

火山灰土壌のリン吸着：吸着量におよぼすpH,
リン酸液濃度の影響

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2015-06-18 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 宮内, 信文, 中野, 篤弘 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10232/2309

火山灰土壌のリン吸着

—吸着量におよぼす pH , リン酸液濃度の影響—

宮内信文・中野篤弘*

P-Adsorption of the Volcanic Ash Soil

—Effects of pH and of the Concentration of PO_4 in the added P Solution on the Amounts of P adsorbed—

Nobufumi MIYAUCHI and Atsuhiro NAKANO

(Laboratory of Soils)

火山灰土壌では、有効態リンがきわめて乏しく、また施用されたリン酸も無効化しやすく、畑作上の重要な課題となっている。これは、火山灰土壌に特異な非晶質粘土鉱物アロフェンや、遊離鉄、アルミと施用されたリン酸が難溶性の化合物をつくる——いわゆるリン固定現象が起こるためとされている。

土壌のリン固定能の指標として一般に“リン酸吸収係数”（以下リン吸と記す）という数値が用いられている。しかしリン吸の測定では、土壌に対する添加リン酸が少なく、また pH もそのリン酸により規定されているので最終平衡時におけるリン酸濃度も pH も、出発時から大きく変動することになる。

一方、リン酸吸着—固定の現象は土壌中の種々な形態の Al や Fe と（アルカリ土壌では Ca と）密接に関連しているとされているが、Al, Fe などの活性は pH に依存するので、リン酸吸着反応も系の pH に大きく影響されると思われる。もちろん、吸着反応一般のように溶液中の被吸着物リン酸の濃度にも左右されるであろう。

リン吸値はもとより、従来の火山灰土壌についてのリン酸吸着実験から得られた数値も、これらのことを考慮すると不十分な点が少なくないように思われる。また、前述のようにアロフェンと遊離鉄、アルミナの二活性部分が吸着母体とみなされているにもかかわらず、火山灰土壌のきわめて大きなリン酸吸着量に、両者が実際にどのような役割を果しているのか不明な点が多い。

本報では、火山灰土壌のリン酸吸着量が、系の pH や添加液の PO_4 濃度でどのように変わっていくか、その吸着量にアロフェン、遊離鉄、アルミ化合物がどの

ように関与しているかを追求した結果を報告する。

試料および実験法

1. 試料

土壌採取地点：鹿児島県川辺郡知覧町塩屋，“コラ層”（固結スコリア層）下の埋没B層土壌を用いた。この土壌は開聞岳起源と思われるややガラス質火山灰土壌で、アロフェン、イモゴライトを主粘土鉱物とし、有機物含量少なく（0.7%）、リン吸は2070（正リン酸法）である。

この土壌の150 mesh 以下の部分（原土の38%）を、一部はそのまま風乾、一部は JACKSON 法¹⁾に準じ Na-dithionite-citrate-bicarbonate \rightarrow Na_2CO_3 により、脱鉄・脱珪酸（以下脱鉄と記す）後風乾し実験に供した。

脱鉄試料の活性部分はアロフェン質物、原試料ではアロフェン質物+遊離非晶質の鉄、アルミニウム加水酸化膠質物とみなされる。

2. 実験法

前述のように従来のリン酸吸収係数測定法（M/50 正リン酸法，M/10 Na_2HPO_4 法，2.5% $(NH_4)_2 HPO_4$ 法）では、溶液の pH はリン酸により規定されており、リン吸の大きいことに火山灰土壌では、液中のリン酸の大部分が吸着されるので、反応開始時と平衡到達後とは系の pH の変動が大きい。リン酸吸着反応の性質上、一定 pH 条件のもとでの吸着値が望まれるので、本実験では、 pH を醋酸 buffer によって規定しようと試みた。なおその場合、リン酸の吸着は単なる陰イオン交換現象ではなくて、粘土などの粒子表面の $=Al-OH$, $=Fe-OH$ などとリン酸との強い親和力によるものと考えられるので、醋酸イオンとリン酸イオンの競合関係については問題はないと考

* 現鹿児島大学医学部公衆衛生学教室

Table 1. Amounts of P added to the sample

	Conc. of the added solution, PO_4 mM				
	10	20	40	100	500
1-st treat.	3,550	7,100	14,200	35,500	177,500
Total (times)	14,200 (4)	28,400 (4)	56,800 (4)	71,000 ~106,500 (2~3)	177,500 (1)

(mg P_2O_4 /100g sample)

えた。

このような一定 pH 添加液のリン酸濃度を 10~500 mM に設定した。従来の方法 (リン吸測定法, KUTZら²⁾, OLSEN and WATANABE³⁾ の方法) では, かなり高濃度溶液を用いたとしても, 土壌対添加液比が大きくなり, 平衡時のリン濃度は低下する。リン吸の高い土壌ではきわめて低濃度の溶液と平衡にある吸着リン酸量を測定していることになる。リン酸吸着量のきわめて多いわが国の火山灰土壌については, 現象の正確な把握には平衡リン酸濃度を相当高濃度にまで設定する必要があると考えた。そして設定各濃度について, その濃度でのほぼ飽和吸着量が得られるまで, すなわち平衡濃度がほぼ設定濃度になるまでくり返し処理しようと試みた。

(a) 添加リン酸液の調製

pH 4, 5, 7 の添加リン酸液を調製した。pH 4 の溶液は醋酸として 1 N, pH 5 溶液では 0.5 N になるように醋酸-醋酸ソーダ緩衝液を調製した。pH 7 の溶液はリン酸溶液を NaOH で中和して調製した。この各 pH の溶液がリン酸濃度としては 10 mM から 500 mM の数段階になるように正リン酸を用いて調製した。

