

毛管水領域(土壤溶液中)における養分の挙動

山 崎 慎 一*

1. はじめに

毛管水の領域は圃場容水量から永久萎凋点までの間であり、pF で示せばほぼ pF 1.6 から 4.2 の間であろうと考えられる。この領域内に存在している土壤の水は、土壤物理の部門では一般にこれを純相 (pure phase) すなわち純粋な水とみなして取り扱っている。しかし実際には、この土壤の水は各種の成分が溶存している溶液と考えるべきものである。土壤溶液とは一体何を意味しているかについての明確な定義づけはなされていないが、土壤の液相内部の成分の挙動を取り扱う立場からは、これを土壤液液と呼ぶべきであるとする。

ところで、土壤溶液中の各種の成分の濃度を定量する場合、土壤中より液相部分を分離、採取したのち行なうのが普通である。土壤溶液を採取するには各種の方法があるが、いずれの方法を用いても土壤の液相部分の全部を取り出すことは不可能である。このため、実際には土壤の液相部分のある一部分が「土壤溶液」として研究の対象とされるということになる。この採取可能な土壤溶液の限界は、現在 (そしておそらく将来も) 最も有効な土壤溶液採取法であると考えられる遠心法による場合、遠心機の能力からみてほぼ永久萎凋点までである。したがって、畑土壤を研究の対象とした場合、毛管水領域における養分の挙動とは、土壤溶液中における養分の挙動とほぼ同意語であると考えてもさしつかえはあるまい。

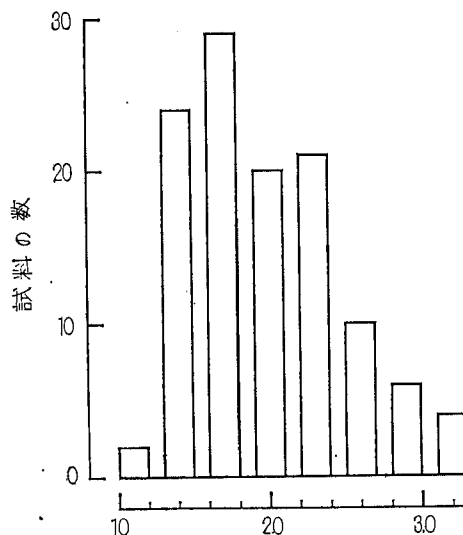
土壤溶液中における養分の挙動を考えた場合、特に短い期間に限定して土壤溶液の濃度組成の動態について考えてみた場合、最も大きな変化の動因となるものとして、土壤の水分含量の変動が考えられる。

この論文では、この土壤の水分含量の変化にともなう土壤溶液中の各種成分の濃度および組成の変化に重点をおいて調査した結果について考察をおこなった。

2. 結果および考察

1. 圃場容水量と永久萎凋点の比

土壤溶液の濃度は、前述のように土壤の水分含量によ



圃場容水量(pF1.6)の永久萎凋点(pF4.2)に対する比

図-1 圃場容水量 (pF1.6) / 永久萎凋点 (pF4.2) の値のヒストグラム

って大きく左右されることが予想されるので、まず圃場容水量と永久萎凋点とは土壤の水分含量がどの程度変動するかを、各種の土壤について、得られたデータ¹⁾²⁾³⁾から求めたものが図-1である。永久萎凋点 (pF4.2) に対する圃場容水量 (pF 1.6) の水分含量の比は土壤によってかなり異なっているが、大部分の土壤では 2.4 以下であることが知られる。この結果から、ある土壤の土壤溶液の採取を経時的におこなったような場合には、その土壤の各採取時点における水分含量の変動は、大きく見積っても 2.4 倍の範囲内にあることになり、したがって土壤溶液の濃度がこの範囲からいちじるしく逸脱した変化を示した場合には、水分含量の変化以外の要因によって生じた変化であるということが出来る。

