琉球大学学術リポジトリ

沖縄地方に分布する石灰質土壌の交換性塩基および陽イオン交換容量の測定法(農芸化学科)

メタデータ	言語:
	出版者: 琉球大学農学部
	公開日: 2008-02-14
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 渡嘉敷, 義浩, 志茂, 守孝, Tokashiki, Yoshihiro, Shimo, Moritaka
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/3988

沖縄地方に分布する石灰質土壌の交換性塩基および陽イオン交換容量の測定法

渡嘉敷義浩*・志茂守孝*

Yoshihiro TOKASHIKI and Moritaka SHIMO : A study on the methods of determination of exchangeable bases and cation exchange capacity in calcareous soils in Okinawa region

Summary

The calcareous soils distribute extensively in Okinawa region and these reaction is newtral to weak alkaline. It is objectives of the present paper to determine exchangeable bases and cation exchange capacity of calcareous soils.

First, for that purpose a method of "NH_4−EC in 80% methanol buffer (pH 8.2) system" cited in a manual edited by M. L. Jackson (1973) was studied. This method kept considerably under control in dissolution of a free carbonates contained in soil specimens and was less than 100 percentage in base saturation of their calcareous soils. When exchangeable bases extracted from soils by using this method, however, were determined by means of atomicadsorption and flame photometry, the unsuitable phenomena to bring about error as following appeared in quantitative analyses of the bases with time. One is slow down in a current speed in a capillary tube which was equipped that photometer. The other is to form a something white colored compounds (it probably is a complex compound of methyrate) at the top of that tube attached with sample solution. Therefore it seems to be inadequate for a continuous determination of bases on a large number of samples.

Second, in order to introduce a flame photometry to the above mentioned original method, it was studied on the salt exchange solution utilizing for NH_4Cl solution. As a result of investigation on it, the original method was modified and developed to a new proposed method of "Sr−EC in 80% methanol (pH 8.2) system" as showing in

* 琉球大学農学部農芸化学科

本研究は，昭和52年度文部省科学研究費補助金による「沖縄地方に分布するジャーガルの陽イオン置換容量および置換性塩基の測定について」の一部として行なわれ，また日本土壌肥料学会（昭和52年4月）においてその一部は報告された。

琉球大学農学部学術報告　**30**：155～166（1983）

a flow chart (Fig. 5) of its method in the present paper. A new method by means of $SrCl_2$ in 80% methanol solution (pH 8. 2) had a tendency that total of the exchangeable bases was more about 4 me/100g than it of the original method in the calcareous soils and was very similar to it in the acidic soils, respectively. And moreover similarly to the properties of the original method, a new proposed method kept under control in dissolution of a carbonates and was less than 100 persentage in base saturation, too.

According to a new proposed method, in the calcareous soils which were called "Jaagaru", their parent materials of "Kucha" and "Shimajiri-maaji" by an Okinawa dialect, exchangeable bases were 18 to 29 me/100g in the total, of which 70 to 95 percentage was occupied by cation exchange capacity and base saturation percentage ranged from 22 to 30 me/100g and from 80 to 99, respectively. In the acidic soils which were called "Kunigami-maaji" by an Okinawa dialect, the total of exchangeable bases was about 3 me/100g and cation exchange capacity and base saturation percentage ranged from 10 to 18 me/100g and from 18 to 26, respectively.

緒　　言

沖縄地方には，種々の母材からなる赤黄色を呈する酸性土壌の"国頭マージ"の他に，炭酸塩を含有する中性〜弱アルカリ性の石灰質土壌がかなり分布し，泥灰岩を母材とする青灰〜灰褐色の"ジャーガル"および琉球石灰岩を母材とする赤褐〜暗赤色の"島尻マージ"としてよく知られている[9,18,19,20,23]。

一般に土壌の養分量や養分保持力の大小，粘土含量や有機物含量の多少，粘土鉱物組成の差異，あるいは土壌反応などの土壌理化学性を考察する上で，陽イオン交換容量（CEC）や交換性塩基の測定などが行なわれる。我国ではほとんど酢酸アンモニウム液（pH7）で交換性塩基類を浸出し，80%メタノールで過剰塩除去後，塩化カリウム液でNH_4^+を浸出してそれぞれを求める Schollenberger 法のセミミクロ改良法が，慣行法として広く用いられている[10]。

沖縄地方に分布する土壌の一般理化学性についてはかなりの調査や研究がなされ，慣行法によるCECや交換性塩基量は多数報告されている[2,18,19,20,22,31]。これらの報告では，中性〜弱アルカリ性の"ジャーガル"や"島尻マージ"の交換性 Ca 量はCECよりも大きく，塩基飽和度は100%以上を示し，土壌中における遊離の炭酸塩の存在とそれらの溶出によることを考察するにとどまっている。国内では，土壌中の遊離の炭酸塩の溶出を抑制して交換性塩基類やCECを測定した報告は少なく，著者らの報告[26,27,28,29]に見られる程度のように思われる。

国外では炭酸塩や硫酸塩を含有する石灰質土壌や塩類土壌について，交換性塩基量およびCECの測定が多数なされている[1,5,6,16,21,24,25]。Chapman (1965)[8]によれば通常，交換浸出液としては石灰質および非石灰質土壌のいずれも1規定酢酸アンモニウム液(pH7.0)および1規定酢酸ナトリウム液(pH8.2)がよく用いられ，これらの他に，酸性土壌では0.5規定塩化バリウム−0.2規定トリエタノールアミン液(pH8.2)もよく用いられている。他方，これらの塩の水溶液を交換浸出過程に用いる慣行法とは異なり，塩を溶かしたアルコール溶液をその過程に用いる方法も報告されている。Polemio and Rhoades (1977)[25]は，塩類およびアルカリ土壌のCEC測定法としてよく用いられるBower法[6]について論じ，60%エタノールの0.4規定

酢酸ナトリウム－0.1規定塩化ナトリウム液（pH 8.2）を用いる新しいCEC測定法を提案した。また，Jackson（1973）[16]は交換性塩基およびCECを同時に測定するPfeffer法[5]を修正した80%メタノールの1規定塩化アンモニウム（NH_4Cl）液（pH 8.2）を用いた方法について述べている。

