

土 壤 磷 酸 の 挙 動

川 嶋 次 夫
(山形大学農学部土壌学・肥料学研究室)

The Behaviour of Soil Phosphate

Tsuguo KAWASIMA
(Laboratory of Soil Science and Fertilizer science, Faculty of Agriculture,
Yamagata University)

目 次

緒言	13
第1章 土壌液の磷酸ポテンシャルと ポテンシャル緩衝能	14
第2章 土壌による磷酸吸収の機構	17
第3章 磷酸吸収曲線を示す式	20
1 Freundlich 式およびその変形	20
2 Langmuir 式およびその変形	22
3 Temkin 式	24
4 その他の式	25
第4章 土壌中の易動性および有効性磷酸	28
1 易動性磷酸	28
2 イオン交換樹脂法による有効性磷酸	31
3 溶液の抽出法による有効性磷酸	31
(1) 酸性液	32
(2) 中性, アルカリ性液	32
(3) Bray and Kurtz 法	33
(4) アメリカで行われている各種の方法	33
4 土壌磷酸の形態分別	34
(1) Jackson 法	34
(2) 江川・関谷法	34
(3) Bhangoo and Smith 法	35
5 有効性磷酸測定法の比較	35
6 土壌磷酸有効性の保持	38
要約	40
付録 磷酸ポテンシャルの計算方法	40
文献	42
Summary	44

緒 言

土壌中にある磷酸の大部分は土壌液には容易に溶解しない状態にあり, また土壌に施与された磷酸もその大部分は不溶性に変化して作物の利用し難いものになる。

土壌に磷酸溶液を加えたときの磷酸吸収の量やその強さは土壌の種類によって著しく異なる。またそれらの値は土壌と磷酸溶液とが接する条件例えば時間と温度, 溶液の磷酸濃度, 土壌対溶液の割合, 土壌の水分含量, 同時に存在する陰イオンなどによっても影響される。磷酸吸収は磷酸イオンが土壌粒子の表面で原子と反応する作用に基因する。それがどのように進行するかは作物に対する磷酸の可給性に大きな関係を有する。

土壌の磷酸吸収最大量を知るため実験室的に磷酸置換(吸収)容量, phosphate exchange (fixing) capacity を測定する方法¹⁾がある。酸性土壌でこれを測るには土壌を 0.5M-citric acid で処理し溶出したものに磷酸を加えて沈殿をつくり, その磷酸と当量の (Fe+Al) のミリモル数を以てこれを表す。

Piper は陰イオン置換容量, anion exchange capacity の暫定的測定法として土壌を pH4 のもとで 0.33M-ammonium phosphate で処理し, 土壌が吸収した磷酸を NaOH で溶出し, この値を容量, capacity とした²⁾。土壌の陰イオン置換は陽イオンの場合とは異なり陰イオンの種類によってその値が甚だしく違っているので陰イオン容量, anion capacity という表し方は妥当ではないかも知れない。しかし Piper 法は施用した磷酸質肥料粒子附近の高濃度, 低 pH の土壌条件に類似するのでこれはそれなりの意味を有する。

わが国では土壌の磷酸吸収の程度を知るのに磷酸吸収係数を測ることが行われている。これは土壌 50g に pH7 に調整した 2.5%-ammonium phosphate ((NH₄)₂HPO₄) 100ml を加えて時々振盪し, 24時間後に濾別して吸収した量を測り, それを mgP₂O₅/100g soil として表した数値である。なお磷酸吸収量は同一土壌においても磷酸塩の種類, 濃度, pH その他の条件によって著しく異なる値を示すのでそれらの数値を比較する際には注意を要する。

これら土壌の磷酸吸収測定法はその目的に応じてそれ

それぞれ有用な方法ではあるが、この特性をもっと物理化学的な面を基礎とする方法によって検討する方向に進展していった。

溶液の磷酸濃度 (I) に対する土壤の磷酸吸収量 (Q) という関係でこの吸収をみれば、それは土壤中で磷酸量が増加あるいは減少する際に土壤液中の磷酸濃度がどのように変化するかその様相を示している。また土壤液の磷酸濃度変化に際しこれに対応して土壤固相の易動性磷酸量が増加する過程を示している。この変化のあり方は作物に対する磷酸供給の難易と密に関係する。このような観点に立って、I に対する Q をプロットし、得られた Q/I 曲線を種々の数式によって整理し検討を加える試みがなされてきた。

土壤と磷酸との反応は長時間継続しその速さは時間の経過とともに漸減する。反応は最初の速い段階とそれに続く遅い段階の二段階からなるが、この二段階の境界は明確ではなく時間とともに遅くなる。しかし停止すなわち平衡に達することはない。このように長く継続する土壤と磷酸との反応は時間の経過とともに磷酸肥料の有効性が低下するという意味で重要である。

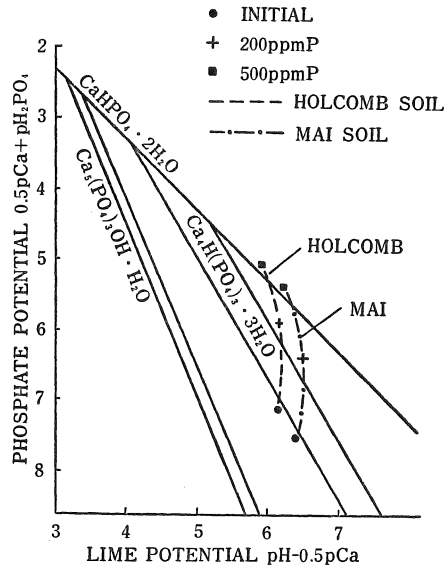
本総説を草するにあたり、山形大学農学部本間廉造助教授から多大の御助言を頂いた。ここに深く謝意を表する。

第1章 土壤液の磷酸ポテンシャルとポテンシャル緩衝能

土壤液中の磷酸濃度は一般に甚だ低い。作物の生育に必要なとする濃度としては 0.2ppm 程度でよいとされるが³⁾、それが低下すれば土壤固相からの補給が絶えず維持されねばならない。土壤固相の磷酸としては結晶質や非晶質の磷酸化合物の他に土壤粒子に吸収されているものが含まれる。

溶液中の磷酸の濃度あるいは活量を強度, intensity といい、土壤の吸収した磷酸量を容量, capacity ということがある。N. J. Barrow⁴⁾ の報告ではこの強度を表すのに化学ポテンシャルを用いることを最初に提案したのは Schofield である。Ca-phosphate のポテンシャルとしてこれら化合物の溶解度積を導入し、イオンの活量を pH_2pO_4 , pH, pCa などによってその関係式を求めた。これをプロットしたダイアグラムに土壤液中の各イオンの活量の実測値をさらにプロットしてその関係を比較し、これによって実際に土壤液の磷酸濃度を支配している化合物の種類を推定できるとした。

L. V. Withee et al⁵⁾ は第1図に示すように石灰質土

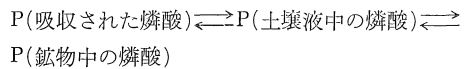


第1図 H₃PO₄添加による磷酸ポテンシャルの変化 (L. V. WITHEE et al⁵⁾)

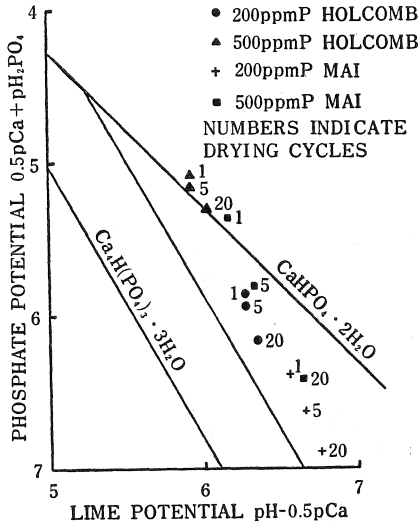
壤に 200ppm および 500ppm の磷酸を施与したときのポテンシャルの変化を比較し、前者は octocalcium phosphate, Ca₄H(PO₄)₃ · 3H₂O 後者は dicalcium phosphate, CaHPO₄ · 2H₂O と平衡すると思われる結果を得た。

また土壤に磷酸を加えた後温潤, 乾燥を繰り返すと dicalcium phosphate の位置から octocalcium phosphate の溶解度境界線の上縁に漸次近づくことを示した(第2図)。さらに3地点の施肥, 無施肥各土壤のポテンシャルは第3図のように示されている。

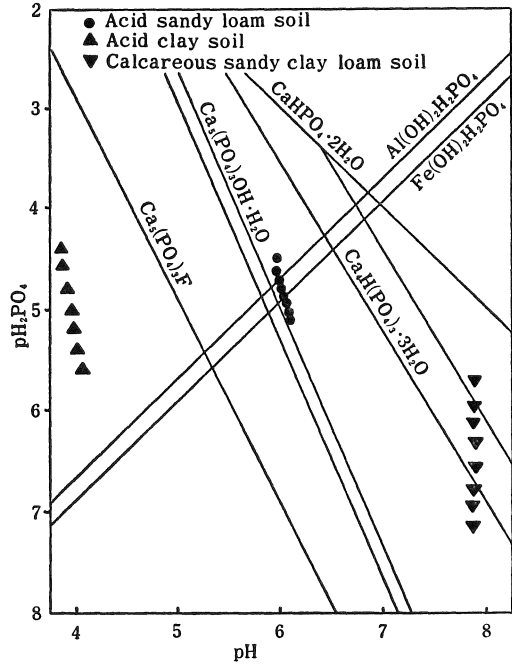
M. A. Elrashidi and S. Larsen⁶⁾ は第4図を示して、pH₂PO₄ の値は磷酸の施与量によりほぼ上下に移動して磷酸塩の溶解度ダイアグラムのポテンシャルに従わないとし、土壤に磷酸を加えた場合の土壤液の磷酸濃度維持は、磷酸塩の溶解度積によるよりも吸収の機構に支配されているとした。土壤の易動性磷酸は大別して二つの部分に保持され、一つは粘土や hydrated Fe-, Al-oxide の表面の速やかに反応する吸収基、他は難溶性磷酸塩の表面の緩やかに反応する吸収基である。平衡の反応は次のように示される。



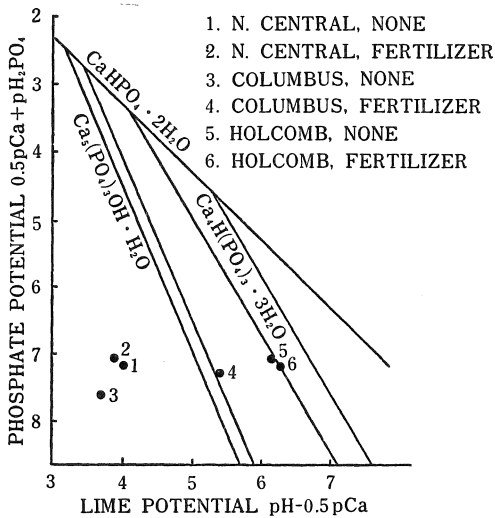
土壤-溶液系において、磷酸施与によってその平衡が乱されるときは、磷酸塩の溶解度積によってこの系が支配されるような平衡状態となるには、この実験で採用した14日間の振盪では不十分で非常に長期間を要するよう



第2図 H₃PO₄を加えた試料を湿潤乾燥処理した効果 (L. V. WITHEE et al⁵⁾)



第4図 3土壤における磷酸添加量の差と溶解度の変化
磷酸添加量の増加とともにプロットの位置は下
方から上方へ移動する (M. A. ELRASHIDI and S. LARSEN⁶⁾)



第3図 3地点の磷酸肥料施用・無施用土壤の比較 (L. V. WITHEE et al⁵⁾)

であるとした。

田中ら⁷⁾は湛水下での磷酸可溶性の増加を溶解度積によって推定し次のように説明した。酸性土壤に添加された磷酸は Al(OH)₂H₂PO₄ や Fe(OH)₂H₂PO₄ として沈殿し strengite として安定し、湛水下では variscite に移行し、さらに pH の上昇によって溶解度を増す。中性の土壤では添加した磷酸は hydroxyapatite となり、これは pH の変化に応じてその溶解度を变化する。溶解性

を検討のため第1, 2表および第5図を示した。

土壤液中の磷酸濃度を強度因子, intensity factor として表すことは土壤の H⁺ イオン濃度を pH とするのに対応し、また固相からの磷酸の放出可能量を容量因子, capacity factor とすることは土壤の酸性を全酸度で表すのに相応するといえる。強度因子は土壤固相から溶液への磷酸の溶解放出と作物による吸収減少との両者の関係を反映するものである。

土壤中にある磷酸の固相はその性質上二つに分類しうる。第1は鉱物的組成に属するもの、第2は固体表面に吸収されているものである。

酸性土壤における磷酸塩鉱物としては Fe- および Al-phosphate が主で各種の isomorphous series の variscite (Al-phosphate, AlPO₄ · 2H₂O), redondite (ferrian variscite), barrandite (aluminum strengite), strengite (Fe-phosphate, FePO₄ · 2H₂O) などがある。石灰質土壤では磷酸が施与された場合に準安定な octocalcium phosphate, Ca₄H₂(PO₄)₃ ができるとの報告⁵⁾もあるが終局的には hydroxyapatite, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ あるいは fluorapatite, Ca₁₀(PO₄)₆F₂ が形成される。</sub></sub></sub></sub></sub>

N. J. Barrow⁴⁾の報告によればポテンシャル緩衝能を

第1表 土壤中に存在する可能性のある各種の磷酸系における pH_2PO_4 を表示する式 (田中ら⁷⁾)

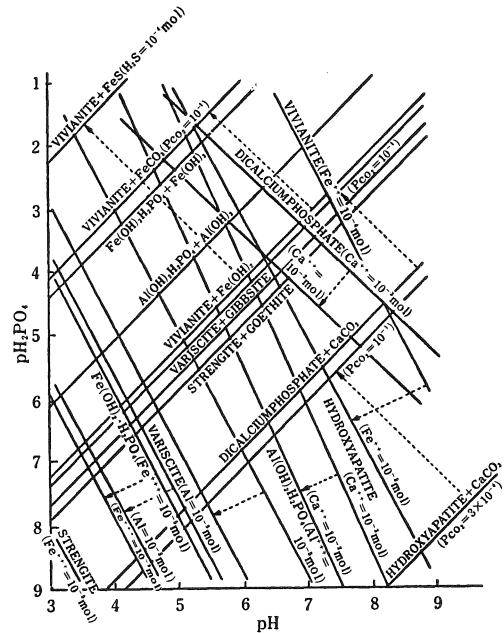
系	pH_2PO_4
$Fe(OH)_2H_2PO_4 + Fe(OH)_3$	$-pH + 7.4^{1)}$
$Al(OH)_2H_2PO_4 + Al(OH)_3$	$-pH + 9.1^{1)}$
Vivianite + $Fe(OH)_2$	$-pH + 10.2^{4,6)}$
Vivianite + $FeCO_3$	$-pH + 5.6 + 1.5pP_{CO_2}$
Vivianite + FeS	$-pH - 0.72 + 1.5pH_2S$
Strengite + Goethite	$-pH + 10.9^{2)}$
Variscite + Gibbsite	$-pH + 10.7^{2)}$
Dicalciumphosphate + $CaCO_3$	$-pH + 9.36 + pP_{CO_2}$
Hydroxyapatite + $CaCO_3$	$-pH + 11.42 + 5/3pP_{CO_2}$
Octocalciumphosphate + $CaCO_3$	$-pH + 9.45 + 4/3pP_{CO_2}$
$Fe(OH)_2H_2PO_4$	$2pH - pFe^{3+} + 2.8^{1)}$
$Al(OH)_2H_2PO_4$	$2pH - pAl^{3+} - 0.2^{1)}$
Vivianite ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$)	$2pH - 1.5pFe^{2+} - 6.0^{1)}$
Strengite ($Fe(OH)_2 \cdot H_2PO_4$)	$2pH - pFe^{3+} + 7.0^{2)}$
Variscite ($Al(OH)_2 \cdot H_2PO_4$)	$2pH - pAl^{3+} + 2.5^{2)}$
Dicalciumphosphate dihydrate ($CaHPO_4 \cdot H_2O$)	$pH - pCa^{2+} - 0.64^{2)}$
Hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot (OH)_2$)	$7/3pH - 5/3pCa^{2+} - 5.24^{2)}$
Octocalciumphosphate ($Ca_8H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$)	$5/3pH - 4/3pCa^{2+} - 3.88^{2)}$

第2表 土壤中の磷酸と関与する可能性がある各種物質の飽和水溶液におけるカチオンの濃度と pH との関係 (田中ら⁷⁾)

	各カチオンを規定する式
$Fe(OH)_3$	$pFe = 3pH - 4.6^{1)}$
$Al(OH)_3$	$pAl^{3+} = 3pH - 9.3^{1)}$
$Fe(OH)_2^*$	$pFe^{2+} = 2pH - 10.8^{6)}$
Goethite [Ferric hydroxide ($FeOOH$)]	$pFe^{3+} = 2pH - 3.9^{2)}$
Gibbsite	$pAl^{3+} = 3pH - 8.2^{2)}$
$CaCO_3 + CO_2$	$pCa^{2+} = 2pH - pP_{CO_2} - 10.0^{1)}$
$FeS + H_2S$	$pFe^{2+} = 2pH - pH_2S - 3.52^{6,7)}$
$FeCO_3 + CO_2$	$pFe^{2+} = 2pH - pP_{CO_2} - 7.7^{5)}$

