

1. はじめに

近年、肥料や畜産廃棄物による地下水の汚染が問題となっている。土壌に侵入した化学物質は土粒子への吸・脱着をしつつ移動する。化学物質による地下水の汚染を予測するためには吸・脱着特性を明らかにする必要がある。本研究は室内実験により K^+ 、 Ca^{2+} の吸・脱着特性を調べ、その結果を応用してウェイングラシメータにおける陽イオン輸送解析を行った。

2. 実験方法

吸・脱着量を測定する手法として流通法¹⁾を採用した。図1に実験装置の概要を示す。実験の手順は次のとおりである。まず、内径8.4cmの亚克力製円筒に風乾させた供試土壌を間隙率0.36~0.38になるように5cm程度充填して吸着剤固定層とする。なお、供試土壌には京都府城陽市の青谷砂質土(比重2.64)を用い、固定層の上・下端にはステンレス製メッシュフィルタを設けてある。次に、測定対象物質を溶解させた溶液を固定層上端より投入し、濃度平衡状態になるまで循環させる。この操作によって新たに吸着された物質量は平衡溶液中に残存する物質量と投入量の差である。なお、濃度の測定には液体クロマトグラフィを用いた。固定層を取り替える、もしくは固定層内に残存する溶液に含まれる物質量を算出した後に、投入溶液の濃度を変えて実験を繰り返す。

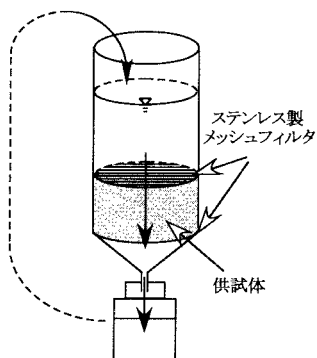


図1 実験装置

固定層に吸・脱着されている物質量は次の2方法で測定される。

1. 実験終了後、他成分の高濃度溶液を固定層に投入して吸着物質を置換・排出する。

2. 固定層の初期吸着量を1.の方法で計測し、測定で得られた吸着量を加える。

3. 実験結果

対象物質をKClとし、吸着量を測定した。土壌乾燥重量1kgあたりの吸着量と平衡濃度の関係を図2に示す。なお、図中の矢印は固定層を取り替えずに始点から終点に溶液濃度を変えて計測した結果であることを示している。まず初回(最始点)の吸着量と平衡

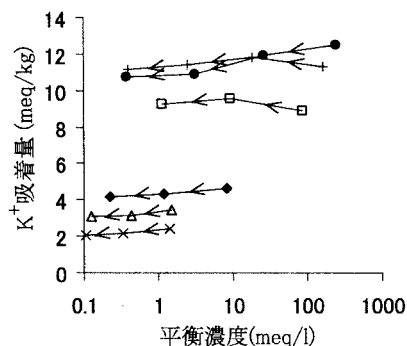
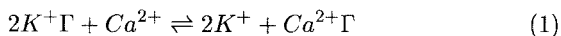


図2 K^+ の吸着量と平衡濃度の関係

濃度の関係を見ると、 K^+ の濃度が大きいほど吸着量は多くなること、吸着量は12meq/kgより増加しないことがわかる。次に2回目以降の測定結果を見ると、平衡濃度が小さくなくても K^+ はほとんど溶出せず、吸着量は初回から変化していないことが分かる。これは、供試土壌内の吸・脱着は主にイオン交換によって行われていることを裏付けている。すなわち、水溶液に含まれる溶質の組成が変化しなければ吸・脱着は生じないといえる。同様に吸着物質に $CaCl_2$ を用いて吸着量測定を行ったところ、KClのときと同じく吸着量が12meq/kg以上は増加しなかったことから、この値は陽イオン交換容量と考えられる。

次に、イオン交換特性を調べるために、初回到250meq/lの高濃度KCl(もしくは $CaCl_2$)水溶液を投入し、土壌の吸着されているイオンを $K^+(Ca^{2+})$ のみにし、2回目以降にKClと $CaCl_2$ の混合溶液を投入して両イオンの吸着量を測定した。固相を Γ とすると Ca^{2+} - K^+ の吸着の化学反応式は(1)式、 Ca^{2+} に対する K^+ の選択係数 K_K^{Ca} は(2)式で表わされる。



$$K_K^{Ca} = \frac{S_{Ca} C_K^2}{S_K^2 C_{Ca}} \quad (2)$$

ここに、 S_i 、 C_i ：それぞれ平衡時における成分 i の吸着量、溶液濃度である。図3に得られた K^+ - Ca^{2+} の交換平衡曲線を示す。これより Ca^{2+} に対する K^+ の選択係数1.21kg/lを得た。

