

# 変異荷電土壌中のイオンの移動に対する イオン交換容量(CEC・AEC)変化の影響

---

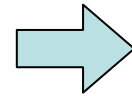
生物・環境工学専攻  
農地環境工学研究室

家田 浩之

# 農耕地に与えられる化学物質とその移動

## 農耕地に与えられる化学物質

- ・ 肥料としての N・P・K 等の添加
- ・ 殺虫剤・除草剤等の農薬の添加



イオンとして土壤中を移動

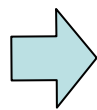
降雨

灌漑水

硝酸態窒素・農薬等の環境負荷物質の溶脱による地下水汚染

環境への負荷も考慮した適切な施肥管理・農薬管理

肥料・農薬の利用率の向上・溶脱率の低下



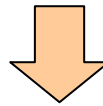
土壤中のイオンの平均移動速度  
(滞留時間)

# 黒ボク土

## 黒ボク土

日本の代表的な畑地土壌

火山灰由来の非結晶性粘土鉱物 アロフェン・イモゴライト  
表層には、腐植が多量に集積



溶液濃度・pH 依存性の表面負電荷・正電荷 = 変異荷電

= 変異荷電土壌

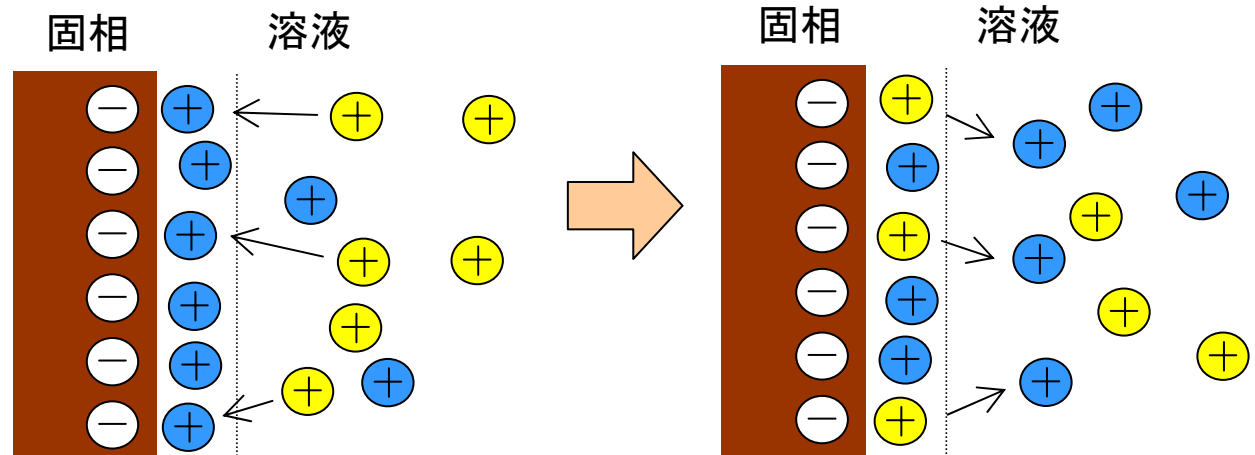
# 永久荷電と変異荷電

土壌の表面電荷 … 永久荷電 と 変異荷電

永久荷電 ⇒ 電荷量が溶液濃度・pH に依存せず一定

2:1型層状ケイ酸塩鉱物の構造中の同型置換 → 負電荷

土壌のイオン交換



イオン交換容量

単位質量の土壌あたりに吸着されている交換性イオンの合計量  $\text{mol}_c/\text{kg}$

陽イオン交換容量 Cation Exchange Capacity (CEC)

陰イオン交換容量 Anion Exchange Capacity (AEC)

# 永久荷電と変異荷電

土壌の表面電荷 …… 永久荷電 と 変異荷電

変異荷電 ⇒ 電荷量が溶液濃度・pH に大きく依存する

金属(水)酸化物表面・層状ケイ酸塩鉱物の端面における活性な表面水酸基



腐植など土壌有機物のカルボキシル基



変異荷電土壌 …… 黒ボク土・熱帯土壌・etc...

→ CEC・AEC が溶液濃度・pH によって変化

黒ボク土の荷電特性 …… Wada and Okamura (1980)・Okamura and Wada (1983)  
Katou et al.,(2001)

# 変異荷電土壌中の溶質移動に関する既存の研究

変異荷電土壌中の溶質移動 ← 変異荷電によるイオン吸着の影響

## 既存の溶液置換実験

$\text{Cl}^- \cdot \text{NO}_3^-$ などの陰イオンの移動の水移動に対する遅れ  
陽イオン・陰イオンの移動の遅れの溶液濃度・pH 依存性

オキシソルなど熱帯土壌

Nielsen et al.(1986), Bellini et al.(1996), Qafoku et al.(2000)

黒ボク土

Ishiguro et al.(1992)

