

# 黒ボク土における養水分移動と作物生育に関する 土壌溶液論的研究

Chemical Thermodynamic Studies on Movement of Nutrients and Water  
Related to Plant Growth in Andosols

亀和田國彦

Kunihiko KAMEWADA

作物生産と環境保全の両面から、黒ボク土における適切な土壌・養分管理法を明らかにするため、黒ボク土のイオン吸着特性を解析し、その結果に基づいて土壌溶液のイオン組成の変化を説明し、さらにそれが作物生育、土層内での養分の垂直移動および垂直分布に及ぼす影響を推論した。黒ボク土の陰イオン吸着能は  $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$  という関係にあった。測定結果を表面錯体生成モデルの一種である「4面モデル」によって解析し、陰イオンはコロイド表面での表面錯体の生成によって吸着し、吸着能の違いは表面錯体生成定数の違いがもたらしたと推論した。 $SO_4^{2-}$  と  $NO_3^-$  が共存する系では、 $SO_4^{2-}$  濃度の上昇によって  $NO_3^-$  吸着量は低下し、一方、 $NO_3^-$  濃度の上昇によって  $SO_4^{2-}$  吸着量は増加した。この相互作用も「4面モデル」によって説明が可能であり、この機能を液相のイオン濃度、浸透圧および pH に対するレギュレーターとして評価した。陰イオン間の吸着の相互作用は土層内での  $NO_3^-$  の移動にも影響し、硫酸系肥料を施用した場合、浸透水の下降に伴う  $NO_3^-$  の下降時に明瞭な濃度ピークを形成したのに対し、塩化物系肥料では土層内全体に分散する傾向を示した。作物の生育過程で、土壌溶液の  $NO_3^-$  および  $Cl^-$  濃度の低下に応じて、吸着態  $SO_4^{2-}$  が固相から液相に放出され、土壌溶液イオン濃度に対するレギュレーション機能が作用していることを確認した。トウモロコシ、トマト、レタスおよびメロンの生育に対し、土壌溶液の  $NO_3^-$  濃度は 7 から 20mM が適正範囲と判断した。土壌溶液の EC ならびに浸透圧は主要な無機イオンの活動度と極限モル電導率の積から計算できることを示し、さらに本法による検討結果から、 $SO_4^{2-}$  は、 $NO_3^-$  や  $Cl^-$  に比べて陽イオンとのイオンペア生成量が多く、溶液の EC および浸透圧を上昇させにくいことを確認した。近年の土壌調査結果からりん酸およびカリウムの増加とカルシウムの減少傾向が見いだされ、土壌管理の調査結果に基づいて作成したバランスシートから、土壌管理に起因することを示した。また黒ボク土で、りん酸は作土層に、 $SO_4^{2-}$  は耕盤および耕盤下層に集積しやすいことを示した。黒ボク土へのりん酸蓄積は陰イオン吸着量の低下と陽イオン吸着量の増加をもたらした。これは、りん酸の表面錯体の生成によりコロイド表面に負荷電が生じた結果と推論した。

キーワード: 黒ボク土, 土壌溶液, イオン吸着, 荷電特性, 表面錯体, 4面モデル, 硫酸イオン, 硝酸イオン, リン酸蓄積, 電気電導率, 浸透圧, pH 緩衝能, 窒素環境容量

**Key words :** Andosols, Soil Solution, Ion adsorption, Charge characteristics, Surface complexation, Four plane model, Sulfate ion, Nitrate ion, Phosphate accumulation, Electrical conductivity, Osmotic pressure, pH buffering effect, Nitrogen environmental permitted capacity

目 次

	ページ
緒 言	3
第1章 農耕地における土壌養分の集積と垂直分布	5
I 陽イオン類およびリン酸	5
II 陰イオン類	23
III pHおよび電気伝導率	31
第2章 黒ボク土のイオン吸着特性の解析ならびにその違いが土壌溶液 イオン組成に及ぼす影響	35
I 表面錯体生成モデルによる荷電特性の解析	35
II 北関東に分布する各種土壌の荷電特性	44
III 含水率と土壌溶液イオン組成	51
IV 陰イオン吸着における相互作用	54
V 硫酸イオン吸着特性と土壌溶液イオン組成	59
VI リン酸蓄積と荷電特性	62
第3章 根圏土壌溶液組成が作物生育に及ぼす影響ならびに作物栽培が 土壌溶液イオン組成に及ぼす影響	67
I 土壌溶液硝酸および硫酸イオン濃度と作物生育	67
II 土壌溶液イオン組成と電気伝導率および浸透圧	72
III 作物栽培と土壌溶液イオン組成	79
第4章 黒ボク土露地畑での陰イオンの周年的垂直移動	86
第5章 総合考察	101
要 約	107
謝 辞	109
引用文献	110
Summary	116

## 緒言

無機養分説が勝利して、無機塩類を中心とした化学肥料が中心に使用されるようになり、土耕にあってもその肥培管理に水耕の思想が取り入れられてすでに長期間が経過した。さらに近年は、一部の作物では「溶液土耕」栽培が行われている。これは、施設で、灌水に希釈液肥を用いることによって灌水と施肥を同時に行うもので、一般に「灌水施肥栽培」と呼ばれる。しかし「溶液土耕」という表現には土壌を培地として扱った養液栽培といったニュアンスがある。溶液土耕では同時に土壌溶液の EC や硝酸イオン(NO<sub>3</sub>)濃度が測定されるなど、管理対象はあくまでも土壌溶液となっている。土耕と養液栽培の境界上にあるこのような栽培法では、有機質資材施用の位置づけは益々難しくなる。最も基本的な有機質資材施用の意義は、長期的な地力の消耗の予防あるいは積極的な地力の涵養と言うことであろう。しかし本県に多く分布する腐植質黒ボク土のような腐植含量の多い土壌の場合、有機質資材中の無機塩類以外の有機質資材の施用効果が極めて不明瞭になる。さらに高度に水耕の思想が導入された場合、有機質資材の連用による易分解性窒素の蓄積や、各種緩衝機能の増大には新たな評価が求められているものと考えられる。

このような状況にあつて、土壌が持つ緩やかな無機養分の放出や土壌溶液無機イオン濃度の緩衝作用のような性質をどう理解し、生かしてゆくべきなのか改めて考える必要がある。植物根の土壌からの養分吸収に関して「直接交換説」を採らない限り、作物根による養分吸収は土壌溶液から行われると解釈される。この点ではいずれにしても水耕の思想が導入されることになる。そのような土壌の特性を生かしながら土壌溶液中イオン組成をコントロールするのが両者が歩み寄れる一つのやり方である。コントロールの目的は、良好な作物生産と環境への負荷の低減である。

これまで、土壌肥料研究の最も重要な目的の一つは作物の生産性の向上であり、その目標達成のための土壌管理法や施肥法の開発が行われてきた。近年になると、農産物に対しても、品質が重視され、高収量と同時に高品質が求められている。また、ヨーロッパ、北アメリカの先進農業国での単一作物栽培圃場での表土流出や農業の発達段階が低い水準にある諸国での収率的粗放栽培による土壌荒廃が問題になり、持続性のある農業生産、土壌管理が求められている。さらに先進工業国を中心に地球規模での環境問題への関心が高まり、産業とし

ての農業に対し農外環境への負荷の積極的な低減が求められている。

わが国ではこれまでに土壌の生産性の持続性に関わる問題は、具体的な現象として広域的に顕在化した事例は少ない。しかし、近年農耕地に対し集約化と高生産性を求めるあまり、肥料などの土壌への過剰投入が行われており、肥料の過剰投入は、根圏土壌環境の悪化や、肥料成分の溶脱に伴う環境への負荷が懸念されている。さらに長期的には下層土への塩類集積による土壌劣化の促進は潜在的に進行しているものと考えられる。

このように近年の土壌管理には、農外環境への負荷を最小限にしながら農耕地土壌の生産能力を長期にわたって維持して、作物の生産量と質を高度な水準に維持することが求められているのである。

わが国で、土壌劣化が顕在化しにくい原因は、本来各種の地力保全機能を備えた水田が多く、さらに畑地においても降水量が多いことや黒ボク土の分布面積が多いことがあげられている。このうち、降水量の多さは、表層への水溶性塩類の集積防止と、流亡する塩類濃度の希釈効果を果たしている。一方、黒ボク土は、アロフェン、イモゴライト、鉄およびアルミニウム - 腐植複合体ならびに鉄およびアルミニウムの含水酸化物の存在に特徴づけられ、物理的、化学的性質は他の土壌と大きく異なっている。つまり、陽イオンおよび陰イオンの吸着容量が大きく、これが土壌溶液のイオン組成の変化に対する高い緩衝能の役割を果たしている。黒ボク土の分布は世界的視野に立てば、希少であるが、関東地方の畑地面積の対し71%を占め、水田でも灰色低地土とならんで本県で分布の広い土壌の一つとなっている。

黒ボク土の物理的性質は他の土壌に比べて膨軟で通気性、透水性は大きく、保水性は大きい。土性は壤質から埴壤質で過乾、過湿にもなりにくく、固結することもなく耕起も容易である。また多くの黒ボク土は多量の腐植を集積し、潜在的窒素肥沃度も高い。

しかし、1950年代から組織的に行われた地力保全基本調査の結果によれば、黒ボク土の多くはその生産可能性分級がⅢ等級で、つまり不良土壌として位置付けられている。その要因項目は自然肥沃度のリン酸固定力および可給態リン酸含量となっている。黒ボク土地帯の農業者にとってリン酸肥沃度の向上は、黒ボク土の唯一の問題とも言える重要なもので、近年まで大きな関心が注がれてきた課題である。

もう一つの黒ボク土の問題は、イオン類の潜在的保持容量は大きいものの、その大半は変異荷電で、土壌溶液の pH や塩類濃度によって荷電量が変化するため、そ

れら条件によっては極めて貧弱な陽イオン保持能を持つことになるということである。またその変異荷電は条件によっては、陰イオンの吸着能を持つことも特徴である。

このような黒ボク土の陽イオンおよび陰イオンの吸着特性は、耕地土壌の管理上注意を要する性質である。つまり、イオン吸着特性は土壌の化学性そのものであり、土壌内での各種イオン類の固相-液相間の平衡を規定し、根圏の養分環境や根圏から根圏外へ、または農地から農外環境への養分の移動を規定することになる。作土内での固相-液相間の平衡は、土壌中養分の容量因子つまり保持量と強度因子つまり土壌溶液中濃度の関係を規定し、土壌溶液中イオン組成および固相からの養分供給パターンを決定することになる。その性質は作土内の環境のみならず、それらイオン類の土層内での移動をも決定し、それが再度作土内の環境に影響するとともに、地下水等をとおして農地外環境への負荷にも関わってくる。

本研究は、このような黒ボク土のイオン吸着特性を明らかにし、その機能そのものを評価すると共にそれが根圏内での土壌溶液のイオン組成および作物生育への影響ならびに土層内での陰イオンの垂直移動ならびに垂直分布に及ぼす影響を推論し、さらにそのような結論に基づいて作物生産性と環境保全の両面で成立する黒ボク土での望ましい養分管理法を明らかにしようとするものである。

## 第1章 農耕地における土壌中養分の集積と垂直分布

土壌の養分含有率の推移や垂直分布パターンは、土壌管理来歴や土壌が持つ各種養分に対する吸着特性と密接に関係している。土壌管理法について考えるに当たって、まず、そのような実態を把握することによって、現在わが国の農耕地がおかれている状況および圃場管理来歴を明らかにするとともに、その背景および経過を推論することが必要である。

栃木県の農耕地土壌の類型区分は、1950年代から1978年まで実施された「地力保全基本調査」によってなされた。これにより県内の土壌の分布は17図幅の5万分の1の地形図(栃木県 1978a)に表され、また各土壌統ごとの生産力可能性分級、養分状態および、各土壌の市町村別の分布割合などが明らかにされ、「栃木県耕地土壌の実態と改良対策」(栃木県 1978b)に集約された。

土壌は、気候、生物、時間の経過、地形、肥培管理などの自然的、人為的要因により生成しまた変化する。その中で、近年の農業情勢の急激な変化、すなわち兼業化の進行、農業機械の普及と大型化、土壌改良、水田における圃場整備の進行、畑地における栽培の集約化とこれに伴う肥料や有機質資材施用状況の変化などは、土壌に対し少なからぬ影響を及ぼしていると考えられる。それらのうち人為的要因の土壌の変化に対する影響は、他の自然的要因に比べはるかに急速な変化をもたらしているものと考えられる。

そのような土壌の人為的影響下での変化を把握するため、1979年に「土壌環境基礎調査」が開始され現在まで継続されている。本調査は県内に545地点の調査定点を設置し、5年1サイクルで繰り返し調査するものである。1994年までに県内を3巡した。

本章では、「土壌環境基礎調査」および「地力保全基本調査」の調査結果から、農耕地土壌の各種養分の垂直分布の実態と変化ならびに施肥来歴を明らかにして、適正な土壌管理法を確立するため、養分の垂直移動および垂直分布の形成を推論しようというものである。

## I 陽イオン類およびリン酸

### 1 はじめに

一般に土壌の養分として評価され、肥料として施用される養分は、窒素、リン酸、カリウム、カルシウムおよびマグネシウムである。このうち窒素は作物栽培上重要な養分で、施肥量も非常に多く、土壌中の分布を把握することは重要である。しかし、窒素は土壌中で有機化および無機化を繰り返し、測定値を施肥量と関連づけて考察するにはそれらの解析が必要となる。また窒素の無機態画分は畑地土壌中で硝酸イオンとして存在し、相対的に可動性が大きく、これらの特性から他の陰イオン種の塩化物イオンおよび硫酸イオンとともに次節で扱うこととする。本節では交換性陽イオン類としてカルシウム、マグネシウムおよびカリウムならびにリン酸の垂直分布について述べる。

### 2 方法

#### (1) 調査地点および使用データ

解析は、地力保全基本調査、土壌環境基礎調査第1、第2および第3巡目のデータについて行った。調査地点の土壌統群ごとの地点数を表1-1に、また地目別の地点数を表1-2に示した。各調査の有効地点数合計は、地力保全基本調査が424、第1巡目が540地点、第2巡目が532地点、第3巡目が511地点であった。

土壌環境基礎調査では、栃木県内に分布する土壌統を基準におおむね250haに1カ所の割合で合計545地点の調査対象定点を設置した。調査対象地区は土壌の性格のほか、土地利用状況、営農条件などを勘案し県下の主要な土壌統群について当該土壌統群を代表すると考えられる土壌統または土壌区を考慮して選定した。さらにこの調査対象地区内において継続的な調査の実施が可能な圃場を調査地点として、1調査対象地区当たり5地点を設置した。

地目別の地点数は、水田 > 普通畑 > 樹園地 > 草地 > 施設の関係にあり、これは栃木県内の分布面積を反映している。土壌の種類別には、5土壌群、13土壌統群であった。土壌群別の有効地点数は、黒ボク土が196点(第1巡目)で最も多く全調査地点数の約36%を占めた。次に多かったのは灰色低地上139点で26%、

表1-1 調査対象土壌統及び調査地点数

土壌群	土壌統群	地力保全	土壌環境基礎調査		
		基本調査	1 巡目	2 巡目	3 巡目
黒ボク土	厚層多腐植質黒ボク土	18	46	45	43
	厚層腐植質黒ボク土	4	0	0	0
	表層多腐植質黒ボク土	20	56	54	53
	表層腐植質黒ボク土	32	72	71	66
	淡色黒ボク土	8	22	22	17
多湿黒ボク土	厚層多腐植質多湿黒ボク土	9	30	33	32
	厚層腐植質多湿黒ボク土	3	0	0	0
	表層多腐植質多湿黒ボク土	12	29	29	29
	表層腐植質多湿黒ボク土	71	61	60	57
	淡色多湿黒ボク土	1	5	5	5
黒ボクグライ土	多腐植質黒ボクグライ土	27	0	0	0
	腐植質黒ボクグライ土	10	5	5	5
褐色森林土	細粒褐色森林土	5	5	4	4
	礫質褐色森林土	12	10	10	10
灰色台地上	細粒灰色台地上	14	16	16	16
	礫質灰色台地上	3	0	0	0
褐色低地上	礫質褐色低地上, 斑紋なし	26	5	3	4
	細粒褐色低地上, 斑紋あり	3	5	5	5
	中粗粒褐色低地上, 斑紋あり	7	5	5	5
灰色低地上	細粒灰色低地上, 灰褐色系	8	21	21	20
	中粗粒灰色低地上, 灰色系	7	0	0	0
	細粒灰色低地上, 灰褐色系	17	39	39	39
	中粗粒灰色低地上, 灰褐色系	23	25	24	24
	礫質灰色低地上, 灰褐色系	27	30	30	30
	灰色低地上, 下層黒ボク	16	24	24	22
グライ土	細粒強グライ土	13	10	10	10
	中粗粒強グライ土	2	0	0	0
	礫質強グライ土	8	0	0	0
	細粒グライ土	12	19	16	17
	中粗粒グライ土	6	0	0	0

注. 土壌類型区分は「農耕地土壌の分類・土壌統の設定基準および土壌統一覧第2次案(農業技術研究所化学部第3科, 1983)」による。

次は多湿黒ボク土 125 点で 23 % で、この 3 種の合計は全点数の 85 % を占めた。これらの土壌類型区分は「農耕地土壌類型区分第 2 次試案」(農業技術研究所化学部土壌第 3 科 1983) に基づいている。

一方、地力保全基本調査は、先述の「土壌図」作成のために実施された調査で、1953 年から 1978 年までの 26 年間で費やし、県内の全耕地について 25ha に 1 地点の密度で行われた大規模な調査であった。本研究では、このうち代表断面 424 地点のデータを用いた。地力保全基本調査の代表断面は、ほとんどの土壌統を包含するように設定されたため、各土壌群の割合はこれとは異なっており、特に黒ボク土が 82 点で 19 % と土壌環境基礎調査に比べて少ない。

本県の耕地土壌に占める各土壌群の割合は、黒ボク土 21 %、灰色低地上 29 %、多湿黒ボク土 33 % で、それらの合計は 83 % で、各調査の土壌の基本的な割合は、実際の分布割合に近い値となっている。しかし、特に、畑地に占める黒ボク土の割合が、地力保全基本調査では 54% であるのに対し土壌環境基礎調査では 78% と、両調査間の差が大きく、この点でこれらの調査間の地目ごとの比較には、注意を要する。

また調査地点の選定は、地力保全基本調査の代表断面は、土壌の分類的な要素を重視して行われたのに対し、土壌環境基礎調査では、同時にアンケート方式による管理実態調査を実施し、調査の継続を前提としたため、各地域内で継続的に安定した経営が行われている農家の耕作圃場が選定され、結果的に専業農家および第 1 種兼業農家が多くなり、これら調査間のデータの比較に当たっては、この点にも注意を要する。

(2) 調査および分析方法

土壌環境基礎調査では栃木県を 4 ブロックに分割し、1 年に 1 ブロックの調査対象定点を調査し、4 年間で県内全域の調査を完了する。5 年目に補足調査および集計を行い、次の 5 年間で第 2 巡目の調査を、さらに次の 5 年間で第 3 巡目の調査を同内容で行った。調査年次は、土壌環境基礎調査の第 1 巡目は、1979 年からの 5 年間、第 2 巡目は、1984 年からの 5 年間、第 3 巡目は 1989 年からの 5 年間で、経時的な比較をする場合の基準年は、それぞれ中間の 1981, 1986, 1991

表1-2 地目別調査地点数

地目	地力保全	土壌環境基礎調査		
	基本調査	1 巡目	2 巡目	3 巡目
水田	256(63)	289(54)	287(54)	278(54)
普通畑	141(33)	161(30)	159(30)	156(31)
樹園地	8(2)	46(9)	44(8)	39(8)
草地	3(1)	23(4)	20(4)	19(4)
施設	0(0)	21(5)	21(4)	19(4)
計	408	539	531	511

注.( )内の値は、それぞれの調査の全地点数に占める割合(%)。

年とした。地力保全基本調査の調査年次は 1953 から 1974 年で各地点の調査年次の加重平均の 1966 年を基準年とした。

層位区分は土壤管理および作物の生産性を重視して、第 1 層および第 2 層はそれぞれ「作土層」および「耕盤層」として区分し、それ以下は生成過程に基づいて区分した。

化学性の分析は、各地区内の代表 1 地点を重要定点として作土層、耕盤層および耕盤下層について、他の 4 地点を一般定点として作土層についてそれぞれ実施した。交換性陽イオン類、可給態リン酸を測定した。

土壤の化学性は「土壤環境基礎調査における土壤、水質および作物体分析法」(農林水産省農産課 1979)に基づいて行った。すなわち、陽イオン交換容量交換性陽イオン類はセミマイクロ SCHOLLENBERGER 法により交換浸出し、カルシウム、マグネシウムおよびカリウムを原子吸光度計で測定した。可給態リン酸は TRUOG 法によって測定した。定量は LERAY and MARPHY 法(土壤養分測定法委員会 1970)で行った。

また 1989 年から 1993 年の間に行われた土壤環境基礎調査第 3 巡目の畑地 233 地点の試料について全リン酸含量および交換性両分含量を測定した。全リン酸含量は硝酸 - 過塩素酸分解後、希釈してバナドモリブデン酸比色法で定量した。交換性両分は BRAY No.1(土壤養分測定法委員会 1970)法測定値を持ってこれとした。

さらに、土壤の基本的性質として、仮比重、全炭素含量および陽イオン交換容量(以下 CEC と記述する)を測定した。仮比重は現地未攪乱土壌を 100mL 採土管で採取し、測定した。全炭素含量は乾式燃焼法(NC-Analyzer Sumigraph NC-A80)によって測定した。CEC は交換性陽イオン類測定と同時にセミマイクロ SCHOLLENBERGER 法によって測定した。

施肥量の推定には、栃木県(1992)による「肥料の流通量調査結果」、栃木県肥飼料検査所(1993)による「石灰質肥料出荷統計」ならびに関東農政局栃木統計情報事務所(1994)による「農林水産統計年報」および農林水産省経済局統計情報部(1980)による「農林水産累年統計・栃木県」の耕地面積を用いた。

### (3) 土壤管理実態調査

土壤環境基礎調査における土壤調査対象圃場の管理内容について調査した。調査はアンケート方式により当該圃場の土壤調査実施年に実施した。調査項目は、専業・兼業の別、耕起方法、耕種内容、施肥量、有機質資材施用量などであった。

### (4) データの処理

各調査によって得られたデータは、筆者らによって開発されたパーソナルコンピュータのプログラム「栃木県土壤生産性情報システム」によって処理された。データの人力は、土壤環境基礎調査第 1 巡目および 3 巡目は筆者らがキーボードから行った。土壤環境基礎調査第 2 巡目および地力保全基本調査代表断面のデータは、農林水産省が実施している「土壤情報システム整備事業」によって「社団法人日本土壤協会」が人力した大型コンピュータの磁気テープデータを本プログラム用のフォーマットにコンバートして行った。

なお、これら 4 種の調査のデータの基礎統計量は、上に示した方法によって、すでに計算され、研究資料(栃木県 1990, 栃木県農業試験場 1994)として公表されているので、それらの値を用いた。

### (5) 使用単位について

本章では、施肥量ならびに各種養分の土壤含量および単位面積当たり土壤中存在量を関連づけて検討するため、施肥量ならびに単位面積当たり土壤中存在量は、 $m^2$ 当たりのキログラム( $kgm^{-2}$ )を基本単位として使用した。

## 3 結果

### (1) 調査土壤の基本的性質

土壤の主な基本的性質を 1991 年の調査結果に基づき表 1-3 に示した。全炭素量は黒ボク土作土層で  $6.17 \times 10^{-2} kgkg^{-1}$ 、灰色低地上では  $3.21 \times 10^{-2} kgkg^{-1}$  であった。CEC は黒ボク土では  $33.8 cmol(+)/kg^{-1}$ 、灰色低地上では

表 1-3 調査土壤の主な基本的性質

土壤群	層位	仮比重 $kgL^{-1}$	全炭素 $10^{-2} kgkg^{-1}$	CEC $cmol(+)/kg^{-1}$
黒ボク土	作土層	0.75 ± 0.06	6.19 ± 0.37	33.8 ± 1.3
	耕盤層	0.71 ± 0.07	5.95 ± 0.97	30.2 ± 2.8
	耕盤下層	0.60 ± 0.05	5.43 ± 1.20	28.7 ± 3.9
多湿黒ボク土	作土層	0.67 ± 0.07	7.10 ± 0.44	33.8 ± 1.7
	耕盤層	0.77 ± 0.06	6.85 ± 1.24	33.6 ± 4.6
	耕盤下層	0.72 ± 0.06	4.93 ± 1.40	26.0 ± 6.1
灰色低地上	作土層	1.00 ± 0.05	3.21 ± 0.22	18.8 ± 1.1
	耕盤層	1.19 ± 0.06	2.05 ± 0.28	16.7 ± 2.0
	耕盤下層	1.15 ± 0.08	1.88 ± 0.42	16.8 ± 2.5
グライ土	作土層	1.02 ±	2.80 ± 0.24	22.0 ± 2.7
	耕盤層	1.11 ± 0.13	2.26 ± 0.86	22.0 ± 3.4
	耕盤下層	1.06 ± 0.15	2.52 ± 1.06	24.1 ± 6.6

注: 表の値は、平均値 ± 標準偏差

18.8cmol(+)kg<sup>-1</sup>, また多湿黒ボク土では 31.4cmol(+)kg<sup>-1</sup>であった。

(2) 交換性陽イオン類の垂直分布

交換性陽イオン類の垂直分布の経時変化を図 1-1~1-3 に示した。図は、土壌タイプおよび利用形態(地目)別に、地力保全(1966年), 土壌環境基礎調査第1巡目(1981年)および同第3巡目(1991年)の調査結果を示した。

1966年の黒ボク土水田の交換性カルシウムは、表層から50cm程度までは360~380cgCaOkg<sup>-1</sup>の範囲にあり、下層ほどやや高い傾向であった。また同様に非黒ボク土では230~260cgCaOkg<sup>-1</sup>程度でやはり下層ほどやや高い傾向であった。黒ボク土では1986年以降、

耕盤層および作土層が高くなる傾向で、これに対し非黒ボク土では耕盤層および耕盤下層が高くなり、また下層ほど上昇の程度が大きかった。

普通畑の交換性カルシウムは1966年には黒ボク土では表層で315cgCaOkg<sup>-1</sup>, 耕盤層で375cgCaOkg<sup>-1</sup>, 耕盤下層で447cgCaOkg<sup>-1</sup>と直線的に下層ほど高かった。1981年以降、表層では上昇し、1991年には400cgCaOkg<sup>-1</sup>程度になった。しかし耕盤層および耕盤下層では逆に降下し、耕盤層、耕盤下層ともに260~270cgCaOkg<sup>-1</sup>に低下した。非黒ボク土では作土から耕盤下層まで270~320cgCaOkg<sup>-1</sup>程度で、作土から耕盤下層まで同水

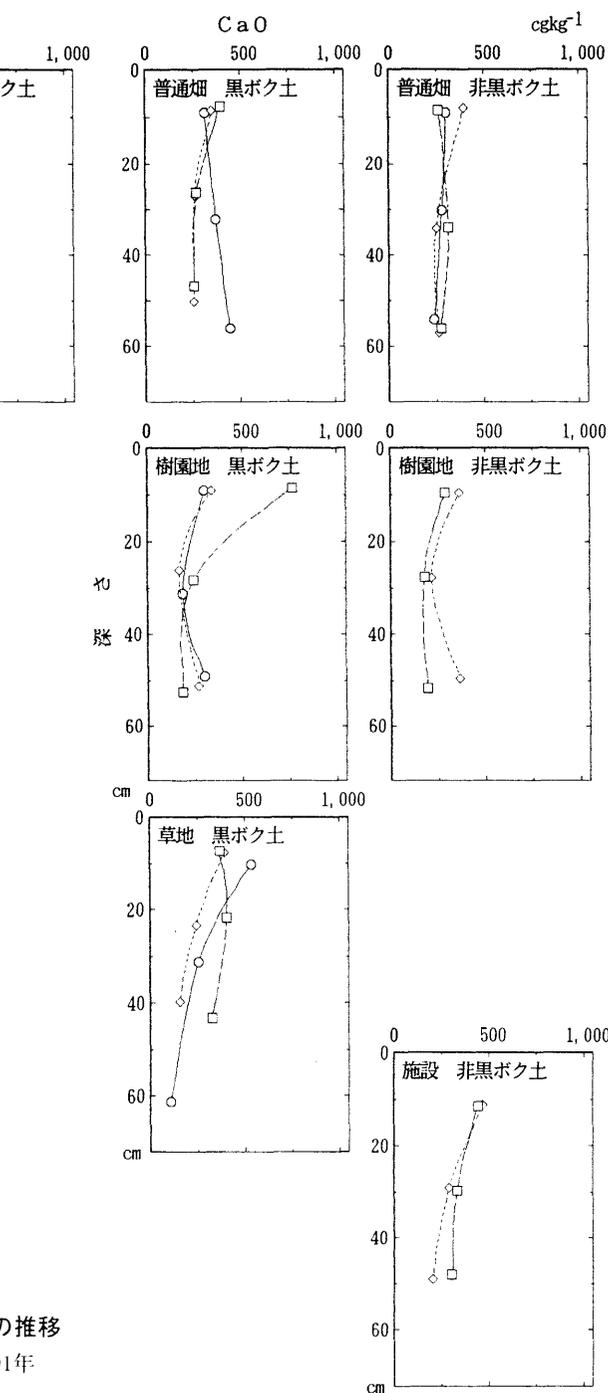


図1-1 交換性カルシウム垂直分布の推移

○;1966年, ◇;1981年, □;1991年

準であった。非黒ボク土での変化は僅かで、また経年的に一様な傾向は見られなかった。

樹園地の黒ボク土では1966年には190~300cgCaOkg<sup>-1</sup>の範囲にあり、耕盤層が最も低かった。その後、1981年まではほとんど変化しなかったが、1991年には作土で大幅に上昇し、その値は770cgCaOkg<sup>-1</sup>に達した。非黒ボク土では1981年には220~370cgCaOkg<sup>-1</sup>の範囲にあり、黒ボク土と同様に耕盤層が最も低かった。1991年には全層で低下し、180~290cgCaOkg<sup>-1</sup>となった。

施設では1981年には作土層、耕盤下層それぞれが480, 200cgCaOkg<sup>-1</sup>で表層ほど高かった。1991にもその

パターンに変化はなかったが、作土では僅かに低くなったのに対し、耕盤層および耕盤下層では上昇し、その程度は耕盤下層で大きく  $310\text{cgCaOkg}^{-1}$  となった。

交換性カルシウムの垂直分布パターンは黒ボク土水田の耕盤層を除く各地目、土壌区分で 1966 から 1981 年の間の変化が大きく、1981 から 1991 の変化は僅かであった。

交換性マグネシウムの垂直分布は、各地目、土壌区分で交換性カルシウムと良く似たパターンを示した。黒ボク土水田では 1966 年には  $46\sim 59\text{cgMgOkg}^{-1}$  の範囲にありカルシウムと同様に下層ほど高かった。1981 および 1991 年には耕盤層および作土が上昇した。このように、黒ボク土

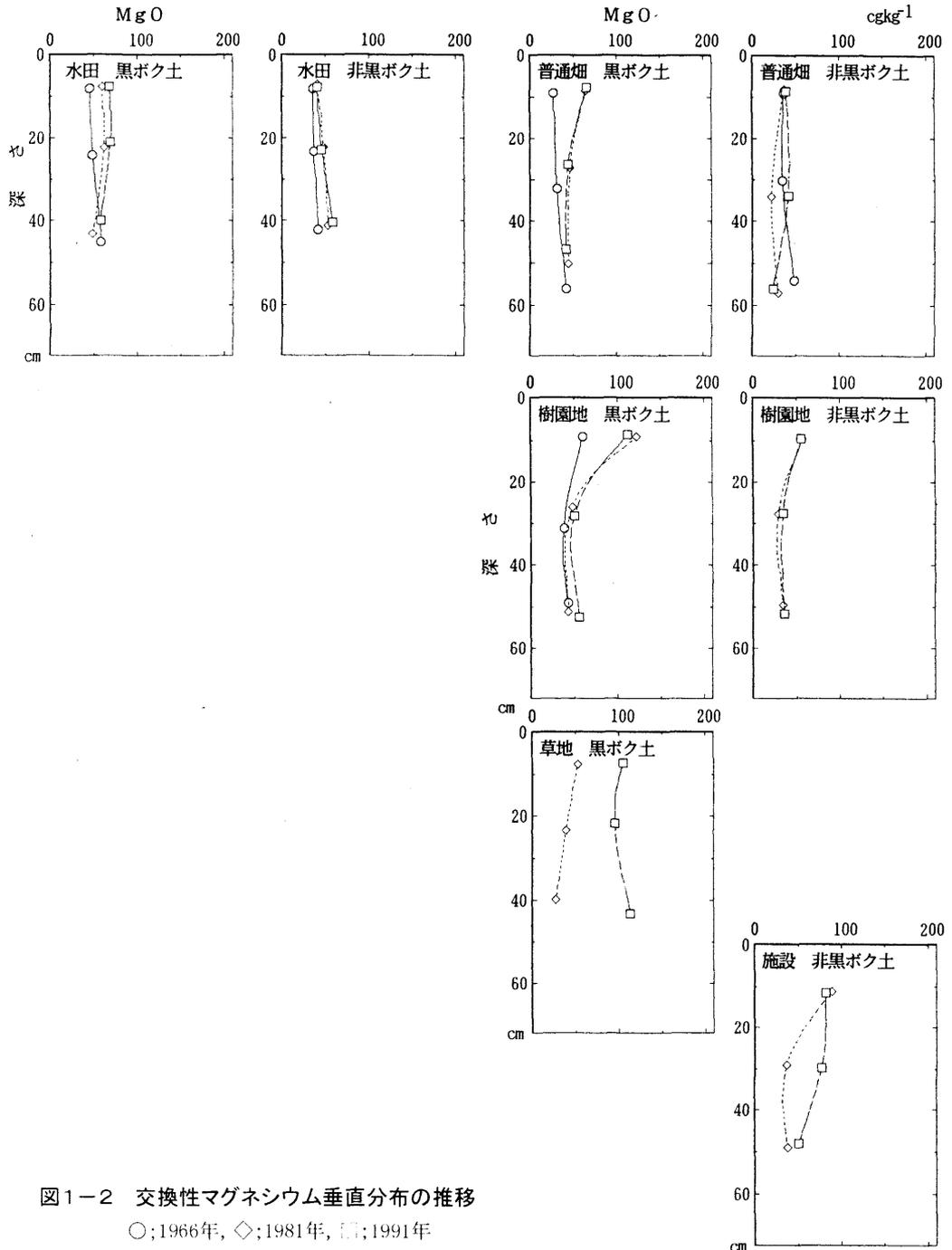


図1-2 交換性マグネシウム垂直分布の推移

○;1966年, ◇;1981年, □;1991年

水田で作土層および耕盤下層に比べて耕盤層の値が高いのも、交換性カルシウムと共通した特徴であった。非黒ボク土水田でもやはりカルシウムと同様に全層で上昇する傾向で、下層ほどその程度は大きかった。

黒ボク土普通畑では 1966 年には作土、耕盤下層でそれぞれ  $28, 42\text{cgMgOkg}^{-1}$  と下層ほど高かったが、1981 および 1991 年には耕盤層および作土層で上昇し、作土層では  $66\text{cgMgOkg}^{-1}$  程度に達した。

黒ボク土樹園地では 1966 年には耕盤層が最も低く  $38\text{cgMgOkg}^{-1}$ 、耕盤下層が  $43\text{cgMgOkg}^{-1}$ 、作土が  $61\text{cgkg}^{-1}$  であったものが、1981 年以降特に作土で上昇し、

1991 年には  $113\text{cgMgOkg}^{-1}$  に達した。この樹園地でもやはり、マグネシウムの垂直分布はカルシウムのそれと相似であるものの、全体の経年的な増加の程度はマグネシウムの方が大きかった。

交換性マグネシウムの垂直分布パターンは、1966 から 1981 年の間の変化が大きく、1981 から 1991 年の間の変化は僅かで、この点でも交換性カルシウムと同じ傾向であった。

交換性カリウムの垂直分布は交換性カルシウムおよび交換性マグネシウムとは異なったパターンを示した。黒ボク土草地を除き、いずれの地目、土壌区分でも表層ほ

ど高い傾向であった。含有率は各層で同程度に経時的に上昇し、その結果、垂直分布パターンは平行的に上昇した。

黒ボク土水田では 1966 年には耕盤層および耕盤下層ではいずれも 13~15cgK<sub>2</sub>Okg<sup>-1</sup> にあり、作土では 19cgK<sub>2</sub>Okg<sup>-1</sup> であったものが 1991 年には耕盤下層が 23cgkg<sup>-1</sup>、作土層では 44cgK<sub>2</sub>Okg<sup>-1</sup> に上昇し、上昇の程度は交換性カルシウムおよびマグネシウムに比べてはるかに大きかった。また 1966 から 1981、1991 と経時的に一樣に上昇し、この点でもカルシウムおよびマグネシウムとは異なっていた。非黒ボク土水田では 1966 年には耕盤層および耕盤下層がいずれも 12~13cgK<sub>2</sub>Okg<sup>-1</sup>、作土層が 14cgK<sub>2</sub>Okg<sup>-1</sup> であったものが 1991 年には耕盤下層が 25cgK<sub>2</sub>Okg<sup>-1</sup>、作土層が 35cgK<sub>2</sub>Okg<sup>-1</sup> とやはり大幅に上昇した。

黒ボク土普通畑では 1966 年には耕盤下層、耕盤層がそれぞれ 12、23cgK<sub>2</sub>Okg<sup>-1</sup> であったものが、1991 年には 39、63cgK<sub>2</sub>Okg<sup>-1</sup> に、作土層から耕盤下層まで大幅に上昇し、その程度は水田よりも大きかった。

施設では 1991 年の作土中含量率は 81cgK<sub>2</sub>Okg<sup>-1</sup> にも達した。

交換性カリウムは各土壌、地目区分でも 1966 から 1991 年の間に継続的に上昇した。

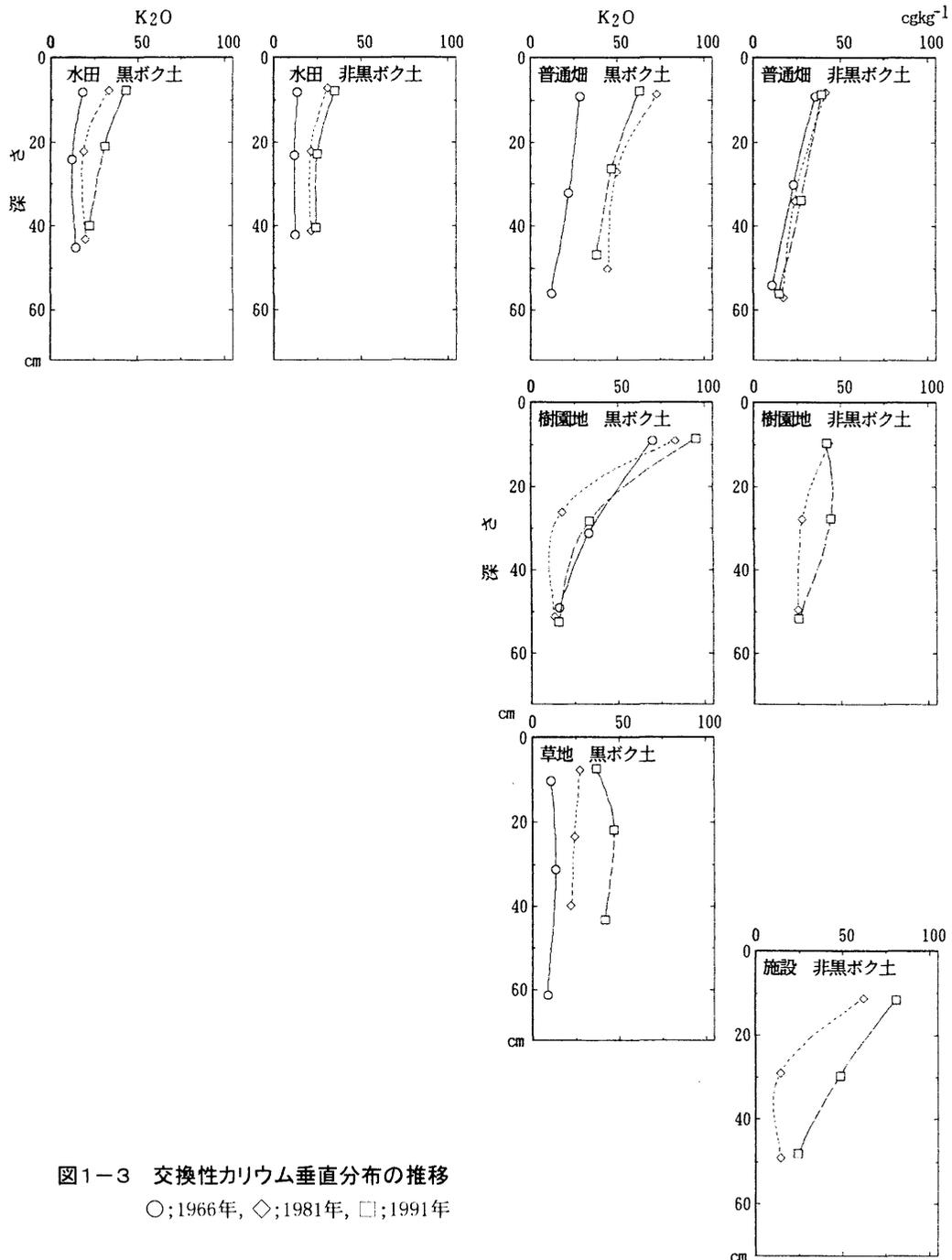


図1-3 交換性カリウム垂直分布の推移  
○;1966年, ◇;1981年, □;1991年

### (3) 可給態リン酸

可給態リン酸の垂直分布の推移を図 1-4 に示した。

可給態リン酸はいずれの土壌、地目区分でも共通に下層ほど低い傾向であった。さらにいずれの区分でも作土層で経時的に上昇する傾向で、変化は 1966 から 1981 年の間で大きかった。

水田では黒ボク土、非黒ボク土ともに 1966 年の作土は 16~17cgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>kg<sup>-1</sup> であったものが 1991 年には 31~33cgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>kg<sup>-1</sup> に、黒ボク土普通畑での作土は 1966 年には 7cgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>kg<sup>-1</sup> であったものが 1991 年には 37cgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>kg<sup>-1</sup> に、また黒ボク土樹園地の作土は 1966 年には 16cgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>kg<sup>-1</sup>

であったものが 1991 年には 79cg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>kg<sup>-1</sup> にそれぞれ大幅に上昇した。その程度は水田に比べて畑地でより大きかった。また経時的な変化は 1966 から 1981 年の間が非常に大きく、1981 から 1991 年の間の変化は僅かであった。

施設では 1981 年から 1991 年の間に作土および耕盤層で上昇し、1991 年には作土層では 109cgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>kg<sup>-1</sup>、耕盤層でも 65cgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>kg<sup>-1</sup> に達した。

このように、いずれの土壌、地目でも作土層では大幅に上昇したのに対し、いずれの地目でも黒ボク土の耕盤層の変化は僅かであった。しかし、非黒ボク土の普通畑および施設では耕盤層の値も大幅に上昇した。それら耕盤層の上昇は、やはり、1966 から 1981 年の間で大きかった。

作土の可給態リン酸含有率を地目間で比較すると、施設 > 樹園地 > 普通畑 > 水田 > 草地の傾向で、それぞれに黒ボク土よりも非黒ボク土でやや高い傾向であった。

#### (4) 全リン酸および交換性画分

交換性画分は、全リン酸測定値の一部、さらに可給態画分は交換性画分の一部であるという想定で、それら測定値の垂直分布を図 1-5 に示した。図 1-5 は、本章第 II 節で述べる陰イオン類と同様にモル濃度で表示した。

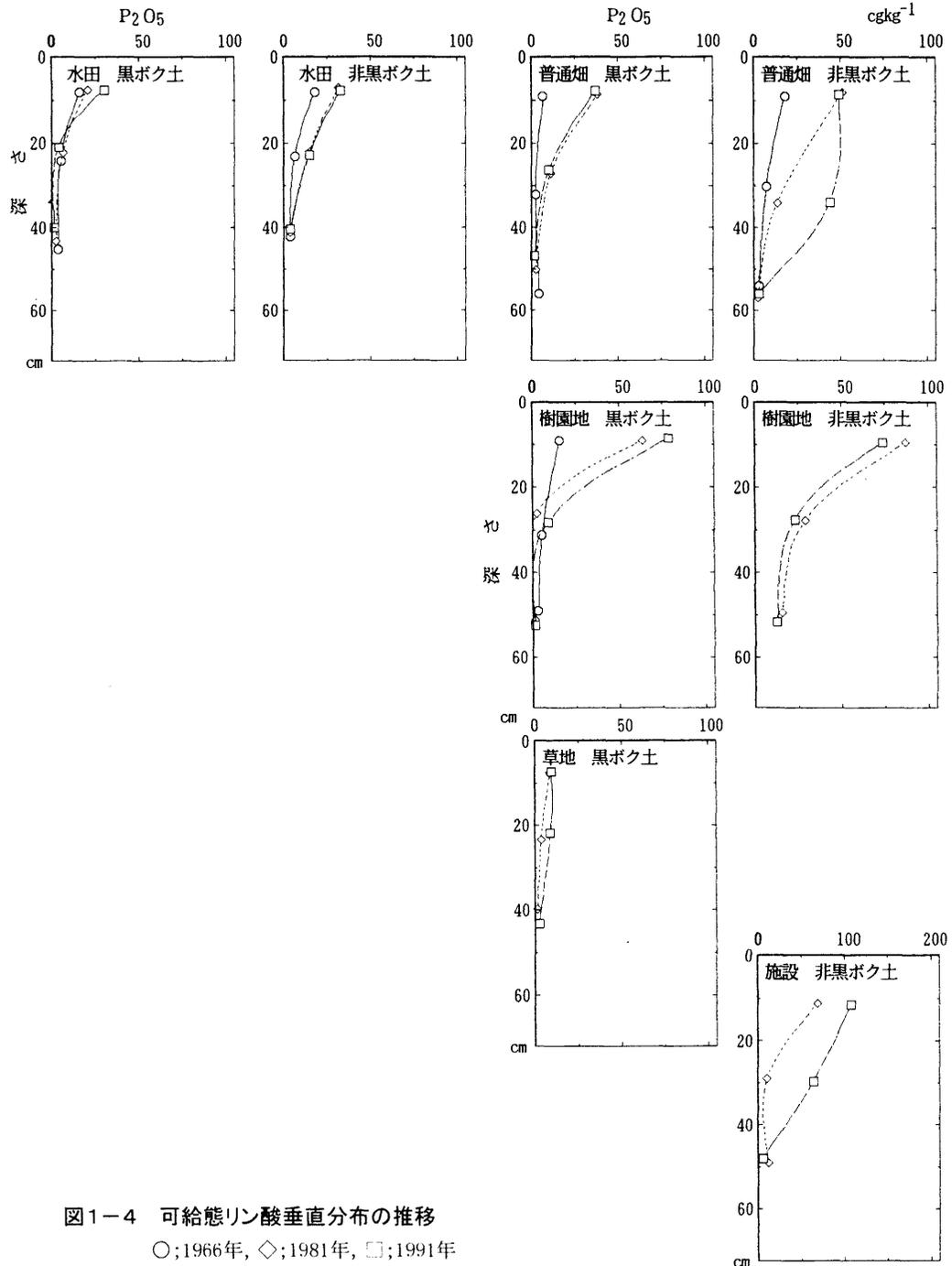


図 1-4 可給態リン酸垂直分布の推移  
○;1966年, ◇;1981年, □;1991年

普通畑の全量は 12.0cmolPkg<sup>-1</sup>(852cgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>kg<sup>-1</sup> 以下同様)、耕盤層は 6.4cmolPkg<sup>-1</sup>(460)また耕盤下層では 3.3cmolPkg<sup>-1</sup>(230)と、作土が最も多く、耕盤下層で最も少ない傾向であった。非黒ボク土普通畑の作土の全量は 8.8cmolPkg<sup>-1</sup>(620)、耕盤層は 6.9cmolPkg<sup>-1</sup> (490)、また耕盤下層は 3.7cmolPkg<sup>-1</sup>(260)とやはり作土で最も高く耕盤下層で最も低かった。黒ボク土と非黒ボク土を比較すると、作土層は明らかに黒ボク土で高いのに対し、耕盤層および耕盤下層では非黒ボク土の方が僅かに高かった。

黒ボク土樹園地の作土層の全量は 12.7cmolPkg<sup>-1</sup>(900)で、これは普通畑よりも高く、耕盤層は 4.4cmolPkg<sup>-1</sup>(310)、

耕盤下層は  $2.6\text{cmolPkg}^{-1}$ (180)で、これらの値は畑地よりも低く、普通畑に比べ、作土は高いものの耕盤層および耕盤下層は低い傾向であった。非黒ボク土樹園地の作土は  $5.9\text{cmolPkg}^{-1}$ (420)、耕盤層は  $2.7\text{cmolPkg}^{-1}$ (190)、耕盤下層は  $2.2\text{cmolPkg}^{-1}$ (150)で、これらの値は黒ボク土の耕盤層に対してかなり低い程度であった。

このように、非黒ボク土は、黒ボク土に比べて作土層の全量は低いものの耕盤下層および耕盤層の作土含有率に対する割合は高い傾向であった。

草地では作土層が  $8.2\text{cmolPkg}^{-1}$ (580)に対して耕盤層が  $6.9\text{cmolPkg}^{-1}$ (490)と作土層に対する耕盤層の割合が

高かった。また作土層に対する耕盤層の値は草地が最も高く樹園地が最も低い傾向であった。

交換性画分および可給態画分は全リン酸含量に対しおおよそ一定の割合を占め、その割合は作土層、耕盤層ともに、さらに交換性、可給態ともに非黒ボク土で大きい傾向であった。施設の可給態画分の割合は他の地目に比べて特に高い傾向であった。

(5) 土層中の養分存在量の推移

交換性陽イオンおよび可給態リン酸の表層から耕盤下層下層までの単位面積当たりの存在量の推移を表

1-4 に示した。これらの値は、各層の含量の値に各層位の土壌重量(層位土容積×仮比重)を乗じて求めた。調査年間に生じる深さの違いを除去するため、耕盤下層の下端の深さは各調査とも3回の調査の平均値を用いた。

黒ボク土水田の交換性カルシウムは1966年および1981年には  $1.15\sim 1.13\text{kgCaOm}^{-2}$  でほとんど変化しなかったものが、1991年には  $1.59\text{kgCaOm}^{-2}$  にやや増加した。交換性マグネシウムは1966年、1981年にはそれぞれ  $0.30, 0.21\text{kgMgOm}^{-2}$  であったものが1991年には  $0.26\text{kgMgOm}^{-2}$  に増加し、カルシウムと同じ傾向を示した。非黒ボク土・水田の交換性カルシウムは1966年から1981年の間に  $1.16$  から  $1.63\text{kgCaOm}^{-2}$  に増加した。

一方、黒ボク土普通畑の交換性カルシウムは1966年から1981年の間に  $1.59$  から  $1.06\text{kgCaOm}^{-2}$  に大幅に低下し、1991年には  $1.34\text{kgCaOm}^{-2}$  にやや増加したが、1966年の水準には戻らなかった。非黒ボク土普通畑では1966年から1981年の間は  $2.03\sim 2.00\text{kgCaOm}^{-2}$  程度でほとんど変化しなかったが、1991年には  $2.20\text{kgCaOm}^{-2}$  にやや増加した。

黒ボク土普通畑の交換性マグネシウムは1966年が  $0.141$ 、1981年が  $0.189$ 、1991年が  $0.217\text{kgMgOm}^{-2}$  と一様に増加した。

交換性カリウムは、全ての土壌および地目区分で一様に増加する傾向であった。1966年と1991年を比較すると水田では黒ボク土で  $0.061$  から  $0.127\text{kgK2Om}^{-2}$ 、非

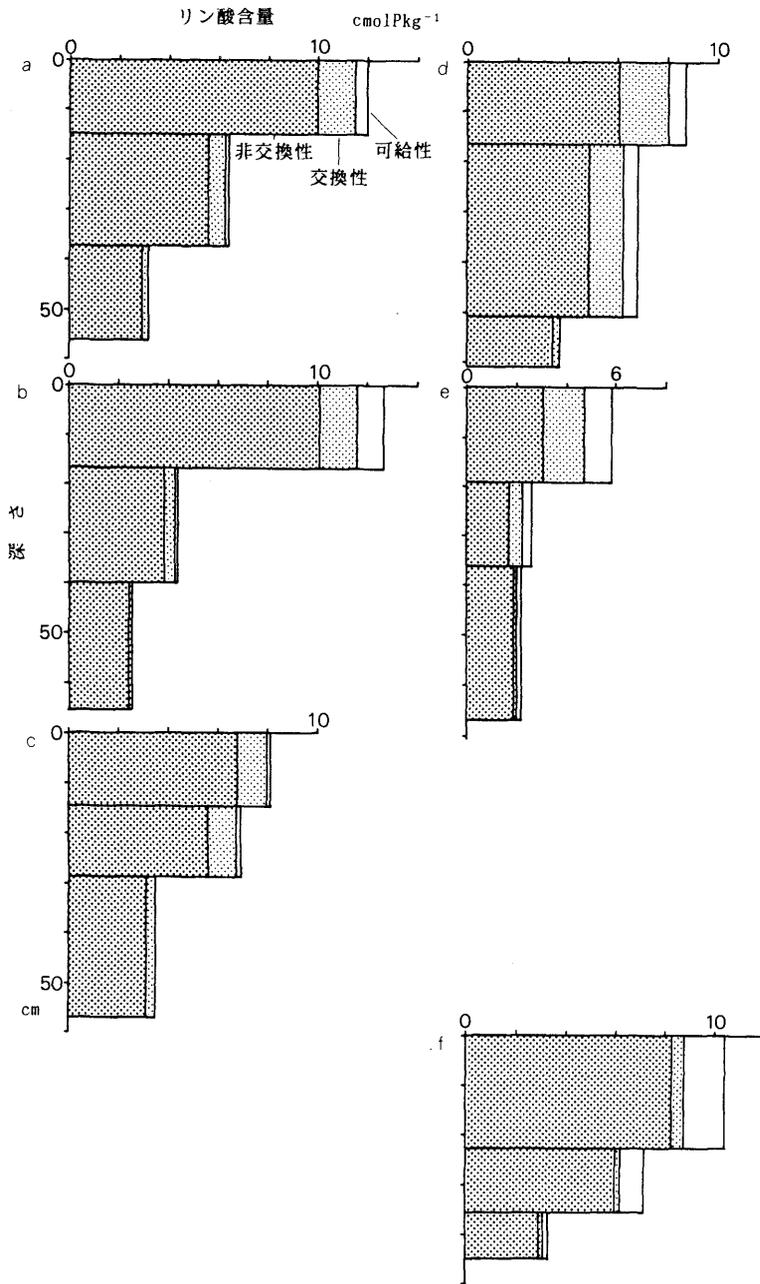


図1-5 リン酸の画分別垂直分布(1991)

- a; 黒ボク土普通畑, b; 黒ボク土樹園地, c; 黒ボク土草地
- d; 非黒ボク土普通畑, e; 非黒ボク土樹園地, f; 非黒ボク土施設

表1-4 各種養分の耕盤下層までの土層中存在量の推移

地目	土壌	調査	交換性陽イオン				リン酸		人為的 増加量 (A)	蓄積に 要した 期間(B)
			CaO kgm <sup>2</sup>	MgO	K <sub>2</sub> O mol(+) <sup>2</sup>	合計	可給態 kgP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> m <sup>2</sup>	全量 kgP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> m <sup>2</sup>		
水田	黒ボク土	1966	1.15	0.21	0.061	52.9	0.030			
		1981	1.13	0.21	0.084	51.9	0.033			
		1991	1.59	0.26	0.127	72.2	0.039	1.540	0.752	50
	非黒ボク土	1966	1.16	1.19	0.062	51.7	0.039			
		1981	1.63	0.27	0.132	74.3	0.074			
		1991	1.73	0.29	0.160	79.6	0.087	1.73	0.689	46
普通畑	黒ボク土	1966	1.59	0.14	0.094	65.7	0.019			
		1981	1.06	0.19	0.202	51.5	0.060			
		1991	1.34	0.22	0.212	62.8	0.065	2.12	1.100	59
	非黒ボク土	1966	2.03	0.30	0.164	90.4	0.064			
		1981	2.00	0.19	0.188	84.6	0.149			
		1991	2.20	0.28	0.202	96.6	0.273	3.47	1.526	82
樹園地	黒ボク土	1966								
		1981	1.03	0.27	0.146	53.0	0.089			
		1991	1.63	0.29	0.202	76.5	0.124	1.90	1.192	67
	非黒ボク土	1966								
		1981	2.48	0.30	0.236	108.2	0.297			
		1991	1.82	0.35	0.297	88.7	0.266	1.97	0.653	37
草地	黒ボク土	1966								
		1981	1.13	0.17	0.108	51.0	0.020			
		1991	1.22	0.37	0.141	64.6	0.021	1.29	0.461	43
施設	非黒ボク土	1966								
		1981	1.28	0.21	0.127	58.6	0.133			
		1991	1.40	1.29	0.240	69.1	0.323	2.29	1.476	28

注1. 存在量(kgm) 層厚(cm) × 仮比重(kgL<sup>-1</sup>) × 含有率(cgkg<sup>-1</sup>) × 10.

2. 耕盤下層の下限は調査間の差を消去するため3回の調査の平均値を用いた.
3. 空欄は未調査またはデータが不完全なため未計算.
4. (A)は耕盤下層の値を賦存量と見なした人為的增加量.
5. (B)は(A)の人為的增加量を年間施用推定値で除した値.

黒ボク土で 0.062 から 0.160kgK<sub>2</sub>Om<sup>2</sup>, また普通畑では黒ボク土で 0.094 から 0.212kgK<sub>2</sub>Om<sup>2</sup>, 非黒ボク土で 0.164 から 0.202kgK<sub>2</sub>Om<sup>2</sup> とそれぞれ増加し, その程度は 1.2~2.6 倍であった. さらに非黒ボク土施設では 1981 年には 0.127kgK<sub>2</sub>Om<sup>2</sup> であったものが 1991 年には 0.240kgK<sub>2</sub>Om<sup>2</sup> となり, 約 1.9 倍に増加した.

可給態リン酸は非黒ボク土樹園地で僅かに低下したものの他の区分では一様に増加した. 1966 年と 1991 年を比較すると, 水田では黒ボク土で 0.029 から 0.039kgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup> に, 非黒ボク土では 0.039 から 0.087kgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>m<sup>2</sup> へと 1.3~2.2 倍に, 普通畑では黒ボク土で 0.019 から 0.065kgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>m<sup>2</sup> に, 非黒ボク土では 0.064 から 0.273 kgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>m<sup>2</sup> へと 3.4~4.3 倍になり, 特に普通畑で増加の程度が大きかった. また非黒ボク土施設では 1981 から

1991 年の間に 0.133 から 0.323kgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>m<sup>2</sup> へと 2.4 倍になっている.

さらに 1991 年の全リン酸含量は次のとおりであった. 水田では黒ボク土で 21.7molm<sup>2</sup> (1.54kgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>m<sup>2</sup> 以下同様), 非黒ボク土で 24.3(1.73)であるのに対し, 普通畑では黒ボク土で 29.8(2.12), 非黒ボク土で 48.9(3.47), また樹園地の黒ボク土は 26.8(1.90), 非黒ボク土は 27.8molm<sup>2</sup>(1.97)と水田よりも普通畑で多い傾向であった. また, それぞれの地目で黒ボク土よりも非黒ボク土で多く, その差は特に普通畑で大きかった.

#### (6) 肥料成分の施用量

##### ① 県内農耕地への平均施用量

1950 年から 1991 年までの窒素, リン酸, カリウム, カルシウムおよびマグネシウムの県内農耕地への平均施用量の推移を図 1-6 に示した. この値は, 県内への人荷量を耕地面積で除した値で, 特にカルシウムおよびマグネシウムについては畑地での使用

量を推定して示した. 計算に用いた各種肥料の成分含有率を表 1-5 に示した. カルシウムおよびマグネシウムは, カルシウム質肥料またはマグネシウム質肥料以外にも副成分として含む肥料が多く, それらの量も加算した. 図 1-6 は異なった元素間の比較を容易にするためモル量で示し, また重量表示軸も同時に示した.

この期間における一般的な傾向として, 窒素施用量が最も多く, これにカルシウムが次ぎ, リン酸およびカリウムはこれらの肥料成分の中では最も低水準で推移した. マグネシウムはリン酸およびカリウムよりもやや高い程度であった.

窒素施用量は 1950 年以降増加傾向にあり, 1968 年には最初のピークを迎え, この時の施肥量は 13gNm<sup>2</sup>y<sup>-1</sup>であった. その後やや低下したものの 1972 年から 1978

年頃が2回目のピークで、この頃の  
 施用量は  $12\sim 13\text{gNm}^2\text{y}^{-1}$  であつた。  
 その後は急速に低下し、1991年  
 には  $9.0\text{gNm}^2\text{y}^{-1}$  となつた。

リン酸およびカリウム施用量も  
 1968年にはピークとなり、その値はリ  
 ン酸が  $18\text{gP}_2\text{O}_5\text{m}^2\text{y}^{-1}$ 、カリウムが  
 $12\text{gK}_2\text{O}\text{m}^2\text{y}^{-1}$  であつた。その後やや  
 低下し1985年頃までリン酸は  
 $14\sim 18\text{gP}_2\text{O}_5\text{m}^2\text{y}^{-1}$ 、カリウムは  
 $9\sim 12\text{gK}_2\text{O}\text{m}^2\text{y}^{-1}$  程度で推移し、その  
 後は1991年まで微減傾向にあつ  
 た。

カルシウム施用量は1963年から  
 1968年の間に激増し、窒素、リン酸  
 およびカリウムと同様に1968年に1  
 回目のピークとなり、1964年の施用  
 量は約  $17\text{gCaO}\text{m}^2\text{y}^{-1}$  であつたものが  
 1983年には  $38\text{gCaO}\text{m}^2\text{y}^{-1}$  となり、5年間でおよそ2倍  
 になつた。その後やや低下したが1977に2回目のピー  
 クを迎え、この時の施用量は約  $42\text{gCaO}\text{m}^2\text{y}^{-1}$  であつた。  
 その後は1987年まで減少、その後1991年までやや増  
 加傾向を示し、モルベースで比較すると、1988年以後

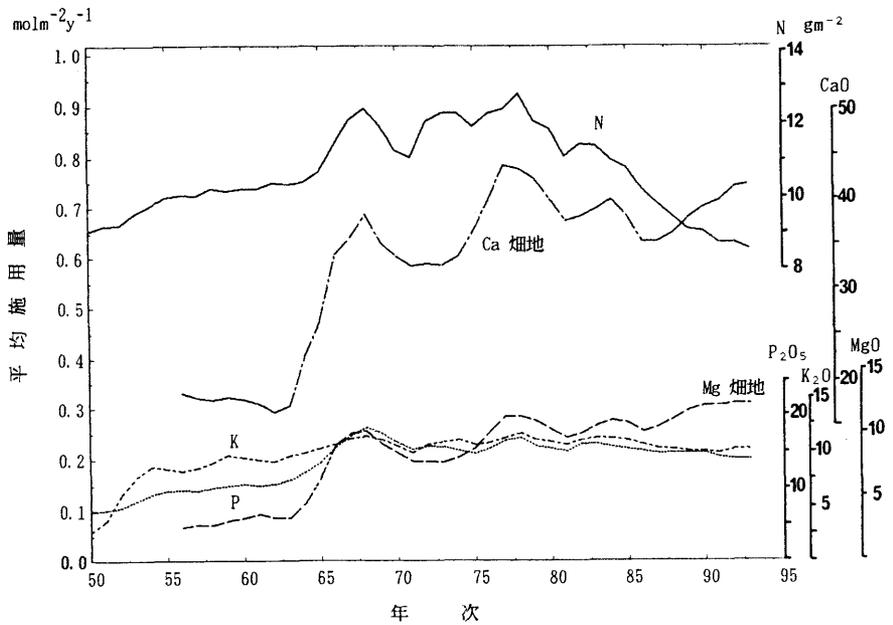


図1-6 N, P, K, CaおよびMgの平均施用量推定値の推移

注. 図は3年間の移動平均

は窒素施用量を超えて、5成分中最も多く推移した。

マグネシウム施用量の推移はカルシウムとほぼ同じ傾  
 向で、1968年のピーク時の施用量は  $10\text{gMgO}\text{m}^2\text{y}^{-1}$  で、  
 これはリン酸およびカリウムと同水準であつた。1977年  
 の2回目のピーク後の傾向はカルシウムとは異なり、カル  
 シウムは減少したのに対しマグネシウムは減  
 少することなく微増傾向にあり、1975年以後  
 はモルベースでリン酸およびカリウム施用量よ  
 りも多くなり、1991年の施用量は  
 $12\text{gMgO}\text{m}^2\text{y}^{-1}$  であつた。

表1-5 肥料施用量推定に組み入れた肥料の種類と成分割合

肥料の種類	成分割合 kgkg <sup>-1</sup>					CaO, MgO 算出肥料の 使用区分
	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	
硫酸アンモニウム	0.21					
尿素	0.46					
塩化アンモニウム	0.25					
石灰窒素	0.21			0.60		水田+畑地
複合肥料	0.11	0.14	0.13			
過リン酸石灰		0.18		0.20		水田+畑地
重過リン酸石灰		0.36				
熔成りん肥		0.20		0.30		水田+畑地
加工りん酸肥料		0.25				
混合りん肥		0.20				
塩化カリ			0.61			
硫酸カリ			0.50			
ケイ酸カリ			0.20			
生石灰				0.78	0.22	畑地
消石灰				0.74	0.02	"
炭酸カルシウム				0.33	0.15	"
副産石灰				0.30	0.15	"
混合石灰				0.30	0.15	"
ケイ酸カルシウム				0.40		水田

注. 石灰質肥料のCaOおよびMgO成分割合は栃木県内の主な流通品の値

表 1-6 利用形態, 作目別施肥量 (1991)

地目	作目	調査点数	施肥量平均値 gm <sup>2</sup>		
			N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
水田		274	9.0	15.1	11.6
	水稲	262	9.0	14.7	11.6
普通畑		140	17.8	18.5	15.4
	穀類	33	13.2	14.5	11.1
	いも類	2	5.7	5.7	5.4
	豆類	15	7.3	11.6	9.2
	工芸作物	35	16.4	16.6	15.2
	野菜類	49	26.9	26.3	21.4
樹園地		39	13.7	17.7	9.4
	果樹	31	10.2	17.9	8.2
草地		19	9.9	10.7	8.9
施設		20	39.8	53.7	25.9

表 1-7 施肥基準を越えて施肥された地点数および地点割合 (1991)

区分	調査地点数	超過地点数				超過地点割合%			
		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	N+P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +K <sub>2</sub> O	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	N+P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +K <sub>2</sub> O
水稲	237	7	74	33	4	3	31	14	2
陸稲	24	7	14	14	8	29	58	58	33
麦類	83	16	15	12	0	19	18	15	0
豆類	17	7	8	6	4	41	47	35	24
こんにゃく	22	10	9	8	4	46	41	36	18
野菜類	105	46	50	32	23	44	48	31	22
果樹	31	5	21	7	2	16	68	23	6
飼料作物	36	3	9	6	2	8	25	17	6
その他	7	2	0	0	0	29	0	0	0
計	562	103	200	118	47	18	36	21	8

示した。また、1991年の調査で、施肥基準を越えて施肥された地点数および割合を作目別に表 1-7 に示した。

図 1-7 によれば、窒素施肥量は野菜類で上昇傾向であったものの、他の区分では減少する傾向であった。リン酸施肥量も野菜類で大幅に上昇する傾向であったが、他の区分では微増の傾向であった。カリウム施肥量は施設で減少の傾向にあり、他の区分ではほとんど変化がなかった。このように、これらの全体的な傾向は入荷量からの推定値にも一致した。一方、野菜類は全体的な傾向とは異なり、窒素およびリン酸施肥量が大幅に増加する傾向であった。また、表 1-7 に示した施肥基準を越えて施肥された地点割合は、窒素についてみれば、水稲では僅かに 3%であったのに対して野菜、こんにゃくおよび豆類では 40~45%と高水準であった。

有機質資材施用地点の割合を地目別に図 1-8 に示した。各種資材の合計施用割合は、草地を除いて減少する傾向にあった。同一地点で2種類の資材が施用された場合、2地点として計算されているので、施設では 100%を越えた結果となっている。各調査年とも普通畑で最も少なかった。使用される資材の種類は、地目に対して特徴が見

られた。つまり、水田ではわら類が、草地ではきゅう肥が多く、普通畑、樹園地および施設では堆肥、きゅう肥およびわら類も使用されたが堆肥は施設で多い傾向であった。

未施用地点を含めた有機質資材の平均施用量を表 1-8 に示した。また本表には、養分投入量も示した。これら資材の乾物率および養分含有率は表 1-9 に示した値

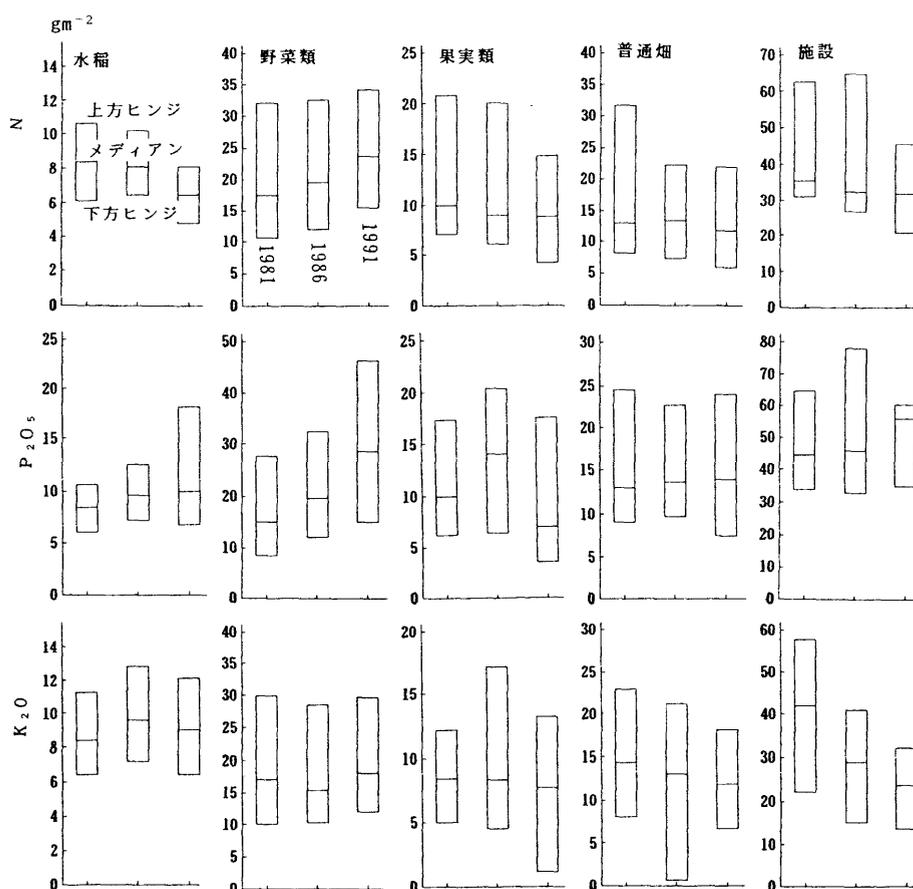


図1-7 定点調査における化学肥料施用量の推移

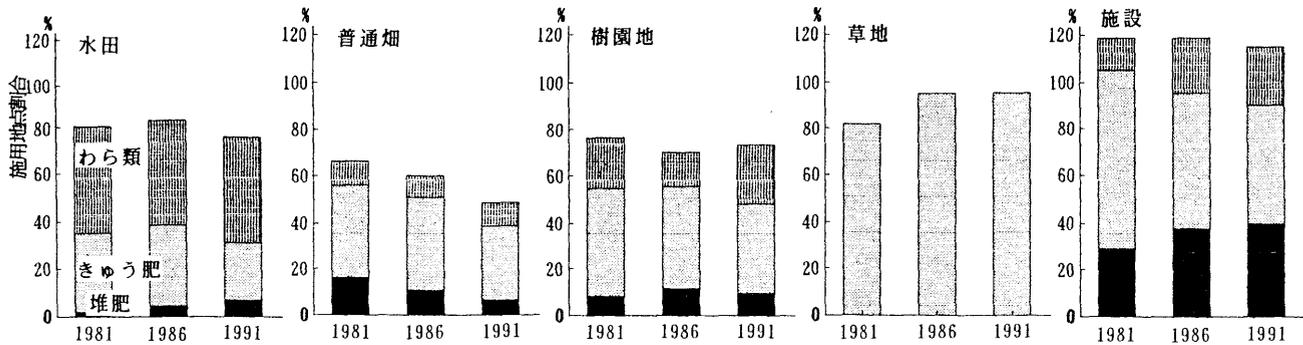


図1-8 定点調査における有機質資材施用割合の推移

を用いた。これらの値は、筆者らが別の調査で1989年から1993年までの5年間に採取した各10検体の分析結果の平均値である。堆肥施用量は施設で最も多く1115g<sup>m</sup><sup>2</sup>であった。きゅう肥施用量は草地が最も多く5400g<sup>m</sup><sup>2</sup>であった。またわら類の施用量は施設および水田で多く、施設では403g<sup>m</sup><sup>2</sup>、水田では267g<sup>m</sup><sup>2</sup>であった。

有機質資材からの養分投入量は草地および施設で特に多く、草地の有機質資材由来の窒素量は15.8gNm<sup>2</sup>で化学肥料による施用量9.9gNm<sup>2</sup>を上回った。また施設では有機質資材由来が19.7gNm<sup>2</sup>で、化学肥料由来の39.8gNm<sup>2</sup>の50%に達した。またカリウムについても有機質資材からの施用量が多く、草地では化学肥料および有機質資材由来の窒素量がそれぞれ8.9、17.0gK<sub>2</sub>O<sup>m</sup><sup>2</sup>で後者が前者の2倍程度あり、また施設では化学肥料および有機質資材由来が25.9、24.4gK<sub>2</sub>O<sup>m</sup><sup>2</sup>と有機質資材由来の比重はかなり大きい。また水田でも化学肥料が11.6gK<sub>2</sub>O<sup>m</sup><sup>2</sup>に対して有機質資材が8.1gK<sub>2</sub>O<sup>m</sup><sup>2</sup>でやはり有機質資材の比重はかなり大きくなっている。

一方、カルシウムは先述のとおり1991年の畑地で、化

表1-8 有機質資材施用量および有機質資材由来の養分施用量

地目	作物	有機質資材施用量 gm <sup>2</sup>			養分施用量 gm <sup>2</sup>				
		堆肥	きゅう肥	わら類	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO
水田		99	655	267	5.4	2.1	8.1	3.6	1.3
	水稲	98	575	268	5.4	1.9	7.8	3.3	1.2
普通畑	穀類	89	691	84	4.9	2.0	4.9	3.3	1.1
	いも類	61	697	65	4.7	1.9	4.4	3.0	1.1
	豆類	0	0	0	-	-	-	-	-
	工業作物	133	113	310	3.2	0.9	7.0	1.9	0.7
	野菜類	155	491	56	4.1	1.6	4.3	2.9	1.0
樹園地		61	1079	63	6.8	3.1	5.9	4.4	1.6
	果樹	128	676	154	5.5	2.1	6.5	3.6	1.2
草地		81	721	168	5.5	2.1	6.5	3.5	1.2
		0	5400	0	15.8	3.8	17.0	9.9	3.7
施設		1115	1851	403	19.7	7.7	24.4	14.8	4.8

- 注1. 養分施用量の算出には表1-9の乾物率および養分含有率を用いた。  
 2. 堆肥類は稲わら堆肥の値を、きゅう肥には豚糞および牛糞の平均値をまた  
 3. わら類には稲わらの値を用いた。  
 4. 草地のきゅう肥には牛糞の値を用いた。

表1-9 有機質資材の養分組成

資材	乾物率	10 <sup>2</sup> kgkg <sup>-1</sup>					
		N	P	K	Ca	Mg	
稲わら	88.0 ± 1.2	0.63 ± 0.06	0.08 ± 0.01	1.95 ± 0.15	0.24 ± 0.04	0.11 ± 0.01	
稲わら堆肥	35.7 ± 7.4	1.78 ± 0.54	0.73 ± 0.34	2.56 ± 0.91	1.80 ± 0.57	0.51 ± 0.16	
牛糞	19.7 ± 1.9	1.48 ± 0.25	0.36 ± 0.09	1.59 ± 0.18	0.93 ± 0.25	0.34 ± 0.10	
豚糞	35.1 ± 2.6	2.63 ± 0.54	1.40 ± 0.32	1.26 ± 0.17	1.71 ± 0.32	0.60 ± 0.10	

注. 表の値は、平均 ± 標準偏差。

学肥料由来が36gCaO<sup>m</sup><sup>2</sup>であるのに対し有機質肥料由来は3.0gCaO<sup>m</sup><sup>2</sup>で、10%未満にすぎない。またマグネシウムも1991年の畑地での平均施用量は12gMgO<sup>m</sup><sup>2</sup>であるのに対し、有機質肥料由来は1.1gMgO<sup>m</sup><sup>2</sup>程度でやはり前者の10%未満であった。

#### 4 考察

##### (1) 養分の土層内分布

本県は、黒ボク土の分布面積割合が極めて高く、黒ボク土地帯での、リン酸問題はこれまで、農業者や研究者にとって最も大きな関心の対象で、リン酸の多量施用が作物生産の重要な基本技術であると認識され(古野・茂木 1964, 茂木・土山 1971, 中野ら 1970, 土山・鎌田 1972)、実際にリン酸質資材の積極的な施用が行われてきた。

県内の農耕地へのりん酸の施用平均量は 1962 年頃から急激に増加し、1968 年にピークとなった。この時期はいわゆる「開田ブーム」で、新規開田の早期熟田化にリン酸の多量施用技術が開発され、開田で多量のリン酸が施用された。またこの頃は「耕土培養法」によって政府が熔成磷肥施用を補助したこともリン酸施用量を拡大したと思われる。その技術は、それら開田のみならず畑地を含めて一般ほ場へも多量施用され、急速にリン酸施用量が増加した。可給態リン酸含有率は 1966 年を中心とした地力保全基本調査と 1981 年を中心に行われた土壤環境基礎調査第1巡目の間に大幅に上昇し、この変化がリン酸の多量施用によってもたらされたことは明らかで

ある。

リン酸は、黒ボク土壤中で、多くの部分がカルシウム、アルミニウムおよび鉄の難溶性塩として存在すると考えられる。それらの分別定量法(CHANG and JACKSON 1957, 関谷 1970)が提案されているが、現在、特に黒ボク土に対してその測定値に対する信頼が十分に得られている状態とは言えない。また、アルミニウムや鉄の酸化物や水酸化物はイオン交換基そのものでもあり、交換基への吸着態と難溶性塩の沈澱との区別が難しい。そこで、本節では、土壤中リン酸の状態を分画して評価するため、比較的低い pH でフッ化物イオン(F)と交換する画分を測定する BRAY No.1 測定値を交換性、また TRUOG 法を可給態としてそれらの垂直分布について検討した。

リン酸は、作物による吸収率が極めて小さく、また土壤への吸着量が極めて多いため施用量のほとんどが土壤中に残存すると考えられる。本調査の垂直分布でも作土と耕盤層の差が非常に大きく、残存量のほとんどが作土に集中していることを示している。

普通畑および樹園地の全リン酸含量について図 1-5 に基づいて黒ボク土と非黒ボク土を比較すると、作土層の値はおおよそ同水準であるのに対し、耕盤層の値はそれぞれ非黒ボク土でやや高く、下方移動量は非黒ボク土でやや大きいことが推察される。土層内での物質の可動性は液相への分配に規定される。これまでに非黒ボク土は黒ボク土に比べて土壤溶液中のリン酸濃度が高くなること示されており、本調査結果でも、全リン酸含量に対する交換性および可給態などの比較的溶解度が高い画分の割合が非黒ボク土で高く、これが、土壤溶液中のリン酸濃度を高くし、土層内での可動性を大きくしているものと考えられる。

腐植質黒ボク土におけるリン酸多量施用圃場での施用 10 年後の全リン酸含量の垂直分布を図 1-9 に示した(亀和田ら 1988)。本実験のリン酸施用量は 0~3700g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>m<sup>-2</sup>であった。表層から 15cm までの作土層ではリン酸施用量に応じて含有率が高く、20~25cm まではその影響が僅かに見られる程度である。このように、黒ボク土中ではリン酸の可動性が極めて小さく、人為的な攪乱がない状態では、施用後 10 年程度では耕盤層以下への影響は極めて小さいことを示している。

耕盤層のリン酸含量の作土層に対する割合は草地で大きく、一方、樹園地で小さかった。草地ではブラウ耕が行われ、その際に作土層と耕盤層の土壤が攪乱され、表層に施肥されたリン酸が混和された結果と推察される。

土壤中のリン酸の自然賦存量は比較的多く、筆者らが測定した黒ボク土林地におけるリン酸全量は 260cg

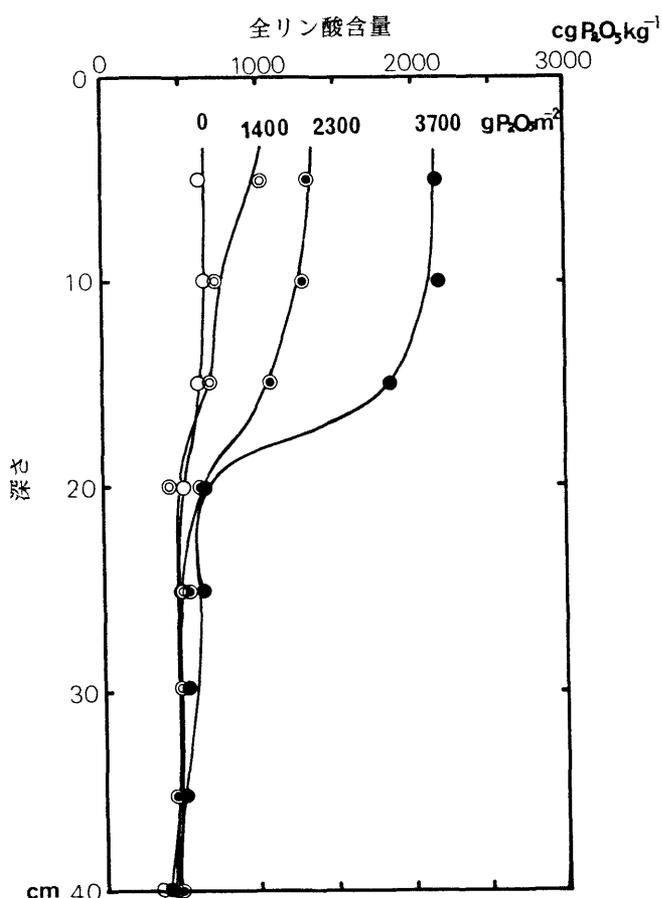


図 1-9 リン酸多量施用10年後のリン酸の垂直分布

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>kg<sup>1</sup>であった(亀和田ら 1988). これに対し, 本調査での黒ボク土普通畑の耕盤下層の値は 230cgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>kg<sup>1</sup>と同等水準で, リン酸は土層内での移動量が極めて小さいことを考え併せると, この値はほぼ自然賦存量と見なせよう. 表 1-4 に示したそれぞれの区分で, 耕盤下層の含有率を自然賦存量とみなし, その値を各層の値から差し引きそれを人為的増加量とみなし表 1-4 に併せて示した. その値は水田では 0.752, 普通畑では 1.10~1.53, また施設では 1.48kgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>m<sup>2</sup> 程度である. これらの値を 1991 年の地目別施肥量で除した値をさらに表 1-4 に示した. この値はリン酸が蓄積するのに要した時間を示すものと解釈できる. その値は水田では 46~50 年, 普通畑では 59~82 年であり, 化学肥料の普及にともなって短期間に急速に蓄積したことを示している. 施設の上層内存在量は最も高水準であったが, 年間施肥量が多いため, 蓄積に要した時間は 28 年と最も短く, より急速に蓄積したことを示している.

