

氏 名(本籍)	藤 間 充 <small>とう ま みつる</small>
学位の種類	博 士 (農 学)
学位記番号	農 博 第 5 0 9 号
学位授与年月日	平 成 8 年 3 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科専攻	東北大学大学院農学研究科 (博士課程) 農 学 専 攻
学位論文題目	石膏類，特にリン酸石膏の農業的利用に 関する研究

論文審査委員(主 査)	教 授	三 枝 正 彦
	教 授	菅 原 和 夫
	教 授	金 濱 耕 基

論文内容要旨

緒論

リン酸石膏はリン鉱石からリン酸を製造する際に、副産物としてリン酸の約4.5倍量も生産される。現在世界中で約1億2500万トンものリン酸石膏が副生されているが、そのうち利用されているのはわずか4%に過ぎない。一方日本国内においては、リン酸石膏はほとんどが、セメント、ボードなど建築用に使用されているが、その需要は時代の好不況により不安定である。これらのことから、リン酸石膏の安定した利用法として、農業的利用法の確立が切望されている。

リン酸石膏の主成分は2水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 約80%) であり、基本的な性質は他の石膏類と同様である。リン酸石膏など石膏類の特長は、栄養分としてCa、Sを多量に含むこと、水に対する溶解度が中庸である (0.21g/100g; 炭酸カルシウムの約100倍、塩化カルシウムの約400分の1) こと、施用した際にpHの上昇を伴わないこと等があげられ、農業においても広範な利用が考えられる。

本研究では、石膏類、特にリン酸石膏の農業的利用法の確立を目的に以下の点について検討した。

I. 作物の養分供給源としての石膏類の農業利用

1. カルシウム供給源としてのリン酸石膏の施用効果
2. イオウ供給源としてのリン酸石膏の施用効果

II. 土壌コロイド化学的側面での石膏類の施用効果とその作用機構の解明

1. リン酸石膏の作土施用による下層土のAl過剰害の軽減効果
2. リン酸石膏による土壌クラスト形成抑制効果
3. 石膏による稲わら堆肥の分解調節効果。

I. 作物の養分供給源としての石膏類の農業利用

1. カルシウム供給源としてのリン酸石膏の施用効果

ジャガイモ栽培においてはpH上昇に伴うそうか病発生の恐れから、炭酸カルシウム (炭カル) などの石灰資材の施用が控えられており、その結果Ca不足による

収量減が報告されている。リン酸石膏は土壌pHの上昇を伴わないことから、従来の石灰資材と異なり、病害の発生を助長することなしにCaを供給できると考えられる。そこで、リン酸石膏のCa供給効果をジャガイモ栽培において検討した。

1) ジャガイモの収量

1992、93年いずれの栽培年においても、リン酸石膏の施用により収量の増加が認められた(図1; 1992年は9%、1993年は27%の増加)。また、塊茎の大きさについてもリン酸石膏の施用により向上し、L、LLサイズの塊茎の増加が認められた。これに対して、炭カル区の収量は1992年は30%の減収、1993年は13%の増収で施用効果の変異が大きかった。

2) 土壌病害

ジャガイモの収量および品質と関係が深い、亀の甲症およびそうか病の発生について検討した。リン酸石膏の施用により、1992、93年いずれの栽培年においても亀の甲症の発生が抑制された(図2)。そうか病については、供試土壌がそうか病抑止土壌であったため、いずれの処理区においてもほとんど発生が認められなかった。

3) ジャガイモのCa栄養

リン酸石膏および炭カルの施用により塊茎中のCa含量が増加し(図3)、いずれの石灰資材についてもCa栄養の改善が認められた。

4) その他の作物に対するリン酸石膏のCa供給効果

ジャガイモの他に、高濃度のCaを要求する作物である、ラッカセイおよびホドイモの栽培試験においても、リン酸石膏のCa供給効果が認められた。

2. イオウ供給源としてのリン酸石膏の施用効果

近年、硫酸アンモニウム、過リン酸石灰、硫酸カリウムなどイオウ含量の多い単肥に代わり、イオウ含量の少ない、あるいは全く含まない高度化成肥料の使用が増加している。その為、作物に対するイオウの供給量は低下している。これに対し、作物の単位面積当たりの収量は増加していることから、土壌からのイオウの収奪量は以前にも増して増加しているといえる。これらのことから、従来あまり注目されることの無かった、作物に対する積極的なイオウ供給の必要性が指摘さ