* Pomamperuma は湛水土壤中では $Fe_3(OH)_8$ として存在するとしている。

作物に対する磷酸供給の指標として提案したのは Beckett である。これは土壤の磷酸吸収曲線、量-強度、quantity-intensityの傾斜 ($\Delta Q/\Delta I$)によって求められる。



第5図 各種難溶性磷酸塩の溶解度積より作成した各種の系 (pH)-(pH_2PO_4) 図表 (----→: 当該イオン濃度が上昇した場合の変化の方向) (田中ら⁷⁾)

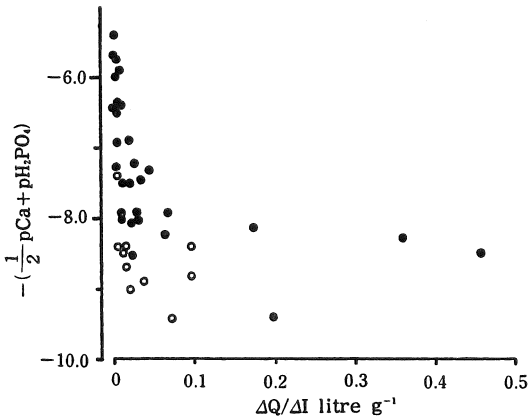
土壤に種々の磷酸濃度を含む 0.01M- $CaCl_2$ 溶液を加えて平衡状態にし、溶液の濃度 0.2 $\mu gP/ml$ における容量 ($\Delta Q/\Delta I$)を求め、これに対応するポテンシャル ($\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4$)を計算した。多くの土壤と比較したところこの両者には正の相関があり、従って $\Delta Q/\Delta I$ の値が小さくなれば溶液中の $H_2PO_4^-$ の濃度が高くなる傾向が示された⁴⁾(第6図)。

M. D. Webber and G. E. G. Mattingly⁸⁾ は作物の吸収によって減少する土壤液中の磷酸濃度の緩衝能について次のように報告した。monocalcium phosphate ポテンシャル ($\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4$) I が作物の吸収磷酸量 Q によって変動する傾向を知るため $\Delta I/\Delta Q$ の値と土壤の性質との関係を求め次の式を得た。

$$\Delta I/\Delta Q \times 10^4 = 225.9 - 4.19(\% \text{clay}) + 8.01(\% \text{CaCO}_3) - 1.38(\text{ppmNaHCO}_3 \text{ soluble P})$$

上の式によるとこの値は粘土含量, $NaHCO_3$ 可溶磷酸の増加とともに減少して緩衝能の増大をきたすこと、またこの値は $CaCO_3$ 量の増加とともに増大して緩衝能の低下をきたすことをそれぞれ示している。

M. D. Webber and G. E. G. Mattingly⁸⁾ の報告に



第6図 緩衝能とポテンシャルとの関係 白点は未耕地土壤を示す (N. J. BARROW⁴⁾)

よれば次の方法によって同様の緩衝能を求めることができる。すなわち土壤を 0.02M-KCl で浸出し、その磷酸濃度の対数の変化量を $\Delta I'$ 、アイトープ置換性磷酸 (ppm) の変化量を ΔPe として $\Delta I'/\Delta Pe$ を計算した。この値は Webber の $\Delta I/\Delta Q$ の値に類似の結果を示した。

I. C. R. Holford and G. E. G. Mattingly⁹⁾ は易動性磷酸の作物利用と緩衝能 ($\Delta Q/\Delta I$) との関係を次のように説明した。『土壤磷酸の量 (Q) が与えられた場合における作物による磷酸の利用性は、Langmuir 結合エネルギーと緩衝能とに相反する関係にあってそれらの大きい場合に低下する傾向を示す。しかし土壤磷酸の強度 (I) が与えられた場合における利用性は、吸収の量と緩衝能とに一致する関係にあってそれらの大きい場合に作物の利用が大である。それ故作物に最適の Q あるいは I のレ

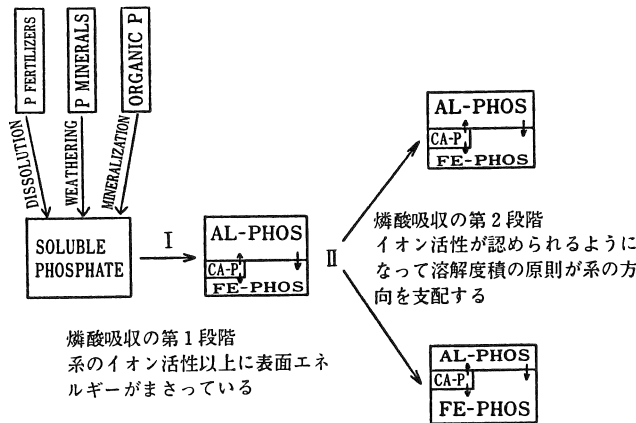
ベルは土壤の緩衝能によって相違してくる。』

第2章 土壤による磷酸吸収の機構

土壤の磷酸吸収は磷酸と Al, Fe, Ca などとの反応によっておこるとされる。それが沈殿か吸着かについて Pa Ho Hsu¹⁰⁾ は次のように報告した。沈殿も吸着も同じ化学力, chemical force によっておこり、吸着は沈殿の特別の場合である。例えば Al (または Fe) は磷酸と反応して沈殿の構成成分となっているが、その表面には化学力が残っていてそれが磷酸を吸着している。この作用が沈殿か吸着かはそれに関わる重合体の大きさによるもので、それは溶液の pH および磷酸濃度によって左右されるところが著しい。普通の土壤では pH の影響によって懸濁液中には Al^{3+} , Fe^{3+} の形のものよりも界面反応性の大きい非晶質な Al hydroxide および Fe-oxide が多量に存在するので沈殿よりも吸着による吸収が大きいものと考えられている。

S. S. Chang and W. K. Chu¹¹⁾ によると土壤の磷酸吸収は主として粘土フラクションの吸収基によるものである。粘土中の Al 含量は Fe, Ca の何れよりも遙かに大であるから土壤に加えられた可溶性磷酸は反応の初期には主に Al-phosphate あるいは Fe-phosphate となり、時間が経つとともに大部分が溶解性の低い Fe-phosphate に移行するとして次の第7図を示した。

J. B. Hemwall¹²⁾ は粘土鉱物による磷酸吸収は可溶性 Al によっておこるとし、その置換基あるいは格子の分解によって生ずる Al によって Al-phosphate (variscite, $AlPO_4 \cdot 2H_2O$) をつくる。その反応は置換性 Al では比較的早く、格子の分解による Al では比較のおそいと報



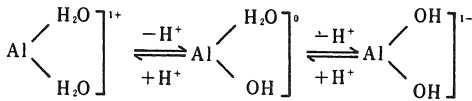
第7図 土壤における磷酸の吸収および形態の変化 (S. S. CHANG and W. K. CHU¹¹⁾)

告した。

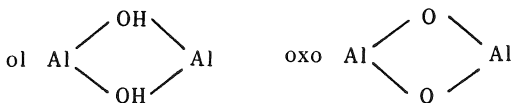
また P. K. Vijayachandran and R. D. Harter¹³⁾ は土壤中の Al と有機物が主として磷酸吸収に働いているとした。磷酸は有機物の陰イオン置換基に先ず吸収され、次いで溶解性の低い Fe-, Al-phosphate へ移行する。

S. S. S. Rajan et al¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾ は金属原子との配位子置換, ligand exchange によって磷酸の吸収は起こり、それは加えた磷酸濃度によって異なる反応を示すとした。

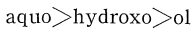
Al 重合体表面の末端原子の配位の位置は aquo (Al H₂O) または hydroxo (AlOH) のグループによって占められており、それらの占める割合は懸濁液の pH によってきまる。等電点の pH では aquo と hydroxo との数が等しい。



また Al 原子がグループとしてリンクしている構造は ol 型か oxo 型である。

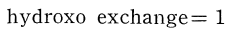
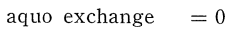


酸性では配位子置換に対する反応性は

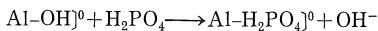
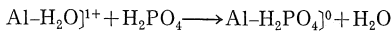


の順である。それ故低い磷酸濃度では aquo と置換し、次いで hydroxo および ol と反応することとなる。

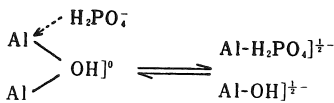
従って吸収した磷酸と放出した OH⁻ との関係をみるため OH⁻(放出)/P(吸収) の微分 dOH/dP をとれば



となる。

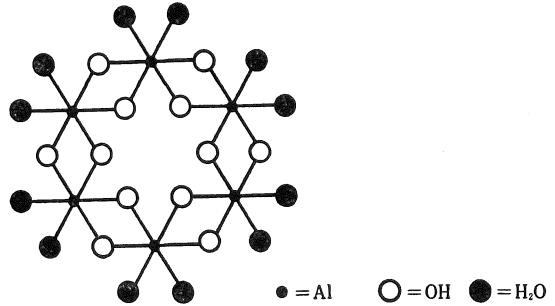


また ol ブリッジの破壊によって磷酸吸収がおこる場合は次のように OH⁻ イオンの放出がない。



oxo グループの磷酸吸収にはそれが先ず ol グループに変化しなければならないのでその反応は非常に遅いといわれる。

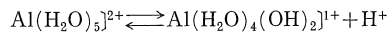
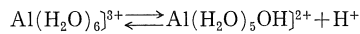
Pa Ho Hsu¹⁷⁾ は磷酸吸収に関係する Al 重合体として



第8図 Hydroxy-Al 重合体の gibbsite 様構造, 各 Al 原子は平均 1 個の正荷電を有する (PA HO Hsu¹⁷⁾)

第8図のような形を提示した。

各 Al 原子は平均 1 個の正荷電を持つ。この重合体の形成は多分 Al³⁺ イオンの加水分解によって始まる。



このように OH 結合が出来てそれによっていろいろの重合体が形成される。酸性側での Al の加水分解で最も安定した形は 6-Al-イオンリング様化合物 Al₆(OH)³⁺ であるという。

R. E. Shapiro and M. Fried¹⁸⁾ は磷酸の土壌による吸収は OH⁻ との置換によるものとし、他の陰イオンが関係しないこと、および陰イオン吸収基の全量が一定であることを前提として、容量因子, capacity factor (Soil-p) と強度因子, intensity factor (p) との間に平衡が得られた場合は次の式が成り立つとした。

$$\text{Soil-p} = -K \frac{\text{Soil-p}}{p} + \sum \text{Soil}$$

Soil-p : 土壌が吸収した p 量

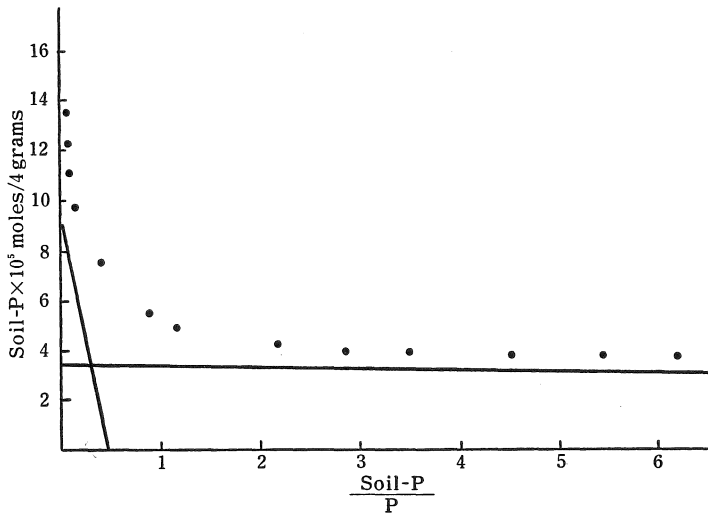
K : 特定の pH での見かけの解離定数

∑Soil : 陰イオン吸収基の全部が p で飽和されたときの p 吸収量

$\frac{\text{Soil-p}}{p}$ に対して Soil-p をプロットすれば ∑Soil を切片とする直線を得、その傾きが K に相当する。これらの定数は土壌の特徴を示し土壌液の磷酸濃度の変化を予測するのに役立つことになる。しかし土壌の実測値をこの式によってプロットした結果は第9図のように直線が得られなかった¹⁸⁾。

そこでこの曲線を図解によって 2本の直線に分解し、それぞれ緩い, loose a, および堅い, tight b の p 結合基の 2群に区別しようとした (第3表)。

彼らはまた土壌に吸収された磷酸が非平衡的に OH⁻



第9図 4gのCaribou壤土によるP吸収におよぼすP濃度の効果 (R. E. SHAPIRO and M. FRIED¹⁸⁾)

第3表 4gのDavidson 壤土, Bridger 微砂質壤土, Nibley 壤土における緩い(a), 堅い(b)結合基に対する見かけの解離定数と吸収の最大量 (R. E. SHAPIRO and M. FRIED¹⁸⁾)

Soil	Apparent dissociation constant		Maximum amount of P that may be adsorbed by site	
	Ka × 10 ⁴	Kb × 10 ⁶	(Σ Soil) _a	(Σ Soil) _b
			moles P × 10 ⁶ /g	
Davidson	6.8	0.4	22.0	1.7
Bridger	2.0	1.0	7.0	1.9
Nibley	6.5	3.9	9.7	1.2

イオンと置換し放出する場合は次の式に従うとした。

$$\log \frac{dC_p}{dt} = \log k_1' C^{\circ} \text{soil-p} - \frac{k_1' + k_2'}{2.303} t$$

C_p: 溶出した p の濃度

t: 時間

k₁' : (OH)に関する定数

k₂' : (Soil-p)に関する定数

C[°]soil-p : t=0のときの Soil-p の濃度

土壤を水で洗滌し溶出してくる燐酸を測るのであるが、時間間隔を小さくして燐酸濃度の変化を測定する。

実測値をとって t に対して $\log \frac{dC_p}{dt}$ をプロットして第10図のような曲線が得られた¹⁸⁾。

すなわち Soil-p からの p の放出には二つの相異なる型があり、上部の直線に近いものは早く放出して速やかに減少するが、下部の直線に近いものは放出は緩やかで

減少も急激にはおこらない。Soil-p の溶出を T₁, T₂ の両温度で実験して得られた値を次式によって計算し、Soil-p からの p の放出に要する活性化エネルギーを知ることができる。

$$\log \frac{(k_1)_{T_2}}{(k_1)_{T_1}} = \frac{\Delta H_a}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

(k₁)_{T₁}: 温度 T₁ における Soil-p の解離定数

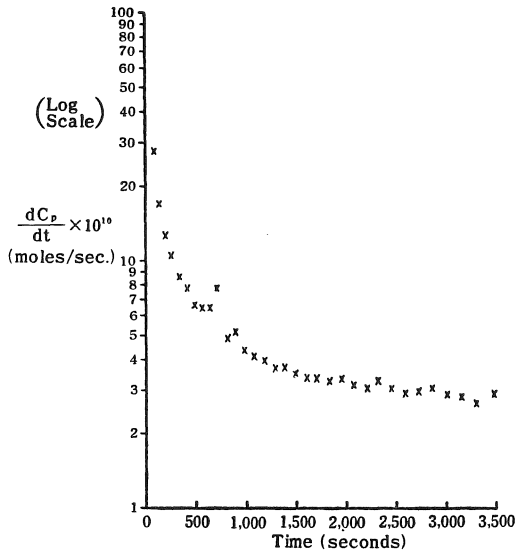
(k₁)_{T₂}: 温度 T₂ における Soil-p の解離定数

ΔH_a: 活性化エネルギー

R: 気体定数

このエネルギーの一例として酸性土壤では約 14,000 カロリー、石灰質土壤では約 7,000 カロリーの値が示されている。

R. L. Evans and J. J. Jurinak¹⁹⁾ の報告によれば土壤からの燐酸の放出を陰イオン交換樹脂による置換によって求め、その結果を同時的な三つの 1 次反応式で表す



第10図 3gのBridger 微砂質壤土からの Soil-p の放出 (R. E. SHAPIRO and M. FRIED¹⁸⁾)

ことができるとした。

1次反応式

$$\frac{-d(a-x)}{dt} = k(a-x)$$

a: 初濃度 (t=0)

t: 時間

x: t 時間で減じた濃度

k: 速度定数

これを積分して次の式を得る

$$\log(a-x) = \log a - \frac{k}{2.303} t$$

三つの1次反応によってなされるとして次の式を導く

$$\log(C_0 - C) = \log C_n - k_n t$$

C₀: 土壌に保持されている p の最初の量

C: 放出された p 量

t: 時間(秒)

k_n: 反応 n の速度定数 (1/秒)

C_n: 反応 n によって吸収されている p の最初の量

最も遅い反応 n=3 の速さおよび最大吸収量は次の式から求められる。

$$\log(C_{0(1+2+3)} - C_{(1+2+3)}) = -k_3 t + \log C_3$$

同様に中間および最も速い反応は次の各式で表される。

$$\log(C_{0(1+2)} - C_{(1+2)}) = -k_2 t + \log C_2$$

$$\log(C_{0(1)} - C_{(1)}) = -k_1 t + \log C_1$$

石灰質土壌で行った実験結果では、最も速い反応(n=1)は十分に結晶化が進まない(非晶質) Ca-phosphate 化合物で準安定であり Ca-hydroxyapatite に漸次移行するものである。中間速度の反応(n=2)は土壌あるいは石灰岩鉱物表面からの吸収あるいは易動性リン酸の放出によるものである。最も遅い反応(n=3)は Ca-hydroxyapatite の溶解と関係があるといわれる。

