

肥料に含まれる主要陽イオンによる地下水水質への影響

INFLUENCE OF THE MAJOR CATIONS IN FERTILIZER ON GROUNDWATER QUALITY

広城吉成¹・神野健二²・舩井和朗³・斎藤啓一⁴

Yoshinari HIROSHIRO, Kenji JINNO, Kazuro MOMII and Hirokazu SAITO

¹正会員 九州大学助手 工学部図形情報学講座 (〒810 福岡市中央区六本松 4-2-1)

²正会員 工博 九州大学教授 工学部建設都市工学科 (〒812-81 福岡市東区箱崎 6-10-1)

³正会員 農博 鹿児島大学助教授 農学部生物環境学科 (〒890 鹿児島市郡元 1-21-24)

⁴学生員 九州大学大学院工学研究科 (〒812-81 福岡市東区箱崎 6-10-1)

A simulation model with cation exchange reactions for the major cations in fertilizer was applied to solute transport on a vinylsheet covered spinach field. The major cation components in fertilizer are potassium, magnesium and calcium. They are considered in the calculations as the boundary conditions of concentrations. A nonlinear least-squares estimation by Levenberg-Marquardt method is adopted for obtaining a numerical solution of the chemical reaction term in the convection-dispersion equations. This paper shows that variations in cation properties of groundwater is caused by the fertilizer on the field. This model played an important role in predicting the variation of groundwater quality in the field. It is, therefore, concluded that the model is very useful for prediction of groundwater quality for the major cations in fertilizer.

Key Words : hydrochemical solute transport, groundwater quality, numerical simulation, cation exchange, fertilizer

1. はじめに

農耕地域の施肥により地下水水質が変動することはよく知られている。農作物にとって必要な物質は窒素、リン酸、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどであり、さらにカルシウム、マグネシウムは、農作物の栽培に適した土壌を維持するために石灰や苦土石灰としても散布される。なかでもビニールハウスでは、水田や畑地に比べ多量の施肥を受ける環境にあり、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの陽イオンがどのような化学的プロセスを経て地下環境へ物質輸送されるのかについて、地下水水質環境モニタリングの観点から重要となる。

土壌に含まれる粘土鉱物や腐植などの表面では、負の荷電が卓越しているため静電的な力によって陽イオンは吸着されやすく、その吸着量は土壌がもつ負荷電の量（陽イオン交換容量）に支配される。またそこに他の陽イオンが現れると、吸着されていた陽イオンがそれに換わって吸着され、陽イオン交換反応が起こる。陽イオンの挙動は土壌のもつ陽イオン交換容量の大小や、陽イオ

ン交換における陽イオンどうしの選択係数によって支配され、塩類の溶脱・集積を評価する際にはこれらが重要なパラメータとなる。最近の研究で、舩井ら¹⁾は、地下水中における複数の化学種の化学的な相互作用を考慮した物質輸送モデルを提案し、飽和カラム実験でその妥当性を確認している。また、著者ら²⁾は、不攪乱土壌を用いたカラム実験でカラム内部における陽イオン濃度や陽イオン交換容量の空間分布特性、実験で得られた選択係数などの評価を行い、これらを考慮した数値モデルを検討した。

本報では、ビニールハウス近傍の井戸の水質観測結果をもとに、そこで施肥される肥料中の陽イオン成分の変動特性について検討し、複数の陽イオン交換反応を考慮した物質輸送モデルを用いて、主要陽イオンを中心とした地下水水質の形成機構について検討する。

2. 基礎式

ここでは地下水中の主な化学反応として、陽イオン交換反応を取り上げ、複数の化学種の化学的な相互作用を考慮した物質輸送の基礎式について述べる。

(1) 物質輸送の基礎式

地下水の流れや拡散によって移動する陽イオン（可動陽イオン）としては、 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} を、また対応する陰イオンとしては Cl^- を考える。次に、吸着サイト上の移動しない不動の陽イオンとして、 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} を考える。すなわち、移動可能な化学種として5種、移動しないが可動陽イオンとイオン交換する吸着サイト上の陽イオン4種の合計9種を対象とする。なお H^+ に関し、本研究では pH の変動は無視されるため対象化学種から除外した。