・・・ 電解質濃度・pH が一定の条件

野外では・・・ 溶液濃度の変化

濃度変化にともなう pH の変化

# 研究の目的・方法

## 目的

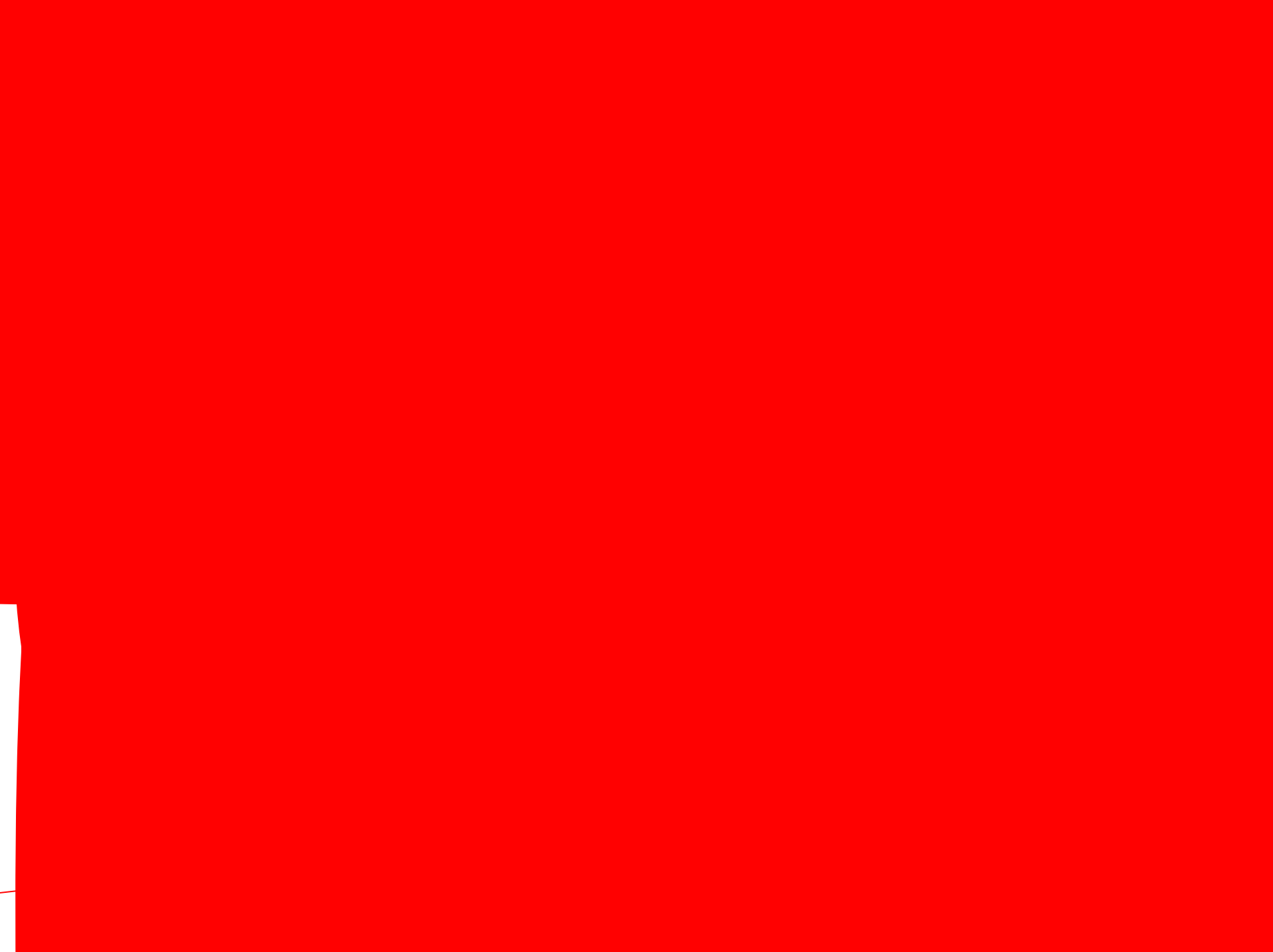
- 1) 溶液濃度が変化する条件における, 黒ボク土中の溶質移流速度に対する溶液濃度の影響を明らかにする
- 2) 変異荷電によるイオン吸着のメカニズムにもとづいて, 黒ボク土中の溶質移流速度を計算する

## 方法

- 1) 黒ボク土のカラムにおける濃度置換実験
- 2) 黒ボク土のCEC・AECを溶液濃度・pHの関数として, 静的な吸着平衡の条件下で測定
- 3)  $CEC(C, pH)$ ・ $AEC(C, pH)$ をもとに吸着等温線を求め, 濃度置換実験における遅延係数を計算し, 実測値と比較

# 濃度置換実験



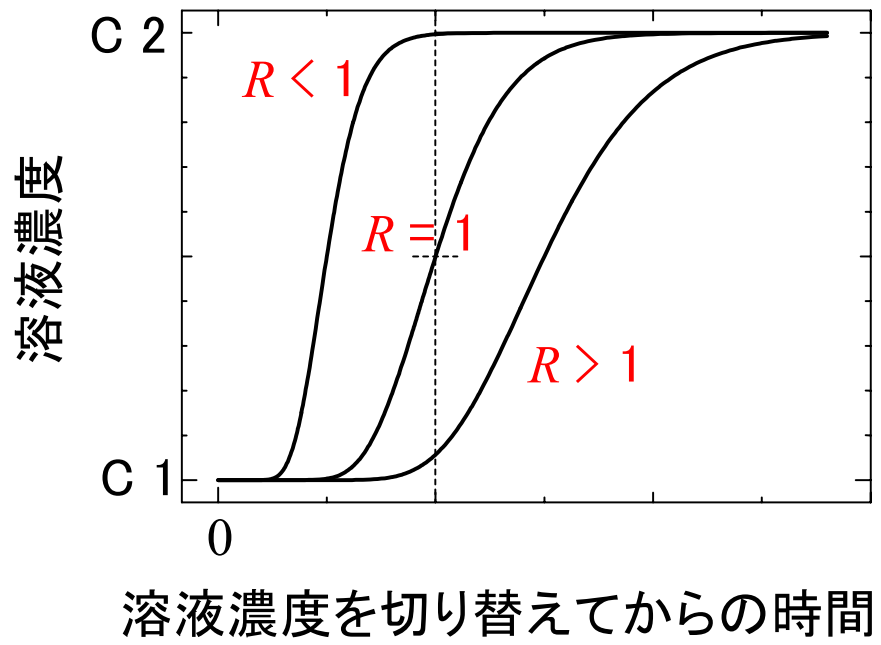


# 土壌中の溶質の移流速度と遅延係数

遅延係数  $R = \frac{\text{水の平均間隙流速 } v_w}{\text{溶質の移流速度 } v_s}$

水移動に対する溶質移動の遅れの大きさ

- $v_s = v_w \rightarrow R = 1$
- $v_s < v_w \rightarrow R > 1$
- $v_s > v_w \rightarrow R < 1$



