



Title	土地利用を異にする土壌の土壌溶液イオン組成に関する比較研究 : 第2報 土壌溶液の採取法と pH
Author(s)	佐藤, 了; SATO, Satoru; 今井, 弘樹 他
Citation	北海道大学農学部邦文紀要, 12(3), 211-221
Issue Date	1981-03-19
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/11952
Type	departmental bulletin paper
File Information	12(3)_p211-221.pdf



土地利用を異にする土壤の土壤溶液 イオン組成に関する比較研究

第2報 土壤溶液の採取法と pH

佐藤 了・今井弘樹

佐久間敏雄・岡島秀夫

(北海道大学農学部農芸化学科土壤学講座)

(昭和55年8月15日受理)

Comparative Studies on the Chemical Composition of Soil Solution in Land Used for Various Purposes

Part 2. Relationships Between the pH of the Soil Solution and the Methods for Separating the Soil Solution

Satoru SATO, Hiroki IMAI, Toshio SAKUMA
and Hideo OKAJIMA

(Laboratory of Soils, Faculty of Agriculture,
Hokkaido University, Sapporo, Japan)

前報¹⁾において被覆下にあるハウス栽培の土壤溶液は、露地土壤に比べて電気伝導度や塩濃度が高く、可溶性塩が土壤に集積している多くの例を報告した。そして電気伝導度の高い土壤は土壤溶液の pH が低い傾向があつて、これまでハウス土壤で指摘²⁾されているような、土壤 pH が低くても土壤溶液 pH が高いという例は認められなかった。この原因の一つとして土壤溶液の採取法に問題があると思われた。山崎ら³⁾も指摘しているように、採取されてきた土壤溶液の濃度、組成がはたして土壤中に存在していた土壤溶液のそれらと同一であるか否かは古くから問題にされている。とくに土壤固相および気相から土壤溶液の部分を分離することによって、ガス平衡が乱されて土壤溶液の重炭酸イオン濃度が変化すること等が懸念されてきた。したがって希薄液を取り扱う

ときには、土壤溶液のイオン組成に対する採取法の影響を無視しがたい場合があると思われる。

土壤溶液採取法間の利害得失については、すでに山崎ら³⁾によって論じられているが、しかし上記の土壤 pH と土壤溶液 pH の関係についての知見は限られている。本報ではこれまでの研究で主として用いてきた遠心法による採取土壤溶液の pH やイオン組成が、他の方法、すなわち置換法および圧膜法による採取土壤溶液と同じか否かを明らかにする目的で、二、三検討を試みた。なお pH に焦点を合わせるために、炭酸カルシウム施与土壤の炭酸の推移についても検討を試みた。

I. 実験方法

供試土壤：北海道河西郡芽室町新生，北海道立十勝

Table 1. Some properties of soil used

Soils	pH		CEC me/100 g	Exchangeable bases (me/100 g)				Base saturation (%)
	H ₂ O	KCl		Ca	Mg	K	Na	
1. '76*	5.05	4.50	16.5	3.71	0.72	0.31	0.10	29.3
2. '78*	5.70	4.70	16.5	2.50	0.57	0.39	0.06	20.9

* years of sampling

農業試験場構内から採取した未耕地表土の、樽前-b⁴⁾を主体にする火山灰土壌を用いた。主な性質を Table 1 に示した。

土壌溶液採取法：

a. 置換法

通常用いられている管状⁵⁾のカラムを用いた。すなわちパイレックス管(直径 30 mm, 長さ 500 mm)をカラムとして Fig. 1 のように 99% エタノールによる置換液を採取した。土壌支持のためと、濾過材として脱脂綿を適量用いた。また、カラムの最下部には 2 本の細管をつけ、土壌溶液の経時的な分取を行った。

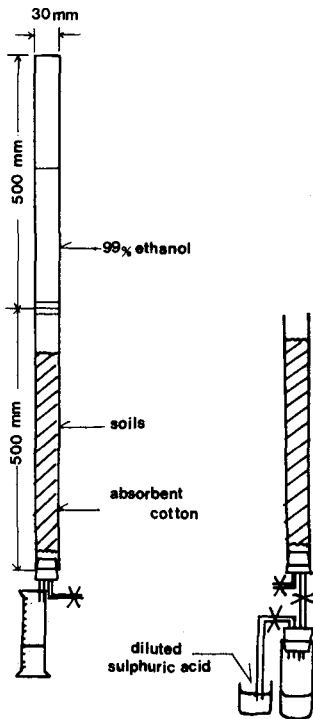


Fig. 1. The rough sketch of the device for obtaining the soil solution by the replacement with ethanol.

土壌を少量ずつカラムに出来るだけ充填密度が均一になるようにやや密にガラス棒で充填する。土壌を充填したカラムの上に同規格のカラムをビニール・テープによってつぎたし、99% エタノールをカラム上方から加える。採取される溶液の初期フラクション 10~15 ml は細管の一方によって分取し、除去する。以後約 5 ml 毎にエタノールの検出操作を行い、エタノールが検出される

までの溶液を採取する。エタノールの検出は硝酸第二セリウムアンモニウム溶液の呈色反応による。

b. 圧膜法

RICHARDS⁶⁾ によって考案され、その信頼性が REITMEIRE ら⁷⁾ によって石灰質土壌を供試して証明されている方法である。土壌を充填したチャンパー中を、窒素ガスによって加圧し、セルローズ膜を通して土壌溶液を採取する。装置は Soil Moist Equipment Co. (U.S.A.) 製であり、REITMEIRE らが用いた装置と同じ会社製のものである。セルローズ膜は同社の圧膜装置用セルローズ半透膜を供試した。平均半径 24 Å の孔隙をもつ再生セルローズ膜で、孔隙を水で飽和させると 15 気圧の加圧まで耐えられる。新規に購入したセルローズ膜は汚染されている可能性があるので、大型バットの脱塩水中に浸し、10 日間連日脱塩水を取りかえて洗滌した。以後 RICHARDS にならって、セルローズ膜は使用するまで脱塩水中に浸し、約 5 日毎に脱塩水を取り換えて保存した。実験に先きだち、脱塩水から取り出したセルローズ膜を圧膜装置の所定位置にくみこみ、窒素ガスによって 15 気圧で約 2 時間加圧してセルローズ膜に残っていた余分の水を除去する。その後土壌試料を圧膜装置に充填し、pF 4.0 に相当する 10 気圧の加圧によって溶液を採取した。

c. 遠心法

これまでの報告のように⁸⁾、山崎⁹⁾ らによって開発された土壌溶液採取用遠心器によって、pF 3.8 に相当する 9,500 r. p. m. の回転数で約 30 分間遠心分離した液を採取した。濾紙は脱塩水を入れたビーカー中に浸し、その浸出液の pH が中性になるまで脱塩水を取り換えて洗滌して用いた。

