

陰イオン組成の異なる酸性溶液を火山灰土壌へ添加した場合の土壌溶液濃度予測

亀山幸司*・松川 進**・石田朋靖**・加藤秀正**

Soil Solution Concentration Prediction of Volcanic Ash Soil upon Addition of Acid Solutions differ in Anion Composition

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 soil solution concentration of volcanic ash soil upon repetitive addition of acid solutions that differ in equivalent ratios of nitrate to sulfate was examined in this study. The method for prediction was composed of chemical equilibrium equation, electrical balance and conservation of mass in soil solutions. The results were summarized in the following.

1) There was a tendency of aluminum concentration upon addition of HNO_3 solution > upon addition of acid mixed solution including NO_3^- and SO_4^{2-} > upon addition of H_2SO_4 solution with equal soil solution pH.

2) The model adequately described accumulative release of basic cations. This shows it is ability to estimate acid buffering capacity of cation exchange and mineral weathering.

3) Concentration of monovalent anions was much higher than that of SO_4^{2-} upon addition of acid solutions. It was considered that monovalent anions that remain in soil solution greatly affected decreasing process of pH and concentration change of basic cations. Therefore, it seemed that NO_3^- , which are difficult to be adsorbed in soil, are affected the release of basic cations and pH decreasing in soil when acid rain including NO_3^- and SO_4^{2-} deposited to volcanic ash soil.

4) The simulation results agreed well with the measured values of pH and accumulative release of basic cations. 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 effects of the acid deposition on the Kanto loam subsoil.

Key words : acid deposition, volcanic ash soil, acid buffering capacity, chemical equilibrium equation, anion composition

1. はじめに

1993~1997年に行われた第3次酸性雨対策調査によ

れば、我が国の降雨 pH は 4.8~4.9 であり、環境の酸性化が顕在している欧米と同程度の酸性度であるとされている（環境省総合環境政策局環境計画課，2002）。降雨を

* 東京農工大学大学院連合農学研究科 〒183-8509 東京都府中市幸町 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：酸性沈着，火山灰土壌，酸緩衝能，化学平衡式，陰イオン組成

酸性化させる主な原因物質は窒素酸化物と二酸化硫黄であり、酸性化した降雨には必然的に NO_3^- と SO_4^{2-} が存在する。また、降雨に含まれる NO_3^- , SO_4^{2-} の当量比は、地域によって異なる特性を持つ (森ら, 1991)。

一方、AECを有する土壌では、添加溶液中の NO_3^- , SO_4^{2-} 当量比、あるいは添加溶液の酸種 (HNO_3 , H_2SO_4) の相違が、塩基性陽イオンの離脱 (Huete and Mc Coll, 1984)、アルミニウムの溶解 (James and Riha, 1989; Xu and Ji, 2001) などに影響し、これらの現象は土壌による SO_4^{2-} 吸着と密接に関連することが指摘されている。

我が国に広く分布するアロフェンを主成分とする火山灰土壌もまた大きい AEC を有する土壌である (吉田・川畑, 1988)。このため、アロフェンを主成分とする火山灰土壌へ酸が添加されると陰イオン吸着による酸緩衝能が発現する。

また、 SO_4^{2-} は NO_3^- よりも土壌へ吸着されやすく、 NO_3^- , SO_4^{2-} が共存する土壌溶液では NO_3^- はほとんど吸着されないことが報告されている (Kamewada, 1996; 中島ら, 1998)。一方、土壌溶液中の陰イオンが増加すると、交換性塩基が放出されて電荷均衡が維持されるなど、土壌溶液の陽イオン量を律するのは土壌溶液の陰イオン量であることが実験的に明らかにされている (今井ら, 1980)。

従って、 NO_3^- , SO_4^{2-} 当量比の異なる酸性雨が火山灰土壌へ負荷された場合、土壌溶液に溶存する陰イオン種および陰イオン量が異なるため、塩基性陽イオンの離脱など土壌酸性化過程に大きく影響することが考えられる。このため、 NO_3^- , SO_4^{2-} 当量比の異なる酸性雨が火山灰土壌へ負荷された場合の影響予測の確立が重要と考えられる。

しかし、我が国の火山灰土壌を対象に構築された土壌影響予測モデルの多くは、 H_2SO_4 溶液負荷への適用 (新藤・袴田, 1998; 亀山ら, 2002) や HNO_3 あるいは H_2SO_4 溶液負荷への適用 (松川ら, 1998) を対象としており、自然界で生じるのと同様に NO_3^- , SO_4^{2-} 当量比が異なる酸性雨が負荷された場合の土壌影響予測は殆ど検討されていない。

また、酸性雨の浸透による土壌中の pH 変化、塩基性陽イオンの離脱等は、土壌中の陽イオン交換等の化学的現象だけでなく、水分、溶質移動と密接に関連した事象として把握する必要がある (亀山ら, 2002)。

このため、本論文では、土壌中の化学的現象と水分、溶質移動との結合を前提として、化学的現象の解析を行った。すなわち、 NO_3^- , SO_4^{2-} の当量比が異なる pH 4.0 の酸性溶液を繰り返し添加する実験を行い、酸性溶

表-1 土壌の物理・化学的特性

Table 1 Physical and chemical properties of soil

pH (KCl)	5.65
pH (H_2O)	5.62
有機物含有量 (%) ^{*1}	17.76
CEC ($\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$) ^{*2}	22.72
交換性陽イオン ($\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$) ^{*2}	
Ca ²⁺	0.31
Mg ²⁺	0.21
K ⁺	0.17
Na ⁺	0.19
交換性陰イオン ($\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$) ^{*3}	
Cl ⁻	0.87
NO_3^-	0.36
SO_4^{2-}	1.79

