

火山灰質耕地土壌のカチオン吸着性

吉川 義一・吉田 徹志

(農学部土壌学・肥科学研究室)

Cation Adsorption by Cultivated Soils

Giichi YOSHIKAWA and Tetsushi YOSHIDA

Laboratory of Soil Science and Plant Nutrition, Faculty of Agriculture

Abstract : Ammonium ion adsorption by 4 cultivated soils, classified as humic andosols (1 soil) and gray lowland soils with andic subsoil (3 soils), was studied. The soils, previously removed native exchangeable bases by treating with NH_4Cl solution, were equilibrated at 25°C with solutions of 0.1, 0.01, or 0.001M NH_4^+ , and of varying pH values, prepared by mixing aqueous ammonia with hydrochloric acid.

The relation between the amount of NH_4^+ adsorbed on soil (E_{am}) and the composition of solution (pH, pNH_4) at equilibrium, can be described by a simple equation $E_{am} = f(\text{pH} - \text{pNH}_4)$. The equation $E_{am} = f(\text{pH} - \text{pNH}_4)$ or E_{am} vs. $\text{pH} - \text{pNH}_4$ curve may be utilized for describing cation retention by cultivated soils.

緒 言

黒ボク土によるカチオン吸着は、平衡液の pH やカチオン濃度によって著しい影響を受けることが知られている^{1, 2)}。著者ら³⁾は、未耕地下の埋没層より採取した黒ボク土による NH_4^+ 吸着平衡について検討し、黒ボク土の NH_4^+ 吸着量 (E_{am}) は平衡液の $\text{pH} - \text{pNH}_4$ ($\text{pNH}_4 = -\log a_{am}$, a_{am} は平衡液の NH_4^+ 活量) の一つの関数であり、両値の関係は単調な 1 本の曲線で示しうることを報告した。さらにリン酸を吸着させた黒ボク土においても類似の関係が成り立つことを認め、これらの曲線を検討して黒ボク土のカチオン吸着基の特性や吸着リン酸のカチオン吸着基としての機能について考察した⁴⁾。

四国地方に分布する火山灰質の耕地作土は種々の程度に非火山灰土壌混入の影響を受けている。腐植含量は埋没黒ボク土に比べて低く、またいうまでもなく施肥や土壌管理の影響を受けている。高知県内の火山灰質耕地土壌について同様の検討を行った結果、これらの土壌においても埋没黒ボク土で認められた関係が成り立ち、カチオン吸着量と平衡液の pH との関係、カチオン活量との関係を単一の曲線で示しうることを認めた。この曲線は火山灰質耕地土壌のカチオン保持性、土壌中のカチオンの固・液相分布を示す特性曲線として、作物の養分環境あるいは生育環境を考察するのに利用できると思われるので報告する。

供試土壌と実験法

1. 供試土壌 Table 1. に示す火山灰質耕地土壌 4 点を供試した。土壌 2, 3, 4 は非火山灰土壌と黒ボク土が種々の程度に混じり合った土壌と考えられる。各土壌の一般的性質は Table 2. に示すとおりである。分析は常法によって行ったが、CEC と無機態リン酸含量は前報¹⁾記載の

方法に準拠して測定した。

Table 1. Discription of soils used

No.	Locality	Kind of soil	Soil series group ⁵⁾
1	Tosayamada-cho, Kochi-ken	Open field, topsoil	Humic Andosols
2	Kubokawa-cho, Kochi-ken	Greenhouse, topsoil	Gray Lowland soils, with andic subsoil
3	Noichi-cho, Kochi-ken	Greenhouse, topsoil	Gray Lowland soils, with andic subsoil
4	Sakawa-cho, Kochi-ken	Greenhouse, topsoil	Gray Lowland soils, with andic subsoil

Table 2. General properties of soils used (Oven-dry basis)