分析法：

pH; ガラス電極法, 電気伝導度 EC; 電極法, カリ, ナトリウム; 炎光度法, カルシウム, マグネシウム; 原子吸光度法 (La, 1,000 ppm 添加), マンガン; 原子吸光度法, アルミニウム; 原子吸光度法 (高温パーナー) 及びアルミノン比色法。燐; 硫酸モリブデン比色法, 塩素; チオソニオン酸第 2 水銀による比色法, 硫酸; 硫酸バリウムによる比濁法, NH₄-N; コンウェイ微量拡散法及びフェノール法, NO₃-N; コンウェイ微量拡散法及び NO₃ イオン電極法, 炭酸 (CO₂+H₂CO₃+HCO₃⁻+CO₃²⁻); 西条の考案した装置¹⁰⁾ に準じた装置によって測定。すなわち全炭酸*1 と pH との測定から各状態の炭酸物質を計算する。試料に強酸を加え、炭酸物質をす

*1 全炭酸 = CO₂ + H₂CO₃ + HCO₃⁻ + CO₃²⁻

べて炭酸ガスにする。これを炭酸ガス吸収槽 (苛性カリ) に導き反応させる。反応後、10% BaCl₂ 溶液を約 1 ml 加え、BaCO₃ を沈澱させた後、希酸で滴定し、全炭酸を求める。炭酸物質*2 の溶液中の存在比は、温度、pH、全炭酸値から猿橋¹¹⁾ の計算表を用いて算出した。

これらの実験方法によって、次の 4 種の実験を行った。

II. 実験結果

実験 1: 硝酸カルシウム添加土の土壌溶液 pH と EC

'76 年採取土壌を供試。風乾土 2 mm 篩別土に、硝酸カルシウムを乾土 100 g あたり 1 mmole 添加し、水分を含水比 80% に調整した。さらに砂を 50% (重量) 添加し、一夜静置後前記の 3 採取法によって土壌溶液を採取した。

結果：土壌溶液 pH は置換法と遠心法が 4.7 の値を示し、土壌 pH (土水比、1:2.5) の 4.8 に近い値であった (Fig. 2)。しかし圧膜法では、初期フラクションからすでに pH 6.3 付近の値を示し、土壌 pH より 1.5 pH 単位高い値を示した。土壌溶液 EC は 3 採取法とも 4.5 mmho/cm 付近の値であったが、遠心法でやや高い値を示した。

実験 2: 炭酸カルシウム添加土の土壌溶液

'76 年採取土壌を供試。風乾 2 mm 篩別土に、炭酸カルシウムを乾土 100 g あたり、0.25 mmole (10 y₁, 相当)

添加し、水分を最大容水量の 60% (含水比 52%) に調整して、30°C で 24 時間培養後 3 採取法によって土壌溶液を採取した。溶液の受器は空気中の炭酸ガスの影響を防ぐため、希硫酸液を介して外部と接するようにした。また圧膜法では加圧ガスとして窒素ガスおよび圧縮空気を用いた。また実験 1 の結果にもとづいて、置換法、圧膜法の試料は初期フラクションの 15 ml を除き、その後のフラクションを採取した。

結果：土壌溶液 pH についてみると炭酸カルシウム無添加土において、置換法では 4.80 で土壌 pH と同じ値

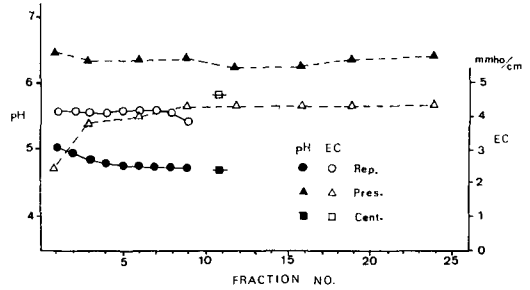


Fig. 2. pH and EC of the soil solutions separated from the soils treated with Ca(NO₃)₂ by the three kinds of the methods.

* A fraction 5 ml.

** Ca(NO₃)₂ 1m mole/100 g soil, soil pH (1:2.5) = 4.80

Table 2. pH and ionic compositions of the soil solutions separated by the three kinds of the separation methods, from the soils treated with CaCO₃

Amounts of CaCO ₃ added	Soil pH (H ₂ O, 1:2.5)	Methods of separation	pH	EC	Ionic concentration				Total** carbonic acids
					Ca	Mg	K	Na	
0	4.80	Replacement	4.80	1.91	9.3	0.9	1.5	0.7	trace
		Centrifugal	4.45	1.94	9.1	0.9	1.6	0.8	0.3
		Pressure-membrane (N ₂)*	5.60	1.87	8.8	0.9	1.3	0.8	0.4
		" " (air)	6.00	1.82	8.6	0.8	1.4	0.8	0.3
25	7.00	Replacement	7.20	2.43	18.7	0.5	0.8	0.6	2.8
		Centrifugal	7.00	2.39	17.1	0.4	1.1	0.6	1.5
		Pressure-membrane (N ₂)	7.25	2.29	17.9	0.4	0.9	0.6	1.6
		" " (air)	7.20	2.32	17.3	0.4	0.9	0.6	2.3

* gas for the pressure.

