

氏 名(本籍) まきの 野 知 之

学位の種類 博 士 (農 学)

学位記番号 農 第 627 号

学位授与年月日 平 成 12 年 11 月 9 日

学位授与の要件 学位規則第 4 条第 2 項該当

学位論文題目 土壌中におけるマンガンの酸化還元機能と動態

論文審査委員 (主 査) 教 授 山 崎 慎 一  
教 授 金 濱 耕 基  
教 授 三 枝 正 彦

# 論文内容要旨

## 第1章 緒論

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の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の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に起因するが、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の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。

## 第2章 土壌の持つ酸化能とマンガンの酸化物の関係

### 第1節 土壌における適切なクロム酸化条件の決定

土壌マンガンの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

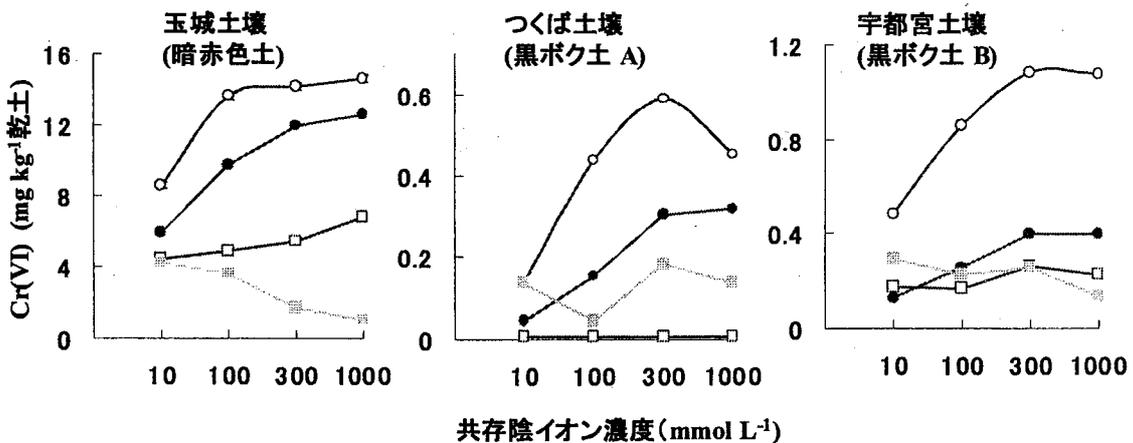


図1 共存陰イオン種およびその濃度が反応液中のCr(VI)量に及ぼす影響  
○ - 硫酸イオン, ● - 酢酸イオン, □ - 硝酸イオン, ■ - リン酸イオン

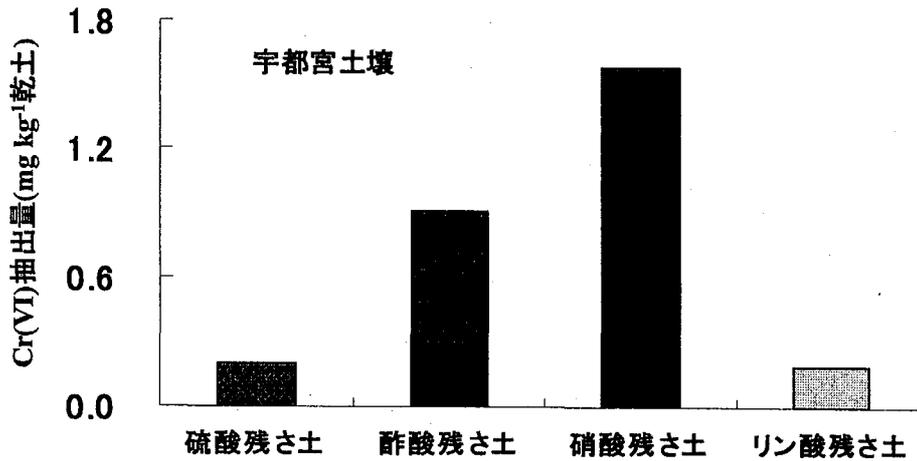


図2 クロム酸化反応後の残さ土からのCr(VI)抽出量  
(酸化反応時の各陰イオン濃度; 100 mmol L<sup>-1</sup>)

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 (図 1、図 2)。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) は残さ土に吸着されてしまうため (図 2)、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 ~ 20 mmol L<sup>-1</sup> 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 mmol L<sup>-1</sup>、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。

