



Title	土壌の酸化還元電位と鉄・マンガン溶出に及ぼす海水の影響(生産環境学科)
Author(s)	大屋, 一弘; 藪押, 建治; 渡嘉敷, 義浩; 志茂, 守孝
Citation	琉球大学農学部学術報告 = The Science Bulletin of the Faculty of Agriculture. University of the Ryukyus(38): 203-210
Issue Date	1991-12-04
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/3838
Rights	

土壤の酸化還元電位と鉄・マンガン溶出に及ぼす海水の影響*

大屋一弘**・藪押建治***・渡嘉敷義浩**・志茂守孝**

Kazuhiro Oya, Kennji Yabuoshi, Yoshihiro Tokashiki, and Moritaka Shimo: Changes of Redox Potential and Solubilization of Iron and Manganese in Soils Flooded with Seawater

Summary

Soil chemistry studies on the seawater affected soil are necessary to establish rational measures for silviculture and conservation of mangroves. In this connection, an experiment was carried out in order to study such chemical phenomena as Eh, pH and solubilization of iron and manganese in the soil brought into the flooded conditions with seawater.

A Red soil (pH 4.4) and a calcareous Gray Upland soil (pH8.4) were flooded with distilled water and 50% and 100% seawaters in polyethylene pots for about 90 days.

The Red soil showed a rapid decrease in Eh below 0 mV, that was accompanied by a gradual rise of pH, when flooded with distilled water. In contrast, the decrease of Eh and the rise of pH were delayed when flooded with the seawaters. This seawater effect, however, was lessened in the Red soil that was previously treated with calcium carbonate to raise its pH to 5.5. Solubilization of iron and manganese was enhanced by the flooding with the seawaters in the Red soil.

In the Gray Upland soil, the Eh values decreased to 25 mv at most but not below 0 mv by the flooding with any of the waters for the period of experiment. The pH values rather decreased slightly to 7.5. Iron was not solubilized to any extent by the flooding treatments. Manganese solubilization was brought about by flooding specifically with the seawaters.

From the above, it was deemed that the changes in Eh and pH of the soil flooded under the seawater affected conditions may be different from that in the soil flooded with the freshwater.

*本報告の概要は日本土壌肥料学会九州支部会（1991年9月）において発表した。

琉球大学農学部生産環境学科 *琉球大学農学部農芸化学科（現在、宮崎県西市役所）

緒 言

沖縄県内各島の海岸、河川等の感潮域には、マングローブが生育するが、マングローブ林下の土壌では満潮時の海水進入、干潮時の海水排水・淡水流入などにより土壌の酸化還元電位 (Eh) が大きく変動することが知られている⁵⁾。一般湛水条件下の土壌は通気不良となり、Ehが低下して還元状態となり、それに伴いpHは上昇する⁶⁾。しかし、海水は塩分を含み電気電動度 (EC) が高く、これが微生物活動 (有機物分解-酸素消費-土壌還元化) に影響を及ぼすことが考えられ、また海水に含まれるナトリウムその他のカチオンは土壌粒子に吸着する水素イオンを交換溶出するので、海水影響下土壌のpH変化は淡水の場合とは異なることが考えられる。以上より海水湛水下土壌におけるEh及びpHの変化と、それに伴う化学現象を調べることは、マングローブの育成と保全に必要な基礎データを得ることとなる。

本研究では酸性土壌とアルカリ性土壌のEh及びpHが海水湛水によりどのように変化し、同時にEhやpHと関係する鉄及びマンガンの溶出を調べることを目的とした。

実験材料及び方法

1. 供試土壌

実験には酸性土壌とアルカリ性土壌を用いたが、酸性土壌は国頭村奥の国頭マージの一種である赤色土具志堅統土壌の表土 (0~20cm) を、アルカリ性土壌は西原町字千原琉球大学附属農場のジャーガルの一種である灰色台地土稲嶺統土壌の表土 (0~20cm) を、それぞれ風乾後2mm以下に調整して供試した。供試土壌の理化学性はTable 1に示した。

Table 1. Physical and chemical properties of the soil used for the experiment

Soil	pH		E C (mS/cm)	C E C (me/100g)	Exchangeabl base (me/100g)				Base saturation (%)
	(H ₂ O)	(KCl)			Ca	Mg	K	Na	
Red soil (Kunigami Mahji)	4.4	3.7	0.11	11.1	0.62	0.35	0.28	0.09	12
Gray Upland soil (Jahgaru)	8.4	7.2	0.18	18.0	74.10	3.54	0.64	0.13	436

