緑地土壌の有機物含有量の簡易測定

市川貴大¹・浅野義人²

¹農博 栃木県塩谷農業振興事務所 農村振興部 (〒329-2163 栃木県矢板市鹿島町20-22)

E-mail:inkyodoctor@yacht.ocn.ne.jp

²農博 千葉大学教授 大学院自然科学研究科 (〒271-8510 千葉県松戸市松戸648)

近年森林土壌や緑化分野においてほとんど利用されていない、特殊な装置を必要としない簡易な有機物(炭素)含有量の測定法である強熱減量法とアルカリ性溶媒による腐植の抽出・比色定量法に着目し、その有効性について検証した。強熱温度600℃、強熱時間30分で求めた強熱減量は、森林の落葉落枝層、表層土壌の炭素含有量と正の相関関係($R^2=0.998$)にあった。アルカリ性溶媒20mLに対し風乾試料重を0.5gにして求めたアルカリ性溶媒による表層土壌の腐植抽出液の波長600nmでの吸光度(A_{600})は試料の炭素含有量と正の相関関係($R^2=0.833$)にあった。強熱減量と A_{600} はいずれも試料の炭素含有量すなわち有機物含有量の簡易測定に使用可能である。

Key Words : humic substance, ignition loss, organic matter content, soil

1. はじめに

土壌有機物は植物への無機養分の供給源となり、土壌の養分保持能力を高め、団粒構造を形成させ、多くの土壌動物や微生物のエネルギー源となるなど、重要な役割を果たしている¹⁾。現在、森林土壌の分析法として、全炭素については乾式燃焼法^{2), 3), 4)}が、有機炭素についてはチューリン法^{2), 3)}、ウォークリー・ブラック法^{3), 5)}がそれぞれ奨励されている⁶⁾。また、緑地の植栽基盤の炭素(腐植)含有量の測定法として、チューリン法および乾式燃焼法が奨励されている⁷⁾。乾式燃焼法で測定するための分析装置として、CN コーダー、NC アナライザー、全自動元素分析装置などがある⁴⁾。これらの分析装置は、炭素と窒素の同時分析が可能であるが、高価である。一方、チューリン法は数多い簡易滴定法(ウォークリー・ブラック法も含む)のうちで炭素の回収率の最も高い方法の1つである³⁾。ただし、チューリン法は乾式燃焼法の測定値に比べて最高でも約90%の値しか得られない^{3), 8)}。

強熱減量(灼熱減量)は試料を空气中で高い温度に加熱したときの重量減少のことをいう。地盤工学の分野では、一般に有機質系の土(分解した有機物を含む土)や高有機質土(黒泥や泥炭などといった無機

質分が極めて少ない土)の有機物含有量は強熱減量と強い相関性があるといわれている。また、これらの土では有機物含有量によって、含水比、間隙比、密度、pH、液性限界、塑性限界、保水性、透水性などの物理化学的性質のみならず、圧縮性、強度特性などの力学的性質がかなり異なるので、これらの土の工学的性質を把握するための目安としても強熱減量が利用されている^{9), 10)}。

一方、鈴木・熊田¹¹⁾はアルカリ性溶媒による土壌の腐植抽出液の吸光度(A_{600})により、水田や畑土壌中の有機物(腐植)量を推定した。このアルカリ性溶媒による腐植の抽出・比色定量法は、土壌の腐植の量や腐植化の程度を求める方法^{12), 13)}を簡易化したものである。

そこで筆者らは簡易な有機物(炭素)含有量を測定する方法として、特殊な装置を必要としない強熱減量法とアルカリ性溶媒による腐植の抽出・比色定量法に着目した。

強熱減量の求め方として、電気マッフル炉を使用する以前は試料をるつぽに入れ、ガスバーナーなどで加熱して強熱減量を求めた^{14), 15)}。電気マッフル炉の普及に伴い、土壌中の有機物(炭素)含有量の大きな目安として京都大学農学部農芸化学教室¹⁶⁾は強熱温度を650~900℃で、東京大学農学部農芸化

学教室⁵⁾は強熱温度を $375^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、強熱時間を 16 時間で強熱減量を測定することを奨励した。ただし、近年の土壤養分(炭素)の分析書^{2),3),4)}には強熱減量法は記載されていない。この原因として、強熱減量が結合水や結晶水の含有量の影響をうけるため、有機物濃度の低い試料の測定に適さないことが挙げられる⁹⁾。ただし、現在でも強熱減量法は試料中の有機物含有量や燃焼後に残る灰分量の測定に使用されているものの、各研究分野によって強熱温度および強熱時間が異なっている。たとえば、地盤工学の分野で常法とされる「JIS A 1226(日本工業規格)」⁹⁾では $750^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ で 1 時間、海城、湖沼、河川などの底質(堆積物)を対象とした「改訂版底質調査法とその解説」¹⁷⁾では $600^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ で 2 時間、有機質肥料や有機物を含有する肥料を対象とした「肥料分析法」¹⁸⁾では約 550°C で 4 時間となっている。しかし、緑地を対象とした強熱減量測定法の基準はない。

