

プレート・モデルによる土壌中の物質移動の検討

吉 田 武 彦*

Analysis of Ion Transport in Soils by Plate Model

Takehiko YOSHIDA

National Institute of Agricultural Sciences

Summary

(1) Applying the plate model to soil system, equations were deduced which express the leaching and migration of an ion through soil layer by downward movement of water.

(2) The leaching and migration of an ion applied to the soil surface are expressed by the equation of Poisson distribution, and those of an ion uniformly distributed in the whole layer, by cumulative Poisson distribution. On the other hand, when a solution containing an ion in a constant concentration is supplied continuously to the soil, accumulation and migration of the ion in soil is expressed by the equation showing the difference between unity and cumulative Poisson distribution.

(3) Attempts were made to test the applicability of the equations to leaching and migration of ammonium ion placed initially at the soil surface. The results showed that the plate model is applicable to soil system in the first approximation. The limitations of plate model were briefly discussed.

I はじめに

作物根が土壌からどのように養分イオンを吸収するかを調べようとするとき、まず私たちが困惑するのは土壌中におけるイオン分布の途方もない複雑さである。土壌の不均一性、複雑性は土壌の本質に基づくものではあるが、栄養生理屋の立場からすると、あるがままの土壌はイオン吸収の環境としてとても手がつけられない。そこで複雑きわまりない土壌系を思いきって単純化、モデル化して、それぞれ必要な近似性の段階に応じたイオン分布の法則を見いだす試みが重要になってくる。

モデルを用いて土壌系内のイオン分布を数式化することは、古くから多くの人びとが手がけてきた。たとえば微視的には Langmuir の吸着式、BET の吸着式、Gouy-Chapman 方程式などを用いて、粘土粒子によるイオンの吸着、脱着の解析が行なわれているし、巨視的にもいくつかの試みがなされている。古畑ら²⁾は数種の畑土壌と NO_3^- から成る系に拡散方程式を適用して、土壌水分が均一なときはもちろん、水分勾配が存在するときにも、 NO_3^- の分布は拡散方程式の解である正規分布式に適合すると報告した。Yaalon⁶⁾ は水の下降運動に伴う Cl^- および SO_4^{2-} の移動を研究し、土壌カラム内のイオン分布は正規分布式または非対称の頻度分布式にしたが

うと述べているが、理論的根拠はしめしていない。また de Wit⁴⁾ は土壌中における塩類、イオンの拡散および移動に関してモデルを作り、電子計算機用言語の CSMP を用いてシミュレーションを試みている。

私たちは下降する水の運動に伴う土壌中のイオンの移動および溶脱を近似的に数式化する目的で、クロマトグラフィーや精留に援用されるプレート・モデル⁴⁾を用いて解析を試み、かなりよい適合性を認めたので報告する。

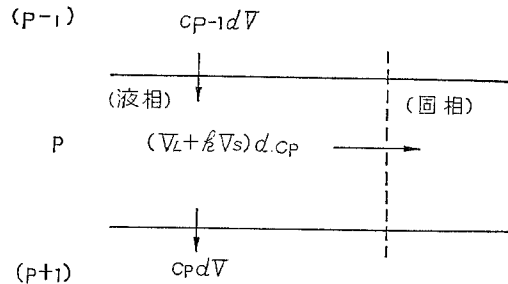


図-1 プレート・モデル

cp : プレート P の液相イオン濃度
 k : 固相—液相のイオン分配係数
 V_L : プレートの液相容積 (=一定)
 V_S : プレートの固相容積 (=一定)
 dV : 溶媒の微小な移動
 dcp : cp の微小な変化

* 農業技術研究所

II 採用したモデルと式の誘導

採用したモデルは図-1に示すようなものであって、次の3つの前提を含んでいる。

(1) 均質な土壤層、たとえば表土は何枚かの厚さの等しい薄層、つまりプレートの積み重ねで表わすことができ、各プレート内では、固相と液相に対する物質の分配平衡が成り立つ。この場合の物質はイオンに限らず、水に対して溶解度をもつものなら何でもよく、また分配の要因もイオン交換、吸着、化学的变化など何でもあっても差支えない。ただし、分配は可逆的であることが必要で、かつ当該物質の新生あるいは消滅を含んではならない。

