



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	土壌とCI、NO <sub>3</sub> 、SO <sub>4</sub> の反応におよぼす水分量の影響
Author(s)	今井, 弘樹; IMAI, Hiroki
Citation	北海道大学農学部邦文紀要, 16(3), 237-244
Issue Date	1989-03-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/12099">https://hdl.handle.net/2115/12099</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	16(3)_p237-244.pdf



## 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

今井 弘 樹

(北海道大学農学部土壌学教室)

(昭和63年10月17日受理)

### Effect of Moisture Contents on the Retention of Cl, NO<sub>3</sub> and SO<sub>4</sub> by Constant Charge and Constant Potential Soils

Hiroki IMAI

(Laboratory of soil, Faculty of Agriculture,  
Hokkaido University, Sapporo 060, Japan)

#### 緒 言

不飽和水分条件の土壌液相（土壌溶液）の溶質濃度は水分含量に大きく影響される。多肥条件下にある畑土壌では土壌水分の変化に際し、固相・液相間に新たな陽イオン交換がおこるだけでなく、難溶性塩類の沈澱・溶解反応や、固相と溶存陰イオン間に吸着・反発反応を伴うなど、単純な稀釈・濃縮作用ではないことを指摘してきた<sup>1,2)</sup>。

土壌溶液のイオン濃度を分析し時期的な変化を解析する際や圃場間の比較をするには、土壌水分の影響を消去するために、比較的現場水分状態に近い含水率40%などの定水分条件で土壌溶液を採取する。一方、固相・液相間のイオンの吸着反応の研究は、多くの場合土・液比が大きい条件で行われている。

土壌コロイドは含まれる鉱物により正負の荷電をもつ<sup>3,4)</sup>。土壌粒子表面の荷電状態によって、外液濃度が稀釈・濃縮される際の陽イオンと陰イオンの挙動は異なると思われる。

本報告では土壌と NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の反

応におよぼす、土壌水分量の影響を検討し、土壌溶液採取時の水分条件、水抽出液との関係について考察を試みた。

#### 実 験 方 法

供試土として、これまでの報告から表面荷電特性の大きく異なる褐色低地土（北海道大学農学部圃場作土層、北大土）と淡色クロボク土（北海道農業試験場草地研圃場作土層、月寒土）の二点を用いた。Table 1 に主な理化学的性質を示した。pHo は RAJI, PEECH らの方法<sup>7)</sup>により測定した電位差滴定曲線法における荷電零点である。PZNC (Point of Zero Net Charge) は SCHOFIELD の方法<sup>8)</sup>で測定した 0.2 M-NH<sub>4</sub>Cl による pH 荷電曲線において CEC と AEC の等しい pH である<sup>9)</sup>。土壌の比表面積は KINTER-DIAMONDO 法<sup>10)</sup>により測定した。pF 水分曲線は攪乱土試料を用い吸引法、遠心法、および蒸気圧法で測定した<sup>11)</sup>。その他の理化学的の測定法は既報<sup>3)</sup>に示されている。

北大土はモンモリロナイト、イライト、カオリナイトなど結晶性粘土鉱物を主体とし、月寒土はアロフェン等

Table 1. Some properties of soils

Soil	pH		C %	CEC* %	Exchangeable Cations				Particle size			Tex- ture	Oxalate soluble			pHo	PZNC
	H <sub>2</sub> O	KCl			Ca	Mg	K	Na	Clay	Silt	Sand		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>		
					meq/100 g				%								
Hokudai	5.5	4.7	5.3	32.3	17.8	2.1	1.1	0.32	26.1	38.9	58.0	LiC	1710	1210	466	—	—
Tsukisamu	5.6	4.2	4.2	18.1	3.82	0.24	0.86	0.16	16.9	29.2	53.9	CL	1780	3170	1100	3.9	4.1

\* Schollenberger method.

