

複数の陰イオン種を含む酸性溶液を火山灰土壌へ 浸透した場合の溶脱液濃度予測

亀山幸司*・松川 進**・石田朋靖**・加藤秀正**

Prediction of Ion Concentration in The Effluent during Permeation of Acid Solutions Including Multiple Anionic Species into a Volcanic Ash Soil

Kouji KAMEYAMA*, Susumu MATSUKAWA**, Tomoyasu ISHIDA** and Hidemasa KATO**

* Graduate School of Agriculture, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8505, Japan

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

Abstract

The prediction method of ion concentration in the effluent during permeation of acid solutions involving multiple anionic species into volcanic ash soil was examined in this study. The method for prediction was composed of chemical reactions between acid solution and soil, and Mixing cell model, which approximately describe solute transport in soil. The results were summarized in the following.

1) The model could simulate well pH and monovalent anions ($\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$) in the effluent during permeation of acid solutions involving NO_3^- , Cl^- and SO_4^{2-} into soil column. This shows that it is possible to handle sum of NO_3^- and Cl^- as a monovalent anion.

2) The simulation results agreed well with the measured values of pH and concentration of anions and BC^{2+} (sum total of Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and Na^+) in the effluent. Therefore, it seemed that simulation model used in this study is useful for predicting the main effects when acid rain including multiple anionic species deposited on the Kanto loam subsoil.

Key words : acid deposition, acid buffering capacity, chemical equilibrium equation, Mixing cell model, competitive adsorption

1. はじめに

我が国に広く分布し、普通畑地土壌の約50%を占める火山灰土壌は、その土壌粘土を構成する主要成分が非結晶質のアロフェンやイモゴライトであることが多い。

アロフェンなどの非結晶質粘土鉱物を主要成分とする火山灰土壌は変異荷電特性を有し、陰イオン吸着による酸緩衝能に富む反面、構造的に不安定であり、酸性沈着によってアルミニウムを溶出する危険性が大きい土壌であることが指摘されている(吉田・川畑, 1988; 逸見ら, 1999)。このため、酸性沈着による火山灰土壌の影響を評価するための予測手法の確立が重要と考えられる。

一方、火山灰土壌へ酸性雨が負荷された場合の陰イオン吸着は、①粘土鉱物中の鉄やアルミニウムの水酸化物表面に露出した水酸基に H^+ を取り込み、正電荷を発現し、それに NO_3^- 、 SO_4^{2-} などの陰イオンが吸着される反応(吉田・川畑, 1988; 和田・百村, 1991)、及び②配位子交換による SO_4^{2-} 吸着、からなると考えられ、これらの反応は、陰イオンを土壌に吸着すると同時に、土壌溶液からの H^+ の消失を伴う。

また、 NO_3^- 、 Cl^- と比較して、 SO_4^{2-} は火山灰土壌への吸着親和性が極めて大きく、 SO_4^{2-} が土壌溶液に共存する場合には、 NO_3^- 、 Cl^- は殆ど土壌へ吸着されないことが報告されている(例えば、Kamewada, 1996)。

* 宇都宮大学大学院農学研究科 〒321-8505 宇都宮市峰町 350

** 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, 酸緩衝能, 化学平衡式, Mixing Cell モデル, 競合吸着

このため、酸性雨に含まれる陰イオン組成比の相違や土壌における陰イオン間の競合吸着は、各陰イオンの吸着量、及び陰イオン吸着によって中和される H^+ の量に影響するため、土壌の酸性化に大きく影響すると考えられる。

現在までに、火山灰土壌を対象とした酸性沈着による土壌影響予測に関連した研究がいくつか行われているが(松川ら, 1998 a, 1998 b; 新藤・袴田, 1998; Fumoto and Sverdrup, 2000; 新藤ら, 2001; 亀山ら, 2002), これらの研究では、陰イオン吸着については SO_4^{2-} のみが考慮されており、陰イオン間の競合吸着の影響については考慮されていない。

