

農業技術に対する物理・化学の応用

誌名	農業および園芸 = Agriculture and horticulture
ISSN	03695247
著者名	水野, 直治
発行元	養賢堂
巻/号	91巻12号
掲載ページ	p. 1189-1203
発行年月	2016年12月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



農業技術に対する物理・化学の応用

水野直治*

〔キーワード〕：イオン強度，活動度係数，難溶性化合物，pスケール，溶解度積

1. はじめに

科学的手法とは仮説を立て，それを実験して確かめ数理的に整理することであろう．このことは科学的農業技術にも当てはまることである．農業技術にはpH，塩類濃度，水の動き，肥料供給力など物理化学に係わる問題が多く，これらを抜きにして農業技術は成り立たない．しかし実際の農業の中においては物理化学理論から誕生した農業技術でありながらその背景となる数理計算がおろそかにされ，そのため技術そのものが漠然と使われているように感じる．そこでここでは農業技術に関わる物理化学の理論とその応用について具体的に理解することでより多くの面で農業生産に寄与できると考え本稿を提出することにした．説明に必要な計算式もできるだけ簡略し，模式図を用いて説明するように努めた．

農業の現場での計算にはあまり対数を使うことは無いと思われがちであるが，実際は桁違いの差のある数値を使う場合があり，そこでは指数や対数を使用する．pHなどはそのいい例である．そこでつぎには簡単な指数対数の性質について参考までに記した．特に対数はかけ算，割り算を足し算引き算に換えて行えるなど数値の扱いを容易にし，極端に大きい数と小さい数が混在する場合の計算に適している．

a. 指数と対数

指数

ここに $a \times a \times a \times a$ とあるとき，これを a^4 と表すことができる．ここで a^4 は a を4回かけあわせることを意味し，このように同一の数を順次にかけあわせることを累乗といい（広辞苑），ここで4は指数（べき指数）という．もし $y = a^x$ とすると， a を指数関数の底という．

対数

もし a を一定の数とすると， $x = a^y$ とするとき， a

表1 対数の性質（デビット 1997）

$\log xy = \log x + \log y$
$\log x/y = \log x - \log y$
$\log x^y = y \cdot \log x$
$\log 1/x = -\log x$
$\log 1 = 0$
$\log_e x = \log_e 10 \cdot \log_{10} x$

を底として y は x の対数といい， $y = \log_a x$ として表す．ここで底となる a が10であるときの対数を常用対数という．一般に化学に多く用いる対数はこの常用対数である．表1には対数の性質を示した．最下段の $\log_e x$ の e を底とする場合はこれを自然対数という．常用対数の場合，底となる10を省略して計算する場合がある．

b. pスケール

よく対数を用いるの一つにpスケールがある．pスケールはつぎのように定義される．

$$pX = -\log_{10} X \quad (1)$$

pHあるいはpOHがその例である．水素イオン(H^+)が $10^{-6.5}M$ （モル）のとき，対数では $-\log_{10} 6.5$ となり，pスケールでは水素イオンのHと組み合わせてpH 6.5と表現する．

2. 基礎理論と溶解度の関係

1) 溶解度積 (K_{sp}) の原理 (Freiser and Fernando 1963)

植物が養分を吸収する場合，土壤にその養分が存在しても必ずしも吸収されるわけではない．溶けないものは吸収されないからである．水に溶けるということはイオン化するか，あるいはクエン酸とか親水性のEDTA（エチレンジアミンテトラアセテート）などと錯体を作るキレート化合物であることが必要ある．植物の養分とは反対に有害な物質の害作用を抑える場合は反対にその物質を溶けないようにすればよい．

この「溶ける」あるいは「溶けない」目安となるのが溶解度積 (K_{sp}) である．溶解度積 (K_{sp}) と

* 元酪農学園大学獣医学研究科 (Naoharu Mizuno)

はAとBの化合物[AB]があった場合、溶液に溶けだすイオン A^{x+} と B^{y-} のモル濃度の積のことである。もしAとBの濃度が同じ 10^{-5} とすると、

$$10^{-5} \times 10^{-5} = 10^{-10} \quad (2)$$

溶解度積(Ksp)は 10^{-10} となる。もし、この溶解度積(Ksp)の化合物をBイオンが $10^{-3}M$ の溶液に入れると、Aイオンは $10^{-10}/10^{-3} = 10^{-7}M$ しか溶けない。すなわち、Bイオンの濃度が100倍になると、Aイオンの濃度は単純に[AB]の化合物を溶かした場合より1/100しか溶けないことを意味している。この場合、加えられたBイオンを共通イオンという。これが溶解度積Kspの原理である。すなわち、難溶性の化合物のAイオンとBイオンの濃度の積は一定であるので、一方のイオンが多量に存在すると、それに対応するイオンの濃度はこの溶解度積(Ksp)以上にはならない。現場においてはこの溶解度積(Ksp)を使うことで様々な化合物の溶解度が予測できる。そのためこの原理を知ることによってその化合物の溶解度をコントロールすることが可能になる。それについてはそれぞれの具体的な化合物について説明する。

注：キレート化合物=金属イオンを挟むように配位した化合物で、「カニのはさみ」に由来する。金属が水に溶けづらくても、配位した化合物が親水性の場合は良く水に溶けるし、親油性の場合は有機溶媒である炭素化合物の溶液によく溶ける。作物に鉄欠乏が出た時などではクエン酸鉄とかEDTA-Feなどを散布すると鉄が作物によく吸収されるのはそのためである。図1にはキレート化合物の模式図を示す。ここでMはx+の金属イオンを表す。

2) イオンの活動度係数と活動度

水にある種の塩を加えると氷点の降下することが知られている。しかしこの氷点降下は加えられた

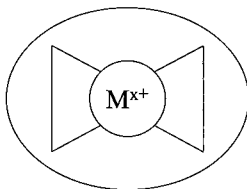


図1 キレート化合物の模式図

塩濃度と直線的な関係にならない。氷点降下に対する塩の効果は濃度が高まるほど効率が悪くなるのがこの現象から発見された。これがイオンの活動度だったのである (Freiser and Fernando 1963)。ここに出てくるイオン強度はイオンの混み具合であり、少し複雑な計算によって求められる。このイオンの濃度に対する実際の効果率が活動度係数である。活動度とは実濃度に対する活動度係数の積で求められる。ここでは下記のイオン強度計算法以外の複雑なこれらの計算方法は省略し、イオンごとに著者の計算によって求めた活動度係数を図2~4に示す (山県・水野 1980)。

イオン強度の求め方

μ = イオン強度, C_i = イオンiの濃度をmol/Lで表したもの, Z_i = イオンの電荷のとき、

$$\mu = 1/2 \sum (C_i \times Z_i^2) \quad (3)$$

例：0.1Mの NH_4Cl と $(NH_4)_2SO_4$ のイオン強度 μ は、 NH_4Cl の場合は、

$$\mu = 1/2(0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) = 0.1$$

$(NH_4)_2SO_4$ では0.1Mで $(NH_4)_2$ は2分子であり、一価であるので、

$$\mu = 1/2(0.1 \times 2 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.3$$

