

土壌置換性マンガンに関する研究

石居, 企救男
埼玉県農業試験場

<https://doi.org/10.15017/21209>

出版情報 : 九州大学農学部学藝雑誌. 13 (1/4), pp.129-135, 1951-11. 九州大学農学部
バージョン :
権利関係 :

土壤置換性マンガンに関する研究

石 居 企 救 男

Studies on the exchangeable manganese in soils.

Kikuo Ishii

緒 言

マンガンは植物の微量栄養元素の一つである。通常は土壤に存在するマンガンだけで植物生育に支障はなく特にその化合物を施用するには及ばない。しかし外国に於ける燕麦の Grey Speck や豆の marsh spot 等はマンガン欠乏による生理病であるとされ^{1, 2)}、また我国に於ても近時各地にマンガン欠乏土壤が見出され^{3, 4)}、特に考朽化水田では表層土壤よりマンガンが溶脱されて欠乏し⁵⁾、マンガン化合物の施用が水稻生育を良好にする場合がある^{6, 7)}。これとは反対に土壤中にマンガンが多すぎて植物に害を及ぼす例も或る種の酸性土壤で知られている^{8, 9)}。

植物の吸収利用し得るマンガンの形態は置換性のものとされ^{1, 2, 10)}、Fujimoto 及び Sherman¹¹⁾ によると土壤中のこのマンガンの含量は物理的、化学的條件の他に微生物の影響も受けて変化すると云う。また土壤中のマンガンの形態は MnO 及び MnO_2 の他に、 Mn_3O_4 或は Mn_2O_3 の形態で存在することもある。 MnO と MnO_2 は酸化還元により相互に変移するが、和水分作用により $(MnO)_2 \cdot (MnO_2)_2 \cdot (H_2O)_2$ となり、これが脱水して再び MnO と MnO_2 に戻ると云うマンガン循環の仮説を提出している。三価及び四価のマンガンは二価のマンガンより水に浸出され難いと云われ¹²⁾、土壤中のマンガンの形態と置換性マンガンの含量とは恐らく密接な関係にあると考えられるが、その詳細は充分に明らかではない。

置換性マンガンの定量については種々の方法が行われた。1モルの硝酸塩溶液で浸出した場合、Steenbjerg¹³⁾ はマグネシウム塩がマンガンを最も多く置換浸出したと報告しているが、Heintze²⁰⁾ はカルシウム塩の方がより多くのマンガンを置換浸出すると発表している。置換性マンガンの浸出液としてはこれ等の他に塩化アンモン¹³⁾、醋酸アンモン^{11, 14)}、稀塩¹⁴⁾、稀硫酸¹⁵⁾、醋酸、クエン酸²⁰⁾等の溶液が用いられている。

仍つて先ず置換性マンガンの定量法を吟味し、それによつて地目及び地質系統母岩を異にする 13 の土壤から試料 48 点を採取して上層断面中の置換性マンガンの分布状態を調査し、更に土壤の湛水処理並びに pH が置換性マンガン量に及ぼす影響について研究を行つた。

(1) 定 量 法

先ず塩化カリ溶液を用いその濃度、処理時間、処理温度を異にする数種条件下で土壤を処理し、浸出されるマンガンを過沃度酸カリ法¹⁵⁾により比色定量した。即ち種々濃度の

塩化カリ溶液を風乾細土 100 gm に対して 250 cc 加え、室温にて1分間に約 60 回転の速度で1時間振盪し、その濾液についてマンガンを定量した。

その結果によれば濃度については 0.5 N 以上では置換されるマンガン量は濃度の相異によつて大差なく、それ以下の濃度ではマンガンの浸出量が急激に減少する場合があつた。また処理時間については土壤に中性の規定塩化カリ溶液を前述の割合に加え、振盪時間を5分乃至2時間行つた。これにより置換浸出されるマンガンは5分間処理しただけで1時間処理した場合の 90% 以上が浸出され、30分間処理すればその浸出量はほぼ最高値に達しそれ以上処理時間を長くしても殆んど増加しなかつた。また風乾細土 100 gm を振盪瓶に秤取しこれに塩化カリ溶液 250 cc を加えて密栓し、約 0.35°, 60° 及 80°C 等に3時間保ち、その間 30分毎に瓶を手をもつて 100 回転振盪した。その濾液に置換浸出されるマンガンの量は処理温度が高くなる程多くなる傾向にあつたが、35°C 以下にては殆んど差異は見られなかつた。

