

リン酸二アンモニウム処理によって土壤に吸収させた Cdの溶出と吸収Cd形態の関係*

中島照夫**・川村三郎**

On the Relation with Cd Forms in Soil and Cd Dissolution from Soil

Which Treated with Diammonium Phosphate

Teruo NAKAJIMA** and Saburo KAWAMURA**

Synopsis

This studies intend to clarify the concern with phosphate in the Cd absorption of soil. To the soil absorbed Cd, phosphate and ammonium, the extraction by three solution (0.01M-HCl, 0.01M-KCl and water) was carried out successively. The mutual relationships of components in the extracted solution were discussed. These results are summarized as follow:

The treatment of diammonium phosphate to the Cd absorbed soil clearly depressed the dissolution of absorbed Cd by every kind of extracted solution.

Relation between phosphate, ammonium and cadmium ion in each extracted solution of the used soil did not indicate lack of a unified tendency.

In the no phosphate treatment to each soil as well as the treatment of diammonium phosphate, the humus content in soil had a great influence of the Cd absorbed strength by soil. In the less humus content soil, regardless of less dissoluble phosphate of each extract, a large quantity of dissoluble Cd from the phosphate treated soil had been observed. These results were suggested that the phosphate treatment to the soil directly did not take part in absorption of Cd by soil.

Dissoluble Cd contents from soil are closely related with the pH of each extracted solution. There are most contents of Cd at the region of low pH values of every used soil, and its contents reduced rapidly with the consequence of higher pH region of extracted solution. The least Cd contents were exhibited at pH 6 ~ 7.

In the treatment of diammonium phosphate solution to the Cd absorbed soil, the pH values of the each extracted solution preserved higher pH region. Therefore, insolubility of absorbed Cd by soil seemed to rely upon higher buffering action of the soil.

I 緒 言

土壤中におけるリン酸によるカドミウム(以下Cdと略す)の不溶化は、難溶性の沈澱生成に依存するものと理論的に考えられる。しかしながら、Cdの植物吸収に及ぼすリン酸施用の顕著な抑制効果は多くの研究^{1,2,3,4)}によっても明らかでなく、なおリン

酸の関与を明確にするためには、土壤中でのリン酸、Cd成分の行動を究明する必要があると思われる。

筆者らは、前報⁵⁾でCd吸収土壌に対して0.01M塩酸溶液によるCdの溶出はリン酸二アンモニウム(以下DAPと略す)溶液の処理によって明らかに抑制されたが、通常の状態での土壌によるCdの吸収量自体

* 本報告の概要は土壤肥料学会栃木大会(52年4月)で発表した。

** 農芸化学科・土壤学研究室(Lab. of Soil Science, Dept. of Agriculture, Kinki Univ., Higashi-osaka, Osaka, 577, Japan.)

に対してはDAP処理の効果は顕著でないことを報告した。すなわち、リン酸塩処理による土壌からのCdの溶出の減少は難溶性塩の沈殿生成に依存する場合が少なく、土壌の反応の変化に伴う土壌のCdの吸収力の増加による部分が強く作用すると考えられる。そこで、本研究においてはリン酸の関与によるCdの溶出減少の傾向を処理土壌から逐次溶出する成分の

比較から検討したので報告する。

II 実験方法

供試した土壌は、腐植含量の少ない土壌（鹿沼、生駒）と腐植に富む土壌（大山、夜久野）の4種類である。なお、これらの供試土壌の化学的性質は、Table 1 に示したとおりである。

Table 1. Some chemical properties of soil used.

| Soil Location | pH (H ₂ O) | Humus (%) | 0.2N-HCl soluble component (mg/100g soil) | | | | Adsorptive coefficient (mg/100g soil) | |
|----------------|-----------------------|-----------|---|--------------------------------|-------|-------------------------------|---------------------------------------|-----|
| | | | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ | N |
| Tochigi Kanuma | 5.96 | 1.1 | 1837.5 | 105.0 | 83.8 | 0.09 | 2266 | 761 |
| Nara Ikoma | 5.33 | 3.2 | 213.5 | 43.7 | 139.7 | 0.21 | 958 | 347 |
| Tottori Daisen | 6.30 | 30.0 | 2912.5 | 2.0 | 2.4 | 0.06 | 2457 | 918 |
| Kyoto Yakuno | 5.46 | 11.7 | 1650.0 | 11.5 | 232.1 | 7.30 | 2020 | 755 |