このような背景から、既報(亀山ら, 2003)では、 NO_3^- , SO_4^{2-} の含有比率が異なる酸性溶液を火山灰土壌へ添加した場合(バッチ法)の土壌溶液濃度等を、陰イオン間の競合吸着も含む土壌と溶液の間で生じる主要な化学平衡式を用いて予測した。

しかし、酸性雨の浸透による土壌中の pH 変化, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 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。従って、酸性雨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(亀山ら, 2002)。

このため、本研究では、複数の陰イオン種を含む酸性溶液が火山灰土壌に浸透した場合の溶脱液濃度等の予測について検討を行った。予測手法には、既報(亀山ら, 2003)で用いた化学平衡式と溶質移動を近似的に表す Mixing Cell モデル(Appello and Willemsen, 1987)を用いた。

2. 測定方法

土壌は、亀山ら(2003)と同様、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。

内径 3 cm, 長さ 13 cm のアクリル管カラムの底部にガーゼを敷いた後、その上に 2 mm 篩を通過した供試土壌を乾燥密度 $0.516 \sim 0.543 \text{ g cm}^{-3}$ で 10 cm 充填した。そして、カラムをバットの上に載せ、蒸留水を微量ずつカラム底部に与え、徐々に毛管飽和处理を行った。

なお、蒸留水を微量ずつ与えたのは、バット上に残る蒸留水と土壌中の毛管水が接触しているために生じる土壌カラムからバット上へのイオンの流出を最小限に抑えるためである。イオンの流出が生じてしまうと Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 離脱量の測定結果などに影響を与える

考えられる。

毛管飽和处理後、pH 4.0 の HNO_3 , H_2SO_4 , 混合溶液 ($NO_3^- : SO_4^{2-}$ (当量) = 0.50 : 0.50, 0.75 : 0.25, $NO_3^- : SO_4^{2-} : Cl^-$ (当量) = 0.40 : 0.40 : 0.20) をペリスタポンプにより $25 \sim 28 \text{ mL h}^{-1}$ (ダルシー流速で $1.00 \sim 1.09 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ に相当) で供給した。なお、浸透溶液の陰イオン組成比は、栃木県酸性降下物量調査結果(栃木県保健環境センター, 1997-2001)による湿性沈着量の 5 年間平均値 ($NO_3^- : SO_4^{2-} : Cl^-$ (当量) = 0.34 : 0.42 : 0.24) を参考に決定した。

溶脱液はフラクシヨコレクター(試験管 1 本あたり約 18 mL) で分割採取した。なお、実験は 23°C の恒温室で各溶液について 2 回ずつ行った。土壌表面には厚さ 0.4 cm, 最大孔径 160~250 μm のガラスフィルターを敷き、ポンプにより供給した溶液が土壌カラム中を均等に浸透するように配慮した。

総浸透量を約 10 L と多量に与えたため試験管の本数が約 600 本と多量となった。このため、試験管 10 本毎に pH, 試験管 30 本毎にイオン濃度を測定した。pH はガラス電極法で、陽イオン (Al , Ca , Mg , K , Na) は偏光ゼーマン原子吸光光度計(フレーム法), 陰イオン (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) はイオンクロマトグラフィーによりそれぞれ測定した。実験終了後、土壌カラム中の含水量を測定した結果、体積含水率は $0.737 \sim 0.772 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ であった。

また、溶脱液濃度計算を行う際の初期条件(土壌溶液中の NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} の初期濃度)を以下の方法により求めた。

まず、前述と同様の方法で供試土壌を充填、毛管飽和处理をした後、カラム内の土壌を 50 mL 容遠沈管に分けて入れた。その後、遠沈管を遠心分離して土壌を沈降させ、上澄み液を採取した。そして、メンブランフィルターで上澄み液の土粒子を除去し、イオンクロマトグラフィーで NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} の初期濃度を測定した。