No.	Soil texture	Total C %	pH	CEC meq/100 g	Exchang. Ca+Mg meq/100 g	Inorg. P ₂ O ₅ mg/100 g	Phosphate absorp. coefficient
1	LiC	6.35	5.9	41.2	18.8	416	2040
2	LiC	5.73	5.6	40.2	6.0	627	1850
3	LiC	5.41	5.6	30.5	14.6	747	1090
4	LiC	2.62	6.2	19.0	12.3	409	730

2. 実験法 前報⁴⁾の方法に準じ次のように行った。

1) 塩安処理土壌の調製 風乾細土を1M塩化アンモニウムで処理し、水洗後風乾して「塩安処理土壌」を調製した。

2) NH₄⁺吸着平衡に関する実験 アンモニア水と塩酸を混合し、NH₄⁺濃度 0.1M, 0.01M, および 0.001Mの酸性からアルカリ性にわたる種々の溶液を調製した。塩安処理土壌10gに0.1M溶液を100ml (a系列), 1gに0.01M溶液を100ml (b系列), 1gに0.001M溶液を100ml (c系列)添加し、25℃定温で20h振とうして平衡に達せしめた。ろ過して平衡液を分離し、平衡液のNH₄⁺を定量し、pHを測定した。

3) 土壌のNH₄⁺吸着量と平衡液のpH-pNH₄

土壌のNH₄⁺吸着平衡に対して、低pH条件では土壌からのAlの溶出、集積リン酸塩等の溶解によるCa, Mgの溶出等の影響が考えられ、高pH条件ではNH₃ガスの生成、腐植の解こう等の影響が考えられる。予備的検討によりpH 5~8の範囲では、これらの影響は無視できると考えられたので、平衡pH 5~8の範囲で下記のように土壌のNH₄⁺吸着量と平衡液のpH-pNH₄を求めた、なお微生物的影響も無視できることを回収実験等から確かめている。

NH₄⁺吸着量 (E_{a,m}): 塩安処理土壌について定量した交換性NH₄⁺に、添加液と平衡液のNH₄⁺定量値の差を加えて平衡時の土壌のNH₄⁺吸着量 (E_{a,m}) を求めた。

pNH₄: 平衡液のNH₄⁺濃度 c_{a,m} (M) とデバイ・ヒュッケル式 (1) より求めたNH₄⁺の活量係数の負対数 -log y_{a,m} を用いて、NH₄⁺活量 a_{a,m} の負対数 pNH₄ を (2) 式を用いて計算した。(1) 式において定数 A, B はそれぞれ 0.51, 0.33×10⁸ とし、イオンの最近接距離 δ のNH₄⁺ については KIELLAND⁶⁾ による 2.5×10⁻⁸ (cm) を採用した。z はイオン価である。イオン強度 I は次のようにして近似値を求めた。溶存イオン種を NH₄⁺, H⁺, および 1 価アニオンとし、NH₄⁺ については分析濃度を、H⁺ については pH = -log c_H として pH 測定値より求めた計算濃度を、1 価アニオンについては上記のカチオン濃度を用いて電気的中性関係より計算した。

$$-\log y = \frac{Az^2 I^{1/2}}{1 + BzI^{1/2}} \quad (1)$$

$$pNH_4 = -\log a_{NH_4} = -\log y_{NH_4} - \log c_{NH_4} \quad (2)$$

pH-pNH₄ : pH測定値とpNH₄計算値を用いて平衡液のpH-pNH₄を求めた。

結果と考察

Fig. 1. は土壌3についてE_{a,m}と平衡液組成の関係を示したものである。各系列のE_{a,m}はpHの上昇とともに増大するが、同じpHにおいてE_{a,m}にa > b > cの関係があり、E_{a,m}はNH₄⁺の初濃度あるいは平衡濃度(活量)が高いほど高い値を示す。しかしE_{a,m}をpH-pNH₄の関係で示すと、各系列のE_{a,m}は単調な一つの曲線上に乗る。Fig. 2. に示すように土壌1, 2, 4についても同様である。火山灰質耕地土壌においてもE_{a,m}はpH-pNH₄によって定まる、すなわちE_{a,m}はpH-pNH₄の一つの関数とみなすことができ、埋没黒ボク土と同様にE_{a,m} = f(pH-pNH₄)と示すことができる。