土壌のCd吸収実験は、これら4種類の70 mesh以下の風乾細土10gに、10 ppm Cd溶液40 mlを作用させた。懸濁溶液は25℃、24時間放置後に遠心分離を行い、上澄液を得た。そして各分離液中のCd量より土壌によるCdの吸収を求めた。これら供試土壌のCd吸収割合は、鹿沼76、生駒69、大山84、夜久野94%であった。

このようにしてCdを吸収させた各処理土壌に対して、上澄液を除去後直ちに0.1MのDAP溶液を以下に記した溶液比で懸濁処理した。なお、DAP溶液の無処理区を設け対照区とした。土壌溶液比は1:4である。懸濁溶液は25℃、24時間放置後、遠心分離を行い、上澄液を採取した。上澄液を除去の後に、遠心管中に溶液が残留しない状態にして、直ちに3種類の溶液(0.01M-HCl, 0.01M-KCl, 水)を以下の方法で懸濁して溶出操作を行なった。土壌溶液比は1:4、懸濁溶液は25℃、24時間放置後、遠心分離を行ない、上澄液を得た。この溶出操作を連続8回ないし10回まで繰り返した。

次に、リン酸及びリン酸塩とCdの純系における反応を知るために次の実験を行なった。10 ppm Cd溶液40 ml中にリン酸、リン酸-アンモニウム(以下MAPと略す)、DAP溶液の濃度をそれぞれ0.05Mになるように調整した。この調製溶液は25℃で1, 4, 15, 30日間放置後にろ過して、成分の分析の供試液を得た。

以上のようにして得た分離液またはろ液のpH、

E・C、Cd、リン酸、アンモニウムなどの測定を行なった。測定方法は前報⁵⁾に記した方法で行なった。

成分吸収処理、溶出処理及び分析操作は、全て2連で行なった。

III 実験結果と考察

DAP処理および無処理によって各土壌区のCdの溶出状況を見るとFig. 1, 2のとおりである。

Fig. 1は、10 ppm Cd溶液40 mlを吸収させた鹿沼、生駒土壌に0.1MのDAP溶液40 mlを作用させたもの(黒い印)と、DAP溶液を作用させていないもの(白い印)に対して、0.01M-HCl(○印), 0.01M-KCl(△印)及び水(□印)で溶出操作を連続繰り返して、吸収Cdの溶出量を見たものである。

たとえば、0.01M-HCl処理を例に示すと、無処理区で溶出操作1回目が約5%、2回目の溶出量を加算した値が約75%になる。同じく、DAP処理区では、溶出操作7回目までが約15%、8回目の溶出量を加算した値が約35%になる。

吸収Cdの溶出量は、Fig. 1に示すように無処理区が多く、DAP処理区が明らかに少ない。無処理区は0.01M-HCl溶出液によるCdの溶出量が90%以上あり、0.01M-KCl溶出液でも交換溶出しやすいことが認められる(約70~85%溶出)。水溶出液における鹿沼土壌からの吸収Cdの溶出量は、生駒土壌に比べて約4倍である。