第3章 リン酸吸収曲線を表す式

土壌がリン酸を吸収する関係を示すのに土壌粒子の境界面に吸収されたリン酸を、これに平衡の溶液のリン酸濃度に対してプロットする。普通は温度を一定にして反応させるのでこれを等温吸収, isothermal adsorption という。土壌におけるこのようなリン酸吸収曲線を吟味しても固相のリン酸の形を明確には判定できない。吸収されたリン酸の大部分は溶液に再び放出されないので多くは不可逆的な反応であり、一部のものがアイソトープ置換性である。しかし置換しうる割合は時間の経過とともに減少する。

土壌のリン酸吸収はこれと平衡にある溶液のリン酸濃度の増加に伴い増大して次第に吸収の最大値に近づく。吸収は温度が上昇するとともに、また時間の経過とともにその量を漸次増大するので多くの場合最大値は求め難い。このような吸収曲線を表す式として次のようないろいろのものが提案されている。なお土壌のリン酸吸収では厳密には平衡に達することが困難であるので、急激な吸収の終わった段階を以って一応平衡状態にあると考える。

1. Freundlich 式およびその変形

$$x = aC^{1/n}$$

x: リン酸吸収量

C: 平衡溶液のリン酸濃度

a, n: 定数

これを対数値で表せば

$$\log x = \log a + \frac{1}{n} \log C$$

であるので log x を log C に対してプロットすれば直線が得られる。しかし一般に実際の数値をあてはめた場合にはある濃度を過ぎるとゆるやかな曲線となる。

この式は経験的な知識によって導かれたものであるが、土壌粒子がリン酸を吸収するエネルギーは粒子表面の飽和度の増加とともに指数関数的に減少することを意味する。

N. J. Barrow²⁰⁾ はこのような比較的簡単な式の適用

を主張して次のように意見を述べている。『吸収を表す式にはその親和性が吸収の進行とともに減少する項目を含むことが最も望ましい。それは吸収がおこる粒子の表面では吸収が進むとその負荷電が増加するからである。その式が広い濃度範囲にわたって適用されなくても Freundlich 式のような簡単なものは土壤の性質をよく表すことができる。吸収の親和性が変わらないとする Langmuir 式のようなものでは吸収の経過が実際とは一致しないので、たとえ多表面、multi-surface をとり入れたものでも適切ではないと思われる。』

A. H. Fitter and C. D. Sutton²¹⁾ は Freundlich 等温吸収曲線を適用するにあたり、土壤の磷酸吸収量は吸収させた数値に土壤本来所含の易動性磷酸量を加えたものであるとし、この合計量を平衡溶液の磷酸濃度に対してプロットすれば一層適切な結果が得られるとした。

$$\Delta p = bC^k - a$$

Δp : 吸収した磷酸量

C : 平衡溶液の磷酸濃度

a : (溶液の磷酸濃度) = 0 のとき土壤から放出される磷酸量

b : 定数

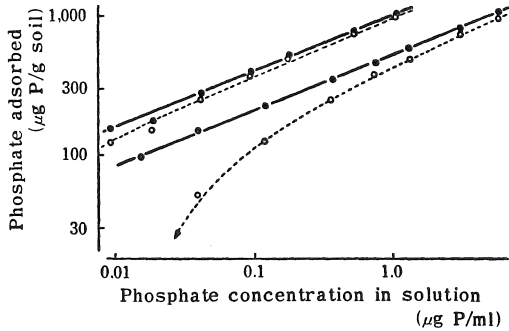
$$\log(\Delta p + a) = \log b + k \log C$$

N. J. Barrow²⁰⁾ はこの式を適用した結果と、土壤に含まれている易動性磷酸を考慮しない Freundlich 式を適用した結果とを比較して第11図を示した。

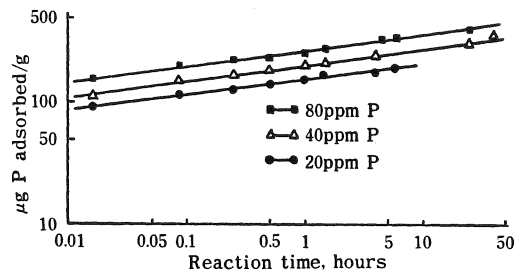
土壤に 400 μ g P/g soil を加えたもの(下段)と加えないもの(上段)を1年間25℃でインキュベートした試料についての値である。白点波線は $\Delta p = bC^k$ により $k = 0.4$ として計算したもの、黒点実線は $\Delta p = bC^k - a$ によって吸収値を補正して計算したものである。

S. Kuo and E. G. Lotse²²⁾ は Freundlich 式に時間従属、time-dependent の項を含めた次の式を提案し第12図の結果を得た。

$$x = KC_0 t^{1/m}$$



第11図 易動性磷酸を考慮した場合としない場合の Freundlich 曲線の比較 (N. J. BARROW²⁰⁾)



第12図 対数でプロットした時間の関数としての gibbsite による磷酸吸収 (S. KUO and E. G. LOTSE²²⁾)

x : 磷酸吸収量

C_0 : 溶液の最初の磷酸濃度

t : 経過時間

K, m : 定数

本谷ら²³⁾ は火山灰土壤に KH_2PO_4 溶液を24時間反応させた場合、平衡溶液の濃度 10,000 ppm までは Freundlich 式によく適合するとした。そして

$$x = KC^{1/n}$$

において $C = 1$ のときの吸収量、すなわち

第4表 各種の磷酸吸収力測定法と吸着式との関係(本谷ら²³⁾)

供試塩 土壤	2.5%リン安	M/10 Na_2HPO_4	M/50 H_3PO_4	吸着式	Kの相対値
	P_2O_5 の吸収量 (mg/100g)	P_2O_5 の吸収量 (mg/100g)	P_2O_5 の吸収量 (mg/100g)		
厨川	2750(260)	1990(290)	2150(720)	$x = 0.356C^{1/2.11}$	(383)
赤林	2680(250)	1840(268)	1970(667)	$x = 0.334C^{1/2.06}$	(359)
盛岡	1310(122)	900(131)	850(284)	$x = 0.156C^{1/2.32}$	(168)
胆江	1070(100)	690(100)	300(100)	$x = 0.093C^{1/2.29}$	(100)

(註) ()比率

$$x = K$$

の値を求めてこれを比較することにより土壌の磷酸吸収係数を評価しようとして第4表を示した。

磷酸吸収係数の測定法では吸収量の大きい土壌では小さいものより平衡液の磷酸濃度が低く、吸収量の小さい土壌では反対に高い磷酸濃度で平衡状態になっている。従って吸収量の大きい土壌では磷酸吸収係数が比較的小さな数値として与えられる結果となる。

またこの表では土壌に加える磷酸塩の種類により吸収量も吸収の傾向も異なることが示されている。

2. Langmuir 式およびその変形

B. W. Bache and E. G. Williams²³⁾ によれば Langmuir 式の優れている主要な点は最大吸収量を推定できることであり、それが Olsen によって報告されて以来 Freundlich 式に代ってこの式を用いることが多くなった。しかしこの式の適用もある濃度範囲に限られており、例えば $10^{-3}M$ 以上の平衡濃度を与えるような高濃度ではもはや直線とならない場合が多い。

この式は固体の表面に気体が吸着する場合の吸着量に関する式として提案されたものである。土壌粒子が溶液中の磷酸を吸収する場合にこれを適用するときは次のような仮定が前提となる²⁴⁾。① 吸収のエネルギーが一定である (吸収基が均一で吸収された分子の相互作用がない)。② 吸収は制約された吸収基でおこる (吸収された分子は表面で移動しない)。③ 最大の吸収は単一表層を充たすときである。

しかしこのような前提条件は土壌の磷酸吸収にはあてはまらないようである。例えば磷酸吸収エネルギーは狭い濃度範囲でも一定ではないし、吸収は粒子の単一表層に限定されないで特に高濃度ではある種の格子構造を形成する。それ故 Langmuir 吸収曲線は厳密には土壌の磷酸吸収には適用されないといえる。このような制約があるとしながらもこの式は土壌の磷酸吸収のエネルギーおよびその最大吸収量の指標的数値を知るためにしばしば用いられる。

$$x = \frac{kx_m C}{1 + kC}$$

x: 磷酸吸収量

x_m : 最大磷酸吸収量

C: 平衡溶液の濃度

k: 定数

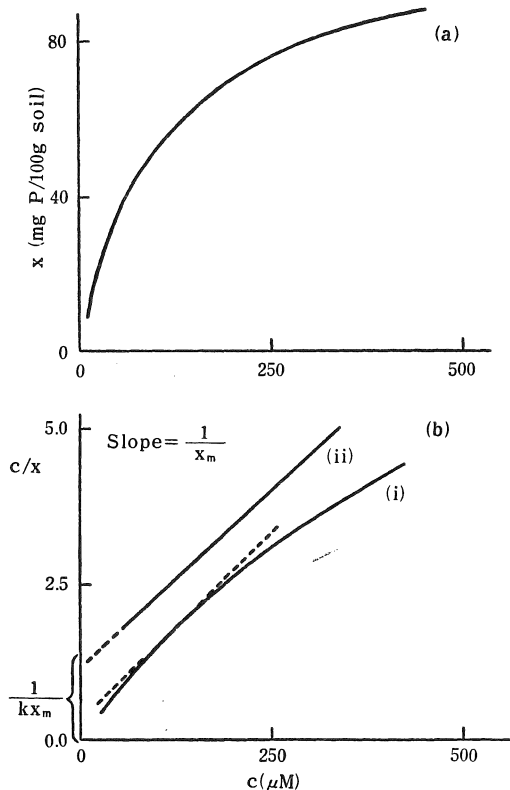
$$\frac{1}{x} = \frac{1}{x_m} + \frac{1}{kx_m C}$$

$$\frac{C}{x} = \frac{1}{kx_m} + \frac{C}{x_m}$$

$\frac{1}{C}$ に対して $\frac{1}{x}$ を、あるいは C に対して $\frac{C}{x}$ をプロットすれば直線が得られ、直線の傾斜および y 軸の切片の長さから最大吸収量 x_m ならびに結合エネルギー、bonding energy に関わる k の値を知ることができる。多くの土壌では平衡溶液の磷酸濃度が低い範囲 ($0.5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}M$ 程度) では直線的関係にあるがそれより高い濃度ではその関係がなくなる。これは結合エネルギーが実質的に一定ではないことに基因するといわれる。B. W. Bache and E. G. Williams²³⁾ は第13図を示した。

E. R. Rhodes²⁵⁾ は Langmuir 式を適用するのに次の式を用いるとプロットが低濃度の範囲に広がるので、磷酸吸収をそのような濃度で評価するのに都合がよいとした (第14図)。

$$x = \frac{kx_m C}{1 + kC}$$



第13図 模式的磷酸吸収等温線

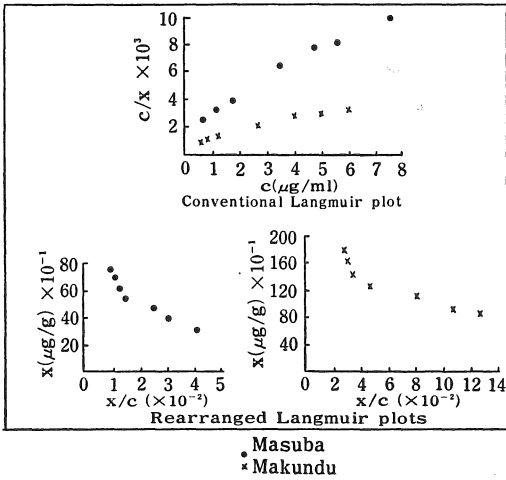
(a) 平衡濃度 C に対する吸収量 x の直接的プロット

(b) C に対する C/x のプロット

(i) 土壌の場合の曲線

(ii) Langmuir 式から期待される直線

(B. W. BACHE and E. G. WILLIAMS²³⁾)



第14図 Langmuir プロット (E. R. RHODES²⁵)

$$x = x_m - \frac{x}{kC}$$

D. Gunary²⁶) は Langmuir 式に \sqrt{C} 項を加えることを提案した。これは土壤が磷酸を吸収するに当り、少量の磷酸ではこれを強く、やや多い磷酸量ではそれほど強くなく吸収し、そのようにしながらそれが飽和されていってある限界値に到達することを意味している。

$$\frac{1}{y} = B + \frac{A}{C} + \frac{\sqrt{C}}{D}$$

y: 磷酸吸収量

C: 平衡溶液の磷酸濃度

A, B, D: 定数

C. R. Holford et al²⁷) は Langmuir 式を土壤の磷酸吸収に適用するに当り、対応する結合エネルギーを持つ二つの異なる型の表面によって吸収されるとし、次の式を用いれば 10^{-8} MP 以下の濃度でよく適合するとした。

$$x = \frac{k' x'_m C}{1 + k' C} + \frac{k'' x''_m C}{1 + k'' C}$$

x: 磷酸吸収量

k: 結合エネルギーに関する吸収・放出平衡定数

x_m : 単層の吸収容量

C: 平衡溶液の磷酸濃度

実験の結果によるとこれらのパラメーターの相対的大きさはおよそ次の比率であったという。

$$x'_m = 0.3x''_m$$

$$k' = 100k''$$

S. S. S. Rajan and K. W. Perrott²⁸) および S. S. S. Rajan²⁹) は土壤の磷酸吸収に Langmuir 式を適用して高

い濃度で曲線となるのは二つ以上の異なる型の吸収基が在ることよるとして次の式を提案した。

$$x = \left(x'_m - \frac{x'}{a' C} \right) + \left(x''_m - \frac{x''}{a'' C} \right)$$

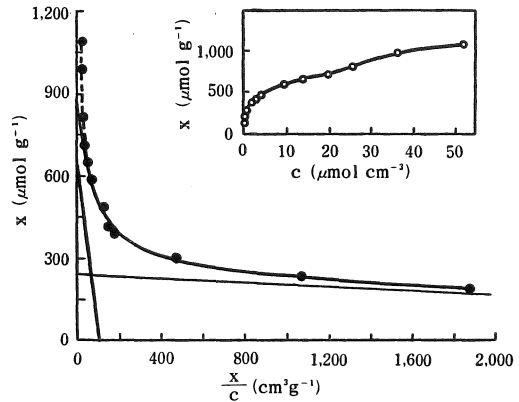
x: 磷酸吸収量

C: 平衡溶液の磷酸濃度

x_m : 最大磷酸吸収量

a: 結合エネルギーに関する定数

Langmuir 式に従って x/C に対して x をプロットしたものが曲線であっても第15図のようにこれを2本の直線に分解しうる。それによって x'_m , x''_m および a' , a'' の値をそれぞれ計算することができるとした。



第15図 平衡濃度 C に対してプロットした磷酸吸収量 x (挿入図) と x/C に対してプロットしたものの。2本の直線は吸収基の二つのタイプに相当する。曲線(実線)は2本の直線の合計によってできる理論的な線である。(S. S. S. RAJAN and K. W. PERROTT²⁸)

R. D. Harter and D. E. Baker³⁰) は土壤のイオン吸収を Langmuir 式に適用するには放出されたイオンの影響を考慮すべきであるとし、イオン置換に対して与えられた次の式の利用を提案した。

$$\left(\frac{x}{m} \right)_1 = \frac{k_1 b_1 C_1}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2}$$

1: 吸収されたイオン

2: 固体の表面に在ったイオン

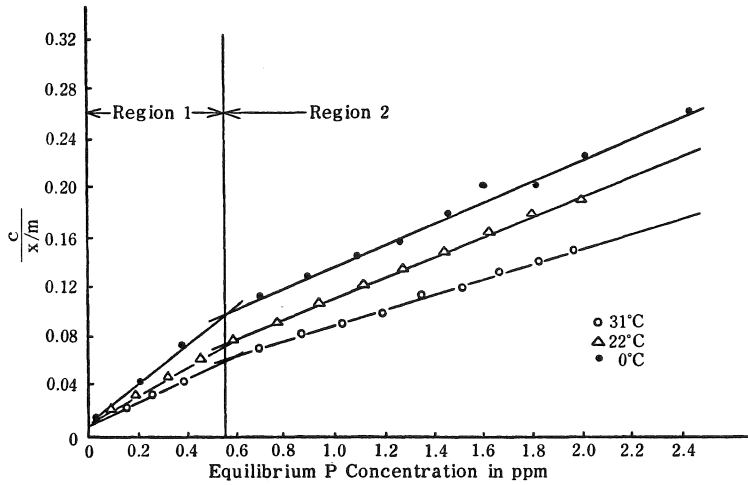
$$\left(\frac{x}{m} \right)_1: \text{固体単位量当り吸収された量}$$

C_1, C_2 : 溶液中の両イオンの平衡濃度

k: 最大吸収量

b: 定数

$$b_1 C_1 + b_2 C_2 > 1$$



第16図 Langmuir 等温線に従ってプロットした calcite による磷酸吸収
(R. A. GRIFFIN and J. J. JURINAK³¹⁾)

