

畑状態下での腐植酸塩およびニトロフミン酸 塩のリン酸固定抑制

橋本雄司¹⁾・中路 勉²⁾・大槻貞男¹⁾

信州大学農学部 植物栄養学研究室¹⁾・環境保全化学研究室²⁾

1 緒 論

著者らは、腐植酸、ニトロフミン酸のリン酸固定抑制効果を明らかにするため一連の実験を行ってきたが既報¹⁻⁵⁾において、東岩永赤色土壌、阿そ火山灰土壌、秋芳洞内白色土壌に腐植酸およびニトロフミン酸のナトリウム塩、アンモニウム塩、鉄塩、アルミニウム塩、カルシウム塩などを溶液状態で処理¹⁾（施用）し、乾燥した場合、これらの土壌のリン酸固定力が減少することを示した。この固定力の測定には、一定 pH の比較的濃厚なリン酸液（ KH_2PO_4 溶液、100ml 中に200mg の P_2O_5 を含む）に土壌を懸濁させ、液相より固定するリン酸量を定量する方法を用いた⁶⁾。実際畑土壌にリン酸を施用した場合、土壌中のリン酸局所濃度は非常に高くなることが知られており⁷⁻⁸⁾、土壌によるリン酸固定はこの固定力測定の条件にかなり近い状態のもとで起こると考えられないでもない。しかし、施用された水溶性リン酸の土壌による固定は、リン酸塩溶液よりの固定よりもっと複雑なものであろう。腐植酸塩、ニトロフミン酸塩が土壌のリン酸固定力を減少させる効果を持つことを明らかにするためには、腐植酸塩、ニトロフミン酸塩を処理した土壌に水溶性リン酸を施用した条件のもとでの試験が必要である。

本報実験では、各種腐植酸塩、ニトロフミン酸塩を処理（施用）した東岩永赤色土壌、阿そ火山灰土壌、秋芳洞内白色土壌に、リン酸-石灰を施用し、灌水、乾燥後有効態リン酸を定量して、腐植酸塩、ニトロフミン酸塩のリン酸固定抑制効果が畑状態においても現れることを知ろうとした。

一方 EDTA 処理土壌も同一実験に供した。

2 実 験

(1) 腐植酸塩およびニトロフミン酸塩

腐植酸ナトリウム (HA-Na)、腐植酸アンモニウム (HA-NH₄)、腐植酸鉄 (HA-Fe)、腐植酸アルミニウム (HA-Al)、腐植酸カルシウム (HA-Ca) : 既報^{2,9)}の方法により美唄泥炭腐植酸より調整した。

ニトロフミン酸 (NHA)、ニトロフミン酸ナトリウム (NHA-Na)、ニトロフミン酸アン

モニウム (NHA-NH₄), ニトロフミン酸鉄 (NHA-Fe), ニトロフミン酸アルミニウム (NHA-Al), ニトロフミン酸カルシウム (NHA-Ca), ニトロフミン酸マグネシウム (NHA-Mg): これらニトロフミン酸塩は、亜炭を硝酸で酸化することによって合成されたフミン酸系土壌改良剤¹⁰⁻¹¹⁾で、北炭化成工業KK, 帝石テルナイト工業KKの試作品である(現在ニトロフミン酸アンモニウムはフミゾールとして市販されている)。水もしくは1.5%アンモニア水に溶解した場合その18~25%が不溶であったため可溶部分のみを用いた。

(2) EDTA

エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム塩(試薬一級)

(3) 供試土壌

東岩永赤色土壌(東岩永土壌): 山口県美祿市東岩永の秋吉台台地上の極度に溶脱された赤色重粘土で、主成分はカオリン鉱物とイライトである。pH4.15(1:2.5水懸濁, ガラス電極), 塩基置換容量13.5me/100g土壌, SiO₂/R₂O₃:1.8, 最大容水量60%。

阿そ火山灰土壌(阿そ土壌): 九州阿そ山中腹の火山灰土, 塩基未飽和の新しい噴出火山灰である。pH4.73, 塩基置換容量7.5me/100g土壌, SiO₂/Al₂O₃:4.8, 最大容水量66%。

秋芳洞内白色土壌(秋芳洞土壌): 山口県秋芳町秋芳洞内の白色土壌, 炭酸カルシウムが主成分で塩酸添加により著しい発泡がみられる。pH8.26, 塩基置換容量38.2me/100g土壌, 最大容量61%。

