の関東地方以南各地に分布しており、SB土層形成期は温暖かつ湿潤な環境下であったことが示唆される。

2) 全炭素量と腐植酸の光学的特性

図 3 下末吉埋没 (SB) 土層付近の化学組成分析結果。

Fig. 3 Results of total chemical analysis around SB layer.

表 1 下末吉埋没 (SB) 土層における植物珪酸体分析結果。

Table 1 Result of phytolith analysis in SB layer.

		SB layer					
		1185 cm	1285 cm	1325 cm	1345 cm	1365 cm	1425 cm
Non-Bambusoideae	<i>Miscanthus type</i>	5	7	7	7		7
	<i>Zoysia</i>						14
Bambusoideae	<i>Pleioblastus</i> sect. <i>Medake</i>	43	48	158	100	155	57
	<i>Pleioblastus</i> sect. <i>Nezasa</i>	283	434	590	443	372	235
	<i>Sasa</i> (except <i>Miyakozasa</i>)				7		
	<i>Sasa</i> sect. <i>Miyakozasa</i>	14		22		14	28
	Others	33	68	130	29	42	28
Others	Husk hair origin		14	22		14	7
	Rod-shaped	22	48	115	64	105	64
	Others	125	238	626	293	337	306
Arboreal							14
total		522	862	1677	958	1054	761

Amount of phytolith (×100 grains/g)

腐植酸の紫外可視光領域における吸光度曲線を表層土および SB 土層について図 4 に示す。腐植酸のスペクトルには波長 280 nm 付近にリグニンの存在を示唆する吸収特性 (Flaig *et al.*, 1975) と 450 nm, 570 nm, 615 nm の各波長付近にジヒドロキシペリレンキノン DHPQ の誘導体の存在を示す Pg 吸収特性 (Kumada and Sato, 1980)

がみられる。

表 2 に, 吸光度比 (K615-K700)/(K600-K700) から算出した Pg abs, 全炭素量および抽出腐植酸中の炭素量の測定結果を 44 試料について示す。まず, Pg abs はほとんどの層位で 1.0 を超える強い値となったが, その変動幅は大きい。また, 土壌中の全炭素量は全ての層において 0.1-0.3% と極

図 4 下末吉埋没 (SB) 土層と表土における腐植酸吸光スペクトル (K は吸光度)。

Fig. 4 UV-visible spectral curves of humic acid in SB layer and surface soil (K stands for absorbance).

めて小さい。一方、現表土の全炭素含量は 4.9%, Pg abs は 0.92 である。前述の植物珪酸体分析から SB 土層の植被密度が高いことが明らかになっているので、SB 土層では表土形成期に多量の有機物の付加が期待され、埋没後に腐植物質の分解が進んでいると考えられる。なお、抽出腐植酸中の炭素量 (C_{HA}) は現表土では 16057 mg/kg であるのに対して、対象とした層位群では 350 mg/kg 以下と低く、試料によっては濃度が小さいために測定値を求めることができなかった。図 5 は、全炭素量と抽出腐植酸中炭素量の関係を示したものである。

3) 鉄水酸化物の存在形態

CIE 表色系による 3 属性 L^* , a^* , b^* について

は, Schwertmann (1993), Nagano and Nakashima (1989) などに準じて、明度を表す L^* は主に有機炭素の量に関係し、赤色成分の指標 a^* はヘマタイト様鉄やフェリハイドライト様鉄の濃度に関係し、黄色成分の指標である b^* はゲータイト様鉄の濃度に関係するとそれぞれ解釈される。表 2 に色属性値 (L^* , a^* , b^*)、選択溶解法による有機複合体鉄 (Fep), 全遊離鉄含量 (Fed), 非晶質鉄含量 (Feo) および結晶鉄化合物の含量 (Fed-Feo) を示す。