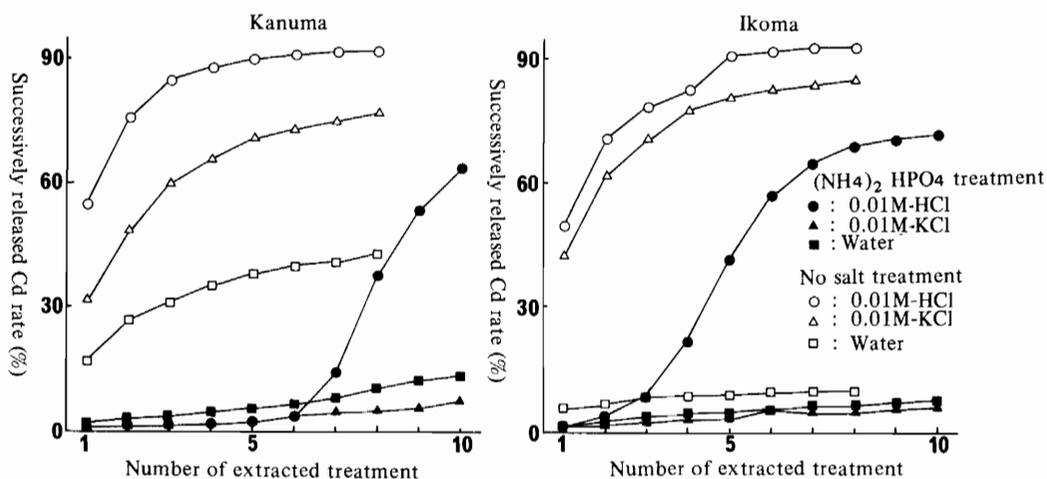


Fig. 1. Effect of diammonium phosphate treatment on Cd released from soil by 0.01M HCl, 0.01M-KCl and water extract.

一方両土壤のDAP処理区は、0.01M-KCl溶出液で溶出しにくい（吸収Cdの溶出量は、無処理区の $\frac{1}{2}$ にすぎない）状態を示す。特に、水溶性Cdの溶出量は、極めて少ない（約15%以下である）。また0.01M-HCl溶出液のような強酸の溶液による吸収Cdの溶出量は、DAP処理区が無処理区をしのいでいる。これらの場合の溶出平衡液のpHは、後で述べるように無処理区が約3～4、DAP処理区は0.01M-HCl溶出を除けば約8であった。以上のように、土壤によるCdの吸収力は、同一土壤に対しても溶出液の種類を異にすれば大きく変化している。すなわち土壤によって

吸収されるCdの形態は、土壤の諸性質以上に土壤懸濁溶液のpH条件に強く影響されるものと考えられる。

土壤pHの変化は、土壤懸濁溶液中のCd濃度を左右することから、作物体中の濃度にも反映されるものと考えられる。

これらの結果からDAP処理は、吸収Cdの溶出に大きな影響を及ぼすものと思われる。

Fig. 2は同じくFig. 1の鹿沼、生駒土壤を腐植に富む大山、夜久野土壤にかえて同様に行なった結果である。

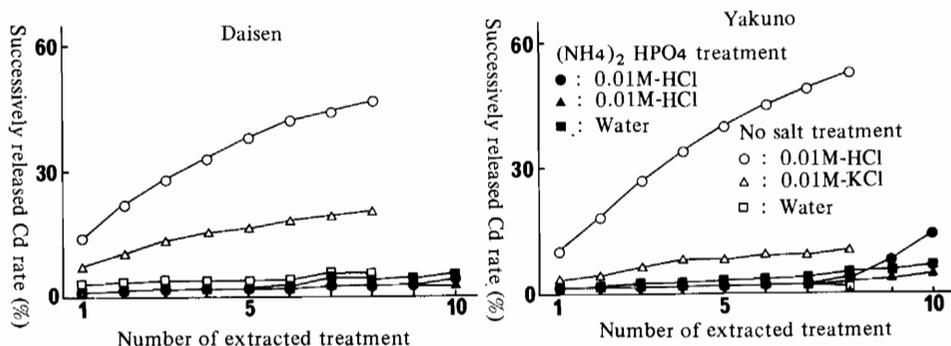


Fig. 2. Effect of diammonium phosphate treatment on Cd released from soil by 0.01M-HCl, 0.01M-KCl and water extract.

腐植に富む大山, 夜久野土壤からの吸収Cdの溶出量は, 無処理区でおおむね50%以下, DAP処理区では約15%以下であった。このように腐植に富む土壤においても, DAP処理の影響が明らかに現われている。

腐植に富む土壤の無処理区は, 0.01M-KCl処理のCd溶出量がFig. 1の鹿沼, 生駒土壤に比べて明らかに少ない(腐植に富む土壤からのCd溶出量は腐植含量の少ない土壤に対して約1/2)。このことは土壤中の腐植が, 強い緩衝作用を持つと同時に強いCdとの吸収力を示すと思われる。

吸収Cdの全溶出量は, 0.01M-HCl溶出でも腐植含量の少ない土壤では, DAP処理区が約70%, 無処理区が約90%であった。これに対して腐植に富む土壤は, 前者が約15%, 後者が約50%であった。このように0.01M-HCl溶出でも, DAP処理の影響が明らかに現われている。このことから腐植に富む土壤のDAP処理は, 強力なCdの吸収力を示している。

