

土壌のリン酸および窒素吸収係数測定時における イオン溶存性とその電気伝導度の関係について

川村三郎*・中島照夫*

Correlation between Ion Solubility and Electric Conductivity in Determination of the Coefficient of Plant Nutrient Adsorption of Soil

Saburo KAWAMURA and Teruo NAKAJIMA

Synopsis

The experiments were carried out to investigate the relationship between ion solubility and electric conductivity of the equilibrated suspension of soil and ca. 2.5% neutral diammonium phosphate solution. Since it was found that a high correlation exists between the amount of P_2O_5 or N (mg/100g soil) adsorbed and electric conductivity, the adsorption coefficients of phosphate and nitrogen were estimated for 37 soil samples. Measurements were estimated for solubility of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} ions for 37 samples. The results are summarized as follows:

- 1) Ionic strength, calculated from the activities of dissolved major ions in the bulk solution, correlates with the electric conductivity of the bulk solution with a high correlation coefficient ($\gamma = 0.890$).
- 2) The difference involved in the estimation of the adsorption coefficient from the electric conductivity data was 28.8% for phosphate and 15.3% for nitrogen.
- 3) The differences are mainly attributed to the presence of unbalanced phosphate ion species in the treated soil samples. The large difference for phosphate compared with that of nitrogen suggests that the method is not suitable for phosphate. No significant difference was observed for cations, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} , provided their concentrations are low.
- 4) Not only the major ions in the bulk solution, but also many other ions were dissolved through soil reaction. Especially, higher solubility of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ion in the bulk solution than that in the water extracted treatment of the same soil was recognized.
- 5) The solubility of Ca^{2+} in the bulk solution was less than that in water extraction of the same soil. However the variation of Ca^{2+} solubility was the lowest among the analysed cations in the bulk solution.

I 緒 言

過剰施肥の土壌におよぼす悪影響が営農上の長期的展望によるまでもなく随処に現われて、土壌にとって重大な危機をもたらすものであることは想像に難くない。

適切な施肥基準を決定する方法は与えられた立地条件における作物のレスポンスと肥料成分の土壌中

でのリアクションの両面からアプローチする必要がある。しかし現実には、とくに施設園芸、蔬菜類の露地栽培などで直接的な作物のレスポンスのみに偏重した肥培管理が経験的に繰返され、土壌にとって過剰施肥の傾向が益々助長される結果となっている。そして土壌の悪変化が収穫漸減傾向と相伴って各地で見聞せられるに至っている。

そこで土壌学的立場より適切な施肥に対する諸問題の中から、まず土壌による肥料成分の保持機能あるいは施肥基準の判断資料として評価されるべきリン酸および窒素の土壌による吸着の本質的な一面の解析とそれらの吸収係数測定法の簡易迅速化という問題を合わせとらえ、諸イオンの吸着、溶存状態とその外溶液の電気伝導性の関連を検討し、実際の施肥技術に対する合理的判断の一資料を提供したい。

土壌粒子に未吸着の残存イオン成分はその外液の電気伝導性に直接的に影響すると思われるが、この場合、外液中に溶存する諸主要イオンとイオン強度との相互の影響の問題、平衡状態における吸着イオン量と残存イオン強度の相関関係などから、外液の電気伝導度の測定でのリン酸および窒素吸収係数の予測性について議論するのが第一の目的である。

従来の迅速簡易なリン酸吸収係数測定法はモリブデン青の発色に依った、いわゆる吸収力の区分を大中小に3大別する方法で、その分析操作条件にもかなりの問題点がある。そこで第二に、本報で取扱った電気伝導度による予測値と実際の測定値の差異の原因について37種類の土壌を地域的に制約はあるが任意に資料対象として比較検討して、リン酸および窒素吸収係数の予測値の限界を明らかにせんとした。

近年、電気伝導度計の土壌溶液に対する使用はたとえば置換塩基の溶存性¹⁾、土壌中に集積する塩類濃度の指標²⁾などを対象として、その実用化が基礎および応用面に高く評価されるに至っている。そしてこの電気伝導度 (EC, Electoric Conductivity) の値は土壌の種々な状態の特性値として更に多方面への利用が示唆されることを本研究で考えてみたい。

第三に、約2.5%の中性リン酸二アンモニウムによる土壌のリン酸および窒素の吸収係数測定法(以下常法と呼ぶ)は過剰施肥の場合はもちろんのこと一般の施肥の場合においても、肥料無機成分そのものの土壌に対する諸反応の理解を対象とするものである。しかしこれらの反応を通じて加えた肥料成分以外のイオン成分の行動は無視するわけにはいかない。この問題も一般に施肥に対する土壌の直接的な影響と考えられ、原子吸光分析の採用で操作の連続化と微量検出の可能性が大きくなったため今後益々究明される点が多いと期待される。常法の主要イオン成分吸着平衡系における他種微量イオン成分の関係は各土壌固有な溶存状態が推測せられる。従来施肥による土壌の酸性化は植物生理的な要素と硫酸根、塩酸

根、硝酸根の起因による現象などをその主要な機作としたところのかなり長期の土壌反応と考えられておるが、土壌溶液中のイオン各成分の溶存平衡時における土壌塩基の溶出というかなり短期間の土壌反応も土壌の酸性化あるいは地力の衰退に影響する一因とみなされるのではなからうか。このような常法測定時の土壌コロイドからの塩基溶出が外液の電気伝導性にどのように影響をおよぼすかは土壌のリン酸、窒素吸収力の測定の簡易迅速化にとってもまた大きな問題である。

以上のような観点に立ってリン酸および窒素の土壌吸着平衡を溶液化学的に考察し、従来あまり問題視されなかった本平衡系における土壌塩基の溶出の実体を明らかにしようとした。さらに両イオン成分の共存系における土壌吸着力の測定法として電気伝導度の利用の可能性について合わせ議論し若干の知見を得たので報告する。

II 外液中における主要イオン成分の溶存性と その電気伝導度について

土壌と中性リン酸二アンモニウム溶液の吸着平衡系における外液の溶存主要イオン成分は $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 NH_4^+ であるが、これらの成分に対する各土壌の固有な吸着力と表裏をなす結果が現われている³⁾と解釈される。したがって外液の電気伝導性はそれぞれの土壌処理による吸着平衡を示す種々の特性値たとえばイオン強度、各イオンの活量、リン酸二アンモニウム溶液のリン酸およびアンモニヤ態窒素の減少から求めたそれぞれの吸着成分量すなわち吸収係数などどのような相互の状態にあるかを知るためのものである。

実験方法

1) 供試土壌 既報³⁾に使用した9種類である。そのうち5種類の火山灰土壌すなわち栃木県鹿沼土壌、鳥取県大山黒ボク、大分県臼杵黒オンチ、同赤オンチ、京都府夜久野黒ボクと4種類の鉍質酸性土壌、すなわち大阪府茨木春日丘大阪層群海成粘土層の上層土、同下層土、奈良県生駒花崗岩風化土壌および愛知県日進赤池第三紀残積土壌である。これらの土壌の一般理化学性は既報³⁾に詳示したので省略する。なおこれらの土壌は未耕地土壌で、施肥の影響はなく、さらに70メッシュ以下に篩別した風乾細土を供試した。

2) 土壌処理および分析操作 リン酸およびアンモ

ニウム成分の土壌による吸着処理は常法に準じた。ただし、保温処理条件はすべて25℃とした。本実験に使用した中性リン酸二アンモニウム原溶液は正しく2.5%を示していない。通常このリン酸二アンモニウム溶液は2.5%ではpH8.5~8.3を示すリン酸緩衝液であり、希薄なリン酸によるpH7.0への補正が必要である。よって、この調整した原液は1ℓ当たりリン酸については3100mgP₂O₅または220mmol、P、窒素については1090mgNH₄-Nまたは390mmolで、その電気伝導度は15.00mho·cm⁻¹を示しリンに対する窒素の原子比が1.765を持った中性リン酸アンモニウム原溶液ということになる。

土壌処理溶液は超遠心分離操作で行ない、そしてこの溶液中の主要成分すなわちリン酸、窒素、水素イオン(ガラス電極のpHメーターによる測定pH値から算出した。)でそれぞれ既報³⁾に準じて行

ない外液中の諸成分とした。外液の電気伝導度は東和電波製Model CM-1DBを使用して温度25℃で行なった。土壌による成分吸着処理および各成分分析はそれぞれ2連で行なった。

3) 諸イオン種の濃度および活量とイオン強度の計算 土壌による成分吸着平衡系のそれぞれの状態をリン酸およびアンモニウムの酸、塩基解離平衡系とみなし既報³⁾の方法と全く同一に各処理における主要成分すなわちリン酸についてはH₂PO₄⁻およびHPO₄²⁻、窒素についてはNH₄⁺を算出した。活量はこれらのイオンに対してDebye-Hückelの高次近似式による活量係数の算出より行なった。なお外液中に溶存する他種イオンはこれら3種の主要イオンの濃度に比較して極微量であったので成分吸着平衡系における外液のイオン強度の算出にはこれらを無視した。

Table 1. Contents of analysed component, pH and electric conductivity (E.C.) in the bulk solution which equilibrated with ca. 2.5% neutral diammonium phosphate and soil.

