

黒ボク土に対する有害無機陰イオンの吸着特性

佐伯, 和利
九州大学生物環境調節センター

<https://doi.org/10.15017/8873>

出版情報：九州大学大学院農学研究院学芸雑誌. 62 (1), pp.7-13, 2007-02-28. 九州大学大学院農学研
究院

バージョン：

権利関係：

黒ボク土に対する有害無機陰イオンの吸着特性

佐伯和利*

九州大学生物環境調節センター

(2006年11月10日受付, 2006年12月1日受理)

Toxic inorganic anion adsorptions on an allophanic andisol

Kazutoshi SAEKI*

Biotron Institute, Kyushu University, Fukuoka 812-8581, Japan

緒 言

世界各地で、高濃度のヒ素、セレン、六価クロムやフッ素による地下水汚染 (Losi *et al.*, 1994; Chen *et al.*, 1994; Corwin *et al.*, 1999; Smedley and Kinniburgh, 2002; 近藤, 1997) や、土壤汚染が問題となっている (Neal, 1990). これらのヒ素やクロムなどの金属は、一般的な酸化状態では、主に陰イオンの形態で存在する。

汚染物質の環境中挙動に大きく影響する土壤の主な機能は、土壤構成成分による吸着と土壤微生物による生分解である。イオン性物質の土壤中挙動を論ずるときには、土壤に対する吸着親和性を定量的に示すことが役立つ (Puls and Bohn, 1988). 重金属陽イオンの土壤コロイドへの吸着親和性序列に関する研究は古くから報告されており、例えば、層状ケイ酸塩 (Saeki, 2004), 非晶質鉄水合物 (Kinniburgh *et al.*, 1976), アルミニウムケイ酸塩 (McBride, 1989) を用いた研究がなされている。一方、陰イオンの吸着親和性序列の研究は、あまり見受けられない (Neal *et al.*, 1989; Saeki and Matsumoto 1992). 土壤粒子に対する陰イオンの吸着には、配位子交換反応をともなう内圏錯体を形成するものと、静電的なイオン交換反応をともなう外圏錯体を形成するものに大別できる (Sposito, 1989). 前者の場合、吸着反応時に起こる溶液中水素イオン消費 (pH 上昇) 量を測定することによって、配位子交換がどの程度起こっているかを把握できる。

本研究では、本邦に分布する土壤型の中で畑土壌の約半分の面積を占め、陰イオン吸着能が高い物質を多く含むアロフェン質黒ボク土を試料として、陰イオンであるヒ酸イオン、クロム酸イオン、亜セレン酸イオン、セレン酸イオン、フッ化物イオンの溶液pH 5.0における吸着等温線を作り、Langmuir 式に当てはめて最大吸着量を推定し、吸着親和性の序列化を試みた。対照として、リン酸イオンと硝酸イオンの吸着実験も実施した。また、各陰イオン吸着量とその吸着時のpH 保持に要した水素イオン添加量の関係から各イオンの吸着特性を論じた。

試料と方法

1. 試料

土壤試料は、西東京市に位置する東京大学多摩農場未耕地の0-20cm層のアロフェン質黒ボク土を用いた。この土壤はTypic Meranudandsに分類された (Saeki and Matsumoto, 1992). 土壤の理化学性を表1に示した。この土壤のpH 5.0における塩化物イオンを基準とした陰イオン交換能は、32.2mmol kg⁻¹であった。

2. 吸着実験

ヒ酸イオンにはNa₂HAsO₄・7H₂O, クロム酸イオンにはNa₂CrO₄・4H₂O, リン酸イオンにはNaH₂PO₄, 亜セレン酸イオンにはNa₂SeO₃, セレン酸イオンにはNa₂SeO₄, 硝酸イオンにはNaNO₃, フッ化物イオンにはNaFの特級試薬 (和光純薬) を用い、所定濃

*Corresponding author (E-mail: ksaeki@agr.kyushu-u.ac.jp)

