

火山灰土壌への硫酸溶液浸透による溶脱液濃度予測

亀山幸司*・松川 進**・石田朋靖**・加藤秀正**

Ion Concentration Prediction of the Effluent during the Sulfuric Acid Solution Permeation into Volcanic Ash Soil.

Kouji KAMEYAMA*, Susumu MATSUKAWA**, Tomoyasu ISHIDA**
and Hidemasa KATO*** The United Graduate School of Agricultural Science, Tokyo University
of Agriculture and Technology, Fuchu, Tokyo 183-8509, Japan

** Faculty of Agriculture, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8505, Japan

Abstract

The prediction method of ion concentration in the effluent during pH3 sulfuric acid solution permeation into the air-dried volcanic ash soil column was examined in this study. The method for prediction was composed of chemical reactions between acid solution and soil, and mixing cell model.

The chemical reactions were composed of aluminum dissolution, cation exchange between dissolved aluminum and basic cations, bicarbonate formation, sulfate ion adsorption, charge valance and mass balance of sulfate ion and basic cations. Cation exchange between dissolved aluminum ion and soil bases were lumped together with the mineral weathering as acid buffering effect. Mixing cell size depends on dispersivity and that value was determined by the break-through curve during KCl and pH3 sulfuric acid solution permeation.

Characteristics of the variable charge on volcanic ash soil were considered in the simulation model by applying the anion adsorption equation (Wada, 1981) in which adsorbed amount of sulfate ion depends on pH and sulfate ion concentration.

The simulation results agreed well with the measured values of pH, aluminum ion concentration and cumulative release of basic cations in the effluent. These represent the most serious effects of the acid deposition on the soil. Therefore, parameters used in this simulation model are useful for predicting the main effect of the acid deposition on the Kanto loam subsoil.

However, it could not estimate basic cations concentration of the effluent with good accuracy. This discrepancy may reflect the assumptions that cation exchange treated as aluminum-divalent basic cation exchange, the equilibrium constant was assumed and exchange between hydrogen ion and cation was not included. Therefore, it is necessary to describe the cation exchange in more detail.

Key words : acid deposition, volcanic ash soil, chemical equilibrium equation, Mixing Cell model, simulation

* 東京農工大学大学院連合農学研究科 〒183-8509 東京都府中市市幸町 3-5-8

** 宇都宮大学農学部 〒321-8505 宇都宮市峰町 350

キーワード : 酸性降下物, 火山灰土壌, ミキシングセルモデル, 化学平衡式, シミュレーション

1. はじめに

酸性降下物による影響が顕著に現れた欧米では、酸性降下物の浸透に伴う土壌影響予測に関する多くの研究が行われている(例えば, Bloom and Grigal, 1985; Reuss and Johnson, 1986)。また、酸性溶液の浸透に伴う塩基性陽イオンやアルミニウムイオンの溶脱については Gaston *et al.* (1992) により測定値と計算値の比較が行われている。しかし、これらの研究は永久荷電を有する土壌を対象としているため、火山灰土壌等で生じる陰イオン吸着等はほとんど考慮されていない。

日本においては酸性降下物の浸透による土壌への影響は顕在化してないものの、酸性降下物の浸透によって土壌の化学性(岡崎, 1994)、生物性(服部, 1999)、物理性(Ishiguro and Nakajima, 2000)に変化が生じることが懸念されている。このため、日本の土壌についての影響予測手法の確立が望まれている。

日本では松川ら(1998 b)、新藤・袴田(1998)により土壌の酸緩衝能を表す化学平衡式を用い、水分移動の伴わない場合の pH やイオン濃度変化の予測が試みられている。

しかし、土壌中の pH 変化、塩基性陽イオンの溶脱などは土壌中の水分、溶質移動などと密接に関連した事象として理解される。従って、酸性降下物の浸透による土壌影響予測は、土壌中での陽イオン交換などの化学的現象と水分、溶質移動を結合することにより、始めて総合的な影響評価が可能になると考えられる。

一方、改良山成畑工法による農地造成では、下層土が露出する箇所が存在することも想定される。畑地表面に露出した下層土は乾燥履歴を受けると含水比が低くなり、固結して比較的大きな土塊を生じて大間隙が形成されるため、降雨の初期浸透能が大きい。また、下層土は表層土と比較して、有機物含量が少なく、微生物や腐植の量も少ないと考えられる。このため、脱窒、硫酸還元などの生物的酸緩衝能(佐藤・瀬戸, 1992)や交換性塩基による酸緩衝能が小さく、酸性降下物に対する影響が顕著であると考えられる。

そこで、本研究では酸性降下物が土壌に浸透した場合の影響予測の対象として、日本の畑地土壌の約50%を占める火山灰土壌(関東ローム下層土)を選定した。予測手法には、土壌と溶液との間に生じる主要な化学平衡式と溶質移動を近似的に表す Mixing Cell モデル(Appelo and Willemsen, 1987)を用いた。また、土粒子の分散が生じがたい硫酸溶液を乾燥履歴を想定した風乾土壌カラムに浸透させ、溶脱液のイオン濃度の測定値と計算値の比較から、予測手法の有効性と問題点を検討し

