

ベトナム中部の Ferralsol 土壌中におけるリン酸の吸着沈殿反応の評価 Evaluation of Phosphate Adsorption and Precipitation on Ferralsol in Central Vietnam

○石黒 宗秀*・グエン ホ ラム**・トラン ティ ツ ハ**
南條 正巳***・崎田 真一*

ISHIGURO Munehide, NGUYEN Ho Lam, TRAN Thi Thu Ha, NANZYO Masami, SAKIDA Shinichi

1. はじめに

ベトナム中部を始め東南アジアに広く分布する Ferralsol (Fe 酸化物に富む土壌) は、リン酸肥料を施用しても、土壌に強く吸着し、作物が吸収困難な状態になる問題土壌であり、その改善対策が求められている。また、リン酸肥料の施用後のリンの動態は、水域の富栄養化と密接に関連するため、土壌中におけるリン酸の動態を把握することは、水質環境面からも重要である。リン酸の土壌への吸着は、土壌表面における化学結合と沈殿形成の2種類に分けられるが、それらを明瞭に分離出来ない場合が多い。本研究では、リン酸肥料の有効利用とその動態の基礎的知見を得るために、ベトナム中部から採取した Ferralsol を用いてリン酸吸着実験を行い、その吸着特性を明らかにした。特に、リン酸の化学結合による吸着と沈殿現象の相違を評価した。実験には、比較的安価なため現地で広く使われているリン酸肥料と同じリン酸二水素一水和物 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いた。

2. 実験方法

実験には、ベトナム中部フエ県ナムドン地区ゴム園の約 20cm 深から採取した表層土 Ferralsol を用いた。実験には、2 mm 篩通過風乾土を用いた。有機物含量 2.3 %、砂 30.6 %、シルト 26.8 %、粘土 42.6 %、土性は粘土、 $\text{pH}(\text{KCl})$ 4.1、交換性イオン Ca^{2+} 0.5 mmol/kg、 Al^{3+} 0.3 mmol/kg、 Fe^{3+} 4.2 mmol/kg、可吸態リン酸 24.0 P_2O_5 mg/kg、酸性シュウ酸塩抽出 Fe 5.3 g/kg、酸性シュウ酸塩抽出 Al 0.10 g/kg、酸性シュウ酸塩抽出 Si 0.11 g/kg であった。

バッチ法で種々 pH 条件 (pH 4, 5.5, 7, 8.5) におけるリン酸吸着量を求めた。試料土を 1 mmol/L CaCl_2 溶液で良く洗いながら $\text{Ca}(\text{OH})_2$ あるいは HCl で所定 pH 条件に平衡させた後、種々濃度の $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 溶液を添加し良く振とうした。 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 溶液は酸性であるため、pH が下がった場合は、所定 pH に戻すために $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加し、その添加量を記録した。所定時間振とう後、上澄み液を採取し、リン酸濃度をモリブデン青法で測定した。リン酸吸着量は、添加したリン酸量と溶液中に残ったリン酸量の差から計算した。濃度測定は、同じ条件について 3 試料で行った。

3. 実験結果と考察

Fig.1 に、吸着開始から 3 時間経過後のリン酸の吸着等温線を示す。リン酸平衡濃度 0.01 mM 以下では、pH が低いほど吸着量が大きくなっている。これは、pH が低いほど土壌中の pH 依存性の正荷電量が増加し、表面で化学結合しやすくなったためと考えられる。Fig.1

*岡山大学 Okayama Univ., **フエ農林大学 Hue Univ. of Agric. & Forestry, 東北大学 Tohoku Univ., リン酸, 吸着, 沈殿, カルシウム, pH

からわかるように、pH 4 の最も低濃度側データ 2 点を結ぶ勾配は、1 に近い。勾配が 1 の直線は Henry 型の吸着を示し、各吸着サイトの吸着エネルギーが等しく個々のリン酸イオンを独立に吸着していることを表す。平衡濃度 0.001 mM 以下におけるその他の吸着等温線は、1 より大きな勾配を示し、リン酸イオンが集合体として協同吸着していることを表している。一方、リン酸平衡濃度 0.01 mM 以上では、pH が高いほど吸着量が大きくなる傾向にある。これは、高濃度では pH が高くなると Ca と沈殿を形成しやすくなるためと考えられる。pH 7 と pH 8.5 におけるデータの吸着量が 30 mmol/kg 以上で平衡濃度が低下傾向にあるのは、沈殿反応のためである。