鹿沼, 生駒土壤は大山, 夜久野土壤と比較して, 腐植含量が少なく, 溶出平衡液のpHの変化に対する

緩衝力も小さいことなどから, 吸収Cdはいずれの溶出液によっても, 可溶化し易いCdを多く保持し, そのためCdの溶出量が増加するものと推察される。

一方腐植に富む大山, 夜久野土壤からの吸収Cdの溶出量は, いずれの溶出液によっても明らかに少ない(DAP処理区で約15%以下, 無処理区でおおむね50%以下)値を示し, 土壤中の腐植は, 強い吸収力を有するものと考えられる。

伊藤ら⁶⁾は, 腐植と錯結合した形態のCdの生成を指摘している。腐植に富む土壤は, 土壤中の腐植によってCdの吸収量が多く, かつリン酸が関与するとより強力に吸収されることを示すと思われる。

さらに上記のFig. 1とFig. 2の3種類の溶出液による土壤からの吸収Cdの溶出量の相違は, 土壤に吸収しているCdの形態, あるいは土壤との吸収力や腐植含量などの違いとして総合的に現われたものと推察される。

リン酸及びリン酸塩溶液中では, 添加Cdがどのような濃度で溶存しているかを見たのがFig. 3である。

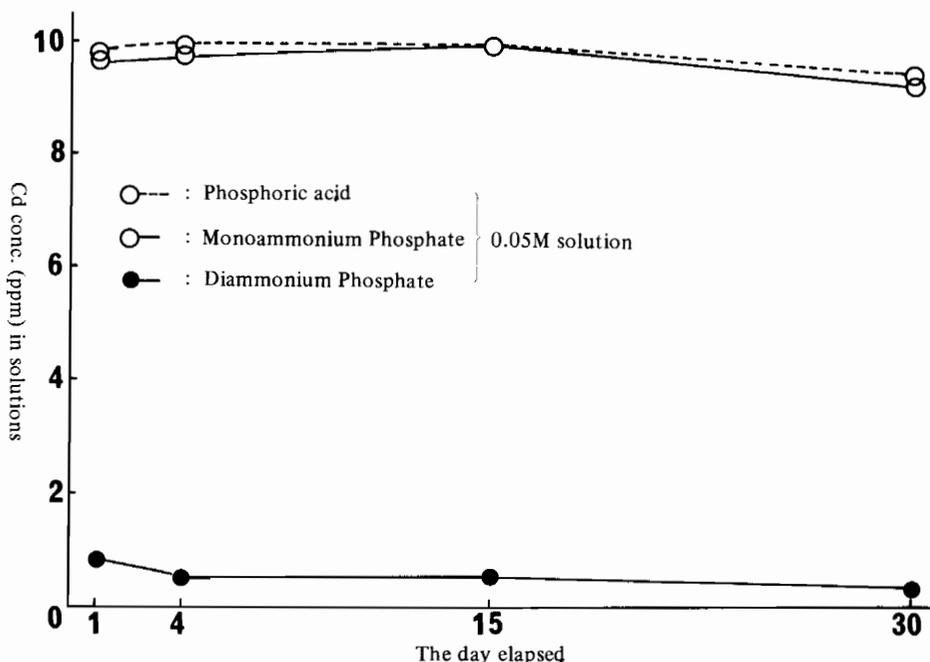


Fig. 3. Relationship between conc. Cd in phosphate solution and the day elapsed.

これは10ppmのCd溶液40ml中にリン酸, MAP, DAP 溶液を0.05M濃度になるように調製して, 平衡後のリン酸及びリン酸塩溶液中のCdの溶解量を示したものである。

溶解しているCd溶液に対して, 単にリン酸溶液が加わっただけでは, 溶液中のCd濃度は変化しないが, その場合の反応条件などによって左右される。リン酸及びMAP溶液中のような酸性下では, 溶液中のCd濃度はほとんど変化しない(約90%以上が溶解)。DAP溶液中のような微アルカリ性下では, 溶液中のCdは初濃度の10%近くに減少した。

