

北海道高等学校理科学研究会（北理研）十勝支部

平成25年度研究事業（教員研修）

平成25年8月21日（水）

実施場所：帯広畜産大学総合研究棟2号館102講義室

土壌による肥料成分の吸着

担当

帯広畜産大学地域環境学研究部門 教授

筒木 潔

目的

農耕地に施要された肥料成分は、土壌に吸着されることによって、作物の生育に伴い徐々に吸収されます。また、土壌の吸着能力を上回って施肥された肥料成分は、地下水や河川水を汚染します。このことから、土壌が肥料成分を吸着するメカニズムを解明し、土壌の性質と肥料成分の吸着能の関連を解明することは非常に重要です。

従って、この実験では、アンモニウムイオン、硝酸塩イオン、リン酸塩イオン（ NH_4^+ , NO_3^- , H_2PO_4^- イオン）を土壌に添加した際の吸着挙動を調べます。試料には有機物含量、粘土含量、粘土鉱物の種類、土性（粒径組成）が異なるさまざまな土壌を用いて、これらのイオンの吸着のメカニズムについて考察します。

このテキストおよび筒木の大学・JICA等での講義内容を以下のホームページにアップロードしました。ご利用ください。

<http://kt-woodpecker.digi2.jp/>

供試土壌

1. 上富良野土壌

火砕流堆積物、台地末端（褐色森林土） 島津神社の森

母材 十勝岳火砕流（100 万年～160 万年前）

層位 AB 深さ 14-29 cm 土性 CL

2. 滝川土壌

細粒灰色台地土（擬似グライ土） 滝川畜産試験場内森林

母材 段丘性未固結堆積物

層位 A₁₁ 深さ 0-10 cm 土性 HC

3. 中伏古土壌

淡色黒ボク土（軽しょう褐色火山性土） 芽室町中伏古防風林

母材 風成火山灰（樽前 d 火山灰 約 9000BP）

層位 4AB 深さ 35-53 cm 土性 LS

4. 基松土壌

厚層多腐植質多湿黒ボク土（湿性厚層黒色火山性土） 帯広市基松防風林

母材 風成火山灰（樽前 d 火山灰 約 9000BP）

層位 3Ag 深さ 32-55 cm 土性 SL

5. 相川土壌

細粒褐色低地土（斑紋なし） 幕別町相川屋敷林

母材 河成未固結堆積物

層位 A₁ 深さ 0-6 cm 土性 SiCL

6. 恵庭ローム層 帯広畜産大学圃場内淡色黒ボク土下層土 休閑畑

母材 風成火山灰（恵庭 a 火山灰 17,000 BP）

層位 2B₁ 深さ 50-70 cm 土性 SL

供試土壌の理化学性

測定項目	単位	供 試 土 壌					
		上富良野	滝川	中伏古	基松	相川	恵庭
層位		AB	A ₁₁	4AB	3Ag	A ₁	3C
深さ	cm	14-29	0-10	35-53	32-55	0-6	50-70
pH(H ₂ O)		4.89	4.00	6.30	5.47	6.53	6.92
pH(KCl)		3.89	3.59	5.84	4.31	5.30	5.37
EC	μ S/cm	32	310	43	19	48	54.9
Y ₁		13.4	33.0	0.27	11.3	0.21	0.18
CEC	cmol(+)/kg	5.50	27.3	18.7	85.1	18.7	5.25
Exc-Ca	cmol(+)/kg	0.30	2.61	6.35	4.94	11.4	2.24
Exc-Mg	cmol(+)/kg	0.34	1.80	0.33	0.41	2.18	0.218
Exc-K	cmol(+)/kg	0.10	0.44	0.02	0.08	1.77	0.228
Exc-Na	cmol(+)/kg	0.08	0.15	0.08	0.19	0.11	0.189
塩基飽和度	%	14.9	18.3	36.2	6.6	82.7	54.8
灼熱減量	g/kg	37.8	168	108	425	68	37.5
炭素	g/kg	4.83	73.5	24.4	216	23.3	0.42
窒素	g/kg	0.30	6.81	1.99	10.3	2.28	0.044
C/N		16.3	10.8	12.2	20.9	10.3	9.7
有効態リン酸	mgP ₂ O ₅ /kg Bray No.2	6.1	70.3	9.0	9.2	227	11.8
リン酸吸収係数		405	838	2404	2690	685	1228
腐植	%	0.83	12.7	4.2	37.2	4.02	0.0725
粗砂	%	37.2	2.3	33.9	30.2	5.4	43.7
細砂	%	19.7	11.1	50.3	37.4	22.9	33.1
シルト	%	22.2	38.3	9.2	23.4	47.0	14.6
粘土	%	20.9	48.3	6.6	9.0	24.7	8.64
土性	国際法	CL	HC	LS	SL	SiCL	SL
備考		火砕流		Ta-d	Ta-d	沖積土	En-a
土地利用		森林	森林	防風林	防風林	屋敷林	休閑畑

