

土壌の塩基バランスと土壌溶液の塩基バランス

九州大学大学院 農学研究院

和田 信一郎

1. はじめに

土壌診断の指針として、土地利用や土壌のタイプごとに土壌の改良目標値が設定されている（農林水産省，2012）。可給態養分量に関しては推奨範囲つまり上限と下限が示されている。これは当然のことであり，大部分の植物養分では欠乏症と直接間接の過剰症の両方が懸念されるからである。カリウム (K)，カルシウム (Ca)，マグネシウム (Mg) (塩基と総称される) の場合，交換態 \equiv 可給態であり，交換性塩基の合計保持量は土壌の有効陽イオン交換容量で制限されることから，個々の塩基の含有量を任意に定めることはできない。このため，陽イオン交換容量 (CEC) に占めるK, Ca, Mgの当量パーセント (当量という用語の使用は推奨されていないがここではこの用語を用いる) と，Ca/Mg比，Mg/K比の推奨値が示されている。土の種類や作物種によって若干異なるものの，野菜畑の場合にはCa/Mg比，Mg/K比は

おおよそそれぞれ3~7，2~4程度が推奨されている。

土耕栽培は「土壌溶液を用いた養液栽培」という側面がある。必須養分だけでなく，カドミウムイオンの吸収やアルミニウムイオンの生育阻害効果なども，単位質量あるいは単位体積の土壌における含有量よりも，土壌溶液中の濃度（より正確には活量）によって決まるという実験結果が多く示されている (Wolt, 1994)。養液栽培用の培養液には多くの種類があり，栽培対象の作物の種類によって使い分けられている。培養液では，個々の養分の濃度が指定され，濃度比の推奨値が示されることはないが，代表的な培養液組成から計算すると，培養液で採用されているCa/Mg比はおおよそ1.5~3，Mg/K比は0.25~0.7であることが多い (いずれも当量濃度比)。表1にまとめて示すように，両者の数値はまったく異なっている。

本号の内容

§ 土壌の塩基バランスと土壌溶液の塩基バランス 1

九州大学大学院 農学研究院

和田 信一郎

§ 下水灰の肥料用原料化技術の開発研究 7

公益財団法人日本下水道新技術機構資源循環研究部

落 修 一

国立大学法人名古屋大学大学院工学研究科

窪 田 光 宏

国立大学法人岩手大学工学部

伊 藤 步

日本肥料アンモニア協会

成 田 義 貞

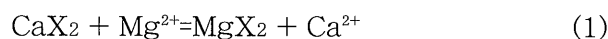
表1. 土耕栽培で推奨される土壌の塩基バランスと養液で採用されている塩基バランス

	Ca/Mg比	Mg/K比
土壌の推奨交換性塩基含量比	3~7	2~4
培養液における当量濃度比	1.5~3	0.25~0.7

土耕栽培が土壌溶液を用いた養液栽培であるならば、土壌のCa/Mg比（交換性陽イオンの量比）が3~7のときには土壌溶液のCa/Mg濃度比は1.5~2、土壌のMg/K比が2~4のときに土壌溶液のMg/K当量濃度比は0.25~0.7になっていることが期待される。しかしこれまで、土壌の交換性陽イオンの量比と土壌溶液中の陽イオンの濃度比の関係を論じた報告はほとんどなく、しかも養液組成と関係させながら論じた報告は見当たらない。また、土壌の交換性陽イオン組成と土壌溶液組成の両方を測定したデータも意外と少ない。そこでここでは、これまでの土壌化学の知見に基づいて、両者の関係を主として計算によって考察したい。

2. 交換性陽イオン組成と土壌溶液組成の関係

交換性陽イオンと土壌溶液中の陽イオンとは陽イオン交換反応を通じて相互作用しており、陽イオン交換反応は非常に早い反応であるので、土壌では交換性陽イオンと土壌溶液中の陽イオンの交換反応は常に平衡状態にあるとみなせる。CaとMg、MgとKの交換反応は、Xを土壌物質（主として粘土鉱物）の-1の電荷をもつ部分とすれば次式で表すことができる。



