

## 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

|       |  |
|-------|--|
| 誌名    | 日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan |
| ISSN  | 00290610   |
| 著者    | 南條, 正巳   |
| 巻/号   | 58巻3号  |
| 掲載ページ | p. 287-288   |
| 発行年月  | 1987年6月  |

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



## 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

南 條 正 巳\*

リンはあらゆる生物の必須多量要素であり、農耕地では肥料として作物生産に貢献する一方、河川、湖沼等においては、富栄養化要因の一つとして環境保全上の問題となっている。作物生産向上のためには、リン酸イオンの土壌吸着を抑えて、作物に吸収されやすい状態に保つことが望ましい。汚水、排水等の土壌処理、底質から湖沼、河川水へのリンの溶出抑制のためには、リン酸イオンが土壌や底質になるべく多量に吸着したほうがよい。このように場面によって土壌とリン酸イオンの反応を制御したい方向はさまざまである。これらの問題に対処していくためには、土壌とリン酸イオンの反応の内容を知る必要がある。近年、地球上のリン資源の寿命は数十年との試算が出され、環境中のリンの動態を合理的に制御していくことは一層重要になってきている。この研究は、以上のような背景をもとに土壌成分とリン酸イオンの化学的な反応の一端を明らかにしたものである。

### 1. 土壌成分とリン酸イオンの反応の物質収支

土壌懸濁液にリン酸塩を添加すると単に溶液中のリン酸イオン濃度が減少するだけではなく、他のさまざまな変化が起こる。鹿沼土、味噌土の粘土画分、シリカアルミナゲル、ゲータイトについて、0.1M 食塩水中で反応初期の pH を 4~7 としてリン酸イオン吸着反応に伴う物質収支を測定した。これらの試料は、低 pH 側では正荷電、高 pH 側では負荷電を持ち、それらの量が pH と塩濃度によって変わる変異荷電物質である。正荷電量は  $\text{Cl}^-$  吸着量、負荷電量は  $\text{Na}^+$  吸着量として測定した。リン酸イオン吸着によって  $\text{Cl}^-$  吸着量が減少し、 $\text{Na}^+$  吸着量が増加した。この他、リン酸イオンの吸着に伴って、懸濁液の pH が上がり、鹿沼土、味噌土の粘土画分、シリカアルミナゲルでは溶液中のケイ酸濃度が増し、初期 pH を 4.0 とした場合に溶出していたアルミニウムイオンは沈殿した。拡散層外の溶液中では、一般に電気的に中性であり、リン酸イオンの吸着過程においても電気的中性条件が成立すると考えられる。拡散層を含む固相側の正荷電が増加する方向の反応を + とすると、

リン酸イオンの吸着は -、 $\text{Cl}^-$  の脱着、 $\text{Na}^+$  の吸着、みかけの  $\text{OH}^-$  放出、アルミニウムイオンの沈殿は + となり、これらの + と - の量はつり合うはずである。ケイ酸は、イオンとして放出されたとしても  $\text{pK}_1$  は、約 9.6 であり、この実験条件ではみかけの  $\text{OH}^-$  放出量のなかに含まれてくる。4 種類の試料のリン酸イオン吸着に伴う荷電収支 (+/-) の計算結果は 0.75~0.97 であった。ここでは、実験系内に含まれる主な成分全部を測定しており、かつ、吸着リン酸イオンの荷電量と収支をなす物質との間の電気的中性条件はほぼ満たされている。したがって、リン酸イオン吸着に伴う物質収支の主な内容は、固相表面の正荷電の減少と負荷電の増加、 $\text{OH}^-$  の放出、アルミニウムイオンの沈殿、ケイ酸の放出である(ゲータイトでは、後二者を除く)<sup>1)</sup>。