L^* 値は 60 前後の値を示し、深さ (年代) との明瞭な傾向が読みとれない。赤色成分の強さ a^* は 1.3–5.5, 黄色成分の強さ b^* は 9.3–19.4 の間を変動し、層準グループ⑤ (Tu23–Tu20) で比較的大きい値となる。なお、 L^* と全炭素量 (TC%), 腐植酸炭素量 (C_{HA}) との相関はみられない。選択溶解法により鉄化合物の存在形態を調べた結果、有機物と複合体を形成している鉄 (Fep) は全層位を通して微量であり、SB 土層では定量限界を下回る量であった。非晶質鉄 (Feo) は 1000 cm の付近で最大となり、その後深さとともに減少していく傾向がみられる。全遊離鉄含量 (Fed) は SB 土層の下部に相当する 1325–1425 cm 付近で最大となった。また結晶性鉄化合物含量 (Fed-Feo) は深さ 1300 cm から 1500 cm の SB 土層内で 7.11–13.90 と比較的大きい値を示す。ところで、図 6 に示すように赤色成分の強さ a^* は鉄活性度 (Feo/Fed) との間に負の相関性がみられることから、結晶化の進んだ鉄水酸化物の濃度が増加するほど赤色成分 a^* の値が増大する関係が読みとれる。鉄活性度 (Feo/Fed) すなわち遊離鉄 (Fed) に対する非晶質鉄 (Feo) の相対割合は全層位とも 0.5 以下であり、グループ毎のまとめでみると、② Klp7–Klp8, ③ SB 土層, ⑤ Tu23–Tu20 の年代順にその割合は小さくなっている。ただし、最も新しい①のグループに含まれる 2 試料は Feo/Fed 値 0.2 以下と小さく、結晶化が進行している。

4) Pg の測定誤差と変質性

Pg abs 測定誤差は、これまでの事例研究では標準偏差 σ 値にして 0.0050 程度であることが

表 2 Pg 吸収強度 (Pg abs), 炭素含量 (TC%, HA), 色属性 (L*, a*, b*), 鉄化合物 (Fep, Feo, Fed, Feo-Feo) の存在形態.

Table 2 Analytical results of Pg absorption strength (Pg abs), carbon content (TC%, HA), color attributes (L*, a*, b*), and state of iron compounds (Pyrophosphate-extractable Fe (Fep), Acid-oxalate-extractable Fe (Feo), Dithionite-citrate-extractable Fe (Fed), Contents of crystalline iron compounds (Fed-Feo).

