

アロフェン土壌における酸性溶液浸透時の土粒子分散、 透水係数、pH の関係

松川 進・富田平四郎・鈴木 敬・加藤秀正*

Relation Between Soil Dispersion, Hydraulic Conductivity and pH of Soil Water for Allophanic Soils during Acid Solution Percolation

Susumu MATSUKAWA, Heisirou TOMITA, Takashi SUZUKI and Hidemasa KATO*

* Faculty of Agriculture, Utsunomiya University

Abstract

Dispersion of aggregates for allophanic soil was studied with nitric and sulfuric acid solutions. Aggregate dispersion was enhanced for $\text{pH} < 4$ in nitric acid solutions, whereas not significant for all pH ranges in sulfuric acid solutions.

Hydraulic conductivity of packed soil was decreased instantaneously due to aggregate dispersion when the nitric acid solutions were applied. Aggregate dispersion enlarged the apparent soil surface area which could contact with acid solutions. Increase in the surface area enhanced the buffering capacity as a result of cation exchange, aluminum solubility, anion sorption and mineral weathering. Smaller aggregate could also make the displacement by diffusion easily. These reactions could lead to pH increases for effluent solutions.

On the other hand, the hydraulic conductivity was constant when the low pH sulfuric acid solutions were applied since the aggregate dispersion did not occur.

The pH of effluent solutions, therefore, decreased because of the limited buffering capacity at the surface of aggregate. When a higher pH solution such as distilled water was applied, the hydraulic conductivity did not change as well. Although the aggregate dispersion did not occur for distilled water, the buffering capacity for the low hydrogen concentration increased the pH of the effluents.

Permeability and buffering capacity of allophanic soil were influenced by the species of acid solutions as well as the concentration of hydrogen ion of percolating acid solutions.

Key words : soil dispersion, hydraulic conductivity, pH, buffering capacity

1. はじめに

日本での酸性雨による土壌への影響に関する研究の端緒は、1983年から環境庁が開始した第1次酸性雨対策調査によるところが大きい。また、1992年の第2次調査の中間発表の結果から、玉置(1994)は日本の降水pHの平均値は4.6程度で、経年変化はほとんどないと指摘している。そして、酸性雨による土壌への影響評価は野外では長期間を要するため、多くの場合室内実験による基

礎的研究が進められた。当初は土壌の緩衝能など土壌の化学的性質への影響が主体で、佐藤ら(1991)、佐藤(1992)により中和機能の簡易測定法の提案や、酸性雨の土壌による中和機能の機構分類などが行われた。

一方、pHの変化による透水性への影響については Suarezら(1984)により、モンモリロナイトやパーミキュライトなどの永久荷電を主体とする粘土を含む土壌について、pH、ナトリウム吸着比(SAR)と透水係数との関係を求めている。しかし、日本の畑地土壌に多く分

* 宇都宮大学農学部 〒321-0000 宇都宮市峰町350

キーワード: 土粒子分散, 透水係数, pH, 緩衝能

布する火山灰土の粘土鉱物は変異荷電を示すアロフェンを主体としているため、pH変化に対する透水性への影響はより大きいと予測される。そして、アロフェン質土壌については、Nakagawaら(1994)により透水性低下の影響が指摘された。また、松川ら(1996)は酸性溶液の種類により、土壌団粒の崩落率や透水性低下が異なることを報告している。

このように酸性雨による土壌への影響を評価するためには、土壌の化学的・物理的特性、および、微生物をはじめとする生物的影響を総合的に把握する必要がある。

そこで、アロフェンを主要粘土鉱物とする黒ボク土を対象にして、土壌の物理性と化学性の相互関係を検討することとした。すなわち、土壌の物理性変化として土壌団粒の分散と透水性変化、および土壌団粒分散の有無と化学的特性である土壌緩衝機能発現の相違を比較した。

2. 測定方法

1) 供試土壌の物理的・化学的特性

土壌は宇都宮大学農学部附属農場牧草畑の深さ40cmから60cmより採土し、含水比を調整後2mm篩通過分を用いた。アロフェン以外の粘土鉱物を知るため、0.002mm以下の粘土画分を脱鉄処理しX線回折を行った。回折角と回折ピーク強度より石英、Al-バーミキュライトも含んでいた。炭素、窒素量はCNアナライザーを用い、CECはSchollenberger法でそれぞれ測定した。供試土壌の主な理化学性を表-1に示した。有機物含有率は

