J. Jpn. Soc. Soil Phys.
土壌の物理性
No. 95, p. 13〜20（2003）

火山灰土壌における窒素質化学肥料の吸着と荷電特性

松川　進*・加藤秀正*

Adsorption of Nitrogen Chemical Fertilizer on Volcanic Ash Soil and Electric Charge Characteristics

Susumu MATSUKAWA* and Hidemasa KATOU*

* Faculty of Agriculture, Utsunomiya University, Utsunomiya 321–8505, Japan

Abstract

Ammonium sulfate or ammonium nitrate solution was added repetitiously in volcanic ash soil. The difference in amount of anion adsorption or cation desorption, and the change in pH were compared with the simulated results by the four plane model. pH of soil solution was lowered by the addition of the ammonium nitrate solution, and pH was increased in the ammonium sulfate solution. The amount of desorption of the base cation in the ammonium nitrate solution was large than that of ammonium sulfate solution addition.

The adsorbed amount of sulfate ion was increased, even if pH rose in the ammonium sulfate solution addition. The amount of sulfate ion adsorption was depended on concentration, and that didn't depend on hydrogen ion concentration by adaptation of regression equation that composed with anion and hydrogen ion concentration. Sulfate and nitrate ion adsorption calculated by the four plain model were corresponded to the measurements well. Comparing the simulated charge density at each plain, addition of ammonium sulfate solution was large than that of ammonium nitrate solution addition. In the case of ammonium sulfate solution addtion, amount of hydrogen ion adsorption on S plain was large than that of hydroxyl ion compared with ammonium nitrate solution addition. These simulated results correspond with the pH measurements.

Key words : nitrogen chemical fertilizer, volcanic ash soil, pH, ion adsorption, electric charge

1. はじめに

窒素質化学肥料の需要量に関する統計資料（公害研究対策センター，2002）より，近年の硫酸アンモニウム需要量変化を引用すると，平成 5，8，11 年度でそれぞれ 158, 159, 146 万 t と大きな変化は見られない。このため，畑地等での窒素質化学肥料は，従前と同様な量の施肥が行われていると推定され，窒素質化学肥料による地下水・河川等の汚染が依然として懸念される状況にあると判断される。また，日本の普通畑の土壌群別面積割合は，黒ボク土が 47%（土壌保全調査事業全国協議会，1991）を占めている。

そこで，代表的な窒素質化学肥料である硫酸アンモニウム「$(NH_4)_2SO_4$」，および硝酸アンモニウ「NH_4NO_3」溶液を火山灰土壌に繰り返し添加するバッチ法を用いた実験を行い，硫酸・硝酸・アンモニウムイオンの吸着量，土壌塩基類の累積離脱量，pH 変化等を比較した。そして，これらの測定値と合成酸化物の荷電検討のために開発された表面錯体生成モデル，Barrow *et al.*（1987）を用いて算出した荷電密度やイオン吸着量等を比較し，陽・陰イオン吸着量や塩基累積離脱量に相違が生じる要因を考察した。以降，硫酸アンモニウム，硝酸アンモニウム溶液をそれぞれ硫安溶液，硝安溶液と略記します。

* 宇都宮大学農学部　〒321–8505 宇都宮市峰町 350
キーワード : 窒素質化学肥料，火山灰土壌，pH，イオン吸着，荷電特性

2. 測 定 法

2.1 供試土壌

供試火山灰土壌は宇都宮大学付属農場牧草畑の深さ，40〜60 cm の関東ローム下層土を採土し，2 mm 篩通過分を使用した。なお，下層土を使用したのは，表層土では硝酸化成菌の働きにより容易に NO_3^- に変化する等が考えられ，生物的な影響を回避し条件を単純化するためであった。供試土壌の主な物理・化学的特性を表1に示した。なお，測定は表1の注記に示した方法によった。交換性塩基類では2価の Ca^{2+} と Mg^{2+}，交換性陰イオンでは SO_4^{2-} が比較的多く保持されていた。

供試土の荷電特性は，日本土壌肥料学会（1997）の記述に準じて測定し，結果を図1に示した。図中の曲線は，日本土壌肥料学会（1981）に記載されている実験式を用いて回帰したものである。荷電曲線より，土壌溶液がpH 6以下の弱酸性〜酸性領域では，陽イオン交換容量（CEC）より陰イオン交換容量（AEC）が大きく，陰イオン吸着量の相違が土壌溶液組成に及ぼす影響が大きいと推定された。