となり、同じ0.1Mでも全く異なる値が得られる。

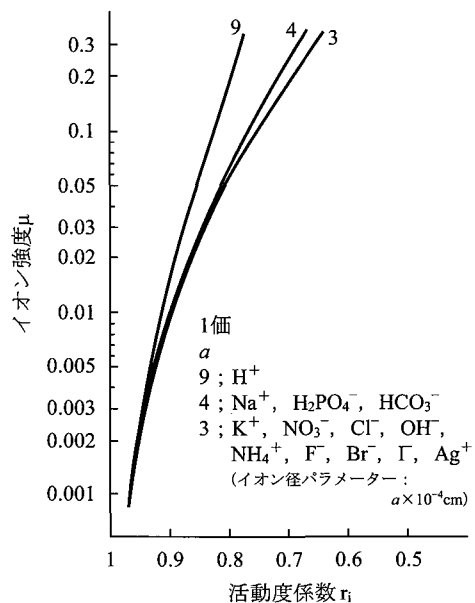


図2 1価のイオン強度と活動度係数の関係

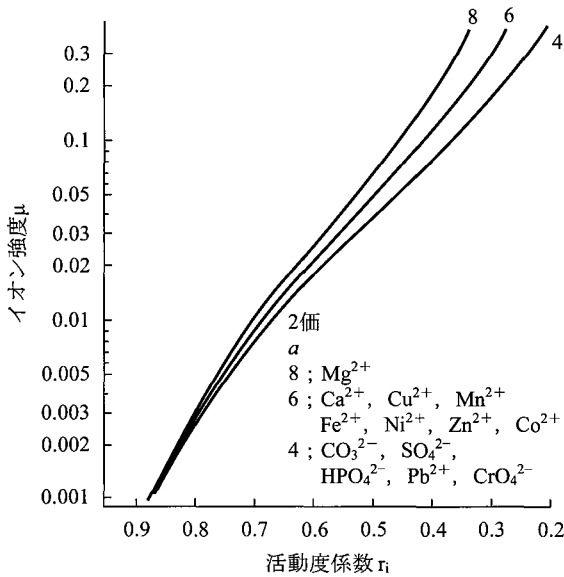


図3 2価のイオン強度と活動度係数の関係

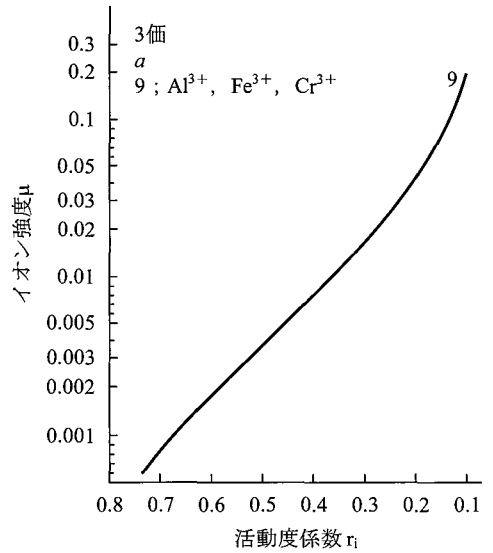


図4 1価のイオン強度と活動度係数の関係

3) pH 7 が中性の理由

農業の現場にとってpHはもっとも頻繁に出てくる課題である。さきにものべたように水素イオン(H⁺)をモル(M)濃度(活動度=活量ともいう)の対数をpスケールで表したものである。

$$pX = -\log_{10} X$$

たとえば(H⁺)が0.1Mは10⁻¹であり、対数で表示すると-log₁₀ 1でpH 1となる。したがってpH 5は水素イオン濃度が10⁻⁵Mであることを示す。

水(H₂O)の溶解度積(K_{sp})は10⁻¹⁴であるので

$$H^+ = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} = OH^- \quad (4)$$

である。pH 7では酸のH⁺とアルカリのOH⁻のいずれも当量の10⁻⁷M存在するので中性となる。

4) 難溶性化合物の溶解度

(1) 炭酸イオンの形態変化と溶解

炭酸塩はなぜ酸性にするとよく溶けるか。その例を農業で頻繁に使われる炭酸カルシウム(CaCO₃)でみてみよう。炭酸カルシウムの溶解度積は10^{-8.32}であるので、この平方根から求められるCa²⁺は10^{-4.16}Mである。これをCa²⁺濃度に入ると、2.77mg/Lと極めてわずかししか溶けない。しかし実際の河川水では3~16mg/Lとこれより高いカルシウム濃度であることがわかる(小林 1977)。なぜこのようになるか。それは溶解度積でカルシウム

(Ca²⁺)に対応する陰イオンは炭酸イオン(CO₃²⁻)のみであるためである。

炭酸には炭酸(H₂CO₃)、炭酸水素イオン(HCO₃⁻)、炭酸イオン(CO₃²⁻)の3つの形態があり、これらはpHによってその割合が異なってくる(山県・水野 1980)。pHの低下による形態の変化は酸性によって水素イオン濃度が高まると、炭酸イオン(CO₃²⁻)は周りの酸性の元となる水素イオン(H⁺)と結合して、炭酸水素イオン(HCO₃⁻)、つぎには炭酸(H₂CO₃)と変わり、酸を中和していく。図5にはpHと各形態の存在割合を示した。

(5)式は炭酸(H₂CO₃)と炭酸水素イオン(HCO₃⁻)の存在割合の計算式で、左辺の式を書き換えることでpHの変化に対応する炭酸水素イオン(HCO₃⁻)の存在割合が計算で求めることが可能になる。(6)式は同じく炭酸イオン(CO₃²⁻)の割合を求める関係式である。それぞれ右端の式の[H⁺]に求める水素イオン濃度を入れると求めることができる。例えば(5)式の場合、pH 6.4は水素イオン(H⁺)が10^{-6.5}であるので、これを(5)式の右の式に代入すると、

$$10^{-6.4} \div 10^{-6.4} = 10^{-6.4+6.4} = 10^0 = 1$$

となり、pH 6.4では値が1となることがわかる。このことはpHが変動しても使用できる。もし、pH 5.4とすると、10^{-6.4+5.4} = 10⁻¹であり、値は0.1である。このようにそれぞれの望むpHでの値を求めること

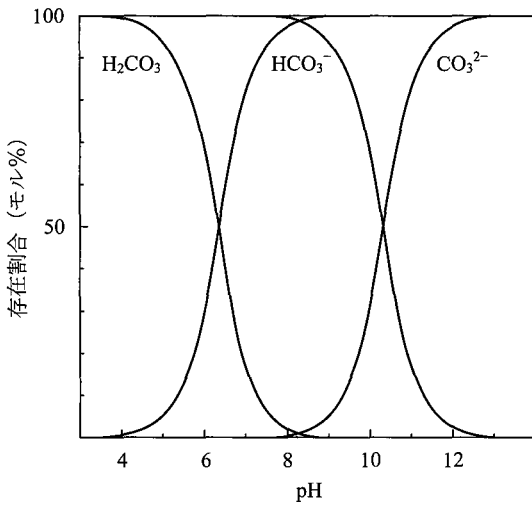


図5 溶液中のpHとH₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻の存在割合

ができる。

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6.4} \text{ 書き換えて}$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{10^{-6.4}}{[\text{H}^+]} \quad (5)$$

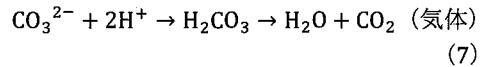
$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10.3} \text{ 書き換えて}$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{10^{-10.3}}{[\text{H}^+]} \quad (6)$$

このように炭酸 (H₂CO₃) と炭酸水素イオン (HCO₃⁻) が1:1になるのはpH 6.4であり、炭酸水素イオン (HCO₃⁻) と炭酸イオン (CO₃²⁻) がそれぞれ1:1となるpHは10.3であることが計算で求められる。

図5から、炭酸カルシウムのように溶解度積 (*K*_{sp}) (10^{-8.32}) がきわめて小さい場合、pH 11以上では炭酸化合物はほとんど溶けない。しかしpH 4以下では炭酸イオン (CO₃²⁻) または炭酸水素イオン (HCO₃⁻) は周りから水素イオン (H⁺) を奪い、ほとんどが炭酸 (H₂CO₃) となる。炭酸は飽和点以上になると気体の二酸化炭素になり大気に逃げる。そのため炭酸塩は容易に溶解する。このように炭酸カルシウムによる酸性中和作用はカルシウムイオン (Ca²⁺) そのものによるのではなく、(7) 式に示したように付随する炭酸イオン (CO₃²⁻) が“酸”の

元である水素イオン (H⁺) 2個を溶液から奪い、それを水に換え、二酸化炭素を大気に逃がすために起こる反応である。



なお、酸性を中和する能力は炭酸水素イオンにも存在する。そのことは炭酸水素イオン (HCO₃⁻) にもまた1分子で水素イオン (H⁺) 1個と結合する能力があるからである。