表-1 供試土壌の物理・化学的特性

Table 1 Physical and chemical properties of soil

pH (KCl)	4.93
pH (H ₂ O)	5.37
有機物含有量 (%) ^{*1}	2.08
CEC (cmol _c kg ⁻¹) ^{*2}	22.36
交換性陽イオン (cmol _c kg ⁻¹) ^{*2}	
Ca ²⁺	0.62
Mg ²⁺	0.73
K ⁺	0.57
Na ⁺	0.18
交換性陰イオン (cmol _c kg ⁻¹) ^{*3}	
Cl ⁻	1.61
NO ₃ ⁻	0.67
SO ₄ ²⁻	4.09
主要粘土鉱物	アロフェン

測定法 ^{*1}: NC アナライザーによる分析

^{*2}: Shollenberger 法

^{*3}: 0.01 M NaOH 溶液 (2 g : 150 ml) 抽出

た。

なお、火山灰土壌は変異荷電特性を有する土壌であるため、pH とイオン濃度の変化により陰イオン交換容量が変化する特性を持つ。従って、硫酸溶液が浸透する場合、土壌溶液の pH と硫酸イオン濃度の変化により、硫酸イオン吸着量も変化する事が考えられる。

この特性を計算で考慮するため、イオン吸着量と pH およびイオン濃度との関係を表す経験式(和田, 1981)を適用し、硫酸イオン吸着による酸緩衝能をモデル化した。

2. 測定方法

2.1 供試土壌の物理・化学的特性

土壌は、栃木県真岡市に位置する宇都宮大学付属農場牧草畑の 40~60 cm の深さから採土した関東ローム下層土を用いた。

土壌の主な物理・化学的特性を表-1に示した。なお、各々の測定法は表-1の注記に示す方法によった。

荷電曲線は、Schofield の方法で、飯村(1966)の記述に準じた。すなわち、HCl または NH₄OH で pH を 3~9 に調整した 0.2 mol L⁻¹ - NH₄Cl 溶液 50 mL を風乾土 3 g 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 回繰り返す。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。次に、処理済みの試料に 0.2 mol L⁻¹ - KNO₃ 溶液を 50 mL 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。集めた上澄み液を定容とし、この中の

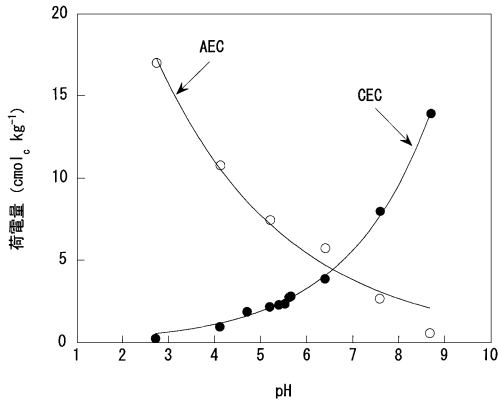


図-1 供試土壌の荷電曲線

Fig. 1 Electric charge of soil.

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、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付近であり、pH 7の陽イオン交換容量(CEC)、陰イオン交換容量(AEC)はそれぞれ5.6 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ 、3.8 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ であった。

2.2 硫酸溶液浸透実験

Ishiguro and Nakajima (2000)によれば、酸性降下物の主要成分の1つである硝酸溶液が火山灰土壌に浸透する場合、土粒子が分散し、土壌構造や透水性に変化が生じることが明らかにされている。また、実際の降雨の酸性度に相当するpHの酸性溶液が浸透する場合は、溶脱液のpH変化やアルミニウムイオン濃度変化などを測定するために長時間の浸透が必要となる。このため、本研究では、浸透溶液として、久保井ら(1995)と同様、pH3硫酸溶液を選定した。

乾燥履歴を受けた土壌への影響を想定したため、土壌を風乾した後、2mm篩通過分を内径3cm、長さ13cmの亚克力管カラムに乾燥密度 0.52 g cm^{-3} で10cmの厚さに充填し、Liu *et al.* (1990)と同様、毛管飽和处理は行わずに、pH3硫酸溶液をペリスタポンプにより $50 \sim 60 \text{ m h}^{-1}$ (ダルシー流速で $2.02 \times 10^{-3} \sim 2.33 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ に相当)で供給した。そして、溶脱液をフラクションコレクター(試験管1本当たり約20mL)で分割採取した。なお、実験は 23°C の恒温室で2回行った。土壌表面には厚さ0.4cm、最大孔径 $160 \sim 250 \mu\text{m}$ のガラスフィルターを敷き、ポンプにより供給した硫酸溶液が土壌カラム中を均等に浸透するように配慮した。

総浸透量を $9,200 \sim 10,000 \text{ mL}$ と多量に与えたため試験管の本数が $480 \sim 590$ 本と多量となった。このため、試験管10本毎に溶脱液のpH、試験管30本毎に溶脱液の

