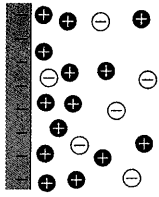




Title	土壌と界面電気現象 : 1. はじめに:土壌における界面電気現象と農業・環境
Author(s)	石黒, 宗秀
Citation	日本土壌肥科学雑誌, 84(5), 405-410 https://doi.org/10.20710/dojo.84.5_405
Issue Date	2013
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70058
Rights	© 2013 一般社団法人日本土壌肥科学会
Type	journal article
File Information	84_KJ00009157224.pdf



講座



土壌と界面電気現象

1. はじめに：土壌における界面電気現象と農業・環境

石黒宗秀

北海道大学大学院 農学研究院

キーワード 電荷, 静電吸着, イオン移動, 透水性, 分散凝集

1. はじめに

土壌の特徴のひとつに、電荷を持っていることが挙げられる。電荷量の多い粘土の場合、陽イオン交換容量が約 1 mol kg^{-1} だから、この粘土 1 kg あたりの持つ電荷量は、 1 mol の電子が持つ電荷 (=ファラデー定数) $9.64 \times 10^4 \text{ C}$ に等しい。土の密度を 1000 kg m^{-3} とすると、 1 m^3 当たりにはほぼ 1 億 C の電荷があることになる。 100 V の電圧で 1 kWh (= $3.6 \times 10^6 \text{ J h}^{-1}$) の電気ストーブを利用すると、1時間当たり $3.6 \times 10^4 \text{ C}$ の電荷の流れが必要になるので、 1 m^3 の土は、約 120 日間電気を供給できる計算になる (岩田, 1985)。実際には電荷を取り出せないで電源には出来ないが、大きな蓄積量である。この電荷は、土壌に様々な現象を引き起こす。その影響は、土壌構造、透水性、土壌侵食、水移動、養分移動、汚染物質移動等に現れるため、農業や環境問題と密接に関連する。

土壌をとりまく現象を理解する上で、電気的な現象は興味深く重要であるが、基礎理論が難解に感じられるためか、残念ながら土壌学の研究者から敬遠されるようである。拡散電気二重層という用語には触れたことがあっても、それ以上深入りするのはためらわれるのが現状だろう。そこで、この講座では、入門用にわかりやすく解説していく予定である。今回は、土壌の電荷に起因する現象と農業・環境との関連について紹介する。2回目は、電気化学の基礎をわかりやすく解説し、拡散電気二重層の理論を紹介する。3、4回目は、読者の皆さんが気軽に使えるようになることを願って、界面電気現象に関わる測定法とその利用法について紹介する。5回目は、近年画期的な理論が展開された柔らかい粒子の典型である細菌を対象に、その細胞電荷表面と固体表面の相互作用について解説し、細菌が形成する世

界を紹介する。最終回に、界面動電現象を利用した汚染土壌修復技術を紹介する。

では、土壌の電荷が関係する現象をご紹介していこう。

2. 土壌中のイオン移動

アロフェン質火山灰土 B 層 (茨城県つくば市観音台) の土壌試料を均質に溶液浸透用カラムに充填し、水で飽和した状態でイオン溶液を浸透させてみよう。浸透開始から、流出液のイオン濃度の変化を測定したところ、図 1 の流出濃度曲線が得られた。イオン溶液を浸透させる前の土壌カラム中には、浸透させるイオンと同じイオンは入っていないので、流出するまでには一定の流出液量が必要だ。カチオンは、 pH が高くなるに従って流出が遅れるのに対し、アニオンは、反対に流出が速くなる。この原因は、この土壌の電荷が、 pH が高くなると負電荷量が多くなり正電荷量が減少するためである (図 2)。 pH 変化に伴う電荷量の変化が、イオン移動に顕著な影響を及ぼすことがわかる。イオン移動の遅れは、電荷による静電吸着量に一致する (Ishiguro, 2005)。イオンは、作物にとっての養分であったり、汚染物質であったりするため、このような現象の理解は、養分の効率的利用や環境汚染対策を図る上で重要となる。

