

中性火山灰土壌に由来する草地及び畑地の磷酸肥沃度の迅速診断法

第5報 各種全磷酸定量法による定量値の比較

中島 秀治・市来 秀夫

(東北農業試験場)

The Rapid Examination for Phosphate Fertility in Grazing and Farm Land
Soil Derived from Neutral Volcanic Ash

5. The comparison of values in some methods for determination of the phosphatic acid

Hideharu NAKAJIMA and Hideo ICHIKI

(Tohoku National Agricultural Experiment Station)

1 はじめに

著者らは、前報²⁾で中性火山灰土壌に由来する草地及び畑地の磷酸肥沃度の迅速診断法として、有効態磷酸の各種抽出法を検討し、 10^{-2} M H_2SO_4 抽出-フローインジェクション法が、簡便かつ迅速な手法であることを報告した。

本報では、全磷酸定量法について各種比較検討し、火山灰に由来する耕地土壌では、強酸加熱分解-アスコルビン酸還元法による定量値を全磷酸として実用上問題がないことまた、迅速定量法として過塩素酸・硫酸加熱分解¹⁾-アスコルビン酸還元法³⁾を提案する。

2 試験方法

(1) 供試土壌：表中に示した。

(2) 装置：日立100-60分光光度計、桜式電気解卵、市販ホットプレート、島津ED-200型電子天秤

(3) 試薬液の調製(アスコルビン酸還元法)：① H_2SO_4 液、水0.8 ℓ に濃硫酸 [H_2SO_4] 140 ml を加え、混合した後、水で1 ℓ とした。② $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 液：水0.4 ℓ に特級モリブデン酸アンモニウム [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$] の粉体20 g を水に溶解し500 ml とし、冷暗所に保存し使用時は上澄液を用いた。③アスコルビン酸液：特級L-アスコルビン酸 [$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$] 4.4 g を水に溶解し250 ml とし、冷暗所に保存した。④酒石酸アンチモニルカリウム液：特級酒石酸アンチモニルカリウム [$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}(\text{SbO}) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$] 0.137 g を水に溶解し50 ml とし、冷暗所に保存した。⑤磷酸標準液 約90℃乾燥器中で一昼夜乾燥し、デシケーター中で放冷した特級磷酸二水素一カリウム [KH_2PO_4] 1.917 g を水に溶解し、特級硝酸 [HNO_3] 2~3 ml を添加し正確に1 ℓ とし、冷暗所に保存した [P_2O_5 1 $\text{mg} / 1 \text{ml}$]、使用の都度、正確に希釈して用いた。⑥混合発色液：使用直前に H_2SO_4 液50 ml ($\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 液15 ml 、アスコルビン酸液30 ml 、液石酸アンチモニルカリウム液5 ml の割合で順よく振り混ぜながら加え調製した。

(4) 分析操作：①試料液の調製；予め重量測定した50 ml

三角フラスコに風乾土(2 mm 全通) 0.50 g あるいは湿潤土1.0 g を採り、水0.5~1 ml 添加し数分間放置し、次いで濃硫酸 [H_2SO_4] 約3 ml を加え5~10分間放置する。過塩素酸 [HClO_4] 0.1~0.5 ml 添加する。直径3 cm 戸斗で栓し熱板上で約130℃、5~10分間加熱、次いで約200℃、40~50分間加熱する。白濁化すれば分解終了。しかし有機物の着色が強い場合は放冷後過塩素酸を再度滴下し加熱する。全加熱時間が約60分以内となるよう加熱温度及び過塩素酸添加量を調整する。放冷後、戸斗上から突沸に注意しながら水約10~30 ml 添加し、戸斗を洗浄し電子天秤を用い試料液量を正確に50.0 g とした。良く混合し上澄液を試料液とした。②定量；試料液1~10 ml を正確に50 ml 定容フラスコに採り混合発色液8 ml 及び水を加えて定容とし、よく混合し37℃恒温槽中で60~90分間加温した。放冷後、よく振りまぜて、波長870 nm の吸光度を測定した。磷酸標準液を数段階、正確に採り、試料液の場合と同一条件で操作し検量線を作製し磷酸含有量を求めた。なお、試料液中

表1 各定量法による各種土壌中の全磷酸定量
(乾土 P_2O_5 $\text{mg} / 100 \text{g}$)

No	土壌名	採土位置	ケルダール分解		HClO ₄ 分解		ケイ光X線法
			A法	B法	A法	B法	
1	暗赤色土	作土	318	322	302	312	303
2	赤色土	下層	46.5	97.1	41.0	72.6	47
3	黄色土	"	50.6	96.8	50.9	77.0	55
4	灰色低地土	"	127	142	131	177	141
5	黒ボク土	表層	269	288	257	299	302
6	"	"	237	267	202	217	226
7	"	下層	333	360	311	325	328
8	砂丘未熟土	表層	23.7	56.2	29.0	44.9	39
9	泥炭土	下層	209.	203	197	199	196
10	厩肥		2740	2280	2010	1470	2210

注. 1. 採土地, No. 1, 2: 沖縄県石垣市, No. 3: 愛知県豊橋市, No. 4: 埼玉県川越市, No. 5: 茨城県谷田部, No. 6: 埼玉県北本市, No. 7: 東京都北区西ヶ原, No. 8: 千葉県大網白黒, No. 9: 宮城県岩沼市

2. 定量法, A法: アスコルビン酸還元法, B法: バナドモリブデン酸アンモニウム法

3. ケイ光X線法: 農業環境技術研究所コロイド研究室による。

の硫酸濃度は約1Mであるので、試料液2ml以上採取する場合は混合発色液中の硫酸濃度を補正して用い、測定液が0.2MH₂SO₄となるようにした。なお、混合発色液中の硫酸量が0mlとなる場合は(試料液中のH₂SO₄が多い場合)、試料液に最初モリブデン酸アンモニウム液を加え、次いでアスコルビン酸と酒石酸アンチモニルカリウム液の混合液を加える。以上の操作で中和操作がはぶける。

