

土壌燐酸の行動に関する研究 (第1報)

—温度の影響—

川 嶋 次 夫・本 間 廉 造・我 妻 忠 雄

(山形大学農学部土壌学・肥科学研究室)
(昭和45年8月31日受領)

Studies on the Behaviour of Soil Phosphate (1)

—Effects of Temperature—

Tsuguo KAWASIMA · Renzo HONMA · Tadao WAGATSUMA

(Laboratory of Soil Science and Fertilizer Science, Faculty of
Agriculture, Yamagata University, Tsuruoka)

土壌に施用された水溶性の燐酸は、作物に吸収利用される以前に、その大部分は土壌に吸収され、水に不溶性となって、不可給態に変化する。このような変化の進行する程度・遅速は、燐酸が施用された土壌の性質や環境の条件等によって、甚だ大きな影響をうける。わが国の多くの土壌は、一般に酸性に傾き、特に置換性アルミニウムを多量に含有し、またアルミニウムや鉄の遊離酸化物の含量も大きくその活性も大で、施用された燐酸の不可給態化については、このような性質がその主な原因であるとされている¹⁾。

土壌に燐酸液を加えたとき、燐酸が土壌に吸収されて液相に存在する燐酸量が減少する。この土壌の燐酸吸収反応の平衡恒数は、その際の温度が上昇すると、これに伴ってその値も小さくなるので、この吸収反応は主として化学的反応であると推論されている²⁾。土壌の燐酸吸収量が温度の上昇に伴って増大するのであれば、低温度で土壌に施用された燐酸は、高温度で施用された場合よりも、比較的長時間多量に可溶態のまま土壌中に存在する筈であるから、低温度施用の燐酸は土壌中での移動・拡散が比較的容易となり、その分布範囲も広まり、作物による吸収利用の効率も大きくなることが期待される。

しかし作物が養分を吸収するには、それぞれ適温があって、そしてそれは一般に比較的高い温度であるので、圃場において作物の燐酸吸収に温度がどのような影響を与えるかを知るには、作物自身に関するものと、土壌燐酸の可給性に関するものとの両面について考えねばならない³⁾。また高温度にあつては、有機態燐酸が無機化して有効燐酸となり易いのに対し、低温度ではそれが行なわれ難いこともあって、温度の高低によって土壌燐酸の作物に対する有効性がどのような影響をうけるかについては、複雑な問題がある⁴⁾。作物が高温度の場合に多量の燐酸を吸収するとしても、それは必ずしも土壌中に可給態燐酸が多量に存在することにその原因があるわけではないようである⁵⁾。

しかしながら、土壌に燐酸を施用する場合、土壌の温度あるいは施用される燐酸の濃度等が土壌による燐酸吸収、即ち燐酸の不可給態化にどのような影響を与えるかを明らかにすることは、燐酸の肥効を高めるために重要であると考えこれらに関する若干の実験を行なったのでその結果を報告する。

1. 実験方法

供試土壌は2種類とし、何れも月山火山泥流を母材とする埴土で、山形大学附属高冷地農場附近から採取した。これら土壌の若干の性質は第1表に示した。

風乾土 (1mm の篩を通過) の一定量を 100ml 容のポリエチレン製容器に秤取しそれぞれ所定量の磷酸を含有する第一磷酸加里溶液を加え、密栓して所定温度に保温した。一定時間経過の後、吸引濾過しその濾液の磷酸濃度を測定し、加えた溶液の磷酸濃度に対する減量を算出してその土壌が吸着した磷酸量とした。

第1表 供試土壌の性質

土壌	項目	pH		置換酸度 y_1	磷酸吸収係数
		水	KCl		
No.1		4.5	3.6	42	1690
No.2		4.6	3.3	53	2100

土壌	項目	Al_2O_3 mg/100g			Fe_2O_3 mg/100g		
		N KCl 可溶	$\frac{N}{2}$ HOAC 可溶	pH4.9 醋酸緩衝液 可溶	$\frac{N}{2}$ HCl 可溶	$\frac{N}{2}$ HOAC 可溶	pH4.9 醋酸緩衝液 可溶
No.1		135	67.5	67.8	21.0	6.4	11.3
No.2		165	48.5	35.4	12.7	4.3	21.2

* 100g の酢酸ソーダを 500ml の水に溶解し99.5%の酢酸 15ml を加え 1l とする⁶⁾

土壌	項目	C %	N %	CEC me/100g	置換性 CaO me/100g
No.1		5.5	0.36	26.3	5.4
No.2		15.9	0.92	65.9	4.3

このようにして得た磷酸吸着土壌に水 20ml を加えて吸引洗滌し、更に水による洗滌を4回繰返して得た合計 100ml の洗液についてその磷酸含量を測定し、これをこの土壌の吸着した磷酸量から差し引いて、その土壌の吸収した磷酸量とした。

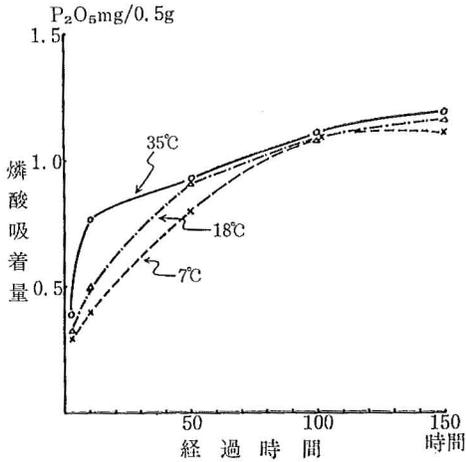
このような処理方法によって得た磷酸吸収土壌をジャクソンの方法⁷⁾に従って土壌磷酸の形態分別を行なった。即ちこの土壌を、1N 塩化アンモニウム溶液 50ml で遠沈管に移し、遠心分離して上澄液を棄て、残った土壌について順次に、0.5N フッ化アンモニウム、0.1N 水酸化ナトリウム、0.5N 硫酸でそれぞれ処理し、各浸出液中の磷酸量を測定してこれをそれぞれ、アルミニウム型磷酸 (Al-p)、鉄型磷酸 (Fe-p) および、カルシウム型磷酸 (Ca-p) とした。磷酸の定量は塩化錫還元によるモリブデン青法 (第1法および第2法)⁷⁾によった。

