

北海道蛇紋岩質土壤の化学的特性に関する研究

第2報 土壤と植物中の亜鉛、銅、マンガン および鉄含有量の差異

水 野 直 治†

STUDIES ON CHEMICAL CHARACTERISTICS OF SERPENTINE SOIL IN HOKKAIDO

II The Difference of Contents of Zinc, Copper, Manganese and Iron in Plants and Soils

Naoharu MIZUNO

沖積土壤に比較し、蛇紋岩質洪積土壤の全 Zn および Cu 含有量は高いが、0.2 N-HCl 抽出 Zn および Cu は逆に低く、特に Cu は $\frac{1}{2}$ にも満たない。この傾向は植物の吸収濃度にも反映している。

植物の Mn, Fe, Cu および Zn 濃度は植物によって大きな差があり、また土壤条件によっても変化する。しかし、それら金属間の比は植物別に一定の傾向がある。Mn と Fe の吸収における拮抗関係は両者の含量が接近しているような植物にみられても、両者間に大差のある場合は明瞭でない。Fe と Cu は類似した動きがみられ、Fe 含有量の高い植物は Cu 含有量も高い。大半の植物は Zn よりも Cu 含有量が低いが、Fe の含有量が 1,000 ppm をこす植物はおおむね Zn よりも Cu 含有量が高い傾向がある。

Zn の植物含有量は植物種類別、土壤条件の変化による高低偏差が最も少ない。

I 緒 言

本報で検討する Mn, Fe, Cu および Zn は Mo や B などと共に植物に必須の微量元素として認められてから久しく、今までに多くの研究がなされている。しかしその生理的意義や、必要濃度などについては不明な点が多く、特に植物の種類別や生育環境の相違別に濃度を分析し、それを系統的に比較考察することはあまり行なわれていない。

実際の圃場において植物にどの要素が、どの程度必要であり、またどの限度をこえれば有害になるかは植物と土壤の双方に基づいて、多数の試料を系統的に比較検討しなければ説明不可能である。

ここで提示する含有量の差異は即必要量の差異

とは直結しないが、その究明や吸収機構解明の一段階として是非明らかにしておく必要がある。

Mn, Fe, Cu および Zn の生理学的性質は多くの場合、動植物や微生物の代謝関係に必要な酵素等の構成要素であったり、賦活剤として重要である。

Mn は Thiamine や Riboflavin, Ascorbic acid⁹⁾ 生合成の賦活剤として知られているし、Fe はすべての生物体に存在する Catalase* や Peroxidase⁴⁾、電子や水素の伝達体である Cytochrome¹⁾ などの構成体であり、また Catechol oxygenase などの酵素の賦活剤である。Cu は Ascorbic acid の酸化酵素¹⁾である Ascorbate oxidase とか、馬鈴薯やダリヤの茎、てん菜、ほうれん草その他の植物に

† 中央農業試験場

* 酵素番号および系統名は省略する。

多く含まれていていろいろな *o*-Diphenol 類に作用したり、Monophenol などを酸化する Catechol oxidase、および植物汁液の固화에関与¹⁾する Laccase または *p*-Diphenol oxidase, Dopa oxidase, Phenolase 等の構成体である。

Zn は馬鈴薯やほうれん草の葉などに多い、Carbonic anhydrase や Alcohol dehydrogenase²⁾等の構成体で Riboflavin や Pyridoxine などの生合成の賦活剤である。

本報では一蛇紋岩土壌での生育環境内で種々の植物の Mn, Fe, Cu および Zn 含有量にどのような差異があるか、沖積土の場合を参考に比較しながら検討を加える程度にとどめ、将来各元素の物理化学的および生物化学的な特性と植物の生育との関係を有機的に体系化する場合の礎石的な資料としたい。

本研究の実施にあたり、助言と校閲の労をたまわった農林省北海道農業試験場農芸化学部長江川友治博士、同部天野洋司技官、指導ならびに助言をたまわった山口大学理学部化学教室(元北海道大学)林謙次郎助教授、種々の援助を与えられた中央農業試験場長谷部俊雄化学部長、同後藤計二科長、同平井義孝、同八木沼純義両研究員ならびに幌加内地区農業改良普及所高田所長、春日、山本、田中各技師の各位に深謝の意を表する。

II 実験および方法

1. 実験方法および試料調製

実験は第 1 報と同様で、同一試料を使用した。

2. 分析法

植物体は乾燥粉碎し、試料 10 g を 500 ml ビーカーにとり濃硝酸 20 ml を加え一夜放置する。次に濃硫酸 10 ml を加えてホットプレート上で(1:1) 硝酸、過塩素酸混液数 ml を徐々に加える。これを無色になるまでくり返し、最後に硝酸:過塩素酸も蒸発させて硫酸のみの溶液となし、濾別して 100 ml に定容する。

土壌は風乾後 2 mm 篩別を行ない次のように処理する。

a. 全 Zn, Cu: 炭酸ソーダ溶解

b. 0.2 N-HCl 可溶 Zn, Cu: 土壌 10 g に 0.2 N-HCl 100 ml を加え、時々振とうしつつ 24 時間放置後濾別して使用

3. 定量法

Mn: 過沃素酸カリウムによる吸光光度法¹⁰⁾

Fe: *o*-phenanthroline による吸光光度法

Cu: carbamate³⁾による吸光光度法

本実験に使用した試薬とその調製法は次のとおりである。

1) carbamate 溶液: .