いま、空間座標を x とすると、5種の可動イオンに対する一次元移流分散方程式は、次式で与えられる。

$$\frac{\partial(\theta[\text{Ca}^{2+}])}{\partial t} + L\left\{\theta[\text{Ca}^{2+}]\right\} = S_{\text{Ca}} \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\theta[\text{Mg}^{2+}])}{\partial t} + L\left\{\theta[\text{Mg}^{2+}]\right\} = S_{\text{Mg}} \quad (2)$$

$$\frac{\partial(\theta[\text{Na}^+])}{\partial t} + L\left\{\theta[\text{Na}^+]\right\} = S_{\text{Na}} \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\theta[\text{K}^+])}{\partial t} + L\left\{\theta[\text{K}^+]\right\} = S_{\text{K}} \quad (4)$$

$$\frac{\partial(\theta[\text{Cl}^-])}{\partial t} + L\left\{\theta[\text{Cl}^-]\right\} = 0 \quad (5)$$

ここに、 $[\]$: 液相中の化学種の濃度 (mmol/l), t : 時間, S_{Ca} , S_{Mg} , S_{Na} , S_{K} : 複数の化学種間で起こる化学反応項, θ : 体積含水率である。また、式の表記を簡単にするために、次に示す演算子記号：

$$L\left\{\theta[\text{Ca}^{2+}]\right\} = v \frac{\partial(\theta[\text{Ca}^{2+}])}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \theta \cdot D \frac{\partial[\text{Ca}^{2+}]}{\partial x} \right\}$$

を用いている。ここに、 v : 実流速, D : 縦方向分散定数は α_L と実流速 v との積で与えられる流速依存型分散係数である。また、土壌間隙の捻れ率（屈曲度）は D の中に含まれている。

一方、吸着サイトの不動陽イオンに対しては、次式が成立する。

$$\frac{\partial[\text{Ca}^{2+}]}{\partial t} = \overline{S_{\text{Ca}}} \quad (6)$$

$$\frac{\partial[\text{Mg}^{2+}]}{\partial t} = \overline{S_{\text{Mg}}} \quad (7)$$

$$\frac{\partial[\text{Na}^+]}{\partial t} = \overline{S_{\text{Na}}} \quad (8)$$

$$\frac{\partial[\text{K}^+]}{\partial t} = \overline{S_{\text{K}}} \quad (9)$$

ここに、上付きバーは土壌に吸着された陽イオンの濃度 (mmol/l) および化学反応項を示す。式 (1) ~ (4) と式 (6) ~ (9) の右辺の化学反応項には次の関係がある。

$$S_{\text{Ca}} = -\overline{S_{\text{Ca}}} \quad (10)$$

$$S_{\text{Mg}} = -\overline{S_{\text{Mg}}} \quad (11)$$

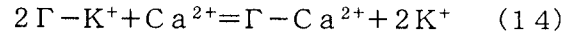
$$S_{\text{Na}} = -\overline{S_{\text{Na}}} \quad (12)$$

$$S_{\text{K}} = -\overline{S_{\text{K}}} \quad (13)$$

(2) 化学反応式

固相表面と液相間での陽イオン交換反応は、例えば K^+ 濃度が液相中で増加した場合に、以前から吸着していた Ca^{2+} が固相から離脱して K^+ とイオン交換する。この反応は瞬時に化学平衡に達する反応であり、反応速度論的な取り扱いは不要となる。

いま、固相を Γ とすると上記の反応は次式で表される。



この交換平衡に対する選択係数は次式で表される：

$$K_{\text{Ca/K}} = \frac{X_{\text{Ca}}(\text{K}^+)^2}{X_{\text{K}}^2(\text{Ca}^{2+})} \quad (15)$$

同様に Na^+ と Ca^{2+} , Mg^{2+} と Ca^{2+} に対して

$$K_{\text{Ca/Na}} = \frac{X_{\text{Ca}}(\text{Na}^+)^2}{X_{\text{Na}}^2(\text{Ca}^{2+})} \quad (16)$$

$$K_{\text{Ca/Mg}} = \frac{X_{\text{Ca}}(\text{Mg}^{2+})}{X_{\text{Mg}}(\text{Ca}^{2+})} \quad (17)$$