これらの反応の進みやすさの尺度として、選択係数という量が用いられ、Ca→Mg交換反応では

$$k_{\text{Ca} \rightarrow \text{Mg}} = \frac{(\text{吸着Mgの当量分率})(\text{Ca}^{2+}\text{の活量})}{(\text{吸着Caの当量分率})(\text{Mg}^{2+}\text{の活量})} \quad (3)$$

で定義される。一方、Mg-K交換反応では

$$k_{\text{Mg} \rightarrow \text{K}} = \frac{(\text{吸着Kの当量分率})^2 (\text{Mg}^{2+}\text{の活量})}{(\text{吸着Mgの当量分率})(\text{K}^+\text{の活量})^2} \quad (4)$$

となる。Mg→Kの場合にはMgとKが1:2の比率で交換するため、Kに関する項が2乗されている。

選択係数は平衡定数とは異なり、一般には定数ではなく、イオン交換態の吸着イオン組成によって変化する。ここで採用した選択係数はGaines-Thomasの選択係数とよばれる選択係数である。

3. 土壌のCa/Mg比と土壌溶液のCa/Mg比

多くの土壌や粘土鉱物におけるCa→Mg交換反応の選択係数値は約0.7である（Bruggenwert and Kamphorst, 1979）。多腐植質黒ボク土のように腐植物質含量の高い土壌ではそれよりやや低く0.5に近くなることもある（Nakahara and Wada, 1994）。CaとMgはいずれも2価のイオンであるため(1)式の活量は濃度で置き換えることができる。そのため、(1)式は

$$\frac{(\text{Ca}^{2+}\text{の濃度})}{(\text{Mg}^{2+}\text{の濃度})} = k_{\text{Ca} \rightarrow \text{Mg}} \frac{(\text{吸着Kの当量分率})}{(\text{吸着Mgの当量分率})} \quad (5)$$

と変形できる。この式の右辺はCa/Mg比そのものである。この式と、土壌や粘土鉱物のCa→Mg交換反応の選択係数の値が0.5~0.7であることを考慮すると、土壌溶液のCa/Mg比は土壌のCa/Mgの0.5~0.7倍であることになる。

図1はこの関係を示す。図の網掛け部分が、土壌のCa/Mg比に対応して定まる土壌溶液のCa/Mg比の範囲である。また、水平の点線は、培養液で採用されているCa/Mg比の範囲を示す。土壌のCa/Mg比が6以上であれば、土壌溶液のCa/Mg比は土壌の種類を問わず溶液で推奨されているCa/Mg比を上回る。しかし土壌のCa/Mg比が4以下であれば、土壌溶液のCa/Mg比は溶液で推奨されている比の範囲内にほぼ収まる。

図2は福岡県の施設土壌73点について、遊離炭酸カルシウムやリン酸カルシウム（その一部は交換性陽イオン測定時に酢酸アンモニウムに溶解する）の存在を考慮して推定した正味の交換性Ca