本研究では，沖縄地方に分布する中性～弱アルカリ性の石灰質土壌について，特に交換性Caなどの交換性塩基量および陽イオン交換容量の測定に資する目的で，Jackson（1973）[16]が引用した測定法を検討し，さらにその測定法に炎光分析法を導入して修正した新しい測定法の確立を目指した。

供試土壌および試料

供試した試料の種類や特徴の記載については，Table 1に示した通りである。pHは細土（＜2㎜）：溶液比が1：2.5で撹拌しながら測定した[4]。有機および無機炭素量は湿式燃焼重量分析法[11]により，試料（＜0.25㎜）から発生する炭酸ガスをアスカライトに吸収させて求めた。土性は沈定法の繰り返しと篩別法で求めた細土の粒径組成[3]から，国際法により調べた[3]。粘土鉱物組成は和田（1966）[30]の方法により，粘土部分（＜0.002㎜）の定方位X線回折法で同定した。

Table 1. Soil samples used in this study

Sample No.	Locality	Soil group[1]	Parent material	pH		Carbon(%)[2]		$CaCO_3$ (%)[3]	Texture	Clay mineral[4]
				H_2O	KCl	Org.	Inorg.			
0－1－1	Ahagon, Itoman	Jaagaru	Marl	8.31	7.22	0.9	0.5	4.17	SiCL	Mt>It, Vt－Ch>Ch, Kt
0－2－1	Tanahara, Nishihara	〃	〃	8.23	7.12	1.0	0.5	4.17	〃	〃
0－27－5	Senbaru, 〃	Kucha	〃	7.02	5.18	0.5	0.6	5.00	LiC	Mt, It>Vt, Vt－Ch>Kt
0－27－6	〃 , 〃	〃	〃	7.73	7.45	0.5	0.9	7.50	SL	Mt, It, Vt－Ch>Vt, Kt, Ch
0－9－1	Kohagura, Itoman	Shimajiri－Maaji	Ryukyu Limestone	7.85	7.05	1.0	0.4	3.33	L	Vt－Ch, It>Kt, Ch>Vt
0－15－1	Odo, 〃	〃	〃	7.87	7.00	2.3	0.5	4.17	LiC	〃
0－27－1	Senbaru, Nishihara	〃	〃	7.10	5.92	1.3	0.3	2.50	HC	Vt－Ch, It>Kt>Vt
0－17－1	Itosu, Itoman	Kunigami－Maaji	〃	5.09	3.90	0.7	－		〃	Vt－Ch, It, Kt>Vt
0－18－1	Hedo, Kunigami	〃	〃	5.12	4.40	0.4	－		LiC	It>Ch>Kt>Vt－Ch, Vt, Gb

1) Jaagaru and Maaji are soil group name and Kucha is parent material of the former, which are called by an Okinawa dialect.
2) On the oven-dry basis of the whole soil material.
3) $CaCO_3$(%) = Inorg. C(%) × 8.334
4) Abbreviations; Ch=chlorite, Gb=gibbsite, It=illite, Kt=kaolin minerals, Mt=montmorillonite, Vt=vermiculite, Vt－Ch=vermiculite－chlorite intergrade

供試土壌はいずれも未耕地で，土層の深さが0～40cmまでの表層土を用いた。"ジャーガル"では反応はアルカリ性を呈して他の"マージ"よりも高く，炭酸カルシウム（$CaCO_3$）は4%程度含有し，土性はシルト質で，粘土鉱物組成はモンモリロナイト（Mt）の他にイライト（It）やバーミキュライト－クロライト中間種鉱物（Vt－Ch）を主要鉱物とするなどが特徴である。"島尻マージ"では反応は中性～弱アルカリ性を示し，有機物含量は大略2～4%に相当して他の土壌よりも多く，$CaCO_3$は3%前後含有し，土性は壌土～重埴土にわたり，粘土鉱物組成はVt－Ch，Itの他にカオリン鉱物（Kt）を主要成分とするのが特徴である。また"国頭マージ"では母材は琉球石灰岩で，反応は強酸性を示して無機炭素をほとんど含有せず，土性は軽～重埴土で粘土鉱物組成は"島尻マージ"のそれに類似するのが特徴である。一方，土層の深さ2.5～6mで採取した泥灰岩試料の"クチャ"では，反応は中性～弱アルカリ性を示し，$CaCO_3$含量は5～8%で最も多く，土性は軽埴土～砂壌土を示し，粘土鉱物組成は"ジャーガル"のそれに類似するのが特徴である。

これらの試料の他に，炭酸塩鉱物試料を兼島（1965）[17]の報告により3種類採取し，粒径2㎜以下に

粉砕して供試した。カルサイト（方解石），アラゴナイト（霰石）およびドロマイト（白雲石）を主成分とするそれぞれの石灰岩粉末（＜0.25㎜）の乱方位X線回折での主要回折線は，3.035，3.396 および 2.886 Åをそれぞれ示した[7]。後者の試料には若干の方解石の随伴も示され，兼島（1965）[17]のによく一致した。

なお以下の実験には，供試土壌および各試料のいずれも操作の便宜上，粒径0.25㎜以下を供試した。

結果および考察

1. "80%メタノール系でのNH_4－交換容量"の測定法について

Jackson（1973）[16] が引用した"80%メタノール系でのNH_4－交換容量"の測定操作手順はFig.1 に示した通りである。この測定方法では，100 mlの蓋付き遠沈管を用い，25mlの80%メタノール液で先ず可溶性塩類を浸出して測定するのが特徴である。次にそのまゝ，25mlの80%メタノールのNH_4Cl緩衝液（pH 8.2)で交換性塩基類を浸出し，それらの測定後，25mlの90%アセトン液で過剰塩除去を7回繰り返し，最後に土壌中のNH_4^+ を適当な測定法で定量してCECを求めるのが特徴である。

