

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 家田浩之

---

肥料や農薬として農地に投入された溶質イオンは土壌水とともに根圏内を移動し、一部は不飽和土層を通過して地下水に至る。これらの溶質イオンの移動速度と根圏における滞留時間は作物による吸収効率や分解時間にかかわり、この速度を予測することは肥料の溶脱や環境負荷物質による地下水汚染を制御する上で重要である。

我が国に広く分布する火山灰土壌は、陽イオン交換容量 (CEC) と陰イオン交換容量 (AEC) が溶液濃度および pH に大きく依存する変異荷電土壌であり、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と考えられる。本研究は、我が国ので代表的な畑地土壌である黒ボク土を対象として、変異荷電土壌中の溶質イオンの濃度変化に伴う移流速度をカラム実験で測定し、この速度が変異荷電土壌によるイオン吸着のメカニズムによって説明され計算できることを示したものである。

### 1. 黒ボク土における溶質の移流速度の濃度依存性

供試土壌として宇都宮大学農場の黒ボク土表土を充填したカラムにおいて、 $\text{CaCl}_2$  と  $\text{NaCl}$  溶液による濃度置換実験をおこなった。カラムを溶液で飽和し、上から一定の溶液フラックスを与えて水分飽和の定常流を作成した後、与える溶液濃度を初期の  $C_1$  から次の  $C_2$  に切り替え、その後のカラム内部のイオン濃度変化を電気伝導度 (EC) センサーで測定するとともに、カラム流出端の EC および採取した流出液中の各種イオン濃度と pH を測定した。まず流出端の EC と流出液のイオン濃度を比較して、EC の変化が  $\text{Cl}^-$  イオンの濃度変化と一致し、同時に陽イオン総量の濃度変化とも一致することを確認した上で、土壌内部で測定した EC の濃度変化曲線に対して移流・分散式の解析解を適合させて溶質イオンの移流速度 (平均速度)  $v_s$  を正確に求めた。水分子の移流速度 (平均速度)  $v_w$  を水フラックス ( $q$ ) と体積含水率 ( $\theta$ ) から計算し ( $v_w = q/\theta$ )、水分子に対して溶質イオンの移動の遅れを表す遅延係数  $R (= v_s/v_w)$  を求めた。

様々な濃度  $C_1$ 、 $C_2$  に対して濃度置換実験を行って、 $R$  の濃度依存性を調べた。その結果、 $\text{CaCl}_2$  の  $R$  は 1 より大きく (イオンが水分子より速い)、溶液濃度が低くなるほど増加した ( $R = 1.0 \sim 1.3$ )。一方、 $\text{NaCl}$  の  $R$  は 1 より小さく (イオンが水分子より遅い)、濃度が低くなるとわずかに低下した ( $R = 0.9 \sim 1.0$ )。また、両溶液とも、濃度変化にともなって流出液 pH が変化した。 $R > 1$  となった  $\text{CaCl}_2$  溶液では、 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Cl}^-$  の濃度置換前線が、濃度変化による CEC・AEC の変化を伴いながら移動した効果が大きいと考えられる。一方、 $R < 1$  となった  $\text{NaCl}$  溶液では、固体表面の負電荷による静電斥力による陰イオン排除距離 (拡散電気 2 重層) が大きいため、排除された陰イオンが間隙中の流速の大きい領域を選択的に流れ、 $v_s$  が  $v_w$  よりも大きくなる効果が卓越すると考えられる。

## 2. 吸着特性 $CEC(C, pH) \cdot AEC(C, pH)$ の測定

濃度置換実験で用いた黒ボク土の  $CaCl_2$  と  $NaCl$  に対する  $CEC$  と  $AEC$  を平衡溶液の濃度  $C$  と  $pH$  を様々に変えて Wada and Okamura (1980) の方法に準じた繰り返し平衡法により測定し、ビーカー内の静的平衡条件下での吸着特性を求めた。得られた  $CEC$  と  $AEC$  は何れも、溶液イオン濃度  $C$  と水素イオン濃度に対してべき関数型の実験式、すなわち、吸着量 ( $CEC$  または  $AEC$ ) を  $Q$  とし、 $\log Q = a \text{ pH} + b \log C + c$  ( $a, b, c$  は実験定数) の形で表された。定数  $b$  については  $b > 0$  であるが、 $a$  は  $CEC$  について  $a > 0$  であるが  $AEC$  について  $a < 0$  となり、変異荷電土壌に特有の、陽イオンと水素イオンとの交換を示すものとなった。

## 3 吸着特性もとづく遅延係数 $R$ の計算

濃度変化  $\Delta C$  にともなう吸着量変化  $\Delta Q$  が生じるとき、吸着を考慮したイオンの遅延係数  $R$  は理論的に、 $R = 1 + (\rho/\theta) (\Delta Q/\Delta C)$  と表される ( $\theta$  は体積含水率、 $\rho$  は乾燥密度、 $Q$  は単位質量の乾土あたりのイオン吸着量)。濃度置換実験では、溶液濃度の変化  $\Delta C$  にともなう  $pH$  の変化が生じるため、 $R$  を計算するためには、 $\Delta C$  に伴う  $pH$  の変化を考慮した吸着量の変化  $\Delta Q$  を求める必要がある。本研究における濃度置換実験のように、酸やアルカリが土壌に添加されない場合には、 $\Delta C$  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、この場合、溶液濃度の変化に伴う吸着量の変  $\Delta Q/\Delta C$  は、溶液濃度のみを独立変数とし、吸着特性 (定数  $a, b, c$ ) を係数に含む一階の常微分方程式で表される (Katou, 2002)。吸着特性  $CEC(C, pH) \cdot AEC(C, pH)$  から得られるこの常微分方程式を、濃度置換実験における初期条件 ( $C_0, pH_0$ ) を与えて、数値的に解いて  $\Delta Q/\Delta C$  を求め、 $CaCl_2$  溶液の濃度置換実験における  $R$  を計算し、実験で得た  $R$  と比較した。計算値の  $R$  は、濃度置換実験における実測値  $R$  の濃度依存性をよく再現するとともに、濃度変化に伴う  $pH$  の変化についても、計算値と実測値はよく一致した。

二価の陽イオンの  $CaCl_2$  溶液に対しては、固体表面電荷によって陰イオンが排除される距離が小さいために、変異荷電土壌の吸着特性によって溶質イオンの移動速度が決まると考えられるが、一価の  $NaCl$  溶液については陰イオンが排除の影響の方が大きく、吸着特性で  $R$  を説明することはできないと考察した。

以上、本研究は、変異荷電土壌の静的吸着特性を測定する土壌化学的手法と、土壌カラム内の動的な移動速度を測定し計算する土壌物理的な研究手法を組み合わせ、 $CaCl_2$  の移動速度が変異荷電土壌の静的に測定してイオン吸着によって説明され計算できることを示したものであり、学術上、応用上の価値が高い。よって、審査委員一同は本論文が博士 (農学) の学位論文として価値あるものと認めた。