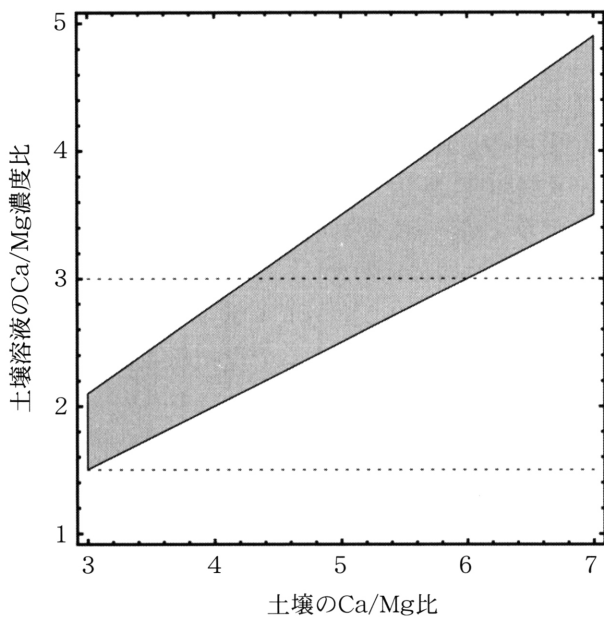


図1. 土壌のCa/Mg比と土壌溶液のCa/Mg当量濃度比の関係

とMgの当量比の度数分布である。大部分の施設土壌では、Ca/Mg比は3~5となっており、図1から、それに対応する土壌溶液のCa/Mg濃度比はほぼ1.5~3の範囲に収まっていることが予想される。土壌のCa/Mg比が培養液で採用されているCa/Mg濃度比よりも高く設定されているのは、土壌がMgよりもCaをやや選択的に吸着するため

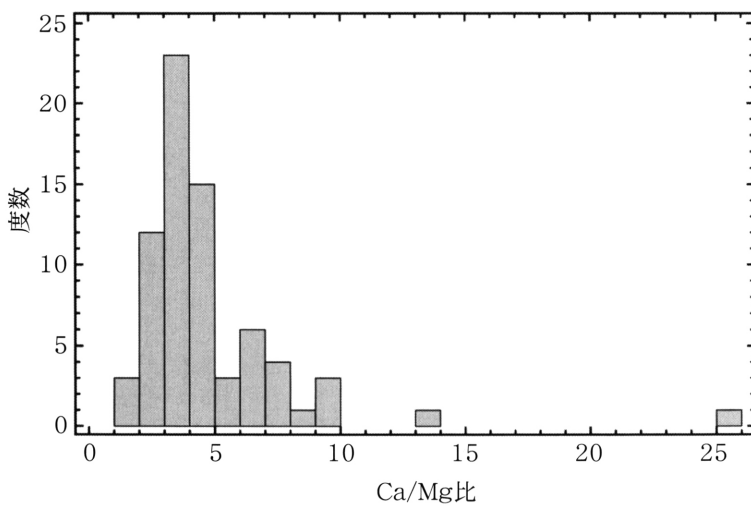


図2. 福岡県の施設土壌のCa/Mg比の例
炭酸塩やリン酸塩を考慮して推定した正味の交換性CaとMgの当量比

あると理解できる。そして、土壌のCa/Mg比が土壌診断における推奨値の範囲にあればその土壌の土壌溶液のCa/Mg当量濃度比は養液栽培の培養液で採用されているCa/Mg濃度比の範囲にほぼ納まることになる。

4. 土壌のMg/K比と土壌溶液のMg/K比

Mg/K比についてもCa/Mg比で行ったのと同じ考察をすることができる。しかしこの考察には、Ca/Mg比に関する議論の場合よりも難しい点が2つある。第1は土壌のMg→K交換反応に関する実験データが非常に少ないこと。第2は、Mg→K交換反応の化学量論は1:2であるので、選択係数の定義式においてKのモル分率や活量が2乗されているため、交換体のMg/K比と土壌溶液のMg/K比が1:1で対応しないということである。

第一の問題は、Mg→K交換反応の選択係数を次式によって、Ca→Mg交換反応の選択係数とCa→K交換反応の選択係数から計算することによって解決できる。

$$k_{Mg \rightarrow K} = \frac{k_{Ca \rightarrow K}}{k_{Ca \rightarrow Mg}} \quad (6)$$

この式に、Ca→Mg交換反応およびCa→K交換反応（たとえば Wada and Odahara, 1993）の平均的な選択係数値を代入すると、Mg→K交換反応の選択係数は、K飽和度が4~6%の場合、11~80の範囲にあると推定される。

第二の問題は、Mg→K交換反応の化学量論が1:2であるため、土壌のMg/K比が決まっても土壌溶液のMg/K濃度比は決まらないということであった。(2)式からわかるように1:1に対応するのは(吸着Mgの当量分率)/(吸着Kの当量分率)²と(土壌溶液のMg活量)/(土壌溶液のKの活量)²なのである。(2)式を少し変形し、活量≒濃度とすると、

$$\frac{[\text{Mg}^{2+}\text{の濃度}]}{[\text{K}^{2+}\text{の濃度}]^2} = k_{\text{Mg} \rightarrow \text{K}} \frac{(\text{吸着Mgの当量分率})}{(\text{吸着Kの当量分率})^2} \quad (7)$$

