

土壌の可給態リン酸評価法

・ 強度因子

土壌溶液中のリン酸の濃度。土壌溶液は、遠心分離によって採取されるが、水や希薄な塩溶液を用いて抽出した場合も強度因子の測定に近いとされる。

・ 容量因子

土壌の固相交換態のリン酸の量。酸やアルカリ等を用いた通常の化学的抽出法で測定しようとするリン酸の量は容量因子とされる。

容量因子の評価法には、化学抽出法、吸着媒体を利用する方法、アイソトープ交換法などがあるが、いずれもリン酸イオンを対象としており、有機態リン酸は考慮していない。

なお、栽培法は、植物に対する土壌のリン酸供給能を直接的に検定する方法であるが、時間と労力がかかり、また植物や共生微生物の特性・機能の影響を受ける。アイソトープ希釈法に基づく栽培試験は、煩雑でR1用栽培施設を要する。したがって、これらの試験法については、ここでは言及しない。

りん酸の土壌診断法・分析法の例

タイプ	方法	抽出液組成など	文献
抽出液	重炭酸アンモニウム-DTPA抽出	1M 重炭酸アンモニウム + 0.005M DTPA - pH 7.5	Soltanpour & Schwab, 1977
	ブレイ 1	0.03M フッ化アンモニウム + 0.025M 塩酸	Bray & Kurtz, 1945
	ブレイ 2	0.03M フッ化アンモニウム + 0.1M 塩酸	Bray & Kurtz, 1945
	クエン酸	1% クエン酸	Dyer, 1894
	エグナー	0.01M 乳酸カルシウム + 0.02M 塩酸	Egner et al., 1960
	ISFEIP(Hunter)	0.25M 重炭酸ナトリウム + 0.01M フッ化アンモニウム + 0.01M EDTA - pH 8.5	ISFEIP, 1972
	メーリッヒ 1	0.05M 塩酸 + 0.0125M 硫酸	Mehlich, 1953
	メーリッヒ 2	0.015M フッ化アンモニウム + 0.2M 酢酸 + 0.2M 塩化アンモニウム + 0.012M 塩酸	Mehlich, 1978
	メーリッヒ 3	0.015M フッ化アンモニウム + 0.2M 酢酸 + 0.25M 硝酸アンモニウム + 0.013M 硝酸	Mehlich, 1984
	モーガン	0.54M 酢酸 + 0.7M NaC ₂ H ₃ O ₂ - pH 4.8	Morgan, 1941
	オルセン	0.5M 重炭酸ナトリウム - pH 8.5	Olsen et al., 1954
	トルオーグ	0.001M 硫酸 + 硫酸アンモニウム - pH3	Truog, 1930
強度因子測定	水	水	Van der Paauw, 1971
	希薄塩溶液	0.01M 塩化カルシウム	Baker & Hall, 1967
	希薄塩溶液	0.001M 塩化ストロンチウム	Wendt & Corey, 1981
シンク	イオン交換樹脂		Amer et al., 1955
	水酸化鉄浸漬ろ紙		van der Zee et al., 1987 Menon et al., 1989
その他	アイソトープ交換	³² P	Tran et al., 1988
	電気限外ろ過		Tran et al., 1992
	薄層中拡散	拡散ゲル + 水酸化鉄ゲル	Menzies et al., 2005

注1) Fixen & Grove (1990)、Simard et al. (1991)、van Raij (1998)等を基に作成。

注2) 実験目的等に応じ、多様な変法あり。例えばイオン交換樹脂ではカプセル、膜といった形態、土壌との接触法等。

注3) 抽出液タイプでは土壌診断法として過去または現在普及している手法の例。その他のタイプは研究目的としての利用が中心。

アイソトープ交換法による 無機態を中心とした有効態リン酸の分画整理

J. C. Fardeau, *agronomie* (1993)

土壤の水懸濁液に ^{32}P を加えて、土壤固液間におけるリン酸の交換反応を追跡し、交換スピードの遅速によって、土壤リン酸を区分する。

有効態リン酸の状態を示すパラメーター

強度因子 液相中のリン酸濃度 (C_p 値)

容量因子 液相中のリンと直ちに (1分以内) に交換可能なリン酸量 (E_1 値)