3. 土壌の透水性

岡山県児島湖の底土を採取し、種々の pH 条件で飽和透水係数を測定した結果を図 3 に示す。底土は、周辺の干拓地土壌と同じような性質のものである。図 3 (a) は、最初に所定 pH ($\text{pH} 5, 7, 9, 11$) および 0.1 mol L^{-1} の塩化ナトリウム溶液で平衡させた後に、異なる濃度の Na 溶液を、高濃度から低濃度 ($0.1 \rightarrow 0.01 \rightarrow 0.001 \rightarrow 0 \text{ mol L}^{-1}$) に切り替えて飽和浸透させた場合の飽和透水係数の変化を示している。横軸は、降水量を表すときと同じく長さの単位で表した排水流出量を示す。 pH が高くなるほど、また、低濃度になるほど、透水係数が小さくなる傾向にあることがわかる。図 3 (b) は、同様の実験を塩化カルシウムで行った結果である。Ca 型にすると、Na 型と比較して透水性の低下が抑制されることがわかる。Ca 型の $\text{pH} 11$ では、

Munehide ISHIGURO: Soil and related interfacial electric phenomena. 1. Soil and interfacial electric phenomena related to agriculture and environment

060-8589 札幌市北区北 9 条西 9 丁目

2013 年 6 月 24 日受付・2013 年 7 月 17 日受理

日本土壌肥科学雑誌 第 84 巻 第 5 号 p.405~410 (2013)

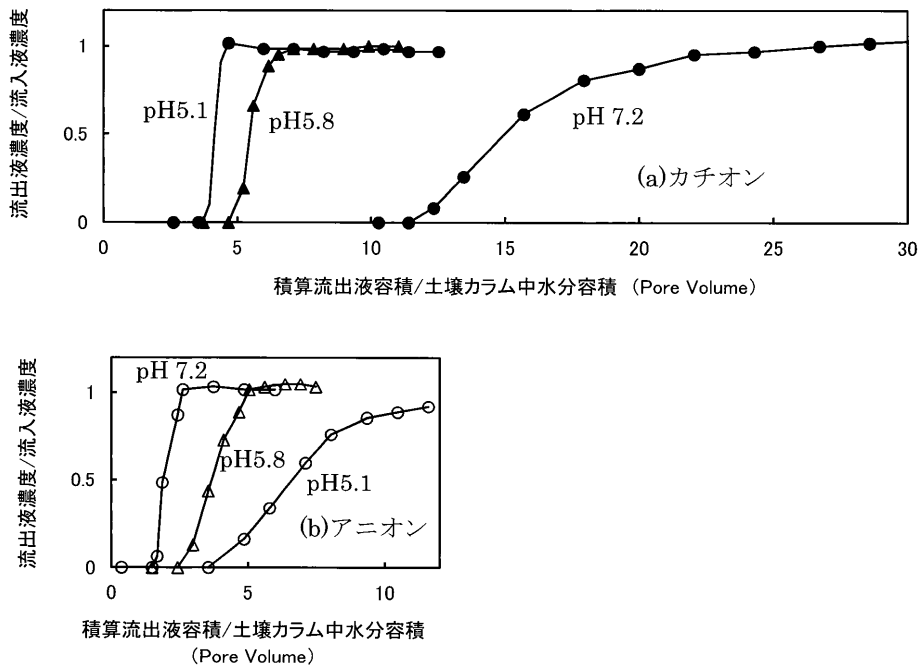


図1 アロフェン質火山灰土カラムのイオン浸透実験における (a) カチオンと (b) アニオンの流出濃度曲線 (Ishiguro, 2005 を一部改図)