Sample ID		Pg abs	Carbon content		Color			Contents of iron compounds (g/kg)			
group	depth (cm)		TC%	HA (mg/kg)	L *	a *	b *	Fep	Feo	Fed	Fed-Feo
① Klp 13-Klp 8	510	1.22	0.30	234	62.3	3.4	15.8	0.03	1.14	6.36	5.22
② Klp 7-Klp 2	855	1.05	0.09	102	62.0	2.4	12.3	0.17	0.87	5.48	4.60
	905	1.11	0.21	**	59.1	2.7	13.4	0.38	2.20	10.39	8.19
	915	0.85	0.22	**	60.3	3.1	15.1	0.14	3.13	8.16	5.03
	925	1.09	0.23	**	59.3	3.2	16.1	0.21	4.04	11.06	7.02
	935	1.10	0.20	**	61.1	2.5	14.6	0.26	3.79	8.62	4.83
	945	1.07	0.16	**	61.3	2.5	14.0	0.29	2.68	7.32	4.64
	955	1.14	0.14	**	58.9	2.0	11.8	0.39	2.68	7.22	4.54
	965	1.20	0.11	**	57.4	1.3	9.3	0.32	3.19	3.92	0.72
	985	1.14	0.29	238	63.7	2.6	14.0	0.13	3.32	7.33	4.01
	995	1.13	0.25	**	63.6	2.5	14.4	0.26	5.05	12.41	7.35
	1005	1.11	0.14	109	64.1	1.8	12.5	0.26	1.65	4.23	2.58
	1015	1.02	0.11	46	63.3	1.5	11.2	0.51	2.18	5.71	3.53
	1050	1.16	0.23	239	60.0	2.6	14.4	0.08	3.77	7.82	4.05
	1060	1.14	0.24	210	57.7	2.9	14.6	0.20	4.29	9.87	5.59
	1070	1.16	0.21	173	57.7	3.1	15.2	0.46	6.71	12.84	6.13
	1080	1.17	0.20	189	60.0	2.5	13.6	0.46	3.02	7.45	4.43
	1120	1.12	0.19	138	63.0	2.9	15.8	0.00	3.13	6.58	3.46
③ SB layer	1185	1.27	0.23	204	61.4	3.2	15.3	0.00	2.58	11.27	8.69
	1205	1.26	0.24	194	59.1	3.7	13.0	0.00	2.42	13.40	10.98
	1225	1.23	0.23	199	58.8	3.9	15.5	0.00	2.80	13.72	10.92
	1245	1.24	0.18	183	56.9	3.8	15.5	0.00	2.44	11.06	8.62
	1265	1.23	0.14	158	56.7	3.6	14.5	0.00	2.89	10.00	7.11
	1285	1.23	0.17	215	60.3	3.3	13.5	0.00	3.20	11.09	7.89
	1305	1.25	0.19	129	61.3	2.9	14.0	0.00	3.00	11.29	8.29
	1325	1.25	0.17	166	61.4	3.6	13.8	0.00	4.05	16.01	11.96
	1345	1.23	0.18	239	61.8	3.4	15.9	0.00	4.54	14.05	9.51
	1365	1.22	0.19	183	61.4	3.2	15.3	0.00	3.59	17.17	13.59
	1385	1.20	0.22	300	62.3	3.2	14.0	0.00	3.20	12.36	9.16
	1405	1.22	0.19	166	60.1	3.2	15.7	0.00	2.93	16.04	13.10
	1425	1.18	0.22	141	60.7	3.3	16.4	0.00	2.83	16.73	13.90
④ SB 0-Unknown	1505	1.11	0.17	112	59.2	1.7	12.7	0.00	2.65	9.97	7.33
	1520	1.16	0.17	98	59.9	2.8	14.0	0.28	2.13	4.89	2.76
	1840	0.99	0.20	193	67.2	3.7	17.9	0.80	1.50	4.42	2.92
⑤ Tu 23-Tu 20	1880	1.12	0.28	351	60.2	3.5	15.9	0.00	2.36	9.96	7.60
	1890	1.17	0.27	210	59.3	3.3	14.4	0.06	1.89	8.35	6.46
	1920	0.98	0.34	260	58.0	4.8	17.2	0.07	1.64	10.20	8.57
	1940	1.16	0.37	242	60.3	3.9	17.1	0.19	1.40	8.64	7.24
	1960	1.07	0.32	210	59.4	4.4	17.2	0.00	2.14	9.93	7.79
	2000	1.22	0.17	136	60.7	3.7	12.8	0.35	1.81	11.32	9.51
	2080	1.19	0.30	241	63.0	4.3	18.9	0.14	0.78	7.70	6.92
	2100	1.10	0.32	**	62.3	5.5	19.4	0.00	0.98	8.15	7.17
	2150	1.14	0.33	**	61.2	4.4	18.5	0.74	1.22	11.05	9.83
	2160	1.11	0.29	210	61.0	4.2	17.8	0.46	1.22	9.52	8.30

** not examined

図 5 全炭素量と抽出腐植酸中炭素量の相関図。

Fig. 5 Relationship between total carbon content (TC%) and carbon content in extracted humic acid (C_{HA} mg/kg).