カルシウムなどの交換性陽イオン類の上層内での移動量はリン酸よりもはるかに大きく, したがって, 灌水された水田では浸透水により, また畑地でも, わが国の年間水分フラックスは下向きなので, 徐々に下層に移動することになる. 重量あたりの陽イオン吸着能は, 非黒ボク土に比べて黒ボク土で大きく, 実際の含量も図 1-1 に示したとおり, 水田でのカルシウム含量は明らかに黒ボク土の方が高い. しかし, 仮比重は非黒ボク土の方が大きいので, 存在量は非黒ボク土でやや多くなる. 水稲によるカルシウムの吸収量は土壌中の存在量に比べて僅かであり, 灌漑水による供給量が吸収量を遥かに上回り, 一般に飽和度 30~40%で供給と溶脱が平衡に達すると言われる. 陽イオン交換容量(CEC)は表 1-3 に示したように黒ボク土で 34cmol(+)kg<sup>1</sup>, 非黒ボク土では 19cmol(+)kg<sup>1</sup> で, 飽和度 40%はそれぞれカルシウム 380, 210cg CaOkg<sup>1</sup> に相当し, 調査結果と良く一致する. 水田ではカルシウムの富化を目的としたカルシウム質肥料の施用は一般には行われないが, ケイ酸の富化を目的としてケイ酸カルシウム肥料や稲わらの分解促進用に施用される石灰窒素からカルシウムは供給される. これらによるカルシウムの供給量が溶脱量を上回り, 僅かにカルシウムが増加しているものと考えられる.

一般に, 水田の作土内では有機物の分解によって生成した有機酸が陽イオンの溶脱を促進し, 陽イオンは耕盤層に集積するとされ, 本調査結果ではその傾向は黒ボク土でより明瞭であった.

一方, 畑地でのカルシウムの供給源はほとんどが肥料であり, 上層内分布パターンは施肥来歴の影響を大きく

受ける. 黒ボク土の普通畑では 1966 年から 1981 年の間に耕盤層および耕盤下層でカルシウムは大幅に低下し, 作土ではやや上昇したものの土層内全体ではカルシウム存在量は減少傾向にある. これに対しカルシウム平均施肥量は 1965 年前後に大幅に増加し, この時期以後, それ以前の 2 倍程度の水準になっている. 1965 年以前の畑地への窒素施肥量は明らかではないのでこの頃の溶脱量を推定できないが, カルシウム施肥量が増加したにもかかわらずカルシウム存在量が低下したことは, 近年の溶脱および吸収の増加がカルシウム施肥量の増加を上回ったと解釈せざるを得ない. 1977 年から 1987 年の間のカルシウム平均施肥量は減少傾向にある.

マグネシウムの上層内分布パターンはカルシウムと良く似ている. マグネシウムも水田ではカルシウムと同様に灌漑水からのマグネシウムの供給量と吸収および溶脱量が平衡に達すると言われる. 耕盤層への集積が黒ボク土で明瞭なものもカルシウムと同じ傾向である.

普通畑でもマグネシウムの垂直分布はカルシウムと類似のパターンを示した. しかし, 1966 から 1981 年の間に作土および耕盤層で増加の傾向にあり, この点ではカルシウムとは異なっていた. マグネシウムもカルシウム同様にその畑地での給源はそのほとんどが肥料であり, 土層内マグネシウム存在量が増加傾向にあることから, カルシウムとは逆に, マグネシウムの施肥量が吸収および溶脱量を上回ったことを示している. マグネシウムはカルシウムとは異なり畑地でもマグネシウム質肥料が施用されることは少なく, 化成肥料に添加されていたり, またはマグネシウムを含む石灰質肥料に由来することが多く, 土層内分布パターンもカルシウムと類似するものと考えられる. さらに, 経時的にはカルシウムと異なりマグネシウムが増加する傾向を示したのは, 両者の主な給源である石灰質肥料中のマグネシウム/カルシウム含有比が, 吸収および流亡量のマグネシウム/カルシウム比を上回ったためと推定される.

カリウムの含有率はカルシウムおよびマグネシウムとは異なり, 1966 年から 1981 年の間に大幅に増加した. その程度は特に黒ボク土の普通畑で大きく, 土層内におけるカリウムの存在量の増加量は 0.12kgK<sub>2</sub>Om<sup>2</sup> で, 年平均 5gK<sub>2</sub>Om<sup>2</sup>y<sup>1</sup> となる. カリウム施肥量は 1991 年の普通畑で 15gK<sub>2</sub>Om<sup>2</sup> であり, 年間増加量はこれの約 30%に相当する. したがって, 一般に火山灰由来土壌では, 1 価の陽イオンに対する保持力は弱いとされているものの, 吸収されずに残った量のうちかなりの部分が土層中に蓄積したと考えられる. またカリウムは有機質資材由来の部分もかなり多くこの影響も大きいものと考えられる.

近年のこれらの肥料成分の施肥量と土層中の残存量の変化について検討するため、本研究内で得られた値に他の調査結果や各種推定に基づき、養分の土層内での分配のバランスシートを作成し、表 1-10 に示した。表 1-10 では元素間の関係の評価と比較を容易にするため、モル表示とした。投入量には、化学肥料の他に有機質資材由来の養分も加えた。有機質資材中の養分の多くは有機態であり、すぐには溶出しないが、連用の中で最終的には全量が無機化するとみなし、全量を投入量とした。本シートには、養分の吸収割合等について、かなりおおざっぱな推定が含まれるが、これによれば、本調査の施肥内容では陽イオン類が僅かに過剰で、土層内に蓄積する結果となった。これはマグネシウムおよびカリウムが増加傾向にあることと一致する。土壌中で、陽イオンの流亡は陰イオンのカウンターイオンとしての性格が強く、この時の流亡総量に対する主要な3種の陽イオンの分配の予測は困難であるが、調査結果は、マグネシウムおよびカリウムが残存することを示している。

また、本シートから、カリウムの残存量が多い一つの原因は、有機質資材由来のカリウムが多いことによるものと判断される。本シートに示した普通畑では地日中最も少なく有機質資材および化学肥料由来のものがそれぞれ 4.9、15.3gK<sub>2</sub>Om<sup>2</sup> で、有機質資材由来が全量の 1/4 を占めている。水田では化学肥料由来が 11.6 に対して有機質資材由来が 8.1gK<sub>2</sub>Om<sup>2</sup>、樹園地では化学肥料由来が 9.4 に対して有機質資材由来が 6.5gK<sub>2</sub>Om<sup>2</sup>、施設では化学肥料由来が 25.9 に対して有機質資材由来が 24.4gK<sub>2</sub>Om<sup>2</sup>、また草地では化学肥料由来が 8.9 に対して有機質資材由来が 17.0gK<sub>2</sub>Om<sup>2</sup> で化学肥料由来の約 2倍となっている。水田で、わら類の施用により土壌中にカリウムが増加し、カルシウムおよびマグネシウムが減少する例が多数報告されている(吉沢・中山 1983, 諸遊ら 1981)。これは、表 1-9 にも示し、またこれまで説明してきたように、わらはカルシウム、マグネシウムに比べてカリウムの含有率が高く、さらに分解過程で有機酸が生成さ

表 1-10 畑地土層内での施肥、吸着および吸収等ともなうアニオン-カチオンバランスシート

イオン種	投入量		消失量				残存量
	施肥量	有機質資材	硝化	吸収	吸着	揮散 流亡	
[カチオン]mol(+) <sup>2</sup>							
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.27	0.059**	-1.329				0.000
K <sup>+</sup>	0.326	0.105*		-0.216**		-0.115	0.100
Ca <sup>2+</sup>	1.356	0.058*				-1.488	-0.074
Mg <sup>2+</sup>	0.552	0.028*				-0.504	0.076
-----							
[アニオン]mol(-) <sup>2</sup>							
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.522	0.028*			-0.550		0.000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.00		+1.622	-0.811**		-0.811	0.000
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.908					-1.908	0.000
その他	1.074**	0.222*				-1.296	0.000
-----							
(有機態 N)	0.293*						
-----							
カチオン	mol(+) <sup>2</sup>						
-アニオン	0.00	0.000	-2.951	+0.595	+0.550	+1.908	0.00
							0.102

- 注1. 施肥量の[その他のアニオン] [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]-[K<sup>+</sup>]-[HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], [CO<sub>3</sub><sup>-</sup>]-[Ca<sup>2+</sup>]-[Mg<sup>2+</sup>].  
 2. 有機質資材中Nは全量有機態で施用後全量無機化しNO<sub>3</sub><sup>-</sup>に、その他養分も最終的には全量無機化すると仮定した。またアニオン全量は0.734mol(-)kg<sup>-1</sup>として、その一部をアニオン-カチオンとなるようにNH<sub>4</sub><sup>+</sup>に分配した。  
 3. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびK<sup>+</sup>の吸収率は0.5とした。  
 4. \*は他の調査による測定値など、\*\*は推定値、その他は、本調査による測定値および必然性のある値。

れ、溶脱を促進するためと考えられ、他の有機質資材の施用も同様の結果を招くものと考えられる。

## (2) 変化の趨勢と問題点

これまで見てきたように近年の耕地土壌の化学性の変化の趨勢は、カルシウムを除く各種養分含有率の上昇と言えよう。交換性カリウムおよび可給態リン酸は 1966 年から 1981 年の間の変化の程度が特に大きかった。

### ①リン酸の増加について

可給態リン酸の増加の程度は近年はやや低下傾向にあるものの、先の 15 年間の増加の程度はきわめて大きく、以前からの本県の土壌管理に関する指導の最重要項目である「黒ボク土のリン酸改良」が順調に実現されてきていることを示している。基準量を越えて施肥された地点数は、窒素およびカリウムよりもリン酸が最も高く、約 36% に達している。本県には黒ボク土の分布が多いことから、多くの作物でリン酸の施肥基準(栃木県 1992)が他県に比べて高めに設定されているにもかかわらず、さらにそれを上回る施肥が行われたことを示し、黒ボク土地帯の農業者が、耕地のリン酸肥沃度の向上に危機感を持って取り組んでいることがうかがわれる。本調査結果が示す基準値を超えたリン酸施肥量を評価するには、この様

な背景をふまえ、黒ボク土における蓄積リンの可給性に  
関する持続性やリン蓄積の問題点を含めた検討が必用  
であろう。

黒ボク土普通畑の作土の可給態リン酸含有率の平均  
値は、1966 年には  $7\text{cgP2O5kg}^{-1}$  程度であったものが  
1981 年には  $39\text{cgP2O5kg}^{-1}$  に達し、本県の畑地の大部分  
を占める黒ボク土ではリン酸肥沃度が低いという黒ボク  
土の印象をくつがえす値である。

畑地での可給態リン酸の相対度数分布を図 1-10 に示  
した。図には土壌、地目別に 1991 年の結果を、また  
1966 年の結果は普通畑の結果を上壌別に示した。黒ボ  
ク土普通畑では 1966 年には最も少ない区分の  $3\text{cgP2O5}$   
 $\text{kg}^{-1}$  未満の分布割合が 43%と最も高く、 $30\text{cgP2O5kg}^{-1}$   
以上の地点は極僅かであったのに対し、1991 年には  $3\text{cg}$   
 $\text{P2O5kg}^{-1}$  未満の地点が 13%と減少し、一方  $30\text{cgP2O5kg}^{-1}$

以上の地点が 40%を占めた。非黒ボク土普通畑では  
1966 年には  $10\sim 30\text{cgP2O5kg}^{-1}$  が分布の中心で、 $100\text{cg}$   
 $\text{P2O5kg}^{-1}$  以上の地点は全くなかったのに対し、1991 年  
には  $3\text{cgP2O5kg}^{-1}$  未満の地点は全く無くなり、 $30\sim 100\text{cg}$   
 $\text{P2O5kg}^{-1}$  の地点が最も多くなった。このように普通畑では  
黒ボク土、非黒ボク土ともに高水準方向にシフトした。し  
かし黒ボク土では  $100\text{cgP2O5kg}^{-1}$  以上の地点がある一方  
で  $3\text{cgP2O5kg}^{-1}$  の地点も依然存在し、地点間のばらつき  
が広がったと言えよう。

非黒ボク土樹園地では  $100\text{cgP2O5kg}^{-1}$  以上の地点が  
40%以上を占め全体的に高水準といえる。また施設でも  
 $100\text{cgP2O5kg}^{-1}$  以上の地点が 90%以上を占め全体的に  
極めて高水準にある。

この様に、可給態リン酸の分布の幅が拡大したことも  
近年の土壌の変化の特徴であり、相変わらず低水準の

地点でのリン酸肥沃度の向上と、  
高水準の地点での上限値を意識  
した適正水準管理という二つの論  
議が同時になされる状況にある。

近年のリン酸の増加については  
これまでも報告があり(吉池  
1983, 加藤ら 1985a, 1987), 一部に  
は、リン酸過剰の害も懸念されて  
いる(二見・藤井 1983, 岩淵 1984,  
中神ら 1983)が、特に本県で分布  
面積の多い黒ボク土ではリン酸過  
剰害が発生しにくく、可給態リン酸  
の大幅増加は直接に生産性向上  
に結びつくので(亀和田ら 1987a,  
亀和田ら 1987b), このような現状  
はリン酸肥沃度の向上という点で  
は、望ましい方向と判断されよう。  
黒ボク土で可給態水準の適正範  
囲を継続的に安定的に維持する  
ためには、土壌中全リン酸含量を  
適正水準に確保する必要がある。  
したがって、今後のリン酸に関する  
圃場の管理の指導指針をまとめる  
ためには、下限値の確保や、上限  
値を意識しながらリン酸の蓄積量  
と、リン酸の可給性との関係を経時  
的に明らかにする必要がある。

また土壌中へのリン酸の蓄積は  
粘土鉱物、特にイオン吸着特性面  
での変化をもたらし、また窒素の消

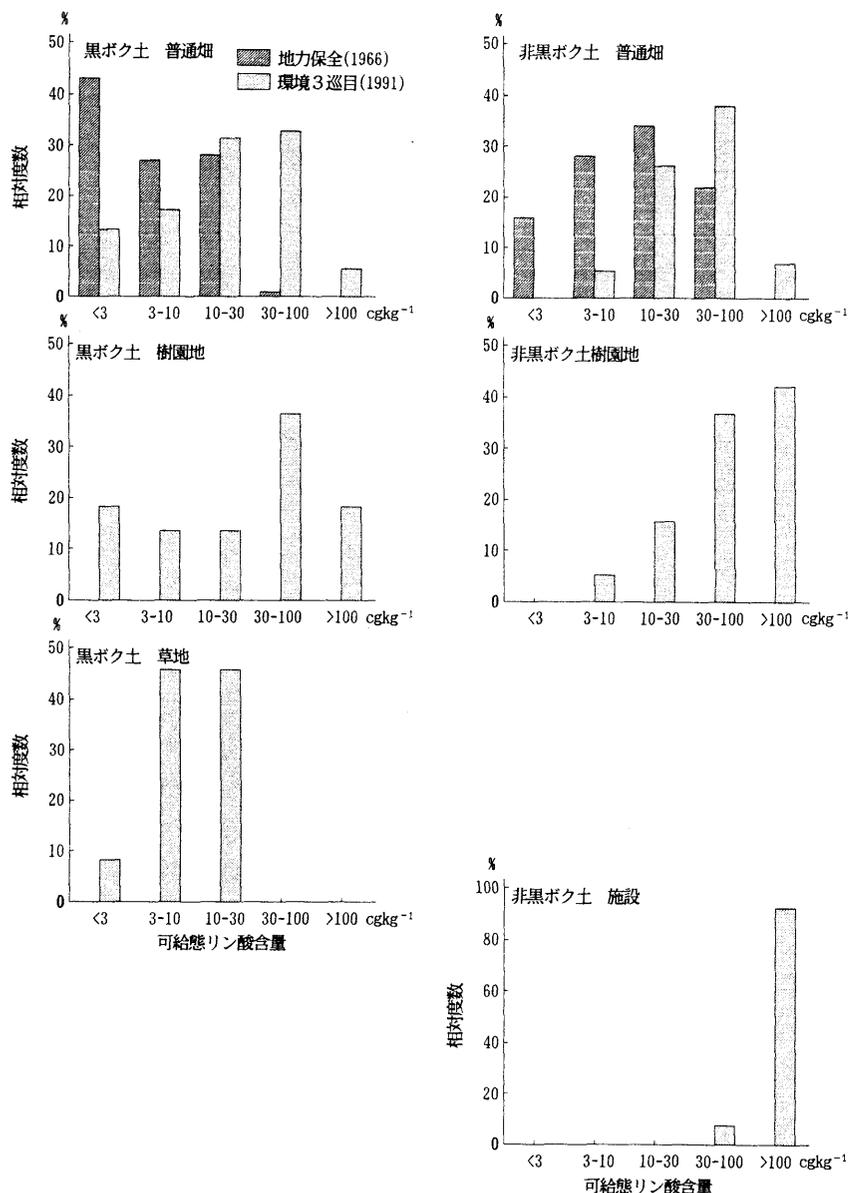


図 1-10 可給態リン酸含量の相対度数分布

耗をもたらすとの報告もあり、今後、注意を払わなければならない。さらに、農地から環境への物質負荷に関し、リン酸は土壌との親和性が大きく窒素に比べて関心が払われることは少ないが、黒ボク土に比べればリン酸の土層内移動量が多く一般に地下水位が浅い非黒ボク土では今後リン酸の流亡に対する関心も払われる必要がある。

### ②陽イオン類の増減について

土層内での水分移動が下降型のわが国では、作土内の陽イオン類含有率の維持には陽イオン類の継続的な施用が避けられない。調査の結果、カルシウムはやや低下傾向にあり、相対的に施用量が不足しているものと推測した。したがって、今後カルシウム施用量を増加させる必要がある。一方、カリウムは増加傾向で、この傾向は特に畑地で大きい。交換性陽イオン類は、含量のみならずそれぞれのバランスに対しても適正な値が求められる(細谷・山口 1987)。カルシウムの低下と併せて陽イオン類バランスの悪化による作物生育への影響が懸念される。作土中の交換性カルシウム、マグネシウムおよびカリウムのバランスの分布を図 1-11 に示した。図には地力増進法の適正範囲を併せて示した。1966 年には、水田、普通畑共に RK(カリウムイオン割合)=0 の線の近くに分布したのに対し、1981 年には RK=0 の線から大幅に離れ、適正範囲からはずれる傾向であった。このように陽イオン類間のバランスにおいてもカリウムが経時的に増加し、このことは良好な陽イオン類吸収を維持する上で問題である。土層内存在量の増加の程度からカリウムの施用量が県内平均で約  $5\text{gK}_2\text{O m}^{-2}\text{y}^{-1}$  多すぎることを推定した。これには有機質資材からの持ち込みも多く、有機質資材を施用する場合にはカリウムを減肥する等の対策が必要である。土層中のカリウム含有率およびカリウム施用量は今後も、継続的に監視してゆく必要がある。

### (3) 土壤管理の変化

水稲に対する施肥量はリン酸とカリウムではやや増加する傾向であったが、窒素は減少する傾向で、これは人荷量からの推定値にも一致した。また水稲に対して施肥基準を越えて窒素の施肥をした地点はわずかに 3%で、基肥を抑え、生育状況に応じて追肥をする栽培法や、肥効調節肥料の利用が導入され、また特に近年重視されるようになった米の品質への影響を考慮した施肥法の浸透によるものと考えられる。

水田の有機質資材施用割合は合計値が 80%程度で経時的な変化は少ない。80%の内約半数の 40%がわら類で、残りがきゅう肥および堆肥となっている。これ等の結果から、40%の地点でそのまま稲わらまたは麦わらが鋤込まれ、40%の地点では堆肥化するか、畜産農家のきゅう肥との交換が行われているものと推察される。約 20%の有機質資材無施用地点では、二毛作水田のため前作収穫から次作の植付の間に鋤込みわらの腐熟のための時間が十分に確保できずに焼却されたり、野菜栽培に使用するため持ち出されたりしているものと推察される。

施設では、リン酸がやや増加し、窒素およびカリウムは低下する傾向であり、EC 測定値が適正な範囲にあることから、施設では、表層に塩類が集積し易いため、土壤管理にはより高い関心と注意が払われ、適正施肥が行われているものと想像される。

施設での有機質資材合計量の割合は経時的な変化は僅かであるが、その種類別内訳は変化している。きゅう肥が減少し、堆肥とわら類が増加する傾向で、C/N 比のより高い、緩効的な肥効の資材を求めていることがうかがわれる。草地は、全地点が畜産農家の管理で、自家生産の家畜ふん尿が施用されているものと考えられ、各年とも約 100%の割合となっている。

野菜類に対する施肥量は、窒素、リン酸およびカリウムともに増加する傾向であった。施肥基準を越えて施肥された地点も窒素およびリン酸が 45%程度、カリウムが

30%程度と比較的多く、これらの値は作日間の比較で最高水準にある。一方、調査対象施設の栽培作日は野菜類が多く、それにもかかわらず作日別の平均値では野菜の窒素施肥量が増加していることを考えると、特に露地の野菜栽培圃場で窒素施肥量が増える傾向にあるものと読み取れ、その背景を明らかにする必要がある。

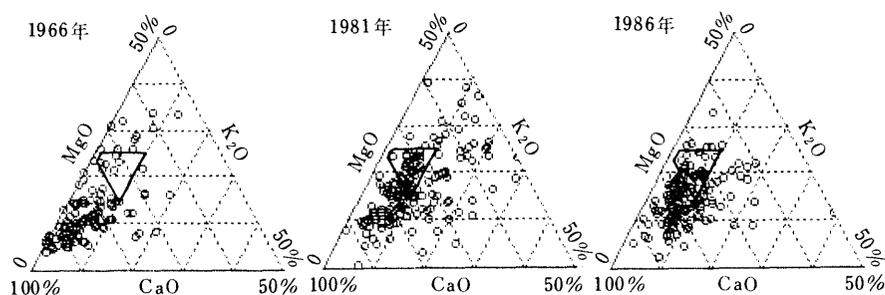


図 1-11 畑地の交換性陽イオンバランスの変化

黒枠は適正範囲で、CaO:MgO:K<sub>2</sub>Oが当量比で65:75:15 25:2:10の範囲を示す

普通畑では、有機質資材施用地点数が徐々に低下する傾向で、特に堆肥の施用割合が低下した。つまり、普通畑での野菜栽培では、基準値以上の化学肥料窒素が施肥され、かつ経年的に増加する傾向にあり、一方、有機質資材の施用は低下する傾向にある。近年、露地畑が、地下水の硝酸汚染の面源として捉えられる中で、露地野菜畑での適正な施肥管理のための詳細な調査と解析が求められているものと考えられる。

## 5 摘要

近年の土壌の化学性の実態、変化および垂直分布ならびにそれらの土壌管理との関わりについて明らかにするため、1979年から1993年まで栃木県内約540地点で土壌調査および土壌管理調査を行い1966年を中心に実施された実態調査結果と比較し、次の結果を得た。

(1) 近年の土壌の化学性の変化の趨勢は、カルシウムを除く各種陽イオン類および可給態リン酸含量の上昇であった。黒ボク土普通畑の作土の交換性カリウム含量は1966年には $12\text{cgK}20\text{kg}^{-1}$ であったものが1991年には $39\text{cgK}20\text{kg}^{-1}$ となった。また可給態リン酸は1966年には $7\text{cgP}205\text{kg}^{-1}$ であったものが1991年には $37\text{cgP}205\text{kg}^{-1}$ となった。

(2) 土壌中養分の含量の変化を、施肥、吸収、溶脱などを含めたバランスシートを作成して検討した結果、陽イオン類は総量では土壌に残留し、種別の考察ではカルシウムが減少しカリウムが増加することを示し、実態調査結果に一致した。このことは、陽イオン類のバランスの悪化を招き、作物生育上望ましくない。カリウム施肥量には有機質資材の寄与が大きく、有機質資材を施用する場合にはカリウムの減肥が必要である。一方、カルシウム施肥量は増やす必要があると考えられる。

(3) リン酸は化学肥料の多用とともに蓄積が始まり、普通畑では59～82年、また施設では28年程度と、短期間で急速に可給態リン酸水準が上昇したと推論した。

## II 陰イオン類

### 1 はじめに

土壌溶液中の無機イオン濃度は、作物生育に関わる養分の強度因子として、その管理の重要性が広く認められている。硝酸イオン( $\text{NO}_3$ )は、畑地土壤中で無機態窒素の主な存在形態であり、作物の適正な生育のためにはその適正濃度の維持が求められる。また一般に土壌の陰イオン吸着容量は陽イオン吸着容量に比べてかなり小さく、陰イオンの分布は液相に偏るため、実質的に土壌溶液中イオン濃度は、陰イオン含量に律せられている。これらの点から、これまで液相(土壌溶液)中の陰イオン濃度については多数検討され、畑地土壌の実態についても多くの報告がある(加藤ら 1985, 岡島ら 1981, 佐藤ら 1983, 伊藤 1985)。

東日本の畑地を中心に広く分布するアロフェン質黒ボク土は、構成成分としてアロフェンおよびイモゴライト等の粘土鉱物、腐植ならびに鉄およびアルミニウムの水酸化物並びに含水酸化物等を含み、変異荷電を持つ。これらの土壌構成成分は pH の低下によって正荷電を発現し、さらにリン酸イオン( $\text{HPO}_4^{2-}$ )、硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )、フッ化物イオン(F<sup>-</sup>)、ケイ酸イオン( $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ )等の陰イオン種を特異的に吸着することが知られている(BARROW 1987, KAMEWADA and TAKAHASHI 1996, 南條 1989, 和田 1981)。したがって、それら土壌の土壌溶液中のイオン濃度に対しては、陰イオンの固相-液相間の相互反応の影響が大きく、その評価および変化の予測のためには、陰イオンの固相吸着態含量を把握することが必要である。しかしこれまで、陰イオンの固相による吸着に関しては、荷電特性の測定等については報告(WADA and OKAMURA 1980, OKAMURA and WADA 1983, KAMEWADA and TAKAHASHI 1996)があるものの、圃場における陰イオン含量の実態に関する報告は極めて少ない(波多野ら 1982)。また陰イオン量の垂直分布を把握することは農耕地の陰イオン負荷に関する環境容量を評価する上で一つの手がかりともなる。

そこで本節では、栃木県内の 233 地点の畑地から採取された 324 点の土壌試料の吸着態および水抽出性陰イオン含量を分析し、土壌類型別および利用形態別に陰イオンの垂直分布の状況を明らかとし、それらの条件の違いによる分布への影響等について検討する。

## 2 試料と方法

### 1) 試料

試料は、土壌環境基礎調査によって 1987 年から 1991 年の 5 年間に栃木県内の畑地 233 地点から採取された土壌 324 点である。

調査対象土壌の主な性質を前節の表 1-3 に示した。

### 2) 分析方法

土壌は風乾後 2mm の篩で篩別され、水抽出性および吸着態陰イオンが以下の方法で分析された。分析対象陰イオンは、水抽出性、吸着態ともに塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )、硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )、および硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )とした。

#### (1) 吸着態陰イオン (0.01M NaOH 抽出性陰イオン)

吸着態陰イオンの分析は加藤・CLOTHIER(1991)の方法に準じて行った。つまり、乾土 2g 相当の風乾土に 0.01M の NaOH を 100mL 加え、1時間振とうし、ろ過後イオンクロマトグラフィーで定量した。

なお、この値は次に示す水抽出性陰イオン含量の値を差し引かないので、本報で示した吸着態画分には本報で言う水抽出性画分を含む。従って、論議の課程で混乱を避けるため、本報においてこの値は「0.01M NaOH 抽出性」とした。

リン酸イオン種( $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )も他の陰イオン種と同様に吸着態画分が存在すると考えられる。リン酸イオン種は、土壌中では吸着態画分の他、リン酸第二鉄(ストレンジサイト)およびリン酸アルミニウム(パリサイト)等の難溶性塩として存在する。それらの溶解度は pH の関数で(BOLT and BRUGENWERT 1980)、0.01M NaOH 抽出画分にはこれら物質の一部が含まれる。従って、本法で定量されるリン含量は検討対象とはしなかった。

#### (2) 水抽出性陰イオン

EC 測定溶液中の陰イオン量をもって水抽出性陰イオンとした。つまり乾土 10g 相当の風乾土に全水量が 50mL となるように水を加え、1時間振とう、ろ過後、イオンクロマトグラフィーで定量した。

## 3 結果

### (1) 0.01M NaOH 抽出性陰イオン含量の垂直分布 0.01M NaOH 抽出性陰イオン含量平均値の垂直分布

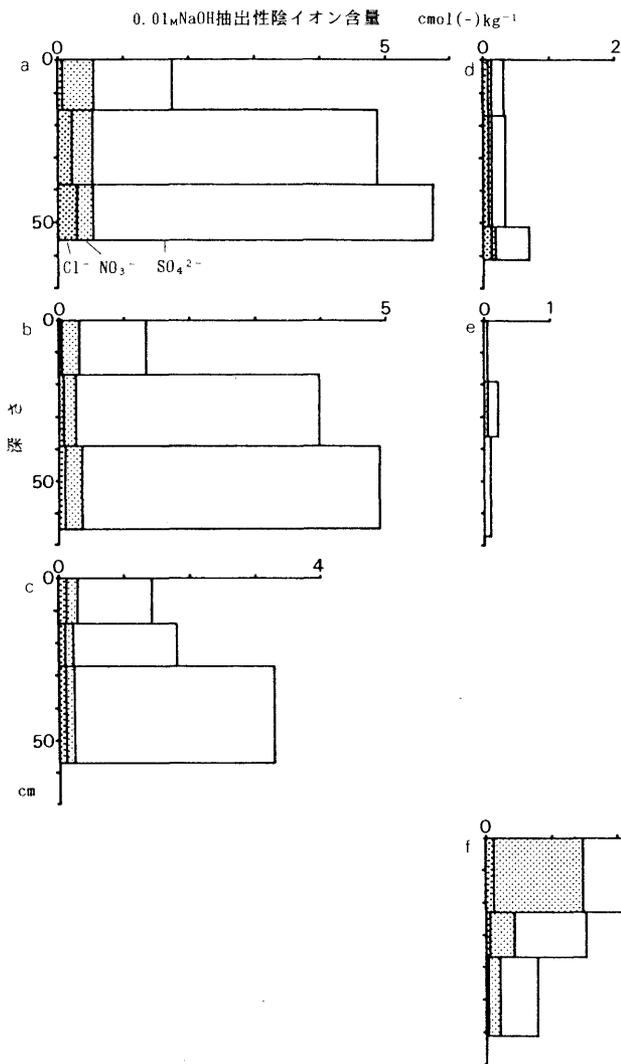


図1-12 0.01MNaOH抽出性陰イオン含量の垂直分布

a;黒ボク土普通畑, b;黒ボク土樹園地, c;黒ボク土草地  
d;非黒ボク土普通畑, e;非黒ボク土樹園地, f;非黒ボク土施設

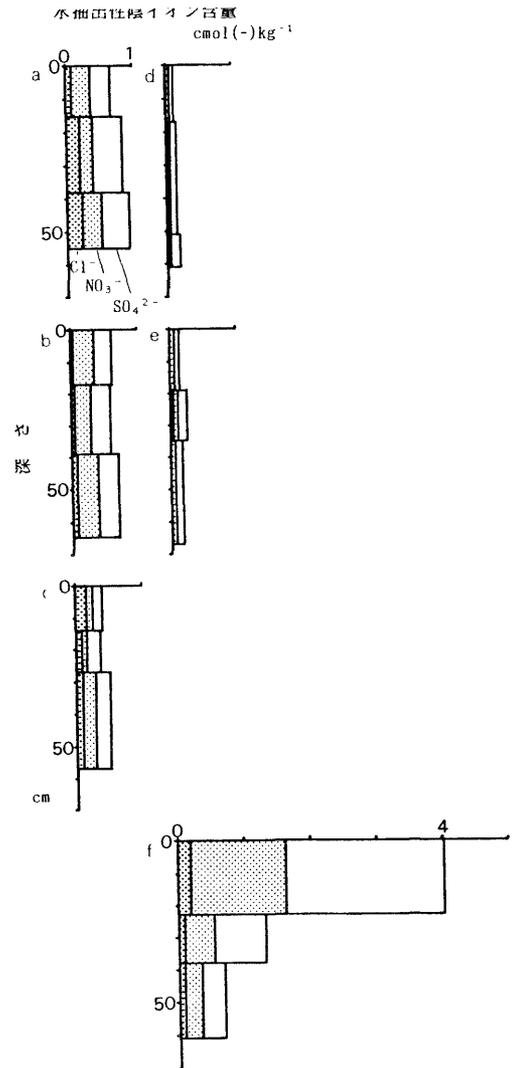


図1-13 水溶性陰イオン含量の垂直分布

凡例は図1-12に同じ

を土壌類型および利用形態別に図1-12に示した。黒ボク土・施設は調査地点が少なく、また非黒ボク土・草地は調査地点がなかったので省いた。各層の平均値および標準偏差値の概要は次のとおりであった。

黒ボク土・普通畑のCl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量の合計値の平均は、作土、耕盤層、耕盤下層でそれぞれ1.70 ± 1.57(平均±標準偏差、以下同様)、4.87 ± 3.96、5.72 ± 3.91cmol(-)kg<sup>-1</sup>で、下層ほど高い傾向であった。陰イオン種間の比較では、各層ともSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量が最も高かった。またSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量は下層ほど高く、耕盤下層のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量の平均は5.16 ± 3.48cmol(-)kg<sup>-1</sup>であり、総陰イオン含量の約90%を占めた。各層のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量は0.22 ± 0.69、0.31 ± 0.86cmol(-)kg<sup>-1</sup>の範囲にあり、作土から耕盤下層までほぼ同水準であった。各層のCl<sup>-</sup>含量は0.07 ± 0.18、0.30 ±

1.01cmol(-)kg<sup>-1</sup>の範囲で、下層ほど高い傾向であった。

黒ボク土・樹園地の0.01MNaOH抽出性陰イオン含量合計値は作土、耕盤層、耕盤下層でそれぞれ1.34 ± 1.86、3.99 ± 2.94、4.91 ± 1.79cmol(-)kg<sup>-1</sup>であった。また黒ボク土・草地のそれは、それぞれ1.42 ± 1.12、1.83 ± 1.41、3.28 ± 2.21cmol(-)kg<sup>-1</sup>であった。各層間の関係をみると、陰イオン含量は樹園地、草地ともに作土で最も低く、耕盤下層で最も高く、その傾向は普通畑と同様であった。各層の平均を利用形態間で比較すると、耕盤層、耕盤下層ともに普通畑>樹園地>草地の関係であった。また樹園地および草地でも各層で陰イオン種間ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量が最も高く、さらにSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量は下層ほど高く、この点でも普通畑と同様の傾向であった。

一方、非黒ボク土・普通畑の各層の0.01M NaOH抽出

性陰イオンの合計値は作土が、耕盤層、耕盤下層がそれぞれ  $0.31 \pm 0.29$ ,  $0.33 \pm 0.19$ ,  $0.70 \pm 0.41 \text{cmol}(-)\text{kg}^{-1}$  であり、下層ほど高い点では黒ボク土・普通畑と同様であったが、その値ははるかに小さかった。陰イオン種間の比較では黒ボク土同様、各層で  $\text{SO}_4^{2-}$  含量が最も高かった。各層の  $\text{SO}_4^{2-}$  含量は  $0.18 \pm 0.26 \sim 0.52 \pm 0.43 \text{cmol}(-)\text{kg}^{-1}$  で、下層ほど高濃度である点では黒ボク土と同様であったが、黒ボク土のいずれの利用形態に比べてもはるかに低水準であった。0.01M NaOH 抽出性  $\text{SO}_4^{2-}$  含量の総陰イオン含量に占める割合は 60~74%で、陰イオン種間では最も大きな割合であるものの、黒ボク土でのそれよりは小さかった。各層の  $\text{NO}_3^-$  含量は、 $0.05 \pm 0.02 \sim 0.06 \text{cmol}(-)\text{kg}^{-1}$  の範囲で、層位間差は小さかった。各層の  $\text{Cl}^-$  含量は  $0.07 \pm 0.09 \sim 0.13 \pm 0.03 \text{cmol}(-)\text{kg}^{-1}$  で、下層ほど高い傾向であった。

非黒ボク土・樹園地の各層の 0.01MNaOH 抽出性陰イ

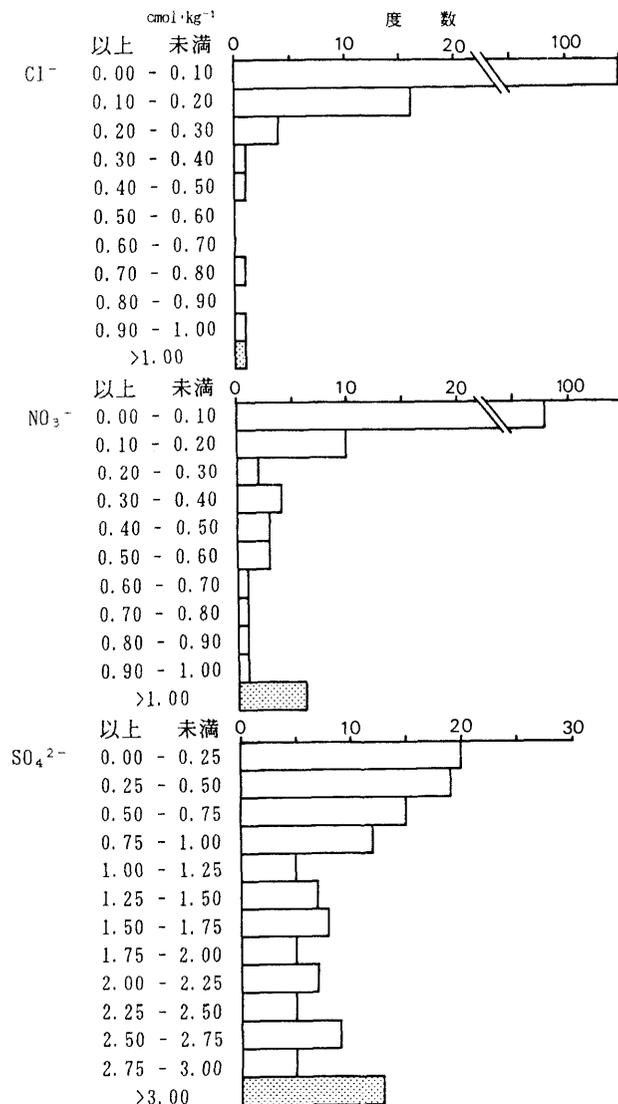


図1-14 黒ボク土普通畑作土層の 0.01MNaOH 抽出性陰イオンの度数分布

オン含量合計値は  $0.05 \pm 0.07$ 、 $0.21 \pm 0.15 \text{cmol}(-)\text{kg}^{-1}$  の範囲にあり、 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  含量のいずれも非黒ボク土・普通畑に比べ低水準であった。またそれらの値は黒ボク土・樹園地よりもはるかに低水準であった。

非黒ボク土・施設の 0.01M NaOH 抽出性陰イオン含量合計値は作土が  $4.28 \pm 4.69$ , 耕盤層が  $1.51 \pm 0.89$ , 耕盤下層が  $0.78 \pm 0.27 \text{cmol}(-)\text{kg}^{-1}$  で普通畑および樹園地に比べて各層ともはるかに高水準であった。層位間の比較では作土が最も高く、耕盤下層が最も低く、この点でも黒ボク土を含めた他の利用形態とは異なっていた。すなわち、 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  のいずれも上層ほど含量が高い傾向がみられた。作土層の  $\text{NO}_3^-$  含量は  $1.35 \pm 1.28 \text{cmol}(-)\text{kg}^{-1}$  であり、この値は土壤類型、利用形態および層位別区分の中で最も高く、陰イオン含量合計に占める割合も最も大きかった。

## (2) 水抽出性陰イオン含量の垂直分布

水抽出性陰イオン含量平均値の垂直分布を土壤類型および利用形態別に図 1-13 に示した。

黒ボク土の各利用形態、各層の水抽出性  $\text{Cl}^-$  および  $\text{NO}_3^-$  含量はおおむね 0.01MNaOH 抽出性陰イオン含量と同水準であった。これに対し、各層の水抽出性  $\text{SO}_4^{2-}$  含量は普通畑、樹園地、草地でそれぞれ  $0.31 \pm 0.25 \sim 0.48 \pm 0.28$ ,  $0.28 \pm 0.26 \sim 0.29 \pm 0.20$ ,  $0.14 \pm 0.08 \sim 0.23 \pm 0.11 \text{cmol}(-)\text{kg}^{-1}$  と各地目の各層とも 0.01MNaOH 抽出性より低水準で、また層位間の差も小さかった。従って各地目、各層の水抽出性陰イオン含量合計値も、0.01MNaOH 抽出性含量に比べて低く、普通畑、樹園地、草地でそれぞれ  $0.68 \pm 1.07 \sim 0.99 \pm 1.19$ ,  $0.59 \pm 0.31 \sim 0.70 \pm 1.01$ ,  $0.36 \pm 0.18 \sim 0.50 \pm 0.13 \text{cmol}(-)\text{kg}^{-1}$  であった。水抽出性陰イオン含量は 0.01MNaOH 抽出性陰イオン含量と同様に下層ほど高い傾向であったが、深さによる含量の差は比較的小さかった。

非黒ボク土・普通畑の各層の水抽出性陰イオン含量合計値は  $0.13 \pm 0.09 \sim 0.19 \pm 0.09 \text{cmol}(-)\text{kg}^{-1}$  の範囲にあり、 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  ともに 0.01MNaOH 抽出性含量よりもやや低く、きわめて低水準であった。一方、樹園地の水抽出性陰イオン含量合計値は  $0.14 \pm 0.06 \sim 0.25 \pm 0.14 \text{cmol}(-)\text{kg}^{-1}$  の範囲にあり、 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  ともに 0.01MNaOH 抽出性含量よりもやや高い傾向であった。

非黒ボク土・施設の水抽出性陰イオン含量合計値は作土が  $4.04 \pm 4.08$ , 耕盤層が  $1.30 \pm 0.84$ , また耕盤下層が  $0.51 \pm 0.21 \text{cmol}(-)\text{kg}^{-1}$  で、作土および耕盤層の陰イオン含量の合計は、黒ボク土を含めた他のいずれの地目より大きかった。またこれらの値は 0.01M NaOH 抽

抽出性含量と同水準で、層位間の関係も0.01M NaOH抽出性含量のそれと同様であった。Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量もおおむね0.01M NaOH抽出性含量と同水準であった。

### (3) 0.01M NaOH抽出性陰イオンの含量別度数分布

黒ボク土・普通畑の0.01M NaOH抽出性陰イオンの含量別度数分布を図1-14に示した。Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>いずれも、低含量の区分ほど頻度が大きく、含量が高くなるほど頻度は小さくなる傾向であった。この傾向は、Cl<sup>-</sup>およびNO<sub>3</sub><sup>-</sup>で顕著であった。

### (4) 0.01MNaOH抽出性含量と水抽出性含量の関係

各試料のCl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の0.01M NaOH抽出性含量と水抽出性含量との関係を図1-15に示

した。Cl<sup>-</sup>含量は0.01MNaOH抽出性、水抽出性ともに低水準の地点が多く、ばらつきが大きいものの、黒ボク土、非黒ボク土ともに両者の値は一致する傾向にあった。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量は黒ボク土、非黒ボク土ともに0.01MNaOH抽出性含量と水抽出性含量は直線的な関係にあったが、水抽出性含量がやや大きい傾向にあった。一方、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は非黒ボク土で0.01MNaOH抽出性含量と水抽出性含量がおおむね一致したが、黒ボク土では0.01MNaOH抽出性含量は0~4cmol(-)kg<sup>-1</sup>の範囲に分布したのに対し、水抽出性含量は0.5cmol(-)kg<sup>-1</sup>程度で頭打ちとなる傾向が見られた。

## 4 考察

黒ボク土の各利用形態で各層位の水抽出性SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量が0.01MNaOH抽出性含量より低水準であり、さらに黒ボク土では同一試料の水抽出性SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量が0.01MNaOH抽出性含量よりも低水準であることは、黒ボク土がSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を吸着し、液相の濃度を低下させていることを示している。また黒ボク土では0.01MNaOH抽出性陰イオン総含量中に占めるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>割合が特に高かったことも、同

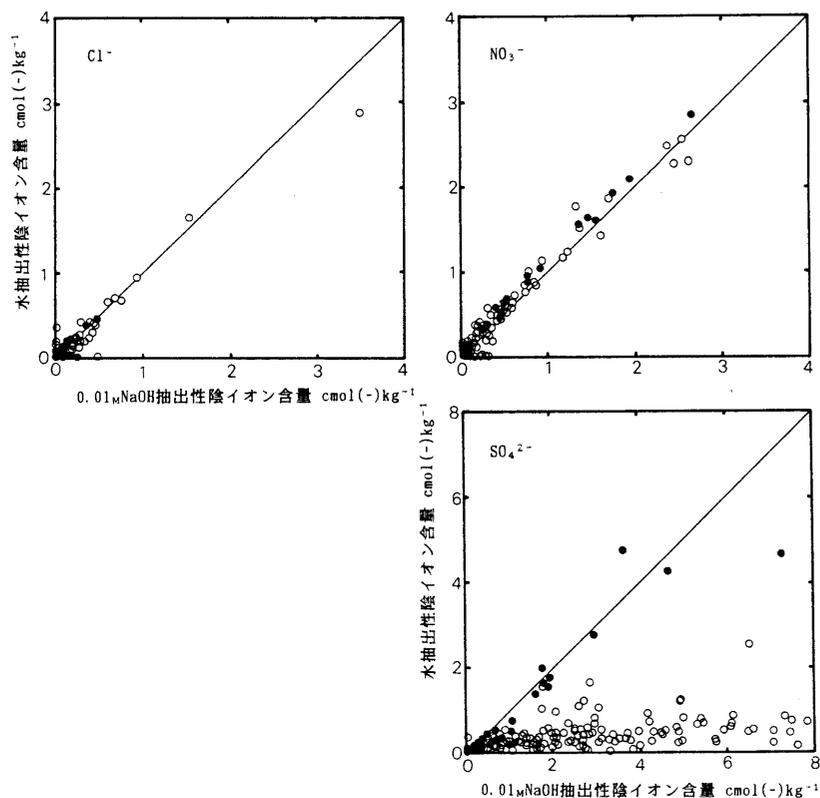


図1-15 各陰イオン種の0.01MNaOH抽出性含量と水抽出性含量の関係  
○;黒ボク土, ●;非黒ボク土

様に黒ボク土のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着選択性が、他の陰イオン種に比べて大きいことを示すものと考えられる。

一方、非黒ボク土の0.01MNaOH抽出性含量と水抽出性および水抽出性のCl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>がいずれも黒ボク土のそれらより低く、また各陰イオン種ともに両画分濃度が同水準であった。これは陰イオンの固相吸着量がきわめて小さいことを示している。さらに各試料の非黒ボク土の水抽出性NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量は0.01MNaOH抽出性含量よりもやや大きい傾向があった。この現象は今井・岡島(1980b)の報告のように水抽出性画分の抽出時の平衡溶液(以下1:5平衡溶液という)中で生じる拡散二重層からのNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の排除による負吸着によるものと考えられる。

以上のとおり本調査では、黒ボク土によるCl<sup>-</sup>およびNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の吸着の有無は明らかではなかったが、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は吸着画分量が多く、土壤溶液イオン組成を検討する上で、この現象の影響は無視できないものと考えられる。黒ボク土のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着現象は、硫酸塩を含む土壤溶液中のイオン濃度の変化に対し緩衝的に作用する。この性質は、土壤溶液の状態の急激な変化を抑える点で安全である反面、土壤溶液中の養分濃度を強度にコントロールすることが望まれる状況下では、不都合な性質とも解釈できる。

一般に環境水中でSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の上昇が抑えられる要

因の一つに石膏(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)の沈澱があげられる。1 : 5 水抽出溶液中の Ca<sup>2+</sup>および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>平衡濃度が比較的高い試料について、これらイオンの活動度を図 1-16 に示した。活動度は、同時に分析された主なイオン種の分析値を用いて、ADAMS の繰り返し計算法(ADAMS 1971, 亀和田 1991)によって求めた。それによると、1:5 平衡溶液では石膏の溶解度積に達する試料はみられなかった。

表 1-3 に示した仮比重と水分ポテンシャル -31.6 cm での体積含水率(圃場容水量に相当)から、畑状態での含水比は黒ボク土で 1.0kgkg<sup>-1</sup> 程度、非黒ボク土では 0.5kgkg<sup>-1</sup> 程度であるとみなせる。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量の多い黒ボク土では、土壌中での SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>固相吸着量は液相 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の関数となるので、土壌含水率の低下にともなう液相の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の上昇程度の予測は容易でない。しかし、それら含水比から、各試料の畑状態での液相(土壌溶液)中の活動度が本報で測定した 1:5 水抽出溶液(含水比≒ 5.0kgkg<sup>-1</sup>)の 5 倍であったと仮定し、その状態での Ca<sup>2+</sup>および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の活動度を図 1-16 に示した。一部の試料の Ca<sup>2+</sup>および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の活動度は石膏の溶解度積に達する。それらの試料は1点を除き非黒ボク土・施設の作土層である。非黒ボク土で SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンの吸着が少ないことを併せて考慮すると、これらの土壌では畑状態で、Ca<sup>2+</sup>および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の活動度が石膏の溶解度に規定される水準にあると推定される。

以上の結果および推論は、土壌溶液中の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は土壌による吸着または石膏の沈澱によって低下し、その程度は土壌によって異なるとした今井・岡島(1979, 1980a)の報告に一致する。つまり本報の調査対象土壌では、液相中の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>および Ca<sup>2+</sup>濃度の上限値は、黒ボク土では土壌固相との反応に、一方、非黒ボク土では石膏の溶解度に規定される可能性が高いことを示している。

施設土壌以外の黒ボク土の 0.01MNaOH 抽出性 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量は、地目の違いにかかわらず調査の範囲内で下層ほど高いことを述べた。含量の垂直分布パターンは季節的に小規模な変動があるにせよ、経時的な変化は小さいものと推定される。各種イオンの垂直分布パターンは、固相の吸着特性、不飽和透水係数、含水率および固相率等、溶質の土壌中での移動速度に関わる要因の土層毎の違いによって形成される(波多野ら 1982b)。吸着態画分が圧倒的な割合を占める黒ボク土の吸着態 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に対してはこのうち固相の吸着特性の影響が大きいと考えられる。

これまでに、アロフェンおよびイモゴライトを含む黒ボク土B層では pH の低下によって変異正荷電が発現されるのに対し、アルミニウムおよび鉄の腐植との複合体が

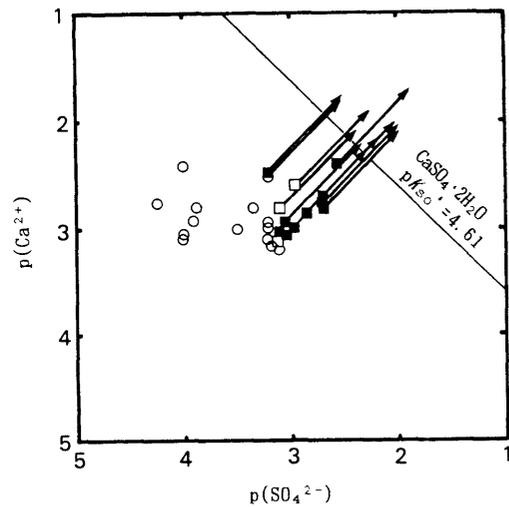


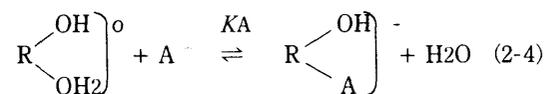
図1-16 1:5 水抽出液中の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Ca<sup>2+</sup> 活動度積

- 注1. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>およびCa<sup>2+</sup>活動度が比較的大きい試料のみ示した。  
 2. (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)および(Ca<sup>2+</sup>)がそれぞれ5倍になったとき、石膏の溶解度に達する試料についてその位置を矢印で示した。  
 3. ○; 黒ボク土普通畑, □; 黒ボク土施設, ■; 非黒ボク土施設

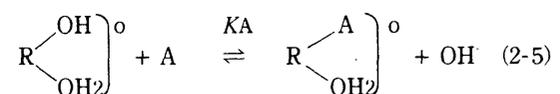
優先するA層または埋没A層ではほとんどまたは全く正荷電が発現されないことが報告されている(OKAMURA and WADA 1983)。腐植の集積自体が正荷電の発生を低下させるのかどうか、さらにそのメカニズムは明らかにされていないが、陰イオン吸着サイトであるコロイド上のヒドロキシル基を陰イオンと腐植のカルボキシル基が競合している可能性が考えられる(和田 1981)。

一方、黒ボク土へのリン酸の吸着に伴って、陽イオンが吸着され、OH<sup>-</sup>および陰イオンが放出されること(南條 1989)、またリン酸質肥料が多量に施用された腐植質黒ボク土では、陽イオン吸着量が増加し、陰イオン吸着量が減少すること(亀和田他 1988)が報告されている。アルミニウムおよび鉄の含水酸化物による陰イオンの特異吸着は次に示す荷電サイトでの配位子交換反応によるとされ、リン酸イオン種の吸着も同様のメカニズムで説明されている(PARFIT and ATKINSON 1976, GILLMAN and FOX 1980, GUNJIGAKE and WADA 1981, GOLDBERG and SPOSITO 1984, BARROW 1987)。

陰イオンが水分子と交換する場合は、



または陰イオンがヒドロキシル基と交換する場合は、



ただし R は Fe または Al, A は陰イオン。

これによれば、配位子交換反応により、固相表面に負荷電が発生すると同時に  $\text{SO}_4$  は吸着サイトを  $\text{HnPO}_4^{(3-n)}$  と競合し、吸着量が低下すると考えられる。

黒ボク土の 0.01MNaOH 抽出性  $\text{SO}_4^{2-}$  含量 ( $\text{cmol kg}^{-1}$ ) を従属係数、全炭素 ( $10^3 \text{kg kg}^{-1}$ ) および TRUOG リン酸 ( $\text{cgP}205 \text{kg}^{-1}$  リン酸吸着量の指標) を独立変数とした重回帰分析結果を表 1-11 に示した。吸着態リン酸の評価には、フッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) を含む浸出液を用いる BRAY No.1 法がより適当と考えられるが、本報では、わが国の畑地で生産性の評価に最も多く用いられ、また測定値が同一種の土壤で BRAY No.2 法と一定の関係にある (亀和田ら 1988) TRUOG 法分析値を指標として用いた。標準偏回帰係数は、全炭素の項が -0.155、TRUOG リン酸の項が -0.385 で、後者の値の方が大きく、0.01MNaOH 抽出性  $\text{SO}_4^{2-}$  含量に対しリン酸吸着量の影響がより大きいことを示している。相対的に高い偏回帰係数が得られた黒ボク土の 0.01MNaOH 抽出性  $\text{SO}_4^{2-}$  含量と TRUOG リン酸含量との関係を図 1-17 に示した。0.01MNaOH 抽出性  $\text{SO}_4^{2-}$  含量の高い試料は全て TRUOG リン酸含量が低水準であり、畑状態での  $\text{SO}_4^{2-}$  吸着量がリン酸の吸着量の影響を強く受けていることを示唆するものと解釈できる。リン酸は黒ボク土壌中でほとんど移動せず、作土に集積することは前節の図 1-9 に示した。 $\text{SO}_4^{2-}$  吸着量がリン酸吸着量に規定されるとすれば、調査の範囲内で黒ボク土で、リン酸吸着量が少ない下層ほど 0.01MNaOH 抽出性  $\text{SO}_4^{2-}$  含量が多いことが理解できる。

表 1-11 黒ボク土の吸着態  $\text{SO}_4^{2-}$  含量を従属変数、全炭素および TRUOG リン酸含量を独立変数とした重回帰分析結果

変数	偏回帰係数	標準偏回帰係数
全炭素含量 %	-0.0697	-0.155
TRUOGP 含量 $\text{cgkg}^{-1}$	-0.0125	-0.385
定数項	1.871 (重相関係数 0.417)	

注.  $\text{SO}_4^{2-}$  含量の単位は  $\text{cmol kg}^{-1}$

各利用形態、各層位の 0.01MNaOH 抽出性陰イオン含量の平均値に各層位の層厚および仮比重平均値を乗じた値を、土層内に存在する 0.01MNaOH 抽出性陰イオン量とみなし、土層内の合計値を表 1-12 に示した。仮比重は黒ボク土に比べ非黒ボク土で大きいいため、0.01MNaOH 抽出性陰イオンの土層内の存在量については、土壤類型間の違いは乾土当たり含量のそれよりやや小さくなるものの、土壤類型および利用形態間の傾向は乾土重量当たり含量のそれと同様であった。

また調査地点における、化学肥料による 3 要素年間

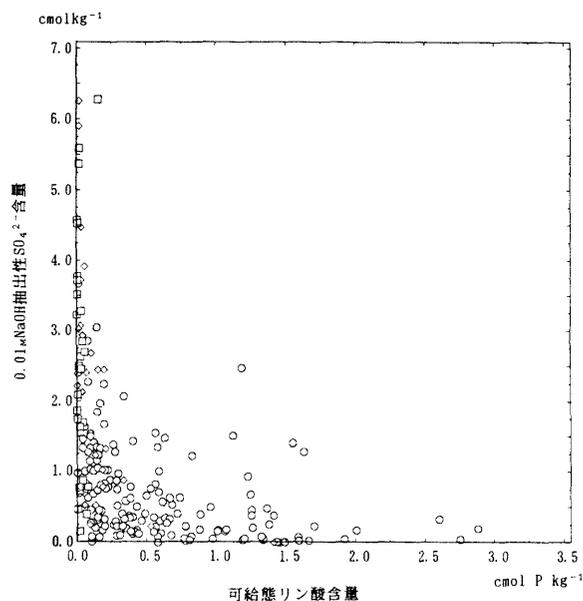


図 1-17 黒ボク土の可給態 (TRUOG) リン酸と 0.01MNaOH 抽出性  $\text{SO}_4^{2-}$  含量の関係  
〇; 作土層, ◇; 耕盤層, □; 耕盤下層

施肥量から陰イオン施用量を推定し、それらの値も表 1-12 に示した。推定にあたっては、 $\text{NO}_3$  は窒素施用量と同量とした。 $\text{Cl}^-$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  は、施肥窒素とカリウムの合計値からリン酸を差し引いた値を  $\text{Cl}^-$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  の合計値とみなし、さらにその値を代表的な高度化成肥料の  $\text{Cl}^-$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  のモル含有率比 ( $\text{Cl}^- : \text{SO}_4^{2-} = 3 : 7$ ) (川田 1986) と同様の割合に分配した。総陰イオン含量に影響が大きい  $\text{SO}_4^{2-}$  の存在量と施用量について利用形態別の比較をすると、黒ボク土、非黒ボク土ともに、施設 >> 普通畑 > 樹園地 > 草地の関係で一致している。このことは、調査土壤中の陰イオンが施肥によってもたらされているということを強く示唆する。

また表 1-12 には 0.01MNaOH 抽出性陰イオン存在量を年間施用推定量で除した値を示した。深さ 60cm までの  $\text{SO}_4^{2-}$  の黒ボク土の土層内存在量は年間施用推定量の 10.4~16.8 年分に相当し、一方、樹園地および草地を含む非黒ボク土の露地では 1.3~3.4 年分に相当する。また非黒ボク土・施設では 3.9 年相当量である。本調査では、陰イオンの土層内での収支を検討する上で、使用された肥料の陰イオン含有率、作物による陰イオンの吸収量および土壤中陰イオン存在量の経時的な変化等の不確定要素が多いが、ここで、調査対象土層内の陰イオンの量の年間収支を ±0 と仮定し、さらに作物による吸収量を無視すれば、前述の時間は、施用された  $\text{SO}_4^{2-}$  が調査対象土層 (おおむね 60cm) を通過するのに必要な値とみなせる。作物による吸収量を考慮すればこの値はさらに長期間と見積られる。

表1-12 0.01MNaOH抽出性陰イオン存在量および施用推定量

地目	0.01MNaOH 抽出性陰イオン存在量(A) mol(-)m <sup>2</sup>								年間施肥量 g m <sup>2</sup>					
	黒ボク土				非黒ボク土				黒ボク土			非黒ボク土		
	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	計	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	計	N	P2O <sub>5</sub>	K2O	N	P2O <sub>5</sub>	K2O
普通畑	0.81	1.05	14.92	16.78	0.81	0.55	2.62	3.97	19.9	19.1	18.2	17.4	16.6	15.7
樹園地	0.30	1.03	12.38	13.70	0.02	0.12	0.66	0.80	21.6	14.9	12.0	12.2	12.5	9.1
草地	0.32	0.39	5.70	6.41					12.2	10.8	10.5			
施設					0.43	4.16	9.56	14.17				65.5	73.8	44.3

年間陰イオン施用推定量(B) mol(-)m <sup>2</sup> yr <sup>-1</sup>								(A)/(B) yr					
黒ボク土				非黒ボク土				黒ボク土			非黒ボク土		
Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	計	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	計	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
0.38	1.42	0.89	0.33	0.24	0.78	2.1	0.7	16.8	2.4	0.4	3.4		
0.41	1.54	0.97	0.21	0.87	0.50	0.7	0.7	12.8	0.1	0.1	0.3		
0.24	0.87	0.55				1.3	0.4	10.4	0.4	0.9	3.9		
			1.06	4.68	2.45								

注1.0.01MNaOH抽出性陰イオン存在量は、各層位の平均値に層厚および仮比重の平均値に層厚および仮比重の平均値を乗じて算出した。

- 2.年間陰イオン施用推定量(B)のNO<sub>3</sub>は施肥Nと同量、Clは0.3・(施肥N+施肥K<sub>2</sub>O-施肥P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は0.7・(施肥N+施肥K<sub>2</sub>O-施肥P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)とした。
- 3.肥料中リン酸は二価とした。

非黒ボク土の通過に要する時間は黒ボク土よりもかなり短く、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の移動速度は黒ボク土に比べてはるかに速いものと考えられる。一方 NO<sub>3</sub>の上層内存在量は黒ボク土で0.4~0.7年分、非黒ボク土の露地で0.1~0.4年分に相当する。黒ボク土の方が大きい点ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と同様の傾向である。また、それらの値は、作物による窒素質肥料の利用率が高くなるほど大きくなるが、それを考慮してもそれらの値はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に比べて極めて小さいものと考えられる。Clの上層内存在量は、黒ボク土で0.7~2.1年分、非黒ボク土で0.1~2.4年分に相当し、NO<sub>3</sub>よりもやや大きい傾向である。

黒ボク土に対する陰イオン吸着量の陰イオン種間の比較をした報告は極めて少ない(KAMEWADA and TAKAHASHI 1996)が、本報の0.01MNaOH抽出性と水抽出性含量の比較からも推察されるようにNO<sub>3</sub>の土壌中の液相分配率はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に比べて大きく、この違いがNO<sub>3</sub>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の移動速度に違いを生じているものと考えられる。また、それらの値の非黒ボク土でのNO<sub>3</sub>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の違い、およびNO<sub>3</sub>の黒ボク土と非黒ボク土での違いも吸着特性の違いによって生じているものと考えられる。

わが国の年間を通じた正味の水分フラックスは下向きであり、その結果、畑地から環境への養分負荷は、まず肥料成分の地下水への溶出に始まる。東日本の多くの

地域では、黒ボク土畑地は台地面に分布する。一方、非黒ボク土を代表する灰色低地土や褐色低地上の畑地は低地面に分布している。後者は前者より相対的に地下水位面が浅く、面積当たりの土壌体積が少ない。またこれまで述べたとおり、土壌単位体積当りの陰イオン吸着容量は黒ボク土の方が非黒ボク土より大きい。したがって、圃場単位面積当たりの陰イオン吸着容量は黒ボク土畑地に比べて灰色低地上ではるかに小さく、施肥量が同じなら地下水への肥料成分流出の問題は灰色低地上でより注意を要するものと考えられる。この問題をさらに論じるには、陰イオン吸着容量の大小が肥料成分流出速度の変化に対し緩衝的に作用するだけなのか、あるいは、作物による吸収率の上昇、あるいは陰イオン種の難溶化、有機化またはガス化等の状態変化による流出量低下作用の大小にも寄与するのかわらなければならない。

## 5 摘要

畑地土壌の陰イオンの垂直分布を圃場の利用形態別および土壌類型別に明らかにするため、栃木県内の233地点の畑地から採取された324点の土壌の0.01MNaOH抽出性および水抽出性陰イオン含量を分析し、次の結果を得た。

(1)黒ボク土の0.01MNaOH抽出性陰イオン含量は作土層から耕盤下層までClおよびNO<sub>3</sub>に比べてSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が最も高く、またSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量は下層ほど高い傾向であった。この傾向は普通畑、樹園地および草地で共通であった。各層の0.01MNaOH抽出性陰イオン総含量は普通畑 > 樹園地 > 草地の順であった。

(2)非黒ボク土の普通畑および樹園地の各層の各0.01MNaOH抽出性陰イオン含量は黒ボク土に比べてか

なり低かった。非黒ボク土・施設の各陰イオン含量は他の非黒ボク土の他の利用形態に比べてはるかに高く、また表層ほど高い傾向であった。

(3) 非黒ボク土の水抽出性陰イオン含量は  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ともに 0.01MNaOH 抽出性含量と同水準で、陰イオンは液相中に分布すると考えられた。一方、黒ボク土の水抽出性  $\text{Cl}^-$ および  $\text{NO}_3^-$ 含量は 0.01MNaOH 抽出性含量と同水準であったのに対し、水抽出性  $\text{SO}_4^{2-}$ 含量は 0.01M NaOH 抽出性含量に比べてはるかに低く、固相に存在する割合が大きいことが明らかとなった。

(4) 非黒ボク土・施設の上壌溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$ および  $\text{Ca}^{2+}$ の活動度積は石膏の溶解度積に達していると推測された。 $\text{SO}_4^{2-}$ および  $\text{Ca}^{2+}$ の濃度の上限値は非黒ボク土では石膏の溶解度に、一方、黒ボク土では上壌固相との吸着平衡に支配されていると推察した。

(5) 0.01MNaOH 抽出性  $\text{SO}_4^{2-}$  含量はリン酸含量の低い土壌で高い傾向があり、リン酸の蓄積によって  $\text{SO}_4^{2-}$  吸着が影響されているものと推察した。

(6) 調査対象土層内の 0.01MNaOH 抽出性  $\text{SO}_4^{2-}$  存在量は年間施用推定量の、黒ボク土では 10.4~16.8 年、非黒ボク土・露地では 1.3~3.9 年相当量、また  $\text{NO}_3^-$  存在量は年間施用推定量の、黒ボク土では 0.4~0.7 年、非黒ボク土の露地では 0.1~0.4 年相当量であった。

