

## 10. 土の性質の測定

---



土について調べることの第一歩は、調査用試坑の断面を上から下まで観察することである。しかし、肉眼観察だけではわかることは限られている。試坑の断面から分析用資料を採取して、物理的な性質や化学的な性質の測定を行う。

土は複雑な組成を持つややこしい対象であり、同じような測定法でも、測定条件が少し異なると結果が大きく異なることもある。土の性質を理解するには、測定の方法だけでなく、具体的な分析操作についても知っておくことが不可欠である。

## 10.1. 土の性質：その概念と測定

これまで、土を構成する物質やその性質について学んできた。これらの物質の性質や、それらの集合体としての土の性質は、概念としては明確である。しかし、それを実際に評価することは難しいことが多い。たとえば、土の間隙水の pH は土の間隙水の水素イオン活量の負対数であり、通常の水溶液の pH と同様明確に定義されている。土の微生物の活動や、その微生物が体外に放出した菌体外酵素の活性は、その土の間隙水の pH に大きく依存するので、土の微生物の活性に注目するときには土の間隙水の pH を知ることは必須である。しかし、それを測定することは現在の技術では非常に難しい。土の微細間隙に挿入して局所的な pH を測定できるような pH 電極はない。土を採取し、遠心分離などで土の間隙水を分離すると、それは二酸化炭素濃度の高い土の空気ではなく大気と接触することになりその pH は変化する。我々は、後述するように、採取した土をいったん風乾し、それに純水を添加して懸濁液状にして、その pH を測定する。これが「土壌 pH」とよばれている。この土壌 pH は土の間隙水の pH の近似値とみなされるが、場合によっては間隙水の pH とは 1 単位以上も異なることもある。また、土と水の混合比率によっても pH 値の測定値は異なる。

土のように複雑な対象では、概念としては明確な性質でもそれをその概念に忠実に測定することが非常に難しいことが多い。このような場合には、その性質の概念的な定義を理解することも重要であるが、実際の測定操作を理解することも劣らずに重要である。概念のみを理解しているだけでは、現実の土に対して行われた測定の結果を正しく理解することができないことがある。

そこでこの本では、土の主要な性質の測定法のいくつかを具体的に示す。ただし、ここでは、大部分の測定法に関しては、その方法の概要と測定原理や測定値の意味を概説するにとどめる。詳細な手順については章末に挙げた文献を参照していただきたい。また、この章で紹介する方法の大部分は、土壌学分野において採用されているものである。土の性質の測定は、土壌学分野だけでなく、土木工学分野においても行われているが、標準法として採用されている方法が若干異なることがあることに注意する必要がある（たとえば土壌 pH 10.9 参照）。

## 10.2. 土壌断面調査と土壌試料の採取

### 10.2.1. 調査、試料採取用試坑の作成

土壌の性質の測定は現地で行われることもあるが、一定量の土壌試料を採取して実験室に持ち帰って行われることが多い。分析用の土壌試料の採取の方法は目的によって様々であるが、土の性質を多面的に調べようとするときにはまず土壌断面調査を行う。

土壌断面調査は、目的の地点に調査用の穴（試坑）を掘る。試坑は幅 1×1.5 m 程度で深さは、その地点での土の深さにもよるが最大 2 m 程度である。調査用断面の向かい側は階段状として作業のための上り下りに便利なようにする。調査用断面側でない方にビニールシートなどを敷いて、掘り出した土はその上に仮置きしておき、調査終了後には埋め戻すようにする。

試坑を掘り終えたら、調査用断面を平坦に成形する。表層から下層に向かって移植ごてなどで平坦にしていくが、このとき上層から落ちてきた土が下層に付着していないことに特に注意する。植物根があるときには、剪定ばさみなどで丁寧に切り取る。このようにして整形が終わったら、試坑の底部にたまった土を、調査用断面を乱したり汚したりしないように注意して除去し、ビニールシート状に置く。その後、記録用に調査用断面の写真を撮る。

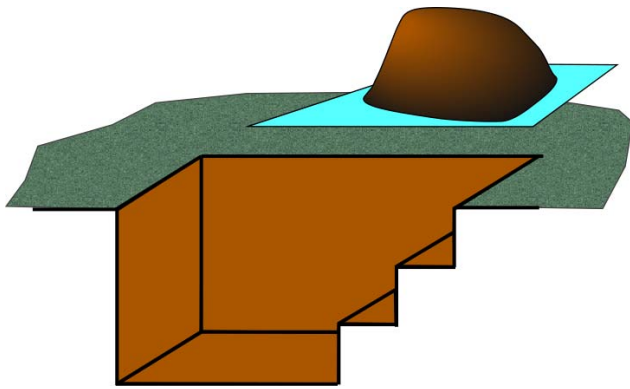


図 10.1 調査用試坑の例.

### 10.2.2. 土壌断面調査と記載

試坑の中に入って断面を肉眼で観察する。肉眼観察では、土の色、根や孔隙の量、などに注目する。また、指先で断面を押したりして土の硬さを調べたり、少量の土塊を取って指で挟み、粘着性や可塑性、粒度などの違いを調べる。この結果に基づいて、性質の異なるいくつかの層位に分ける。

次に分けた層位ごとに以下のような性質について、定められた手順や判断基準（たとえば、日本ペドロロジー学会、1997）に従って詳細な調査と記録を行う。

#### 各層位の厚さと層位間の境界の様子

項目	判定基準	記載
境界の形状	ほとんど土壌表面に平行	平坦
	凹凸があるがその幅が層位の厚さより小さい	波状
	凹凸の幅が層位の厚さよりも大きい	不規則
	境界が調査断面内で途切れている	不連続
境界の明瞭さ	境界の漸移層部分の幅が < 1 cm	画然
	境界の漸移層部分の幅が 1-3 cm	明瞭
	境界の漸移層部分の幅が 3-5 cm	判然
	境界の漸移層部分の幅が > 5 cm	渐变

#### 土色

現地における調査では最も重要な性質のひとつである。なぜなら、土色は、有機物含量や酸化鉄鉱物の種類や量などの尺度となるからである。土色は、各層位から少量の土塊をとり、その色を標準土色帳と比較することによって記載する。標準土色帳はマンセルのカラーチャートから、土色としてあらわれる色を抽出したものである。

マンセルのカラーチャートでは、色を色相、明度、彩度によって区分している。色相は色の種類であり、可視光線の波長の違いに相当する。マンセルのチャートでは色を10の主色に区分し、それぞれが5~10に区分され、R（赤）、YR（橙）のような主色記号に番号が付され5YRのように示されている。さらにその色を明るさ（明度）と鮮やかさ（彩度）によって分類する。これらの色が色見本として貼り付けられており、その色見本と土塊の色を比較して記載する。記載にあたっては5YR 4（明度）/3（彩度）のように記載する。図 10.2 にはマンセルカラーチャートの主色とその記号、色番号 5Y のページの見本を示す。

土色の記載においては、マトリックスの色だけでなく、沈積物などがあればその色も観察して記載する。また調査時に

土が乾燥している場合には、水をかけて湿らせ、湿潤土の色も記載する。

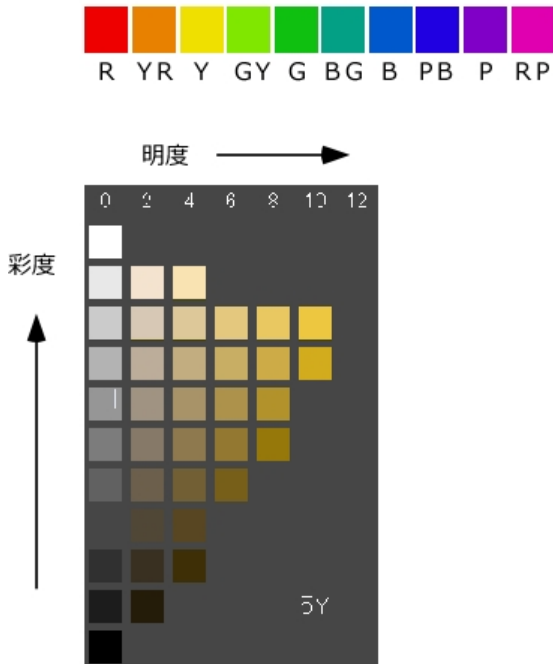


図 10.2 マンセルカラーチャートの主色とその記号（上）および 5Y の明度と彩度による区分。

### 落葉落枝の堆積状況や分解程度

次のような区分を行う。

- 最表層部であり、ほとんど変質していない落葉や落枝からなる。
- 落葉や落枝の原型は留めていないが、落葉落枝であることは判別できる。
- 肉眼では落葉落枝由来であることが判別しがたい程度に変質している。

### 有機物含量

正確な有機物含量は、採取して実験室に持ち帰った資料について測定する。ただ、現場でも、土色からある程度判断できる。次のような区分を行う。

区分	土色の明度等	おおよその有機物含量 g/kg
あり	5-7	<20
含む	4-5	20-50
富む	2-3	50-100
すこぶる富む	1-2	100-200
有機質	<2,	>200

### 粒度組成（土壌学では土性という）

土性についても、正確には実験室に持ち帰って分析するが、現場で次のような判断基準で判定する。各層位から少量の土を取り、少量の水を加えて指先でこね、砂粒子の感触や粘着性、可塑性などから判断する。熟練すれば、実験室で測定した土性とほとんど同じように判断することができるようになる。

判定基準	土性（土性記号）
ほとんど砂ばかり。粘着性、可塑性全くなし。	砂土（S）
砂粒を強く感ずるが、わずかに粘着性がある。	砂壤土（SL）
砂粒を感ずるが、粘着性もある。砂と粘土が半々のような感じ。	壤土（L）
砂粒をある程度感じるが、全体としてはなめらか。	シルト質壤土（SiL）
わずかに砂粒を感じる。かなり粘着性が強い。	埴壤土（CL）
砂粒をほとんど感じず、粘着性が強い。	軽埴土（LiC）
砂粒を全く感じない。粘着性が非常に強い。	重埴土（HC）

## 石礫の形状、大きさ、量

粒径 2 mm 以上の粒子はその場で取出し、ルーペなどで観察して、その種類を判定する。石英などの鉱物粒子のこともあるが数 mm より大きいものはたいてい岩石片である。判定できるならばその岩石の種類（花崗岩、安山岩等）を記載する。記載は、大きさ、形状、およその含量、変質の程度などについて行い、次の表のような判定基準に従う。

項目	判定基準	記載のための区分
大きさ	直径 0.2-1 cm	細礫
	直径 1-5 cm	小礫
	直径 5-10 cm	中礫
	直径 10-20 cm	大礫
	直径 20-30 cm	巨礫
	直径 > 30 cm	巨岩
形	角が鋭くとがっている。	角礫
	角の一部は丸くなっている。	亜角礫
	角は鋭角的であるが丸くなっている。	亜円礫
	ほとんど角がなく、全体として丸い。	円礫
変質程度	ほとんど新鮮な岩石に近い。	
	多少変質しているが、固い。	
	力を入れるとぼろぼろと壊れる。 あまり力を入れなくても壊れる。	
含量	断面に占める面積割合が 0%	なし
	0-5%	あり
	5-10%	含む
	10-20%	富む
	20-50%	すこぶる富む
	>50%	礫土