2. 土壤溶液中の陽イオンと置換性陽イオンの量的関係

土壤溶液中の陽イオンの総量は、一応土壤の水分含量と土壤溶液の全陽イオン濃度の積であると考えることができよう。圃場容水量および永久萎凋点における土壤の

* 北海道農試

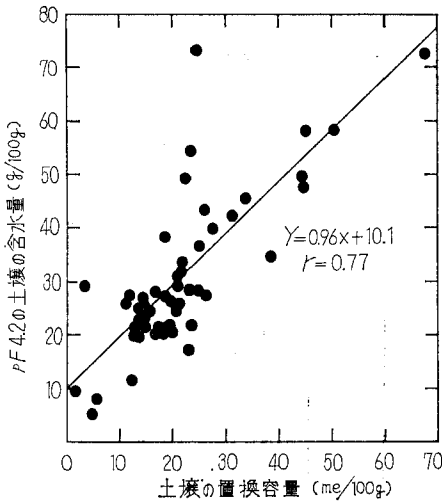


図-2 土壌の置換容量とpF4.2における含水比との関係

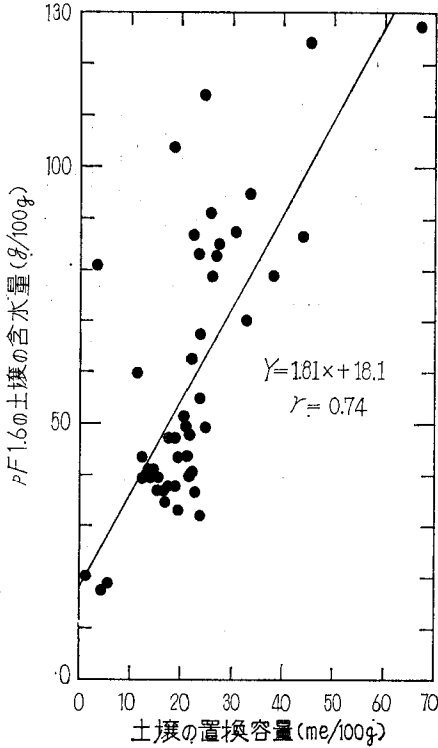
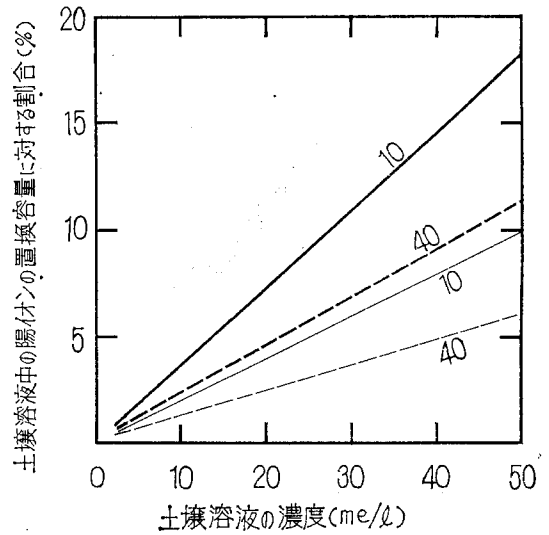


図-3 土壌の置換容量とpF1.6における含水比の関係

水分含量¹⁾²⁾³⁾と置換容量の関係を得られたデータから検討してみると、図-2および図-3に示すとおりであり、両者の間には高い相関が認められる。この結果から、土壌溶液中の総陽イオン量と土壌の置換容量との比が、土壌溶液の濃度とどのような関係になるかを、置換容量を10および40me/100gとして算出した例を図-4に示す。数多くの土壌溶液の分析結果からみて、通常われわれが



図中の数字は土壌の置換容量 (me/100g)、太線は含有量が圃場容量水の場合、細線は永久萎凋点の場合

図-4 土壌溶液の濃度と土壌溶液中の陽イオンの置換容量に対する割合との関係

興味の対象としている湿潤地帯の土壌では、土壌溶液の濃度が 25me/l を超えることは非常にまれであるといえる⁴⁾。したがって、図-4からあきらかなとおり、通常土壌溶液中の陽イオンの総量は置換容量の数%程度以内である。また土壌溶液中のたとえば Ca の量と置換性 Ca の量の比についても同様な結果であろうと考えられる。

3. 土壌の水分含量の変化に伴う土壌溶液濃度の変化
土壌の水分含量の変化について土壌溶液の濃度がどのように変化するかについて調べてみた。供試土壌は物理的、化学的な諸性質をいちじるしく異にしている三種類の土壌を用いた。その性質は表-1に示したとおりである。試料の調整は未風乾の土壌を 2 mm の篩を通してお