測定法 ^{*1}: 強熱減量比

^{*2}: Shollenberger 法

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

液と土壌との反応を人為的に促進させた場合の土壌溶液濃度等の予測について検討した。

なお、計算は土壌と酸性溶液との間で生じる主要な化学平衡式、土壌溶液の電気的中性条件、質量保存則により組成した。また、酸性溶液が土壌に負荷された場合の Al^{3+} 溶解、陰イオン吸着、一次鉱物の風化を表す化学平衡式のパラメータは繰り返し添加実験の測定結果から算出した。

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附属農場牧草畑の深さ 40~60 cm の関東ローム下層土を採土し、2 mm ふるい通過分を使用した。

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

また、土壌の荷電特性は、「簡略化された繰り返し平衡法」(土壌環境分析法編集委員会, 1997) に準じて測定を行った。その手順は、以下の通りである。

1) 25 本の 50 mL 容遠沈管にそれぞれ乾土 2.0 g 相当の風乾細土を入れ、1.0 M- NH_4Cl 溶液 30 mL をそれぞれの遠沈管に添加する。2) 5 本ずつの遠沈管に 1.0 M-HCl 溶液 0.4, 0.2 mL, 1.0 M- NH_4OH 溶液 0.4, 0.2, 0 mL を添加し、1 時間振とう後、一晩放置する。3) 遠心分離し、上澄み液を捨てる。4) 同量の HCl あるいは NH_4OH を添加した各 5 本の遠沈管に 0.1, 0.02, 0.01, 0.001, 0.0001 M- NH_4Cl 溶液を 30 mL ずつ添加する。5) 30 秒程度振と

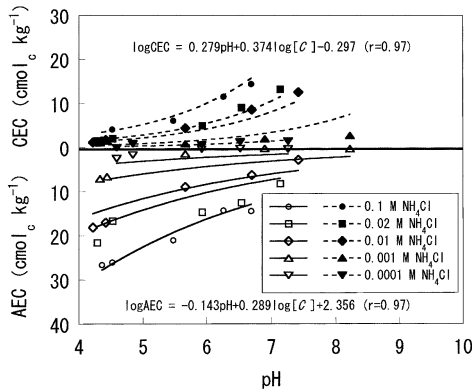


図-1 供試土壌の荷電特性

Fig. 1 Electric charges of soil.

う後 30 分静置し、遠心分離して上澄み液を捨てる。6) 操作 4) ~5) を 10 回繰り返す。7) 最後のの上澄み液を別の容器に移し、pH 及び Cl^- , NH_4^+ 濃度を測定し、平衡溶液の値とする。なお、pH はガラス電極法、 Cl^- はイオンクロマトグラフィー法、 NH_4^+ は蒸留法により測定した。8) 遠沈管の重量を測定し、遠沈管内に残った NH_4^+ , Cl^- 量を明らかにする。9) 1.0 M- NaNO_3 溶液 30 mL を添加し、30 秒振とう後、30 分静置し、遠心分離後、上澄み液を 200 mL 容メスフラスコに移す。そして、この操作を 5 回繰り返した後、200 mL 容メスフラスコを定容として、溶液中の NH_4^+ , Cl^- 濃度を測定する。10) 操作 9) で測定された NH_4^+ , Cl^- 量から操作 8) で測定された NH_4^+ , Cl^- 量を差し引き NH_4^+ 吸着量 (CEC), Cl^- 吸着量 (AEC) とする。

以上により測定された土壌の荷電特性を図-1 に示した。なお、図中の曲線は、和田 (1981) による経験式を用いて回帰したものであり、回帰式を CEC, AEC についてそれぞれ示した。なお、式中の $[C]$ は平衡溶液中の NH_4^+ , Cl^- 濃度 (mol L^{-1}) を示している。

供試土壌は、土壌溶液 pH が弱酸性～酸性領域にある場合、CEC よりも AEC が極めて大きく、陰イオン吸着が土壌溶液組成に及ぼす影響が大きいと判断された。

2.2 繰り返し添加実験

50 mL 容遠沈管に乾土 2.0 g 相当の風乾土 (含水比 0.146 kg kg^{-1}) を入れ、最初に蒸留水 35 mL を添加し初期条件とした。蒸留水添加後、振とう機で約 18 時間緩やかに振とうし、遠心分離後上澄み液をピペットで約 30 mL 採取した。

上澄み液採取後の遠沈管には pH 4.0 の HNO_3 , H_2SO_4 溶液あるいは NO_3^- , SO_4^{2-} 当量比が異なる pH 4.0 の混合溶液 ($\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-} = 0.75 : 0.25, 0.50 : 0.50, 0.25 :$

0.75) を 30 mL 添加し、約 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。採取液のうち約 5 mL を用いて直ちにガラス電極法で pH を測定し、残りは $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターを通し微粒子を除去した後、イオン濃度を測定した。陽イオン濃度 (Ca, Mg, K, Na, Al) は偏光ゼーマン原子吸光光度計 (フレーム法)、陰イオン濃度 (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) はイオンクロマトグラフィーを用いて測定した。