次に数種塩類即ち陽イオンとしては K, Na, NH₄, Ca, Mg, Ba, 陰イオンとしては Cl, NO₃, SO₄, CH₃COO を組合せた各塩類の中性規定液を調製し、マンガン置換浸出に及ぼす浸出液のイオンの種類の影響を研究した。その結果によるとマンガンの置換浸出量は上記陽イオンの間ではほとんど差異なく、陰イオンの場合は醋酸塩以外の三者については殆んど差異なく、醋酸塩はこれ等に比べると浸出量が少ない。置換性マンガンの定量は土壤を風乾しその細土について分析を行うことが多い。仍つて土壤の風乾処理が置換性マンガんに及ぼす影響を見る為、新鮮土と風乾土について置換性マンガンの含量を比較した。土壤の水分含量を考慮しその乾物 100 gm に対し規定塩化カリ溶液 250 cc 添加の割合に新鮮土及び風乾細土に塩化カリ溶液及び蒸留水を加え1時間振盪、その濾液についてマンガンを定量した。その成績は第1表の如くである。

Table 1. Effect of Air-drying on the amount of exchangeable manganese in soils.

Laboratory soil number	Treatment	pH soil	Eh soil	KCl Extract	
				pH	Exch. MnO p.p.m.
113	none	5.6	606	4.3	10
	air dry	4.8	546	4.5	27
127	none	6.1	267	4.0	64
	air dry	4.4	533	4.2	97
134	none	5.5	582	4.4	5
	air dry	5.1	592	4.2	5
136	none	6.9	586	5.3	Trace
	air dry	5.5	591	5.2	Trace
139	none	5.2	657	4.7	15
	air dry	5.3	693	4.6	19
140	none	5.5	607	4.9	4
	air dry	5.9	602	4.9	11
150	none	6.6	101	5.5	115
	air dry	5.9	512	5.1	31

本表によると供試土壌中には風乾処理によつて置換性マンガンの含量の増加するもの、変化しないもの及びその減少するものがあり、置換性マンガンに及ぼす風乾処理の影響は土壌の種類によつて一定でない。

この理由について考えるに、風乾によつて土壌はその Eh が変ると共に pH も変化する。しかして pH は風乾によつて多くの場合に低下し、Eh は上昇することが多い。置換性マンガンは一般に pH の低下によつて増加し、Eh 値の上昇によつて減少する^{1,11)}。従つて土壌の風乾処理によつて置換性マンガンは pH については増加、Eh 値については減少の傾向を示すものと考えられる。しかし土壌番号 139 に見る如く pH Eh 共に上昇しているにも拘らず置換性マンガンの増加する場合のあることより見れば、土壌の置換性マンガンは pH 及び Eh 以外の因子にも左右されるものと推定される。風乾処理による置換性マンガンの増加¹²⁾は土壌中の Mn (OH)₂ が形態を変えるためであろうと云う¹³⁾。即ち風乾処理によつてマンガンの形態が変化することが考えられるが、これ等については尙明かでないところが多い。

以上の定量法に関する吟味実験の結果に基いて以下の本実験に於ける置換性マンガンは次の如く定量することにした。試料はガラス瓶になるべく間隙を残さないよう一杯に充填して密栓して実験室に運搬し、採取後出来る限り速やかに定量に着手した。土壌の水分含量を考慮し、土壌乾物 100 gm に対し中性規定塩化カリ液 250 cc 添加の割合になるように 2N の塩化カリ液と蒸留水を添加し、毎分約 60 回転の速さで一時間振盪し置換浸出されるマンガンを過沃度酸カリ法により比色定量する。

(2) 土層断面に於ける置換性マンガンの分布

母岩地質系統、地目等を異にする 13 の土層断面について置換性マンガン及び熱塩酸に浸出¹⁴⁾されるマンガンを定量し、後者を全マンガンと看做して記載した。この分析成績は第 2 表に示す如くである。