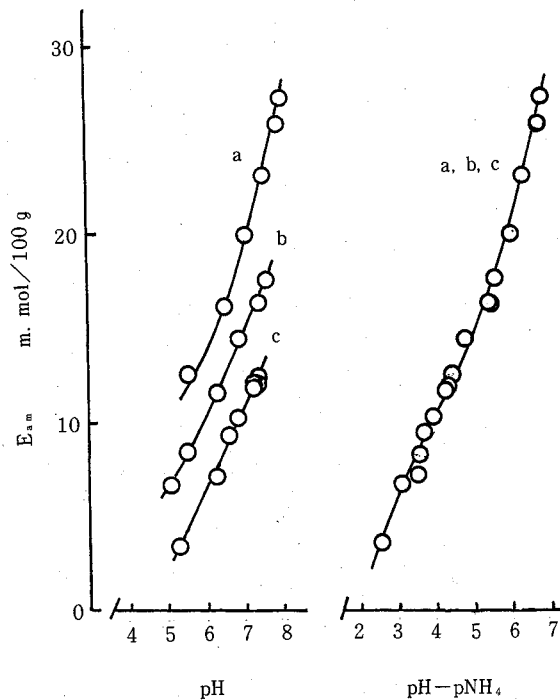


Fig. 1. Relation of E_{a,m} to pH, and to pH-pNH₄ of solution at equilibrium (No. 3)

カチオン交換体によるカチオン(M⁺)吸着平衡において成立するE_m = f(pH - pM)の関係は本田⁷⁻⁹⁾によって理論的に、また弱酸型イオン交換樹脂を用いて実験的に示されたものである。この関係は強酸型イオン交換樹脂についても成り立つが、pH - pMの広い範囲にわたってE_mは一定値を示すことになる³⁾。火山灰質耕地土壌のカチオン吸着には種々の粘土鉱物および腐植が関与し、またリン酸集積の著しい土壌においては吸着リン酸の関与も考えられ、そのカチオン吸着基組成は複雑である。しかし各土壌についてそれぞれ単調なE_{a,m}曲線が得られた。pH - pNH₄の低い条件

では強酸基あるいは一定負荷電による NH_4^+ 吸着がおり、 $\text{pH} - \text{pNH}_4$ の上昇に伴い、これらに加えて種々の弱酸基あるいは変異負担電による NH_4^+ 吸着が順次おこり、それぞれの土壤に特有の合成 E_{am} 曲線が形成されると考えられる。