非品質成分からなる。可溶性塩類を除去するために、土壌を大型ブフナーろう斗につめ脱塩水で充分洗浄し、風乾後2mmのフルイを通したものをを用いた。

**実験1** 土壌に  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  を  $\text{NH}_4$  として 2.5 meq/100g になるように溶液状態で添加したものをそれぞれ準備し、風乾土水分を考慮して脱塩水で水分量を各段階に調整した。北大土は含水比 37, 42, 46, 80, 100, 300, 500% の試料を準備し、月寒土は 41, 53, 60, 80, 100, 300, 500% の試料を準備した。低含水比の三試料の水分は pF 2.5, 2.0, 1.8 に相当する。水分調整後、土壌試料は 4°C の低温室に 4 日間静置しその後一室室温に放置した。含水比 300, 500% の試料は東洋ろ紙 No. 5C でろ過した。その他の試料は遠心法で pF 3.8 までの土壌液相を分離採取した。本報告では含水比 80% までの低含水比試料の液相を土壌溶液、その他を水抽出液と呼ぶ。土壌溶液、水抽出液は pH, 電気伝導度 (EC, mS/cm, 25°C) を測定後、含まれるイオン濃度を既報<sup>4,5)</sup>の方法で分析した。イオン濃度の活動度の計算は逐次計算法によった。

**実験2**  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - $^{36}\text{Cl}$  による土壌の陰イオン吸着量の測定。土壌を絶乾状態にするため 105°C で 5 時間乾燥させた後、デシケーター内で放冷した。25  $\mu\text{Ci}$   $^{36}\text{Cl}$  2 ml でラベルした  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1, 10, 100 meq/l 溶液を含水比 30, 40, 60, 80, 100, 300, 500% になるように土壌に加え、一昼夜放置して平衡にした後、実験1と同様の方法で液相を分離した。分離液の  $^{36}\text{Cl}$  の比活性は AQUAZOL-2 (第一化学薬品製) を用い、液体シンチレーション法によ

り測定した。試料の  $^{36}\text{Cl}$  のカウント数は 5000 cpm 前後であり、3~5 回の計測値の平均値についてバックグラウンド補正をした。

**実験結果**

供試土の水分保持特性を Fig. 1 に示した。北大土は pF 1.5~1.7 の保水容量が多く、月寒土は pF 1.8~2.0 の保水容量が多い。pH 1.8, 2.0 では月寒土の保水容量は

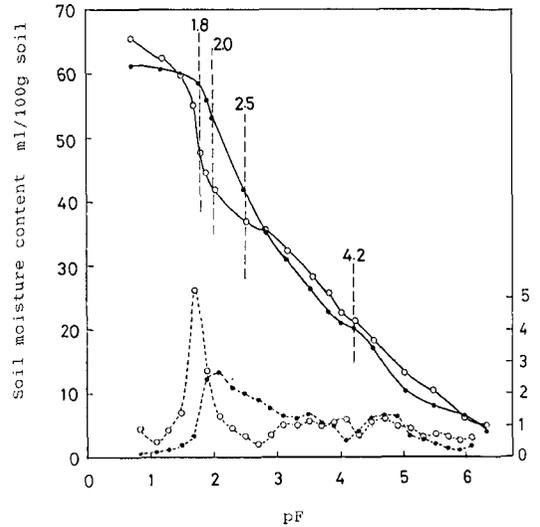


Fig. 1. pF soil moisture curve.

○ Hokudai ● Tsukisamu  
 — pF soil moisture curve  
 --- pF moisture distribution curve

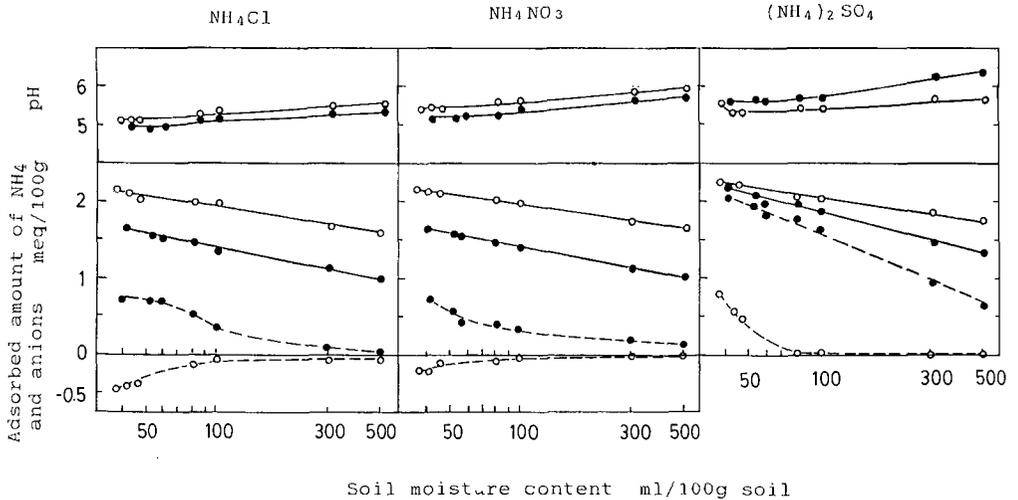


Fig. 2. Relationships among soil moisture content, solution pH and adsorbed amounts of  $\text{NH}_4$  and anions (Exp. 1).

