

VII-45

土壌による pH の緩衝作用について

東北工業大学 正員 ○中山 正与
 “ “ 江成敬次郎

1. はじめに

土壌に酸、あるいはアルカリを添加した時に、これによって引き起こされる土壌溶液の pH 変化は、水だけの場合に比べてはるかに小さいことが知られており、この現象は土壌による pH 緩衝と呼ばれている。

本研究は、土壌による pH の緩衝作用に関する基礎的な知見を得るために、酸性あるいはアルカリ性溶液が土壌に接触した場合、その pH がどのように緩衝されるのか、またその持続性はどの程度なのか、そして土壌の物理・化学的特性が緩衝作用にどう影響するのかについて実験的に検討したものである。

2. 実験方法

(1) 土壌試料および水溶液 実験には、仙台市宮城野区福室の畑から採取した土壌、および仙台市太白区二ツ沢の東北工業大学キャンパス内の山林から採取した土壌を使用した。以下の検討ではこれらの土壌をそれぞれ「畑」、「山」と略称した。また、これらと比較するために、「砂」についての実験も行った。使用した 3 種の土壌の物理・化学的性質を表-1 に示す。

表-1 土壌の物理・化学的性質

土壌名称	砂	畑	山
土壌の種類	砂(S)	砂質土(SF)	細粒土(F)
比重 (-)	2.62	2.54	2.62
均等係数 (-)	2.28	17.78	35.50
曲率係数 (-)	1.13	4.33	2.28
有効径 (mm)	0.260	0.018	0.002
C E C (meq/100g)	4.82	8.80	11.68
強熱減量 (%)	0.96	1.52	8.03
pH (H ₂ O) (-)	8.69	5.57	4.95
pH (KCl) (-)	7.82	4.63	3.89

実験に使用した水溶液はアルカリ性溶液として、NaOH と Ca(OH)₂ の 2 種類で、その溶液の

pH は約 10.5 に調整した。酸性溶液は、H₂SO₄ と揮発性有機酸の 2 種類で、その溶液の pH は約 3.0 とした。ここで、揮発性有機酸は、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、iso-酪酸、n-吉草酸、iso-吉草酸の 6 種の揮発性有機酸をそれぞれの濃度が 1,000mg/l になるように混合したものである。

(2) 実験の方法 ねじロビンを使用して以下のような実験を行った。①乾燥重量で 20g の土壌をねじロビンに取り、上記のアルカリ性、酸性溶液を、気泡が入らないように満し（約 65ml）密閉状態にする。②これを水温 20℃ に保った振とう培養槽に設置し、3 日間振とうさせる。（予備実験より、水溶液と土壌を接触させてから約 3 日後に pH の変化が小さくなったので、滞留日数を 3 日とした。）③振とう培養槽からねじロビンを取り出し、約 1 時間沈澱させ、溶液の上澄み液を注射器で 40ml 採水し、pH を測定する。④pH 測定後、採水した分だけ溶液を補充し、②から④までの実験を繰り返す。

この実験は注入を 41 回まで繰り返して継続した。

3. 実験結果

(1) アルカリ性水溶液 NaOH 水溶液と Ca(OH)₂ 水溶液の実験結果を図-1, 2 に示す。各土壌での pH の変化は非常に類似したものとなっている。その傾向としては、「砂」に比べて「畑」と「山」の緩衝能力が高いことが分かる。どちらの溶液においても、「砂」の場合は最大で pH 8.4 ぐらいまでしか緩衝されず、流入回数が増すにつれ流入水の pH にかなり近い値となった。その原因としては、この砂自体の pH が 8.69 とアルカリ性であったことや、C E C、強熱減量の値が他の二つの土壌と比べ低かった事などがあげられる。また、「畑」よりも「山」の方が緩衝能力があることがわかる。この原因は、「山」土壌そのものが、最も低い pH を示していることに加えて、粘土粒子と腐植分子が負荷電を持っていることから、粒径が小さく細粒土に分類され、有機物含有量の指標となる強熱減量が大い「山」土壌は、大きな C E C を有しており、このことから pH 緩衝能力が最も大くなるものと考えられる。

(2) 酸性水溶液 酸性溶液の実験結果を図-3, 4 に示す。H₂SO₄ 水溶液では、他の土壌に比べ「砂」

の緩衝能力が優れていることが分かる。「砂」の場合、pHは最大で 6.8 まで緩衝され、持続力も長期にわたっている。その要因としては、他の土壌が酸性を示したのに対し、砂の pH がアルカリ性であることがあげられる。それに対しアルカリ性の水溶液で高い緩衝能力をみせた「畑」と「山」の土壌では、酸性水溶液ではそれほどの緩衝作用はみられなかった。「畑」・「山」どちらも最大で約 pH 5 までしか緩衝されなかったが、その持続力は長期にわたるものであった。 H_2SO_4 で特異的なことは、アルカリ性水溶液で「畑」よりも緩衝能力が高く、「畑」よりも土壌の pH が低い「山」土壌が、 H_2SO_4 溶液においても「畑」を上回る緩衝能力を示しているという点である。その原因は、やはり CEC や強熱減量が他の土壌に比較して大きいことによるものと考えられる。

