

# 腐植質火山灰土壌のカチオン吸着特性\*

吉川 義一・山中 律

(農学部土壌学・肥科学研究室)

## Adsorption of Cation by Humic Volcanic Ash Soil

Giichi YOSHIKAWA and Ritsu YAMANAKA

Laboratory of Soil Science and Plant Nutrition, Faculty of Agriculture

**Abstract:** Relation between the amount of cation adsorbed on humic volcanic ash soil Kuro-onji and the composition of equilibrium solution was examined. The amount of ammonium ion adsorbed on the soil was found to be a function of the  $(\text{pH}-\text{pNH}_4)$  of equilibrium solution. The adsorption of ammonium ion by the soil occurred above about 2 of  $(\text{pH}-\text{pNH}_4)$ , and the amount of ammonium ion adsorbed increased markedly with the increase of  $(\text{pH}-\text{pNH}_4)$ . Similar relations were found between the amount of calcium ion adsorbed on the soil and the  $(\text{pH}-\frac{1}{2}\text{pCa})$  of equilibrium solution. Based on these results, the characteristics of acidic groups of humic volcanic ash soil were discussed.

### 緒 言

腐植質火山灰土壌は高いカチオン交換容量をもつが、一般に本土壌のカチオン吸着は、平衡液の反応やカチオン濃度によって著しい影響を受け、弱酸型イオン交換体としての性質をもつことが知られている<sup>1,2)</sup>。本田<sup>3,4)</sup>は、カチオン交換体によるカチオン ( $\text{M}^{n+}$ ) 吸着量と平衡液組成との関係について、Donnan 膜平衡と交換体ゲル内における中和反応を組み合わせることによって、次のような一般式を導き、この関係が弱酸型イオン交換樹脂について成立することを実験的に確かめた。

$\text{M}^{n+}$ 吸着量  $= f(a_M \cdot a_{OH}^n)$  あるいは  $\text{M}^{n+}$ 吸着量  $= f(\text{pH} - 1/n \text{pM})$   $a_M, a_{OH}$  は  $\text{M}^{n+}, \text{OH}^-$  の活量,  $\text{pM}$  は  $a_M$  の負対数

腐植質火山灰土壌のカチオン交換基は、解離性の異なる種々の酸基よりなると考えられ、そのカチオン吸着特性は、単一の交換基をもつ弱酸型イオン交換樹脂とは異なると考えられる。しかし、黒音地を供試して予備的検討をおこなったところ、土壌の  $\text{Ca}^{2+}$  吸着量と平衡液の  $(\text{pH}-\frac{1}{2}\text{pCa})$  の関係をしめす点は、ほぼ一つの線上に乗り、上記の関係が概略成立することが認められた<sup>5)</sup>。

本研究は、腐植質火山灰土壌のカチオン吸着量と平衡液組成の関係を、無機質火山灰土壌およびカチオン交換樹脂における関係と対比、検討して、腐植質火山灰土壌のカチオン吸着特性を考察したものである。

### 試料と方法

#### 1. 土 壌

腐植質火山灰土壌として高知県南国市陣山で採取した黒音地を、対照無機質火山灰土壌として高知県高岡郡窪川町大井野で採取した赤音地を選び、いずれも風乾細土を供試した。両土壌の化学的性質は Table 1. にしめすとおりである。

\* 日本土壌肥料学会、昭和53年度大会（東京）で概要を発表

Table 1. Chemical properties of the soils\* used

	Kuro-onji	Aka-onji
Total C %	12.9	1.3
pH (H <sub>2</sub> O)	5.3	6.0
pH (N KCl)	4.4	5.8
Exchange acidity y <sub>1</sub>	8.3	0.3
Hydrolytic acidity y <sub>1</sub>	92.3	17.6
Cation exchange capacity meq/100g	72.3	21.8
Exchangeable (Ca+Mg) meq/100g	1.2	2.1
Phosphorus absorption coefficient	2660	2520

\* Air-dried fine soil

## 2. カチオン交換樹脂

弱酸型イオン交換樹脂アンバーライト CG 50 (交換基 カルボキシル基) と強酸型イオン交換樹脂アンバーライト CG 120 (交換基 スルホン基) のH型を供試した。市販品を塩酸で処理後、水洗、風乾して用いた。それぞれ Rw, Rs と略記する。

## 3. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 吸着平衡に関する実験

実験法 アンモニア水と塩酸を混合して NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 濃度 0.01~0.2 mol/l の、酸性からアルカリ性にわたる各種溶液を調製した。300 ml の共栓三角フラスコに試料をとり、溶液 150 ml を添加し、25°C 定温で 20 h 振とう (振幅 7 cm, 130 往復/min) して平衡に達せしめた。濾過して平衡液を分離し、その NH<sub>4</sub><sup>+</sup> を水蒸気蒸留法 (ホウ酸で受ける方法)、(Ca+Mg) を EDTA 法 (逆滴定法) で定量し、pH をガラス電極法 (日立掘場 pH メータ F5ss 型使用) で測定した。

注. 供試土壌は、微量ではあるが交換性の Ca<sup>2+</sup> と Mg<sup>2+</sup> を含んでいる。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 添加量を土壌 100 g あたり 100 m.mol 以上となるように設計し、その影響ができるだけ小さくなるようにした。樹脂については、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 添加量を g あたり 10 m.mol 以上とした。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 吸着量 添加液についても NH<sub>4</sub><sup>+</sup> を定量し、添加液と平衡液の NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 濃度の差より、平衡時における試料の NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 吸着量を計算した。

