

土壤の長期湛水に依る酸化還元電位の變化

農學博士 澁谷紀三郎, 農學士 佐伯秀章, 劉建藩

(臺北帝大理農學部土壤學肥料學研究室)

昭和10年9月19日受理

緒 論

土壤中に於ける酸化作用の意義の重要なるは多くの文獻に依て示され、健全なる土壤は正常なる酸化力を有し、反之還元状態は土壤の不健全なる状態を表はすものなりとの考は既に受容れられたる所なり。

最近の擴張せられたる定義に依れば、酸化とは酸素を得ること、水素を失ふこと或は電子を失ふことにして、還元とはその反對の現象なり。かくの如く酸化還元に當りては電子の移動が行はるゝを以て其際一定の電壓が表はれ、而も適當の方法を以てその電壓を測りうべきが故に、従て一系内の酸化或は還元せんとする傾向を、その電壓に依つて數量的に表示するを得べく、これをその系の酸化還元電位と稱するは既知の如し。その電位は Hewitt⁽¹⁾ に従へば次の關係を有す。 $E_h = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)}$ 。茲に E_h : 系の電位 (volt, 規定水素電極の電位を 0 とす), E_0 : 系の Constant characteristic, R : ガス恒數にして 8.3107 volt coulombs, T : 絶對溫度, F : Faraday 例へば 1 mol の Fe^{+2} を Fe^{+3} に變ずる電氣量, n : 反應中の電子の移動數, (Ox): 酸化物, (Red): 還元物なり。

土壤の酸化及還元作用と最も關係を有する要素は次の如く、これを二大別するを妥當なりと考ふ⁽²⁾。その一は土壤の微生物群にして他は土壤物質なり、之等の2種の要素に依て土壤の酸化還元作用は影響せられ、而も此兩者は互に無關係なる状態に在るに非ず。即ち土壤物質の物理化學的狀態は微生物群の發達に影響し來るものにして、例へば好氣的嫌氣的微生物に對する土壤酸度、養分の蓄積、酸素或は水素壓の如何等の條件を附與し、又逆に微生物群の活力に依て土壤物質の状態は變化せられ、有機物の腐敗、分解、酸化等に因る無機物の分解等之に屬す。斯くの如く之等の間に於けるエネルギー代謝は互に併行して存在すべく、一方のものの還元力の變化は他方の酸化還元關係の變化をも惹起するものなり。

土壤中に於ける酸化作用に就ては、既に Ostwald 及 Howard⁽³⁾, Ostwald 及 Sullivan⁽⁴⁾, Skinner 及 Sullivan⁽⁵⁾, Sullivan⁽⁶⁾, Sullivan 及 Reid⁽⁷⁾ 等に依て研究せられ、又還元作用に關しても Kühr⁽¹⁰⁾, Sullivan⁽⁶⁾ 其他の研究あり。然れども不反應性電極⁽¹⁶⁾を用ひて初めて土壤の酸化還元電位を測定せるは Gillespie⁽⁸⁾にして、在來の研究は凡て量的要素を表はし、強さの要素は量的要素と常に平行して變化するとの考に不満を抱きて、實際と關係深き強さの要素を探り入れたり。Remesow⁽⁹⁾ は酸化還元電位の測定を土壤の性質の指示に初めて利用し、土壤の

この現象は各要素の單獨の作用に依るのみならず、土壤の全性質の綜合作用に關係するとなし、多くの土壤にてはこの電位は土層に依つて相異し、又同一土層のものに於ても季節に關係あるを認め、又厩肥の添加に依り土壤の電位は低減を來し、石灰加用に依て上昇することを認めたり。Tommasi 及 Marimpietri⁽²²⁾ も亦通氣良く良好なる土地は電位高く且深層に至るに従ひ還元力は増加するを認め、又 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或は硝酸鹽の添加に依て土壤は漸次酸化を増大することを記載せり。Herzner⁽¹⁰⁾ は土壤の酸度と酸化還元電位との間の關係を示し、酸性の大なる土壤程その酸化力も亦一般に大なる事を認めたり。即ち酸性土壤にてはその電位は一般に高くアルカリ土壤若しくは甚しく炭酸鹽を含む土壤にては最も低き電位を現はせり。Heintze⁽¹¹⁾ は酸化還元電位には土壤の反應を無視して考ふる事の不可なるを説き、尙又土壤を湛水する時は短期間にして電位は著しく降下し、その程度は土壤に依て差異あるを見出せり。Batjer⁽¹²⁾ は牧草地の酸化還元電位は季節の進むに従て上昇し、且排水不完全の土地に在ては電位の上昇の遅れを認めたり。Smolik⁽¹³⁾ の podsol に於ける實驗に於ては表層が電位極大にして、下層となるに従て減少し終に負の値となり、又耕地、森林地の表土は季節に依て相異を示し正より負の値に變化せり。Bartijer 及 Oskamp⁽¹⁴⁾ は牧草地土壤の電位を検し著しき酸性土壤以外は一般に pH と略直線的關係あるを認めたり。尙電位は春に於て最も低く晩夏に極大となり、且地下水位の低き時は電位高きを以て、電位高きは即ち心土の排水状態の良き指針なりとせり。不良なる牧草地の大部分は酸化還元電位の測定に依て検出し得べし。本邦にては大杉氏等⁽¹⁵⁾ は特異酸性土壤の實驗に於て酸化還元電位を利用し、或種の土壤は湛水に依て極めて急激に電位降下を現はすを認めたり。