また、添加した陰イオンの吸着量は以下の方法から算出した。 C_0 : 添加陰イオン濃度 (mol L^{-1}), V_0 : 添加溶液量 (L), C_N : N 回目の溶液添加後の平衡陰イオン濃度 (mol L^{-1}), V_N : N 回目の溶液添加後の全溶液量 (L), Vr_N : N 回目の上澄み液採取後の残留溶液量 (L) と表すと、 N 回目の陰イオン吸着量の増分は、 $(C_{N-1} \times Vr_{N-1} + C_0 \times V_0) - C_N \times V_N$ で求められる。これを乾土重で除して $N=1$ 回目から加え合わせた吸着量 (累積吸着量) に初期交換性陰イオン (0.01 M NaOH 抽出性陰イオン) を加えたものを陰イオン吸着量 ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) として算出した。

一方、添加した陰イオンとの競合吸着により、土壌から離脱する Cl^- および HNO_3 溶液を添加した場合の SO_4^{2-} , H_2SO_4 溶液を添加した場合の NO_3^- の吸着量は以下の方法により求めた。まず、 N 回目に土壌から離脱する陰イオン量は、 $C_N \times V_N - C_{N-1} \times Vr_{N-1}$ で求められる。これを乾土重で除して $N=1$ 回目から加え合わせることで陰イオンの累積離脱量が算出される。そして、初期交換性陰イオン量から陰イオン累積離脱量を引いた交換性陰イオンの残量を陰イオン吸着量 ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) とした。

なお、後述の陰イオン吸着式のパラメータ決定に際して、 SO_4^{2-} の幅広い濃度範囲が不可欠となる。 SO_4^{2-} は火山灰土壌に吸着しやすいため、pH 4.0 酸性溶液 ($\text{SO}_4^{2-} : 0 \sim 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) の添加では、 SO_4^{2-} の高濃度範囲の濃度と吸着量との関係の把握などが困難になると考えられた。このため、pH 3.0 の H_2SO_4 溶液についても添加実験を行った。

3. 計算方法

土壌溶液濃度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、現実の酸性沈着による土壌影響と比較し、短期間の室内実験であり、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。

pH 4.0 の HNO_3 , H_2SO_4 混合溶液を添加した場合の pH と $p(\text{Al}^{3+})$ の関係を図-2 に示した。なお、pH 3.0 の H_2SO_4 溶液を添加した場合についても併せてプロット

表-2 土壌溶液濃度計算に用いた化学平衡式, 条件式

Table 2 Chemical equations, equilibrium constants and conditions used in ion concentration prediction

1. アルミニウム結晶の溶解と加水分解	
①-I $(Al^{3+}) = 1.034 \times 10^6 (H^+)^{2.356}$	(実測: HNO_3)
①-II $(Al^{3+}) = 1.414 \times 10^6 (H^+)^{2.371}$	(実測: 混合溶液)
①-III $(Al^{3+}) = 1.259 \times 10^3 (H^+)^{1.863}$	(実測: H_2SO_4)
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 $2H^+ + ExBC = BC^{2+} + 2ExH$	$\log K_{BC-H}$ (仮定)
⑤ $3H^+ + ExAl = Al^{3+} + 3ExH$	$\log K_{Al-H}$ (仮定)
ただし, BC^{2+} は全塩性陽イオン, Ex は当量分率で $ExBC + ExAl + ExH = 1$	
3. 炭酸塩平衡	
⑥ $CO_2 + H_2O = H^+ + HCO_3^-$	$\log K = -7.82$ (Wolt, 1994)
4. 陰イオン吸着とイオンペア	
⑦ 吸着 $(SO_4^{2-})(cmol_c \cdot kg^{-1}) = 529 [SO_4^{2-}]^{0.225} [H^+]^{0.335} [NO_3^- + Cl^-]^{-0.115}$	(実測)
⑧ 吸着 $(NO_3^- + Cl^-)(cmol_c \cdot kg^{-1}) = 46.7 [NO_3^- + Cl^-]^{0.352} [H^+]^{0.145} [SO_4^{2-}]^{-0.013}$	(実測)
⑨ $Al^{3+} + SO_4^{2-} = AlSO_4^+$	$\log K = 3.20$ (Wolt, 1994)
5. 1次鉱物の風化速度	
⑩ 風化速度 $Fw(cmol_c \cdot kg^{-1}) = 0.896 [H^+]^{0.40}$	(実測)
6. 電気的中性条件	
⑪ $\sum C_i^+ Z_i^+ = \sum C_i^- Z_i^-$	
7. 質量保存則	
⑫ SO_4^{2-} (mol): 残溶液中 $(SO_4^{2-} + AlSO_4^+)$ + 吸着 (SO_4^{2-}) + 添加 (SO_4^{2-}) = 平衡後溶液中 $(SO_4^{2-} + AlSO_4^+)$ + 吸着 (SO_4^{2-})	
⑬ $NO_3^- + Cl^-$ (mol): 残溶液中 $(NO_3^- + Cl^-)$ + 吸着 $(NO_3^- + Cl^-)$ + 添加 $(NO_3^- + Cl^-)$ = 平衡後溶液中 $(NO_3^- + Cl^-)$ + 吸着 $(NO_3^- + Cl^-)$	
⑭ BC^{2+} (mol): 残溶液中 (BC^{2+}) + 吸着 (BC^{2+}) = 平衡後溶液中 (BC^{2+}) + 吸着 (BC^{2+})	
(収束条件) 相対誤差 = $\frac{\text{平衡後イオン総量(mol)} - \text{平衡前イオン総量(mol)}}{\text{平衡前イオン総量(mol)}} < 0.01$	