Soil	Total C (%)	Total N (%)	C/N	Free iron oxide (%Fe ₂ O ₃)	Exchangeable Mn (ppm)	Easily reduci- ble Mn (ppm)	Texture
Red soil (Kunigami Mahji)	2.38	0.15	15.9	3.6	6	8	Heavy clay
Gray Upland soil (Jahgaru)	1.30	0.08	16.3	1.4	2	129	Silty clay

土壌理化学性測定法として、pHと電気伝導度 (EC) はそれぞれ1:2.5けん濁液および1:5水浸出液³⁾を用い、陽イオン交換容量 (CEC) は酢安法、交換性塩基は原子吸光法^{2,10)}により、全炭素は湿式燃焼重量法³⁾、全窒素はケルダール法⁹⁾、遊離酸素鉄はヒドロサルファイトで還元溶出する方法³⁾、交換性マンガンは酢安法²⁾、易還元性マンガンはヒドロキノーン酢安法²⁾、土性はピペット法²⁾によって測定した。

2. 酸性土壌の中和緩衝曲線

土壌の酸性に及ぼす海水の影響をみるため、常法の緩衝曲線法²⁾において、所定量の炭カルを加えた後、蒸留水の他に50%と100%海水及び1規定塩化カリ液などで土壌をけん濁し、pHの変化を調べた。

3. 供試海水

上記の実験及び土壌湛水には知念村知名崎海岸から採取した海水を保存（4℃）しておいて用いた。供試海水の化学性はTable 2に示した。

分析にはガラスフィルターGA200を用いて吸引濾過した試料を用い、pHとECはそれぞれpHメーターおよびECメーターで、陽イオン（Ca、Mg、K、Na、Fe、Mn）は原子吸光法で、塩素イオンはイオン濃度計で測定した。硫酸イオンの測定には塩化バリウムゼラチン溶液を加え、生成する硫酸バリウムを比濁する方法⁸⁾を用いた。

4. 湛水実験及び化学性測定

湛水用容器は高さ18cm、径7.2cmの560ml容細口ポリびんの底を切抜き、細口部にシリコン栓をはめ、それにガラス管（長さ10cm）を通したものを逆さにして用いた。

湛水時に土壌粒子が流出しないように底のシリコン栓に少量のガラスウールを当てておいた。またガラス管にはゴム管をつなぎピンチコックを付けておいた。

酸性土壌（赤色土）には上記緩衝曲線よりpHを4.5及び3.5に調整するのに必要な炭カルを加え、十分に混合したものを湛水実験に用いた。アルカリ性土壌（灰色台地土）は炭カル無添加で用いた。湛水液の種類と炭カルによる土壌pH調整処理の組み合わせはTable 3に示した。

Table 2. Analysis of the seawater used for the experiment

	Determined values
pH	7.9
EC	52.5 mS/cm
Ions : Ca	22.8 me/L
Mg	112.4 "
K	8.4 "
Na	467.2 "
Cl	493.6 "
SO ₄	66.4 "
Fe	<0.1 ppm
Mn	<0.1 "

Table 3. Combination of flooding waters and soil pH adjustment treatments

Flooding water	Soil pH adjustment by calcium carbonate			
	Treatment on Red soil			Treatment on Gray Upland soil
	(1)	(2)	(3)	(1)
Distilled water	pH not adjusted	(No treatment)	pH adjusted to 5.5	pH not adjusted
Seawater, 50%	pH not adjusted	pH adjusted to 4.5	pH adjusted to 5.5	pH not adjusted
Seawater, 100%	pH ont adjusted	pH adjusted to 4.5	pH adjusted to 5.5	pH not adjusted

湛水処理には上記pH調整用の炭カルを加えた風乾土を容器当たり380gを2反復ずつ充填し、蒸留水、50%海水、100%海水などを約350mlずつ注加し、土壌が2cm程度冠水するように湛水し、容器はラックで固定した。湛水は1990年9月から12月まで約90日間室内で行い、湛水初期はEhの変化が大きいと考えられるので1~2日毎に、その後順次間隔を延ばして5~10日毎に、土壌溶液を容器下方から流下させて採取し、その溶液について温度、Eh、pH及び鉄マンガンなどを測定した。

