

## 土壌・植物中のリン酸 Phosphate in Soil and Crops

植物生産土壌学 11  
筒木 潔

<http://timetraveler.html.xdomain.jp>

### 若い葉の中のPの主要な存在形態

	μgP/g 新鮮葉
無機リン	310
RNA	62
DNA	4.7
リン脂質	47
リン酸エステル*	31

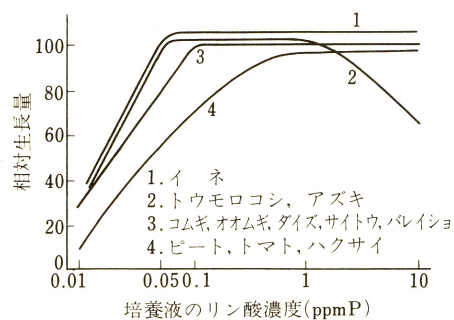
\* 糖リン酸, ATP, ADP, UTP, UDP, UDPG, PGA, NAD, NADP など  
(Bielecki, 1973) 植物栄養・肥料学 朝倉書店 1993

### 植物生育におけるリン酸の重要性

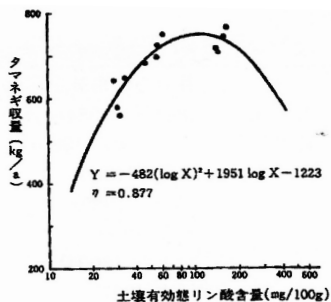
- 植物生育におけるリン酸の役割
- P欠乏症状
- P過剰

作物によって土壌中のリン酸に対する応答は異なる。

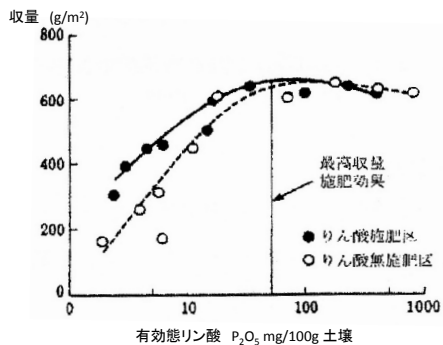
### 初期生育における各種作物の低リン酸濃度適応性(但野・田中1980)



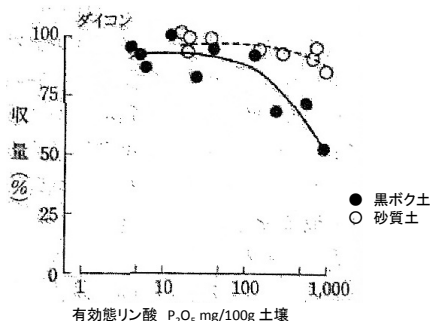
### 有効態リン酸含量とタマネギ収量



### 有効態リン酸含量とホウレンソウ収量



## 有効態リン酸含量とダイコン収量



## リン酸の施用効果

区分	主な野菜類
施用効果が 高い野菜	タマネギ、キュウリ、レタス、 インゲン豆、サラダ菜、ホウレンソウ等
施用効果が 低い野菜	コマツナ、サントウサイ、サトイモ、 サツマイモ、ダイコン、スイカ、 タイサイ等

## リン酸過剰害の例

作物	栽培法	障害
メロン	土耕	葉の小斑点症
キク	礫耕	上位葉の黄化・小型化(塩基欠乏)
大豆	土耕	下葉黄化、褐色斑(亜鉛欠乏症)
シュンギク	土耕	心枯病(カルシウム欠乏)
コムギ	水耕	鉄クロロシス
ジャガイモ	水耕	そうか病発病助長
アブラナ科	水耕	根こぶ病発病助長
スイートピー	水耕	白化症状

## 水稻のリン酸施肥反応

- トルオーグ法可給態リン酸が20 mg/100g くらいまでは、リン酸施肥によって収量が増大するが、可給態リン酸が30 mg/100g 以上蓄積している圃場では、無リン酸栽培、リン酸減肥栽培を行っても収量の減少は見られない。