### 2. 土壌成分のモデル物質(ゲータイト、非晶質水酸化鉄、非晶質水酸化アルミニウム)におけるリン酸イオン吸着生成物

以上のような物質収支の結果、リン酸イオンは、固相表面にどのような状態で吸着するのかモデル物質を用いて検討した。その手法として、拡散反射法と差スペクトル法を併用して吸着リン酸イオンの赤外線吸収(IR)スペクトルを得るとともに、リン酸イオン吸着に伴う荷電状態の変化をイオン吸着法で測定した。ゲータイトに吸着したリン酸イオンの吸収帯は、pH 3.3 では 1170~1180 と 1010~1015  $\text{cm}^{-1}$  に、pH 11.9 では、1120~1130 と 1040~1050  $\text{cm}^{-1}$  にみられ、中性付近では両方の吸収帯が共存した。これは、この pH 範囲内で吸着状態が 1 段階だけ変化することを示す。一方、(リン酸イオン吸着に伴う  $\text{Na}^+$  吸着量の増分)/(リン酸イオン吸着量)の値は、pH の上昇とともに増加し約 pH 10 以上でほぼ 1 であった。 $\text{Na}^+$  吸着量の増分を吸着リン酸イオンの解離とすれば、その半解離点は pH 6.7 となり IR スペクトルの pH 変化と対応した。したがって、ゲータイトに吸着したリン酸イオンが pH 変化に伴って 1 段階だけ解離し、残りの 2 個の解離基はゲータイト表面と結合している。このことは、リン酸イオンがゲータイト表面に架橋二核錯体型構造で吸着するとした Parffit ら (1976) の結果と一致する<sup>2)</sup>。

非晶質水酸化鉄 (NIH) に吸着したリン酸イオンの

\* なんじょうまさみ; 昭和 52 年 東北大学 大学院農学研究科 修士課程修了。

現在、農林水産省農業環境技術研究所土壌コロイド研究室 (305 茨城県筑波郡谷田部町観音台 3-1-1)

P-O 伸縮振動による吸収帯は、pH 12.3 では 1110 と 1010  $\text{cm}^{-1}$  にみられ、pH が下がるにつれてこの間隔が狭くなり、pH 4.9 では 1100 と 1020  $\text{cm}^{-1}$ 、pH 2.3 では 1060  $\text{cm}^{-1}$  の幅広い 1 本の吸収帯となった。1060  $\text{cm}^{-1}$  の吸収帯は非晶質リン酸鉄のものと同様であり、pH 10 以上ではリン酸イオン吸着による  $\text{Na}^+$  吸着量の増分とリン酸イオン吸着量との関係は、ゲータイトの場合と同様であった。これらの結果から、NIH に対するリン酸イオン吸着生成物は、アルカリ条件ではゲータイトの場合と同様の表面架橋二核錯体で、pH が下がるにつれて非晶質リン酸鉄類似物質の生成割合が増し、pH 2.3 では大部分非晶質リン酸鉄類似物質になると推定した<sup>4)</sup>。

非晶質水酸化アルミニウム (NAH) に対するリン酸イオン吸着生成物の P-O 伸縮振動による吸収帯は、1130~1140  $\text{cm}^{-1}$  の強い吸収帯と 1040~1050  $\text{cm}^{-1}$  のショルダーとして観測された。これらの吸収帯は、リン酸イオン吸着量、pH 条件によってほとんど変化せず、非晶質リン酸アルミニウムの P-O 伸縮振動による吸収帯と酷似していた。初期 pH を 4.5 としたとき、懸濁液 pH は一定のままでリン酸イオン吸着量と正荷電の減少量がほぼ 1:1 となる部分があり、形式的には固相表面の  $\text{Al-OH}_2^+$  基と  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  の配位子交換反応ともみられる。しかし、IR スペクトルには  $\text{P}(\text{OH})_2$  に対応する明確な吸収帯は認められず、リン酸イオンは配位子交換の後さらに反応が進行して非晶質リン酸アルミニウムと類似の状態へ変化すると推察した<sup>3)</sup>。

