

# 植物生産土壌学 土壌および植物中のリン酸

## リンの機能

### リンの形態変化

自然界におけるリンの主要な形態

オルトリン酸塩

有機リン酸エステル

リンは可溶性リン酸塩の形で植物に吸収され、リン酸の形のままで植物の体を作っている有機物質の中に取り込まれ、重要な働きをする。

若い葉の中のPの主要な存在形態

	$\mu\text{gP/g}$ 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

## P 欠乏

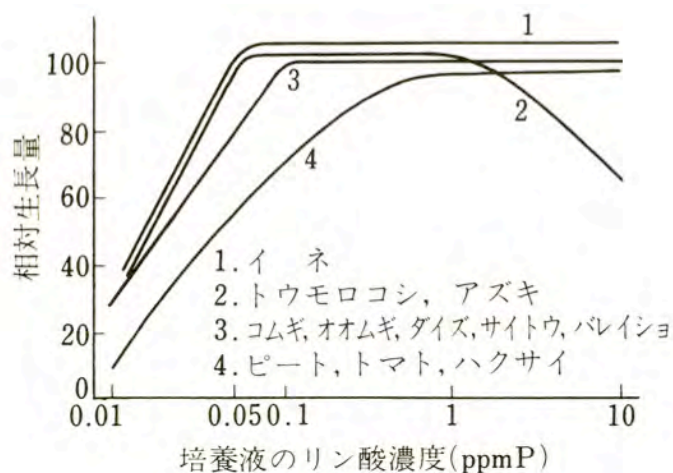
生長点付近の細胞分裂の低下、草丈、分げつの衰え、子実形成の悪化。

葉色が暗緑色になる。下葉や茎の下部が紫色を帯びる。

Pは植物体中で動きやすく、新しい葉や根の先端などの代謝の盛んな組織に集積する。Pが不足すると、古い組織中のPは新しい組織に移行するので、欠乏症は下位葉などの古い組織に現れる。したがって作物には生育初期に十分量のPが与えられる必要がある。Pは基肥に重点が置かれる。

## P過剰

わが国の土壌はリン酸固定力の大きいものが多く、水溶性リン酸が過剰レベルに達することはあまりない。しかし、水耕のイネでP濃度が高いと鉄欠乏を生じることがあり、また、アメリカのフロリダやテネシーの一部の土壌のようにP含量が以上に高いところでは、亜鉛の欠乏を起こすことがある。



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)

## 土壌におけるリンの形態変化

### (1) リン鉱石や難溶性リン化合物からのリンの可溶化

リン溶解菌 硫化水素生成菌

無機酸生成菌 (イオウ酸化細菌・硝化菌)

有機酸生成菌 キレート作用を持つ有機酸を生成

クエン酸、シュウ酸、乳酸、コハク酸、フマル酸、

2-ケトグルコン酸等を生成する細菌、放線菌、糸状菌、酵母

放線菌の生産するsiderophore ferrioxamine B

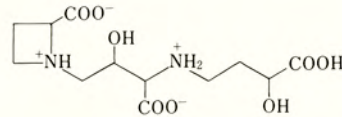
### 菌根菌 (mycorrhizal fungi)

高等植物の根面に共生し、土壌中に伸ばした菌糸によって無機栄養分を吸収して宿主に提供し、自らは宿主から合成された有機物の供給を受ける。特に、低濃度のリン酸を効率良く吸収する。その、吸収機作としては菌糸の呼吸による二酸化炭素の発生や有機酸の分泌などが考えられている。

### (2) 植物根からの分泌成分によるリンの溶解

#### 2-1. ムギネ酸

オオムギ、エンバク、コムギ、トウモロコシ、イネなどのイネ科の作物は、固相の難溶性Fe化合物を溶解する有機化合物を根から分泌して、これを溶解吸収する機能を持っている。鉄の吸収とあわせて、鉄と結合していたリン酸も放出され吸収されると考えられる。



天然の鉄キレーター ムギネ酸

#### 2-2. ピシディン酸、フキ酸

インド デカン高原に分布する鉄型リン酸の割合が著しく高くP供給力の低い土壌で、キマメ (pigeon pea) が間作作物として栽培されている。キマメの根の分泌液からは、鉄に対するキレート力の高いピシディン酸が発見された。同様な機能を持つ化合物 (フキ酸) はフキからも得られている。

表 5.4 ピシディン酸とその誘導体の化学構造とリン酸鉄からのリン放出能

化 合 物	P 放 出 能 ( $\mu\text{g-P}/\text{ml}$ )
無処理(水)	1.48
piscidic acid (1)	4.37
dimethyl fukiic acid (2)	4.44
trimethyl fukiic acid-A (3)	3.27
trimethyl fukiic acid-B (4)	3.23

(1)

(3)

(2)

(4)

(阿江ら, 1990)