平衡液の NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 活量 (負対数) 平衡液の NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 濃度 c<sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> (mol/l) と Debye-Hückel 式(1)より求めた NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の活量係数の負対数 -log f<sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> を用いて、(2)式より NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 活量 a<sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> の負対数 pNH<sub>4</sub> を計算した。

$$-\log f = \frac{Az^2 \mu^{\frac{1}{2}}}{1 + Ba\mu^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

$$pNH_4 = -\log a_{NH_4} = -\log f_{NH_4} - \log c_{NH_4} \quad (2)$$

(1)式において定数 A, B はそれぞれ 0.51, 3.3×10<sup>7</sup> とし、a (イオンの最近接距離, cm) の NH<sub>4</sub><sup>+</sup> についての値は、Killand<sup>6)</sup> による 2.5×10<sup>-8</sup> を採用した。z はイオン価である。イオン強度 μ の計算に必要な溶存イオンの濃度は、次のようにして求めた。溶存イオン種を NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, および 1 価アニオンとし、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> については分析濃度を、H<sup>+</sup> につい

では  $\text{pH} = -\log c_H$  として  $\text{pH}$  より計算した濃度を、1価アニオンについては、上記のカチオン濃度を用いて、カチオンとアニオンの電気的中性関係から計算した。

平衡液の  $(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  平衡液の  $\text{pH}$  測定値と上記  $\text{pNH}_4$  計算値を用いて計算した。

#### 4. $\text{Ca}^{2+}$ 吸着平衡に関する実験

実験法 300 ml の共栓三角フラスコに試料をとり、塩化カルシウム溶液、水酸化カルシウム溶液、あるいは両液を計 150 ml 添加し、 $\text{NH}_4^+$  の場合と同様に  $25^\circ\text{C}$  で 20 h 往復振とうして平衡に達せしめ、平衡液を分離し、その  $\text{Ca}^{2+}$  を EDTA 法 (逆滴定法) で定量し、 $\text{pH}$  をガラス電極法 (日立堀場  $\text{pH}$  メータ F5ss 型使用) で測定した。

$\text{Ca}^{2+}$  吸着量  $\text{NH}_4^+$  の場合と同様にして求めたが、供試土壌に含まれる交換性 ( $\text{Ca} + \text{Mg}$ ) は交換性  $\text{Ca}$  とみなして吸着量を補正した。

平衡液の  $\text{Ca}^{2+}$  活量 (負対数)  $\text{NH}_4^+$  の場合と同様にして、平衡液の  $\text{Ca}^{2+}$  活量  $a_{\text{Ca}}$  の負対数  $\text{pCa}$  を計算した。ただし、Debye-Hückel 式における  $a$  の  $\text{Ca}^{2+}$  についての値は、Killand<sup>6)</sup> による  $6 \times 10^{-8}$  を採用した。

平衡液の  $(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa})$  平衡液の  $\text{pH}$  測定値と上記  $\text{pCa}$  計算値を用いて計算した。

## 結 果

### 1. $\text{NH}_4^+$ 吸着平衡に関する実験

実験結果は Table 2. ~ Table 5. にしめすとおりであり、これらに基いて、各試料の  $\text{NH}_4^+$  吸着量と平衡液の  $(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  の関係をしめしたのが Fig. 1. である。なお、黒音地については、 $\text{NH}_4^+$  吸着量と平衡液の  $\text{pH}$  との関係についてもしめした。

各試料の  $\text{NH}_4^+$  吸着量と平衡液の  $(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  の関係をしめす点は、それぞれほぼ一つの線上に乗り、 $\text{NH}_4^+$  吸着量  $= f(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  の関係が、各試料の  $\text{NH}_4^+$  吸着平衡において概略成立することが認められた。

黒音地においては、 $\text{NH}_4^+$  吸着は  $(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  概略 2 以上でおこり、吸着量は  $(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  の増大とともに直線的に著しく増大する。赤音地においては、 $\text{NH}_4^+$  吸着は  $(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  概略 4 以上でおこり、吸着量は  $(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  の増大とともに増大するが、増大割合は黒音地と比べてはるかに小さい。Rw においては、 $\text{NH}_4^+$  吸着は  $(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  概略 2 以上でおこり、吸着量は  $(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  の増大とともに直線的に増大するが、黒音地や赤音地と異なり、10 g あたり約 65 m. mol で  $\text{NH}_4^+$  吸着はほぼ飽和に達することが認められる。黒音地の曲線と Rw の曲線は、 $(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  概略 6 以下でほぼ重なる。重なる部分は、吸着量で、黒音地については 100 g たり約 50 m. mol、Rw については、10 g あたり約 50 m. mol である。Rs においては、 $(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  の著しく低い範囲を除いて一定の  $\text{NH}_4^+$  吸着量をしめし、その交換基の解離定数が高く、 $(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  あるいは  $\text{pH}$  や  $\text{pNH}_4$  に関係なく、交換容量に相当する  $\text{NH}_4^+$  を吸着することが認められる。

Table 2. Amount of ammonium ion adsorbed on Kuro-onji and composition of equilibrium solution