のように表すことができる。ここに、 $K_{\text{Ca/K}}$, $K_{\text{Ca/Na}}$, $K_{\text{Ca/Mg}}$ は K^+ , Na^+ , Mg^{2+} を基準にした Ca^{2+} の選択係数、また、 X_{Na} , X_{K} , X_{Mg} , X_{Ca} は固相における交換性陽イオンの当量分率である。() は次式に示すようにそれぞれの化学種の液相中の濃度に対する活動度で、濃度と活動度係数の積で与えられる。すなわち、イオン強度を I として：

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (18)$$

(i に関する総和は陽・陰イオンの全てが対象) を算定し、次いで Davies の式³⁾に基づく次式：

$$\log_{10} G_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (19)$$

により活動度係数 G_i の算定を行なう。式 (18) の c_i は i イオンの濃度、 z_i は i イオンの電荷、式 (19) の A は温度に依存した定数で、例えば 25℃ のとき 0.5116 の値をとる。ここでは、添字 $i=1, 2, 3, 4, 5$ であり、それぞれ、

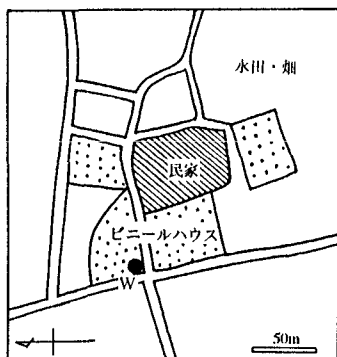


図-1 水質観測井戸付近の概略

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- を表している。また、当量分率 X_{Na} , X_{K} , X_{Mg} , X_{Ca} と、吸着されている化学種のモル濃度は、次の関係を満足している。

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= \text{CEC} \frac{\rho_b}{n} \frac{X_{\text{Ca}}}{2} \\ [\text{Mg}^{2+}] &= \text{CEC} \frac{\rho_b}{n} \frac{X_{\text{Mg}}}{2} \end{aligned} \quad (20)$$

$$[\text{Na}^+] = \text{CEC} \frac{\rho_b}{n} X_{\text{Na}}$$

$$[\text{K}^+] = \text{CEC} \frac{\rho_b}{n} X_{\text{K}}$$

ここに、CEC：陽イオン交換容量， ρ_b ：土のみかけの乾燥密度， n ：空隙率である。さらに、固相表面上の当量分率は、吸着サイトに交換吸着している陽イオンの総量に等しいとすると、次式が成り立つ。

$$X_{\text{Na}} + X_{\text{K}} + X_{\text{Mg}} + X_{\text{Ca}} = 1 \quad (21)$$

3. 現地ビニールハウス近傍井戸の水質変動

(1) 現地の概要

地下水水質を観測した井戸の位置を図-1中にWで示す。Wは浅井戸（自由地下水）で地表からの涵養の影響を受けやすい。W近傍のビニールハウスは、年間を通してほうれん草などの野菜が栽培されている。また、ビニールハウスの周辺の地域は、4月頃～8月下旬頃にかけては水田として、その後9月頃～3月までは水田の裏作の畑に利用されている。次にW付近における地下水の流向は概ね北西方向であり、灌漑期における地下水位勾配はおおよそ10m/kmと見積もられ、地下水流動も速いと考えられる⁴⁾。

(2) 施肥状況

ビニールハウスでは一年に5回施肥され、それぞれ5月、7月、9月、11月頃に10アールあたり磷硝安加里100kg、牛糞堆肥1000kg、また2回に一度の割

表-1 肥料の種類と量

施肥の時期	肥料の種類と量		
	磷硝安加里	牛糞堆肥	炭酸苦土石灰
5月	100kg/10a	1000kg/10a	100kg/10a
7月	100kg/10a	1000kg/10a	—
9月	100kg/10a	1000kg/10a	100kg/10a
11月	100kg/10a	1000kg/10a	—
3月	100kg/10a	1000kg/10a	100kg/10a