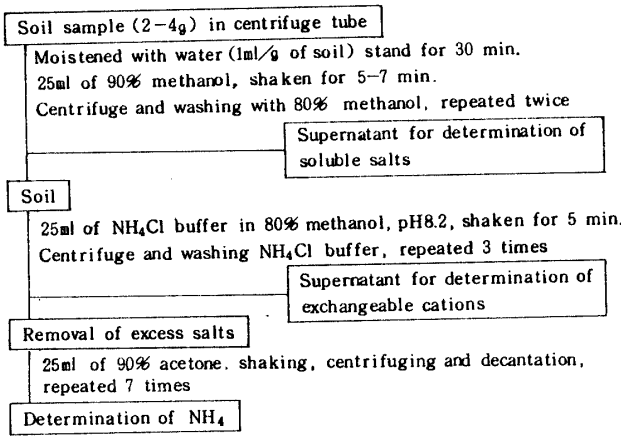

Fig. 1. Flow chart of "NH_4−EC in 80% methanol system" cited in a manual by M.L. Jackson[16] from in manuscript of C.A. Alexiades and S.A. Paxinos

1）可溶性塩類の浸出回数と溶出量

先ず原法（Fig.1）を実験操作の便宜上次のように変更設定して，80%メタノール可溶性塩類の浸出回数と溶出量について調べた。容器は50mlの蓋付きポリカーボネイト製遠沈管，試料重は2.00g，80%メタノール浸出液量は20ml，振とう時間は往復振とう機による5分間，浸出液の採取は遠心分離（3,000rpm）にそれぞれよるものとした。そして，浸出液中のCaとMgはいずれも原子吸光光度法[14]，KとNaはいずれも炎光分析法[13]により測定した。元素分析装置は，空気－アセチレン炎の原子吸光／炎光分光光度計を用い，測定元素のいずれの検量線も測定液と同一濃度の浸出液を含む溶液を調製した後，それぞれの元素は定量された。

80%メタノール液により各浸出回数ごとに溶出されるCa，Mg，KおよびNa量は，Fig.2に示した通りである。試料は"ジャーガル"および"島尻マージ"の弱アルカリ～アルカリ性土壌と，"国頭マージ"の強酸性土壌およびそれに0.5%の市販$CaCO_3$を添加したのを供試した。なお，後者のpH(H_2O)は6.10を示した。それぞれの可溶性塩類の溶出量は，土壌間の差異にかゝわらず浸出回数4回目から，いずれもほぼ平衡状態に達する傾向を示した。(Fig. 2)　相対的には可溶性Caが多く溶出される傾向を示し，"国頭マージ"に加えた$CaCO_3$も極くわずかに溶出された。浸出回数4回目までの可溶性塩類の総量は，"島尻マージ"＞"ジャーガル"＞"国頭マージ"の順に少なく，最も多い前者で0.42me/100gを示す程度で，いずれの土壌も大きな値ではなかったのが特徴である。

2）交換性塩基類の交換浸出回数と交換浸出量

先の可溶性塩類の測定条件と同様に変更し，80%メタノールのNH_4Cl 緩衝液（pH 8.2）量は20mlとして，交換性塩基類の浸出回数と浸出量について調べた。交換浸出液中の各塩基量も先と同様にして定

量された。こゝでは，80%メタノールの NH_4Cl 緩衝液による交換性塩基類を定量する過程において，測定上好ましくない現象が認められた。すなわち，元素分析装置の噴霧燃焼部分に試料液を導く毛細管の吸引流速は，対照液が蒸留水の時には経時的に減少する傾向を示し，また試料液に接する毛細管先端部は，白色結晶化合物が附着する現象を示した。前者の傾向は蒸留水とメタノール液との粘性の差異や後者の現象との関わりで出現し，後者の現象は NH_4Cl とメタノールの化学反応でメチレートのような錯体[15]の生成により出現したことが推察された。いずれにせよ，対照液に80%メタノール液を用い測定時間を短縮することにより，これらの現象はかなり解決できたが，数時間の連続測定には適さず，原法の交換浸出液中の塩基類を定量することは容易ではなかった。

80%メタノールの NH_4Cl 緩衝液による浸出回数ごとの交換性Ca，Mg，KおよびNa量は，Fig.3に示した通りである。試料は先と同様のを供試した。こゝでも土壌間の差異にかゝわらず，交換浸出を4回行なうことにより，NH_4^+ と交換性塩基類との交換平衡は充分に完了することが推察された。交換性CaおよびMg量は相対的に多く浸出される傾向を示した。"国頭マージ"に加えた $CaCO_3$ は先と同様，それ自身溶出し交換性のMgやNa量の測定値に若干影響を及ぼすことが示唆された。浸出回数4回目までの交換性塩基類の総量の大小は，土壌間では先と同様の順位を示した。また"ジャーガル"の交換性K量は，他の土壌のそれに比べて多い傾向を示唆した。