## 斑紋、結核

斑紋とは、主として酸化鉄や水酸化鉄が、土のマトリックスあるいは亀裂に沿って沈積し、周囲とは色が異なっている部分を指す。また結核とは色が異なるだけでなく、その部分が固まり、土のマトリックスから分離できるような状態になった部分を指す。斑紋はまた、水酸化鉄などが集積するのではなく、逆にある部分から溶脱することによっても形成される。斑紋や結核は、土の中での鉄、マンガン、カルシウムなどの動態を示すことが多いので、その記述は重要である。斑紋や結核は、その境界の鮮明さや色、形、大きさ、断面に占める面積割合などを記載する。また結核については、取り出して指先でつぶし、固さを判定して記載する。

斑紋については、次のような判定基準に従い、鮮明度、形状、色、量、大きさを記載する。色は標準土色帳の色記号を記載する。また大きさは、長さや直径などを測定して記載する。

	判定基準	区分
鮮明度	かろうじてマトリックスから区別できる	不鮮明
	容易に区別できる	鮮明
	斑紋が非常に目につく	非常に鮮明
形状	根の跡にそって存在する	糸根状
	亀裂の面を覆っている	膜状
	根の跡に沿っているがより太い	管状
	特定の形に形容しがたく、孔隙からひろがっている	不定形
	細かい孔隙に沿って線状に存在	糸状
	斑点状に散在する	点状
	特定の形状に形容しがたいが、孔隙に近づくにつれて不鮮明	雲状
量	まったくみとめられない	なし
	断面に占める面積割合が 0-2%	まれにあり
	断面に占める面積割合が 2-5%	あり
	断面に占める面積割合が 5-15%	含む
	断面に占める面積割合が 15-40%	富む
	断面に占める面積割合が 40%以上	すこぶる富む

結核は、色（土色帳）、大きさおよび硬さを記載する。硬さは、指で潰せるものを「軟」、つぶせないものを「硬」と記載する。

### 土壌構造

土壌構造とは、土の微粒子が集合することによって形成される集合体のことである。土は階層的な集合体構造を持つので、粒状の低次の集合体から、それらがさらに集合して巨視的な柱状や板状の集合体が形成されることがある。これらが強く発達した土では、断面から一定量の土をスコップで掘り取ると、自然にその形に壊れるようなこともある。土壌構造は、形、大きさ、発達の程度を記載する。

土壌構造についてはすでに 5.6.2 で簡単に説明したが、形状は、粒状、団粒状、角塊状、亜角塊状、円柱状、角柱状、板状に区別される。この中で粒状と団粒上は、形態は基本的に同じであるが、粒子が孔隙に富み、指で簡単につぶせるものを特に団粒状と区別する。次の表に従って記載する。

	区分	構造のタイプ			
		粒状	角塊状 亜角塊状	円柱状 角柱状	板状
発達程度	弱	土層内でかろうじて集合体を識別できる			
	中	土層観察ではあまりはっきりしないが、土塊を取り出すとかなり明瞭な構造単位が認められる。			
	強	土層観察でも明瞭な集合体が認められ、とり出した土塊は、ほぼ完全に構造単位に分かれる			
大きさ（最小径/mm）	細	<1	<5	<10	<1
	小	1-2	5-10	10-20	1-2
	中	2-5	10-20	20-50	2-5
	大	5-10	20-50	50-100	5-10
	極大	>10	>50	>100	>10

土が砂質であり、構成粒子がバラバラでまったく集合体化していないものや、粘土質の土で、土全体が緻密で、土粒子の集合体が肉眼では認められない場合には無構造と記載する。

### 植物根の分布

植物根は、太さと断面の単位面積当たりのおおよその本数を記載する。分布量については、小さな根と大きな根に分けて記載する。記載は次の表の基準に従う。

項目	基準	区分
根の太さ	直径<0.5 mm	細
	直径 0.5-2 mm	小
	直径 2-5 mm	中
	直径> 5 mm	大
直径 2 mm 以下の根の分布量	肉眼では見当たらない	なし
	100 cm <sup>2</sup> あたり 1-20 本	まれ
	100 cm <sup>2</sup> あたり 20-50 本	あり
	100 cm <sup>2</sup> あたり 50-200 本	含む
	100 cm <sup>2</sup> あたり 200 本以上	富む
直径 2 mm 以上の根の分布量	みとめられない	なし
	100 cm <sup>2</sup> あたり 1-2 本	まれ
	100 cm <sup>2</sup> あたり 2-5 本	あり
	100 cm <sup>2</sup> あたり 5-20 本	含む
	100 cm <sup>2</sup> あたり 20 本以上	富む

このほか、ネズミ、モグラ、ミズなどの穴があれば、その大きさや頻度についても記載する。

### 10.2.3. 層位名の命名

上述したような一連の肉眼観察に基づいて、層位名をつける。層位名は実験室での分析結果に基づいて修正されることもある。層位は、O, A, B, C, R に区分する。各層位の特徴は以下のとおりである。

- O 層 落葉・落枝がほぼ未分解のまま、あるいは原型は留めていないが、落葉や落枝であることが判別できる程度の状態で堆積している層。
- A 層 原型を留めないほどに変質した有機物が集積し、下層と低して明らかに暗色を呈する層。いわゆる表土。
- B 層 有機物含量は少なく、土色は褐色、黄褐色、赤褐色などである。A 層から溶脱してきた有機物や、酸化鉄、水酸化鉄などが沈積していることが多い。
- C 層 B 層の特徴が薄く、どちらかという腐朽した岩石や、堆積物そのものに近い。石礫に富むことが多い。
- R 層 基岩の層。土層が深いと調査対象である 1.5-2 m 以内には出現しない。

各層位は、それがさらに何層かに区分できるときには層位記号に数字をつけて区分する。たとえば B1, B2 など。このように区分された層位は、その層位の特徴によって添え字をつけて区分する。主要なものとしては次のようなものがある。

- b 埋没した層。かつては表層であった層が、たとえば崩落や火山灰の堆積などによって下層土となったと考えら

れる層.

g 還元状態にあった（ある）と考えられる層.

p 人為的に耕起された形跡のある層.

s 酸化鉄鉱物や水酸化アルミニウム鉱物などが集積している層.

t 上層から粘土粒子が移行集積した層. 比較的大きな集合体表面に, 粘土粒子が付着して配向し, 光沢を示すことから判断できる.

ir 酸化鉄, 水酸化鉄の斑紋が認められる層.

mn 二酸化マンガンの斑紋や結核が認められる層.

#### 10.2.4. 土壌試料の採取

以上のような断面調査が終了したら, 断面の上部から下部に向かって断面をきれいにする. その目的は, 調査時に上層から落下した土粒子や土塊が下層に付着したものを除去することである. その後, 下層から上層に向かって, 一定量の土壌試料を採取する. 採取するときには, 区分した層位の上から下まで均一に採取するように注意する. 採取は移植ごてやスコップを用いて行い, ポリエチレン袋に入れる. また, 採取地点, 層位名などを油性インキで記入する.

### 10.3. 分析試料の前処理

#### 10.3.1. 風乾と篩分け

実験室に持ち帰った土壌試料は, 試料の量によって適当なバットに広げて乾燥する. この乾燥は室内で, 直射日光に当てないようにして行う. この操作は風乾 (air-dry) とよばれる.

風乾した土壌試料は, セラミック製の乳鉢に移し, 木製の乳棒で突いて, 集合体を壊し, 2 mm の標準篩で篩別する. 篩上に残った試料にまだ集合体が認められる場合には, 再度乳鉢に戻して乳棒で破壊する. この操作を, 篩上には鉱物粒子や岩片だけが残るようになるまで繰り返す. 2 mm 以上および以下の画分の質量を測定しておく. 篩は, 通常はステンレス製の篩を用いるが, 金属含量の精密分析などを行うときには樹脂製の篩を用いる. 汚染サイトで採取した土壌試料には有害物質が含まれることもある. また発がん性のある石綿鉱物を含むこともありうるので, 篩分け作業は, 粉じんを吸引しないようにマスクをし, 換気の良い場所で行わなければならない.

篩は, ステンレス製のものが多いが, 重金属で汚染された土の重金属含量の測定のための試料調整の場合には, ポリエチレン, ポリプロピレン, テフロンなどの樹脂製の篩を用いなければならない. 特に水銀は, 様々な金属と合金を作るため, 金属製の篩を用いてはならない. 逆に, 石油や PCB などの, 水に対する溶解度の低い有機化合物を分析する場合には, 樹脂製の篩を用いてはならない.

土の化学的性質の分析には主として 2 mm 以下の画分を用いる. この画分は風乾細土とよばれる. 調整した風乾細土はポリエチレン袋やビンに入れて保存する. 土試料の保存容器の材質の選択についても, 篩の場合と同じことが当てはまる. 重金属類を分析対象とする場合には, プラスチック容器を, 疎水性の有機物を分析対象とする場合にはガラス容器に保存しなければならない.



#### 乳鉢と乳棒を用いた粉碎

試料の前処理法として、乳鉢中で、木製の乳棒を用いて粉碎するというのはいかにも原始的であるが、これに勝る方法はない。この操作の目的は、土を強制的、無差別に粉碎することではない。岩片や大きな鉱物粒子は粉碎せず、微粒子の集合体を解きほぐして 2 mm 以下にすることである。セラミック性の乳鉢と同じくセラミック製の乳棒を用いて、ゴリゴリと粉碎すると、一次鉱物粒子まで粉碎されてしまう。このことにより、鉱物骨格に含まれていたカルシウムイオンが可溶化し、もともとは酸性だった土がアルカリ性を呈するようになることさえある。

木製の乳棒を用いる場合でも、すりこぎでこするようにはせず、力を加減しながら集合体を突き崩すようにしなければならない。

## 10.4. 水分含量

土の各主成分の含有量は、単位質量の乾土あたりで表示するのが標準である。一方、分析試料は風乾状態で保存し、それから分取するので、分析結果を乾土基準で表示するためには、風乾試料の含水比を知る必要がある。含水比の測定は、試料の一定量を 100~110 °C の電気乾燥機中で乾燥し、乾燥前後の質量から計算する。正確さを期すためには、一定時間ごとに質量測定し、一定質量に達するまで測定を繰り返すのが基本であるが、通常は数時間以上乾燥すればよい。手順は次のとおりである。

- 1) ガラス製秤量びんの質量を求めておく。
- 2) 風乾細土数 g~10 g をガラス製秤量びんにとる。
- 3) 化学天秤で質量測定する。
- 4) びんのフタをあけて温度調節した乾燥器に入れる。
- 5) 所定の時間後に取出し、フタをしてデシケータ中で放冷し、質量測定する。

乾燥温度が 100~110 °C とされているのは、水の沸点よりもやや高い温度ということである。土粒子の間隙に保持された水や、鉱物表面に吸着された分子状の水がすべて除去され、鉱物や腐植物質などは一切変質していない状態を「乾燥状態」とし、このような状態を実現することが乾燥の目的である。これは概念としては明瞭であるが、この状態を実現するのは、実はそれほど簡単ではない。この点については合衆国土壌学会編集の *Methods of Soil Analysis-Physical and Mineralogical Methods-* (1965) において詳細に論じられている。ここでは、一例として、カオリナイト、ギブサイト、アロフェンという鉱物を一定温度で平衡状態になるまで加熱し、少し温度を上げてまた平衡になるまで加熱するという操作を繰り返すことによって求めた質量と温度の関係を示す(図 10.3)

カオリナイトとギブサイトでは 105 °C までにわずかに減量し、それ以後 200 °C まではほとんど質量が変化していない。しかしアロフェンの場合には、加熱温度が上がると減量し、少なくとも 300 °C 以下では一定質量にはならない。この理由は、アロフェンは 100~110 °C では脱着されないような、強く吸着した水を含む、加熱によって表面 OH 基が縮合する ( $-OH + -OH \rightarrow -O-O- + H_2O$ ) などの理由が考えられる。ギブサイトが 200 °C を超えたところで急に減量するのはギブサイト ( $Al(OH)_3$ ) が酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) に転換し水が離脱するからである。

