



## 非晶質鉄化合物の形態変化を利用した 水田転換畑の畑地土壤化指標

高橋智紀\*・鳥山和伸\*・亀川健一\*

**キーワード** 遊離酸化鉄, 酸化還元反応, 転換畑, 畑地土壤化指数, リン保持量

### 1. はじめに

水田転換畑土壤は水田土壤から畑土壤へと推移する過程の遷移的な特徴を持つ土壤である。転換畑を適切に管理するためには畑転換による土壤の物理性・化学性的変化を把握しておく必要がある。この目的から長野間・諸遊<sup>1)</sup>は微細構造の変化に基づく畑地土壤化指数を用いて畑地化による土壤の性質の変化を一次元的に表現することを提案している。しかし畑地土壤化指数は乾燥と遊離鉄の還元の2つの因子に影響されることが明らかになっており<sup>2,3)</sup>, この2つの因子を用いて解析する方が畑地化による土壤の性質の変化の多くを説明できると思われる。

水田を畑転換すると水溶性鉄(II), 交換性 Fe<sup>2+</sup>, 遊離酸化鉄(II)の酸化と加水分解による Fe(III)の多核化が進行するが, この時共存化学種の影響で核の成長が抑制されるため結晶化が十分に進まず, 不安定な非晶質鉄化合物が生成されると考えられる<sup>4)</sup>。この非晶質鉄化合物は, 1) リン酸イオンを吸着しやすい<sup>5,6)</sup>, 2) 湛水条件下ですみやかに還元される<sup>7)</sup>, 3) 畑転換直後は多量に存在し転換年数の経過により徐々に減少していく<sup>6,7)</sup>という特徴を持つ。この非晶質鉄化合物の動態が各種イオンの吸着特性や一時的な還元による土壤構造の不安定化といった転換畑土壤に特有の物理性・化学性に影響を与えている可能性が高い。

一般的に, このようなリン酸イオンとの反応性が高い鉄化合物は比表面積が大きい遊離酸化鉄とされており<sup>8)</sup>, 酸性シュウ酸塩可溶鉄含量(以下, Fe<sub>o</sub>)を用いて評価されている<sup>9)</sup>。しかし転換畑では酸性シュウ酸塩処理により遊離酸化鉄のほぼ全量が抽出されてしまい<sup>4,7)</sup>, 畑地化に伴う鉄化合物の形態変化を評価するには適さない。そこで, よりマイルドな処理が試みられてきた<sup>5,6)</sup>が, 抽出条件の包括的な検討はなされていない。

本研究の目的は上述の非晶質鉄化合物の抽出法を策定するとともに, 種々の試料への適用結果から畑地化指標としての利用の可能性を検討することである。

### 2. 材料と方法

#### 1) 試料

中央農業総合研究センター北陸研究センター内(上越市稲田)の水田および転換畑7圃場の作土を1圃場あたり3カ所ずつ採取し分析に用いた。7圃場のうちの1圃場は同一圃場内に畑転換年数0(連用水田)~5年の来歴のサブプロットを持ち, この圃場については各来歴の土壤を1点ずつ採取し分析した(つまり1筆で6試料)。用いた土壤はすべて細粒質斑鉄型グライ土に分類され, 粘土含量は 0.38 kg kg<sup>-1</sup>, 遊離酸化鉄量<sup>10)</sup>は 0.011 kg kg<sup>-1</sup>であった。

#### 2) 鉄化合物の抽出定量法

酢酸ナトリウムによる鉄抽出法について, 抽出液の濃度, 抽出液の pH, 振とう時間, 抽出液/土壤比を変化させ, 主に連用水田と転換5年目の土壤について抽出量への影響を検討した。また, 抽出温度, 風乾処理および風乾後の経過年数の影響についても調べた。抽出液中の鉄は 100 g L<sup>-1</sup> 塩酸ヒドロキシルアミンで還元し, o-フェナントロリン法<sup>11)</sup>を用いて比色・定量した。なおリン保持量<sup>12)</sup>, 酸性シュウ酸塩抽出鉄含量<sup>12)</sup>および 30°C で1週間湛水培養した際の活性2価鉄<sup>13)</sup>生成量を測定し, 抽出された鉄化合物の性質について考察した。