Watanabe and Kado (2000) や 渡邊・小林 (2001) によって報告されているが、本研究では Pg abs 測定誤差を標準偏差 (1σ) で表した場合、①のグループでは 0.0084, ② 0.0052, ③ 0.0160, ④ 0.0670, ⑤ 0.0586 と年代が古くなるにつれて大きくなる傾向がみられた。この原因として、分光光度計で腐植酸の吸光曲線を測定する際にアルカリ洗浄から測定までの時間に 30 分程度の時間を要するが、実験操作による時間差によって誤差が生じているのではないかと考えられた。そこで Pg abs の時間変化を調べたところ図 7 に示す結果が得られた。

まず Pg の時間変化を 3 時間まで示した図 7a をみると 0.1 M NaOH (はじめに 5 M NaOH を 1 ml 滴下) による腐植酸の洗浄開始後 2 時間までは Tu30-4 を除いて Pg abs 変化量が大きくなった。グループ間で Pg abs 変化量を比較すると、⑤ Tu22-2 や ④ Tu30-3 などの古い土層の方が大きく、① Klp13-3 や ② Klp7-4 などの比較的新しい土層では小さい傾向がみられた。しかし Klp13-3 や Klp7-4 よりも古い ③ SB 土層は変化が最も小さかった。この結果と Pg abs の誤差 (標準偏差 σ) の大きさを比較すると、Pg abs の誤差の大きさと

図 6 色属性 a^* と鉄活性度 (Feo/Fed) の関係。

Fig. 6 Relationship between color parameter a^* (reddishness) and Activity ratio of iron compounds (Feo/Fed).

3 時間までの時間変化による変動の大きさは対応している。おそらく、より古い土層の Pg ほどアルカリ溶液下で変質しやすくなっていると考えられる。これまでに腐植酸分析法では腐植酸の変質を回避するためにアルカリ洗浄開始後 2 時間以内で光学特性の測定を終了することが推奨されており (熊田, 1981), また名古屋法および国際腐植物質学会法 (IHSS 法) では窒素ガス下での抽出・精製処理が示されている (Kuwatsuka *et al.*, 1992)。本サンプルでは 2 時間よりも短い時間で Pg abs 値に大きな変化がみられ、これは本研究の埋没土の年代がこれまでの既往研究における腐植酸試料よりも古いために腐植酸の構造に変化が生じやすいためと考えられる。なお、SB 土層の腐植酸は対象断面の他の試料と比較すると変化量が小さく、より安定な構造をもっていると考えられる。

さらに 24 時間までの Pg abs の値の変化を追っていくと、図 7b に示すように Klp-13, Klp-7 や Tu-30 では 3 時間以降は単調に減少していったが、SB 土層や Tu-22 では 3 時間から 12 時間の間は値が推移するという結果が得られた。しかし 12 時間以降では全てのサンプルで Pg abs の値は減少した。24 時間後と 72 時間後では値がそれほど変わらないものがほとんどであった。

V. 議 論

1) 腐植および鉄水酸化物の存在形態にみる SB 土層の特異性

SB 土層の腐植酸は、Pg 吸収特性の発現が顕著であるという特性に加えて、Pg 吸収強度 (Pg abs) の再現性がほかの埋没土壌群に比べて高いことから、より安定な構造をもつ腐植酸であると考えられた。先に表 2 でみたように、全炭素量 (TC %) と抽出腐植酸炭素量 (C_{HA}) は、ともに年代に支配されるような分布の特徴はみられないが、図 5 に示す TC%- C_{HA} 相関図には正の相関性が認められ、残存する全炭素量と腐植酸炭素量には比例関係がある。この相関図における傾きはグループ ① (Klp13-Klp8) と ⑤ (Tu23-Tu20) が小さく ② (Klp7-Klp2) と ④ (SB0-不明) で大きくなり、Pg abs が最も強い ③ SB 土層で傾きが最大となっている。このことから、SB 土層に残存する炭素は腐植酸の寄与が大きいと考えられる。

全試料 98 点を対象とした a^* と b^* との相関図 (図 8) が直線的な回帰を示すことから、本研究で対象とした全埋没土層では鉄水酸化物の生成系列はほぼ同質であり、フェリハイドライト的であると考えられる。しかしながら ③ SB 土層についてみると、 a^* と b^* との間の相関性は全くみられない。これは有機物による黒色成分が a^* と b^* の値をマスキングしていることが要因として考えられるが、有機物含量に支配される明度 L^* の値が ③ SB 土層でとくに低いという結果は得られていない。SB 土層内では b^* 軸に沿う方向の鉄水酸化物の生成系列がみられることから、ゲータイト鉄の生成が進行していると考えられる。

