J. Jpn. Soc. Soil Phys.
土壌の物理性
No. 138 p.5 ～ 12 (2018)

土壌中におけるリン酸イオンの収着・沈殿現象

南條正巳 [1]

Phosphate sorption and precipitation in soils

Masami NANZYO[1]

Abstract: Major chemical forms of inorganic phosphate in Japanese farmland soils are phosphates sorbed by active Al and Fe under oxidizing conditions. Young volcanic ash soils and granitic soils contain apatite. The apatite reacts with active Al in young volcanic ash soils after gradual formation of active Al. Dividing the Japanese farmland soils into Andosols and lowland soils, phosphate is mainly sorbed by active Al in Andosols whereas by active Fe in lowland soils. A crystalline precipitate of phosphate, vivianite, is formed under reducing conditions in the submerged lowland paddy field soils although vivianite dissolves and the phosphate is sorbed by active Fe after drainage. Other crystalline phosphates may be formed only under somewhat special conditions.
Key Words : phosphate mineral, andosol, paddy field soil

1. はじめに

リンは生物の必須多量元素の一つで，土壌–生物系において多様な化学形態で存在する（Sims and Sharpley, 2005）．動物の骨や歯などではリン酸カルシウムとして存在する他，生物体内では糖類（イノシトールを含む）や脂肪酸などとのリン酸エステルとして存在する．また，生物体内のリン酸イオンは単量体の他に 2 量体，3 量体，多量体としても存在しうる（Fig. 1）．

農耕地には生産物多収のためにリン施肥され，そのリンは土壌成分に保持される割合が高く，その多くが作土に集積しつつある．その主な化学形態は無機態である．一方，未耕地土壌では農耕地土壌よりリン含量は低いが，その割合を見ると有機態に富む場合が少なくない．

資源としてのリンは地球上での分布が偏っており，モロッコ，フロリダ半島，コラ半島，中国での生産量が多い（Sims and Sharpley, 2005）．経済的に採掘できるリンの量には様々な推定があるが，そのリン資源を使い切る前に，リンの永続的な循環的利用方法を確立すると共に，水系へのリンの放出を防止する必要がある．

土壌中におけるリン酸イオンは固相に多く存在し，液相中の濃度は低い．したがって，その固相への収着または沈殿反応の役割は大きい．沈殿反応はリン酸イオンについてもその沈殿に関して溶解度積の原理が成立し，溶液がその沈殿に関して過飽和になると沈殿が生じる．沈殿反応は多くの場合，溶液中から起こる．一方，収着反応には土壌固相の性質が大きく影響する．活性 Al，Fe（下記参照）に対するリン酸イオンの収着はバリサイト（$AlPO_4 \cdot 2H_2O$）やストレンジャイト（$FePO_4 \cdot 2H_2O$）の沈殿溶解平衡時のリン酸イオン濃度よりさらに低い濃度でも起こる．これに対して，土壌鉱物の中でもスメクタイトやケイ酸鉱物はリン酸イオンをほとんど収着しない．

ここでは土壌中における無機のリン酸イオンの挙動に焦点を当てる．堆厩肥に含まれるリン酸イオンも主に無機態である．リン酸イオンはアルカリ性の石灰質土壌とも反応するが，わが国の表土は中性 ～ 酸性であり，省略した．

2. 土壌中に集積したリンの分析法

収着または沈殿状態にあるリンの分析に，様々な方法が使われている．土壌中の全リン含量の測定には，土壌のほぼ全体を溶かすフッ化水素酸（HF）分解法が望ま

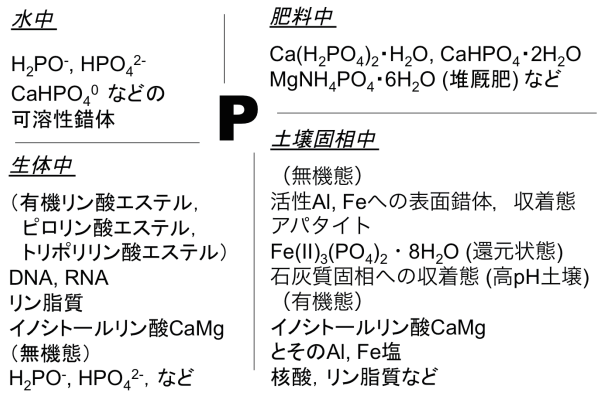


Fig. 1　土壌およびその関連する環境中におけるリン酸イオンの化学形態．
Chemical forms of phosphates in soil and related environments.

[1]Tohoku University, 468-1 Aramaki Aza Aoba, Aoba-Ku, Sendai 980-0845, Japan. Corresponding Author: 南條正巳，東北大学大学院農学系研究科.
2018 年 1 月 17 日受稿　2018 年 2 月 1 日受理

れる．不溶性鉱物に包埋されているアパタイトなどのため，HF 分解法より若干低い値となる土壌もあるが，ほとんど HF 分解法に近い値となる過塩素酸分解法，過塩素酸分解法とほとんど同様の値となる灼熱後に酸抽出する迅速法，なども便利である（小宮山ら, 2009）．無機態リンの化学形態別に測定する方法や作物に吸収されやすい部分を評価する可給態リンの評価法なども開発されてきた．溶液化した後のリン酸イオンの定量にはアスコルビン酸還元モリブデン青法が広く使われている．

