

## マンガン還元過程における2価鉄の役割に関するモデル実験

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	吉田, 光二 加村, 崇雄
巻/号	46巻9号
掲載ページ	p. 382-388
発行年月	1975年9月

## マンガンの還元過程における 2価鉄の役割に関するモデル実験

——水田土壌中のマンガンの還元機構(第7報)——

吉田光二\*・加村崇雄\*\*

第3報<sup>1)</sup>において、著者らは微生物培地中でのマンガンの還元が大部分微生物代謝産物によるものであることを明らかにし、土壌を灌水した際のマンガンの還元においても、微生物代謝産物が重要な役割を果たすであろうと推定をした。さらに、前報<sup>2)</sup>において、微生物代謝産物によるマンガンの還元反応条件を検討し、上述の推定をさらに確かめた。すなわち、水田土壌を灌水した場合に進行する還元過程において、硝酸、第二鉄および硫酸の還元は、その大部分あるいは全部が微生物の代謝系と共役して行なわれるいわゆる直接還元であるとみられるが、しかし、マンガンの還元はこれと還元機構を異にし、微生物代謝系と共役することなく、微生物代謝により生成された還元性物質によって行なわれる間接還元であるということができる。

ところで、HOCHSTER ら<sup>3)</sup>は、二酸化マンガンの存在下におけるヘビ毒による L-ロイシンの嫌氣的酸化に関する実験において、フェリシアナイドが電子伝達物質として働くことを示しており、また TRINBLE ら<sup>4)</sup>も微生物培地中でのマンガンの還元において、フェリシアナイドが同様の作用をする結果を得ている。このことは、フェリシアナイドが、微生物(あるいは酵素)によって還元されフェロシアナイドになり、これがマンガンを還元してフェリシアナイドにもどることを意味し、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  系の標準酸化還元電位 ( $E_0'$ ) が、 $\text{Mn}^{+2}/\text{MnO}_2$  系のそれよりも低いことを示している。ちなみに、酸性溶液中の前者の  $E_0'$  は +0.36 V、後者のそれは +1.23 V と計算されている<sup>5)</sup>。したがって、このような実験条件においては、マンガンの大部分還元されるまで、フェロシアナイドは培地中にはほとんど認められないであろう。一方、灌水土壌中の還元反応について、高井<sup>6)</sup>は、 $\text{Mn}^{+2}/\text{MnO}_2$  系および  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}(\text{OH})_3$  系の pH 7.0 における  $E_0'$  をそれぞれ +0.43 V、-0.19 V と計算しており、加村<sup>7)</sup>は、灌水土壌中で第二鉄還元の結果生成する2価鉄がマンガンの還元を行なう可能性を指摘している。

現在、土壌を灌水した際の還元反応の進行については、硝酸還元にひきつづいてマンガンの還元が行なわれ、第二鉄還元はマンガンの還元がほぼ終了したのちに開始されるとされているが、上述したことから、灌水土壌中の還元反応について次のようなことが考えられる。すなわち、土壌を灌水すると、硝酸還元をひきつづいてマンガンの還元が微生物代謝産物によって還元されるが、それと同時に、第二鉄還元が微生物代謝系と共役して行なわれ、その結果生成する2価鉄もマンガンを還元する。そして2価鉄は再び第二鉄となるため、土壌中の還元されるマンガンのなくなるまで第二鉄還元が進行しないように見える。つまり、灌水下の水田土壌では、微生物代謝産物のような有機質の還元性物質のみならず、2価鉄もまたマンガンの還元を行なっている可能性が考えられる。

本報告は、灌水土壌中のマンガンの還元の一部が、第二鉄還元の結果生成する2価鉄によっても行なわれるとの仮説を実証するために、次の実験を実施したものである。

1) 還元状態の土壌に添加されたマンガンの酸化物の還元量と2価鉄減少量の関係

2) 含水酸化第二鉄がモデル系におけるマンガンの還元に及ぼす影響

以下に得られた結果の概要を報告する。

### 1. 実験方法

1) 還元状態の土壌に添加されたマンガンの酸化物の還元量と2価鉄減少量の関係

灌水土壌に添加したマンガンの酸化物(第1報<sup>8)</sup>の方法で調製したもの、以下  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  と略記する)がその土壌中にすでに存在する2価鉄によってどの程度還元されるかを以下のようにして調べた。

マンガンの含量が少なく、遊離鉄を比較的多く含む安城水田土壌、マンガンの遊離鉄も比較的小さい御船水田土壌、マンガンの遊離鉄含量の多い真柄水田土壌(第1表にマンガンの含量および遊離鉄含量を示す)の風乾細土を5gずつ20ml容の注射筒にとり、10mlの蒸留水で灌水して20日間、30°Cに保温静置した。その後、半数の注射筒には  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  10mg と微生物活性を抑制するための