表1 供試土壌の理化学性

採取場所 土壌分類 粒径組成	西東京市, 未耕地 Typic Meranudands
粘土画分	23.9%
シルト画分	27.1%
細砂画分	49.0%
pH (H ₂ O)	5.3
pH (KCl)	4.5
電気伝導度	0.098mS cm ⁻¹
全炭素含量	8.3%
比表面積 (N ₂ -BET法)	215m ² g ⁻¹
酸性シウ酸塩抽出	
Al	4.9%
Fe	3.3%
Si	1.3%

度の水溶液を調整した。これらの溶液は希過塩素酸溶液の添加によりpH 5.0に調整した。

土壌試料1.0gに0.0125mmol L⁻¹(M) 過塩素酸ナトリウム20mLを加えた。1時間攪拌後、希釈した水酸化ナトリウムまたは過塩素酸を用い、その懸濁液のpH 4.98-5.02に調整した。次に、あらかじめpH 5.0に調整した各ナトリウム塩溶液(0.5-100mM)を5mL添加し、室温25±1℃で6時間攪拌した。攪拌中、過塩素酸溶液を加えながら、pH 4.98-5.02に保ち、加えた酸量を記録した。所定時間経過後、遠心分離(2,100×g, 10分)により、平衡溶液を採取し、0.20μmメンブレンフィルターで濾過した後、各陰イオン濃度を測定した。硝酸イオンはイオンクロマトグラフィー法、フッ化物イオン、リン酸イオン、クロム酸イオンは吸光光度法、ヒ酸イオン、亜セレン酸イオン、セレン酸イオンは原子吸光分光光度法で定量した。平衡溶液の陰イオン濃度から差し引き計算し、陰イオンの吸着量を求めた。

反応溶液中の各種陰イオンの化学種分析を熱力学平衡モデルSOILCHEM(Sposito and Coves, 1988)を用いて行った。

3. データ処理

本研究では、土壌に対する各陰イオンの吸着親和性を比較する基準として、下記のLangmuir式から推定される最大吸着量(A_{max})を用いた、

$$A = \frac{k \cdot A_{max} \cdot C}{1 + k \cdot C} \quad (1)$$

A は吸着量、 k は吸着平衡定数、 C は平衡濃度を示

す。式(1)を変形して、

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{k \cdot A_{max}} + \frac{1}{A_{max}} \cdot C \quad (2)$$

式(2)に実験データを代入し、近似的に最大吸着量を算出した。

結果と考察

1. イオン種形態予測

pH 5.0における反応溶液中の各イオン種の形態を、熱力学平衡モデルSOILCHEMを用いて予測した。濃度範囲0.0001~0.1mol L⁻¹では、フッ化物イオンはF⁻(>99%)、リン酸イオンはH₂PO₄⁻(>94%)、セレン酸イオンはHSeO₄⁻(>99%)、亜セレン酸イオンはHSeO₃⁻(56-89%)とNaHSeO₃(10-40%)、ヒ酸イオンはH₂AsO₄⁻(>95%)の形態が優占した。このことから、実験に用いた陰イオン溶液では、その大部分がイオンの形態であることが判明した。

環境中では、ヒ素の無機形態は3価ヒ素と5価ヒ素が主要である(O'Neil, 1990)。3価ヒ素は、本研究の実験条件(pH 5.0)では、HASO₃⁰として存在していることが判明したので、本研究の対象としなかった。また、環境中でクロムの無機形態は3価クロムと6価クロムが優占である(Losi *et al.*, 1994)。3価クロムは、本研究の実験条件(pH 5.0)では、Cr(OH)₂⁺として存在する。よって、陽イオンであるため、本研究の対象としなかった。