(4) 腐植酸塩およびニトロフミン酸塩の土壌への処理

供試風乾土壌を1mmのふるいを通し, HA塩, NHA塩およびEDTAをそれぞれ溶液(土壌処理液)として均一に混合し, 30°Cに保ちながら乾燥した。乾燥後よく砕いて1mm以下とした。これを処理土壌とよぶ。土壌処理液は, HA塩, NHA塩およびEDTAを土壌の最大容水量に相当する水に溶解し, HA塩, NHA塩は土壌に対して1%, EDTAは0.5%の処理となるように調整した。この場合水に不溶性の試料は1.5%アンモニア水少量に溶かし湯浴上でアンモニア臭のなくなるまで加温後, 液量を最大容水量相当に調整した。またcontrol土壌には最大容水量に相当する水を加えて乾燥した

(5) リン酸一石灰の土壌への施用

処理およびcontrol土壌5gに対しP₂O₅として100mgに相当するリン酸一石灰(試薬一級)を均一に混合し, 各土壌の最大容水量の50%に相当する水を加え, 直ちに30°Cに保ちながら乾燥した。これを+P土壌とよぶ。乾燥には5日間を要した。乾燥後の水分は東岩永土壌で3.2~3.5%, 阿そ土壌で4.1%~4.5%, 秋芳洞土壌で2.1~2.3%であった。

(6) +P土壌中の有効態リン酸の定量

i) 水溶性リン酸(H₂O-P₂O₅)

+P土壌5gに水25mlを加えて正確に3分間よく攪拌し, 40分放置後減圧ろ過した。このろ液中のリン酸を定量し, 水溶性リン酸量とした。

ii) トルオーグ可溶性リン酸(Truog-P₂O₅)

+P土壌5gにpH3.0の0.002N硫酸500mlを加え30分間振とう後ろ過, ろ液中のリン酸を定量しトルオーグ可溶性リン酸量とした。

iii) 0.2N塩酸可溶性リン酸(HCl-P₂O₅)

+P土壌5gに, 抽出後の濃度が0.2N相当となるように調整した塩酸80mlを加え40°C

で5時間浸出し、ろ過後そのろ液中のリン酸を定量し0.2N 塩酸可溶性リン酸量とした。

3 実験結果

(1) pH

処理土壌および control 土壌の pH ならびに +P 土壌の pH を表一1に示した。HA 塩、NHA 塩処理によって各土壌の pH はやや高くなる傾向を示した。ことに、HA-Na は阿そ土壌、秋芳洞土壌で最も pH を高めた。これにリン酸一石灰を施用すると、pH はさらに高まるものと低下するものがあったが、秋芳洞土壌ではすべて低下し、HA-Na、NHA-Na 処理では pH9.2 が pH6.3 にまで低下した。

表一1 HA 塩、NHA 塩、EDTA 処理土壌ならびにリン酸一石灰施用土壌の pH

土 壤 処 理	東岩永赤色土壌		阿そ火山灰土壌		秋芳洞内白色土壌	
	処理土壌	+P 土壌	処理土壌	+P 土壌	処理土壌	+P 土壌
Control	4.60	4.93	4.73	5.25	8.26	6.40
HA-Na	5.43	5.51	6.15	5.57	9.21	6.32
HA-NH ₄	4.80	4.94	5.22	5.29	8.31	—
HA-Fe	5.25	4.96	5.20	5.26	8.28	6.52
HA-Al	5.59	4.86	5.20	5.21	8.34	6.48
HA-Ca	5.37	5.12	5.05	5.26	8.27	6.44
NHA	4.90	5.14	5.50	5.47	8.36	6.42
NHA-Na	5.25	5.19	5.58	5.39	9.20	6.32
NHA-NH ₄	4.60	4.85	5.41	5.43	8.24	6.32
NHA-Fe	5.12	5.31	5.60	5.39	8.36	6.45
NHA-Al	5.30	5.37	5.60	5.41	8.31	6.53
NHA-Ca	5.10	5.10	5.50	5.32	8.67	6.40
NHA-Mg	4.75	5.16	5.53	5.44	8.32	6.46
EDTA	4.94	4.40	5.44	5.60	8.50	6.38

1 : 2.5 水懸濁ガラス電極

水溶性リン酸、トルオーグ可溶性リン酸、0.2N 塩酸可溶性リン酸を抽出後の抽出液の pH を表一2に示した。いずれの土壌においても H₂O-P₂O₅ 抽出液の pH は、+P 土壌の pH よりわずかに高かった。Truog-P₂O₅ 抽出液の pH は、東岩永土壌、阿そ土壌においては +P 土壌の pH よりわずかに低く、秋芳洞土壌では約0.6低かった。HCl-P₂O₅ 抽出液はすべて HCl として0.2Nであるが、東岩永土壌で pH0.8 程度、阿そ土壌で pH1.0程度、秋芳洞土壌で0.6程度であった。