試料を溶液化せずに元素を検出する方法として固体の試料の元素から特性 X 線を発生させ，その X 線を測定することにより，元素の種類と含量を測定する方法がある．その方法の一つに電子顕微鏡装置と組み合わせるエネルギー分散型 X 線分析法（EDX）がある．走査電子顕微鏡（SEM）との組み合わせでは，電子線の照射により放出される特性 X 線を測定し，試料の立体的情報と合わせた元素分布の情報が得られる．以下に紹介する測定例では，検出した元素の範囲は鉄までで，検出器が斜め上の 1 方向の場合に陰となる部分もあり，注意を要する．定量性を上げるためには試料を平面状に研磨する必要がある．試料を樹脂に包埋して研磨する方法は土塊や植物根などの断面情報を得るためにも効果的である．

SEM-EDX による元素マッピングでは元素の 2 次元分布を表示できる．鉄までの測定では加速電圧を 15 kV とするが，この条件では電子が試料中に 1 μm 前後拡散するため，元素マッピングの分解能は SEM の画像情報ほどには高まらない．加速電圧を下げると固体表面の画像情報の分解能は高まるが，元素分析は難しい．

リン酸塩鉱物が結晶性であれば，X 線回折法（XRD）は結晶の同定のために極めて効果的である．特に微小部 X 線回折法は細砂サイズの結晶集合体部を充分に測定でき，水稲根で生成したビビアナイトの同定に用いた（Nanzyo et al., 2010; 2013）．

活性 Al，Fe への収着生成物ついては，結晶でないため XRD は使えず，分子内の共有結合の非対称振動に応答する赤外線吸収スペクトル法が使われてきた（南條, 1989）．

3. 土壌の母材（火成岩）中のリン酸塩鉱物

火山灰は空中を通じて，あるいは一旦火山周辺に降下した後，泥流として下流側に運搬されて土壌の母材となる．火山灰中の P_2O_5 含量は 0.1 ～ 4.3 g kg^{-1} 程度である．その内，注目すべきリン酸塩鉱物はアパタイト［$Ca_5(PO_4)_3X$, X = F, Cl, OH など］である．

火山灰中のアパタイトは火山ガラスや石英，長石より比重が大きい．それらの比重の違いを利用してアパタイトを濃縮した後，SEM-EDX で見つけることがで

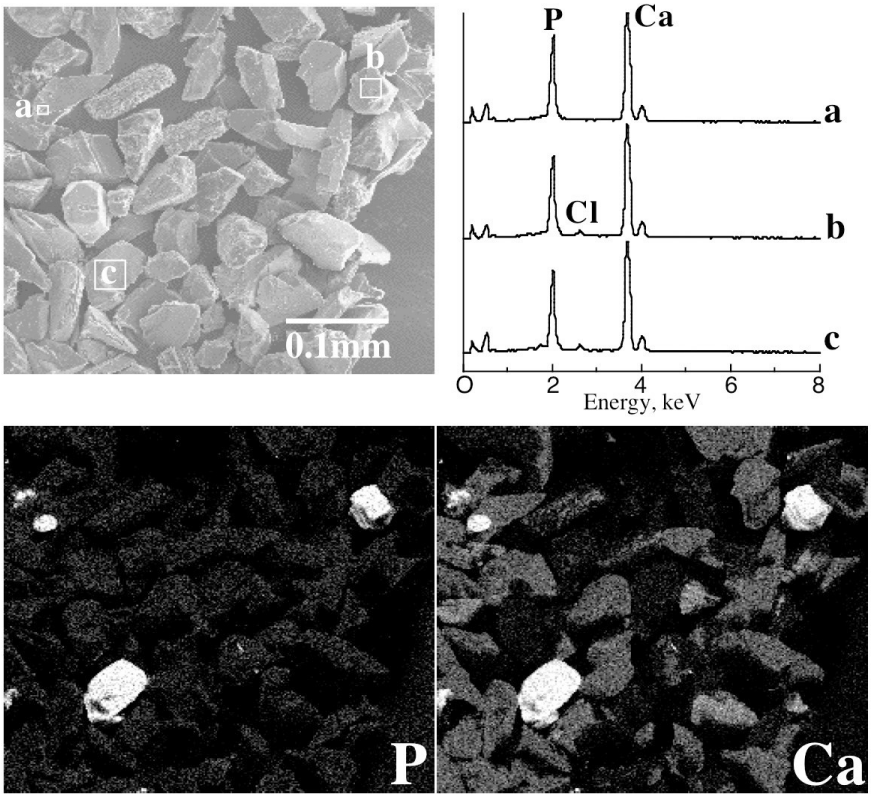


Fig. 2 雲仙普賢岳（垂木台地）の火砕流堆積物細砂重画分（比重 > 2.8）の SEM 像（左上）と P, Ca の元素マップ（下左右）及びアパタイト粒子（a, b, c）の EDX スペクトル（右上）．
Heavy fraction (particle density > 2.8) of fine sand from pyroclastic flow deposit of Mt. Unzen (Taruki upland). Upper left: SEM image, element maps of P (lower left) and Ca (lower right), and EDX spectra (upper right) of squared areas a, b and c of the SEM image.

