

土壌のリン酸および窒素吸収係数におよぼす共存塩類のイオン強度の影響について*

川村三郎**・中島照夫**

Influence of the Ionic Strength other than Phosphate and Ammonium Ions on the Phosphate and Ammonium Adsorptive Coefficient of Soil.

Saburo KAWAMURA and Teruo NAKAJIMA

Synopsis

The purpose of the study was to ascertain whether ionic strength other than phosphate and ammonium ion represents the different condition on the phosphate and ammonium adsorption coefficient (P_2O_5 or $NH_4 - N$ mg/100g soil) or not with some typical soils. At the same time, causal connection between both adsorptive coefficient and phosphate or ammonium ion solubilities in bulk solution was discussed. The results are summarized as follows:

- 1) The effect of coexistence of other ions except for phosphate and ammonium in soil solution on phosphate adsorptive coefficient generally indicated the high value coefficient. Conversely, for the nitrogen coefficient, the value were reduced.
- 2) Both component adsorptive coefficient to the same soil were different from a little with consist of ionic species except for phosphate and ammonium ion. In this experiment condition, the ionic strength in the bulk solution did not always followed that same relation were formed to the coefficient.
- 3) Increase of the coexistence of salt in soil solution resulted the high activity of hydronium and ammonium ion, conversely, low activity of phosphate ions.
- 4) It seemed that phosphate adsorption by soil particle in this condition affect each phosphoric acid potential in the bulk solution, ammonium adsorption also dominated each ammonium potential in the bulk solution.

I 緒 言

土性調査法の中の養分吸収係数測定法の内容を、溶液化学論の立場から議論した報告は未だ行なわれていない。このような方法による土壌の養分吸収能力の評価は、施肥による土壌の直接的な影響に対してより客観的な判断に必要な基礎資料を提供するものである。さらに肥料成分と土壌との反応性は施設園芸土壌に対してはいうにおよばず、一般農耕土壌に対

しても今後の肥培管理が複合肥料の施用、施肥量の増加および分施などの傾向を強く伴い、ますますその土壌の反応の実体を知ることがせまられよう。

中性塩類の共存する土壌のリン酸吸収増加は古く Mattsonら^{1,2,3)}により Donnan Memblance Equilibriumの理論より、土壌のリン酸吸着体のリン濃度が吸収平衡の外液中に共存する塩類の濃度および種類によって規制されるとしている。我が国にお

*：本報告の概要は土壤肥科学会（46年9月）で発表した。

**：農芸化学科農業分析学研究室 (Lab. of Analytical Chemistry of Agronomy, Dept. of Agriculture Chemistry, Kinki Univ., Higashiosaka, Osaka, 577. Japan)

いても三井ら^{4,5)}によってそのような塩類共存効果が特に火山灰土壌で顕著であることが認められた。そして現状では土壌のリン酸吸着における初期過程の反応は一般に吸着体としてのコロイド中でリン酸が易交換性の性質をもったものと予想され、経時的に結晶化が進行するものと考えられている。これらはいずれも反応外液の諸成分の全体量である濃度をもって吸着平衡反応を考えているが、外液中のイオン相互が影響し合うイオン雰囲気考慮した活量の概念をとり入れた溶液論的な検討によって、リン酸およびアンモニウムの吸着効果がどのような原因によって起こるかを知らぬ場合に本法がより重要であると思われる。アンモニウムの土壌吸収についてもリン酸塩として作用させた時に特異的に吸収が観察されており⁶⁾、恐らくこのような条件下ではリン酸を含めた結晶の、例えば含アンモニウムリン酸アルミニウムが一部問題として考えられようが、土壌コロイドを取り巻くイオン活量の分布の系としてアンモニウム吸着を考える必要がある。

以上の観点からリン酸およびアンモニウムのほかに土壌吸着外液中に存在するイオンの関与で常法の測定法によった養分吸収係数にどのように影響するかを検討し、土壌の養分吸収力の理解を深めることを目的とした。このようにリン酸およびアンモニウムイオンの土壌吸収における他種のイオン類の存在のもとで、すなわちイオン強度のほぼ一定な条件のもとで吸収反応を比較し、他方これらのイオン雰囲気におけるリン酸とアンモニウムイオン活量の吸収におよぼす影響と、固相である吸着体それ自身の溶解平衡の状態を合せ考えようとするものである。

II 実験方法

供試した土壌は前報⁷⁾と同じものを用いた。すなわち五種類の火山灰土壌のうち二種は無機質火山灰土壌と三種類は腐植に富む有機質火山灰土壌であり、四種の鉍質酸性土壌の合計九種類である。これら九種類の土壌の70mesh以下の風乾細土を用いて、常法の2.5%リン酸二アンモニウムをリン酸で中性にした溶液による各土壌の懸濁液を作って土壌のリン酸および窒素の吸収を行わしめた。このリン酸二アンモニウム溶液中には、0, 0.01, 0.1, 0.5規定の可溶性塩類のNaCl, KCl, K₂SO₄のそれぞれ溶存した中性反応のリン酸塩溶液を調製し、温度条件を25℃として常法通りに従って養分吸収係数を求めた。なお、リン酸および窒素吸収係数の測定リン酸二アンモニウム原溶液は標準対称原液として使用直前はpH7.00として

も処理溶液と同様に24時間経過後に測定したところpH6.78でP濃度は218.3ミリモル、N濃度は394.7ミリモル100g土壌当りに作用するP₂O₅mgは3100mg、Nmgは1105.3mgであった。さらに塩類濃度調製はこの原溶液を夫々所用量分画し、各相当量の塩類をそれぞれ投入して標準対称原液と対等にリン酸、アンモニウム濃度が一定量土壌当りに作用するように調製した。

成分吸収後の外溶液中のH₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, NH₄⁺のイオン種の濃度および活量は前報⁷⁾と同様に求めてきた。イオン強度の計算で、各濃度の中性塩類の各処理区で中性塩類のみに依存した土壌反応は同濃度処理の異種土壌間に差が認められないと仮定して、さらに養分吸収反応前後の中性塩類に起因するイオンからのイオン強度に殆んど変化がないことを確認してこれをリン酸とアンモニウムイオンからもたらされるイオン強度に加えて計算した。各土壌処理後の外溶液中のpH, P, Nの定量は前報⁷⁾と同様にして行なった。養分吸収処理および分析操作は全て2連で行ない、結果はそれらの平均値を示す。

III 実験結果

各土壌のもつリン酸および窒素の吸収係数あるいは外溶液のpH, P, N, 溶存状態はTable 1の塩類濃度零の項に示すように前報⁷⁾とほぼ等しい結果である。

各土壌に対する3種類の中性塩類のそれぞれの濃度処理における外液中の成分の測定量および反応pHはそれぞれの塩類濃度処理に対応してTable 1に示す通りである。まず外液のpHは未吸着の残存成分の状態を規定しているというよりも吸着成分から主に影響されるヒドロニウムイオンの活量の状態を示しているとみなして、それぞれの状態に対応する両成分の吸収係数を参照することもできるが、他方従来あまり重視せられなかったところの一応の成分吸着平衡状態にある各成分の溶存状態を示すものと理解することもできる。一般に各塩類のリン酸および窒素の土壌吸収におよぼす影響は異なり、リン酸に対しては塩類の関与が吸収係数の増加傾向として窒素に対しては係数減少として現われている。これらの傾向が顕著であるのが火山灰土壌で特にリン酸吸収係数に認められる。リン酸吸収係数の低いほとんど1000内外の鉍質酸性土壌の処理に塩類添加の効果が著しくないようである。それに対し窒素吸収係数の土壌順位はおおむねリン酸の土壌吸収順位と同一であるが火山灰土壌と鉍質酸性土壌の区別が難しい状態であり、塩類の添加が吸収量減少の傾向としてい

Table 1. Chemical compositions and pH in the bulk solution which obtained from equilibrating with neutral 2.5% ammonium phosphate in the each salt solution and soils after a day.

