

施肥前に於ける石灰窒素の豫措的處理 に依る變化 (第一報)

教 授 村 久 次

著者はかつて土壤による石灰窒素分解力を試験し、相當に分解力の大なる土壤にても尙石灰窒素の500倍以上を加へざればデシアンデアミドを生成すべきことを報告して注意を促してゐる。然るに從來土壤のシアソアミド分解力を過大視し、石灰窒素に僅か數倍乃至數十倍の土壤を混和放置したものを作物に施用し、特に畑作物に悪結果を來たした例は少からず見受けれるところである。尤も水稻作の場合には土壤中硝酸化成作用を必要とせず、且つ水稻に對してはデシアンデアミドの直接害作用も殆ど認められざる故に、豫措的處理に依り單にシアソアミドの大部分を消失せしめ得ればデシアンデアミドの生成はその流失に依る肥料經濟上の損失となるのみであるから、石灰窒素を原肥として施用し得ざる事情ある場合に之に如何なる豫措的處理を行へば追肥となし得べきかの實際的の問題が生ずるわけである。

實 驗 [I]

著者は去る昭和5年夏石灰窒素に土壤を混和する豫措處理に關する實驗を了してゐるから先づ之を報告する。

昭和5年6月17日鹿児島高農水田(第2列4番)の新鮮土壤(腐植を含める細壤土)を石灰窒素(窒素全量18.2%)3貫に對し270貫(90倍)混和のものと3:100(33倍強)混和のものとを露地上に堆積し之に蓆を被ひ更に戸板にて覆ふ。この混合物につき窒素成分の變成狀態を示せば第1表及第2表の如くである。

第1表 土壤と混和したる石灰窒素の2ヶ月間に於ける變化 (其1)

〔供試土壤 鹿高農水田新鮮土〕

試 験 區 別	経過日數	水分(%)	混和物 100g 中の窒素 (mg)					合 計
			アンモニア態	尿素態	チアンデアミド態	シアソアミド態	合 計	
[A] 石灰窒素3貫+土壤 270貫 (1:90)	13	30.36	39.6	7.9	72.1	62.0	181.6	
	43	30.00	76.1	3.4	84.0	10.0	173.7	
	58	29.60	78.8	6.7	85.0	—	170.5	
[B] 石灰窒素3貫+土壤 100貫 (1:33)	13	27.70	14.2	85.4	257.6	116.0	473.2	
	43	26.50	18.0	102.6	285.4	16.8	422.8	
	58	26.20	16.1	100.5	295.0	8.2	419.8	

第2表 土壤と混和したる石灰窒素の2ヶ月間に於ける變化（其2）

試験區別	経過日數	窒素の變化割合（添加窒素に對する%）				
		アンモニア態	尿素態	デシアンデアミド態	シアノアミド態	合計
〔A〕	13	19.80	3.95	36.05	31.00	90.80
	43	38.05	1.70	42.00	5.10	86.85
	58	39.40	3.35	42.50	—	85.25
〔B〕	13	2.68	16.11	48.60	21.89	89.28
	43	3.40	19.36	53.85	3.17	79.78
	58	3.04	18.96	55.66	1.55	79.21

第1及第2表に依りて見れば13日経過の時に石灰窒素のシアノアミド残留（未變化）割合は新鮮土90倍混和品では1/3で33倍混和品では1/5強である。然るに其間既に多量のデシアンデアミドを生じ、その全窒素に對する割合は前者では1/3強、後者では實に1/2に近い數である。第2表の合計が100とならないのは主としてアンモニアの損失に因るものと思ふ。

次に上記の豫措的處理を行つたものを用ひ水稻圃地試験に依る肥効を比較して見た。

第3表 水稻圃地試験設計

試験區別	施肥量（10アール當kg）				
	播秧前施用			播秧後施用	
	6月18日	6月28日	7月4日	7月29日	8月14日
1) 金肥窒素無施用區	{堆肥1000 15%過磷酸40 40%硫酸加里20				
2) N 6kg 石灰窒素原肥區	同	上	{石灰窒素 N 6kg	{豫措A N 6kg	
(3) "豫措處理原肥區	同	上			
(4) N 9kg {原肥石灰窒素}區 追肥1回硫安	同	上	{石灰窒素 N 6kg	{硫安 N 3kg	
(5) " {原肥石灰窒素}區 追肥2回硫安	同	上	{石灰窒素 N 3kg	同 上	{硫安 N 3kg
(6) " {原肥石灰窒素}區 追肥2回豫措	同	上	同 上	{豫措B N 3kg	{豫措 N 3kg
(7) " {原肥豫措}區 追肥1回豫措	同	上		{豫措A N 6kg	同 上