きる（Nanzyo et al., 1997; 2003; Nanzyo and Yamasaki, 1998）．その濃縮した粒子を用いてリンとカルシウムの元素マップを作成した．両元素とも検出される粒子または部位はアパタイトの可能性が高い（Fig. 2）．花崗岩は土壌母材として各地に分布し，その中の主要なリン酸塩鉱物もアパタイトである．

アパタイトは中性～アルカリ性で溶けにくく，酸性側で溶けやすくなる．自然の土壌中に露出したアパタイトは SEM-EDX で検出可能な範囲において明らかな被覆物等の生成をほとんど伴わず，溶出したリン酸イオンは活性アルミニウムや鉄と反応していく（次節参照）と見られる．

自然の土壌中では起こらないようだが，アパタイト表面に被覆物ができる場合もある．それはシュウ酸塩との反応である．アパタイトに酸を加えるとその濃度が増すにつれて溶解性が高まる．そこにキレート能を持つクエン酸やシュウ酸を加えると，溶解性はさらに増す．しかし，シュウ酸塩の場合，約 pH 5 以下ではアパタイトの表面にシュウ酸カルシウムの沈殿が形成され，アパタイトの溶解性が下がる（Fig. 3）（Nanzyo et al., 1999）．

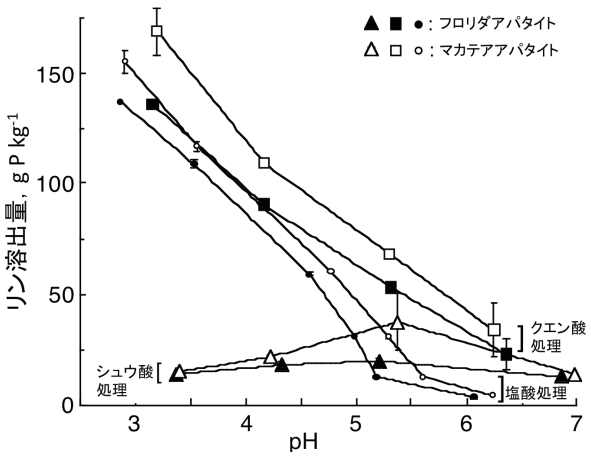


Fig. 3　フロリダとマカテア産アパタイトの 10 mmol L^{-1} クエン酸塩，10 mmol L^{-1} シュウ酸塩および 4 ～ 0 mmol L^{-1} 塩酸処理における終点 pH と Ca 溶出量の関係．
Relationship between final pH and the amount of Ca dissolved from Florida and Makatea apatite with 10 mmol L^{-1} oxalate, 10 mmol L^{-1} citrate, or 4 ～ 0 mmol L^{-1} HCl treatment. Vertical bars indicate standard deviation.

4. 活性アルミニウム，鉄とリン酸イオンの反応

自然の土壌中では，アパタイトから溶出したリン酸イオンは土壌中の活性 Al，Fe と反応する．その様子は火山灰土におけるリンを Ca 型，Al 型，Fe 型に区別する選択溶解法により示すことができる．ここで「型」という表現に沈殿のみでなく収着状態にあるもの，例えば Al 型は活性 Al に収着したリン酸イオンも含む．活性 Al はアロフェン，イモゴライト，Al-腐植複合体やカオリン鉱物の端面などに含まれ，リン酸イオンと反応する Al である．活性 Fe はゲータイトなどの結晶性の高い鉄鉱物表面やフェリハイドライトのような結晶性の低い和水酸化鉄中の Fe である．活性 Al，Fe との反応性は通常の土壌 pH の範囲内（4 ～ 8 程度）では低 pH 側ほど高い．

リン酸イオンの溶存状態から活性 Al，Fe に収着した状態への変化は赤外線吸収スペクトルで観測できる．そして，ゲータイト表面とリン酸イオンの反応についてはリン酸イオンの 2 つの P-O 結合がゲータイト表面の 2 つの Fe に配位した状態にあることで見解が一致している（Nanzyo and Watanabe, 1982）．和水酸化鉄では中性～アルカリ性ではゲータイトの場合に近いと見られるが，酸性側におけるリン酸イオンの状態は非晶質リン酸鉄に近づくように見られる点がゲータイトと異なる（Nanzyo, 1986）．活性 Al とリン酸イオンとの反応生成物は多様な状態を含むかもしれない非晶質リン酸アルミニウム類似物質と見られる．通常のリン酸施肥では活性 Al 表面の =Al-OH 基などとリン酸イオンが反応した後の化学変化で部分的かも知れないが沈殿に近い状態に移行する可能性が考えられる（Nanzyo, 1984）．この変化は例えば Fig. 4 のように，赤外線吸収スペクトルで観測できる．水溶