Soil	Salt treatment *	NaCl treatment					KCl treatment					K ₂ SO ₄ treatment					
		pH	P m mole/l	N m mole/l	P ₂ O ₅ coefficient **	N coefficient **	pH	P m mole/l	N m mole/l	P ₂ O ₅ coefficient **	N coefficient **	pH	P m mole/l	N m mole/l	P ₂ O ₅ coefficient **	N coefficient **	
Kanuma	0	7.05	59.9	122.4	2249.3	762.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.01	7.03	58.5	137.9	2269.4	719.0	7.01	56.9	127.8	2292.0	747.3	7.08	57.0	126.6	2290.2	730.7	
	0.10	6.98	54.8	155.6	2321.3	669.6	6.99	42.9	166.0	2491.4	640.6	6.92	46.6	173.7	2438.2	618.9	
	0.50	6.66	43.7	221.6	2479.9	484.7	6.88	19.9	235.7	2817.5	445.3	6.87	30.5	256.7	2667.1	386.5	
	0	6.46	27.9	68.0	2704.2	914.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Daisen	0.01	6.44	26.0	105.5	2730.1	809.9	6.93	26.4	79.0	2724.4	884.1	6.79	21.8	69.8	2790.1	909.8	
	0.10	6.35	22.4	122.9	2782.0	761.2	6.73	13.3	127.6	2911.8	748.0	6.55	13.8	125.1	2903.4	754.9	
	0.50	5.88	1.2	210.9	3116.4	514.7	6.30	4.6	240.7	3035.0	431.3	6.26	2.8	242.2	3060.5	427.2	
	0	6.57	25.9	77.8	2731.7	887.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.01	6.56	25.5	98.4	2737.5	829.7	7.06	22.6	82.0	2778.5	875.7	6.81	27.0	84.3	2716.7	869.3	
Ooita Black	0.10	6.41	17.8	128.6	2847.0	745.3	6.81	12.8	125.3	2918.9	754.3	6.60	10.7	129.1	2948.8	743.7	
	0.50	6.14	10.5	217.7	2950.8	495.7	6.50	4.0	230.9	3043.8	458.7	6.47	6.6	226.5	3005.6	471.1	
	0	7.02	64.9	156.1	2178.9	668.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.01	7.00	61.2	176.3	2231.1	611.8	7.21	62.3	172.9	2215.1	621.0	7.21	54.6	176.3	2225.2	652.1	
	0.10	6.89	51.9	195.6	2263.7	557.7	7.10	46.2	201.3	2443.9	541.5	7.09	51.6	195.6	2367.9	542.8	
Ooita Red	0.50	6.59	51.0	271.1	2375.2	346.3	6.79	34.7	277.5	2607.5	328.2	6.79	36.5	271.1	2582.3	332.3	
	0	6.60	70.3	123.9	2102.2	758.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.01	6.59	68.9	132.3	2121.6	734.8	6.59	68.7	134.8	2123.8	727.8	6.58	79.3	141.9	1974.6	707.8	
	0.10	6.49	58.6	155.5	2267.2	669.8	6.44	53.1	169.2	2346.5	631.5	6.36	60.6	171.1	2239.6	626.3	
	0.50	6.10	33.0	226.6	2631.9	470.9	6.15	30.6	267.2	2665.0	356.9	6.21	34.6	271.6	2608.5	344.7	
Kasugaoka Upper	0	6.18	163.8	272.1	773.5	523.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.01	6.15	162.6	278.9	790.8	324.2	6.60	159.9	283.6	828.9	311.2	6.55	161.1	281.3	790.8	317.5	
	0.10	6.11	158.4	286.0	851.3	284.5	6.58	158.1	303.8	855.0	254.7	6.49	151.8	290.7	851.3	291.4	
	0.50	5.79	156.7	327.8	874.4	197.3	6.50	149.6	341.1	975.0	150.1	6.50	141.7	351.4	874.4	121.5	
	0	6.06	146.6	219.6	1018.6	490.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kasugaoka Lower	0.01	6.03	143.1	225.1	1067.6	475.1	6.25	145.3	226.8	1037.1	470.3	6.38	139.9	217.4	1113.1	496.7	
	0.10	5.88	138.3	234.6	1136.7	408.4	6.22	138.6	250.9	1132.1	402.6	6.14	135.0	261.6	1182.8	372.8	
	0.50	5.60	134.6	241.1	1188.6	300.1	6.10	127.9	309.3	1283.3	239.1	6.28	127.6	322.5	1287.3	202.3	
	0	6.82	159.4	300.2	835.9	364.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.01	6.83	158.8	305.3	845.5	250.3	6.87	156.8	313.5	873.5	227.5	6.80	157.6	305.2	861.8	250.6	
Ikoma	0.10	6.79	153.5	309.4	920.4	238.9	6.84	147.2	323.0	1009.4	200.9	6.67	148.2	324.0	996.1	198.1	
	0.50	6.75	150.8	338.1	958.7	158.4	6.74	142.9	350.9	1070.8	122.7	6.70	138.5	370.0	1132.8	96.2	
	0	7.02	201.6	341.5	237.2	149.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.01	6.74	200.4	344.6	254.5	140.5	6.90	198.8	353.1	276.3	116.5	6.90	200.7	343.1	250.1	144.6	
	0.10	6.69	198.1	345.5	286.2	137.9	6.89	186.1	356.9	457.2	106.1	6.79	187.5	344.9	436.9	139.6	
Aichi	0.50	6.46	197.5	361.3	294.8	93.5	6.85	177.2	367.4	583.8	76.4	6.74	178.5	365.5	565.5	81.8	

* : each salt concentration (Normality)

** : mg/100g soil

ずれの塩類濃度区においてもはっきりと現われている。これに対し、リン酸吸収状態は塩類の添加が高くなるにつれて益々係数増加が促進されることをいづれの塩類処理区においても認めることができる。これらの傾向が3種類の塩類によって全く同様に現われているわけではないが、各土壤に対する両成分の吸収係数におよぼす塩類効果は大山黒ボクのようにこの順位とは一致しないものもあるがおおむねKCl処理) K_2SO_4 処理) NaCl処理という順序となっていることがわかる。各成分の溶存状態はこれらの吸収係数とは逆であって、塩類濃度の増加に伴ってpHが低下しリン酸の減少、窒素の増加がいずれも認められる。この場合ヒドロニウムイオン濃度の増加が塩類増加に伴って現われることが外溶液の測定pH値より予想されるが、これは溶存するリン酸の減少、アンモニヤの増加という傾向に一致する。このリン酸の減少とアンモニウムの増加はpHの増加に結び付きやすく考えられるが、本実験範囲においては逆の現象が認められる。リン酸、アンモニウム以外の他種イオンの濃度増加は当然イオン強度の増加に直接に関与し、土壤による養分(リン酸、アンモニヤ成分)の吸収反応に伴って現われる。発現であると見做される。これらのpH値の減少傾向がもっともよく現われている処理区はNaCl処理であり K_2SO_4 処理はもっとも塩類濃度によるpH差が認められないことがいづれの土壤区についても見られる。

以上の成分溶存量をさらに各イオン種ごとに算出して、土壤による養分吸収反応の一応の平衡後の外溶液中の主要イオン種すなわち $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} および NH_4^+ イオンの濃度とこれらのイオン種をもとにして算出したイオン強度とを各土壤についてそれぞれ処理塩類ごとに別記したのがTable 2である。無塩類処理区を都合上NaCl処理にTable 1と同様に表示した。