という関係が得られる。右辺に選択係数の値と、交換性MgおよびKの当量分率を代入すると $(\text{Mg}^{2+}\text{の濃度})/(\text{K}^{2+}\text{の濃度})^2$ が求まるがMg/K当量濃度比は一義的には決まらない。

いま、活量≒濃度とし、(7)式をまた少し変形すると、

$$[\text{Mg}^{2+}\text{の濃度}] = k_{\text{Mg} \rightarrow \text{K}} \frac{(\text{吸着Mgの当量分率})}{(\text{吸着Kの当量分率})^2} [\text{K}^{2+}\text{の濃度}]^2 \quad (8)$$

という関係が得られる。この式に、選択係数の値と、吸着イオンの当量分率および土壌溶液のK濃度を代入するとその条件に対応するMg濃度を計算することができる。ここで吸着MgおよびKの当量分率を0.12および0.06 (Mg飽和度12%, K

飽和度6%に相当), $\text{Mg} \rightarrow \text{K}$ 交換反応の選択係数を30とし、K濃度としていくつかの値を入力してMg濃度を計算して表2に示した。またMg濃度およびK濃度からMg/K当量濃度比を計算して同じ表に示した。表2からわかるように、土壌のMg/K比が一定であっても、その土壌と陽イオン交換平衡にある土壌溶液のMg/K濃度比は土壌溶液の塩濃度によって異なる値をとる。一般的な傾向としては、塩濃度が上昇するとMg/K比も高くなる。

- 1) 土壌のCa飽和度は82%, Mg飽和度は12%, K飽和度は6%
 - 2) 土壌のCa→K交換反応の選択係数の対数値は2, 3, 4の何れか
 - 3) 土壌のCa→Mg交換反応の選択係数は0.7
 - 4) 土壌のMg→K交換反応の選択係数は2), 3)から計算
 - 5) 土壌溶液の陰イオンはすべて硝酸イオン
 - 6) ナトリウムイオンは無視できるほど少ない
- 以上の条件で陽イオン交換平衡の計算を行って、条件1)に示す交換性陽イオン組成に対応する土壌溶液組成を求め、それから土壌溶液のMg/K当量濃度比を計算し、土壌溶液の硝酸イオン濃度に対してプロットしたのが図3である。

表2. 土壌のMg/K比が2の場合の土壌溶液のMg/K当量濃度比の例

K 濃度/mmol L ⁻¹	Mg 濃度/mmol L ⁻¹	Mg/K 当量濃度比	仮定
1.00	1.00	2.00	k _{Mg→K} =30 Mg飽和度 12% K 飽和度 6%
2.00	4.00	4.00	
5.00	25.00	10.00	

飽和度6%に相当), $\text{Mg} \rightarrow \text{K}$ 交換反応の選択係数を30とし、K濃度としていくつかの値を入力してMg濃度を計算して表2に示した。またMg濃度およびK濃度からMg/K当量濃度比を計算して同じ表に示した。表2からわかるように、土壌のMg/K比が一定であっても、その土壌と陽イオン交換平衡にある土壌溶液のMg/K濃度比は土壌溶液の塩濃度によって異なる値をとる。一般的な傾向としては、塩濃度が上昇するとMg/K比も高くなる。