各區面積は畦畔を除き0.675アール（株間25cm 東西72株 南北15株）、品種鹿高農35號、播秧7月5日、1株4本植、刈取11月6日、調製11月15日、收量は第4表の如くである。

第4表 水稻圃地試験收量

試験區別	1區當收量（風乾物 kg）		
	稈	穀	粋
(1)	40.80	39.40	0.70
(2)	58.00	51.00	0.40

試験區別	1區當收量(風乾物 kg)		
	稈	穀	糞
(3)	52.20	46.80	1.00
(4)	60.75	43.00	1.20
(5)	63.60	39.20	1.20
(6)	55.00	50.00	1.20
(7)	48.60	45.00	1.20

第4表は1區制による1ヶ年の成績に過ぎないけれども然かも良く一定の傾向を示してゐる。即著者が其後引續き4ヶ年間上掲試験に供したると同一圃場(鹿高農水田第2列4番)に於ける各種肥料試験の経験によれば此圃地に堆肥(腐熟厩肥)10アール當1000kgを共通に施用する場合の窒素質化學肥料施用適量は窒素5kg(10アール當)内外であつて、從て上掲試験に於ては第2區即石灰窒素をN6kg原肥として播種1週間前に施したもののが穀收量最大である。第3區即石灰窒素に90倍の新鮮土を混じて17日経過したもの播種の前日原肥として(N6kg)施したもののは穀及糞の收量共に第2區よりも少いのは窒素の1/3強はデシアンデアミド態であつて(第2表参照)窒素6kgの中4kg(アンモニア、尿素及シアノアミド態合計)弱が眞に肥効を呈し、デシアンデアミドの大部分はアンモニア化成作用を受ける前に流失したものと見るべきである。⁽⁸⁾次に第4區及第5區の收量は糞のみ多く穀は少い。之は有効窒素の過多に基く事は明かで殊に第5區の第2回追肥期8月14日は鹿児島に於ても約10日晚に失するため糞の收量著しく多く穀は之に反して最も少く第1區にも劣るが如き結果となつたものである。然るに第6區の穀收量が第2區に次ぎて大であるのは第2表豫措處理Bの43日及58日経過の場合の成分を参照して明かである如く窒素の1/2以上はデシアンデアミド態で有効窒素が極めて少いために追肥による窒素過多の害を蒙らないからである。第7區の收量が糞、穀共に少いのは窒素施用量9kgであつても原肥追肥共に豫措處理品であるから有効窒素の合計は4kgにも達せず殊に追肥中のデシアンデアミドは施用後アンモニア化成を受けるに必要な日數に達しないためである。⁽⁶⁾⁽⁷⁾

實 驗 [II]

著者は本春更に2種の土壤及堆肥、米糠、紫雲英等農家が利用し得べきものを石灰窒素に混和した場合の變化を小規模に試験して見た。此實驗は第5表の設計により昭和11年4月中旬に開始したもので何れも混和物をワグネル氏ポットに容れ新聞紙にて被ひ、6月頃の氣温に摸するため硝子室内に放置した(最高温平均31°C 最低温平均19°C)。その14日経過の際の分析成績は第6表の如くである。

第5表の半乾土に高農とあるは鹿児島高農畑地の土壤(沖積性細砂壤土)で、蠶試とあるは鹿兒

村田一施肥前に於ける石灰窒素の豫措的處理に依る變化（第一報）

第5表 處理法設計

實驗番號	半乾土(kg)	堆肥(kg)	米糠(kg)	紫雲英(kg)	水(kg)	石灰窒素(g)
(1)	高農 7				3	500
(2)	" 7				1.5	500
(3)	蠶試 7				3	500
(4)	高農 6		腐 1		(4)	500
(5)	" 5		" 2		(5.5)	500
(6)	蠶試 6		" 1		(4)	500
(7)	高農 6		生 1		3	500
(8)	" 5			半乾 2	(2)	500
(9)	" 7				3	250
(10)	蠶試 1	5			2.5	250
(11)	0	6	腐 1		(4)	250
(12)	蠶試 6		" 1		(4)	250