揮発性有機酸水溶液に見られる傾向としては、3 種類のどの土壌においても緩衝能力が低く、揮発性有機酸水溶液は、緩衝されにくいことが分かった。

4. 考察

酸性降水が土壌により中和される機構は ①土壌中の炭酸カルシウムなどの炭酸塩、炭酸水素塩の溶解、②負電荷を持つ土壌粒子表面に吸着している、アルカリ土類金属イオンなどの交換性塩基と降水中的の水素イオンとの交換、③ SO_4^{2-} 等の陰イオンの土壌中への吸着にともなう OH^- の放出、④アルミニウムの溶解 などが考えられるが、その中でも、②の陽イオン交換反応と④のアルミニウム成分の溶解が支配的であったと報告されている。また、その他の原因としては、一次鉱物の化学的風化による中和が挙げられる。

ここでは、図-3 に示された H_2SO_4 の実験結果をもとに、次式により、緩衝された H^+ イオンの総量 $\Delta \text{H}(\text{meq})$ を算出し、土壌の CEC (ねじりびん内の土壌重量 20g 当たり) との比較を行った。

$$\Delta \text{H}(\text{meq}) = (\text{流入 } \text{H}^+ \text{ イオン総量}) - (\text{流出 } \text{H}^+ \text{ イオン総量}) \dots\dots (1)$$

算出結果を表-2 に示す。これより、CEC の大きい「畑」、「山」では、 $\text{CEC} > \Delta \text{H}$ であることから、実験期間中は陽イオンの交換によって緩衝が生じている可能性が考えられるが、「砂」では $\text{CEC} < \Delta \text{H}$ となっているので、陽イオンの交換以外の原因によって緩衝が継続しているものと考えられる。

5. まとめ

土壌の pH 緩衝作用を検討するために、アルカリ性水溶液と酸性水溶液を幾種類かの土壌に接触させ、その pH の変化を調べる実験を行った。その結果、土壌が pH 緩衝作用を持つことや、その pH 緩衝作用はかなり長期的にわたって継続することが確認できた。そして、酸性溶液としては揮発性有機酸が緩衝されにくいことがわかった。また、大きな強熱減量と CEC の値を有する土壌は、大きな pH 緩衝作用を示すことがわかった。さらに、土壌の pH がアルカリ性を示すものは酸性水溶液に大きな緩衝作用を示し、酸性の pH を示す土壌はアルカリ性水溶液に高い緩衝能力を示した。

今回の検討は、単純な組成の溶液を中心に行った。今後は、混合成分からなる溶液についての研究や、土壌の組成や、溶液中の成分を、高精度で測定するなどの検討が必要である。

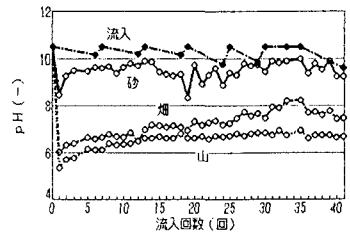


図-1 pH の変化 (NaOH)

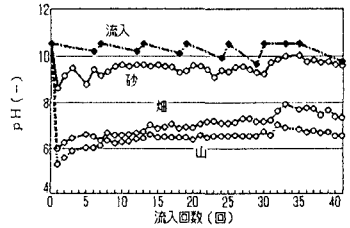


図-2 pH の変化 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

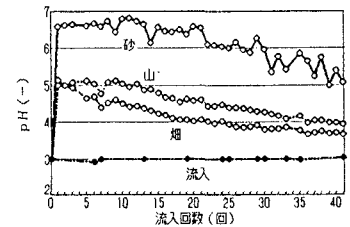


図-3 pH の変化 (H_2SO_4)

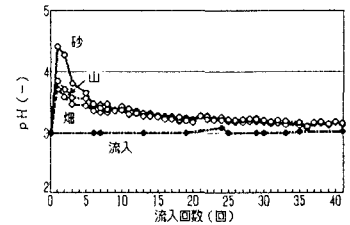


図-4 pH の変化 (揮発性有機酸)

表-2 CEC と ΔH の関係

土壌名称	CEC (meq/20g)	ΔH (meq)
砂	0.964	1.56
畑	1.76	1.41
山	2.336	1.50