

酸性土壤に関する二・三の知見

矢野 綱之 永田 正直

(土壤肥科学教室)

昭和46年7月7日 受理

Notes on Some Information of Acid Soils

Tsunayuki YANO and Masanao NAGATA

(Laboratory of Soil and Plant Nutrition)

Received July, 7, 1971

Summary

The permanent negative charges (P-charge) in Nazima, and Kōradai soils, Fukuoka Prefecture, which contain a considerable amounts of crystalline clay minerals were measured by three procedures; Coleman, Yoshida and Schofield methods, and the values in each soil were approximately in agreement among three methods. But the values obtained by these methods in Kuroishibaru soil, Kumamoto Prefecture, which contains mostly Allophane and Humus, were different.

In the soils which contain mostly crystalline clay minerals, the neutralizing capacity (amount of NaOH to rise pH 6.0 or 6.5 in the 1N KCl soil suspension) is nearly equal to the total exchange acidity by washing method, to the amount of P-charge-base unsaturation (difference between P-charge and total exchangeable base), and to the optimum amount of field calcium application. Therefore, the neutralizing capacity and total exchange acidity are considered to indicate the amount of P-charge-base unsaturation.

The total hydrolytic acidity by washing method may indicate the amount of C.E.C-base unsaturation (difference between cation exchange capacity and total exchangeable base) in the soils which contain mostly crystalline clay minerals.

That the total exchange acidity and the neutralizing capacity approximate to the amount of P-charge-base unsaturation and total hydrolytic acidity approximates to the amount of C.E.C-base unsaturation were not proved in Kuroishibaru soil.

はじめに

土壤酸性の問題については今日まで半世紀以上にわたって研究がなされてきた。とくに、酸性土壤の研究の端緒は、我が国の学者によってなされた。これは我が国が雨量の多い湿潤地帯で、塩基などの流亡がはげしく、酸性土壤の分布が広いことから当然と云える。酸性土壤の改良のためには、緩衝曲線法などによって石灰質肥料の施用量がきめられ、毎年多量の石灰質肥料が施用されて地力の増進がなされているが、これで土壤酸性の問題が解明されたわけではない。筆者らは土壤酸性の本質を究明し、酸性土壤の改良に資する目的で、吸収基を異にする酸性土壤をもち、酸度測定の意味および置換基の P-charge (Permanent negative charge) に対する塩基不飽和量と緩衝曲線による中和量との関係などについて検討した。

試料および実験方法

1.

供試土壌は第1表に示すような6点を用いた。

2.

供試土壌の化学的性質は常法により測定し、粘土鉱物の同定は、 $<2\mu$ の粘土について和田法¹⁾によりX線回折および示差熱分析を行なった。置換基のP-chargeはSCHOFIELD法^{2,3)}、COLEMAN法^{4,5)}および吉田法(I-chargeをP-chargeに相当するものとする)^{6,7)}の3法により測定した。中和量の測定は、ARRHENIUS法⁸⁾および矢木法⁹⁾を一部変更した1N KCl-NaOH法により行なった。P-chargeに対する塩基不飽和量は、それぞれの方法によるP-chargeの値から置換性全塩基(Ca, Mg, K, Na)を差引いた値で示した。置換全酸度および加水全酸度は洗浄法で測定した。

Table 1. Soil Samples Used

Soil	Color	Depth	Geology of parent material	Locality
Nazima	Red	200-300 cm	Tertiary	Nazima, Fukuoka-shi, Fukuoka Pref.
	White	300-400	"	"
Kōradai	Brown	100-150	Diluvium	Kōradai, Kurume-shi, Fukuoka Pref.
	White	150-200	"	"
Kuroishibaru	Black	0- 30	Volcanic ash	Kuroishibaru, Nishigoshi mura, Kikuchi-gun, Kumamoto Pref.
	Brown	164-	"	"