表-1 試料の物理・化学的性質

Table 1 Some physical and chemical properties of soil.

pH (KCl)	4.93
pH (H ₂ O)	5.37
有機物含有率	2.08%
CEC (交換性陽イオン)	22.36 cmol (+)/kg
Ca	0.88 cmol (+)/kg
Mg	0.43 "
K	0.04 "
Na	0.08 "
塩基飽和度	6.4%
真比重	2.72
粗砂 (2-0.2 mm)	4.4%
細砂 (0.2-0.02 mm)	16.6%
微砂 (0.02-0.002 mm)	36.1%
粘土 (0.002 mm 以下)	38.9%

注) CEC測定にはpH7, 1N酢酸アンモニウム液使用

約2%と低く、pH (H₂O) は5.37で弱酸性を示し、塩基飽和度も6.4%と低かった。

荷電曲線の測定はSchofieldの方法で、飯村(1966)の記載に準じ一部修正した。すなわち、HClまたはNH₄OHでpHを3~9に調整した0.2 mol/l-NH₄Cl溶液50 mlを風乾土3gの入った遠沈管に加え攪拌後遠心分離し、上澄み液を捨てる操作を10回行った。10回目の上澄み液のpHを測定し、その値を平衡溶液のpHとみなした。

次いで、処理済みの試料に0.2 mol/l-KNO₃溶液を50 mlに加え、よくかき混ぜてから遠心分離し、上澄み液を集める操作を繰り返す。上澄み液を定容とし、この中のアンモニウムイオンと塩化物イオン量をそれぞれ窒素蒸留法(Keeney(1982)), イオンクロマトグラフィー法で測定し、図-1の荷電曲線を作成した。

等電位点はpH 6.5付近で、pH7の陽イオン交換容量(CEC)と陰イオン交換容量(AEC)はそれぞれ6 cmol (+)/kg, 4 cmol (-)/kgであった。pHの低下によりCECの減少とAECの増加を示し、土壌粒子間の相互作用力に変化が生じることが予測され、団粒分散の要因の1つと考えられる。

2) 団粒の分散率

土壌団粒の分散を示す指標として、小川(1981)に準じて団粒の崩落率を測定し、崩落率を団粒の分散率とみなした。内径5 cm, 高さ5 cmの亚克力管に網目間隔1 mmの金網を接着した容器を用いた。土壌試料は2 mm篩を通過し、1 mm篩残留分、すなわち、1~2 mmの団粒を供試した。なお、試料の初期含水比は0.615であった。

まず、500 ml ビーカーに酸性雨の主成分である硫酸、

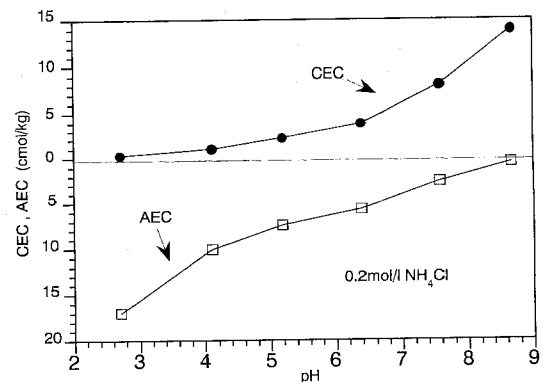


図-1 試料の荷電曲線

Fig. 1 Cation and Anion Exchange Capacity as a function of pH

硝酸溶液を pH を調整して 300 ml 入れる。そして、土壌試料 2 g を入れたアクリル容器を酸性溶液の入ったビーカーに静かに入れた。24 時間静置後、金網付きアクリル容器を静かに取り出し、容器に残留した土壌試料重を測定した。供試土壌重とともに落下した土壌重を求め、土壌の分散率を算出した。ただし、アルカリ側は水酸化ナトリウム溶液を用いて pH を調整し、同様に団粒分散率を測定した。