土壤の酸化還元現象は植物の發育に影響する所甚大にして、文獻に依れば還元状態の甚しき土壤の多くは植生上適當ならざる状態を示し、農耕上常に注意を要すべき事を教ふるものなり又本邦耕地の大半を占むる水田は、長期に涉り湛水状態に在るものなれば水稻栽培中土壤が酸素との接觸不足に因りて還元状態の増成を豫期せらる。而も此場合湛水期間の進行に基く土壤の酸化還元状態の變化の有無、及その状況等も亦實際的に興味のある所なり。仍て本報に於ては此等の諸現象に就き 6 種の主なる臺灣土壤を用ひて試験を行ひ、若干の成績を得たれば茲に報告せんとす。

供 試 土 壤

番號	採 取 地	地 目	土層	土性	土 質
D. 94	新竹州中上歷郡平鎮茶業試驗所附近	未 耕 地	表土	埴土	砂岩頁岩質赭土
D. 95	臺南州嘉義郡大林庄大湖庄	甘 蔗 畑	"	"	看 天 田 土
D. 129	臺南州新營郡鹽水街番子厝	畑 地	"	壤土	アルカリ土
D. 336	臺北州羅東郡冬山庄試驗地	水田(無肥料區)	"	埴土	粘板岩質土
D. 367	臺北州七星郡七星山頂上	未 耕 地	"	腐植土	安山岩質土
D. 380	臺北市富田町中央研究所圃場	無 肥 料 畑 地	"	壤土	砂岩頁岩質土

以上の土壤を風乾し直径 0.5 mm 以下の粒子を試料となせり。試料の新鮮度は土壤に依て一様ならざれども Heintze⁽¹¹⁾ に依れば風乾状態にて比較的長期間を経るとも電位に變化の認むべきものなきが如し。

測定装置及方法

系内の溶液中にイオンを與へざる稀金屬電極例へば白金, 金, パラジウム, イリジウム等の電極(不反應性電極)を, 水分を以て濕せる土壤中に挿入する時はその電極は系内の水素壓或は酸素壓及溶液の水素イオン, 水酸イオンの壓力の影響の下に於て荷電せられ電位を生ず。その電荷の大きさは酸化還元を支配する要素に依て影響せらる。茲に得たる電位より計算に依て系の酸化還元電位を求むるものなり。此測定に當りては實驗誤差を可及的に避ける必要あれば, 従て是が測定法も各研究者に依て考察せられ Gillespie⁽⁸⁾, Remesow⁽⁹⁾, Herzner⁽¹⁰⁾, Willis⁽¹⁷⁾, Brown⁽¹⁸⁾ 等は夫々独自の方法を採用せり。特に Brown⁽¹⁸⁾ は數十種の方法に就きて比較検討したる後最良と認む可き装置並方法を提案したり。仍て本實驗に於ては略その装置及方法に準據せり。

土壤を水田状態となしたる場合, 時日の経過と酸化還元力の變化の有無及狀況を検する爲めに先づ土壤を湛水状態に保ちたり。湛水期間は圃場の實際條件を參考として 14 週間(約 100 日)となし, 最初は毎日, 1 週間後よりは毎週測定を行へり。溫度は臺灣夏期の氣溫を參考として 30°C となし恒溫器中に保てり。實驗室内に於ける水田状態は酸素彌散, 水準の高さ, 微生物群等の條件に於て自然の水田状態とは若干の相異なるべしと雖も, 酸素彌散に關する Wartenburg⁽²⁾ の實驗に依れば, 大氣中の酸素彌散に依る電位の變化は, 13 日間に於て僅かに 5 m.v. を出でざる状態にして, 極めて僅少なればそれが爲に結果の亂るゝが如き事なしと云ふ。先づ供試土壤の 7 g を小なる細き硬質硝子容器に入れ, これに蒸溜水 7 cc を加ふ。然る時は過剰の水は表面に層をなして水田状態となり土壤は外氣と遮斷せらる。尙その表面に流動パラフィンの少許を滴下して被膜を作らしめ密栓して更にその周圍を固形パラフィンにて密封す。然る後之等を前記 30°C の恒溫器中に一定期間靜置し水田状態を保持せしむ。電位の測定に當ては一度電位を測りたる試料中には再び電位測定のため電極を挿入せざることゝなし, 従て毎回の測定には同一試料を用ひず。これ分極等に基く誤差を避けんが爲なり。尙 1 回の測定には 3 箇宛を用ひ而も 3 箇の電極を用ひて別々に測定したれば電極の條件に伴ふ誤差は減少せる譯なり。

電位の測定に際しては先づ試料を恒溫器より取出し, 半暗室中にて室溫に放冷し溫度一定となりたる後電位を測定せり。茲に用ひたる白金電極は Brown⁽¹⁸⁾ の提案せるものなり。又他方の極には飽和甘汞電極を用ひ, 土壤の pH はキンヒドロソ法に據れり。