全処理区に共通した点はTable 1の測定成分の溶存状態と同様に処理塩類濃度の増加につれてリン酸イオンは共におおむね減少し、アンモニウムイオンは逆に増加して、各土壤についての両成分の吸収量に全く対比してこれらの数値を見ることが出来る。しかし、リン酸二水素イオンの場合はこれらの傾向がよく現われなくて特に鉍質酸性土壤の処理区の場合は一定傾向が見られずに愛知日進土壤のNaCl処理区、 K_2SO_4 処理区においてはかえって逆の傾向が弱く現われているように思われる。さらにリン酸イオンについてはリン酸二水素イオンがリン酸一水素イオンよりも優れた溶存状態を認めることが二つの無機質火山灰

土壤の鹿沼土壤と大分赤オンジ土壤および鉍質酸性土壤の愛知日進土壤を除いた各処理区に見られる。これは外液の反応が中性に近い領域であることがいづれの塩類処理区にも認められること、およびリン酸イオンの解離関係からも妥当な結果と見ることが出来る。緩衝作用の小さい無機質火山灰土壤および愛知日進土壤は別として中性塩類のリン酸、アンモニヤ態窒素の土壤吸収におよぼす効果はリン酸二水素イオンをリン酸一水素イオンより多量に溶存させた状態がこれらの結果から認められる。さらにこれらイオンの溶存状態は処理塩類の種類による差異に対して一様に認められず、各塩類の個性を認め難い状態とみられる。

アンモニウムイオンについては各土壤の処理区とも塩類添加効果は単調に現われていることが本表より明らかである。これらの効果が土壤のアンモニウム吸収量の減少に結びついており、特に火山灰土壤にこのような塩類効果が顕著に認められる。なおアンモニウムイオンの解離平衡より得られた本表の値はTable 1の値とほとんど一致しており本条件の反応領域においては実測値が分子状の NH_3 を含み難いと考えられるが中性を越えてアルカリ性になると極度に分子状のアンモニウム含量が多くなることが考えられる。

外液中に溶存するリン酸二水素イオン、リン酸一水素イオンおよびアンモニウムイオンから成るイオン強度を示したのが本表のイオン強度の列の塩類濃度無処理とした区であり、各土壤による吸収平衡に関与するイオン雰囲気総合せられた場合とみることが出来る。これらの値はそれぞれの土壤の処理区に対する基準となり、以下各塩類濃度の増加とともにいづれの場合もイオン強度値の増加が明らかである。しかし塩類濃度の増加が一様にどの土壤に対してもイオン強度の増加に結びつかない。特に火山灰土壤においてはイオン溶存条件が添加塩類濃度によって左右され難く、したがって比較的に低いイオン強度を示し、これがある面での土壤の緩衝作用能の指標として考えられる。一方、鉍質酸性土壤のイオン強度については原液自体のイオン強度に比較的支配され易く、養分吸着後の外溶液のイオン強度の同種土壤内における塩類各濃度処理の相異による変化範囲が火山灰土壤のそれに比べて大きい。このような意味で、養分保持におけるイオン強度の抵抗性をイオン強度の変化から検討することもある面で興味のあることと思われる。イオン強度はその内容から有効イオン濃度で存在する同濃度のイオン種のう

Table 2. Ion concentration (m mole per litre) in the bulk solution which obtained from equilibrating with neutral 2.5% ammonium phosphate in the each salt solution and soils after a day.

Soil	Salt treatment *	NaCl treatment				KCl treatment				K ₂ SO ₄ treatment			
		H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ionic** strength	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ionic** strength	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ionic** strength
Kanuma	0	21.8	38.2	122.3	0.148	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.01	22.0	36.5	137.9	0.163	21.7	36.5	127.8	0.155	19.3	37.7	126.6	0.163
	0.10	19.5	24.2	155.5	0.236	15.0	35.2	165.9	0.246	17.5	29.1	173.6	0.304
	0.50	20.9	22.7	221.6	0.667	7.1	27.9	235.6	0.647	11.0	19.4	256.7	0.923
Daisen	0	20.6	7.3	67.9	0.059	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.01	19.0	7.1	105.4	0.086	12.4	14.0	78.9	0.084	12.1	9.7	69.7	0.075
	0.10	16.2	6.1	122.8	0.182	7.0	6.3	127.5	0.180	8.4	5.4	125.1	0.228
	0.50	1.0	0.2	210.9	0.606	3.1	1.5	240.7	0.625	1.9	0.8	242.1	0.874
Ooita Black	0	17.7	8.2	77.7	0.064	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.01	17.2	8.3	98.4	0.085	8.9	13.7	81.9	0.083	14.4	12.6	84.2	0.090
	0.10	12.4	5.4	128.5	0.181	6.1	6.6	125.3	0.179	6.2	4.5	129.1	0.227
	0.50	7.9	2.6	217.6	0.618	2.3	1.7	230.9	0.620	3.9	2.7	226.4	0.871
Ooita Red	0	23.8	41.0	156.1	0.172	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.01	22.6	38.6	176.2	0.187	16.7	46.0	172.9	0.197	14.6	40.0	161.8	0.183
	0.10	20.7	31.2	195.5	0.271	16.3	32.8	201.3	0.273	14.6	36.9	200.9	0.332
	0.50	26.5	24.5	271.0	0.698	14.1	20.6	277.5	0.687	14.8	21.6	276.0	0.939
Yakuno	0	43.7	26.6	123.9	0.137	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.01	42.9	26.0	132.3	0.150	44.6	32.3	134.8	0.164	48.8	30.4	141.9	0.171
	0.10	37.2	21.4	155.5	0.239	37.7	24.7	169.2	0.253	41.7	18.9	171.0	0.294
	0.50	25.4	7.6	226.5	0.641	22.9	7.7	267.2	0.661	25.0	9.6	271.6	0.918
Kasugaoka Upper	0	126.7	37.1	272.1	0.274	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.01	127.3	35.3	278.9	0.284	87.5	72.4	283.5	0.340	92.9	71.0	278.9	0.338
	0.10	123.9	34.4	286.0	0.375	84.3	73.3	303.7	0.441	88.5	63.3	286.0	0.466
	0.50	136.6	20.1	327.8	0.772	85.5	64.1	341.1	0.842	80.8	60.8	327.8	1.088
Kasugaoka Lower	0	121.2	25.3	219.6	0.221	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.01	119.5	23.6	225.0	0.230	108.7	36.5	226.7	0.251	95.9	44.0	225.0	0.260
	0.10	119.7	18.5	234.5	0.314	102.7	35.9	250.9	0.349	103.8	31.2	234.5	0.395
	0.50	122.9	11.6	241.1	0.705	98.4	29.5	309.3	0.763	87.8	39.8	241.1	1.035
Ikoma	0	65.7	93.8	300.2	0.371	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.01	107.7	94.5	305.3	0.406	59.7	97.1	313.4	0.391	66.6	91.0	305.3	0.383
	0.10	63.1	90.4	309.4	0.467	56.3	91.0	322.9	0.472	70.2	78.0	309.4	0.503
	0.50	64.5	86.2	338.1	0.874	61.9	80.9	350.9	0.868	63.1	75.4	338.1	1.117
Aichi	0	59.5	142.1	341.5	0.445	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.01	89.0	111.4	344.5	0.450	69.4	129.5	353.1	0.480	70.7	130.6	141.9	0.483
	0.10	91.5	106.7	345.5	0.532	65.4	120.7	356.8	0.553	75.9	111.5	171.1	0.584
	0.50	117.2	80.3	361.3	0.900	66.0	111.2	367.5	0.919	77.4	101.1	271.6	1.174