○ Hokudai ● Tsukisamu —  $\text{NH}_4$  --- anion

北大土より含水量で10%程度多い。

**実験1** NH<sub>4</sub>および各随伴陰イオンの吸着量をFig. 2に示した。この吸着量とは分離液の測定濃度と含水量から見掛け上の液相溶存量を算出し、塩添加量との差から計算で求めた値である。測定濃度が添加濃度（添加塩が全液相に溶存した時の濃度）より低い場合この値は正となり正吸着を示すが、逆に測定濃度が添加濃度より高い場合計算値は負となり負吸着量を示し、固相により陰イオンが排除されていることを示す。

NH<sub>4</sub>吸着量は北大土、月寒土ともいずれの塩でも土壌水分量が少ないほど対数的に増加する。NH<sub>4</sub>ClとNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>ではほぼ同様の結果を示したが、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>では他の塩より吸着量は多く、月寒土ではとくにその差が大きい。

陰イオンについてみると、北大土ではCl, NO<sub>3</sub>は固相表面から排除され土壌水分が少ないほど負吸着量は多くなる。pF 2.5の水分状態の土壌溶液ではClは0.5 meq/100 g, NO<sub>3</sub>は0.2 meq/100 g 排除されていることになる。これに対し月寒土ではCl, NO<sub>3</sub>とも0.7 meq/100 gほど正吸着されている。SO<sub>4</sub>についてみると、北大土では含水量比80%以下で吸着量が増えているが、石膏の飽和状態となり沈澱を生じていることに起因する<sup>4)</sup>。月寒土ではSO<sub>4</sub>の吸着量はCl, NO<sub>3</sub>より多く、土壌水分量

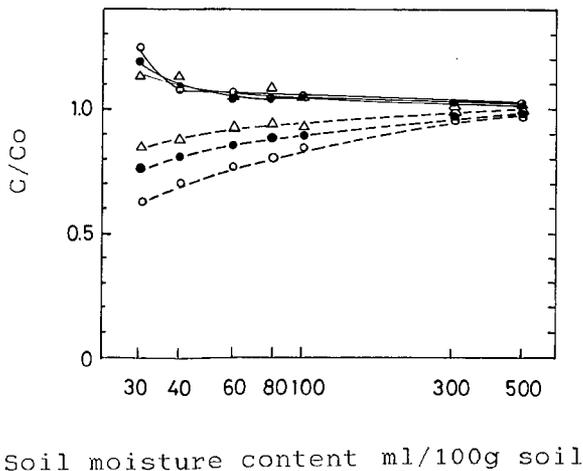


Fig. 3. Effect of soil moisture content on the adsorption and exclusion of <sup>36</sup>Cl (Exp. 2).

- Hokudai
- - - Tsukisamu
- 1 meq/l NH<sub>4</sub>Cl
- 10 meq/l NH<sub>4</sub>Cl
- △ 100 meq/l NH<sub>4</sub>Cl

が少ないほど対数直線的に上昇する。低含水比レベルではSO<sub>4</sub>とNH<sub>4</sub>はほぼ等量的に吸着されているが、土壌水分が多くなるとSO<sub>4</sub>の吸着量はNH<sub>4</sub>吸着量より少なくなる。

**実験2** Fig. 3にNH<sub>4</sub>Cl-<sup>36</sup>ClによるClの吸着量を示した。図には添加液(C<sub>0</sub>)と分離液(C)の<sup>36</sup>Clのカウント数の比C/C<sub>0</sub>で示した。含水量500%条件のように土・液比が大きい場合、C/C<sub>0</sub>は両土壌ともいずれのNH<sub>4</sub>Cl濃度液においても1に近く、Clと土壌の反応の影響は小さくなる。月寒土では土壌水分量が少なく、NH<sub>4</sub>Cl濃度が低いほどC/C<sub>0</sub>は1より小さくなり、Clが正吸着されていることを示している。一方、北大土では逆に含水量比100%以下でC/C<sub>0</sub>は1より大きくなり固相によるClの排除を示している。

