

# カルシウムが土壌中のカリ固定に及ぼす影響

小柴尚博・佐野 豊 (土壌肥料学研究室)

Naohiro KOSHIBA and Yutaka SANO

## The Influence of Calcium on the Fixation of Potash in Soils

### I. 緒 論

既に多くの人々が、圃場試験或いは室内実験により、土壌に石灰を添加すると土壌中のカリ固定に影響することを認めている。例えば MACINTIRE, W. H., et al.<sup>(6)</sup>は圃場試験により石灰を施用するとカリ固定が増大することを認め、HARRIS, H. C.<sup>(4)</sup>は室内実験により土壌中のカリ固定は石灰添加量が多くなればなるほど増大し、また土壌 pH が高くなればなるほど増大するという。WRENSHALL, C. L., and MARCELLO, L. S.<sup>(9)</sup>も HARRIS, H. C. と同様のことを認め、GILLIGAN, G. M.<sup>(3)</sup>もカルシウムの飽和度と土壌 pH が増大すればカリ固定が大きくなることを報告している。

しかし VOLK, N. J.<sup>(8)</sup>は11種類の土壌に水酸化石灰を添加して、カリ固定を検討したところ、固定の増進されたものが8種類あり、3種類は全然増進されなかったと報告している。また青峰重範<sup>(1)</sup>は塩化カルシウムのカリ固定に対する影響について実験し、添加カルシウムを添加カリの5倍量にしてもカリ固定に変化はなかったと報告している。

BLUME, J. M., and PURVIS, E. R.<sup>(2)</sup>は水溶性カリを全部取除いた土壌に石灰を加えてもカリ固定はおこらないが、水溶性カリを取除かない土壌に石灰を加えるとカリ固定がおこることを検し、水溶性カリがカルシウムにより固定されるのであるといっている。

PEECH, M., and BRADFIELD, R.<sup>(7)</sup>は土壌を湿潤状態にして、炭酸石灰を添加すると土壌によりカリ固定のおこるものとおこらないものがあり、カリ固定がおこる場合には土壌 pH の上昇と共に固定は増大したといひ、石灰によるカリ固定は時間の経過と共に増大し、土壌微生物はカリ固定に関係しないと報告している。

JOFFE, J. S., and LEVINE, A. K.<sup>(5)</sup>は石灰によるカリ固定はカルシウムによるものではなく、土壌 pH の上昇のためにおこるといふ。その理由は土壌 pH が上昇すれば土壌溶液中にあるカリは土壌置換体内に入り易くなり、そのためカリ固定が大となるからである。

以上の如くカルシウムのカリ固定に関係する数多くの研究が行なわれているが、土壌の種類によりカリ固定が異なり、研究者によりカルシウム添加用として塩化カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウムなど種々の試薬を用いており、ある実験に於ては土壌 pH を重視しているが、他の実験では pH の測定結果が見当らず、また固定カリを考える場合に水溶性カリと置換性カリに分けて考える人があったり、それぞれ独立的に研究している観があり、数人の実験結果を総合的に判断することが困難な場合もあり、その不明の点を明らかにするため以下の実験を行なったので報告する。

### II. 実験およびその結果

試料として用いた土壌は、松江市大野町で採取した水田表土で、その性質は第1表のようなものである。ただし pH は 1:1 の水を加え、土性は日本農学会法により、腐植は TURIN 法により、置換容量は A.O.A.C. 法により定量した。

第1表 土 壌 の 性 質

pH	γ <sub>1</sub>	土 性 (%)				腐植 (%)	置換容量 (me.)
		粗砂	細砂	微砂	粘土		
5.80	5.48	10.68	23.01	27.66	38.65	4.44	13.92