Cdとリン酸及びリン酸塩の混合溶液中のCd濃度は, リン酸溶液>MAP溶液>DAP溶液の順になった。

これらの混合平衡溶液のpHは, リン酸溶液で約2, MAP溶液で約4.5, DAP溶液で約8である。

経過日数(1~30日間)におけるCdとリン酸及びリン酸塩の混合溶液中のCdの濃度とこれらの溶液のpHは, ほとんど変化せず1日目の処理区とおおむね同じであった。

これらのことから土壤中のCdの溶出過程における懸濁溶液のpH条件は, Cdの難溶性リン酸塩あるいは水酸化物の生成に対して極めて重要な意味をもっているものと思われる。

Fig. 1, 2の連続溶出操作において, 土壤に吸収したCdとリン酸の溶出の関係を, DAP処理区だけについて表わしたものがFig. 4である。

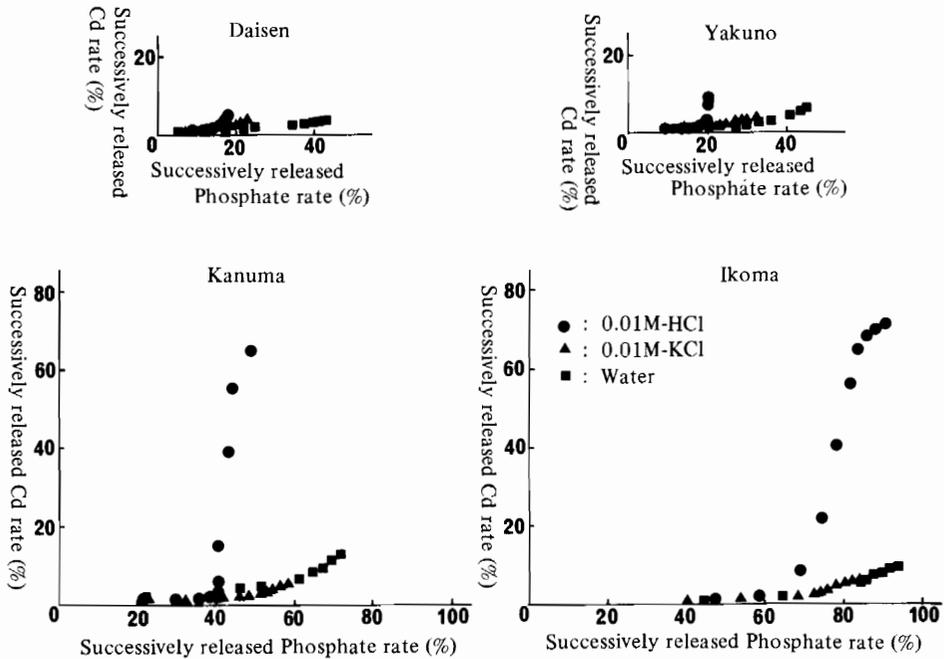


Fig. 4. Relations between Cd released amount from treated soil and released phosphate amount.

Fig. 1, 2と同じように○印が0.01M-HCl, △印が0.01M-KCl, □印が水でそれぞれ処理したものである。

多量のリン酸に対して, 極く少量のCdが吸収保持されているという本実験条件下では, リン酸カドミウムの沈殿生成を正しく理解することが難しいと思

われるが, Fig. 4から明らかなようにいずれの土壤もリン酸の溶出量に対して, Cdのそれは全体的に抑制されている。特に腐植に富む大山, 夜久野土壤は, その傾向が顕著である。すなわち両土壤とも吸収リン酸の溶出量は約45%以下, 吸収Cdの溶出量は約10%以下である。

腐植含量の少ない土壤(鹿沼, 生駒)は, 腐植に富む土壤(大山, 夜久野)の約2倍のリン酸とCdの溶出量が認められた。特に0.01M-HCl処理による鹿沼, 生駒土壤からのCdの溶出状況には特徴的な傾向がある。すなわち, 0.01M-HCl溶出液によるCdの溶出量は, 溶出したリン酸と相互に関連し合う関係が認められず, 吸収Cdの一方的な溶出に対して, 吸収リン酸の溶出量は極くわずかであった。すなわち吸収リン酸の溶出量は約10~20%であるのに対して, 吸収Cdのそれは約60~70%であった。