## リン酸過剰障害の要因

- ① 植物体内のK, Ca, Mg 含量の低下  
(例:レタス、ハクサイ)
- ② 亜鉛、鉄、マンガンの吸収障害
- ③ リン酸自体の過剰による障害
- ④ 土壌病害の促進  
アブラナ科野菜根こぶ病  
ジャガイモそうか病  
(活性アルミニウム濃度を減少させるため)

## 植物のリン酸欠乏

- 生長点付近の細胞分裂の低下
- 草丈、分けつの衰え
- 子実形成の悪化
- 葉色が暗緑色になる
- 下葉や茎の下部が紫色を帯びる
- 欠乏症は下位葉などの古い組織に現れる

## 植物が難溶性リン酸を吸収する戦略

- 菌根菌との共生
- ムギネ酸・ピシディン酸などの分泌
- 根からのフォスファターゼの分泌
- 根からの有機酸の分泌(クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、マロン酸など)

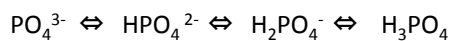
## 黒ボク土と砂質土における各野菜の有効態リン酸の適正範囲(mg/100g)

野菜	黒ボク土	砂質土
ホウレンソウ	10 - 90	50 - 80
レタス	60 - 200	50 - 60
ダイコン	5 - 50	5 - 200
コカブ	15 - 100	50 - 160
スイートコーン	15 - 90	
ニンジン	40 - 150	
ネギ		80 - 150
タマネギ		80 - 110

千葉県農林技術会議 (2002)

## 土壌中のリン酸の固定・難溶化

- **カルシウム**  $\text{Ca}^{2+}$
  - **アルミニウム**  $\text{Al}^{3+}$
  - **鉄**  $\text{Fe}^{3+}$
- と **リン酸** の反応



## カルシウムとリン酸の反応

- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  最も溶けにくい。(3 × 10<sup>-2</sup> wt%)  
pH>8 で主要な存在形態
- $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (s = 0.136 g L<sup>-1</sup>)
- $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  水に溶けやすい  
pH 6 - 7 では溶解が進む。
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

## アルミニウムとリン酸の反応

### 化学的沈殿反応

- $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{H}_2\text{O}$
  - $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{PO}_4) \rightarrow \text{AlPO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
- Variscite (バリサイト) 難溶性リン酸アルミニウム

### アロフェンなどのAl表面での配位子交換反応

- $\text{O}-\text{Al}(\text{OH}_2)^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{O}-\text{Al}(\text{OH}_2)^+ (\text{H}_2\text{PO}_4)^- \text{イオン結合}$
  - $\text{O}-\text{Al}(\text{OH}_2)^+ (\text{H}_2\text{PO}_4)^- \rightarrow \text{O}-\text{Al}(\text{OPO}_3\text{H}_2) + \text{H}_3\text{O}^+ \text{配位子交換}$
- - は他の粘土鉱物、遊離酸化物、腐植の場合もある。

## 鉄とリン酸の反応

### 化学的沈殿反応

- $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{PO}_4) + \text{H}_2\text{O}$
  - $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{PO}_4) \rightarrow \text{Fe}^{+++}(\text{PO}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
- Strengite ストレンジャイト 難溶性リン酸鉄

### 遊離酸化物表面での配位子交換反応

- $\text{O}-\text{Fe}(\text{OH}_2)^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{O}-\text{Fe}(\text{OH}_2)^+ (\text{H}_2\text{PO}_4)^- \text{イオン結合}$
- $\text{O}-\text{Fe}(\text{OH}_2)^+ (\text{H}_2\text{PO}_4)^- \rightarrow \text{O}-\text{Fe}(\text{OPO}_3\text{H}_2) + \text{H}_3\text{O}^+ \text{配位子交換}$