表-1　土壌の物理・化学特性

Table 1　Physical and chemical properties of soil

pH（H_2O）	5.65
pH（KCl）	5.62
有機物含有量（全炭素%）*1	1.7
有機物含有量（全窒素%）*1	0.13
CEC（$cmol_c\,kg^{-1}$）*2	22.72
Ca^{2+}	0.31
Mg^{2+}	0.21
K^+	0.17
Na^+	0.19
塩基飽和度（%）	3.52
交換性陰イオン（$cmol_c\,kg^{-1}$）*3	
Cl^-	0.87
NO_3^-	0.36
SO_4^{2-}	1.79
真比重	2.72
粒度分析：ピペット法（%）	
粗砂	2.83
細砂	25.07
微砂	42.79
粘土	29.31
国際土壌学会による土壌分類	Light Clay

測定法　*1：CN コーダー法（試料含水比 39.8%）
*2：Shollenberger 法
*3：0.01 M NaOH 溶液（2 g：150 mL）抽出

2.2 溶液添加実験

50 mL 容遠沈管に含水比 0.5 kg kg^{-1} の供試土を乾土質量換算で5 g 入れ，蒸留水 35 mL を添加し 18 時間振とう器で振とうした。そして，振とう後の遠沈管内液量，pH や陽・陰イオン濃度等を窒素質肥料添加の初期条件とした。2回目以降は，0.01 mol L^{-1} の $(NH_4)_2SO_4$，または NH_4NO_3 溶液を 35 mL 添加し，添加溶液濃度にほぼ等しくなるまで溶液添加，振とう，遠心分離を5回繰り返した。また，陽イオンや陰イオンの累積吸着量を算出するため，添加溶液量，溶液採取後の遠沈管内残存溶液量を添加回数毎に各遠沈管の質量（溶液の密度は1 g cm^{-3} として取り扱った）を測定して算出した。なお，測定は各溶液添加について2連で実施した。

蒸留水または 0.01 mol L^{-1} 溶液添加後，遠沈管を振とう器で 18 時間振とうし，振とう後遠心分離器で分離し，上澄み液を 0.45 μm フィルターユニットを取り付けたシリンジで採取した。採取溶液の一部を用いてガラス電極法で直に pH を測定した。残りの採取液は陽，陰イオン濃度測定用試料として用いた。NH_4^+ は窒素蒸留法，残りの陽イオンは原子吸光法，陰イオンはイオンクロマト法により測定した。

3. 測 定 結 果

3.1 pH 変化

蒸留水添加の1回目から 0.01 mol L^{-1} 硫安，硝安溶液を5回逐次添加した場合の pH 変化を図2に示した。硫安溶液添加では，pH 5.5〜6 と約 pH 0.5 上昇したが，硝安溶液では pH が約 0.7 低下した。pH 変化に差が生じた要因は，硫酸イオンと硝酸イオンの吸着に伴う OH^- と

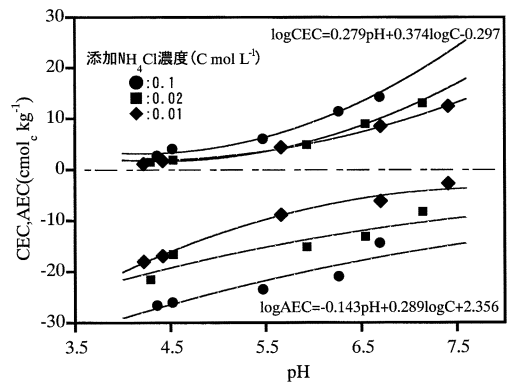


図-1　供試土の荷電曲線

Fig. 1　Electric charge characteristics of soil.

の配位子交換の差異に起因すると考えられる。なお，普通畑における土壌酸度の適正値は，日本土壌肥料学会（1998）によれば pH 5.5〜6.5 とされ，硝安の連続施肥は作物の生育適正範囲の pH を下回ることが懸念された。

3.2　イオン濃度変化と塩基類離脱量

硫安溶液を繰り返し添加した場合の陰イオン濃度変化の例を図 3 に示した。ただし，添加回数 1 回目は蒸留水添加時の濃度である。硫酸イオン濃度は 4 回目以降ほぼ添加した 0.01 mol L^{-1} に達した。交換性陰イオン量は表 1 に示したように，$Cl^- > NO_3^-$ であるが両イオンとも同様な濃度低下を示し，添加された硫酸イオンにより，Cl^-，NO_3^- はほぼ同量の陰イオン交換が生じた推定された。