3. 計算方法

3.1 化学平衡式

溶脱液のイオン濃度計算に用いた化学平衡式、平衡定数、条件などは表 1 に示し、亀山ら(2003)と同様のものを用いた。このため、 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ の合計は 2 価の陽イオンを仮定した BC^{2+} としてまとめて取り扱った。 NO_3^- , Cl^- も同様に、計算を簡便化するため、 NO_3^- , Cl^- の合計を 1 価陰イオンとしてまとめて取り扱った。

なお、化学平衡式を計算する際のイオン濃度は全てモル濃度 (mol L^{-1}) で計算した。このため、 BC^{2+} について

表-1 溶脱液濃度計算に用いた化学平衡式

Table 1 Chemical equilibrium equations, 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-I $(Al^{3+}) = 1.34 \times 10^6 (H^+)^{2.356}$	(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 ₂ SO ₄)
② $Al^{3+} + H_2O = AlOH^{2+} + H^+$	logK = -5.02 (Wolt, 1994)
③ $Al^{3+} + 2H_2O = Al(OH)_2^+ + 2H^+$	logK = -9.30 (Wolt, 1994)
2. 陽イオン交換	
④ $2H^+ + ExBC = BC^{2+} + 2ExH$	logK _{BC-H} (未知数)
⑤ $3H^+ + ExAl = Al^{3+} + 3ExH$	logK _{Al-H} (未知数)
ただし、BC ²⁺ は Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ の合計, Ex は当量分率で ExBC + ExAl + ExH = 1	
3. 炭酸塩平衡	
⑥ $CO_2 + H_2O = H^+ + HCO_3^-$	logK = -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 $Al^{3+} + SO_4^{2-} = AlSO_4^+$	logK = 3.20 (Wolt, 1994)
5. 1次鉱物の風化速度	
⑩ 風化速度 $F_w (cmol_c \cdot kg^{-1}) = K_w [H^+]^{0.40}$	K _w (未知数)
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 BC ²⁺ (mol): 混合前 = 混合後 (溶液中 (BC ²⁺) + 吸着 (BC ²⁺))	
⑬ SO ₄ ²⁻ (mol): 混合前 = 混合後 (溶液中 (SO ₄ ²⁻ + AlSO ₄ ⁺) + 吸着 (SO ₄ ²⁻))	
⑭ NO ₃ ⁻ + Cl ⁻ (mol): 混合前 = 混合後 (溶液中 (NO ₃ ⁻ + Cl ⁻) + 吸着 (NO ₃ ⁻ + Cl ⁻))	
(収束条件) 相対誤差 = $\frac{\text{混合後イオン総量(mol)} - \text{混合前イオン総量(mol)}}{\text{混合前イオン総量(mol)}} < 0.001$	

は、Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ を全て2価の陽イオンに濃度換算して合計したものを計算に用いた。

表1の④, ⑤式に示した陽イオン交換については、亀山ら(2003)と同様、陽イオン交換の選択係数 logK_{BC-H}, logK_{Al-H} は未知数とし、カラム溶脱液のpH測定値と最も適合する最適値を求めた。

陰イオン吸着は、表1の⑦, ⑧式に示すように、Freundlich型の吸着等温式(Mesquita and Vieira e Silva, 2002)を適用して、1価陰イオン(NO₃⁻+Cl⁻)と2価陰イオン(SO₄²⁻)の間の競合吸着を考慮した。

なお、⑦, ⑧式中のパラメータは、亀山ら(2003)により、バッチ法から求められたものであり、⑦, ⑧式の決定係数は各々0.941, 0.894と高く、バッチ法の測定結果との適合は良好であった。

一次鉱物の風化によるBC²⁺の供給速度(風化速度)は、土壌と溶液との反応を人為的に促進するバッチ法と

カラム浸透実験とは異なると考えられる。このため、バッチ法から求められた一次鉱物風化式のパラメータをカラム浸透実験へ適用するのは不相当と考えられる。

一方、一次鉱物風化式中のH⁺濃度のべき数は、土壌の鉱物組成に依存する値である(Bloom and Grigal, 1985)。そこで、鷹野ら(1997)を参考として風化式のH⁺濃度のべき数はバッチ法から求められた値を使用し、風化式の乗数K_wを未知数として、カラム浸透実験における溶脱液pHの測定値、BC²⁺累積離脱量の測定値に最も適合する最適値を求めた。

