

# 干拓地土壤に関する研究

(第16報) 海底土及び干拓地土中の酸化性硫黄の含量と  
土壤反応の変化の迅速測定法について

米 田 茂 男

Studies on Polder Soils in Japan.

## XVI. Rapid Method for Determining Oxidizable Sulfur and Change of Soil Reaction of Sea Muds and Polder Soils.

Shigeo YONEDA

Sea muds and saline polder soils frequently contain appreciable amounts of sulfur in various forms, and in polder soils and transported soils derived from sea muds acid condition sometimes develops through aeration of anaerobic soil.

A description is given of practical rapid methods of determining the oxidizable sulfur and change of soil reaction of these soils. Recommended experimental procedures are as follows :

A weighed quantity of soil (about 1 — 2 g) is mixed with 10 ml of 30 %  $H_2O_2$ , adjusting the pH to 6.0 — 6.5 with N/10 NaOH and removing the sulfuric acid when contained with  $Ba(OH)_2$ , and heated for about 1 hour on water bath. After cooling, the contents are filled up to 100 ml and filtered. Soil pH value is determined in this soil suspension by means of the pH meter and glass electrode.

Titrate acidity is determined by titrating 50 ml of this filtrate with N/10 NaOH and the result is given in terms of ml N/10 NaOH per 100 g soil. Active oxidizable sulfur is calculated from sulfuric acid equivalent to titrate acidity and given in terms of S mg per 100 g soil. Easily oxidizable sulfur is determined from the difference between the water soluble sulfate of the  $H_2O_2$ -treated soil and that of original soil and given in terms of S mg per 100 g soil. Sulfate is determined volumetrically by Benzidine sulfate method.

The reliability of this method was examined with sea muds collected from sea bottom, saline pond soils, transported soils derived from sea muds and saline polder soils. The data obtained showed that saline pond soils and some of polder soils contained appreciable amounts of easily oxidizable sulfur and the pH values of these soils became extremely acid after oxidation with  $H_2O_2$  and easily oxidizable sulfur of fresh soils amounted to over 80 % of total sulfur determined from the difference between the sulfate content of the aqua regia extract and that of the water extract of the soils. (See Table 1 and 2)

A considerable difference was frequently found between active oxidizable sulfur and easily oxidizable sulfur and it was shown that the relative amounts of oxidizable sulfur and easily soluble base compounds determine titrate acidity, active oxidizable sulfur and soil pH value of  $H_2O_2$ -treated soil. (See Table 3)

The pH values of transported soils derived from sea muds were found to gradually approach in natural fields to the pH values determined by  $H_2O_2$ -treatment. (See Table 4)

## 緒 言

一般的にいつて湾内及び河口附近の海底土中には硫酸塩に加えて各種の形態の硫黄化合物、とくに硫化物のかなりの量が存在する 경우가多く、更に現在又は過去に海水の影響を受けた海岸沿いの海跡湖底土及びその干拓地、海岸沿いに分布する低湿塩害地、既干拓地内の河川、クリーク、遊水池の水底土中にもしばしば硫化物が含まれ、時には異常集積を示す場合も珍しくない。しかしてこれら土壌中の硫黄は凡らく次の諸形態で存在すると考えられる。すなわち硫化物、主として硫化第一鉄 ( $\text{FeS}$ ) 及び二硫化鉄 ( $\text{FeS}_2$ )、多硫化物、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、硫酸塩、単体の硫黄、硫黄の有機化合物、その他である。

従つてかかる地区を干拓する場合又は海底土、湖底土をサンドポンプによつて客土する場合には耕土中にかんがりの酸化性硫黄 (Oxidizable sulfur) が種々の形態で混入し、好氣的状態においては酸化生成物として硫酸又は硫酸塩を生じ、土壌の反応もそれに応じて著しく変動し、時には強酸性に転じる場合も少なくない。更にこの種の土壌においては湛水下の還元状態では硫化水素が発生し易いため水稻の根ぐされを生じ易く、畑、水田の何れにおいても土壌管理に細心の注意を払う必要があることは周知のとおりである。

