

土壌pHおよび共存陰イオンが異なる黒ボク土における硝酸イオンの吸着と移動遅延

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者名	前田, 守弘 田中, 正一 太田, 健
発行元	日本土壌肥料学会
巻/号	79巻4号
巻号補足	
掲載ページ	p. 353-357
発行年月	2008年8月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



土壌 pH および共存陰イオンが異なる黒ボク土における硝酸イオンの吸着と移動遅延

前田守弘^{1,2}・田中正一³・太田 健¹

キーワード バッチ吸着試験, カラム通水試験, 遅延係数, フロイントリッヒ型吸着式, 陰イオン交換能

1. はじめに

地下水の水質汚濁に係る硝酸性窒素環境基準の超過率は関東地域で9% (平成17年度概況調査) と高く¹⁾, 畑地における窒素の過剰施用がその一因であると指摘されている^{2,3)}. 一方, 同地域の畑作地帯に広く分布する黒ボク土は硝酸イオン (NO_3^-) を吸着し^{4~6)}, NO_3^- の地下水への移行を遅らせる作用を持つことが知られており⁴⁾, 適切な肥培管理を行うためには, 畑地から溶脱した NO_3^- の地下水への移行過程を解明する必要がある.

NO_3^- の吸着や移動遅延は陰イオン交換能 (AEC) だけでなく, 共存陰イオン種に影響を受ける^{4~7)}. また, AEC は変異荷電であり, 土壌 pH が低く, イオン濃度が高い場合に高く発現する. 吸着による溶質移動の遅延は, 非吸着性トレーサの移動速度より何倍遅いかで評価され, 遅延係数 (R_f 値) と呼ばれる⁸⁾. つまり, 溶質が地下水に到達するまでの時間は浸透水の R_f 倍と推定できる.

R_f 値は室内カラム通水試験で測定されることが多いが, カラム試験は手順が煩雑なため処理が限定されることから, R_f 値の簡易推定法が求められている. Wong ら⁹⁾ は熱帯土壌において, 繰り返し平衡法により測定した AEC から NO_3^- の R_f 値を推定したところ, カラム通水試験による実測値より大きくなった. その原因として, AEC 分析過程において, もともと吸着していた硫酸イオン (SO_4^{2-}) が離脱するために AEC が過大評価されることをあげている. このように, AEC は塩化物イオン (Cl^-) だけの単純系における陰イオン吸着能であり, 各種陰イオンが共存する条件では NO_3^- 遅延の予測パラメータとして適当でない. Qafoku ら¹⁰⁾ は黒ボク土を含む16種類の土壌を用いたカラム試験から, AEC は R_f 値だけでなく, 固液分配係数と相関が高いことを示した. また, Ishiguro ら¹¹⁾ も黒ボク土における NO_3^- 遅延の大小は NO_3^- の固液分配比で説明

できるとした. しかし, これらの報告ではカラム通水試験での NO_3^- 吸着量を解析に用いており, 実験後に NO_3^- 吸着量がわかるという性質上, R_f 値の予測には不向きである.

一方, 放射性核種等については, 一定量の吸着性イオンを含む溶液と土壌を混合し, 平衡後の固液分配比を求めるバッチ吸着試験から R_f 値を推定する方法が有力な簡便手法のひとつとなっている⁸⁾. そこで本研究では, 土壌 pH および共存陰イオンが異なる条件下で, 淡色黒ボク土の NO_3^- バッチ吸着およびカラム通水試験を行い, バッチ試験結果から R_f 値の推定を試みる.

2. 試験方法

1) 供試土壌の調整

中央農業総合研究センター谷和原畑ほ場 (淡色黒ボク土¹²⁾, 土性 LiC, 土色 7.5YR4/4) において, 深さ 35~50 cm から採取した下層土を, 約1ヶ月間風乾した後に2 mm のふるいに通したものをを用いた. 供試土壌の主な理化学性を表1に, 荷電特性を図1に示す. なお, 分析法は土壌環境分析法に準じ¹³⁾, CEC および AEC 測定における平衡溶液は 20 mM NH_4Cl を用いた.