一方、緑地土壤の有機物含有量は様々であり、鈴木・熊田¹¹⁾では 80g/kg 以下の試料についてしか検討されていない。

以上のことから、緑地土壤の有機物(炭素)含有量を強熱減量法とアルカリ性溶媒による腐植の抽出・比色定量法で推定する場合には、それぞれの方法の測定条件をあらかじめ決める必要がある。

そこで、本研究では緑地土壤を用いて、強熱減量法とアルカリ性溶媒による腐植の抽出・比色定量法の測定条件について検討し、CNコーダーで求めた炭素含有量と強熱減量、および A_{600} を比較したので報告する。

2. 実験方法

(1) 試料

試料として群馬県勢多郡東村にある東京農工大学農学部附属広域都市圏フィールドサイエンス教育研究センターFM草木内のスギ林、ヒノキ林および広葉樹林内のAo層(林床堆積有機物層)、表層土壤を用いた。土壤型はB_c~B₀型(弱乾性褐色森林土~適潤性褐色森林土)であった¹⁹⁾。Ao層、表層土壤を採取後、 80°C の通風乾燥機で2~3日間乾燥させた。Ao層については粉碎机で粉碎したものを分析用試料とした。土壤については風乾したのち大型磁製乳鉢中で磁製乳棒を用いて団粒を押しつぶし、 0.5mm のふるいを全通させた。

わが国は国土の約7割が森林であり、人工林ではスギ林およびヒノキ林が約8割、天然林(里山や雑木

林も含む)では広葉樹林が約7割を占めている²⁰⁾。また、農耕地ではたい肥などの有機物を投入して地力の維持・増進に努めるように、森林では林床に落葉落枝が堆積してAo層を形成しながら有機物を土壤に還元している²¹⁾。したがって、本研究で得られた結果はわが国の森林由来の緑地土壤に適用できると考えられる。

(2) 測定方法

風乾試料を用いて測定を行う場合、強熱減量には有機物量のほかに水分量も含まれている。したがって、強熱減量の他に水分量も測定する必要がある。

a) 水分の測定

風乾試料 $1\sim 2\text{g}$ を、あらかじめ重さを測定してある秤量びんに入れ秤量後、ふたを少し開けたまま 105°C の乾燥器中で 5 時間乾燥し、ふたをして乾燥剤(シリカゲル)を入れたデジケーターの中で 20 分程度放冷後、秤量した^{16),22)}。減少した重量を水分量とした。この水分量を風乾試料重に対する重量含水率で表わすと次式のようになる^{16),22)}。

$$\omega = \{(a-b)/a\} \times 100$$

ここで、 ω : 重量含水率(%), a : 分取した風乾試料重(g), b : 乾燥後の分取した試料重(g)である。

b) 強熱減量法

風乾試料 1g を 30mL の恒量化るつぼ(るつぼを十分に強熱して重量の変化のなくなったもの)²³⁾にとり、るつぼのふたを斜めにかぶせた。電気マッフル炉にそのるつぼを入れ、徐々に加熱した。一定の強熱温度で、一定時間強熱した後、5~10 分程度電気マッフル炉の扉を開放し、冷却した。その後、るつぼばさみを用いてるつぼを炉内から取り出し、さらに室温で数分放置した後にデジケーターに移しさらに冷却し秤量した。秤量ばかりは 0.001g まで測ることができるものを用いた。強熱減量を次式により算出した^{14),16)}。

$$Li = \{[(m_0 + 1 - m_1) - \omega/100] / (1 - \omega/100)\} \times 100$$

ここで、 Li : 強熱減量(%), m_0 : るつぼの重量(g), m_1 : 強熱後の試料とるつぼの重量(g)である。

前述したように、これまでに提案されている強熱温度と強熱時間は様々である。このため本研究では、これまで提案されている条件のうち、 600°C 、2 時間¹⁷⁾、 550°C 、4 時間¹⁸⁾、 375°C 、16 時間⁵⁾、 750°C 、1 時間⁹⁾の条件で、スギ林およびヒノキ林の土壤 3 点、ヒノキ林のAo層 1 点の試料について、それぞれ 3 反復で測定した。