カリ固定量を測定するには、つぎのような方法によつた。10g の風乾細土に 1N の中性酢酸アンモニヤ 50cc を加え、15分毎に振とうしつつ、2時間以上放置した後ろ過し、ろ液および洗液を合して 200cc になるまで 1N の中性酢酸アンモニヤで洗浄する。ろ液は蒸発乾固し、400~450°C で有機物を完全に分解する。冷却後 0.2N の塩酸 20cc を加え、湯浴上で 30分間加温し、塩化第二鉄液を 1滴 (1cc 中に 100mg の Fe を含む) を加え、湯浴上で約 30cc に濃縮し、アンモニヤ水 (1:1) 1cc を加え、1~2分間煮沸して沈でんをろ過し、ろ液中のカリを定量する。以上の操作を未処理土壌と処理土壌とについて施し、両者のカリ量の差を以て固定カリ量とし

た。

カリ固定処理としては水田状態および畑地状態にして30°Cで30日間放置すること、および湯浴上で乾燥、湿潤の状態を5回くり返す、の2つの方法をとった。

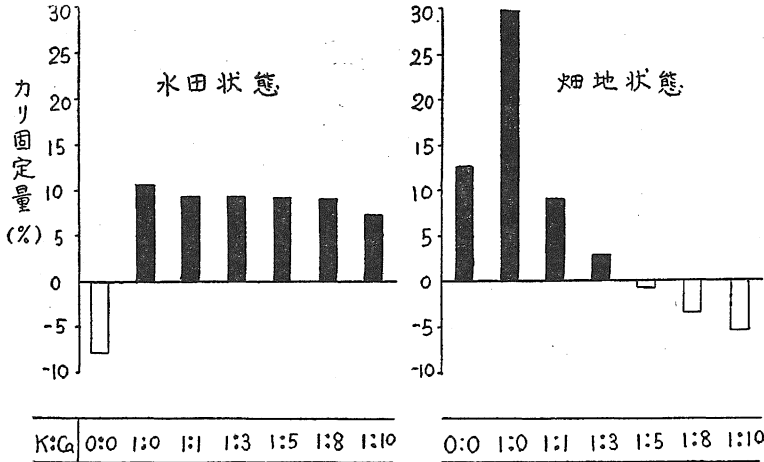
- (1) 水田状態および畑地状態のカリ固定
- (2) 水溶性および置換性のカリ固定
- (3) カリとカルシウムの混合溶液から土壌が吸収したカリの固定
- (4) 土壌 pH の変化とカリ固定

(1) 水田状態および畑地状態のカリ固定

10gの風乾細土に対し、塩化カリを用いてKとして30mg, 塩化カルシウムを用いてCaとして0~300mgをK : Caの比が1 : 0~1 : 10になるように加え、水田状態および畑地状態として50cc容三角フラスコに入れ、密栓して30°Cの恒温で30日間放置した。添加カリおよび土壌中の置換性カリ量の合計と処理後の置換性カリ量の差を固定カリ量とした。

水田状態としては風乾細土 10g に対し、水 30cc を加え、畑地状態としては風乾細土 10g に対し、土壌水分が容水量の60%となるように水を加え、その結果は第2表の如くであり、図示すれば第1図の如くである。

第1図 水田状態および畑地状態のカリ固定



(2) 水溶性および置換性カリ固定

10gの風乾細土に対し、塩化カリを用いてKとして30mg, 塩化カルシウムを用いてCaとして0~150mgをK : Caの比が1 : 0~1 : 5になるように水溶液 20cc を加え、蒸発皿に入れ、湯浴上で蒸発し、乾固後、20ccの水を加えて、湿潤状態とし、更に乾燥、湿潤を5回くり返し、その後水 200cc を加え、よく混合した後2時間静置し、ろ過する。このろ液中のカリを水溶性カリとした。残渣中のカリを1N中性酢酸アンモニヤで抽出し、これを置換性カリとした。

第2表 水田状態および畑地状態のカリ固定 (風乾細土100gにつき)