第6表 混和物分析成績(其1)

實驗番號	pH 値 (20倍水浸出 液アンチモ ン電極法)	混和物 水分(%)	混和物 1kg 中の窒素量(g)					合計
			アンモニア態	尿素態	デシアン デアミド態	シアノ アミド態		
(1)	>12	35.63	0.296	0.890	4.089	4.560	9.835	
(2)	>12	23.50	0.037	1.268	5.368	4.790	11.463	
(3)	11.5	34.55	0.289	0.773	6.983	2.660	10.705	
(4)	12.0	40.50	0.104	1.793	4.409	2.647	8.953	
(5)	11.7	49.67	0.633	1.355	4.190	0.865	7.043	
(6)	>12	39.47	0.202	0.950	6.394	0.395	7.941	
(7)	>12	36.65	0.165	1.785	4.089	3.195	9.234	
(8)	>12	45.25	0.027	1.293	4.611	5.302	11.233	
(9)	>12	38.50	0.175	0.285	1.901	2.607	4.968	
(10)	12.0	46.40	0.229	0.900	2.962	1.455	5.546	
(11)	9.3	54.50	0.626	0.170	2.999	0.300	4.095	
(12)	9.5	42.85	0.370	0.448	2.787	1.370	4.975	

島縣蠶業試驗場大隅支場の土壤（火山灰質腐植に富める壤土）である。兩種土壤共に水分11%となるまで日乾したものを用ひた。堆肥は完熟厩肥で水分34%有機物8%のもの、米糠（無砂搗）は腐敗せしめたものと然らざるものを用ひた。腐敗品は米糠 1kg 又は 2kg に第5表の括弧内に示す量の水を加へて2週間放置したもので 1kg 腐敗のものにて1規定アルカリ 750cc を中和する量の酸を生じて居た。紫雲英も半乾のものに水を加へて2週間腐敗せしめたものである。石灰窒素は電氣化學工業株式會社大牟田工場より1ヶ月前に寄贈せられたもの（窒素含量 20.24%）である。

第6表の分析成績より混和に用ひた石灰窒素の窒素量に對する割合を算出して示せば第7表の如

くである。尤も堆肥、米糠、紫雲英より生じたアンモニアは控除していない。

第7表 混和物分析成績（其2）

実験番號	混和物 總重量(kg)	添加窒素に対する各種窒素の割合(%)					合計
		アンモニア態	尿素態	デシアンデアミド態	シアソニアミド態		
(1)	10.15	3.0	8.9	41.0	45.7		98.6
(2)	8.60	0.3	10.8	45.6	40.7		97.4
(3)	10.40	3.0	7.9	71.8	27.3		110.0
(4)	11.20	1.2	19.8	48.8	29.3		99.1
(5)	12.65	7.9	16.9	52.4	10.8		88.0
(6)	11.45	2.3	10.7	72.3	4.5		89.8
(7)	10.20	1.7	18.0	41.2	32.2		93.1
(8)	9.30	0.2	11.9	42.4	48.7		103.2
(9)	10.00	3.5	5.6	37.6	51.5		98.2
(10)	8.60	3.9	15.3	50.3	24.7		94.2
(11)	11.25	13.9	3.8	66.7	6.7		91.1
(12)	11.05	8.1	9.8	60.9	30.0		108.8