れている。特に牧草は、家畜がイオウを含むアミノ酸やビタミンを必須としていることから、家畜の栄養面からもイオウが重要である。本研究では、リン酸石膏のイオウ供給能について牧草を用いて検討した。

1) 牧草中のイオウ含量

無施用区のオーチャードグラスのイオウ含量は、いずれも非常に低く、肉用牛の飼養標準の0.1%を下回り、イオウ不足状態であった(図4)。リン酸石膏の施用によりイオウ含量は増加し、21-1号圃場で0.13%、10-1号圃場で0.10%と肉用牛の飼養標準を上回り、家畜の栄養面からもイオウ栄養の改善が認められた。

2) 牧草のN/S比

家畜栄養において重要なN/S比は、無施用区においては適正範囲(10~15)外であった(図5)。リン酸石膏の施用によりN/S比は改善され、21-1号圃場の60kg施用区では14.9と適正な値となった。

以上の結果から、リン酸石膏は作物に対するカルシウムおよびイオウの供給源として、極めて有効な資材であることが明らかとなった。

II. 土壌コロイド化学的側面での石膏類の施用効果とその作用機構の解明

1. リン酸石膏の作土施用による下層土のAl過剰害の軽減効果

下層土は、作物の生育にとって作土と同様に養分あるいは水分吸収の場として重要である。下層土が強酸性の非アロフェン質黒ボク土においては、Al過剰障害により下層土への作物根の伸長が著しく阻害され、その生育、収量の制限要因のひとつになっている。従来、酸性土壌の改良には炭カルなどの石灰資材により行われてきたが、これらは溶解度が低く下層土への移動が少ないために、その改良効果は施用した層に限られている。これに対し、リン酸石膏は溶解度が炭カルの約100倍(0.21g/100g)であることから、作土に施用した場合でも、比較的速やかな下層土の酸性改良が期待される。

本研究では、リン酸石膏の作土施用による、非アロフェン質黒ボク土の下層土

酸性改良と、その改良機構の解明を行った。

1) 作土に施用したリン酸石膏による下層土の酸性改良効果

供試土壌には、腐植含量を異にする非アロフェン質黒ボク土として、腐植の少ない北上土壌、および腐植の多い川渡土壌を用いた。

(1) リン酸石膏の下層土への移動

作土に施用したリン酸石膏は人工降雨（川渡の冬期間の降水量625mmの1/2量）により北上土壌では60%、川渡土壌では54%が下層土へ移動し、リン酸石膏の速やかな下層土への移動が認められた（図6）。これに対し炭カルは、殆どが作土に分布し、下層土への移動はわずか5%であった。

(2) リン酸石膏による交換性Alの変化

腐植の少ない北上土壌ではリン酸石膏の下層土への移動に伴い、酸性の容量因子である交換酸度 y_1 （酸性障害の主要因である交換性Alの指標）の下層土における減少が認められた（図7a）。腐植の多い川渡土壌においては、リン酸石膏による y_1 の変化は小さかった（図7b）。一方、酸性の強度因子であるpHは、北上土壌ではリン酸石膏の施用により低下しむしろ酸度は強まった。川渡土壌では y_1 と同様にpHの大きな変化は認められなかった。これに対して、炭カル施用区では、いずれの土壌においても、作土においてのみ y_1 の減少、pHの上昇という顕著な酸性改良効果が認められた。

(3) オオムギ根の伸長

酸性に弱いオオムギの根は、北上土壌においてリン酸石膏の施用により下層土まで伸長が認められた（図8）。この結果は、リン酸石膏の下層土への移動に伴う y_1 （交換性Al）の減少（図7a）を反映している。これに対して y_1 の減少が小さかった川渡土壌では、リン酸石膏施用による大きな改良効果は認められなかった。

2) リン酸石膏による黒ボク土の酸性障害軽減機構の解明

(1) 土壌溶液論的にみた酸性障害軽減機構

リン酸石膏施用による酸性障害（Alの過剰障害）軽減効果を、土壌溶液論的に従来提唱されている機構と対応させ検討した（表1、2）。

その結果、リン酸石膏の施用により土壌溶液pHは低下し、また土壌溶液中のAl

濃度が増加していることから、①土壤コロイドの SO_4^{2-} の特異吸着により生じる陰荷電による H^+ の吸着量の増加に伴うpH上昇、②あるいは Al^{3+} の吸着に伴う土壤溶液中のAl濃度の低下は認められなかった。