### 3. 結果と考察

#### 1) 抽出条件の検討

抽出液の pH および抽出液/土壤比を小さくするほど, また酢酸ナトリウム濃度および抽出時間を大きくするほど, 抽出鉄含量が高まる傾向があり(図1), 特定の鉄化合物を抽出するための固液間の平衡条件を策定することはできなかった。そこで連用水田と畑転換5年目における鉄の抽出量の比を求め, この比が高くなる抽出条件を指標として抽出法を検討した。その結果, 抽出濃度 1 mol L<sup>-1</sup>, 抽出時間 2時間, 抽出液の pH 3~6, 抽出液/土壤比は小さいほど良いという条件が適切と判断された。ただし湿潤原土を用いて測定を行う場合を考慮すると, 抽出液/土壤比が小さい場合, 土壤水分に由来する誤差が大きくなることが懸念されたので, 抽出液/土壤比については比較的安定した抽出比となる 100 L kg<sup>-1</sup>を採用することにした。また抽出液の pH に関しては抽出比が高かつ安定している pH 3~6のうち pH 3を採用した。pH 3という条件は Kumada and Asami による活性2価鉄の抽出条件<sup>13)</sup>とほぼ等しいため, 活性2価鉄を同時に測定できる長所がある。

#### 2) 抽出温度, 風乾処理および保存期間の影響

抽出温度の影響を検討した結果, 抽出温度を高めると抽出鉄量が大きくなり, 平均気温を 15°C から 29°C に高めると抽出量は 1.5 倍高まった(図2)。抽出時の室温はあらかじめ決めておく必要がある。

Tomoki Takahashi, Kazunobu Toriyama and Kenichi Kamekawa: Method for Evaluation of Degree of Uplandization in Upland Field Converted from Paddy Field Based on the Crystallinity of the Free Iron Oxides

\* 中央農業総合研究センター (943-0193 上越市稲田 1-2-1)  
2001年5月1日 受付・受理  
日本土壤肥料学雑誌 第73巻 第1号 p.41~44 (2002)