0.01M-HCl溶液で処理した土壤は, 土壤中のアルミニウムが多量に溶出しているものと思われ, そのため溶出平衡液のpHが低く, 可溶性の塩化カドミウムの形態に変化し, 吸収Cdの溶出を助長するものと推定される。

またpHの上昇によるCdの不溶化について飯村⁷⁾は, 純粋溶液中での水酸化物の沈殿開始pH(8.4)よりも, 土壤中ではさらに低いpH(6~7)で不溶化が進行すると報告している。さらに, 亀井⁸⁾らも同様の結果を認めている。本実験ではDAP処理土壤は

0.01M-HCl溶液で処理した土壤は, 土壤中のアルミニウムから, 水酸化物の難溶性沈殿の生成は十分予測される。

しかし, 白鳥⁹⁾は自然の土壤中においては, 水酸化カドミウムの形態は不安定であり, 炭酸塩に移行することを示唆し, リン酸濃度の低い土壤では, 土壤溶液中のCdは炭酸塩に支配されると報告している。岡島¹⁰⁾は土壤溶液中のリン酸は, H_2CO_3 と同様に酸, 塩基反応を示し, H^+ をとりこむ塩基の性質と H^+ を放出する酸の性質をあわせもっており, リン酸がpHに対する高い緩衝能をもっていると述べている。伊藤⁶⁾らは, リン酸は土壤の還元を促進する効果とpHを上昇させる効果があることを報告している。Cdとリン酸の比率が圧倒的に後者が高い本実験条件下では, 土壤への交換平衡は純粋な粘土と違って逆にCdの方が有利に吸収される。土壤の場合は単なる陽イオン交換以外の作用, すなわち腐植とのキレート結合や水酸化物との共沈などが考えられる。Cdの難溶性塩類の溶解度は, 理論的にどの形態でも懸濁溶液のpHの上昇にともなって減少^{7,11)}する。したがって土壤溶液中のpHの上昇は, 土壤中のCdの溶出を抑制し, これらの難溶性カドミウム塩の生成は全く考慮されないことはない。

土壤に吸収したCdとアンモニウムの溶出の関係を示したものがFig. 5である。

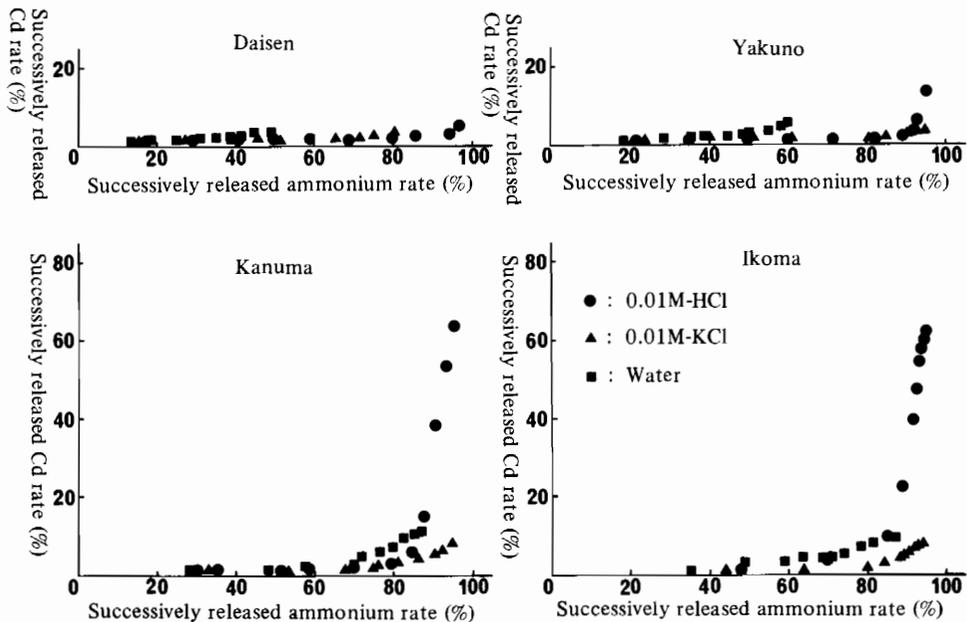


Fig. 5. Relations between Cd released amount from treated soil and released ammonium amount.