実験方法

1. 吸着イオン溶液の調製

1) $\text{NH}_4\text{-N}$ 100 ppm 溶液

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 式量 132.14 $\text{N}_2 = 28.00$ 換算係数 4.719

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.4719 g を 1 リットルの純水に溶解する。

2) $\text{NO}_3\text{-N}$ 100 ppm 溶液

KNO_3 式量 101.9 $\text{N} = 14.00$ 換算係数 7.278

KNO_3 0.7278 g を 1 リットルの純水に溶解する。

3) $\text{PO}_4\text{-P}$ 100 ppm 溶液

KH_2PO_4 式量 136.09 $\text{P} = 30.97$ 換算係数 4.394

KH_2PO_4 0.4394 g を 1 リットルの純水に溶解する。

2. バナドモリブデン酸法の発色試薬の調製法

特級メタバナジン酸アンモニウム 1.25g を沸騰水 250mL に溶かし、室温まで冷却後、特級濃硝酸 250mL を加える。一方、特級モリブデン酸アンモニウム 25g を熱水 400mL に溶かし、室温まで冷却後、前者の液に注ぐ。さらに水を加えて 1 L とし、褐色びんに保存する。高校などでの実験では、試薬の安全性を考えれば、パックテストの方が推奨できる。

3. 実験器具

今回の実習では時間の都合上、アンモニウムとリン酸の吸着についてのみ実験します。人数が少ないので、各自、アンモニウム吸着とリン酸吸着の両方を実験します。

受講生ごとに

プラスチックカラム (ムロマック L) 2 本

プラスチック注射筒 2 個

100mL メスフラスコ 2 個

100mL トールビーカー 2 個

試験管 (リン酸吸着用) 2 本

ディスポセル (マクロ) (リン酸吸着用) 2 本

パックテスト(NH_4) (アンモニウム吸着用) 2 本

ディスポセル (ミクロ) (アンモニウム吸着用) 2 本

蒸留水洗ビン

スパーテルまたはガラス棒

スタンド

4. 土壌カラムの作成とイオン溶液の溶出

- 1) ムロマック L カラム（プラスチック製）の出口にふたをし（あるいはストップコックを取り付け）、綿球 1 個を充填し、さらに少量のろ紙粉末をその上に乗せる。
- 2) 蒸留水を半分ほど満たす。
- 3) 精密天秤を用い薬包紙に土壌あるいは石英砂を 2.5 g はかり取る。