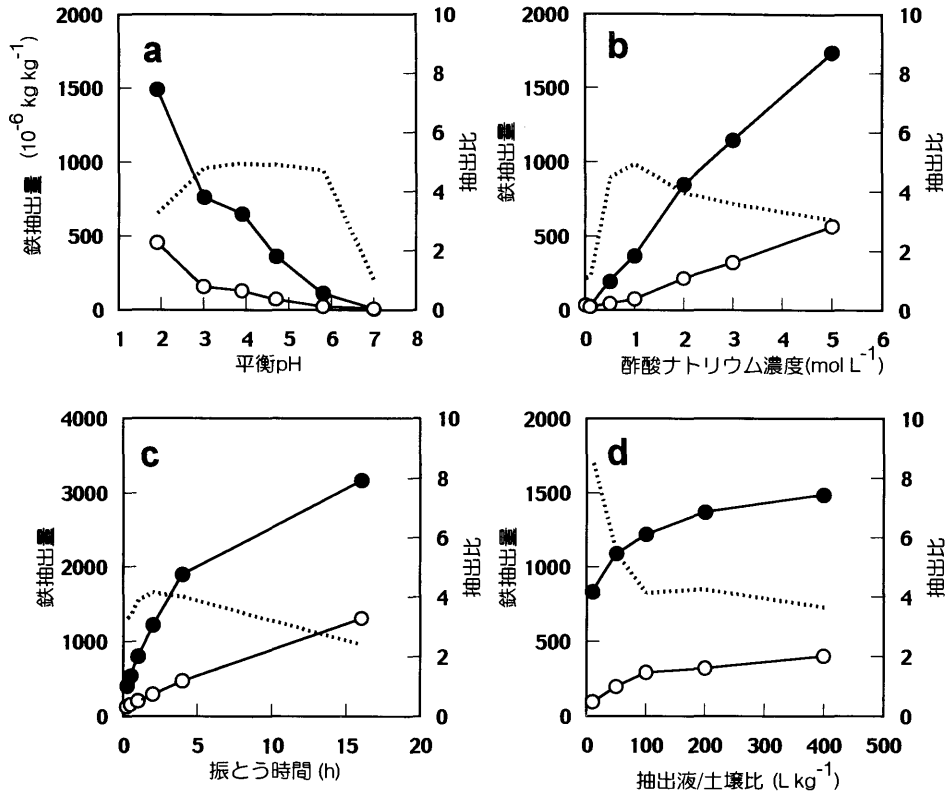


図1 抽出条件と畑転換年数が土壌の鉄抽出量に与える影響  
 ○は畑転換5年目の土壌、●は連用水田、点線は抽出比（連用水田土壌の抽出量/畑転換5年目土壌の抽出量）。  
 a~dのそれぞれで検討対象とした条件以外については1 mol L<sup>-1</sup>酢酸ナトリウム、pH 3.0、振とう時間2 h、抽出液/土壌比は100 L kg<sup>-1</sup>を用いた。

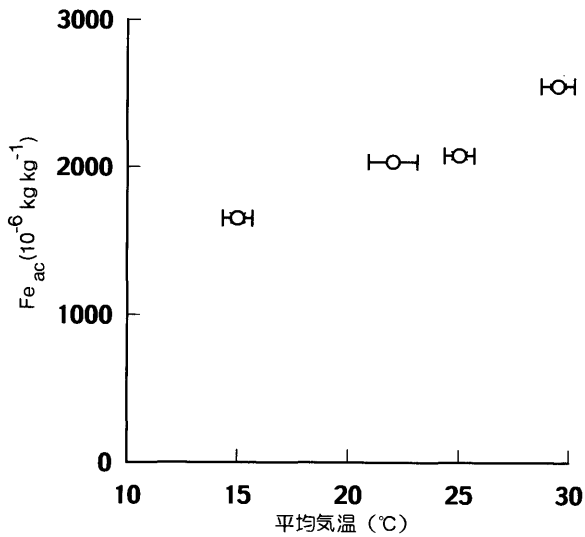


図2 抽出温度と pH 3.0 酢酸ナトリウム抽出鉄(Fe<sub>ac</sub>)の関係  
 誤差線は抽出中の気温の標準偏差。

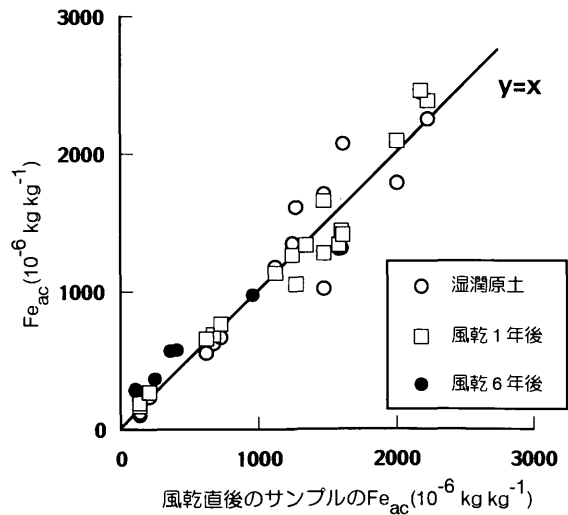


図3 風乾直後の試料の鉄抽出量と湿潤原土、風乾後1年、風乾後6年の試料の鉄抽出量の関係  
 Wilcoxonの符合順位検定法での風乾土の抽出鉄量に対して湿潤原土 (n=18)、風乾1年後 (n=18)、風乾6年後 (n=6)の抽出鉄量に有意差があったとした時の危険率はそれぞれ95%、35%、2.8%。