# 濃度置換実験における遅延係数の決定法

$$\text{遅延係数 } R = \frac{\text{水の平均間隙流速 } v_w}{\text{溶質の移流速度 } v_s}$$

移流分散方程式

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_w \frac{\partial C}{\partial x}$$

$C$ : 溶液濃度 (mol<sub>c</sub>/L),  $t$ : 時間 (s)  
 $x$ : 距離 (m),  $D$ : 分散係数 (m<sup>2</sup>/s)

$$v_s = v_w / R$$

移流分散方程式の解析解を実測濃度曲線に当てはめて決定

$$v_w = q / \theta$$

$q$ : 流出液フラックス (m/s)       $\theta$ : 体積含水率 (m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)

飽和体積含水率  $\theta_s = 0.64$

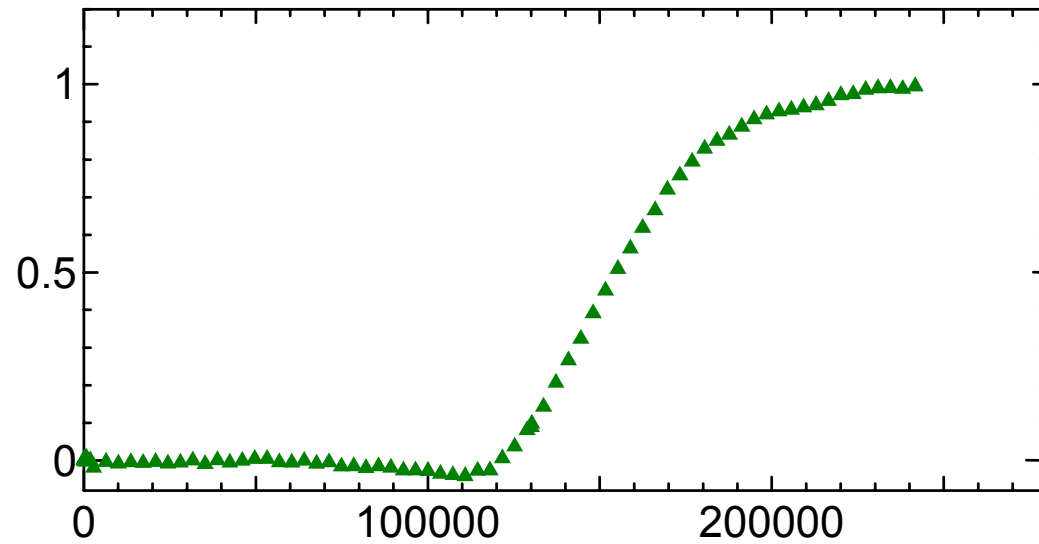
# 濃度置換実験の条件

## CaCl<sub>2</sub> 溶液

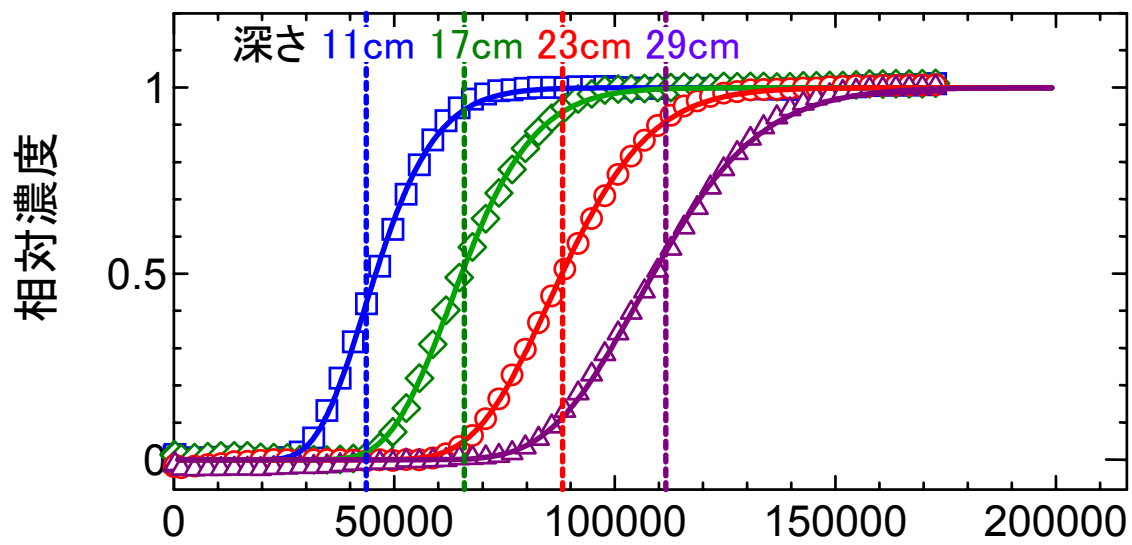
0.5 mol<sub>c</sub>/L CaCl<sub>2</sub> を十分に流したあと…

No.	C <sub>1</sub> mol <sub>c</sub> /L	→	C <sub>2</sub> mol <sub>c</sub> /L
1	0.5	→	0.2
2	0.2	→	0.1
3	0.1	→	0.05
4	0.05	→	0.02
5	0.02	→	0.01
6	0.01	→	0.005
7	0.005	→	0.01
8	0.01	→	0.02