結果と考察

1. 供試土壌の化学的性質

土壌の化学的性質を第2表に示した。名島土壌はRed, Whiteいずれも酸性が強く、置換酸度(y_1)および加水酸度(y_1)が非常に大きく、置換性塩基が少なく、塩基飽和度が低い土壌である。高良台土壌も酸性が強く、置換性塩基が少ない。これに対して、黒石原土壌は名島土壌および高良台土壌に比べて酸性が弱く、置換酸度(y_1)が非常に小さいが、置換性塩基が少なく、塩基飽和度が10%以下の土壌である。なお、黒石原土壌のBlackはHumusを19%含んでいた。

2. 試土壌の粘土鉱物

供試土壌の粘土鉱物は第3表に示した。名島土壌の粘土鉱物はRed, Whiteいずれも殆んどがMontmollioniteであった。高良台土壌のBrownはMetahalloysite, Kaoliniteが主要粘土鉱物で、他にIllite, Quartz, Cristobaliteを若干含んでおり、WhiteはAl-vermiculite, Kaoliniteが主要粘土鉱物で、Illite, Quartz, Cristobaliteが少量まじっていた。黒石原土壌のBlackは殆んどがAllophaneでVermiculiteを含み、他にKaolinite, Quartzが若干まじっていた。Brownの主要粘土鉱物はAllophane, Kaolinite, Illiteであり、他に若干のVermiculite, Chlorite, Gibbsite, Quartzがまじっていた。

Table 2. Chemical Properties of Soil Samples

Soil	Color	PH		Exchange Acidity (γ_1)	Hydrolytic Acidity (γ_1)	C.E.C (meq/100g) (Ca-acetate)
		H ₂ O	KCl			
Nazima	Red	4.53	3.63	156.40	138.23	40.48
	White	4.78	3.68	152.13	139.69	40.46
Kōradai	Brown	4.79	3.70	70.99	69.82	23.27
	White	4.91	3.65	73.75	72.37	29.52
Kuroishibaru	Black	4.91	4.70	2.91	65.82	54.22
	Brown	5.23	4.87	1.15	23.44	28.60

Exchangeable Base (meq/100g)				Total Exch. Base (meq/100g)	Degree of Base Saturation (%)
Ca	Mg	K	Na		
1.38	1.63	0.29	1.12	4.42	10.92
1.60	3.47	0.24	0.72	6.03	14.90
0.67	1.05	0.14	0.63	2.49	10.70
1.53	2.53	0.19	0.80	5.05	17.11
1.25	1.06	0.41	0.42	3.14	5.79
1.00	0.39	0.19	0.54	2.12	7.41

Table 3. Minerals (<2 μ)

Soil	Color	Minerals	
		Major	Minor
Nazima	Red	Montmorillonite	Quartz
	White	"	"
Kōradai	Brown	Metahalloysite, Kaolinite, Cristobalite	Illite, Vermiculite, Quartz
	White	Al-vermiculite, Kaolinite,	Illite, Quartz, Cristobalite
Kuroishibaru	Black	Allophane, Vermiculite	Kaolinite, Quartz
	Brown	Allophane, Kaolinite, Illite	Vermiculite, Chlorite, Gibbsite, Quartz

3. 測定法の違いによる P-charge および P-charge の C.E.C (塩基置換容量) に対する比率 SCHOFIELD³⁾によると, C.E.C は P-charge と A-charge (Additional negative charge) とから構成され, 前者は粘土鉱物の結晶の内部的構造に起因するもので, 強酸型で酸性反応の影響を

