

黒ボク土のリン酸吸着性

吉川義一・吉田徹志
(農学部土壌学・肥科学研究室)

Adsorption of Phosphorus by Ando Soil

Giichi YOSHIKAWA and Tetsushi YOSHIDA
Laboratory of Soil Science and Plant Nutrition, Faculty of Agriculture

Abstract : P adsorption by a buried Ando soil (p-0) and 8 phosphate-treated soils (p-1 ~ p-8) containing from 4.7 to 53.5 m. mol P per 100g, prepared by treating p-0 with NaH_2PO_4 solutions, was studied. The results obtained were as follows.

- 1) Amount of P adsorbed on p-0 increased slowly in the range of pH from 7 to 5, and then markedly below 5 as equilibrium pH decreased.
- 2) Amount of P adsorbed on p-0 depended markedly on equilibrium P concentration. P adsorption by p-0 occurred in lower concentrations below $10 \mu\text{M}$, and increased markedly with increasing P concentration.
- 3) As the rate of phosphate solution added to p-0 increased, amount of P adsorbed increased and reached a maximum, depending on P concentration of added solution.
- 4) P adsorption by phosphate-treated soils occurred above a critical P concentration of added solution varied by P content of soil.
- 5) Comparisons between p-0 and phosphate-treated soils in P adsorption and application of Freundlich's and Langmuir's equations on P adsorption by p-0, suggested that P adsorptive sites on Ando soil were composed by a great many sites varying energies with which P is held.

緒 言

近年リン酸多施に起因して耕地土壌におけるリン酸集積の傾向が著しい。著者らは火山灰質畑土壌における合理的なリン酸施肥および適正な土壌管理を考える基礎として、土壌におけるリン酸集積の過程と、集積にともなうリン酸可給性の変化ならびに土壌の物理化学的性質の変化を詳しく検討しようとしている。本研究はその一基礎実験として黒ボク土のリン酸吸着性について検討したものである。

試 料

1. 黒ボク土 南国市陣山の未耕地下の埋没黒音地層より採取した土壌を風乾土 (< 1 mm) として供試した。本試料を無処理土壌または P-0 と略称する。その化学的性質は Table. 1. に示すとおりである。分析は常法によって行ったが、無機態リン酸は硫酸浸出法¹⁾で、リン酸吸収係数は常法の 2.5% リン酸アンモニウム法に準じて次のようにして測定した。添加液の濃度を 15.0 mg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{ml}$ 、液温を 25°C 定温、土壌に対する液添加量を常法より増加させた場合についても測定し、

風乾土100 g 当たりの P_2O_5 吸収量 (mg) をリン酸吸収係数とした。

Table 1. Chemical property of Ando soil used (p. 0, air-dry basis)

Total C %		11.5
pH		5.5
Exchang. Ca+Mg	meq/100 g	2.2
Inorganic P_2O_5	mg/100 g	12
Phosphate absorp. coeff.	$V^*=2$	2920
	$=5$	4640
	$=10$	5430
	$=16.6$	5750
	$=25$	6220

* Milli-liters of 2.5% ammonium phosphate added per g of air-dry soil

Table 2. Preparation of phosphate-treated soils

No.	NaH ₂ PO ₄ solution added		Inorganic P content	
	M	l/100 g *	m. molP/100 g *	mgP ₂ O ₅ /100 g *
P-1	0.01	0.5	4.7	336
P-2	0.01	1	8.9	631
P-3	0.01	2	14.2	1008
P-4	0.05	0.5	18.6	1321
P-5	0.05	1	31.4	2228
P-6	0.05	2	44.2	3134
P-7	0.1	1	46.1	3271
P-8	0.1	2	53.5	3800