表-2 相関係数マトリックス

	$\text{NO}_3\text{-N}$	SO_4	Cl	$\text{PO}_4\text{-P}$	Na	K	Mg	Ca	SiO_2	EC
$\text{NO}_3\text{-N}$	--	0.60	0.63	-0.15	0.84	0.68	0.97	0.96	0.35	0.78
SO_4		--	0.23	0.10	0.77	0.79	0.86	0.89	0.22	0.82
Cl			--	-0.04	0.37	0.43	0.72	0.70	-0.01	0.45
$\text{PO}_4\text{-P}$				--	-0.25	-0.48	-0.24	-0.19	-0.51	0.02
Na					--	0.75	0.84	0.84	0.50	0.80
K						--	0.70	0.63	0.19	0.70
Mg							--	0.97	0.26	0.97
Ca								--	0.27	0.98
SiO_2									--	0.28
EC										--

合で炭酸苦土石灰100kgが施肥されている。これらを表-1に示す。

(3) 水質とその特徴

Wでの水質観測は1991年5月～1994年4月まで実施した。分析測定項目は水温、電気伝導度（EC）、溶存酸素、リン酸イオン（ $\text{PO}_4\text{-P}$ ）、ケイ酸（ SiO_2 ）、亜硝酸態窒素（ $\text{NO}_2\text{-N}$ ）、塩化物イオン（ Cl ）、硝酸態窒素（ $\text{NO}_3\text{-N}$ ）、硫酸イオン（ SO_4 ）、アンモニア態窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）、ナトリウム（ Na ）、カリウム（ K ）、マグネシウム（ Mg ）、カルシウム（ Ca ）である。上記分析項目の全てを対象としたサンプリングは年に3回（1月、6月、10月）行っており、 SiO_2 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca の濃度測定を除いたサンプリングを月に1～2回の割合で行った。

次に測定項目間の相関係数マトリックスを表-2に示す。ECと Na 、 K 、 Mg 、 Ca 間の相関係数は正相関で高い値を示し、ECとそれぞれの一次回帰式は以下のとおりである。

$$\text{CNa} = 0.0005 \times \text{EC} + 0.26 \quad (r = 0.8022) \quad (22)$$

$$\text{CK} = 0.0003 \times \text{EC} + 0.01 \quad (r = 0.7004) \quad (23)$$

$$\text{CMg} = 0.0011 \times \text{EC} + 0.07 \quad (r = 0.9675) \quad (24)$$

$$\text{CCa} = 0.0050 \times \text{EC} + 0.30 \quad (r = 0.9840) \quad (25)$$

ここに、CNa、CK、CMg、CCaの単位は meq/l 、ECの単位は $\mu\text{S/cm}$ 、 r は相関係数。

なお、前出の施肥状況は1991年5月～1992年4月のものであり、この期間におけるECの測定回数は17回、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca については4回である。本報ではこの期間のEC、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca の項目を対象とする。

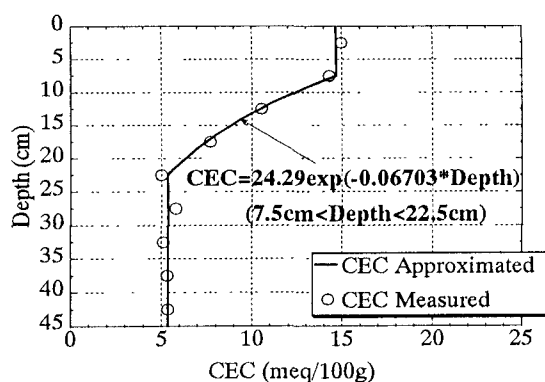


図-2 陽イオン交換容量の分布

4. 計算条件

ここでは、数値計算の際に必要な各種パラメータについて述べる。図-1に示したビニールハウス付近で採取した不攪乱土壌を用いたカラム実験⁵⁾で得られた陽イオン交換容量(CEC)及び選択係数について略記する。また、肥料中の陽イオン量を濃度に換算し、施肥パターンに応じた境界条件を設定する。

(1) 陽イオン交換容量(CEC)

図-2には、陽イオン交換容量(以下、CEC)の深度分布を示している。この図から土壌のCECは、深さ約20cmまでは20cm以深より値が大きく、ばらつきの幅も大きい。