この事例からも、水分含量というなまわめて単純な量も、その概念通りに測定することは意外と難しいことがわかるであろう。水分含量とは、概念的には、「単位量の土に含まれる分子状の水の量」と定義される。しかし、操作的には「単位量の土の、100~110 °C における質量減」というのが水分含量の定義といってよい。操作的定義と概念的定義を本質的に一致させることが測定法研究の目的であるが、現在のところそれは実現できていない。概念的定義と、その測定法を注意深く学習し、それらがどのような関係にあるのかを理解することが、土という対象をよりよく理解す

るためには大切である。

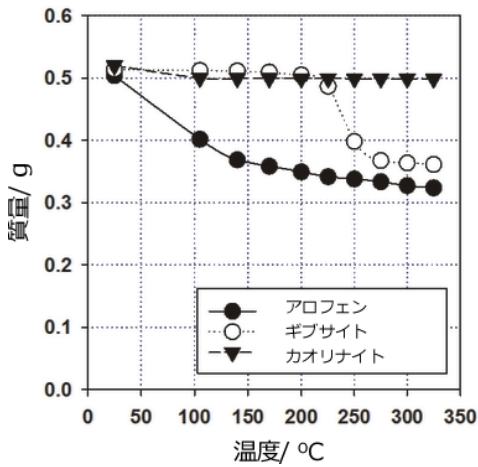


図 10.3 アロフェン、カオリナイト、ギブサイトの加熱減量曲線。

### 10.5. 乾燥密度

土壌断面調査時に、調査断面に、一定内容積の金属円筒（大起理化工業 DIK-1801 等）を打ち込み、構造を乱さない土壌試料を採取する。資料容器の質量はあらかじめ測定しておく。採取試料を実験室に持ち帰り、質量を測定した後、電気乾燥機（100~110 °C）で乾燥し、再度質量を測定する。内容積 100 mL の容器を用いた場合、乾燥密度は次式で計算される。乾燥後の質量減から、採取土の含水比も計算できる。

$$\text{乾燥密度} / \text{g cm}^{-3} = \frac{\text{乾燥後質量} / \text{g} - \text{容器質量} / \text{g}}{100} \quad (10.1)$$



図 10.4 一定体積の土壌試料採取用ステンレス円筒。100 mL 容。

### 10.6. 粒径組成

土粒子がそれぞれ単独で存在するなら、土粒子の粒径組成によってそれらの充填状態や、孔隙の大きさの分布などもほぼ決まり、それによって通気性や透水性もほぼ決まってしまうはずである。しかし、微細な土粒子は高次の集合体を形成していることが多く、超微粒子のみから構成されている土でも様々な孔隙が形成される。このため、粒径組成が土の性質に及ぼす影響はどちらかというと間接的である。しかし、粒径組成は、土の風化の程度や、浸食に対する

感受性など様々な性質に関する重要な情報を与える。また、大規模な土壌侵食がない限り、短時間では変化しない性質であるので、土の基本的な性質の1つとして重視されている。粒径組成による土のクラス分けは土壌学では「土性」とよばれ、英語では「texture」とよばれる。

### 10.6.1. 粒度分析

土壌学における粒径組成の測定は、次のような手順で行われる。

- 1) 一定量の風乾細土をトルビーカーに取り、6%程度の過酸化水素水を加えて加熱する。この操作は、土粒子を接着している有機物を分解し、集合体を単位粒子に還元するために行う。
- 2) 有機物分解後の試料に水を加えて 300-400 mL とし、水酸化ナトリウムを滴下して懸濁液の pH を 9 程度に調節する。（火山灰由来土に対しては塩酸を加えて pH を 4 程度に調節する）
- 3) 懸濁液を密栓できるビンに移して振とうするか、トルビーカーのまま音波処理して集合体を壊し、分散させる。
- 4) 懸濁液を 1 L 容の沈底ビンに移し、水で標線まで希釈する。



図 10.5 粒径分析用沈底びん。大起理化工業 DIK-2201.

- 5) 栓をして、上下反転してよく振とうし、静置する。
- 6) 直径 20  $\mu\text{m}$  の粒子が 10 cm 沈降する時間が経過した後、粒径分析用のピペットを用いて、深さ 10 cm のところから懸濁液 10 mL を採取し、あらかじめ質量測定しておいた秤量びんに移す。秤量びんは、ホットプレート上で水を蒸発させたのち、100~110  $^{\circ}\text{C}$  の乾燥機で乾燥する。乾燥後に秤量する。
- 7) さらに静置し、直径 2  $\mu\text{m}$  の粒子が 10 cm 沈降する時間が経過した後、粒径分析用のピペットを用いて、深さ 10 cm のところから懸濁液 10 mL を採取し、あらかじめ質量測定しておいた秤量びんに移す。秤量びんは、ホットプレート上で水を蒸発させたのち、100~110  $^{\circ}\text{C}$  の乾燥機で乾燥する。乾燥後に秤量する。
- 8) サイホンを用いて、残った懸濁液の大部分を除去する。除去した懸濁液は捨てる。
- 9) 残った試料を残さず 500 mL のトルビーカーに移し、水を加えて水深 10 cm 以上にする。
- 10) ガラス棒でよく攪拌した後、直径 20  $\mu\text{m}$  の粒子が 10 cm 沈降する時間だけ静置し、10 cm 以浅の部分をサイホンを用いて除去する。この操作を、静置後の上澄みが清澄になるまで数回繰り返す。この操作で 20  $\mu\text{m}$  以下の粒子がすべて除去される。
- 11) 沈底びんの底の試料の全量を 0.2 mm の標準ふるいを通す。篩を通過した部分は蒸発皿に集める。篩に残った部分に水を吹きかけてよく洗浄する。
- 12) 篩に残った部分（直径 2-0.2 mm）は別の蒸発皿に移し、上澄みを除去して乾燥した後秤量する。
- 13) 篩を通過した部分（0.2-0.02 mm）は、上澄みを除去した後乾燥し、秤量する

手順 6)で測定した画分の質量を 100 倍すると直径 20  $\mu\text{m}$  (= 0.02 mm) 以下の粒子 (粘土+シルト) 含量が求められる。また手順 7)で測定した画分の質量を 99 倍すると 2  $\mu\text{m}$  (= 0.002 mm) 以下の粒子 (粘土) 含量が求められる。前者から後者を差し引くとシルト含量が求められる。手順 12)から粗砂画分の含量が、手順 13)から細砂画分の含量が求められる。

粒子の沈降速度は、土粒子が密度  $2.6 \text{ g cm}^{-3}$  の球形であると仮定して、ストークスの法則を適用して計算される。ストークスの法則とは、球状粒子の水中での沈降速度が、粒子半径の 2 乗に比例し、水の粘性係数に反比例するという法則である。水の粘性係数が水温に依存するので沈降速度は水温に依存する。計算された沈降時間を表 10.1 に示す。

分離された画分の質量を合計したものは出発試料の質量 10 g より少ない。これは、水溶性成分および過酸化水素によって分解除去された有機物に対応する。土性の判定は砂 (粗砂+細砂)、シルトおよび粘土の百分率から判定する。このときの百分率は、粗砂+細砂+シルト+粘土を 100 として計算する。

日本の土壌学会では国際土壌学会による土性区分が採用されており、区分名は下の図に示すとおりである。土性区分を示すときには、各軸に砂、シルト、粘土含量をとった正三角形のダイヤグラムが用いられることが多いが、ここでは、砂と粘土含量を 2 軸にとった直交座標で示す。この方が見やすいはずである。

**表 10.1 粘土およびシルト粒子が 10 cm 沈降するために係る時間の一覧表。**

水温 /°C	直径 2 $\mu\text{m}$ の粘土 粒子		直径 20 $\mu\text{m}$ のシルト 粒子	
	時間	分	分	秒
	10	10	24	6
11	10	7	6	4
12	9	50	5	54
13	9	34	5	44
14	9	18	5	35
15	9	4	5	26
16	8	49	5	17
17	8	36	5	9
18	8	23	5	1
19	8	10	4	54
20	7	58	4	47
21	7	47	4	40
22	7	36	4	33
23	7	25	4	26
24	7	15	4	20
25	7	5	4	14
26	6	55	4	9
27	6	46	4	3
28	6	37	3	58
29	6	28	3	53
30	6	20	3	48
31	6	12	3	43
32	6	4	3	38
33	5	57	3	34
34	5	49	3	29
35	5	42	3	25
36	5	35	3	21
37	5	29	3	17
38	5	22	3	13
39	5	17	3	9
40	5	10	3	6

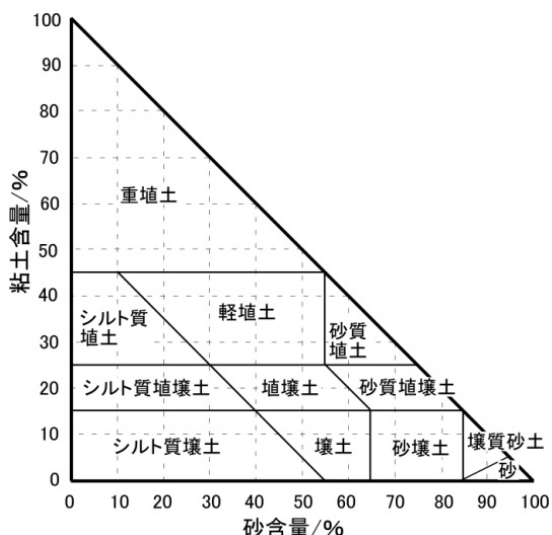


図 10.6 国際土壌学会による土性区分.

土粒子の粒度の区分や区分名は研究分野によって異なる。この節で述べたのは土壌学分野で採用されている区分である。地盤工学分野では、別の区分が採用されている。また粒度分布の分析法としても別の方法が採用されている

### 10.6.2. 野外における土性の判定

実験室で粒径組成を決定した土を用い、それを指先でこねまわしたときの砂の粒状感や粘度の粘着性などの感覚を覚えることにより、野外で土性の判定ができるようになる。熟練した土壌調査員は、ほぼ間違うことなく土性を判定できる。野外で判定した土性を野外土性 (Field texture) とよぶ。

## 10.7. 透水性及び保水性

### 10.7.1. 保水性

保水性とは文字通り、土が水を保持する能力のことである。3章で述べたように、土は大小さまざまな間隙を含む多孔質体である。その間隙には水が保持される。十分な降水の直後には間隙は全て水で満たされた状態である。しかし降水が止むと、大きな孔隙の水は重力によって排水される。逆に、非常に微細な孔隙の水は、植物根が吸水できないほどに強く保持されている (9章参照)。したがって、土の保水性を総合的に把握するには、土が最大限どれだけの水を保持できるかというだけでなく、どの程度の力でどのくらいの量の水が保持されているかを把握することが必要である。言い換えれば、土の保水性の評価とは、土の水分特製曲線を把握することとほぼ同義である。

土から植物根への水移動は、植物根内部の水の水ポテンシャルと土中水の水ポテンシャルの差による。土中水の水ポテンシャルには圧力、溶質など様々な要因が関与しているが、土の保水性の評価にあたっては特に、間隙構造による保持能に注目し、水のマトリックポテンシャルと保持量との関係を測定する。

土の保水性 (水分特製曲線) はいくつかの方法を組み合わせる測定されるが、その中でも、加圧板法という方法がよく用いられる。図 10.7 はそのための加圧版装置の模式図である。この装置の中の多孔質板は加圧板ともよばれ、非常に緻密なセラミック板である。

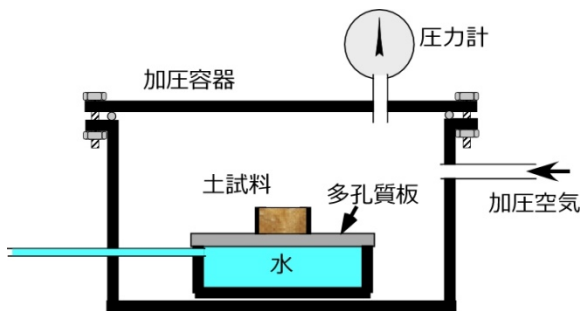


図 10.7 加圧板装置の模式図.