とすれば

$$\frac{C_1/C_2}{(x/m)_1} = \frac{b_2}{b_1 k_1} + \frac{C_1/C_2}{k_1}$$

C_1/C_2 に対して $\frac{C_1/C_2}{(x/m)_1}$ をプロットすれば直線を得る。

C_2 の値を正確に知ることは困難であるが、概略値を得るには放出されたイオンが吸収されたイオンと当量であるとして濃度を容積当り当量で表せば

$$C_2 = C_{\text{initial}} - C_1$$

とすることができる。ただしこの式は C_1 , C_2 の値が低いときは成立しない。

またもとの式から次式が導かれる

$$\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1 b_1} \cdot \frac{1}{C_1} + \frac{b_2}{k_1 b_1} \cdot \frac{C_2}{C_1} = \frac{1}{(x/m)_1}$$

ここで C_2 の値を $(x/m)_1$ から推定によって求め、 $\frac{1}{C_1}$,

$\frac{C_2}{C_1}$, $\frac{1}{(x/m)_1}$ の実験値を与えた三つの式を導いてその計算によって k_1 , b_1 , b_2 の値を知ることができる。

R. A. Griffin and J. J. Jurinak³¹⁾ は calcite による磷酸の吸収を Langmuir 等温線式にあてはめると二つの直線の部分に分かれ、それはそれぞれ octocalcium phosphate と hydroxyapatite の区分であるとした (第16図)。

またこの実験結果を BET 式にあてはめて検討した。Langmuir 式が単層吸収, monolayer adsorption に関するものであるのに対してこの式は多層吸収, multilayer adsorption を対象としたものである。

$$\frac{C}{x/m(C_0 - C)} = \frac{1}{X_m c} + \frac{(c-1)C}{X_m C_0}$$

C : 平衡溶液の磷酸濃度

C_0 : 沈殿がおこる以前に溶液にある磷酸の最大濃度

x/m : 単位量当りの磷酸吸収量

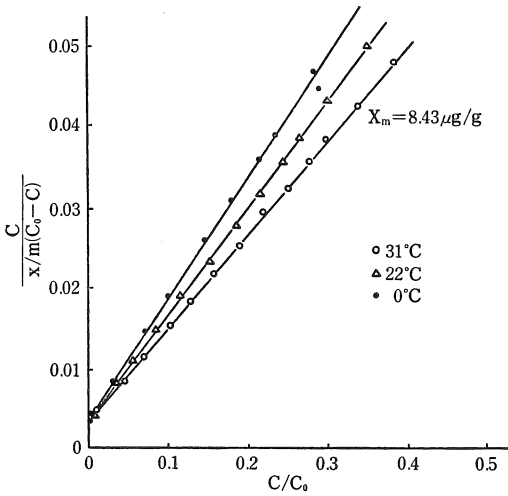
c : エネルギーに関する定数

X_m : 単層の容量

BET 式によっても calcite の磷酸吸収をよく示すことができる (第17図)。そしてこれらの成績から磷酸吸収は calcite 表面の吸収基での多層の現象としてみることができ、Ca-phosphate 晶子の不均質結核, heterogeneous nucleation の始まりとなるものと考えられる。すなわち磷酸の最初の吸収は界面の吸収基の限られたところでおこり、吸収が進むと吸収基の充足が増加して吸収されたイオン間の横の相互作用, lateral interaction がおこることになる。この横の相互作用は磷酸のダブルット, doublet, トリプレット, triplet をつくり、遂に磷酸イオンの表面クラスター, surface cluster となる。これらのクラスターがセンターとなり自動的に結晶化が進むものとされる³¹⁾。

3. Temkin 式

固体の表面で吸収がおこり、その充足が増加するとそれとともに吸収のエネルギーが直線的に減少するという条件を与えて Langmuir 式から導いたものである²⁾³²⁾。吸収は濃度によって複雑に変化するが、表面充足の中間的範囲すなわち中間的濃度の場合には次の式に従う。



第17図 BET式に従ってプロットした calcite による磷酸吸収
(R. A. GRIFFIN and J. J. JURINAK³¹⁾)

$$\frac{x}{x_m} = \frac{RT}{b} \ln AC$$

- x: 磷酸吸収量
- x_m: 最大磷酸吸収量
- C: 平衡溶液の磷酸濃度
- A, b: 定数
- R: 気体定数
- T: 温度

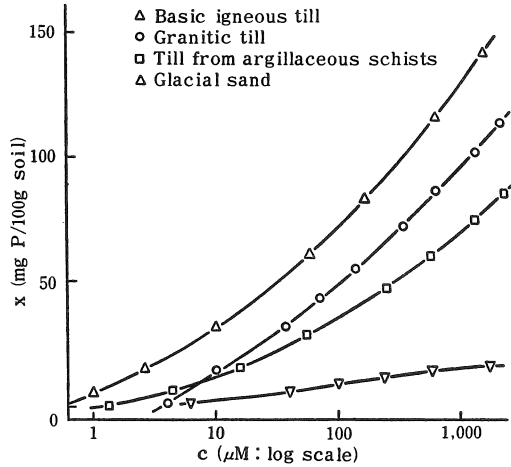
log C に対して x をプロットすれば直線になる。この式は次の理由で有用である。① 土壤に関係の深い広い濃度範囲すなわち 10⁻⁷M から肥料粒子附近の 1 M 程度にわたって対数スケールで簡便に表される。② 土壤溶液の強度因子は化学ポテンシャルで表され、それは濃度の対数の関数となっている。

log C に対して x をプロットすれば第18図のように厳密な直線が得られなかった²⁾。しかしこの曲線の傾斜が土壤の特性を示すのに重要であり、溶液の磷酸濃度 C = 10⁻⁴M 程度のところでこれを比較すれば便利である。

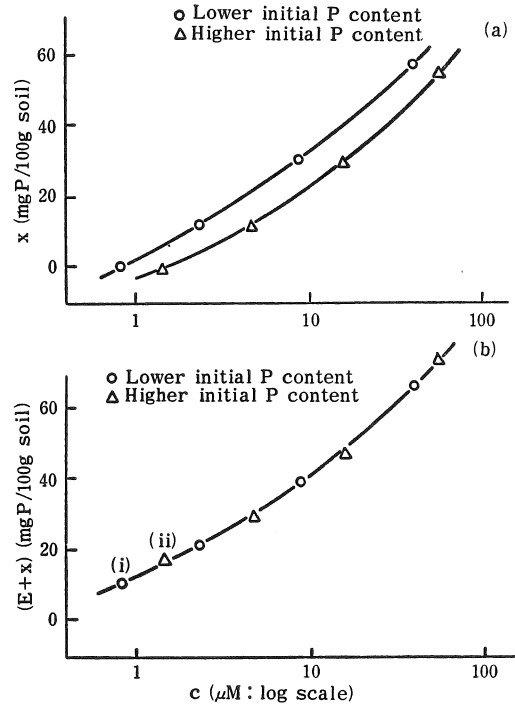
同一土壤で最初の磷酸含量が低い場合と高い場合との両者の曲線の傾斜を比較すると、同じ平衡濃度に対しては等しい値を示す。例えば 1 μmol/l の濃度に対しては両者とも dx/dlogC=10 であり、また 10 μmol/l に対しては何れも dx/dlogC=18 を与えた²⁾(第19図)。

4. その他の式

N. J. Barrow and T. C. Shaw³³⁾ は土壤中の磷酸を A, B, C の三つの区画に区別して



第18図 種々の母材の酸性耕地表土における平衡濃度 C の対数プロットに対する磷酸吸収 x の変化
(B. W. BACHE and E. G. WILLIAMS²⁾)



第19図 同一土壤について
(a) 溶液から吸収した磷酸 x, および
(b) 全体の吸収した磷酸 (E+x) の濃度 C に対する変化
(B. W. BACHE and E. G. WILLIAMS²⁾)

A = 土壌液中の磷酸

B = 吸収等温線的に土壌に吸収された磷酸

C = A と直接に平衡しない形に移行した磷酸

とし、 $A \rightleftharpoons B$ の反応は Freundlich 式に従い、 $B \rightleftharpoons C$ の反応は速度式に従うとして、この両方の式を組みあわせて次の式を提案した。

$$\ln x_t = K + B_1 \ln P - B_2 \ln t + B_3 \frac{1}{T}$$

x_t : t 時間後の溶液中の磷酸濃度

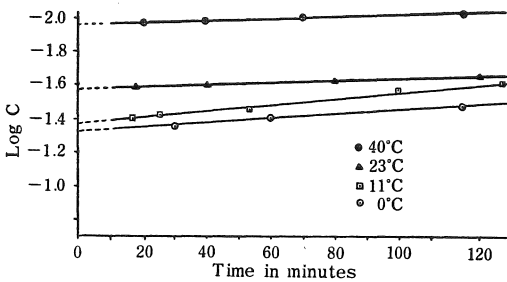
P : 加えた磷酸量

t : 磷酸を加えてからの経過時間

T : 温度

K, B₁, B₂, B₃ : 定数

R. A. Griffin and J. J. Jurinak³⁴⁾ は磷酸と calcite との反応において同時におこる 2 種類の反応があること



第20図 10分以上の反応時間での calcite と磷酸との相互反応に対する 1 次反応速度のプロット (R. A. GRIFFIN and J. J. JURINAK³⁴⁾)

を認めた。第 1 の反応は calcite 表面に磷酸が吸収されるもので 2 次反応式に適合する。第 2 の反応は phosphate クラスタの表面の配列に関すると思われるもので 1 次反応式に適合する。1 次反応において放出速度定数が小さくこれを無視し得るとすればその反応は次の式で表せる。

$$\log C = \log C_0 - \frac{k_1}{2.303} t$$

C : t 時間後の溶液中の磷酸濃度

C₀ : 反応当初の溶液中の磷酸濃度

k₁ : 吸収速度定数

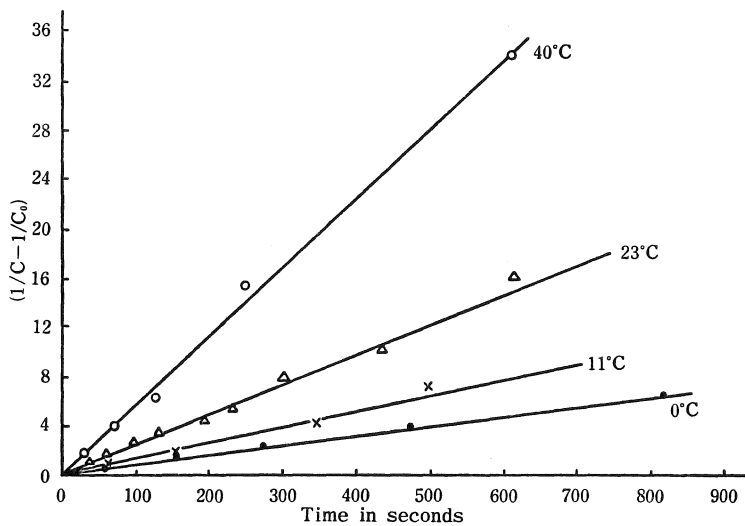
t : 反応時間

2 次反応においては磷酸の濃度と吸収基の有効性との両者に関わるものであり、放出速度定数を無視しうること、表面の吸収基の濃度を磷酸の濃度単位で表すこととして次の式を得る。

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_1 t$$

実験値をこれらの式にあてはめると 1 次反応に適合するもの、すなわち直線の関係を与えるものは約 10 分から 4 時間にわたっておこる。この直線を延長して t = 0 における C の値を求め、この値を t = 0 ~ 10 分間の反応におけるそれぞれの濃度から差引いたものでプロットするとこれには 2 次反応が適合した³³⁾ (第 20 図, 第 21 図)。

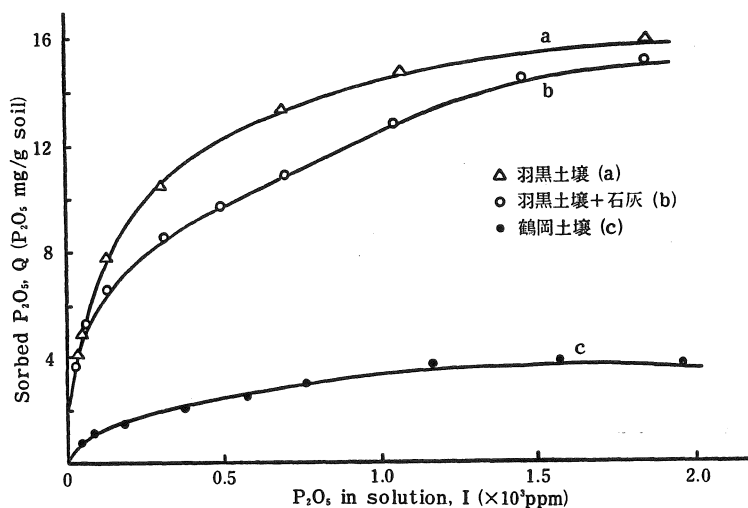
山形大学農学部附属農場 (鶴岡市) 沖積畑土壌と山形県林木育種場 (羽黒町) 火山灰末耕土について磷酸吸収の Q/I 曲線を求め、これを Freundlich 式, Langmuir 式



第21図 Calcite と最初の磷酸との相互反応に対する 2 次反応速度のプロット (R. A. GRIFFIN and J. J. JURINAK³⁴⁾)

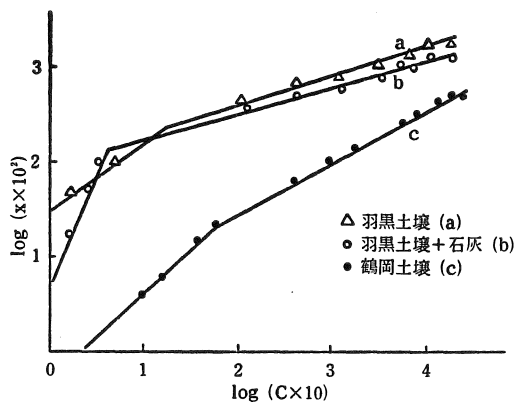
第5表 供試土壤の性質

項目 土壤	pH(H ₂ O)	1N-KCl 置換 (mg/100g)		置換塩基 (me/100g)		磷酸吸収係数
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CEC	Ca	
a (羽黒・火山灰)	5.38	111.4	13.7	17.7	0.17	2150
c (鶴岡・畑)	5.83	19.6	10.9	14.8	3.47	900



第22図 Q/I 吸収曲線

および Temkin 式にそれぞれ適用した結果を第22, 23, 24, 25図に示した。磷酸吸収量は風乾土 1g に種々の濃度の KH₂PO₄ 溶液 100ml を加え時々振盪して室温で48時間インキュベートして測定した。磷酸吸収の際の土壤懸濁液の pH は a 土壤(羽黒・火山灰)では 4.90—5.35, b 土壤(羽黒・火山灰+石灰)では 5.28—6.00, c 土壤(鶴岡・沖積畑)では 4.78—5.75 であった。なお供試土壤の性質は第5表の如くである。

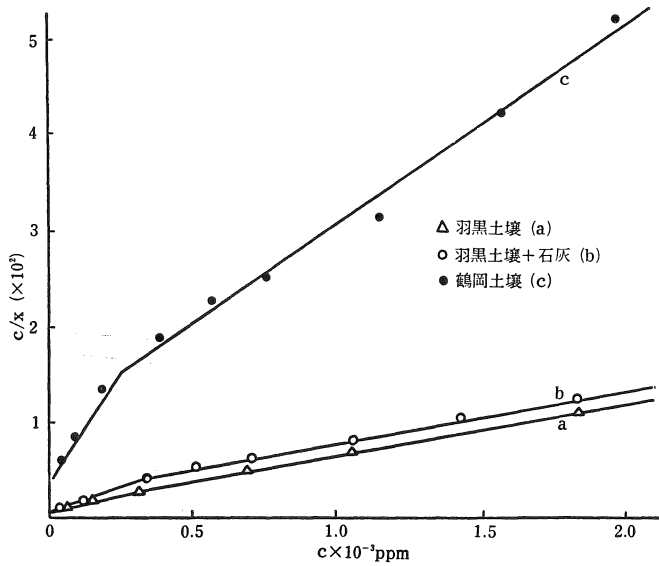


第23図 Freundlich 式による吸収曲線

$$\log x = \log A + \frac{1}{n} \log C$$

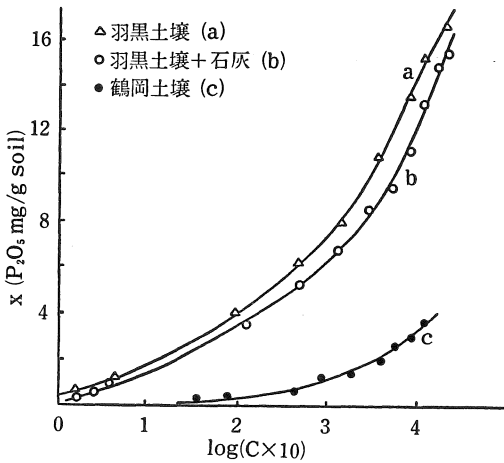
Freundlich, Langmuir の何れの式の場合も各土壤はそれぞれ2本の直線に区分されるものになった。前者の場合は溶液の平衡濃度が a, b 両土壤では 1 ppm, c 土壤では 10ppm 附近において各両直線の接点を示すが、後者の場合は各土壤とも 300ppm 附近が両直線の境界点となった。但し前者では数値を対数で表すので吸収量を著しく異なる土壤間の比較など広い濃度範囲を扱うようなときは便利である。