本表によれば、土壌の置換性マンガンの含量は土壌の種類によつて著しく異なり、供試土壌は最少痕跡乃至最高 116 p.p.m. の間に分布している。そしてその量と母岩、地目、層位、pH、Eh、全マンガン等との間には明らかな関係は認められないが、概言すれば水田は畑地よりも、G 層は他の層位よりも多いものようである。また全マンガンの含量も土壌の種類によつて可成り相違するが、その程度は置換性マンガンよりは小さく、全マンガンは B 層に多い傾向が見える。供試土壌に於ける置換性マンガンの全マンガンに対する百分比は 0.1 以下より 15.7 に至る範囲に分布し、その値は概して畑地よりも水田において大きいものようである。

(3) 置換性マンガンに及ぼす pH の影響

10 N の苛性カリ溶液 200 cc に種々量の 10 N の塩酸と蒸留水を加えて 1 l にし、K⁺ について 2N で pH の異なる溶液数種調製する。これ等の溶液及び適量の水を新鮮土に加え、土壌乾物 100 gm に対し、K⁺ について一規定の溶液 250 cc 添加の割合とし 1 時間振盪し、その濾液について pH とマンガンを測定した。それ等のうち代表的な成績を示せば第 1 図の如くである。

Table 2. Exchangeable manganese in soils.

Laboratory soil number	Locality	Parent material	Kind of field	Horizon	Depth cm	pH soil	Eh soil	KCl extract		Total MnO p.p.m	Exch. MnO Total MnO × 100
								pH	Exch. MnO p.p.m		
101	Kasugabarū, Fukuoka	Volcanic ash soil	Woodland	A ₁	0-7	4.7	672	4.2	3	1,027	0.3
102				A ₂	7-37	4.8	680	4.1	1	515	0.2
103				A ₃	37-45	4.4	686	4.1	2	830	0.2
104				B ₁	45-65	5.1	672	4.1	9	1,518	0.6
105				B ₂	65-100	4.6	666	4.1	1	1,580	0.1
106	Kasuga, Fukuoka	Granite	Woodland	A	0-4	4.1	670	4.1	2	194	1.0
107				B ₁	4-10	4.9	689	4.0	Trace	191	—
108				B ₂	10-40	4.4	678	4.1	Trace	167	—
109	Ikisan, Fukuoka	Fluvial	Rice field	A ₁	0-4	4.3	592	4.4	23	499	4.6
110				A ₂	4-7	5.0	625	4.2	8	445	1.8
111				B ₁	7-14	5.4	419	4.8	31	485	6.4
112				B ₂	14-30	5.4	484	5.4	Trace	856	—
113	Ikisan, Fukuoka	Granite	Woodland	A	0-7	5.6	606	4.3	10	975	0.1
114				B	7-47	5.1	622	4.2	5	363	0.1
115	Tatara, Fukuoka	Fluvial	Rice field	A	0-6	5.9	497	5.3	4	353	1.1
116				B ₁	6-16	6.6	509	5.7	1	350	0.3
117				B ₂	16-26	7.0	534	6.0	Trace	442	—
118				B ₃	26-55	7.1	553	6.0	Trace	357	—
119	Tatara, Fukuoka	Tertiary	Rice field	A	0-11	5.6	533	4.5	41	731	5.6
120				B ₁	11-27	6.8	244	5.6	43	688	6.3
121				B ₂	27-45	6.6	374	5.8	Trace	813	—
122				B ₃	45-60	7.0	330	4.5	43	757	5.7
123	Waziro, Fukuoka	Marine soil	Rice field	A ₁	0-2	5.2	436	4.9	27	288	9.4
124				A ₂	2-8	5.2	497	4.6	3	97	3.1
125				B ₁	8-15	5.8	373	4.9	Trace	190	—
126				B ₂	15-23	5.6	375	5.0	16	258	6.2
127				G ₁	23-37	6.1	267	4.5	24	503	4.8
128				G ₂	37-60	6.3	200	4.6	31	350	8.9
129				Fukuma, Fukuoka	Residual soil	Rice field	A	0-10	4.9	569	4.1
130	B ₁	10-28	6.2				587	4.5	8	1,939	0.4
131	B ₂	28-45	6.1				615	4.4	4	1,366	0.3
132	Fukuma, Fukuoka	Fluvial	Rice field	A	0-6	5.2	552	4.3	92	746	12.3
133				G	6-17	6.8	97	4.4	116	741	15.7
134	Morotomi, Saga	Fluvial soil	Rice field	A	0-15	5.5	582	4.4	5	315	1.5
135				B ₁	15-18	5.8	595	5.1	3	661	0.5
136				B ₂	18-24	6.9	585	5.3	Trace	1,745	—
137				B ₃	24-31	6.0	600	5.5	Trace	894	—
138				B ₄	31-51	6.6	616	5.3	Trace	515	—
139	Kasuga, Saga	Fluvial soil	Rice field	A	0-15	5.2	557	4.7	15	570	2.6
140				B ₁	15-30	5.5	607	4.9	4	483	0.8
141				B ₂	30-50	5.8	595	4.2	10	518	1.9
142				B ₃	50-60	5.4	604	4.1	26	588	4.4
148	Hakemiya, Kumamoto	Volcanic ash soil	Rice field	A	0-13	5.6	455	5.6	9	729	1.2
149				B ₁	13-20	6.6	213	5.8	104	717	14.5
150				B ₂	20-30	6.6	101	5.5	115	744	15.5
151				B ₃	30-50	6.6	69	5.5	100	2,310	4.3
152	Kuroishi-baru, Kumamoto	Volcanic	Upland	A ₁	0-25	5.0	559	5.3	Trace	855	—

