

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24658064

研究課題名(和文)火山灰土壌の鉱物学的改質

研究課題名(英文)Mineralogical modification of volcanic ash soils

研究代表者

和田 信一郎(Wada, Shin-ichiro)

九州大学・(連合)農学研究科(研究院)・教授

研究者番号：60108678

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円、(間接経費) 750,000円

研究成果の概要(和文)：火山灰土に蓄積したリン酸アルミニウムやリン酸鉄を有効利用すると同時に、火山灰土のリン酸吸着能を低減することが可能かどうかを探る研究を行った。改良資材として製鋼スラグを選択し、1 haあたり200～120トン相当を施用し、1年間熟成した火山灰土畑土壌について土壌鉱物および土壌化学的なキャラクタリゼーションを行った結果、水に溶出するリン酸の濃度が上昇し、低リン酸濃度における土壌のリン酸吸着能が有意に低下した。また、土壌の平衡水抽出液はヒドロキシアパタイトに関して過飽和となった。製鋼スラグの多量施用が、冒頭に述べた目的を達成するために有効であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study was to explore the possibility of 1) reducing phosphate absorption, 2) converting non-available iron and aluminum to calcium phosphates and 3) converting allophane into less phosphate-adsorbing minerals by applying converter slag. An allophanic Andisol was packed in lysimeters with and without slag and aged. Soil pH and Ca and Mg concentrations increased as slag application rate increased. The water extracts from the soils that received > 4 t/10 a of the converter slag were oversaturated with respect to hydroxyapatite. The allophane and ferrihydrite contents did not change but the content of humus-bound aluminum drastically decreased by about 60%. The phosphate adsorption also decreased as the slag application rate increased. These results suggest that by converter slag application it is possible to reduce the phosphate absorption of Andisols and convert the aluminum and iron phosphate to calcium phosphates.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：農芸化学・植物栄養学・土壌学

キーワード：火山灰土 アロフェン リン酸吸着

### 1. 研究開始当初の背景

日本の耕地の約 30%は火山灰由来の土（黒ボク土）で占められる。それは畑作上有利な性質も持つが、リン酸を強く固定するため施肥リン酸の肥効が低い、カリウムなどの保持力が弱いという大きな欠点がある。新規に畑土とした火山灰土では施肥したリン酸の肥効が 10%以下であるという調査もある。黒ボク土がリン酸イオンを強く吸着するのは、それに含まれるアロフェンなどのアルミニウムケイ酸塩鉱物やフェリハイドライトなどの低結晶性の酸化水酸化鉄鉱物の存在による。これらの鉱物は超微粒子であり、鉱物表面のアルミニウムイオンや鉄イオンにリン酸イオンが配位することによって強く吸着される。そして吸着したリン酸イオンは鉱物から鉄イオンやアルミニウムイオンを引き抜き、難溶性のリン酸鉄やリン酸アルミニウム鉱物を形成する。

リンは希土類元素と同等かそれ以上に重要な戦略元素であることから、畑におけるリン酸の肥効上昇は非常に重要である。これまでは、施肥法の工夫によってこの問題を緩和しようとしてきた。比較的新しい取り組みとしては、ポリオレフィン皮膜でコーティング肥料を作物根の近傍に施肥（接触施肥）する技術やそのためのコーティング肥料の開発がある。このほか、難利用性のリン酸化合物を分解する微生物を利用するという方向の研究があるが、これはフィチン酸などの有機リン化合物を対象にしたものが多く、黒ボク土のアロフェンに強く吸着されたリン酸イオンを対象にした研究は見当たらなかった。

そこでこの研究では、無機化学的手法により、黒ボク土へのリン酸イオンの吸着を低減すること、さらにリン酸鉄やリン酸アルミニウムとなったリン酸イオンを、植物による利用性の高い形態へ変換する技術の可能性を検討する。

### 2. 研究の目的

この研究の目的は、無機化学的手法（具体的には無機資材を土壤改良剤として混入すること）によって黒ボク土のリン酸吸着能を低減させること、および黒ボク土に吸着したリン酸イオンやリン酸アルミニウム、あるいはリン酸鉄となったリン酸イオンを、植物による利用性が（リン酸アルミニウムやリン酸鉄と比較して）高いリン酸カルシウム鉱物に転換させることの可能性を検討することである。この研究では投入する資材としては製鋼スラグを第一候補としている。

