

広島大学工学部

学生員 高杉 卓

広島大学工学部

正員 山口登志子

中電技術コンサルタント株式会社

大平 剛司

1) はじめに

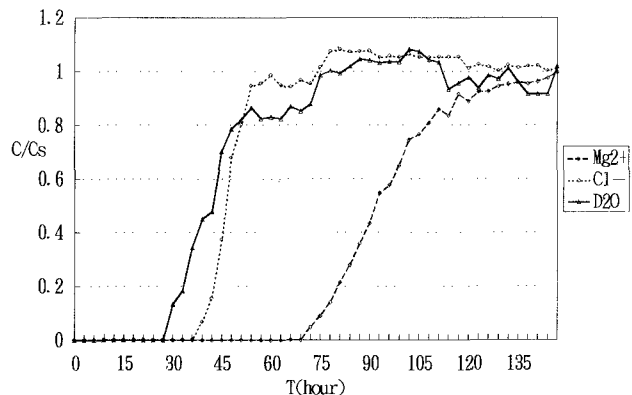
トレーサー実験により汚染物質の挙動を把握する方法は広く行われているが、本研究ではトレーサー物質として一般的に用いられる陰イオンのみでなく、それと対を成す陽イオン、中性物質である水の同位体のすべてを測定することにより、土壌内におけるトレーサー物質の挙動を詳細に検討する。その方法として、土壌内間隙の大きい関東ロームと、土粒子内間隙がほとんど無いとされるケイ砂の2種類の土について、陰イオンとして Cl^- 、 NO_3^- 、陽イオンとして、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、中性物質として水の同位体の D_2O をトレーサーに用いて土壌カラムを使った置換実験を行い、そこから得られるBTC（通過曲線）より各トレーサの挙動を評価する。本実験では、関東ローム（東京大学田無農場）またはケイ砂を充填したカラムを実験装置に組み、不飽和流となるように溶液を供給し、流出水中の各物質の濃度を測定した。Table 1 にそれぞれのカラムにおける実験条件を示す。トレーサーには標準物質としてそれぞれに2%の D_2O を加えた。

Table 1 Experimental conditions.

Experiment Number	Soil	Mobile phase		Tracer	
		Solute	C(Mol/l)	Solute	C(Mol/l)
Exp. 1	Kanto-Loam	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.01	MgCl_2	0.01
Exp. 2	Kanto-Loam	MgCl_2	0.01	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.01
Exp. 3	Silica Sand	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.01	MgCl_2	0.01
Exp. 4	Silica Sand	MgCl_2	0.01	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.01
Exp. 5	Kanto-Loam	CaCl_2	0.01	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0.01
Exp. 6	Kanto-Loam	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0.01	CaCl_2	0.01
Exp. 7	Silica Sand	CaCl_2	0.01	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0.01
Exp. 8	Silica Sand	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0.01	CaCl_2	0.01
Exp. 9	Kanto-Loam	MgCl_2	0.01	CaCl_2	0.01
Exp. 10	Kanto-Loam	CaCl_2	0.01	MgCl_2	0.01
Exp. 11	Kanto-Loam	MgCl_2	0.01	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0.01
Exp. 12	Kanto-Loam	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0.01	MgCl_2	0.01

2) 置換実験に見るイオンの挙動

Exp. 1 より得られた流出水のトレーサの濃度変化を Fig. 1 に示す。これによると流出が最も速かったのは、 D_2O であった。 Cl^- はそれとわずかに遅れて流出し、かなり遅れて Mg^{2+} が流出している。しかし、電気的中性を考えると、 Cl^- のみが流出するということは考えられず、何等かの形でそれに対応する陽イオンが流出しているはずである。ここで、移動相のイオン Ca^{2+} と NO_3^- を加えた図を Fig. 2 に示す。 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ は移動相として一定濃度で供給されており、 C/C_s （流出濃度を供給濃度で割った値）が一定であるはずが、 Ca^{2+} においては2倍近くにまでその濃度が増加している。また、 NO_3^- においては Cl^- イオンの流出が始まる少し前から、供給濃度よりも流出濃度が濃くなる傾向が始まり、 C/C_s 値が1.3を超えるまでになっている。 Mg^{2+} と Ca^{2+} のBTCを見るとやはり Ca^{2+} の立ち上がりは Mg^{2+} のそれよりも早くに始まっている。この2組のBTCの形状は、その大きさや流出時間こそ違いがあるものの、類似しており、陽イオンのBTCの解釈を陽イオン交換とするならば、陰イオンにおいても陰イオン交換がなされたと考えるのが妥当である。つまり、この実験において移動相に含まれていた NO_3^- イオンが土粒子表面や間隙内に吸着し、トレーサの Cl^- イオンが流入してきたことによって陰イオン交換し、離脱した NO_3^- イオンが溶液中に出てくるために、 C/C_s 値が1より大きくなると考えられる。 Cl^- イオンが NO_3^- イオンに代わって吸着すると考えると、 Cl^- の流出が D_2O

Fig. 1 Measured BTCs of Mg^{2+} , Cl^- , and D_2O (Exp. 1)