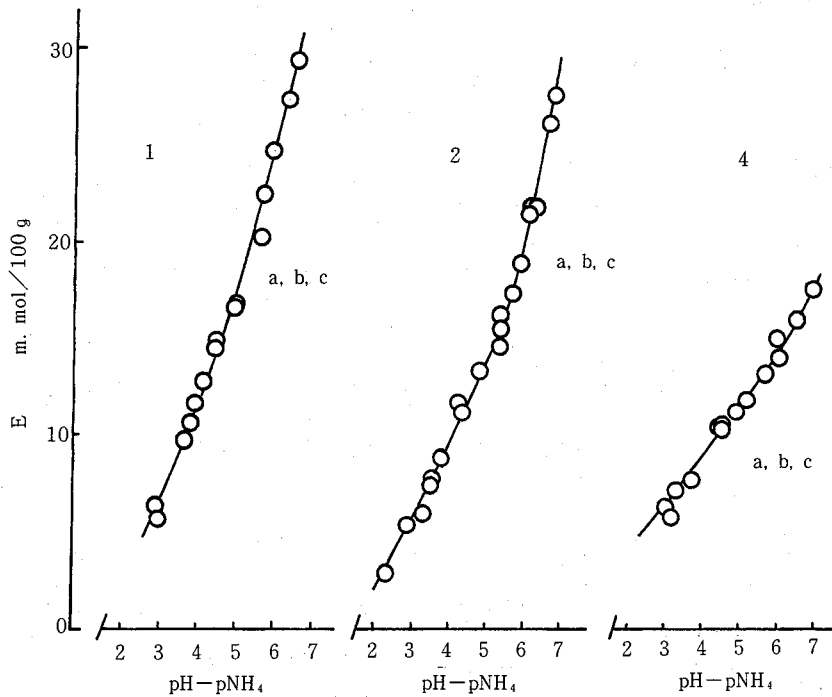


Fig. 2. Relation of E_{am} to $\text{pH} - \text{pNH}_4$ of solution at equilibrium (No. 1, 2, and 4)

和田ら²⁾は土壤および粘土の CEC を種々のカチオン濃度および pH で測定し、結果を回帰分析して $\log \text{CEC} = a\text{pH} + b\log C + c$ (C : カチオン濃度) で示し、係数 a , b から CEC の pH 依存性と濃度依存性を考察した。本研究も土壤のカチオン吸着に対する平衡液の pH とカチオン濃度 (活量) の影響に関するものであるが、 NH_4^+ 吸着平衡において得られた上記の結果は、 E_{am} に対する pH と pNH_4 の影響において次の関係があることを示している。すなわち、 E_{am} に対する pH 上昇の効果と pNH_4 低下の効果は同等、あるいは E_{am} に対する pH 低下の効果と pNH_4 上昇の効果は同等である。換言すれば、ある平衡状態を基点にして pH の n の変化による E_{am} の変化と pNH_4 の $-n$ の変化による E_{am} の変化が等しいということである。この E_{am} の変化は基点とする平衡状態により、土壤によって異なることはいうまでもないが、この簡単な関係は、火山灰質耕地土壤のカチオン保持性やカチオンの固・液相間分布を考察する上で重要な関係であると考えられる。

$\text{pH} - \text{pNH}_4$ と E_{am} の関係を示す曲線 (E_{am} 曲線) は、本実験で採用した a , b , c 系列を適当に組み合わせることによって容易に作成することができる。イオン強度 I が 0.1, 0.01, 0.001 における $-\log y$ 値は、それぞれ 0.12, 0.04, 0.01 であり、希薄溶液については $\text{pNH}_4 = -\log c_{am}$ として計算できる。 E_{am} 曲線は、 E_{am} と pH , pNH_4 の関係を示す単一の曲線であることに意義と利用性をもつが、この曲線から一定 pNH_4 における pH と E_{am} の関係、一定 pH における pNH_4 と E_{am} の関係を示す曲線を容易に作成することができる。Fig. 3. は作成した曲線の 1 例である。

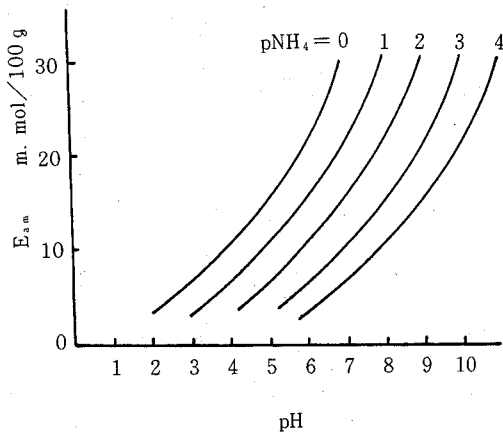


Fig. 3. Relation of $E_{a.m}$ to pH of solution at equilibrium (No. 3, drawn by $E_{a.m}$ vs. $pH-pNH_4$ curve shown in Fig. 1.)