水田畑地状態の別	添加K, Caの比		処理後のK (mg)	処理前のK (mg)	固定カリ (mg)	固定カリ (%)
	K : Ca					
水田状態	0	0	10.46	9.75	-0.71	-7.28
	1	0	278.00	309.75	31.75	10.25
	1	1	279.20	"	30.55	9.86
	1	3	280.00	"	29.75	9.60
	1	5	280.50	"	29.25	9.44
	1	8	281.50	"	28.25	9.12
	1	10	286.00	"	23.15	7.47
畑地状態	0	0	8.50	9.75	1.25	12.82
	1	0	218.00	309.75	91.75	29.62
	1	1	280.80	"	28.95	9.35
	1	3	300.00	"	9.75	3.15
	1	5	312.00	"	-2.25	-0.73
	1	8	320.40	"	-10.65	-3.44
	1	10	326.00	"	-16.25	-5.25

添加カリおよび土壌中の水溶性並びに置換性カリの含量と乾燥および湿潤状態をくり返した後、定量した水溶性および置換性カリの含量の差を固定カリとした。その結果は第3表および第2図の如くである。

(3) カリとカルシウムの混合溶液から土壌が吸収したカリの固定

風乾細土 10g に対し、0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 1.0Nの各種濃度の塩化カリ溶液50ccと同様の各種濃度の塩化カルシウム溶液50ccを第4表の如き割合に添加し、一昼夜放置した後ろ過し、メチルアルコール (80%) で過剰の

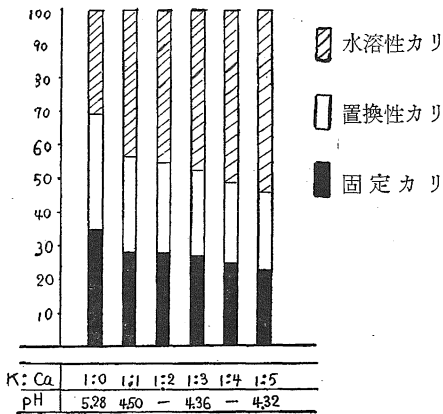
溶液を洗浄する。その後1N中性酢酸アンモニヤ 100cc を加え、15分毎に振とうして2時間以上放置し、ろ液、洗液を合して250ccになるようにしてカリを定量する。

一方カリ固定量を検するため、上記と同様に処理し、メチルアルコール洗浄後の土壌を水で蒸発皿に移し、湯浴上で蒸発、乾固を5回くり返した後、1N中性酢酸アンモニヤで処理してカリを定量する。先に定量したカリ量との差を固定カリとした。その結果は第4表および第3図の如くである。

第3表 水溶性および置換性のカリ固定 (風乾細土100gにつき)

K : Caの比	水溶性カリ (mg)			置換性カリ (mg)			固定カリ合計 (mg)	固定カリ合計 (%)
	処理前	処理後	固定	処理前	処理後	固定		
0 0	1.50	1.53	- 0.03	8.77	8.65	0.12	0.09	0.03
1 0	140.47	96.50	43.97	169.80	105.00	64.80	108.77	35.06
1 1	201.80	134.40	67.40	108.47	87.40	21.07	88.47	28.51
1 2	222.36	140.00	82.36	87.91	82.00	5.91	88.27	28.45
1 3	229.75	148.00	81.75	80.52	75.40	5.12	86.87	28.00
1 4	238.55	159.00	79.55	71.72	72.40	-0.68	78.87	25.42
1 5	249.70	166.50	83.20	60.57	71.00	-10.43	72.72	23.44

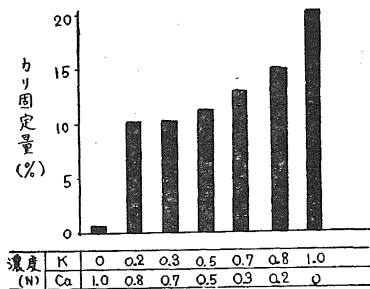
第2図 水溶, 置換, 固定カリの変化 (%)