はかり取った土壌あるいは石英砂を少しずつカラム内に落とし沈降させる。土壌カラム内に気泡が入らないように注意する。滝川土壌および相川土壌は粘土含量が多いため、そのままカラムに詰めると溶出が非常に遅くなる。そのため等量の石英砂とあらかじめ混合してから充填すると良い。
- 4) 少量のろ紙粉末を土壌カラムの上に乗せる。
- 5) カラムに注射筒（外筒のみ）を連結させ、カラムの下に 100 mL 用トールビーカーを置く。
- 6) 注射筒内に添加予定量のイオン溶液を添加する。ここでは 100 ppm の各イオン溶液 5 mL を添加する。
- 7) カラム下のふたを取って溶離を開始し、5 mL の試料液がほとんどカラム内に入ったら、さらに蒸留水を加える。
- 8) 溶出液をトールビーカー内に集める。
- 9) 必要に応じて蒸留水を補給しながら、約 50 mL の溶出液を集める。
- 10) 溶出液を 100 mL のメスフラスコに移し、脱イオン水で溶出液の容量を 100 mL にあわせる。
- 12) 溶出液中のアンモニウム態窒素、硝酸態窒素をパックテスト（共立理化学研究所製）で測定する。リン酸態リンの濃度はバナドモリブデン酸法で定量する。
- 13) アンモニウム態窒素は 8 ppm まで、硝酸態窒素は 10 ppm まで、リン酸態リンは 20 ppm まで、検量線がほぼ直線となる。
- 14) バナドモリブデン酸法の場合、試料液 2.5 mL をスタンダードディスポセルに取り、発色試薬 0.5 mL を添加する。アンモニウムのパックテストの場合、試料液をチューブ内に半量吸引し、30 分ほど静置した後、吸光度を測る。
- 15) 吸光度測定は、分光光度計を用いておこなう。パックテストの場合、チューブ内の発色液を、セミマイクロディスポセルにとり吸光度を測定する。
- 16) 各成分の 0, 1, 2, 3, 4, 5 ppm 標準液をつくり、同様に吸光度を測定する。
- 17) 吸光度を測定する波長は、アンモニウム 640 nm、硝酸塩 520 nm、リン酸 440 nm である。
- 18) リン酸の定量はパックテスト（モリブデンブルー法 710 nm または 880 nm）でも行うことができる。リン酸のパックテストはアンモニアや硝酸のパックテストと異なり、まず試料を酸性にする必要があるため、2 段階の方法である。また、検量線

の上限濃度は 3 ppm 以下なので、今回の試料の場合、さらに希釈してからテストする必要がある。そのため、簡略化のため、本実験では、感度は低いですが、簡単に発色が安定なバナドモリブデン酸法を用いた。

5. 吸着率の計算

対照溶液の吸光度 A 蒸留水を発色させた吸光度 = blank

土壌カラムを通過した溶液の吸光度 B

吸着率 = $(A-B)/(A-\text{blank}) \times 100$

6. 結果の共有

各班の結果は黒板に書き出してください。

受講者は全ての結果をメモし、レポートと考察に使用してください。

7. 後片付け

実験後のカラム内の土と脱脂綿は水道のゴムホースに逆に取りつけて少しずつ水を流せば取りだすことができます。ビーカーなどに受けてから、脱脂綿は燃えるごみとして処分し、土壌は専用のバケツに入れてください。

カラム、注射筒、栓などは再使用しますのでなくさないこと。

ディスポセルおよびパックテストチューブは中身を捨てた後に不燃ごみとして処分します。

再使用する器具は全て良く洗ってから蒸留水ですすぎ、乾かしてください。

注) イオン吸着実験のさらなる検討事項について

実験としてはいろいろな方法が考えられます。

たとえば

- 1) さまざまな濃度のイオン溶液を加えて、どの程度の量のイオンを添加すると保持能力を超えてイオンが溶出するかを検討する。
- 2) 一定量のイオン溶液を添加し、水で流し続けながら、何 ml ほど水を流すとイオンが溶出し、何 mL で溶出し終わるかを調べる。
- 3) しかし、今回は時間の都合から、各土壌のイオンの吸着能力を検討することのみを目的とし、イオン溶液の添加量は全ての土壌について同量とします。すなわち、添加量は 2.5 g の土壌に対し、100 ppm 溶液を 5 mL とします。

- 4) この量は元素の絶対量で 0.5mg に相当し、土壌 1kg に対し 200 mg に相当します。
- 5) 窒素肥料の多めの施用量 200 kg/ha は、土壌 1kg に対し 200 mg に相当します。
- 6) すなわち、今回の実験では、標準より多めの施肥をした場合を想定して、どの程度の肥料成分が土壌を通過するかを検討します。
- 7) 厳密にはブランク（目的のイオンを含まずイオン強度がほぼ等しい電解質溶液を流して溶出した溶液中の目的イオン濃度を測定する）の実験も必要です。特に耕地土壌の場合は硝酸イオンがかなり含まれているので、土壌中にあらかじめ含まれていた硝酸イオンの量を差し引いて考察する必要があります。