③土壤溶液中の Ca^{2+} 、 Al^{3+} 活動度のバランス(CAB)については、リン酸石膏施用によりCABはむしろ悪化した。

④リン酸石膏の施用による Al^{3+} の毒性の弱い複合体 (AlSO_4^+) の形成については、土壤溶液中の AlSO_4^+ が増加しているものの、 Al^{3+} の濃度も大きく増加していることから、主要な効果ではなかった。

⑤土壤溶液中の Ca^{2+} の濃度、活動度はリン酸石膏施用によってともに増加しており、Caによる根の伸長促進効果は、十分に考えられる。しかしながら、大きな改良効果の認められなかった川渡土壤においても、同様にCa濃度や活動度が増加しており、Caの生理的効果だけでは酸性改良効果を十分に説明できなかった。

以上の結果から、従来の土壤溶液論的解釈では、黒ボク土におけるリン酸石膏の酸性改良機構を十分に説明できなかった。一方、前項で示したように、下層土における根の伸長阻害の軽減と交換性Alの減少とは密接に関係していることが明らかとなった。そこで、リン酸石膏施用による交換性Alの減少機構について、Alの形態変化により明らかにした。

(2)リン酸石膏の施用によるAlの形態変化

土壤からのAlの溶出速度を検討した結果、北上土壤ではリン酸石膏施用によるAlの溶出速度の低下が認められた。この結果は、リン酸石膏の施用により重合塩基性Alが生成されたことを示唆している。

そこでリン酸石膏施用による重合塩基性Al (ポリマーAl ; P-Al) の生成と土壤への選択的、不可逆的吸着を証明するために、カチオン交換樹脂によるリン酸石膏施用土壤中のAlの形態分析を行った (図9)。その結果、リン酸石膏施用土壤から取り出したカチオン交換樹脂には非交換態Alが増加し、P-Alが生成していることが明らかとなった。

また、P-Alの吸着は土壤のCECを低下させることより、石膏施用土壤のCECの測定を行ったところ、 y_1 の減少量から生成されたと思われるP-Al相当のCECの減少が確認された。

これらの結果を総合すると、強酸性黒ボク土におけるリン酸石膏のAlの過剰害の軽減は、交換性Alの減少に起因すると結論した。また、この交換性Alの減少機構は図10に示したように、リン酸石膏の施用により土壤溶液中に放出されたAl³⁺が重合塩基性Alを形成し、土壤に選択的かつ不可逆的に再吸着した事によることを明らかにした。

2. リン酸石膏による土壤クラスト形成の抑制

土壤の表層が膜状に固結する土壤クラストは、作物の出芽を阻害するほか、土壤の透水性、保水性あるいは通気性の減少など土壤の物理性の悪化の原因となる。また、急傾斜地においては土壤侵食の原因となる。リン酸石膏には土壤コロイドの凝集を促進する効果があり、熱帯や亜熱帯地域の風化の進んだ土壤において、クラスト形成抑制効果が検討されている。

本研究では、これまで体系的に検討されることの無かった土壤の粘土鉱物組成に注目し、リン酸石膏のクラスト形成抑制効果を検討した。

1) 供試土壤の区分

供試土壤を粘土鉱物組成から、2:1型および2:1~2:1:1型中間種鉱物を主体とする北瑛、山形土壤（2:1型質）、1:1型粘土鉱物を主体とする矢田、鳥取土壤（1:1型質）、およびその中間型の名取土壤に区分した（表3）。

2) 土壤の透水性

クラストの発達程度を人工降雨下での透水速度により比較した。2:1型質土壤の北瑛および山形土壤では、リン酸石膏の施用により透水性の向上が認められ、クラスト形成の抑制効果が認められた。これに対し、中間型の名取土壤、1:1型質の矢田および鳥取土壤ではリン酸石膏の施用効果は認められなかった（図11）。

3) 土壤粒団の崩壊

土壤クラストは、雨滴の衝撃による土壤粒団の崩壊と、粒団を形成していた粘土が分散し孔隙の閉塞するという2つの段階により形成される。

土壤粒団の崩壊に対するリン酸石膏の施用効果を人工降雨下で検討した結果、2:1型質土壤の北瑛および山形土壤においては、リン酸石膏の施用により土壤粒団

が安定化し、クラスト形成の抑制効果が認められた（表5）。中間型の名取土壌では無施用、リン酸石膏施用いずれの処理においても粒団の安定度が高く、効果は明らかでなかった。1:1型質の矢田、鳥取土壌ではリン酸石膏を施用した場合でも土壌粒団は崩壊し、クラストの形成が認められた。