### Ⅲ pHおよび電気伝導率

#### 1 はじめに

本章第ⅠおよびⅡ節では、陽イオン類および陰イオン類の垂直分布について述べた。一方、土壌の pH および電気伝導率(EC)は、一般にその値そのものが作物生育と強い関係をもって評価される他、EC は水溶性塩類含量の指標としての性格を持ち特に陰イオン含量との関連が深いと考えられ、また pH は陽イオン類および陰イオン類含量との関係が深いと考えられる。

そこで、本節では pH および EC の圃場における実態を明らかにして、pH と EC または pH と陽イオン類含量等との関係について推論する。

#### 2 方法

pH は風乾土 10g に水 25mL を加え、時々攪拌しながら 1 時間経過後に懸濁液の値を複合ガラス電極で測定した。

EC は風乾土 10g に乾土重の 5 倍になるように水を加え、1 時間浸透後懸濁液の値を白金電極で測定した。

#### 3 結果

##### (1) 交換性陽イオン類総量および pH

交換性陽イオン類総量の垂直分布

の経時変化を図 1-18 に示した。わが国の一般的な土壌では交換性陽イオン類の中で交換性カルシウムが圧倒的に多く、陽イオン総量は交換性カルシウムの影響を強く受ける。その傾向は本調査においても同様で、したがって陽イオン総量の垂直分布はおおよそ交換性カルシウムと相似なパターンを示した。黒ボク土水田では 1991 年には作土層、耕盤層、耕盤下層でそれぞれ 19, 21, 16  $\text{cmol}(+)\text{kg}^{-1}$  であった。黒ボク土普通畑では 1991 年には作土で 19  $\text{cmol}(+)\text{kg}^{-1}$ 、耕盤層および耕盤下層では 12  $\text{cmol}(+)\text{kg}^{-1}$  程度であった。

さらに、pH の垂直分布の経時的な変化を図 1-19 に示した。

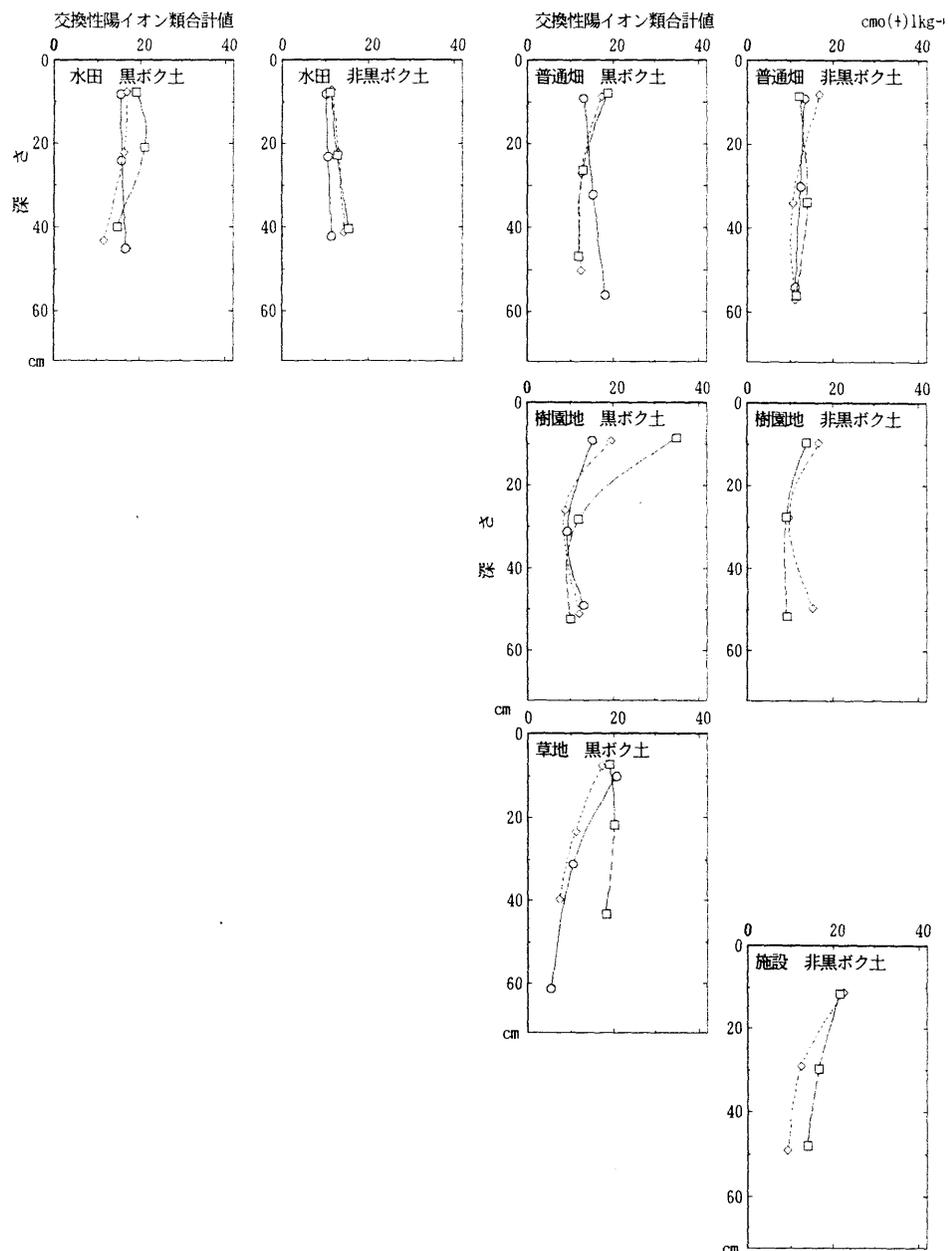


図1-18 交換性陽イオン類合計量垂直分布の推移  
○;1966年, ◇;1981年, □;1991年

pHの垂直分布は交換性陽イオン類総量と良く似たパターンを示した。黒ボク土水田では作土層では1966年から1991年まで5.9程度、耕盤下層では1966年から1991年まで6.1程度でこれらの層では変化が小さかったのに対し、耕盤層では上昇し、1966年には6.0程度であったものが1991年には6.4程度になった。非黒ボク土でも耕盤層で上昇し、変化の程度は1966年から1981年の間で特に大きく1966年に6.0程度であったものが1981および1991年には6.3程度になった。これらの経時的変化の傾向も交換性陽イオン類総量の増加と同様であった。

黒ボク土普通畑では1966年には作土が5.6、耕盤層が6.0、耕盤下層が6.2と下層ほど高い傾向であったものが、1981年以降作土層で上昇し、1991年の作土では6.2程度に達し、耕盤層および耕盤下層よりも高くなり、耕盤層が最も低いパターンになった。これらの変化の傾向はやはり、おおよそ交換性陽イオン類総量と同様であった。

施設では1981年から1991年の間に全層で上昇したが、両年とも表層ほど低い傾向であり、交換性陽イオン類は表層ほど高かったのとは逆の傾向であった。

## (2) 電気電導度(EC)

ECの垂直分布を図1-20に示した。耕盤下層までの

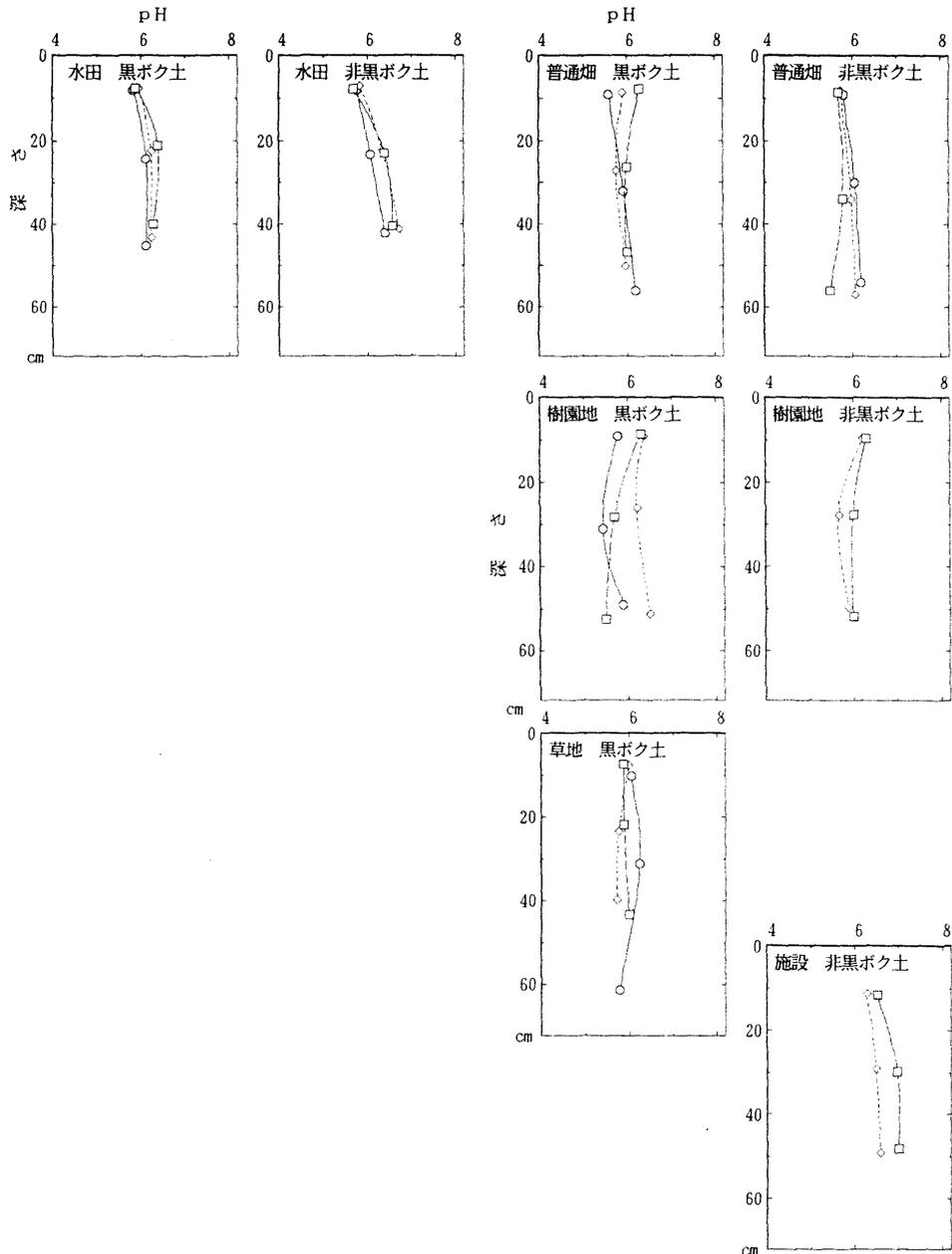


図1-19 pH垂直分布の推移

○;1966年, ◇;1981年, □;1991年

ECの測定は1981年には行われなかったため1991年の結果を示した。

垂直分布は前節で示した水溶性陰イオンの分布と一致した。

## 4 考察

ECは測定溶液中総イオン濃度に規定される。したがって、前節で示した水溶性陰イオン濃度と同一のパターンを描くこととなる。

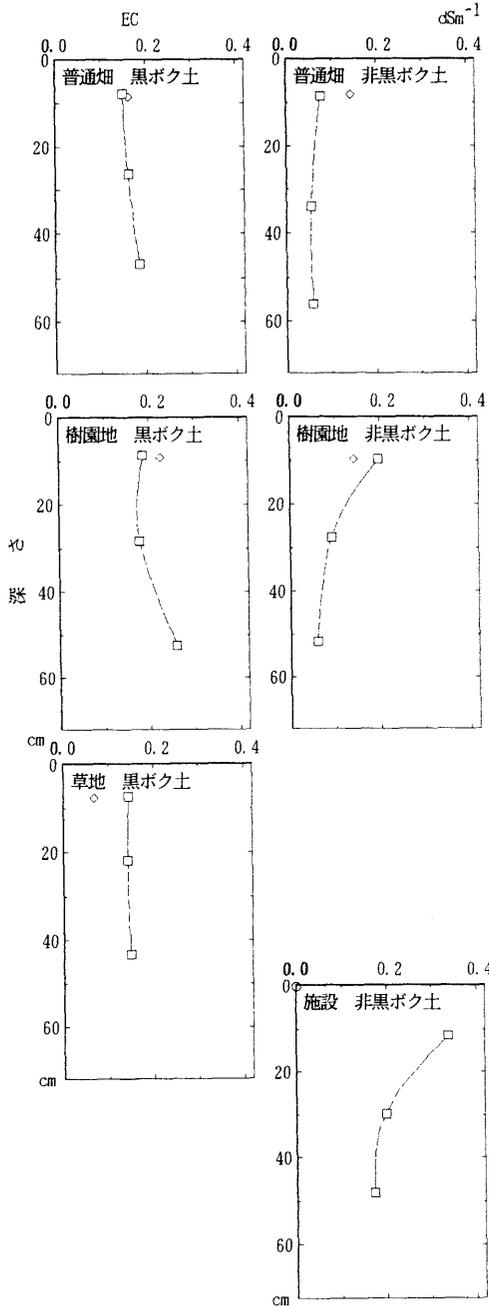


図1-20 電気電導率(EC)の垂直分布(1991年)

pH は土壌のイオン吸着特性および交換性陽イオン総量の影響を強く受け、陽イオン飽和度の上昇が pH の上昇をもたらす。本調査結果でも、pH の土層内分布は陽イオン総量と良く似たパターンを示した。しかし、樹園地および施設の作土の陽イオン総量は耕盤層より高いのに、pH は低くまた普通畑の作土層の値は耕盤層とほとんど差がない。これは、pH が交換性陽イオン総量の他に EC の影響を受けているためと考えられる。pH は EC の上昇によって低下する。非黒ボク土の樹園地および施設では耕盤層、耕盤下層に比べて作土の EC が高く、相対的に作土の pH を降下させているものと考えられる。

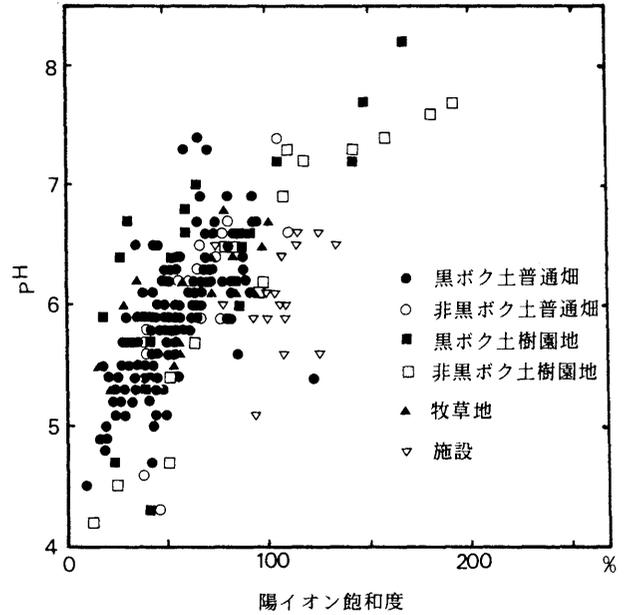


図1-21 陽イオン飽和度と pH との関係

畑地の作土層の陽イオン飽和度と pH との関係を図 1-21 に示した。本結果では、先述のように、pH は陽イオン飽和度の上昇にしたがって上昇する分布を示した。本図にはイオン吸着特性が大きく異なると考えられる黒ボク土と非黒ボク土が含まれているが、本図では陽イオン量を飽和度とすることで、普通畑や樹園地ではおおよそ一つの系列上にプロットされているようである。この中で施設土壌のプロットは主系列から右下方に分布し、施設では同一飽和度での pH が低いことを示している。先述のとおり施設の作土の EC は他の地目に比べて特に高く、EC の上昇が pH を降下させていることを明確に示している。主系列内のばらつきについても、土壌の陽イオン吸着特性の違いの他に EC の違いにも影響されていると考えられる。

pH および EC 測定値の 1981 年と 1986 年の差の関係を図 1-22 に示した。EC 測定値は対数値で示した。本図のプロットの傾向は右下がりの直線で、さらにプロット数は第 4 象限に最も多い。これらの傾向は、EC の上昇と pH の低下が同時に起こり、pH の低下が EC の上昇によって生じたことを強く示唆しているものと考えられる。1991 年には、pH および EC は 1981 年の水準に戻り、本調査が示すように 5 年程度の比較的短時間でこのような変化が起き得ることを示している。

先述のとおり、EC は土壌中の水溶性陰イオン濃度に規定され、土壌中の陰イオン濃度の上昇は、EC の上昇による一時的な pH の低下の他、カチオン類の流亡の促進とこれに伴うより継続的な pH の低下を引き起こすことになる。NO<sub>3</sub>以外の土壌中アニオン類には、それらが養

分としての重要性が低いため、これまで関心が払われたことは少なかった。先述のように、土壌の各種性質に影響が大きいアニオンについて、今後はその分布の実態を明らかにして、適正濃度の維持を図ることが必要である。

## 5 摘要

栃木県内の畑地 233 地点から採取された 324 点の土壌の交換性陽イオン類合計値、pH ならびに電気伝導率を測定し、次の結果を得た。

(1) 土壌の pH は交換性陽イオン総量の影響を強く受けていることが示された。実態調査における陽イオン飽和度と pH の測定値から作成した散布図の分布は一つの曲線、つまり主系列を形成した。しかし、EC が高い施設および樹園地作土では主系列からややはずれ、他の地点に比べて同一陽イオン飽和度での pH が低かった。

(2) 地点毎の pH と EC の経年的変化を検討した結果、EC の上昇が pH の低下をもたらしていることが強く示唆された。

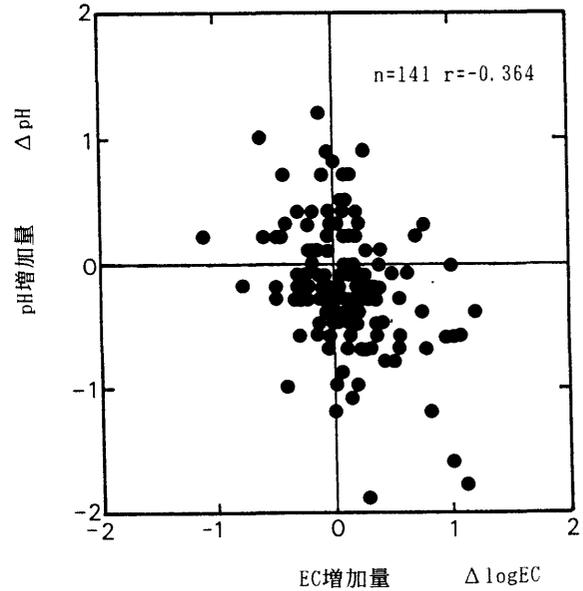


図1-22 1981年から5年間の電気伝導率(EC)上昇値とpH上昇値との関係

## 第2章 黒ボク土のイオン吸着特性の解析 ならびにその違いが土壌溶液イオン組成に及ぼす影響

土壌溶液は、植物根が存在し、養分吸収を行っている場である。したがって良好な作物生育を維持する上で、土壌溶液中のイオン組成を予測し制御することは重要である。土壌溶液中の各種イオンの活動度は、土壌のコロイド表面の反応に強く影響され、固相との平衡状態にある。黒ボク土での固相 - 液相間の平衡は、変異荷電の特徴を明らかにすることなしに解析することはできない。

まず、代表的な黒ボク土のイオン吸着特性を明らかにし、それを近年合成酸化物の荷電の検討のために開発された表面錯体生成モデルに当てはめて荷電特性を検討した。また北関東に分布する主な土壌のイオン吸着特性を明らかにして比較することによって黒ボク土の特徴を明らかにした。

## I 表面錯体生成モデルによる荷電特性の解析

### 1 はじめに

これまでのおよそ 20 年間に、変異荷電の固相 - 液相間平衡を解析するため、多くの「表面錯体生成モデル」が開発された。それらのモデルはこれまでに、合成酸化物の陰イオンとの反応の解析に用いられてきた (BOWDEN et al. 1977, BARROW et al. 1980a, BARROW et al. 1980b, SPOSITO 1983, BOLAN and BARROW 1984, BARROW 1987, BARROW and BOWDEN 1987, SCHINDLER and STUM 1987)。「表面錯体生成モデル」は、(i)イオンが配置される面の数、および(ii)表面との反応形態によって分類されている。BARROW and BOWDEN (1987)は、多くのモデルをそれらの要因に基づいて「1 面モデル」、「3 面モデル」および「4 面モデル」の 3 種に分類している。それらのモデルは、合成酸化物によるリン酸、フッ化物、硫酸およびケイ酸イオンの吸着についてお互いに比較されている (BARROW 1987, BARROW and BOWDEN 1987)。その結果、「1 面モデル」および「3 面モデル」はある特定の条件下ではそれら陰イオン種の吸着を良く説明するものの、常に矛盾なく説明できるような包括的なものではなかった。これに対し、「4 面モデル」はあらゆる条件で矛盾なく包括的に吸着現象を説明できる極めて有効なものであると評価されている。さらに、BARROW (1984, 1986, 1987)は、「4 面モデル」を変異荷電土壌の一種である高度風化土壌へのリン酸、フッ化物イオンおよびモリブデン酸の吸着に適用し、良好な結果を得ている。

ところで、黒ボク土に関しては、その表面での反応や陽イオン交換反応についてはこれまでに多数研究 (飯村 1966, OKAMURA and WADA 1983)されてはいるものの、その現象に対して何らかの理論に基づいた量的な検討は行われていない。黒ボク土の主要な無機構成要素はアロフェン、イモゴライトならびにアルミニウムおよび鉄の酸化物であり、したがって液相との表面反応は「表面錯体生成モデル」によって説明できるものと考えられる。

本節では、黒ボク土を対象に広い範囲の pH およびイオン濃度における、陰イオンとして塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>)、硝酸イオン (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) および硫酸イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ならびに陽イオンとしてカリウムイオン (K<sup>+</sup>) の吸着量に基づいて、本土壌試料に対する「4 面モデル」の各パラメータを決定した。さらにそれらパラメーターを使用したモデルによる計算値と

測定値とを比較して、本モデルの黒ボク土への適応性について検討した。

ところで、本節で求めた「4面モデル」の各パラメータの多くは、モデルによる計算値と測定値の一致に基づいて決定されたもので、それらの値は確定的なものではない。しかし先述のとおり、「4面モデル」は極めて包括的で適応性が広く、これまでに全くなされなかつた黒ボク土の荷電特性の理論的な解析に大いに役立つものと考えられる。

## 2 モデルの概要

先述のとおり、「4面モデル」は「表面錯体生成モデル」の一種であり、それ以前の簡易なモデルを基にBOWDENらが1980年に開発したものである。

「4面モデル」の構造は図2-1に示した。モデルの特

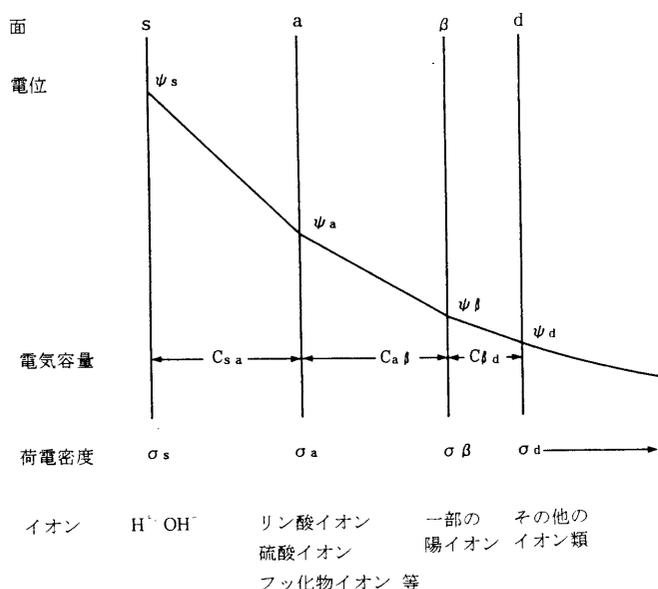


図2-1 4面モデル構造の模式図 (BOWDEN et al. 1980)

徴は(i)イオンは4面に分布する、(ii)表面の反応基は種によって区別され、また(iii)吸着反応には特別な吸着基を含まないということである。

### (1) イオンの配置

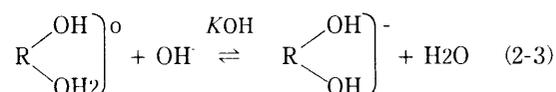
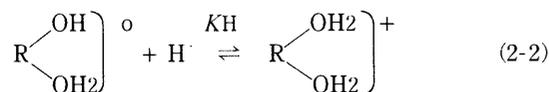
主なイオン種の配置を図2-1に示した。プロトンおよびヒドロキシルイオンはs面に配置される。一部の酸化物陰イオンおよびフッ素イオンはa面に配置される。陽イオンの一部はbeta面に配置される。またd面は拡散2重層が始まる位置に相当する。陰イオンおよび陽イオンは各面の荷電の符号と密度に応じて各面に配置される。

### (2) 反応

これまでに、一般に、コロイド表面の反応基は次のように示されている。

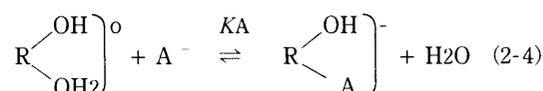


ただしRは鉄またはアルミニウム。さらにプロトンおよびヒドロキシルイオンの吸脱着は次のように示される。

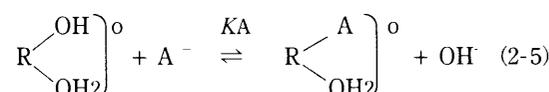


ただし、KHおよびKOHはH<sup>+</sup>またはOH<sup>-</sup>の結合定数。

一部の陰イオンはa面に、配位子交換を想定してこれによって吸着する。たとえば、1価の陰イオンの反応は次に示す2種の反応によって示される(BARROW 1987, BARROW and BOWDEN 1987)。まず陰イオンが水分子と交換する場合は、



または陰イオンがヒドロキシル基と交換する場合は、



陰イオンは水分子またはヒドロキシル基と交換し、これらの反応は表面の荷電の状態には影響されず、pHとイオン強度によって決定されるa面の電位によってのみ決定される。この点が、「4面モデル」と他のモデルとの最も基本的な違いである。

式2-4および2-5に示された反応と同様の反応はbeta面に配置される陽イオンとの反応にも用いられる。また拡散2重層であるd面の荷電量は「Gouy-Chapman式」によって計算される。

### (3) 式および計算

上述のそれぞれの反応は表2-1に示す式によって示される。それらは、1番目から11番目まで連続的に計算され、これによって各面の荷電密度および電位が計算さ

れる。10番目の式は、「Gouy-Chapman」式である。計算を始める際に使用される $\phi_s$ の値は、「Nernst」式によって得られる。もし、 $\phi_s$ が正しければ、8番目の式が成立することになる。そうならない場合には、最初の $\phi_s$ の値に別の数値が当てはめられ、再度計算される。このプロセ

粘土組成はアロフェン、ハロイサイトおよび非晶質物質であることが知られている(加藤 1980, 加藤ら 1982)。「エチレングリコール吸着法」(MORTLAND and KEMPER 1965)による比表面積は  $200 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$  であった。また、表 2-2 に示した「ZIA(亜鉛イオン吸着量)」はおおよそイオン吸着サイトの密度を示すものとして示されている(KOZAWA and TAKAI 1980)。

表2-1 4面モデル解析に利用した式

[連続的に処理される式]

- 1  $\sigma_s = Ns[KH a_{H,s} - KOH a_{OH,s}]/[1+KH a_{H,s}+KOH a_{OH,s}]$
- 2  $\phi_a = \phi_s - \sigma_s / C_s a$
- 3  $\Gamma_{an,a} = N\Gamma[Kan a_{an,a}]/[1+Kan a_{an,a}]$
- 4  $\sigma_a = \{[Z_{an}+(Z_{an}-1)]/2\} \Gamma_{an,a}$
- 5  $\phi_\beta = \phi_a - (\sigma_s + \sigma_a) / C_\beta a_\beta$
- 6  $\Gamma_{cat,\beta} = N\Gamma[Kcat a_{cat,\beta}]/[1+Kcat a_{cat,\beta}+Kan a_{an,\beta}]$
- 7  $\Gamma_{an,\beta} = N\Gamma[Kan a_{an,\beta}]/[1+Kcat a_{cat,\beta}+Kan a_{an,\beta}]$
- 8  $\sigma_\beta = \{[Z_{cat}+(Z_{cat}-1)]/2\} \Gamma_{cat,\beta} - \{[Z_{an}+(Z_{an}-1)]/2\} \Gamma_{an,\beta}$
- 9  $\phi_d = \phi_\beta - (\sigma_s + \sigma_a + \sigma_\beta) / C_\beta d$
- 10  $\sigma_d = -1.22 \times 10^{-10} C^{0.3} \sinh(0.0195 Z_{cat} \phi_d)$
- 11  $\sigma_s + \sigma_a + \sigma_\beta + \sigma_d = 0$

[各面におけるイオン活動度]

12  $a_i = C_i \exp(-Z_i F \phi / RT)$

$\phi$ : 電氣的ポテンシャル(電位),  $\sigma$ : 荷電密度,  $\Gamma_i$ : イオンの吸着量(cat;陽イオン, an;陰イオン),  $C$ : 小文字で示されたそれぞれの面の電氣的容量,  $a_i$ : 各面におけるイオンの活動度,  $C_i$ : イオンのバルク溶液におけるモル濃度,  $Z_i$ : イオンの荷電数,  $Ns$ : イオン吸着最大値,  $N\Gamma$ : 陰イオン吸着最大値,  $K_i$ : イオンの結合定数,  $F$ : Faraday定数,  $R$ : ガス定数,  $T$ : 絶対温度

スが繰り返され、最終的に正しい $\phi_s$ の値ならびに計算過程において求められる各面の電位および荷電密度が求められる。

3 方法

(1) 土壌試料

土壌試料は宇都宮市瓦谷町に分布する腐植質黒ボク土のB層から採取された。土壌は風乾後1mmの篩で篩別された。

土壌の主な性質は表 2-2 に示した。測定される荷電量に対する腐植の影響を避けるため、腐植含有率が少ない黒ボク土を使用した。腐植含有量は  $0.85 \times 10^{-2} \text{ kgkg}^{-1}$  であった。この層位は北関東の黒ボク土の分類において「田原ローム層」と分類されており(阿久津 1965)、これまでに主な

(2) 平衡処理

吸着量の測定は1回平衡法(WADA 1984a)によって行われた。

①前処理

一定量の土壌試料をろ紙上に置き、十分な量の1MKCl溶液で洗浄し、 $K^+$ および $Cl^-$ 以外の交換性イオン類を除去した。次に、洗浄液の塩化銀反応が僅かになるまで十分な量の水で試料を洗浄し、さらに、アセトンで洗浄し、風乾した。

②平衡処理

一定量の土壌試料、電解質溶液( $KNO_3$ ,  $KCl$ または $K_2SO_4$ )および酸( $HNO_3$ ,  $HCl$ または $H_2SO_4$ )または塩基( $KOH$ )を  $50 \times 10^{-6} \text{ m}^3$  遠沈管に入れた。それらの濃度および量は表 2-3 に示した。遠沈管は 298K で 24 時間振とうし、懸濁液の pH をガラス複合電極で測定した。測定は pH が 2.8 から 9.2 の範囲で、また電解質濃度は 0.0033 から 0.1M の範囲で行われた。

③陰イオンおよび陽イオン吸着量の決定

遠沈管は遠心分離され、上澄液の  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  および  $K^+$  濃度を測定した。 $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  はイオンクロマトアナライザー(SHIMADZU HIC-6A)で、また  $K^+$  は原子吸光光度計(HITACHI Z6100)で測定した。それら陰イオ

表 2-2 土壌試料の主な化学性

項目	測定値	測定法
比表面積	$200 \times 10^3$	$\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$ エチレングリコール吸着法
粘土含量	0.43	$\text{kgkg}^{-1}$ 超音波分散
全炭素含量	$0.85 \times 10^{-2}$	$\text{kgkg}^{-1}$ 乾式燃焼法(N-Cアナライザー)
全窒素含量	$0.10 \times 10^{-2}$	$\text{kgkg}^{-1}$ 乾式燃焼法(N-Cアナライザー)
全リン酸含量	1.89	$\text{cmolkg}^{-1}$ 硝酸-過塩素酸分解
亜鉛イオン吸着量	31.3	$\text{cmolkg}^{-1}$ ZIA法
粘土鉱物組成	アロフェン, ハロイサイト, 比晶質物質	加藤(1982)からの引用

表2-3 平衡処理の処理内容

電解質溶液*		土壌		酸またはアルカリ添加量 molkg <sup>-1</sup>
初期濃度 molL <sup>-1</sup>	容量 mL	乾土相当 10 <sup>3</sup> kg		
0.0033	20	1.0	酸*	0.8, 0.4, 0.2, 0.1, 0.05, 0.025
			アルカリ	0.4, 0.2, 0.1, 0.05, 0.025, 0
0.01	20	2.0	酸	0.8, 0.4, 0.2, 0.1, 0.05, 0.025
			アルカリ	0.4, 0.2, 0.1, 0.05, 0.025, 0
0.033	10	2.0	酸	0.8, 0.4, 0.2, 0.1, 0.05, 0.025
			アルカリ	0.4, 0.2, 0.1, 0.05, 0.025, 0
0.1	10	4.0	酸	0.8, 0.4, 0.2, 0.1, 0.05, 0.025
			アルカリ	0.4, 0.2, 0.1, 0.05, 0.025, 0

注 \*1; KNO<sub>3</sub>, KClまたはK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を使用した.

\*2; 酸として, HNO<sub>3</sub>, HCl またはH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, アルカリとしてKOHを使用した.

ンおよび陽イオンの吸着量は添加量から液相残存量を差し引いて求めた.

### (3) モデルの解析

第1表に示した「4面モデル」を構成する全ての式をコンピュータプログラム上に書き込んだ. 全ての平衡定数およびその他のいくつかのパラメータは繰り返し計算法(試行錯誤法)によって求めた.

## 4 結果

KNO<sub>3</sub>, KCl および K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液による NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>および K<sup>+</sup>吸着量測定値を図 2-2 にシンボルで示した. K<sup>+</sup>吸着量は pH の上昇にともなって増加し, 陰イオン吸着量は逆に低下した. また平衡溶液濃度の土壌によって, K<sup>+</sup>および陰イオン吸着量はともに増加した. 陰イオン間の比較では, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の吸着量が最も多く, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>吸着量が最も少ない傾向であった. K<sup>+</sup>吸着量は K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液が pH4~7 の範囲にある場合に, 他の電解質溶液よりも多かった.

計算結果を図 2-2 に実線で示した. それらは, 全ての電解質溶液の, 全ての pH および濃度で極めて良く測定値に一致した.

## 5 考察

### (1) 黒ボク土の反応基

鉄またはアルミニウムの酸化物の表面反応基は未反

応の状態で, 一般的に式 2-1 に示したような形で示される(PULFER et al. 1984). この考え方は合成酸化物のみでなく, アロフェンやイモゴライトにも適用されている(WADA 1982).

土壌試料の粘土鉱物組成から判断して, アロフェン, 鉄およびアルミニウムの非晶質物質ならびにハロイサイトの破壊原子価が主な変異荷電の原因物質と考えられる. ほとんどの非晶質物質は粘土鉱物の破壊原子価やたとえばアロフェンのようなアルミニウムケイ酸塩の表面のような機能を持った酸化物表面を持っている. したがって, 表面錯体生成モデルは黒ボク土にも適用できるものと考えられる.

### (2) 2種類の変異荷電構成物質

本節では, 実験結果にモデルを適用する過程で, 次のような問題を解決するために本土壌には変異荷電を持つ構成物質が2種類あるものと考えた.

つまり, 実験結果では, pH が 4 から 6 の範囲で, 全ての電解質平衡溶液内で, 陽イオンと陰イオンが同時に吸着している. 黒ボク土に含まれるアルミニウムまたは鉄の酸化物や含水酸化物は両荷電性の性質を持っているものの, それは, 平衡溶液の pH に応じて正荷電または負荷電のどちらかに荷電するという性質のものであり, 同時に両荷電を保持するものではない. したがって, このように同時に陰イオンならびに陽イオンを吸着するという現象をモデルの中で説明しなければならない.

次に示す3種類の可能性が検討された.

a : 一部の陽イオン吸着が定荷電によって生じているとみなす; 変異荷電原因物質が等電点(Point of zero charge, PZC)にある時の K<sup>+</sup>吸着量はつまり, 定荷電量とみなせる. 図 2-2 に示した測定値から, その値は, おおよそ 9cmol(-)kg<sup>-1</sup> と読み取れる. 本節で用いた土壌試料の定荷電発現物質はハロイサイトのみであり, 粘土含有率およびハロイサイトの比荷電量から判断して, 定荷電が 9cmol(-)kg<sup>-1</sup> という値を得るのは難しいものと考えられる.

b : 全てのpHの範囲でd-面の荷電は正であり, 陰イオンの吸着は全て表面錯体生成によって行われるとみなす; その場合, 低 pH 領域でも a-面の電位は負となっていることになる. これに対して, 電場での陰イオンの活動度は式 2-6によって与えられるので, 陰イオン

濃度の上昇は、a-面での陰イオン活動度係数を上昇させ、吸着量を増加させることになる。このような推論は、測定値に一致しない。

$$a_i = (i \exp(z_i F \phi / RT)) \quad (2-6)$$

ただし、 $a$  はイオン  $i$  の活動度、 $C$  は濃度、 $\phi$  は電位、 $z$  は荷電の絶対値、 $\theta$  は一般的な定数の使用。

C: 土壌試料に2種類の変異荷電構成物質が存在するとみなす; それらの内の1つは全ての pH 範囲で d-面の荷電は正となっており、またこれは陰イオンとの表面錯体を生成しない。もう一方は、d-面の荷電が低 pH で負となり、また陰イオンと表面錯体を生成する。

これらの検討から、可能性Cが最も起こりうるものと判断し、本節でのモデルに採用した。

### (3) パラメータ

モデルのコンピュータプログラムでは、それぞれの構成物質に対して13種のパラメータが設定されている。それらの値は表2-4に示した。2種類の変異荷電構成物質は各イオンとの結合定数によって性格づけられている。つまり、構成物質Aは両荷電性で、陰イオンと表面錯体を生成する。構成物質Bは非両荷電性で陰イオンとの表面錯体を生成しないものである。

#### ① 共通パラメータ

SA(比表面積)、NS(イオン吸着量最大値)およびNT(陰イオン吸着量最大値)は土壌固有の値であり、それらは、直接測定によって求めた。また、本節では  $C_{sa}, C_{ab}$  および  $C_{ad}$ (各面間の電気的容量)は全てのイオンに対して共通であるとみなし、繰り返し計算法によって全ての電解質溶液での測定値に共通に良く適合する値を導いた。それらの値は、モデルを簡潔にするためならびに両構成物質に分配する明瞭な根拠がないので、両構成物質に対して同じ値を適用した。そのほかのパラメータはそれ

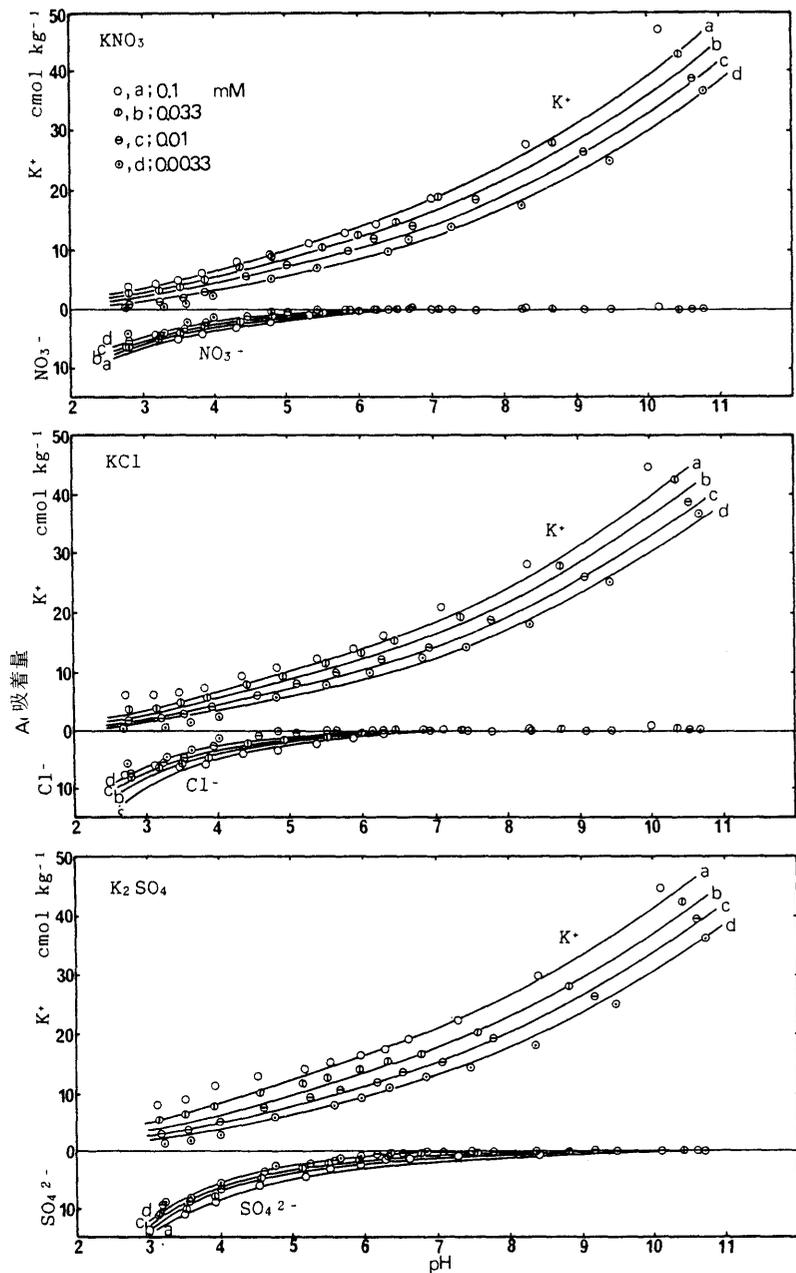


図2-2・KNO<sub>3</sub>, KCl および K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液における NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> および K<sup>+</sup> 吸着量  
シンボルは測定値、実線は計算値

ぞれの電解質溶液での測定値に適合するように導いた。

SA は前述のとおりエチレングリコール吸着法によって測定した。NS は表面錯体生成や表面荷電密度に対して最も基本的な性質であり、いくつかの測定方法が報告されている(和田 1990, YATES and HEALY 1976)。しかし、それらの測定手法は煩雑で、測定結果の信頼性も高いものではない。したがって、本節では NS は「亜鉛イオン吸着量(ZIA)」(KOZAWA and TAKAI 1980)測定値を考慮して、繰り返し計算法で求めた。これによって求めた NS の値は  $4.0 \times 10^6 \text{ molm}^{-2}$  であり、この値はこれまでに報告(JAMES et al. 1978, BARROW and BOWDEN 1987)されている合成酸化物の値つまり  $5 \sim 15 \times 10^6 \text{ molm}^{-2}$  におおよそ

一致している。またこの値を重量ベースに換算するとその比表面積から  $0.8\text{molkg}^{-1}$  である。

BOLAN and BARROW(1984)および BARROW and BOWDEN(1987)は他に NT(陰イオン吸着量最大値)を独立したパラメータとして NS より小さい値を設定している。しかし、コロイド表面の反応基の内、陰イオン反応基の特殊性は明らかではないので、本節では全てのイオン交換基が陰イオンと反応するものと考え、したがって、式 2-4 および 2-5 に示されるモデルを根拠として NT の値は NS の値の 2 倍と設定した。

ところで、このように求めた SA, NS および NT の値は、2 種の構成物質の合計値であり、2 種の物質に振り分けなければならない。その明確な根拠がないので、その両構成物質に同じ値つまり土壌の測定値の 1/2 の値を設定した。

各面間の電気容量つまり  $C_{sa}=2.0$ ,  $C_{a\beta}=3.0$ ,  $C_{\beta d}=1 \times 10^{12}\text{Fm}^{-2}$  はモデルを簡単にするために全ての電解質に対して同じ値を用いた。これらの値は繰り返し計算法で求められた。BARROW and BOWDEN(1987)はこれらの値をそれぞれの陰イオン種に対して違った値を設定している。つまり、 $\text{SO}_4^{2-}$  に対して  $C_{sa}=3.99\text{Fm}^{-2}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  に対して  $2.9\text{Fm}^{-2}$ , クエン酸に対して  $3.48\text{Fm}^{-2}$ , またセレン酸に対して  $4.21\text{Fm}^{-2}$  という値を求めている。これらの値はおおむね本節で設定した値に近いものである。また、DAVIS et al.(1978), DAVIS and LECKIE(1978, 1980), JAMES et

al.(1978), JAMES and PARKS(1982)および CHARLET and SPOSITO(1987)はアルミニウム、鉄、チタンおよびケイ素の酸化物の荷電量の解析に 3 面モデルを用いており、その中で、 $C_{s\beta}=1.0\sim 1.4\text{Fm}^{-2}$  の値を設定している。これらの値も本報での値に近いものである。つまり、 $C_{s\beta}=1/(1/C_{sa}+1/C_{a\beta})=1.2\text{Fm}^{-2}$ 。

本節で設定した  $C_{\beta d}$  の値( $1 \times 10^{12}\text{Fm}^{-2}$ )は  $C_{sa}$  および  $C_{a\beta}$  に比べて非常に大きい。BARROW and BOWDEN(1987)もやはり  $C_{\beta d}$  に非常に大きな値を設定しており、この点でも一致している。このことは、つまり、 $\beta$ -面と  $d$ -面との距離が非常に小さいことを示し、つまり両面は極めて近接して存在することを示している。

各面間の電気容量はそれらの面の距離に関係している。先に述べたとおり、BARROW and BOWDEN(1987)は各陰イオン種に対してそれぞれ、異なった値を設定しており、このことは、それぞれの陰イオン種ごとにそれぞれの吸着面があることを示し、その値はそれら陰イオン種の半径または和半径によって規定されるものと考えられる。したがって、本節で設定したような陰イオン種の吸着面として一つの面が設定されるわけではない。この問題は、圃場における土壌溶液のように複数のイオン種が同時に存在する場合の固相-液相間平衡を考える場合に極めて重要であり、複数イオン種の吸着の相互作用を解析するためには、解決すべき重要な問題である。

### ②独立パラメータ

イオンの反応に関わるパラメータ、つまり各イオンの結合定数の KH, KOH,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KSO}_4$  および KK は両構成物質を特徴づける値であり、それぞれに独立して設定した。それら全ての値は繰り返し計算法で求められた。

構成物質 A のプロトン吸着(またはヒドロキシルイオン脱着)定数は  $\log KH=4.1$  であり、またプロトン脱着(ヒドロキシルイオン吸着)定数は  $\log KOH=5.0$  であり、KOH の方が KH よりもやや大きかった。また構成物質 B のプロトン吸着定数は  $\log KH=0.0$  であり、またプロトン脱着定数は  $\log KOH=11.5$  であり、KOH の方が KH よりも遥かに大きかった。これらの定数によって構成物質 A は両荷電性であり、PZC は次の式に基づいて 6.6 と求められる。

$$\text{PZC} = \{ \log KH + (14 - \log KOH) \} / 2 \quad (2-7)$$

一方、構成物質 B は実質的に非両荷電性で、低 pH 範囲でも負に荷電していることを示している。

$\text{SO}_4^{2-}$  吸着量が  $\text{NO}_3^-$  や  $\text{Cl}^-$  の吸着量に比べて大きかったのは、合成ゲータイトでの結果(MANEEPONG and WADA 1991)に一致している。このような陰イオン種の違

表 2-4 4 面モデルに使用したパラメータ

パラメータ	構成物質 A	構成物質 B	
SA	100	100	$10^3\text{m}^2\text{kg}^{-1}$
NS	2.0 (0.04)	2.0 0.04	$10^6\text{molm}^{-2}$ $\text{molkg}^{-1}$
NT	4.0	4.0	$10^6\text{molm}^{-2}$
$C_{sa}$	2.0	2.0	$\text{Fm}^{-2}$
$C_{a\beta}$	3.0	3.0	
$C_{\beta d}$	$1 \times 10^{12}$	$1 \times 10^{12}$	
$\log KH$	+4.1	0.0	$\text{Lmol}^{-1}$
$\log KOH$	+5.0	+11.5	
$\log \text{KNO}_3$	-10	-10	
$\log \text{KCl}$	-1.7	-10	
$\log \text{KSO}_4$	+1.1	-10	
$\log KK$	-10	-10	

注1. SA: 比表面積, NS; イオン吸着量最大値,  
NT; 陰イオン吸着量最大値,  
C: 小文字で示されたそれぞれの面間の電気的容量,  
K: イオンの結合定数。  
2. 構成物質 A は両極性で陰イオンと表面錯体を生成し、  
構成物質 B は非両極性で陰イオンと表面錯体を  
生成しない。

いによる吸着量の違いは、表面錯体生成定数の違いによるものと解釈される。つまり、構成物質Aの定数は  $\log KNO_3 = -10$ ,  $\log KCl = -1.7$  また  $\log KSO_4 = 1.1$  となっている。KNO<sub>3</sub> は非常に小さく、KSO<sub>4</sub> はこの3種の中では際だって大きい値となっている。したがって、NO<sub>3</sub> は d-面に電氣的に吸着され、一方、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は pH が 4-6 の範囲では a-面に表面錯体を生成して吸着されているものと解釈される。

(4) 表面錯体生成のメカニズム

これまでに、陽イオンの吸着量が、ある種の陰イオンの存在によって増加することが報告されている。SADUSKY and SPARKS (1991) は K<sup>+</sup> の吸着量に対する共存陰イオンの影響は、その大きさ順に SiO<sub>3</sub> > PO<sub>4</sub> > SO<sub>4</sub> > Cl > ClO<sub>4</sub> であったと報告している。また、各種の変異荷電発現物質において吸着リン酸イオンまたは液相中のリン酸イオンの存在が陽イオン吸着量を増加させることが多数報告されている (SCHALSCHA et al. 1972, PARFIT and ATKINSON 1976, RAJAN 1976, BOLAN and BARROW 1984, 南條 1989)。さらに、リン酸質肥料または石膏の多量施用が変異荷電土壌の陽イオン吸着量を増加させることが報告されている (GILLMAN and FOX 1980, 亀和田ら 1988)。このようにこれまでに多数報告されている陰イオン吸着にともなって引き起こされる陽イオン吸着量の増加は、「4面モデル」によって次のように説明される。

1価の陰イオン A の表面反応基との反応は式 2-4 および 2-5 によって説明されることを先に示した。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (TURNER and KRAMER 1991) および H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (南條 1989) の吸着反応もおおよそ同様に描かれている。「4面モデル」では陰イオンは、表面反応基の水分子またはヒドロキシルイオンどちらとも交換できるとされており、水分子およびヒドロキシルイオンとの交換割合は陰イオンの種類と表面の電位によって決定されるものと考えられる。しかし、それら考え方の根拠や具体的な算出根拠が不明瞭なので、ここではそれらは同等の割合で反応するとみなし、陰イオンの表面錯体生成によって発生する表面荷電密度 (scd) は次の式によって与えられることになる。

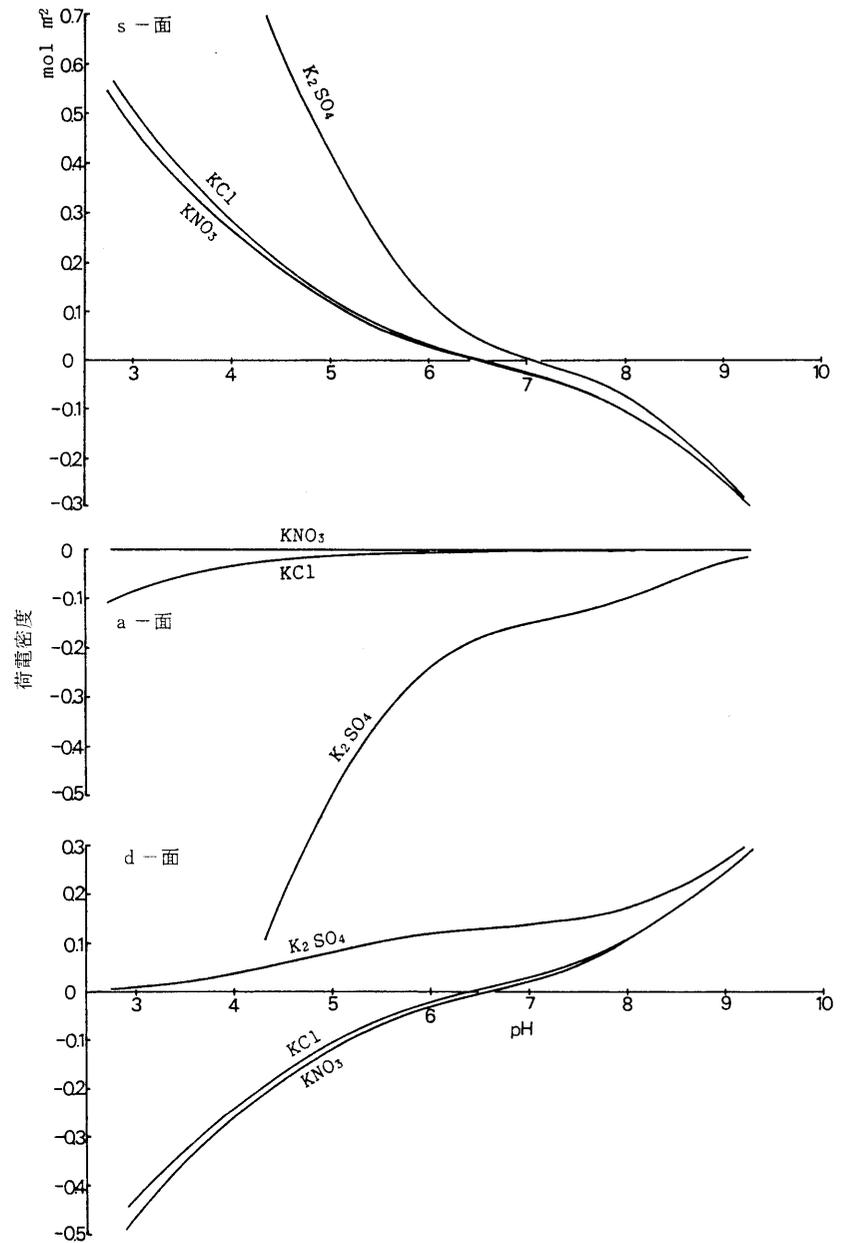


図2-3 0.03MKNO<sub>3</sub>, KCl および K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中の s-, a-, および d-面の荷電密度計算値

$$scd = \{ z_{an} + (z_{an} - 1) \} / 2 \quad \text{molmol}^{-1} \quad (2-8)$$

ただし、 $z_{an}$  は陰イオン  $an$  の荷電数。この式は表 2-1 の 4 番目の式として計算に組み込まれている。また同様の内容の式が  $\beta$ -面の陽イオンの反応を処理するため、同表 8 番目の式としても組み込まれている。

0.03M の KNO<sub>3</sub>, KCl および K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中での s-, a- および d-面の荷電密度の計算値を図 2-3 に示した。KNO<sub>3</sub> および KCl 溶液では、a-面の値はほとんど 0 または無視できる程度の値で s-面と d-面の値はほとんど対称なパターンを示している。一方、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液では、表

面錯体の生成が a- 面の荷電密度の低下をもたらし、そのため d- 面の荷電密度の上昇をもたらしている。

ALVA ら(1990)は高度風化土壌で  $\text{SO}_4^{2-}$  吸着が  $\text{Ca}^{2+}$  吸着量を増加させ、やはり  $\text{SO}_4^{2-}$  の表面錯体生成によるとしている。

ここで仮に PZC は拡散2重層(DDL)の荷電が消失する pH の値であるとすると、それはつまり d- 面の荷電密度が 0 になる pH 値である。3 種の陰イオン間の比較をすると、表面錯体生成の増加が PZC を小さい方向にシフトさせていることが分かる。  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液では PZC はおそらく 3.0 未満であり、d- 面の荷電密度は実験の範囲(pH 3~10)では常に正となっている。このことは、さらに  $\text{SO}_4^{2-}$  の吸着全量が a- 面で行われていることを示している。

図 2-3 において、  $\text{K}_2\text{SO}_4$  と  $\text{KNO}_3$  または  $\text{KCl}$  との間で d- 面の荷電密度に明かな違いが見られる。その差は特に pH3~7 の範囲で大きく、表面錯体生成定数に依っている。  $\beta$ - 面の荷電密度は全ての pH 領域でおおむね 0 なので、d- 面の荷電密度が正の場合にはその値は、陽イオン吸着量を示すことになる。このように、  $\text{SO}_4^{2-}$  の表面錯体の生成は陽イオン吸着量を増加させることになる。さらに  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液では、pH が 3~7 の範囲での陽イオン吸着量の増加に対してプロトン脱着よりも表面錯体生成による影響の方が明らかに大きくなっている。pH が 3~7 という範囲は圃場での土壌溶液 pH を包含し、したがって、黒ボク土のような変異荷電土壌にとって  $\text{SO}_4^{2-}$  の表面錯体の生成は極めて重要な現象と言えよう。

一方で、  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{K}^+$  の同時吸着は、その生成定数が  $K=1.1 \times 10^1$  と比較的大きいイオンペア  $\text{KSO}_4$  の吸着によっても説明できる。このようなイオンペアの吸着による解釈がこれまでにに行われている(NAKAHARA and WADA 1993, SPOSITO et al. 1983, SPOSITO 1991, MARCANO and MCBRIDE 1989)。本節ではこの問題の解決は試みないが、たとえば  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  や  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  等の他の硫酸塩溶液での吸着量の比較やイオン  $\text{K}^+$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  ならびにイオ

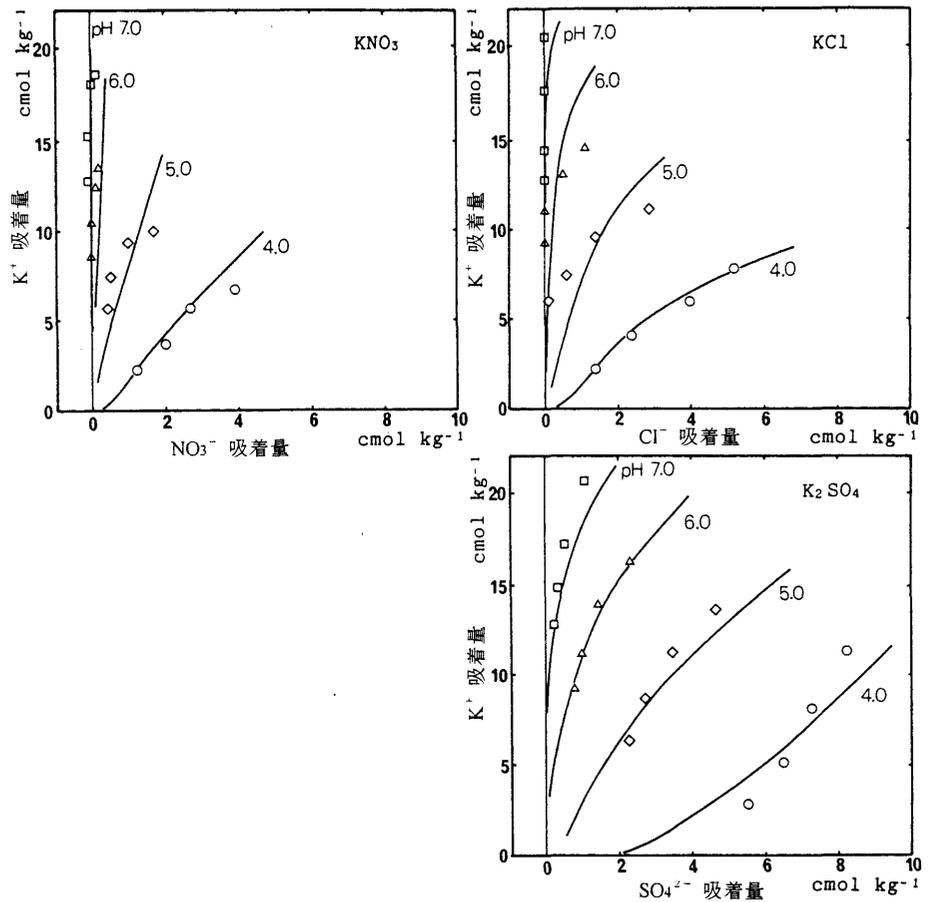


図2-4  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$  および  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液中での陰イオン吸着量と  $\text{K}^+$  吸着量との関係  
シンボルは測定値, 実線は計算値

ンペア  $\text{KSO}_4$  の吸着面での活動度の計算等によって、今後明らかにできるであろう。

#### (5) $\text{K}^+$ 吸着量、陰イオン吸着量と PZSE との関係

土壌への中性塩の添加によって土壌溶液 pH がどのように変化するか、または塩添加によって pH が変化しない pH 値(Point of zero salt effect, PZSE)を明らかにすることは、土壌管理の上で重要である。中性塩添加による pH 変化は、陽イオン吸着量と陰イオン吸着量との差によって決定される。各種陰イオンと  $\text{K}^+$  の吸着量との関係を図 2-4 に示した。測定値は pH が 4.0, 5.0, 6.0 および 7.0 に補正してシンボルで示した。また「4 面モデル」による計算値を実線で示した。

測定値または計算値の傾きは、陰イオン吸着量増加量に対する  $\text{K}^+$  吸着量増加量の比を示している。この傾きが、  $\text{KNO}_3$  および  $\text{KCl}$  で 1.0, または  $\text{K}_2\text{SO}_4$  で 2.0 になった場合、それはつまり「見かけの塩吸着」(WADA 1984b)を示す現象となる。さらに、その場合、塩の添加が pH の変化を引き起こさず、その時の pH 値がすなわち

PZSEということになる。

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の pH4.0 を除き、傾きは 1.0 または 2.0 より大きく、このことは塩添加が pH を低下させることを示している。K<sup>+</sup> および陰イオン吸着量が増加するにつれて、傾きは徐々に 1.0 または 2.0 に近づくように見える。

吸着量が低い水準での PZSE は、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> では 4.0 と 5.0 の間に、KCl ではおおむね 4.0 また KNO<sub>3</sub> では 4.0 未満にあるようである。表面錯体の生成量の増加は PZSE の上昇をもたらしており、したがって、PZSE は陰イオン吸着量に対する K<sup>+</sup> 吸着量の比つまり陰イオンおよび陽イオン蓄積量に影響されることになる。

## 6 摘要

「4面モデル」は合成酸化物の荷電特性を検討するために開発された「表面錯体生成モデル」の一種である。pH が 2 から 11、濃度がそれぞれ 0.0033, 0.01, 0.033 および 0.1M の KCl, KNO<sub>3</sub> および K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液と平衡下の黒ボク土 B 層の荷電特性を測定し、4 面モデルによって検討し、次の結果を得た。この時、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> および K<sup>+</sup> 吸着量は添加量から液相の残存量を差し引いて求めた。

(1) 塩溶液の pH の上昇は K<sup>+</sup> 吸着量の上昇と陰イオン吸着量の低下をもたらす。塩濃度の上昇は K<sup>+</sup> 吸着量、陰イオン吸着量ともに上昇させた。モデルのパラメータは測定および繰り返し計算法によって求めた。モデルによる計算値は測定値と良く一致した。陰イオン間にはその吸着量に SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> >> Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> という関係があった。このような吸着量の違いは主に、表面錯体生成定数の違いによってもたらされたと考えた。

(2) 陰イオンの表面錯体生成は負荷電を生じ、カチオンの吸着量を増加させた。この点から、表面錯体生成量は SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> で最も多く、この現象は陰イオンの吸着のみならず、カチオンの吸着に対しても重要である。

## II 北関東に分布する各種土壌の荷電特性

### 1 はじめに

腐植の少ない黒ボク土のイオン吸着特性およびそのメカニズムについて第1節で検討した。北関東地方には、腐植を多量に含むものも多く、また多種の非黒ボク土壌も分布する。そこで、本節では、腐植質黒ボク土および主な非黒ボク土のイオン吸着特性を明らかにする。

さらに土壌のイオン吸着特性は、pHの緩衝能に大きく影響する性質であり、併せてこの能力についても多種の土壌間の比較をとおして検討する。

### 2 方法

#### (1) 試料

試料として4種類の土壌を採取した。瓦谷Aおよび狭間田が腐植に富む黒ボク土、瓦谷Bは腐植の少ない黒ボク土で第1節で使用した土壌である。柳田は灰色低地上である。

試料は採取後風乾され、1mmの篩で篩別された。

#### (2) 分析方法

吸着特性の測定は「一回平衡法」で行った。

平衡溶液塩種は、腐植の少ない黒ボク土に対して前節でKNO<sub>3</sub>、KClおよびK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を使用したので本節ではCaCl<sub>2</sub>およびMgCl<sub>2</sub>を使用した。腐植質黒ボク土および灰色低地上に対しては、陰イオン吸着特性を中心に検討するため前者にはKNO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を、後者にはKNO<sub>3</sub>およびK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を使用した。

イオン種間の相互作用を防ぐため、pH調整のためのアルカリおよび酸は、それぞれの塩を構成する物質を用いた。つまり、酸は、KNO<sub>3</sub>

およびCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>に対してHNO<sub>3</sub>を、KCl、CaCl<sub>2</sub>およびMgCl<sub>2</sub>に対してHClを、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に対してH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いた。アルカリはCaCl<sub>2</sub>溶液には水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>溶液には水酸化マグネシウム(Mg(OH)<sub>2</sub>)を使用した。さらに

表2-5 土壌の主な性質

種類	記号	T-C 10 <sup>3</sup> kgkg <sup>-1</sup>	T-N 10 <sup>3</sup> kgkg <sup>-1</sup>	比表面積 10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup>	ZIA cmol(+)kg <sup>-1</sup>	最大容水量 Lkg <sup>-1</sup>	粘土含量 kgkg <sup>-1</sup>	備考
瓦谷A	Kwr-A	8.60	0.53	202	91	1.27	0.069	腐植質黒ボク土A層
瓦谷B	Kwr-B	0.85	0.10	164	63	0.84	0.450	腐植質黒ボク土B層
狭間田	Hzd							腐植質黒ボク土Ap層
柳田	Ygt	2.65	0.27	39	31	0.76	0.123	中粗粒灰色低地上
益子	Msk	0.44	0.08	70	31	0.53	0.398	細粒質褐色森林土(泥岩)
鹿沼	Knm	2.73	0.27	74	50	0.60	0.221	礫質褐色森林土

注1.瓦谷Bは本章第I,II節で使用した土壌で一部の値は再掲載。

2.益子および鹿沼は本章第V章で使用する。

CaCO<sub>3</sub> および MgCO<sub>3</sub> の溶解度が低く Ca<sup>2+</sup>および Mg<sup>2+</sup> は CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>とともに比較的低濃度で沈澱を生じるのでこれらの平衡塩は脱気し CO<sub>2</sub> を除去し、また浸透後はすばやくpHを測定し、定量のための希釈を行った。

pH 緩衝能を評価するため、平衡溶液中アルミニウム(Al)および鉄(Fe)濃度を測定した。Fe 濃度および Al 濃度は、原子吸光光度計で測定した。Al 濃度は、アセチレン-亜酸化窒素燃焼により測定した。

### 3 結果

#### (1) イオン吸着特性

試料の主な性質を表2-5に示した。瓦谷Aは宇都宮市の台地上の腐植に頗る富む黒ボク土で、林地のA層である。全炭素含量は8.6x10<sup>3</sup>kgkg<sup>-1</sup>であった。本土壌の粘土含有量測定値は0.069kgkg<sup>-1</sup>と非常に小さいが、これは分散が十分に行われなかったため、極端に過小評価されたものと考えられる。瓦谷Bは瓦谷Aと同地点のB層で前節で使用した試料である。腐植の集積は極めて少なく、全炭素含量は0.85x10<sup>3</sup>kgkg<sup>-1</sup>であった。狭間田は瓦谷Aと同様に風積の腐植質黒ボク土で、氏家町の水田のAp層である。柳田は宇都宮市内を南流する鬼怒川西岸の氾濫平野面の未耕地のA層で、粘土含有率は0.123kgkg<sup>-1</sup>と比較的小さい。

各試料の各種平衡溶液でのイオン吸着特性を図2-5~2-8に示した。

瓦谷BのCaCl<sub>2</sub>溶液でのCa<sup>2+</sup>吸着量(図2-5)はpH5.0で3~4cmolkg<sup>-1</sup>、pH6.0で6~7cmolkg<sup>-1</sup>、pH7.0で8~10cmolkg<sup>-1</sup>程度と、前節に示したKCl溶液でのK<sup>+</sup>吸着量(図2-2)に比べていずれのpHでも少なかった。また平衡溶液の濃度の違いに対するCa<sup>2+</sup>吸着量の差がKCl溶液でのK<sup>+</sup>吸着量よりも小さい傾向であった。pH8.0でのCa<sup>2+</sup>吸着量(図2-5)は12~16cmolkg<sup>-1</sup>、pH9.0では20~25cmolkg<sup>-1</sup>程度と、pHが上昇するにしたがって

て K<sup>+</sup>吸着量(図 2-2)との差が徐々に小さくなる傾向であった。pH4.0 以下で Ca<sup>2+</sup>吸着量は極端に小さくなり、pH3.5 以下ではおおよそ 0cmol kg<sup>-1</sup>となった。

瓦谷 B の CaCl<sub>2</sub> 平衡溶液での Cl<sup>-</sup>吸着量(図 2-5)は pH3.0 で 6~9cmolkg<sup>-1</sup>、pH4.0 では 2~3cmolkg<sup>-1</sup>程度で、これらの値は KCl(図 2-2)溶液での結果と同水準であった。しかし、pH6.5 以上で KCl 溶液ではおおよそ 0cmolkg<sup>-1</sup>となったのに対し、CaCl<sub>2</sub> 溶液では 0~1cmolkg<sup>-1</sup>程度の吸着があった。

瓦谷 B の MgCl<sub>2</sub> 溶液での Mg<sup>2+</sup>吸着量および Cl<sup>-</sup>吸着量の結果(図 2-5)は CaCl<sub>2</sub> の結果と非常に良く一致した。ただし、pH8.0 以上では Mg<sup>2+</sup>吸着量が Ca<sup>2+</sup>吸着量よりも多かった。

瓦谷 A の KNO<sub>3</sub> 溶液での K<sup>+</sup>吸着量(図 2-6)は pH 6.0 で 5~12cmolkg<sup>-1</sup>程度で、前節に示した瓦谷 B の 8~15cmolkg<sup>-1</sup>程度(図 2-2)に比べてやや少なかった。pH7.0 では瓦谷 B で K<sup>+</sup>吸着量は 10~18cmolkg<sup>-1</sup>程度であったのに対し、瓦谷 A では 10~23cmolkg<sup>-1</sup>程度で、低濃度では同水準だったが、高濃度では瓦谷 A でやや多

い傾向であった。pH8.0 では瓦谷 B では 18~25cmolkg<sup>-1</sup>程度であったのに対し瓦谷 A では 20~35cmolkg<sup>-1</sup>と低濃度から高濃度まで瓦谷 A の方が多かった。瓦谷 B では pH5.0 以下の低濃度では 0cmolkg<sup>-1</sup>程度まで低下したものの高濃度では pH3.0 でも 5cmolkg<sup>-1</sup>あったのに対し、瓦谷 A の K<sup>+</sup>吸着量は pH の低下に従って低下し、pH3.0 では 0~2cmolkg<sup>-1</sup>程度まで低下した。瓦谷 B の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>吸着量は pH4.0 で 2~5cmolkg<sup>-1</sup>であったのに対し瓦谷 A では 4~9cmolkg<sup>-1</sup>で、明らかに瓦谷 A の方が多かった。

瓦谷 A の KCl 溶液での K<sup>+</sup>吸着(図 2-6)は KNO<sub>3</sub>での結果(図 2-7)と一致した。Cl<sup>-</sup>吸着量も KNO<sub>3</sub>での NO<sub>3</sub><sup>-</sup>吸着量と一致した。これは瓦谷 B で Cl<sup>-</sup>吸着量の方が多か

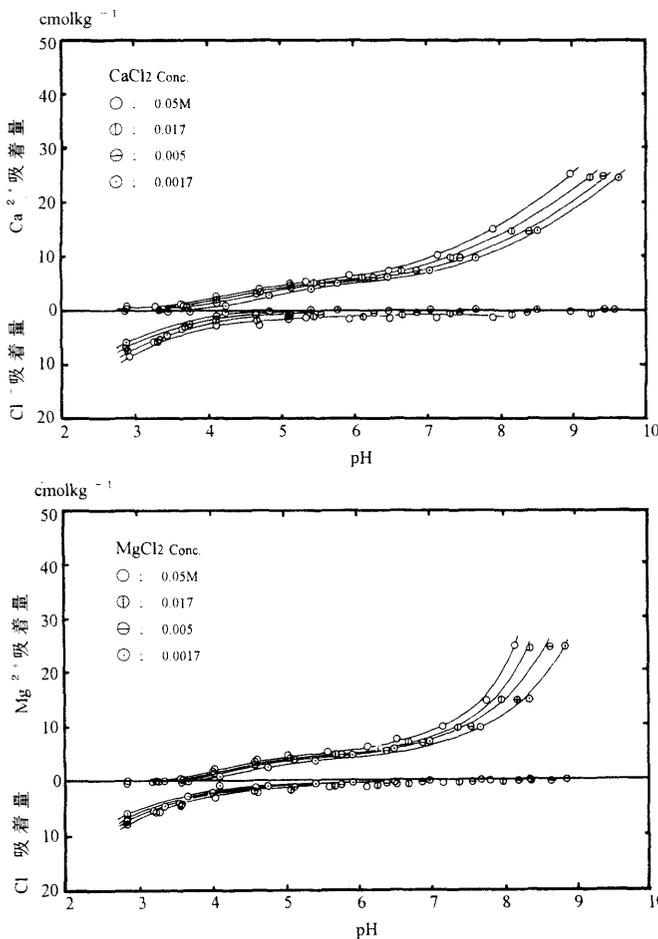


図2-5 腐植の少ない黒ボク土(瓦谷 B)の CaCl<sub>2</sub> および MgCl<sub>2</sub> 溶液による Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> および Cl<sup>-</sup>吸着量