表2に示した計算例では、MgとKの2つのイオンしか考慮していな

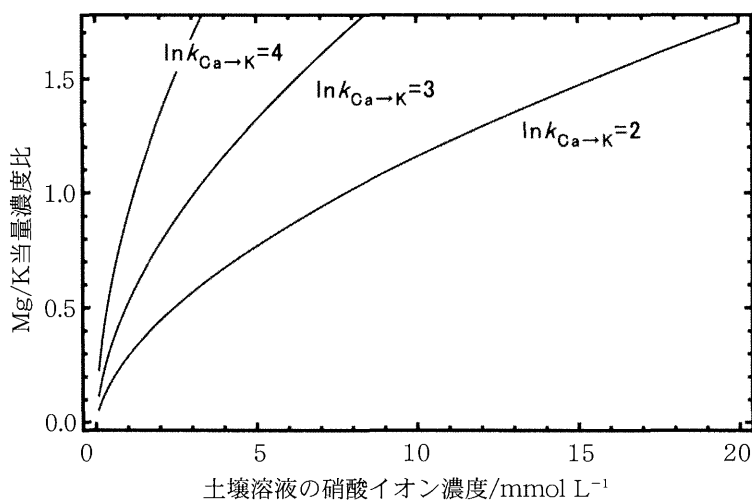


図3. Mg飽和度12%, K飽和度6%の土壌における土壌溶液の硝酸イオン濃度とMg/K当量濃度比の関係の計算結果

この計算における土壌のCa/Mg比は $82/12 = 6.8$ 、Mg/K比は $12/6 = 2$ であるので、土壌診断における推奨範囲内ではあるが、Mg飽和度がやや低めにとられている。この条件下での土壌溶液のMg/K当量濃度比は土壌溶液の塩濃度（この計算では硝酸イオン濃度）と土壌のカリウム選択性に依存する。Ca→K交換反応の選択係数の対数値が2の場合、土壌溶液の硝酸イオン濃度（=Ca, Mg, Kイオンの当量濃度の合計）が約8 mmol/LまでならMg/K当量濃度比は1以下に保たれる。土壌のKに対する選択性が高く、選択係数の対数値が4の場合には土壌溶液のMg/K当量濃度比が1以下に保たれるのは土壌溶液の硝酸イオン濃度が1 mmol/L以下の場合に限られる。

以上の計算例から、土壌のK選択性があまり高くなく、土壌溶液の塩濃度が低い場合には、土壌のMg/K比を土壌診断における推奨値の範囲に調節すれば、土壌溶液のMg/K濃度比は養液栽培用培養液で採用されている値に近くなる可能性があることがわかる。また、バルクの土壌溶液の塩濃度が高い場合にも、根圏土壌の土壌溶液の塩濃度はそれよりも低くなる可能性があると考えられるので（岡島・松中, 1973）、Mg/K当量濃度比もバルクの土壌溶液のものよりも低く保たれる可能性もある。しかし一般論としては、土壌溶液のMg/K当量濃度比が培養液で採用されている値の範囲に収まるのは、土壌のMg/K比がかなり低く、土壌のK選択性も低く、さらに土壌溶液の塩濃度が低い場合に限られると考えた方がよさそうである。つまり、陽イオン交換平衡の観点からは、土壌の交換性陽イオン組成が土壌診断基準を満たしている場合でも、土壌溶液のMg/K当量濃度比は養液栽培の培養液で採用されているMg/K当量濃度比の範囲を超えて大きい場合が相当ある、あるいはそのような例の方が多いとさえ予想される。

実際、土壌溶液のMg/K当量濃度比の測定値は養液栽培の培養液で採用されているものよりも高

いことが多い。図4は福岡県下の施設土壌で、土壌のCa/Mg比およびMg/K比が土壌診断基準を満足しているものから採取した土壌溶液のMg/K当量濃度比のヒストグラムである。Mg/K当量濃度比が1以下のものは少なく、1~3のもの頻度が高く、それ以上のものも相当数ある。この分析は跡地土壌について行ったものであるので、栽培期間中の土壌溶液のMg/K当量濃度比はこれよりも低かった可能性もあるが、大部分が養液栽培の培養液で採用されている0.25~0.7に収まるとは思えない。