** Total carbonic acid = CO₂ + H₂CO₃ + HCO₃⁻ + CO₃²⁻.

*2 炭酸物質; CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻; CO₃²⁻ の総称

であり、遠心法では4.45とやや低いが、両者とも土壌pHに近い値を示した (Table 2)。一方圧膜法では、窒素ガスによる加圧で5.60、空気による加圧では6.00となり、土壌pHよりも1pH単位程度高い値を示した。しかし炭酸カルシウム添加土では採取法間に大きな差は認められず、7.00~7.25の中性付近の値を示し、土壌pH 7.00との差は小さかった。

土壌溶液のECについては、採取法間に大きな差は認められず、炭酸カルシウム無添加土で1.9 mmho/cm、炭酸カルシウム添加土で2.4 mmho/cmであった。しかし圧膜法は他のものよりもやや低い値を示す傾向があった。またカルシウム、マグネシウム、カリ、ナトリウムの各イオン濃度は、圧膜法と置換法によって得られた液においてほぼ同一であったと報じられているように⁹⁾、遠心法の比較も加えた本報でも、採取法間に指摘すべき差は認められなかった。

全炭酸についてみると、炭酸カルシウム無添加土では0.4 mmole/l以下であった。炭酸カルシウム添加土では遠心法が一番低く、1.5 mmole/lであり、置換法では一番高く、2.8 mmole/lであった。圧膜法では窒素ガスによる加圧で1.6 mmole/l、空気による加圧で2.3 mmole/lであった。

実験3: 土壌pHと土壌溶液のイオン組成

'78年採取土を供試。風乾2mm篩別土に乾土100g当りHNO₃を0, 0.5, 1.0, 2.0 mmole, CaCO₃を0, 0.15, 0.5, 5.0 mmole添加して、土壌pHを4.5~6.5の間で7段階に調整した。各土壌に塩酸洗滌砂を50% (重量)添加し、水分を最大容水量の65% (含水比60%)に調整して5日間30°Cで培養し、3採取法によって土壌溶液を採取した。

結果: Table 3, 4にpHとイオン組成の分析結果を示した。pHについては、これまでと同じように、圧膜法で高い傾向にあった。pHのみを抜きだして土壌溶液pHと土壌pHとの差を示したのがFig. 3であるが、土壌溶液pHが土壌pHよりも高いのはいずれも圧膜法の結果であり、しかも土壌pHが4.5から6の間の酸性側であることが注目される。pH 6~7では圧膜法は他の方法とあまり変りがない。

ECについてはFig. 4のように、HNO₃の添加によってpHが低下しECが高くなる傾向にあるが、採取法間には差が認められない。酸性因子のアルミニウムについてみると、Fig. 5のように圧膜法による土壌溶液のアルミニウム含量が低下する傾向にある。硫酸については採取法間に差が認められるが、濃度が低い場合には一定の傾向は認められない。しかしTable 4のように炭酸

Table 3. pH, EC and ionic compositions of the soil solutions from the soils treated with HNO₃, by the 3 kinds of separating methods

Amounts of HNO ₃ added	Soil pH		Methods of separation*	pH	EC	Ionic concentration										
	H ₂ O	KCl				Ca	Mg	Mn	Al	K	Na	NH ₄ -N	NO ₃ -N	Cl	SO ₄ -S	
mmole/100 g soil	0	5.45	4.30	Rep.	5.55	0.388	7.8	3.1	0.3	1.0	18	7.0	14	11	115	11.8
				Cent.	5.25	0.414	8.4	3.6	0.2	0.5	18	8.5	17	13	83	10.3
				Pres.	6.15	0.517	7.6	3.6	0.2	0	59	8.8	14	14	79	10.4
0.5	4.80	—	Rep.	4.60	1.26	59	25	2.1	0.7	40	14.0	50	131	103	7.2	
			Cent.	4.55	1.30	60	24	2.0	0.7	42	15.8	50	132	93	5.5	
			Pres.	5.35	1.22	57	25	2.0	0	42	15.0	47	137	83	12.2	
1.0	4.65	—	Rep.	4.45	2.07	130	50	4.2	1.5	53	17.7	66	243	77	7.4	
			Cent.	4.65	2.05	132	48	4.5	1.3	53	18.8	67	241	74	3.8	
			Pres.	5.15	1.94	124	47	4.2	trace	50	18.9	61	226	65	6.0	
2.0	4.45	—	Rep.	4.15	3.44	298	91	7.0	6.2	71	25.2	80	427	61	2.2	
			Cent.	4.30	3.47	298	90	6.6	5.3	71	15.6	94	417	72	2.4	
			Pres.	4.70	3.29	298	86	6.8	2.3	66	15.6	83	417	62	4.3	

* Rep: Replacement Cent.: Centrifugal Pres.: Pressure-membrane (N₂)
Phosphorus concentrations were below 1 ppm in all the samples.

Table 4. pH, EC and ionic compositions of the soil solutions from the soils treated with CaCO₃, by the 3 kinds of separating methods

Amounts of CaCO ₃ added	Soil pH		Methods of separation*	pH	EC	Ionic concentration (ppm)										Total carbonic acids
	H ₂ O	KCl				Ca	Mg	Mn	Al	K	Na	NH ₄ -N	NO ₃ -N	Cl	SO ₄	
0	5.45	4.30	Rep.	5.55	0.388	7.8	3.6	0.3	1.0	18.0	7.0	13.8	11.1	115	16.8	trace
			Cent.	5.25	0.414	8.4	3.6	0.2	0.5	18.2	8.5	16.5	13.3	83	10.3	trace
			Pres.	6.15	0.517	7.6	3.6	0.2	0	59.4	8.8	13.8	14.4	79	16.4	trace
0.15	5.65	4.45	Rep.	5.70	0.420	8.6	7.6	0.2	1.6	8.4	7.3	18.7	19.9	105	17.6	0.3
			Cent.	5.40	0.432	7.8	7.6	0.2	trace	9.2	8.0	19.3	19.8	90	24.2	trace
			Pres.	5.80	0.342	7.8	6.4	0.2	trace	14.0	7.2	13.8	16.9	96	13.6	0.7
0.5	5.85	4.45	Rep.	5.65	0.416	10.4	8.2	trace	trace	13.2	7.0	11.5	12.1	78	26.1	0.5
			Cent.	5.20	0.435	10.4	8.0	trace	0.5	15.4	7.2	13.8	14.0	65	19.7	trace
			Pres.	6.05	0.370	8.6	7.4	0.2	trace	11.8	5.8	11.0	11.7	58	18.3	trace
5.0	6.55	5.50	Rep.	6.45	0.611	46.2	9.6	trace	1.5	8.0	5.9	24.2	23.1	85	38.6	0.9
			Cent.	6.25	0.589	42.2	8.8	trace	trace	7.4	6.8	24.2	24.7	83	36.5	trace
			Pres.	6.55	0.543	41.2	8.8	trace	0	6.0	6.3	16.5	22.1	73	18.0	trace

* Symbols are the same as Table 3.

