

○東洋大学大学院 学生会員 中山 千栄子
東洋大学 田中 芳則

1. はじめに

近年、多肥集約農業による弊害として、土壌系から地下水系への硝酸態窒素による汚染があげられる。硝酸態窒素を摂取した場合、体内で亜硝酸に還元され、その発ガン性や乳幼児における酸素輸送機能の低下をもたらすメタヘモグロビン血症の原因となる可能性があり懸念される事項となっている。

硝酸態窒素および亜硝酸態窒素の汚染は、主に農業・畜産等に起因しており、汚染源そのものに面的な広がりを持つため、これまでの有機塩素系による点源汚染とは対策が大きく異なる。これにはいくつかの手法が提案されており、施肥の減量化、微生物による脱窒等があげられるが、硝酸態窒素の地下水汚染に関する物理化学的な浄化手法はあまり例をみない。

これまで行ってきたローム土における無機態窒素の破過曲線に関する実験(中山, 2002)よりアルミナ・ケイ酸からなるアロフェン粘土鉱物がアニオンの吸着に関与していることがわかってきた。本研究では無機態窒素の挙動に関わるアロフェン等の粘土鉱物とその吸着機構を明らかにすることにより、地下水の硝酸態窒素汚染を修復できる手段を検討していく。

2. アロフェン粘土鉱物

わが国には火山灰に由来する多くの土壌が分布し、火山灰土壌の粘土画分にはアロフェンと呼ばれる非晶質成分が多く存在する。一般にアロフェンはケイ酸、アルミナ、水、少量の鉄および塩基からなり、平均粒径が50 Åであり、その全てが外表面と考えられる数百 m²/gからなる比表面積を持っていると定義されている。

アロフェン粘土鉱物における陰イオン吸着に関わる特徴は、ケイ酸とアルミナの分子比が0.5以下の場合、pH依存性の高い変異荷電に変化することであ

る。低pH域では正に、高pH域においては負に荷電する。この理由として、アロフェンに含まれるアルミニウムイオンの存在があげられる。通常、土壌は負に荷電していることが多く、陰イオンである硝酸態窒素は水の降下浸透に伴い容易に地下へと浸透していく。しかしながらアロフェン質土壌の場合は、低pH域においては正に荷電するため陰イオンである硝酸態窒素を吸着し蓄積する傾向が強い。

3. 硝酸態窒素の吸着実験方法

アロフェンにおける硝酸態窒素の吸着機構を調べるため、アロフェンを火山灰質土壌から水簸により抽出し小型バッチ試験を行った。アロフェンの定量には酸性シュウ酸塩溶解法を用いて測定した。試験方法は乾燥重量20gの試料と溶液300mℓを300mℓ容三角フラスコに入れ1時間振とうさせた。使用溶液は硝酸態窒素として2mg/ℓを含む硝酸溶液である。1時間静置後、1時間後そして2時間後以降は2時間毎に12時間まで溶液を採取し溶存成分を測定した。表1に採取地点及びケイ酸・アルミナの分子比を示す。

表 1 採取地点および Si/Al 比

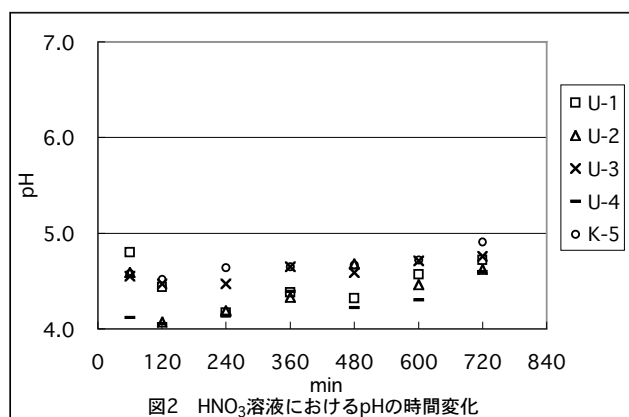
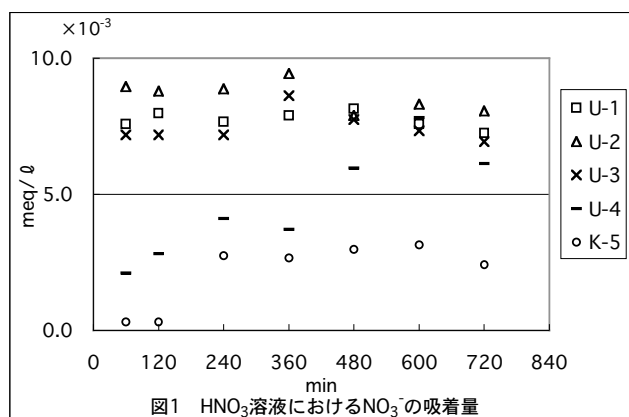
No.	採取地点	深度(m)	Si/Al 比
U-1	茨城県牛久市	0.6	0.61
U-2		1.0	0.50
U-3		1.5	0.51
U-4		2.0	0.52
K-5	埼玉県川越市	2.2	0.52