測定手順はおおよそ次のとおりである。

- 1) 多孔質板の上に水をくわえて飽和させる。
- 2) 多孔質板に試料（一定容積のステンレス円筒等に採取した不攪乱試料，あるいは風乾細土を充てん）を乗せ，試料の上から水を加えて飽和させ，10 時間程度放置する。
- 3) 装置を密閉し，所定の圧力をかける。
- 4) 排水が止まるまで（その圧力での平衡状態になるまで）そのままの圧力に保つ。
- 5) 減圧したのち資料容器を取り出し質量測定し，体積含水率あるいは含水比を計算する。
- 6) 圧力を上げながら，3)～5)の操作を繰り返す。

この装置を用い，たとえば 1 kPa 加圧（大気圧を基準として）して平衡させた時，多孔質板中の水の水ポテンシャルは 0 である。なぜなら，多孔質板の下の水は大気に開放されており，水ポテンシャルの基準としている大気圧下の自由水であり，多孔質板中の水はこれと接触して平衡状態になっているからである。つまり，圧ポテンシャル+マトリックポテンシャル=0，という状態なのである。多孔質板中の水の水ポテンシャルは 1 kPa である。したがってマトリックポテンシャルは -1 kPa ということになる。全く同じことが土試料にもあてはまる。こうして，平衡させた時の圧力 = -土試料中にその加圧化で保持されている水のマトリックポテンシャルということになる。

加圧板装置ではおおよそ -1 kPa から -1.5 MPa の範囲のマトリックポテンシャルが測定できる。

### 10.7.2. 透水性

土を通しての水のフラックスは，土中水の水ポテンシャルの勾配に比例する。ただ，土の間隙が水で飽和されている場合（飽和土）と飽和されていない場合（不飽和土）とでは，水ポテンシャルの構成要素が異なる。飽和度ではマトリックポテンシャルは寄与せず，もっぱら静水圧ポテンシャルが作用する。これに対して不飽和土での水移動の駆動力となるのは主としてマトリックポテンシャルの勾配である。このため，飽和土の透水係数（飽和透水係数）と不飽和土の透水係数（不飽和透水係数）の測定法は異なる。

#### 飽和透水係数

図 10.8 に示したような装置を用いる。左側の装置は土試料に常に一定の水頭差を与え，一定時間に通過した水の量と土試料体の長さから，

$$\frac{q}{A} = K_s \frac{H}{L} \quad (10.2)$$

という式を利用して計算される。ここで  $q$  は一定時間当たりの流出水量、 $H$  は水頭差、 $L$  は土カラムの長さ、 $A$  は土カラムの断面積である。この方法は定水頭法とよばれ、透水係数の大きい土に対して用いられることが多い。

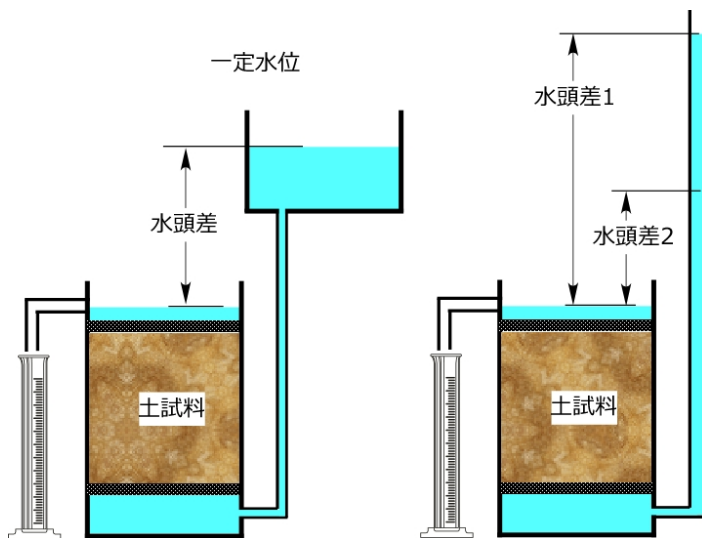


図 10.8 透水係数測定装置模式図。

一方、右側の装置による測定は変水頭法とよばれる。土試料を装着したカラムにスタンドパイプをとりつけて水を満たして水位を読み取る、一定時間通水し、再度水位を読み取る。通水開始時の水頭差と停止時の水頭差から透水係数を計算する。計算は次のような考え方に基づいている。まず、基本式は(10.2)式であるがこれを次のように書き換える

$$\frac{Q}{At} = K_s \frac{H}{L} \quad (10.3)$$

ここで  $Q$  は実験時間  $t$  の間に流出した水の量である。 $H$  は水頭差である。スタンドパイプの断面積を  $a$  とすれば、経過時間・ $t$  の間のパイプ内の水の減少量  $-a\Delta H = \Delta Q$  であるので、

$$\frac{-a\Delta H}{A\Delta t} = K_s \frac{H}{L} \quad (10.4)$$

である。これを変数分離して整理し、積分すると

$$-\int_{H_1}^{H_2} \frac{dH}{H} = \frac{AK_s}{aL} \int_{t_1}^{t_2} dt \quad (10.5)$$

となり、これを解くことにより飽和透水係数は

$$K_s = \frac{aL}{A(t_2 - t_1)} \ln\left(\frac{H_1}{H_2}\right) \quad (10.6)$$

で与えられる。

### 不飽和透水係数

不飽和透水係数の測定はもっと面倒である。なぜなら、不飽和透水係数は一定値ではなく、土の水分含量によっ

て何桁にもわたって変化するからである。基本的な測定法は、土試料を両端から多孔質板で挟み、それぞれの多孔質板のマトリックポテンシャルを異なる一定値に保つ。この条件で低マトリックポテンシャル側から流出した水の量と時間から不飽和透水係数を決定する。いうまでもなく、測定試料の水分含量も測定する必要がある。

土試料の境界でのマトリックポテンシャルの制御は大変である。その代わりに、土カラムの上端から水を蒸発させ、一定時間内の蒸発量と、カラム内の異なる深さに設置した圧力センサーによって読み取られるマトリックポテンシャル差から計算する方法も工夫されている（宮崎・西村，2011）。この場合、蒸発量は、測定装置一式を上皿天秤にのせ、質量減から測定する。

## 10.8. 液性限界および塑性限界

土（ある程度粘土，シルト含量の高い細粒の土）は、適当な水分含量範囲では塑性（可塑性ともいう。自由に整形できる性質）を示し、水分含量が高くなるとドロドロの液体状態になる。液性限界とは土の水分含量を増やしていくとき、塑性状態から液状に移行するときの含水比である。また、塑性限界とは土が塑性状態から半固体状態になるときの含水比である。純物質の融解などの相転移現象とは異なり、これらの変化は徐々に起こるものであるので、その判定法や測定法に関しては何らかの約束が必要である。現在、液性限界や測定法は世界的に統一されている（地盤工学会，2008）。

塑性限界は図 10.9 に示すような装置を用いて測定する。この装置は、レバーを回すと黄銅性の皿が一定高さに持ち上げられ、落下するように作られている。操作は次のとおりである。

- 1) この皿に、厚さ 1 cm になるように試料土を入れ、へらを用いて真ん中に幅 2 mm の溝を切っておく。
- 2) 1 秒間に 2 回落下するような速度で、試料土の溝が約 1.5 cm 合流（溝の両側の土が流れてきて溝がつぶれること）するまで回転し、回転数を記録する。
- 3) 含水比を変えた試料を用いてこの測定を繰り返し、含水比と落下回数との関係をプロットし、落下回数が 25 回に相当する含水比を読み取り、これを液性限界とする。



図 10.9 液性限界の測定装置。（森下智貴氏提供）

塑性限界は、土試料をガラス板上で転がしながらひも状に成形するという操作で測定される。操作法は次のとおりである。

- 1) 練った土試料を手のひらとすりガラス板の間で転がしながらひも状にし、ひもの直径が約 3 mm になるように整形す



る。(図 10.10 参照)

- 2) 直径 3 mm まで整形できたら、土試料を再び塊状に丸め、1)の操作を行う。この過程で土の含水比は徐々に低下する。
- 3) 直径 3 mm のひもを整形しようとしても、切れ切れになって整形できなくなったとき、切れ端になった土を集めて含水比を測定する。



図 10.10 塑性限界測定法。(森下智貴氏提供)

液性限界と塑性限界の差は塑性指数とよばれる。

## 10.9. 土壌 pH

### 10.9.1. 土壌 pH の測定法

土壌の pH は、土の中で進行する生物学的、化学的過程に非常に大きな影響を持つ。これらの過程は土の間隙水中で進行するので、我々は土の間隙水の pH を知りたい。しかし、土の微小間隙に保持されている水の pH を直接測定することはできない。また、間隙水を分離して測定しようとする、土壌空気とは組成の異なる大気と接することになることなどからその pH は変化することがある。そのため、土の間隙水の pH の近似値として、風乾細土の水懸濁液の pH が測定される。この pH は土壌 pH (H<sub>2</sub>O) とよばれる。土壌 pH とはどのような量であるかを概念的に定義するのは難しい。むしろ土壌 pH とはその測定操作によって「操作的に」定義される量とみなすべきである。

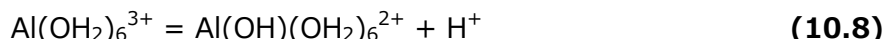
日本においては、土壌 pH(H<sub>2</sub>O)は次のような操作で測定される。

- 1) 乾土 10 g 相当の風乾細土を適当な容器にとり 25 mL の純水を加える。  
日本によく参照されている土壌環境分析法（土壌環境分析法編集委員会では未風乾土を用いることが推奨されている）
- 2) かき混ぜ、振とうなどによりよく混合し、1 時間以上放置する。
- 3) 測定前によくかき混ぜて懸濁状態とし、ガラス電極を懸濁液に挿入して pH 値を小数点以下 1 桁まで読み取る。

同じ操作で、水の代わりに 1 mol/L KCl 水溶液を添加して測定することもある。この土壌 pH は土壌 pH(KCl)とよばれる。交換性 Al イオンを保持している土では、



という陽イオン交換反応によって交換性アルミニウムイオンが抽出される。アルミニウムイオンは 6 水和イオンとして存在しており（通常は水和水は示さず  $\text{Al}^{3+}$  と書くのが習慣である），次の反応によって



水素イオンを放出する傾向がある。この反応の平衡定数は約  $10^{-5}$  である。このため  $\text{pH}(\text{KCl})$  は  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  よりも低いことが多い。

土壌 pH の測定時の土：水比（質量/g：体積/mL）は、様々であり国際的には統一されていない。日本では上述のように 1：2.5 であるが（土壌環境測定法編集委員会，2007），合衆国では 1：1 が（Sparks et al., 1996），地盤工学会基準では 1：5 が，ISO 規格（ISO, 2005）では体積比約 1：5 が採用されている。土自体が pH 緩衝作用を持つため，土：水比の土壌 pH への影響はそれほど大きくないが，水の割合が大きくなるとともに pH がやや高くなる傾向がある。