第4表 K, Caの混合溶液から吸収したカリの固定 (風乾細土100gにつき)

混合溶液の濃度 (N)		処理前のカリ	処理後のカリ	固定カリ	固定カリ
K : Ca		K (mg)	K (mg)	K (mg)	(%)
0	1.0	10.27	10.18	0.09	-0.88
0.2	0.8	192.10	172.70	19.40	10.09
0.3	0.7	297.10	266.50	30.60	10.30
0.5	0.5	479.00	324.00	55.00	11.48
0.7	0.3	540.00	465.00	75.00	13.89
0.8	1.0	642.00	545.00	97.00	15.11
0.2	0	775.00	615.00	160.00	20.65

第3図 K, Caの混合溶液から吸収したカリの固定



(4) 土壌pHの変化とカリ固定

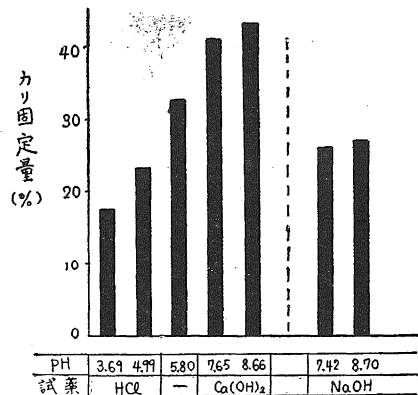
水酸化石灰および水酸化ナトリウム溶液を添加して、ほぼ同様の土壌 pH になるようにするため、風乾細土に水酸化石灰溶液を加えて pH 7.65, 8.66の土壌を水酸化ナトリウム溶液を加えて土壌 pH 7.42, 8.70の土壌を作製した。さらに酸性側の土壌をつくるため、塩酸溶液を加えて、pH 3.69, 4.99の土壌を作製した。

以上のようにして作製した pH の異なる土壌を使用して、土壌10g に対し、30mg のKを塩化カリ溶液として加え、蒸発乾固を5回くり返した後、置換性カリを定量し蒸発乾固処理をしない場合のカリ量との差を以って固定カリとした。その結果は第5表および第4図の如くである。

第5表 土壌pHの変化とカリ固定(風乾細土100gにつき)

土 壌 pH	添加試薬	固定カリ量 K (mg)	固定カリ (%)
3.69	HCl	54.37	17.53
4.99	HCl	72.92	23.51
5.80	—	108.87	35.04
7.65	Ca(OH) <sub>2</sub>	128.72	41.50
8.66	Ca(OH) <sub>2</sub>	140.00	43.20
7.42	NaOH	82.97	26.75
8.70	NaOH	84.37	27.20

第4図 土壌pHの変化とカリ固定



### III. 考 察

第2表および第1図によれば、水田状態の場合にカリもカルシウムも添加しないときの固定カリは(-)になり土壤中に存在していたカリに関しては固定せず、むしろ溶出すると考えられる。

添加カリ量に対し添加カルシウム量が増加するに従ってカリ固定量は漸減する。しかし添加カリ量と添加カルシウム量の比が1:0でカリ固定量は10.25%であり、1:10でカリ固定量は7.47%でありあまり大きな変化はなかった。

畑地状態の場合は風乾細土だけでカリもカルシウムも添加しないときは、カリ固定量が10.28%あり、水田状態の場合と反対に原土中に存在していたカリは固定されると考えられる。

添加カリ量に対し、添加カルシウム量が増加するに従って、カリ固定量の漸減することは水田状態の場合と同様の傾向を示した。しかし水田状態の場合と異なる点はカルシウム無添加の場合に29.62%のカリ固定量があり非常に大きく、カルシウムを添加するとその量に応じてカリ固定量に変化が大きく、添加カリに対し添加カルシウムを1:5の比率にするとカリが溶出するに至った。