\* 名古屋大学農学部(名古屋市中千種区不老町)

\*\* 新潟大学農学部(新潟市小金町106)

昭和49年12月7日受理

日本土壤肥科学雑誌 第46巻 第9号 p.382~388 (1975)

第1表 供試土壌の採取地と性質

土壌名	採取地	易還元性*1 マンガン	遊離鉄*2	全炭素*2	全窒素*1
安城	愛知県安城市	3.9	2.2	1.4	110
御船	豊田市御船町	4.1	0.37	2.8	160
真柄	福井県武生市真柄町	53	2.0	1.9	140

\*1 mg/100 g 乾土

\*2 乾土あたり%

pH 6.0 の混合抗生物質溶液（ペニシリン，ストレプトマイシン，クロラムフェニコールを各 1.0 mg/ml 含む）1 ml をすばやく添加混合し，再び 30°C に保温静置した（Mn<sup>IV</sup> 添加区）。残りの半数の注射筒には混合抗生物質溶液 1 ml のみを添加した（対照区）。これらの試料中の2価マンガン，2価鉄を第1報<sup>9)</sup>に記載した方法によって経時的に定量した。

## 2) 含水酸化第二鉄がモデル系におけるマンガン還元 に及ぼす影響

第二鉄還元の結果生成する2価鉄がマンガン還元を行なうとすれば，第二鉄の添加によりマンガン還元が促進されることが期待される。そこで，微生物培地およびモデル土壌におけるマンガン還元 に及ぼす含水酸化第二鉄（合成レピドクロサイト<sup>9)</sup>，以下 Fe<sup>III</sup> で示す）添加の影響を調べた。

(a) 微生物培地 液体培地（グルコース，10 g；ペプトン，1 g；硫酸アンモニウム，2 g；硫酸マグネシウム，0.02 g；りん酸一カルシウム，0.1 g；酵母エキス，0.1 g；ほう酸ナトリウム，硫酸銅，硫酸第二鉄，塩化マンガン，モリブデン酸アンモニウム，硫酸亜鉛，微量；蒸留水，1 l；pH 6.0）を 25 ml 入れた 50 ml 三角フラスコに Mn<sup>IV</sup> および Fe<sup>III</sup> を第2表に示すように添加して滅菌したのち，土壌懸濁液（第1の実験で用いた真柄土壌 10 g を 20 ml の蒸留水で湛水し，30°C に2日間保温したのち，蒸留水 500 ml を加え 30 分間振とうしたもの）1 ml を加え，アルカリ性ピロガロール溶液を入れたデシケーターに入れ，デシケーター内部の空気を窒素ガスで置換後，室温（28~30°C）に静置し，10日

第2表 実験区(1)

実験区*1	Mn <sup>IV</sup> *2	Fe <sup>III</sup> *2
Mn 区	25 mg	0 mg
Fe(25) 区	0	25
Fe(100) 区	0	100
MnFe(25) 区	25	25
MnFe(100) 区	25	100

\*1 各実験区に土壌懸濁液を加えた植菌区と加えない対照区をそれぞれ作った

\*2 酸化物としての重量

間にわたり毎日培地中の2価マンガンを第3報<sup>1)</sup>の方法によって定量した（但し，第3報では，培地の pH を測定後，緩衝溶液を加えて遠心分離したが，その必要性が認められなかったため，本報では pH 測定後ただちに遠心分離をした）。なお，土壌懸濁液を加えない試料について同様の処理を行ない対照区とした。

次に，上記の培地について，第3表のように Mn<sup>IV</sup> と Fe<sup>III</sup> の割合を変えた実験区を作り，同様に 30°C で培養後，培地中の2価マンガンを定量して，Fe<sup>III</sup> の添加量とマンガン還元量との関係を求めた。但し，2価マンガンの定量は培養後3日目，5日目，9日目についてのみ行なった。

(b) モデル土壌 海砂（20~50 メッシュ），稲わら粉末（<1 mm），Mn<sup>IV</sup> および Fe<sup>III</sup> を用いて第4表に示すモデル土壌を調製し，それぞれ 20 ml 容の注射筒に入れ，前述の土壌懸濁液 10 ml で湛水して 30°C に保温静置し，経時的に2価マンガンおよび2価鉄を定量した。同時に，第4表の組成の3倍量のモデル土壌を 50 ml 容の広口びんに入れ，30 ml の土壌懸濁液で湛水し，白金電極を挿入したのち，水面を流動パラフィンでシールして 30°C に保温静置し，経時的に酸化還元電位（Eh）を測定した。なお，2価マンガン，2価鉄の定量は湛水土壌中の2価マンガン，2価鉄の定量法<sup>7)</sup>に準じた。

第3表 実験区(2)