吸着実験で用いたリン酸二水素一水和物 ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の溶液は、酸性であるため、多量に入れると土壤溶液 pH は減少する。そこで、所定 pH に保つため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した。そのため、正味の OH^- 添加量 (NO) を、次式で定義した。

$$\begin{aligned} \text{NO} &= \text{OH} - \text{SH} \\ \text{SH} &= \text{TH} - \text{PH} \end{aligned}$$

ここで、OH は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ として加えた OH^- 量、SH はリン酸吸着に関与した $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 由来の H^+ 量、PH は土壤溶液中に HPO_4^- 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ および H_3PO_4 の形で存在する H^+ 量、TH は $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ として加えた H^+ 量である。 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ の溶液がカルシウムリン酸として沈殿し、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 中の H^+ が溶液中に放出されたり OH^- が沈殿中に取り込まれる場合は、正味の OH^- 添加量は正となる。リン酸が化学結合吸着して $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 中の H^+ が消費される場合は、正味の OH^- 添加量は負値となる。

実験で求めたリン酸吸着量と正味の OH^- 添加量の関係を Fig.2 に示す。pH 4, 5.5 の全てと pH 7 のリン酸吸着量 1.5 mmol/kg 以下および pH 8.5 のリン酸吸着量 0.5

mmol/kg 以下では、 $P=-0.5\text{NO}$ の直線上にほぼ乗っている (P はリン酸吸着量)。これは、リン酸が土壤表面に化学結合する反応と考えられ、 $P/\text{H}=1/2$ の割合で反応している。pH 7, 8.5 の上述よりリン酸吸着量が大きな範囲では、濃度増加に伴い、 $P=-0.5\text{NO}$ の直線から離れて正味の OH^- 添加量が増加している。これは、濃度増加に伴い反応が化学結合から沈殿反応に移行していることを示す。

リン酸吸着量と正味の OH^- 添加量のグラフから、沈殿形成の有無が判定できることがわかった。

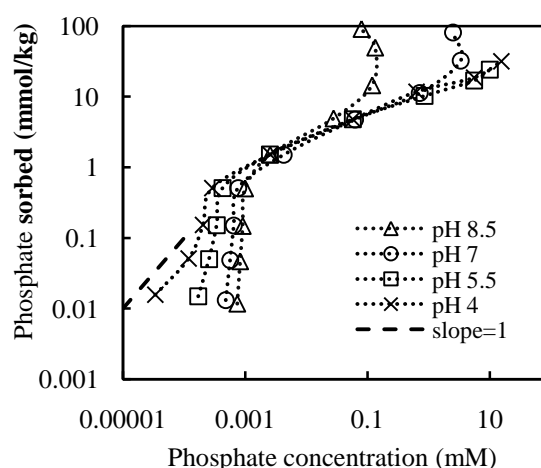


Fig.1 pH がリン酸の吸着等温線に及ぼす影響。 Influence of pH on phosphate adsorption isotherm.

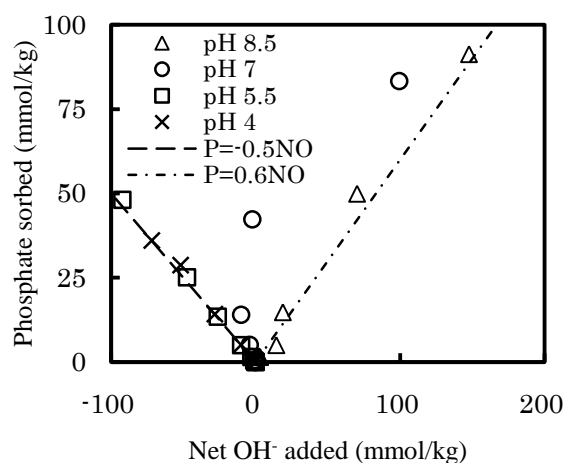


Fig.2 正味の OH^- 添加量とリン酸吸着量の関係。 Net OH^- added vs Phosphate sorption