測定用土壌溶液は先ず25mlを採取し、これは空気接触により多少の酸化を受けている可能性があるため温度測定後湛水容器に戻し、次の25mlについてEhとpHを迅速に測定した。その後直ちにガラスフィルターGA200使用で吸引濾過し、塩酸酸性（0.06規定）とし、冷暗所（4℃）に保存しておき、鉄及びマンガン分析に用いた。

分析測定において、Ehは酸化還元電位差計を、pHはガラス電極pH計を用い、鉄及びマンガン測定は原子吸光光度法によった。土壌溶液サンプリング及び蒸散による湛水ポット中の溶液減量分は同種の湛水液で補充し、液面高を一定に保つようにした。

結果及び考察

1. 中和緩衝曲線

酸性土壌（赤色土）に炭カルを加えた後、蒸留水、50%海水、100%海水、1規定塩化カリ液などでけん濁させた場合の中和緩衝曲線をFig. 1に示した。

酸性土壌の石灰所要量を求める常法においてけん濁は蒸留水によるが、蒸留水を用いると土壌20gに対し炭カル60mg程度でpHは初期の4.4から6.5に達し、供試土壌は土性がかなり細かい（Table 1）にもかかわらず、陽イオン交換容量（CEC）が低く緩衝力は小さい。しかし50%海水或は100%海水でけん濁すると1N塩化カリ液使用の場合と類似して、pHを4.5或は5.5に上げるのにかなりの炭カルを必要とする。これは海水中の塩により土壌に存在する交換性水素イオンが交換溶出されるためであろう。

この中和緩衝曲線から、湛水実験で蒸留水、50%海水、100%海水を湛水に用いる場合のpH4.5および5.5に調整するのに必要な炭カル量を算出して添加処理したわけである。海水により湛水する場合、土壌pHを4.5及び5.5に調整するようにしたのは、別の実験⁴⁾において供試土壌を海水湛水するときEhはpH4.5付近を境に大きく変わることが伺えたためである。

アルカリ性土壌（灰色台地土）はTable 1に示されるように、1規定塩化カリpHが7以上であるため、中和緩衝実験は行なわなかった。

2. 湛水土壌における酸化還元電位（Eh）とpHの変化

湛水土壌の低部から採取した土壌溶液のEh及びpHの経時的な変化をFig. 2～Fig. 4に示した。

(1) 蒸留水による湛水の場合

蒸留水（0%海水）で湛水した場合（Fig. 2）、酸性の赤色土においては7

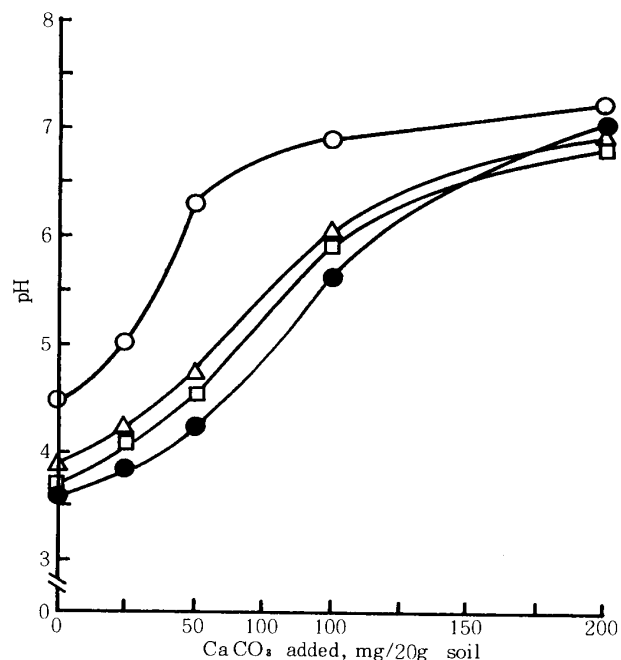


Fig. 1. Neutralization buffer curve of the Red soil suspended with various solutions