このことは他の炭酸塩でも云えることで、例えば炭酸マグネシウム (MgCO₃) の溶解度積は10⁻⁵と大きく炭酸イオン (CO₃²⁻) の放出も大きい。このことは炭酸カルシウムより溶けやすいことを意味する。そのため炭酸カルシウムと同じpHでも溶解度が大きくなる。当然水素イオン (H⁺) を中和する能力も高く、同じ量を土壤に施用すると炭酸マグネシウムの方が炭酸カルシウムよりpHは高くなる。さらに水にきわめて溶けやすい炭酸ナトリウムは炭酸マグネシウムよりpHが高くなる。

一方、鉄や鉛などの重金属との炭酸塩の*K*_{sp}は炭酸鉄 (FeCO₃) が10^{-10.46}、炭酸鉛 (PbCO₃) が10⁻¹³のように溶解度積がきわめて小さいので溶けにくいのである。

以上のように溶解度積が変わらないのに、pHの変化で溶解度が変わるのはペアイオンが形態変化をして溶解度積の対象外になっていくためである。このことは炭酸塩だけでなく他のリン酸塩、硫化物など様々な化合物にも当てはまる。

参考

a. リン酸塩

炭酸塩より複雑な計算になるが、炭酸塩と類似の計算で溶解度を求めることができる (山県・水野 1980)。しかしながら植物に必要な土壤中のリン酸はpHの高い方で有効になる。他の要素の入っていない水溶液でリン酸塩はpHが高まるほど溶解度が低下する。このことはほ場におけるリン酸の有効化と矛盾するようであるが、これは土壤にリン酸と親和性の高い鉄やアルミニウムのイオンが多量に存在し、pHの上昇で急激に減少するため、鉄やアルミニウムと結合していたリン酸が放出されるためである。したがって、土壤中のリン酸はpHの上昇によって有効化する方が大きい結果となる。

b. 炭酸

ペアイオンである炭酸はpHによって形態変化のすることを示した。この炭酸は図5からも明らかのように、pH 4以下になると炭酸になり、これはある濃度以上になるとガス化し、大気中に揮散する。そこで野外調査で石灰岩などを確認するのに塩酸溶液を持ち歩く。石灰岩の場合は目的の岩石に塩酸溶液を振り掛けると激しく二酸化炭素を放出するので確認できる。

(2) 水酸化物の溶解

炭酸塩によるpHの上昇は反応系から炭酸イオンによって水素イオンを取り除くことであるのに対して、水酸化物によるpH上昇の場合は直接アルカリ(OH⁻)の供与によるものである。

土壌中の銅やカドミウムなどの重金属は土壌のpHの変化で溶解度の変化することが知られている(Iimura 1981)。水酸化物の場合は金属イオンとペアイオンである水酸イオン(OH⁻)の増減で溶解度が変化する。OH⁻はpHと対極をなしているため、H⁺濃度の高い低pHでは濃度が低くなり、水酸化物は溶解する。それぞれの水酸化物の溶解度は計算で求めることができる。この場合、[OH⁻]は[H⁺]に置き換えると計算が便利である。以下その例を示す。ここで[]は実際の濃度ではなく活量で示している。

ここで、

$$pH = -\log[H^+], \quad pOH = -\log[OH^-]$$

であるので、中性の[H₂O]の溶解度積(K_{sp})は[H⁺] = 10⁻⁷, [OH⁻] = 10⁻⁷であるので、

$$pH + pOH = 14.00 \quad (8)$$

となる。

水酸化物の溶解度の計算においてpOHをpHに置き換えれば、

$$pOH = -14 + pH \quad (9)$$

となる。したがって、log[OH⁻]のかわりに(-14 + pH)を代入するとつぎのようになる。

例1 水酸化カルシウムの溶解とpHの関係

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-5.26} \quad (10)$$

$$\log[Ca^{2+}] = -5.26 - 2\log[OH^-] \quad (11)$$

$$= -5.26 - 2(-14 + pH) \quad (12)$$

$$= -5.26 + 28 - 2pH = 22.74 - 2pH$$

となる。pH 13のときは、

$$\log[Ca^{2+}] = 22.74 - 2(13) = 22.74 - 26 \\ = -3.26$$

$$[Ca^{2+}] = 10^{-3.26} M$$

である。

以上のように溶解度積が変わらないのに、pHの変化で溶解度が変わるのは炭酸塩の溶解と同じく、ペアイオンが減少して溶解度積(K_{sp})の対象外になっていくためである。このことは炭酸塩だけでなくリン酸塩、硫化物など様々な化合物にも当てはまる。

例2 水酸化第二鉄の溶解とpHの関係

$$K_{sp} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-38.6} \quad (14)$$

$$\log[Fe^{3+}] + 3\log[OH^-] = -38.6 \quad (15)$$

$$\log[Fe^{3+}] = -38.6 - 3\log[OH^-] \quad (16)$$

$$= -38.6 - 3(-14 + pH) \quad (17)$$

$$= -38.6 + 42 - 3pH \quad (18)$$

$$= 3.4 - 3pH \quad (19)$$

となる。pH 2におけるlog[Fe³⁺]は、

$$\log[Fe^{3+}] = 3.4 - 3(2) \quad (20)$$

$$\log[Fe^{3+}] = 3.4 - 6 = -2.6 \quad (21)$$

よって、

$$[Fe^{3+}] = 10^{-2.6} M \quad (22)$$

同様に、それぞれの水酸化物の溶解度積K_{sp}とpHによる溶解度の関係を計算して次に示す。

	K _{sp}	関係式
Cu(OH) ₂	10 ^{-19.66}	log[Cu ²⁺] = 8.34 - 2pH (23)
Zn(OH) ₂	10 ^{-16.7}	log[Zn ²⁺] = 11.3 - 2pH (24)
Cd(OH) ₂	10 ^{-13.93}	log[Cd ²⁺] = 14.07 - 2pH (25)
Mn(OH) ₂	10 ^{-12.76}	log[Mn ²⁺] = 15.24 - 2pH (26)
Al(OH) ₃	10 ⁻³²	log[Al ³⁺] = 10.0 - 3pH (27)
Mg(OH) ₂	10 ^{-10.95}	log[Mg ²⁺] = 17.05 - 2pH (28)

なお、計算式を少し変換することで目的のモル濃度(M)からpHを求めることができる。その一例を水酸化銅で次に示す。

$$\log[Cu^{2+}] = 8.34 - 2pH \quad (29)$$

$$2pH = 8.34 \quad (30)$$

となるので、もしCu(OH)₂の溶解度が10⁻²Mの時のpHを求めるには、10⁻²Mは-log 2であるので、2をこの8.34にプラスすると、

$$\log[Cu^{2+}] = 10.34 - 2pH \quad (31)$$

表2 各水酸化物の $10^{-2}M$, $10^{-5}M$ 溶解度におけるpH

水酸化物	$10^{-2}M$	$10^{-5}M$
Fe(OH) ₃	1.80	2.80
Al(OH) ₃	4.00	5.00
Cu(OH) ₂	5.17	6.67
Zn(OH) ₂	6.67	8.15
Cd(OH) ₂	8.03	9.53
Mn(OH) ₂	8.62	10.13
Mg(OH) ₂	9.53	11.03
Ca(OH) ₂	12.37	13.87

となる。したがって、 $2pH = 10.34$ であり、 $pH = 5.17$ となる。このpHを(29)式に代入すると、

$$\log[Cu^{2+}] = 8.34 - 2(5.17) \\ = 8.34 - 10.34 = -2.0 \quad (32)$$

となり、値は一致する。 $10^{-5}M$ の場合は1式の8.34に5をプラスすればよい。

表1には各水酸化物の $10^{-2}M$ と $10^{-5}M$ におけるpHを示した。これでわかることは三価のイオンはpH1の上昇で溶解度は1/1000になり、二価イオンは1/100になるということである。

(3) 硫化物の溶解に関わる酸化還元電位 (Redox E)

硫化物は酸化還元の問題である。酸化還元は農業と密接な関係のある重金属汚染地帯の重金属の溶出、施肥した肥料の土壌中での変化、尿溜やサイロ、室(むろ)などでの事故死などと関係する。ここでは難溶性化合物である硫化物と酸化還元電位 (Redox E) の関係を検討する。