2. 実験結果および考察

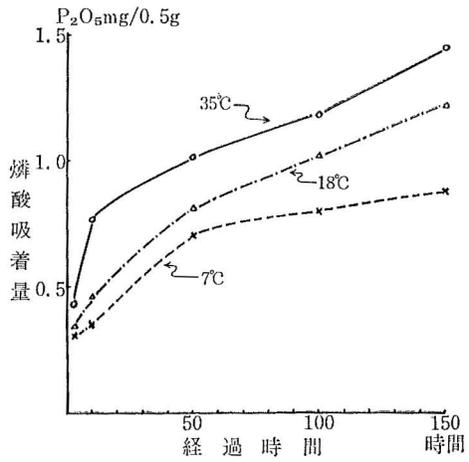
実験 1. 土壌の磷酸吸着量に及ぼす温度の影響

風乾土 0.5g に、磷酸 2mg を含む磷酸加里溶液 100ml を加え、7°C、18°C および35°C にそれぞれ保温し、磷酸を加えてからの経過時間を追って土壌が吸着した磷酸量を測定し

た. その結果は第1図(その1)および同(その2)に図示した.



第1図(その1)
土壤の磷酸吸着量と温度との関係
(No.1 土壤)



第1図(その2)
土壤の磷酸吸着量と温度との関係
(No.2 土壤)

保温の温度が高くなると、土壤の磷酸吸着量は増大するが、その影響は、磷酸を加えてからおよそ10時間以内に急激に現われ、それ以後の磷酸吸着量に与える温度の影響は軽微であった。No.1 土壤では磷酸を加えてからおよそ10時間で、各温度区とも磷酸吸着量のほぼ限界に達したが、No.2 土壤にあっては温度区によってこれが異なり、7°C 区は No.1 土壤におけると同様に約100時間でほぼ限界の吸着量を示したが、18°C および35°C の両温度区では、磷酸を加えてから150時間に至るもなお吸着量の増加を維持した。このように、磷酸吸着量の経時的に増加する様相が両土壤によってその傾向を異にするが、それは No.1 土壤の磷酸吸収係数が約1700であって、No.2 土壤の2100に比べてかなり低いことから予想されることであつた。

磷酸を加えて150時間経過後の結果について検討すると、No.1 土壤にあっては、低温区が比較的大きい磷酸吸着量を示すにも拘らず、高温区では比較的小さい磷酸吸着量であつて、各温度区の吸着量の間には顕著な較差を見ることが出来なかつた。然るに、No.2 土壤にあっては、低温区は甚だ小さい磷酸吸着量であり、また、高温区は極めて大きな磷酸吸着量であるので、各温度区の吸着量の間には較差が大きく現われ、磷酸吸着量に与える温度の影響が明瞭であつた。

第1図に掲げた磷酸吸着量の経時変化は、指数函数的曲線を示すが、これを数式で表わし、また、その最大吸着量を Langmuir の式

$$\frac{X}{M} = \frac{abc}{1+ac}$$

備考 $\frac{X}{M} = 1g$ 当り吸着磷酸量

a = 恒数
b = 最大吸着量
c = 平衡濃度

にあてはめて計算すれば第2表の如くであつた。これらの数値を比較しても、温度が高いと、土壤の磷酸吸着量増大の著しいことがわかり、また、各土壤の磷酸吸着についての

第2表 磷酸吸着曲線の比較

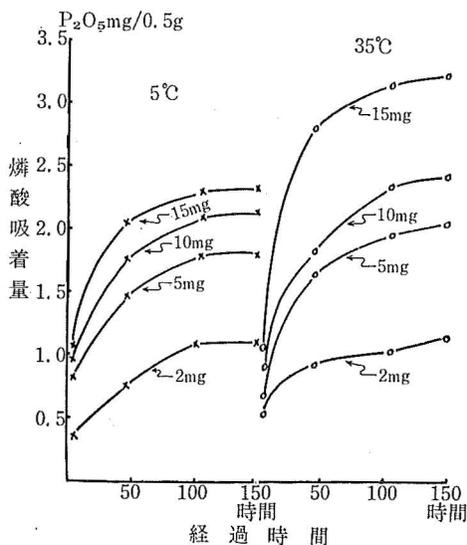
項目	項目		最大吸着量 P ₂ O ₅ mg/0.5g soil
	温度°C	指数曲線式	
No.1	7	$p = 0.197t^{0.356}$	1.291
	18	$p = 0.254t^{0.313}$	1.251
	35	$p = 0.371t^{0.235}$	1.211
No.2	7	$p = 0.214t^{0.274}$	0.932
	18	$p = 0.244t^{0.314}$	1.305
	35	$p = 0.362t^{0.262}$	1.447

p : 土壌の磷酸吸着量 P₂O₅mg/0.5g soil

t : 経過時間 hr.

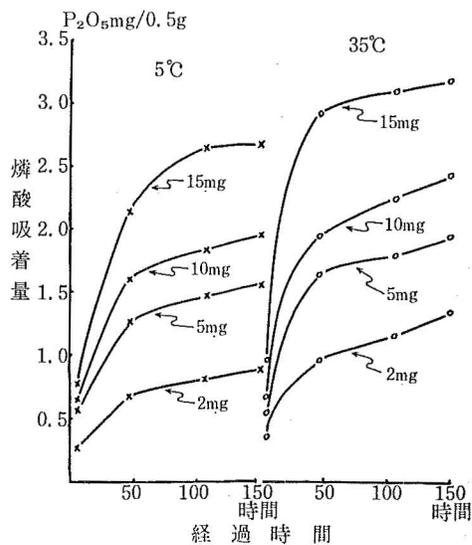
実験 2. 土壌の磷酸吸着に対する磷酸濃度および温度の影響

風乾土 0.5g に、磷酸 2mg, 5mg, 10mg, 15mg を含む磷酸加里溶液 100ml をそれぞれ加え、5°C および 35°C に別々に保温し、実験 1 と同様の方法で土壌の磷酸吸着量を測定した。その結果は、第 2 図 (その 1) および同 (その 2) に示した。



第2図 (その1)

土壌の磷酸吸着量に対する磷酸濃度
および温度の関係 (No.1 土壌)



第2図 (その2)

土壌の磷酸吸着量に対する磷酸濃度
および温度の関係 (No.2 土壌)