(b) 試料とリン酸の反応

50 ml 容遠心分離管に風乾試料 1 g を採り, 添加リン酸液 50 ml を加え, 時々振とうしながら 30°C 恒温

室に放置する。24 時間毎に遠心分離により添加液を更新, 4 日間 (反応時間 96 時間) 連続処理を行なった。前述のように, 通常の吸着実験のように一回処理での吸着量とその際の平衡濃度あるいは pH から論議を進めることを避けたわけである。

土壌対添加液比にも種々問題があるが⁴⁾, 本法では土壌に加えらるリン酸の絶対量の面からみると Table 1 のようになる。

なお, pH 4 のシリーズでは上記連続処理後, 更に 6 カ月間添加液中で 30°C に放置し, 同様操作して吸着量を求めた。

(c) リン酸吸着量の測定

各々の更新上澄液のリン酸量を Molybdate yellow 法を用いて比色定量し, 原液からの減少量を試料によるリン酸吸着量とみなした。吸着値は, リン吸との関連上, 乾物試料 100 g 当りの P_2O_5 mg に換算して表わした。添加液更新毎の吸着量の総和を, その pH, 濃度での近似飽和吸着量とした。

結果および考察

Table 2, 3 に pH 4 における脱鉄処理試料および原試料 (無処理試料) についての吸着実験の結果をそれぞれ示す。同様に Table 4, 5 に pH 5 における脱鉄試料と原試料, Table 6, 7 に pH 7 における脱鉄試料と原試料の吸着量を表わす。

pH 4 における脱鉄処理試料についての吸着値

Table 2. P adsorption data for defferated material pH 4

PO_4 mM	Amounts of P adsorbed, mg P_2O_5 /100g sample (oven-dry)				
	1st	2nd	3rd	4th	Total
10	3,420	1,700 (5,120)	630 (5,750)	220 (5,970)	59,70
20	5,180	1,270 (6,450)	430 (6,880)	140 (7,020)	7,020
40	6,610	1,050 (7,660)	380 (8,040)	80 (8,120)	8,120
100	9,160	290 (9,450)	0	—	9,450
500	9,770	0	—	—	9,770

() : integrated amount

Table 3. P adsorption data for original material at pH 4

PO ₄ mM	Amounts of P adsorbed, mg P ₂ O ₅ /100g sample (oven-dry)				
	1st	2nd	3rd	4th	Total
10	3,650	1,710 (5,360)	810 (6,170)	390 (6,560)	6,560
20	5,420	1,650 (7,070)	700 (7,770)	320 (8,090)	8,090
40	7,310	1,420 (8,730)	730 (9,460)	270 (9,730)	9,730
100	11,040	1,430(12,470)	530(13,000)	0	13,000
500	17,450	0	—	—	17,450

() : integrated amounts

Table 4. P adsorption data for deterrated material at pH 5

PO ₄ mM	Amounts of P adsorbed, mg P ₂ O ₅ /100g sample (oven-dry)				
	1st	2nd	3rd	4-th	Total
10	2,760	1,320 (4,080)	470 (4,550)	110 (4,660)	4,660
20	3,670	1,100 (4,770)	330 (5,100)	0	5,100
50	5,580	1,000 (6,580)	120 (6,700)	0	6,700
100	5,760	1,190 (6,950)	391 (7,340)	0	7,340
200	7,250	390 (7,640)	—	—	7,640

() : integrated amounts

Table 5. P adsorption data for original material at pH 5

PO ₄ mM	Amounts of P adsorbed, P ₂ O ₅ mg/100g sample (oven-dry)				
	1st	2nd	3rd	4-th	Total
10	3,160	1,300 (4,460)	530 (4,990)	170 (5,160)	5,160
20	4,270	1,310 (5,580)	490 (6,070)	100 (6,170)	6,170
50	6,540	1,350 (7,890)	430 (8,320)	0	8,320
100	7,990	2,220(10,210)	590(10,800)	0	10,800
200	9,650	2,330(11,980)	840(12,820)	0	12,820

() : integrated amounts

Table 6. P adsorption data for defferated material near pH 7

PO ₄ mM	1st		2nd		3rd		4th		Total P adsorbed
	P adsorbed*	eq.pH	P adsorbed*	eq.pH	P adsorbed*	eq.pH	P adsorbed*	eq.pH	
10	710	8.77	500(1,210)	8.08	360(1,570)	7.68	290(1,860)	7.41	1,860
20	1,400	8.38	720(2,120)	7.59	380(2,500)	7.30	240(2,740)	7.16	2,740
40	2,230	7.82	840(3,070)	7.27	210(3,280)	7.15	190(3,470)	7.09	3,470
80	2,670	7.48	680(3,350)	7.20	230(3,580)	7.12	—	—	3,580
100	3,150	7.52	520(3,670)	7.17	0	7.11	—	—	3,670
200	4,100	7.30	0	7.09	0	7.06	—	—	4,100
500	4,520	7.17	0	7.03	—	—	—	—	4,520

* P₂O₅ mg/100g sample (oven-dry)

() : integrated amounts

eq. pH : equilibrium pH

Table 7. P adsorption data for original material near pH 7

PO ₄ , mM	1st		2nd		3rd		4th		Total P adsorbed
	P adsorbed [*]	eq. pH	P adsorbed [*]	eq. pH	P adsorbed [*]	eq. pH	P adsorbed [*]	eq. pH	
10	2,090	7.43	400(2,490)	7.21	170(2,660)	7.13	120(2,780)	7.08	2,780
20	2,670	7.26	500(3,170)	7.13	120(3,290)	7.09	120(3,410)	7.04	3,410
40	3,440	7.16	480(3,920)	7.08	0	7.07	0	7.04	3,920
80	4,240	7.08	130(4,370)	7.07	0	7.06	—	—	4,370
100	4,490	7.14	0	7.09	0	7.08	—	—	4,490
200	5,400	7.10	0	7.05	—	—	—	—	5,400
500	8,460	7.05	0	7.02	—	—	—	—	8,460

* P₂O₅ mg/100g sample (oven-dry)

() : integrated amounts

eq. pH : equilibrium pH

Table 8. P adsorption in the low PO₄ conc. range with the added soln. of 10mM PO₄ for the deferrated material at pH 4.