# 結果1 $\text{CaCl}_2$ 溶液濃度を置換したときの流出液の濃度変化



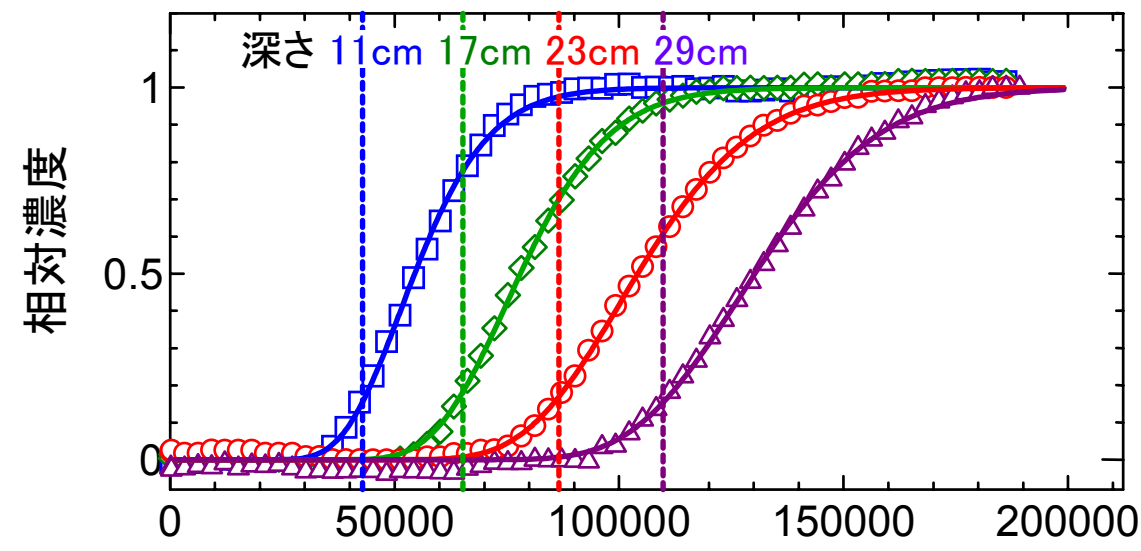
# 結果2 CaCl<sub>2</sub> 溶液濃度を置換したときの土壌のEC変化



CaCl<sub>2</sub> 溶液  
0.2 → 0.1 mol<sub>c</sub>/L

$$q = 1.69 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$$

— 移流分散方程式の  
解析解

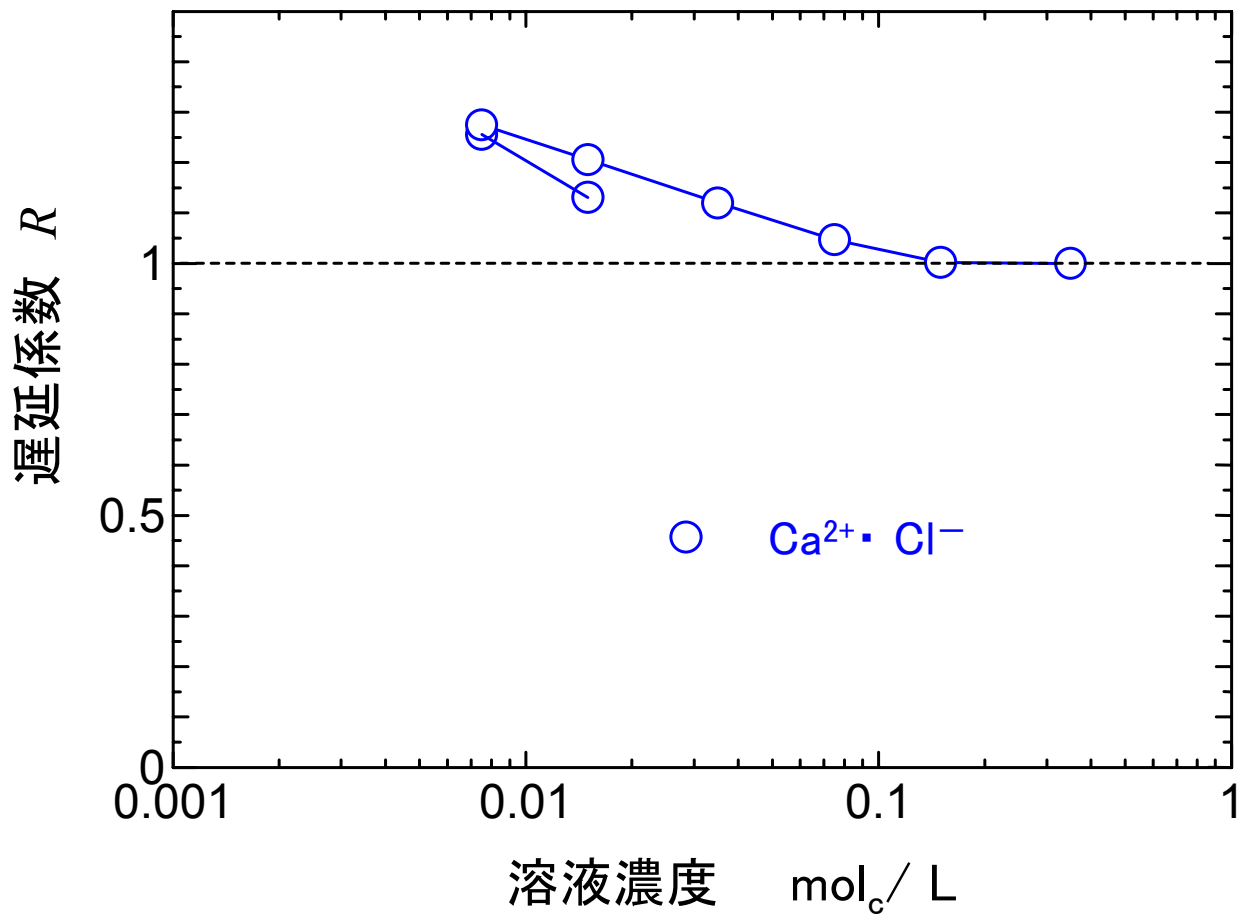


CaCl<sub>2</sub> 溶液  
0.02 → 0.01 mol<sub>c</sub>/L

$$q = 1.72 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$$

溶液濃度を切り替えてからの時間 (s)