(2) 有効態リン酸

リン酸一石灰を施用し、最大容水量の50%まで灌水後、5日間乾燥した処理および control の +P 土壌 5 g (P₂O₅ として100mg 相当のリン酸が施用されている) 中の水溶性リン酸量、トルオーグ可溶性リン酸量、0.2N 塩酸可溶性リン酸量を表一3および図一1～図一3に示

表一 有効態リン抽出液の pH

土 壤 可溶形態 処 理	東岩永赤色土壌			阿そ火山土壌			秋芳洞内白色土壌		
	H ₂ O- P ₂ O ₅	Truog- P ₂ O ₅	HCl- P ₂ O ₅	H ₂ O- P ₂ O ₅	Truog- P ₂ O ₅	HCl- P ₂ O ₅	H ₂ O- P ₂ O ₅	Truog- P ₂ O ₅	HCl- P ₂ O ₅
control	4.90	4.52	0.82	5.39	4.88	1.07	6.71	5.68	0.61
HA-Na	5.52	5.04	0.81	5.71	5.19	1.07	6.63	5.60	0.62
HA-NH ₄	5.00	4.55	0.81	5.48	5.06	1.05	6.72	—	0.61
HA-Fe	5.38	4.89	0.82	5.43	5.02	1.01	6.83	5.81	0.61
HA-Al	5.71	5.21	0.81	5.40	5.01	1.04	6.73	5.69	0.61
HA-Ca	5.62	5.11	0.82	5.44	5.02	1.04	6.71	5.69	0.62
NHA	5.11	4.68	0.80	5.62	5.19	1.05	6.72	5.67	0.63
NHA-Na	5.48	4.99	0.85	5.60	5.18	1.05	6.64	5.60	0.61
NHA-NH ₄	4.96	4.53	0.81	5.62	5.18	1.06	6.64	5.60	0.61
NHA-Fe	5.21	4.79	0.82	5.61	5.19	1.07	6.78	5.80	0.61
NHA-Al	5.42	4.99	0.81	5.58	5.08	1.06	6.84	5.81	0.61
NHA-Ca	5.33	4.87	0.81	5.52	5.10	1.05	6.72	5.67	0.62
NHA-Mg	4.96	4.88	0.83	5.66	5.20	1.03	6.74	5.71	0.61
EDTA	5.12	4.61	0.85	5.81	5.41	1.10	6.67	5.71	0.68

表一 3 +P土壌の有効態リン酸

P₂O₅mg/5g 土壌

土 壤 可溶形態 処 理	東岩永赤色土壌			阿そ火山灰土壌			秋芳洞内白色土壌		
	H ₂ O- P ₂ O	Truog- P ₂ O ₅	HCl- P ₂ O ₅	H ₂ O- P ₂ O ₅	Truog- P ₂ O ₅	HCl- P ₂ O ₅	H ₂ O- P ₂ O ₅	Truog- P ₂ O ₅	HCl- P ₂ O ₅
Control	16.13	20.71	75.30	9.14	17.83	74.88	0.02	38.48	68.50
HA-Na	16.53	21.49	77.84	10.84	19.22	74.03	0.13	42.91	64.58
HA-NH ₄	16.66	19.11	78.89	10.28	18.75	75.95	0.03	—	66.47
HA-Fe	16.47	17.61	75.09	12.11	18.83	75.10	0.02	47.44	64.39
HA-Al	17.00	19.02	77.62	11.70	19.13	74.88	0.03	46.00	67.04
HA-Ca	16.26	17.61	73.83	12.11	19.52	77.44	0.03	42.28	65.34
NHA	17.13	23.34	78.26	9.47	18.44	79.56	0.04	44.26	65.34
NHA-Na	17.80	19.09	77.41	9.95	20.24	72.35	0.12	43.54	66.09
NHA-NH ₄	17.54	19.19	74.88	9.71	19.76	80.84	0.04	42.79	69.69
NHA-Fe	17.61	25.03	77.20	10.19	19.61	78.07	0.04	41.72	65.15
NHA-Al	16.68	25.44	80.79	10.60	18.68	80.20	0.05	40.62	64.58
NHA-Ca	16.20	21.40	74.25	10.84	19.29	77.86	0.03	42.79	65.53
NHA-Mg	17.45	20.09	74.88	10.19	20.00	77.65	0.07	39.55	65.34
EDTA	18.90	20.88	82.51	13.33	20.39	81.89	0.03	39.90	66.28