	P adsorbed, mgP ₂ O ₅ /100g sample(air-dry)	P in soln.,* mg P ₂ O ₅	Equilibrium conc., PO ₄ mM	
1st	3,100	450	1.267	
2nd	1,540	(4,640)	2,010	5.66
3rd	570	(5,210)	2,980	8.40
4th	200	(5,410)	3,350	9.43

() : integrated amount

* Each treatment (50 ml of 10 mM PO₄ soln. to 1g sample) means addition of 3550mg P₂O₅ to 100g air-dried sample. Non-adsorbed P was calculated in this way.

(Table 2) を検討してみると、10 mM リン酸液のシリーズでは、各回処理毎に Table 1 に示したように試料 100 g に対し 3550 mg の P₂O₅ が添加されたことになる。第一回目の 3420 mg P₂O₅/100 g 吸着（風乾試料に対しては 3100 mg/100 g）という数値は、きわめてうすい溶液における平衡時の P 吸着量を意味する。以後 4 回までの処理で吸着量は急減し、4 回目には 220 mg/100 g とこの濃度での飽和吸着量に近いものとなる——換言すると平衡リン酸濃度が添加液のそれに近くなると考えられる。なお、この 10 mM シリーズでは試料 100 g に計 14,200 mg P₂O₅ のリンが添加され、うち 5970 mg が吸着されたことになる。Table 8 にこの 10 mM シリーズの各回処理毎の平衡イオン濃度と積算したリン吸着量を示す。これを縦軸に吸着量の積算値、横軸に平衡リン酸濃度をとって示したのが Fig. 1 である。本来の吸着等温線は 1 回

処理での平衡吸着量、濃度により示されるのであるが、Fig. 1 の曲線もこれと同じように取扱っても大差ないと考えられる。参考までに、20 mM リン酸液の第一回添加での平衡リン酸濃度 (6.87 mM) と吸着量 (4690 mg/100 g) を図中に示す。この一種の等温吸着線だけからなら、この吸着は FREUNDLICH 型吸着とも思われるし、また塚田ら⁵⁾の吸着段階における反応として、0.4~10 mM のうすいリン酸二ナトリウム溶液（平衡リン酸イオン濃度、最高約 3 mM）を用いて得られたデータのように、S 字型の複層分子吸着曲線の一部とも解される。しかし Table 2 の 10~500 mM 添加液での第一回反応終了時の平衡リン酸濃度、吸着量について等温吸着線を描くと (Fig. 2)、低濃度域での吸着線 (Fig. 1) とやや異なり、LANGMUIR 型の吸着に近くなることがわかる。このように平衡濃度 10 mM 位までの低濃度での実験だけで吸着現象を

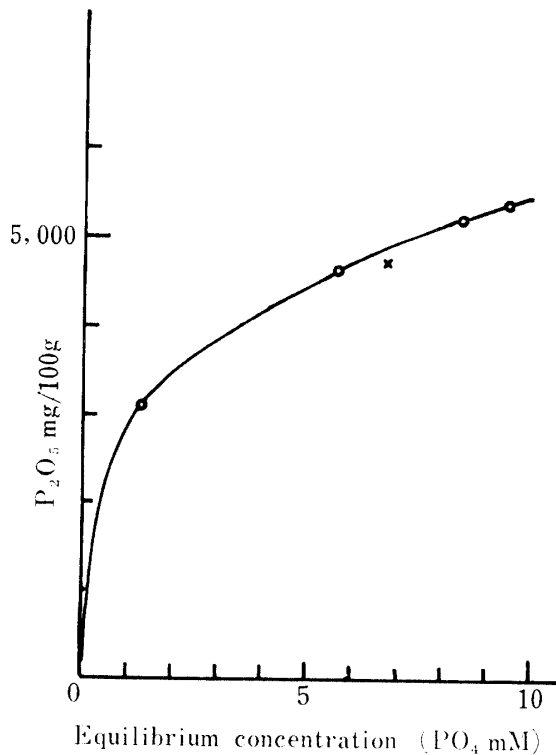


Fig. 1. P adsorption in the low P equilibrium concentration range with addition of 10 mM PO₄ soln. (Deferrated material, at pH 4)

× denotes the value with P soln. of initial 20 mM conc..