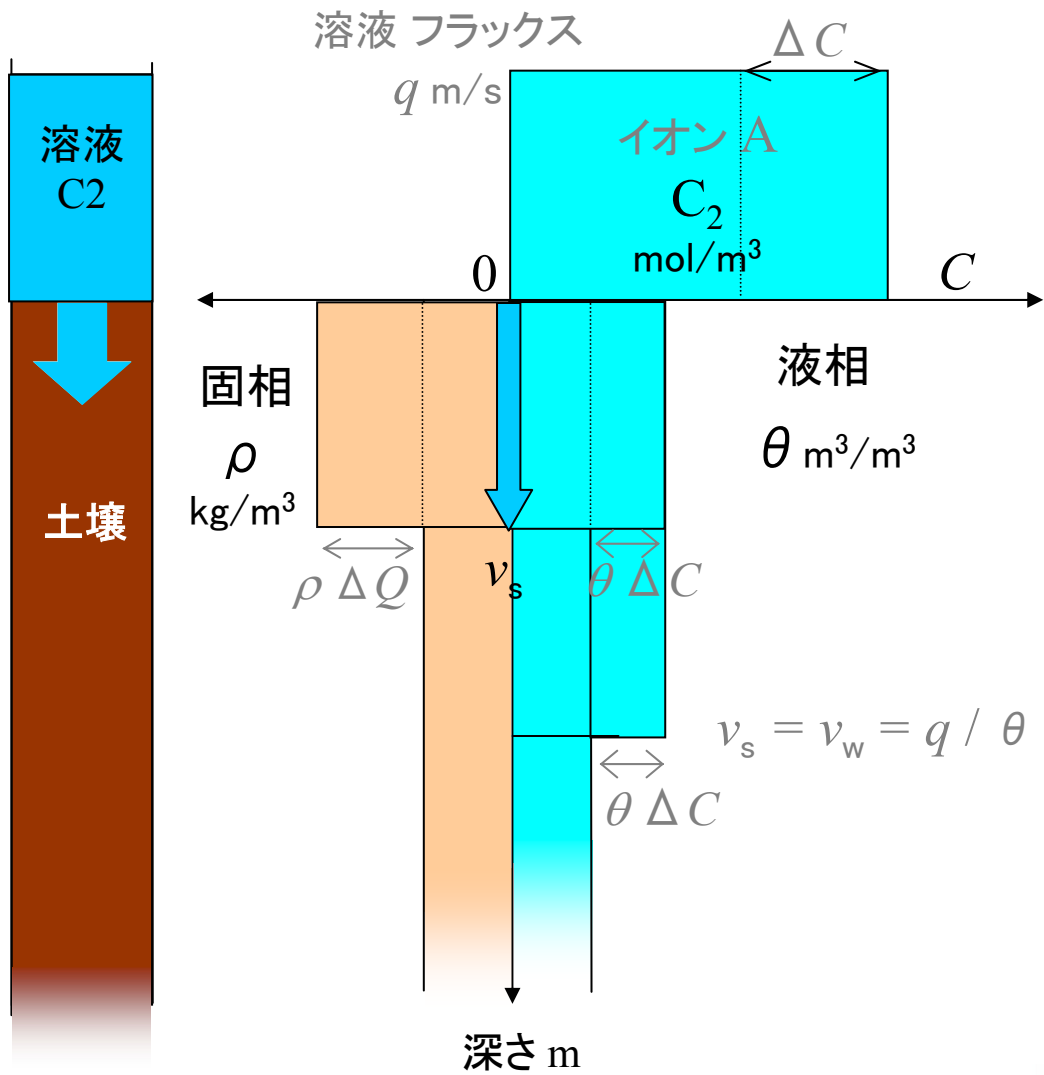
# 結果3 遅延係数の溶液濃度依存性



遅延係数は、深さ 23 cmにおける土壌のEC変化曲線から計算

# 考察 $R > 1$ の要因

$R > 1$  ... 濃度変化にともなう吸着量変化の影響





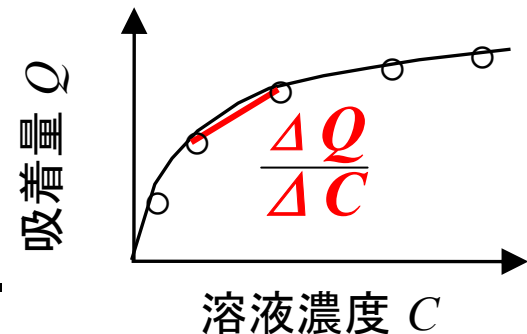
# 考察 $R > 1$ の要因

$R > 1$  …… 濃度変化にともなう吸着量変化の影響

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} \frac{\Delta Q}{\Delta C}$$

$\text{CaCl}_2$  の濃度置換  $R > 1$  ……  $\Delta Q / \Delta C$  の影響大

- $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Cl}^-$  の  $R$  は互いに等しい  
→ 濃度変化 ( $\Delta C$ ) によって  $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Cl}^-$  の吸着量 ( $\Delta Q$ ) が等量変化
- 交換性イオンは,  $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Cl}^-$  で飽和  
→  $\Delta Q = \Delta \text{CEC} = \Delta \text{AEC}$
- 低濃度ほど  $R$  が大きい  
→ 予想される吸着等温線 ( $C$  vs  $Q$ ) ……



# 濃度変化にともなう流出液 pH の変化

## CaCl<sub>2</sub> 溶液

溶液濃度 mol <sub>c</sub> /L	流出液 pH
0.5	—
0.2	5.7
0.1	5.8
0.05	5.9
0.02	5.7
0.01	6.0 – 6.1
0.005	6.0 – 6.1

