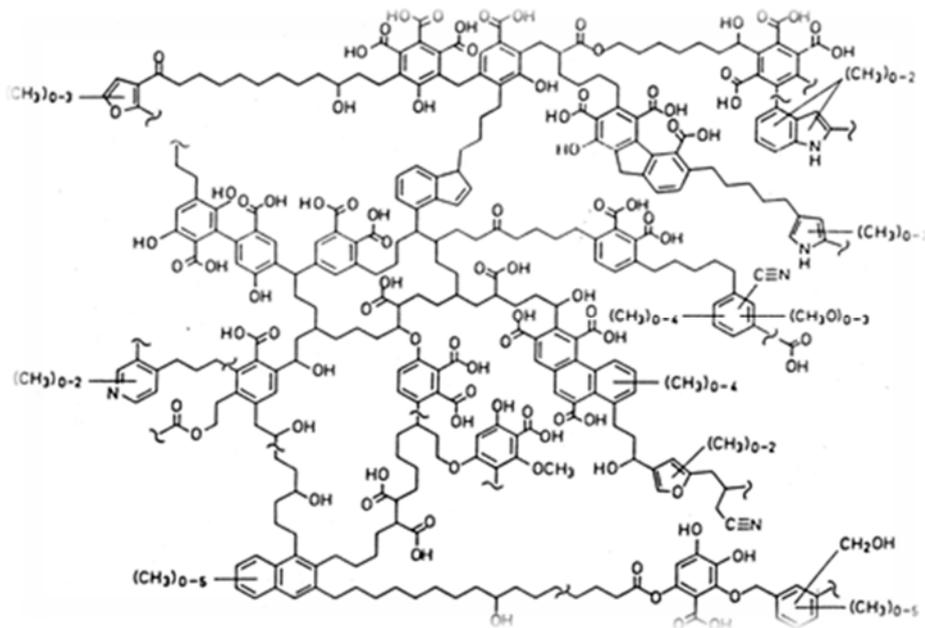


7. 土壤有機物



有機物とは、糖類やタンパク質のような炭素を含む化合物の総称である。ただし、二酸化炭素や四塩化炭素などの単純な化合物は除外される。生体構成物質は、動物の骨などの少数の例外を除けばほとんど有機物である。すでに解説したように、土には植物根、微生物、土壤動物などが存在する。また、落葉、落枝などとして、植物体の地上部から大量の有機物が供給される。しかし、土の有機物のうち、生物体の構成成分そのものの割合は少なく、腐植物質とよばれる、土に固有の有機物の割合が大きい。ここではまず、生物体（特に植物）を構成する有機物とその変質過程について簡単に説明し、そのうち腐植物質とはどのようなものであるのかについて説明する。

7.1. 土の生物由来物質とその変化

7.1.1. 生物由来物質

表 7.1 には、例として成熟した植物体の平均組成を示した。これらのうち、セルロースは β -D-グルコースが 1 \rightarrow 4 結合した繊維状高分子であり、重合度は数千から数万である。グルコース分子同志は水素結合によって結合しセルロース繊維を形成している。ヘミセルロースも植物の細胞壁に含まれ、水に不溶であるがアルカリに可溶な様々な多糖類の総称である。キシログルカン、キシラン、グルコマンナンなどがある。キシログルカンは、1,4- β -D-グルカンが重合した鎖状高分子を構成するグルコースに α -D-キシロースが結合したもので、キシランは β -D-キシロースが 1 \rightarrow 4 結合した鎖状高分子、グルコマンナンは β -D-グルコースと β -D-マンノースが 1 \rightarrow 4 結合した鎖状高分子からなる多糖類である。細胞壁にはペクチンという多糖類も含まれる。これは D-ガラクトuron酸を主体とする高分子である。植物の細胞壁はセルロース、ヘミセルロース、ペクチンなどからなる複合構造体である。

表 7.1 成熟した植物の平均組成。乾物あたり。

画分の名称	およその含量	画分の特徴、構成化合物など
可溶性画分	200 g kg ⁻¹	水またはエタノールに可溶な様々な成分。脂質（脂肪酸とグリセロールのエステル）、ロウ（脂肪酸と高級 1 価アルコールのエステル）、アミノ酸、ポリペプチド、単糖およびオリゴ糖など。
ヘミセルロース画分	300 g kg ⁻¹	水に不溶、アルカリ可溶の多糖類の総称。ここではペクチンなどを含めた含量を示している。
セルロース画分	200 g kg ⁻¹	D-グルコースが β -1-4 結合した多糖。細胞壁の主成分。
リグニン画分	200 g kg ⁻¹	多種の芳香属化合物、多糖等が重合した高分子化合物
タンパク質	60 g kg ⁻¹	
無機画分（灰分）	40 g kg ⁻¹	K, Ca, Mg, P などの必須元素および Si など。

リグニンは木本植物を代表とする植物に特徴的な高分子化合物であり、植物体では、主として導管や仮導管などの組織の細胞間隙で生成され、細胞壁に堆積していく。木本植物では特に含量が高く、成熟した樹木ではその 20-30%を占める。リグニンは p-クマリルアルコール、コニフェリルアルコール、シナピルアルコール等の芳香族のアルコールがランダムに重合した高分子化合物である。セルロース、タンパク質、核酸、およびリグニンなどの構造の例を図 7.1 に示す。

落葉や落枝、枯死した植物根、死滅した微生物や土壌動物の構成成分としてこれらの有機化合物が絶えず土に供給される。一般には、これらの化合物の大部分は微生物の生育のための基質として利用されるため、そのまま土の中に留まることはないと考えられてきた。しかし実際には、変質した有機物と会合するような形でセルロースやヘミセルロースなどの多糖類が存在しており、生物由来のタンパク質由来のポリペプチドやペプチドグリカン、核酸、キチンなどの窒素を含む有機物も存在している。このほか、フィチン酸（イノシトール 6 リン酸）、ATP、リン脂質なども存在しており、これらは植物に対するリンの供給源として重要である。表 7.1 に示す化合物のうち、リグニン、ロウなどは比較的微生物には利用されにくく、そのため他の化合物と比較するとあまり変質せずに残留する割合が他の化合物よりも高い。