Soil Location	pH		P mmol·l ⁻¹		N mmol·l ⁻¹		E.C. μmho ×10 ⁻⁴ ·cm ⁻¹	
	Tochigi Kamuma	7.40	7.46	59.16	57.04	108.33	102.44	0.945
Tottori Daisen, Kuroboku	6.91	6.89	35.56	36.27	74.55	66.50	0.650	0.665
Oita Usuki, Akaonji	6.98	6.98	37.50	37.68	80.45	85.81	0.735	0.670
Oita Usuki, Kuroonji	7.55	7.57	71.83	75.35	175.37	183.42	1.400	1.395
Kyoto Yakuno, Kuroboku	6.63	6.62	73.94	72.77	124.42	118.53	0.895	0.865
Aichi Nissin, Akaike	6.92	6.92	193.66	193.66	355.57	357.18	2.350	2.220
Nara Ikoma	6.88	6.89	153.17	159.62	277.81	281.03	1.905	1.920
Osaka Kasugaoka,1	6.37	6.40	147.89	147.89	219.35	220.42	1.600	1.585
Osaka Kasugaoka,2	6.46	6.47	167.84	166.67	273.52	270.30	1.900	1.900
Original diammonium phosphate solution	7.00	7.00	221.83	219.19	386.68	392.58	2.445	2.445

Table 2. Value of the components relate to adsorpted phenomena.

Soil Location	Adsorptive Coefficient		Adsorpted % to added component		N/P Atomic ratio of adsorbed whol amount
	P ₂ O ₅ mg/100 soil	N mg/100g soil	P ₂ O ₅	N	
Tochigi Kanuma	2306.25	795.83	73.66	72.95	1.75
Tottori Daisen, Kuroboku	2621.25	839.43	83.72	77.29	1.72
Oita Usuki, Akaonji	2597.50	858.14	82.96	78.66	1.67
Oita Usuki, Kuroboku	2086.25	588.60	66.64	53.96	1.43
Kyoto Yakuno, Kuroboku	2089.59	750.78	66.75	68.82	1.82
Aichi Nissin, Akaike	381.25	93.05	12.18	8.53	1.24
Nara Ikoma	910.43	308.54	29.08	28.29	1.72
Osaka Kasugaoka,1	1031.26	475.22	32.94	43.56	2.33
Osaka Kasugaoka,2	756.26	329.56	24.42	30.21	2.21

実験結果および考察

各土壤における成分吸着平衡系での測定結果を溶存成分とそれぞれ外液の電気伝導度と対比しながら Table 1 に示した。本表には実験の精度の判断資料として同一処理を2連で行なった結果をそのまま示したが、これらの値はさらにそれぞれ2連の測定値の平均値を示している。これらの値のバラツキはいずれの処理区の諸測定値に対しても非常に小さく、均質な土壤資料に対してリン酸二アンモニウム原溶液の充分なpH補正とさらに厳密な成分分析管理とが行なわれるならば土壤による正確な成分吸着の量的関係が予測し得るものであろう。

まず成分吸着平衡状態における外液のpHは無機質火山灰土壤の鹿沼、大分赤オンチ土壤は原溶液のpH値を上回っているが、他の土壤処理区についてはすべて下回ったpH値を示している。最低値は春日丘下層土の6.4で最高値は大分赤オンチの7.5とかなり原溶液の緩衝性が優れた反応を推測することができる。

リン酸および窒素の溶存状態はFig. 1, Fig. 2にも両成分吸着量で示したごとく相関が高く成分吸着の相互の依存度が高いことを物語っている。両成分ともに火山灰質土壤で溶存量が少なく、鉍質酸性土壤で多い一般の結果とよく一致している。

電気伝導度は愛知土壤処理の約 $23000 \mu \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$ (23.0 m mho) から $6600 \mu \text{ mho}$ (6.6 m mho) $\cdot \text{cm}^{-1}$ の大山土壤までの値であるが、これらの値はリン酸、窒素の溶存量と密接な相関関係が存在する。このことは土壤によるリン酸およびアンモニウム両成分の吸着とその外溶液の電気伝導度とが密接な関連のもとにあることを示唆するものである。

Table 2 には原溶液と吸着平衡後との液中の両成分の差より求めた吸着量いわゆる養分吸収係数とそれらの値の反応前の両成分量に対する率すなわち吸収率および吸着両成分の相対的割合をリンに対する窒素の原子比で示したものを一覽した。両成分の各土壤に対する吸収係数は前表の成分溶存量と当然に表裏をなす関係であり、問題はそれらの溶存イオン種の質と量が吸着両成分にどのように反映しているかである。この点に関してはTable 3 に列挙した。両成分の原液中に実際にある作用量に対する吸収量の百分率は本表の前のカラムに列記した養分吸収係数とは次の点で多少異なると思われる。すなわちリン酸アンモニウム原溶液に含まれる両成分量はこれらの土壤による吸着現象に微妙に作用する³⁾ので、

原溶液の中性への補正操作の際の誤差が異種間土壤の吸収係数の比較は勿論のこと同種の土壤の吸収係数に対してもその再現性の低さに影響する。一定なリン酸およびアンモニウム量の原溶液の調製が理想であり、しかも両成分の土壤吸着現象を通じて同一な成分作用量が望まれるが、同時に両条件が満足されることはない。前者の条件がある有効範囲で適えられるならば、原溶液中の微小な誤差範囲内の成分量に対する吸着成分量の割合がより正しい相互の比較を可能としよう。リン酸および窒素の総吸着成分のN/P原子比は愛知土壤の1.72から春日丘上層土壤の2.33の範囲でそれらの値が分布するが、これは全くの定性的な意味しかない。すなわち土壤の持つ成分吸着基がイオン種別に関係なく全体として現われたそれぞれの土壤の特性値としてみられる。同時的の全塩分子吸着、両成分にとって個別な土壤吸着基とのイオン交換、特定化合物の沈殿生成などの問題に対しては意味を持たない数値である。

Table 3 は各処理における外液中の主要イオン種の濃度と活量のほかにこれらのイオン濃度から算出したイオン強度を合せ列記したものである。なおこれらの値は酸、塩基の解離平衡がこれらの成分の土壤による動的吸着平衡において成立すると仮定して求めたものである。

活量の概念は従来あまり知ることができなかった吸着成分の固相のポテンシャルに対する予測に有効な手段として大きな意味を持っている。もちろん活量は各イオン種にとって相互に影響し合っている存在し、しかもそれら自身のイオンの濃度の重要な関数である。したがって両成分の吸収係数の小さい土壤ほど大きな各イオンの活量を示した。これによるとリン酸イオンに対しては HPO_4^{2-} に依存した鹿沼と大分赤オンチ土壤の2無機質火山灰土壤で特異的に大きな値をもつものと、その他の土壤の場合には H_2PO_4^- イオンが大きく吸着反応に依存していると考えられる。ヒドロニウムイオンの活量をガラス電極法から求めた測定値で算出したが、これらは H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 NH_4^+ イオンに比べて約25万分の1から3百万分の1の分布を示している。したがって、これらの因子は酸、塩基の解離には重要なものであるが、イオンそれ自身のイオン強度におよぼす影響は有意な状態でない。むしろ主要イオンの分析誤差範囲内に入って当然この成分の吸着平衡を支配するイオン雰囲気に対してはそれら自身の存在量は無視される。

Table 3. Concentrations, activities and ionic strength in bulk solution which equilibrated with ca. 2.5% neutral diammonium phosphate and soil.

Soil Location	Ionconc. in bulk solution (mmol·l ⁻¹)			Ion activity in bulk solution (mmol·l ⁻¹)				
	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	H × 10 ⁻⁴	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	μ *
Tochigi Kanuma	10.9	47.2	103.8	3.73	8.2	14.1	73.5	0.1618
Tottori Daisen, Kuroboku	17.7	18.2	70.1	12.59	14.1	7.3	55.5	0.0789
Oita Usuki, Akaonji	16.1	21.5	82.7	10.47	12.6	7.9	62.2	0.0924
Oita Usuki, Kuroonji	9.7	63.9	175.8	2.76	7.0	16.4	118.3	0.2206
Kyoto Yakuno, Kuroboku	44.1	29.3	121.2	23.72	33.2	9.1	86.7	0.1412
Aichi Nissin, Akaike	65.9	127.8	354.7	12.02	44.3	23.8	212.9	0.4659
Nara Ikoma	59.2	97.2	278.2	13.03	40.8	20.2	173.9	0.3632
Osaka Kasugaoka,1	101.3	46.7	219.6	41.24	72.3	11.3	144.9	0.2538
Osaka Kasugaoka,2	105.0	62.3	271.5	34.28	73.5	13.8	173.6	0.3129
Original diammonium phosphate solution	63.9	156.6	387.5	10.00	42.4	27.3	227.1	0.5389

* Ionic strength in the bulk solution

これらの土壌処理におけるイオン強度の意味は溶存する主要イオンの静電的な性格付けが吸着体自体から溶存成分に影響される場合と成分吸着現象の結果的要素が強く現われて、溶存成分量が残存量的な性格として影響される場合とが考えられる。いずれにしても溶存するイオンに関与する固相の各ポテンシャルを暗示する活量から相互に算出された各イオンの濃度の関数として重要な意味をイオン強度は持っている。結果はリン酸およびアンモニウムの両成分吸収係数が最低な値を示した愛知土壌処理区で最高0.466のイオン強度を示し、それらの最高値を示した大山黒ボク土壌処理区で最低の0.079を示した。