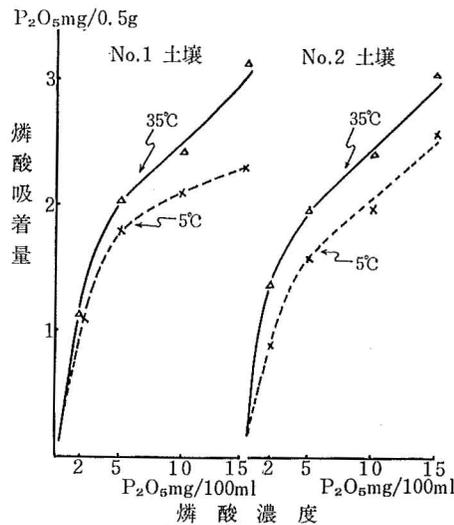
No.1 土壌の磷酸吸着量の変化を見ると、それは加える磷酸量の増加に応じて増大した。しかしその増大する程度は温度によって異なり、低温区にあっては、加える磷酸量を増加しても、それに伴ってさほど大きくはならないが、高温区にあっては、加える磷酸量の増加に伴って著しく大きくなるので、低温区と高温区との磷酸吸着量の較差は、加える磷酸量の増加に伴ってますます著しくなった。No.2 土壌においては、低温区にあっては、加える磷酸量の増加に応じてその磷酸吸着量は可なり増大し、高温区にあっては、また、加える磷酸量の増加に伴って増大するので、低温区と高温区との磷酸吸着量の較差は、それ

特徴をも知ることが出来る。

以上のように、土壌の磷酸吸着量に及ぼす温度の影響は、土壌の種類によって、その様相を異にしたが、それは土壌の磷酸吸着能と加える磷酸の濃度とに關係すると思われるので、これを明らかにするため、次の実験を行なった。

ぞれの加える磷酸量の間で、大きな隔りのない値となった。即ち、No.2 土壤にあっては、加える磷酸量が多ければ、低温度においても、その磷酸吸着量は比較的大きな値を示し、また、高温度においては、加える磷酸量が少なくても、その磷酸吸着量は比較的大きな値を示した。即ちこの土壤の磷酸吸着能は No.1 土壤に比べて大であって、実験1で論じた結果と同様であった。No.1 土壤においては、加える磷酸量が多くても、低温度であれば、その磷酸吸着量は比較的小さいのであるが、これに反して高温度であれば、その磷酸吸着量は極めて大きくなって、加える磷酸量の多い場合には、磷酸吸着に対する温度の影響の著しくなることが示された。しかし、加える磷酸量が少ない場合には、低温区でもその磷酸吸着量は比較的多く、また、高温区の磷酸吸着量は比較的小さいので、ここでの温度の影響はあまり見られなかった。

土壤に加える磷酸の濃度を漸次増加して、その数値を横軸にとり、これに対応する 150 時間経過後の土壤の磷酸吸着量を縦軸にとって図を画けば、それは第3図に掲げたような



第3図
土壤の磷酸吸着量 (150時間後) と
磷酸濃度および温度との関係

指数函数的曲線を示した。第3図について、温度の高低が磷酸吸着曲線にどのような影響を与えるかを数式で比較するため Freundlich の吸着等温式 ($p = aC^{\frac{1}{n}}$) に適用して計算すればその結果は次の如くであった。

	No.1 土壤	No.2 土壤
5°C	$p = 0.123C^{0.211}$	$p = 0.836C^{0.325}$
35°C	$p = 0.146C^{0.219}$	$p = 1.260C^{0.250}$

P : 土壤の磷酸吸着量 P₂O₅ mg/0.5g soil
C : 加える磷酸の濃度 P₂O₅ mg/100ml

上の数値を比較することによっても、No.2 土壤の方が No.1 土壤よりも、大きな磷酸吸着能を有することが理解される。

以上のように、土壤に加える磷酸の量、および、その温度が、土壤の磷酸吸着量に及ぼす影響については No.1 土壤と No.2 土壤とで、相異なる様相を示すこととなった。その

理由は、加えた磷酸が土壤に吸収されるに際し、土壤と反応して生成する土壤磷酸の形態が、土壤によってこれを異にするためと推定されるので、それらの関係を明らかにするため、次の実験を行なった。

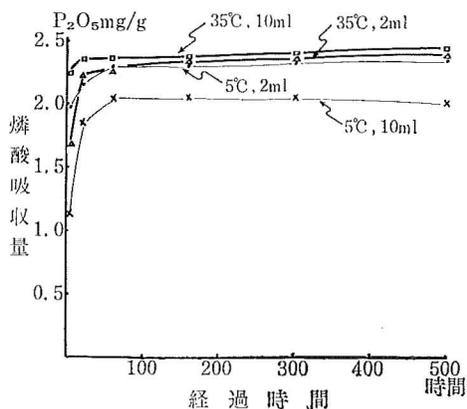
実験 3. 土壤磷酸の形態に及ぼす磷酸濃度および温度の影響

風乾土 1g に、磷酸0.1mg, 0.5mg, および、2.5mg をそれぞれ含む磷酸加里溶液 2ml, および、10ml を加え、5°C および 35°C に、別々に保温し、一定時間経過後に、水を加えて液量を 50ml とし、直ちに吸引濾過し、濾液ならびに残土に含まれる磷酸を測定してそれぞれ、磷酸の吸着量・吸収量を算出し、また土壤磷酸の形態分別を行なった。

磷酸 0.1mg を加えた場合は、液量2ml, 10ml の何れを問わず、両土壤とも、磷酸を加えてからおよそ 5 時間以内にその全量を吸収し、温度の影響も認められなかった。また、磷

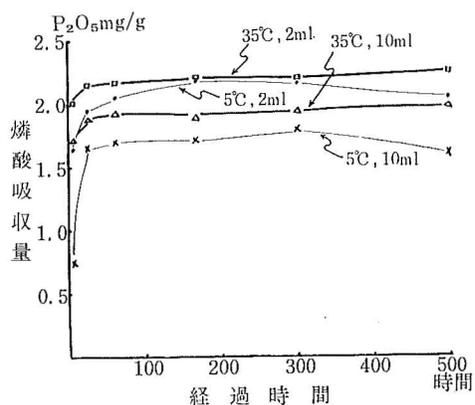
酸 0.5mg を加えた場合も、液量 2ml, 10ml の何れを問わず、両土壤とも、燐酸を加えてからおよそ20時間以内に、その燐酸の大部分を吸収し、温度の影響も殆んど認めることが出来なかった。しかし上の何れの場合にも、後で論及する如く、土壤燐酸の形態に対しては温度の影響が認められ、特に燐酸 0.5mg, 液量 2ml の場合にはこれが明らかに示された。