した。ここで, $p(Al^{3+})$ は, Sato *et al.* (1998), 松川ら (1998), Fumoto *et al.* (2001) と同様, 以下の方法から算出した。

まず, 土壌溶液中の Al 化学種が Al^{3+} , $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3^0$, $AlSO_4^+$ の 5 種からなると仮定し, 表-3 に示した化学平衡式, 質量保存則, 収束条件を組成した。なお, 化学平衡式を計算する際に必要な平衡定数は, Wolt (1994) の値を引用し, 活動度係数は Debye-Hückel 式より算出した。

次に, Al 濃度測定値を Al^{3+} 濃度近似値の初期値として与え, 表-3 に示した収束条件を満足するまで繰り返し計算した。そして, 収束したときの Al^{3+} 濃度計算値と Debye-Hückel 式より算出した活動度係数との積から Al^{3+} 活動度を求め, Al^{3+} 活動度の負の対数値をとり, p

(Al^{3+}) を求めた。

図-2 から, 同じ土壌溶液 pH では, Al^{3+} 活動度は $HNO_3 > H_2SO_4$ であり, H_2SO_4 溶液添加時では, 添加した SO_4^{2-} と溶解した Al^{3+} の間で $AlSO_4^+$ が生成されるため, 単独の Al^{3+} 活動度が小さくなると考えられた。

一方, 混合溶液添加時の Al^{3+} 活動度は, H_2SO_4 溶液添加時より大きく, HNO_3 溶液添加時より小さくなることを示された。なお, 混合溶液添加時の土壌溶液濃度計算では, NO_3^- , SO_4^{2-} 当量比の異なる 3 種の混合溶液の添加実験から得られた溶解度曲線 (表-2, ①-II 式) を用いた。

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 1.4 倍と大きい。このため, 塩基性陽イオンについては, 簡便的

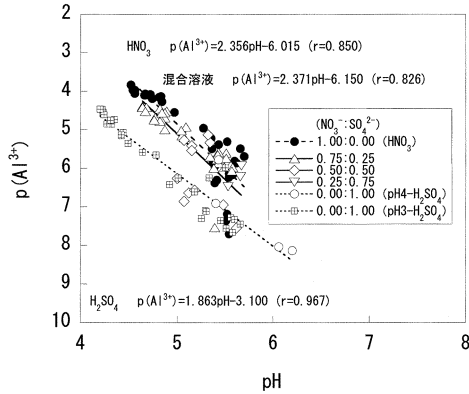


図-2 HNO₃, H₂SO₄, 混合溶液を添加した場合の pH-p (Al³⁺)

Fig. 2 Relation between pH and p (Al³⁺) upon addition of HNO₃, H₂SO₄ and mixed solutions.

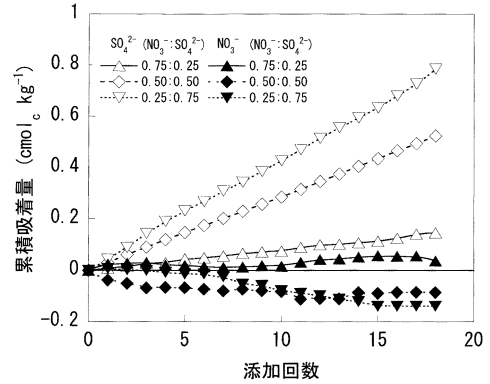


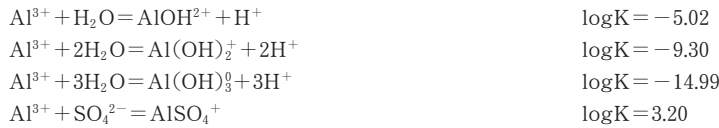
図-3 pH 4.0 混合溶液添加後の添加陰イオンの累積吸着量

Fig. 3 Accumulative anion adsorption after addition of pH 4.0 mixed solutions.

表-3 Al 化学種濃度計算に用いた化学平衡式, 条件式

Table 3 Chemical equations, equilibrium constants and conditions used in evaluation of aluminum species concentrations

1. 化学平衡式



2. 質量保存則

$$\Sigma Al = Al^{3+} + AlOH^{2+} + Al(OH)_2^+ + Al(OH)_3^0 + AlSO_4^+$$

3. 収束条件

$$\left| \frac{(Al \text{測定値} - \Sigma Al)}{Al \text{測定値}} \right| < 0.001$$

に 2 価の陽イオンを仮定した全塩基性陽イオン (BC²⁺: Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ の合計) としてまとめて取り扱った。

図-1 の荷電曲線 ($\log CEC = 0.279 \text{pH} + 0.374 \log [C] - 0.297$) から, pH 4.0 酸性溶液 ($[C] = 1 \times 10^{-4} \text{mol L}^{-1}$) という低濃度溶液が火山灰土壌へ添加される場合, pH 6 以下の弱酸性～酸性領域では CEC への影響は殆ど生じないと判断された。このため, CEC の pH 依存性は陽イオン交換では考慮しなかった。

一方, 陽イオン交換の選択係数は一定値ではなく, 交換態の吸着イオン組成によって変化し, その傾向は変異荷電土壌で顕著である (和田, 1997)。しかし, 複数のイオンが共存する多成分系では, 吸着イオン組成と選択係