1 g の sodium diethyldithiocarbamate を 100 ml の水に溶解し、濾過する。

2) versenate, citrate 混合液:

20 g の ammonium citrate と 5 g の E. T. A. (versenate) を 100 ml の水に溶解する。

3) NH_4OH

4) 抽出用有機溶媒: CCl_4 または iso amylalcohol, iso amylacetate。

5) 標準溶液: 0.3928 g の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を水に溶かし、HCl または H_2SO_4 を 0.1 N になるように加え 1 l とする。これは 0.01% の Cu を含有しており、標準曲線作成に使用のときはこの溶液 50 ml を分取し、0.1 N-HCl で 500 ml に希釈して使用する。この溶液は 0.001% (10 $\mu\text{g}/\text{ml}$) の Cu を含有する。

定量は 25~50 ml の試料溶液中に Cu 50 μg 以内におさまるよう分取して分液漏斗に入れる。

10 ml の versenate, citrate 混合液を加え、1~2 ml の conc. NH_4OH を添加し、pH を 7~10 の範囲におさまるよう調整する。

各溶液を混合してから 1 ml の carbamate 溶液を加える。さらに 10 ml の抽出用有機溶媒を正確に加えて、2 分間激しく振とうする。有機溶液の小滴をまとめ、吸光用セルに流し込む。もし試料中の Cu 含量が多く完全に抽出されない場合は新たに有機溶液を加え、色がつかなくなるまで抽出をくり返す。

抽出有機溶液は 1 つに集めてから波長 500 m μ で吸光度を測定する。

標準曲線は 0~50 μg の Cu を含む標準液で作成する。 CCl_4 抽出液は時々曇ることがあるが、この時は遠心器にかけるか、または 0.5 ml の methanol を加える。

Zn: dithizone 法による吸光光度法¹²⁾

dithizone (diphenylthiocarbazone) 法¹²⁾ は H. FISCHER によって創始されたもので、微量の Zn, Pb, Cu その他の微量重金属の定量に便利でかつ感度の高い良法である。それだけに定量には目的以外の金属による妨害も大きく、またすでに指摘¹³⁾されているように経時変化による誤差も大きく再現性が悪い。筆者が土壌の分析に直接適用した経験によれば、共存物の影響により CCl_4 層が黄褐色を帯びたりして、定量に困難な点があったので、SANDELL¹²⁾ の方式に改良を加えた森田¹⁰⁾ による方法と太泰ら¹⁰⁾ が温泉水の Cu, Pb, Zn 分析に応用した抽出分離操作を併用し、再抽出をして定量した。

本実験に使用した試薬とその調製法は次のとおりである。

1) dithizone- CCl_4 溶液¹³⁾ (0.005%) : 0.2 g の dithizone (diphenylthiocarbazone) を秤量し、4 ℓ 容量分液漏斗に入れた 1 ℓ の CCl_4 に加え、15 分間しばしば振りながら溶解する。次に Zn を除去した 0.02 N- NH_4OH を 2 ℓ 加え、激しく振って dithizone を CCl_4 相から水相に移す。酸化した dithizone を含む弱い緑色をした CCl_4 は捨てる。

(CCl_4 廃液¹⁴⁾はわずかのチオ硫酸ナトリウムを含むうすい水酸化ナトリウム水溶液を少量加えて振りまぜ、そのままいっしょに蒸留する。これを塩化カルシウムで脱、水したのち、少量の酸化カルシウムを加え、分留して回収し再使用すると経済的である。)

さらに 500 ml の CCl_4 と、Zn を含まない 50 ml 1 N-HCl を加え、振とうして dithizone を CCl_4 に移す。この dithizone- CCl_4 を CCl_4 で 2 ℓ にし、これを stock 溶液とし、使用時 2 倍にうすめ 0.005% として使用する。dithizone- CCl_4 は着色びんに入れ冷暗所に置く。長く置くと分解し、力価が低下するからつくり直す。

2) Na-acetate (0.5 M) 溶液 : 68 g の Na-acetate を水に溶解し全容を 1 ℓ とする。

3) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 : 50 g の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 100 ml の水に溶解する。