2. 吸着等温線

溶液pH5.0における各陰イオンの土壌に対する吸着を図1に示した。硝酸イオンに関して、平衡濃度に関係なく、吸着量が負となった。これは、バックグラウンド塩として加えた過塩素酸イオンの競合により、添加した硝酸イオンが吸着できなかったことと、本来土壌中に存在する硝酸イオンが土壌粒子から過塩素酸イオンと交換して溶出し、結果的に溶液中硝酸イオンを増加させたためと考えられる。0.01M 過塩素酸ナトリウム溶液だけで土壌から抽出された硝酸イオン量は、25.5mmol kg⁻¹であった。バックグラウンド塩の過塩素酸ナトリウムで抽出される土壌中の他の陰イオン量(mmol kg⁻¹)は無視できた(ヒ素<0.003;クロム酸イオン<0.015;フッ化物イオン<0.03;セレン<0.003)。硝酸イオンは土壌への吸着が比較的弱いことが知られている。

硝酸イオン以外のイオンでは、平衡濃度が高くなるほど吸着量も増加した。特に、フッ化物イオンの吸着

は顕著であり、直線的に増加した。また、濃度に関係なく、添加したフッ化物イオンの約90%が溶液中から除去された。リン酸イオンの吸着量がフッ化物イオンについて大きかった。ヒ酸イオンは、リン酸イオンと比較して低濃度での吸着量が少なかった。クロム酸イオンは最も吸着量が少なかった。セレン酸イオンは亜セレン酸イオンに比べ、はるかに吸着量が少なかった。他の土壌（赤黄色土、灰色低地土、褐色森林土）でも、セレン酸イオンの吸着量は亜セレン酸イオンに比べ少なかった (Saeki and Matsumoto, 1992)。塩化物イオンを用いて定量したこの土壌の pH5.0での正荷電量 (32.2mmolc kg^{-1}) は、セレン酸イオンの最大吸着量と同レベルであり、またクロム酸イオンのそれより高かった。

吸着データを Langmuir 式に当てはめて、近似的に算出した最大吸着量を表2に示した。最大吸着量から、吸着親和性の序列を次のように判断した、フッ化物イオン≫リン酸イオン>亜セレン酸イオン>ヒ酸イオン

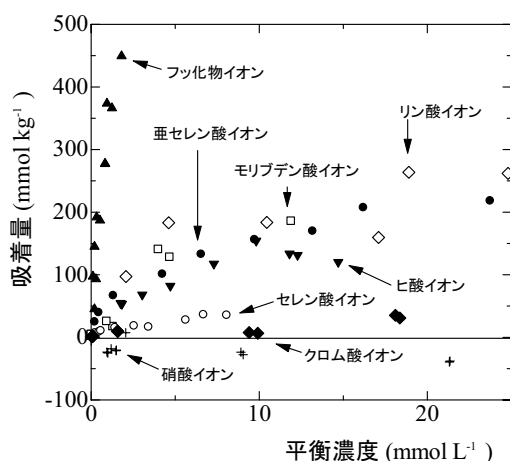


図1 黒ボク土による陰イオンの吸着
pH=5.00±0.02；
土壌試料量=1.0g；
溶液量=25mL (10mM NaClO₄)