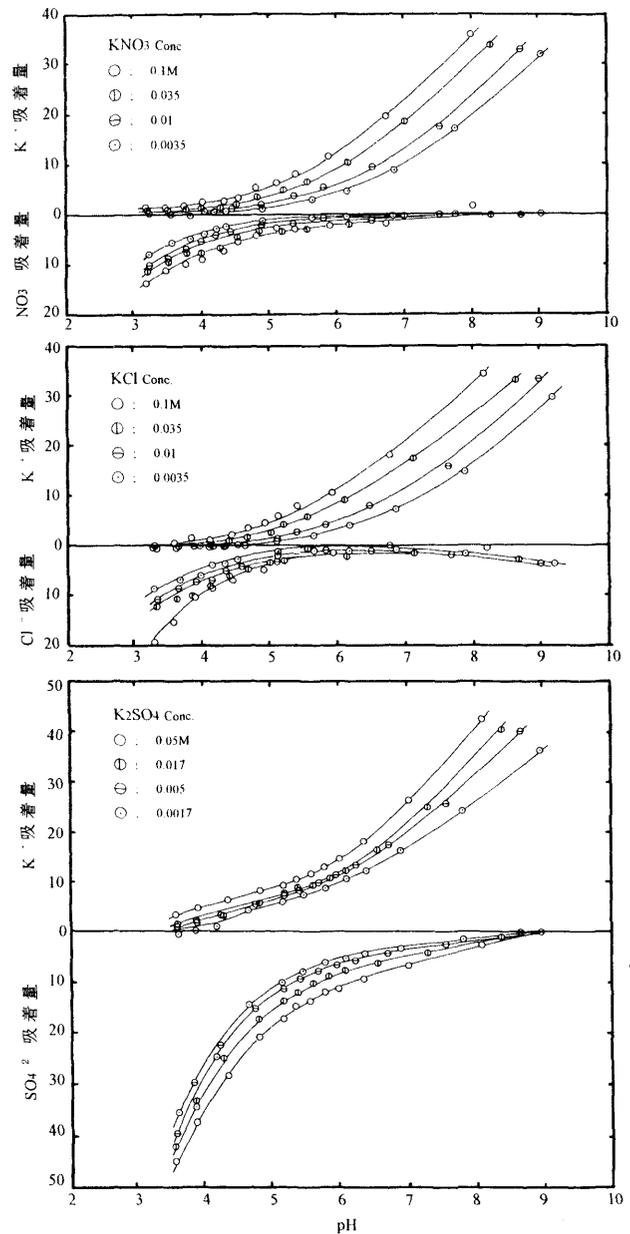


図2-6 腐植質黒ボク土(瓦谷 A)の KNO<sub>3</sub>、KCl および K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液による K<sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量

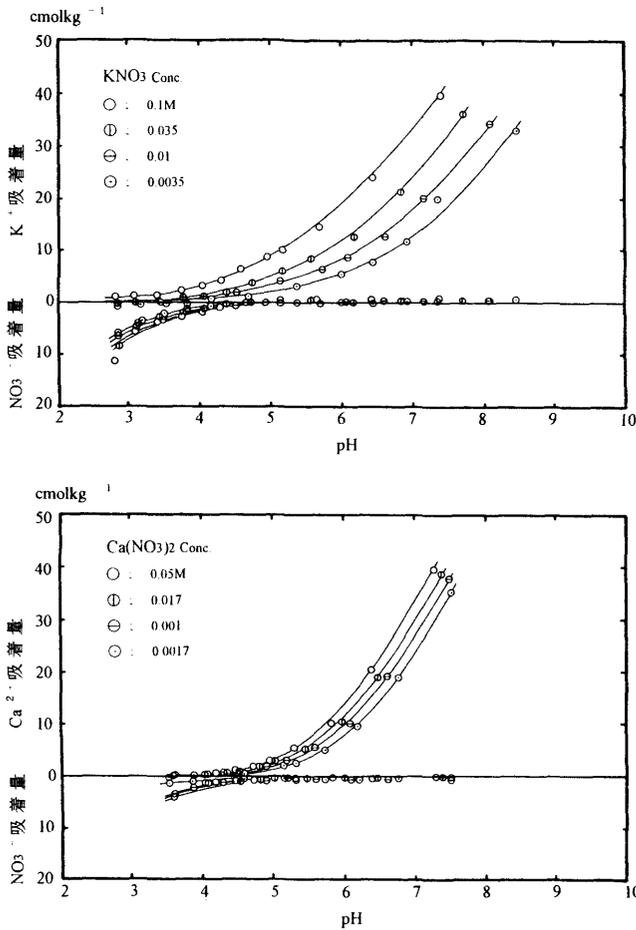


図2-7 腐植質黒ボク土(狭間田)の KNO<sub>3</sub> および Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液による K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> および NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸着量

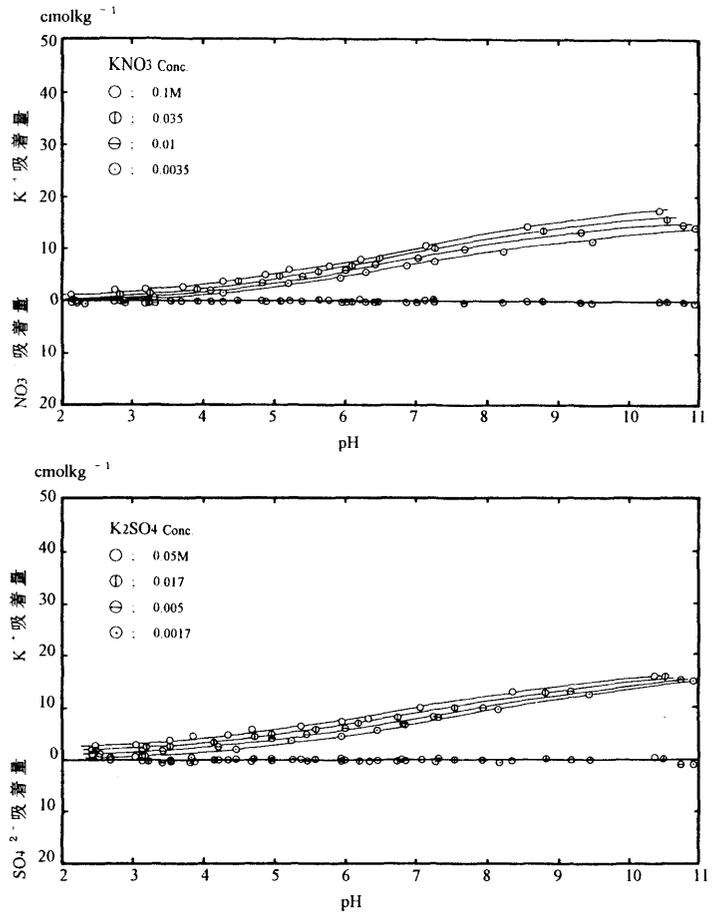


図2-8 灰色低地土(柳田)の KNO<sub>3</sub> および K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液による K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 吸着量

ったのとは違った結果であった。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量は NO<sub>3</sub><sup>-</sup> および Cl<sup>-</sup> に比べてはるかに多く、pH4.0 では 28~38cmolkg<sup>-1</sup> 程度吸着した。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量は高 pH でも多く、pH6.0 で 6~12cmolkg<sup>-1</sup>、pH7.0 でも 4~7cmolkg<sup>-1</sup> 程度吸着した。また K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> での K<sup>+</sup>吸着量は KNO<sub>3</sub> に比べて、低 pH から高 pH まで多く、この傾向は瓦谷 B(図 2-2)と同様であった。

狭間田の KNO<sub>3</sub> での K<sup>+</sup>吸着量(図 2-7)は pH 全域で同じ腐植質黒ボク土の瓦谷 A(図 2-6)よりも多かった。両土壤間の差は、最低濃度の 0.035M では小さかったが、最高濃度の 0.1M では大きかった。一方、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>吸着量は瓦谷 A よりも少なく、瓦谷 B(図 2-2)と同水準であった。狭間田の Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> での NO<sub>3</sub><sup>-</sup>吸着量(図 2-7)は KNO<sub>3</sub> での NO<sub>3</sub><sup>-</sup>吸着量と同水準であった。一方、Ca<sup>2+</sup>吸着量は KNO<sub>3</sub> での K<sup>+</sup>吸着量に比べて低濃度と高濃度での吸着量の差が小さく、これは瓦谷 B での KNO<sub>3</sub>(図 2-2)と CaCl<sub>2</sub>(図 2-5)との関係と同様であった。Ca<sup>2+</sup>吸着量は pH5.0 以下では K<sup>+</sup>吸着量より少なく、pH6.0 では K<sup>+</sup>吸

着量と同程度、pH7.0 では K<sup>+</sup>吸着量より多くなった。

柳田の KNO<sub>3</sub> での K<sup>+</sup>吸着量(図 2-8)は本節で使用した土壤の中で最も少なく、pH8.0 でも 10cmolkg<sup>-1</sup> 程度であった。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>はいずれの pH でも全く吸着しなかった。K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> での K<sup>+</sup>吸着は KNO<sub>3</sub> での K<sup>+</sup>吸着量と同様であった。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は僅かに吸着したがその量は僅かで、pH4.0 でも 0.5cmolkg<sup>-1</sup> 程度であった。

## (2) pH緩衝能

イオン吸着特性測定過程での酸およびアルカリの添加量と平衡 pH との関係を図 2-9 および図 2-10 に示した。平衡溶液に KNO<sub>3</sub> を使用した各種土壤の結果を図 2-9 に、瓦谷 B での各種平衡溶液での結果を図 2-10 に示した。両図ともに平衡溶液の塩濃度は KNO<sub>3</sub> が 0.035mM、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaCl<sub>2</sub> および MgCl<sub>2</sub> は 0.0175mM での結果を示した。

各土壤ともに一般的な傾向として、アルカリまたは酸の添加によって pH は急速に上昇または低下した。アルカ

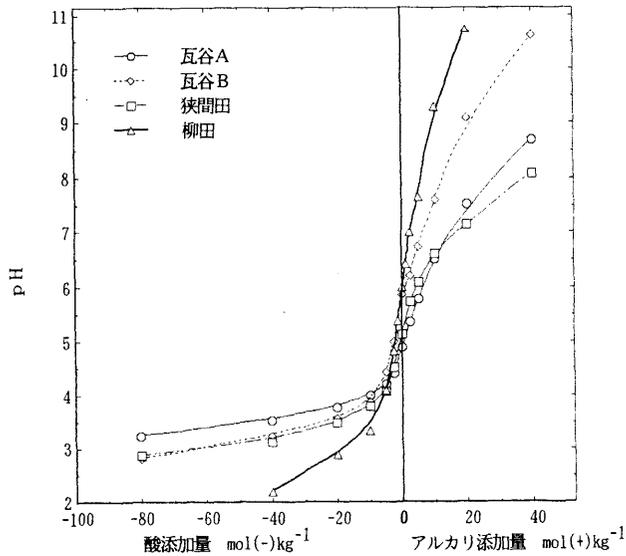


図2-9 各土壌のKNO<sub>3</sub>による緩衝曲線

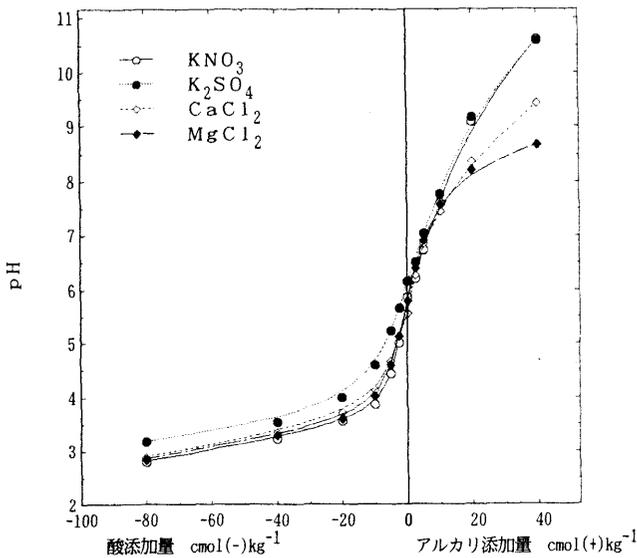


図2-10 瓦谷Bの各塩溶液での緩衝曲線

リ添加による pH 上昇率は pH が高くなるのにつれて一様に徐々に低下した。一方、酸を添加した場合、pH4.0程度まで pH は急速に低下したが、それ以下では、pHの低下の程度が極端に小さくなった。

アルカリ添加による pH の変化が最も大きかったのは柳田で、無添加で pH6.0 であったものが、アルカリ 20cmol(+)kg<sup>-1</sup>添加で 10.8 まで上昇した。同量の添加量で比較すると、瓦谷 B では 5.9 が 9.1 に、瓦谷 A は 4.9 が 7.5 になり、狭間田は 5.2 が 7.2 で変化が最も小さかった。酸の添加による pH の変化が最も大きかったのはやはり柳田で、40cmol(-)kg<sup>-1</sup>の添加で 2.2 であった。同様に狭間田は 3.1、瓦谷 B は 3.2 で、最も変化が小さかったのは瓦谷 A で 3.5 であった。

これらの図の曲線の傾きは、添加量に対する pH の変化率をあらわし、酸およびアルカリ添加量が 5cmol(±)kg<sup>-1</sup>

以内の少ない範囲でのこの値は、柳田 > 瓦谷 B > 狭間田 > 瓦谷 A の関係にあった。

瓦谷 B に対する各種平衡塩種の比較を示した図 2-10 において、アルカリ添加量 40cmol(+)kg<sup>-1</sup>での pH は KNO<sub>3</sub> および K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が 10.6 で最も高く、次いで CaCl<sub>2</sub> が 9.4 で、MgCl<sub>2</sub> は最も低く 8.7 であった。この傾向は一定量以上のアルカリが添加される pH7.0 以上の領域に限られ、酸およびアルカリ添加量が少ない領域での pH の変化率は、KNO<sub>3</sub>、CaCl<sub>2</sub> および MgCl<sub>2</sub> では明瞭な差はなく、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が他の 3 種の塩種に比べて特に小さかった。同量の酸の添加量に対する pH は一様に K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が他の塩種に比べて高かった。

#### 4 考察

##### (1) イオン吸着特性について

瓦谷 B の CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub> および KCl 溶液による Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> および K<sup>+</sup> 吸着量を比較すると、低 pH では Ca<sup>2+</sup> および Mg<sup>2+</sup> の吸着量は K<sup>+</sup> よりもやや低い水準にあったが高 pH では K<sup>+</sup> と同等かやや高い水準にあった。これを吸着イオンの荷電量で比べると、低 pH では K<sup>+</sup> と同水準、高 pH では K<sup>+</sup> よりも多くなるという結果になる。狭間田の KNO<sub>3</sub> での K<sup>+</sup> と Ca<sup>2+</sup> の吸着量の関係も同様で、pH6.0 付近を境としてそれより低い領域では荷電量ベースで K<sup>+</sup> と Ca<sup>2+</sup> は同程度で、それより高い領域では Ca<sup>2+</sup> の吸着量が多くなる。

これまでに、陰イオンの吸着は、プロトンの交換基への結合(Protonation)による表面荷電の上昇にともなう電気的な吸着によるものではなく、配位子交換によるイオン交換体への特異吸着であることが良く知られ、黒ボク土については第1節で詳細に検討した。近年、陽イオンについても同様に配位子交換による特異吸着の存在が提案されている(NAKAHARA and WADA 1995a, 1995b)。それによれば、陽イオンの吸着はその大部分が配位子交換によってなされ、K<sup>+</sup> と Ca<sup>2+</sup> の交換反応がおそらくはその和半径の違いによる吸着位置の違いによって説明できるとされている。本節で示したように同一 pH、同一イオン強度で、陽イオン種の違いによって吸着量が異なることは、特異吸着の存在を強く示唆するものである。おおよそ pH7.0 以下の比較的低い pH 領域では K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> および Mg<sup>2+</sup> の吸着量が荷電量ベースで同水準であり、この領域では交換体からのプロトンの脱着(Deprotonation)による表面陰荷電への電気的な結合が中心と考えられる。pH 7.0 以上の高 pH 領域では K<sup>+</sup> に比べて、Ca<sup>2+</sup> および

Mg<sup>2+</sup>の吸着量が多くなり、その陽イオン種間の差が配位子交換によってもたらされているものと考えられる。第 1 節で陰イオンの特異吸着の解析に用いた 4 面モデルは陽イオンの特異吸着も包含しており、今後さらにこれにより陽イオン種間の吸着量の違いや相互作用についても検討する必要がある。

陽イオン種の違いによって吸着量が大きく異なることは、土壤管理上極めて重要である。特に、酸度矯正のための石灰質肥料の施用量の算定に、常法のアンモニウムイオン等による CEC 測定値を使用すると大きな誤差を生ずることになる。以前から、水酸化ナトリウム(NaOH)によって求めた中和石灰量は水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>)による値に比べて小さく、これを基に実際のほ場で石灰質肥料を施用すると、目標 pH に達しないことが知られている(千葉・新毛 1977)。しかしこれまで、この原因に対し、明確な回答は与えられてはいない。本節で明らかにしたように、Ca<sup>2+</sup>は Na<sup>+</sup>や K<sup>+</sup>などの 1 価の陽イオンに比べてはるかに多く吸着するのが大きな原因であろう。

狭間田と瓦谷 A はともに腐植に富む黒ボク土で、全体的な吸着特性の傾向は類似していたが、狭間田の方が陽イオン吸着量が多く、陰イオン吸着量が少ない傾向であった。これは、粘土組成および腐植含量などのイオン交換体組成の違いよりも、リン酸蓄積量の違いが大きく影響していると考えられる。瓦谷 A は未耕地でリン酸全量は 3.74cmolPkg<sup>-1</sup> であるのに対し、狭間田は水田の作土で全リン酸量は 17.9cmolPkg<sup>-1</sup> である。黒ボク土へのリン酸蓄積が陽イオン吸着量を増加させ、陰イオン吸着量を低下させることが知られている。陽イオン吸着に対するリン酸吸着の影響については本章第 6 節で検討する。

瓦谷 A の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量が目立って多かった。本土壌の陽イオン吸着量と陰イオン吸着量が等しくなる pH 値(等電点 PZC)は、前節で説明したように平衡溶液濃度にも影響されるが、KNO<sub>3</sub> 溶液(図 2-6)ではおおむね pH4.8 前後であったのに対し、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液では pH6.3 前後になる。このように SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量が多く、硫酸塩では PZC が上昇する傾向は前節で検討した瓦谷 B と同様であり、その程度は瓦谷 A でより大きく、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の吸着に腐植の影響が大きいことを示している。これら陰イオン吸着量が多い土壤は土壤溶液中陰イオン濃度を低下させ、土層内での陰イオン種およびカウンターイオンとしての陽イオンの移動を遅らせることになる。

瓦谷 A の K<sup>+</sup>吸着量が KNO<sub>3</sub> よりも K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で多くなったのは、第 1 節で検討したように、瓦谷 B が配位子交換による SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着の際に表面負荷電を発現するためと考えられる。

柳田は非黒ボク土で、これまで定荷電が優先すると考えられていた。しかし本土壌でも、変異荷電が優先し、陽イオン吸着量は pH および平衡溶液塩濃度に大きく影響されていることが明らかとなった。これは、荷電の発現に鉄の水酸化物や腐植の影響が大きいからと考えられる。

一方、陰イオン吸着量はほとんど測定されず、土壤中での陰イオンの増減に対する濃度および pH の変化に対する緩衝能効果や、移動に対する遅延効果はほとんど期待できない。

## (2) pH緩衝能について

酸またはアルカリの添加量に対する pH 変化率はすなわち pH 緩衝能を示す。添加量が 5cmolkg<sup>-1</sup> 以下の少ない領域での変化率は柳田 > 瓦谷 B > 狭間田 > 瓦谷 A の関係にあり、pH 緩衝能はこれとは逆の関係にあることを示している。ここで論議している酸またはアルカリ添加量に対する pH の変化率は pH 緩衝作用発現量であり、「緩衝強度」として捉えられる。

土壤の pH 緩衝能は、酸またはアルカリ中和能および酸またはアルカリ消去能の和であり、このうち酸またはアルカリ中和能は、(i)重炭酸の中和、(ii)交換性陽イオンの吸脱着、(iii)陰イオンの吸脱着、(iv)Al および Fe 難溶性塩の溶解沈澱ならびに(v)一次、二次鉱物の溶解沈澱によって構成されている(吉田・川畑 1988, 金野 1990, 中川ら 1993)。pH が極端に高い領域ではさらに腐植の溶解・沈澱も生じる。もう一方の酸またはアルカリ消去能は、作物や微生物による NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup> および Mg<sup>2+</sup> 等の吸収によってもたらされている。このうち、土壤の無機構成要素がもたらしているのは、前者の中和能である。

本節で論じているイオン吸着特性の測定過程で得られる測定値から、各平衡 pH での(ii)交換性陽イオンの吸脱着量として K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> または Mg<sup>2+</sup> 吸着量、(iii)陰イオンの吸脱着量として NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> または SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 吸着量ならびに(iv)Al および Fe 難溶性塩の溶解沈澱量として Al および Fe の溶解量の合計値を図 2-11 に示した。水中の重炭酸の濃度は一定の CO<sub>2</sub> 分圧下で pH が高いほど高くなるが、土壤溶液中含有量を土壤重量当たりで評価した場合、その値は他の要素に比べてわずかなので図には示さなかった。これらの土壤重量当たりの量は、当該 pH で pH 緩衝作用に関わり得る最大の値で、「緩衝容量」として捉えられる。なお図 2-11 した結果は、図 2-9 および図 2-11 と同様に、平衡溶液濃度が KNO<sub>3</sub> は 0.035mM, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> および MgCl<sub>2</sub> は 0.0175mM でのものである。

ここに示した緩衝容量と緩衝曲線で示した緩衝強度はおおよそ同一の傾向を示したものの、完全には一致し

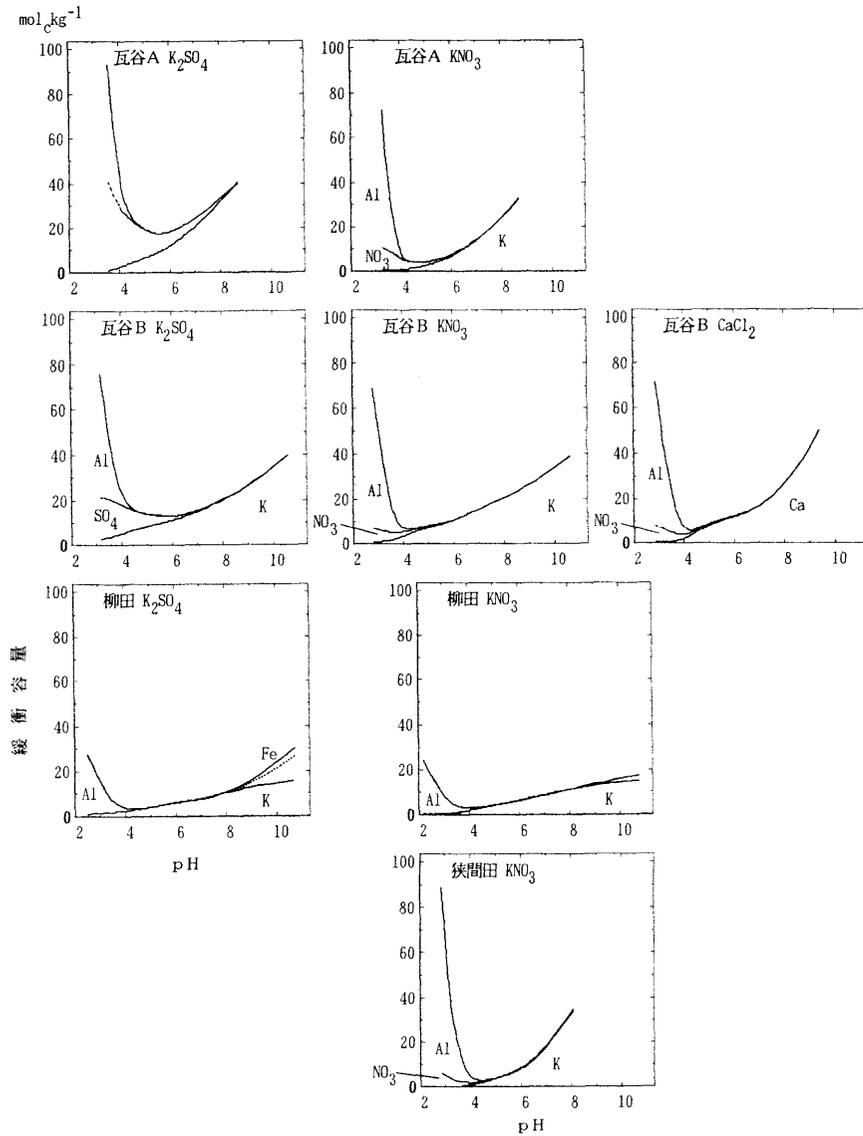


図2-11 各土壌の各塩溶液中でのpH緩衝容量  
平衡溶液濃度は0.035mol(°)L<sup>-1</sup>

ていない。たとえば、pH5.0~6.0での瓦谷Aと瓦谷Bの緩衝曲線の変化率は瓦谷Aの方が小さく緩衝強度は大きいことになるが、緩衝容量は瓦谷Aの方が大きくなっている。

pHが高い領域では陽イオンの吸脱着が緩衝容量の主な構成要素で、この値はpHの低下に伴って徐々に低下し、ほとんどの土壌でpH4.0~5.0で最小となる。この領域では陽イオン類の吸脱着に加えて陰イオン類の吸脱着が加わることになる。pHが4.0未満になるとアルミニウム(Al)の溶解・沈殿が生じ、その量はpHの低下に伴って急速に増加し、pH3.5程度ではそれが主な構成要素となる。

ここで、Alの溶解量は、平衡溶液中に溶出した量をもってこれとした。平衡溶液中Al濃度がバリサイトなどの特定の溶解平衡定数を持つ難溶性塩の溶解度に規定さ

れるとすると、平衡溶液中の濃度はpHに規定され液相/固相が変化してもほとんど変化せず、したがって土壌質量当たりの溶出量は液相/固相に応じて変化することになる。つまり、液相/固相が2.5~20と土壌溶液の通常値に比べて非常に大きい本実験での溶出量は実圃場状態には適用できないことになる。本実験の中での液相/固相の異なった処理での溶出量を図2-12に示した。本図では、Al溶出量は液相/固相にほとんど影響されておらず、溶出量は一義的にpHに規定されていることを示している。この結果は、土壌中Alのソースが連続した溶解度をもった物質であり、多量に存在する1種の難溶性塩と平衡にあるものではないことを示している。したがって、本溶出量を土壌固有の容量とみなすことは妥当であると判断できる。

このようにpH4.0~5.0では陽イオンおよび陰イオンの吸脱着およびAlの溶解・沈殿が、それより高いpH領域では陽イオンの吸脱着が、低いpH領域ではAlの溶解・沈殿がpH緩衝容量の主な構成要素となっていることが明らかとなった。

わが国の畑土壌中の陽イオンは一般にカルシウム(Ca<sup>2+</sup>)およびマグネシウム(Mg<sup>2+</sup>)が中心である。これら陽イオンは炭酸イオン(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)とともにカルサイトやマグネサイト等の難溶性塩を生成し、沈殿する。土壌空気中のCO<sub>2</sub>分圧を大気平均組成の10倍の0.0035bar、また土壌溶液中Ca<sup>2+</sup>またはMg<sup>2+</sup>濃度を本節で用いている0.0175Mとすると、pH=6.9でカルサイトが、pH=7.2でマグネサイトがまたpH=7.0でドロマイドが沈殿しそれ以上にはpHは上昇しないことになる。このようにいずれの場合も土壌中主要陽イオンがCa<sup>2+</sup>およびMg<sup>2+</sup>の場合にはpHは7.0前後が上限になる。わが国では土壌のpHの上昇が問題になることは少ないが、このような炭酸塩の生成・沈殿も土壌のpH緩衝能の一つとして捉えられよう。

わが国での土層内の水分フラックスは下向きで、降水に含まれる炭酸種陰イオンによって交換性陽イオンは

徐々に流亡するといわれる。図 2-11 から判断されるように、土壌中に十分な量の陽イオンが存在し pH が高い場合、緩衝能は大きく、pH の低下はゆっくりと進み、陽イオン吸着量が少なくなるにつれて pH 緩衝能は低下し、pH の低下は加速する。土壌溶液中の主な陰イオンが NO<sub>3</sub><sup>-</sup>であった場合には、緩衝容量、強度ともに pH4.5 程度で最低となり、それ以下では Al の溶解によって緩衝能が急速に大きくなり、pH は低下しにくくなる。従って、耕地が放置された場合、pH は 4.0~4.5 程度に収斂しやすいものと考えられる。

瓦谷 A および瓦谷 B で KNO<sub>3</sub> と K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の緩衝容量を比較すると、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> では pH4.0~6.0 の領域で SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 吸着量および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 吸着にともなう K<sup>+</sup> 吸着量が多く、これが緩衝容量を大きく押し上げていることが分かる。瓦谷 B の緩衝曲線の変化率に基づき、KNO<sub>3</sub> や KCl に比べて K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液では緩衝強度が高まることを示した。また SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> では緩衝強度が最小になる pH は他の塩種に比べて高くなり、5.5~6.0 程度となる。さらにその領域から Al の溶解が始まる pH4.0 程度までの緩衝容量の絶対値が大きく、値は pH の低下に従って徐々に上昇し、その低下速度は抑えられることになる。この pH4.0~6.0 の領域は、作物栽培の実用域であり、黒ボク土での硫酸塩の一つの意義が示された。

非黒ボク土の柳田でも pH4.0 以下で Al が溶解し、pH 緩衝能として作用するが、溶出する Al 量は黒ボク土に比べて少なく、pH4.0 以下の領域でも容易に pH が低下することになる。

黒ボク土では低 pH 領域で、Al の溶解・沈澱が pH 緩衝容量および緩衝強度に対し、大きく寄与していることを示した。しかしこれは土壌骨格の溶解とも解釈され、通常の上壤管理で積極的に評価し、または期待するメカニズムではない。従って、Al が関与しない pH4.5 以上の領域で管理するのが望ましい。

## 5 摘要

腐植の少ない黒ボク土、腐植質黒ボク土および灰色低地上の荷電特性を測定し、次の結果を得た。

(1) 陽イオンおよび陰イオン吸着量はいずれも腐植質黒ボク土>腐植の少ない黒ボク土>灰色低地上の傾向にあった。腐植質黒ボク土の陰イオン吸着量は未耕地>既耕地の関係にあり、リン酸集積が陰イオン吸着を阻害しているものと考えた。また灰色低地上は SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を含めて陰イ

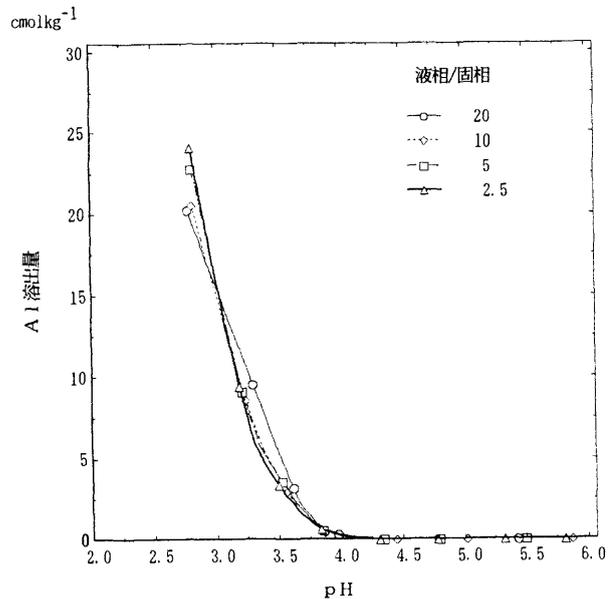


図2-12 アルミニウム溶出量に及ぼす液相/固相比の違いの影響

オン吸着量は極めて僅かであった。

(2) 土壌の pH 緩衝能は、重炭酸イオンの解離、陽イオン吸脱着、陰イオン吸脱着ならびにアルミニウムおよび鉄の溶解によってもたらされ、実用 pH 領域ではこのうち陽イオンおよび陰イオンの吸脱着が主である。したがって、実験の範囲内では実用 pH 領域での pH 緩衝能は未耕地の腐植質黒ボク土の硫酸塩平衡下で最も大きく、一方、灰色低地土で最も小さいことになる。

### III 含水率と土壌溶液イオン組成

#### 1 はじめに

土壌溶液のイオン組成を規定する要因として土壌の吸着特性, 吸着量の他, 含水率の変化があげられる. 土壌溶液のイオン組成を知る場合に, 溶液そのものを採取するのが最も直接的であるが, 一方で EC の測定が土壌 : 溶液 = 1 : 5 で行われ, 土壌溶液との関係を考えるときに含水率の影響の問題が介在してくる. また土層内での水分移動は重力ポテンシャルとマトリックポテンシャルの勾配によって生じるが, これは降雨や蒸散による乾燥などによって引き起こされ, この場合も含水率の変化の問題が介在してくる. また, 施設での果菜類の栽培場面では意識的に高水分張力状態にするようなことも行われ, ここでも含水率と土壌溶液イオン濃度との関係の問題が生じる.

このように, 土壌溶液中イオン組成に対する含水率の変化の影響を知ることは, 土壌のイオン吸着特性や, 吸着量と同等に重要な問題であると同時に, またそれら性質から予測できるものとも考えられる. そこで, 本節では第1節で用いた腐植の少ない黒ボク土を用いて  $\text{KNO}_3$

および  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を含む溶液の平衡下で含水率を変化させ,  $\text{NO}_3^-$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  の固相液相間の分配を測定し, 土壌溶液中  $\text{NO}_3^-$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の決定過程について検討する.

#### 2 方法

##### (1) 試料

試料は本章第 1 節で使用したものである. 全炭素含有率は  $0.85 \times 10^{-3} \text{kgkg}^{-1}$  と非常に低い土壌である. 試料は採取後風乾し, 1mm の篩で篩別した.

##### (2) 方法

###### ①実験1 : $\text{NO}_3^-$ および $\text{SO}_4^{2-}$ の含量が等しい場合

風乾土 10~100g を 250mL 容のプラスチック製振とう容器またはポリエチレン袋に入れ,  $\text{NO}_3^-$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  をそれぞれ 0, 1, 3, 10  $\text{cmol}(-)\text{kg}^{-1}$  含み目的の含水率になるように,  $\text{KNO}_3$  および  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液を調整して風乾土に加え, 24 時間振とうまたは放置した. ろ過または遠心分離後, 分離溶液中の  $\text{NO}_3^-$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  をイオンクロマトグラフィーで測定し, これを平衡濃度とした. また添加量と試料の初期吸着量の和から液相中残存量を差し引き吸着量とした.

###### ②実験2 : $\text{SO}_4^{2-}$ は一定で $\text{NO}_3^-$ 含量が異なる場合

添加溶液として,  $\text{SO}_4^{2-}$  を  $1.25 \text{molkg}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$  を 0, 1, 2, 6, 20  $\text{cmolkg}^{-1}$  含み目的の含水率になるように,  $\text{KNO}_3$  および  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液を調整して用いた. 他の処理方法は実験 1 と同様である.

#### 3 結果

##### (1) 実験1 : $\text{NO}_3^-$ および $\text{SO}_4^{2-}$ の含量が等しい場合

$\text{KNO}_3$  および  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を荷電量で等量含む場合の  $\text{NO}_3^-$  の液相中濃度の変化を図 2-13 に, また  $\text{SO}_4^{2-}$  の液相中濃度の変化を図 2-14 に示した. 実験の塩溶液濃度は, 非常に大きな幅で設定され, 測定値の幅も非常に大きく, また濃度の違う処理の傾向を比較するため, 両図は 5.0 の時の値に対する比を示した. 図 2-14 には吸着が全く無い場合の希釈, 濃縮のみによる理論値 (以下「理論値」という) も実線で示した.

$\text{NO}_3^-$  濃度は液相/固相の低下にともなってほぼ吸着がない場合の理論値に沿って上昇し, 濃度の違いによる違

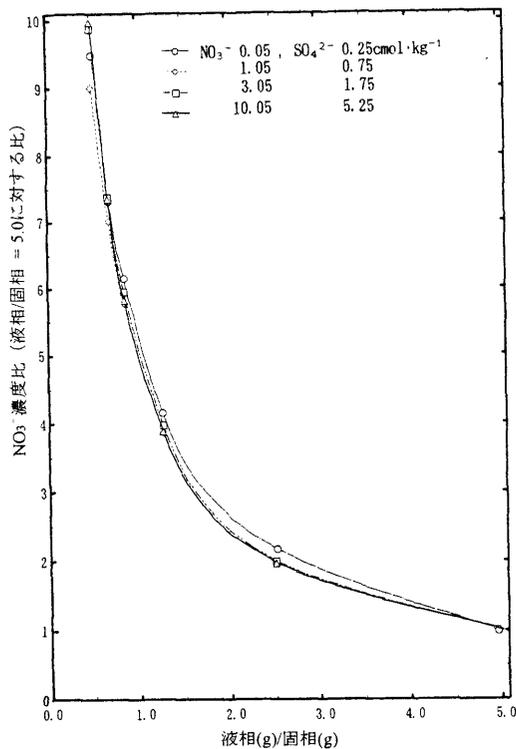


図2-13 土壌の  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  含量比が一定の場合の液相/固相比の変化に伴う液相中  $\text{NO}_3^-$  濃度の変化  
注. 各測定値のレンジが広いので, 液相/固相比が5.0での値を基準として指数で示した.

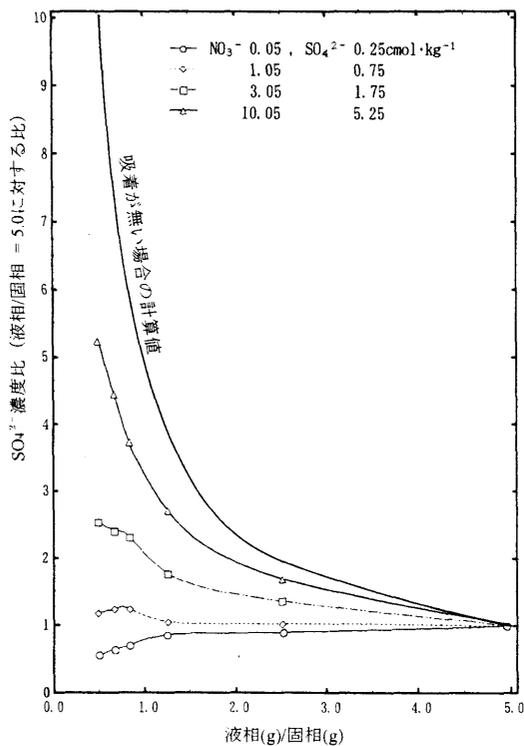


図2-14 土壌の  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  含量比が一定の場合の液相/固相比の変化に伴う液相中  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の変化  
注. 各測定値のレンジが広いので、液相/固相比が5.0での値を基準として指数で示した

いもなかった。

一方、 $\text{SO}_4^{2-}$  は全ての濃度で理論値を下回った。またその程度は含量の違いによって異なり、最も含量が高い  $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$  含量が  $15.3 \text{ cmol kg}^{-1}$  では液相/固相が 0.5、つまり基準の 1/10 で濃度は 5 倍程度であったのに対し、含量  $4.8 \text{ cmol kg}^{-1}$  では 2.5 倍程度と、含量が低い処理ほど液相/固相の低下にともなう理論値からの低下の程度が大きくなった。さらに、 $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$  含量が  $1.8 \text{ cmol kg}^{-1}$  では液相/固相が変化しても液相中  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度はほとんど変化がなくなり、 $0.3 \text{ cmol kg}^{-1}$  では液相/固相が小さくなるほど液相中  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は低くなる傾向であった。

(2) 実験2:  $\text{SO}_4^{2-}$  は一定で  $\text{NO}_3^-$  含量が異なる場合

$\text{SO}_4^{2-}$  含量を一定として  $\text{NO}_3^-$  含量が異なる処理での液相中  $\text{SO}_4^{2-}$  の結果を図 2-15 に示した。本実験は  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が 1 水準なので、図 2-13 および 2-14 とは異なり、実濃度を示した。

$\text{NO}_3^-$  含量が最も少ない  $0.05 \text{ cmol kg}^{-1}$  では液相/固相 = 5.0 で  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  であったものが液相/固相が 0.5 で  $3 \text{ mmol L}^{-1}$  と液相/固相の低下にともなって液相中  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は上昇した。しかし、この時の理論値は  $25 \text{ mmol L}^{-1}$  で、液相/固相が小さくなるほど理論値と測定値との差は徐々に大きくなる傾向であった。 $\text{NO}_3^-$  含量

$1.05 \text{ cmol kg}^{-1}$  以上では液相/固相の変化に対し  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度はほとんど変化しなかった。また  $\text{NO}_3^-$  含量  $1.05 \text{ cmol kg}^{-1}$  の液相/固相 0.5 で  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は  $1.2 \text{ mmol L}^{-1}$  程度であったものが  $\text{NO}_3^-$  濃度  $20.05 \text{ cmol kg}^{-1}$  では  $0.4 \text{ mmol L}^{-1}$  と  $\text{NO}_3^-$  含有率が高くなるほど液相中  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は低くなった。

4 考察

$\text{KNO}_3$  および  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を含む溶液中での平衡下で、液相中  $\text{NO}_3^-$  濃度は、液相/固相つまり含水率の低下にともなって液相中  $\text{NO}_3^-$  濃度は上昇した。その濃度はおおむね理論値に一致し、固相への吸着がほとんど無く、ほぼ全量が液相中に存在していることを示している。前節で、本土壌が pH が低下すると  $\text{NO}_3^-$  を吸着することを示したが、本節のように塩を添加した状態では、液相中濃度に影響するほどの吸着が生じていないことが明かとなった。したがって、たとえば乾土:溶液 = 1 : 5 の EC 測定溶液中の  $\text{NO}_3^-$  量を土壌中  $\text{NO}_3^-$  含量とみなしても差し支えないし、さらに土壌溶液、つまり含水比が低下した状態での液相中濃度も、濃縮のみを考慮すれば予測できることを示している。

一方、 $\text{SO}_4^{2-}$  は pH 未調整の中性付近の pH でも吸着

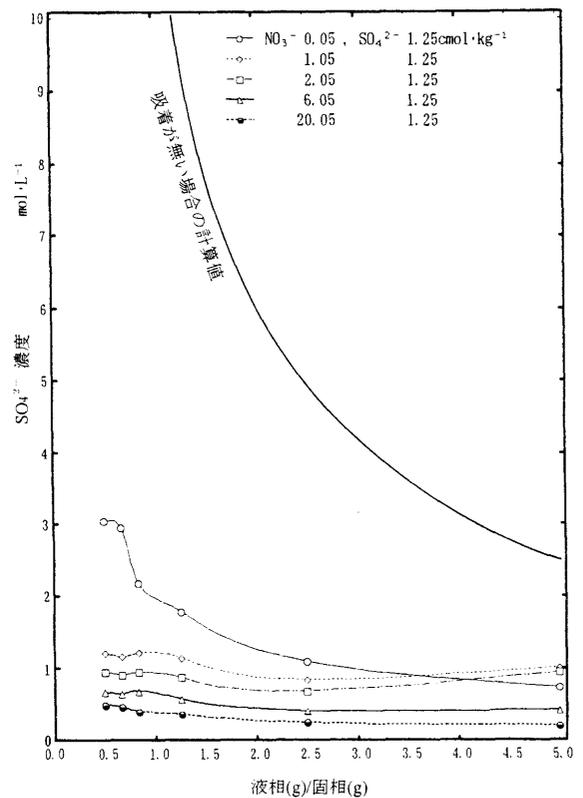


図2-15  $\text{SO}_4^{2-}$  含量は1水準で  $\text{NO}_3^-$  含量が多水準での液相/固相比の変化に伴う液相中  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の変化  
注. 濃度は実濃度

があることを前節で示した。本説の結果も、液相/固相が小さくなるほど液相中  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度と理論値との差が大きくなり、このことは、吸着が液相中濃度を低下させ、液相/固相が小さくなるほど濃縮され、液相中濃度が上昇するのに従って吸着量が増加していることを示している。したがって、 $\text{SO}_4^{2-}$  に関しては EC 測定溶液中の  $\text{SO}_4^{2-}$  量から土壌の含有率や土壌溶液状態での濃度を予測することは簡単ではない。

また、図 2-14 および図 2-15 では  $\text{NO}_3^-$  含有率が高いほど液相中  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が低下し、 $\text{SO}_4^{2-}$  吸着量は、平衡溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度のみならず  $\text{NO}_3^-$  濃度にも影響されていることを示している。さらに図 2-14 の  $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} = 15.3 \text{ cmol kg}^{-1}$  以上および図 2-15 の  $\text{NO}_3^-$  含有率  $1.05 \text{ cmol kg}^{-1}$  以上で液相/固相が変化しても液相中  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は変化せず、このことは液相中  $\text{NO}_3^-$  濃度の上昇がその程度に対し一定の割合で  $\text{SO}_4^{2-}$  吸着量を増加させていることを示している。

このような  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{NO}_3^-$  の相互作用を圃場での  $\text{NO}_3^-$  の動態に当てはめると、次のような現象が生じているものと考えられる。つまり、土壌に  $\text{SO}_4^{2-}$  が含まれる場合、施肥や無機化によって  $\text{NO}_3^-$  濃度が増加すると、 $\text{SO}_4^{2-}$  の吸着量が増加して土壌溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は低下し土壌溶液中イオン濃度を低下させる。一方、流亡や、吸収によって  $\text{NO}_3^-$  濃度が低下すると  $\text{SO}_4^{2-}$  の吸着量は低下し、吸着態の  $\text{SO}_4^{2-}$  の一部が液相中に放出され、土壌溶液のイオン濃度をやや上昇させる。 $\text{SO}_4^{2-}$  および  $\text{NO}_3^-$  の吸着に関するこのような機能は、土壌溶液中アニオン濃度の変化に対する「レギュレーター」という見方もできる。

作用があり、共存する液相  $\text{NO}_3^-$  濃度の上昇が  $\text{SO}_4^{2-}$  吸着量を増加させているものと考えた。

## 5 摘要

土壌の乾湿を想定し、黒ボク土 B 層土壌を用いて、 $\text{NO}_3^-$  塩溶液、 $\text{SO}_4^{2-}$  塩溶液ならびに混合溶液平衡下で、含水率の変化にともなう吸着量および液相イオン濃度の変化を測定し、次の結果を得た。

(1)  $\text{NO}_3^-$  は吸着量が少なく、液相中濃度は液相容積の減少に応じて濃縮された。これに対し、 $\text{SO}_4^{2-}$  は濃縮に応じて吸着量が増加し、液相濃度の上昇は低く抑えられた。

(2) 両陰イオンの共存下では、 $\text{NO}_3^-$  はやはり液相容積の減少に応じて濃縮されたのに対し、 $\text{SO}_4^{2-}$  は吸着量の増加の程度が大きく、液相濃度は変化しないか条件によっては低下した。これは両陰イオンの吸着に対して相互

## IV 陰イオン吸着における相互作用

## 2 方法

## 1 はじめに

前節に示した硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )および硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )を含む塩溶液と平衡にある黒ボク土の含水率の変化を変えた実験によれば、液相中  $\text{NO}_3^-$ はおおよそ液相体積の変化による濃縮または希釈によって説明され、一方、 $\text{SO}_4^{2-}$ は濃縮による濃度の上昇が吸着量を増加させ、液相中濃度の上昇が抑えられることを示した。さらに、 $\text{SO}_4^{2-}$ 吸着量は共存する  $\text{NO}_3^-$ 濃度に影響され、条件によっては含水率の低下に伴う濃縮過程で、液相中濃度が低下することもあることが示された。このように、陰イオン吸着量は陰イオン間の相互作用を強く受けていることが示唆され、土壌管理での土壌溶液イオン組成の変化を定量的に予測するためには、相互作用の実態とメカニズムを明らかにすることが必要である。

一般に、土壌溶液イオン組成は、多数の陰イオンおよび陽イオンにより構成されている。したがって、実験室での平衡 - 吸着実験の結果を圃場の土壌溶液に当てはめようとする場合、そのような複数のイオン種が存在する状態での吸着現象を明らかにすることが避けられない。しかし、陰イオン吸着に関して複数種の陰イオンが存在する溶液での実験結果の報告はこれまでには極めて少ない。さらにそれらの報告はそれぞれの陰イオン吸着量を陰イオン種間で比較し、それらの関係を定性的に説明したもので (SCHULTHESS and McCARTHY 1990, VIOLANTE and GIANFREDA 1993, COURCHESNE 1991)、何らかのモデルまたは理論によって定量的に計算または予測されたものは見あたらない。

黒ボク土は陰イオンを表面錯体の生成によって吸着し、表面錯体の生成はコロイド表面の電位を変化させ、したがって他のイオン種の吸着に影響するものと考えられる。第1節では、硫酸イオンの表面錯体生成による吸着が  $\text{K}^+$ 吸着量を増加させることを明らかにして、さらにその現象が「4面モデル」によって良く説明できることを示した。

本節では、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ および  $\text{K}^+$ の吸着量を、それらを同時に含む平衡溶液下で測定し、 $\text{NO}_3^-$ および  $\text{SO}_4^{2-}$ 吸着における相互作用およびそれらが  $\text{K}^+$ 吸着量に及ぼす影響を「4面モデル」に基づいて検討する。

## (1) 土壌試料

土壌試料は宇都宮市に分布する普通黒ボク土のB層から採取した。本試料は本章第1節で用いたもので、その主な性質は第1節の表2-2に示した。土壌は風乾後1mmの篩で篩別された。主な粘土鉱物はアロフェン、ハロサイトおよび非晶質物質である(加藤 1980, 加藤ら 1982)。

## (2) 前処理

一定量の土壌試料をろ紙上に置き、十分な量の1MKClで、 $\text{K}^+$ および  $\text{Cl}^-$ 以外のイオンが全て除去されるまで洗浄した。試料はさらに滴下液の塩化銀反応が僅かになるまで十分な量の水で洗浄した。試料はさらにアセトンで洗浄後、風乾した。

## (3) 平衡処理

平衡処理は「修正繰り返し平衡法」(NAKAHARA and WADA 1993)によって行った。

一定量の風乾試料( $WS=1.00 \times 10^{-3}$ kg 乾土相当)、 $30 \times 10^{-3}$ Lの0.1MKNO<sub>3</sub>溶液および0、0.06および $0.25 \times 10^{-3}$ Lの1MHNO<sub>3</sub>を事前に質量(WT)が測定されている $50 \times 10^{-3}$ m<sup>3</sup>容の遠沈管に入れた。遠沈管は24時間振とう後遠心分離され、上澄液は捨てられた。

KNO<sub>3</sub>およびK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含む $30 \times 10^{-3}$ Lの溶液を遠沈管に入れた。振とう後遠心分離して上澄液を捨てた。この処理は2回繰り返した。1回目の振とうは6時間、2回目の振とうは18時間行った。2回目浸透終了時を平衡状態とみなし、平衡状態を把握するため、上澄液は別の容器に移された。この上澄液のpHを複合ガラス電極で、また $\text{NO}_3^-$ ( $\text{CE,NO}_3$ )、 $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{CE,SO}_4$ )および $\text{K}^+$ ( $\text{CE,K}$ )濃度をイオンクロマトアナライザーおよび原子吸光光度計で測定した。この処理は298Kの室内で行われた。上澄液を別の容器に移した後に、遠沈管に残留した溶液量を把握するため、遠沈管重(WTE)を測定した。

遠沈管に $30 \times 10^{-3}$ L(IR)の0.03M NaFを入れ、1時間振とうした。遠心分離後、上澄液を $100 \times 10^{-3}$ Lメスフラスコに移した。この処理を3回繰り返した。メスフラスコに純水を加えて $100 \times 10^{-3}$ Lに定容とした後、 $\text{NO}_3^-$ ( $\text{CR,NO}_3$ )、 $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{CR,SO}_4$ )および $\text{K}^+$ ( $\text{CR,K}$ )濃度を測定した。

遠沈管に $30 \times 10^{-3}$ L(IR2)の0.1M HClを入れ、1時間振とうした。遠心分離後、上澄液中の $\text{K}^+$ 濃度( $\text{CR2,K}$ )を測定した。

次の式によって $\text{NO}_3^-$ 吸着量( $Q_{\text{NO}_3}$ )を計算した。

$$Q_{NO3} = [(C_{R,NO3} / R) - (C_{E,NO3} (W_{T,E} - WT))] / WS \quad \text{molkg}^{-1} \quad (2-12)$$

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量は式 1 と同等の式によって計算した。さらに K<sup>+</sup> 吸着量は次の式によって計算した。

$$Q_K = [(C_{R1,K} / R_1 + C_{R2,K} / R_2) - (C_{E,K} (W_{T,E} - WT))] / WS \quad \text{molkg}^{-1} \quad (2-13)$$

### 3 新しい拡散二重層 (DDL) 荷電密度式の誘導および「4 面モデル」コンピュータプログラムの修正

本章第 1 節では、「4 面モデル」を解析する過程で、d- 面の荷電密度つまり拡散二重層 (DDL) 荷電密度算出に「Gouy-Chapman 式」が使用されている。しかし、「Gouy-Chapman 式」は整理され簡略化された形式であり、等荷電の単一塩溶液にのみ適用できるものとなっている。BARROW ら(1980a)は非等荷電塩溶液のための式を誘導している(以下「BARROW の式」というものの、これも単一塩溶液にのみ適用できるものとなっている。

吸着に対する陰イオン間の相互作用を検討するためには複数のイオンの混合溶液の DDL 荷電密度を得なければならない。したがって、筆者らは、DDL 理論の「中心式」から複数イオン混合溶液での DDL 荷電密度を計算する新しい式を次のように誘導した。

DDL 理論の中心式は次のように示されている (BOLT 1982)。

$$\left( \frac{dy}{dx} \right)^2 = \beta \sum C_{0,K} \exp(z_K y) - \text{CONSTANT} \quad (2-14)$$

ただし、y は Boltzman 定数で  $y = -F \phi / RT$ 、x は位置 (m)、 $z_K$  はイオン K の荷電数、 $C_{0,K}$  はイオン K の濃度 (molm<sup>-3</sup>)、また  $\beta$  は定数で

$$\beta = \frac{8 \pi F^2}{\epsilon' RT}$$

ただし F はファラデー定数 (9.648x10<sup>4</sup> Cmol<sup>-1</sup>)、R はガス定数 (8.314 Jmol<sup>-1</sup>kg<sup>-1</sup>)、T は温度 (298K)、 $\epsilon'$  は誘電率 ( $\epsilon' = 4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r$ )、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率 (8.854x10<sup>-12</sup> Fm<sup>-1</sup>)、 $\epsilon_r$  は水の誘電定数 (298K で 78.3)。

式 2-14 の両辺の平方根をとると

$$\frac{dy}{dx} = \{ \beta \sum C_{0,K} \exp(z_K y) - \text{CONSTANT} \}^{1/2} \quad (2-15)$$

極限条件として、 $x = \infty$  とすると  $\phi = 0$ 。

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dx} &= \{ \beta \sum C_{0,K} \exp(z_K y) - \beta \sum C_{0,K} \}^{1/2} \\ &= [ \beta \sum C_{0,K} \{ \exp(z_K y) - 1 \} ]^{1/2} \quad (2-16) \end{aligned}$$

ところで、単位面積当たりの荷電密度 (I) は次の式によって与えられる。

$$I = \frac{2}{\beta} \frac{dy}{dx} \quad (2-17)$$

式 2-16 を式 2-17 に代入し、

$$\begin{aligned} I &= -2 \beta^{-1/2} [ \sum C_{0,K} \{ \exp(z_K y) - 1 \} ]^{1/2} \\ &= -1.92 \times 10^{-9} [ \sum C_{0,K} \{ \exp(z_K y) - 1 \} ]^{1/2} \text{ molm}^{-2} \quad (2-18) \end{aligned}$$

すなわち、式 2-18 は、DDL 荷電密度を与える一般式である。この式は、異なった荷電数の多種のイオン種によって構成された電解質溶液に用いることができる。「Gouy-Chapman 式」および「BARROW の式」はこの式の限定条件式となっている。

本式は、「Gouy-Chapman 式」に代わって拡散層の荷電密度を得るために「4 面モデル」のコンピュータプログラムに組み込まれた。

## 4 結果

### (1) NO<sub>3</sub> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量

3 段階の pH での各濃度での NO<sub>3</sub> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量測定値を図 2-16 および図 2-17 にシンボルで示した。本節で平衡処理に用いた「修正繰り返し平衡法」は、平衡溶液のイオン組成の違いによって平衡 pH に若干の違いを生じるので、それら測定値の平均値および範囲を図に示した。

NO<sub>3</sub> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の吸着量は平衡溶液中のそれぞれのイオン濃度の上昇にともなって増加した。また NO<sub>3</sub>

吸着量は溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の上昇にともなって減少し、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が 0.003M よりも高くなると、 $\text{NO}_3^-$  吸着量は負となった。一方、 $\text{SO}_4^{2-}$  吸着量はいずれの pH でも、 $\text{NO}_3^-$  濃度の上昇にともなって増加した。

修正されたコンピュータプログラムによる計算値を図 2-16 および図 2-17 に実線で併せて示した。計算に用いたパラメータは全て本章第 1 節で用いた値でそれらは第 1 節の表 2-4 に示されている。これらのパラメータによる計算結果は測定値と良好な一致を示した。

(2)  $\text{K}^+$  吸着量

$\text{K}^+$  吸着量測定値を図 2-18 にシンボルで示した。 $\text{K}^+$  吸着量は平衡溶液中  $\text{K}^+$  濃度の上昇にともなって増加した。また実験の範囲内で、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の上昇にともなって  $\text{K}^+$  吸着量は増加した。

$\text{K}^+$  吸着量計算値は図 2-18 に併せて実線で示した。pH5.9 および 4.6 での計算結果は測定値との間に僅かな違いがあったものの、全体的な傾向は測定値と良く一致した。

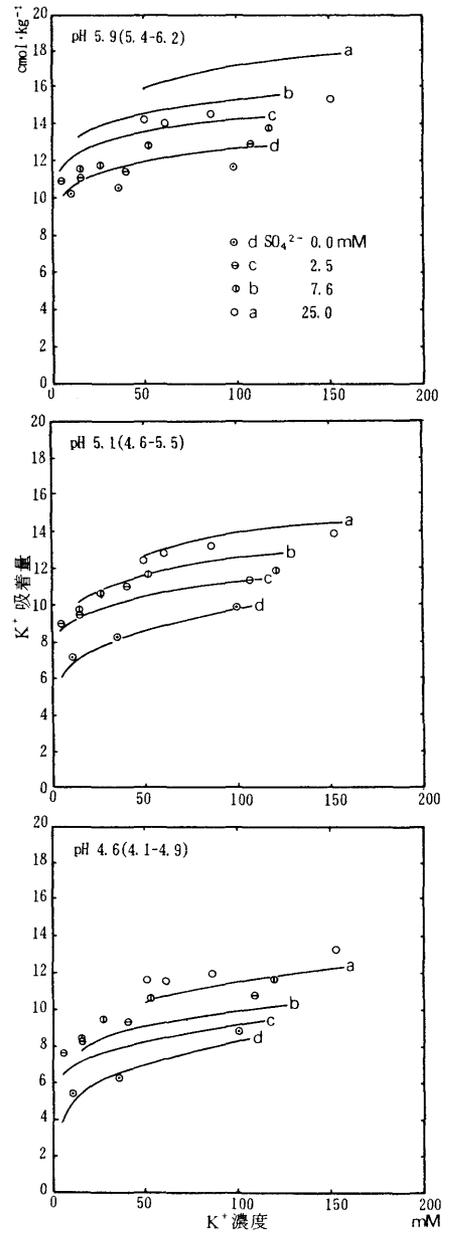
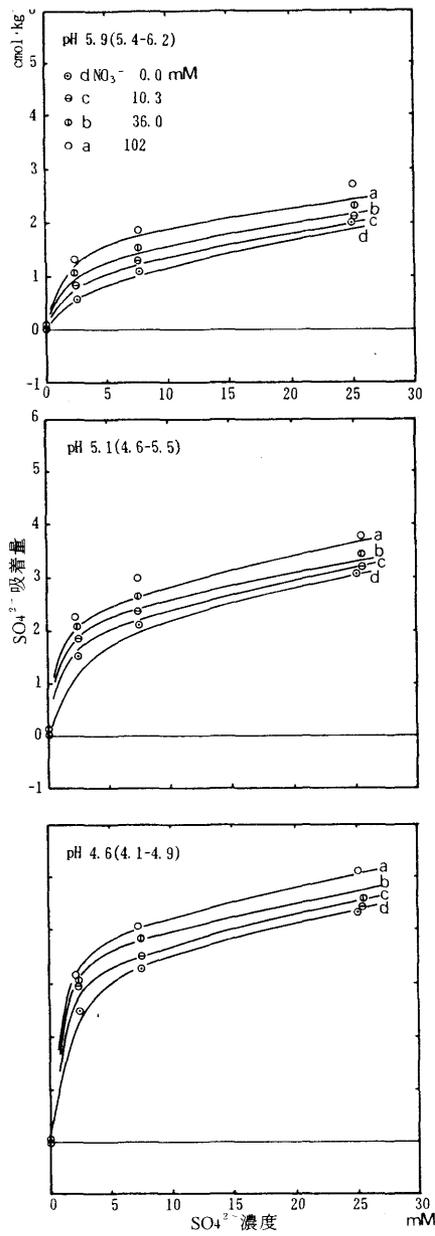
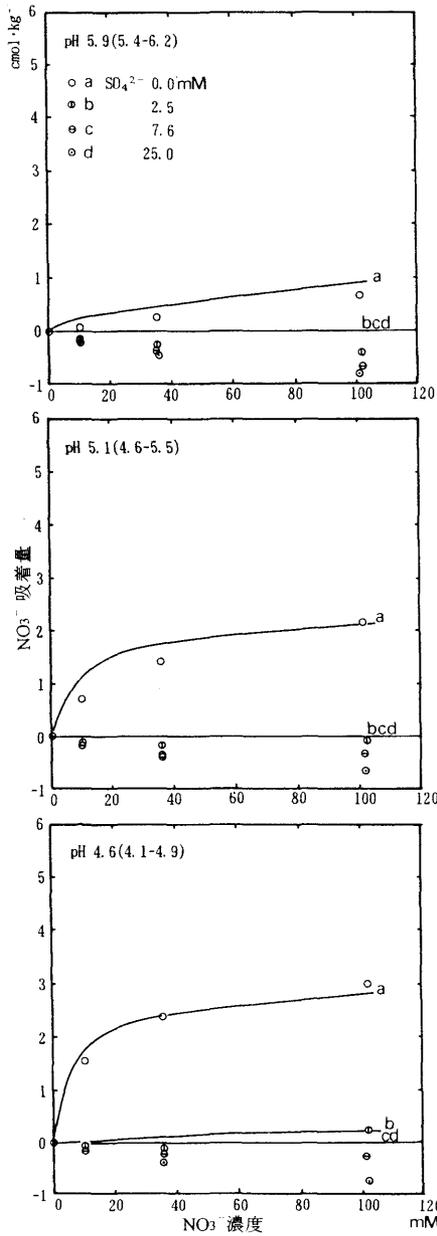


図2-16  $\text{KNO}_3$  および  $\text{K}_2\text{SO}_4$  混合溶液での  $\text{NO}_3^-$  吸着量に対する  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の影響  
シンボルは測定値、実線は計算値

図2-17  $\text{KNO}_3$  および  $\text{K}_2\text{SO}_4$  混合溶液での  $\text{SO}_4^{2-}$  吸着量に対する  $\text{NO}_3^-$  濃度の影響

図2-18  $\text{KNO}_3$  および  $\text{K}_2\text{SO}_4$  混合溶液での  $\text{K}^+$  吸着量に対する  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の影響

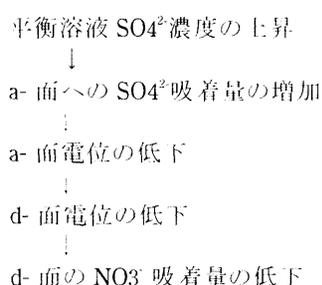
## 5 考察

### (1) NO<sub>3</sub> 吸着および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 吸着の相互作用

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> および K<sup>+</sup> 吸着量計算値の測定値との良好な一致は, KNO<sub>3</sub> および K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合溶液中でのイオン吸着の検討に, 「4面モデル」を使用することの妥当性を示すものと考えられる。

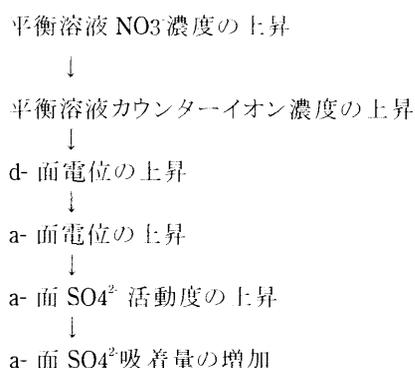
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の吸着の際の相互作用は, 「4面モデル」の構造に基づいて次のように解釈できよう。

#### a : 平衡溶液 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度の上昇による NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸着量の低下



SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の吸着が増加して d- 面の電位が負になった場合には, d- 面への NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の吸着量は 0 になり, また NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の a- 面への反応定数は非常に小さく a- 面にはほとんど吸着せず全体での NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸着量は 0 となる。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 高濃度で測定された NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の負吸着は DDL からのイオン排除によるものと考えられる。

#### b : 平衡溶液 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度の上昇による SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 吸着量の増加



また, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度の上昇にともなう pH の低下も a- 面での硫酸イオン吸着量を増加させることになる。

このような相互吸着のなかで, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度の上昇による NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸着量の低下は, 現象的にはいわゆるイオン交換と同等である。リン酸イオン(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>)のコロイド表面の反応定数は SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> のそれよりも大きいことが報告されており

(BARROW et al. 1980b), 液相中の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の存在が NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸着を阻害するのと同様な現象が H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> イオンの存在で生じるものと予想される。圃場において, このような現象は土壤中での NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の可動性に影響し, それが土層内の陰イオン分布にも影響することになる。したがって, 土層内への H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の蓄積は施肥窒素の利用率や環境への流亡にも関係することになる。

一方, 液相 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度の上昇による SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 吸着量の増加は直感的に理解しにくく, 予測し得ないものであった。これまでの陰イオン吸着の相互作用の報告は, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 吸着に対する Cl<sup>-</sup> の阻害作用(COURCHESE 1991), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 吸着に対するシュウ酸の阻害作用(VIOLANTE and GIANFREDA 1993)および酢酸吸着に対する炭酸の阻害作用(SCHULTHESS and MCCARTHY 1990)で, 他方の陰イオン吸着を促進するものは見あたらない。

平衡溶液の陰イオン種のバランスや pH 等が異なった場合, 陰イオン吸着の促進作用が常に生じるのかどうかは明かではない。しかし, 本節で行った実験の陰イオン濃度やバランスおよび pH は実際の圃場での状態に近いものであり, 実際の圃場でもそのような現象が生じているものと予測される。

一方で, 金属イオンの共存が SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 吸着量を増加させることが報告されている(BOLAN 1993, AJWA and TABATABAI 1994)。それらの現象は金属イオンの表面錯体の生成が SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 吸着量を増加させたと説明されている。このような現象が黒ボク土でも生じるとすれば, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度の増加にともなうカウンターイオンの K<sup>+</sup> 濃度の増加によって K<sup>+</sup> 吸着量の増加が SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 吸着量を増加することも考えられる。

以上のような結果から, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度の増減によって引き起こされる液相の全イオン濃度, 浸透圧および pH に対して「レギュレーター」として機能しているとも解釈できる。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は, 土壤溶液中作物生育にとって最も重要なイオンであると同時に, その濃度が最も変動し易いイオンである。したがって, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> のこのような「レギュレーター」機能は注目すべきものと考えられる。

### (2) 液相 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 割合の上昇に伴う K<sup>+</sup> 吸着量の増加

第1節で, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 吸着が K<sup>+</sup> 吸着量を増加させることを「4面モデル」に基づいて示した。したがって, 本節で得られた K<sup>+</sup> 吸着に関する結果は予想されたものである。平衡溶液中の陰イオン中の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の占める割合が 0 から 100%になることによって液相 pH または K<sup>+</sup> 濃度の違いに関わらず K<sup>+</sup> 吸着量はおよそ 4cmolkg<sup>-1</sup> 増加する。したがって, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の吸着による K<sup>+</sup> 吸着量の増加の効果は,

低 pH または  $K^+$  低濃度でより重要となる。一般に黒ボク土は、低 pH で陽イオン吸着量が少なくなり、 $SO_4^{2-}$  の吸着によって陽イオン吸着量が増加し、土層内での可動性つまり流亡量を減らすことに寄与しているものと考えられる。

## 6 摘要

変異荷電土壌における陰イオン吸着時の陰イオン間の相互作用を明らかにするため、黒ボク土を用いて  $KNO_3$  および  $K_2SO_4$  混合溶液での  $NO_3^-$  および  $SO_4^{2-}$  吸着量を測定し、次の結果を得た。

(1)  $NO_3^-$  吸着量は液相の  $SO_4^{2-}$  濃度の上昇によって低下し、一方、 $SO_4^{2-}$  吸着量は液相の  $NO_3^-$  濃度の上昇によって増加した。

(2) このような現象は単純なイオン交換現象や、表面錯体生成を考慮していない3面モデルでは説明できない。したがって、このような現象を4面モデルで説明するため、「Gouy-Chapman 式」に代わる拡散二重層の荷電量を示す一般式を拡散二重層理論の中心式から誘導した。「Gouy-Chapman 式」は単一塩溶液にのみ使用できるのに対し、本式は複数の混合塩溶液に使用できる一般化された形式である。この式を4面モデルを解析するためにコンピュータプログラムに導入し、陰イオン吸着の陰イオン間の相互作用が良く説明できた。

(3) その結果、 $SO_4^{2-}$  は液相のイオン濃度、浸透圧および pH にたいしてレギュレーターとして機能していると評価され、またこのような現象は、土層中での陰イオンならびにカウンターイオンとしての陽イオンの移動および垂直分布に影響しているものと考えた。

## V 硫酸イオン吸着特性と土壤溶液中イオン組成

### 1 はじめに

本章の第 I ~ IV 節では、硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)は黒ボク土に特異吸着し、その量も他の陰イオン種に比べて極めて大きいことを示した。またカリウム(K<sup>+</sup>)に比べてカルシウム(Ca<sup>2+</sup>)およびマグネシウム(Mg<sup>2+</sup>)の吸着量が多く、これも陽イオンの特異吸着が原因と考察した。カルシウムおよびマグネシウム、また硫酸イオンも土壤中で主な陰イオンである。このように土壤中の主要なイオン種が土壤に特異吸着するという事は、土壤の吸着特性の違いが固相 - 液相平衡に大きく影響することを意味する。

一方、施設では表層に各種塩類が集積し、カルシウムおよび硫酸イオンが石膏を生成し沈澱を生じていることが報告されている(今井・岡島 1980a)。土壤の種類の違いによるカルシウムおよび硫酸イオンの吸着特性の違いは石膏の生成や土壤溶液イオン組成に大きな影響を及ぼしているものと考えられる。

そこで、北関東に分布する主な土壤に石膏を添加し、カルシウムおよび硫酸の吸着特性と、吸着特性の違いが土壤溶液中イオン組成と、石膏の生成に及ぼす影響を検討した。

### 2 方法

#### (1) 試料

試料は第 II 節で用いた瓦谷 A, 瓦谷 B および柳田の他、鹿沼および益子土壤を用いた。

試料の主な性質は本章第 II 節の表 2-5 に示されている。益子は褐色森林土に類型区分され、泥岩風化土壤で粘土含有率は 0.398kgkg<sup>-1</sup> と比較的大きい。林地の B 層である。鹿沼も褐色森林土に類型区分され、母岩は火成岩と考えられる。畑地の作土土壤である。

#### (2) 吸着処理

##### [土壤試料前処理]

- 土壤をろ紙上で十分な量の 1M CaCl<sub>2</sub> 溶液で洗浄。
- 塩化銀反応がわずかになるまで十分な量の水で洗い、土壤の交換性陽イオンは Ca<sup>2+</sup> のみに、

交換性陰イオンはほとんど無い状態にする。

- アセトンで洗浄後、風乾。

##### [平衡処理]

- 50mL 遠沈管に風乾土を 2.0g および蒸留水を 10mL 入れる
- それぞれの遠沈管に、次の量の石膏 (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) を加える  
0, 0.0086, 0.0172, 0.0258, 0.0344, 0.0430, 0.0517, 0.0689, 0.0861, 0.1720g
- 24 時間振とう
- 遠心分離後上澄液中の Ca<sup>2+</sup> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度を測定する
- Ca<sup>2+</sup> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の添加量から溶液中残存量を差し引き吸着量を求める

### 3 結果

石膏を添加して測定した硫酸イオンの吸着量を図 2-19 に示した。各土壤とも、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 吸着量は平衡溶液中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度の上昇にともなって増加した。平衡溶液中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度は各土壤とも 15mM で頭打ちとなった。当然、Ca<sup>2+</sup> 濃度は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と同様である。

吸着量が最も多かったのは瓦谷 A で、平衡溶液中平衡 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度 15mM で吸着量は 7.5cmolkg<sup>-1</sup> に達した。次に吸着量が多かったのは瓦谷 B で、平衡濃度 15mM で 2.5cmolkg<sup>-1</sup> 程度が吸着した。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 吸着量が最も少なかったのは柳田で平衡濃度 15mM でも 1cmolkg<sup>-1</sup> 未満であった。

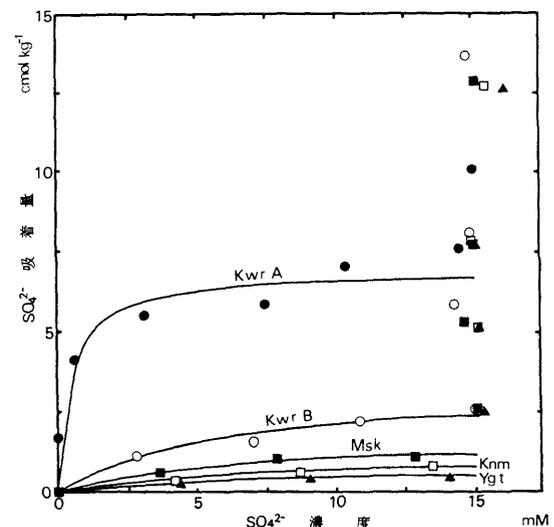


図2-19 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量との関係

シンボルは測定値、実線はLangmuir式への回帰曲線  
KwrA; 瓦谷A, KwrB; 瓦谷B, Msk; 益子, Knm; 鹿沼,  
Ygt; 柳田

4 考察

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とCa<sup>2+</sup>の活動度をADAMSの繰り返し計算法(第3章第II節参照)によって求め、その関係を図2-20に示した。各土壤とも石膏の添加量の増加に従って溶解度積は石膏の溶解度積に近づき、一定以上の添加量で溶解度に達した。この結果から、図2-19に示したSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の平衡濃度15mMでの頭打ちは石膏の沈澱によって生じていることが明かである。また吸着量計算値が15mMで直線的に上昇したのは、石膏の沈澱によるものであり、土壤への吸着をしめすものではない。このようにSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ca<sup>2+</sup>系では液相中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>平衡濃度は15mMが限界となり、液