数との関係を全て数値化することは極めて困難と考えられる。このため, 選択係数を未知数かつ一定値と仮定し, pH 測定値と最も適合する最適値を試算的に求めた。

NO₃⁻, SO₄²⁻ 当量比が異なる pH 4.0 混合溶液添加後の NO₃⁻, SO₄²⁻ 累積吸着量を図-3 に示した。NO₃⁻:SO₄²⁻ が 0.50:0.50 および 0.25:0.75 の混合溶液を添加した場合に, NO₃⁻ 累積吸着量が負となったのは, 添加した NO₃⁻ が土壌に吸着しないのに加えて, 土壌が最初に保持していた交換性 NO₃⁻ が添加された SO₄²⁻ との陰イオン交換によって土壌溶液中に離脱したためと考えられた。また, 前述と同様に, SO₄²⁻ は NO₃⁻ よりも土壌に吸着されやすいため, SO₄²⁻ が共存する土壌溶液では NO₃⁻ は殆ど吸着されることが示された。

ただし, NO_3^- の占める割合が SO_4^{2-} と比較して非常に高い場合, NO_3^- が土壌へ吸着されることが考えられ, NO_3^- と SO_4^{2-} の競合吸着の影響も無視できないと考えられる。また, 添加された NO_3^- や SO_4^{2-} とのイオン交換によって土壌溶液中に離脱する Cl^- もまた競合吸着の結果として離脱していることが考えられ, Cl^- と添加陰イオンとの間の競合吸着も計算に考慮する必要があると考えられる。一方, NO_3^- と Cl^- の土壌への吸着親和性は殆ど同等であると考えられている (Bolt and Bruggenwert, 1980)。そこで, 簡便のため, NO_3^- , Cl^- を1価陰イオンとしてまとめて取り扱い, 1価陰イオン ($\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$) と2価陰イオン (SO_4^{2-}) の競合吸着を計算で考慮することとした。

なお, 各陰イオン種の吸着量の計算には, 陰イオン吸着量が水素イオン濃度, 陰イオン濃度, 競合イオン種の陰イオン濃度に依存することを表す Freundlich 型の吸着等温式 (Mesquita and Vieira e Silva, 2002) を用いた。そして, 陰イオン吸着式のパラメータは, pH 4.0 の HNO_3 , H_2SO_4 , 混合溶液と pH 3.0 の H_2SO_4 溶液を添加した場合の測定結果から求めた。

また, 一次鉱物の風化による塩基性陽イオン溶出量は, 各塩基性陽イオン累積離脱量が初期交換性塩基量を上回った塩基性陽イオン種の離脱量の合計値とし, Bloom and Grigal (1985), 鷹野ら (1997) と同様, 一次鉱物の風化による塩基性陽イオン溶出量が土壌溶液の水素イオン濃度に依存することを表す式 (Helgeson *et al.*, 1984) を用い計算した。そして, 一次鉱物風化式 (表-2, ⑩式) は, pH 4.0 の HNO_3 , H_2SO_4 , 混合溶液を添加した際の一次鉱物の風化による塩基性陽イオン溶出量と土壌溶液の水素イオン濃度の関係から求めた (図-4)。

4. 計算結果

4.1 pH, イオン濃度の計算結果

NO_3^- , SO_4^{2-} の当量比が異なる pH 4.0 の混合溶液を繰り返し添加した場合の土壌溶液 pH の測定値と計算値の比較を図-5に示した。なお, 図中の $\log K_{\text{BC-H}}$, $\log K_{\text{Al-H}}$ (表-2, ④, ⑤式) は未知数と仮定した陽イオン交換選択係数の最適値を示している。各溶液を添加した場合の pH 計算値は pH 測定値と ± 0.3 以下の誤差で一致した。特に, $\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-}$ が 0.75 : 0.25, 0.50 : 0.50 の混合溶液を添加した場合の pH 低下過程では良好に測定値と一致した。一方, 添加前期では測定値よりも過大に計算された。

次に, 全塩基性陽イオン (BC^{2+}), 1価陰イオン ($\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$), SO_4^{2-} 濃度の測定値と計算値を $\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-}$ が 0.75 : 0.25, 0.50 : 0.50, 0.25 : 0.75 の混合溶液を添加した

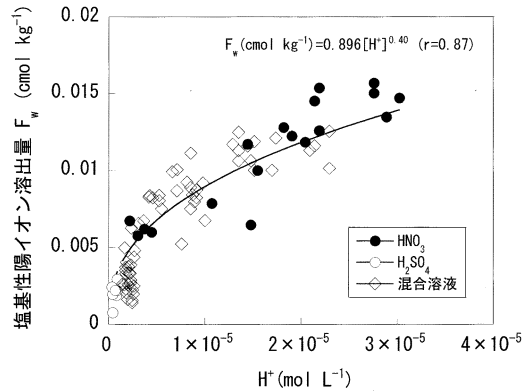


図-4 pH 4.0 の HNO_3 , H_2SO_4 , 混合溶液を添加した場合の塩基性陽イオン溶出量 (F_w) と水素イオン濃度 (H^+) の関係

Fig. 4 Relation between elution of basic cations and Hydrogen ion upon addition of pH 4.0 HNO_3 , H_2SO_4 and mixed solutions.

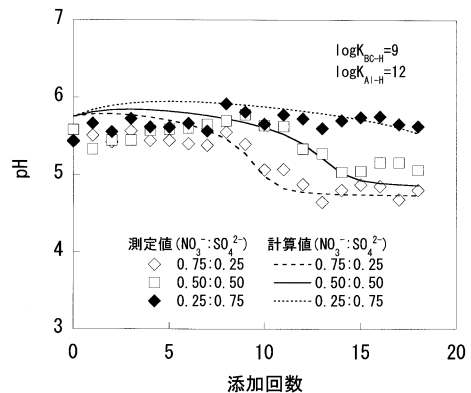


図-5 pH 4.0 混合溶液を添加した場合の土壌溶液 pH の測定値, 計算値比較

Fig. 5 Measured and predicted pH in soil solutions upon addition of pH 4.0 mixed solutions.