ところで、佐藤ら²⁴⁾は炭酸カルシウムを強熱した結果、完全分解温度とされる 825°C より低い 650°C

で分解を起こすため、強熱温度を 600℃以下にすることを提案している。そこで、炭酸カルシウムの分解が起こるとされる 650℃より低い、強熱温度 600℃のときの強熱時間による強熱減量への影響について検討した。強熱時間(炉内の温度が 600℃になってからの時間)を 0, 5, 10, 30, 60, 120, 180, 240 分とし、有機物含有量の異なるスギ林およびヒノキ林の土壌 3 点の試料について、それぞれ 3 反復で測定した。実験では炉内温度が室温の状態から強熱をおこなった。なお、本研究で用いた電気マッフル炉(池田理科 MFJ-10T)の室温から 600℃に到達する所要時間は約 48 分であった。また、本研究では炉の寿命を考慮して、強熱終了直後の炉内の急激な温度低下を避けるために強熱終了後 5 分間電気マッフル炉の扉を開放しなかった。

強熱温度を 600℃、強熱時間を 30 分で、スギ林、ヒノキ林および広葉樹林の Ao 層、表層土壌の強熱減量を測定した試料について、CN コーダー(柳本製作所 CN コーダーMT-500)^{2), 3), 4)}で炭素含有量を測定し、炭素含有量と強熱減量の関係について検討した。炭素含有量の測定は 2 反復でおこなった。

c) アルカリ性溶媒による腐植の抽出・比色定量法

風乾試料を一定量 100mL 三角フラスコにとり、0.5M 水酸化ナトリウム(NaOH)と 0.1M ピロリン酸ナトリウム($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)を混合したアルカリ性溶媒(1:1)20mL を加え、振とう機で 3 分間振とうした。振とう後、15 分間静置し、ろ紙(No. 3)を用いてろ過した。鈴木・熊田の方法¹¹⁾ではろ液に水を加えて希釈したものを吸光度測定のための試料液としている。本研究では、ろ液 2mL に対し蒸留水 10mL を加えたものを測定試料とした。分光光度計を用いて 600nm の波長で、蒸留水を対照として吸光度を測定した。吸光度は 0.9 以上の場合、希釈倍率を反映しなくなる(データ省略)。したがって、ろ液の吸光度が 0.9 以下になるように希釈する必要がある。得られた吸光度に希釈率をかけて、ろ液の吸光度に換算した(A_{600})。

測定に用いる土壌量とアルカリ性溶媒の比率について検討した。すなわち、アルカリ性溶媒 20mL に対して風乾試料重 0.25, 0.5, 0.75, 1g をスギ林とヒノキ林の土壌 4 点の試料についてそれぞれ 2 反復(0.5g のときは 3 反復)で A_{600} を求めた。鈴木・熊田の方法¹¹⁾ではアルカリ性溶媒 20mL に対して風乾土 2g を抽出に用いている。しかし、本研究で風乾土量を 2g にしたところろ過が困難であったため測定をおこなえなかった。

また、CN コーダーでスギ林、ヒノキ林、広葉樹

表-1 主な強熱減量試験方法による強熱減量

強熱条件	試料	強熱減量	標準偏差	変動係数	炭素含有量
		(%)			(g/kg)
375℃ 16時間 ¹⁹⁾	土壌A	37.1	1.0	2.7	206
	土壌B	21.7	0.1	0.6	104
	土壌C	8.6	0.1	1.0	31
	Ao層	73.4	0.4	0.5	418
550℃ 4時間 ¹²⁾	土壌A	39.6	0.6	1.5	206
	土壌B	23.2	0.8	3.3	104
	土壌C	10.2	0.1	0.8	31
	Ao層	73.8	0.3	0.4	418
600℃ 2時間 ⁶⁾	土壌A	38.9	0.7	1.8	206
	土壌B	24.7	0.3	1.2	104
	土壌C	10.5	0.3	2.4	31
	Ao層	74.6	0.5	0.7	418
750℃ 1時間 ⁵⁾	土壌A	38.2	0.4	1.2	206
	土壌B	23.8	0.4	1.9	104
	土壌C	10.8	0.2	1.8	31
	Ao層	74.2	0.3	0.4	418

図-1 強熱時間と強熱減量の関係

●, ▲, ■ : 有機物含有量の異なる表層土壌
強熱時間 0 分を除き CV<4

林の表層土壌の炭素含有量を測定し、炭素含有量と A_{600} の関係について検討した。

3. 結果と考察

(1) 強熱減量法

a) 強熱温度、強熱時間の異なる場合の強熱減量

主な強熱減量試験方法^{5), 9), 17), 18)}による強熱減量を表-1 に示す。それぞれの方法において各分析試料間の強熱減量の相対的な大小関係は同様であり、変動係数(CV)は 4 以下であった。ただし、強熱温度があがることにより強熱減量が 0.1~3.0%程度高くなる傾向が見られた。そこで分析試料の炭素含有量と主な強熱減量試験方法^{5), 9), 17), 18)}による強熱減量の