イタイタイ病の原因であるカドミウムが問題になったとき、イネによるカドミウムの吸収がなぜ水田の水を落とすと急激に上昇するのか大きな問題となり、シンポジウム(1972)まで行われた。しかしこれはそれほど複雑な問題ではなく、酸化還元電位 (Redox E) と溶解度積から答えを導き出すことができる(水野 1972)。

硫化物の溶解は重金属のペアイオンであるイオウイオン(硫化物イオン)の酸化で起こる。すなわち亜鉛、カドミウム、銅の硫化物を例に挙げるとこれらの溶解度積 (K_{sp}) は極めて小さい。

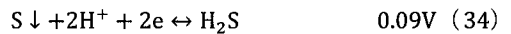
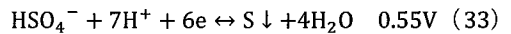
$$ZnS \quad K_{sp} = 10^{-22.8}$$

$$CdS \quad K_{sp} = 10^{-28}$$

$$CuS \quad K_{sp} = 10^{-35.2}$$

したがって、その順位は $Zn > Cd > Cu$ となる。こ

れらの溶解度の要因は重金属の方にあるのではなく、イオウの方にある。すなわち、イオウがpH0の水溶液に存在する酸化還元電位(シャルロー1958)は以下のとおりで、酸化還元電位 (Redox E) が低下すると硫酸イオンはイオウ、さらに下がると硫化物イオンになることがわかる。イネが登熟期に入り落水すると土壌の酸化還元電位 (Redox E) は急速にあがり、硫化物イオンは硫酸イオンに酸化され、重金属の方に何も変化が無くとも硫化物は溶解する。



しかし、この硫化物の溶解も、硫化物の種類によって溶解する電位は変わってくる。その要因は溶解度積 (K_{sp}) にある。

酸化剤 (O_x) + ne \leftrightarrow 還元剤 (Red) の系において、酸化還元電位 (Redox E) は(35)式によって表わされる(シャルロー 1958)。ここでeは電子を表し、nは酸化還元に関わる電子数である。本法は熱力学第三法則(ネルンスト式)を常用対数に書き換えたものである。

$$E = E_0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[O_x]}{[Red]} \quad (35)$$

Feの酸化還元電位 E_1 は $Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$ であり、nは1であるので

$$E_1 = 0.78 + 0.06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (36)$$

となる。イオウの酸化還元は $S^{2-} - 2e \leftrightarrow S \downarrow$ となり、nは2であるので、この酸化還元電位は

$$E_2 = -0.48 + 0.03 \log \frac{[S \downarrow]}{[S^{2-}]} \quad (37)$$

となる。これを硫化カドミウムでみると



となり、この溶解度積 (K_{sp}) は

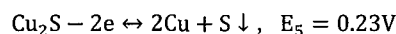
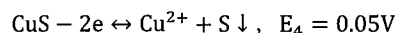
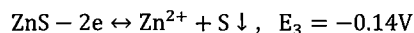
$$K_{sp} = [Cd^{2+}][S^{2-}] = 10^{-28} \quad (39)$$

である。 S^{2-} の供給源はCdSのみであるので、(39)式から S^{2-} の最大濃度は溶解度積 (K_{sp}) の平方根より小さくなる。したがってこれを(37)に代入し、酸化還元電位 E_2 を求めると(37)式の分子である[S↓]は溶液中に存在しないので、計算式は分母の 10^{-28} のみである。そのため0.03の前の符号はマイナスとなり、 $[S^{2-}]$ は $\sqrt{10^{-28}}$ であるので、(40)式のようになる。

$$E_3 = -0.48 - 0.03 \times \left(-\frac{28}{2}\right)$$

$$= -0.48 + 0.42 = -0.06V \quad (40)$$

したがって、CdSは酸化還元電位が $-0.06V$ 以上で $[S^{2-}]$ は酸化され溶解する。酸化還元電位の $-0.06V$ は水田土壤の水の駆け引きで容易に上下する電位であり、水田の落水でカドミウムが容易に溶け出してくる理由がここにある。同様に他の元素の酸化還元電位 (Redox E) を求めると、



となる。これから酸化されやすい順に並べると $ZnS > CdS > CuS > Cu_2S$ となる。このように硫化物になる酸化還元電位Eは溶解度積 (K_{sp}) から求めることができ、この値よりEhの高い場合イオウは硫酸イオンとなるため、硫化物は溶解する。したがってこの三元素の中では亜鉛がもっとも硫化物になりにくく、銅の硫化物は簡単に酸化されにくい。こ

れから水田土壤中ではカドミウムがもっとも変動しやすい条件にあることが理解できる。

このことは実際の重金属汚染土壤での調査結果でも見出すことができる。図6には土壤の酸化還元電位EhとZn, Cd, Cuの溶出の関係を示した(山県・水野 1980)。この関係は単に溶けやすいか溶けにくいだけでなく、重金属汚染地帯では重金属によってその分布状態が異なってくる。すなわち、硫化物として固定される期間の小さい亜鉛は水口から遠くまでなだらかにその分布を示すが、亜鉛より硫化物になり易いカドミウム、さらにそれよりも長期間硫化物で存在する銅では水口から離れると急激にその濃度が低下し、あたかも放射能の半減期曲線のように、時間を水口からの距離に置き換えると硫化物になり易い重金属ほど半減する距離が短い曲線を描く。

注：Ehを用いるのはpH 0における $H_2O - H_2$ のように水素(H)の酸化還元電位を0に基準をおいているためである。

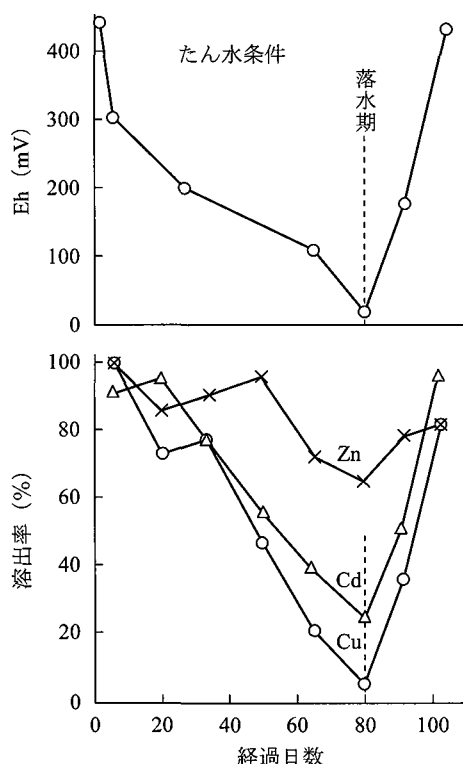


図6 水田土壤のEhの変化と0.1N HCl可溶重金属の溶出率の変化

参考

a. 温泉あるいは火山地帯に発生する硫化水素はきわめて危険なガスである。このガスの許容濃度は10ppm (1/100,000) である。このガスは比重が空気の1.2倍であり、重い。そのため窪地に留まり、雪国の温泉などで雪の中の窪地に入り死亡事故が発生する。図7からも分かるとおり、pH 4以下ではほとんどが硫化水素 (H_2S) となる。強酸性の温泉地帯では特に注意する必要がある。

図8には標準酸化還元電位Ehと酸解離定数からイオウのpH-酸化還元電位による形態変化を示した。イオウは畑土壤条件では硫酸イオン (SO_4^{2-}) の状態にあるが、水田土壤でEhが0 (V) で、pHは7以下では硫化水素になる割合が高くなることを示している。

5) 物質の酸化還元電位 (Redox E) 変化による溶解度の変化

(1) マンガン

四価の二酸化マンガン (MnO_2) は黒色の物質で、自然界で塊が見られる。二酸化マンガンは不溶性であるが、還元された二価のマンガンは水溶性である。

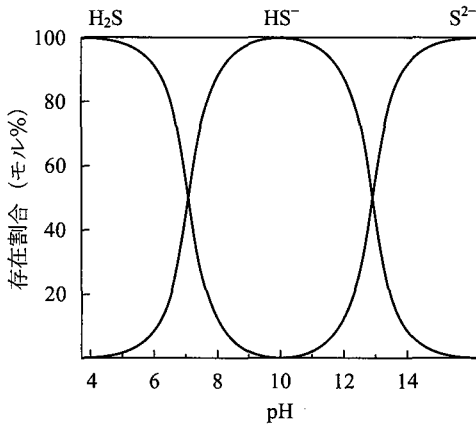
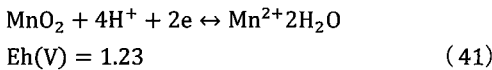


図7 pHによる硫化水素の形態変化とその存在割合

マンガンが四価から二価に変わる標準酸化還元電位Ehは1.23Vである (Freiser and Fernando 1963).