溶液濃度・pH の関数としての  
黒ボク土の CEC・AEC の測定

# 目的・方法

## 目的

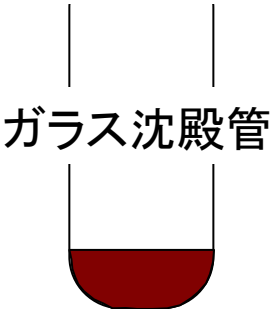
濃度置換実験で用いた黒ボク土の CEC・AEC の溶液濃度・pH 依存性を明らかにする

## 方法

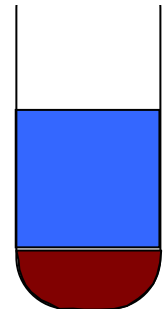
- 黒ボク土の CEC・AEC を静的な吸着平衡条件下で測定する  
Wada and Okamura(1980)の方法
- $CEC(C, pH)$ ,  $AEC(C, pH)$ を求める

# CEC・AECの測定方法

風乾土 (<2 mm)  
乾土 2 g 相当

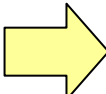


① 飽和

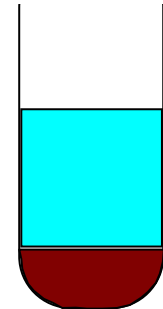


1 mol<sub>c</sub>/L  
CaCl<sub>2</sub>  
25 mL  
+  
HCl or NaOH  
適量

5回洗浄



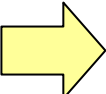
② 平衡



0.2 ~ 0.005  
mol<sub>c</sub>/L  
CaCl<sub>2</sub>  
25 mL

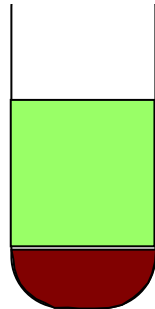
5回洗浄

最後の上澄み  
= 平衡溶液の濃度・pH



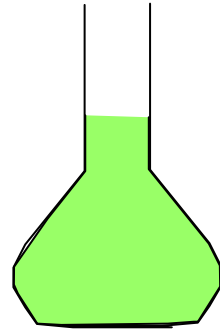
③ 抽出

陽イオン



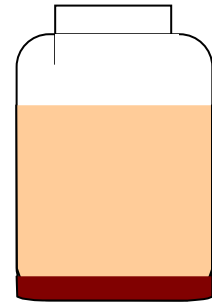
1 M  
KNO<sub>3</sub>  
25 mL

5回洗浄



Ca<sup>2+</sup> ... 原子吸光法  
Na<sup>+</sup> ... 炎光法

陰イオン



0.01 M  
NaOH  
200 mL

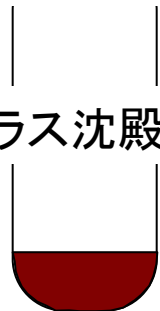
1回洗浄

Cl<sup>-</sup> ... イオンクロマトグラフィー

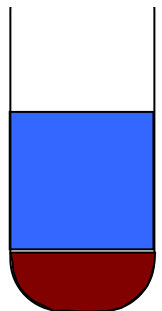
# CEC・AECの測定方法

風乾土 (< 2 mm)  
乾土 2 g 相当

ガラス沈殿管

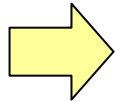


① 飽和

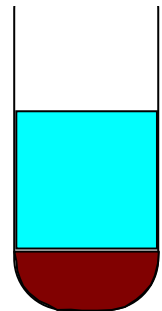


1 mol<sub>c</sub>/L  
CaCl<sub>2</sub>  
25 mL  
+  
HCl or NaOH  
適量

5回洗浄



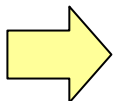
② 平衡



0.2 ~ 0.005  
mol<sub>c</sub>/L  
CaCl<sub>2</sub>  
25 mL

5回洗浄

最後の上澄み  
= 平衡溶液の濃度・pH

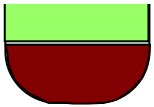


③ 抽出

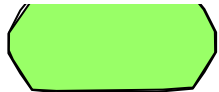
陽イオン

陰イオン

CEC = 乾土 1 kg あたりの Ca<sup>2+</sup> または Na<sup>+</sup> 抽出量 - 液相中存在分  
AEC = 乾土 1 kg あたりの Cl<sup>-</sup> 抽出量 - 液相中存在分



