

DAHLGREN のリン酸定量法の土壌分析への応用—I

リン酸固定力測定法の比較

新 名 謹 之 助⁽¹⁾

1. 序 言

第 I 報⁵⁾においては、モリブド・リン酸アンモニウムを沈殿形とする従来のリン酸の重量法または容量法の改良案として新しく提案された、モリブド・リン酸キノリニウムを沈殿形とするリン酸の重量法を吟味し、その一法である DAHLGREN 法²⁾の土壌分析への応用を考えた。林野土壌の分析において、量的にみてリン酸を重量法で定量するのが当然であると思われる、いまのところ多分唯一ではあるがきわめて重要な項目は、土壌のリン酸吸収力または固定力の測定であろう。そこでまず、わが国で古くから広く用いられている、いわゆるリン酸吸収係数の測定に応用する操作法をしめした。第 II 報においてはひきつづき、(1) HOSKING 法⁶⁾を改良した BASS and SIELING のリン酸塩飽和による直接的なリン酸固定力測定法¹⁾、および (2) BASS and SIELING のクエン酸抽出による間接的なリン酸固定力測定法¹⁾に DAHLGREN 法を応用する操作法をしめす*1。例示のための試料として 8 断面 22 層から採取した土壌 22 点を用い、これら両方法によってリン酸固定力を測定し、さらに第 I 報に記述した操作法によってえたリン酸吸収係数値をも付記し、これら 3 種の測定法を主として分析化学的見地から比較してみることにする。

2. BASS-SIELING のリン酸塩飽和法¹⁾³⁾

2.1 本法と HOSKING 法との関係

BASS-SIELING のリン酸塩飽和法は J.S. HOSKING の方法⁶⁾を改良したものであるので、比較対照のため、HOSKING 法の操作の概要をつぎに記述しておく：土壌 1～5 g を 1 N $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, pH 4.0 22.5 ml と耐圧瓶中で 50°～60°C に 1～2 時間加温したのち、1 夜放置する。内容をブフナー漏斗で吸引濾過し、容器と蓋を 1 N $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, pH 4.0 で洗って土壌を濾紙中へ定量的にうつしいれ、なお土壌を洗いつづけて濾液と洗液が約 100ml になるまでにする。つぎに 60% アルコール約 50ml を少量ずつにわけて漏斗内と土壌を洗い、おわりに無水アルコール 5 ml ずつで 2 回洗う。土壌が十分乾いたら、土壌と濾紙を漏斗からビーカー中へうつしいれ、漏斗は水で洗いこむ。水でうすめて約 200ml とし、1 N NaOH 25～30ml を加え、5 分間煮沸する。この懸濁液を 500-ml メス・フラスコにうつしいれ、ビーカーを熱湯で洗いこむ。冷却後定容とし、その一定分量中のリン酸を塩化第一錫を還元剤として用いるモリブデン青法で比色定量する。結果を m.e. % 単位で表現し、この値をその土壌の “total anion exchange capacity” とすると暫定的に定義している。

*1 第 I 報の序言中には HOSKING 法への応用を予告しておいたが、BASS and SIELING による改変法のほうが、化学反応的に改良されているうえに、分析操作上も便利であるので、途中でこのほうに変更することにした。

(1) 土壌調査部土壌調査科土壌第 2 研究室長

BASS and SIELING は、この操作は本質的には土壤のリン酸固定力を測定しているのだと考え、土壤のリン酸固定についての自身の研究成果と経験を加味して HOSKING 法を下記のように改変し、自身の提案するクエン酸抽出法と対比した¹⁾。HOSKING 法が PIPER の実験書に記載されている⁶⁾ので、BASS and SIELING はその改変法を“modified PIPER method”とよんでいるが、筆者は“BASS-SIELING のリン酸塩飽和法”とよぶことにした。なお、JACKSON の実験書³⁾には、土壤の“phosphate exchange capacity”の測定法として、これがクエン酸抽出法とともに記載されている。

2.2 試薬・器具および装置

試薬は特にことわらないかぎり JIS 規格特級品を用い、水は蒸留水または脱イオン水を用いるものとする。

(1) 0.5M KH_2PO_4 , pH3.4…リン酸 (85%, 比重1.7) 34ml を水でうすめて 1 l とし、ポリエチレン瓶中に保存する (約 0.5M H_3PO_4)。リン酸二水素カリウム KH_2PO_4 136.1 g を上皿天秤で秤取し、水にとかし、2-l メス・フラスコ中で水でうすめて定容とする (約 0.5M KH_2PO_4 , pH 約 4.2)。0.5M KH_2PO_4 をビーカーにうつし、ガラス電極 pH 計を用い、0.5M H_3PO_4 で pH を 3.4 に調整し、ポリエチレン瓶中に保存する。この種溶液は通常 pH 調整してから水で定容としてつくるのに反し、この場合は、pH 調整しても PO_4^{3-} については濃度を大体一定 (約 0.5M) に保とうとするため、上記のようにしていることに注意する。

(2) 1% NaCl 溶液…水 1 l に NaCl を 10 g の割合にとかし。

(3) 70% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NaCl について 2%…酒精計と付表を用い、エチル・アルコール (1 級品, 99.5 v/v%) を水でうすめて 70v/v% とする。この 70% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1 l につき NaCl を 20 g の割合に瓶中加入し、瓶に栓をし、ひんぱんに swirl しながら時間をかけて溶解する。エチル・アルコールは 18 l 缶入りをもとめ、廃液はためておいてアルコールを回収する。

(4) 0.5M クエン酸溶液…クエン酸 1 水化物 210 g を水にとかして 2 l とし、ポリエチレン瓶中に保存する。

(5) HNO_3 (比重 1.38)。

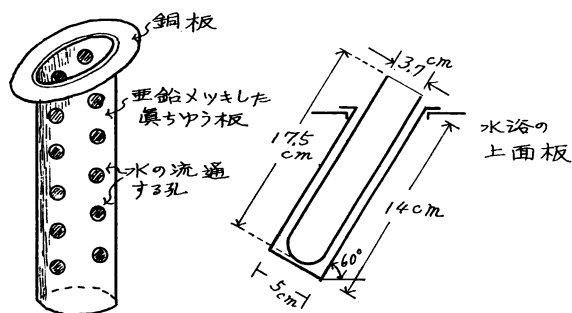
(6) HClO_4 , 60%。

(7) Quimociac 試薬…I.3.1.(6)*² 参照。高温時は瓶ごと冷蔵庫内にいれておくと、I.3.1.(6) に記述したポリエチレン瓶の破裂のおそれがほとんどなくなることがわかった。

(8) 遠心機…50ml 容以上のガラス製沈殿管の 4 または 6 本掛遠心機で、2,500~3,000r.p.m. で運転できるものがあればよい。沈殿管の容量は少なくとも 50ml でなければいけないが、80ml または 100ml のもののほうが操作しやすくてなおよい。高速遠心機が普及してきたので、沈殿管も破壊しにくいポリエチレンまたはステンレス・スチール製が普通になってきたが、これらはここでは用いられないと思う。ポリエチレンは加熱に耐えないし、ステンレス・スチールは耐薬品性について疑念があるからである。かなり高価ではあるが、テフロン (ポリ四弗化エチレン) 製沈殿管を特注でつくらせれば、耐熱性と耐薬品性が十分よいうえに、機械的性質も強いから、ガラス製のよりはるかに高速回転にたえる。筆者は、外径約 3.5cm・長さ約 17.5cm の 100-ml 沈殿管 4 本掛の遠心機を用いた。