4) NH_4 -citrate 溶液 : 10% 水溶液。

5) bromocresol green : 25 mg の bromocresol green を 100 ml の ethanol に溶解する。

6) 0.02 N-HCl

7) Zn 標準溶液 : 純粋の金属 Zn 0.1 g を 0.5 ~ 1 N-HCl に溶解し、うすめて 0.1 N-HCl とし全容を 1 ℓ とする。これは 100 ppm で 1 ml 中 100 μg の Zn を含み、これを stock 溶液とする。この溶液 10 ml を分取し、全容を 1 ℓ とする。これは 1 ml 中 Zn を 1 μg 含み、0.01~0.02 N の HCl 溶液とする。

2), 3), 4) の溶液は 0.005~0.01% dithizone- CCl_4 で試薬中に含まれている Zn を除き、最後に CCl_4 ですすぎ、dithizone を除いておく。

水は再蒸留水を使用し、ガラス器具は 6 N-HCl に 5~6 日浸漬し、洗滌後さらに 0.005% dithizone- CCl_4 ですすいでから使用する。

定量 : Zn 1~5 μg 含むようにし、10~25 ml の試料溶液を 100 ml 容量分液漏斗にとり、 NH_4 -citrate 溶液を 10 ml 加え、 NH_4OH で pH 8~9 に調整する。これを dithizone- CCl_4 5~10 ml で dithizone- CCl_4 が赤色に変化しなくなるまで抽出をくり返す。抽出した dithizone- CCl_4 を別の分液漏斗に移し、0.02 N-HCl を 10~20 ml 加えて 1~2 分間激しく振とうし、Zn と Pb を水溶液へ移行する。

Cu, Co, Ni は dithizone- CCl_4 相に残るので、これは捨てる。抽出分離した水溶液に Na-acetate 溶液を加え、bromocresol green 指示薬で pH を 5.0~5.5 に調整し、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液を 1 ml 加える。これに dithizone- CCl_4 を正確に 10 ml 加え、2 分間激しく振とうする。これで Pb は水溶液相に残り、Zn は CCl_4 相に抽出されるので妨害を受けない。静置後溶液を回して CCl_4 相を 1 つに集め、呈色の安定してくる 2 時間後に波長 535 m μ で測定する。標準曲線はその都度標準液で同様な操作をし作成する。

III 試験成績

1. 全亜鉛および全銅の含有率

試料は北海道雨竜郡幌加内町産の蛇紋岩および蛇紋岩質土壌と札幌市琴似町発寒川沖積土である所定の方法によって全 Zn, 全 Cu を定量し、えられた結果を Tab. 1 に示す。

Tab. 1 によると洪積蛇紋岩質土壌の全 Zn 含有

Tab. 1 Contents of total Zn and Cu in various soils and rocks

Sample		Zn ppm		Cu ppm	
		Range	Average of 5 samples	Range	Average of 5 samples
Diluvial soil	derived from serpentine	63~113	98	25~120	69
Alluvial soil	derived from andesite	50~90	65	32~57	49
Residual soil	derived from serpentine	—	83	—	25
Serpentine	weakly weathered	47~53	50	34~43	39
Serpentine	unweathered	45~60	52	71~91	81

率は 63~113 ppm で平均 98 ppm ある。全 Cu は Zn に比べて偏差が大きく、25~120 ppm あり平均 69 ppm である。沖積土の全 Zn は 50~90 ppm で平均 65 ppm あるが、洪積土蛇紋岩質土壤に比べ30%以上低い。全 Cu は蛇紋岩質土壤の場合と異なり、偏差が少なく、32~57 ppm あり平均 49 ppm である。いずれも蛇紋岩質土壤より含有率は低い。蛇紋岩中の全 Cu は風化基岩では平均 40 ppm 程度で、未風化基岩の約2分の1である。全 Zn は未風化、風化基岩とも約 50 ppm 程度である。

2. 0.2 N-HCl 抽出 Zn および Cu の含有率

所定の方法で定量した結果を Tab. 2 に示す。洪積蛇紋岩質土壤の Zn は 12~19 ppm あり平均 15.6 ppm である。沖積土の範囲は 15~22 ppm で平均 17.4 ppm である。Cu は洪積蛇紋岩質土壤で 4.7~5.4 ppm, 平均 5.1 ppm あり、沖積土は 10.0~15.0 ppm, 平均 12.0 ppm である。

いずれも Zn, Cu 含有率は沖積土よりは洪積蛇紋岩質土壤で低く、特に Cu では沖積土の1/2にも至らない。

3. 土壌 pH と植物体中の Mn, Fe, Cu および Zn の含有率との関係

定量してえられた結果を Tab. 3 に示す。蛇紋岩質土壤で Mn 含有量の多いものは馬鈴薯の塊茎

のように特殊な例を除き、直接同化作用に関与している茎葉部で比較すると、てん菜とオーチャードグラスが最も高く、200~350 ppm 程度である。燕麦、馬鈴薯、アカクロバ、ラジノクロバ等では中間に属し、デントコーン、アルファルファおよび豆類は低く、20~130 ppm の程度である。