第6表実験番號11及12即石灰窒素に24倍の堆肥又は腐植に富める壤土と 1kg の腐敗米糠とを混和したものは pH 値 9.5 附近で他は pH 値 12 以上又は 12 附近であるが、然かも何れもシアソニアミドの重合によるデシアンデアミドの生成を免れ得ない。而して堆肥に腐敗米糠を混じたもの（実験番號11）はシアソニアミドの消失は速かであるけれども此混合比ではシアソニアミドの重合に最も都合よき水素イオン濃度 (pH 値 9.6)⁽²⁾ に近い爲めにデシアンデアミドの生成は却つて大である。即米糠の如き有機物の腐敗により生ずる有機酸の石灰中和力をを利用して pH 値を 9.6 以下に降らしめ、之によりデシアンデアミドの生成を少くするには本試験に於けるよりも遙かに多量の腐敗米糠を加ふるか或は石灰窒素：堆肥若くは土壤の混合比を 1/24 よりも甚しく小にする必要があると思はれる。堆肥又は土壤に對する石灰窒素混和量が 1/24 以上の場合には寧ろ腐敗米糠の如き酸性物質を加へずして pH 値を 12 以上に昇らしめ、OH イオンによるシアソニアミドの加水作用を速かならしめて尿素の生成を促進せしむる方がデシアンデアミドの生成量を少くするものと思はれる。しかし此場合にはアンモニアの發散を大ならしめて窒素損失量大となるべきことをも考慮するを要する。

尙茲に注目すべきは土壤の石灰に對する緩衝作用の影響である。土壤に對する石灰窒素の添加量小にて混和物の pH 値 9.6 以下となる如き場合には石灰に對する緩衝能力の大なる土壤ほど pH 値は 9.6 を遠ざかつて低下し（第8表及第9表参照）従つてシアソニアミドの重合速度小となり、デシアンデアミドの生成は少い理である。之は著者がかつて 3 種の土壤に就いて比較した實驗成績を見ても明かである。⁽⁴⁾ 然るに石灰窒素量比較的多量で混和物の pH 値 9.6 以上となる如き場合には緩衝

能力の大なる土壤では緩衝能力小なる土壤よりも pH 値は 9.6 に近づきて低下しデシアンデアミドの生成率が大となることは第 6 表並に第 7 表の實驗番號 1 と 3 及同 4 と 6 を比較して知ることができる。今此實驗に供した 2 種の土壤並に著者が從來石灰窒素の分解に關する研究に於て屢々用ひて居る土壤につき石灰に對する緩衝能力を測定した成績を示せば第 8 表の如くである。緩衝能力の測定法としては Smith 氏等の法に従ひ、2 % の蔗糖溶液に生石灰を飽和（30°C に於ける飽和液 0.139 規定）せしめたものを 40g の風乾細土に種々の量に加へ 2 % 蔗糖溶液にて全液量を 100cc（風乾細土の 2.5 倍）となし、クロ、ホルム數滴を加へ、板野氏等に従ひ 8 時間振盪し、振盪終了後各壠を連結して炭酸ガスを通じ過剰の水酸化石灰を炭酸鹽となし、次に炭酸ガスを除去せる空氣を通じて過剰の炭酸ガスを驅逐したる懸濁液につきキンヒドロン電極法にて pH 値を測定す。

第 8 表 石灰に對する土壤の緩衝能力

供試土壤	細土 100 分中		pH 値			
	粘土 (0.01mm 以下)	腐植	0.139N		Ca(OH) ₂ 添加量(cc)	
			0	5	10	20
(1) 鹿高農畑(沖積)	20.8	1.68	5.56	6.76	7.07	7.40
(2) 鹿蠶試大隅支場(火山灰)	36.81	7.99	6.00	6.74	6.92	7.04
(3) 鹿農試鹿屋分場(火山灰)	30.24	10.43	5.47	5.84	6.24	6.36
(4) 宮崎縣東川中流水田(沖積)	47.23	1.90	4.72	5.63	6.67	7.31

上表によりて見れば腐植の含量多き土壤は石灰に對する緩衝能力も亦大である。尙上記 4 種の風乾細土に夫々石灰窒素 1/250 及 1/500 を混じて 2.5 倍（風乾細土に對し）の水を加へ 3 時間振盪後その pH 値をキンヒドロン電極法にて測定した成績は第 9 表の如くである。

第 9 表 土壤に少量の石灰窒素を添加した場合の pH 値

	pH 値			
	(1)	(2)	(3)	(4)
石灰窒素 1/250	7.72	7.03	6.23	7.61
添加量 1/500	6.86	6.52	5.86	6.32