表-1 供試土壌の性質

土 壌 の 種 類	浮石土壌	沖積土壌	火山灰土壌
土 性	L S	LiC	LiC
pH (H ₂ O)	6.2	5.3	5.1
pH (N-KCl)	4.5	4.2	4.3
C (%)	0	2.7	8.5
N (%)	0	0.23	0.55
置換性 Ca (me/100g)	0.9	15.3	9.1
Mg	1.8	7.2	5.5
K	0.4	0.2	0.6
Na	0.3	0.2	0.2
比表面積 (m ² /g)	15.4	16.1	12.4
湿潤熱 (cal/g)	1.5	7.0	11.0

こない水分含量は、多、中および少の三段階にした。多水分処理は、バットに試料を均一に拡げスプレーで脱塩水を噴霧し、中水分はそのままの水分状態とし、少水分処理はバット中に拡げた試料をときおり攪拌しながら室温で乾燥させた。土壌溶液の採取は、上記の方法で調整した試料を、多、中水分処理では500g、少水分処理では1,000gを、それぞれ4個および8個の100ml容採土管に同量づつ充填（125g）密封し、低温恒温室（3℃）中で一週間放置して平衡に達せしめためら、14,000回転/1分（最大半径の部位で約20,000G）1時間の遠心分離でおこなった*。

表一 2 土壌の含水比と土壌溶液の濃度との関係

土壌の種類	土壌溶液の濃度*		土壌溶液の濃度 × 含水比 (含水比 - 強結合水**)
	含水比	× 含水比	
浮石土壌	29.4	24.7	23.1
	22.2	24.3	22.2
	15.6	20.3	17.4
沖積土壌	42.7	691	549
	34.5	688	512
	24.2	755	481
火山灰土壌	63.5	216	169
	49.2	230	166
	35.6	252	154

* Na+K+Mg+Ca (me/l) : 沖積土壌、火山灰土壌では No₃ の濃度を用いて計算しても同様な結果となる。

** 強結合水 (g/100g乾土) = 湿潤熱 (cal/g) × 100 ÷ 80

得られた結果を表一 2 に示す。土壌の水分含量と土壌溶液の濃度との間にはほぼ反比例の関係が成立すると報告されていることが多いが⁵⁾⁷⁾⁸⁾、必ずしもそうではないとの報告もある⁹⁾。土壌溶液を採取する場合、先述のように土壌溶液の全量を取り出すことは不可能である。したがって、上記の問題は、この採取されてきた土壌溶液の濃度、組成が土壌中に採取されずに残存している土壌溶液の部分と同一であるかという、土壌溶液の研究を進める上で非常に本質的な問題を含んでいる。

表一 2 の結果は、他の多くの結果と同様に、濃度と含水比との積はほぼ一定の値となるが、詳細にみると三種類中二種の土壌では含水比が減少すると積の値はやや増大している。この結果は、土壌溶液の濃度の上昇度合が土壌中の水分含量の減少度合よ

り多少急激のおこなわれていることを意味しており、土壌中に残存していた土壌溶液部分の平均的濃度は採取されてきた土壌溶液の濃度よりも希薄であることを示唆している。

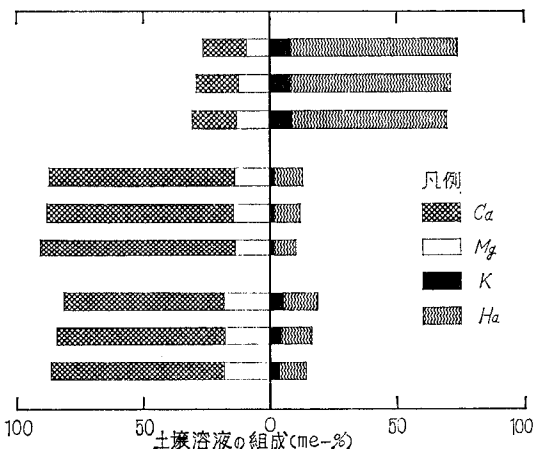
拡散電気二重層の説によれば¹⁰⁾、二重層内においては遊離の電解質 (free electrolyte) の濃度の分布は均一ではなく、土壌粒子の表面に近づくほどその濃度は低下するような濃度勾配が存在しているとされている。また土壌の固相に強く吸着されている水は、自由水とは異なり、溶媒として作用する能力が失われているとされており、この部分の水を Bouyoucos は Unfree water と名づけ¹¹⁾その量を土壌が凍結するさいの体積変化から、また Rode は「強結合水」と名づけ¹²⁾その量を土壌の湿潤熱から 1g につき 80cal の熱を生ずるとして算出することができるとしている。これらの説はいずれも、上記の土壌に残存した土壌溶液の部分が採取されてきたそれよりも濃度が低いという仮説が正しいことを示している。