濃度を測定した。ただし、1本目の試験管に採取した溶脱液は後述するように SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 濃度の初期条件を近似的に与えるため濃度を測定した。pHはガラス電極法で、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ は原子吸光法で、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} はイオンクロマトグラフィー法によりそれぞれ測定した。なお、実験終了後に土壌中の含水量を測定した結果、体積含水率は $0.694 \sim 0.702 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ で、1ポアボリュームは $47.09 \sim 49.61 \text{ cm}^3$ であった。

2.3 一次鉱物の風化速度

一次鉱物の風化による酸緩衝能を加味するため、土壌カラム全体が保持している交換性塩基量($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)を越える溶出を示す塩基性陽イオン種について風化速度を求めた。一國(1989)によれば、一次鉱物の風化速度は、塩基性陽イオンの溶出速度が定常過程になったときの溶出フラックス($\text{mol}_c \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$)と定義される。そこで、溶脱液の塩基性陽イオン濃度と排水量を乗じたものを累積して求めた累積溶出量が、経過時間に対して直線的に変化する区間の傾きから風化速度を求めた。

2.4 硫酸イオン吸着曲線

硫酸イオン吸着曲線は、硫酸溶液を繰り返し添加したバッチ法より求めた。

まず、50mL遠沈管3本にそれぞれ風乾土5gを入れ、最初に蒸留水35mLを添加し初期条件とした。蒸留水添加後、振とう機で18時間振とうし、遠心分離後、上澄み液を採取した。上澄み液採取後の各遠沈管にはpHをそれぞれ2, 3, 4に調整した硫酸溶液を30mL添加し、18時間振とう、遠心分離、上澄み液採取を所定回数繰り返した。上澄み液は、毎回30mLを採取し、そのうち5mLを用い、直ちにガラス電極法でpHを測定した。残りの採取液は $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターを通し微粒子を除去した後、イオンクロマトグラフィー法により硫酸イオン濃度を測定した。

また、その時の硫酸イオン吸着量は以下の方法から算出した。 C_0 : 添加硫酸イオン濃度(mol L^{-1})、 V_0 : 添加硫酸溶液量(L)、 C_N : N回目添加後の平衡硫酸イオン濃度(mol L^{-1})、 V_N : N回目添加後の全溶液量(L)、 V_{RN} : N回の上澄み液採取後の残留水量(L)と表す。N回目の硫酸イオン減少量は、 $(C_{N-1} \times V_{RN-1} + C_0 \times V_0) - C_N \times V_N$ で求められ、これを乾土重(g)で除して吸着量($\text{mol}_c \text{ g}^{-1}$)として算出した。

こうして求められたpH、硫酸イオン濃度と硫酸イオン吸着量の関係に、吸着式(和田, 1981)をあてはめた。

2.5 分散長

後述するMixing Cellモデルの諸元決定に際して、溶質移動についての分散長の値が不可欠である。ただし、分散長を推定するためには、間隙平均流速を幅広く

表-2 溶脱液のイオン濃度計算に用いた化学平衡式

Table 2 Chemical equilibrium equation, equilibrium constants and conditions used in ion concentration prediction of the effluents

1. アルミニウム結晶の溶解と加水分解	
① $Al^{3+} = 4.296 \times 10^3 (H)^{1.9217}$	(実測)
② $Al^3 + H_2O = AlOH^{2+} + H^+$	$\log K = -5.02$ (Wolt, 1994)
③ $Al^{3+} + 2H_2O = Al(OH)_2^+ + 2H^+$	$\log K = -9.30$ (Wolt, 1994)
2. 陽イオン交換	
④ $2Al^{3+} + 3ExCa = 3Ca^{2+} + 2ExAl$	$\log K$ (仮定)
ただし, Ca は全塩基類, Ex は当量分率で $ExCa + ExAl = 1$	
3. 炭酸塩平衡	
⑤ $CO_2 + H_2O = H^+ + HCO_3^-$	$\log K = -7.82$ (Wolt, 1994)
4. 硫酸イオン吸着とイオンペア	
⑥ 吸着 $(SO_4^{2-}) = 0.008 [SO_4^{2-}]^{0.263} [H^+]^{0.257}$	(実測)
⑦ $Al^{3+} + SO_4^{2-} = AlSO_4^+$	$\log K = 3.20$ (Wolt, 1994)
5. 1次鉱物の風化速度	
⑧ 風化速度 $Fw = 9.844 \times 10^{-12} \text{ (mol}_e\text{g}^{-1}\text{s}^{-1})$	(実測)
6. 電気的中性条件	
⑨ $\sum C_i^+ Z_i^+ = \sum C_i^- Z_i^-$	
7. 質量保存則	
⑩ SO_4^{2-} (mol) : 混合前 = 混合後(溶液中($SO_4^{2-} + AlSO_4^+$) + 吸着(SO_4^{2-}))	
⑪ Ca (mol) : 混合前 = 混合後(溶液中 Ca + 吸着 Ca)	
(収束条件) 相対誤差 = $\frac{\text{混合後イオン総量(mol)} - \text{混合前イオン総量(mol)}}{\text{混合前イオン総量(mol)}} < 0.001$	