### 3. 研究の方法

#### (1) 基礎となる考え方

黒ボク土中でリン酸イオンを強く吸着するのはアロフェンなどの超微粒子のアルミニウムケイ酸塩やフェリハイドライトなどの超微粒子の酸化水酸化物鉱物である。吸着機構は表面錯形成反応であり、これは、粒子表面の

（アルミニウムや鉄に配位した）ヒドロキシ基をリン酸イオンが置換し、リン酸イオンが鉱物の構造中のアルミニウムや鉄に直接配位する反応である。この反応の進行度は反応系の pH に依存し、pH の上昇とともに進行度が低下する。つまり、アルカリ資材の投入により土壤 pH を高く保つことにより、アロフェンやフェリハイドライトによる亜リン酸イオン吸着をある程度低減できることが期待される。ただしこの場合、1 度の投入で長期間の pH 維持効果があることが望ましい。

また、リン酸イオンと競合しうるような物質の濃度を高く保つことによってもリン酸イオン吸着を低減できる可能性があるが、土壤に多量に投入しうるようなものとして最も妥当なものはケイ酸である。このように、土壤 pH および土壤溶液のケイ酸濃度を高く保つことは、黒ボク土のリン酸吸着能の低減に効果があることが期待される。

アロフェンやフェリハイドライトに吸着されたリン酸イオンは、アルミニウムイオンや鉄イオンを引き抜いてリン酸アルミニウムやリン酸鉄を形成すると考えられる。これらの鉱物の溶解度は、pH の上昇とともに高くなることが知られている。一方リン酸カルシウム鉱物の溶解度は一般に pH の上昇とともに、またカルシウム濃度の上昇とともに低下する。土壤溶液条件を想定した計算によると、pH 6~7 でリン酸アルミニウムやリン酸鉄とリン酸カルシウム（ヒドロキシアパタイト）の溶解度は逆転する。つまり、土壤溶液の pH とカルシウム濃度を高く保つことによりリン酸鉄やリン酸アルミニウムをリン酸カルシウム鉱物へ転換することが可能ということになる。ここで、pH とカルシウムイオン濃度が比較的高い条件でリン酸鉄やリン酸アルミニウムよりも溶解度の低いリン酸カルシウムへの転換が、植物による利用性の向上につながると考えるのは、局所的に低 pH 化し、分泌された有機酸などが存在する根圏環境でリン酸カルシウムの溶解が期待されるからである。

#### (2) 試料と実験方法

土壤試料としては、九州沖縄農業研究センターおよび大分県農林水産研究指導センター圃場の厚層多腐植質黒ボク土を用いた。前者（1 種類）は採取後ただちに以下の実験に供試し、後者（2 種類）は同センターの協力を得て場内のライシメーターに充填して製鋼スラグを 10 a あたり 0~12 t 相当施用したのち 1 年間無作付のまま放置した土壤試料を採取して以下の実験に供した。製鋼スラグは任日本製鐵住金(株)大分製鐵所から提供されたものを用いた。

土壤試料は風乾し、有機体炭素含量や交換性陽イオン組成などの一般理化学性に加え、X 線回折および選択溶解法によって鉱物分析を行った。

風乾試料 10 g に 70 mL の純水を添加し、細いガラス管を通じて 72 時間大気を通気した（平衡水抽出）。72 時間が平衡に十分である

ことは予備試験で確認した。抽出液はメンブランフィルターでろ過し、pH、主要陽イオンおよび主要陰イオン濃度を測定した。

反応を加速するために、採取した土壌試料（製鋼スラグを混合したもの）を畑水分状態とし、水分が蒸発しないようにして 100 °C で加熱し、同様に平衡水抽出を行った。

さらに土壌のリン酸吸着能変化を評価するためにリン酸イオンの吸着等温線も作成した。

#### 4. 研究成果

##### (1) スラグ混入試料の様子

この研究では、九州沖縄農業研究センターで採取した土壌 1 点、および大分県農林水産研究指導センター内のライシメーターに充填して 1 年放置後に採取した試料 2 点を用いた。以下では、これらのうち後者のうちの 1 点について得られた成果を中心に報告する。