#### 2-3. 植物根からの酸性フォスファターゼの分泌

多くの植物で低P条件下では根からの酸性フォスファターゼの分泌が著しく高まることが明らかにされている (Tadano と Sakai, 1991)。

(3) 可溶性無機リンの植物、動物、微生物への同化

無機リンを有機リンに変換する反応の例

ヘキソキナーゼ(hexokinase)

グルコース+ATP → グルコース6-リン酸+ADP

ホスホフルクトキナーゼ

フルクトース6-リン酸+ATP → フルクトース1,6-二リン酸+ADP

土壌中の主な有機態リン酸

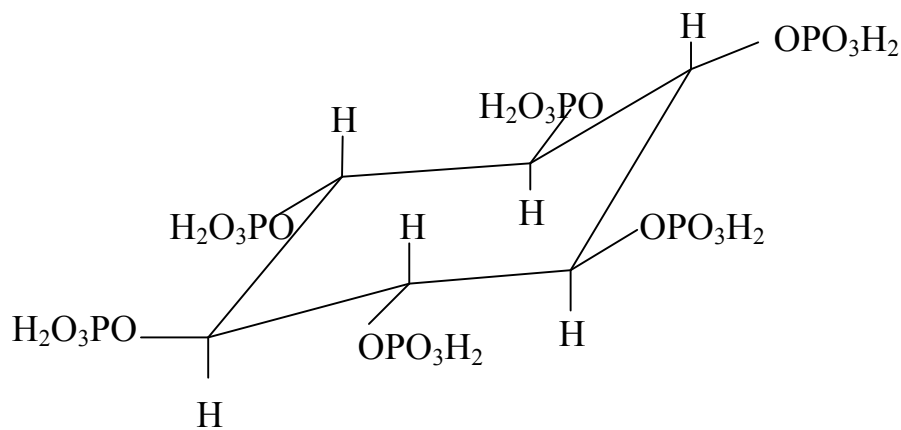
60%以上がイノシトールリン酸 (inositol phosphate)

イノシトール6リン酸 (=フィチン酸 phytic acid)

5~10%が核酸 (nucleic acid)

約1%がリン脂質 (phospholipid)

他に微量の糖リン酸、グリセロリン酸、コエンザイム、ATP、ADP等



Inositol-6-phosphoric acid (Phytic acid)

フィチン=フィチン酸のカルシウムおよびマグネシウム塩

(4) 有機リン化合物の無機リンへの無機化

細菌、放線菌、糸状菌等多様な微生物が関与

主な酵素 ホスファターゼ、フィターゼ、ヌクレアーゼ、ヌクレオチダーゼ

土壌に有機物を添加すると微生物の生育や代謝活性が高められ、有機リンの生成され、それに引続いて植物の生育に必要な可給態無機リンが増加する。

(5) 可溶性リンの不溶化

無機態リンの大部分は土壌中で金属塩の形で存在している。

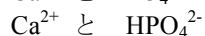
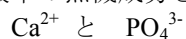
植物に対するその可給性はカルシウム型>アルミニウム型>鉄型>難溶型である。

難溶型とは一次鉱物のリン灰石や三二酸化物に吸蔵されたリン酸塩等である。

火山灰土では腐植と複合体を形成しているアルミニウムやアロフェン・イモゴライト中のアルミニウムがリン酸を固定するため、リン酸吸収係数が高い。

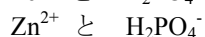
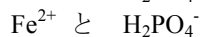
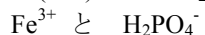
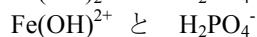
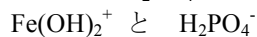
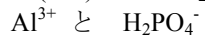
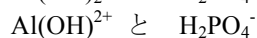
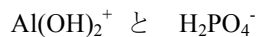
## 土壌中でのリン酸の反応

土壌中の無機成分とリン酸の反応としては



ケイ酸塩鉱物のケイ酸4面体層の水酸基とリン酸イオンの配位子交換

アルミノケイ酸塩鉱物のアルミニウム8面体層の水酸基とリン酸イオンの配位子交換



などの反応が考えられる。カルシウムイオンとリン酸イオンの反応は中性より高いpHで起こり、pHが高いほど、溶解度の低いリン酸カルシウムの沈殿が生成する。

他方、アルミニウムや鉄の水溶性イオンの濃度はpHが低くなるほど、指数関数的に高くなり、リン酸との反応性も高まり、難溶性のリン酸アルミニウムおよびリン酸鉄化合物が生成する。

微酸性から弱酸性のpH領域ではケイ酸塩やアルミノケイ酸塩とリン酸の反応が進行する。

中性付近のpHでは、リン酸と無機化合物の溶解度積が小さいので、土壌中の可溶性リン酸の濃度は最も高くなる。

## 土壌中の可給態リン酸

様々な抽出法により土壌中の可給態リン酸が抽出定量され、植物による吸収量と関連づけられている。そのうち重要な3種類の方法について述べる。

### ①トルオーグ (Truog) 法

希酸によってCa型リン酸を溶解する方法である。

風乾細土2gに0.001M硫酸pH3.0(0.3%の硫酸を含む)400mlを加え、30分間の振盪によって溶解するリン酸量を定量する。わが国の土壌診断でもっともよく使われており、この方法によるリン酸量が10mg/100g以下の土壌はリン酸を補給する必要があるとされている。