要するに残存成分の量的な関与に加えて質的なイオン成分の荷電量がこのイオン強度に反映している。したがって成分吸着平衡系の外液の溶存イオン状態を示すイオン強度とその電気伝導度との相互の関係は前者を従属変数 y と後者を独立指定変数 x として最小自乗法による回帰直線を求めると(1)式が与えられた。なお電気伝導度 x の単位は $\mu \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$ の 10^{-4} 倍

$$y = 0.229x - 0.071 \quad r = 0.985 \quad \dots(1)$$

した値である。測定数は18であるので自由度は16となり1%水準で有意な相関である。主要イオン以外の微量イオンが電気伝導度に影響しない範囲のリン酸アンモニウム原液濃度を考慮すればこれらの測定値の相互関係はより密接な状態を示唆するものである。ただ吸着反応の進行が例えばCaドミナントな土壌での過程で行なわれるようなpHの高い、さらに多価電イオンの相対量が多い場合においては溶存成分

量と吸着成分量のパターンが異なると思われる。さらに土壌溶液中における諸成分の活量の関数であるイオン強度をその電気伝導性から予測して、このような成分吸着反応のみでなく他の溶液化学的な諸問題におけるアプローチにもこれらが将来大いに利用されるであろう。

溶存するイオン成分の荷電と濃度の存在状態が成分吸着現象に表裏をなすものであり、さらに外液の電気伝導性と密接な相関があったので両成分の吸収係数 y に対する電気伝導度 x の回帰と相関を求めると次式のようになる。(2)式についてはリン酸吸収係数、(3)式に

$$y = -1452.7x + 3558.1 \quad r = -0.945 \quad \dots(2)$$

$$y = -492.9x + 1215.9 \quad r = -0.985 \quad \dots(3)$$

について窒素吸収係数の関係を示した。なお電気伝導度 x の単位は $\times 10^{-4} \mu \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$ をとった。いずれの成分吸収係数に対しても非常に有意な負相関が得られ、外液の電気伝導度の測定によって高度な吸収係数の予測が本実験範囲内で考えられる。この場合、前述の外液の高いpHの問題と多価イオンの荷電をもった溶存成分の相対的な偏りの問題のほかに、正負イオン成分の溶存バランスの問題がある。本実験における外液中の主要イオン成分の荷電は当量的に計算して正に偏っており、土壌コロイド部位に残余の負荷電分布が予想される。これは吸着処理した土壌の水による易分散性から容易に類推することができる。よってコロイド粒子の懸濁液系に対する電気伝導は溶存イオン種以外による諸コロイドの荷電も影

響して問題であろう。

外液の電気伝導度に大きく影響する H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 NH_4^+ などのイオン活量とイオン強度の相互関係を回帰と相関によって表わすとそれぞれ次式のようになる。いずれも独立変数に(4)、(5)、(6)式共に

$$y = 115.8x + 7.22 \quad r = 0.581 \quad \dots(4)$$

$$y = 39.4x + 4.66 \quad r = 0.906 \quad \dots(5)$$

$$y = 427.9x + 23.49 \quad r = 0.984 \quad \dots(6)$$

イオン強度 x とおき(4)式で H_2PO_4^- の活量との関係を示し、(5)式で HPO_4^{2-} の活量との関係について、(6)式では NH_4^+ の活量との関係を示した。イオン強度に最も大きい影響をおよぼすイオン活量は NH_4^+ であり、続いて HPO_4^{2-} であり、最も影響の少ないものが H_2PO_4^- であるという結果である。リン酸イオン種については負荷電の大きい HPO_4^{2-} がイオン強度に対してそのイオンの溶存濃度の4倍の大きさで影響することからこのような実験条件下ではイオン荷電の絶対値の大きさが重要な意味をもっている。一方 NH_4^+ についてはTable 3の結果と合わせ考えると本実験の NH_4^+ イオン溶存状態では当然その荷電よりむしろ溶存量が強くイオン強度に影響していると理解される。

リン酸およびアンモニウムイオンの土壤吸着現象を通じて支配的なそれらの情報手段と考えられる活量の概念の適用が最もありのままの状態を知る一つの方法と思われる。このようなわけで、個々のイオン活量が溶液全体のイオン強度に寄与する関係を取り上げた。しかし、両成分のいろいろな吸着体の影響が外液中のイオン成分溶存平衡系に強く現われている場合に、吸着成分の量的な関数としての外液のイオン強度の関与が一見小さいように思われるが実際には(2)、(3)式にみられたように高い相関が推定される。もちろん、(4)、(5)、(6)式にみられるように各イオンがそれぞれイオン強度に影響して、さらに電気伝導度はイオン強度と密接な相関をもち、その電気伝導性が両成分の吸着体の量的な関係に高度な有意性が存在したわけである。したがって、外液の電気伝導度の測定によっていろいろな土壤に対するリン酸および窒素の吸収係数の高度な予測の可能性があると思われる。

Ⅲ 多数の土壤例による外液の電気伝導度から求めた養分吸収係数の適用性について

前節において、養分吸収係数の電気伝導度による予測性を少数の土壤例によって行なったが、さらによ

り客観的な妥当性を得るため本実験を行なった。

また、外液の電気伝導度と吸着成分の量的関係は次のような場合にかんがりの問題が考えられた。すなわち外液のイオン強度に対して各溶存イオンの荷電の影響がそれらの濃度の影響を上回った溶存性を示した場合である。前節の土壤例では最もその危険性のある HPO_4^{2-} イオンについてすらあまり問題が認められなかったが、さらに多数の土壤例に対してこの問題についても検討する。

実験方法

1) 供試土壤 大阪府の16地点、奈良県10地点、京都府4地点、三重県2地点、島根、鳥取、福井、山梨、栃木の各県からそれぞれ1地点ずつ合計37地点から採取した資料について風乾し、70メッシュ細土を実験に供試した。それらの採取地点と若干の性質をTable 4の左半分のカラムに示した。

2) 実験操作 前節と同じ方法によった。ただし処理リン酸アンモニウム原液の諸イオンの濃度は H_2PO_4^- : 60.6, HPO_4^{2-} : 151.1, NH_4^+ : 382.2の各 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ で、その電気伝導度は $15.100 \text{mmho} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $\text{pH} = 7.01$ のものを使用した。また各イオンの活量計算も前報³⁾と同一であるので省略する。

3) 諸成分の分析法 前節と同一の方法によって分離した処理土壤懸濁液の外液中の成分、リン酸およびアンモニア態窒素、あるいは pH 、電気伝導度(EC)などの測定法も前節と同様であった。各土壤の成分吸着処理および各成分の測定操作はそれぞれ2連で行ない、それらの平均値を結果として示した。

実験結果および考察

Table 4の右半分のカラムに各土壤に対するリン酸二アンモニウム処理溶液の pH 、リンおよびアンモニア態窒素の濃度とそれらの外液の電気伝導度の測定結果について一覽した。処理液中に残存成分として形式的に示されたリンと窒素の量は互に正の相関を示し、さらにこれらの成分のイオン種による溶存量との比較を個々にするまでもなく、電気伝導度に対してそれらの成分測定値はかなりの密接な関係が予想される。このリン酸アンモニウム溶液による処理外液の電気伝導度は土壤と容積比を同一にした水のみによる処理外液の電気伝導との間に一定の関係を認めることができない。すなわち元来土壤中の可溶性成分の質および量の水に対する溶存関係がこのような条件下のもとで、リン酸アンモニウム吸着反応の溶存性においても同様に密接な関係が相互に存

在しないと思われる。

リン酸アンモニウム処理外液のpHは中性以上の反応を示す区はわずか6点のみで他はごくわずかではあるが酸性側に偏った値であった。したがって溶存リン酸の平衡はリン酸2水素イオンの優位性が伺われる。窒素については分子状の NH_3 はこの領域についてはほとんど問題でなく、本表に示された値がかなり直接的に外液の電気伝導度に NH_4^+ イオンとして影響しているであろう。

しかしこれらの土壤処理液中の両成分はリン酸、アンモニウムの解離平衡に規制せられ、それらの電気伝導度に直接的に関与するのは解離平衡の結果が発現している各イオンの活量であるのでTable5に前表をもとにして算出した主要イオンの活量、ヒドロニウムイオンの活量、主要イオンからなるイオン強度をリン酸および窒素の吸収係数と対照しながら列挙した。さらに本表にはリン酸および窒素の吸収係数とそれらの処理の外液の電気伝導度の相互関係から求めた回帰によって推定したそれぞれの成分の吸収係数を実測値に対する推測値として対比させた。

土壤による成分の吸着反応を基本的に示す特徴はまず外液のpHであるが、しかしTable5に示したヒドロニウムイオンの活量はその電気伝導度に直接に影響するイオン強度にはいずれも量的に問題にならない微小な溶存状態である。したがってこれらの値の持つ重要性は各土壤の固有な成分吸着反応を通じての緩衝性と酸、塩基の解離のパラメーターとしてである。これらのことは少数の土壤例による反応pHに関する結果の普遍性を示すものとみることができ