*² 第 I 報の章節への参照をしめすときにだけローマ数字 I を頭につけ、本報のそれには特に II をつけないことにする。

(9) 沈殿管立て…ガラス製沈殿管は重量差のなるべく少ないものを遠心機の架数に応じて4本または6本ずつ選んで組にし、このような組みあわせを数組用意しておく、遠心分離のさい管の重量のバランスをとるのに便利である。各組は試験管立てと同様にしてつくった沈殿管立てにたてておく。



a. 100-ml 沈殿管 支持架の見取図 b. 支持架使用時の姿勢と寸法

第1図 電気定温水浴用の沈殿管支持架

(10) 水浴…原文¹⁾には、試料と0.5 M KH_2PO_4 を入れた沈殿管を煮沸水浴

“上”で4時間加熱するとかいてあるだけで、どのようにするかを具体的にしめていない。筆者は、第1図のような沈殿管支持架をそなえた電気定温水浴を用い、煮沸水浴“中”で加熱した。普通の水浴を用いるなら、水浴上で加熱するにしても、また水浴中で加熱するにしても、何らかの沈殿管支持架をくふうしてつくらなければならないであろう。

(11) PERRIN のグーチ坩堝…I.3.2.(1) 参照。

(12) アルミナ・デシケイター…I.3.2.(2) 参照。

(13) 吸引濾過装置…I.3.2.(3) 参照。

(14) 電気定温乾燥器…I.3.2.(4) 参照。

2.3 操 作 法

2.3.1 リン酸塩飽和

風乾細土 5 g 強を上皿天秤でパラフィン紙製薬包紙上に秤取し、直示化学天秤で精秤する。50-ml (80-または 100-ml ならなおよい) 沈殿管中に試料を注意してうつし入れ、紙上にのこった痕跡量の試料を落とさないように注意して紙を天秤皿上におきもどし、秤量する。両回の秤量値の差を mg の位にまらめた値を、試料の秤取量とする。試料を秤取したときにできるだけ近接した時期に、その風乾細土の乾燥係数をもとめておく：すなわち、径 5 cm・高さ 3 cm の秤量瓶の 1 夜乾燥後の風袋をもとめ、その中に風乾細土 5 g 強をいれて秤量し、 $105^{\circ}\sim 110^{\circ}\text{C}$ の電気定温乾燥器内で 1 夜乾燥したのち、デシケイター中で放冷してから秤量し、試料の(乾燥重/風乾重)の値を算出する^{*3}。全容 40 ml となるのに十分な量の 0.5 M KH_2PO_4 , pH 3.4 を沈殿管に加え、よくまぜる(沈殿管内での混合は、ゴム栓をして振盪するか、またはガラス棒で攪拌するかのどちらかによっておこなうのが普通である。筆者は、洗浄の容易な点でガラス棒のほうを選んだ。沈殿管の数だけ 200-ml ビーカーと 100-ml ビーカーを用意し、200-ml ビーカー中にガラス棒をたてかけておき、100-ml ビーカー中に抽出液や洗液をうけいれるようにした。攪拌に用いたガラス棒は、ポリエチレン洗瓶からのできるだけ少量の水で、沈殿管中へ洗いこむ)。沈殿管の内容物を煮沸水浴上で 4 時間 digest する(水浴上の加熱については 2.2.(10) 参照。筆者は、第 1 図にしめすような支持架をそなえた煮沸水浴中で加熱した。BASS and SIELING は、digestion の時間とリン酸固定力測定値の関係をしらべる予備実験においては、沈殿管に還流コンデンサーをつけて煮沸水浴中で熱している

^{*3} 以下、本文は大体原文のままを記載するが、記述があまりにも簡単なので、具体的指示を補足するほうがよいと思われるところは、それをカッコ内に付記して参考に供することにする。

が、ここでは加熱中の蒸発による液の減少について何ら注意を与えていない。還流コンデンサーをつけるのがもっともよいと思うが、筆者は、15 または 30 分おきにガラス棒で攪拌し、そのつど棒と管壁を洗い落としながら蒸発した水量を補充した。それから 2,500~3,000 r.p.m. で 15 分間遠心分離し、上澄液をそそぎだす（遠心機付属の比量計が 1-kg 上皿天秤を用い、いちばん重い管に大体つりあうよう、各管に水を添加してバランスをとってから、ローターに管を挿入する。2.2.(9) に述べたように、重量差のできるだけ少ない組をつくっておけば、このさい添加する水量はきわめて少なくすむ。遠心分離後、100-ml ビーカー上で、管の口縁にガラス棒をあてがい、管をしずかにかたむけていき、中断することなく上澄液をそそぎだす。中断したり、かたむけもどしたりすると、固・液分離面が攪乱されて液が混濁してしまう。最後に管の口縁の液滴をガラス棒でとりさり、棒はビーカー中へ水で洗い落とし、ビーカー中の液はすてる）。あらかじめ 300-ml ビーカー中で煮沸近くまで熱しておいた 1% NaCl 40ml を加えてよくまぜ、煮沸水浴上で 30 分間加熱してから遠心分離する（JACKSON の実験書³⁾にはこの加熱時間を 3 分間とかいてあるが、原文では 30 分間である。以下、液は異なっても既述の操作と同様なところは、補足を省略する）。上澄液をそそぎだし、熱 1% NaCl による同様の洗浄をもう 1 回おこなう（そそぎだした上澄液は毎回すてる）。つぎに NaCl について 2% の 70% C₂H₅OH 40ml による洗浄を 3 回おこなう。毎回試料と洗液をよくまぜ、加熱することなく遠心分離する（アルコール洗液と土壌の分離は比較的容易で、遠心機の運転時間は、たいてい 5 分間ぐらいで十分であった。アルコール洗液は大瓶中にすて、適時アルコールを回収する。このアルコールによる洗浄の終了まではかならず連続操作しなければいけないが、つぎのリン酸塩の溶出は、時間の都合上やむをえなければ、翌日おこなってもさしつかえないと思う）。

2.3.2 飽和したリン酸塩の溶出^{*4}

アルコール洗浄をおわった土壌試料に 0.5 M クエン酸を加え（量をかいていないが、多分 40ml であろうと推定される）、煮沸水浴上で 1 時間 digest し（約 15 分おきにガラス棒で攪拌し、棒を水で洗いながら蒸発した水量を補足する）、200-ml メス・フラスコ中へ濾過し、冷却後定容とする（原文はこれだけで洗浄についてなにもかいていないが、多分 3.3.1 のクエン酸抽出液のときと同様に操作すればよいだろうと推定される。すなわち、東洋濾紙 No.5C を用いてまず溶液を濾過し、つぎに沈殿管から濾紙中へガラス棒で土壌をできるだけうつし入れ、洗瓶からの熱湯で管と棒を濾紙中へ洗いこみ、最後に濾紙と土壌を洗い、冷却後水で定容とする）。メス・フラスコ中の液を混和したらすぐピペットで一定分量をわけとり、200-ml ビーカー中にいれ、ガラス三角架を介して径 9 cm の時計皿で蓋をし、煮沸水浴上で内容を乾涸近くまで蒸発する。