これまでに Pg 含量はヘマタイト様鉄よりも低結晶性のゲータイトや非晶質のフェリハイドライトとともに存在することが Nakabayashi *et al.*

図 7 時間経過に伴う Pg abs の変化。
a) 抽出開始後 0 ~ 3 時間。
b) 抽出開始後 0 ~ 24 時間。

Fig. 7 Change of Pg abs value with time.
a) 0-3 hours after extracting operation.
b) 0-24 hours after extracting operation.

図 8 色属性 a^* と b^* との相関図。

Fig. 8 Relationship between color attributes a^* and b^* .

(1982), 川東ほか (1999) によって指摘されており, 渡邊・小林 (2001) は Pg 吸収強度と鉄化合物の存在形態の関係について同様の結果を得ている。SB 土層内の Pg abs と (Fed-Feo)/Fet によって求めた鉄結晶化指数の関係をみると (図 9), Pg abs は非晶質鉄 (Feo) の含量が多いほど大きく, 逆に遊離鉄の結晶化が進むにつれて小さくなる傾向があり, SB 土層内でも既往の知見と整合する結果が得られた。

ところで表 1 における植物珪酸体分析結果から示されているように, SB 土層はかつて多量の有機物の供給を受けながら腐植集積が進んだと考えられる。とくに SB 層 1325–1365 cm 付近で植物珪酸体数が多い。一方, 日本の火山灰土壌では結晶化の進んだゲータイトやヘマタイトよりも, アロフェンや非晶質シリカ (Sio) とともに存在するフェリハイドライト (Feo) が, 多く存在することが Childs *et al.* (1991) などによって報告されている。表 2 に示されるように, SB 土層 1325–1365 cm 付近では Feo 含量が大きい。また, pH (NaF) 値はこれらの層位付近で比較的大きいであることから, アロフェン含量が相対的に大きいとみられる。これらのことを考慮すると, 表土としての履歴を強くもつと考えられる SB 土層 (とく

図 9 Pg abs と鉄結晶化指数 ((Fed-Feo)/Fet) との関係。

Fig. 9 Relationship between Pg abs and Crystallinity ratio of iron compounds ((Fed-Feo)/Fet).

に 1325–1365 cm) では表土形成期にフェリハイドライト鉄が旺盛に生成されたと考えられる。上述の図 8 で SB 土層が無相関性を示す要因として, 遊離鉄化合物の生成と結晶化が, 累積的に発達した SB 土層内では, 表層の履歴を強くもつ層位においてフェリハイドライト鉄, 下層の履歴をもつ層位におけるゲータイト鉄の生成がそれぞれ進行しているためではないかと考えられる。Nagano *et al.* (1994) ほかによって示されている水酸化鉄の溶解・再沈澱によるゲータイト鉄への結晶化モデル, および Schwertmann (1993) が述べている土壌におけるゲータイト鉄の生成環境を考慮すると, SB 土層では旺盛な有機物集積環境下で 2 価鉄となった鉄水酸化物が溶解し, 下位の層位で再沈澱したと考えられる。なお, 再沈澱した鉄水酸化物がゲータイト鉄として結晶化を進行させるための条件として, 十分な水分環境があったと考えられる。

ところで, Pg の変質性と遊離鉄化合物の結晶化は連動しているようにも捉えられるが, 両者の相互的な関わりについては現段階では説明がむずかしい。

2) Pg abs の年代分布と環境指標としての Pg の解釈

Pg abs の変動を捉えるために 5 点, 10 点の移

図 10 Pg abs 鉛直分布と酸素同位体ステージとの対応。
Fig. 10 Correspondence of Pg abs and oxygen isotope stage.