Solution added		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> adsorbed m. mol*	Equilibrium solution				
$c_{NH_4}$ mol/l	Volume l*		$c_{NH_4}$ mol/l	$-\log f_{NH_4}$	pNH <sub>4</sub>	pH	pH-pNH <sub>4</sub>
0.1980	0.5	7.2	0.1837	0.16	0.90	4.50	3.60
0.1988	0.5	15.7	0.1675	0.16	0.93	5.15	4.22
0.2014	0.5	26.0	0.1495	0.15	0.98	5.68	4.71
0.2033	0.5	35.8	0.1318	0.14	1.02	6.42	5.40
0.2033	0.5	44.8	0.1137	0.14	1.08	6.83	5.75
0.2014	0.5	52.5	0.0964	0.13	1.14	7.22	6.08
0.2114	2	75.2	0.1638	0.16	0.94	7.90	6.96
0.0985	1	5.9	0.0926	0.12	1.16	4.50	3.34
0.0896	1	14.9	0.0747	0.11	1.24	5.52	4.28
0.0896	1	31.1	0.0585	0.10	1.34	6.50	5.16
0.0885	1	39.4	0.0491	0.10	1.40	7.15	5.75
0.0956	2	40.2	0.0755	0.11	1.24	6.92	5.68
0.0988	1	50.8	0.0480	0.10	1.41	7.49	6.08
0.0956	2	68.4	0.0614	0.11	1.32	8.13	6.81
0.0518	2	2.0	0.0508	0.10	1.39	4.18	2.79
0.0520	2	7.2	0.0484	0.10	1.41	4.78	3.37
0.0488	2	13.2	0.0422	0.09	1.46	5.39	3.93
0.0520	2	16.4	0.0438	0.09	1.45	5.95	4.50
0.0520	2	24.6	0.0397	0.09	1.49	6.60	5.11
0.0487	2	28.4	0.0345	0.08	1.54	6.72	5.18
0.0488	2	37.6	0.0300	0.08	1.60	7.08	5.48
0.0520	4	46.4	0.0404	0.09	1.48	7.51	6.03
0.0237	4	0.8	0.0235	0.07	1.70	4.01	2.31
0.0249	4	1.6	0.0245	0.07	1.68	4.10	2.42
0.0238	4	2.4	0.0232	0.07	1.70	4.65	2.95
0.0247	4	9.2	0.0224	0.07	1.72	5.70	3.98
0.0243	4	27.2	0.0175	0.06	1.82	6.90	5.08
0.0242	4	34.0	0.0157	0.06	1.86	7.40	5.54
0.0245	4	42.8	0.0138	0.06	1.92	7.69	5.77
0.01039	10	1.1	0.01028	0.05	2.04	4.41	2.37
0.00985	10	2.1	0.00964	0.05	2.06	4.98	3.92
0.01035	10	6.2	0.00973	0.05	2.06	5.40	3.34
0.00975	10	8.6	0.00889	0.05	2.10	5.98	3.88
0.00981	10	16.4	0.00817	0.04	2.13	6.70	4.57
0.00973	10	25.2	0.00721	0.04	2.18	7.20	5.02
0.00986	10	29.9	0.00687	0.04	2.20	7.30	5.10

\* Per 100 g of air-dried soil

Table 3. Amount of ammonium ion adsorbed on Aka-onji and composition of equilibrium solution

Solution added		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> adsorbed m. mol*	Equilibrium solution				
c <sub>NH<sub>4</sub></sub> mol/l	Volume l*		c <sub>NH<sub>4</sub></sub> mol/l	-log f <sub>NH<sub>4</sub></sub>	pNH <sub>4</sub>	pH	pH-pNH <sub>4</sub>
0.0981	1	4.9	0.0932	0.12	1.16	6.21	5.06
0.0956	1	6.0	0.0896	0.12	1.17	6.32	5.15
0.0949	1	9.6	0.0853	0.12	1.19	7.32	6.13
0.0949	1	13.2	0.0817	0.12	1.21	8.04	6.83
0.0968	2	17.0	0.0883	0.12	1.18	8.61	7.43
0.0973	5	18.0	0.0913	0.12	1.16	8.77	7.61
0.0956	1	19.0	0.0766	0.12	1.23	8.87	7.64
0.0951	1	21.7	0.0734	0.11	1.25	9.32	8.07
0.0941	1	23.5	0.0706	0.11	1.26	9.66	8.40
0.0951	1.5	24.3	0.0789	0.12	1.22	9.41	8.19
0.00956	10	1.9	0.00937	0.05	2.07	6.30	4.23
0.00949	10	5.1	0.00898	0.05	2.09	7.26	5.17
0.00949	10	6.6	0.00883	0.04	2.10	8.00	5.90
0.00956	10	10.5	0.00851	0.04	2.11	8.74	6.63
0.00949	10	12.3	0.00826	0.04	2.13	9.10	6.97
0.00949	15	14.1	0.00855	0.04	2.11	9.18	7.07
0.00941	10	15.0	0.00791	0.04	2.14	9.38	7.24
0.00977	10	16.0	0.00817	0.04	2.14	9.79	7.66
0.00979	10	16.8	0.00811	0.04	2.13	9.66	7.53
0.00941	15	17.3	0.00826	0.04	2.13	9.49	7.36
0.00979	15	17.9	0.00860	0.04	2.11	9.72	7.61
0.00977	15	20.4	0.00841	0.04	2.12	9.91	7.79

\* Per 100g of air-dried soil

Table 4. Amount of ammonium ion adsorbed on Rw and composition of equilibrium solution