考 察

NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を添加した土壌溶液、水抽出液の陽イオン・陰イオン濃度をFig. 4, 5に示した。NH<sub>4</sub>Cl添加についてみると、北大土は低水分状態ではClが固相より排除される結果、土壌溶液濃度は添加濃度より高くなり、それに対応して全陽イオン濃度も高くなってい

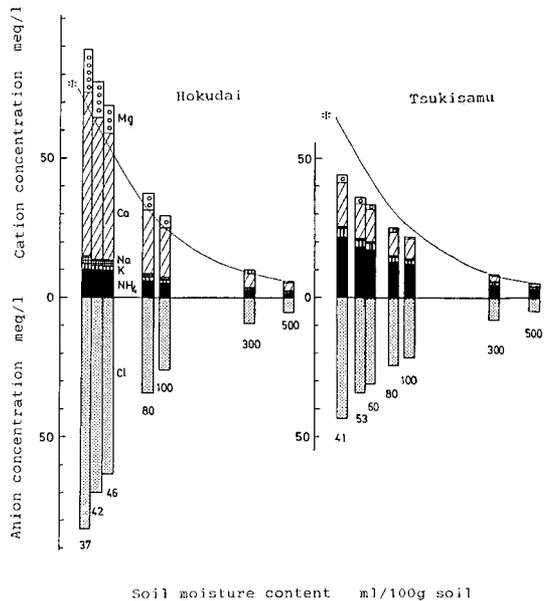


Fig. 4. Effect of soil moisture content on the ionic concentration of soil solution and extract receiving 2.5 meq/100 g NH<sub>4</sub>Cl.

\* concentration assuming no interaction between soil and salt.

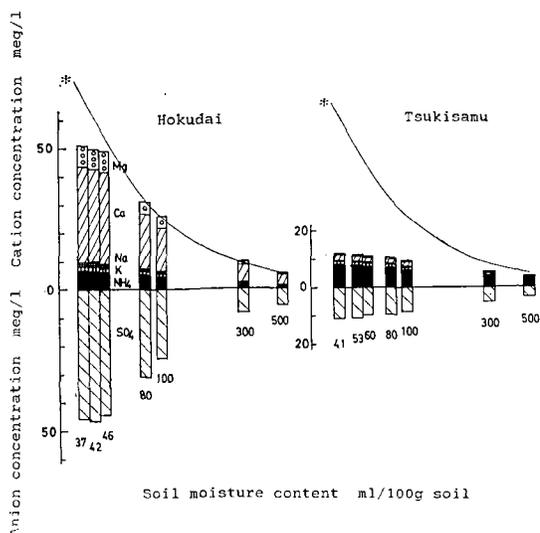


Fig. 5. Effect of soil moisture content on the ionic concentration of soil solution and extract receiving 2.5 meq/100 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

\* concentration assuming no interaction between soil and salt.

る。月寒土ではClが正吸着されることにより添加濃度より低く維持され、全陽イオン濃度は北大土の1/2程度に過ぎない。

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  添加についてみると、北大土では低水分状態では石膏が生成する結果土壤溶液中でCa,  $\text{SO}_4$  濃度が一定状態になり、濃度変化は少ない。それに対し月寒土では $\text{SO}_4$ の固相吸着量が $\text{NH}_4$ 吸着量と同程度に多く、低含水比の土壤溶液から含水比500%の水抽出液にわたり濃度変化はきわめて少ない。また $\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4$ の吸着量が多いためにCa, Mgなどの交換性陽イオンの溶出も少なく、土壤溶液の陽イオン中では $\text{NH}_4$ の占める割合が高い。

$\text{NH}_4$ 吸着量と溶液濃度の関係をFig. 6に示した。両土壤いずれの塩溶液についても両者の関係はFREUNDLICH型の指数関係で示される。しかしながらFig. 2に示したように各陰イオンは固相による吸着、排除さらに難溶性塩の生成といった多様な挙動をとる。Caの液相溶存量は(Fig. 7)北大土の $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 添加処理では土壤水分が少ないほど、排除され高濃度になった陰イオン量に応じて多くなる。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ では低水分状態で石膏の飽和溶液となるため、Ca液相溶存量は低下する。月寒土ではCl,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ とも土壤水分が多いほど固相吸着量が低下するため、Ca液相溶存量はわずかに

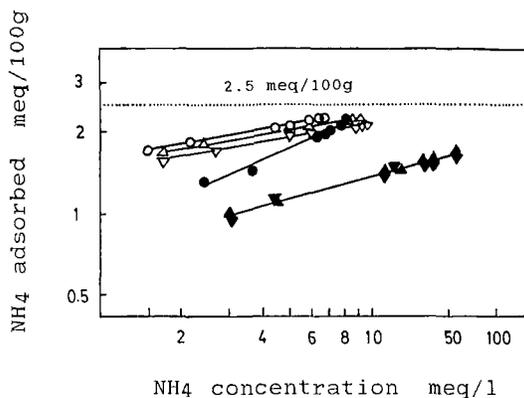


Fig. 6. Relations between  $\text{NH}_4$  concentration and  $\text{NH}_4$  adsorption by soils.