實驗結果(其一)

各土壤に就て測定したる酸化還元電位 (E_h) 及 pH は次表の如し。即ちその數字は湛水状

態に保たざる風乾土の酸化還元電位なり。

第一表 土壤の酸化還元電位 ($E_h = m.v$) 及 pH

	D. 94 赭土	D. 95 看天田土	D. 129 アルカリ土	D. 336 粘板岩質土	D. 367 腐植土	D. 380 砂岩頁岩質土
Eh	+186	+197	+182	+262	+336	+237
pH	4.3	5.6	6.5	4.8	3.7	5.7

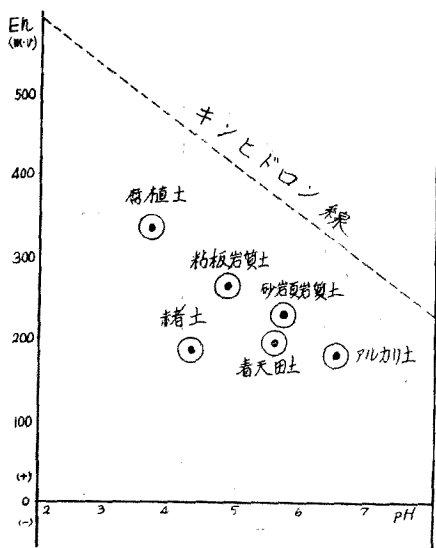
此結果を見るに (1) 之等總ての土壤の酸化還元電位は正の値にして即ち系は還元力に比して酸化力の勝れる状態に在るを示せり。一般の表層土壤は通常かゝる状態に在るものなり^(2, 11~15)。

(2) 電位を土壤に就て比較するに D. 367 腐植土 > D. 336 粘板岩質土 > D. 380 砂岩頁岩質土 > D. 95 看天田土 > D. 94 赭土 > D. 129 アルカリ土の順序なり。

(3) 土壤の pH を比較するに D. 129 アルカリ土 > D. 380 砂岩頁岩質土 > D. 95 看天田土 > D. 336 粘板岩質土 > D. 94 赭土 > D. 367 腐植土の順序なり。

(4) 酸化還元電位と土壤の pH とは密接なる關係に在るものにして, Willis⁽¹⁷⁾, Batjer 及 Oskamp⁽¹⁴⁾, Heintze⁽¹¹⁾, Herzner⁽¹⁰⁾ 等は之に就て報告し, 土壤は酸性の大なる程酸化力大なる事を示せり。特に Heintze⁽¹¹⁾ は pH の異なる土壤の酸化還元電位を Quinhydrone line (各 pH に於けるキンヒドロンの酸化還元電位即ちキンヒドロンの酸化還元力を示す線) と比較し、多くの土壤は常にその線の近くに電位を現し而もその線の上方即ち酸化側に存在する事を認めたり。今茲に得たる酸化還元電位並 pH を以て Quinhydrone line と比較を行ふに第 1 圖の如し。

第 1 圖 土壤の酸化還元電位と pH



圖に依れば、此等の土壤の電位も Quinhydrone line に稍接して存在すれども、何れもその線の下方即ち還元側に在り。これ該土壤の酸化力は同一水素イオン濃度に於けるキンヒドロンのそれに近きも、その力はキンヒドロンの比して稍劣れる状態に在るを示すものなり。尙圖中圓の分布は Quinhydrone と大體平行に在れば、之等の土壤の酸化還元電位はその pH と關係を有し、pH 低き土壤程酸化還元電位の高きを示せり。之が理由に就ては Herzner⁽¹⁰⁾ は酸性の増すに連れて土壤細菌の新陳代謝並にその個體數は減少し、且電位に大なる影響を與ふる重金

屬の溶解度が酸性の増加するに従て高まるが爲に、土壤の反應と酸化還元電位とは比例するものなりと説明せり。

(5) 斯くの如く土壤の酸化還元状態は土壤並その pH に依て相異を來すものなるが、酸化還元の要素の一と考へらるゝ土壤物質特に鐵に就て考ふるに、土壤中の 2 價の鐵は電子を失ひて 3 價とならんとし茲に還元作用を惹起す。酸化還元劑の量は必しもその力を意味するに非ざれども、今此等土壤中に於ける鐵の量的關係を検せるに第 2 表の如き結果を得たり。亞酸化鐵の定量には銅板法を用ひたり。

第二表 土壤の 2 價及 3 價鐵 (乾土 %)

成分	D. 94 赭土	D. 95 看天田土	D. 129 アルカリ土	D. 336 粘板岩質土	D. 367 腐植土	D. 380 砂岩頁岩質土
Fe ₂ O ₃	5.52	7.50	2.71	5.84	5.67	3.16
FeO	2.77	3.17	1.29	4.56	4.95	2.25