### ②ブレイ (Bray) 第二法 (準法)

Ca型リン酸と、Al型およびFe型リン酸の一部を溶解する方法

風乾細土1gに抽出液(0.03M NH<sub>4</sub>F + 0.1M HCl)20mlを加え、1分間振盪した後、直ちにろ過し、抽出されたリン酸量を定量する。

ブレイ第一法は風乾細土1gに抽出液(0.03M NH<sub>4</sub>F + 0.025M HCl)7mlを加え、ブレイ第二法は風乾細土1gに抽出液(0.03M NH<sub>4</sub>F + 0.1M HCl)7mlを加えて抽出するものであるが、日本の火山灰土に適するように、準法が考案された。

### ③オルセン (Olsen) 法

溶液中のCa<sup>2+</sup>を炭酸カルシウムとして沈澱させ、Ca<sup>2+</sup>の活動度を低下させることによってリン酸カルシウムの溶解を促進する。

風乾細土5gに活性炭1gと0.5M重炭酸ナトリウム100mlを加え、30分間振盪した後ろ過、抽出されたリン酸量を定量する。抽出液のpHが高いため、アルミニウムや鉄と結合したリン酸は抽出されにくい。

### ④2.5%酢酸抽出法

日本の火山灰土壌でCa型リン酸を効率的に定量するために考案された方法

風乾細土1gを100mlのふた付き遠心管にとり、2.5%酢酸液100mlを加え2時間振盪後、遠心分離にかけ、清澄液を200mlの定容フラスコに入れる。次に1N塩化アンモニウム液50mlで2回洗浄後、洗液を酢酸抽出液に加える。標線まで水で満たしてよく混合後、一定量を取り、リン酸

を定量する。

## リン酸保持容量

土壌がリン酸を保持する能力の指標を一般にリン酸保持容量(phosphate retention capacity) と呼ぶ。

わが国で最も広く使われている方法は、pH 7のリン酸アンモニウムから吸収するリン酸の量(リン酸吸収係数)である。リン酸吸収係数1500mg/100g乾土は黒ボク土と非黒ボク土を区別する一つの指標にもなっている。

他に、1/50 M  $H_3PO_4$ からの吸収量や、酢酸・酢酸ナトリウム緩衝液でpHを4.6に調節したリン酸カリウム溶液(1mg/ml)からのリン酸の吸収量もリン酸保持量の指標として用いられている。

## リン酸資源

### 1) 無機質リン資源

リン資源をなす主要鉱石鉱物はリン灰石である。最も重要な供給源は、大規模な堆積成リン鉱層である。これらは、カンブリア時代末期(中国)、ペルム紀(米国西部)、第三紀初期(モロッコ)に集中している。比較的温暖な地質環境下において、貧酸素的でpHの高い浅海堆積盆で生成したとされるが、その過程と機構には不明な点が多い。このほか、カーボナタイトに伴うリン灰石鉱床やグアノからも供給される。グアノは、海鳥の排泄物が雨量の少ない海洋島や海岸付近に堆積し、礫性石灰岩などと反応して固化した有機源のリン鉱床である。南米のペルーなどに見られる。

主な産出国

モロッコ、ヨルダン、中国、アメリカ合衆国、チリ、南太平洋諸島(パラオ、ナウル)など

### 2) 生物質リン資源

日本の生物系廃棄物に含まれるリン酸量(1999)

	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

生物の排泄物に含まれるリン酸の量(万トン)(1991)

人間(1億2200万人) 6.9 牛(468万頭) 14.7

豚(1187万頭) 4.5 馬その他(8.9万頭) 1.7

鶏(3億4400万羽) 11.9

土壌中に吸着保持されたリン酸の量 ?

日本におけるリン酸肥料の需要 58万3000トン

作物によるリン酸吸収量 13万9000トン

## 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>

- 陸上では96~160Gtのリン酸が土壌中に蓄えられている。
- リン鉱石のリン酸は19Gt
- 海洋溶存リンは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）

過リン酸石灰、重過リン酸石灰、リン安（複合肥料）、混合リン肥

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、遊離リン酸） 過リン酸石灰、重過リン酸石灰（複合肥料）

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）溶リン、焼リン、混合リン肥など

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

## 平成23年の肥料価格(全国平均価格)

類別品目名	硫安	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 g	円/樹脂袋20kg	円/樹脂袋20kg	円/樹脂袋20kg	円/樹脂袋20kg
23年1月	1,049	2,648	1,639	1,424	1,633	2,721
7月	1,084	2,752	1,723	1,443	1,651	2,762