なお、計算では、風化速度式(表1, ⑩式)にH⁺濃度計算値を代入して得られた風化によるBC²⁺溶出量をBC²⁺の質量保存則(表1, ⑫式)の左辺に加えることで、一次鉱物の風化による液相へのBC²⁺供給を考慮した。

3.2 Mixing Cell の諸元

溶質の分散, 移流を近似する Mixing Cell モデル (Appelo and Willemssen, 1987) を溶質移動の計算に用いた。Mixing Cell の諸元は次式で定義される。

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

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

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{v} \quad (3)$$

(1)~(3)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:時刻番号, f:最適混合因子 ($0 < f < 1$), α :分散長 (cm), 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。なお, 分散長 α , セル幅 Δx については亀山ら (2002) と同様, 各々 0.55, 2 cm を用いた。また, カラム浸透実験の間隙平均流速 v とセル長さ Δx を (3) 式に代入することにより, Δt は, 1,400~1,500 s と求められた。

3.3 初期条件

前述の方法により求められた土壌溶液中の SO_4^{2-} , 1価陰イオン ($\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$) の初期濃度はそれぞれ 2×10^{-6} , $3.85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ であった。また, 初期交換性塩基量は供試土壌の交換性塩基測定値 (亀山ら, 2003) の総和である $0.88 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ を初期条件として与えた。

3.4 計算の手順

まず, 初期条件と化学平衡式から SO_4^{2-} , 1価陰イオン ($\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$) 以外の全セルの初期平衡濃度を算出する。

そして, Δt 時間後の各セルの溶液濃度を (1) 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, SO_4^{2-} , 1価陰イオン ($\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$) と BC^{2+} 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. 計算結果

4.1 最適パラメータの推定

pH 4.0 の HNO_3 , H_2SO_4 , 混合溶液 ($\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-} = 0.50 : 0.50$) を浸透した場合の溶脱液 pH の測定値と計算値の比較を図 1, BC^{2+} 累積離脱量の測定値と計算値の比較を図 2 に示した。なお, 図中の K_w は未知数とした一次鉱物風化式の乗数の最適値, $\log K_{\text{BC-H}}$, $\log K_{\text{Al-H}}$ は未知数とした陽イオン交換選択係数の最適値をそれぞれ示している。

なお, 新藤ら (2001) が, 黒ボク土 (火山灰土壌) について見積もった 2 価の陽イオン (Ca^{2+} , Mg^{2+}) と H^+ , Al^{3+} と H^+ の陽イオン交換選択係数の対数値は, それぞれ, 10.07~10.54, 12.13~13.66 であり, 本研究から推

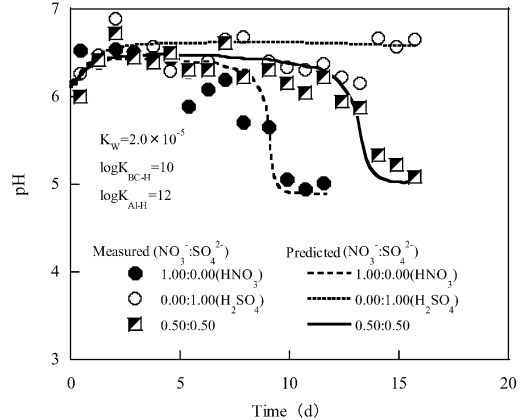


図-1 pH 4.0 の HNO_3 , H_2SO_4 , 混合溶液を浸透した場合の溶脱液 pH の測定値, 計算値

Fig. 1 Measured and predicted pH in the effluent during permeation of pH 4.0 HNO_3 , H_2SO_4 and mixed solution.