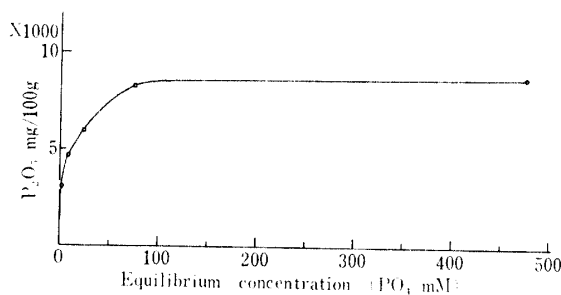


Fig. 2. P adsorption for deferrated material at pH 4 with initial addition of 10-500 mM P soln

判断するのは火山灰土壌の場合適当でないことがわかるので、より正確に吸着量を知り、現象を把握するために、500 mM まで濃度を上げ（1回添加量 177,500 mg P₂O₅/100 g 試料にまで上げ）、反覆処理での吸着総和量と濃度とから考察を進めて行きたい。

Fig. 3, 4 は、それぞれ脱鉄試料、原試料について、pH 毎に各濃度における近似飽和吸着量を表わした一種の等温吸着線であり、Fig. 5, 6 は、これを吸着量-pH の関係で示したものである。

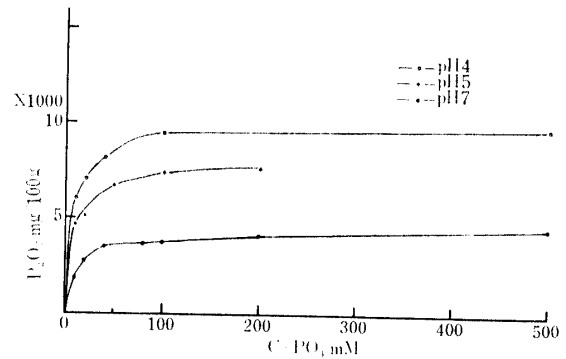


Fig. 3. P adsorption for deferrated material plotted against PO₄ concentration.

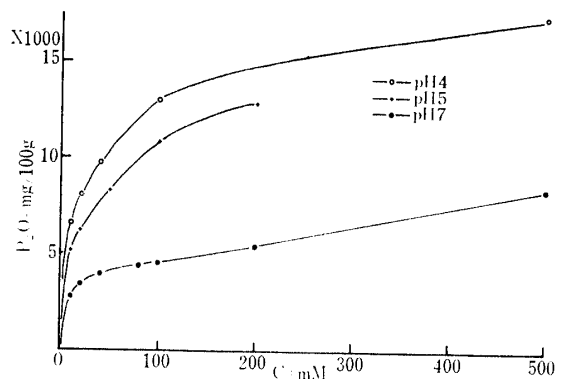


Fig. 4. P adsorption for original material plotted against PO₄ concentration.

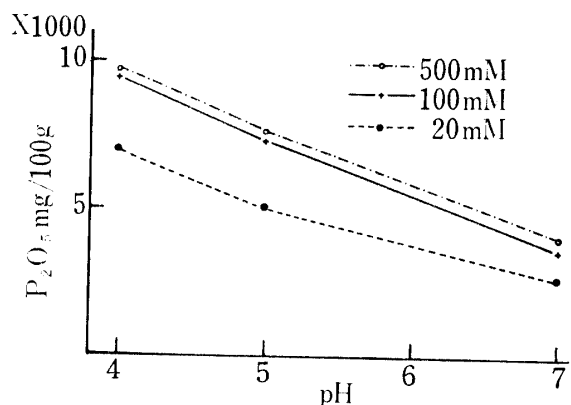


Fig. 5. P adsorption for deferrated material plotted against pH.

Fig. 3 より明らかなように、脱鉄試料すなわち吸着母体がアロフェン質物では、吸着曲線は各 pH の系とも典型的な LANGMUIR 型を示すといってもよからう。この型の吸着は、

$$\text{LANGMUIR 式} \quad v = \frac{abC}{1+aC} \quad \dots\dots (1)$$

(v : 吸着量, C : 平衡濃度, a, b は定数で C → ∞

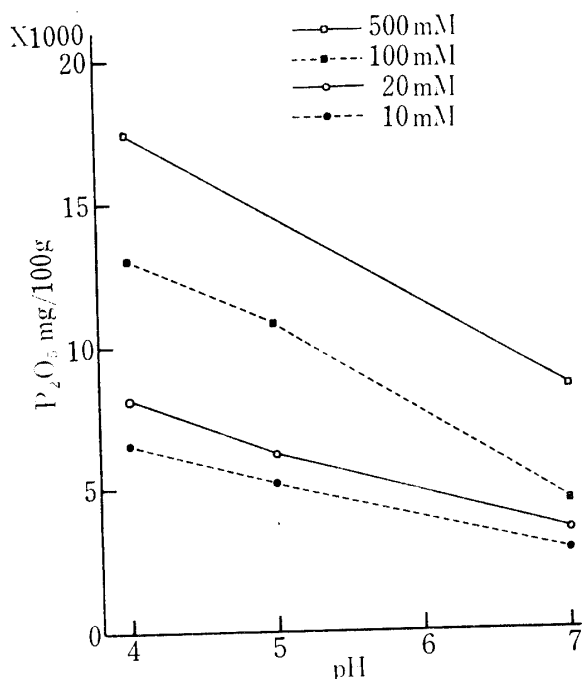


Fig. 6. P adsorption for original material plotted against pH.

なら $v \rightarrow b$, すなわち b は飽和吸着量) で表わされる。(1)式はまた,

$$\frac{C}{v} = \frac{1}{ab} + \frac{C}{b} \quad \dots\dots (2)$$

でも表わされる (LANGMUIR 直線式). 縦軸に C/v , 横軸に C をとると, 上式が成立しているならば正の切片を有する直線が得られるはずである. pH 4 における結果を例として, プロットしてみると, Fig. 7 のようにきれいな直線となり, LANGMUIR 型吸着を示すことが実証される. (図で勾配の逆数が b = 飽和吸着量であり, a は勾配/切片と与えられる. 吸着量の多

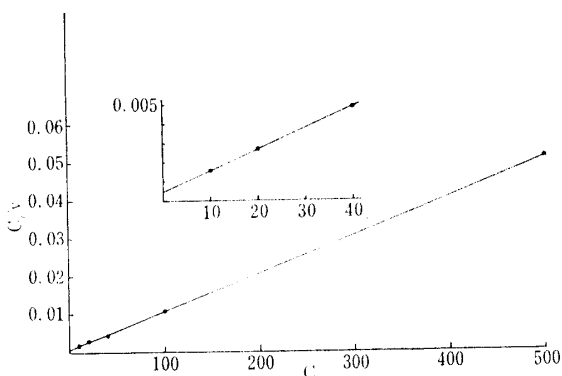


Fig. 7. P adsorption for deferrated material at pH 4 plotted according to the LANGMUIR isotherm.