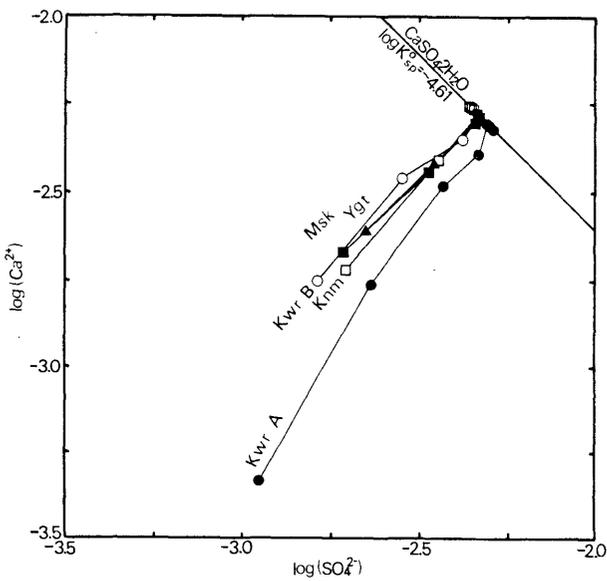


図2-20 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ca<sup>2+</sup>活動度積

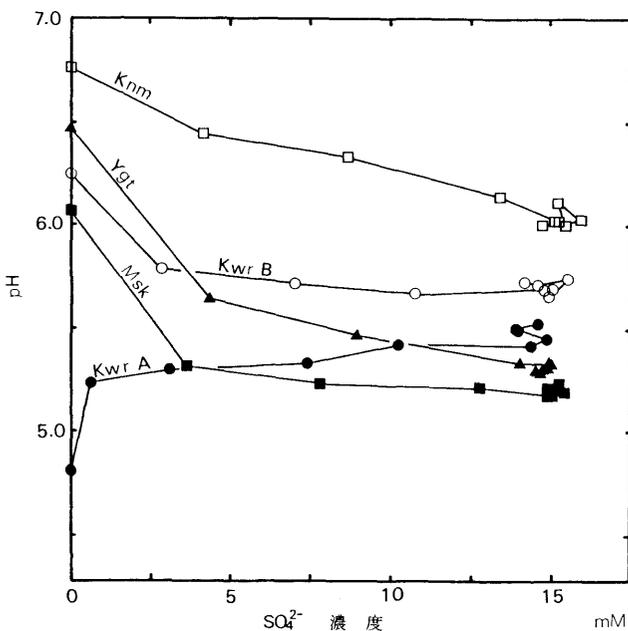


図2-21 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度とpHとの関係

相中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度も、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量もそれ以上には上昇、増加しないことになる。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の平衡濃度とpHとの関係を図2-21に示した。瓦谷B、鹿沼、柳田および益子は石膏の添加量の増加に従ってpHが低下したのに対し、瓦谷Aは上昇した。またSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量とCa<sup>2+</sup>吸着量の関係を図2-22に示した。いずれの土壤も石膏添加量の増加にしたがってSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とCa<sup>2+</sup>吸着量はいずれも増加した。瓦谷B、鹿沼、柳田および益子ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>よりもCa<sup>2+</sup>吸着量が多かったのに対し、瓦谷AはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量の方が多く、このことが石膏の添加が前者ではpHの低下を後者はpHの上昇をもたらしたものと考えられる。CaCl<sub>2</sub>洗浄後の瓦谷A土壤は陽イオンであるCa<sup>2+</sup>よりも陰イオンのSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を多く吸着するのは特筆すべき内容であろう。

硫酸カルシウム添加量と土壤溶液中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度との関係を図2-23に示した。これは含水率を畑土壌の標準状態とみなせる最大容水量の60%として計算した。図中の破線は土壤による吸着が全く無い場合の濃度を示している。石膏の添加量の増加に伴って土壤溶液中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は上昇し、最終的には石膏が沈澱し15mMで飽和する。同一添加量での土壤溶液中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量が多い土壤ほど低く、石膏が沈澱する添加量は多くなる。柳田、鹿沼および益子は添加量2cmolkg<sup>-1</sup>未満で、また瓦谷Bは3cmolkg<sup>-1</sup>程度で土壤溶液SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>およびCa<sup>2+</sup>濃度がそれぞれ15mM程度に達し、石膏が沈澱する。一方、瓦谷Aは3cmolkg<sup>-1</sup>程度の添加では土壤溶液中濃度は1mM未満と極めて低濃度にある。添加量6cmolkg<sup>-1</sup>程度でも3mMと比較的低水準で、それ以上の

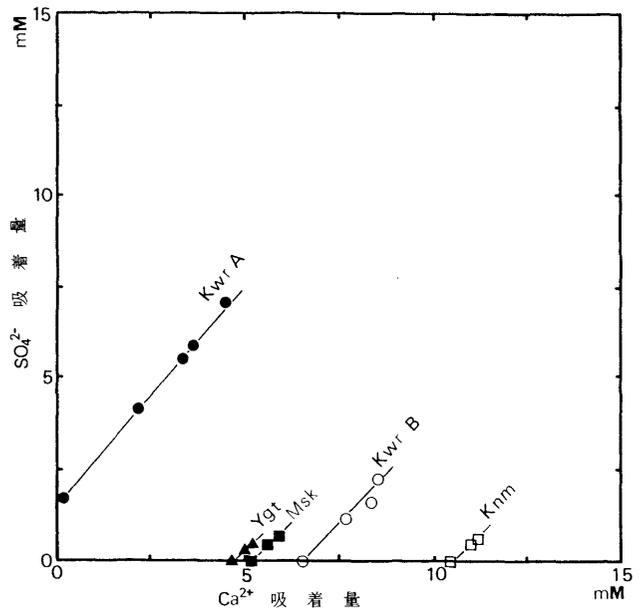


図2-22 Ca<sup>2+</sup>吸着量とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量との関係

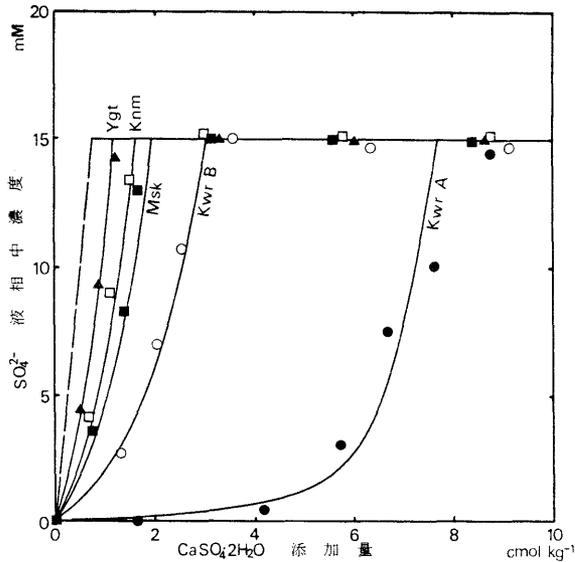


図2-23 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 添加量と土壤溶液の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度との関係

シンボルは測定値、実線はLangmuir式への回帰曲線

添加量で急速に上昇し、8cmolkg<sup>-1</sup>で15mMに達し石膏が沈澱することになる。一方のCa<sup>2+</sup>は一般に交換態として土壤に保持されており、土壤溶液中陰イオン濃度の上昇によってカウンターイオンとして供給されることになる。

このように土壤のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着特性の違いが土壤溶液SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>ならびにCa<sup>2+</sup>濃度に大きな違いをもたらすことが示された。

また仮に土壤中の蓄積SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の全量が(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>由来であったとすると、石膏が沈澱する8cmolkg<sup>-1</sup>はN量で2240kg/haに相当し、容易には蓄積しにくい量である。Ca<sup>2+</sup>は土壤中交換性陽イオン類の中で最も多く、第1章第1節で示した実態調査結果では、1991年の黒ボク土普通畑で14cmolkg<sup>-1</sup>という結果が得られている。その一部は、土壤溶液中陰イオン濃度の上昇によってカウンターイオンとして土壤溶液に供給されることになる。第1章第2節で述べた実態調査で、交換性SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有率の平均値が最も高かった黒ボク土普通畑の耕盤下層でも平均値は5cmolkg<sup>-1</sup>で、8cmolkg<sup>-1</sup>を超える地点は極めて少なかった。また、現実の土壤溶液にはNO<sub>3</sub>およびCl<sup>-</sup>等の陰イオンが含まれるので、イオン強度はさらに上昇し、イオンの活動度は低下する。また、カウンターイオンとしての陽イオンは、一般にはCa<sup>2+</sup>が最も多いものの、Mg<sup>2+</sup>やK<sup>+</sup>も含まれ、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンがCa<sup>2+</sup>以外の陽イオンとともにイオンペアを生成するなどして、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>およびCa<sup>2+</sup>の活動度はさらに低下し、石膏の沈澱をいっそう生成しにくくなることになる。これらの結果は、第1章第2節の実態調査ではさらに石膏の沈澱の有無を検討し、調査時点でその可能性があるのは非黒ボク土施設のみであると

結論づけたのに一致する。

したがって、瓦谷Aのような腐植質黒ボク土では極めて石膏を生成しにくいものと考えられる。

## 5 摘要

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>およびCa<sup>2+</sup>は土壤への吸着量ならびに存在量が多く、土壤中重要なイオン種である。これらイオン種の各種土壤への吸着特性と土壤溶液イオン組成への影響を検討し、次の結果を得た。

(1) CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (石膏)添加時のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量は腐植質黒ボク土>腐植の少ない黒ボク土>褐色森林土>灰色低地上の順であった。したがって、土壤溶液のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>およびCa<sup>2+</sup>濃度はこの順に低くなる。

(2) 灰色低地土および褐色森林土ではCaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O添加量2cmolkg<sup>-1</sup>未満で飽和したのに対し、腐植質黒ボク土では8cmolkg<sup>-1</sup>まで飽和しない。圃場での一般的な施肥管理の中では、実質的にはCaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oは沈澱しにくいものと考えた。

VI リン酸蓄積と荷電特性

1 はじめに

黒ボク土土壤管理において、リン酸肥沃度の向上は最も重要な課題であり、第1章第1節で明らかにしたように、積極的なリン酸施肥が行われた結果、近年は農耕地の作土土壤中のリン酸含有率が急速に蓄積している。

本章第I節およびIV節で、陰イオンの表面錯体生成による吸着が、陽イオンおよび陰イオン吸着に大きく影響することを明らかにした。第I節および第IV節では、硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)が表面錯体生成による吸着が多く陰イオンおよび陽イオン吸着への影響が大きいことを具体的に示したが、リン酸イオン(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>)の吸着も表面錯体生成によるものと考えられ、同様の影響を及ぼしているものと考えられる。これまでに、土壤へのリン酸の多量施用によって、陽イオン交換容量(CEC)が上昇することは多数報告(GILLMAN and FOX 1980, GUNJIGAKE and WADA 1981, MEKARU and UEHARA 1972, PARFIT and ATKINSON 1976, SCHALSCH et al. 1972, 1974, 竹迫 1987, 吉川ら 1983)されているものの、それらはSCHOLLENBERGER法やpH未調整での測定結果であり、広いpH範囲や塩濃度条件下での陽イオンおよび陰イオンの吸着を評価した例は見あたらない。

そこで、リン酸蓄積量による陽イオンおよび陰イオン吸着量特性への影響を明らかにするため、リン酸多量施用黒ボク土畑土壤の荷電特性を測定した。また、第I章で述べた実態調査での採取土壤の測定値から、陽イオン吸着量に対するリン酸蓄積量の寄与の程度を明らかにした。

2 方法

(1) 供試圃場

表層多腐植質黒ボク土で、表層から約50cm以下は七本桜、今市軽石層になる。母材および堆積様式は非固結火成岩、風積である。試験開始前の作土土壤の主な性質は表2-6に示した。全炭素は9.7x10<sup>-2</sup>kgkg<sup>-1</sup>程度

表2-6 試験圃場の作土土壤の主な理化学性(処理前)

T-C kgkg <sup>-1</sup>	T-N kgkg <sup>-1</sup>	pH	TRUOG リン酸 cgP2O5kg <sup>-1</sup>	交換性陽イオン類 cgkg <sup>-1</sup>			陽イオン 交換容量 cmol(+)kg <sup>-1</sup>	リン酸 吸収係数	三相分布 LL <sup>1</sup>		
				CaO	MgO	K2O			固相	液相	気相
0.093	0.0052	6.0	3.3	172	33	16	32.4	2340	0.246	0.353	0.401

表2-7 処理時のリン酸添加量

可給態リン酸 目標値 P2O5 cgkg <sup>-1</sup>	添加量 P2O5 gm <sup>2</sup>
2	0
10	140
20	250
30	480
100	850
250	1400
500	2300
1000	3700

表2-8 使用重焼リンの分析値

項目	分析値 10 <sup>-3</sup> kgkg <sup>-1</sup>
P2O5(全量)	47.0
『(ク溶性)	46.7
『(水溶性)	36.2
CaO(全量)	22.0
MgO(全量)	0.8

で、またリン酸吸収係数は2340であった。

(2) 処理内容

試験圃場は1.2x2.7mの3.24m<sup>2</sup>に木枠で仕切られ、可給態リン酸目標値を2, 10, 20, 30, 100, 250, 500および1000cgP2O5kg<sup>-1</sup>(0.03, 0.14, 0.28, 0.42, 1.41, 3.52, 7.04および14.1cmolPkg<sup>-1</sup>)として、重焼リン(混合リン肥)を施用した。処理の深さは15cmとした。30~1000cgP2O5kg<sup>-1</sup>の処理は1980年11月に、2~20cgP2O5kg<sup>-1</sup>の処理は1984年4月に行った。各リン酸水準の重焼リン施用量を表2-7に示した。また施用した重焼リンの分析値を表2-8に示した。

1980年11月および1985年11月に処理区間のpHの調整のため苦土炭カルを施用したが、土壤中リン酸含量調整のための試験期間中のリン酸施用は行わなかった。

(3) 供試作物および耕種概要

処理区での栽培経過は表2-9に示した。1981年4月に作付されたにんじんを第1作として1992年6月までの12年間に20作の栽培を行った。

各作の施肥量は栃木県施肥基準(栃木県1992)に、また耕種内容は慣行に従った。施肥は各作とも硫酸アンモニウムおよび硫酸カリウムを使用した。リン酸施肥は行わなかった。

4) 分析方法

a 常法による陽イオン交換容量(セミマイクロSCHOLLENBERGER法)

土壤試料はリン酸施肥後4, 9, 22, 59および79ヶ月後の1984年4月, 1985年1月, 1986年2月, 1989年3月および1990年11月に採取され、風乾後2mm

の篩で篩別された。

風乾土 5g を浸透管に詰め土壌カラムを作成し、100mL の pH7.0 1M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> を 4 時間かけて浸透し、50mL の 0.80 LL<sup>-1</sup> エタノールで洗浄後、100mL の 0.100kgL<sup>-1</sup> NaCl 溶液を 4 時間かけて浸透し、滴下 NaCl 溶液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 量をブレンナー蒸留装置を用いて定量し、CEC を求めた。

**b 荷電特性**

荷電特性測定のための土壌試料はリン酸施肥 79 ヶ月後の 1990 年 11 月に採取され、風乾後 1mm の篩で篩別された。

平衡処理は繰り返し平衡法(WADA and OKAMURA 1977)によって行った。つまり、乾土 0.5g に相当する風乾土をあらかじめ質量が測定してある 50mL 容遠沈管

に入れ、30mL の 1MNH<sub>4</sub>Cl で 3 回洗浄後、pH 3.0, 3.5, 4.0, 6.0, 7.0 および 8.0 の 0.005, 0.02 および 0.1M NH<sub>4</sub>Cl 溶液 30mL で 5 回洗浄した。最後の上澄液を別の容器に移し上澄液の pH および遠沈管重を測定した。この pH は平衡 pH とした。さらに 30mL の 0.2MKNO<sub>3</sub> で 6 回洗浄し、全ての上澄液を 200mL 容メスフラスコに集めた。メスフラスコを蒸留水で定容とし、溶液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> および Cl<sup>-</sup> 濃度を測定した。メスフラスコに含まれている NH<sub>4</sub><sup>+</sup> および Cl<sup>-</sup> 量から pH 測定時に遠沈管に残存していた NH<sub>4</sub><sup>+</sup> および Cl<sup>-</sup> 量を差し引き、吸着量とした。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の定量はインドフェノールブルー比色法、Cl<sup>-</sup> の定量はチオシアン酸水銀比色法で行った。

**3 結果**

陽イオン交換容量(CEC)測定の常法であるセミクロ SCHOLLENBERGER 法による測定値と全リン酸含量との関係を図 2-24 に示した。

5 回の CEC 測定値はそれぞれ、全リン酸含量の対数値に対し直線的な関係にあった。リン酸施用後最も早い 4 ヶ月後の測定値は、他の測定値に比べて低い傾向であった。また施用後 9 カ月から 79 カ月の測定値には明瞭な差は見られなかった。

施用後 79 カ月の土壌の pH- 荷電曲線測定結果を図 2-25 に示した。各試料の全リン酸含量は図中に表示した。全リン酸含量の最も少ない試料は、試験圃場に隣

表 2-9 栽培作物、施肥量および堆肥施用量

作付順	作付年,月	作付作物	化学肥料施用量 gm <sup>2</sup>			堆肥施用量 gm <sup>2</sup>			
			N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	現物重	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
6	1984. 9	ほうれんそう	15.0	18.0	15.0	1500	8.6	3.9	3.3
7	1984. 11	小麦	6.0	9.0	8.0	800	5.6	2.1	1.8
8	1985. 7	大豆	2.0	8.0	8.0	800	5.5	2.1	9.0
9	1985. 10	たまねぎ	23.0	32.0	22.0	1850	16.3	7.2	18.7
10	1986. 7	にんじん	15.0	22.0	15.0	2000	20.1	9.8	13.5
11	1986. 10	二条大麦	7.0	13.0	11.0	2000	15.6	7.1	21.3
12	1987. 9	ほうれんそう	17.0	16.0	14.0	2000	15.6	8.3	35.7
13	1988. 5	落花生	2.0	12.0	12.0	2000	23.6	13.1	34.3
14	1988. 11	小麦	6.0	9.0	8.0	2000	16.8	9.0	29.6
15	1989. 8	らっきょう	9.0	10.0	10.0	2000	25.3	17.6	48.4
16	1990. 8	レタス	20.0	20.0	20.0	2000	18.3	16.4	35.1
17	1990. 10	二条大麦	5.0	10.0	8.0	800	3.7	4.3	5.4
18	1991. 8	はくさいは	23.0	25.0	23.0	2000	6.0	8.7	9.6
19	1991. 11	小麦	6.0	9.0	8.0	800	3.7	2.6	8.0
20	1992. 8	ブロッコリー	22.0	25.0	22.0	2000	16.1	33.2	30.8
計			178	238	204		201	145	305

接する林地の表層から採取した瓦谷 A (本章第 II 節参照)で、266cgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>kg<sup>-1</sup>(3.74 cmolPkg<sup>-1</sup>)であった。

各試料とも pH の上昇に対し、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 吸着量は上昇し、Cl<sup>-</sup> 吸着量は減少した。また、NH<sub>4</sub>Cl 濃度が高いほど NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 吸着量、Cl<sup>-</sup> 吸着量ともに増加した。

またリン酸水準が高いほど NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 吸着量は多く、Cl<sup>-</sup> 吸着量は少なくなる傾向であった。266cgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>kg<sup>-1</sup>(3.74cmolPkg<sup>-1</sup>)の試料では Cl<sup>-</sup> 吸着量測定値は全て正であったのに対し、1882 (26.5)および 2606cgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>kg<sup>-1</sup>(36.7 cmolPkg<sup>-1</sup>)では pH6.0 以上の 0.1MNH<sub>4</sub>Cl で負となった。

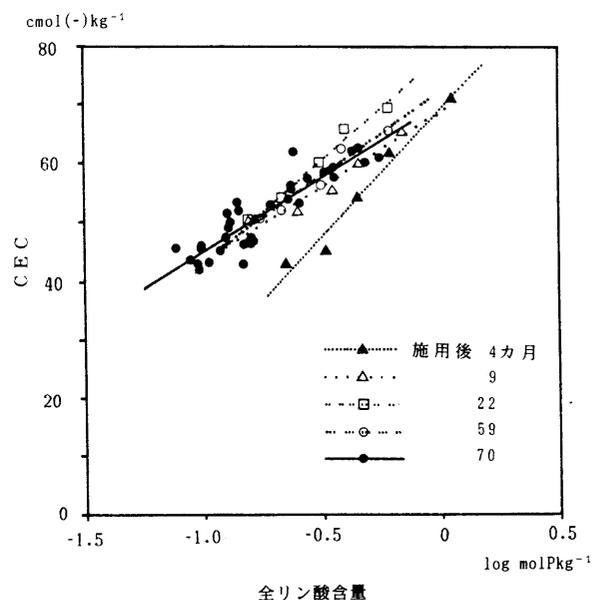


図 2-24 全リン酸含量と SCHOLLENBERGER 法による陽イオン交換容量(CEC)測定値との関係の経時変化

4 考察

土壌へのリン酸施用後、4ヶ月~79ヶ月までの間に5回分析し、各々の時期において、CECは全リン酸含量の対数値に対して直線的に増加する関係にあった。5回の時期別の測定値を比較すると、施用後4ヶ月が他に比べて、目立って低く分布の傾きも他と異なっている。これは、土壤粘土の変化が不完全な状態、つまり、リン酸(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)と土壤粘土間で生じる速やかな反応は完了した後の緩慢な反応が不十分な状態と考えられ、したがって、土壤のCEC発現も十分ではなかったものと推察できる。

黒ボク土に対するリン酸添加土壤のSCHOLLENBERGER法によるCECの上昇と経時的な減少については他にも報告(竹迫 1987)があるが、これによればCEC上昇は、施用直後急速に上昇し、5ヶ月後が最も高く、P1mmolに対するしCEC上昇は0.84mmol(+)であったものがその後徐々に減少し、1年後には、0.53mmol(+)になったとしている。先にも述べたとおり土壌へのリン酸吸着量とCECの増加量は、直線的ではなくリン酸吸着量が低いほどリン酸吸着量の単位増加量に対するCECの増加量は高い傾向にあるが、本試験でCECが安定した9~79カ月の増加率はおよそ0.54~1.17mmol(+)Pmol<sup>-1</sup>の範囲にあり、これは先の報告と同水準であった。

またKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>で前処理された火山灰土壤のCEC増加率は、各種土壤で多少のばらつきはあるものの0.6mmol(+)Pmol<sup>-1</sup>程度であったと報告(SCHALSCHA et al. 1974)され、さらに、各種鉄質熱帯土壤に対するNaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>前処理後のCEC増加率は0.8mmol(+)Pmol<sup>-1</sup>程度であったと報告(MEKARU and UEHARA1972)されており、これら土壤でもリン酸吸着に対するCECの増加の程度は本試験の結果と同水準にあった。

平衡溶液にリン酸塩を用いた陽イオン吸着実験の結果として、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>やNaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>溶液を用いた場合、KClやNaNO<sub>3</sub>等他の酸根を持つ塩を用いた場合より、吸着

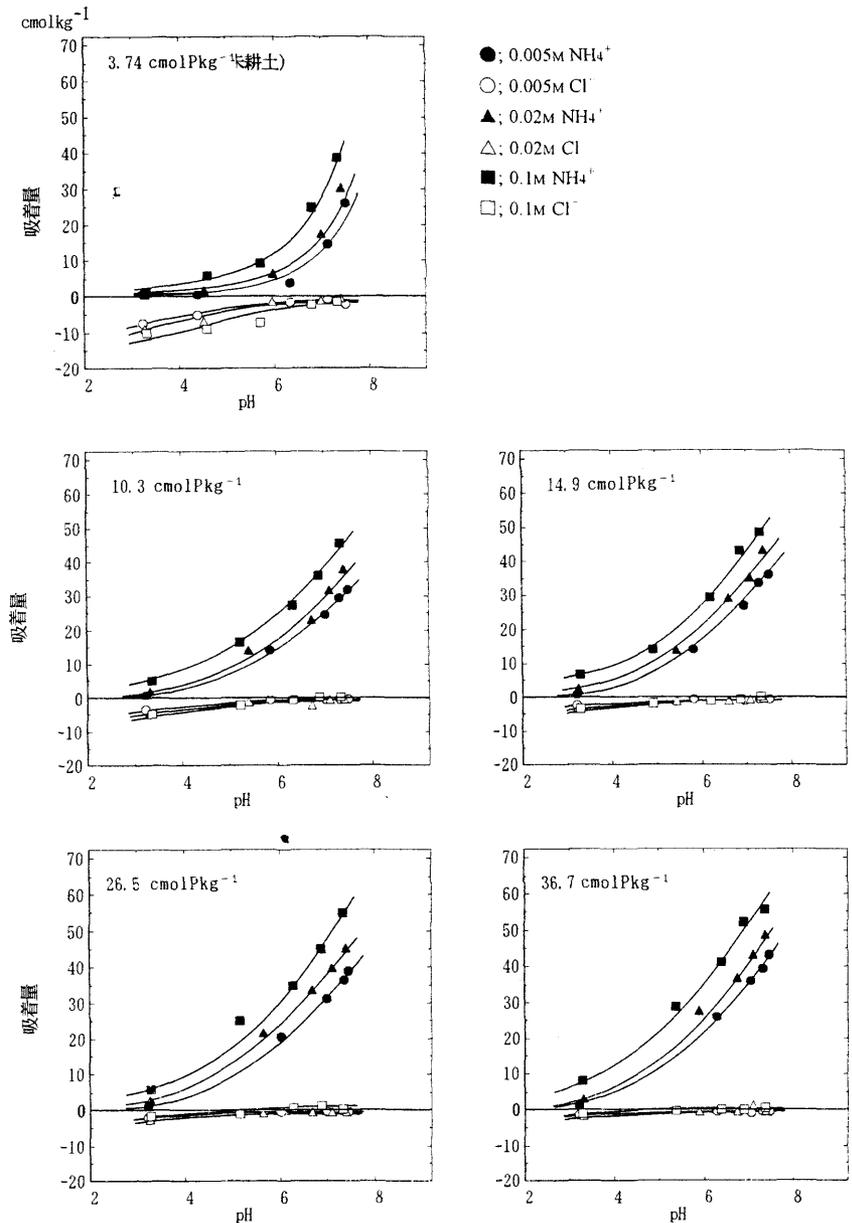


図2-25 リン酸多量施用黒ボク土のpH-荷電曲線

量が多くなる(SCHALSCHA 1972), また pH7, 1M 酢酸アンモニウムでCECが43.1cmol(+)kg<sup>-1</sup>だった黒ボク土がリン酸アンモニウムでは185.3cmol(+)kg<sup>-1</sup>になったという報告(小野・内田 1979)もある。

図2-25に示したpH-荷電曲線からは、黒ボク土へのリン酸の蓄積によるCECの上昇が広範囲なpHおよび平衡塩濃度で生じていることが明らかとなった。

南條(1989)は、非晶質水酸化アルミニウムおよび非晶質水酸化鉄にリン酸を取着させ、CECの増加とAECの減少を測定し、また非晶質リン酸アルミニウムおよび非晶質リン酸鉄が生成し、リン酸取着アロフェンからリン酸アルミニウムを検出し、リン酸取着アロフェンのCECが増加するのはリン酸アルミニウムの生成によるとした。図

2-25 に示した pH-荷電曲線は、このような南條(1989)の結果を肯定するものである。

各試料の CEC(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量)を比較すると、特に pH が低い領域でのリン酸蓄積の影響が大きいようである。実験での試料間の平衡 pH の違いを排除するため、図 2-25 から同一 pH に対する CEC 読み取り、その値により、土壌のリン酸含有率と CEC との関係を図 2-26 に示した。各 pH における両者の関係は、右上がりの直線上に配置される。それぞれの直線は、pH が高いほど傾きが小さく、増加に対するリン酸蓄積の効果は pH が高いほど小さく、pH が低いほど大きいことを示している。このことは、先に示した SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着が K<sup>+</sup>吸着量を増加させたのと同様の現象および傾向で、すなわちこれらが同じメカニズムによって生じているものと考えられる。

図 2-26 によれば、CEC(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量)は P 全量の数値に対して直線的な関係にあり、したがってこの関係は次式によって示される。

$$\log CEC = d + f \log QP \quad (2-19)$$

ただし、CEC は CEC 測定値(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量)、d および f は定数および係数、QP は土壌中リン酸含量。

一方、WADA and OKAMURA(1977)は、土壌のタイプ別に CEC に対する pH と塩類濃度の影響を明らかにするためこれら 2 種のファクターと CEC との関係を次の近似式で示している。

$$\log CEC = a + b \text{pH} + c \log C \quad (2-20)$$

表2-10 CECおよびAECに対する平衡溶液のpHおよび塩濃度ならびに土壌のリン酸含量の影響に関する重回帰分析結果

項目	CEC mol(+)-kg <sup>-1</sup>				AEC mol(-)-kg <sup>-1</sup>			
	定数項	pH	塩濃度 molL <sup>-1</sup>	リン酸含量 molPkg <sup>-1</sup>	定数項	pH	塩濃度 molL <sup>-1</sup>	リン酸含量 molPkg <sup>-1</sup>
偏回帰係数	0.337	0.279	0.259	0.460	8.06	-0.840	0.055	-8.94
標準回帰係数	0.876	0.265	0.307		-0.286	0.001	-0.457	
(重相関係数)	(R <sup>2</sup> =0.928)				(R <sup>2</sup> =0.585)			

表2-11 CECに対する全炭素と全リン酸含量の影響力に関する重回帰分析結果

項目	定数項	全炭素 molCkg <sup>-1</sup>	全リン酸 molPkg <sup>-1</sup>
偏回帰係数	0.160	0.024	0.612
標準回帰係数		0.615	0.345
(重相関係数)			

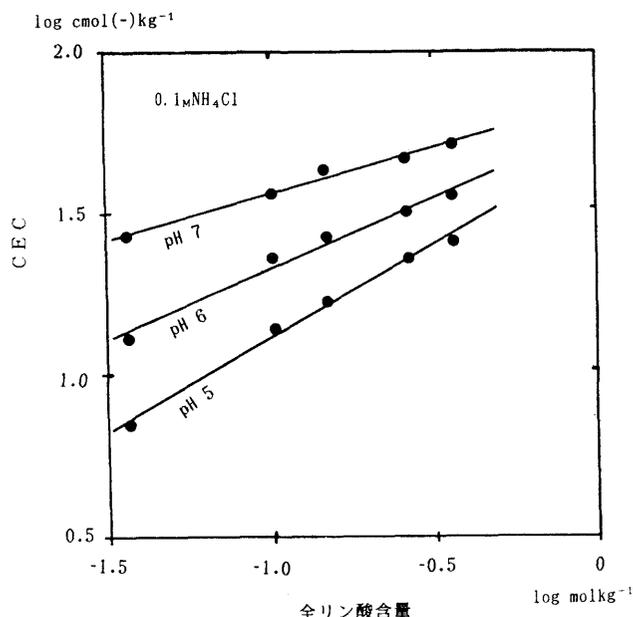


図2-26 各 pH における全リン酸含量と CEC との関係

ただし、CEC は CEC 測定値、C は平衡溶液の塩類濃度、a, b および c は定数および係数。

ここで、logQP ならびに、pH および logC はそれぞれに独立した変数なので、式 2-19 および 2-20 から、それら 3 変数を独立変数、また logCEC を従属変数とした重回帰分析が可能であることが示され、つまり、これら変数の関係は、次式で示される。

$$\log CEC = \log g + b \text{pH} + c \log C + f \log QP \quad (2-21)$$

本式に基づき重回帰分析結果を表 2-10 に示した。AEC に関しても同様の関係が認められ、結果を表 2-10

に併せて示した。各々の重相関係数は CEC 0.928, AEC 0.585 で、特に CEC に関してこれら変数が CEC の値を良く説明していると判断できる。さらに CEC に関する各標準回帰係数を比較すると、pH 0.876 > QP 0.307 ≧ C 0.265 で、pH の影響が最も大きく、次いで QP、C がおおよそ

同程度と判断され、黒ボク土に対する P 施用による CEC の上昇の効果は、溶液中塩類濃度の上昇と同程度の影響力があると判断される。

本節では同一種土壌での各種条件に付いて論じているが、異なった土壌ではさらに CEC に対して粘土組成および含有率ならびに腐植含有率が大きく影響するものと考えられる。粘土鉱物はその種類ごとに固有の CEC

値を持ち、土壌の CEC は、それら粘土鉱物組成に基づいて決定される。また腐植の CEC は特に大きく、黒ボク土などの腐植の含有率が大きい土壌ではその影響が大きい。そこで、黒ボク土の CEC の値にそれら性質の影響の程度を確認するため、第 1 章第 1 節に示した実態調査の測定結果に対して、腐植含有率および可給態リン酸濃度を独立変数、CEC を従属変数として、重回帰分析を行った。腐植含有率の指標として全炭素含量の値を用いた。重回帰分析結果を表 2-11 に示した。

重相関係数は 0.806 でこれらの独立変数が黒ボク土の CEC の決定に大きな影響力を持っていることが確認された。各独立変数の標準回帰係数は、全炭素 0.653 に対して可給態リン酸 0.524 で、全炭素の値がやや大きかったものの、リン酸濃度は黒ボク土の CEC 発現に対して腐植と同程度の影響力を持っていることが示された。

## 5 摘要

腐植質黒ボク土の陰イオン吸着量が未耕地と既耕地で差が大きく、これはリン酸( $\text{H}_2\text{PO}_4$ )吸着の影響と考えた。そこで、腐植質黒ボク土に多水準でリン酸質肥料を施用し、79 カ月後のイオン吸着特性を測定し、次の結果を得た。

(1)リン酸添加量の増加に対して陰イオン吸着量は低下し、陽イオン吸着量は増加した。この傾向は 3 ~ 8 程度の広範囲な pH におよび、リン酸( $\text{H}_2\text{PO}_4$ )吸着時の表面錯体の生成によってもたらされているものと考えた。

(2)実態調査測定値に対する重回帰分析の結果から、陽イオン吸着量の増加に対するリン酸集積の影響は腐植の集積と同程度であることが明らかとなった。

### 第3章 根圏土壌溶液組成が作物生育に及ぼす影響ならびに作物栽培が土壌溶液イオン組成に及ぼす影響

前章では陰イオンを中心に黒ボク土での固相 - 液相間の平衡を解析して、その平衡下で液相中陰イオン濃度がいかにして決定されるのか解析した。また、陰イオンの吸着現象に対して、液相中の陰イオン濃度および pH 緩衝能としての評価を行った。

このように土壌溶液イオン組成は、土壌固相との間に深い関わりを持っていると同時に、もう一方では作物根との間に関わりを持っている。つまり、土壌溶液イオン組成の違いは作物根による養分吸収速度や作物生育速度に影響し、同時に作物根による養分吸収が土壌溶液イオン組成に影響するという双方向の関わりを持っている。

さらに、特に黒ボク土は多量の腐植を含有し、また実際の圃場の作土には堆肥などの有機質資材が施用され、これら不溶性有機質画分から水溶性無機成分が徐々に放出される等の現象も進行している。そこで本章では、このような実際の圃場の作土土壌に対する外部からの各種の働きかけを想定して、土壌溶液イオン組成と作物生育との関わりおよび有機質資材等の施用の影響について検討する。

## I 土壌溶液の硝酸イオンおよび硫酸イオン濃度と作物生育

### 1 はじめに

本研究の目的の一つは土壌溶液イオン組成の制御によって、作物の良好な生育を維持することである。そのためには、制御の目標となる土壌溶液中イオン濃度の適正水準を明らかにする必要がある。そこで、作物生育にとって最も重要な陰イオン種の一種である硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) 濃度の適正水準について明らかにする。

また通常の pH で、黒ボク土のイオン吸着量は陰イオンに比べて陽イオンが遥かに多く、土壌溶液イオン組成は陰イオン含有率により大きな影響を受けることになる。そこで、土壌中に多量に存在し、土壌溶液の総イオン濃度、つまり電気伝導度 (EC) や浸透圧の増減に大きな影響を及ぼしていると考えられる陰イオンとして、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 濃度の作物生育への影響を併せて検討する。

### 2 方法

腐植に富む黒ボク土普通畑作土土壌を採取し、風乾後 5mm の篩で篩別した。本土壌は第2章第VI節で使用した土壌と同一でその主な化学性は前節の表 2-6 に示してある。全炭素は  $9.3 \times 10^{-2} \text{kgkg}^{-1}$  である。

土壌は 12L (乾土 7kg 相当) の 30 ロットに分けられ、リン酸、カルシウム、マグネシウムおよびカリウム水準を適正水準に引き上げるため、各ロットに熔成燐肥 0.12kg およびリン酸二カリウム 0.006kg を混合した。さらに  $\text{NO}_3^-$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度を目的の水準にもたらすため硝酸カルシウム ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) を 0, 5.9, 11.8, 23.5, 47.1, 94.3g の 6 水準、および硫酸カルシウム ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を 0, 8.6, 17.2, 34.4, 68.8g の 5 水準を全ての組み合わせで各土壌ロットに混合し、各ロットを 1/2000a ワグネルポットに充填した。

含水率が最大容水量の 60% (4.3L) になるように水を加えた。

当該ポットで、トウモロコシ、トマト、レタスおよびメロンを順次栽培し、地上部生重などを測定した。栽培概要は表 3-1 に示した。

栽培期間中の土壌水分含量は毎日 1~2 回重量法によって調整した。

表3-1 栽培経過

作目名	品 種	播種または定植	収 穫
トウモロコシ	ピーターコーン	1993. 4.30	1993. 6. 1
トマト	桃太郎	1993. 6.18	1993. 9. 8
レタス	ユーレイクス	1994. 3.10	1994. 4.25
メロン	アールスナイト夏系1号	1994. 5.10	1994. 8.10

注.トマトは定植,他はポットに直播

各ポット土壤中にポーラスカップを埋設し,各作目栽培期間に吸引して土壤溶液を2回~5回程度採取し,pHおよびECならびにCl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>およびK<sup>+</sup>濃度を測定した. pHは複合ガラス電極で, ECは白金電極で, 陰イオン類はイオンクロマトグラフィーで, 陽イオン類は原子吸光光度計で測定した.

第2作のトマト以降は播種または定植直前に土壤中交換性NO<sub>3</sub>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有率を測定しCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>OおよびCaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oによって補正した.

作物の吸収に伴う土壤溶液中のNO<sub>3</sub>濃度の低下の影響を小さくするため,トウモロコシおよびレタスは生育途中で栽培を打ち切り,地上部重を測定した. また栽培期間が比較的長いトマトおよびメロンでは,作物の吸収による生育期間中の土壤溶液中NO<sub>3</sub>濃度の低下を抑えるため,適宜,硝酸塩溶液を灌水した. ここで用いた硝酸塩組成は, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 0.0727kg, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.0394kg および KNO<sub>3</sub> 0.0078kgを水に溶かして1Lとし,これを原液としてNO<sub>3</sub>濃度が目標の値になるように希釈して用いた. 原液の各イオン濃度は, NO<sub>3</sub> 1.00, Ca<sup>2+</sup> 0.308, Mg<sup>2+</sup> 0.154, K 0.767 molL<sup>-1</sup>である.

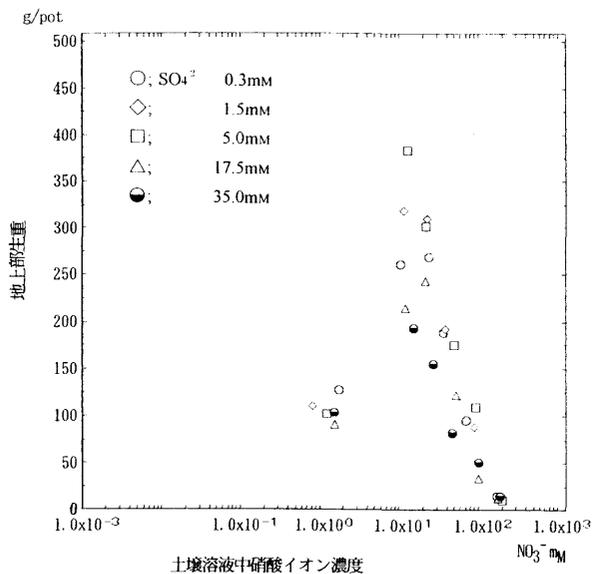


図3-1 土壤溶液NO<sub>3</sub>濃度とトウモロコシ地上部生重との関係

### 3 結果

各作目の収量または地上部重と土壤溶液中NO<sub>3</sub>濃度との関係を図3-1から図3-4に示した. 土壤溶液のNO<sub>3</sub>濃度は0.001mMから400mM程度までの広範囲に分布したので,対数軸で示した.

トウモロコシ地上部生重の最高値はNO<sub>3</sub>濃度10mM程度で得られた. 最高値付近ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の違いによる生重の差が大きく,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度5mMが最も高く,17.5mM以上では低下する傾向であった.

NO<sub>3</sub>濃度200mM程度の高水準ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の違いによる地上部生重への影響は全く無かった.

トマトの第3果房までの果実生重はNO<sub>3</sub>濃度10~20mMで最高収量となった. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の違いによる果実生重への影響は明らかではなかった.

レタス地上部生重はNO<sub>3</sub>濃度5~10mMで最も高かった. 各NO<sub>3</sub>濃度でSO<sub>4</sub>最高濃度の18.4mMで地上部生重が低くなる傾向であった.

メロンの果実重は0.5~1mM程度で最高値が得られた. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の果実重への影響は明らかではなかった.

### 4 考察

作物の栽培条件下では,土壤溶液中NO<sub>3</sub>濃度を低水準に安定的に維持することは困難で,結果的に,10mM未満の低水準でのデータが少なかった. 試験の範囲内では,NO<sub>3</sub>10mM程度で最高生育量が得られた作目が多く,トウモロコシ,トマトおよびレタスがこれに該

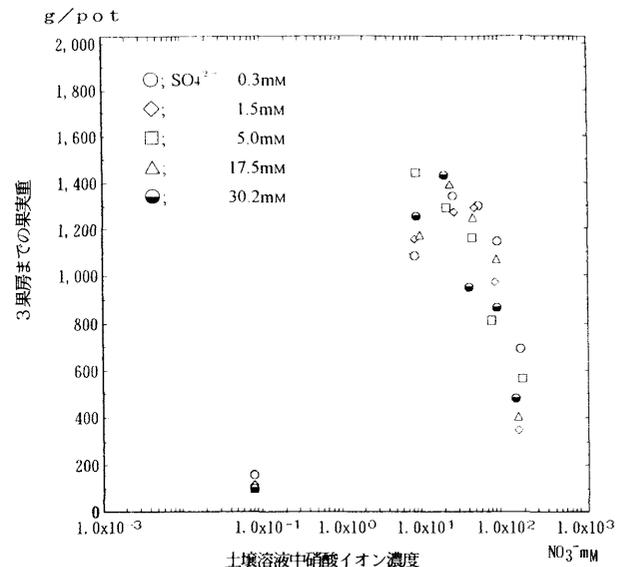


図3-2 土壤溶液NO<sub>3</sub>濃度とトマト第3果房までの果実重との関係

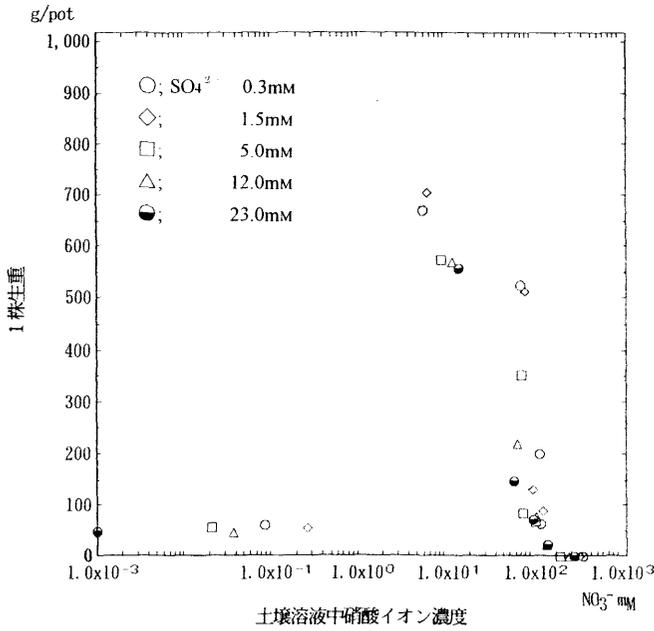


図3-3 土壤溶液 NO<sub>3</sub>濃度とレタス地上部生重との関係

当する。またメロンの最高収量は 0.5~1mM 程度と前述の 3 作物よりも低水準であった。しかし、これらの作物では先述のように、この水準以下のデータが少なく、これらの結果から、適正值がこれ以上にはないことは明らかであるが、10mM または 0.5~1mM が適正值と断定するのは危険である。

ところで、養液栽培の培養液組成に関しては多数の検討が重ねられ、各種試験場や肥料メーカーなどから各種作物に対する各種処方が発表されている。それらの内容は取りまとめられ、公表されており(農林水産省野菜試験場 1986)、その中から野菜類一般用および本章で取り扱った作物用の処方の NO<sub>3</sub> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度を抜粋して表 3-2 に示した。これによれば、養液栽培培養液の NO<sub>3</sub>濃

表 3-2 養液栽培における培養液処方例の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度

区分	作物	NO <sub>3</sub> 濃度	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 濃度
園芸試験場処方	一般	16.1mmolL <sup>-1</sup>	2.0mmolL <sup>-1</sup>
山崎処方	トマト	7	1
	メロン	13	1.5
神奈川園試	トマト	10	4.4
大塚化学 A 処方	一般	18.5	
	B 一般	16.4	
片倉チッカリン	メロン	13	
	トマト	7	
	レタス	6.0	
多木化学	トマト	6.9	
	メロン	18.8	
	レタス	6.3	
グローダン(ノーマル)	一般	10.7	

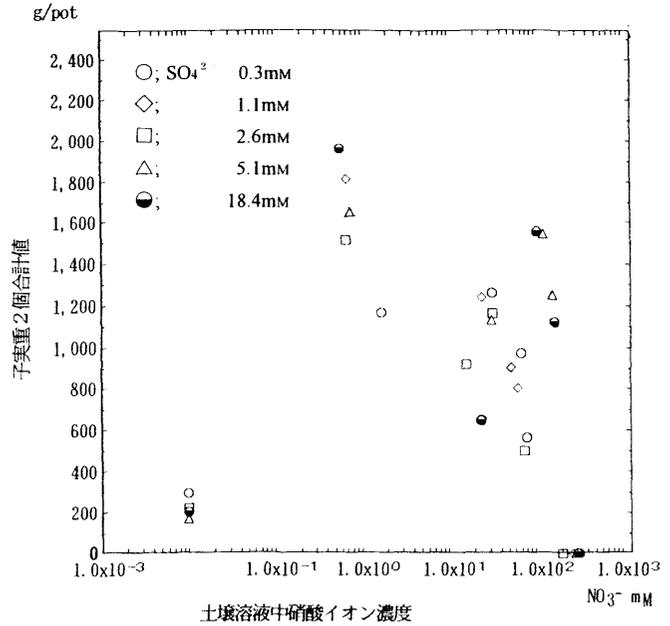


図3-4 土壤溶液 NO<sub>3</sub>濃度とメロン果実重との関係

度は 6.3~18.8mM の範囲にある。これは、トウモロコシ、トマトおよびレタスの 3 作物で最高生育量が得られた値と同水準である。

土耕を、土壤固相を支持材とした養液栽培という見方をすれば、土壤溶液は養液栽培の培養液に相当し、NO<sub>3</sub>濃度の適正值が土壤溶液と養液栽培で一致したことは、土耕で最も高い作物生育量が得られた 10mM という値が、土壤溶液中 NO<sub>3</sub>濃度の適正水準であり、さらに、作物生育に対する土壤溶液イオン組成の検討に、養液栽培の考え方を移入できる可能性を示唆している。

メロンの最高収量が得られた NO<sub>3</sub>濃度は 0.5~1mM とかなり低水準となった。これは先述のとおり、0.5~20mM の測定値が少なく、また土壤溶液採取時期が生育後期に集中したため、生育盛期の濃度よりも低下していたものと考えられ、適正水準はより高水準にあるものと推察される。

本試験の結果は NO<sub>3</sub>濃度を対数軸で示して検討していることから分かるように、適正值は比較的広い幅を持

表 3-3 園試処方のイオン組成

イオン種	濃度 mmolL <sup>-1</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	16.05
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.35
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.35
K <sup>+</sup>	8.01
Ca <sup>2+</sup>	4.02
Mg <sup>2+</sup>	2.03
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.03

つ。本試験の結果の傾向および養液栽培の培養液処方を考え合わせ、その幅は、7~20mM 程度と判断できよう。

一般に、液中の養分濃度が希薄な場合、植物根は、養分を溶液から選択的に吸収し、また濃度が高くなるのにしたがって選

扱性は小さくなり一定以上の濃度では水の吸収より小さくなり、溶液中に濃縮されることになる(茅野・篠崎 1989)。土壤溶液中の  $\text{NO}_3$  の吸収もこの規則に従うとすれば、土壤溶液の濃度が希薄な場合、植物根の養分吸収に伴って、根圏土壤溶液の養分濃度は非根圏よりも希薄になり、また一定以上に濃い場合には根圏の方が濃縮されることになる。 $\text{NO}_3$  の供給力の解析のために行われたトウモロコシを用いた実験 (OKAJIMA and TANIYAMA 1980) での根圏と非根圏での  $\text{NO}_3$  の濃度の比較では同様の結果が得られ、根圏と非根圏の土壤溶液の  $\text{NO}_3$  濃度が等しくなるのは  $15\text{mM}$  であった。つまり、この値は、水と  $\text{NO}_3$  の吸収速度が一致した状態で、根の吸収という点では最も望ましい値と解釈できる。さらに最大乾物重が得られた溶液濃度は供給段階で  $12.9\text{mM}$  とされた。これらの結果から、土壤溶液の  $\text{NO}_3$  濃度は  $12.9\sim 15\text{mM}$  が適正範囲と判断され、本節での推論に一致している。

一般に、土壤溶液の塩濃度の上昇に伴う生育量の低下は、浸透圧の上昇による吸水障害が1次的原因とされ、 $\text{NO}_3$  濃度  $10\text{mM}$  以上の領域で生育量が低下するのは、そのためと考えられる。浸透圧の上昇には  $\text{SO}_4^{2-}$  も影響する。トウモロコシでは、生育量に対する  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の影響が明瞭で、収量が減少する  $\text{NO}_3$  高水準域では  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が高いほど、生育量は低くなった。また  $\text{NO}_3$  高水準で  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度  $35.2\text{mM}$  ではメロンを除く4作目で相対的に生育量が低くなり、これらは  $\text{SO}_4^{2-}$  が溶液の浸透圧を上昇させているためと考えられる。 $\text{SO}_4^{2-}$  は植物の必須元素のイオウ(S)の吸収形態であり、一定水準は必要と考えられるが、土壤溶液濃度が高水準で浸透圧を押し上げるほどに高濃度に含まれることは作物生育にとって負の要因となり得ることが示された。図 3-1 に示したトウモロコシの生育量から、 $\text{NO}_3$  濃度が  $20\text{mM}$  程度以上の場合、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は  $2.6\text{mM}$  程度を上限にするのが望ましいと判断される。表 3-2 に示した養液栽培の培養液処方の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は  $1\sim 4.4\text{mM}$  でこれについても土壤溶液中濃度との一致を示している。

土壤溶液の EC の適正範囲についてはこれまでに検討がなされ、多くの野菜の初期生育では  $2\sim 4\text{dS m}^{-1}$  が適正值であることが示されている(土岐ら 1991)。ここで、EC は土壤溶液の総塩類濃度の指標であり、浸透圧の指標ともなっている。先に示した園試処方の EC および浸透圧を第3章第II節に示したコンピュータプログラムで計算すると、 $2.08\text{dS m}^{-1}$ 、 $83\text{kPa}$  となる。本章では  $\text{NO}_3$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  以外のイオン組成の適正值については論じないので、他のイオンバランスは表 3-3 に示した園試処方と

同様と仮定し、 $\text{NO}_3$  濃度を本章で示した土壤溶液中  $\text{NO}_3$  濃度の適正範囲である  $7\sim 20\text{mM}$  とすると、EC は  $1.01\sim 2.52\text{dS m}^{-1}$ 、浸透圧は  $36\sim 103\text{kPa}$  となる。これらの値は、先に示した EC の野菜に対する適正值におおむね一致する。

また、砂耕による養液栽培では、塩化ナトリウム( $\text{NaCl}$ )耐性として、生育量が半減する EC が示されている(大沢 1961)。これによればトマトでは  $9.9\text{dS m}^{-1}$ 、レタスでは  $5.6\text{dS m}^{-1}$ 、他の野菜類では  $3.9\sim 21\text{dS m}^{-1}$  とされている。一方、図 3-1~図 3-4 から生育量が半減する  $\text{NO}_3$  濃度を判断すると、トウモロコシ、レタスおよびメロンでは  $50\text{mM}$  前後、またトマトでは  $100\text{mM}$  前後である。これらの値を先述と同様に園試処方イオン組成に当てはめ EC および浸透圧を計算すると、トウモロコシ、レタスおよびメロンでは  $5.6\text{dS m}^{-1}$ 、 $255\text{kPa}$ 、トマトでは  $8.2\text{dS m}^{-1}$ 、 $415\text{kPa}$  となり、養液栽培で示された値と極めて良く一致し、 $\text{NO}_3$  高濃度による収量低下が EC つまり浸透圧の上昇によって生じていることを示すと考えられる。

$\text{NO}_3$   $10\text{mM}$  未満の低水準での  $\text{SO}_4^{2-}$  の存在による EC の上昇が作物生育量を向上する作用は観察されなかった。したがって、 $\text{NO}_3$  低水準領域での生育量の低下は、もっぱら根による  $\text{NO}_3$  の吸収速度が溶液中の  $\text{NO}_3$  濃度に規定され、つまり、 $\text{NO}_3$  の濃度が低いこと制限因子になっているものと考えられる。したがって、本試験の中で、適正水準を境にして、 $\text{NO}_3$  低水準では  $\text{NO}_3$  濃度が制限因子に、高水準では EC つまり総イオン濃度が制限因子になることが示唆された。

このように、土壤溶液と養液栽培の培養液はイオン濃度という強度因子の点では同様に扱え、したがって、養液栽培でのイオン濃度を土壤溶液管理の目標値とすることが示唆された。

しかし、それら両者を比較するとその容量には大きな違いがある。養液栽培には作物の固定や溶液の供給方法によって、固定培地方式として砂耕、礫耕またはロックウール耕、非固形培地方式として還流法、通気法または噴霧式などの各種の方法があるものの、溶液の供給という点で見ればそれらはいずれも、大容量タンクにストックされた溶液が供給され、多くの場合、供給される溶液中イオン組成は、人為的に一定に保たれる。それに対し、土壤溶液はイオン組成は固相との平衡に規定され、一般に、溶液のイオン濃度および pH に対する緩衝能は養液栽培の溶液に比較して遥かに大きい。しかし、その中で  $\text{NO}_3$  は相対的に固相への吸着量が少なく、溶液量を根圏に限ってみれば養液栽培に比較して遥かに少なく、溶液中濃度は作物の吸収によって容易に低下し、有機

態窒素の無機化や施肥によって容易に上昇することになる。これらのことは土壤溶液管理の手法的な側面であるが、したがって、土耕においては強度因子としての溶液中濃度の他に、容量因子としての供給能力を併せて考慮しなければならない点では、養液栽培と大きく異なっている。

## 5 摘要

土壤溶液  $\text{NO}_3^-$  の適正範囲ならびに  $\text{SO}_4^{2-}$  の影響を明らかにするため、1/2000a ワグネルポットで  $\text{NO}_3^-$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度を多水準に設定し野菜を栽培し、次の結果を得た。

(1) トウモロコシ、トマト、レタスおよびメロンの生育に対して、土壤溶液の  $\text{NO}_3^-$  濃度は 7~20mM が適正範囲と判断した。この値は養液栽培での培養液濃度に一致し、土壤溶液に溶液栽培の考え方が移入できることならびに土壤溶液  $\text{NO}_3^-$  濃度適正值としてのこの値の妥当性が示された。

(2)  $\text{NO}_3^-$  濃度がその上限値である 20mM を越えると、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の上昇は生育に対して負に作用し、土壤溶液総イオン濃度、つまり浸透圧の上昇が生育量の低下をもたらしたものと考えた。これらのことから、 $\text{NO}_3^-$  低水準領域では  $\text{NO}_3^-$  濃度が、一方、 $\text{NO}_3^-$  高水準領域では総イオン濃度(浸透圧)が作物生育のそれぞれ制限因子になっているものと考えた。

## II 土壤溶液イオン組成と電気伝導率 および浸透圧

### 1 はじめに

第2章では各種陰イオンの黒ボク土への吸着特性を明らかにして、硝酸イオン(NO<sub>3</sub>)、塩化物イオン(Cl)および硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)の比較ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の吸着量が特に多く、またこの吸着量は土壤溶液NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の上昇によって増加することにより土壤溶液イオン強度に対するレギュレーターとして機能していることを明らかにした。第1章第II節ではSO<sub>4</sub>は作土から耕盤下層まで土層内に広く分布し、特に黒ボク土の交換性陰イオンの中ではリン酸イオン(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)に次いで多く、土壤溶液イオン強度の決定に対する影響力が極めて大きいことを明らかにした。

本章第1節では土壤溶液イオン強度が高水準条件下での多量のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の存在は作物収量に対して僅かに負に働く傾向があるという結果を得た。この原因は土壤溶液のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンの増加による電気伝導率(EC)の上昇、直接的には浸透圧の上昇によって作物根の水分吸収を阻害したものと考察した。電解質溶液のECや浸透圧はおおよそ溶液中イオン総量に比例する事が知られ(加藤ら 1987, McNEAL et al. 1970, 水野 1984, LINDSAY 1979), したがって、特に強電解質溶液ではおおよそ電解質濃度に比例することになる。土壤診断(栃木県 1992b)の手法として、施設のようにNO<sub>3</sub>が高度に集積した土壤では土壤溶液中の陰イオンはNO<sub>3</sub>が優占種となり、ECからNO<sub>3</sub>濃度を推定することなども行われている。

また溶液のECの測定は非常に容易なため、土壤診断の一つとして、土壤中水溶性塩類濃度の指標としての土壤:水=1:5による土壤懸濁液のECや、直接土壤溶液のECが多数測定されている。このような点からも溶液中イオン組成とECとの関係を明らかにすることは重要である。

そこで、土壤溶液中の陰イオン種の違いがECおよび浸透圧にどう影響するのかを明らかにすることとした。

電解質溶液のECは、それらイオンの極限モル電導率の値とイオンの活動度の積の合計として計算できると考えられる。また浸透圧は溶質のモル分率によって決定される。しかし、電解質溶液中イオン濃度は、イオンペアの生成などによって、電解質組成の違いによって異なり、また各無機イオンの極限モル電導率は各イオン種の水和イオン半径等に影響されイオン種ごとに異なった固有

の値を持ち(日本化学会 1984), したがって、イオン総濃度が同一の土壤溶液であっても、イオン組成が異なれば当然ECは異なることになる。

そこで、黒ボク土を用いた2種の試験の中で採取した土壤溶液の測定値を対象として、その測定値から各イオンの活動度およびイオンペア濃度を計算しECおよび浸透圧の計算を試み、ECについては測定値と比較して両者の適合性を確認し、さらに、土壤溶液のECおよび浸透圧に対する陰イオン種の違いの影響力について検討する。

### 2 土壤溶液ECの推定方法

#### (1) 試料

本報で用いた土壤溶液試料は、表層が腐植に頗る富む黒ボク土で実施した圃場試験および同圃場の表層土壤を用いて実施したポット試験で採取した。試験に用いた土壤の主要な性質を表3-4に示した。試験の内容は表3-5に示した。ポット試験は本章第III節、圃場試験は第4章に示したものである。すなわち、ポット試験は、過リン酸石灰と堆肥を多水準の組み合わせで施用し、作物栽培を行った。また、圃場試験では、硫酸(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)系または塩化物(Cl)系肥料を施用し、作物栽培を行った。検討に用いたデータ数は、2種の試験合計で525点であった。

土壤溶液は、鈴木の方法(鈴木 1983)に準じて試作し

表3-4 供試土壤の主な性質

土性	仮比重	全炭素	全窒素	CEC	リン酸
	kgL <sup>-1</sup>	10 <sup>3</sup> kgkg <sup>-1</sup>		cmol(-)kg <sup>-1</sup>	吸収係数
L	0.503	9.3	0.52	33	2250

表3-5 土壤溶液を採取した試験の内容

試験	圃場試験 (第4章 参照)	ポット試験 (第3章第III節 参照)
点数	250	275
土壤環境	表層多腐植質黒ボク土 普通畑・露地	頗る腐植に富む黒ボク土 施設内・ポット(1/5000a)
処理内容	硫酸(SO <sub>4</sub> )系、および 塩素(Cl)系肥料を 水準を変えて施用し、 2条大麦、及びレタスが 栽培されている圃場 から経時的に採取した	過リン酸石灰5水準 (0~30g/pot)と堆肥5水準 (0~110g/pot)の組み合わせで 2条大麦が栽培されている ポットから、経時的に 採取した。
採取位置	表層から 10,30,50,70,90cm	表層から 2cm~12cm

た埋設ポーラス・チューブから、手動ポンプによって吸引して採取した。ポーラスチューブはアルミナ+ムライト製(気孔率 28%)で外径 6mm、長さ 120mm で、深さはポットの中央部に設置した。溶液採取時の土壌水分張力は、圃場試験では自然状態で、ポット試験では重量法により -32cmH<sub>2</sub>O(pF1.5)に調整し、土壌溶液採取のための吸引は両試験とも水頭約 -800cmH<sub>2</sub>O(pF2.9)で行った。

(2) 分析方法

EC は白金電極法(HORIBA DS-8F)により測定した。値は、EC メーターの自動温度補正機能によって表示された 25℃補正值を読みとった。陰イオンの内、塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)、硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)および硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)は、イオンクロマトグラフにより測定した。陽イオンの内、カルシウムイオン(Ca<sup>2+</sup>)、マグネシウムイオン(Mg<sup>2+</sup>)、カリウムイオン(K<sup>+</sup>)およびナトリウムイオン(Na<sup>+</sup>)は原子吸光度計、アンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)はインドフェノールブルー発色法によって測定した。

(3) イオン濃度分析値からECの推定

a イオン活動度

各イオン濃度分析値から、各種イオンおよびイオンペアの濃度および活動度を計算した。これらの値は、ADAMS の繰り返し計算法(ADAMS 1971)をパーソナルコンピュータ上で、プログラム化し、これによって求めた。

プログラム内で、各イオンの活動度係数  $f_i$  は、次に示す「Debye-Huckel の式」によった。

$$-\log f_i = \frac{A z_i^2 \mu^{0.5}}{1+B a_i \mu^{0.5}} \quad (3-1)$$

ただし  $\mu$  は溶液のイオン強度、 $a_i$  は、イオン  $i$  のイオンサイズパラメーター、 $z_i$  はイオン  $i$  の荷電数、A 及び B は温度に関連した定数で、25℃で A: 0.509, B: 0.329。

繰り返し計算に組み入れたイオンペア種とその反応および生成定数は表 3-6 に示した。

炭酸イオン種は、当初、pH4.8 の酸消費量の測定値から推定した(日本工業標準 1978)。この方法による値は、次に示す推定値とおおむね一致したため、以後の試料については、大気中 CO<sub>2</sub> 分圧を 0.35mbar として炭酸の水への溶解平衡と溶液中のプロトン解離反応に関する平衡式(式 3-2~式 3-4)を繰り返し計算に組み入れて計算した。

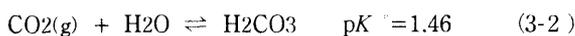


表 3-6 計算に組み入れたイオンペア生成反応と生成定数

反 応	log K
Ca <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = CaSO <sub>4</sub>	2.31
Mg <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = MgSO <sub>4</sub>	2.23
K <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = KSO <sub>4</sub>	0.96
Na <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = NaSO <sub>4</sub>	0.62
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub>	1.10
Al <sup>3+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = AlSO <sub>4</sub>	3.20
Fe <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = FeSO <sub>4</sub>	2.30
Ca <sup>2+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = CaNO <sub>3</sub>	0.28
Fe <sup>2+</sup> + Cl <sup>-</sup> = FeCl	1.48
Ca <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = CaCO <sub>3</sub>	3.20
Ca <sup>2+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = CaHCO <sub>3</sub>	1.26
Mg <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = MgCO <sub>3</sub>	3.40
Mg <sup>2+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = MgHCO <sub>3</sub>	1.16
Na <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = NaCO <sub>3</sub>	1.27
Na <sup>+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = NaHCO <sub>3</sub>	-0.25
Ca <sup>2+</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = CaHPO <sub>4</sub>	2.70
Ca <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> = CaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.08
Mg <sup>2+</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = MgHPO <sub>4</sub>	2.50
Mg <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> = MgH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.00
Al <sup>3+</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = AlHPO <sub>4</sub>	-8.1
Al <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> = AlH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-3
Ca <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> = CaOH	1.37
Fe <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O = FeOH <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	-3.0
Fe <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> O = Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2H <sup>+</sup>	-6.4
2Fe <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> O = Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2H <sup>+</sup>	-3.1
Al <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O = AlOH <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	-5.02
2Al <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> O = Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2H <sup>+</sup>	-6.27

注. これらの値は、ADAMS(1971)およびBOLT G. H., BRUGGENWERT G. M.(1980)に記載されている中から生成定数の比較的大きいものを抽出した。

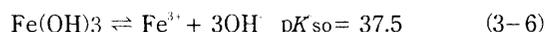
表 3-7 水溶液中のイオンの極限モル電導率(25℃)

イオン	電導率 Scm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	イオン	電導率 Scm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
H <sup>+</sup>	349.8	OH <sup>-</sup>	198.3
1/2 Ca <sup>2+</sup>	59.5	1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80.0
1/2 Mg <sup>2+</sup>	53.1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.5
K <sup>+</sup>	73.5	Cl <sup>-</sup>	76.4
Na <sup>+</sup>	50.1	1/2 HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	57.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.5	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	36.0
1/3 Al <sup>3+</sup>	63.0	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44.5
1/2 Fe <sup>2+</sup>	53.5	1/2 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	72

注. これらの値は、日本化学会編、化学便覧(1984)による

一般に、アルミニウム(Al)および鉄(Fe)イオンの土壌溶液中で濃度は低く、多くの場合溶液の EC 発現には大きな影響力を持たないが、これらの溶液中濃度は非晶質の水酸化アルミニウムおよび水酸化第2鉄の溶解反応に規定されるとみなし(BOLT and BRUGGENWERT 1980), 式

3-5 および 3-6 により溶液の pH 測定値からの推定を繰り返し計算に組み込んだ。



**b 極限モル電導率**

無機イオンの極限モル電導率は表 3-7 に示した値を用いた。イオンペアのうち荷電している種の極限モル電導率の値は明らかでなかったため、荷電に寄与しているイオンの値を用いた。

**c EC の計算**

土壌溶液の EC を各イオンの活動度と極限モル電導率の積の合計値として次の式により求めた。

$$\kappa = \sum a_i \lambda_i \quad (3-7)$$

ただし  $\kappa$  は計算された溶液の EC,  $a_i$  はイオンまたはイオンペア  $i$  の活動度, また  $\lambda_i$  はイオンまたはイオンペア  $i$  の極限モル電導率。

イオンペアについては活動度係数を計算するための「Debye-Huckel 式」に用いるパラメータが不明で、活動度が計算できなかったため、活動度の代わりに、濃度を用いた。

**3 土壌溶液 EC 推定結果の適合性および考察**

**(1) イオン濃度分析値からの EC 推定の適合性**

EC の値に対する各種陰イオンの濃度の分布を、図 3-5 に示した。

EC と陰イオン濃度合計量との関係は、おおむね直線関係にあり、EC が、これら測定された無機イオンにより規定される確率が高いことを示している。陽イオン濃度との関係は省略したが、陽イオン濃度合計量は陰イオンと同様の値で、EC との関係も同様の結果になることは言及するまでもない。

今回の検討に供したサンプルの内 2 点のデータについて、ADAMS の繰り返し計算法による各イオンの活動度と式 3-7 による EC の値の見積値を表 3-8 に示した。また、式 3-7 により計算された EC と測定された EC との関係を全データについて図 3-6 に示した。両試験とも、測定値と計算値はよく一致し、土壌溶液 EC が、無機イオンの電荷に由来し、式 3-7 が溶液中イオン組成と EC との関係をよく説明していることを示した。これらの関係を

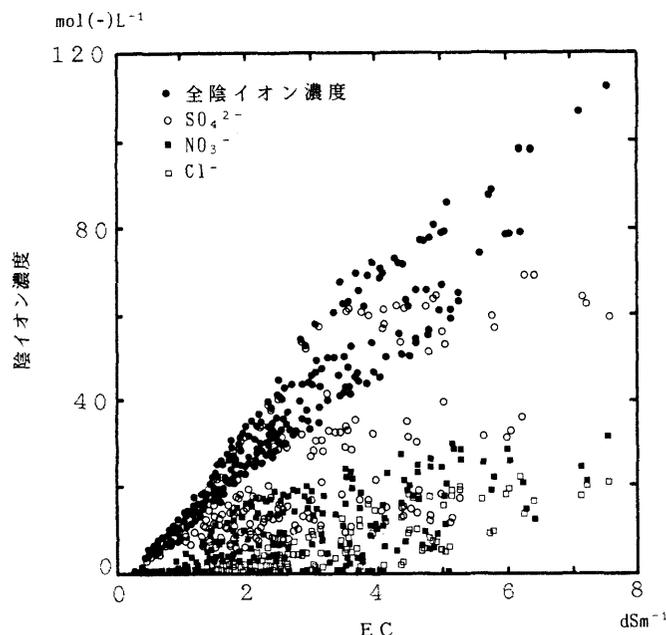


図3-5 土壌溶液 EC と陰イオン濃度との関係

溶液採取土壌の処理の内容別に比較すると、圃場試験の全サンプルおよびポット試験の過リン酸石灰施用量が少ないサンプルで、両値は  $Y=X$  の関係にあった。しかし、ポット試験の過リン酸石灰施用量が多い処理（過石 30g/pot）では測定値に対し計算値がやや低くなる傾向であった。これら試料間のイオン組成の違いは、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の高低であり、これは過リン酸石灰の副成分である石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) に由来していると考えた。

計算値と測定値との差が、溶液中の各イオン種の内特に  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が高くなるのにしたがって大きくなることを念頭に、その原因を考えると、EC 計算値を作成するための各過程での不確実な内容としては次の 4 点があげられる。すなわち、①溶液中イオン濃度が高くなるのにしたがって  $\text{SO}_4^{2-}$  の分析値が低めに測定された（分析精度の問題）、②「Debye-Huckel 式」の  $\text{SO}_4^{2-}$  に関するパラメータの誤差により、溶液のイオン強度が大きくなるのにしたがって、活動度係数が実際よりも小さく見積られた、③イオンペア、特にこれらの溶液中で比較的多量に生成する  $\text{CaSO}_4^0$  や  $\text{MgSO}_4^0$  の生成定数が実際よりも大きかった、④イオンペアの極限モル電導率見積値が小さすぎた、である。

**(2) 無機塩類溶液濃度と EC との比較**

溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  の高濃度水準での計算値のズレの現象を確認し、原因を明らかにするため、濃度既知の無機塩類溶液を作成し、その EC を測定した。

測定結果および各溶液の組成を、図 3-7 に示した。Cl, NO<sub>3</sub> および  $\text{SO}_4^{2-}$  の 3 種の陰イオンを含む No.1 およ

表 3-8 EC計算例

試料	イオン, イオンペア	分析値 mmolL <sup>-1</sup>	計算結果		各イオン, イオンペアの EC dSm <sup>-1</sup>
			濃度	活動度	
A-1	Cl <sup>-</sup>	0.663	0.663	0.580	0.044
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.86	1.86	1.62	0.116
	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	---	0.012	0.012	0
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	---	0.078	0.068	0.003
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.44	3.58	2.13	0.341
	Ca <sup>2+</sup>	2.30	1.84	1.13	0.134
	Mg <sup>2+</sup>	1.74	1.41	0.90	0.096
	K <sup>+</sup>	1.76	1.73	1.51	0.111
	Na <sup>+</sup>	0.139	0.138	0.121	0.006
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.79	1.75	1.53	0.112
	CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	---	0.460		0
	CaNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	---	0.003		0.000
	MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	---	0.326		0
	KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	---	0.029		0.002
	NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	---	0.041		0.003
測定 EC 0.950			計算値合計値 0.941		
A-2	Cl <sup>-</sup>	4.42	4.42	3.60	0.275
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	18.4	18.3	14.9	1.07
	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	---	0.012	0.012	0
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	---	0.022	0.018	0.001
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5.10	3.38	1.56	0.250
	Ca <sup>2+</sup>	6.50	5.59	2.78	0.331
	Mg <sup>2+</sup>	6.63	5.81	3.08	0.327
	K <sup>+</sup>	5.81	5.74	4.68	0.344
	Na <sup>+</sup>	0.800	0.796	0.656	0.033
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.341	0.336	0.272	0.020
	CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	---	0.827		0
	CaNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	---	0.079		0.005
	MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	---	0.817		0
	KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	---	0.066		0.000
	NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	---	0.005		0.000
測定 EC 2.83			計算値合計値 2.66		

び No.2 溶液では、測定値と計算値が良く一致した。

一方、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>塩である溶液 No.3 および No.4 の比較では、イオンペア生成定数が比較的大きい MgSO<sub>4</sub> 溶液で高濃度での推定値の低下がより大きく、一方、イオンペア生成定数の小さい Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> はその程度が小さかった。

以上から前述の計算値のズレの原因の可能性について再考する。濃度既知の溶液でも土壌溶液サンプルと同様の結果を得たことから、①の分析値の問題の可能性は小さい。一方、イオンペア生成定数の大きい MgSO<sub>4</sub> で差が大きいことは、③、④のイオンペアの生成に関わる過程で誤差が生じた可能性が大きいことを示唆している。また、「Debye-Huckel 式」によれば、溶液濃度が上昇するのに従って活動度係数は一様に低下することに

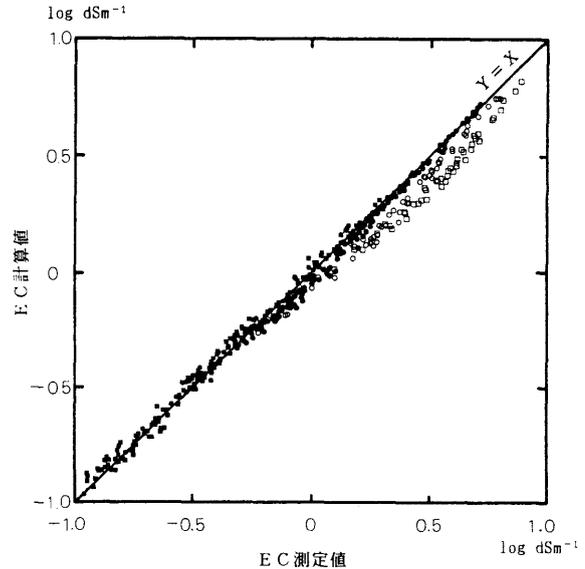


図3-6 土壌溶液 EC の測定値と計算値との関係

■; 圃場試験, ●; ポット試験(過石0.3g/pot),  
○; ポット試験(過石10g/pot), □; ポット試験(過石30g/pot)

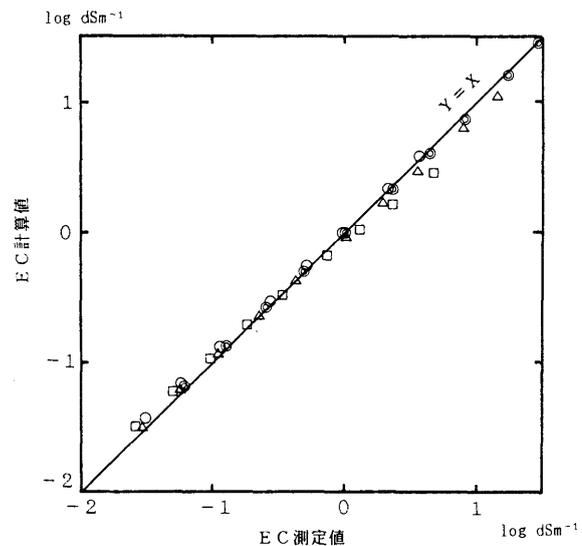


図3-7 標準溶液の EC 測定値と計算値との関係

◎; 溶液No.1(Cl<sup>-</sup>:NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>=10:10:10:1, K<sup>+</sup>:Na<sup>+</sup>=20:22)  
○; 溶液No.2(Cl<sup>-</sup>:NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>=20:10:12,  
Ca<sup>2+</sup>:Mg<sup>2+</sup>:K<sup>+</sup>:Na<sup>+</sup>=10:10:10:4)  
□; 溶液No.3(MgSO<sub>4</sub>溶液), △; 溶液No.4(NaSO<sub>4</sub>溶液)