同一の植物でも沖積土の場合はかなり異なり、馬鈴薯、チモシーおよびベレニアルライグラスを除いては洪積蛇紋岩質土壤のものより含有率が低い。特にアルファルファではこん跡程度のものもあり、この場合 Mn 含有率の低い区の生育が最も良好* であった。Mn の植物体内の濃度差は植物の種類によって異なるばかりでなく、土壌 pH によって大きく変わることは三井ら⁹⁾も指摘しているが、この実験でもそれが明らかであった。

Fe の含有率は Mn 以上に植物による差が大きい。高濃度に属する植物は馬鈴薯、アカクロバ、ラジノクロバで 1,000~3,500 ppm もありてん菜、ベレニアルライグラス、オーチャードグラスおよびアルファルファ等が 100~600 ppm の範囲で中位に属する。大豆、菜豆は 150~300 ppm 程度であるが、小豆は前2者に比較して若干高い。デントコーン、燕麦は Fe 含有率の最も低い部類に属する。洪積蛇紋岩質土壤の pH と植物の Fe 含有濃度との関係はチモシー、オーチャードグラ

* この区は pH が高く、Ni 含有率も低く、その害がほとんどなかった。

Tab. 2 Contents of Zn and Cu extracted by 0.2 N-HCl in serpentine soil and alluvial soil

Sample		Zn ppm		Cu ppm	
		Range	Average of 5 samples	Range	Average of 5 samples
Diluvial soil	derived from serpentine	12~19	15.6	4.7~5.4	5.1
Alluvial soil	derived from andesite	15~22	17.4	10.0~15.0	12.0

Tab. 3 Soil pH and Mn, Fe, Cu, Zn contents in plants

	serpentine soil							alluvial soil (andesite)*						
	soil pH (H ₂ O)	contents in plants						soil pH (H ₂ O)	contents in plants					
		Mn ppm	Fe ppm	Cu ppm	Zn ppm	Fe/Mn	Zn/Cu		Mn ppm	Fe ppm	Cu ppm	Zn ppm	Fe/Mn	Zn/Cu
Timothy	6.90	47	690	14	29	2.5	2.1	7.70	40	430	28	39	10.8	1.4
	6.20	59	570	19	41	2.3	2.2	7.65	43	650	25	47	15.1	1.9
	5.85	78	377	13	24	1.5	1.8	5.60	153	470	23	45	3.4	1.9
	5.50	105	370	13	28	1.1	2.2	5.60	143	610	20	43	4.3	2.1
	5.35	89	280	8	21	1.2	2.6							
	$\bar{x}$	76	457	13	36				95	540	17	44		
Perennial ryegrass	6.85	51	510	7	49	10.0	7.0	7.55	50	1,500	42	44	30.0	1.1
	6.60	69	620	11	39	9.0	3.5	7.20	60	1,800	47	52	30.0	1.1
	6.30	77	400	17	34	5.2	2.0	5.70	230	1,550	38	42	6.7	1.1
	5.70	108	425	7	38	4.0	5.4	5.65	213	1,400	36	52	6.6	1.4
	5.53	110	239	14	32	2.2	2.3							
	$\bar{x}$	83	440	11	44				138	1,560	41	48		
Orchard grass	7.20	200	600	11	35	3.1	3.2	7.65	20	610	20	36	30.5	1.8
	6.70	225	340	13	31	1.5	2.4	7.50	67	700	23	42	10.5	1.8
	6.45	225	300	6	29	1.3	4.8	5.80	227	600	22	62	2.6	2.8
	5.70	363	130	8	34	0.4	5.8	5.65	235	520	17	41	2.2	2.4
	$\bar{x}$	250	330	10	32				137	610	21	45		
Alfalfa	7.40	20	645	16	29	32.8	1.8	7.50	trace	580	18	47	—	2.6
	6.70	41	420	14	30	10.3	2.1	7.45	17	750	25	46	44.0	1.8
	5.85	111	290	12	38	2.6	3.2	5.95	68	650	31	65	9.6	2.1
	5.85	73	170	12	20	2.3	1.8	5.70	55	600	25	69	10.9	2.8
	5.55	20	160	12	37	8.3	3.1							
	$\bar{x}$	53	340	13	31				35	650	25	57		
Red clover	7.25	65	3,000	84	40	46.3	0.5	7.65	57	750	22	44	13.3	2.0
	7.10	65	1,870	70	40	28.8	0.6	7.30	72	1,600	46	35	22.2	0.8
	6.05	65	850	28	52	13.1	1.9	5.85	110	800	28	36	72.7	1.3
	5.50	120	1,670	34	53	14.0	1.6	5.45	43	800	23	37	18.6	1.6
	$\bar{x}$	79	1,850	54	46				70	1,000	30	38		
Ladino clover	7.00	77	3,410	91	33	44.4	0.4	7.70	58	1,050	26	42	18.1	1.6
	7.00	83	3,410	100	39	41.2	0.4	7.45	57	1,120	28	47	19.6	1.7
	5.60	122	1,160	34	31	9.5	0.9	5.75	110	1,110	25	43	10.0	1.7
	5.45	110	1,160	37	34	10.5	0.9	5.65	155	690	19	45	4.5	2.4
$\bar{x}$	98	2,285	66	34				95	990	25	44			
Red bean (stalk & leaves)	6.78	40	145	8	29	3.6	3.6	7.75	48	670	22	47	13.9	2.1
	6.75	29	450	15	35	15.5	2.3	7.60	41	550	21	38	13.4	1.8
	6.75	42	335	7	33	8.0	4.7	5.70	55	390	19	45	7.1	2.4
	5.33	91	440	15	33	3.8	2.2	5.65	50	700	24	35	14.0	1.5
	5.40	120	460	10	26	4.8	2.6							
$\bar{x}$	64	370	11	35				49	580	22	41			
Bean (stalk & leaves)	7.05	37	155	7	32	4.2	4.6	7.75	10	210	9	27	21.0	3.0
	6.30	33	140	7	25	4.2	3.6	7.65	23	220	16	37	9.6	2.4
	5.60	110	264	15	42	2.7	2.8	5.65	53	550	31	29	10.4	1.0
	5.50	90	240	15	38	2.3	2.5	5.55	22	210	18	33	9.6	1.8
	$\bar{x}$	68	200	11	34				27	300	18	32		
Soybean (stalk & leaves)	6.85	29	150	12	41	5.2	3.4	7.70	52	600	21	45	11.5	2.1
	6.45	40	180	11	28	4.5	2.5	7.55	38	460	16	37	12.1	2.3
	5.67	55	130	8	34	2.4	4.2	5.80	28	540	18	38	19.3	2.1
	5.08	130	315	12	38	2.4	3.2	5.80	55	350	19	45	6.4	2.4
	$\bar{x}$	53	194	11	35				43	480	18	41		
Sugar beet (leaves)	6.60	78	440	32	37	5.7	1.2	7.55	67	570	27	144	6.6	5.3
	6.05	247	663	36	43	2.7	1.2	7.45	40	286	25	148	7.1	5.9
	5.65	180	410	16	42	2.3	2.6	5.55	80	423	15	122	5.3	8.1
	4.90	300	450	16	47	1.5	2.9	5.50	67	325	16	145	4.8	9.1
	$\bar{x}$	200	490	25	42				64	400	21	140		