リン酸添加量は、土壌5gに対し P₂O₅100mg に相当する

した。処理土壌の有効態リン酸量より control のそれを差し引いたものを有効態リン酸量の増加として表一 4 に示した。また、HCl-P₂O₅ を100として H₂O-P₂O₅、Truog-P₂O₅ の比を表一 5 に示した。各土壌ともHA塩、NHA 塩処理によって H₂O-P₂O₅ は増加の傾向を示し、

表一四 HA 塩, NHA 塩, EDTA 処理による有効態リン酸量の増加
(リン酸固定抑制量) P_2O_5 mg/5g 土壌

土 壤 可溶形態 処 理	東岩永赤色土壌			阿そ火山灰土壌			秋芳洞内白色土壌		
	H_2O- P_2O_5	Truog- P_2O_5	HCl- P_2O_5	H_2O- P_2O_5	Truog- P_2O_5	HCl- P_2O_5	H_2O- P_2O_5	Truog- P_2O_5	HCl- P_2O_5
HA-Na	0.40	0.78	2.00	1.70	1.39	-0.85	0.11	4.43	-3.92
HA-NH ₄	0.53	-1.60	3.59	1.14	0.92	1.07	0.01	-	-2.03
HA-Fe	0.34	-3.10	-0.21	2.97	1.00	0.22	0.00	8.96	-4.11
HA-Al	0.87	-1.69	2.32	2.56	1.30	0.00	0.01	7.52	-1.46
HA-Ca	0.13	-3.10	-1.47	2.97	1.69	2.56	0.01	3.80	-3.16
NHA	1.00	2.63	2.96	0.33	0.61	4.68	0.02	5.78	-3.16
NHA-Na	1.67	-1.62	2.11	0.81	2.41	-2.53	0.10	5.06	-2.41
NHA-NH ₄	1.41	-1.52	-0.42	0.57	1.93	5.96	0.02	4.31	1.19
NHA-Fe	1.48	4.32	1.90	1.05	1.78	3.19	0.02	3.24	-3.35
NHA-Al	0.55	4.73	5.49	1.46	0.85	5.35	0.03	2.14	-3.92
NHA-Ca	0.07	0.69	-1.05	1.70	1.38	2.98	0.01	4.31	-2.97
NHA-Mg	1.32	-0.62	-0.42	1.05	2.17	2.77	0.05	1.07	-3.16
EDTA	2.77	0.17	7.21	4.19	2.56	7.01	0.01	1.42	-2.22

