

# 土壤中におけるマンガンの酸化還元機能と動態

牧野知之\*

(2000年10月17日受理)

土壤中のマンガン酸化物の重金属・有機物に対する酸化作用を解明するため、マンガン酸化物に起因する土壤酸化能の評価手法(クロムの酸化反応を利用)を検討した。次に本法を各種土壤に適用し、黒ボク土の土壤酸化能は特異的に低く、黒ボク土では酸化反応よりも吸着反応が優勢となること、その他の土壤では本法により土壤マンガン酸化物の酸化反応を評価可能であること、乾燥によって土壤酸化能が低下すること、を明らかにした。

また、土壤乾燥にともなうマンガンの動態を解析し、風乾および殺菌処理による水溶態、交換態、酸可溶態のマンガン・コバルトが増加すること、圃場での土壤乾燥により交換態のマンガン・コバルトが増加すること、これらの現象は、微生物遺体由来の糖によるマンガン酸化物の溶解反応に起因すること、を明らかにした。このことが、これまで不明であった、土壤乾燥にともなう作物のマンガン過剰症の土壤要因であると推察した。

## 目 次

I 緒論 .....	107	IV 土壤乾燥に伴うマンガンおよびマンガン酸化物 に吸蔵される重金属の形態変化 .....	131
1 研究の背景 .....	107	1 風乾処理が土壤のマンガン、コバルト、垂鉛、 銅の存在状態に及ぼす影響 .....	131
2 既往の研究 .....	108	2 圃場条件下での土壤乾燥が交換態のマンガン、 コバルト、銅含量に及ぼす影響 .....	137
3 研究の目的 .....	110	3 土壤乾燥に伴うマンガンの形態変化の反応 機構 .....	141
II 土壤の持つ酸化能とマンガン酸化物の関係 .....	110	V 総合考察 .....	148
1 土壤における適切なクロム酸化条件の決定 .....	111	VI 総括 .....	151
2 最適条件下での様々な土壤の酸化能(クロム 酸化)の評価 .....	116	謝辞 .....	153
III 土壤中におけるマンガン酸化物の機能 .....	118	引用文献 .....	153
1 土壤マンガン酸化物によるフェノール酸の酸 化反応 .....	119	Summary .....	159
2 フェノール酸の酸化反応におよぼす土壤乾燥 の影響 .....	126		

## I 緒 論

### 1 研究の背景

マンガンは地球の火成岩、堆積岩および変成岩に広く分布しており、また深海床の団塊およびその他の表面堆

積物中の主要な金属元素の一つである。地殻での含有量はおよそ  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  を占めるとされ、その量は鉄の  $1/50$  倍、ニッケルの5倍、銅の10倍に相当する(和田ら, 1977)。また、米国地質調査所の調査によれば土壤のマンガン含量は  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  以下から  $7000 \text{ mg kg}^{-1}$  にまで

\*農業環境技術研究所土壤管理科

および平均値は $560 \text{ mg kg}^{-1}$ である (SHACKLETTEら, 1971)。このように環境中に広く分布するマンガンは土壌中では主に三価または四価の酸化物の形態で存在し、後述の既往の研究で述べるように土壌における酸化反応に関して大きな役割を果たしている。例えば、マンガン酸化物はフェノール化合物を酸化重合して腐植物質を生成し、また、ある種の農薬を酸化重合、酸化分解する作用を示す。同様に、マンガン酸化物はクロム、砒素等の微量金属を酸化し、クロムに関していえばCr(III)から毒性の高いCr(VI)を、砒素についてはAs(III)から毒性の低いAs(V)を生成する。

近年、農薬や重金属による土壌汚染が進みつつあり、土壌における農薬や重金属の動態の解析・制御技術の開発が求められている。また、二酸化炭素による地球温暖化が懸念されており、土壌における二酸化炭素固定化技術、すなわち人工的腐植生成に関する技術が今後必要とされるであろう。上述の土壌マンガン酸化物による酸化反応はこれらの技術に関わる重要な反応であるにも関わらず、合成マンガン酸化物を用いたモデル研究が多く、実際の土壌における酸化反応を解析した研究報告は少ない。この理由として、土壌中では酸化反応と他の反応 - 吸着、沈殿、生物分解等 - が同時に生じ、解析困難となることが考えられる。マンガン酸化物に起因する土壌酸化能を定量化し、土壌の酸化反応におけるマンガン酸化物の影響を解明することが求められている。

一方、マンガンは作物の必須元素であるが、ナス・キュウリ・リンゴ・茶等の多くの作物に過剰症も認められる (青葉ら, 1980; MEMONら, 1981; 岡林ら, 1992; 山中ら, 1993)。一般的にマンガン過剰症は土壌の酸性化・還元化に起因し、対策としては炭カル施用等 (土壌pHの矯正) が実施されている。これはマンガン酸化物とマンガンイオンが土壌中で酸化還元平衡の関係にあり、酸性または還元条件ではマンガン酸化物が溶解して作物に吸収されやすいマンガンイオンとなるためである。一方、土壌乾燥という酸化条件下での発症事例があり (SIMANら, 1974; MORGHAN, 1985)、同様の対策が行われているが、発症の土壌的要因および対策方法の理論的根拠に関する明確な解答は得られていない。こうした現象の解明には、作物にもっとも吸収されやすい形態であるマンガンイオン (その多くは交換態) の土壌中の動態解明が必要と考えられる。

また、マンガン酸化物はコバルト、ニッケル、鉛、亜鉛等の重金属を強く吸着 (酸化物表面への「吸着」および酸化物内部への「吸収」を意味する) する特質を示し、

土壌中のマンガン結核には周囲の土壌に比べ重金属が高濃度で濃縮されている。従って、乾燥によりマンガン酸化物の形態変化が生じるならば、マンガン酸化物に吸着されている重金属の挙動に大きな影響を及ぼすと推察されるが、このような視点からの研究は極めて少ない。重金属の測定には操作性の簡便さから一般に風乾土を供試することが多いが、得られた測定結果が現場での存在状態を反映しているのか不明な点が多い。特に交換態画分は作物に最も吸収されやすい画分であり、土壌中での存在量と作物の吸収量との関係を解析するためにも、土壌乾燥の影響を明らかにしておく必要がある。

## 2 既往の研究

マンガン酸化物はある種の重金属および有機物に対して酸化能を持つことが報告されている。このうち、重金属に関する既往の報告は主に(1)に、有機物に関しては主に(2)に記載する。

### (1) 土壌の持つ酸化能とマンガン酸化物の関係

マンガン酸化物はクロム (BARTLETTら, 1979; EARYら, 1987; FENDORFら, 1992; FENDORFら, 1993)・プルトニウム (AMARCHERら, 1982)・砒素 (OSCARSONら, 1983a; OSCARSONら, 1983b)等の重金属に対して非生物的な酸化能を示すことが報告された。BARTLETT (1988)は上記のクロム酸化反応に着目し、土壌にCr(III)を添加後のCr(VI)の生成量をマンガン酸化物に起因する土壌酸化能の指標として評価する方法を提案した。また、土壌のクロム酸化量とハイドロキノンを用いて抽出した易還元性マンガン含量との間には弱い相関が認められること、そしてこの反応にともなうマンガンの溶出が報告されている (BARTLETTら, 1979)。OSCARSONら (1983b)によればアルミニウム酸化物、鉄酸化物または炭酸カルシウムでマンガン酸化物を被覆するとメタ亜ヒ酸( $\text{HAsO}_2$ )からヒ酸への酸化反応は抑制される。FENDORFら (1993)はマンガン酸化物に $\text{Al}^{3+}$ を添加するとpH4以上でクロム酸化反応が阻害され、pH5ではCr(VI)生成量が1/10になることを報告し、これはマンガン酸化物表面におけるアルミニウム水酸化物の沈殿生成によると推察した。土壌に関しては風乾処理にともなうクロム酸化反応の低下が報告されている (BARTLETTら, 1979)。クロムの酸化反応に関して、BARTLETTら (1979)はpH9以上でCr(III)が溶液中の酸素によってわずかに酸化されることを示し、EARYら (1987)は酸素飽和のCr(III)溶液を放置してもCr(VI)は生成しないと報告し

た。

一方、土壌中では酸化と同時に吸着も生じるが、ゲータイト (AINSWORTHら, 1989) および次表層土 (ZACHARAら, 1989) へのクロムの吸着が解析された。土壌からの各種溶媒によるCr(VI)の抽出方法の検討 (王ら, 1995) も行われている。

上記のように酸化反応でマンガンは溶出するが、土壌溶液中のMn(II)の再酸化が土壌溶液中の酸素 (ROSSら, 1981) 又は、微生物によって (WADAら, 1978) 行われることが報告されている。

また、土壌中のマンガン酸化物、水和酸化物の形態は多種多様であり、一部のマンガン酸化物中ではMn<sup>4+</sup>の代わりにMn<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>への置換が生じているため鉱物学的にマンガン酸化物の酸化状態は複雑であるとされる (MCKENZIE, 1989)。

## (2) 土壌マンガン酸化物による触媒的機能

(1)では主にマンガン酸化物による重金属に対する酸化反応を中心に述べたが、ここでは有機物に対するマンガン酸化物の触媒的作用 (酸化重合反応) を取り上げる。

SHINDOら (1982, 1984, 1985) は合成マンガン酸化物によるフェノール化合物の酸化反応を解析し、腐植様物質が生成することを報告した。MCBRIDE (1989) はハイドロキノンと合成マンガン酸化物の反応についてESR測定および拡散反射法による赤外吸収スペクトル測定によって酸化反応にともなうラジカル生成およびマンガン酸化物の表面水酸基の変化を詳細に解析した。SHINDO (1992a) はマンガン酸化物がヒドロキノン、レゾルシノール、フロログルシノール等のフェノール化合物を酸化重合し、A型腐植酸を生成することを報告した。SHINDO (1992b) は新鮮 (降下) 火山灰がフェノール化合物由来のA型腐植酸を生成させ、酢酸ナトリウム - 過酸化水素で火山灰を溶解処理してマンガン酸化物を選択的に除去するとヒドロキノンからの腐植物質生成量は顕著に低下することを見出した。また、SHINDOら (1989) は、基質として2,6-dimethoxyphenolを用いて土壌抽出液の酸化カップリング活性を測定し、カップリング活性はマンガン酸化物を選択的に除去した土壌で消失することを示した。また、フェノール化合物の他に合成マンガン酸化物による農薬、すなわちアトラジン (CHENEYら, 1998)、クロロフェノール類 (PIZZIGALLOら, 1995) に対する酸化反応が報告されている。以上の研究は合成マンガン酸化物を使用したモデル実験であるが、LEHMANNら (1987)

は土壌を用いてフェノール酸の酸化に土壌マンガン酸化物が関与していることを明らかにした。

フェノール酸に関しては酸化反応の他に土壌および粘土鉱物への吸着も報告されている。SHINDOら (1976) はフェノール酸の土壌への吸着量が有機態炭素含量と相関することを示し、KUNGら (1989) はフェノール酸の一種であるパラヒドロキシ安息香酸の鉄鉱物への吸着メカニズムは配位子交換反応であることを拡散反射赤外吸収スペクトルの測定で明らかにした。

## (3) マンガンおよびマンガン酸化物に吸蔵される重金属の形態変化

土壌の風乾処理に伴う交換態マンガンの増加が多くの研究者によって指摘されている (LEEPER, 1946; BOKEN, 1952; BARTLETTら, 1980; GOLDBERGら, 1984) が、畑土壌では酸化状態にあるので風乾処理の影響は少ないとの見解も示されている (小林 1983)。MIYAZAWAら (1996) は土壌乾燥温度20 ~ 120度の範囲において温度の上昇に伴い交換態マンガンが増加することを明らかにし、内山ら (1997) は風乾土保存中に交換態マンガンは次第に増加することを報告した。

東ら (1974) は土壌を100 ~ 500 までの範囲で加熱したときの2.5%酢酸抽出のマンガン、コバルト量が約200 で最大となることを示した。GOLDBERGら (1984) は土壌乾燥によって易還元性マンガンが減少することを指摘し、SCHULZEら (1995) はX線吸収端構造分光法 (XANES) によって土壌乾燥に伴いマンガンが還元的な形態へと変化することを明らかにした。一方、土壌乾燥が作物のマンガン吸収量に及ぼす影響も検討されている。SIMAN (1974) は東南部オーストラリアでの乾期においてアルファルファのマンガン過剰症を報告した。また、風乾土を用いてポット試験を行うと未風乾土での結果に比べ亜麻はより多くのマンガンを集積した (MORGHAN, 1985)。転換畑におけるハウス栽培でナスのマンガン過剰症が頻発し、主な原因は排水不良や土壌の酸性化であるが、これらでは説明できない事例があり、これは最表層に集積した水溶性マンガンが影響していると推察した報告もある (岡林ら, 1992)。

マンガン酸化物の溶解に関しては、STONEら (1984) はフェノール酸による合成マンガン酸化物の溶解を、LEHMANNら (1987) は土壌とシナピン酸を反応させた際にマンガンが溶出することを報告した。その他にも有機酸によるマンガン酸化物の溶解が報告されている (STONE, 1987)。一方、土壌溶液中のMn(II)は酸素

(ROSSら,1981)又は,微生物によって(WADAら,1978),再酸化されることが報告されている。

また,マンガン酸化物はZPCが低く,コバルト,亜鉛,銅,ニッケル,鉛等の重金属を自身のもつ負荷電量を超えて強く吸着することが報告され(MCKENZIE,1989),土壌中のマンガン結核にはこれらの重金属が周囲の土壌に比べ高濃度で濃縮されていることが示された(TAYLORら,1966)。特にコバルトはマンガン酸化物に吸蔵(酸化物内部で保持されている状態)されやすいことが結晶場理論を用いて解析された(MACKENZIE,1970)。

土壌中にはこのようなマンガン酸化物吸蔵態の他にも様々な化学形態の重金属が存在し,例えば水溶態,交換態,酸可溶態,有機物結合態,マンガン酸化物吸蔵態,鉄酸化物吸蔵態などの一連の形態別重金属含量を明らかにするために各種抽出溶媒を用いた選択溶解逐次抽出処理が考案されている(TESSIERら,1979; SHUMAN,1982; MILLERら,1986)。

### 3 研究の目的

背景で述べたように土壌中のマンガンの役割はマンガン酸化物としての酸化能と必須微量元素としての働きとに大きく分けられる。このうち酸化能に関する研究の多くは合成マンガン酸化物を用いたモデル実験であり,土壌を用いた研究報告は少ない。これは,マンガン酸化物に起因する酸化能を定量的に評価する手法が土壌に適用されて来なかったためと推察される。土壌におけるマンガン酸化物の酸化能についてはその測定手法も含め未解明な点が多い。また,微量元素に関していえば,土壌乾燥にともなうマンガンの形態変化はマンガン酸化物が重金属を吸蔵する性質をもつため,マンガンのみならず他の重金属の挙動および作物への可給性に大きな影響を与えると考えられるが,このような視点からの研究は少なく十分な知見は得られていない。

そこで本研究では土壌酸化能の評価手法を検討し,この酸化能とフェノール酸の挙動との関係を明らかにし,更に土壌乾燥にともなうマンガンおよびマンガン酸化物に吸蔵された重金属の化学的形態変化の解析,およびその変化が生じるメカニズムの解明を目的とする。

このため本研究では1)土壌のマンガン酸化物に起因する土壌酸化能の最適な評価手法の開発を行い,土壌種間における酸化能の違いを把握し,2)モデル物質としてフェノール酸を用いた時の土壌中におけるフェノール酸の挙動に及ぼす土壌酸化能の影響を明らかにし,またこの時の土壌乾燥の影響を明らかにする。更に,3)土

壌乾燥に伴うマンガンおよびマンガン酸化物に吸蔵される重金属の化学形態変化を明らかにし,この変化が圃場でも生じるかの検討を行うことにより乾燥に伴うマンガン過剰症発現への理論的根拠を与え,4)乾燥に伴うマンガン酸化物溶解のメカニズムを解明する。

なお,本論文は,東北大学大学院農学研究科に提出した学位論文を加筆訂正したものである。

## II 土壌の持つ酸化能とマンガン酸化物の関係

好氣的条件下では土壌のマンガンは主に三価または四価の酸化物として存在し,土壌溶液中では主としてマンガニオン( $Mn^{2+}$ )として二価を示す(GILKESら,1988)。このMn(III),Mn(IV) Mn(II)の反応においてマンガン酸化物は他者を酸化して自らは還元される。第 4章で詳述するが,Mn(IV)酸化物はこの酸化反応によってヒドロキノン,レゾルシノール,カテコールのようなフェノール化合物に対して酸化能を示し,それらを非生物的に酸化重合して腐植の前駆物質を生成するため,環境中での腐植物質の形成への寄与が示唆されている(SHINDOら,1984)。同様にしてマンガン酸化物はアトラジン(CHENEYら,1998),ジクロロフェノール・トリクロロフェノール(PIZZIGALLOら,1995)等の農薬を酸化し,農薬の活性変化に関与する可能性が指摘されている。

酸化の際,土壌溶液中に放出された $Mn^{2+}$ の多くは負荷電をもつ土壌表面に吸着し保持されると考えられ, $Mn^{2+}$ は空気・微生物によって再酸化される(山根,1982)。このサイクルによって,酸化能は維持されるため,土壌マンガン酸化物に起因する土壌酸化能は一種の触媒的機能といえよう。また,土壌には酸化剤として鉄酸化物も存在するが,マンガン酸化物は鉄酸化物に比べ酸化還元電位が高い(山根,1982)ため,より強い酸化能を示す。

以上の酸化能は土壌中でのマンガン酸化物の形態・含量が多様なため(MCKENZIE,1989),土壌間でその強さが異なると予想される。従って,土壌中における上記の反応を解析するためにはマンガン酸化物に起因する土壌酸化能(以下,本研究ではマンガン酸化物による酸化能とする)の評価が必要と考えられる。

一方,マンガン酸化物はクロム(BARTLETTら,1979; EARYら,1987; FENDORFら,1992; FENDORFら,1993)・ブルトニウム(AMARCHERら,1982)・砒素(OSCARSONら,1983a; 1983b)等の重金属に対して非生物的な酸化能を示すことが報告されている。このうちクロムの反

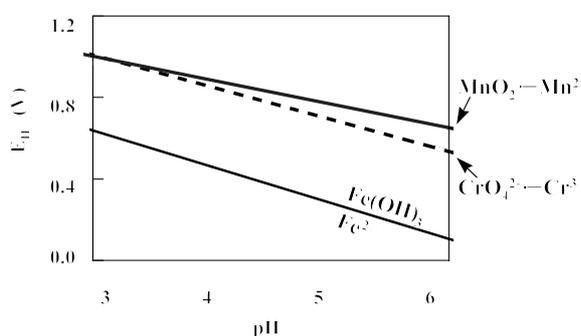
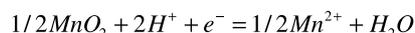


図1 ギブス自由エネルギーから計算したマンガン、クロム、鉄のE<sub>h</sub>-pHダイアグラム (25)

応は酸化によってCr(III)からCr(VI)が生成し、このCr(VI)は陰イオンであるため、正荷電の生じ難い土壌中では移動性が高い。また、Cr(VI)は水溶性で、毒性もCr(III)よりはるかに強い(織田, 1997)。従って、環境汚染の観点からもそれ自体重要な反応であるが、マンガン酸化物による土壌酸化能の評価法としてこの酸化反応を利用したクロム酸化法(土壌にCr(III)を添加し、生成したCr(VI)の量で測定)が提案されている(BARTLETT, 1988)。図1にギブス自由エネルギー(SADIQら, 1979; GARRELSら, 1965)およびネルンスト式から計算したマンガン、クロム、鉄の各化学種のpH-E<sub>h</sub>ダイアグラムを示した。Cr<sup>3+</sup> - CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の酸化還元電位はマンガンと鉄の間であり、熱力学的にはCr(III)はマンガン酸化物によって酸化され得るが、鉄酸化物には酸化されない。土壌中ではクロム酸化はマンガン酸化物の還元によって生じるとされており(BARTLETT, 1988; SPARKS, 1988), クロム酸化反応を利用した土壌酸化能は土壌マンガン酸化物による酸化(触媒的)活性を評価するのに有効であると考えられる。クロム酸化法は分析上の利点として、一般的な土壌中にはCr(III)およびCr(VI)はほとんど存在しないため、バックグラウンドレベルを考慮しなくても良い、Cr(VI)と選択的かつ高感度に反応する発色試薬(ジフェニルカルバジド)を用いるため測定が簡便である点があげられる。先に示したように土壌中のマンガン酸化物の酸化状態は複雑であり、マンガン1原子あたりの酸化活性は様々であるため、フェノール化合物や農薬等の添加に伴うマンガンの溶出量や土壌の易還元性マンガン含量よりもクロム酸化法は土壌酸化能の適切な指標となると予想される。

しかし、クロムの酸化反応によって生成するCr(VI)はCrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のように陰イオンのオキソ酸となるため、ゲータイト表面等の変異荷電部位へ吸着する(AINSWORTHら, 1989)。アロフェン質黒ボク土は変異荷電物質であるア

ロフェン・フェリハイドライト等の非晶質含水ケイ酸アルミニウム・鉄水和酸化物を多く含む(DAHLGRENら, 1993)ためCr(VI)を吸着し、見かけ上酸化能が低く測定される可能性があり、吸着を抑制する共存陰イオンを検討する必要がある。また、ここでのクロム酸化は酸化還元平衡でなく酸化反応(の量)として取り扱うため、Cr(III)の添加初期濃度および反応時間もクロム酸化反応(量)に関与すると予想される。また、マンガン酸化物(パーネサイト)からみた時の反応式



からも明らかなように反応時のpHもクロム酸化反応の重要な要因となる。

本章では、我が国の畑地の大半を占める黒ボク土における土壌酸化能の解明を主目的として3種類の土壌(つくば土壌; 黒ボク土Ap層, 宇都宮土壌; 黒ボク土B2層, 玉城土壌; 暗赤色土Ap層)を用いて黒ボク土に最適なクロム酸化条件を検討し、その最適条件に基づいて土壌間の酸化能の比較を試みた。

### 1 土壌における適切なクロム酸化条件の決定 (MAKINOら 1998a)

ここではクロム酸化に及ぼす土壌条件として、共存陰イオン種, pH, Cr(III)濃度, 反応時間を検討し、土壌の最適なクロム酸化条件を明らかにすることを目的とした。

#### (1) 材料および方法

##### 1) 供試土壌

供試土壌は表1のうち、性質の異なる3点の土壌, No.6: つくば土壌, No.12: 宇都宮B土壌, No.24: 玉城土壌を用いた。つくば土壌(普通黒ボク土, Hapludand)は、茨城県つくば市農業環境技術研究所内における畑地のAp層, 宇都宮土壌は(厚層黒ボク土, Melanudand)は、栃木県宇都宮市栃木県農業試験場内における未耕地のB2層, 玉城土壌(石灰型暗赤色土, Hapludalf)は沖縄県玉城村内の畑地のAp層より、各土壌試料を採取した。それぞれ各土壌の分類名は農耕地土壌分類(農耕地土壌分類委員会 1995)およびSoil taxonomy (Soil Survey Staff 1992)の基準に従った。

以上の各土壌試料を風乾後2mmのふるいを通し次頁2)の土壌の化学的特性の分析に供した。また、未風乾の土壌試料を2mmのふるいで通し、未風乾土として3)以降のクロム酸化実験に供した。

表1 供試土壌の特性

土壌No	層	pH(H <sub>2</sub> O)	pH(KCl)	全炭素	Mn <sub>0</sub> <sup>a</sup>	Fe <sub>0</sub> <sup>a</sup>	Al <sub>0</sub> <sup>a</sup>	土壌分類名等 <sup>1)</sup>	土壌分類名 <sup>2)</sup>	採取地点
				g kg <sup>-1</sup>						
黒ボク表層 <sup>1)</sup>										
1	Ap	5.4	4.7	113.0	0.9	22.9	44.0	厚層黒ボク土	Melanudand	岩手県盛岡市
2	A2	5.1	4.1	126.0	0.9	19.3	34.2	厚層非アロフェン質黒ボク土	Melanudand	岩手県金ケ崎町
3	Ap	5.4	4.4	104.7	0.6	9.7	16.9	厚層非アロフェン質黒ボク土	Melanudand	宮城県鳴子町
4	A2	5.4	5.0	37.7	0.8	18.9	53.4	厚層黒ボク土	Hapludand	栃木県真岡市
5	Ap	6.1	5.2	86.5	0.7	17.3	50.8	厚層黒ボク土	Melanudand	栃木県宇都宮市
6	Ap	6.2	5.4	35.4	0.9	17.7	41.1	普通黒ボク土	Hapludand	茨城県つくば市
7	Ap	5.4	4.9	48.2	1.3	33.7	54.8	普通黒ボク土	Hapludand	茨城県谷和原村
黒ボク次表層 <sup>2)</sup>										
8	B2	6.6	6.0	5.9	0.8	133.4	12.1	厚層黒ボク土	Melanudand	岩手県盛岡市
9	B2	5.5	4.1	7.9	1.0	15.4	11.5	厚層非アロフェン質黒ボク土	Melanudand	岩手県金ケ崎町
10	B2	5.5	5.2	8.8	0.3	8.7	25.2	厚層非アロフェン質黒ボク土	Melanudand	宮城県鳴子町
11	B2	5.7	5.4	11.3	0.9	23.8	66.2	厚層黒ボク土	Melanudand	栃木県真岡市
12	B2	6.2	5.4	9.5	1.4	30.8	42.2	厚層黒ボク土	Melanudand	栃木県宇都宮市
その他の土壌 <sup>3)</sup>										
13	A2	5.8	4.7	64.0	0.1	3.4	1.2	腐植質グライ低地土	Medisaprists	宮城県名取市(本木)
14	Ap	5.4	4.2	16.4	0.2	4.1	2.5	斑鉄型グライ低地土	Hydraquent	岩手県花巻市
15	Ap	6.4	6.1	23.9	0.8	4.1	1.6	普通灰色低地土		高知県安芸市
16	B2	7.0	6.3	5.4	1.0	3.9	1.5	普通灰色低地土		高知県安芸市
17	Ap	6.3	5.1	7.5	0.4	2.1	0.8	普通褐色低地土	Udifluent	福島県郡山市
18	B2	5.3	3.6	1.8	0.2	2.6	4.3	山地褐色森林土	Dystrochrept	宮城県名取市(高館)
19	Ap	6.0	4.6	11.0	0.8	5.2	3.8	山地褐色森林土	Dystrochrept	宮城県名取市(金剛)
20	B2	5.3	3.8	4.6	0.7	4.0	3.9	山地褐色森林土	Dystrochrept	宮城県名取市(金剛)
21	Ap	6.0	4.6	18.9	1.1	11.1	11.1	ばん土質褐色森林土	Dystrochrept	宮城県名取市(北台)
22	B2	5.6	5.0	5.2	0.3	5.0	61.6	ばん土質褐色森林土	Dystrochrept	宮城県名取市(北台)
23	Ap	5.9	4.8	19.6	0.4	3.4	2.9	普通赤色土	Hapludalt	愛知県豊橋市
24	Ap	6.9	6.1	10.6	1.1	5.6	4.5	石灰型暗赤色土	Hapludalf	沖縄県玉城村
軽石および火山灰										
25	C	6.2	5.0	3.4	0.4	6.3	61.1	腐朽軽石		岩手県北上市
26	C	5.9	5.1	2.5	0.4	9.8	100.0	風化軽石		栃木県真岡市
27	C	5.8	5.5	2.9	1.2	11.5	128.9	風化軽石		長野県伊那市
28	C2	6.2	5.2	1.1	0.1	8.7	1.4	未風化軽石		北海道千歳市
29	2C1	6.1	5.2	6.8	0.2	6.3	9.2	半風化軽石		北海道千歳市
30	2C	5.5	5.0	1.9	0.2	4.1	11.2	半風化軽石		静岡県湯ヶ島町
31	新鮮降下物	4.8	4.4	0.4	0.0	3.3	0.3	火山灰		鹿児島県鹿児島市
32	新鮮降下物	6.4	6.0	1.1	0.0	0.7	0.1	火山灰		フィリピン パンパンガ州

1); 黒ボク土A層グループ 2); 黒ボク土B層グループ 3); その他の土壌

a; 酸性シュウ酸アンモニウム抽出Mn, Fe, SiおよびAl  
農耕地土壌分類(農耕地土壌分類委員会 1995)による分類

Soil taxonomy(Soil Survey Staff 1992)による分類

## 2) 土壌の化学的特性

土壌のpH(H<sub>2</sub>O)およびpH(KCl)は土壌:溶液(超純水または1 mol L<sup>-1</sup>KCl) = 1:2.5の懸濁液を用い、ガラス電極法で測定した。土壌の全炭素量はNC-ANALYZER(住友化学工業製)によって測定した。土壌の酸性シュウ酸アンモニウム可溶のAl(Al<sub>0</sub>), Fe(Fe<sub>0</sub>), Si(Si<sub>0</sub>)およびMn(Mn<sub>0</sub>)はBLAKEMOREら(1981)の方法で抽出し、遠心分離法で分離した溶液を0.2μmメンブランフィルターでろ過後、ICP発光分析機(Maxim III, Applied Research Laboratories製)で定量した。以上を含め本章での実験には全て超純水(UHQ ELGAで作成)を使用した。

## 3) クロム酸化に及ぼす土壌条件の検討

### a. 共存陰イオン種の影響

乾土換算2.5g相当の未風乾土を遠沈管に入れ25 mLの1 mmol L<sup>-1</sup> CrCl<sub>3</sub>(リン酸, 硫酸, 硝酸または酢酸をそれぞれ10, 100, 300または1,000 mmol L<sup>-1</sup> 含む水酸化ナトリウム溶液でpH4に調整済み)を加え, 25 で30分間振とうした。振とう後, 遠心分離(10,000 rpm, 10分, 25 )して上澄みをシリンジで採取し, 0.2μmのメンブランフィルターでろ過した。ろ液中のCr(VI)はCr(VI)と極めて選択的に発色反応を行うジフェニルカルバジドを用いた吸光度法によって測定した(BARTLETT, 1988)。更に, 遠心後の残渣土に25 mLの500 mmol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を

加え、5分間振とうし、遠心分離した。上澄み液を採取し、前記と同様にろ過してる液中のCr(VI)を定量した。クロムのみを除いた上記と同様の溶液を土壌に加えブランク値として測定値から差し引いた。酢酸イオンを含むCr(III)溶液に関しては、調製後6時間以上経過すると反応性が低下するので、クロム酸化実験の都度調製した。

b. pH

乾土換算2.5 g相当の未風乾土に25 mLの1 mmol L<sup>-1</sup> CrCl<sub>3</sub> (硫酸イオン 300 mmol L<sup>-1</sup> および酢酸イオン 100 mmol L<sup>-1</sup> を含むpH 2.3 ~ 5に調整済み) を添加し、25で30分間振とうした。振とう後遠心分離して採取した上澄み液を0.2 μmのメンブランフィルターでろ過した。得られたろ液中のCr(VI)を上記と同様の吸光光度法で定量した。また、別途同様の条件で振とうし、クロム溶液を添加して振とう30分後の土壌懸濁液のE<sub>H</sub>およびpH (図5における反応pH) を測定した。

c. Cr(III)濃度

乾土換算で2.5 g相当の未風乾土に25 mLの0.1 ~ 20 mmol L<sup>-1</sup> 塩化クロム溶液 (硫酸300 mmol L<sup>-1</sup> および酢酸 100 mmol L<sup>-1</sup> を含むpH 4に調整済み) を添加し、30分間振とうして遠心分離した。上澄み液を採取し、ろ過してる液中の全クロムおよびCr(VI)を定量した。全クロムはフレーム原子吸光法 (島津製 AA-680) で、Cr(VI)は前記の方法で定量した。Cr(III)濃度は全クロムからCr(VI)を差し引いて求めた。

4) 反応時間

3 mmol L<sup>-1</sup> 塩化クロム溶液 (硫酸300 mmol L<sup>-1</sup> および酢酸 100 mmol L<sup>-1</sup> を含むpH 4.0に調整済み) 500 mLを1Lのビーカーに加え、スターラーで攪拌しながら乾土換算で50 g相当の未風乾土を添加した。土壌を添加後1.5, 5, 15, 30, 45, 210, 480, 960, 1440分後にスタ

ーラーの回転は維持したまま5 mLずつ懸濁液を採取した。採取した懸濁液は直ちにメンブランフィルターでろ過してる液中のCr(VI)濃度を定量した。反応1440分後の採取液についてはE<sub>H</sub>を測定した。採取液量5 mLは全液量の1%であり経時的に8回サンプリングしてもクロム酸化の反応速度に影響を与えないと仮定した。