オン≫セレン酸イオン≧クロム酸イオン≧硝酸イオン。pH 6.5, 0.1 M 過塩素酸ナトリウムの懸濁液中で、水和鉄酸化物に対する無機陰イオンの吸着は次のような順で減少した、リン酸イオン>ヒ酸イオン=亜セレン酸イオン>ケイ酸>モリブデン酸イオン>硫酸イオン>セレン酸イオン>塩化物イオン=硝酸イオン (Ryden *et al.*, 1987)。また、鉄水酸化物に対する無機陰イオンの吸着序列は、ヒ酸イオン>リン酸イオン>亜ヒ酸>ケイ酸>炭酸イオン (Meng *et al.*, 2002)。ゲータイトとギブサイトでは、リン酸イオン=ヒ酸イオン>モリブデン酸イオンと報告された (Manning and Goldberg, 1996)。Parfitt (1978) は土壌に対する陰イオンの吸着序列を次のようにまとめた、リン酸イオン>ヒ酸イオン>亜セレン酸イオン=モリブデン酸イオン>硫酸イオン>塩化物イオン>硝酸イオン。また、アメリカ合衆国の3つの土壌に対する陰イオンの吸着序列は、リン酸イオン>ヒ酸イオン>モリブデン酸イオンと報告された (Roy *et al.*, 1989)。Neal (1990) は、様々なデータから土壌および土壌構成成分に対する陰イオンの吸着親和性の序列を次のようにまとめた、リン酸イオン>ヒ酸イオン≧亜セレン酸イオン≧ケイ酸≫硫酸イオン≧セレン酸イオン>硝酸イオン>塩化物イオン。これらの序列と本研究の黒ボク土に対する陰イオン吸着の序列に大きな相違点はない。そのため、本研究で得られた吸着序列は多くのタイプの土壌にも適応できるかもしれない。また、これらの結果と本研究の結果から、陰イオンは吸着親和性で2つのグループに分けることができる。すなわちフッ化物イオン、リン酸イオン、ヒ酸イオン、亜セレン酸イオンの高吸着親和性グループとセレン酸イオン、クロム酸イオン、硝酸イオンの低吸着親和性グループである。

3. 吸着にともなう水素イオン消費

各イオンの吸着量と、同時に起こる溶液中の水素イオンの消費量との関係を図2に示した。水素イオン消

表2 Langmuir 式から推定された各陰イオンの最大吸着量

陰イオン種	推定最大吸着量 (mmol kg ⁻¹)	相関係数 (r)	有意性	データ数
ヒ酸イオン	171	0.9336	$p < 0.001$	n=9
クロム酸イオン	18	0.6599	$p < 0.05$	n=10
フッ化物イオン	1080	0.8974	$p < 0.01$	n=11
リン酸イオン	277	0.8974	$p < 0.01$	n=7
亜セレン酸イオン	221	0.9737	$p < 0.001$	n=9
セレン酸イオン	38	0.9047	$p < 0.001$	n=10

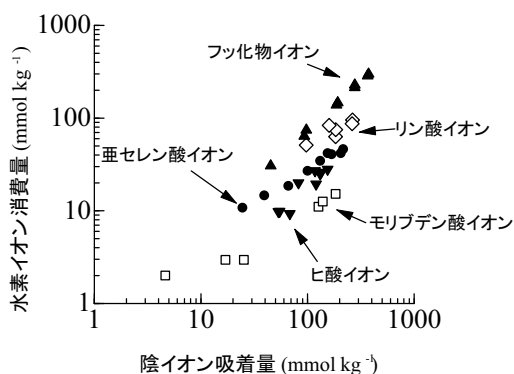
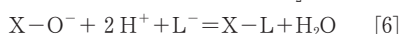
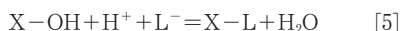
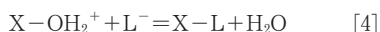
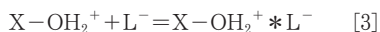


図2 pH 5.00+/-0.02における陰イオン吸着にともなう水素イオン消費

費は、イオン種によって傾向が大きく異なることが明らかとなった。硝酸イオン、クロム酸イオン、セレン酸イオンの土壌への吸着では、溶液中水素イオン消費は観察されなかった。それに対し、フッ化物イオン、リン酸イオン、ヒ酸イオン、亜セレン酸イオンの場合は、吸着量の増加とともに水素イオン消費量も増加した。特にフッ化物イオンの吸着量と水素イオン消費量とは直線的な比例関係であった。フッ化物イオン吸着量に対する水素イオン消費量のモル比は0.68-0.78であり、他のイオンよりも高かった。ヒ酸イオンと亜セレン酸イオンの吸着にともなう水素イオン消費量は、フッ化物イオンとリン酸イオンの吸着の場合よりかなり小さかった。亜セレン酸イオン吸着量が多くなるにしたがい、水素イオン消費量の比率は0.43から0.20まで徐々に低下した。ヒ酸イオンでは、吸着量にほぼ比例して水素イオン消費量も増加した。pH4.6におけるフェリハイドに対するヒ酸イオン吸着でも同様に、水素イオン消費が見いだされた (Jain *et al.*, 1999)。結論として、吸着時の水素イオン消費量の序列は、フッ化物イオン≫リン酸イオン>亜セレン酸イオン>ヒ酸イオンであった。