土壌 pH が4ないし5で, 主要な交換性陰イオンが Cl^- あるいは SO_4^{2-} となるように, HCl と H_2SO_4 溶液を用いて上記土壌を調整した. 具体的には, 風乾土と 1×10^{-2} M HCl 溶液を土壌-溶液比 1:1 あるいは 1:15 で混合し,

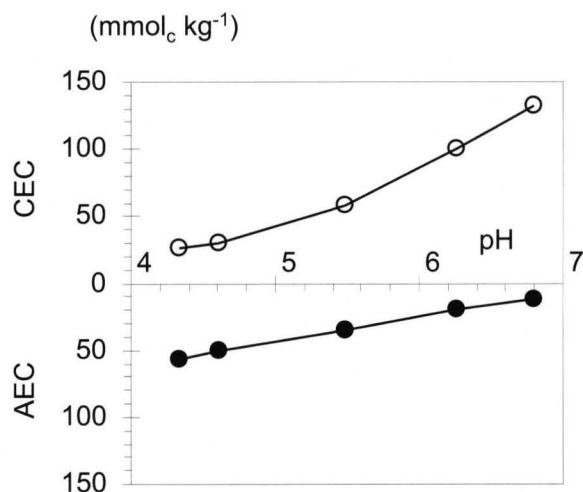


図1 供試土壌の CEC および AEC
20 mM NH_4Cl 溶液で平衡.

¹ 中央農業総合研究センター (305-8666 つくば市観音台 3-1-1)

² 現在, 岡山大学環境学研究科 (700-8530 岡山市津島中 3-1-1)

³ 鹿児島県農業開発総合センター大隅支場 (893-1601 鹿児島県鹿屋市串良町細山田 4938)

2007 年 12 月 17 日受付・2008 年 6 月 5 日受理

日本土壌肥科学雑誌 第 79 巻 第 4 号 p.353~357 (2008)

表1 供試土壌の理化学性

pH (H ₂ O)	EC (dS m ⁻¹)	TC ^a (g kg ⁻¹)	TN ^a (g kg ⁻¹)	真比重 (Mg m ⁻³)	
5.9	0.12	41.5	3.2	2.6	
交換性陽イオン (mmol kg ⁻¹)			交換性陰イオン (mmol kg ⁻¹)		
Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
65.8	13.0	7.5	1.0	0.1	54.6

a: NC アナライザー (スミカ分析センター NC-95A) で分析.

1時間振とうした後、ろ過したものをそれぞれ HCl 系 pH 4 と pH 5 調整土壌として供試した。また、 $0.5 \times 10^{-2} M$ H₂SO₄ 溶液によって H₂SO₄ 系 pH 4 と pH 5 調整土壌を作成した。各調整土壌の交換性陰イオン量を表 2 に示す。調整土壌 (表 2) と調整前土壌 (表 1) の交換性陰イオンを比較すると、Cl⁻ および SO₄²⁻ がそれぞれの調整土壌で増加した。H₂SO₄ 系の主要陰イオンは SO₄²⁻ となったが、HCl 系では両 pH 処理ともに調整前の SO₄²⁻ を Cl⁻ でほとんど置換できなかった。