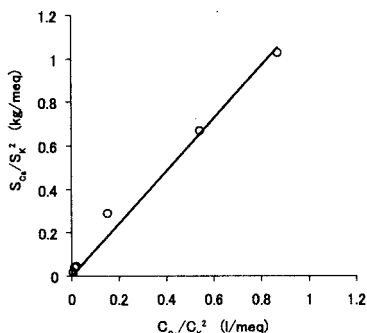


図3 K-Ca交換平衡曲線

4. 物質輸送解析

1999年4月よりウェイングライシメータを用いて水・物質収支の観測を継続している²⁾。

窒素、リン酸、カリウム、マグネシウムがそれぞれ6.0、40.0、6.0、15.0%の元肥を土壌槽にそれぞれ1999年4月20日に1.8kg、2000年5月1日に1.0kg、追肥として1999年4月～2000年7月に1.4g(N)、0.95g(P)、14.0g(K)、1.4g(Mg)を投入した。なお、元肥はク溶性成分と水溶性成分で構成されている。

土壌槽に投入した K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の移流分散解析を(2)～(5)式を用いて行った。

$$\frac{\partial(\theta C_i)}{\partial t} + q \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) - \rho_d \frac{\partial S_i}{\partial t} \quad (3)$$

$$K_K^{Mg} = \frac{S_{Mg}}{S_K} \frac{C_K^2}{C_{Mg}} \quad (4) \quad CEC = S_{Ca} + S_{Mg} + S_K \quad (5)$$

ここに、 D ：分散係数、 ρ_d ：乾燥土壌の単位体積重量、 CEC ：陽イオン交換容量である。 q は流速であり、Richards式を数値的に解析して算出した。 Mg^{2+} に対する K^+ の選択定数 K_K^{Mg} は K_K^{Ca} と等しいとした³⁾。投入した元肥のうち、水溶性成分は瞬時に、ク溶性成分は投入後180日で全量溶出すると仮定した。なお、植物によって吸収される物質質量については単位乾燥重量あたりの含有量⁴⁾をもとに算出し、投入量から差し引いた。土壌水に含まれる各成分の初期濃度および土壌の初期吸着量はそれぞれ計測結果を与えた。

地下水流出の水質分析結果と $D = 6.6 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ を用いて計算を行った結果の比較が図4に示してある。なお、図中の Mg^{2+} の観測値については5倍してある。 K^+ の濃度の計算値と観測値を比較すると両者の変動には差が見られるが、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の1/10程度であることは一致している。 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の計算

結果を見ると、濃度変動は観測結果と同じ傾向を示しているが、濃度は観測値の Mg^{2+} が5倍、 Ca^{2+} が2倍であった。濃度の立ち上がり早いこと、および投入した肥料に最も多く含まれる Mg^{2+} の誤差が大きいことから、施肥の境界条件の与え方に問題があるものと考えられる。

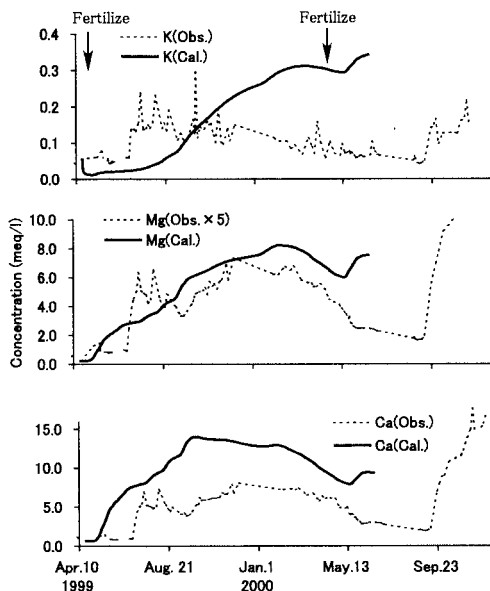


図4 観測結果と解析結果の比較

5. 結論

室内実験により K^+ 、 Ca^{2+} の土壌吸・脱着特性を調べ、その結果を応用してウェイングライシメータにおける物質輸送解析を行った。得られた結果は次のとおりである。

1. 青谷砂質土の陽イオン交換容量は12meq/kgである。
2. Ca^{2+} に対する K^+ の選択定数は1.21kg/lである。
3. ライシメータにおける物質輸送解析で得られた地下水流出の水質濃度は、観測値の変動・傾向を示したものの、いずれの成分も過大であった。施肥の境界条件の与え方を再検討する必要がある。

参考文献

- 1) 近藤 精一、石川 達雄、安部 郁夫 共著：吸着の科学 第2版、丸善株式会社、pp.1-215、2001。
- 2) 東 博紀、岡 太郎：植物の成長に伴う蒸発散の変化を考慮した土壌中の水・物質移動、水資源セミナー講演概要集、pp.23-34、2001。
- 3) 中野 政詩：土の物質移動学、東京大学出版会、pp.1-181、1991。
- 4) H.Mohr, P.Schopfer：植物生理学、シュプリンガーフェアラーク東京株式会社、1999