各土壤の FeO 含量を上表に就て比較すれば D. 367 腐植土 > D. 336 粘板岩質土 > D. 95 看天田土 > D. 94 赭土 > D. 380 砂岩頁岩質土 > D. 129 アルカリ土の順序にして、これを土壤の酸化還元電位の順序に徴するに兩者殆んど一致を認めざる状態なり。是れ土壤の酸化還元力は土壤物質の質と必ずしも併行せざるを意味すると共に、酸化還元力に影響する要素は尙之以外にも存するを示すものなり。

實驗結果 (其二)

次に此等の土壤を灌水して水田状態に保ちたる場合の酸化還元電位並土壤 pH を各期に涉りて測定したるに第 3 表、第 4 表及第 2 圖の如し。

第三表 灌水土壌の酸化還元電位 $E_h = m.v$

期間	D. 94 赭土	D. 95 看天田土	D. 129 アルカリ土	D. 336 粘板岩質土	D. 367 腐植土	D. 380 砂岩頁岩質土
0 日	+186	+197	+182	+262	+336	+237
1	+163	+127	+181	+145	+193	+189
2	+161	+119		+97		
3	+147	+111	+146	+91	+192	+73
4	+136	+107		+57		
5	+125	+104	+120	+40	+185	+49
6	+109	+97		+21		
7	+79	+95	+107	+11	+178	+11
10	+74	+90	+103	-2	+120	+5
2 週	+60	+45	+78	-8	+117	+4
3	+24	+33	+71	-13	+86	-1
4	-6	-5	+38	-26	+44	-6
5	+15	-6	+11	-37	-2	-12
6	+32	-23	+51	-19	-31	-15
7	+33	-14	+27	-8	-24	-13
8	+43	-11	+24	-18	-9	-14
9	+43	-3	+40	-10	-13	+17

10 週	+ 35	+ 5	+ 49	- 20	+ 4	+ 22
11	+ 46	- 8	+ 57	- 22	+ 12	+ 23
12	+ 34	+ 1	+ 29	- 16	- 2	+ 4
13	+ 41	- 5	+ 44	- 22	+ 10	+ 23
14	+ 33	- 13	+ 21	- 28	+ 13	+ 15

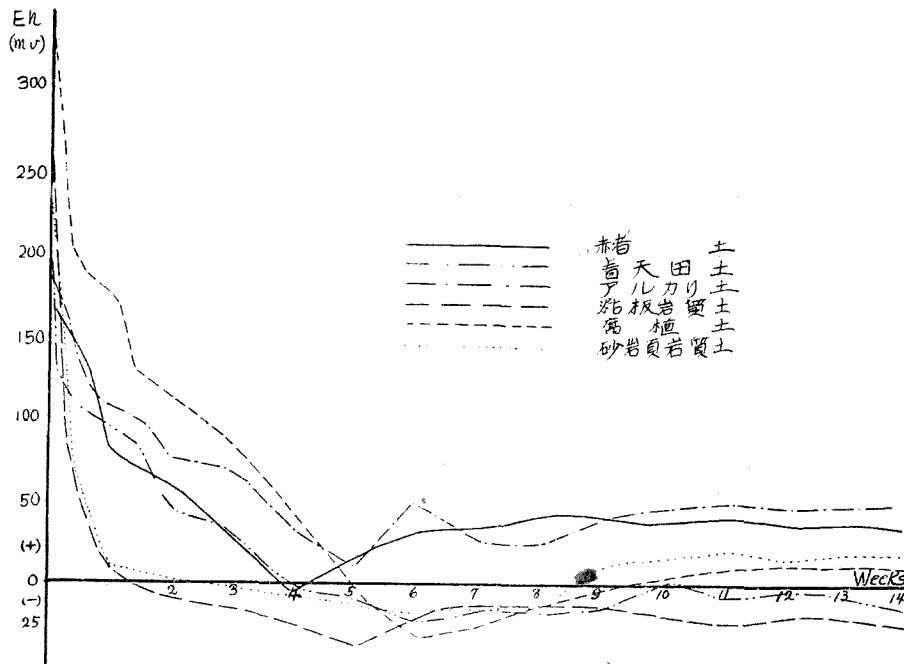
第四表 湛水土壌の pH

期 間	D. 94 赭 土	看天田土 D. 95	D. 129 アルカリ土	D. 336 粘板岩質土	D. 367 腐 植 土	D. 380 砂岩頁岩質土
0 日	4.3	5.6	6.5	4.8	3.7	5.7
1					4.4	
3					4.4	5.7
5	4.3	6.6	6.5	5.3	4.5	5.8
7			6.6		4.5	5.9
10	4.2	6.7		5.5	5.0	5.9
2 週	4.7	6.9	6.6	6.3	5.4	6.0
3			7.3		6.6	6.1
4	5.1	7.0	7.2	6.4	6.8	6.2
5			7.2		7.1	6.1
6	5.2	6.8	7.2	6.4	7.2	6.0
7	5.2	7.0	7.3	6.3	7.2	6.1
8			7.3		6.6	6.0
9	5.5	7.4	7.3	6.4	6.6	6.0
10	5.5	7.4	7.2	6.4	6.6	5.8
11	5.5	6.8	7.2	6.3	6.0	5.9
12	5.5	6.8	7.0	6.3	6.1	5.8
13	5.6	6.8	7.0	6.2	6.2	6.1
14	5.2	6.9	7.1	6.6	5.7	6.0

