

透水条件下における水田土壌の物質変化 第2報

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
巻/号	416
掲載ページ	p. 225-229
発行年月	1970年6月

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



透水条件下における水田土壌の物質変化(第2報)

水田土壌のリン酸について

金野隆光*・弘法健三**

1. 緒言

大杉ら¹⁾は1932年にすでに水田土壌の種類が異なれば土壌リン酸の形態が異なることを指摘している。しかしその後、定量的、理論的研究に乏しく今後の研究課題であると考えられる。

本論文は3種類の水田土壌(老朽化水田土壌、普通水田土壌、火山灰水田土壌)を用い、それぞれの土壌リン酸の主要形態を推定し、そして透水実験によるリン酸溶出量の質的な違いを比較検討し、さらに理論的な解析を試みた。

2. 供試土壌および実験方法

1) 供試土壌 前報²⁾と同一の土壌を用いた。

2) 土壌リン酸形態別定量法 関谷・江川法³⁾を用いた。湛水土壌の場合のリン酸形態別定量は次のとおりである。風乾細土 50 g を 100 ml ビーカーにとり、湛水し、30°C に静置した後、15 日目にとり出し上澄液および表層約 1 cm の土壌を捨て、乾土 1 g 相当量の土壌を採取した。残りの土壌は水分および 2 価鉄の測定に用いた。

3) 透水実験 透水実験の装置および分析法は前報²⁾と全く同一である。

4) 加水酸化鉄の作成法 前報と全く同一である。

5) 加水酸化アルミニウムの作成法 硝酸アルミニウム 60 g を 4.5 l の水にとかし、150 ml 濃塩酸を加える。これに炭酸アンモニウム溶液(280 g を 3 l の水にとかしたものを)を加えて弱アルカリにする。生じた沈殿は Cl⁻ の反応がなくなるまで傾斜法で洗う。アルミニウムの場合は鉄と異なり完全な非晶質のゲルを作ることには困難であるといわれている。

この方法で生じた沈殿は α-Al(OH)₃ とされている。乾燥後に乳鉢ですりつぶし、指先にガラガラした感触のなくなるまで粉碎した。

6) 透水実験処理区 1. 無

* 東京大学農学部(現北海道農試農芸化学部)

** 東京大学農学部

昭和 42 年 9 月 27 日受理
日本土壌肥科学雑誌
第 41 巻 第 6 号 (1970)

処理区, 2. 炭カル区(炭カル 0.5 g 添加), 3. 加水酸化鉄区(加水酸化鉄 1 g 添加), 4. 加水酸化アルミニウム区(加水酸化アルミニウム 1 g 添加)ただし、いずれも風乾土 100 g 当たり。

3. 結果および考察

1) 土壌リン酸の主要形態ならびに湛水後の形態変化

風乾土ならびに湛水後 15 日目について土壌リン酸の形態分析を行なった。その結果を第 1 表に示した。

この形態分析法は関谷らによれば、2.5% 酢酸に溶解するリン酸を易溶性および Ca 型、次いで N NH₄F に溶解するリン酸を Al 型、さらに 0.1 N NaOH に溶解するリン酸を Fe 型であるとしている。しかしながら関谷らも指摘しているように必ずしもそのように明確に区別し得るか否かは疑わしいので、まずこの点について考察をする。

第 2 表は透水実験後に各処理区の土壌を風乾し、それぞれの土壌について土壌リン酸の形態分析を行なった結果である。この表において炭カル区あるいは加水酸化アルミ区は予想どおり、Ca 型あるいは Al 型のリン酸が増加しているが、加水酸化鉄区は予想に反した結果を示した。すなわち、老朽化水田と和田土壌の加水酸化鉄区の 2.5% 酢酸可溶のリン酸が顕著に減少し、N NH₄F 可溶および 0.1 N NaOH 可溶のリン酸が増大していることが認められる。特に N NH₄F 可溶リン酸の増加は著しい。老朽化水田土壌に加水酸化鉄を添加すると多量の 2 価鉄が生成する²⁾。次にこれを風乾すると 2 価鉄が酸化沈澱するであろう。このように鉄が変化する過程で Ca