陽イオン濃度の変化については，図 4 に硝安溶液を添加した場合の例を示した。NH_4^+ 濃度は添加回数 4 回目以降では，添加した濃度とほぼ同じ値で推移した。また，交換性陽イオンは 2 価の Ca^{2+}，Mg^{2+} より 1 価の K^+，Na^+ が高濃度で推移した。そこで，添加回数毎の Mg^{2+} と Na^+ 濃度と遠沈管内液量から離脱量を算出し，累計した結果を図 5 に示した。1 価の交換性陽イオン Na^+ は 2 価の交換性陽イオンより離脱し易やすいことを示している。

3.3　陰・陽イオンの吸着特性

陰イオンと陽イオンの吸着量は次の手順で算出した。C_0：添加したイオン濃度（mol L^{-1}），V_0：添加溶液量（L），C_n：溶液添加 n 回目の平衡イオン濃度（mol L^{-1}），V_n：n 回目の溶液添加後の全溶液量（L），V_{rn}：n 回目の溶液採取後の遠沈管内残留溶液量（L）と表すと，n 回目のイオン吸着量の増分は，$(C_{n-1} \times V_{rn-1} + C_o \times V_o) - C_n \times V_n$ で求められる。これを乾土の質量で除して n＝1 回

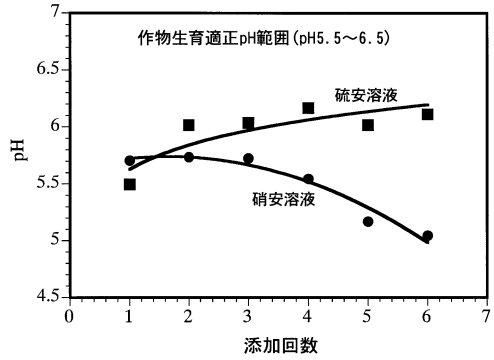


図-2　硫安，硝安溶液添加回数と pH 変化

Fig. 2　pH change with repetitious ammonium sulfate and ammonium nitrate solution addition.

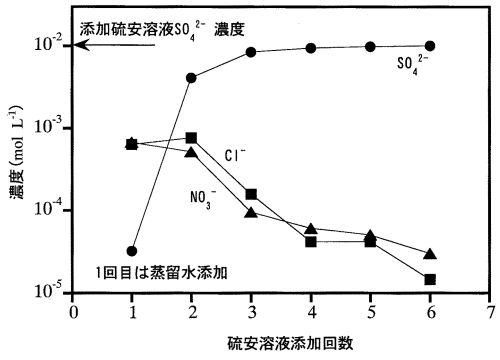


図-3　硫安添加時の陰イオン濃度変化

Fig. 3　Anion concentration change with repetitious ammonium sulfate solution addition.

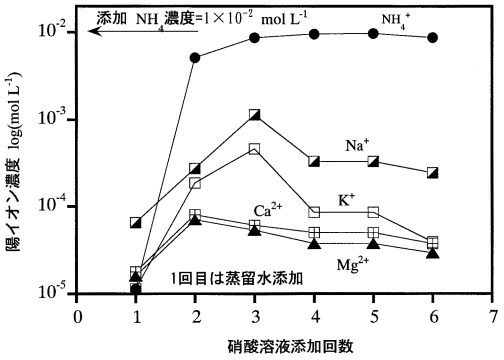


図-4　硝安溶液添加時の陽イオン濃度変化

Fig. 4　Cation concentration change with repetitious ammonium nitrate solution addition.

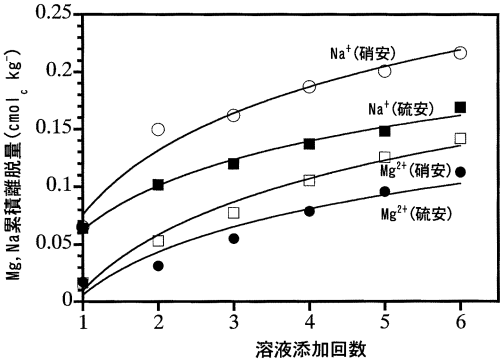


図-5　硫安，硝安溶液添加時の Mg，K 累積離脱量

Fig. 5　Ammoniuffi sulfate and Mg, Na accumulation desorption quantity in the ammonium nitrate solution addition.