新たに干拓された土壌又は低湿塩害地の土壌中の硫黄の循環を究明する場合には、まず土壌中に存在する各種の形態の硫黄化合物を定量するための迅速かつ信頼できる方法を知ることが重要であるが、とくに干拓又は客土を行う場合には予め母材である海底土又は湖底土中の酸化性硫黄の含量及びその酸化生成物による土壌の反応の変化の程度を評価、判定する方法を確立することが先決問題である。因つて筆者は土壌中の酸化性硫黄の含量とその変化を迅速かつ簡易に検定する方法の一つとして過酸化水素処理法につき比較検討した。

## I. 定 量 方 法

筆者は既往の研究においては、干拓地土壌中の硫化物の定量は Lunge の pyrite 中の S の定量法<sup>4)</sup> に準じて行つたが、本法は分析操作が繁雑で、多数の試料の迅速定量法としてはやや難点を感じていた。又土壌の酸性化の程度の検定は、試料を畑水分状態で  $30^\circ\text{C}$  の定温器中で 4 週間 incubate した後、pH 値を測定する方法を行つてきたが、試料によつては酸性化の速度にかんがりの差があり、更に放置時間を延長する場合に始めて反応が顕著に変化する例もあつて、これ又迅速検定法としての欠点を感じた。村上、入沢<sup>5)</sup> は試料を  $\text{H}_2\text{O}_2$  で処理する場合、硫化物は酸化して硫酸を生じ、強酸性になることから硫化物の定量法として  $\text{H}_2\text{O}_2$  処理法を提案している。筆者は同氏等の方法を検討した結果、 $\text{H}_2\text{O}_2$  処理法は酸化性 S の迅速簡易定量法として、とくに実用的にはきわめて好適した方法であることを認め、各種の試料につき検証実験を行つた結果に基き、元法をやや修正して大要次のごとく定めた。

### 1. 試 薬 の 調 製

酸化性硫黄の酸化剤として分析用 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  を使用した。本試薬に安定剤として硫酸が使用されている場合には原液の pH 値は約 2 を示すが、ブロムフェノールブルーを指示薬として、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液で中和し、生じた  $\text{BaSO}_4$  を石綿繊維を流しこんだグーチ坩堝にて濾し去り (本液の pH 値は約 4)、硫酸を完全に除去した後 N/10 NaOH にて pH 値 6~6.5 に調節した。なお安定剤として硫酸を使用しない場合は、原液はブロムフェノールブルーに対して中和色 (紫) を示したが、この場合も N/10 NaOH で pH 値 6~6.5 に調節した後使用した。

## 2. 定量操作

定量操作はほぼ村上、入沢の方法に準じて行つた。すなわち試料1~2gを300mlビーカーに採り、前記のごとく調製せる30%  $H_2O_2$  10mlを加え、時計皿にて覆い、暫時放置して激甚なる反応が終つた後、湯煎上にて約1時間加熱処理し、然る後ビーカーの内容物を100mlメスフラスコに移し、定容とした後濾過した。この濾液50mlを用いて、まずフェノールフタレインを指示薬としてN/10 NaOH溶液にて滴定した。次に本滴定操作によつて生成した鉄、アルミナの沈澱を濾別した後、硫酸をベンジジン法による容量法<sup>6)</sup>で定量した。

別にメスフラスコ中の土壌懸濁液につきpHメーターと硝子電極を用いて $H_2O_2$ 処理後の土壌のpH値を測定した。

## 3. 定量結果の表示

**滴定酸度**  $H_2O_2$ 処理後の土壌浸出液をフェノールフタレインを指示薬としてN/10 NaOH溶液で中和するに要した滴定数を土壌100g当りのml数に換算した値を以て滴定酸度とした。この値は中和石灰量を算出する上の参考として役立つ。

**活性酸化性硫黄** 滴定酸度の測定値からこれに当量の $H_2SO_4$ の量を、土壌100g当りのS mgで示した値を以て活性酸化性Sとした。この値は全酸化性Sの中、 $H_2O_2$ 処理によつて実際に土壌の酸性化に作用したSの量を意味する。