よりもわずかに遅れていることの説明がつく。ここで Exp. 1 における陽イオン、陰イオンの総量の変化をグラフ化すると Fig. 3 のようになる。この図によると陽イオンと陰イオンは組み合わせこそ時間変化によって変わるものの、それぞれのイオンをトータルすれば、その価数の合計はほぼ等しい値をとりつづけているといえる。このことは電気的中性の原理から見て当然のことではあるが、分析されたデータからもこの事が確認された。

Exp. 2 においても同様の結果が得られた Ca^{2+} の添加により Mg^{2+} の C/Cs 値が 1.7 程度にまで上昇した。しかし、 Cl^- イオンに NO_3^- イオンを添加した場合、陰イオンにおいては Exp. 1 のようなイオン交換は顕著には見られなかった。

ケイ砂を用いて行った Exp. 3 においては Exp. 1 と同じく Ca^{2+} イオン、 NO_3^- イオン共に、トレーサーが添加されて、流出する直前から C/Cs 値が 1 を超えて上がり始め、1.2 を超えている。ただし、ケイ砂の場合は土粒子内の間隙もほとんどないとされ、溶質移動速度も関東ロームに比べて速いため、陽イオン・陰イオンの時間的なずれがあまり確認されなかった。にもかかわらず両イオンともにほぼ同じ規模でイオン交換が見られ、陽イオン交換容量（CEC）が測定されなかったケイ砂においても、明らかにイオン交換がなされていると考えられる。

Exp. 4 についても Exp. 3 と同じような結果が得られた。ただし、ここでも Exp. 2 と同じように NO_3^- イオンが添加されても、 Cl^- イオンはその逆の場合（Exp. 3）に比べて C/Cs 値が目立った上昇を見せなかった。

Exp. 5 でもやはり、 D_2O が最も速く流出してきている。Exp. 1 とは陰イオンの組み合わせが逆になっており、 Cl^- 供給中に NO_3^- を添加した場合に、 Cl^- の C/Cs 値がその逆の場合に比べて上昇が少ないという結果がここにおいても見られた。しかし、Exp. 5 においては Exp. 2 や Exp. 4 に比べると、その上昇が見られたといえる。Exp. 6 についても同様の結果が得られ、陽イオン交換によって移動相中の Mg^{2+} の C/Cs 値が 1.8 にまで上昇した。 Cl^- の流入による NO_3^- の上昇は 1.2 程度に留まった。また、流出の速さとしては、 D_2O が最も速くわずかに遅れて Cl^- 、かなり遅れて Ca^{2+} という順序であった。

Exp. 9, Exp. 10 については、 Mg^{2+} と Ca^{2+} のイオン交換が確認されており、陽イオンについてはこの 2 つのいずれが移動相・トレーサーであってもイオン交換が確実に行われていると言える。

3) おわりに

本研究の条件下では、陰イオン排斥現象（中性物質よりも陰イオンが早く流出する現象）はほとんど認められなかった。また、一般にほとんど無いとされる陰イオンの吸着（陰イオン交換）が関東ローム、ケイ砂の両方で認められた、そして電気的中性の原理のもと、陰イオンと陽イオンは常に対になって流出しており、いずれの場合も電氣的にすべて必ず中性になっていることが確認された。以上のことから、土壌内溶質移動のメカニズムの解明のためには、陰イオン、中性物質のみでなく、陽イオンの挙動もあわせて把握する必要があると言える。今後は、汚染物質などを実際にこのような実験に組み入れて実験を行い、それらの汚染物質が、どのトレーサーと類似した挙動をするかを調べる必要があると思われる。

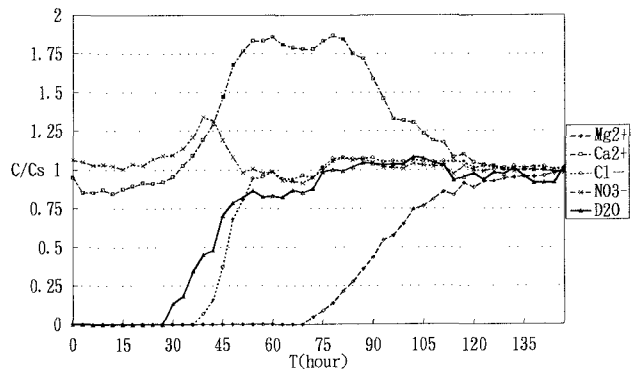


Fig. 2 Measured BTCs of Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- and D_2O (Exp. 1)

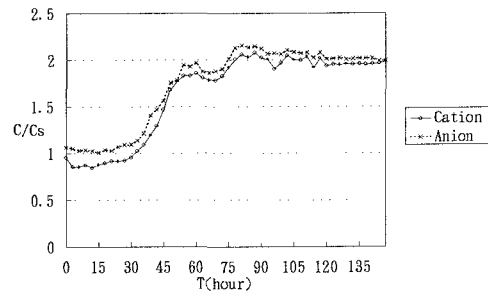


Fig. 3 Estimated BTCs of Cations and Anions (Exp. 1)