### 10.9.2. 土壌 pH の測定値の解釈

土壌 pH は，通常，採取した土をいったん風乾し（場合によっては未風乾），それに所定量の純水を添加して平衡させたのちの懸濁液の pH である。風乾過程で成分の損失などが起こらなければ，希釈された土壌溶液に相当する。土壌溶液の pH は土の固体物質と陽イオン交換や酸化物鉱物の表面 OH 基や腐植物質のカルボキシ基の解離などに支配されているので，希釈の影響は（単なる水溶液と比較すると）相対的に小さい。このため，実験室で大気と平衡した土壌懸濁液の pH（つまり土壌  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ ）は，土壌から分離して大気と平衡させた土壌溶液の pH と近似すると期待される。しかし，実際には必ずしもそうではない。図 10.11 は，北海道のいくつかの土壌から分離された土壌溶液の pH と土壌 pH を対比したものである。土壌  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  と土壌溶液 pH の間には高い相関があるが，ぴったり一致しているわけではない。±1 pH 単位程度の乖離があることもある。

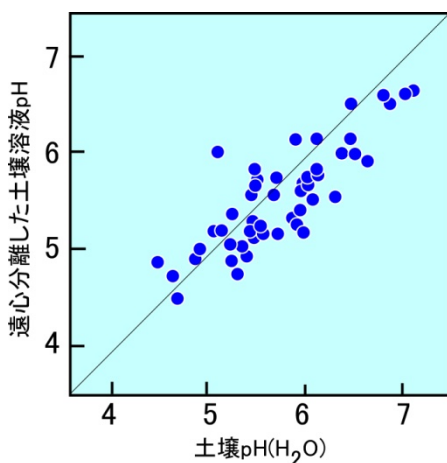


図 10.11 土壌  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  と遠心分離法によって分離した土壌溶液の pH. （日本土壌肥料学会，1981）

野外の土壌中に存在する土壌溶液の pH と土壌 pH の間にはさらに大きな差がある場合もある。それは，野外の乱さない土壌中の土壌空気の二酸化炭素分圧は大気よりもはるかに高く，土壌溶液は高二酸化炭素濃度の土壌空気と接し，二酸化炭素分圧に応じて炭酸が溶存しているからである。土壌溶液を分離して大気下に放置したり，土壌を大気中で風乾したのち純水を添加した場合には二酸化炭素分圧が約 35 Pa（約  $3.5 \times 10^{-4}$  atm）の大気と平衡することになる。この効果は，土壌 pH が 4.5 の酸性土壌では小さいが，中性ないしアルカリ性土壌では大きい。

遊離の炭酸カルシウムを含む土壌の場合、大気下で測定した土壌 pH(H<sub>2</sub>O)は約 8 であるが、二酸化炭素分圧が大気の 100 倍の 3.5 kPa (約  $3.5 \times 10^{-2}$  atm) の土壌空気と平衡した場合には約 7 となる。石灰質土壌の土壌 pH は、それと平衡する空気の二酸化炭素分圧だけでなく、土壌溶液のカルシウムイオン濃度にも影響され、次のような関係が成立する (Than et al., 2009) .

$$\text{pH} = 4.89 - \frac{1}{2}(\log P_{\text{CO}_2} + \log(\text{Ca}^{2+})) \quad (10.9)$$

ここで  $P_{\text{CO}_2}$  は二酸化炭素分圧 (atm) ,  $(\text{Ca}^{2+})$  はカルシウムイオンの活量である。石灰質土壌で、炭酸カルシウムとの平衡が成立している場合には、上の式によって実験室で測定した土壌 pH(H<sub>2</sub>O)から、野外の土壌環境下での土壌溶液の pH を推定することができる。

## 10.10. 電気伝導率 (EC)

土の間隙水 (土壌溶液) には様々な溶質が溶存している。多くの土における代表的な溶質は  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  などのイオンである。これらのイオンの濃度を知るには、土壌溶液を分離して化学分析する必要がある。しかし、土壌溶液の塩類濃度が、植物の生育阻害を引き起こすほど高いかどうかを知りたいような場合には、個別のイオン濃度ではなく、溶存イオンの合計濃度を知るだけでも十分である。このような場合には個別イオンの濃度の測定ではなく、その合計濃度の尺度として電気伝導率を測定する。電気伝導率は Electric Conductivity の頭文字をとって EC と略記されることが多い。

土壌 pH の場合と同様、我々が知りたいのは土壌溶液のイオン濃度である。したがって、土壌溶液を分離してその電気伝導率を測定することが好ましい。しかし、土壌溶液の分離には大きな労力と時間を必要とする。このため、調製した風乾土に純水を添加して平衡させたのち、その電気伝導率を測定する。日本においては土 : 水比 1 : 5 の懸濁液 (1 : 5 水浸出液) の電気伝導率が測定されている。測定操作は次のとおりである。

- 1) 乾土 10 g 相当の風乾細土を密栓のできるプラスチック容器にとり、試料に含まれる水の量を考慮して土 : 水比が 1 : 5 になるように純水を添加する。(日本でよく参照されている土壌環境分析法 (土壌環境分析法編集委員会 (1997)) では未風乾土を用いることが推奨されている)
- 2) 1 時間振とう後、電気伝導率計の電極を懸濁液に挿入し、表示値を読み取る。
- 3) または懸濁液を乾燥ろ紙 (No. 6) でろ過し、ろ液に電気伝導率計の電極を挿入し、指示値を読み取る。
- 4) 結果は  $\text{dS m}^{-1}$  単位で報告する。

このようにして測定された電気伝導率が  $1.49 \text{ dS m}^{-1}$  を超えるような土では作物が生育障害に陥ることが知られている。ただし、黒ボク土ではこの基準値は  $2.50 \text{ dS m}^{-1}$  とされている。塩類水溶液の場合、その電気伝導率と溶存イオンの合計濃度の間には

$$\log(\text{イオン濃度}) = 0.955 + 1.039 \log(\text{電気伝導率}) \quad (10.10)$$

という近似的な関係がある。ここでイオン濃度の単位は  $\text{mmol}_c \text{ L}^{-1}$ 、電気伝導率の単位は  $\text{dS m}^{-1}$  (=  $\text{mS/cm}$ ) である。

もし 1 : 5 水浸出液の作成過程で生ずる現象が土壌溶液の希釈のみであるなら、土壌溶液の電気伝導率は

$$\text{土壌溶液の電気伝導率} = 1 : 5 \text{水浸出液の電気伝導率} \times \frac{500}{\text{自然含水比}} \quad (10.11)$$

によって推定することができる。ここで自然含水比というのは採取した土の野外での含水比である。式(10.11)によってイオン濃度を計算するなら、同じ考え方で土壌溶液のイオン濃度を推定することができる。しかしもし、採取した土の中に比較的溶解度の低い塩（たとえば石こう）が含まれているような場合にはこのような推定は正しい結果を与えない。ある湿潤土を採取し、上の手順によって 1 : 5 水浸出液の電気伝導率を測定したとする。この土が 10 g/kg 程度の石こうを含むとすると、湿潤土の土壌溶液は石こうで飽和されている。この土に 1 : 5 になるように水を添加して平衡させても、石こうは全部溶解しないので相変わらず石こうに関して飽和状態である。このときの電気伝率にもとづき式および式をもちいて土壌溶液のイオン濃度を計算すると、非常に大きな値になる。しかしこの場合、実際には 1 : 5 水浸出液のイオン濃度と土壌溶液のイオン濃度は大して違わない。

## 10.11. 有機体炭素および窒素

### 10.11.1. 有機体炭素

土には様々な有機物が含まれている。それらを化合物の種類ごとに定量することは現在の技術では不可能である。そこで、有機物として含まれている炭素の全量を測定し、それを有機体炭素含量とよぶ。有機体炭素含量の測定法は次のような手順で行われる。

- 1) 試料に酸を加えて炭酸カルシウムなどの炭酸塩を分解し、無機態炭素を二酸化炭素として除去する。
- 2) 試料を酸素の存在下で加熱して有機物を燃焼させる。
- 3) 発生した二酸化炭素を定量する。

最近では、この一連の操作を自動化した有機体炭素定量装置が利用されることが多い。CN コーダーとよばれる分析装置が有名である。この装置あるいは類似装置では、土試料を純酸素下で 850 °C に加熱して完全燃焼させる。土の有機物画分には、分解されにくいものが残留しており、さらに金属イオンと錯形成して安定化しているために、単純な有機化合物よりも燃焼しにくい。単純な炭化水素を燃焼法によって分析する場合よりも高温が必要である。

分析装置を用いない方法としては、試料中の有機物を二クロム酸カリウムを用いて酸化し、酸化のために消費された二クロム酸カリウムの量から間接的に有機体炭素含量を求める方法がある。二クロム酸カリウムの量は、2 価鉄塩の水溶液を用いた酸化還元滴定で求める。この方法はチューリン法とよばれる。この方法では、土に含まれる有機物を完全に酸化することができない場合がある。また、計算において、土の有機物に含まれる炭素の平均酸化数が 0 と仮定されているが、実際には 0 以上であることが多いことから、酸化によって発生する二酸化炭素を直接定量する方法よりも若干低い炭素含量が得られる。古い文献で報告されている炭素含量の値は、この方法によって求められたものも少なくないので、注意を要する。

この他、近赤外分光分析装置によって非破壊で迅速に全有機体炭素を定量する方法も開発されている。非破壊、迅速という長所はあるが、検量線作成のために多くの種類の土試料を必要とし、精度は CN コーダーやチューリン法と比較してかなり低い。

測定された有機体炭素量を 1.73 倍すると、おおよその有機物含量を求めることができる。

### 10.11.2. 全窒素

土に含まれる有機物は、植物に対する窒素養分 ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) の給源として重要である。有機物が土壤微生物によって利用されるとき、土壤有機物の分解や、窒素の無機化が起こるが、それらの反応の一部は菌体外で進行し、生成した無機態窒素の全部が微生物に吸収されるわけではないので、植物はおこぼれにあずかれるというわけである。農用地の土の分析においては、全窒素含量は有機体炭素含量よりも重要ともいえる。

現在、土の全窒素含量の測定には 2 つの方法が利用されている。ひとつは、炭素含量の測定も同時に行うことができるような自動化された測定装置、もう一つは古典的なケルダール分解法である。自動化装置における測定の流れは次のようなものである。

- 1) 試料を酸素存在下で加熱燃焼させ、窒素化合物を窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) 気体とする。
- 2) 窒素酸化物を酸化銅などによって分子状窒素に還元する。
- 3) 窒素を、熱伝導度検出器によって検出定量する (熱伝導度検出器のついたガスクロマトグラフと同じ原理)

全有機体炭素および全窒素の測定が同時に行える装置が市販されている。

もう一つの方法はケルダール分解である。有機物を濃硫酸とともに加熱すると有機化合物中の窒素はすべてアンモニウムイオンに変化する。この分解液をアルカリ性にし、水蒸気を通じてアンモニアとして気化させ (水蒸気蒸留)、硫酸などの吸収剤に吸収させたのち、酸塩基滴定や吸光光度法などによって定量する。硫酸の代わりに高濃度の過酸化水素水で分解する方法もある。