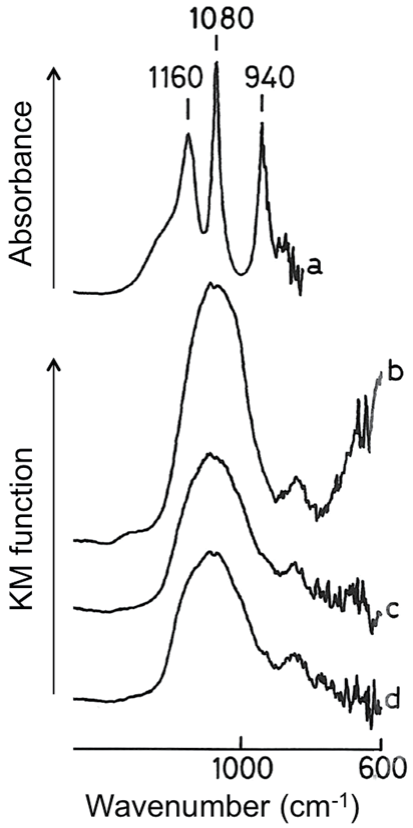


Fig. 4　$H_2PO_4^-$ の P-O 伸縮振動領域における赤外線吸収スペクトル．a：水溶液中，b：Al ゲルに収着後風乾（874 mmol kg^{-1}, pH 4.5），c：同 25 °C 減圧，d：同 100 °C 減圧条件．
Infrared absorption spectra of $H_2PO_4^-$ in the region of P-O stretching vibration. a: in water, b: sorbed by Al gel (874 mmol kg^{-1}, pH 4.5) and air drying, c: at 25 degrees C under reduced pressure, d: at 100 degrees C under reduced pressure.

液中での $H_2PO_4^-$（リン酸イオンのもつ水素の数は pH により変化し，水素を 2 つ持つ形態は約 pH 2.2 ～ 7.2 で主となる）は鋭く分裂した吸収帯を示す．この $H_2PO_4^-$ では水素 2 つの影響で P-O 伸縮振動が複雑になるためである．これに対して，アルミナゲルに収着するとリン酸イオンの吸収帯は幅広ではあるが，単純化する方向である．その吸収帯は非晶質リン酸アルミニウムに近づき，PO_4^{3-} はその周囲に Al が結合する正 4 面体に近い状態になると見られる．この状況はアロフェン質粘土に収着したリン酸イオン（Nanzyo, 1988），黒ボク土に施肥の結果集積したリン酸イオン（Nanzyo, 1987b）でも同様である．火山灰土では Al_o は $Fe_o/2$ より多い傾向であり，赤外線吸収スペクトルや選択溶解法でも活性 Al とより多く反応しているという結果である．

活性 Al，Fe との反応は水分が高ければ容易に進行するが，風乾状態では進行が抑制される（Nanzyo, 1987a）．pH 4 ～ 5 でリン酸 1 水素アンモニウムまたはリン酸 1 水素カリウム濃度が 0.5 mol L^{-1} 程度以上になると，カオリン鉱物やギプサイトからそれぞれ NH_4 タラナカイト［$(NH_4)_3Al_5(PO_4)(HPO_4)_6 \cdot 18H_2O$］，K タラナカイト［$K_3Al_5(PO_4)(HPO_4)_6 \cdot 18H_2O$］が常温，30 日程度で結晶化する．このようにして調製したタラナカイトは XRD や光学顕微鏡で容易に確認できる．しかし，リン集積の進行した農耕地土壌中ではタラナカイトは検出されない．また，施肥したリンが非晶質リン酸 Al の状態に近づいたと見られる黒ボク土に NH_4Cl を加え，pH を 4 付近に調整してもタラナカイトは晶出しない．タラナカイト晶出のための Al 源は土壌中の活性 Al 等でもよいが，溶液中のリン酸イオン濃度は充分に高い必要がある．

アブラナ科作物とソバはリン肥沃度の低い黒ボク土中でそれらの根がリン酸肥料に密に絡み付く（リン獲得根伸長）．これにより，土壌とリン酸イオンの接触が抑制され，リンの利用率が高まる（Nanzyo et al., 2002; 2004b）．リン獲得根伸長は土壌のトルオーグリンレベルが 0.1 g P_2O_5 kg^{-1} 程度未満で起こる．

5. 水田作土におけるリン酸イオン

黒ボク土と低地土ではリン酸イオンを収着する主な土壌成分が異なり，黒ボク土では活性 Al であるのに対して，低地土では活性 Fe である．国内の農地では低地土は主に水田に使われ，水田作土の特徴は酸化と還元を繰り返すことである．

還元に伴い，水田作土の希酸可溶リン含量（トルオーグリン，ブレイリンなど）が増し，再酸化後に元に戻ることは古くから知られていた．そして，その理由は活性 Fe が第一鉄に還元されて活性 Fe に収着していたリン酸イオンが可溶化するためと考えられてきた．最近わかってきたことは，この活性 Fe の還元に伴い，かなりの部分がリン酸第一鉄（ビビアナイト，［$(Fe^{2+})_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$］）として結晶化することである（Nanzyo et al., 2010; 2013）．ビビアナイトとの溶解平衡にある土壌溶液中のリン酸イオン濃度は活性 Fe への収着状態における場合よりも高まる．即ち，活性 Fe に収着していたリン酸イオンは活性 Fe が還元されても全部液相に移行するのではなく，かなりの部分はビビアナイトとして固相に留まる．水田土壌のリン含量の垂直分布を見ると，多くのリンは作土に集積したままだが，それはビビアナイ