多量のアンモニウムに対して少量のCdが吸収保持されているという本実験条件下では、いずれの土壤においても90%近いアンモニウムの溶出量があるにもかかわらず、吸収Cdの溶出量は約10%以下に抑制されている。

鹿沼、生駒土壤は顕著なCdの溶出があるにもかかわらず、アンモニウムの溶出に対して平行関係を持たない処理区もある。すなわち鹿沼、生駒土壤のように腐植含量の少ない土壤における0.01M-HCl処理では、大部分の吸収アンモニウムが溶出した(約90%)後に、吸収Cdの一方的な溶出が認められた。

土壤に吸収しているCdは、カチオンとしてアンモニウムと同等な力関係で土壤に作用していないことがうかがわれる。

すなわち、吸収Cdの溶出は、溶出平衡液のpHに大きく左右され、土壤によるCdの吸収力はアンモニウムと比較して大きいと思われる。

Fig. 6は各処理溶液で溶出するCdの割合と、それらの溶出時の平衡懸濁溶液のpHの関係を、腐植含量の少ない土壤(鹿沼、生駒)について示したものである。

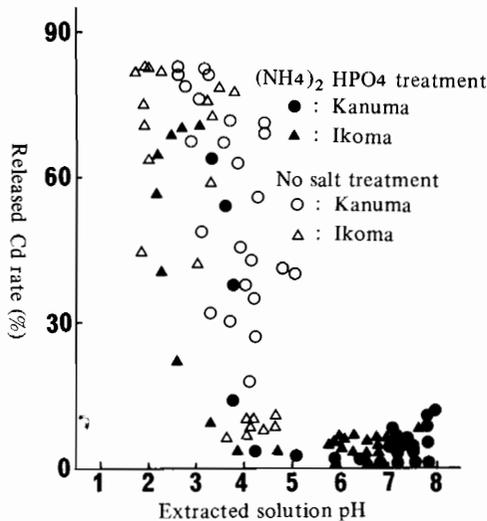


Fig. 6. Relationship between Cd released amounts from Cd absorbed soil and extracted solution pH.

DAP処理区は、おおむね溶出平衡液のpHの低下が小さい。これに対して無処理区は、そのpHの低下が著るしい。

酸性化しやすい土壤(腐植含量の少ない土壤)は、吸収Cdの溶出量が多い。逆に溶出平衡液のpHの低下が緩慢な土壤区(腐植に富む土壤あるいはDAP処理土壤)は、その溶出が抑制された。

鹿沼と生駒土壤の相違は、溶出平衡液のpHの低下に少しずれが生じた(pH約1)。前者は後者に比べて溶出平衡液のpHの少し高いところ(pH 5前後)で、吸収Cdの溶出現象が見られた。

すなわち吸収Cdの溶出量は、生駒土壤が溶出平衡液のpH 2附近、鹿沼土壤が3附近で最高値に達した。さらに、吸収Cdの溶出量は溶出平衡液のpH 5~6附近で最低値を示した。

このように吸収Cdの溶出は、土壤間で差が認められ、土性、母材などの影響が現われたものと考えられる。

吸収Cdの溶出処理操作で、最終的に溶出平衡液のpHの低下する土壤は、吸収Cdの溶出量が多く、溶出処理操作の初期あるいは途中で溶出平衡液の緩衝能が強く、懸濁溶液のpHが低下しにくい処理区は、吸収Cdの溶出が抑制された。溶出条件の懸濁溶液のpH(DAP処理区のように溶出平衡液の緩衝能が強い土壤区)が吸収Cdの溶出に大きな力を及ぼしていると考えられる。

Fig. 7は同じくFig. 6の鹿沼、生駒土壤を腐植に富む大山、夜久野土壤にかえて同様に示した結果である。

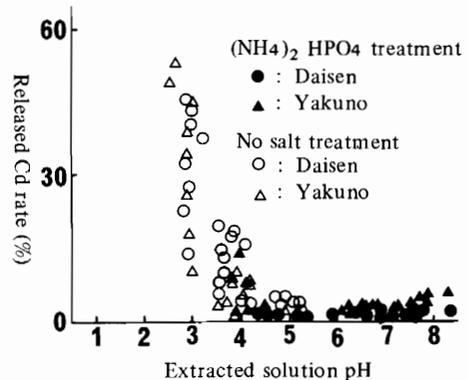


Fig. 7. Relationship between Cd released amounts from Cd absorbed soil and extracted solution pH.

