

II-153

土壌溶液中イオン濃度組成の変化に伴う亜鉛の分配係数の変動

京都大学工学部 学生員 保田浩志
 京都大学工学部 正 員 井上頼輝
 京都大学工学部 学生員 西谷英樹

1. はじめに

土壌粒子と土壌溶液間の物質濃度比を表す分配係数(以下 K_d と略記)は、地中での物質移動の難易を意味するパラメータとして、陸圏での汚染物質の挙動を予測する上で重要な指標のひとつである。しかし、 K_d は様々な物理的・化学的要因によって変動し¹⁾、報告されている K_d をフィールドに適用する際には十分な検討を要する。

本研究では、亜鉛を対象物質として取り上げ、化学的性質の異なる2種類の砂について、土壌溶液中の共存イオン濃度および組成が亜鉛の K_d に及ぼす影響を実験的に検討した。対象物質として用いた亜鉛は、下水汚泥の農地還元にあたって土壌環境中での蓄積が最も懸念される重金属のひとつである。亜鉛の蓄積を定量的に評価するには、土壌-植物系での亜鉛の形態変化や挙動特性を組み入れた数値的予測手法の開発が必要である。本研究ではこのような認識に立ち、土壌中塩類濃度や窒素形態の変化に伴う亜鉛の土壌吸着量の変動を定量的に記述することも試みた。

2. 実験方法

試料砂には京都府内の山砂を使用し、ふるい(0.149~1.119mm)にかけた後、2種類の土壌型に調整したものを用いた。1つは、0.1N HClに1日程度浸漬した後水道水で洗浄し、110℃で乾燥させたもので、以下これをH型砂と呼ぶ。もう1つは、0.1N HCl洗浄後、0.05M CaCl₂(pH7)に2時間程度浸漬してから水道水でよく洗浄し、110℃で乾燥させたもので、以下これをC₂型砂と呼ぶ。

溶媒には窒素の形態の異なる2種類の標準の水耕液を用いた。窒素はそれぞれ、NH₄⁺-NとNO₃⁻-Nで与えた。以下、前者をNH₄型溶液、後者をNO₃型溶液と呼ぶ。亜鉛溶液は、標準水耕液を5段階の濃度に調整したもの(標準の水耕液、標準の水耕液を脱イオン水で1/10、1/2.5に希釈したもの、約2倍に蒸発濃縮したもの、および脱イオン水のみ)各々に、亜鉛濃度が0.076mmol/Lとなるように臭化亜鉛を溶解させて作成した。サンプル数は、各実験条件(砂型×溶液型×溶液濃度)ごとに2つずつ(計40サンプル)とした。固液接触操作は、恒温室内(23℃)でバッチ法(土壌溶液比=20g:50ml、振とう時間60分、100rpm)により行った。接触操作後の上澄み液を0.45μmでろ過し、ろ液中のK、Na、Mg、Ca、Si、Fe、Zn、NH₄⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻濃度を測定した。KおよびNaは原子吸光分析装置(HITACHI, 2-6100)、Mg、Ca、Si、Fe、Znはプラズマ発光分析装置(SHIMADZU, ICPS-1000TR)陰イオンはイオンクロマト分析装置(TOSO, IC-8010)により測定した。NH₄⁺濃度の測定はインドフェノール法で行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 上澄み液中陽イオン当量濃度と亜鉛の K_d との関係

上澄み液中陽イオン当量濃度と亜鉛の K_d とのプロット図と各条件での回帰式を、Fig.1(NH₄型溶液)²⁾とFig.2(NO₃型溶液)に示す。上澄み液中陽イオン当量濃度の計算にあたっては、KおよびNaを1価、Mg、Ca、Znを2価と想定した。Siは分子状ケイ酸(SiO₂·H₂O)と推測され、FeはFe-EDTAとして与えていることから、当量計算には加えなかった。陽イオン/陰イオン当量比はいずれの場合も0.90~1.10の範囲内となったことから、これらのイオン価の想定は妥当であると思われる。

Fig.1およびFig.2から、上澄み液中陽イオン当量濃度と亜鉛の K_d とは両対数紙上できれいな線形関係を示すこと、土壌溶液中のイオン濃度が希薄な条件では僅かな溶液中塩類濃度の上昇により亜鉛の K_d が急激に小さくなることが分かる。このことは、蒸発散量の多い地域等において塩類濃度の上昇が亜鉛の移