200-ml メス・フラスコからの液の分取量は、黒色土や火山灰質の褐色森林土のようにリン酸固定力の大きい土壌のとき 25ml、その他の土壌のとき通常 50ml が適当で、ときに 100ml を必要とすることがある。筆者の経験では、抽出液の色の濃淡がリン酸塩含量の大小の大体のめやすとなることが多いのである。けれども、結局はリン酸の定量まで試行してみなければわからないのであって、最後に黄色沈殿の乾燥重をもとめたとき、それが 1.5 ± 0.5 g の範囲内にあれば理想的である。分取量の適否について懸念が

^{*4} 最後のリン酸の定量は、原著者は SHERMAN の比色法によっているが、筆者は DAHLGREN の重量法によった。後者は前者の測定可能量の上限の約 50 倍のリン酸をらくに定量することができるので、試料溶液の分取法に関する記述は両者においてかなり異なる。この項では、試料溶液の分取法に関しては筆者の操作法を記述し、原文との対照はしないことにする。

あるときは、異なる分取率の予備を同時にわけとっておくとよい。

2.3.3 リン酸塩溶液の HClO_4 処理

ガラス三角架を除去して時計皿で直接蓋をした 200-ml ビーカー中に、 HNO_3 10ml と HClO_4 5ml を加え、ドラフト内またはフード下のホット・プレイト上で加熱する。赤褐色のガスを生ずる激しい発泡反応が大体しずまったとき、液が褐色味をほとんどおびない赤褐色ないし橙色になっていけばよいが、なお褐色味をおびているときは、 HNO_3 を 2ml ずつ追加しては加熱をつづける。 HNO_3 との反応がおわったビーカーは、加熱を強めると、液がやがて淡黄色となり、 HClO_4 の重い濃密な白煙がビーカー内にたちこめるようになる。 HClO_4 が煮沸しているとき、液中に褐色が現われたら HNO_3 を 1, 2ml 追加する。また、 HClO_4 処理中ビーカーの底面上が乾涸すると、爆燃がおこるおそれがあるから、固体残渣が多くて HClO_4 が乏しくなったら、 HClO_4 を追加する。 HClO_4 は約 3ml まで過剰にあってよい。加熱中に HNO_3 や HClO_4 を追加するには、駒込ピペットでビーカーの口ばしから加入すればよいが、ピペットの先端は口ばしにわずかにふれるだけとし、ビーカー中に深く挿入しないようにする。また、発煙している HClO_4 中に HNO_3 を加入するときは、少量ずつこきぎみにわけて加入しないと、液がはねあがる。5 ~ 10 分間発煙しつづけると、液は一般にきわめてうすい黄色をおびるか、または無色に近くなる。ホット・プレイトからおろして放冷する。ホット・プレイト上の加熱は、ホット・プレイトに温度調節スイッチが 2, 3 個ついているなら、一端を 180°C 前後・他端を 120°C 辺に調節しておき、 HNO_3 との反応は低温のほうでおこない、漸次高温のほうにビーカーを移動していくようにするとよい。

放冷したビーカーに水約 20ml を加え、アスベスト付金網上で煮沸するまで加熱し、東洋濾紙 No.5A, 5.5cm で溶液を濾過する。ゼリー状の残渣(シリカ)は定量的に濾紙中へうつす必要はないが、なるべくなら大部分を濾紙中へうつし、時計皿とビーカーを洗瓶からの熱 (1:100) HClO_4 で洗いこみ、濾紙と残渣も同じ洗液で洗う。濾液と洗液は、100ml 容の標線をつけた 300-ml コニカル・ビーカー中にうける。 HClO_4 処理にひきつづいて溶解と濾過をおこなえないときは、他日溶解と濾過をおこなう直前にもう一度 1, 2 分間発煙しなおす。

2.3.4 DAHLGREN 法によるリン酸の定量

ドラフト内またはフード下のホット・プレイト上にアスベスト付金網をならべ、金網上で $80^\circ\sim 100^\circ\text{C}$ になるように電熱を調節しておく。300-ml コニカル・ビーカー中の溶液を 100ml 標線まで水でうすめ、Quimociac 試薬 100ml をメス・シリンダーからしずかに加入し、攪拌または振盪することなく径 7.5cm の時計皿で蓋をする。以後、I.3.3.3 の 4 行目“多数の定量をおこなうには、…”以下のとおりに操作する。

2.3.5 計 算

乾燥した黄色沈殿 $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3 \text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ (式量 2212.9) の重量が w g であったとすると、 $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3 \text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] = (\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ は PO_4^{3-} に当量であるから、

$$\text{黄色沈殿中の m mol phosphate 数} = \frac{1000w}{2212.9}$$

秤取した風乾細土の量が W g, 別に測定したその風乾細土の乾燥係数が f , 200-ml メス・フラスコからピペットで分取した量が v ml であったとすると、

$$\text{土壌のリン酸固定力, m mol phosphate/100g 乾土} = \frac{\frac{1000w}{2212.9} \times \frac{200}{v} \times 100}{fW}$$

$$(\log 2212.9 = 3.34496, \log (1000/2212.9) = \bar{1}.65504)$$

3. BASS-SIELING のクエン酸抽出法¹⁾⁴⁾

3.1 本法の原理の概要

BASS and SIELING は、酸性土壌のリン酸固定に関する従来の他の研究者および自身の研究結果から、リン酸固定力測定法を案出するための素材として、つぎのような事項を選出した：

(1) 酸性土壌のリン酸固定に関与するものは、土壌粒子表面上の特殊な状態にある鉄とアルミニウムである。

(2) このような鉄とアルミニウムは、クエン酸溶液と加熱することによって溶出される。加熱時間を一定にしたときの溶出量は、クエン酸溶液の濃度とともに連続的に増大していく。0.5M 濃度までは変動がやや急激であるが、0.5M 濃度以上では変動がかなり緩慢となる。

(3) 鉄のリン酸塩の極大沈殿形成範囲は pH2.5~3.5, アルミニウムのリン酸塩の極大沈殿形成範囲は pH3.5~4.0 である。鉄とアルミニウムの酸性溶液に過剰のリン酸塩を共存させておき、pH を 3.4~3.5 に調節すれば、鉄とアルミニウムがリン酸塩として定量的に沈殿される。

(4) 鉄とアルミニウムのリン酸塩の沈殿形成前に、かなりの量の塩化ナトリウムと少量の過塩素酸を加えておくと、沈殿形成のさいに過剰のリン酸イオンが沈殿にゆるく固定される (MATTSON らのいう saloid 結合を生ずる) のを防止することができる。また、洗液として塩化ナトリウム溶液を用いれば、そのようにして saloid 結合を生ずるのを防止された過剰のリン酸イオンを除去しやすいばかりでなく、鉄とアルミニウムの沈殿の解膠をも防止することができる。