変えた複数の Breakthrough Curve (BTC : ポアボリュームと相対濃度の関係) の測定が必要である。しかし, 多くの酸緩衝能が働き, 遅延効果も大きい硫酸溶液浸透実験から BTC を得るには多大な時間を要する。そこで, 0.1 mol L^{-1} -KCl 溶液を浸透した場合の溶脱液の電気伝導度測定による相対濃度から BTC を求めた。そして, 線形吸着を仮定した溶質移動式の解析解 (van Genuchten and Wierenga, 1986) に非線形最小二乗法を適用して, 分散係数を求めた。以上より求められた間隙平均流速と分散係数の関係に (1) 式を当てはめ, 分散長を推定し, Mixing Cell の諸元決定に適用した。

$$D = \alpha v \quad (1)$$

ここで, D : 分散係数 ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), α : 分散長 (cm), v : 間隙平均流速 (cm s^{-1}) を表す。なお, KCl 溶液浸透実験から求められた分散長適用の妥当性を検討するため, pH3 硫酸溶液浸透についても KCl 溶液を用いた場合と同様に, ポアボリュームと相対濃度の測定値を用いて分散係数を求め, KCl 溶液を浸透した場合の間隙平均流速と分散係数の関係との比較を行った。

3. 溶脱液のイオン濃度計算法

3.1 化学平衡式

計算に用いた化学平衡式, 平衡定数, 条件などをまとめて表-2 に示した。なお, 現実の酸性降下物による土壌影響と比較し, 短時間の浸透実験であり, 有機物含量の少ない下層土を用いたため, 微生物による生物的酸緩衝能は考慮しなかった。

交換性 Ca^{2+} , Mg^{2+} 含量と交換性 K^+ , Na^+ 含量を表-1 で比較すると, 交換性 Ca^{2+} , Mg^{2+} 含量の方が約 1.8 倍と大きい。このため, 陽イオン交換は, 簡便的に 2 価の陽イオンを仮定した全塩基性陽イオン (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ の合計) と pH の低下と共に溶出する Al^{3+} との交換として扱った。更に, 簡便のため, CEC の pH 依存性は陽イオン交換には考慮せず, CEC は一定として取り扱った。また, 一次鉱物の風化による酸緩衝能は, 交換性塩基量を上回る溶出を示す塩基性陽イオン種の風化速度 ($\text{mol}_e\text{g}^{-1}\text{s}^{-1}$) の合計値を計算に用いた。

また, バッチ法から求めたアルミニウム溶解式がカラム浸透実験における溶脱液のアルミニウムイオン濃度の

予測に有効であることが, Gaston *et al.* (1992) により立証されている。更に, バッチ法から求めた硫酸イオン吸着式がカラム浸透実験による溶脱液の硫酸イオン濃度の予測に有効であることが Schnabel *et al.* (1991), Khanna *et al.* (1986) などにより立証されている。

このため, 既存のモデル (例えば, Gaston *et al.*, 1992) と同様, バッチ法から求めたアルミニウムの溶解式, 硫酸イオン吸着式を溶脱液のイオン濃度予測に適用した。

3.2 Mixing Cell の諸元

溶質移動を予測する場合, 一般的には分散移流方程式が用いられている。しかし, 分散移流方程式はイオンの数だけ微分方程式が必要で, 多種のイオンを扱う場合は大変煩雑となる。また, 電気的中性条件を満足させることも困難であると考えられる。そこで, 溶質移動を近似的に取り扱う Mixing Cell モデルを適用した。

ここでは, Mixing Cell の諸元の決定が比較的容易な Appelo and Willemssen (1987) の手法を用いた。Mixing Cell の諸元は次式で定義される。

$$C_{i+1} = fC_i^{j-1} + 0.5(1-f)(C_{i-1}^j + C_{i+1}^j) \quad (2)$$

$$f = 1 - \frac{2\alpha}{\Delta x} \quad (3)$$

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{v} \quad (4)$$

(2)~(4)式中の記号はそれぞれ, C:セル溶液濃度 (mol L⁻¹), i:セル番号, j:時間番号, f:最適混合因子 (0 < f < 1), Δx:セル幅 (cm), Δt:単位時間長さ (s), v:間隙平均流速 (cm s⁻¹) を表している。

(2)式は, 一種の陽解法であるため, Δxの長さによる収束安定の問題が生じる。そのため, Appelo and Postma (1993) は, 次式のような安定条件を設けている。

$$\frac{\alpha}{\Delta x} < \frac{1}{3} \quad (5)$$

従って, Δxの長さは, (5)式を満足する値として選定する必要がある。

3.3 初期条件

供試土壌は低含水比であるため, 遠心分離などによる土壌溶液の採取が困難であった。このため, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 濃度の初期条件は, 溶液供給後1本目の試験管に採取された溶液のイオン濃度を近似的に与えた。SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 濃度の初期条件はそれぞれ, 5 × 10⁻⁶, 3 × 10⁻³, 5 × 10⁻³ mol L⁻¹ であった。また, 交換性塩量量は表-1の交換性 Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ の合計値である 2.10 cmol kg⁻¹ を初期条件として与えた。