燐酸 2.5mg を加えた場合の燐酸吸収量を比較すれば、第4図(その1)および同(その2)に示す如く、液量 2ml 即ち燐酸濃度の高い方が、液量 10ml 即ち燐酸濃度の低い方よ



第4図(その1)

土壤に燐酸 2.5mg 加えた場合の燐酸吸収と温度および液量の関係 (No.1 土壤)



第4図(その2)

土壤に燐酸 2.5mg 加えた場合の燐酸吸収と温度および燐酸濃度の関係 (No.2 土壤)

りも、また、35°C 即ち高温の方が、5°C 即ち低温の方よりも、両土壤それぞれ何れも大きな値を示した。各処理区の燐酸吸着量および吸収量について、両土壤間で比較すれば、一般的に No.1 土壤の方が No.2 土壤におけるよりも、それぞれ大きい値を示した。燐酸の吸着量と吸収量との較差についてみれば、第3表に示す如く、両土壤ともそれぞれ、5°C の方が 35°C より、また 10ml の方が 2ml より、何れも大きな値を示した。燐酸の吸着量と吸収量との較差が大であることは、水によって溶出可能な吸着燐酸量の多いことであり、土壤と燐酸との結合が緩いことを示すものであるから、燐酸が低濃度、あるいは、低温で土壤と反応した場合は、それぞれ少ない燐酸吸着量を示すだけでなく、土壤と燐酸との結合も比較的緩いものであることが推定された。

第3表 土壤に燐酸 2.5mg 加えた場合の燐酸吸着量・同吸収量較差と温度および液量の関係

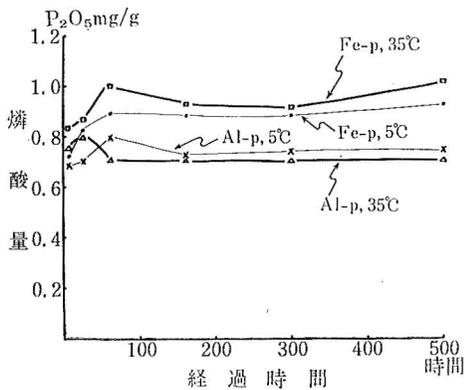
項目	液量 ml	5°C				35°C			
		(a)	(b)	(a-b)	(a-b)	(a)	(b)	(a-b)	(a-b)
		燐酸吸着量 μg/g	燐酸吸収量 μg/g		%	燐酸吸着量 μg/g	燐酸吸収量 μg/g		%
No.1	2	2460	2350	110	4.5	2500	2450	50	2.0
	10	2300	2000	300	13.0	2500	2400	100	4.0
No.2	2	2350	2000	350	14.9	2480	2250	230	9.3
	10	2030	1550	480	30.9	2300	2000	300	13.0

土壤に吸着された磷酸を水で溶出しようとしても、その溶出量は、高温度で吸着された場合には僅少であった。即ち、この場合の土壤の磷酸吸着反応の平衡恒数は小であるといえる。また、高濃度で磷酸を加えた場合でも同様に、その磷酸吸着反応の平衡恒数は小であった。このことから、土壤に磷酸が加えられて生成する土壤磷酸の形態が、高温度あるいは高濃度の場合においては、低温度あるいは低濃度における場合と、それぞれ相異なるものであることが推定された。

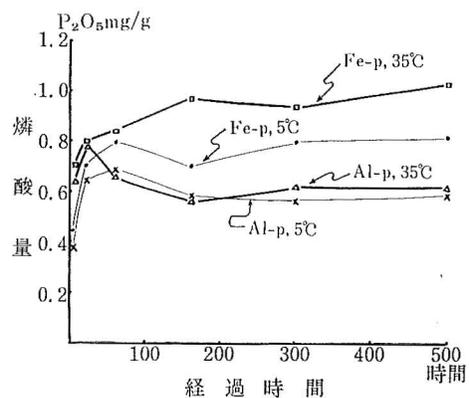
土壤に磷酸を加えてから 500 時間を経過する間に、土壤磷酸の各形態が、その量の消長をどのように示すかを比較した。(第5図～第8図)

No.1 土壤の磷酸 2.5mg 液量 2ml の場合の温度の高低による影響を比較すれば、高温区では、土壤に磷酸を加えるや、先づ Al-p 量が急激に増加して、およそ 20 時間で最高の値を示すに至るが、これを過ぎて後はその量が減少した。これに対して、Fe-p はおよそ 60 時間までその量を増加し、これを過ぎて後は幾分その量が減少する傾向もあるが、500 時間目で最大の量を示した。同じ処理の低温区にあっては、磷酸を加えた当初の Al-p 量は、高温区のそれより少ない値であるが、およそ 60 時間までその量が増加を続けて、ついに高温区の Al-p 量を凌駕し、なおその後も依然これを超過する値を継続した。これに対し Fe-p は、Al-p におけると同様に、およそ 60 時間までその量が急に増加し、その後も漸増を続けて 500 時間目に最大の量に達したが、高温区の Fe-p 量よりも、つねに低位を維持した。即ち高温区にあっては、低温区におけるよりも、磷酸を加えてから短かい時間での Al-p 量の急激な増加とその減少があり、また全期間を通じて、低温区よりも少ない Al-p 量と、低温区を凌駕する多量の Fe-p の生成を認めることが出来た。この場合、磷酸の液量を 10ml としたときの各形態別土壤磷酸量の消長をみると、液量を 2ml としたときとほぼ類似の傾向を示したが、全般的に 2ml の場合よりも、Al-p 量の減少が著しく、またその Fe-p 量に対する Al-p 量の割合も一層低下した。