鉄の酸化還元電位と併せてこの(41)式から導いたのが図9である。図9の中の囲いの中は土壌中である。これからpH6における $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$ の電位は

Eh = 0.5Vであるが、実際の水田に灌水してEhと Mn^{2+} の溶出をみても、これとほとんど同じであるEh 0.4V付近からマンガンの溶出が確認される (山県・水野 1980)。

(2) ヒ素

すでにインド北部のガンジス河支流河畔井戸水のヒ素汚染で示したように (水野ほか 2014), 水汚染防止に良かれとして行った井戸の密閉化は水のヒ素汚染を助長する結果となった。そこでヒ素の溶出とEh-pHの間にどのような関係があるか図10に示す。

ヒ素はマイナスの一価、プラスの三価、五価の状態がある。五価の AsO_4^{3-} はリン酸 PO_4^{3-} と似た性質があり難溶性化合物を形成する。しかしリン酸が三価に変わる標準酸化還元電位が-0.5Vと土壌条件ではありえない低酸化還元電位であるのに対して、ヒ素は+0.559Vと容易に到達するところにある。そのため簡単に溶解性の高い三価に変わり、井戸水などに溶け出してくる。ヒ素の難溶性化合物を見ると

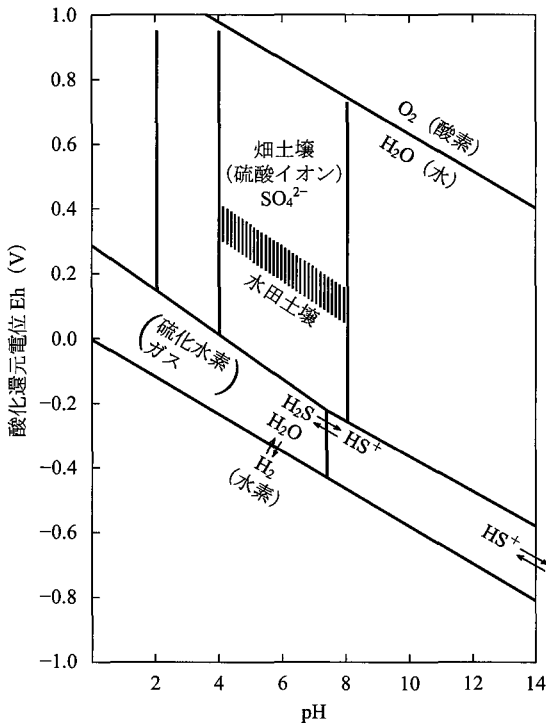
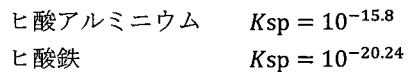


図8 土壌中のイオウのpH-Ehのダイアグラム

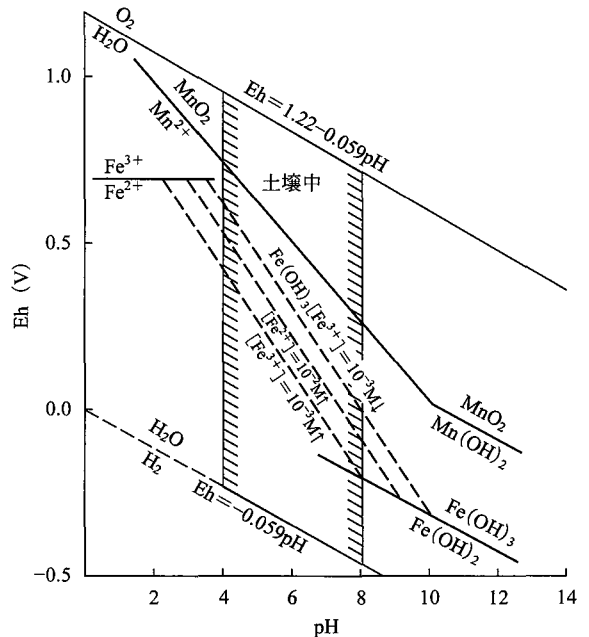


図9 FeとMnのpH-Ehのダイアグラム

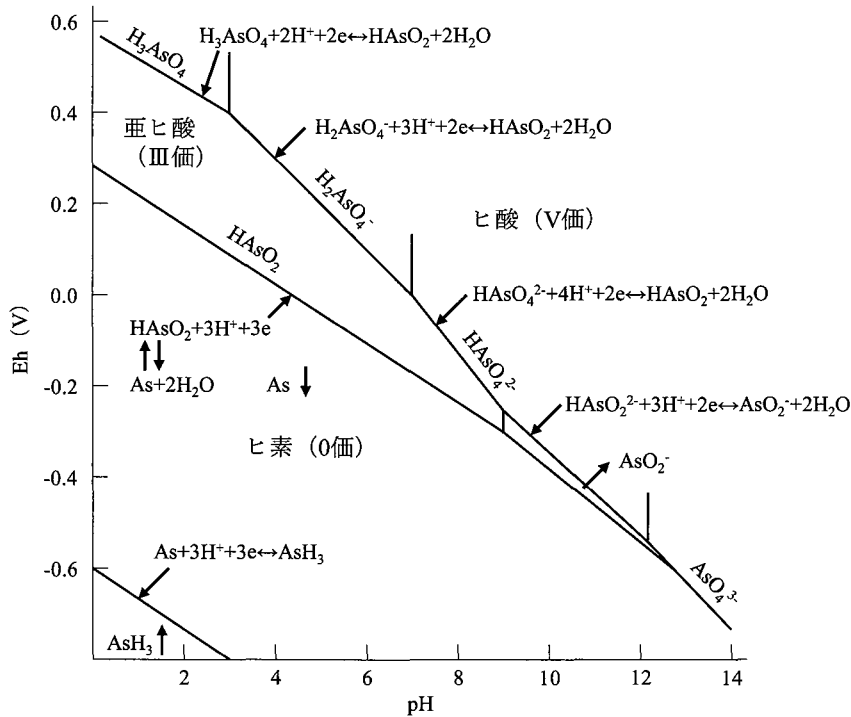


図10 ヒ素の pH-Eh と形態変化

であり、特に三価の鉄との化合物はきわめて難溶性である。純水にヒ酸鉄を溶かしたときのヒ素濃度は $1\mu\text{g kg}^{-1}$ レベルであり、現在の飲料水の国際基準の $1/10$ のレベルである。もし周囲に多量の三価鉄が存在する場合は共存イオン効果でさらに低い値になる。一方、三価の亜ヒ酸の難溶性化合物は見当たらない。このことは飲料水のヒ素対策の有力なヒントとなる。したがって対策法は

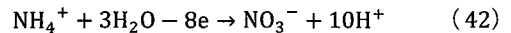
- ①水を酸化状態にしておくこと
- ②酸化鉄またはさび鉄を通過させること

である。特に還元条件下で生成される青粘土の存在する井戸では注意を有する。

(3) 窒素化合物

a. 窒素肥料と土壌pH

アンモニウムイオン (NH_4^+) の形態で施用される窒素肥料は畑土壌条件では酸化されて硝酸イオン (NO_3^-) となり、土壌は急激にpHが低下する。現場で時々誤解を招くのは硝酸イオン (NO_3^-) のために酸性になると考えられるが、pHの低下はあくまで水素イオン (H^+) 生成のためであり、その反応は以下のようなものである。

