硫酸第一鉄混合・加熱土壌のリン吸着特性

江 耀 宗* 柳 田 友 隆* 和 田 秀 徳** 三 谷 知 世***

Phosphorus Adsorption by Soils Heated with Ferrous Sulfate

Yaozong JIANG*, Tomotaka YANAGITA*, Hidenori WADA** and Tomoyo MITANI***

* Createrra Incorporation, 6-39-18 Mastubara, Setagaya-ku, Tokyo 156-0043, Japan

** Ibaraki Agricultural Center, 3165-1 Ago, Iwamamachi, Nishiibaraki-gun, Ibaraki 319-0206, Japan

*** Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo National College of Technology, 1220-2 Kunugida-cho, Hachioji, Tokyo 193-0997, Japan

Abstract

To synthesize a high-performance phosphorus adsorbent suitable for wastewater treatment, ferrous sulfate was mixed with volcanic ash soil, brown forest soil or red soil and then heated. We inspected the phosphorus adsorption ability and the various characteristics of soils heated with ferrous sulfate, and examined the phosphorus adsorption mechanism. The results are as follows. The phosphorus adsorption ability, active iron (Feo), active aluminum (Alo), free iron (Fed) and free aluminum (Ald) levels of the three soil types increased markedly. The specific surface area of the three soil types decreased markedly upon heating with ferrous sulfate. The silicon level extracted using oxalate extraction solution (Sio) increased in the volcanic ash soil heated with ferrous sulfate where as in brown forest soil and red soil the silicon level decreased markedly upon heating with ferrous sulfate. We showed that the phosphorus adsorption abilities of the three soil types with and without ferrous sulfate positively correlated with Feo, Alo, Fed and Ald levels; while they were not correlated with specific surface area and Sio.

Key words: active iron, ferrous sulfate, heating, phosphorus adsorption, soil

1. はじめに

土壌は豊富に存在する天然素材であり、リン吸着機能をもつことがよく知られている¹⁾。多くの研究者^{2,3)}が土壌のリン吸着機能に着目し、排水処理の研究を行っている。しかしながら、土壌を排水処理のリン吸着材として使用する場合、リン吸着能力がそれほど高くなく、処理速度がきわめて遅いという欠点があり、また水中で土壌粒子の分散により目詰まりが起りやすいため、実用化の面で問題がある。

筆者ら^{4,5)}は土壌のリン吸着機能を増加させるために、火山灰土、褐色森林土、赤色土を用い、加熱処理によるリン吸着能力の変化を検討した。その結果、3種類の土壌とも、加熱温度の上昇に伴ってリン吸着量が増大し、500℃で最大になることがわかった。また加熱温度500℃の場合、加熱土壌のリン吸着量は火山灰土が最も高く、次に褐色森林土、赤色土が最も低かった。非加熱土壌に比べ、リン吸着量は火山灰土では48%、褐色森林土では99%、赤色土では106%増加したことが明らかになった。さらに、加熱土壌

のリン吸着量は土壌の種類によってその依存要因が大きく異なり、加熱火山灰土と加熱赤色土のリン吸着量は遊離アルミニウム、活性鉄、酸性シュウ酸塩可溶ケイ酸、遊離鉄、活性アルミニウム含量、比表面積との間に、加熱褐色森林土のリン吸着量は遊離アルミニウム、酸性シュウ酸塩可溶ケイ酸、活性アルミニウム含量との間に有意な正の相関関係が認められた。

土壌の加熱処理によって、土壌の最大リン吸着能力を維持しながら、水中での土壌粒子の分散による目詰まりの発生をある程度解消できた。しかしながら、大きな粒状ろ過材は作成しにくい。また土壌の加熱処理によってリン吸着能力は増加したが、水処理に適するリン吸着能力の点ではまだ不十分である。このようなことから、土壌のリン吸着能力をさらに高め、水中で安定性を保つ粒状の高性能リン吸着土壌の合成が望まれている。

筆者ら⁶⁾は、火山灰土を500℃まで加熱することによりリン酸吸収係数が増加し、また、硫酸第一鉄やポリ塩化アルミニウムを混合・加熱することにより、リン酸吸収係数がさ