次に試料の風乾処理および風乾後の保存期間の影響を検討した。湿潤原土と風乾直後の土壌の間で抽出量に有意な差は認められなかった(図3)。また、風乾後室温で1年間保存した試料を用いても風乾直後と抽出値に変化はなかった(図3)。しかし風乾後室温でさらに6年経過した

ものでは有意に抽出量が増加した(図3)。風乾後1年程度保存された試料を供試しても問題はないと判断されたが、長期保存による抽出量増加の理由は不明である。

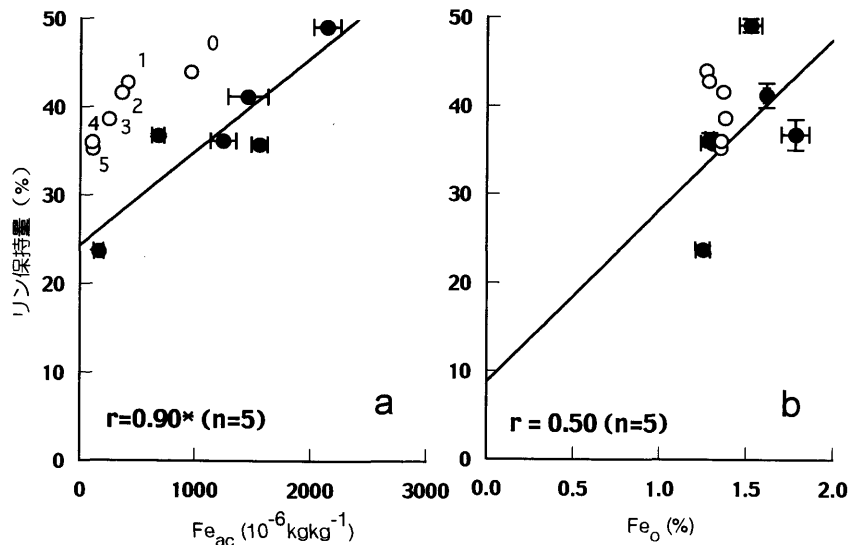


図4 pH 3.0 酢酸ナトリウム抽出鉄 ( $Fe_{ac}$ ) および酸性シュウ酸塩可溶鉄 ( $Fe_o$ ) とリン保持量の関係

○は同一圃場内で畑転換年数を変えた土壤。添字は畑転換年数を示す。

\*は●の試料について相関関係が危険率5%以下で有意であることを示す。

### 3) 提案する転換畑の非晶質鉄化合物の抽出方法

以上の結果から転換畑の非晶質鉄化合物の抽出方法を以下のように定めた。圃場から採取してきた湿潤原土あるいはその風乾土壤を乾土換算で1.0 g 秤とり、pH 3.0に調整した1 mol L<sup>-1</sup> 酢酸ナトリウム溶液100 mLを加え、決められた室温で正確に120分間振とうする。振とう後すみやかに固液分離し、抽出液中の鉄濃度を測定する。この時 *o*-フェナントロリン法<sup>11)</sup>等の比色法を用いると還元剤の添加の有無により活性2価鉄含量<sup>13)</sup>も同時に測定できる。測定結果は単位重量当たりの抽出鉄量(以下、 $Fe_{ac}$ )として表す。

### 4) $Fe_{ac}$ の化学的特徴

$Fe_{ac}$  とリン保持量との間には高い相関が認められた(図4 a)。これに対し  $Fe_o$  とリン保持量との相関は低く、畑転換におけるリン酸イオンとの反応性の変化を十分に評価できなかった(図4 b)。同一圃場において畑転換年数を異にした土壤では  $Fe_o$  が畑転換年数の影響を受けないのに対し、 $Fe_{ac}$  は畑転換年数とともに減少した(図4)。同一圃場において畑転換年数を異にした土壤のリン保持量は他のサンプルに比べ値が大きい傾向だったが、これは振とう機や実験中の室温が異なったためだと考えた。以上から  $Fe_{ac}$  を用いて転換畑におけるリン酸イオンの反応性を評価することも可能だと判断した。