以上の結果を踏まえ、計算に用いる際にはCECの分布を考える必要がある。図-2中にはCECの分布の近似式を示しており、計算するにあたってはこれらを採用した。また、深さ45cm～300cmまでのCECは一定値として5.38 meq/100gを用いた。

(2) 選択係数

図-3には、 K^+ を基準にした Ca^{2+} の選択係数($K_{Ca/K}$)と当量分率(X_K)との関係を示している。また、 $K_{Ca/Na}$ や $K_{Ca/Mg}$ についてはそれぞれの当量分率の変化に対し、変動が小さかったため、これらに関しては平均値($K_{Ca/Na}=0.35$, $K_{Ca/Mg}=1.6$)を数値計算に用いた。

$K_{Ca/K}$ が K^+ の吸着量の変化に伴って大きく変動することは、 $Ca-K$ の2成分のイオン交換実験に基づいた多くの土壌や粘土鉱物について報告されている^{6), 7)}。また、 $K_{Ca/K}$ が K^+ の当量分率のみの関数であることを経験的に示した論文としてWada & Seki⁸⁾がある。カラム実験⁵⁾では4種の陽イオンが共存したが、この場合でも $K_{Ca/K}$ が K^+ 吸着量の変化に伴って指数関数的に増加する傾向になっている。従って、 $K_{Ca/K}$ は K^+ の当量分率のみの関数として近似できることを示唆している。計算するにあたっては図中に示した近似式を採用した。