Solution added		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> adsorbed m. mol*	Equilibrium solution				
c <sub>NH<sub>4</sub></sub> mol/l	Volume l*		c <sub>NH<sub>4</sub></sub> mol/l	-log f <sub>NH<sub>4</sub></sub>	pNH <sub>4</sub>	pH	pH-pNH <sub>4</sub>
0.0957	0.1	0.34	0.0923	0.12	1.20	4.47	3.27
0.0944	0.1	1.32	0.0812	0.12	1.21	5.50	4.29
0.0957	0.1	2.39	0.0718	0.11	1.26	6.43	5.17
0.0944	0.1	3.21	0.0623	0.11	1.31	6.85	5.54
0.0957	0.1	4.39	0.0518	0.10	1.38	7.32	5.94
0.0957	0.1	5.25	0.0432	0.09	1.45	7.90	6.45
0.0957	0.1	5.94	0.0363	0.08	1.52	8.66	7.14
0.0957	0.1	6.25	0.0332	0.08	1.56	9.24	7.68
0.0957	0.1	6.38	0.0319	0.08	1.58	9.70	8.12
0.0957	0.1	6.38	0.0319	0.08	1.58	9.78	8.20
0.00957	1	0.31	0.00926	0.05	2.08	5.40	3.32
0.00931	1	0.65	0.00866	0.04	2.11	6.00	3.89
0.00949	1	1.20	0.00829	0.04	2.12	6.51	4.39
0.00957	1	2.16	0.00741	0.04	2.17	6.98	4.81
0.00949	1	3.07	0.00642	0.04	2.23	7.45	5.22
0.00957	1	4.05	0.00552	0.04	2.29	7.85	5.56
0.00957	1	4.64	0.00493	0.03	2.34	8.36	6.02
0.00957	1	5.16	0.00441	0.03	2.39	8.67	6.28
0.00957	1	5.48	0.00409	0.03	2.42	9.02	6.60
0.00957	1	5.58	0.00399	0.03	2.43	9.35	6.92

\* Per g of resin

Table 5. Amount of ammonium ion adsorbed on Rs and composition of equilibrium solution

Solution added		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> adsorbed m. mol*	Equilibrium solution				
c <sub>NH<sub>4</sub></sub> mol/l	Volume l*		c <sub>NH<sub>4</sub></sub> mol/l	-log f <sub>NH<sub>4</sub></sub>	pNH <sub>4</sub>	pH	pH-pNH <sub>4</sub>
0.0957	0.1	2.77	0.0680	0.11	1.28	2.15	1.14
0.0957	0.1	3.02	0.0655	0.11	1.29	3.32	2.03
0.0957	0.1	3.02	0.0655	0.11	1.29	4.75	3.46
0.0957	0.1	3.06	0.0651	0.11	1.29	7.62	6.33
0.0957	0.1	3.04	0.0653	0.11	1.29	7.98	6.69
0.0957	0.1	3.04	0.0653	0.11	1.29	8.12	6.83
0.0957	0.1	3.06	0.0651	0.11	1.29	8.22	6.93
0.0957	0.1	3.02	0.0655	0.11	1.29	8.30	7.01
0.0957	0.1	3.02	0.0655	0.11	1.29	9.24	7.95
0.00957	1	2.75	0.00682	0.04	2.19	2.90	0.68
0.00957	1	2.73	0.00684	0.04	2.21	3.10	0.89
0.00957	1	2.75	0.00698	0.04	2.21	3.36	1.15
0.00957	1	3.06	0.00651	0.04	2.23	4.07	1.84
0.00957	1	3.02	0.00655	0.04	2.22	7.10	4.88
0.00957	1	3.04	0.00653	0.04	2.22	7.42	5.20
0.00957	1	3.06	0.00651	0.04	2.23	7.76	5.53
0.00957	1	3.06	0.00651	0.04	2.23	7.96	5.73
0.00957	1	3.02	0.00655	0.04	2.23	9.24	6.67

\* Per g of resin

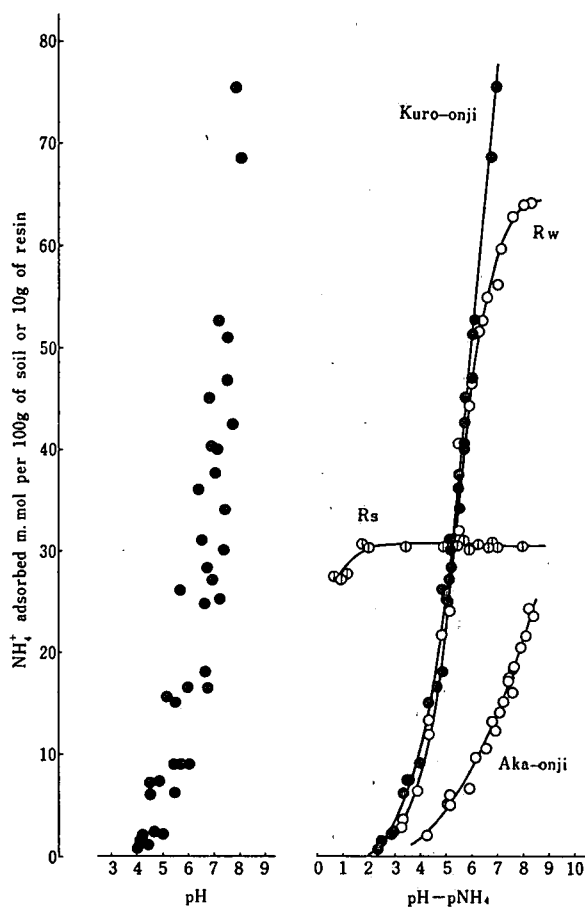


Fig. 1. Relation between the amount of ammonium ion adsorbed on soil or resin and the composition of equilibrium solution