3.4 計算の手順

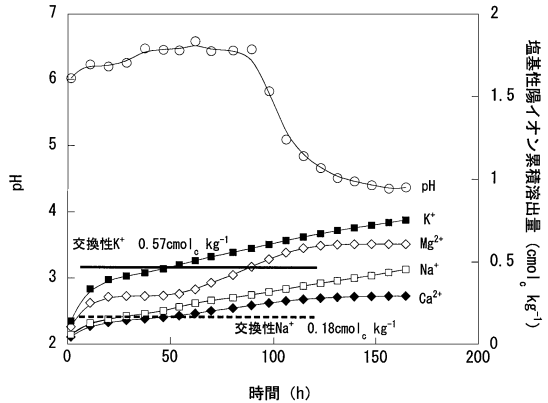


図-2 pH 硫酸溶液浸透による pH と塩基性陽イオン累積溶出量

Fig. 2 Effluent pH and cumulative release of basic cations.

まず, (1)式から推定された分散長 α の値から, (5)式を用い, セル幅 Δx の長さを決定する。そして, (3)式より最適混合因子 f , (4)式より単位時間長さ Δt を決定する。初期条件と化学平衡式から SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 以外の全セルの初期平衡濃度を算出する。Δt 時間後の各セルの溶液濃度を(2)式に従い混合し, 混合後の平衡濃度を化学平衡式, 電気的中性条件, 硫酸イオンと全塩基性陽イオンの質量保存則の収束を条件とする繰り返し計算により求める。この操作を所定の時間まで繰り返した。

4. 測定結果と計算結果

4.1 一次鉱物の風化速度

溶脱液の塩基性陽イオン濃度と排水量を乗じたものを累積して求めた累積溶出量と pH との関係を図-2 に示した。K⁺, Na⁺ 累積溶出量は 50 時間程度で表-1 に示した交換性 K⁺, Na⁺ の量を超え, 50 時間以降からは定常的な溶出過程が見られた。従って, 明らかに一次鉱物の風化により K⁺, Na⁺ が溶出していると考えられた。

一方, 2 価の塩基性陽イオン Ca²⁺, Mg²⁺ では, 交換性 Ca²⁺, Mg²⁺ の量を超える溶出が見られなかった。

2.3 で述べた方法と図-2 の測定値より風化速度を求めると, K⁺, Na⁺ の風化速度はそれぞれ 5.294, 4.550 × 10⁻¹² mol g⁻¹ s⁻¹ であった。従って, これらの合計値である 9.844 × 10⁻¹² mol g⁻¹ s⁻¹ (表-2, ⑧式) を風化速度として計算に用いた。

一方, 本研究で用いた供試土壌について, 反応容器を用い風化速度を推定した松川ら (1998 a) によれば, 反応容器内の pH が約 4.5 になった時点から一次鉱物の風化による溶出が確認されている。そこで, 計算では, セル

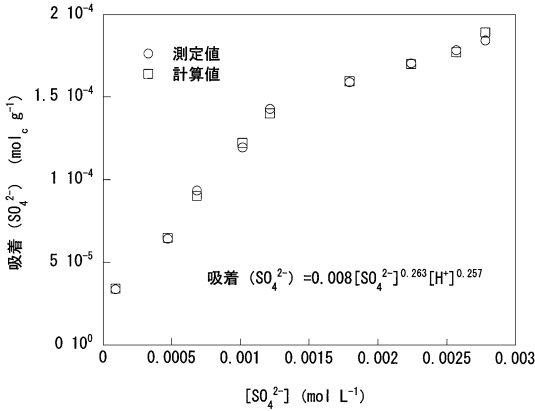


図-3 硫酸イオン吸着量への吸着式の適用

Fig. 3 Empirical isotherm applied to sulfate ion adsorption in batch experiments.

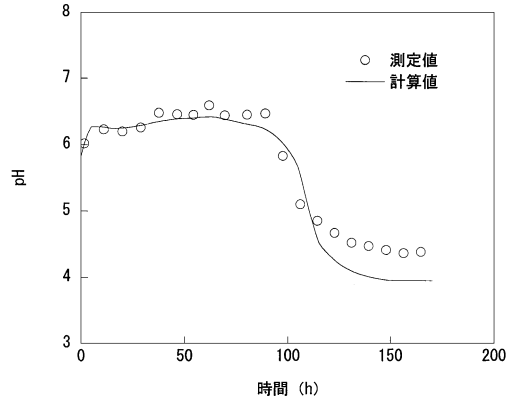


図-5 pH 3 硫酸溶液を浸透した場合の溶脱液 pH の測定値と計算値

Fig. 5 Measured and predicted pH in the effluent from soil column.

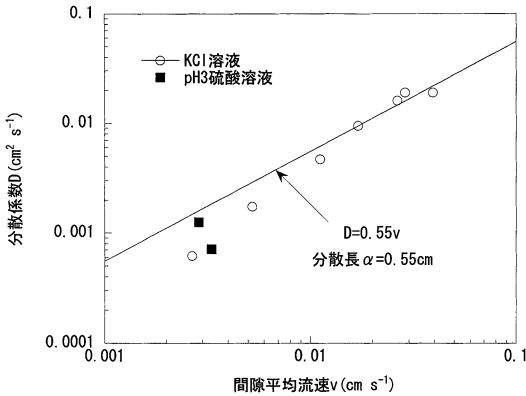


図-4 間隙平均流速と分散係数の関係

Fig. 4 Relationship between average flow velocity and dispersion coefficient.