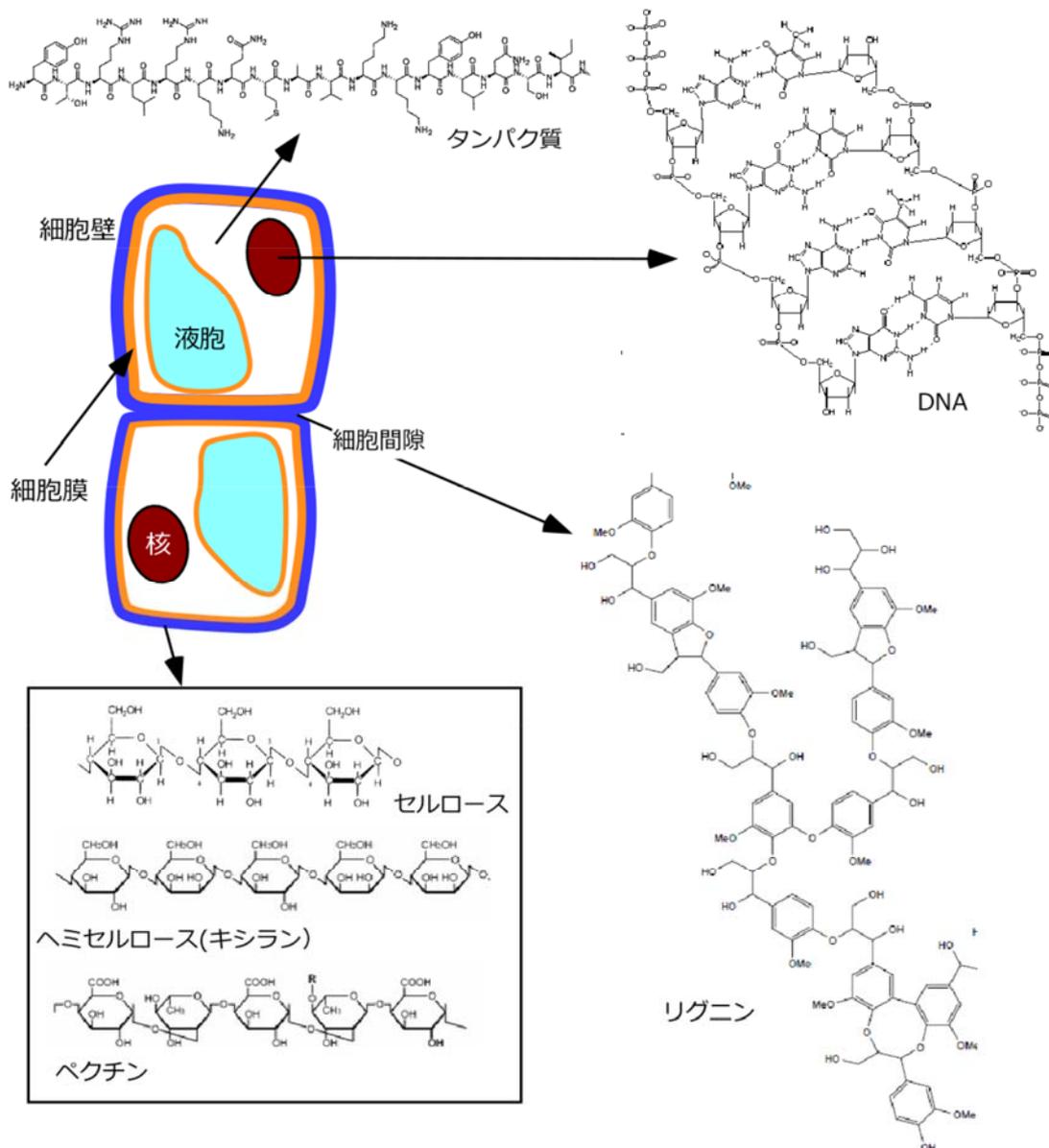


図 7.1 代表的な植物構成高分子化合物の構造.

7.1.2. 生物由来物質の変化

落葉や落枝，枯死した植物，動物遺体などが土の中へ入ると，一部は土壌動物に接触され，細片化する．また細菌や糸状菌は菌体外酵素を分泌して細胞壁の多糖類（植物や微生物の場合）を加水分解し，単糖として利用する．このような過程で，細胞壁の穿孔が起こると，細菌や糸状菌は植物組織内に侵入し，分解は加速される．可溶性画分の有機化合物は速やかに土中に放出され土壌微生物によって利用される．また，カリウムイオン，カルシウムイオンなどは直ちに土に放出される

多糖類の場合，植物や微生物の細胞壁を構成する，セルロース，ペクチン，キシランなどが加水分解されると，それぞれ，グルコース，ガラクトuron酸，キシロースなどの単糖やuron酸が生成する．セルロースやデンプンの場合，その加水分解反応は単糖間の C-O-C 結合に水を反応させ，C-OH + HO-C のように開列させる反応である．反応式として書くと



である。このような加水分解反応は微生物の菌体外酵素によって触媒される。

これらの大部分は微生物に取り込まれてエネルギー源として利用されるため、遊離の単糖類の存在量は、土壤に添加された量と比較するとわずかである。このようにして生成された単糖の一部は微生物の細胞内に取り込まれ、取り込まれたものの一部は微生物細胞の構築に用いられ、残りは（酸素が存在する環境下では）何段階もの生化学反応を経て最終的には水と二酸化炭素に分解される。この反応は化学的には糖の燃焼に他ならず、この反応で放出されるエネルギーが微生物の生育と増殖に利用されている。



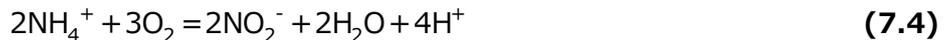
タンパク質は、菌体外酵素によって分解されてアミノ酸になる。土の中では生体構成アミノ酸のほとんど全部が検出されるが、アミノ酸の大部分は微生物や植物によって吸収され、一部はそのままタンパク質の合成に利用される。残りは



のように加水分解され、アンモニウムイオンと有機酸になる。式(7.3)においてRはH、CH₃などの様々な官能基を表す。R = Hであればアミノ酸はグリシン、R = CH₃であればアラニン、R = CH₂CH₂COOHであればグルタミンである。アミノ酸の一部は、菌体外酵素によっても(7.3)式のような加水分解を受ける。これらの反応のため、土の遊離アミノ酸含量はただだか数 10 μmol kg⁻¹とわずかである。

菌体内でのアミノ酸の加水分解によって生成した有機酸は、エネルギー獲得のために利用される。つまり、酸素と反応して二酸化炭素と水に分解される。一方、菌体内で生成したアンモニウムイオンの一部は、アミノ酸の合成に利用されるが、残りは菌体外に排出される。この一連のプロセスは窒素の無機化とよばれる。

無機化によって土に放出されたアンモニウムイオンの一部は植物に吸収される。土の間隙に酸素が含まれる場合には、残りのアンモニウムイオンは亜硝酸化成菌と呼ばれる一群の微生物により亜硝酸イオンに酸化されエネルギー源として利用される。亜硝酸イオンは菌体外に排出される。



この反応で生じた亜硝酸イオンは、別の微生物に取り込まれ、



のように酸化され、この反応で発生するエネルギーが利用され、硝酸イオンは菌体外に排出される。排出された硝酸イオンの大部分は植物根や微生物によって吸収され、アミノ酸、そして蛋白質合成の原料として利用される。また、酸素の供給が制限された環境下では、呼吸のための電子受容体としても利用される。

これらの微生物による反応の速度は温度に大きく依存し、温度の上昇とともに早くなる。森林において、秋から冬にかけて地表に集積した落葉落枝が春先に急速に無機化するとき、土からの浸透水の硝酸イオン濃度が上昇するとともに酸性化することが知られている。これは(7.3)~(7.5)の反応によるものである。