図 1 は採取直前のライシメーターの様子である。製鋼スラグ施用後無作付のまま放置したので雑草が繁茂していた。繁茂の程度は製鋼スラグ無施用の区画よりも多施用区画の方がやや勝った。



図 1. ライシメーターに充填し、製鋼スラグを混入して 1 年間放置した土壌の様子。

##### (2) 一般理化学性及び鉱物組成

供試土（スラグ無施用のもの）は粘土含量が  $181 \text{ g kg}^{-1}$ 、アロフェン含量が  $154 \text{ g kg}^{-1}$  の黒ボク土であった。粘土各分の X 線回折図形では面間隔  $10 \text{ \AA}$  および  $14 \text{ \AA}$  の位置にごく弱い回折が認められたのみであった。スラグ施用によって pH が 6.8 から 8.1 まで上昇し、交換性カルシウムが著しく増加した。ただし、これはスラグに含まれるケイ酸カルシウムが抽出剤である酢酸アンモニウム溶液に溶解した結果である可能性もある。実際、土壌中には、肉眼的にはあまり変化していないスラグ粒子が多数認められた。

図 2 には施用した製鋼スラグの粉末 X 線回折図形を示す。2 $\theta$  が  $30^\circ$  から  $40^\circ$  の一連の反射はケイ酸カルシウムによるものであり、 $42^\circ$  および  $62^\circ$  付近の反射はウスタイト (FeO) によるものである。ケイ酸カルシウム ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) は主成分鉱物である。

##### (3) 平衡水抽出

図 3 には平衡水抽出液の pH (左)、主要陽イオン濃度 (中)、主要陰イオン濃度 (右) を

示す。また、図 4 には平衡水抽出液のリン酸イオン濃度 (左) およびケイ酸濃度 (右) を示す。

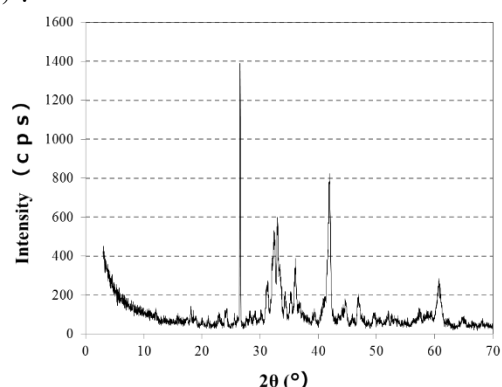


図 2. 使用した製鋼スラグの粉末 X 線回折図形。

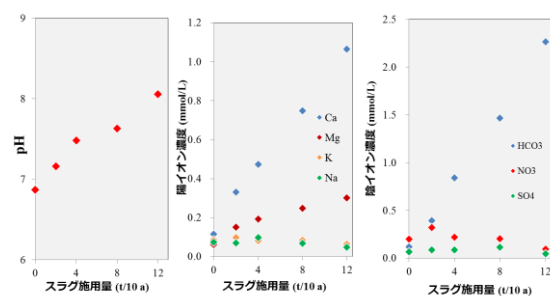


図 3. 平衡水抽出液の pH (左)、主要陽イオン濃度 (中)、主要陰イオン濃度 (右)。

pH はスラグ施用とともに 6.8 から 8.1 まで上昇した。同様に、カルシウムイオンとマグネシウムイオンの濃度が上昇したが、カリウム及びナトリウムイオンの濃度にはほとんど変化がなかった。陽イオン濃度の上昇に対応して濃度が上昇した陰イオンは炭酸水素イオンのみであった。陽イオン濃度と陰イオン濃度は電氣的にはほぼ釣り合っていた。

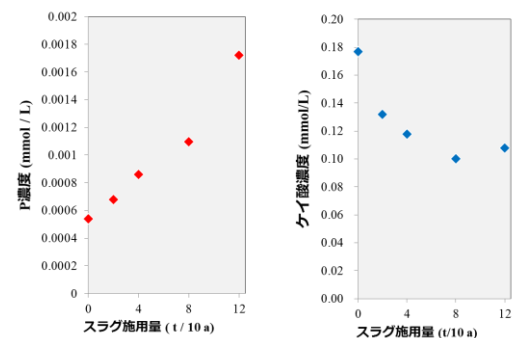
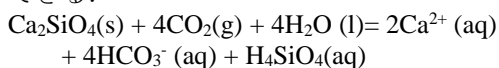