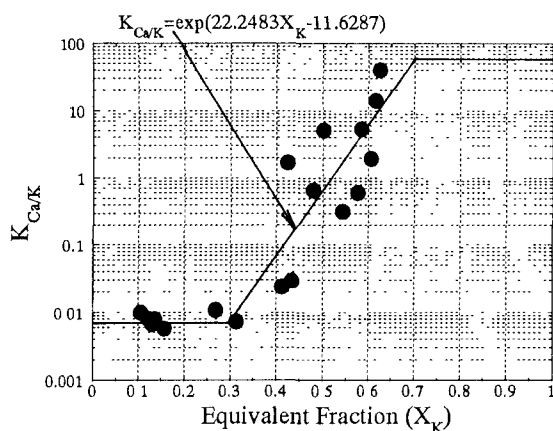


図-3 選択係数 ($K_{Ca/K}$) と当量分率 (X_K) の関係

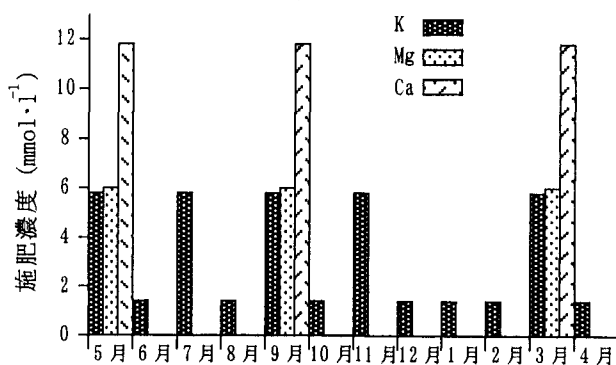


図-4 施肥パターン

(3) 施肥パターン

本報では、以下の方法によって表-1に示した施肥量を注入濃度(Ca, Mg, K)の境界条件とした。

燐硝安加里 100kg/10a は K_2O として 12kg/10a, 牛糞堆肥は 1000kg/10a につき約 1% の K_2O が見込まれている⁹⁾ ので K_2O として 10kg/10a, これらが年間 5 回施肥されるので合計の K_2O は 110kg/10a となる。また、炭酸苦土石灰 100kg/10a は $CaCO_3$ として 70kg/10a, $MgCO_3$ として 30kg/10a, これが年間 3 回施肥されるので合計の $CaCO_3$ は 210kg/10a, $MgCO_3$ は 90kg/10a となる。次に、1991 年 5 月～1992 年 4 月におけるこの付近の降水量は 2124mm であったので、この降水量の 1/3 が地下に浸透すると仮定¹⁰⁾ し、これをビニールハウスでの散水量として便宜上与えた (708mm)。この水量で上記の K_2O , $CaCO_3$, $MgCO_3$ をそれぞれ K_2O-K , $CaCO_3-Ca$, $MgCO_3-Mg$ の mmol/l 濃度に換算すると、年間の平均濃度として $K^+=3.30$, $Ca^{2+}=2.96$, $Mg^{2+}=1.51$ mmol/l となる。ここで、牛糞堆肥は肥効として緩効性と考え、これを 1 年間を通して平均的に与えると $K^+=1.50$ mmol/l となる。さらに燐硝安加里と炭酸苦土石灰は肥効として速効性と考え、燐硝安加里は 5, 7, 9, 11, 3 月のそれぞれ 1 ヶ月間に、炭酸苦土石灰は 5, 9, 3 月のそれぞれ 1 ヶ月間に振り分けると図-4 のような施肥パターンとなる。計算を行う際はこの図のパターンを用いた。

5. 数値モデルとその適用結果

(1) 数値モデル

数値計算では、式 (1) ～ (9) を満足する合計 9 種の化学種の濃度を数値的に求めることになる。この場合、対象とする化学反応過程 (式 (15) ～ (17), 式 (21)) を満足する化学反応項 SCa, SMg, SNa, SK を求めることが必要となる。また、誤差の評価は以下の式によって、無次元表示した残差 $f_1 \sim f_5$ により行う。

$$\begin{aligned} f_1 &= w_1(1 - \sum_{i=1}^4 \nu X_{i,j}^{n+1}) \\ f_2 &= w_2 \{ \log(K_{Ca/Na}^* / K_{Ca/Na}) \} \\ f_3 &= w_3 \{ \log(K_{Ca/K}^* / K_{Ca/K}) \} \\ f_4 &= w_4 \{ \log(K_{Ca/Mg}^* / K_{Ca/Mg}) \} \\ f_5 &= w_5 \{ 1 - (2^\nu c_{1,j}^{n+1} + 2^\nu c_{2,j}^{n+1} + \nu c_{3,j}^{n+1} + \nu c_{4,j}^{n+1}) / c_{5,j}^{n+1} \} \end{aligned}$$

ここに、 c は濃度、記号の添字 i は化学種、添字 j は空間座標を表す差分格子点、添字 n は時間ステップ、 w_k ($k=1 \sim 5$) は重み係数および添字 ν は繰返し回数を表している。また、上付きの*印は計算によって得られる選択係数である。

移流分散と化学反応の2つの過程は同時に起こる現象であり、化学反応項は4つの陽イオンの液相中および固相上の濃度に依存して変化する。しかしながら、この時点での液相中および固相上の陽イオン濃度は未定であり、化学反応項の値を決定するには繰返し計算が必要となる。そこで残差二乗和が最小となるような未定の非線形パラメータである化学反応項 $\nu S_{i,j}^{n+1}$ を繰返し計算により推定するために、ここではLevenberg-Marquardt法¹¹⁾を適用する。化学反応項 $\nu S_{i,j}^{n+1}$ の最適値が得られた場合には次の格子点に移動し、全格子点終了後には、以上の算定ルーチンを最終計算時間まで繰り返す。

なお、前の時間ステップにおける吸着サイトの濃度に比べ、化学反応項 $\nu S_{i,j}^{n+1}$ の推定値と差分時間間隔 Δt との積が過大な値となることがある。すなわち、推定値に制約を課していないので、 $\nu c_{i,j}^{n+1}$ が負値として算定される場合もある。この場合は、化学反応項の仮定値を現在の推定値より0.01%小さくし、その分、前の時間ステッ