生物がエネルギーを得るための反応における反応生成物の代表は水と二酸化炭素であるが、微生物の場合、生育環境によっては（酸素の供給が少ない場合）有機物が二酸化炭素まで分解されず各種の有機酸の段階にとどまるこ

とがある。このような場合、代謝産物の有機酸は細胞外へ排出される。もっとも多いのは酢酸であるが、この他、ギ酸、乳酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、コハク酸、フマル酸なども生成、排出され、場合によっては、微量ではあるが、植物や微生物の育成に影響する程度の濃度で土に蓄積することもある。

核酸やフィチン酸などが加水分解されると無機リン酸が遊離する。

7.1.3. 生物由来物質と土の無機成分の相互作用

前項では、生物体や有機物が土壌生物によってどのように利用され、どのような物質が生成するかの概要を述べた。土の中での生物体および生物体構成物質の変質過程を考えると、土の90%以上を占める無機物、特に粘土画分に含まれる微細な鉱物粒子との相互作用を考慮することが重要である。図7.2は土の粘土画分を構成する代表的な鉱物粒子の形態と大きさを示す電子顕微鏡写真である。それぞれの写真はスケールが異なるが、そのスケールに合わせて、酵素の一種であるセルラーゼ（セルロース分解酵素）分子の分子模型を重ねている。このセルラーゼ分子の大きさは約20 nmであるが、土の粘土画分の鉱物のあるものはそれよりも大きく、あるものは匹敵する大きさであり、アロフェンにいたってはセルラーゼよりも小さい。

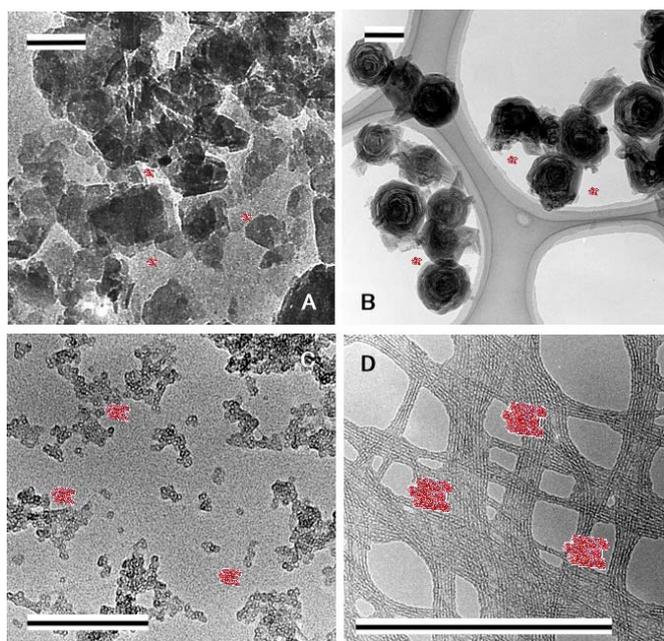


図 7.2 土の粘土画分に含まれる代表的な鉱物の大きさと形。写真には酵素の一種であるセルラーゼの分子（赤色）を重ね合わせている。セルラーゼ分子の大きさは約 20 nm である。A; 多くの土に含まれる層状ケイ酸塩粘土鉱物。B; 火山灰土に含まれるハロイサイト。C; 火山灰土の主要鉱物であるアロフェン。D; 火山灰土に含まれるイモゴライト。

部分的には第6章で述べ、さらに第8章で述べるように、これらの鉱物粒子の多くは表面が負に帯電しており、陽イオンを吸着する。また表面には反応性の Al-OH、Fe-OH 等の官能基が露出しておりカルボキシルを持つような有機物はこのサイトに結合する。また、中性の有機化合物は分子間力によってこれらの鉱物の表面に吸着される。多糖類やタンパク質などの高分子の加水分解反応は微生物の菌体外酵素によって触媒される反応であり、反応が起こるために

は基質分子と酵素との接触が必要である。また、アンモニウムイオンの亜硝酸や硝酸イオンへの酸化反応は微生物の体内で進行する反応であるので、アンモニウムイオンは微生物体内に取り込まれなければならない。

図 7.2 に示すような微細な鉱物粒子からなる集合体があり、その集合体の内部に物質が取り込まれてしまうと、もはや酵素分子はその中には侵入できない。アンモニウムイオンのような低分子化合物の場合、鉱物表面に吸着されてしまうと、それは微生物には取り込まれにくくなる。このように、土の中での生物化学プロセスは、均一に攪拌された培養槽の中での反応とは相当異なる。一般に、吸着や立体障害などのため、土の中での有機物の変質の速度は、土粒子が存在しない場合と比較すると遅い。

土の微細鉱物粒子による吸着、微細鉱物粒子の集合体の孔隙への取り込みなどによる安定化は、土における有機物集積を促進する機構のひとつとして非常に重要であると考えられている。特定の気候下で、植生が類似した土においては、粘土あるいは粘土 + シルト含量とその土の有機物含量（通常は有機体炭素含量を指標とする）との間に高い相関がみられることもある。しかし、同じ地域の類似の土の間でも、土の粘土あるいはシルト含量と有機体炭素含量の間には何らの相関も見られないこともあるなど、一般的には土の有機物集積量と微細鉱物粒子の含量との関係はそれほど単純ではない。

図 7.3 はヨーロッパ、アフリカおよびアメリカ大陸のいくつかの土における、 $< 20 \mu\text{m}$ 以下の画分の含量と、その画分に含まれる有機体炭素量を土 1 kgあたりに換算した量の関係を示す。それほど相関が高いというわけではないが、両者の間には明らかに正の相関が認められる。このような結果は他にも報告されている。この正比例関係は、粘土やシルト粒子は粒子表面への吸着や粒子の集合体の微細孔隙への取り込みなどの機構によって有機物を保持していること、そしてその保持量には上限があることを示す、と解釈されている。つまり、粘土 + シルト画分の含量と、その画分に保持されている有機物量が比例するということは、粘土 + シルトの単位量が保持している有機物量は一定であるということになり、それは保持容量に相当するのではないかと推測されるのである。二酸化炭素は地球温暖化ガスの代表であり、大気中の二酸化炭素濃度の上昇を抑制するためには、土の中に有機物をできるだけ安定に蓄積することも非常に重要である。このような視点から、土の中での有機物の変質や安定化機構に関する研究は重要である、多くの研究者がその解明のための研究に取り組んでいる。