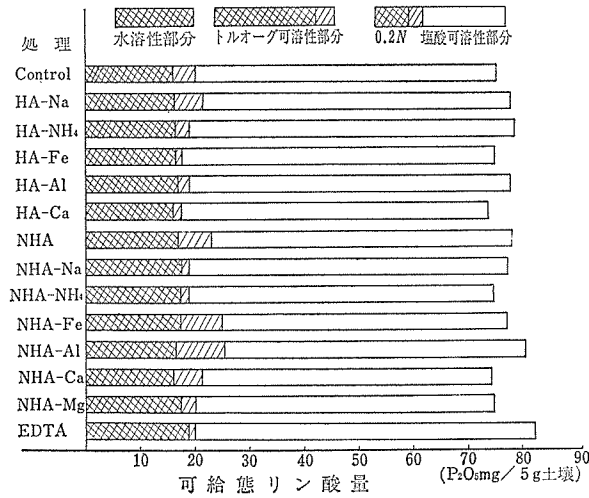
リン酸添加量は、土壌 5 g に対し P_2O_5 100mg に相当する

表一五 +P 土壌よりの抽出有効態リン酸比

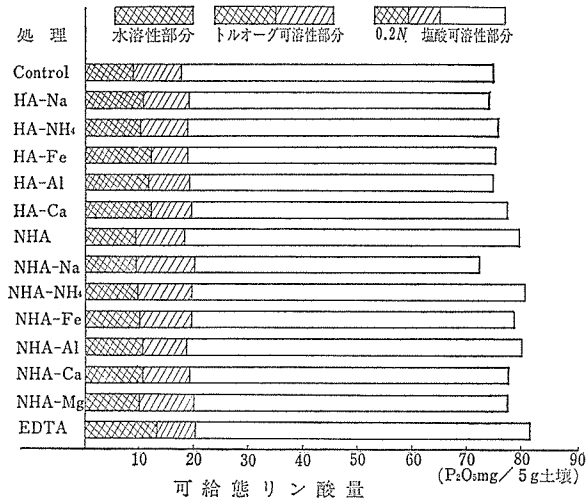
HCl- P_2O_5 を100として

土 壤 可溶形態 処 理	東岩永赤色土壌			阿そ火山灰土壌			秋芳洞内白色土壌		
	H_2O- P_2O_5	Truog- P_2O_5	HCl- P_2O_5	H_2O- P_2O_5	Truog- P_2O_5	HCl- P_2O_5	H_2O- P_2O_5	Truog- P_2O_5	HCl- P_2O_5
Control	12.14	15.59	100.00	6.84	13.35	100.00	0.01	26.36	100.00
HA-Na	12.72	16.72	100.00	8.02	14.22	100.00	0.08	27.71	100.00
HA-NH ₄	13.14	15.08	100.00	7.80	14.24	100.00	0.02	-	100.00
HA-Fe	12.37	13.22	100.00	9.09	14.14	100.00	0.01	30.55	100.00
HA-Al	13.19	14.76	100.00	8.76	14.32	100.00	0.02	30.84	100.00
HA-Ca	12.00	13.00	100.00	9.38	15.11	100.00	0.02	27.62	100.00
NHA	13.40	18.26	100.00	7.53	14.67	100.00	0.03	28.92	0100.0
NHA-Na	13.77	14.77	100.00	7.20	14.64	100.00	0.08	28.78	100.00
NHA-NH ₄	13.13	14.36	100.00	7.85	15.97	100.00	0.03	29.82	100.00
NHA-Fe	13.59	19.32	100.00	7.96	15.30	100.00	0.03	27.18	100.00
NHA-Al	13.47	20.55	100.00	8.50	15.00	100.00	0.03	26.23	100.00
NHA-Ca	12.02	15.88	100.00	8.44	15.01	100.00	0.02	28.04	100.00
NHA-Mg	13.07	15.04	100.00	7.91	15.53	100.00	0.04	25.84	100.00
EDTA	15.59	17.22	100.00	10.92	16.70	100.00	0.02	26.44	100.00

また、Truog- P_2O_5 も阿そ土壌、秋芳洞土壌においてすべての処理で増加し、東岩永土壌においては HA-NH₄、HA-Fe、HA-Al、HA-Ca、NHA-Na、NHA-NH₄、NHA-Mg 以外の処理で増加した。一方 HCl- P_2O_5 は必ずしも $H_2O-P_2O_5$ および Truog- P_2O_5 の増減と一



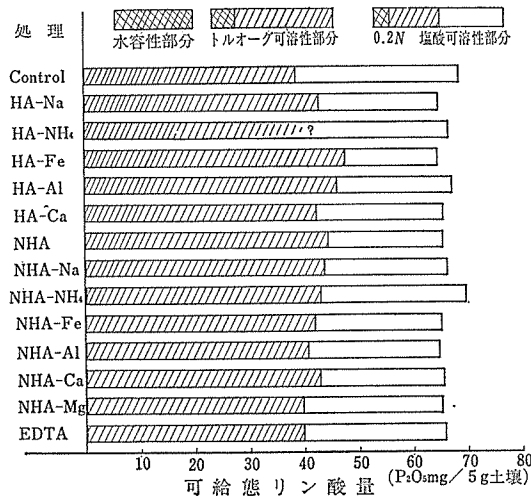
図一 可給態リン酸の残存量 (東岩永赤色土壌の場合)



図二 可給態リン酸の残存量 (阿そ火山灰土壌の場合)

致せず、東岩永土壌では HA-Fe, HA-Ca, NHA-NH₄, NHA-Ca, NHA-Mg 処理で、阿そ土壌では HA-Na, NHA-Na 処理で、また、秋芳洞土壌では NHA-NH₄ 以外の全処理で減少した。

すべての土壌において EDTA 処理は H₂O-P₂O₅, Truog-P₂O₅ を増加した。HCl-P₂O₅ は東岩永土壌、阿そ土壌においては増加したが、秋芳洞土壌では減少した。



図一三 可給態リン酸の残存量（秋芳洞内白色土壌の場合）

4 考 察

(1) 土壌 pH と有効態リン酸

土壌に施用されたリン酸一石灰 $[\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2]$ は、灌水によってすみやかに加水分解して可溶性のリン酸二石灰 (CaHPO_4) と水溶性のリン酸 (H_3PO_4) になる¹²⁾。したがってこの加水分解後のリン酸の固定が抑制もしくは遅延させられるならば土壌の pH は低下する可能性がある。しかし、東岩永土壌、阿そ土壌においては、 $\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ と +P 土壌の pH 低下との間には何ら関連は認められなかった。秋芳洞土壌においては、+P 土壌の pH は低下し、 $\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ はわずかに増加したが、増加は非常に小さく、 $\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ の残存によるよりも、炭酸カルシウムと H_3PO_4 の結合によるものであろう。この結合はリン酸二石灰を生成するであろうから $\text{Truog}-\text{P}_2\text{O}_5$ が大きいことと関係があるのではなからうか。また、各土壌とも処理土壌 pH、および +P 土壌 pH と $\text{Truog}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{HCl}-\text{P}_2\text{O}_5$ との間にも関連はみられず、処理間の有効態リン酸量の相違は土壌 pH の相違によるものではないことがわかる。