4) 粘土の分散性

クラスト形成の第2段階である粘土の分散に対するリン酸石膏の効果を検討した結果、分散性の低い矢田土壌を除いた、すべての土壌において石膏による分散の抑制が認められた（表5）。

以上の結果からリン酸石膏のクラスト形成抑制効果は、土壌粒団崩壊および粘土の分散の両方に対して効果のある、2:1型質粘土鉱物主体の土壌で顕著であることが明らかとなった。

3. 石膏による稲わら堆肥の分解調節効果

近年、堆肥あるいは厩肥などの有機物資材のより有効な利用が、環境保全の立場から注目されている。これら有機物資材の養分供給、土壌の理化学性あるいは生物性の改善などの効果は、その分解速度に大きく左右されることから、有機物の分解を調節することは作物生産上重要なことである。Caは有機物と結合し、その分解を抑制することが知られており、石膏類は有機物の分解調節剤として有効と考えられる。

ここでは、石膏の有機物の分解調節効果について、稲わら堆肥の腐熟過程および、土壌中での分解過程の2つの過程において検討した。

1) 稲わらの腐熟過程に対する石膏の効果

堆積中の稲わらの乾物重は（図12a）、慣行堆肥に比べ、稲わらに石膏を添加した石膏堆肥で高く推移し、石膏による稲わらの腐熟抑制効果が認められた。対照として用いたヒドロキシ-Alを添加したAl堆肥では、慣行、石膏堆肥よりも更に高い値で推移し、より強い腐熟抑制効果が認められた。

稲わらの堆積中のC/N比は（図12b）、慣行堆肥と石膏堆肥はほぼ同等の値で推移し、堆積終了時には約8であった。これに対してAl堆肥は常に高い値で推移

し、堆積終了時においてもC/N比は約13であり、ヒドロキシ-Alは稲わらの腐熟を強く阻害し、慣行堆肥、石膏堆肥と比較すると未熟な堆肥を生成したことが認められた。

2)石膏による堆肥分解調節に関する速度論的解析

稲わら堆肥の分解に対する石膏の調節効果を検討するために、稲わら堆肥に石膏あるいはヒドロキシ-Alを添加し、20、25、30℃で窒素の無機化量および炭素の分解量を測定し、その結果を反応速度論的に解析した。窒素の無機化に関しては、有機化が同時に起こることから正確に解析することが出来なかった。

堆肥の炭素の分解を反応速度論的に解析したところ、慣行堆肥と比較し、石膏添加堆肥で分解量が減少し、石膏による炭素の分解抑制効果が明らかとなった(図13)。Al添加堆肥は慣行堆肥に比べ分解量が著しく低く、ヒドロキシ-Alによる強い分解の阻害が認められた。

以上の結果から、石膏およびヒドロキシ-Alによる稲わらおよび稲わら堆肥の分解抑制効果が認められた。しかしながらヒドロキシ-Alは分解抑制効果が著しく強いため、稲わら堆肥の作成においては未熟堆肥の生成、堆肥の分解過程では養分供給能の低下などの問題点が存在する。これに対して、石膏は肥効の発現および効果の持続性の両面において有効であり、石膏の有機物分解調節材としての有効性が明らかとなった。

総 括

リン酸の製造過程で大量に副生するリン酸石膏の農業的利用を検討した。その結果、リン酸石膏はカルシウム、イオウの供給源のみならず、黒ボク土の下層土酸性改良効果、土壌クラストの形成抑制効果、有機物の分解調節効果を持つことを明らかにした。本研究の黒ボク土の下層土酸性改良の成果をバックデータとして、リン酸石膏は1992年1月より特殊肥料としてわが国で初めて認可された。今後、リン酸石膏の農業的利用が拡大し、食糧生産の一助となることを期待する。