第 3 表並第 2 圖を通覽するに (1) 總ての土壤は湛水に依て酸化還元電位の低下即ち酸化力の低下を來せり。Heintze⁽¹¹⁾ は 1~2 日間土壤を湛水したるに chernosem 土壤を除く其他のものにては餘り顯著なる電位の降下を認めざるも尙長く湛水する時は多くの土壤は明にその電位の降下を認めたり。又 Wartenburg⁽²⁾ は約 2 週間土壤を湛水状態に置いて電位の變化を検したるに土壤に依て差はあれども何れも其降下を現せり。又大杉氏等⁽¹⁵⁾ の若干の内地土壤に就ての 2~3 週間の實驗に依るに或種の土壤は急激に電位の降下を來せり。斯くの如く一般に多くの土壤は、湛水状態に在る時次第にその電位を低下し還元力を増大し來るものなり。

(2) その變化の狀況は土壤に依て一樣ならざれども、概して電位は 1 週間以内にて急速に降下し引續き低減を示しつゝ、凡そ 5 週間目に最少の電位に達し、其後略一定或は若干の上昇を表はせり。既往の文獻にはかかる長期に渉る湛水の例を徴し難ければ之を對照するを得ず。是れに關しては後節に於ても亦記する所あるべし。

第2圖 澁水土壤の酸化還元電位の變化



(3) アルカリ土を除く總ての土壤にては、その最小電位は負の値を示せり。電位の負の値とは系の水素壓が酸素壓に勝ること即ち還元状態の優勢を示すものなり。

(4) 次に土壤の pH の變化を觀察するに、總ての土壤は澁水に依て pH を増加せり。

(5) 而して pH の増加は澁水期間と略平行し 6~10 週間に於て最高に達し後低下の傾向を示せり。

(6) 澁水期間中に於ける pH の變化と電位の變化とを比較するに兩者間に略關係が認められ且互に相反する傾向に在り。即ち pH は次第に上昇してアルカリ側に接近したるに電位は却て漸次低下を來せり。此事實は pH と電位との間に關係の存するを意味するものなり。然るに此等の間には理論的に關係を有す。即ち水素電極の電位は $E_h = -\frac{RT}{2F} \ln P - \frac{RT}{F} \text{pH}$ なる式に依て與へられ²¹⁾此際水素の壓力が一氣壓の時には、それを含む項が 0 となるを以て、從て $E_h = -\frac{RT}{F} \text{pH}$ となる。而して $T=30^\circ\text{C}$ に於ては $E_h = -0.06 \text{ pH}$ となり、これは 30°C にては pH の値が 1 丈増す毎に E_h は 0.06 volt 丈下るを意味す。斯く酸化還元電位は系の pH と函數をなすものなれば、pH の影響を消去したる電位を求むれば、pH 以外の他の要素に基く酸化還元状態の變化を比較するを得る譯なり。前節に於て Quinhydrone line として現はしたるものは、中性の場合のキンヒドロンの電位たる 287 m.v に上式の關係を入れて算出したる直線にして、酸性に於て高くアルカリ性に於ては低き斜線となり、キンヒドロンの各 pH

の液中にて現す酸化還元電位を示すものなり。土壤の現す酸化還元力は、實測したる酸化還元電位を以て現し得ると雖も、その電位は上記の如く土壤の反應 (pH) と直線的關係に在るものなれば、酸化還元力の變化を考察せんとする場合、土壤反應の影響を消去することに依り、酸化還元力の變化に及ぼす他の要素の影響を相對的に識るを得るなり。尤も他の要素と雖も系の pH と無關係に在るに非ざるなり。

仍て次に、各湛水期の土壤の酸化還元電位の値に對し、其時の系の pH を考に入れ、上記の如き $E_h = -0.06 \text{ pH}$ (30°C) の關係を以て pH と共に變化する電位を、實測酸化還元電位より差引き、得たる電位と湛水期間との關係を見んとせり。即ち土壤 pH 以外の影響に依る酸化還元電位の變化の狀況を識るものにして第 5 表はこれを表はす。一符號は各 pH に於ける土壤の酸化還元電位がキノヒドロンの酸化還元電位よりも低く、從てそれよりも還元側に在るを示すものにして、絶對値の大なる數字は益々強き還元側に在るを現はすものなり。

第五表 土壤の pH に反應する電位を差引きたる土壤の酸化還元電位

期 間	D. 94 赭 土	D. 95 看天田土	D. 129 アルカリ土	粘板岩質土 D. 336	D. 367 腐 植 土	D. 380 砂岩頁岩質土
0 日	-263	-178	-135	-157	-129	-128
5	-324	-207	-197	-349	-252	-310
10	-381	-215	-208	-379	-287	-348
2 週	-365	-248	-233	-337	-266	-343
3					-225	-342
4	-407	-292	-237	-349	-255	-341
5			-264		-283	-353
6	-363	-322	-224	-342	-306	-362
7	-362	-301	-222	-337	-299	-354
8			-245		-320	-361
9	-334	-266	-229	-337	-324	-330
10	-300	-258	-226	-295	-307	-337
11	-342	-307	-218	-351	-335	-330
12	-343	-298	-261	-345	-343	-355
13	-330	-304	-243	-357	-325	-318
14	-362	-306	-260	-339	-352	-332