湛水培養により還元された活性2価鉄生成量は  $Fe_{ac}$  が大きい程大きくなる傾向があり、同一圃場で畑転換年数を異にした土壤をみると畑地年数が短い土壤ほど還元鉄量が多い傾向だった(図5)。Munch and Ottow は湛水培養下における  $Fe_o$  と遊離酸化鉄(ジチオナイトクエン酸抽出画分)の量の変化から土壤中の微生物は非晶質遊離酸化鉄から順に還元することを明らかにしている<sup>14)</sup>。今回の結果

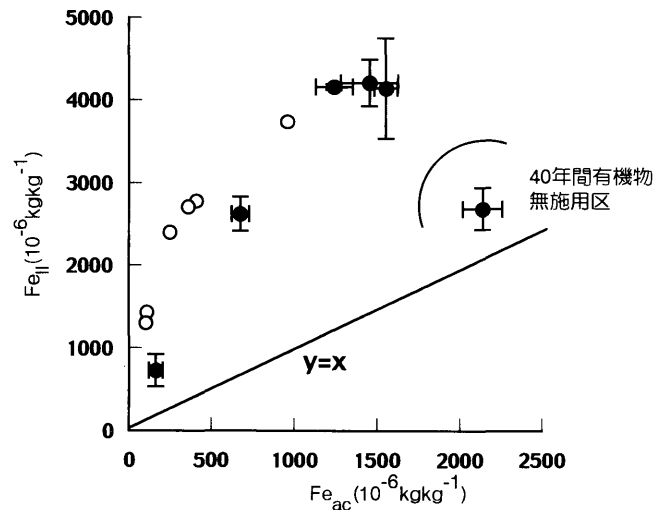


図5 湛水培養による活性2価鉄生成量 ( $Fe_{II}$ ) と、pH 3.0 酢酸ナトリウム抽出鉄量 ( $Fe_{ac}$ ) の関係  
垂線の長さは2連の差を示す。湛水培養は7日、30°C。

では同一圃場で畑転換年数を異にした土壤においては  $Fe_o$  に差がない(図4 b)にもかかわらず、易還元性には差が認められ、 $Fe_{ac}$  抽出画分を用いることによって、この差を評価できた。40年間有機物を施用していない土壤では全体の傾向に比べ活性2価鉄生成量が低かった。これは土壤中の有機物が微生物による土壤還元の制限因子となったためと考えられる。

以上のように  $Fe_{ac}$  は、畑地化の進行とともに減少する転換畑に特有に存在すると考えられる、リン酸との反応性が高く、還元されやすい鉄画分をよく抽出していると考えた。この画分は前述のように酸化時に多核化が抑制されたために生じた画分であると考えられるが詳細は明らかでは

なく、今後の研究が必要である。

#### 5) 畑地化の指標としての利用

代表的な畑地化指標である畑地土壌化指数<sup>1)</sup>は土壌の微細構造の安定性を基にした指標であり、リン保持量のような化学性の変化をうまく評価できないという欠点があった。また、畑地土壌化指数では十分に還元した土壌の畑地土壌化指数を0とするが、今まで述べてきたように鉄の易還元性は畑地化とともに変化するため、実際には同じ畑地土壌化指数であっても水田土壌化が進みにくい土壌が存在することになる。このような畑地土壌化指数の2つの欠点は土壌中の鉄の形態変化を考慮していないことに起因しており、これを考慮することでこうした欠点を補うことができると考えられる。