い本土壌では当然のことながら, a, b ともに大きい) すなわち, アロフェン質物では, 各 pH 反応系ともリン酸濃度 100 mM でほぼ飽和吸着量に達する LANGMUIR 型のリン酸吸着が行なわれることがわかる. このことはアロフェン質物の表面にほぼ同等のリン酸イオンを吸着する場所 (吸着席) があり, そこにリン酸イオンが単分子層をつくって化学吸着されること, およびその吸着反応が本実験で要した時間 (96 時間以内) でほぼ完結することを意味しよう. (リン吸測定との関係で 24 時間毎の吸着量を測定しているが, 各回の反応時間を増減して平衡到達時間をさらに検討の予定である.) また, リン酸固定についての従来の理論——リン酸イオンの粒子表面吸着→粘土の分解による Al, Fe との難溶性塩の生成——での第一段階が, 実験濃度・時間内で終了したとみなし得よう.

一方原試料, すなわち吸着母体がアロフェン質物プラス活性鉄, アルミ加水酸化物の吸着曲線 (Fig. 4) は, 脱鉄試料と異なり, いずれの pH でも採用濃度範囲では未だ飽和吸着量に達していないことを示している. Fig. 4 を Fig. 3 同様, 一種の等温吸着線と考えれば, この吸着は FREUNDLICH 型に近くなる.

$$\text{FREUNDLICH 式} \quad v = aC^n \quad \dots\dots (3)$$

すなわち

$$\log v = \log a + \frac{1}{n} \log C \quad \dots\dots (4)$$

$a, n: \text{const.}$

で縦軸に $\log v$, 横軸に $\log C$ をとり, pH 4 のシリーズにあてはめると (Fig. 8), 平衡濃度 100 mM

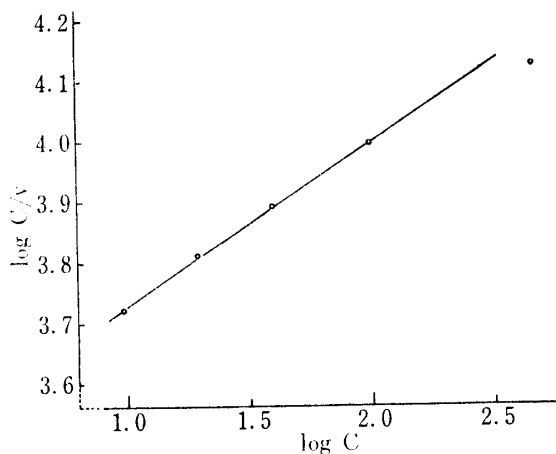


Fig. 8. P adsorption for original material at pH 4 plotted according to the FREUNDLICH isotherm.

Table 9. Estimated amounts of P adsorbed by the free (Fe, Al) compounds (8.81g) in 100 g sample

pH	PO ₄ mM	mg P ₂ O ₅						
		10	20	40	80	100	200	500
4		1,120	1,690	2,330	—	4,380	—	8,540
5		910	1,520	2,210 (50mM)	—	3,460	5,850	—
7		1,080	910	760	1,110	1,140	1,660	4,340

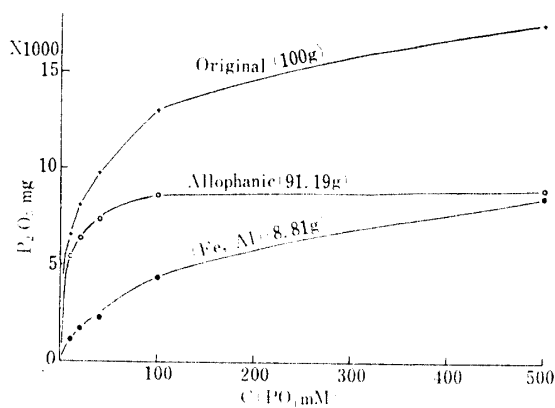


Fig. 9. Estimated amounts of P adsorbed at pH 4 by the free (Fe, Al) compounds.

位までは正の切片を有する直線にプロットでき、FR-**EUNDLICH** 式があてはまるともいえよう。さらに高濃度のリン酸液を添加することにより吸着量の増加が予想されるが、上澄液のリン酸減少量から吸着量を求める本実験法では、測定上の困難が伴うので他の方法を考慮する必要がある。

脱鉄処理による溶解損失量は原試料の 8.81% で、これを遊離活性鉄、アルミ量とみなし、定性的に原試料のリン酸吸着量をアロフェン質物と活性鉄、アルミによる吸着の算数値と考えた場合、原試料 100 g 当りのリン酸吸着量に占める活性遊離鉄、アルミの吸着量を計算すると Table 9 になる。これを pH 4 の反応系について図示したのが、Fig. 9 である。もちろん土壌中では、これら遊離鉄、アルミと粘土鉱物（アロフェン、イモゴライト）などとは、相互に複雑な系をつくっていて、このような単純な計算からの推定値で検討を行なうのは正確ではないにしても、遊離鉄、アルミの果す役割を一応示すことにはなる。