△ ○ Hokudai  
▲ ▼ ● Tsukisamu  
 $\text{NH}_4\text{Cl}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

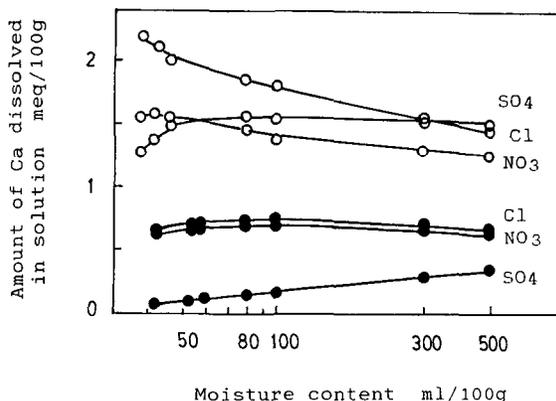


Fig. 7. Effect of soil moisture content on the dissolved amount of Ca.

○ Hokudai ● Tsukisamu

に上昇する。

Table 2に北大土によるCl,  $\text{NO}_3$ の排除水量を示した。塩添加量と各土壤水分状態の測定濃度から計算した排除水量は $\text{NH}_4\text{Cl}$ では5.9から7.1 ml/100gであり $\text{NH}_4\text{NO}_3$ では2.7から3.1 ml/100gである。いずれの塩溶液でも土壤水分が多いほど排除水量は増えており、外液濃度の低下による拡散電気二重層の拡幅を意味している。この排除水量は水の分子断面積を $10.8 \text{ \AA}^2$ として北大土の比表面積 $65.7 \text{ m}^2/\text{g}$ から計算すると、ほぼ1.5~4分子層に相当し、その厚さは $4.1 \sim 10.8 \text{ \AA}$ になる。DEBYE-HÜCKELのパラメーター<sup>12)</sup>から計算した拡散電気二重層の厚さと比較すると、実験値は計算値の

**Table 2.** Volume of anion exclusion water in Hokudai soil\*

	Salt	Moisture content			
		%	37	42	80
		pF	(2.5)	(2.0)	—
Volume of anion exclusion water ml/100 g	NH <sub>4</sub> Cl	5.9	5.9	7.1	
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	2.7	3.0	3.1	
Tickness of water film in number of water molecular	NH <sub>4</sub> Cl	3.24	3.24	3.90	
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.48	1.65	1.70	
Tickness of water film in Å	NH <sub>4</sub> Cl	8.9	8.9	10.8	
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	4.1	4.6	4.7	
**Tickness of electric double layer in Å	NH <sub>4</sub> Cl	6.1	6.5	9.5	
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	6.9	7.2	10.2	

\* Specific surface area: 65.7 m<sup>2</sup>/g

\*\* Calculated from DEBYE-HÜCKEL parameter

$$1/k = \left( \frac{DkT}{8\pi e^2 n_0 v^2} \right)^{1/2}$$

*D*: Dielectric constant of the medium, 80 esu<sup>2</sup>/erg·cm

*k*: Boltzman constant, 1.38×10<sup>-16</sup> erg/ion·deg

*T*: Temperature, °K

*e*: Electric charge, 4.80×10<sup>-10</sup> esu/ion

*n*<sub>0</sub>: Electrolyte concentration, ions/cm<sup>3</sup>

*v*: Cation valence

NH<sub>4</sub>Cl ではやや大きく、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> では小さい値を示した。この排除水量は Fig. 1 の pF 水分曲線からは pF 6.3 から 5.7 程度に相当する。

Cl, NO<sub>3</sub> と異なり、北大土では SO<sub>4</sub> は石膏の未飽和条件でも固相からの排除現象は認められない。SO<sub>4</sub> のように拡散二重層のスターン層に特異吸着される場合、電気二重層は外部拡散層に形成される。特異吸着のある場合にも陰イオン排除水が存在するとすれば、分離液で測定された濃度は固相による吸着と排除の合成された濃度である可能性がある。