Temkin 式の場合は各土壤とも直線が得られなかった。しかし得られた曲線の傾斜はそれぞれ土壤の特性を反映しているようである。



第24図 Langmuir 式による吸収曲線

$$\frac{C}{x} = \frac{1}{kx_m} + \frac{C}{x_m}$$



第25図 Temkin 式による吸収曲線
 $x = \log K + \log C$

第4章 土壌中の易動性および有効性リン酸

土壌リン酸の大部分は易動性ではなく作物に利用され難い形態で存在する。それ故土壌液中のリン酸濃度を規制する条件を知ることは作物栽培上重要な意味がある。土壌液中のリン酸濃度をリン酸ポテンシャルあるいは容量という因子でとらえて土壌リン酸の動きを検討する提案もある。

土壌の易動性あるいは有効性リン酸のフラクションは均質的なものではなく、広い範囲の活性化エネルギーを有

するもので構成されている。これらのリン酸の一部は結晶鉱物からのリン酸放出によって供給されるが、その他に土壌粒子に吸収された各種形態のリン酸もその給源となっている。

1. 易動性リン酸

易動性リン酸, labile phosphate の測定はある限られた時間内でのアイソトープ置換によって行われる。易動性, labile という形容詞は位置を移動あるいは変化し易いという意味である²⁴⁾。³²P で標識した試料を測定すべき系の中に均等に混合しアイソトープ希釈の方法で分析する。標識試料は測定しようとするものと同一の化学形態であることを要する。この反応の最初の速い段階では土壌粒子の表面に在るリン酸だけが関わっているとしてこのフラクションを表面リン酸, surface phosphate ということがある。これに対してアイソトープ希釈は再結晶の機構に基づくとする見解もある。

S. Larsen²⁴⁾ は土壌懸濁液に加えた標識リン酸が希釈されるのは土壌リン酸中の同一フラクションによってなされるとしてこれを置換性の土壌リン酸といった。この希釈の行われる時間を一つの作物の栽培期間とし標識土壌に生育した作物が吸収したリン酸の比活性の変化によってこれを測定した。アイソトープ希釈の式として次を用いた。

$$y = \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) X$$

C_0 : 加えた P の比活性

C: 作物のPの比活性

X: 加えたPの量

y: 加えたPのアイソトープ希釈に関わった土
壤磷の量

これは

$$C(y+X)=C_0X$$

の関係が成り立つことから理解できる。yは加えた磷酸量・時間の何れにも影響されないのはアイソトープ平衡の状態にあるといえる。yの値をL価といいこれはアイソトープ平衡の状態にある場合に与えられる。もし平衡にない状態で測定された場合はそれは有効性磷酸の指標となるかも知れないが真のL価とはいえない。R. S. Russell et al³⁵⁾はS. Larsenの方法を検討してキャリー・フリー³²Pを用いるのが最良であるとした。また計算式に種子から由来の磷酸量を加えるように修正した。

$$L = \frac{Y_f(X_p - D)}{Y_p} - X_f$$

X_f: 土壌に加えた³¹P量

Y_f: 土壌に加えた³²P量

X_p: 植物体の³¹P量

Y_p: 植物体の³²P量

D: 種子中のP量

この式は次の関係から理解できる

$$\frac{X_f + L}{Y_f} = \frac{X_p - D}{Y_p}$$

またR. S. Russell³⁵⁾はL価の実験室的当量としてE価を提案した。実験室で行う場合はアイソトープ平衡の状態にはなかなか到達させ難い。しかしこの反応はある時間を経過すれば急にその速さを減ずるので適当な時間を選んでこれを測定しその値をE_tとした。Eは置換を、tは置換の行われる時間を意味する。

$$E_t = \frac{x_t}{y_t} \cdot y - x$$

x: 加えた溶液中の³¹P量

y: 加えた溶液中の³²P量

x_t: t時間後の溶液中の³¹P量

y_t: t時間後の溶液中の³²P量

これは

$$\frac{E_t + x}{y} = \frac{x_t}{y_t}$$

の関係から理解できる。

E価の測定は土壤懸濁液中でその系から磷酸を減少させない条件で行われる。しかしL価の測定では圃場容水量以下の土壤水分で、作物は生育に伴いこの系から磷酸

を吸収奪取するので土壤液はさらに希釈が促がされるような条件にある。E価は簡単に速く測定できる長所があるが作物の吸収する磷酸という尺度ではL価が優れている。

M. Fried and L. A. Dean⁷⁰⁾は³²Pによる有効性磷酸の測定値としてA価を提案し、これを定義して標準として用いた肥料と同じ形態の給源で、これと同じ割合で作物が吸収する有効性栄養分の量を知り得る数値であるとした。A価を測定するには加えた磷酸が土壌とはなるべく反応しないこと、実験期間は短かくてよいが種子中の磷酸が誤差とならない程度の長さが望ましいこととした。このような条件で測定されるA価は土壤養分の有効性の指標となるものであって、ある特定の磷酸フラクションを知るための反応の速さに基づいたものの数値とはなし難い。しかしL価測定におけると同様に標識磷を用いて実験し、得られた結果の計算方法も類似しているのでA、L-両価の混同が易い。

$$A = \frac{B(1-y)}{y}$$

A: 土壌中の可給性磷酸量

B: 土壌に加えたアイソトープ磷酸量

$$y = \frac{\text{(植物体中のアイソトープ磷酸量)}}{\text{(植物体中の全磷酸量)}}$$

この式は次の関係から理解される。

$$\begin{aligned} \frac{A}{B} &= \frac{\text{(植物体中の非アイソトープ磷酸量)}}{\text{(植物体中のアイソトープ磷酸量)}} \\ &= (1-y) \frac{1}{y} \end{aligned}$$

E-価、L-価はともに土壤磷酸のアイソトープ置換における容量を示すものといえるが、土壤液中の磷酸ポテンシャルあるいは濃度のような強度に関する値を表すものとして、W. B. Ipinmidun³⁶⁾はアイソトープ希釈因子、isotope-dilution factor(I. D. F.)を提案した。これは次のようにして求められる。

$$\begin{aligned} P_e &= \frac{P_0^{32}}{P_t^{32}} P_t - P_0 \\ &= \left(\frac{SA_i}{SA_t} - 1 \right) P_0 \end{aligned}$$

P_e: 土壌中のアイソトープ置換性磷酸

P₀: 加えた磷酸量

P_t: t時間後の溶液(又は植物体)の磷酸量

P₀³²: 最初の溶液C_iの活性

P_t³²: 平衡溶液C_t(又は植物体)の活性

SA_i: 最初の溶液の比活性

SA_t: 平衡溶液の比活性

アイソトープ希釈因子(I. D. F.)

$$= P_e \times \frac{P_t^{32}}{P_0^{32}}$$

$$= \left(\frac{P_0^{32}}{P_t^{32}} - P_t - P_0 \right) \times \frac{P_t^{32}}{P_0^{32}}$$

$$I. D. F. = P_t - P_0 \frac{P_t^{32}}{P_0^{32}}$$

このようにして求めた I. D. F. を E-値, L-値と比較した結果, 土壤磷酸の可給性の推定に優れた成績を示すとして第6表のように報告された。

第6表 磷酸肥料の残効を知るための各種アイソトープ置換法の比較 (W. B. IPINMIDUN³⁶⁾)

Phosphate last applied	'E' value	I. D. F.	'L' value
1967	7.1	1.9	16.9
1966	3.7	1.6	20.5
1965	3.1	1.4	17.9
Nil	1.0	0.5	21.2

W. C. Li et al³⁷⁾は湖水沈積物の無機磷酸をキャリアー・フリー ³²P で置換し, これを三つの速度を持つ1次反応によって説明した。置換は次の式で計算できる。

$$\text{Sed Exch } ^{31}\text{P} = ^{31}\text{PsoIn} \times \frac{\text{Sed Exch } ^{32}\text{P}}{^{32}\text{PsoIn}}$$

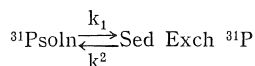
Sed Exch ³¹P : 沈積物の置換性無機 P 量

³¹PsoIn : 溶液中の無機 P 量

³²PsoIn : 溶液中の ³²P 量

Sed Exch ³²P : 沈積物中の ³²P 量

置換の反応は次の式で表せる。沈積物が均質で定常状態, steady-state の条件では



k₁, k₂ : 速度定数

溶液に ³²P を加えたときに溶液から ³²P が減少する正味の速度は

$$-\frac{d(^{32}\text{PsoIn})}{dt} = k_1(^{32}\text{PsoIn}) - k_2(\text{Sed Exch } ^{32}\text{P})$$

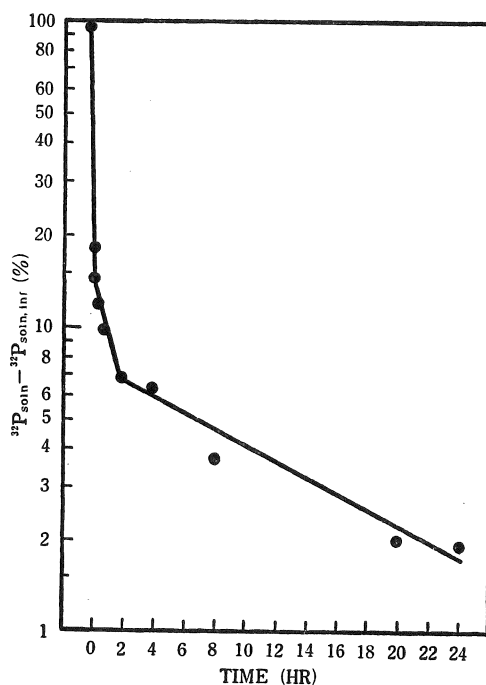
これを積分して

$$\log(^{32}\text{PsoIn} - ^{32}\text{PsoIn, inf})$$

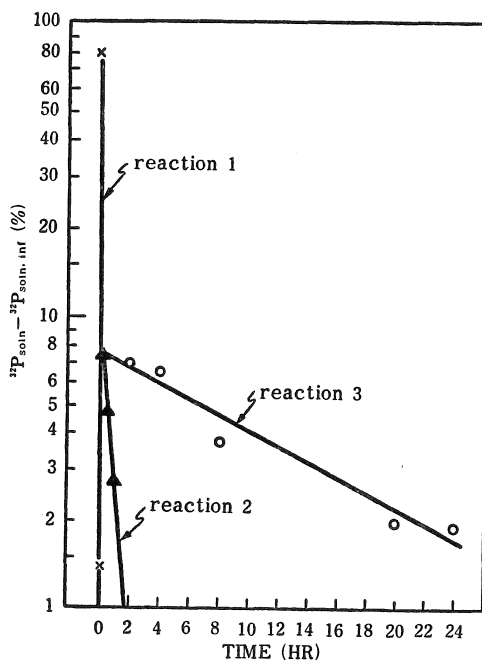
$$= \log(^{32}\text{Ptotal} - ^{32}\text{PsoIn, inf}) - \frac{k_2}{2.303} t$$

³²PsoIn, inf : 平衡溶液中の ³²P

t に対して log(³²PsoIn - ³²PsoIn, inf) をプロットすれば直線を得ることになるが, 実験の結果では第26図のように折れ線となり, これを三つの1次反応に分解することができた。それには最も遅い反応の直線を t = 0 まで



第26図 Tomahawk 4 通気沈積物について, 平衡にあった沈積物-水系に加えた後, 時間とともに ³²P 無機磷酸の溶液からの分離 (time, inf=336時間) (W. C. LI et al³⁷⁾)



第27図 Tomahawk 4 通気沈積物について, グラフで分解した置換反応の1次反応プロット (W. C. LI et al³⁷⁾)

延長して得られた y 軸の値を、もっと早い反応の値からそれぞれ差し引いて新たに値を求め、これをプロットして直線を得た (第27図)。その結果平衡に達する所要時間は最も速い第1反応で約15分、次の第2反応では2~4時間、最も遅い第3反応では24時間以上であった。

2. イオン交換樹脂法による有効性磷酸

土壤中の有効態の磷酸量を測定するにはできるだけ土壤を破壊しないで実施することが望ましい。この意味で³²P法によって得られる易動性磷酸は有効性磷酸の指標として優れたものといえる。その他イオン交換樹脂法も非破壊的な方法でありその利用法についていろいろ検討されている。この方法で得られる値は、① 土壤、樹脂、水の混合割合、② 土壤、樹脂の有効表面、③ 処理温度、④ 振盪の時間と方法、などの条件によって影響される。

L. V. Vaidyanathan and O. Talibudeen³⁸⁾は Cl-型および Na-型のイオン交換樹脂によって土壤磷酸の抽出を行った。その結果抽出磷酸はアイソトープ置換性すなわち易動性磷酸プールからの放出によるものであるとした。Cl-型陰イオン交換樹脂だけでこの抽出を行うときは土壤の pH や施肥条件が変わっても易動性磷酸プールの一定フラクションの放出であるが、Na-型陽イオン交換樹脂をこれに併用するときは土壤磷酸が低下するにつれて易動性磷酸プールの放出フラクションが増加する傾向にあるといわれる。

Cl-型陰イオン交換樹脂によって土壤磷酸を置換すれば、磷酸と結合していた陽イオン、土壤粒子表面の他の陰イオン、樹脂からの Cl⁻イオンなどの濃度が溶液中で高まり、これらは土壤からの磷酸放出作用に逆に働くことになる。Cl-型と Na-型の両方のイオン交換樹脂を併用すれば溶液中の陽イオン、陰イオンの濃度を低く維持するのでより多くの磷酸が土壤から放出されることになる。

E-価の測定にあたって土壤を³²Pで処理した後磷酸を Cl-型陰イオン交換樹脂に置換吸収させ、それを 0.5N-HCl で溶出し磷酸を測定する方が優れた結果が得られるとの報告³⁹⁾がある。

E. Sibbesen⁴⁰⁾は Danish 土壤について試験し陰イオン交換樹脂による土壤磷酸の抽出は Cl-型よりも HCO₃⁻型の方がよいとした。後者は土壤との混合割合、使用する樹脂の種類などによる抽出量に及ぼす影響が少なく、また HCO₃⁻は土壤中における植物根圏と類似の環境を与えるので、この型による抽出磷酸量は植物による吸収磷酸量とよい相関を示す。すなわち植物は根圏に HCO₃⁻

を集積して酸性土壤では pH を高めて中性に近づけ、石灰質土壤では根圏 pH を低下させる。このようにして HCO₃⁻の集積は植物の磷酸吸収に影響を与えているようである。

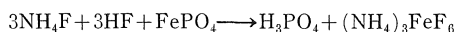
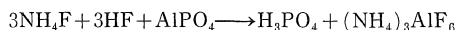
3. 溶液抽出法による有効性磷酸

土壤の有効性磷酸測定のための土壤抽出方法の多くは有効性に関する磷酸形態を知るといよりもむしろ経験的な知識によって行われてきた。そしてある土壤に満足な結果を与えても他の土壤に対しては必ずしもそうではないこともあって土壤間で異なる測定法がとられる結果ともなった。

一般に土壤中には有効性磷酸は甚だ少なく、施肥磷酸の大部分も短時間に非有効性のものに変化する。土壤中では有効性のものを如何に多く維持するかは作物栽培における磷酸栄養上の大きな課題である。土壤中の有効性磷酸の量を測定するには、適応した抽出溶液の選択、土壤との混合割合、抽出時間などその方法は土壤の種類や目的によっていろいろ異なる様式がとられている。有効性磷酸の抽出には多くの場合にマイルドな化学抽出剤が用いられる。どのような方法にせよ抽出し得る磷酸の全部をとりだすことはできない。

酸可溶性の磷酸は大部分が Ca と結合したものである。この磷酸の作物収量に対する相関は酸性土壤では高いが中性、アルカリ性土壤ではあまり認められないといわれる。

pH 6 以下の土壤では土壤に吸収された形態の磷酸が多く、これは酸による抽出が困難である。このような土壤では酸可溶性のものも徐々に吸収された形態のものに移行する。これに対して pH 6 以上の土壤では吸収された形態のものが酸可溶性のものへと変化する。pH 6 がこれら両形態のクリティカル pH といわれる。土壤に吸収された形態の磷酸は F⁻イオンによって溶出される。基本的な反応は次のようである。



Bray and Kurtz 法⁴¹⁾は 0.03N-NH₄F と 0.025N-HCl (同法 No. 1) または 0.1N-HCl (同法 No. 2) を含む酸性溶液で反応させる。酸性とするのは NH₄F で溶出した磷酸が活性な Ca と反応して再び不溶性となるのを防ぐためである。

Olsen 法⁴¹⁾は 0.5N-NaHCO₃ (NaOH で pH 8.5 とする) による抽出である。この反応は Al-, Fe-, Ca-phosphate のリアクティブなものから磷酸を溶出するのでその作用は dilute acid-dilute fluoride 法 (Bray and Kurtz 法)

に類似する。炭酸は Ca-phosphate に対して次の二つの影響を与える。① 酸によって溶解性を増す。② CaCO_3 の溶解によって Ca の活性が高まり溶解性を減ずる。しかし NaHCO_3 によって炭酸の活性を高めるので Ca 活性は低下し、従って溶出した磷酸が再び Ca-phosphate を形成して溶解性の低下をきたすことはない。

A. H. Al-Abbas and S. A. Barber⁴²⁾ は pH 7 以上の土壌では Fe-phosphate と有効性磷酸との相関が高いとして 0.3N-NaOH+0.5N- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ による抽出を提案した。 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ は NaOH で溶出した磷酸が活性な Ca と再

び反応して不溶化するのを防ぐためである。

Truog 法⁴¹⁾は 0.002N- H_2SO_4 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ で pH 3 にする) で抽出しこれを有効性磷酸とした。土壌中の Ca-phosphate が有効性に関係あるとしたからである。わが国でも有効性磷酸の測定をこの方法で行う場合が少なくない。