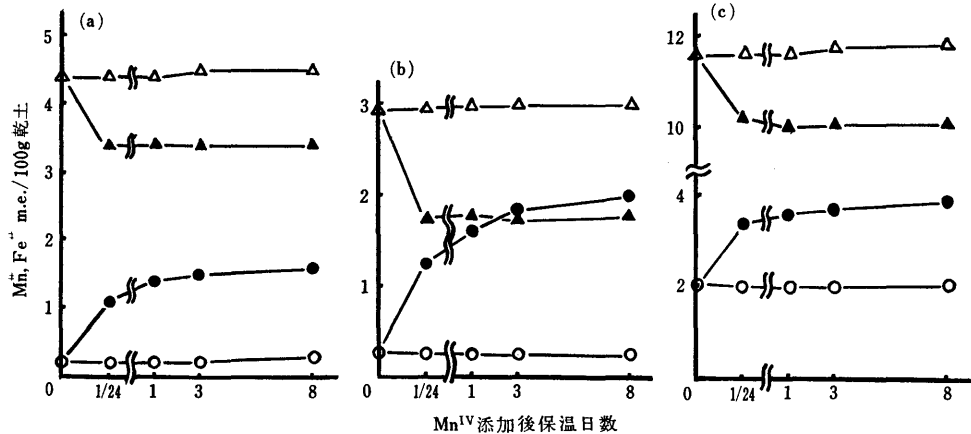
実験区*1	Mn <sup>IV</sup> *2	Fe <sup>III</sup> *2
Mn(25) 区	25 mg	0 mg
Mn(50) 区	50	0
Fe(25) 区	0	25
Fe(50) 区	0	50
Fe(75) 区	0	75
Fe(100) 区	0	100
Mn(25) Fe(25) 区	25	25
Mn(25) Fe(50) 区	25	50
Mn(25) Fe(75) 区	25	75
Mn(25) Fe(100) 区	25	100
Mn(50) Fe(25) 区	50	25
Mn(50) Fe(50) 区	50	50
Mn(50) Fe(100) 区	50	100

\*1 各実験区に土壌懸濁液を加えた植菌区と加えない対照区をそれぞれ作った

\*2 酸化物としての重量

## 2. 実験結果

### 1) 還元状態の土壌に添加されたマンガン酸化物の還元量と2価鉄減少量の関係



第1図 還元状態土壤に添加されたマンガン酸化物の還元量と2価鉄減少量との関係  
 (a) 安城土壤 (b) 御船土壤 (c) 真柄土壤  
 ○—○ Mn<sup>2+</sup>, 対照区      △—△ Fe<sup>2+</sup>, 対照区  
 ●—● Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>IV</sup> 添加区      ▲—▲ Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>IV</sup> 添加区

第1図に見られるように、対照区における2価鉄、2価マンガン量はいずれの土壤においても実験期間を通じてほぼ一定で、それぞれ乾土100gあたり、安城土壤で2価鉄が4.4~4.5 m.e.、2価マンガンが0.3 m.e.、御船土壤で2価鉄が2.9~3.0 m.e.、2価マンガンが0.3 m.e.、真柄土壤で2価鉄が11.6~11.8 m.e.、2価マンガンが2.0 m.e.であった。Mn<sup>IV</sup>添加区では、Mn<sup>IV</sup>添加後すみやかに2価鉄が減少し、2価マンガンが増加するのが認められた。Mn<sup>IV</sup>添加1時間後における2価鉄の減少量および2価マンガンの増加量はそれぞれ乾土100gあたり、安城土壤で約1.0 m.e.、および約0.8 m.e.、御船土壤で約1.2 m.e.、および約1.0 m.e.、そして第二鉄還元量の多い真柄土壤では約1.4 m.e. および約1.4 m.e.であった。このことは、湛水土壤中に存在した2価鉄が添加されたMn<sup>IV</sup>を次式に従ってほぼ定量

的に還元したことを示しているであろう。



すなわち、この結果は、もしMn<sup>IV</sup>の存在下で2価鉄が生成されれば、この2価鉄はMn<sup>IV</sup>を還元しうることを示していると考えられる。

ところで、Mn<sup>IV</sup>添加区の2価鉄減少量はMn<sup>IV</sup>添加1時間後以降ほぼ一定であったが、2価マンガンは1時間後以降も徐々に増加し、8日後には安城土壤で約1.3 m.e.、御船土壤で約1.7 m.e.、真柄土壤で約1.9 m.e.それぞれ対照区より多くなった。この1時間後以降の2価鉄によらない2価マンガンの増加量は、抗生物質により微生物活性が抑制してあることから、前培養期間中に生産された微生物代謝産物によるマンガン還元にもとづくものであると考えられる。なお、実験期間中にMn<sup>IV</sup>添加区で増加した2価マンガン量は、添加したMn<sup>IV</sup>の1/3~1/2が還元されたことを示している。