なるが、実際の溶液では、濃度がある程度以上になると多くの電解質の活動度係数は再び増大する傾向を示すと言われ(玉虫 1985), ②の高濃度領域で Debye-Huckel の式による活動度係数の見積値が低かったことによる影響の可能性もある。

以上、実際の土壌溶液、モデル塩類溶液ともに同一の傾向を示し、本報の土壌溶液イオン組成から EC の値を見積もる方法は、若干の不確か要因は残されたものの、おおむね満足すべきものと判断された。

#### 4 溶液中陰イオン種の違いがECおよび浸透圧に及ぼす影響および考察

##### (1) EC への影響

一般に、土壌の陽イオン交換容量(CEC)は陰イオン交換容量(AEC)に比べてはるかに大きく、したがって、土壌中の水溶性塩類濃度が土壌の CEC を越えるほどに高い場合を除き、土壌溶液のイオン濃度総量は陰イオンの濃度に規定されることは第2章で論じた。

土壌溶液の EC に対する各種陰イオンの影響は、各陰イオン種の極限モル電導率と溶液の濃度(活動度)によって決定される。

このうち極限モル電導率は、表 3-7 に示したとおりで、主要な 3 種の陰イオンの値は  $1/2 \cdot \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$  の関係にあり、濃度の増減に対する影響力もこの順に大きいことになるが、その差は僅かである。

EC に対する陰イオンへの影響力のもう一方の要因である濃度の分布は、図 3-5 に示したホット試験分析値がその 1 例と判断される。本試験では、 $\text{SO}_4^{2-}$  は  $0 \sim 70 \text{mmol}(-)\text{L}^{-1}$ 、 $\text{NO}_3^-$  は  $0 \sim 30 \text{mmol}(-)\text{L}^{-1}$ 、および  $\text{Cl}^-$  は  $0 \sim 20 \text{mmol}(-)\text{L}^{-1}$  の範囲に分布した。各陰イオン種の濃度変化の誘導要因については本章第 III 節で検討することとするが、いずれにしても実際の土壌溶液中イオン組成の各陰イオンの溶液中濃度は、各種条件で、増減し、それぞれの陰イオンが優占イオンとなり得るので、自然試料の溶液中陰イオン比は特定できないことが図 3-5 から明らかである。

溶液の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は、多くの場合交換性陽イオンとして最も多量に存在する  $\text{Ca}^{2+}$  とともに石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) として沈殿する事は第2章第 V 節で論じた。したがって、特に高塩類濃度水準土壌では  $\text{NO}_3^-$  が主導的陰イオンになることになる(今井・岡島 1980a, 岡島 1981)。さらに、 $\text{SO}_4^{2-}$  は  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  等と共に溶液中で非荷電イオンペアを生成し、石膏の沈殿以前に溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  イオン濃度は減少し、EC も低下することになる。その程度を確認するため、溶液中陰イオンが全て  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、または  $\text{Cl}^-$  であるとしたモデル溶液の塩添加量の増加に伴う EC の上昇過程を、前述の方法で計算した。

実際の土壌溶液分析値には、石膏の溶解度積を上回る  $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度はあり得ないので、先に述べた ADAMS の繰り返し計算法には、石膏沈殿の過程は組み込まれていない。そこで、更に、繰り返し計算のプログラムに石膏の沈殿と相当量の  $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  の系外への離脱の過程を組み込んで計算した。石膏の溶解度積

は  $\text{p}K^{\circ}_{\text{so}} = 4.61$  とした。モデル溶液の陽イオン濃度は、圃場試験で採取したサンプルの各陽イオン濃度の平均値の比を畑地土壌の標準状態とみなし、その比率はこれと同様とし、合計量は陰イオンと同量(当量)とした。陽イオンのモル濃度比は  $\text{Ca} : \text{Mg} : \text{K} : \text{Na} : \text{NH}_4 = 16 : 8 : 4 : 1 : 2$  とした。結果は、図 3-8 に示した。

3 種のモデル溶液とも塩添加量の増加にともなって EC が上昇するとともに、活動度係数は徐々に低下し、塩添加量の増加に対する EC 上昇の傾きが徐々に小さくなる。その中で、 $\text{Cl}^-$  モデル溶液は傾きの低下の程度が最も小さく、EC はほぼ直線的に上昇する。一方、 $\text{SO}_4^{2-}$  モデル溶液は傾きの低下の程度が最も大きく、塩添加量  $100 \text{mmol}(-)\text{L}^{-1}$  で、 $\text{Cl}^-$  モデル溶液の EC は  $4 \text{dSm}^{-1}$  を越えるのに対し、 $\text{SO}_4^{2-}$  モデル溶液では約  $2 \text{dSm}^{-1}$  であった。 $\text{SO}_4^{2-}$  モデル溶液の EC の傾きの低下の程度が大きいのは前述のとおり、各種イオンペアの生成により、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等のイオンの濃度が低下しているのがその主な原因で、この結果は  $\text{SO}_4^{2-}$  が他のイオンに比べ、土壌の EC を上昇させにくいことを示唆している。

更に、今回の計算に用いた  $\text{SO}_4^{2-}$  溶液では、塩添加量  $90 \text{mmol}(-)\text{L}^{-1}$  程度で  $\text{SO}_4^{2-}$  および  $\text{Ca}^{2+}$  の活動度積が石膏の沈殿の水準に達し、それ以上の溶質濃度水準では、EC の上昇速度は更に低下する。塩添加量  $200 \text{mmol}(-)\text{L}^{-1}$  では、 $\text{Cl}^-$  溶液の EC は約  $8 \text{dSm}^{-1}$  となるのに対し、 $\text{SO}_4^{2-}$  溶液では約  $2.8 \text{dSm}^{-1}$  とさらに差が大きくなる。もちろん陽イオンの構成比が異なれば、これらの各値は異なる。実際の土壌溶液には、3 種の陰イオンが各種のバランスで含まれ、その EC は、 $\text{Cl}^-$  モデル溶液曲線と  $\text{SO}_4^{2-}$  モデル溶液曲線の間分布することになる。

なお、本検討では、石膏が沈殿する  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は前述のとおり  $90 \text{mmol}(-)\text{L}^{-1}$  で、この値は第2章第 V 節で示した  $15 \text{mmol}(-)\text{L}^{-1} (= 30 \text{mmol}(-)\text{L}^{-1})$  に比較してかなり高濃度である。この原因は、第2章第 V 節の実験は土壌溶液イオン組成がほぼ純粋な  $\text{CaSO}_4$  溶液であったのに対し、本節で扱っている土壌溶液は多種の陽イオン、陰イオンが含まれ、 $\text{Ca}^{2+}$  濃度はより低く、またイオン強度が高まるため  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  の活動度がさらに低くなるためである。

##### (2) 浸透圧への影響

一般に、土壌中塩類濃度上昇が作物生育に対し抑制的に働く直接の要因は、陽イオン類の拮抗的な作用による吸収阻害および土壌溶液の浸透圧の上昇による水分吸収阻害である(BOLT and BRUGGENWERT 1980)と言われている。したがって、土壌診断としての EC 測定の目的は、間接的に土壌溶液の浸透圧を評価することがそ

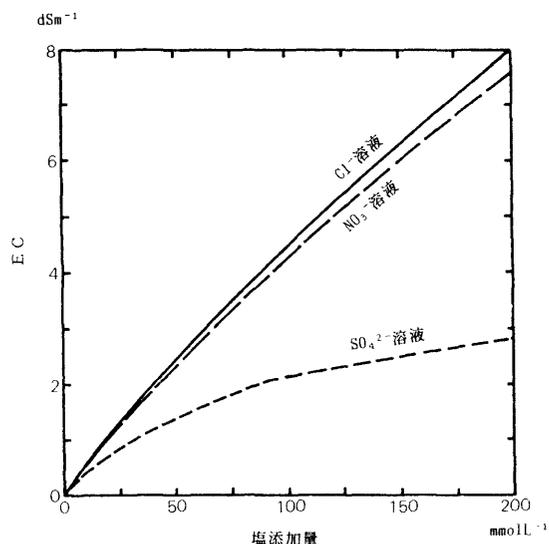


図3-8 陰イオン全量を Cl,NO<sub>3</sub>または SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>としたモデル溶液の塩添加量と EC との関係  
陽イオン濃度比は全て当量比で Ca<sup>2+</sup>:Mg<sup>2+</sup>:K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup> = 16:8:4:1:2とした。

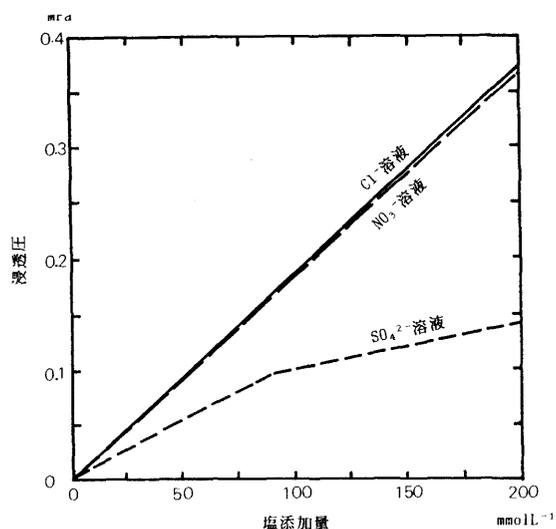


図3-9 陰イオン全量を Cl,NO<sub>3</sub>または SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>としたモデル溶液の塩添加量と浸透圧との関係  
陽イオン濃度比は全て当量比で Ca<sup>2+</sup>:Mg<sup>2+</sup>:K<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup> = 16:8:4:1:2とした。

の一つの重要な目的である。

前項で述べた SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> モデル溶液での EC の低下という現象は、溶液のイオンやイオンペア等の溶媒のモル濃度の総量の低下を内包しており、その結果、溶質のモル濃度の関数として与えられる溶液の浸透圧の上昇の抑制も期待される。

一般に溶液の浸透圧  $\Pi$  は次の式で与えられる(玉虫 1985)。

$$\Pi = -RT \ln(1-x) / v_s^0 \quad (3-8)$$

ただし  $R$  はガス定数、 $T$  は温度、 $x$  は溶質のモル分率、 $v_s^0$  は純粋な溶媒のモル体積。

式 3-8 を ADAMS の繰り返し計算に組み入れ、先に EC を計算した 3 種の陰イオン種のモデル溶液の浸透圧を計算した。計算において、 $x$ ；溶質のモル分率は ADAMS の繰り返し計算の結果得られたイオン及びイオンペア濃度の合計量のモル分率とした。結果を図 3-9 に示した。

EC と同様に、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> モデル溶液では、イオンペアの生成量が多いことが溶質濃度の合計量を低下させ、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> モデル溶液の浸透圧は、他の 2 種の溶液に比べ低い水準にあった。石膏の沈澱が開始する塩添加量 90mmol (-)L<sup>-1</sup> での浸透圧は、Cl および NO<sub>3</sub> モデル溶液で約 0.17MPa、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> モデル溶液では約 0.10MPa であった。塩添加量 200mmol (-)L<sup>-1</sup> では Cl および NO<sub>3</sub> モデル溶液で約 0.4MPa であったのに対し、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> モデル溶液では約 0.15MPa で、やはり塩添加量が高水準になるほど差が大きかった。実際の土壌溶液の浸透圧は EC の場合と同様

に Cl モデル溶液曲線と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> モデル溶液曲線の間に分布することになる。

以上、ADAMS の繰り返し計算を用いたモデル溶液の EC と浸透圧の予測から、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 溶液は他の陰イオン種に比べて、EC および浸透圧を上昇させにくく、作物に対する塩類濃度障害を発生させにくいことを示した。また、本報では、溶液中の反応に基づく検討であるのに対し、実際の土壌溶液では、第 2 章で論じたように各イオンが土壌固相と液相間での平衡的な関係下において、陰イオン種の組成の決定においても、イオン吸着に基づくこの関係が大きく影響することになる。

### (3) 土壌溶液 EC および浸透圧への陽イオン種の影響

陽イオンの極限モル電導率(日本化学会 1984)は表 3-7 に示した。Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> および K<sup>+</sup> 等の主要な陽イオン種は、溶液の EC に対し陰イオンと同程度の影響力を持っている。陽イオン種間の比較では、Ca<sup>2+</sup> および Mg<sup>2+</sup> は、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> に比べ、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と共にイオンペアを生成しやすく、溶液中イオン濃度を低下させるであろう。

一般に土壌溶液中陽イオン濃度は前述のとおり陰イオン濃度に従属的で、また陽イオン種の濃度比は、粘土の陽イオン吸着に関する選択性に規定される。したがって溶液中陽イオン濃度の決定には土壌固相との関係がより重要で、溶液中濃度の予測はこの面から検討しなければならないだろう。

## 5 摘要

土壤溶液のイオン組成と EC および浸透圧との関係について検討し、次の結果を得た。

(1) 土壤溶液の EC は次の式によって、無機イオン組成から計算でき、したがって EC はそのほとんどが無機イオンの電荷に由来することが明らかとなった。

$$\kappa = \sum a_i \lambda_i$$

ただし、 $\kappa$  は EC、 $a_i$  はイオンまたはイオンペア  $i$  の活動度、また  $\lambda_i$  はイオンまたはイオンペア  $i$  の極限モル電導率。

(2) 本式により、各種陰イオンモデル溶液の濃度と EC および浸透圧との関係を試算した結果、 $\text{SO}_4^{2-}$  は、 $\text{NO}_3^-$  や  $\text{Cl}^-$  に比べ、陽イオンとのイオンペア生成量が非常に多く、溶液の EC および浸透圧を上昇させにくいことが確認された。

### III 作物栽培と土壤溶液イオン組成

#### 1 はじめに

第2章では、各種電解質溶液(KNO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> および CaNO<sub>3</sub>)平衡下でのイオン吸着を明らかにし、溶液濃度や pH または電解質組成の変化に伴う土壤溶液イオン組成の変化を予測することを検討した。これらの処理は、実際の作物栽培場面での根圏土壤溶液への窒素およびカリウム質肥料の添加に相当し、その結果から、土壤溶液のイオン組成ならびに吸着イオン組成が予測できるものと考えられる。

根圏の土壤溶液イオン組成は、さらに作物根によるイオンの吸収に影響を受け、土壤の固相 - 液相間の平衡は新たな状態へと変化することになり、作物栽培過程での土壤溶液の状態を予測、管理するためには、さらにこのような作物根の影響を明らかにする必要がある。また実際の作物栽培では、一般に有機質肥料が施用される。有機質肥料は、施用後速やかに溶解する水溶性無機塩類ならびに無機塩類が徐々に放出される有機画分を持ち、土壤溶液イオン組成は両者の影響を受けることになる。そこで本節では土壤に化学肥料および堆肥を施用し、作物を栽培して経時的に土壤溶液のイオン組成を測定することにより、そのような施肥や作物栽培が土壤溶液組成に及ぼす影響を検討する。さらに、そのような土壤溶液組成への影響と作物生育の変化に伴う土壤溶液組成の変化の相互作用について検討する。

#### 2 方法

##### (1) 処理

腐植質黒ボク土の畑地作土を採取し、風乾後 2mm の篩で篩別した。使用土壤は本章第1節および第2章第VI節で使用したもので、主な化学性は前章の表 2-6 に示した。

土壤は篩別後、1ロット乾土相当 2.4kg の 25 ロットに分けられた。各ロットに化学肥料および堆肥を目的量混合した。つまり、全てのロットに対して、硫酸アンモニウム(硫安)を 0.0012kg、硫酸カリウム(硫加)を 0.0015kg および苦土炭カルを 0.018kg を混合した。さらに過磷酸石灰(過石)を 0, 1, 3, 10 または 30g ならびに堆肥を 0, 8, 24, 50 または 110g を全ての組み合わせで各ロットの土

壤に混合した。堆肥は稲わらおよび牛糞を原料にしたもので、風乾後、粉碎して使用した。各ロットの土壤を 1/5000a ワグネルポットに充填し、土壤溶液採取のためのポーラスカップを埋設した。

使用した堆肥の無機元素測定値を表 3-9 に示した。

表 3-9 堆肥の分析値

a 水浸出

pH	EC	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
	dSm <sup>-1</sup>	molkg <sup>-1</sup>						
7.68	0.81	0.25	0.19	0.010	0.009	0.013	0.66	0.059

注.乾物 2g+水 200mL で 1 時間振とう

b 全量分析結果

水分	N	P	K	Ca	Mg	Na
kgkg <sup>-1</sup>	molkg <sup>-1</sup>					
0.072	1.56	0.32	0.95	0.55	0.26	0.024

注.Nは硫酸分解,他は硝酸-過塩素酸分解

##### (2) 栽培および調査

各ポットに二条大麦(あまぎ二条)を 5 粒ずつ播種し、適期に収穫した。播種は 11 月 25 日、収穫は 6 月 5 日に行った。試験期間を通して、ポットは側窓が解放された無加温ガラス室に置かれた。

生育期間中は重量法によって含水率を最大容量量の 60%に維持した。生育期間中に土壤溶液を 13 回採取し、pH, EC, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> および Na<sup>+</sup>を測定した。pH は複合ガラス電極で、EC は白金電極で、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>を除く陰イオン類はイオンクロマトグラフィーで、また陽イオン類は原子吸光光度計で測定した。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>は pH4.5 のアルカリ度から換算した。

収穫された二条大麦は、風乾後穂およびわら部に分けられ、それぞれの風乾重を測定した。

### 3 結果

過石無施用系列で堆肥を 50g 施用したポットの土壤溶液 pH および陰イオン濃度の推移を図 3-10 に示した。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は施用直後(11 月 28 日)には 7mM 程度であったものが急速に上昇し、施用後 44 日(1月8日)には最高水準の 24mM に達した。その後急速に下降し、施用後 71 日(2月4日)には 3mM 程度に、さらに施用後 82 日にはおおよそ 0mM となり、収穫までこの水準が維持された。

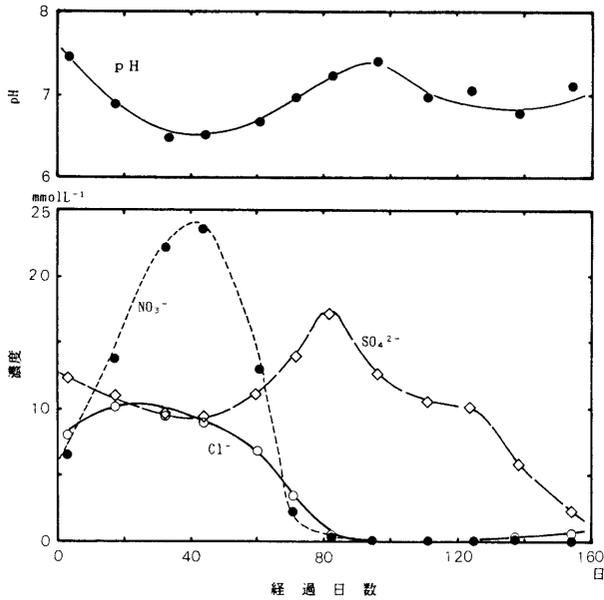


図3-10 土壌溶液のpHならびに陰イオン濃度の推移  
過石無施用, 堆肥50g・pot施用処理

Cl濃度は施用後僅かに上昇したものの施用直後から60日(1月24日)まで8~10mM水準が維持され、60日以後低下し、施用後82日(2月15日)にはおおよそ0mMとなり、収穫までこの水準が維持された。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は、施用直後には12mM程度であったものが徐々に低下し、施用後33日(12月28日)から44日(1月8日)には9mM程度まで低下した。その後は徐々に上昇し、施用後82日には17mMの最高水準に達し、その後は徐々に低下し、収穫時には2mM程度となった。

pHは施用直後には7.5程度であったものが徐々に低下し、施用後33日(12月28日)には6.5まで低下し、その後は徐々に上昇し、施用後96日(3月1日)には7.3程度に達し、その後は僅かに低下する傾向であった。

土壌溶液中のリン酸イオン(HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)は、過石多量施用処理で施肥直後に僅かに測定されたものの、栽培後半ならびに他の処理では全く検出されず、少なくとも土壌溶液のイオン組成に及ぼす電気的な影響は極めて小さいものとみなし、本節では検討しなかった。

過石無施用系列、過石3g施用系列および過石10g施用系列の陰イオン濃度の推移を図3-11~図3-13に示した。これらの図は、電荷量(mmol(-)L<sup>-1</sup>)で表し、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub>+Clの順に加算して表示した。各処理のNO<sub>3</sub>、ClおよびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の推移の傾向は図3-10に示した過石無施用系列の堆肥50g施用処理とおおよそ同様であった。つまり、NO<sub>3</sub>は施用後急速に上昇し施用後44日にピークに達した後は急速に低下し、生育後半は0mM水準を維持した。Clは施用後から一定水準を一定期間維持した後、おおよそNO<sub>3</sub>と同時に低下し、やはり生育後半は

0mM水準を維持した。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はNO<sub>3</sub>と逆の変化を示し、つまり施用後徐々に低下した後徐々に上昇し、NO<sub>3</sub>およびClが0mMに達した時期がピークで、その後は徐々に低下した。

図3-11~図3-13に示したように、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub>およびCl濃度の合計値の経時的な変化は、いずれの処理でもおおよそ同様の傾向を示した。つまり、施用後はNO<sub>3</sub>上昇の影響で上昇し、NO<sub>3</sub>およびClの低下とともに低下を始め、NO<sub>3</sub>およびClが消失した後はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の低下に伴って収穫時まで緩やかに低下した。また陰イオン合計値のピークはいずれの処理でもNO<sub>3</sub>のピークと一致し、施用後40日(1月4日)頃であった。

一方、NO<sub>3</sub>が消失する時期は過石施用量3gおよび10g系列では堆肥施用量の違いにかかわらず施用後80日(2月23日)頃で一致していたが、過石無施用系列

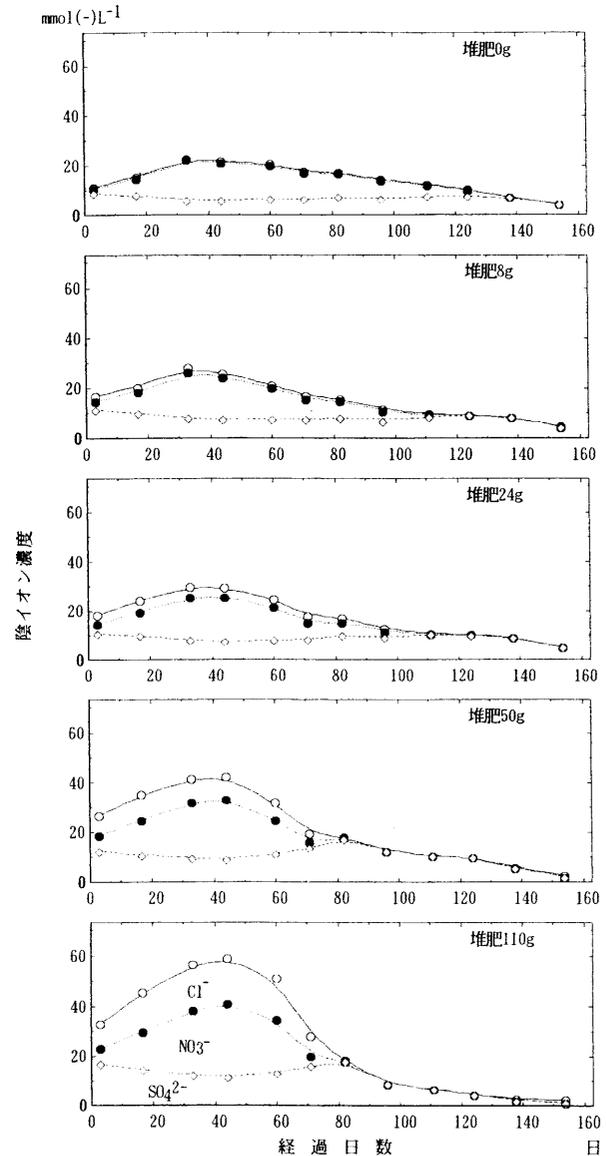


図3-11 過石無施用系列の陰イオン濃度の推移

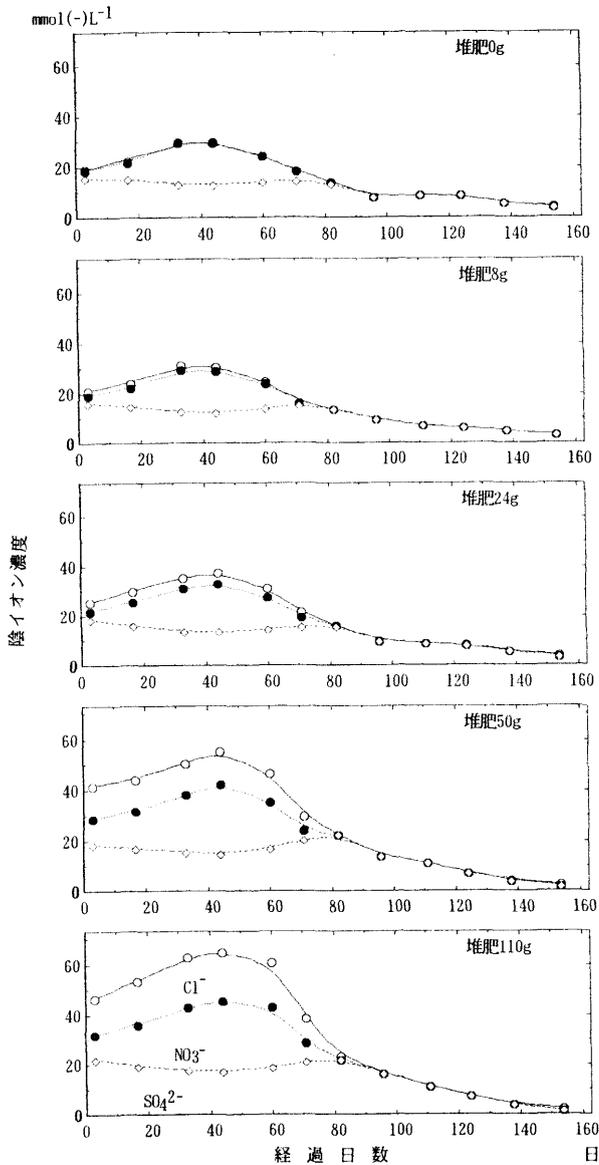


図3-12 過石 3g/pot 施用系列の陰イオン濃度の推移

では堆肥施用量の違いによって異なっていた。堆肥 0g 施用では収穫直前の施用後 140 日(4 月 14 日), 堆肥 8g 施用では 120 日(3 月 25 日), 堆肥 24g 施用では 110 日(3 月 17 日)また堆肥 50g および 110g 施用では過石 3g 以上の施用系列と同様に 80 日(2 月 23 日)頃であった。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>のピークの値は堆肥 0g では 12~18mM, 堆肥 8g では 16~19mM, 堆肥 24g では 18~21mM, 堆肥 50g では 22~27mM, 堆肥 110g では 29~31mM と堆肥施用量に応じて高くなる傾向があり, 堆肥施用量が同じ処理では過石施用量が多いほど僅かに高くなる傾向も見られた。

Cl<sup>-</sup>濃度は施用直後から 60 日までには一定水準が維持され, その値は, 堆肥 0g では 0.3~0.6mM, 堆肥 8g では 1.6~1.9mM, 堆肥 24g では 3.9~5.3mM, 堆肥 50g では 9~13mM, また堆肥 110g では 18~21mM 程度で, やはり堆肥施用量が多いほど高かった。さらに堆肥施用量が

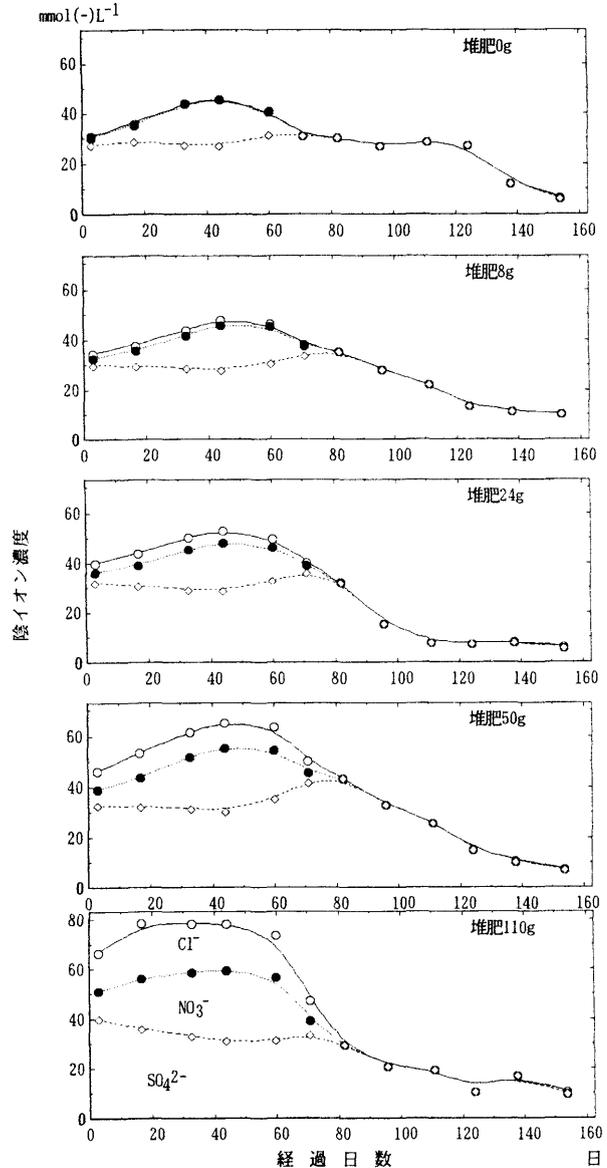


図3-13 過石 10g/pot 施用系列の陰イオン濃度の推移

同じ場合には過石施用量が多いほど僅かに高くなる傾向があった。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度を, 過石無施用系列の施用後 44 日の値と比較すると, 堆肥 0g では 3.1mM, 堆肥 8g では 3.8mM, 堆肥 24g で 3.9mM, 堆肥 50g で 4.7mM, 堆肥 110g で 5.9mM と堆肥施用量に応じて高くなり, また過石 3g 施用系列の堆肥 0g は 6.6mM, 過石 10g 系列の堆肥 0g は 13.6mM と過石施用量の影響をより大きく受けた。

各処理の過石および堆肥施用量と, わらおよび穂の風乾物重の関係を図 3-14 に示した。一般的傾向として, 穂重, わら重ともに過磷酸石灰または堆肥施用量の増加にともなって高くなった。過石無施用系列の堆肥 0g の穂重は 12gpot<sup>-1</sup>であったものが堆肥 30g では 32gpot<sup>-1</sup>に達した。その増加は堆肥施用量に対しておおよそ直線的な傾向があった。過石施用量が最も多い 30gpot<sup>-1</sup> 系列

の堆肥  $0\text{gpot}^{-1}$  で穂重は  $18\text{gpot}^{-1}$  であったものが堆肥  $30\text{gpot}^{-1}$  では穂重  $35\text{gpot}^{-1}$  に達し、その増加はやはり堆肥施用量に対して直線的であった。過石施用量の違いによる穂重の差は堆肥施用量が  $24\text{gpot}^{-1}$  で最も大きく、この場合過石施用量  $0\text{gpot}^{-1}$  と  $30\text{gpot}^{-1}$  系列での穂重の差は  $12\text{gpot}^{-1}$  あった。これに対し、堆肥  $0\text{gpot}^{-1}$  施用での穂重の差は  $5\text{gpot}^{-1}$ 、また堆肥施用量  $110\text{gpot}^{-1}$  でも穂重の差は  $3\text{gpot}^{-1}$  と、堆肥施用量低水準または高水準で差が小さくなった。

わら重の、過石および堆肥施用量に対する一般的な傾向も、上述の穂重と全く同様であった。

#### 4 考察

土壌溶液陰イオン濃度と過石および堆肥施用量との関係の概要は、図 3-11~図 3-13 に基づいて結果の中で述べた。つまり、 $\text{NO}_3$  および  $\text{Cl}$  濃度は堆肥施用量が多いほど、また  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は過石施用量が多いほど高くなる傾向であった。この傾向を詳細に検討するため、堆肥施用量と各陰イオン種濃度との関係を、陰イオン濃度合計値が最も高くなる施用後 44 日の測定値について図 3-15 に示した。また同様に堆肥施用量と陽イオン種濃度との関係を図 3-16 に示した。

陰イオン種の中で、 $\text{Cl}$  は全データが原点を通る直線上に分布し、給源が堆肥に限定されていることを強く示している。 $\text{NO}_3$  は Y 切片が  $15\sim 18\text{mM}$  の直線上に分布し、硫酸以外には堆肥が唯一の給源でその影響が大きいことを示している。傾きは  $\text{Cl}$  でより大きく、堆肥の水溶性成分は  $\text{Cl}$  が  $0.25\text{molkg}^{-1}$ 、 $\text{NO}_3$  が  $0.19\text{molkg}^{-1}$  で  $\text{Cl}$  がより高く、土壌溶液中で増加した  $\text{NO}_3$  および  $\text{Cl}$  の給源が堆肥中の水溶性画分であることを示している。

一方、 $\text{SO}_4^{2-}$  はそれぞれの過石施肥系列の中では僅かに堆肥施用量の増加に対して増加する傾向があり、堆肥も給源の一つになっているものの、増加の程度は小さく過石施用量違いの影響が遥かに大きかった。過石の一般的な組成は  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CaSO}_4$  で、多量の硫酸カルシウムを含んでおり、これが  $\text{SO}_4^{2-}$  の大きな給源になっているものと考えた。結果に述べたとおり土壌溶液中の  $\text{H}_2\text{PO}_4$  濃度は極めて低水準で、検討できず、結果的に本試験の中では、過石施用は  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の上昇という効果が顕著であった。

$\text{K}$  濃度は Y 切片が  $2\text{mM}$  程度の直線状に配置し、土壌中の賦存交換態画分および硫酸以外には堆肥が唯一の給源であり、その影響が極めて大きいことを示して

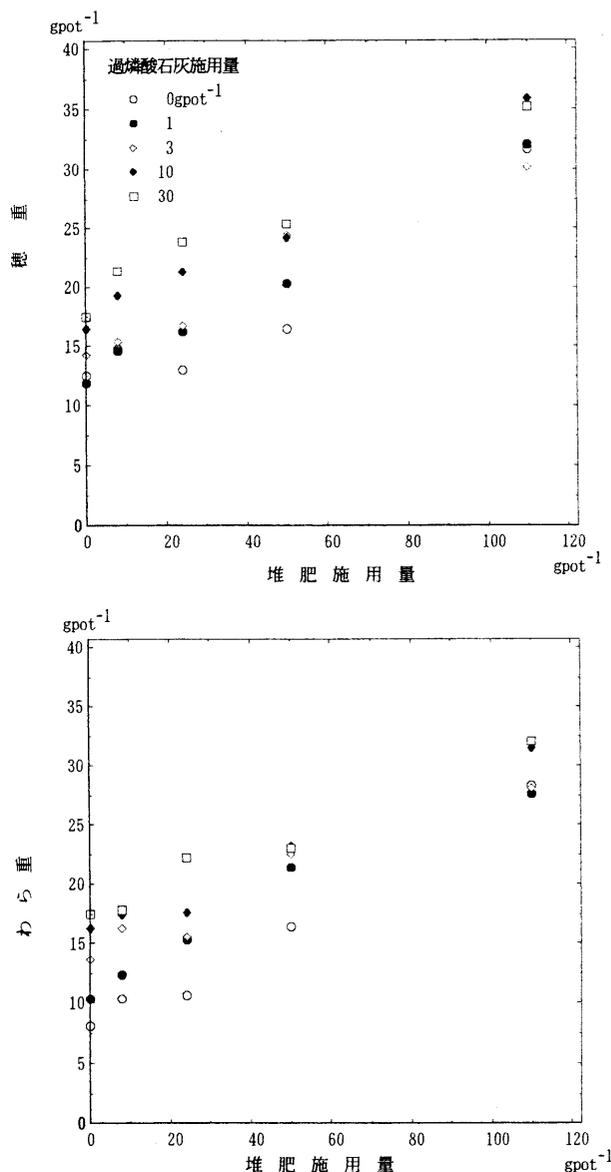


図3-14 過磷酸石灰および堆肥施用量と穂重またはわら重との関係

いる。堆肥の水溶性画分は  $0.66\text{molkg}^{-1}$  と測定元素中最も高く、さらに全量は  $0.95\text{molkg}^{-1}$  で水溶性画分が大きく土壌溶液濃度に大きく影響していることを裏付けている。 $\text{Na}$  も過石施用量が低水準の系列では、おおよそ原点を通る直線上に分布したものの、過石施用量の上昇によって直線は平行的に上昇し、堆肥が主な給源でその影響が大きいものの過石からも僅かに供給されているか、または過石施用による  $\text{SO}_4^{2-}$  の上昇によって交換性画分から放出されているものと考えられる。

$\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{Mg}^{2+}$  は各過石施用系列の中では堆肥施用量に対して一定の Y 切片を持つ直線的な関係にあったものの、それぞれの直線は過石施用量に応じて平行的に上昇した。堆肥中の  $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{Mg}^{2+}$  の水溶性画分含有率は僅かであり、堆肥からの供給は僅かと考えられる。

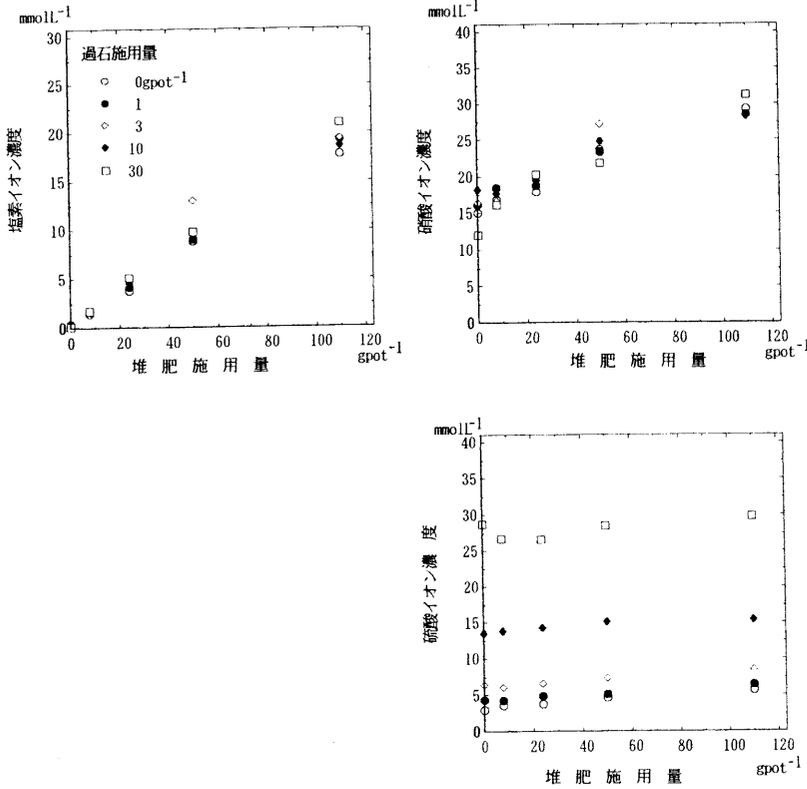


図3-15 堆肥施用量と土壤溶液中陰イオン濃度との関係

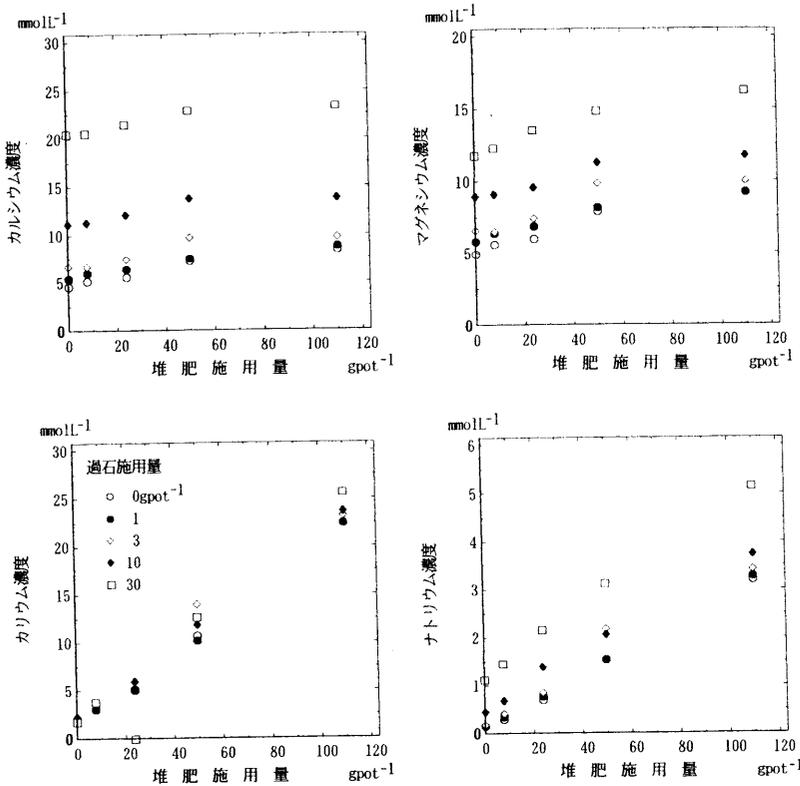


図3-16 堆肥施用量と土壤溶液中陽イオン濃度との関係

一方、過石は先に示した組成から判断できるとおり  $\text{Ca}^{2+}$  を多量に含み、 $\text{Ca}^{2+}$  の重要な給源になっていると考えられ、土壤溶液の  $\text{Ca}^{2+}$  中濃度の上昇には  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の上

昇による交換態からの  $\text{Ca}^{2+}$  放出の他に量的な増加の影響もあるものと考えられる。 $\text{Mg}^{2+}$  は僅かな堆肥中水溶性画分の他には給源が見あたらず、堆肥施用または過石施用による土壤溶液中濃度の上昇は、もっぱら  $\text{NO}_3^-$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の上昇による交換性画分からの放出と考えられる。

K 濃度は  $\text{Ca}^{2+}$  または  $\text{Mg}^{2+}$  の傾向に反し、過石施用の影響をほとんど受けず、この原因はおそらく、過石施用によって  $\text{Ca}^{2+}$  が供給され、 $\text{SO}_4^{2-}$  の供給による液相陰イオン濃度増加に相当する陽イオンの増加は全量が  $\text{Ca}^{2+}$  によってまかなわれているためと考えられる。

これらのことを総括すると、Cl は堆肥が唯一の給源になっており、 $\text{NO}_3^-$ 、K および Na は堆肥が重要な給源になっている。一方、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{Mg}^{2+}$  はほとんど堆肥からは供給されない。また、過石は  $\text{SO}_4^{2-}$  および  $\text{Ca}^{2+}$  の重要な給源となっていることが明らかとなった。

肥料および堆肥施用直後の土壤溶液  $\text{NO}_3^-$  の給源は、土壤中の賦存交換態  $\text{NO}_3^-$  および堆肥中水溶性  $\text{NO}_3^-$  である。その後、急速に硫酸由来および堆肥中の水溶性アンモニウム画分の硝酸化成によって供給される。さらにゆっくりと堆肥および土壤中易分解性有機態窒素の無機化および硝酸化成によって供給されることになる。各処理での施用直後から 44 日までの急速な増加は、硝酸化成による供給を示しているものと考えられる。一方、この期間の作物体の生長量は少なく、吸収量は低水準で、これが土壤溶液中の  $\text{NO}_3^-$  濃度を低下させる影響は極めて小さく、アンモニウムイオンの硝酸化成による増加が優先しているものと考えられる。施肥後 44 日以降の急速な低下は、この頃に硝化が終了した一方で、作物体による吸収が急速に増加していることを示している。

Cl は、上述のとおり給源のほとんど全量が堆肥中水溶性画分なので、その濃度は施用後直ちに一定水準に上昇し、その後しばらくは変化しない。濃度の低下が始まる

時期は施肥後 60 日で、NO<sub>3</sub>よりも僅かに遅い。また濃度が 0mM になる時期も過石 3g および 10g 系列では 90 日頃で、これも NO<sub>3</sub>よりも 10 日程度遅いようである。したがって作物による Cl 吸収は NO<sub>3</sub>よりも僅かに後方にシフトしており、Cl に比べて NO<sub>3</sub>がやや選択的に優先して吸収されているものと考えられる。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は NO<sub>3</sub>が上昇するのに従って低下し、NO<sub>3</sub>および Cl の低下に従って上昇している。この現象は第2章第IV節で検討したように、NO<sub>3</sub>濃度の上昇という溶液中イオン強度の上昇によって SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量が増加し、イオン強度の降下によって吸着量が低下したのと考えられる。第2章第4節で SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と硝酸イオンの吸着の相互作用において SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の存在が土壤溶液イオン強度に対してレギュレーターとして機能することを予測した。このメカニズムが実際の作物栽培過程での根圏土壌内の硝酸化成分および吸収の過程で機能していることが確認された。

NO<sub>3</sub>および Cl が土壤溶液内から消失するまでは、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は低下せず、ほとんど吸収されていないようである。しかし NO<sub>3</sub>および Cl が消失した後は SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は徐々に低下し、同時に pH が低下していないことを考え併せると、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が陽イオンと等量で吸収されているものと考えられる。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はこのように、NO<sub>3</sub>および Cl が飢餓状態になると代替的に吸収されるものと考えられる。また、このように、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は作物根による吸収の優先順位が相対的に低く、したがって SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は生育後期の土壤溶液中の最も重要な陰イオン種となり、この時期の陽イオン吸収に大きく寄与しているものと考えられる。生育後期まで土壤溶液イオン強度を一定水準に維持するこのような機

能は、イオン強度のレギュレーターとしての作用とも解釈できる。

Cl、NO<sub>3</sub>および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の施肥後 60 日間の積算値を経過日数で除して平均値を求めた。それらの値と穂重との関係を図 3-17 に示した。また、第3章第II節で開発したプログラムによって計算した土壤溶液の浸透圧の平均と穂重との関係を図 3-18 に示した。Cl、NO<sub>3</sub>および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>平均値と穂重との関係はそれぞれに右上がりの分布を示したもののばらつきが大きかった。NO<sub>3</sub>濃度の平均値の最高値は 20mM 程度で、これは本章第I節で示した野菜類の適正範囲にあり、二条大麦でも本試験の範囲内では最高収量が得られている。浸透圧と穂重との関係はやはり右上がりの分布を示した。この分布状況は、図 3-17 に示した NO<sub>3</sub>を含め単一陰イオン種濃度平均値または図 3-14 に示した堆肥施用量との関係よりばらつきが少なく、収量の決定には NO<sub>3</sub>のみでなく他の陰イオン種濃度も影響していることが示された。本章第I節では NO<sub>3</sub>水準が最適値未満の領域で、NO<sub>3</sub>濃度が作物生育の制限因子になっていると考察したが、本結果からは、NO<sub>3</sub>以外の陰イオン種の存在も生育にポジティブに作用していると期待される。このような本節と第I節との違いは、作物の種類と生育ステージならびに NO<sub>3</sub>と他の陰イオンとのバランスの違いによって生じたものと推察される。つまり、第I節では野菜類が栽培され、栽培終了時まで土壤溶液中 NO<sub>3</sub>濃度は一定水準に維持され栽培終了時まで NO<sub>3</sub>吸収が継続し、NO<sub>3</sub>吸収速度がこれに影響され、カウンターイオンの吸収も NO<sub>3</sub>濃度に影響されると考えられる。これに対し、本節では麦が栽培さ

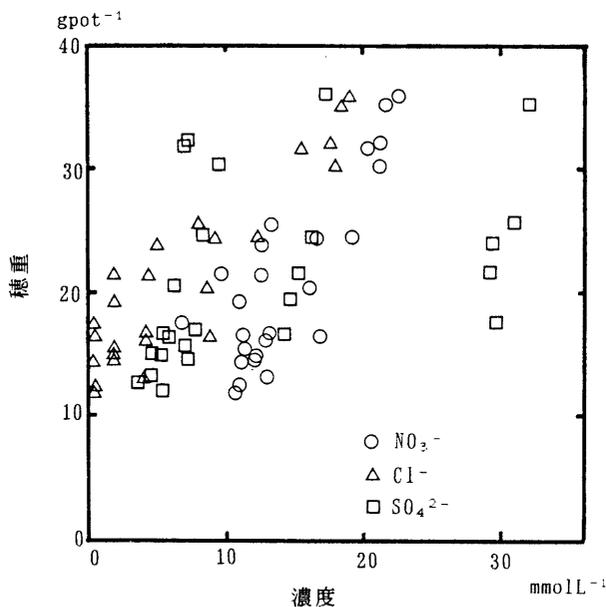


図3-17 各陰イオン平均濃度と二条大麦穂重との関係  
陰イオン濃度は播種後60日間の平均値

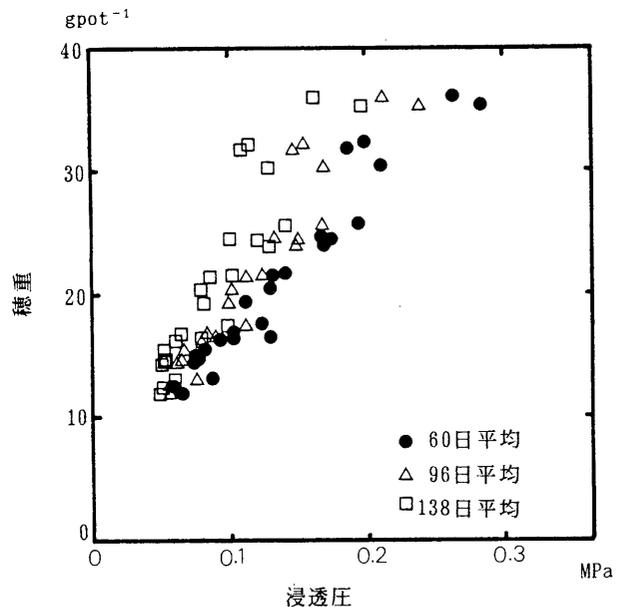


図3-18 平均浸透圧と穂重との関係

れ、生育後期には土壤溶液中の  $\text{NO}_3^-$  はおよそ消失し、 $\text{SO}_4^{2-}$  が唯一の陰イオン種となった。麦の生育後期には多くの窒素吸収を必要とせず、少なくとも土壤溶液中の陽イオン濃度を高くするという点で、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が陽イオン吸収に大きく影響し、これが穂重に影響したものと考えられる。

作物体内での陽イオン類の転流に伴う陰イオンは  $\text{Cl}^-$  が中心で溶液中に  $\text{NO}_3^-$  が多い場合には代替的に  $\text{NO}_3^-$  も増加するとされている(茅野・篠崎 1989, 古谷ら 1975)。これまでに、水耕での陰イオンの吸収に関する研究は少ないが、このことは、土壤溶液から  $\text{NO}_3^-$  および  $\text{Cl}^-$  が優先的に吸収されることを裏付けている。

先に、過石に含まれる石膏によって土壤溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  および  $\text{Ca}^{2+}$  濃度が上昇することを示した。 $\text{SO}_4^{2-}$  活動度と  $\text{Ca}^{2+}$  活動度を図 3-19 に示した。過石施用量が最も高い  $30\text{gpot}^{-1}$  系列では施用後 96 日(3 月 1 日)まではそれらの活動度積は石膏の溶解度積に達し、 $\text{SO}_4^{2-}$  活動度と  $\text{Ca}^{2+}$  活動度は石膏の溶解度積線上を上昇、下降しており、土壤溶液中濃度がこれによって規定されていることを示した。施用後 96 日以降は  $\text{SO}_4^{2-}$  活動度、 $\text{Ca}^{2+}$  活動度ともに低下し、石膏溶解度線に対して垂直方向に移動した。過石  $0\text{g} \sim 10\text{gpot}^{-1}$  施用系列でも  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が  $\text{NO}_3^-$  および  $\text{Cl}^-$  に変わって減少を始める施用後 82 日までは  $\text{SO}_4^{2-}$  活動度の増加減少と  $\text{Ca}^{2+}$  の減少増加が同時に生じているため、各系列毎に一定の活動度積を維持するように変化した。過石  $30\text{gpot}^{-1}$  系列では先述のとおり石膏が飽和しており、当然、 $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{Ca}^{2+}$  の活動度積は一定に保たれるが、過石  $10\text{g}$  施用以下の系列では、 $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{Ca}^{2+}$  の活動度積を一定に保つ単純な要因は見あたらない。この現象は、定性的には次のように説明できる。つまり、施用後  $\text{SO}_4^{2-}$  が低下する過程では  $\text{NO}_3^-$  の増加によって陰イオン濃度合計値は上昇し、カウンターイオンとして  $\text{Ca}^{2+}$  濃度は増加する。この場合、 $\text{Ca}^{2+}$  濃度の上昇によってイオンペア  $\text{CaSO}_4^0$  の生成量が増加して、 $\text{SO}_4^{2-}$  活動度はさらに低下することになる。逆に  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度上昇過程では陰イオン濃度合計値は低下して、 $\text{Ca}^{2+}$  濃度は低下することになる。 $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{Ca}^{2+}$  の活動度積が一定に維持される現象はイオンペア  $\text{CaSO}_4^0$  の生成の影響が大きいものとも考えられる。この場合、 $\text{NO}_3^-$  濃度の増加による  $\text{Ca}^{2+}$  の固相からの放出は pH を低下させることによって、逆に  $\text{NO}_3^-$  濃度の低下による  $\text{Ca}^{2+}$  の固相への吸着は pH を上昇させることによってまかなわれ、pH 測定結果もこれを裏付けている。

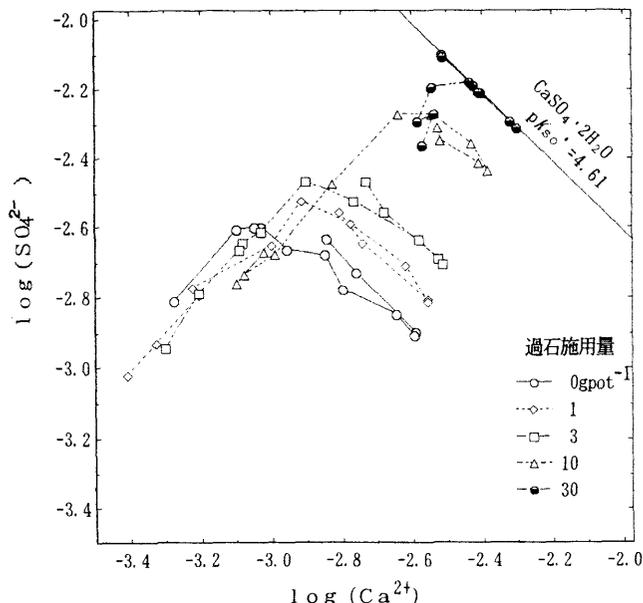


図3-19  $\text{Ca}^{2+}$  -  $\text{SO}_4^{2-}$  活動度積の推移

## 5 摘要

1/5000a ワグネルポットに堆肥および過磷酸石灰を多水準で混入した土壤を充填し、二条大麦を栽培し、土壤溶液のイオン組成の変化を測定し、次の結果を得た。

(1) 土壤溶液の  $\text{Cl}^-$  濃度は堆肥施用量に、 $\text{NO}_3^-$  濃度は土壤賦存および堆肥施用量に、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は過磷酸石灰施用量に、 $\text{Ca}^{2+}$  は土壤賦存および過磷酸石灰施用量に、 $\text{Mg}^{2+}$  濃度は土壤賦存、過磷酸石灰および堆肥施用量に、 $\text{K}^+$  濃度は堆肥施用量に、また  $\text{Na}^+$  濃度は堆肥および過磷酸石灰施用量の影響を受けていることが明らかとなった。

(2) 作物根による土壤溶液からの陰イオン吸収には、 $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$  の優占順位があり、 $\text{NO}_3^-$  および  $\text{Cl}^-$  の吸収が進むのにしたがって、 $\text{SO}_4^{2-}$  が固相から放出され、土壤溶液イオン強度の低下を抑える機能を持っていることが明らかとなった。

## 第4章 黒ボク土露地畑での陰イオンの 周年的垂直移動

### 1 はじめに

ローマクラブ・レポートに端を発すると言われる地球規模での環境問題に対する人々の関心は、近年、特に先進国で急速に高まった。さらに国際分業化への圧力の中でわが国では、農業に対し、産業としての存在意義が問われはじめています。これに対し、農耕地の生産的な機能の他に環境保全的な側面での評価が試みられようとしている。その中で、農耕地は、周辺に一体となって存在する水辺や草地、林地等とともに二次生態系として解釈され、一定の人為的管理下において環境保全機能や動植物相を維持しているものと捉えられている。その具体的な内容として、水田における水資源涵養、水質浄化機能、緑地として景観の形成、動植物の多様性の確保などがあげられている。

一方で、農耕地は、水田でのメタンや畑地での亜酸化窒素などの温暖化ガスの発生や畑地での余剰窒素の地下水への流出などの点で、環境を汚染する側面も持ち合わせているとも捉えられている。これら環境への負荷機能の現状はいまだ明らかにはされておらず、その質と量に関わる要因解析が各場面で途についたところである(日高・伊藤 1987, 小川 1979, 尾崎 1993, 1994, 朴ら 1995)。

これらの問題のうち、露地畑での硝酸流出の問題に対して、土壤の「環境容量」という概念が導入され、検討が進められつつある。上沢(1993)は「環境容量」を「農地の生産力を維持しつつ、外部から負荷された物質を消化し、系外の環境に悪影響を及ぼさない限界容量を量的に捉えたもの」としている。近年、各方面で、その値を具体的に明らかにしようと試みられているが、その定義自体も確定しているとは言いがたい。愛知、埼玉県などで集約野菜畑や樹園地周辺の井戸の硝酸態窒素濃度の平均が $10\text{mgL}^{-1}$ を上回り(日高・伊藤 1987, 尾崎 1993, 朴ら 1995), また本県では第1章第1節に示したように土壤保全調査事業による管理実態の調査結果によれば、露地栽培の野菜では施肥基準(栃木県 1992a)を上回る施肥が行われていることが報告されている。畑地から地下水や河川への肥料成分の流出、ならびにその過程に関する調査は現在各方面で実施され、その実態が明らかになれつつある。

農業に向けられた国際分業化への圧力に対するもう一つの対応として、農業生産全般でのコストの低減が求められている。このなかで、施肥に対してもその方法や量などの面で、より高度な合理性が求められている。施肥および土壌管理の面で環境への負荷の低減と施肥に関する低コスト化を同時に実現するためには、作物に対して合理的に養分供給を行う必要があり、窒素を中心とした各種物質の上層中でのフローとストックの実態を明らかにした上で、新たな施肥や土壌管理に求められる。そのためには、窒素の無機化 - 有機化、脱窒、土壌固有の吸着特性および吸着に対する共存イオンの影響ならびに各種養分の作物による吸収速度を明らかにし、これらの現象を包含する系をモデル化したシミュレーションモデルの利用が有効である(藤縄 1984)。作物に対する窒素の供給ハターンの予測という点に絞ってみれば、水田では、作土からの窒素の無機化予測を中心としたシステムが実用段階に達していると考えられるが(杉原ら 1986)、畑地では、窒素の無機化にあわせて無機態窒素ならびにその他の養分の上層内での垂直移動の予測が極めて重要となる(斉藤 1990)。

土層内での水分移動(乙間・久保井 1984)や養分の移動に関する実験は多数実施され、調査結果に対する解析がなされている。それら実験の多くは室内で作成された小規模な土壌カラム(飯塚 1981, 今井 1989, 井上・三輪 1980, ISHIGURO 1992, KATOU and AKIYAMA 1990, KATOU et al. 1994, 加藤 1995, 小財・加藤 1993, 佐久間ら 1975, 1978)や単純化された条件の圃場(西尾・藤本 1992)で土層中の養分移動が短期間測定され、測定結果が水分移動式と吸着・分散・拡散項を含む溶質移動式を連立して解いたシミュレーション結果と比較され、良好な一致が得られている。またライシメータでの養分流出量が浸透水流出量と関連づけて説明されている(小川 1979)。これらのことから、土壌内での水分および溶質の移動の基本的なメカニズムは整理されつつあるものと考えられる。

しかし、慣行的な栽培が行われている圃場での各種養分の上層内での垂直移動が周年的に測定され、それが、水分移動、土壌固層との相互作用、共存イオンとの相互作用、作物による吸収および流亡などの要因を考慮して検討された事例は見あたらない。そこで、本県に多く分布する黒ボク土露地畑における養分の周年的垂直移動を明らかにし、畑地土壌中での養分動態のシミュレーションモデルの開発に資するため、小規模な圃場で試験を実施した。

本試験では、硝酸イオンの垂直移動に対する窒素施

用量の違いと共存陰イオン種の違いの影響を把握するため、窒素肥料として硫酸アンモニウムおよび塩化アンモニウムを用い窒素施肥量をそれぞれ 2 水準に設定した。試験はおおよそ 3 年間継続した。

## 2 方法

### (1) 圃場

調査圃場の断面形態を図 4-1 に示した。土壌統は「礫質普通黒ボク土, 多腐植質」である。表層から約 73cm まで腐植層が分布し、それ以下は 100cm まで今市軽石層が分布する。腐植層のうち、55cm から 73cm まで七本桜軽石が混入する。作土は 19cm 程度で、それ以下 36cm 程度まで耕盤層である。土壌の主な性質を表 4-1 に示した。腐植層の全炭素含量は  $9.3 \times 10^{-3} \text{kgkg}^{-1}$  で、また作土の可給態リン酸含量は  $10 \text{cgP2O5kg}^{-1}$  であった。

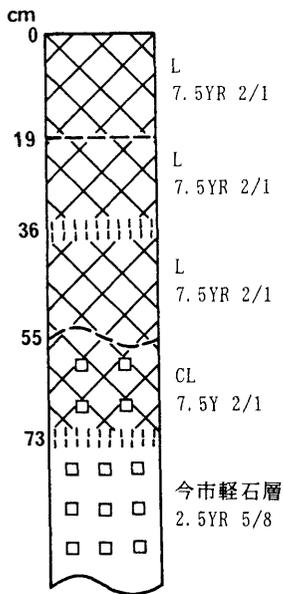


図4-1 調査圃場の断面形態

各処理区の大きさは  $1.8 \times 1.8 \text{m}$  で、幅 30cm の木枠で仕切り、木枠は地表面から 20cm まで埋めた。また各土壌中養分の水平方向の移動の影響を軽減するため処理区間に 1m の緩衝域を設けた。

### (2) 処理内容

各処理区の内容を表 4-2 に示した。無肥料区を対照として、硫酸系肥料および塩化物系肥料を使用し、それぞれ基準量施肥と基準量の 2.5 倍量施肥区の計 5 区を設置した。

試験圃場は 1988 年 8 月に

設置し、各処理区に苦土炭カルを  $4320 \text{kgha}^{-1}$  施用した。それ以後 1991 年 6 月の試験終了時まで pH や可給態リン酸および交換性陽イオン類などの補正のための施肥は行わなかった。作付は 8 月下旬から 10 月上旬までレタス、11 月上旬から 6 月上旬まで二条大麦の体系で、3 年間繰り返した。

### (3) 試験方法

#### ① 土壌溶液

各処理区に、表層から 10, 30, 50, 70 および 90cm の位置にホーラスカッパー吸引型土壌溶液採取器を埋設

し、2 週間隔を目途に土壌溶液を採取した。採取した土壌溶液は、pH および主なイオン濃度が測定された。測定イオンは、陽イオンとして  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  および  $\text{NH}_4^+$ , イオンとして  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  であった。また一部の試料については炭酸イオン種を測定した。pH は複合ガラス電極で、 $\text{NH}_4^+$  を除く陽イオンは原子吸光光度計 (HITACHI Z6100) で、 $\text{NH}_4^+$  はインドフェノール比色法で、炭酸イオン種を除く陰イオンはイオンクロマトアナライザー (SHIMADZU HIC-6A) で測定し、炭酸イオン種は pH4.3 のアルカリ度から推定した。

土壌溶液の採取は、試験期間内に 40 回行った。冬季には土壌が乾燥して特に表層近くでは採取できにくくなり、採取頻度が減少した。土壌溶液採取のため、土壌乾燥時に試験期間内に 4 回、それぞれ 25~50mm 程度灌水した。

#### ② 土壌水分張力

水銀マノメーター式のテンシオメーターを処理区内 2 カ所に各 5 本設置して土壌の水分張力を測定した。受感部を表層から 10, 30, 50, 70 および 90cm の位置に埋設し、測定は原則として毎日、正午に行った。

#### ③ 土壌

##### a 水分特性および透水性

深さ 10, 30, 50, 70 および 90cm の土層の水分特性および透水係数を測定した。水分特性はそれぞれの層から 100mL 容コアを 3 個ずつ採取し、脱水過程で、マトリックポテンシャル  $-10 \sim -33 \text{cmH}_2\text{O}$  を砂柱法で、

表 4-1 試験圃場の土壌の主な性質

層位	深さ cm	仮比重	固相率 $\text{LL}^{-1}$	全炭素 $10^{-3} \text{kgkg}^{-1}$	全窒素	C E C $\text{cmol}(-) \text{kg}^{-1}$	p H
1	0-19	0.74	0.29	9.32	0.52	48.6	5.5
2	19-36	0.72	0.28	9.42	0.53	44.3	5.8
3	36-55	0.58	0.22	6.67	0.35	39.2	5.1
4	55-73	0.77	0.27			30.4	5.0
5	73-	0.53	0.17			36.3	4.9

表 4-2 施肥内容

処理区	略号	レタス			二条大麦		
		N $\text{gm}^{-2}$	P2O5 $\text{gm}^{-2}$	K2O $\text{gm}^{-2}$	N $\text{gm}^{-2}$	P2O5 $\text{gm}^{-2}$	K2O $\text{gm}^{-2}$
無肥料	Cont	0	0	0	0	0	0
硫酸系肥料標準量施肥	SOStd	20	20	20	6	10	8
" 2.5 倍量"	SO2.5	50	20	20	15	10	8
塩素系肥料標準量施肥	ClStd	20	20	20	6	10	8
" 2.5 倍量"	Cl2.5	50	20	20	15	10	8

注. 硫酸系肥料施肥区は、硫酸アンモニウム、重過磷酸石灰および硫酸カリウムを使用、塩素系肥料施肥区は、塩化アンモニウム、重過磷酸石灰および塩化カリウムを使用した。

-87~-1000cmH<sub>2</sub>Oを加圧板法で測定した。

不飽和透水係数は各層から314mL容コアを3個ずつ採取し、チャンバー内加圧法(KULUTE 1965)によってマトリックポテンシャル -10cmH<sub>2</sub>O から -150cmH<sub>2</sub>O の範囲で測定した。測定はやはり脱水過程で行った。保水性および透水性測定のための試料は1990年5月に処理区近傍で採取した。

**b 交換性陽イオンおよび陰イオン含量**

1990年8月に深さ90cmまで、土壌を10cmごとに採取し、pH、交換性の陽イオンおよび陰イオン含量を測定した。交換性陽イオンは、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>を、陰イオンはCl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を測定した。交換性陽イオンは常法(セミマイクロ SCHOLLENBERGER 法)で浸出後原子吸光光度計で測定した。交換性陰イオンは KATOUら(1994)の方法に準じて風乾土2gに0.01MNaOHを100mL加え、1時間振とう後ろ過し、イオンクロマトアナライザーで測定した。

**c NO<sub>3</sub><sup>-</sup>吸着特性**

1992年8月に表層から10, 30, 50, 70, 90cmの位置から土壌を採取し、NO<sub>3</sub>吸着特性を測定した。

乾土2g(W<sub>S</sub>)相当の風乾土を、重量(W<sub>C</sub>)既知の50mL容遠沈管に入れ、0, 3, 10, 30, 100mM KNO<sub>3</sub>溶液を30mLずつ加え、24時間振とう後遠心分離し、上澄液を別の容器に移した。上澄液のpHおよびNO<sub>3</sub>濃度(CNO<sub>3,1</sub>)を測定し、平衡溶液の値とした。

遠沈管内に残った平衡溶液の量を明らかにするため遠沈管の重量(W<sub>E</sub>)を測定した。

0.01MNaOHを30mL(V<sub>S</sub>)ずつ加えて、1時間振とう後遠心分離して上澄液を採取した。上澄液中のNO<sub>3</sub>(CNO<sub>3,2</sub>)濃度を測定し、次式により吸着量(QNO<sub>3</sub>)を求めた。

$$Q_{NO_3} = \{C_{NO_3,2}(V_S + W_E - W_S - W_C) - C_{NO_3,1}(W_E - W_S - W_C)\} / W_S \quad (4-1)$$

**④作物**

処理区内に栽培したレタスおよび二条大麦を適期に収穫し、収量、乾物重および各養分含有率を測定した。養分含有率の測定は、N, P, K, Ca, Mg, ClおよびSについて行った。Nは硫酸で分解後ブレンナー蒸留装置により蒸留滴定して、Pは硝酸-過塩素酸分解後バナドモリブデン酸比色法により、K, CaおよびMgは硝酸-過塩素酸分解後原子吸光光度計で、ClおよびSはテフロンボンベで過酸化水素分解後イオンクロマトアナライザーでClおよびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>として測定した。

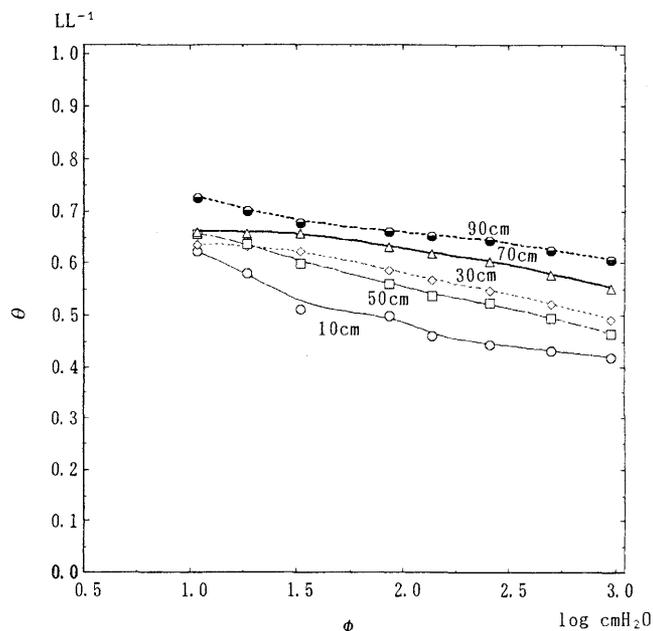


図4-2 マトリックポテンシャル(φ)-含水率(θ)曲線

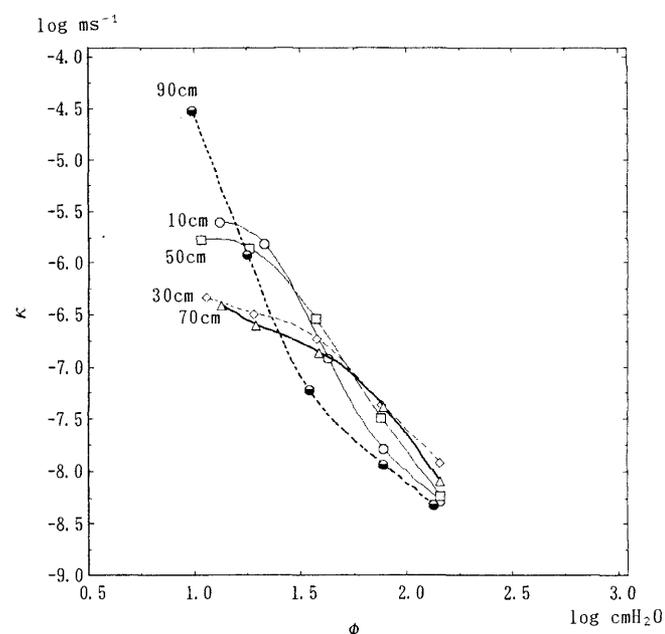


図4-3 マトリックポテンシャル(φ)-透水係数(κ)曲線

**⑤降水および蒸発散量**

降水量は宇都宮地方気象台観測地を用いた。地表面および作物葉面からの水分蒸発散量は次式により日平均気温および日射量から推定した(清野 1990)。日平均気温および日射量は宇都宮地方気象台観測値を使用した。

$$Et = 0.0075(1.8T_m + 32)(R_s / l) \quad (4-2)$$

ただし Et は蒸発散量(cm), T<sub>m</sub>は日平均気温(°C), R<sub>s</sub>は日射量(calcm<sup>2</sup>), lは蒸発の潜熱で l=597-0.6·T<sub>m</sub>。

本来、式4-2は可能蒸発散量を与える。土壌表面から

の蒸発散量は土壌の体積含水率の減少に従って減少するが、減少が始まる値は圃場容水量のおよそ 60%とされ、関東ローム層のような細粒質で、保水性の大きい土壌では夏期 3 か月位の連続干天程度ではそれほど大きな蒸発散量の抑制は生じないとされ(古藤田 1982), また実際の土壌水分張力の測定値から、その影響は小さいと判断し、可能蒸発散量を蒸発散量推定値とみなした。

### 3 結果

#### (1) 土層の水分特性および透水性

各層のマトリックポテンシャルと体積含水率との関係を図 4-2 に示した。マトリックポテンシャル  $-1 \times 10^{25} \text{cmH}_2\text{O}$  で 50cm の曲線が 30cm の曲線と交叉したが、それ以下のマトリックポテンシャルでは、各層の曲線はおおよそ平行であった。 $-1 \times 10^{25} \text{cmH}_2\text{O}$  以下の同一のマトリックポテンシャルでの体積含水率は  $10\text{cm} < 50\text{cm} < 30\text{cm} < 70\text{cm} < 90\text{cm}$  の関係にあった。

各層のマトリックポテンシャルと透水係数との関係を図 4-3 に示した。10cm から 70cm まではおおよそ平行的な傾向であったが、深さ 90cm の試料ではマトリックポテンシャルの低下にともなう透水係数の減少は他の試料に比較し大きかった。

#### (2) 土壌中の水分移動

##### ① 降水量、蒸散量および浸透量

調査期間内の降水量を図 4-4b に示した。一般に露地畑の一定土層内の水収支は次式によって示される。

$$M = P - D - G - E \quad (4-3)$$

ただし、 $P$  は降水量、 $D$  は表面流出量、 $G$  は地下浸透量、 $E$  は蒸発散量、 $M$  は土層内変化量。試験圃場は平坦なので、表面流出量を 0 とみなし、また水収支の測定単位を 1年とし、その開始および終了時期を比較的水分含量が少なく安定している冬季に設定すれば、土層内変化量は 0 に近似できる。それらの仮定により式 4-3 は次のとおり書ける。

$$G = P - E \quad (4-4)$$

つまり降水量から蒸散量推定値を差し引いた値は浸透水量を示し、その積算値を図 4-4a に示した。式 4-2 は、

日射量と気温の関数で夏季期間に多く、冬季期間に少なくなる。したがって、降水量、蒸散量推定値ともに夏季期間に多く、冬季期間に少なくなる。浸透水量積算値を示した図 4-4a より、夏季期間の積算値は増加し、冬季間の積算値はほとんど変化していないことが分かる。すなわち夏季は蒸発より浸透量が増加するため下向きの水分フラックスを、夏季の水分フラックスは 0 に近いことを示している。そしてある期間の浸透水量積算値をその期間で除した値は、その期間の土層内平均フラックスを近似的に表す。本章では、フラックスは下向きを正として扱う。