2.  $\text{Ca}^{2+}$  吸着平衡に関する実験

実験結果は Table 6. および Table 7. にしめすとおりであり、これらに基いて、試料の  $\text{Ca}^{2+}$  吸着量と平衡液組成の関係をしめしたのが Fig. 2. である。

黒音地と Rw の  $\text{Ca}^{2+}$  吸着量と平衡液の ( $\text{pH}-\frac{1}{2}\text{pCa}$ ) の関係をしめす点は、それぞれほぼ一つの線上に乗り、両試料の  $\text{Ca}^{2+}$  吸着平衡において、 $\text{Ca}^{2+}$  吸着量 =  $f(\text{pH}-\frac{1}{2}\text{pCa})$  の関係が概略成立することが認められる。

黒音地の  $\text{Ca}^{2+}$  吸着は ( $\text{pH}-\frac{1}{2}\text{pCa}$ ) 概略 3 以上でおこり、吸着量は ( $\text{pH}-\frac{1}{2}\text{pCa}$ ) の増大とともに著しく増大する。Rw についても、 $\text{Ca}^{2+}$  吸着は ( $\text{pH}-\frac{1}{2}\text{pCa}$ ) 概略 3 以上でおこり、吸着

Table 6. Amount of calcium ion adsorbed on Kuro-onji and composition of equilibrium solution

Solution added		$\text{Ca}^{2+}$ adsorbed m. mol*	Equilibrium solution				
$c_{0a}$ mol/l	Volume l*		$c_{0a}$ mol/l	$-\log f_{0a}$	pCa	pH	$\text{pH}-\frac{1}{2}\text{pCa}$
0.0797	3.33	46.6	0.0659	0.48	1.66	6.54	5.71
0.0797	4.29	59.7	0.0659	0.48	1.66	6.92	6.09
0.0797	6	82.2	0.0659	0.48	1.66	8.11	7.28
0.0797	6.66	90.6	0.0664	0.48	1.66	8.33	7.50
0.0501	1	2.7	0.0480	0.40	1.77	4.41	3.52
0.0403	1.5	12.3	0.0325	0.40	1.88	5.23	4.29
0.0472	1	15.7	0.0321	0.40	1.89	5.54	4.60
0.0472	1.5	22.5	0.0326	0.40	1.88	5.87	4.93
0.0403	3	22.8	0.0329	0.40	1.88	5.76	4.82
0.0473	2	29.6	0.0328	0.40	1.88	6.11	5.17
0.0403	5	37.6	0.0329	0.40	1.88	6.23	5.29
0.0472	3	43.5	0.0329	0.40	1.88	6.51	5.57
0.0473	3.75	54.6	0.0329	0.40	1.88	6.72	5.78
0.0465	4.29	64.5	0.0316	0.39	1.89	7.14	6.19
0.0472	5	71.6	0.0330	0.40	1.88	7.63	6.69
0.0472	7.5	98.9	0.0341	0.40	1.87	8.86	7.93
0.0307	3	43.2	0.0165	0.32	2.10	6.45	5.40
0.0307	5	70.9	0.0166	0.32	2.09	7.80	6.76
0.02241	3	43.1	0.00824	0.25	2.33	6.55	5.39
0.02190	3.75	51.8	0.00825	0.25	2.33	7.14	5.98
0.02237	3.75	53.4	0.00829	0.25	2.33	7.26	6.10
0.02190	4.29	59.2	0.00823	0.25	2.33	7.36	6.20
0.02241	5	70.1	0.00840	0.25	2.32	7.90	6.74
0.02236	3	70.8	0.00833	0.25	2.32	7.82	6.66
0.02237	7.5	97.1	0.00950	0.26	2.28	9.08	7.94
0.01740	3	42.7	0.00338	0.17	2.64	6.80	5.48
0.01704	3.33	46.1	0.00339	0.17	2.64	6.82	5.50
0.01156**	5	56.9	0.00030	0.06	3.58	7.64	5.85
0.01348**	5	65.9	0.00042	0.07	3.44	7.89	6.17
0.01740	5	69.9	0.00355	0.17	2.62	7.91	6.60
0.01539**	5	74.1	0.00069	0.09	3.25	8.30	6.68
0.01704	6	80.7	0.00370	0.18	2.61	8.37	7.07
0.01731**	5	83.2	0.00079	0.09	3.19	8.56	6.96
0.01946**	5	92.5	0.00108	0.10	3.07	8.88	7.34
0.01704	7.5	95.4	0.00440	0.19	2.55	9.05	7.78
0.00501	10	1.3	0.00494	0.21	2.51	4.59	3.33
0.00129**	5	6.8	0.00006	0.03	4.23	6.38	4.26
0.00196**	5	10.1	0.00006	0.03	4.20	6.47	4.37
0.00392**	5	19.7	0.00010	0.04	4.03	6.74	4.72
0.00065**	5	3.7	0.00003	0.02	4.49	6.19	3.95

\* Per 100g of air-dried soil

\*\* Calcium hydroxide aq. solution

Table 7. Amount of calcium ion adsorbed on *Rw* and composition of equilibrium solution