	serpentine soil								alluvial soil (andesite)							
	soil pH (H ₂ O)	contents in plants						soil pH (H ₂ O)	contents in plants						Fe/Mn	Zn/Cu
		Mn ppm	Fe ppm	Cu ppm	Zn ppm	Fe/Mn	Zn/Cu		Mn ppm	Fe ppm	Cu ppm	Zn ppm	Fe/Mn	Zn/Cu		
Sugar Beet (roots)	6.60	33	400	14	33	12.1	2.4	7.55	60	163	12	163	2.7	13.6		
	6.05	57	115	5	37	2.2	7.4	7.45	60	170	10	170	2.8	17.0		
	5.65	67	200	5	32	3.0	6.4	5.55	57	130	10	130	2.3	13.0		
	4.90	75	150	3	29	2.0	10.0	5.50	67	117	11	117	1.7	10.6		
	$\bar{x}$	58	220	7	33				62	145	11	145				
Potato (stalk & leaves)	7.00	103	3,200	194	76	31.4	0.4	7.55	110	1,700	280	330	15.4	1.2		
	6.60	61	2,660	134	68	37.0	0.5	7.15	110	1,200	240	250	22.0	1.0		
	5.30	167	3,100	184	134	18.5	0.7	5.85	207	1,250	340	272	6.5	0.8		
	5.10	167	3,200	97	78	19.1	0.8	5.65	219	1,300	224	268	5.9	1.2		
	$\bar{x}$	127	3,050	153	89				162	1,630	270	280				
Potato (tubers)	7.00	trace	124	10	26	—	2.6	7.55	trace	90	35	29	—	0.8		
	6.60	trace	65	9	27	—	3.0	7.15	trace	97	25	27	—	1.1		
	5.30	trace	65	9	33	—	3.7	5.85	trace	78	24	20	—	0.8		
	5.10	trace	45	8	27	—	3.4	5.65	trace	97	25	27	—	1.1		
	$\bar{x}$	trace	75	9	28				trace	90	27	26				
Dentcorn (stalk & leaves)	7.00	37	77	5	22	2.1	4.4	7.50	30	320	14	45	16.0	3.2		
	6.47	55	130	8	34	2.4	3.4	7.10	14	300	17	42	21.4	2.5		
	6.10	71	130	6	23	1.8	3.7	5.60	40	480	17	40	12.0	2.4		
	5.60	42	230	10	29	5.7	2.9	5.35	50	400	21	71	8.0	3.4		
	$\bar{x}$	51	142	7	27				33	375	18	50				
Oat (stalk & leaves)	6.50	58	120	7	16	2.1	2.3	7.70	30	266	10	22	8.9	2.2		
	6.33	70	84	5	17	1.2	3.4	7.50	23	357	18	22	15.5	1.5		
	6.05	107	150	6	25	1.4	4.2	5.35	80	675	58	60	8.5	1.0		
	5.87	75	84	5	25	1.1	5.0	5.20	140	260	22	32	1.9	1.5		
	5.70	77	100	5	32	1.3	6.4									
	5.45	140	65	6	27	0.5	4.5									
	$\bar{x}$	88	100	6	24				68	390	27	34				