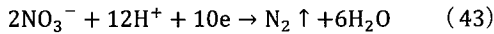


この反応により土壌pHは通常1前後も低下する。これは作物の生育にさまざまな形で影響する。pHが比較的高く、火山性土地帯である網走の畑作地方では、春先のアンモニウムの酸化によって土壌pHが低下し、マンガンを溶出しやすくなる。しかし、春先の寒い年にはこのアンモニウムの酸化が進まず、作物のマンガン欠乏が広範囲に発生することがある。このことは現場段階ではあまり知られておらず、マンガンの欠乏症が葉先の黄化で窒素欠乏に見えることから、多くの場合窒素追肥が行われていることが多い。何気なく行っている農作業であるが、自然環境の影響を強く受けていると感じるときである。

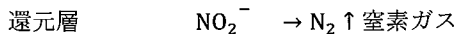
b. 脱窒現象

硝酸塩を水田土壌に施肥すると硝酸イオンは還元され、気化されて大気に揮散することが指摘されてきた。これには下記の反応 (シャルロー 1958) などがあげられている。すなわち、アンモニウムイオンのときは土壌粒子に吸着されているが、マイナスイオンの硝酸イオンに酸化されると土壌溶液に

溶け出した硝酸イオンは土壤中を自由に動き、下層の還元層にたどり着く。そこで亜硝酸イオンに還元される。亜硝酸イオン (NO₂⁻) は (43) 式のように窒素ガス (N₂) と亜酸化窒素 (N₂O) に変わり、どちらも気体なので大気中に揮散する。これが脱窒素現象である。



↓



ここで N₂ ↑, N₂O ↑ は気体として大気中に揮散する形態である。

北海道では初夏の気温が低く、イネの成育が遅れることが頻繁に発生する。そこでその成育の遅れを補正することを目的として全層施肥し、代掻き後に窒素肥料を表層に施肥してきた。この技術はかなり長期間実施されてきたが、昭和50年代後半に北海道立上川農業試験場で、この施肥は効果がないことを明らかにした。低温でイネが吸収する前にアンモニウムイオンは表層で酸化され硝酸イオンとなり、自由になったイオンは下層の還元層で還元され脱窒していたのである。それ以来長年続いた表層施肥技

術は中止されることとなった。

6) 塩類濃度と電気伝導率の関係 (水野 1984)

電気伝導率 (EC) は溶液中の塩類濃度やイオン強度のおおよその判定 (Griffin and Jurinak 1973, Ponnampereuma et al. 1966) に用いるだけでなく、農業においては土壤中の肥料濃度の判定あるいは塩類障害の有無に対する判定と幅広く使われている。

例を挙げると、窒素肥料を硫酸安やリン安で与えるよりも、硝酸で与える方が効率が良いし、土壤に余計なものが入らない。しかし一価イオンの化合物である硝酸は溶解性が高く、また活動度係数も高いことから俗にいう「肥料やけ」が出やすい。したがって安全で有効な施肥法をどうするのか重要な問題となる。

イオン強度は EC の尺度になるとの報告 (Ponnampereuma et al. 1966) もあることから、図 11 にはイオン強度と EC の関係を示した。これからも明らかのように、イオン強度と EC の間には高い相関はあるが、しかしその値はイオン強度が高まるほどイオンの種類によってその差が大きくなることを示している。したがって、図 12 のようにイオン強度と EC の関係よりも、イオンを質量で表すグラム当量の方が EC との関係はより確かな値になる。

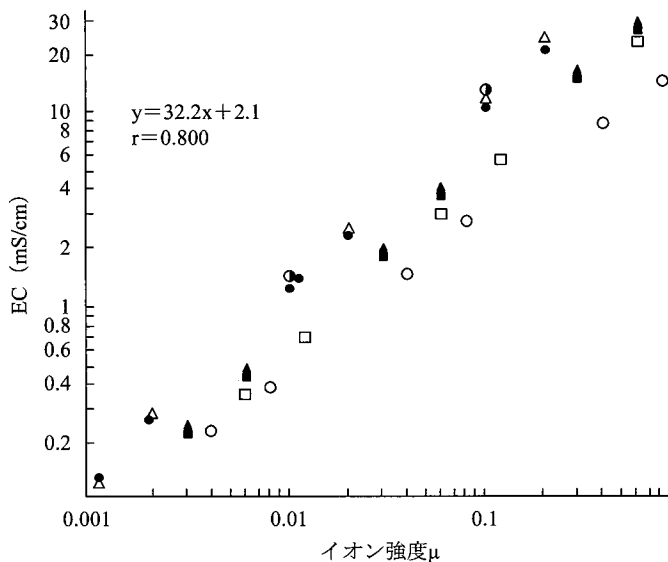


図 11 各種塩類溶液のイオン強度と EC の関係
 ●, NH₄NO₃; ■, CaCl₂; ▲, (NH₄)₂SO₄; ○, MnSO₄; △, NH₄Cl; □, AlCl₃; ◆, KCl.

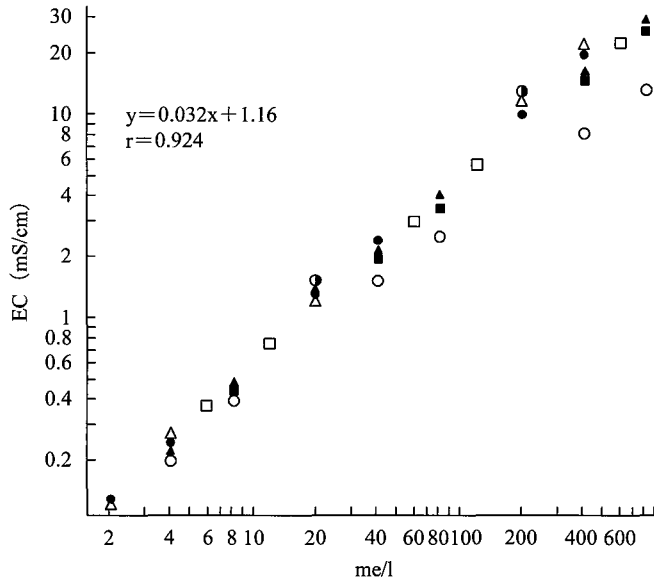


図12 各種塩類溶液の me/l と EC の関係
凡例は図11と同じ。

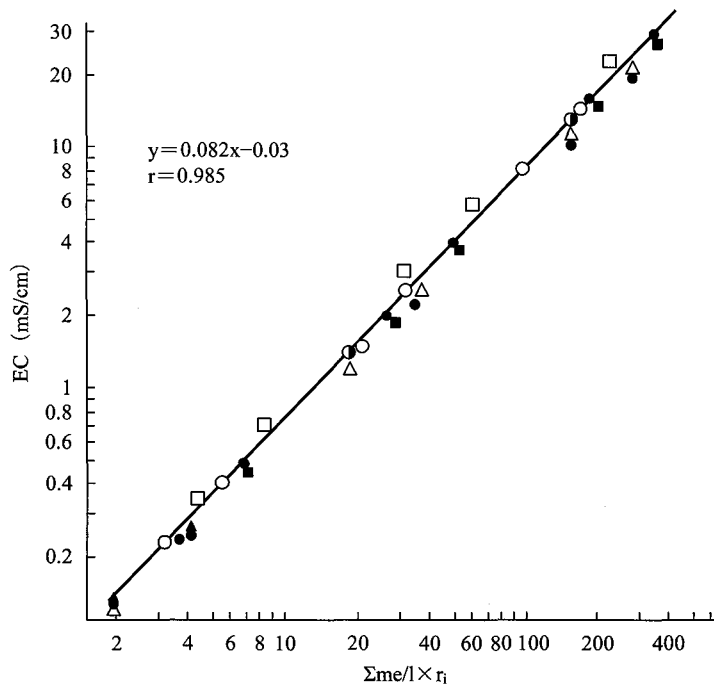


図13 各種塩類溶液の $\Sigma me/l$ と EC の関係
凡例は図11と同じ。

なぜこのようになるのか、さらにECとイオンの関係を検討した結果を図13に示した。これはグラム当量値にそれぞれのイオンの活動度係数をかけて補

正したものである。すると相関係数はほぼ1に近い $r = 0.985$ となり、先のイオン強度あるいはグラム当量値の場合とは異なり、各イオンのECに対する寄与

が濃度とほぼ直線回帰上にあることが明らかになった。すなわち、ECはイオンの数の活動度そのものであることをこれは示している。

以上の結果、農業を営む上で、肥料による作物生育の障害をできるだけ避け、かつ有効に施用するにはどのようにすればいいかこれらの関係から答えが出てくる。一方、はじめにも示したように、活動度係数と土壌におけるアルミニウムイオンを考えると、 $[Al^{3+}]$ は生物に対して害作用として働くことはよく知られているが、図4から分かるとおり $[Al^{3+}]$ はイオン強度が高まると急激に活動度が低下する。したがって肥料などで塩類障害が無いようにしてイオン強度を高めればアルミニウムイオンの害作用を低下させることができる。