2) バッチ試験による NO₃⁻ 吸着量の測定

調整土壌 4 g (乾土約 2 g 相当) を 50 mL 容のポリプロピレン容器に採取し、NO₃⁻ を 1, 2, 4, 10 mmol L⁻¹ 含む pH 4 の HCl 溶液もしくは H₂SO₄ 溶液を 20 mL ずつ加えて 1 時間振とうした後、遠心分離 (KUBOTA コンパクト高速冷却遠心機 6500 : 10,000 rpm, 3 min) 後の上澄み液 NO₃⁻ 濃度 (C_{eq}, mmol L⁻¹) を測定した。また、添加液と平衡溶液に含まれる NO₃⁻ 量の差から、NO₃⁻ 土壌吸着量 (S_{eq}, mmol kg⁻¹) を求めた。平衡溶液の NO₃⁻ 濃度はイオンクロマトグラフ (Dionex DX320J) で測定した。なお、NO₃⁻ を含まないブランク試験もあわせて行い、土壌由来の NO₃⁻ の影響を取り除いた。以上の試験は 2 連で行い、その平均値を次のフロイントリッヒ型吸着式で近似した。

$$S_{eq} = kC_{eq}^n \quad (1)$$

ここで、 k (L kg⁻¹) および n (—) は最小二乗法による回帰係数である。

3) カラム通水試験による NO₃⁻ 遅延係数の測定

土壌カラム試験装置の概要を図 2 に示す。内径 3.6 cm、長さ 25 cm のアクリル管の下端に不織布 (サカタ, AM-5000) およびナイロンメッシュ (200 mesh, NBC 工業, NXXX25) を敷き、調整土壌 180 g (乾土約 90 g に相当) を充填した (土壌充填厚 : 16.4 cm)。通水期間中に土壌が圧密を受けないように、土壌カラム下端から上向流で通水した。初めに、pH 4 の HCl 溶液もしくは H₂SO₄ 溶液を一昼夜通水し、カラムの通水状況を一定にした後、NO₃⁻ 1 mmol L⁻¹、重水 1.3 g L⁻¹ を含む pH 4.5 の HCl 溶液もしくは H₂SO₄ 溶液に切り替えて 10 mm h⁻¹ で通水した。なお、供給液 NO₃⁻ 濃度は、地下水における硝酸性窒素の環境基準値 10 mg L⁻¹ (0.71 mmol L⁻¹) を考慮し、1 mmol L⁻¹ とした。pH 5 の条件についても同様であるが、流出液の NO₃⁻ 濃度が流入液濃度とほぼ等しくなった時点で再度 NO₃⁻ と重水を含まない酸溶液を通水し、NO₃⁻ 吸着の不可逆性を調べた。カラム流出液はフラクションコレクターに

表 2 調整土壌における主要な交換性陰イオン (mmol kg⁻¹)

		Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	合計
HCl 系	pH 4	55.9	< 0.1	48.3	104.2
	pH 5	20.0	0.3	50.6	71.0
H ₂ SO ₄ 系	pH 4	2.1	< 0.1	108.5	110.6
	pH 5	1.8	< 0.1	80.7	82.6

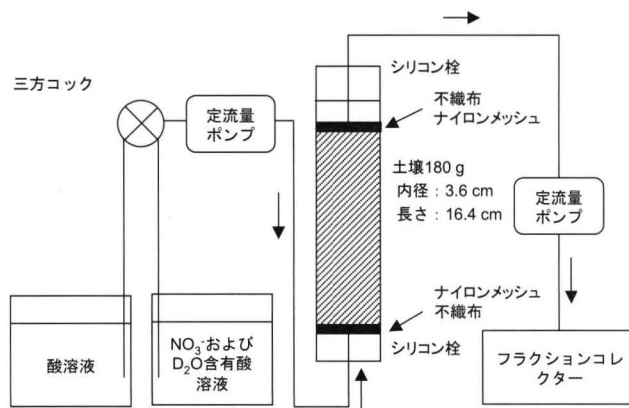


図2 カラム通水試験装置の概略

より、1時間毎にサンプリングした。溶液の陰イオン濃度はイオンクロマトグラフ、重水濃度は白金触媒 (HOKKO PAC) を付したガスクロマトグラフ (島津 GC-14B) で測定した。破過曲線の縦軸は、流出液濃度 (C) を供給液濃度 (C₀) で除した正規化濃度 (C/C₀)、横軸は積算通水量を充填土壌の孔隙量で除したポアボリュームで表記した。