腐植に富む土壤(大山、夜久野)はDAP処理をしていない場合には、溶出平衡液のpHは低下しやすく、それにしがたい吸収Cdの溶出量は増加の傾向を示し

た。

鹿沼、生駒土壤と比較して、腐植に富む土壤（大山、夜久野）はCdの溶出する平衡溶液のpHの制限を受ける領域が広く、各溶出操作に伴うCdの溶出する平衡溶液のpHの領域は狭い。

吸収Cdの溶出は夜久野土壤が溶出平衡液のpH2.5附近、大山土壤が3附近で最高値を示した。さらに両土壤ともその溶出量は、溶出平衡液のpH6～7附近で最低値を示した。

DAP処理区は溶出平衡液のpHが4附近までしか低下せず、吸収Cdの溶出量は約15%以下に抑制された。

土壤中の腐植や粘土鉱物への結合または、それら粒子との吸収力の相違などが吸収Cdの溶出に大きく反映し、土壤中のCdのかかなりの部分は交換性陽イオンとして粘土及び腐植に吸収されたり、腐植あるいはその他の有機化合物とのキレート結合によって保持されたりすると考えられる。その他の部分は難溶性塩としてFeやAlの水酸化物などと共沈して、リン酸が共沈促進剤的な役割を演ずると考えられる。

土壤によるCdの吸収あるいは溶出に及ぼす腐植の影響、各重金属間の吸着強度、あるいは植物による吸収などの問題は今後の研究課題としたい。

IV 要 約

本研究は、土壤のCd吸収におけるリン酸の関与を明らかにする目的でCd、リン酸、アンモニウムを吸収させた土壤に対して、3種類の溶液により連続抽出を行ない、溶出成分の相互の関連を検討したものである。得られた結果は以下のようである。

Cd吸収土壤へのリン酸二アンモニウム処理は、吸収Cdの溶出をいずれの連続溶出液操作に対しても明らかに抑制した。

各抽出溶液中のリン酸、アンモニウムとCdの関係は供試した各土壤に対して一定の傾向が認められな

い場合が多い。

土壤中の腐植含量は、無処理区はもちろんリン酸二アンモニウム処理区においても、Cdの土壤吸収力に大きな影響をもたらした。腐植含量の少ない土壤は、著るしいリン酸の溶出が認められないにもかかわらず、吸収Cdの溶出が顕著に認められた。これらの結果はリン酸が直接関与しないCdの吸収を暗示した。

吸収Cdの溶出量は、溶出平衡液のpHと密接であり、各土壤とも強酸性域で多く、中性に近づくにしたがい急減し、pH6～7附近で最低値を示した。

リン酸二アンモニウム処理区は、溶出平衡液のpHを高く維持した。そのために吸収Cdの不溶化は土壤の緩衝能に強く依存するものと考えられる。

引 用 文 献

- 1) 越野正義：農技研報B, 24, 1～51, (1973)
- 2) 園田洋次・前田恒男・岩井 巖：岐阜大農研報, 33, 113～120, (1972)
- 3) 松本直治・白鳥孝治・日暮規夫・三好 洋：土肥要旨, 20集, 34, (1974)
- 4) 林 雄・石居企救男：同誌, 19集, 53, (1973)
- 5) 中島照夫・川村三郎：本誌, 10, 45～51, (1977)
- 6) 伊藤秀文・飯村康二：北陸農試報, 19, 71～139, (1976)
- 7) 飯村康二：近代農業における土壤肥料の研究, 4集, 46～52, (1973)
- 8) 亀井 茂・大矢富二郎・渡辺 巖：土肥要旨, 18集, 130, (1972)
- 9) 白鳥孝治：化学と生物, 12, 4, 228～234, (1974)
- 10) 岡島秀夫：土壤肥沃度論, 146, 農山漁村文化協会, (1976)
- 11) 白鳥孝治・五百部節子・松本直治・三好 洋：千葉農試報, 13, 83～93, (1973)

(昭和52年11月10日受理)