* : each salt concentration (Normality)

** : Ionic strength = $\frac{1}{2} \sum CiZi^2$

ち特にイオン原子価の大きい種類に大きく影響される関数であって、リン酸一水素イオンの多量溶存する区で一般に大きな値を認めることができる。また塩類の種類によるイオン強度の相異はNaClおよびKClのようなカチオン、アニオンのイオン原子価の比が1:1のものについてはそれぞれ大差が認められないが、 K_2SO_4 のように1:2型の塩については同規定濃度で比較しては5割程高めに原溶液自身は計算されるので、やはり実験結果からみずれの区においてもそれぞれ高い値として認められる。しかし補間法によってこれらのイオン強度の他塩類処理と比較を行えばほとんど同種土壌の実験区においては差のないことがわかった。

以上は養分吸収係数の測定条件における処理外液の成分溶存状態をイオンの種別に分け、それらの濃度を相互比較したものであるが、従来これらの量は養分吸着時における残存成分量として一括して考えられていた。しかし養分吸着におよぼす塩類共存効果としてこれらの量を個々のイオンとして認めることも必要であろう。また、土壌によるリン酸およびアンモニアの吸収平衡を考える場合には、各イオンの外液中における溶存状態を活量として検討することもまた必要であり、これらをTable 3にTable 2の対比として表わした。本実験条件下での吸収成分の真の溶存状態は個々のイオン種が独自に存在しているのではなく互に影響し合い、実際の作用量として活量の概念を導入してより正しく吸収反応を理解できると思われる。これらの数値はもちろん添加塩類濃度の増加による変化が土壌吸収に直接関係する主要イオン種のみについて表示されているが、添加中性塩類自身は土壌間にほとんど差が同程度のイオン強度近辺で認められないという仮定で示したものである。

まずリン酸二水素イオンの活量は火山灰土壌と鉍質酸性土壌とはっきり区別が生じイオン濃度の傾向と変わらないがこれらの相異が塩類濃度の増加に伴い少なくなって来ているのを特徴とする。そして火山灰土壌では塩類濃度の増加で濃度の減少ほどではないが幾分、少な目の活量の減少がいずれの土壌にもみられる。しかし鉍質酸性土壌ではこれらの傾向が一定しない。愛知日進土壌の場合はかえって塩類の効果は火山灰土壌とは逆に多くの活量増となって現われている。リン酸一水素イオンの活量変化は火山灰土壌と鉍質酸性土壌との差異が小さいことが認められる。しかしリン酸吸収係数の小さい生駒土壌および愛知日進土壌では塩類濃度の増加で活量減少が

みられるのは他の土壌と同じ傾向であるが、全体の値がかなり高い。アンモニウムイオンの活量はいずれの土壌の処理区とも添加塩濃度の増加で大部分の処理区のリン酸イオンとは逆に高い活量値を示す傾向があり、また変化の範囲は濃度の場合よりもやはり少ないことが明らかである。特に鉍質酸性土壌においてはいずれも塩類効果が微少であり、むしろ塩類の共存あるいはその濃度に関係なく同等な活量を示す傾向といってもよからう。添加塩類の種類による差はリン酸イオンでは両イオン種ともにKCl処理が低く現われNaCl処理がほとんどの土壌に対して高めに現われている。アンモニウムイオンについては三種の塩類ともほとんど差が認められなくよく一致した活量をそれぞれの同イオン強度近辺で示している。

一般にこれら三種イオンの活量と濃度の比較は以上の結果で明らかのように大きな差があり、土壌の養分吸収平衡を考える場合には活量を無視した議論は大きな誤りを犯す恐れがあると思われる。三種イオンの中でもっとも濃度と活量の値の差がみられるのがリン酸一水素イオンであり、全供試土壌に共通に、また共存塩類の種類に関係なく一様に認められる。さらに土壌間における差が活量で比較する場合に最も少ないイオン種でもある。アンモニウムイオンは平均化した開きがそれぞれの土壌処理の濃度と活量の間に見られ特に鉍質酸性土壌での著しい減少がある。もっとも差の少ないリン酸二水素イオンは火山灰土壌の各処理で認められ、多量のリン酸およびアンモニア吸収が結果的にイオン強度を減少せしめ、このイオン種の活量係数が他のイオン種に比べて大きい値をとるためと考えられる。これら三種イオンの活量として比較した場合の溶存状態における塩類共存効果はイオン濃度として比較した場合ほど顕著ではなく、養分吸収体の溶存平衡系における規則性を予測する結果であると思われる。すなわち養分吸着量の差ほどに大きな差がこれらイオンの溶存状態に現われていないということで本結果を理解することができる。

このような活量は諸土壌の吸収体自体から吸収平衡を通じて現われるものであり、水素イオンの活量とリン酸二水素イオン活量の組み合わせによるphosphoric acid potential (リン酸ポテンシャル)に各土壌のリン酸吸収係数の関係を示したのがFig. 3である。なおこれは K_2SO_4 塩類処理区についてのみ示したものでおむね他の塩類処理区もこれと同様な傾向を示すので省略した。これらによれば火山灰土壌の処

Table 3. Ion activities (m mole per litre) in the bulk solution which obtained from equilibrating with neutral 2.5% ammonium phosphate in the each salt solution and soils after a day.

Soil	Salt treatment *	NaCl treatment			KCl treatment			K ₂ SO ₄ treatment		
		H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
Kanuma	0	16.4	11.9	87.6	—	—	—	—	—	—
	0.01	16.6	11.5	97.4	16.3	10.8	91.0	14.4	11.2	89.3
	0.10	13.9	8.6	104.2	10.8	6.7	110.4	12.3	6.6	111.0
	0.50	14.0	4.1	131.2	4.8	2.3	139.5	7.4	3.5	152.0
Daisen	0	16.8	3.1	53.8	—	—	—	—	—	—
	0.01	15.0	2.7	80.3	9.8	5.4	60.3	9.7	3.9	54.0
	0.10	12.0	1.7	85.2	5.1	1.8	88.5	6.1	1.4	84.1
	0.50	0.7	0.1	124.9	2.1	0.3	142.5	1.3	0.2	143.4
Ooita Black	0	14.4	3.5	61.2	—	—	—	—	—	—
	0.01	13.6	3.2	75.1	7.1	5.2	62.6	11.3	4.7	63.8
	0.10	9.2	1.5	89.2	4.5	1.9	87.1	4.5	1.1	86.9
	0.50	5.3	0.5	128.9	1.5	0.3	136.7	2.6	0.5	134.1
Ooita Red	0	17.7	12.0	109.3	—	—	—	—	—	—
	0.01	16.6	10.7	121.8	11.9	12.4	118.3	10.8	11.3	112.2
	0.10	14.7	7.4	128.1	9.6	7.8	131.5	10.3	8.2	127.4
	0.50	17.7	4.5	160.5	9.4	3.8	164.3	9.9	3.9	163.4
Yakuno	0	33.2	8.5	89.6	—	—	—	—	—	—
	0.01	32.3	8.1	94.6	32.1	8.3	95.0	36.1	8.9	99.4
	0.10	26.8	5.4	104.1	25.3	4.5	112.0	29.4	4.3	110.3
	0.50	17.0	1.4	134.1	15.4	1.4	158.2	16.7	1.8	160.8
Kasugaoka Upper	0	89.9	8.8	177.7	—	—	—	—	—	—
	0.01	90.1	8.2	179.6	63.7	15.6	179.2	64.4	14.8	177.8
	0.10	85.6	7.1	187.5	60.8	14.1	184.1	59.7	11.9	174.4
	0.50	91.6	3.7	194.1	57.3	11.7	202.0	54.2	11.1	208.0
Kasugaoka Lower	0	87.8	6.5	148.3	—	—	—	—	—	—
	0.01	86.2	6.0	151.3	77.9	8.9	150.6	68.7	10.6	143.2
	0.10	84.0	4.1	149.7	71.4	7.6	158.1	70.3	6.3	161.7
	0.50	82.4	2.1	142.7	66.0	5.4	183.1	58.9	7.2	190.9
Ikoma	0	45.4	19.4	180.3	—	—	—	—	—	—
	0.01	47.3	19.4	187.7	41.0	19.6	194.7	45.9	18.7	189.2
	0.10	42.6	17.0	185.6	37.9	17.0	193.5	47.0	14.2	191.8
	0.50	43.2	15.7	200.2	41.5	14.7	207.7	42.3	13.7	219.0
	0	40.3	27.3	206.6	—	—	—	—	—	—
	0.01	60.3	21.4	208.5	46.6	24.1	211.2	47.1	24.2	204.5
	0.10	61.3	19.4	204.5	43.8	22.0	211.3	50.9	20.3	204.3
	0.50	78.5	14.6	213.9	44.2	20.2	217.5	51.8	18.4	216.5