目からn＝5回目まで加え合わせ累積吸着量を算出し，$cmol_c\,kg^{-1}$で表した。

図6は図1の荷電曲線の回帰式と同様に，陰・陽イオンの吸着量をH^+濃度と陰イオンあるいは陽イオン濃度の関数で表し，回帰値と測定値の関係を硫安・硝安溶液添加時について比較したものである。

硝安溶液添加時には図2に示したようにpHが約0.7低下した。従って，溶液添加回数の増加によりNO_3^-の濃度が上昇し，AECの増加とCECの低下が生じたと推定される。このため，NO_3^-の吸着量増加に伴い溶液中の陰イオンが減少し，NH_4^+の吸着量が増加したと考えられる。なお，土壌溶液中の陰イオン濃度が増加すると，交換性塩基が放出されて荷電維持されるなど，土壌溶液の陽イオン量を律するのは土壌溶液の陰イオン量であることが，今井ら（1980）により実験的に明らかにされている。

また，図6に示した回帰式の係数値を比較すると，H^+と陰イオン濃度がほぼ等しい場合には，H^+濃度への依存が小さいことが分かる。硫安溶液添加時にはpHは0.5しか上昇せず，pH変化範囲が少ない条件下での回帰であることが一因と考えられた。なお，陽イオンであるNH_4^+の吸着量も同様な手順で算出した。

硝安の陰イオンであるNO_3^-の吸着量はpHの低下に対応して増加した。しかし，SO_4^{2-}は添加回数と共にpHが上昇し，AECが減少する過程であるにも関わらず，累積吸着量は増加した。

3.4 アンモニウムイオンの吸着特性

硫安，硝安溶液添加時のpHとNH_4^+吸着量との関係を陰イオンと同様に図6に示した。硝安溶液添加の場合には，pHが低下しCECは減少する過程であるが，陰イオンであるNO_3^-の吸着に伴いNH_4^+の吸着量が増加したと言える。一方硫安溶液添加では，陰イオンであるSO_4^{2-}の吸着量が多いこと，NH_4^+が2分子で濃度が濃いこと，及びpHの上昇によるCECの増加過程であること等により，硝安のNH_4^+吸着量を上回ったと考えられる。また，回帰式の係数値比較より陰イオン吸着と同様，硫安溶液添加ではNH_4^+吸着量のH^+濃度への依存が小さく算出された。

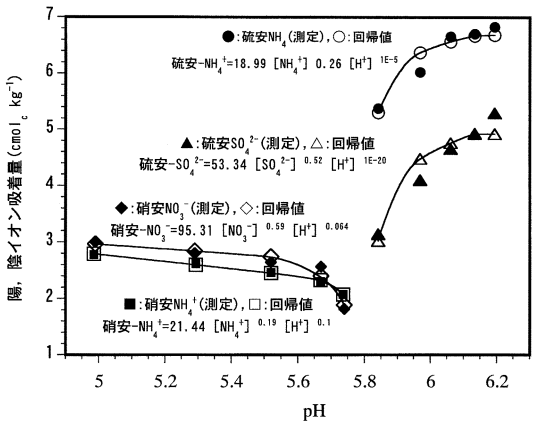


図-6 陰・陽イオン吸着量と平衡イオン濃度，pHとの関係

Fig. 6 Adsorption of anion and cation in relation to equilibrium concentration and pH.

なお，これら陽・陰イオン吸着量やpH変化に差が生じる要因については，次章で述べる四面モデルによる荷電密度や，H^+，OH^-吸着量の計算結果等とともに考察することとした。

4. 四面モデルによる荷電特性計算

4.1 計算方法

過去20年間に，変異荷電特性を有する固相〜液相間平衡を解析するため，多くの表面錯体生成モデルが開発され，合成酸化物の陰イオンとの反応解析に用いられてきた。例えば，Bowden *et al.*（1977），Bolan and Barrow（1984），Barrow *et al.*（1987），Goldberg（1992）等がある。四面モデルの優位性についてはリン酸，フッ化物イオン等の吸着を例として，Barrow *et al.*（1987）により陰イオン種の吸着現象を良く説明できることが示されている。

黒ボク土の主要な無機構成成分は，加藤ら（1982）によれば，アロフェン，イモゴライトおよびアルミニウム，鉄の酸化物であり，液相との表面反応は表面錯体モデルにより説明できるものと考えられる。また，四面モデルにおける各面のイオン等の配置は，Barrow *et al.*（1987）によれば，H^+，OH^-はS面，リン酸・硫酸イオン・フッ化物イオンや重金属はa面，一部の陽・陰イオンはβ面に配置される。また，d面はその他のイオン類が吸着し，拡散2重層の始まる位置に相当する。