またこの変化は、年次間差が大きく、1989 年には 6 月から 10 月まで降水が多く浸透水量積算値は上昇したが、1990 年の 6 月から 8 月までは比較的降水が少なく浸透水量積算値はほとんど変化しなかった。時期別の土層内平均フラックスは、降水が多かった 1989 年 6 月から 9 月は  $5.8 \text{mmday}^{-1}$  程度、1990 年の 9 月から 11 月は  $6.1 \text{mm day}^{-1}$  程度であったのに対し、降水が少なかった 1988 年 10 月から 1988 年 5 月は  $1.7 \text{mmday}^{-1}$ 、1989 年 11 月から 1990 年 8 月までは  $0.3 \text{mmday}^{-1}$  程度であった。

##### ② マトリックポテンシャルおよび全ポテンシャル

調査期間内のマトリックポテンシャルの垂直分布を図 4-4c に示した。作図は、パーソナルコンピュータでプログラムを作成し、10, 30, 50, 70 および 90cm での測定値を図の Y 座標(深さ)方向に 0-100cm まで 1cm 単位にスプライン補間(谷山 1983)して描いた。なお図 4-4d-g, および図 4-5-4-7 も同プログラムを使用して描いた。

マトリックポテンシャルは、表層ほど低く経時的な変化が激しく、下層ほど値が高く変化が小さい傾向であった。

マトリックポテンシャルは降雨により急速に表層から上昇し、その後、次の降雨まで表層から徐々に下降するパターンを繰り返した。 $-1 \times 10^{20} \text{cmH}_2\text{O}$  程度を境界として、夏季期間は相対的に高ポテンシャル(湿潤)状態に、冬季期間は低ポテンシャル(乾燥)状態にあった。特に 1988 年から 1989 の冬季は降雨が少なく長期間にわたって深部までマトリックポテンシャルが下降した。

マトリックポテンシャルに重力ポテンシャルを加えた全ポテンシャルを図 4-4d に示した。なお、重力ポテンシャルは地表面を基準とした。マトリックポテンシャルに比べて垂直方向の変化が少なく、降雨と蒸散に伴う全ポテンシャルの変化は、表層から 50cm の範囲で激しく、それ以下への影響は小さかった。

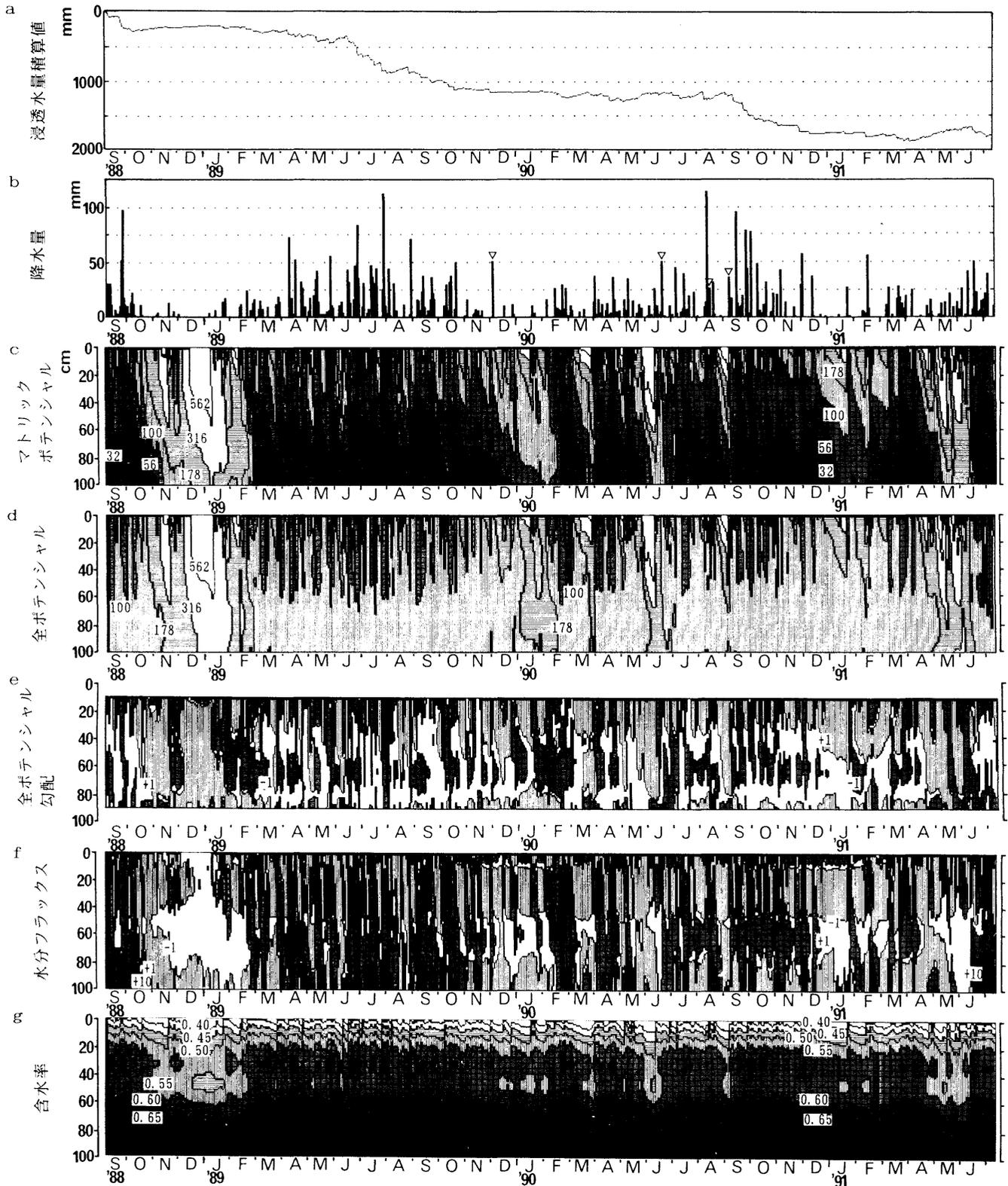


図4-4 浸透水量、降水量、マトリックポテンシャル、全ポテンシャル、全ポテンシャル勾配、水分フラックスおよび含水率の推移

- 注1. 降水量中▽は灌水を示す。 2. マトリックポテンシャルおよび全ポテンシャル中の数値単位は $\text{-cmH}_2\text{O}$ 。  
 3. 全ポテンシャル勾配中の数値単位は $\text{cmH}_2\text{Ocm}^{-1}$ 。 4. 水分フラックス中の数値単位は $\text{mmday}^{-1}$ 。  
 5. 含水率中の数値単位は $\text{L L}^{-1}$ 。 6. 位置ポテンシャル(重力ポテンシャル)は地表面を基準(0)とした。

③水分フラックス

$$k = a \cdot \exp(-b \phi_m) \tag{4-6}$$

10, 30, 50, 70 および 90cm の全ポテンシャルから 10-30cm, 30-50cm, 50-70cm, 70-90cm の鉛直方向の全ポテンシャル勾配を求め、それらを 20, 40, 60 および 80cm での値とみなして、10cm から 90cm まで補間し、図 4-4e に示した。さらにダルシー則に基づく式 4-5 によって全ポテンシャル勾配と透水係数から水分フラックスを求め、その分布を図 4-4f に示した。その際、透水係数はマトリックポテンシャルの関数として、式 4-6 により透水係数の対数値をマトリックポテンシャルの対数値に一次回帰させて求めた(中野 1991)。

ただし、 $q$  はフラックス ( $\text{mmday}^{-1}$ )、 $k$  は透水係数 ( $\text{mmday}^{-1}$ )、 $\phi$  は全ポテンシャル ( $\text{mm}$ )、 $z$  は鉛直方向の距離 ( $\text{mm}$ )、 $\phi_m$  はマトリックポテンシャル、 $a$  および  $b$  は係数。

水分フラックスは、3 月から 11 月の夏季期間には、表層から 50cm 程度までの変化が激しかったが、それ以深ではおおむね下向きで、その値は  $1\sim 10\text{mmday}^{-1}$  程度であった。11 月から 3 月までの冬季間は表層から 50cm 以下ではおおよそ上向きとなりその値は  $0\sim 1\text{mmday}^{-1}$  程度であった。全ポテンシャル勾配が負になる状態、つまりフラックスが上向きの時は乾燥時であり、全ポテンシャル勾配が大きくなっても透水係数は小さくなり、フラックスの絶

$$q = -k \cdot \frac{\partial \phi}{\partial z} \tag{4-5}$$

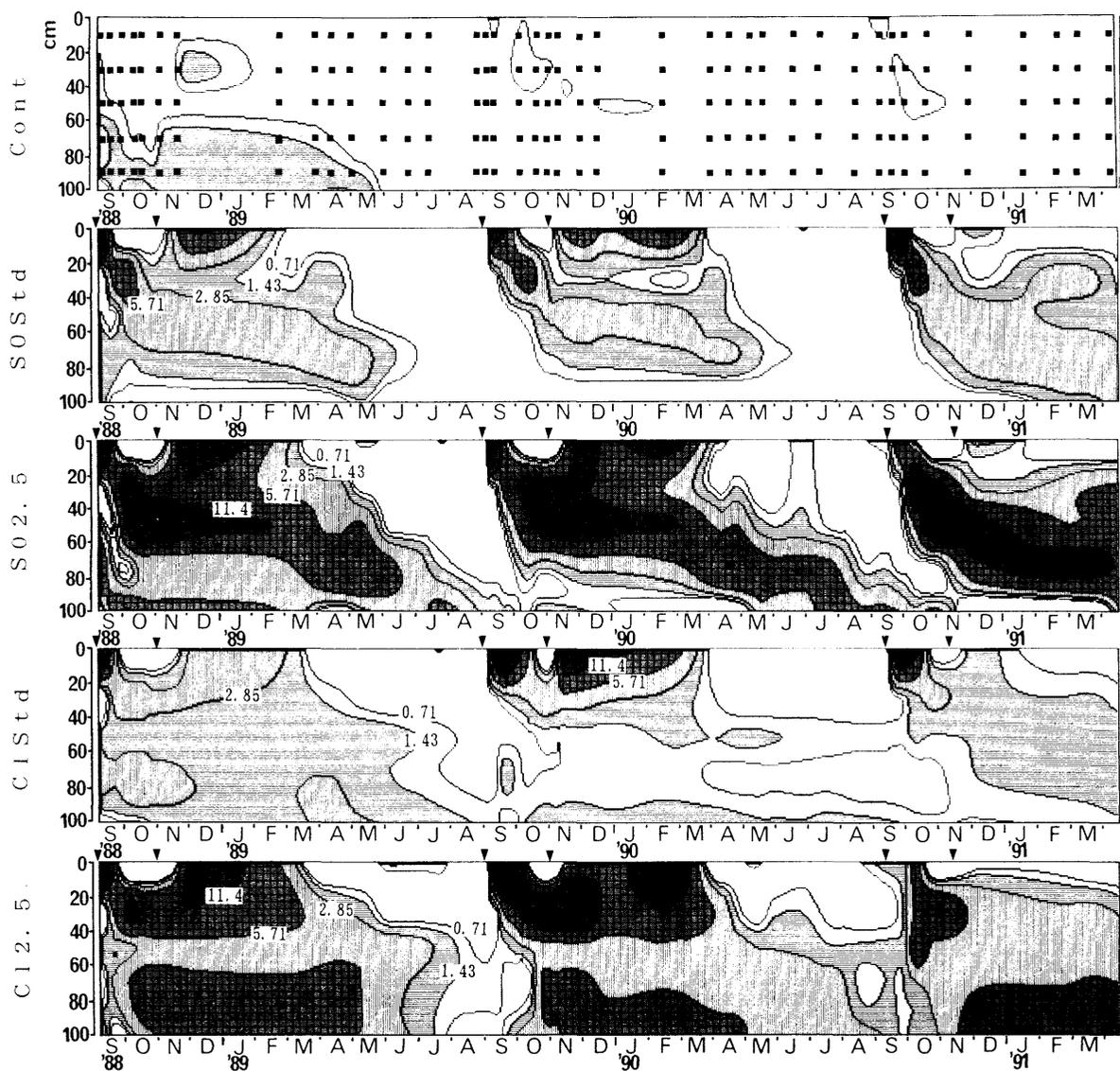


図4-5 土壌溶液中 NO<sub>3</sub> 濃度の分布

- 注1. Cont図中の黒点は測定カ所を示す。
- 2. 図中の数値はNO<sub>3</sub> 濃度でmmolL<sup>-1</sup>。
- 3. ▼は施肥時期を示す。

対値は小さくなり、水分は相対的に上向きには動きにくいことになる。

④体積含水率

マトリックポテンシャルの測定値と、各層位の水分特性から体積含水率を求め、図 4-4g に示した。体積含水率は、図 4-2 に基づき、マトリックポテンシャル対数値に対し一次回帰させて求めた。体積含水率は下層ほど高い傾向であった。これは、下層ほどマトリックポテンシャルが高くまた下層ほど同一マトリックポテンシャルでの体積含水率が高いという水分特性の傾向の影響である。体積含水率の経時的な変化は、降雨および蒸散にともなうマトリックポテンシャルの変化によってもたらされている。

表層から 30cm の体積含水率は、同一ポテンシャルでの 50cm のそれよりも大きいという水分特性の影響で、体積含水率は下層ほど高いという全体的な傾向に反し調

査期間を通して 30cm の体積含水率が 50 cm よりもやや高くなる傾向であった。

(3) 土壤溶液中陰イオン濃度分布

①硝酸イオン濃度分布

各処理区の調査期間内の土層中の土壤溶液の硝酸イオン(NO<sub>3</sub>)濃度分布を図 4-5 に示した。無肥料(Cont)を除いて、各処理区とも、NO<sub>3</sub>濃度分布は、調査期間の3年の間、1年を周期として毎年、同様のパターンを描いた。

図 4-5 では 0.71mM 以上の範囲が着色されている。この値は水道法による飲用水の基準値(0.71mM=10mgNL<sup>-1</sup>)である。Cont では、試験開始から 1989 年 6 月頃までおおよそ 50cm 以下に 0.71mM 以上の範囲があったが、それ以後は全層にわたってほとんど 0.71mM 未

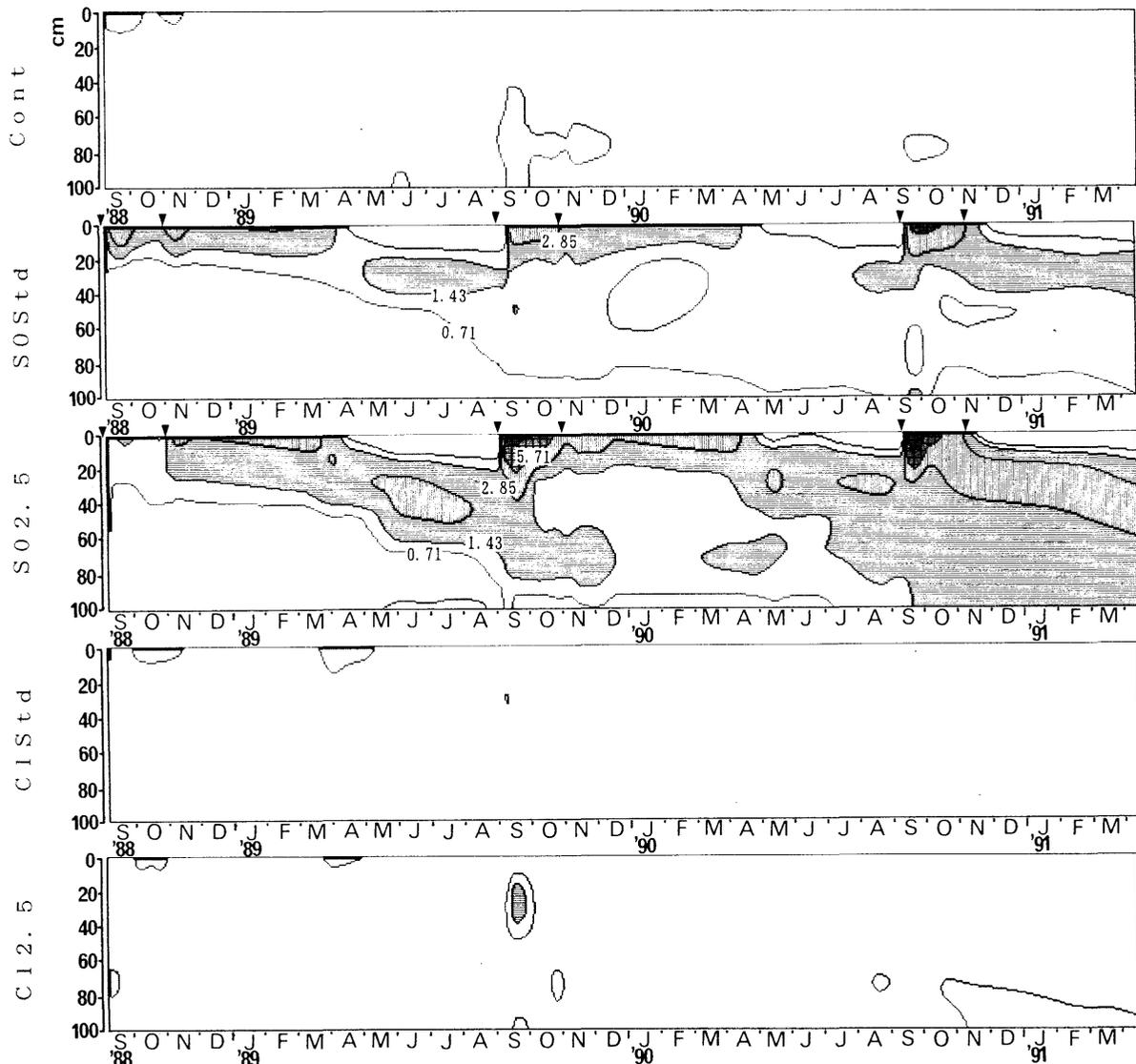


図4-6 土壤溶液中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の分布

注1. 図中の数値はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度でmmol/L.  
 2. ▼は施肥時期を示す。

満となった。

硫酸系肥料標準量施用区(SOStd)での NO<sub>3</sub>濃度のピークは、9月のレタス施肥後、一つのピークを中心として急速に施肥位置の作土から降下し、11月にはおおよそ50cmに達し、それ以後翌年2月まで移動せず、3月から再び降下し、徐々にその濃度が低くなる傾向であった。11月の麦施肥窒素は翌年3月頃まで作土付近に留まり、それ以後徐々に濃度が低下した。6月頃には、この処理区においては表層から深さ100cmまで、NO<sub>3</sub>濃度が0.71mMを越える層位はなくなった。

一方、塩化物系肥料施用系列(CIStdおよびCI2.5)のレタス施肥後、比較的短期間内に表層から100cmまで土層内全体に分布が広がり、ピークも表層付近と70cm以下の位置に観察された。11月に施肥された麦施肥は、

やはり表層付近に留まったが、その深さはSOStdでは30cm未満だったのに対し、CIStdでは分布幅が広く50cm程度まで広がった。翌年春季から夏季に徐々に濃度が低下しながら分布位置は低下したが、SOStdでは6月頃に表層から100cmまで0.71mM以上の濃度分布が消失したのに対し、CIStdでは50cm以下に0.71mM以上の範囲が分布した。

多量施用区のSO2.5の分布パターンはSOStdと、またCI2.5のパターンはCIStdと同様で、分布範囲内のNO<sub>3</sub>濃度が全体に高いという傾向であった。SO2.5では6月頃に0.71mM以上の範囲が消失せずに、ピークは春季から夏季にかけて、測定範囲の100cmを越えて下降して行った。

これらの周年的なNO<sub>3</sub>濃度のピークの下降は水分フ

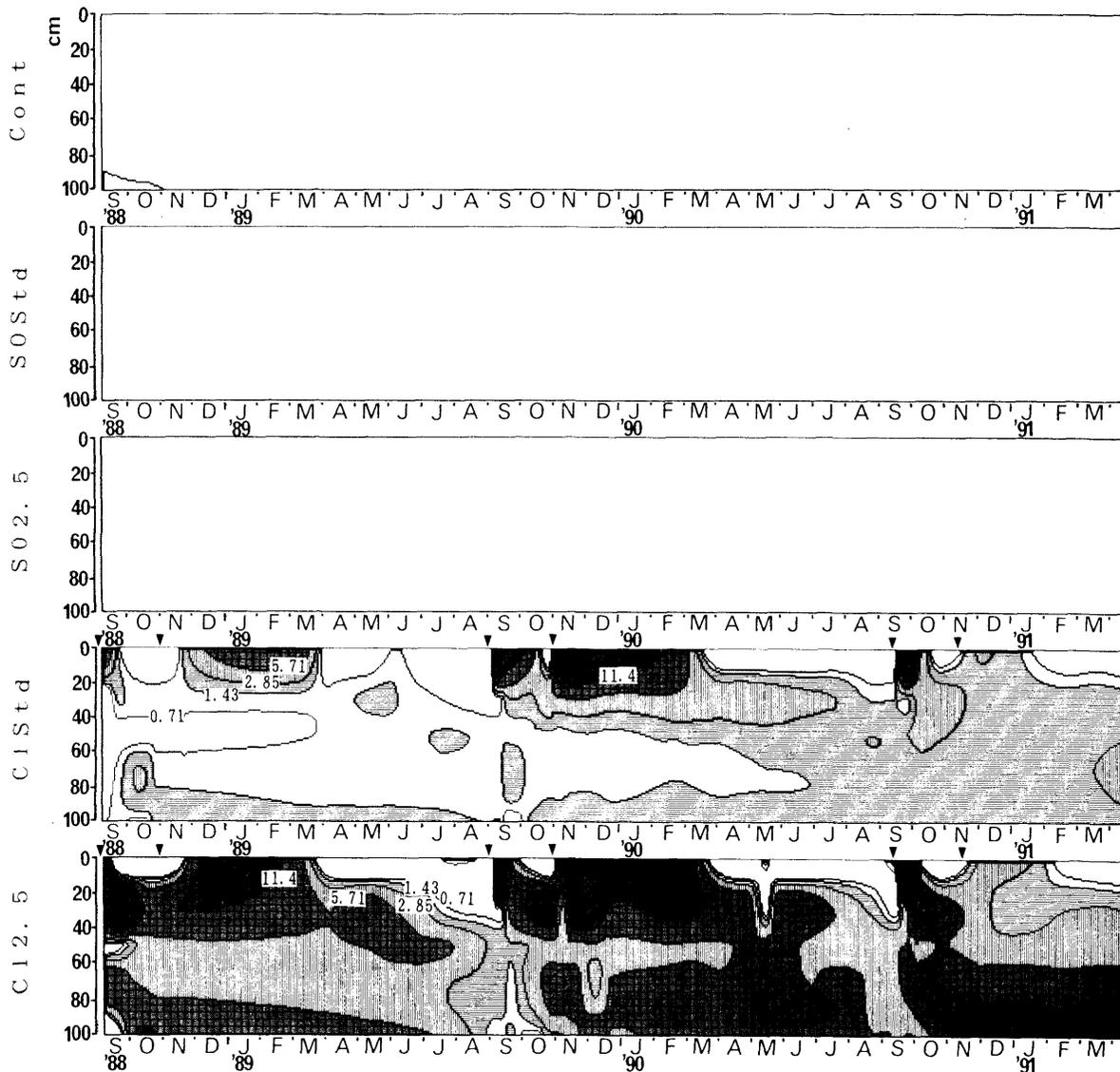


図4-7 土壌溶液中 Cl濃度の分布

注1. 図中の数値はCl濃度でmmol/L.  
 2. ▼は施肥時期を示す。

ラックスに良く連動し、また若干の年次変動も見られた。特に1990年のレタス施肥の下降速度は他の2年より速く、11月でも下降は止まらず翌年1月まで続いた。これは1990年の9月から12月までの降雨量が他の2年より多く、水分フラックスが下向きの状態が12月まで続いたのに連動している。

各処理とも上層内のNO<sub>3</sub>濃度分布パターンは1年で完結し、連年蓄積する傾向はなかった。

②硫酸イオンおよび塩素イオン濃度分布

各処理区の調査期間内の上層中の土壤溶液中硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)濃度を図4-6に、また塩素イオン(Cl<sup>-</sup>)濃度を図4-7に示した。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度はContおよび塩化物系肥料系列でほとんど0.71mM未満、またCl濃度はContおよび硫酸系肥料施用系列でほとんど0.71mM未満であった。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>およびClの上層内の濃度分布は、1年を1周期として、毎年同様のパターンを描いたが、これらの物質はNO<sub>3</sub>とは異なり、全体的に上層内の濃度が年々上昇し、蓄積する傾向であった。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はNO<sub>3</sub>に比べて浅い位置に分布し、9月から翌年の3月までは表層から20cmの範囲に分布し、その後徐々に下降し、レタス施肥1年後の翌年9月のピーク的位置は40~50cmで、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は40~50cm<sup>2</sup>程度の速度で上層内を下降していることになる。この時期にはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はNO<sub>3</sub>の上部に位置し、そのほかの時期にもSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、NO<sub>3</sub>濃度の低い部分で高い傾向があった。

ClはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とは対照的にNO<sub>3</sub>と良く似た分布パターンを示した。レタス施肥後上層内に広がりながら分布の先端は急速に下降し、10月中旬には80cmに達し、その後は徐々に下降した。麦施肥は翌年5月頃まで40cm未満の表層に留まり、その後は徐々に拡散しながら下降した。1990年の麦施肥後の表層のCl濃度は他の2年に比べて低水準であった。

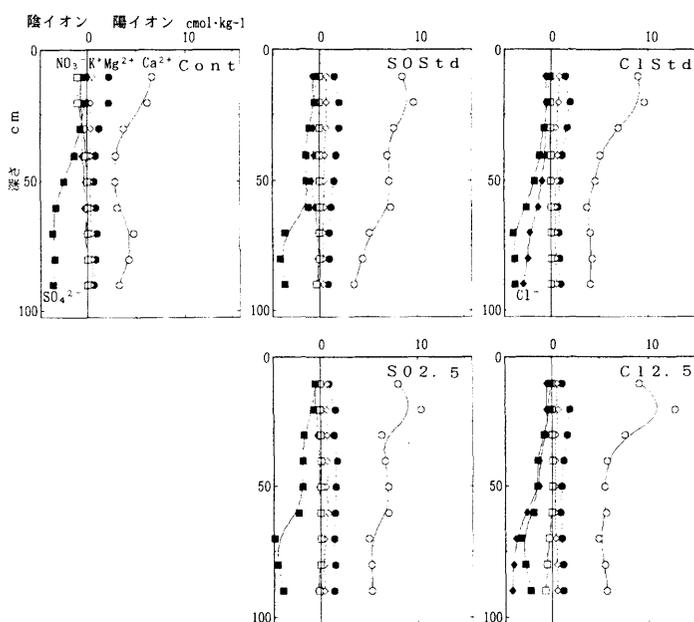


図4-8 交換性陽イオンおよび交換性陰イオンの垂直分布

(4) 交換性陽イオンおよび陰イオン

1990年8月に採取された90cmまでの土壌試料の交換性陽イオンおよび陰イオンの分布を図4-8に示した。

NO<sub>3</sub>含量はContの表層付近とCl2.5の100cm付近でやや高かった他は、各処理区とも極めて低かった。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量は大きな処理間の違いがなかったが、SOStdとSO2.5を比較すると、SO2.5では30cm以下でSOStdに比べて全体にやや高い傾向であった。

Cl含量の分布は塩化物系肥料系列と他で明瞭に異なり、対照および硫酸系系列では表層から100cmまで極めて低水準であったのに対し、塩化物系肥料系列では表層から100cmまで徐々に増加するように分布し、Cl2.5では50cm以下ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>よりも多かった。これらのNO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>およびClの分布は土壌試料採取時期の土壤溶液中濃度の分布とおおよそ一致した。Ca<sup>2+</sup>含量の分布を硫酸系と塩化物系と比較すると、硫酸系は塩化物系に比べて40~60cmで高く、塩化物系は硫酸系に比べて70cm以下で高い傾向であった。

(5) NO<sub>3</sub>吸着特性

SOStdおよびClStdの10, 30, 50, 70, 90cmのNO<sub>3</sub>の吸着特性を図4-9に示した。NO<sub>3</sub>吸着量は平衡NO<sub>3</sub>濃度100mMで0~5cmolkg<sup>-1</sup>程度で、平衡NO<sub>3</sub>濃度10mMでは0~0.5cmolkg<sup>-1</sup>程度であった。SOStd, ClStdと

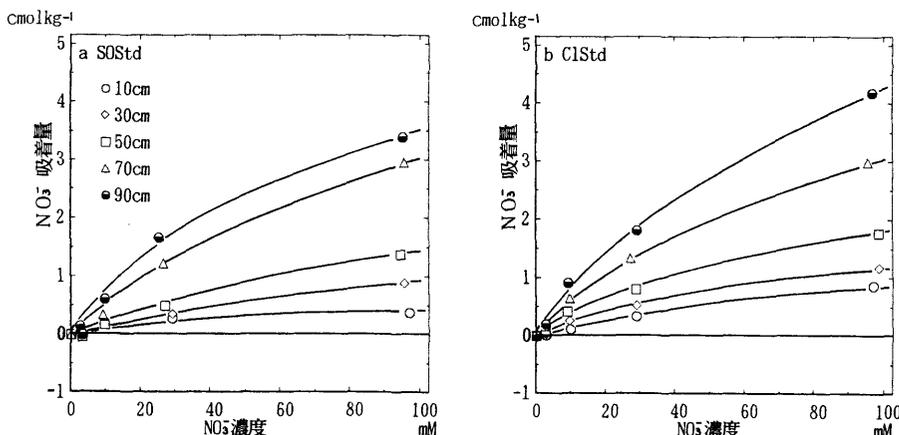


図4-9 深さ別のNO<sub>3</sub>吸着特性

表4-3 作物収量, 乾物重, 養分含有率, 吸収量, 施肥未回収量および見かけの利用率

作物 処理区	収量 乾物重		養分含有率 D.E					養分吸収量合計 (U)					施用量合計 (A)									
	平均	合計	N	P	K	Ca	Mg	Cl	S	N	P	K	Ca	Mg	Cl	S	N	P	K	Cl	S	
	kgm <sup>-2</sup>	kgm <sup>-2</sup>																				10 <sup>3</sup> kgkg <sup>-1</sup>
レタス	Cont	0.301	0.045	2.32	0.273	4.71	1.65	0.41	0.429	0.095	0.9	0.1	2.5	0.5	0.2	0.021	0.004	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00
	S0Std	1.103	0.280	3.27	0.265	6.53	0.87	0.30	0.346	0.107	8.5	0.6	18.0	2.2	0.9	0.077	0.029	60.0	26.2	41.1	0.00	2.89
	SO2.5	1.430	0.291	3.56	0.316	6.41	0.89	0.28	0.325	0.102	9.8	0.9	19.1	2.3	0.8	0.061	0.030	150.0	26.2	41.1	0.00	6.20
	CIStd	1.455	0.301	3.48	0.337	6.36	1.01	0.36	1.040	0.098	10.4	1.0	19.2	2.9	1.1	0.317	0.029	60.0	26.2	41.1	5.66	0.00
	CI2.5	1.871	0.355	3.49	0.311	6.29	0.99	0.32	1.015	0.101	12.0	1.1	23.4	3.4	1.2	0.399	0.037	150.0	26.2	41.1	12.14	0.00
麦	Cont	0.442	1.166								15.4	2.2	16.1	3.4	1.4	0.377	0.068	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00
	S0Std	1.051	2.776								47.8	4.8	50.5	11.8	3.0	0.552	0.232	18.0	13.1	20.0	0.00	0.94
	SO2.5	1.316	3.475								64.6	6.4	75.8	12.8	3.8	0.492	0.338	45.0	13.1	20.0	0.00	1.93
	CIStd	0.956	2.524								38.0	5.0	45.8	6.6	2.6	1.490	0.129	18.0	13.1	20.0	1.83	0.00
	CI2.5	1.081	2.854								45.1	4.8	57.9	8.1	3.0	2.198	0.147	45.0	13.1	20.0	3.77	0.00
わら	Cont	0.239	0.631	0.87	0.116	1.72	0.43	0.13	0.518	0.060	5.9	0.6	13.4	3.1	0.8	0.346	0.037					
	S0Std	0.606	1.601	1.37	0.083	2.22	0.54	0.11	0.318	0.101	24.1	1.2	44.1	11.4	1.7	0.492	0.168					
	SO2.5	0.789	2.082	1.47	0.115	2.81	0.48	0.11	0.209	0.128	30.5	2.1	68.2	11.9	2.2	0.406	0.254					
	CIStd	0.522	1.377	1.15	0.102	2.37	0.35	1.10	0.979	0.054	15.9	1.2	39.3	5.9	1.4	1.410	0.068					
	CI2.5	0.639	1.688	1.27	0.073	2.58	0.37	0.11	1.209	0.061	20.8	1.1	51.2	7.4	1.8	2.130	0.089					
穂	Cont	0.203	0.535	2.32	0.365	0.51	0.06	0.10	0.060	0.064	9.4	1.6	2.7	0.3	0.5	0.031	0.031					
	S0Std	0.445	1.175	2.71	0.370	0.47	0.05	0.10	0.051	0.067	23.7	3.6	6.4	0.7	1.2	0.059	0.064					
	SO2.5	0.528	1.393	3.35	0.387	0.58	0.07	0.11	0.061	0.081	34.0	4.3	7.3	0.9	1.6	0.087	0.084					
	CIStd	0.434	1.147	2.77	0.410	0.59	0.06	0.10	0.070	0.072	22.1	3.8	6.5	0.7	1.20	0.080	0.060					
	CI2.5	0.442	1.166	2.98	0.403	0.58	0.06	0.10	0.069	0.070	24.3	3.7	6.6	0.7	1.20	0.068	0.058					
計	Cont		1.211								16.2	2.3	18.6	3.9	1.5	0.398	0.073	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00
	S0Std		3.055								56.3	5.4	68.5	14.0	3.8	0.629	0.260	78.0	39.3	61.1	0.00	3.83
	SO2.5		3.766								74.4	7.4	94.9	15.1	4.6	0.554	0.368	195.0	39.3	61.1	0.00	8.13
	CIStd		2.825								48.4	6.0	65.0	9.5	3.7	1.807	0.158	78.0	39.3	61.1	7.49	0.00
	CI2.5		3.209								57.1	5.9	81.2	11.5	4.3	2.597	0.183	195.0	39.3	61.1	15.91	0.00

作物 処理区	未回収量(施用量(A)-吸収量(U))					回収率(吸収量(U) / 施用量(A))					
	N	P	K	Cl	S	N	P	K	Cl	S	
											10 <sup>3</sup> kgm <sup>-2</sup>
レタス	Cont	-0.9	-0.1	-2.5	-0.02	0.00					
	S0Std	515	25.6	23.1	-0.08	2.86	0.142	0.024	0.437	0.010	
	SO2.5	140.2	25.3	22.0	-0.06	6.17	0.066	0.035	0.464	0.005	
	CIStd	49.6	25.2	21.9	5.34	-0.03	0.173	0.037	0.466	0.056	
	CI2.5	138.0	25.1	17.7	11.74	-0.04	0.080	0.042	0.568	0.033	
麦	Cont	-15.4	-2.2	-16.1	-0.38	-0.07					
	S0Std	-29.8	8.3	-30.5	-0.55	0.70	2.656	0.367	2.523	0.248	
	SO2.5	-19.6	6.7	-55.8	-0.49	1.59	1.435	0.492	3.789	0.175	
	CIStd	-20.0	8.1	-25.8	0.34	-0.13	2.113	0.382	2.289	0.814	
	CI2.5	-0.1	8.3	-37.9	1.58	-0.15	1.002	0.369	2.892	0.582	
わら	Cont										
	S0Std										
	SO2.5										
	CIStd										
	CI2.5										
穂	Cont										
	S0Std										
	SO2.5										
	CIStd										
	CI2.5										
計	Cont	-16.2	-2.3	-18.6	-0.40	-0.07					
	S0Std	21.7	33.9	-7.3	-0.63	3.57	0.722	0.138	1.120	0.068	
	SO2.5	120.6	31.9	-33.8	-0.55	7.76	0.382	0.187	1.553	0.045	
	CIStd	29.6	33.3	-3.9	5.68	-0.16	0.620	0.152	1.063	0.241	
	CI2.5	137.9	33.4	-20.1	13.31	-0.18	0.293	0.151	1.329	0.163	

注. 各作物の値は3年間の平均値

もに下層ほどNO<sub>3</sub>吸着量が多い傾向であった。

### (6) 作物生育および養分吸収量

3年間のレタスと二条大麦の乾物重ならびに各養分吸収量の合計値を表4-3に示した。

乾物重はSO<sub>2.5</sub> > CI<sub>2.5</sub> > SOStd > CIStd > Contの順に高く、基準量、基準量2.5倍量施肥区ともに、塩化物系肥料系列より硫酸系肥料施用系列の方がやや高かった。

窒素吸収量の処理間の関係は乾物重と同様の傾向であった。3年間の窒素質肥料の回収率(吸収量/施肥量)を併せて表4-3に示した。基準量施用区の回収率は0.62~0.72で、2.5倍量施用区では0.29~0.38であった。

レタスの基準量施用区の3年間の窒素質肥料の回収率は0.14~0.17、二条大麦は2.1~2.7で作物間で大きな違いがあった。

Clの含有率と吸収量は、各作物、部位とも塩化物系肥料系列で高く、特にレタスおよび麦のわら部で硫酸系肥料系列との差が大きかった。S含有率と吸収量は麦わらで硫酸系肥料系列が高かったものの塩化物系肥料系列との差は、Clほど大きくなかった。

4 考察

(1) 水分移動の特徴

近年、土壌内での水分移動に、マトリック間を流れるバイパス流の寄与が大きいことが指摘されている(波多野ら 1987,佐久間ら 1978,佐久間 1989)。これによれば、マトリック間の大孔隙に水が満たされるような強度の降雨や灌水がなされた場合には、水と溶質の移動に分散および吸着の影響がほとんどなくなり、浸透速度は飛躍的に早まり、また水分と溶質の分布は不均一になるとされる。しかし、それらによる影響は、マトリック間孔隙が飽和するような大きな降雨強度下で大きくなるののと考えられ、また解析を単純化するため、本報ではそのような状況は考慮せず、もっぱらマトリック内の全ポテンシャル勾配に従う不飽和流によるものとみなして論議を進める。

各深さ別の試料の水分特性と透水係数の特性を合わせてみると、10cm および 50cm, 30cm および 70cm がそれぞれ似た性質で、90cm はさらに別のグループに分類される。10cm および 50cm は高マトリックポテンシャルでの体積含水率は大きいもののマトリックポテンシャルの低下にともなって体積含水率が急速に低下する。透水係数も同様で、高マトリックポテンシャルで比較的大きい値を示すが、マトリックポテンシャルの低下に伴って急速に低下する。したがって、これらの層位は、粗孔隙が多く、細孔隙が少ないことを示している。これに対し、30cm および 70cm ではマトリックポテンシャルの低下に対する体積含水率と透水係数の低下が比較的緩やかで、10cm および 50cm に比べて細孔隙が多いことを示している。また90cm の試料は今市軽石層で、体積含水率は測定したマトリックポテンシャルの全範囲で5層中最も高く、また固相率は0.17 LL<sup>-1</sup>と、他の4層に比べて飛び抜けて小さく、粗孔隙から、細孔隙まで多いことを示している。しかし、透水係数は、マトリックポテンシャルの低下にともなって急速に低下し、 $-1 \times 10^{13} \text{cmH}_2\text{O}$  以下上の範囲では5層中最も小さな値となっている。このことから、今市軽石層の90cm 土層は孔隙全量や細孔隙量は多いものの、細孔隙の連続性が悪く、低ポテンシャルでの保水性は大きいものの透水係数は小さいものと考えられる。

図4-4 f に示した水分フラックスの分布は、深さ40cm および 80cm の位置に±0に近い状態が多く分布し、その値の変化が小さい。また図4-4 g に示した含水率は30~40cm でその上下に比べて大きく、これらのことから、この層で水の動きが緩やかになっていることを示している。一方、深さ50cm~70cm のフラックスは降雨後は下向きに、乾燥時は上向きになり、この層では水の動きおよび

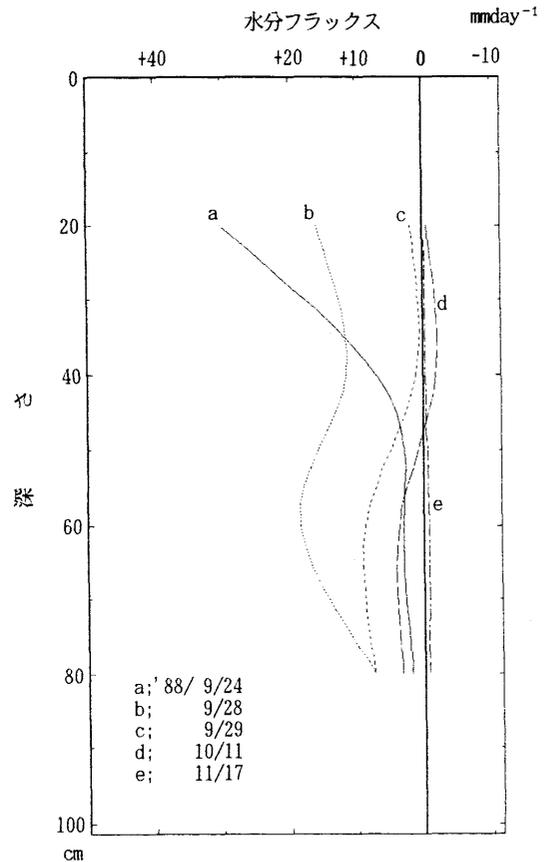


図4-10 1988年9月24日から11月17日までの水分フラックス垂直分布の推移  
注. フラックスは正が下降, 負が上昇を示す。

その変化が激しいことを示している。

図4-10に1988年9月24日から11月17日の間の水分フラックスの垂直分布の推移を示した。この期間は図4-4b, c, d, e および g から読みとれるように、9月中下旬に比較的多量の降水があった後、翌年1月まで降水が少なく、土層内の乾燥が徐々に下層に及んだ時期である。9月24日は多量の降水によって表層から下層まで下向きのフラックスが生じ、その値は表層から40cmで特に大きく5~30mmday<sup>-1</sup>に達し、表層で水分が急速に下降していることを示している。9月28日にも降水がありこの時期には以前の降水の影響によると考えられるフラックスの増加が50cm以深におよびその値は10~20mmday<sup>-1</sup>程度である。翌日の29日には値が土層全体にわたって低下し、10月11日にはさらに低下し50cmより浅い層では上向きのフラックスが生じている。11月11日には土層全体の乾燥が進み、土層全体に上向きのフラックスが生じており、その値は全層で1mmday<sup>-1</sup>未満である。9月28日, 29日および10月11日のフラックス分布はいずれも30~40cmの層で小さく、50~60cmの層で大きい傾向にある。

このような土層内での水分移動の特徴に対し、各層の保水性と透水性の特徴に基づいて、次のような説明ができる。つまり、まず一定以上の強度、量の降水後に、降水は、保水性が小さく、高マトリックポテンシャルで透水係数が比較的大きい 10cm を急速に下降し、いったん保水性が大きい 30cm に溜まる(フラックスが小さくなる)。その後、保水性が小さい 50cm 層を急速に通抜け、保水性が大きい 80~90cm に再び溜まるのであろう。

(2) 硝酸イオンの流亡

前節では、蒸発散推定量から降水量を差し引いて、浸透水量を算出した。この値は土層全体での垂直方向の水分フラックスを示す。調査期間 1040 日間の浸透水量の積算値は 1793mm で、年平均(365 日換算)は 629mm $y^{-1}$  であった。一方調査期間中の降水量の年間積算値の平均は 1730mm で、浸透水量は降水量の 0.36 に相当する。ローム土壌を充填し牧草植生下のライシメーターで、年間 1400~1900mm の降水量に対し浸透水量はおおよそ 500~1000mm で、その比は 5 年間の平均で 0.47 と報告され(上村 1977)、これは本調査計算値よりもややに大きい程度であった。また、茨城県の黒ボク土を充填し野菜類やトウモロコシを栽培したライシメーターでは、年間降水量 1000~1600mm で、浸透水量が降水量の 0.23 と報告され(小川 1979)、本調査推定値よりやや小さかった。降水量に対する浸透水量の比は、土壌の保水性、透水性および植生の違いに影響される。またライシメーターでは下層からの水分供給が制限されるため蒸発散量が制限され、ライシメーターでの浸透水量測定値は、実際のほ場での値よりも大きくなるものと考えられる。

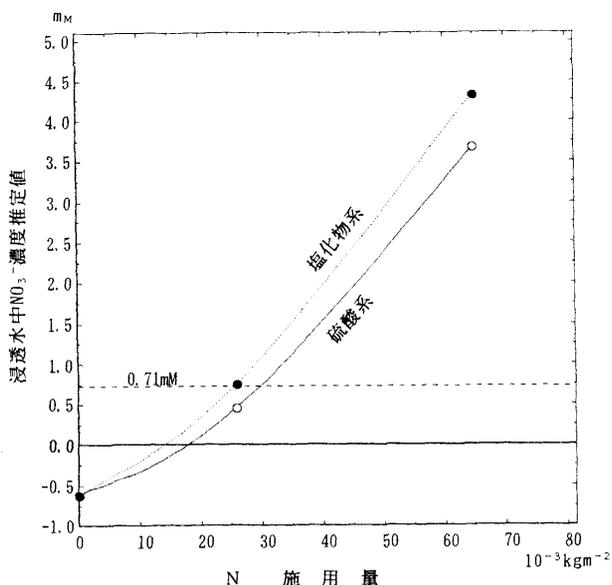


図4-11 N施用量と浸透水中NO<sub>3</sub>濃度推定値との関係

これらの変動要因を考慮して上述のライシメーターでの測定値に比較すれば、本調査での計算値はおおよそ妥当な値と考えられよう。本章で算出した浸透水量の 629mm $y^{-1}$  はいわゆる「水資源賦存量」(尾崎 1994)として捉えられる。

一方、窒素として無機態のみが施用される畑地の土層からの無機態窒素の溶脱量は次式で表せる。

$$Y = F + M - D - U - O - G - I \quad (4-7)$$

ただし Y は溶脱量、F は施用量、M は無機化量、D は表面流失量、U は作物吸収量、O は有機化量、G は脱窒量、I は土層内増加量。ここで、試験圃場は平坦なので、表面流失は無いものとみなす。また図 4-5 から、100cm までの土層内の NO<sub>3</sub> 濃度の変化はおおよそ 1 年で完結し、基準量 2.5 倍量施用でも蓄積は生じないので土層内増加量は 0 とみなす。無機化と有機化の速度は、無機態窒素濃度と易分解性有機態窒素含量のバランスによって決定されると考えられるが、ここでは無機化と有機化の速度が等しいとみなし、無機化量-有機化量=0 とする。さらに、脱窒量は硝酸濃度や土壌の酸化還元電位等によって変化が大きいと考えられるが、これを赤塚および杉原の報告(1970)に基づき、一律に施用量の 12% と仮定すると、式 4-7 は次のとおり簡略化される。

$$Y = 0.88 F - U \quad (4-8)$$

式 4-8 に示される溶脱窒素を NO<sub>3</sub> として先に示した「水賦存量」の 629mm $y^{-1}$  に均一に溶解するものと仮定し、その値を浸透水の硝酸濃度の年間平均推定値として図 4-11 に示した。飲用水の水質基準である 0.71mM (=10mgNL<sup>-1</sup>) を基準にしてみると、基準量施用処理の S0Std では 0.5mM でこれを下回り、C1Std では 0.8mM でわずかに上回る程度であった。基準量の 2.5 倍施用処理の S02.5 および C12.5 ではそれぞれ 3.7、4.3mM と基準値の 6 倍程度の高濃度に達した。それらの値は、図 4-5 に示した土層中 NO<sub>3</sub> 濃度の分布の中で、90~100cm の NO<sub>3</sub> 濃度におおよそ一致し、式 4-8 による推定は、おおよそ妥当なものと考えた。

上沢(1993)は岩手、山梨および大分の火山灰土壌ライシメーター試験結果から、(i) 当年供給窒素量の作物による回収率は 50% 以上、(ii) 年間の窒素溶脱量は浸透水量(mm)x0.1(kgNha<sup>-1</sup>) 以下などの基準に基づいて、黒ボク土の「窒素環境容量」を 300kg ± 50kg $ha^{-1}y^{-1}$  としている。一方、本試験では S0Std および C1Std での 90~100cm

の浸透水中窒素濃度は基準値の 0.71mM とほぼ同水準で、また施肥窒素の回収率は 0.5 程度であり、すなわちこれがおおよそ窒素施用量の限界と見なせる。これらの処理の年間窒素施用量は  $260\text{kg}\text{ha}^{-1}\text{y}^{-1}$  で、上沢の値に一致する結果であった。

これらの窒素の動態に関する論議は、本試験の場合には表層から 100cm まで、上沢の場合には、それぞれのライシメータの深さまでのものである。特に本試験圃場のような台地上の黒ボク土の場合、地下水面までの上層ははるかに深く、未回収窒素の流出量の把握には、さらに深層土層内での窒素の有機化や脱窒などに対する論議が必要である。

### (3) 硝酸イオンの移動および分布

#### ① アンモニウムイオンの硝化速度の影響

本研究で使用された窒素質肥料はいずれもアンモニウム塩で、 $\text{NO}_3^-$ の移動に加えて、アンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ )の移動および硝化について整理する必要がある。図 4-12 に施肥後の 10cm 位置の土壤溶液の  $\text{NH}_4^+$ 濃度の推移を示した。図 4-12 には 3 年間に行った 6 回の施肥後 20 日間の  $\text{NH}_4^+$ 測定値を、一括して示した。土壤溶液中の  $\text{NH}_4^+$ は  $\text{Cl}2.5$ を除き、施肥 10 日目には消失し全量が硝化したものと考えられる。 $\text{Cl}2.5$ では施肥後 10 日までに濃度は急速に低下し、その後も施肥後 20 日頃まで測定されたがその濃度は極めて低水準であった。したがって土壤中での窒素の動態に  $\text{NH}_4^+$ を考慮すべき期間は施肥後 10 日程度である。また硫酸アンモニウムが添加され、作土内に埋設された土壤カラム内での  $\text{NH}_4^+$ および  $\text{NO}_3^-$ の分布の経時的な調査結果では、 $60\text{gNm}^{-2}$ 程度の施肥で  $\text{NH}_4^+$ は作土から下層には流出しないことが報告されている(乙間・久保井 1984)。このような事実から、本調査のスケールの中では、 $\text{NH}_4^+$ の移動や、硝化速度についてはほとんど考慮する必要がないものと考えられ、さらに、土層内での窒素の移動には施肥窒素がアンモニウム塩であるか硝酸塩であるかは影響しないことを示している。

#### ② 土壌への吸着および作物吸収の影響

土層内での溶質の移動には水の移動に依存するコンベクション、物理的分散および拡散が関わる(波多野 1987)。またそれらの現象には、土壌による溶質の吸着が関わる。実際には土壤間隙の平均流速が比較的大きい場合は、拡散の溶質移動全体への寄与は相対的に小さく(飯塚 1981)、10%以下に限られることが多いとされ(BOLT and BRUGGENWERT 1980)、したがって、土壤間隙の平均流速が比較的大きい場合はコンベクションが主に

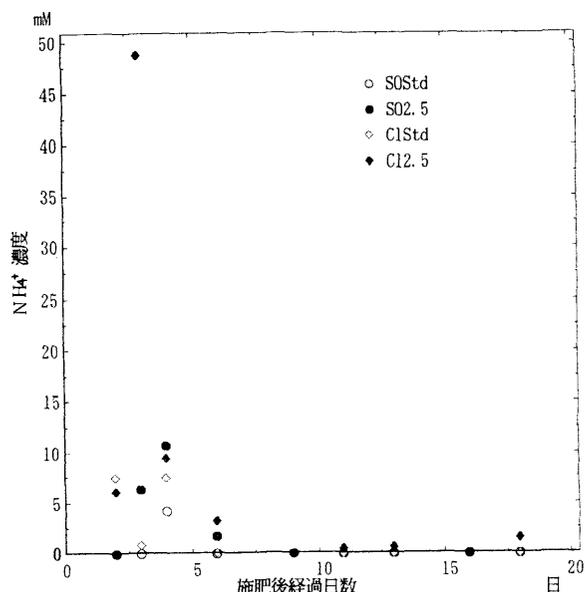


図4-12 施肥後経過日数と土壤溶液中  $\text{NH}_4^+$ 濃度との関係

溶質の移動に影響し、土壌による溶質の吸着も溶質の分布に関連すると考えられる。土壌間隙の平均流速が相対的に遅い場合には相対的に拡散の影響が大きくなるが、本章では降雨後の比較的水分フラックスの大きい場合の溶質移動を考察の対象とし、溶質はコンベクションにより主として移動すると仮定した。

コンベクションによる  $\text{NO}_3^-$ 移動過程での、 $\text{NO}_3^-$ の土壌への吸着の影響は次のとおり整理される。全く吸着がない場合には  $\text{NO}_3^-$ の移動速度は水分と一致する。吸着がある場合には、吸着によって液相の濃度が低下する分だけ遅延する。土壌表面が負に荷電している場合は、いわゆる陰イオンに対する負吸着(イオン排除)によって(BARROW 1987, 今井 1989)、 $\text{NO}_3^-$ の移動速度は水より早まり、浸透前線は水のそれよりも前方に位置することになる。

$\text{NO}_3^-$ は土壌中で陰イオンとしてふるまい、一般にその吸着はわずかで、議論されることは少ないが、特に腐植質の黒ボク土は比較的多くの陰イオンを吸着することは第2章で論じたところである。図 4-9 に示した試験圃場の各土層の  $\text{NO}_3^-$ 吸着量は下層ほど大きい傾向で、また深さ 10, 30, 50cm と 70, 90cm の差が大きかった。おおよそ深さ 70cm を境にそれより上が腐植質の黒ボク土でそれより下は今市軽石層であることから、その違いは土壌の交換体組成の違いがもたらしているものと考えられる。また、10 から 50cm の範囲で下層ほど吸着量が多かったのは、りん酸蓄積量の違いによる影響によると推察される。つまり、りん酸は土壌内での移動性が極めて小さく、表層に集積することは第1章で示した。りん酸の集積により、陰イオン吸着特性が低下することも示したところであり、

それが表層で NO<sub>3</sub> 吸着能を小さくしている原因と推察される。NO<sub>3</sub> は平衡溶液の濃度に対して Langmuir 型の吸着特性を示し、したがって低濃度の時ほど土壌全量に対する吸着量の割合が大きく、吸着による遅延効果が大きくなることになる。Cl<sup>-</sup> の吸着による移動の遅延効果は濃度との関係で明確に説明されている(小財・加藤 1993)。

レタス施肥の時期は毎年降雨が多く、NO<sub>3</sub> 濃度のピーク位置は急速に下降した。たとえば 1988 年の硫酸系肥料施用系列では施肥後 2 カ月間に、NO<sub>3</sub> 濃度のピーク位置は表層から 50cm 程度に達した。施肥の平均深度を 10cm とすると NO<sub>3</sub> ピークの降下量は 40cm である。一方、この期間の降水量は 386mm で、小川(1979)が黒ボク土畑圃場で <sup>15</sup>N ラベル硫酸を用いて測定した施肥窒素の浸透速度は降水量 100mm に対して 10cm 程度と推定したのに一致する。この期間の浸透水量は約 250mm 程度であり、土層内の平均的な体積含水率を 0.5 と仮定すると、水の浸透前線は表層から 50cm 程度に達し、吸着がない場合の NO<sub>3</sub> のピークは、表層からおおよそ 60cm の深さに位置することになる。この値は図 4-5 に示したの測定値よりもわずかに浅く、この差は土壌による NO<sub>3</sub> の吸着によって生じた NO<sub>3</sub> 移動の遅延によるものと解釈できる。

さらに NO<sub>3</sub> の分布には、土層内での NO<sub>3</sub> 移動の他に、作物による NO<sub>3</sub> 吸収の影響を考慮する必要がある。つまり、作物根の分布が多く吸収量の多い層の NO<sub>3</sub> 濃度が低下し、ピークの位置が移動する。表 4-3 に示したように、本試験でのレタスによる施肥窒素の回収率は 0.07~0.17 と極めて低水準で、レタスの栽培期間中の影響はわずかである。一方、二条大麦の施肥窒素の回収率は SOStd および ClStd でそれぞれ 2.66 および 2.11 と 1 を上回り、前作のレタス施肥も利用し、吸収による土層内 NO<sub>3</sub> の濃度とピーク位置への影響は大きい。基準量施肥の SOStd および ClStd の NO<sub>3</sub> 濃度ピークは毎年 6 月前後に消失(0.71mM 未満)し、二条大麦の吸収によるものと考えられる。

2.5 倍量施肥の SO2.5 および Cl2.5 の 3 年間の施肥窒素の回収率はそれぞれ 0.38 および 0.29 で、土層中 NO<sub>3</sub> ピークも消失せずに 100cm を越えて下降してゆく。

SO2.5 で NO<sub>3</sub> のピークが 100cm を越えるのは 7~8 月で、各作物の施肥窒素回収率および土層内の NO<sub>3</sub> 濃度の分布から、その多くの部分がレタス施肥由来と考えられる。したがって、施肥後 10 か月で 90cm 下降したことになる。10 か月の平均浸透水量は 524mm で土層内の平均体積含水率を 0.5 と仮定すると水分浸透位置は 105cm となり、やはり土壌の NO<sub>3</sub> 吸着の影響で、NO<sub>3</sub> の

降下量がやや小さかったものと考えられる。

### ③ 共存陰イオンの影響

硫酸系肥料施用系列と塩化物系肥料施用系列では、土層内の NO<sub>3</sub> 分布に大きな違いがあった。つまり、たとえばレタス施肥 2 カ月後の NO<sub>3</sub> のピーク位置は硫酸系肥料系列では 50cm 程度で、分布がピーク付近に片寄っているのに対し、塩化物系肥料系列では分布が土層全体に広がり、その先端は 70cm~100cm に達し、硫酸系肥料系列よりかなり深い。このように、NO<sub>3</sub> の分布が塩化物系肥料系列と硫酸系肥料系列で異なるのは、土層内での NO<sub>3</sub> 移動に対する共存陰イオンの影響と考えざるを得ない。

第 2 章第 IV 節で論じたように、陰イオンの吸着特性は、溶液中の共存陰イオンの影響を強く受ける。一般に NO<sub>3</sub> よりも吸着親和性の大きい陰イオンが共存する場合、NO<sub>3</sub> 吸着量が少なくなり、負吸着する場合もある。第 2 章第 1 節および IV 節で示したように本章で検討の対照としている NO<sub>3</sub>、Cl<sup>-</sup> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の、黒ボク土に対する吸着親和性は NO<sub>3</sub> ≧ Cl<sup>-</sup> >> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> である。加藤(1995)は黒ボク土カラムに CaCl<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 混合溶液を水平浸潤させ、NO<sub>3</sub> は Cl<sup>-</sup> に先行して移動・吸着し、その後あとから来る Cl<sup>-</sup> との交換により、一部が液相中に放出されたとしている。その結果、NO<sub>3</sub> のカラム内での移動速度は Cl<sup>-</sup> の存在により Cl<sup>-</sup> が存在しない場合より速められたとしている。

このような移動速度に対する陰イオン間の相互作用は、2 種の陰イオン間の吸着親和性の違いの程度によってもその状況はやや異なったものになると考えられる。第 2 章第 IV 節で論じた相互作用ならびに加藤(1995)が報告している相互作用を本研究での NO<sub>3</sub> の移動と分布に対する Cl<sup>-</sup> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の影響に拡張して推察すると、本研究の結果を次のとおり説明できる。なお、ここでは、施肥 N の硝化に要する時間は考慮しない。

a. N と同時に SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が施用される場合; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は土壌への吸着親和性が NO<sub>3</sub> に比べて非常に大きく優先的に吸着し、作土内で NO<sub>3</sub> は負吸着する。降雨などによって水分が下方に移動した場合、NO<sub>3</sub> のピーク位置は水の浸透前線より前方に位置し移動速度は水よりも速くなり、NO<sub>3</sub> は作土から急速に排除される。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は吸着親和性が極めて大きいため、施肥後しばらくの間は作土内に留まる。NO<sub>3</sub> は作土層下では逆に正吸着の影響を受けるようになり、液層内 NO<sub>3</sub> の一部を吸着態として土層内に残しながら、拡散するように遅延的に移動することになる。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は 40~50cm<sup>-1</sup> 程度の速度で土層内を下降しており、吸着態の NO<sub>3</sub> はあとから来た SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> によって交換浸出され、前方へ送られ、NO<sub>3</sub> のピーク濃度が高まり、

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着位置からは排除される。その結果、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は同時に施用されたSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の下部に位置することになる。

b. Nと同時にCl<sup>-</sup>が施用される場合；Cl<sup>-</sup>の吸着親和性はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>よりも僅かに大きい程度で、共存する場合にはCl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>ともに吸着量は低下する。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の移動速度は水よりやや速まるが、Cl<sup>-</sup>もそれよりわずかに遅い程度である。その結果、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は水分の下降に伴って液相のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の一部を吸着態として土層内に残しながら急速に下降する。やや遅れてCl<sup>-</sup>がやはり土層内に吸着態を残しながら下降し、吸着態NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の一部を液相中に放出し、前方へ送ることになるが、放出される量は吸着量の一部で、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>ともに土層内に吸着態として残されることになる。結果的にCl<sup>-</sup>の存在は、土層内全層でNO<sub>3</sub><sup>-</sup>に対してNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の移動速度をやや速め、同時にNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>ともに吸着態として土層内に吸着態として分散することになる。さらに、ClStdおよびCl2.5で60cmより深い層でNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度が高くなったのは、図4-9に示したように70cm以下の土壌はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>吸着量が多いという特性の違いによると考えられる。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は土壌中に存在する主な陰イオンの中で、土壌への吸着親和性が最も小さく、他の陰イオン種が存在する場合、負吸着し、土層内での移動が速められることになるものと考えられる。また実際の畑地は本試験圃場のようにNO<sub>3</sub><sup>-</sup>に対する吸着特性の違った土壌がプロファイルを形成しており、そのような土層をNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が移動する場合のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の動きをシミュレートして解明する必要がある。

## 5 摘要

1998年9月から1991年6月の約3年間、黒ボク土露地畑でレタスおよび二条大麦を栽培し、表層から100cmまでの水分張力および土壌溶液中イオン濃度を継続的に調査し、次の結果を得た。

(1) 土層中のマトリックポテンシャルは、降雨と蒸発散によって変動しているが、全ポテンシャルの変動は、表層から50cm程度までで、それ以深での変動幅は比較的小さかった。土層中の体積含水率は下層ほど大きかった。下層ほど下層ほどマトリックポテンシャルが高くまた同一ポテンシャルに対する体積含水率が高いためである。

(2) 蒸発散量推定値から降水量を差し引いた浸透水量の積算値は3年間の平均で629mm<sup>3</sup>で、この値および未回収施肥窒素量から求めた浸透水中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は硫

酸系肥料N標準量施用で0.5mM、同N2.5倍施用で3.7mM、塩化物系肥料N標準量施用で0.8mM、同N2.5倍施用で4.3mMであった。これらの値を飲用水の基準値0.71mMに比較し、野菜+麦栽培露地畑の黒ボク土における窒素環境容量はおおよそ260~300kg<sup>3</sup>ha<sup>-1</sup>y<sup>-1</sup>と推定した。

(3) 硫酸系肥料を使用した場合、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は明瞭なピークを形成しながら下降し、おおよそ1年後に100cmに達した。塩化物系肥料を使用した場合は、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の下降速度が速く、また吸着態として土層内全体に分散する傾向であった。このような違いは、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>およびNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>の吸着の相互作用の違いによってもたらされたと考えた。

## 第5章 総合考察

### 1 土壤溶液イオン組成ならびに土壤の吸着現象の意義

作物の根は水ならびに C, H および O を除く必須元素を根を通して土壤溶液から吸収しており、したがって、作物生育を長期間にわたり良好な状態に維持するためには、その間の土壤溶液イオン組成を一定水準に維持することが必要となる。この点で、土壤溶液中イオン組成が土壤固相との平衡下においていかに決定されているのかを知ることは極めて重要である。耕種的な技術として栽培場面で活用されている分施ならびに有機質肥料および緩効性肥料の利用による緩やかな肥料成分の供給、またはマルチによる下層への流亡防止などは作土内の土壤溶液のイオン組成の維持のための技術とも解釈できる。

土壤固相は各種養分の吸着能を有し、土壤溶液中養分は固相との間に平衡が生ずる。土壤のこのような機能はいわば土壤溶液中の養分濃度に対する緩衝機能 (Buffering factor) であり、土壤溶液中の養分濃度を一定水準に保とうとする機能で、さらにその大きさは緩衝容量 (Buffering Capacity) と表現されよう。もし、土壤がこのような機能を保持していなかったとしたら、全ての養分は降雨時の下降浸透水によって速やかに下層へと流亡し、作物生育は困難となり、このような点で、土壤が持つこの吸着機能は極めて重要であり、地球の地表面をおおう無機 - 有機物複合体が土壤として認識される機能そのものとも言える。

また、上層内での各種養分の移動はコンベクションおよび拡散によって行われ、いずれにしても液相そのものまたは液相中の現象として生じている。したがって、土壤溶液の各種イオン濃度は各種養分の上層内での移動ならびにその結果または過程としての垂直分布に大きく影響し、さらに、土壤溶液のイオン濃度がいかにして決定されるかを知ることは、施用される肥料の利用率の向上および農外環境への養分の流出量の低下を図る上でも、極めて有効である。

### 2 根圏土壤溶液イオン組成の決定

土壤溶液イオン組成はいかにして決定されるのであろうか。

先述のとおり、土壤の基本的な性質として、土壤溶液イオン濃度は固相との間に平衡状態にある。液相に残存するイオン量は、土壤固相の吸着強度 (平衡定数) によって決定されてくるものと考えられる。第2章第1節では、腐植の少ない黒ボク土試料をB層から採取し、 $K^+$ ならびに  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  および  $SO_4^{2-}$  の吸着量を測定した結果、実用 pH 領域では各陰イオン種の吸着量に比べて  $K^+$  イオン吸着量が多くなるものの、 $K^+$  吸着量は pH が高いほどまた陰イオン吸着量は pH が低いほど多くなる傾向が示された。また平衡溶液塩濃度が高いほど  $K^+$  および陰イオンともに吸着量は多くなり、その程度はやはり陰イオン種に比べて  $K^+$  の方が多い傾向にある。このように、黒ボク土の土壤固相の吸着容量は、通常の pH 領域で、陰イオン種に比べて陽イオンでより大きく、液相残存イオン量は吸着容量の少ない陰イオン種の吸着状況の影響が極めて大きくなる。このような一連の現象を総括的に見れば、土壤溶液イオン濃度は土壤中陰イオン含有量によって規定されると言える。

このように、土壤溶液イオン組成の決定には陰イオン種の動態が極めて重要となる。第1章第2節で示したように、畑地の土壤溶液中の陰イオン種は一般に硝酸イオン ( $NO_3^-$ )、塩化物イオン ( $Cl^-$ ) および硫酸イオン ( $SO_4^{2-}$ ) が中心であった。

第2章第1および第2節の結果から、それら陰イオン種の黒ボク土に対する吸着能は、 $NO_3^-$  および  $Cl^-$  に比べて  $SO_4^{2-}$  が際だって多く、 $NO_3^-$  に比べて  $Cl^-$  がやや多いという傾向にある。第2章第1節での、表面錯体生成モデルの一種である「4面モデル」による検討の結果から、陰イオンの吸着は拡散二重層への電気的な吸着ではなく、主にコロイド表面での表面錯体の生成によって成されていることが示され、陰イオン種間の吸着特性の違いはその反応定数の違いならびに和半径の違いによる吸着位置つまりコロイド表面からの距離によって生じていると推察される。

さらに、陰イオンの表面錯体の生成は、コロイド表面の電位に影響し、陽イオン種および他の陰イオン種の吸着に影響を及ぼすことになる。つまり多量の表面錯体の生成によって、陽イオン吸着量は増加し、他の陰イオン吸着量は低下する。このような現象は第2章第III、IV節で検討したように、「4面モデル」によって良く説明され、計算結果、実験結果ともに、 $SO_4^{2-}$  の吸着によってカリウムイオン ( $K^+$ ) 吸着量が増加し、一方  $NO_3^-$  吸着量が低下することを示した。

陰イオン表面錯体生成による陽イオン吸着量の増加という現象は、土壤の肥沃度的な観点からは積極的に評

価される一方で、陰イオン種の吸着量の低下は負の要因とみなされる。つまり、このことは土壤の陰イオン保持能の低下、土壤溶液濃度の緩衝能の低下を意味している。作物にとって最も重要な元素の一つであるNの畑土壤中ででの主な存在形態はNO<sub>3</sub>で、これが陰イオンであることから陰イオン吸着量の低下という現象は、畑地の施肥Nの有効利用や流亡を考える上で重要である。

一方、第2章第Ⅲ節で示したように、NO<sub>3</sub>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の共存下で、土壤の含水率の低下にともなう土壤溶液の溶質、特にNO<sub>3</sub>の濃縮過程で、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量の大幅な増加が土壤溶液内SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度を低下させ、土壤溶液イオン強度の上昇の程度を低く抑えた。また、第3章第Ⅲ節で示したように作物によるNO<sub>4</sub>の吸収に伴う土壤溶液のNO<sub>3</sub>濃度の低下が吸着態SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の放出をもたらし、イオン強度の低下を低く抑えた。このようなNO<sub>3</sub>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の吸着相互作用に基づく土壤溶液イオン強度の変化の幅を小さく抑える機能は、陰イオン吸着の相互作用による緩衝能として大きく評価できるものである。

表面錯体生成による陰イオン吸着による他の陰イオンおよび陽イオンの吸着に対する影響は、第2章第Ⅵ節で示したように、リン酸の吸着によっても生じることが示された。リン酸を腐植質黒ボク土に多水準施用し、79カ月経過後の土壤の荷電特性は、リン酸施用量が多いほど陽イオン吸着量が増加し陰イオン吸着量は低下した。ところで、土壤の基本的なイオン吸着能は、粘土の吸着基の密度の他、腐植含有率に影響され、これら要因を独立変数とした重回帰分析の結果から、リン酸蓄積量の影響が極めて大きく、おおよそ腐植蓄積量に近い影響力を持っていることが明らかとなり、既耕地作土の荷電特性は、長期間のリン酸施用によるリン酸蓄積量の多少に大きく影響されているものと考えられる。

作物栽培過程でのNO<sub>3</sub>の重要性は周知であり、作物による吸収量も極めて多い。ところが、本研究での多くの吸着実験結果が示すように、黒ボク土でもその吸着量は僅かで、多くの場合、pH実用域での吸着量は0~2cmolkg<sup>-1</sup>程度と極めて低水準であり、土壤のNO<sub>3</sub>保持能および土壤溶液中NO<sub>3</sub>濃度に対する緩衝能はさほど高くないものとも思われる。

具体的にNO<sub>3</sub>添加量と土壤溶液中濃度との関係をモデル土壤によって示してみる。土壤によるNO<sub>3</sub>の吸着量は平衡溶液中のNO<sub>3</sub>濃度の関数として得られ、さらに圃場の面積当たりの水分量を適当に見積もれば、土壤溶液NO<sub>3</sub>濃度と面積当たりのNO<sub>3</sub>保持量の関係が得られる。面積当たりのNO<sub>3</sub>保持量とはつまり、窒素施肥量とも解釈できる。面積当たりの土壤重量および水分容量の

算出基礎は次のとおりである。つまり、黒ボク土では、作土深を15cm、容積重を0.6kgL<sup>-1</sup>、最大容水量1.27Lkg<sup>-1</sup>で含水率は最大容水量の60%と仮定する。これらの値は第2章の表2-5に示した「瓦谷A」のものである。土壤によるNO<sub>3</sub>吸着現象は、先に「4面モデル」に基づいて詳細に検討し、良く説明できることを示したが、ここでは施肥量と吸着量との関係を示すことが目的なので、その関係を簡易に処理するため、次に示す「Langmuir式」を用いる。

$$Q = \frac{b \cdot k \cdot C}{1 + k \cdot C} \quad (5-1)$$

ただしQはNO<sub>3</sub>吸着量(cmolkg<sup>-1</sup>)、Cは平衡溶液のNO<sub>3</sub>濃度(mM)。またkは定数で、第4章の図4-9に示した測定結果を参考にして0.005とした。さらにbは最大吸着量を示し、その値は同様の測定結果を参考にして図5-1に示したように0、11または22cmolkg<sup>-1</sup>とした。b=11cmolkg<sup>-1</sup>の場合、平衡溶液のNO<sub>3</sub>濃度20mMでの吸着量は1cmolkg<sup>-1</sup>、またb=22cmolkg<sup>-1</sup>で2cmolkg<sup>-1</sup>となる。

計算結果を図5-1に示した。同様に非黒ボク土での計算結果も図に示した。非黒ボク土の計算には表2-5に示した「鹿沼」の値を用いて、容積重1.0kgL<sup>-1</sup>、最大容水量0.6Lkg<sup>-1</sup>、また含水率は最大容水量の60%と仮定して計算した。

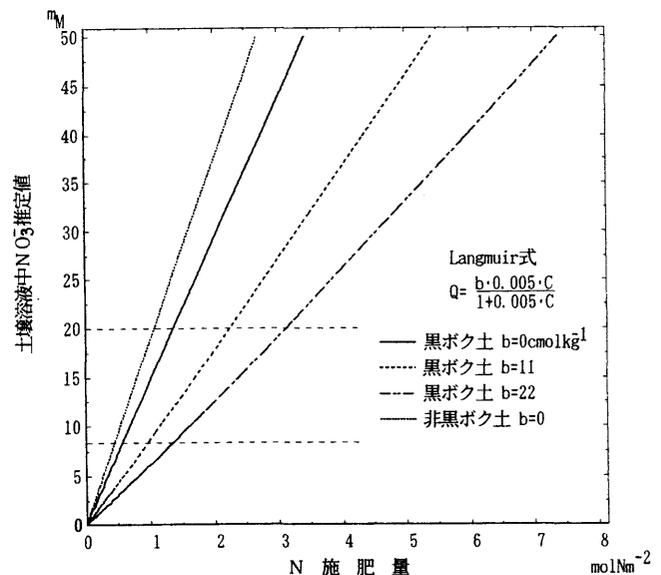


図5-1 施肥量と土壤溶液中NO<sub>3</sub>濃度推定値との関係

ところで、土壤溶液のNO<sub>3</sub>濃度はどの程度に維持するのが望ましいのであろうか。第3章第Ⅰ節に示した野菜を用いたポット試験結果から、野菜畑の土壤溶液のNO<sub>3</sub>

濃度の適正值は 10mM 程度と判断した。これは養液栽培培養液の NO<sub>3</sub>濃度ともおおよそ一致し、その妥当性が確認された。しかし花き類の溶液土耕ではより低濃度の培養液が用いられ、これは地表面からの水分蒸発による濃縮を考慮したものか、作物の種類の違いによるかあるいは安定的に供給されれば低濃度でも良好な生育をするのか今後検討の余地がある。しかし、今、論じているように土壌の NO<sub>3</sub>吸着能が小さいことを考慮すれば、可能な範囲内で、高濃度に設定するのが望ましく、管理基準の一つとしての上限値は、20mMと設定できよう。