動平均を取って年代分布を示したのが図 10 である。ここで測定誤差は本断面では概ね $\sigma < 0.1$ であることを考慮に入れた上で変動を読みとると、Pg abs は酸素同位体ステージ 5e の開始期であり最温暖期に向かう増温期に生成された SB 土層で強く発現している。本断面では酸素同位体ステージ 5e と 5d の境界ははっきりしていないが、Klp-13 はステージ 5d に相当する層準であると考えられる。しかしながら Pg abs は Klp-13 から Klp-6 付近までは変動があまりみられないので Pg abs の挙動からその境界を読みとることはできない。SB 土層より下位層は寒冷期である酸素同位体ス

テージ 6 に相当し、ここでは Pg abs は値が小さくなり、Tu-23 の少し上部で極小の値になっている。そしてさらに下位層で値が再び増加し、Tu-23 よりも下部の層では値が 1.13 程度となり変動がみられなくなる。この値は本断面における SB 土層以外の酸素同位体ステージ 5e 相当の埋没土層における Pg abs と比べると、むしろ Tu-23 よりも下部の層の方が大きくなっている。

以上の年代分布から、Pg abs は単純に風化年代や土壌生成年代によって支配される属性ではなく、また温暖、寒冷といった温度環境を指示する属性ではないということが予想される。Pg はミコリザ菌（植物根と共生関係にある菌根菌）の代謝活動によって生産される物質であり、ポドソルなど溶脱作用が卓越する環境下で顕著に認められるというこれまでの一般的な理解（熊田, 1981 ほか）、火山灰土壌表層土の交換性アルミニウム量と Pg abs には正の相関性がみられるという知見（渡邊, 2001）、そして Pg の前駆物質である土壌菌核様粒子には有機物 (Pg) と複合体を形成するとみられるアルミニウムが濃縮されているという事実 (Watanabe *et al.*, 2001) と考え合わせると、Pg 吸収の特性が表土履歴の強い SB 土層で特異的に認められたことは、Pg abs の増大が指示する環境を以下のように推論することができる。

微生物代謝によって生成される土壌緑色色素 Pg は、土壌中の交換性塩基類に占める交換性アルミニウムの相対量に関係する塩基溶脱作用（降水量が蒸発散量に対して多いほど塩基溶脱が進み、生物に対して毒性をもつ交換性アルミニウムが相対的に増加するプロセス）と、栄養・エネルギー源として微生物活動に関係する腐植集積作用という基本的かつ普遍的な土壌生成作用の強さに支配されて生成されると推論される。これを規定する環境因子である温度（気温）と水分（降水量、蒸発散量）の程度を反映した属性が Pg 特性を表す腐植酸の光学的性質「Pg abs」であると考えられる。したがって、最終間氷期の増温期に相当する SB 土層の生成時は Pg 生成に適した洗浄型（降水量 > 蒸発散量）が卓越した水分環境であったと推論される。

VI. まとめと今後の課題

1. 腐植酸 Pg は 10 万年前を超えるテフラ-土壌累積断面の埋没土層からも検出され、とくに酸素同位体ステージ 5e の開始時期に相当する下末吉埋没土層 (SB) で腐植酸の Pg 吸収特性が大きくなるとともに、残存する有機物に含まれる腐植酸の寄与が大きいことが明らかとなった。

2. 本研究で対象とした埋没土層の腐植酸は、Pg 吸収強度を測定する際の Na 型腐植酸に変質性が現れることが明らかとなった。これは試料年代が古いために腐植酸の構造が不安定であることに起因すると考えられた。今後、古い腐植酸の官能基組成分析や高速液体クロマトグラフィー (HPLC) などによる Pg の定量分析を行うことにより、腐植酸の構造と寿命について新たな知見を得ることが期待される。

