

# クレオソート油スルホン酸塩ホルマリン縮合物の農業への応用(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
著者	右川, 洋介 高橋, 恒久 弘法, 健三
巻/号	41巻11号
掲載ページ	p. 473-479
発行年月	1970年11月

# クレオソート油スルホン酸塩ホルマリン 縮合物の農業への応用 (第2報)

水田状態土壌中における窒素の形態変化について

石川 洋介\*・高橋 恒久\*・弘法 健三\*\*

前報<sup>1)</sup>においてクレオソート油スルホン酸塩ホルマリン縮合物 (以下クレモールと記す) は畑状態土壌中において土壌窒素および肥料窒素の硝酸化成を抑制することを報告した。引き続き、このたびは水田状態土壌中における窒素の形態変化におよぼすクレモールの影響について調べた。その結果、水田状態土壌へクレモールを添加すれば、脱窒を抑制すること、土壌窒素の無機化を遅延せしめること、などが明らかとなったので報告する。

## 1. 供試材料

本実験においては長野農試水田、香川農試水田、および和歌山農試水田の各作土層より採取した土壌の風乾土を供試した (以下、それぞれ長野土壌、香川土壌、和歌山土壌と記す)。各土壌とも前報<sup>1)</sup>にその理化学性を表示した。クレモールはアンモニウム塩 (窒素として 5.3% を含む)、およびカルシウム塩を用いた (以下、それぞれクレモール A、およびクレモール C と記す)。

## 2. 実験方法

**実験 1** 土壌窒素の無機化におよぼすクレモールの影響を知るため次のような実験を行なった。長野土壌の風乾細土を乾土 10g 相当量ずつ試験管に秤取し、表面水の深さが約 3cm となるように所定量の水を用いて湛水したのち、35°C の定温室内に保温静置して、経時的に土壌中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  を測定した。実験区はクレモール C 0.05% および 0.20% の添加区 (いずれも対風乾土重量百分率) と無添加区を設け、各区とも 3 連とした。クレモール C は湛水の際にあらかじめ水溶液として土壌に混和した。 $\text{NH}_4\text{-N}$  は、土壌対 10% 塩化カリウム水溶液の割合が 1:10 になるように 20% 塩化カリウムおよび水を用いて土壌から抽出し、CONWAY の微量拡散法に準じて<sup>2)</sup> 定量した。

**実験 2** クレモール中に含まれる窒素の行動を知るためクレモール A を供試して、実験 1 と同様な湛水条件下の保温静置実験を行なった。供試土壌としては和歌山

土壌と長野土壌の風乾土を用い、保温静置温度は 30°C とした。実験区は各区とも 2 連とし、両土壌ともクレモール A 無添加、0.045% 添加、および 0.204% 添加の 3 区を設けた。

実験 1 と同様な方法で抽出した  $\text{NH}_4\text{-N}$  は常法により蒸留・定量した。また、水溶性有機物量および湿潤土置換酸度の経時的变化についても、上と同時に保温静置した土壌を一定期間ごとに取り出し、つぎのような方法で測定した。すなわち、乾土に対して 5 倍の水量になるように水を加え、水平振とう機を用い室温にて水溶性有機物を抽出し、抽出液を 7,000 rpm で 20 分以上遠心分離したのち、さらに浮遊していた植物遺体を濾別して試料溶液とした。この試料溶液を腐植酸化滴定法<sup>3)</sup> に準じて過マンガン酸カリウム消費量を測定し、この値から無添加区の消費量を差し引き、あらかじめ求めておいたクレモール A の検量線に基づき水抽出されたクレモール A の値を求めた。湿潤土置換酸度は 10% 塩化カリウム水溶液による  $\text{NH}_4\text{-N}$  抽出液の一部を採りフェノールフタレインを指示薬として N/100 水酸化ナトリウムで滴定して得られた値から算出した。

**実験 3** 土壌に施した肥料窒素の行動におよぼすクレモールの影響を知るために、窒素分として硫酸アンモニウムを添加し、第 1 表のように区を設けて実験を行なった。供試土壌としては香川土壌の風乾土を 1 区当たり 25g 用いた。

$\text{NH}_4\text{-N}$  添加量は各区とも風乾土 100g 当たり 10mg となるように硫酸アンモニウムを加え (クレモール A 区は添加クレモール中に含まれている  $\text{NH}_4\text{-N}$  量を考慮し、不足分を硫酸アンモニウムで補った)、また、クレモールは A、C 両区とも対乾土重量百分率で 0.06% になるように水溶液として土壌に加え、よく混和した後湛水

第 1 表 実験 3 の実験区内容 (mg/100g 乾土)