図 4. 平衡水抽出液のリン酸イオン濃度 (左)、ケイ酸濃度 (右)。

図 4 に示すように平衡水抽出液のリン酸イオン濃度はスラグ施用量の増加に伴って  $0.6 \mu\text{mol L}^{-1}$  から  $1.8 \mu\text{mol L}^{-1}$  に 3 倍増した。一方ケイ酸濃度は、スラグ施用量の増加に伴ってむしろ減少した。

抽出液中のカルシウム濃度及びマグネシウ

ム濃度および炭酸水素イオン濃度の上昇は、たとえばカルシウムについては次の式で説明できる。



しかし、この反応が進行すると、炭酸水素イオン濃度とケイ酸濃度は平衡して上昇するはずである。ところがケイ酸濃度は施用量とともに減少した。この減少は pH 上昇に伴うケイ酸吸着の増加が寄与している可能性があるが、既往の研究によると、ケイ酸吸着は pH とともに増加し、pH 9.8 で極大になることが知られていることから、図 4 (右) に示した傾向はケイ酸吸着だけでは説明できない。

スラグ施用量の増加とともにリン酸イオン濃度が上昇した原因としては、pH の上昇、ケイ酸吸着によるリン酸イオン吸着能の減少やケイ酸カルシウムに固溶したリン酸イオンの溶出などが考えられる。この研究の結果からは、このリン酸イオンが、土壌由来であるのかスラグ由来であるのかについては結論を出すことはできなかった。

図 5 には土壌中に存在する可能性のある代表的なリン酸カルシウム鉱物の溶解度ダイアグラムと、その上に平衡水抽出液の組成 (pH, リン酸水素イオン活量, カルシウムイオン活量を組み合わせたパラメータとして) プロットした。リン酸水素イオンおよびカルシウムイオン活量の計算は PHREEQC を用いて行った。

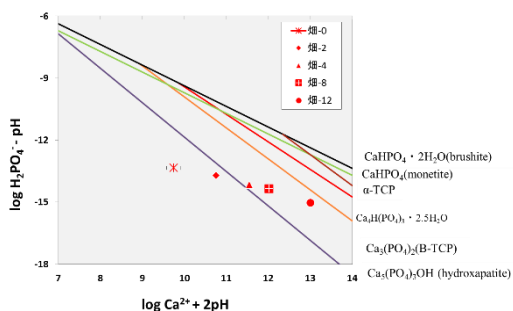


図 5. 代表的なリン酸カルシウム鉱物に関する溶解度ダイアグラムと、平衡水抽出液組成のプロット。

スラグ無施用の場合の水抽出液はこの図に示したすべてのリン酸カルシウム鉱物に関して未飽和状態であった。スラグ施用量の増加に伴ってダイアグラム上のプロットは右へ移動し、4 t/10 a 施用土壌ではヒドロキシアパタイトと平衡している状態となり、それ以上施用した場合にはヒドロキシアパタイトに関して過飽和状態となっていた。

ここでは水抽出液を (抽出液組成がほとんど変化しなくなるまで時間をかけて抽出したこと) から平衡水抽出液と呼んでいるが、熱力学的な意味で真の平衡状態ではない可能性

が高い。それでも、製鋼スラグを多施用した場合の水抽出液が (施用後 1 年間降水による溶脱を受けた後であるにもかかわらず) ヒドロキシアパタイトに関して過飽和状態になっていることは、この条件でヒドロキシアパタイトが生成しうることを意味している。したがってもし、土壌中にリン酸アルミニウムやリン酸鉄が存在する場合には、それらがヒドロキシアパタイトに転換しうる可能性があると考えられる。

図 6 にはリン酸イオンの吸着等温線を示す。低濃度部分に注目すると、無施用および 2 t/10 a 施用試料のリン酸吸着能が最も高く、スラグ施用量が増加するとともにリン酸イオン吸着能が低下した。いうまでもなくこの減少は、スラグ施用に伴う水抽出液のリン酸イオン濃度の上昇 (図 4 (左)) とリンクしている。