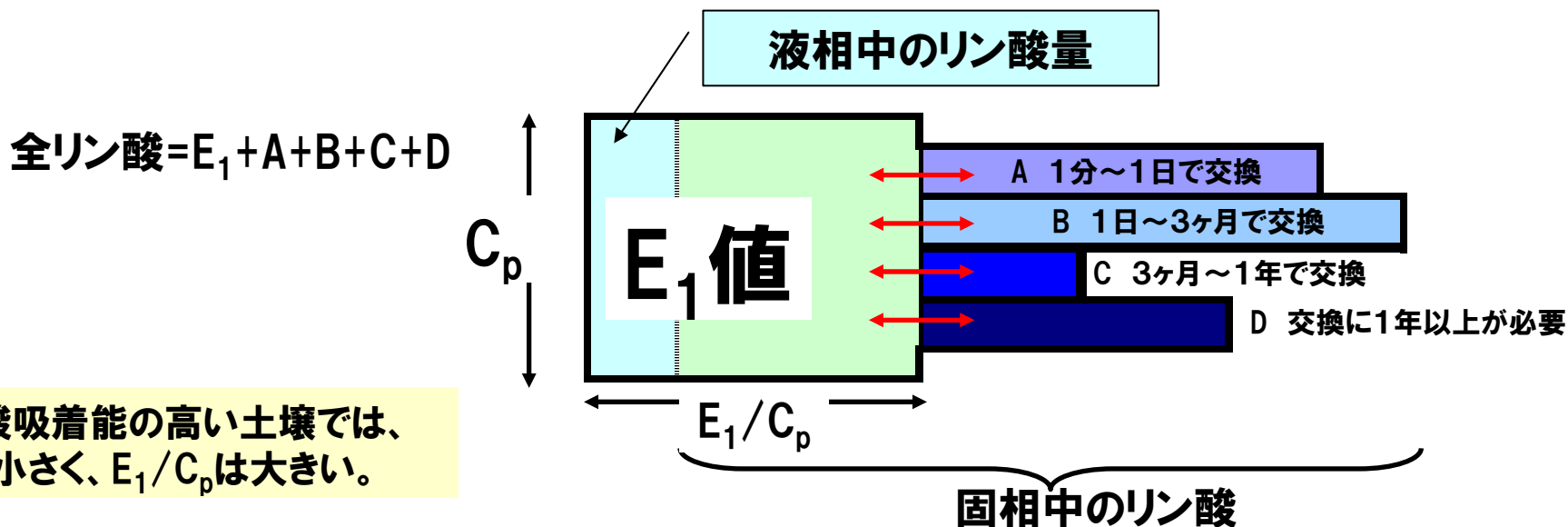
植物のリン酸吸収に最も重要な画分であり、交換速度が遅いA~Dの4つの画分とも動的平衡状態にある

緩衝因子 液相中のリン酸濃度を一定に保つ能力 (E_1/C_p)

アイソトープ交換法のメリット

リン酸の添加量が極めて少なく、酸・アルカリなども加えないので土壤に余計な影響を与えずに評価できる。

状態を示すパラメーター以外にもリン酸の液相中での平均滞留時間など速度に関するパラメーターが得られる。



日本の黒ボク畑土壌での解析例

赤線の太さは強度因子 C_p 、長さは緩衝因子 E_1/C_p 、面積は容量因子 E_1 を示す (数値は酸化物標記)

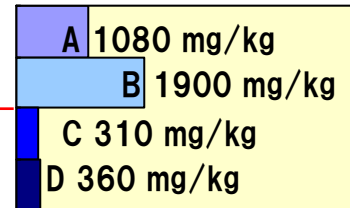
8年間 無肥料栽培

トルオーグリン酸 3mg/100g

強度因子は極めて小さく、緩衝因子は大きい。
容量因子は全リン酸の1/100

C_p 0.012 mg/L E_1 36.4 mg/kg

E_1 / C_p 2940 L/kg



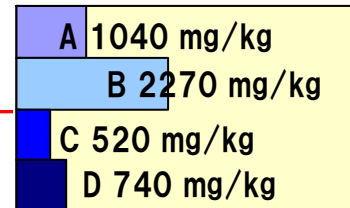
化成肥料標準施肥 (年間平均リン酸施用量 17.6kg/10a)

トルオーグリン酸 8mg/100g

速効性肥料の標準施用では、容量因子や各画分は微増するが、強度因子、緩衝因子はあまり変化しない。

C_p 0.016 mg/L E_1 43.3 mg/kg

E_1 / C_p 2780 L/kg



熔リン上乘せ (年間400kg/10a、化成肥料は同上)

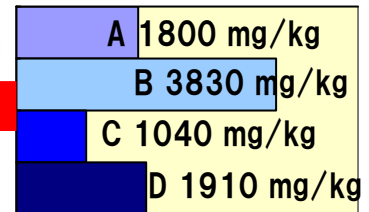
トルオーグリン酸 54mg/100g

熔リンは50%以上が有効態として残存するので、強度因子と容量因子、並びに1日以内に交換可能な画分は増大し、緩衝因子は減少。

E_1 107 mg/kg

C_p 0.231 mg/L

E_1 / C_p 460 L/kg

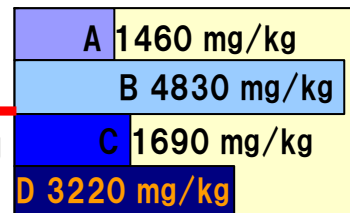


リン鉱石上乘せ (年間400kg/10a、化成肥料は同上)

トルオーグリン酸 132mg/100g C_p 0.043 mg/L E_1 57.5 mg/kg

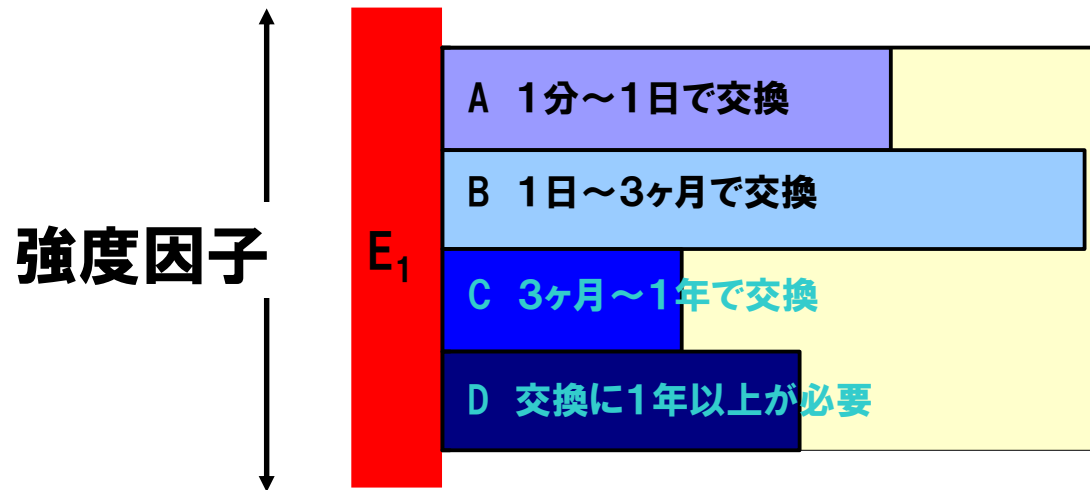
リン鉱石は溶解性が低く、容量因子は熔リンほど増加しない。熔リンやリン鉱石で緩衝因子が減少するのは土壌pHの上昇によるリン酸吸着能の低下による。