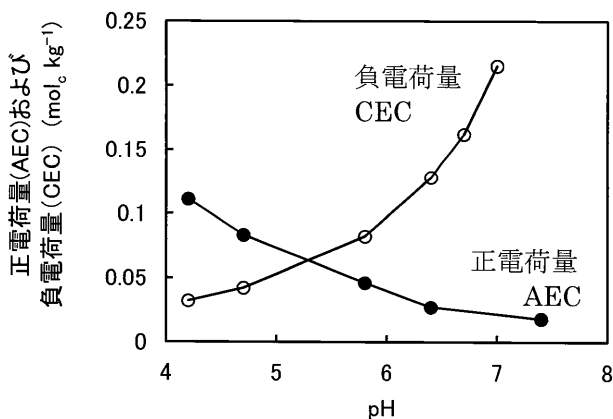


図2 アロフェン質火山灰土の電荷量と pH の関係
CEC:カチオン交換容量, AEC;アニオン交換容量 (Ishiguro et al.,1992 を改図)

透水性があまり変わらず、また、pH9より大きな値を示している。これは、アルカリ性でカルシウムが土壌の無機物と化学反応を起こし、土壌構造を安定化させたためである(石黒ら, 2001)。石灰を用いて地盤を安定化する技術は、古代ローマ時代にさかのぼることが出来る。

Naが土壌中に多いと、このように透水性の低下を招きやすくなる。内海を干拓する農地造成、Naが集積した塩害地、津波被害を受けた農地などがこれに関連する。塩分を取り除こうとしてきれいな水をかながいすると、透水不良を起こしてしまうので、排水対策が必要になる。特に、pHが高い土壌で影響が大きい。半乾燥地で塩害が起こりやすいため、古くから研究されてきたテーマである。

先ほどのアロフェン質火山灰土B層についても、飽和透水係数の変化を調べた結果が図4である。種々のpHの1mmolcL⁻¹塩化ナトリウム(Na-H-Cl-OH系)溶液を

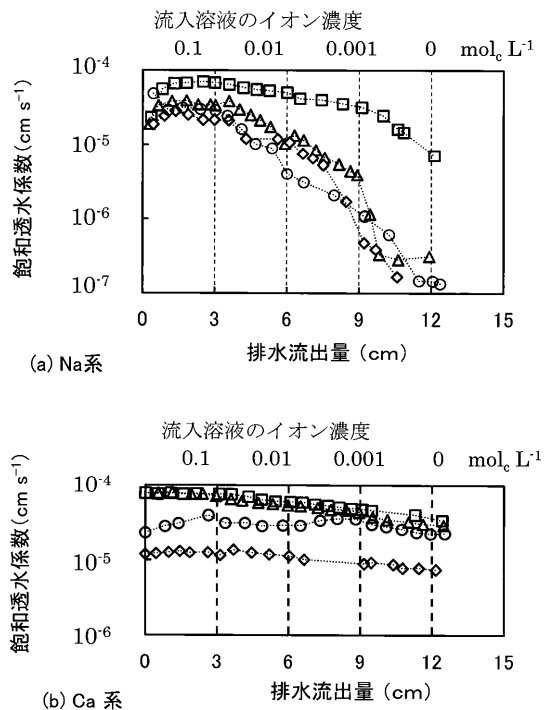


図3 児島湖底土の飽和透水係数と土壌 pH の関係 (石黒ら, 2001 を一部改図)
□ pH5, △ pH7, ◇ pH9, ○ pH11

飽和浸透させたところ、酸性側とアルカリ性側で飽和透水係数が低下した。これは、先に示した電荷量変化(図2)に対応している。同じ酸性溶液でも、硝酸と硫酸だと、硝酸は透水係数の低下が激しいのに、硫酸はほとんど低下せず、むしろ若干上昇する傾向にある(図5)(Ishiguro and Nakajima, 2000)。児島湖底土の透水性を左右したのが土壌の負電荷で、カチオンが影響したのに対し、ここで