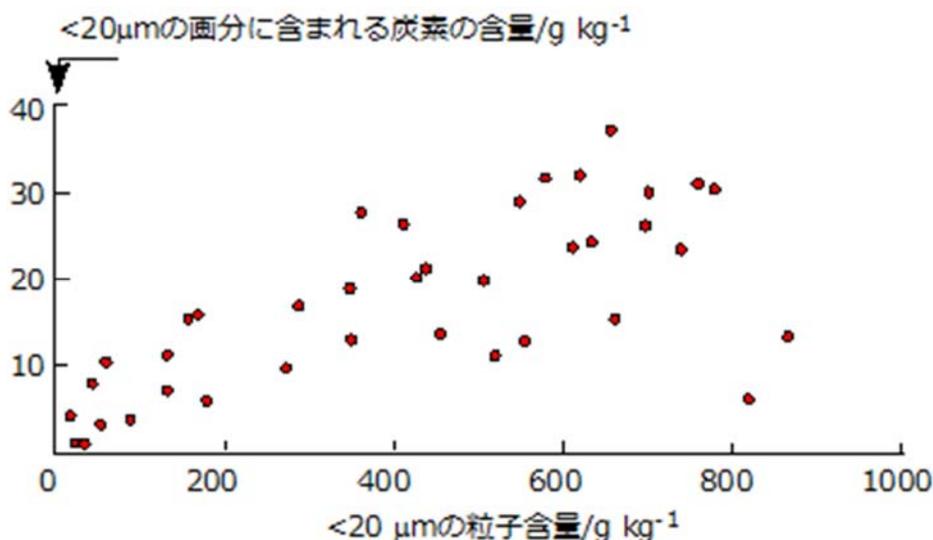


図 7.3 土の粘土 + シルト画分の含量と、粘土 + シルト画分に含まれる有機体炭素含量（土 1 kg あたりに換算）との関係。ヨーロッパ、アフリカ、アメリカ大陸のデータをまとめてプロットしたもの。（Hassink, 1997）

7.2. 腐植物質

7.2.1. 生きた有機物と死んだ有機物

土の中に存在する有機物のうち、生きた小動物、微生物などは全体の5%程度にすぎない。そしてその10%程度が植物根、30%程度が小動物であり、のこりは微生物によって占められる(図 5.11)。一方、土の有機物の95%を占める非生物(死んだ有機物)の内訳をみると、未分解あるいは分解程度の小さい落葉・落枝などが20%程度、前節で述べたような、化学的に同定できる有機化合物群が30%程度である。そして残り50%程度あるいはそれ以上は、通常の有機化学的方法によっては分画、同定の困難な有機化合物群であり、これは腐植物質と総称される。土の表層が褐色ないし暗褐色を呈するのはこの腐植物質の存在による。非生物(死んだ有機物)画分の30%程度を占める非腐植物質の大半は多糖類である。ただこの多糖類は遊離の存在ではなく、腐植物質と強く会合したり、あるいは腐植物質に共有結合で結合したりしており、微生物には利用されにくい形態のものであると考えられる。このようなものも腐植物質に含めることにするなら土中の有機物に占める腐植物質の割合はさらに大きくなる。

7.2.2. 腐植物質とは何か

前述したように、腐植物質は通常有機化学分析によっては同定できない一群の高分子化合物の総称であり、その構造の特徴によって明示的に定義される物質ではない。構造、分子量ともにきわめて多様であるが、強アルカリ、酸に対する溶解性によって大きく3群に分類されている。図 7.4 は現在用いられている腐植物質の分画法の概略を示す(Swift,1996)。

落葉・落枝などの粗大な有機物を除去した後の土に 0.1 mol L^{-1} NaOH を添加したときに溶解する画分を、塩酸を用いて強酸性化する。このとき沈殿する部分が腐植酸、溶解したままの部分に含まれる化合物がフルボ酸と呼ばれる。腐植酸はフミン酸とよばれることもある。腐植酸は構造が未知の有機化合物群であるので、それが純粋であるとか不純物を含むとかいうのはおかしいが、このようにして分離された、いわゆる腐植酸にはタンパク質や多糖類など、アルカリ可溶、酸に不溶という性質を持つ生体高分子化合物もある程度は含まれている。繰り返すが、腐植酸は単一の有機化合物ではなく、多くの高分子化合物の混合物である。また土壌毎にその性質はかなり異なっている。

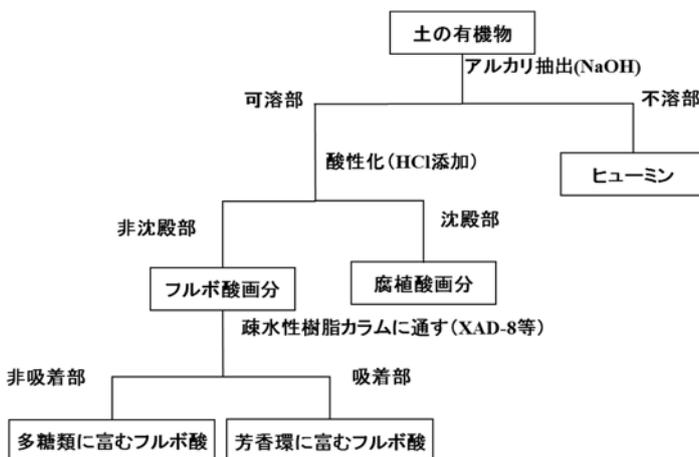


図 7.4 土壌の腐植物質の分画法。

フルボ酸は疎水性樹脂カラムに通ずることによってさらに2つの画分に分画されることもあるが、多くの研究では未分画のフルボ酸が用いられている。このようにして土から分離、分画された腐植酸、フルボ酸には2次鉱物微粒子などが混入しているため、フッ化水素酸処理によってこれを除去したものが各種分析に用いられている。アルカリ不溶部にはもちろん多量の土の鉱物が含まれる。ヒューミンを有機化学分析試料とするには、この不溶部をフッ化水素酸処理して無機物を除去するという前処理が行われることが多い。

表 7.2 腐植酸およびフルボ酸の化学的特徴.

性質	腐植酸	腐植酸	フルボ酸
	筒木による	Schnitzer による	
元素組成/ g kg ⁻¹			
C	530-604	536-587	407-506
H	25-71	32-62	38-70
N	11-69	8-5.5	9-33
S	-	1-1.5	1-36
O	290-391	327-383	397-498
官能基組成/ mol kg ⁻¹			
-COOH	2.4-6.3	1.5-5.7	5.2-11.2
アルコール性 -OH	0.8-3.7	2.1-5.7	0.3-5.7
フェノール性 -OH	0.2-4.4	0.2-4.9	2.6-9.5
カルボニル C=O	2.2-8.8	0.1-5.6	1.2-4.2
メトキシル -OCH ₃	0.1-2.6	0.3-0.8	0.3-1.2
分子量/ Dalton	50,000-100,000		500-2,000

これまで、主として腐植酸及びフルボ酸画分に関する構造研究が行われてきた。その結果、表 7.2 に示すような特徴が明らかにされている。元素組成からみるとフルボ酸と腐植酸の間には大きな差はない。しかし、分子量は明らかに腐植酸がフルボ酸より大きく、単位質量あたりのカルボキシル基含量はフルボ酸の方が腐植酸より多い。

図 7.5 は Van Krevelen ダイアグラムとよばれる、石炭生成にともなう化学組成の変化を示すために用いられるダイアグラム上に腐植酸、フルボ酸および植物体や生体構成有機化合物の組成を重ねて示したものである。ダイアグラムの縦軸は炭素に対する水素のモル比、横軸は炭素に対する酸素のモル比である。したがって、原点は純炭素ということになる。メタンやエタンなどの炭化水素は縦軸上に位置する。植物遺体が石炭になる過程では、このダイアグラムのコールバンドと記されている経路に沿って原点方向に向かうことが知られている。