* 株式会社クレアテラ 〒156-0043 東京都世田谷区松原6-39-18

** 茨城県農業総合センター 〒319-0206 茨城県西茨城郡岩間町安居3165-1

*** 国立東京工業高等専門学校 〒193-0997 東京都八王子市栢田町1220-2

らに増加することを報告した。しかし、そのリン吸着のメカニズムについてはまだ不明の点が多い。

一方、土壌のリン吸着は、土壌成分中の粘土鉱物、酸化鉄・アルミニウム・カルシウム・マグネシウムの含量及び比表面積に深く関与している。土壌の硫酸第一鉄混合・加熱処理によって比表面積、粘土鉱物、酸化鉄・アルミニウム含量は大きく変化し、酸化カルシウム・マグネシウム含量の変化は大きくないと考えられる。

本研究では、土壌のリン吸着能力をさらに増加させ、水処理に適する吸着ろ過材を作成する基礎資料を得るために、火山灰土、褐色森林土、赤色土の3種類の土壌を用いて、硫酸第一鉄を混合し、加熱処理を行い、リン吸着能力および土壌比表面積、活性鉄・アルミニウム、遊離鉄・アルミニウム、酸性シュウ酸塩可溶性ケイ酸含量を調べ、硫酸第一鉄混合・加熱処理の影響について検討した。また、硫酸第一鉄混合・加熱土壌のリン吸着とリン吸着に影響する土壌構成成分について比表面積、鉄・アルミニウム酸化物、非晶質粘土鉱物を中心に検討した。

2. 試料および実験方法

2.1 供試土壌

供試土壌として火山灰土、褐色森林土、赤色土を用いた。火山灰土は千葉県八街市、褐色森林土は千葉県松尾町、赤色土は沖縄県名護市でそれぞれ採集した。なお火山灰土及び褐色森林土は地表下100～120cmの下層土、赤色土は20cm以浅の表層土を用いた。

2.2 土壌の硫酸第一鉄混合・加熱処理

2mm目の篩を通過したそれぞれの風乾土壌に重量比(絶乾土に対する)15%の粒状硫酸第一鉄水和物を適量の水で均一に混合し、押し出し造粒機で直径2mm、長さ3mmの円柱状体を作成した。その後風乾し、自動温度調節式電気炉 (ISUZU MICRO COMPUTER CONTROL SYSTEM, ISUZU SEISAKUSHO CO., LTD.) で500℃15分間加熱した。上述の方法で硫酸第一鉄を混合していないものを対照試料とした。なお、前報⁵⁾で3種類の土壌とも加熱温度500℃で最大リン吸着量が得られたため、本実験では加熱温度を500℃にした。前報⁶⁾で火山灰土壌への硫酸第一鉄の混合量を増加させるに伴いリン吸着量が高くなるものの、水中

で着色しやすくなったことがわかった。本実験では各種土壌の硫酸第一鉄の混合効果を比較するために、土壌への硫酸第一鉄の混合量を15%にした。これらの試料を用いて土壌のリン吸着能力、比表面積、活性鉄・アルミニウム、遊離鉄・アルミニウム、酸性シュウ酸塩可溶性ケイ酸含量を調べ、硫酸第一鉄混合・加熱処理の影響を検討した。

2.3 分析方法

土壌の理化学性は土壌環境分析法⁷⁾に従い測定した。pHはガラス電極法、電気伝導度は1:5水浸出法、陽イオン交換容量はセミクロSchollenberger法、全炭素含量はチューリン法、全窒素含量はケルダール法、土壌粒径組成はピペット法に従った。リン吸着量はリン酸吸収係数の定法(リン酸アンモニウム液法⁷⁾)に準じて、試料/溶液比は1/40で行った。