第 1 表 土壌リン酸の形態(1) mg/100 g

土 壤	形 態 抽出液	風 乾 土				湛 水 後 15 日 目				
		Ca 型	Al 型	Fe 型	合計	Ca 型	Al 型	Fe 型	合計	2 価鉄 生成量
		2.5% 酢酸	1 N NH ₄ F	0.1 N NaOH	—	2.5% 酢酸	1 N NH ₄ F	0.1 N NaOH	—	—
老朽化 水田	和田土壌	15.4	19.3	3.9	38.6	20.7	12.7	3.1	36.5	75
	松川土壌	22.2	21.3	3.7	47.2	20.6	17.2	3.4	41.2	51
普通水 田	山梨土壌	6.4	36.9	18.9	62.2	20.4	25.5	19.7	65.6	461
	多呂土壌	4.7	39.9	29.9	74.5	23.6	44.7	27.0	95.3	1064
火山灰 水田	栃木土壌	6.3	112.0	18.8	137.1	6.8	130.0	17.8	154.6	257
	田無土壌	0	68.3	17.3	85.6	0	69.0	14.9	83.9	280

第 2 表 土壤リン酸の形態 (2) mg/100 g

土 壤	形 態 抽出液	風 乾 土 型				透 水 期 間 中 の 2 価 鉄 生 成 量
		Ca 型	Al 型	Fe 型	合 計	
		2.5% 酢 酸	1 N NH ₄ F	0.1 N NaOH		
和 田 土 壤	無 処 理 区	17.1	12.7	3.6	33.4	73
	炭 カ ル 区	23.8	12.3	3.5	39.6	68
	加 水 酸 化 鉄 区	3.0	20.4	7.5	30.9	361
	加 水 酸 化 ア ル ミ ニ ウ ム 区	13.9	23.8	4.7	38.4	62
山 梨 土 壤	無 処 理 区	4.0	36.4	19.8	60.2	578
	炭 カ ル 区	5.1	36.1	17.6	58.8	583
	加 水 酸 化 鉄 区	3.2	32.7	24.1	60.0	613
	加 水 酸 化 ア ル ミ ニ ウ ム 区	3.7	37.3	18.6	59.6	499

型リン酸は Fe 型リン酸に変わると思われる。こうしてできた Fe 型リン酸の大半が NH_4F に溶出されることを第 2 表は示している。和田・JACKSON⁴⁾ も水田土壤では Fe 型リン酸が NH_4F にかなり溶解することを認めている。

従って普通水田土壤のように 2 価鉄生成量が多く、リン酸鉄の存在量の多い土壤では Fe 型リン酸が NH_4F にかなり溶解するであろうと推察される。このことから関谷・江川法による土壤リン酸の形態分析法は水田土壤にそのまま適用されるものでなく、再検討すべき問題が残されていると考えられる。

次に、水田土壤中のリン酸鉄は湛水後に還元を受けリン酸第 1 鉄に変化することが予想される。第 1 表において、普通水田土壤の 2.5% 酢酸可溶リン酸が湛水後 15 日目には顕著に増加している。このことからリン酸第 1 鉄は 2.5% 酢酸に溶けるものと思われる。

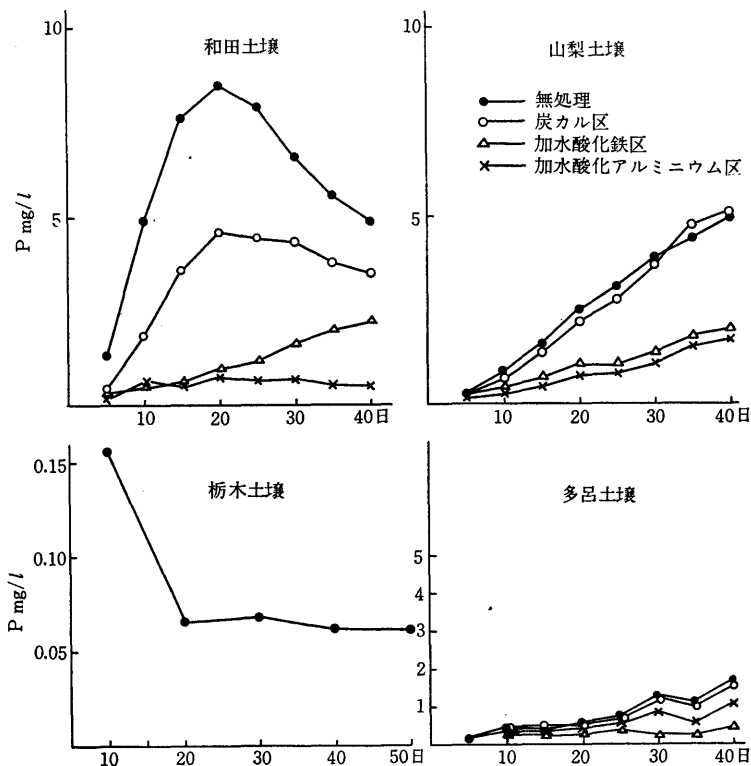
これらのことを前提として第 1 表を見ると、土壤リン酸の主要形態は土壤の種類によって異なり、また、湛水後の形態変化も土壤によって異なることが認められる。すなわち、老朽化水田土壤では、土壤リン酸の主要形態は Ca 型と Al 型であり、湛水後の形態変化は微弱である。普通水田土壤では土壤リン酸の主要形態は Fe 型と