腐植酸やフルボ酸は植物体や大部分の生物構成有機化合物とは画然と組成が異なり、亜炭や石炭などとも異なることがわかる。あえていえば、腐植酸の組成とリグニンとの間には類似性がみられる。このことから、リグニンは土の腐植物質の材料として重要であると考えられている。

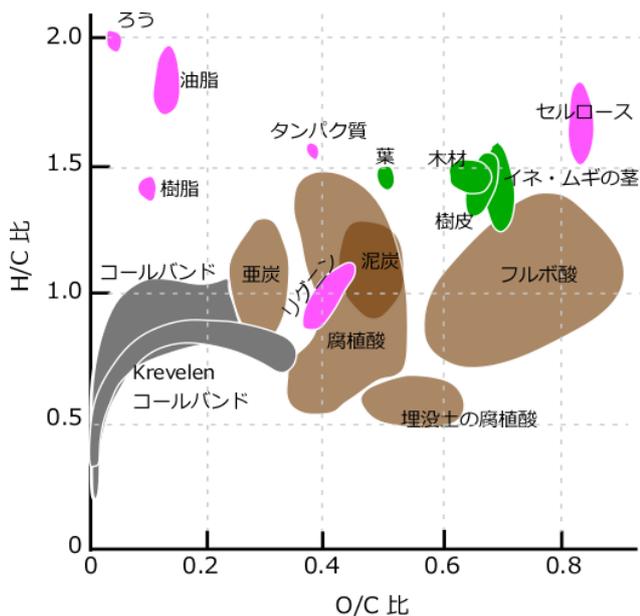


図 7.5 Van Krevelen ダイアグラムに、腐植物質や植物関連物質の組成をプロットしたもの。縦軸、横軸の数値は原子数比（モル比）である。（熊田，1981）

7.2.3. 腐植物質の構造

腐植酸やフルボ酸の大部分は、土を水やアルコール、希薄な酸で洗浄しても溶解してこない。これはこれらの官能基（主としてカルボキシ基）にカルシウムやアルミニウムが結合し、非水溶性の塩として存在していることが一因である。水酸化ナトリウムを用いて強アルカリ性になると、これらの陽イオンが水酸化物（アルミニウムイオンの場合にはアルミン酸イオン）として除去され、カルボキシル基がイオン化することによる。再び酸性にしたとき腐植酸が沈殿するのは、カルボキシル基が水素型（-COOH）に戻り分子間の静電的反発が減少すること、分子量が大きいと分子間力が大きいことによると考えられる。

標準法では腐植酸は 0.1 mol L^{-1} の水酸化ナトリウム水溶液で抽出されるが、同じ濃度のピロリン酸ナトリウムも用いられることがある。ピロリン酸イオンはアルミニウムイオンと水溶性の安定な錯体を生成するため、腐植酸に結合したアルミニウムイオンを効率的に除去することができる。このため、水酸化ナトリウムよりも低い pH でも効率よく腐植酸を抽出することができる。

腐植酸やフルボ酸と比較すると、ヒューミンに関する研究は少なく、その構造や性質に関する理解の程度は低い。土のアルカリ不溶部をフッ化水素酸処理することにより精製したヒューミンを再度アルカリ処理すると一部は可溶となることなどから、ヒューミンの一部は何らかの機構により強く会合した腐植酸である可能性もある。構造的には腐植酸類似であっても、その分子量が非常に高い場合にはもはや分子イオンとしてアルカリ溶液に溶解しがたいので、一部は非常に分子量の大きい腐植酸である可能性もある。また、脂質やセルロースなどアルカリに不溶の生体有機化合物は、当然ヒューミン画分に入るので、ヒューミン画分は一様な性質の化合物群として取り扱うのが難しい。

腐植物質群のひとつの特徴は、その分子量分布が非常に広いことである。ある特定の土から分離した腐植酸やフルボ酸でさえも、明らかに広い分子量分布を持つ。腐植物質の構造研究が困難であることの大いなる理由はこの点である。現在、物質定量法の感度はかなり高くなっており、 1 pmol L^{-1} 程度の濃度の試料が得られるなら、場合によっては濃縮によって、定量や構造解析が可能である。しかしこの濃度でさえも、1リットルあたりに含まれる分子数は 6×10^{11} 個

にもなる。逆にいえば、同一分子がこの位の濃度でそんざいしなければその定量や構造解析は難しいのである。2 つとして同じ分子が存在しないかもしれない腐植物質の場合には、現在の化学分析の手法や考え方は単純には通用しない。腐植酸やフルボ酸の溶液があったとして、その濃度を化学で馴染みの mol L^{-1} 単位で表すことさえできない。

それでも、官能基分析や NMR スペクトル測定の結果を総合することによって、平均的な腐植酸やフルボ酸の構造モデルを描くことができるようになってきている。図 7.6 はその一例である。

