

II-350 pH.変化による土壌からのリン溶出特性に関する実験的研究

東北大学工学部 正員 千葉信男
 " " 佐藤敦久
 宮城県庁 後藤孝二

1. はじめに.

山林、農耕地土壌は降雨により、湖沼等の閉鎖水域に流れ込み、この土壌中のリンは水中のpH、ORP等の化学的特性の変化により溶出し、これが藻類の増殖に関する。一般に湖沼に流入するリン量算出の基本となるのは、水中に溶解しているもの、浮遊しているものの含量である。浮遊物質中の藻類等は、分解して再利用されるが、土壌中のどの形態のものも藻類増殖に有効に働くのか不明な点が多い。そこで、山林、農耕地の土地利用別土壌中の総リン(T-P)、カルシウム態リン(Ca-P)、アルミニウム態リン(Al-P)、鉄態リン(Fe-P)の形態別リン量の異なるものを試料としてpH変化によるリン溶出実験を行った。

表-1

土壌	T-P (mg/l)	Ca-P (mg/l)	Al-P (mg/l)	Fe-P (mg/l)
No.1 田	2.27	0.075	0.003	0.53
2 田	2.05	0.155	0.002	1.97
3 山	2.37	0.085	0.003	0.031
4 畑	4.21	0.25	0.005	0.100
5 田	2.56	0.068	0.090	1.30
6 山	0.98	0.016	0.023	0.077
7 山	0.83	0.017	0.005	0.038
8 山	0.52	0.003	0.003	0
9 田	1.21	0.069	0.001	0.81
10 畑	2.03	0.043	0	0.077
11 山	2.18	0.002	0	0.026
12 山	0.72	0.018	0	0.086

2. 供試土壌および実験方法

供試土壌は、岩手県盛岡市東部に位置する細取ダム、西部に位置する御所ダム、西集水域より採取した土壌約80検体より12検体選出された。No.1-12の土壌のT-P, Ca-P, Fe-P含有量を表-1に示す。実験は、1ℓビーカーに蒸留水1ℓ入れ、1MNaHCO₃を添加し、伝導度±20μS/ℓとし、これに土壌2.00g入れ、pHを任意のpHにヌマトを用い調整し、10℃の水槽に設置し、ヌターで撹拌した。時間の経過とともにpHが変動するので随時調整した。実験は24時間終了とし、伝導度、pHを測定し、0.45Mフラスフィルターでろ過し、ろ液中のリン、カルシウム、鉄、アルミニウムを分析した。pHは、3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, の8条件で酸性側への調整は0.1NH₄Clを、アルカリ側への調整は0.1NNaOHを用いた。

3. 結果および考察

①カルシウム：土壌中のカルシウムは、アングライト(CaCO₃)、カルサイト(CaCO₃)、ドロマイト(CaMg(CO₃))等が存在する。カルシウムの溶出は、炭酸系の総量と[H⁺]により決定されるが通常は酸性側で多量に溶ける。図-1に代表的なカルシウム溶出結果を示す。図より、溶出は酸性側で生じており、特に溶出量が多いのは、No.3がpH3で24.0(mg/l)であり、他の土壌では溶出量は少なく、溶出したのはNo.4, 6, 9, 11, での他の7試料はほとんど溶出しない。

②アルミニウム：アルミニウムは、地殻中に最も多量に含まれる元素である。存在形態は様々なものがあるが、一般的な水酸化アルミニウムは両性化合物であるので、pH<4.6, pH>8.7で溶ける。この傾向は図-2の溶出結果において同様である。12検体全ての土壌で溶出量は違いは存在するものの酸性側、アルカリ側で溶出した。酸性側で溶出量の多いものはアルカリ側でも多く、土壌による溶出量の多寡はアルミニウム結晶構造、含有量の相違によるものと考えられる。

③鉄：土壌中の鉄化合物は、非晶質Fe(OH)₃、アモライトα-Fe₂O₃

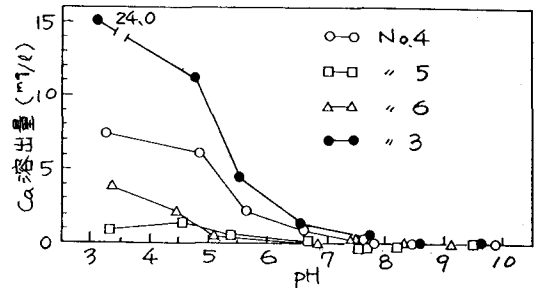


図-1. カルシウムの溶出結果

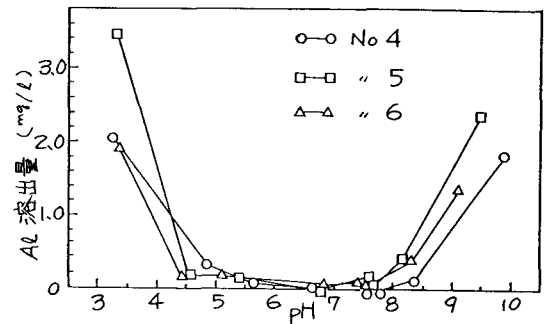


図-2. アルミニウムの溶出結果

デソイト α -FeOOH、 γ -FeOOH酸化第一鉄などがある。鉄は、アルカ
 に次いで地殻中に最も多く含まれる。通常、酸性側で多
 量に溶出し、図-3のNo.6がその傾向を顕著に示す。他の酸性
 側で溶出したものはNo.9,12であり、No.12はアルカリ側でも多
 量に溶出しており有機鉄と考える。