E_1 / C_p 1350 L/kg



リン酸高蓄積土壌では？

調査例は見当たらないが、トルオーグリン酸が数百mgを超えるような蓄積土壌では、土壌溶液中のリン酸が容易に測定可能なほど高まること、リン酸吸収能の微減も予想されること、また前ページなどの事例から、下図のように、容量因子だけではなく、強度因子（赤線の太さ）も著しく増大していると考えられる。また、1日以内で交換可能な比較的利用されやすいリン酸画分（A）も大きいと予想される。



このような状態では、強度因子のみで土壌のリン酸供給能を評価できるかも知れない

水で抽出されるリン酸量は、強度因子を反映するものであり、リン酸高蓄積土壌では評価に使える可能性がある。この際、固液比が大きいと容量因子の一部も抽出される。

抽出液を用いる評価法の問題点

比較的、低コストで手軽な方法であるが、元々の土壌と異なるpH条件で抽出を行うため、植物が吸収しにくいリン酸も抽出されるなど、様々な問題が生じる。

酸性抽出液では、

黒ボク土（特にアロフェン質）では、溶出したリン酸の土壌による再吸着によって、過小評価の可能性
ク溶性リン酸資材や難溶性資材（リン鉱石）の施用歴があると過大評価
Ca態リン酸を多く含むpHの高い土壌では過大評価の可能性

一方、ブレイNo.1のように酸濃度の低い抽出液では、高pH土壌からの抽出量が極端に低下

アルカリ性抽出液（オルセン法）では、

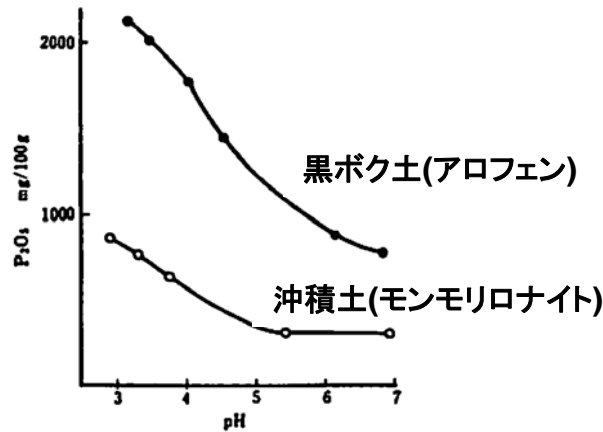
石灰質土壌を対象とする評価法。アルミニウム腐植複合体と結合しているリン酸が抽出されるので、黒ボク土では過大評価。

抽出評価法の限界

土壌の種類、作付体系、栽培法、
耕起法などの相違が大きくなるほど
評価精度は落ちる

土壌のリン酸供給能と各抽出法との相関係数

Soil test	Correlation Coefficient	
	Minimum	Maximum
Bray-Kurtz No. 1	0.13	0.98
Olsen	0.03	0.96
Mehlich 1	0.25	0.91
Water or salts	0.03	0.99
Resin	0.69	0.98