3) 透水係数

団粒の分散率と透水係数の関係を比較するため、酸性溶液を長時間浸透させ、その時の透水係数と供給した溶液の pH との関係求めた。土壌カラムは内径 3 cm、高さ 2 cm のアクリル管に乾燥密度 0.5g/cm^3 で充填した。カラムを小容量としたのは、硝酸溶液浸透時には土壌団粒の分散が激しく、カラム表面の土壌構造と下層の構造が大きく異なり、土層全体の透水係数を算出する際の誤差を少なくするためである。角保ら (1995) の測定した硝酸溶液浸透時の水圧ポテンシャル分布は、硝酸溶液の浸透開始後 23 時間には土壌カラム表面から 2 cm 程度まで直線分布であった。すなわち、表面から深さ 2 cm 程度までは透水係数がほぼ均一と見なせると判断した。

酸性溶液は pH の異なる硝酸溶液の入ったマリオート管より、一定水位で溶液を供給した。そして、所定の時間に排水量と給排水位差を測定し、透水係数がほぼ一定となることを確認できるまで 20~30 日間浸透を継続した。ただし、カラム長 2 cm の土壌にもダルシー則が適用できると仮定し、透水係数を算出した。

4) 排水溶液の pH 変化

酸性溶液の浸透により土壌団粒が分散すると、浸透溶液と土壌粒子との接触表面積の増加が予想される。接触表面積が増大すると、陽イオン交換や緩衝機能がより発現しやすいと考えられる。一方、土壌団粒が分散しない場合は、緩衝機能の発現が少ないと推測される。そこで、土壌団粒の分散が生じる近傍での pH 変化を測定するため、土壌試料長 1 cm のカラムに硫酸、硝酸溶液、および蒸留水を浸透させ、透水係数と排水溶液の pH 変化を測定した。

測定装置は酸性溶液と蒸留水を入れたマリオート管、土壌試料長 1 cm・内径 3 cm の土壌カラム、ビーカーに乗せた電子天秤、および、電子天秤からの排水量を一定時間で入力するパソコンより構成した。

土壌試料は乾燥密度 0.5g/cm^3 で充填し、試料下端はガーゼを 6 枚重ねたものを用いた。排水量の計測は浸透初期の 10 分から 60 分間隔と適宜増加し、パソコンに伝送した。さらに、測定開始と終了時に土壌カラムの給水位とガーゼ下端を排水位として高さを測定し、両者の平

均の水頭差を算出した。ただし、用いた電子天秤の最大秤量は 2,000 g であったため、積算排水量 2,000 g 未満の測定値について考察した。

また、排水溶液の pH はシリンジを用いてガーゼ下部より排水溶液を 1~2 滴採取し、新電元工業製 pH メータ (pH BOY-P2) で任意時刻に測定した。そして、素早く pH を測定後、シリンジで採取した溶液はビーカーに戻した。なお pH メータの再現性は $\text{pH} \pm 0.1$ である。

透水係数の算出は、試料長 1 cm の土壌カラムにもダルシー則が成立するとして取り扱った。

3. 測定結果と考察

1) 団粒分散率と透水係数

団粒分散率測定では、金網付きアクリル管を引き上げる際、土粒子の落下を完全に防止することができなかつたため多少の誤差が含まれた。

団粒分散率とビーカーに加えた硫酸、硝酸溶液の pH との関係求め、図-2 に示した。硝酸溶液に浸した場合、pH 4 以下で団粒の分散率が急増し約 20% に達し、pH 5 以上では 1% 以下の分散率であった。一方、硫酸溶液に浸した場合は pH による相違は小さく、全ての測定範囲で 1~3% の分散率であった。両酸性溶液による団粒分散率の差異について、中島ら (1996) は 1 価の陰イオンである硝酸の場合、拡散二重層の厚さが 2 価の陰イオンである硫酸より厚くなり、反発力が優勢で分散するためと推定している。

図-3 は 20~30 日間硝酸溶液の浸透を継続し、透水係数の変化が少なく、ほぼ一定と見なせる時の透水係数と供給溶液の pH との関係を示した。図中には蒸留水を用いた場合の透水係数も示した。これらを図-2 の団粒の分