*: each salt concentration (Normality)

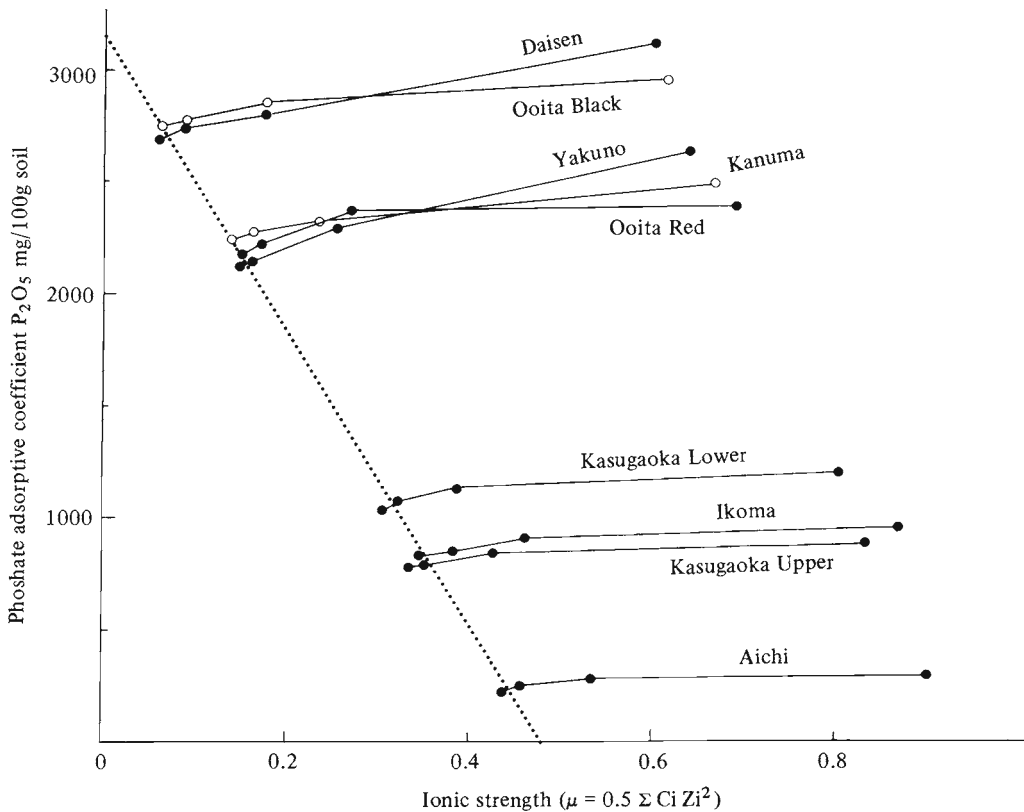


Fig. 1. Effect of ionic strength in the bulk solution which obtained from equilibrating with 2.5% ammonium phosphate in each NaCl concentration treatment and soil solution on phosphate adsorptive coefficient of soils.
(Left spots of each soil are no salt treatment, right spots of each soil are NaCl 0.5 mole treatment.)

理と鉍質酸性土壌の処理の間にはっきりとした区別が認められた。すなわちリン酸吸収係数の小さくて、しかもリン酸ポテンシャル値の小さい鉍質酸性グループとリン酸吸収係数の大きい、またリン酸ポテンシャル値の大きい火山灰土壌グループとである。さらに鉍質酸性土壌グループは塩類濃度の増加で吸収係数増加傾向は火山灰土壌同様であるがポテンシャル減少が火山灰土壌に比べて緩慢であり、春日丘上層土壌においてはほとんど塩類濃度増加に無関係に一定値約7.75を示す。これに対し、鹿沼土壌の場合は塩類処理に対してポテンシャル変化が大きく、その割にはリン酸吸収係数の変化は鉍質酸性土壌とは差異が少ないことが認められる。夜久野黒ボク土壌はリン酸吸収係数においては火山灰土壌グループに属するが塩類関与のポテンシャルにおよぼす影響は非火山灰土壌グループに入る、いわゆる中間的存在である。

在である。

同様な関係をアンモニウムについて図示したのが Fig. 4 である。これは K_2SO_4 塩の添加によるアンモニウムポテンシャルにおよぼす影響がリン酸吸収係数とは逆に、塩類濃度の増加に伴い増加して行く所が大きな特徴である。またアンモニウムポテンシャル値はリン酸ポテンシャルのような明確な区分が土壌グループに表われない分布範囲の狭いことが示されている。さらにリン酸ポテンシャルとその吸収係数の関係とは逆に、 K_2SO_4 塩の関与で著しいポテンシャル変化のあるのは鉍質酸性土壌グループであり、微少な変化が認められるのが火山灰土壌グループである。さらにこれらの関係の特徴として火山灰土壌グループを二つの小グループすなわち多少高いポテンシャル変化値のある大分赤オンジ、鹿沼土壌などの無機質グループとポテンシャル変化が低い