**易酸化性硫黄**  $H_2O_2$ 処理後の土壌の水溶性 $SO_3$ から原土の水溶性 $SO_3$ を控除した値を、土壌100g当りのS mgに換算した値を以て易酸化性Sとして示した。この値は全酸化性Sの中、 $H_2O_2$ 処理によつて水溶性 $SO_3$ に変化したSの量を意味する。

**$H_2O_2$ 処理土のpH値** この値は好氣的状態において所含酸化性Sの酸化によつて土壌が酸性化する場合の究極値を示し、畑状態においての反応の変化を推知するのに役立つ。

## II. 検証分析並びに考察

### 1. 検証分析の成績

$H_2O_2$ 処理法による酸化性Sの定量法と土壌反応の変化の検定法の合理性を検討する目的で、干拓工事の未排水土として島根県波根湖干拓及び広島県安芸津干拓の表土と下層土、年次を異にする既干拓地土壌として岡山県児島干拓地及び福田干拓地の表土或は下層土、干拓地内の遊水池の水底土として福田干拓地内の遊水池土を供試して検証分析を行つた。なお供試土は遊水池土を除き他はすべて6~8年前に採取した土壌を風乾状態で保存したものである。

まず供試各土壌の風乾細土の反応、水溶性塩類及びLungeのpyrite分析法による王水可溶性の $SO_3$ から水溶性 $SO_3$ を控除した値を100g当りのS mgで示せば第1表のとおりである。

次に同じく風乾細土を用いて $H_2O_2$ 処理を行つた試料の反応、水溶性塩類、滴定酸度、活性及び易酸化性Sの定量値を示せば第2表のとおりで、又比較の参考として未風乾土を畑水分状態で30°Cに4週間incubateした試料の反応と水溶性 $SO_3$ の定量値を第2表に示した。

#### (1) 土壌の反応とその変化

波根湖及び安芸津干拓地の採取直後の新鮮土の反応はpH 5.82~6.62を示したが風乾土として保存中に第1表に示すごとく、pH 3.42~5.53と著しく酸性化した。かつincubation後の土壌の反応はpH 3.32~5.50で、風乾土と大差を示さないが $H_2O_2$ 処理土の反応はpH 2.99~4.49で、前記2試料に比べて何れも更に酸性側に傾いた。

児島干拓及び福田干拓地の風乾土、incubateせる試料及び $H_2O_2$ 処理土間の反応の変化は

Table 1. Chemical Composition of Air-dry Soils.

Lab. No.	Soil sample	Sampling locality	Depth in cm	pH (H <sub>2</sub> O)	Water soluble salts %			Total sulfur S mg/100g*
					Cl	SO <sub>3</sub>	CaO	
1	Polder Haneko A	Shimane-Pref.	0~10	3.42	0.070	0.859	0.067	908.5
2	Polder Haneko B	Shimane-Pref.	20~	3.49	0.156	1.715	0.176	1531.1
3	Polder Akitsu A	Hiroshima-Pref.	0~20	4.62	0.973	0.818	0.192	220.2
4	Polder Akitsu B	Hiroshima-Pref.	20~	5.53	1.338	0.982	0.278	360.4
5	Polder Fukuda A	Fukuda-chō, Okayama-Pref.	0~30	4.12	1.564	0.358	0.089	136.9
6	Polder Fukuda B	Fukuda-chō, Okayama-Pref.	30~50	6.80	0.869	0.276	0.074	673.5
7	Polder Kojima A	Urayasu-chō, Okayama-Pref.	0~14	4.60	0.294	0.204	0.032	199.0
8	Polder Kojima B	Kōjo-son, Okayama-Pref.	76~	6.60	0.112	0.084	0.009	226.6
9	Polder Kojima C	Toyosu-chō, Okayama-Pref.	10~31	6.50	0.019	0.014	0.003	53.3
10	Polder Kojima D	Toyosu-chō, Okayama-Pref.	48~	4.20	0.012	0.226	0.036	305.9
11	Polder Kojima E	Kibi-chō, Okayama-Pref.	58~	3.20	0.027	0.423	0.128	708.7
12	Saline pond soil A	Fukuda-chō, Okayama-Pref.	0~20	7.40	2.225	0.552	0.076	1008.2
13	Saline pond soil B	Fukuda-chō, Okayama-Pref.	0~20	8.21	2.173	0.450	0.085	553.4
14	Saline pond soil C	Fukuda-chō, Okayama-Pref.	50~	8.50	0.295	0.060	0.012	647.4
15	Saline pond soil D	Fukuda-chō, Okayama-Pref.	100~	8.47	0.469	0.074	0.010	493.7
16	Saline pond soil E	Fukuda-chō, Okayama-Pref.	50~	8.20	0.348	0.089	0.028	465.7

\* Calculated from the difference between the sulfate content of the aqua regia extract and that of the water extract of the soil.

