

II-516 人工酸性雨処理による土壌成分の溶脱特性について

熊本大学工学部（正）一ノ瀬照子（正）中島 重旗
熊本大学大学院 原田 浩幸

1. はじめに 雨水の酸性化が全国的に広がっている今日、酸性雨の陸水への影響を予測することが重要な課題となっている。酸性雨の影響を予測するには樹冠、林内雨、積雪、湖沼、地下水、土壌等多くの因子についての総合的な検討が必要である。それらの因子の内、土壌層は陸水だけでなく植生や生態系にまで影響を及ぼす最も重要な因子である為、酸性雨による変化に関する研究が各方面で進められている。しかしながら土壌の変化を予測する際、酸性溶液処理前後の水質から塩基の溶脱により検討する報告は多くみられるが、酸性雨の原因である SO_4^{2-} の土壌中の挙動に関する研究は少ないようである。そこで本研究では酸性雨による土壌中の陽イオン並びに SO_4^{2-} の挙動について回分式実験により把握し、 SO_4^{2-} の溶出現象をLangmuir式を用いて解析を試みた。

2. 実験方法 試料土壌は熊本空港周辺の建設現場より採取した黒ぼく土及び赤ぼく土で、表1に過塩素酸分解による塩基含有量並びに陽イオン交換容量(CEC)を示す。人工酸性雨水として熊本県の実雨水の測定結果より 0.1mMNO_3^- と 0.1mMSO_4^{2-} 溶液及びその混合液を塩酸でpH調整したものを用いた。試料土壌10gを人工酸性雨100mlに投入し振とう器(20℃)で攪拌し、一定時間ごとにサンプリングを行い、その濾液を分析に供した。分析は土壌養分分析法、原子吸光光度法及びイオンクロマトグラフ法により行った。

表1 過塩素酸分解による陽イオン含有量・CEC

	Ca	Mg	Al	Fe	CEC
黒ぼく土	16.00	22.19	1030.5	341.2	38.39
赤ぼく土	8.40	30.21	1273.4	430.5	28.74

3. 結果及び考察 処理pHに対する陽イオン及び SO_4^{2-} の溶脱量の変化を図1に示す。陽イオンは処理pHが低くなると溶脱量が増加するが、逆に SO_4^{2-} 溶脱量が減少し処理pH2では吸着している。

また処理pHを一定にして SO_4^{2-} の負荷量を変えて同様に処理したときの溶脱量と平衡濃度の関係を図2に示す。平衡濃度 0.94mM において溶脱が見られなくなった。

さらにこの溶脱挙動を明確にするために平衡図を用いて検討した。図3にpH-pAlの関係を示す。その結果よりAlの溶脱は土壌や酸性溶液の違いではなく平衡pHに依存し、その関係は $[\text{Al}^{3+}] = K_{\text{Al}} [\text{H}^+]^{0.7}$ で表される。このことからAlの溶脱が $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ ではなく、黒ぼく土、赤ぼく土ともに共通な成分であるjurbaniteにおいて $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ が起こるものと考えられる。 Ca^{2+} については $[\text{Ca}^{2+}] = K_{\text{Ca}} [\text{H}^+]^{0.5}$ の相関が得られた。また図4より $[\text{Al}^{3+}] = K_{\text{T}} [\text{Ca}^{2+}]^{1.5}$ が得られ、 Ca^{2+} のpH及びpAlに対する依存性がイオン交換にあるとしたReussのモデルに一致した。

SO_4^{2-} とpHの関係を見ると図5より、黒ぼく土や赤ぼく土のような非結晶質の火山灰土は結晶性の鉱物に比べ平衡pHに対する依存性が小さいことがわかる。このことから酸性側での SO_4^{2-} の吸着過程が火山灰土において特長的であることが示唆される。

酸性雨水中の SO_4^{2-} は火山灰土の作用により濃度に変化し、pHの低下と共に溶出から吸着へと移行する特異的な挙動を示した。ここでは SO_4^{2-} の移動にLangmuir式を適用しその脱着過程の解析を行った。

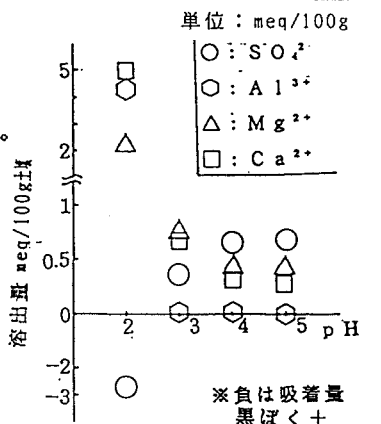


図1 各イオンの挙動(0.1mMNa₂SO₄)