* Air-dry soil

2. リン酸処理土壌 P-0にリン酸二水素ナトリウム溶液を添加し、室温で時々振とうして10日間置いたのちろ過し、溶離した腐植による着色がほとんど認められなくなるまで水洗、次いで風乾して黒ボク土にリン酸を吸着させた試料8点を調製した。リン酸含量の少ない試料から多い試料へとP-1, P-2, P-3, ……のように略称し、リン酸処理土壌と総称する。リン酸処理土壌調製に用いたリン酸二水素ナトリウム溶液の濃度、添加量、および硫酸浸出法¹⁾で求めた各試料の無機態リン酸含量はTable. 2. に示すとおりである。

実 験 法

1. 液の pH と土壌の P 吸着量の関係 H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 の各溶液を混合し、P 濃度が 0.1M, 0.05M, 0.01M, および 0.005M の酸性からアルカリ性にわたる種々の溶液を調製した。土壌一定量に溶液100mlを添加し、25℃定温で24 h 振とう*したのちろ過し、ろ液の P をバナドモリブデン酸法で定量した。添加液についても同様に P を定量し、両液の P 定量値の差から土壌の P 吸着量を求めた。またろ液の pH をガラス電極法で測定し、液の pH と土壌の P 吸着量の

関係を検討した。

2. 液のP濃度と土壌のP吸着量の関係 種々の濃度の NaH_2PO_4 溶液を土壌5gに100ml添加し、25℃定温で24h振とう*した。ろ液、添加液のPをバナドモリブデン酸法あるいはモリブデンブルー法で定量し、1.と同様にして土壌のP吸着量を求め、液のP濃度と土壌のP吸着量の関係を検討した。

3. P添加量と土壌のP吸着量の関係 種々の量の土壌に一定濃度の NaH_2PO_4 溶液100mlを添加し、25℃定温で24h振とう*した。1.と同様にして土壌のP吸着量を求め、土壌に対するP添加量とP吸着量の関係を検討した。

* 振とう幅70mm, 150往復/min, 液:空間容量比1 (200ml三角フラスコ使用)

実験結果

Fig. 1. は液のpHとP-0によるP吸着量の関係を示したものである。一般にpHの低下とと

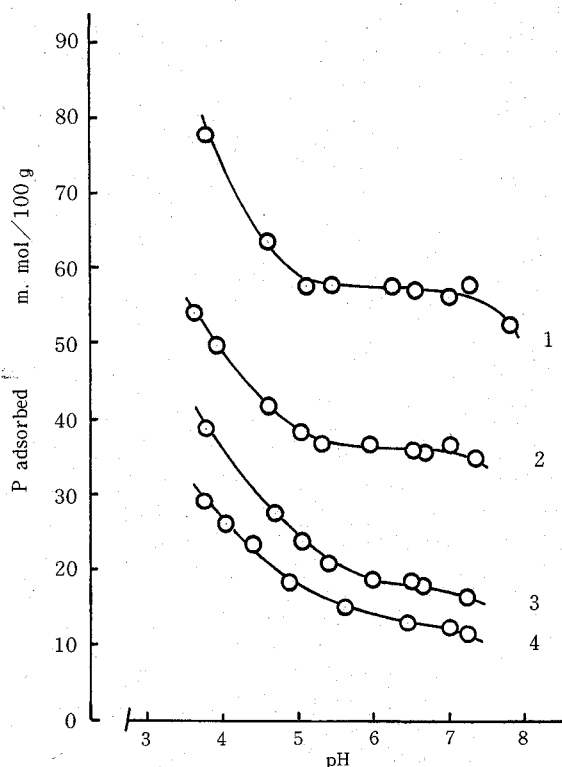


Fig. 1. Relation between pH of solution and amount of P adsorbed on Ando soil (p-0) after shaking for 24 at 25°C

No.	p-0	Phosphate solution added
1	5 g	0.1M 100ml
2	5	0.05 100
3	1	0.01 100
4	1	0.005 100

もに P 吸着量は増大するが、pH 5～7 の範囲の変化は小さい。添加液として高濃度液 (0.1M, 0.05 M) を用いた場合は、この pH 範囲で P 吸着量はほぼ一定である。