そこで、Rode の方法によって、「強結合水」の部分差し引いて、溶媒として働きうると考えられる水分量と、土壌溶液の濃度の積を算出すると表一 2 に示すような結果を得る。積の値は水分含量の減少とともに低下しており、Rode の方法で算出した強結合水の一部は溶媒として働きうる能力を持っていることになり、この方法では補正することは不可能であることが知られた。

4. 土壌の水分含量の変化に伴う土壌溶液の陽イオン組成の変化

前項 3 に示した方法で得られた土壌溶液の陽イオン組成を図一 5 に示す。三種類の土壌とも水分含量が減少するほど、すなわち土壌溶液の濃度が上昇するほど、2個の陽イオンの割合が増加し、その分だけ1個の陽イオン

土壌の種類 含水比



図一 5 土壌の水分含量の変化に伴う土壌溶液中の陽イオン組成の変化

* 通常は30分の遠心分離で十分である⁵⁾

表一 3 土 壌 の 置 換 性 陽 イ オン 溶 液 の 陽 イ オン と の 間 の 平 衡 を 示 す 各 式

基礎となる理論	式	提 唱 者
Donnan の膜平衡	$\frac{(M)}{\sqrt{(D)}} \times \sqrt{\frac{(D)}{M}} = 1$	Vageler and Woltersdorf ¹⁵⁾
質量作用の法則	a) $\frac{(M)}{\sqrt{(D)}} \times \sqrt{\frac{(D)}{M}} = K$	Kerr ¹⁶⁾
	b) $\frac{(M)}{\sqrt{(D)[(M)+(D)]}} \times \sqrt{\frac{D}{M}} = K$	Vanselow ¹⁷⁾ Krishnamoorthy and Overstreet ¹⁸⁾
	c) $\frac{(M)}{\sqrt{(D)[1.5(D)+(M)]}} \times \sqrt{\frac{D}{M}} = K$	Krishnamoorthy et al ¹⁹⁾ Krishnamoorthy and Overstreet ¹⁸⁾
Langmuir の式	$\frac{(M)}{2(D)} \times \sqrt{\frac{D}{M}} = K$	Boyd et al ²⁰⁾
電 気 二 重 層	$\frac{(M)}{(D)} \times \sqrt{\frac{D}{M}} = K$	Eriksson ²¹⁾ Schofield ²²⁾ Bolt and Peech ²³⁾

* (M) : 置換性の1価の陽イオン
(D) : " の2価 "

M : 溶液中の1価の陽イオンの濃度 (正確には活動度)
D : " の2価の " (" ")

の割合が減少するのが認められる。この現象は、用いた三種類の土壌にかぎって認められるものではなく、数多くの土壌について一般的に認められる現象であり¹³⁾¹⁴⁾、dilution and valency effect と名づけられている。この結果は、いうまでもなく土壌溶液の濃度が変化することによって土壌溶液の陽イオンと置換性の陽イオンとの間の平衡がずれることがその主要な原因となっている*。

そこで、いま土壌の置換性陽イオンと(土壌)溶液中の陽イオンとの平衡について考えてみよう。土壌の固相に吸着されている置換性の陽イオンと、これと平衡している溶液中の陽イオンとの量的関係を示す式を求めることは、古くから非常に興味のあるテーマの一つとなっており、数多くの研究者によってそれぞれ異なる物理化学的な基礎の上になつて幾多の数式が提唱されてきている。それらのうちの代表的なものを要約したのを表一3に示す。これらの式はそれぞれ異なつてはいるが、いずれの式も、もし土壌の置換性陽イオンの組成が一定に保たれているとすれば、溶液中の1価の陽イオンの濃度と2価の陽イオン濃度の平方根との比は、常に一定の値となることを示している。

土壌溶液の濃度が土壌の水分含量が減少することによって上昇すると、土壌溶液中の2価の陽イオンの割合が増加するのは、先述のように濃度の変化によって土壌溶液中の陽イオンと置換性陽イオンとの間でイオンの交換