区名	$\text{NH}_4\text{-N}$	クレモール量	$\text{NH}_4\text{-N}$ 源の内訳	
			硫酸アンモニウム	クレモール A
無処理区	—	—	—	—
硫酸アンモニウム区	11.2	—	11.2	—
クレモール A 区	11.2	60	8.0	3.2
クレモール C 区	11.2	60	11.2	—

\* 東大農学部 (現在、スガイ化学工業(株)、和歌山市字須 183)

\*\* 同上 (現在、東京教育大農学部)  
昭和 45 年 2 月 16 日受理  
日本土壌肥科学雑誌 第 41 巻 第 11 号 p. 473~476 (1970)

状態として 26.5°C で保温静置し、実験 1 と同じ方法で NH<sub>4</sub>-N の抽出および定量を行なった。

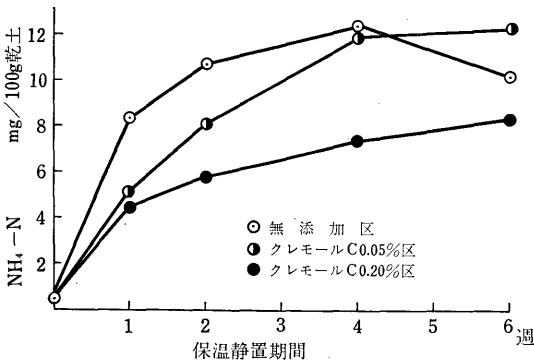
3. 実験結果および考察

3-1 土壤窒素の無機化について

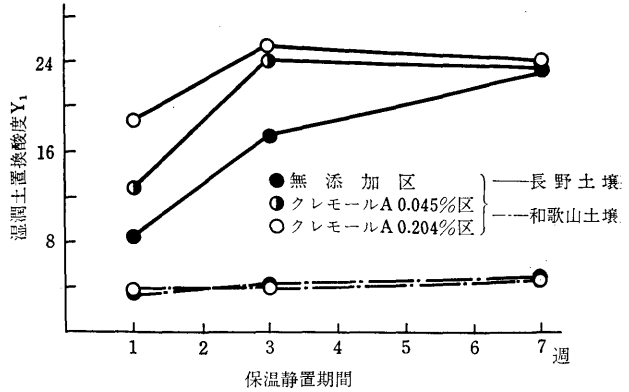
実験 1 の結果は第 1 図に示した。この図についてみると、保温静置期間の初期にはクレモール添加区における NH<sub>4</sub>-N 量が無添加のそれより少なく、クレモールの添加によって明らかに水田状態土壌中におけるアンモニア化成作用が抑制されることが認められた。しかし、無添加区においては、保温静置第 4 週目以後、NH<sub>4</sub>-N が減少したのに対して、クレモール添加区ではいぜんとして NH<sub>4</sub>-N が増加する傾向が認められ、第 6 週目においては、クレモール C 0.05% 区の NH<sub>4</sub>-N 量は無添加区を超えるに至った。

ここで、無添加区において見られた第 4 週目以後の NH<sub>4</sub>-N の減少は、従来多くの実験によって明らかにされたように<sup>4)</sup>、主として脱窒によるものと思われる。一方、クレモール区においては実験期間中そのような現象は認められなかった。水田状態土壌中において、脱窒は一般に、つぎのような経路を経て行なわれるとされている。すなわち、(1) 酸化層の分化、(2) 還元層におけるアンモニア化成進行、(3) 還元層において生成あるいは存在する NH<sub>4</sub>-N の酸化層への拡散、(4) 酸化層における硝酸化成の進展、(5) 酸化層から還元層への NO<sub>3</sub>-N の移行、(6) 還元層における NO<sub>3</sub>-N の窒素ガスへの還元、(7) 窒素ガスの大気中への散逸、の段階を経て進行する。

これらのうち、どの段階においてクレモールの影響が最も大きく現われたかは、本実験のみから定量的に明言することはできないが、実験時における観察によれば、クレモール添加区は無添加区に比べて酸化層の分化が遅れることと、第 2 図に示すごとく、還元状態の指標とし



第 1 図 土壤窒素の無機化におよぼすクレモール C の影響 (長野土壌)