受けないが、後者は結晶の端の Silanol 基 (SiOH) の H, Humus の COOH 基あるいは Phenol の OH 基の H に起因するもので、弱酸型で酸性反応の影響を受けると述べている。また、吉田⁶⁾は、これらの吸収基が陽イオンの吸収力を異にすることから、それぞれの分別定量法を考案し、P-charge に相当するものを I-charge (Inside negative charge) としている。また、COLEMAN⁴⁾は pH 6 以下の土壌では置換全酸度と置換性全塩基との和を P-charge としている。COLEMAN 法、吉田法および SCHOFIELD 法 (pH 4 の 1N 酢酸アンモニウムをもちいて得られた C.E.C を P-charge とする) の 3 つの方法で P-charge を測定し、P-charge と C.E.C との比率を求め、第 4 表に示した。名島土壌および高良台土壌の 3 つの方法による P-charge の値は、COLEMAN 法によるものが大きく、吉田法によるものが小さかったが、3 つの方法はともに近似的な値を示した。Allophane および Humus を主とする黒石原土壌での P-charge は全く異なり、COLEMAN 法および吉田法によって測定した P-charge は、SCHOFIELD 法による値と比較して非常に小さい値を示した。P-charge と C.E.C との比率は上述の P-charge と同じような傾向を示した。

出井¹⁰⁾は酸性土壌の改良の原理は、石灰などの塩基含有物を施用して塩基飽和度を高め、作物の生育に十分な量の可給態塩基を保証するとともに、水素イオンなどの有害要因の働きを減殺することにあると述べている。そして裸麦をもちいて栽培試験を行ない、土壌の種類とそれぞれの土壌の最適石灰飽和度との関係を研究し、Allophane を主とする火山灰土壌では石灰飽和度が約 40% で最高収量をあげ、1:1 型粘土鉱物を含んでいる土壌では 60% 程度、2:1 型粘土鉱物を含んでいる土壌では 60% 以上の高い石灰飽和度が望ましいと述べている。先に述べた 3 つの方法によって測定した P-charge (P-charge の置換性塩基は一応無視する) と C.E.C との比率は 2:1 型粘土鉱物を主とする名島土壌では 80% 以上、1:1 型、2:1 型の両者を含んでいる高良台土壌では 60% 以上で、出井の最適石灰飽和度と近似している。一方、Allophane および Humus を主とする黒石原土壌では、SCHOFIELD 法による P-charge と C.E.C との比率は火山灰土壌の最適石灰飽和度と近似するが、COLEMAN 法および吉田法による比率は小さい値を示し、近似しなかった。これらのことから、酸性土壌では P-charge と C.E.C との比率は一応作物の生育に適当な石灰飽和度との関係があると推定され、とくに、結晶性粘土鉱物を主とする土壌では密接な関係があると云える。

Table 4. P-charge with Various Methods and the Ratio of P-charge to Cation Exchange Capacity

Soil	Color	C.E.C Ca-acetate (meq/100g)	P-charge (meq/100g)			P-charge/C.E.C (%)		
			COLEMAN	YOSHIDA	SCHOFIELD	COLEMAN	YOSHIDA	SCHOFIELD
Nazima	Red	40.48	36.17	33.15	34.64	89.35	81.89	85.57
	White	40.46	36.59	33.44	34.35	90.43	82.65	84.90
Kōradai	Brown	23.27	17.20	15.08	16.65	73.91	64.80	71.15
	White	29.52	20.88	18.98	21.42	70.73	64.30	72.56
Kuroishibu	Black	54.22	5.46	3.16	22.06	10.07	5.83	40.69
	Brown	28.60	2.28	5.98	12.63	7.97	20.91	44.16

4. 緩衝曲線による中和量と置換全酸度と P-charge に対する塩基不飽和量との関係

ARRHENIUS 法および 1N KCl-NaOH 法 (矢木法の変法) による緩衝曲線から, pH 6.0, 6.5 における土壌の中和量を求め, その中和量と置換全酸度と P-charge に対する塩基不飽和量との間にどのような関係があるかを第 5 表に示した. これからわかるように ARRHENIUS 法による緩衝曲線からの中和量は 1N KCl-NaOH 法による緩衝曲線からの中和量よりも非常に小さい値を示した. この ARRHENIUS 法による中和量は酸度測定にもちいられる置換全酸度および吉田法, SCHOFIELD 法による P-charge に対する塩基不飽和量とは全く異なった値を示した. 名島土壌および高良台土壌では, 1N KCl-NaOH 法による中和量と置換全酸度と P-charge に対する塩基不飽和量とが近似した値を示した. これらの値はまた, 先に述べた作物の生育に適当な石灰飽和量とも近似している. 以上のことから緩衝曲線によって中和量を測定する際には, 結晶性粘土鉱物を主とする土壌では 1N KCl-NaOH 法が適当と考えられるが, ARRHENIUS 法は不適当と思われる. なお, 結晶性粘土鉱物を吸収基とする土壌では, 置換全酸度の測定は P-charge に対する塩基不飽和量を測定しているものと考えられる. また, 1N KCl-NaOH 法の緩衝曲線による中和量測定も同じように P-charge に対する塩基不飽和量を測定しているものと云える.