3）過剰塩除去の洗浄回数

90%アセトン液量は20mlを用い，先の可溶性塩類の測定条件と同様にして過剰塩の洗浄を繰り返し，洗浄回数を

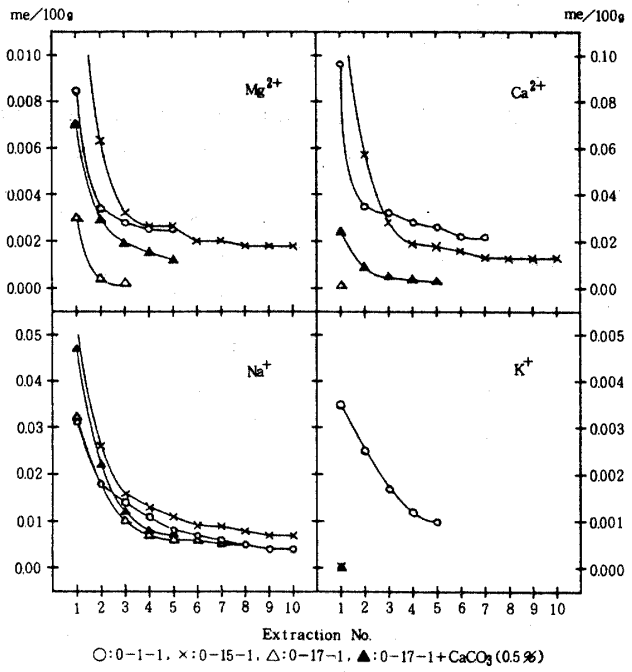

Fig. 2. Saturated curves of soluble salts in 80% methanol with extraction number

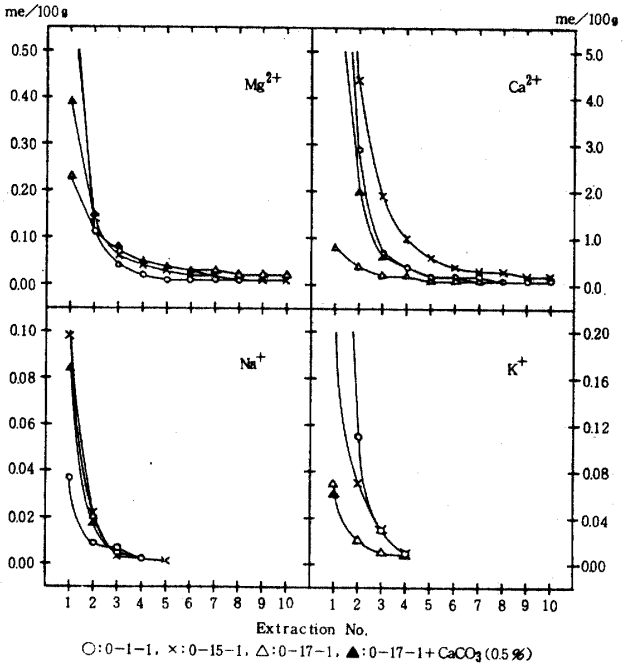

Fig. 3. Saturated curves of exchangeable bases in NH_4Cl buffer in 80% methanol(pH8.2) with extraction number

調べた。過剰塩除去の終了段階は，0.1規定硝酸銀溶液により上澄液中の塩素イオン（Cl^-）反応の有無を確認して判断した。

Table 2. A chloric ion reaction and ammoniac ion contents in 90% acetone with washing number

	Washing No.	4	5	6	7	8	9	10
Sample 0−1−1	Cl^- react.[1]	+	±	−	−	−	−	−
	NH_4 (me/100g)[2]	2.10	0.93	0.47	0.23	0.23	0.00	0.00
	Washing No.	4	5	6	7	8	9	10
Sample 0−15−1	Cl^- react.[1]	+	+	+	+	±	−	−
	NH_4 (me/100g)[2]	5.73	3.59	2.32	1.42	0.95	0.43	
	Washing No.	4	5	6	7	8	9	10
Sample 0−17−1	Cl^- react.[1]	+	+	+	+	±	−	−
	NH_4 (me/100g)[2]	5.77	3.62	2.53	1.67	1.05	0.48	

1) Coloring reaction by $AgNO_3$; + show clearly, ± show little and − show nothing.
2) The ammoniac ion was determined by semi−micro distillation method.[12]

90%アセトン液による各洗浄回数ごとの上澄液中のCl^-反応およびNH_4^+量は，Table 2に示した通りである。NH_4^+量はセミミクロ法[12]で定量した。試料は先と同様のを供試したが，"国頭マージ"の$CaCO_3$添加試料の測定結果が"国頭マージ"のに一致したので，こゝには省略した。過剰塩除去の終了した洗浄回数は"ジャーガル"では5回，他の"マージ"ではいずれも8回を示し，土壌間で異なった。このことから過剰塩除去の洗浄回数は，試料ごとに終了段階を確認する必要があることが示唆された。また硝酸銀液によるCl^-反応では，大略1me/100gのNH_4^+量は無視される可能性を含み，この洗浄方法ではこの程度の誤差の出現する可能性を含むことが示唆された。なお，上澄液中のCl^-反応の有無は，洗浄回数5回目以降から確認すれば良いと思われる。

4）NH_4^+の交換浸出回数と交換浸出量

土壌に飽和したNH_4^+の測定法は幾つか原法[16]に述べられているが，こゝでは1規定塩化ナトリウム（NaCl）液量20mlを用い，先の可溶性塩類の測定条件と同様にして飽和NH_4^+をNa^+で交換浸出し，その浸出回数と浸出量について調べた。NH_4^+量はセミミクロ法[12]により定量し，CECを求めた。

NaCl液による交換浸出回数ごとの浸出NH_4^+量は，Fig.4に示した通りである。試料は先と同様のを供試した。性質の異なるいずれの土壌も浸出回数4回目以降では，1me/100g以下を示すと同時にNa^+とNH_4^+との交換平衡は充分に完了することが推察された。浸出回数4回目までのNH_4^+総量の大小は，土壌間では先と同様の順位を示したが，"国頭マージ"では$CaCO_3$添加にかゝわらずNH_4^+総量はほぼ一致した。このことから加えた$CaCO_3$量はNH_4^+による交換飽和過程にほとんど影響を及ぼさないことが推察された。

2. "80%メタノール系への炎光分析法導入によるCEC"の測定法について

上述したように"80%メタノール系でのNH_4−交換容量"の測定法では，交換性塩基類の測定上かなり不都合な傾向や現象が見られ，元素分析には困難さを伴なった。また過剰塩を除去する洗浄回数は試

料間で異なった。そして交換性塩基類の測定に比べてNH_4^+量の測定は，方法上かなり面倒であることも認められた。これらのことから多数の試料の取り扱いには特に大きな影響力を及ぼすことが推察され，炎光分析法の導入による簡便化をはかるのが特徴である。

1）炎光分析法の導入に必要な交換浸出液

"80%メタノール系"に炎光分析法を導入するために，交換性塩基類を交換浸出する80%メタノールのNH_4Cl緩衝液(pH 8.2)の代りに，80%メタノールの塩化リチウム(LiCl)，塩化ストロンチウム($SrCl_2$)および塩化バリウム($BaCl_2$)液（pH 8.2）の利用を検討した。しかし，$BaCl_2$は溶解度が小さくそれの交換浸出液の調製は不充分だったので，測定結果を以下には省略した。新しく調製した交換浸出液はいずれも緩衝能力がなく，試料との浸出後のpHがいずれも試料のそれに近似する特徴を示した。