NO₃⁻ 遅延係数 (R_f 値) は、流出液 NO₃⁻ 濃度が供給液濃度の 2 分の 1 になった時の通水量 (C/C₀ = 0.5) として求めた⁸⁾。また、カラムへの NO₃⁻ 吸着量 S_{col} (mmol kg⁻¹) は、次式で示されるように、吸着がない場合の流出液 NO₃⁻ 濃度を重水相対濃度から算出し、実際の流出液 NO₃⁻ 濃度との差を通水量で積分して求めた。

$$S_{col} = \frac{\int_0^Q \left(\frac{C_{D2O}}{C_{D2O,0}} - \frac{C_{NO3}}{C_{NO3,0}} \right) C_{NO3,0} dq}{w} \quad (2)$$

ここで、C_{D2O}, C_{D2O,0} は流出液および流入液の重水濃度 (g L⁻¹)、C_{NO3}, C_{NO3,0} は流出液および流入液の NO₃⁻ 濃度 (mmol L⁻¹)、 q はサンプリング水量 (L)、 Q は NO₃⁻ 含有溶液の合計通水量 (L)、 w は土壌充填量 (kg) である。

3. 結果と考察

1) バッチ吸着およびカラム通水試験の結果

各バッチ試験条件における平衡液 NO_3^- 濃度と NO_3^- 土壌吸着量の関係を図3に示す。pH4条件における平衡溶液の実測 pH は4.5, pH5条件では5.3と設定値よりもやや高くなった。すべての条件において NO_3^- 濃度が高いほど土壌吸着量が多くなる傾向を示し、式(1)のフロニトリッヒ型吸着式で近似できた。HCl系、 H_2SO_4 系ともに、土壌 pH が低いほど吸着量が多くなった。また、HCl系と H_2SO_4 系の比較においては、HCl系で NO_3^- 吸着量が多くなった。

カラム試験における流出液 NO_3^- 濃度、重水濃度の推移を R_f 値とあわせて図4に示す。流出液の実測 pH の平均値は HCl系 pH4 で4.6, pH5 で5.4, H_2SO_4 系 pH4 で4.4, pH5 で5.9 となり、バッチ試験同様に設定値よりやや高い値となった。どの処理区においても、重水の C/C_0 はポアボリューム1ではほぼ0.5となったが、 NO_3^- 流出は重水と比べて遅延した。HCl系における R_f 値は H_2SO_4 系と比して大きくなった。また、両系とも pH4 で R_f 値は増大した。pH5 では AEC 発現が小さいために遅延程度が小さくなったと考えられる。pH5 溶液通水で NO_3^- と重水を含まない酸溶液に切り替えたところ、 NO_3^- 破過曲線はほぼ左右対称となり、離脱反応においても遅延現象が認められた(図