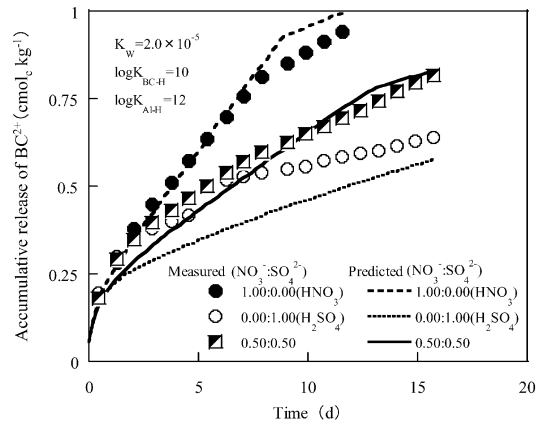


図-2 pH 4.0 の HNO_3 , H_2SO_4 , 混合溶液を浸透した場合の BC^{2+} 累積離脱量の測定値, 計算値

Fig. 2 Measured and predicted accumulative release of BC^{2+} during permeation of pH 4.0 HNO_3 , H_2SO_4 and mixed solution.

定された値は, それとほぼ同様の値を示した。

各溶液を浸透した場合において, 溶脱液 pH は ± 0.3 以下の誤差で測定値と計算値は一致した。また, BC^{2+} 累積離脱量の測定値と計算値も $\pm 0.1 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ 以下の誤差で一致し, 陽イオン交換と一次鉱物の風化による酸緩衝容量が妥当に予測されていると考えられた。

以上の結果から, ここで用いた K_w , $\log K_{\text{BC-H}}$, $\log K_{\text{Al-H}}$ の値が適当と考えられたため, これらの値を用いて以下の計算を行った。

4.2 溶脱液の pH, イオン濃度の計算結果

$\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-}$ が 0.50 : 0.50, 0.75 : 0.25 の混合溶液を浸透した場合の溶脱液の pH, 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の比較を図3, 4にそれぞれ示した。なお, BC^{2+} については, 前述の通り, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ を全て 2価陽イオンとして濃度換

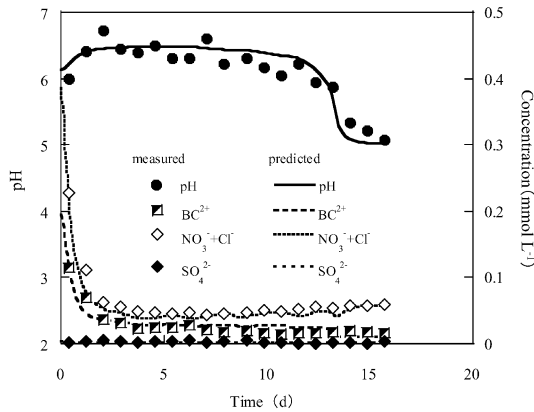


図-3 溶脱液の pH, BC^{2+} , 1価陰イオン濃度 ($\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$), SO_4^{2-} の測定値, 計算値 ($\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-} = 0.50 : 0.50$)

Fig. 3 Measured and predicted pH and concentration of BC^{2+} , monovalent anions ($\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$) and SO_4^{2-} in the effluent ($\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-} = 0.50 : 0.50$).

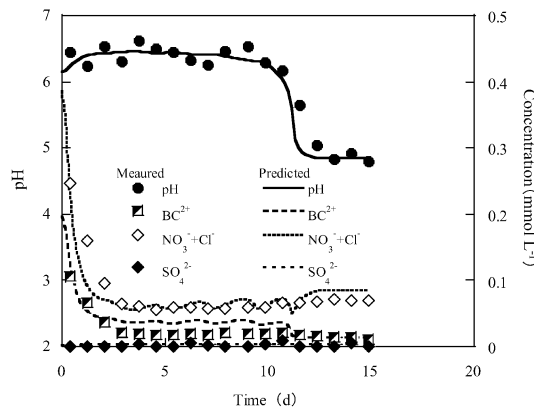


図-4 溶脱液の pH, BC^{2+} , 1価陰イオン濃度 ($\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$), SO_4^{2-} の測定値, 計算値 ($\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-} = 0.75 : 0.25$)

Fig. 4 Measured and predicted pH and concentration of BC^{2+} , monovalent anions ($\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$) and SO_4^{2-} in the effluent ($\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-} = 0.75 : 0.25$).