Phosphorus concentrations were below 1 ppm in all the samples.

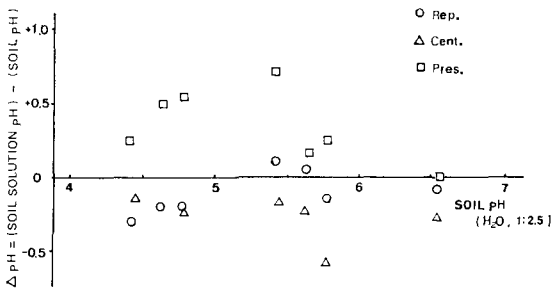


Fig. 3. The difference in pH between the soil solutions and the soils.

カルシウム添加土で硫酸濃度が高い場合には、圧膜法が他の採取法よりもやや低い傾向にあった。全炭酸は本実験ではいずれも低濃度であり、採取法間の差を認めなかった。

実験 4： 無機塩溶液、酸及び再脱塩水の圧膜濾過—セルローズ膜のイオン透過性—

Table 5 のように調整した無機塩溶液を圧膜装置によって、窒素ガスを用いて加圧濾過した。加圧は濾過速度を考慮して 2 kg/cm² と 5 kg/cm² の圧で行った。濾液は 5 ml 毎のフラクションに分け、一定時間後加圧を中止し、濾過残液を採取して分析に供した。

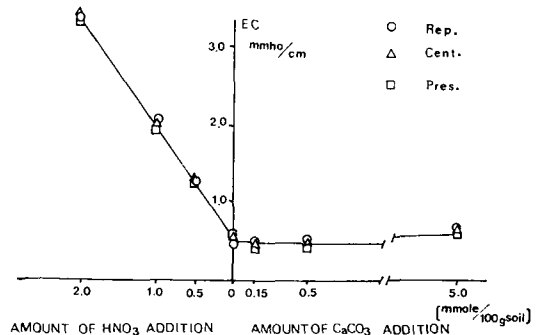


Fig. 4. EC of the soil solutions separated from the soils treated with CaCO₃ and HNO₃ by the three kinds of the separation methods.

結果： 溶液 I の加圧濾過では加圧中止時にセルローズ膜上に白色の沈澱物が観察された。またこの沈澱物はセルローズ膜の内部にも入りこんでいた。各イオンのフラクション毎の濃度は 2 kg/cm² の加圧濾過では大きな変化を示さなかった (Table 6)。しかし 5 kg/cm² の加圧濾過ではカルシウム、マグネシウム、磷が初期フラクションで低濃度であり、後期のフラクションで高い値を示す傾向があった。とくに磷はその傾向が強く、フラクション 1 とフラクション 7 の濃度差は 20 ppm にも達した。

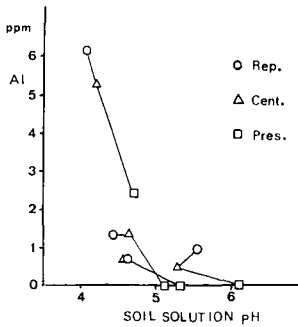


Fig. 5. Relations between pH and aluminium contents in the soil solutions. (The same treatments in the three methods were connected with solid lines)

Table 5. The test solutions to check the permeability in ions in the pressure membrane methods

Solution	Compositions of salt added	Remarks
I	Ca(NO ₃) ₂ , Mg(NO ₃) ₂ , NaCl, KH ₂ PO ₄	NO ₃ : 10 me/l other ions: 5 me/l
II	K ₂ SO ₄ , AlCl ₃ , NH ₄ NO ₃	each ion: 5 me/l
III*	Ca(NO ₃) ₂ , MgSO ₄ , NaNO ₃ , KCl	Ca: 10, Mg: 2, K, Na: 0.5, NO ₃ : 10.5, SO ₄ : 2, Cl: 0.5 me/l
IV	Ca(NO ₃) ₂ , MgSO ₄ , NaNO ₃ , KCl, AlCl ₃	Al 15 ppm added to the III
V	HNO ₃	10 ⁻⁴ M, pH=4
VI	Re-deionized water	

* Salt solutions resembled for real soil solution.

溶液 II の加圧濾過では (Table 7), アンモニウム態窒素と硝酸態窒素はフラクシオン間に大きな差はみられず、また加圧の違いによる差も認められなかった。しかし硫酸、アルミニウムにはフラクシオン間に差が認められた。

硫酸は 2 kg/cm² の加圧濾過では、フラクシオン 1 で 54 ppm とやや低いが、後続のフラクシオンは約 60 ppm とほぼ一定値を示した。5 kg/cm² の加圧濾過では初期フラクシオンで低く、漸次上昇していくがフラクシオン 7 においても 60 ppm に達しなかった。アルミニウムは硫酸と似た傾向を示し、2 kg/cm² の加圧濾過ではフラクシオン 1 で 15 ppm の値を示したが、フラクシオン 2 以降は 20 ppm と一定の値であった。しかし 5 kg/cm² の加圧濾過では濾液濃度が更に低くなり、フラクシオン

Table 6. pH and compositions of the solution filtrated with pressure membrane method for slouction I.

Fraction No.*	pH	ppm					
		Ca	Mg	K	Na	P	Cl
2 kg/cm ² pressure**							
1	5.80	85	53	176	99	116	157
2	5.80	86	53	174	100	123	147
3	5.90	—	—	197	101	123	156
4	6.00	84	53	197	103	121	141
5	6.10	85	55	182	104	121	145
6	6.20	84	55	185	105	122	141
residual sol.	5.90	86	55	182	105	130	143
original sol.	4.95	94	59	203	113	157	163
5 kg/cm ² pressure**							
1	5.55	—	—	180	104	110	150
2	5.60	81	49	176	100	111	157
3	5.65	83	52	172	99	118	155
4	5.70	83	54	173	99	130	143
5	5.75	84	55	174	101	126	157
6	5.85	85	57	172	101	131	152
7	5.90	91	60	177	104	132	156
residual sol.	5.70	91	61	183	107	147	155
original sol.	5.05	93	60	200	114	157	161

* A fraction: 5 ml.