3. 本研究で対象としたテフラ-土壌累積断面では、測色と選択溶解によって推定される鉄化合物の存在形態と Pg 吸収強度との間に必ずしも明瞭な関係が見いだされなかった。しかしながら、SB 土層内では鉄化合物の活性度が大きいほど Pg 吸収強度が大きく、腐植酸 Pg はゲータイト鉄とともに存在する可能性が示された。

本稿では、Pg 吸収特性が顕著にみられる SB 土層の生成当時の温度・水分環境として、洗浄型 (降水量 > 蒸発散量) が卓越した環境を推論した。これは、SB 土層の鉄化合物の性状から推定されたゲータイト鉄の生成環境とも調和的である。今後、X 線回折などによる鉄化合物、結晶性粘土鉱物の同定によって、これを裏付ける必要がある。こうして得られる知見の蓄積により、腐植物質の生成・変質メカニズムを解明することができるとともに、陸成土壌に普遍的に存在する鍵物質「Pg」が保有する環境情報を解読していくことが可能となる。

謝 辞

本研究の現地調査では、都留文科大学上杉 陽教授、関東第四紀研究会にはテフラ同定に際してご教示いただきました。(株) 古環境研究所の杉山真二博士には植物

珪酸体分析に際してお世話になりました。ここに厚く御礼申し上げます。また、本論文をまとめる際に有益なご助言をいただきました匿名の査読者に感謝申し上げます。本研究を進めるにあたり、平成 10 年度～12 年度科学研究費補助金 (基盤研究 C (1) 研究課題番号 10680100, 研究代表: 渡邊真紀子「土壌腐植酸 Pg の年代分布と環境指標としての有効性」) を使用した。

文 献

- Blakemore, L.C., Searle, P.L. and Daly, B.K. (1987): Method for chemical analysis of soils. *NZ Soil Bureau Scientific Report*, **80**, 71-76.
- Childs, C.W., Matsue, N. and Yoshinaga, N. (1991): Ferrihydrite in volcanic ash soils of Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **37**, 299-311.
- Flaig, W., Beutelspacher, H. and Rietz, E. (1975): Chemical components and physical properties of humic substances in soil components. In Gieseking, J.E. ed.: *Organic Components*. Springer-Verlag, 1-221.
- 川東正幸・隅田裕明・山本一彦 (1999): 腐植酸緑色画分の存在形態に関する研究. 日本腐植物質研究会講演要旨集, **15**, 35-36.
- 関東ローム研究グループ (1965): 関東ローム—その起源と性状. 築地書館.
- 熊田恭一 (1981): 土壌有機物の化学 第2版. 学会出版センター.
- Kumada, K. and Sato, O. (1962): Chromatographic separation of green humic acid from podzol humus. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **8**, 31-33.
- Kumada, K. and Sato, O. (1980): Characteristics of the green fraction of P type humic acid. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **26**, 309-316.
- 黒部 隆 (1963): 立川ローム層の腐植に関する生成学的研究 (第1, 2報). 土壤肥科学会誌, **34**, 182-184; 203-204.
- Kuwatsuka, S., Watanabe, A., Itoh, K. and Arai, S. (1992): Comparison of two methods of preparation of humic and fulvic acids, IHSS method and Nagoya method. *Soil Science and Plant Nutr.*, **38**, 23-30.
- 町田 洋 (1971): 南関東のテフロクロノジー (I) —下末吉期以降のテフラの起源および層序と年代について—. 第四紀研究, **10**, 1-20.
- 町田 洋・鈴木正男 (1971): 火山灰の絶対年代と第四紀後期の編年—フィッシュ・トラック法による試み—. 科学, **41**, 263-270.
- Nagano, T. and Nakashima, S. (1989): Study of colors and degree of weathering of granitic rocks by visible diffuse reflectance spectroscopy. *Geochem. J.*, **23**, 75-83.
- Nagano, T., Nakashima, S., Nakayama, S. and Senoo, M. (1994): The use of color to quantify the effects of pH and temperature on the crystalliza-