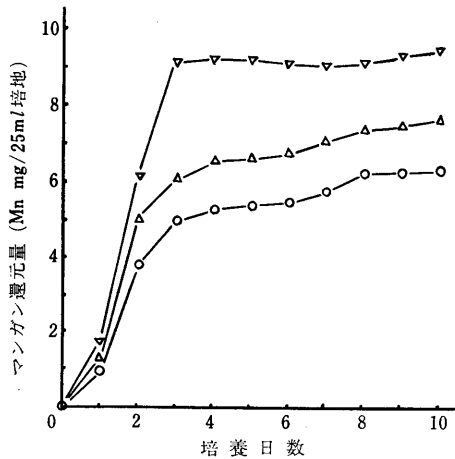
第4表 モデル土壤

実験区	海砂*1	稲わら*2	Mn <sup>IV</sup> *3	Fe <sup>III</sup> *3
a 対照区	5 g	0.5 g	0 mg	0 mg
b Mn 少区	〃	〃	10	0
c Mn 多区	〃	〃	100	0
d Fe 少区	〃	〃	0	10
e Fe 多区	〃	〃	0	100
f Mn 少, Fe 少区	〃	〃	10	10
g Mn 少, Fe 多区	〃	〃	10	100
h Mn 多, Fe 少区	〃	〃	100	10
i Mn 多, Fe 多区	〃	〃	100	100

\*1 20~50 メッシュ  
 \*2 1 mm 以下の粉末  
 \*3 酸化物としての重量

2) 含水酸化第二鉄がモデル系のマンガン還元にあぼす影響

(a) 微生物培地 第2図に示すように、マンガン還元量は培養期間中を通じ、Mn区、MnFe(25)区、MnFe(100)区の順に、Fe<sup>III</sup>添加量が多いものほど多かった。MnFe(100)区では、添加したMn<sup>IV</sup>が培養3日目にほとんどすべて還元され、マンガン還元量はそれ以後ほぼ一定であった。他の2区では3日目以後もマンガン還元量が増加したが、10日間で還元されたマンガンの約80%が3日目までに還元され、マンガン還元の主要な部分は培養初期に行なわれることが認められた。Fe(25)区とFe(100)区ではマンガン還元は認められな



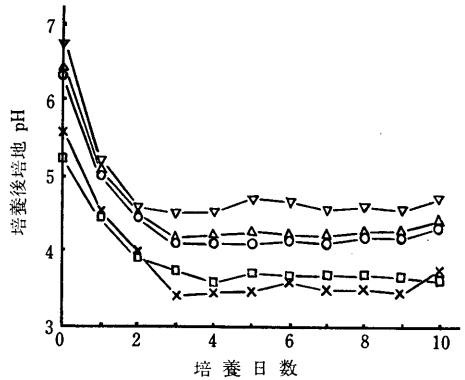
第2図 培地中におけるマンガン還元

○—○ Mn 区  
△—△ MnFe(25) 区  
▽—▽ MnFe(100) 区

注：Fe(25) 区、Fe(100) 区では Mn<sup>IV</sup> は検出されなかった。

培養期間中の培地 pH (第3図) は、すべての実験区において培養開始後3日目まで低下し、その後ほぼ一定になった。実験区なかでは、培養3日目 Fe(25) 区が pH 3.4 ともっとも低く、ついで Fe(100) 区の 3.8、Mn 区の 4.1、MnFe(25) 区の 4.2、MnFe(100) 区の 4.5 の順であった。Mn 区、MnFe(25) 区、MnFe(100) 区間の pH とマンガン還元量の関係は、前報<sup>2)</sup> で認められた微生物代謝産物によるマンガン還元量と pH の関係とは逆であり、本実験におけるマンガン還元が微生物代謝産物によるもののみではないことが推測された。

第4図に示すように、Mn<sup>IV</sup> と Fe<sup>III</sup> の割合を変えた実験においても、Fe<sup>III</sup> の添加量が多いものほどマンガン還元量が多い結果が得られた。そこで、Fe<sup>III</sup> の添加量と2価マンガンの増加量 (MnFe 区のマンガン還元量と Mn 区のマンガン還元量の差) の関係を求めたところ、第5図のように、Fe<sup>III</sup> 添加量と2価マンガンの増加量との間に比例的な関係が認められた。なお、Mn(25) 区系列において、5日目、9日目の2価マンガンの増加量が Fe<sup>III</sup> 75 mg 添加区と 100