(2) 結果および考察

1) クロム酸化に対する共存陰イオン種の影響

各土壌ともにリン酸イオンを共存させた場合を除き共存陰イオン濃度の上昇に伴い反応液中のCr(VI)生成量は増加する傾向を示したが、増加のパターンは土壌および共存陰イオン種によって異なった (図2)。硫酸イオンでは玉城土壌で10から100 mmol L<sup>-1</sup>にかけて顕著に増加し、100から1000 mmol L<sup>-1</sup>にかけてはゆるやかに増加した。黒ボク土であるつくば土壌および宇都宮土壌は硫酸イオン濃度10から300 mmol L<sup>-1</sup>にかけて大きく増加し、1000 mmol L<sup>-1</sup>では減少した。各土壌ともに、他の陰イオンに比べ硫酸イオンを共存イオンとして用いた場合が最も高いCr(VI)濃度を示した。酢酸イオンでは各土壌ともにイオン濃度の上昇に伴いCr(VI)濃度は増加した。硝酸イオンでは濃度の上昇にともない玉城土壌でCr(VI)濃度が増加したものの他の土壌では大きな変化は認められなかった。リン酸イオンでは濃度の上昇にともない、Cr(VI)濃度は低下する傾向を示した。

以上の結果をまとめると反応液中のCr(VI)量の傾向は硫酸イオン > 酢酸イオン > 硝酸イオン > リン酸イオンとなり硫酸イオンが共存陰イオンとして最適のように推察された。しかし、この結果は反応液中のCr(VI)濃度の値であり、生成したCr(VI)が土壌に吸着している可能性がある。また、土壌からの各種溶媒によるCr(VI)の抽出では、黒ボク土および鹿沼土を用いた場合、リン酸塩溶

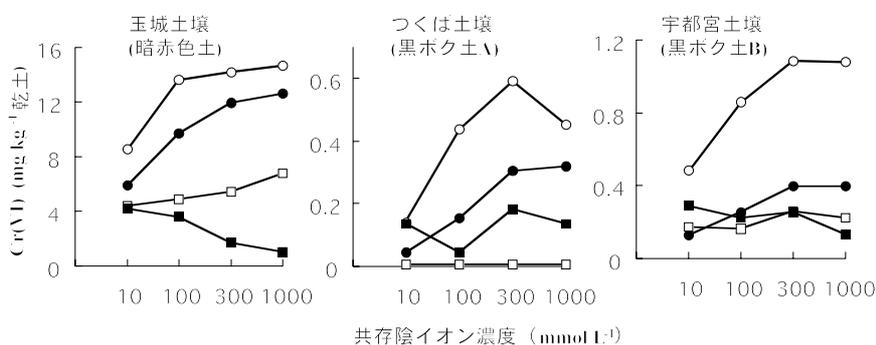


図2 共存陰イオン種およびその濃度が反応液中のCr(VI)量に及ぼす影響  
硫酸イオン, 酢酸イオン, 硝酸イオン, リン酸イオン

液>硫酸塩溶液>酢酸アンモニウム溶液>脱塩水の順で抽出されたCr(VI)濃度は高くなったとの報告があり(王ら, 1995), Cr(VI)の土壤吸着の点から更に検討する必要があると思われた。そこで, クロム酸化反応後の残渣土に硫酸ナトリウム溶液を加え, 土壤に吸着したCr(VI)を抽出したところ, 各残渣土における抽出量はリン酸残渣土 < 硫酸残渣土 < 酢酸残渣土 < 硝酸残渣土の順(図3)となった。

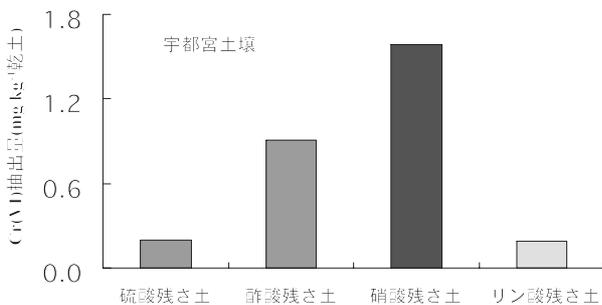


図3 クロム酸化反応後の残さ土からのCr(VI)抽出量 (酸化反応時の各陰イオン濃度;  $100 \text{ mmol L}^{-1}$ )

以上の結果は反応液中のCr(VI)濃度がともに低濃度であったリン酸イオン処理と硝酸イオン処理での反応が異なっていたことを示す。すなわち, リン酸イオンはクロム酸化反応そのものを阻害し, 硝酸イオンにおいてはCr(VI)イオンは土壤へ吸着されていたことを示唆する。

結晶性鉄鉱物であるゲータイト表面でリン酸は表面水酸基に架橋二核錯体として強く吸着し(PARFITT, 1978), 非晶質鉄酸化物表面では非晶質リン酸鉄が生成する(NANZYU, 1986)。土壤中のマンガン酸化物の形態は様々であるが, リン酸イオンとマンガン酸化物の間でも鉄酸化物と同様の反応が生じて, マンガン酸化物の表面水酸基がブロックされてクロム酸化反応が抑制されたと考えられる。一方, 硝酸イオンは通常外圏錯体として土壤に吸着するため(SPOSITO, 1984), 酸化反応は阻害されず, また, 外圏錯体であるため硝酸イオンの土壤への吸着は弱く, Cr(VI)の土壤への吸着を抑制しなかったと考えられる。このことから, 共存陰イオン種として硝酸イオンを用いた際に反応液中のCr(VI)濃度が低かった理由は, 土壤へのCr(VI)の吸着によると判断した。

一方, 共存イオンとして硫酸イオンを用いた場合には, 反応液中のCr(VI)濃度は高く, 残渣土からの抽出量は少なかった。このことは, 硫酸イオンが硝酸イオンやリン酸イオンと異なり, Cr(III)の酸化反応を阻害せず, かつ土壤への吸着を抑制していることを示唆する。次表層土

壤(Hapludult, Halaquept等)へのCr(VI)の吸着は硫酸イオンと競合し, 抑制されることが報告されており(ZACHARAら, 1989), 本研究においても, Cr(VI)の吸着は同様にして抑制されたと考えられる。硫酸イオンの土壤への吸着形態に関しては, 内圏錯体であるか外圏錯体であるか不明な点が多く, 議論の分かれるところである。鉄酸化物への吸着に関しては赤外線吸収スペクトルによる解析では内圏錯体(PARFITT, 1978)とされる一方, イオン交換的取り扱い(MANEPPONGら, 1991)もされている。この点に関して, 本実験の結果 - 硫酸イオンで酸化反応が阻害されないとの結果 - は硫酸イオンが外圏錯体として吸着していることを示唆する。リン酸と同様に内圏錯体として吸着するのであれば, マンガン酸化物の表面水酸基はブロックされて酸化反応が阻害されると推察されるからである。酢酸イオンは硝酸イオンと硫酸イオンの中間的な作用を示したことから, 単独ではCr(VI)吸着の抑制は不十分であると考えられる。

以上の結果より, 硫酸イオンをクロム酸化のための適切な共存アニオンであると判断し, その濃度としては, 黒ボク土において液相中のCr(VI)検出量が最も高くなった $300 \text{ mmol L}^{-1}$ を次項2)以降のクロム酸化実験に適用することとした。

## 2) クロム酸化に及ぼすpHとCr(III)濃度の影響

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ の溶解度積( $6.3 \times 10^{-31}$ )(久保ら, 1987a)から, 水酸化クロムとして沈殿するCr(III)の活動度とpHの領域を計算すると, 図4の斜線部分となる。Cr(III)の活動度を $1 \text{ mmol L}^{-1}$ とした場合, 約pH 5.5以上で沈殿が生成するため, pHの影響に関する実験ではpH範囲を2.5~5.5とした。クロム酸化に最適なpHは土壤によって異なり, 玉城土壤で約4.1, つくば土壤で約4.5, 宇都宮土壤では約4.5となり(図5), 黒ボク土ではpH 4.5が適当であると考えられる。クロム酸化能は最適pH以下ではpHの低下につれて顕著に減少した。特に腐植を多く含むつくば土壤では低下が顕著であり, この理由とし

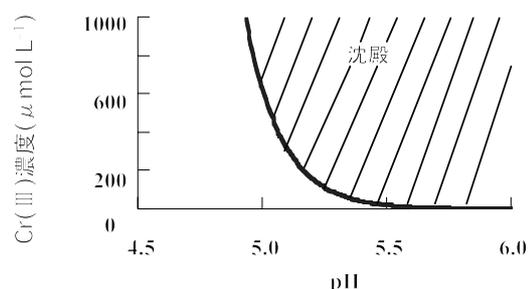


図4  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ が沈殿するpHとCr(III)濃度の領域

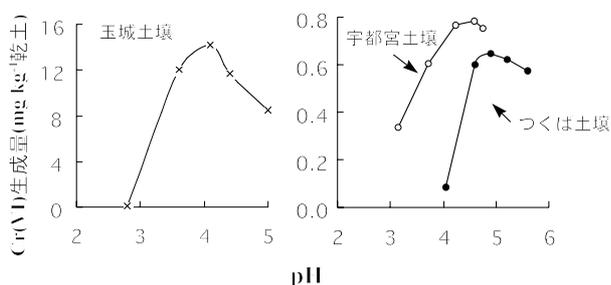


図5 クロム酸化反応におけるpHとCr(VI)生成量との関係

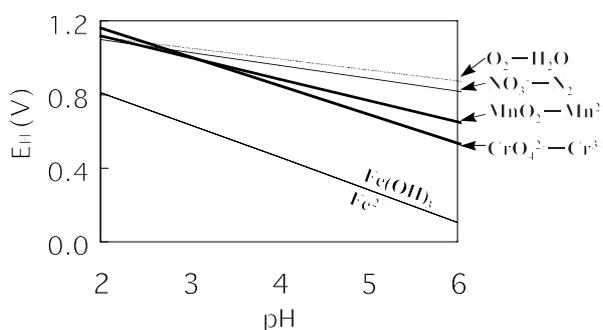


図6 ギブズ自由エネルギー (Sadiqら(1979)およびGarrelsら(1965))から計算した $E_H$ -pHダイアグラム(25℃)

て、土壌有機物による還元作用が推察される。また、約pH 3.2以下ではマンガン酸化物の $E_H$ -pHダイアグラム(図1)がクロムのそれより低くなることも理由の一つとして考えられる。以上の結果より約pH 4.5がクロム酸化に適当で、酢酸イオン(pKa=4.56, 25℃)がクロム酸化を測定するためのよい緩衝液となると判断した。

一方、反応30分後の懸濁液の $E_H$ 値は玉城土壤で498 mV、つくば土壤において540 mV、宇都宮土壤で540 mVとなった。すべての $E_H$ 値はクロムのpH- $E_H$ ダイアグラムより低く(図6)、クロム酸化は自発的には生じないと考えられる。また、クロム( $Cr_3^+-CrO_4^{2-}$ )のpH- $E_H$ ダイアグラムはマンガン( $Mn^{2+}-MnO_2$ )、硝酸( $N_2-NO_3$ )、酸素( $O_2-H_2O$ )のそれより低く、鉄( $Fe^{2+}-Fe(OH)_3$ )よりは高く(図6)、マンガン酸化物、硝酸および酸素は熱力学的にはCr(III)を酸化しうる。しかし、Cr(III)溶液に対してマンガン酸化物(パーネサイト,  $MnO_2$ )、硝酸ナトリウムおよび酸素(空気のバブリング)を加えた予備実験ではマンガン酸化物のみにCr(VI)の生成が確認された。硝酸および酸素によるCr(III)の酸化反応は反応に必要な活性化エネルギーが高いために反応が進行し難いと推察される。また、BARTLETTら(1979)はpH9以上でCr(III)が溶液中の酸素によってわずかに酸化されることを示し、EARLYら(1987)は酸素飽和のCr(III)溶液を27℃で24日間放置してもCr(VI)が生成しないと報告

している。従って、本実験においては土壌のマンガン酸化物がCr(III)の酸化剤として作用したと判断した。

Cr(III)濃度とCr(VI)生成量との関係に関して、黒ボク土ではCr(III)の添加濃度約 $3\text{ mmol L}^{-1}$ において、玉城土壤では同じく約 $10\text{ mmol L}^{-1}$ においてCr(VI)生成量は最も高い値となった(図7)。FENDORFら(1992)は、合成マンガン酸化物によるクロム酸化反応の最適添加Cr(III)濃度はpH4で約 $4\text{ mmol L}^{-1}$ 、pH4.5で $2\sim 4\text{ mmol L}^{-1}$ にあること、高濃度ではクロム酸化は抑制されることを明らかにした。そして、この原因はCr(III)が高濃度となるとマンガン酸化物表面に吸着して酸化反応を抑制するためであると推察している。本実験においても、最適濃度以上では土壌マンガン酸化物にCr(III)が吸着し、酸化反応が抑制されたと考えられる。玉城土壤の最適Cr濃度は他の黒ボク土に比べ顕著に高いが、これは玉城土壤はクロム酸化能が強く、土壌マンガン酸化物の反応性が高いためと推察される。

また、クロムの土壌への吸着率は図8のようになり、濃度が低い場合、添加したクロムの大半が土壌に吸着された。特に黒ボク土であるつくば土壤および宇都宮土壤は玉城土壤に比べて高い吸着率を示した。このように土壌の種類によってクロムの吸着率が異なるため、厳密には最適添加Cr(III)濃度は土壌種ごとの吸着率を考慮に入

図7 クロム酸化反応における添加Cr(III)濃度とCr(VI)生成量との関係

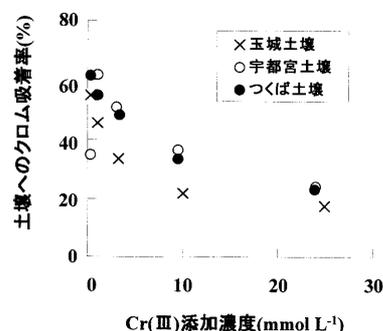


図8 クロム酸化反応における添加Cr(III)濃度と土壌へのクロム吸着率との関係

れて判断しなければならないが、各土壌ともに約  $3 \text{ mmol Cr(III)L}^{-1}$  で  $\text{Cr(VI)}$  生成量は高い値を示したので(図7), 本実験では  $3 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{Cr(III)}$  液を最適なクロム酸化条件に採用することとした。

### 3) クロム酸化に及ぼす反応時間の影響

玉城土壌と宇都宮土壌の  $\text{Cr(VI)}$  生成量は反応開始から1450分後まで経時的に増加した(図9)。一方、つくば土壌では960分後までは増加したが、1450分後には  $\text{Cr(VI)}$  の減少が認められた ( $E_h = 453 \text{ mV}$ )。土壌によるクロムの酸化反応のパターンには温度依存性があることが報告されており  $275.0 \text{ K}$  ( $1.8^\circ\text{C}$ ) では0次反応となるが (AMARCHERら, 1982), 本研究では  $298.2 \text{ K}$  ( $25.0^\circ\text{C}$ ) であるため, 0次反応とはならないと考えられる。そこで,  $\text{Cr(VI)}$  生成量のデータを一次反応速度式に適用したところ, 各土壌ともに反応時間5~45分の範囲において,  $R^2 = 0.95$  以上で回帰可能であった(図10)。従って, 反応時間5~45分における反応速度はそれぞれの土壌において  $\text{Cr(III)}$  濃度に比例する。また, 反応時間5分以内のデータが一次反応速度式に適合しなかった理由として, 土壌へのクロムの吸着によって溶液中の  $\text{Cr(III)}$  濃度が急速に低下したことが考えられる。反応5分後以降には吸

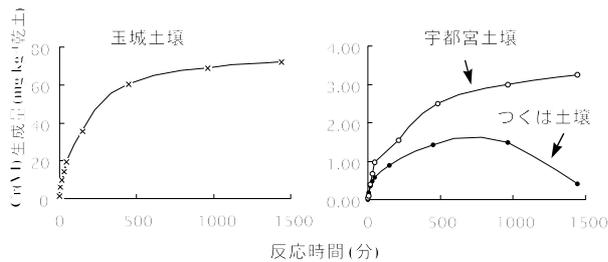


図9 クロム酸化反応における反応時間と  $\text{Cr(VI)}$  生成量との関係

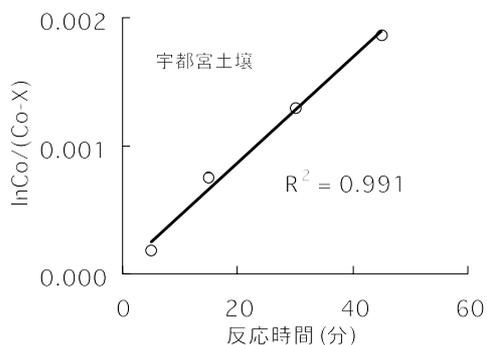


図10 一次反応式に従ってプロットしたクロムの酸化反応  $C_0$ ;  $\text{Cr(III)}$  初期濃度 ( $\text{mg L}^{-1}$ )  
 $X$ ; 反応  $t$  後に生成した  $\text{Cr(VI)}$  濃度 ( $\text{mg L}^{-1}$ )

着速度は遅くなり, 反応速度式の計算に影響しなかったと推察される。そこで, 反応5分後以降のクロムの吸着速度, すなわち溶液中の  $\text{Cr(III)}$  濃度の低下速度は充分遅くなっていると仮定して, 図8のクロム吸着率から溶液中の全クロム濃度を求め, 反応45分後までに生成した  $\text{Cr(VI)}$  量の全クロム濃度に対する割合を計算した。その結果, つくば土壌では  $0.07\%$ , 宇都宮土壌では  $0.12\%$ , 玉城土壌では  $1.9\%$  となり,  $\text{Cr(III)}$  濃度  $\gg$   $\text{Cr(VI)}$  濃度のため,  $\text{Cr(III)}$  濃度は近似的に反応時間5~45分において一定であるといえる。従って, 反応液中の  $\text{Cr(VI)}$  濃度は5~45分の範囲において一定の速度で増加するため, この範囲ならどの反応時間を採用してもクロム酸化能の評価には問題ないと判断した。以上の結果より, 実験上の操作性を考慮して30分間を最適な反応時間とした。

つくば土壌は黒ボク土表層のため炭素含量が高く(表1), 反応1450分後における  $\text{Cr(VI)}$  の減少には土壌有機物による還元反応が関与していると考えられる。つくば土壌, 宇都宮土壌, 玉城土壌の反応1450分後における  $E_h$  値はそれぞれ  $453, 531, 410 \text{ mV}$  であり, クロム酸化に及ぼす pH の影響に関する実験結果と同様にクロムの  $E_h$ -pH ダイアグラムより低い値となり(図6), クロム酸化は自発的には生じず, 土壌中のマンガ酸化物が関与したものと推定した。

以上の結果に基づいた, 最適クロム酸化条件 ( $300 \text{ mmol L}^{-1}$  硫酸および  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  酢酸を含む  $3 \text{ mmol L}^{-1}$  塩化クロム溶液 (pH 4.5), 土:液 = 1:10, 反応時間30分) は従来法 ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$  塩化クロム溶液, 土:液 = 1:10, 反応時間15分) に比べ, pH の緩衝能が強く,  $\text{Cr(III)}$  濃度が高く, 更に生成した  $\text{Cr(VI)}$  の土壌への吸着が抑制可能である。従って, クロム(三価および六価)の吸着能が高い黒ボク土の土壌酸化能を測定するのに適していると考えられる。

## 2 最適条件下での各種土壌の土壌酸化能(クロム酸化)の評価 (MAKINOら 1998a)

第一節ではクロム酸化法を土壌に適用する際の, 最適な酸化条件を検討した。ここでは 第一節の結果に基づいて確立した最適なクロム酸化条件における各種土壌の酸化能を評価し, 酸化能の結果について黒ボク土とその他の土壌との対比を行い, 黒ボク土における土壌酸化能の特異性について考察した。

(1) 材料および方法

1) 供試試料

表1に示した黒ボク土, グライ低地土, 灰色低地土, 褐色低地土, 褐色森林土, 赤色土, 暗赤色土から成る24点の土壌, 軽石(C層)6点の計30点の未風乾試料を2mmのふるいを通して供試試料とした。また, 火山灰については風乾後, 2mmのふるいを通して試料とした。土壌分類および土壌の化学的性質の測定は第一節と同様に行った。

2) 土壌のクロム酸化能

1の結果に基づいて各種土壌のクロム酸化能の測定は以下の条件で行った。乾土換算で2.5gの土壌に3mmol L<sup>-1</sup>CrCl<sub>3</sub>(硫酸300mmol L<sup>-1</sup>および酢酸100mmol L<sup>-1</sup>を含み水酸化ナトリウム溶液でpH4.5に調整済み)25mLを加え30分間振とうした。振とう後遠心分離してろ過後, ろ液中のCr(VI)を吸光光度法で定量した。

3) 易還元性マンガン含量

乾土換算10gの土壌に1mol L<sup>-1</sup>酢酸アンモニウム(pH7)を含む0.2%ヒドロキノン液100mLを加え, 易還元性マンガン抽出した(小林1986)。抽出したマンガンはフレイム原子吸光法(島津製AA-680)で測定した。

(2) 結果および考察

1) 供試試料の化学的性質

表1に供試試料の化学的性質を示した。全炭素量は黒ボク土表層で高く, 有機物によるCr(VI)の還元作用が強いことが示唆される。土壌の陰イオン吸着に關与する活性(酸性シュウ酸塩可溶)AlおよびFe量は黒ボク土で高い値となった。特に黒ボク土B層では炭素含量が低く, 活性Al, Feにしめる腐植Al, Fe複合体の寄与は少ないと考えられることから, Cr(VI)の吸着能が高いと推察される。また, No.2, 3, 9は非アロフェン質黒ボク土のため, 強酸性を示した。

2) 易還元性マンガン含量とCr(VI)生成量との関係

黒ボク土およびその他の土壌, それぞれのグループにおいて生成したCr(VI)量は易還元性マンガン含量と相関を示した(図11)。同様の関係はこれまでも報告されており(BARTLETTら1979), ヒドロキノンで還元されるような比較的反応性の高いマンガン酸化物が土壌中でCr(III)を酸化すると考えられる。しかし, Cr(VI)生成量のレベルをこれら2つのグループ間で比較してみると,

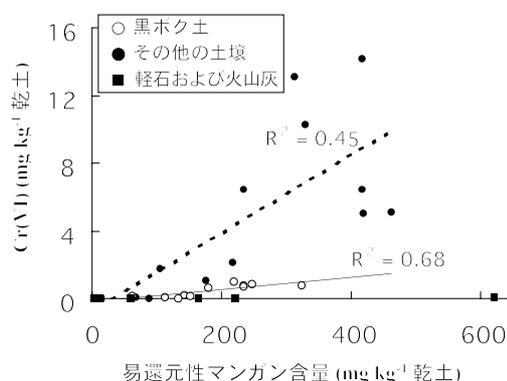


図11 クロム酸化反応における易還元性マンガン含量とCr(VI)生成量との関係

黒ボク土のCr(VI)生成量は特異的に低い値となった。一方, 軽石および火山灰に関してはCr(VI)生成量と易還元性マンガン含量との間で相関は認められず, かつCr(VI)生成量は低く, 例えば, 表1のNo.27の風化軽石(伊那市)では易還元性マンガン含量が約620mg kg<sup>-1</sup>と高いにも関わらずCr(VI)生成量は0.08mg kg<sup>-1</sup>と顕著に低い値を示した。

Losiら(1994)によると, 土壌におけるCr(VI)の還元反応に対して土壌の有機物含量が重要な要因となる。従って黒ボク土, 軽石および火山灰でクロム酸化能が特異的に低い現象は, 高い炭素含量を示す黒ボク土のA層(表1)については, 土壌有機物による還元作用に帰因する可能性がある。しかし, 黒ボク土B層, 軽石および火山灰の炭素含量は低いいため, 土壌有機物が関与しているとは考え難い。また, 硫酸イオンの共存下で反応させていることから, 生成したCr(VI)の土壌への吸着は抑制されていると推察される。前述のように, 土壌中のマンガン酸化物, 水和酸化物の形態は多種多様であり, 一部のマンガン酸化物中ではMn<sup>4+</sup>の代わりにMn<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>への置換が生じているため鉱物学的にマンガン酸化物の酸化状態は複雑であるとされる(MCKENZIE, 1989)。高いクロム酸化を示す一部の土壌に比べ, 黒ボク土では相対的にマンガン酸化物は低い酸化状態にある可能性が考えられる。また, OSCARSONら(1983b)はアルミニウム酸化物, 鉄酸化物または炭酸カルシウムでマンガン酸化物を被覆するとメタ亜ヒ酸(HAsO<sub>2</sub>)からのヒ酸への酸化反応は抑制されることを指摘した。FENDORFら(1993)はマンガン酸化物にAl<sup>3+</sup>を添加するとpH4以上でクロム酸化反応が阻害され, pH5ではCr(VI)生成量が1/10になることを報告した。この原因としてマンガン酸化物表面でアルミニウム水酸化物が沈殿生成し, マンガン酸化物表面の反応性が低下したと推察している。大塚(1980)

は黒ボク土中の鉄, マンガン小粒団塊(ピソライト)を分析し, 中心に黒褐色の核を有し火山性と推定されるピソライトの中心にはマンガンが濃縮し, その外縁部にはアルミニウムが多量に存在することを見出した。これらのことを考慮すると, 黒ボク土, 軽石, 火山灰の土壤酸化能が特異的に低い理由として, これら試料中のマンガン酸化物表面がアルミニウムや鉄の水酸化物または酸化物で被覆されている可能性が考えられる。

一方, 環境的視点からみると, Cr(III)によって土壤が汚染された場合, 黒ボク土ではCr(VI)が生成し難く, 環境への影響は他の土壤にくらべ低いことが示唆される。また, 次章で記述する腐植の生成に関して, 黒ボク土はマンガン酸化物による腐植生成作用はほとんどないと考えられる。

### 要 約

- 1) 土壤マンガン酸化物に起因する土壤酸化能を評価するために性質の異なる3点の土壤(黒ボク土A層, 黒ボク土B層, 暗赤色土)を用いて, 土壤にCr(III)を添加した際のCr(VI)生成量を指標として, 土壤によるクロム酸化の最適条件を検討した。その結果, 共存陰イオン種によってCr(VI)の生成量, 挙動は異なった。リン酸イオンではCr酸化の阻害が認められ, これはマンガン酸化物表面でリン酸が配位子交換反応で強く吸着したことに起因すると推察した。一方, 硝酸イオンおよび酢酸イオンでは生成したCr(VI)の土壤吸着を充分抑制できず, 硫酸イオンが共存イオンとして適当であると判断した。
- 2) 初期pH 2.3 ~ 5の範囲および添加Cr(III)濃度0.1 ~ 20 mmol L<sup>-1</sup>の範囲でクロム酸化実験を行い, pH 4.5および3 mmol L<sup>-1</sup>がそれぞれ, 供試土壤におけるクロム酸化の最適pHおよび最適Cr(III)濃度であることを明らかにした。土壤へのCr(III)の添加後, 5 ~ 45分の範囲においてCr(VI)の生成速度はそれぞれの土壤において一次反応速度式で表現された。この反応時間内における添加Cr(III)濃度の変化は極めて小さいため, 反応速度は一定であると推定し, 反応時間として30分を採用した。
- 3) 上記の最適クロム酸化条件下(300 mmol L<sup>-1</sup>硫酸および100 mmol L<sup>-1</sup>酢酸を含む3 mmol L<sup>-1</sup>塩化クロム溶液(pH 4.5), 土:液 = 1:10)において, 各種土壤, 軽石および火山灰のクロム酸化能を評価し, 黒ボク土とその他の土壤を対比させて検討した。黒ボク土およびその他の土壤とともに, クロム酸化能は易還元性マンガ

と相関を示したが, 黒ボク土, 軽石および火山灰の酸化能は他の土壤に比べ特異的に低い値となった。

- 4) 以上, 土壤マンガン酸化物の酸化能評価法を確立し, この方法により黒ボク土においては土壤マンガン酸化物の酸化能が低いことを明らかにした。また, このことはCr(III)に由来する環境汚染の危険性が黒ボク土では相対的に低いこと, 黒ボク土の腐植生成に対するマンガン酸化物の寄与が少ないことを示唆するものと考えられた。

### Ⅲ 土壤マンガン酸化物による触媒的機能 - フェノール酸を対象として -

土壤に加えられた動植物遺体は様々な化学反応を経て, 一部は腐植として残留していく。腐植の生成に関しては多数の仮説が提案されているが, FELBECK (1971) はそれらの説を, 化学的重合説, 植物質変成説, 微生物合成説, 細胞自己消化説の4群に大別した。これらの説のうち, 化学的重合説に関しては土壤粘土鉱物による触媒的作用が指摘されている。WANGら(1986)は, 土壤粘土鉱物がフェノール化合物の酸化重合反応を触媒し, 腐植物質の非生物的生成に重要な役割を果たしていることを指摘した。また, SHINDOら(1982, 1984, 1985)は粘土鉱物によるフェノール化合物の酸化を解析し, 特にマンガン酸化物が最も強い酸化能を示すことを明らかにした。従って, 土壤マンガン酸化物によるフェノール化合物の酸化は環境中における腐植生成に関して重要な反応であると考えられる。しかし, 既存の研究の多くは合成マンガン酸化物による酸化重合反応を対象としており, 実際の土壤を用いた研究はLEHMANNら(1987)等があるが, 数少ない。特に多種類の土壤を用いて, 土壤マンガン酸化物による酸化反応を解析した報告はこれまでに見あたらない。研究報告の少ない理由として, 土壤では酸化と同時に吸着も生じるために反応が複雑となること, そしてこの事とも関連するがマンガン酸化物の酸化能を評価するための適切な指標が土壤に適用されてこなかったこと, が考えられる。環境中におけるマンガン酸化物の作用を解明するためには, 実際の土壤を用いた研究が不可欠である。マンガン酸化物による土壤の酸化能を評価するために, 土壤へCr(III)を添加した際のCr(VI)生成量で土壤の酸化能を評価するクロム酸化法がこれまでに提案されている(BARTLETT, 1988)。しかし, これを土壤酸化能の指標として土壤と有機物との酸化反応に適用した研究はこれまでに報告されていない。本法

を活用することで、フェノール化合物に対する土壌の酸化反応を指標化し、酸化・吸着に大別した解析が可能になると期待される。

一方、BARTLETTら(1979)は風乾によって土壌のクロム酸化量が減少することを報告した。本研究においてはクロム酸化能の低下は土壌マンガン酸化物の酸化能の低下を示唆すると考え、フェノール化合物に対する酸化反応も低下すると予想した。室内実験では操作性の点から通常、風乾土が使用される。また、環境中において土壌乾燥が進むと下層土からの水分の毛管上昇が途切れ、特に表層土は極端な乾燥を示すことがある。以上のような実験室での風乾処理や、環境中における土壌乾燥はフェノール化合物の酸化反応、腐植生成反応に対して影響を及ぼしている可能性があるが、このような視点からの既存の研究報告はない。フェノール酸等の有機物に対する土壌酸化能が乾燥によってどのように変化するか明らかにする必要がある。

本章ではクロム酸化法が土壌によるフェノール酸の酸化反応に対する適切な指標となること、クロム酸化法を適用することにより黒ボク土は吸着型、その他の土壌は酸化型に大別できることを明らかにした。また、土壌乾燥がフェノール酸の酸化反応に及ぼす影響について、土壌とフェノール酸の反応性の変化およびクロム酸化法による土壌酸化能の変化から検討した。