溶液の pH が 4.5 以下になったセルにのみ、風化速度に従った全塩基性陽イオン溶出量をセル溶液の全塩基性陽イオンの質量保存則 (表-2, ①式) に加えた。

4.2 硫酸イオン吸着曲線

硫酸溶液を繰り返し添加したバッチ法より求めた水素イオン濃度、硫酸イオン濃度と硫酸イオン吸着量の関係を図-3 に示した。ただし、この図では硫酸イオン濃度と硫酸イオン吸着量の関係のみを例示した。測定値は比較的良く吸着式に適合し、図中の式を硫酸イオン吸着による酸緩衝能の計算に用いた。

4.3 分散長

KCl 溶液浸透による BTC から求めた間隙平均流速 v (cm s^{-1}) と分散係数 D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) の関係に(1)式を適用し

た結果を図-4 に示した。また、pH 3 硫酸溶液浸透による硫酸イオンの BTC から求めた間隙平均流速と分散係数の関係も併せてプロットした。なお、溶質移動式の解析解を各溶液浸透による BTC に適用した結果、遅延係数の値は、KCl 溶液で 1.231~1.289、pH 3 硫酸溶液で 151.603~156.062 であった。

(1) 式の適用により、分散長 α は 0.55 cm と求められ、この値を Mixing Cell の諸元の決定に用いた。また、2 回実施した硫酸溶液浸透実験より得られた値は、ほぼ回帰直線上にプロットされた。従って、KCl 溶液浸透実験から求めた分散長の適用は妥当と判断された。

4.4 最適混合因子

分散長 α が 0.55 cm であるから、(5) 式より $\Delta x > 1.65$ cm を満足しなければならない。また、 Δx はカラム長 10 cm を均等に分割する必要があるため、 $\Delta x = 2$ cm と設定した。従って、最適混合因子は、 $\Delta x = 2$ cm、 $\alpha = 0.55$ cm を用い、(3) 式より $f = 0.45$ とした。なお、図-4 に示したように、硫酸溶液浸透実験の間隙平均流速 v は $2.9 \sim 3.3 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ であった。計算を適用する各浸透実験の間隙平均流速 v をそれぞれ(4)式に代入し、 Δt を求めた。 Δt の長さは、606~690 s であった。

4.5 溶脱液イオン濃度の計算結果

pH 3 硫酸溶液を浸透した場合の溶脱液 pH の計算値と測定値の比較を図-5 に示した。計算は、表-2 で唯一の未知数である陽イオン交換の平衡定数 ($\log K$) を試算的に与え、溶脱液 pH の測定値と計算値の適合が最も良い値を導き出す手法によった。 $\log K = 8$ とした場合に pH 計算値は、pH 測定値と比較的良好一致し、特に 100 時間以前で良好対応を示した。一方、120 時間以降で pH

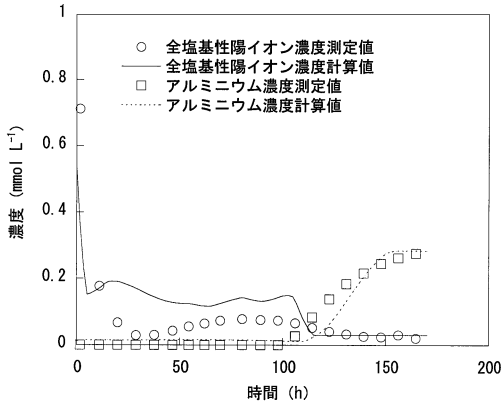


図-6 pH 3 硫酸溶液を浸透した場合の全塩基性陽イオン、アルミニウムイオン濃度の測定値と計算値

Fig. 6 Measured and predicted concentration of basic cations and aluminum ion in the effluent from soil column.

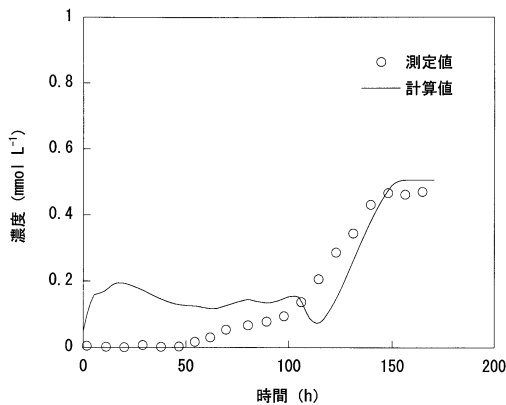


図-7 pH 3 硫酸溶液を浸透した場合の硫酸イオン濃度の測定値と計算値

Fig. 7 Measured and predicted concentration of Sulfate ion in the effluent from soil column.