表-3 数値計算に用いた諸数値

実流速 (cm/s)	4.8×10^{-4}
間隙率 (%)	57.2
分散係数 (cm ² /s)	1.3×10^{-3}

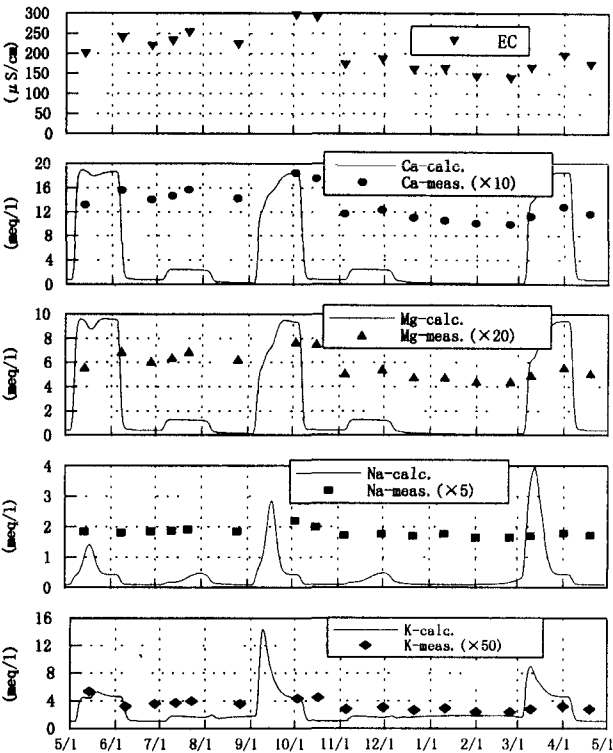


図-5 想定地下水面における陽イオン濃度の計算値と W1における陽イオン濃度と EC の実測値

プの化学反応項値に0.01%乗じて加え、現在の推定値として再度設定し計算をやり直すことによって処理している。さらに、残差 f_1 の誤差が大きかったので、重み係数 $w_k=13$ ($k=1$), $w_k=1$ ($k=2 \sim 5$) を与え f_1 の誤差を小さくした。なお、数値計算は地表面から地下水面までの深さを300cmと仮定し、差分格子間隔1cm、またこれらの安定条件を考慮して差分時間間隔300秒で行った。表-3は計算に用いた諸数値を示す。

(2) 適用結果

図-5には、想定地下水面(300cm)における陽イオン濃度の計算値と、W1における陽イオン濃度とECの実測値の変化を示す。この期間(1991年5月～1992年4月)の陽イオンの測定は4回(5月14日、6月8日、10月3日、1月11日)であり、3.(3)で記したようにECと各陽イオンの相関は高かったため、上記の日以外は式(22)～(25)を用いて算出した濃度を実測値とした。さらに、図中の各陽イオン濃度の実測値は、計算値の濃度変動パターンと比較しやすいようにCaは10倍、Mgは20倍、Naは5倍、Kは50倍したものをプロットした。

この図より、CaとMg濃度の実測値は、3月～10月中旬の期間で高く、10月中旬～2月の期間では低くなっている。一方、陽イオン濃度の計算値の変動では、1ヶ月単位の施肥濃度パターンに応じた変化が見られる。しかし、5, 9, 3月は同じ施肥濃度パターンで計算されているにも

かわらず、5月の濃度変動は9月、3月のものとCa, Mg, K濃度において異なっている。5月のCa, Mg, K濃度は約1ヶ月間ほぼ一定であるのに対し、9月、3月ではそれらにピークが見られる。次に図中のCaとMgの計算値に着目すると、両者の変動パターンは類似していることがわかる。これは実測値においても両者の相関が高かったことと一致している。次に、Naについて考察する。計算値におけるNa濃度の平均値は約0.5 meq/lであり、実測値のそれについても約0.5 meq/lである。Naは肥料に含まれない元素であり、計算には濃度の境界条件として用いていないが、計算値と実測値の濃度レベルは一致する結果が得られている。KはCa, Mg, Naに比べ、実測値を大きな倍率(50倍)にして図中にプロットしている。一般に、植物生育の必須元素のうち、Kは植物に多量に要求される元素であり、Ca, Mgは中量に要求される元素である¹⁾。従って、Kの実測値を計算値と比較する際は、実測値を大きな倍率にする必要があると考えられる。