### 1 土壌マンガン酸化物によるフェノール酸の酸化反応 (MAKINOら 1996)

ここでは多数の土壌を用いて土壌の種類の違いと土壌マンガン酸化物によるフェノール酸の酸化反応との関係について解析した。

#### (1) 材料および方法

##### 1) 供試土壌

表2の黒ボク土、グライ低地土、灰色低地土、低地水

表2 供試土壌の特性

土壌No	層位	pH(H <sub>2</sub> O)	pH(KCl)	全炭素 Fe <sub>o</sub> Al <sub>o</sub> Fe <sub>p</sub> Al <sub>p</sub> Fe <sub>d</sub> 粘土含量 土壌酸化能							粘土鉱物組成*						土壌分類**	土壌分類***	採取地点			
				10 <sup>2</sup> kg kg <sup>-1</sup>							(mg Cr L <sup>-1</sup> )											
											Kl	Sm	Vt	Cl	It	All*						
<b>黒ボク土A<sup>1)</sup></b>																						
1	Ap	5.81	5.14	5.5	1.31	2.50	0.56	0.94	2.20	31.8	0.000	±				+++	Hapludand	黒ボク土	福島県福島市			
2	Ap	5.05	4.28	10.1	2.00	5.09	0.59	1.66	2.64	39.5	0.000	±				+++	Melanudand	厚層黒ボク土	熊本県西合志町			
3	Ap	5.79	4.94	8.3	1.43	5.08	0.28	1.04	1.66	39.7	0.000	±				+++	Melanudand	厚層黒ボク土	栃木県鹿沼市			
4	Ap	6.80	6.20	5.6	1.56	4.56	0.11	0.50	2.03	37.9	0.000	±				+++	Hapludand	厚層黒ボク土	栃木県宇都宮市			
5	Ap	5.11	4.28	7.1	0.81	1.67	0.79	1.53	1.36	24.7	0.003	±		±			Melanudand	厚層アロフェン黒ボク土	宮城県鳴子町			
6	Ap	5.39	4.57	7.3	0.99	2.95	0.39	1.03	1.17	17.9	0.010					+++	Melanudand	厚層黒ボク土	鹿児島県串良町			
<b>黒ボク土B<sup>2)</sup></b>																						
7	Ap	6.16	5.38	3.5	1.77	4.11	0.07	0.41	2.93	44.0	0.000	±		±		+++	Hapludand	普通黒ボク土	茨城県つくば市			
8	Ap	5.37	4.94	3.4	2.08	4.73	0.09	0.43	3.13	24.1	0.014	±				+++	Hapludand	普通黒ボク土	茨城県谷和原村			
9	B2	6.06	5.48	1.4	2.60	7.80	0.05	0.32	2.57	43.0	0.002	±		±		+++	Hapludand	普通黒ボク土	茨城県つくば市			
10	B2	5.50	4.80	0.9	1.45	2.84	0.05	0.39	2.57	29.1	0.000	+	±			+++	Hapludand	黒ボク土	福島県福島市			
11	B2	5.92	5.36	0.9	2.20	3.88	0.07	0.26	3.51	29.3	0.030	±			+	+++	Hapludand	厚層黒ボク土	栃木県宇都宮市			
12	B2	5.81	5.39	1.8	1.95	5.21	0.04	0.37	2.99	29.7	0.020	±				+++	Melanudand	厚層黒ボク土	栃木県鹿沼市			
<b>その他の土壌<sup>3)</sup></b>																						
13	Ap	6.63	5.41	1.0	0.54	0.11	0.17	0.04	0.90	15.5	0.000	+	+++	+	+		Endoaquent	表層灰色グライ低地土	秋田県大湯村			
14	Ap	6.00	4.71	1.5	0.40	0.39	0.14	0.13	1.19	15.1	0.004	++		++	±	++	Hydraquent	普通灰色低地土	東京都日野市			
15	Ap	6.47	5.65	0.7	0.33	0.06	0.14	0.02	0.46	15.2	0.116	++		±	+		Haplaquept	灰色化低地水田土	香川県善通寺市			
16	Ap	5.62	4.56	1.1	0.24	0.07	0.24	0.05	0.37	13.4	0.021	++		±	+		Hydraquent	普通灰色低地土	香川県高松市			
17	Ap	5.53	4.61	2.0	0.61	0.47	0.32	0.25	1.57	30.0	0.022	++		±	±	±		普通灰色低地土	福岡県筑後市			
18	Ap	7.45	6.59	1.3	0.33	0.21	0.08	0.04	1.70	39.4	0.038	++	+	±	++		Eutrochrept	陸成未熟土	沖縄県南風原町			
19	Ap	6.31	5.08	1.2	0.50	0.22	0.25	0.15	1.08	22.1	0.290	++		+	±		Udifluent	普通褐色低地土	福島県郡山市			
20	Ap	7.21	6.13	2.1	0.65	0.22	0.12	0.03	0.80	27.6	0.057	±	+++				Udifluent	普通褐色低地土	秋田県秋田市			
21	Ap	5.58	4.37	2.4	1.09	0.51	0.54	0.47	1.41	27.8	0.005	++		++	±		Udifluent	普通褐色低地土	山形県新庄市			
22	Ap	5.73	5.26	2.0	0.33	0.16	0.13	0.09	0.68	7.7	0.009	+++		+	+		Dystrochrept	山地黄色土	香川県善通寺市			
23	Ap	6.91	6.09	0.3	0.10	0.08	0.05	0.06	0.38	9.9	0.016	+++		+	+		Dystrochrept	山地褐色森林土	広島県福山市			
24	A1	5.45	4.15	1.0	0.15	0.13	0.03	0.05	0.57	7.0	0.035	++			+++		Dystrochrept	山地褐色森林土	茨城県八郷町			
25	Ap	5.85	4.60	1.7	0.74	1.33	0.27	0.42	1.96	27.2	0.166						Dystrochrept	山地褐色森林土	宮城県名取市			
26	Ap	6.31	4.92	2.1	0.45	0.26	0.17	0.14	1.69	26.0	1.045						Dystrochrept	山地褐色森林土	宮城県名取市			
27	Ap	6.94	5.76	0.7	0.27	0.09	0.10	0.04	0.80	11.4	0.786	++					Dystrochrept	山地褐色森林土	福島県郡山市			
28	A1	5.62	4.67	2.6	0.22	0.13	0.09	0.06	0.64	16.1	0.025	++		+	+		Dystrochrept	山地黄色土	香川県善通寺市			
29	Ap	4.66	3.65	4.1	0.57	0.40	0.38	0.23	0.57	21.1	0.000	+	++		±	±	Dystrochrept	灰色台地土	新潟県大島村			
30	Ap	4.55	3.85	0.1	0.05	0.09	0.14	0.08	8.29	21.7	0.001	++		±	++		Hapludult	普通赤色土	沖縄県東村			
31	Ap	6.36	5.39	0.7	0.46	0.28	0.10	0.11	2.33	39.0	0.429	++			±		Hapludult	普通赤色土	愛知県豊橋市			
32	Ap	7.27	5.92	1.0	0.32	0.27	0.17	0.11	3.97	35.5	1.031	+					Hapludalf	石灰型暗赤色土	沖縄県玉城村			

\*; Kl; カオリン鉱物 Sm; スメクタイト Vt; パーミキュライト Cl; クロライト It; イライト All; アロフェン

1); 黒ボク土A(高炭素含量, 高Fe<sub>o</sub>グループ) 2); 黒ボク土B(低炭素, 高Fe<sub>o</sub>グループ) 3); その他の土壌

\*\* ; 農耕地土壌分類(農耕地土壌分類委員会1995)による分類 \*\*\*; Soil taxonomy (Soil Survey Staff 1992)による分類

田土, 陸成未熟土, 褐色低地土, 黄色土, 褐色森林土, 灰色台地土, 赤色土, 暗赤色土の計8種の土壤群(農耕地土壤分類委員会 1995)を含む32点の土壤試料を用いた。土壤試料は風乾し, 孔径2mmのふるいを通した後, 以下の実験に用いた。

## 2) 供試フェノール酸

フェノール酸としてフェルラ酸(3-methoxy-4-hydroxycinnamic acid), パニリン酸(3-methoxy-4-hydroxybenzoic acid), パラヒドロキシ安息香酸(p-hydroxybenzoic acid)を用いた(図12)。これらのフェノール酸は稲ワラやその分解産物に多く含まれる一般的な天然物質である(KUWATSUKAら, 1973)。合成マンガ산화物(ハウスマンナイト)をもちいた予備的な酸化実験では, これら3種のフェノール酸の酸化され易さはフェルラ酸>パニリン酸>>パラヒドロキシ安息香酸の順序となり, 特にパラヒドロキシ安息香酸はほとんど酸化されなかった。また, これらのフェノール酸は10 mmol L<sup>-1</sup>の塩化カルシウム溶液を抽出剤として用いたブランク実験では1)の各供試土壤全てにおいて検出されなかった。



図12 供試したフェノール酸の化学式

## 3) 土壤の化学的特性

土壤pH(土壤:水または1 mol L<sup>-1</sup>KCl溶液 = 1:2.5)はガラス電極によるpHメータを用いて測定した。土壤の全炭素は乾式燃焼法で測定した。酸性しゅう酸アンモニウム溶液抽出Al (Al<sub>a</sub>), Fe (Fe<sub>a</sub>) およびSi (Si<sub>a</sub>)はBARTLETTら(1981), ピロリン酸ナトリウム溶液抽出Al (Al<sub>p</sub>) およびFe (Fe<sub>p</sub>)はSCHUPPLIら(1983), 並びにジチオナイト-クエン酸-重炭酸ナトリウム抽出Fe (Fe<sub>d</sub>)はMEHRAら(1960)に従って行った。Al, FeおよびSiの量はICP発光法によって測定した。土壤の酸化能はBARTLETT(1988)の方法, すなわち, 3価のクロムを土壤に添加した後生成してくるCr(VI)の量で測定した。粘土鉱物含量はピペット法で測定した。粘土鉱物組成については結晶性粘土鉱物をX線回折で同定し, アロフェンをSi<sub>0</sub>含量から推定した。

## 4) 土壤とフェノール酸の反応

乾土換算5gの試料を遠沈管に入れ, 24時間後にpH6となるように塩酸または水酸化ナトリウムを加えた10 mmol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>溶液36 mLを加え, 24時間, 断続的に振とうを行った。24時間後に10 mmol L<sup>-1</sup>のCaCl<sub>2</sub>を含む3種類のフェノール酸溶液(1 mmol L<sup>-1</sup>, pH6)4 mLおよびクロロホルム0.28 mLを添加した。クロロホルムは微生物活性を抑制するために添加した。予備実験においてフェノール酸の残存率は反応3時間ではクロロホルム添加の有無で変化しなかったが, 反応24時間ではクロロホルム無添加で残存率0%となった。従って, クロロホルムの添加は微生物活動を抑制し, かつ土壤によるフェノール酸の吸着・酸化反応に影響を与えないものと判断した。フェノール酸を添加後25 で振とうし, 1時間後にフェルラ酸反応液を, 3時間後にパニリン酸およびパラヒドロキシ安息香酸反応液を, 24時間後に全フェノール酸反応液を採取し, 0.2 μmのメンブランフィルターでろ過した。フェノール酸は次に示す分析条件で液体クロマトグラフィー(HPLC)(日本分光製)を用いて定量した。カラム: ODS-80TS, 溶離液: 水:メタノール:酢酸 = 49:50:1, 流速: 1.0 mL min<sup>-1</sup>, 検出: UV検出器, 波長254 nm。添加したフェノール酸の残存率(RPA)は次の式で計算した。

$$RPA(\%) = (Q_p / Q_i) \times 100$$

ここで, Q<sub>p</sub>は試料液中の各フェノール酸濃度を土壤の水分含量で補正した値(mmol L<sup>-1</sup>), Q<sub>i</sub>は添加した各フェノール酸濃度(mmol L<sup>-1</sup>)である。また各反応液中のマンガノ濃度をフレイム原子吸光法(島津製 AA-680)で測定した。

## 5) フェノール酸残存率と溶存炭素残存率の関係

10 mmol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>溶液を含む1 mmol L<sup>-1</sup>, pH6の各フェノール酸溶液50 mLを串良土壤(表2, No.6), 宇都宮B土壤(No.11), 日野土壤(No.14), 玉城土壤(No.32)の各土壤5gに添加した。土壤分類名は表2に記載のとおりで, ここでのグループ別ではそれぞれ黒ボク土A, 黒ボク土B, その他の土壤2点である。これを25 で振とうし, 30分, 1時間, 4時間後に各4 mLずつ試料を採取して, 0.2 μmのメンブランフィルターでろ過した。ろ液中のフェノール酸および溶存有機態炭素含量をそれぞれHPLC, TOC分析器(島津製 TOC-5000)で定量した。フェノール酸残存率は上式にしたがって算出し, 溶存有機態炭素の残存率(RTOC)は次式を用いて計算した。

$$RTOC(\%) = \{(Q_s - Q_b)/(Q_i - Q_b)\} \times 100$$

ここで、 $Q_s$ は試料液中の溶存有機態炭素濃度を土壌の水分含量で補正した値 ( $\text{mg L}^{-1}$ )、 $Q_i$ は添加した各種フェノール酸液中の溶存有機態炭素濃度 ( $\text{mg L}^{-1}$ )、 $Q_b$ はブランク液 ( $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  溶液による各土壌からの抽出液)中の溶存有機態炭素濃度を土壌の水分含量で補正した値 ( $\text{mg L}^{-1}$ )である。また、玉城土壌にフェルラ酸を上記の条件で反応させたときの反応後のろ液およびブランクとしてフェルラ酸溶液を以下に示す条件でゲルろ過クロマトグラフィーにかけてクロマトグラムを作成した。カラム：G3000PW-XL (東ソー製)、溶離液： $0.2 \text{ mol L}^{-1}$ リン酸ナトリウム、流速： $0.7 \text{ mL min}^{-1}$ 、検出：UV検出器、波長230nm。

## (2) 結果および考察

### 1) 土壌特性

表2に本研究で使用した土壌の特性を示した。黒ボク土A中の全炭素含量は他の土壌に比べ高い値であり、 $\text{Al}_o$ および $\text{Fe}_o$ 含量は黒ボク土AおよびBでその他の土壌と比較して高い値となった。クロム酸化のレベルは黒ボク土において $0 \sim 0.03 \text{ mg Cr(VI)L}^{-1}$  (平均 $0.006 \text{ mg Cr(VI)L}^{-1}$ )と低い値を示した。特に黒ボク土Aではほとんど土壌酸化能は認められなかった。対照的に、その他の土壌ではクロム酸化のレベルは $0 \sim 1.045 \text{ mg Cr(VI)L}^{-1}$ と様々であるが、平均値は $0.205 \text{ mg Cr(VI)L}^{-1}$ と高い値を示した(表2)。本章の実験は第 4章で示した最適なクロム酸化条件を確立する以前に行っているため、BARTLETTら(1988)が提案した方法で土壌酸化能を評価したが、第 4章で記したようにクロム酸化の最適条件下においても黒ボク土の酸化能は特異的に低い値となった。

前述のように $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{CrO}_4^{2-}$ の酸化還元電位はマンガンと鉄の間にあり、熱力学的にCr(III)はマンガン酸化によって酸化され得るが、鉄酸化物には酸化されない。BARTLETTら(1979)はpH 9以上では溶存酸素によってCr(III)が酸化されると報告しているが、一般的な土壌ではpH 9以上とはならない。また、本実験での反応時間は短時間であるため微生物によるクロムの酸化は関与していないと考えられる。土壌中ではクロム酸化はマンガン酸化物の還元によって生じるとされており(BARTLETT, 1988; SPARKS, 1988)、クロム酸化法は土壌マンガン酸化物に起因する酸化(触媒的)活性を評価しているといえる。

一方、本章の冒頭でも記載したように、Mn(VI)酸化物は鉄、アルミ、シリカ酸化物に比べ、フェノール化合物に対して顕著な酸化重合作用を示し(SHINDOら, 1984)、この酸化重合反応は土壌中でも生じることが報告されている(LEHMANN, 1987)。従って、土壌中でマンガン酸化物はCr(III)およびフェノール酸等の有機物に対する酸化剤として作用していることになり、クロム酸化法はフェノール酸等に対する土壌の非生物的酸化能を評価するのに有効であると考えられる。特に、土壌中のマンガン酸化物の酸化状態は非常に複雑であり(MCKENZIE, 1989)、マンガン1原子あたりの酸化活性は様々であるため、フェノール酸添加に伴うマンガンの溶出量や土壌の易還元性マンガン含量よりもクロム酸化法は土壌酸化能の適切な指標となると予想される。

全土壌について各土壌特性値と各種フェノール酸の残存率との相関関係を予備的に解析したところ、フェルラ酸およびバニリン酸残存率では各土壌特性との明確な相関が認められなかった(表3)。土壌では酸化反応と同時に吸着反応も生じるため、土壌の酸化反応を明確にするためには、土壌特性に基づいていくつかの土壌グループに分ける必要がある。SHINDOら(1976)はフェノール酸の吸着が有機態炭素含量と相関することを報告している。また、パラヒドロキ安息香酸は結晶性鉄鉱物であるゲータイトやヘマタイトに比べ土壌の $\text{Fe}_o$ に相当するフェリハイドライトに多く吸着する(KUNGら, 1989)。そこで、土壌の化学的特性の観点から、高炭素含量・低土壌酸化能の黒ボク土A(黒ボク土A層土)、高 $\text{Fe}_o$ 含量・低土壌酸化能の黒ボク土B(主に黒ボク土B層土)、黒ボク土以外の土壌(その他の土壌)の3つのグループに分類し、各グループにおいて土壌特性とフェノール酸残存率との関係を解析することとした。

### 2) フェノール酸の残存率

#### a. 黒ボク土A

フェノール酸残存率は黒ボク土Aグループで全炭素含量と負の相関を示したが、 $\text{Fe}_o$ 、 $\text{Al}_o$ 、 $\text{Fe}_d$ 、粘土含量およびクロム酸化量とは有意な相関が認められなかった(表3, 図13~16)。黒ボク土Aではクロム酸化がほとんど認められなかった(表2)ことから、フェルラ酸とバニリン酸含量の減少は吸着に起因し、マンガン酸化物による酸化反応の寄与は少なかったと考えられる。黒ボク土A層土は腐植含量が高く、更には腐植化度の高いA型腐植酸を多く含む(NANZYOら, 1993)ため、フェノール酸は土壌有機物に疎水的に結合したと推察される。

表3 各種土壌特性値とフェノール酸残存率との相関表(r)

	全炭素	Fe <sub>0</sub>	Al <sub>0</sub>	Al <sub>0</sub> + 1/2Fe <sub>0</sub>	Fe <sub>d</sub>	土壌酸化能	粘土含量
<b>パラヒドロキシ安息香酸</b>							
全土壌	0.626	0.882***	0.897***	0.901***	0.338	0.304	0.533
黒ボク土A	0.948***	0.249	0.224	0.231	0.124	0.055	0.073
黒ボク土B	0.227	0.881**	0.738	0.763	0.325	0.572	0.005
その他の土壌	0.460	0.456	0.465	0.501	0.382	0.010	0.353
<b>バニリン酸</b>							
全土壌	0.390	0.660	0.679	0.681	0.344	0.303	0.506
黒ボク土A	0.932***	0.423	0.351	0.366	0.318	0.173	0.289
黒ボク土B	0.440	0.877*	0.691	0.720	0.279	0.543	0.065
その他の土壌	0.137	0.047	0.112	0.100	0.201	0.830***	0.249
<b>フェルラ酸</b>							
全土壌	0.245	0.471	0.470	0.473	0.205	0.551	0.507
黒ボク土A	0.907**	0.333	0.429	0.424	0.106	0.064	0.254
黒ボク土B	0.221	0.873*	0.601	0.638	0.520	0.687	0.037
その他の土壌	0.109	0.184	0.216	0.223	0.061	0.858***	0.414

\*, \*\*, \*\*\*, はそれぞれ 5%, 1%, 0.1%水準で有意。

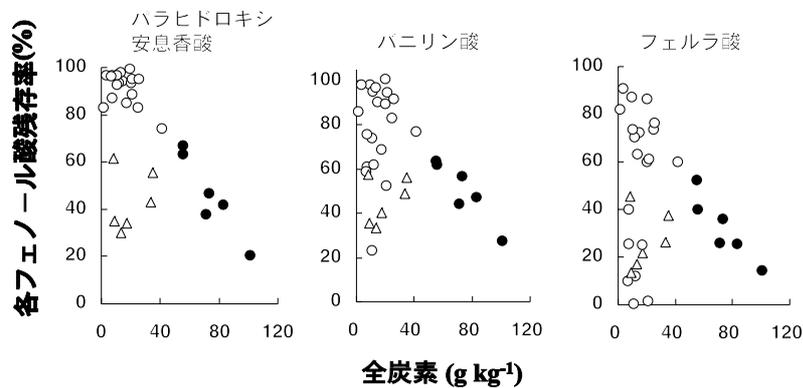


図13 土壌の全炭素含量と各フェノール酸残存率との関係  
黒ボク土A, 黒ボク土B, その他の土壌

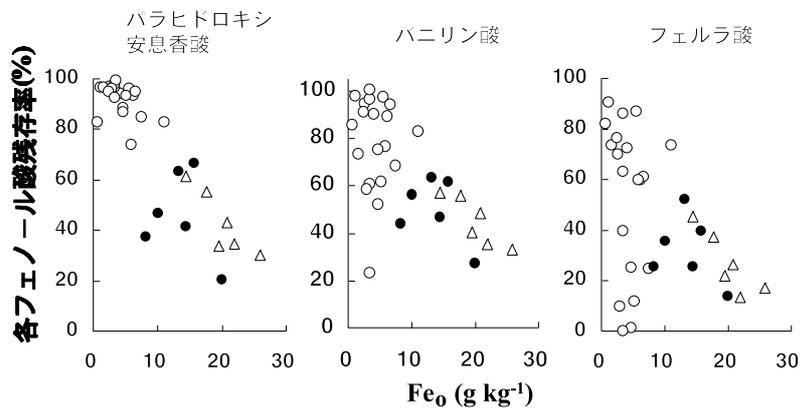


図14 土壌のFe<sub>0</sub>含量と各フェノール酸残存率との関係  
黒ボク土A, 黒ボク土B, その他の土壌

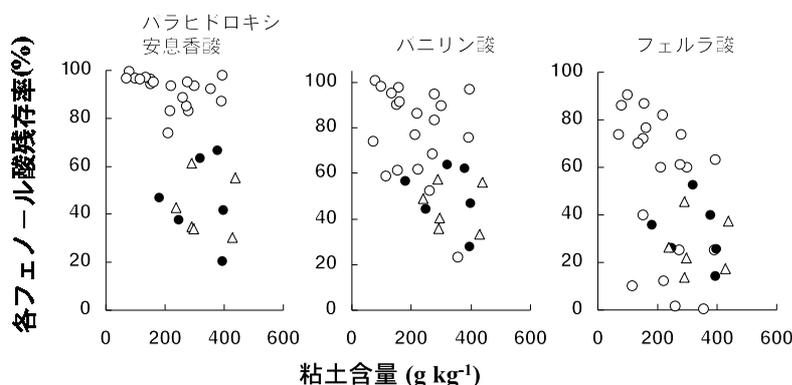


図15 土壌の粘土含量と各フェノール酸残存率との関係  
黒ボク土A, 黒ボク土B, その他の土壌

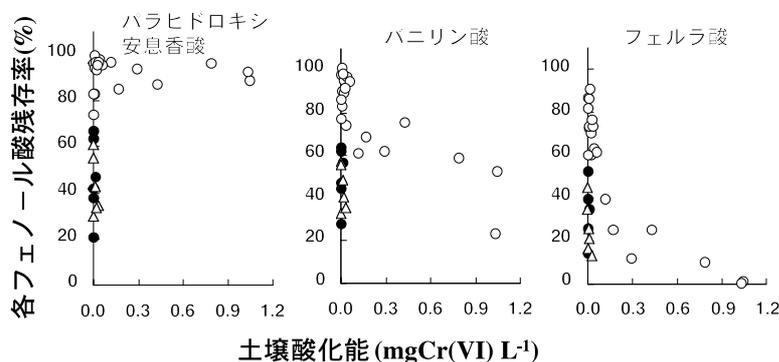


図16 土壌酸化能と各フェノール酸残存率との関係  
黒ボク土A, 黒ボク土B, その他の土壌

黒ボク土の重合度の高いA型腐植酸の生成機構については現在のところまだ不明な点が多い(大塚ら, 1994)。その主な生成機構としては(1)Rp型 P型 B型 A型腐植酸への進化説, (2)ポリフェノールの酸化重縮合説, (3)植物および土壌有機物の炭化説が提唱されている(本間ら, 1997)。これらのうちSHINDO (1992a) は(2)および(3)に関連してマンガン酸化物がヒドロキノン, レゾルシノール, フロログルシノール等のフェノール化合物を酸化重合し, A型腐植酸を生成することを報告している。また, SHINDO (1992b) は新鮮(降下)火山灰はフェノール化合物由来のA型腐植酸を生成させ, 酢酸ナトリウム-過酸化水素で火山灰を溶解処理してマンガン酸化物を選択的に除去するとヒドロキノンからの腐植物質生成量は顕著に低下することを見出している。しかし, 第 3 章に示したようにマンガン酸化物に起因する土壌酸化能(クロム酸化能)は黒ボク土および火山灰ともに低い値を示し, マンガン酸化物に起因する有機物に対する酸化活性は低いと考えられる。本章の結果でも黒ボク土Aおよび後述するように黒ボク土Bではフェノール酸は

酸化よりも吸着が主体と推察され, 上記の報告と異なる。この相違には酸化反応に使用したフェノール化合物の酸化され易さの違いが影響していると考えられる。すなわち, SHINDO (1992b) はフェノール化合物としてヒドロキノンを使用しているが, ヒドロキノンは易還元性マンガンの測定の際の還元剤として用いられるように還元力がフェルラ酸, バニリン酸と比較して高く, 土壌酸化能が低くても容易に酸化され得ると予想される。また, 黒ボク土のA型腐植酸生成にマンガン酸化物が大きく寄与しているならば, 高い酸化能を示した一部の黒ボク土以外の土壌もA型腐植酸の色を反映する黒色になるはずであるが, その土色は暗赤色~褐色である。従って, 黒ボク土においては腐植の原料がヒドロキノンに類似する性質を持たない場合には土壌マンガン酸化物によるA型腐植酸の形成作用は低レベルであると推察される。

b. 黒ボク土B

黒ボク土Bにおいてフェノール酸残存率はFe<sub>e</sub>含量と高い負の相関を示し, クロム酸化能および他の土壌特性とは有意な相関が認められなかった(表3, 図13~16)。

SHINDOら(1976)は本実験の結果と異なりフェノール酸残存率が遊離鉄含量とは相関を示さないと報告しているが、この相違は抽出方法の違いに起因すると考えられる。本実験ではFe<sub>e</sub>の抽出剤としてシュウ酸アンモニウムを用いているが、SHINDOら(1976)はヒドロサルファイトナトリウムとエチレンジアミン四酢酸を使用しその還元作用を利用して鉄を抽出している。前者は主にフェリハイドライトに由来する(CAMPBELLら, 1984)が後者は非晶質および結晶性の鉄を溶解するため本実験のFe<sub>d</sub>に相当する。更に、KUNGら(1989)はパラヒドロキシ安息香酸が結晶性鉄鉱物に比べ、フェリハイドライトに顕著に多く吸着することを報告しており、吸着に対してFe<sub>e</sub>画分が大きく寄与していることが示唆される。これらのため、SHINDOら(1976)の報告では遊離鉄含量とフェノール酸残存率が相関を示さなかったものと考えられる。また、フェノール酸残存率はAl<sub>o</sub>-Al<sub>p</sub>と相関が得られず、予備実験においても3種のフェノール酸はpH 6ではアロフェンにほとんど吸着しなかった。アロフェンまたはイモゴライトのような非晶質または準晶質の含水ケイ酸塩鉱物はフェノール酸の吸着に対して大きな寄与はしていないと考えられる。以上の結果および低いクロム酸化能から、黒ボク土Bでは土壤マンガン酸化物によるフェノール酸の酸化反応は低レベルにあり、フェノール酸は主にフェリハイドライトのような短距離秩序をもつ鉄鉱物表面に吸着されることによって減少すると考えられる。

黒ボク土Bにおいてもクロム酸化能は土壤へのCr<sup>3+</sup>またはCrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の吸着によって過小に見積もられている可能性はあるが、第 3章に示したように反応液中のCr(III)濃度を20 mmol L<sup>-1</sup>に高めた場合にも黒ボク土のクロム酸化能は低い値を示した。従って、仮に、黒ボク土でクロム酸化を過小に見積もったとしても、フェノール酸残存率に対する寄与は酸化より吸着が優勢と考えられる。

### c. その他の土壤

バニリン酸残存率(反応4時間)およびフェルラ酸残存率(反応1時間)は黒ボク土以外の土壤では土壤酸化能と有意な高い相関を示した(表3, 図16)。特にフェルラ酸では反応時間が1時間であるにも関わらず、反応時間が4時間のバニリン酸より土壤酸化能の影響が強かった。反応時間が24時間となると、0.1 mg Cr(VI)L<sup>-1</sup>を越える酸化能をもつ土壤ではフェルラ酸は検出されなくなった(図17)。また、バニリン酸残存率およびフェルラ酸残存率はFe<sub>o</sub>, Al<sub>o</sub>, Fe<sub>d</sub>, 粘土含量および全炭素含量とは相関を示さなかった(表3, 図13~15)。以上の結

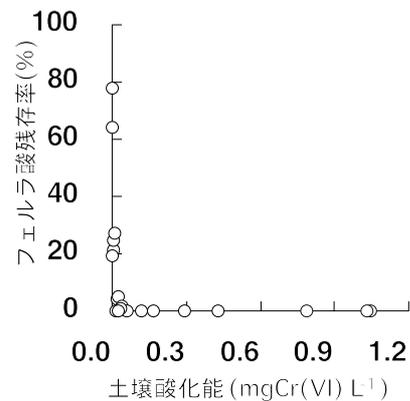


図17 土壤酸化能とフェルラ酸残存率との関係  
(黒ボク土を除く, 反応24時間)

果は、黒ボク土以外の土壤ではフェルラ酸およびバニリン酸が主に酸化反応によって消失していること、そしてクロム酸化法が有機物に対する土壤マンガン酸化物の活性評価に有効であることを示唆する。一方、SHINDOら(1976)はフェルラ酸残存率がアロフェン、モンモリナイト、カオリナイト質土壤において、有機態炭素含量と相関することを報告している。これらの結果の違いは、それぞれの研究で用いられた土壤の酸化能の違いが主因であると考えられるが、定量方法の相違による可能性も考えられる。すなわち、SHINDOら(1976)はフェノール酸をフォルリン法で定量しているが、この方法はフェノール性水酸基の量を定量している。このためフェノール酸が土壤によって酸化されて生じた酸化重合物のフェノール性水酸基も測定することになり、フェノール酸の減少として検出されなかったことが考えられる。

一方、クロム酸化能とパラヒドロキシ安息香酸残存率の間には相関が認められず、パラヒドロキシ安息香酸の大部分は溶液中に残存していた(図16)。以上のような3種のフェノール酸の反応性の違いはマンガン酸化物による酸化され易さの違いに起因すると考えられる。すなわち、本章の冒頭に記載したように、マンガン酸化物による酸化され易さの順は次のようになり、

フェルラ酸 > バニリン酸 >> パラヒドロキシ安息香酸

特に、パラヒドロキシ安息香酸はほとんど酸化されず、酸化能の強い土壤においても非生物的反応は吸着が主体となる。従って、パラヒドロキシ安息香酸の残存率が高くフェルラ酸およびバニリン酸がクロム酸化量と相関するという結果は、本実験で用いた黒ボク土以外の土壤ではフェノール酸に対する吸着能が低く、土壤マンガン酸化物による酸化反応がフェルラ酸・バニリン酸の残存率

の低下に大きく寄与していることを示唆する。ただし、本実験では供試しなかったが、チェルノーゼムのようなCaとの錯体形成による腐植を多量に含む土壌に関しては、酸化能よりも吸着能が寄与している可能性が考えられる。

3) フェノール酸残存率と溶存炭素残存率の比較

2)に示したように、土壌に加えられたフェノール酸の量は酸化または吸着によって減少した。吸着反応の場合、土壌に添加したフェノール酸の残存率と溶存炭素としての残存率は等しくなるのに対して、酸化反応では酸化生成物が土壌に吸着されなければ溶存炭素残存率の値はフェノール酸残存率より高くなると予想される。そこで、黒ボク土A(串良)およびB(栃木B)より各1点、その他の土壌から低酸化能の土壌1点(日野)、高酸化能の土壌1点(玉城)の計4点の土壌を用いてフェノール酸残存率と溶存炭素残存率の比較を行った。各フェノール酸残存率は串良、栃木B、日野の各土壌では溶存炭素残存率とほぼ等しい値を示したのに対し、玉城土壌ではフェルラ酸残存率は溶存炭素残存率より顕著に低い値となった(表4)。これらの結果よりクロム酸化能の低い土壌におけるフェノール酸の反応は主に吸着反応であり、高クロム酸化能の土壌におけるフェルラ酸の反応では何らかの酸化反応生成物が生じていること、そしてその酸化生成物の少なくとも一部は土壌に吸着せず、溶液中に存在していることが明らかとなった。

4) ゲルろ過クロマトグラフィーによるクロマトグラムの変化

図18に玉城土壌にフェルラ酸溶液を添加後の反応液

をゲルろ過クロマトグラフィーで分析した時の経時的なクロマトグラムの変化を示した。反応時間が進むにつれてフェルラ酸のピーク(図の )が減少し、高分子側に新たなピーク(図の および )が出現した。このことはフェルラ酸と土壌の反応によってフェルラ酸より分子量の大きな酸化重合物が生成したことを示す。一方、LEHMANNら(1987)は土壌マンガン酸化物によってフェノール酸が開裂することを報告しており、本研究でもフェルラ酸より低分子側にも新たなピークが検出された(図の )。従って、土壌マンガン酸化物とフェルラ酸との反応に関しては、酸化重合を通じた腐植前駆物質の生成とフェノール酸の非生物的分解の2種類の反応経路が考えられる。

5) マンガンの溶出

フェノール酸の添加に伴い土壌からのマンガンの溶出が認められ、溶出したマンガンの増加量はフェルラ酸>バニリン酸>パラヒドロキシ安息香酸の順となった(表5)。この順序はフェノール酸の酸化され易さと一致し、マンガンの溶出の点からも土壌マンガン酸化物によるフェルラ酸・バニリン酸の酸化反応が生じていることが明らかとなった。フェノール酸とのマンガン酸化物の反応に伴うマンガンの溶出という現象はこれまでの研究でも報告されており、STONEら(1984)はフェノール酸による合成マンガン酸化物の溶解を、LEHMANNら(1987)は土壌とシナピン酸を反応させた際にマンガンが溶出することを報告した。