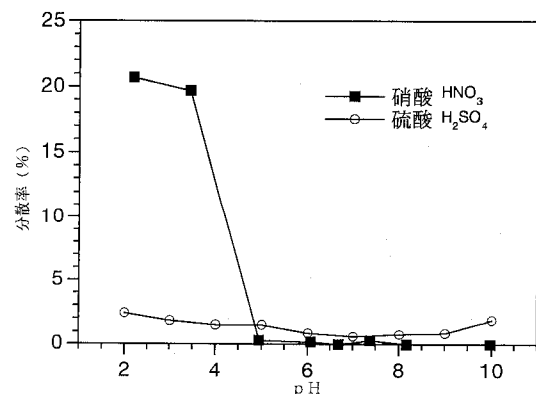


図-2 団粒の崩落率

Fig. 2 Dispersion ratio of soil aggregate as a function of pH

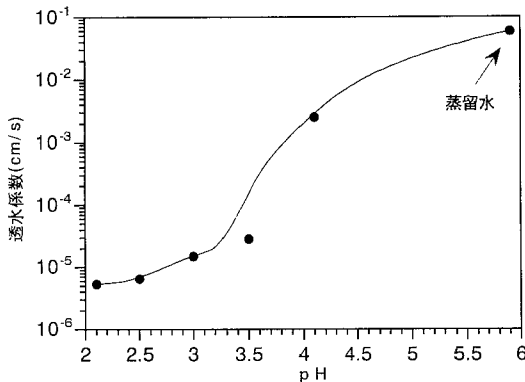


図-3 硝酸溶液の pH と透水係数

Fig. 3 Hydraulic conductivity of allophanic soils versus pH of nitric acid solutions

散率と pH の関係と比較すると、団粒の分散率が大きくなる pH 4 以下で透水係数が急激に低下していることがわかる。このように、透水係数の低下は団粒が分散し、土壌間隙が狭小化することと密接に関連しているといえる。

2) 硝酸溶液による透水係数と pH 変化

図-4 と図-5 に pH 2.1 と pH 3.1 の硝酸溶液を浸透した場合の透水係数と、排水溶液の pH の経時変化をそれぞれ示した。また、試料長が 1 cm であるので、排水溶液の pH は団粒の分散が生じる近傍の土壌溶液の pH と見なした。透水係数はいずれの場合も初期に急激に低下し、その後徐々に低下し、150 時間後には $2 \sim 4 \times 10^{-6}$ cm/s に達した。

ただし、pH 3.1 の方が透水係数の低下が大きいのは、長さ 1 cm の試料作成時の土壌構造の不均一さなどが影響したと考えられるが、原因は明確でない。

一方、排水溶液の pH は浸透初期では供給溶液とほぼ同じ pH (図-4 で約 pH 2.1, 図-5 では約 3.2) を示し、その後、pH 3.2 (図-4), pH 4.6 (図-5) まで上昇した。

透水係数の低下は団粒の分散により生じ、団粒の分散は土壌粒子と溶液が直接接触する表面積の増加をもたらす。その結果、陽イオン交換、鉱物の風化による塩基類放出 (例えば、佐藤 (1992)) などの緩衝機能、すなわち、土壌溶液中 (電気二重層外) の水素イオン濃度を上昇させない機能が促進されると考えられる。また、次式 (例えば、Reuss ら (1986)) に示すようなアルミニウム結晶の溶解やアルミニウム水酸化物の加水、脱水の可逆反応による緩衝機能や、逆にアルミニウムイオンの加水分解により H^+ を放出し、pH の低下機能も関与することなどが考えられる。

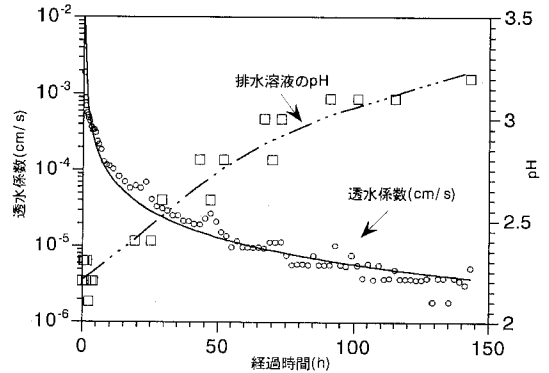


図-4 pH 2.1 硝酸溶液浸透時の透水係数と排水溶液の pH の変化

Fig. 4 Variation of hydraulic conductivity and effluent pH with time under percolation of nitric acid solutions having pH 2.1