NH_4^+ 濃度(活量)が比較的低い条件で得られた $E_{a.m}$ 曲線を高濃度(活量)条件にまで適用できるかについては検討の余地があるが、Fig. 1. および Fig. 2. から $pNH_4 = 0$ ($a_{a.m} = 1$), すなわち $c_{a.m} = 1$, $y_{a.m} = 1$ という理想条件においてpH 7.0における $E_{a.m}$ 値を推定すると、土壌1~4についてそれぞれ37.5, 37.8, 30.3, 19.2 (meg/乾土100g)となる。これらの値はTable 2. に示すCEC測定値に近似している。

火山灰質耕地土壌において $E_{a.m} = f(pH-pNH_4)$ の関係が成り立つことから、一般に1価カチオン(M^+)について $E_M = f(pH-pM)$ の関係が、2価カチオンたとえば Ca^{2+} について、埋没黒ボク土で認められた $E_{c.s} = f(pH-\frac{1}{2}pCa)$ の関係³⁾が成り立つことが期待される。しかし耕地土壌、特に施設栽培土壌のような集約多肥栽培下の土壌においては、一般にリン酸塩を主にしたCa塩がかなり集積しており、 Ca^{2+} に関する土壌固相・液相間の平衡は複雑と考えられる。溶解、カチオン交換等の反応が関与する Ca^{2+} の土壌固相・液相間の平衡を解析することは、作物根の生育環境を考察する上で極めて重要である。

要 約

火山灰質耕地土壌を塩化アンモニウム溶液で処理し、水洗後風乾して「塩安処理土壌」を調製した。塩安処理土壌に、アンモニア水と塩酸を混合して調製した溶液(NH_4^+ 濃度0.1M, 0.01M, 0.001Mの3系列)を添加し、25℃定温で20h振とうして平衡に達せしめた。 NH_3 ガスの生成、腐植の解こう、アルミニウムの溶出、集積リン酸塩等からのCa, Mgの溶出などの影響が無視できると考えられる平衡pH 5~8の範囲で、土壌の NH_4^+ 吸着量($E_{a.m}$)と平衡液組成の関係を検討した。

1) $E_{a.m}$ と平衡液の $pH-pNH_4$ ($pNH_4 = -\log a_{a.m}$)の関係は1本の曲線($E_{a.m}$ 曲線)で示すことができ、 $E_{a.m} = f(pH-pNH_4)$ の関係が成り立つ。

2) $E_{a.m}$ は $pH-pNH_4$ の上昇に伴い著しく増大する。

3) $E_{a.m}$ 曲線は火山灰質耕地土壌のカチオン保持性、カチオンの固・液相分布を考察するのに利用できると思われる。

キーワード: 畑土壌, カチオン吸着, 黒ボク土

文 献

- 1) 吉田稔：土壤の吸着能に関する研究 (第2報) Ca と NH_4 イオンに対する土壤の吸着強度の比較, 土肥誌, 27, 241~244 (1956)
- 2) WADA, K. and OKUMURA, Y. : Electric Charge Characteristics of Ando A_1 and Buried A_1 Horizon Soils. J. Soil Sci., 31, 307~314 (1980)
- 3) 吉川義一・山中律：腐植質火山灰土壤のカチオン吸着特性, 高知大研報 (農), 28, 133~143 (1979)
- 4) 吉川義一・吉田徹志・恒石義一：リン酸を吸着させた黒ボク土のカチオン吸着性, 土肥誌, 54, 505~511 (1983)
- 5) 高知県農林技術研究所：地力保全基本調査 高知県耕地土壤図 (1978)
- 6) KIELLAND, J. : Individual Activity of Ions in Aqueous Solution. J. Am. Chem. Soc., 59, 1975~1978 (1937)
- 7) HONDA, M. : Study on the Relation between pH of Ion Exchange Resin and the Composition of Solution at Equilibrium, *ibid.*, 73, 2943~2944 (1951)
- 8) 本田雅健：イオン交換, P. 43~46, 217~220, 南江堂 (1957)
- 9) 本田雅健：弱電解質イオン交換体の交換平衡について (第2報), 各種の交換体の交換容量曲線と交換体内 pH の測定, 日化, 71, 440~443 (1950)

(1991年9月29日受理)

(1991年12月27日発行)