4. 結果及び考察

アロフェン試料における硝酸態窒素の吸着量を図1に示す。牛久市耕作地下で採取した試料において、深度が浅い試料ほど初期の段階で速やかに吸着・置

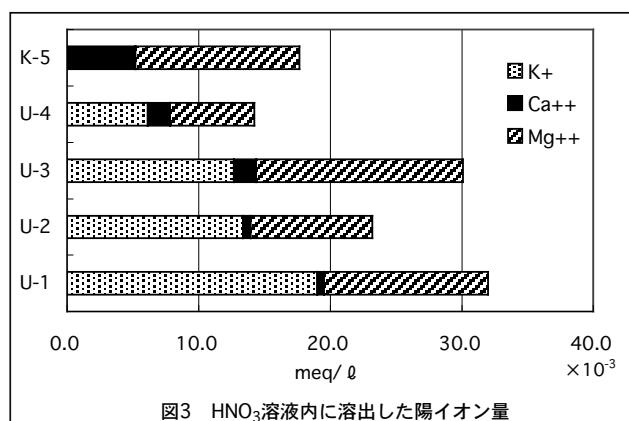
換が進行し、以降は一定の値に収束している。U-4試料では、時間変化を伴って吸着量が緩やかに増加していることがわかる。

続いて同バッチ試験におけるpHの時間変化を図2に示す。時間を通じてほぼpH4.5からpH5.0と一定の値となっているが後半若干の増加がみられる。



つぎに硝酸溶液により溶出がみられたイオン濃度を図3に示す。U-1, U-2, U-3, U-4においてMg²⁺およびK⁺が多く含まれている。K-5においては、Mg²⁺, Ca²⁺が多く含まれている土壌であることがわかる。

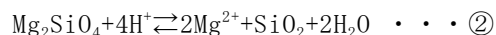
以上の結果より硝酸態窒素の吸着機構は次のように考えられる。バッチ内は硝酸溶液内のH⁺の影響を受け、ただちに酸性環境に移行する。この時アロフ



エン {SiO₂·(1-2)Al₂O₃·nH₂O} は、結晶格子端(R-)においてすべてのOH基が表面に露出しているため、pHの低下とともに正に荷電する。



①式の反応により硝酸態窒素は速やかに吸着・置換される。さらにMgを多く含有する粘土も含まれているためMg²⁺が溶出される。しかしながら、Mg²⁺の溶出には鉱物の溶解が関係しており、時間を要する変化となる。参考として苦土カンラン石の溶解反応を例としてあげる。



バッチ内が酸性であるため反応は正反応となり中和反応が生じる。同時に試料に含まれるK⁺と硝酸溶液内のH⁺の交換による中和反応が生じる。このためpHが緩やかに増加していく。

4. まとめと課題

ローム土における硝酸態窒素の挙動は粘土鉱物に大きく影響されているという考察が得られた。すなわち、硝酸態窒素の吸着・置換現象は、アロフェンおよびケイ酸塩鉱物、または非晶質であるケイ酸などの風化無機ゲルが関与している可能性がある。しかしながら土壌中における様々な無機物や腐植等の影響が複合的に作用しており単純ではない。

今後の課題としては硝酸態窒素の吸着・置換現象に関与しているアロフェンおよび非晶質無機成分の定性・定量化、その吸着形態を解明していく必要がある。これらの特性を得られた後は、アロフェン粘土鉱物を硝酸態窒素の浄化資材として適用していくための有効な手段を開発していきたい。

<参考文献>

- (1) 北川靖夫：土壌中のアロフェンおよび非晶質無機成分の定量に関する研究，農業技術報告書，第29号，pp1～47，1976
- (2) G. H. ボルト編著（岩田進午訳）：土壌の化学，学会出版センター，1980