5回洗浄



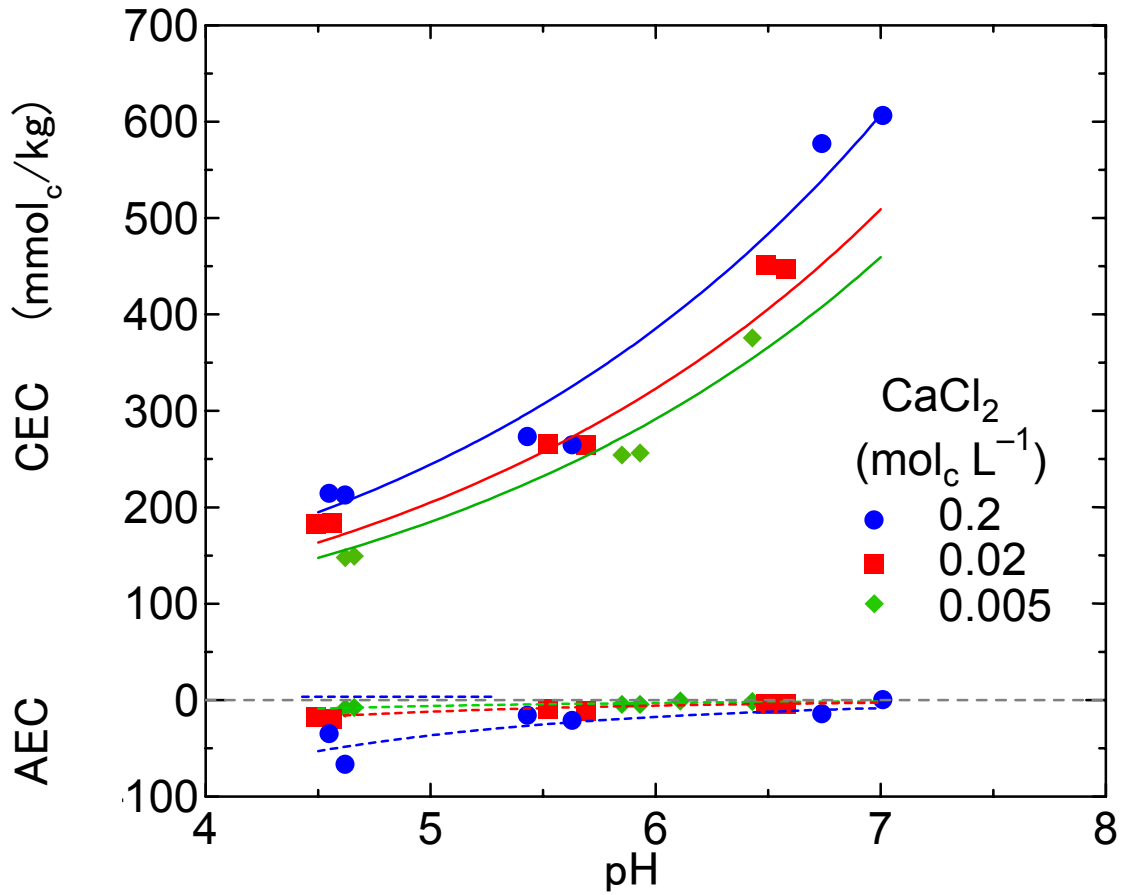
Ca<sup>2+</sup> ... 原子吸光法  
Na<sup>+</sup> ... 炎光法



1回洗浄

Cl<sup>-</sup> ... イオンクロマトグラフィー

# 黒ボク土表土の CEC(C, pH) ・ AEC (C, pH)



## 実験式

Wada and Okamura (1980)

CaCl<sub>2</sub> 平衡

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{——} \log \text{CEC} = 0.20 \text{ pH} + 0.076 \log C + 1.45 \\ \text{-----} \log \text{AEC} = -0.32 \text{ pH} + 0.48 \log C + 3.51 \end{array} \right.$$

(log は常用対数を表す)

# CEC・AECにもとづく吸着等温線による 黒ボク土中の溶質移流速度の計算



# 目的・方法

## 目的

変異荷電によるイオン吸着のメカニズムにもとづいて、黒ボク土中の溶質移流速度を計算する

## 方法

- $CEC(C, pH) \cdot AEC(C, pH)$ にもとづき、溶液濃度変化にともなう pH 変化を考慮した吸着等温線を計算
- 求めた吸着等温線により濃度置換実験における遅延係数を計算し、実測値と比較