これら事項をくみあわせると、土壌から 0.5M クエン酸で加熱抽出された鉄とアルミニウムをリン酸塩として沈殿させ、過剰のリン酸イオンを洗浄して除去したのち、沈殿の酸性溶液中でリン酸を定量することにより、酸性土壌のリン酸固定力の間接的測定法がえられるはずである。

BASS and SIELING は、この間接法とさきの直接法 (2.3) を比較し、間接法における 0.5M クエン酸との 1 時間加熱時の測定結果が、直接法における 0.5M KH_2PO_4 との 4 時間加熱時の測定結果に、きわめて、あるいはかなり接近していることをみいだした。

3.2 試薬・器具および装置

試薬と水についてのことわり書きは、2.2 に同じ。

(1) 0.5M クエン酸溶液…クエン酸 1 水化物 210 g を水にとかして 2 l とし、ポリエチレン 瓶中に保存する。

(2) HNO_3 (比重 1.38)。

(3) HClO_4 , 60%。

(4) 0.03M KH_2PO_4 溶液…リン酸一カリウム KH_2PO_4 8.2 g を水にとかして 2 l とし、ポリエチレン 瓶中に保存する。温暖または高温時は特にカビを生じやすいから、瓶ごと冷蔵庫内にいれておくとうい。

(5) 20% NaCl 溶液。

(6) メチル・オレンジ指示薬…メチル・オレンジの 0.1% 水溶液をつくり、ネジ口滴瓶中に保存する。pH 3.1 赤色—4.5 黄橙色。

(7) 2N NaOH 溶液…NaOH 80 g を水にとかして 1 l とし、ポリエチレン 瓶中に保存する。

(8) 2N HCl 溶液…(1:1) HCl を 3 倍にうすめる。

(9) 1% NaCl, pH3.4…10g/l の NaCl 溶液をつくり, ガラス電極 pH 計によって 2 N HCl で pH3.4 に調節する。NaCl 溶液は緩衝力をもたないから, よく攪拌しながら注意して HCl を加入する。わずかに 1 滴強で十分なはずである。一度に 1 l ずつ 3 個のビーカー中につくり, pH 調節ののち 3-l ポリエチレン瓶中に合併する。

(10) 0.3 N HClO₄ 溶液…60% HClO₄ 650ml を水 350ml 中に混合して約 6 N HClO₄ をつくる。必要に応じ, その 50ml を水でうすめて 1 l とすれば, 約 0.3 N 酸がえられる。

(11) Quimociac 試薬…I.3.1.(6) および 2.2.(7) 参照。

(12) PERRIN のグーチ坩堝…I.3.2.(1) 参照。

(13) アルミナ・デシゲイター…I.3.2.(2) 参照。

(14) 吸引濾過装置…I.3.2.(3) 参照。

(15) 電気定温乾燥器…I.3.2.(4) 参照。

3.3 操 作 法^{*5}

3.3.1 クエン酸による鉄とアルミニウムの抽出

直示化学天秤で 200-ml ビーカーの風袋を秤量し, ビーカー中に風乾細土 20 g 強をいれて再秤量し, 両回の秤量差を mg 位にまるめる。試料秤取になるべく近い時期に, その試料の乾燥係数をもとめる (2.3.1. 参照)。ビーカーにかぶせた径 9 cm の時計皿の蓋をずらせ, メス・シリンダーにとりわけた 0.5 M クエン酸 75 ml をビーカーの口ばしから加入する。ビーカーを煮沸水浴上で加熱し, 時計皿の蓋の内側に付いた凝結水滴が滴下しだすようになってから 1 時間 digest する。その間ときどき, ビーカー中に挿入してある径 3 mm・長さ 15 cm のガラス棒で攪拌する。ビーカーの加熱中に濾過の準備をする。東洋濾紙 No. 5 C, 11 または 12.5 cm を径 7.5 cm の漏斗に水でつけ, 0.5 M クエン酸で洗って水を大体酸溶液で置きかえる。この漏斗を直接 200-ml メス・フラスコに挿入し, 漏斗とメス・フラスコの間には画用紙の短冊形切片を折りまげて挿入し, 濾過のさいに必要なすきまをつくっておく。1 時間の digestion が終わったビーカーは水浴上からおろし, 用意しておいた漏斗内へ溶液をうつし入れていき, 最後に攪拌棒を用いて土壌を大体濾紙内へうつし入れ, ビーカー内と棒を洗瓶からの熱湯で漏斗内へ洗いこむ。土壌と濾紙を熱湯で洗いつづけ, 濾液と洗液の全量が 200 ml 近くなるまでにする。冷却後水で定容とし, 含量が 1.0 m mol^{*6} 以下の鉄とアルミニウムを含む一定分量をピペットで 200-ml ビーカー中に入れとる。ビーカーにガラス三角架を介して径 9 cm の時計皿の蓋をし, 水浴上で乾涸近くまで蒸発する。

分取量は, 黒色土なら普通 5 または 10 ml, その他の土壌のときは 20 ± 5 ml が適当で, まれに 50 ml を必要とすることがある。ただし, 褐色森林土でも火山灰質のものは, 黒色土と同様 5 または 10 ml わけとってみる。2.3.2 におけると同様, 抽出液の色の濃淡が含量の大小の大体のめやすとなることが多いようである。けれども, 結局は試行してみなければわからないのであって, 最後に黄色沈殿の乾燥重をもとめたとき, それが 1.5 ± 0.5 g の範囲内にあれば理想的である。分取量の適否について懸念があるときは, 異なる分取率の予備を同時にわけとっておくとよい。一定分量中に含まれる Fe³⁺ と Al³⁺ の含量が 1.0 m

^{*5} 必要に応じ, 原文の記述に補足を加えた。また, 脚注 ^{*4} と同様の理由から, 試料溶液の分取法に関しては筆者の操作法を記述した。

^{*6} 正しくはミリグラム・イオンというべきであるが, BASS and SIELING に従ってミリ・モルとしておく。1 m mol…Fe 55.847 mg ≡ Al 26.982 mg ≡ PO₄ 94.975 mg ≡ P₂O₅ 70.975 mg (≡ は相当するの意)。

mol 以上になると、(1) Fe^{3+} と Al^{3+} をリン酸塩として沈殿させて定量的に分離するさい (3.3.3)、過剰のリン酸塩の洗浄による除去が困難になるとともに、(2) Fe と Al のリン酸塩の沈殿を酸に溶解し、今度はリン酸のほうを黄色沈殿として定量するさい (3.3.4)、黄色沈殿の乾燥重がその上限である約 2.18 g (P_2O_5 として 70mg) を超過する。

3.3.2 抽出液の HClO_4 処理

最後の濾液と洗液の受器として、300-ml コニカル・ビーカーのかわりに 200-ml ビーカーを用い、濾液と洗液の含量が約 50ml をこえないようにする以外は、2.3.3 とまったく同様に操作する。