Table 5. Neutralizing Capacity*, Total Exchange Acidity and Amount of P-charge-Base Unsaturation**

Soil	Color	Neutralizing Capacity (meq/100g)				Total Exch. Acidity (meq/100g)	Amount of P-charge-Base Unsaturation (meq/100g)	
		ARRHENIUS		1N KCl-NaOH			YOSHIDA	SCHOFIELD
		pH 6.0	pH 6.5	pH 6.0	pH 6.5			
Nazima	Red	3.07	16.76	35.14	35.60	31.75	28.73	30.22
	White	2.73	9.00	28.67	32.43	30.56	27.41	28.33
Kōradai	Brown	2.74	7.42	15.21	16.79	14.71	12.59	14.16
	White	5.68	7.16	17.49	19.43	15.83	12.39	16.37

* the amount of NaOH to rise the soil pH 6.0 or 6.5

** the difference between P-charge and total exchangeable base

5. 加水全酸度測定の意味

酸度の測定には, 置換全酸度とともに加水全酸度がしばしばもちいられる. 加水全酸度の測定結果を第 6 表に示し, この表から加水全酸度測定のもつ意味を推定した. 名島土壌および高良台土壌の加水全酸度測定値は, C.E.C から置換性全塩基を差引いた値と近似していた. この理由については不明であるが, 測定値から考えると加水全酸度の測定は C.E.C に対する塩基不飽和量すなわち, pH 7 における (P+A) charge の塩基不飽和量を測定しているらしい.

一般に加水酸度 (y_1) は置換酸度 (y_1) に比べて大きいとされている. 第 2 表に示したように名島土壌での置換酸度 (y_1) は加水酸度 (y_1) に比べて大きい値を示し, 高良台土壌においても置換酸度 (y_1) が加水酸度 (y_1) よりも僅かに大きい値を示している. しかし, 全酸度の場合は第 5 表, 第 6 表に示しているように名島土壌では置換全酸度が約 31m·e, 高良台土壌で約 15m·e で, いずれもそれぞれの加水全酸度よりも小さい値を示している. 加水全酸度と置換全酸度との差が高良台土壌の方が名島土壌よりも大きいのは, 高良台土壌が名島土壌に比べて P-charge が少なく, A-charge が多いためであると考えられる.

Table 6. Total Hydrolytic Acidity and Amount of G.E.C-Base Unsaturation*

Soil	Color	Total Hydrolytic Acidity (meq/100g)	Amount of C.E.C-Base Unsaturation (meq/100g)
Nazima	Red	35.57	36.06
	White	34.44	34.43
Kōradai	Brown	21.56	20.78
	White	25.66	24.47