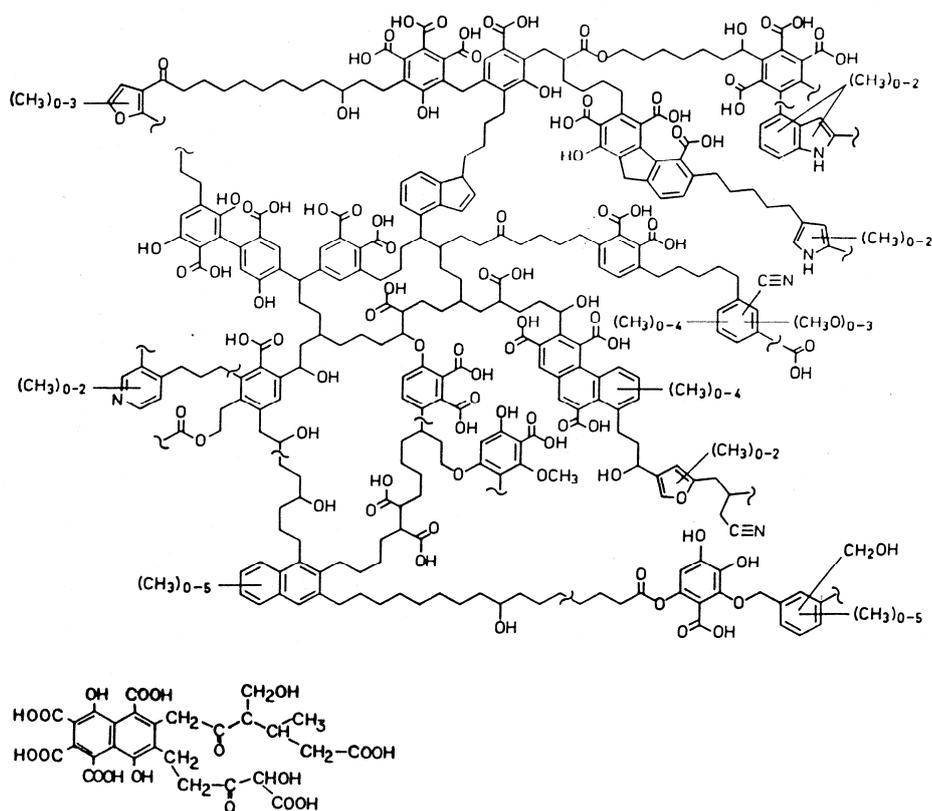


図 7.6 腐植酸（上）およびフルボ酸（下）の推定構造の例。（Schnitzer, 1993）

腐植酸の構造は複雑であり、その性質はそれが生成した環境や土壌の種類ごとに異なる。しかし共通しているのはそれが暗褐色をしていることである。土（特にその表層部）が暗褐色をしているのはそこに腐植物質が多く含まれるからである。有機化合物の暗褐色は、構造からみると、長くてランダムな共役二重結合が含まれていることによる。ここで共役二重結合とは、単結合と二重結合が交互に連なった状態を意味する。共役系が吸収する光の波長は、共役系が大きくなるほど長くなる。腐植酸の場合には大きさの異なる多くの共役系があるため（大きいものほど数は少ない）、短波長から長波長にかけてただただとした吸収スペクトルをもつ。つまり暗褐色に見えるのである。この暗褐色の程度を腐植物質の重要な特徴として捉え、次のような尺度が腐植物質の特徴づけのために用いられている。

- 1) 腐植酸水溶液の 465 nm における吸光度と 665 nm における吸光度の比 (E_{465}/E_{665} と表記される)。
- 2) 腐植酸水溶液の 400 nm における吸光度と 600 nm における吸光度の比の常用対数 ($\Delta \log K$ と表記される)
- 3) 600 nm における吸光度を測定した水溶液 30 mL の 0.02 mol L^{-1} 過マンガン酸カリウム水溶液の消費量 (mL) $\times 1000$ (RF 値とよばれる)

これらの値が大きいほど典型的な腐植物質であると考えられ、腐植化度指数あるいは腐植化度とよばれることがある。これらの指数の値が大きい腐植酸ほどカルボキシ基、カルボニル基、キノン基などの割合が増加することが認められている。また ^{13}C -NMR や ^1H -NMR を用いた研究によれば、腐植化度指数が大きい腐植酸ほど脂肪族構造、リグニン由来構造、糖構造が減少し、芳香族構造やカルボキシ基の量が増加することが明らかにされている。

腐植酸の構造のうち、カルボキシ基やフェノール性水酸基などの部分は親水性であるが、芳香環部分、特に縮合環部分は疎水的である。土から分離された腐植酸はもちろん、土の中に存在する腐植酸も（土には常に水が含まれるので）疎水部分を内側に、親水的な部分を外側に向けた立体構造をとっていると考えられる。また、火山灰由来の土に含まれる腐植酸は特に暗色が強いが、このような色調を呈するためには、平面的な縮合環が何層にも重なった構造を持つと考えられる。

図 7.7 には、土の中に存在する腐植酸の構造の概念図を示した。腐植酸には多数の縮合環、共役二重結合、官能基としてはカルボキシ基やフェノール性ヒドロキシ基が含まれる（図 7.6）。これらのうち、縮合環部分は疎水的（水との親和性が低い）であり、カルボキシ基は親水的である。このため、土の中では縮合環部分が内部に折りたたまれ、多数のカルボキシ基を持つ部分が外側に位置していると考えられる。そしてカルボキシ基の相当部分は、アルミニウムイオンや鉄イオンに配位しており、遊離のカルボキシ基の割合は比較的小さい。このようなカルボキシ基にはまた、銅イオンや亜鉛イオンなどの重金属イオンも結合している。

腐植酸の中には特に黒色味が強いものもあるが、このような腐植酸では、平面上の縮合環が何枚も重なった構造が形成されていると考えられている。このような部分は特に疎水的であり、ベンゼンのような有機溶媒の液滴のような性質を持つことになる。つまり、土の中に入ってきた非水溶性の有機物、たとえば農薬やダイオキシンなどは腐植物質の疎水構造部分に「溶解」するような形で保持されると考えられる。

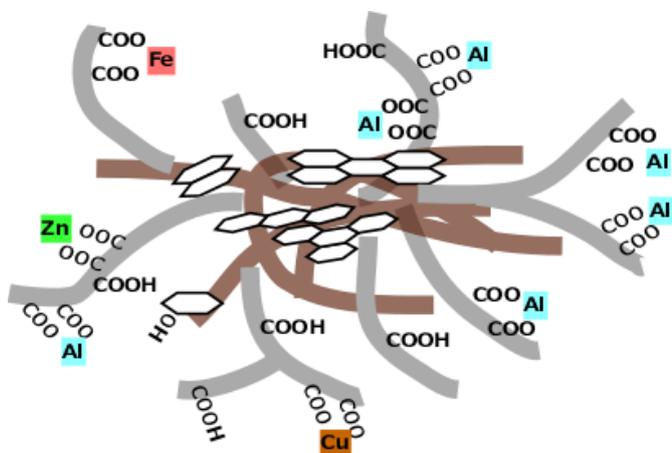


図 7.7 腐植酸の構造概念図。（三枝・木村(編), 2005 図 7-15 を参考に作図)

腐植物質、特に腐植酸の構造には、まだ未知の部分が多い。腐植酸は、生物構成物質から、微生物による分解や合成、土壌中の無機物質との相互作用などによって生成した、特異な高分子化合物であるという見方が主流である。しかし最近、リグニン、蛋白質、多糖類、脂質などの生物由来物質が部分的に変質した、比較的低分子の化合物が水素結合などによって会合した超分子 (supramolecule) が腐植酸であるとの見解も出されている。

7.2.4. 腐植物質の生成機構

腐植物質の構造はまだ正確に理解されていない。そして、その生成機構も正確には理解されていない。腐植物質研究の初期には、腐植物質の主原料はリグニンであり、酸化によるメトキシル基の消失や、リグニン中の脂肪族鎖の酸化によるカルボキシ基の生成等を経て腐植物質が生成されるという仮説が提案されていた。その後、植物体由来のポリフェノールや、リグニンの分解産物であるキノン類が、蛋白質の分解産物であるアミノ化合物と反応しつつ重合する、という仮説も提出されている。その後、放線菌などの微生物自身が腐植物質類似の暗色の高分子を生成することなども知られるようになり、これも腐植物質の生成機構の一端を担う反応と考えられている。

図 7.8 はこれらの仮説に沿ってまとめた、腐植物質の生成機構の概念図である。植物遺体が微生物によって利用される過程で生成する低分子化合物や、植物を構成するリグニンや蛋白質などの生体高分子が部分的に変質したもの、そして微生物によって生産される腐植物質類似の高分子などが、相互に反応し、重合することによって腐植物質が生成すると考えられる。相互反応などの機構としては微生物の酵素による反応、二酸化マンガンなどの無機物質による触媒作用による酸化や重合、化合物同士が水素結合などによって会合して超分子となる反応、そして、アルミニウムイオンや鉄イオンとの錯形成による安定化などが考えられる。