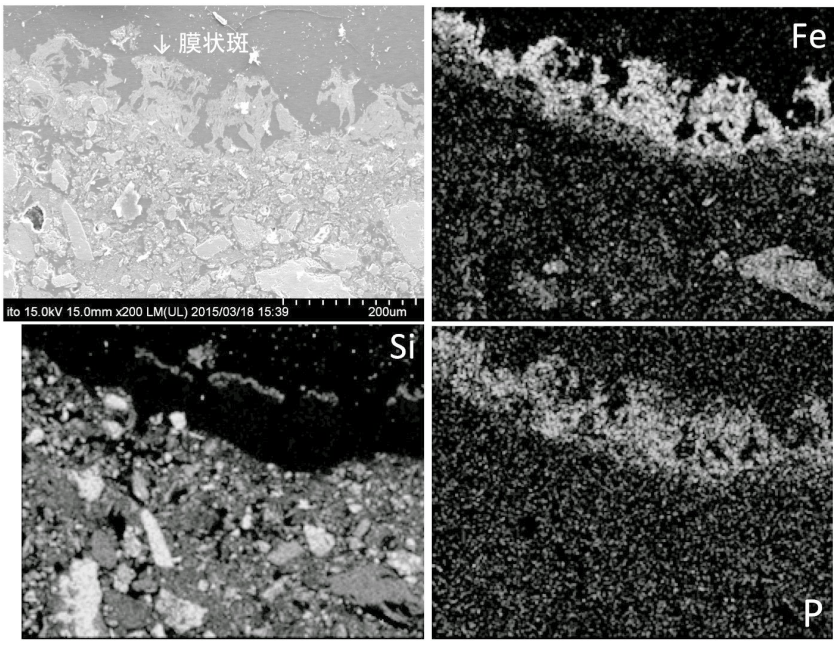


Fig. 5 水田作土の膜状斑鉄の研磨片．左上：SEM 像，Si（左下），Fe（右上），P（右下）の元素マップ．
Polished section of iron mottle on the pore surface of a clod. Upper left: SEM image, element maps of Si (lower left), Fe (upper right) and P (lower right).

トとして沈殿するためと考えられる．即ち，土壌が酸化状態から還元状態に変化することで，リン酸イオンは収着状態から沈殿状態へ変化する．

ところで，水田の湛水期間中でも作土中には酸化状態の部位がある．それは作土表面の酸化層と水稲根内部である．作土表面の酸化層付近には薄い粗粒層が認められることがあり（斎藤・川口，1971），そこには鉄が集積していることがある．また，この部分は生物活動が活発な部位と見られ，マクロの測定では炭素，窒素と共に有機態リンの富化が認められることがある（Akahane et al., 2006）．リンの挙動にはさらに有機化の影響も垂直分布として認められることがある．施肥田植機が使われる場合，酸化層よりやや下に施肥位置がある．そこにリンの高濃度部位が稲の収穫後も認められる（赤羽，2006）．このリンの分布の偏りはリン酸イオンの拡散というよりは施肥法による影響が大きい．水稲根の外皮 ～ 硬膜細胞の内側には茎葉からの空気が到達し，還元された土壌との間に酸化還元境界を形成する．この酸化還元境界には活性 Fe の沈殿が形成される．この鉄の沈殿は管状斑鉄または根の鉄プラークとも表現される．

水田作土は中干し時，そして，9 月初旬から収穫に向けて次第に酸化状態に戻る．このとき，水田作土では炭酸ガスやメタンの生成で生じたと推察される不規則 ～ 球状の小泡状孔隙表面に膜状斑鉄が形成される．作土表面から入る大きな亀裂の壁には膜状斑鉄は必ずしも多くはない．

土壌が還元状態から酸化状態に変化するにつれてビビアナイトは消失する（Kusunoki et al., 2015）．Lindsay（1979）の沈殿溶解平衡に基づく推測では，土壌が酸化状態になるにつれて和水酸化鉄が沈殿して活性 Fe となり，Fe^{2+} の活動度は下がり，ビビアナイトは溶解し，リン酸イオンは活性 Fe に収着する．これは土壌中のビビアナイトでも水稲根表面のビビアナイトでも同様である．また，湛水期間中の水稲根外皮細胞内またはその周囲に形成される管状斑鉄もリン酸イオン収着の場となる．つぎにこれらのリン酸イオン収着の場を見て行く．

Fig. 5 は落水後の膜状斑鉄中のリン他の分布である．水稲の収穫後に作土中の膜状斑鉄を持つ土塊を樹脂で固め，切断と研磨によりその斑鉄の断面を出して，SEM-EDX でケイ素，鉄，リンなどの分布を検討した．左上の SEM 像では，その下約 2/3 は土壌であり，大小の土壌鉱物の混合物である．その上に屑状ないし極細い棒状粒子の集合体と見られる膜状斑鉄がある．土壌と膜状斑鉄の違いは元素マップから明らかである．ケイ素の元素マップから，土壌の部分には様々なケイ素濃度の土壌粒子が含まれること，膜状斑鉄部には Si がほとんど分布しないことがわかる．鉄の元素マップから，土壌の部分には鉄を含む鉱物もあるが，膜状斑鉄の鉄濃度はそれらの土壌鉱物よりも高いことがわかる．さらにリンの元素マップから，土壌中のリン濃度は極薄く，膜状斑鉄部のリン濃度が濃く，その分布は鉄の分布とよく似ていることがわかる．これらの状況は，排水後，小泡状孔隙に次第に酸化条件が入り込み，孔隙表面の鉄が酸化され，活性 Fe として沈殿し，沈殿付近の第 1 鉄濃度が下がり，土壌内部の鉄とリンが孔隙表面に拡散して鉄が酸化・沈殿し，そこにリン酸イオンが収着したと見られる．膜状斑鉄の厚さはほぼ 0.2 mm 以内と薄い．