る。成分の吸着平衡系で溶存した主要イオンの各活量値は基本的には前節の少数の土壤例による傾向から逸脱したものではなく、両成分の吸着体の各内容を間接的に反映したものと考えられる。ヒドロニウムイオンの活量の特性が当然にリン酸、アンモニウムイオンの解離の進行に影響するが、さらに結果的な要素が強く現われたいわゆるリン酸、アンモニウム両イオン成分のコロイド次元での諸吸着座の近辺および吸着体からの影響の結果も示していると思われる。リン酸イオンは解離の進行の前期段階を示す結果のものが鹿沼土壤以外の処理区にみられ、 H_2PO_4^- の関与が吸着現象に優性とみられる。多価イオン種のイオン強度におよぼす影響は当該イオン価の絶対値の2乗に関係するので、たとえば Al^{3+} ならばその実在濃

度の9倍、 HPO_4^{2-} ならばその実在濃度の4倍のごとく、本平衡系における HPO_4^{2-} の電気伝導度に与える影響は大きいと予想される。なお実在濃度とは活量を活量係数で除した値であり、外液中に溶存する諸イオンから規制を受けた活量と区別される。本実験の多数の土壤例の場合においても鉄、アルミニウムイオンの溶存性は無視されるほど微量であり、さらに主要イオンである HPO_4^{2-} イオンも全体のイオン強度の中で占める割合が大きく現われる場合は鹿沼土壤の処理区のみで、ほかの土壤処理では荷電の影響が電気伝導度に強く現われるほどにそれらのイオン量は存在しない。しかし HPO_4^{2-} イオン活量の電気伝導度に対する関与はこれらの多くの土壤に対する結果からも同一でなく、外液のpHの増加につれ荷電の効果が強く現われている。このようにリン酸イオンの外液中における溶存性はそれらのイオン成分の吸着量に直接的に関係するものでなく、それらの荷電のバランスも成分吸着現象に対して重要な意味をもっている。この点に関して、外液の電気伝導度による養分吸収係数の予測性に対して誤差が生ずる一つの原因とも考えられる。

窒素についてはその外液中における溶存形態が NH_4^+ イオンにほぼ統一せられるので、リン酸のようにそれらの荷電のバランスを考慮する必要はない。さらに NH_4^+ イオンの量的な溶存性と吸着性の関係が密接な状態と思われ、イオン強度への関与はいずれの処理区に対しても主要イオン中最大の影響をおよぼしている結果である。このことは窒素吸収係数の電気伝導度による予測法に対してかなり評価し得る点であろう。主要イオンの外液中に溶存する正負荷電のバランスの問題は NH_4^+ イオンに起因する正荷電が優位な状態で存在する。したがって、当量的に負荷電の不足分を何によって補うかの問題は成分吸着系全体における電気的中性則の原理上からも興味ある点である。これらの反応領域内でほかに土壤より溶出する成分としてケイ素があるが、ELGAWHARYら^{4),5)}によればケイ素の溶存形態は $\text{Si}(\text{OH})_4$ として非荷電で無定形物質であると推定している。したがってケイ素のイオン種にその負荷電不足分を充当することはできない。むしろ吸着平衡系全体として考慮した場合にはコロイド部分の負荷電が重要な意味をもつと思われる。

イオン強度は土壤番号34の0.0947の最低値から最高値0.4724(土壤番号25)までの範囲にあり、いず

Table 4. Some properties of used soil and solubility in the bulk solution which equilibrated with ca.25% neutral diammonium phosphate and soil.

Soil No.	Location and nature*	M	pH** (H ₂ O)	pH** (KCl)	E.C*** (H ₂ O)	ca. 2.5% neutral diammonium phosphate treatment			
						pH	N mmol·l ⁻¹	P mmol·l ⁻¹	E.C. in bulk Solution ****
1.	OSAKA HIGASHIOSAKA KASATO	M	4.46	4.69	0.178	6.77	181.3	283.9	13.100
2.	OSAKA SAKAI KITANODA	U	5.80	4.81	0.103	6.87	181.0	300.9	13.025
3.	OSAKA KOJINYAMA	M	5.07	4.10	0.067	6.80	170.6	235.8	11.250
4.	OSAKA TYAUSUYAMA	M	4.10	4.34	0.227	6.31	191.9	277.9	14.425
5.	OSAKA ITAMI	U	6.91	4.83	0.098	6.93	184.7	293.5	13.975
6.	OSAKA ASAHIKU	U	5.14	4.17	0.268	6.98	198.3	307.2	14.750
7.	OSAKA KASUGAOKA	M	3.21	4.71	3.005	5.76	154.9	233.2	12.350
8.	OSAKA BANPAKU	M	4.70	5.10	0.342	6.44	171.9	187.5	10.500
9.	OSAKA KASHIWARA	U	7.47	4.74	0.228	6.96	187.9	328.9	16.250
10.	OSAKA HIRAOKA NUKATA	P	5.47	4.69	0.183	6.80	165.3	229.4	11.800
11.	OSAKA KASHIWARA DOSHIMA	P	7.46	4.69	0.286	6.92	191.5	323.1	14.300
12.	OSAKA HIGASHIOSAKA MIKURIYA	U	6.51	4.89	0.075	6.90	189.7	305.7	14.975
13.	OSAKA HIGASHIOSAKA KAMIKOSAKA	P	6.65	4.76	0.207	7.00	202.5	313.6	14.950
14.	OSAKA HIGASHIOSAKA SANKA	P	5.69	4.10	0.083	6.89	194.1	297.1	14.200
15.	OSAKA HIGASHIOSAKA KOWAKAE	U	6.54	4.16	0.162	6.95	201.2	320.0	15.200
16.	OSAKA HIGASHIOSAKA NAGASE	U	7.38	4.05	0.164	7.05	183.5	320.9	15.050
17.	NARA SAKURAI	U	6.47	4.34	0.106	6.81	193.7	327.2	16.300
18.	NARA OOIZUMI	U	7.57	4.81	0.215	6.83	206.0	291.8	14.450
19.	NARA SAKURAI ANASHI	U	6.71	4.43	0.113	6.88	201.2	321.0	14.175
20.	NARA SAKURAI DAIZU	U	6.71	4.81	0.083	6.79	209.1	328.2	13.825
21.	NARA MUROO	M	5.71	5.24	0.060	6.94	186.2	305.7	12.300
22.	NARA KORYO	U	7.15	4.95	0.261	6.95	177.0	279.1	12.850
23.	NARA NISHIYOSHINO	M	6.12	3.60	0.071	6.79	185.3	300.9	12.900
24.	NARA HASE	M	6.47	4.12	0.068	6.57	168.6	224.8	12.550
25.	NARA YAMATO YAMAIZUMI	U	8.22	4.35	1.148	7.05	205.4	294.7	14.950
26.	NARA IKOMA	M	4.95	4.82	0.079	6.66	195.0	201.4	12.350
27.	KYOTO YAKUNO	M	4.42	4.08	0.176	6.63	97.0	122.5	6.805
28.	KYOTO KITAKU UMEKI	U	7.00	4.09	0.326	7.14	169.8	275.1	13.450
29.	KYOTO NAGAOKA INOUCHI	U	4.30	6.27	0.142	6.45	169.4	233.2	11.425
30.	KYOTO NAGAOKAKYURYO	U	4.00	6.56	0.283	6.85	193.4	326.3	15.100
31.	MIE MATSUZAKA	P	6.75	—	0.345	6.84	177.2	272.4	11.800
32.	MIE NABARI	U	5.64	4.10	0.093	6.78	187.6	275.5	14.075
33.	SHIMANE OKINOSHIMA KUNIGA	M	4.43	5.80	0.338	6.59	178.1	265.3	11.450
34.	YAMANASHI YATSUGATAKE	M	4.61	4.84	0.091	6.92	50.6	57.4	4.135
35.	TOTTORI DAISEN	M	4.78	4.23	0.070	6.61	78.8	82.3	2.660
36.	TOCHIGI KANUMA	M	5.06	4.43	0.058	7.35	56.3	127.0	7.147
37.	HUKUI MARUOKA	P	5.12	4.81	0.150	6.85	202.3	285.6	12.750

* : U : Upland or field soil, P : Paddy soil, M : Mountain or uncultivated soil.

** : Soil Solution ratio = 1 : 2.

*** : E.C. in H₂O extrated treatment**** : mmho·cm⁻¹

Table 5. Value of ionic activities and ionic strength of the bulk solution and partial adsorptive coefficient relation to estimated coefficient derived from electronic conductivity.