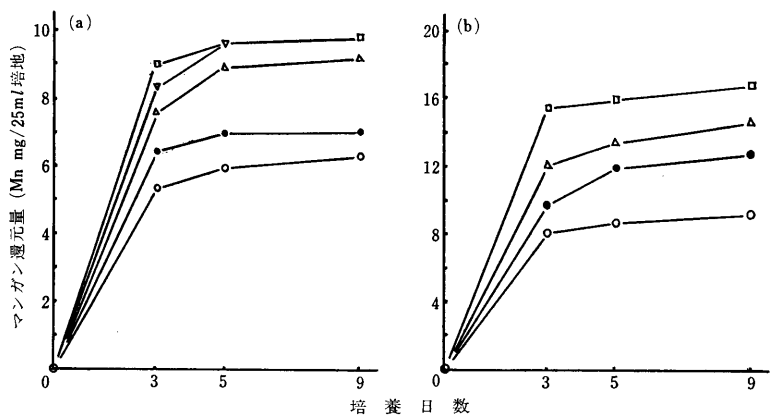


第3図 培地の pH 変化

○—○ Mn 区      △—△ MnFe(25) 区  
×—× Fe(25) 区    ▽—▽ MnFe(100) 区  
□—□ Fe(100) 区

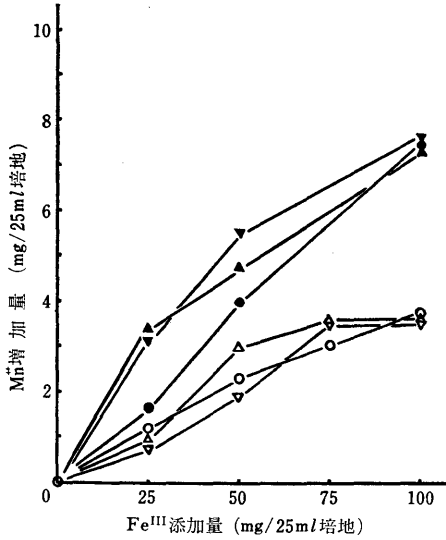
mg 添加区と同じであるのは、添加した Mn<sup>IV</sup> がほとんど還元されてしまったためである。また、同じ Fe<sup>III</sup> の添加量における Mn(25) 区系列と Mn(50) 区系列の2価マンガンの増加量は後者が前者の約2倍の値を示した。

(b) モデル土壌 第6図に示すように、湛水初期 (マンガン還元がほぼ終了する5日目までの時期) におけるマンガンの還元量は、Mn<sup>IV</sup> のみを添加した区よりも Mn<sup>IV</sup> と Fe<sup>III</sup> を添加した区で多く、しかも Fe<sup>III</sup> 添加量の多い区ほど多かった。この結果は微生物培地における場合と同じであったが、Mn 少・Fe 多区 (実験区 g) においては、湛水後期にマンガン還元量が著しく減少した。このような事実はすでに寺島<sup>10)</sup> によって認められており、同氏は、いったん生成された2価マンガンを土壌中のり



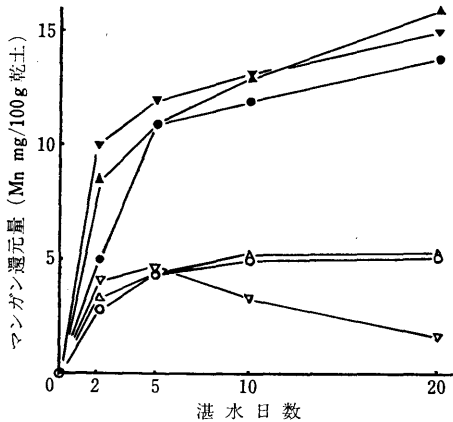
第4図 Fe<sup>III</sup> 添加が培地中のマンガン還元に及ぼす影響

(a) Mn(25) 区系列      (b) Mn(50) 区系列  
○—○ Fe<sup>III</sup> 0 mg 添加    ▽—▽ Fe<sup>III</sup> 75 mg 添加  
●—● Fe<sup>III</sup> 25 mg 添加    □—□ Fe<sup>III</sup> 100 mg 添加  
△—△ Fe<sup>III</sup> 50 mg 添加



第5図 Fe<sup>III</sup>添加量とMn<sup>++</sup>増加量の関係

- Mn(25)区系, 3日目
- Mn(25)区系, 5日目
- △—△ Mn(25)区系, 9日目
- ▲—▲ Mn(50)区系, 5日目
- ▽—▽ Mn(25)区系, 9日目
- ▼—▼ Mn(50)区系, 9日目