○ Distilled water, △ 50% seawater, □ 100% seawater, ● 1N KCl solution

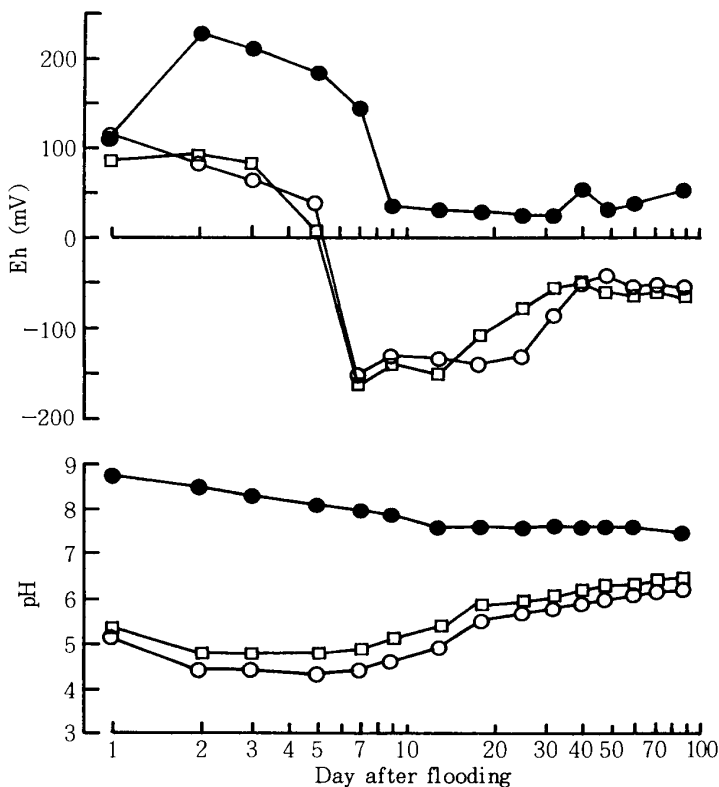


Fig. 2. Changes in Eh and pH of the soil flooded with distilled water

○ Red soil, pH not adjusted, □ Red soil, pH adjusted to 5.5, ● Gray Upland soil

日目からEhは0 mV以下に低下し、その後-50~-100mV前後で推移した。pHは5日目に本来の値(pH4.4)を示し、その後徐々に上昇した。湛水前にpHが5.5になるように炭カルを加えておいた赤色土でのEhも同様なパターンで変化したが、pHはやや高めに推移した。

ここでみられた現象は、湛水により土壌は通気を絶たれ、微生物による酸素消費で還元化(Eh低下)し、水素イオンは有機物から電子を受容して水素ガスとなり消失し、pHが上がるという一般的な傾向⁶⁾と一致する。また湛水初期の急激なEh低下は、易分解性有機物の分解に起因する¹⁾と考えられる。

石灰質アルカリ性の灰色台地土の場合Ehは9日目には35mVまで低下したものの、その後0 mV以下になることなく25~55mVで経過した。一方pHは8.7から7.5へと僅かではあるが低下する傾向を示した。この土壌が供試赤色土に比べて還元化の程度が小さいことは有機物含量が少ない(Table 1)ためか、或は石灰質その他の原因によるものか今後の究明が必要である。

ちなみに実験期間中の土壌溶液温度は、9月は23.5~27.0℃、10月は23.5~25.5℃、11月は22.5~25.0℃、12月は19.5~21.0℃であった。

(2) 海水による湛水の場合

酸性土壌(赤色土)を50%海水で湛水にすると、予め土壌pHを4.5或は5.5になるように炭カルを加えておいた場合は、それぞれ湛水9日目と7日目からEhが0 mV以下に低下した。炭カルを加えなかった場合は、7日目にEhは一旦20mVになるもののその後再び+100 mV程度に上昇し、全体として蒸留水による湛水にくらべて、Eh低下は弱くなった。100%海水湛水区では上の傾向が、より顕著になって認められた。海水で湛水する場合、pH調整をしなかった土壌でEh低下が弱いのは、海水により土壌