また、表5に示すように土壌酸化能が低いにも関わらず黒ボク土でもマンガンの溶出が認められた。従って、黒ボク土においてもマンガン酸化物はフェノール酸を酸

表4 土壌に添加した各フェノール酸残存率と溶存炭素残存率との比較

土壌名	反応時間	フェルラ酸			バニリン酸			パラヒドロキシ安息香酸		
		30分	1時間	4時間	30分	1時間	4時間	30分	1時間	4時間
%										
串良 <sup>1)</sup>	フェノール酸	59.9	53.0	44.5	70.1	67.1	60.5	63.2	59.0	53.3
	溶存炭素	61.0	57.3	47.6	70.7	68.4	59.8	66.1	60.5	54.0
栃木 B <sup>2)</sup>	フェノール酸	47.5	40.2	28.0	58.5	56.8	50.9	58.3	55.2	52.0
	溶存炭素	50.1	46.6	38.5	59.1	55.0	47.6	57.9	53.7	49.0
日野 <sup>3)</sup>	フェノール酸	89.3	85.9	82.6	96.3	96.5	97.1	94.2	95.1	97.3
	溶存炭素	90.4	92.0	90.3	96.7	97.6	96.6	96.3	97.6	96.6
玉城 <sup>4)</sup>	フェノール酸	52.1	42.9	20.0	88.8	85.9	76.6	94.2	94.7	95.3
	溶存炭素	77.1	74.1	63.2	88.0	84.8	76.1	96.2	96.5	94.7

1); 黒ボク土 A                    3); 灰色低地土(低土壌酸化能)  
 2); 黒ボク土 B                    4); 暗赤色土(高土壌酸化能)

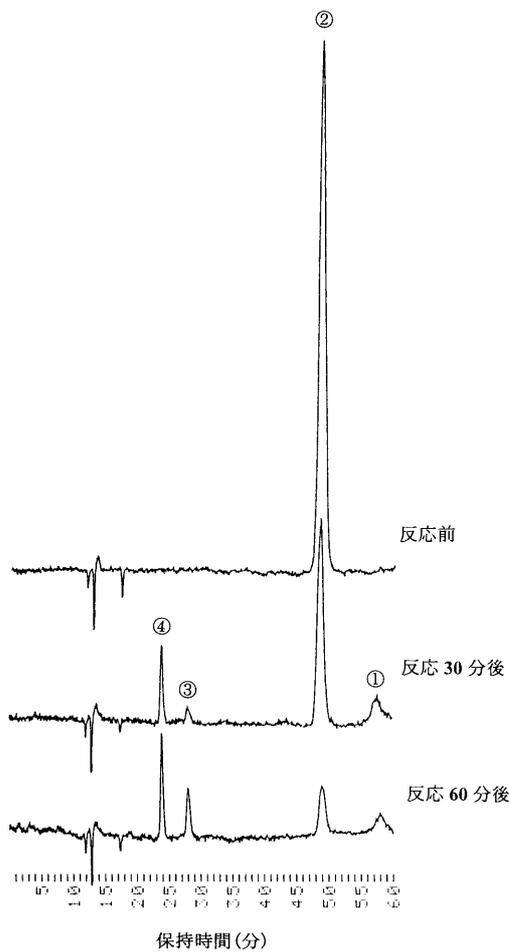


図18 玉城土壌との反応にともなうフェルラ酸溶液のゲル過クロマトグラムの変化  
低分子生成物, フェルラ酸, および高分子生成物

化していると推察される。第 4 章で記載したように土壌中のマンガン酸化物は多種多様であり、一部のマンガン酸化物中では  $Mn^{4+}$  の代わりに  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  への置換が生じているため鉱物学的にマンガン酸化物の酸化状態は複雑であることが報告されている (MCKENZIE, 1989)。こ

のことを考慮すると、黒ボク土で認められた、マンガンは溶出するが土壌酸化能としての活性は低い、現象の理由として黒ボク土のマンガン酸化物の酸化状態が低レベルにある可能性が考えられる。

以上のようにマンガン酸化物はフェノール酸を酸化して、自らは還元され、 $Mn(II)$ として土壌溶液中に溶出するが、多くは負荷電をもつ土壌表面に吸着し保持されると考えられる。そして  $Mn(II)$ は土壌溶液中の酸素 (ROSSら, 1981) 又は、微生物によって (WADAら, 1978), 再酸化される。以上のマンガンのサイクルにもとづいて土壌酸化能は環境中で維持されると推察される。この意味で土壌マンガン酸化物によって生じる土壌酸化能は一種の触媒的機能であるといえる。

## 2 フェノール酸の酸化反応におよぼす土壌乾燥の影響 (MAKINOら 1998b)

第一節ではマンガン酸化物に起因する土壌酸化能とフェノール酸の残存率との関係について解析し、土壌に添加したバニリン酸、フェルラ酸の残存率には土壌酸化能が大きく影響していることを明らかにした。一方、BARTLETT 氏 (1979) は風乾によって土壌 Aquic Udorthents) のクロム酸化量は減少することを報告している。従って、乾燥によって土壌の酸化能が低下することにより、フェノール化合物に対する酸化反応も低下する可能性が考えられる。そこで、本節では我が国の未風乾土および風乾土を用いて、フェノール酸の酸化反応に及ぼす風乾処理の影響を検討した。

### (1) 材料および方法

#### 1) 供試土壌

第一節で用いた土壌 (表2) のうち、黒ボク土として No. 1, 2, 4, 8, 10, 11, その他の土壌として No. 15, 16, 17,

表5 各フェノール酸の添加に伴う土壌からのマンガン溶出

		バラヒドロキシ安息香酸    バニリン酸    フェルラ酸		
		mg kg <sup>-1</sup>		
黒ボク土A	最大	0.48	4.50	11.1
	最小	0.00	1.24	2.29
	平均	0.15	2.77	5.97
黒ボク土B	最大	0.81	3.80	4.57
	最小	0.00	0.00	0.44
	平均	0.18	0.71	1.25
その他の土壌	最大	6.20	15.2	17.4
	最小	0.00	0.01	0.06
	平均	1.14	4.92	8.59

19, 22, 25, 26, 27, 31, 32の計16点の試料を使用した。新鮮な生の土壌試料を2 mmのふるいで通し、これを未風乾土とした。このふるい済みの未風乾土の一部を25℃、相対湿度約60%の室内で乾燥させ、そのまま風乾土として供試した。

## 2) 供試フェノール酸

第一節と同様にフェルラ酸 (3-methoxy-4-hydroxycinnamic acid), パニリン酸 (3-methoxy-4-hydroxybenzoic acid), パラヒドロキシ安息香酸 (p-hydroxybenzoic acid) の3種のフェノール酸を用いた。これらのフェノール酸は未風乾土、風乾土ともに10 mmol L<sup>-1</sup>の塩化カルシウム溶液を用いたブランク実験では検出されなかった。

## 3) 土壌のクロム酸化能

第一節と同様に風乾土および未風乾土の酸化能をBARTLETT (1988) の方法に従って行った。すなわち、3価のクロムを土壌に添加した後に生成してくる6価クロムの量で測定した。風乾土には、未風乾土と同量の水分含量となるように、Cr(III)添加前にあらかじめ超純水を加え、水分含量を補正した。

## 4) フェノール酸と土壌の反応

乾土換算5 gの風乾土または未風乾土を遠沈管に入れ、10 mmol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>溶液36 mLを加え懸濁液とした。これに10 mmol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>を含む各種フェノール酸溶液 (1 mmol L<sup>-1</sup>, pH6) 4 mLと、クロロホルム0.28 mLを添加した。クロロホルムは微生物活性を抑制するために添加した。フェノール酸を添加後25℃で振とうし、1時間後にフェルラ酸反応液を、3時間後にパニリン酸およびパラヒドロキシ安息香酸反応液を採取し、0.2 μmのメンブランフィルターでろ過した。ろ液中のフェノール酸の定量は高速液体クロマトグラフィーで行った。高速液体クロマトグラフィーの分析条件およびフェノール酸残存率の計算は第一節と同様に行った。

## (1) 結果および考察

### 1) 土壌のクロム酸化能

表6に土壌のクロム酸化能の結果を示した。クロム酸化能は風乾土で0 ~ 1.079 mg L<sup>-1</sup> (平均0.342 mg L<sup>-1</sup>), 未風乾土で0.023 ~ 1.356 mg L<sup>-1</sup> (平均0.220 mg L<sup>-1</sup>)となり、風乾土のクロム酸化のレベルは未風乾土に比べ有意に低い値となった (P = 0.01)。この風乾に伴う土壌のクロム酸化能の低下はこれまでも報告されている (BARTLETTら, 1979)。

第一節においてクロム酸化法はフェノール酸に対する土壌の非生物的酸化能を評価するのに有効であることが明らかとなった。従って、この酸化能の低下は風乾によってフェノール酸に対する土壌の酸化反応が低下することを示唆する。また、第一節でフェノール酸に対する反応性を黒ボク土AおよびBは吸着型、その他の土壌は酸化型に大別できたことから、本節でも同様の分類で解析することが妥当と考えられる。そこで、次項の2)では土壌の風乾処理に伴うフェノール酸の反応の変化を黒ボク土とその他の土壌に分けて考察することとした。

## 2) フェノール酸の反応

### a. 黒ボク土

クロム酸化能は風乾によって有意に低下したが、黒ボク土における風乾前後の各フェノール酸の残存率に有意な差は認められなかった (表6)。本章の第一節では黒ボク土におけるフェノール酸の反応は酸化反応ではなく吸着反応が主体となっていることを明らかにした。従って、本実験の結果は風乾処理によってはフェノール酸に対する土壌の吸着能は変化しないことを示唆する。このことはマンガン酸化物によって酸化を受けない、すなわち吸着反応がほとんどとなるパラヒドロキシ安息香酸において風乾にともなう残存率の変化がわずか3%であったことから支持される。HARADAら (1974) は黒ボク土において風乾にともなう陰イオン交換容量の増加を報告している。有機陰イオンであるフェノール酸は陰イオ

表6 風乾処理によるフェノール酸残存率および土壌酸化能の変化 (平均値)

	黒ボク土		その他の土壌	
	未風乾土	風乾土	未風乾土	風乾土
パラヒドロキシ安息香酸残存率 (%)	41.2	42.5	89.3	89.4
パニリン酸残存率 (%)	35.4	38.7	51.6	63.9 *
フェルラ酸残存率 (%)	15.0	23.2	13.1	32.4 **
土壌酸化能 (mgCr(VI)L <sup>-1</sup> )	0.077	0.018 *	0.545	0.364 **

\*, \*\*, はそれぞれ5%, 1%水準で有意。

ン交換容量の影響を受ける可能性もあるが、本研究では黒ボク土のフェノール酸吸着に関して風乾にともなう明確な変化は認められなかった。第一節でフェノール酸の黒ボク土A, および黒ボク土Bにおける残存率が、それぞれ全炭素含量および非晶質鉄含量と負の相関があり、これらへの吸着が示唆された。全炭素との相関は腐植への結合、すなわち疎水的吸着を示唆する。また、KUNGら(1989)によればパラヒドロキシ安息香酸はそのカルボキシル基を通じて鉄鉱物表面上に内圏錯体を形成して吸着する。従って、フェノール酸の主要な吸着メカニズムはイオン交換ではないと推察され、仮に風乾によって陰イオン交換容量の増加があったとしてもフェノール酸の吸着に大きな影響はなかったものと考えられる。

一方、有意差はないが、フェルラ酸およびパニリン酸の残存率は風乾処理によって若干高くなる傾向が認められた(表6, 図19)。特にフェルラ酸では未風乾土の残存率15.0%に比べ、風乾土では23.2%に上昇した。残存率の上昇はフェルラ酸>パニリン酸の順となり、マンガン酸化物による酸化され易さの順と一致した。黒ボク土におけるフェノール酸の反応は吸着が主体で土壤酸化能が低いためフェルラ酸、パニリン酸残存率に有意差としてあらわれないものの、風乾処理による土壤酸化能の低下はこれら残存率の上昇に寄与していると考えられる。

#### b. その他の土壤

パラヒドロキシ安息香酸残存率は未風乾土の89.3%に対して風乾土で89.4%とほとんど変化せず、風乾処理に伴う有意な変化は認められなかった(表6, 図19)。このことは黒ボク土と同様に、その他の土壤においても、フェノール酸に対する土壤吸着能が風乾の影響を受けないことを示唆する。またパラヒドロキシ安息香酸残存率が高い値を示したことから、黒ボク土と比較してその他の土壤の吸着能は相対的に低いと考えられる。

フェルラ酸およびパニリン酸の残存率は風乾処理によって高くなり(図19)、それぞれ有意水準 $P = 0.01$ , および $P = 0.05$ で有意であった(表6)。微生物活性は風乾によって強く影響を受けるため農薬の生物分解(OECD, 1995)またはバイオマスの測定(犬伏, 1992)の際には、新鮮な未風乾土または適切に保持された土壤(凍結または低温で保存された土壤)を使用しなければならないこと、風乾によって微生物数は顕著に低下すること(田中, 1974)、が報告されている。従って、フェノール酸に対する微生物分解活性が土壤の風乾処理で低下し、フェルラ酸、パニリン酸残存率が増加した可能性がある。しかし、本実験ではクロロホルム添加によって微生物活性を抑制しており、更にマンガン酸化物にほとんど酸化されないパラヒドロキシ安息香酸の残存率のみが風乾前後で変化していないため、微生物の影響は考えがたい。このため、マンガン酸化物に起因する非生物学的な土壤酸化能が風乾によって低下したために、フェルラ酸、パニリン酸残存率が増加したと判断した。

一方、黒ボク土以外の土壤において、未風乾土および風乾土のパニリン酸残存率とフェルラ酸残存率はそれぞれの土壤酸化能と相関を示した。未風乾土の回帰式(フェルラ酸またはパニリン酸残存率 vs. 土壤酸化能)と風乾土の同様の回帰式が統計的に併合できれば、未風乾土と風乾土の残存率は土壤酸化能を独立変数とした単一の回帰式の従属変数として表せることになる。そこで、黒ボク土以外の土壤の未風乾土と風乾土の各回帰式について統計的解析を試みた。

### 3) 統計的解析

フェルラ酸残存率は数点の未風乾土において0%となり、この反応時間(1時間)では一次回帰分析のための適切なデータを得るためには反応が早すぎると考えられ

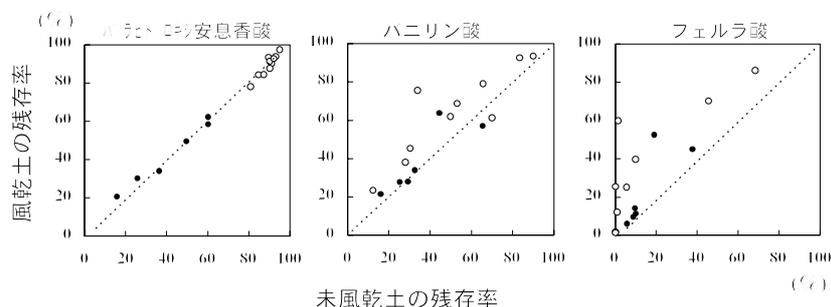


図19 土壤へのフェノール酸添加実験における未風乾土と風乾土の各フェノール酸残存率の変化  
黒ボク土, その他の土壤

る。そのため、土壌酸化能とフェノール酸残存率との関係の統計的解析には、バニリン酸のデータを使用した。バニリン酸残存率には吸着と酸化が同時に寄与しているため、解析には吸着の影響を除く必要があると思われる。しかし、吸着反応が主体となるパラヒドロキシ安息香酸の残存率は他の土壌で高い値となり、およそ85～95%となったことから(図19)、これら土壌の吸着能は低レベルで、かつほぼ等しいと想定した。KUNGら(1989)によれば、鉄鉱物へのフェノール酸の吸着反応は20分以内という短時間でほぼ平衡に達する。一方、酸化反応は吸着反応に比べ遅く、例えばクロムの酸化反応は第 章に示したように1次反応速度式で表される。従って、反応初期の吸着過程を経た後、バニリン酸の濃度は黒ボク土以外の土壌ではほぼ等しい値となると予想され、バニリン酸残存率に対する吸着の影響は無視できると考えられる。これらの考察に基づいて、以下の統計処理を行った。

まず、2)で述べたように未風乾土および風乾土における土壌酸化能とバニリン酸残存率の関係について、未風乾土は $y = b_0^{(1)} + b_1^{(1)}x$ 、風乾土は $y = b_0^{(2)} + b_1^{(2)}x$ 、の一次回帰式で表す。この2つの一次回帰式(未風乾土および風乾土)の間の有意差検定を川端(1978)に従い、回帰式に関する本実験結果の統計量(表7)を利用して行った。

回帰残差(Ve)の分散は $P = 0.4$ でも2つの回帰式の間で有意差を示さなかった。そこで、母分散 $\sigma^2$ は2つの回帰式で共通であると仮定し、次式を用いて2つの回帰式から併合したVe、すなわち $\sigma^2$ を計算した。

$$Ve = \frac{(n^{(1)} - 2)Ve^{(1)} + (n^{(2)} - 2)Ve^{(2)}}{n^{(1)} + n^{(2)} - 4} = \frac{Se^{(1)} + Se^{(2)}}{n^{(1)} + n^{(2)} - 4}$$

基本統計量に基づいて計算すると $Ve = 87.1$ となる。次

に回帰係数 $b_1^{(1)}, b_1^{(2)}$ が等しいとみてよいか否か検討する。この差の推定値の分散は

$$s[b_1^{(1)} - b_1^{(2)}] = V[b_1^{(1)}] + V[b_1^{(2)}] = \left[ \frac{1}{S_{xx}^{(1)}} + \frac{1}{S_{xx}^{(2)}} \right] \sigma^2$$

で与えられるから、この標準誤差の推定値は、

$$s[b_1^{(1)} - b_1^{(2)}] = \sqrt{(1/S_{xx}^{(1)} + 1/S_{xx}^{(2)})Ve} = 9.56$$

となり、下記の式よりt検定を行った。ここで自由度は $n^{(1)} + n^{(2)} - 4$ で表される。

$$t = \frac{b_1^{(1)} - b_1^{(2)}}{s[b_1^{(1)} - b_1^{(2)}]} = 0.430 < t(16, 0.6) = 0.535$$

結果、 $P = 0.6$ でも $b_1^{(1)}, b_1^{(2)}$ 間で有意差は認められず、 $b_1^{(1)} = b_1^{(2)}$ と表現できる。そこで、共通の回帰係数を次式の加重平均で求めた。

$$b_1 = \frac{b_1^{(1)}S_{xx}^{(1)} + b_1^{(2)}S_{xx}^{(2)}}{S_{xx}^{(1)} + S_{xx}^{(2)}} = \frac{S_{xy}^{(1)} + S_{xy}^{(2)}}{S_{xx}^{(1)} + S_{xx}^{(2)}} = -48.2$$

次にこの平行な回帰直線が完全に一致するか否かの検定を行う。このときの残差分散( $Ve^*$ )は下式より求めた。ここで自由度は $n^{(1)} + n^{(2)} - 3$ となる。

$$Ve^* = \left\{ S_{yy}^{(1)} + S_{yy}^{(2)} - b_1^2(S_{xx}^{(1)} + S_{xx}^{(2)}) \right\} / (n^{(1)} + n^{(2)} - 3)$$

となり、下記の式よりt検定を行った。

$$t = \frac{b_0^{(1)} - b_0^{(2)}}{\sqrt{\left\{ \frac{1}{n^{(1)}} + \frac{1}{n^{(2)}} + \frac{(x^{(1)} - x^{(2)})^2}{S_{xx}^{(1)} + S_{xx}^{(2)}} \right\} Ve^*}} = 0.870 < t(17, 0.3) = 1.069$$

結果、2つの式の切片は $P = 0.3$ でも有意差がなく、共通の切片が決定できた。以上の結果より、最終的に2つの回帰式は $y = 79.7 - 48.2x$ (図20)のように併合できた。

表7 クロム酸化量を独立変数、バニリン酸残存率を従属変数とした時の一次回帰に関する統計量

	圃場水分土	風乾土
標本の大きさ	$n^{(1)} = 10$	$n^{(2)} = 10$
クロム酸化量平均値	$x^{(1)} = 0.56$	$x^{(2)} = 0.36$
バニリン酸残存率平均値	$y^{(1)} = 51.6$	$y^{(2)} = 63.9$
クロム酸化量平方和	$S_{xx}^{(1)} = 2.41$	$S_{xx}^{(2)} = 1.57$
バニリン酸残存率平方和	$S_{yy}^{(1)} = 5912.4$	$S_{yy}^{(2)} = 4749.4$
積和	$S_{xy}^{(1)} = -112.3$	$S_{xy}^{(2)} = -79.8$
回帰式	$y = -46.5x + 76.9$	$y = -50.7x + 82.4$
残差平方和	$Se^{(1)} = 684.8$	$Se^{(2)} = 708.9$
分散	$Ve^{(1)} = 85.6$	$Ve^{(2)} = 88.6$

従って、黒ボク土以外の土壌における未風乾土および風乾土のパニリン酸残存率はクロム酸化能を独立変数とした単一の一次回帰式の従属変数として表現できることになり、風乾処理にともなうパニリン酸残存率の上昇は土壌マンガン酸化物の酸化能の低下に起因することが統計的に支持された。従って、本研究に適用したクロム酸化法は容易に酸化される有機物に対する土壌酸化能の評価、および風乾にともなうその酸化能の変化を解析するのに適当な手法であるといえる。ただし、フェルラ酸やハイドロキノンのような非常に酸化されやすい物質に適用するためには土壌への添加後の反応時間を短縮したデータを用いるか、または反応速度論的解析が必要であろう。

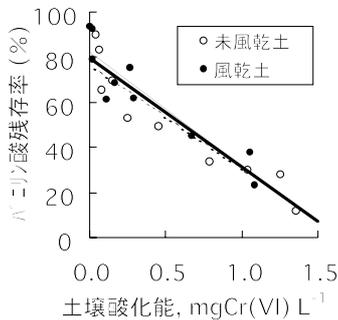


図20 土壌酸化能とパニリン酸残存率の回帰分析(黒ボク土を除く)  
 ---- 未風乾土の回帰直線,  
 —— 風乾土の回帰直線  
 ——— 統合された回帰直線

乾燥に伴う土壌酸化能の低下は容易に酸化されうる有機物の環境中における動態に影響する可能性がある。特に、土壌表面は乾燥しやすく、土壌表層に生物遺体が堆積していくことを考慮すると大きな影響があるものと考えられる。土壌における有機物の非生物的酸化を研究する際には風乾に伴う土壌酸化能の低下を考慮すべきであろう。乾燥にともなう土壌酸化能低下のメカニズムは明らかとなっていないが、風乾による水溶性有機物の増加が報告されており(弘法ら, 1969), この水溶性有機物がマンガン酸化物を溶解することで酸化能が低下するとも考えられる。この点については第 4 章で考察する。

## 要 約

本章ではクロム酸化法を各種土壌に適用してマンガン酸化物による土壌酸化能を評価することにより、フェノール酸に対して土壌は吸着型の黒ボク土と酸化型のその他土壌に大きく大別できること、クロム酸化法が土壌に

よるフェノール酸の酸化反応に対する適切な指標となること、を明らかにした。また、土壌乾燥がフェノール酸の酸化反応に及ぼす影響について、土壌とフェノール酸の反応性の変化およびクロム酸化法による土壌酸化能の変化から検討した。

- 1) クロム酸化法を各種土壌に適用してマンガン酸化物による土壌酸化能を評価することにより、フェノール酸の吸着・酸化と土壌の化学的性質(土壌型)との関係について検討した。フェノール酸は酸化されやすさの異なる3種類(フェルラ酸>パニリン酸>>パラヒドロキシ安息香酸)を供試した。
- 2) 黒ボク土ではクロム酸化法で測定した土壌酸化能は低い値を示し、土壌に添加したフェノール酸残存率と土壌酸化能との間には有意な相関は認められなかった。フェノール酸残存率は高炭素含量・低土壌酸化能の黒ボク土Aでは炭素含量と、そして高 $Fe_0$ 含量・低土壌酸化能の黒ボク土B(主にB層土)では酸性シュウ酸アンモニウム抽出の鉄( $Fe_0$ )と、高い相関が得られ、それぞれ土壌有機物および非晶質鉄鉱物への吸着が示唆された。黒ボク土におけるフェノール酸の残存率には土壌マンガン酸化物による酸化よりも吸着が大きく寄与していると推察された。その他の土壌におけるフェルラ酸およびパニリン酸の残存率は土壌酸化能と相関が認められ、土壌による酸化が主に寄与していると推察される。フェノール酸に対して土壌は吸着型の黒ボク土と酸化型のその他土壌に大きく大別できることが示された。
- 3) 以上のことはフェルラ酸残存率と溶存炭素残存率との比較からも明らかとなった。すなわち、黒ボク土Aおよび黒ボク土Bの土壌ではこれらはほぼ等しい値を示したのに対し、その他の土壌のうち高い土壌酸化能を示す土壌では、フェルラ酸残存率は溶存炭素残存率より低い値となった。また、このことからフェルラ酸の酸化反応による生成物の一部は反応液中に存在していることが示唆された。
- 4) 反応液のゲルろ過クロマトグラフィーによる分析結果から、酸化反応によって分子量の大きな酸化重合体と分子量の小さな分解産物の両者が生成していることが明らかとなった。また、フェノール酸の添加に伴い、フェルラ酸>パニリン酸>パラヒドロキシ安息香酸の順序でマンガンの溶出の増加が認められた。この順序はフェノール酸の酸化されやすさと一致し、マンガンの溶出の点からも土壌マンガン酸化物によるフェルラ酸・パニリン酸の酸化反応が生じていることが示され

- た。
- 5) 上記のフェノール酸および16種類の土壌を用いて酸化反応に及ぼす風乾処理の影響を検討した。黒ボク土、その他の土壌ともに風乾処理により土壌酸化能は有意に減少したが、黒ボク土では3種類のフェノール酸残存率全てにおいて有意な変化は認められなかった。黒ボク土では酸化より吸着反応が優勢なため風乾の影響が出なかったと考えられる。
- 6) その他の土壌におけるフェルラ酸およびバニリン酸残存率は風乾処理で有意に増加し、酸化されにくいパラヒドロキシ安息香酸では有意な変化は認められなかった。また、土壌酸化能とフェルラ酸、バニリン酸残存率との間には一回帰で有意な相関が得られた。さらに、その未風乾土および風乾土それぞれの一回帰式は統計的に単一回帰式に統合できた。
- 7) 以上の結果より風乾処理は土壌のフェノール酸に対する酸化能を低下させ、特に黒ボク土以外の土壌ではフェノール酸の残存率に有意な影響を与えることが明らかとなった。

#### IV 土壌乾燥に伴うマンガンおよびマンガン酸化物に吸蔵される重金属の形態変化

一般に土壌乾燥の土壌養分的効果は乾土効果といわれ、特に水田における落水（乾燥）に伴う無機化窒素量の増大の観点から論じられてきた（鳥山ら，1988；高橋ら，1994；斉藤ら，1994）。しかし、土壌の乾燥は有機態窒素の無機化のみではなく、その理化学性にも大きな影響を与えることが報告されている（川口ら，1969；久保田，1976；BARTLETTら，1980）。特にマンガンは酸化還元反応によりその形態が変化するため、乾燥による酸化還元電位およびpH変化の影響を最も受けやすい元素の一つである。乾燥処理に伴うマンガンの挙動は不明な点が多く、乾燥という酸化状態になるにもかかわらず風乾に伴う交換態マンガンの増加（LEEPER，1946；BOKEN，1952；BARTLETTら，1980）および易還元性マンガンの減少（GOLDBERGら，1984）との報告があるが、畑土壌においては酸化状態を維持するので風乾の影響は無いとする見解も出されている（小林，1983）。

マンガン酸化物はコバルト、銅、ニッケル、鉛、亜鉛等の重金属を強く吸着し（MCKENZIE，1989）、土壌中のマンガン結核には周囲の土層に比べ重金属が高濃度で濃縮されている（TAYLORら，1966）。従って、乾燥によりマンガン酸化物の形態変化が生じるならば、マンガン酸

化物に吸着または吸蔵されている重金属の挙動に大きな影響を及ぼすと考えられる。

近年、ICP発光分析機、ICP質量分析機の普及により、交換態または水溶態の重金属の多元素同時測定が行われるようになりつつある。これらの測定では操作性の簡便さから一般に風乾土を用いて行われることが多い。しかし、土壌の乾燥が重金属の挙動に及ぼす影響は明らかとなっていないため、得られた測定結果は現場での存在状態を必ずしも反映していない可能性がある。交換態または水溶態画分は作物に最も吸収されやすい画分であるが、その土壌中での存在量と作物の吸収量との関係を解析するには風乾処理の影響を明らかにしておく必要がある。土壌中の重金属の存在状態を決定する一つの方法として種々の抽出溶媒による逐次抽出法がしばしば用いられている（TESSIERら，1979；SHUMAN，1982；MILLERら，1986；定本ら，1994；岩崎ら，1996）。土壌中の重金属は厳密には各抽出溶媒で正確に分別定量されるような形態をしているわけではないが、風乾処理前後の各画分の変化は土壌乾燥の影響を反映していると考えられる。

また、上述の土壌乾燥に伴う交換態マンガン増加の研究の多くは実験室における風乾に焦点が当てられているが、東南部オーストラリアの極端に暑く乾燥した気象条件下で、野外で交換態マンガンが増加したとの報告もある（SIMANら，1974）。しかし、日本のような温暖湿潤気候下で交換態マンガンに関する土壌乾燥の効果が圃場で生じているか否かは明らかとなっていない。湿潤な気候条件下でも土壌はある程度は乾燥する。特に、環境中で土壌が乾燥する際には下層土からの水分の毛管上昇は次第に妨げられ、表層土は実験室における風乾と同程度の極端な乾燥を受けると推察される。この場合にはマンガンの形態が変化して交換態マンガンは増加する可能性がある。

本章では未風乾土と風乾土を用いて、風乾処理がマンガン、コバルト、亜鉛、銅の存在形態に及ぼす影響について逐次抽出法を用いて検討した。また、圃場条件下における交換態マンガン、交換態コバルトおよび交換態銅含量の変化を解析した。更に、これらの変化が生じる反応機構を解明するため、土壌抽出液に含まれるマンガン酸化物溶解物質を詳細に解析した。

##### 1 風乾処理が土壌のマンガン、コバルト、亜鉛、銅の存在状態に及ぼす影響（MAKINOら 1997）

ここでは3種類の土壌の未風乾土および風乾土に各種

抽出溶媒を用いた選択溶解逐次抽出法を適用してマンガン、コバルト、亜鉛、銅の化学形態別分析を行い、風乾処理がこれら重金属の化学形態の変化に及ぼす影響を検討した。

## (1) 材料および方法

### 1) 供試土壌

供試土壌として宮城県農業センター内で落水1カ月後に採取したグライ低地土(細粒質泥炭質グライ低地土, Fluvaquent), 同センター内の褐色森林土(細粒質山地褐色森林土, Dystochrept) および栃木県真岡市の黒ボク土(腐植質厚層黒ボク土, Melanudand)を用いた。採取した土壌を孔径2mmの円孔ふるいを通した後ビニール袋に入れて5℃で保存し、未風乾状態の土(未風乾土)として用いた。各未風乾土を乾土に換算して4gずつを内径約10cmのシャーレにとり、室温25℃、相対湿度約60%の室内に1カ月放置し、風乾処理した土(風乾土)として用いた。各シャーレの風乾土を遠沈管に移し、次に示す抽出処理を行った。

### 2) 化学形態別逐次抽出処理

水抽出法および逐次抽出法により供試土壌のマンガン、コバルト、亜鉛、銅の形態別含量を求めた。

水抽出：乾土4g相当の未風乾土および風乾土を遠沈管にとり、風乾土については未風乾土の含水比に水分調整した。再留水20mLを遠沈管に加え30分間振とう後、15000rpmで20分間遠心分離し、抽出液を得た。

逐次抽出：水抽出法と同様に含水比を調整した風乾土および未風乾土(乾土換算4g)を用いてMILLERら(1986)

の方法を一部改変した選択溶解処理による逐次抽出を交換態から行った。選択溶解に用いた抽出溶媒、その抽出時間、抽出形態を表8に示す。このうち有機物結合態、鉄酸化物吸蔵態および残さについては抽出処理を繰り返すことによる誤差を極力さけるため、マンガン酸化物吸蔵態から始めた抽出処理を別途行った。各抽出段階ともに抽出して遠心分離後、土壌コロイドの再分散を防ぐためピペットで上澄みを採取して抽出液を得た。

以上の抽出処理は水抽出、逐次抽出ともに4連で行った。得られた水抽出および各溶媒抽出液を0.2μmのメンブランフィルターでろ過し、ろ液中のマンガン、コバルト、亜鉛、銅含量をICP発光分析機(Fison社MAXIM)、またはICP質量分析機(セイコーインスツルメンツ社SPQ8000A)で測定した。抽出試薬のうちアンモニア、硝酸、酢酸、過塩素酸、硫酸は精密分析用を、塩酸ヒドロキシルアミンは有害金属測定用を、その他は特級を用いた。水は再留水を用いた。

## (2) 結果および考察

### 1) 土壌の理化学性

供試土壌の土性、pH、炭素含量、窒素含量および主要粘土鉱物を表9に示した。pH(H<sub>2</sub>O)およびpH(KCl)はともに風乾処理によりわずかに低下したが、大きな変化は認められなかった。