2）各種の交換浸出液による交換性塩基量の比較

上述の新しく調製した交換浸出液，および"80%メタノール系"とは別の従来の慣行法に類似するNH_4Cl液（pH 7.0）を用い，先の測定法の検討結果から得られた交換浸出回数4回の測定条件により，交換性塩基量を比較検討した。

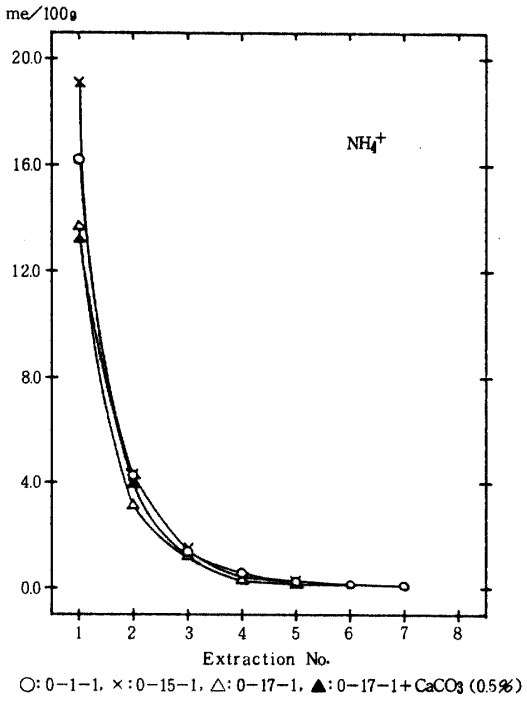

Fig. 4. Saturated curves of NH_4^+ exchanged by Na^+ in NaCl solution with extraction number

各種の交換浸出液により測定された交換性Ca，Mg，KおよびNa量は，Table 3に示した通りである。試料は先と同様の他に，"国頭マージ"の1%$CaCO_3$添加試料，霰石，方解石および白雲石の各炭酸塩鉱物試料をそれぞれ追加して供試した。なお前者のpH(H_2O)は6.55を示した。

NH_4Cl（pH 8.2）液による交換性Ca量は，石灰質土壌では大略20～24me/100g，酸性土壌では約

Table 3. Summary of exchangeable bases (me/100g) determined by NH_4Cl buffer, LiCl and $SrCl_2$ in 80% methanole (pH8.2), and NH_4Cl buffer (pH7.0) solution

Sample No.	Ca				Mg				Na				K			
	NH_4Cl pH8.2	NH_4Cl pH7.0	LiCl pH8.2	$SrCl_2$ pH8.2	NH_4Cl pH8.2	NH_4Cl pH7.0	LiCl pH8.2	$SrCl_2$ pH8.2	NH_4Cl pH8.2	NH_4Cl pH7.0	LiCl pH8.2	$SrCl_2$ pH8.2	NH_4Cl pH8.2	NH_4Cl pH7.0	LiCl pH8.2	$SrCl_2$ pH8.2
0- 1-1	20.42	47.77	17.09	24.56	0.76	0.94	0.82	0.92	0.05	0.08	tr	0.09	0.46	0.52	tr	0.23
0-15-1	23.50	29.12	17.93	27.40	0.71	1.17	1.02	1.20	0.12	0.15	tr	0.17	0.20	0.31	tr	0.03
0-17-1	1.21	1.55	0.96	1.64	0.39	1.38	1.34	1.39	0.10	0.16	tr	0.18	0.04	0.16	tr	0.01
0-17-1+$CaCO_3$ (0.5%) 1)	9.07	14.48	7.35	11.29	0.59	1.34	1.29	1.26	0.06	0.14	tr	0.15	0.05	0.19	tr	0.01
0-17-1+$CaCO_3$ (1.0%) 1)	9.90	23.28	8.00	13.55	0.54	1.26	1.17	1.30	0.06	0.13	tr	0.14	0.04	0.17	tr	0.01
Aragonite 2)	3.10	46.01	0.12	0.66	0.02	0.23	0.02	0.03	0.08	0.47	tr	0.12	tr	0.03	tr	tr
Calcite 3)	2.47	38.03	0.12	7.22	0.04	0.37	0.05	0.27	tr	0.02	tr	0.05	tr	0.03	tr	0.01
Dolomite 4)	1.54	31.42	0.12	6.01	0.18	2.12	0.09	1.32	tr	0.06	tr	0.08	tr	0.02	tr	tr

1) $CaCO_3$ was used a commercial reagent.
2) Aragonite was collected from living coral reaf in Niibaru beach Tamagusuku, Okinawa.
3) Calcite was collected from Ryukyu limestone under "Yudore" of a historical place, Urasoe, Okinawa.
4) Dolomite was collected from Otake, Tonaki island.

1me／100gを示した。酸性土壌の$CaCO_3$添加試料では，添加量の多少にかゝわらずほぼ同量の9me／100g前後を示し，添加した$CaCO_3$もかなり溶出されることを示した。また，炭酸塩鉱物試料では約2～3me／100g程度浸出された。これに対してNH_4Cl（pH7.0）液による交換性Ca量は，石灰質土壌では大略29～48me／100gを示し，酸性土壌の$CaCO_3$添加試料ではその添加量に比例してかなり多く溶出されることを示した。また，炭酸塩鉱物試料でも約31～46me／100g程度浸出された。これらのことから，前者の浸出液では試料中の遊離の炭酸塩の溶出がかなり抑制され，逆に後者ではそれらが著しく溶出されることが推察された。一方LiCl液による交換性Ca量は先のNH_4Cl（pH8.2）液に比較して，遊離の炭酸塩を含む試料では全般的に幾分少なく浸出される傾向を示した。また$SrCl_2$液による交換性Ca量は先のNH_4Cl（pH8.2）液に比較して，遊離の炭酸塩を含む試料では全般的に大略4me／100g程度多く浸出される傾向を示した。この浸出液は緩衝能力をほとんど有しないわりに遊離の炭酸塩の溶出をかなり抑制していることを示し，これに緩衝能力をつければさらに抑制効果が高まることを推察させた。