Fig. 2. は液の P 濃度と P-0 による P 吸着量の関係を示したものである。P 吸着は著しく低い P 濃度においておこり、吸着量は P 濃度の増大とともに著しく増大する。液の pH は低濃度域では 5 前後を示し、濃度増大とともに 6 前後に上昇したのち 5 前後に低下する。Fig. 1. と対照して P-0 の P 吸着に対する液の P 濃度の影響は pH の影響に比べて著しく大きいことが認められる。

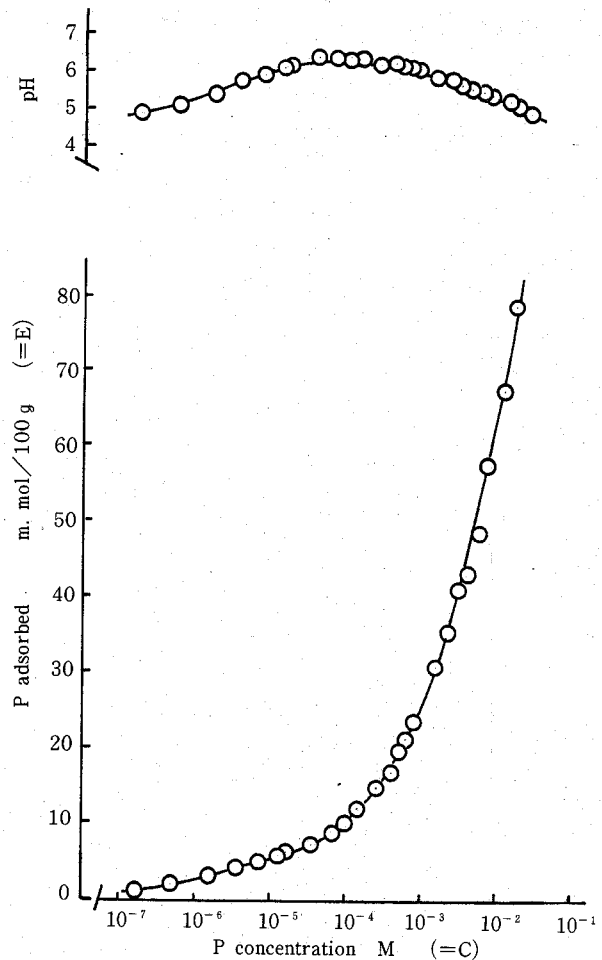


Fig. 2. Relation between P concentration of solution and amount of P adsorbed on p-0 after shaking for 24h at 25°C

Fig. 3. は 4 種の NaH_2PO_4 溶液を用いて土壌に対する P 添加量と P-0 による P 吸着量の関係を検討した結果を示したものである。各液について P 吸着量は P 添加量の増大とともに増大してほぼ一定となり、各液について P 吸着量の最大値あるいは P 吸着の限界値が存在することが認められる。この最大値あるいは限界値は用いた液の濃度が高いほど高い。

Fig. 4. は添加液の P 濃度とリン酸処理土壌による P 吸着の関係を示したものである。無処理土壌は著しく低い濃度の液から P を吸着できるが、リン酸処理土壌については P 吸着がおこるた