Fig. 6 は落水後の管状斑鉄中のリンなどの元素分布で

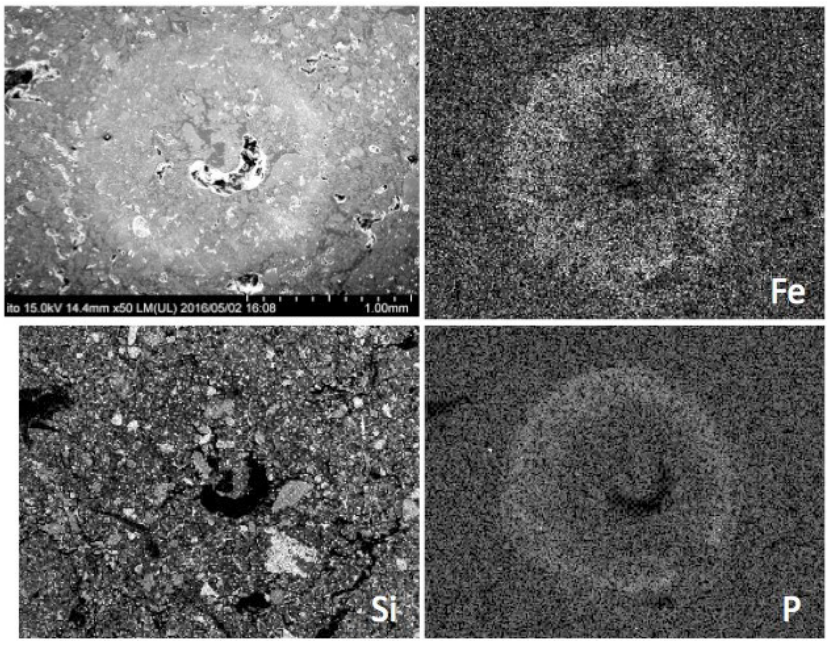


Fig. 6 水田作土の管状斑鉄の研磨片．左上：SEM 像，Si（左下），Fe(右上)，P（右下）の元素マップ．
Polished section of iron mottle on the pore surface of a clod. Upper left: SEM image, element maps of Si (lower left), Fe (upper right) and P (lower right).

ある．Fig. 5 と同様に水田作土の管状斑鉄を含む土塊を樹脂に包埋し，管状斑鉄の断面を観察できるように切り，研磨した試料を SEM-EDX で検討した．左上の SEM 像では明るい輪の形が管状斑鉄であり，光学顕微鏡下では褐色である．その中央部に根がある．管状斑鉄の範囲は Fig. 6 の右上下にある鉄とリンの元素マップを見るとより明確である．リンの濃度は鉄よりも薄いが，その分布域は鉄とほとんど同じである．一方，Fig. 6 左下の Si は根に接する位置まで，即ち，管状斑鉄部の内部まで分布し，土壌鉱物の種類に依るケイ素の濃淡も管状斑鉄外側の土壌とほとんど同様である．これらのケイ素，鉄，リンの分布状況は，水稲根からその周囲の土壌中に酸化力が影響して，管状斑鉄が土壌内部に発達したかのように見られる．そして，リン酸イオンは活性 Fe である管状斑鉄に収着したと見られる．

水稲根の中には Fig. 6 のように管状斑鉄が大きく認められない根もある．その理由として根の周囲に一度管状斑鉄が発達した後，土壌中の還元力が根内部の酸化力を上回って斑鉄が還元溶解されたか，あるいは生育後期に土壌表面付近の酸化層に伸びた根であったか，などのことが考えられる．そのような根の中でも褐色を呈する根の外皮の細胞内部にリンが収着した活性 Fe や，リン濃度が濃く，ほとんど非晶質リン酸鉄に近い組成を持つ沈殿物（Nanzyo et al., 2004a）が認められることもある．

還元時に生成するビビアナイトの結晶は最初，水稲根に確認された．ビビアナイトの結晶は土壌ごと酸化すると溶けてしまうが，還元状態の土壌から水稲根を短時間で分離・洗浄し，風乾するとあまり溶けないためであろう．乾燥下では還元型の結晶でもその酸化速度が遅いものは少なくない．落水後の水稲根では，上記のように溶解するため，ビビアナイトはほとんど見つからない．

ビビアナイトはバルクの土壌中にも晶出することは次のように確認できる．予め，38 μm 以下の土壌を篩別し，それを 30 °C で約 30 日間湛水保温後に 53 μm 以上のビビアナイト結晶集合体を篩で土壌から分離する．この操作は低地水田作土からのリンの回収でもある．ビビアナイトは磁石で土壌から濃縮・分離することもできる．

これらの結果は，土壌からリンを回収する必要が出てきたときに参考になれば幸いである．規模を拡大してビビアナイト粒子を回収する場合には土壌の粒度分画が課題になる．深水中で代掻き等により土壌を懸濁状態にし，沈降法で砂を下層に沈めた後に湛水還元すればよいが，稲株やワラなどの粗大有機物を下層に沈める処理も必要である．近年，代掻きロータリーにはワラなどを沈めるレーキが装着されている．磁石による回収ではビビアナイト含量の少ない結晶集合体も一緒に磁石に付くため，一旦回収した粗回収物凝集体を超音波処理により壊し，ビビアナイトを精製する操作も考慮する必要がある．