Al 型とであり、湛水後の形態変化が著しく、リン酸第 1 鉄が顕著に増大する。火山灰水田土壤では、土壤リン酸の主要形態は Al 型であり、湛水後の形態変化は全く認められない。

2) 磷酸の溶出

土壤リン酸の主要形態が異なる各土壤を用い透水実験を行ない、リン酸の溶出量を経時的に追跡した(第 1 図)。

この図から、土壤の種類が異なればリン酸の溶出量、溶出傾向、処理効果が異なることが認められる。すなわち、リン酸の溶出量は老朽化水田土壤最も多く、ついで普通水田土壤で、火山灰水田土壤は最も少なかった。溶出傾向を見ると、老朽化水田土壤では透水後急激に増加し 20 日頃最大となり、それ以降は減少した。リン酸の溶出量が増加する時期は石灰の溶出量が急激に減少する時期に当たっていた。普通水田土壤のリン酸溶出量は透水期間中漸増した。火山灰水田土壤は 20 日以降一定の溶出量を示した。処理効果を見ると、炭カル添加は老朽化水田土壤のリン酸溶出量を低下させるが、普通水田土壤のリン酸溶出量を低下せしめなかった。加水酸化鉄添加あるいは加水酸化アルミニウム添加は老朽化水田土壤および普通水田土壤のリン酸溶出量を低下させた。また、



第 1 図 磷酸の溶出 (凡例は 3, 4 図とも同様)

老朽化水田土壌に加水酸化鉄を添加すると溶出傾向が変り、普通水田土壌と同様に漸増する傾向を示した。

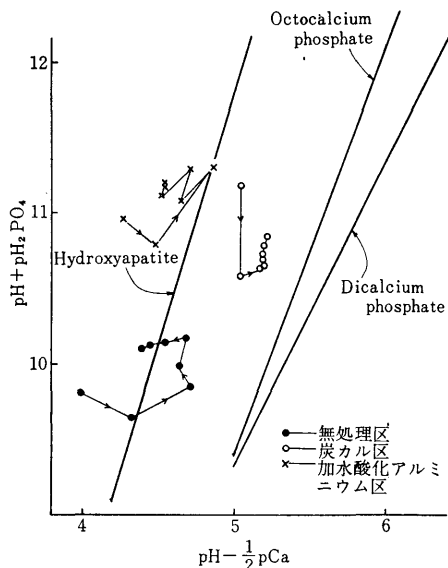
これらのことおよび前報²⁾に報告した透水液の pH, Ca 濃度などによって、各土壌から溶出するリン酸の形態が推定される。すなわち老朽化水田土壌ではリン酸カルシウムが溶出し、普通水田土壌ではリン酸第1鉄が、火山灰水田土壌ではリン酸アルミニウムが溶出しているものと考えられる。その理由は、老朽化水田土壌ではリン酸の溶出量が多いこと、石灰の溶出量が減少する時期にリン酸の溶出量が増大すること、石灰を添加するとリン酸の溶出量が低下すること、加水酸化鉄を添加するとリン酸の溶出量が低下し、さらに溶出傾向が変ることなどから、老朽化水田土壌ではリン酸カルシウムが溶出していると推定した。

普通水田土壌では、鉄の溶出量が減少するにつれてリン酸の溶出量が漸増すること、石灰を添加してもリン酸の溶出量は変わらないが加水酸化鉄を添加すると著しく減少することなどから、普通水田土壌ではリン酸第1鉄が溶出していると推定した。