表2 各定量法による土壌中の全磷酸定量精度
(乾土P₂O₅ mg/100g)

供試土壌	ケルダール分解				HClO ₄ 分解				HF分解	ケイ光X線法
	A法		B法		A法		B法		A法	
No.	$\bar{X}$	Sx	$\bar{X}$	Sx	$\bar{X}$	Sx	$\bar{X}$	Sx	$\bar{X}$	Sx
1	160	8.1	154	3.8	170	3.2	170	2.3	136	175
2	99.2	2.3	130	4.6	85.8	7.1	140	9.9		117
3	265	8.4	374	13	253	4.4	282	13		263
4	346	7.8	432	22	327	5.4	413	41	363	375

注. 1. 供試土壌, No.1: 沖積土壌, No.2: 花崗岩質土壌, No.3: 酸性火山灰土壌, No.4: 中性火山灰土壌, 厨川人工採圃場(1984年5月5日採土)
2. 定量法, 表1に同じ

3 結 果

(1) 酸加熱分解法による全磷酸の比較: 表1~2に示すとおり, 各種土壌とも同一磷酸定量で比較すると, 類似した値が得られた。その差は土壌によって多少あるが, 誤差の範囲内であった。すなわち, ケルダール³⁾, 硝酸-過塩素酸³⁾及び弗化水素酸*加熱分解法間には定量値の差が認められない。作物体を用いて同様に定量したが, やはり差は認められなかった。

しかし, 定量法の違いでは差が認められ, パナドモリブデン酸法³⁾がアスコルビン酸環元法²⁾に比較して高い片寄りを示した。ケイ光X線⁴⁾とアスコルビン酸環元法を比較すると差は認められなかった。各定量法の分析精度はCV10%以下であり, アスコルビン酸法は, パナドモリブデン酸法に比較してCV%が小さい傾向がうかがえた。

(2) HClO₄・H₂SO₄による分画: 表3~4に示すとおり, 一部の土壌を除いて, 酸可溶性部分はNa₂CO₃熔融部分の90%以上を占めている。赤色土や砂丘未熟土では低いが, いずれも非火山灰土壌で未耕地である。したがって, 火山灰に由来する耕地土壌では酸分解性磷酸を全磷酸と見なしてさしつかえないと考えられる。

(3) HClO₄・H₂SO₄法の分析精度: 各土壌ともCVは小さい。Na₂CO₃熔融法のSxと酸可溶残渣の値を比較すると差は認められない。したがって, 酸分解残渣中の磷酸は, 全磷酸定量値の分析誤差内であった。

表3 HClO₄・H₂SO₄分解法による各種土壌中の全磷酸定量(P₂O₅ mg/100g 乾土)

No.	HClO ₄ · H ₂ SO ₄ 分解法						Na ₂ CO ₃ 熔融法
	酸可溶性		残 渣		全磷酸		
	A	A'	B	B'	C	C'	D
1	310	91	5.19	1.5	315	93	339
2	38.3	64	4.24	7.1	42.5	72	59.4
3	46.8	94	2.08	4.1	48.9	98	50.0
4	129	98	5.24	4.0	134	100	131
5	256	94	20.9	7.7	277	100	273
6	209	100	6.55	3.1	216	100	209
7	319	96	14.6	4.4	334	100	332
8	23.2	69	10.0	30	33.2	99	33.6
9	195	100	4.29	2.2	199	100	194
10	2230	99	22.9	1.0	2250	100	2260

注. 1) 分析法; アスコルビン酸還元法, 残渣; Na₂CO₃ 熔融法
2) 計算法; C=A+B, A'=A/D×100, B'=B/D×100, C'=C/D×100
3) 供試土壌; 表1

表4 HClO₄・H₂SO₄分解法による土壌中の全磷酸定量法(P₂O₅ mg/100g 乾土)

No.	HClO ₄ · H ₂ SO ₄ 分解法									Na ₂ CO ₃ 熔融法		
	酸可溶性			残 渣			全磷酸					
	$\bar{X}$	S _x	CV	$\bar{X}$	S _x	CV	$\bar{X}$	S _x	CV	$\bar{X}$	S _x	CV
1	164	3.8	2.3	12.5	1.1	8.8	176	4.3	2.4	175	5.8	3.3
2	94.9	4.7	5.0	3.9	0.25	6.4	98.7	4.7	4.8	105	12	11
3	255	5.4	2.1	10.2	0.83	8.1	265	6.2	2.3	267	8.9	3.3
4	320	14	4.4	25.3	1.8	7.1	345	12	3.5	351	8.0	2.3

注. 1) 分析法; アスコルビン酸還元法
2) CV; %
3) n=5
4) 計算法; 全磷酸=酸可溶性+残渣
5) 供試土壌; 表2

引 用 文 献

- 1) 中国科学院南京土壤研究所. 1977. 土壤全磷酸的測定 土壤理化分析. p.96-104.
- 2) 中島秀治, 市来秀夫. 1985. 中性火山灰土壌に由来する草地及び畑地の磷酸肥沃度の迅速診断法. 東北農業研究 37: 131-138.
- 3) 農林水産省農業技術研究所. 1982. リン, 肥料分析法 (1982年版). p. 7-31.
- 4) 山崎慎一. 1978. けい光X線分析装置操作の手引き. 北海道農試研究資料 18: 38-100.

* 特別研究「土壌蓄積リンの再生循環利用技術の開発」(チームリーダー速水和彦, 1984)で使用された分析法である。