

## 論文の内容の要旨

生物・環境工学 専攻  
平成 14 年度博士課程 入学  
氏 名 家田浩之  
指導教員名 塩沢 昌

論文題目 変異荷電土壌中の溶質移動に関する研究

### 1 はじめに

近年, 農耕地からの硝酸態窒素等の環境負荷物質の溶脱による地下水汚染が強く懸念されるようになり, 土壌中の溶質移動に関わる問題への社会的関心が高まっている. 日本の代表的な畑地土壌である黒ボク土は, 溶液濃度・pH 依存性の表面電荷をもつ変異荷電土壌の一種であり, 溶質移動に対して変異荷電によるイオン吸着の影響が現れる. これまでの変異荷電土壌中の溶質移動に関する実験の多くは, pH および電解質濃度一定の条件下で行われてきた. しかし, 野外のように電解質濃度の変化, およびとそれともなう pH の変化が生じる条件における溶質移動過程は明らかでない. 本研究では, 変異荷電土壌としての黒ボク土を対象とし, 1) 溶液濃度が変化する条件における, 黒ボク土中の溶質移流速度の濃度依存性を濃度置換実験により明らかにすること, 2) 変異荷電におけるイオン吸着の理論にもとづいて, 溶液濃度依存性の溶質移流のメカニズムを明らかにすることを目的とする.

本論文は 7 章より構成される. 第 1 章では, 研究の背景と意義を述べ, 変異荷電土壌中の溶質移動に関する既存の研究をレビューし, 研究の目的を設定する. 第 2 章では, 第 4 章の解析で用いる溶質移動モデルである移流分散方程式の適合性について述べる. 第 3 章では, 土壌のイオン交換反応と変異荷電の概念について整理する. 第 4 章では, 黒ボク土のカラムにおいて, さまざまな濃度の  $\text{CaCl}_2$  溶液または  $\text{NaCl}$  溶液による濃度置換実験をおこない, 遅延係数の濃度依存

性を求める。第5章では、同じ黒ボク土の陽イオン交換容量 (CEC)・陰イオン交換容量 (AEC) を溶液濃度・pH の関数として、静的な吸着平衡の条件で測定する。第6章では、求めた CEC・AEC を表す実験式を用いて、溶液濃度の変化にともなう pH の変化を考慮した CEC・AEC の変化と遅延係数を計算し、濃度置換実験における実測値と比較する。第7章では、結論として本研究の成果を述べる。

## 2 黒ボク土中における溶質の移流速度の濃度依存性

供試土壌には、宇都宮大学農場の黒ボク土表土を用いた。供試土壌を均一に充填した垂直なカラムを  $\text{CaCl}_2$  または  $\text{NaCl}$  溶液で飽和し、同溶液による水分飽和の定常流を作成した後、カラムを与える溶液濃度を切り替える濃度置換実験をおこなった。供給溶液濃度の変化による流出液中の陽イオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ), 陰イオン ( $\text{Cl}^-$ ) の濃度変化は同時に生じ (Fig.1 a・b), 流出液 pH にも変化が生じた。水移動に対する溶質移動の遅れの大きさを表す遅延係数  $R$  (平均間隙水流速  $v_w$  に対する溶質の平均移流速度  $v_s$  の比 ( $v_w/v_s$ )) を、各イオンの濃度変化を示す土壌内部の EC 変化より求めた (Fig.2)。陽イオンと陰イオンの  $R$  は互いに等しい。 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Cl}^-$  の  $R$  は 1 より大きく、溶液濃度が低くなるほど増加する ( $R=1.0\sim 1.3$ )。一方、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の  $R$  は、1 より小さく、濃度が低くなるとわずかに低下する ( $R=0.9\sim 1.0$ )。