めには添加液の濃度がある濃度以上であることが必要であり、この濃度以下では土壌からのPの溶出がおこる。この限界濃度は土壌のP含量が高いほど高い。

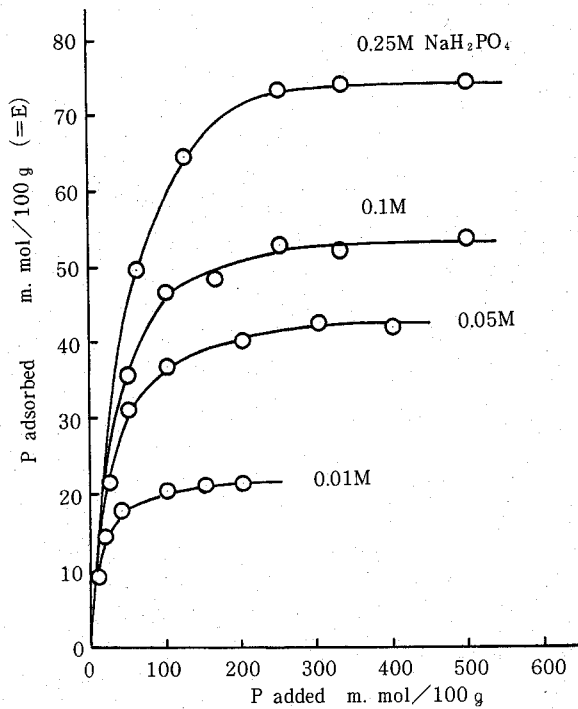


Fig. 3. Relation between amount of P added and amount of P adsorbed on p - 0 after shaking for 24h at 25°C

考 察

上記諸実験結果から、黒ボク土のP吸着に対するpHの影響は5~7の範囲では小さいが、P濃度の影響は著しく大きいことが認められた。以下P濃度とP吸着量の関係から黒ボク土のP吸着特性について考察する。

土壌のP吸着にフロインドリッヒやラングミュアの吸着式を用いた研究が多数ある。火山灰土壌については、わが国では本谷ら²⁾、塚田ら³⁾がフロインドリッヒ式を、塚田ら³⁾、花田⁴⁾、今井⁵⁾がラングミュア式を用いて検討し、土壌のP吸着特性、吸着要因、吸着Pの可給性について検討している。郡司掛ら⁶⁾は黒ボク土のP吸着にフロインドリッヒ式の変形とみられる、 $\log Y = a \text{pH} + b \log C + c$ (Y: P吸着量, C: 平衡液のP濃度, c: 定数) が適用できることを示し、黒ボク土の活性アルミニウム、活性鉄の形態とP吸着のpH依存性、濃度依存性の関係を検討した。

土壌のP吸着量をE (m.mol/100 g)、平衡液のP濃度をC (M) とするとフロインドリッヒ式は(1)で表わされる。対数表示にして(2)式のように示すことができ、log Cとlog Eの間に直線関係が成り立つ。ラングミュア式は(3)で示される。E_mは最大吸着量、kは吸着エネルギーに関係をもつ数値である。平衡濃度Cと、平衡濃度と吸着量の比C/Eの間に直線関係が成り立ち、直線の傾きからE_m値を、y軸切片のC/E値からkを求めることができる。土壌のP吸着についてはこの関係は低濃度条件で成立し、Cの増大とともにCとC/Eの関係を示す点は直線からずれ