この推定値から、火山灰土壌の示す大きなリン酸吸着量は、その相当部分が、遊離鉄、アルミによるものであり、そのアロフェン質物の吸着に対する割合は、

濃度が高くなるほど大となる傾向がある。さらに高濃度でも、遊離鉄、アルミの吸着量は、Fig. 9 からもまた、pH 4 における 6 カ月後の吸着量の増大 (Table 10, Fig. 10) の様相からも、さらに増加し、アロフェン質物による吸着量よりも大きくなることが予想される。これらことから、遊離鉄、アルミ化合物によるリン酸吸着機構には、アロフェン質物で見出されたような吸着の型とはやや異なる別の反応機構が関与しているように思われる。すなわち、アロフェンにくらべると、より低分子のゲル状膠質物と考えられる遊離鉄、アルミのリン酸吸着では、粘土のリン固定で考えられて来た表面吸着→難溶塩の生成（沈澱）という二過程が、その過程間の境界なく同時に、またゆっくりと進行し、難溶性塩（最終的にはたとえば variscite $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$, strengite $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ など）の組成に近い化合物が生成しつつあるとも解釈できる。しかしまた、脱鉄処理溶解物 8.81 g の推定リン酸吸着量が、pH 4, 500 mM で 8,540 mg P₂O₅ に達しており、前述のようにさらに増加の傾向があるわけである。溶解成分の同定、定量、鉄、アルミの形態については今後検討の予定であるが、8.81 g を全て Al₂O₃ と仮定し、Al/P 原子比 1 の化合物を考えると、塩生成にはリンは、約 12,300 mg P₂O₅、同様に鉄を考えると約 4,100 mg P₂O₅ 以下しか要しないと計算でき、多量の吸着量は化学結合だけでは説明が困難に思われる。吸着、沈澱生成の反応進行とともに、何らかの形による物理吸着——たとえば H₂PO₄⁻ イオンの PANETH-FAJANS の規則⁶⁾ に従う特異的吸着——による多分子膜層の形成も起こっている可能性がありさらに検討の要があると思われる。

土壌についての従来のリン酸吸着実験では、その isotherm が FREUNDLICH 式に従うとする説（たとえば KUTZ et al.²⁾, LOW and BLACK⁷⁾), LANGMUIR 式に従うとする説 (OLSEN and WATANABE³⁾) があるが、これらは平衡リン濃度のきわめて低い範囲での

Table 10. P adsorption for non-and deferrated materials after 6 months.
mg P₂O₄/100g sample (oven-dry)

	10 mM	20 mM	40 mM	100 mM
Deferrated material	2,160 (8,130)	2,600 (9,620)	3,090 (11,210)	3,000 (11,450)
Original material	2,960 (9,520)	4,170 (12,260)	5,070 (14,800)	5,870 (18,870)

() : Sum of the amounts of P adsorbed.

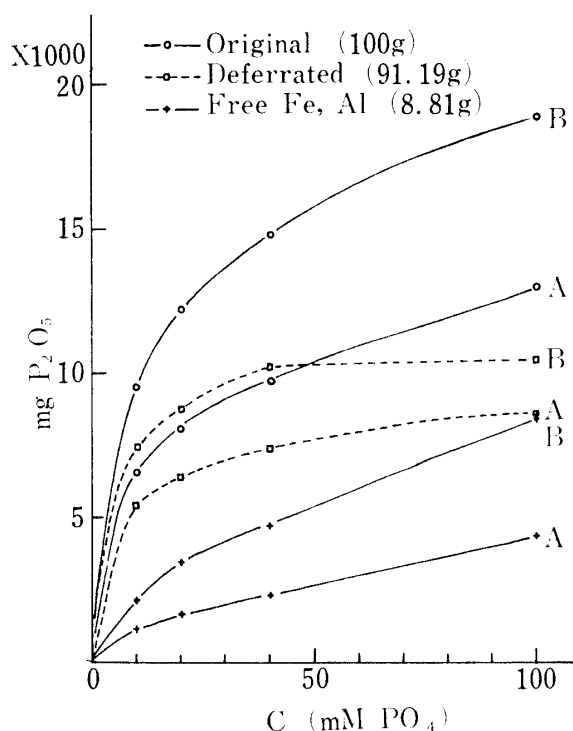


Fig. 10. Increases of the amounts of P adsorbed by free (Fe, Al) compounds.

A denotes the amounts obtained by previous experiment (within 96 hours) and B the sum of A + (adsorbed P during 6 months).

結果で、わが国の火山灰土壌についてそのまま適用して考えることはできない。本谷・吉野⁴⁾は、この点につき、厨川火山灰米耕土を用い種々な条件で実験を行ない、リン酸吸着量は平衡時の溶液のリン濃度が 10,000 ppm P 以上でも、FREUNDLICH 式に従うと報告している。塚田・中野・出口⁵⁾は、土壌とリン酸溶液との反応を、模式的に吸着段階における反応と沈澱段階における反応とに分けて考え、前者は低濃度リン酸液で短時間で起こる反応、後者は比較的高濃度で長日時を要する反応とし実験を行なっている。吸着段階の反応として、平衡リン濃度最高約 3 mM までで、