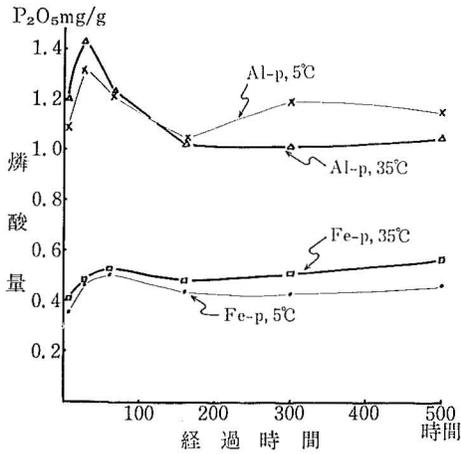
磷酸 0.5mg を加えた場合の土壤磷酸量は 2.5mg を加えた場合に比べて遙かに僅少なものは当然であるが、この場合においても両土壤は 2.5mg の場合と同様の傾向を示し、温度が高いと Al-p 量が急に増加しそしてその後減少した。温度が低いときは初期の増加量は



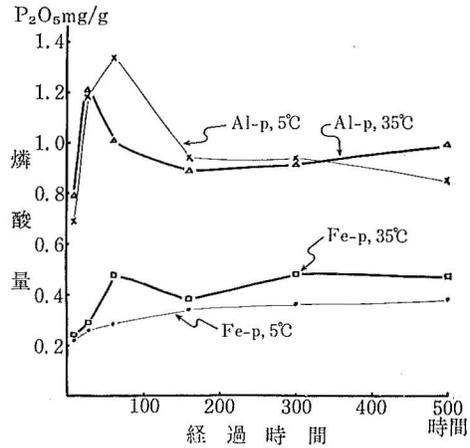
第5図 (その1)
No.1 土壤, 2.5mg, 2ml の場合の
Al-p, Fe-p の消長



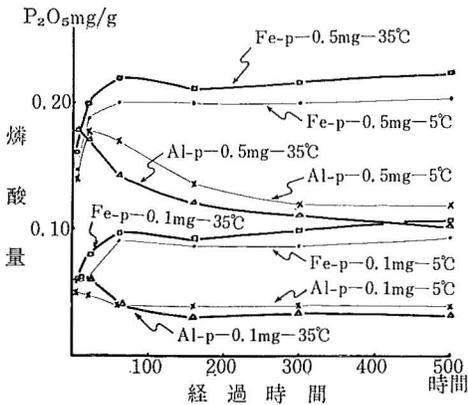
第5図 (その2)
No.1 土壤, 2.5mg, 10ml の場合の
Al-p, Fe-p の消長



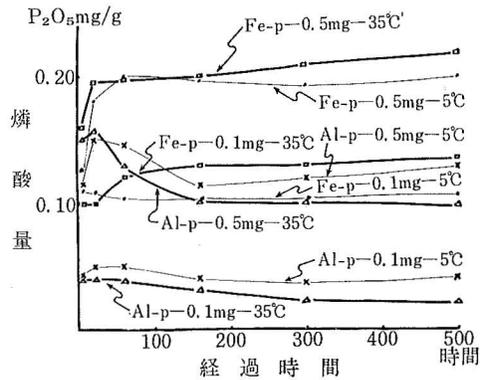
第6図 (その1)
No.2 土壌, 2.5mg, 2ml の場合の
Al-p, Fe-p の消長



第6図 (その2)
No.2 土壌, 2.5mg, 10ml の場合の
Al-p, Fe-p の消長



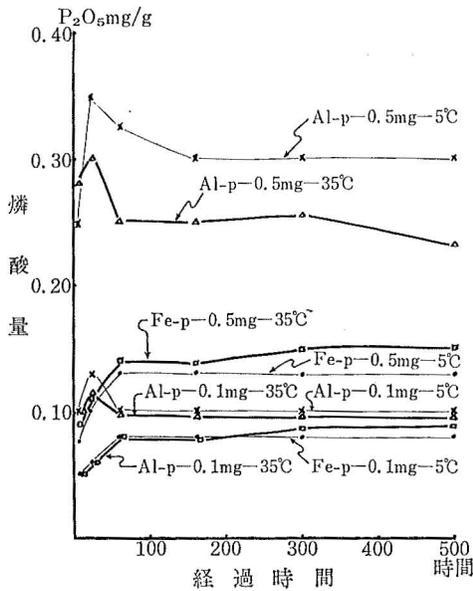
第7図 (その1)
No.1 土壌, 0.5mg および 0.1mg の 2ml の
場合の Al-p, Fe-p の消長



第7図 (その2)
No.1 土壌, 0.5mg および 0.1mg の 10ml の
場合の Al-p, Fe-p の消長

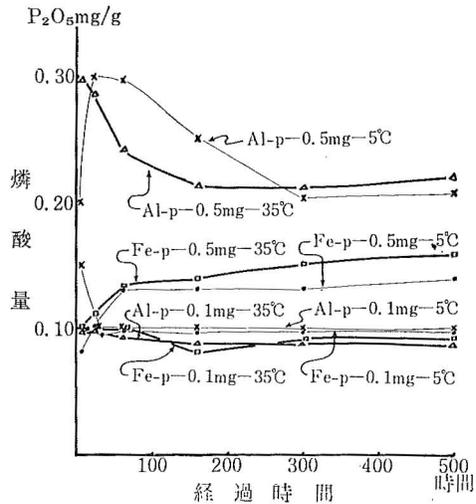
少ないがその後は高温区を凌駕する高い Al-p 量を維持した。また Fe-p 量については高温区がつねに低温区を超える大きな値であって、一般的に Al-p 量と Fe-p 量とは互に相反するような温度による影響をうけた。磷酸 0.1mg を加えた場合においても液量 2ml にあつては上に指摘したような Al-p・Fe-p 間の関係は認められるが、液量 10ml になるとそれは甚だ不明瞭となった。

本供試土壌にあつては土壤磷酸の生成にあたり風乾土 1g に対し液量 2ml で磷酸 0.5mg を加えるという条件の場合に Al-p・Fe-p の量的関係の推移が最も明瞭に示された。磷酸 0.5mg でも液量 10ml の場合には土壤磷酸の消長がやや明瞭を欠くことになったがそれは磷酸濃度が低過ぎたためであろう。磷酸 2.5mg を加えた場合は土壤の磷酸吸収能よりも可なり過剰の磷酸が存在するので土壤磷酸の消長関係では 0.5mg, 2ml の場合よりもむ



第8図 (その1)

No.2 土壤, 0.5mg および 0.1mg の 2ml の場合の Al-p, Fe-p の消長



第8図 (その2)