Solution added		Ca <sup>2+</sup> adsorbed m. mol <sup>*</sup>	Equilibrium solution				
<i>c</i> <sub>0a</sub> mol/l	Volume l <sup>*</sup>		<i>c</i> <sub>0a</sub> mol/l	-log <i>f</i> <sub>Ca</sub>	pCa	pH	pH - 1/2pCa
0.0501	0.1	0.03	0.0498	0.45	1.75	3.33	2.46
0.0477	0.12	1.69	0.0333	0.40	1.87	5.69	4.75
0.0474	0.15	2.10	0.0334	0.40	1.97	5.68	4.74
0.0474	0.2	2.80	0.0251	0.40	1.87	6.43	5.49
0.0357	0.125	1.33	0.0251	0.36	1.96	5.71	4.73
0.0357	0.25	2.66	0.0251	0.36	1.96	6.30	5.32
0.0313	0.4	2.88	0.0241	0.36	1.98	6.63	5.64
0.01012	0.5	0.10	0.00991	0.26	2.27	3.83	2.70
0.01009	0.2	0.97	0.00524	0.21	2.49	5.49	4.25
0.01484	0.2	1.92	0.00526	0.21	2.49	5.82	4.58
0.01246	0.267	1.93	0.00524	0.21	2.49	6.27	5.03
0.01548	0.25	2.62	0.00500	0.20	2.50	6.41	5.16
0.01245	0.4	2.94	0.00516	0.23	2.49	6.59	5.34
0.01568	0.333	3.36	0.00561	0.21	2.46	8.22	6.99
0.01558	0.4	3.45	0.00696	0.22	2.38	9.28	8.09
0.01237	0.5	3.46	0.00546	0.24	2.50	9.08	7.84
0.00944**	0.2	0.65	0.00618	0.25	2.46	4.93	3.70
0.00944**	1	1.27	0.00817	0.25	2.34	5.45	4.28
0.00472**	0.4	0.60	0.00321	0.19	2.68	4.99	3.65
0.00094**	2	0.49	0.00070	0.09	3.25	5.15	3.52

\* Per g of resin

\*\* Calcium acetate aq. solution

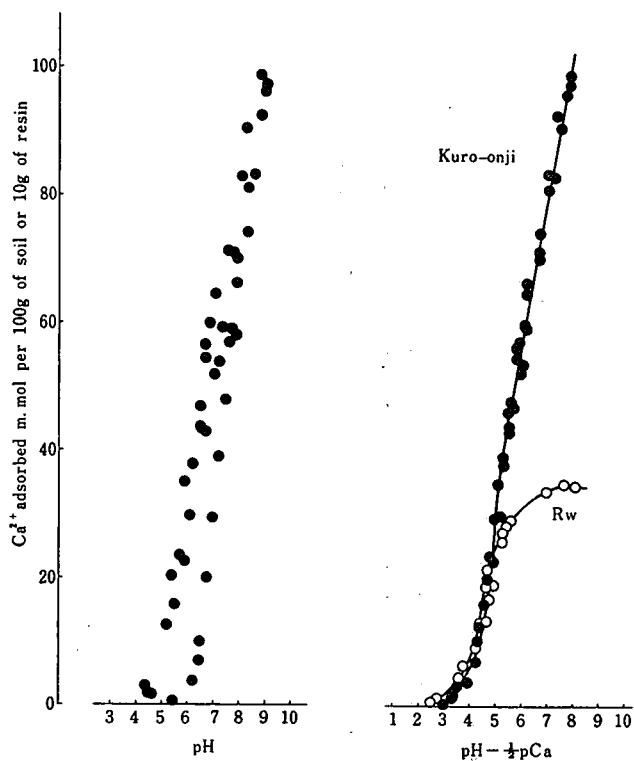


Fig. 2. Relation between the amount of calcium ion adsorbed on soil or resin and the composition of equilibrium solution



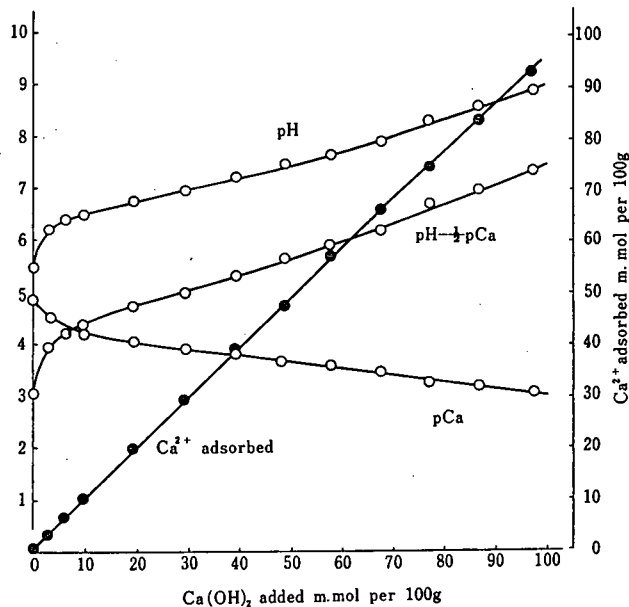


Fig. 3. Relation between the amount of calcium hydroxide added to Kuro-onji and the composition of equilibrium solution

量は  $(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa})$  の増大とともに急増するが、10 g あたり 35 m.mol 程度ではほぼ飽和となる。 $\text{NH}_4^+$  の場合に認められた黒音地と  $\text{Rw}$  の曲線の重なりは、 $\text{Ca}^{2+}$  の場合も認められる。重なる部分は、吸着量で黒音地については 100 g あたり約 25 m.mol、 $\text{Rw}$  については 10 g あたり約 25 m.mol である。