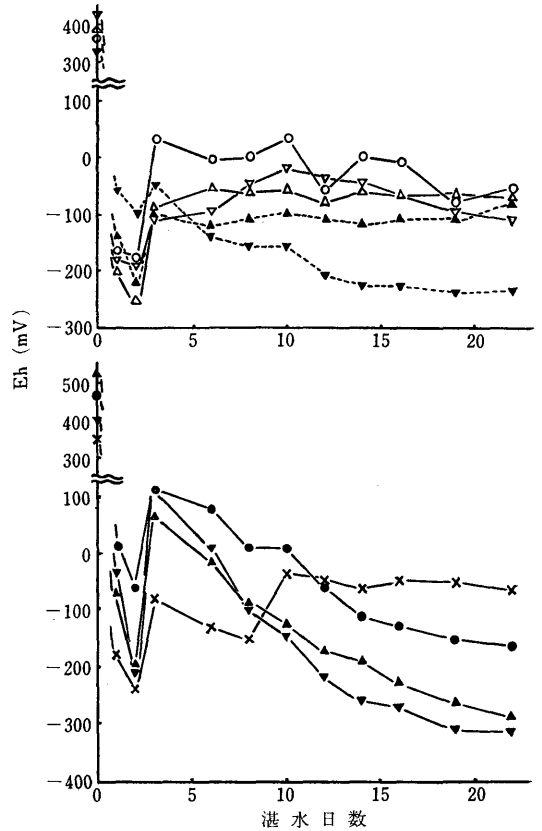


第6図 モデル土壌中におけるマンガン還元

- 実験区 (b)
- 実験区 (c)
- △—△ 実験区 (f)
- ▲—▲ 実験区 (h)
- ▽—▽ 実験区 (g)
- ▼—▼ 実験区 (i)

注: 還元量は対照区 (実験区 (a)) の値をさしひいたもの  
 実験区 (d), (e) では2価マンガンは検出されなかった

ん酸およびアンモニアと結合し、不溶性の塩が生成されたためと説明している。本実験における灌水後期の2価マンガンの減少も同様の機構によると推測されるが、Fe<sup>III</sup>多量添加区において減少が見られることから、2価マンガンの不溶化にFe<sup>III</sup>も影響しているものと考えら

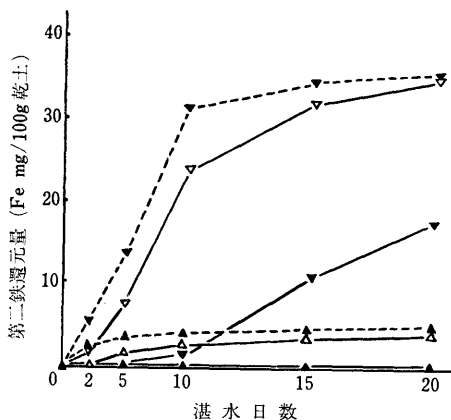


第7図 モデル土壌におけるEhの変化

- ×—× 実験区 (a)
- 実験区 (b)
- 実験区 (c)
- ▲—▲ 実験区 (d)
- ▼—▼ 実験区 (e)
- △—△ 実験区 (f)
- ▽—▽ 実験区 (g)
- ▲—▲ 実験区 (h)
- ▼—▼ 実験区 (i)

れる。さらに、Mn多・Fe多区 (実験区 i) が Mn多 Fe少区 (実験区 h) よりも灌水後期にマンガン還元量が少ないのも、このような2価マンガンの不溶化に原因があると思われる。この点については次報で報告する予定である。

Ehは第7図のように、いずれの実験区においても灌水2日目まで急激に減少したのち急激に上昇し、それ以後はほぼ一定の値を示すか、あるいは再び減少した。マンガン還元がほぼ終了する5日目までのEhを実験区別にみると、Mn少区系列 (実験区 b, f, g), Mn多区系列 (実験区 c, h, i) のいずれにおいても、Mn<sup>IV</sup>のみを添加した実験区 (b) あるいは (c) がもっとも高く、ついでFe<sup>III</sup>を多量に添加した実験区 (g) あるいは (i), Fe<sup>III</sup>を少量添加した実験区 (f) あるいは (h) の順であった。灌水後期においては、実験区 (i) のEh



第8図 モデル土壌における第二鉄還元

- ▲●▲ 実験区 (d)    ▼●▼ 実験区 (e)  
 △—△ 実験区 (f)    ▽—▽ 実験区 (g)  
 ▲—▲ 実験区 (h)    ▼—▼ 実験区 (i)

注：実験区 (a), (b), (c) では2価鉄は検出されなかつた。

がもっとも低くなり、次いで実験区 (h), (e), (c) の順であった。このことは湛水後期における Eh の低下が  $\text{Fe}^{\text{III}}$  の添加量のみならず、 $\text{Mn}^{\text{IV}}$  の添加量によっても影響されることを示している。