### 10.11.3. 可給態窒素

土壤中の窒素の無機化されやすさは、化合物の形態によって大きく異なる。たとえば、タンパク質態の窒素は速やかに無機化されるが、腐植物質に含まれる窒素は容易には無機化しない。そこで、比較的短時間で無機化する窒素量を測定し、それを可給態窒素と呼んでいる。特に、稲作においては土壤有機物からの窒素供給が重要であることから、水田条件での無機化窒素量が測定されることが多い。手順は次のようなものである。

- 1) 質量既知の培養びん (図 10.12 参照) に一定量の土試料を入れる。土の厚さは 6-7 cm 以上とする。
- 2) 純水を添加し、土を攪拌し、できるだけ空気を除く。
- 3) さらに純水を加えて、ビン全体を満たして密栓する。
- 4) 30 °C で 4 週間培養する。このとき、発生したガスは、栓のピンチコックを緩めてガス抜きする。
- 5) 培養終了後、栓を外して質量測定する。容器質量、土の質量は既知であるので、水の質量がもとめられる。
- 6) 内容を、4 mol  $\text{L}^{-1}$  KCl を用いて別の振とうびんに定量的に洗いこむ。このとき、土の乾燥質量 10 g に対して溶液量が 80-100 mL で、その KCl 濃度が 2 mol  $\text{L}^{-1}$  となるように、適宜水を添加する。
- 7) 30 分間振とうし、乾燥ろ紙を用いてろ過し、ろ液中の  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  濃度を適当な方法で定量する。

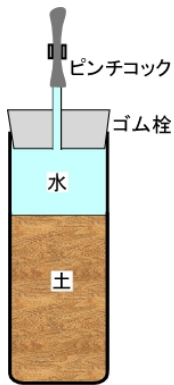


図 10.12 水田状態での可給態窒素量を測定するための培養びん。

上の操作で、抽出に KCl 溶液を用いるのは、無機化で生成した  $\text{NH}_4^+$  の大半は層状ケイ酸塩鉱物に吸着されているので、これを交換抽出するためである。また、元の試料中に相当量の無機態窒素が含まれることもある。そのため、培養せずに KCl 抽出を行って、無機態窒素量を測定し、培養後の無機態窒素量から差し引く必要がある。

畑状態で無機化する窒素量を推定するためには、試料の含水比を最大容水量の 60% として、同様に 30 °C で 4 週間培養し、生成した無機態窒素を定量する。培養時には水分の蒸発を抑えつつ、好気的な条件に保つため、培養容器の開口部をポリエチレンフィルムで覆い、とまどき減少した水分を補いながら培養する。無機化窒素の定量については水田状態での培養と同じである。

### 可給態養分

土に含まれる養分のうち、植物に利用可能な画分のことである。英語では Available nutrients とよばれる。可給態養分という量も、その概念的定義とその測定値の間の乖離の大きい量である。

概念的には、たとえば可給態リンといえば、土に含まれるリンのうち、植物が吸収可能な画分、ということになる。しかし、植物といってもいろいろあり、植物ごとにリンの吸収量や吸収戦略が異なるので、与えられた土に対して、可給態リン量が一義的に定まるわけではない。しかも、土に含まれるリンの形態は、土の pH や酸化還元状態などによって変化する。このため、特定の植物を考える場合でも、その植物の生育期間中の土の状態変化を指定しなければ、可給態リン量は定まらないことになる。しかし、それ以上に問題なのは、多くの可給態養分評価法として用いられている化学的抽出法が、植物の養分吸収機構を反映したものになっていないことである。

この様な理由で、測定された可給態養分量の絶対値そのものには大して意味がない。意味があるのは、測定された可給態養分量と、ある条件で栽培された植物によるその養分の吸収量との間の相関関係である。たとえば測定された可給態養分量と、植物による吸収量の間

$$\text{吸収量} = \text{定数} \times \text{可給態養分量測定値}$$

という関係があるものとする。測定法 A でも、測定法 B でも同じような統計的な相関関係があるが、方法 A による測定値は概して方法 B による測定値よりも 100 倍くらい大きいとする。つまり、方法 A の回帰式の係数は、方法 B の回帰式の係数の 1/100 ということになる。

この場合、方法 A も方法 B も同じように有用な方法である。どちらも、土の肥沃度評価や、施肥設計には同じように利用できるからである。実際、現在利用されている各種可給態養分測定法によって得られる量は方法ごとに異なる。よい方法とは、植物による吸収量との間の相関の高い方法なのである。得られた量の絶対値にはほとんど意味がないといっても過言ではない。

## 10.12. 交換性陽イオンおよび陽イオン交換容量 (CEC)

交換性陽イオン (Exchangeable Cation) とは、概念的には、土の鉱物や腐植物質に吸着されている陽イオンのうち、他の陽イオンと交換可能なもの、と定義される。また陽イオン交換容量 (Cation Exchange Capacity ; CEC) とは、交換性陽イオンの保持容量のことである。しかし、鉱物や腐植物質に対する陽イオンの吸着の強さは陽イオンの種類ごとに異なるので、吸着陽イオンが、ある陽イオンとは交換可能であるが、別の陽イオンとは交換しない、ということが起こりうる。つまり土から交換抽出される陽イオンの量は、交換反応の条件に依存する。同様のことは陽イオン交換容量についてもあてはまる。すでに学んだように、土の陽イオン吸着量は、特に酸化物、水酸化物鉱物や腐植物質では、土壌溶液の pH やイオン濃度によって異なる。したがって、条件を定めなければ、交換性陽イオンの保持容量も定まらない。

つまり、交換性陽イオンとは何かを明確かつ厳密に定義することは難しい。測定のための操作手順が、交換性陽イオンの操作的な定義になっていると考えた方がよい。

交換性陽イオンや陽イオン交換容量測定のためには多くの方法が提案されている。ここでは、日本の土壌肥料分野でよく用いられている、 $1 \text{ mol L}^{-1}$  酢酸アンモニウムを用いる方法 (村本ら, 1992) を紹介する。

### 10.12.1. 振とう抽出法による交換性陽イオンおよび陽イオン交換容量の測定法

酢酸アンモニウム溶液を用いた交換性陽イオンおよび陽イオン交換容量の測定は、伝統的にはカラムを用いて行われている。つまり、土試料をカラムに充てんし、上から酢酸アンモニウム溶液を浸透させる。この過程でアンモニウムイオンと土の吸着イオンが交換し、受け器に集められる。この抽出液中のカルシウム、マグネシウムなどの量を定量すれば交換性陽イオン量が求められる。

交換性陽イオンを抽出した後のカラム内の土の間隙は酢酸アンモニウムで満たされている。この溶液を 90%のエタノールまたはメタノールを浸透させることにより除去し、その後、塩化ナトリウムや塩化カリウム溶液を浸透させることにより、交換性陽イオンの抽出過程で交換吸着したアンモニウムイオンを交換抽出する。抽出液中のアンモニウムイオンを定量することにより陽イオン交換容量が求められる。この方法はショーレンベルガー法とよばれる、原法をスケールダウンした方法がセミマイクロショーレンベルガー法とよばれて (日本では) 広く用いられており、専用のカラムも市販されている。

ここでは、カラムを用いることなく、繰り返し抽出法を採用してより短時間で結果が得られるように工夫した方法を紹介する。

- 1) 密栓できる遠心分離管に風乾試料 2.00 g をはかり取る。
- 2) pH を 7 に調節した  $1 \text{ mol L}^{-1}$  酢酸アンモニウム溶液 30 mL を添加し、密栓して、往復振とう器で 15 分間振とうする。
- 3) 2000 rpm で 10 分間遠心分離し、上澄みを 100 mL のメスフラスコに集める。
- 4) 残った土に 30 mL の酢酸アンモニウムを添加し、密栓して 30 秒間、手で振とうし、遠心分離して上澄みを上と同じメスフラスコに集める。
- 5) 4) の操作をもう一度繰り返す、抽出液は 100 mL に希釈する。この溶液は交換性陽イオンの定量に用いる。Ca, Mg, K, Na および Mn を測定する。
- 6) 遠心分離管に 80% のメタノール 20 mL を添加し 30 秒間手で振とうしたのち遠心分離し、上澄み液は捨てる。
- 7) 6) の操作をさらに 2 回繰り返す。
- 8) 遠心分離管に 10% 塩化カリウム 30 mL を加え 15 分間振とうし、遠心分離後上澄み液を 100 mL のメスフラスコに集める。

スコに集める。

- 9) 30 mL の塩化カリウム 30 mL ずつを用いて 8) の抽出をさらに 2 回行う。ただし、2, 3 回目の振とうは手で 30 秒間で行い。
- 10) 抽出液を 100 mL に希釈し、そのアンモニウムイオン濃度を定量する。

このような方法で抽出された交換性陽イオンのうち、カルシウム、マグネシウム、カリウムおよびナトリウムイオンは、ひとまとめにして交換性塩基 (Exchangeable Base) とよばれる。交換性陽イオンと陽イオン交換容量は  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (センチモルチャージ パー キログラム) という単位で表す。 $\text{mol}_c$  は電荷量の単位であり、 $\text{Ca}^{2+}$  1 mol がもつ電荷量は 2  $\text{mol}_c$  である。そして、陽イオン交換容量に占める交換性塩基の割合を塩基飽和度とよび、通常はパーセンテージで示す。

#### 交換性陽イオンの量を表す単位

以前は  $\text{mol}_c$  と等価な単位として eq という単位が用いられ、 $\pm 100 \text{ g}$  あたりの meq で表されていたことがある。SI 単位系への移行に伴い  $\text{mol}_c$  という単位が導入された。SI 単位系では交換性陽イオン量や陽イオン交換容量は  $\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$  という単位で表すのが自然であるが、meq/100g という単位を用いた場合と数値を同じにするために  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  という単位を用いるようにしたという事情がある。

交換性塩基の量はまた、各元素の酸化物の質量換算で表されることもある。Ca は CaO, Mg は MgO, K は  $\text{K}_2\text{O}$ , Na は  $\text{Na}_2\text{O}$  である。各イオンの 1  $\text{cmol}_c$  とその酸化物の質量との関係は次のとおりである。

$\text{Ca}^{2+}$	1 $\text{cmol}_c$ は	CaO として 283.8 mg に
$\text{Mg}^{2+}$	1 $\text{cmol}_c$ は	MgO として 201.5 mg に
$\text{K}^+$	1 $\text{cmol}_c$ は	$\text{K}_2\text{O}$ として 470.9 mg に
$\text{Na}^+$	1 $\text{cmol}_c$ は	$\text{Na}_2\text{O}$ として 309.8 mg に相当する。

このような表示がしてあっても、文字通り CaO や MgO が含まれていると考えてはいけな。また、CaO, MgO,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  はそれぞれ石灰、苦土、加里 (かり), 曹達 (そうだ) と書かれることもある。

#### 10.12.2. 交換性アルミニウムイオン

酸性土壌では、主要な交換性陽イオンがアルミニウムイオンであることがある。pH 7 に調節した酢酸アンモニウムでは、アンモニウムイオンと交換したアルミニウムイオンは直ちに水酸化物となって沈殿するので抽出液には抽出されない。交換性アルミニウムイオンの抽出には緩衝能の低い塩溶液をもちいなければならない。日本で、もっともよく用いられているのは  $1 \text{ mol L}^{-1}$  の塩化カリウム溶液である。 $1 \text{ mol L}^{-1}$  の塩化カリウム溶液を用い、10.11.1 で述べた手順に従えば交換性アルミニウムイオンを抽出することができる。