Fig. 3. は、土壌：液比 1：50 (3 g：150ml) の条件で水酸化カルシウム溶液を添加した場合の結果を Table 6. からぬき出し、滴定曲線に相当するものを作製したものである。液相 pH は、水酸化カルシウム添加量増大とともに急上昇後緩徐に増大し、変曲点は認められない。添加された  $\text{Ca}^{2+}$  の大部分は、土壌に交換態として保持される。液相 pCa は、水酸化カルシウム添加量増大とともに緩やかに低下する。

### 考 察

黒音地の  $\text{NH}_4^+$  吸着平衡において、 $\text{NH}_4^+$  吸着量と平衡液の  $(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  の間に  $\text{NH}_4^+$  吸着量  $= f(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  の関係が、 $\text{Ca}^{2+}$  吸着平衡において、 $\text{Ca}^{2+}$  吸着量と平衡液の  $(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa})$  の間に  $\text{Ca}^{2+}$  吸着量  $= f(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa})$  の関係が成り立ち、さらに、これらの関係をしめす曲線は、 $\text{Rw}$  の曲線とそれぞれ部分的に重なることが認められた。以上の結果は、腐植質火山灰土壌のカチオン交換基の特性を考察する上で重要であると考えられる。

$\text{Rw}$  の交換基の  $\text{pK}_a$  (解離定数の負対数) を、Fig. 1. にしめす  $\text{NH}_4^+$  についての曲線と  $\text{pH} - \text{pNH}_4 = \text{pK}_a + \log (\text{NH}_4\text{Rw} / \text{HRw})$  の関係<sup>7)</sup> ( $\text{NH}_4\text{Rw}$ ,  $\text{HRw}$  はそれぞれ  $\text{Rw}$  に吸着されている  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$  の量) を利用し、 $\text{NH}_4^+$  の飽和吸着量を 10 g あたり 65 m.mol として求めてみると、5.2 という値がえられる。黒音地の曲線と  $\text{Rw}$  の曲線の重なりから、黒音地のカチオン交換基のうち、比較的強酸的な基あるいはその群の約 50 meq (100 g あたり) のみかけの  $\text{pK}_a$  は約 5 であると考えることができる。

腐植質火山灰土壌は、その名称どおり多量の腐植を含む土壌であり、本研究に供試した黒音地の全炭素含有率は、Table 1. にしめすように 10 % をこえている。腐植質火山灰土壌より分離した腐植酸については多くの研究があるが、その主体は腐植化の進んだ A 型腐植酸であることが知られている。腐植酸の構造は複雑であるが、たとえば細田と高田<sup>8)</sup> は、大山火山灰土壌より分離した腐植酸について、次の示性式をえた。 $C_{265}H_{258}O_{76}N_8(OCH_3)(COCH_3)(OH)_2(COOH)_{12}$  小坂<sup>9)</sup> は、黒音地より分離した腐植酸の交換基組成とカチオン交換容量(酢酸アンモニウム法)について次の値をえた。カルボキシル基 5.80 meq/g, フェノール性水酸基 1.86 meq/g, カチオン交換容量 6.62 meq/g。そして、この腐植酸は、メトキシ基が少なく、カルボキシル基とフェノール性水酸基に富む、チェルノーゼムの灰色腐植酸に近似の交換基組成をもつ腐植酸であること、交換容量の大部分はカルボキシル基によるものであることを指摘した。

腐植酸の複雑な構造を考慮すると、カルボキシル基、フェノール性水酸基のいずれにおいても、それぞれ単一の  $pK_a$  をもつものではなく、それぞれにおいて  $pK_a$  の異なる種々のものが存在すると考えられる。カルボキシル基については、芳香族環に結合した基と脂肪族カルボキシル基は解離性が異なるはずであり、また、たとえば Gamble<sup>10)</sup> がフルボ酸で明らかにしたように、隣接する基によってカルボキシル基の解離性は影響を受けるはずである。最近、新井と熊田<sup>11)</sup> は、腐植酸溶液の電気伝導度滴定曲線を解析して、腐植酸の交換基群が  $pK_a$  の高い群 (VW)、中程度の群 (W)、低い群 (S) の三つに分別できることをしめた。そして、VW には、 $pK_a$  の高いフェノール性水酸基、カルボキシル基、および含窒素塩基、W には、中程度の  $pK_a$  をもつ脂肪族と芳香族のカルボキシル基、および含窒素塩基、S には、サリチル酸やフタル酸の  $pK_{a1}$  値(約 3)に近い  $pK_a$  値をもつカルボキシル基が含まれると推定した。なお、A 型腐植酸についての分別定量結果を引用すると、次のとおりである。VW 1.01, W 2.78, S 2.07, 計 5.86 (meq/g)