Morgan 法⁴³⁾は CH_3COONa 溶液(CH_3COOH で pH 4.8 にする。) による抽出でそのイオン化度が土壌溶液に類似することで用いられる。

EDTA(ethylene diamine tetra acetic acid) によ

第7表 酸性液による抽出法

方 法	浸 出 液	pH	土 壤 g	溶 液 ml	振 盪 時 間 min
Purdue-test	0.75N-HCl	0.8	5	15	2
Lemmermann	1% Zitronensäure	1.0	8	80	2+1hr
Beater	0.36g Na_2BO_3 /l 0.5N- H_2SO_4	1.5	2.5	25	1/2
Bray No. 2	0.1N-HCl, 0.03N- NH_4F	2.0	2	15	1
Truog	3g(NH_4) $_2\text{SO}_4$ /l 0.002N- H_2SO_4	3.0	0.5	100	30
Bray No. 1	0.025N-HCl, 0.03N- NH_4F	3.5	2	15	1
Egner-Riehm DL	0.04N-Ca-Lactate 0.02N-HCl	3.6	3	150	90
Egner-Riehm EL	0.02N-Ca-Lactate 0.01N-HCl	3.7	3	150	120
Egner-Riehm-Domingo	0.1N- NH_4 -Lactate 0.4N- CH_3COOH	3.8	5	100	4hr
Rauterberg-Ali Dervish	0.1M- NH_4 -EDTA	4.1	10	100	60
Morgan	0.25N- CH_3COOH 0.734N- CH_3COONa	4.8	5	10	1
Miller and Axley	0.03N- H_2SO_4 , 0.03N- NH_4F		1	20	30
Mehlich	0.05N-HCl, 0.025N- H_2SO_4		1	4	5
Baker and Hall	0.002N-HCl, 0.002N- NH_4F		1	10	10

第8表 中性あるいはアルカリ性液による抽出法

方 法	浸 出 液	pH	土 壤 g	溶 液 ml	振 盪 時 間 min
Jackson	1 N- NH_4Cl		2	100	30
CaCl ₂	0.01M-CaCl ₂		1	7	15
Olsen	0.5N-NaHCO ₃ NaOH	8.5	5	100	30
Al-Abbas and Barber	0.5N-(COONa) ₂ : 0.3N-NaOH =17 : 3	10.5	2	40	5
mod. Olsen 1	0.5N-NaHCO ₃ 0.03N- NH_4F	8.5	1	20	30
" 2	0.5N-NaHCO ₃ 0.1N- NH_4F	8.5	1	20	30
" 3	0.5N-NaHCO ₃ 0.5N- NH_4F	8.5	1	20	30

て土壤の陽イオンとキレートをつくり磷酸を溶出する方法も提案されている⁴⁴⁾⁴⁵⁾。土壤/溶液比を1/20で5mM-EDTA溶液によって1時間振盪する。これはpH4.7であるのでEDTAのキレート反応はCa, Mgにはおこり難

く、主としてAl, Feに対して作用する。EDTA抽出磷酸はA-価, E-価, Olsen法およびAl-, Fe-phosphateと正の相関があり, Bray No.1, 同No.2, Truogの各法の値に対してもそれぞれ高い相関があった。

第9表 Bray and Kurtz 法

方法	浸出液	土壤 g	溶液 ml	振盪時間	備考
No. 1	0.03N-NH ₄ F+0.025N-HCl $\left\{ \begin{array}{l} 1\text{N-NH}_4\text{F} \quad 15\text{ml} \\ 0.5\text{N-HCl} \quad 25\text{ml} \\ \text{水} \quad 460\text{ml} \end{array} \right.$	1	7	1 min	quick-test technics, adsorbed phosphate
No. 2	0.03N-NH ₄ F+0.1N-HCl $\left\{ \begin{array}{l} 1\text{N-NH}_4\text{F} \quad 15\text{ml} \\ 0.5\text{N-HCl} \quad 100\text{ml} \\ \text{水} \quad 385\text{ml} \end{array} \right.$	1	7	40sec	quick-test technics, acid soluble and adsorbed phosphate
No. 3	中性 0.5N-NH ₄ F	1	50	1hr	laboratory technics, total adsorbed phosphate
No. 4	0.1N-HCl solid NH ₄ F 1g (約 0.5N-NH ₄ F となる)	1	50	30min 60min	laboratory technics, total acid soluble and adsorbed phosphate

第10表 アメリカで行われている各種の方法

方法	pH	soil : solution	振盪時間 min	行われている地域
Acetate method				
Na-acetate+acetic acid	4.8	1 5	5	Pennsylvania
NH ₄ -acetate+HCl	4.2	1 5	30	Texas
NH ₄ -acetate+acetic acid	4.8	1 5	30	Florida
acetate lactate+sulfate fluoride	4.2	1 4	10	Mississippi
HCl-H ₂ SO ₄ method				
0.05N-HCl+0.025N-H ₂ SO ₄	1.2	1 4	5	North Carolina
0.05N-H ₂ SO ₄ •1%(NH ₄) ₂ SO ₄	—	1 4	5	Tennessee
0.3N-HCl	—	3 7	5	Wisconsin
0.75N-HCl	—	1 3	2	Indiana
Fluoride method				
0.03N-NH ₄ F+0.025N-HCl	3.5	1 10	1	Illinois
0.03N-NH ₄ F+0.1N-HCl	1.0	1 20	20	Louisiana
NaHCO ₃ method				
0.5M-NaHCO ₃	8.5	1 4	5	Alabama
Carbonic acid method				
carbonic acid	—	1 10	20	Idaho
Water method				
water	—	1 10	15	California
Electrodialysis method				
0.05N-Boric acid	—	1 15	20	New Jersey

第11表 化学形態への磷酸の分別 (S. C. CHANG and M. L. JACKSON⁴⁹⁾)

Phosphorus Fraction	Extractant	Forms of Phosphate Extractable
1. Al-phosphate	Neutral 0.5N NH ₄ F	Al-phosphate completely Fe-phosphate slightly
2. Fe-phosphate	0.1N NaOH	Al-phosphate Fe-phosphate Organic phosphorus
3. Ca-phosphate	0.5N H ₂ SO ₄	Ca-phosphate completely Al- and Fe-phosphate considerably
4. Reductant soluble Fe-phosphate (iron oxide occluded)	Na ₂ S ₂ O ₄ -citrate	Fe-phosphate completely Al-phosphate negligibly
5. Occluded Al-phosphate	Neutral 0.5N NH ₄ F	Al-phosphate completely
6. Occluded Al- Fe-phosphate	0.1N NaOH	(Alternative or addition to 5) Al- and Fe-phosphate completely

第12表 Jackson 法による土壤磷酸の系統分別⁴¹⁾

試料と浸出液	振盪時間	溶出する磷酸塩の形態	
試料 1 g + 1N-NH ₄ Cl	50ml	0.5hr	water soluble, loosely bound phosphate
↓ 土壤 + 0.5N-NH ₄ F	50ml	1hr	Al-phosphate
↓ 土壤 + 0.1N-NaOH	50ml	17hr	Fe-phosphate
↓ 土壤 + 0.5N-H ₂ SO ₄	50ml	1hr	Ca-phosphate
↓ 土壤 + 0.3M-Na·Citrate 1M-NaHCO ₃ + Na ₂ S ₂ O ₄ 1g	40ml } 5ml }	15min (80°C)	occluded Fe-phosphate
↓ 土壤 + 0.5N-NH ₄ F	50ml		
↓ 土壤 (discard)			

第13表 江川・関谷法による土壤磷酸の分別

試料と浸出液	振盪時間	溶出する磷酸塩の形態	
試料 1 g + 2.5% CH ₃ COOH	50ml	Ca-phosphate	
↓ 土壤 + 1N-NH ₄ Cl	25ml		
↓ 土壤 + 1N-NH ₄ Cl	25ml	Al-phosphate	
↓ 土壤 + 1N-NH ₄ F	50ml		
↓ 土壤 + 0.1N-NaOH	50ml	17hr	Fe-phosphate
↓ 土壤 (discard)			

ようである。

(3) Bray and Kurtz は各濃度の NH₄F 溶液によって抽出する第9表の方法を提案した⁴¹⁾。

(4) アメリカでは第10表のように地域によって各種の方法が採用されている⁴⁸⁾。

4. 土壤磷酸の形態分別

土壤中の磷酸の形態には Ca-, Al-, Fe-型その他種々のものがあり、これらの存在割合は土壤によって大きな幅で変化する。これらの形態は作物に対する有効性とも関係を有しその分別定量には次のような方法が示されている。

(1) S. C. Chang and M. L. Jackson⁴⁹⁾は抽出剤と抽出する磷酸の形態ならびに磷酸フラクションについて第11表のように示し、その系統分別法を提案した(第12表)。

(2) 江川・関谷は日本の土壤について次のように磷酸分別することを提案した⁵⁰⁾ (第13表)。

化学抽出剤による有効磷酸測定法を比較すれば以下のようになる⁴⁶⁾⁴⁷⁾。

- (1) 酸性液による抽出は第7表のようである。
- (2) 中性あるいはアルカリ性液による抽出は第8表の

(3) M. S. Bhangoo and F. W. Smith は Kansas 土壌について土壤磷酸の形態別存在量と作物への供給との関係を評価し、また小麦に対する磷酸施肥の効果を判定するため第14表のような分別法を提案した⁵¹⁾。

5. 有効性磷酸測定法の比較

J. M. Patel and B. V. Mehta⁵²⁾は India の土壌(pH 7.2-8.6) について Bhangoo の分別方法と作物の磷酸吸収との関係を試験し次のように報告した。

吸収磷酸はソルガムの磷酸吸収と最も高い相関($r=0.83$)があり、また0.5M-NaHCO₃法による有効性磷

酸とも相関が高かった($r=0.93$)。その他の関係は第15表の如くであった。

R. L. Halstead⁵³⁾は Canada 土壌について Jackson 法によって磷酸の形態を分別し次のように報告した。

Al-phosphate はエンバクの収量比率と相関があり、NaHCO₃可溶磷酸とも正の関係があった。しかし Fe-, Ca-phosphate はいずれも収量と関係がなかった。NH₄Cl 可溶磷酸は収量比率にも磷酸吸収比率にも相関があった。NH₄Cl 可溶、Al-, Fe-, Ca-phosphate の4形態のものは土壤無機磷酸の62~92%を占めた。Podzol

第14表 Bhangoo and Smith 法による土壤磷酸の分別

試料と浸出液	時間	溶出する磷酸塩の形態	
風乾土 1g + 0.1N-HCl	50ml	30min	Ca-phosphate (1)
↓ 土壌 + (0.2N-NaOH + 0.2N-Na ₂ CO ₃)	50ml	30min	adsorbed phosphate (2)
↓ 土壌 + (0.2N-NaOH + 0.2N-Na ₂ CO ₃) silica と org. matter を除く	50ml	30min (boil)	{ Fe-phosphate Al-phosphate (3)
↓ 土壌 (discard)			
風乾土 1g + conc HCl	10ml (2回)	(70°C)	total phosphate (4)
↓ 土壌 + 0.5N-NaOH	30ml	1hr (室温)	
↓ 土壌 + 0.5N-NaOH	60ml	8hr (90°C)	
↓ 土壌 (discard)			
(4) - ((1)+(2)+(3))			organic phosphate

第15表 作物の磷酸吸収と各種土壤磷酸との相関
(J. M. PATEL and B. V. MEHTA⁵²⁾)

Factors correlated	r
P ₂ O ₅ extracted by 0.5M NaHCO ₃ vs. calcium phosphate	+0.4701*
P ₂ O ₅ extracted by 0.5M NaHCO ₃ vs. adsorbed phosphate	+0.9330**
P ₂ O ₅ extracted by 0.5M NaHCO ₃ vs. iron and aluminium phosphate	+0.5229*
P ₂ O ₅ extracted by 0.5M NaHCO ₃ vs. organic P ₂ O ₅	+0.2023
Uptake of P ₂ O ₅ by plants vs. calcium phosphate	+0.4829*
Uptake of P ₂ O ₅ by plants vs. adsorbed phosphate	+0.8341**
Uptake of P ₂ O ₅ by plants vs. iron and aluminium phosphate	+0.2995
Uptake of P ₂ O ₅ by plants vs. organic P ₂ O ₅	+0.1828
pH vs. calcium phosphate	-0.2265
pH vs. adsorbed phosphate	-0.2132
pH vs. iron and aluminium phosphate	-0.2056
pH vs. organic P ₂ O ₅	+0.1971

* Significant at 5% level. ** Significant at 1% level.

第16表 磷酸の研究で採用した抽出方法と Bray No. 1 法の有効性指標
(D. E. BAKER and J. K. HALL⁵⁵)

Method or fraction	Extracting solution	Soil solution ratio	Shaking time
CaCl ₂	0.01M CaCl ₂	1 : 7	15min(Stand 8 hr)
Bray no. 1	0.025N HCl, 0.03N NH ₄ F	1 : 7	1min
Experimental	0.002N HCl, 0.002N NH ₄ F	1 : 10	10min
Purdue	0.075N Na ₂ C ₂ O ₄ , 0.255N NaOH	1 : 20	5min
Morgan	0.735N Na C ₂ H ₂ O ₂ , 0.5N HC ₂ H ₂ O ₂ @ pH 4.8	1 : 5	30min
Inorganic P	Conc. HCl Followed by 0.5N NaOH(combined solutions)		
Total P	Combined solutions plus HClO ₄ digestion		
Organic P	Total P—Inorganic P		

Test values, ppm	Availability category
80	Very high
50-80	High
30-50	Medium
15-30	Low
15	Very low

では Fe-phosphate が、他の土壌では Ca-phosphate が主要な形態であった。インキュベーション試験では加えた磷酸の大部分が Al- および Fe-phosphate となった。

D. M. Ekpete⁵⁴) は東部 Nigeria 土壌で湛水土と風乾土について Bray No. 1, 同 No. 2, Truog, EDTA, Olsen の各方法で磷酸を抽出し比較したところ各方法とも風乾土よりも湛水土の方が多量の磷酸を浸出した。そのうち Olsen 法が最も効果的であり、またイネの収量と非常に高い相関があると報告した。

D. E. Baker and J. K. Hall⁵⁵) は Pennsylvania 土壌について各種の方法で土壌磷酸を抽出してトウモロコシの吸収した磷酸と比較した。その結果 Bray No. 1 法が最も相関が高く第16表のような有効性の指標を得た。

H. L. Breland and F. A. Sierra⁴³) の報告によれば、Florida 土壌について各種の方法による抽出の効果を比較した結果では多くの土壌で (HCl+NH₄F) および (HCl+H₂SO₄) の溶液が多量の磷酸を抽出した。しかし第17, 18表に示される如く Ca の多い土壌では NaHCO₃ を含む溶液が高い値を与えた。

R. W. Blanchar and A. C. Caldwell⁵⁶) は石灰質および非石灰質土壌における作物の磷酸吸収と各種の有効性磷酸測定法との相関を求め、石灰質土壌では 1/10Bray No. 1 法を除く他の方法がよく適合し、非石灰質土壌では Morgan 法と Water solubility 法がよく適合すると第19表の如く報告した。

D. Walmsley and I. S. Cornforth⁵⁷) は西部 India 土

第17表 土 壌 の 性 質(H. L. BRELAND and F. A. SIERRA⁴³)

Soil	pH	OM %	Total CEC me./100g.	Total P %	Sand %	Silt %	Clay %
Cainesville lfs	6.1	3.1	8.3	0.12	84.4	11.2	4.4
Hernando lfs	5.9	2.9	8.6	0.20	85.4	8.1	6.5
Lakeland fs	5.4	0.8	0.6	0.01	95.4	4.6	Trace
Leon fs	4.1	3.8	6.4	0.01	95.0	4.9	Trace
Red Bay lfs	5.5	0.9	2.2	0.06	85.9	8.7	5.4
Tifton lfs	5.2	1.7	2.5	0.01	89.1	6.5	5.4
Perrine sil(Marl)	7.5	1.9	17.7	0.01	14.6	65.0	20.4

* Each value represents an average of duplicate determinations.

第18表 各方法によって各土壤から抽出された磷酸量
(H. L. BRELAND and F. A. SIERRA⁴³⁾)

Extractant	Phosphorus in ppm.							Average effect of extractants
	Gainesville lfs	Hernando lfs	Lakeland fs	Leon fs	Red Bay lfs	Tifton lfs	Perrine sil (Marl)	
0.025N HCl and 0.03N NH ₄ F	146.4	319.3	108.8	3.2	314.8	12.8	0.1	129.3
0.05N HCl and 0.025N H ₂ SO ₄	123.5	85.4	48.5	3.1	191.0	7.6	0.7	65.7
0.5M NaHCO ₃	30.7	51.0	12.4	3.8	47.0	2.9	16.4	23.5
NaOAc	12.4	24.9	6.8	2.1	19.9	1.3	9.9	11.0
NH ₄ OAc	6.3	13.6	4.3	1.7	15.1	0.9	3.9	6.5
Distilled water	3.2	7.1	1.5	2.9	10.2	0.7	0.2	3.7
0.002N H ₂ SO ₄	1.3	2.9	3.2	2.1	10.8	0.7	0.6	3.1
Distilled water and CO ₂	1.6	3.5	0.6	2.3	4.5	0.4	1.3	2.0
Avg. effect of soils	40.7	63.4	23.3	2.7	76.7	3.4	4.1	

壤について有効性磷酸測定法を比較し Olsen 法が最良であると報告した (第20表, 第21表).