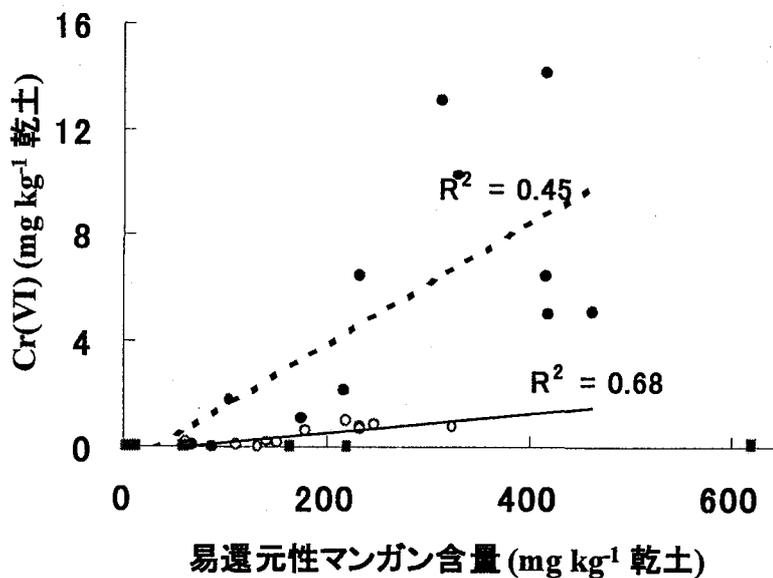


図3 クロム酸化反応における易還元性マンガン含量と Cr(VI) 生成量との関係

○ - 黒ボク土, ● - その他の土壌, ■ - 火山灰等

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。

## 第2節 最適条件下での様々な土壌の酸化能（クロム酸化）の評価

上記の最適クロム酸化条件(300 mmol L<sup>-1</sup> 硫酸イオン+緩衝作用のため 100 mmol L<sup>-1</sup> 酢酸イオンを含む、3 mmol L<sup>-1</sup> 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(図 3)。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、黒ボク土ではクロムに由来す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。

## 第3章 土壌中におけるマンガ酸化物の機能

### 第1節 土壌マンガ酸化物によるフェノール酸の酸化反応

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>バニリン酸>>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(表 1)。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

表1 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	Feo	Al <sub>o</sub>	Al <sub>o</sub> + 1/2Feo	Fed	Cr(VI)	粘土含量
<b>パラヒドロキシ安息香酸</b>							
全土壌	0.626	0.882 <sup>***</sup>	0.897 <sup>***</sup>	0.901 <sup>***</sup>	0.338	0.304	0.533
黒ボク土A	0.948 <sup>***</sup>	0.249	0.224	0.231	0.124	0.055	0.073
黒ボク土B	0.227	0.881 <sup>**</sup>	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 <sup>***</sup>	0.423	0.351	0.366	0.318	0.173	0.289
黒ボク土B	0.440	0.877 <sup>*</sup>	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 <sup>***</sup>	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 <sup>**</sup>	0.333	0.429	0.424	0.106	0.064	0.254
黒ボク土B	0.221	0.873 <sup>*</sup>	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 <sup>***</sup>	0.414