## 可給態のリン酸を測る方法

- **トルオーグ法**  
(日本の畑土壌で最も普及した方法)
  - **ブレイ法 (No.1, No.2, No.2準法)**  
(草地土壌・水田土壌)
  - **オルセン法** (アルカリ性土壌に適した方法)
  - **酢酸法** (カルシウム型リン酸に適した方法)
- 様々な方法があり、土壌や作物の種類に応じて異なる方法が使用されている。

## 土壌がリン酸を保持する容量を測る方法

### リン酸吸収係数

2.5% リン酸アンモニウム(pH 7.0)からの  
リン酸吸収量 (mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100 g)  
(土壌: 溶液比 = 1:2  
室温24時間反応後のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>吸収量)

他にもいくつかの方法が提案されているが、日本ではリン酸吸収係数が最も多く用いられている。

## 可給態リン酸を10mg/100g高めるために必要な「ようりん」の施肥量は

- 作土の深さ 10cm、土の仮比重= 0.7 (火山灰土)  
圃場の面積 10a (= 1000 m<sup>2</sup>) とすると、
- 改良する圃場にある作土の容積は  
1000 m<sup>2</sup> × 0.1 m = 100 m<sup>3</sup>
- この容積に相当する作土の重量は  
100 m<sup>3</sup> × 0.7 t/m<sup>3</sup> = 70 t
- 70 tに施用すべき リン酸 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) は  
70 t × 10 kg/100t = 7 kg
- 「ようりん」のリン酸(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)含量は20% だから  
7 kg × 100/20 = 35 kg (10 a 当り) 施用する。

## リン酸吸収係数とリン酸必要量の関係

リン酸吸収係数	不足リン酸1mg当り リン酸施用量 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/100g 土)	作物のP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 吸収率 の目安	備考
2000 以上	12	6 ~ 10	腐植質火山灰土
2000 ~ 1500	8	10 ~ 15	火山灰土
1500 ~ 700	6	15 ~ 20	洪積土など
700 以下	4	20 ~ 30	沖積土など

リン酸吸収係数が高い火山灰土においては、土壌診断基準に対する不足量を補うのに、約10倍相当のリン酸肥料を施用する必要がある。

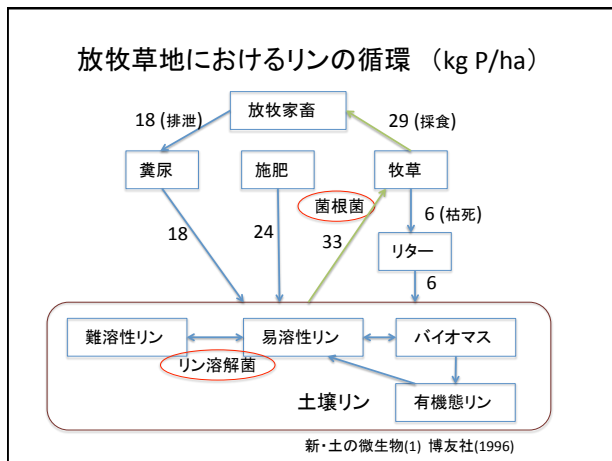
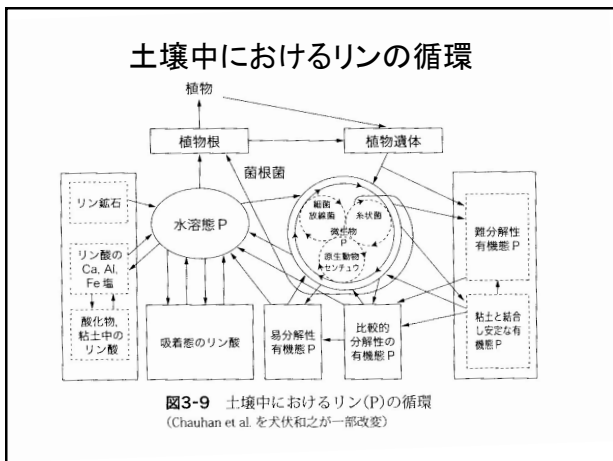
## 地球上のリンの存在部位とプールサイズ