実験試料の分担

今回の実習では時間の制約上、アンモニウムの吸着とリン酸の吸着のみを実験します。

番号	氏名	実験の種類	土壌試料
1		$\text{NH}_4^+\text{-N}$ の吸着	石英砂
2		$\text{NH}_4^+\text{-N}$ の吸着	上富良野
3		$\text{NH}_4^+\text{-N}$ の吸着	滝川土壌
4		$\text{NH}_4^+\text{-N}$ の吸着	中伏古土壌
5		$\text{NH}_4^+\text{-N}$ の吸着	基松土壌
6		$\text{NH}_4^+\text{-N}$ の吸着	相川土壌
7		$\text{NH}_4^+\text{-N}$ の吸着	恵庭ローム
8		$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ の吸着	石英砂
9		$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ の吸着	上富良野
10		$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ の吸着	滝川土壌
11		$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ の吸着	中伏古土壌
12		$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ の吸着	基松土壌
13		$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ の吸着	相川土壌
14		$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ の吸着	恵庭ローム

結果

アンモニウム吸着実験

試料名	カラム通過液 (100mL)の吸光度 B (640 nm)	N 5 ppm 液の吸光度 A (640 nm)	吸着率= $(A-B)/(A-\text{blank}) \times 100$
上富良野		共通で測定	
滝川			
基松			
中伏古			
相川			
恵庭ローム			
石英砂のみ			
蒸留水+試薬 (blank)	共通で測定		

リン酸吸着実験

試料名	カラム通過液 (100mL)の吸光度 B (440 nm)	P 5 ppm 液の吸光度 A (440 nm)	吸着率 $(A-B)/(A-\text{blank}) \times 100$
上富良野		共通で測定	
滝川			
基松			
中伏古			
相川			
恵庭ローム			
石英砂のみ			
蒸留水+試薬 (blank)	共通で測定		

検量線

NH ₄ ⁺ -N		PO ₄ ³⁻ -P	
濃度 ppm	吸光度 640nm	濃度 ppm	吸光度 440nm
0		0	
1		1	
2		2	
3		3	
4		4	
5		5	