火山灰水田土壌では、リン酸の溶出量が非常に低いことと、透水期間中石灰および鉄の溶出量が減少することからリン酸アルミニウムが溶出していると推定した。

3) 溶出リン酸塩の推定

それぞれの土壌から溶出するリン酸の形態が推定されたので、さらに Solubility diagram 法⁵⁾を用い溶解度を調べ、リン酸塩の推定を行なった。



第2図 和田土壌

この Solubility diagram 法は既知の土壌リン酸塩の溶解度とリン酸の解離恒数とからリン酸とカチオンと pH との関係式を導き、これをグラフ上に引いておき、次に未知のリン酸塩溶液中のリン酸濃度、カチオン濃度および pH を測定してグラフ上にプロットしてそのリン酸塩を推定しようとする方法である。土壌リン酸のように直接にその塩を知ることができない場合には、この方法が有力な手段となる。

第2図は和田土壌の透水液についてプロットしたものである。グラフ上の3直線は Hydroxyapatite, Octocalcium phosphate, Dicalcium phosphate について引いたものである注)。

注) リン酸塩の溶解度、リン酸濃度、カチオン濃度および pH との関係式

リン酸の解離恒数および pK は次のとおり。

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

$$pK_1 = 2.13 \quad (25^\circ C) \quad (1)$$

$$\frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = K_2, K_2 = 6.23 \times 10^{-8},$$

$$pK_2 = 7.20 \quad (25^\circ C) \quad (2)$$

$$\frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = K_3, K_3 = 1.3 \times 10^{-12},$$

$$pK_3 = 11.89 \quad (20^\circ C) \quad (3)$$

1) Dicalcium phosphate Ca(HPO₄)₂

$$[Ca^{2+}][HPO_4^{2-}] = K_S \quad (4)$$

(2), (4) 式より

$$\frac{[Ca^{2+}][H_2PO_4^-]}{[H^+]} = \frac{K_S}{K_2}$$

対数を取り変形して (但し, pCa = -log [Ca²⁺], pH₂PO₄ = -log [H₂PO₄⁻])

$$(pH + pH_2PO_4) = 2 \left(pH - \frac{1}{2} pCa \right) + (pK_S - pK_2)$$

RUSSELL によれば⁹⁾

$$(pH + pH_2PO_4) = 2 \left(pH - \frac{1}{2} pCa \right) - 0.66$$

2) Octocalcium phosphate Ca₄H(PO₄)₃·3H₂O

$$[Ca^{2+}]^4 [HPO_4^{2-}] [PO_4^{3-}]^2 = K_S \quad (5)$$

(2), (3), (5) 式より

$$\frac{[Ca^{2+}]^4 [H_2PO_4^-]^3}{[H^+]^5} = \frac{K_S}{K_2^3 \cdot K_3^2}$$

対数を取り変形して

$$3(pH + pH_2PO_4) = 8 \left(pH - \frac{1}{2} pCa \right) + (pK_S - 2pK_2 - 3pK_3)$$

RUSSELL によれば⁹⁾

$$3(pH + pH_2PO_4) = 8 \left(pH - \frac{1}{2} pCa \right) - 11.70$$

3) Hydroxyapatite Ca₅(PO₄)₃(OH)·H₂O

$$[Ca^{2+}]^5 [PO_4^{3-}]^3 [OH^-] = K_S \quad (6)$$

(2), (3), (6) 式より

$$\frac{[Ca^{2+}]^5 [H_2PO_4^-]^3}{[H^+]^7} = \frac{K_S}{K_2^3 \cdot K_3^3 \cdot K_w}$$

(次頁上から 14 行まで続く)

対数をとって変形して

$$3(pH + pH_2PO_4) = 10 \left(pH - \frac{1}{2} pCa \right) + (pK_8 - 3 pK_3 - 3 pK_2 - pK_w)$$

RUSSELL によれば⁹⁾

$$3(pH + pH_2PO_4) = 10 \left(pH - \frac{1}{2} pCa \right) - 14.7$$

4) Ferrous phosphate $Fe_3(PO_4)_2$ (7)

$$[Fe^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = K_8$$

(2), (3), (7) 式より

$$\frac{[Fe^{2+}]^3 [H_2PO_4^-]^2}{[H^+]^4} = \frac{K_8}{K_2^2 \cdot K_3^2}$$

対数をとって変形して

$$(pH + pH_2PO_4) = 3 \left(pH - \frac{1}{2} pFe \right) + \frac{1}{2} (pK_8 - 2 pK_2 - 2 pK_3)$$