Table 2. Chemical Composition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-treated Soils and Incubated Soils.

Lab. No.	Soil sample	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -treated soil					Incubated soil		Increase after H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -treatment		
		pH (H <sub>2</sub> O)	Water soluble		Titrable acidity N/10 NaOH ml/100g	Active oxidizable sulfur S mg/100g	Easily oxidizable sulfur S mg/100g	pH (H <sub>2</sub> O)	Water soluble SO <sub>3</sub> %	Water soluble SO <sub>3</sub> me/100g	Water soluble CaO me/100g
			SO <sub>3</sub> %	CaO %							
1	Polder Haneko A	3.09	2.347	0.123	496.3	550.2*	595.8	3.32	0.983	37.17	2.00
2	Polder Haneko B	2.99	3.714	0.232	562.1	625.0*	800.4	3.49	1.876	49.93	2.60
3	Polder Akitsu A	4.49	1.249	0.273	73.3	117.5	172.6	4.55	0.885	10.77	2.89
4	Polder Akitsu B	4.15	1.465	0.451	82.7	132.6	193.4	5.50	1.077	12.06	6.17
5	Polder Fukuda A	4.83	0.643	0.178	13.2	21.2	114.0	3.50	0.634	7.12	3.17
6	Polder Fukuda B	4.13	1.768	0.218	82.7	132.6	597.4	3.80	0.978	37.27	5.14
7	Polder Kojima A	4.29	0.545	0.086	69.6	115.6	136.5	4.21	0.428	8.52	1.93
8	Polder Kojima B	4.55	0.586	0.098	16.9	27.1	201.0	4.52	0.562	12.54	3.17
9	Polder Kojima C	6.69	0.103	0.073	0	0	35.6	7.35	0.016	2.22	2.50
10	Polder Kojima D	3.79	0.773	0.110	45.1	72.3	219.0	3.50	0.741	13.66	2.64
11	Polder Kojima E	3.41	1.412	0.183	233.1	373.7	396.0	3.40	1.402	24.70	1.96
12	Saline pond soil A	3.40	2.517	0.232	266.1	427.4	786.8	3.78	1.447	49.07	5.56
13	Saline pond soil B	5.32	1.561	0.373	47.6	76.3	444.8	5.62	1.173	27.74	10.27
14	Saline pond soil C	3.22	1.544	0.214	177.7	284.9	594.2	6.15	0.347	37.06	7.20
15	Saline pond soil D	3.62	1.231	0.189	95.2	152.6	463.3	6.12	0.429	28.89	6.38
16	Saline pond soil E	3.38	1.222	0.189	136.5	218.9	453.7	5.73	0.360	28.29	5.74

\* Calculated from the difference between the titrable acidity of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-treated soil and that of the original soil.

必ずしも一定の傾向を生じなかつたが、風乾土試料が強酸性を示す場合は3種の試料間の反応には大差がなく、試料によつては incubate せる試料又は  $H_2O_2$  処理土の pH 値が僅かながら増大する例もみられたが、これは試料中の酸化性 S の含量の不均一性に起因すると考えられる。又風乾土の pH 値が 6.5 以上の3試料中、2点は incubation 及び  $H_2O_2$  処理によつて強酸性化した1点は大差を生じなかつた。

福田遊水池土の5試料は何れも風乾土の pH 値は 7.40~8.50 で、微ないし弱アルカリ性を示したが incubation 後の試料は pH 値 5.62~6.15 とやや酸性に変わり、 $H_2O_2$  処理によつて pH 3.22~5.32 と更に著しく強酸性に転じた。