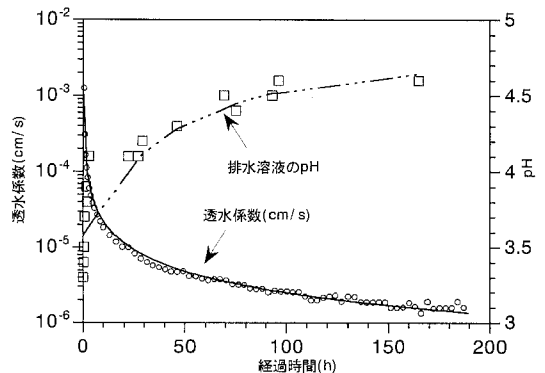
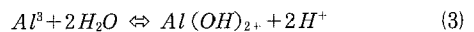
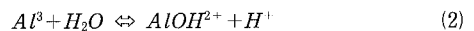
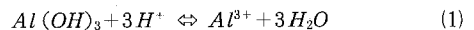


図-5 pH 3.1 硝酸溶液浸透時の透水係数と排水溶液の pH の変化

Fig. 5 Variation of hydraulic conductivity and effluent pH with time under percolation of nitric acid solutions having pH 3.1



さらに、アルミニウム水酸化物の団粒結合機能 (例えば、白石 (1979)) がアルミニウム水酸化物の溶解により抑制され、団粒の分散が促進することも考えられる。団粒の分散は、団粒内溶液から団粒間溶液への拡散を容易にすると推測され、緩衝機能を一層促進されると考えられる。以上のような機能が複合的に作用し、排水溶液の pH が上昇したと考えられる。

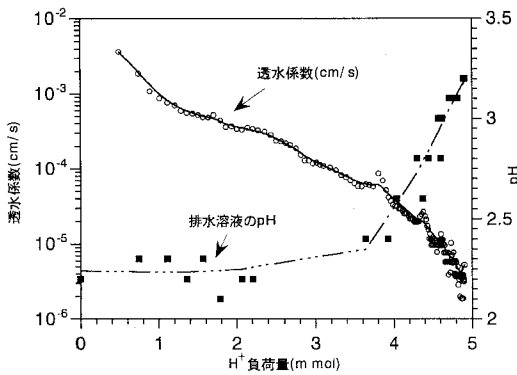


図-6 pH 2.1 硝酸溶液浸透時の水素イオン負荷量と透水係数，pH の変化

Fig. 6 Variation of hydraulic conductivity and effluent pH with hydrogen ion load under percolation of nitric acid solutions having pH 2.1

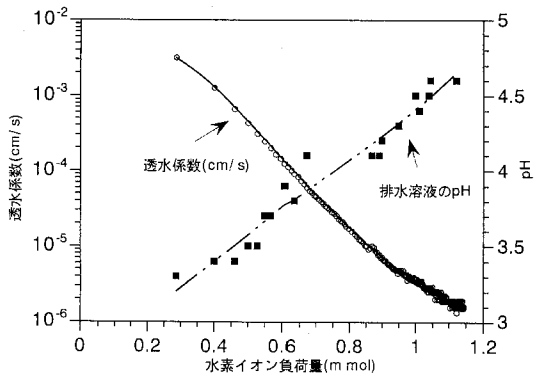


図-7 pH 3.1 硝酸溶液浸透時の水素イオン負荷量と透水係数，pH の変化

Fig. 7 Variation of hydraulic conductivity and effluent pH with hydrogen ion load under percolation of nitric acid solutions having pH 3.1

また，供給した硝酸溶液の pH から水素イオン濃度を求めた。ただし，水素イオンの活動度は 1 と見なした。そして，供給した硝酸溶液の水素イオン濃度にある時刻までの積算排水量を乗じて，水素イオン負荷量を算出した。水素イオン負荷量と透水係数，排水溶液の pH の関係を図-6，図-7 に示した。図-6 に示した pH 2.1 硝酸溶液の場合，初期の pH 上昇は図-7 の pH 3.1 より緩やかであった。これは pH 3.1 に比較して水素イオン濃度が約 10 倍であるので，緩衝機能の影響が pH 3.1 より相対的に少ないためと考えられる。pH 3.1 溶液の場合は水素

イオン負荷量とほぼ直線的に pH が上昇した。

水素イオン負荷量と透水係数の変化を比較すると，透水係数が $2 \sim 4 \times 10^{-6}$ cm/s に低下するのに要する水素イオン負荷量は pH 2.1 の場合は約 5 mmol，pH 3.1 では約 1 mmol で，約 5 倍の差があった。従って，pH 2~3 の硝酸溶液では透水係数の大きさを決定する因子は水素イオン負荷量ではないと考えられる。図-2 に示した硝酸溶液の場合の pH と団粒分散率の関係から，pH 2~3 の範囲では団粒分散率にはほぼ同様な影響を与えていることがわかる。このため，団粒の分散率がほぼ同様な pH 2~3 の硝酸溶液の場合，図-4，5 に示したように硝酸溶液の浸透時間（反応時間）が透水係数の大きさを支配する因子と考えられる。