### 2) マンガンの形態変化

#### a. マンガンの存在形態

未風乾土および風乾土のマンガンの形態別結果を表10に示した。風乾処理に伴い各土壌ともに水溶態、交

表8 選択溶解・逐次抽出処理に用いた試薬および抽出条件

画分	試薬	土壌：溶液比	抽出条件
水溶態	再留水	1：5	30分振とう
交換態	1.0M硝酸アンモニウム (土壌pH(KCl)に調整)	1：10	30分振とう
酸可溶態	0.44M 酢酸 (pH2.6)	1：10	6時間振とう
マンガン酸化物吸蔵態	0.1M塩酸ヒドロキシルアミン+0.01M 硝酸 (pH2.0)	1：50	30分振とう
有機物結合態	0.1M ピロリン酸ナトリウム (pH10.0)	1：50	24時間振とう
鉄酸化物吸蔵態	0.1M シュウ酸 + 0.175Mシュウ酸アンモニウム (pH3.3)	1：50	1時間時々振とう (沸騰水浴中)
残さ	硝酸-過塩素酸分解		

表9 供試土壌

土壌分類名 <sup>a)</sup>	土壌分類名 <sup>b)</sup>	土性	未風乾土		風乾土		全炭素	全窒素	採取地点
			pH(H <sub>2</sub> O)	pH(KCl)	pH(H <sub>2</sub> O)	pH(KCl)			
腐植質グライ低地土	Fluvaquent	HC	5.78	4.66	5.53	4.47	33.8	2.8	宮城県名取市
山地褐色森林土	Dystrochrept	LiC	5.97	4.56	5.95	4.43	13.2	1.1	宮城県名取市
腐植質黒ボク土	Hapludand	HC	5.58	4.96	5.39	4.93	46.5	2.7	栃木県真岡市

a); 農耕地土壌分類 (農耕地土壌分類委員会 1995)による。

b); Soil taxonomy (Soil Survey Staff 1992)による。

表10 風乾処理による形態別マンガン含量の変化

(mg kg<sup>-1</sup>乾土)

土壌	処理	水溶態	交換態	酸可溶態	マンガン酸化物吸蔵態	有機物結合態	鉄酸化物吸蔵態	残さ
グライ低地土	未風乾土	0.03	0.8	70.5	834.2	69.7	227.4	157.5
	風乾土	2.06 ***	19.6 ***	146.5 ***	730.5 **	68.0	224.3	163.6
褐色森林土	未風乾土	0.02	0.8	44.8	638.2	84.1	362.4	285.4
	風乾土	0.59 ***	11.5 ***	90.1 ***	572.8 **	87.9	369.2	271.3
黒ボク土	未風乾土	0.01	0.3	24.4	530.8	63.1	286.5	205.3
	風乾土	0.45 ***	2.8 ***	43.5 ***	495.3 *	60.2	281.5	200.2

\*, \*\*, \*\*\*, はそれぞれ 5%, 1%, 0.1%水準で未風乾土に対して有意

換態および酸可溶態の各画分は増加し、0.1%水準で有意差が得られた。水溶態画分の増加率はグライ低地土、褐色森林土、黒ボク土でそれぞれ約70倍、30倍、45倍で、交換態画分ではそれぞれ約25倍、14倍、9倍となり、水溶態、交換態画分はいずれもグライ低地土で特に増加率が高かった。交換態画分の増加量はグライ低地土の18.8 mg kg<sup>-1</sup>および褐色森林土の10.7 mg kg<sup>-1</sup>に対して黒ボク土では2.5 mg kg<sup>-1</sup>と顕著に少なかった。酸可溶態画分の増加率は各土壌ともに約2倍であったが、増加量はグライ低地土で高い値を示した。一方、マンガン酸化物態の画分は風乾により各土壌いずれも約10%減少し、5%水準で有意差が認められた。この減少量は各画分の合計量に対して0.3~1.5%となり、各土壌ともに交換態、酸可溶態画分の増加量の合計とほぼ等しい値を示した。風乾に伴い有機物結合態画分はわずかに減少する傾向を示したが有意差はなく、鉄酸化物吸蔵態、残さ画分には明らかな変化は認められなかった。

土壌中では不溶性のマンガン酸化物と可溶性の交換態マンガン(Mn<sup>2+</sup>)とは熱力学的な酸化還元平衡の関係にあると考えられる。従って、土壌の乾燥、すなわち酸化還元電位の上昇に伴い交換態マンガン含量の減少が予想されるが、本研究では3種類の土壌すべてで風乾処理により増加し、LEEPER(1946)およびBARTLETTら(1980)

の報告を支持する結果を得た。また、東ら(1974)は土壌を100~500の範囲で加熱した場合、2.5%酢酸抽出のマンガン、コバルト量が約200で最大となることを報告している。本実験においても風乾によって2.5%酢酸抽出のマンガン、コバルト量が増加した。酸可溶態画分の土壌中での存在状態は必ずしも明らかではないが、主に鉄、アルミニウム酸化物に結合した画分(無機結合態)とされる(定本ら, 1994)。二酸化マンガンのMn<sup>2+</sup>吸着能は他の二価イオンに比べかなり高いとの報告(MURRAY, 1975)もあり、風乾による酸可溶態画分の増加は交換態マンガンの一部が鉄、アルミニウム酸化物に強く吸着されたためか、マンガン酸化物表面の酸化状態が変化して弱酸に溶解しやすくなったためと考えられる。いずれにしても、風乾処理による形態別マンガン含量の減少はマンガン酸化物吸蔵態画分のみで有意に認められたことから、交換態、酸可溶態画分の増加は主にマンガン酸化物の溶解に由来することが示唆される。

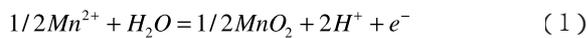
#### b. マンガン酸化物の溶解反応

土壌中でのマンガン酸化物の溶解に関する因子として、1. 酸化還元電位の低下、2. pHの低下、3. 有機物との反応があげられる。これらのうち1.については土壌は乾燥により空気(酸素)との接触面積が高まり、酸化還元電位はむしろ上昇すると考えられる。2.については

風乾により pH (H<sub>2</sub>O), pH (KCl) の大きな低下は認められなかった(表9)。しかし、風乾に伴う二価鉄の酸化または有機酸の生成(遊離)等で生じた水素イオン(H<sup>+</sup>)はマンガン酸化物の溶解により消費され(1式)、見かけ上 pH の低下が抑制されている可能性がある。そこで、風乾土中のマンガン酸化物の酸化還元平衡電位; E<sub>H</sub>(MnO<sub>2</sub>)と風乾土の酸化還元電位; E<sub>H</sub>(soil)を計算し、両者の比較から pH 変化の影響を検討した。

ここで、反応に関与するマンガン酸化物は土壤中で一般的に存在する δ-MnO<sub>2</sub>(パーネサイト)(岡崎ら, 1989)とする。

Nernst の式((2)式)に Mn<sup>2+</sup>, MnO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O の標準生成自由エネルギー(SADIQ ら, 1979)から求めた E<sub>H</sub><sup>0</sup>を代入すると、Mn<sup>2+</sup>と MnO<sub>2</sub>の酸化還元平衡((1)式)は平衡 pH と Mn<sup>2+</sup>の活動度の関数として(3)式のように記述できる。



$$E_H = E_H^0 + 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{(MnO_2)^{1/2} (H^+)^2}{(Mn^{2+})^{1/2} (H_2O)} \quad (2)$$

ここで、E<sub>H</sub>; 酸化還元電位

E<sub>H</sub><sup>0</sup>; 標準酸化還元電位

R; 気体定数 1.986 × 10<sup>-3</sup> (kcal/mol·K)

F; ファラデー定数 23.06 kcal/volt

T; 絶対温度 298K

$$E_H(MnO_2) = 1.292 - 0.118 pH - 0.0295 \log(Mn^{2+}) \quad (3)$$

ここで、風乾土は空気(酸素)と接触面積が大きいので E<sub>H</sub>(soil)は O<sub>2</sub>と H<sub>2</sub>Oの酸化還元平衡電位にあると仮定すると、H<sub>2</sub>Oの標準生成自由エネルギーと Nernst の式から

$$E_H(soil) = 1.229 - 0.059 pH \quad (4)$$

となる。E<sub>H</sub>(soil)は風乾土の酸化還元電位、E<sub>H</sub>(MnO<sub>2</sub>)はパーネサイトの酸化還元平衡電位であるので、これらの E<sub>H</sub>が

$$E_H(soil) < E_H(MnO_2) \quad (5)$$

の関係にあると風乾土中のパーネサイトが溶解することになる。(5)式に(3),(4)式を代入して風乾土の状態での、pH(soil)と(Mn<sup>2+</sup>)の関係式を得る。

$$pH < 1.068 - 0.5 \log(Mn^{2+}) \quad (6)$$

(6)式の結果を図21に示した。Mn<sup>2+</sup>の活量係数を1として、風乾土の交換態マンガン含量および含水比から、各土壌の風乾土の状態での(Mn<sup>2+</sup>)を推定し図中に矢印で記載した。図21から明らかなように、(Mn<sup>2+</sup>)の含量によって若干変わるが、風乾土の状態で pH 2.4 ~ 3.4 以下になると土壌中のパーネサイトが溶解することになる。ところで、HENMI ら(1974)は絶乾によって粘土鉱物の表面酸性が顕著に強くなることを報告しており、風乾土の pH 低下の要因の一つとして表面酸性の影響が考えられる。しかし、本実験は絶乾より穏やかな風乾処理であり、相対湿度 60% ではカオリナイトおよび H<sup>+</sup>(Al)型モンモリロナイトは強い表面酸性を示すが、アロフェン、イモゴライト、Na型モンモリロナイトの表面酸性は顕著に弱くなる(HENMI ら, 1974)。本研究で用いた土壌の粘土鉱物は主にアロフェン、またはスメクタイトであり、土壌は純粋な粘土鉱物と異なり弱酸性の性質を示す腐植を含み、pH の大きな低下に対して強い緩衝作用を示すため、表面酸性の影響は小さいと考えられる。また、風乾処理で有機酸が生成して pH が低下するとしても、同様に土壌の緩衝能によって緩和されるため、pH 3 以下になるとは考えにくい。従って、風乾による pH の低下はマンガン酸化物(パーネサイト)溶解の主因とはならないと推定できる。

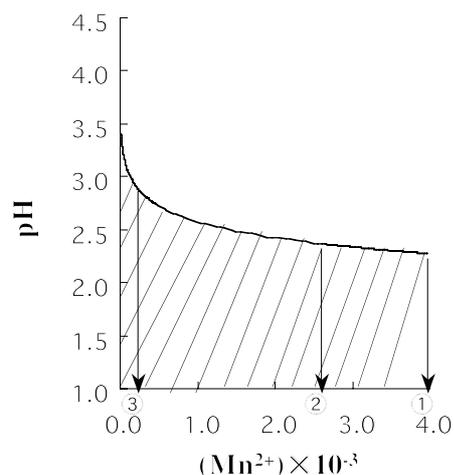


図21 風乾土の酸化還元電位がマンガン酸化物(MnO<sub>2</sub>; パーネサイト)の酸化還元平衡電位より低くなる Mn<sup>2+</sup> 活動度(Mn<sup>2+</sup>)と pH の領域、矢印は各土壌の風乾状態での(Mn<sup>2+</sup>)の推定値  
グライ低地土 褐色森林土 黒ボク土

酸化還元電位および pH の低下以外に交換態マンガンの増加に関与する要因として有機物の影響が考えられる。章に記載したように還元性のフェノール酸によ

て土壌マンガンの溶出が認められる。黒ボク土ではフェノール酸の吸着反応が主反応であった。黒ボク土では有機物によるマンガン酸化物の還元溶解反応よりも土壌への吸着反応が優先されるために風乾の効果が少ないとも考えられる。

一方、微生物の代謝産物としてシュウ酸とピルビン酸を用いたマンガン酸化物の溶解が報告されている (STONE, 1987)。風乾処理に伴う土壌有機物の変性または微生物の死滅によりマンガン酸化物を溶解する有機物が放出された可能性がある。有機物による溶解反応も水素イオンを消費する反応であり、pHの低下に伴いマンガン酸化物が溶解されやすくなるため、土壌pHの低下と有機物による反応とがともにマンガン酸化物の溶解を促進すると考えられる。以上の反応のほかに、水田土壌では2価鉄の酸化とマンガン酸化物の還元との共役反応、マンガン酸化物表面の構造変化等がマンガン酸化物の溶解に寄与している可能性もある。これらの反応機構については本章の第3節、土壌乾燥に伴うマンガンの形態変化の反応機構で検討を行う。

### 3) マンガン酸化物の可溶化に伴う重金属の挙動

#### a. コバルトの存在形態

未風乾土および風乾土のコバルトの形態別結果を表11に示した。風乾処理に伴い各土壌ともに水溶態、交換態および酸可溶態画分が増加し、0.1%水準で有意差が得られた。

交換態画分の増加量はグライ低地土、褐色森林土、黒ボク土でそれぞれ111, 81, 12 $\mu\text{g kg}^{-1}$ となり黒ボク土では顕著に低い値を示した。酸可溶態画分の増加量は褐色森林土 > グライ低地土 > 黒ボク土の順であり、それぞれ309, 213, 175 $\mu\text{g kg}^{-1}$ であった。マンガン酸化物吸蔵態画

分は、風乾により約9%減少し、黒ボク土を除き5%水準で有意差が認められた。有機物結合態、鉄酸化物吸蔵態、残さ画分には風乾処理による有意な差は認められなかった。

マンガン酸化物の電荷ゼロ点 (PZC) はパーネサイトの1.5からホランダイトの4.6と一般的な土壌pHより低く、土壌中では負荷電が優勢となり、コバルト、亜鉛、銅、ニッケル、鉛等の重金属を自身のもつ負荷電量を越えて強く吸着する (MCKENZIE, 1989)。このことは土壌中のマンガン結核にはこれらの重金属が周囲の土層に比べ高濃度で濃縮されていることに反映している (TAYLORら, 1966)。以上のことは、マンガン酸化物の溶解反応が土壌中の重金属の挙動に密接に関与していることを示唆している。特にコバルトはマンガン酸化物との反応性が高く、環境中での挙動もマンガンとの相関が強い。MCKENZIE (1970) はマンガン酸化物にコバルトは特異的に吸着され吸蔵されていることを実験的に明らかにし、結晶場理論を用いて反応機構を論じた。小林 (1982) は牧草のマンガン含量とコバルト含量との関係、およびタンニン酸溶液抽出マンガンとコバルトとの関係に高い相関を認め、マンガン酸化物の溶解が起こる土壌条件下ではコバルトも可溶化してくると推定した。本研究でも風乾処理に伴うコバルトの挙動はマンガンのそれと同一であった。すなわち、風乾により水溶態、交換態、酸可溶態画分は増大し、マンガン酸化物吸蔵態画分は減少した。この結果は風乾に伴いマンガン酸化物が溶解する際、マンガン酸化物に吸蔵されたコバルトも同時に溶出されていることを示唆する。

#### b. 亜鉛の存在形態

亜鉛の形態別結果を表12に示した。コバルトと同様に交換態画分は風乾処理で増加した。その増加量はグ

表11 風乾処理による形態別コバルト含量の変化

( $\mu\text{g kg}^{-1}$ 乾土)

土壌		水溶態	交換態	酸可溶態	マンガン酸化物吸蔵態	有機物結合態	鉄酸化物吸蔵態	残さ
グライ低地土	未風乾土	3.0	23	150	4360	480	6313	16000
	風乾土	16.0 <sup>***</sup>	134 <sup>***</sup>	363 <sup>***</sup>	3990 <sup>*</sup>	545	6219	16469
褐色森林土	未風乾土	4.0	30	188	8750	1120	9594	14719
	風乾土	6.7 <sup>**</sup>	81 <sup>***</sup>	497 <sup>***</sup>	8220 <sup>*</sup>	1175	10188	15031
黒ボク土	未風乾土	3.2	5	250	5060	444	10000	10000
	風乾土	7.1 <sup>***</sup>	12 <sup>***</sup>	425 <sup>***</sup>	4810	420	9750	10250

<sup>\*</sup>, <sup>\*\*</sup>, <sup>\*\*\*</sup>, はそれぞれ5%, 1%, 0.1%水準で未風乾土に対して有意  
nd: 測定下限以下

表12 風乾処理による形態別亜鉛含量の変化

土壌		(μg kg <sup>-1</sup> 乾土)						
		水溶態	交換態	酸可溶態	マンガン酸化物吸蔵態	有機物結合態	鉄酸化物吸蔵態	残さ
グライ低地土	未風乾土	3.8	421	3580	3850	5750	27000	62000
	風乾土	4.5	744***	3660	3900	6050	27700	62800
褐色森林土	未風乾土	4.0	338	3260	3100	5980	27800	76300
	風乾土	5.1*	475***	3470	3130	6500*	28900	76300
黒ボク土	未風乾土	1.2	31	175	500	890	18100	52300
	風乾土	1.4	44**	125**	485	886	16900	51400

\*, \*\*, \*\*\*, はそれぞれ5%, 1%, 0.1%水準で原土に対して有意  
nd: 測定下限以下

ライ低地土, 褐色森林土, 黒ボク土でそれぞれ323, 137, 13 μg kg<sup>-1</sup>となり, 0.1%または1%水準で有意差が得られた。酸可溶態画分およびマンガン酸化物吸蔵態画分ではマンガン, コバルトと異なり明確な傾向は認められなかった。有機物結合態画分は若干増加し, 褐色森林土では5%水準で有意差が得られた。鉄酸化物吸蔵態, 残さ画分には風乾処理の影響は認められなかった。CHILDSら(1977)は傾斜面における鉄, マンガンの可動性を検討し, コバルト, 亜鉛はマンガンとの相関が著しく高いことを明らかにしている。

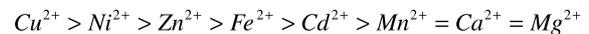
本研究の結果でも亜鉛はマンガン, コバルトと同様に風乾処理により交換態が増大したが, その増加率は42~77%とマンガン, コバルトのそれと比べて低く, マンガン酸化物吸蔵態画分に由来するかは必ずしも明らかではなかった。各土壌(未風乾土)の測定合計量に対するマンガン酸化物吸蔵態画分の存在比は亜鉛では1~4%であり, コバルトの16~25%, マンガンの45~61%に対して顕著に低い値を示した。従って, 風乾による交換態画分の増加にマンガン酸化物の溶解が寄与しているとしてもマンガン酸化物への亜鉛の集積が少ないため増加率が低くなったとも考えられる。

#### c. 銅の存在形態

銅の形態別結果を表13に示した。マンガン, コバルト, 亜鉛と異なり交換態画分はほとんど変化しなかった。酸可溶態画分は褐色森林土で約20%, 黒ボク土で約40%程度減少し, 1%水準で有意差が認められた。マンガン酸化物吸蔵態, 有機物結合態, 鉄酸化物吸蔵態, 残さには風乾処理の影響は認められなかった。

銅は他の金属に比べて有機物との錯体形成能が高く, 武長ら(1975)によれば腐植酸と銅およびその他の重金属との錯体の安定度定数(pH5)は次のように銅が最も

高い。



本研究の結果でも, 銅はマンガン酸化物吸蔵態画分比べて有機物結合態画分が顕著に高く, 土壌中では主に腐植と錯体を形成して存在していることが示された。従って, 風乾に伴い交換態画分が増加しなかった原因として, マンガン酸化物吸蔵態画分が少なかったためか, またはマンガンの溶出に伴いマンガン酸化物に吸蔵されている銅が溶出しても腐植酸と錯体を形成し, 不溶態となったためと考えられる。

一方, 風乾に伴う酸抽出銅含量の減少はこれまでに報告されており(竹内, 1986), 本実験でも褐色森林土および黒ボク土で同様の結果が得られた。前述のように酸可溶態画分の土壌中での存在状態は必ずしも明らかではないが, 主に鉄, アルミニウム酸化物に結合した画分(無機結合態)とされる(定本ら, 1994)。従って, この現象の原因としては風乾によって銅と鉄酸化物およびアルミニウム酸化物との結合が強まり, 酸によって抽出されない形態に変化したことが考えられる。

#### (4) 重金属の挙動に及ぼす土壌乾燥の意義

ここでは風乾処理に伴う重金属の存在形態の変化について検討した。風乾によりマンガン酸化物が溶解し, 同時にマンガン酸化物に吸蔵された重金属が溶出すること, その結果交換態マンガン含量およびコバルトなど他の交換態重金属も増加することが示唆された。風乾による交換態重金属の大幅な増加という現象はこれからの重金属の分析, 特にマンガン酸化物に吸蔵されうる重金属の分析にとって重大な問題点を提起すると考えられる。

近年, ICP発光分析機, ICP質量分析機の普及により,

表13 風乾処理による形態別銅含量の変化

(  $\mu\text{g kg}^{-1}$  乾土 )

土壌		水溶態	交換態	酸可溶態	マンガン酸化物吸蔵態	有機物結合態	鉄酸化物吸蔵態	残さ
グライ低地土	未風乾土	22.0	319	1350	438	15600	36700	34700
	風乾土	34.0*	344	1325	400	15100	36600	34100
褐色森林土	未風乾土	8.7	306	1350	313	6530	28300	50400
	風乾土	7.8	285	1075**	290	6200	28600	47500
黒ボク土	未風乾土	2.9	116	1075	175	7970	34000	30700
	風乾土	2.7	119	625**	188	8050	34000	28900

\*\*、は1%水準で未風乾土に対して有意

微量なためこれまで測定が困難であった水溶態または交換態の重金属の測定が容易に行われつつある。これまでには作物の吸収量と酸抽出によるいわゆる可給態画分との関係が論じられることが多かったが、今後は水溶態または交換態画分との関係についても検討されると予想される。この際、供試土壌として風乾土を用いるとその水溶態、交換態含量は現場での状態を必ずしも反映しないことになり、風乾処理の影響を考慮する必要がある。特に水田土壌はいわゆる乾土効果が畑土壌に比べて強く現れることが知られているが(和田, 1986), 本研究では重金属の挙動に関しても同様で、水田土壌であるグライ低地土で乾燥の効果が顕著に認められた。一方、黒ボク土では乾燥の効果は他の土壌に比べ少なかった。元素と比較するとマンガン、コバルトで乾燥の効果が強く現れ、銅では大きな変化は認められなかった。このように土壌の種類や元素の種類で風乾の影響が異なるため、その影響の程度を様々な土壌、元素に関して総括的に明らかにする必要があり、今後の課題といえよう。

風乾処理により水溶態が増加する重金属もあるので、土壌表層の乾燥により根の近傍に水溶態重金属が移行し、作物の重金属吸収に関与している可能性も考えられる。土壌乾燥の効果を微量元素の可給性の観点から再検討してみる必要があると思われる。そこで次項で圃場における乾燥の影響について検討を行った。

## 2 圃場条件下での土壌乾燥が交換態のマンガン、コバルト、銅含量に及ぼす影響 (MAKINOら 2000)

第一節で「風乾処理にともなう交換態マンガンおよび交換態コバルトの増加」の現象が明らかになった。この現象は室内での風乾処理で認められたものであり、ここでは圃場条件下の自然乾燥によっても同様の現象が生じるか検討を行った。

### (1) 材料および方法

#### 1) 土壌特性測定用の試料

土壌は茨城県つくば市の農業研究センターおよび茨城県谷和原村の農業研究センター谷和原圃場内の落水後の水田(灰色低地土, Endoaquent)より採取した。土壌は深さ0~10 cmから採取し風乾後2 mmの篩を通した。土壌のpH(H<sub>2</sub>O)およびpH(KCl)は土壌:溶液(水または1 mol L<sup>-1</sup> KCl)=1:2.5の懸濁液をガラス電極法で、全炭素量および全窒素量をNC-ANALYZER(住友化学工業製)を用いた乾式燃焼法で測定した。各土壌を山崎(1997)に従って硝酸+過塩素酸で分解後、分解液中のマンガン、コバルトおよび銅をICP発光分析機(Fison社 MAXIM)で測定し、それぞれ土壌の全マンガン、全コバルトおよび全銅含量とした。

#### 2) 深さ別の土壌採取(圃場条件下での土壌採取)

土壌水分条件の異なる時期、すなわち稲刈り後(1997年10月15日)、晴天後(1997年11月10日)および降雨後(1997年11月18日)に上記の二圃場の0~1 cm, 1~5 cm, 5~10 cm, 10~20 cmの深さ別に、検土杖を用いて土壌を採取した。この土壌採取はそれぞれの圃場で3反復で行った。得られた新鮮な生の土壌を孔径2 mmのふるいで篩った後、土壌の交換態マンガン、交換態コバルト、交換態銅含量を後述の5)のようにして測定した。また、土壌水分含量を105 で乾熱減量して求めた。採取期間中の降雨量と相対湿度を農業環境技術研究所気候資源研究室(1997)および農業研究センター気象立地研究室(1997)の気象データより得た。

#### 3) 土壌カラム実験

内径2 cm高さ10 cmの分割可能なアクリル製カラムを、稲刈り後の谷和原圃場において土壌表面から垂直に

6本を挿入し土壌カラムを採取した。採取したカラムのうち3本を0~1cm, 1~2cm, 2~3cm, 3~4cm, 4~5cm, 5~6cm, 6~8cm, 8~10cmの深さ別に8つの層に分割した。分割後それぞれの層の土壌重量を直ちに測定後、一部を土壌水分含量の測定に供試した。残りの3本の土壌カラムは水分蒸発を抑制するために底面にパラフィルムを貼った後、25℃の暗所で8日間直立させて放置した。放置後カラムを前記と同様にして分割し土壌水分含量を求めた。また、それぞれの分割した土壌における交換態マンガン、交換態コバルトおよび交換態銅含量は後述の5)のように求めた。

4) 実験室における土壌乾燥実験

稲刈り後の谷和原圃場の深さ5~15cmから新鮮な生の土を採取し2mmのふるいを通した。篩別した土をビニルシートに広げ部分的な乾燥を抑制するために、ゆるやかに送風しながら25℃で穏やかに攪拌しながら乾燥した。この乾燥操作によって8時間以内に水分含量が0.05~0.37 kg kg<sup>-1</sup>の範囲にある土壌を作成した。これらの土壌を100 mL容の栓付広口ポリエチレンビンに入れ栓を閉めて25℃の暗所で7日間放置した。放置後の土壌の水分ポテンシャルを熱電対型サイクロメータ(Decagon製 SC-10A)で測定した。また、土壌の交換態

マンガン、交換態コバルト、交換態銅含量を後述の5)に従って測定するとともに、この際の抽出液中の溶存炭素含量をTOC分析機(島津製 TOC-5000)で分析した。

5) 交換態マンガン、交換態コバルト、交換態銅含量の測定

1 mol L<sup>-1</sup>硝酸アンモニウム溶液20 mLを乾土換算2gの土壌に加え、25℃で1時間振とう後3000 rpmで20分間遠心分離を行った。上澄み液を採取し、0.2 μmのメンブランフィルターでろ過後、ろ液中のマンガン、コバルト、銅含量をフレーム原子吸光法(島津製 AA-680)またはファーンズ原子吸光法(Varian製 AA-680)で測定した。

(2) 結果および考察

1) 土壌特性と気象条件

表14につくばおよび谷和原土壌の特性を示した。土壌pHは2つの土壌間でほぼ等しい値を示した。堆肥施用が行われてきた谷和原土壌における全炭素および全窒素含量はつくば土壌に比べ約2倍となった。全サンプリング期間中における降雨量と相対湿度を図22に示した。つくばおよび谷和原圃場における最初と2番目のサンプリングの間の降雨量はそれぞれ2.0および2.5 mmと少なかった。また、同期間における相対湿度は他の期間に比

表14 供試土壌の特性

土壌名	層位	depth cm	pH(H <sub>2</sub> O)	pH(KCl)	全炭素 全窒素 粘土含量			全マンガン 全コバルト 全銅			採取地点	土壌分類名 <sup>a)</sup>	土壌分類名 <sup>b)</sup>
					g kg <sup>-1</sup>			mg kg <sup>-1</sup>					
つくば	Ap	0-10	5.9	4.1	15.9	1.6	13.4	874	31.9	52.6	茨城県つくば市	灰色低地土	Endoaquent
谷和原	Ap	0-10	5.9	4.2	30.3	3.0	15.2	841	32.2	57.1	茨城県谷和原村	灰色低地土	Endoaquent

a); 農耕地土壌分類(農耕地土壌分類委員会1995)による。

b); Soil taxonomy (Soil Survey Staff 1992)による。

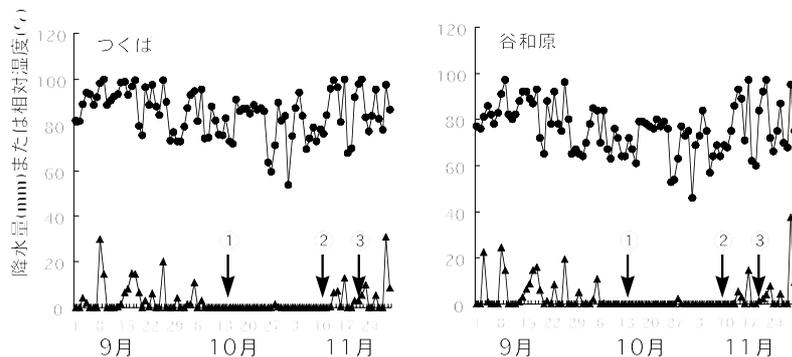


図22 土壌採取時期の各圃場における降水量および相対湿度の変化  
矢印は土壌採取日； 収穫後 晴天後 降雨後  
降水量 相対湿度

べ低く、土壌は乾燥する気象条件にあった。

### 2) 圃場条件下における交換態マンガン, 交換態コバルト, および交換態銅含量の変化

図23および図24に、それぞれつくば圃場および谷和原圃場における交換態マンガン含量の変化を示した。深さ0~1 cmでは稲刈り後に比べ晴天後にはつくばおよび谷和原圃場における交換態マンガン含量はそれぞれ3倍, 11倍に増加した。しかしこれらの含量は4日間の降雨後には減少した。0~1 cmの深さにおいて交換態コバルトについても同様の傾向が認められた(図23および24)が、深さ5 cm以下では交換態マンガンおよび交換態コバルト含量は殆ど変化しなかった。表層土における交換態マンガンおよび交換態コバルトの増加率よりは低い、深さ0~1 cmにおける交換態銅含量も晴天後に増加した(図23および24)。

晴天後の圃場における交換態マンガン, 交換態コバルトの増加は水分含量が低くなった表層土壌だけに認められたので、この増加は圃場における土壌乾燥に帰因することが推察される。しかし、土壌毛管中の水分は乾燥によって下層から表層へ上昇するため、水溶性重金属が下層から上昇し、表層に集積した可能性も考えられる。また、土壌表面では太陽光による影響も考えられる。そこで、これらの影響を明らかにするために、カラム実験を行った。

### 3) カラム実験

暗所に放置後の土壌カラムの第一層(0-1 cm)において交換態マンガン, 交換態コバルト, 交換態銅含量はそれぞれ12, 12, 2倍に増加した。(図25)。この増加は第二層(1-2 cm)でも観察された。これらの含量は前述した圃場での結果と同様に3 cm以深では殆ど変化しなかった。深さ別の土壌水分含量を(図25)をみると、カラムの第1層では圃場における表層土と同程度に乾燥していた。そこで、カラム上層部(第1層および第2層, 深さ0~2 cm)における交換態マンガン, 交換態コバルトおよび交換態銅含量の増加に対する毛管上昇の寄与を推算するために以下のa, bの2つの仮定を適用した。a, 実験中にカラムから失われた水分はカラムの上層部へ気体ではなく液体として上昇し、蒸発する。b, 2 cm以深のカラムの各層における交換態マンガン, 交換態コバルトおよび交換態銅の全量は土壌溶液中に存在する。以上の仮定に基づいて毛管上昇の寄与を次式によって計算した。

$$Rex - A(\%) = \left( \sum_{i=3}^8 ((Ai / Bi) \times Wi) / Tex \right) \times 100$$

ここでRex-A(%) = 暗所で放置後のカラムの上層部における交換態マンガン, 交換態コバルトおよび交換態銅含量の増加量に対する毛管上昇に由来するマンガン, コバルトおよび銅の割合, i = カラム第1層からの層のナンバー, Ai (μg kg<sup>-1</sup>) = 暗所で放置後の2 cm以深の各層における交換態マンガン, 交換態コバルトおよび交

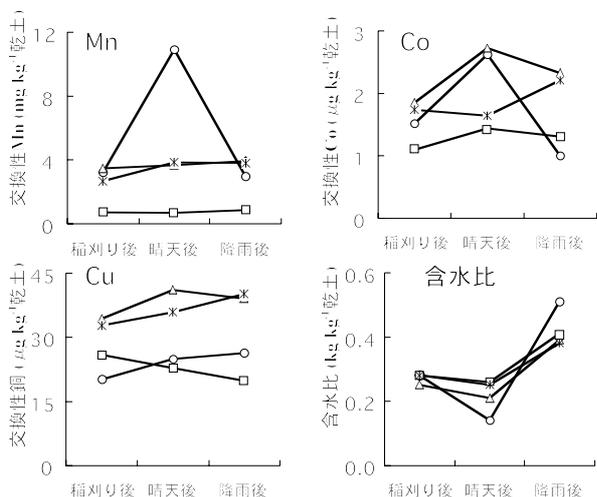


図23 つくば圃場における交換性マンガン(Mn), コバルト(Co), 銅(Cu)および含水比の深さ別(0~20cm)の変化; 0~1cm ; 1~5cm \* ; 5~10cm ; 10~20cm