(2) 抽出液の pH と有効態リン酸

$\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Truog}-\text{P}_2\text{O}_5$ 抽出液の pH が低いほどリン酸の抽出量は多くなると考えたが、control と処理において、また各処理間においてこの傾向は見られず、また、三種の土壌の $\text{Truog}-\text{P}_2\text{O}_5$ 抽出液の pH は大差ないにもかかわらず秋芳洞土壌の $\text{Truog}-\text{P}_2\text{O}_5$ は他の土壌の約二倍であった。したがって $\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Truog}-\text{P}_2\text{O}_5$ 抽出液の pH と抽出リン酸量との間には直接関係がないと思われる。

$\text{HCl}-\text{P}_2\text{O}_5$ 抽出液の最終塩酸濃度は 0.2N となっており、同一土壌における抽出液の pH は control、処理ともにほとんど等しい。しかし $\text{HCl}-\text{P}_2\text{O}_5$ は処理間でかなり違つたし、秋芳洞土壌の $\text{HCl}-\text{P}_2\text{O}_5$ 抽出液の pH は 0.6 と、他の土壌よりも低いにもかかわらず $\text{HCl}-$

P_2O_5 は最も少なかった。HCl- P_2O_5 抽出においても抽出液の pH が直接リン酸抽出量に関係しているとは思われない。ただし、秋芳洞土壌の HCl- P_2O_5 抽出においては、最初 2N に近い塩酸を加える必要があり、発泡をとまなう土壌自体の溶解が生じる。この条件ではカルシウムイオンが大量に生成するであろうから、抽出の間にリン酸三石灰生成によるリン酸固定力が生じる可能性がある。この土壌に対する 0.2N 塩酸可溶性リン酸定量法は有効態リン酸の定量法として適当とは思われない。

(3) 処理と有効態リン酸量

施用したリン酸—石灰が仮に $H_2O-P_2O_5 \rightarrow \text{Truog}-P_2O_5 \rightarrow \text{HCl}-P_2O_5 \rightarrow$ 不溶性リン酸、の段階を経て固定されていくとするならば、HA 塩、NHA 塩に固定抑制を期待するのは不溶解の段階である。したがって処理によって HCl- P_2O_5 が増加することが最も望ましい。だが、さらに溶解性の高い $H_2O-P_2O_5$, $\text{Truog}-P_2O_5$ の増加も生ずるならば、それは施用リン酸が有効態として時間的に長く保たれることも加えて期待できよう。

阿そ土壌における大部分の処理と、東岩永土壌における多くの処理では、HCl- P_2O_5 の増加と同時に $H_2O-P_2O_5$, $\text{Truog}-P_2O_5$ の増加がみられた。しかし、 $H_2O-P_2O_5$ を増加させながら $\text{Truog}-P_2O_5$, HCl- P_2O_5 のいずれか、または両者を減少させた処理に対するリン酸固定抑制効果の判定は非常に難しい。

秋芳洞土壌においては、大部分の処理が HCl- P_2O_5 を減少させながら $\text{Truog}-P_2O_5$ を大きく増加させた。HCl- P_2O_5 が減少した理由は明らかではないが、前述のようにこの土壌に対する有効態リン酸の抽出法として、強烈な酸処理をとまなう 0.2N 塩酸法は適切でなく、HCl- P_2O_5 よりも $\text{Truog}-P_2O_5$ から HA 塩、NHA 塩の処理の効果を判定するほうが妥当であろう。

各処理による有効態リン酸量増加を見た場合、処理が HA 塩（もしくは NHA 塩）であることによる共通の傾向はなく、また塩の形による共通の傾向もみられなかった。一方、 $H_2O-P_2O_5$, $\text{Truog}-P_2O_5$, HCl- P_2O_5 の比をとってみた場合、control と処理とでは相違しており、処理間にもかなりの違いがみられた。(表—5 参照)

これらのことから、HA、NHA 塩のリン酸固定抑制作用の発現およびその特徴は、HA、NHA の塩それぞれの性質と、土壌の性質との相互関係に大きく影響されるものと考えられる。