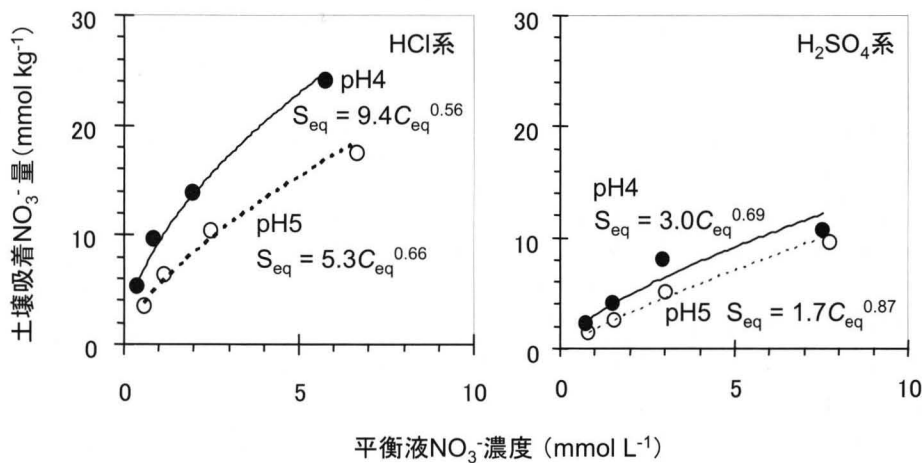


図3 バッチ吸着試験における土壌 pH, 共存イオン, NO_3^- 濃度の影響

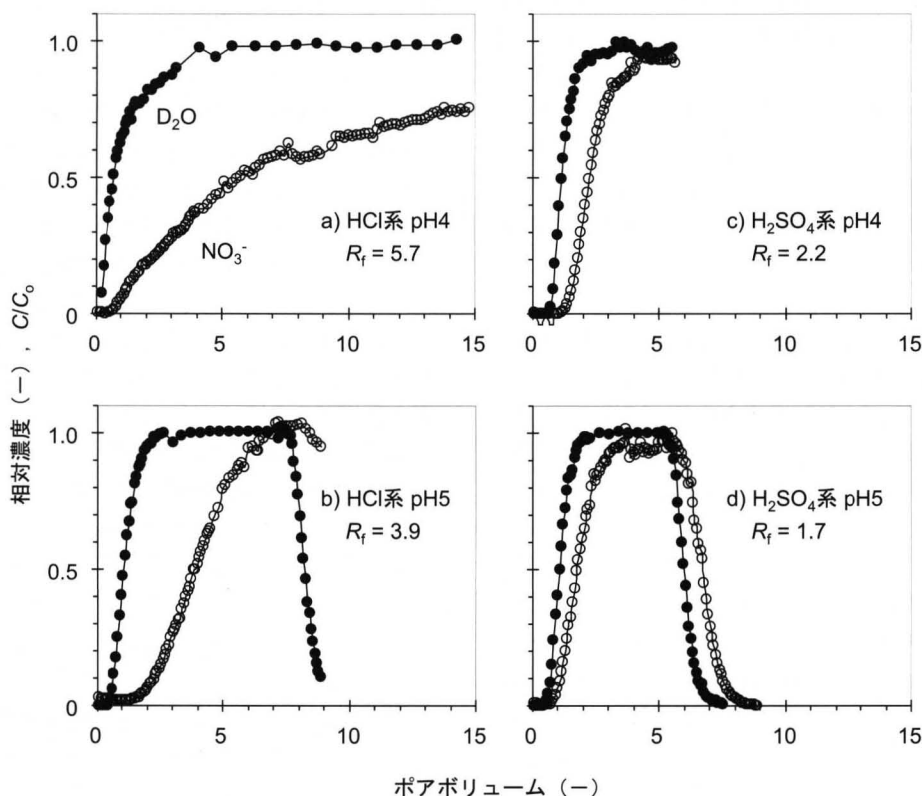


図4 カラム通水試験における D_2O および NO_3^- 破過曲線および NO_3^- 遅延係数 (R_f 値)

4b および d). このことから, NO_3^- の黒ボク土への吸着は可逆反応であることが予想される.

バッチ試験およびカラム試験の結果はこれまでの知見と一致する. 土壌 pH が低く, 溶液濃度が高いと AEC 発現量が多くなる¹⁴⁾. 変異荷電を持つ米国セシル土壌では, NO_3^- 濃度 $5 \sim 30 \text{ mmol L}^{-1}$ において pH が低いほど NO_3^- 吸着量が多くなることが報告されている¹⁰⁾. また, Ishiguro らは黒ボク土 B 層を用いたカラム通水試験を行い, SO_4^{2-} 共存下では NO_3^- が吸着されにくいことを示した¹¹⁾.