2.2の方法で得られた硫酸第一鉄混合・加熱処理試料を粉砕し、0.5mm目の篩を通過させて、分析に供した。比表面積はエチレングリコールモノエチルエーテル法⁸⁾で、活性鉄・アルミニウム含量は酸性シュウ酸塩溶解法⁹⁾により、遊離鉄・アルミニウム含量はジチオナイトークエン酸塩還元溶解法⁹⁾により抽出し、抽出液中の鉄とアルミニウムを原子吸光法で、酸性シュウ酸塩可溶性ケイ酸含量は酸性シュウ酸塩溶解法¹⁰⁾により抽出し、抽出液中のケイ素をモリブデン青による比色法で定量した。分析はいずれも3連で行った。

3. 結果および考察

3.1 供試土壌の理化学性

供試土壌の理化学性をTable 1に示す。火山灰土の全炭素、全窒素が多く、褐色森林土、赤色土では少なく、ほぼ同程度であった。また、火山灰土、褐色森林土の陽イオン交換容量が高く、赤色土では低かった。リン吸着量は火山灰土がもっとも高く、次いで赤色土で、褐色森林土がもっとも低かった。また、火山灰土はシルト含量が多く、土性が壤土であるのに対して、褐色森林土、赤色土は粘土含量が多く、土性は軽塩土であった。

3.2 硫酸第一鉄混合・加熱処理による土壌のリン吸着量の変化

Table 1 Physical and chemical properties of soils used in the experiment

Soil	Volcanic ash soil	Brown forest soil	Red soil
	(Yachimata, Chiba)	(Matsuomachi, Chiba)	(Nago, Okinawa)
Depth(cm)	100-120	100-120	0-20
pH(H ₂ O)	6.17	5.44	4.52
Electric Conductivity (ds・m ⁻¹)	0.12	0.21	1.25
Cation exchange capacity (cmol(+)・kg ⁻¹)	16.7	15.7	5.5
Total carbon (g・kg ⁻¹)	25.3	2.50	2.10
Total nitrogen (g・kg ⁻¹)	2.09	0.40	0.53
Phosphate sorption coefficient (g P ₂ O ₅ ・kg ⁻¹)	43.4	23.9	29.8
Coarse sand (%)	3.5	7.0	17.1
Fine sand (%)	49.3	36.6	26.8
Silt (%)	33.4	18.8	28.0
Clay (%)	13.8	37.6	28.1
Texture	L	LiC	LiC

Fig.1 Effect of ferrous sulfate on P-adsorption ability of the soils heated at 500°C for 15min. Bars denote means S.D(n=3).

硫酸第一鉄混合・加熱処理が土壌のリン吸着に及ぼす影響をFig.1に示した。硫酸第一鉄混合・加熱処理土壌のリン吸着量は、火山灰土では $54.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ で、褐色森林土では $47.9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ で、赤色土では $35.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ であり、加熱処理土壌よりも顕著に増加した。リン吸着量の増加量は、火山灰土では $21.6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ で、褐色森林土では $22.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、赤色土では $16.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ であった。硫酸第一鉄混合・加熱処理によるリン吸着量の増加の効果は土壌の種類によって異なり、火山灰土>褐色森林土>赤色土の順であった。各種土壌のリン吸着量の増加は、硫酸第一鉄の混合によるものと考えられる。すなわち、土壌に混合された硫酸第一鉄は、加熱中に非晶質の鉄酸化物と硫酸に変わり、硫酸は土壌鉱物（特に易風化鉱物）を分解して非晶質鉱物を作り、両非晶質鉱物はリン吸着量の増加に寄与したものと考えた。

以上の結果より、褐色森林土と赤色土に硫酸第一鉄を混合・加熱すれば、火山灰土とほぼ同程度のリン吸着能力を達成することが可能と示唆された。

3.3 硫酸第一鉄混合・加熱処理による土壌比表面積の変化

硫酸第一鉄混合・加熱処理が土壌の比表面積に及ぼす影響をFig.2に示す。硫酸第一鉄混合・加熱土壌の比表面積は3種類の土壌とも加熱処理土壌よりもはるかに小さく、硫酸第一鉄混合・加熱処理によって土壌比表面積が顕著に低下した。これは、硫酸第一鉄の融解温度が 300°C ¹¹⁾であるため、混合された硫酸第一鉄が 500°C の加熱処理によって融解し、土壌の微細孔隙へ染み込み、温度の低下に伴い、微細孔隙に染み込んだ硫酸第一鉄が鉄酸化物を生成し、土壌の微細孔隙を閉塞したためと考えられる。