このため，硫安・硝安溶液添加条件下でも同様に，硫酸・硝酸イオンはa面に吸着し，主要な陽イオン（NH_4^+）はβ面に吸着するとした。表2に計算に用いた構成式を示した。表2中，a_{i-ani}，a_{i-cat}はそれぞれi面の陰イオンと陽イオンの活動度を，ϕは電位（mV），γは各面の陽または陰イオン吸着量（$\mu mol_c\,m^{-2}$），σは各面の荷電密度（$\mu mol_c\,m^{-2}$），Cは各面間の電気容量（Fm^{-2}）を表す。また，K_H, KO_H, K_{ani}, K_{cat}はそれぞれH^+，OH^-，陰イオン，陽イオンの結合定数を，Zは価数を示している。さらに，F：ファラデー定数，R：気体定数，T：絶対温度，e：電気素量，k：ボルツマン定数，NS：S面の最大イオン吸着量，NT：a，β面の最大吸着量をそれぞれ

表す。また，図7にBowden *et al.*（1980）による四面モデルの模式図を示した。

計算の手順は，Nernst式よりS面の表面電位ϕSの初期値を与え，荷電密度均衡を満足するまで繰り返し計算する手法を用いた。また，プログラムはBarrow N.J.（1987）の巻末（pp. 125〜132）を参照した。さらに，a面

表-2　四面モデルの計算に用いた式

Table 2　Equations used for the Four-plane model

1-1. $a_{i-ani}=Conc_i|Z_i|\exp(|Z_i|F\phi/RT)$
1-2. $a_{i-cat}=Conc_i|Z_i|\exp(-|Z_i|F\phi/RT)$
2. $PZC=\{\log K_H+(14-\log K_{OH})\}/2$
3. $\phi_S=(KT/e)2.303(PZC-pH)$
4. $\gamma_{S-H}=N_S a_{S-H}/(1+K_H a_{S-H}+K_{OH}a_{S-OH})$
5. $\gamma_{S-OH}=N_S a_{S-OH}(1+K_H a_{S-H}+K_{OH}a_{S-OH})$
6. $\sigma_S=\gamma_{S-H}-\gamma_{S-OH}$
7. $\phi_a=\phi_S-\sigma_S/C_{a\beta}$
8. $\gamma_{a-ani}=N_T(K_{ani}a_{a-ani}/1+K_{ani}a_{a-ani})$
9. $\sigma_a=\gamma_{a-ani}Z_{ani}$
10. $\phi_\beta=\phi_a-(\sigma_S+\sigma_a)/C_{a\beta}$
11. $\gamma_{\beta-ani}=N_T Z_{ani}\{K_{ani}a_{\beta-ani}/(1+K_{ani}a_{\beta-ani}+K_{cat}a_{\beta-cat})\}$
12. $\gamma_{\beta-cat}=N_T Z_{cat}\{K_{cat}a_{\beta-cat}/(1+K_{ani}a_{\beta-ani}+K_{cat}a_{\beta-cat})\}$
13. $\sigma_\beta=\gamma_{\beta-cat}\gamma_{\beta-ani}$
14. $\phi_d=\phi_\beta-(\sigma_S+\sigma_a+\sigma_\beta)/C_{a\beta}$
15. $\sigma_d=-1.22\times10^{10}[C]^{0.5}\sin h(0.0195Z_{cat}\phi_d)$
16. $\sigma_S+\sigma_a+\sigma_\beta+\sigma_d=0$