* このほかにも、溶解性の低い塩が土壌中に存在している場合には、土壌の水分含量の変化にともなう土壌溶液中の陽イオン組成の変動の原因となる。

反応が起ることがその原因であり、したがって土壌の置換性陽イオンの組成が土壌の水分含量が変化しても一定に保たれているということはありえないことである。しかしながら、2の項で検討したように、土壌溶液の濃度がある程度以下になると土壌溶液中の陽イオンの総量は置換性陽イオン数の数%程度以下となり、この数%のうちの一部がイオン交換反応にあずかるのであれば、土壌の水分含量が変化しても置換性陽イオンの組成は事実上一定であるとみなしてもさしつかえないことになる。

この結論から、通常の湿潤地帯の土壌では、土壌溶液中の1価の陽イオンの濃度と2価の陽イオンの濃度の平方根との比は、土壌の水分含量の多少とは関係なく一定の値となると考えられる。いわゆる ratio law がこれであり²²⁾、土壌溶液中における陽イオンの挙動には、先述の dilution and valency effect の定性的な関係よりさらに厳密な定量的な ratio law が成立すると推定される。

三種類の土壌について、土壌溶液中の活動度比、 $pK - \frac{1}{2}p(Ca+Mg)$ および $pNa - \frac{1}{2}p(Ca+Mg)$ の値と土壌の含水比との関係を表一4に示す。土壌の水分含量が変化しても土壌溶液中のこれらの値は一定に保たれており、表一3に示す各式から導き出された結論、ratio law が土壌溶液中においてもよくあてはまることを示している。

しかし、いうまでもなく上記の関係が成立するのは置換性陽イオンの量が土壌溶液中の陽イオンの量に比較して圧倒的に多量である場合にのみに限定される。土壌溶液の濃度がいちじるしく高い初期の干拓地土壌や濃度障

表一四 土壌の水分含量の变化ともなう土壌溶液の活動度比の変化

土壌の種類	含水比	$pK - \frac{1}{2}p$ (Ca+Mg)	$pNa - \frac{1}{2}p$ (Ca+Mg)
浮石土壌	29.4	2.28	1.28
	22.2	2.23	1.27
	15.6	2.18	1.26
沖積土壌	42.7	2.73	1.72
	34.5	2.73	1.71
	24.2	2.72	1.72
火山灰土壌	63.5	2.39	1.93
	49.2	2.41	1.94
	35.6	2.40	1.95

表一五 土壌：水の比の変化による平衡溶液の活動度比の変化（干拓地土壌の例）

土 壤	土壌：水の比	$pK - \frac{1}{2}p$ (Ca+Mg)	$pNa - \frac{1}{2}p$ (Ca+Mg)
A	1 : 10	1.78	0.54
	1 : 5	1.74	0.46
B	1 : 10	1.61	0.21
	1 : 5	1.59	0.18
C	1 : 10	1.84	0.33
	1 : 5	1.74	0.25
D	1 : 10	1.86	0.51
	1 : 5	1.81	0.42

害の発生しているハウス土壌の場合などにはこの関係は成立しない。その例を表一五に示す。

ここで得られた結論は、土壌溶液の研究を進めていくうえで、非常に有意義である。土壌溶液の濃度、組成は非常に変動しやすい性質を持っており、土壌の内外部からの種類の影響を受けて絶えず変化していると考えられる²⁴⁾。したがって、その研究の主要な目標は土壌溶液の動態を土壌中の水の動き、作物の生育、施肥、降雨などの種々の外的条件の変化と関連づけて追跡していくことにある。この場合、採取時期によって土壌の水分含量が同一でないことが採取時を異にする試料間での土壌溶液の濃度、組成の比較を困難にしていた。しかし上記の結論から、土壌溶液の $pK - \frac{1}{2}p$ (Ca+Mg), $pNa - \frac{1}{2}p$ (Ca+Mg) の値は土壌の水分含量とは関係なく一定であることが知られ、これらの値の変化を追跡することで土壌溶液の動態の追跡が容易におこなえるようになる。そしてこの値に大きな変化が起ったような場合には、土壌溶液と外界との間に何らかの原因によって物質のやり

とりが行なわれたと解釈すべきであろう。施肥による例として、土壌に KCl を添加した場合の土壌溶液の $pK - \frac{1}{2}p$ (Ca+Mg) の値の変化を図一六に示す。土壌溶液の K の活動度比は施肥することで非常に急激に低下していくのが認められる。