** Velocity in filtration, 2 kg/cm²=0.2 ml/min.
5 kg/cm²=0.3 ml/min.

1 では 1 ppm 以下であり、後続のフラクシオンで濃度は高まるがその程度はゆるやかであった。

Fig. 6, 7 に原液、加圧中止時にセルローズ膜に残っている未濾過の濾過残液およびフラクシオン 4, 5, 6 の平均濃度を対比して示した。カルシウム、マグネシウム、カリ、ナトリウム、燐、塩素は 2 kg/cm² の加圧濾過でいずれも濾過残液および濾液のイオン濃度が原液よりも低くなる傾向があった。5 kg/cm² の加圧濾過では、カリ、ナトリウム、燐、塩素が 2 kg/cm² の加圧濾過と同じ傾向にあったが、燐が他のイオンよりも低下割合が大きかった。アンモニウム態と硝酸態の窒素については濾過による濃度変化はみられなかった。しかしアルミニウムと硫酸は大きな変化があり、とくにアルミニウムの濃度変化が大きい。

溶液 pH の変化については (Fig. 8), 溶液 VI の再脱塩水を除くすべての溶液 pH は原液 pH よりも高くなった。溶液 V の 10⁻⁴ M 硝酸の濾過でも原液 pH 4.0 から

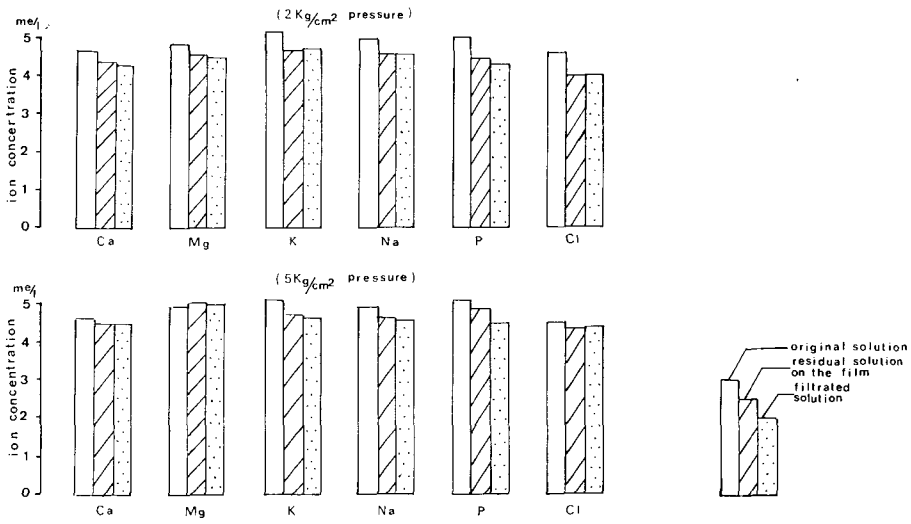


Fig. 6. Ion permeability of the cellulose films for the solution I.

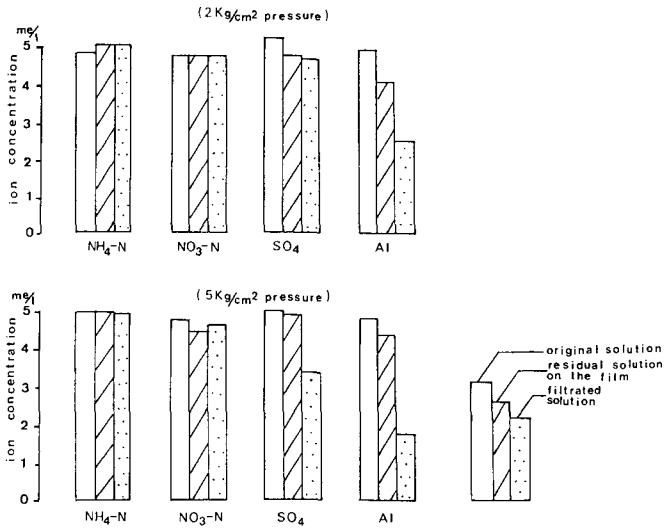


Fig. 7. Ion permeability of the cellulose films for the solution II.

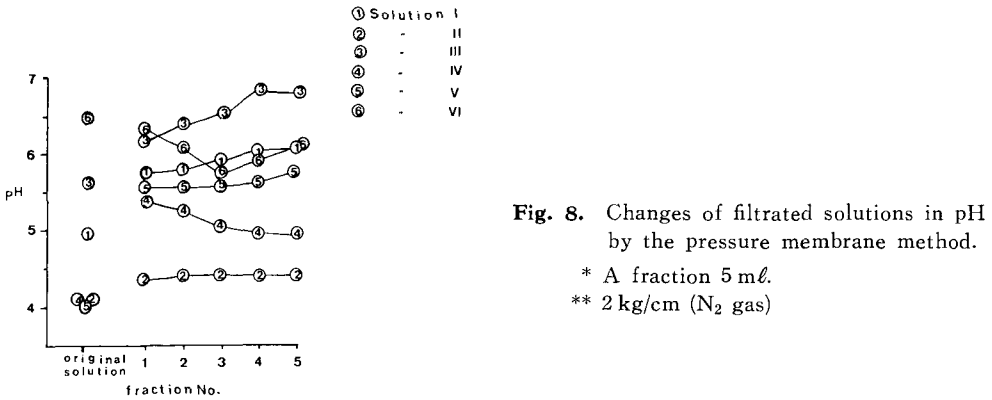


Fig. 8. Changes of filtrated solutions in pH by the pressure membrane method.

* A fraction 5 ml.