#### (2) 水溶性 $SO_3$ の含量とその変化

波根湖及び安芸津干拓地の新鮮土の水溶性  $SO_3$  は 0.028~0.039 %であつたが、風乾土においては 0.818~1.715 %と著しく増加し、incubation 後の試料では 0.885~1.876 %と僅かながら増加し、又  $H_2O_2$  処理後には 1.249~3.714 %と更に著しく増加した。

児島干拓及び福田干拓地の試料においては、試料間で水溶性  $SO_3$  の含量にかなりの差がみられたが、 $H_2O_2$  処理土の pH 値が 6.69 を示す No. 9 を除き他はすべて風乾土に比べて incubation 後の試料の水溶性  $SO_3$  は 2~9 倍に増加し、 $H_2O_2$  処理土では程度に差はあるが、更にその量は増加した。

福田遊水池土においても風乾土に比べて incubation 後の試料の水溶性  $SO_3$  は 2.5~6 倍に、又  $H_2O_2$  処理土では更にその量は明らかに増加した。

#### (3) 滴定酸度

滴定酸度をみるに  $H_2O_2$  処理土の反応が pH 6.69 を示す No. 9 が 0 を示す以外は 13.1~562.1 の範囲を示し、試料間で大差がみられた。次に  $H_2O_2$  処理土の反応と滴定酸度の関係をみるに、pH 4 以下の試料では 45.1~562.1 の範囲を、又 pH 4 以上の試料では 13.2~82.7 の範囲を示し、概して pH 値の低い試料の滴定酸度が高い値を示す傾向はみられたが、必ずしも一定せず、例外も存在した。

#### (4) 酸化性 S の形態

Lunge の pyrite 分析法による全 S の定量値は 100 g 当り 53.3~1531.1 mg の範囲を、又  $H_2O_2$  処理法による易酸化性 S の定量値は 35.6~800.4 mg の範囲を示し、ともに試料間で大差がみられた。しかして易酸化性 S の全 S に対する百分率をみるに、福田遊水池土では 78~97 %で試料間で大差なく、何れも  $H_2O_2$  処理によつて全 S の約 80 %以上が水溶性  $SO_3$  に変化した。然るに干拓地の試料では全 S の 52~89 %が易酸化性 S として定量され、試料によつて大差を生じた。しかして Lunge 法においては酸化性 S の外に王水可溶性の硫酸塩も同時に定量されていることから本定量値がやゝ高い値を示すのは当然であるが、試料によつては両定量値に大差を生じた理由として干拓地土壌は採取後かなりの年月を経過していることから保存中に酸化性 S の一部が  $H_2O_2$  によつては酸化され難い形態に変化したためか、或は  $H_2O_2$  処理後の試料中の硫酸塩の一部が水に不溶性の塩基性硫酸鉄として存在しているためかの何れかによると考えられる。HART<sup>1)</sup> も Sierra Leone のマングローブ土壌の乾土中には塩基性硫酸鉄が常成分として含まれていると報じ、従つて全硫酸塩の定量には試料の濃硫酸処理を行つている。

次に活性酸化性 S の含量をみるに、100 g 当り S として 0~625.0 mg の範囲を示し、これ又試料によつて大差を生じた。しかして波根湖干拓地の表土と下層土の、滴定酸度に当量の  $H_2SO_4$  はそれぞれ 795.7 及び 901.2 mg S/100g となるが、原土の pH 値が 3.42 及び 3.49 と強酸性を示したので原土の滴定酸度を同様に定量したところ 153.1 及び 172.3 を、又これに

当量の  $H_2SO_4$  は 245.5 及び 276.2 mg S/100 g となった。よつて両試料に関する限りは活性酸化性 S の値は  $H_2O_2$  処理前後の各試料の滴定酸度に当量の S の差を以て示した。さもないと活性酸化性 S の値が易酸化性 S の値より大となり不合理な結果となる。従つて風乾土が強酸性反応を示す場合は  $H_2O_2$  処理前後の試料の滴定酸度を定量し、その差に当量の S の値を以て活性酸化性 S とするのが合理的と考える。