4. 吸着反応機構

本研究では、土壌粒子に対する陰イオンの吸着機構について以下の4つの反応で考える、



Xはアルミニウムや鉄原子などの粒子構成原子、L⁻はF⁻、HSeO₃⁻などの陰イオン、*は水分子を示

す。硝酸イオン、クロム酸イオン、セレン酸イオンでは、吸着量が小さいことと、吸着にともなう水素イオン消費がほとんど観察されなかったことから、土壌粒子表面の正電荷による静電的引力により吸着する反応[3]だけが起きている可能性がある。これは、セレン酸イオンとクロム酸イオンの吸着最大限は、pH 5.0における土壌の正電荷量と同等、あるいはより小さかったことから裏付けられている。土壌粒子表面へのセレン酸イオンの吸着力や親和性は亜セレン酸イオンと比較して非常に弱い、X線吸収微細構造解析法 (EXAFS) を用いた研究では、セレン酸イオンはゲータイトに対して水和水を保持したまま外圏錯体で吸着していると報告されている (Hayes *et al.*, 1987)。セレン酸イオンに関しては、Zhang and Sparks (1990) も化学量論の研究から同様の結果を導き出している。分光学的な研究では、クロム酸イオンはゲータイトに対して内圏錯体を形成して吸着していると報告されているが (Hsia *et al.*, 1993; Fendorf *et al.*, 1997)、一方、野外実験等の巨視的な研究では、クロム酸イオンは土壌環境中でかなり動きやすいとされている (Stollenwerk and Grove, 1985; Selim *et al.*, 1989; Zachara *et al.*, 1989)。本研究では、セレン酸イオン、クロム酸イオンは硝酸イオンのような静電的なイオン交換反応をともなう外圏錯体の形態で吸着し、非常に動きやすいイオンであることが確認された。土壌粒子の正電荷量は、pHが低くならない限り、比較的少なく、加えて、その正電荷サイトをめぐって他の陰イオンとの競合も起こることから、吸着されにくいとも言える。

フッ化物イオンなどの陰イオンが、粒子表面のオキソ酸やカルボキシル基などと配位座を交換することはよく知られている (Parfitt, 1978)。この吸着は、吸着された分子とコロイド表面の間に水分子を介さず、不可逆的な結合である反応[4, 5, 6]が起こる可能性がある。反応[5, 6]が起これば、溶液中の水素イオン消費が見られる。しかし、既に水酸基がX-OH₂⁺の場合、式[4]の反応のみで水素イオン消費は起こらない。本研究では、亜セレン酸イオンとヒ酸イオン吸着に伴う水素イオン消費量は、リン酸イオンとフッ化物イオン吸着の場合より明らかに小さかった。アロフェン粘土への亜セレン酸イオン吸着にともなうOH⁻放出量は、リン酸イオン吸着の場合より大きかった (Rajan and Watkinson, 1976)。多くの研究者が、鉱物粒子への陰イオン吸着にともなう溶液pHの上昇は、粒子表面からのOH⁻放出を意味すると結論して

いるが、本研究では、Zhang and Sparks (1990) によって記述されたように、反応 [5] に基づいて反応結果を考えている。水素イオン消費は反応 [5] だけではなく、反応 [6] にも関わっているが、これらの反応を区別することはできない。亜セレン酸イオンとヒ酸イオンの吸着における反応 [5] の割合は、リン酸イオンとフッ化物イオンの場合より小さかった。このことは、亜セレン酸イオンとヒ酸イオンの吸着を担う土壌粒子表面上の OH 基の数が、リン酸イオンとフッ化物イオンの場合に比べ制限があることを示唆している。