次に、第8図に示すように、モデル土壌中の第二鉄還元開始は、 $\text{Mn}^{\text{IV}}$  添加量の多い実験区ほど遅れることが認められたが、この結果は、マンガン還元が終了するまで第二鉄還元が開始されないという考え方、および第二鉄還元はマンガン還元より早くあるいは少なくとも同時に開始されるが、その結果生成する2価鉄がマンガン還元で使用されるという考え方のいずれによっても説明しうる。しかし、同じ  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  添加量の実験区 (f) と (g) あるいは実験区 (h) と (i) を比較してみると、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  添加量の多い実験区 (g) あるいは (i) の方が第二鉄還元開始が早く認められ、この結果は、マンガン還元にとり第二鉄還元が無関係とする第1の考え方はうまく説明できない。この点についてのくわしい議論はのちの考察のところで行なう。第二鉄の還元量は、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  を多量に添加した実験区 (e) の方が  $\text{Fe}^{\text{III}}$  を少量添加した実験区 (d) よりも湛水2日目においても多かった。このことは、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  添加量が多いほど湛水初期から2価鉄生成量が多くなることを示している。

### 3. 考 察

以上の結果をまとめると次のようになる。まず第1に、湛水土壌中に存在する2価鉄は添加された  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  をほぼ定量的に還元した。第2に、微生物培地、モデル土壌のいずれにおいても、培養前あるいは湛水前にあらかじめ

$\text{Fe}^{\text{III}}$  を添加することによってマンガン還元が促進され、さらに  $\text{Fe}^{\text{III}}$  の添加量が増すにつれてマンガン還元量が増加した。また、モデル土壌においては、同じ  $\text{Fe}^{\text{III}}$  添加量の場合、 $\text{Mn}^{\text{IV}}$  添加量の多い区ほど2価鉄の生成が遅れ、同じ  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  添加量の場合には、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  添加量の少ない区ほど2価鉄の生成が遅れた。2価鉄生成量は  $\text{Fe}^{\text{III}}$  の添加量が多い区ほど多かった。さらに、微生物培地の pH がやや低い実験区におけるマンガン還元量が pH の高い実験区より多いことが認められ、モデル土壌の Eh 変化と  $\text{Fe}^{\text{III}}$  添加量およびマンガン還元量の3者の間には一定の関係が認められなかった。

第1の実験結果は、湛水土壌条件において2価鉄がマンガン還元を行なうことを示しており、もし前文で述べたように第二鉄還元がマンガン還元と同時に進んでいるとすれば、その際生成する2価鉄は微生物代謝産物と同じようにマンガン還元を行なうであろう。しかし、この結果をもって第二鉄還元がマンガン還元と同時に進んでいることを証明したことになるのはもちろんであるが、もし  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  の存在下で2価鉄が生成されれば  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  を還元しうることを示している。

次に、第2の実験結果から、マンガン還元が  $\text{Fe}^{\text{III}}$  によって左右されていることは明らかである。また、第2の実験結果のうち、同じ  $\text{Fe}^{\text{III}}$  添加量の場合、 $\text{Mn}^{\text{IV}}$  添加量の多い区ほど2価鉄の生成が遅れるという結果は、先にふれたように、マンガン還元が終了するまで第二鉄還元が開始されないという考え方、および第二鉄還元はマンガン還元より早くあるいは少なくとも同時に開始されるが、その結果生成する2価鉄がマンガン還元で使用されるという考え方のいずれによっても説明しうるが、同じ  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  添加量の場合、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  添加量の少ない区ほど2価鉄の生成が遅れるという結果は第1の考え方では説明できない。すなわち、もしマンガン還元終了後に第二鉄還元が開始されるならば、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  の添加量と pH あるいは Eh およびマンガン還元量の間には一定の関係がないので、同じ  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  添加量ならば、2価鉄生成量は異なっても第二鉄還元開始はほとんど同じ時期になるはずである。一方、第2の考え方ならば、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  の添加量が多いほど2価鉄の生成量が多いこと、したがって、微生物活性が高く、微生物代謝産物の生産も多くなることから、同じ  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  添加量でも  $\text{Fe}^{\text{III}}$  添加量が多いほどマンガン還元量は多くなり、かつマンガン還元も早く終了し、その結果、見かけ上の第二鉄還元開始、すなわち、2価鉄が定量しうるほど認められるにいたる時期は早くなると思われる。このことは、第5表に示した同一  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  添加量における Fe 少区と Fe 多区の第二鉄還元量比

第5表 同一 Mn<sup>IV</sup> 添加量における Fe 少区と Fe 多区の第二鉄還元量とその比

実験区	2日	5日	10日	20日	30日
Fe 少区*1	2.2	3.4	4.0	4.6	5.0
Fe 多区*1	5.3	14	32	35	36
Fe 多区/Fe 少区*2	2.4	4.1	8.0	7.6	7.2
Mn 少, Fe 少区*1	0.3	1.6	2.9	4.0	4.6
Mn 少, Fe 多区*1	2.3	7.8	24	32	35
Fe 多区/Fe 少区*2	7.7	4.9	8.2	8.0	7.6
Mn 多, Fe 少区*1	0.0	0.0	0.1	0.2	0.9
Mn 多, Fe 多区*1	0.0	0.0	1.7	11	18
Fe 多区/Fe 少区*2	—	—	17	55	20