#### (5) 易酸化性 S と活性酸化性 S の関係

易酸化性 S に対する活性酸化性 S の比率をみるに No. 1 のごとく 93 % とは、両定量値が近似値を示す場合もあれば No. 5 のごとく 19 % と両定量値に大差を示す場合もあり、又 No. 9 のごとく活性酸化性 S の 0 に対して易酸化性 S は 35.6 mg を示すような例もあり、両酸化性 S の量的関係は試料によつて一定しなかつた。このことは硫化物又は硫黄の酸化生成物のすべてが必ずしも土壌の反応に直接関与しない場合のあることを意味している。その理由として土壌の緩衝能に差があること、とくに易溶性の塩基の化合物の存在するときは  $H_2O_2$  処理によつて生じた硫酸が定量操作中に中性の硫酸塩に変化することなどに起因すると考えられる。現に海底土試料中にはかなりの貝殻片の存在するものもあり、かつ KELLEY<sup>2)</sup> は塩類土中には易溶性の石灰、苦土の炭酸塩や珪酸塩の存在することを報じ、又 STAIKOFF<sup>3)</sup> も珪酸苦土の存在を指摘している。かゝる推定が妥当であるか否かを確かめるため  $H_2O_2$  処理によつて増加する水溶性の  $SO_3$  と CaO の土壌 100 g 当りの mg 当量値を求めた結果は第 2 表に示すとおりである。本成績によれば  $H_2O_2$  処理土が強酸性を示す場合は、試料中の活性及び易酸化性 S の含量が多いのに加えて、水溶性 CaO の増加量に比べて  $SO_3$  の増加量は 1, 2 の例外を除き著しく多く、これに対して pH 6.69 を示す No. 9 ではむしろ CaO の増加量がやゝ多くなる結果を示した。

$H_2O_2$  処理土の反応と易酸化性 S の含量及び原土中の易溶性塩基の含量の間の関係を更に解明するため笠岡湾干拓計画地の海底土の中  $H_2O_2$  処理土の反応を異にする 5 試料を供試して風乾原土と  $H_2O_2$  処理土の水溶性塩類の量的関係を分析した結果は第 3 表に示すとおりである。まず酸化性 S の含量をみるに、 $H_2O_2$  処理土の pH 値が 6 以上を示す 4 試料の活性酸化性 S は 0 を示したのに対して易酸化性 S は 253~337 mg/100 g を示し、各試料ともかなりの酸化性 S を含むことが判つた。又風乾細土の水溶性塩類としてカルシウム塩に比べてマグネシウム塩が数倍多く含まれていることは興味深く、かつ  $H_2O_2$  処理によつて両塩基ともかなりの量が水溶性の形態に変じたが、その増加量はカルシウム塩の方が多い傾向がみられた。

Table 3. Comparative Results between the Contents of Water-soluble Salts of the Original Soils and the  $H_2O_2$ -treated Soils.

Soil No.	Water extract of original soil					Water extract of $H_2O_2$ -treated soil					Increase after $H_2O_2$ -treatment		
	pH	Water-soluble salts me/100g				pH	Water-soluble salts me/100g			Active oxidizable S mg/100g	Easily oxidizable S mg/100g	$SO_3$ me/100g	CaO+MgO me/100g
		Cl	$SO_3$	CaO	MgO		$SO_3$	CaO	MgO				
2-1*	8.23	46.76	6.72	2.75	6.65	7.59	22.51	18.01	9.37	0	253.1	15.79	17.98
26-2**	8.23	45.58	6.32	2.85	6.00	7.01	24.00	13.94	12.65	0	283.5	17.68	17.74
32-1*	7.92	55.73	9.97	4.21	8.83	6.72	33.15	17.12	16.82	0	371.6	23.18	20.90
32-2**	8.27	45.46	6.32	2.28	6.15	6.45	27.40	12.45	12.45	0	337.9	21.08	16.47
2-2**	8.08	59.90	7.69	2.71	8.88	5.21	29.40	9.95	19.00	34.6	347.9	21.71	17.36

\* Collected from surface layer of the sea-bottom.

\*\* Collected from a depth of about 1 meter of the sea-bottom.