関係について検討したところ、それぞれ $R^2=0.998 \sim 1$ の正の相関関係にあった(データ省略)。したがって、各方法は簡易な炭素含有量の分析法として有効であるといえる。

次に強熱温度 600℃における強熱時間と強熱減量の関係を図-1 に示す。この結果、強熱時間 10 分以上で強熱減量が一定となった。ただし、強熱時間 10 分では有機物含有量の多い土壌において炭化物と思われる黒色の物質が残存していた。そこで、炉内温度を 600℃近くに上昇させてからるつぼを設置して強熱温度 600℃で有機物含有量の多い土壌を強熱させたところ、強熱時間 10 分では図-1 で得られた強熱減量の 9 割程度の値となり、強熱時間 30 分では図-1 で得られた強熱減量と一致した。以上のことから、強熱温度が 600℃の場合、強熱時間は 30 分で十分である。

b) 炭素含有量と強熱減量の関係

Ao 層、表層土壌の炭素含有量と強熱温度 600℃、強熱時間 30 分で求めた強熱減量は有意な正の相関関係($R^2=0.998$, $p<0.01$)にあった(図-2)。この回帰直線の y 切片は概ね試料の吸着水、結晶水を表わしている²³⁾。強熱温度 600℃、強熱時間 30 分で得られた強熱減量は炭素含有量すなわち有機物含有量を反映しているといえる。

(2) アルカリ性溶媒による腐植の抽出・比色定量法

a) 土壌量とアルカリ性溶媒の比率について

アルカリ性溶媒 20mL における土壌量とアルカリ性溶媒による土壌の腐植抽出液の吸光度である A_{600} の関係を図-3 に示す。 A_{600} は土壌量と有意な正比例の関係を示し($R^2=0.997 \sim 1.000$, $p<0.01$)、土壌量とアルカリ性溶媒の比率に応じて変化した。また、各試料の土壌量 0.5g のときの A_{600} の CV は 3 以下であった。本研究では、アルカリ性溶媒 20mL に対し風乾試料重を 0.5g にして A_{600} を求めた。

b) 炭素含有量と A_{600} の関係

土壌中の炭素含有量と風乾試料重 0.5g、アルカリ性溶媒 20mL で求めた A_{600} は有意な正の相関関係($R^2=0.833$, $p<0.01$)にあった(図-4)。したがって、 A_{600} は緑地土壌の炭素含有量すなわち有機物含有量を簡易に推定する一つの指標になる。ただし、 A_{600} は強熱減量法に比べて CN コーダーで求めた炭素含有量との相関が低かった。この原因として、 A_{600} はもともと土壌中のアルカリ可溶の腐植物質を抽出する方法であり、土壌有機物の質によってアルカリ可溶物質の占める割合が異なることが挙げられる。

図-2 炭素含有量と強熱減量の関係

▲ : Ao 層, ■ : 表層土壌

図-3 土壌量と A_{600} の関係

■, ▲, ●, ★ : 有機物含有量の異なる表層土壌

図-4 炭素含有量と A_{600} の関係

■ : 表層土壌

4. まとめ

特殊な装置を必要としない簡易な有機物(炭素)含有量の測定法である強熱減量法とアルカリ性溶媒による腐植の抽出・比色定量法について着目し、緑地土壌を用いて、その有効性について検証した。その結果、 A_0 層、表層土壌の炭素含有量と強熱減量は正の相関関係($R^2=0.998$)にあった。強熱温度 600°C 、強熱時間 30 分で得られた強熱減量は炭素含有量すなわち有機物含有量を簡易に測定することができる。また、土壌中の炭素含有量と A_{600} は正の相関関係($R^2=0.833$)にあった。アルカリ性溶媒 20mL に対し風乾試料重を 0.25~1.0g にして求めた A_{600} は緑地土壌の炭素含有量すなわち有機物含有量を簡易に推定する一つの指標になる。