一方、すでに報告したようにジャガイモそうか病の抑制因子はアルミニウムイオンであるが（水野2015, 2016）、ほ場で観察していると化成肥料の粒子がジャガイモ塊茎に接触しているとそこで発病している場合がある。これは化成肥料によってイオン強度が高まり、 $[Al^{3+}]$ の活性が低下したためと考えることができる。そこでジャガイモの塊茎肥大領域ではイオン強度を高めないような施肥法をとることも一方法であろう。目的によってそれぞれ使い分けすることが肝要である。

3. 旱害の研究

1) 世界的な旱魃の例



接近するダストストーム
ニューメキシコ州ユニオン県
1937年5月21日
暗黒の世界、密閉された室内でも細かいダストで充満



荒廃した自営農場
テキサス州ダラス県
1937年10月1日
周期的旱魃時に発生するダストボウルにより家屋、農場その他が埋没

地球温暖化による気候大変動の時代である。巨大低気圧の発生と洪水、一方では旱魃による水飢饉と食糧難が想定される。過去にもそのような時代があった。1930年代である。このことを題材にしたスタインベックの小説、「怒りの葡萄」に見ることができる。大旱魃が北アメリカ中西部を襲い、農業をやっていけなくなった農民が農地を捨て、西部を目指した物語である。

写真1はこの大旱魃で発生した「土埃の嵐」ダストボールの写真である。1930年代のアメリカで発生したダストボールはニューヨークまで達したと云われる。旱魃でそれまで土埃を抑えていた植物も枯れ上がり、巨大なダストボールが発生した。この巨大な土埃でおよそ40万平方キロメートルの農地が襲われ、何十万人の人々が移住を強いられたといわれる。日本の総面積が38万平方キロメートルであるからその影響のすさまじさが想像できる。

近年、アメリカの北部では大洪水、南部では1930年代に並ぶ記録的な旱魃の被害が起きているという。テキサス州では牛に餌を与えられず、牛の投げ売りが起きているという。地球温暖化による気象異常は待ったなしである。「世界の台所」といわれてきたアメリカ農業の被害は主要な食糧や家畜の飼料までアメリカ農業に頼ってきて、これまで穏やかだった日本農業にも大きく影響するだろう。「旱魃の科学」を学ぶときであろう。

1930年代は世界的にも旱魃の研究がなされた時

写真1 1937年のアメリカにおける大旱魃
金子史朗 (2000) : 「古代文明はなぜ滅んだか」より

代でもある。日本国内では当時は第二次世界大戦の真っただ中であるにも関わらず、世界中の研究をまとめた中央気象台産業気象課長であり東京帝国大学農学部講師であった大後美保の「早害の研究」、『植物生理気象学』が昭和18年に出されている。これについてはいくつか重要な項目を紹介する。

植物の耐旱性に関する研究は1930年代の大早魃のあと世界的に行われた（大後 1943a）。まず植物形態からみると耐旱性の高い植物は（1）気孔が小さく気孔数が多い、（2）植物体表面積が少ない、（3）水分蒸発防止構造として体表面の樹脂、蠟分などの分泌が多くなり、コルク層、ケイ化細胞の増加、（3）細胞の小型化が上げられている。

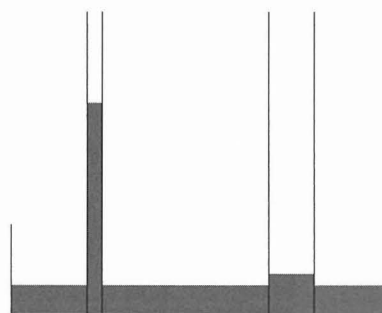
一方、植物生理よりみると、細胞液の浸透圧の上昇である。浸透圧の増大は吸水力の増大になるが、この浸透圧の増大は培養液の塩類の増大によって増し、蒸散作用は逆に減退することを明かにしている。培養液の塩類増大による浸透圧の増大は植物体内の糖、特に単糖の含有率に支配されるという（大後 1943b）。

かつてアメリカ・メリーランド州で国際植物栄養会議があり、エクスカーションで郊外のメロン農家に行った時である。ここでは汽水を真水で薄めて灌漑に使用していた。これでメロンの糖分が増大するとのことであった。近年は各地でミニトマトの糖分を上げるため灌漑水に塩分を混ぜて灌漑することがニュースになったりする。原理は1930年代の研究にみることができる。

早害はいつ発生するかわからない。著者の早害についての体験は昭和31年（1956）にある。当時は北海道で牧夫をしているときであったが、この年は春から太陽が傘を被り寒い年であった。それまでは「早魃に冷害なし」といわれていたが、この年は違っていた。夏になっても寒く、早害で草は伸びず、牛は普段は食べないイタドリまで食べざるを得ない状態であった。当時、ソ連は「鉄のカーテン」の向こうで情報はなかった。後でわかったことであったが、この年はシベリアで大規模な山火事が続き、その煙のため太陽が傘を被り、光が少なく寒く早魃になったのであった。

2) 土壌の水分供給力

早魃時に水分がどの程度供給できるかはその土壌の構造や、毛管水と密接に関係する。



管が細いと水は上るが管が太いと水は上がらない

図 14 毛細管の上り方

地下深く存在する土壌中の水分は毛細管を伝わって引き上げられるが、この毛管水は毛細管の直径の太さ(D)と、引き上げられる毛管水の高さ(h)との間には(44)式のように一定の法則がある(天野・水野 2002)。

$$h = \frac{30\text{mm}}{D} \quad (44)$$

この式から、たとえばD = 10mmの管では30mm ÷ 10mm = 3mmとなり、毛管水はわずか0.3cmしか上昇しない。しかし、D = 0.1mmでは毛管水は30cmも上昇する。これで土壌の毛細管がいかに大切か理解できる(図14)。

野(2005)は北海道の野幌層にある酪農学園の土壌での試験結果、土壌硬度が固く、下層土の針孔がきわめて少ない高位段丘土壌は針孔中孔とも極めて多い黒ボク土と比較して透水性が悪く、排水不良でかつ干ばつになりやすいことを報告している。このような土壌では堆きゅう肥などの供給によって土壌の孔隙の発達を図ることが肝要であろう。

4. 風化

岩石から土壌に換わる風化の過程は物理化学反応そのものである。岩石が低温凍結などでの破壊作用と崖崩れや河川水で運ばれる過程で衝突や摩擦などで起こる粉砕化も物理作用である。しかしこれら岩石などの一次鉱物はいくら小さくしても土壌とは言わない。ほとんどの火山灰は粒子が細かくても土壌ではなく、あくまでも一次鉱物である。一次鉱物は土壌特有の陽イオンの保持能力とイオン交換能力がない。そのため、肥料を施用しても保持す