Fig. 1 に相似た吸着線を得、これを S 字型の複層分子吸着型と捉えている。そして土壌粒子表面にリン酸イオンの化学吸着(表面沈澱と呼んでいる)が単分子層として完結したうに、リン酸イオンの PANETH-FAJANS の法則による物理的な多分子層吸着が行なわれていると解釈し、この吸着線から B 点法および LANGMUIR 式によりリン酸飽和吸着量を求めている。しかしこのような低濃度域の仮定のみから得られた飽和吸着量(最大 327 mg P/100 g)は、本実験の結果から明らかに過小に評価されていると思われるし、また WADA⁸⁾ のアロフェンによるリン固定の第一段階時と思われる吸着量 210~520 m mol P/100 g (24 時間反応後)という値や、AOMINE and YOSHINAGA⁹⁾ による火山灰土壌についての 307~402 m mol/100 g というリン酸保持能の値、あるいは飯村¹⁰⁾ の彼のアロフェンの構造モデルからの試算による値等からもこのことが裏づけられよう。また塚田ら⁵⁾ は、沈澱段階における反応としての高濃度域での吸着を、FREUNDLICH 式を用いて取扱っているが、両段階の境界条件をはっきりと濃度によって分ける作業仮説設定の必然性にも疑問があるように思われる。

本実験の結果からは、火山灰土壌のリン酸吸着量として求められる値は、平衡リン濃度 100 mM 程度で粒子表面の単分子層形成をもって完結するアロフェン質物による吸着と、濃度とともに増加する、加水酸化鉄、アルミ化合物との沈澱などにより示される吸着とが、包含されて現われているものと言えよう。

この比較的短時間(24~96 時間)において示される吸着反応は、その後時間が経過するとどのように進行・変化していくかを、pH 4 のシリーズを用いて、6 カ月 aging 後の吸着量の変化から推定しようとした。Table 10, Fig. 10 にその結果を示す。なお、両試料とも結晶性鉱物の生成は、X線回折においては認められなかった。アロフェン質物では、6 カ月 aging 中に吸着されたリン酸は 10~100 mM リン酸液に対し 2,000~3,000 mg P₂O₅/100 g であり、濃度による

違いはあまり認められない。WADA⁸⁾により示されるリン固定第二段階移行時のアロフェンによる吸着量の顕著な増大(24時後 520 *m mol* P/100 g → 3週後 1,330 *m mol* P/100 g)は認められないが、これは陽イオンとしてNaを用いているので、NH₄⁺、K⁺塩を用いた場合のTaranakite様鉱物の生成が起こらなかったためと解される。この2,000~3,000 *mg* P₂O₅/100 gの増加分は、アロフェン粒子表面から、いくらかの難溶性塩沈澱で離脱されたAlの跡に、新しく露出して来た吸着席に、また単分子膜としてリン酸が吸着されたものか、あるいは24~96時間内に見掛け上平衡に達してはいたが、実際はきわめて緩慢な反応(porousとされているアロフェンの構造からも考えられないことではない)の結果が出て来たものかは明らかでない。一方、遊離鉄、アルミの推定吸着量は、濃度とともにさらに増加の程度が大きくなる傾向があり、前述のような反応が進行しつつあると考えられる。

実験結果から、試料のリン酸吸着量は、系のpHによってもまた、大きく影響されることは明らかである。pHの違いに着眼して、pH—吸着量の関連を表したのがFig. 5, 6である。脱鉄処理試料、原試料とも、各濃度で絶対量の相違はあるが、pH 4 > 5 > 7と直線的に減少しており、pH 7での吸着量はpH 4での吸着量の1/2 またはそれ以下となっている。また、この減少は、吸着線がほぼ平行であるので濃度間で差異はあまりないと考えられる。

pHによる吸着量の変動には、吸着物および被吸着物のpHに対する挙動が考慮されなければならない。

被吸着物であるリン酸は、本実験での条件ではpH 4, 5ではH₂PO₄⁻イオンとしてほとんどが存在し、pH 7ではH₂PO₄²⁻イオンがかなり増えていると思われる。pH 7での吸着量の急減はH₂PO₄⁻対HPO₄²⁻比からのみでは説明できない。pH依存性は、吸着母体に、より大きく起因するように思われる。一般にリン酸の固定は、アルカリ域ではカルシウム、酸性条件下ではアルミ、鉄との施用(添加)リン酸の難溶性化合物の生成から説明されており、火山灰土壌でのリン酸吸着は、種々な形態のアルミ、鉄が関与していると思われる。粘土鉱物の結晶破壊端の=Al—OH基やAl-hydroxideとのリン酸との反応機構についてはいくつかの説があるが(たとえばLow and BLACK¹¹⁾, KITTRICK and JACKSON¹²⁾, Hsu¹³⁾, MULJADI et al.¹⁴⁾など)、未だ不明な点も多いように思われる。

アロフェンは酸性条件下では表面Alがたとえば、
$$=Al-OH + H^+ \rightleftharpoons =Al-OH_2^+$$
のように、陰イオン交換基として作用すると思われる。リン酸イオンは単に陰イオン交換反応で吸着されるのではなくて、Alとの強い親和力のためにOH⁻を溶出し、Alと直接結合するとの考え方が一般的であるが、アロフェン質物の吸着量が、得られた結果のようにpH間で大きな差異があるのは、最終的にはAlとの直接結合が考えられるとしても、前式の陰イオン交換基の際のようにpHが低いほど=Al—OH基が活性化され、リン酸イオンが“近づきやすくなる”条件をつくり出すのではないかと推定できよう。遊離鉄、アルミでもその活性の増大が、pHの低下に伴うリン酸吸着量の増大に寄与するものであろう。アロフェン質物と原試料とでは、pHによるリン酸吸着量の変動の様相には、それほど差異があるとは思われない。このことは、アロフェン表面のAlであれ、遊離鉄、アルミであれ、それによるリン酸吸着の第一段階では本質的に差異がないとも解され(遊離酸化物では第一段階からすぐに難溶塩の生成への移行がほぼ平行して進行すると推定しているが)、ある意味ではHsu¹³⁾の理論的考察—Al, Feによるリン酸の吸着と沈澱は、単にそれらのpolymerの大きさに依存する本質的には違いのない化学的な反応であるとする——とも共通する点があるように思われる。