- tion kinetics of goethite under highly alkaline conditions. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 226-234.
- Nakabayashi, K., Wada, H. and Takai, Y. (1982): Distribution pattern of Pg fraction of Ptype humic acid and iron in a dark brown forest soil. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **28**, 217-223.
- 永塚鎮男 (1973): 褐色森林土, 黄褐色森林土, 赤色土における遊離酸化鉄の存在形態について. ペドロジスト, **17**, 70-83.
- Orlov, D.S. (1968): Absorption spectra and distribution of P type humic acids in USSR soils. *Soviet Soil Sci.*, **10**, 1384-1393.
- 大塚絃雄 (1974): 鹿児島県垂水市大野原の火山性土壌に関する研究 (第1報) 断面形態と表土および腐植質埋没土層の腐植の研究. 土壌肥科学会誌, **45**, 197-193.
- Sato, O. and Kumada, K. (1967): The chemical nature of the green fraction of P type humic acid. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **13**, 121-122.
- Schwertmann, U. (1993): Relations between iron oxides, soil color, and soil formation. In Bigham, J.M. and Ciolkosz, E.J. eds.: *Soil Color*. SSSA, Inc., Madison, 51-69.
- 世界土壌科学会議・国際土壌照合情報センター・国際連合食糧農業機関 (2000): 世界の食糧・農林水産業データファイル No.7, 資料第385号, 世界の土壌資源—照合基準—. 国際食糧農業協会, 32-34.
- 立川 涼 (1966): 土壌および液体試料中の有機物の迅速定量法ならびに糖類に関する二, 三の定量法. 土壌肥科学会誌, **37**, 28-33.
- 上杉 陽・青木さと子・落合暁子・長崎 正・岡 重文・関東第四紀研究会 (1998): 吉沢ローム層最下部～下部標準柱状図. 関東の四紀, **21**, 3-18.
- Watanabe, M. (1992): Environmental changes clarified by humus properties of volcanic ash soils and their shift of zonal distribution. *The Science of Total Environment*, **117/118**, 293-304.
- 渡邊眞紀子 (2001): Pg 吸収強度とタケ亜科植生との関係. 平成 10 年度～平成 12 年度科学研究費補助金 (基盤研究 C (1)) 研究成果報告書「土壌腐植酸 Pg の年代分布と環境指標としての有効性 (研究代表者: 渡邊眞紀子)」, 75-82.
- Watanabe, M. and Kado, T. (2000): Chronological distribution of humic acid Pg in loessic paleosol of Langenbogen, eastern Germany. *J. Geography*, **109**, 753-758.
- 渡邊眞紀子・小林孝行 (2001): 南九州テフラ-土壌累積断面における腐植酸 Pg の存在形態と生成環境. 第四紀研究, **40**, 19-28.
- 渡邊眞紀子・坂上寛一・杉山真二・青木久美子 (1993): 火山灰土壌の腐植酸 Pg 吸収発現強度の特性とその規定要因. 地学雑誌, **102**, 583-593.
- Watanabe, M., Tanaka, H., Sakagami, K., Aoki, K. and Sugiyama, S. (1996): Evaluation of Pg absorption strength of humic acids as a paleoenvironment indicator in buried paleosols on volcanic ash beds, Japan. *Quaternary International*, **34-36**, 197-203.
- Watanabe, M., Hosono, M., Zhou, L.P. and Shackleton, N.J. (1998): Pg absorption strength in loessic and tephric paleosol sequences: Implication for Quaternary Paleoenvironmental reconstruction. 日本腐植物質研究会講演要旨集, **14**, 29-30.
- Watanabe, M., Fujitake, N., Ohta, H. and Yokoyama, T. (2001): Aluminum concentrations in sclerotia from a buried humic horizon of volcanic ash soils in Mt. Myoko, Central Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **47**, 411-418.
- 米澤 宏・稲垣 進・関東第四紀研究会 (2000): 大磯丘陵の第四系. 地学団体研究会第 54 回総会 環東京湾巡検案内書.

(2001 年 10 月 5 日受付, 2002 年 5 月 13 日受理)