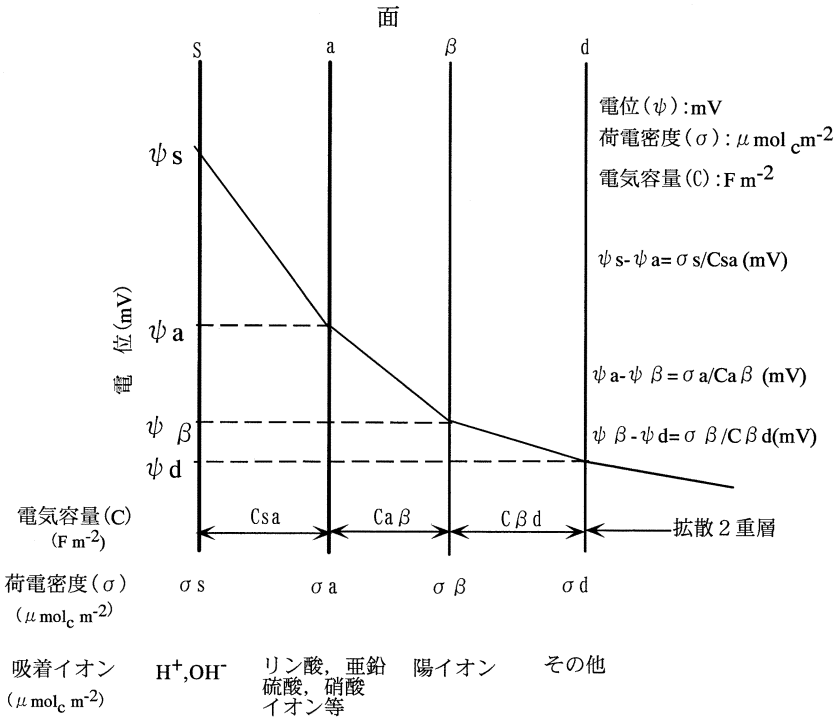


図-7　4面モデルの模式図（Bowden *et al.* 1980）

Fig. 7　Schematic representation of Four-plane model (Bowden *et al.* 1980).

の陰イオンの吸着量（表2：γ_{a-ani}）測定値に最も適合する9個のパラメータ（表2：N_S, N_T, C_{Sa}, $C_{a\beta}$, $C_{\beta d}$, K_H, K_{OH}, K_{Cat}, K_{an}）の最適値を算出することとした。このため，中川　徹ら（1991），中野政詩ら（1995）が用いた非線形最小自乗法の1種である，修正Marquardt法をプログラムに組み入れた。なお，プログラミングは富士通のF-BASIC（Ver 6.3）を用いて行った。

従来の四面モデルによる計算例，例えば，Bowden *et al.*（1977），Barrow *et al.*（1987），Kamewada（1995）等では，イオン濃度を一定にし，pHのみ変えた場合の陰イオン吸着量測定値と計算値の比較や，荷電特性等の把握が行われている。しかし，陰イオン濃度が一定で，pHのみ変化する条件は実際の農耕地土壌では殆ど生じないと考えられる。そこで，硫安，硝安溶液の添加回数ごとのpH，陰イオン濃度（mol L^{-1}），陰吸着量（$\mu mol_c\ m^{-2}$）の3データを測定値として入力し計算すること試みた。

なお，供試土の表面積は，土の理工学性実験ガイド編集委員会（1983）の表5（宇大60 cm：330 $m^2\ g^{-1}$）を用いて，陰イオン吸着量測定値を$\mu mol_c\ m^{-2}$単位に変換した。

4.2　計算結果

四面モデルで算出したa面の陰イオン吸着量計算値と測定値（$\mu mol_c\ m^{-2}$）の関係を硫安，硝安溶液添加について図8に示した。測定値は計算値と比較的良く一致し，図6の回帰式で算出した陰イオン吸着量（$cmol_c\ kg^{-1}$）と同様な結果を得た。

また，図9でpHと各面の荷電密度との関係を硫安，硝安溶液添加について比較した。硝安溶液添加時では各面の荷電密度はpHの低下により増加し，硫安溶液添加ではpHの上昇により荷電密度が増加している。そして，各面の荷電密度は，硫安溶液添加時の方が大きいことが分かる。β面の荷電密度は硫安，硝安溶液添加とも負の荷電であるため，陽イオン（NH_4^+）が吸着すると考えられる。NH_4^+吸着量は荷電密度の大きさから，硫安溶液添加時の方が硝安溶液より多く吸着・保持する能力があると言える。Alva *et al.*（1990）は，高度風化土壌でのSO_4^{2-}表面錯体の生成により，Ca^{2+}吸着量が増加することを述べている。また，d面は拡散2重層の始まる位置で，硫安・硝安溶液とも正に帯電しており，陰イオンの吸着に寄与していると言える。

同様に，S面におけるpHとH^+，OH^-の吸着量との関係を図10に示した。H^+の吸着量は硫安・硝安溶液添加ともpHの低下に伴って増加し，OH^-の吸着量は硫安・硝安溶液添加ともpHの上昇により増加した。そして，硫安溶液添加時のpH変化は図2に示したように，pH 5.8〜6.2と硝安溶液添加時よりも高い範囲であるため，OH^-吸着量は硫安添加時の方が多く計算された。しかし，H^+吸着量は硫安溶液添加の場合には，硝安溶液添加時より1〜2オーダ多く算出され，硫安溶液添加時には土壌溶液のpHが低下せず上昇する測定結果（図2）と対応した。