場合について図-6, 7, 8 でそれぞれ比較した。

全塩基性陽イオン (BC^{2+}) 濃度は, 各溶液を添加した場合, 測定値と計算値の濃度変化の傾向は良好な一致を示した。

また, 1価陰イオン ($\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$), SO_4^{2-} 濃度は, 各溶液を添加した場合, 測定値と計算値が $\pm 0.1 \text{ mmol L}^{-1}$ 以下の誤差で一致した。ただし, $\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-}$ が 0.75 : 0.25 (図-6) の場合では, SO_4^{2-} 濃度は相対的に過小に計

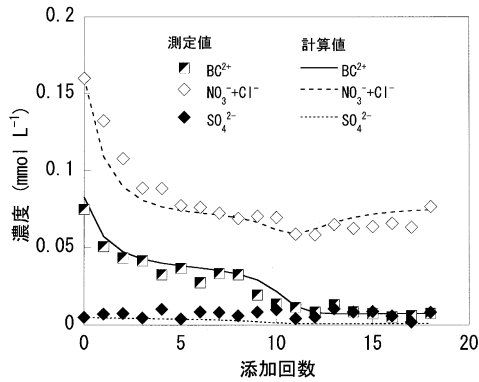


図-6 全塩基性陽イオン (BC^{2+}), 1価陰イオン ($NO_3^-+Cl^-$), SO_4^{2-} 濃度の測定値, 計算値比較 ($NO_3^- : SO_4^{2-} = 0.75 : 0.25$)

Fig. 6 Measured and predicted concentration of basic cations, monovalent anions and SO_4^{2-} in soil solutions. ($NO_3^- : SO_4^{2-} = 0.75 : 0.25$)

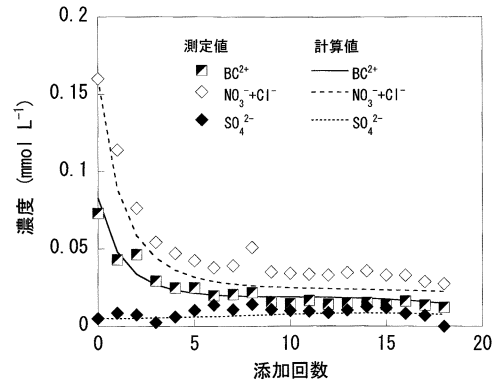


図-8 全塩基性陽イオン (BC^{2+}), 1価陰イオン ($NO_3^-+Cl^-$), SO_4^{2-} 濃度の測定値, 計算値比較 ($NO_3^- : SO_4^{2-} = 0.25 : 0.75$)

Fig. 8 Measured and predicted concentration of basic cations, monovalent anions and SO_4^{2-} in soil solutions. ($NO_3^- : SO_4^{2-} = 0.25 : 0.75$)

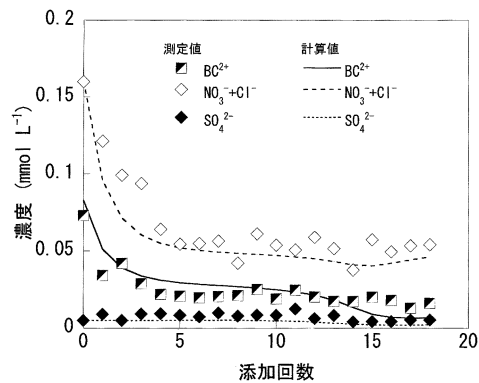


図-7 全塩基性陽イオン (BC^{2+}), 1価陰イオン ($NO_3^-+Cl^-$), SO_4^{2-} 濃度の測定値, 計算値比較 ($NO_3^- : SO_4^{2-} = 0.50 : 0.50$)

Fig. 7 Measured and predicted concentration of basic cations, monovalent anions and SO_4^{2-} in soil solutions. ($NO_3^- : SO_4^{2-} = 0.50 : 0.50$)

算される傾向が見られた。この要因については次節において検討する。

また、各溶液を添加した場合で、土壌溶液中の1価陰イオン ($NO_3^-+Cl^-$) 濃度は SO_4^{2-} 濃度と比較してかなり大きい。これは、土壌溶液中で SO_4^{2-} が共存する場合には1価陰イオンが土壌へ吸着され難いためである。前述のように、土壌溶液の陽イオン量を律するのは土壌溶

液の陰イオン量であることが実験的に明らかにされている。従って、土壌溶液に溶存する1価陰イオンがpH低下過程や全塩基性陽イオン濃度変化に大きく影響していると考えられた。

4.2 酸緩衝容量の計算結果

計算による酸緩衝容量予測の妥当性を検討するため、pH 4.0の H_2SO_4 混合溶液を繰り返し添加した場合の全塩基性陽イオン累積離脱量と SO_4^{2-} 累積吸着量の計算値と測定値の比較を図-9, 10にそれぞれ示した。なお、全塩基性陽イオン累積離脱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、 SO_4^{2-} 累積吸着量は SO_4^{2-} 吸着による酸緩衝容量の目安となるものである。

全塩基性陽イオン累積離脱量 (図-9) の測定値と計算値は $\pm 0.1 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ 以下の誤差で一致した。従って、陽イオン交換と一次鉱物の風化による酸緩衝容量の予測は妥当であると考えられた。