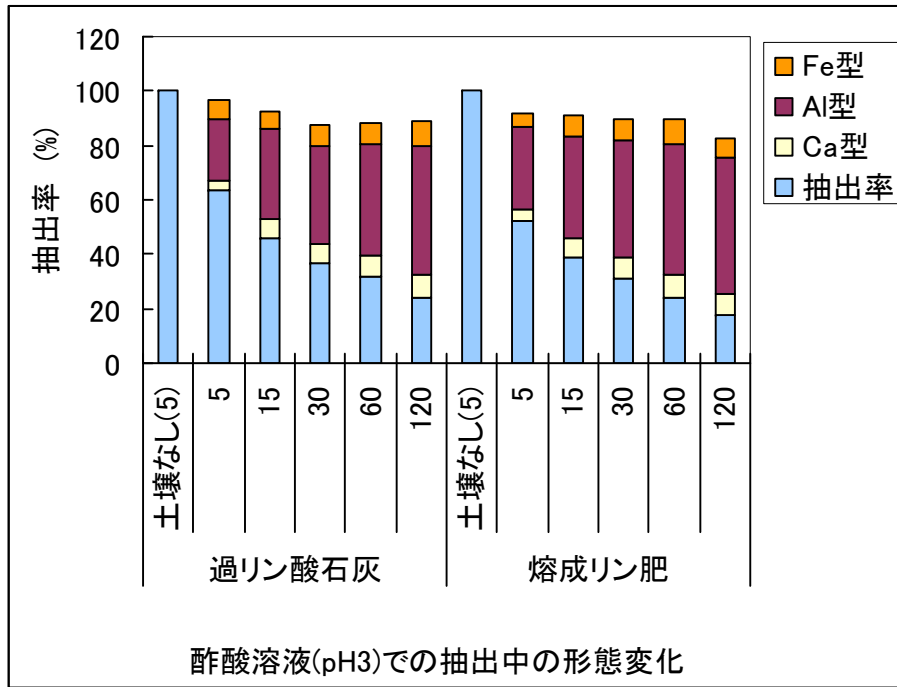
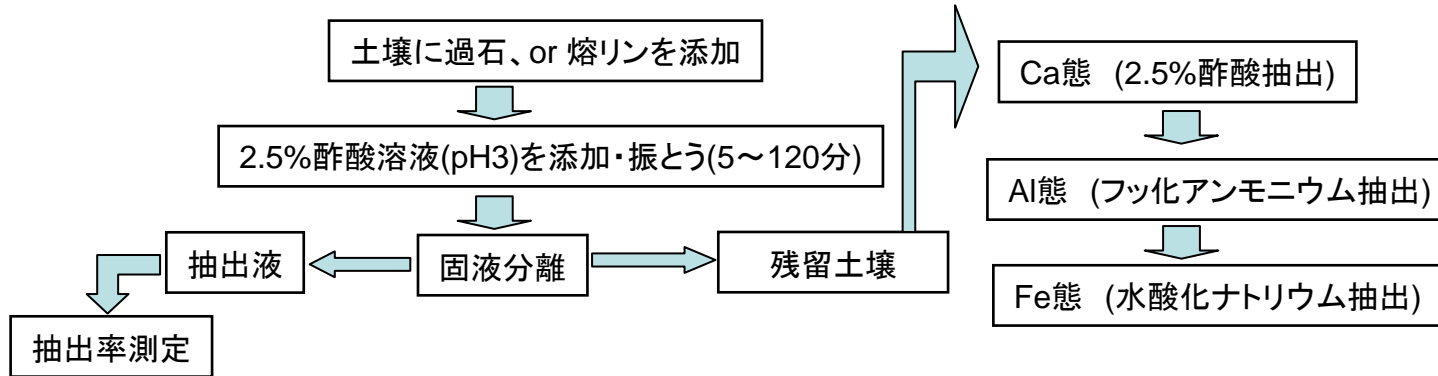
再吸着

土壌のリン酸吸着能は、pH 3～7の範囲内では、pHが低いほど増大するので、トルオーグ法のようにpH3の抽出液を用いると、微酸性～中性で可溶化するリン酸が土壌に吸着される。

pHと畑土壌によるリン酸吸着量 吉田・宮内 土肥誌、46 (1975)

酸性液による抽出ーリン酸の再吸着(モデル試験)

アロフェン質黒ボク畑土壌酸では、溶出したリン酸が抽出中に土壌によって再吸着

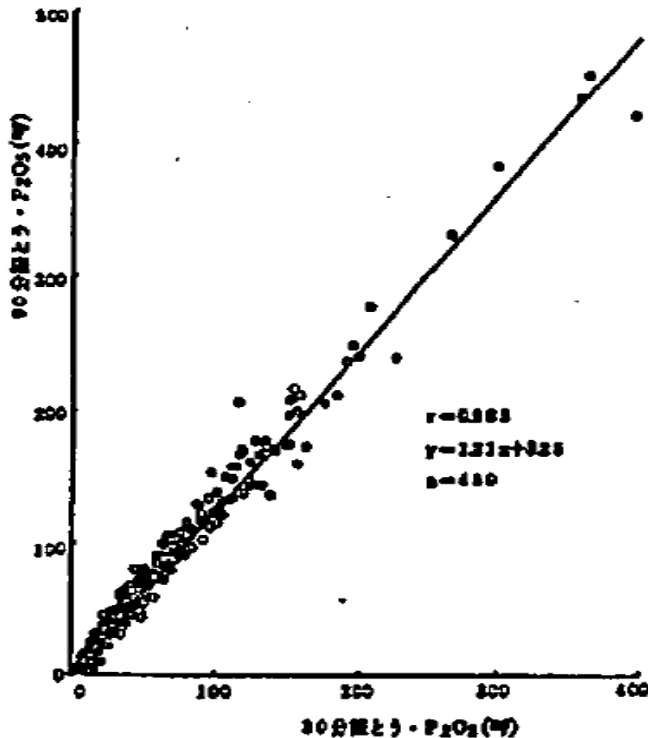


過リン酸石灰も熔リンもpH3の抽出液にはほぼ100%溶けるが、土壌に添加して振とう抽出すると抽出時間が長くなるほど抽出率が低下し、土壌のAl型リン酸が増加する。この反応は速く、30分(トルオーグ法の抽出時間)で抽出率は40%以下になる。

農耕地土壌では、資材や植物遺体が残存し、またリン酸の移動性が低いために、有効態リン酸は不均一に分布していると考えられ、肥料無添加土壌でも吸着の影響があると推察される。

横軸の数字は、2.5%酢酸による振とう抽出時間

抽出時間の延長による黒ボク土での再吸着



土壤統群別可給態リン酸の振とう時間30分(x)と90分(y)の回帰式

土壤群または土壤統群	点数	相関係数	回帰式
多腐植質黒ボク土	15	0.869	$y = 0.75x - 2.17$
厚層腐植質黒ボク土	25	0.971	$y = 1.12x + 4.89$
表層腐植質および淡色黒ボク土	185	0.982	$y = 1.22x + 3.95$
多湿黒ボク土	30	0.992	$y = 1.42x - 2.13$
褐色森林土	15	0.983	$y = 1.08x + 1.15$
褐色低地土	65	0.988	$y = 1.14x + 9.13$
灰色低地土	75	0.985	$y = 1.24x + 1.53$
グライ土	35	0.996	$y = 1.27x - 0.71$