#### 10.12.3. 交換性陽イオン、陽イオン交換容量の物理化学的意味

##### 前掲の手順で交換抽出される陽イオンとは

前節でのべた酢酸アンモニウム抽出法では、層状ケイ酸塩鉱物、酸化物鉱物や腐植物質に保持されていたカルシウム、マグネシウム、ナトリウムをほぼ定量的に抽出することができる。しかし、層状ケイ酸塩鉱物のうちイライトの層間



に保持されているカリウムの大部分は交換抽出されない。また、バーミキュライトに保持されているカリウムイオンの一部も交換抽出できないことがある。一般に、抽出のための塩溶液として何を用いても、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムの抽出量はあまり変わらないが、カリウム抽出量はかなり異なることがある。

1 mol L<sup>-1</sup> 塩化カリウムによる抽出では、スメクタイト、バーミキュライトなどに吸着されたアルミニウムイオンはほぼ定量的に抽出される。しかし、腐植物質のカルボキシ基と錯形成したアルミニウムイオンの大半は抽出されない。さらに、層状ケイ酸塩に加えて、多量の酸化、水酸化鉄鋳物や非晶質アルミニウムケイ酸塩を含む土では、層状ケイ酸塩に保持されたアルミニウムイオンは、いったん交換抽出されるものの、水酸化物として沈殿する場合がある。

言うまでもないことであるが、酢酸アンモニウムは、土に含まれる水溶性の塩類も抽出する。また、炭酸カルシウムも（水にはほとんど溶解しないが）酢酸アンモニウムにはある程度溶解するので、一部が抽出される。このため、水に対する溶解度の高い塩類や炭酸カルシウムを含む土では、これらの溶解抽出のため交換性陽イオン量は過大評価される。

### 交換性陽イオン量と陽イオン交換容量の関係

この説の冒頭で述べた交換性陽イオンと陽イオン交換容量の概念的定義に従うと、すべての交換性陽イオンの合計量は陽イオン交換容量に一致しうるのである。しかし実際の測定例では両者が一致することはむしろまれであり、一般的には交換性陽イオンの合計量は陽イオン交換容量より少ない（図 10.13）。

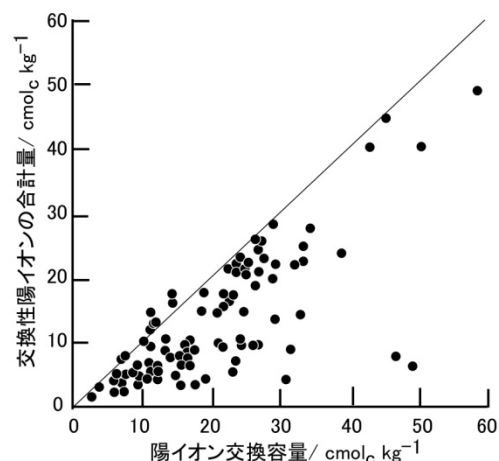


図 10.13 陽イオン交換容量と交換性陽イオンの合計量の関係。

図 10.13 はその実例である。これは、交換性アルミニウムイオンを含まない土壌試料における、1 mol L<sup>-1</sup>, pH7 の酢酸アンモニウムを用いて抽出された交換性カルシウム、マグネシウム、カリウムおよびナトリウムイオンの合計量と、同じ溶液を用いて測定された陽イオン交換容量の関係を示す。両者が近似する試料もあるが、大部分の試料では、交換性陽イオンの合計量が陽イオン交換容量よりも明らかに小さい。

これは、土が陽イオンを吸着する能力を持つにも関わらず、その能力いっぱい陽イオンが吸着されていないように変である。このような結果は次のような機構で生ずる。図 10.14 の左の図は、土の陽イオン交換体における陽イオン吸着の様子を模式的に示したものである。ここでは、単純化して陽イオンがすべてカルシウムイオンとしている。土の陽イオン交換体のうち、層状ケイ酸塩鋳物の同型置換部位では、その負電荷に見合った陽イオンが吸着されている。一方、腐植物質や（ここでは示していないが）酸化物鋳物などのカルボキシ基やヒドロキシ基のような弱酸的な官能基は、ごく一部だけが解離しており、そこにも陽イオンが吸着されている。陽イオン交換容量の測定時には、これらの陽イオン（この図ではカルシウムイオン）はすべてアンモニウムイオンと交換される。加えて、用いる酢酸アンモニウム溶液の濃度が 1 mol L<sup>-1</sup> と高く、pH も 7 と高いために、もともとは解離していなかった腐植物質のカルボキシ基や水酸化物鋳物な

どのヒドロキシ基の一部が新たに解離し、そこにもアンモニウムイオンが保持される（図 10.12 右図）。このようにして保持されたアンモニウムイオンをさらに別の陽イオンで交換抽出して定量することによって陽イオン交換容量が計算される。この結果、土の種類によっては、もともと保持されていた（アンモニウムイオンと交換可能な）陽イオンの量よりも陽イオン交換容量が大きく評価されるのである。

このような、土が実際に保持している交換性陽イオンの量と、陽イオン交換容量測定値の間の乖離を回避するために、酢酸アンモニウム抽出によって測定される、カルシウム、マグネシウム、カリウムおよびナトリウムイオンの量と、塩化カリウム抽出によって測定される交換性アルミニウムイオンの量の合計を陽イオン交換容量と定義することもある。このような陽イオン交換容量は「有効陽イオン交換容量」(Effective Cation Exchange Capacity; ECEC) とよばれる。

また、陽イオン交換容量測定に、酢酸アンモニウムではなく、酸塩基緩衝能を持たない塩の、比較的低濃度の水溶液と平衡させることにより、土壌 pH に近い pH での陽イオン保持能を測定し、それを陽イオン交換容量と定義することもある。このような方法で測定された陽イオン交換容量もまた ECEC とよばれる。アメリカ土壤学会の分析書 (Sparks et al., 1996) においては、pH7 の酢酸アンモニウムを用いるショーレンベルガー法による CEC ではなく、ECEC の方が野外の土の陽イオン保持能の尺度として適していると述べられている。ISO や地盤工学会においても ECEC が土の陽イオン保持能の尺度として採用されている。

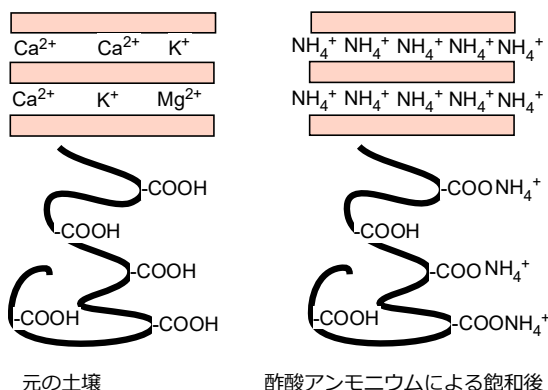


図 10.14 ショーレンベルガー法による陽イオン交換容量測定時の陽イオン吸着量変化の模式図。

### 10.13. 可給態リン酸含量およびリン酸吸収係数

土の化学分析においては、全含有量よりも、植物に利用可能な部分を評価することが重視されている。前節で述べた可給態窒素や交換性陽イオンもその例である。同じことはリンについてもあてはまる。リンは、表面錯形成反応によって、酸化物、水酸化物鉱物表面に強く吸着される。また、カルシウム、アルミニウム、鉄などの難溶性リン酸塩として存在することもあり、一般に、植物に利用される形態として存在するものの割合が低い。植物に利用可能であると考えられる画分は可給態リンとよばれる。可給態リンの評価法としては数多くの方法が提案されている。日本では、トルオーグ法とよばれる方法がつかわれることが多い。

#### 10.13.1. トルオーグ法による可給態リン酸の定量

農用地に施用されたリン肥料中のリンの主要な形態はリン酸カルシウムである。施用後施肥リン酸塩の一部は、土壌粒子に吸着されたり、難溶性のリン酸カルシウムやリン酸マグネシウム塩に転換される。リン酸カルシウムやリン酸マグネシウム塩の一部は、根から分泌される有機酸によって溶解されて植物に利用されると考えられる。トルオーグ法はこの

ような、カルシウム塩やマグネシウム塩をターゲットにした方法である。測定手順は次のようである。

- 1) 抽出液：水 1 L に 3 mL の濃硫酸を加える。酸塩基滴定によってこの硫酸溶液の濃度を正確に決定する。この濃度が  $c \text{ mol L}^{-1}$  であるとする。この硫酸溶液 20 mL に水を加えて  $20 c \text{ L}$  に希釈する。このとき希釈液の硫酸アンモニウム濃度が  $0.0227 \text{ mol L}^{-1}$  になるように硫酸アンモニウムを加えて希釈する。この溶液の硫酸濃度は  $0.001 \text{ mol L}^{-1}$ 、pH は 3 である。濃硫酸ではなく、市販の標準硫酸溶液を用いる場合には、硫酸濃度が  $0.001 \text{ mol L}^{-1}$  になるように希釈し、希釈時に、希釈液 10 L あたり 30 g の硫酸アンモニウムを添加する。
- 2) 操作：風乾細土試料 2.00 g を 1 L の密栓できる容器にとり、正確に抽出液 400 mL を加え、30 分間振り混ぜる。
- 3) 乾燥ろ紙でろ過する。
- 4) ろ液のリン酸イオン濃度を測定する。
- 5) 日本では、この方法によって定量されたリンは  $\text{P}_2\text{O}_5$  に換算して示す。

畑の場合、可給態リン酸量が 100 mg/kg 以上あれば十分であると考えられている。

### 10.13.2. その他の可給態リン測定法

リンは多量必須元素の 1 つであり、その十分な供給は作物生産には必須である。しかも、土からの天然供給量は少ないので、施肥によってその供給量をコントロールする必要がある。このため、可給態リン含量の把握は、土壌管理上非常に重要である。リン酸イオンは非常に反応性に富み、極めてさまざまな形で存在するので、可給態画分の評価は難しい。これまでに、数多くの評価法が開発され、今日でもまだ開発が行われている。代表的な物には以下のような方法がある。

**表 10.2 その他の代表的な可給態リン評価法。**

方法名	手順	抽出されるリン酸の主な形態
ブレイ第 2 法	塩酸濃度 $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ 、フッ化アンモニウム濃度 $0.03 \text{ mol L}^{-1}$ の混合溶液を用いる。風乾細土 1.00 g に 20 mL の抽出液を添加し、1 分間よく混合し、乾燥ろ紙でろ過して抽出液を得る。	難溶性のリン酸カルシウムやリン酸マグネシウムの一部、鉄やアルミニウムと結合したリン酸イオンの一部。
オルセン法	$0.5 \text{ mol L}^{-1}$ の炭酸水素ナトリウム溶液の pH を水酸化ナトリウムを添加して pH 8.5 に調節した溶液を用いる。風乾細土 5.00 g に抽出液 100 mL を添加して 30 分間振とうして反応させ、乾燥ろ紙でろ過して抽出液を得る。	カルシウムイオンを炭酸カルシウムとして沈殿させることにより、抽出液中のカルシウムイオン濃度を低下させ、リン酸カルシウムの溶解を促進する。
水抽出法	風乾細土 2.00 g に 80 mL の水を加え、1 時間振とうし、乾燥ろ紙でろ過する。	難溶性リン酸塩の一部。

### 10.13.3. リン酸吸収係数

リン酸イオンは、酸化、水酸化鉄鉱物やアロフェンなどの表面に内圏型表面錯体として強く吸着される。このため、肥料として施用されたリン酸塩の植物による利用効率が著しく低い。土によるリン酸イオンの吸着能の尺度として、日本では古くからリン酸吸収係数とよばれる量が測定されている。手順はおおよそ次のとおりである。