** 2 kg/cm (N₂ gas)

Table 7. pH and ionic compositions of the solution filtrated with pressure membrane method for solution II

Fraction No.*	pH	NH ₄ -N	NO ₃ -N	SO ₄	Al***
2 kg/cm ² ** pressure		←----- ppm ----->			
1	4.35	69	64	54	15
2	4.37	68	67	60	20
3	4.37	67	62	62	20
4	4.37	68	61	62	20
5	4.37	68	64	63	21
6	4.37	70	64	60	20
7	4.43	69	62	62	19
Residual sol.	4.25	69	65	73	34
Original sol.	4.07	67	65	81	42
5 kg/cm ² ** pressure					
1	4.55	70	55	42	trace
2	4.45	68	62	44	4
3	4.42	72	55	46	8
4	4.40	69	55	49	11
5	4.40	67	65	51	13
6	4.37	68	66	52	16
7	4.37	70	65	54	18
Residual sol.	4.20	69	61	78	38
Original sol.	4.10	69	61	79	42

* A fraction 5 ml.

** Velocity in filtration, 2 kg/cm²=0.25 ml/min.
5 kg/cm²=0.60 ml/min.

*** Calculated as Al³⁺.

pH 5.5~5.8へと上昇した。また塩溶液の濾過では、燐を含む溶液 I では pH 4.95 から pH 6 付近へと順次フラクション毎に上昇している。またアルミニウム濃度が約 5 me/l の溶液 II では pH 4.1 から 4.3 への変化にすぎない。しかしアルミニウム濃度が 15 ppm の溶液 IV では原液 pH 4.15 がフラクション 1 で 5.45 の値を示した。その後のフラクションでは pH が低下して原液 pH に近づくが、フラクション 5 においても pH 4.95 であり、原液 pH よりも 0.8 pH 単位高い値であった。土壤溶液に近似させた溶液 III では原液 pH 5.65 が 6.2~6.8 へとフラクション毎に上昇していた。

III. 考 察

3 採取法によって得た土壤溶液の pH を比較すると、本実験ではいずれも圧膜法で採取した土壤溶液 pH のみ

が土壤 pH よりも高い傾向がみられた。すなわち、圧膜法によれば土壤 pH が酸性で低くても、土壤溶液 pH は高いということになる。この原因は土壤溶液自体の特性にもよろうが、圧膜法の場合のみに認められるとすれば、採取法に問題があると考えられる。

原因が採取法にあるとすれば、まず採取するさいのガス平衡、とくに炭酸平衡の乱れが問題と思われる。また使用したセルロース膜のイオン透過性の特徴によって酸性物質が濾過されず、そのために土壤溶液 pH が上昇することも考えられる。

実験 2 は炭酸カルシウムを土壤に添加して全炭酸量を多くした条件下で採取法を比較したものである。土壤溶液の採取法による全炭酸の相違は全炭酸濃度が高い場合にみられた。それを指数として Table 8 に示したが、全炭酸量は置換法を 100 とすると遠心法 54, 圧膜法 57 (窒素), 82 (空気) である。重炭酸イオンについても同じ傾向があり、炭酸は遠心法, 圧膜法が置換法よりも低い値になっている。

遠心法で炭酸が低い原因の一つは、遠心操作終了後溶液の受器を遠心器からはずし、試料を別の容器に移すときに外気に試料が触れて全炭酸の一部が逃げる可能性がある。圧膜法では加圧操作によって全炭酸濃度は高まることが期待されたが、しかし土壤空気の炭酸ガス分圧が大気の炭酸ガス分圧 $P_{CO_2}=10^{-3.5}$ (気圧) と等しい場合には、10 気圧の加圧下で $P_{CO_2}=10 \times 10^{-3.5}$, この時脱塩水中に溶存される炭酸は $[H_2CO_3]=10^{-1.47} \times P_{CO_2}$ (25°C) $=10^{-1.47} \times 10^{-2.5} \approx 10^{-4}$ すなわち 0.1 mmole/l である。したがって供試土の土壤空気の炭酸ガス分圧が大気に近い場合に溶液に加わる炭酸は極めて少なく、加圧によってそれ程増加しない。むしろ窒素ガスによる加圧

Table 8. Total carbonic acid and HCO₃⁻ content in the soil solution, separated by the three kinds of the method

CaCO ₃ added	Methods of separation	Total carbonic acids	
		HCO ₃ ⁻ mmole/l	me/l
25	Replacement	2.8 (100)	2.4 (100)
	Centrifugal	1.5 (54)	1.2 (50)
	Pressure-membrane (N ₂)*	1.6 (57)	1.4 (58)
	” ” (air)*	2.3 (82)	1.8 (75)

* gas for pressure.

** calculated from total carbonic acids and pH.

が空気による加圧よりも全炭酸が低いことを考えると、土壤空気の一部が加圧ガスと置換される可能性がある。しかも圧膜法の場合、加圧下で溶存していた気体が装置の流出口から溶液が出るときに、圧力の急激な低下によって膨張して泡状になって気相に出てくることがみられた。受器が希硫酸に接していても、一度気相にうつった炭酸物質は気体とともに逃げる可能性がある。これらの要因によって圧膜法で全炭酸がやや低下したものと思われる。

しかしこれらの全炭酸の減少が圧膜法による土壤溶液の pH 上昇の原因とは考えがたい。なぜなら、全炭酸の減少は炭酸カルシウムを添加して土壤 pH が高くなった場合に認められたことであり、土壤 pH が 4.80 で土壤溶液 pH が上昇した圧膜法の場合には、遠心法との間に全炭酸濃度の差は認められていないためである。

つぎに膜のイオン透過性と溶液 pH の関係を考えてみると、これまでの報告でも加圧濾過によって濃度の低下が認められている。REITMEIRE⁷⁾らは実験 4 と同じく塩溶液の加圧濾過を行い、カルシウム、マグネシウム、カリ、ナトリウムの重炭酸塩、硫酸塩、塩化物をいずれも 5 me/l の濃度に調整した溶液を加圧濾過したところ、硫酸カルシウムで初期フラクションの濃度が低下し、また燐酸塩でも濃度の低下を認めている。実験 4 でも燐や硫酸に濃度の低下がみられ、とくにアルミニウムの濃度低下が大きかった。