NH_4Cl（pH8.2）液による交換性Mg量は，石灰質土壌では約0.7me／100g前後，酸性土壌およびそれに$CaCO_3$を加えた試料では約0.4～0.6me／100gを示した。また炭酸塩鉱物試料では，ドロマイトで約0.2me／100g浸出された他はほとんど浸出されなかった。これに比較して他の3浸出液による交換性Mg量は，炭酸塩鉱物試料間での差異を除けばいずれもほぼ近似し，全般に若干多く浸出される傾向を示した。

NH_4Cl（pH8.2）液による交換性K量は，"ジャーガル"，"島尻マージ"で大略0.5，0.2me／100gをそれぞれ示し，酸性土壌およびそれの$CaCO_3$添加試料ではいずれも0.1me／100g以下を示し，炭酸塩鉱物試料ではいずれも痕跡程度を示した。これに対してNH_4Cl（pH7.0）液による交換性K量は，石灰質土壌では先のそれに近似し，他の試料ではいずれも若干多く浸出された。一方$SrCl_2$液による交換性K量は比較的に少なく，浸出される傾向はNH_4Cl（pH8.2）液のに類似した。またLiCl液による交換性K量は，いずれの試料でも痕跡程度を示し検出定量することが困難であったことが特徴である。

またNH_4Cl（pH8.2）液による交換性Na量は，炭酸塩鉱物試料の一部の痕跡程度を除きいずれの試料も，大略0.1me／100g前後浸出されることを示した。こゝでもLiCl液による交換性Na量を検出定量することは困難であった。他の2つの浸出液による交換性Na量はそれぞれ近似し，先のそれに比べて若干多く浸出されることを示した。

3）各種の交換浸出液による交換性塩基の総量とCECの比較

交換性塩基類を測定した後，上述の測定条件に従ってCECを比較検討するための交換浸出液を採取し，そのNaCl液中のNH_4^+量はセミミクロ法[12]，Li^+とSr^{2+}量は炎光分析法[13]により，先の交換性塩基の定量と同様にいずれの検量線も，各測定液と同一濃度の浸出液を含む溶液を調製して定量した。

各種の交換浸出液による交換性塩基の総量およびCECは，Table 4に示した通りである。試料は先と同様のを供試した。

NH_4Cl（pH8.2）液によるCECは，石灰質土壌では大略22～25me／100gを示し，交換性塩基の総量もそれらに近似して塩基飽和度も約98％を示した。酸性土壌では約17me／100gのCECを示し，交換性塩基の総量は著しく少なく約10％の塩基飽和度を示した。酸性土壌の$CaCO_3$添加試料では，それの添加前のCECとほぼ一致し，それの添加量の多少にかゝわらず交換性塩基の総量は10me／100g前後を示し，塩基飽和度は60％前後を示した。炭酸塩鉱物試料のCECはいずれも痕跡程度を示した。これに対してNH_4Cl（pH7.0）液によるCECは，炭酸塩鉱物の一部を除きほとんど先のNH_4Cl（pH8.2）液のそれに近似した。しかし交換性塩基の総量は，酸性土壌でほぼ近似したのを除けばいずれの試料でも著しく大きく，特に遊離の炭酸塩を含む試料では，塩基飽和度は100％を越え220％を示した。

また$SrCl_2$液によるCECは，酸性土壌やそれの$CaCO_3$添加試料では先のNH_4Cl（pH8.2）液のそれに近似し，石灰質土壌では約4me／100g程度それに比べて大きい値を示した。また炭酸塩鉱物試料のCECはいずれも1me／100g前後を示した。$SrCl_2$液による交換性塩基の総量は，酸性土壌を除きい

Table 4. Summary of total exchangeable bases (me/100g) and cation exchange capacity (me/100g) determined by NH_4Cl buffer, LiCl and $SrCl_2$ in 80% methanol (pH8.2), and NH_4Cl buffer (pH7.0) solution

Sample No.	NH_4Cl (pH8.2)		NH_4Cl (pH7.0)		LiCl (pH8.2)		$SrCl_2$ (pH8.2)	
	Total	NH_4−EC	Total	NH_4−EC	Total	Li−EC	Total	Sr−EC
0− 1−1	21.69	22.19	49.31	22.38	17.91	22.76	25.80	26.53
0−15−1	24.53	24.99	30.75	27.47	18.95	25.84	28.80	30.25
0−17−1	1.74	17.42	3.25	16.85	2.30	10.56	3.22	17.57
0−17−1+$CaCO_3$ (0.5%)[1]	9.77	17.42	16.15	17.04	8.64	13.73	12.71	17.84
0−17−1+$CaCO_3$ (1.0%)[1]	10.54	17.42	24.84	16.85	9.17	15.04	15.00	18.78
Aragonite[2]	3.20	tr	46.74	0.54	0.14	0.21	0.81	1.71
Calcite[3]	2.51	tr	38.45	0.54	0.17	0.64	7.55	1.74
Dolomite[4]	1.72	tr	33.62	tr	0.21	tr	7.41	1.06

For legend of 1), 2), 3), and 4) see Table 3.