土壌による溶質の吸着が生じるとき、 $R$  は次のように表される。

$$R = 1 + (\rho/\theta) (\Delta Q/\Delta C) \quad (1)$$

ここで、 $\theta$  は体積含水率 ( $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ ),  $\rho$  は乾燥密度 ( $\text{kg m}^{-3}$ ),  $C$  は溶液濃度 ( $\text{mol}_c \text{m}^{-3}$ ),  $Q$  は乾土当たり溶質吸着量 ( $\text{mol}_c \text{kg}^{-1}$ ) で、単一イオン種で飽和された土壌では CEC および AEC に相当する。 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Cl}^-$  の  $R$  は 1 より大きくなり、吸着の影響が大きいと考えられる。両イオンの  $R$  は互いに等しいため、濃度変化にともなって  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Cl}^-$  の吸着量が等量的に変化したものと考えられる。土壌は  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  で飽和されているため、両イオンの吸着量の変化はそれぞれ CEC および AEC の変化であり、変異荷電土壌の特徴であると考えられる。また、溶液濃度が低くなるほど  $R$  が大きくなることから、 $\Delta Q/\Delta C$  は濃度が低いほど大きいと考えられる。

一方、 $R < 1$  となる要因としては、負電荷表面からの陰イオン排除の影響が考えられる。陰イオンは、表面付近や間隙ネットワークの

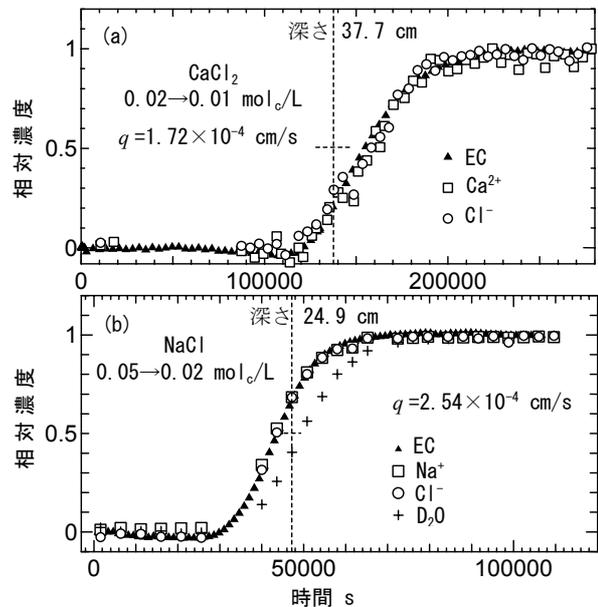


Fig.1 濃度置換実験におけるカラムからの流出液の濃度変化

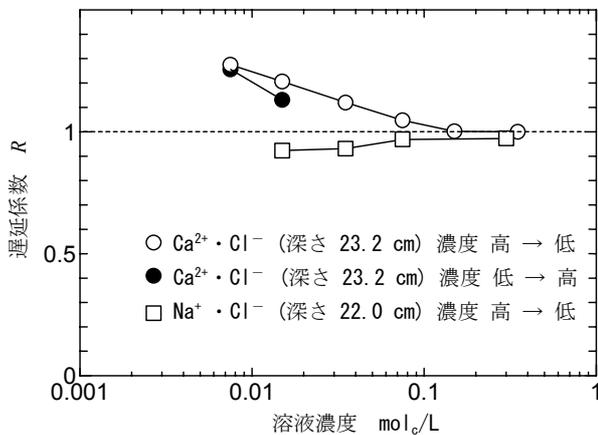


Fig.2 遅延係数の溶液濃度依存性

くぼみなどの、間隙中の流速の小さな領域から静電的に排除されるため、その平均速度  $v_s$  は  $v_w$  よりも大きくなるのである。NaCl 溶液の濃度置換では、 $R$  が 1 よりも小さいため、陰イオン排除の影響が大きいと考えられる。陽イオンの価数が小さいほど、また濃度が低いほど、負電荷表面付近の拡散電気二重層が発達し、表面からの陰イオンの排除距離が大きくなるためである。また、このときの陽イオンの移動については、従来ほとんど注目されることがなかったが、本実験では  $\text{Na}^+$  も  $\text{Cl}^-$  とともに移動した。この  $\text{Na}^+$  の移動は溶液の電気的中性条件が保たれるために生じるものだろう。