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

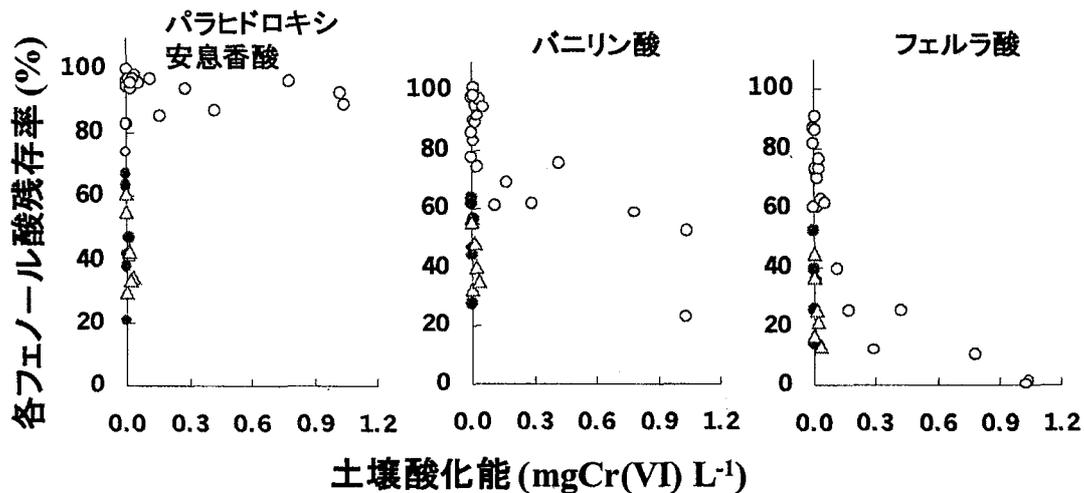


図4 土壤酸化能と各フェノール酸残存率との関係

●-黒ボク土A, △-黒ボク土B, ○-その他の土壤

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、黒ボク土B(B層土)では酸性シュウ酸アンモニウム抽出の鉄(Feo)と高い相関が得られ、それぞれ土壤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壤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、その他の土壤におけるフェルラ酸およびバニリン酸の残存率は土壤酸化能と相関が認められ、土壤による酸化が主に寄与していると推察される(表1、図4)。以上の結果より、フェノール酸に対して土壤は吸着型の黒ボク土と酸化

表2 土壤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

土壤名	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		
		30min	1hr	4hr	30min	1hr	4hr	30min	1hr	4hr
		溶存炭素残存率								
		%								
大隅 <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

2) 黒ボク土B

3) 灰色低地土 (低土壤酸化能)

4) 暗赤色土 (高土壤酸化能)

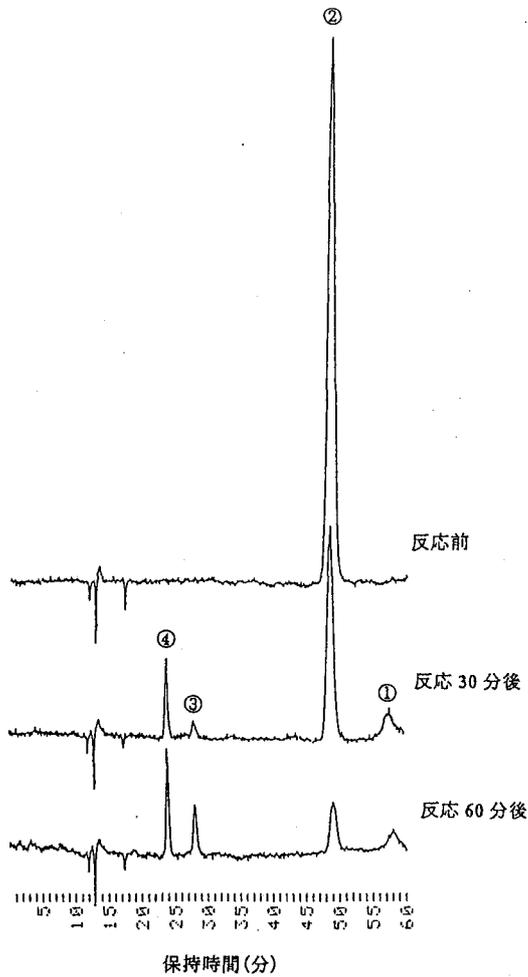


図5 玉城土壌との反応にともなうフェルラ酸溶液のゲルろ過クロマトグラムの変化

- ①低分子生成物 ②フェルラ酸  
③および④高分子生成物

(表 3)。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・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。

表3 各フェノール酸の添加に伴う土壌からのマンガン溶出

		mg L <sup>-1</sup>		
		パラヒドロキシ安息香酸	バニリン酸	フェルラ酸
黒ボク土 A	最大	0.06	0.56	1.39
	最小	0.00	0.15	0.29
	平均	0.02	0.35	0.75
黒ボク土 B	最大	0.10	0.47	0.57
	最小	0.00	0.00	0.06
	平均	0.02	0.09	0.16
その他の土壌	最大	0.77	1.90	2.17
	最小	0.00	0.00	0.01
	平均	0.14	0.62	1.07

## 第2節 フェノール酸の酸化反応におよぼす土壤乾燥の影響

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(表4、図6)。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、その未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。

表4 風乾処理によるフェノール酸残存率および土壤酸化能の変化(平均値)

	黒ボク土		その他の土壤	
	原土	風乾土	原土	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
バニリン酸残存率(%)	35.4	38.7	51.6	63.9*
フェルラ酸残存率(%)	15.0	23.2	13.1	32.4**
土壤酸化能(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。