本研究では、X-OH が関わる反応、すなわち水素イオン消費をとまなう反応だけを扱っているが、リン酸イオン等の土壌への吸着では、他にケイ素、有機物、硫酸イオンの脱着をとまなう配位子交換反応が起こることもある (Obihara and Russell, 1972; Rajan and Fox 1975; Ryden *et al.*, 1977; Nanjyo, 1989; Parfitt, 1989; Pardo and Guadalix, 1990; Saeki and Matsumoto 1994)。フッ化物イオン、リン酸イオンと亜セレン酸イオンがアロフェン質土壌に吸着された場合も、水素イオン消費と土壌粒子からの有機炭素、ケイ酸、硫酸イオンの放出が観察された (Saeki and Matsumoto, 1993)。亜セレン酸イオンやヒ酸イオンは、リン酸イオンのように配位子交換反応で吸着され (Saeki and Matsumoto, 1993; Arai *et al.*, 2005)、ゲータイトのような鉱物や土壌粒子の表面で、内圏錯体を形成して吸着している部分もあると一般に考えられている (Hayes *et al.*, 1987; Bibak and Borggaard, 1994; Sun and Doner, 1996; Goldberg *et al.*, 1996)。本研究の結果は、この概念を支持するものであった。

フッ化物イオンの吸着量と H⁺消費量はともに、リン酸イオンや亜セレン酸イオンなどの他のイオンの値より、圧倒的に大きい。この理由としては、粘土鉱物へのフッ化物イオンの吸着は共有結合性 OH 基との配位子交換を伴うことが挙げられる (Parfitt, 1978)。またフッ化物イオンは、リン酸イオンや亜セレン酸イオンなどが入り込めない鉱物表面の深部にまで到達して、新たな OH 基と反応することができる (Barrow and Ellis, 1986)。

本研究の結果より、フッ化物イオン、亜セレン酸イオン、ヒ酸イオンは、リン酸イオンのような配位子交換反応をとまなう内圏錯体の形態で吸着しているが、セレン酸イオン、クロム酸イオンはイオン交換的に、水分子を介した形態 (外圏錯体) で吸着していることが確認された。また、土壌中では、クロム酸塩とセレン

酸塩はかなり移動性に富むことが結論できる。

謝 辞

著者は、本論文の校正をしてくださった、信州大学理学部の国頭 恭 助教授に感謝します。

要 約

ヒ酸イオン、クロム酸イオン、亜セレン酸イオン、セレン酸イオン、フッ化物イオンのアロフェン質黒ボク土に対する吸着 (pH 5.0における) を調べた。比較対照として、リン酸イオンと硝酸イオンの吸着も調べた。各イオンの吸着等温線を作成し、Langmuir 式に当てはめて最大吸着量を推定し、吸着親和性の序列化を試みた。各イオンの推定最大吸着量から判断した吸着親和性の序列は、フッ化物イオン ≫ リン酸イオン > 亜セレン酸イオン > ヒ酸イオン ≫ セレン酸イオン ≧ クロム酸イオン ≧ 硝酸イオンであった。セレン酸イオン、クロム酸イオン、硝酸イオンの吸着では、水素イオンはほとんど消費されなかった。吸着時に起こる水素イオン消費量の序列は、フッ化物イオン ≫ リン酸イオン > 亜セレン酸イオン > ヒ酸イオンであった。フッ化物イオン、リン酸イオン、亜セレン酸イオン、ヒ酸イオンは配位子交換反応をとまなう内圏錯体の形態で吸着し、セレン酸イオン、クロム酸イオン、硝酸イオンは静電気的なイオン交換反応をとまなう外圏錯体の形態で吸着すると推察された。土壌環境では、フッ素はイオン形態では動かず、一方、六価クロムは吸着されず非常に動きやすい化学種であることが確認された。