### 3 溶液濃度・pH の関数としての黒ボク土の CEC・AEC の測定

濃度置換実験で用いた黒ボク土の CEC と AEC を Wada and Okamura (1980) の方法に準じた繰り返し平衡法により測定した。乾土 2 g 相当の風乾細土 (< 2 mm) を、適量の HCl または NaOH を添加した 1 mol/L  $\text{CaCl}_2$  または NaCl 溶液で 5 回洗浄後、0.005~0.2 mol/L の同溶液 25 mL で 5 回洗浄して平衡させた。試料中の陽イオンは 1 M  $\text{KNO}_3$  で抽出後原子吸光法により、また陰イオンは 0.01 M NaOH で抽出後イオンクロマトグラフィーにより定量した。乾土あたりの陽イオン ( $\text{Ca}^{2+}$  または  $\text{Na}^+$ ) 抽出量・陰イオン ( $\text{Cl}^-$ ) 抽出量から液相中存在量を差し引いたものが、それぞれ CEC・AEC である。Fig.3 にその結果を示す。CEC と AEC は以下の実験式 (Wada and Okamura, 1980) により pH と溶液濃度の関数として表された。

$$\text{CaCl}_2 \text{ 平衡} \quad \log Q_{\text{cat}} = 0.20 \text{ pH} + 0.076 \log C + 1.45 \quad (1)$$

$$\log Q_{\text{an}} = -0.32 \text{ pH} + 0.48 \log C + 3.51 \quad (2)$$

$$\text{NaCl 平衡} \quad \log Q_{\text{cat}} = 0.19 \text{ pH} + 0.10 \log C + 1.26 \quad (3)$$

ここで、 $Q_{\text{cat}}$  と  $Q_{\text{an}}$  はそれぞれ CEC と AEC (mmol/kg),  $C$  は溶液濃度 (mol/L) である。

### 4 CEC(C, pH)・AEC(C, pH)にもとづく遅延係数の濃度依存性の計算

黒ボク土の濃度置換実験では、溶液濃度の変化にともない pH の変化が生じる。このような溶質移動における  $R$  ((1) 式) を計算するためには、溶液濃度の変化 ( $\Delta C$ ) に伴う pH の変化を考慮した吸着量の変化 ( $\Delta Q$ ) を求め、ここでの濃度置換実験のように酸・アルカリが添加されない場合には、溶液濃度の変化に伴う CEC と AEC の変化はほぼ等量的であり、その条件を満たすように pH が変化すると近似できる。この場合、溶液濃度の変化に伴う吸着量の変化  $dQ/dC$  は溶液濃度のみの関数として表される。これにより、任意の初期条件 ( $C_0, \text{pH}_0$ ) からの  $\Delta C$  に対する吸着量の変化  $\Delta Q$  を求めることができる (Katou, 2002)。本研究では、この方法を用いて、溶質移動の遅れが観察された  $\text{CaCl}_2$  溶液の濃度置換実験における  $R$  を計算する。

$\text{CaCl}_2$  濃度が 0.2 mol/L の時の条件 (流出液 pH = 5.7) を初期値として、濃度置換実験に対

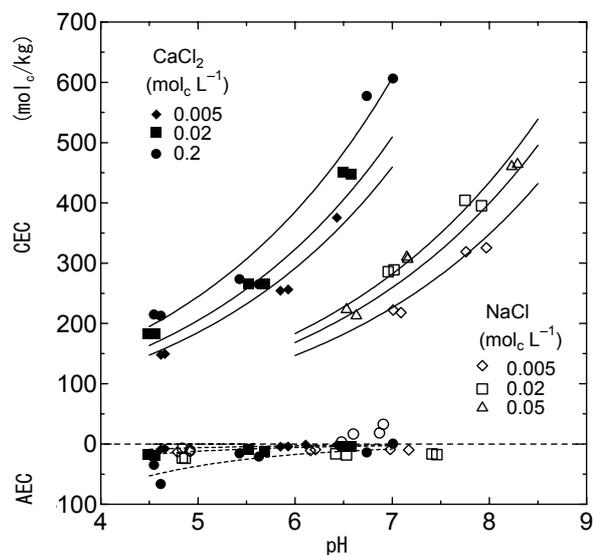


Fig.3 黒ボク土表土の CEC と AEC

応する $\Delta C$ に伴う $\Delta Q_{cat}$ と $\Delta Q_{an}$ を計算した (Fig.4). 溶液濃度の低下により CEC と AEC はほぼ等量的に低下するが, それに伴い pH は 5.70 から 6.18 まで上昇する. pH 変化の計算結果は, 濃度置換実験における pH の変化とほどよく一致した. 溶液濃度の変化による pH 変化を無視した場合, CEC・AEC の変化の計算結果は, Fig.4 に示したものと大きく異なる.