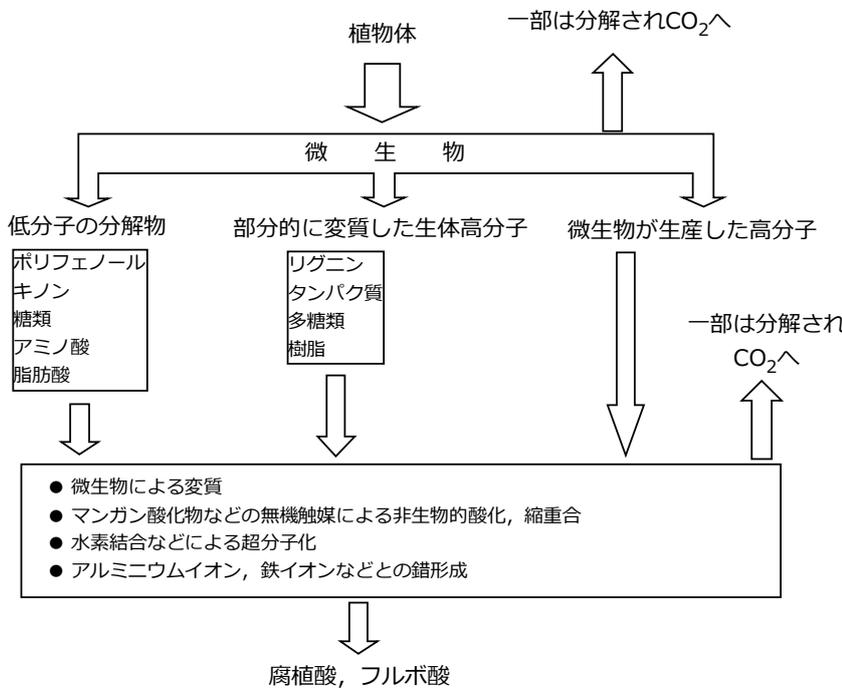


図 7.8 腐植物質の生成機構に関する模式図。

7.3. 腐植物質の機能

7.3.1. 金属イオンとの反応

図 7.6 に示すように、腐植酸やフルボ酸は多量のカルボキシ基を持っている。土壌中ではこれらの大部分はアルミニウムイオン、鉄イオンなどの多価金属イオンと結合して安定な錯体を形成している。しかし一部のカルボキシ基は遊離であり、土壌の pH によっては、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオンなどを保持する。また、カルボキシ基は銅イオン、亜鉛イオンなどの微量必須元素とも安定な錯体を形成する（図 7.7）。腐植物質のカルボキシ基は弱

酸性的であり、通常の土壌 pH での解離度は大きくない。そのため、アルカリ土類金属やアルカリ金属、アンモニウムイオンなどの保持への寄与はあまり大きいとは言えない。しかし、安定な錯体を作る銅や亜鉛などの遷移金属イオンの保持に対する寄与は大きい。造岩鉱物の溶解によって放出されたこれらのイオンの相当部分は腐植物質によって保持されると考えられる。腐植物質と銅や亜鉛イオンとの錯体の安定度は pH が上昇すると上昇する。このため、炭酸カルシウムを含むアルカリ性の土壌では、銅や亜鉛などの欠乏症を誘発することもある。

土壌中で生成したフルボ酸の一部は、土の間隙水に溶存する。フルボ酸もまた多数のカルボキシ基を持つ有機酸であり、多くの金属イオンと安定な錯体を作る。フルボ酸の金属錯体は土壌から植物への微量必須元素の供給に大きな役割を果たしていると考えられる。金属イオンのフルボ酸錯体はたいてい負電荷をもつ。そのため、層状ケイ酸塩に吸着されることなく、土壌中を浸透して河川を経て海に流出する。多くの生物にとって鉄は非常に重要な必須元素であるが、水酸化物が非常に安定であり溶解度は極めて低い。フルボ酸の鉄錯体は、生態系、特に近海の生態系に対する重要な鉄の運搬者であると考えられている。

図 7.9 は、北海道とロシアのいくつかの河川の溶存有機体炭素濃度と溶存鉄濃度の関係を示した図である。両者の間には高い相関があり、鉄と溶存有機物が相互作用していることは明らかである。限外ろ過膜を用いたろ過実験の結果から、溶存鉄の大部分は分子量 10000 以上の有機物と複合していると考えられ、そのような有機物とはフルボ酸を代表とする腐植物質であると考えられている。

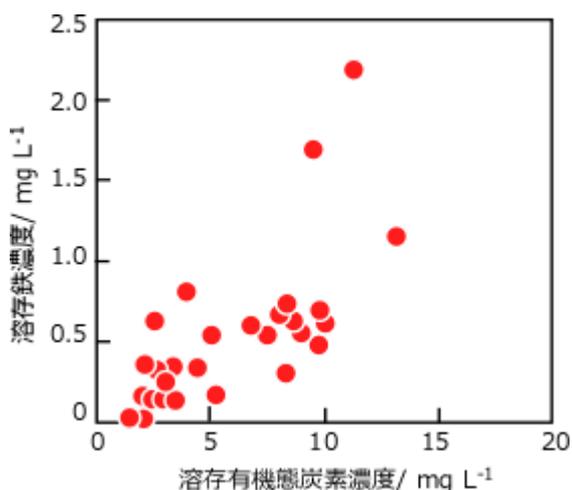


図 7.9 河川水中の溶存有機体炭素濃度と溶存鉄濃度の関係。（長尾，2011 のグラフの、ロシアおよび北海道の河川水のデータをひとまとめに示した）

フルボ酸をはじめ、比較的低分子の水溶性の有機物の中には植物ホルモンと類似の機能を有するものもあると考えられている。このような化合物は植物の根から吸収され、植物の代謝に何らかの影響を及ぼしていると考えられる。

腐植物質は、鉄やアルミニウムイオンだけでなく多くの遷移金属イオンと安定な錯体を形成することができる。銅イオン (Cu^{2+})、亜鉛イオン (Zn^{2+}) などがその例である。これらは植物の必須元素であり、腐植物質は、一次鉱物の不調和溶解過程で放出されたこれらの微量必須元素を保持するという機能も持つ。

同様に、鉛イオン (Pb^{2+})、カドミウムイオン (Cd^{2+})、水銀イオン (Hg^+ , Hg^{2+}) などとも非常に安定な錯体を形成する。特に水銀イオンとの錯体の安定性は高く、土に入ってきた無機水銀の大半は腐植物質との錯体として存在する。カドミウムもこれに準ずる。