ずれの試料でも先のNH_4Cl (pH8.2) 液に比べて若干大きい値を示したが，いずれも塩基飽和度は100%以下を示し，遊離の炭酸塩を含む試料のそれは71～97%の範囲を示した。他方LiCl液によるCECは，先のNH_4Cl (pH8.2) 液のそれに比べて石灰質土壌ではほぼ近似する値を示したが，交換性塩基の総量はかなり小さく塩基飽和度は75%前後を示した。また酸性土壌とそれの$CaCO_3$添加試料ではCECは若干小さく，交換性塩基の総量はほぼ近似する値をそれぞれ示し，後者の試料の塩基飽和度は約60%を示した。

4）炎光分析法を導入して新しく提案する交換性塩基量およびCECの測定法

80%メタノールの$SrCl_2$ (pH8.2) 液の交換浸出液は，土壌中の遊離の炭酸塩，土壌に添加した市販$CaCO_3$および炭酸塩鉱物試料など，それぞれ性質や状態の異なる炭酸塩の溶出をかなり抑制することができることを示し，塩基飽和度も100%を越える値を示さなかった。一方80%メタノールのLiCl (pH8.2) 液の交換浸出液は，交換性KやNa量の検出定量に困難さを示し，交換性塩基量や酸性土壌のCECなどの測定値にもかなり不都合な影響を及ぼすことを示した。

これらのことから，沖縄地方に分布する中性～弱アルカリ性の石灰質土壌について，炎光分析法を導入して交換性塩基量およびCECの測定を行なうための交換浸出液は，80%メタノールの$SrCl_2$(pH 8.2) 液を適用することができると結論づけた。その交換浸出液による測定法の操作手順は，Fig. 5にまとめて示した通りである。なお，80%メタノールによる可溶性塩類の総量は0.5me/100g 以下と小さいので，この操作は飛ばしても差し支えないように思われる。

新しく提案する測定法を用い，供試々

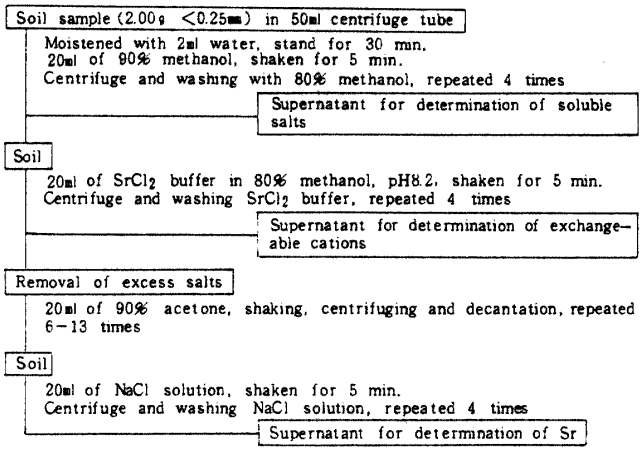

Fig. 5. Flow chart of a new proposed method of "Sr−EC in 80% methanol system"

Table 5. Summary of soluble salts (me/100g), exchangeable bases (me/100g) and cation exchange capacity (me/100g) determined by $SrCl_2$ in 80% methanol (pH8.2) in soil materials in Okinawa region

Sample No.	Soluble salt					Exchangeable cation					Sr−EC
	Ca	Mg	Na	K	Total	Ca	Mg	Na	K	Total	
0− 1−1	0.18	0.02	0.07	0.01	0.28	24.56	0.92	0.09	0.23	25.80	26.53
0− 2−1	0.22	0.03	0.05	tr	0.30	26.37	1.24	0.08	0.23	27.92	28.34
0−27−5	0.04	0.03	0.10	0.01	0.18	17.78	6.91	0.06	0.26	25.01	27.84
0−27−6	0.15	0.06	0.17	0.01	0.39	18.00	3.13	0.04	0.14	21.31	23.50
0− 9−1	0.11	0.01	0.06	tr	0.18	19.06	0.78	0.13	0.03	20.00	21.89
0−15−1	0.29	0.03	0.10	tr	0.42	27.40	1.20	0.17	0.03	28.80	30.25
0−27−1	0.12	0.04	0.07	0.02	0.25	15.48	1.99	0.02	0.40	17.89	22.32
0−17−1	tr	tr	0.06	tr	0.06	1.64	1.39	0.18	0.01	3.22	17.57
0−18−1	tr	0.01	0.22	tr	0.23	0.83	1.53	0.15	0.06	2.57	9.76

料をさらに追加して求めた可溶性塩類量，交換性塩基量およびCECは，Table 5にまとめて示した通りである。沖縄地方に分布する"ジャーガル"やその母材の"クチャ"，"島尻マージ"および"国頭マージ"の可溶性塩類の総量は，0.1～0.4me/100gの範囲を示した。"ジャーガル"および"島尻マージ"の可溶性塩類では，比較的にCaが若干多く次にNaが続いた。母材の泥灰岩試料では比較的にNaが若干多いことから，"ジャーガル"への土壌化の進行に伴ないNaが先に溶脱されることを示唆した。一方"国頭マージ"の可溶性塩類はほとんどNaが占めた。

また"ジャーガル"や"島尻マージ"の交換性塩基類は，いずれも交換性のCaが約95%，Mgが約4%をそれぞれ占めて他の塩基類に比べて多い値を示した。"クチャ"では，交換性のCaが70～85%Mgが15～30%程度をそれぞれ占めることから，その母材が土壌化するにつれて交換性のCaが濃縮され，Mgが溶脱されやすいことを示唆した。"国頭マージ"の交換性塩基類のほとんどはCaとMgとで占められ，両者の多少は土壌間で異なった。そして，"国頭マージ"や"島尻マージ"では交換性のNaがKよりも若干多い傾向を示したが，"ジャーガル"やその母材では逆にKがNaよりも若干多い傾向を示した。

他方"ジャーガル"やその母材の"クチャ"および"島尻マージ"のCECは大略22～30me/100g，塩基飽和度は80～99%程度をそれぞれ示した。他の"国頭マージ"のそれらは比較的に小さく，CECは大略10～18me/100g，塩基飽和度は約22%前後をそれぞれ示した。

要　　約

沖縄地方に分布する中性～弱アルカリ性の石灰質土壌について，交換性塩基量および陽イオン交換容量を測定するために，先ず80%メタノールの塩化アンモニウム緩衝液（pH8.2）による測定法を検討した。この測定法は，試料中の遊離の炭酸塩の溶出をかなり抑制し，石灰質の土壌や試料の塩基飽和度をいずれも100%以下に抑制した。しかし，交換性塩基類を原子吸光光度法および炎光分析法で測定する時，その分析装置の試料液を吸引する毛細管部分に好ましくない現象が，経時的に見られた。一方は毛細管中の流速が減少して不安定になり，他方は毛細管先端部に白色結晶化合物（恐らくメチレートの錯体生成物）が生成した。そのために多数の試料を連続測定するには不適当であった。