Vivianite $[(Fe)_3(PO_4)_2 \cdot 8 H_2O]$ では⁵⁾

$$(pH + pH_2PO_4) = 3 \left(pH - \frac{1}{2} pFe \right) - 6$$

一般にリン酸塩に水が加えられるとリン酸は徐々に溶解して最後に飽和に達する。Dicalcium phosphate を例にとれば水が加えられた直後は不飽和であるから、Dicalcium phosphate の直線の左側にプロットがある。溶解が進むにつれてプロットは直線に近づき、最後に飽和になると直線上に乗る。この飽和溶液にリン酸を加えると過飽和になり直線の右側にプロットが来て、その後再び直線上へ戻る。それゆえこのダイアグラムを用いてリン酸塩を知ろうとする場合には、リン酸塩が飽和になることが前提となる。

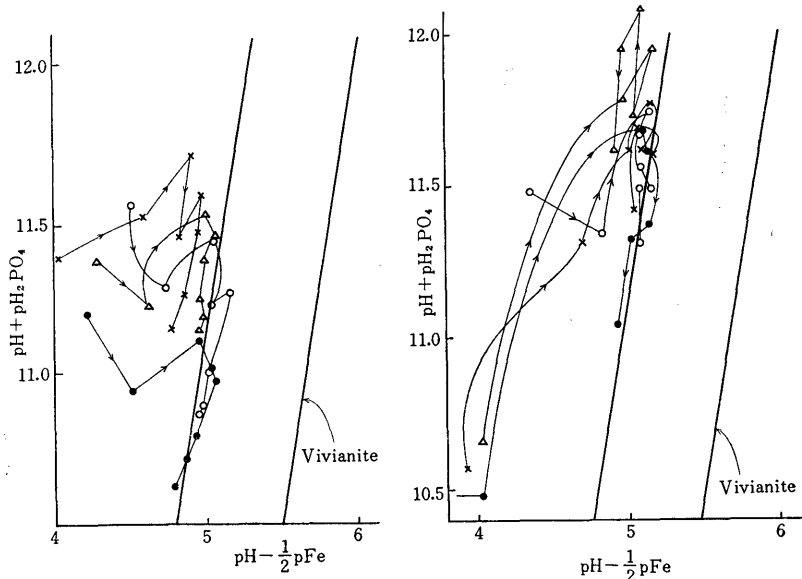
第 2 図の無処理区を見ると透水初期にはリン酸の溶解量が増大してプロットは右へ移動し Hydroxyapatite の直線を越えるが透水後期には溶解量が減少しプロットは左へ移動している。これはリン酸の溶解速度よりも透水速度の方が速かったために、透水液がリン酸塩に飽和しなかったことを示している。しかし、プロットが Hydroxyapatite の直線を越えることから、無処理区においてはそれよりも溶解度の高いリン酸塩が溶出していることがうかがえる。加水酸化アルミニウム区の場合も透水前期にはリン酸の溶解が進み、Hydroxyapatite の

直線に近い所にプロットが来るが、透水後期には減少しており透水液が飽和に達しなかったものと考えられる。

炭カル区のプロットは 20 日以降 Octocalcium phosphate の直線に平行になっていることから、20 日以降は飽和になったと考えられる。そしてプロットの位置は Octocalcium phosphate と Hydroxyapatite の中間にあり、比較的 Octocalcium phosphate に近い。

WEIR and SOPER⁶⁾ は石灰質土壌において Solubility diagram 法を用いてリン酸塩の推定を行ない、ほとんどの土壌でプロットが Octocalcium phosphate と Hydroxyapatite の直線の間に入ることを認めており、プロットの位置が Octocalcium phosphate に近いことから、石灰質土壌におけるリン酸塩は Octocalcium phosphate であるといっている。しかし、それらのデータを見ると、プロットは Octocalcium phosphate の直線に近いが直線上に乗っていない。第 2 図の石灰区のプロットも、WEIR らのデータと同様に Octocalcium phosphate の直線に近いが直線上に乗らなかった。老朽化水田土壌では活性の鉄およびアルミニウム含量が少ないために石灰がリン酸の溶解度を支配するものと考えられる。それゆえ、老朽化水田土壌の石灰区のプロットが石灰質土壌におけるプロットとほぼ同じ位置にあったものと理解される。