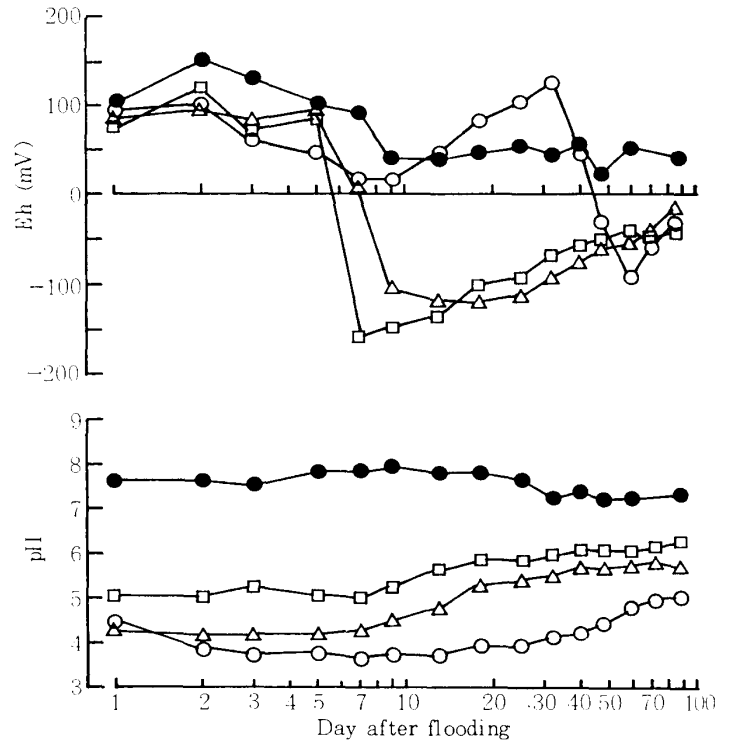


Fig. 3. Changes in Eh and pH of the soil flooded with 50% seawater

○ Red soil, pH not adjusted, △ Red soil, pH adjusted to 4.5, □ Red soil, pH adjusted to 5.5, ● Gray Upland soil

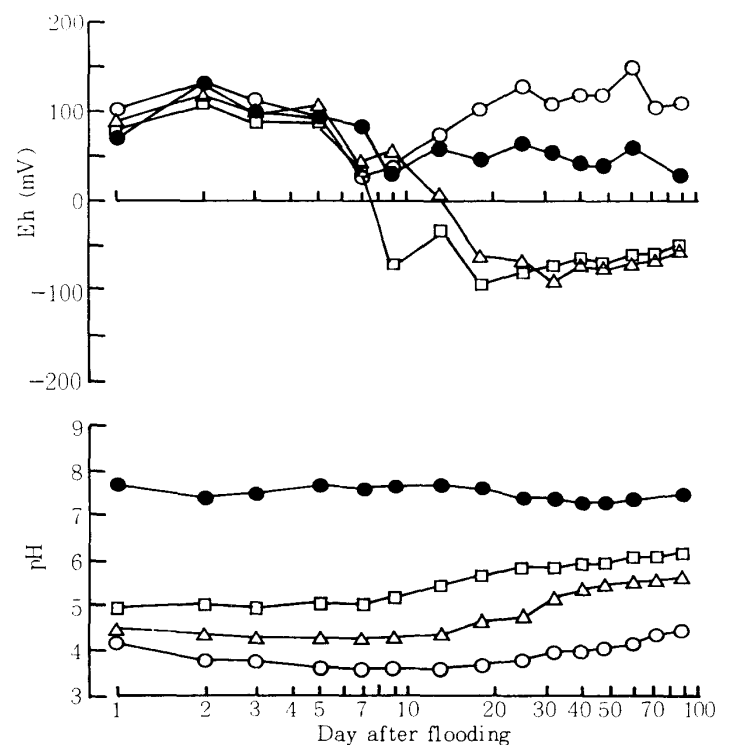


Fig. 4. Changes in Eh and pH of the soil flooded with 100% seawater

○ Red soil, pH not adjusted, △ Red soil, pH adjusted to 4.5, □ Red soil, pH adjusted to 5.5, ● Gray Upland soil

pHが低められ、それにより土壤微生物の活動が抑えられたとも考えられるが、詳しくは今度の研究に待たれよう。アルカリ性土壤（灰色台地土）では海水（50%及び100%）で湛水しても蒸留水で湛水の場合と同程度のEh低下がみられた。

酸性土壤（赤色土）のpHは炭カル添加区では湛水13日目から目標としたpH以上に上昇する傾向を示したが、pH調整をしなかった（炭カル無添加）区ではpH上昇は遅くなった。アルカリ性の灰色台地土のpHは、50%海水湛水で7.7から7.3と僅かに下がり、100%海水でも同様の傾向であった。