月寒土については実験的には陰イオン排除水は認めたい。月寒土は PZNC が 4.1 と高く、本実験においても pH は 5.0 から 6.4 にある。固相表面に正・負の電荷が点電荷として混在し、各電荷の周辺の反符号の拡散二重層が重複し、相互に打消され陰イオン排除水が消滅している可能性がある。

土壌水分の変動に伴う土壌溶液の陽イオン濃度の変化は DONNAN の膜平衡理論にもとづく SCHOFIELD の比法則 (Ratio Law) から説明される<sup>13,14)</sup>。土壌溶液、水抽出液の各陽イオンの活動度比 (Activity ratio) を Table 3 に示した。含水比 100% 以下の土壌溶液では各比の値の変化は少なく、ほぼ一定とみなせるのに対し、含水比がそれ以上高くなると比の値は大きくなる傾向が

**Table 3.** The activity ratio of cations in soil solution and extract

activity ratio	pNH <sub>4</sub> -1/2p (Ca+Mg)			pK-1/2p (Ca+Mg)			pCa-pMg		
salt	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
moisture content %	Hokudai								
37	1.214	1.170	1.203	1.885	1.760	1.880	-0.533	-0.512	-0.617
42	1.206	1.179	1.190	1.881	1.763	1.870	-0.543	-0.547	-0.622
46	1.142	1.186	1.236	1.873	1.776	1.882	-0.558	-0.552	-0.625
80	1.235	1.212	1.206	1.913	1.886	1.884	-0.554	-0.504	-0.581
100	1.263	1.232	1.225	1.926	1.874	1.891	-0.568	-0.490	-0.580
300	1.289	1.300	1.348	1.951	1.917	1.986	-0.599	-0.546	-0.611
500	1.347	1.345	1.387	1.995	1.952	2.016	-0.588	-0.595	-0.604
	Tsukisamu								
41	0.587	0.603	0.538	1.435	1.411	1.401	-0.682	-0.686	-0.388
53	0.620	0.634	0.541	1.449	1.427	1.412	-0.703	-0.719	-0.402
60	0.626	0.630	0.474	1.458	1.429	1.395	-0.704	-0.717	-0.401
80	0.694	0.672	0.572	1.502	1.460	1.433	-0.728	-0.759	-0.472
100	0.693	0.708	0.590	1.531	1.493	1.465	-0.735	-0.835	-0.513
300	0.869	0.853	0.778	1.640	1.437	1.638	-0.741	-0.860	-0.633
500	0.919	0.926	0.884	1.716	1.664	1.692	-0.755	-0.848	-0.650

Table 4.  $\text{NH}_4$  and Ca+Mg ratio in soil solid and liquid

	meq/100 g $\text{NH}_4/\text{Ca+Mg}$ solid	meq/l $\text{NH}_4/\text{Ca+Mg}$ liquid	mole/100 g $\text{NH}_4/\text{Ca+Mg}$ solid	mol/l $\text{NH}_4/\sqrt{\text{Ca+Mg}}$ liquid	$K_{\text{Ca+Mg}}^{\text{NH}_4}$	meq/100 g $\text{NH}_4/\text{Ca+Mg}$ solid	meq/l $\text{NH}_4/\text{Ca+Mg}$ liquid	mole/100 g $\text{NH}_4/\text{Ca+Mg}$ solid	mol/l $\text{NH}_4/\sqrt{\text{Ca+Mg}}$ liquid	$K_{\text{Ca+Mg}}^{\text{NH}_4}$
	Hokudai					Tsukisamu				
	$\text{NH}_4\text{Cl}$									
(a)	0.125	0.136	0.250	0.061	0.24	0.494	1.17	0.988	0.259	0.26
(b)	0.113	0.226	0.227	0.054	0.24	0.419	1.40	0.838	0.203	0.24
(c)	0.090	0.493	0.180	0.045	0.25	0.292	2.05	0.584	0.120	0.21
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$									
(a)	0.120	0.175	0.240	0.068	0.28	0.500	1.11	1.000	0.249	0.25
(b)	0.111	0.274	0.222	0.059	0.27	0.425	1.35	0.850	0.196	0.23
(c)	0.091	0.532	0.182	0.045	0.25	0.296	2.04	0.592	0.119	0.20
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$									
(a)	0.122	0.162	0.244	0.063	0.26	0.548	3.35	1.096	0.290	0.26
(b)	0.114	0.233	0.228	0.060	0.26	0.482	3.41	0.964	0.257	0.26
(c)	0.097	0.407	0.194	0.041	0.21	0.366	2.78	0.732	0.131	0.18