F. T. Bingham⁴⁸⁾ は California における経験をもとに施肥慣行によって作物を類別し NaHCO₃ 可溶磷酸レベルと作物との関係を第22表のように報告した.

T. Crisanto and C. D. Sutton⁵⁶⁾ の報告では L-値は

収量との相関は高いが測定に長時間を要し, E-値は粘土含量の高い土壤で例外的な値を示すので陰イオン交換樹脂法が日常的方法として最良であるとした.

本谷ら²³⁾ はイネに対する磷酸の施用量を知るのに磷酸吸収係数を用いるのがよいとし, A-値と施肥とを含めて磷酸吸収係数のおよそ2~6%になるように磷酸を施用

第19表 石灰質および非石灰質土壤における有効磷酸指数と作物の磷酸吸収量
(R. W. BLANCHARD and A. C. CALDWELL⁵⁶⁾)

Soil type	Plant uptake, mg. P/pot	Available P, pp2m					Water
		Bray No. 1 (1:10)	Bray No. 1 (1:50)	Morgan	Exchange resin	Sodium bicarbonate	
<u>Calcareous soils</u>							
Bearden	2.87	10	72	53	49	35	6
Clyde	1.76	1	13	8	37	28	tr
Harpster	2.07	2	8	35	43	29	tr
Hegne	1.92	20	27	12	14	15	tr
McIntosh	1.96	23	33	12	20	16	2
Ulen	1.67	tr	6	10	2	10	tr
Webster	1.81	1	22	29	23	13	tr
LSD (.05) .24							
<u>Noncalcareous soils</u>							
Brainerd	3.50	57	67	5	27	20	2
Clyde	4.62	83	127	18	120	65	7
Dakota	3.60	35	46	4	30	16	1
Fayette	3.92	63	67	12	46	28	5
Hayden	3.62	25	31	7	23	14	3
Nebish	5.55	114	116	36	77	58	17
Zimmerman	4.08	90	92	9	38	46	3
LSD (.05) .26							

第20表 有効性土壌燐酸の抽出方法 (D. WALMSLEY and I. S. CORNFORTH⁵⁷⁾)

Reagent	Weight of soil (g)	Volume of solution (ml)	Time of shaking	Reference
0.002N H ₂ SO ₄ (buffered with ammonium sulphate at pH 3)	1	200	30 min	Truog ²²
0.2N H ₂ SO ₄	1	50	16.5 h	Bondorff ³
0.03N NH ₄ F in 0.025N HCl	3	20	1 min	Bray and Kurtz ⁵
0.03N NH ₄ F in 0.1N HCl	3	20	1 min	Bray and Kurtz ⁵
0.5N NaHCO ₃ (adjusted to pH 8.5 with NaOH)	2.5	50	30 min	Olsen et al. ¹⁷
0.5N acetic acid in 0.75N sodium acetate, pH 4.8	5	25	15 min	Morgan ¹⁶
0.2N ammonium oxalate	4	100	2 h	Joret and Herbert ¹⁴
Ammonium lactate-ammonium acetate (0.1N ammonium lactate, 0.4N acetic acid)	5	100	5 h	Egner et al. ⁹
Anion resin, Dowex 2X8 and water	1	100	2 h	Amer et al. ¹

第21表 各種方法により抽出した土壌燐酸量ならびに土壌燐酸の実験室的推定量とトウモロコシ地上部乾燥物生産割合 (NPK処理区に対するNK処理区の割合) あるいはNK処理区のトウモロコシ地上部の燐酸吸収との相関係数 (D. WALMSLEY and I. S. CORNFORTH⁵⁷⁾)

Method of soil phosphorus analysis	Phosphorus extracted ppm P		Correlation coefficient (155 soils)			
			Soil test value P		Log. (soil test value) P	
	Mean	Range	% Yield	uptake	% Yield	uptake
Total	457	40-10,333	0.22**	0.46***	0.06	0.40***
Organic	266	7-2,733	0.12	0.28***	0.06	0.27***
Truog	54	2-764	0.32***	0.33***	0.48***	0.56***
Bray No. 1	10	1-186	0.32***	0.59***	0.48***	0.69***
Bray No. 2	32	1-569	0.35***	0.45***	0.48***	0.61***
Olsen	11	1-111	0.46***	0.73***	0.64***	0.75***
Bondorff (modified)	174	10-1,150	0.37***	0.51***	0.44***	0.58***
Morgan	7	1-305	0.20*	0.25**	0.49***	0.50***
Amer	13	1-111	0.49***	0.72***	0.63***	0.73***
Joret and Herbert	43	2-430	0.37***	0.43***	0.57***	0.58***
Egner-Riehm	45	1-680	0.40***	0.45***	0.58***	0.58***

† percent yield is the yield from the NK treatment expressed as a percentage of the NPK treatment

* significant at P=.05

** significant at P=.01

*** significant at P=.001

すべきことを示した。

また本谷らの報告²³⁾では、江川・関谷法によって土壌燐酸を分別した結果、火山灰土壌では Al-型>Fe-型>Ca-型の順に多く、非火山灰土壌ではほぼ Al-型≒Fe-型であり Ca-型は非火山灰土壌の方が多かった。A-価は特殊の土壌を除き 1%-citric acid 可溶燐酸の 1~2 倍の値であった。イネの吸収した燐酸量 (含有率) は 0.002N-H₂SO₄ 可溶燐酸量とは直線的、1%-citric acid

可溶燐酸量とは曲線的関係にあった。

J. R. Woodruff and E. J. Kamprath⁵⁹⁾の報告では Langmuir 式で得た最大燐酸吸収量の高い土壌 (500ppm) ではその 1/4 量、低い土壌 (300ppm) ではその 1/2 量程度の飽和を与える燐酸施用によってミレットの最大収量を得た。

6. 土壌燐酸有効性の保持

土壌燐酸の有効性を高めるには土壌の燐酸吸収を低下

第22表 作物に対する NaHCO_3 可溶磷酸レベル (F. I. BINGHAM⁶⁸)

Crop Group	NaHCO ₃ -Soluble P Indications		
	Deficiency	Questionable	Adequacy
	ppm. P		
Low P requirement Pastures, grasses, small grains, soybeans, field corn, and similar crops	4	5-7	8+
Moderate P requirement Alfalfa, cotton, sweet corn, tomatoes, and similar crops	7	8-13	14+
High P requirement Sugar beets, potatoes, celery, onions, and similar crops	11	12-20	21+

させる必要がある。Brazil 土壤について磷酸吸収のパラメータとしての化学的性質の有効性を比較したところ、KCl 置換性 Al が磷酸吸収と高い相関($r=0.84$)を有すること、また土壤を oxalate で処理して非晶質の Fe, Al を除くと磷酸吸収の著しい低下をきたし、その相関は oxalate Al ($r=0.78$) が oxalate Fe ($r=0.47$) より大であること、さらに citrate-dithionite-bicarbonate 処理は Fe, Al を大量に除くことはできるが処理後の磷酸吸収低下は oxalate 処理ほどではないことなどの報告⁶⁰⁾がある。酸性土壤に Ca を加えて pH を高め Al の活性を抑えるときは最大磷酸吸収量を著しく低下させることができる。

土壤に CaCO_3 としての当量のスラグおよび Ca-silicate を施与して石灰岩の効果と比較したところ、前者では何れも作物の収量、作物の磷酸吸収量が高くなった。土壤に珪酸イオンを大量に与えれば陰イオン置換によって土壤磷酸の可溶性を増すのではないかと推論された^{61) 62)}。また土壤に対する珪酸の効果については、土壤磷酸の可給性を増大、土壤の磷酸吸収を抑制、土壤構造を改善するなどの他に Si は植物体中で P の代用をするなどの報告⁶¹⁾もある。

S. C. Srivastava and M. P. Agrawal⁶³⁾ は石灰質土壤に Mg イオンを施与すれば dicalcium phosphate の溶解度を高め、Ca に対する Mg の割合が増せばそれに応じてその溶解性が増大するとし第23, 24表を示した。

土壤の磷酸吸収に対し K-ferrocyanide や 8-hydroxy-quinoline が阻止試薬, blocking reagent として有効で

第23表 Dicalcium phosphate の溶解度の促進におよぼす magnesium sulfate の効果 (S. C. SRIVASTAVA and M. P. AGRAWAL⁶³⁾)

Molarity of Dicalcium Phosphate	Equilibrium Phosphate Concentration (g. P/l.)	
	No magnesium sulfate	0.04 M magnesium sulfate
0.10	0.032	0.109
0.08	0.032	0.109
0.06	0.030	0.109
0.04	0.029	0.106
0.02	0.028	0.103

第24表 Dicalcium phosphate (0.1M) の溶解度におよぼす Ca : Mg 当量比の効果 (S. C. SRIVASTAVA and M. P. AGRAWAL⁶³⁾)

Equivalent Ca : Mg Ratios in the Suspension	Phosphate Concentration (g. P/l.)
1 : 1	0.181
2 : 1	0.123
4 : 1	0.090
8 : 1	0.067
16 : 1	0.058
	0.032*

* No magnesium sulfate added.

あるとの報告がある。また土壤有機物から得た fulvic acid フラクションも阻止の効果があった⁶⁴⁾。

citrate や humate のような高親和性陰イオンを土壤に加えると、これらは土壤の吸収基に対して磷酸と競合しその吸収を低下させる。また quercetin, gallein, mordant violet 39 のような陰イオン金属錯塩染料, anionic metallizable dyes は citrate や humate よりもその効果が一層著しかった⁶⁵⁾。それ故これら染料を土壤に加えると磷酸の有効化に役立つと思われる。

作物根は多くの有機酸を放出して土壤磷酸の有効化を促進しているといわれる。これら有機化合物が土壤の磷酸吸収に与える影響を試験した結果では⁶⁶⁾, citrate, oxalate は土壤による磷酸吸収の低下に非常に大きな効果があり, malonate, tartrate, malate は中間的な効果, acetate, succinate, lactate は殆んど効果がなかった。またポリ galacturonate ではこれを著しく低下させるがモノマー galacturonate では殆んどその効果がなかった。有機陰イオンが土壤の磷酸吸収を低下させ得るか否

かは Fe(or Al)-organic anion complex と Fe(or Al)-phosphate complex の安定度の大小によって決まる。ポリ galacturonate が土壌の磷酸吸収の低下に著しい効果を持つことは、作物根が土壌との境界面で磷酸を吸収するのに効果的な方法を有することを示唆している。

要 約

土壌磷酸の大部分は作物に有効ではなく土壌液中の磷酸量が作物生育の制限因子となっている場合が少なくない。土壌中で作物の吸収に必要な磷酸量を有効な形態で維持することは作物栽培上重要な課題である。

土壌に磷酸を施与すればその大部分はこれに吸収され、時間の経過とともに易動性でないものに移行し、遂には難溶性のものに変化する。吸収の当初は遊離イオンの他に土壌の置換基や非晶質な Al, Fe, Ca などの活性なものが磷酸と反応し、溶液の pH によってはこれらは重合体としてその作用に与かる。この吸収反応は遊離イオンとの沈殿、土壌の吸収基での磷酸イオンと OH⁻イオンとの置換などの他に配位的結合にもよるとされる。

土壌による磷酸吸収量は加えた溶液の磷酸濃度の増加とともに増大する。そして厳密にはこの吸収反応は平衡状態に達することはない。しかし温度にもよるが一応は数日間て急激な吸収は終る。このときの溶液の磷酸濃度 I に対する土壌磷酸量 Q のプロット Q/I は曲線を示す。同一の温度条件とした場合にはこれを吸収等温線, adsorption isotherm という。このようにして得られた結果を整理し、あるいは磷酸吸収の機構を解明するため、Freundlich 式, Langmuir 式およびそれらの変形した方式を含めこれを表すいろいろな式が提案され、これらの式を適用して得られたパラメーターについて土壌間での比較検討がなされている。

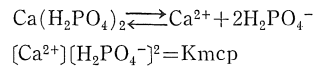
土壌磷酸のうちで ³²P と置換するものを易動性, labile 磷酸という。これは目的やその方法によって L-価, A-価, E-価などと区別される。また土壌をイオン交換樹脂で処理して置換溶出するものを作物有効性磷酸とする場合がある。その他、酸性やアルカリ性溶液のマイルドな試薬で抽出するいろいろの方法もあるが、それらの適否は目的によりあるいは土壌により異なっている。しかし何れの方法によっても有効性磷酸の全量を知ることはできないので、このようにして得られた数値は有効性の指標となるものであるといえる。

土壌の磷酸吸収を抑制しあるいは土壌磷酸の有効性を高めて作物による吸収利用を容易にするため、石灰による酸性中和の他に Mg 添加によって土壌の Mg/Ca 比を

高めること、珪酸施与による土壌改良などの効果が知られている。また種々の有機酸や染料その他の有機物が土壌の磷酸吸収に対する阻止剤としての効果を有するとの報告がある。

付録 磷酸ポテンシャルの計算方法^{4) 5) 8) 67) 68) 69)}

monocalcium phosphate Ca(H₂PO₄)₂ の溶解度積を次のように表す。



活量を用いれば

$$\{\text{Ca}^{2+}\} \{\text{H}_2\text{PO}_4^-\}^2 = K^0\text{mcp}$$

いま

$$\text{pCa} = -\log\{\text{Ca}^{2+}\}, \text{pH}_2\text{PO}_4 = -\log\{\text{H}_2\text{PO}_4^-\},$$

$$\text{pK}^0\text{mcp} = -\log K^0\text{mcp}$$

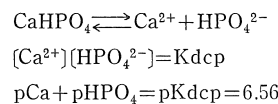
とすれば

$$\text{pCa} + 2\text{pH}_2\text{PO}_4 = \text{pK}^0\text{mcp}$$

$$\frac{1}{2}\text{pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4 = \frac{1}{2}\text{pK}^0\text{mcp}$$

となる。この $(\frac{1}{2}\text{pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4)$ を monocalcium phosphate のポテンシャルとよび、この値を用いて種々の形の Ca-phosphate を表すことができる。

すなわち dicalcium phosphate CaHPO₄ については



$$\frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = K_2$$

$$\text{pH} + \text{pHPO}_4 - \text{pH}_2\text{PO}_4 = \text{pK}_2 = 7.20$$

$$\text{pHPO}_4 = 7.20 - \text{pH} + \text{pH}_2\text{PO}_4$$

$$\text{pCa} + 7.20 - \text{pH} + \text{pH}_2\text{PO}_4 = 6.56$$

$$\frac{1}{2}\text{pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4 = -0.56 + (\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa})$$

あるいは

$$\text{pH} + \text{pH}_2\text{PO}_4 = -0.56 + 2(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa})$$

$$\left(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa} = \text{pKw} - (\text{pOH} + \frac{1}{2}\text{pCa}) \text{ の関} \right.$$

$$\left. \text{係にあり } (\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa}) \text{ を lime ポテンシヤ} \right.$$

$$\left. \text{ルという。} \right.$$

octocalcium phosphate Ca₄H(PO₄)₃ では同様に

$$4\text{pCa} + \text{pH} + 3\text{pPO}_4 = \text{pK}^0\text{ocp} = 46.91$$

$$\text{pH} + \text{pPO}_4 - \text{pHPO}_4 = \text{pK}_3 = 12.32$$

の関係から

$$\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4 = -3.88 + \frac{5}{3}(pH - \frac{1}{2}pCa)$$

となる。

hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ では

$$10pCa + 6pPO_4 + 2pOH = pKha = 113.7$$

$$pPO_4 = pH_2PO_4 - 2pH + 19.52$$

$$pOH = 14 - pH$$

の関係から

$$\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4 = -\frac{31.42}{6} + \frac{7}{3}(pH - \frac{1}{2}pCa)$$

となる。

fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ では

$$10pCa + 6pPO_4 + 2pF = pKfa = 118.4$$

$$\text{fluorite } CaF_2$$

$$pCa + 2pF = pKft = 9.84$$

の関係から

$$\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4 = -\frac{8.56}{6} + 2(pH - \frac{1}{2}pCa)$$

となる。

いま土壌液の磷酸濃度を求めるのに 0.01M-CaCl₂ 溶液で処理するとすれば、そのときの pCa の値は次のようになる。

イオン強度 μ を次式によって求める。

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

C_i = イオンの濃度

Z_i = イオンの荷電

Ca²⁺, Cl⁻ 以外は濃度が低いのでこれを無視するとして

$$\mu = \frac{1}{2}(0.01 \times 2^2 + 0.02 \times 1^2)$$

$$= 0.03$$

次に活量係数 f を Debye-Hückel の式によって求める

$$-\log f_i = \frac{0.51 \times Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

$$-\log f = \frac{0.51 \times 2^2 \sqrt{0.03}}{1 + \sqrt{0.03}}$$

$$= 0.3$$

$$f = 0.51$$

それ故

$$\{Ca^{2+}\} = f[Ca^{2+}]$$

$$= 0.51 \times 0.01$$

$$= 5.1 \times 10^{-3}$$

$$pCa = -\log\{Ca^{2+}\}$$

$$= 3 - \log 5.1$$

$$= 2.30$$

多くの土壌ではその土壌液中の Ca²⁺ の濃度は 0.0001

～0.01M の範囲にある。いま Ca²⁺ = 0.005M とすれば同様の計算により pCa = 2.50 となる。自然の土壌液にはイオン種が複雑に含まれているのでイオン強度の計算は容易でなく、正確なイオン活量を知ることは困難である。それ故土壌を 0.01M-CaCl₂ 溶液で処理してその計算を容易にする。

