

File No. 12

土壌が肥料成分を保持する仕組み

土壌は様々な物質を吸着する機能を持ち、自然界に一番大きい吸着能力を有する集合体である。田んぼや畑に施した肥料もこの吸着機能の恩恵を受け、一定期間に表土に留めておき、植物に吸収利用される。

土壌が物質を吸着する仕組みは土壌コロイドにある。土壌コロイドとは、粘土鉱物、腐植物質、土壌溶液から析出した鉄、アルミニウム、マンガン、シリカなどの不溶性の酸化物や水酸化化合物などの直径数 nm～数 μm の微細な粒子状物質で、主に粘土鉱物と腐植、およびこれらが結合した複合体である。

土壌コロイドは全体として一種の正と負の電荷を有する両性コロイドであるが、通常は表面に負電荷が優勢で、正の荷電をもつカルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウムなどの陽イオンをクローンカで吸着し保持することができる（図 1）。

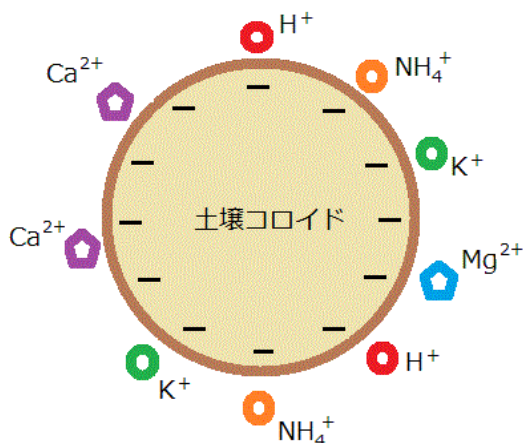


図 1. 土壌コロイドが陽イオンを吸着し保持する様子

土壌コロイドが陽イオンを吸着するためには、その表面に負電荷が存在することが必要である。土壌コロイドの負電荷の発生機構は 2 つのメカニズムがある。①層状ケイ酸塩鉱物における同型置換、②酸化物、水酸化化合物や腐植物質におけるヒドロキシ基 ($-\text{OH}$) やカルボキシ基 ($-\text{COOH}$) からのプロトン (H^+) の解離である。

1. 層状ケイ酸塩鉱物における同型置換

層状ケイ酸塩鉱物は、ケイ素と酸素からなるシート（ケイ素四面体シート）状の結晶を有する粘土鉱物で、二次元的な平らな層状構造を作っている。アルミニウムと酸素からなるシート（アルミニウム八面体シート）との関係で、1:1 型層状ケイ酸塩鉱物、2:1 型層状ケイ酸塩鉱物、2:1:1 型層状ケイ酸塩鉱物に分けられる。層状ケイ酸塩鉱物における同型置換は主に 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物に発生する。

2:1 型層状ケイ酸塩鉱物は、ケイ素四面体シートがアルミニウム八面体シートをはさんだ構造をもつ層を一単位とし、これらの層が積み重なってできている。純粋な 2:1 型層状ケ

イ酸塩鉱物はケイ素と酸素、アルミニウムと酸素の持つ正電荷と負電荷の和が 0 で、層電荷が中性である。しかし、ケイ素四面体シートのケイ素 (Si^{4+}) の一部がアルミニウム (Al^{3+}) に置き換わる、又はアルミニウム八面体シートのアルミニウム (Al^{3+}) の一部がマグネシウム (Mg^{2+}) または鉄 (Fe^{2+}) に置き換わることで層全体は陽イオンの電荷が減るため、負電荷を帯びるようになる。この現象は同型置換と呼ぶ。この負電荷の存在は 2 : 1 層を次の 2 : 1 層へ結び付ける重要な役目を持つ。即ち、2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物はその負電荷分だけの陽イオンを吸着して、層間陽イオンとして層間に入り、クローン力で上下の層を結びつける (図 2)。

典型的な 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物はスメクタイト、パーミキュライト、モンモリロナイト、イライトなどである。

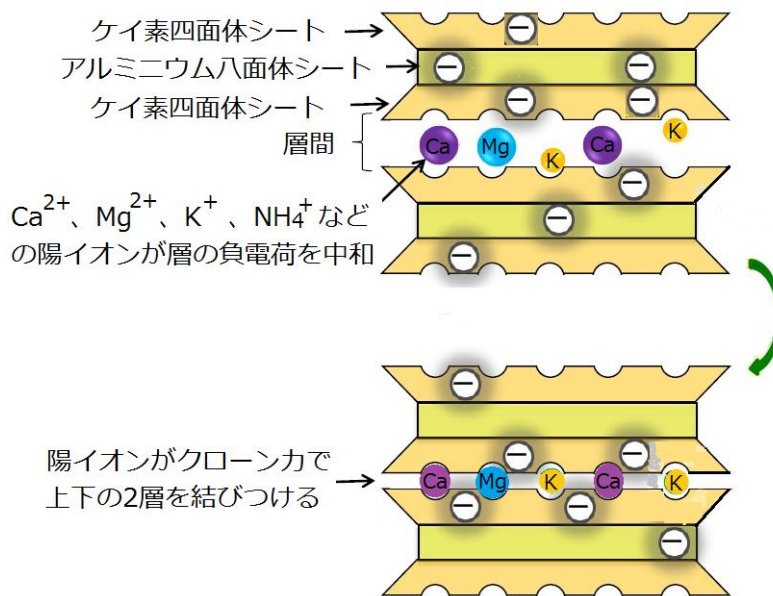


図 2. 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の陽イオン吸着メカニズム

2. 酸化物、水酸化物鉱物や腐植物質のヒドロキシ基 ($-\text{OH}$) やカルボキシ基 ($-\text{COOH}$) からのプロトン (H^+) 解離