黒ボク土中ではリン集積が進んでもビビアナイトは晶出しにくい．黒ボク土中のリン酸イオンの挙動は活性 Al に大きく制御されるためで，それは低地土に黒ボク土を添加する実験などで確認できる．

土壌のリン固定能の指標にリン酸吸収係数がある．グライ低地土，灰色低地土，褐色低地土のリン酸吸収係数は数百 ～ 1500 mg P_2O_5 kg^{-1} 程度で黒ボク土よりは低いが，スメクタイトに富む土壌では黒ボク土と大差ないような数値になることもある．これは低地土の交換性 Ca, Mg もリン酸イオンと反応するためである．低地土の Al_o 含量は成熟した黒ボク土の数分の 1 以下である．そして，低地土では活性 Fe に比べれば活性 Al は少ない．なお，低地土類のリン酸吸収係数（pH 7，2.5 % リン安法）測定時における交換性 Ca, Mg とリン酸イオンの反応はそれぞれ，$CaHPO_4{\cdot}2H_2O$ と $MgNH_4PO_4{\cdot}6H_2O$ の沈殿生成である．これらの沈殿は XRD で検出できる（南條ら，1991）．そして，これらのリン酸塩はいずれも作物に可給態であり，これらの沈殿部分はリン固定能の過大評価になる．Andic 土壌基準に用いられるリン保持量は pH 4 ～ 5 で測定される．この条件では上記のリン酸 Ca, Mg は沈殿しにくいため，この過大評価分はほとんどなく，活性 Al, Fe による収着反応を評価する（南條ら,1992; 1998）．黒ボク土の交換性 Ca, Mg はリン酸イオンの収着に伴って増加する負電荷に保持されるため，リン酸吸収係数測定時に $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$ と $MgNH_4PO_4{\cdot}6H_2O$ の沈殿生成は起こらない（Taek-Yong et al., 1994）．

6. 堆厩肥中におけるリン酸塩

農業生産において堆厩肥を介するリンの施肥・循環は歴史的に長く，広い地域で行われてきた．その中で国内における近年の鶏糞, 豚糞の堆厩肥における P_2O_5 含量は約数 % に及ぶ．その主なリン酸塩は $MgNH_4PO_4{\cdot}6H_2O$ である（Komiyama et al., 2013）．アブラナ科作物はリン肥沃度の低い黒ボク土に施与した鶏糞や豚糞のペレット堆厩肥にリン獲得根伸長を示す．可給態リンレベルの低い黒ボク土や黄色土などではアブラナ科作物やソバに鶏糞や豚糞のペレット堆厩肥を施与すると高いリンの利用率となることが期待される．

7. おわりに

土壌中におけるリンの沈殿生成物に関する情報（元素組成，結晶構造）に比べれば，収着生成物に関する情報は状況的なものとの印象が強いかも知れないが，単純にまとめるなら次のようになる．農耕地土壌を黒ボク土と低地土に大別すれば，酸化的な条件では，両土壌において施肥したリン酸イオンは収着状態にある．しかし，両土壌の間でリン酸イオンが収着する相手は異なり，黒ボク土では主に活性 Al，低地土では主に活性 Fe である．結晶性リン酸塩が沈殿するのは湛水・還元状態にある低地土水田の作土中であり，その結晶はビビアナイトである．他のリン酸塩の沈殿が認められる場合は特別な条件である．

リン酸イオンは活性 Al，Fe の表面における正電荷量を減らし，負電荷量を増す．その結果，これらを含む土壌の分散性や透水性にも影響する．土壌の種類やその諸特性と温度，水分，施肥，pH，酸化還元などその土壌が置かれている多様な環境条件の中でリン酸イオンの挙動に関する総合的理解が進み，土壌の生産性の向上と保全の強化，リン資源循環の効率化が進むことが望まれる．

引用文献

赤羽幾子, 南條正巳, 高橋 正, 関口 道, 三枝正彦 (2006): 水田作土に局所施与されたリンの収穫跡地における分布. 土肥誌, 77:171–177.

Akahane, I., Sasaki, N., Nanzyo, M., Takahashi, T., Tashiro, T., Sekiguchi, O. and Saigusa, M. (2006): Relationship between vertical distributions of Bray 2 P content and organic P content in the Ap horizon of paddy rice fields. Soil Sci., Plant Nutr., 52: 654–661.

小宮山鉄平, 新妻成一, 藤澤英司, 森國博全 (2009): 土壌全リン酸含量簡易測定法. 土肥誌, 80: 616–620.

Komiyama, T., Niizuma, S., Fujisawa, E. and Morikuni, H. (2013): Phosphorus compounds and their solubility in swine manure compost. Soil Sci. Plant Nutr., 59: 419–426.

Kusunoki, A., Nanzyo, M., Kanno, H. and Takahashi, T. (2015): Effect of water management on the vivianite content of paddy-rice roots. Soil Sci. Plant Nutr., 61:910–916.

Lindsay, W.L. (1979): Chemical equilibria in soils, pp.163–209. John Wiley and Sons, New York.