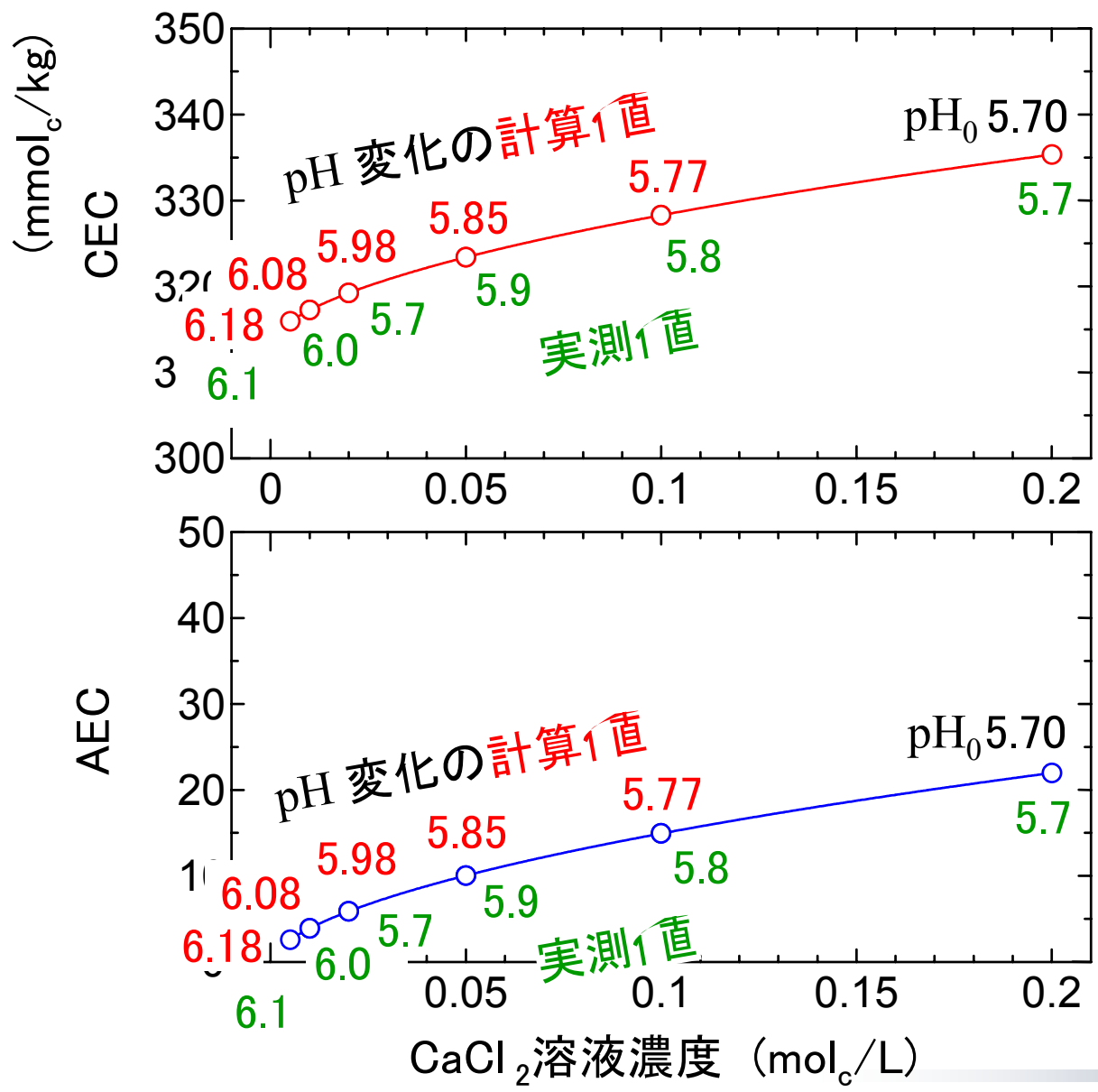


# 溶液濃度変化にともなう吸着量変化の計算方法

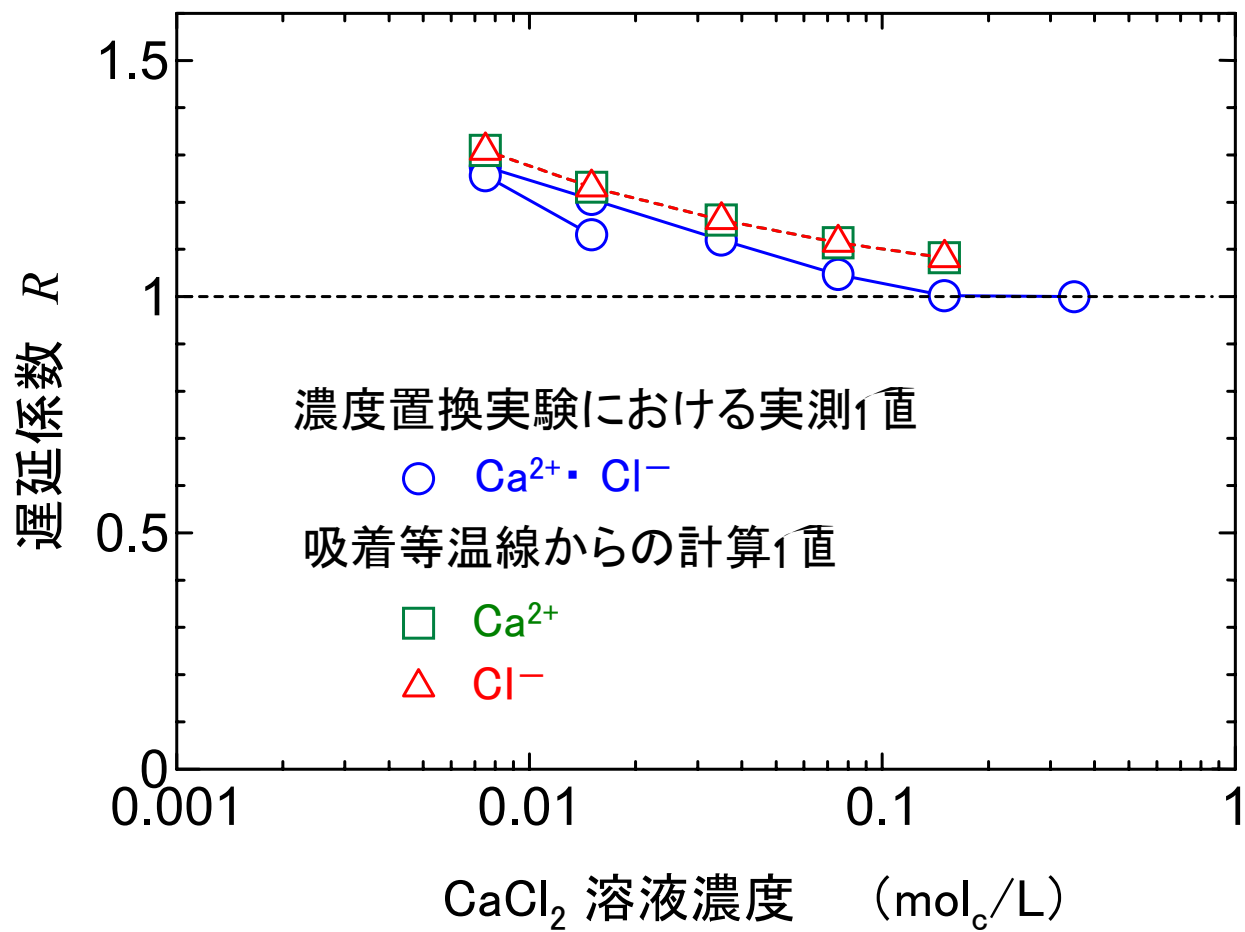
Katou( 2002 )

$$\frac{dQ}{dC} = \frac{Q}{C} \left[ \frac{dQ}{dC} \right]$$

# 溶液濃度変化に伴う pH 変化の計算結果



# 遅延係数の実測値と吸着等温線からの計算値の比較



# 結論

- 1 溶液濃度が変化する条件での、黒ボク土中における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した
  - 単一の陽イオン・陰イオンで飽和した黒ボク土中では、陽イオン( $\text{Ca}^{2+}$ )と陰イオン( $\text{Cl}^-$ )は同時に移動する
  - $\text{Ca}^{2+}$ ・ $\text{Cl}^-$ の移流は水移動よりも遅れ( $R > 1$ )、 $R$ は濃度が低くなるほど大きい
  - 濃度変化にともなって、pHも変化する

- 2 黒ボク土中における  $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Cl}^-$  の移流速度の濃度依存性は、静的な吸着平衡条件下で求めた  $\text{CEC}(C, \text{pH}) \cdot \text{AEC}(C, \text{pH})$  をもとに、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