石灰質土壌および老朽化水田土壌石灰区のプロットが両方とも Octocalcium phosphate の直線に近い位置に



● — 無処理区 ○ — 炭カル区 △ — 加水酸化鉄区
× — 加水酸化アルミニウム区

第 3 図 山梨土壌

第 4 図 多呂土壌

ありながら直線上に乗らないという事実は興味ある問題である。その理由として考えられるのは、土壌中のリン酸塩が不純物を含んでいるためであろうが、今後の検討にまたなければならぬ。

第2図の無処理区および炭カル区のプロットの位置から考えて、老朽化水田土壌では Octocalcium phosphate が溶出しているものと推定される。

次に普通水田土壌についての Solubility diagram を第3, 4図に示した。図の中の2つの直線の1つは Vivianite の直線であり、もう1つはプロットの集中している所へあとから引いた直線である。この図から明らかごとく両土壌とも透水後にリン酸の溶解が進み、20日以降は Vivianite に平行な直線の上にプロットが乗ることが認められた。これは20日以降は土壌溶液がリン酸に飽和し、一定の溶解度に従って溶出していることを示している。この直線は Vivianite の直線と平行であることから、Vivianite と同じ組成をもつ塩であると考えられる。Vivianite の直線上に乗らない理由は、土壌中のリン酸塩が純粋なものでなく不純物を含んでいるためと考えられる。図の直線から溶解度積 pK_s を求めると 30.2 であり、Vivianite の 26.2⁹⁾ より若干低い値となった。山梨土壌と多呂土壌ともに同一直線上にプロットが乗ることから、一般に普通水田土壌では湛水後しばらくすると土壌溶液はリン酸第1鉄に飽和し、溶解度積 30.2 に従って溶出するものと考えられる。

火山灰土壌のリン酸の溶解度は Variscite の溶解度に近いといわれている⁷⁾。本実験の火山灰水田土壌の透水路を分析した結果でも溶解度積 $pK_s(-\log[A^{3+}][OH^-]^2[H_2PO_4^-])$ は 26.4 であり、Variscite の 29.5⁸⁾ に比較的近い値を示した。従って火山灰水田土壌では Variscite 様物質が溶出していると考えられる。

4. 要 約

3種類の水田土壌（老朽化水田土壌、普通水田土壌、火山灰水田土壌）を用い、土壌リン酸形態分析ならびに透水実験を行なった。その結果、土壌の種類が異なれば土壌リン酸の主要形態および湛水後の形態変化が異なることを認め、透水路中に溶出するリン酸の形態も異なることを認めた。すなわち

1) 老朽化水田土壌では、土壌リン酸の主要形態は Ca 型と Al 型とであり、湛水後の形態変化は微弱であった。そして透水路中にはリン酸カルシウムが溶出し、それは Octocalcium phosphate であろうと推定した。

2) 普通水田土壌では、土壌リン酸の主要形態は Fe 型と Al 型とであり、湛水後の形態変化では著しくリン酸第1鉄が増大した。そして透水路中にはリン酸第1鉄が溶出することを認め、その溶解度積 pK_s は 30.2 であった。

3) 火山灰水田土壌では、土壌リン酸の主要形態は Al 型であり、湛水後の形態変化は全く認められなかった。そして透水路中にはリン酸アルミニウムが溶出し、その形態は Variscite 様物質であろうと推定した。

文 献

- 1) 大杉 繁・吉江脩司・西垣直久：日農化誌，8，361 (1932)
- 2) 弘法健三・金野隆光：土肥誌，41，178 (1970)
- 3) 関谷宏三・江川友治：畑土壌の生産力に関する研究（農林水産技術会議研究協議会研究報告）p. 39
- 4) 和田光史・JACKSON, M. L.：土肥要旨集，8，27 (1962)
- 5) ERIKSON, E.：J. Soil Sci., 3, 238 (1952)
- 6) WEIR, C. C. and SORER, R. J.：J. Soil Sci., 14, 256 (1963)
- 7) 鬼鞍 豊：土肥誌，31，391 (1960)
- 8) COLE, C. V. and JACKSON, M. L.：Soil Sci. Soc. Am. Proc., 15, 84 (1950)
- 9) RUSSELL, E. W.：Soil Conditions and Plant Growth. 9th ed. Longmans. p. 475 (1961)