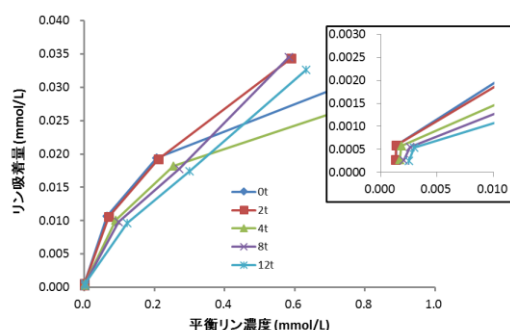


図 6. リン酸イオンの吸着等温線. 囲みは低濃度部分の拡大。

#### (4) 土壌物質の構造変化

アロフェンなどの超微粒子アルミニウムケイ酸塩は、室内実験では、ケイ酸濃度を高く保つと層状ケイ酸塩に変化する傾向がある。アロフェンを層状ケイ酸塩に変化させることができれば、リン酸吸着能は低減することが期待でき、ある意味では究極の土壌改良である。製鋼スラグは土壌 pH を高く保ち、ケイ酸を供給することからこの方向での土壌改良に効果があると考えられる。ただこの種の鉱物化学反応の速度は非常に遅いため、スラグ施用後 1 年程度では検出できるような変化は認められなかった。シュウ酸アンモニウム処理による溶出ケイ素、アルミニウム量には有意の変化は認められなかった。反応を加速するため 100 °C での加熱試験も行ったが、アロフェン含量など鉱物組成変化については有意の差は検出できなかった。

NMR によるケイ素やアルミニウムの形態変化追跡は、用いた製鋼スラグに多量の酸化鉄 (ウスタイト 図 2) および金属鉄が含まれたため成功しなかった。

図 7 には、ピロリン酸ナトリウム溶液にかようなアルミニウムの含量 (Al<sub>p</sub>) とスラグ施用量の間の関係を示す。スラグ施用量の増加

とともに AIP は減少し、12 t/10 a 施用の場合には無施用土の 1/3 に減少した。Al<sub>p</sub> は腐植物質に結合したアルミニウムイオンと考えられており、リン酸吸着にも寄与することが明らかにされている。この図に示すように Al<sub>p</sub> が減少したことがリン酸吸着能の低下(図 6)にも関係していると考えられる。

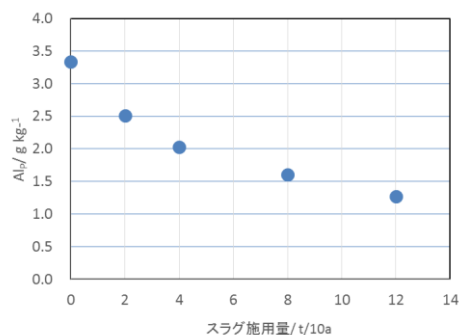


図 7. 製鋼スラグ施用に伴うピロリン酸ナトリウム溶液可溶アルミニウム含量の変化。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 和田信一郎・森下智貴 (2013) 酸化マグネシウムによる重金属汚染土の不溶化処理と土壤中での鉱物化学反応. 粘土科学 51, 107-117. 査読有
- ② 森下智貴・金子敏行・柏原司・原良治・和田信一郎 (2013) 二酸化炭素検知管を用いた炭酸塩含有量測定法の製鋼スラグへの適用. 環境資源工学 60, 167-173. 査読有

[学会発表] (計 4 件)

- ① 田淵浩平・和田信一郎 (2013) ケイ酸吸着材を用いた可給態ケイ酸の測定法の開発. 日本土壤肥料学会九州支部秋季例会 10月2日, 大分市 ホルトホール.
- ② 佐伯知勇・影井雅夫・和田信一郎 (2013) 製鋼スラグによる黒ボク土の土壤化学性と環境負荷への影響. 日本土壤肥料学会九州支部秋季例会 10月2日. 大分市 ホルトホール.
- ③ 河部真樹・佐伯知勇・影井雅夫・和田信一郎 (2014) 黒ボク土への製鋼スラグの多量施用による土壤溶液組成の変化. 日本土壤肥料学会九州支部春季例会 5月8日, 宮崎市県電ホール.
- ④ 河部真樹・佐伯知勇・影井雅夫・和田信一郎 (2014) 製鋼スラグの施用が黒ボク土のリン状態に及ぼす影響. 日本土壤肥料学会年会 9月9日, 府中市東京農工大学.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

和田信一郎 (WADA Shinichiro)

九州大学・大学院農学研究院・教授

研究者番号：60108678