Nanzyo, M. (1984): Diffuse reflectance infrared spectra of phosphate sorbed on alumina gel. J. Soil Sci., 35: 63–69.

Nanzyo, M. (1986) Infrared spectra of phosphate sorbed on iron hydroxide gel and the sorption products. Soil Sci. Plant Nut., 32: 51–58.

Nanzyo, M. (1987a): Influence of relative humidity on the reaction products of phosphates and noncrystalline hydroxides of aluminum and iron. Clays and Clay Minerals, 35: 228–231.

Nanzyo, M. (1987b) : Formation of noncrystalline aluminum phosphate through phosphate sorption on allophanic ando soils. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 18: 735–742.

Nanzyo, M. (1988): Phosphate sorption on the clay fraction of Kanuma pumice. Clay Sci., 7:89–86.

南條正巳 (1989): 土壌とリン酸イオンの化学的反応に関する研究. 農業環境技術研究所報告, 6: 19–73.

Nanzyo, M. and Watanabe, Y. (1982): Diffuse reflectance infrared spectra and ion-adsorption properties of the phosphate surface complex on goethite. Soil Sci. Plant Nut., 28: 359–368.

Nanzyo, M. and Yamasaki, S. (1998): Phosphorus bearing mineral in fresh, andesite and rhyolite tephras in northern part of Japan. Phosphorus Research Bulletin, 8:95–100.

Nanzyo, M., Ebuchi, Y. and Kanno, H. (2003): Apatite in the pyroclastic flow deposits (1990–1995) of the Unzen volcano, Japan, and its utilization by buckwheat. Phosphorus Research Bulletin, 16: 1–10.

Nanzyo, M., Kanno, H. and Obara, S. (2004a) : Effect of reducing conditions on P sorption of soils. Soil Sci. Plant Nutr., 50 (7): 1028–1028.

南條正巳, 牧野知之, 庄子貞雄, 高橋 正 (1991): スメクタイト質土壌のリン酸吸収リン酸吸収係数における交換性イオンの役割 — 八郎潟干拓地土壌について —. 土肥誌, 62:41–48.

南條正巳, 中丸康夫, 伊藤豊彰, 山崎慎一 (1998): リン酸 Ca, Mg 塩の影響を受けない土壌のリン酸保持容量の測定とその活性 Al, Fe の形態, 含量との関係. 土肥誌, 69: 144–149.

Nanzyo, M., Nakamaru, Y. and Yamasaki, S. (1999): Inhhibition of apatite dissolution due to formation of calcium oxalate coating. Phosphorus Research Bulletin, 9: 17–22.

Nanzyo, M., Onodera, H., Hasegawa, E., Ito, K. and Kanno, H. (2013) Formation and dissolution of vivianite in paddy field soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 77: 1452–1459.

Nanzyo,M., Shibata, Y. and Wada, N. (2002): Complete contact of Brassica roots with phosphates in a phosphorus-deficient soil. Soil Sci. Plant Nutr. 48: 847–853.

南條正巳, 巌 澤溶, 庄子貞雄 (1992): 主な農耕地土壌のリン酸吸収係数に対する交換性イオンの影響. 土肥誌, 63: 559–565.

Nanzyo, M., Takahashi, T., Sato, A., Shoji, S. and Yamada, I. (1997): Dilute acid-soluble phosphorus in fresh air-borne tephras and fixation with an increase in active aluminum and iron. Soil Sci. Plant Nutr., 43: 839–848.

Nanzyo, M., Wada, N. and Kanno H. (2004b): Phosphorus foraging root development of Brassica rapa nothovar. grown in a phosphorus-deficient nonallophanic Andisol. Plant Soil, 265: 325–333.

Nanzyo, M., Yaginuma, H., Sasaki, K., Ito, K., Aikawa, Y., Kanno, H. and Takahashi, T. (2010): Identification of vivianite formed on the root of paddy rice grown in pots. Soil Sci. Plant Nutr., 56: 376–381.

斎藤万之助, 川口桂三郎 (1971): 水田土壌の凝集性（第 4 報）水田作土の構造. 土肥誌, 42: 95–97.

Sims, J.T. and Sharpley, A.N. (2005): Phosphorus: agriculture and the environment, p. 1121. Agron. Monogr. 46. ASA, CSSA, and SSSA, Madison, WI.

Taek-Yong, U., Nanzyo, M. and Shoji, S. (1994): Increase in high-affinity sites of Andisols for calcium ion with phosphate sorption. Tohoku J. Agric. Res., 45: 11–20.

要　　旨

国内の農耕地における主なリンの化学形態は, 酸化状態においては活性 Al または Fe に収着したリンである．若い火山灰土壌または花崗岩質土壌にはアパタイトが含まれるが，火山灰土壌では活性 Al の生成に伴い活性 Al と反応する．国内の農耕地土壌を黒ボク土と低地土に大別すれば，施肥されたリンは，黒ボク土では活性 Al に収着するのに対して，低地土では活性 Fe に収着する．結晶性のリン酸塩であるビビアナイトは湛水–還元条件下にある低地土の水田作土で生成するが，落水–酸化条件では溶解し，リン酸イオンは活性 Fe に収着する．他の結晶性リン酸塩も生成するが，やや特殊な条件である．