1. 作物の養分供給源としての石膏類の農業利用

1. カルシウム供給源としてのリン酸石膏の施用効果

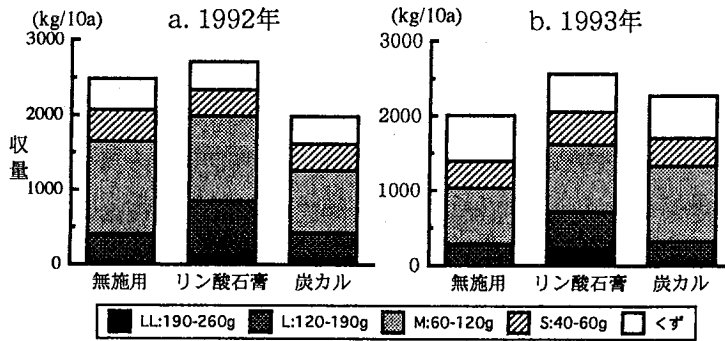


図1. ジャガイモの収量と塊茎のサイズ

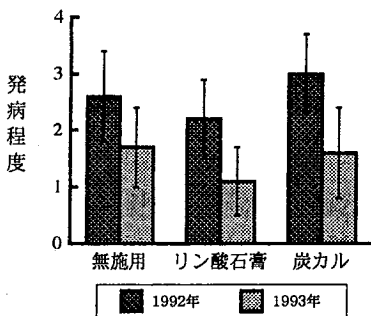


図2. ジャガイモ亀の甲症の発病程度 (0~4の5段階評価による)

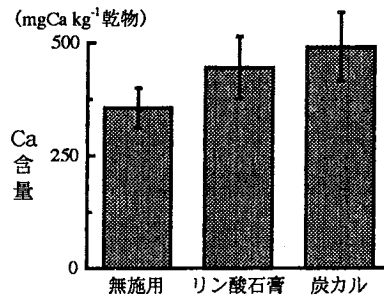


図3. ジャガイモの塊茎のCa含量 (1993年)