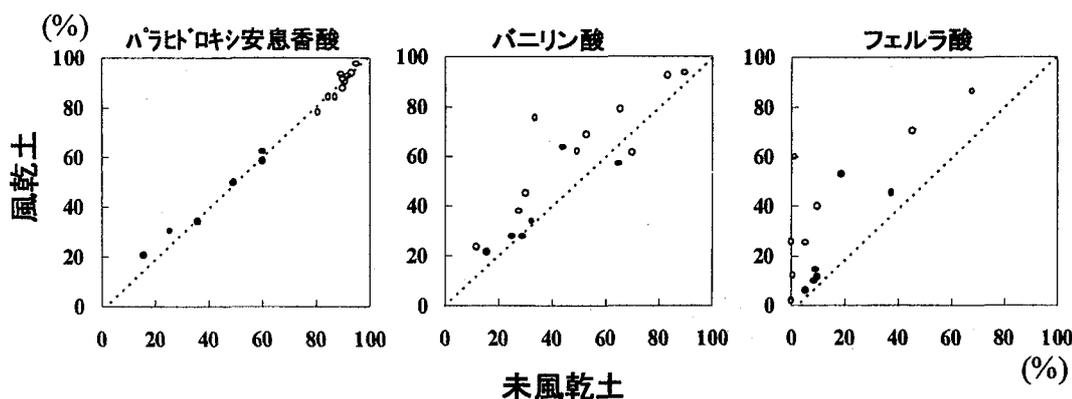


図6 土壤へのフェノール酸添加実験における未風乾土と風乾土の各フェノール酸残存率の変化  
●-黒ボク土, ○-その他の土壤

## 第4章 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

### 第1節 風乾処理が土壤のマンガン、コバルト、亜鉛、銅の存在状態に及ぼす影響

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によって検討した。マンガンおよびコバルトでは水溶態、交換態、酸可溶態が増加し、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(表5)。亜鉛も交換態画分の有意な増加が観

表5 風乾処理による形態別マンガン、コバルト、亜鉛、銅含量の変化(グライ低地土)

土壤	処理	水溶態	交換態	酸可溶態	マンガン酸化物吸蔵態
Mn	原土	0.03	0.8	70.5	834
	風乾土	2.06***	19.6***	147***	730**
Co	原土	3.1	23	150	4360
	風乾土	15.6***	134***	363***	3990*
Zn	原土	4.0	421	3580	3850
	風乾土	6.3**	744***	3660	3900
Cu	原土	21.9	319	1350	438
	風乾土	34.4**	344	1330	400

\*, \*\*, \*\*\* はそれぞれ 5%, 1%, 0.1%水準で原土に対して有意  
単位: Mnはmg kg<sup>-1</sup>乾土、その他はμg kg<sup>-1</sup>乾土

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、これらの交換態画分が増加したと考えられる。

### 第2節 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

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(図7)。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ポテンシャルが-4.91MPa(含水比 0.13 kg kg<sup>-1</sup>)以上の試料に比べ、-9.81MPa(同 0.09 kg kg<sup>-1</sup>)で1.5倍に、