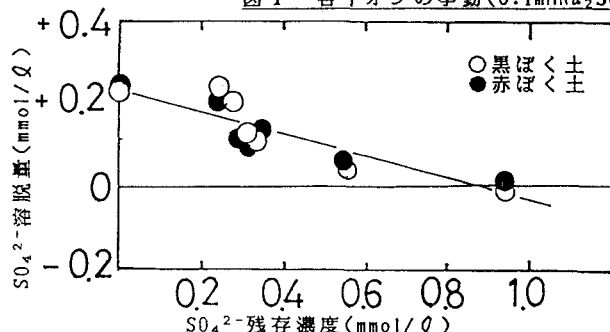


図2 SO_4^{2-} 溶脱量に及ぼす SO_4^{2-} 残存濃度の影響

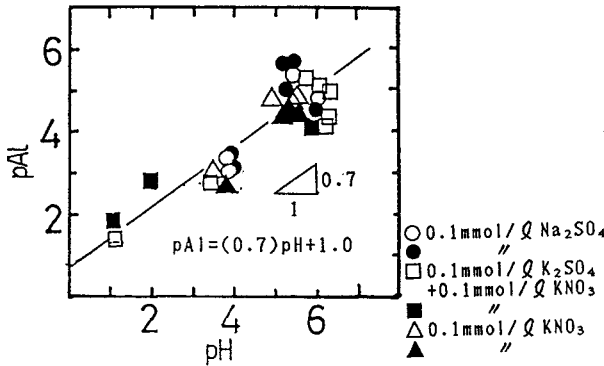


図3 Al³⁺溶脱量と平衡pHの関係

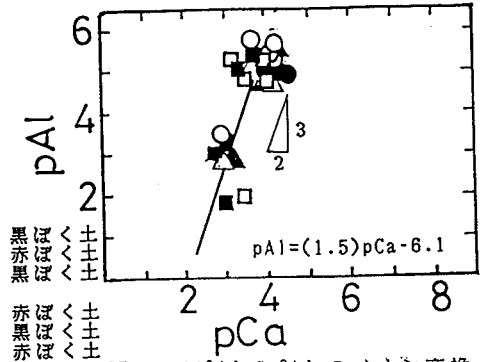


図4 Al³⁺とCa²⁺とのイオン交換

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_1 q(C_s - C) + k_2(q_0 - q)C \quad (1)$$

C_s:液相側飽和濃度(mg/ml) C:液相側濃度(mg/ml)

q₀:固相側溶出可能量(mg/g) q:固相側残存量(mg/g)

k₁(k₂):溶出(吸着)速度係数(L·mg⁻¹·min⁻¹)

および回分試験であることから物質収支を考えると

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \alpha \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (2) \quad \alpha:土壌率(g/L)$$

(1)、(2)式を連立してCについて解くと

$$C = C_0 + \frac{2(C_s - C_0)(1 - E)}{(1 + r - r_0 + r_0 \lambda)(1 - E) - A(1 + E)} \quad (3)$$

C₀:液相側初濃度 $A = ((1 + r - r_0 + r_0 \lambda)^2 - 4(1 - \lambda)(r - r_0))^{(1/2)}$

$E = \exp(-k_1 \alpha q_0 A t)$ $r = C_s / (\alpha q_0)$ $r_0 = C_0 / (\alpha q_0)$ $\lambda = k_2 / k_1$

式中の未知のパラメータは(1)式において平衡時では $\partial q / \partial t = 0$ であり、そのときの液相及び固相の濃度を考えると(1)式は $(C_s - C_0)(q_0 - (C_s - C_0) / \alpha) = \lambda (C_s - C_0) / \alpha C_0$ となる。ここで未知数はC_s、q₀、λの3つであるので3種類のαについて実験を行えば解析に必要なパラメータは求めることができる。解析結果の一例を図6に示す。その結果はほぼ溶脱過程を把握することができたが、αが大きくなるにつれ溶脱の初期の段階で実測値と計算値のズレが大きくなっている。これはαが大きくなると単位土壌あたりの水素イオン負荷量が減少し緩衝作用により溶液のpHが上昇するためと考えられる。

4. おわりに 火山灰土である黒ぼく土及び赤ぼく土の人工酸性雨処理にともなう陽イオン及び硫酸イオンの溶脱挙動を検討した結果、Al³⁺、Ca²⁺の溶脱量と平衡pHに相関関係があること、さらにAl³⁺、Ca²⁺の間でイオン交換が起こっていることも示唆され、これらの平衡ダイアグラムから各成分の予測が可能となった。次にSO₄²⁻の溶脱過程にLangmuir式を適用しその挙動をほぼ表すことができた。今後さらに溶脱初期における緩衝作用によるpHの上昇を考慮し検討を進めていく必要がある。

5. 参考文献

- (1) J.O.Reuss, D.W.Johnson, "Acid deposition and the Acidification of Soil and Waters", Springer-Verg New-York Inc.(1986)
- (2) Per Gundersen, Claus Beier, "Aluminium sulphate solubility in acid forest soils in Denmark", Water, Air and Soil Pollutions 39, pp.247-261, (1988)
- (3) 堀内将人, 井上頼輝, 今井 恒, "模擬酸性雨を用いた土壌塩基の溶脱および土壌の酸性化に関する検討", 京都大学衛生工学研究会第12回シンポジウム講演論文集, pp.114-119, (1990)

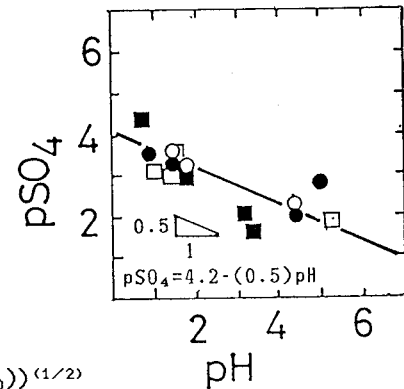


図5 SO₄²⁻とpHの関係

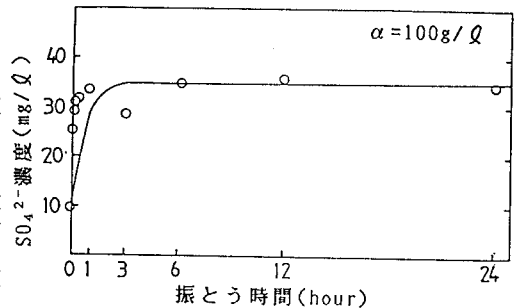


図6 SO₄²⁻解析結果(黒ぼく土、pH4)