土壌液の pH₂PO₄, pH の測定には、①土壌 50g に 0.01M-CaCl₂ 50ml を加えて16時間振盪、②土壌 20g に 0.01M-CaCl₂ 50ml を加えて12時間振盪、などの方法が示され、その pH と濾液の pH₂PO₄ を測定する。また、③KH₂PO₄ の各濃度を含む 0.01M-CaCl₂ 溶液を土壌に加え（土壌：溶液比は 1：10）2時間振盪した後濾液の H₂PO₄⁻ 量を測定し、土壌の吸収あるいは土壌からの放出 H₂PO₄⁻ 量と溶液の H₂PO₄⁻ 濃度との関係をプロットし、土壌が H₂PO₄⁻ を吸収も放出もしないときの溶液の H₂PO₄⁻ 濃度を挿入法で求めてこれを用いる方法もある。

磷酸は厳密には pH によってその荷電を異にするので測定した磷酸量から [H₂PO₄⁻] を求めるには次のようにする。

$$[H_2PO_4^-] = T \cdot P \times \alpha_1$$

$$T \cdot P = \text{磷酸全量 (実験値)}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1}{K_1 + [H^+]}$$

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.52 \times 10^{-3}$$

磷酸全量がわかり [H⁺] が与えられると [H₂PO₄⁻] を知ることができる。次表のように pH 7 以下では大部分が H₂PO₄⁻ の形で存在している。

pH	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
H ₂ PO ₄ ⁻ %	98.6	99.2	93.8	60.3	13.3	1.5
HPO ₄ ²⁻ %	0.06	0.65	6.1	39.2	86.7	98.5

{H₂PO₄} は次のようにして求めることができる。

$$\{H_2PO_4^-\} = f[H_2PO_4^-]$$

$$-\log f_i = \frac{0.51 \times Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

$$\mu = \text{イオンの強度} = 0.03$$

$$Z_i = \text{イオンの荷電} = 1$$

$$f_i = \text{活量係数}$$

$$-\log f = \frac{0.51 \times 1^2 \sqrt{0.03}}{1 + \sqrt{0.03}}$$

$$= 0.075$$

$$f = 0.842$$

$$\{H_2PO_4^-\} = T \cdot P \times \alpha_1 \times 0.842$$

$$pH_2PO_4 = -\log(T \cdot P \times \alpha_1 \times 0.842)$$

文 献

- 1) M. L. JACKSON : Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. p178 (1958)
- 2) B. W. BACHE and E. G. WILLIAMS : A Phosphate Sorption Index for Soils. J. Soil Sci. 22 : 289-300 (1971)
- 3) R. L. FOX and E. J. KAMPRATH : Phosphate Sorption Isotherm for Evaluating the Phosphate Requirement of Soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34 : 902-906 (1970)
- 4) N. J. BARROW : Relationship Between Uptake of Phosphorus by Plants and The Phosphorus Potential and Buffering Capacity of The Soil—An Attempt to Test Schofield's Hypothesis. Soil Sci. 104 : 99-105 (1967)
- 5) L. V. WITHEE and ROSCOE ELLIS, JR. : Change of Phosphate Potential of Calcareous Soil on Adding Phosphorus. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 29 : 511-514 (1965)
- 6) M. A. ELRASHIDI and S. LARSEN : The Effect of Phosphate Withdrawal by Plant and by an Anion-Exchange Resin on the Phosphate Potential of a Soil. Plant Soil. 50 : 585-596 (1978)
- 7) 田中 明・渡辺紀元・石塚喜明 : 難溶性リン酸塩の溶解度積よりみた湛水土壤の土壤溶液リン酸濃度の解析. 土肥誌. 40 : 406-414 (1969)
- 8) M. D. WEBBER and G. E. G. MATTINGLY : Inorganic Soil Phosphorus I. Change in Monocalcium Phosphate Potentials on Cropping. J. Soil Sci. 21 : 111-119 (1970)
- 9) I. C. R. HOLFORD and G. E. G. MATTINGLY : Phosphate Adsorption and Availability Plant of Phosphate. Plant Soil. 44 : 377-389 (1976)
- 10) PA HO HSU : Fixation of Phosphate by Al and Fe in Acidic Soils. Soil Sci. 99 : 398-402 (1965)
- 11) S. C. CHANG and W. K. CHU : The Fate of Soluble Phosphate Applied to Soils. J. Soil Sci. 12 : 286-293 (1961)
- 12) J. B. HEMWALL : The Role of Soil Clay Minerals in Phosphorus Fixation. Soil Sci. 83 : 101-107 (1957)
- 13) P. K. VIJAYACHANDRAN and R. D. HARTER : Evaluation of Phosphorus Adsorption by a Cross Section of Soil Types. Soil Sci. 119 : 119-125 (1975)
- 14) S. S. S. RAJAN, K. W. PERROTT, and W. M. H. SAUNDERS : Identification of Phosphate-Reaction Sites of Hydrous Alumina from Proton Consumption During Phosphate Adsorption at Constant pH values. J. Soil Sci. 25 : 438-447 (1974)
- 15) S. S. S. RAJAN and J. H. WATKINSON : Adsorption of Selenite and Phosphate on an Allophane Clay. Soil Sci. Soc. Amer. J. 40 : 51-54 (1976)
- 16) S. S. S. RAJAN : Adsorption of Divalent Phosphate on Hydrous Aluminum Oxide. Nature. 253 : 434-436 (1975)
- 17) PA HO HSU : Aluminum Fixation in a Synthetic Cation Exchanger. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24 : 21-25 (1960)
- 18) R. E. SHAPIRO and M. FRIED : Relative Release and Retentiveness of Soil Phosphates. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 23 : 195-198 (1959)
- 19) R. L. EVANS and J. J. JURINAK : Kinetics of Phosphate Release from a Desert Soil. Soil Sci. 121 : 205-211 (1976)
- 20) N. J. BARROW : The Description of Phosphate Adsorption Curves. J. Soil Sci. 29 : 447-462 (1978)
- 21) A. H. FITTER and C. D. SUTTON : The Use of the Freundlich Isotherm for Soil Phosphate Sorption Data. J. Soil Sci. 26 : 241-246 (1975)
- 22) S. KUO and E. G. LOTSE : Kinetics of Phosphate Adsorption and Desorption by Hematite and Gibbsite. Soil Sci. 116 : 400-405 (1974)
- 23) 本谷耕一・吉野 喬 : 磷酸施肥に関する基礎研究. 東北農業試験場研究報告. 32 : 41-59 (1965)
- 24) S. LARSEN : Soil Phosphorus. Advan. Agron. 19 : 151-210 (1967)
- 25) E. R. RHODES : Simple Phosphate Sorption Index on Some Soils of the Humid Tropics. Plant Soil. 46 : 263-266 (1977)
- 26) D. GUNARY : A New Adsorption Isotherm for Phosphate in Soil. J. Soil Sci. 21 : 72-77 (1970)
- 27) I. C. R. HOLFORD, R. W. M. WEDDERBURN, and G. E. G. MATTINGLY : A Langmuir Two-Surface Equation as a Model for Phosphate

- Adsorption by Soil. *J. Soil Sci.* 25 : 242-255 (1974)
- 28) S. S. S. RAJAN and K. W. PERROTT : Phosphate Adsorption by Synthetic Amorphous Aluminosilicates. *J. Soil Sci.* 26 : 257-266 (1975)
- 29) S. S. S. RAJAN : Phosphate Adsorption and the Displacement of Structural Silicon in an Allophane Clay. *J. Soil Sci.* 26 : 250-255 (1975)
- 30) R. D. HARTER and D. E. BAKER : Applications and Misapplications of the Langmuir Equation to Soil Adsorption Phenomena. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 41 : 1077-1080 (1977)
- 31) R. A. GRIFFIN and J. J. JURINAK : The Interaction of Phosphate with Calcite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 37 : 847-850 (1973)
- 32) I. DANILO LOPEZE-HRMANDEZ and C. P. BURNHAM : The Effect of pH on Phosphate Adsorption in Soils. *J. Soil Sci.* 25 : 207-216 (1974)
- 33) N. J. BARROW and T. C. SHAW : The Slow Reactions Between Soil and Anions ; 2. Effect of Time and Temperature on the Decrease in Phosphate Concentration in the Soil Solution. *Soil Sci.* 119 : 167-177 (1975)
- 34) R. A. GRIFFIN and J. J. JURINAK : Kinetics of the Phosphate Interaction with Calcite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 38 : 75-79 (1974)
- 35) R. S. RUSSELL, E. W. RUSSELL and P. G. MARAIS : Factors Affecting the Ability of Plants to Absorb Phosphate from Soils I. The Relationship Between Labile Phosphate and Absorption. *J. Soil Sci.* 8 : 248-267 (1957)
- 36) W. B. IPINMIDUN : Assessment of Residues of Phosphate Application in Some Soils of Northern Nigeria I. Examination of L and E Values. *Plant Soil.* 39 : 213-225 (1973)
- 37) W. C. LI, D. E. ARMSTRONG, J. D. H. WILLIAMS, R. F. HARRIS and J. K. SYERS : Rate and Extent of Inorganic Phosphate Exchange in Lake Sediments. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36 : 279-284 (1972)
- 38) L. V. VAIDYNATHAN and O. TALIBUDEEN : Rate Processes in the Desorption of Phosphate from Soils by Ion-Exchange Resins. *J. Soil Sci.* 21 : 173-183 (1970)
- 39) M. A. ELRASHIDI and S. LARSEN : The Effect of Phosphate Withdrawal by Plant and by an Anion-Exchange Resin on the Phosphate Potential of a Soil. *Plant Soil.* 49 : 323-331 (1978)
- 40) E. SIBBESEN : An Investigation of the Anion-Exchange Resin Method for Soil Phosphate Extraction. *Plant Soil.* 50 : 305-321 (1978)
- 41) M. L. JACKSON : Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. p 155-167 (1958)
- 42) A. H. AL-ABBAS and S. A. BARBER : A Soil Test for Phosphorus Based Upon Fractionation of Soil Phosphorus I. Correlation of Soil Phosphorus Fractions with Plant-Available Phosphorus. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 28 : 218-221 (1964)
- 43) H. L. BRELAND and F. A. SIERRA : A Comparison of the Amounts of Phosphorus Removed from Different Soil by Various Extractants. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 26 : 348-350 (1962)
- 44) T. G. ALEXANDER and J. A. ROBERTSON : EDTA Extractable Phosphorus in Relation to Available and Inorganic Phosphorus Forms in Soils. *Soil Sci.* 144 : 69-72 (1972)
- 45) L. A. NNADI, M. A. TABATABAI and J. J. HANWAY : Determination of Phosphate Extracted from Soils by EDTA and NTA. *Soil Sci.* 119 : 203-209 (1975)
- 46) E. RAUTERBERG and D. ALI DERVISH : Korrelation Zwischen Bodenuntersuchungsergebnissen auf Phosphorbedürftigkeit ermittelt nach 20 Methoden und Einfluss vom pH-Wert eines Bodens auf die nach verschiedenen Methoden ermittelten Phosphorgehalte. *Z. Pflanzenernähr. u. Bodenkunde.* 118 : 85-100 (1967)
- 47) L. A. ALBAN, S. VACHAROTAYAN and T. L. JACKSON : Phosphorus Availability in Reddish Brown Lateritic Soils. I. Laboratory Studies. *Agron. J.* 56 : 555-558 (1964)
- 48) F. T. BINGHAM : Chemical Soil Tests for Available Phosphorus. *Soil Sci.* 94 : 87-95 (1962)
- 49) S. C. CHANG and M. L. JACKSON : Fractionation of Soil Phosphorus. *Soil Sci.* 84 : 133-144 (1957)
- 50) 江川友治・関谷宏三：土壤磷酸の形態分類に関する

- る研究. 農技研土壤化学第二研究室成績. 39-58 (1959)
- 51) M. S. BHANGO and F. W. SMITH : Fractionation of phosphorus in Kansas Soils and Its Significance in Response of Wheat to Phosphate Fertilizers. *Agron. J.* 49 : 354-358 (1957)
- 52) J. M. PATEL and B. V. MEHTA : Soil Phosphorus Fractionation Studies. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 25 : 190-192 (1961)
- 53) R. H. HALSTEAD : Chemical Availability of Native and Applied Phosphorus in Soils and their Textural Fractions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31 : 414-419 (1967)
- 54) D. M. EKPETE : Evaluation of Chemical Methods for the Determination of Available Phosphorus in Waterlogged Soils. *Soil Sci.* 121 : 217-221 (1976)
- 55) D. E. BAKER and J. K. HALL : Measurements of Phosphorus Availability in Acid Soils of Pennsylvania. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31 : 662-667 (1967)
- 56) R. W. BLANCHARD and A. C. CALDWELL : Phosphorus Uptake by Plants and Readily Extractable Phosphorus in Soils. *Agron. J.* 56 : 218-220 (1964)
- 57) D. WALMSLEY and I. S. CORNFORTH : Methods of Measuring Available Nutrient in West Indian Soils II. Phosphorus. *Plant Soil.* 39 : 93-101 (1973)
- 58) T. CRISANTO and C. D. SUTTON : Measurement of Available Phosphate Content of Some Spanish Soils. *Plant Soil.* 39 : 399-412 (1973)
- 59) J. R. WOODRUFF and E. J. KAMPRATH : Phosphorus Adsorption Maximum as Measured by the Langmuir Isotherm and Its Relationship to Phosphorus Availability. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 29 : 148-150 (1965)
- 60) J. K. SYERS, T. D. EVANS, J. D. H. WILLIAMS and J. T. MURDOCK : Phosphate Sorption Parameters of Representative Soils from Rio Grande Do Sul, Brazil. *Soil Sci.* 122 : 267-275 (1971)
- 61) A. S. HUNTER : Effects of Silicate on Uptake of Phosphorus from Soils by Four Crops. *Soil Sci.* 100 : 391-396 (1965)
- 62) A. C. ROY, M. Y. ALI, R. L. FOX and J. A. SILVA : Influence of Calcium Silicate on Phosphate Solubility and Availability in Hawaiian Latosols. *Int. Symp. Soil Fertil. Eval. Proc.* 1 : 757-765 (1971)
- 63) S. C. SRIVASTAVA and M. P. AGRAWAL : Enhanced Solubility of Dicalcium Phosphate in the Presence of Magnesium and Sulfate Ions and Its Edaphic Significance in Calcareous Soils. *Soil Sci.* 104 : 77-80 (1967)
- 64) J. P. LEAVER and E. W. RUSSELL : The Reaction Between Phosphate and Phosphate-Fixing Soils. *J. Soil Sci.* 8 : 113-125 (1957)
- 65) K. S. LA FLEUR and G. R. CRADDOCK : Uses of Metalizable Dyes to Minimize the Phosphate Sorption of Cecil Soil. *Soil Sci. Soc. Amer.* 31 : 324-327 (1967)
- 66) S. NAGARAJAH, A. M. POSNER, J. P. QUIRK : Competitive Adsorption of Phosphate with Polygalacturonate and other Organic Anions on Kaolinite and Oxide Surfaces. *Nature.* 228 : 83-85 (1970)
- 67) W. L. LINDSAY and E. C. MORENO : Phosphate Phase Equilibria in Soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 24 : 117-182 (1960)
- 68) C. C. WEIR and R. J. SOPER : Solubility Studies of Phosphate in Some Calcareous Miniboba Soils. *J. Soil Sci.* 14 : 256-261 (1963)
- 69) F. ADAMS : Ionic Concentrations and Activities in Soil Solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35 : 420-426 (1971)
- 70) M. FRIED and L. A. DEAN : A Concept Concerning the Measurement of Available Soil Nutrient. *Soil Sci.* 73 : 263-271 (1952)

Summary

As the amount of useful phosphorus is of low level in soils, phosphorus deficiency is generally

apt to interrupt the growth of crops. It is profitable for cultivating crops to understand these

processes of control over phosphorus level, because it enable soil phosphorus to move from nonlabile to labile form, or delay the shift from labile to nonlabile, and consequently raise the phosphorus level in soils. This review was done with above mentioned purpose, focusing on the study about the mechanisms of phosphorus adsorption and its mathematical equation, and the method of analysis of labile or available form.

Phosphorus concentration of soil solution (I =intensity) is influenced by some minute crystals of soil particles, and the amount of soil adsorbed phosphorus, too. Isotherm of Q/I is derived from plotting adsorbed phosphorus quantity (Q) by soil against I . In order to adjust and apprehend this phenomenon, there are expressed by such equations as Freundlich's, Langmuir's and some others. Quantity of labile phosphorus in soils is presumed by exchange

with ^{32}P (E-value), or uptake quantity of crops (L-value, A-value). Besides, phosphorus is released from the soil by exchange with ion-exchange resin or by extract with mild chemical reagent of every kind. Efficiencies of these methods are different in accordance with the sort of the soil to some extent. Though the results of these experiments are the indices of availability, they do not indicate the total available phosphate from soils by any method.

In order to facilitate plant uptaking phosphate by suppressing soil phosphate adsorption or promoting availability of soil phosphate, its useful to make acidity less severe by liming. Besides, raising the Mg:Ca ratio by adding Mg, or amending the soil property by supplying silicate are effective for above purpose. Some kinds of organic acids, dyes and other organic complexes are also useful as blocking reagent of phosphate adsorption by soils.