Soil No. and Location	Activities in bulk solution (mmol·l ⁻¹)					Practical adsorptive coefficient*		Estimated adsorptive coefficient*	
	H ⁺ ×10 ⁻⁴	H ₂ PO ₄ ⁺	HPO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ionic Strength	P ₂ O ₅	N	P ₂ O ₅	N
1. O. KASATO	1.700	20.6	54.2	174.9	0.3853	431.3	281.3	458.1	305.1
2. O. KITANODA	1.350	22.2	46.3	183.4	0.4098	436.3	233.7	458.2	305.1
3. O. KOJINYAMA	1.586	20.6	50.5	147.5	0.3492	584.4	415.9	762.8	412.4
4. O. TYAUSUYAMA	4.901	12.4	94.2	178.2	0.3020	281.3	298.0	234.7	226.4
5. O. ITAMI	1.176	23.6	442.9	178.0	0.4205	383.8	290.5	290.8	246.2
6. O. ASAHIKU	1.048	25.6	41.5	183.7	0.4569	1190.6	216.3	184.9	208.9
7. O. KASUGAOKA	17.388	3.8	101.2	157.3	0.2159	806.9	423.3	1084.9	525.8
8. O. BANPAKU	3.634	14.1	79.4	122.3	0.2693	565.6	551.2	942.5	475.7
9. O. KASHIWARA	1.123	23.9	41.5	197.3	0.4472	337.5	155.4	-	113.8
10. O. NUKATA	1.586	20.1	49.4	144.2	0.3381	659.4	434.0	696.8	385.6
11. O. DOSHIMA	1.203	23.8	44.3	194.2	0.4452	287.8	171.4	266.9	237.8
12. O. MIKURIYA	1.260	23.5	45.7	184.8	0.4300	313.1	220.3	111.5	183.0
13. O. KAMIKOSAKA	1.001	26.2	40.6	186.6	0.4702	174.4	198.2	139.1	192.8
14. O. SANKA	1.289	23.8	47.5	179.6	0.4307	260.6	244.4	24.8.8	231.4
15. O. KOWAKAE	1.123	25.3	43.9	191.0	0.4636	198.8	180.2	87.4	174.5
16. O. NAGASE	0.892	24.9	34.5	192.3	0.4499	400.6	177.5	113.9	183.9
17. N. SAKURAI	1.550	22.1	553.0	200.1	0.4033	256.3	160.1	-	103.2
18. N. OOIZUMI	1.480	23.9	54.7	178.4	0.4036	221.9	259.2	228.1	224.1
19. N. ANASHI	1.320	24.1	49.2	192.5	0.4525	150.3	177.5	258.5	234.8
20. N. DAIZU	1.623	23.1	58.0	197.0	0.4524	128.3	157.4	314.4	254.5
21. N. MUROO	1.149	23.8	42.3	185.0	0.4307	362.5	220.3	577.7	347.2
22. N. KORYO	1.123	23.2	40.4	170.4	0.4038	493.1	294.7	516.4	325.6
23. N. NISHIYOSHINO	1.623	21.2	53.2	184.0	0.4033	375.0	233.7	474.5	310.9
24. N. HASE	2.694	16.2	67.5	143.8	0.3051	162.5	446.7	535.2	332.2
25. N. YAMAIZUMI	0.892	27.4	37.9	175.1	0.4724	194.4	251.1	303.9	250.8
26. N. IKOMA	2.190	20.3	68.9	126.6	0.3413	237.5	512.3	572.2	345.3
27. K. YAKUNO	2.346	11.6	42.0	85.2	0.1703	1628.3	724.3	1560.8	693.4
28. K. UMEKI	0.725	25.1	28.2	166.8	0.4139	595.0	306.1	422.7	292.6
29. K. INOUCHI	3.551	13.9	76.2	150.2	0.2924	601.3	423.3	745.3	406.2
30. K. NAGAOKA-KYURYO	1.414	22.8	49.9	196.7	0.4386	260.6	162.7	126.1	188.2
31. M. MATSUZAKA	1.447	21.5	48.3	167.8	0.3842	490.6	313.4	715.1	395.6
32. M. NABARI	1.661	21.4	55.1	169.3	0.3917	342.5	304.7	272.5	239.7
33. S. KUNIGA	2.573	16.7	66.6	167.1	0.3365	534.4	333.5	775.2	416.8
34. Y. YATSUGATAKE	1.203	9.8	18.2	142.9	0.0947	2288.3	915.5	2013.6	852.9
35. T. DAISEN	2.457	9.3	37.0	59.0	0.257	2620.0	905.0	2268.4	942.6
36. T. KANUMA	0.447	13.0	9.0	88.4	0.1571	1707.1	720.6	1480.0	665.0
37. H. MARUOKA	1.414	24.0	52.5	172.7	0.4305	133.1	276.6	514.5	325.0

* P₂O₅ (or N) mg/100g soil

れも原液のイオン強度0.5235より低い値である。このことは主要イオン種より求めたイオン強度が吸着成分の量的関係の指標たり得ることの一つの根拠である。前節で得た(2), (3)式のように、イオン強度と両成分の吸収係数との高い負相関が多数の土壌例の本実験においても認められる。

つぎに両成分の残存量から実測によって得た養分吸収係数に対応して Fig.1, Fig.2 より算出した回帰直線(7)式, (8)式でそれぞれリン酸および窒素の吸

$$y = -175.2x + 2722.1 \quad r = -0.933 \cdots (7)$$

$$y = -61.7x + 1102.4 \quad r = -0.946 \cdots (8)$$

収係数を求め、これらを電気伝導度による養分吸収係数の予測値として Table5 に一覧した。なお Fig.1 および Fig. 2 の横軸にとった電気伝導度 x の単位は $\text{mmho} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、縦軸にリン酸および窒素の吸収係数をとった。いずれも 1%水準で非常に有意な相関を認める結果である。

リン酸吸収係数の予測値が実測値を上回る処理区が 18 例、下回るもの 19 例という状態である。そして実測値に対する予測値の総平均差異は $\pm 28.8\%$ という結果を得た。窒素の吸収係数については、予測値が実測値を上回る例が 15 処理区で、下回る処理区が 22 例という状態であった。そして実測値に対する予測値の総平均差異は $\pm 15.3\%$ である。このようにリン酸吸収係数の予測値に対する差異は窒素のそれを 13%ほど大きく現われているが、これは前述のリン酸イオン種の荷電の効果のほかに実測値のリン酸定量法が $\text{NH}_4\text{-N}$ に比べて不安定なことも原因している。

この点についてさらに Fig. 1, Fig. 2 で考察してみると、リン酸アンモニウムの原溶液の電気伝導度 $15.093 \text{mmho} \cdot \text{cm}^{-1}$ を越える値を示した土壌番号 9, 17 の 2 処理区がありさらにリン酸アンモニウム原液の電気伝導度近辺を示す土壌番号 4, 6, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 30, 32 の 12 処理区についても単位電気伝導度 $1 \text{mmho} \cdot \text{cm}^{-1}$ あたりの吸収係数値が (7), (8) 式からリン酸について 175.2 窒素について 61.7 という値および原溶液とそれら土壌処理区の電気伝導度の差から判断して処理外液の電気伝導度が高く現われる現象に多少の原因があるように思われる。これは外液の電気伝導度がリン酸およびアンモニウムイオン以外に起因する場合を想定することができる。土壌番号 17 の処理区についてこの原因による推定差異を出すと 6.0% となりリン酸および窒素の吸収係数にしてそれぞれ 15.9 および 9.6 となる。

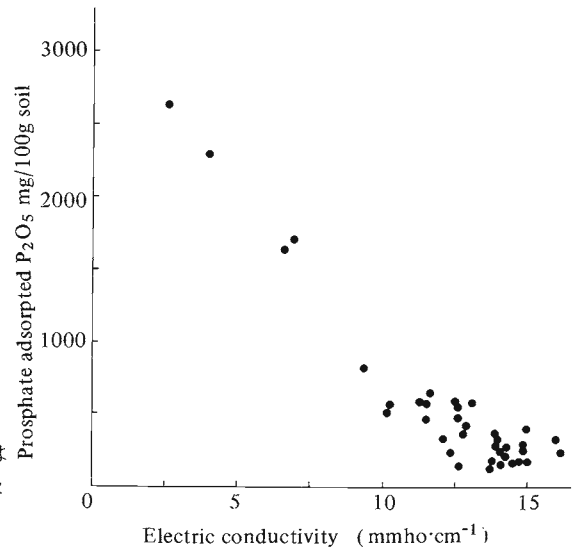


Fig.1. The correlation between phosphate adsorption and electric conductivity of bulk solution which equilibrated with ca.2.5% neutral diammonium phosphate (method of phosphate or ammonium adsorptive coefficient analysis) and soils (to 37 soils).

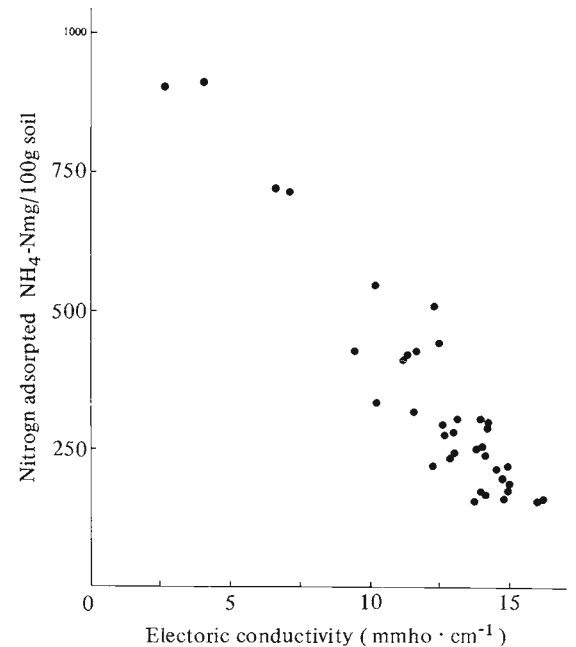


Fig.2. The correlation between Nitrogen adsorption and electric conductivity of bulk solution which equilibrated with ca. 2.5% neutral diammonium phosphate and soil.