また、硫酸第一鉄混合・加熱処理による土壌比表面積の減少量は、火山灰土では $94.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ と最も大きく、次に褐色森林土では $31.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、赤色土では $6.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ と最も小さかった。これは、加熱土壌元来の比表面積によるものと考えられ、土壌微細孔隙の発達（比表面積）がよい土壌ほど、比表面積の減少量が大きかったという事実とよく整合している。

また、硫酸第一鉄混合・加熱土壌は固く、硬化しており、水中で崩壊し難いことが認められた。

比表面積とリン吸着量との関係を比較すると、硫酸第一鉄混合・加熱処理によって土壌の比表面積が低下したが、リン吸着量が増加した。この結果は、比表面積が大きければ大きいほど、吸着能力が高いという認識と異なり、硫酸

Fig.2 Effect of ferrous sulfate on specific surface area of the soils heated at 500°C for 15min. Bars denote means S.D(n=3).

第一鉄混合・加熱処理土壌のリン吸着能力は比表面積以外の化学的要因に依存していることが示唆された。

3.4 硫酸第一鉄混合・加熱処理による活性鉄・アルミニウム量および遊離鉄・アルミニウム量の変化

永塚¹²⁾は酸性シュウ酸塩可溶性鉄・アルミニウムを非晶質の活性鉄(Feo)・アルミニウム(Al₀)とし、ジチオナイトークエン酸塩可溶性鉄・アルミニウムを非晶質および一部の結晶質鉱物中の遊離鉄(Fed)、遊離アルミニウム(Al_d)と見なすことができることを報告した。これらの物質はリン酸の吸着に深く関与している主要成分の一つである。硫酸第一鉄混合・加熱処理が活性鉄・アルミニウム量および遊離鉄・アルミニウム量に及ぼす影響をFig.3に示す。

活性鉄、遊離鉄からみると、3種類の土壌とも硫酸第一鉄混合・加熱処理によって活性鉄、遊離鉄量が加熱処理土壌よりも顕著に多かった。また、火山灰土、褐色森林土、赤色土の活性鉄の増加量はそれぞれ 50.8 、 69.1 、 $51.6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ であり、遊離鉄の増加量はそれぞれ 41.5 、 33.1 、 $40.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ であった。土壌の種類によらず活性鉄、遊離鉄の増加量はほぼ同程度であった。3種類の土壌の活性・遊離鉄の増加は混合された硫酸第一鉄に起因していると考えられる。すなわち、土壌に混合された硫酸第一鉄は、加熱中に非晶質の鉄酸化物（活性および遊離鉄）になったことと、硫酸第一鉄中に含まれている硫酸は土壌鉱物（特に易風化鉱物）を分解して非晶質鉱物を作っていると考えた。

一方、活性アルミニウム、遊離アルミニウムからみると、3種類の土壌とも硫酸第一鉄混合・加熱処理によってこれらの量が加熱処理土壌よりも多く、とくに火山灰土での増加量は著しく多くなった。火山灰土、褐色森林土、赤色土の活性アルミニウムの増加量はそれぞれ 45.3 、 43.9 、 $8.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ あり、火山灰土、褐色森林土、赤色土の遊離アルミニウムの増加量はそれぞれ 48.3 、 7.2 、 $5.6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ であった。3種類の土壌の活性・遊離アルミニウム量が硫酸第一鉄の混合により増加したのは、混合された硫酸第一鉄から生じた硫酸が易風化鉱物を破壊し、混合された鉄が土壌粘土鉱物中のアルミニウム八面体のアルミニウムイオンを置換したことに起因していると考えられる。火山灰土壌の主要粘土鉱物組成が非晶質のアロフェンとイモゴライトであり、褐色森林土と赤色土の主要粘土鉱物組成が結晶質の1:1型カオリナイト、ギブサイトおよび2:1型のイライト、パーミキュライトである¹³⁾。活性・遊離アルミニウム量

Fig.3 Effect of ferrous sulfate on active iron(Feo), active aluminum(Alo), free iron(Fed),free aluminum(Ald) amount of the soils heated at 500°C for 15min.Bars denote means S.D(n=3).