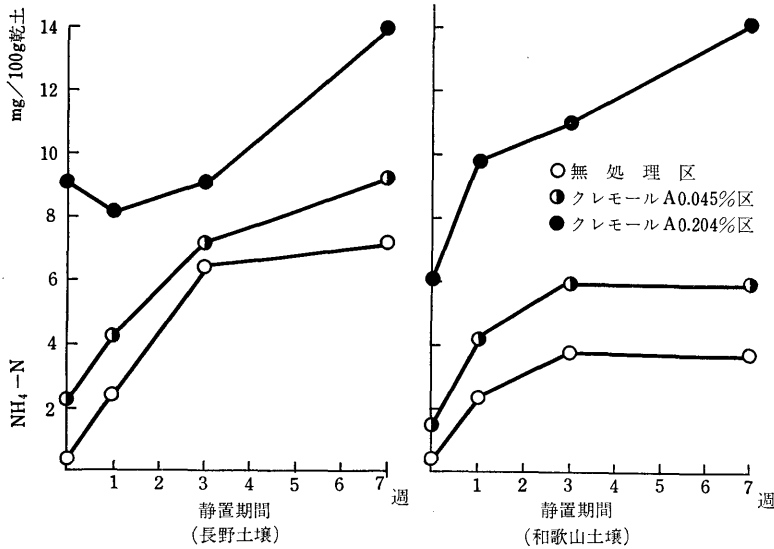
第 2 図 湿潤土置換酸度の経時的变化

での湿潤土置換酸度の経時的な発現程度が緩慢であることからして、クレモールは (1)、および (2) を抑制したものと考えられる。また、(4) の段階も前報<sup>4)</sup>において述べたごとくクレモールの添加によって抑制されるであろう。したがって、これらの結果、クレモールは脱窒の抑制に働いたとみてよいであろう。

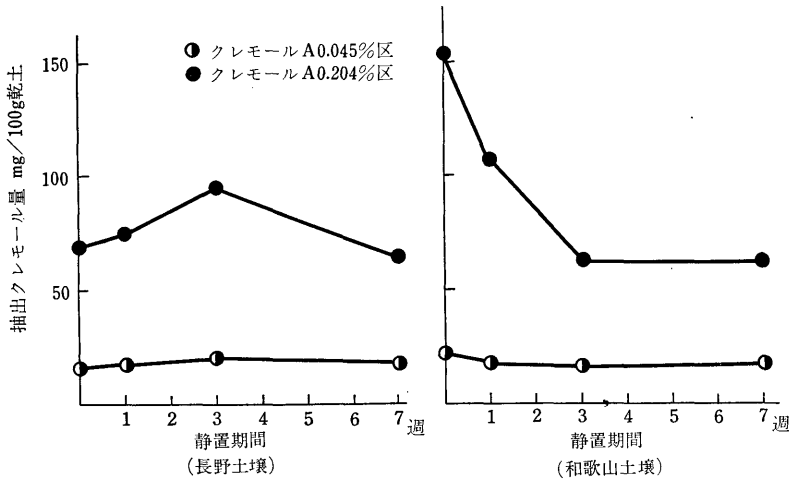
3-2 クレモール A に含有される窒素の行動

クレモール A がそれ自身スルホン基の対イオンとして有するアンモニウム基の水田状態土壌中における行動を明らかにするため、実験 2 においてクレモール A を用い湛水下における保温静置実験を行なった。その結果は第 3 図に示した。すなわち、長野、和歌山両土壌の各クレモール区とも、0 日目において 10% 塩化カリウム水溶液による抽出によって得られた NH<sub>4</sub>-N の量が、クレモール A として添加した NH<sub>4</sub>-N 量の全量に達しなかった。すなわち、クレモール A が含む NH<sub>4</sub>-N の量はその 5.3% であるから、回収率が 100% の場合は 0.204% 区で約 11 mg、0.045% 区では約 2.4 mg の NH<sub>4</sub>-N が 100 g の土壌から回収されなければならないが、その回収率は和歌山土壌の場合で約 50~54%、長野土壌では約 82~86% であった。このクレモール A の対イオンとして含まれる窒素が計算上 (無添加区の NH<sub>4</sub>-N 量との差) 100% 回収できたのは、和歌山土壌では 3~7 週間後であり、長野土壌においては 7 週目以後となり、見かけ上クレモール A の窒素は、あたかも有機質肥料の窒素が徐々に無機化されるのと同様な行動を示すものごとくである。

一方、土壌に添加したクレモール A は本来水溶性であるにもかかわらず添加後数時間にしてみかけ上水抽出率は低下し、その回収率は 100% に達しなかった。すなわち、第 4 図にみられるように、長野土壌においては 0.045 および 0.204% 区ともほぼ 70%、和歌山土壌の



第3図 水田状態土壌中におけるクレモールAの窒素の行動



第4図 水田状態土壌中のクレモールAの水による抽出

場合は 0.045% ではほぼ 40%, 0.204% 区において 20% が水抽出されない状態で土壌中に残った。このことは土壌中においてクレモールの対イオンが土壌中の陽イオンとイオン交換反応を起し、水不溶性の塩を形成するか、または土壌粒子に吸着されたことを示唆するものであろう。水抽出可能なクレモール量の経時的な変化は土壌の種類によってかなり相違がみられたが、この現象とクレモールAの対イオンとして含まれる NH<sub>4</sub>-N の行動、および土壌窒素の無機化におよぼす影響の間に密接な関連があるものと思われる。たとえば、添加クレモールの水抽出量が経時的に大差のない長野土壌にあっては、保温静置当日と第7週目における NH<sub>4</sub>-N 量が無添加区とクレモールA添加区の差において大差なく、ま