燐を含む溶液 I の圧膜濾過では、加圧中止時にセルローズ膜上に白色沈澱物が観察されたが、燐化合物の沈澱によって原液と濾液の間に燐の濃度差が生じると思われる。沈澱の影響は Fig. 6 のように、カルシウム、マグネシウム、カリ、ナトリウムおよび塩素で少なく、燐で大きい。したがって圧膜法の場合、沈澱による燐の濃度低下を場合によっては考慮する必要があるだろう。

濾過による濃度変化の大きかったアルミニウム、硫酸について、溶液 5 ml あたりの減少量を求めたところ (Table 9), 両者とも初期フラクションで多いことを認めた。またアルミニウムと硫酸はほぼ一定の割合で減少し、SO₄/Al は 2 kg/cm², 5 kg/cm² の加圧濾過で 0.7~0.9 の一定した値を示していた。このことはアルミニウムと硫酸を含む塩が生成し、酸性物質が除去されることを意味していよう。ADAMS¹²⁾らも酸性土壤を供試した研究で、硫酸塩処理の土壤溶液の溶解度積から、土壤の硫酸保持には alunite と basaluminite の生成が関与していると推定している。

これらの酸性物質の除去が圧膜法による土壤溶液 pH

Table 9. Reduced amounts of aluminium and sulphate ions by the filtration with the pressure membrane method

Fraction No.*	$\frac{(\text{original}) - (\text{filtrated})}{(\text{sol.})}$			$\frac{(\text{residual}) - (\text{filtrated})}{(\text{sol.})}$		
	Al	SO ₄	SO ₄ /Al	Al	SO ₄	SO ₄ /Al
	mmole × 200			mmole × 200		
2 kg/cm² pressure						
1	1.00	0.85	0.85	0.70	0.61	0.87
2	0.82	0.64	0.78	0.52	0.40	0.79
3	0.82	0.58	0.71	0.52	0.34	0.65
4	0.82	0.58	0.71	0.52	0.34	0.65
5	0.78	0.57	0.73	0.48	0.33	0.69
6	0.82	0.65	0.79	0.52	0.41	0.79
7	0.85	0.58	0.68	0.56	0.34	0.60
average			0.75			0.72
5 kg/cm² pressure						
1	1.56	1.14	0.73	1.41	1.11	0.99
2	1.41	1.09	0.77	1.26	1.06	0.84
3	1.26	1.01	0.80	1.11	0.99	0.89
4	1.15	0.91	0.79	1.00	0.86	0.86
5	1.07	0.85	0.79	0.93	0.83	0.89
6	0.96	0.84	0.88	0.82	0.82	1.00
7	0.89	0.69	0.76	0.74	0.67	0.91
average			0.79			0.88

* A fraction 5 ml.

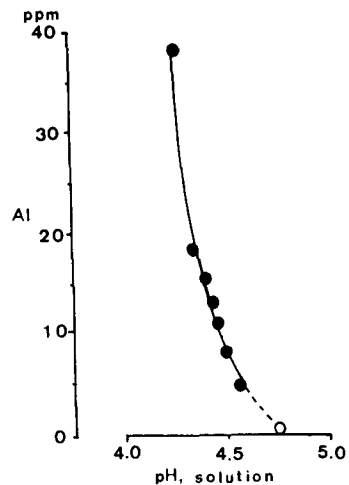


Fig. 9. Relations between pH and aluminium content in the filtrated solution with the pressure-membrane method. (solution II, 5 kg/cm² pressure)

の上昇とどの程度関係しているかは明らかでない。土壤溶液のアルミニウムと pH の関係は Fig. 9 に示したように、アルミニウムが多い液で pH が低く、少ない液の pH は高くなっている。したがって加圧濾過によってアルミニウムが濾別されて pH が上昇する可能性がある。しかしながら実験 4 の場合、溶液 V (10^{-4} M HNO_3 , pH=4) のときにも、pH が原液より高くなっており、またアルミニウムを含まない土壤溶液近似の塩溶液 (III) の場合にも pH は 5.7 から 7 付近まで上昇したことを考えると、アルミニウムなどの濾別のみでは圧膜法の pH 上昇効果を理解できない。

McBAIN ら¹³⁾ はセロファンを用いて鉄水酸化物のコロイド溶液の限外濾過を行い、濾過速度と比電導度の低下割合の関係をしらべ、濾過速度 0.1 ml/分 で比電導度の 20% が低下することを認めている。すなわち加圧の増大にしたがってイオンの透過性が低下してくるのである。本実験においても、加圧を高めると多くのイオンの透過性が低下する傾向が明らかに認められた。

この加圧による透過性の低下については、とくに水素イオンが大きな影響を受ける可能性がある。もともと土壤溶液の酸性は水素イオンの活動度によるものであるが、加圧によって水素イオンが透過するさいに透過膜が電氣的にプラスとマイナスに分極化されるといわれている¹⁴⁾。もしそうであれば、加圧によって分極化が促進された膜自身が水素イオンのバリエードとなり、水素イオンの透過がおさえられて、採取土壤溶液の pH が上昇することも考えられる。しかし加圧の程度と水素イオンの透過性については量的な関係は不明であり、実験 4 においても、pH が中性の再脱塩水以外はいずれの供試液も原液より圧膜濾過液の pH が上昇したが、その pH の上昇と加圧の増加とは対応していなかった。したがってプロトンの動態と膜の分極化については推測の域を脱しえないものである。

いずれにしても、加圧を前提とする圧膜法による土壤溶液の pH については、充分濾過条件を吟味して判断する必要がある。

IV. 要 約

土壤 pH が低いときにも土壤溶液 pH は高いというハウス土壤で認められている知見が、土壤溶液本来の性質によるものか、あるいは採取法によるものかを検討するために、置換法、遠心法および圧膜法を比較しながら実験を行った。その結果、圧膜法の場合のみ土壤 pH が低くても土壤溶液 pH は高いという例を認めた。遠心