の増加量が火山灰土では最も高く、褐色森林土と赤色土で少なかったのは、火山灰土には、褐色森林土と赤色土に比べ硫酸で破壊され、アルミニウムを放出しやすい粘土鉱物が多いためと考えられる。

3.5 硫酸第一鉄混合・加熱処理による酸性シュウ酸塩可溶性ケイ酸含量の変化

Parfitt¹⁰⁾は、酸性シュウ酸塩溶液で土壤粘土を処理して溶解するケイ酸量からアロフェン含量を求められることを報告した。また、火山灰土のリン酸固定がアロフェン・イモゴライトの存在に由来している¹³⁾。硫酸第一鉄混合・加熱処理が土壤の酸性シュウ酸塩可溶性ケイ酸含量(Sio)に及ぼす影響をFig.4に示す。硫酸第一鉄混合・加熱処理によって、火山灰土の酸性シュウ酸塩可溶性ケイ酸含量は82.0g・kg⁻¹となり、加熱処理土壤よりも倍以上増加した。一方、褐色森林土、赤色土はそれぞれ0.99g・kg⁻¹、0.01g・kg⁻¹で加熱処理土壤よりも顕著に少なかった。

Fig.4 Effect of ferrous sulfate on Silicon from oxalate extraction dissolution amount (Sio) of the soils heated at 500°C for 15min. Bars denote means S.D(n=3).

硫酸第一鉄混合・加熱処理による火山灰土の酸性シュウ酸塩可溶性ケイ酸含量の増加は、火山灰土に非晶質ケイ酸であるオパーリンシリカが多く含まれている¹²⁾ことと、アルミニウムのイオン半径がケイ素と近いため、火山灰土に含まれている活性・遊離アルミニウムがケイ素四面体のケイ酸イオンと置換したことに起因していると考えられる。一方、硫酸第一鉄混合・加熱処理による褐色森林土と赤色土の酸性シュウ酸塩可溶性ケイ酸含量の減少は、両土壤とも結晶質性鉱物で、加熱によってケイ素四面体のケイ酸イオンは硫酸第一鉄の混合により溶出したアルミニウムイオンと結合し、新しいケイ酸塩鉱物を生成したためと考えられる。

3.6 硫酸第一鉄混合・加熱処理によるリンの吸着機構

加熱土壤と硫酸第一鉄混合・加熱土壤のリン吸着量とそれらに対応する比表面積、活性および遊離鉄・アルミニウム含量、酸性シュウ酸塩可溶性ケイ素含量との関係(Fig. 5)から、リンの吸着機構について考察する。

加熱土壤と硫酸第一鉄混合・加熱土壤のリン吸着量がそれらに対応する活性及び遊離鉄・アルミニウム含量との間に1%水準で有意な正の相関関係が認められたが、比表面積、酸性シュウ酸塩可溶性ケイ素含量との間に相関関係は認められなかった。このことから、硫酸第一鉄混合・加熱処理によるリン吸着が活性および遊離鉄・アルミニウム含量に大きく影響していることがわかった。硫酸第一鉄混合・加熱処理土壤のリン吸着は硫酸第一鉄混合・加熱処理によって活性および遊離鉄・アルミニウムが増加し、土壤表面にFe、Al基の数多く露出し、それによりFe-OH基、Al-OH基の数も増加したため、リン酸イオンとOH基の配位子交換が行われ、リン吸着能力が増加したと考えられる。

また、活性および遊離鉄の相関係数が活性および遊離アルミニウムよりも高いことから、活性および遊離鉄は

Fig.5 The relationship between the phosphorus adsorption ability and the specific surface area, Feo, Fed, Alo, Ald, Sio in the soils heated with FeSO₄ and soils heated. ○:without FeSO₄, ●:with FeSO₄.