7.3.2. 炭素貯留

この場合有機物というのは、農用地に施用することが推奨される有機物というのは、落葉・落枝などの粗大有機物ではなく、それらから製造した堆肥、コンポストなどである。堆肥やコンポストは、落葉落枝や作物の収穫残渣、家畜ふんなどを（場合によっては窒素肥料や炭酸カルシウムなども混合して）堆積し、ときどき反転しながら酸素供給がある条件下で一定時間おいたものである。堆積期間内に、細菌や糸状菌が植物構成成分を利用しながら増殖する。その結果、植物体構成成分のうち、微生物に資化される化合物は微生物に取り込まれて菌体構成物質に転換される。また難分解性の成分の一部からは腐植物質が生成される。無機成分の一部もまた微生物に取り込まれるが、一部は単純な塩類となる。一般に堆肥とよばれるものは堆積期間が長く、原料となった有機物成分はほとんど残留せず、大部分が微生物菌体や腐植物質となったものである。このような堆肥は完熟堆肥とよばれる。これに対してコンポストとよばれるものは、比較的堆積期間が短いものが多い。

植物残渣などの堆肥化過程でおこる著しい変化のひとつに C/N 比の減少がある。C/N 比とは含まれる炭素と窒素の質量比である。炭素と窒素の原子量は似ているので C/N 比はまた原子数比にも近似する。代表的な植物残渣、有機廃棄物等の C/N 比を表 7.3 に示す。大部分の植物体（特に樹木の木質部や樹皮）の C/N 比は数 10 ないしそれ以上である。これに対して細菌や糸状菌の菌体の C/N 比は 5-13 と低い。堆肥化の過程は有機物を利用して微生物が増殖する過程である。C/N 比が低下するのは、生物体を構成する多糖類などがエネルギー源として利用され（二酸化炭素と水に分解され）、窒素は微生物体構成物質の原料として再利用されるからである。もし、C/N 比の高い有機物をそのまま土に加えると、多糖類などをエネルギー源として急速な微生物の増殖が起こる。この時に必要な窒素として、植物体に含まれていたものが利用されるだけでなく、土に存在する無機態窒素までが微生物体に取り込まれる。この結果、肥料効果どころではなく、作物は窒素欠乏に陥ることがある。この現象は**窒素飢餓**とよばれる。植物体を堆肥化したのち農地に投入するのはこのような理由があるからである。

表 7.3 植物体などの C/N 比。

種類	C/N 比	種類	C/N 比	種類	C/N 比
稲ワラ	60	おがくず	130-1000	鶏ふん	7
モミガラ	75	マメ科植物体	10-16	油粕	7
ムギワラ	90	タケ	280		
広葉樹落葉	50-120	牛ふん	16	糸状菌	9-13
樹皮	100-1300	豚ふん	11	細菌	5

7.4.2. 農地における有機物の機能

十分に堆肥化した有機物を農地に施用すると、有機物に含まれる菌体の分解あるいは腐植物質のゆっくりした分解によって、窒素、リン、カリウムなどが供給される。水溶性成分の溶脱がないような条件下で堆肥化した有機物は多量のカリウムを含む。作物が必要とする窒素の全部を堆肥などの有機物によって供給しようとする場合には、カリウムの過剰施用になる可能性がある。

堆肥にはまた腐植物質も含まれている。腐植物質、特に腐植酸は土の微細鉱物粒子同士を接着し、安定な集合体を形成する機能を持っている。粘土含量の高い土では、土粒子が安定な集合体を形成していない場合には、土の孔隙に占める微細孔隙の割合が高くなり、透水性や通気性が低くなる。このような土でも微細粘土粒子が有機物によって接着され集合体化することによって透水性や通気性が確保できる。土粒子（特に微細な粘土粒子）間の

接着には多数のカルボキシ基も寄与していると考えられる、カルボキシ基は鉱物粒子表面のアルミニウムイオンや鉄イオンに配位することができる。腐植物質の1分子は多数のカルボキシ基を持つので、それらが別の粒子の金属イオンに配位することにより、粒子間が接着されることになる。

腐植物質はまた、多量のカルボキシ基を持つために、そのイオン化によって生ずる負電荷にカルシウムイオンやカリウムイオンなどの陽イオンを吸着保持する。このため、有機物施用は土の陽イオン吸着容量を増す効果があると考えられてきた。このことは誤りではないが、腐植物質のカルボキシ基の大部分は弱酸性的であること、その大部分はアルミニウムイオンや鉄イオンなどと錯形成していることなどの理由により、カルシウムイオンやカリウムイオンの保持に対する寄与は、層状ケイ酸塩鉱物の寄与と比較すると小さい。

7.5. 問題

- 1) 土壌の表土の平均的な有機物含量はどの程度か？
- 2) 土壌中で窒素の無機化が進行するときには土壌は酸性化する傾向がある。それは何故か、反応式を示して説明しなさい。
- 3) 腐植酸、フルボ酸の定義を述べなさい。
- 4) 腐植物質の分画法を述べなさい。
- 5) 問3の分画法によって土から分離された腐植酸を用いて調べられた腐植酸の性質は、土の中に存在するものとは異なる。どのような点が異なるか説明しなさい。
- 6) 落葉落枝や稲ワラなどをそのまま農用地土壌に混入すると、作物が窒素欠乏に陥ることがある。その理由を説明しなさい。
- 7) 農業における腐植物質の役割について述べなさい。
- 8) 地球の陸地面積は約 148000000 km^2 である。その表層 10 cm の土 1 kg から 1 g の有機体炭素が二酸化炭素として大気に放出されたとすると、地球全体での放出量は炭素換算でどれほどになるか。ただし、土の乾燥密度は 1.00 g cm^3 とする。
- 9) 稲わらなどの作物残差から堆肥を製造する過程での多糖類やタンパク質の変化について説明しなさい。一般に堆肥化の過程では窒素に対する炭素の相対量 (C/N 比) が低下する。その理由を説明しなさい。
- 10) 樹木や稲わらのように C/N 比の高い植物体をそのまま土壌に混入すると、作物が窒素欠乏をおこすことがある。この現象は何と呼ばれるか。またその現象を生ずる機構を説明しなさい。
- 11) 堆肥などの有機物を施用した場合と硫酸アンモニウムなどの無機窒素化合物を施用した場合の、植物に対する窒素の供給様式の差について説明しなさい。
- 12) ★化学肥料のみを用いて行う作物栽培と有機質肥料のみを用いて行う作物栽培の違いについて考察しなさい。

7.6. 引用文献

Hassink, J. (1997) The capacity of soils to preserve organic C and N by their association with clay and silt particles. *Plant Soil* 191, 77-87.

熊田恭一 (1981) 土壌有機物の化学。学会出版センター、東京。

長尾誠也 (2011) 河川水の DOM の特徴と生元素の運搬機構。日本土壌肥料学会(編)溶存有機物の動態と機

能 p. 119-144, 博友社, 東京.

三枝正彦・木村真人 (2005) 土壤サイエンス入門. 文英堂出版, 東京.

Schnitzer, M. (1991) Soil organic matter – the next 75 years. *Soil Sci.* 151, 41-58.

Swift, R. S. (1996) Organic matter characterization. pp. 1018-1020, In D. L. Sparks et al., (eds.) *Methods of Soil Analysis. Pt. 3 Chemical Methods.* Soil Sci. Soc. Am. Inc., Madison, WI.