即ち pH に對應する電位を差引きたる土壤の各湛水期間に於ける酸化還元電位を比較したる結果を考察するに

- (a) 總ての土壤の電位は湛水に依て低下を來せり。
- (b) 湛水に基く土壤の電位の低下は、一般に 1 週間前後にて急激に起り、尙徐々に降下しつゝ 5 週間前後に於て最低の値を示し其後殆ど一定或は稍上昇を示せり。但し D. 367 腐植土は電位の低下久しきに涉り、殆ど最後に至る迄還元力を増加せり。反之 D. 336 粘板岩質土は 10 日目頃迄に急激に降下し終り、其後は稍一定の還元状態を持続せり。

(c) 斯くの如く假令土壤の pH に基く電位を消去せりと雖も、土壤の灌水に依てその酸化還元電位は急激に低下して次第に還元力の増加を現せり。

(d) 此等の事實に徴し灌水に依る土壤の酸化還元電位の低下は、土壤の pH の變化に伴つて起るのみならず尙其他の要素の影響に由來することを暗示するものなり。

(7) 以上の土壤の酸化還元電位の實測値に於ても、或は pH に對應する電位を差引きたる電位に於ても、常に土壤の灌水に依て還元力は増大し而も初の 1 週間に於て特に著しく、其後一定期間に至る迄次第に還元力は増大し然る後略一定の状態を持続するを認む。

(8) 土壤の灌水に依て酸化還元電位の低下すること即ち還元状態の増進する原因に就て考察を行ふに次の如し、Gillespie⁽⁹⁾ は細菌培養の懸濁液に pepton, dextrose 等を添加することに依て明瞭にその酸化還元電位が漸次低下することを認め、嫌氣的状態に於ける細菌の作用の大なることを確めたり。Heintze⁽¹¹⁾ は灌水土壤に炭水化物を加へたる場合電位の降下を記載し、又灌水に依て最も著しく電位の降下を示せる chernosem 土壤に於てすら之に鹽化第二水銀の痕跡を加ふるか或は土壤を稀薄過酸化水素を以て處理したるに、電位の降下は全然停止するに至るを認め、酸化還元電位の降下は嫌氣的状態の進行せる系内に於ける微生物の活動に因るは疑なき事實となせり。Wartenburg⁽²⁾ は斯くの如く土壤を嫌氣的に置く場合嫌氣的微生物の蕃殖條件に次第に適合し來り、從て微生物群内の個體數が増加し益々還元作用は進行するものなりと云へり。微生物群は日光に依て CO₂ を同化し O₂ を排出することのなき限り酸素の永久の消費者として働くものなれば⁽²⁾ 水田状態の如き嫌氣的條件の勝れる場合は又如上の作用の惹起することをも期待し得るものなり。

又 Kühr⁽¹⁰⁾ は不良なる甘蔗園の土壤は酸化鐵に對する還元力の大きなる事を認め、Ostwald 及 Skinner⁽²⁰⁾ は aldehyd の土地肥沃度を減ずるは aldehyd の大きなる還元力に因る事を記載せり。大杉氏等⁽¹⁵⁾ は特異酸性土壤の研究に於て、灌水に依て急激に酸化還元電位の降下する土壤にては微生物の影響の外、灌水と共に土壤亞酸化鐵含量の増加せるを認めたり。土壤内に於ける還元物質としては aldehyd の如き有機還元性物質の外、2 價の鐵鹽例へば FeO, FeCO₃, FeSO₄ 等は一般的のものとして擧るべし。斯くの如く土壤の酸化還元力の變化は既に結論に述べたる如く、微生物並土壤物質の兩者の單獨及相互作用に基くものと謂ふべく、土壤物質の物理化學的狀態は微生物の發達に影響し來り、又逆に微生物の發達に依る酸素壓の抑制は必然的に水素壓の上昇を招致し、次第に系は好氣的狀件より嫌次的條件に移行し、從て鐵の如きものも亦次第に還元状態に進行するものなり。

次に灌水に依る土壤内の鐵の還元量の變化を検したり。即ち電位の最低を示せる 5 週間を期間となし、該期間中は前實驗と全く同様に 30°C にて灌水し、然る後その亞酸化鐵量を定量し灌水前に於ける含量との比較を第六表に於て行ひたり。

第六表 湛水前後に於ける土壤 FeO 含量の變化 (乾土%)

	D. 94 赭 土	D. 95 看天田土	アルカリ土 D. 129	D. 336 粘板岩質土	腐 植 土 D. 367	D. 380 砂岩頁岩質土
風 乾 原 土	2.27	3.17	1.29	4.56	4.95	2.25
湛 水 5 週 間 後	3.69	4.92	1.84	5.01	4.97	2.58
湛水による増量	0.91	1.75	0.56	0.45	0.02	0.34
湛水による増加率%	33	55	43	10	1<	15