松本ら(1984)を基に作成

トルオーグ法において、振とう時間を長くすると抽出リン酸量は増加し、90分振とうでは30分振とうの1.1~1.4倍。

しかし、土壤の種類別にみると、リン酸吸着能の高い多腐植質黒ボク土では振とう時間が長いと抽出量が減少し、30分振とうの0.75倍。再吸着の影響と考えられる。

松本ら、群馬農業研究A総合第1号(1984)

リン酸資材の施用前歴が酸抽出による可給態リン酸評価に及ぼす影響

Katoら *SSPN*, 41 (1995)

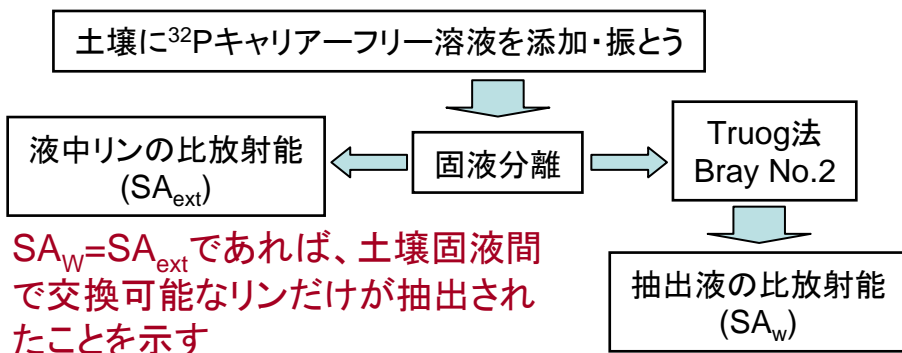
施用歴の異なる淡色黒ボク土のリン抽出量とトウモロコシのリン吸収量

リン鉱粉施用土壌ではトルオーグやブレイリン酸が著しく多いが、作物のリン酸吸収量はそれほど増加しない

	Troug-P mg P/kg	Bray No.2-P mg P/kg	P uptake mg per pot	E ₁ -value mg P/kg
無リン酸	15	18	1.9	15.9
化成肥料	33	37	5.7	18.9
化成+熔リン	234	175	11.2	46.8
化成+リン鉱粉	575	355	6.4	25.1

アイトープ交換法による解析

各抽出液中のリンの比放射能と土壌溶液中のリンの比放射能の比較



	SA _{ext} /SA _w	
	Truog法	Bray No.2法
無リン酸	1.07	0.52
化成肥料	0.82	0.46
化成+熔リン	0.36	0.23
化成+リン鉱粉	0.16	0.15

トルオーグ法では、

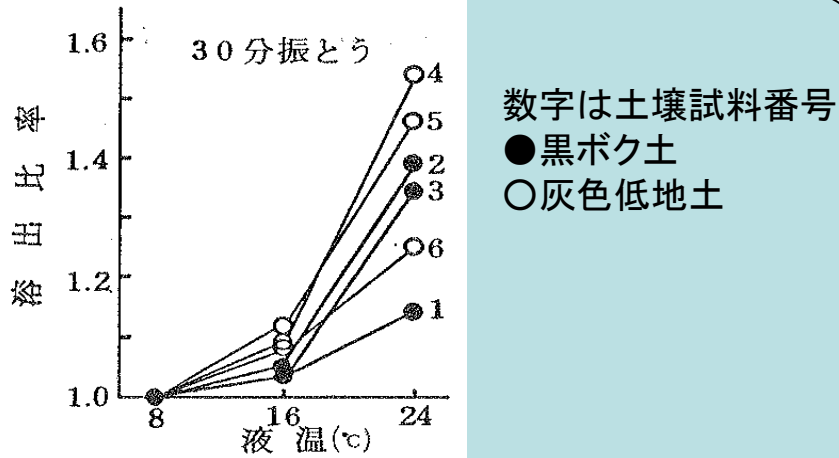
熔リンやリン鉱粉の施用履歴がある土壌で、SA_w>Saextであり、非交換性のリン（作物に対する有効性が低いリン）が多く含まれる。これは、作物が吸収できない資材残渣中のリンが抽出液の酸によって溶解したため。

ブレイNo.2法では、

無リン酸栽培土壌や化成肥料のみを施用した土壌でも、抽出されるリンの半分は非交換性である。

ク溶性資材多投歴のある土壌では、トルオーグ法でも過大評価。

抽出温度の影響が大きいのに規定されていない



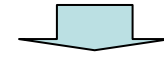
トルオーグリン酸におよぼす温度の影響
抽出比率(8°Cを1とした指数)

松本ら、群馬農業研究A総合第1号 (1984)

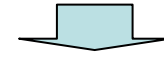
リン酸抽出量におよぼす温度の影響は、
土壤の種類やリン酸水準によって異なる

金子・渡辺、千葉農試研報、27 (1986)