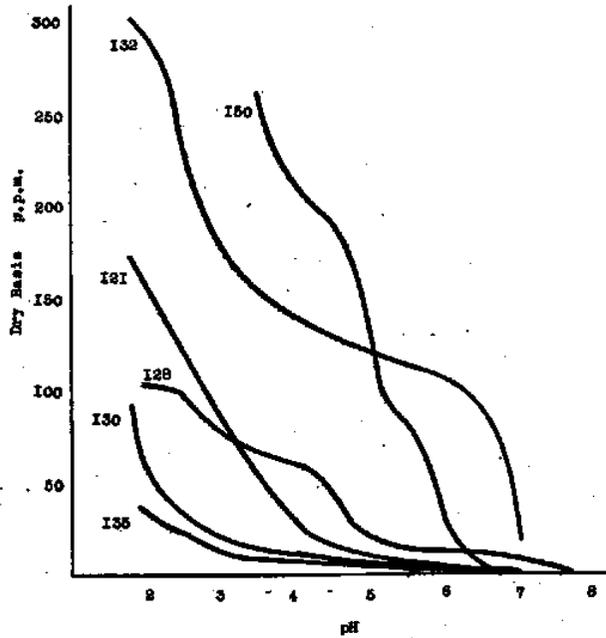


Fig. 1. Effect of hydrogen ion concentration on amount of the exchangeable manganese in soils.

第1図によると、液の pH が低くなるに従つていずれの土壤のマンガンも増加する傾向がある。しかして pH の低下によるマンガン溶出量の増加の趣は土壤の種類によつて区々であり、ある pH においてマンガン溶出量が急激に増加するもの、実験の範囲内即 pH 約2迄徐々に増加するもの等がある。また急激に増力する pH 値は約7、約6、約4、約2等土壤によつて異なり一定しない。土壤に炭酸カルシウム、水酸化カルシウム等を加えて pH を高くすれば置換性マンガンの含量は減じ、これと反対に pH を低くすればその含量を増加することは既に認められているが¹⁹⁾、第1図によれば pH の相違による置換性マンガンの増減の様式は土壤の種類によつて一様ではなく、またこれは全マンガンの多少とは関係がないことが明かである。

(4) 置換性マンガンに及ぼす湛水処理の影響

未風乾土 200 gm を 400 cc 容ビーカーに入れ室温にて暗所に 50 日間湛水放置し土壤の置換性マンガンを定量した。その成績を第3表に示す。

本表によれば湛水処理によつて土壤の pH は多くの場合に高く、また Eh は低下し、置換性マンガンは全ての場合に増加した。土壤を湛水処理し、またハイドロキノンの如き還元剤を添加すれば置換性マンガンが増加することは既に報告されており^{20,21)}、本表の成績もこれと一致した。そして本成績に於ては pH は多少高くなつてはいるが、その pH 増加によるマンガンの減少よりも Eh の値の低下による置換性マンガンの増加が一層著し

かつたものと思われる。

Table 3. Effect of water lodging on the amount of exchangeable manganese in soils.