$\Delta Q/\Delta C$  の計算結果を(1)式に代入して, 濃度置換実験に対応する  $R$  を計算した (Fig. 5).  $R$  の計算値は, 濃度置換実験における実測値をよく再現した. ただし, 計算値は実測値よりも 0.05~0.10 大きく, その差は高濃度ほど大きい.

## 5 結論

本研究では, 溶液濃度が変化する条件における, 黒ボク土中における遅延係数  $R$  の濃度依存性を濃度置換実験により明らかにした. すなわち, 1) 単一の陽イオン・陰イオンで飽和した黒ボク土表土中では, 濃度変化にともなう陽イオン ( $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ) と陰イオン ( $Cl^-$ ) は同時に移動し, 両イオンの  $R$  は互いに等しい. 2)  $Ca^{2+}$  と  $Cl^-$  の移流は水移動よりも遅れ, 両イオンの  $R$  は濃度が低くなるほど大きい ( $1.0 < R < 1.3$ ). 3)  $Na^+$  と  $Cl^-$  の移流は水移動よりも速く, 両イオンの  $R$  は濃度が低くなるほど小さくなる ( $0.93 < R < 1.0$ ). 4) 溶液濃度の変化にともない流出液の pH も変化する.

濃度置換実験で得られた黒ボク土中における  $Ca^{2+}$ ・ $Cl^-$  の  $R$  は, 静的な吸着平衡条件下で求めた CEC ( $C, pH$ )・AEC ( $C, pH$ ) の実験定数を用いて, 溶液濃度変化にともなう pH の変化を考慮して計算した吸着等温線から説明できる.

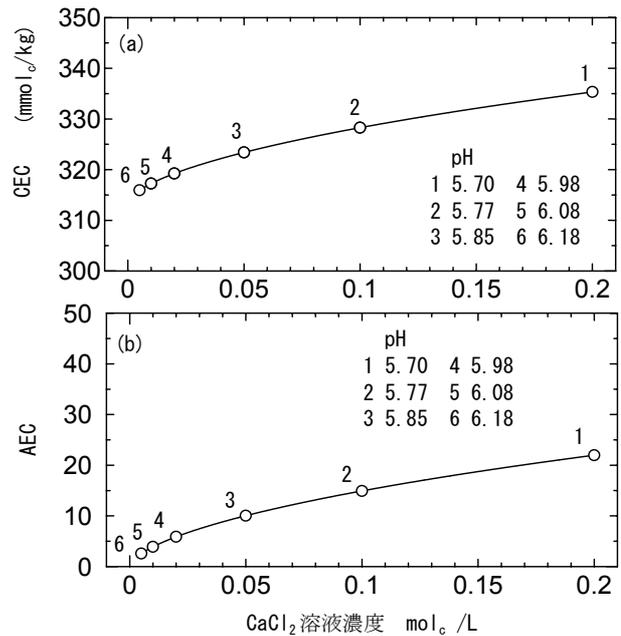


Fig.4 CEC( $C, pH$ )・AEC( $C, pH$ )から求めた吸着等温線 (図中の数字は濃度変化とともに生じる pH 変化の計算値を示す.)

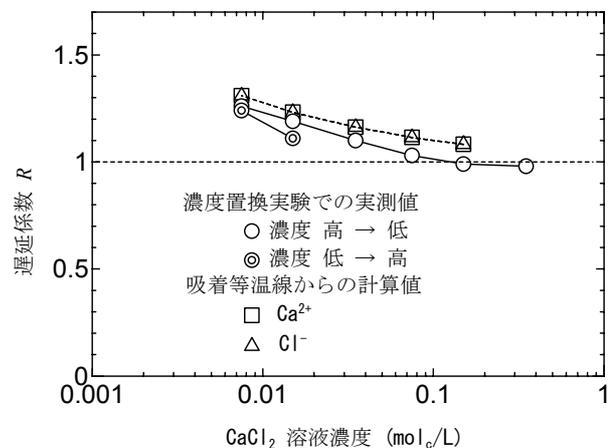


Fig.5 吸着等温線から計算した遅延係数と濃度置換実験で得られた実測値の比較