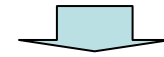
トルオーグ法では、
15°Cと25°Cとで抽出量に大きな違い



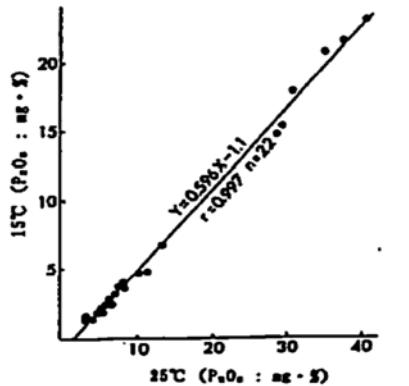
数値比較上の大きな問題点



恒温振とう器の必要性



コスト増加、普及性低下



トルオーグリン酸におよぼす抽出液温度の影響
(黒ボク土)

川崎ら、研究成果259 土
壤蓄積リンの再生循環利
用技術の開発 (1991)

酸抽出法における生産現場での実施を想定した場合の 操作上の問題点

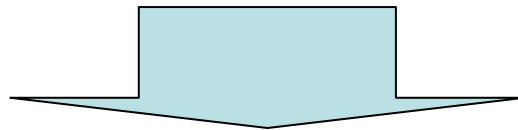
抽出されたリン酸の定量に分光光度計が必要。発色液に含まれる酒石酸アンチモニルカリウムは、劇-IIIで、急性毒性・健康有害性があり、使用・廃棄処理に関する知識と注意が必要。

トルオーグ法では、

- ・希硫酸 (1/1000M) を使用。安全操作のための知識が必要。
- ・固液比が1:200と大きく、①多量の抽出液を作成・使用・廃棄、②30分抽出のための振とう器が必要 (恒温振とう器が望ましい)。

ブレイNo.2法では、

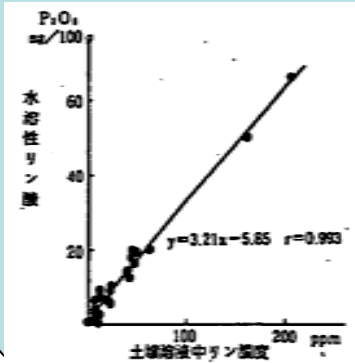
- ・塩酸酸性のフッ化アンモニウム液を使用するので、使用・廃棄処理に注意が必要。
- ・固液比1:20、振とう時間1分なので操作性は良いが、①振とう強度、ろ過操作による個人誤差が大きくなりやすい。
- ・リン酸定量時にホウ酸添加が必要で、やや煩雑。



生産現場での普及は困難

水・塩溶液による抽出法の可能性

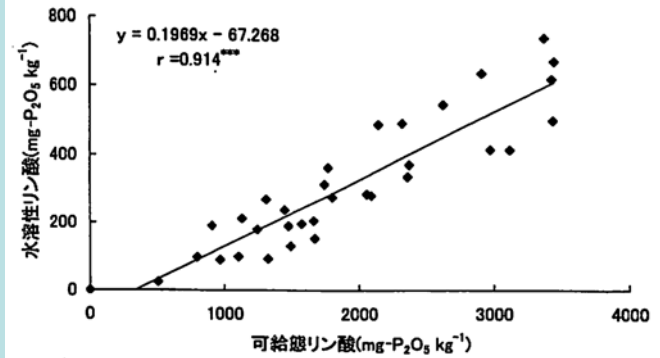
水溶性リン酸は強度因子



施設土壌では土壌溶液のリン酸濃度と高い正相関

固液比1:2.5、3時間抽出
平田ら、和歌山県農試研報、15 (1995)

施設土壌ではトルオーグリン酸に読み替え可能



大島・後藤、土肥誌、79 (2008)

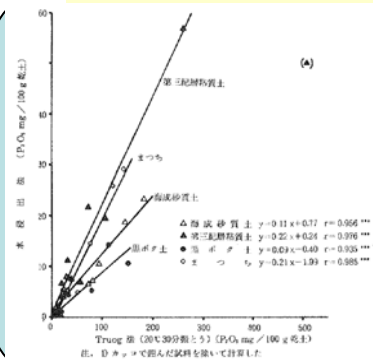
操作・廃液処理は簡単(現場対応型の可能性)

高蓄積土壌以外では、抽出リン酸の定量が困難(微粒子のろ過操作も重要→0.2 μのメンブレンフィルターでも不十分な場合があり、低リン酸土壌では特に問題)

強度因子の評価であり、リン酸吸着能の異なる土壌間の比較は困難→土壌の種類毎に基準値を設ける必要性

固液比(1:2.5~1:800)や抽出時間(30分~24時間)の最適化・統一化の必要性

ただし、土壌の種類により関係式は異なる

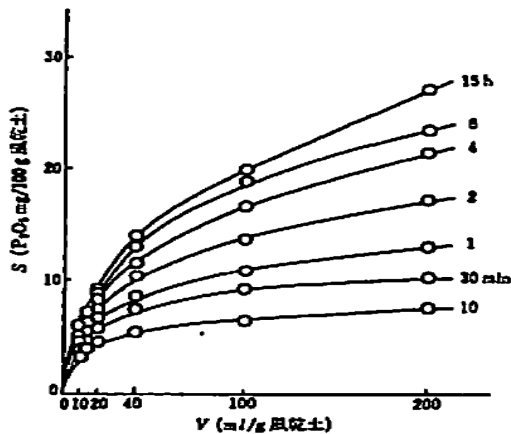


土壌の種類毎に減肥基準を設定する必要あり

金子・渡辺、千葉農試研報、27 (1986)