一方、 SO_4^{2-} 累積吸着量 (図-10) は $NO_3^- : SO_4^{2-}$ が 0.50 : 0.50, 0.25 : 0.75, 0.00 : 1.00 の場合では、測定値と計算値は比較的良く一致したが、 $NO_3^- : SO_4^{2-}$ が 0.75 : 0.25 の場合では、 SO_4^{2-} 累積吸着量は過大に予測された。

添加した SO_4^{2-} 量に対する SO_4^{2-} 累積吸着量 (測定値) の割合 (SO_4^{2-} 吸着率) を添加終了時で算出した結果、 $NO_3^- : SO_4^{2-}$ が 0.75 : 0.25, 0.50 : 0.50, 0.25 : 0.75, 0.00 : 1.00 の混合溶液を添加した場合、各々43%, 78%, 76%, 79%となった。 $NO_3^- : SO_4^{2-}$ が 0.75 : 0.25 の混合溶液を添加した場合、 SO_4^{2-} 吸着率が他の溶液を添加し

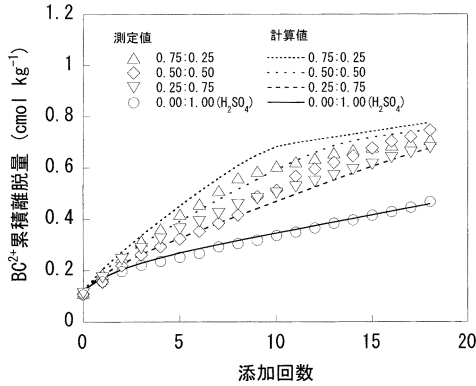


図-9 pH 4.0 の H₂SO₄ 混合溶液を添加した場合の全塩基性陽イオン (BC²⁺) 累積離脱量の測定値, 計算値比較

Fig. 9 Measured and predicted accumulative release of basic cations upon addition of pH 4.0 H₂SO₄ and mixed solutions.

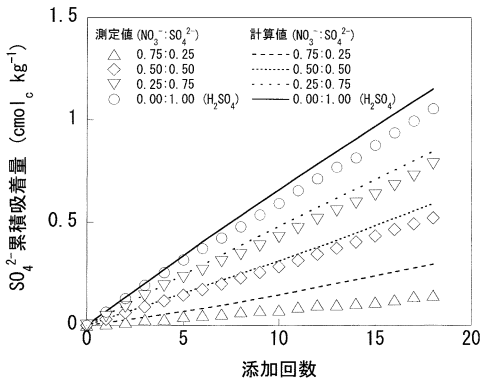


図-10 pH 4.0 の H₂SO₄ 混合溶液添加後の SO₄²⁻ 累積吸着量の測定値, 計算値比較

Fig. 10 Measured and predicted SO₄²⁻ accumulative adsorption after addition of pH 4.0 H₂SO₄ and mixed solutions.

た場合よりも小さく、4割程度しか土壌へ吸着されていないことが明らかとなった。

一方、計算による SO₄²⁻ 吸着率は、NO₃⁻ : SO₄²⁻ が 0.75 : 0.25, 0.50 : 0.50, 0.25 : 0.75, 0.00 : 1.00 の混合溶液を添加した場合、各々83%, 83%, 84%, 85%となった。従って、NO₃⁻ : SO₄²⁻ が 0.75 : 0.25 の混合溶液を添加した場合(図-6)で、SO₄²⁻ 濃度が相対的に過小に計算されたのは、SO₄²⁻ 吸着量が過大評価されているためであることが明らかである。

NO₃⁻ : SO₄²⁻ が 0.75 : 0.25 の混合溶液は、SO₄²⁻ と比較して NO₃⁻ 濃度が大きいため、NO₃⁻ と SO₄²⁻ の競合吸着によって SO₄²⁻ の吸着が抑制される可能性が考えられる。従って、NO₃⁻ による SO₄²⁻ の吸着の抑制が SO₄²⁻ 吸着式のパラメータに反映されなかったことが測定値と計算値の不一致の要因の一つとして考えられた。このため、NO₃⁻ の占める割合が SO₄²⁻ と比較して高い場合の競合吸着の影響を詳細に検討することが課題と考えられた。

5. おわりに

NO₃⁻, SO₄²⁻ の当量比の異なる降雨が火山灰土壌へ負荷された場合の影響予測手法の基礎的研究として、NO₃⁻, SO₄²⁻ の当量比が異なる酸性溶液を繰り返し添加した場合の土壌溶液濃度等の予測を試みた。その結果は以下に要約される。

1) pH-p (Al³⁺) の関係は、HNO₃, H₂SO₄ 混合溶液添加時でそれぞれ異なり、pH が等しい土壌溶液での Al³⁺ 濃度は、HNO₃ 溶液 > 混合溶液 > H₂SO₄ 溶液という傾向があった。

2) 全塩基性陽イオン累積離脱量の計算値は測定値と比較的良く一致し、陽イオン交換と1次鉱物の風化による酸緩衝容量の予測は妥当であると考えられた。

3) 各溶液を添加した場合で土壌溶液中の1価陰イオン (NO₃⁻ + Cl⁻) 濃度は SO₄²⁻ と比較してかなり大きく、土壌溶液に溶存する1価陰イオンが pH 低下過程や全塩基性陽イオン濃度変化に大きく影響していることが考えられた。従って、火山灰土壌へ NO₃⁻, SO₄²⁻ を含む酸性雨が負荷された場合、土壌に吸着され難い NO₃⁻ が塩基性陽イオンの離脱やそれに伴う pH の低下過程に影響すると判断できた。