Laboratory soil number	Treatment	pH soil	Eh soil	KCl extract	
				pH	Exch. MnO p.p.m
109	none	4.3	592	4.4	23
	water lodge	5.8	120	4.9	136
119	none	5.6	533	4.5	41
	water lodge	6.6	- 38	4.7	208
129	none	4.9	569	4.1	8
	water lodge	5.8	224	4.9	310
134	none	5.5	582	4.4	5
	water lodge	6.6	- 50	4.8	86
148	none	5.7	455	5.0	9
	water lodge	6.5	81	5.0	215
151	none	6.6	69	5.3	100
	water lodge	6.5	134	5.0	167
152	none	5.5	559	5.3	Trace
	water lodge	5.5	315	5.1	379

要 約

1. 置換性マンガンの定量法について、浸出液の濃度、処理温度、処理時間、塩類の種類、土壤の風乾処理の影響等について吟味を行い、次の定量法を採用した。土壤乾物 100 gm に相当する新鮮土に中性の規定塩化カリ溶液 250 cc を加え室温にて 1 時間振盪し、その濾液についてマンガンを通沃度酸カリ法により定量する。

2. 置換性マンガンは水田に於いては畑地よりも、また G 層に於いては他の層位よりも概してその含量が多い。しかしこの含量と母岩地質系統、pH、Eh、全マンガン等との相関関係は認められない。

3. 浸出液の pH を低下すればマンガンの溶出量を増加する。その溶解度曲線の形は土壤の種類によつて著しく異なる。

4. 土壤を湛水処理すれば置換性マンガンを著しく増加する。

参 考 文 献

- (1) Piper, C. S. J. Agr. Sci. 21, 762, 1931.
- (2) Heintze, S. G. J. Agr. Sci. 28, 175, 1938.
- (3) 江川友治, 柳沢宗男 土壤肥料 20, 79, 1950.
- (4) 藤原彰夫, 立谷寿雄 東北大農研彙報 2, 179, 1950.
- (5) 塩入松三郎, 吉田徳 土壤肥料 19, 45, 1948.

- (6) 橋元秀教, 甲田知則, 三井造午 土壤肥料 19, 61, 1948.
- (7) 鈴木新一, 前田正男 土壤肥料 19, 91, 1948.
- (8) Mann, H. B. Soil Sci. 30, 117, 1930.
- (9) Schmell, W. R. Peach, M. Bradfield, R. Soil Sci. 70, 393, 1950.
- (10) Steenbjerg, F. Trans. 3rd. Int. Cong. Soil Sci. 1, 198, 1935.
- (11) Fujimoto, C. K. & Sherman, G. D. Soil Sci. 66, 131, 1948.
- (12) Barbier, G. & Trocme, S. C. A. 44, 10981, 1950.
- (13) 岩田武司, 奥田東 農試彙報 3, 351, 1937.
- (14) Prince, A. L. & Toth, S. T. Soil Sci. 46, 83, 1938.
- (15) Willard, H. H. & Greathouse, L. H. J. Chem. Soc. 39, 2366, 1917.
- (16) Fujimoto, C. K. & Sherman, G. D. C. A. 41, 2190, 1947.
- (17) Dion, H. G. & Mann, P. J. G. C. A. 43, 2353, 1949.
- (18) Wright, C. H. Soil analysis 168, 1934.
- (19) 矢木 博 土壤肥料 17, 292, 1943.
- (20) Leeper, G. W. Soil Sci. 63, 79, 1947.
- (21) Schollenberger, C. T. Soil Sci. 25, 357, 1928.

R é s u m é

1. It was studied on the relations between the amounts of exchangeable manganese in soils and concentrations of salt solutions, temperature and time of treatments, the kinds of salts used for extraction and the air drying of samples. According to the results of the studies the determination of the exchangeable manganese in soils was performed as follows: fresh soil samples corresponding to 100 gm. of dry matter were shaken for an hour with 250 cc neutral normal potassium chloride solutions at room temperature and extracted manganese were determined colorimetrically with periodite method.

2. In the amounts of the exchangeable manganese, soils from the rice field was more than upland field generally and G horizon was more than other horizons. I found no relation between the amount of the exchangeable manganese and the kind of parent material, pH values of soils or total manganese content.

3. The amount of extracted manganese increased with lowering the pH values of extracted solution. But its solubility curves were various figure.

4. The amounts of the exchangeable manganese increased remarkably when soils were stood in water lodged conditions.