No.2 土壤, 0.5mg および 0.1mg の 10ml の場合の Al-p, Fe-p の消長

しろ明瞭を欠く場合もあった。磷酸 0.1mg を液量 2ml として加えた場合は濃度の関係では磷酸 0.5mg 液量 10ml と同一であるが、0.1mg という磷酸量が土壤の磷酸吸収能に対して甚だ不十分であるため土壤磷酸の消長が必ずしも明瞭でなくなった。また磷酸 0.1mg, 液量 10ml の場合には土壤の磷酸吸収能に対して磷酸量が極めて不足しているため土壤磷酸の量的関係が明らかでなくなった。

No.1 土壤にあつては、各処理区の全般を通じ、Fe-p が Al-p よりもつねに多量を示したが、No.2 土壤においては、これと反対に、Al-p の方が Fe-p よりもつねに著しく多量な値であつた。しかし、温度および磷酸濃度が土壤磷酸量の消長に対して与える影響については No.2 土壤にあつても No.1 土壤におけるとほぼ同様の傾向で、高温区での Al-p 量の急上昇とこれに続く低下、Fe-p 量の比較的高い値と Al-p 量の比較的低い値、また、高濃度区での Fe-p の比較的多量等が認められた。

磷酸を加えて 500 時間経過後の各形態別土壤磷酸量を比較した結果を第 4 表 (その 1)、同 (その 2) に示した。No.1 土壤において温度間の比較をすれば一般的に高温区の方が少量の Al-p および多量の Fe-p となつており、また各処理区を通じ全般的に Fe-p の方が Al-p より多量を示した。No.2 土壤における温度間の比較でも一般的に高温区の方が少量の Al-p, 多量の Fe-p となつて No.1 土壤と類似の傾向を認めるが、各処理区を通じ全般的に Al-p の方が Fe-p よりも多量を示した。

土壤に加える磷酸量の多少が生成する土壤磷酸の形態にどのような影響を与えるかを比較すれば、加える磷酸量を増加することによって Al-p, Fe-p は何れもその量を増加するが、その増加比率は各土壤とも両者間で温度によってそれぞれ異にした。No.1 土壤の低温区において磷酸 2.5mg を加えた場合の同 0.1mg の場合に対する増加比率は Al-p の 15~

第4表 (その1)
加えた磷酸量と土壤磷酸量との関係 (No.1 土壤)

種類	温度 °C	項目		土 壤 磷 酸 $\mu\text{g/g}$			土 壤 磷 酸 増 加 比 率		
		加えた磷酸 mg	液量ml	0.1	0.5	2.5	0.1	0.5	2.5
Al-p	5	2		40	120	750	1	3.0	18.8
		10		40	130	590	1	3.2	14.8
	35	2		30	100	700	1	3.3	23.3
		10		20	100	625	1	5.0	31.2
Fe-p	5	2		90	200	925	1	2.2	10.2
		10		105	200	825	1	1.9	7.8
	35	2		110	220	1025	1	2.0	9.3
		10		135	220	1025	1	1.6	7.6

第4表 (その2)
加えた磷酸量と土壤磷酸量との関係 (No.2 土壤)

種類	温度 °C	項目		土 壤 磷 酸 $\mu\text{g/g}$			土 壤 磷 酸 増 加 比 率		
		加えた磷酸 mg	液量ml	0.1	0.5	2.5	0.1	0.5	2.5
Al-p	5	2		100	300	1150	1	3.0	11.5
		10		100	210	850	1	2.1	8.5
	35	2		95	230	1050	1	2.4	11.0
		10		85	220	990	1	2.6	11.6
Fe-p	5	2		80	130	450	1	1.6	5.6
		10		100	140	375	1	1.4	3.8
	35	2		90	150	560	1	1.6	6.1
		10		90	160	475	1	1.8	5.2

18に対し Fe-p は 8~10 であり, 同高温区においても前者の 23~31 に対し後者は 8~9 であった. また No.2 土壤にあっても低温区 Al-p は 8~11 の増加比率に対し Fe-p は 4~5, 同高温区でも前者約 11 に対し後者は 5~6 に過ぎず, 加える磷酸量を増加することによる土壤磷酸増加の影響は両土壤を通じ Fe-p に対する方が Al-p に対するよりも軽微であった. このような結果を来したしたのは, 生成する Fe-p が加える磷酸少量の場合でも比較的多量であり, そのため加える磷酸多量の場合との間にあまり較差が現われなかったことによるものと考えられ, このことは Fe-p が比較的安定した形態であることを示すものであろう.

生成する各形態の土壤磷酸量に温度の高低がどのような影響を与えているかをみると, 両土壤とも温度が高くなれば Al-p 量はむしろ減少の傾向があるのに対して Fe-p 量はこれとは反対に増加した. 土壤の磷酸吸収が高温の下で時間的に促進されるのは主として

Al-p 量の増加によってもたらされるが、高温区が終局的に多量の吸収を示したのは Fe-p 量の増加に基因すると考えられた。

なお Ca-p 量は各土壤とも他の形態の土壤磷酸に比べて甚だ微量 (20 μ g 程度) であり、また処理区間にも殆んど差異が認められなかった。

論 議

風乾土 1g 当り磷酸 0.5mg 以下を加えた場合は、20時間以内に、その殆んど全部の磷酸が土壤に吸収されてしまい、吸収量に対して土壤の種類、温度の高低、磷酸濃度の大小等、何れもその影響は殆んど認められなかった。また、磷酸 2.5mg を加えた場合は、磷酸の濃度および温度の高い方が何れも土壤による磷酸吸着量ならびに同吸収量がそれぞれ多く、また、その吸着磷酸の水による溶出も、磷酸の濃度および温度が高いとその困難性が増加した。

風乾土 1g に対し磷酸 0.5mg を加えることは、この土壤の磷酸吸収係数を 2000 とすれば、その 2.5% に相当する量であり、10a 当り 100t の土壤量があると仮定すれば、それは磷酸 50kg を施用したことになる。即ち、普通の磷酸施用量に比べて甚だ過大な用量であるが、このような多量であっても、この場合は、土壤の磷酸吸収量に及ぼす温度の影響は殆んど認められなかったわけである。しかし、肥料が土壤に撒布されるに当っては、肥料粒子が土壤粒子と接触し、これに土壤液が加わって磷酸が溶解し土壤と磷酸との反応の行なわれる場合を想定すれば、部分的には極めて高濃度の磷酸溶液の存在することも予想されるわけで、実際の磷酸肥料の施用に当っても、風乾土 1g 当り磷酸 2.5mg を加えた場合に匹敵するような濃度関係のことも存在し得ると考えられる。それ故、圃場の実際においても土壤磷酸の行動に対し、磷酸の濃度および温度が大きな影響を与えることを推定することは十分に可能である。