* the difference between cation exchange capacity and total exchangeable base

6. 黒石原土壌の全酸度, 中和量および塩基不飽和量

黒石原土壌の全酸度, 中和量および P-charge と C.E.C に対する塩基不飽和量については第 7 表に示した. Allophane および Humus が主な吸収基である黒石原土壌の置換全酸度は 2 点とも非常に小さく, 1N KCl-NaOH 法による緩衝曲線での中和量および吉田法, SCHOFIELD 法による P-charge に対する塩基不飽和量と異なった値を示した. また, 黒石原土壌は, 1N KCl-NaOH 法による緩衝曲線での pH 6.5 における中和量は SCHOFIELD 法による P-charge に対する塩基不飽和量と近似していて, この値は先に述べた火山灰土壌の最適石灰飽和量と近似している. したがって酸性火山灰土壌の改良のための中和量測定には, 1N KCl-NaOH 法による緩衝曲線での中和量と SCHOFIELD 法による P-charge に対する塩基不飽和量の測定とが適当と考えられる. 黒石原土壌では, 加水全酸度の値と C.E.C に対する塩基不飽和量とは, 結晶性粘土鉱物を主とする土壌と異なって近似した値を示さなかった. 黒石原土壌で置換全酸度が非常に小さく出ること, 吉田法による P-charge に対する塩基不飽和量が非常に小さいこと, 加水全酸度と C.E.C に対する塩基不飽和量とが近似しないことなどについては, Allophane および Humus を主とする火山灰土壌であることに原因があると考えられる. これらの点については現在検討中である.

Table 7. Total Acidity, Neutralizing Capacity and Amount of Base Unsaturation

Soil	Color	Total Exch. Acidity (meq/100g)	Neutralizing Capacity 1N KCl-NaOH (meq/100g)		Amount of P-charge- Base Unsaturation (meq/100g)		Total Hydrolytic Acidity (meq/100g)	Amount of C.E.C-Base Unsaturation (meq/100g)
			pH 6.0	pH 6.5	YOSHIDA	SCHOFIELD		
Kuroishibaru	Black	2.20	15.55	19.90	0.02	18.92	38.57	51.08
	White	0.41	6.60	8.81	3.86	10.41	16.48	24.68

摘 要

1. P-charge を COLEMAN 法, 吉田法および SCHOFIELD 法によって測定した結果, 結晶性粘土鉱物を吸収母体とする名島土壌および高良台土壌では近似した値を示したが, 主として Allophane および Humus を吸収母体とする黒石原土壌ではそれぞれの方法による P-charge は異なった値を示した.

2. 結晶性粘土鉱物を主とする土壌では, 1N KCl-NaOH 法による中和量は置換全酸度, P-

charge に対する塩基不飽和量および土壌の最適石灰飽和量と近似していた。したがって、1N KCl-NaOH 法による中和量の測定および置換全酸度の測定は、P-charge に対する塩基不飽和量の測定を意味するものと考えた。ARRHENIUS 法による中和量は非常に小さく、また、置換全酸度および P-charge に対する塩基不飽和量と違った値を示した。

3. 結晶性粘土鉱物を主とする土壌での加水全酸度の測定は、C.E.C に対する塩基不飽和量の測定を意味するものと推定された。

4. Allophane および Humus を主とする火山灰土壌では、置換全酸度および 1N KCl-NaOH 法による緩衝曲線での中和量は P-charge に対する塩基不飽和量と近似しなかった。しかし、1N KCl-NaOH 法による緩衝曲線での中和量と SCHOFIELD 法による P-charge に対する塩基不飽和量と最適石灰飽和量とは近似していた。加水全酸度は C.E.C に対する塩基不飽和量と一致しなかった。

謝 辞

本研究にあたり、土壌採取などに御協力、御配慮を賜った九州農業試験場の橋元氏および福岡県立農業試験場の三宅氏に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 和田光史：土肥誌，37,9 (1966)
- 2) SCHOFIELD, R.K.: Soils and Fert., 2, 1 (1939)
- 3) SCHOFIELD, R.K.: J. Soil Sci., 1, 1 (1949)
- 4) COLEMAN, N.T., et al: Advances in Agron., 10, 475 (1958)
- 5) COLEMAN, N.T., et al: Soil Sci. Soc. Am. Proc., 23, 146 (1959)
- 6) 吉田 稔：土肥誌，28,195 (1957)
- 7) 吉田 稔：土肥誌，30,349 (1959)
- 8) ARRHENIUS, O.: Kalkfrage Bodenreaction und Pfranznwachstum (1926)
- 9) 矢木 博：土壌肥料の知識，p. 34 (1955)
- 10) 出井嘉光：九州農試彙., 6, 3, 181 (1960)