算して合計したものを示した。

溶脱液の pH は, 各溶液を浸透した場合で ± 0.3 以下の誤差で測定値と計算値は一致し, pH が低下する時間も比較的良く一致した。また, BC^{2+} , 1価陰イオン, SO_4^{2-} 濃度は, 各溶液を浸透した場合で測定値と計算値は良好な一致を示した。

次に, $\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^-$ が 0.40 : 0.40 : 0.20 の混合溶液を浸透した場合の溶脱液の pH, 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の比較を図5に示した。

溶脱液の pH は, ± 0.3 以下の誤差で測定値と計算値は一致した。また, 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も良好な一致を示した。

以上の結果から, 計算を簡便化するために NO_3^- と Cl^- の合計を 1価陰イオンとしてまとめて取り扱うことが可能であることが示された。

4.3 カラム内の pH, イオン濃度, 吸着量分布の計算結果

$\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^-$ が 0.40 : 0.40 : 0.20 の混合溶液を各時間浸透した後の土壌溶液の 1価陰イオン ($\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$), SO_4^{2-} 濃度, SO_4^{2-} 累積吸着量分布の計算値を図6に示した。なお, SO_4^{2-} 累積吸着量は, 混合溶液浸透後に土壌に吸着された SO_4^{2-} 量を示しており, 浸透前から土壌が保持していた初期交換性 SO_4^{2-} は含まれていない。

10, 15 日後の 1価陰イオン濃度計算値は, 全層において添加溶液の 1価陰イオン濃度である 0.06 mmol L^{-1} と

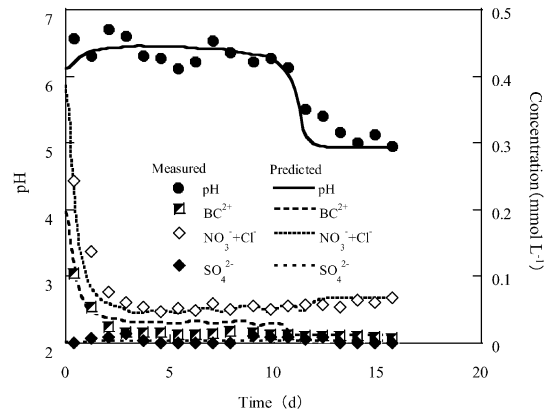


図-5 溶脱液の pH, BC^{2+} , 1価陰イオン濃度 ($\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$), SO_4^{2-} の測定値, 計算値 ($\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 0.40 : 0.40 : 0.20$)

Fig. 5 Measured and predicted pH and concentration of BC^{2+} , monovalent anions ($\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$) and SO_4^{2-} in the effluent ($\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 0.40 : 0.40 : 0.20$).