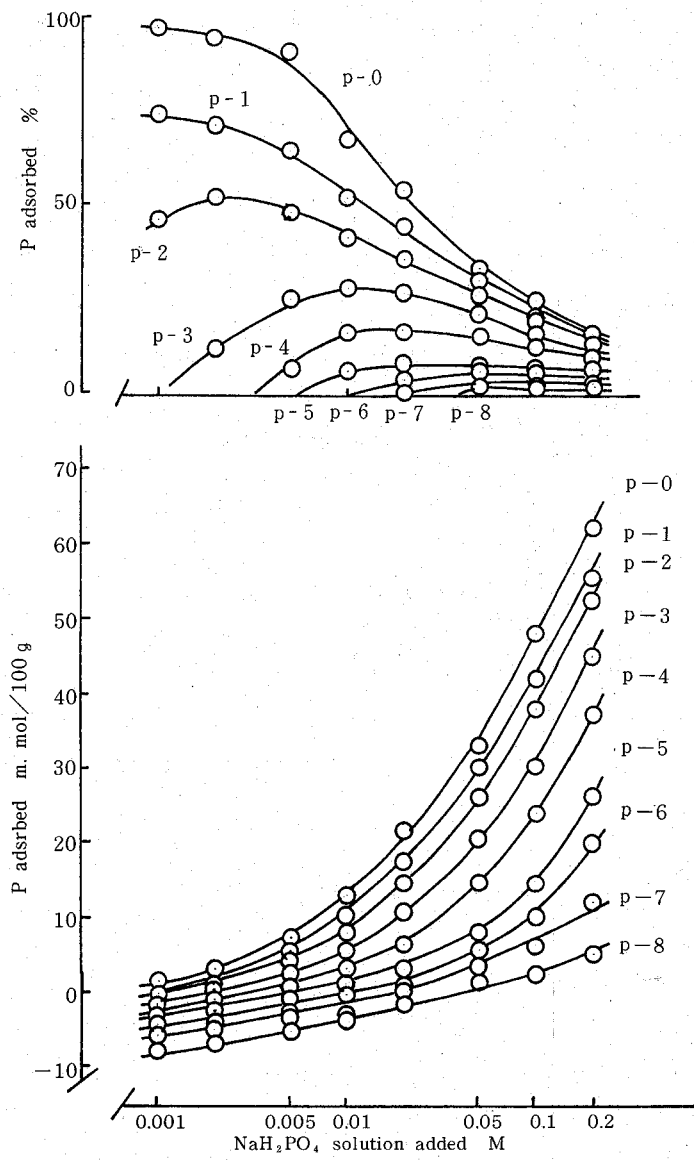


Fig. 4. Amount of P adsorbed p-0 and phoshate-treated soils (p-1~p-8) after shaking for 24h at 25°C

ることが知られている。近年吸着エネルギーを異にする複数の吸着要因を考えた拡大されたラングミュア式を用いて、土壌のP吸着性の検討や吸着要因の解析が試みられている⁷⁾。

$$E = aC^{1/n} \tag{1}$$

$$\log E = \log a + \frac{1}{n} \log C \tag{2}$$

$$\frac{C}{E} = \frac{C}{E_m} + \frac{1}{k} E_m \tag{3}$$

Fig. 5., Fig. 6. はそれぞれ Fig. 2., Fig. 3. に示す結果を用いて $\log C$ と $\log E$ の関係を示したものである。いずれにおいても両値の間に直線関係があり、フロイドリッヒ式の関係がよく成り立つことが認められる。Fig. 7. は Fig. 2. に示す結果を用いて C と C/E の関係を示したものである。一般に限られた狭い範囲においてのみ直線関係が成り立つことが認められ、多数の直線が傾きの大きいものから小さいものへと順次連結する折れ線様グラフが得られた。Fig. 8. は Fig. 3. に示す結果を用いて C と C/E の関係を示したものである。同一添加液について C と C/E の間に直線関係が成り立つ。添加液の濃度が高いほど直線の傾きは小さく、また y 軸切片の C/E 値は高くなる。