(4) 既報結果との対比

いずれの土壌においても本報実験条件（5g の土壌に対し 100mg P_2O_5 の施用）で 5g の土壌が Truog 不溶形態として固定したリン酸量は、既報¹⁻⁵⁾条件で 5g の土壌が示した「真のリン酸固定量⁴⁾」（5g の土壌が pH 4～6、濃度 100mg $P_2O_5/50ml$ の KH_2PO_4 溶液から Truog 不溶形態として固定したリン酸量：東岩永土壌で 10～20mg P_2O_5 、阿そ土壌で 20～30mg P_2O_5 、秋芳洞土壌で 6～25mg P_2O_5 ）より多かった。これは畑状態に施用されたリン酸—石灰は土壌中で局所的に高濃度のリン酸部分をつくり出し、既報におけるよりも濃厚なリン酸と土壌との反応が生じたためと思われる。しかし、 $\text{Truog}-P_2O_5$ の増加を処理によるリン酸固定抑制量として、これと既報⁴⁻⁵⁾において求めた HA 塩、NHA 塩処理による「真のリン酸固定抑制量」とを比較してみた場合さほど著しい差は認められなかった。粒状高度複合肥料の施用や、一カ所に濃厚に施肥した場合、局所的にリン酸濃度が著しく高くな

ることは予測される。当然その部分においてのリン酸固定量は多くなるだろうが、周囲の土壌を飽和してさらに残存する可給態リン酸の持続を考慮しての施肥法である。このような場合にリン酸固定抑制作用のある HA 塩, NHA 塩が高濃度リン酸部分に存在すること、すなわち HA 塩, NHA 塩とリン酸肥料との共施は意義があろう。

Truog-P₂O₅ の増加と「真のリン酸固定抑制量」とを対比して、次の点で両者間の類似性がみられた。

i) HA 塩, NHA 塩によるリン酸固定抑制効果は、秋芳洞土壌>阿そ土壌>東岩永土壌の順に大きく現れる。この効果は東岩永土壌の pH 4~5 近辺では現れにくく、負の効果を示す場合もある。

ii) 阿そ土壌, 秋芳洞土壌においては二価, 三価カチオンとの塩を含むすべての HA 塩, NHA 塩がリン酸固定抑制効果を示す。

iii) 一連の HA 塩 (または NHA 塩) であることにより、また HA 塩と NHA 塩とで塩の種類が同様であることによってリン酸固定抑制効果発現に類似性、共通的傾向はみられない。

これに対し、既報^{4,5)}結果で HA 塩, NHA 塩とも一価カチオンとの塩の効果が大きい傾向を示したのに対し、本報実験では二価, 三価カチオンとの塩の効果がより大きい傾向がみられた。

HA, NHA のカルシウム塩, 鉄塩, アルミニウム塩などがこの条件でリン酸固定抑制作用を示したことは、固定抑制機作解明にとって重要な事実である。なぜならば、すでに鉄, アルミニウム, カルシウムなどを結合している HA 塩, NHA 塩に固定抑制効果があるとすれば、HA および NHA のキレート能や、粘土粒子の対リン酸活性部位に HA, NHA が結合することによってリン酸固定抑制が生ずると考えることが困難となってくるからである。

EDTA 処理は、秋芳洞土壌においても H₂O-P₂O₅, Truog-P₂O₅ を増加させた。これは既報³⁾実験において EDTA 処理が土壌のリン酸固定を増大させた結果と相反している。EDTA のキレート作用が H₂O-P₂O₅, Truog-P₂O₅ 増加の原因であるならば、それは EDTA がリン酸固定カチオン (主に Ca²⁺) を効果的に捕捉したことによるであろう。このカチオン捕捉は本報実験の条件より考え、EDTA の土壌に対する処理の時点より、むしろ H₂O-P₂O₅, Truog-P₂O₅ 抽出時に起こったと考えるのが妥当であろう。

5 要 約

腐植酸塩, ニトロフミン酸塩が、畑状態のもとで土壌に加えられたリン酸の固定を抑制しうることを明らかにするため、腐植酸塩, ニトロフミン酸塩を処理 (施用) した東岩永赤色土壌, 阿そ火山灰土壌, 秋芳洞内白色土壌にリン酸一石灰を施用し、灌水、乾燥後、水溶性リン酸, トルオーグ可溶性リン酸, 0.2N 塩酸可溶性リン酸を定量した。

(1) 腐植酸塩, ニトロフミン酸塩はすべての土壌の水溶性リン酸を増加させ、東岩永赤色土壌のいくつかの処理を除き、トルオーグ可溶性リン酸および 0.2N 塩酸可溶性リン酸の両者またはいずれかを増加させた。