以上のことから, 本試験においても, 低 pH では AEC 発現量が多くなるため, 土壌への NO_3^- 吸着量が増大し, その結果, カラム通水試験における R_f 値が大きくなったと考えられる. また, SO_4^{2-} 共存下では NO_3^- 吸着が阻害されるため, R_f 値が低下したと思われる.

2) NO_3^- 吸着量とカラム試験の R_f 値

カラム試験の供給液濃度である 1 mmol L^{-1} における平衡時の NO_3^- 吸着量をバッチ試験回帰曲線 (式 (1), 図 3) から求めたところ, HCl 系では pH4 で 9.4 mmol kg^{-1} , pH5 で 5.3 mmol kg^{-1} , H_2SO_4 系では pH4 で 3.0 mmol kg^{-1} , pH5 で 1.7 mmol kg^{-1} となった. 一方, 式 (2) で求めたカラム通水試験における NO_3^- 吸着量は, HCl 系 pH4 で 8.9 mmol kg^{-1} , pH5 で 5.7 mmol kg^{-1} , H_2SO_4 系 pH4 で 1.6 mmol kg^{-1} , pH5 で 1.2 mmol kg^{-1} であった. バッチ試験とカラム試験の NO_3^- 吸着量を比較すると, HCl 系ではほぼ同等であったが, H_2SO_4 系ではバッチ試験でやや高い値となった. Wong ら⁹⁾ が指摘したように, H_2SO_4 系では固液比が大きいバッチ試験時に土壌吸着態 SO_4^{2-} の離脱が生じたことがその原因と考えられる. 一方, HCl 調整土壌においても SO_4^{2-} は高濃度に残存していたが (表 2), H_2SO_4 系で新たに添加した SO_4^{2-} の方が脱離しやすく, HCl 調整時に離脱せずに残存した SO_4^{2-} はバッチ試験時でも離脱しにくかったと思われる. 石黒ら¹⁵⁾ は, 本研究と同じ筑波・稲敷台地の黒ボク下層土を用いた SO_4^{2-} 吸着試験を行ない, 平衡液 SO_4^{2-} 濃度が $0.05 \sim 0.25 \text{ mmol L}^{-1}$ より高濃度域では SO_4^{2-} 吸着エネルギーが小さくなることを示した. 本研究において H_2SO_4 系土壌調整時に用いた溶液 SO_4^{2-} 濃度は 5 mmol L^{-1} であり, 調整時に新たに吸着した SO_4^{2-} は吸着力が弱かったと推察される. また, Cl^- 吸着に関しては, 固液比の影響が小さいために, カラム試験とバッチ試験で NO_3^- 吸着量がほぼ等しくなったと考えられる.

バッチ試験あるいはカラム試験における NO_3^- 吸着量とカラム試験の R_f 値には高い相関が認められた (図 5a および b). 後者の相関についてはこれまでに報告された通り^{10,11)} であるが, 前者においても高い相関が得られたことは, 操作のより簡便なバッチ吸着試験から R_f 値を推定できる可能性を示しており, その他の土壌での更なる調査が必要である.

吸着を考慮した土壌中での溶質移流分散解析においては

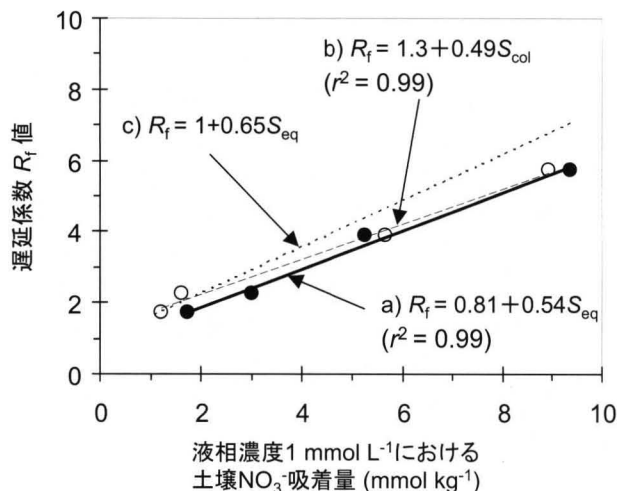


図5 NO_3^- 土壌吸着量とカラム通水試験における R_f 値

a) バッチ試験による土壌吸着量と R_f 値の関係 (●および実線), b) カラム試験による土壌吸着量と R_f 値の関係 (○および破線), c) 吸着を含む溶質の移流分散解析における吸着—遅延理論式による推定直線 (点線).