3.3.3 鉄とアルミニウムをリン酸塩として分離

含量として 0.05~1.0 mmol の鉄とアルミニウム、および 60% HClO_4 として 3~5 ml の過塩素酸を含み、ケイ酸と有機物を含まない、200-ml ビーカー中の全容約 50ml までの試料溶液に、0.03 M KH_2PO_4 約 100ml と 20% NaCl 約 10 ml を加える。径 9 cm の時計皿で蓋をしたビーカーを、アスベスト付金網上で煮沸するまで熱する。ビーカーを炎上からおろし、メチル・オレンジ指示薬 2 滴を加え、攪拌しながら 2N NaOH を加えていく。攪拌していても混濁するようになったら、駒込ピペットから 2N NaOH を滴々加えていき、指示薬の色が黄変するまでにする。つぎに別の駒込ピペットから 2N HCl を滴々加え、指示薬の色がかすかに橙色がかかるまで酸性側にもどす (pH 約 3.4~3.5)。時計皿で蓋をしたビーカーを 100°~120°C のホット・プレート上にのせ、30 分間 digest する。ホット・プレート上にのせてから沈殿が沈析したらすぐ、上澄液の色を観察し、もし少しでも赤味がかっていたら、2N NaOH を半滴ないし 1 滴加えて微橙色にしなければならない。digestion ののち、東洋濾紙 No. 5B、12.5 cm で上澄液から濾過していき、時計皿とビーカーは洗瓶からの熱 1% NaCl、pH3.4 で濾紙内へ洗いこむ。ビーカーに付着している沈殿は、濾紙中へことごとくうつしいれる必要はないが、ビーカーとともによく洗う。濾液と洗液は 300-ml ビーカーにうける。受器中の液は微橙色でなければいけない。第 1 回目の洗液が完全に排けてから、沈殿と濾紙を熱 1% NaCl、pH3.4 でさらに 2 回洗う。毎回洗瓶からの洗液の噴流で沈殿をできるだけ濾紙の底のほうへあつめるようにし、また前回の洗液が完全に排けてから次の洗液を加入するようにする。ただし、洗浄中に沈殿を乾かしてはいけない。洗浄がおわつたら、受器を除去し、内容はすてる。

あらかじめ 100ml 容のところに標線をつけておいた 300-ml コニカルビーカーを新しく受器として用い、まず熱 0.3N HClO_4 で濾紙内の沈殿をとかし、つぎに沈殿形成をおこなった 200-ml ビーカー内を洗瓶からの熱 0.3N HClO_4 で濾紙内へ洗いこみ、最後に濾紙を洗う。受器内の溶液が 100ml 未満であったら、標線まで 0.3N HClO_4 を追加する。

3.3.4 DAHLGREN 法によるリン酸の定量

2.3.4 に同じ。

3.3.5 計 算

2.3.5 に同じ。

4. リン酸固定力測定法の比較

4.1 土 壌 試 料

第 1 表に示すような 8 断面 22 層から採取した土壌 22 点を試料として用いた。

第1表 土壌試料についての記述
Table 1. Description of soil samples.

試料番号 Sample No.	採取地 Location	土壌型 Soil type	層位 Horizon	母材 Parent material	備考 Note
1 2 3	新潟県長岡市悠久山 Yukyuzan, Nagaoka city, Niigata prefecture.	R Red soil	A—B B ₁ B ₂	洪積層 Diluvium	
4 5 6	福岡県久留米市高良山, 高良神社境内 Kōrasan, Kurume city, Fukuoka prefecture.	R Red soil	B ₁ B ₂ B—C	角閃岩 Amphibolite	
7 8	佐賀県神埼郡下仁比山村志波屋, 伊勢塚古墳脇 Shibaya, Shimoniiyama, Saga prefecture.	B' Black soil	A ₂ B	花崗岩 Granite	
9 10 11	福岡市那珂町春日原 Kasugabaru, Fukuoka city, Fukuoka prefecture.	B' Black soil	A A—B B—C	花崗岩風化物と火山灰 Weathered granite and volcanic ash	
12 13	三重県鈴鹿市国府町 Kofu-machi, Suzuka city, Mie prefecture.	B' Black soil	A B	洪積層 Diluvium	B層は赤橙色 B horizon is reddish orange.
14 15	高知営林局小川署管内奥南川国有林, 70林班いノ1. Okuminagawa National Forest, Kōchi prefecture.	PDI Podzol	A ₂ B ₁	緑色片岩 Green schist	
16 17 18 19	高知営林局須崎署管内朴ノ川山国有林, 5林班ろ. Hōnokawayama National Forest, Kōchi prefecture.	BD~BE (崩) Moderately moist or slightly wetted brown forest soil, colluvial	A ₁ A ₂ A—B B	中生層砂岩と頁岩 Mesozoic sandstone and shale	
20 21 22	東京営林局天城署管内桐山国有林, 97林班. Kiriya National Forest, Shizuoka prefecture.	BD Moderately moist brown forest soil	A B (A—B)'	安山岩風化物と火山灰 Weathered andesite and volcanic ash	古い扇状堆土 Old alluvial fan deposit

4.2 参考分析値

これら土壌試料のすでもとめてある分析値のうちから, その試料の化学性の概要をしめすいくつかの項目を, 参考のため第2表に抜粋した。

4.3 リン酸固定力測定

BASS and SIELING の直接的なリン酸塩飽和法 (2.3) と間接的なクエン酸抽出法 (3.3), およびわが国で用いられているリン酸吸収係数測定法 (I.3.3.) の3種のリン酸固定力測定法を適用した。少なくとも2回の測定値の算術平均を第3表にしめす。リン酸吸収係数測定値は, まず定義どおりの単位である風乾土100gについてのmg P₂O₅でしめし, つぎにその数値を70.975 (=1/2 P₂O₅) でわって風乾土100gについてのmmol phosphateに換算した値をしめし, 測定時の含水率を付記した。

4.4 3種の測定法の比較論

4.4.1 BASS and SIELING の実験結果

参照する都合上, まずBASS and SIELING の実験結果¹⁾の概要を紹介しておく必要がある。酸性土壌

第2表 参 考 分 析 値*

Table 2. Some analytical values for reference.

試料 番号 Sample No.	pH Soil:water ratio of 1:2.5	有機炭素(近似値) Oxidizable matter by chromic acid in the presence of H ₂ SO ₄ with external heat applied %	全窒素 Total nitrogen by PATEL and SREENIVASAN's modified KJEL- DAHL method %	炭素率 C/N ratio	陽イオン 置換容量 Cation exchange capacity m.e. %	置換性 カルシウム Exchangea- ble calcium m.e. %	カルシウム 飽和度 Percentage calcium ion saturation %
1	4.4	3.05	0.17	18	33.2	0.20	0.6
2	4.6	0.62	0.07	9	34.0	0.24	0.7
3	4.7	0.52	0.06	9	30.4	0.33	1.1
4	4.5	0.93	0.09	10	14.0	0.19	1.3
5	4.9	0.33	0.05	7	14.4	0.21	1.4
6	4.7	0.35	0.06	6	15.9	0.27	1.7
7	4.4	15.2	0.61	25	67.5	0.29	0.4
8	4.5	0.53	0.05	10	15.3	0.17	1.1
9	4.5	7.28	0.36	20	36.1	0.49	1.3
10	4.7	5.09	0.22	23	34.4	0.76	2.2
11	4.9	0.75	0.09	8	19.3	0.41	2.1
12	4.8	8.2	0.31	26	30.8	tr.	—
13	5.1	0.5	0.06	8	10.3	0.20	1.9
14	3.9	1.62	0.10	16	18.1	0.34	1.9
15	4.5	4.24	0.24	18	39.2	0.35	0.9
16	5.8	8.76	0.54	16	40.1	29.4	73.4
17	5.6	5.19	0.38	14	27.8	17.1	61.4
18	5.5 _s	2.43	0.24	10	18.8	8.16	43.4
19	5.5	1.66	0.16	11	15.5	4.19	31.7
20	5.7	15.8	1.05	15	71.5	39.7	55.5
21	5.5 _s	2.70	0.27	10	57.5	27.9	48.5
22	5.6	3.81	0.35	19	43.2	14.5	33.6