2. イオウ供給源としてのリン酸石膏の施用効果

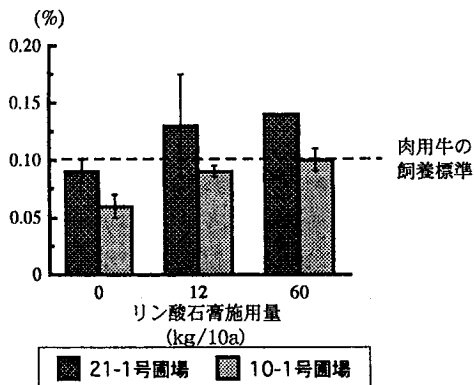


図4. オーチャードグラスのイオウ含量

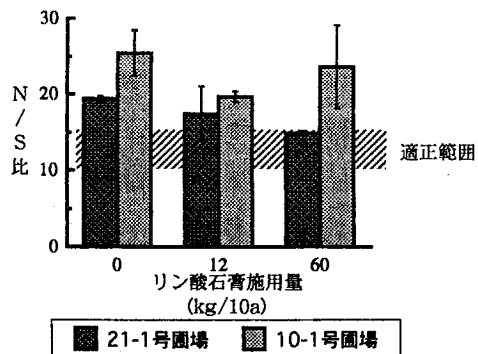


図5. オーチャードグラスのN/S比

II. 土壌コロイド化学的側面での石膏類の施用効果とその作用機構の解明

1. リン酸石膏の作土施用による下層土のAl過剰害の軽減効果

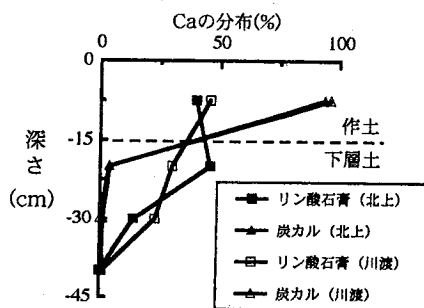


図6. 作土に施用したリン酸石膏および炭カルの降雨による下層土への移動

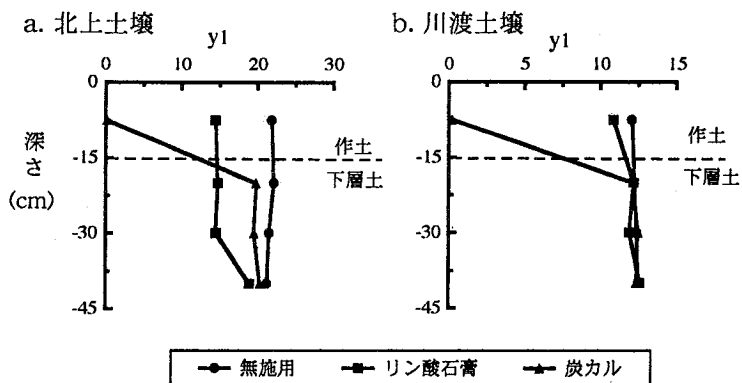


図7. リン酸石膏施用による深さ別交換酸度の変化

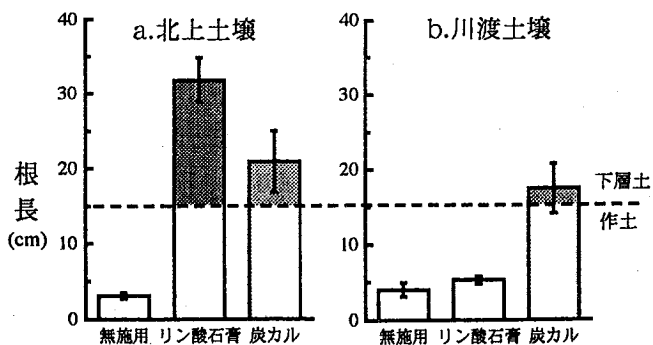


図8. リン酸石膏の作土施用による下層土の酸性改良効果 (オオムギ根の伸長)

表1. リン酸石膏施用による土壤溶液組成の変化

	pH	濃度(mol L ⁻¹)			活動度(mol L ⁻¹)			CAB*	
		Al ³⁺	AlSO ₄ ⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	AlOH ²⁺	Al(OH) ₂ ⁺		Ca ²⁺
北上									
無施用	5.85	1.88-9	1.03-11	5.98-6	1.59-9	1.13-8	1.60-6	5.54-6	13.57
リン酸石膏	4.77	3.85-5	7.41-5	8.49-3	6.98-6	4.10-6	4.82-5	3.98-3	1.76
川渡									
無施用	4.54	2.14-5	3.18-7	4.10-4	1.28-5	4.45-6	3.08-5	3.26-4	-1.08
リン酸石膏	4.51	1.42-4	2.13-4	1.01-2	2.38-5	1.71-5	4.98-5	3.66-3	-0.28

1.89-9は1.89×10⁻⁹を示す

$$*CAB=[2\log(Ca^{2+})]-[3\log(Al^{3+})+2\log(AlOH^{2+})+\log(Al(OH)_2^{+})]$$

()は活動度；10⁻⁶mol L⁻¹ (Noble et al. 1988)

表2. リン酸石膏の酸性改良機構の土壤溶液論的解釈

従来提唱されている効果	本研究の結果
①pHの上昇	×pHは低下
②Al ³⁺ の吸着	×土壤溶液中のAl ³⁺ は増加
③Al ³⁺ とCa ²⁺ の活動度の バランス (CAB) の改善	×バランスは悪化
④毒性の低いAlの複合体AlSO ₄ ⁺ の形成による弱毒化	×Al ³⁺ も同時に増加
⑤Caの増加	△効果の小さい土壤においても増加 ⇒主要な効果ではない

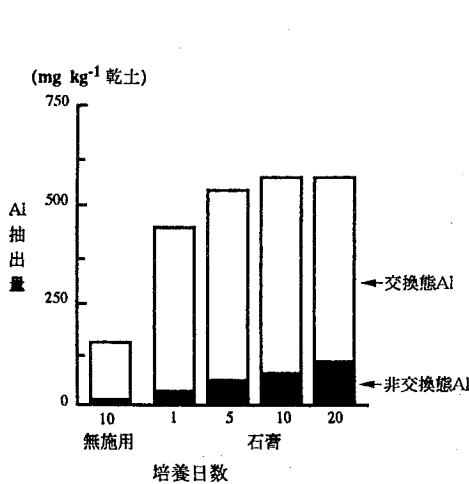


図9. 北上土壤とインキュベートしたカチオン交換樹脂からのAlの抽出

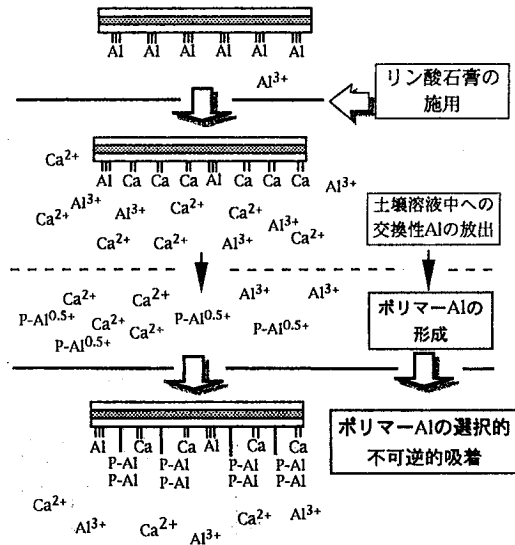


図10. リン酸石膏による酸性障害軽減機構の模式図

2. リン酸石膏による土壌クラスト形成の抑制

表3. 供試土壌の粘土鉱物組成

	粘土鉱物組成* (相対評価)	全体量での比較
北瑛	Vt, K>It, 中間種	2:1型+中間種>1:1型
山形	St, K>中間種>It	2:1型+中間種>1:1型
名取	K>>St>中間種	2:1型+中間種≈1:1型
矢田	K>>>Vt>中間種	2:1型+中間種<<1:1型
鳥取	K>>>Vt	2:1型+中間種<<1:1型