6. まとめ

本数値モデルでは、陽イオン濃度の境界条件として施肥量を濃度に換算し、1ヶ月のパターンとして与え計算した。また、施肥量を濃度に換算する際には、1991年5月～1992年4月の実績降水量の1/3が地下に浸透すると仮定した。このような条件で数値シミュレーションを実行した結果、実測値ではCaとMg濃度が3月～10月中旬の期間で高く、10月中旬～2月の期間で低くなる変動を示したが、濃度の計算値は実測値より、Kは約50倍、Mgは約20倍、Caは約10倍程度大きな値を示している。これは計算では、K, Ca, Mgが実際に農作物に吸収される影響や、また地下水流動による帯水層中での濃度希釈の影響などを考慮しなかったためと考えられる。

CaとMgはともに似た変動パターンを示した。これは実測値においてCaとMgの相関が高かったことと一致している。肥料に含まれていないNaについては、計算値と実測値との間の変動パターンは再現できなかったが、両者の濃度レベルは一致する結果が得られた。KはCa, Mgに比べ植物に多量に吸収されるため、計算値は実測値より約50倍大きな値を示した。また、Kの実測値の変動は小さくなっているが、これについても植物によるKの多量吸収による影響と考えられる。以上、陽イオンに関する地下水水質の形成機構は、農地に施肥される肥料の種類や量、およびその適用時期によって変動することがわかる。

最後に5, 9, 3月は同じ施肥濃度が注入されたにもかかわらず、想定した地下水面における各陽イオン濃度の変動に相違がみられた。この相違について、今後は液相中および固相上の陽イオン濃度の空間分布を観察する必

要がある。より詳細な地下水中陽イオンの濃度変動や形成過程を把握するには、農作物に吸収される影響や地下水流動による帯水層中での濃度希釈の影響を考慮するほかに、施肥の境界条件の与え方を工夫する必要がある。

謝辞：本研究をまとめるにあたり、九州大学理学部化学科 横山拓史助教授、理学部地球惑星科学科 千葉仁助教授、農学部農芸化学科 和田信一郎助教授には有益なご助言をいただきました。ここに記して感謝致します。

参考文献

- 1) 初井和朗, 神野健二, 塩崎功, 和田信一郎: 化学反応を考慮した地下水中における物質輸送解析-数値モデル開発と室内実験への適用-, 地下水学会誌, 第38巻, 第2号, pp.113-125, 1996.
- 2) 広城吉成, 神野健二, 初井和朗, 横山拓史, 和田信一郎: 陽イオン交換容量の空間分布を考慮した不攪乱土壌中の陽イオン輸送解析, (土木学会論文集Ⅱ, 1997年11月掲載予定)
- 3) Sposito, G.: The future of an illusion, Ion activity in soil solutions, Soil Sci. Soc. Am. J., 48, pp.521-536, 1984.
- 4) 広城吉成, 横山拓史, 神野健二, 和田信一郎: 農地利用形態の変化に伴う地下水中硝酸態窒素濃度及び溶存酸素量の変動, 地下水学会誌, 第38巻, 第1号, pp.1-11, 1996.
- 5) 広城吉成, 横山拓史, 神野健二, 和田信一郎, 市川 勉, 佐藤貞夫: 不攪乱畑地土壌を用いた土壌中の陽イオン交換実験, 地下水学会誌, 第36巻, 第1号, pp.55-69, 1994.
- 6) Bruggenwert, M. G. M. & Kamphorst, A.: Survey of experimental information on cation exchange in soil systems, In Soil Chemistry B. Physico - Chemical Models, Ed. G. H. Bolt, Elsevier, Amsterdam, pp.141-203, 1979.
- 7) G. Sposito: The Thermodynamics of Soil Solutions., Oxford University Press, pp.126 - 186, 1981.
- 8) Wada, S.-I. & Seki, H.: Ca-K-Na exchange equilibria on a smectitic soil. Modeling the variation of selectivity coefficient, Soil Sci. Plant Nutr., 40(4), pp.629-636, 1994.
- 9) 伊達昇編: 肥料便覧(第4版), 農山漁村文化協会, 1990.
- 10) 水収支研究グループ: 地下水資源・環境論-その理論と実践, pp.97-98, 共立出版, 1993.
- 11) 大野豊, 磯田和男監修: 新版数値計算ハンドブック, オーム社, pp.783-785, 1990.
- 12) 久馬一剛, 他: 新土壌学, 朝倉書店, pp.227, 1993.

(1997. 9. 30 受付)