最終リン酸イオン濃度 0.05M (pH 7) で測定したゲータイト、NIH、NAH のリン酸保持容量と比表面積との関係を検討した。これらの試料は 1 種類の金属のみからなるオキシ水酸化物または水酸化物であり、ほぼ同等の比較ができると考えられる。吸着リン酸イオン 1 分子当たりの占める表面積は、ゲータイト、NIH、NAH でそれぞれ、83, 40, 16  $\text{\AA}^2$  であった。NAH に吸着したリン酸イオンでは、アパタイト結晶中のリン酸イオンの断面積 22  $\text{\AA}^2$  より明らかに小さくなり、表面吸着だけでは説明できず、非晶質リン酸アルミニウムのような固相が生成していると推定された。

リン酸肥料はしばしば Ca 塩であり、畑土壌は以上の実験条件より水分含量が少ない。そこで、NIH、NAH にそれぞれ  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を加え、水分条件を相対湿度 30~40, 96~100%, 蒸留水添加とし、X線回折と IR スペクトルで反応生成物を調べ、懸濁液中での生成物と比較した。相対湿度 30~40% では、10 日後でも大部分の添加したリン酸塩は残存した。相対湿度 96~100% では、添加した  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は一

部残存し、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  からは部分的に  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が生成した。同湿度における  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  からの生成物と  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  からの他の生成物、蒸留水を添加した場合の生成物は、懸濁液中でのリン酸ナトリウムからの生成物と同様であった。

### 3. アロフェン質黒ボク土とリン酸イオンおよびリン酸肥料との反応生成物

鹿沼土粘土 (主成分はアロフェン) に吸着したリン酸イオンの IR スペクトルには、1120~1140  $\text{cm}^{-1}$  に P-O 伸縮振動による幅広く強い吸収帯がみられ、1040  $\text{cm}^{-1}$  付近のショルダーは微弱であった。これは、非晶質リン酸アルミニウムの IR スペクトルと同様である。1 で述べたように、鹿沼土粘土はケイ酸を放出しながらリン酸イオンと反応して、非晶質リン酸アルミニウムと類似の物質を生成すると考えられる。

圃場レベルに近い条件での黒ボク土とリン酸塩またはリン酸肥料との反応生成物は X線回折で検出されず、結晶質だがその含量が少ないためか、非晶質であるためか不明であったが、IR スペクトルから後者であることが明らかになった。アロフェン質黒ボク土 2 点の粘土画分に吸着したリン酸イオン、および、同黒ボク土に過リン酸石灰、重焼リンをそれぞれ施用し、前者は 25 日後、後者は 21 カ月後に採取した試料の粘土画分に含まれるリン酸の IR スペクトルは、鹿沼土粘土に吸着したリン酸イオンの場合と同様であった。これらの IR スペクトルは、主生成物が非晶質リン酸アルミニウム類似物質であることを示し、Variscite や Metavariscite ではなかった。非晶質リン酸アルミニウムは、一般的土壌条件では結晶化しにくいとみられ、非晶質リン酸アルミニウム類似物質の農耕地土壌中での役割は重要である<sup>5)</sup>。

### おもな業績

- 1) Nanzyo, M. and Watanabe, Y.: Material Balance Associated with Phosphate Sorption by Amorphous Clays, Silica-Alumina Gel and Synthetic Goethite. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **27**, 329~337 (1981)
- 2) Nanzyo, M. and Watanabe, Y.: Diffuse Reflectance Infrared Spectra and Ion-Adsorption Properties of the Phosphate Surface Complex on Goethite. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **28**, 359~368 (1982)
- 3) Nanzyo, M.: Diffuse Reflectance Infrared Spectra of Phosphate Sorbed on Alumina Gel. *J. Soil Sci.*, **35**, 63~69 (1984)
- 4) Nanzyo, M.: Infrared Spectra of Phosphate Sorbed on Iron Hydroxide Gel and the Sorption Products. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **32**, 51~58 (1986)
- 5) Nanzyo, M.: Formation of Noncrystalline Aluminum Phosphate through Phosphate Sorption on Allophanic Ando Soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **18** (1987) (印刷中)