3. 湛水土壤における鉄とマンガンの溶出

湛水30、60、90日目に採取した土壤溶液の鉄及びマンガン測定結果をFig. 5に示した。

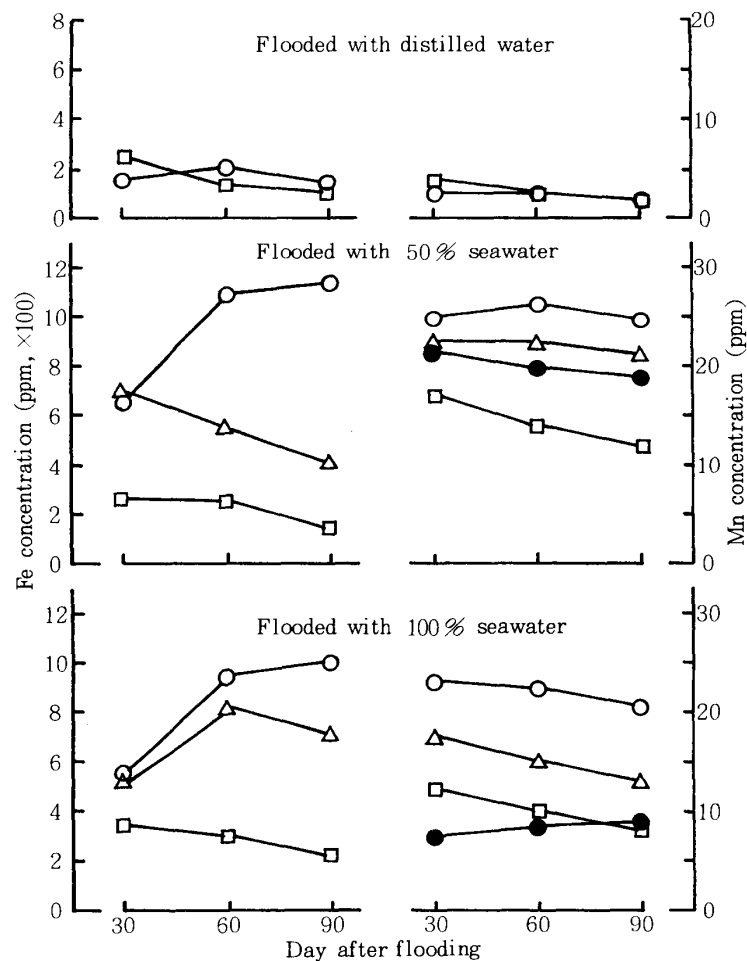


Fig. 5. Iron and manganese concentrations in the soil solution after flooding with distilled water or seawaters

○ Red soil, pH not adjusted, △ Red soil, pH adjusted to 4.5,
□ Red soil, pH adjusted to 5.5, ● Gray Upland soil

(1) 蒸留水による湛水の場合

酸性の赤色土において蒸留水（0%海水）による湛水では、鉄は150~250ppmの範囲で、マンガンは5ppm前後のレベルで検出され、pH調整による溶出の差は大きくない。これらの測定値は、蒸留水による湛水条件では7日目から土壤Ehは0mV以下に低下しており、低Eh下における溶出とみなされよう。

アルカリ性の灰色台地土では鉄の溶出は認められず、また原土に易還元性マンガンが多い (Table 1) にも拘らずマンガンの溶出も殆ど認められなかった。この土壌のEhは湛水30日以後は15~40mVであった。供試土壌において遊離酸化鉄は赤色土が多く、易還元性マンガンは灰色台地土で高いが (Table 1)、この傾向は松坂らの調査結果⁷⁾と一致しており、例外的ではない。

鉄、マンガンの溶出とEhの関係は土壌によって異なるが、一般には鉄は120mV以下、マンガンは200mV以下で溶出するといわれる⁸⁾。供試灰色台地土が一般的傾向にそぐはないのは、この土壌が石灰質アルカリ性であることによるとも考えられる。

(2) 海水による湛水の場合

50%及び100%海水による湛水土壌の鉄及びマンガン溶出をFig. 4に示した。赤色土における鉄溶出の程度は、pH無調整区>pH4.5調整区>pH5.5調整区の順となり、この傾向は両海水濃度で同じである。特徴的なことはpH5.5調整区の鉄溶出は蒸留水による湛水の場合と大差ないが、pH無調整区とpH4.5調整区においては蒸留水湛水に比べて著しく増加した。特に50%海水による湛水のpH無調整区では60~90日目の鉄は1,100ppmとなった。海水による湛水は土壌Ehの低下を遅らす (pH無調整区) もの、pHを低めに推移せしめるため鉄溶出が促進されるのであろう。