以上の如くカルシウムの添加がカリ固定に及ぼす影響は水田状態の場合と畑地状態の場合には非常に異なる。

第3表および第2図によれば、土壌の乾燥、湿潤をくり返すことにより、相当量のカリが固定されることが分る。即ちカリもカルシウムも添加しない場合には0.03%のカリが固定されたが、カリを加え添加カルシウム量を順次増加してゆくと35.06%~23.44%の固定量を示し漸減の傾向を示した。固定されたカリ量の中で水溶性と置換性のものを比較すると興味ある結果がみられる。即ち水溶性のものは風乾細土中にあったカリだけに関しては、溶出すると考えられるが、カリを添加すると固定量が増加し、カリおよびカルシウムを添加すると更にカリ固定量が増加し、67.40%~83.20%あった。これに対し置換性カリをみると風乾細土中にあったカリに関しては0.12%だけ固定し、カリを添加すると64.80%のカリ固定を示し、カリおよびカルシウムを添加するとその比が1:1から1:3までは21.07%~5.12%のカリ固定量を示すが、カルシウムの添加量の増加につれてカリ固定量は減少する。その比が1:4になるとむしろカリ溶出の傾向を示す。

このように添加カリ量に対し、添加カルシウム量が増加するに従って、水溶性カリは固定量が大きく殆んど減少せず、置換性カリは固定量は少ないが漸減する。その結果カリ固定全量は漸減の方向をたどると考えられる。

従って土壌中のカリ固定を考える場合には水溶性カリと置換性カリに分けて考える必要があると思われる。このことは BLUME, J.M. らが実験を行ない、土壌中の水溶性カリを全部取り去った後カルシウムを添加してもカリ固定がおこらないが、水溶性カリの存在するままでカルシウムを添加すると、カリ固定がおこったとしていることと似通っている。即ち本実験の結果をみても固定カリの大部分が水溶性カリの部分に関係しており、置換性カリも関係するが量的には非常に少ないことが分る。

つぎに土壌がカリおよびカルシウムを含む外液から吸収するカリとその固定との関係を見るため、第4表および第3図に示すような実験結果を得たが、これによれば外液のカリ濃度が増大しカルシウム濃度が低くなるにつれて、カリ固定量が多くなる。即ち風乾細土にカルシウムだけを含んだ外液が存在すると0.88%よりカリ固定がおこらないが、K:Caの比が0.2N:0.8Nになると10.09%のカリ固定量となり、1.0Nのカリ溶液の場合には20.65%のカリ固定量となる。このことは HARRIS, H.C. ら多くの人々により行なわれた実験結果、即ち土壌に対する石灰の添加量を増加すればするほどカリ固定量は増大するということと相反する結果の如く考えられるが、この実験においては相当高濃度のカリおよびカルシウム溶液を使用したため、カルシウム添加剤として塩化カルシウムを用いたので石灰を添加剤として用いた場合の如く土壌 pH が高くならなかつたためと考えられる。もし石灰を添加剤として使用できたならば、カリの吸収量がさらに大となり、それにつれてカリ固定量も増大したと考えられる。この土壌 pH とカリ固定の関係は別の実験を行なって確かめた。

第5表および第4図の如く土壌を pH 3.69~8.70の7種に調製し、これに一定量のカリを添加してカリ固定を検すると、塩酸および水酸化カルシウムで調製した pH 3.69~8.66の土壌においては pH が高くなればなるほどカリ固定量は増大した。しかし水酸化カルシウムの代りに水酸化ナトリウムを用いて調製した、ほぼ同様の pH の土壌について比較すると、水酸化カルシウムの方のカリ固定量が41.50%、43.20%であるのに対して、水酸化ナトリウムの方のカリ固定量は、26.75%、27.20%と非常に小さく、風乾細土そのままの pH 5.80の場合より小さくなっている。

この実験結果より考えると、土壌中のカリ固定量は土壌 pH が高くなればなるほど大きくなるということとはできない。しかし Na イオンでなく、Ca イオンが存在する場合には土壌 pH が高ければ高いほどカリ固定量が増大するということができるようである。この実験結果は HARRIS, H.C. らの実験と同様の結果を得た。この結果