施設土壌など、リン酸高蓄積土壌を対象とすれば、工夫次第で評価・減肥基準に利用できる可能性

水抽出での抽出時間



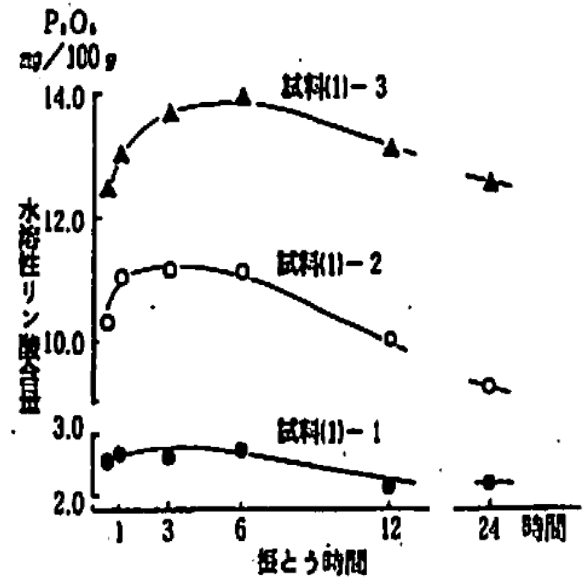
抽出時間が長いほど抽出量は増加

水溶性リン酸抽出量と抽出時間
図中の数字が抽出時間を示す
横軸は固液比、縦軸は抽出量

吉川・吉田、土肥誌、58 (1987)

- 一般的に、固液間の準平衡状態に達するまでには1晩～1日ほどの抽出が必要。
- 3時間以内であれば、抽出時間が長いほど抽出量は増大。
- しかし、抽出時間を長くすると、水抽出でも再吸着の影響により減少することがあり、また平衡濃度を得ることに対する疑問もある。
- 固液比が小さいと、抽出時間の影響は小さい。

抽出時間が長いと減少の事例



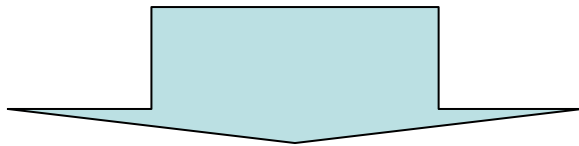
水溶性リン酸抽出量と振とう時間の関係
細粒黄色土 (CL)、
トルオーグリン酸 (mg/100g)
試料 (1) -1、27.2
試料 (1) -2、625
試料 (1) -3、735

平田ら、和歌山県農試研報、15 (1995)

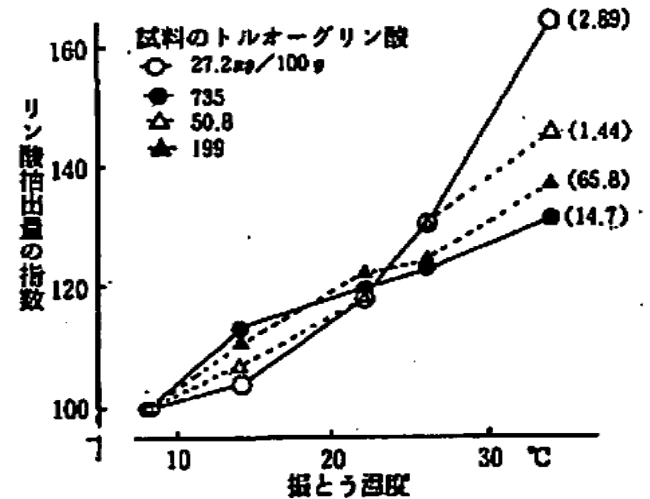
現場対応を考えると、30分以内の短時間抽出が適当。

水抽出での抽出温度

- 一般的に、温度が高いほど抽出量は増加
- リン酸水準が高いほど温度の影響は小さい



20±2℃では±3%前後の変化であり、高蓄積土壌の評価において、抽出中の大きな温度変化がなければ、温度の影響を無視できる可能性。

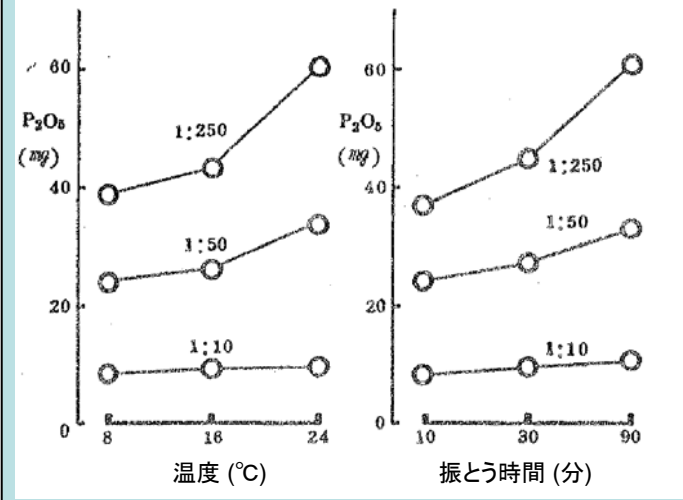


水溶性リン酸抽出量と振とう温度の関係
図中()内は36℃での水溶性リン酸量
指数は8℃での水溶性リン酸量を100とした値

平田ら、和歌山県農試研報、15 (1995)