灰色台地土では蒸留水湛水の場合と同様に、海水湛水でも鉄の溶出は認められなかった。

赤色土におけるマンガン溶出は、海水湛水により増加した (Fig. 4)。その程度は、pH無調整区>pH4.5調整区>pH5.5調整区の順となり、100%海水による湛水より50%海水による場合の方がやや多い。海水は濃度により僅かな差はあるものの、マンガン溶出にも影響を及ぼすことが認められた。

灰色台地土を海水で湛水すると、マンガンが溶出した (Fig. 4)。蒸留水による湛水では殆ど溶出しなかったが、50%海水湛水では約20ppm溶出し、この土壌のマンガン溶出に海水の影響が特徴的に認められた。

摘 要

海水の影響を受けるマングローブ生育地の土壌においては、淡水により湛水される場合とは異なる化学的現象を呈することが予想されるので、マングローブ土壌の理化学的研究に資するため、酸性の赤色土と石灰質アルカリ性の灰色台地土を、蒸留水、50%及び100%海水で湛水し、その時のEh及びpHの変化並びにEhやpHに影響される鉄、マンガンの溶出について調べた。

先ず赤色土については海水湛水によりpH低下が予想されたので、蒸留水、50%海水、100%海水で炭カル添加による緩衝曲線を得た。50%及び100%海水を用いると、中和緩衝曲線は1規定塩化カリ液を用いた緩衝曲線に近くなることが認められた。この緩衝曲線から求められる炭カル量を赤色土に加え、予めpH4.5、5.5になるように調整してから、海水湛水実験を行った。

赤色土を蒸留水で湛水すると、土壌pH調整の有無に関係なくEhは速やかに低下し、それにとまってpHは徐々に上昇する傾向を示した。しかし海水で湛水すると、pH調整をしなかった土壌ではEh低下が遅れ、pHは低めに推移した。鉄とマンガンは蒸留水で湛水するより海水で湛水する方が溶出量は多くなった。これは海水が土壌pHを低めに保つ効果によると考えられた。

灰色台地土においては、蒸留水で湛水すると、この土壌が石灰質アルカリ性であり、また有機物が少ないこともあってEhは0mV以下には下がらず、pHは8.5から7.5程度に低下する傾向がみられた。鉄は蒸留水、海水いずれによる湛水でも溶出はみられなかった。マンガンは蒸留水湛水では溶出がなかったものの、海水による湛水ではマンガンがかなり溶出する特徴が認められた。

以上より海水の影響を受ける土壌では、湛水時のEhとpHの変化、並びに鉄やマンガンの溶出が、淡水のみの場合とはかなり異なる傾向にあると推定された。

引用文献

1. 浅見輝男 1969 水田土壤風乾土の湛水初期におけるEh低下について, 土肥誌, 40 (10) : 429~430
2. 土壤標準分析・測定法委員会編 1987 土壤標準分析測定法, p14~22, p72~74, p155~160, p221~224, 東京, 博友社
3. 土壤養分測定法委員会編 1986 土壤養分分析法, p29~32, p46~50, p127~135, p324~330, 東京, 養賢堂
4. 金城 保 1991 ヤエヤマヒルギ幼苗の成育と土壤化学性に及ぼす海水濃度と湛排水の影響, 琉球大学農学研究科農芸化学専攻修士論文
5. 九馬一剛・西村和雄・平井英明・船川晋也 1988 マングローブ林下の土壤/堆積物の特性, マングローブ生態系の動態と保全に関する基礎研究, 文部省「環境科学」特別研究マングローブ生態系研究班, p123~147
6. 九馬一剛・庄司貞雄・楯塚昭三・服部勉・和田光史・加藤芳朗・和田秀徳・大羽裕・岡島秀夫・高井康雄 1984 新土壤学, p93~96, 東京, 養賢堂
7. 松坂泰明・音羽道三・山田 裕・崎浜忠雄 1971 沖縄本島・久米島の土壤分類について, 農技研報告, B22:305~404
8. 日本分析化学会北海道支部編 1981 水の分析 (第3版), p178~181, 東京, 化学同人
9. 西垣 晋・渋谷政夫 1979 新しい角度からみた分析法 (戸刈義次ら編作物試験法), p387~445, 東京, 農業技術協会
10. 渡嘉敷義浩・志茂守孝 1983 沖縄地方に分布する石灰質土壤の交換性塩基及び陽イオン交換容量の測定法, 琉大農学報, 31:1051~1062