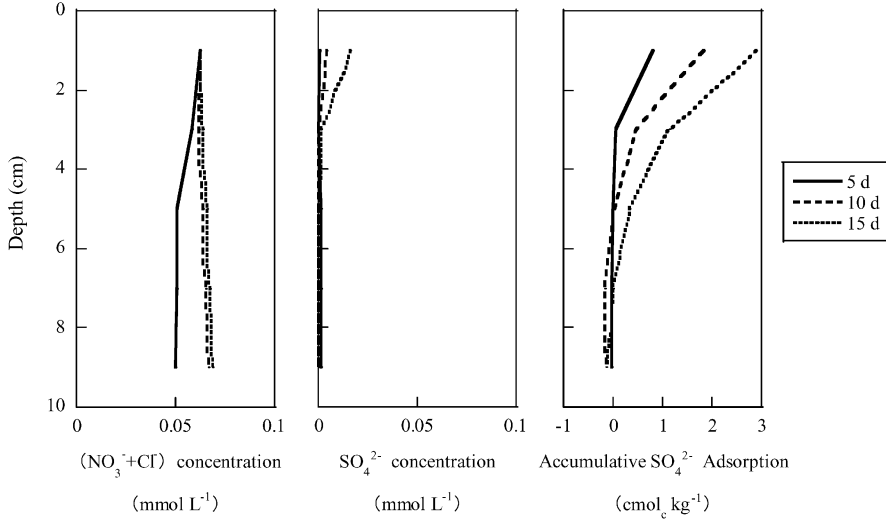


図-6 各経過時間後の1価陰イオン ($\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$), SO_4^{2-} 濃度分布, 及び SO_4^{2-} 累積吸着量分布の計算値 ($\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 0.40 : 0.40 : 0.20$)

Fig. 6 Profiles of predicted concentration of monovalent anions ($\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$) and SO_4^{2-} and accumulative SO_4^{2-} adsorption at several elapsed times ($\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 0.40 : 0.40 : 0.20$).

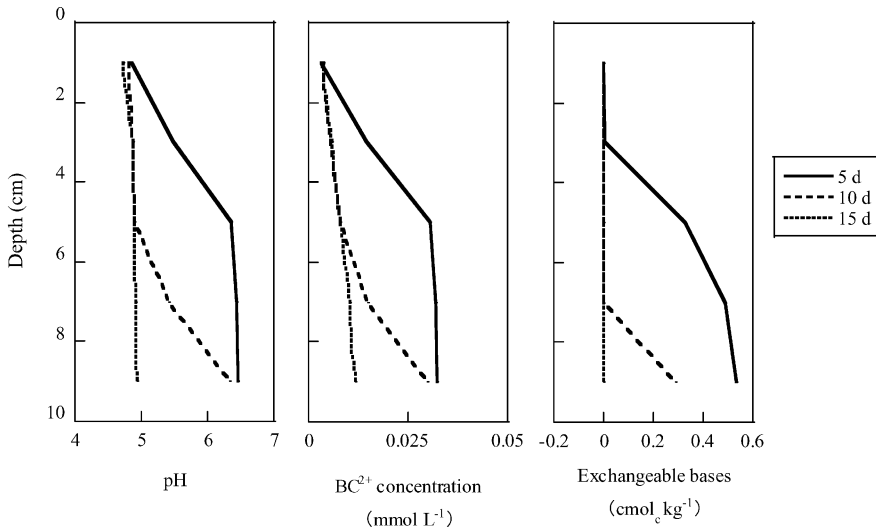


図-7 各経過時間後の pH, BC^{2+} 濃度分布, 及び交換性塩基量分布の計算値 ($\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 0.40 : 0.40 : 0.20$)

Fig. 7 Profiles of predicted pH, concentration of BC^{2+} and exchangeable bases at several elapsed times ($\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 0.40 : 0.40 : 0.20$).

殆ど同濃度と計算され, 10, 15日後においては, 1価陰イオンが土壤へ殆ど吸着されないことが推定された。

一方, SO_4^{2-} 濃度計算値と SO_4^{2-} 累積吸着量計算値の比較から, SO_4^{2-} は, 添加した SO_4^{2-} の殆どが上層で吸着されるため, カラムの中, 下層では土壤溶液への溶存が少ないことが推定された。また, 1価陰イオンの濃度