変化が小さくなる場所では、測定値よりも0.3程度低く計算された。同様に、pH3 硫酸溶液を浸透した場合の全塩基性陽イオン濃度、アルミニウムイオン濃度の計算値と測定値の比較を図-6に示した。全塩基性陽イオン濃度は、測定値よりも0.1 mmol L⁻¹程度高く計算されたが、60~100時間の緩やかな上昇と100時間以降の低濃度で一定となる傾向は比較的良く対応した。一方、アルミニウムイオン濃度は、良好な一致を示した。

また、硫酸イオン濃度の計算値と測定値の比較を図-7

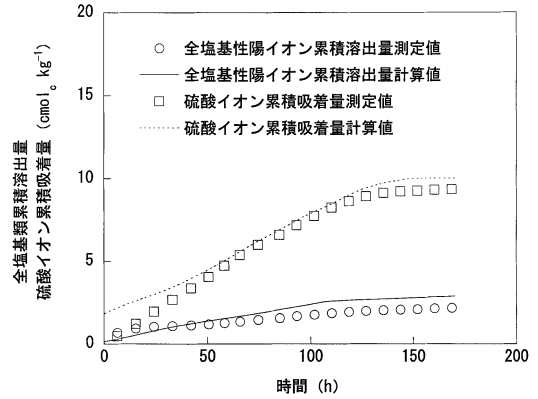


図-8 全塩基性陽イオン累積溶出量と硫酸イオン累積吸着量の測定値と計算値

Fig. 8 Measured and predicted cumulative release of basic cations and sulfate ion adsorption.

に示した。100時間以降では、計算値と測定値は比較的良く一致したが、100時間以前では、0.1~0.2 mmol L⁻¹程度大きく計算された。

全塩基性陽イオン濃度あるいは硫酸イオン濃度の計算値が100時間以前において測定値よりも過大に予測されたのは、①陽イオン交換は、平衡定数(logK)を未知数とし、2価を仮定した全塩基性陽イオンとアルミニウムイオンとの交換として取り扱っている。②陽イオン交換では、CECを一定と仮定しており、火山灰土壌の有するpH依存性を考慮していない等の要因によるものと考えられた。

4.6 酸緩衝容量の計算結果

陽イオン交換、一次鉱物の風化及び硫酸イオン吸着による酸緩衝容量予測の妥当性を検討するため、全塩基性陽イオン累積溶出量と硫酸イオン累積吸着量の計算値と測定値の比較を図-8に示した。なお、全塩基性陽イオン累積溶出量は陽イオン交換と一次鉱物の風化による酸緩衝容量の目安となるものであり、硫酸イオン累積吸着量は陰イオン吸着による酸緩衝容量の目安となるものである。

この図から、全塩基性陽イオン累積溶出量、硫酸イオン累積吸着量ともに測定値と比較的良く一致し、酸緩衝容量の予測については妥当であると考えられた。

4.7 土壌カラム中のイオン濃度分布の計算結果

図-9は、pH3 硫酸溶液を浸透後、25, 50, 75, 100, 150時間経過した時のpH、アルミニウムイオン濃度分布の計算値を示したものである。

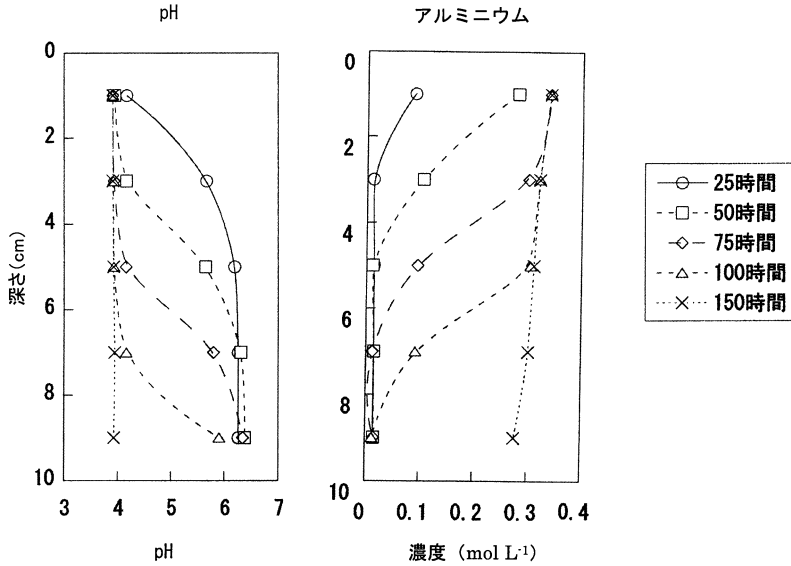


図-9 各時間の pH, アルミニウムイオン濃度分布の計算値

Fig. 9 Profiles of predicted pH and concentration of aluminum ion at several elapsed times.