た、クレモールの水抽出量が経時的に減少する和歌山土壌にあっては、無添加区とクレモールA添加区との間の NH<sub>4</sub>-N 量の差が経時的に漸増していることが、上述の推論の根拠になりうるであろう。

### 3-3 土壌中における肥料窒素におよぼす影響

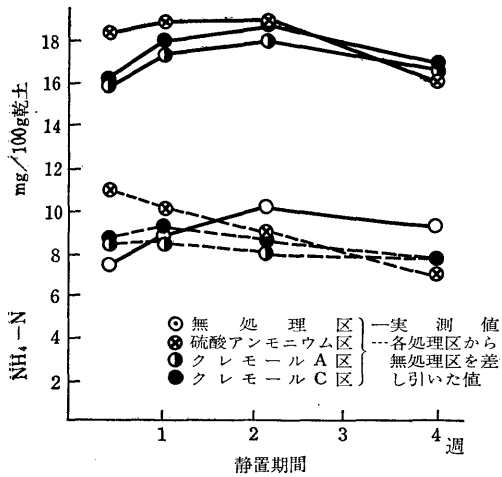
水田状態下の土壌に施した肥料窒素の行動におよぼすクレモールの影響を検討するために実験3を行なった。その結果は第5図に示したごとくいずれの区においても保温静置後15日以降には脱窒と考えられる現象が認められた。この土壌窒素、肥料窒素、およびクレモールAに含まれる窒素を厳密に分けて論ずることは困難であるが、算術的に各処理区の値から無処理区の値を差し引いてプロットした第5図の点線からみれば、クレモールは肥料窒素の脱窒も抑制したと推察される。このことは、3-1で議論したように、クレモールによる土壌窒素の脱窒に対する影響が(4)の段階、すなわち硝酸化成の抑制、にもあることを裏付けるものであろう。すなわち硫酸アンモニウムや NH<sub>4</sub>-N にまで無機化された

土壌窒素に対しては酸化層における硝酸化成を抑制することによって、クレモールはそれらの脱窒を抑制するものと考えられる。

また、保温静置期間15日目に到るまでのクレモールC区とクレモールA区にみられた NH<sub>4</sub>-N 量の差は3-2において述べたクレモールAに対イオンとして含まれる NH<sub>4</sub>-N の行動を示唆するものであろう。さらに、保温静置期間前半におけるクレモール各区と硫酸アンモニウム区にみられる NH<sub>4</sub>-N 量の差異は第1図においてみられたと同様にクレモール添加による土壌窒素の無機化の遅れを示すものであろう。

## 4. 要約

水田状態土壌中における窒素の形態変化におよぼすク



第5図 肥料窒素の変動 (香川土壌)

レモールの影響を調べるために、水田状態土壌の実験室的なモデルの一つとして湛水条件下の土壌にクレモールを加えて、土壌窒素の無機化、および土壌に施したアンモニア態窒素の行動について実験を行なった。同時にクレモールの対イオンとして含まれる  $\text{NH}_4\text{-N}$  の湛水状態土壌における行動を調べることも試みた。それらの結果を要約すれば以下のとおりである。

(1) クレモールは水田状態土壌中において、土壌窒素の無機化を遅延する作用を示した。

(2) 湛水状態土壌に加えた硫酸アンモニウムのアンモニア態窒素および土壌窒素の無機化によって生じたアンモニア態窒素に対して、クレモールは脱窒を抑制する作用を示した。これは、湛水条件下において酸化層が分化しても、そこにおける  $\text{NH}_4\text{-N}$  の硝酸化成をクレモールが抑制することに起因するものと考察した。

(3) クレモールAの対イオンとして含まれるアンモニウムの湛水状態土壌中における遊離速度は、あたかも有機質肥料の窒素が湛水状態土壌中で徐々に無機化されると類似した経過をたどった。

終わりに、本研究を行なうに当たり、土壌を供与していただいた長野県農試、香川県農試、および和歌山県農試の方々に厚く御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) 弘法健三・石川洋介：土肥誌, 40, 338 (1969)
- 2) 高井康雄・伊藤啓子：土肥誌, 34, 211 (1963)
- 3) 弘法健三・大羽 裕：土肥学会講演要旨集, 3, (1957)
- 4) 塩入松三郎：土壌肥料講話, p. 203, 朝倉書店 (1953)