これらの現象はリン酸および窒素の吸収係数の共に小さい値をもつ土壤処理区に対してだけでなく土壤中の易交換性塩基の含量によって大きく左右される問題である。これらの土壤に対するリン酸アンモニウム処理における交換塩基の問題については次節で取り上げる。リン酸アンモニウム溶液による土壤の成分吸着平衡系におけるイオン成分の溶存性は以上で考察した問題を含みながらもかなりの精度で外液の電気伝導度によって推測できる可能性を示したが、外液の電氣的な特性値がイオン零位気の総体的意味をもつイオン強度におよぼす影響をそれらの相関で示すならばFig. 3の通りである。すなわちイオン強度 y は電気伝導度 x (単位 $\text{mmho} \cdot \text{cm}^{-1}$) に対して(9)式の回帰と相関係数を得た。元来イオンの反応を議論する場合にはその溶液の電気伝導度が重要な意義を持ち⁶⁾、本実験においてもこのような有意な相関が得られた。これらの成分の土壤による吸着平衡系を取り巻くイオンの存在状態は従来の資料に基づいて算出した値であって、実際の状態はこの外液の電気伝導度という物理特性によった場合がより真の状態を理解できるとも考えられる。すなわち本実験で現わした活量の関係としてのイオン強度は主要イオンである H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 NH_4^+ を仮定して算出した値であり、成分吸着系全体を想定するならば電気伝導度に影響をおよぼす他のイオン種あるいは微小な土壤コロイド自体の存在をも対象としたこの物理特性値は今後の土壤溶液化学の分野に広く取り入れられるものとなろう。

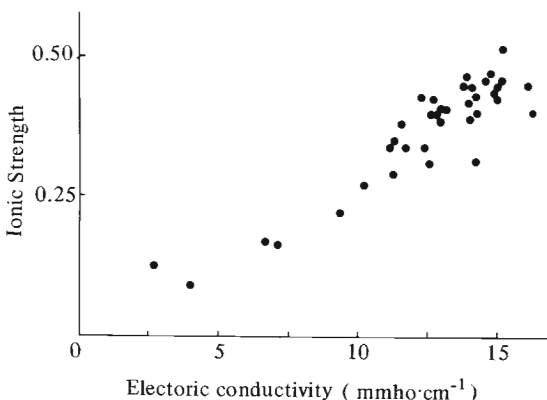


Fig. 3. The correlation between ionic strength in bulk solution which equilibrated with ca.2.5% neutral diammonium phosphate in soil suspension and its electric conductivity.

IV リン酸アンモニウム溶液の土壤処理に伴う微量土壤塩基の溶存性について

低い養分吸収係数をもつ土壤処理区で主要イオンと考えられる H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 NH_4^+ 以外の土壤中の塩基が溶存して電気伝導度に影響をおよぼすことが前節で明らかとなった。この現象は養分吸収係数の小さい土壤だけでなく一般の土壤にも起こるイオン交換反応として理解できる。そこで、リン酸アンモニウム溶液による養分吸収係数測定時の外液中に溶存する塩基の種類と量的な問題点を明らかにしようとしたものが本節である。

一般に強酸の塩である、たとえば硫酸や塩安肥料の施肥は土壤に対して塩基の可溶化が植物生理的な起因による土壤の酸性化の問題に結びつけて考えられているが、土壤コロイドのイオン吸着あるいはイオン交換平衡系を取り巻く反応のパターンは“ratio law”を始めとして⁷⁾物理化学的概念に基づく多くの数式⁸⁾により大まかではあるが一定の規則性がある⁹⁾といわれている。したがってリン酸アンモニウムのような弱酸の塩に対しても土壤塩基の可溶化が問題とされよう。また施肥による局部的な土壤反応を類推するための一資料となると考え、得られた結果を報告する。

実験方法

前節で行なった実験をそのまま受けついで外液中に溶存する塩基を原子吸光法によって定量した。したがって土壤処理までの操作は前節と同一で近畿地方を中心に採取した37地点の土壤を供試した。

測定した塩基の種類はNa, K, Mg, Caの4種である。なおCa, Mgの原子吸光法は高濃度のリン酸イオンの共存のため吸収強度が低下するといわれるので、この干渉現象の隠蔽剤として一定量のSrを添加して¹⁰⁾吸光感度を高めて測定した。

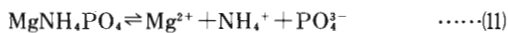
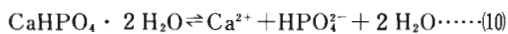
なおリン酸アンモニウム溶液処理に対比するため各土壤を水で懸濁させ溶出する塩基の量をリン酸アンモニウム溶液処理と同様にして測定した。土壤と水の割合、反応時間、温度、濾過法、原子吸光法による測定条件、測定個数などはリン酸アンモニウム処理の場合と同一に行なった。

実験結果および考察

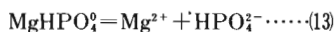
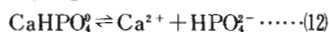
リン酸アンモニウム溶液および水による成分吸着平衡あるいは水浸出の状態の外液中に含まれる Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} イオンの溶存量を示すとFig. 4の通りである。

リン酸アンモニウム処理の場合が水浸出処理区より Na^+ , K^+ , Mg^{2+} イオンについてほとんど多量のイオン溶存性を示しているが, Ca^{2+} イオンについては逆に水浸出処理の場合がおおむね多くその溶存性を示した。これは Ca^{2+} イオンの不溶化現象がリン酸アンモニウム処理によって土壤コロイド系で起こり, 塩基性リン酸カルシウムの沈殿を主体とする溶解度に支配されると考えられる。この場合, Ca^{2+} イオンの溶存性が土壤番号35を除いて上限の20ppm以下にそれらの値が分布する特徴があり, それらの塩の生成の根拠と思われる。さらにCaの溶存のパラツキは CaHPO_4^{\ominus} のion pairの生成¹¹⁾によっても規制を受けると思われるので特に HPO_4^{\ominus} イオンの活量が Ca^{2+} イオンの溶存性に重要な意味をもっている。

Ca^{2+} イオンの溶存性に対して Mg^{2+} イオンは逆に水浸出処理が低い値でほとんど20ppm以下の状態である。イオンポテンシャル¹²⁾では Mg^{2+} イオンが Ca^{2+} イオンより大きい値であるので塩基性リン酸マグネシウムの沈殿生成ではむしろ優位な条件であると思われる。しかし結果は逆であり, これもやはり Ca^{2+} イオンの場合と同様にイオン会合による溶存性の規制を適用することで説明されよう。また Mg^{2+} イオンの溶存性が Ca^{2+} イオンの場合よりおおむね大きい値を示すのはイオン会合の生成定数の違いとみることが出来る。たとえば(10), (11)式の反応式で表わされる難



溶性リン酸塩の外液中の成分溶存性を pK_{SP} で示すならば, (10)式は6.56, (11)式は12.6で沈殿生成による Ca^{2+} , Mg^{2+} イオンの溶存性の議論は前述した通りであ



る。さらに(12), (13)式においてADAMS¹³⁾のion pairの生成反応あるいはLARSEN¹⁴⁾のいう“metal phosphate complexes”生成反応のion pair association constantあるいは生成定数を pK_{IP} で示すと(12)式で1.5~2.7, (13)式で1.88~2.5の範囲¹⁴⁾であるので本実験結果もこれらの pK 値で説明できよう。もちろん反応系内のイオン強度によってこれらの pK 値にも変化があり, これに対応して本結果のリン酸アンモニウム処理区と水浸出処理区の Ca^{2+} , Mg^{2+} イオンの溶存性の変化が伴ったと思われる。しかし Ca^{2+} , Mg^{2+} イオンなどの溶存性の規制条件は沈殿生成, イオン会合だけでなく, さらに同時に他の陽イオンとの共存

系における土壤コロイド次元でのイオン交換反応に伴う諸法則たとえば“ratio law”¹⁵⁾も満足するものであるから, それぞれの土壤に特異的な状態を示すと思われる。

K^+ イオンは4種の塩基の中で高濃度部分の分布が大きいオーダーを示している。リン酸アンモニウム処理の場合の K^+ イオンの溶存性は大半が20ppm以上であって, 他の塩基と比較して高い点が異なっている。しかし水溶性 K^+ イオンの溶存性は4種(塩基)の中で最もパラツキの少ないことが認められる。

Na^+ イオンは両者の溶存処理条件において各土壤間の違いが最も多く, 溶存状態の類似性を認めるのに困難なイオン種である。土壤番号2, 4, 7など14種の土壤処理区にリン酸アンモニウム処理区の溶存性が水浸出区より劣った状態を示している。しかしこのような場合は比較的に Na^+ イオン濃度の低いことが両者の処理条件に対して特徴的に認められる。