Takahashi et al.<sup>7)</sup>は重粘質転換畑土壌の遊離酸化鉄は酸化還元をくり返しながらかも  $Fe_{ac}$  画分の総量は徐々に減少することを示している。このことと、急激な乾燥は  $Fe_{ac}$  を低下させないこと (図3)、還元によって  $Fe_{ac}$  よりも多くの鉄が活性2価鉄になること (図5) を考えあわせると、 $Fe_{ac}$  は急激な乾燥の影響を受けないが、酸化環境で徐々に減少し、還元条件下では増加することが推察される。このような特徴は  $Fe_{ac}$  が転換畑あるいは還元田化による水分環境来歴に敏感に反応することを裏付けており、畑地土壌化指数<sup>1)</sup>を補うには十分な指標であると思われる。また、この指標を用いて土壌が水田履歴を持っているかどうかを判断する<sup>15)</sup>ことも可能であろう。

$Fe_{ac}$  と畑地土壌化指数とを併用することにより、畑地化・水田化作用の総合的な解明が可能になると思われる。

**謝 辞** 本研究の実施にあたり、貴重な御助言をいただきました中島秀治、原 嘉隆、試験圃場の管理に御協力いただきました朝岡淳一、関口 誠、研究協力をいただきました竹内洋子、近藤祥子、平澤ゆかりの各氏に深謝いたします。

#### 文 献

- 1) 長野間宏・諸遊英行：土壌の微細構造からみた畑地土壌化指標、転換畑を主体とする高度畑作技術の確立に関する総合的開発研究，研究成果情報，No. 1, p. 46~53 (1983)
- 2) Katou, H., Nakaya, N. and Maeda, K.: Changes in sediment volume, liquid limit, and plastic limit of alluvial soils upon drying. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **31**, 215~226 (1985)
- 3) 高橋智紀・鳥山和伸：Role of iron oxides in changes in soil microstructure with drying and reducing treatments. 土壌の物理性，**78**, 35~43 (1998)
- 4) 古川秀顕：水田土壌におけるリン酸の挙動—主として室内実験からの接近—，水田土壌とリン酸—供給力と施肥—，p. 5~58, 博友社，東京 (1984)
- 5) Sah, R. N., Mikkelsen, D. S. and Hafez, A. A.: Phosphorus behavior in flooded-drained soils. II. Iron transformation and phosphorus sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**, 1723~1729 (1989)
- 6) Willet, I. R. and Higgins, M. L.: Phosphate sorption and extractable iron in soils during irrigated rice-upland crop rotations. *Aust. J. Exp. Agric. Anim. Husb.*, **20**, 346~353 (1980)
- 7) Takahashi, T., Park, C. Y., Nakajima, H., Sekiya, H. and Toriyama, K.: Ferric iron transformation in soils with rotation of irrigated rice-upland crops and effect on soil tillage properties. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **45**, 163~173 (1999)
- 8) Borggaard, O. K.: Effect of surface area and mineralogy of iron oxides on their surface charge and anion adsorption properties. *Clays Clay Miner.*, **31**, 230~232 (1983)
- 9) Loeppert, R. H. and Inskeep, W. P.: Iron; in *Methods of Soil Analysis*, Part 3, ed. D. L. Sparks, p. 639~664, American Society of Agronomy, Inc., Publisher, Madison, U.S.A. (1996)
- 10) Holmgren, G. G. S.: A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **31**, 210~211 (1967)
- 11) 土壌養分測定法委員会編：土壌養分分析法，p. 301, 養賢堂，東京 (1981)
- 12) Blakemore, L. C., Searle, P. L. and Daly, B. K.: *Soil bureau laboratory methods: A. Methods for chemical analysis of soils*. NZ Soil Bureau Sci., Report 10 A (1981)
- 13) Kumada, K. and Asami, T.: A new method for determining ferrous iron in paddy soils. *Soil Plant Food*, **3**, 187~193 (1958)
- 14) Munch, J. C. and Ottow, J. C. G.: Preferential reduction of amorphous to crystalline iron oxides by bacterial activity. *Soil Sci.*, **129**, 15~21 (1980)
- 15) 柳井政史・上沢正志・金野隆光・清水善昭：リン酸緩衝液による土壌窒素の抽出量と湛水培養可給態窒素量の関係—土壌群，土壌化学性および土壌管理来歴の指標による土壌のグループ化—，*土肥誌*，**69**，365~370 (1998)