- 1) 乾土 25.0 g 相当の風乾細土を密栓できる容器にとる。
- 2) pH7 のリン酸二アンモニウム水溶液 ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  25 g を水 1 L に溶解しリン酸を用いて pH 7 に調節したも

の。ただしリン酸イオン濃度は  $0.1894 \text{ mol L}^{-1}$  (になるように調節) 50 mL を加え、時々振り混ぜながら 24 時間反応させる。

- 3) 乾燥ろ紙でろ過し、ろ液中のリン酸イオン濃度を測定する。
- 4) 結果は吸着リン酸イオン量を  $\text{P}_2\text{O}_5$  の量に換算し、 $\text{g kg}^{-1}$  または  $\text{mg kg}^{-1}$  単位で示す。

リン酸吸収係数は、リン酸肥料の施用量の決定の参考にされるだけでなく、日本における土壌の分類基準としても利用されている。

## 10.14. 酸化還元電位

湛水下の土のように、湛水などによって空気の侵入が制限されると、硝酸イオンや酸化鉄鉱物などを電子受容体(酸化剤)として呼吸する微生物が優勢になる(4.3.4 参照)。その結果、土壌溶液の酸素濃度は低下し、代わって 2 価鉄イオン、硫化物イオンなどが出現するようになる。溶存酸素濃度が高い状態を酸化的、溶存酸素濃度が低下し、2 価鉄イオンなどが出現した状態を還元的とよぶ。土が酸化的か還元的かを判定するための尺度として酸化還元電位が測定される。

酸化還元電位は、土に挿入した白金電極と比較電極(基本的には水素電極)との間に現れる電位差のことである。図 10.15 に、湛水した土の酸化還元電位の測定の模式図を示す。土の測定対象部分に白金電極を挿入し、水層部分に比較電極を挿入する。起電力は電圧計で読み取るが、電圧計としては通常 pH メータを、電圧測定モードにして使用する。比較電極は、定義上は標準水素電極であるが、取り扱いが面倒なので、現在ではほとんど塩化銀電極が用いられる。

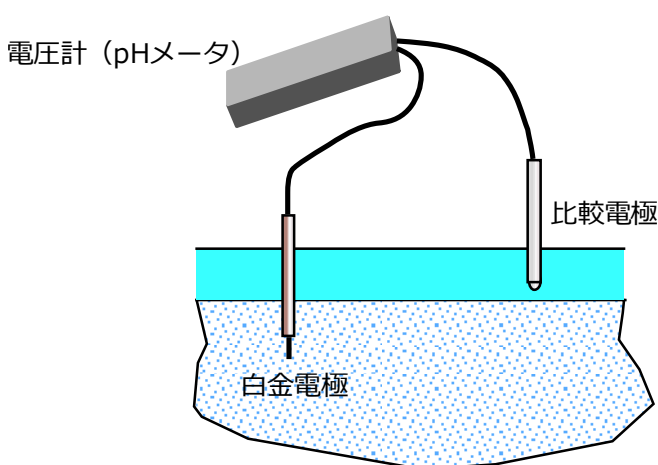


図 10.15 湛水した土の酸化還元電位の測定.

酸化還元電位 (標準水素電極基準) /mV は次の式で与えられる。

$$ORP_{\text{SHE}} = E_{\text{obs}} + 222 - 0.645 \times (t - 25) \quad (10.12)$$

ここで  $ORP$  は酸化還元電位 (Oxidation Reduction Potential), 下付の  $SHE$  は Standard Hydrogen Electrode の略で、標準水素電極基準であることを示す。  $E_{\text{obs}}$  が測定された起電力である。また  $t$  は測定時の水温である。右辺の第 2 項以下は、測定の際の比較電極として用いた塩化銀電極の起電力 (電極内部の塩化物イオンの活量 = 1 であるもの) を表している。標準水素電極の起電力は 0 mV であるのに対し、塩化銀電極の起電力は

25 °Cで 222 mV（温度によって変わる）であるために、これを加算したものが、標準水素電極基準の酸化還元電位となる。

比較電極として用いる塩化銀電極の起電力は、電極内部の塩化物イオンの活量によって若干異なる。電極の内部液の組成は電極のメーカーによって若干異なるので、測定時に用いる電極のマニュアルに記載された起電力を用いなければならない。たとえば、堀場製作所の塩化銀電極では内部液が 3.5 mol/L の塩化カリウムであり、この電極を用いた場合の式は

$$ORP_{SHE} = E_{obs} + 206 - 0.7 \times (t - 25) \quad (10.13)$$

とされている (<http://www.horiba.com/jp/process-environmental/>) .

もし土壌溶液の組成が単純であれば（たとえば、酸化還元対として 2 価鉄イオンと 3 価鉄イオンだけを含むような場合）、ネルンストの式とよばれる式を用いて、溶液の組成から酸化還元電位を計算することができる。逆に、酸化還元電位が与えられれば、溶液の組成を推定することができる。しかし現実の土壌溶液の組成は複雑で多数の酸化還元対が溶存している上に、中には白金電極には感応しないものもある。したがって、測定された酸化還元電位の値から土壌溶液の組成を定量的に推定することはほとんど不可能である。

それでも酸化還元電位は土の状態を把握するための量としてよく利用されている。それは、土壌の酸化還元電位はその土壌で優勢な酸化還元対に対応しているからである。土壌生物（4.3.4 参照）で述べたように、土壌への空気の供給が制限されると、まず酸素が呼吸のため消失し、次いで硝酸イオンが消費され、次に二酸化マンガンが利用されて 2 価のマンガニオンが出現する、というふうに還元が進行する。このような土壌で測定された酸化還元電位の値は、その土がおおよそどのようなステージにあるのかを示す。酸化還元電位とその電位で優勢な物質変化の関係を次の表に示す。

**表 10.3 酸化還元電位と物質変化の特徴.**

酸化還元電位/ mV	物質変化の特徴
+600~+300	溶存酸素濃度が低下する。+300 mV ではほぼ消失。
+400~+100	硝酸イオンが呼吸に利用され、分子状窒素への変化。
+400~-100	マンガン酸化物が呼吸に利用され、2 価マンガニオンが生成する。
+200~-200	酸化、水酸化鉄鉱物が呼吸に利用され、2 価鉄イオンが生成する。
0~-200	硫酸イオンが呼吸に利用され、硫化物イオン、硫化水素が生成する。
-200~-300	酢酸などの有機酸からメタンが生成する。
-200~-400	水素ガスが発生する。

## 10.15. バイオマス炭素量

バイオマスとは生物体という意味である。土壌バイオマス炭素量とは、広義には土の中の生物体を構成している炭素の量という意味であるが、通常は土壌動物や植物根を除いた土壌生物を構成する炭素を意味する。端的に言えば土壌微生物バイオマス炭素量である。土壌生物の章で述べたように、直接鏡検法、クロロホルム燻蒸法、ATP 法などがあるが、以下ではクロロホルム燻蒸法の手順を簡単に紹介する。

- 1) 純粋なクロロホルム（トリクロロメタン）を用意する。

- 2) 出来るだけ乾燥させないようにして 2 mm の篩を通過した土壌試料を調製する。
- 3) ペトリ皿やビーカーに 10~50 g の土壌試料を採る。
- 4) 土壌試料と、50 mL 程度のクロロホルムを入れたビーカーを真空デシケーターに入れ、クロロホルムが沸騰してくるまで減圧する。
- 5) 24 時間放置し、クロロホルム蒸気で土壌微生物を殺菌する。
- 6) 大気圧に戻したのち、クロロホルムのみを取り出し、デシケーター内を再度減圧し、クロロホルムを蒸発させて除去する。この操作は何回か繰り返す。
- 7) 処理後の土壌試料に、質量比で 5 倍量の  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  硫酸カリウム水溶液を添加し、30 分間振とうし、乾燥ろ紙でろ過する。
- 8) ろ液の炭素濃度を、炭素分析計（島津製作所 TOC-L シリーズ等）を用いて測定する。
- 9) 未燻蒸土を用いて 7)~8) の操作を行い、燻蒸土の測定値から差し引く。

## 10.16. 問題

- 1) 内容積が  $100 \text{ cm}^3$  のステンレス円筒を用いて、土試料を採取した。ステンレス円筒の質量は 50.00 g であり、乾燥前の質量（円筒込）は 135.2 g、乾燥後の質量は 105.3 g であった。この試料の、乾燥密度、含水比、体積含水率を計算しなさい。ただし、水の密度は  $1.000 \text{ g cm}^{-3}$ 、土粒子の密度は  $2.650 \text{ g cm}^{-3}$  である。
- 2) 採取した土壌から化学分析用試料を調整するための前処理について説明しなさい。
- 3) 土壌 pH とは何か？土壌 pH と自然状態の土壌中の土壌溶液の pH はどのように異なるか定性的に説明しなさい。
- 4) 土の pH を測定するとき、水や塩化カリウムではなく、 $1 \text{ mol/L}$  のフッ化ナトリウムを用いると、 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  よりもはるかに高い値が得られることが多い。その傾向は、アロフェンなどの超微粒子のケイ酸塩鉱物や、酸化物、水酸化物鉱物を多く含む土で著しい。その理由を説明しなさい。
- 5) ★ $1:5$  水浸出液の電気伝導率が  $1.49 \text{ dS m}^{-1}$  を超えるような土では植物の生育障害が起こりがちである。ただし黒ボク土ではこの限界電気伝導率はやや高く、 $2.50 \text{ dS m}^{-1}$  であることが経験的に知られている。その理由を説明しなさい。
- 6) 10.12.1 の振とう抽出法によって、土の交換性陽イオンを測定した。抽出液中の Ca, Mg, K, Na 濃度を測定したところそれぞれで  $62.0 \text{ mg/L}$ ,  $12.5 \text{ mg/L}$ ,  $4.86 \text{ mg/L}$  および  $1.15 \text{ mg/L}$  であった。また供試土の含水比は 4.32% であった。この土の交換性陽イオン含量を  $\text{cmol}_c/\text{kg}$  単位で計算しなさい。

★はやや難しい問題。

## 10.17. 引用文献

土壌環境分析法編集委員会（編）（1997）土壌環境分析法。博友社、東京。

ISO (2005) ISO 10390: 2005 Soil Quality Determination of pH. ISO, Geneva, Switzerland.

地盤工学会（2008）JGS 0141:2008 土の液性限界・組成限界試験方法。地盤工学会、東京。

地盤工学会（2009）JGS 0231:2009 土懸濁液の pH 試験方法。地盤工学会、東京。

- 宮崎毅・西村拓(編) (2011) 土壤物理実験法, 東京大学出版会, 東京.
- 村本穰司・後藤逸男・蜷木翠 (1992) 振とう浸出法による土壤の交換性陽イオンおよび陽イオン交換容量の迅速分析. 土肥誌 63, 210-215.
- 日本土壤肥料学会 (編) (1981) 土壤の吸着現象. 基礎と応用 . 博友社, 東京.
- 日本ペドロギー学会 (1997) 土壤調査ハンドブック (改訂版) . 博友社, 東京.
- Sparks, D. L., Page, A. L. Helmke, P. A., Loppert, R. H., Soltanpour, P. N., Tabatabai, M. A., Johnston, C. T., Sumner, M. E. (編) (1996) Methods of Soil Analysis. –Chemical Methods–. Soil Science Society of America Inc., Madison, Wisconsin.
- Than, A. A., Shoji, K., Mori, Y., Fujitomi, S., Wada, S. –I. (2009) Is pH of greenhouse soils measured adequately? J. Fac. Agr. Kyushu Univ. 54, 499-503.