(2) 均質な土壤層に含まれるすべてのプレートにおいては、固相と液相の容積比が一定で、かつ両者に対する物質の分配係数も一定である。

(3) プレートからプレートへの物質の移動は水の下降運動によってのみ起こり、拡散は無視できるものとする。

以上のような前提は、透水のある水田土壤などでは近似的に成り立つであろう。

この条件で任意のプレート q をとり、微小容積の水 ΔV が下降した場合を考えると、 $C_{p-1}\Delta V$ の量の物質がプレート p に供給され、その液相の物質濃度に微小変化 dc_p を与えると同時に、 $c_p\Delta V$ だけの物質を1枚下のプレート ($p+1$) に与えることになる。そこで物質収支から次式が成立する。

$$c_{p-1}\Delta V = c_p\Delta V + (V_L + kV_S)dc_p$$

ここで V_L はプレート中の液相容積、 V_S は固相容積、 k は分配係数である。 $\Delta V/(V_L + kV_S) = dv$ とおいて整理し、微分形に直すと、

$$\frac{dc_p}{dv} + c_p = c_{p-1}$$

これがプレート・モデルによる物質移動の微分方程式である。ここに新変数 v は、下降した水量 V が $(V_L + kV_S)$ を「ます」にして何杯に当たるかをしめす無名数である。

次に2, 3の境界条件のもとに微分方程式の解を求めるのであるが、これは線型1階の常微分方程式であるから解析的に解ける⁵⁾。

A 最初最上プレートにだけ存在した物質が水の下降運動により移動する場合

これは通常のクロマトグラフィーの場合であって、土壤肥料分野では表層施用された肥料成分の移動などにあてはまる。境界条件は、水の移動が始まる前の最上プレート0における液相物質濃度は C 、それ以外のすべての

プレートの液相物質濃度はゼロ、すなわち、 $v=0$ のとき $c_0=C$ 、 $c_1=c_2=\dots=c_p=\dots=0$ であって、解は次のようになる。

$$c_p = C e^{-v} \int \dots \int dv = C \cdot \frac{v^p e^{-v}}{p!}$$

これはポアソン分布式であり、表層施用された肥料成分の土壤中での移動、溶脱はポアソン分布の曲線にしたがうことになる。

B 最初土壤の全層に均等に分布した物質が水の下降運動により移動する場合

これは全層施用した肥料成分の移動、溶脱、あるいは溶脱層からの土壤成分の移動、溶脱にあてはまるであろう。この場合の境界条件は $v=0$ のとき、 $c_0=c_1=c_2=\dots=c_p=\dots=C'$ であって、解は次のようである。

$$c_p = C' \left\{ \frac{v^p e^{-v}}{p!} + \frac{v^{p-1} e^{-v}}{(p-1)!} + \dots + \frac{v^2 e^{-v}}{2!} + \frac{v e^{-v}}{1!} + \frac{e^{-v}}{0!} \right\}$$

すなわち累積ポアソン分布 (cumulative Poisson distribution) 式になる。

C 最初当該物質が存在しない土壤層に一定濃度の物質溶液がたえず供給される場合

これは土壤の溶脱層の下方に存在する集積層における物質分布や、水溶性汚染物質の流入による土壤汚染などにあてはまると思われる。境界条件は $v=0$ のとき、 $c_0=c_1=\dots=c_p=\dots=0$ 、供給される溶液中の物質濃度 $c=C''$ であって、解は次のようになる。

$$c_p = C'' e^{-v} \int \dots \int e^v (1 - e^{-v}) dv = C'' \left\{ 1 - \frac{v^p e^{-v}}{p!} - \frac{v^{p-1} e^{-v}}{(p-1)!} - \dots - \frac{v^2 e^{-v}}{2!} - \frac{v e^{-v}}{1!} - \frac{e^{-v}}{0!} \right\}$$

この形は1と累積ポアソン分布の差である。

III 実測データへのあてはめ

ここでは紙面に制約があるので、前記Aの場合の解析例だけを述べる。

原田・久津那³⁾は、長野農試沖積水田土壤と栃木農試火山灰水田土壤を内径5cmのカラムに15cmの高さにつめ、 $\text{NH}_4\text{-N}$ として200mgに相当する硫酸アンモニウムを表層に施用し、1日2cmの水を浸透させた場合のアンモニウム・イオンの溶脱を30日間にわたって測定した。さらに浸透実験終了後、カラム中の土壤を層別に分割してアンモニウムの定量を行ない、沖積土壤と火山灰土壤では溶脱、移動のパターンに大きな違いのあることを指摘した。私たちは同氏らのデータをかりてプレート・モ