なお，表3に本計算で求めた各パラメータの最適値を示した。β〜d面の電気容量（$C_{\beta d}$）は他の面間に比較し大きく，Barrow（1987）によれば，β面とd面は接近していることを示している。また，H^+の結合定数K_Hは硫安添加時の方が4オーダ程度大きく，H^+の吸着量が多く

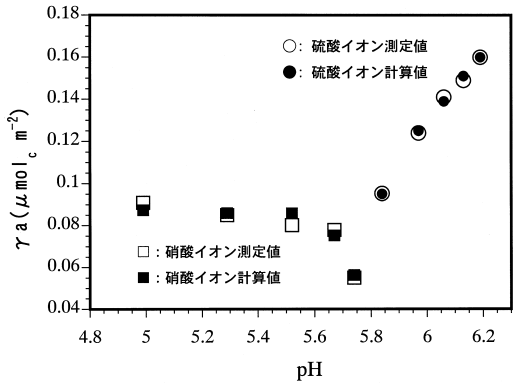


図-8　硫安，硝安溶液添加時のa面での陰イオン吸着量測定と計算値比較

Fig. 8　Comparison of the experimental anion adsorption with calculated valuesin the a plane by four plane model for each solution addition.

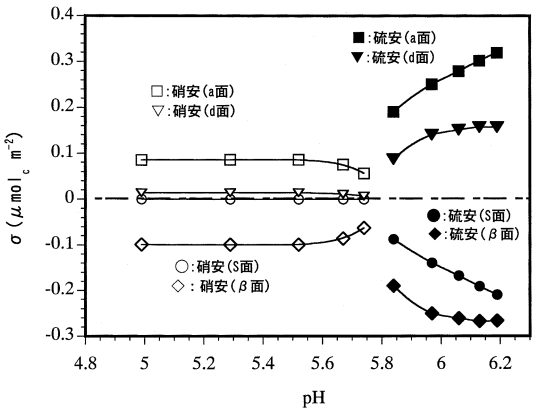


図-9　硫安，硝安溶液添加時の各面のpH〜荷電密度計算値

Fig. 9　Caluculated charge density on four planes in relation to pH.

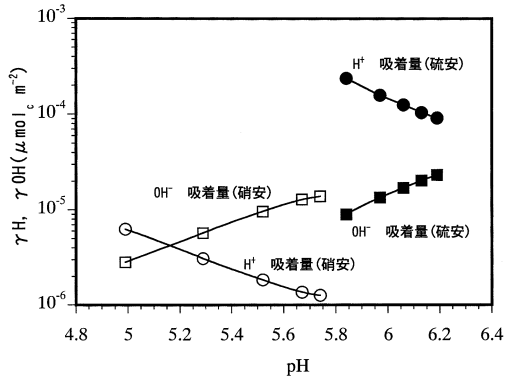


図-10　硫安，硝安溶液添加時の S 面における H，OH 吸着量

Fig. 10　Calculated H^+, OH^- adsorption on S plane in relation to pH.

表-3　パラメータの最適値

Table 3　Most suitable value for each parameter

パラメータ	硝安	硫安
NS（$\mu mol_c\,m^{-2}$）	0.864	2.529
NT（$\mu mol_c\,m^{-2}$）	3.919	4.016
C_{sa}（$F\,m^{-2}$）	1.380	4.116
$C_{a\beta}$（$F\,m^{-2}$）	0.524	0.100
$C_{\beta d}$（$F\,m^{-2}$）	1×10^{6}	8.76×10^{5}
K_H（$L\,mol^{-1}$）	1.030	2.67×10^{4}
K_{OH}（$L\,mol^{-1}$）	2.29×10^{3}	9.62×10^{5}
K_{Cat}（$L\,mol^{-1}$）	1.00×10^{-6}	9.36×10^{-9}
K_{ani}（$L\,mol^{-1}$）	3.760	4.73×10^{2}

