

氏名	米 林 甲 陽 よね ばやし こう よう
学位の種類	農 学 博 士
学位記番号	論 農 博 第 674 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	土 壤 中 の 有 機 ， 無 機 複 合 体 に 関 す る 研 究

(主 査)  
論文調査委員 教授 川口桂三郎 教授 高橋英一 教授 千田 貢

### 論 文 内 容 の 要 旨

土壤中では有機物は無機成分と複合体を形成して安定に存在している。本研究は土壤中の粒径別有機・無機複合体について、腐植と無機成分特に粘土との相互作用を解明し、さらに腐植化過程を複合体の腐植の研究によって明らかにすることを目的として行われた。

土壤を粒径別に分画することで複合体中の腐植の組成的な複雑性は減少した。すなわち、粒径の粗い画分には腐朽の程度の低い植物遺体が主に存在し、腐朽が進み最も腐植化度の高まった腐植は粗粘土画分に存在した。細粘土画分には、植物遺体の分解物や微生物遺体等が混入していると推察した。

粘土画分の腐植は  $Fe^{3+}$  及び  $Al^{3+}$  とコンプレックスを形成して粘土と複合体を形成していること、アルミニウムコンプレックスの多くは水酸化ナトリウムなどのアルカリ抽出液によって抽出されるが、鉄コンプレックスの多くは抽出されがたく、ヒューミンの主体をなすことなどが、熱分析から推察された。

粘土部分に対する腐植の吸着様式は、粘土鉱物の種類によって異なることが示された。すなわち、モンモリロナイトの場合、粘土の層間に腐植の一部が吸着していることをX線回析から明らかにした。又カオリナイトの場合、腐植は粘土表面のステップと外縁部（エッジ）に吸着していることを電子顕微鏡観察から見いだした。なお、この場合吸着部位は偏在しており、非晶質鉄やアルミニウムの沈積部位に偏っていると考えられた。

次に抽出腐植酸を分子量別に分画するための条件を検討し、高分子腐植酸は球状凝集体を形成し、低分子腐植酸及びフルボ酸は繊維状凝集体を形成することを電子顕微鏡観察から見いだした。

さらに種々の粒径の無機成分と結合している腐植酸を抽出後、分子量別に分画し、その光学的性質、官能基量、赤外線吸収スペクトルを測定した結果、腐植化の進行は植物遺体の腐朽分解によってのみ進むものではなく、植物遺体が分解され、分解物が重縮合し、さらに微生物による酸化的解裂及び重縮合反応がくり返されることによって腐植化が進行すると推察された。従って、腐植化の最終産物は黒色調の著しい、二重結合の平均的密度の高い、官能基量のやや多い重縮合高分子腐植酸であると結論された。

## 論文審査の結果の要旨

土壌有機物の土壌中での存在状態、特に無機成分との結合状態を解明することは、有機物及び無機物の組成的複雑性と、両者の結合力が強いことから困難であった。本論文は、適用可能な新しい分析手段を駆使してこの問題に検討を加えたものである。

まず、粒径別に有機・無機複合体を分画し、各画分について有機物集積度と抽出腐植の形態を分析した結果から、腐植化の進行と腐植の集積に対して粗粘土が重要な役割をはたしていることを指摘した。さらに粘土部分では腐植は鉄やアルミニウムとコンプレックスを形成して安定化していること及び通常抽出されがたいヒューミンは主として鉄と結合していることを、熱分析を用いて見いだした。

又、腐植の粘土への吸着状態を電子顕微鏡で観察することは常法では極めて困難であるが、著者はデコレーション法を適用することによって、複合体表面と粘土表面との比較から腐植の吸着状態を明らかにすることに成功した。なおデコレーション法の検討中に、熱水成カオリナイトの結晶成長に、らせん転位によるものがあることを初めて明らかにした。

次に、複合体から抽出される腐植酸を分子量別に分画するためにゲルクロマトグラフィーを検討し、腐植酸とゲル間の相互作用の極めて少ない溶離液を見いだしたのち、分子量別分画腐植酸やフルボ酸を、変成の少ない条件で電子顕微鏡観察し、球状凝集体と繊維状凝集体の存在することを確認した。さらに有機・無機複合体から抽出した腐植酸を分子量別に分画したのち、光学的性質や官能基量などを、著者が開発した微量法によって測定し、それらの結果から腐植化過程に新しい考察を加えている。

又腐植酸の光学的性質を検討し、従来明確に定義づけられることなく用いられてきた腐植化度の光学的指標に対して、その意味する内容を明確に指摘した点は注目される。

腐植酸の腐植化過程については、植物遺体の分解過程と、分解物の重縮合過程とする考えが対立していた。本論文では、粒径分画して複雑性が減少した腐植についてさらに分子量別分画を行い、分画腐植酸の種々の性質について詳細に検討した結果、腐植化は酸化的解裂と重縮合反応のくり返しによって進行するという仮説を立て、土壌中の腐植化過程を統一的に解釈することに成功した。

以上のように本論文は土壌学の進歩に貢献するところがすこぶる大である。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。