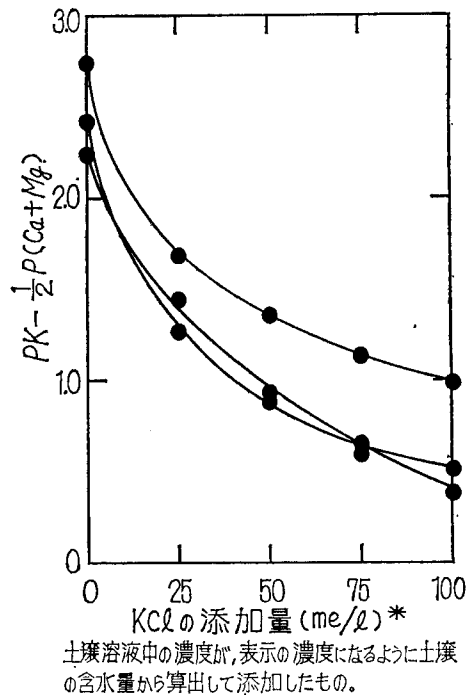
5. 土壌の水分含量が变化した場合の土壌溶液中の 1 価および 2 価の陽イオンの濃度の算出法*

当初の土壌溶液中の 1 価および 2 価の陽イオンの濃度をそれぞれ M および D (me/l) とし、いま土壌の水分含量の変化によって土壌溶液全体の濃度が n 倍になったと仮定しよう。その場合に、1 価の陽イオンが m 倍、2 価の陽イオンが d 倍の濃度になったとすると、m および d は

$$m = n - \frac{X + 2n - \sqrt{X^2 + 4n(X+1)}}{2}$$

$$d = n + \frac{X[X + 2n - \sqrt{X^2 + 4n(X+1)}]}{2}$$

であたえられる。ただし $X = M/D$ 、すなわち当初の土壌溶液中の 1 価および 2 価の陽イオン濃度の比である。この X の値と全体の濃度が何倍になったかの二つの値がわかると、その時の土壌溶液中の 1 価および 2 価の陽イ



図一六 KCl の添加に伴う土壌溶液の $pK - \frac{1}{2}p$ (Ca+Mg) の値の変化

* 正確には濃度ではなく活動度です。

表一六 土壌の水分含量が変化した場合の土壌溶液中の1価および2価陽イオンの濃度の分析値と計算値

土 壌 の 種 類	1 価 お よ び 2 価 陽 イ オ ン の 分 析 値 お よ び 計 算 値						n'	X
			Ca+Mg (me/l)	定 量 値 対 対 ず れ (%)	K+Na (me/l)	定 量 値 対 対 ず れ (%)		
浮 石 土 壌	当	初	0.22	—	0.62	—		2.82
	分	析	0.32		0.78			
	計	算	0.34	+ 8	0.77	- 2	1.32	
	分	析	0.40		0.91			
沖 積 土 壌	分	析	0.36	-10	1.00	+10	1.88	
	計	算	0.36		1.00			
	当	初	14.1	—	2.04	—		0.14
	分	析	17.6		2.39			
火 山 灰 土 壌	計	算	17.8	+ 2	2.28	- 5	1.24	
	分	析	28.1		3.08			
	計	算	25.8	- 8	2.75	+11	1.76	
	分	析	2.77		0.63			
火 山 灰 土 壌	計	算	2.77		0.63			0.23
	分	析	3.94		0.74			
	計	算	3.63	- 8	0.72	- 3	1.29	
	分	析	6.14		0.95			
火 山 灰 土 壌	計	算	5.40	-12	0.88	- 7	1.78	
	分	析	5.40		0.88			

オンの濃度は算出することが可能となる。

これらの計算式を用いて、土壌溶液の濃度は3の項で述べたように土壌の水分含量とほぼ反比例することから土壌の水分含量の変化の比の逆数を n' とし、この n' と X から前記の三種類の土壌で土壌の水分含量が変化した場合の土壌溶液中の1価 (Na+K) および2価 (Ca+Mg) 陽イオンの濃度を算出し、分析値と対比した結果を表一六に示す。計算値と分析値とのずれは大きい場合でも±10%程度、普通は±数%の範囲内にあることが認められ、実用上十分に役立つものであると考えられる。