存在部位	10 <sup>6</sup> t
陸上 生物	2.6 × 10 <sup>3</sup>
リン鉱石	19 × 10 <sup>3</sup>
土壌	96~160 × 10 <sup>3</sup>
淡水	0.090 × 10 <sup>3</sup>
海洋 生物	0.05~0.12 × 10 <sup>3</sup>
可溶性無機リン	80 × 10 <sup>3</sup>
沈殿物	840,000 × 10 <sup>3</sup>

N, P ともに、土壌は陸上における最大の貯蔵庫である。 植物栄養学第2版(文永堂)

## 地球上におけるリンの現存量と循環速度

- 陸上の土壌圏には 96~160 Gt のリン酸が蓄えられている(最大のプール: 永年の生命活動により蓄えられたもの)。
- リン鉱石のリン酸は19 Gt
- 海洋溶解リンは80Gt
- 海洋堆積物中には8.4×10<sup>5</sup> Gt (しかし利用困難)
- 大気圏、陸域、海洋相互間でのリンの移動は非常に少ない。



### リン酸資源に関わる問題

- リン鉱石の局在性
- リン鉱石資源量の枯渇
- 産出国の戦略物資 → 高関税

対策→

- 生物質リン酸資源
- 廃棄物中のリン酸の有効利用
- 土壌中に蓄積されたリンの利用

### リン鉱石の由来

- マグマ、火成岩の生成、活動にともなってきた鉱石(リン灰石)
- 魚類・脊椎動物の遺骸が海底に堆積し、地殻変動・隆起によって陸化し、リン灰土となったもの
- 海鳥の糞が珊瑚礁に堆積したもの(グアノ)

### リン鉱石の成分

- リン灰石(apatite),  $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{Cl}, \text{F})_2$
- リン酸三カルシウム  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$
- リン酸アルミニウムカルシウム  $\text{AlCa}_3\text{P}_3\text{O}_{12}$
- リン灰土 (堆積岩で $\text{P}_2\text{O}_5$ が19.5%以上含まれているもの)
- $\text{P}_2\text{O}_5$  30% 以上のものをリン鉱石(富鉱)とみなしている。

### リン鉱石の産出量(2012年) ( $\times 10^6$ トン)

順位	国	産出量	割合	コメント
1	中国	89.0	42%	高関税(100%)
2	米国	29.2	14%	輸出禁止措置
3	モロッコ	28.0	13%	
4	ロシア	11.3	5%	
5	ヨルダン	6.5	3%	
6	ブラジル	6.3	3%	
7	チュニジア	6.0	3%	
	世界計	210	100%	

### 国別のリン鉱石経済埋蔵量 ( $\times 10^6$ トン)

順位	国名	経済埋蔵量	割合
1	モロッコ	50,000	75 %
2	中国	3,700	6 %
3	アルジェリア	2,200	3 %
4	シリア	1,800	3 %
5	ヨルダン	1,500	2 %
6	南アフリカ	1,500	2 %
7	アメリカ	1,400	2 %
8	ロシア	1,300	2 %
9	ブラジル	270	0.4 %
	世界計	67,000	100 %

### リン鉱石の可採年数の試算

- 経済埋蔵量 = 67,000 ( $\times 10^6$ トン)
- 年間産出量 = 210 ( $\times 10^6$ トン)
- 可採年数 = 経済埋蔵量  $\div$  年間産出量  
= 320年

経済埋蔵量：  
現在のコスト水準、技術レベルで採掘が可能な量

### 日本のリン鉱石輸入元 平成25年 2013年 ( $\times 1000$ トン)

輸入先国	輸入量	割合(%)
中華人民共和国	141	39
ヨルダン	93	26
モロッコ	27	8
南アフリカ共和国	61	17
その他	41	11
総計	363	100