* Nos. 1~13の分析値…黒鳥 忠・大政正隆：赤色土壌の研究Ⅱ．九州地方の赤色土とこれにともなう黒色土壌について，林野土壌調査報告，13，pp. 1~88 (1963) から引用（分析者：松本久二，的場節子）。

Nos. 12と13の分析値…松井光瑤・春原敏子：土壌調査部業務報告資料（1961）から引用。

Nos. 14~22の分析値…黒鳥 忠・新名謹之助・その他：未発表データから引用（分析者：松本久二，的場節子）。

のリン酸固定力を測定する従来法の大多数は，陰イオン置換容量を測定する HOSKING の暫定的な方法 (2.1) に類似するものである。それゆえ，BASS and SIELING は，自身らが案出したクエン酸抽出法 (3.3) でえられる値と，本質的には HOSKING 法と同等であるリン酸塩飽和法 (3.2) でえられる値とを，やや多数の土壌試料について比較する必要があると思った。そこで，アメリカの6つの州から採取した土壌試料39点を用い，クエン酸抽出法とリン酸塩飽和法の両法によってリン酸固定力を測定し，その結果を表示した〔文献1〕の第4表〕。なお，各土壌の pH (H₂O) 値を付記している。表中において，試料はリン酸塩飽和法による測定値の小さいものから大きいものの順に配列されているが（最小7.3，最大74.2），このうち2，3層位で1断面を形成していると思われる試料数は全体の1/3だけで，残りの2/3は1断面から1層位ずつを試料として用いている。リン酸塩飽和法の測定値 (A) / クエン酸抽出法の測定値 (B) の比をとると，その比が0.9の試料4点（全試料数の約10%），1.0の試料19点（49%），1.1の

試料 10 点 (26%), 1.2 の試料 3 点 (8%), 1.4 の試料 1 点 (3%), 1.7 の試料 2 点 (5%) である。すなわち、大多数の試料において A は B に等しいか A が B より少し大きく、少数の試料において A が B より少し小さいのである。おおざっぱに概観すると、両方法は本質的には同じ大きさの値を与えるといつてよからう。

ここで注意を要するのは、BASS and SIELING が予備実験で実証しているように¹⁾、クエン酸抽出法のときは煮沸水浴上での抽出時間が、またリン酸塩飽和法のときは煮沸水浴中での digestion の時間が、増大するとともにリン酸固定力の測定値も漸増するという意味において、両方法とも “relative” な値を与えるだけであるということである。BASS and SIELING は、5 種の試料例について予備実験したところ、クエン酸抽出法の 1 時間抽出とリン酸塩飽和法の 4 時間 phosphation とが、偶然大体同等のリン酸固定力測定値を与えることを確認し、便宜上これをそれぞれの方法の標準条件として相対的なリン酸固定力を測定することにしたのである。上記 39 点の試料についてのかねらの実験結果は、この事実の敷衍的例証である。

4.4.2 主として測定値の見地からの比較

(1) 筆者の実験例についても同様に、リン酸塩飽和法の測定値(A)/クエン酸抽出法の測定値(B)の比をとると、第 3 表の右から第 2 欄ようになる。すなわち、その比が 0.9 の試料 5 点 (全試料数の約 23%), 1.0 の試料 3 点 (14%), 1.1 の試料 4 点 (18%), 1.2 の試料 4 点 (18%), 1.3 の試料 3 点 (14%), 1.4 の試料 2 点 (9%), 1.5 の試料 1 点 (5%) である。BASS and SIELING の実験結果においては A/B 比の値が 1.0 ± 0.1 の範囲内にある試料数が全試料数の 85% を占めているのに対し、筆者の実験結果においてはそれが 55% であるのにすぎないうえに、各 A/B 比の値に対する試料数の分布も前者におけるほどはっきりした傾向をしめしていない。けれども、各断面の層位相互間では、A/B 比の値が大差なく、しかも何らかの傾向をしめしているところをみると、A/B 比の値がほぼ 1 になるという標準条件は、土壌の種類や性質に無関係に一律に成立するとはかぎらないのかもしれないと考えられる。

(2) リン酸吸収係数を m mol phosphate 単位に換算しても、ベースが風乾土 100 g であるから (第 3 表右から第 4 欄 C 値)、乾土ベースの他の 2 者 (A 値および B 値) と比較できないのであるが、便宜上このベースのちがいを無視してみる。リン酸塩飽和法の測定値 (A)/リン酸吸収係数値 (C) の比をとると、第 3 表右端欄ようになる。試料 No. 14 (PDI の A₂ 層) において 1.2 であるのを唯一の例外として、A/C 比の値が一般に 2 以上から 3 以上までの範囲にあることに目をひかれる。このように、リン酸吸収係数値がリン酸塩飽和法の測定値の大約 2.5 分の 1 から 3.5 分の 1 の値をしめすにすぎないことは、本実験ではじめて判明した事実である。C 値が A 値に比してかなり小さくでることの主因は、(i) phosphation 用の溶液の pH が、A 値をもとめる方法においては、リン酸鉄やリン酸アルミニウムの沈殿形成に最適な 3.4 であるのに反して、C 値をもとめる方法においてはこの最適 pH に無関係な 7.0 であること；および (ii) phosphation は、前法においては煮沸水浴中で 4 時間 digest することによっておこなわれるのに対し、後法においては室温において 1 夜放置するだけであることであろう。さらに、C 値のベースが乾土重でなくて風乾土重であることも副因となっている。

(3) 縦軸にリン酸固定力、横軸に試料番号をとり、A・B および C の 3 種の値を 1 枚の方眼紙上にプロットしてみる。各断面ごとに A・B および C 値をそれぞれ試料番号順すなわち層位順に直線で連結してみると、(i) A 値の線と B 値の線は、(1) に述べたように多少の隔たりがあっても一致はしないけれども、

第3表 リン酸固定力測定法の比較

Table 3. Comparison of three methods for determining phosphate-fixing capacity of some acid soils of various soil types.