④リン：図-4は代表的な土壌のリン溶出形態を示す。各
 土壌のpH変化によるリン溶出特性が異なる。リンと不溶
 性の化合物を作る元素は、Ca、Al、Feであり、その化合物の種
 類は多量に存在するが、個々の化合物の溶解量は溶解度積
 より推定することができる。また様々な化合物が共存す
 る場合には、Ca、Al、Fe、 $HP0_4^-$ の個々の量を測定することに
 より化合物の形態を推定することもできる。例えばCa $HP0_4$
 の場合には、溶解度積と $[HP0_4^-]$ より次式を得る。 $1/2 pCa + pHPO_4$
 $= -1.9 - 1/2 (pCa^{2+} - 2pH)$ となり、グラフ上で $1/2 pCa^{2+} + pHPO_4$ と $pH - 1/2 pCa^{2+}$
 の直線関係となる。pH変化による Ca^{2+} 、 PO_4-P 溶出がこの直
 線上にのるとCa $HP0_4$ 主体となる。Al、Fe化合物についても
 同様である。しかし、水から化合物を推定できるpH領域は
 8以下である。このpH領域で特徴的なリン溶出を示したも
 のは、図-4のNo.4でリン酸カルシウム系と推定できる。他の土
 壌では、pH10でNo.1,2,5,9,10の農耕地が0.26-1.25mg/l、No.12の
 山が0.13,0.27mg/lとアルカリ側で溶出量が多く、Ca、Al、Fe化
 合物の溶解度積から推定することはできない。また表-1
 のCa-P、Al-P、Fe-Pの含量よりもpH10での溶出量が多い土壌
 が在り、これは単にリン化合物の溶出機構で論じられない
 他の因子の土壌中へのリンの取り込みが存在するものとする。

イオン交換体である土壌が水だけのイオン交換、保持
 できるかは、CEC、AEC値で決定付けられ、その値は、土壌
 の化学組成によって異なり、特に酸化物表面では特異的
 に大きいことがある。また、この電荷の発生量は、溶液
 のpH、イオン種、イオン濃度、温度によっても変化する。図-5
 に実験開始より、仕置の時間に設定したpHのずれを調整
 したときの0.1N HCl、0.1N NaOH添加量に対する検量線から求
 めた伝導度から実測の伝導度を差し引いた値と、代表的な
 土壌について示した。正は土壌に対するイオンの吸着、負は放出を示す。この特性は図に示すように3つの型に分
 けられる。(i)酸性側で吸着が大きいもの；No.4。(ii)酸性側、アルカリ側で吸着が同程度のもの；No.1,3,8,10。(iii)ア
 ルカリ側で吸着が大きいもの；No.2,5,6,7,9,12。No.4が特異的なリン溶出を示すが、他の土壌（No.2,5,9）では(ii)
 の型のものがリン溶出が大きく、土壌がアルカリ側で反応特性の大きいことが何らかの影響を与えている。

まとめ、以上の結果より農耕地土壌には相当高い流出可能リンが含まれている。一方山林土壌は、農耕地土
 壌と比較すると、かなり低いものの流出可能リンが含まれており、森林伐採等により降雨の際の土壌流出水には相
 当リンが含まれるものがあると考える。今後、現場で降雨時のリン流出について調査研究を行いたい。

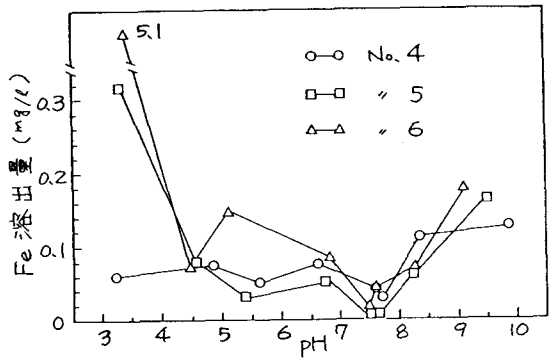


図-3 鉄の溶出結果

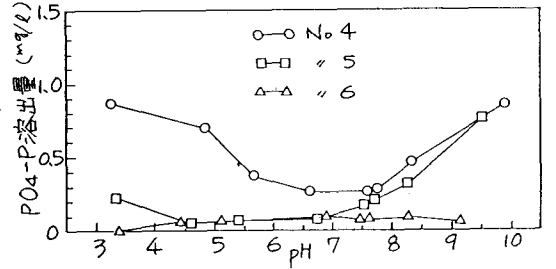


図-4 リンの溶出結果

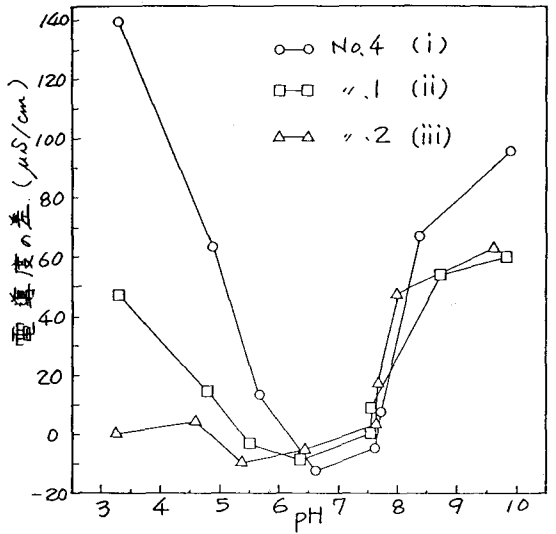


図-5 土壌のpH変化による脱・吸着変化