法、置換法の場合には土壤 pH と土壤溶液 pH は近似しており、次のように土壤溶液 pH は本来土壤 pH に近いものとの結論を得た。

1. 硝酸カルシウムを添加した土壤の土壤溶液 pH は、置換法と遠心法の場合には土壤 pH の 4.8 に近い値となった。しかし圧膜法の場合には、得られた土壤溶液 pH は 6.3 を示し、1.5 pH 単位土壤 pH よりも高くなる例があった。土壤溶液 EC はいずれの方法でも同じ値であった。

2. 炭酸カルシウム添加土壤の場合には採取法間に土壤溶液 pH の相違は認められず、土壤 pH 7.0 に近い値を示した。しかし炭酸カルシウム無添加土壤では、1 と同じく圧膜法の場合のみ pH の上昇が認められた。EC は炭酸カルシウム添加土で高くなるが、圧膜法でやや低い値を示すものの、採取法間に大きな差はない。

3. 硝酸と炭酸カルシウムによって pH を 7 段階に調整して土壤溶液の pH とイオン組成をみると、圧膜法で pH が上昇するのは土壤 pH が 4.5 から 6.0 の間にかぎられており、高 pH 側では認められなかった。酸性側の場合、アルミニウムと硫酸の土壤溶液濃度が低下していた。

4. 圧膜法用のセルローズ膜のイオン透過性については、カルシウム、マグネシウム、カリ、ナトリウム、塩素、リンの透過がやや不良であり、加圧を高めることによって透過性の低下が促進された。とくに沈澱が生ずるアルミニウムとリンの透過性の低下度合が大きかった。

5. 圧膜濾過の場合、pH 4 の 10^{-4} M 硝酸液が濾過によって pH 5.5~5.8 へと上昇し、またアルミニウムを含まぬ液の濾過液も pH が上昇した。圧膜濾過によって土壤溶液の pH が上昇する場合には、濾過によってアルミニウムなどの酸性物質が濾別される効果とともに、プロトン自体の透過性の低下もその一因と推察された。

引用文献

1. 岡島秀夫・今井弘樹・神山雅之：土地利用を異にする土壤の土壤溶液イオン組成に関する比較研究，第 1 報，ハウス土壤について，北大邦文紀，12: 200-210. 1981
2. 嶋田永生：集約多肥栽培土壤の酸性に関する土壤溶液論的研究，愛知園試研報，6: 67-114. 1967
3. 山崎慎一・木下 彰：土壤溶液に関する研究，総説，北農試彙報，96: 54-72. 1970
4. 北海道火山灰命名委員会編：北海道火山灰分布図，1972
5. MOSS, P.: A comparison of potassium activity

- ratios derived from equilibration procedures and from measurement on displaced soil solution, *J. Soil Sci.*, **20**: 297-306. 1969
6. RICHARDS, L. A.: A pressure-membrane extraction apparatus for soil solution, *Soil Sci.*, **51**: 377-386. 1941
 7. REITMEIRE, R. F. and RICHARDS, L. A.: Reliability of the pressure-membrane method for extraction of soil solution, *Soil Sci.*, **57**: 119-135. 1944
 8. 岡島秀夫・今井弘樹・牧田規子： 土壤の養分供給能に関する研究 (第3報), 硝酸化成にともなう固相養分の放出について, 土肥誌, **45**: 389-394. 1974
 9. 山崎慎一・木下 彰： 100 ml 客採土管を用いての遠心法による土壤溶液の採取, 土肥誌, **40**: 301. 1969
 10. 半谷高久： 水質調査法, p. 269-270. 丸善, 1960
 11. 猿橋勝子： 天然水中の物質代謝の研究, 第2報, 水中の炭酸物質の平衡濃度比について, 日化誌, **76**: 1294. 1955
 12. ADAMS, F. and RAWAFIH, Z.: Basaluminite and alunite; A possible cause of sulphate retention by acid soil, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, **41**: 686-691. 1977
 13. MCBAIN, J. W. and MCCLATCHIE, W. L.: The dependence of the ultrafiltrate from a sol of "ferric hydroxide" upon rate of ultra filtration: Donnan equilibrium and pH of sols, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**: 1315-1323. 1933
 14. 高分子学会編： 水処理の高分子科学と技術 (上) 高分子膜, p. 142. 地人書館, 1975

Summary

A story has gotten abroad that the soil solution which is the important medium for plant growth is around neutral in pH even if the soil pH is acidic under heavy fertilizer applications in plastic green houses. In the previous paper, the authors could not confirm the fact supporting the story. To check this inconsistency, a comparison of the methods for separating the soil solution, namely, the replacement with ethanol, the pressure-membrane, and the centrifugal methods, has been conducted and is reported in the present paper.

Only the pressure-membrane method offered

evidence for supporting the story while the two other methods did not. We conclude, therefore, that the theory is not universally true: it depends on a reaction between the membrane and soil solution in the pressure-membrane method. As a rule, soil pH coincides with the soil solution pH. The results are briefly summarized as follows:

1. The pHs of the separated soil solutions were around 4.8; these were nearly the same for the soil pH, in the case of the replacement and centrifugal methods. On the other hand, it reached to 6.3 in pH in the pressure membrane method which shows 1.5 pH units above that of the soil pH. As for electrical conductivity, there were no big differences among the three methods.

2. In the soils treated with calcium carbonate, there were no differences in the soil solutions in pH among the three methods and the pHs were around 7.0; this coincided with the soil pH. Electrical conductivity (EC) increased with the application of calcium carbonate and there were no distinct differences in EC among the three methods.

3. When the pressure-membrane method was employed, an increase of pH in the soil solutions only occurred when the pH in the original soil was between 4.5 and 6.0; above this, there was no increase. Aluminium and sulphate ion concentrations in the separated soil solutions by means of the pressure-membrane method decreased more or less in the low pH ranges of soils.

4. The permeabilities in the cellulose membrane used for the pressure membrane method decreased to some extent in calcium, magnesium, potassium, sodium, aluminium, chloride, and phosphorus with the increase of the pressure. Especially, the decrease of permeability was relatively high in aluminium and phosphorus which had the tendency to form precipitation on the membranes.

5. pH 4.0, the 10^{-4} M nitric acid solution, was changed to pH 5.5-5.8 after the filtration by the pressure membrane, indicating that the increase of the soil solution in pH may depend not only on the removing of acidic substances such as aluminum but also on the decrease of the proton in permeability.