次に上記の成績より  $H_2O_2$  処理によつて増加する水溶性の  $SO_3$  と  $CaO+MgO$  の 100 g 当りの mg 当量値をみるに、 $H_2O_2$  処理土の pH 値が 7.59 を示す 2—1 試料では塩基の増加量が、 $SO_3$  の増加量に比べてやゝ多く、pH 7.01 の 26—2 試料では両増加量はほぼ相等しく、これに対して pH 6.72 以下を示す 3 試料では  $SO_3$  の増加量が塩基の増加量より多くなる傾向を生じた。このことは海底土中にかなりの酸化性 S が存在する場合でも易溶性塩基が多量に存在する場合は土壌の反応そのものは好氣的状態においても著しくは変化しないことを証明している。その結果、かゝる試料においては滴定酸度及び活性酸化性 S の定量値が 0 又はきわめて低い値を示す一方、易酸化性 S がかなり高い値を示す場合のあることが判つた。

要するに  $H_2O_2$  処理土の反応の変化は、所含酸化性 S の多少に加えて原土中に存在する易溶性塩基と酸化性 S の相対的割合によつても又左右されるもので、従つて酸化性 S の含量そのものを問題とする場合には単に滴定酸度の値から活性酸化性 S を算出するだけでは不十分であることは明白である。

## 2. 海底土客入地の酸化性硫黄と反応の変化

酸化性 S を含む土壌の反応が好氣的状態下でいかに変化するかの検定法としての  $H_2O_2$  処理法の合理性を検討するため、筆者等が岡山県上南土地改良区のサンドポンプによる海底土砂の客土地を対象として、2 年間に亘つて現地土壌の反応の時期的変化を調査した結果<sup>7)</sup>と、客土直後の土壌について  $H_2O_2$  処理法によつて求めた pH 値との関係を示せば第 4 表のとおりである。

Table 4. Contents of Oxidizable Sulfur and Change of Reaction of Transported Soils Derived from Sea Muds.

Soil No.	pH value of transported soil derived from sea mud					Chemical composition of transported sea mud					
	1958		1959			pH of $H_2O_2$ -treated soil	Water-soluble $SO_3$ %		Titrable acidity N/10 NaOH ml/100g	Active oxidizable S mg/100g	Easily oxidizable S mg/100g
	May 31 Soon after transporting	Nov. 21 After harvest	May 25 Before flooding	Jul. 22 After flooding	Nov. 22 After harvest		Original soil	$H_2O_2$ -treated soil			
5—1	6.8	6.7	7.4	6.7	7.1	4.69	0.372	0.820	10.6	17.0	179.4
6—1	6.5	7.8	7.2	4.3	6.4	4.10	0.470	1.297	68.1	109.2	331.1
7—1	6.2	7.3	5.0	5.1	5.2	3.98	0.552	1.467	107.4	172.2	366.4
8—1	6.6	7.3	4.8	6.5	5.6	4.02	0.484	1.730	128.7	206.3	493.9
9—1	6.7	7.3	5.8	6.3	6.5	4.23	0.284	1.275	48.9	78.4	396.8
10—1	6.7	7.1	4.3	4.6	4.6	4.65	0.252	1.211	55.3	88.7	384.0
11—1	6.4	7.3	4.1	5.3	4.5	4.20	0.458	1.446	95.7	153.4	395.6
12—1	6.5	7.1	7.1	7.8	4.6	4.17	0.375	1.488	83.0	133.1	445.6
13—1	6.5	7.5	4.2	5.0	4.5	4.21	0.443	1.624	96.8	155.2	472.9
14—1	6.4	7.2	4.2	4.8	4.6	4.08	0.502	1.773	130.8	209.7	508.9
15—1	6.1	6.7	7.0	6.3	6.4	4.14	0.384	1.531	80.8	129.5	459.3
16—1	6.4	6.5	4.1	4.7	4.3	4.40	0.458	1.645	94.7	151.8	475.3