土壌溶液の pH が低下しないことを説明することができる。

5. おわりに

宇都宮近郊に分布する火山灰土壌の下層土に，窒素質化学肥料として硫安，硝安溶液を繰り返し添加し，pH 変化，陰イオン・陽イオンの吸着特性，塩基類の累積離脱量等を測定した。また，両溶液添加による陰イオン吸着量や pH 変化等の相違が生じる要因を，四面モデルを用いて比較検討した。これらの測定，計算結果は以下のように要約することができる。

1. 硝安溶液を連続添加すると pH が低下し，硫安溶液では pH が上昇した。
2. 塩基類の累積離脱量は，硝安溶液添加時＞硫安溶液添加時であり，両溶液とも累積離脱量は Na^+＞Mg^{2+} で，1 価＞2 価であった。
3. 硫安溶液添加時の SO_4^{2-} 累積吸着量は，pH の上昇過程でも増加した。
4. 陽・陰イオンの吸着量をイオン濃度と水素イオン濃度の回帰式で表すと，硫安溶液の NH_4^+，SO_4^{2-} 吸着量は H^+ 濃度に依存しない傾向が得られた。
5. 四面モデルを用いて計算したa面のSO_4^{2-}, NO_3^- 吸着量は，測定値と良く一致した。
6. pH と各面の荷電密度との関係を両溶液で比較すると，硫安溶液添加時の荷電密度が大きく，硫安溶液添加では，陰イオン・塩基類の保持能力が高いことを示した。
7. S 面における H^+，OH^- の吸着量計算値より，硫安溶液添加時の H^+ 吸着量が硝安溶液より多く，硫安溶液添加では pH が上昇する測定結果と対応した。

今後，塩化アンモニウム溶液，あるいは窒素質肥料の混合溶液についても同様な測定と計算を行い，宇都宮近郊に分布する火山灰土壌について，窒素質化学肥料の吸着特性をより明確にする必要がある。

また，同地方の火山灰土壌での肥料成分移動予測手法を確立することが，農地や水系の環境保全に重要と考えられる。

引　用　文　献

Alva *et al.* (1990) : Reactions of gypsum or phosphogypsum in highly weathered acid subsoil, Soil Sci Soc. Am. J., **54** : 993–998.

Barrow *et al.* (1987) : A comparison of models for describing the adsorption of anions on variable charge mineral surface, J. Colloid Interface Sci., **119** : 236–250.

Barrow, N.J. (1987) : Reactions with Variable-Charge Soils. Martinus Nijhoff Publishers. pp. 125–132, USA.

Bolan and Barrow (1984) : Modeling the effect of phosphate and other anions on the surface charge of variable charge oxides. J. Soil Sci., **35** : 273–281.

Bowden *et al.* (1980) : Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenate on a variable-charge mineral surface. Aust. J. Soil Res., **18** : 49–60.

Bowden *et al.* (1977) : Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces, Aust. J. Sol. Sci., **15** : 121–136.

土壌保全調査事業全国協議会（1991）：日本の耕地土壌の実態と対策．pp. 36–37，博友社，東京.

Goldberg (1992) : Use of surface complexation models in soil chemical systems, Adv, Agron, **47** : 233–329.

今井弘樹・岡島秀夫（1980）：土壌の養分保持能に関する研究（第2報）養分保持におけるアニオン吸着と石膏生成の意義，日本土壌肥料学会誌，**51**：95–101.

Kamewada (1995) : Increase in Cation Adsorption Induced by Surface Complexation of Surfate on Andisols and Prediction by “Four-Plane Model”, Soil Sci. Plant Nutr., **42** (4) : 785–799.

加藤秀正ら（1982）：火山灰土壌の腐植粘土複合体組成，日本土壌肥料学会誌，53：477–475.

公害研究対策センター（2002）：硝酸性窒素による地下水汚染対策の手引（環境省水環境部地下水・地盤環境室監修）：pp. 62–67，東京.

中川　徹ら（1991）：最小二乗法による実験データ解析プログラム SALS，pp. 99–110，東京大学出版会，東京.

中野政詩ら（1995）：土壌物理環境測定法，pp. 165–169，東京大学出版会，東京.

日本土壌肥料学会（1981）：土壌の吸着現象，pp. 85–128，博友社，東京.

日本土壌肥料学会（1997）：土壌環境分析法．pp. 212–215，博友社，東京.

日本土壌肥料学会（1998）：土と食糧　健康な未来のために，pp. 79，朝倉書店，東京.

土の理工学性実験ガイド編集委員会（1983）：土の理学性実験ガイド，pp. 45–49，農業土木学会，東京.

受稿年月日：2003年3月7日
受理年月日：2003年6月4日