デルの適合性を調べ、同時に若干の解析を試みた。

実測データに対する曲線のあてはめに用いた手順は次のとおりである。

- (1) アンモニウム溶脱量の測定値をグラフにプロットして、ピーク位置を決定する。
- (2) 原点からピークまでの横軸上の距離を測定し、これを R とする。
- (3) ピークの高さの60%の位置において溶脱曲線の幅を測定し、これを $2w$ とする。(厳密にはポアソン分布曲線の幅は第1変曲点から第2変曲点までの幅であって、その高さは第1および第2変曲点で等しくなく、またプレート段数 q によっても変化するが、少なくとも $q = 5$ 以上では、近似的にピークの高さの60%の高さの幅を用いて差支えない。)
- (4) ポアソン分布曲線の性質から、 R はプレート段数 p に、 w は \sqrt{p} に比例するので p の値は

$$p = \frac{R^2}{w^2}$$

- (5) 求めた p の値とポアソン分布表の数値を用いて、ピーク値に対する係数を定める。この係数は最初に最上プレートに与えたアンモニウム窒素の量に相当する。
- (6) 見いだした C の値を入れて、ポアソン分布表から理論値を計算する。
- (7) 理論プレート段数が決定されればプレート1段の厚さがわかるから、カラムに充てんした土壌の重量と管の容量から、プレートあたりの固相および液相容積 V_s と V_L が求められる。今の場合には土壌中に気相が含まれないと考え、土壌真比重を沖積土壌 2.6、火山灰土壌

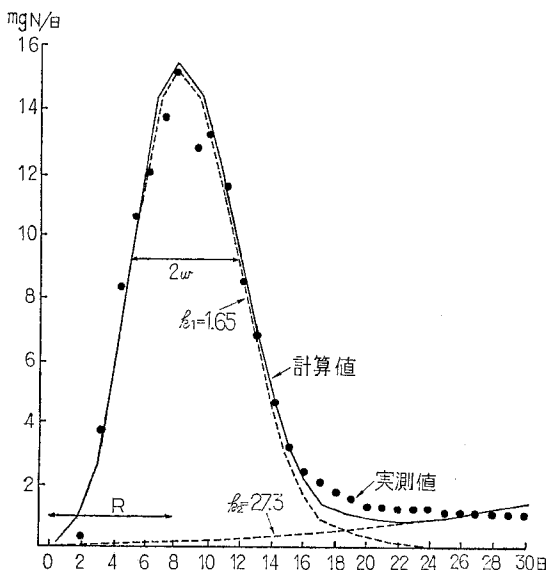


図-2 栃木土壌からの NH_4^+ 溶脱へのあてはめ

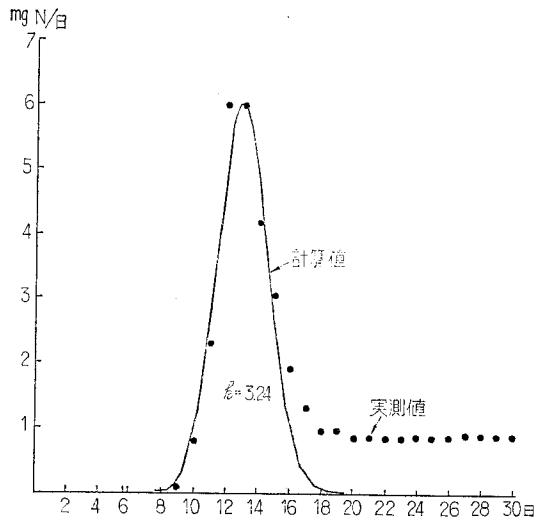


図-3 長野土壌からの NH_4 溶脱へのあてはめ

2.4として計算した。

(8) 次に $v = V / (V_L + kV_s)$ の関係から分配係数 k が求まる。

このようにして久津那らの実測値にあてはめた計算値は図-2および図-3にしめすとおりで、少なくともピーク周辺における適合性は満足すべきものであった。得られた曲線の適合性を χ^2 テストで検定したところ、栃木土壌では浸透開始後24日の範囲で99.5%以上、長野土壌では17日までは99.5%以上、19日までの範囲では95%以上の確率で適合するという結果であった。なお栃木土壌では、後述の土壌中の移動パターンの解析から得られるもう1本の溶脱曲線で補正を行なうと、実測値との適合性はさらに向上した。