\*1 第二鉄還元量 (Fe mg100/g 乾土)

\*2 還元量比

からも明らかであろう。すなわち、第二鉄還元がマンガン還元終了後に開始されるならば、第二鉄還元開始後における Fe 少区と Fe 多区の第二鉄還元量比は、Fe 少区と Fe 多区の Mn<sup>IV</sup> 添加量が同じであればその添加量の多少にかかわらずほぼ一定になるであろう。ところが、第5表の結果は、Mn<sup>IV</sup> 添加量が多くなるにつれて Fe 少区と Fe 多区の第二鉄還元量比が大きくなっている。つまり、同一 Mn<sup>IV</sup> 添加量にもかかわらず、Fe 多区の方が第二鉄還元がより多く行なわれていることを示している。

以上述べたように、微生物培地あるいはモデル土壤中での第二鉄還元はマンガン還元とほとんど同時に行なわれており、その際生成する 2 価鉄が微生物代謝産物と同じようにマンガン還元を行なっていることが推測されたが、次報において、水田土壤に添加した Fe<sup>III</sup> の影響についての結果と合せてさらにくわしく検討を加える予定である。

#### 4. 要 約

湛水土壤中のマンガン還元が微生物代謝産物のみならず、第二鉄還元の結果生成する 2 価鉄によっても行なわれるという仮説を証明するため、還元状態の土壤に添加したマンガン酸化物の還元量と 2 価鉄減少量の関係および含水酸化第二鉄添加が微生物培地およびモデル土壤中のマンガン還元に及ぼす影響を検討した。実験結果は以下の通りであった。

(1) 湛水土壤中に存在する 2 価鉄はその土壤に添加されたマンガン酸化物をほぼ定量的に還元した。

(2) 微生物培地、モデル土壤のいずれにおいても、

含水酸化第二鉄の添加によってマンガン還元が促進され、さらに含水酸化第二鉄の添加量が増すにつれてマンガン還元量が増加した。特に、微生物培地の場合には、含水酸化第二鉄の添加量とマンガン還元量の増加量との間に比例的な関係が認められた。

(3) モデル土壤における第二鉄還元量は含水酸化第二鉄添加量の多い方が湛水 2 日目から多かった。第二鉄還元の開始はマンガン酸化物の添加量の多いものほど遅かった。また同じマンガン酸化物の添加量の場合には、含水酸化第二鉄添加量の少ないものほど第二鉄還元の開始が遅れた。

(4) 微生物培地、あるいはモデル土壤中の pH あるいは Eh の変化と含水酸化第二鉄添加量およびマンガン還元量の間には一定の関係が認められなかった。

以上の結果より、微生物培地およびモデル土壤中のマンガン還元が微生物代謝産物のみならず、第二鉄還元の結果生成する 2 価鉄によっても行なわれることが推測された。

謝 辞 本実験を行なうにあたり、有益なる示唆をいただいた熊田恭一教授はじめ名大農学部土壤学教室の方々にお礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) 加村崇雄・吉田光二：土壤中のマンガン還元菌フロアとその培地中における還元機構，水田土壤中のマンガン還元機構（第3報），土肥誌，43，451～455（1972）
- 2) 吉田光二・加村崇雄：微生物代謝産物によるマンガン還元の反応条件，水田土壤中のマンガン還元機構（第6報），土肥誌，46，377～381（1975）
- 3) HOCHSTER, R.M. and QUASTEL, J.H.: Manganese Dioxide as a Terminal Hydrogen Acceptor in the Study of Respiratory Systems. *Arch. Biochem. Biophys.*, 36, 132～146 (1952)
- 4) TRIMBLE, R.B. and EHRLICH, H.L.: Bacteriology of Manganese Nodules, III. Reduction of MnO<sub>2</sub> by two Strains of Nodule Bacteria. *Appl. Microbiol.*, 16, 695～702 (1968)
- 5) LATIMER, W.M.: *Oxidation Potentials*, Soc. Ed., Prentice-Hall, Inc., N.J., p.392 (1952)
- 6) 高井康雄：水田土壤の還元と微生物代謝（1），（2）農業技術，16，1～4；51～53（1961）
- 7) 加村崇雄：水田土壤中における第2鉄およびマンガンの還元機構，土と微生物，No. 3，24～30（1962）
- 8) 加村崇雄・吉田光二：マンガン還元過程における微生物の役割，水田土壤中のマンガン還元機構（第1報），土肥誌，42，338～344（1971）
- 9) 実験化学講座，9，日本化学会編，丸善（1958）
- 10) 寺島利夫：マンガン過剰水田に関する研究，福井農試特研報，第5号，1～86（1973）