これら塩基の溶存性に施肥の影響があるかどうかを耕地と未耕地の差で比較すると, 高濃度の溶存性を示す区には直接的な効果がよく現われている。たとえば20ppm以上の Ca^{2+} イオンの水浸出による溶存性を示す区は畑地および水田土壤以外にない。またリン酸アンモニウム処理において50ppm以上の K^+ イオン溶存性を示す場合は土壤番号2, 10などの11処理区の畑, 水田土壤におよんでいる。しかし Mg^{2+} イオンの溶存性は施肥の直接的影響が現われ難い結果と思われ, リン酸アンモニウム処理区についての10ppm以上の値を示すものは未耕地土壤の土壤番号7, 8, 24など6処理区におよんでいる。 Na^+ イオンの溶存性は Mg^{2+} イオンの場合と類似しており土壤母材の因子がおもに影響しているように思われる。つぎに塩基の低い溶存性を示す場合は必ずしも未耕地土壤の処理区で現われるとは限らない。すなわち耕地土の施肥の影響が直接に残存肥料成分として土壤中に存在し, その溶存性がこのような実験結果に現われる場合と溶存塩基類を直接含有しない肥料成分が耕地土壤中中で反応し, その結果が塩基の溶存性に現われる場合の二通りの可能性が考えられる。後者の例はリン酸アンモニウム処理区の K^+ イオンの40ppm以下の値を示す土壤番号9, 11, 14などの7耕地土壤の場合である。もちろん, このような土壤でも母材的にその塩基量の微小な場合で, しかも水浸出処理区の極端に低い溶存性をもつ場合には上述の傾向とまた違った状態も考えられる。

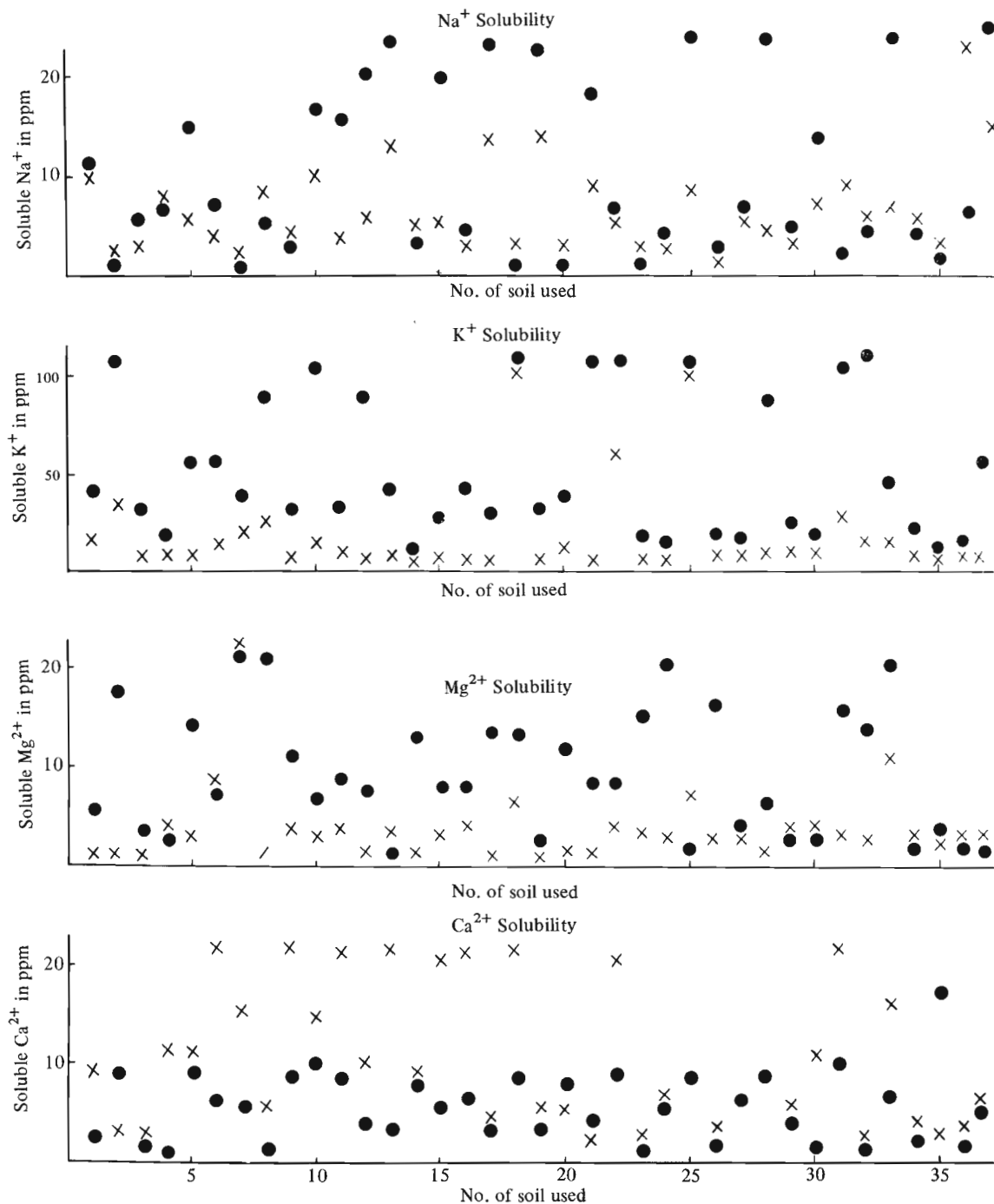


Fig.4. Concentration of some cations in water extracted treatment of soil and in the bulk solution which equilibrated with ca.2.5% neutral diammonium phosphate and soil used.

x : water extracted treatment • : diammonium phosphate equilibrated treatment

以上の塩基の溶存性の状態を当量の関係で示したのがTable 6である。本実験で測定した塩基の含量から、リン酸アンモニウム処理が水浸出処理より大きな値を示すものに25例の土壤処理区が該当し、逆に小さい値を示すものに11処理区、等しいもの1区という結果である。しかし水浸出処理の塩基溶存当量がリン酸アンモニウム処理のそれより優る場合でも個々の溶存イオンについてみるとおおむね Ca^{2+} イオンがその原因となり、他のイオンは水浸出処理の値が劣っている場合が多い。これらの結果より、リン酸アンモニウム処理の土壤に対する影響はカルシウム以外の塩基を可溶化する傾向があり、特にその傾向の強いものにカリウム、マグネシウムがある。しかし溶存リン酸量が少ない火山灰土壤のたとえば土壤番号35の場合のように Ca^{2+} イオンの溶存性がリン酸アンモニウム処理によって水浸出の場合より高い例もあることから、主要なイオン種として溶存する共存イオンが Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- などを考慮した場合はさらにこの傾向を助長する土壤の種類が増すものと思われる。土壤番号7の Mg^{2+} イオンに特異的に高い値が得られているが原因は不明である。また土壤番号25の K^+ イオンの値がかなり高いのはカリ肥料の施用による効果と思われる。

V 総合論議

土壤の立場から施肥の合理性を追求することはエダホロジーにとって最も重要なことである。しかし、たとえば土壤のリン酸および窒素吸収係数はある意味でのみリン酸および窒素肥料の施肥基準あるいは少なくともその判断資料の項目として土壤学的評価がなされているに過ぎない。これは土壤の自然体としての性格に依存していると同時に近年農耕地土壤の変化が種々な農業資材の関与によって益々複雑化している事実によっている。そこで、土壤のもつ養分吸収係数の内容をさらに理解し、土壤の機能を充分考えた施肥の意味を考えることは今後益々必要となるとと思われる。

常法による場合ももちろんのこと一般のリン酸と窒素の同時的な土壤吸着は既報³⁾のごとく静電気的なイオン反応が支配的であることがわかったが、いづれも未耕地土壤についての実験であった。多数の土壤例の場合においては耕地土壤の特異性が養分吸着現象にどのように現われるかが興味ある点であった。そしてこの特異性を吸着平衡系における成分溶

存性の差異で調べたが自然土壤である未耕地土壤と比較して外液の電気伝導性に現われた結果と同じような傾向としてよく認められた。したがって、同量のリン酸およびアンモニウムイオンを含有する原液を使用すれば、かなり多種類の土壤に対して外液の電気伝導度からリン酸および窒素の吸収係数を推定することがある程度可能であると思われる。さらに常法によった結果は成分吸着平衡反応からすると相互に同等に土壤の吸着力を厳密には数量化できないにしろ、主要イオンの H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 NH_4^+ 以外の土壤から由来する他イオンの電気伝導度におよぼす影響を小さくすることから最適とはいえないまでも薄くはないリン酸アンモニウム濃度であると推定される。しかし各土壤処理によるリン酸イオンの荷電のアンバランスの問題は電気伝導度による予測値の吸着量と溶存量の不一致をもたらす。そのために、より高い緩衝作用をもたせるためにリン酸アンモニウムの原液濃度を増して、養分吸収係数の予測値の精度を上げることも可能であろう。

外液の電気伝導度とそのイオン強度の相関は高い結果が得られたが、リン酸およびアンモニウムイオンの土壤吸着における熱力学的吸着エネルギーのパラメーターとして利用可能と思われる。それにはリン酸アンモニウム原液濃度を常法の半分以下に希釈して速やかな安定平衡系の状態が望ましい。さらにこのような状態では、成分の吸着体の内容が外液中に溶存する諸イオン活量の特異性として現われ、吸着体に応じて各種の化学ポテンシャルの予測がより容易であると思われる。

常法のリン酸および窒素吸収係数の測定時における成分吸着平衡系は土壤コロイドを対象としたイオン交換の場でもあり、特に塩基類の溶存性は交換平衡の諸理論⁸⁾に律せられていると思われる。本報では諸塩基の活量としての溶存の検討はしなくて、その適用の検討は今後の問題としたい。しかしリン酸の本条件における吸着反応はイオン交換系の反応が劣性と考えられ、もちろんその溶存性は諸種の理論^{8, 10)}に比較的によく適合する状態で同時的に支配されているにしろ、アルミニウム水酸化物が関与した無定形の沈殿生成に大きく依存していると考えられる。

リン酸多肥の考え方は土壤のpH性の改善、酸性の矯正、アンモニヤ態窒素の保持力増大などの土壤の改善的な効果が強張されているが、土壤にとつ

Table 6. Concentration of some cation in water extracted soil treatment and in bulk solution which equilibrated with ca.2.5% neutral diammonium phosphate and soil.