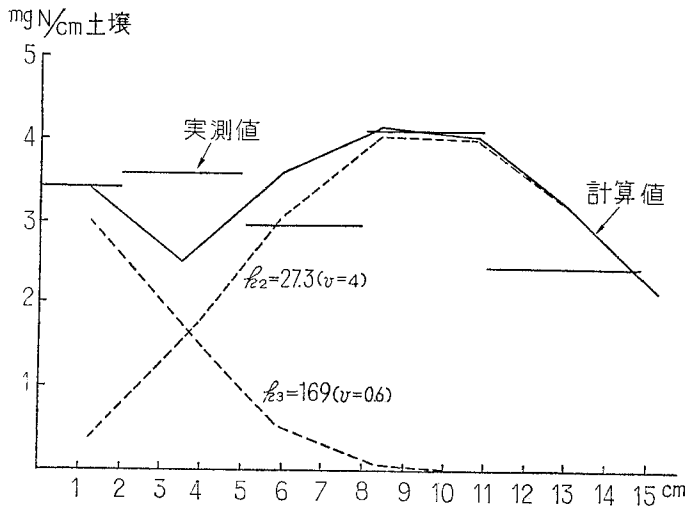
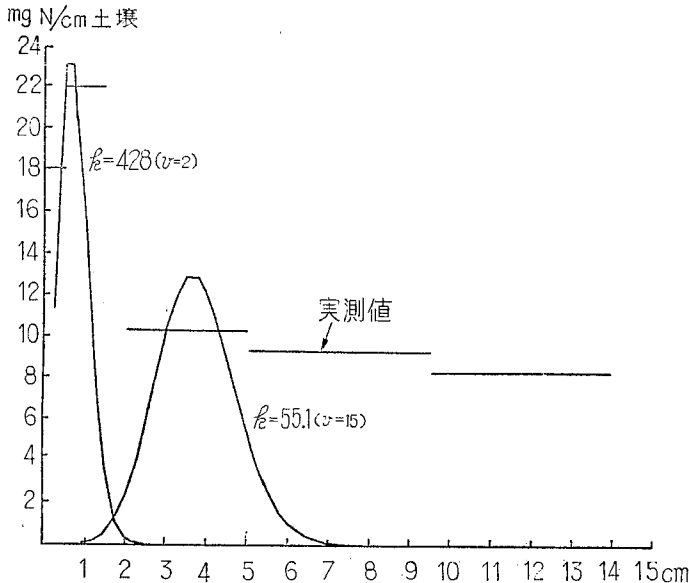
実測値にポアソン分布曲線をあてはめて得られた諸特性値は表-1のとおりである。表からわかるように、長

表-1 NH_4 溶脱曲線における諸特性値

土 壌	プレート段数 p	プレートの厚さ	液相容積 V_L	固相容積 V_s	分配係数		溶 NH_4^+ 脱量	
					k_1	k_2	計算値	実測値
栃木	6.36	23.6	79.2	20.8	1.65	27.3	133	143
長野	70.3	2.13	67.1	32.9	3.24		32.7	37.5

さ15cmの土壌柱における理論プレート段数は栃木、長野両土壌で大差があり、プレート1段の厚さも長野土壌では栃木土壌の1/10以下である。これから分配係数が同程度であれば、栃木土壌では長野土壌に比べて溶脱が速やかに起こることがわかる。

次に、原田・久津那は水を30日間浸透させた後、土壌柱を層別に解体、分析し、それぞれの層別に $\text{NH}_4\text{-N}$ の

図-4 栃木土壌における NH_4^+ 移動へのあてはめ図-5 長野土壌における NH_4^+ 移動へのあてはめ

分布を測定しているので、その数値を用いて土壌中における $\text{NH}_4\text{-N}$ の移動の解析を試みた。用いた手順は、溶脱曲線のあてはめの場合と同様であるが、溶脱では変数が v であったのに対し、今回は k であるという違いがある。理論プレート段数 k は溶脱曲線の解析で得られた値を使用した。図-4 および図-5 に結果をしめす。