まず、客土直後の客土層試料の酸化性 S の含量をみるに、活性酸化性 S は 17.0~209.7 mg/100 g を、又易酸化性 S は 179.4~508.9 mg/100 g の範囲を示し、客土層中にはかなりの酸化性 S が存在することが判つた。かつ  $H_2O_2$  処理土の反応も pH 3.98~4.69 の範囲を示し、本客土層は畑状態では強酸性に転ずる潜在性を有することを知つた。

次に客土直後から 2 年間に亘つて、これら客土層の、自然状態においての反応の変化をみる

に、除塩前の客土直後の試料の反応は pH 6.1~6.8 を示したが、収穫直後は pH 6.5~7.8 の範囲を示し、各試料とも僅かながらアルカリ側に傾いた。しかるに秋季から春季にかけての落水期間中に4試料を除く他はすべて明らかに酸性に変わり、pH 5 以下の試料も半数に達し、かつ収穫直後には4試料を除き他は pH 6 以下で、ほぼ同様の状態を示した。本成績の示すごとく個々の試料については土壌の反応の変化は必ずしも一定した傾向を示さなかつたが、その理由の一つは客土試料中における酸化性 S の含量の不均一性に由来すると考えられる。

しかして2年目の収穫時の土壌の反応と  $H_2O_2$  処理土の反応を比較するに、2試料を除き他は  $H_2O_2$  処理土の pH 値が低い値を示したが、他方両 pH 値のかなり近似したものが存在した。一般的にいつて客土層の酸性化の程度は時間の経過とともに進行し、かつその pH 値は次第に  $H_2O_2$  処理土の pH 値に接近する傾向が認められることから  $H_2O_2$  処理法は畑状態においての土壌反応の変化を予測する方法として合理的であると考える。

### III. 要 結

海底土及び干拓地土壌中に存在する酸化性硫黄の含量並びに好氣的状態においての酸化に基づく土壌反応の変化を迅速かつ簡易に評価、判定する方法としての  $H_2O_2$  処理法を検討し、次のごとく定めた。予め硫酸を除去せる後 pH 値を 6~6.5 に調節した 30%  $H_2O_2$  を用いて土壌を加熱処理し、然る後土壌の反応を測定した。又処理後の土壌浸出液を用いて、フェノールフタレインを指示薬として中和に要する滴定数を求め、土壌 100 g 当りの中和滴定数を以て滴定酸度とした。次に本滴定酸度に当量の  $H_2SO_4$  の量を 100 g 当りの S mg で示した値を以て活性酸化性 S の量とした。別に  $H_2O_2$  処理前後の試料についての水溶性  $SO_3$  の差を求め、これを 100 g 当りの S mg で示した値を以て易酸化性 S の量とした。

$H_2O_2$  処理法による上記の酸化性 S の定量法と土壌反応の変化の検定法の合理性を検討する目的で遊水池底土、海底土及びその客土層、年次を異にする干拓地土壌を供試して検証分析を行った結果、海底土の客土層の反応は年次の経過とともに次第に  $H_2O_2$  処理法によつて求めた pH 値に接近することから土壌反応の変化を予測する方法として合理的であることを確認した。又活性酸化性 S と易酸化性 S の量的関係は試料によつては著しい差のあることを認めたが、その主原因は土壌中の易溶性塩基と酸化性 S の含量の相対的割合に基づくことを明らかにした。又新鮮土の易酸化性 S は Lunge の王水処理法で求めた全 S の 80% 以上の値を示したが、長期間保存した風乾試料においては両定量値にかなりの差を生じる場合のあることを知った。

### 引 用 文 献

- 1) HART, M. G. (1959) : Plant and Soil., 11 ; 215~236.
- 2) KELLEY, W. P. (1934) : Jour. Agr. Sci., 24 ; 72.
- 3) STAIKOFF, Z. (1940) : Bodenkunde Pflanzenernäh., 21/22 ; 581.
- 4) TREADWELL, E. P. (1935) : Analytical Chemistry, 2 ; 332~333.
- 5) 村上英行, 入沢周作 (1960) : 土肥誌講演要旨集, 6 ; 12.
- 6) 京大農芸化学教室編 (1957) : 農芸化学実験書, 1 ; 100~101.
- 7) 米田茂男, 河内知道 (1960) : 岡大農土肥教室報告, 6 ; 1~39.