摘 要

火山灰土壌のリン酸吸着量が、添加液のリン酸濃度、pHによってどのように影響されるか、吸着母体と考えられるアロフェン、非晶質遊離鉄、アルミがその吸着反応にどのように関与しているかを検討し以下の結果を得た。

1) 従来採られてきたリン酸液1回添加後の吸着等温線では、ことに低濃度域(添加リン量少)では、反応前後の濃度、pH変化大で、現象を適確に把握されない。従ってかなり高濃度域まで吸着実験を行なう必要がある。また、その際ある濃度液での吸着は、その濃度での近似飽和吸着量を得るまで反復処理した方がより正確なデータが得られることなどを明らかにした。

2) 脱鉄処理試料(吸着母体、アロフェン質物)のリン酸吸着量は平衡濃度約100 *mM* PO₄程度でほぼ飽和量に達するLANGMUIR型の吸着を示し、アロフェン質物の粒子表面の吸着席に、リン酸が化学結合によって単分子層を形成して完結する反応で、実験時間

内(24~96時間)に従来のリン固定理論の第一段階が終了すると推定された。

3) 一方, 原試料(吸着母体, アロフェン+遊離鉄, アルミ)では, 500 mMまで飽和吸着量に達せず, FREUNDLICH型に近い吸着線が得られた。

4) 原試料中の脱鉄処理溶解量を遊離鉄, アルミ量とみなし, 算術計算によりこの鉄, アルミが原試料の吸着量に占める量を推定した。その吸着量は濃度とともに, 直線的に増加する傾向があり, アロフェン質物とは異なる反応機構が示唆された。そしてこの吸着反応を一応吸着と難溶性塩の生成の二過程が, ほぼ平行してゆっくり進行する反応と推定した。

5) このように火山灰土壌のリン酸吸着量として示される値には, 異なった挙動を示すアロフェン質物および遊離鉄, アルミの二種の吸着量が含まれることを推定した。そして, 火山灰土壌の大きなリン酸吸着量には, 遊離鉄, アルミの果す役割が大きいことを明らかにした。

6) 両試料ともまた, その吸着量のpH依存性の強いことを明らかにした。各濃度とも, 吸着量はpH 4 > 5 > 7でpH 7ではpH 4での吸着量の1/2またはそれ以下であった。

7) このpH依存性は, 被吸着物リン酸の存在イオン種の影響よりも, 吸着母体のpHによる活性化の違いに起因するところが大きいと考えた。

本研究を行うにあたり, 本学品川昭夫教授, 岩手大学農学部吉田稔教授に御指導, 御助言いただいた。記して深甚の感謝の意を表する。

引用文献

- 1) JACKSON, M. L.: *Soil Chemical Analysis ... Advanced Course*, p. 47-91 (1956).
- 2) KUTZ, T., DETURK, E. E. and BRAY, R. H.: *Soil Sci.* **61**: 111-124 (1946).
- 3) OLSEN, S. R. and WATANABE, F. S.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **21**: 144-149 (1957).
- 4) 本谷耕一・吉野 喬: 東北農試研究報告. No. **32**: 41-60 (1965).
- 5) 塚田豊昭・中野富夫・出口正夫: 土肥誌. **38**: 232-238 (1967).
- 6) 慶伊富長: 吸着. p. 149, 共立全書 (1965).
- 7) Low, P. F. and BLACK, C. A.: *Soil Sci.* **70**: 273-280 (1950).
- 8) WADA, K.: *Soil Sci.* **87**: 325-330 (1959).
- 9) AOMINE, S. and YOSHINAGA, N.: *ibid.* **79**: 349-358 (1955).
- 10) 飯村康二: 化学と生物. **6**: 406-412 (1968).
- 11) Low, P. F. and BLACK, C. A.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **12**: 180-184 (1948).
- 12) KITTRICK, J. A. and JACKSON, M. L.: *J. Soil Sci.* **7**: 81-89 (1956).
- 13) HSU, PA HO: *Soil Sci.* **99**: 398-402 (1965).
- 14) MULJADI, D. POSNER, A. M. and QUIRK, J. P.: *J. Soil Sci.* **17**: 212-229 (1966).

Summary

P-adsorption of a volcanic ash soil (Buried B-horizon from Chiran, Kagoshima) was investigated in the equivalent concentration range of 10 to 500 mM PO_4 , using the medium of pH 4 and 5, buffered with acetate and, the medium of pH 7.

The adsorption for deferrated material was near the completion, with the concentration of more than 100 mM PO_4 and its adsorption curve was observed to be conformed to the LANGMUIR isotherm. Phosphorus was supposed to be adsorbed at the adsorption site, forming one-molecular layer on the surface of allophanic material; while the adsorption curve of non-deferrated material followed rather the FREUNDLICH isotherm.

The amount of PO_4 adsorbed by the free Fe- and Al-compounds, estimated from the data with non- and deferrated-materials, was found to be increasing with PO_4 -concentration and, even at 500 mM, the amount seemed to be far from saturation. It was suggested that the adsorption of PO_4 by the free Fe and Al hydroxide occurred in a somewhat different way from that by allophanic material. In the case of the Fe, Al hydroxide, the "adsorption" of PO_4 might be followed by the "precipitation" of Al and/or Fe phosphate as difficulty soluble compounds in the slow-forming of the discrete phase of the phosphate.

Thus the P adsorption figure represented for volcanic ash soils may involve two different kinds of adsorption, caused by allophane and free Fe and Al compounds existing in the soils.

The pH of the reaction system also exerted a great influence upon the adsorption: the adsorbed P-amount decreased with increasing pH. This might be attributed mainly to the properties of adsorbent.