考察

土壌によって吸着率が違う理由

土壌によるアンモニウムとリン酸の吸着はそれぞれどのような機構で起こるか

土壌の各種理化学性と各イオンの吸着率の関係

その他

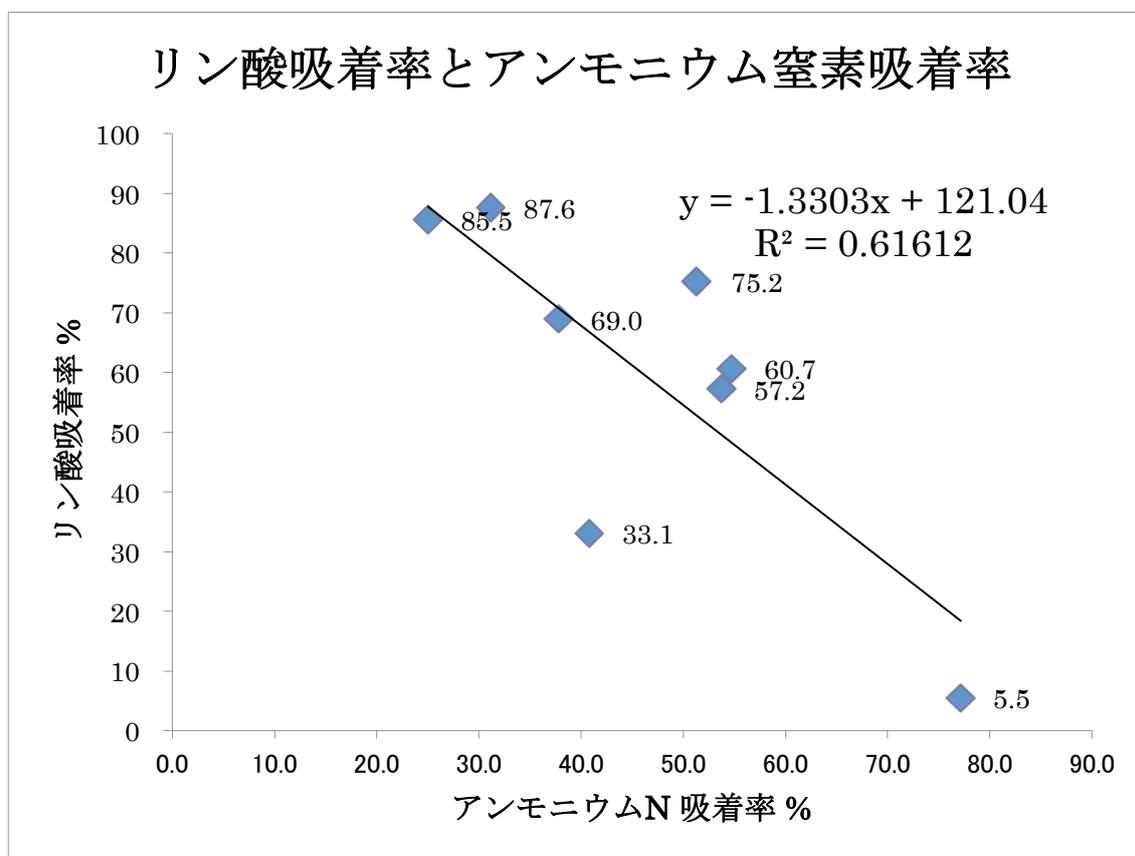
レポート (全ての項目用)

氏名

	NH ₄ ⁺ -N		NO ₃ ⁻ -N		PO ₄ ³⁻ -P	
	吸光度 640nm	濃度 ppm	吸光度 520nm	濃度 ppm	吸光度 440nm	濃度 ppm
0 ppm						
1 ppm						
2 ppm						
3 ppm						
4 ppm						
5 ppm						
石英砂のみ						
上富良野土壌						
滝川土壌						
中伏古土壌						
基松土壌						
相川土壌						
恵庭ローム						
吸着率の計算	NH ₄ ⁺ -N 吸着率%		NO ₃ ⁻ -N 吸着率%		PO ₄ ³⁻ -P 吸着率%	
石英砂のみ	0		0		0	
上富良野土壌						
滝川土壌						
中伏古土壌						
基松土壌						
相川土壌						
恵庭ローム						

実験結果 2013/8/21

	NH ₄ -N 吸着		PO ₄ -P 吸着	
	吸光度	吸着率	吸光度	吸着率
上富良野	0.309	54.8	0.057	60.7
滝川	0.404	40.8	0.097	33.1
基松	0.425	37.8	0.045	69.0
中伏古	0.47	31.2	0.018	87.6
相川	0.156	77.2	0.137	5.5
恵庭	0.512	25.0	0.021	85.5
別科圃場 Ap	0.316	53.7	0.062	57.2
別科圃場 2BC	0.333	51.2	0.036	75.2
石英砂	0.683		0.145	