3. おわりに

土壌溶液中における養分の挙動は、主として各種養分の土壌固相と土壌液相との界面における挙動によって支配されていると考えられる。土壌溶液中の養分と土壌固相表面との相互作用の一つは静電的な力によるものであり、その様相は主としてイオンの電荷と固相の電荷密度によって左右される。しかしこのほかに、静電的な力以外の力 (たとえばイオンの極性など) によって支配されている相互作用もあり、この場合にはそれぞれのイオンについて特有の様相を示す。

土壌溶液中における陽イオンの場合には、固相表面との相互作用は主として静電的な力に基づくものである

ので、これまでに述べてきたように比較的簡単に取り扱うことが可能である。一方これに対して、土壌溶液中の陰イオンの場合には、固相との相互作用がほとんど認められない Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} か、あるいは非常に強い結合をおこなうリン酸イオンとがある。したがって、土壌溶液中の陰イオンの挙動は非常に単純な様相のイオンの場合と、これとは逆に相当り複雑なリン酸イオンの場合とがあり、陽イオンの場合のように簡単には取り扱うことはできない。

さらに、土壌溶液中における養分挙動の動的側面を考えた場合には、土壌溶液中に溶存している養分の土壌中での移動のありさまをも明らかにしておく必要がある。この養分の移動は、拡散現象と、土壌中での水の移動とともに移動するいわゆる mass flow によるものがある。これらの現象、特に土壌中での水の移動は、土壌物理部門での興味ある研究テーマの一つであろう。土壌溶液中での養分の挙動について、今後さらに詳細な知識を集積していくためには、特にこの分野での研究の進展が期待される。

〔謝辞〕 試料の比表面積および湿潤熱の測定をしていただいた、九州大学農学部土壌学教室の和田光史助教授ならびに江頭和彦氏に感謝します。

引用文献

- 1) 田上三夫：未発表データ
- 2) 毘 忠男：〃
- 3) 塩崎尚郎：〃
- 4) FRIED, M., and SAPIRO, R. E. : *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **12**, 91 (1961)
- 5) 山崎慎一, 木下 彰：土肥 誌**40**, 301 (1969)
- 6) PAPER, F. W. : *Soil Sci.*, **12**, 209 (1921)
- 7) BURGESS, P. S. : *ibid.*, **14**, 191 (1922)
- 8) REITMEIER, R. F., and Richards, L. A. : *ibid.*, **57**, 119 (1944)
- 9) VAN WIJK, D. J. R. : *Proc. Dept. Conf. S. Africa, Div. Chem.*, **1929**, 461 (1929) ; *Chem. Abstr.*, **24**, 2222 (1930)
- 10) BOLT, G. H. : *J. Colloid Sci.*, **10**, 203 (1955)
- 11) BOUYOCOS, G. J. : *J. Agric. Research*, **8**, 195 (1917)
- 12) A. A. ロージェ：土壌と水，山崎不二夫監訳東京大学出版会 (1963)
- 13) REITMEIER, R. F. : *Soil Sci.*, **61**, 195 (1946)
- 14) MOSS, P. : *Plant and Soil*, **18**, 99 (1963)
- 15) VAGELER, von P., and WOLTERS DORF, J. : *Z. Pflanzenernähr, Düng. Bodenk.*, **15**, 329 (1930)
- 16) KERR, H. W. : *J. Amer. Soc. Agron.* **20**, 309 (1928)
- 17) VANSELOW, A. P. : *Soil Sci.*, **33**, 95 (1932)
- 18) KRISHNAMOORTHY, C., and OVERSTEET, R. : *ibid.*, **69**, 41 (1950)
- 19) KRISHNAMOORTHY, C., DAVIS, L. E., and OVERSTREET, R. : *Science*, **108**, 439 (1948)
- 20) BOYD, G. E., SCHUBERT, J., and ADAMSON, A. W. : *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2818 (1947)
- 21) ERIKSSON, E. : *Soil Sci.*, **74**, 103 (1952)
- 22) SCHOFIELD, R. K. : *Proc. 11th Intern. Congr. Pure and Appl. Chem. (London)*, **3**, 257 (1947)
- 23) BOLT, G. H., and PEECH, M. : *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **17**, 210 (1953)
- 24) LINSER, H. : Die anorganische Bestandteil der Bodenlösung. in *Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung*, **2 - 1**, P. 353 Springer-Verlag, Wein (1966)