図からわかるように、実測値と計算値との適合は溶脱曲線のときに比べて悪く、とくに長野土壌においては全然適合しない。その理由は、土壌が分配係数の連続的に変化する多種類の固相成分の混合物から成るためと見るほかはない。一方、溶脱曲線の適合性がきわめてよかったのは、一定の k を持つ固相成分から溶脱が起こったた

表-2 栃木土壌における分配係数ごとの NH_4^+ 分布

分配係数	NH_4^+ 量 mg	比率 %
$k_1=1.65$	127	65.0
$k_2=27.3$	54.1	27.7
$k_3=169$	14.2	7.3

めであろう。

しかし、栃木土壌では比較的適合性が良好であったので、試みにこの土壌が 10^0 , 10^1 , 10^2 のオーダーの k の値を持つ弱、中、強の NH_4^+ 吸着能を有する固相成分の混合物であると仮定し、図-2 と図-4 からそれぞれの部分に保持される $\text{NH}_4\text{-N}$ の量を推定してみると表-2 のようになる。表-2 の結果から、栃木土壌では久津那らの実験条件のもとで、全交換基の約 $3/4$ が弱、約 $1/4$ が中、残りが強い交換基に属することになる。長野土壌については、この程度の荒っぽい割り振りも今のところ不可能である。

IV おわりに

III で述べた例から、プレート・モデルが非常に単純なモデルでありながら、土壌からの NH_4^+ の溶脱に関してはよくあてはまることがしめされた。しかし、長野土壌中における移動の例のように、おそらく前提条件の不成立のためまったく適合しない場合もある。B および C の場合についても同様である。

このようにプレート・モデルは II でしめた前提が近似的に成立する場合には、土壌中の物質移動にかなり広く適用

できそうである。また前提が成立しない場合も、電子計算機によるシミュレーションのための基本モデルとして使える場面もあろう。

ただし、がんらいプレート・モデルは精留理論のアナロジーであり、「プレート」の実体が土壌において何であってどういう意味をもつか、また分配係数の実体が何か、などは不明である。こうした本質的な制限があるので、得られた式も実験式以上のものではありえない。しかし、このような限界を知ったうえでプレート・モデルを利用すれば、土壌中の物質移動の解析に役立てることは十分に可能だと思う。

最後に貴重なデータの使用を快く許可して下さった

北海道農試久津那浩三氏に厚くお礼を申し上げます。

コ メ ン ト

引 用 文 献

- 1) de Wit, C.T. and van Keulen, H: Simulation of Transport Processes in Soils. Center for Agricultural Publishing and Documentation, Wageningen (1972)
- 2) 古畑 哲・林 成周：北海道農試彙報, No. 85, 1 (1965)
- 3) 原田登五郎・久津那浩三：農技研報 B, 5, 1 (1955)
- 4) 慶伊富長：吸着, 共立全書 (1965)
- 5) 寺沢寛一：自然科学者のための数学概論, p. 238, 岩波書店 (1954)
- 6) Yaalon, D.H.: Experimental Pedology, Ed. Hallsworth, E.G. and Grawford, D.V., London, p. 157 (1965)

農技研 栗原 淳

土壌中の物質の移動は、(1)環境保全的見地からの肥料成分の流出による二次環境汚染、農薬等の土壌汚染と流出、(2)施肥位置に関連した肥効特性等をより数量的に把握するため今後進展させるべき研究分野であり、土壌物理専門家のこの分野への協力発展が要望される。現在までの土壌肥料分野の研究はあまりにも化学的な均一系としての研究が主流を占め、物理的要因が占める物質移動等に対する解析が残されているように見受けられる。

一例として肥料製造研究室で実施したコンピューターシミュレーションモデルについて紹介した。このモデルは De Wit の提案したモデルを改良したもので、5つのパラメーターを入力し、緩効性カリ肥料について、土壌カラムでの減水深、肥料の粒径、共存塩類の影響を数量的に把握できることを説明した。