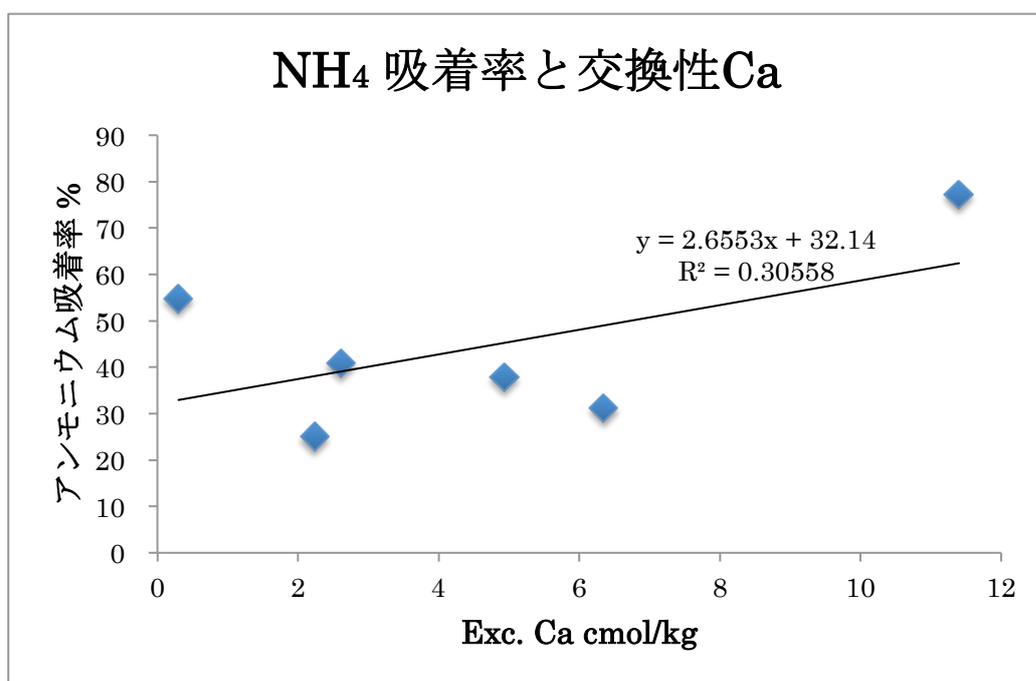


リン酸の吸着率は Ta-d 火山灰に由来する中伏古 4AB、別科圃場 2BC、基松 3Ag および En-a 火山灰の恵庭 3C で 69% から 87.6% と高い値を示した。これは、これらの土壤に含まれるアロフェンがリン酸と結合したためと考えられる。