文 献

- Arai, Y., D. L. Sparks and J. A. Davis 2005 Arsenate adsorption mechanisms at the allophane-water interface. *Environ Sci Technol.* **39**: 2537-2544
- Barrow, N. J. and A. S. Ellis 1986 Testing a mechanistic model. 111. The effects of pH on fluoride retention by a soil. *J. Soil Sci.* **37**: 287-293
- Barrow, N. J. and B. R. Whelan 1989 Testing a mechanistic model. VII. The effects of pH and of electrolyte on the reaction of selenite and selenate with a soil. *J. Soil Sci.* **40**: 17-28.
- Bibak, A. and O. K. Borggaard 1994 Molybdenum adsorption by aluminum and iron oxides and humic acid. *Soil Sci.*, **158**: 323-328.
- Chen, S-L., S. R. Dzenge, M-H. Yang, K-H. Chiu, Q-M. Shieh and C.M. Wal 1994 Arsenic species in groundwaters of the Blackfoot

- disease area, Taiwan. *Environ. Sci. Technol.* **28** : 877-881.
- Corwin, D.L., A. David and S. Goldberg 1999 Mobility of arsenic in soil from the Rocky mountain arsenal area. *J. Contamin. Hydrol.* **39** : 35-58.
- Fendorf, S., M.J. Eick, P. Grossl and D.L. Sparks 1997 Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environ. Sci. Technol.* **31** : 315-320.
- Goldberg, S., H.S. Forster and C.L. Godfrey 1996 Molybdenum adsorption on oxides, clay minerals, and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60** : 425-432.
- Hayes, K.F., A.L. Roe, G.E. Brown Jr, K.O. Hodgson, J.O. Leckie, and J.A. Parks. 1987 *In situ* X-ray adsorption study of surface complexes: selenium oxyanions on α -FeOOH. *Science* **238** : 783-786.
- Hsia, T., S. Lo, C. Lin and D. Lee 1993 Chemical and spectroscopic evidence for specific adsorption of chromate on hydrous iron-oxide. *Chemosphere* **26** : 1897-1904.
- Jain A, K.P. Raven and R.H. Loenoert 1999 Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite surface charge reduction and net OH-1 release stoichiometry. *Environ. Sci. Technol.* **33** : 1179-1184.
- Kinniburge, D.G., M.L. Jackson and J.K. Syers 1976 Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40** : 796-799.
- 近藤紘之 1997 福岡県南地域地下水のヒ素汚染の概況. 水環境学会誌, **29** : 438-442.
- Losi, M.E., C. Amrhein and W.T. Frankenberg Jr. 1994 Bioremediation of chromate-contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils. *J. Environ. Qual.* **23** : 1141-1150.
- Manning, B.A., and S. Goldberg. 1996 Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60** : 121-131.
- Meng, X., G.P. Korfiatis, S. Bang and K.W. Bang 2002 Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides. *Toxicology Letters.* **133** : 103-111.
- Neal, R.H. 1990 Selenium. In Heavy Metals in Soils. ed. by B.J. Alloway, Blackie, pp.237-260.
- Neal, R.H. and G. Sposito 1989 Selenate adsorption on alluvial soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53** : 70-74.
- Obihara, C.H. and E.W. Russell 1972 Specific adsorption of silicate and phosphate by soils. *J. Soil Sci.* **23** : 105-117.
- O'Neill, P. 1990 Arsenic. In Heavy metals in soils. ed B.J. Alloway. Blackie, Glasgow, pp. 83-99
- Pardo, M.T., and M.E. Guadalix. 1990 Phosphate sorption in allophanic soils and release of sulphate, silicate and hydroxyl. *J. Soil Sci.* **41** : 607-612.
- Parfitt, R.L. 1978 Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.* **30** : 1-50.
- Parfitt, R.L. 1989 Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydride and goethite. *J. Soil Sci.* **40** : 359-369.
- Puls, W.R. and H.L. Bohn. 1988 Sorption of cadmium nickel and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52** : 1289-1292.
- Rajan, S.S.S. and R.L. Fox. 1975 Phosphate adsorption by soils. II. Reaction in tropical acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **39** : 846-851.
- Rajan, S.S.S. and J.H. Watkinson 1976 Adsorption of selenite and phosphate on an allophane clay. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40** : 51-54.
- Roy, W.R., J.J. Hassett and R.A. Griffin 1989 Quasi-thermodynamic basis of competitive-adsorption coefficients for anionic mixtures in soils. *J. Soil Sci.* **40** : 9-15.
- Ryden, J.C., J.R. McLaughlin and J.K. Syers 1977 Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxides gel. *J. Soil Sci.* **28** : 72-92.
- Ryden, J.C., J.K. Syers and R.W. Tillman. 1987 Inorganic anion sorption and interactions with phosphate sorption by hydrous ferric oxide gel. *J. Soil Sci.* **38** : 211-217.
- Saeki, K. 2005 Divalent heavy metal selectivity coefficients on kaolinite and bentonite. *Clay Sci.* **12** : 305-310.
- Saeki, K and S. Matsumoto 1992 The study on behavior of selenium in soils from the difference of selenite and selenate adsorption by soils. *Environ. Sci.* **5** : 99-107.
- Saeki, K., and S. Matsumoto 1993 Proton consumption and release of organic carbon, silicate, and sulfate by anion sorptions on andosols. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **24** : 2375-2387.
- Selim, H.M., M.C. Amacher and I.K. Iskandar 1989 Modeling the transport of chromium (VI) in soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53** : 996-1004.
- Smedley P.L. and D.G. Kinniburgh 2002 A review of the source, behaviour and

- distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* **17** : 517-568.
- Sposito, G. 1989 The Chemistry of Soils. Oxford University Press, Oxford.
- Sposito, G. and J. Coves 1988 SOILCHEM: A computer program for the calculation of chemical speciation in soils. The Kearney Foundation of Soil Science, University of California, Riverside and Berkeley. USA.
- Stollenwerk, K.G. and D.B. Grove 1985 Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado. *J. Environ. Qual.* **14** : 150-155.
- Sun, X. and H. E. Doner 1996 An investigation of arsenite and arsenate bonding structures on goethite by FTIR. *Soil Sci.* **161** : 865-872.
- Zachara, J. M., C. C. Ainsworth, C. E. Cowan and C.T. Resch 1989 Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53** : 418-428.
- Zhang, P. and D.L. Sparks 1990 Kinetics of selenite and selenate adsorption/desorption at the goethite/water interface. *Environ. Sci. Technol.* **24** : 1848-1856.

Summary

Toxic inorganic anions (arsenate, chromate, fluoride, selenate, and selenite) adsorptions, and the concomitant proton consumptions together with the sorptions were investigated using an allophanic andisol in Japan. The investigations of nitrate and phosphate adsorptions were also carried out as comparative data. The adsorption isotherm of each anion was made at suspension pH 5.0, analysed with the simple Langmuir equation. Judging from the estimated adsorption maximum, the order of adsorption affinity to the andisol was, fluoride»phosphate > selenite > arsenate » selenate ≥ chromate ≥ nitrate. The concomitant proton consumptions were not observed in the adsorptions of selenate, chromate and nitrate. The order of the concomitant proton consumptions together with the adsorptions was fluoride»phosphate > selenite > arsenate. Our results confirm that fluoride, phosphate, selenite, and arsenate are adsorbed on the soil particle surfaces by ligand exchanges, forming the inner-sphere complexes, and that selenate, chromate and nitrate are attracted as an ion pair, outer-sphere surface complexes with water molecules between the anion ions and the soil surface.