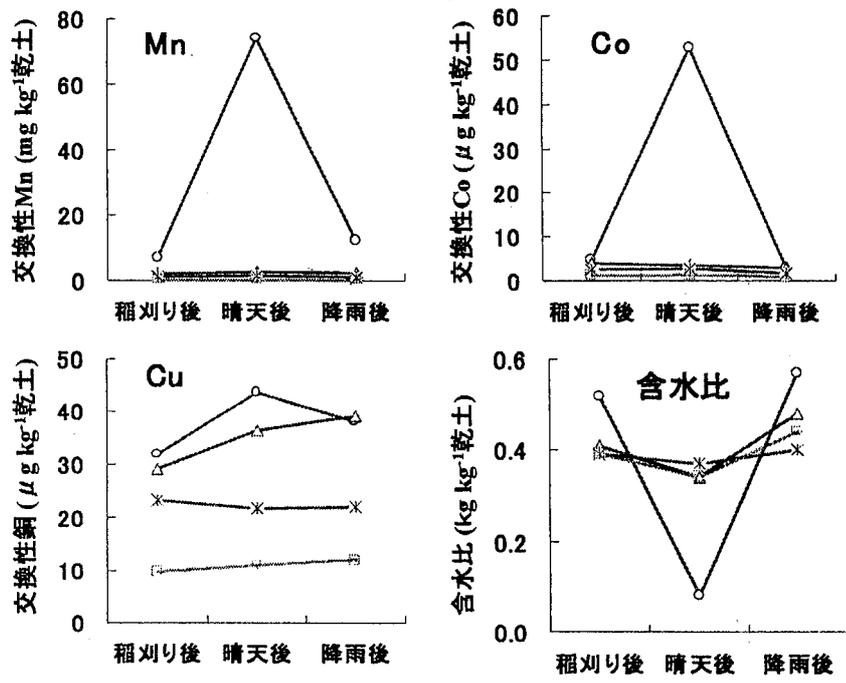


図7 谷和原圃場における交換性マンガン(Mn), コバルト(Co), 銅(Cu)および含水比の深さ別(0~20cm)の変化

○-0~1cm △-1~5cm \*-5~10cm □-10~20cm

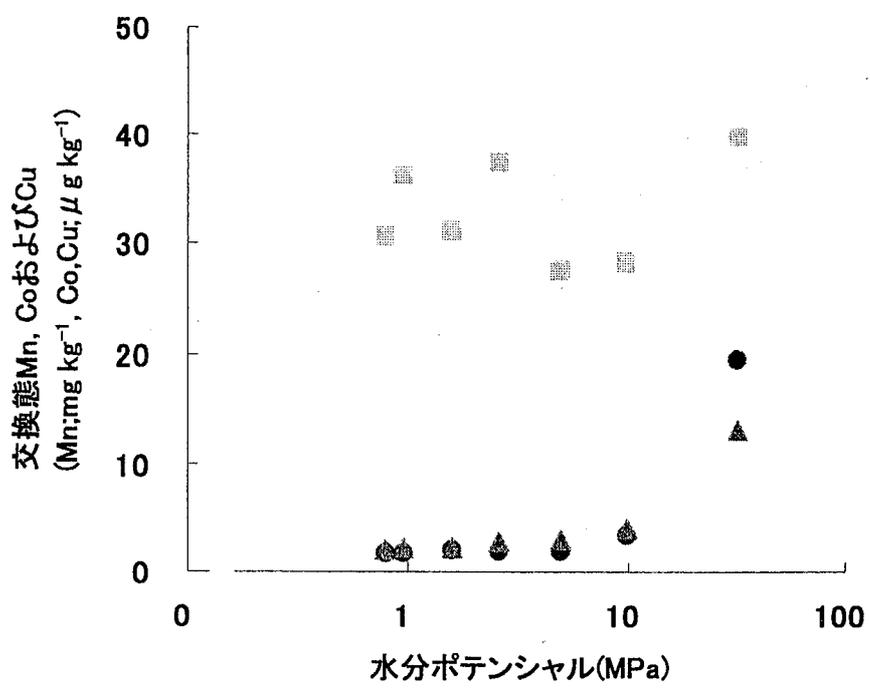


図8 谷和原土壌における土壌水分ポテンシャルと交換態Mn, Co, Cu含量との関係(密栓ビン中で7日間保存後)

● - Mn ▲ - Co ■ - Cu

-32.2MPa (同 0.04 kg kg<sup>-1</sup>) で 10 ~ 15 倍に増加した(図 8)。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~-10MPaに存在することを示唆し、晴天後の深さ 0

~1 cm において閾値以下に乾燥していたことから(図 7)、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。

### 第3節 土壤乾燥に伴うマンガンの形態変化の反応機構

風乾土の水抽出液およびその分画液(疎水性、塩基性、酸性、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(表6)。また、中性画分中には還元糖が検出され(表7)、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(表8)、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。

表6 各種処理土の抽出液および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	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
原液	90	29.3	9.0	0.1
疎水性画分	0.3	0.0	0.3	0.0
カチオン画分	0.0	0.0	0.0	0.0
アニオン画分	1.7	5.3	3.0	0.0
中性画分	96.3	20.0	9.6	0.0

表7 各種処理土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	オートクレーブ処理	風乾処理	無処理
原液	324.6	15.6	14.7	0.0
疎水性画分	1.6	3.9	0.2	0.0
カチオン画分	4.8	2.7	0.2	0.0
アニオン画分	0.5	0.9	0.0	0.0
中性画分	317.8	14.9	12.7	0.0

表8 マンガン酸化物との反応後における各処理土の水抽出中の還元糖および溶存炭素の残存率(%)