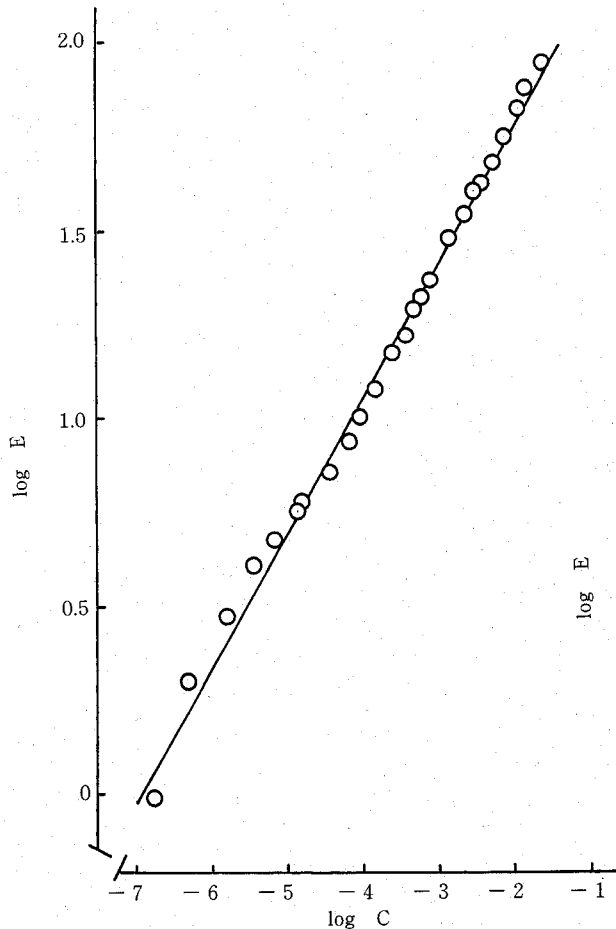


Fig. 5. Freundlich plots of $\log E$ against $\log C$
(from the results shown in Fig. 2.)

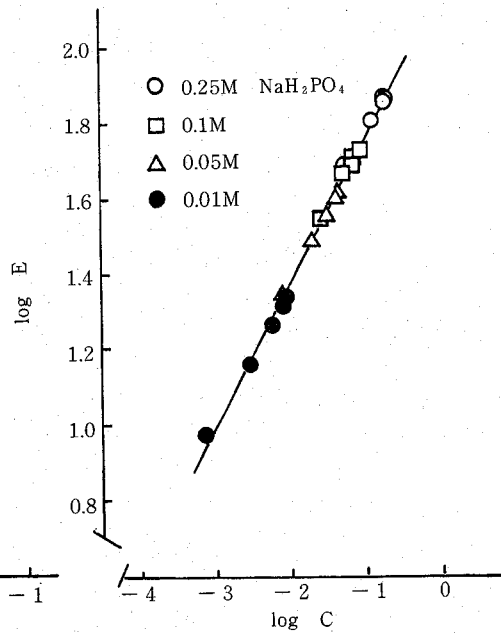


Fig. 6. Freundlich plots of $\log E$ against $\log C$
(from the results shown in Fig. 3.)

フロイドリッヒ式は実験式であり理論的に導かれたものではないが、この式は吸着面が吸着質で被覆されるにしたがい吸着エネルギーが指数関数的に変化することを意味している。一方ラングミュア式は吸着面が吸着質で被覆されていく場合に吸着エネルギーは変化しないとして理論的に導かれた式である。両式の関係が成り立つかどうかを検討した上記の諸結果は、黒ボク土に P に対する吸着性あるいは吸着エネルギーが段階的に、あるいは連続的に変化する多数の吸着部位が存在することを示唆する。Fig. 3., Fig. 4. に示した実験結果と併せ、黒ボク土の P 吸着要因について次のように考えることができる。黒ボク土は高い P 吸着容量をもつが、その吸着部位には希

薄な P 濃度条件で容易に P を吸着する吸着性の著しく高い部位から、吸着がおこるためには高濃度条件を必要とする吸着性の著しく低い部位まで、吸着性が段階的に、あるいは連続的に変化する多数の吸着部位が存在する。