- (a) 上表に依れば 5 週間の湛水に依て總ての土壤はその FeO 含量の増加を來せり。
- (b) その増量を比較するに D. 95 看天田土 > D. 94 赭土 > D. 129 アルカリ土 > D. 336 粘板岩質土 > D. 380 砂岩頁岩質土 > D. 367 腐植土とし最も顯著なるは看天田土にして、1.75% の増量を示し、反之腐植土はその増加極めて少し。
- (c) 次に増加率 (%) を比較するに D. 95 看天田土 > D. 129 アルカリ土 > D. 94 赭土 > D. 380 砂岩頁岩質土 > D. 336 粘板岩質土 > D. 367 腐植土にして、看天田土は 50% 以上の増加を示せり。
- (d) 湛水後の土壤 FeO 含量と、夫々の土壤の湛水時に於ける最低電位とを比較するに

	D. 336 粘板岩質土	D. 367 腐 植 土	D. 95 看天田土	D. 94 赭 土	D. 380 砂岩頁岩質土	D. 129 アルカリ土
湛水後の FeO%	5.01	4.97	4.92	3.69	2.58	1.84
最低電位 m.v.	-37	-31	-23	-6	-15	+11

の如く殆ど互に逆比例し、湛水後に於ける FeO 量の大なるもの程、その還元力は大となれる事を示せり。それ故に此等の土壤に於て、湛水に因る還元力の増大には Fe の影響の大なるを認むべきものなり。

- (9) 湛水期間中土壤が現はしたる最低電位即ち最大の還元力の比較をなすに

	D. 94 赭 土	D. 95 看天田土	D. 129 アルカリ土	D. 336 粘板岩質土	D. 367 腐 植 土	D. 380 砂岩頁岩質土
最低電位 m.v.	-6	-23	+11	-37	-31	-15

にして、殆ど負の値となりて、還元状態の優勢を示せるも、特に著しきは D. 367 腐植土及 D. 336 粘板岩質土なり。此の粘板岩質土壤は分析の結果 FeO の約 5% を含有し、而も Fe⁺⁺ の形態は別の研究⁽²⁵⁾に依れば FeSO₄ にして、此の FeSO₄ の植生に對する障害作用を認めつゝある状態なり。仍て本土壤の酸化還元電位に對する影響も該鹽に歸因する所大なるべしと考ふ。又 D. 367 腐植土も湛水に依て著しき還元力を示したるが、本土壤は凡そ 10% の腐植を含有有機物に富む。従て嫌氣的状態に於ける有機物の分解に伴て著しく還元状態が進みたるものなり。尙 FeO の含量も亦高ければ、これに依る影響も少なからざるべしと雖も第六表に示

したる如く、湛水に依る FeO の増加は極めて少なければ本土壤に於ける還元力の増加は寧ろその多量に存する有機物に歸するを妥當とすべし。蓋し腐植は過濕の状態に在りて旺に嫌氣的分解作用を營むを常とするが故なり。然るに腐植土も Rothamsted の或種の土壤の如く、酸性の中和を行ふも敢て強き還元力を現はさざるものあり。Heintze⁽¹¹⁾ はかゝる土壤の有機物は極めて不活性なる形態に在るべく、有機物の存在に依て還元力の著しく増加する場合は、その有機物は酸化し易き形態に在るべしと推論せり。

要之、a) 此等の土壤の酸化還元電位は一般に土壤酸度と平行的關係を有し、酸性土壤は酸化力大なり。

b) 土壤を湛水し嫌氣的状態に置く時は急激に還元力を増加し、凡そ 5 週間にて還元力最大となり、其後は大なる變化を示さず。

c) 湛水に依て土壤の pH も次第に上昇し 6~10 週間にて最高に達す。

d) 湛水中の酸化還元電位の低下は、常に pH の上昇に基くのみならず、尙他の要素も大いに與るを認めたり。

e) 湛水に依て還元力の著しく大となる土壤は有機物或は Fe^{++} を多く含有す。

f) 湛水に依て土壤中の Fe^{++} の含量は増加を來せり。

總 括

臺灣に於ける 6 種の主なる土壤即ち赭土、看天田土、アルカリ土、腐植土、粘板岩質土、砂岩頁岩質土等の酸化還元電位を測定し、更に此等の土壤を 30°C に於て湛水を行ひて水田状態に保ち、100 日間に於ける酸化還元電位並反應の變化を測定し考察を行ひたり。酸化還元電位の測定装置及方法は概ね Brown⁽¹⁸⁾ の提案を採用せり。その主なる結果を列擧すれば次の如し。

(A) 風乾土壤の酸化還元電位。

(1) 各土壤の酸化還元電位 (E_h) を比較するに (第 1 表) 腐植土 > 粘板岩質土 > 砂岩頁岩質土 > 看天田土 > 赭土 > アルカリ土の順序なり。

(2) 酸化還元電位と土壤の pH との關係を識る爲に、土壤の酸化還元電位を Quinhydrone line⁽¹¹⁾ と比較を行ひたるに、第 1 圖の如き結果を得て、此等土壤の酸化力は同一水素イオン濃度に於けるキンヒドロンの夫れに近けれども稍劣ること、及び此等の電位の酸化還元電位は土壤 pH の低きもの程高く従て酸化力の強き事を認め説明を行ひたり。