黒ボク土は非黒ボク土に比べて仮比重は小さいものの保水性が大きいと見積もられ、固相への NO<sub>3</sub>の吸着が全くない場合でも非黒ボク土に比べて同一施肥量に対する土壌溶液の NO<sub>3</sub>濃度はやや低くなっている。平衡溶液の NO<sub>3</sub>濃度が適正值と判断した 10mM になる施肥量は、黒ボク土で全く吸着がない場合には 0.69molm<sup>-2</sup>(9.7 kgN/10a)であるのに対し土壌による吸着量が 0.52cmolk<sup>-1</sup>の場合には 1.16molm<sup>-2</sup>(16.2 kgN/10a)、また吸着量 1.05cmolk<sup>-1</sup>の場合には 1.63molm<sup>-2</sup>(22.8 kgN/10a)となる。また平衡溶液 NO<sub>3</sub>濃度が、上限と考えた 20mM の場合の施肥量ははそれぞれ、1.38, 2.28, 3.18molm<sup>-2</sup>(19.3, 31.9, 44.5 kgN/10a)となる。

一方、農作物施肥基準(栃木県 1992)によれば畑作物の窒素施肥量は陸稲および麦類では 0.57molm<sup>-2</sup>(8kgN/10a)程度で、吸着がない場合でも 10mM 未満となる。しかし、野菜類では基肥で 1.78molm<sup>-2</sup>(25kgN/10a)、1 作合計量では 2.85molm<sup>-2</sup>(40kgN/10a)に達する。非黒ボク土ならびに b=0 の黒ボク土では基肥相当の 1.78molm<sup>-2</sup>(25kgN/10a)の施肥で土壌溶液中 NO<sub>3</sub>濃度は、上限値の 20mM を越えるのに対し、b=22cmolk<sup>-1</sup>の黒ボク土の場合には、1 作全量の 2.8molm<sup>-2</sup>(40kgN/10a)の施肥をしても土壌溶液 NO<sub>3</sub>濃度は 20mM 未満に維持されることになる。このように、NO<sub>3</sub>吸着量は 1~2cmolk<sup>-1</sup>という低水準での論議であり、一般的な陽イオン類の吸着量に比較すれば僅かとも見える値であるが、この水準での僅かな違いが土層の NO<sub>3</sub>保持能、または土壌溶液の NO<sub>3</sub>濃度の緩衝能に大きな違いをもたらすと評価されよう。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>やリン酸イオン(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>または HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)など表面錯体生成による吸着量の多い陰イオン種が共存すると NO<sub>3</sub>など吸着量の少ない陰イオン種の吸着を阻害することは上述のとおりである。同時に第2章第Ⅲ、Ⅳ節で示したように、NO<sub>3</sub>など吸着の少ない陰イオン種の共存は SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>など吸着の多い陰イオン種の吸着量を増加させることが明かとなった。実験室での測定結果に加えて、第3章第

3節ではこの現象を、作物栽培過程での作物による土壌溶液からの養分吸収の中でも確認した。まず、土壌の乾湿の過程での土壌溶液の濃縮、希釈の際に、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>塩の場合はその吸着量が濃縮による濃度の上昇によって増加するため液相 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の上昇は小さく抑えられ、さらに、NO<sub>3</sub>が共存することによって SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量はさらに大きくなり、液相の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度はほとんど変化しないか、条件によっては低下することさえある。また SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が共存する場合、窒素施肥によって土壌溶液中 NO<sub>3</sub>濃度が上昇し、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量が増加し、液相のイオン強度の上昇が低く抑えられる。逆に作物生育に伴って NO<sub>3</sub>が液相中で減少すると SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が固相から液相に放出され、液相イオン強度の低下が抑えられる。この場合、作物による吸収の優先順位が SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は低位で、生育後期まで土壌中に残存して液相イオン強度の低下を抑える役割をはたしている。さらに、液相中での現象については第3章第Ⅱ節で検討したように、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は各種陽イオンとイオンペアを生成することが多く、他の陰イオン種に比較して、液相の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が上昇する条件下で他の陰イオン種に比較してイオン強度の上昇の程度が低く抑えられることになる。このように、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量が NO<sub>3</sub>濃度の上昇によって増加する現象と土壌中の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の存在が、実際土壌溶液のイオン強度のレギュレーターとして機能していることが確認された。

農耕地土壌の各種イオンは耕作活動によって土壌に施用される各種物質が主な給源となっている。第3章第Ⅲ節の結果から、各種イオンをその給源で分類すると次のとおり整理される。化学肥料が主な給源となっているのは Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>およびリン酸イオンで、有機質資材が主となっているのは Cl<sup>-</sup>および Na<sup>+</sup>、また化学肥料および有機質資材両方が給源となっているのは NO<sub>3</sub>および K<sup>+</sup>である。このうち土壌の K<sup>+</sup>含量は実態調査結果から近年増加傾向にあることが明らかになり、施用量の調査結果ならびに吸収量および流出量の推定から、有機質資材の施用が大きな原因になっていると考察できる。

### 3 土壌の pH 緩衝能の評価

土壌の pH 緩衝能は第2章第Ⅱ節に示したように、主に次に示す反応によってもたらされている。つまり、液相における重炭酸イオンの解離、陽イオン類の固相への吸脱着、陰イオン類の吸脱着、アルミニウムおよび鉄の難溶性塩の溶解・沈澱である。それら反応量は pH に規定されるので、pH に応じてどの反応が優先するのかが決

定される。第2章第II節では、特定の pH でのそれら反応の総量を、緩衝容量として捉え、pH4~7 の実用領域では陽イオンおよび陰イオンの吸脱着反応の占める割合が最も大きいことを示した。土壤が黒ボク土で平衡溶液の塩種が硫酸塩の場合にはこの pH 領域での  $\text{SO}_4^{2-}$  の吸着量が比較的大きいため、 $\text{SO}_4^{2-}$  の吸脱着が特に大きな割合を占める。またこの時、 $\text{SO}_4^{2-}$  吸着によって陽イオン吸着量も大きくなるので、両者を併せた緩衝容量はさらに大きくなる。このように、pH 実用域での pH 緩衝能は土壤の吸着現象に対するもう一つの大きな意義付けと理解される。

緩衝容量が大きな土壤は、酸やアルカリ添加に対する土壤の pH の変化を小さく抑える能力が大きく、土壤の持つ重要な機能の一つとして積極的に評価できる。たとえば実際の作物栽培圃地作土土壤ではアンモニア態窒素の硝酸化成に伴う硝酸( $\text{HNO}_3$ )の増加、降雨由来ならびに作物根および微生物の呼吸によって生成する炭酸ガスの溶解など、土壤に酸が添加され、あるいは作物による各種養分が吸収される場合などは、上述の各種機能によって pH の低下は小さく抑えられることになる。しかし、見方を変えればこのような性質は、短期間内に土壤溶液の養分濃度を変化させるのには不都合とも言える。一方、灰色低地土や褐色森林土など緩衝容量の小さい土壤はこれとは逆で、pH や養分濃度の変化は比較的容易に行える一方で、一定の環境を維持するにはきめ細かな管理が必要とされる。

一方で、緩衝容量の大きな土壤は、pH 矯正のための石灰施用量が増加することにもなる。第2章第II節での各種土壤での各種塩類を用いた実験結果が示すように、特に腐植質黒ボク土で pH が低く、 $\text{SO}_4^{2-}$  が多量に吸着している場合には、石灰施用によって投入された  $\text{Ca}^{2+}$  はまず、 $\text{SO}_4^{2-}$  の脱着によって消費され、さらに  $\text{Ca}^{2+}$  の吸着によって消費される。 $\text{Ca}^{2+}$  吸着容量は  $\text{SO}_4^{2-}$  の吸着によって大きくなっているのに加えて  $\text{Ca}^{2+}$  は  $\text{K}^+$  などに比べて吸着量が大きいので、さらに pH の上昇を抑えることになり、多量の石灰が必要となる。

わが国では土壤の pH の測定に、純水および 1M KCl が用いられ、ほとんどの測定結果は、 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) > \text{pH}(\text{KCl})$  であり、土壤への塩添加が pH を低下させることが一般に知られている。本研究での実験の中でも未耕地の腐植質黒ボク土に  $\text{SO}_4^{2-}$  塩を添加した唯一の場合を除いて、中性塩を添加することによって pH が低下した。これはその pH で塩添加による平衡溶液の塩濃度の上昇によって吸着量の増加が陽イオン陰イオンでどちらが大きいかに規定される。陽イオンおよび陰イオン

吸着量の増加量つまり液相陽イオンおよび陰イオン濃度の低下量と平衡溶液の電気的中性を維持するという3種の要素のからなる平衡が成立する pH に変化するのである。本研究で使用した土壤は多くの場合 pH 未調整で平衡溶液中イオン濃度の上昇による吸着量の増加は陽イオンでより大きく、pH は低下している。

第1章第III節で検討した実態調査の結果の中で、1981 から 1986 年に生じた pH の低下は、主に EC の上昇つまり平衡溶液塩濃度の上昇によってもたらされ、また EC が高水準にある施設土壤では陽イオン飽和度が同水準でも普通畑に比較して、pH が低いことを示し、現場で測定される pH の値に塩濃度が大きく影響していることが示された。またこのことは、作物栽培過程では、土壤溶液の塩濃度の変化に応じて土壤溶液 pH が細かく変動していることを示している。

#### 4 土層内での陰イオンの動きおよび垂直分布

作土内土壤溶液イオン組成を適正に維持し、かつ根圏からの養分の溶脱を抑制する方策をたてるには、イオン類の土層内での移動を把握することが重要である。このことは、また地下水への浸透水の養分濃度を予測することにもなる。

土層内でのイオンの移動は、液相内でのコンベクションおよび拡散によって生じる。また、先に述べたように土壤溶液のイオン組成の決定には陰イオン含量の影響が極めて大きく、したがって液相内のイオンの移動を把握するためには陰イオンの動態を把握することが重要となる。またコンベクションと拡散のイオン移動への寄与の程度を比較すると、コンベクションの方が遙かに大きいと言われている。したがって、土層内のイオンの移動には、土層内の水分移動ならびにこれによる陰イオンの移動を把握することが解決への大きい手がかりを与えるものと考えらる。

一般に、わが国の露地畑土壤に対する水収支は降水が蒸発散を上回り、周年的に水分は下方に移動している。第4章に示したように、台地上の黒ボク土露地畑での観測および試算の結果、その移動速度は夏季に速くなり、冬季にはほとんど停止するという季節的な変動をしているものの、降水量年間積算値  $1730\text{mm}^1$  に対し浸透水量年間積算値は  $629\text{mm}^1$  であった。陰イオンのコンベクションによる移動はここで示された水分移動に基づいて生じることになる。

ここで、固相への吸着が全く無い場合には、陰イオン

分布は、分散および拡散により分布の中心から水分移動方向に対して前後に広がることにはなるものの、その重心は水分の浸潤前線に一致する。固相への正吸着がある場合には液相濃度が低下し、陰イオンの分布の中心は水の移動前線より後方に位置し、また逆に固相への負吸着がある場合には水より前方に位置することになる。では、測定結果はどうであったろうか。NO<sub>3</sub>の移動速度は水分移動速度に比べて僅かに遅く、黒ボク土層内でのNO<sub>3</sub>移動には正吸着が影響していることが読み取れる。

また、先に示したようにNO<sub>3</sub>の吸着量は共存陰イオン種の影響を受け、それが移動速度にも影響することになる。第2章第I, II節で示したように、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は表面錯体生成による吸着が多くその共存によってNO<sub>3</sub>は吸着が阻害され、場合によっては負吸着する。したがって、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が共存する場合には移動速度が速くなるものと考えられる。しかし、実際には、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は吸着量が非常に多いため、NO<sub>3</sub>に比較して移動速度は極端に遅く、作土下ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNO<sub>3</sub>がほぼ完全に分離してしまい、NO<sub>3</sub>の移動にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の影響は受けなくなるようである。さらに後から移動してくるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>によって吸着態NO<sub>3</sub>は液相中に放出され、常に、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の前方にピークを形成することになる。一方、Cl<sup>-</sup>の吸着量はNO<sub>3</sub>よりも僅かに多く、やはりNO<sub>3</sub>の吸着を阻害する。しかしその程度は僅かなので、土層内での両陰イオンの存在位置は分離せず、下層まで影響を受け続けることになる。その結果、NO<sub>3</sub>の移動速度はやや速くなり、また僅かな吸着面分が取り残されるなどして、その分布は土層内に広がることになる。

作物栽培の場面では、土層内でのNO<sub>3</sub>の移動速度は施肥Nの作物による吸収量に影響する。つまり、NO<sub>3</sub>が長期間根域に維持されれば作物に有効に吸収され、急速に下層に移動してしまえば、吸収量は少なくなる。第4章に示した実験の、レタス—二条大麦輪作体系黒ボク土露地畑での施肥窒素の年間回収率(吸収量/施肥量)は硫安標準量施肥で0.72、また塩安標準量施肥で0.62とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の共存条件下でやや高いことが示された。さらに作物による吸収量の違いは窒素流出量に影響する。さらに土層内での脱窒量を見積もって、窒素流出量を求め、これを先に示した水分の年間浸透量で除した値は、浸透水の窒素濃度年間平均値を示すことになる。畑地土層内で窒素はそのほとんどがNO<sub>3</sub>であり、その値は、硫安標準量施肥で0.5mM、塩安標準量施肥で0.8mMであった。このように、土層内でのNO<sub>3</sub>移動速度の違いが、Nの作物による吸収や系外への流出量に違いをもたらしているのである。

一方、Cl<sup>-</sup>は作物の必須元素で、作物に積極的に吸収され、作物体内での陽イオン移送に関わっているとされ、第3章第IV節の結果も土壌溶液からNO<sub>3</sub>に次いで、優先的に吸収していることを示した。この様にCl<sup>-</sup>は作物生育にとっては重要な陰イオンであるが、土壌溶液中では低濃度でも積極的に吸収されると言われ、共存による土壌へのNO<sub>3</sub>吸着阻害を考慮すると、土壌溶液中に高濃度に存在するのは望ましくないものと考えられる。

陰イオン種間の土壌への吸着特性の違いは、土層の吸着特性の違いとともに、土層内への蓄積パターン形成にも影響する。リン酸の吸着については本報では検討していないが、黒ボク土ではその量は極めて多いことは周知のこととなっている。一般的な黒ボク土普通畑土壌では液相中リン酸濃度(HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>)は10<sup>-6</sup>~10<sup>-7</sup>M(加藤 他 1985)と、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub>およびCl<sup>-</sup>に比べて極めて低水準である。したがってリン酸の移動速度は極めて遅く、リン酸は表層に蓄積することになる。第1章第I節で検討した実態調査の結果では、黒ボク土普通畑のリン酸蓄積量は、60から80年間の施肥量に相当すると推定され、農耕の長い歴史を基準に考えれば、極めて短期間に集積したと評価され、また土層内での移動速度は極めて遅いと評価できよう。

リン酸質肥料施用後の可給態リン酸含量の低下は長期にわたって続き、またその速度は徐々に遅くなることが知られている。さらに土壌溶液のリン酸濃度の全リン酸含量に対する割合は、全リン酸含量が多いほど大きくなり、黒ボク土のリン酸供給能を向上させるという点で、土壌へのリン酸蓄積は有効であり、望ましい現象と判断される。

一方、第2章第VI節で示したように、リン酸の蓄積は土壌の荷電特性に大きな変化をもたらしている。つまり、リン酸の吸着によって、陽イオン吸着能は増加する一方で、陰イオン吸着能は減少する。その結果、NO<sub>3</sub>およびCl<sup>-</sup>に加えてSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量も低下させる。畑地の陰イオン類の垂直分布の実態調査結果では、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の分布は耕盤層以下が中心で、調査結果に基づく重回帰分析の結果もSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着にリン酸吸着量が影響していることを示した。つまり、作土へのリン酸集積が作土へのSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着を阻害し、間接的に作土下層への移行、吸着を促進していると考えられる。このように作土層へのリン酸集積という現象は、作土層の陰イオン吸着能を低下させているということも重要な事実である。NO<sub>4</sub>およびCl<sup>-</sup>については黒ボク土においても集積と呼べるような現象は観察されず、極めて可動性が大きいことを示している。

第1章第II節で示した畑地での交換性陰イオン種の

垂直分布結果では、リン酸は作土層に、 $\text{SO}_4^{2-}$ は耕盤層および耕盤下層に多く分布し、 $\text{NO}_3$ および  $\text{Cl}$ は特定の層位に蓄積しないという結果は、上述のようなそれら陰イオン種の吸着能の違いと吸着に関する相互作用から理解できる。

また交換性陰イオン種の垂直分布は、黒ボク土と非黒ボク土で大きく異なっている。つまり黒ボク土は非黒ボク土に比べて陰イオン吸着量が遥かに多く、それらは土壤の吸着特性に基づくものと考えられる。第2章第Ⅱ、Ⅴ節に示したように、非黒ボク土である灰色低地土および褐色森林土は、 $\text{NO}_3$ および  $\text{SO}_4^{2-}$ の吸着が極めて少なく、これらの土壤では上層内での蓄積量が少なくなることを裏付けている。第1章第Ⅱ節での上層内分布の検討結果は表層から60cm程度までのものとなっている。これに対し、関東地方の黒ボク土は、多くの場合、台地上に分布し、黒ボク土層が数mから10mと極めて厚く、地下水面も10から20mとかなり深い地点が多い。したがって、地表面から地下水面までの陰イオン吸着容量は極めて大きく、多量の陰イオンを保持できる。このことは陰イオン類の地下水をとおして環境への流亡量の減少につながるものである。この実態を把握、確認するためには黒ボク土台地での地下水面までの土壤の陰イオン吸着特性ならびに陰イオン吸着状況を明らかにする必要がある。

施肥量を減ずるという施肥量の調整を要することが示された。

## 5 土層内での陽イオン類の動きおよび垂直分布

年間の水分フラックスが下向きの我が国では、したがって、作土内養分は経常的に流亡することになる。先述のとおり、土壤溶液イオン組成の決定ならびに各種イオンの移動に対してその吸着能の違いにより、陰イオンが主導的であり、陽イオンの移動もそれによって規定されているとみなせる。その影響力は吸着能が小さいほど大きく、したがって能力としての比較では、黒ボク土では  $\text{NO}_3^- \geq \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ となり、リン酸の影響は極めて小さいと言える。

さらに、作物生産にとって重要な要因となる作土内への残存量は、土層内での垂直移動の他に、施肥および吸収が大きく影響することになる。第1章第Ⅰ節および第Ⅱ節での土層内養分収支のバランスシートによる検討結果は、カルシウムがやや減少し、カリウムはやや増加するという実態調査結果と一致した傾向を示し、その傾向を是正するためには、カルシウム施肥量を増加し、カリウム

## 要 約

無機養分説が勝利して、無機塩類を中心にした化学肥料が中心に使用されるようになり、土耕にあってもその肥培管理に水耕の思想が導入されてすでに長期間が経過した。このような状況の中で、土壌が持つ各種緩衝機能には新たな評価が求められているものと考えられる。

わが国の畑地に分布の多い黒ボク土は、陽イオンおよび陰イオンの潜在的吸着容量は大きいものの、その大半は変異荷電で、土壌溶液の pH や塩類濃度によってその値は大きく変化する。土壌のイオン吸着特性は土壌中養分の吸着量と土壌溶液中濃度との関係を規定し、養分の供給パターンを決定し、土層内での養分の移動にも大きく影響することになる。

本研究は、黒ボク土のイオン吸着特性を明らかにし、その機能そのものを評価すると共にそれが根圏内での土壌溶液のイオン組成および作物生育への影響ならびに土層内での陰イオンの垂直移動ならびに垂直分布に及ぼす影響を推論し、作物生産性と環境保全の両面から適切な土壌・養分管理法を明らかにしようとするものである。

### 1 農耕地における土壌養分の集積と垂直分布

近年の土壌の化学性の実態、変化および垂直分布ならびにそれらの土壌管理との関わりについて明らかにするため、1979年から1993年まで栃木県内約540地点で土壌調査および土壌管理調査を行い1966年を中心に行われた実態調査結果と比較した。

近年の農耕地土壌の化学性の変化の趨勢は、カルシウムを除く各種陽イオン類および可給態リン酸含量の上昇であった。土壌中養分のバランスシートを作成して検討した結果、土壌中でカルシウムが減少しカリウムが増加することを示し、実態調査結果に一致した。カリウム施肥量には有機質資材の寄与が大きく、カリウムの減肥が必要であると考えた。またリン酸は、化学肥料の多用とともに蓄積が始まり、短期間で急速に蓄積したと推論した。

黒ボク土の吸着態(0.01M NaOH抽出性)陰イオン含量は作土層から耕盤下層まで Cl<sup>-</sup>または NO<sub>3</sub><sup>-</sup>に比べて SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が最も高く、また SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量は下層ほど高い傾向であった。非黒ボク土の吸着態各陰イオン含量は黒ボク土に比べてかなり低かった。非黒ボク土の水抽出性陰イオン含量は Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>ともに吸着態含量と同水準で、陰イオンは液相中に分布すると考えた。一方、黒ボク土の水抽出性 Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量は吸着態含量と同水準であっ

たのに対し、水抽出性 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量は吸着態含量よりもはるかに低く、固相に存在する割合が大きいことが明らかとなった。交換性 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量はリン酸含量の低い土壌で高い傾向があり、リン酸の蓄積によって SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着が抑止されているものと推察した。

陽イオン飽和度と pH の関係は一つの曲線、つまり主系列を形成したが、ECが高い施設および樹園地作土では同一陽イオン飽和度での pH が相対的に低い傾向にあり、ECの上昇が pH の低下をもたらしていることが強く示唆された。

### 2 黒ボク土のイオン吸着特性とそれが土壌溶液イオン組成に及ぼす影響

土壌溶液中で、イオンの活動度はコロイド表面反応に強く影響され、固相との間に平衡状態にある。黒ボク土における固相-液相間の平衡を解析するには変異荷電の特性を明らかにしなければならない。

「表面錯体生成モデル」の一種である「4面モデル」を用いて KCl, KNO<sub>3</sub> および K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液と平衡下の黒ボク土B層の荷電特性の測定結果を検討した。モデルによる計算値は測定値と良く一致した。陰イオン吸着量は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>>Cl<sup>-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>という関係があり、この関係は表面錯体生成定数の違いによってもたらされたと考えた。陰イオンによる表面錯体生成は負荷電を生じ陽イオンの吸着量を増加させる。表面錯体生成は K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液で最も多く、この現象は陰イオン吸着のみならず陽イオン吸着という面でも重要である。

黒ボク土における吸着の陰イオン間の相互作用を明らかにするため、KNO<sub>3</sub> および K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合溶液での NO<sub>3</sub><sup>-</sup> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の吸着量を測定した。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>吸着量は液相の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の上昇によって低下し、一方、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>吸着量は液相の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の上昇によって増加した。このような特異的な相互作用を4層モデルを用いて解析するため、混合塩溶液に適用できる「Gouy-Chapman 式」に代わる拡散2重層の荷電量を示す一般式を拡散2重層理論から誘導した。

$$\Gamma = -1.92 \times 10^{-8} [\sum C_{o,k} \{ \exp(z_k y) - 1 \}]^{1/2} \text{ molm}^{-2}$$
ただし、 $\Gamma$ は荷電密度、 $C_{o,k}$ はイオン'k'の濃度、 $z_k$ はイオン'k'の荷電数、 $y$ は Boltzman 定数。本式の導入によって陰イオン種間の吸着の相互作用がよく説明できた。解析の結果、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は液相のイオン濃度、浸透圧および pH に対してレギュレーターとして機能し、さらにその結果土層内での陰イオンの移動ならびにカウンターイオンとしての陽イオンの移動に大きく影響しているものと評価した。

腐植の少ない黒ボク土、腐植質黒ボク土および灰色低地上の荷電特性を各種塩溶液平衡条件下で測定した。陽イオンおよび陰イオン吸着量はいずれも腐植質黒ボク土 > 腐植の少ない黒ボク土 > 灰色低地上の傾向にあった。実用 pH 領域での陽イオンおよび陰イオンの吸着能は pH 緩衝能の最も大きな要因であり、したがって pH 緩衝能は未耕地の腐植質黒ボク土の硫酸塩平衡下で最も大きいものと考えた。腐植質黒ボク土の陰イオン吸着量は未耕地 > 既耕地の関係にあり、リン酸集積が陰イオン吸着を阻害しているものと考えた。

腐植質黒ボク土に多水準のリン酸質肥料を施用し、79 カ月後のイオン吸着特性を測定した。リン酸添加量の増加に対して陰イオン吸着量は低下し、陽イオン吸着量は増加した。この現象は 3-8 程度の広範囲な pH におよび、リン酸(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)吸着時の表面錯体の生成によってもたらされているものと考えた。

### 3 根圏土壤溶液組成と作物生育

作物生育は土壤溶液イオン組成に影響され、同時に根圏土壤溶液のイオン組成は化学肥料や有機質肥料施用などの各種耕作活動や作物生育に伴う作物根の吸収に影響されている。作物生育と土壤溶液イオン組成との関係を明らかにするため、数種類の作物をポットで栽培し、土壤溶液イオン組成の変化を測定した。

NO<sub>3</sub>および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度を多水準に設定したポットで野菜を栽培して検討し、トウモロコシ、トマト、レタスおよびメロンに対する適正な土壤溶液の NO<sub>3</sub>濃度は 7-20mM と判断した。この値は養液栽培の培養液 NO<sub>3</sub>濃度に一致した。NO<sub>3</sub>濃度が 20mM 以上の領域での SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の上昇は作物生育を低下させ、このことから、NO<sub>3</sub>低水準領域では NO<sub>3</sub>濃度が、一方、NO<sub>3</sub>高水準領域では総イオン濃度(浸透圧)が作物生育の制限因子になっているものと考えた。

土壤溶液の EC および浸透圧とイオン組成との関係を数値的に検討した。EC は次の式によって計算でき、したがって、EC は溶液内無機イオンの荷電に起因していることが確認された。

$$k = \sum \alpha_i \lambda_i$$

ただし、 $k$ は EC、 $\alpha_i$ はイオンまたはイオンペア $\alpha$ の活動度、 $\lambda_i$ はイオンまたはイオンペア $\alpha$ の極限伝導率。本式による検討の結果、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は NO<sub>3</sub>や Cl<sup>-</sup>に比べてイオンペア生成量が多く、溶液の EC および浸透圧を上昇せにくいことを確認した。

堆肥および過燐酸石灰施用下での二条大麦栽培土壤の土壤溶液のイオン組成の変化から、土壤溶液の Cl<sup>-</sup>

濃度は堆肥施用量に、NO<sub>3</sub>濃度は土壤賦存および堆肥施用量に、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は過燐酸石灰施用量に、Ca<sup>2+</sup>は土壤賦存および過燐酸石灰施用量に、Mg<sup>2+</sup>濃度は土壤賦存、過燐酸石灰および堆肥施用量に、K<sup>+</sup>濃度は堆肥施用量に、また Na<sup>+</sup>濃度は堆肥および過燐酸石灰施用量の影響を受けていることが明らかとなった。作物根による土壤溶液からの陰イオン吸収には、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の優占順位があり、NO<sub>3</sub>および Cl<sup>-</sup>の吸収が進むのにしたがって、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が固相から放出され、土壤溶液イオン強度の低下を抑える機能を持っていることが明らかとなった。

### 4 黒ボク土露地畑での陰イオンの周年的垂直移動

1998 年 9 月から 1991 年 6 月までの約 3 年間、黒ボク土露地畑でレタスおよび二条大麦を栽培し、表層から 100cm までの水分張力および土壤溶液中イオン濃度を継続的に調査した。

硫酸系肥料を使用した場合、NO<sub>3</sub>は明瞭なピークを形成しながら下降し、おおよそ 1 年後に 100cm に達した。塩化物系肥料を使用した場合は、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の下降速度が速く、また吸着態として土層内全体に分散する傾向であった。このような違いは、NO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>および NO<sub>3</sub>-Cl<sup>-</sup>の吸着の相互作用の違いによってもたらされたと考えた。

蒸発散量推定値から降水量を差し引いた浸透水量の積算値は 3 年間の平均で 629mm<sup>y</sup>であった。未回収施肥窒素が浸透水に均一に溶解すると仮定し、その濃度を水道法による基準値 1mgNL<sup>-1</sup> に比較し、野菜+麦栽培露地畑の黒ボク土における窒素環境容量はおおよそ 260-300kg<sup>ha</sup><sup>-1</sup><sup>y</sup>と推定した。

### 5 黒ボク土の土壤管理法に対する考察

黒ボク土は実用 pH 領域で陰イオンに比べて陽イオンの吸着量が多く、したがって土壤溶液イオン濃度は土壤中陰イオン含有量によって規定さ、この点で陰イオンの動態の評価は重要であると考えられる。表面錯体生成モデルによる検討結果から、黒ボク土による陰イオンの吸着は主にコロイド表面での表面錯体の生成によって成され、陰イオン種間の吸着特性の違いはその反応定数の違いによって生じると考えられた。陰イオンの表面錯体の生成は、陽イオン吸着量の増加と他の陰イオン吸着量の低下をもたらす。前者は土壤の肥沃度的な観点から積極的に評価される一方で、後者は土壤溶液濃度の緩衝能の低下を意味している。このことは、畑地での N 施肥

や流亡を考える上で重要である。また、他の陰イオンに対する吸着阻害は、 $\text{H}_2\text{PO}_4$  吸着によっても生じることが示され、既耕地作土の荷電特性は、リン酸蓄積量の多少に大きく影響されており、リン酸の蓄積は、直接的な肥沃度の向上のほか、陽イオン保持能の向上やまたは陰イオン流亡量の増加にも強く関係しているものと考えられる。

野菜の土壌溶液  $\text{NO}_3$  濃度の適正值は  $10\text{mM}\sim 20\text{mM}$  と判断され、野菜類へのN施肥による土壌溶液中  $\text{NO}_3$  濃度を吸着特性から推定して比較すると、非黒ボク土では基肥相当の施肥で  $20\text{mM}$  を越えるのに対し、最大吸着量  $22\text{cmolkg}^{-1}$  の黒ボク土では1作全量の施肥でも  $20\text{mM}$  未満に維持されると推論され、 $\text{NO}_3$  吸着能の僅かな違いが土壌溶液の  $\text{NO}_3$  濃度の緩衝能や施肥許容量に大きな違いをもたらしていると評価できる。

$\text{SO}_4^{2-}$  は吸着量が相対的に多く、また共存イオン濃度の上昇によって吸着量が増加するという特異的な相互作用によって土壌溶液イオン強度に対して緩衝能を持っていると評価された。この現象は、実際の栽培場面では、窒素施肥による土壌溶液中  $\text{NO}_3$  濃度の上昇や土壌の乾燥過程での液相塩溶液の濃縮等によって生じているものと考えられる。作物の吸収による  $\text{NO}_3$  濃度の低下は  $\text{SO}_4^{2-}$  の固相から液相への放出をもたらす、液相イオン強度の低下を抑えることになる。また作物による  $\text{SO}_4^{2-}$  吸収の優先度は低位で、生育後期まで土壌中に残存する事も広義には緩衝能と評価できよう。さらに  $\text{SO}_4^{2-}$  は液相中で各種陽イオンとのイオンペア生成量が多く、濃度の上昇程度が低く抑えられる。このように、 $\text{SO}_4^{2-}$  の存在に対して、その土壌中での各種特性によって、土壌溶液イオン強度のレギュレーターとして評価される。

関東地方の黒ボク土の多くは台地上に分布し、黒ボク土層が数mから  $10\text{m}$  と極めて厚く、地下水面も  $10$  から  $20\text{m}$  と深い地点が多い。したがって、黒ボク土は単位重量当たりの保持能が相対的に大きいことと相まって地表面から地下水面までの土層全体での陰イオン吸着容量は極めて大きいものと考えられる。このことは陰イオン類の地下水をとおして環境への流亡量の減少に寄与すると予測されるが、実態を把握するためには黒ボク土台地での地下水面までの土壌の陰イオン吸着特性ならびに吸着量を明らかにする必要がある。

## 謝 辞

本論文の取りまとめを行うに当たり、多くの方々のご指導とご援助をいただきました。論文全般に対し懇切なご指導を賜りました宇都宮大学農学部加藤秀正教授に深甚の謝意を表します。また加藤秀正教授には土壌溶液のイオン活動度の計算プログラムの作成に当たってご指導をいただきました。第1章に示した農耕地土壌の実態の取りまとめに際して、土壌環境基礎調査結果の使用に対し、栃木県農業試験場土壌肥料部の小川昭夫氏、吉沢 崇氏、植木与四郎氏に快諾をいただきました。またリン酸に関する試験の結果の使用については、栃木県農業試験場土壌肥料部の青木一郎氏、岩崎秀穂氏、佐藤文政氏の快諾をいただきました。第2章に示した土壌へのイオン吸着の実験ならびに結果の表面錯体生成モデルによる解析に当たっては農林水産省農業環境技術研究所土壌化学研究室高橋義明博士にご指導をいただきました。第4章に示した土層内での水分およびイオンの移動に関しては宇都宮大学農学部松川 進助教授にご校閲いただきました。以上の方々以外にも本研究の実施に当たり、共同研究、ご助言、討論などをとおしてご援助をいただきました。ここに記して謝意を表します。

引用文献

- 1) ADAMS, F. 1971: Ionic concentrations and activities in soil solutions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **35**, 420-426
- 2) AJWA, H. A. and TABATABAI, M. A. 1994: Metal-Induced Sulfate Adsorption by Soils : I. Effect of pH and Ionic Strength. *Soil Sci.*, **159**, 32-42
- 3) 赤塚 恵・杉原 進 1970: 畑における施肥窒素の行動 とくにその有機化と無機化について, 土肥誌, **41**, 314-318
- 4) 阿久津 純 1967: 関東ローム その起源と性状, 関東ローム研究グループ編, p.157-174, 築地書館, 東京
- 5) ALVA, A. K., SEMINAR, M. E. and MILLER, W. P. 1990: Reaction of gypsum or phosphogypsum in highly weathered acid subsoils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, 993-998
- 6) BALLOW, N. J. 1987: Reactions with variable charge soils, p.16-29, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht
- 7) BARROW, N. J., POSNER, A. M. and QUIRK, J. P. 1980a: An objective method for fitting models of ion adsorption on variable charge surface. *Aust. J. Soil Res.*, **18**, 37-47
- 8) BARROW, N. J., BOWDEN, J. W., POSNER, A. M. and QUIRK, J. P. 1980b: Describing the effects of electrolyte on adsorption of phosphate by a variable charge surface. *Aust. J. Soil Res.*, **18**, 395-404
- 9) BARROW, N. J. 1984: Modeling the effects of pH on phosphate sorption by soils. *J. Soil Sci.*, **35**, 283-297
- 10) BARROW, N. J. 1986: Testing a mechanistic model. I. The effects of time and temperature on the reaction of fluoride and molybdate with a soil. *J. Soil Sci.*, **37**, 267-275
- 11) BARROW, N. J. and BOWDEN, J. W. 1987: A comparison of models for describing the adsorption of anions on a variable charge mineral surface. *J. Colloid Interface Sci.*, **119**, 236-250
- 12) BOLAN, N. S. 1993: Calcium-Induced Sulfate Adsorption by Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 691-696
- 13) BOLAN, N. S. and BARROW, N. J. 1984: Modeling the effect of adsorption of phosphate and other anions on the surface charge of variable charge oxides. *J. Soil Sci.*, **35**, 273-281
- 14) BOLT, G. H. and BRUGGENWERT, M. G. M. 著, 岩田進午, 三輪睿太郎, 井上隆弘, 陽 捷行訳 1980: 土壌の化学, p.107-138, p.141, p.191-196, 学会出版センター, 東京
- 15) BOLT, G. H. 1982: The ionic distribution in the diffuse double layer. In *Soil chemistry B; Physico-chemical models*, Ed. BOLT, G. H., p.1-25, Elsevier, Amsterdam
- 16) BOWDEN, J. W., POSNER, A. M. and QUIRK, J. P. 1977: Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical-charge development and titration curve. *Aust. J. Soil Sci.*, **15**, 121-136
- 17) BOWDEN, J. W., NAGARAJAH, S., BARROW, N. J., POSNER, A. M. and QUIRK, J. P., 1980: Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenate on a variable-charge mineral surface. *Aust. J. Soil Res.*, **18**, 49-60
- 18) CHANG, S. C. and JACKSON, M. L. 1957: Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.*, **84**, 133-144
- 19) CHARLET, L. and SPOSIT, G. 1987: Monovalent ion adsorption by an oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**, 1155-1160
- 20) 千葉 明・新毛晴夫 1977: 炭酸カルシウム添加・通気法による中和石灰量の測定, 土肥誌, **48**, 237-242
- 21) 茅野充男・篠崎泰子 1989: 養液栽培における陰イオン吸収の問題, 養液栽培と植物栄養, 日本土壌肥料学会編, p.85-102, 博友社, 東京
- 22) COURCHESNE, F. 1991: Electrolyte Concentration and Composition Effects on Sulfate Sorption by Two Spodosols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**, 1576-1581
- 23) DAVIS, J. A., JAMES, R. O. and LECKIE, J. O. 1978: Surface ionization and complexation at the oxide / water interface. 1. Computation of electrical layer properties in simple electrolytes. *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 480-499
- 24) DAVIS, J. A. and LECKIE, J. O. 1978: Surface ionization and complexation at the oxide / water interface. 2. Surface properties of Amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 90-107
- 25) DAVIS, J. A. and LECKIE, J. O. 1980: Surface ionization and complexation at the oxide / water interface. 3. Adsorption of anions. *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 32-43

- 26) 土壌養分分析法委員会 1970: 土壌養分分析法, p.225-227, 養賢堂, 東京
- 27) 藤縄克之(1984)土壌物理研究レビュー・基礎的研究・シミュレーション, 土壌の物理性, **50**, 70-76
- 28) 古野昭一郎・茂木惣治 1964: 栃木県における畑土壌改良について 第1報 塩基補給・リン酸多用による火山性畑土壌の改良, 栃木農試研報, **8**, 75-86
- 29) 古谷雅樹・宮地重遠・玖村敦彦編 1975: 植物生理学講座講座 5 物質の交換と輸送, p.254-272, 朝倉書店, 東京
- 30) 二見敬三・藤井浩 1983: 土壌蓄積リン酸がダイズの生産性と養分吸収に及ぼす影響, 兵庫農試研報, **33**, 41-52
- 31) GILLMAN, G. P. and FOX, R. L. 1980: Increases in the cation exchange capacity of variable charge soils following superphosphate applications, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 934-938
- 32) GOLDBERG, S. and SPOSIT, G. 1984: A Chemical model of phosphate adsorption by soils: I. Reference oxide minerals, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 772-778
- 33) GUNJIGAKE, N. and WADA, K. 1981: Effects of phosphorus concentration and pH on phosphate retention by active aluminum and iron of Ando Soils, *Soil Sci.*, **132**, 347-352
- 34) 原田靖生 1984: 土壌の陽イオン・陰イオン交換容量測定法とその背景, 土肥誌, **55**, 273-283
- 35) 波多野隆介 1987: 土壌中におけるイオンの挙動, 移動現象, 日本土壌肥料学会編, p.41-82, 博友社, 東京
- 36) 波多野隆介・今井弘樹・岡島秀夫 1982a: 土地利用を異にする土壌の土壌溶液イオン組成にかんする比較研究 第3報 火山性土の畑圃場について, 北大農学部邦文紀要, **13**, 118-127
- 37) 波多野隆介・今井弘樹・岡島秀夫 1982b: 土地利用を異にする土壌の土壌溶液イオン組成にかんする比較研究 第4報 火山性土における水分の移動と肥料塩の再分配について, 北大農学部邦文紀要, **13**, 128-137
- 38) 波多野隆介・佐久間敏雄・岡島秀夫 1987: 重粘性畑土壌における浸透水とCIの動態, 土壌の物理性, **54**, 21-33
- 39) 日高伸・伊藤信 1987: 荒川扇状地における地下水水質の実態解析と調査法, 埼玉農試研報, **42**, 61-84
- 40) 細谷毅・山口幹周 1987: 畑土壌の適正塩基組成についてのまとめ, 土壌養分の適正水準と上限値に関する研究, 関東土壌養分検討会編, p.169-174, 関東土壌養分検討会
- 41) 飯村康二 1966: アロフェンおよび火山灰土壌の酸性とイオン交換, 農業技術研究所報告 **B**, **17**, 101-157
- 42) 飯塚文男 1981: 土壌カラム中の無機塩の移動, 土壌の物理性, **44**, 32-43
- 43) 今井弘樹・岡島秀夫 1979: 土壌の養分保持能に関する研究 第1報 CEC, AECが土壌溶液のイオン組成に及ぼす影響, 土肥誌, **50**, 33-39
- 44) 今井弘樹・岡島秀夫 1980a: 土壌の養分保持能に関する研究 第2報 養分保持におけるアニオン吸着と石膏生成の意義, 土肥誌, **51**, 95-101
- 45) 今井弘樹・岡島秀夫 1980b: 土壌の養分保持能に関する研究 第3報 NO<sub>3</sub>吸着について, 土肥誌, **51**, 102-106
- 46) 今井弘樹 1989: 土壌とCl, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>の反応におよぼす水分量の影響, 北大農邦文紀要, **16**, 237-244
- 47) 井上隆弘・三輪睿太郎 1980: 土壌中のイオン移動現象への化学的接近法と物理的諸問題, 土壌の物理性, **41**, 25-35
- 48) ISHIGURO, M. 1992: Ion transport in soil with ion exchange reaction: Effect of distribution ratio, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**, 1738-1743
- 49) 伊藤純雄 1985: 土壌溶液の動態に基づく野菜の養分管理, 博士論文, p.1-111
- 50) 岩淵晴郎 1984: 北海道道央地区タマネギ畑土壌の肥沃度的特性とその肥培管理改善に関する研究, 北海道立農業試験場報告, **51**, 1-90
- 51) JAMES, R. O., DAVIS, J. A. and LECKIE, J. O. 1978: Computer simulation of the conductometric and potentiometric titration of surface groups on ionizable latexes. *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 331-344
- 52) JAMES, R. O. and PARKS, G. A. 1982: Characterization of aqueous colloids by their electrical double-Layer and intrinsic surface chemical properties. *Surface Colloid Sci.*, **12**, 119-216
- 53) 亀和田國彦 1987: 可給態リン酸の適正水準と上限値, 土壌養分の適正水準と上限値, 関東土壌養分基準検討会編, p.5-30, 関東土壌養分基準検討会, 東京
- 54) 亀和田國彦・吉沢崇・小川昭夫 1987a: 土壌保全対策におけるパーソナルコンピュータの活用に関する

- る研究成績書, p.15-38, p.53-103
- 55) 亀和田國彦・岩崎秀穂・粕谷光正・佐藤文政  
1987b: 黒ボク土における土壤中リン酸と作物の生育に関する研究 第1報 作物生育に対する可給態リン酸濃度勾配の影響, 栃木農試研報, **33**, 17-32
- 56) 亀和田國彦・青木一郎・岩崎秀穂・粕谷光正・佐藤文政 1988: 黒ボク土における土壤中リン酸と作物生育に関する研究 第2報 リン酸多量施用にともなう土壤中リン酸および土壌の各種性質の変化, 栃木農試研報, **35**, 63-76
- 57) 亀和田國彦・小川昭夫・吉沢 崇・植木与四郎  
1990: 栃木県農耕地土壌の実態 第3報 近年の農耕地土壌の主要な性質の変化, 栃木県農試研報, **37**, 115-132
- 58) 亀和田國彦 1991: 土壌溶液イオン組成からの EC の推定とアニオン種の違いが EC および浸透圧に及ぼす影響, 土肥誌, **62**, 634-640
- 59) 亀和田國彦 1992: 黒ボク土各種栽培条件下での土壌養液浸透圧の推移, 土肥講演要旨, **38**, 307
- 60) 亀和田國彦 1994: 畑地における土壌中陰イオン含量(Cl, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)の垂直分布, 土肥誌, **65**, 255-265
- 61) KAMEWADA, K. and TAKAHASHI, Y. 1996: Increase in cation adsorption induced by surface complexation of sulfate on Andisols and prediction by 'Four-plane model'. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **42**, 785-799
- 62) KAMEWADA, K. 1996: Application of 'Four-plane model' to the adsorption of K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> from a mixed solution of KNO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on Andisols. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **42**, 801-808
- 63) 亀和田國彦 1995: 黒ボク土露地畑での硝酸イオンの周年的垂直移動, 栃木農試研報, **43**, 19-39
- 64) 亀和田國彦 1996: 北関東に分布する各種土壌の硫酸イオン吸着特性と硫酸カルシウム添加による土壌溶液イオン組成の変化, 土肥講演要旨, **42**, 332
- 65) 上村春美 1977: 斜面ライシメーターにおける水収支の研究(I), 農士試技報, **A14**, 1-16
- 66) 関東農政局栃木統計情報事務所 1994: 農林水産統計情報
- 67) 加藤秀正・本島俊明・岡 紀邦 1985: 土壌溶液論的に見た畑土壌のリン酸の上限, 土肥誌, **56**, 285-291
- 68) 加藤秀正・岡 紀邦・本島俊明 1985: たまねぎ畑土壌のリン酸の蓄積量, 土肥誌, **56**, 279-284
- 69) 加藤秀正・岡 紀邦・亀和田國彦 1987: 土壌溶液論的にみた黒ボク畑土壌のリン酸の上限, 土肥誌, **58**, 27-34
- 70) 加藤秀正 1980: 火山灰土壌における非晶質アルミニウムに関する研究, 宇都宮大学農学部学術報告特輯, **35**, 1-56S
- 71) 加藤秀正・浪越和彦・内田弘美 1982: 火山灰土壌の腐植粘土複合体組成, 土肥誌, **53**, 477-485
- 72) KATOU, H. and AKIYAMA, R. 1990: Solute dispersion during unsteady leaching as affected by aggregate size and soil water content, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **36**, 53-64
- 73) KATOU, H., CLOTHIER, B. E., GREEN, S. R. 1994: Chloride and nitrate transport involving anion adsorption during unsteady water flow in an andisol, 1994 Western Pacific Geophysics Meeting Abstract, p.35, Hong Kong
- 74) 加藤英孝 1995: 黒ボク土の溶出移動現象の理論と肥培管理への適用, 土・水研究会試料 **No.12**, p.32-51, 農業環境技術研究所, つくば
- 75) 加藤英孝・CLOTHIER, B. E. 1991: 黒ボク土下層土への浸潤過程で生じる吸着をともなう陰イオンの輸送, 土肥要旨集, **37**, 8
- 76) 川田 登 1986: 高度化成肥料, 農業技術体系 7 各種肥料・資材の特性と利用, 肥料, p.95-106, 農文協, 東京
- 77) 金野隆光 1990: 酸性雨と土壌緩衝能, 土壌・植生への影響, p.19-30, 公害対策研究センター
- 78) 古藤田一雄 1982: 耕地における水収支, 土壌の物理性, **45**, 14-17
- 79) 小財 伸・加藤英孝 1993: 多腐植質黒ボク土における水移動とCl移動の相対速度, 九農研, **55**, 72
- 80) KOZAWA, A. and TAKAI, T. 1980: Exploration of oxide surfaces in aqueous solution by zinc ion adsorption (ZIA); A new concept, 'surface chelation', and application of the ZIA method. In *Surface electrochemistry, Advanced methods and concepts*, Ed. T. Takamura and A. Kozawa, p. 85-114, Japan Scientific Societies Press, Tokyo
- 81) KULUTE, A. 1965: *Methods of Soil Analysis Part1: Physical and Mineralogical Properties Including Statistics of Measurement and Sampling*. Ed. BLACK, C. A., p.253-261, American Society of Agronomy Inc. Publisher, Madison
- 82) LINDSAY, W. L 1979: *Chemical equilibria in soils*, p.16-17, John Wiley and Sons, New York

- 83) MANEERONG, S., and WADA, S.-I. 1991: Stability of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  surface complexes at synthetic goethite / aqueous electrolyte interface, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **37**, 141-150
- 84) MARCANO, E. M. and McBRIDE, M. B. 1989: Calcium and sulfate retention by two oxisols of the Brazilian cerrado, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53**, 63-69
- 85) MCNEAL, B. L., OSTER, J. D. and HATCHER, J. T. 1970: Calculation of Electrical conductivity from solution composition data as an aid to IN-SITO estimation of soil salinity, *Soil Science*, **110**, 40-414
- 86) 水野直治 1984: 水溶液の電気電導率に対する各種イオン濃度の影響, *土肥誌*, **55**, 103-108
- 87) MEKARU, T. and UEHARA, G. 1972: Anion adsorption in Ferruginous Tropical Soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **36**, 296-300
- 88) 諸遊英行・長野間宏・神田健一 1981: 麦わら施用が水稻の生育と土壌中の化学性に及ぼす影響, *農事試験報*, **35**, 179-205
- 89) MORTLAND, M. M. and KEMPER, W. D. 1965: *Methods of Soil Analysis Part 1; Physical and mineralogical properties including statistics of measurement and sampling.* Ed. BLACK, C. A., p.532-544, American Society of Agronomy Inc. Publisher, Madison
- 90) 茂木惣治・上山 豊 1971: 栃木県における畑土壌改良について 第 2 報 リン酸多施時における資材と作物の生産およびその持続性, *栃木農試研報*, **15**, 55-64
- 91) 中川千枝・丁子哲治・平井英二 1993: 酸性降水の土壌による中和反応機構に関する化学平衡論的解析, *水環境学会誌*, **16**, 114-121
- 92) NAKAHARA, O. and WADA, S.-I. 1993:  $\text{Cl}^-$  Adsorption on Andisols from  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{MgCl}_2$  Solutions. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **39**, 645-652
- 93) NAKAHARA, O. and WADA, S.-I. 1995a: Surface complexation model of cation adsorption on Humic Soils. 1.  $\text{K}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  exchange adsorption. *Soil Sci. Plant Nutri.*, **41**, 659-669
- 94) NAKAHARA, O. and WADA, S.-I. 1995b: Surface complexation model of cation adsorption on Humic Soils. 2.  $\text{K}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  exchange equilibria. *Soil Sci. Plant Nutri.*, **41**, 671-679
- 95) 中野政詩 1991: 土の物質移動学, p.15-44, 東京大学出版会, 東京
- 96) 中野政行・橋本俊一・上山 豊 1970: 開田地の生産力増強に関する研究 リン酸施用量とその持続性, *栃木農試研報*, **24**, 19-31
- 97) 南條正巳 1989: 土壌とリン酸イオンの化学的反応に関する研究, *農環研報*, **6**, 19-73
- 98) 日本化学会編 1984: 化学便覧・基礎編 II, 406-461, 451-472, 丸善株式会社, 東京
- 99) 日本工業標準調査会審議 1978: 工業用水試験方法, JIS K-0101 12, 日本規格協会, 東京
- 100) 西尾 隆・藤本克夫 1992: 畑土壌中の施肥アンモニア態窒素の硝化と移動に関するシミュレーション, *土肥誌*, **63**, 428-435
- 101) 農業技術研究所化学部土壌第 3 科 1983: 農耕地土壌の分類・土壌統の設定基準および土壌統一覧表・第 2 次改訂版, p.1-75
- 102) 農林水産省農産園芸局農産課 1979: 土壌環境基礎調査における土壌, 水質及び作物体分析法, p.86-87
- 103) 農林水産省経済局統計情報部 1980: 農林水産累年統計 栃木県, p.29
- 104) 農林水産省野菜試験場 1986: 我が国における養液栽培の現状, 野菜試験場研究試料, **21**, 32-45
- 105) 小川良雄 1979: 畑地からの窒素の流出に関する研究, *茨城農試特研報*, **4**, 1-71
- 106) OKAJIMA, H. and TANIYAMA, I. 1980: Significance of mass flow in nitrate-nitrogen supply to plant roots, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **26**, 363-374
- 107) 岡島秀夫 1981: 土地利用と土壌溶液のイオン組成, 土壌の吸着現象, 日本土壌肥料学会編, p.850-128, 博友社, 東京
- 108) 岡島秀樹・今井弘樹・上山雅之 1981: 土地利用を異にする土壌の土壌溶液イオン組成にかんする比較研究 第 1 報 ハウス土壌について, 北大農学部邦文紀要, **12**, 200-210
- 109) OKAMURA, Y. and WADA, K. 1983: Electric charge characteristics of horizon of Ando(B) and Red-Yellow B soils and weathered pumices, *J. Soil Sci.*, **34**, 287-295
- 110) 小野信一・内田好哉 1979: 土壌によるリン酸アンモニウムの塩吸着, *土肥誌*, **50**, 555-560
- 111) 大沢孝也 1961: 砂耕による蔬菜の耐塩性に関する研究 第 4 報 特に無機栄養より見た蔬菜の相対的耐塩性と塩害について, *園学雑*, **30**, 241-252
- 112) 乙間末広・久保井徹 1984: 圃場における土壌水分分布予測モデルとシミュレーション, *土肥誌*, **55**,

- 499-506
- 113) 尾崎保夫 1993: 農耕地における肥料成分の動態と制御 農業生産における地形作物連鎖系の活用, 農園, **68**, 539-548, 657-662
- 114) 尾崎保夫 1994: 自然・農業・生産空間における物質循環, 農林水産技術会議事務局編 農林水産試験研究における環境研究手法, p.125-134, 農林水産技術会議事務局
- 115) 朴 光来・山本洋司・目高 伸・加藤 茂・熊沢喜久雄 1995: 埼玉県における露地野菜畑からの浸透水中の  $\text{NO}_3^-$ -N 濃度と  $\delta^{15}$  値, 土肥誌, **66**, 146-154
- 116) PARFIT, R. L. and ATKINSON, R. J. 1976: Phosphate adsorption on goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *Nature*, **264**, 740-742
- 117) PULFER, K., SCHINDLER, P. W., WESTALL, J. C. and GRAUER, R. 1984: Kinetics and mechanism of dissolution of Bayerite ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>) in HNO<sub>3</sub>-HF solution at 298.2K. *J. Colloid Interface Sci.*, **101**, 554-564
- 118) RAJAN, S. S. S. 1976: Changes in net surface charge of hydrous alumina with phosphate adsorption. *Nature*, **262**, 45-46
- 119) SADUSKY, M. C. and SPARKS, D. L. 1991: Anionic effects on potassium reaction in variable-charge Atlantic coastal plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**, 371-375
- 120) 斎藤雅典 1990: 黒ボク土圃場における土壌有機態窒素の無機化とその移動, 東北農業試験場研究報告, **82**, 63-76
- 121) 佐久間敏雄・飯塚文男・岡島秀夫 1975: 畑土壌における水分と無機塩類の挙動 第1報 カラム中の水と塩素イオンの移動, 土肥誌, **46**, 126-132
- 122) 佐久間敏雄・老松博行・飯塚文男・岡島秀夫 1978: 粗大粒団を含むカラムからの  $\text{NO}_3^-$  の流出, 土肥誌, **50**, 17-24
- 123) 佐久間敏雄 1989: 湛水浸潤過程の水の移動・重水をトレーサーとしたインテーク・レート測定法の検討, 土肥誌, **60**, 307-312
- 124) 佐藤冬樹・今井弘樹・岡島秀夫 1983: 草地土壌溶液の無機イオン組成について, 土肥誌, **54**, 228-234
- 125) SCHALSCHA, E. B., PRATT, P. F., KINJO, T. and AMAR, J. 1972: Effect of phosphate salts as saturating solution in cation-exchange determinations. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **36**, 912-914
- 126) SCHALSCHA, E. B., PRATT, P. F. and SOTO, D. 1974: Effect of phosphate adsorption on the cation exchange capacity of volcanic ash soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **38**, 539-540
- 127) SCHINDLER, P. W. and STUM, W. 1987: The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. In *Aquatic surface chemistry* Ed. STUMM, W., p.83-110, Wiley-interscience publication, New York
- 128) SCHULTHESS, C. P. and MCCARTHY, J. F. 1990: Competitive adsorption of aqueous carbonic and acetic acids by an aluminum oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, 688-694
- 129) 清野 裕 1990: 気候的植物生産力モデルと土壌物理性・土壌水分の気候学的推定の試み, 土壌の物理性, **61**, 11-18
- 130) SPOSITO, G. 1983: On the surface complexation model of the oxide-aqueous solution interface. *J. Colloid Interface Sci.*, **91**, 329-340
- 131) SPOSITO, G., HOLTZCLAW, K. M., CHARLET, L., JOUANY, C. and PAGE, A. L. 1983: Sodium calcium and sodium-magnesium exchange on Wyoming bentonite in perchlorate and chloride background ionic media. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 51-56
- 132) SPOSITO, G. 1991: Effect of chloride ions on sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**, 965-967
- 133) 杉原 進・金野隆光・石井一夫 1986: 土壌中における有機態窒素無機化の反応速度論的解析法, 農環研報告, **1**, 127-166
- 134) 鈴木大助 1983: 土壌中の水および空気採取用フィルター管の開発, 土肥誌, **54**, 253-254
- 135) 関谷宏三 1970: 土壌リン酸の形態別組成, 土壌養分測定報委員会編, 土壌養分測定報, p.238-345, 養賢堂, 東京
- 136) 竹迫 紘 1987: リン酸の施用による CEC の変動, 土壌養分の適正水準と上限値に関する研究, 関東土壌養分基準検討会編, p.41-49, 関東土壌養分基準検討会, 東京
- 137) 玉虫伶太 1985: 活量とは何か, p.4-7, p.59-64, 共立出版株式会社, 東京
- 138) 谷山一郎 1983: 農業技術研究所化学部資料第1号, 土壌肥料試験研究のための統計用 BASIC プログラム, p.112-132, 農業技術研究所
- 139) 栃木県 1992a: 農作物施肥基準, p.3-68
- 140) 栃木県 1992b: 農作物土壌診断基準, p.79
- 141) 栃木県 1978a: 栃木県耕地土壌図

- 142) 栃木県 1978b: 栃木県農耕地土壌の実態と改良対策
- 143) 栃木県 1990: 栃木県農耕地土壌の実態, p.1-460
- 144) 栃木県肥飼料検査所 1994: 石灰質肥料出荷統計, p.1-4
- 145) 栃木県農業試験場 1994: 平成5年度土壌環境基礎調査(定点調査)成績書, 研究資料平成6年度第11号, p.1-127
- 146) 栃木県農務部 1994: 栃木県における肥料の流通調査結果, p.49-58
- 147) 土岐和夫・下野勝昭・西田忠志・川原祥司 1991: ハウス土壌における塩集積の進行とその回避策, 塩集積土壌と農業, 日本土壌肥料学会編, p.96-122, 博友社, 東京
- 148) 土山 豊・鎌田嘉孝 1972: リン酸多施による畑土壌改良 第1報 適応基準, 資材施用量および資材種類, 農及園, **47**, 39-44
- 149) TURNER, L. J. and KRAMER, J.R. 1991: Sulfate ion binding on goethite and hematite, *Soil Sci.*, **152**, 26-230
- 150) UEHARA, G. and GILLMAN, G. 1971: The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays. p.137-157, Westview Press, Boulder
- 151) 上沢正志 1993:物質循環機能が形成する環境容量はいかほどだろう?, 農園, **68**, 333-334
- 152) VIOLANTE, A. and GIANFREDA, L. 1993: Competition in Adsorption between Phosphate and Oxalate on an Aluminum Hydroxide Montmorillonite Complex. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 1235-1241
- 153) WADA, K. and OKAMURA, Y. 1980: Electric charge characteristics of Ando A1 and buried A1 horizon soils, *J. Soil Sci.*, **31**, 307-314
- 154) 和田光史 1981: 土壌粘土によるイオンの交換・吸着反応, 土壌の吸着現象, 日本土壌肥料学会編, p.5-57, 博友社, 東京
- 155) WADA, K. 1982: Amorphous clay minerals Chemical composition, crystalline state, synthesis, and surface properties. International clay conference 1981. In Developments in sedimentology **35**, Ed. OLPHEN H. V., and VENIALE, F., p. 385-398, Elsevier Sci. Publ. Co., New York
- 156) WADA, K. and OKAMURA, Y. 1977: Measurements of exchange capacities and hydrolysis as means of characterizing cation and anion retention by soils. Proc. Int. Seminar on Soil Environment and Fertility Management in Intensive Agricultur. Soc. Sci. Soil Manure, p.811-815, Tokyo
- 157) WADA, S.-I. 1984a: Single equilibration method for determination of cation and anion retentions by variable charge soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **30**, 71-76
- 158) WADA, S.-I. 1984b: Mechanism of apparent salt absorption in ando soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **30**, 77-83
- 159) 和田信一郎 1990: 粘土鉱物表面および粘土鉱物/電解質水溶液界面の構造に関する諸問題, 粘土科学, **30**, 137-142
- 160) 山田 裕・鎌田春海 1989: 有機農業の技術的評価 第1報 有機農業が野菜の収量および土壌に及ぼす影響, 神奈川県農総研報告, **131**, 1-13
- 161) YATES, D. E. and HEALY, T. W. 1976: The structure of the silica / electrolyte interface. *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 9-19
- 162) 吉田 稔・川畑洋子 1988: 酸性雨の土壌による中和機構, 土肥誌, **59**, 413-415
- 163) 吉池昭夫 1983: 農耕地における施用リン酸の蓄積について, 土肥誌, **54**, 225-261
- 164) 吉川義一・吉田徹志・恒石義一 1983: 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
- 165) 吉沢 崇・中山喜一 1983: 稲・麦わら施用水田の土壌肥料的研究 第5報 圃場条件下における麦わら・稲わらの分解過程と有機物施用にともなう土壌の変化, 栃木農試研報, **29**, 49-60

## Chemical Thermodynamic Studies on Movement of Nutrients and Water Related to Plant Growth in Andosols

Kunihiko KAMEWADA

### Summary

With the long passage of time since the development and the utilization of chemical fertilizers, the hydroponic concept has been introduced into agriculture. It is necessary to evaluate again various buffering actions of soil after the heavy application of chemical fertilizers.

A group of Andosols is one of the major soil groups constituting upland fields in the Kanto District. Allophane, imogolite, amorphous iron and aluminum oxyhydrates are major constituents of Andosols. Negative and / or positive charge derived from the said soil constituents, therefore, strongly depend on pH and ionic concentration of soil solution. The soil solution (liquid phase) is the medium where plants' roots absorb the nutrients and it influences the plant growth. Furthermore, the ionic concentration in soil solution influences the movement of ions. Therefore, prediction and regulation of ionic components in the soil solution are important not only for controlling plant growth but also for controlling movement, distribution and effusion of nutrients.

The present study on the electrical charge characteristics of Andosols aims at (i) evaluating its functional effects, (ii) predicting the ionic components, (iii) clarifying their relations with the plant growth and the influence on the vertical movement and the distribution of nutrients. Furthermore, based on the results of the analyses, some soil management techniques appropriate for both plant growth and environmental conservation will be proposed.

### 1. Accumulation and vertical distribution of nutrients in cultivated soils

To reveal the actuality and the trend of circumstances of upland soils and the relationships between them and the soil management, investigations were carried out from 1979 to 1993 for 540 points in Tochigi prefecture. The results were compared with those obtained in the investigation performed during 1966.

The trends in changes of chemical properties on cultivated soils were characterized by the increase of phosphate and exchangeable cations except calcium. The mean value of exchangeable potassium changed from 12cgK<sub>2</sub>Okg<sup>-1</sup> in 1966, to 39cgK<sub>2</sub>Okg<sup>-1</sup> in 1991, while the mean value of available phosphorus changed from 7cgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>kg<sup>-1</sup> in 1966, to 37cgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>kg<sup>-1</sup> in 1991.

Based on the results of calculations by the balance sheet, which includes the amount of application, uptake and leaching of the nutrients, the accumulation of phosphorus and basic cations except calcium were observed. Since the application of organic matter influences the content of potassium in soil, the amount of potassium applied by chemical fertilizer should be decreased when the organic matter is applied. On the other hand, the amount of calcium application should be increased. It was considered that phosphorus accumulation was corresponding to the beginning of its heavy application, and it was accumulated quickly, i.e. 59.82 years in normal field, and 28 years in green house.

On Andosols, exchangeable (0.01M NaOH extractable) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> content was higher compared to Cl<sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in all layers from topsoil to subsoil, and the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> content tended to be higher in deeper layers. The similar tendency was observed for upland fields, orchard fields and grasslands in common. The amounts of anions was in the order of upland field > orchard > grassland. The contents of exchangeable anions for non-Andosols (Gray Lowland soils, Brown Lowland soils and Brown Forest soils) were fairly lower than those of Andosols. As regard non-Andosols, the contents of water soluble Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

were almost equivalent to those of exchangeable fraction, and therefore anions were considered to exist in liquid phase. On the other hand, as regard Andosols, the contents of water soluble  $\text{Cl}^-$  and  $\text{NO}_3^-$  were equivalent to exchangeable fraction, while the content of water soluble  $\text{SO}_4^{2-}$  was significantly lower than that of exchangeable, suggesting that  $\text{SO}_4^{2-}$  should exist mainly in solid phase. The content of exchangeable  $\text{SO}_4^{2-}$  tended to be higher in the samples with low phosphorus content, indicating that the  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorption should be inhibited by the accumulation of phosphorus.

The relationship between base saturation and pH was characterized by a universal curve. However surface soils of green house and orchard fields in which the values of EC (electrical conductivity) were high, shifted the pH values to lower pH values even though the values of the base saturation indicating that the increase of EC value should lead to the decrease in the pH values.

## 2. Analyzing the electrical charge by 'Surface Complexation model' and its influence on ionic components in soil solution

In a soil solution, the activities of ions are strongly affected by the reaction with the colloidal surface and are in equilibrium with the solid phase. The liquid-solid equilibrium in Andosols cannot be analyzed without the determination of the nature of variable charges.

The 'Four-plane model' is one of the surface complexation models developed for analyzing the electrostatic charge of synthetic oxides. This model was applied to the B horizon of Andisols, and then the charge characteristics in equilibrium with an electrolyte solution containing KCl,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in the wide range of concentration and pH were examined. The model has a good agreement between calculated and measured values of cation and anion adsorption. Among the anion species, the amount of adsorbed anions was in the order of  $\text{SO}_4^{2-} \gg \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ . The differences in the degree of adsorption were mainly associated with the differences in the equilibrium constants of surface complexation. The surface complexation of the anions produced a negative charge and increased cation adsorption. The degree of surface complexation was most significant in the  $\text{K}_2\text{SO}_4$  solution, and the phenomenon was considered to be important not only for anion adsorption but also for cation adsorption on Andosols.

To analyze the interaction between anionic species in terms of the adsorption on Andosols, the amounts of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorption to Andosols equilibrated with a mixture of  $\text{KNO}_3$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4$  solutions were examined. The amount of  $\text{NO}_3^-$  adsorption declined with the increase in the concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$ . On the other hand, the amount of  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorption increased with the increase in the concentration of  $\text{NO}_3^-$ . To analyze these peculiar phenomena by using the 'Four plane model' with surface complexation, a new equation was derived as follows instead of the 'Gouy - Chapman equation';

$$\Gamma = -1.92 \times 10^{-8} \left[ \sum C_{o,k} \{ \exp(z_k y) - 1 \} \right]^{1/2} \text{ molm}^{-2},$$

where  $\Gamma$  is charge density,  $C_{o,k}$  is concentration of ion 'k',  $z_k$  is valency of ion k, and  $y$  is 'Boltzman constant'. By introducing the new equation, the interaction between anionic species adsorbed on Andisols could be explained well. It was considered that  $\text{SO}_4^{2-}$  acted as a regulator for the ionic concentration, osmotic pressure and pH of the soil solution, and consequently, these factors affected the vertical distribution and mobility of anionic species and cationic species as counter-ions in Andosols.

The electric characteristics (pH-charge curves) were measured for Low humic Andosols, Haplic Andosols and Haplic Gray Lowland soils located in north Kanto region. The amounts of cation and anion adsorption were in the order of Haplic Andosols > Low humic Andosols > Haplic Gray Lowland soils. The adsorption and the desorption of cations and anions were the major factors controlling the pH buffering capacity in the practical range of pH value in the field, therefore it is

considered that pH buffering capacity is the largest in the non-cultivated Haplic Andosols in equilibrium with sulfate-salt solution.

In the case of Haplic Andosols, the amount of anion adsorption was higher in non-cultivated soils than cultivated soils, therefore it is considered that phosphorus accumulation depresses the other anions' adsorption.

The amounts of anion adsorption by Haplic Andosols were largely different between the cultivated soils and the non-cultivated soils. This phenomenon was considered to be brought by the difference of the phosphate accumulation. To reveal the degree of the influence of phosphate accumulation, the phosphate fertilizer (0 to 2700cgP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>kg<sup>-1</sup>) was applied to the Haplic Andosols field, and the electric charge characteristic of the soil was measured 79 months have passed after the application. The amount of anion adsorption was decreased and the amount of cation adsorption was increased with increasing in the amount of phosphate application. These phenomena were observed in wide range of pH value from 3 to 8, and it was considered to be attributed to the product of surface complexation.

### 3. Interactions between ionic components of rhizosphere soil solution and plant growth

Plant growth is affected by the ionic components. Simultaneously, ionic components of rhizosphere soil solution are affected by agricultural practices and plant growth, that is, the absorption of nutrients by the plants' roots and the application of organic and inorganic fertilizers. To reveal the interaction between plant growth and ionic components, several kinds of plants were grown in pots and the changes of ionic components of soil solution were measured.

Maize, tomato, lettuce and melon were grown in the pots, in which the concentrations of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in soil solution were widely ranged, and the value of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration pertinent to the growth of the said vegetables was determined as 7 · 20mM in common. That value was identical with the NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration in hydroponic culture. In the range higher than 20mM NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration (upperlimit), the increase in SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration declined the plant growth. Therefore, it was considered that the limiting factor for the plant growth was total ion concentration and hence the osmotic pressure in the higher NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration range (higher than 20mM), the NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration in the lower range of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration (lower than 20mM).

The influence of ionic components on electrical conductivity (EC) and osmotic pressure were analyzed numerically. The EC value could be estimated by the following equation, therefore it was revealed that the EC value was attributed to the charge of inorganic ions;

$$k = \sum a_i \lambda_i,$$

where  $k$  is EC,  $a_i$  is activity of ion or ion-pare 'i', and  $\lambda_i$  is specific molar EC of ion or ion-pare 'i'. By using the above equation, it was revealed that SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> produces many kinds of ion-pare compared to NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup> in the solution, and therefore SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> relatively depresses the increase of the value of EC and the osmotic pressure.

Tow-rowed-barley was grown in pots, in which the organic fertilizer and phosphorus fertilizer (Superphosphate) were applied in the wide range, and ionic components in soil solution were continually measured during the period of plant growing. The influences of fertilizers and contents in soil on major ions concentration of soil solution were revealed as follows:

(i) Cl<sup>-</sup>; the organic fertilizer, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; soil content and organic fertilizer, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; superphosphate, Ca<sup>2+</sup>; soil content and superphosphate, Mg<sup>2+</sup>; soil content, organic fertilizer and superphosphate, K<sup>+</sup>; organic fertilizer, Na<sup>+</sup>; organic fertilizer and superphosphate. By analyzing ionic components of soil solution continuously, it was revealed that anions were absorbed by the plants' roots in the order of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Furthermore SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> was released from solid phase immediately after the absorption of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup> by the plants' roots, and hence it depresses the decrease of total ion concentration in soil solution. This process was considered to be a buffering action to keep ionic strength in soil solution stable.

#### 4. Annually recurred vertical movement of water and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the Andosols

The ionic concentration influences the movement of ions. The annually recurred vertical movements of ions were investigated by measuring ionic concentration of soil solution, and the results were analyzed with many factors that influence the ionic movement.

Lettuce and two-rowed-varley have been cultivated for approximately 3 years from September in 1988 to June in 1991 at the Andosols field, and the matric potential and the concentration of principal ions in soil solution from the surface to 100cm depth were measured continuously.

In the case of the application of a fertilizer including sulfate, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> moved downward with a clear peak, and it reached the depth of 100cm when approximately 1 year has passed after application. Whereas, in the case of the application of fertilizer including chloride, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> moved downward faster, and it tended to remain as an adsorbate and was spread within a pedon. This difference was considered to be attributable to the difference between NO<sub>3</sub><sup>-</sup>·SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>·Cl<sup>-</sup> interaction in adsorption to soil colloidal surface.

The annual average of the amount of infiltration determined by subtracting the precipitation from the evapotranspiration during 3 years was 629mm<sup>y<sup>-1</sup></sup>. The NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration in the infiltrated water was calculated by the assumption that the amount of non-recovered applied nitrogen was dissolved homogeneously within a pedon. The nitrogen environmental permitted capacity in the vegetable and barley cultivated fields was estimated as 260-300kg<sup>ha<sup>-1</sup>y<sup>-1</sup></sup> by comparing with the criterion of drinking water i.e. 0.71mM (1mgNL<sup>-1</sup>).

#### 5. Discussion for the soil management techniques in Andosols

Since an amount of cation adsorption is larger than that of anion adsorption in practical pH range of Andosols, the ion concentration of soil solution must be defined by the anionic content. Therefore, it is considered that the evaluation of anions' behavior in soil is important. Based on the results by the surface complexation model, anion adsorption on Andosols was attributed to the products of surface complexation, and the differences between anionic species in terms of adsorption strength were brought by the differences of the complexation constants. The product of surface complexation of anionic species results in the increase in the cation adsorption and the decrease in the other anion adsorption. The former complexation process is appreciable in terms of the improvement of soil fertility, while the latter implies a decline of buffering capacity. These phenomena are important in regarding the application and leaching of nitrogen. Furthermore, an inhibition effect of anion adsorption was ascertained by surface complexation of phosphorus ion with soil colloidal surface. This fact shows that the charge characteristics of cultivated soil can be strongly affected by the phosphorus accumulation, and hence the degree of phosphorus accumulation should be evaluated in terms not only of soil fertility but also of cation exchange capacity and of the amount of anion leaching.

The NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration of soil solution pertinent to vegetables was determined as 7-20mM. The NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration of soil solution was calculated based on the amount of nitrogen application and the nitrogen adsorption characteristics of the soil before it was compared with the pertinent value. The application corresponding to one time fertilization (in split multiple fertilization) result in the exceeding 20mM in the case of non-Andosols, while even the application corresponding to whole fertilization enough to be satisfied with one cultivation keeps less than 20mM in the case of Andosols in which the maximum nitrogen adsorption content is 22cmolkg<sup>-1</sup>. Based on these assumptions, it was considered that a slight difference of nitrogen adsorption capacity results in a larger difference of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration and the nitrogen environmental permitted capacity.

Regarding the phenomena in which the amount of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> adsorption is relatively larger and the adsorption is accelerated by the increase of ionic strength, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> should be appreciated as a buffering capacity against the changes in ionic

strength of soil solution. These phenomena occur when  $\text{NO}_3^-$  concentration is increased by the application of nitrogen fertilizers and soil solution is concentrated in drying process. The decrease of  $\text{NO}_3^-$  concentration caused by absorption of plants' roots results in the release of  $\text{SO}_4^{2-}$  from solid phase, and hence the decline of ionic strength can be inhibited. Absorption of  $\text{SO}_4^{2-}$  is less preferred by plant' roots, and  $\text{SO}_4^{2-}$  tend to remain in soilsolution until the end of plant growth. Therefore, this fact must be appreciated as a kind of buffering action. Furthermore, production of ion-pares of  $\text{SO}_4^{2-}$  with many kinds of cationic species in the soil solution suppresses the increasing ionic strength. In these regards, the existence of  $\text{SO}_4^{2-}$  in soil is appreciated as a regulator of ionic strength of soil solution.

Most of Andosols are located in upland fields and the layer is thick, i.e. a few-20m, and the level of underground water is deep, i.e. 10 - 20m. Therefore, Andosols are able to retain large quantity of anions coupled with relatively large adsorption capacity per weight. This characteristics can contribute to decrease the anions' effusion to the environment through an underground water. However, in order to reveal the actual circumstances in more detail, the investigation on anion adsorption characteristics and the contents of anions absorbed on soils at surface layer to underground water level should be carried out.