土壤に磷酸を加えて生成する各形態の土壤磷酸について時間の経過に伴ってその量がどのように変化するかを比較すれば、No.1 土壤にあっては Fe-p が、また No.2 土壤では Al-p がそれぞれ優位を占め、何れの土壤でも磷酸を加えてから約 20 時間は Al-p 量の増加が著しくなり、それ以後は Al-p 量が漸減し、反対に Fe-p 量が増加する傾向を示し、あたかも、Al-p が Fe-p に移行するような結果となった。温度および磷酸濃度が高い場合は、磷酸を加えて 20 時間までの Al-p 量の増加およびその後の減少がそれぞれ一層著しくなった。アルミニウムは磷酸との親和力が大で他のものに優先して磷酸と反応して Al-p を生成するが、その一部は比較的不安定であって、やがて分解の方向へと進み、比較的安定な Fe-p 量の増加をきたすことになったものであろう⁸⁾。このことは、磷酸とアルミニウムとの結晶化合物である Variscite, Al(OH)₂ H₂PO₄ に対し磷酸と鉄との結晶化合物である Strengite, Fe(OH)₂ H₂PO₄ の 25°C における溶解恒数を比較すれば次の如く前者が大であることから推察出来る⁹⁾。

$$pK_v. = pAl + 2pOH + pH_2PO_4 = 30.5$$

$$pK_s. = pFe + 2pOH + pH_2PO_4 = 33.6 \sim 35.0$$

第1表 (土壤の性質) について、両土壤の比較でみられる通り、No.1 土壤では $\frac{N}{2}$ 塩酸可溶の鉄含量が大であり、また、No.2 土壤では、N 塩化加里浸出のアルミニウム含量が大であった。このことから両土壤で優位を占めた土壤磷酸の形態がそれぞれ Fe-p お

よび Al-p であることについてこれを理解することが出来る。しかし $\frac{N}{2}$ 醋酸液および pH4.9 醋酸・醋酸曹達緩衝液で浸出するアルミニウム含量については、N塩化加里の場合とは逆に何れも No.1 土壤の方がむしろ大であった。また、鉄含量についても、pH4.9 醋酸・醋酸曹達緩衝液可溶のものは No.2 土壤の方が多量で土壤磷酸量から推定されることと一致しなかった。それ故、Al-p の生成に関係の大きいのは N 塩化加里浸出のアルミニウムであり¹⁰⁾、また Fe-p の生成に対しては $\frac{N}{2}$ 塩酸可溶の鉄が大きな影響を与えるのではないと思われる。

Al-p はその一部は植物に対して可給性であるといわれる。しかしそれは時間が経過するのに伴って不可給態に変化し、またその磷酸は次第に Fe-p へと変化する¹¹⁾。Fe-p の一部は還元的条件下で可給性に変化することもあるが一般的には植物に対し利用され難いといわれる。

本供試土壤は酸性が極めて強くまた加えた磷酸加里溶液も酸性であって、実験を行なった土壤懸濁磷酸液は第5表に示したように pH 4.5~5.3 程度で、一般に No.2 土壤の方が No.1 土壤よりも低く置換性アルミニウムの多いことが予想され第1表の成績と一致した。このような酸性にあっては土壤のアルミニウムや鉄は可なり高い活性の下で磷酸と反応したわけである。一般の圃場にあってもこのような条件は稀ではないのでここで得た成績は磷酸肥料の土壤中での行動を知る一つの指標として役立つものと考えられる。

第5表 土壤懸濁磷酸液の pH

磷酸量 mg	液量 ml	pH 土 壤 を 加える前	土 壤 を 加 え て 20 時 間 後			
			No.1 土 壤		No.2 土 壤	
			5°C	35°C	5°C	35°C
0.1	2	5.50	5.03	5.13	4.57	4.51
	10	5.70	5.27	5.23	4.73	4.94
0.5	2	5.10	5.10	5.19	4.56	4.52
	10	5.50	5.29	5.27	4.81	4.88
2.5	2	4.90	4.78	4.89	4.51	4.40
	10	5.10	5.02	5.18	4.55	4.46

なお、ジャクソンの土壤磷酸の分別法⁷⁾に従えば Al-p、Fe-p、Ca-p のほかに occluded の Fe-p、Al-p ならびに有機態のものがあり、殊に No.2 土壤のような炭素含有量の高い土壤にあっては、有機物によって吸収される磷酸は可なりの量に達すると推定されるが、本報告ではこれに触れないことにした。

摘 要

月山火山泥流を母材とする磷酸吸収係数の大きい2種類の埴土を供試して、温度の高低、磷酸の量や濃度等が、土壤の磷酸吸収にどのような影響を与えるかを試験した。

1. 風乾土 0.5g に磷酸 2mg を液量 100ml として加えた場合、7°C では磷酸を加えて100時間経過してほぼ磷酸吸着量の限界に達した。18°C および 35°C では、No.2 土壤では150時間後に至るもなお吸着量の増加を続け、温度の高い順位に従ってその吸着量を増大した。磷酸吸着量に与える温度の影響は、磷酸を加えてから10時間のうちに著しく現われた。

2. 風乾土 0.5g に磷酸 2mg, 5mg, 10mg, 15mg を液量 100ml としてそれぞれ加えた場合、加える磷酸量の増加に応じて土壤の磷酸吸着量も増加するが、その増加は、高温度

(35°C)の方が低温度(5°C)よりも著しかった。磷酸を加えて150時間経過後の磷酸吸着量を比較すると、No.1土壌では加える磷酸量を増加するに伴って、低温区と高温区との磷酸吸着量の較差がますます大きくなったが、No.2土壌では加えた磷酸量の多少に拘らず両温度区間の磷酸吸着量の較差はほぼ一定であった。このような両土壌の磷酸吸着量に与える温度の影響の違いは両土壌の磷酸形態の相違にあると考えた。