試料番号 Sample No.	リン酸固定力 Phosphate-fixing capacity determined by				リン酸吸収係 数測定時の含 水率 Hygroscopic water at the time of the measurement of phosphate absorption coefficient, %	A/B	A/C
	リン酸塩飽和法 BASS and SIE- LING's direct phosphation method	クエン酸抽出法 BASS and SIE- LING's indirect citric acid extraction method	リン酸吸収係数測定法 Method for measuring phosphate absorption coefficient used in Japan				
			mg P ₂ O ₅ per 100g air-dried soil	m mol phosphate per 100g air- dried soil			
A	B		C				
1	66.0	51.6	1848	26.0	9.66	1.3	2.6
2	54.7	51.0	1685	23.8	11.15	1.1	2.3
3	57.1	52.0	1647	23.2	11.01	1.1	2.5
4	31.7	25.6	780	11.0	4.93	1.2	2.9
5	27.0	18.3	689	9.70	5.03	1.5	2.8
6	30.1	21.6	608	8.56	4.29	1.4	3.5
7	95.0	101.1	2721	38.3	14.86	0.9	2.5
8	43.6	43.2	971	13.7	5.23	1.0	3.2
9	74.3	74.2	2191	30.9	9.29	1.0	2.4
10	74.5	71.9	2102	29.6	9.36	1.0	2.5
11	79.2	70.6	1735	24.5	9.14	1.1	3.2
12	100.4	78.4	2225	31.4	9.28	1.3	3.2
13	44.4	30.9	1081	15.2	5.23	1.4	2.9
14	18.0	20.5	1094	15.4	4.52	0.9	1.2
15	79.8	87.4	1901	26.8	7.15	0.9	3.0
16	50.4	41.4	1167	16.4	6.28	1.2	3.0
17	47.0	39.3	1107	15.6	4.88	1.2	3.0
18	46.5	38.3	918	12.9	3.74	1.2	3.6
19	51.3	40.2	1131	15.9	3.20	1.3	3.2
20	90.6	81.3	2064	29.1	10.67	1.1	3.1
21	90.6	98.9	2099	29.6	8.65	0.9	3.1
22	100.7	105.5	2128	30.0	9.15	0.9	3.4

かなりな相似形をしめすことが多い；また (ii) C 値の線は、(2) に述べたように一般に A 値の線にくらべて 1/2.5~1/3.5 ぐらい低いところにあるけれども、A 値の線や B 値の線にやや相似な形をしめす傾向があることがみとめられる。結局、細かくみれば (1) と (2) に述べたようなことがあるけれども、ややおおざっぱにみれば、各土壌断面については、3 種の方法のどれによってリン酸固定力を測定しても、層位間の相対的値がえられるようにみえることは、注目に価する。

4.4.3 主として分析技術的な見地からの比較

(1) リン酸塩飽和法：化学反応が沈殿管中でいわばメカニカルにおこなわれていくから、操作が簡単で、だれでも容易におこなえる。けれども、過剰のリン酸塩の除去と洗浄を遠心分離によっているから、手間がかかるのと、1 回に着手しうる試料数が遠心機の沈殿管架数（4 または 6 本）に支配されるのは、本法の短所である。

なお、原法ではクエン酸溶液の分離を濾過によっているが、せっかくここまで沈殿管を用いて遠心分離

法で操作してきたのであるから、最後まで遠心分離によるほうがよいのではないかと、筆者は思った。ただし、筆者の経験では、クエン酸処理後の残渣の洗浄を熱1% NaCl によっておこなうと、遠心分離後も上澄液が多少とも混濁しているのが普通であった。NaCl について2%の70%エチル・アルコールを用いたら、遠心分離がきれいにおこなわれた。

洗液としてメチル・アルコールをエチル・アルコールに代用しうるかどうかにについては、まだ検査していない。

(2) クエン酸抽出法：3種の測定法中、分析技術的にもっとも多くの習練と注意を要する点が、本法にはある。それは、鉄とアルミニウムのリン酸塩の沈殿形成(3.3.3)のところであって、正しいpHにおいて鉄とアルミニウムをリン酸塩として定量的に沈殿し、しかもリン酸塩の過剰を洗浄によって正確に除去しなければならない(3.1 参照)。この沈殿形成法は、鉄とアルミニウムのアンモニア沈殿法と同等か、またはそれ以上にむずかしい。

(3) リン酸吸収係数測定法：操作が3種の測定法中もっとも簡単なのは長所であるが、乾燥濾過をおこなっているので、測定結果を乾燥重ベースであらわすことができないから、測定値相互のやや精細な比較が困難であるのは短所である。

4.4.4 測定法の選択

以上の比較論から、測定法の選択について、筆者はつぎのような意見をもつようになった：(1) 実用分析のためにリン酸固定力の大小の概略値をもとめようとするには、簡易・迅速のゆえに、リン酸吸収係数測定法が最適である。(2) リン酸固定力そのものを問題にしたり、測定値相互をやや精細に比較したりするためには、リン酸塩飽和法またはクエン酸抽出法のどちらかによらなければならない。(3) リン酸塩飽和法とクエン酸抽出法とでは、両者とも分析技術的には一長一短があり、どちらか一方を特にすすめるわけにはいかない。けれども、クエン酸抽出法のほうが、リン酸と結合する対象である鉄とアルミニウムを直接溶出し、その含量を定量するという比較的明りょうな反応機構を根拠にしているという点で、筆者には魅力がある。

5. 結 言

(1) BASS and SIELING が案出したクエン酸抽出法、およびこれと対比するためにかれらが HOSKING 法を改良したリン酸塩飽和法、の2種のリン酸固定力測定法を紹介した。

(2) 両法の最後におけるリン酸の定量には、第I報に記述した DAHLGREN の重量法を応用する操作法をしめた。

(3) 種々な土壌型からなる8断面22層から採取した土壌22点を試料とし、リン酸塩飽和法(A)・クエン酸抽出法(B)および第I報に述べたわが国のリン酸吸収係数測定法(C)による3種の測定値をもとめ、それら測定値を比較した。その結果、つぎの2つの注目すべき事実がみいだされた：(i) BASS and SIELING の所見と同様に、Aの測定値とBの測定値はごく概略的のいうと同等であるのに、Cの測定値はそれらの大体1/2.5~1/3.5である。(ii) 各土壌断面の層位間では、A・BおよびCの測定値群はかなり近似した相互関係をしめている。

(4) リン酸固定力の概略の相対値を知るだけのためには、リン酸吸収係数測定法で十分まにあうと思うが、リン酸固定力そのものを問題にしたり、測定値をやや精細に比較したりするためには、リン酸塩飽

和法がクエン酸抽出法のどちらかによらなければならない。

〔付〕 第 I 報⁵⁾ の正誤：筆者の不注意からの誤りと印刷上の誤りを以下のように訂正する（誤→正）：
 p. 139 本文上から 7 行目，(e) BASS-SIELING 法の肩数字，3)→13)。p. 139 本文上から 11 行目，
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。p. 140 上から 5 行目，20→50。p. 140 上から 6 行目，1.1mg→5.8mg，
 2 倍→5 倍。p. 140 上から 7 行目，10 倍→20 倍。p. 140 下から 17 行目，法の応用→法への応用。p.
 141 以下奇数ページ最上部の柱中の DAHLGRNE はすべて→DAHLGREN。p. 143 上から 19 行目，洗浄→清
 浄。p. 149 上から 13 行目， $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 洗液の洗→溶。p. 151 右から第 2 欄の見出し中，m mol P_2O_5
 →m mol phosphate。同欄中の数値をすべてその 2 倍値に訂正。p. 152 下から 15 行目，ii) の式中の，
 m mol P_2O_5 →m mol phosphate，141.95→70.975。p. 152 下から 14 行目，2.15214→1.85111，1.84786
 →0.14889。p. 154 上から 7 行目， P_2O_5 →phosphate。p. 154 上から 9 行目， P_2O_5 の式量 141.95→ P_2O_5
 の 1/2 式量 70.975。p. 154 上から 11 行目，m mol P_2O_5 →m mol phosphate。p. 157 下から 16 行目，
 $(w_1 \text{ g}) \rightarrow (w_1 \text{ g})$ 。p. 157 下から 2 行目，phosphate→phosphate。