謝辞：本研究を行うにあたり、東京農工大学 FM 草木の職員の皆様には試料の採取を行う上での便宜をはかっていただいた。千葉大学園芸学部の高橋輝昌助手にはとりまとめに際し有益なご助言をいただいた。また、東京農工大学の生原喜久雄教授や戸田浩人助教授をはじめとする森林生態管理学研究室の方々、特に小柳信宏博士には CN コーダーで分析する際に多大なご協力をいただいた。ここに厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 高井康雄, 三好 洋 : 土壌通論, 朝倉書店, 1977.
- 2) 土壌標準分析・測定法委員会 : 土壌標準分析・測定法, 博友社, 1986.
- 3) 土壌養分測定法委員会 : 土壌養分分析法, 養賢堂, 1997.
- 4) 土壌環境分析法編集委員会 : 土壌環境分析法, 博友社, 1997.
- 5) 東京大学農学部農芸化学教室 : 第 3 版 実験農芸化学 上, 朝倉書店, 1978.
- 6) 森林立地調査法編集委員会 : 森林立地調査法, 博友社, 1999.
- 7) 日本造園学会 緑化環境工学研究委員会 : 緑化事業における植栽基盤整備マニュアル, ランドスケープ研究, No. 63, pp. 224-241, 2000.
- 8) 佐藤一弘, 柳川道夫, 田中耕一, 田島美代子 : 乾式燃焼法およびチューリン法によるたい肥等の有機質資材中の炭素含有率分析の差異, 日土肥誌, No. 72, pp. 780-782, 2001.
- 9) 地盤工学会「土質試験方法と解説」改訂編集委員会 : 土質試験の方法と解説(第一回改訂版), 地盤工学会, 2000.
- 10) 山口晴幸, 松尾 啓, 大平至徳, 木暮敬二 : 泥炭および泥炭地盤の土質工学的性質, 土木学会論文集, No. 370/III-5, pp. 271-280, 1986.
- 11) 鈴木正昭, 熊田恭一 : 腐植の簡易定量法に関する一考察, 日土肥誌, No. 44, pp. 144-145, 1973.
- 12) 熊田恭一 : 土壌有機物の化学第 2 版, 学会出版センター, 1981.
- 13) Kumada, K., Sato, O., Ohsumi, Y. and Ohta, S. : Humus composition of mountain soils in central Japan with special reference to the distribution of P type humic acid, *Soil Sci. Plant Nutr.*, Vol. 13, 151-158, 1967.
- 14) 東京大学農学部農芸化学教室 : 改訂新版 実験農芸化学 上, 朝倉書店, 1960.
- 15) 土の試験実習書改訂編集委員会 : 土の試験実習書(第一回改訂版), 土質工学会, 1983.
- 16) 京都大学農学部農芸化学教室 : 新改版 農芸化学実験書(第 1 巻), 産業図書, 1965.
- 17) 環境庁水質保全局水質管理課 : 改訂版 底質調査方法とその解説, 日本環境測定分析協会, 1988.
- 18) 農林水産省農業環境技術研究所 : 肥料分析法(1992年版), 日本肥糧検定協会, 1992.
- 19) 土じょう部 : 林野土壌の分類 (1975), 林試研報, No. 280, pp. 1-28, 1976.
- 20) 日本林業調査会 : すぐわかる森と木のデータブック 2002, 日本林業調査会, 2002.
- 21) 河田 弘 : 森林土壌学概論, 博友社, 1989.
- 22) 日本木材学会 : 木質科学実験マニュアル, 文永堂出版, 2000.
- 23) 土の試験実習書(第二回改訂版)編集委員会 : 土の試験実習書(第二回改訂版), 土質工学会, 1991.
- 24) 佐藤善徳, 捧 一夫, 木全裕昭 : 浅海の底質の強熱減量測定法の改善, 東海水研報, No. 123, pp. 1-13, 1987.

(2004. 11. 9 受付)

EXAMINATION OF SIMPLIFIED MEASUREMENT OF SOIL ORGANIC MATTER CONTENTS

Takahiro ICHIKAWA and Yoshito ASANO

We focused on and verified the efficacy of loss with the ignition method and the colorimetric method as applied to humic substances extracted using an alkaline medium. These are simplified methods of measuring organic (i.e. carbon) content and require no specialized equipment but they are rarely utilized in the field of forest soils and afforestation. Applying the ignition temperature at 600°C and the ignition time at 30 minutes, the ignition loss and the carbon content in the surface soils of the organic layer in the forest show a positive correlation ($R^2=0.998$). Applying 0.5g of air-dried sample for each 20mL of the alkaline medium, we found a positive correlation between the carbon content in the soil and the absorbance (A_{600}) of the humic substance extracted, using the alkaline medium in the surface layer at the wavelength 600 nm ($R^2= 0.833$). Therefore, both ignition loss and A_{600} can be utilized in the simple measurement of the carbon content (i.e. organic matter content) of the sample.