これらの土壤コロイド表面に露出したヒドロキシ基やカルボキシ基は土壤溶液の pH 変動によりプロトンが解離したりして負電荷を持つようになる (図 3)。

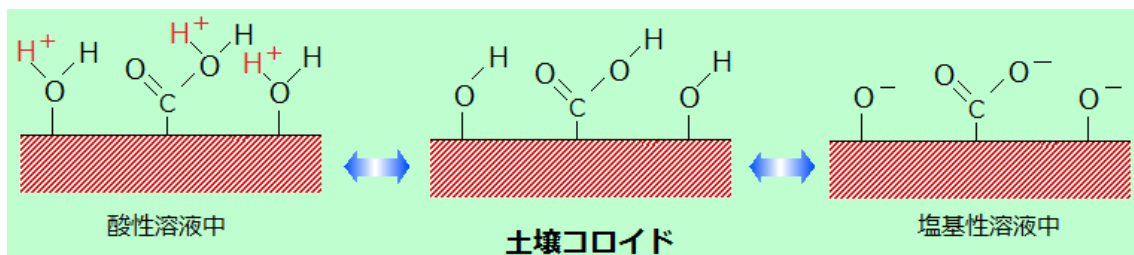


図 3. 土壤溶液の pH によるヒドロキシ基やカルボキシ基のプロトン解離

2 : 1 型鉱物における同型置換による表面負電荷の量は鉱物が生成された際にすでに決まり、一定であることからその表面電荷は一定荷電 (constant charge) あるいは永久荷電 (permanent charge) と呼ばれる。これに対して粒子表面の-OH 基や-COOH 基の解離によって生ずる電荷は変異荷電 (variable charge) と呼ばれる。変異荷電は土壌 pH によって大きく変動する。

硫酸、塩安、硝安、りん安、加里など水溶性化学肥料は田んぼや畑に施用されてから溶解してきたアンモニウムイオン (NH_4^+)、カリウムイオン (K^+) などの肥料成分が陽イオンであり、正電荷を有するため、土壌コロイド表面の負電荷との間にクローン力が働いて、吸着される。吸着された陽イオンは灌漑や降雨からの溶脱を免れ、土壌中に一定期間とどまることができる。

この土壌コロイドによって吸着保持され、かつ容易にほかの陽イオンに置きかわる陽イオンのうち、水素イオン以外のものを交換性塩基 (exchangeable cation) と呼ぶ。交換性塩基は、植物にもっとも吸収利用されやすいことから、一般に交換性塩基を多量に含んでいる土壌は肥沃である。

一定量の土壌が保持できる陽イオンの量を陽イオン交換容量 (CEC) といい、土壌が肥料成分を吸着保持する能力と正の相関関係を示す。したがって、陽イオン交換容量の大きい土壌ほど肥料成分を多く吸着することができるので、土壌の保肥力の目安とされている。

粘土鉱物と腐植の陽イオン交換容量は表 1 に示す。粘土鉱物の陽イオン交換容量の異なるもっとも大きい理由は比表面積が違ふことと同形置換の有無によるものである。

表 1. 代表的な土壌粘土鉱物の陽イオン交換容量

粘土鉱物種	陽イオン交換容量 (meq/100g)	備考
カオリナイト	2~15	縁辺部の OH の寄与が大きい
ハロイサイト	5~40	縁辺部の OH の寄与が大きい
モンモリロナイト	90~130	主として同型置換による負電荷による
スメクタイト	60~150	主として同型置換による負電荷による
バーミキュライト	100~150	主として同型置換による負電荷による
イライト	10~15	主として同型置換による負電荷による
クロライト	20~40	主として同型置換による負電荷による
アロフェン	15~40	縁辺部の OH の寄与が大きい
イモゴライト	20~30	縁辺部の OH の寄与が大きい
腐植	100~600	主としてカルボキシ基の寄与

陽イオン交換容量の小さい土壌、例えば砂質土壌などは肥料成分を吸着する能力が弱く、施用した肥料が容易に流失される。砂質土壌の田んぼや畑にモンモリロナイト系のペント

ナイトのような 2:1 型粘土鉱物を客土して、腐植を豊富に含む堆肥や腐植酸系土壌改良材を施用するのは漏水防止の改良だけでなく、その保肥力を利用するためでもある。

一方、肥料が溶解して生成した硝酸イオン (NO_3^-)、硫酸イオン (SO_4^{2-})、塩素イオン (Cl^-) などの陰イオンは、土壌コロイド表面の負電荷と斥力が働くため、吸着されにくく、容易に溶脱される。ただし、アロフェンの多い火山灰土壌は正荷電を多くもつ土壌もあるので、これらの陰イオンも吸着される場合がある。

りん酸イオン (HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^-) については、土壌中の鉄 (Fe_2^+ または Fe_3^+)、アルミニウム (Al_2^+ または Al_3^+) 等の陽イオンと結合して難溶態に変化するいわゆるりん酸固定という現象が起きる。固定されたりん酸は植物の吸収利用が難しくなり、肥料効果が失うことから農業上重要な問題である。