文 献

- 1) BASS, G.B. and D.H. SIELING: Method for determining relative phosphate-fixing capacity of acid soils. Soil Sci., **69**, pp. 269~280, (1950)
 - 2) DAHLGREN, Sven-Eric: Simplification of the quinolinium phosphomolybdate method using acetone-bearing reagent solution. With reference to the analysis of fertilizers. Z. anal. Chem., **189**, pp. 243~256, (1962)
 - 3) JACKSON, M.L.: Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall, Inc., N.J., p. 181, (1948)
 - 4) JACKSON, M.L.: Ibid., pp. 179~180.
 - 5) NIINA, K.: Application of the Dahlgren method for the determination of phosphate to soil analysis. I. Measurement of phosphate absorbing capacity of soils. Govern. Forest Exp. Stat., Japan, Bull., 172, pp. 139~157, (1965), (In Japanese with English résumé).
- 新名謹之助：DAHLGREN のリン酸定量法の土壌分析への応用 I，リン酸吸収力測定法，林試研報，172，pp. 139~157，(1965)
- 6) PIPER, C.S.: Soil and Plant Analysis. Univ. of Adelaide, pp. 192~195, (1950)

Application of the DAHLGREN Method for the Determination of Phosphate to Soil Analysis-II.

A comparative study of three methods for measuring relative phosphate-fixing capacity of acid soils.

Kinnosuke NIINA

(Résumé)

I. Application of the DAHLGREN method to phosphate determinations in the modified Piper method and the citric acid method of BASS and SIELING.

The author proposes to apply the gravimetric method of DAHLGREN to phosphate determinations in the modified PIPER method and the citric acid method of BASS and SIELING as follows:

A. In the modified PIPER method¹⁾:

The citric acid solution is filtered into a 200-ml volumetric flask, followed by washing with hot water. The cooled filtrate and washings are made to volume with water. An appropriate aliquot containing phosphate which gives 1.5 ± 0.5 g of quinolinium phosphomolybdate (ordinarily 25- or 50-ml and sometimes 100-ml) is taken into a 200-ml beaker for oxidation with nitric and perchloric acids. Oxidation is continued to dense fumes of HClO_4 on a hot plate as described in the previous report⁵⁾ (p. 156, A) except the use of 10 ml of HNO_3 and 5 ml of 60% HClO_4 . About 20 ml of water is added to the cooled beaker. The solution is heated to boiling and filtered through a coarse paper into a 300 ml conical beaker. The gelatinous silica and paper are washed with hot (1:100) HClO_4 . Phosphate in the filtrate and washings is determined by the DAHLGREN method as described in the previous report⁵⁾ (p. 156, B).

B. In the citric acid method of BASS and SIELING¹⁾:

The citric acid solution is filtered into a 200-ml volumetric flask, followed by washing with hot water. The cooled filtrate and washings are made to volume with water. An appropriate aliquot which gives 1.5 ± 0.5 g of quinolinium phosphomolybdate (5- or 10-ml for black soils and 15-, 20- or 25-ml for other soils) is taken into a 200-ml beaker for oxidation with nitric and perchloric acids. Oxidation is continued to dense fumes of HClO_4 on a hot plate as described in the previous report⁵⁾ (p. 156, A) except the use of 10 ml of HNO_3 and 5 ml of 60% HClO_4 . About 10 ml of water is added to the cooled beaker. The solution is heated to boiling and filtered through a coarse paper into a 250-ml beaker. The gelatinous silica and paper are washed with hot (1:100) HClO_4 .

Iron and aluminum in the filtrate and washings are precipitated as basic phosphates as described by BASS and SIELING (p. 271), except that the 3 ml of HClO_4 need not be added. When the third washing of the precipitate has completely drained through the filter, hot 0.3 N HClO_4 is used to dissolve the precipitate on the filter into a 300-ml conical beaker having a mark of approximately 100 ml capacity. The precipitation beaker is washed thoroughly with hot 0.3 N HClO_4 and the contents are poured through the filter. After cooling, the filtrate and washings in the conical beaker are made to volume with 0.3 N HClO_4 . Phosphate in the solution is determined by the DAHLGREN method as described in the previous report⁵⁾ (B, p.156).

C. Calculation:

$$\text{Phosphate-fixing capacity, m mol phosphate per 100 g of oven-dried soil} = \frac{\frac{1000w}{2212.9} \times \frac{200}{v} \times 100}{f \times W}$$

w : Weight (in g) of oven-dried quinolinium phosphomolybdate, $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$.

v : Aliquot (in ml) taken from a 200-ml volumetric flask for phosphate determination.

W : Weight (in g) of air-dried fine earth (<2 mm) taken as a sample.

f : Drying factor of the soil sample, i.e. oven-dried weight / air-dried weight, separately determined.

II. Comparison of three methods for measuring relative phosphate-fixing capacity of acid soils.

BASS and SIELING compared the values obtained from the PIPER method modified by them and the citric acid method developed by them. They used as samples 36 soils from several States in the U.S.A. The values obtained for each soil by the two methods were essentially the same¹⁾.

The author also compared the values obtained from both methods of BASS and SIELING,

using as samples 22 forest or field soils from 8 profiles of various soil types as shown in Table 1. Some analytical values of the soils were shown for reference in Table 2. Besides, he added the values obtained from the method of measuring phosphate absorption coefficient of soils widely used in Japan, the procedure of which is described in detail in the previous report⁵⁾. Phosphate absorption coefficient is defined to be expressed in milligrams of P_2O_5 absorbed by 100 g of air-dried soil. To make these values comparable with those obtained from the other two methods, they were converted to be expressed in millimols of phosphate per 100 g of soil. But since this method of measurement separates a sample solution from a phosphated soil with a "dry" filter paper, we cannot express the result on an oven-dry basis. So we cannot help ignoring this difference of basis in case of comparison. The results were shown in Table 3. In this table the modified PIPER method and the citric acid method are named BASS and SIELING's direct phosphation method (A) and BASS and SIELING's indirect citric acid extraction method (B), respectively.

The agreement of the values obtained by the author for each soil from A- and B-methods was a little inferior to that obtained by BASS and SIELING themselves. But we can still observe the general tendency for each soil in that A-value is a little greater than B-value or that A-value is practically the same as B-value. Though ratios of A-value to B-value did not always become close to 1.0, it was observed that the ratios for each horizon in one profile held almost constant. The author thinks from this observation that the standard conditions chosen by Bass and Sieling do not always apply rigidly to all soils, and that they should vary somewhat with the nature of soils.

The method of measuring phosphate absorption coefficient (C) gave fairly low values compared with A- or B-method. The ratios of A-value to C-value for each soil ranged generally from 2.5 to 3.5. The author thinks that this lowness of C-value may be chiefly due to the high pH of the solution used for phosphation.