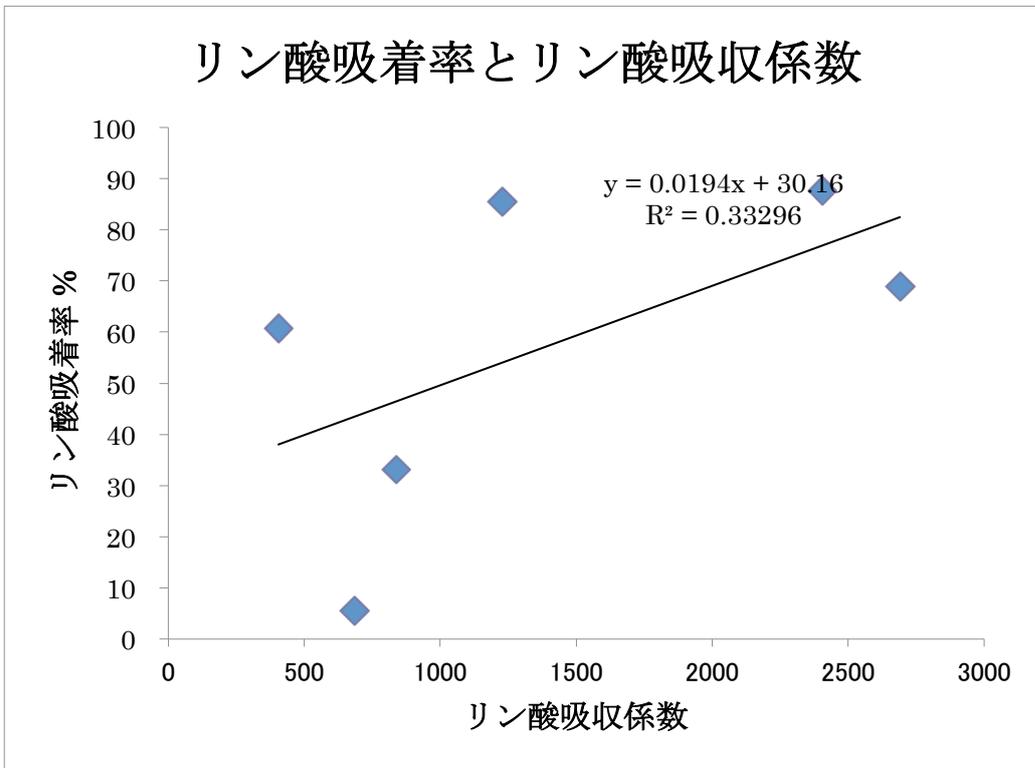
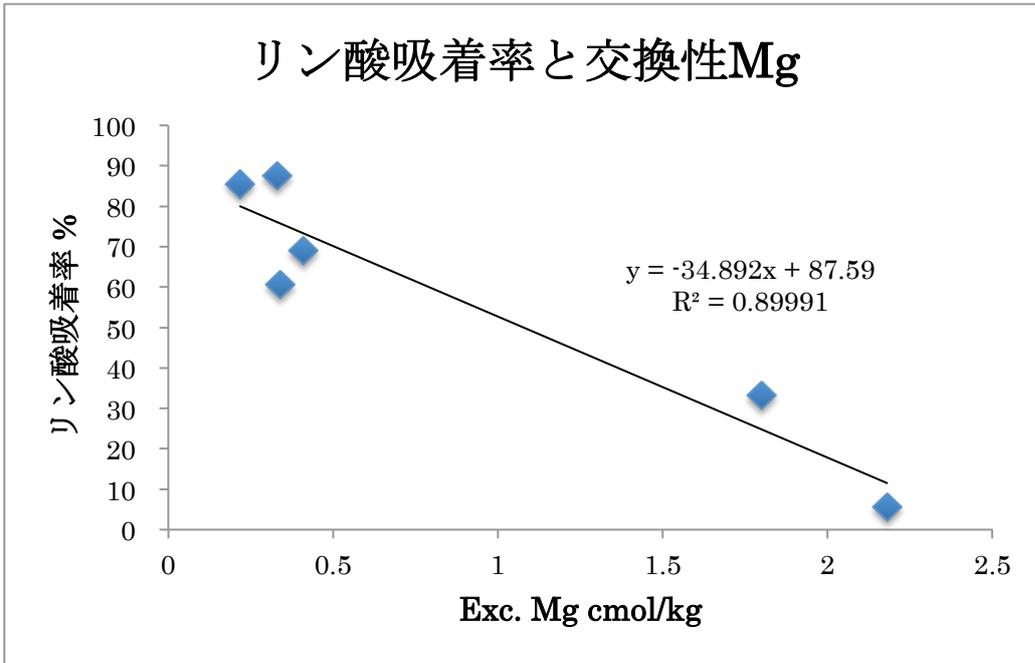
反対に最も低い値は沖積土である相川 A1 層の 5.5% であった。

アンモニウム態 N の吸着率が最も高かったのは相川沖積土の 77.2% であった。反対に最も低かったのは恵庭 En-a の 25% であった。相川土壤には、マイナス荷電を多くもった 2:1 型粘土鉱物が多く含まれるためと考えられる。