リン吸着に主要影響因子を示した。

本研究では、硫酸第一鉄の混合・加熱処理により二酸化硫黄の廃ガスが発生するので、環境保全上二酸化硫黄廃ガスの回収と再利用について注意を払う必要がある。

4. ま と め

排水処理に適する高性能リン吸着材を合成するために、火山灰土、褐色森林土、赤色土の3種類の土壌を用いて、硫酸第一鉄混合・加熱処理を行い、リン吸着量および土壌諸性質の変化から、硫酸第一鉄混合・加熱処理の効果を検討した。また、リン吸着量と土壌の諸性質との関係を解析し、リン吸着のメカニズムを検討した。得られた結果は次のとおりである。

1) 3種類の土壌とも硫酸第一鉄15%を混合し、500℃15分間の加熱処理によってリン吸着量が加熱土壌よりも顕著に増加した。この効果は褐色森林土、赤色土で特に著しく、ほぼ同程度のリン吸着量を示した。このことは、褐色森林土、赤色土も火山灰土と同程度のリン吸収能を持つ素材として使用できることを示唆している。

2) 硫酸第一鉄混合・加熱処理によって3種類の土壌の比表面積は減少したが、活性及び遊離鉄・アルミニウム含量は顕著に増加した。

3) 酸性シウ酸塩可溶性ケイ酸含量は、硫酸第一鉄混合・加熱処理によって火山灰土では増加したが、褐色森林土と赤色土では著しく減少した。

4) 硫酸第一鉄混合・加熱土壌のリン吸着量は活性鉄・アルミニウム含量、遊離鉄・アルミニウム含量との間に有意な正の相関関係が認められたが、比表面積、酸性シウ酸塩可溶性ケイ酸含量との間に有意な相関関係は認められなかった。

謝 辞

本研究の一部は平成12年度中小企業総合事業団の課題

対応新技術研究開発事業の委託業務による成果であることを付記し、関係各位に感謝いたします。

(原稿受付 2003年10月02日)

(原稿受理 2004年07月20日)

参 考 文 献

- 1) 日本土壤肥料学会編(1983)火山灰土一生成・性質・分類一, pp.193, 博友社, 東京.
- 2) 相田徳二郎(1989)土壌の浄化機能とその利用技術, 土肥誌, 60, 68-71.
- 3) 若月利之, 小村修一, 沢田吉晴(1991)非湛水下における硝酸態窒素とリン酸の同時除去に対する金属鉄粒とジュート資材の効果, 土肥誌, 62, 417-423.
- 4) 江耀宗, 柳田友隆(2001)土壌焼成物からなる吸着剤のリン吸着特性, 日本水環境学会第35回年会講演要旨集, 121.
- 5) 江耀宗, 柳田友隆, 和田秀徳, 三谷知世(2003)加熱土壌のリン吸着特性, 水環境学会誌, 65, 103~108.
- 6) 柳田友隆, 江耀宗(1994)火山灰土壌のリン酸吸収係数におよぼす焼成温度および混合物の影響, 土肥誌, 65, 171-174.
- 7) 土壌標準分析・測定法委員会編(1986)土壌標準分析・測定法, pp. 124-126, 博友社, 東京.
- 8) 中野政詩, 宮崎毅, 塩沢昌, 西村拓(1995)土壌物理環境測定法, pp.23-24, 東京大学出版社, 東京.
- 9) 日本第四紀学会編(1993)第四紀史料分析法, pp.22-31, 東京大学出版社, 東京.
- 10) Parfitt, R. L. and Henmi, T. (1982) Comparison of an oxalate-extraction method for determining allophane in soil clay. Soil Sci. Plant Nutr., 28, 183-190.
- 11) 日本化学会編(1975)化学便覧基礎編改訂2版, pp.132, 丸善, 東京.
- 12) 永塚鎮男(1973)褐色森林土・黄褐色森林土・赤色土における遊離酸化鉄の存在状態について, ペドロジスト, 17, 70~83.
- 13) 高井康雄, 早瀬達郎, 熊沢喜久雄(1980)植物栄養土壌肥料大事典, pp.325-334, 養賢堂, 東京.