* Added 4.0 g of nickel sulfate (NiSO₄ · 7H₂O) into 10 kg of alluvial soil.

ス、ベレニアルライグラス、アルファルファ、ラジノクロバ等は pH の上昇にともなって含有率も高くなるが、小豆、菜豆、大豆はおおむね低くなる。ほかのものは明瞭な関係がみられない。

洪積蛇紋岩質土壌において、Cu の含有率の最も高いものは馬鈴薯の平均 153 ppm である。沖積土に生育する植物の Cu 含有率は、ラジノクロバとアカクロバの一部を除いて洪積蛇紋岩質土壌の場合よりいづれも高く、馬鈴薯は平均 270 ppm あり、これは洪積蛇紋岩質土壌の場合の約 1.7 倍に値する。次に含有率の高いのがベレニアルライグラスの 41 ppm で、ほかのものは平均 10~30 ppm である。土壌 pH と植物の Cu 含有率との関係は、チモン、オーチャードグラス、アルファルファ（沖積土は異なる）、アカクロバ（沖積土は異なる）、ラジノクロバ、てん菜では土壌 pH の高い方が高含有率を示すが、菜豆はむしろ逆に低くなる。ほかのものは相関性がみられない。

Zn は Cu のように植物含有率偏差があまりなく、含有率の最も低い燕麦の平均値で 24 ppm もあり、最も高い馬鈴薯でも平均 90 ppm 程度しかない。ほかのものは平均 30~40 ppm 程度で特に目立つものはない。また Zn 含有率は土壌 pH と特定の相関性は認められない。沖積土の場合も同様な傾向を示すが、ただてん菜と馬鈴薯の Zn 含有率がきわめて高い。てん菜は葉部根部共に平均 140 ppm 前後、馬鈴薯茎葉部は 280 ppm である。

Cu, Zn ともアカクロバ、ラジノクロバなどの一部を除いては沖積土の方が洪積蛇紋岩質土壌に生育する植物よりも含有率が高い。

IV 考 察

1. 全亜鉛および全銅

蛇紋岩の Zn 含有率は Zn のクラーク数 (4×10^{-3}) には近い値である。桂⁹⁾による本邦玄武岩の Zn 含有率は 110~270 ppm、安山岩は 85~150

ppm と報告されているが、本実験によると蛇紋岩の含有率はこれらに比較して低く、石英安山岩の 60~85 ppm にやや近い値である。

蛇紋岩洪積土および残積土の Zn 含有率はほぼ同じであるが、これは基岩の約 2 倍に値する。

沖積土の Zn は桂⁶⁾による石英安山岩にほぼ近い。

蛇紋岩の Cu 含有率は未風化基岩の値いがほぼ Cu のクラーク数 (0.01) に近く、これは桂⁶⁾による本邦玄武岩の含有率の範囲内であって、安山岩よりは高い。風化基岩の場合は未風化基岩の場合の 2 分の 1 程度であるが、それでも桂⁶⁾が高含有率であると指摘している富士火山帯および同火山帯以北地帯安山岩の Cu 含有率に近い。

岩石中の Cu の分布は黒田⁸⁾や森田¹⁰⁾による報告もあるが、このように高含有率を示すものは少なく、このことは黒田⁸⁾が述べているように同一片麻岩中でも片麻岩質部に著しく Cu が濃縮しているということによる濃縮部分であったかもしれない。