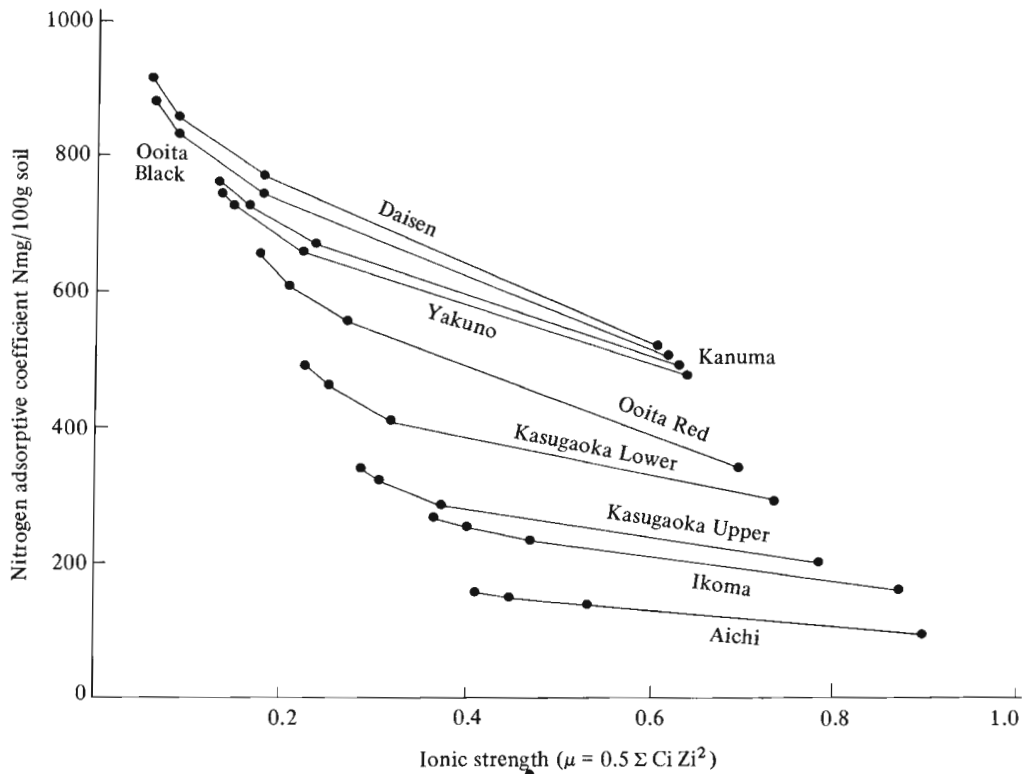


Fig. 2. Effect of ionic strength in the bulk solution which obtained from equilibrating with neutral 2.5% ammonium phosphate in each NaCl concentration treatment and soil solution on ammonium nitrogen adsorptive coefficient of soils.

(Left spots of each soil are no salt treatment, right spots of each soil are NaCl 0.5 mole treatment.)

値のところで現われる腐植質火山灰土壌グループとである。

Fig. 1 は中性塩類の添加によって養分の土壌吸収に直接関与する成分イオンの活量が当然減少するが、この減少にもっとも密接な関係は外液のイオン強度であると思われるので、それらの関係を図示した。本図はNaCl塩処理区を一例として示したものであり塩類濃度の増加によって当然イオン強度は増加を伴い、その上にリン酸吸収係数の増加がいずれの土壌に対しても例外なく認められる。しかし多少鉍質酸性土壌において特にリン酸吸収係数の小さい愛知日進土壌でリン酸吸収係数に対するイオン強度の影響は小さく、リン酸の吸収量の多い火山灰土壌中でも大山黒ボク、夜久野黒ボクなどは中性塩に依存するイオン強度がより強くリン酸吸収係数に影響している。また塩類の影響が低濃度のところでよく現われているのが鉍質酸性土壌であり、本実験条件を通

して塩類濃度に関係なく一様に現われているのが火山灰土壌である。なお塩類無添加の常法に従った養分吸収測定法で行なった値とこれらの関係は吸収処理前の原液のイオン強度と P_2O_5 量とを結んだ本図の点数上に大略各土壌ともプロットされいづれの土壌ともイオン強度の増加でこの関係がずれるように思われる。

窒素吸収係数とイオン強度の関係はFig. 2に示したごとく、リン酸の場合とは逆にイオン強度の増加に伴っていずれの土壌とも窒素吸収係数の減少が認められる。本図はNaCl処理区の結果を示したものであるが、他の塩類処理区についてもTable 1 およびTable 2 に示した通りリン酸吸収係数と三種の塩類による外液のイオン強度の関係とほとんど同じ傾向を示した。供試した土壌の窒素吸収係数の順位はどのような塩類処理を通じて同順位であり、またリン酸の場合ほど火山灰土壌と非火山灰土壌の類別が明らかでない。また窒素の場合も係数の大きい火山

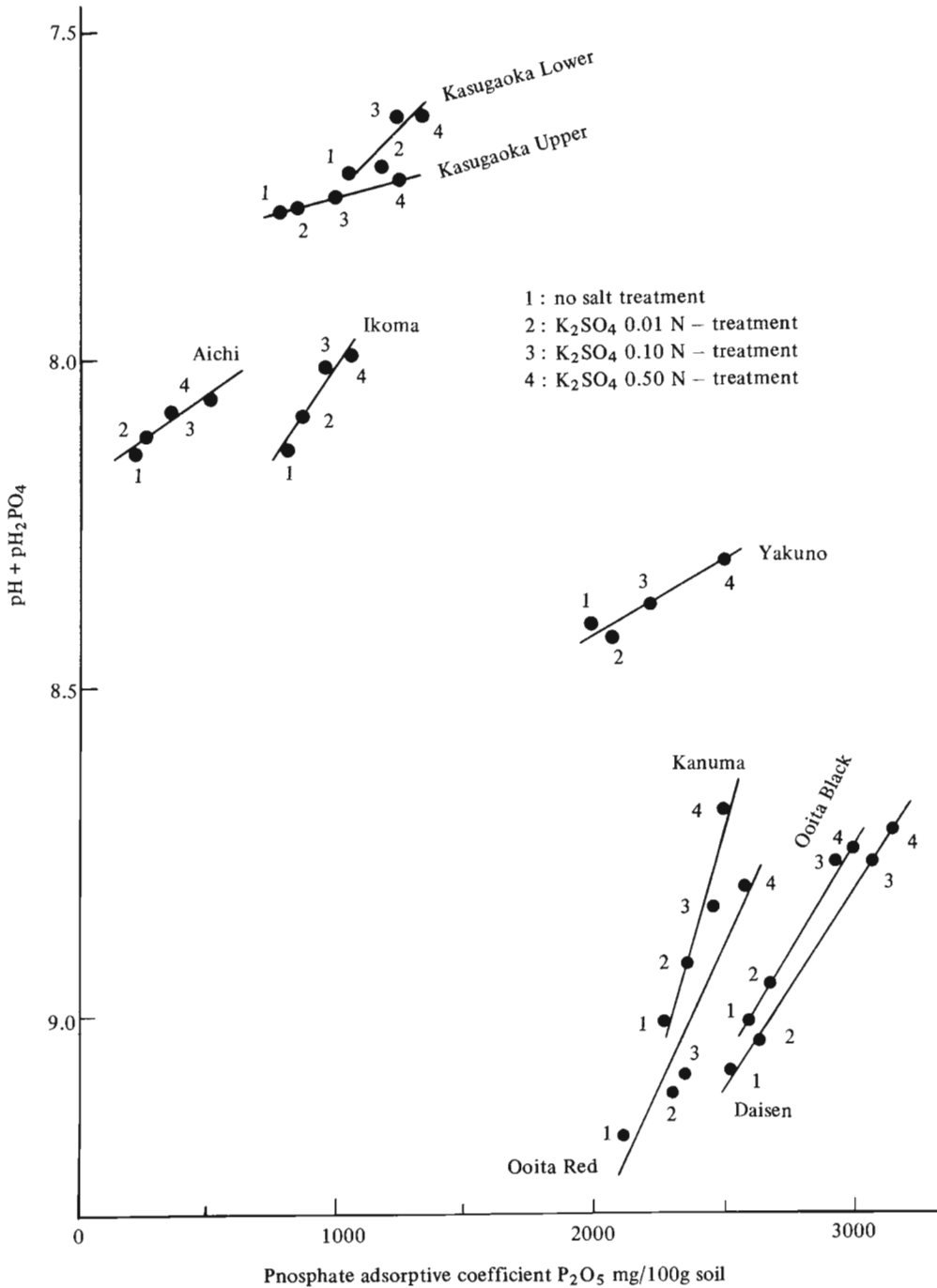


Fig. 3. Relationship of K₂SO₄ salt treatment between phosphoric acid potential in the bulk solution after a day and phosphate adsorptive coefficient of soil. (Number show K₂SO₄ concentration treatment.)