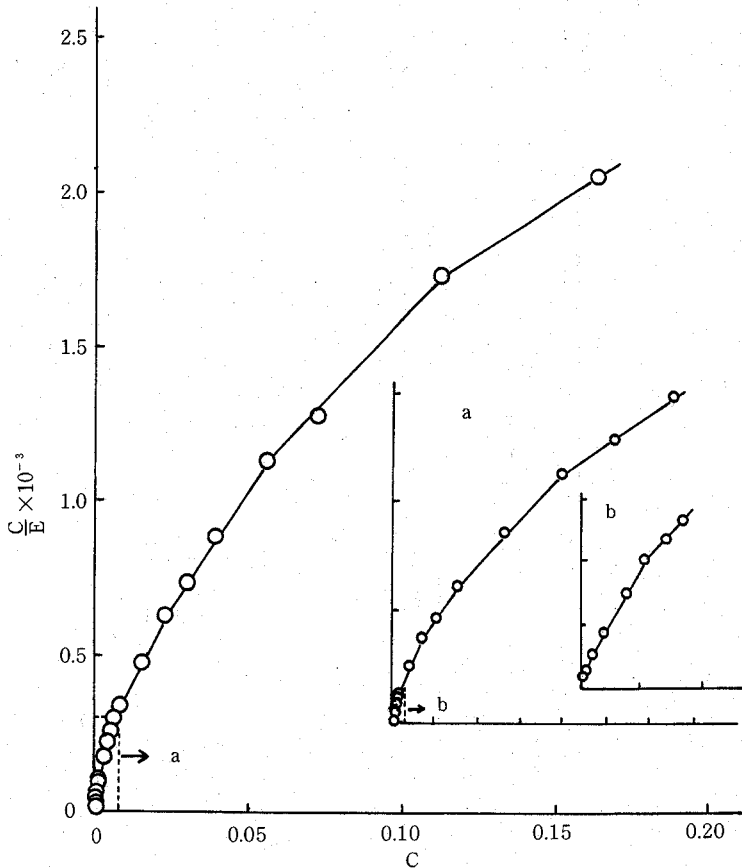


Fig. 7. Langmuir plots of C/E against C (from the results shown in Fig. 2.)

黒ボク土の P 吸着に関与する土壌成分のうち最も重要なものはアルミニウム・腐植複合体のアルミニウムであると考えられる。アルミニウムは重合ヒドロキシアルミニウムとして存在し、P 吸着はアルミニウムの配位子（非共有水酸基あるいは水分子）とリン酸イオンとの配位子交換によっておこると考えられる⁶⁾。上記検討結果は、アルミニウム・腐植複合体のアルミニウムには容易にリン酸イオンと交換しうる配位子から難交換性の配位子まで、交換性が段階的あるいは連続的に変化する多数の配位子が存在することを示唆する。

南條⁸⁾は、黒ボク土（風乾土）から未処理のまま超音波処理して分離した粘土画分について 0.01 M NaCl 中での P 吸着に関する実験を行い、赤外線吸収スペクトルによる検討から吸着生成物を非晶質リン酸アルミニウム類似物質であるとした。著者らは黒ボク土の P 吸着生成物についての検討は行っていない。しかし吸着 P のカチオン吸着基としての機能についての検討等¹⁾から主要な吸着生成物は腐植と複合体を形成しているアルミニウムの非共有水酸基あるいは水分子とリン酸イオンとの配位子交換生成物、いわばリン酸・アルミニウム・腐植複合体であると考えられる。条件に

よってはこの複合体からリン酸アルミニウム様化合物が分離し、それとともに新たなP吸着部位が現われることが考えられる。Pを吸着させた黒ボク土の構造とその変化について検討する必要がある。