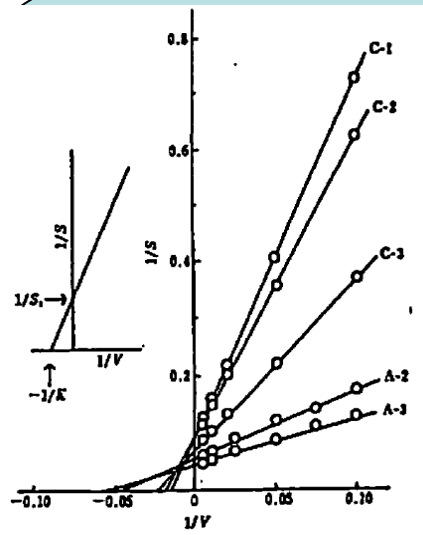
水抽出での固液比

固液比が大きいと温度・抽出時間の影響が大きい



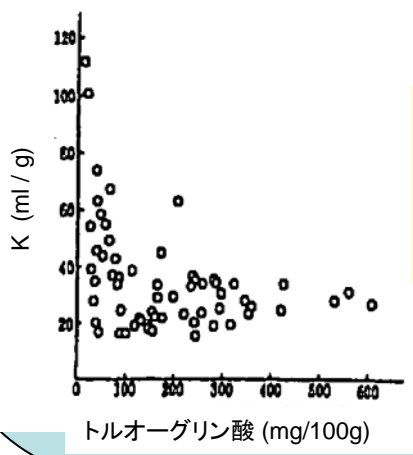
水溶性リン酸抽出量と抽出条件
 淡色黒ボク土、
 トルオーグリン酸 63.3mg/100g
 松本ら、群馬農業研究A総合
 第1号 (1984)

Y軸切片の逆数Stは固液比が無限大のときの水溶性リン酸量(水溶性リン酸最大量)
 X軸切片の逆数KはStの半量を抽出するのに必要な水量



水溶性リン酸抽出量(S)と固液比(V)の逆数の関係
 Aは水田利用の施設果菜栽培土壌、Cは施設栽培歴なし
 横軸は固液比、縦軸は抽出量の逆数
 振とう時間は1時間

トルオーグリン酸が100mg/100g以上では、固液比1:15~1:40で、水溶性リン酸最大量の半分を抽出可能



吉川・吉田、土肥誌、58 (1987)

現場対応を考えると、固液比1:30以下が適当

リン酸吸着媒体(レジン、水酸化鉄Piテスト)等、 比較的最近の方法

① 発展の歴史と概要

- ・ 合成イオン交換樹脂(レジン)の開発は1935年頃であり、これが土壤中の可給態養分の測定へ利用されるようになったのは1950年代(1951年にカリウム、1955年にリン酸)。当初はビーズ状の樹脂が用いられたが、土壌との分離が難しいため、ナイロンの袋に封入したものや、膜状に成型されたものなど多様な形態の樹脂も利用されるようになった。また、土壌と樹脂を水に懸濁して振とうする方法(容量因子の測定)から、振とうせずに土壌から拡散してくるイオンを吸着させる方法も利用されるようになった。
- ・ (水)酸化鉄浸漬ろ紙を用いる方法(Piテスト)は、イオン交換樹脂よりも簡易な手法として1977年に開発された。レジンとは異なり、吸着させるイオンはリン酸に限られる。土壌粒子の付着を防ぐために袋に封入するなど、様々な方法が利用される。
- ・ 近年開発された改良法として、薄膜中の拡散移動(DGT)を利用した方法(1994)があり、水や底質の重金属の分析への利用が主であったが、土壌中のリンの測定への応用も報告されはじめた。土壌と接触させるゲル(拡散ゲル)と、その後ろに酸化鉄ゲルやイオン交換樹脂を含むゲルから成り、振とうせずに土壌から拡散ゲルを介して拡散してくるイオンを吸着媒体に吸着させる。

リン酸吸着媒体(レジン、水酸化鉄Piテスト)等、 比較的最近の方法

② 留意点

- レジンやPiテストでは土壌粒子との分離が不十分な場合、過大評価となりうる。
- レジンの場合、多様なイオンを吸着させことができる反面、イオン同士の競合による影響がありうる。
- リン酸吸着媒体の吸着容量は有限であるため、高濃度のイオンを含む試料(施設栽培土壌など)では飽和する可能性がある。
- 黒ボク土では、低拡散速度によりリン酸回収率が低すぎる可能性がある。
- 例えばDGT法はランカスター大学が特許を保有し、製品化しているなど、コスト面での問題がありうる。

減肥基準策定のための新たな水抽出評価法 — 減肥が急がれる施設栽培を対象 —

これまでの抽出法の考え方

土壌のリン酸供給力は、強度因子よりも容量因子が重要であり、酸・アルカリで抽出する振とうにより、分析値の再現性が向上する
水抽出では固液比が大きいほど、土壌固相からの持続的なリン酸供給力の一部を評価できる



酸性溶液ではク溶性資材の施用履歴により過大評価

他の土壌特性の影響を除去しきれない

固液比が高いと、抽出時間・温度の影響が顕著(水抽出)

振とう器・分光光度計が必要

振とう中に、再吸着が起きる

低濃度リン酸定量が煩雑(水抽出・微細粒子の除去)

リン酸高蓄積土壌を対象とした現場対応型抽出法

対象を高蓄積土壌に限定すれば、強度因子(水溶性リン酸)での評価が可能
評価精度はある程度、犠牲にする
固液比を小さくすることで、他の抽出条件の影響を小さくしつつ、操作性を向上
振とうの省略により、再吸着防止、使用機器の削減(コスト低減)、労力軽減(ろ過もしやすい)



水、微酸性溶液による土壌薄層からの浸透抽出(省資源プロで施設キュウリを対象に検討)