分布とはかなり異なる傾向が計算され, これは, 1価陰イオンと SO_4^{2-} との土壤への吸着親和性の相違に起因するものと考えられた。

次に, $\text{NO}_3^- : \text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^-$ が 0.40 : 0.40 : 0.20 の混合溶液を各時間浸透した後の土壤溶液の pH, BC^{2+} 濃度, 交換性塩基量分布の計算値を図7に示した。

pH, BC^{2+} 濃度分布と交換性塩基量分布の計算値の比較から、酸性溶液の浸透によって上層から徐々に交換性塩基量が減少→土壌溶液の BC^{2+} 濃度が減少→土壌溶液 pH が低下という傾向を読みとることができた。

5. おわりに

複数の陰イオン種を含む酸性雨が火山灰土壌に負荷された場合の影響予測手法を確立するため、複数の陰イオン種を含む酸性溶液が火山灰土壌カラムへ浸透した場合の溶脱液濃度の予測を試みた。その結果は以下に要約される。

1) NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- を含む混合溶液を浸透した場合のカラム溶脱液の pH あるいは 1 価陰イオン ($NO_3^- + Cl^-$) 濃度の変化は良好に予測され、計算を簡便化するために NO_3^- と Cl^- の合計を 1 価陰イオンとしてまとめて取り扱うことが可能であることが示された。

2) 溶脱液の pH や陰イオン, BC^{2+} (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ の合計) 濃度に関して計算値と測定値は良好な一致を示し、本研究で用いた予測手法が複数の陰イオン種を含む酸性雨が火山灰土壌 (関東ローム下層土) に浸透した場合の影響予測に有効であることが立証された。

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. *Journal of Hydrology*, **94** : 313-330.
- Bloom, P.R. and Grigal, D.F. (1985) : Modelling soil response to acidic deposition in nonsulfate adsorbing soils. *Journal of Environmental Quality*, **14** : 489-495.
- Fumoto, T. and Sverdrup, H. (2000) : Modeling of sulfate adsorption on andisols for implementation in the SAFE model. *Journal of Environmental Quality*, **29** : 1284-1290.
- 逸見幾代・松枝直人・逸見彰男 (1999) : 希薄硝酸水溶液処理によるアロフェンとイモグライトの構造変化およびアルミニウムとケイ素の溶出. *日本土壤肥科学雑誌*, **70** : 25-30.
- 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 Science and Plant Nutrition*, **42** : 801-808.
- 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.
- 亀山幸司・松川 進・石田朋靖・加藤秀正 (2003) : 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. *土壌の物理性*, **93** : 3-11.
- 松川 進・加藤秀正 (1998a) : アロフェン質土壌への硫酸溶液の拡散にともなう pH 分布予測. *土壌の物理性*, **80** : 3-10.
- 松川 進・加藤秀正・富田平四郎・鈴木 敬 (1998b) : 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.
- 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—. *日本土壤肥科学雑誌*, **69** : 477-487.
- 新藤純子・高松武次郎・麓 多門 (2001) : 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—野外調査結果への適用による酸緩衝機構に関する検討—. *日本土壤肥科学雑誌*, **72** : 394-402.
- 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.
- 栃木県保健環境センター大気環境部 (1997) : 平成 8 年度酸性降下物量調査. 栃木県保健環境センター年報, **2** : 141-145.
- 栃木県保健環境センター大気環境部 (1998) : 平成 9 年度酸性降下物量調査. 栃木県保健環境センター年報, **3** : 127-130.
- 栃木県保健環境センター大気環境部 (1999) : 平成 10 年度酸性降下物量調査. 栃木県保健環境センター年報, **4** : 155-157.
- 栃木県保健環境センター大気環境部 (2000) : 平成 11 年度酸性降下物量調査. 栃木県保健環境センター年報, **5** : 157-160.
- 栃木県保健環境センター大気環境部 (2001) : 平成 12 年度酸性降下物量調査. 栃木県保健環境センター年報, **6** : 139-141.
- 和田信一郎・百村光代 (1991) : イオン交換体組成を異にする 3 種の土壌による添加された酸の中和機構と中和速度. *日本土壤肥科学雑誌*, **62** : 480-486.
- 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.

受稿年月日 : 2003年 3月 6日

受理年月日 : 2003年 6月 23日