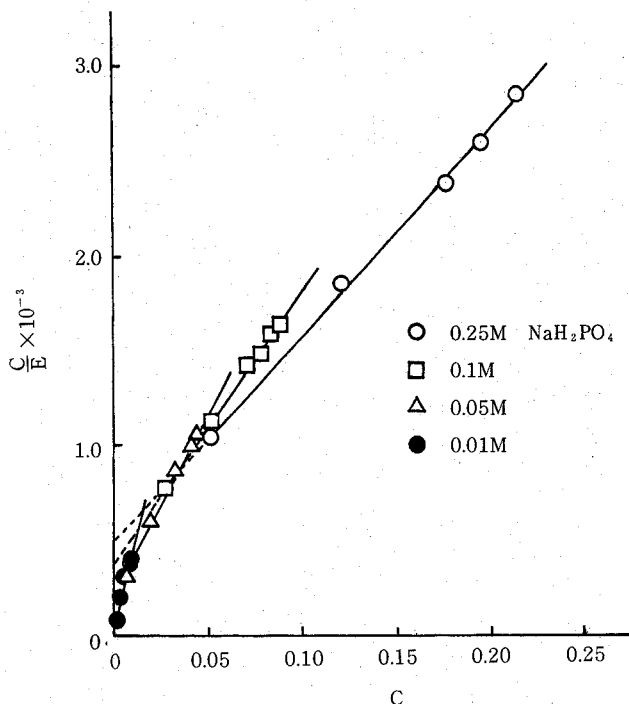


Fig. 8. Langmuir plots of C/E against C (from the results shown in Fig. 3.)

要 約

埋没黒音地層より採取した黒ボク土 (< 1 mm風乾土) と、黒ボク土を NaH_2PO_4 溶液で処理後水洗、次いで風乾して調製した「リン酸処理土壌」8点 (P含量4.7~53.5m.mol/100g) を供試し、リン酸ナトリウム溶液からのP吸着に関する実験を25℃定温、24h往復振とうの条件で行った。

1) 黒ボク土のP吸着量は平衡液のpHの低下とともに増大する傾向を示すが、pH 5~7における変化は小さい。

2) 黒ボク土のP吸着量は平衡液P濃度の増大とともに著しく増大する。

3) 黒ボク土のP吸着量は土壌に対するリン酸塩溶液の添加量の増大とともに増大するが、同一添加液についてP吸着に最大値あるいは限界値が存在する。この限界値は添加リン酸塩溶液の濃度が高いほど高い。

4) リン酸処理土壌においてP吸着がおこるためには、添加するリン酸塩溶液がある濃度以上であることが必要であり、この濃度以下では土壌からPの溶離がおこる。この限界濃度は土壌のP含量が高いほど高い。

5) 以上の実験結果、およびフロイドリッヒ、ラングミュアの吸着式を用いた検討から次のように考察した。黒ボク土は高いP吸着容量をもつが、黒ボク土のP吸着部位には、希薄P濃度条

件で容易にPを吸着するP吸着性の著しく高い部位から吸着がおこるためには高濃度条件を必要とするP吸着性の著しく低い部位まで、P吸着性に関して段階性あるいは連続性をもつ多数の吸着部位が存在する。

キーワード：黒ボク土，リン酸吸着，フロインドリッヒ式，ラングミュア式

文 献

- 1) 吉川義一・吉田徹志・恒石義一：リン酸を吸着させた黒ボク土のカチオン吸着性，土肥誌，54，505～511 (1983)
- 2) 本谷耕一・吉野喬：磷酸施肥に関する基礎研究，東北農試研報，31，41～60 (1965)
- 3) 塚田豊昭・中野富夫・出口正夫：土壌とリン酸の反応における吸着と沈でんの二つの段階，土肥誌，38，232～238 (1967)
- 4) 花田慧：腐植質火山灰土壌の有機無機複合体とリン酸の収着，開放に関する研究，弘大農報，21，102～184 (1973)
- 5) 今井秀夫：火山灰土壌のリン酸吸着について リン酸吸着に及ぼす平衡pHの影響，土肥誌，52，11～19 (1981)
- 6) GUNJIGAKE, N. and WADA, K. : Effects of phosphorus concentration and pH on phosphate retention by active aluminium and iron of Ando soils, Soil Sci., 132, 347-359 (1981)
- 7) 今井秀夫：リン酸吸着に関する最近の話題，土肥誌，53，249～260 (1982)
- 8) 南條正巳：土壌成分とリン酸イオンの化学的反応に関する土壌学研究，土肥誌，58，287～288 (1987)

(1991年9月29日受理)

(1991年12月27日発行)