から考察すると、実験(1), (2), (3)はすべてカルシウム剤として塩化カルシウムを用いたので第2図の如く土壌 pH は 4.32~5.28 程度と考えられる故に、塩化カルシウムの代りに石灰を用いれば土壌 pH が高くなり、カリ固定量はさらに大きくなると考えられる。

#### IV. 要 約

カルシウムが土壌中のカリ固定に及ぼす影響を検討するために、先述の実験を行なったがその結果を要約するとつぎの如くなる。

- (1) 土壌にカリおよびカルシウムの添加剤として塩化カリと塩化カルシウムを使用し、これを水田状態および畑地状態として 30°C で 30 日間放置すると、両状態ともに添加カルシウム量が増加するに従ってカリ固定量は漸減した。水田状態の場合はカリ固定量の減少は少なかったが、畑地状態の場合は極端に減少し終いには溶出の現象を示した。
- (2) 固定されるカリを水溶性と置換性に分けて検討すると、何れも固定に関係しているが、水溶性カリの方がより大きく影響を与えると考えられる。
- (3) 土壌 pH とカリ固定量の関係は必ずしも一定しておらないが、カルシウム添加剤として水酸化カルシウムを使用すれば、土壌 pH が高くなればなるほどカリ固定量が増大する。水酸化ナトリウムを使用して土壌 pH をアルカリ側にしても無添加の酸性土壌よりカリ固定量は少なかった。

- (4) 土壌がカルシウムとカリの濃度を異にする溶液中から吸収するカリの固定量について検討すると、土壌が酸性である場合、カルシウムに対してカリ濃度が大きくなれば固定されるカリ量は大きくなる。
- (5) この各実験結果より考えて、カルシウムのカリ固定に及ぼす影響を検討する場合には、カルシウム剤が土壌に与える pH の変化を考慮し、固定カリの内容を知るため、水溶性と置換性カリに分けて検討する必要があると考えられる。

#### 引用文献

1. 青峰重範：土肥誌 17：290~291, 1943
2. BLUME, J. M., and PURWIS, E. R. : J. Am. Soc. Agron. 31: 857~868, 1939
3. GILLIGAN, G. M. : Del. Agr. Exp. Sta, Bul. 215, 1938
4. HARRIS, H. C. : Soil Sci. 44: 265~275, 1937
5. JOFFE, J. S., and LEVINE, A. K. : Soil Sci. 63: 241~247, 1947
6. MAC INTIRE, W. H., et al : Jour. Amer. Soc. Agron. 28: 202~215, 1936
7. PEECH, M., and BRADFIELD, R. : Soil Sci. 55: 37~48, 1943
8. VOLK, N. J. : Soil Sci. 37: 267~287, 1934
9. WRENSHALL, C. L., and MARCELLO, L. S. : Sci. Agr. 21: 448~458, 1941

#### Summary

The purpose of these experiments reported in this paper is to determine the effect of calcium on the availability of the native potash and on the fixation of applied potash in the soil. The results are as follows:

- (1) Fixed potash has been measured in two ways, namely submerged condition and upland farm condition (added 60% water of the water capacity). Fixed potash reduced slightly in the former condition, but greatly in the latter, with the increase of applied calcium.
- (2) After the soil was dried and wetted repeatedly five times, water soluble and exchangeable potash were determined. It was noted that water soluble potash related to the fixation more greatly than exchangeable potash.
- (3) It was recognized that fixed potash was increased by raising the pH of the soil with calcium hydroxide and decreased with sodium hydroxide.
- (4) As fixed potash was investigated about the potash absorbed from the mixed solution of potash and calcium, in which the pH of the system was not appreciably altered, it was evident that the large excesses of calcium ions in the system would be more successful in competing with potash for the exchange positions, and hence a decrease in the amount of fixed potash should result.