他にリン安を 499,000 t 輸入している。輸入元は  
アメリカ 62%、中国 31%、その他 7%

### リン酸肥料の形態

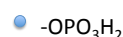
- **水溶性:** (リン酸1石灰、リン酸アンモニアなど)  
過燐酸石灰 (17%)、苦土重焼リン (16%)、重過燐酸石灰 (28%)
- **可溶性:** (ペーテルマン氏クエン酸アンモニア溶液に溶ける。リン酸1石灰、リン酸2石灰)  
過燐酸石灰 (20%)、重過燐酸石灰 (30 - 40%)
- **ク溶性:** (2%クエン酸溶液に溶ける。リン酸2石灰、リン酸2マグネシウムなど)  
ようりん (20%)、苦土重焼リン (35%) など
- **不溶性リン酸** (リン酸3石灰)  
リン鉱石、灰類、骨粉
- **有機態リン酸** (フィチン、レシチン、核酸)  
米ぬか、魚肥、油かす

### 主なリン酸質肥料の成分

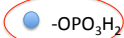
肥料名	可溶性 $P_2O_5$	水溶性 $P_2O_5$	く溶性 $P_2O_5$	CaO	MgO	アルカリ	$SiO_2$
過リン酸石灰	20	17		25			
苦土重焼燐		16	35	20	4.5		
ようりん			20	29	15	50	20

### 土壌中の有機態リン酸

- 有機態リン酸は土壌中の全Pの20-80%を占める。(Dalal, 1977)
- フィチン酸  
全有機態Pの20-50%を占める。安定で難分解性。



### 有機態リン酸の利用

- ホスファターゼ 植物の根から分泌 



- 有機酸  
難溶性有機態リン酸の可溶化



### 日本の生物系廃棄物に含まれるリン酸量 (1999)

分類	万トン
農業系	2.8
家畜系	39.3
林業系	0.21
食品製造業	3.4
建設業	0.19
生ごみ	3.0
草木	0.5
汚泥類	12.7
<b>合計</b>	<b>62.1</b>

### 生物の排泄物に含まれるリン酸の量 (万トン) (1991)

分類	数	万トン
人間	1億2200万人	6.9
牛	468万頭	14.7
豚	1187万頭	4.5
鶏	3億4400万羽	11.9
馬その他	8.9万頭	1.7
<b>合計</b>		<b>39.7</b>

### リン酸肥料の需要

- 日本におけるリン酸肥料の需要 (リン鉱石とリン安の輸入量から計算)  
36万2000トン(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)
- 作物によるリン酸吸収量  
13万9000トン

生物系廃棄物を活用すれば  
まかなえる量である。

### 平成23～26年の肥料価格

(全国平均価格 単位:円)

類別品目名	硫酸	石灰窒素	尿素	過りん酸石灰	よう成りん肥	重焼りん肥
銘柄等級	N21%	N21%粉状品	N46%	可溶性りん酸 17%以上	く溶性りん酸 20%	く溶性りん酸 35%
単位	円/樹脂袋 20kg	円/ビニール袋 20kg	円/樹脂袋 20kg	円/樹脂袋 20kg	円/樹脂袋 20kg	円/樹脂袋 20kg
23年5月	1,050	2,654	1,640	1,429	1,626	2,733
24年5月	1,148	2,795	1,855	1,475	1,693	2,784
25年5月	1,148	2,788	1,846	1,469	1,681	2,806
26年5月	1,233	2,932	1,992	1,552	1,815	2,978

肥料価格は毎年上昇しつつある。

### 畑作経営費 (北海道 H22)

	農業経営費	農業現金支出 (×千円)
合計	20,832	17,894
種苗・苗木	1,665	1,658
<b>肥料</b>	<b>3,747</b>	<b>3,747</b>
農薬	2,356	2,359
農機具	3,731	1,447
賃貸料	2,506	2,506
雇用労賃	558	558

肥料代の割合は畑作経営費の18%、現金支出の21%を占める。