Soil No. and Location	H ₂ O soluble (me)					Diammonium phosphate treatment (me)				
	Na	K	Mg	Ca	Total	Na	K	Mg	Ca	Total
1. O. KASATO	0.48	0.28	0.24	0.46	1.45	0.54	0.87	0.56	0.12	2.70
2. O. KITANODA	0.13	0.70	0.14	0.16	1.13	0.03	4.07	1.45	0.44	6.00
3. O. KOJINYAMA	0.15	0.12	0.17	0.14	0.57	0.26	0.64	0.29	0.03	1.22
4. O. TYAUSUYAMA	0.30	0.21	0.33	0.59	1.44	0.29	0.39	0.24	0.04	0.96
5. O. ITAMI	0.25	0.20	0.31	0.59	1.34	0.66	1.14	1.23	0.47	3.50
6. O. ASAHIKU	0.18	0.28	0.74	2.90	4.10	0.31	1.15	0.67	0.31	2.44
7. O. KASUGAOKA	0.10	0.42	30.62	0.76	31.90	0.03	0.77	23.3	0.28	24.4
8. O. BANPAKU	0.39	0.54	0.25	0.29	1.47	0.23	2.16	2.04	0.04	4.47
9. O. KASHIWARA	0.17	0.10	0.31	3.49	4.07	0.12	0.67	0.97	0.44	2.20
10. O. NUKATA	0.44	0.34	0.25	0.77	1.80	0.72	2.95	0.60	0.50	4.77
11. O. DOSHIMA	0.18	0.20	0.33	3.48	4.18	0.68	0.70	0.77	0.43	2.58
12. O. MIKURIYA	0.29	0.07	0.15	0.51	1.06	0.94	2.10	0.64	0.20	3.88
13. O. KAMIKOSAKA	0.59	0.15	0.31	2.75	3.79	2.14	0.89	0.13	0.19	3.35
14. O. SANKA	0.23	0.06	0.17	0.41	0.87	0.16	0.24	1.08	0.39	1.87
15. O. KOWAKAE	0.23	0.07	0.30	1.23	1.83	0.88	0.52	0.69	0.26	2.36
16. O. NAGASE	0.13	0.15	0.35	2.88	3.51	0.19	0.86	0.70	0.34	2.09
17. N. SAKURAI	0.59	0.04	0.10	0.23	0.96	1.77	0.55	1.13	0.17	3.62
18. N. OOIZUME	0.15	0.63	0.56	2.05	3.40	0.03	6.50	1.13	0.42	8.08
19. N. ANASHI	0.62	0.10	0.11	0.31	1.13	1.93	0.62	0.17	0.16	2.87
20. N. DAIZU	0.15	0.28	0.14	0.29	0.86	0.02	0.77	1.00	0.43	2.23
21. N. MUROO	0.42	0.16	0.12	0.12	0.82	0.79	3.65	0.73	0.23	5.40
22. N. KORYO	0.24	1.25	0.39	1.25	3.14	0.26	7.40	0.70	0.44	8.80
23. N. NISHIYOSHINO	0.14	0.14	0.31	0.15	0.74	0.02	0.39	1.25	0.04	1.70
24. N. HASE	0.15	0.02	0.23	0.31	0.71	0.17	0.31	1.89	0.29	2.67
25. N. YAMAIZUMI	0.37	2.90	0.59	2.81	6.67	2.65	9.42	0.11	0.45	12.62
26. N. IKOMA	0.06	0.24	0.27	0.20	0.77	0.07	0.41	0.41	0.07	1.96
27. K. YAKUNO	0.24	0.19	0.29	0.78	1.50	0.27	0.34	0.30	0.31	1.22
28. K. UMEKI	0.21	0.25	0.34	4.30	5.11	0.82	1.98	0.55	0.47	3.82
29. K. INOUCHI	0.17	0.26	0.27	0.29	0.99	0.17	0.51	0.26	0.20	1.14
30. K. NAGAOKAKYURYO	0.32	0.20	0.28	0.59	1.38	0.60	0.39	0.23	0.06	1.28
31. M. MATSUZAKA	0.39	0.59	0.25	3.64	4.87	0.10	3.26	1.27	0.50	5.13
32. M. NABARI	0.23	0.29	0.20	0.12	0.84	0.21	4.66	0.75	0.04	5.66
33. S. KUNIGA	0.32	0.33	0.91	0.84	2.40	2.12	1.01	1.89	0.34	5.36
34. Y. YATSUGATAKE	0.24	0.21	0.25	0.21	0.91	0.19	0.46	0.15	0.11	0.91
35. T. DAISEN	0.05	0.111	0.26	0.13	0.55	0.44	0.20	0.27	0.86	1.36
36. T. KANUMA	0.79	0.14	0.25	0.14	1.32	0.28	0.30	0.10	0.04	0.72
37. H. MARUOKA	0.67	0.15	0.31	0.33	1.46	1.98	1.16	0.16	0.31	3.61

て弊害の効果の研究はおざりにされていると思われる。この意味でリン酸およびアンモニウムの吸着平衡系における他イオンの溶存性の結果は今後大きな意義をもつものであろう。とくに肥料形態の粒状化、肥料成分の配合化あるいは肥料の多施肥化などの傾向が益々進行する現状において、これらの肥料が土壌におよぼす影響は本実験結果で得た土壌塩基の即時的溶脱の予測だけでなく作物生育にとってさらに重要な土壌因子の変化にもおよぶ可能性もある。

VI 要 約

土壌によるリン酸およびアンモニウムの吸着を常法(2.5%リン酸二アンモニウム溶液を中性に補正した液を使用)に準じて行ない、吸着平衡液の成分溶存性を電気伝導度の性質と関連づけた。さらに処理液の電気伝導度から吸着成分量の予測可能性が現われたので、37種類の土壌について予測値の検討を行なった。また本平衡液中の主要イオン以外の溶存塩基について調べた。それらの結果を以下のように要約することができる。

1. 成分吸着平衡後の外溶液中の主要イオン $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 NH_4^+ の各活量より算出したイオン強度はそれらの外液の電気伝導度と有意な相関があった。
2. 処理外液の電気伝導度より推定した養分吸収係数の差異は実測値に対してリン酸では平均28.8%、窒素では平均15.3%であった。リン酸の値が大きいのは実測値の不安定性にも原因した。
3. 推定した養分吸収係数の差異はリン酸イオンの荷電のバランスの不一致性の問題が大きく影響し、外液中に溶存する主要イオン以外の共存イオンは影響が小さい。特にイオン強度中での HPO_4^{2-} 活量の占める割合が大きい場合は差異が大きいと予想された。
4. 常法による処理外液中には土壌塩基が共存しているが、水浸出の場合より高い Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} イオンの溶存性が大部分の土壌処理区で認められた。

5. 処理外液中の Ca^{2+} イオンの溶存性は逆に水浸出の溶存性が高く、しかも溶存量のバラツキが測定塩基中でもっとも少なかった。

文 献

- 1) 松尾嘉郎：東南アジア研究，6(3)，472～582，(1968)。
- 2) 河森武・山田金一・萩原貞夫：静岡農試報，15，90～93 (1970)。
- 3) 川村三郎・中島照夫：土肥誌，43，364～370 (1972)。
- 4) S. M. ELGAWHARYR and W. L. LINDSAY: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36, 439～442 (1972).
- 5) L. G. SIELEN, 脇訳：化学の領域増刊，84，71～84南江堂 (1968)。
- 6) W. J. MOORE, 藤代訳：新物理化学，上，339～401，東京化学同人 (1968)。
- 7) E. W. RUSSELL: *Soil Conditions and Plant Growth*, 9th Ed., P. 115, Longmans, London (1961)。
- 8) 松尾英俊：土肥誌，30，307～321 (1959)。
- 9) 山崎慎一：土肥誌，41，424～432 (1970)。
- 10) 武者宗一郎・下村滋：原子吸光分析，P105，共立出版 (1972)。
- 11) F. ADAMS: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35, 420～426 (1971)。
- 12) B. H. MASON, 半谷訳：地球化学概論，P. 147，みすず書房 (1954)。
- 13) R. K. SCHOFIELD: *Proc. XI Internat. Congr. Pure and Appl. chem.*, 3, 257 (1947)。
- 14) S. LASÉN: *Advan. Agron.*, 19, 151～200 (1967)。
- 15) J. S. CLARK and R. D. MILLER: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 19, 171～174 (1955)。

(昭和48年1月23日受理)