灰土壌では塩類の低濃度処理で係数減少変化が大である。これに対して、鉍質酸性土壌では塩類効果が小さく、各塩類濃度処理に伴うイオン強度の発現は各土壌とも塩類操作の無い常法によって求めた窒素

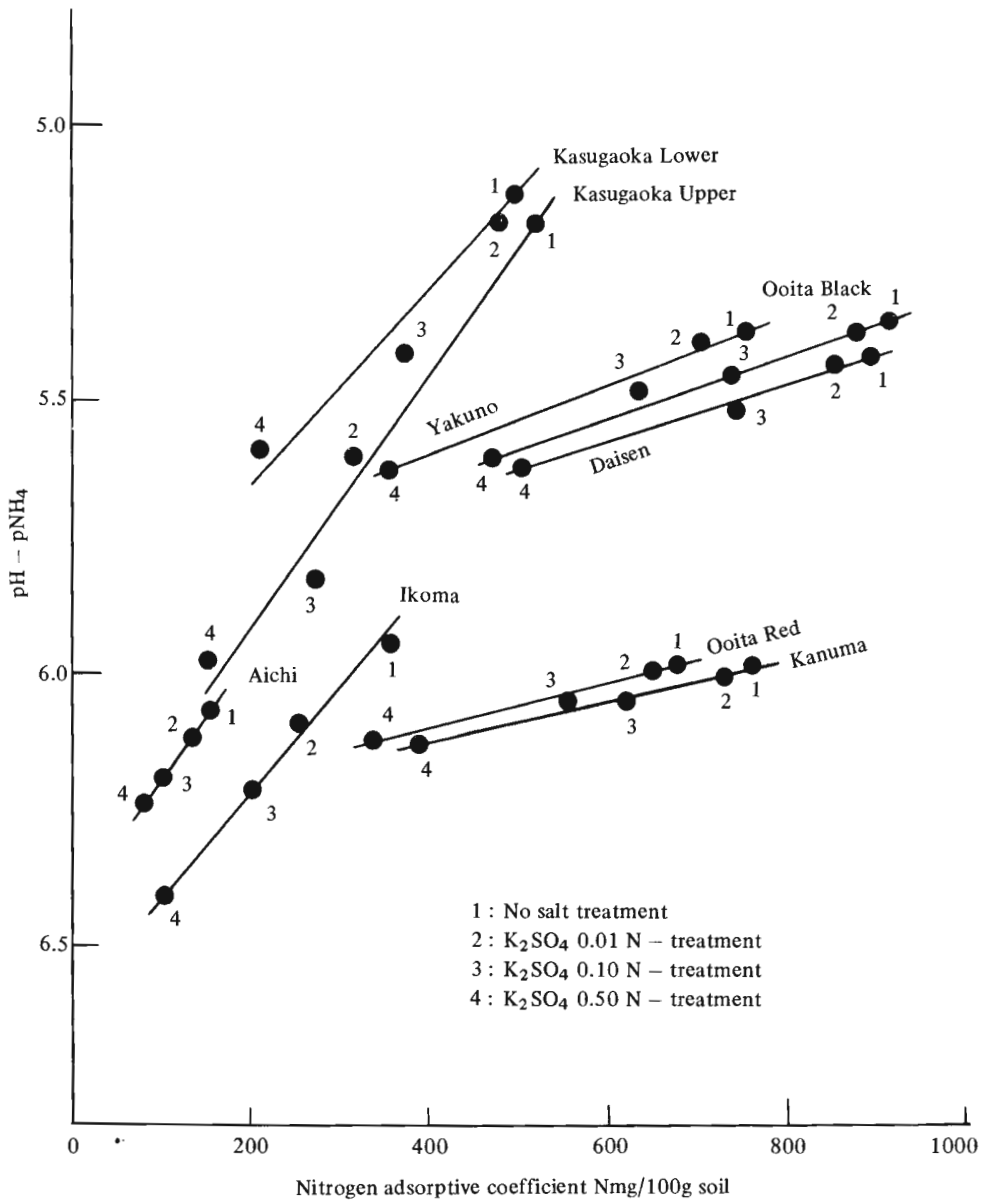


Fig. 4. Relationship of K_2SO_4 salt treatment between ammonium potential in the bulk solution after a day and ammonium-nitrogen adsorptive coefficient of soil. (Number show K_2SO_4 concentration treatment.)

吸収係数に支配される，特に大阪春日丘上，下層土壌に独自の結果がみられる．そしてイオン強度の増加につれて各土壌にも塩類無添加処理から高濃度塩類処理まで平行した窒素吸収係数の漸減傾向が認められた．

IV 考 察

リン酸およびアンモニウム以外のイオンによって構成される易可溶性な中性塩の一定過剰を外液中に存在させて，イオン強度を各処理ごとに相互に比較し得るようにほぼ一定に保つ方法を用いて養分吸収反応を行なわせしめた．これらの結果は反応を通じて土壌間でのイオン雰囲気条件がある面で同一であると考えられる．そしてこれらの方法によって得られた結果の比較はイオン雰囲気条件を大略同一条件

とする考え方に対してある程度かなえた土壌の養分吸収の実体を示すものであると思われる。しかしながら、常法の2.5%リン酸アンモニウム溶液による土壌処理は一般の農耕土壌への施肥料の通念から考えると非常な過剰施肥かあるいは局部濃厚の状態を想定したものであって、土壌間での吸着成分量の違いが強く現われて植物養分以外の他イオンによるイオン強度の付加補強が充分とはいえない。もちろん処理塩類濃度の増加で土壌間のイオン強度の差が減少する傾向はいずれの塩類処理においても明らかであった。さらに、養分吸収反応を通じてのイオン強度への付加補強効果を期待した可溶性塩類の諸イオンが相互に影響しあって例えばion pairの生成、土壌粘子への吸着性で外液のイオン雰囲気複雑にしている恐れもある。しかしこのような現象が問題となるのは K_2SO_4 処理の各土壌区についての硫酸に関するion pairであり、これはそれらの会合定数からみて重要視する必要がある。またアンモニウムの土壌吸収量がイオン強度の増加でいずれの処理区についても減少しているのはアンモニウムイオンと他の付加カチオンとの交換平衡がコロイド次元で問題となると思われる。

外液中の諸イオンのion pair生成については、溶液反応の中性ないし微酸性領域では特に問題となるのは硫酸およびリン酸イオンと多価カチオンの溶解性であると思われる。特にこのような反応条件における多価カチオンたとえば Ca^{2+} イオンあるいは Al^{3+} イオンの溶解性は極微量であり、ion pairの安定度定数の性質より対応する溶解多価カチオン量が少なければ逆にこれらのアニオンは相対的にかなりの割合でイオン会合にそれだけ強力に関与すると思われる。しかしこれらのion pairの量的な問題は溶解する該当の多価カチオン量が制限因子であり、処理外液のイオン強度に大きく影響をおよぼすことはないと思われる。イオン強度に影響をおよぼす諸イオンの共存液系での存在形態についての研究はほとんどなされておらず土壌溶液における今後の興味ある問題である。

土壌の諸粒子を取り巻くコロイド分散系として本実験処理後の外液を考えるならば、諸粒子のトータルな荷電の特性がこの外液中の諸イオンの量および質に密接に関連する。共存イオン類の濃度増加でアンモニウムイオンの土壌吸着がいずれも抑制された結果は外液における個々のイオンの分布がそれぞれの土壌の違いによってもかなり共通した対応であると考えられる。例えば共存塩類の処理濃度増加でpH