4) 酸性沈着による土壌影響を把握する上で最も基本的である pH 低下傾向や全塩基性陽イオン累積離脱量の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沈着による影響予測に有用な化学平衡式とそのパラメータの具体的な数値を推定できた。

今後は、ここで用いた化学平衡式およびパラメータと溶質移動を近似的に表す Mixing Cell モデル (Appelo and Willemssen, 1987) を結合し、NO₃⁻, SO₄²⁻ の当量比が異なる酸性溶液が火山灰土壌へ浸透した場合の溶質移動予測について検討を行う予定である。

引用文献

Appelo, C.A.J. and Willemssen, A. (1987): Geochemical calculations and observation on salt water intrusions, I. A combined geochemical/mixing

- cell model. *J. Hydrol.*, **94** : 313-330.
- Bloom, P.R. and Grigal, D.F. (1985) : Modeling soil response to acidic deposition in nonsulfate adsorbing soils. *J. Environ. Qual.*, **14** : 489-495.
- Bolt, G.H. and Bruggenwert (1980) : 土壌の化学. 岩田進午・三輪睿太郎・井上隆弘・陽捷行訳, pp. 99-105, 学会出版センター, 東京.
- 土壌環境分析法編集委員会 (1997) : 土壌環境分析法. pp. 212-215, 博友社, 東京.
- Fumoto, T., Shindo, J., Oura, N. and Sverdrup, H. (2001) : Adapting the profile model to calculate the critical loads for East Asian soils by including volcanic glass weathering and alternative solubility system. *Water, Air and Soil pollution*, **130** : 1247-1252.
- Helgeson, H.C., Murphy, W.M. and Aagaard, P. (1984) : Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solution. 2. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48** : 2405-2432.
- Huete, A.R. and Mc Coll, J.G. (1984) : Soil Cation leaching by "Acid Rain" with Varying Nitrate- to Sulfate Ratios. *J. Environ. Qual.*, **13** : 366-371.
- 今井弘樹・岡島秀夫 (1980) : 土壌の養分保持能に関する研究 (第2報) 養分保持におけるアニオン吸着と石膏生成の意義. *日本土壌肥科学雑誌*, **51** : 95-101.
- James, B.J. and Riha, S.R. (1989) : Aluminum leaching by mineral acids in forest soils : I. Nitric-sulfuric acid differences. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53** : 259-264.
- 亀山幸司・松川 進・石田朋靖・加藤秀正 (2002) : 火山灰土壌への硫酸溶液浸透による溶脱液濃度予測. 土壌の物理性, **89** : 25-33.
- Kamewada, K. (1996) : Application of 'Four-plane model' to the adsorption of K^+ , NO_3^- and SO_4^{2-} from a mixed solution of KNO_3 and K_2SO_4 on Andisols. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **42** : 801-808.
- 環境省総合環境政策局環境計画課 (2002) : 環境白書 平成14年度版. pp. 108-109, ぎょうせい, 東京.
- 松川 進・加藤秀正・富田平四郎・鈴木 敬 (1998) : 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.
- Mesquita, M.E. and Vieira e Silva, J.M. (2002) : Preliminary study of pH effect in the application of Langmuir and Freundlich isotherms to Cu-Zn competitive adsorption. *Geoderma*, **106** : 219-234.
- 森 淳子・大原真由美・若松信司・村野健太郎・田口圭介・関口恭一・玉置元則・加藤拓紀・北村守次・大喜多敏一・山中芳夫・原 宏 (1991) : 酸性沈着物における硝酸イオンと硫酸イオンの当量比に関する考察. *日本化学会誌*, **1991** : 920-929.
- 中島 伴・石黒宗秀・牧野知之・中石克也 (1998) : アロフェン質火山灰土への硫酸イオン吸着が透水性変化に及ぼす影響について. 平成10年度農業土木学会大会講演会講演要旨集 : 648-649.
- Sato, K., Wakamatsu, T. and Takahashi, A. (1998) : Acid deposition and ecosystem sensitivity in East Asia. pp. 125-142, Bashkin, V.N. and Park, S.-U. eds., Nova Science Publishers Inc., New York.
- 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—. *日本土壌肥科学雑誌*, **69** : 477-487.
- 鷹野 誠・加賀昭和・李 虎・山口克人・鶴田敏郎・村津美代子 (1997) : 土壌酸性化将来予測における化学的風化量の一推定法. *環境科学会誌*, **10** : 287-299.
- 和田光史 (1981) : 土壌の吸着現象. pp. 5-57, 日本土壌肥科学会編, 博友社, 東京.
- 和田信一郎 (1997) : 最新土壌学. pp. 73-95, 久馬一剛編, 朝倉書店, 東京.
- Wolt, J.D. (1994) : Soil solution chemistry. pp. 158-161, John Wiley & Sons Inc., New York.
- 吉田 稔・川畑洋子 (1988) : 酸性雨の土壌による中和機構. *日本土壌肥科学雑誌*, **59** : 413-415.
- Xu, R.K. and Ji, G.L. (2001) : Effects of H_2SO_4 and HNO_3 on soil acidification and aluminum speciation in variable and constant charge soils. *Water, Air and Soil Pollution*, **129** : 33-43.

受稿年月日: 2002年5月21日
受理年月日: 2003年1月29日