2. 0.2 N-HCl 抽出 Zn および Cu

全 Zn および Cu はいずれも洪積蛇紋岩質土壌の方が高かったが、0.2 N-HCl 抽出では逆に安山岩母材の沖積土の方が高い。全含有率に対する 0.2 N-HCl 抽出割合は洪積蛇紋岩質土壌の Zn で 16%, Cu は 7% であるのに対し、沖積土の Zn は 27%, Cu は 24% の抽出割合である。この実験で洪積蛇紋岩質土壌の Cu の抽出割合が Zn に比較して特に低い理由は不明である。しかし銅は有機酸その他の有機物質とキレート化合物を形成し、その結合母体と強固に結合する性質があると一般にいわれており、洪積蛇紋岩質土壌中の有機物の存在が、これら金属にどのような影響をおよぼしているかは今後検討したい。また抽出に使用した 0.2 N-HCl 溶液に可溶性金属の種類や形態と、植物に吸収される金属の量とどの程度まで相関性があるかは植物別にあらためて検討したい。

3. 植物体中の Mn, Fe, Cu および Zn

植物中の Mn の含有率は pH の上昇によって急激に低下する。一般的に Fe/Mn 値が pH の上昇とともに高くなるのは Mn の変動による影

響が大きい。植物体内における Mn と Fe 含有率の拮抗作用は Mn と Fe 含有率の水準が接近していたオーチャードグラスでは観察される。しかし双方の含有率水準に極端な差がある場合はその関係が明瞭でなく、むしろ菜豆、馬鈴薯、てん菜では Fe と Mn の含有率は同様の傾向で変化した。これらの植物群の中でオーチャードグラスは Mn 濃度水準が最も高く、かつ Fe との拮抗性のある典型的な植物といえよう。これは、さきに報告したように、オーチャードグラスは Mo 濃度水準も、これらの植物群の中では最も高かった。

一方 Mo 含有率が極端に低くなるアルファルファは Mn 含有率水準も低く、オーチャードグラスと対照的である。沖積土の場合、アルファルファの Mn 含有率はこん跡程度しか認められなかったものもあり、しかも沖積土、洪積蛇紋岩質土壌とも含有率の低いほど生育が良好 (Ni の吸収が減少したことにもよる) であって、この場合何ら Mn 欠乏らしき異常性は観察できなかった。このことは Mn を生理学的な面からみると特に興味深い。すなわち、生体内での Mn のはたす役割りは多くの場合、種々の生合成賦活剤となっていて、Fe や Cu あるいは Zn のように特定の金属酵素や、その他の生体内化合物固有の構成要素の一部としてはほとんど認められておらず、またほかの面でも代替現象が観察²⁾されていることから、N や P_2O_5 、葉緑素中の Mg 等ともおのずから異なった存在である。したがって Mn の存在意義に対する究明も、ほかの 3 金属とは別な角度からその働きをみる必要があると考える。

Fe と Cu 含有率における特徴は、土壌条件変化による植物体含有率の差異に類似した動きがみられることである。特に大半の植物は Cu 含有率より Zn 含有率の方が高いが、これも Fe 含有量がおおむね 1,000 ppm 以下のときであって、Fe の含有率がおおむね 1,000 ppm を越す植物では Cu 含有率は Zn にほぼ等しいか、むしろ Zn より多くなる場合もある。この現象は洪積蛇紋岩質土壌でも、沖積土でも共通している (Tab. 3 参照)。この良い例は馬鈴薯とクローバ類で、特にクローバ類は洪積蛇紋岩質土壌では高 Cu 含有率を示し

ていながら、Fe 含有量が 1,000 ppm 付近かそれ以下となっている沖積土では、逆に Zn より低含有率となる。これに比べて Zn 含有率が高いにもかかわらず Cu 含有率が低いてん菜では Fe 含有率があまり高くなく、いずれも 1,000 ppm 以下である。また Fe 含有率の特に低いデントコーンや燕麦の Cu の含有率が低いところからみても、Fe と Cu の間にはかなり密接な関係があると考えられる。

沖積土の植物体 Cu 含有率の高いのは 0.2 N-HCl 抽出 Cu が洪積蛇紋岩質土壌の 2 倍以上あることなどからもうなづける。

Zn の含有率の特徴は Mn, Fe および Cu に比べて、植物の種別あるいは土壌反応差による偏差が最も少ないことがあげられよう（ただし、沖積土のてん菜と馬鈴薯莖葉部の Zn 含有率は、ほかの植物に比較し、あるいは洪積蛇紋岩質土壌の場合に比べて高含有率を示している）。

Cu や Zn が馬鈴薯やてん菜に多いということは Cu 酵素である 'tyrosinase'¹⁷⁾ や Laccase, Zn 酵素の Carbonic anhydrase が、これらやこれらの同じ科に属する植物に多いといわれていることなどから、このことは単に偶然の一致ではなく、酵素とその構成元素は密接な量的関係があるのではないかと考えられる。