リン酸の吸着率とアンモニウムの吸着率の間には負の相関が認められた。



アンモニウムの吸着率と土壤の各種理化学性との間には、あまり密接な関係が認められなかった。

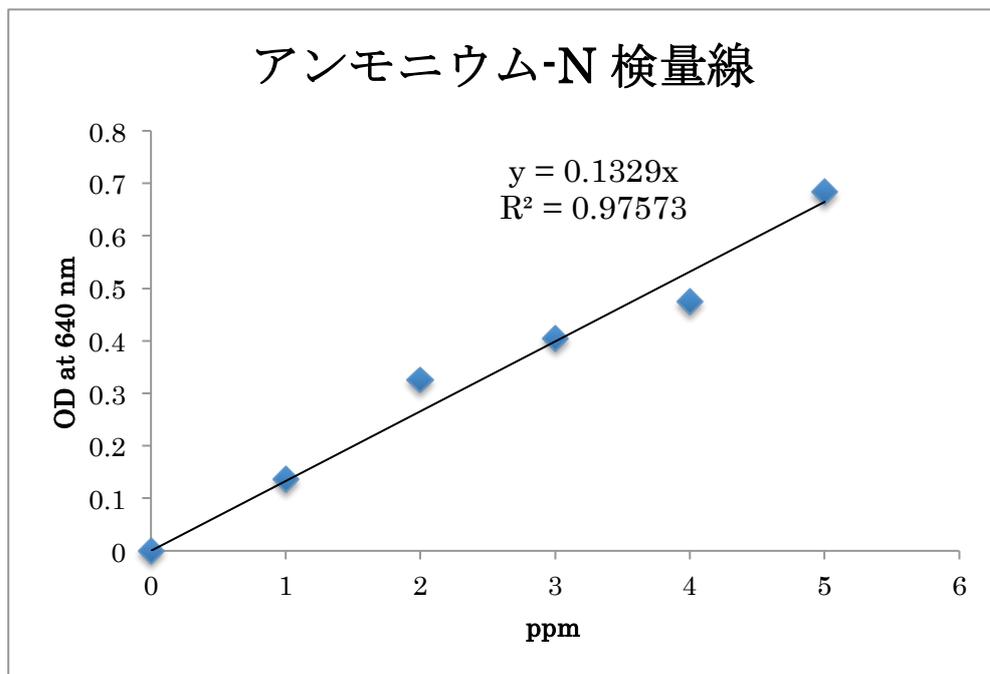


リン酸の吸着率は交換性 Mg と負の相関を示し、リン酸吸収係数とは正の相関を示した。

アンモニウム態 N

ppm	OD 640 nm
0	0
1	0.136
2	0.325
3	0.405
4	0.474
5	0.683

パックテスト

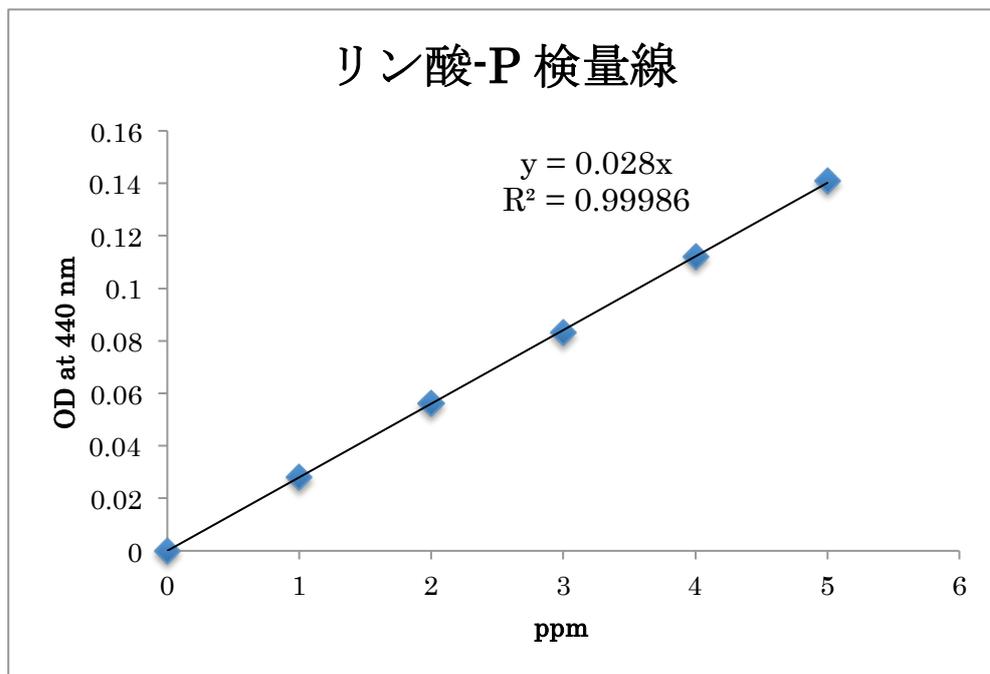


アンモニウムパックテストの検量線はほぼ直線状となり、簡易テスト法としては十分な精度であった。

リン酸 P

ppm	OD 440 nm
0	0
1	0.028
2	0.056
3	0.083
4	0.112
5	0.141

バナドモリブデン酸法



バナドモリブデン酸法の検量線は直線状となり、正確な定量結果を与えうることを示した。