R_f と $\frac{\partial S_{eq}}{\partial C_{eq}}$ の間に次の吸着—遅延理論式が理想的には成立する¹⁶⁾.

$$R_f = 1 + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S_{eq}}{\partial C_{eq}} \quad (3)$$

ここで, ρ は土壌乾燥密度 (Mg m^{-3}), θ は体積含水率 ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$) である. C_{eq} が 1 mmol L^{-1} よりも低濃度における吸着はヘンリー型 (式 (1) で $n=1$ に相当) であると仮定すると, $\frac{\partial S_{eq}}{\partial C_{eq}}$ は平衡液濃度 1 mmol L^{-1} における NO_3^- 吸着量と一致する. カラム試験における $\rho = 0.52 \text{ Mg m}^{-3}$, $\theta = 0.8 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ を式 (3) に代入すると図 5 の破線 (c) となる. 式 (3) の吸着—遅延理論式による R_f 推定直線は, バッチ試験あるいはカラム試験による NO_3^- 吸着量と実測 R_f 値の回帰式とはほぼ同様になったが, 吸着量の多い HCl 系 pH4 では R_f 値が 1 程度大きくなった (図 5 右端のシンボルと破線 (c) の差). この原因として, NO_3^- 吸着により置換されて一旦離脱した Cl^- が別の場所で競合イオンとして働いた可能性が考えられる. また, 式 (3) における偏微分項に線形吸着を仮定したことも一因であり, これについては低濃度での吸着反応を調べる必要がある. 以上のように, HCl あるいは H_2SO_4 で pH 調整した土壌に NO_3^- 濃度 1 mmol L^{-1} を通水した試験では, バッチ吸着試験の結果から吸着—遅延理論式を用いても R_f 値を推定できる可能性が示唆された.

4. 要 約

黒ボク土における NO_3^- 移動遅延現象の解明は, 畑地における施肥窒素の地下水への移行過程を知る上で重要である. 本研究では土壌 pH および共存陰イオンが異なる条件下で硝酸性窒素の吸着と遅延の関係を定量的に解析した.

その結果、1) 液相 NO_3^- 濃度 $1 \sim 10 \text{ mmol L}^{-1}$ における NO_3^- 吸着はフロイントリッヒ型の吸着式で表すことができた。また、2) NO_3^- の吸着および移動遅延は共存陰イオン種および土壌 pH で大きく異なり、 SO_4^{2-} 共存下あるいは高 pH 条件で吸着量および R_f 値が小さくなった。さらに、3) バッチ吸着試験で得られた NO_3^- 吸着量とカラム試験の R_f 値には高い相関があり、バッチ試験結果から吸着-遅延理論により R_f 値を推定できる可能性が示唆された。