植物体内に存在する重金属は Mn, Fe, Cu, Zn 以外にも多くあるが、それらがどの程度まで必要であるか、または不必要であるかは生長の過程のある特定の系において必要な酵素や生体の構成要素のように具体的な場合を除いてはその判断が困難であって、同一植物でも土壌条件によって吸収度合が異なり、また同一土壌条件でも植物によって吸収比率が異なっていることは、当然植物個々によってこれら重金属に対する要求度や、吸収力にも差のあることが想定される。

V 結 論

1) 洪積蛇紋岩質土壌中の全 Zn, Cu は土壌試料による偏差が大きい、平均して安山岩を母材とする沖積土より高い。

2) 0.2 N-HCl 抽出 Zn および Cu の含有率は全 Zn, Cu の含有率とは逆に蛇紋岩質土壌で低

く、特に Cu は沖積土に比べて 1/2 程度である。

3) 植物の Cu 含有率は全 Cu より 0.2 N-HCl 抽出 Cu との相関が高い。

4) 同一植物体内濃度偏差の大きい金属は Mn で、Cu, Fe は中間に位置し、Zn の偏差は最も小さい。

5) Mn 含有率の高い植物はオーチャードグラス、てん菜で、低いものはアルファルファである。

6) Fe 含有率の高いものは馬鈴薯、クローバ類で、低いものは燕麦、デントコーンである。

7) Cu 含有率の高いものは馬鈴薯、クローバ類で、低いものは燕麦、デントコーンで Fe の場合と一致する。

8) Zn 含有率の高い植物は馬鈴薯、アカクローバ、てん菜等で、低いものはデントコーン、燕麦等である。

9) オーチャードグラスでは Fe と Mn の拮抗作用がみられた。

10) 植物体の Cu 含有率は Zn 含有率より一般に低い、Fe 含有率の高い植物では Cu の含有率が高く、また Fe が 1,000 ppm を越す場合には Zn 含有率と等しいかまたは高くなった。

文 献

- 1) 赤堀四郎編, 1958; 酵素研究法, 2, 朝倉書店。
- 2) ———, 1958; ———, 3, 朝倉書店。
- 3) CHENG, K. L. & Bary, H. ROGER, 1953; Two specific methods of determining copper in soil in plant material. Anal. Chem., 25: 655~659.
- 4) DIXON, M., & E. C. WEBB, 1962; ENZYMES.
- 5) GOODWIN, T. W., 石坂音治訳, 1966; ビタミンの生合成
- 6) 桂 敬, 1956; 本邦火山の地球化学的研究, その40, 本邦火山岩の銅および亜鉛含有量, 日本化学雑誌, 69, 174~176.
- 7) KERTÉSZ, D., & R. ZITO, 1957; Polyphenoloxidase (Tyrosinase) purification and molecular properties. Nature, 179: 1017~1018.
- 8) 黒田六郎, 1957; 花崗岩に関する地球化学的研究, 第6報, 本邦産花崗質岩石中の銅の分布, 日本化学雑誌, 78: 141~148.
- 9) 三井進午, 熊沢喜久雄, 矢崎仁也, 1960; 作物体の鉄, マンガンの代謝に及ぼす銅の影響について, 日本土壤肥料学雑誌, 31: 10, 451~454.
- 10) 森田良美, 1948; 銅及び亜鉛の分布に関する研究, 第2報, デチゾンによる微量の銅及び亜鉛の定量法の改

- 良, 日本化学雑誌, 69: 174~176.
- 11) 日本化学会編, 1956; 実験化学講座, 15, 分析化学(下)
 - 12) SANDELL, E. B., 1959; *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. 3 N. C., New York.
 - 13) SHAW, E. & L. A. DEAN, 1952; Use of dithizone as an extractant to estimate the zinc nutrient status of soils, *Soil Sci.*, 73: 341~347.
 - 14) 太泰康光, 赤岩英夫, 1953; 温泉の化学的研究, I, 温泉水中の微量成分の消長(その1) 北海道登別温泉, 日本化学雑誌, 79: 39, 654~658.
 - 15) 山添文雄, 越野正義, 1966; 肥料中の微量要素分析法, 日本土壤肥料学雑誌, 37: 1, 74~80.

Summary

The object of this experiment is to determine Zn, Cu, Mn and Fe contents in some plants and soils.

1. The total Zn and Cu contents in serpentine soil are higher than alluvial soil (andesite), while available Cu and Zn are lower.

2. Mn content in plants shows the most variable value in the four elements, and Zn the most constant one.

3. Orchard grass and sugar beet belong to the group of the highest content of Mn, and alfalfa one of the lowest.

4. Potato, ladino clover and red clover belong to the group of the highest contents of Cu and Fe, while oat and dentcorn the lowest.

5. Antagonism between Fe and Mn in the absorption by plants is recognized only when content of Fe nearly equals to that of Mn.

6. Generally, the Cu content in plants is lower than Zn, but higher when Fe content is higher than 1,000 ppm.