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

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もなうマンガン過剰症の土壤要因であると考えられる。

## 第5章 総括

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マンガン過剰症の土壤要因であると推察した。

## 論文審査結果要旨

土壌中におけるマンガン化合物、特に各種形態の酸化マンガンは土壌の持つ酸化能力に重要な役割を果たしていると考えられているが、それを的確に数量化する手法がまだ確立されていなかった。本研究はその手法の開発から始められた。

開発された手法の骨子はマンガン酸化物による三価クロム、Cr (III) の六価クロム Cr (VI) への酸化反応を利用するものであり、本反応が酸化還元的にマンガンと土壌中に大量に存在する鉄との間に存在することを巧みに用いた点で注目される。さらに生成した Cr (VI) と特異的に反応する有機試薬が存在する点でも有利であった。

しかし、生成する Cr (VI) がオキシ酸であることから土壌に吸着されることから、その回避策の検討が必要とされた。種々の検討を加えた結果、Cr (VI) と同一吸着基を争うと見られる硫酸イオンを大量に共存させることで上記問題点の解消がほぼ可能であることが示された。ただし、同じ考えで共存されたリン酸イオンは逆に Cr (III) の酸化を抑制する結果となった。リン酸イオンが酸化マンガンの表面に特異的に吸着してその後の酸化反応を（酸化マンガンは還元される）ブロックすることによるものと考えられた。さらに共存イオンの量、添加 Cr (III) の量、反応 pH、反応時間、土壌と固相の比等を組み合わせた種々の条件下での実験を行い、再現性のある最適反応条件を明らかにした。ここで開発された手法は今後他研究者による利用が考えられ、その意義は高いものと評価できる。

次いで、上記で開発された方法を用いて諸性質をこととする各種土壌の酸化能とその主体をなすと見られる易還元性マンガン含量との関係の検討を行った。その結果、黒ボク土壌で特異的に酸化能が低いことが判明した。本研究ではその原因を明らかにすることは出来なかったが、黒ボク土壌中での酸化マンガンの酸化価数およびその存在形態に他の土壌とは異なる点があることを示唆する結果が得られている。

さらに、マンガン酸化物によるフェノール酸類の酸化反応が検討された。その背景は土壌中の腐植の生成や農薬等に代表される各種有機添加物の無毒化にマンガン酸化物が仲介する反応が主要な役割を果たしていることによる。土壌に添加されたフェノール酸類の消失は土壌による吸着と、マンガン酸化物による酸化・重合の二種類があることが証明された。前者は黒ボク土壌で主要な反応であり、後者はその他の土壌で見られる現象であることが明らかにされた。なお、このフェノール酸類の酸化課程の研究で、土壌が乾燥すると土壌の酸化能が低下するという一見常識に反する興味深い現象が発見された。

そこで、上記現象の解明とその土壌学的意義を明らかにする研究に着手した。まず、土壌の乾燥に伴いマンガン酸化物が還元されその溶解が進み、その反応は現実の圃場条件下でも発生することを証明した。加えてそれに伴いマンガン酸化物中に取り込まれている数種の微量元素も同様に溶解性が増すことが示された。最終的にはこの酸化条件下で還元が進行するという矛盾するかと思われる現象が乾燥に伴う有機物の可溶化に起因するものであり、同様の結果は土壌のオートクレーブ殺菌、あるいはクロロフォルム燻蒸でも認められることが明らかにされた。さらにこの乾燥あるいは殺菌処理に伴う可溶化する有機物の分画を行い、上記反応に係わる画分が中性糖類であることを明らかにした。

以上のように、土壌の持つ酸化能力を的確に数量化する手法の開発に成功し、その手法を用いて土壌間に酸化能に大きな差が存在することを明らかにし、黒ボク土ではマンガン酸化物による土壌酸化能が特異的に低いことを明らかにした。次いで土壌中のマンガン化合物によるフェノール酸の酸化を検討する段階で、土壌が乾燥し酸化的な条件になるとマンガン酸化物の還元が起り、逆にやや水分を含んだ状態でその酸化が起こるといふ、単純化学系では考えられない逆方向の反応が進行する興味深い現象を発見した。この予想外の反応は土壌の乾燥に伴う微生物遺体等に起因すると考えられる中性糖の生成による還元作用が原因であることを証明した。

よって、審査員一同は、本論文が博士（農学）の学位を授与するに値するものと判定した。