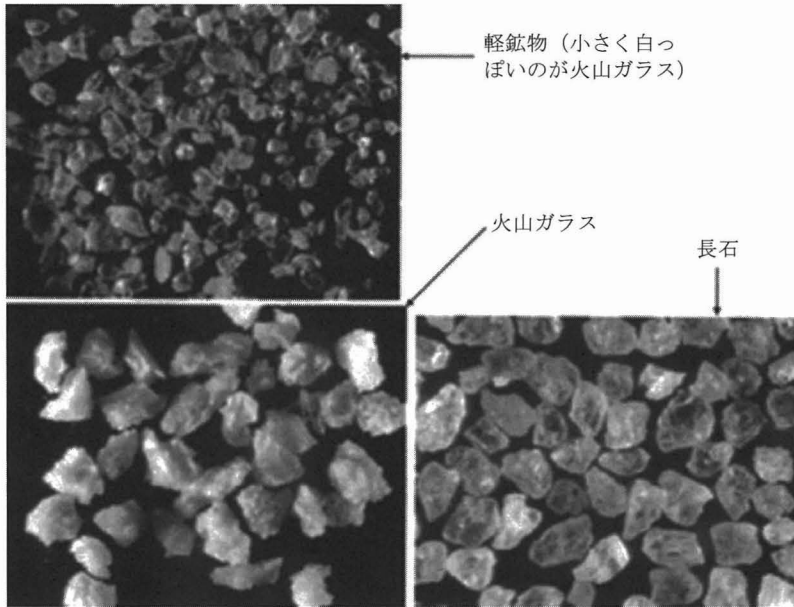


写真2 Ta-aの軽鉱物中の一次鉱物(火山ガラスと長石)
東北大学南条正巳博士提供.

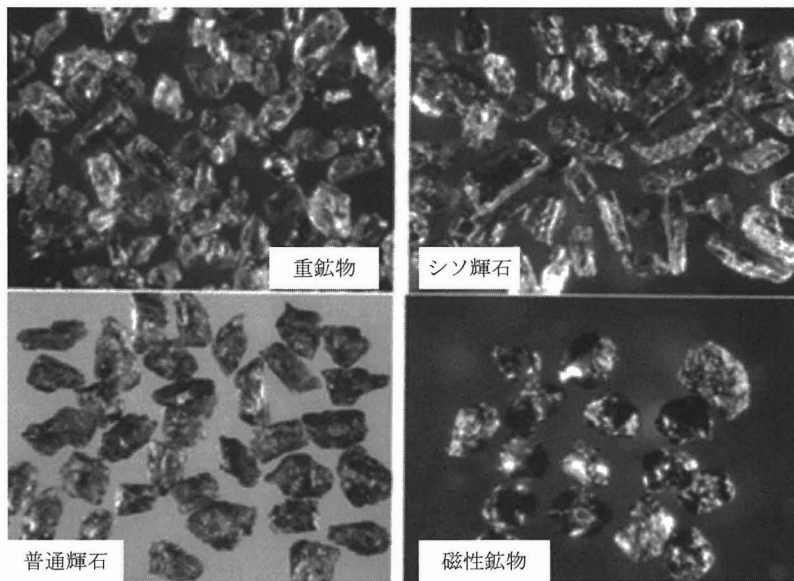


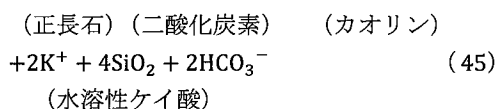
写真3 Ta-aの重鉱物中
主な鉱物はシソ鉱石, 普通輝石, 磁性鉱物.

ることができない. 写真2には樽前山の火山灰の軽鉱物(比重2.9以下)の写真を示した. また, 写真3には同じく重鉱物の写真を示した.

以上のようにガラスのような一次鉱物は鉱物の種類によって特有の化学組成と形状を有している.

一方, 土壌の性質を有する二次鉱物はこの一次鉱物の化学的風化したものである. この風化の過程には必ず二酸化炭素が関わる. その一例をつぎに示す(北野 1976).





(45) 式にも示したように、風化にともなって二次鉱物のカオリンが生成され、同時に可溶性のカリウムイオンやケイ酸、炭酸水素イオンが溶出してくる。二酸化炭素は大気からもいくらか供給されるが、土壌に堆きゅう肥などの有機物施用で増大する。有機物はミズビなど土壌昆虫などのほか土壌微生物によって分解され、やがて植物に吸収された当時の無機物に帰る。堆きゅう肥の施用はとかくそこに含まれる窒素とかカリウムなどの効果を強く主張されるが、一次鉱物の風化促進は無視できない。堆きゅう肥の効果が「土作り」といわれる所以がここにある。また、旱魃の研究でも述べたように、有機物の分解過程で発生する二酸化炭素の影響で堅い土壌にも無数の中孔や針孔が生じ、土壌の膨軟化が進むと同時に、植物に対する水の供給力と保持力を増大し、気象変動に対する耐性が増大する効果も無視できない。

5. まとめ

これまで現場に関わってきた研究に関連する物質の溶解度の原理とその計算方法を述べてきた。そこで取り扱ったことはイオンの活動度の計算、難溶性化合物の溶解度の計算方法などである。土壌中の炭酸塩、水酸化物あるいは硫化物の溶解度には pH と酸化還元電位が関係し、これらとの関係を数理的に取り扱うことのできることをのべた。農業においては肥料の使用と不可分の関係にあるが、作物の障害防止のための原理もイオンの活動度から説明した。

地球温暖化の時代に入り、大規模な干ばつと豪雨による被害の到来が予測されることから、この対応のための土壌の物理性とその管理、あるいは土壌生成と土作りの原理についてのべ、土作りと堆きゅう

肥の重要性にも触れた。本文がこれらの問題解決のための一助になれば幸いである。

文献

- 天野洋司・水野直治 2002. 酪農学園の自然 [土壌篇]. pp.36-37. 酪農学園大学, 江別.
- デビット・P. 著, 北浦和夫・田中秀樹 訳 1997. 化学を学ぶ人の基礎数学. p.52. 化学同人, 東京.
- 大後美保 1943a. 旱害の研究. pp.1-211. 地人書館, 東京.
- 大後美保 1943b. 植物生理気象学. pp.1-232, 地人書館, 東京.
- Freiser H. and Fernando Q. 著, 藤永太郎・関戸栄一 共訳 1967. イオン平衡—分析化学における—. pp.1-272. 化学同人, 東京.
- Griffin R.A. and Jurinak J.J. 1973. Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts. *Soil Sci.* 116: 26-30.
- Iimura K 1981. Chemical Forms and Behavior of Heavy Metals in Soils, Heavy Metal Problems in Paddy Soils. Heavy metal pollution in soils of Japan. pp.27-50. Japan Scientific Societies Press, Tokyo.
- 北野 康 1976. 水の科学. pp.89. NHK ブックス, 東京.
- 小林 純 1971. 水の健康診断. pp.1-206. 岩波新書, 東京.
- 水野直治 1972. 土壌の酸化還元電位による土壌中カドミウムの挙動と米のカドミウム含量変化に関する一考察. *土肥誌* 43 : 179-181.
- 水野直治 1984. 水溶液の電気伝導率に対する各種イオン濃度の影響. *土肥誌* 55 : 103-108.
- 水野直治・能田 淳・三浦照男 2014. インド北部における井戸水のヒ素汚染とその対策に関する一考察. *農業および園芸* 89 (11) : 1078-1086.
- 水野直治 2015. ジャガイモそうか病 (*Streptomyces scabies*) 多発土壌の特性とその対策法 [1]. *農業および園芸* 90 (12) : 1216-1228.
- 水野直治 2016. ジャガイモそうか病 (*Streptomyces scabies*) 多発土壌の特性とその対策法 [2]. *農業および園芸* 91 (1) : 52-62.
- 野 英二 2005. 野幌層丘陵地における飼料作物生産量の実測とそれに基づく土地面積当たり乳生産に関する研究. *酪農学園大学紀要* 30 : 27-92.
- Ponnamperuma F.N., Tianco E.M. and Loy T.A. 1966. Ionic strengths of the solutions of flooded soils and other natural aqueous solutions from specific conductance. *Soil Sci.*, 102: 408-413.
- シャルロー G. 著, 曾根興三・田中元治訳 1958. 定性分析化学 I. p.18, II. p.495. 共立全書, 東京.
- 山県 登・水野直治 1980. フィールドの化学. pp.1-195. 産業図書, 東京.