動を速める可能性を示唆しており、実際の亜鉛の挙動を過小評価しないよう注意が必要である。

異なる実験条件間において亜鉛の K_d を比較すると、同一陽イオン当量濃度における亜鉛の K_d は、溶液型が同じである場合、Ca型砂の方がH型砂よりも大きくなった。この

理由は、H型砂に比べてCa型砂のCECが大きいこと（H型砂：0.82、Ca型砂：1.00 [mmol (+)/100g]）、すなわち、Ca型砂の方が特異吸着している H^+ の量が少なく、亜鉛との交換に関与できる土壤交換基の量が多いことによると考えられる。一方、同じ砂で見ると、本実験での溶液濃度範囲では NO_3 型溶液における亜鉛の K_d の方が NH_4 型溶液における K_d よりも大きくなった。このことは、 NH_4^+ と Zn^{2+} が土壤への吸着過程において競合している可能性を示している。

3.2 亜鉛の吸着量と他の元素の吸着量との関係

亜鉛の土壤吸着量の変動を他のイオンとの競合から説明するため、 H^+ 、 NH_4^+ 、 K 、 Na 、 Mg 、 Ca 、 Fe の土壤吸着量 [mmol/g] を説明変数とし、 Zn の吸着量 [mmol/g] を基準変数として重回帰分析³⁾を行った。得られた回帰式を次に示す。

$$Zn = 0.073 + 0.288 \cdot H^+ - 0.076 \cdot NH_4^+ - 0.153 \cdot K + 0.002 \cdot Na - 0.113 \cdot Mg + 0.009 \cdot Ca + 0.115 \cdot Fe \quad (1)$$

式(1)の偏回帰係数の値から、亜鉛の土壤吸着量は H^+ 、 NH_4^+ 、 K 、 Mg 、 Fe の土壤吸着量からはほぼ推定でき、 Na および Ca の情報は必要ないと判断される。ただし、偏回帰係数の値の大きさは、亜鉛との競合の程度を表すものではないことに注意が必要である。式(1)により求めた予測吸着量と実際の吸着量はよく一致し（Fig. 3）、条件による違いはほとんど認められなかった。このことは、土壤pHや窒素の形態が変化したとしても、亜鉛の K_d の変動をいくつかの特定の元素との競合から説明できることを示している。今後は、 NH_4^+ 以外のイオンの濃度が大きく異なる場合や、粘土質や有機質の土壤を用いた場合等における実験を行ない、各元素の吸着機構や溶液濃度レベルと吸着量との関係について検討が必要であろう。

参考文献

- 1) 福井正美；日本原子力学会誌、32、pp. 142-148 (1990)
- 2) 保田浩志他；保健物理（投稿中、受理済）
- 3) SAS institute；SAS User's Guide:Statistics Ver. 5, pp. 661-716 (1985)

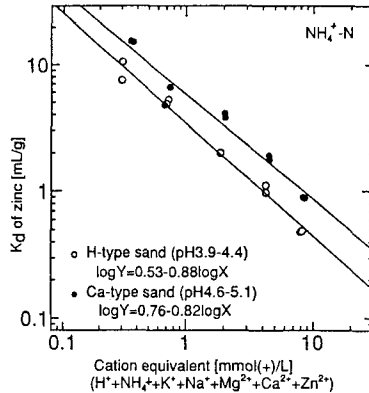


Fig. 1 Relationship between cation equivalent in equilibrium solution and K_d of zinc (NH_4 solution)

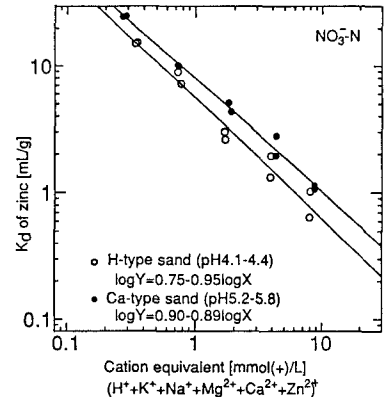


Fig. 2 Relationship between cation equivalent in equilibrium solution and K_d of zinc (NO_3 solution)

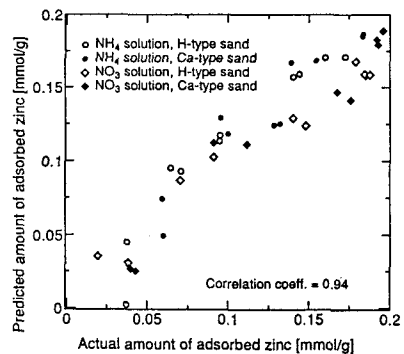


Fig. 3 Correlation between actual adsorbed amount of zinc and predicted one