(2) 水溶性リン酸, トルオーグ可溶性リン酸, 0.2N 塩酸可溶性リン酸の比は、control と

処理とは異なり、処理間でも相違した。腐植酸、ニトロフミン酸の各塩のリン酸固定抑制にはそれぞれ特徴があり、処理した土壌によってもそれは異なることがわかった。

(3) 既報¹⁻⁵⁾においては、土壌に処理(施用)した腐植酸塩、ニトロフミン酸塩が、処理土壌によるリン酸塩溶液よりのリン酸固定を抑制することを知ったが、本報実験では、畑状態下の処理土壌に加えられた水溶性リン酸塩の固定も抑制することを知った。

文 献

- 1) 橋本雄司・口羽良和；腐植酸とニトロフミン酸のリン酸固定抑制作用について(第2報)，土肥誌，35，127～132，(1964)
- 2) 橋本雄司；腐植酸とニトロフミン酸のリン酸固定抑制作用について(第3報)，土肥誌，37，476～482，(1966)
- 3) 橋本雄司；腐植酸とニトロフミン酸のリン酸固定抑制作用について(第4報)，ニトロフミン酸塩とEDTAのリン酸固定抑制作用の比較，土肥誌，37，605～611，(1966)
- 4) 橋本雄司・鷗沢綱夫・池上あい子；腐植酸塩，ニトロフミン酸塩による見かけのリン酸固定抑制と真の固定抑制との関係，腐植酸とニトロフミン酸のリン酸固定抑制作用について(第5報)，土肥誌，40，67～73，(1969)
- 5) 橋本雄司・鷗沢綱夫・高山秀穂；腐植酸およびニトロフミン酸塩の形態とリン酸固定抑制作用との関係，腐植酸とニトロフミン酸のリン酸固定抑制作用について(第6報)，土肥誌，40，457～463，(1969)
- 6) 堀土郎；京都大学学位論文(腐植酸の性状とその植物生育におよぼす影響に関する研究)，p.72～88，(1960)
- 7) 柘植利久・細井拓一・吉田環；土壌中における施肥燐酸の拡散，土肥誌，31，221～227，(1960)
- 8) 奥田東・河崎利夫；リン酸肥料の肥効判定に関するトレーサー法の検討(第1報)，土肥誌，32，489～492，(1961)
- 9) 橋本雄司・奥田東；腐植酸とニトロフミン酸のリン酸固定抑制作用について，土肥誌，33，275～280，(1962)
- 10) 木下彰；化学堆肥とその発展，農業技術，19，35～38，(1964)
- 11) 美園繁；土壌改良剤の現状とその性質，農業技術，20，351～355，(1965)
- 12) 安藤淳平；化学肥料の研究，p.68，日新出版，(1976)

The Repressing Effect of Humates and Nitrohumates on Phosphorus Fixation under Upland Soil Condition

By Yuji HASHIMOTO¹⁾, Tsutomu NAKAJI²⁾ and Sadao OTSUKI¹⁾

Laboratory of Soil Science and Plant Nutrition¹⁾,
and
Laboratory of Environmental Conservation Chemistry²⁾,
Fac. Agric. Shinshu Univ.

Summary

For the evaluation of repressing effect of humates and nitrohumates on phosphorus fixation in upland soils, this study was carried out.

Calcium phosphate monobasic was fertilized to Higashiiwanaga redish soil, Aso volcanic-ash soil and Shuhodo white soil treated with sodium, ammonium, iron, aluminium, calcium or magnesium humates and nitrohumates, then moistened prior to drying.

Unfixed phosphorus in such soil samples were fractionated in three forms that they were soluble, Truog soluble and 0.2*N* HCl soluble forms, and each of them was determined.

Most of humates and nitrohumates increased remaining of unfixed phosphorus in all soils; water soluble, Truog soluble and 0.2*N* HCl soluble phosphorus were increased in Aso, water soluble in Higashiiwanaga and Truog soluble in Shuhodo. But remaining ratio of each soluble forms in treated soil was not same to control soil, and the features or capacities of repression by humates and nitrohumates on phosphorus fixation were varied with the kind of humates or nitrohumates, the soils and the difference in humic anions (humic or nitrohumic salt).

From these results, it was apparent that the humates and nitrohumates are having the repressing effect against to the phosphorus fixing action of upland soils and reserving available forms of fertilized phosphorus, while it was made plain that the repressing efficiency was estimated from the phosphorus absorption coefficient (reported in previous paper) reflected on this result.