*K: カオリン鉱物、Vt: パーミキュライト、St: スメクタイト、
It: イライト、中間種: 2:1~2:1:1型中間種鉱物

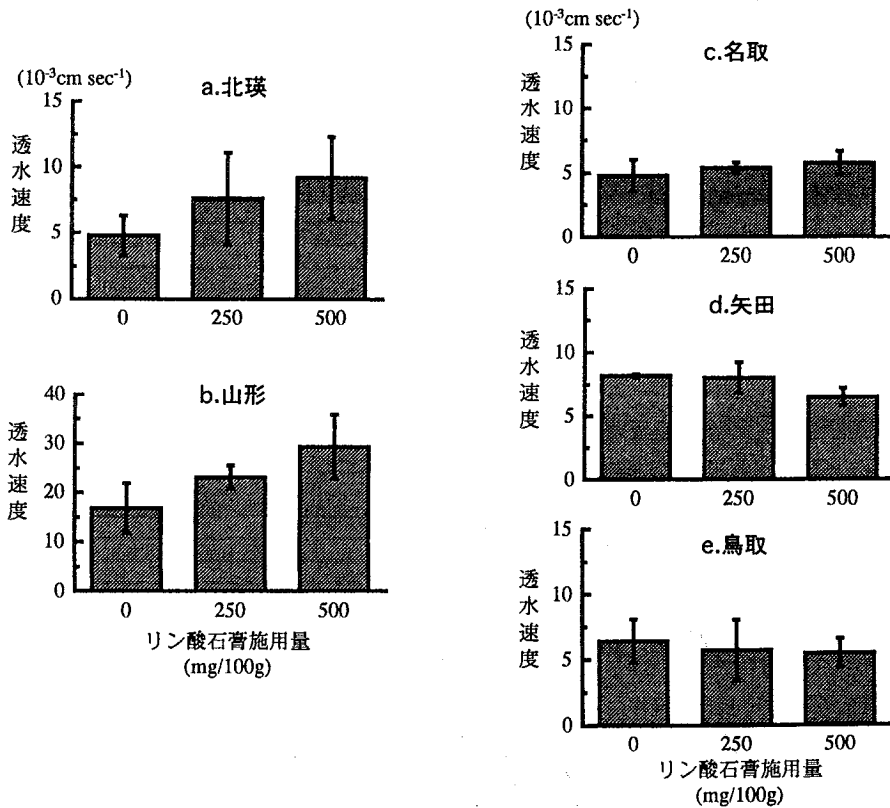


図11. リン酸石膏施用によるクラスト形成の抑制
(人工降雨下での透水速度の変化)

表4. リン酸石膏施用によるクラスト形成抑制効果

土壌 (タイプ)	透水性	土壌粒団の崩壊	粘土の分散
北礫 (2:1型)	○	○	○
山形 (2:1型)	○	○	○
名取 (中間型)	×	—	○
矢田 (1:1型)	×	×	—
鳥取 (1:1型)	×	×	○