次に，80%メタノールの塩化アンモニウム緩衝液（pH8.2）による測定法に炎光分析法を導入するた

め，交換浸出液を検討した。80%メタノールの塩化ストロンチウム（pH8.2）液による交換性塩基量は，原法に比べて大略 4me／100g 程度大きい傾向を示した。また陽イオン交換容量は，原法に比べ石灰質土壌では約 4me／100g 程度大きく，酸性土壌では近似する傾向をそれぞれ示した。そして，原法と同様に試料中の遊離の炭酸塩の溶出をかなり抑制し，石灰質の土壌や試料の塩基飽和度をいずれも 100 %以下に抑制した。新しく提案する測定法の概略と操作手順は，Fig. 5 に示した。

新しく提案する測定法では，石灰質の"ジャーガル"やその母材の"クチャ"および"島尻マージ"の交換性塩基類は，Ca が約 70 ～ 95 %を占め，それらの陽イオン交換容量は大略 22 ～ 30me／100g，塩基飽和度は80～99%をそれぞれ示した。また，酸性の"国頭マージ"の交換性Caは1me/100g前後，陽イオン交換容量は 10～18me／100g，塩基飽和度は18～26%をそれぞれ示した。

引 用 文 献

1. Abdel-aal, Sh, I. and Bergseth, H. 1975 Ion exchange removal of carbonates from saline calcareous soils prior to determination of cation-exchange capacity using $^{89}Sr^{++}$, Soil Sci., **120**: 349～353
2. 阿部和雄，福士定雄 1973 沖縄離島の農耕地の土壌調査と分類，農技研報告，B **24**：367～430
3. 青峰重範，原田登五郎 1967 土壌肥料学実験ノート，p 9～12，東京，養賢堂
4. _____，_____，p 15 ，____，_____
5. Belyayeva, N. I. 1967 Rapid method for the simultaneous determination of the exchange capacity and content of exchangeable cations in solonetjic soils, Soviet Soil Sci., **10**: 1409～1413
6. Bower, C. A., Reitemeier, R. F. and Fireman, M., 1952 Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils, Soil Sci., **73** : 251 ～ 261
7. Brown, G. 1961 Other minerals In Brown, G. (ed.) The X-ray identification and crystal structures of clay minerals, p. 476 Mineralogical Society
8. Chapman, H. D. 1965 Cation-exchange capacity and Total exchangeable bases In Black, C. A. (ed.) Methods of soil analysis (Part 2), p. 891～904 American Society of Agronomy
9. 土壌調査研究会 1982 あるいて見る九州の土壌，p. 289～297 九州農業試験場
10. 土壌養分測定法委員会 1970 土壌養分分析法，p. 33～44 東京，養賢堂
11. _____ ___ _____ 127～135 ____ ，____
12. _____ ___ _____ 171～176 ____ ，____
13. _____ ___ _____ 262～264 ____ ____
14. _____ ___ _____ 289～296 ____ ，____
15. 林太郎，緑川沆 1969 OH基の化学，p. 31～32 東京，東京化学同人
16. Jackson M. L. 1973 NH_4EC in 80% methanol system In Jackson M. L. (ed.) Soil chemical analysis-Advanced course, p. 268～269 Madison, Wis.
17. 兼島清 1965 琉球諸島に産する各種石灰岩の比較，琉大文理学部紀要（理学篇），**8** ：23～54
18. 小林嵩，品川昭夫 1966 南西諸島の土壌に関する研究，鹿大農学術報告，**16** ：11～55
19. 九州農業試験場 1981 沖縄県に分布する特殊土壌の生産的特性，九州農試研究資料，第 60 号
20. 松坂泰明，音羽道三，山田裕，浜崎忠雄，1971 沖縄本島・久米島の土壌の分類について，農技研報告，B**22**：305～404
21. Neal, C., 1977 The determination of adsorbed Na, K, Mg, and Ca on sediments

containing $CaCO_3$ and $MgCO_3$, Clays and Clay Mine. **25**：253～258

22. 沖縄県農業試験場　1979　地力保全基本調査総合成績書　沖縄県（47）
23. 大屋一弘　1976　ジャーガルとマージの化学性と粘土鉱物について,農業土木学会九州支部講演会（シンポジウム），沖縄の特殊土壌　p. 1～13
24. Papanicolaou, E. P., 1976 Determination of cation exchange capacity of calcareous soils and their percent base saturation, Soil Sci., **121**：65～71
25. Polemio, M. and Rhoades, J. D., 1977 Determination cation exchange capacity：A new procedure for calcareous and gypsiferous soils, Soil Sci. Soc. Am. Journal, **41**：524～528
26. 渡嘉敷義浩，比嘉靖，大屋一弘，西垣晋　1977　ジャーガルとその母材に関する研究（第3報）沖縄本島，西原村千原土壌断面における理化学性と粘土鉱物について，琉大農学術報告，**24**：205～215
27. ――――，仲村健　1980　ジャーガルとその母材に関する研究（第6報）沖縄本島，具志川市具志川および名護市為又原土壌（層）断面の理化学性と粘土鉱物，琉大農学術報告，**27**：27～41
28. ――――，田里明，志茂守孝　1981　ジャーガルとその母材に関する研究（第7報）沖縄本島，西原町棚原および佐敷町新里土壌（層）断面の理化学性と粘土鉱物，琉大農学術報告，**28**：57～72
29. ――――，志茂守孝，大屋一弘，1982　国頭マージ地域における流出赤土の粘土鉱物と2，3の理化学性について，琉大農学術報告　**29**：7～18
30. 和田光史　1966　粘土鉱物の同定および定量法，土肥誌，**37**：9～17
31. 山田裕，本村悟，松坂泰明，加藤好武，1973　石垣島，宮古島および与那国島の農耕地の土壌調査と分類，農技研報告　B **24**：265～365