著者は尙石灰窒素に 25 倍又は 50 倍の麥稈堆肥を混和したものにつきシアソアミドの變成状態を實験し、目下之を水稻の追肥又は稈の原肥として試験を施用しつゝあるが石灰窒素に 50 倍の麥稈堆肥を混するも多量のデシアンデアミドを化成し、混和 1 週間後に於てシアソアミドは尙 1/3 内外残存する。しかし之を水稻の追肥となして殆ど被害を及ぼさない。但之を畑作物の追肥とすることは危険であつて、作條の間隔大なる畑作物では寧ろ少量の石灰窒素を其まゝ作條の中間に追肥となし之作土と充分に混合する方法が安全ではないかと思はれる。之等に就ては目下試験中であるから後日報告するであらう。

混和物中の各種窒素定量法

上述の實驗に於ける石灰窒素混和物中の各種形態窒素の定量法は著者が從來報告したる方法によるもので、特にシアンアミドは著者の方法即混和物に2~5倍量の約2規定鹽酸を加へ50°C 内外にて2時間加熱してシアンアミドを尿素となして定量する方法に依らなければ正確なる成績を得難い。水浸出液にアンモニア性硝酸銀液を加へてシアンアミド銀を沈澱せしむる方法は極めて不正確であつて殊に堆肥や米糠等を加へたものでは銀鹽の沈澱が妨げられる。又デシアンデアミドも著者の定量法により混和物の2~5倍量の約2規定硝酸にて處理し、苛性ソーダ又は苛性カリ液にて中和後濾液につき銀鹽を沈澱せしめて其窒素を定量する方法に依らざれば合理的の成績は期し難い。

結 語

1. 石灰窒素に90倍以下の土壤又は堆肥等を混和して放置すれば既に2週間にしてシアンアミドの2/3~4/5は消失し之を水稻の原肥又は追肥として用ふるも殆ど被害を及ぼさざるも、其間シアンアミドの1/3以上が重合してデシアンデアミドとなり、その大部分は自然排水中に流失し、爲めに通常の施肥量にては窒素成分の損失に基因する收量の減少を來たすものである。

2. 石灰窒素に土壤又は堆肥を混和放置するに際し其混合比1:12乃至1:50の範圍にてはpH 値10以上であつて之に腐敗米糠の如き酸性物質を添加すればpH 値は下り、シアンアミドの重合に好適のpH 値9.6に近づくを以てデシアンデアミドの生成率を大にする。之と同一の理由により石灰に對する緩衝能力の大なる土壤はその小なる土壤よりも混和物のpH 値を低下せしめてデシアンデアミドの生成率は大である。此事實は石灰窒素を直接に耕土に施用する場合と正反対である。此れ耕地にては石灰窒素に對する土壤の分量が頗る大である爲めに石灰窒素施用後の混攪が充分であればpH 値は9.6以下となり、緩衝能力の大なる土壤ではpH 値は9.6を大いに遠ざかつて低下し(時としては7以下に止る)シアンアミドの重合速度は非常に小となるからである。

終りに本報文の實驗I中の水稻圃地試験は黒田茂俊氏が鹿兒島高農々場在勤中に施行したもので作付、管理、調製等に同氏が多大の助力を與へられたことを深く感謝する。又實驗IIに於ては前田靜徳氏の多大なる助力を得たることを記して謝意を表する。

引 用 文 獻

- (1) 1923. Hetherington, H. C. and Braham, J. M. The Hydrolysis and Polymerization of Cyanamide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 824-9.
- (2) 1930. Buchanan, G. H. and Barsky, G. The Hydrolysis and Polymerization of Cyanamide in Alkaline Solutions, *ditto*, 52, 195-206.
- (3) — 村田久次 石灰窒素の土壤中に於ける變化(第1報) *日本農藝化學會誌* 6, 269.
- (4) — — — " " 6, 278.

村田—施肥前に於ける石灰窒素の豫措的處理に依る變化（第一報）

- (5) — — " " 6, 279.
(6) — — " " 6, 283-9.
(7) 1932. — 石灰窒素の土壤中に於ける變化（第2報） " 8, 1162-4.
(8) — — " " 8, 1166.
(9) — — 土壤中シアナミッドの存在に於てデシアンデアミドの定量法（豫報）土壤肥料學雜誌
4, 2, 38-9.
(10) — Smith, A. M. and Coull, R. The Estimation of the Buffer Capacity of Acid Soils,
Soil Research, III. 10-2.
(11) 1933. 板野新夫 松浦章 酸性土壤の緩衝能力測定と緩衝率に就きて 土壤肥料學雜誌
7, 23-38