硫酸溶液の浸透により酸緩衝容量が上層から徐々に消失し、pHが上層から徐々に低下する。そして、pHの低下に伴い、アルミニウムイオン濃度が増加する傾向をこれらの図から読みとることができた。

5. まとめ

酸性降下物が火山灰土壌に浸透した場合の影響予測手法を検討するため、pH 3 硫酸溶液を風乾土壌カラムへ浸透させ、溶脱液のイオン濃度の予測を試みた。予測には、土壌の酸緩衝能を表す簡便な化学平衡式と溶質移動を近似的に表す Mixing Cell モデルを組み合わせる手法を用いた。なお、火山灰土壌のもつ変異荷電特性、すなわち pH、イオン濃度変化により陰イオン交換容量が変化する特性を考慮するため、硫酸イオン吸着量が水素イオン濃度、硫酸イオン濃度に依存することを表す吸着式を用いた。

その結果、酸性降下物の浸透による土壌影響を把握する上で最も基本的である pH やアルミニウムイオン濃度、全塩基性陽イオン累積溶出量に関して計算値と測定値は比較的良く一致し、関東ローム下層土の酸性降下物による簡便な影響予測手法に必要なパラメータを推定できたと考えられた。また、化学平衡式と Mixing Cell モデルを組み合わせる手法が多成分の溶質移動を予測する際に有効であることが立証された。しかし、浸透前期において全塩基性陽イオン濃度と硫酸イオン濃度の計算値は測定値よりも過大に予測され、陽イオン交換への変異

荷電特性の考慮等が必要と考えられた。

今後は、実際の降雨の酸性度とほぼ同じオーダーである pH 4 硫酸溶液の浸透実験への適用を行い、予測手法の妥当性を再検討するとともに、酸性降下物のもう一つの主要成分である硝酸溶液の浸透についても検討していく予定である。

引用文献

- Appelo, C.A.J and Willemsen, A. (1987): Geochemical calculations and observation on salt water intrusions, I. A combined geochemical/mixing cell model. *J. Hydrol.*, **94** : 313-330.
- Appelo, C.A.J. and Postma, D. (1993): *Geochemistry, groundwater and pollution*. pp. 327-395, Balkema, Rotterdam.
- Bloom, P.R. and Grigal, D.F. (1985): Modeling soil response to acidic deposition in nonsulfate adsorbing soils. *J. Environ. Qual.*, **14** : 489-495.
- Gaston, L.A. Mansell, R.S. and Selim, H.M. (1992): Predicting removal of major soil cations and anions during acid infiltration: Model evaluation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56** : 944-950.
- 服部浩之 (1999): 新・土の微生物(4)環境問題と微生物, pp. 99-116, 日本土壤微生物学会編, 博友社, 東京.
- 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.

- Ishiguro, M. and Nakajima, T. (2000) : Hydraulic conductivity of an allophanic andisol leached with dilute acid solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64** : 813-818.
- 一國雅巳 (1989) : 土の科学, pp. 6-18, 日本化学会編, 学会出版センター, 東京.
- Khanna, P.K., Wever, G.T. and Beese, F. (1986) : Effects of Sulfate on ionic transport and balance in a slightly acidic forest soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50** : 770-776.
- 久保井徹・山口武則・佐竹研一 (1995) : 土壌カラム法による下水汚泥連用土壌の酸緩衝機構の解析. *日土肥誌*, **66** : 655-662.
- Liu, K.H., Mansell, R.S. and Rhue, R.A. (1990) : Cation removal during application of acid solutions into air-dry soil column. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54** : 1747-1753.
- 松川 進・加藤秀正・亀山幸司 (1998 a) : アロフェン質土壌の1次鉱物の風化による酸緩衝能. *土壌の物理性*, **80** : 41-47.
- 松川 進・加藤秀正・富田平四郎・鈴木 敬 (1998 b) : 酸性溶液を繰り返し添加した時の土壌溶液濃度とpH. *土壌の物理性*, **77** : 11-18.
- 岡崎正規 (1994) : 酸性雨4—酸性降下物によって土壌はどうなるか—. *日土肥誌*, **66** : 215-220.
- Reuss, J.O. and Johnson, D.W. (1986) : Acid deposition and the acidification of soils and waters., Springer-Verlag., New York.
- 佐藤一男・瀬戸昌之 (1992) : 土壌カラム実験による酸性降下物の土壌への影響予測に関するいくつかの問題点. *人間と環境*, **18** : 78-90.
- Schnabel, R.R., Potter, R.M. and Richie, E.B. (1991) : Applying batch-determined retention properties to predict sulfate transport through soil columns. *Soil Sci.*, **152** : 440-447.
- 新藤純子・袴田共之 (1998) : 酸性沈着による土壌化学性変化のダイナミックモデルによる予測—モデルの概要と土壌酸性化実験への適用による評価—, *日土肥誌*, **69** : 477-487.
- van Genuchten, M.Th. and Wierenga, P.J. (1986) : *Methods of soil analysis. Part 1*, p. 1033, Klute, A. (ed.), Agronomy, USA.
- 和田光史 (1981) : 土壌の吸着現象, pp. 5-57, 日本土壌肥料学会編, 博友社, 東京.
- Wolt, J.D. (1994) : *Soil solution chemistry*, pp. 158-161, John Wiley&Sons Inc., New York.

受稿年月日：2001年4月25日

受理年月日：2001年12月13日