値はいずれも低下し、また溶解するアンモニウムの活量はヒドロニウムイオンと同様にいずれも増大する。このことは陰性コロイドを取り巻く分散系の両カチオンの活量の存在比(アンモニウムポテンシャル)⁷⁾がイオン濃度の増加あるいは減少の塩処理に関係なくほぼ一定であるというRatio Law⁸⁾に従う傾向を示唆するものである。しかしヘテロなイオン交換系においてはFig. 4に示したごとく、それらの比率を負対数表示した値はいずれもイオン強度の増加で多少減少しているが、火山灰土壌処理で変化が少なく鉍質酸性土壌処理でかなりの変化が認められる。このような条件下で、陰性コロイド粒子表面の荷電特性が外液イオン活量によって相対的に律せられ易すいのは火山灰土壌処理であり、鉍質酸性土壌処理はその傾向が小さい。イオン強度の増加に伴うpH値の低下はよりコロイド近接面のヒドロニウムイオンの活量分布を予測することができるならば、沈殿生成によるアンモニウムイオンの外液での減少もある一部は考慮する必要があるが、陰性コロイドを取り巻くアンモニウムイオンのコロイド表面上の分布状態もヒドロニウムイオンと同様とみることができる。土壌のアンモニウムイオン吸着はコロイド分散系または近接部あるいは外液部におけるアンモニウムイオンの不均一分布区と対応すると思われ、それぞれの土壌および塩類処理でいずれも塩類濃度区の増加処理でヒドロニウムやアンモニウムイオンと同様に恐らく他のカチオンの活量も外液のイオン強度の増加により傾向としては大きくなり、溶解するヒドロニウムとアンモニウムイオンの活量比はイオン強度に関係なく土壌固有の値を示しRatio Lawの適用が火山灰処理区でかなりよく認められる。このような関係をカチオン相互の活量が外液中で維持される溶解性を示すため、アンモニウムの土壌吸収は共存塩類の増加で益々抑制されると理解される。

そして陰性コロイドの最も近傍におけるアンモニウム分布すなわち吸着アンモニウム量はヒドロニウムイオンとの対比で決められるものであろう。しかし、ヒドロニウムに対するアンモニウムの存在比率はほとんど問題にならぬほど多くのアンモニウムの量を示す。例えば本条件下の生駒土壌の K_2SO_4 の高濃度処理の $pH-pNH_4$ 値は6.5であるが、これはヒドロニウムに対して312万倍のアンモニウムの活量を、春日丘下層土の塩類無添加区では5.0でヒドロニウムの10万倍のアンモニウム活量を外液中に分布することを意味する。このアンモニウムポテンシャルはヒドロニウムとアンモニウムの単一なイオン交換反

応を行なう系ではなく無視し得ない他イオンの存在下での値であり、交換体のもつ特異な交換係数を正しく示すとは考えられない。また他の水溶性アンモニウム塩によるアンモニウム吸収反応におけるポテンシャル値は本実験のリン酸アンモニウム処理よりアンモニウム吸収量の減少あるいは外液pHの低下などから更に低い値となると思われる。したがって、粘土などの吸着体の種類あるいは平衡溶液中のイオン種の溶存性の違いなどで現実にはかなり異ったアンモニウムポテンシャルを示すと思われる。

リン酸の吸着については、土壌コロイドの陽荷電部特に種々なる形態のアルミニウム、鉄と密接な関係があることはいままでの間、リン酸あるいはその他のイオンの外液中における溶存性との関連も軽視してはいけない。そして種々の塩類濃度におけるリン酸イオンの存在自体が土壌粒子を取り巻くイオン分布およびイオン吸着を知る手掛かりと考えられる。リン酸イオンは陰性コロイドに対しては斥力が作用し、陽荷電部位にそれだけ強くより近傍に分布することになる。したがって陰性コロイド部位に対してリン酸イオンは負吸着性が考えられる。本実験条件下で得られた溶液は必ずしも負荷電コロイドの外液に相当するもののみを対象としていない、しかし負荷電コロイドを取り巻くヒドロニウムイオンに対応するリン酸二水素イオンの活量積の関係はPEECHら⁹⁾によればリン酸の負吸着特性を示す値のPhosphoric acid Potential (リン酸ポテンシャル)であるとしている。WILD, JACKSONら¹⁰⁾はこの値はGibbsite, Varisciteの飽和した条件では平均10.72を示すとしている、そして本結果はいずれもリン酸濃度が高い溶存在でしかも、Varisciteの10~数百倍の溶解性を示すかなり不安定な固相のリン酸塩を予想することができる。また共存塩類の増加はいずれの土壌に対しても固相のリン酸の不安定性を増す結果であり、この共存塩類の効果は火山灰土壌で顕著である。イオン強度の増加に伴うリン酸イオンの活量はアンモニウムの場合と異なり、いずれも一般に減少している。この現象は鉱質酸性土壌のNaCl処理では顕著でないが、特に HPO_4^- イオンの活量の効果は全ての処理区で認められる。さらにヒドロニウムイオンの活量増加に対してリン酸の活量減少が陰性コロイド近傍における特性として負吸着現象を予想し得る。土壌によるリン酸吸収は外液中に溶存するヒドロニウムとリン酸イオンの活量積に規制されて行なわれ、ヒドロニウムイオンの活量が増加すればリン酸イオンは陰性コロイド系外から益々疎外され陽荷

電部位に強く影響を受けてリン酸吸収が進行すると推察される。また、リン酸ポテンシャルは吸収リン酸の特性が外液中のリン酸の溶存性に現われたものとみられ、それぞれの土壌のもつ植物へのリン酸の供給に対する一つの有効な強度因子としてみることも可能である。

V 要 約

土壌のリン酸およびアンモニウム吸収係数測定時に共存する他イオンの存在でどのような影響がそれらの養分吸収係数に現われるかを明らかにしようとして本実験を行なった。また、土壌に吸着された成分の特異性がそれらのイオンの溶存性に現われる際に、養分吸収係数との関連で若干の考察を行ない、次の諸点を明らかにした。

1. 土壌中の共存塩類がリン酸の吸収係数におよぼす効果は土壌の種類により強弱の差があるがいずれも増加の傾向を示し、また窒素に対しては逆に係数減少の傾向を示す結果を得た。
2. 主要吸収成分以外のイオン種の構成の違いで養分吸収係数は多少異なり、イオン強度は必ずしもこのような実験条件下においては両係数に対して一致した関係を示さない。
3. 共存塩類の増加は外液のヒドロニウムイオンの活量増加をもたらす、同時にリン酸イオンの活量の減少とアンモニウムイオンの活量増加をもたらした。
4. 本条件によるリン酸の土壌吸着は $\text{pH} + \text{pH}_2\text{PO}_4$ の値に規制されるそれぞれのイオンの溶存性によって支配される傾向を示した。またアンモニウムの吸着は溶存する各イオンの比の $\text{pH} - \text{pNH}_4$ の値にかなり左右された。

文 献

- 1) S. MATTSON, E. ERIKSSON, K. VAHTRAS and E. G. WILLIAMS: *Amm. Roy. Agr. Coll.*, Sweden, **16**, 457~484 (1949).
- 2) S. MATTSON, E. BARKOFF and E. G. WILLIAMS: *ibid*, **17**, 83~140 (1950).
- 3) S. MATTSON and E. ERIKSSON: *ibid*, **18**, 128~153 (1951).
- 4) 三井進午・天正 清: *土肥誌*, **28**, 1~6 (1957).
- 5) 三井進午・天正 清: *土肥誌*, **29**, 35~40 (1958).
- 6) 奥田 東・堀 士郎・高橋英一: *土肥誌*, **30**, 193~200 (1959).
- 7) 川村三郎・中島照夫: *本誌*, **6**, 15~30 (1973).
- 8) R. K. SCHOFIELD: *Proc. XI Internat. Congr.*

Pure and Appl. Chem., **3**, 257 (1947).
9) J. S. CLARK and M. PEECH: Soil Soc.
Amer. Proc. **19**, 171~174 (1955).

10) A. WILD: Trans. Intern. Soil Sci., 4 th
Congr. Amsterdam in 146~148 (1950).

(昭和48年12月10日受理)