以上を総合して次のように考えることができる。腐植質火山灰土壌のカチオン交換基は、腐植に由来するカルボキシル基、フェノール性水酸基などの有機交換基および粘土に由来する無機交換基などであるが、これらの交換基は、それぞれ単一の  $pK_a$  値をもつものでなく、 $pK_a$  値が異なる種々のものがあると考えられる。単調な  $NH_4^+$  吸着量-( $pH-pNH_4$ ) 曲線および  $Ca^{2+}$  吸着量-( $pH-\frac{1}{2}pCa$ ) 曲線は、( $pH-pNH_4$ ) あるいは ( $pH-\frac{1}{2}pCa$ ) の増大にともない、 $pK_a$  の低い交換基から順次、連続的に  $NH_4^+$  吸着あるいは  $Ca^{2+}$  吸着に関与することによって形成される一種の合成曲線であると考えられる。交換基のうち 実際上重要なのはカルボキシル基であり、 $pK_a$  値が 5 より低いものから高いものまで種々のものがあるが、実際上約 50 meq (土壌 100 g あたり) は、 $pK_a$  約 5 とみなすことができる。分離した腐植酸で存在が推定されている  $pK_a$  が 3 に近いカルボキシル基<sup>11)</sup> は、実際の土壌ではアルミニウムあるいは鉄と結合し、大部分は交換吸着能を失っていると考えられる。なお、無機交換基については、赤音地についての結果から、( $pH-pNH_4$ ) あるいは ( $pH-\frac{1}{2}pCa$ ) の高い範囲で  $NH_4^+$  あるいは  $Ca^{2+}$  吸着に、一部関与することが示唆されるが、実際上の重要性は、有機交換基に比べはるかに低いと考えられる。

## 要 約

腐植質火山灰土壌として黒音地、対照として赤音地、強酸型イオン交換樹脂アンバーライト CG 120 (Rs) の H 型、および弱酸型イオン交換樹脂アンバーライト CG 50 (Rw) の H 型を供試し、25°C 定温の条件で  $Cl^-$  共存系におけるカチオン ( $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) 吸着平衡に関する実験をおこなった。

1) 黒音地の  $NH_4^+$  吸着量と平衡液の ( $pH-pNH_4$ ) の関係をしめす点、 $Ca^{2+}$  吸着量と平衡液

の  $(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa})$  の関係をしめす点は、それぞれほぼ一つの線上に乗り、 $\text{NH}_4^+$  吸着量 =  $f(\text{pH} - \text{pNH}_4)$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  吸着量 =  $f(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa})$  の関係が成立する。

2) 黒音地の  $\text{NH}_4^+$  吸着は  $(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  2 以上で、 $\text{Ca}^{2+}$  吸着は  $(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa})$  3 以上で著しく、吸着量は、 $(\text{pH} - \text{pNH}_4)$ 、 $(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa})$  の増大とともに、それぞれほぼ直線的に著しく増大する。

3) 黒音地の単調な  $\text{NH}_4^+$  吸着量  $-(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  曲線および  $\text{Ca}^{2+}$  吸着量  $-(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa})$  曲線は、 $(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  あるいは  $(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa})$  の増大にともない、種々の弱酸基が  $\text{pK}_a$  (解離定数の負対数) の低いものから、順次、連続的に  $\text{NH}_4^+$  あるいは  $\text{Ca}^{2+}$  吸着に関与することによって形成される一種の合成曲線であると考えられる。

4) 黒音地の弱酸基群のうち約 50 meq (土壌 100 g あたり) は、實際上  $\text{pK}_a$  約 5 の単一弱酸基とみなすことができる。

5) 分離した腐植酸で存在することが推定されている  $\text{pK}_a$  3 に近い酸基は、実際の土壌ではアルミニウム、鉄などと結合してカチオン交換吸着能を失っていると考えられる。

6)  $(\text{pH} - \text{pNH}_4)$  あるいは  $(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa})$  の高い範囲で、黒音地の  $\text{NH}_4^+$  あるいは  $\text{Ca}^{2+}$  吸着に、無機交換基の一部関与が示唆された。

## 文 献

- 1) 吉田 稔, 土壌の吸着能に関する研究 (第 2 報)  $\text{Ca}$  と  $\text{NH}_4$  イオンに対する土壌の吸着強度の比較, 土肥誌, 27, 241-244 (1956).
- 2) 吉川義一, 火山灰土壌のイオン吸着性に関する研究. 高知大農紀要, 10, 1-66 (1962).
- 3) 本田雅健, 弱電解質イオン交換体の交換平衡について (第 2 報), 各種の交換体の交換容量曲線と交換体内 pH の測定, 日化, 71, 440-443 (1950).
- 4) Honda, M., Study on the relation between pH of ion exchange resin and the composition of solution at equilibrium, J. Am. Chem. Soc., 73, 2943-2944 (1951).
- 5) 吉川義一, 腐植質火山灰土壌の  $\text{Ca}^{2+}$  吸着量と平衡液組成, 高知大研報 (農学), 24, 1-4 (1975).
- 6) Killand, J., Individual activity coefficient of ions in aqueous solution, J. Am. Chem. Soc., 59, 1975-1978 (1937).
- 7) 本田雅健, イオン交換, p44, 南江堂 (1957).
- 8) 細田克己・高田秀夫, 黒土の腐植に関する研究 (第 7 報) 黒土腐植酸の化学構造に就いて, 土肥誌, 28, 64-68 (1958).
- 9) 小坂二郎, 高位地土壌に於ける腐植化過程の研究, 農技研報, B13, 253-352 (1963).
- 10) Gamble, D. S., Titration curves of fulvic acid: the analytical chemistry of a weak acid polyelectrolyte, Canad. J. Chem. 48, 2662-2669 (1970).
- 11) 熊田恭一, 土壌有機物の化学, p51-52, 東京大学出版会 (1977).

(昭和54年9月29日 受理)

(昭和55年3月26日 発行)