(a): soil solution at pF 2.5

(b): soil extract, 100%

(c): soil extract, 500%

ある。月寒土ではとくにその傾向が強い。Table 4 に土壤固相、液相の  $\text{NH}_4$  と Ca+Mg の各種の比を示した。土壤水分が多いほど液相の  $\text{NH}_4/(\text{Ca+Mg})$  (meq/l) は上昇し、逆に固相の  $\text{NH}_4/(\text{Ca+Mg})$  (meq/100 g) は低下する。いわゆる稀釈一価数効果 (Dilution and valency effect) が作用する。液相の  $\text{NH}_4$  活動度と Ca+Mg 活動度の平方根の比、 $\text{NH}_4/\sqrt{\text{Ca+Mg}}$  と固相の  $\text{NH}_4/(\text{Ca+Mg})$  (mol/100 g) からイオン交換恒数に準じて計算した  $K_{\text{Ca+Mg}}^{\text{NH}_4}$  は  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  では両土壤ともほぼ一定に推移している。また、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  でも土壤水分量の変動が比較的狭い範囲の土壤溶液では  $K_{\text{Ca+Mg}}^{\text{NH}_4}$  は一定に保たれている。ただし、含水比 500% のように土壤水分量が多い条件ではこの比の値は小さくなり、一定のイオン交換恒数とはみなせない。従って、比法則は含水比 100% 以下の限られた水分範囲では成立するが、土・液比が極端に大きい条件では成立しないと思われる。

土壤液相に関する研究では実験条件の土壤対溶液比が第一義的な重要性をもつ。土・液比の小さい土壤溶液には固相表面の荷電状態が液相濃度に大きく影響する。

Fig. 2 に示されるように、系内に同量の Cl が存在している場合でも測定される濃度には二倍近い差を生じることがある。また、陰イオン排除が起こる土壤では測定濃度のみから液相溶存量を推定すると 10 から 30% 近く過

Table 5. Electrical conductivity of soil solution at pF 2.5 and 1:5 soil extract

soil	salt	EC mS/cm, 25°C		(a)/(b)
		soil solution (a)	soil extract (b)	
Hokudai (13.5)*	$\text{NH}_4\text{Cl}$	8.45	0.74	11.4
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	7.33	0.66	11.2
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3.43	0.62	5.6
Tsukisamu (12.3)*	$\text{NH}_4\text{Cl}$	5.02	0.69	7.2
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	4.61	0.67	6.9
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1.38	0.46	3.0

\* ratio of water content of soil extract to soil solution.

大評価することになる。

土壌の塩類濃度の推定には 1:5 水懸濁液の EC 値が測定されている<sup>15)</sup>。Table 5 に含水比 500% の水抽出液と pF 2.5 の土壌溶液の EC 値を示した。土壌が陰イオンの正吸着を示す場合や難溶性塩を生成する場合、両者の比は水分量の比よりはるかに小さくなる。1:5 水懸濁液(または抽出液)の EC 値や溶存成分量の測定値は可溶性塩類の推定値としては充分意味をなす。しかし、1:5 水抽出液のイオン濃度から実際の圃場条件下の塩類の挙動や低水分状態の土壌溶液濃度を推定するには、土壌の荷電特性とともに含まれる陰イオンと土壌の反応、吸着・排除について充分配慮することが必要である。

### 要 約

荷電特性の異なる褐色低地土(北大土)と淡色クロコク土(月寒土)を用い、水分量が土壌と Cl, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub> との反応におよぼす影響を調べた。北大土は NaCl による pH<sub>0</sub> が存在せず、定電荷コロイドを主体としており、月寒土は pH<sub>0</sub> が 3.9 を示す、定電位コロイドを主体としている。塩として NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用いた。また一部に <sup>36</sup>Cl を使用した。得られた結果は次の通りである。

1) 北大土は Cl, NO<sub>3</sub> を固相表面より排除し、土壌溶液濃度は見掛け上添加濃度より高くなった。SO<sub>4</sub> の固相からの排除は認められなかった。月寒土は Cl, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub> とともに正吸着した。吸着量は土壌水分が少ないほど増加した。

2) 北大土の陰イオン排除水量は 2.7 から 7.1 ml/100g であり、水膜の厚さは 4.1 から 10.8 Å に、pF 値は 6.3 から 5.7 に相当した。