3) 硫酸溶液による透水係数と pH 変化

土壌団粒の分散率が少ない硫酸溶液を浸透した場合の透水係数と排水液の pH 経時変化を，pH 2.0 溶液について図-8 に示した。透水係数はほぼ 2×10^{-2} cm/s の一定値で推移し，排水液の pH は 6 時間後では供給した硫酸溶液の pH に近い pH 2.5 を示した。ただし，電子天秤の最大秤量から，硫酸溶液浸透の場合は短時間の測定に限定された。

硝酸溶液を用いた場合を示した図-4，5 と比較すると，透水係数，pH とも対照的な経時変化を示している。すなわち，硫酸の場合，図-2 に示したように全 pH で団粒の分散率が小さいため，硫酸溶液浸透時には団粒の分散は少ない。このため，硝酸溶液の場合に比較し，硫酸イオンと水酸基の配位子交換による緩衝機能を含む各種の緩衝機能が十分に機能しないためと考えられる。また，

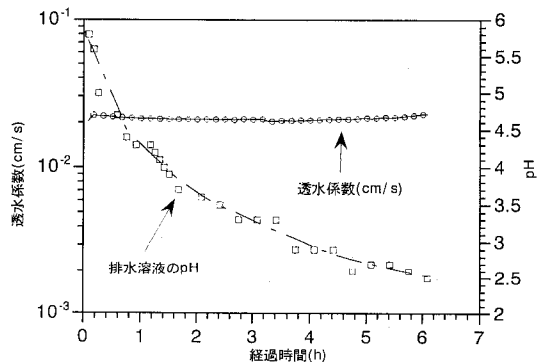


図-8 pH 2 硫酸溶液浸透時の透水係数，pH の変化

Fig. 8 Variation of hydraulic conductivity and effluent pH with time under percolation of sulfuric acid solutions having pH 2

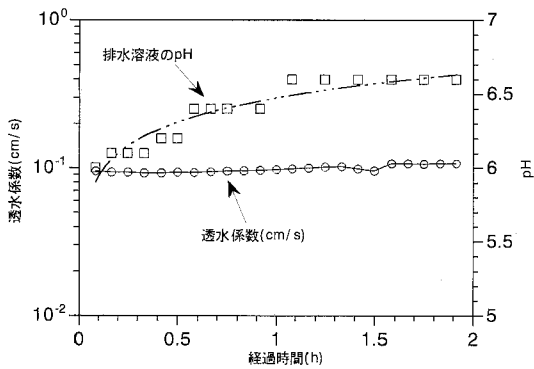


図-9 蒸留水浸透時の透水係数, pHの変化

Fig. 9 Variation of hydraulic conductivity and effluent pH with time under percolation of distilled water

硫酸溶液を浸透した場合、硝酸溶液浸透時より透水係数が大きな値で維持されるため、団粒内間隙から団粒間隙への拡散に伴う緩衝機能は相対的に小さくなると考えられる。

このように土壌団粒が分散する場合は透水性の低下と緩衝機能の増加が特徴的に見られる。一方、土壌団粒の分散が少ない溶液では、透水係数はほぼ一定値を維持し、排水溶液の pH は低下することが確認された。

しかし、土壌団粒の分散が少ない場合でも、浸透溶液の水素イオン濃度の相違により排水溶液の pH 変化が異なることが予想されるので、蒸留水を浸透溶液として用いた場合も同様に測定した。

4) 蒸留水による透水係数と pH 変化

土壌団粒の分散率を示した図-2より、硫酸、硝酸溶液のいずれも pH 5~7 の崩落率が小さいことがわかる。そこで団粒の分散率が少なく、水素イオン濃度が低い蒸留水を浸透溶液に用いた場合の、透水係数と排水溶液の pH 変化を図-9 に示した。なお、供給した蒸留水の pH は 5.6 であった。

透水係数は団粒の分散率が少ないことを反映し、ほぼ一定値で推移している。また、排水液の pH は初期の pH 6 から pH 6.5 に上昇した。pH 2 硫酸溶液浸透の場合(図-8) に比較し水素イオン濃度が約 1/10,000 と低いため、陽イオン交換などによる緩衝機能が相対的に影響したと考えられる。