文 献

- 環境省水・大気環境局：平成17年度地下水質測定結果, pp76, <http://www.env.go.jp/water/report/h18-08/full.pdf>
- 熊澤喜久雄：地下水の硝酸態窒素汚染の現況, 土肥誌, **70**, 207~213 (1999)
- 前田守弘：硝酸性窒素の動態, 地下水学会誌, **45**, 189~199 (2003)
- Maeda, M., Ihara, H. and Ota, T.: Deep-soil adsorption of nitrate in a Japanese Andisol in response to different nitrogen sources. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **72**, 702~710 (2008)
- Kamewada, K.: Application of "four-plane model" to the absorption 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 (1996)
- Katou, H., Clothier, B. E. and Green, S. R.: Anion transport involving competitive adsorption during transient water flow in an Andisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 1368~1375 (1996)
- Qafoku, N. P., Sumner, M. E., Toma, M.: Ion transport dynamics in acid variable charge subsoils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **51**, 601~603 (2005)
- 五十嵐敏文：分配係数の測定法およびその問題点 (第4章), 土壌と土壌溶液間の放射性核種の分配係数 (環境パラメータ・シリーズ2), 環境パラメータ整備検討第一委員会編, p. 15~29, 原子力環境整備センター, 東京 (1990)
- Wong, M. T. F., Hughes, R. and Rowell, D. L.: Retarded leaching of nitrate in acid soils from the tropics. *J. Soil Sci.*, **41**, 655~663 (1990)
- Qafoku, N. P., Sumner, M. E. and Radcliffe, D. E.: Anion transport in columns of variable charge subsoils: nitrate and chloride. *J. Environ. Qual.*, **29**, 484~493 (2000)
- Ishiguro, M., Manabe, Y., Seo, S. and Akai, T.: Effect of sulfate on nitrate transport in volcanic ash soils sampled from the A and the B horizons. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **49**, 249~254 (2003)
- 農耕地土壌分類委員会：農耕地土壌分類第3次改訂版, 農業環境技術研究所資料第17号, pp.79, つくば (1995)
- 日本土壌肥料学会監修：土壌環境分析法, 博友社, 東京 (1997)
- 和田光史：土壌粘土によるイオン交換・吸着反応 (第1章), 土壌の吸着現象, 日本土壌肥料学会編, pp. 5~57, 博友社, 東京 (1981)
- 石黒宗秀・服部保誠・牧野知之・赤江剛夫：吸着等温線によるアロフェン質火山灰土への硫酸イオン吸着機構の考察, 農業土木学会論文集, **230**, 69~7 (2004)
- Leij, F. J. and van Genuchten, M. Th.: Solute Transport, Handbook of Soil Science, ed. M. Sumner, p. A183~227, CRC Press, Boca Raton, FL (2000)

Nitrate adsorption and retardation in an Andisols with different soil pH and different coexisting anions

Morihiro MAEDA^{1,2}, Shoichi TANAKA³ and Takeshi OTA¹

¹Natl. Agric. Res. Cent., ²Present Address: Okayama Univ., ³Kagoshima Pref. Inst. Agric. Dev.

The mechanisms of nitrate (NO_3^-) adsorption and retardation in Andisols are vital to understanding how NO_3^- derived from fertilizers contaminates the groundwater in areas with a volcanic ash soil. In this study, we quantified the relationship between NO_3^- adsorption and retardation in an Andisol under different conditions of pH and coexisting anions. The soil pH was adjusted to 4 or 5 by adding 0.01 N HCl or H_2SO_4 solutions. We measured the NO_3^- adsorption on these pH-adjusted soils in batch tests at a soil-to-solution ratio of 1:10, and measured NO_3^- retardation by means of column-flow tests. The NO_3^- adsorption isotherms in the batch tests were described by the Freundlich equation at solution NO_3^- concentrations ranging from 1 to 10 mmol L^{-1} . Nitrate adsorption and retardation were both smaller for H_2SO_4 -treated soils than for HCl-treated soils, and decreased at higher soil pH due to the soil's low anion exchange capacity. The retardation factors determined by the column tests were strongly associated with the NO_3^- adsorption measured in the batch tests ($r^2 = 0.99$). Furthermore, we could predict the NO_3^- retardation factor from the NO_3^- adsorption in the batch tests through the adsorption-retardation theory. Our results suggest that batch tests for NO_3^- adsorption are a useful tool for inferring NO_3^- retardation in Andisols.

Key words: anion exchange capacity, batch experiment, column experiment, Freundlich adsorption equation, retardation factor

(Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr., **79**, 353–357, 2008)