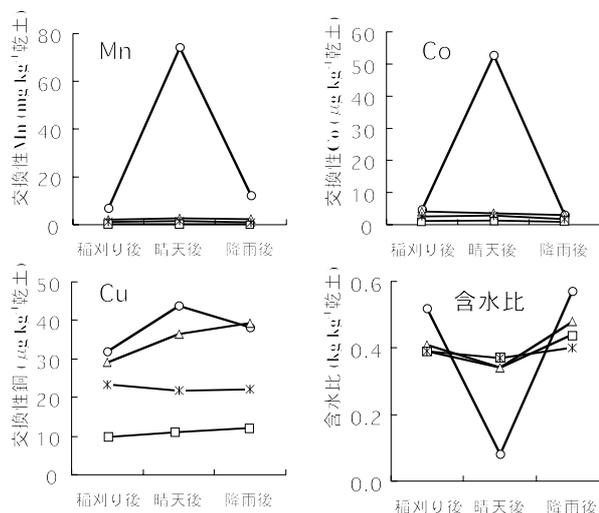


図24 谷和原圃場における交換性マンガン(Mn), コバルト(Co), 銅(Cu)および含水比の深さ別(0~20cm)の変化; 0~1cm ; 1~5cm \* ; 5~10cm ; 10~20cm

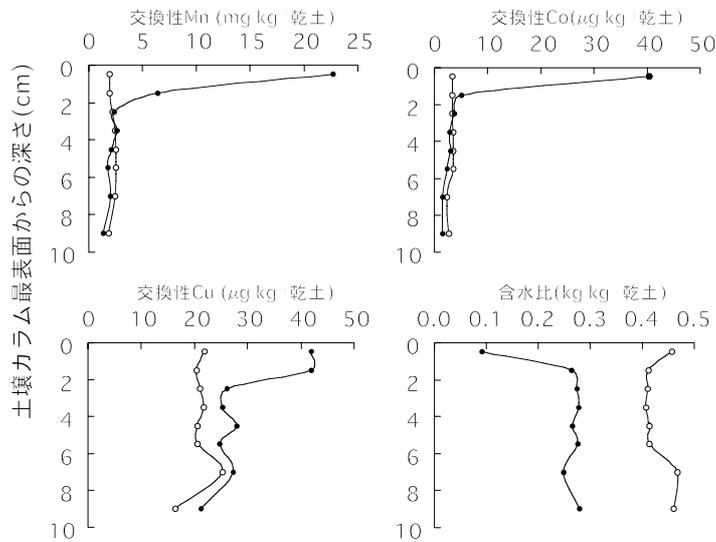


図25 谷和原圃場より採取した土壌カラムにおける深さ別交換性 Mn, Co, Cu 含量および含水比の変化 (暗所で 8 日間放置)  
初期 8日後

交換態銅含量,  $B_i$  ( $\text{mL kg}^{-1}$ ) = 暗所で放置後の 2 cm 以深の各層における水分含量 (比重を 1 と換算して水分含量には重力水分データを用いた),  $W_i$  ( $\text{mL}$ ) = 暗所で放置後の 2 cm 以深の各層における水分損失,  $\text{Tex}$  ( $\mu\text{g}$ ) = カラムの上層部における交換態マンガン, 交換態コバルトおよび交換態銅の増加量である。

計算の結果,  $\text{Rex-A}$  は Mn, Co および Cu のそれぞれについて 59, 41 および 668 % となった。上述の仮定 b で示したように, 2 cm 以深の層では交換態画分の全量が土壌溶液中に存在する, すなわち土壌溶液中の重金属の濃度が最大となる, 場合を仮定したにもかかわらずカラム上層部の交換態マンガン, 交換態コバルト含量は下層からのマンガンおよびコバルトを含む土壌水分の毛管上昇によっては説明できなかった。更に, 本カラム実験は暗所で乾燥しているため, 土壌表層の変化に対する太陽光の影響もない。従って, 土壌カラムの上層部および晴天後の圃場の表層土壌で観察された交換態マンガンおよび交換態コバルトの増加は毛管上昇や日光によるものではなく主に表層部の乾燥が大きく影響すると推察した。

#### 4) 土壌乾燥実験

図 26 および 27 に谷和原土壌における土壌水分含量または土壌水分ポテンシャルと交換態マンガン, 交換態コバルト, 交換態銅含量との関係を示した。交換態マンガンおよび交換態コバルト含量は水分含量  $0.13 \text{ kg kg}^{-1}$  ( $-4.9 \text{ MPa}$ ) 以上の試料に比べ  $0.09 \text{ kg kg}^{-1}$  ( $-9.8 \text{ MPa}$ ) で 1.5 倍に  $0.04 \text{ kg kg}^{-1}$  ( $-32.2 \text{ MPa}$ ) でそれぞれ 10 倍および

15 倍に増加した。以上の結果は土壌乾燥による交換態マンガンおよび交換態コバルトの増加に関する閾値がこの土壌では土壌水分含量で  $0.09 \sim 0.13 \text{ kg kg}^{-1}$  の間に存在することを示唆する。谷和原圃場における晴天後の表層土 (深さ 0 ~ 1 cm) の水分含量は  $0.08 \text{ kg kg}^{-1}$  であり, 本実験の結果からも交換態マンガン, コバルトの増加に土壌乾燥が影響していたことが支持される。つくば圃場で乾燥の効果が低かった理由の一つとして谷和原圃場に比べ晴天後の水分含量が高かったことが考えられる (図 23 および 24)。本実験結果および圃場での結果, 共に交換態マンガン, コバルトは類似の挙動をしていたことから, 第一節で明らかになったように土壌乾燥によってマンガン酸化物が溶解し, マンガンおよびマンガン酸化物に吸蔵されていた重金属が溶出するとの現象が, 圃場での乾燥でも生じていることが明らかとなった。

一方, 抽出液中の溶存炭素 (DOC) は土壌水分含量  $0.17 \text{ kg kg}^{-1}$  以下で乾燥程度が強くなるにつれて増加する傾向が認められた (図 26)。この増加を始めた時の水分ポテンシャル ( $-2.6 \text{ MPa}$  pF4.4) は (図 27), 鳥山ら (1988) が報告した土壌窒素に関する乾土効果が生じ始める pF にほぼ相当する値となった。鳥山らは乾燥による土壌窒素増加の供給源の一つとして, 微生物遺体を推定した。また, STONE (1987) は微生物代謝産物中に検出される有機酸は合成マンガン酸化物を溶解することを示した。これらの報告を考慮すると, 土壌乾燥によって増加した溶存炭素の一部は乾燥によって死滅した微生物の遺体によるもので, 還元反応又はキレート作用によ

って土壌マンガン酸化物の溶解に寄与したと考えられる。

一方、交換態銅含量は土壌乾燥との関係において明瞭な傾向は認められなかった(図26および図27)。銅は他の金属に比べて有機物との錯体形成能が高い。例えば、金属イオンが配位子と結合するときの生成定数に関する規則性を表す Irving-Williams 安定度定数系列はフルボ酸の場合、銅 > 亜鉛 > コバルト > マンガンの順となり、銅が最も高い( STEVENSON, 1991)。前節で記載したように、銅はマンガン酸化物吸蔵態に比べて有機物結合態が顕著に多く、土壌中では主に腐植と錯体を形成して存在していることが示された。従って、土壌乾燥に伴い交換態銅が増加しなかった原因として、マンガン酸化物吸蔵態画分が少なかったためか、またはマンガンの溶出に伴いマンガン酸化物に吸蔵されている銅が溶出しても腐植酸と錯体を形成し、不溶態となった可能性が考えられ

る。

### 5) 土壌におけるマンガンとコバルトの動態におよぼす乾燥の効果

土壌乾燥によって増加した交換態マンガンおよび交換態コバルトの多くは土壌の負荷電部位に吸着すると予想される。そして、土壌が再び湿潤状態となると、土壌溶液中のマンガンおよびこれと平衡状態にある土壌に吸着したマンガンは、酸素(ROSSら, 1981)または微生物(WADAら, 1978)によって再酸化されマンガン酸化物となり、同時にコバルトはマンガンと共沈してマンガン酸化物に吸蔵されると考えられる。このことが降雨後の交換態マンガンおよび交換態コバルトが減少した理由の一つであろう。しかし、乾燥によって増加した交換態マンガンおよび交換態コバルトの一部は下層へ浸透すると予想される。これまでに圃場における厳しい土壌乾燥が植物によるマンガン吸収を促進することが報告されている。SIMANら(1974)は東南部オーストラリアでの乾期においてアルファルファのマンガン過剰症を報告した。MORGHAN(1985)によれば、ポット試験において風乾土を用いると未風乾土での結果に比べ亜麻はより多くのマンガンを集積した。また、高知県安芸市の転換畑におけるハウス栽培ではナスのマンガン過剰症が頻発し、主な原因は排水不良や土壌の酸性化であるが、これらでは説明できない事例があり、最表層に集積した水溶性マンガンが影響していると推察した報告もある(岡林ら, 1992)。以上の結果は極端な乾燥条件下で得られたものであるが、一般的な圃場条件下で実施した本実験でも交換態マンガンおよび交換態コバルトの増加が認められた。土壌乾燥によって増加した交換態マンガンおよび交換態コバルトの一部は作物の吸収に寄与していると推察され、圃場における土壌乾燥の程度または土壌水分ポテンシャルとマンガンおよびコバルトの可給性との関係は今後さらに明らかにする必要がある。

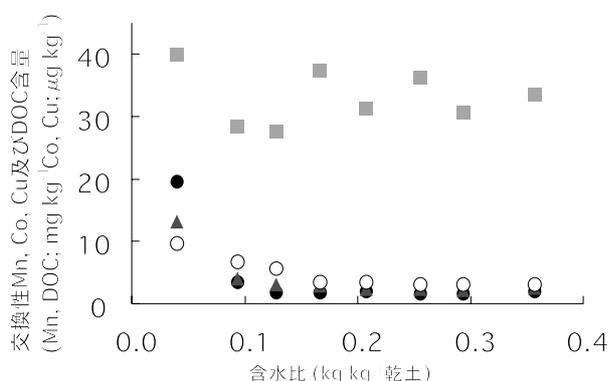


図26 谷和原土壌における含水比と交換性Mn, Co, Cuおよび溶存炭素(DOC)含量との関係(密栓ビン中で7日間保存後)

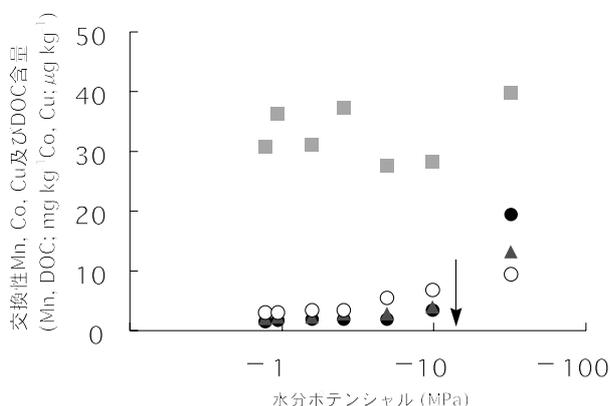


図27 谷和原土壌における土壌水分ポテンシャルと交換性Mn, Co, Cuおよび溶存炭素(DOC)含量との関係(密栓ビン中で7日間保存後)

### 3 土壌乾燥に伴うマンガンの形態変化の反応機構

第一節では土壌の風乾処理にともなう水溶態、交換態、酸可溶態のマンガンおよびコバルトの増加がマンガン酸化物の溶解に由来することを明らかにし、第二節では圃場レベルの土壌乾燥によって同様の現象が生じることを示した。ここでは、風乾土の水抽出液に含まれるマンガン酸化物溶解物質を分離し、物質レベルで風乾に伴うマンガン酸化物溶解機構を検証した。また、このマンガン酸化物溶解物質の起源について風乾と殺菌処理との関係

から考察を行った。

### (1) 材料および方法

#### 1) 供試土壌および合成マンガン酸化物

第二節で用いた茨城県谷和原村の農業研究センター内の堆肥連用水田より採取し、新鮮な生土を孔径2 mmのふるいを通し、無処理土として供試した。同土壌の風乾土の化学性は前記(表14)の通りである。

上記の無処理土を暗所25℃で乾燥して風乾土壌として用いた。また無処理土のクロロホルム燻蒸処理(犬伏, 1992)およびオートクレーブ処理(120℃で20分間)を行い、それぞれクロロホルム燻蒸処理土およびオートクレーブ処理土として供試した。クロロホルム燻蒸処理土壌およびオートクレーブ処理土壌はそれぞれの処理後直ちに2)以降の実験に用いた。

合成マンガン酸化物はMCKENZIE(1970)の方法に従って調製し、超純水で繰り返し洗浄し、透析チューブで透析後、凍結乾燥した。得られたマンガン酸化物はX線回折により、土壌中に一般的に存在するパーネサイト( $\delta$ - $MnO_2$ )であることを確認した。

#### 2) 水抽出液のマンガン酸化物溶解能

250 mL容のねじ蓋付き遠沈管にそれぞれ乾土換算で100 gの無処理土、風乾土、クロロホルム燻蒸処理土、オートクレーブ処理土を秤り採り、風乾土に超純水100 mLを、その他の土壌には超純水50 mLを加えて30分間振とうした。遠心分離後(12,000 rpm 30分)、上澄みを採取し、0.2  $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過した。以上の操作は各処理土壌ともに2連で行い、得られたる液はそれぞれの処理ごとに合一とした後、ロータリーエバポレーターで80 mLに濃縮した。濃縮液5 mLを30 mL容の遠沈管に入れ、pH 3、4または5の1 mol L<sup>-1</sup>酢酸/酢酸アンモニウム緩衝液100  $\mu$ Lを添加した後10 mgの合成マンガン酸化物を加え、24時間振とうした。振とう後、ろ過を行って液中のマンガン濃度をフレイム原子吸光法(島津製 AA-680)で測定した。また、供試したマンガン酸化物のpHによる溶解性を、それぞれ10 mgのマンガン酸化物を5 mLの超純水中に分散させた懸濁液に1 mol L<sup>-1</sup>酢酸/酢酸アンモニウム緩衝液(pH 3、4および5)100  $\mu$ Lを混合し、24時間振とうした後、上記の方法でろ液中のマンガン量を測定することにより求めた。

#### 3) 土壌の水抽出液の分画および分画液のマンガン酸化物溶解能の測定

2)で得られた抽出濃縮液を、定法により調整した疎水性樹脂(アンバーライトXAD-4)、陽イオン交換樹脂(Dowex 50W X8, 50-100 メッシュ, H<sup>+</sup>型)、陰イオン交換樹脂(Dowex 1 X8, 50-100 メッシュ, Cl型)をそれぞれ25 mLずつ充填したカラムに順次連続的に添加して、疎水性・カチオン・アニオン・中性画分にそれぞれ分画した。操作手順は次のとおりである。水抽出濃縮液40 mLを塩酸でpH 2.5に調整後、疎水性カラムに添加し超純水で流下させた。流下した液を水酸化ナトリウム溶液で約pH 6とした後、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂を直列に連結したものに付加して超純水で流下させた。疎水性樹脂および陽イオン交換樹脂から2 mol L<sup>-1</sup>アンモニア水で溶出したものをそれぞれ疎水性画分およびカチオン画分、陰イオン交換樹脂から1 mol L<sup>-1</sup>塩酸で溶出したものをアニオン画分、3種類のカラムに保持されずに通過したものを中性画分とした。それぞれの画分はpH 6~7に調整後、ロータリーエバポレーターで濃縮し最終的に40 mL (pH 5)に定容した。

水抽出分画液のマンガン酸化物溶解能の測定は次の様に行った。1)で得られた水抽出分画液5 mLにpH 3、4または5の1 mol L<sup>-1</sup>酢酸/酢酸アンモニウム緩衝液100  $\mu$ Lを添加して混合後10 mgの合成マンガン酸化物(パーネサイト)を加え、24時間振とうした。振とう後ろ過を行い、ろ液中のマンガン濃度をフレイム原子吸光法(島津製 AA-680)で測定した。

#### 4) 土壌の水抽出液および分画液に含まれる還元糖の測定

2)で得られた水抽出液および3)で得られた水抽出分画液に含まれる糖の遊離還元基をSomogyi-Nelson法で定量した(福井, 1990)。すなわち、ねじ栓付きのガラス試験管に試料1 mLとSomogyi液(和光純薬製)1 mLを加えて栓を締め、沸騰湯浴中に10分間保った。その後、急冷してNelson液(和光純薬製)1 mLを加えて混合し発色させた。25 mLに超純水で希釈して15分後660 nmの吸光度を測定した。グルコース溶液(0~200  $\mu$ g mL<sup>-1</sup>)を標準溶液として同様の操作を行って検量線を作成し、これよりグルコース換算した試料中の還元糖の値を求めた。また、2)で得られた水抽出液5 mLをマンガン酸化物100 mgと24時間反応後の反応液についても上記と同様にして還元糖含量を測定し、また溶存炭素含量をTOC分析機(島津製 TOC-5000)で分析した。

5) 各種中性糖のマンガン酸化物溶解能の測定

30mL容の遠沈管に10, 50, 100, 500, 1000mgL<sup>-1</sup>のグルコース, ガラクトース, マンノース, アラビトースまたはサッカロース溶液5 mLを加えた。各濃度の各種糖液に1 M酢酸/酢酸アンモニウム緩衝液 (pH 4または5) 100 μLを加えて混合後, 10 mgのパーネサイトを添加した。24時間振とうして過後, 溶液中のマンガン量をフレイム原子吸光法で, 還元糖含量を上記のSomogyi-Nelson法で測定した。

6) クロロホルム燻蒸処理土壌からの水抽出液の土壌マンガン溶解能

250 mL容のねじ蓋付き遠沈管にそれぞれ乾土換算で50 gの無処理土およびクロロホルム燻蒸処理土を秤り採り, 超純水25 mLを加えて30分間振とうした。遠心分離後 (12,000 rpm 30分), 上澄みを採取し, 0.2 μmのメンブランフィルターでろ過した。以上の操作は各処理土壌ともに2連で行い, 得られたろ液はそれぞれの処理ごとに合一とした後, ロータリーエバポレーターで25 mLに濃縮した。濃縮液中のマンガン量をフレイム原子吸光法 (島津製 AA-680) で測定した。

2 mmの篩を通した無処理土4.5 g (乾土3 g相当) をペトリ皿の中央にピラミッド状になるように集めた後, 各ペトリ皿に各種割合の超純水と上記の水抽出濃縮液の混合液 (抽出液mL : 超純水mL = 0 : 1.25, 0.4 : 0.85, 0.8 : 0.45, 1.25 : 0) をピラミッドの上方からなるべく均一になるように添加した。これらのペトリ皿を25 暗所で14日間放置して風乾後, 土壌の交換態マンガンを次のように測定した。各処理土を遠沈管に移して1 molL<sup>-1</sup>の酢酸アンモニウム溶液15 mLを添加し, 1時間振とう後遠心して抽出液を得た。

抽出液を0.2 μmのメンブランフィルターでろ過し, 溶液中のマンガン量をフレイム原子吸光法 (島津製 AA-680) で測定した。この値から添加した濃縮液中のマンガン量を差し引き, 交換態マンガン含量とした。

(2) 結果および考察

1) 水抽出液のマンガン酸化物溶解能

クロロホルム燻蒸処理土, オートクレーブ処理土, 風乾土, 無処理土から得られた水抽出液中のマンガン濃度は表15のようにオートクレーブ処理 > クロロホルム燻蒸処理 > 風乾処理 > 無処理となり, 各処理ともに無処理土に比べ高い値を示した。一方, 無処理土以外の処理土からの水抽出液とマンガン酸化物を反応させると反

応液中のマンガン濃度の上昇, すなわちマンガン酸化物の溶解が認められた (表16)。第二節において土壌水分含量の低下にともない水溶性炭素, 交換態マンガンおよび交換態コバルトが類似に増加する傾向を示した。本実験ではクロロホルム燻蒸処理・オートクレーブ処理のような殺菌処理によって水溶性マンガンの増加が認められ, 更にクロロホルム燻蒸処理・オートクレーブ処理および風乾土からの水抽出液がマンガン酸化物を溶解したことから, 土壌乾燥処理を含む殺菌処理によって増加した水溶性炭素, - 微生物遺体由来と推定される -, が酸化物の溶解に対して関係していることが強く示唆される。

表15 水抽出液のマンガン濃度

	(mg Mn L <sup>-1</sup> )
クロロホルム燻蒸処理土	3.9
オートクレーブ処理土	25.8
風乾処理土	3.3
無処理土	0.5

表16 各処理土壌の水抽出液によるマンガン酸化物溶解能

反応pH	(mg Mn L <sup>-1</sup> )		
	pH3	pH4	pH5
クロロホルム燻蒸処理土	150.0	90	28.5
オートクレーブ処理土	70.0	29.3	1.8
風乾処理土	28.7	9.0	0.1
無処理土	0.4	0.1	0.0

各処理間のマンガン酸化物溶解反応の比較ではクロロホルム燻蒸処理 > オートクレーブ処理 > 風乾処理 > 無処理の順に反応液中のマンガン濃度が増加した (表16)。各処理ともにpHの低下に伴い溶出量の増加傾向が認められた。特にオートクレーブ処理および風乾処理ではpH 5からpH 3に低下させた時の増加率がそれぞれ約39倍, 約287倍とクロロホルム燻蒸処理の約6倍に比べ顕著に高く, マンガン酸化物溶解の反応機構がクロロホルム燻蒸処理と, オートクレーブ処理および風乾処理では異なることが示唆される。

また, pH5ではオートクレーブ処理および風乾処理では反応液中のマンガン濃度は抽出液中の濃度 (表15) より低下しており, 溶液中のマンガンはマンガン酸化物に吸着または吸蔵されたと考えられる。

## 2) 土壌の水抽出液の分画および分画液のマンガン酸化物溶解能の測定

無処理土, 風乾土, クロロホルム燻蒸処理土, オートクレーブ処理土の水抽出液を疎水性, カチオン, アニオン, 中性の4画分に分離し, それぞれの分画液によるマンガン酸化物の溶解能を測定した。結果を画分別にみるとオートクレーブ処理を除き中性画分の溶解能が他の画分に比べ顕著に高く, オートクレーブ処理ではアニオン画分および中性画分で高い値を示した(表17~20)。土壌処理別ではクロロホルム燻蒸処理が最も高いマンガン酸化物溶解能を示し, 水抽出液による溶解能(表16)と同様の結果になった。また, オートクレーブ処理のpH3を除いた各処理・各pHごとの全画分のマンガン酸化物溶解量の総和は分画前の各抽出液によるマンガン酸化物溶解量にほぼ相当した。また, 風乾処理およびオートクレーブ処理のアニオン画分でマンガン酸化物溶解能が認められるが, 溶解能全量に対する割合は低かった。本実験で行った分画では疎水性画分は腐植酸などの腐植物質または蛋白などの高分子を, カチオン画分はアミノ酸類を, アニオン画分は有機酸類を, 中性画分は糖類を主に含んでいると考えられる。従って, 土壌からの水抽出液中のマンガン酸化物溶解物質はおもに糖類である可能性が高い。これまでに風乾土からの抽出液に認められる着色物質が還元物質であるとの推察はある(BARTLETT, 1986)が実験的には明らかとされてない。本実験でも風乾処理・クロロホルム燻蒸処理およびオートクレーブ処理で薄黄色~薄褐色の着色が認められたが, この着色は疎水性カラムを通過させるとほぼ完全に除去された。風乾処理およびクロロホルム処理土の抽出液の疎水性画分にはマンガン酸化物溶解能が認められたが, 中性画分に比べれば顕著に低く(表17, 19), 風乾処理およびクロロホルム処理土の抽出液中に含まれる着色物質はマンガン酸化物溶解の主因ではない。上述のように, これらの処理におけるマンガン酸化物を溶解する主要な画分は中性画分で無色透明であった。

pHの点から溶解能をみるとpHを低下させると各処理とも溶解能が高まる傾向が認められた。しかし, 各処理間でpHの低下によるマンガン酸化物溶解量の増加率は異なり風乾処理およびオートクレーブ処理ではpH5-pH4の時にマンガン酸化物溶解能の増加率は最も大きくなった。pHを低下させたときのマンガン酸化物溶解能の変化は前節の結果と同様であり, 処理によってマンガン酸化物溶解のメカニズムが異なると考えられる。

表17 クロロホルム燻蒸処理土抽出液の各分画液によるマンガン酸化物溶解能

(mg Mn L <sup>-1</sup> )				
反応pH	pH3	pH4	pH5	初期濃度
疎水性画分	4.5	0.3	nd	nd
カチオン画分	nd	nd	0.1	nd
アニオン画分	15.5	1.7	0.1	0.1
中性画分	178.0	96.3	30.8	nd

表18 オートクレーブ処理土抽出液の各分画液によるマンガン酸化物溶解能

(mg Mn L <sup>-1</sup> )				
反応pH	pH3	pH4	pH5	初期濃度
疎水性画分	nd	nd	0.1	0.1
カチオン画分	nd	nd	nd	nd
アニオン画分	40.8	5.3	0.2	0.2
中性画分	49.0	20.0	0.1	0.2

表19 風乾処理土抽出液の各分画液によるマンガン酸化物溶解能

(mg Mn L <sup>-1</sup> )				
反応pH	pH3	pH4	pH5	初期濃度
疎水性画分	3.3	0.3	nd	nd
カチオン画分	0.4	nd	nd	nd
アニオン画分	6.6	3.0	0.1	0.1
中性画分	27.0	9.6	nd	0.1

表20 無処理土抽出液の各分画液によるマンガン酸化物溶解能

(mg Mn L <sup>-1</sup> )				
反応pH	pH3	pH4	pH5	初期濃度
疎水性画分	nd	nd	nd	nd
カチオン画分	nd	nd	nd	nd
アニオン画分	nd	nd	nd	nd
中性画分	0.4	0.1	nd	nd

## 3) 水抽出液および水抽出分画液の還元糖含量

無処理土, 風乾土, クロロホルム燻蒸処理土, オートクレーブ処理土からの水抽出濃縮液に含まれる還元糖をSomogyi-Nelson法で測定しグルコース換算値で表示した結果を表21に示す。処理の違いでみた場合, クロロホルム燻蒸土の還元糖含量は他の処理と比較して顕著に高い値を示し, クロロホルム >> オートクレーブ 風乾土の順となった。無処理では還元糖は検出されなかった。画分別にみるとSomogyi-Nelson法による還元糖は各処理ともに中性画分でのみ検出され, 中性画分に糖類が含まれるとの前述の推定が支持された。

これまでも土壌の風乾処理(村山, 1984), クロロ

表21 各種土壌の抽出液および各分画液中の還元糖含量

	(グルコース換算値, mg L <sup>-1</sup> )			
	クロロホルム燻蒸処理土	オートクレーブ処理土	風乾処理土	無処理土
原液	324.6	15.6	14.7	nd
疎水性画分	1.6	3.9	0.2	nd
カチオン画分	4.8	2.7	0.2	nd
アニオン画分	0.5	0.9	nd	nd
中性画分	317.8	14.9	12.7	nd

ホルム燻蒸処理（菅家，1987）およびオートクレーブ処理（菅家，1987）による水溶性糖類の増加が報告されているが、既存の報告ではオートクレーブ処理による増加が他の処理に比べて著しく高く（菅家，1987），本研究の結果とは異なる。これらの報告では水抽出液中の糖類を加水分解し単糖として定量しているため，測定値は水溶性糖類全量を表す。これに対して本実験で採用したSomogyi-Nelson法は糖の還元基（アルデヒド基・ケトン基）によるCu<sup>2+</sup> → CuOの還元反応を利用して還元糖を定量している（島原，1991）。還元基は単糖の他，オリゴ糖などの還元末端にも存在するが多糖類では全糖量に対する還元基量の割合は低くなる。従って，本研究と上記の報告との相違はオートクレーブ処理において他の処理に比べ多糖類として存在している糖の割合が高いことに起因すると考えられる。

マンガン酸化物による酸化反応は温度依存性があることが報告されている（AMARCHERら，1982）。表15に示したようにオートクレーブ処理の水抽出液中におけるマンガン濃度が顕著に高いのはマンガン酸化物による還元糖の酸化反応が高温のため速やかに進行し，マンガンが溶出した可能性が考えられる。上述のようにクロロホルム処理に比べオートクレーブ処理で還元糖が低い値を示すのも酸化反応によって還元糖が消費されたためと推察される。

各処理土壌の水抽出液をマンガン酸化物に添加して反応24時間後の還元糖残存率は大きく低下し，クロロホルム燻蒸処理では約10%，無処理，風乾処理およびオートクレーブ処理では還元糖は検出されず，残存率0%となった（表22）。この時，溶存炭素の残存率は各処理ともに約80%となり，この時の還元糖残存率約0~3%に比べて顕著に高い。従って，マンガン酸化物との反応による還元糖含量の減少はマンガン酸化物への吸着ではなく還元糖の還元基であるアルデヒド基の減少に帰因する。還元糖のアルデヒド基とケトン基は過マンガン酸カリウムによって酸化されてカルボキシル基になることが

表22 マンガン酸化物(パーネサイト)との反応後における各処理土壌の水抽出濃縮液中の還元糖および溶存炭素残存率(%)

処理	還元糖	溶存炭素
クロロホルム燻蒸	6.6	85.3
オートクレーブ	nd	81.0
風乾	nd	80.0

知られている（中島，1981）。マンガン酸化物は同様の反応で還元糖のアルデヒド基とケトン基を酸化して自らは還元され，Mn<sup>2+</sup>として溶液中に溶出したと推察される。

一方，風乾処理によって増加した糖の由来として，黒泥土壌を使用した場合，シャーレに薄く広げた急速乾燥において5 と30 の水溶性糖の増加はほぼ等しかったことから，菅家（1984）は死滅した土壌生物からの供給は少なく，脱水による物理化学的作用が大きいと推定した。また弘法ら（1970）は，土壌の風乾処理によってグルコースなどの糖類が増加し，風乾期間が長くなるにつれて糖類およびアンモニアが次第に増加することを明らかにした。そして，元来，水溶性であるべき有機物を，水で速やかに抽出されない状態で保持している機構が生物遺体および土壌集合体中に存在している可能性があると考えられている。しかし，クロロホルム燻蒸処理やオートクレーブ処理のような殺菌処理によって糖が増加したこと，そして風乾によって微生物数は顕著に低下すると報告（田中，1974）を考慮すると，これら処理によって死滅した微生物遺体が糖の主要な起源であると考えられる。

#### 4) 各種中性糖によるマンガン酸化物の溶解および遊離還元基量の変化

グルコース，マンノース，アラビノース，ガラクトース，サッカロース溶液のマンガン酸化物溶解能の結果を図28に示す。グルコース，マンノース，アラビノース，ガラクトースは各種の土壌を加水分解処理したときに一

一般的に検出される糖である(MURAYAMA, 1980)。サッカロースはグルコースのヘミアセタールOHとフルクトースのヘミケタールOHが結合している二糖類で遊離状態のアルデヒド基が存在しない非還元糖である。各糖ともに  $10 \text{ mg L}^{-1}$  ではマンガンの溶出が認められないが、グルコース、マンノース、アラビノース、ガラクトースでは  $50 \text{ mg L}^{-1}$  以上でマンガンの溶出が認められ、糖濃度が高くなるにつれてマンガン濃度が上昇した。一方、各種糖の還元糖含量をマンガン酸化物との反応前後で比較してみると、反応後にはサッカロースを除いた全ての還元糖で還元糖含量は大きく減少していた(図29)。具ら(2000)はパルプ漂白に使用されるマンガン酸化物の還元機構について検討を行い、パルプヘミセルロースとセルロースがマンガンの還元に影響していると推定した。また、モデル物質としてグルコースを用いてマンガン(III, IV)と反応させると、反応後のグルコース残存量が低下することを報告している。これらの事を考慮するとマンガン酸化物は糖の遊離のアルデヒド基およびケトン基の酸化反応と共役して還元溶解していると推察される。

一方、遊離のアルデヒド基を持たないサッカロースでもpH4の場合、濃度  $500 \text{ mg L}^{-1}$  以上でマンガン酸化物の溶解が認められた。これには以下の二つの解釈が考えられる。第一にサッカロースの一部が加水分解され部分的に還元基が生じ、マンガン酸化物を溶解したと考えられる。第二としてはグルコースのみならずサッカロースなどオリゴ糖および多糖類にも含まれる第一アルコール

( $-\text{CH}_2\text{OH}$ )の酸化反応である。糖の第一アルコールは過マンガン酸カリウムやクロム酸に酸化されてアルデヒド基となり更に酸化が進んでカルボン酸となる(図30)。マンガン酸化物も同様の反応でサッカロースを酸化し、自らは還元されて  $\text{Mn}^{2+}$  として溶出した可能性がある。還元糖含量がクロロホルム燻蒸処理に比べて低かったオートクレーブ処理、風乾処理でもこの第一アルコールによるマンガン酸化物の還元反応がマンガンの溶出に寄与した可能性が考えられる。糖の第一アルコールは還元糖のアルデヒド基・ケトン基に比べれば弱い還元基なのでアルデヒド基およびケトン基とマンガン酸化物の反応後に反応が進むと考えられる。風乾処理およびオートクレーブ処理のアニオン画分液で認められたマンガンの溶出(表18, 19)は、還元糖のアルデヒド基が酸化して生成したアルドンの第一アルコールによるマンガン酸化物溶解の可能性も示唆される。