3) 土壌水分の変化に対し液相内の陽イオン種間には含水比 100% 以下の範囲において比法則が成立した。

4) 土壌の液相濃度や液相中の溶存成分量を解析する際には固相の荷電特性への配慮が重要である。陰イオン排除を示す土壌では測定濃度と土壌水分量から液相溶存量をもとめると、10 から 30% 程度の過大評価を示す場合がある。また陰イオン吸着能が大きい土壌では液相濃度が低く維持される。

5) 1:5 水抽出液と圃場条件に近い土壌溶液では溶存成分量が大きく異なる。

### 文 献

1. 岡島秀夫・今井弘樹：土壌の養分供給能に関する研究(第4報)、畑苗代土壌溶液の無機イオン組成と濃度、土肥誌, 47, 256-262. 1976

2. 岡島秀夫・今井弘樹：土壌の養分供給能に関する研究(第5報)、畑土壌の水分状態と養分の可給性、土肥誌, 47, 563-570. 1976
3. 今井弘樹・岡島秀夫：土壌の養分保持能に関する研究(第1報)、CEC, AECが土壌溶液濃度におよぼす影響、土肥誌, 50, 33-39. 1979
4. 今井弘樹・岡島秀夫：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. 1980
5. 今井弘樹・岡島秀夫：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. 1980
6. PARFITT, R. L.: Anion Adsorption by Soils and Soil Materials, *Advan. Agron.*, 30, 1-50. 1978
7. RAIJ, B. V. and PEECH, M.: Electrochemical Properties of Some Oxisols and Alfisols from the Tropics, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36, 587-593. 1972
8. SCHOFIELD, R. K.: Effect of pH on Electric Charges Carried by Clay Particles, *J. Soil Sci.* 1, 1-8. 1950
9. UEHARA, G. and GILLMAN, G. P.: Charge Characteristics of Soils With Variable and Permanent Charge Minerals: I. Theory, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 250-252. 1980
10. 土壌物理性測定法委員会：土壌物理性測定法, p. 154, 養賢堂, 1970
11. 土壌物理性測定法委員会：土壌物理性測定法, p. 80, 養賢堂, 1970
12. MITCHELL, J. K.: Fundamentals of Soil Behavior, p. 118, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976
13. MOSS, P.: Some Aspects of the Cation Status of Soil Moisture, Part 1. The Ratio Law and Soil Moisture Content, *Plant Soil*, 18, 99-113. 1963
14. KHASAWNEW, F. E. and ADAMS, F.: Effect of Dilution on Calcium and Potassium Contents of Soil Solutions, *Soli Sci. Soc. Am. Proc.*, 31, 172-176. 1967
15. 相馬 暁：野菜床土の諸問題、その実態と簡易検定法の確立について。北海道土肥研究通信, 79, 1-8. 1977

### Summary

Effect of moisture contents on the retention of Cl, NO<sub>3</sub> and SO<sub>4</sub> by two soils, Brown Lowland soil (Hokudai soil) and Brown Andosols (Tsukisamu

soil) were examined. Hokudai soil consists of constant charge colloid. Whereas, Tsukisamu soil consists of constant potential colloid of which pHo determined by potentiometric titration is 3.9. Retention of  $^{36}\text{Cl}$  was also examined in this experiment. Results obtained are summarized as follows.

1) Hokudai soil excluded Cl and  $\text{NO}_3$  from soil surface. Then, Cl and  $\text{NO}_3$  concentrations in extracted solutions became higher than the calculated concentrations assumed no interaction between solid and solute. However, the exclusion of  $\text{SO}_4$  was not observed in this experiment. Tsukisamu soil adsorbed all three anions in the following magnitude,  $\text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{NO}_3$ . Adsorption amount of each anion increased with decreasing

the moisture content.

2) The volume of anion exclusion water in Hokudai soil ranged from 2.7 to 7.1 ml/100 g and corresponded pF values were 6.3 and 5.7 respectively.

3) The activity ratio of dissolved cations,  $\text{NH}_4$  and  $\text{Ca} + \text{Mg}$  were maintained constant in the range of moisture contents less than 100%.

4) For constant charged soil, the estimation of dissolved amount of anion such as Cl and  $\text{NO}_3$  from the analytical data of soil solution might bring the positive error.

5) The dissolved amounts of cations and anions in 1:5 soil extract markedly differ from the soil solution in the field moisture condition.