3. 石膏による稲わら堆肥の分解抑制効果

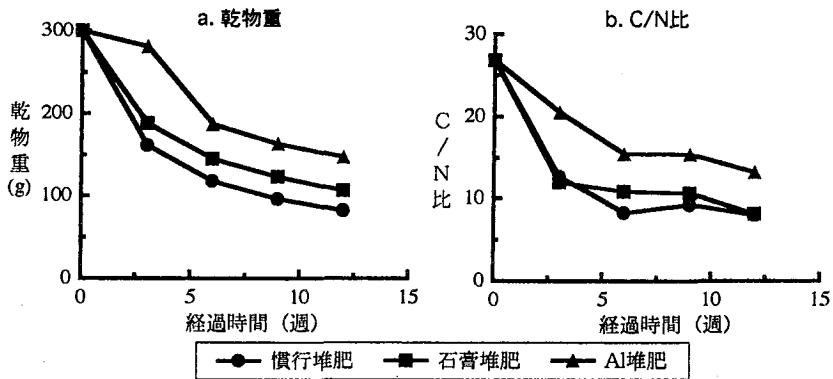


図12. 稲わらの堆積中の乾物重およびC/N比の変化

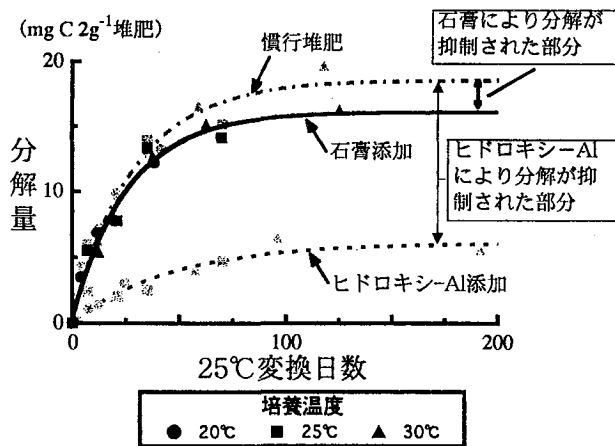


図13. 各処理堆肥の分解過程の反応速度論的解析

論文審査の要旨

本研究は、リン酸製造過程で、副産物としてリン酸の約4.5倍量も生産されるリン酸石膏の農業的利用を、作物の養分供給源あるいは土壤コロイド化学的側面から詳細に検討したものである。

作物の養分供給源としてのリン酸石膏の農業利用は、まず第1にCa供給源としての農業利用が検討された。ここでは従来のCa資材である炭カルや苦土石灰がpHの上昇を伴うのに対し、リン酸石膏はpHの上昇を伴わないことより、アルカリを好まずかつCaを必要とするジャガイモに対する施用効果を検討した。その結果リン酸石膏の施用によってジャガイモ塊茎収量が1～3割増加し、また良質のL、LLサイズの割合が高まり、さらには亀の甲症発現抑制効果が認められた。また、ジャガイモのほかに、Ca要求量の大きいラッカセイやホドイモにも石膏施用効果が認められた。第2にイオウ供給源としての施用効果を牧草の生育収量と牛飼養の観点から検討された。リン酸石膏の施用によって、牧草の乾物収量が増加し、かつ植物体のイオウ含量が肉用牛の飼養標準を上回り、N/S比も改善されることを明らかにした。

土壤コロイド化学的側面での石膏類の施用効果としては第1に作土施用による非アロフェン質黒ボク土の下層土Al過剰害の軽減効果を検討した。その結果、作土に施用された石膏は比較的速やかに下層土に移動し、下層土のpHは低下させるものの、交換酸度 y_1 を減少させ、作物根の下層土への伸長を著しく改善することを明らかにした。また、この効果は腐植の少ない非アロフェン質黒ボク土で大きく、石膏の施用に伴い、交換態のAlが土壤溶液中に放出され塩基性重合Alが生成される。この塩基性重合Alは速やかに、特異的かつ非可逆的に土壤に吸着される結果、土壤の交換酸度を減少させAlの過剰害を軽減することを初めて明らかにした。また、東北地方に分布する非アロフェン質黒ボク土を石膏による下層土Al過剰害軽減効果の顕著なもの、軽減効果が期待されるもの、効果が期待されないものに区分した。第2には降雨による土壤クラスト（表面皮膜）形成に対するリン酸石膏の施用効果を土壤の透水性、土壤粒団の崩壊程度、土壤粒子の分散性、ニンジンの発芽率から総合的に検討した。その結果、リン酸石膏施用によるクラスト形成抑制効果が著しいのは、2:1型粘土鉱物を主体とする土壤であることを初めて明らかにした。第3に有機物の分解調節剤としてのリン酸石膏の施用効果を、稲藁の腐熟過程と生成した堆肥の分解過程について塩基性重合Al資材との比較を試み、反応速度論的に解析した。その結果、石膏は稲藁の腐熟速度と堆肥の分解速度を適度に抑制し、有機物の分解調節剤として極めて有効であることを明らかにした。

以上のリン酸石膏の植物養分供給源（CaとS）としての役割、あるいは土壤コロイドの諸機能の調節効果は農業生産あるいは農業基盤の保全に極めて有効であり、また農業資材として重要なリン酸製造の安定化に寄与するところ極めて大である。よって、審査員一同は本論文提出者を博士（農学）の学位を授与するに値するものと判定した。