#### 5) クロロホルム燻蒸処理土壌からの水抽出液の土壌マンガン酸化物溶解能

図31にクロロホルム燻蒸処理土からの水抽出液を無処理土に添加して風乾後の交換態マンガン濃度の結果を示す。水抽出液の添加量の増加に伴い交換態マンガン濃度、すなわちマンガンの溶出量は上昇した。一方、上記1)~4)の結果よりクロロホルム燻蒸土の水抽出液には還元糖が含まれており、これが合成マンガン酸化物を溶解することが明らかとなった。従って、合成マンガン酸化物と同様に土壌中のマンガン酸化物が上記の抽出液に

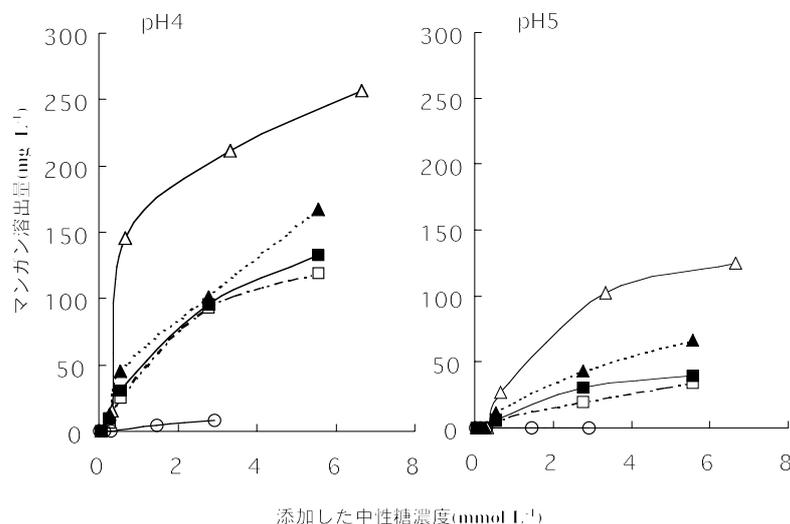


図28 各種中性糖によるマンガン酸化物の溶解(反応24時間)  
 ;グルコース ;マンノース ;アラビノース  
 ;ガラクトース ;サッカロース

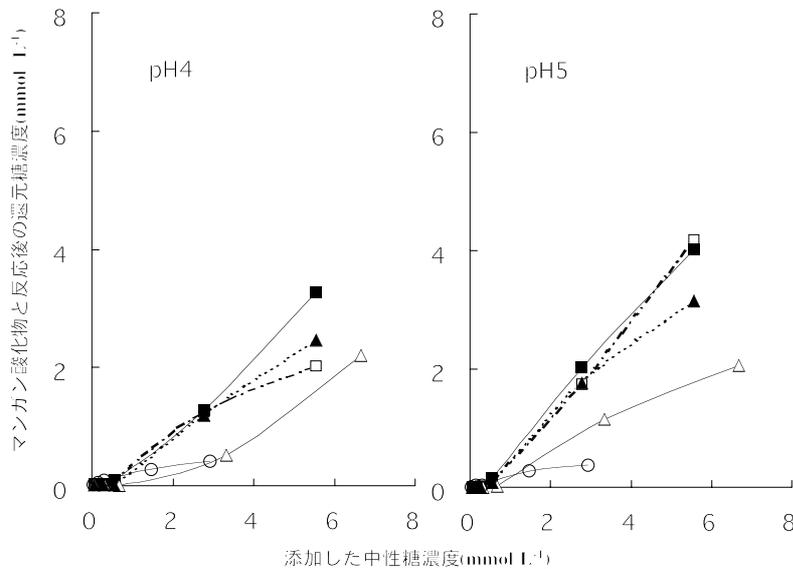


図29 マンガン酸化物との反応に伴う還元糖含量の変化  
(反応24時間)  
 ; グルコース ; マンノース ; アラビノース  
 ; ガラクトース ; サッカロース

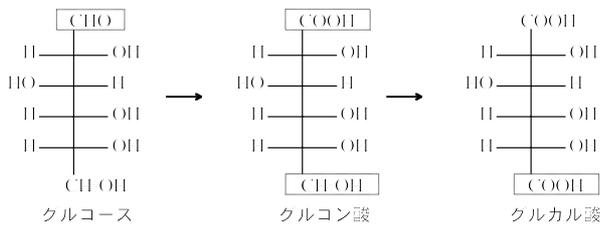


図30 グルコースの酸化反応

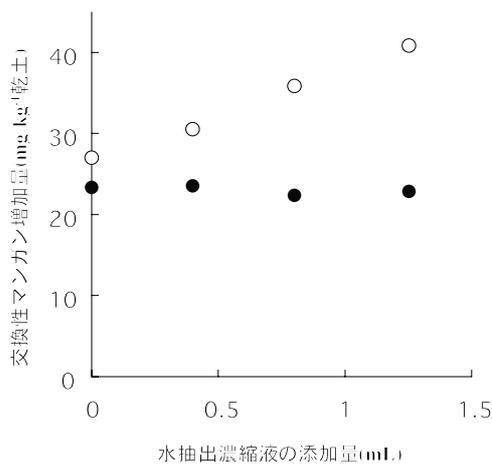


図31 各処理土からの水抽出濃縮液の添加量と交換態マンガン量との関係  
(抽出液を添加後、25℃, 14日間放置後に測定)  
 無処理土, クロロホルム燻蒸処理土

よって溶解し、交換態マンガン濃度が高くなったと推察される。

第二節に記載したように風乾によって微生物数は顕著に低下する事が報告されている(田中, 1974)。クロロホルム燻蒸処理は殺菌処理でありその水抽出液中に含まれる微生物遺体由来の還元糖は風乾処理によっても生成すると予想される。

以上、1)~5)の結果より、風乾処理という酸化条件になるにもかかわらず交換態マンガンが増大するとの現象は土壌乾燥によって死滅した土壌微生物遺体由来の糖類特に還元糖によるマンガン酸化物の還元溶解が大きな要因であると判断した。このマンガンの溶出が風乾および殺菌処理にともなうマンガン過剰症に大きく関していると考えられる。

要約

1) 3種類の土壌を用いて風乾処理にともなうマンガン、コバルト、銅、亜鉛の存在形態の変化を選択溶解によって検討した。マンガンおよびコバルトでは風乾によって水溶態、交換態および酸可溶態が増加し、同時にこれら画分の増加総量にほぼ相当する量のマンガン酸化物吸蔵態画分の減少が認められた。亜鉛も交換態画分が有意に増加したが、マンガン酸化物の減少との量的な関係は明らかではなかった。銅は有意な変化は認められなかった。有機物結合態、鉄酸化物吸蔵態、残さでは各元素ともに風乾処理による大きな変化は認められなかった。以上の結果より、風乾にともなうマンガン酸化物の溶解およびマンガン酸化物に吸蔵されて

- いたコバルト等の重金属の溶出が示唆された。
- 2) 土壤乾燥にともなう交換態マンガンをおよび交換態コバルトの増加は環境中での自然乾燥によっても土壤最表層で観察された。土壤乾燥が進むにつれて水溶性炭素の増加が認められ、水抽出液中には合成マンガン酸化物に対する溶解能力を示す物質の存在が認められた。
  - 3) この溶解能は主に中性画分に存在し、糖類がマンガン酸化物の溶解に関与することが示唆された。中性画分には還元糖が検出され、グルコース等の還元糖のモデル物質は合成マンガン酸化物を溶解した。中性画分およびグルコースともにマンガン酸化物と反応後、還元糖含量が顕著に減少したことから還元糖のアルデヒド基がマンガン酸化物を還元溶解したと推察した。
  - 4) 以上の現象は殺菌処理土の水抽出液にも観察されたことから、風乾および殺菌処理によって死滅した微生物由来の還元糖を含む糖類が土壤マンガン酸化物を還元溶解したため交換態マンガンが増加したと判断した。このマンガンの溶出が風乾および殺菌処理にともなう作物のマンガン過剰症の原因であると推察した。

### V 総合考察

本論文では第 II ~ IV 章で述べたように土壤におけるマンガンの働きをマンガン酸化物のもつ触媒的酸化能と微量元素の可給性を支配する働きの大きく2つに分けて論じてきた。本論文で報告した土壤中におけるマンガンの機能・動態をイメージ化すると図32のようになる。マンガン酸化物はクロムなどの重金属またはフェノール化合物・糖などの有機物の酸化反応と共役して自らは還元

され  $Mn^{2+}$  となる。還元された  $Mn^{2+}$  は土壤に吸着され、pHが高ければ水酸化物として沈殿し、その後空気によって酸化され、あるいは水酸化物として沈殿しなくても微生物によって酸化されてマンガン酸化物にもどる。従って、マンガン酸化物による酸化能は広義の触媒的機能といえよう。また還元された  $Mn^{2+}$  およびマンガン酸化物の溶解にともなって溶出された、マンガン酸化物吸蔵態であった重金属の一部は作物に吸収利用されると考えられる。

ここでは各章において十分には触れなかった点について補足しつつ、全体を通じた総括的な議論を行い、さらに今後の展望の可能性および問題点について述べる。

#### (1) 土壤の持つ酸化能とマンガン酸化物との関係について

第 章において土壤のマンガン酸化物の酸化能を評価する手法としてクロム酸化法の検討を行った。まず本法の持つ利点と限界について触れたい。本法は種類の異なる土壤間での酸化能を評価する場合には有効である。しかし、一方では、本法は見かけの土壤酸化能を評価している欠点も有することになる。すなわち、土壤には  $Cr(VI)$  の還元能力もあり (BARTLETT, 1986), クロム酸化法は土壤のマンガン酸化物による酸化反応と、それとは逆方向の生成した  $Cr(VI)$  の還元反応が相互に作用した結果認められる見かけの土壤酸化能を評価していることになる。例えば、土壤にマンガン酸化物資材を加えて土壤酸化能を高めようとした場合、マンガン酸化物の添加によって増加する土壤酸化能を予測するためには土壤の還元能の定量化も必要となる。BARTLETT (1988) は土壤の還元能の評価法として、 $Cr(VI)$  を土壤に添加した際

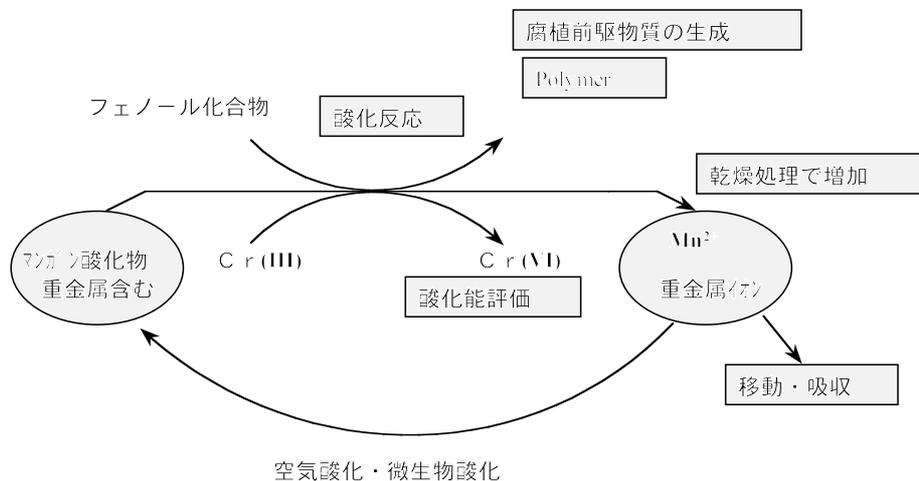


図32 土壤におけるマンガンの機能と動態

のCr(III)の生成量を測定することを提案している。しかし、この方法でも見かけの還元能を評価していることになり、正味の還元能を評価することは困難である。

従って、土壌マンガン酸化物による酸化反応、-例えばCr(III)の酸化反応-、の収支を化学量論に基づいて定量的に評価するためには、クロム酸化法では不十分であり、酸化反応の前後における $Mn^{2+}$ の溶出量およびCr(VI)の生成量の他にマンガン酸化物の酸化状態の量的な把握が必要である。一方、X線光電子分光法(XPS)やX線吸収広域微細構造(EXAFS)のような手法によってマンガン酸化物の酸化状態が直接測定されつつある。クロムおよびフェノール酸との酸化反応の前後におけるマンガン酸化物の酸化状態が定量的に評価できれば、化学量論に基づいた詳細な解析が可能になると期待される。

また、本研究では黒ボク土の酸化能は他の土壌と比較して特異的に低いことが明らかになった。この原因として、土壌有機物による還元作用、土壌マンガン酸化物の酸化状態が低レベル、アルミニウムまたは鉄酸化物による土壌マンガン酸化物の被覆、を考察したが明確な解答は得られていない。上記のXPSやEXAFSを用いることで、黒ボク土のマンガン酸化物の存在状態が解明されることが期待される。

## (2) マンガン酸化物の触媒的機能について

まずここではマンガン酸化物の触媒「的」機能と一般的な「触媒」との違いについて検討を加えておく。久保ら(1987b)によれば、「触媒」とは熱力学的にみて化学反応の進行が可能である物質系に、比較的少量を添加して反応を促進させ、あるいはいくつかの可能な反応のうちで特定のものを選択的に進行させる物質をいい、その作用を「触媒」作用という。添加した触媒の量は反応の前後で変わらないことが多い。本研究の章で述べたマンガン酸化物のフェノール酸に対する反応は酸化反応であり、反応に伴い自らは還元されて $Mn^{2+}$ となるため厳密には触媒とは言い難い。しかし、土壌とフェノール酸との反応で認められたように還元溶出した $Mn^{2+}$ は土壌に吸着・保持されて空気または微生物によって再酸化される。この点で土壌を一つの系とみれば、上記のマンガン酸化物の働きは触媒「的」作用と考えられる。

黒ボク土などの腐植の生成に粘土鉱物の触媒作用が寄与しているとの説があるが(Shindo, 1992a; 大塚ら, 1994; 本間ら, 1997), 上記の観点から $Al_2O_3$ などの触媒作用とマンガン酸化物などの触媒「的」作用は区別して

議論する必要がある。後者においては溶出した $Mn^{2+}$ がマンガン酸化物に再酸化される過程が反応全体の律速段階となる可能性があるためである。従って、室内のモデル実験において加熱した状態で火山灰の触媒的作用を測定し、アレニウス式より活性化エネルギーを求めて、常温における黒ボク土中の腐植の生成期間の推定を試みている報告があるが(大塚ら, 1994), マンガン酸化物の作用に関して言えば常温における反応には微生物の再酸化速度を考慮する必要があると推察される。本研究においても土壌マンガン酸化物の作用としてはマンガン酸化物 $Mn^{2+}$ の反応の方向しか考慮しておらず、今後は $Mn^{2+}$ の再酸化速度を考慮する必要がある。

## (3) 乾燥および殺菌処理に伴う土壌マンガン酸化物の酸化能の低下と形態変化の関係

第三章で記載したように、土壌の風乾処理にともなうクロム酸化法で評価した土壌酸化能の低下、およびマンガン酸化物に酸化されやすいフェルラ酸、バニリン酸の残存率の上昇(フェノール酸に対する酸化反応の低下)が観察された。第四章では風乾処理による水溶性、交換態、酸可溶性マンガンの増加を示し、この現象は土壌乾燥に伴って増加した糖類がマンガン酸化物を溶解したことが原因であると考察した。また、土壌乾燥にともなうマンガン過剰症の発症例があり、土壌消毒によるマンガン過剰症についてもしばしば報告されている。本研究でも土壌の殺菌処理、すなわちクロロホルム燻蒸処理土およびオートクレーブ処理土の水抽出液のマンガン濃度は顕著に増加した。

以上の現象には本質的に共通の要因、すなわち微生物の殺菌、が大きく関与していると考えられる。土壌乾燥または土壌消毒によって殺菌された微生物由来の糖がマンガン酸化物を溶解してマンガンを溶出させ、これら処理によるマンガン過剰症を引き起こしていると考えられる。そして、マンガン酸化物は糖による還元反応によってその酸化状態が低下し、クロム酸化法による酸化能が低下したのであろう。特に風乾土の水分含量は未風乾土と比較すると極端に低いため、水で抽出されてくる糖類が風乾土中の水分に溶解していると仮定するとその濃度は極端に高くなる。例えば、第四章では風乾土からの水抽出液を乾土40gあたり80mLとしているが、これを風乾土の土壌水分含量 $0.05\text{ kg kg}^{-1}$ 乾土に換算してみると今回の実験での濃度に比べ約40倍の高濃度となる。風乾土に含まれる水の水分状態は一般的なバルクの水とは異なると考えられ(加藤, 1989), 風乾土の水がどのよ

うな存在状態にあるかは検討の余地がある。しかし、風乾土の状態では土壌を放置すると交換態マンガンの含量が増加するとの報告があり(内山ら, 1997), 風乾状態の水は少なくとも酸化還元反応に必要な電子移動の媒体となり得ると考えられる。従って風乾土に含まれる高濃度の糖類は土壌マンガンの酸化物を徐々に還元して、マンガンを溶出すると推察される。

また、形態別の分析で興味深いのは酸可溶性画分の増加である。交換態画分は $Mn^{2+}$ になっていると考えられるが、酸可溶性画分の増加は土壌マンガンの酸化状態の変化または乾燥によって溶出してきたマンガンの土壌マンガンの酸化物表面に再吸着していることを示唆する。SCHULZEら(1995)はXANESによって乾燥前後の土壌マンガンの酸化状態を測定し、乾燥にともなう土壌マンガンの酸化状態が低下することを報告している。本研究でも還元糖とパーネサイトとの反応において、還元糖濃度 $10\text{ mg L}^{-1}$ ではマンガンの酸化物と反応して還元糖濃度が減少するがマンガンの溶出が認められなかった。これは還元糖はマンガンの酸化物と反応しているが反応して還元されたマンガンはマンガンの酸化物表面に吸着しているか、またはマンガンの酸化物内部に留まっていることを示唆し、これらは酸可溶性画分に寄与してくると推察される。本研究ではマンガンの還元反応(量)と還元糖の酸化反応(量)との関係について定性的解析を行ったが、化学量論的に定量解析を行うためには交換態画分のみでなく上記の酸可溶性画分を考慮に入れる必要があると考えられる。

#### (4) 今後の展望

ここでは土壌の酸化能、土壌乾燥による重金属の形態変化、中性糖と土壌マンガンの酸化物の反応の3点に関して今後の展望を検討する。

土壌の酸化能に関しては、土壌中におけるマンガンの酸化物による農薬の非生物学的な酸化重合・酸化分解の作用の解明があげられる。本研究では土壌酸化能とフェノールの反応について解析を行ったが、マンガンの酸化反応としてはアトラジン(Cheneyら, 1998), ジクロロフェノール類(Pizzigalloら, 1995)などの農薬との反応が報告されている。これらの報告は合成マンガンの酸化物によるモデル的研究であり、実際の土壌を用いた研究はLehmannら(1987)等があるが、数少ない。本研究で用いたクロム酸化法はこれら農薬の土壌中における酸化反応を解析する上で大きく寄与し、これまで研究の少ない土壌における農薬の触媒的重合作用に関する研

究の進展が期待できる。

一方、近年、農薬や有機塩素系化合物による土壌汚染が進み、微生物を使用した浄化技術(バイオリメディエーション)の開発が盛んに行われている。無機化合物を利用した研究もあり、これまでに微細な鉄粉を土壌に注入し、トリクロロエチレンを分解する技術が開発されているが(前田ら, 2000), 今後は農薬などに対するマンガンの酸化物の触媒的機能を利用した土壌浄化技術の開発が期待される。この開発のためには酸化反応の最適条件の検討、マンガンの酸化物の酸化活性の維持(マンガンの酸化菌の利用など)、反応生成物の毒性評価等の問題点があるがマンガンの酸化物の利用方法の一つとして今後の発展が期待される。

また、土壌有機物を二酸化炭素のシンクとして考えた場合、腐植の集積の促進は大気中の二酸化炭素濃度の上昇を抑制すると考えられる。本研究で示したように、マンガンの酸化物はフェノール化合物などを重合する作用を持ち、腐植の生成に関与する。この反応を利用した、腐植生成の促進技術の開発も今後の可能性としてあげられよう。

一方、土壌乾燥による重金属の形態変化、すなわち水溶性、交換態重金属含量の増加という現象はマンガンの酸化物の関与の有無に関わらず、重金属分析において大きな問題となると考えられる。近年、分析機器の進歩により、これまで測定が困難であった水溶性または交換態の重金属の測定が行われつつある。土壌乾燥による水溶性や交換態の重金属含量の増加はマンガンの酸化物の関与の有無に関わらず、作物の生育・吸収量との関係の解析、土壌の環境基準の策定等において今後大きな問題となる。本研究で示したように土壌・元素種間で土壌乾燥の影響が異なるため、土壌特性に応じた適切な調製と保存条件の確立が望まれる。また、マンガンの酸化物が重金属を吸着する性質を利用して、海水中の微量金属(リチウム)の回収、汚染土壌の修復等の検討がなされている。今後は環境修復方法の一つとして、マンガンの酸化物資材の利用に関する研究の進展が期待される。

中性糖と土壌マンガンの酸化物の反応に関していえば、その反応生成物の形態および微生物による分解性がどのようなものであるか興味深い。土壌乾燥後の湿潤に伴う二酸化炭素の放出が報告されている(瀬戸ら, 1980)が、反応生成物の微生物分解性が中性糖よりも低ければ二酸化炭素の放出量に土壌中のマンガンの酸化物が関与している可能性もあろう。

## VI 総括

土壌におけるマンガン酸化物の酸化還元機能、-特にクロムおよびフェノール酸に対する酸化反応-、および土壌乾燥にともなうマンガンの形態変化およびその反応機構について検討した。第 2 章を要約して総括とする。

1 マンガンは遷移金属で土壌中では主に三価または四価の酸化物として存在するが、土壌溶液中では二価のマンガンイオンとして存在する。酸化態であるマンガン酸化物は酸化能をもち、他者を酸化し、自らは還元してマンガンイオンとなる。この反応はフェノール酸および農薬等の有機物の酸化、クロム・砒素等の重金属の酸化、微量元素の可給性などに関わり、土壌肥沃度・環境保全の観点から重要である。これらの酸化反応に関して、これまでは合成マンガン酸化物を用いたモデル的研究が多く行われてきたが、土壌中における解析は未だ不十分である。

また、マンガンは作物にとって必須元素であるが、ナス・キュウリ等では過剰症も認められている。マンガン過剰症は一般的には土壌酸性または排水不良による還元起因するが、土壌乾燥に伴うマンガン過剰症という説明不可能な現象があり、その発症の土壌化学的要因は明らかとなっていない。

本研究の目的はマンガン酸化物に起因する土壌酸化能の評価手法を検討し、この酸化能とフェノール酸の挙動との関係を解明し、更に土壌乾燥にともなうマンガンの化学形態の変化を解析し、その変化が生じるメカニズムを解明することである。

2 土壌マンガン酸化物に起因する酸化能を評価するために、性質の異なる3種類の土壌（黒ボクA層土、黒ボクB層土、暗赤色土）を用いて、土壌にCr(III)を添加した際のCr(VI)生成量を指標として、土壌によるクロム酸化の最適条件を検討した。酸化の際の共存陰イオン種によってCr(VI)の生成量、挙動は異なった。リン酸イオンではクロム酸化の阻害が認められ、これはマンガン酸化物表面でリン酸が配位子交換反応で強く吸着したことによると推察した。硝酸イオンおよび酢酸イオンではCr(VI)は残さずに吸着されてしまうため、硫酸イオンが共存イオンとして適当と判断した。また、初期pH 2.3～5および添加Cr(III)濃度 $0.1 \sim 20 \text{ mmol L}^{-1}$ の範囲でクロム酸化実験を行い、黒ボク土におけるクロム酸化の最適pHおよび最適Cr(III)添加濃度は、それぞれpH 4.5およ

び $3 \text{ mmol L}^{-1}$ であることを明らかにした。土壌へのCr(III)の添加後、5～45分の範囲においてCr(VI)の生成速度はそれぞれの土壌において一次反応速度式で表現された。この反応時間内におけるCr(III)濃度の変化は極少ないため、反応速度は一定であると推定し、最適反応時間として30分を採用した。

3 上記の最適クロム酸化条件（ $300 \text{ mmol L}^{-1}$ 硫酸イオン+緩衝作用のため $100 \text{ mmol L}^{-1}$ 酢酸イオンを含む、 $3 \text{ mmol L}^{-1}$ 塩化クロム溶液（pH 4.5）、振とう30分）において、各種試料のクロム酸化能を評価し、黒ボク土とその他の土壌を対比させて検討した。黒ボク土およびその他の土壌ともに、クロム酸化能と易還元性マンガンとの間には相関が認められたが、黒ボク土および火山灰等（風化軽石含む）の酸化能はその他の土壌に比べ特異的に低い値となった。黒ボク土中のマンガン酸化物表面はアルミニウムや鉄の水酸化物または酸化物で被覆され、酸化能が抑制されている可能性が考えられる。以上より、黒ボク土ではCr(VI)による環境汚染の危険性が低く、また有機物に対する酸化作用は弱いと考えられる。

4 酸化されやすさの異なる3種類のフェノール酸（フェルラ酸>パニリン酸>>パラヒドロキシ安息香酸）および32点の土壌を用い、クロム酸化法を各種土壌に適用してマンガン酸化物による土壌酸化能を評価することにより、フェノール酸の吸着・酸化と土壌の化学的性質（土壌型）との関係について検討した。黒ボク土ではクロム酸化法で測定した土壌酸化能は低い値を示し、土壌に添加したフェノール酸残存率と土壌酸化能の間には有意な相関は認められなかった。フェノール酸残存率は黒ボク土A（A層土）では炭素含量と、黒ボクB（B層土）では酸性シュウ酸アンモニウム抽出の鉄（Fe<sub>o</sub>）と高い相関が得られ、それぞれ土壌有機物および非晶質鉄鉱物への吸着が示唆された。黒ボク土におけるフェノール酸の残存率には土壌マンガン酸化物による酸化よりも吸着が主に寄与すると考えられる。一方、その他の土壌におけるフェルラ酸およびパニリン酸の残存率は土壌酸化能と相関が認められ、土壌による酸化が主に寄与していると推察される。以上の結果より、フェノール酸に対して土壌は吸着型の黒ボク土と酸化型のその他土壌に大別できることが示された。

以上のことはフェルラ酸残存率と溶存炭素残存率との比較からも明らかとなった。すなわち、黒ボク土AおよびBではこれらはほぼ等しい値を示したのに対し、その他の土壌のうち高い土壌酸化能を示す土壌ではフェルラ酸残存率は溶存炭素残存率より低い値となり、フェルラ

酸の酸化反応による生成物が反応液中に生じていることが示唆された。反応液のゲルろ過クロマトグラフィー分析結果から、分子量の大きな酸化重合体と分子量の小さな分解産物の両者が生成していることが示唆された。また、フェノール酸の添加に伴い次の順序でマンガンの溶出の増加が認められた(フェルラ酸>バニリン酸>パラヒドロキシ安息香酸)。この順序はフェノール酸の酸化されやすさと一致し、マンガンの溶出の点からも土壤マンガン酸化物によるフェルラ酸・バニリン酸の酸化反応が生じていることが明らかとなった。

5 前節のフェノール酸および16種類の土壤を用いて酸化反応に及ぼす風乾処理の影響を検討した。黒ボク土、その他の土壤ともに風乾処理により土壤酸化能は有意に減少したが、黒ボク土では3種類のフェノール酸残存率全てにおいて有意な変化は認められなかった。黒ボク土では酸化よりも吸着反応が優勢なため風乾の影響が認められなかったと推察される。その他の土壤におけるフェルラ酸およびバニリン酸残存率は風乾処理で有意に増加し、酸化されにくいパラヒドロキシ安息香酸では有意な変化は認められなかった。土壤酸化能とフェルラ酸、バニリン酸残存率との間にはその他の土壤において一次回帰で有意な相関が得られた。さらに、その末風乾土および風乾土それぞれの一次回帰式は統計的に単一回帰式に統合できた。以上の結果より、風乾処理は土壤のフェノール酸に対する酸化能を低下させ、特に黒ボク土以外の土壤ではフェノール酸の残存率に有意な影響を与えることが明らかとなった。

6 3種類の土壤を用いて風乾処理にともなうマンガン、コバルト、銅、亜鉛の存在状態の変化を選択溶解法によって検討した。マンガンおよびコバルトは風乾によって水溶態、交換態、酸可溶態が増加し、グライ低地土および褐色低地土では、これらの増加の総和にほぼ相当する量のマンガン酸化物吸蔵態画分の減少が認められた。亜鉛も交換態画分の有意な増加が観察されたが、マンガン酸化物の減少との量的な関係は明らかではなかった。銅は水溶態を除き、有意な変化は認められなかった。有機物結合態、鉄酸化物吸蔵態、残さでは各元素ともに風乾処理による大きな変化は認められなかった。以上の結果より、風乾に伴いマンガン酸化物が溶解し、同時にマンガン酸化物に吸蔵されたコバルトが溶出し、マンガンおよびコバルトの交換態画分が増加したと考えられる。

7 土壤乾燥に伴う交換態のマンガンおよびコバルトの増加は環境中での自然乾燥によっても土壤最表層にお

いて観察された。また、稲刈り後に採取した土壤の含水比を調整し1週間密栓保存後の交換態のマンガン、コバルト、銅含量を測定した。その結果、交換態のマンガンおよびコバルト含量は水分ポテンシャルが $-4.91\text{MPa}$ (含水比 $0.13\text{kg kg}^{-1}$ )以上の試料に比べ、 $-9.81\text{MPa}$ (同 $0.09\text{kg kg}^{-1}$ )で1.5倍に、 $-32.2\text{MPa}$ (同 $0.04\text{kg kg}^{-1}$ )で10~15倍に増加した。この結果は交換態のマンガンおよびコバルトの増加に関する閾値が、 $-5\sim-10\text{MPa}$ に存在することを示唆し、晴天後の深さ $0\sim 1\text{cm}$ において閾値以下に乾燥していたことから、圃場での交換態のマンガン、コバルトの増加は土壤乾燥に起因すると推察した。

8 風乾土の水抽出液およびその分画液(疎水性、カチオン、アニオン、中性画分)を合成マンガン酸化物と反応させた。その結果、水抽出液は合成マンガン酸化物に対する溶解能を示し、この溶解能は主に中性画分中に存在することから、糖類がマンガン酸化物の溶解に関与することが示唆された。また、中性画分中には還元糖が検出され、グルコース等の還元糖のモデル物質は合成マンガン酸化物を溶解した。マンガン酸化物と反応後、水抽出液中の還元糖含量が顕著に減少したことから、主に還元糖がマンガン酸化物を還元溶解したと推察した。

以上の現象は殺菌処理土の水抽出液にも観察されたことから、土壤乾燥によって死滅した微生物由来の還元糖を含む糖類が土壤中のマンガン酸化物を溶解したため交換態マンガンが増加したと判断した。このマンガンの溶出が土壤乾燥にともなう作物のマンガン過剰症の土壤要因であると考えられる。

## 9 まとめ

黒ボク土ではマンガン酸化物に起因する土壤酸化能は他の土壤に比べ特異的に低い値を示し、フェノール酸に対する土壤の酸化反応も弱く、吸着反応が優勢となった。その他の土壤では土壤酸化能と易酸化性のフェノール酸残存率との相関が認められ、酸化重合反応が生じていた。以上のように土壤酸化能を指標とすることで、多種類の土壤を吸着型、酸化型に分類できた。この酸化能は風乾によって低下することが明らかとなった。

また、風乾および殺菌処理によって水溶態、交換態、酸可溶態のマンガンおよびコバルトが増加した。圃場においても土壤乾燥による交換態のマンガンおよびコバルトの増加が観察された。これらの現象は上記処理で死滅した微生物遺体由来の還元糖によるマンガン酸化物の溶解反応に起因し、このマンガンの溶出が土壤乾燥にともなう作物のマンガン過剰症の土壤要因であると推察した。

## 謝 辞

本論文のとりまとめを行うにあたり、懇切な指導を賜りました東北大学農学部山崎慎一教授に深甚の謝意を表します。東北大学農学部三枝正彦教授、南條正巳助教授には本原稿の丁寧なご校閲を頂き、深く感謝致します。研究の全般において農業環境技術研究所土壌化学研究室高橋義明前室長（現土壌上席研究官）、菅原和夫室長、櫻井泰弘氏、酒井順子氏の皆様には多大なご援助およびご助言を頂き、浅野美智子氏には実験上のご援助を頂きました。同所陽捷行所長、藤井國博環境研究官、浜崎忠男環境資源部長、上沢正志土壌管理科長、岩間秀矩前土壌管理科長、大塚紘雄元土壌管理科長（現神戸大学教授）には暖かいご支援を賜りました。長谷川周一企画科長、阿江教治土壌生化学研究室長、中井信土壌生成分類研究室長、村山重俊水質特性研究室長、谷山一郎土壌保全研究室長、加藤英孝土壌物理研究室長、三輪哲久調査計画研究室長、大谷卓博士（現農林水産技術会議事務局）、太田健氏（現秋田県農業試験場）、小原洋氏、加藤邦彦氏（現北海道農業試験場）、平館俊太郎博士、東北大学農学部伊藤豊彰助教授、木村和彦助手、菅野均志助手には研究上の貴重なご助言を頂きました。農業研究センター小野信一博士、大野智史氏、国際農業研究センター八田珠郎氏、栃木県農業試験場亀和田國彦博士、筑波大学宇田川弘勝博士、前島勇治博士、百原香織氏には研究の遂行にあたり多大なご支援を頂きました。研究に必要な土壌試料は宮城県農業センターをはじめ、多くの試験場から恵与して頂き、圃場の気象データは農業環境技術研究所気候資源研究室および農業研究センター気象立地研究室の皆様にご提供して頂きました。また、農業環境技術研究所土壌管理科の諸氏にははげましとご助言を頂きました。