3. 風乾土1gに磷酸0.1mg, 0.5mg, 2.5mgを液量2mlおよび10mlとしてそれぞれ加え、5°Cおよび35°Cに別々に保温して土壌の磷酸吸収量を比較した。磷酸0.5mg以下を加えた場合は濃度および温度の影響は殆んど認められず、加えた磷酸のほぼ全量が吸収された。磷酸2.5mgを加えた場合は、濃度および温度の高い方がそれぞれ磷酸吸収量を増大した。また、高濃度および高温では、磷酸吸着量に対する同吸収量の割合が高くなって、生成した土壌磷酸の溶解性が一層低下することが推定された。土壌磷酸の形態としては、反応の初期20時間にAl-p量が先づ急速に増加し、ついでその量はやや減少した。Fe-pは磷酸を加えて60時間までその量を急増し、その後も漸増を続けた。高温および高濃度では、それぞれ磷酸を加えてから一層短かい時間に、Al-p量が急激に高まり、また、Fe-p量も高い水準を維持した。No.1土壌ではFe-pの方がつねにAl-pより多量であり、No.2土壌では反対にAl-pの方がFe-pより著しく多量であったが、それはそれぞれ土壌のN塩化加里浸出のアルミニウム含量、および、 $\frac{N}{2}$ 塩酸可溶の鉄含量と関係があるように思われた。

謝 辞

本研究成績のとりまとめに当り、北海道大学名誉教授石塚喜明先生の御助言を賜わった。また、実験の遂行には、当研究室技官島貫正一氏の御助力を頂いた。ここに深謝致します。

参 考 文 献

- 1) JOHN B. HEMWALL : Soil Sci., 83, 101 (1957)
- 2) PHILIP F. LOW and C. A. BLACK : Soil Sci., 70, 273 (1950)
- 3) J. F. POWER, D. L. GRUNES, G. A. RICHMAN and W. O. WILLIS : Agronomy J., 56, 545 (1964)
- 4) M. T. EID, C. A. BLACK and O. KEMPTHORNE : Soil Sci., 71, 361 (1951)
- 5) R. R. ROBINSON, V. G. SPRAGUE and C. F. GROSS : Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 23, 225 (1959)
- 6) 野本亀雄他 : 東北農業試験場研究報告第5号, 30 (1955)
- 7) M. L. JACKSON : Soil Chemical Analysis, p. 141, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. (1958)
- 8) S. C. CHANG and W. K. CHU : J. Soil Sci., 12, 286 (1961)
- 9) W. L. LINDSAY and E. C. MORENO : Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 24, 177 (1960)
- 10) W. T. FRANKLIN and H. M. REISENAUER : Soil Sci., 90, 192 (1960)
- 11) R. L. Halstead : Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 31, 414 (1967)

Summary

The studies were made in order to clarify the effects of temperature, volume and concentration of phosphate solution upon phosphorus adsorption and fixation by soil. Two kinds of clay soil used for the studies were collected at the foot of Mt. Gassan near Yama-

gata University Farm and were all capable of fixing large quantities of phosphorus. The parent materials of the soil are volcanic mud flows of Mt. Gassan.

In this work, adsorption and fixation of phosphorus is defined as follows :

The phosphorus adsorbed is calculated by the loss of P_2O_5 when phosphorus solution is added to soil and the amount of P_2O_5 in the supernatant solution is measured. The phosphorus fixed is calculated by the amount of still remaining P_2O_5 when the soil that has adsorbed phosphorus is leached with water.

1. When 2 mg P_2O_5 of 100 ml phosphate solution was added to 0.5 g air dried soil, at 7°C the quantity of phosphorus adsorbed by soil amounted to almost the maximum 100 hours after the addition of phosphate. At 18°C and 35°C, No. 2 soil still continued to adsorb phosphorus 150 hours after the addition of phosphate. The higher temperature went up, the greater the quantity of adsorbed phosphorus became. The effect of temperature upon phosphorus adsorption by soil came about markedly within 10 hours after the addition of phosphate.

2. When 2 mg, 5 mg, 10 mg and 15 mg P_2O_5 of 100 ml phosphate solution were added to 0.5g air dried soil respectively, the more added phosphorus was, the more the quantity of adsorbed phosphorus by soil increased, which was more striking at the higher temperature (35°C) than the lower one (5°C). As for the quantity of phosphorus adsorbed by soil 150 hours after the phosphate added to soil, in case of No. 1 soil the difference of quantity of adsorbed phosphorus at between high and low temperature became greater as the amount of phosphorus was added; in case of No. 2 soil the difference of quantity was almost constant whether the amount of phosphorus added was large or small. It seemed that the difference between the effects of temperature upon phosphorus adsorption by soil was based upon the difference of the fractions of phosphate formed in the soil by the addition of phosphorus.

3. In order to compare phosphorus adsorption by soil, 0.1mg, 0.5mg and 2.5mg P_2O_5 of 2 ml and 10 ml phosphate solution were added respectively to 1 g air dried soil and incubated at 5°C and 35°C separately. When the weight of P_2O_5 added was under 0.5 mg, almost all the amount of phosphorus added was adsorbed and fixed by soil and the effects of temperature and concentration of phosphate upon phosphorus fixation were hardly observed. When 2.5mg P_2O_5 was added to soil, the quantity of fixed phosphorus by soil was larger when temperature was high and phosphate solution was concentrated respectively. In case of higher temperature and more concentrated solution of phosphate, the ratio of the quantity of phosphorus fixed to the quantity of phosphorus adsorbed was widened, so that it was estimated that under those conditions the solubility of formed soil phosphate decreased less and less. As for the fraction of soil phosphate, the amount of aluminum-phosphate increased quickly in 20 hours in the early stage of reaction between soil and phosphorus, and then decreased a little. On the other hand, the amount of iron-phosphate increased rapidly until 60 hours in the early stage and after that still kept on increasing gradually. When the phosphate solution, more concentrated and more strongly warmed,

was added, the amount of aluminum-phosphate increased quickly in shorter time after the addition of phosphate, and also the amount of iron-phosphate maintained a higher level. In case of No.1 soil, the amount of iron-phosphate was always greater than that of aluminum-phosphate, and in case of No. 2 soil, on the contrary, the amount of aluminum-phosphate was greater than that of iron-phosphate. The fact mentioned above was related to the amount of N KCl extractable Al_2O_3 and that of $\frac{\text{N}}{2}$ -HCl soluble Fe_2O_3 of soil.