(3) 土壤の FeO 含量は (第 2 表) 必しも土壤の酸化還元電位とは併行せず。これ電位に影響する要素は單一ならざるを示すものなり。

(B) 土壤を 30°C にて 100 日間湛水したる場合の酸化還元電位。

(1) 總ての土壤は湛水に依て酸化還元電位の低下即ち酸化力の減少を來し、其減少は粘板岩質土 > 腐植土 > 看天田土 > 砂岩頁岩質土 > 赭土 > アルカリ土の順序なり (第 3 表及第 2 圖)。而してこれが考察を行ひたり。

(2) 電位の低下は一般に 1 週間以内にして急速に現はれ、引続き低減を示しつつ、5 週間目頃に最小の電位に達し、其後略一定或は若干の上昇を現せり。即ち湛水に依て急速に還元力を増し、5 週間目頃に還元力最高に達し其後殆ど變化を認めず。

(3) アルカリ土壤を除く他の土壤にては、其最小電位は負の値となり、系中の水素壓は酸素壓に勝れる事を示せり。

(4) 湛水に依て還元力が著しく大となる土壤は、有機物或は Fe^{++} を多く含有す。

(5) 湛水に依て土壤 Fe^{++} 含量は増加を來せり (第 6 表)。

(6) 湛水期間の進行に伴ひ土壤の pH は次第に増大してアルカリ性側に近づき 6~10 週間に於て最高に達し後稍低下の傾向を示せり (第 4 表)。

(7) 酸化還元電位の變化と pH の變化とは略相似たる傾向を現はせり。

(8) pH 價と酸化還元電位とは理論的に關係を有し、水素壓 1 氣壓の場合は $30^{\circ}C$ に於て $E = -0.06 \text{ pH}$ の關係に在りて互に函數を爲す。仍て夫々の pH に對應する酸化還元電位を計算し、之を以て實測電位の補正を行ひたるに第 5 表の如き數字を得たり。即ち此の數字は pH の變化に連れて上式の關係を以て變化する電位を、實測酸化還元電位より差引きたる値なり。其の結果土壤の湛水に依る酸化還元電位の低下は、土壤の pH の變化に關係するのみならず尙其他の要素の影響に由來する事の少からざるを認めたり。

(9) 湛水に伴ふ土壤酸化還元電位の低下の原因に就て考察を行ひ、Wartenburg⁽²⁾ の云ふ如く土壤の酸化還元電位は土壤物質の單獨並相互の作用に依て影響せらるゝ事を認めたり。

文 獻

- (1) L. F. Hewitt: Oxidation-reduction potentials in bacteriology and biochemistry, London (1931).
- (2) v. H. Wartenburg: Z. Pflanz. Düng. u. Bdk., A 37, 149 (1935).
- (3) S. Ostwald: U. S. Dept. Agr. Soils Bull., 56 (1909).
- (4) S. Ostwald and M. X. Sullivan: U. S. Dept. Agr. Soils Bull., 73 (1910).
- (5) J. J. Skinner and M. X. Sullivan: U. S. Dept. Agr. Bull., 42 (1914).
- (6) M. X. Sullivan: Science, 39, 958 (1914).
- (7) M. X. Sullivan and F. R. Reid: J. Ind. Eng. Ch., 3, 1 (1911).
- (8) L. J. Gillespie: Soil sci., 9, 199 (1920).
- (9) N. P. Remesow: Z. Pflanz. Düng. u. Bdk., A 15, 34 (1930).
- (10) R. A. Herzner: Z. Pflanz. Düng. Bdk., A 18, 249 (1930).
- (11) S. G. Heintze: J. Agr. Sci., 24, 28 (1934).
- (12) L. P. Batjer: Proc. Am. Soc. Hort. Sci., 30, 98 (1933).
- (13) L. Smolik: Ch. Zentbl., 3665 (1934).
- (14) L. P. Batjer and J. Oskamp: Cornell Agr. Expt. Stat. Bull., 592, 3 (1934).
- (15) 大杉繁, 青木茂一, 森田修二: 農化, 10, 443 (1934).
- (16) 田宮博外三氏: 生體酸化還元 (1935) より邦譯語採用.
- (17) L. J. Willis: J. Agr. Res., 45, 571 (1932).
- (18) L. A. Brown: Soil Sci., 37, 65 (1934).
- (19) C. A. Kühn von J. R. Wolzogen: Arch. Suikerindus. Nederland. Indie, 23, 501 (1915).
- (20) S. Ostwald and J. J. Skinner: U. S. Dept. Agr. Soils Bull., 108 (1914).
- (21) 野村七録: 生物物理化學 (1931).
- (22) G. Tommasi and L. Marinpietri: Ann. sper. Agrae, (Rome) 16, 37 (1934), from Ch. Abst., 29, 2085 (1935).
- (23) 澁谷紀三郎, 鳥居崧: 土肥, 6, 1 (1935).