本研究は、以上の皆様を含む多くの方々のご指導、ご鞭撻の賜であり深く感謝の意を表します。

## 引用文献

- 1) AINSWORTH, C. C., D. C. GIRVIN, J. M. ZACHARA, and S. C. SMITH (1989) : Chromate adsorption on goethite : effects of aluminum substitution. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**, 411-418
- 2) AMARCHER, M. L., and D. E. BAKER (1982) : Redox reactions involving chromium, plutonium, and manganese in soils, DOE/DP/OY515.1 Inst. Res. Land and Water Resour. Pennsylvania State University Park.
- 3) 青葉幸二・関谷宏三・片倉芳雄 (1980) : マルバカイドウとミツバカイドウにおけるマンガン吸収と移行性, *土肥誌*, **51**, 405 ~ 410
- 4) BARTLETT, R. J. (1986) : Soil redox behavior, *Soil physical chemistry*. 179-207, CRC Press, Florida
- 5) BARTLETT, R. J. (1988) : Manganese redox reactions and organic interactions in soils. In *manganese in soils and plants*, Ed. R. D. Graham, R. J. Hannam, and N. C. Uren, 59-73, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands
- 6) BARTLETT, R. J., and B. JAMES (1979) : Behavior of chromium in soils : III. Oxidation. *J. Environ. Qual.*, **8**, 31-35
- 7) BARTLETT, R. J., and B. JAMES (1980) : Studying dried, stored soil samples -some pitfalls. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 721-724
- 8) BARTLETT, R. J., and R. J. KIMBLE (1976) : Behavior of chromium in soils : II. Hexavalent forms. *J. Environ. Qual.*, **5**, 383-386
- 9) BIAKEMORE, L. C., P. L. SAARLE, and B. K. DALY (1981) : Methods for chemical analysis of soils. *New Zealand Soil Bureau Sci. Rep.*, **10A**, A8.1-8.7
- 10) BOKEN, E. (1952) : On the effect of storage and temperature on the exchangeable manganese in soil samples. *Plant Soil.*, **4**, 154-163
- 11) CAMPBELL, A. S., and U. SCHWERTMANN (1984) : Iron oxide mineralogy of placic horizons. *J. Soil Sci.*, **35**, 569-582
- 12) CHENEY, A. G., J. Y. SHIN, D. E. CROWLEY, S. ALVEY, N. MALENGREAU, and G. SPOSITO (1998) : Atrazine dealkylation on a manganese oxide surface. *Colloids and Surfaces.*, **137**, 267-273
- 13) CHILDS, C. W. and D. M. LESLIE (1977) : Interelement relationships in Iron-Manganese Concretions from a Catenary Sequence of Yellow-Grey Earth Soils in Loess. *Soil Sci.*, **123**, 369-376
- 14) DAHLGREN, R. A., S. SHOJI, and M. NANZYU (1993) : Mineralogical characteristics of volcanic ash soils, In *Volcanic ash soils*, Ed. Shoji, S., Nanzyo, M. and Dahlgren, R. A, 101-144, Elsevier, Amsterdam
- 15) DEUTSCH, M. (1972) : Incidents of chromium contamination of ground waters in Michigan. 149-159. In W. A. Pettyjohn (ed.) *Water quality in a stressed*

- environment. Burgess Publishing Co., Minneapolis, Minn.
- 16) EARY and RAI (1987): Kinetics of chromium (III) oxidation to chromium (VI) by reaction with manganese dioxide. *Environ Sci. Technol.* **21**, 1187-1193
- 17) FELBECK, G. T. Jr. (1971): *Soil biochemistry*, 37-38, Marcel Dekker, New York
- 18) FENDORF, S. E. and R. J. ZASOSKI (1992): Chromium-III oxidation by delta manganese oxide I. characterization., *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 79-85
- 19) FENDORF, S. E., R. J. ZASOSKI, and R. G. BURAU (1993): Competing metal ion influences on chromium (III) oxidation by birnessite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 1508-1515
- 20) 福井作蔵 (1990): 銅試薬による還元糖の定量, 還元糖の定量 第2版, p7 ~ 13, 学会出版センター, 東京
- 21) GARRELS, R. M. and C. L. CHRIST (1965): Appendix 2. In *solutions, minerals, and equilibria*, Ed. R. M. Garrels and C. L. Christ, 403-428, Harper and Row, New York
- 22) GILKES, R. J., and R. M. MCKENZIE (1988): Geochemistry of Manganese in soil. In *manganese in soils and plants*, Ed. R. D. Graham, R. J. Hannam, and N. C. Uren, 23-35, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands
- 23) GOLDBERG, S. P., and K. A. SMITH (1984): Soil manganese: E values, distribution of manganese-54 among soil fractions, and effects of drying. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 559-564
- 24) 具 延・大井洋・ニ ヨングハオ (2000): 酸性前処理によるクラフトパルプ過酸化水素漂白の改善 - マンガンの酸化状態が過酸化水素の分解に及ぼす影響 - , 紙パ技協誌, **54**, 120 ~ 128
- 25) HARADA, Y., and K. WADA (1974): Effect of previous drying on the measured cation- and anion-exchange capacities of Ando soils. *Int. Congr. Soil Sci. Trans. 10th (Moscow) II*, 248-256
- 26) HENMI, T and K. WADA (1974): Surface acidity of imogolite and allophane, *Clay Minerals.*, **10**, 231 ~ 245
- 27) 東俊雄・野地五十二郎・彦田隆幸 (1974): マンガン, コバルト, 銅および亜鉛の溶解性におよぼす土壌加熱の影響, *土肥誌*, **45**, 352 ~ 358
- 28) 本間洋美・進藤晴夫 (1997): 黒ボク土における炭化物の分布と腐植組成, *土肥誌*, **68**, 667 ~ 673
- 29) 犬伏和之 (1992): 土壌バイオマス測定法, *土壌微生物実験法*, p173 ~ 190, 養賢堂, 東京
- 30) 岩崎貢三・櫻井克年 (1996): 土地利用履歴の異なる露地カンキツ栽培圃場における銅, 亜鉛, 鉄, マンガンの存在状態の比較, *土肥誌*, **67**, 62 ~ 68
- 31) 加藤忠蔵 (1989): 粘土鉱物の吸着水・層間水・構造水の状態, *粘土科学*, **29**, 118 ~ 128
- 32) 川端幸蔵 (1978): ふたつの回帰式の併合, *応用統計ハンドブック*, 応用統計ハンドブック編集委員会編, p105 ~ 107, 養賢堂, 東京
- 33) 川口桂三郎・川地武 (1969): 湛水土壤の乾燥による交換性カチオン組成の変化 - 湛水土壤中のカチオン交換反応について - 第2報, *土肥誌*, **40**, 177 ~ 183
- 34) 小林茂久平 (1983): 比色法, マンガン, *土壌養分分析法*, 土壌養分測定法委員会編, p335 ~ 341, 養賢堂, 東京
- 35) 小林義之 (1982): 土壌コバルトの動態とその可給性について, *土肥誌*, **53**, 77 ~ 8
- 36) 小林義之 (1986): マンガン, *土壌標準分析・測定法*, 土壌標準分析・測定法委員会編, p221 ~ 224, 博友社, 東京
- 37) 弘法健三・和田秀徳 (1969): 土壌の水溶性有機物について, *土肥誌*, **40**, 288 ~ 292
- 38) 弘法健三・和田秀徳・今村昌輔 (1970): 土壌の水溶性有機物について (第2報), *土肥誌*, **41**, 281 ~ 286
- 39) 久保亮五・長倉三郎・井口洋夫・江沢洋 (1987a): 水酸化クロム, *理化学辞典*, p618, 岩波書店, 東京
- 40) 久保亮五・長倉三郎・井口洋夫・江沢洋 (1987b): 触媒, *理化学辞典*, p639, 岩波書店, 東京
- 41) 久保田徹 (1976): 火山灰土壌の界面化学的研究 - 脱水に伴う土壌の不可逆的凝集の現象と機構を中心として - , *農技研報B*, **28**, 1 ~ 75
- 42) KUNG, K. H. and M. B. MCBRIDE (1989): Coordination complexes of p-hydroxybenzoate on Fe oxides. *Clays & Clay Minerals.*, **37**, 333-340
- 43) KUWATSUKA, S. and H. SHINDO (1973): Behavior of phenolic substances in the decaying process of plants. III. Identification and quantitative determination of phenolic acids in rice straw and its decayed product by

- gas chromatography. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **19**, 219-227
- 44) LEEPER, G. W. (1946) : The forms and reaction of manganese in the soil. *Soil Sci.*, **63**, 79-94
- 45) LEHMANN, R. G., H. H. CHENG, and J. B. HARSH (1987) : Oxidation of phenolic acids by soil iron and manganese oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**, 352-356
- 46) LOSI, M. E., C. AMRHEIN, and W. T., Jr. FRANKENBERGER (1994) : Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **13**, 1727-1735
- 47) 前田照信・今井久・根岸敦規・馬渡裕二 (2000) : コロイド状鉄による有機塩素系溶媒の処理, 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, **7**, 53 ~ 54
- 48) MAKINO, T., HASEGAWA, S., SAKURAI, Y., OHNO, S., UTAGAWA, H., MAEJIMA, Y. and MOMOHARA, K. : Influence of soil-drying under field conditions on exchangeable manganese, cobalt and copper contents. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **46**, 581-590 (2000)
- 49) MAKINO, T., KAMEWADA, K., HATTA, T., TAKAHASHI, Y. and SAKURAI, Y. : Determination of optimal chromium oxidation conditions and evaluation of soil oxidative activity in soil. *J. Geochem. Explor.*, **64**, 435 ~ 441 (1998a)
- 50) MAKINO, T., SAKURAI, Y. and TAKAHASHI, Y. : Influence of Soil Chemical Properties on Adsorption and Oxidation of Phenolic Acids in Soil suspensions. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **42**, 867-879 (1996)
- 51) 牧野知之・高橋義明・櫻井泰弘 : 風乾処理が土壌のマンガン, コバルト, 亜鉛, 銅の存在状態に及ぼす影響, *土肥誌*, **68**, 409 ~ 416 (1997)
- 52) MAKINO, T., TAKAHASHI, Y., SAKURAI, Y. and KAMIMURA, Y. : Influence of Air-Drying on Adsorption and Oxidation of Phenolic Acids in Andosols and Non-Andosols. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **44**, 281 ~ 288 (1998b)
- 53) MANEPPONG, S. and S. WADA (1991) : Stability of  $C^{1-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ , and  $SO_4^{2-}$  surface complexes at synthetic goethite/aqueous electrolyte interfaces. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **37**, 141-150
- 54) MCBRIDE, M. B. (1989) : Oxidation of 1, 2- and 1, 4-dihydroxybenzene by birnessite in acidic aqueous suspension. *Clays & Clay Minerals.*, **37**, 479-486
- 55) MCKENZIE, R. M. (1970) : The reaction of cobalt with manganese dioxide minerals, *Aust. J. Soil Res.*, **8**, 97-106
- 56) MCKENZIE, R. M. (1989) : Manganese oxides and hydroxides. In *Minerals in soil environments*, Ed. J. B. Dixon and S. B. Weed, 439-461, SSSA, Madison, Wisconsin
- 57) MEHRA, O. P. and M. L. JACKSON, (1960) : Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.*, **7**, 317-327
- 58) MEMON, A. R., M. CHINO, H. HIDAKA, K. HARA, and M. YATAZAWA (1981) : Manganese toxicity in field grown tea plants and the microdistribution of manganese in the leaf tissues as revealed by electron probe X-ray micrography. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **27**, 317-328
- 59) MILLER, W. P., D. C. MARTEND, and L. W. ZELAZNY (1986) : Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 598-601
- 60) MIYAZAWA, M., M.A. PAVAN, P.L.O. MACHADO, E.L. OLIVEIRA, and M. YAMASHITA (1996) : Manganese dynamic in acid soil and uptake by maize seedlings. *Commun. soil sci. plant anal.*, **27**, 2349-2359
- 61) MORGHAN, J. T. (1985) : Manganese nutrition of flax as affected by FeEDDHA and soil air drying. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **49**, 668-671
- 62) 村山重俊 (1984) : 土壌糖の起源, 分解性, 糖組成と土壌微生物, 土壌のバイオマス, 日本土壌肥料学会編, p65 ~ 114, 博友社, 東京
- 63) MURAYAMA, S. (1980) : The monosaccharide composition of polysaccharides in Ando soils. *J. Soil Sci.*, **31**, 481-490
- 64) MURRAY, J. W. (1975) : The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **39**, 505-519
- 65) 中島利誠 (1981) : アルコール, ハロゲン化アルキル, その他関連化合物, オリーリー有機化学, p98 ~ 140, 東京化学同人, 東京
- 66) NANZYU, M. (1986) : Infrared spectra of phosphate sorbed on iron hydroxide gel and the sorption products, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **32**, 51-58
- 67) Nanzyo, M., R. A. Dahlgren., S, Shoji. (1993) : Chemical characteristics of volcanic ash soils, In *Volcanic ash soils*, Shoji, S., Nanzyo, M. and Dahlgren, R. A, 145-187, Elsevier, Amsterdam

- 68) 農業環境技術研究所気候資源研究室 (1997): 農業環境技術研究所気象データ, 農業環境技術研究所
- 69) 農業研究センター気象立地研究室 (1997): 農業研究センター気象データ, 農業研究センター
- 70) 農耕地土壌分類委員会 (1995): 農耕地土壌分類, 第3次改訂版, 農業環境技術研究所資料, 17, p29 ~ 38
- 71) 織田久男 (1997): クロム, 土壌環境分析法, 土壌環境分析法編集委員会編, p322 ~ 329, 博友社
- 72) 岡林俊宏・吉永憲正 (1992): 高pH土壌におけるナスのMn過剰症とその対策, 高知農技セ研報, 1, 49 ~ 56
- 73) 岡崎正規・佐藤幸夫 (1989): 6. 水和酸化物, 季刊化学総説No.4土の化学, 日本化学会編, p67 ~ 80, 学会出版センター, 東京
- 74) 大塚紘雄 (1980): 筑後市周辺の黒ボク土におけるピソライト様粒子について, 土肥誌, 51, 263 ~ 268
- 75) 大塚紘雄・君和田健二・上原洋一 (1994): 新鮮火山灰においてススキ, ササ, カシワの植物遺体から無菌的環境下で生成される腐植酸の生成過程, 土肥誌, 65, 629 ~ 636
- 76) Organization for Economic Cooperation and Development (OECD) (1995): Transformation in soil and soil microflora effects. In Final report of the OECD workshop on selection of soils/sediments, 28-32
- 77) OSCARSON, D. W., P. M. HUANG, W. K. LIAW, and U. T HAMMER (1983a): Kinetics of oxidation of Arsenite by various manganese dioxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **46**, 644-648
- 78) OSCARSON, D. W., P. M. HUANG, and U. T HAMMER (1983b): Oxidation and sorption of arsenite by manganese dioxide as influenced by surface coatings of iron and aluminum oxides and calcium carbonate. *Water, Air, Soil Pollut.*, **20**, 233-244
- 79) PARFITT, R. L. (1978): Anion adsorption by soils and soil materials., *adv. agron.*, **30**, 1-50
- 80) PARFITT, R. L. and T. HENMI (1982): Comparison of an oxalate-extraction method and an infrared spectroscopic method for determining allophane in soil clays. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **28**, 183-190
- 81) PIZZIGALLO, M. D. R., P. RUGGIERO, C. CRECCHIO, and R. MININNI (1995): Manganese and iron oxides as reactants for oxidation of chlorophenols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **59**, 444-452
- 82) Ross, D. S. and R. J. BARTLETT (1981): Evidence for nonmicrobial oxidation of manganese in soil. *Soil Sci.* **132**, 153-160
- 83) 定本裕明・飯村康二・本名俊正・山本定博 (1994): 土壌中重金属の形態別分別法の検討, 土肥誌, **65**, 645 ~ 653
- 84) SADIQ, M. and W. L. LINDSAY (1979): Selected standard free energies of formation for use in soil science. In *Chemical equilibria in soils*, Ed. W. L. Lindsay, 386-412, Wiley-Interscience Publication, New York
- 85) SCHULZE, D. G., S. R. SUTTON, and S. BAJT (1995): Determining manganese oxidation state in soils using X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **59**, 1540-1548
- 86) SCHUPPLI, P. A., G. J. ROSS, and J. A. MCKEAGUE (1983): The effective removal of suspended materials from pyrophosphate extracts of soils from tropical and temperate regions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 1026-1032
- 87) 瀬戸昌之・丹下勲 (1980): 土壌の二酸化炭素の放出速度と土壌溶液中の溶存有機炭素量との関係 - とくに土壌を風乾湿潤処理した場合 -, 土肥誌, **51**, 392 ~ 398
- 88) 斉藤公夫・中鉢富夫 (1994): 春季雨量による乾土効果の予測と基肥窒素施肥の加減, これからの水田土づくり - 稲作の安定生産のために -, 日本土壌協会編, p79 ~ 84, 日本土壌協会, 東京
- 89) SHACKLETT, H. T., J. C. HAMILTON, J. G. BOERNGEN, and J. M. BOWLES (1971): Elemental composition of surficial materials in the Conterminous United States, U.S. Geological survey paper 574-D, U.S. government printing office, Washington, D.C.
- 90) 島原健三 (1991): 糖, 生物化学, p5 ~ 35, 三共出版, 東京
- 91) SHINDO, H. (1992 a): Role of catalytic effect and components of volcanic ash in synthesis of humic acids from phenolic compounds. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **38**, 253-260
- 92) SHINDO, H. (1992 b): Relative effectiveness of short-range ordered Mn (VI), Fe(III), Al, Si oxides in the synthesis of humic acids from phenolic compounds. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **38**, 459-465
- 93) SHINDO, H. and T. HIGASHI (1989): Oxidative

- coupling activity in citrate buffer extracts of soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **35**, 573-583
- 94) SHINDO, H. and P. M. HUANG (1982) : Role of Mn (IV) oxide in abiotic formation of humic substances in the environment. *Nature*, **298**, 363-365
- 95) SHINDO, H. and P. M. HUANG (1984) : Catalytic effects of manganese (IV), iron (III), aluminum, and silicon oxides on the formation of phenolic polymers. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 927-934
- 96) SHINDO, H. and P. M. HUANG (1985) : The catalytic power of inorganic components in the abiotic synthesis of hydroquinone-derived humic polymers. *Appl. Clay Sci.*, **1**, 71-81
- 97) SHINDO, H. and S. KUWATSUKA (1976) : Behavior of phenolic substances in the decaying process of plants. IV. Adsorption and movement of phenolic acids in soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **22**, 23-33
- 98) SHINDO, H. and S. KUWATSUKA (1977) : Behavior of phenolic substances in the decaying process of plants. V. Elution of heavy metals with phenolic acids from soil. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **23**, 185-193
- 99) SHUMAN, L. M. (1982) : Separating soil iron- and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**, 1099-1102
- 100) SIMAN A., F. W. CRADOCK, and A. W. HUDSON (1974) : The development of manganese toxicity in pasture legumes under extreme climatic conditions. *Plant Soil*, **41**, 129-140
- 101) Soil Survey Staff, (1992) : Keys to soil taxonomy, 5th ed., SMSS technical monograph, No.19, 139-334, Pochantas Press, Inc., Blacksburg, Virginia
- 102) SPARKS, D, L (1988) : Reox kinetics. *In Kinetics of soil chemical processes*, 163-172, Acaemic press, INC, London
- 103) SPOSITO, G. (1984) : Inorganic and organic solute adsorption in soils. *In The surface chemistry of soils*, 113-153, Oxford University Press, New York
- 104) STEVENSON, F. J.(1991) : Organic matter-micronutrient reactions in soil. *In Micronutrients in Agriculture*, Ed. J. J. Mortvedt, F. R. Cox, L. M. Shuman, and R. M. Welch, 145-186, SSSA, Madison, Wisconsin
- 105) STONE, A. T. (1987) : Microbial metabolites and the reductive dissolution of manganese oxides : Oxalate and pyruvate. *Geochim Cosmochim Acta.*, **51**, 919-925
- 106) STONE, A. T. and J. J. MORGAN (1984) : Reduction and dissolution of manganese (III) and manganese (IV) oxides by organics : 2. survey of the reactivity of organics. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 617-624
- 107) 菅家文左衛門 (1984) : 水田土壌中の糖類の水溶化, *土肥誌*, **55**, 431 ~ 433
- 108) 菅家文左衛門 (1987) : 水溶性糖類に及ぼす殺菌処理の影響, *土肥誌*, **58**, 597 ~ 599
- 109) 高橋茂・山室成一 (1994) : 風乾土および未風乾土湛水土壌における無機化窒素発現量, *土肥誌*, **65**, 165 ~ 170
- 110) 武長宏・麻生末雄 (1975) : フミン酸の肥効発現に関する研究 (第9報) ニトロフミン酸金属キレート の安定度定数について, *土肥誌*, **46**, 349 ~ 354
- 111) 竹内誠 (1986) : 銅, 土壌標準分析・測定法, 土壌標準分析・測定法委員会, p203 ~ 205, 博友社, 東京
- 112) 田中博 (1974) : 土壌細菌数と土壌水分ポテンシャルの関係, *土と微生物*, **16**, 70 ~ 76
- 113) TAYLOR, R. M. and R. M. MCKENZIE (1966) : The association of trace elements with manganese minerals in Australian soils, *Aust. J. Soil Res.*, **4**, 29-39
- 114) TESSIER, A., P, G, C. CAMPBELL, and M. BISSON (1979) : Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **51**, 844-851
- 115) 鳥山和伸・関矢信一郎・宮森康雄 (1988) : 湛水前の土壌乾燥が土壌窒素の無機化量に及ぼす影響の定量的把握, *土肥誌*, **59**, 531 ~ 537
- 116) 内山知二・清水武 (1997) : 風乾土保存中における交換性マンガン含量の変動, *土肥誌*, **68**, 564 ~ 567
- 117) 和田秀徳 (1986) : IX. 水田土壌, *新土壌学*, p159 ~ 183, 朝倉書店, 東京
- 118) 和田功・稲葉裕 (1977) : マンガン, 環境汚染物質の生体への影響, 1. マンガン・アスベスト, p1 ~ 180, 東京化学同人, 東京
- 119) WADA, H., A. SEIRAYOSAKOL, M. KIMURA, and Y. TAKAI (1978) : The process of manganese deposition in paddy soils. II. The microorganisms responsible for manganese deposition. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **24**, 319-325
- 120) 王寧・井堀多美子・馬場和彦・岩島清 (1995) : 汚染された土壌中の六価クロムの溶出特性, *土肥誌*, **66**, 663 ~ 669

- 121) WANG, T. S. C., P. M. HUANG, CHOU, CHANG-HUNG. and CHEN, JEN-HSHUAN. (1986) : The role of soil minerals in the abiotic polymerization of phenolic compounds and formation of humic substances. In Interactions of soil minerals with natural organics and microbes, Ed. Huang, P. M. and Schnitzer, M. 251-281, SSSA, Madison, Wisconsin
- 122) 山中律・坂田美佳(1993): ブルームレス台キュウリにおけるケイ酸の吸収特異性とマンガン過剰症, 土肥誌, 64, 319 ~ 324
- 123) 山根一郎(1982): 水田土壌の化学(2), 水田土壌学, p132 ~ 180, 農文協, 東京
- 124) 山崎慎一(1997): 過塩素酸分解法, 土壌環境分析法, 土壌環境分析法編集委員会編, p286 ~ 288, 博友社
- 125) 吉田稔(1981): 2. 土壌有機物の吸着能とその性格, 土壌の吸着現象 - 基礎と応用 -, 日本土壌肥料学会編, p59 ~ 84, 博友社, 東京
- 126) ZACHARA, J. M., C. C. AINSWORTH, C. E. COWAN, and C.T. RESCH (1989) : Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. Soil Sci. Soc. Am. J., 53, 418-428

# Redox function and dynamics of manganese in soils

Tomoyuki MAKINO

## Summary

### Introduction

Manganese oxides exhibit oxidative activity to certain heavy metals and organic matter in soil, such as chromium and phenolic acids. These reactions are very important from the viewpoints of heavy metal pollution, micronutrient availability, and humus accumulation in soil. In most studies, however, synthetic manganese oxides, rather than soil itself, were used.

On the other hand, manganese excess symptom have been observed in crop plants under soil drying conditions. Soil chemical factor on the excess symptom, however, has not been clarified.

The purpose of the present study was to elucidate these unsolved subjects in relation to redox function and dynamics of manganese in soil.

### (1) Relationship between soil oxidative activity and manganese oxides

The oxidation of chromium (III) to chromium (VI) (Cr oxidation) in soils is caused by manganese (Mn) oxides and represents a soil oxidative activity derived from Manganese oxides. Two Andisols (surface and subsurface horizon) and an Inceptisol were analyzed to determine optimal Cr oxidation conditions based on the following factors: coexistent anion, reaction pH, added Cr (III) concentration and reaction time. The determined optimal Cr oxidation condition was applied to 26 soils, including Andisols, Inceptisols and Entisols. Extremely low Cr oxidation, i.e. soil oxidative activity, was observed in Andisols compared with other soils, regardless of easily reducible Mn content. This suggested that the dangers posed by soil oxidative activity such as Cr oxidation are lower in Andisols than other non- Andisols.

### (2) Oxidation of phenolic acids by soil manganese oxides

Relationships between recovery of phenolic acids added to soils and soil properties were investigated by using 32 soil samples and ferulic, vanillic and p-hydroxybenzoic acids. Soil properties studied were: acid-oxalate extractable Al ( $Al_e$ ) and Fe ( $Fe_e$ ), dithionite-citrate-bicarbonate extractable Fe ( $Fe_d$ ); carbon content and clay content, as adsorption factors; and soil oxidative activity (Cr oxidation) determined by the amount of Cr (VI) changed from Cr (III) added to soils, as oxidation factors. Soil samples were divided into 3 types based on their chemical properties and parent materials: Andisols A (A horizon of Andisols), Andisols B (B horizon of Andisols and light-colored Andisols) and non-Andisols.

The recovery of all phenolic acids (RPA) correlated inversely with soil carbon content and  $Fe_e$  in Andisols A and B, respectively, suggesting that an adsorption of phenolic acids to soil organic matter in Andisols A, and to  $Fe_e$  in Andisols B, was taking place. It was considered that almost no oxidation of phenolic acids is caused in Andisols A, because little formation of Cr (VI) was observed. The recovery of ferulic acid (RFA) and vanillic acid (RVA), however, correlated inversely with Cr oxidation in non-Andisols indicating that the oxidation of these two phenolic acids was taking place. On the other hand, almost all of the p-hydroxybenzoic acid was recovered,

indicating that no oxidation had occurred.

These results were also supported by the comparison between RFA and recovery of dissolved organic carbon (RTOC). RFA was very similar to RTOC in Andisols A and B, which indicated adsorption of ferulic acid. Whereas, RFA was lower than RTOC in those non-Andisols with high Cr oxidation activity, therefore, oxidation of ferulic acid was indicated. Manganese dissolution that occurred when phenolic acids were added to soils was also discussed.

### **(3) Influence of soil-drying on oxidation of phenolic acids**

Residual proportions in the aqueous phases of ferulic acid (RFA) and vanillic acid (RVA) added to non-Andisols increased significantly when air-dried soil was used. Changes by air-drying, however, were negligible in Andisols. No significant differences due to air-drying of soil were found in residual proportions in solutions of p-hydroxybenzoic acid (RHA) for the both types of soil. Abiotic soil oxidative activity, determined by the amounts of Cr (VI) formation from Cr (III), significantly decreased by air-drying in both non-Andisols and Andisols. It was also observed that the relationship between the abiotic oxidative activity and RVA level was linear in non-Andisols, suggesting the validity of the Cr (III) oxidation method to evaluate the abiotic soil oxidative activity for phenolic acids.

Consequently, the increases of RFA and RVA levels in air-dried non-Andisols can be attributed to the decrease in the abiotic oxidative activity, while the adsorptive capacity for phenolic acids was not significantly influenced. When compared with non-Andisols, it is considered that adsorption is prevalent in Andisols with relatively little influence from soil-drying.

### **(4) Influence of air-drying treatment on chemical forms of Mn, Co, Zn and Cu in soils**

The influence of air-drying treatment on changes in the form of Mn, Co, Zn and Cu was investigated using air-dried and moist field soils which were classified as Fluvaquent (paddy), Dystrochrept (paddy) and Melanudand (upland). The sequential extraction method was used to evaluate the different chemical forms of the elements in the soils.

Compared with the field moisture soils, the amounts of the exchangeable forms of Mn, Co, and Zn in the air-dried soils increased 9 ~ 25 times, 6 times and 1.7 times, respectively. Acid soluble forms of Mn and Co in soil increased approximately 2 times, but that of Cu decreased by air-drying. The Manganese oxide occluding forms of Mn and Co, decreased approximately 10% and 9%, respectively. Amounts of the elements in organically bound, Fe oxide occluded and residue unextracted forms were unchanged by air-drying of soil.

Changes in the chemical forms observed by the air-drying treatment differed according to the kind of soil and element. The effects of drying were prevalent in the paddy soil than in the upland soils, and more pronounced Mn and Co as compared to Zn and Cu.

These results suggest that the increase in certain heavy metals, such as Mn and Co, using air-dried soil caused by the dissolution of Manganese oxides, in which those heavy metals were occluded. By a comparison of the redox potentials calculated from the standard free energies of formation between soil and  $\text{MnO}_2$ , it is known that  $\text{MnO}_2$  in air-dried soil could be dissolved below  $\text{pH} 2 \sim 3$ . Though surface and/or organic acidity may have occurred by air-drying, it is believed that, due to the buffering action of the soils, soil pH could not drop to  $2 \sim 3$ . Accordingly, the mechanism of the dissolution of Manganese oxides in soil by air-drying was postulated not to have been caused by lowering pH, but by some organic matter derived from microorganisms and/or humic

matter.

#### **(5) Influence of soil-drying under field conditions on exchangeable manganese, cobalt and copper contents**

Two paddy soils (Tsukuba and Yawara) were collected at four different soil depths (0 ~ 1, 1 ~ 5, 5 ~ 10 and 10 ~ 20 cm) under three different soil moisture conditions, i.e., after harvest, after successive sunny days and after rainy days. After sunny days, contents of Ex-Mn and Ex-Co in the surface soil layer markedly increased and drastically decreased after rainfall, while they remained almost unchanged in the lower soil layers. The content of Ex-Cu slightly increased in the surface soil layer after sunny days.

A similar tendency was observed in soil column experiments. The contents of Ex-Mn, Ex-Co and Ex-Cu increased by 12, 12 and 2 times, respectively, in the upper layer of soil columns that had been sampled from the Yawara field and stored in a dark room for eight days. The increase of the Ex-Mn and Ex-Co contents in the upper layer could not be explained by the capillary rise of soil water from the lower layers of the columns.

In a soil-drying experiment under laboratory conditions, Ex-Mn and Ex-Co contents began to increase when the water content of the Yawara soil was lower than 0.09 ~ 0.13 kg kg<sup>-1</sup>. The water content of the surface soil of the Yawara field after sunny days was 0.08 kg kg<sup>-1</sup>. Ex-Cu content did not change appreciably with the water content.

It is concluded that the increase of the Ex-Mn and Ex-Co levels in field surface soils after sunny days can be ascribed to soil-drying. Some of the excess Ex-Mn and Ex-Co is expected to leach down into lower layers due to rain, which may contribute to plant uptake of Mn and Co.

#### **(6) The mechanism of manganese oxide dissolution by soil-drying**

Water extracts from Yawara paddy soil, which was air-dried, chloroform fumigated or autoclaved, could dissolve synthetic manganese oxides. The water extracts were fractionated into four fractions, i.e., hydrophobic, cationic, anionic and neutral states; and the dissolution activity of each fraction on manganese oxides was analyzed. As a result, only the neutral fraction showed strong dissolution activity, suggesting that sugar has the ability to dissolve manganese oxides. Somogy method revealed that most reductive sugar was contained in the neutral fraction. Furthermore, reductive sugar, such as glucose, could dissolve manganese oxides, and the reductive sugar content in the water extract was significantly lowered after dissolution of manganese oxides.

These results indicate manganese oxides were dissolved by sugar that may have been released from the corpses of microorganisms in soil after soil drying process. This dissolution of manganese oxides could be the reason for manganese excess symptoms of crop plants which could be observed under soil drying conditions.