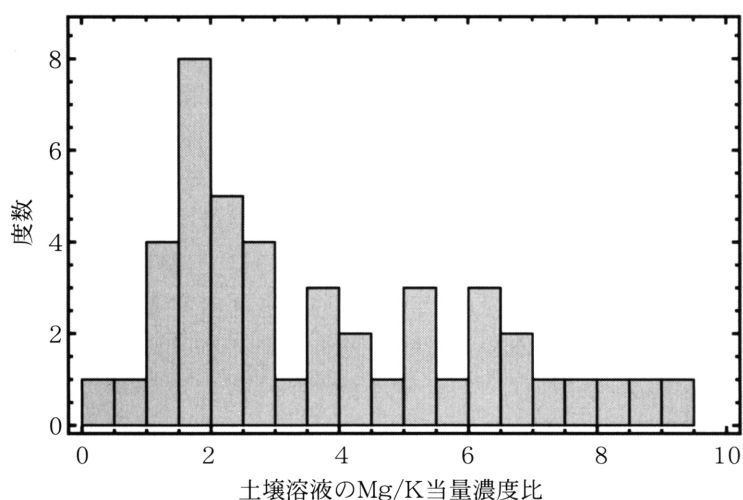


図4. 福岡県の施設土壌の土壌溶液のMg/K当量濃度比の度数分布

これらの土壌に10aあたり K_2O として30kg相当のカリウム肥料を施用し、含水比25%、乾燥密度1.0kg/Lの作土15cmに混合すると、Kの添加量は約0.4cmolc/kgとなる。添加されたKが全て交換性Kとして吸着されるなら、CECが10cmolc/kgの土壌ではK飽和度が4%上昇、CECが20cmolc/kgの土壌でも2%上昇することになる。つまり、Ca/Mg比やMg/K比が推奨範囲にある土壌にK肥料を施肥した場合には、土壌溶液のMg/K当量濃度比は当然のことながらある程度低下する。しかし施肥した場合には土壌溶液の塩濃度も上昇するので、Mg/K当量濃度比の上昇効果は限定的である。紙数の都合で詳細な結果は示さないが、このような仮定で計算しても、土壌

溶液組成は培養液で採用されているような組成にはなりにくかった。

結局、土壌のMg/K比を2~4としても、土壌溶液のMg/K当量濃度比は養液栽培の培養液で採用されている0.25~0.7の範囲には収まらず、それ以上の値となることが多いのではないかと予想される。このことは、多くの土壌においては、土壌のK飽和度を相当高くしても土壌溶液のMg/K比は養液栽培の培養液のMg/K当量濃度比を下回るようなことは起こりにくいことを意味する。しかしこれは、多くの施設土壌でK過剰によるCaやMgの欠乏が原因と考えられる生理障害が発生していることとはしっかりと来ない。

Mg/K比の不整合ということだけからの結論は短絡的すぎるのかもしれない。しかし、土耕栽培≒土壌溶液を用いた養液栽培というような単純な見方を再考する余地があるかもしれない。また、カリウムの関与する陽イオン交換反応のパラメーターが正しく評価されているのか、さらに交換性カリウムという量の意味などについても再考する必要があるのではないかと思える。

引用文献

- Bruggenwert, M. G. M and Kamphorst, A. (1979) Survey of experimental information on cation exchange in soil systems. In Bolt G. H. (ed.) Soil Chemistry B, p. 141-203, Elsevier, Amsterdam.
- Nakahara, O. and Wada, S. -I. (1994) Ca²⁺ and Mg²⁺ adsorption by allophanic and humic Andisol. Geoderma, 61, 203-212.
- 農林水産省 (2012) 都道府県施肥基準等.
http://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/hozen_type/h_sehi_kizyun/
- 岡島秀夫. 松中照夫 (1973) 根圏土壌に関する研究 第1報 トウモロコシ, アルファルファ 根圏土壌の無機成分について. 土肥誌, 44, 413-420.
- Wada, S. -I. and Odahara, K. (1993) Potassium-calcium exchange in five Ap soils from paddy fields and its effect on potassium concentration in soil solution. Soil Sci. Plant Nutr. 39, 129-138.
- Wolt, J. (1994) Soil Solution Chemistry. John Wiley & Sons, New York.