4. ま と め

アロフェン質黒ボク土壌を用いて、荷電曲線、pH と団粒分散率を測定した。また、小容量の土壌カラムを用

いて浸透溶液と透水係数、透水係数と排水溶液の pH 変化を測定し、土壌団粒の分散、透水係数、および緩衝機能の相互関係を考察した。その結果、以下のことが明らかとなった。

1) 団粒の分散率は硝酸溶液の場合 pH 4 以下で急増したが、硫酸溶液の場合は pH による分散率の相違は認められなかった。

2) 硝酸溶液を長期間浸透した場合の透水係数と pH の関係は、pH と団粒の分散率の関係と対応した。従って、透水係数の低下は団粒の分散と密接に関連していると言える。

3) 団粒の分散が大きい硝酸溶液の場合には透水係数が低下するが、団粒の分散により緩衝機能がより多く発現するため排水溶液の pH は上昇した。

4) 硫酸溶液の浸透では団粒の分散が少ないため、透水係数はほぼ一定で推移し、排水溶液の pH は低下した。

5) 水素イオン濃度が低い蒸留水の場合、透水係数は一定値を維持したが、水素イオン濃度が低いため、緩衝機能が相対的に影響し排水溶液の pH は上昇した。

6) アロフェン質土壌に酸性溶液が浸透した場合、透水性と排水溶液の pH 変化は酸性溶液の種類による団粒分散の有無、浸透溶液の水素イオン濃度に依存した。

しかし、硝酸と硫酸による団粒崩壊が異なる原因、pH の拡散や変化速度、小容量土壌カラムへのダグジー則適用の可否など、今後検討を要する課題が多い。

なお、本研究の一部は文部省科学研究費(基盤研究(C)(2)、課題番号 08660286)の補助を受けて行った。記して謝する。

引用文献

- 飯村康二(1966):アロフェンおよび火山灰土壌の酸性とイオン交換, 農技研報告, B17号:107~113.
- 角保彰紀, 松川 進, 加藤秀正(1995):硝酸溶液が土壌の透水性と塩類の溶脱に及ぼす影響, 農業土壌学会論文集, 180:103~110.
- Keeney, D.R. and D.W. Nelson(1982): Steam Distillation Methods for Exchangeable Ammonium, Nitrate, and Nitrate, In A.L. Page *et al.*(ed.) Methods of Soil Analysis. Part 2, Agronomy Monograph. 9: p. 649~658, USA.
- 松川 進, 富田平四郎, 鈴木 敬(1996):酸性溶液が土壌の透水性と塩類溶脱に及ぼす影響, 土壌の物理性, 73:53~58.
- Nakagawa, T. and M. Ishiguro(1994): Hydraulic conductivity of allophenic Andisol as affected by

- solution pH, *J. Environ. Qual.*, **23** : 208~210.
- 中島 伴, 石黒宗秀 (1996) : イオン種の異なる酸性溶液がアロフェン質火山灰土の透水性に及ぼす影響について, 平成8年度農業土木学会講演要旨集 : 270~271.
- 小川和夫 (1981) : 土壌団粒の安定性 (崩落率, 分散率) の測定法, 土壌の物理性, **43** : 14~20.
- Reuss, J.O., and Johnson, D.D. (1986) : Acid Deposition and the Acidification of Soils and Waters, p. 35~36, Springer-Verlag, USA.
- 佐藤一男ら (1990) : 酸性降下物に対する土壌中和能の簡易測定法, 環境科学会誌, **3** (1) : 37~48.
- 佐藤一男 (1992) : 酸性雨の土壌による中和一鉱物の化学的中和を中心として一, 資源環境対策, **28** (6) : 547~553.
- 白石勝恵 (1979) : ヒドロキシャルミニウム土壌物理性改善効果に関する研究 (第2報), 九州農業試験場報告, **20** (4) : 347~371.
- Suarez, D.L., et al (1984) : Effect of pH on Saturated Hydraulic Conductivity and Soil Dispersion, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48** : 50~55.
- 玉置元則 (1994) : 酸性雨の現状 (日本), 地球環境ハンドブック, p. 233~237, 朝倉書店, 東京.

受稿年月日 : 1997年6月19日

受理年月日 : 1997年12月10日