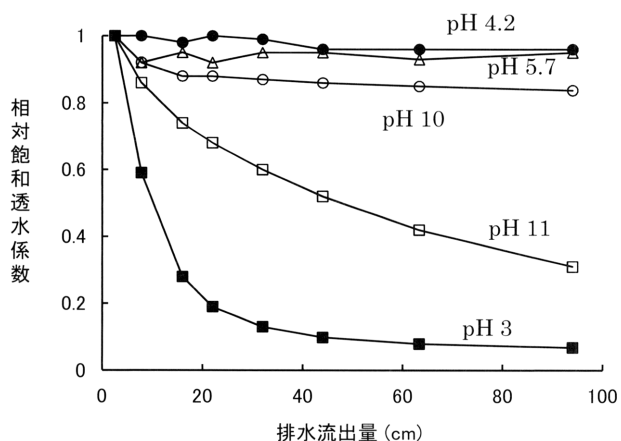


図4 アロフェン質火山灰土の飽和透水係数に及ぼす $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 塩化ナトリウム (Na-H-Cl-OH 系) 浸透溶液 pH の影響 (Ishiguro, 2005 を一部改図)

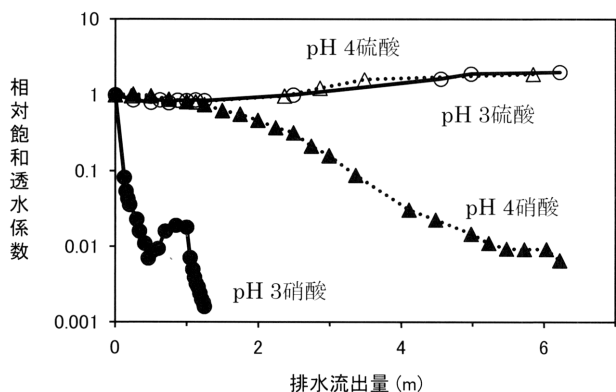


図5 アロフェン質火山灰土の飽和透水係数に及ぼす酸溶液の影響 (Ishiguro and Nakajima, 2000 を一部改図)

は土壌の正電荷がかかわるため、アニオンの違いが透水性に影響する。次に、この透水性変化の原因を探ろう。

4. 土壌の分散凝集

児島湖底土の分散凝集特性を調べた結果が図6である。土壌溶液を良く振とうして静置8.3時間後に、水面下3cmから溶液を採取し、その500nm波長の光透過度を測定した。Na型がCa型よりも分散しやすく、両者ともイオン濃度が低くなるほど分散しやすくなる。この傾向は、先ほどの飽和透水係数の変化に対応しており、分散しやすい条件ほど飽和透水係数が低下している(石黒ら, 2001)。

アロフェン質火山灰土B層の分散凝集特性を種々のpHの $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 塩化ナトリウム (Na-H-Cl-OH 系) 溶液中で調べると、pH 4以下とpH 10以上で土壌が分散しやすいことが分かる。これは、低pHで正電荷量が多くなり、高pHで負電荷量が多くなる(図3)ことと対応した現象である。写真1に、飽和透水係数測定実験における、pH3塩酸溶液浸透前と浸透後の土壌構造を示す ($1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na-H-Cl-OH系でpHを3にすると、塩酸になる)。土壌試料表面において、塩酸浸透前は、団粒構造が認められるが、浸透後は、団粒構造が崩れている。酸性になって土壌が膨潤して粗間隙が狭くなり、かつ分散した土粒子

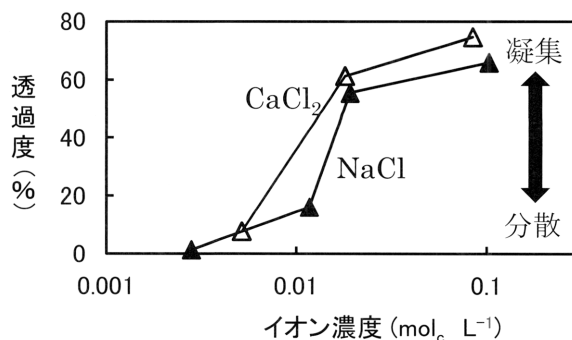


図6 児島湖底土の分散凝集に及ぼすカチオン種とイオン濃度の影響. pH7における値(石黒ら, 2001 を改図)

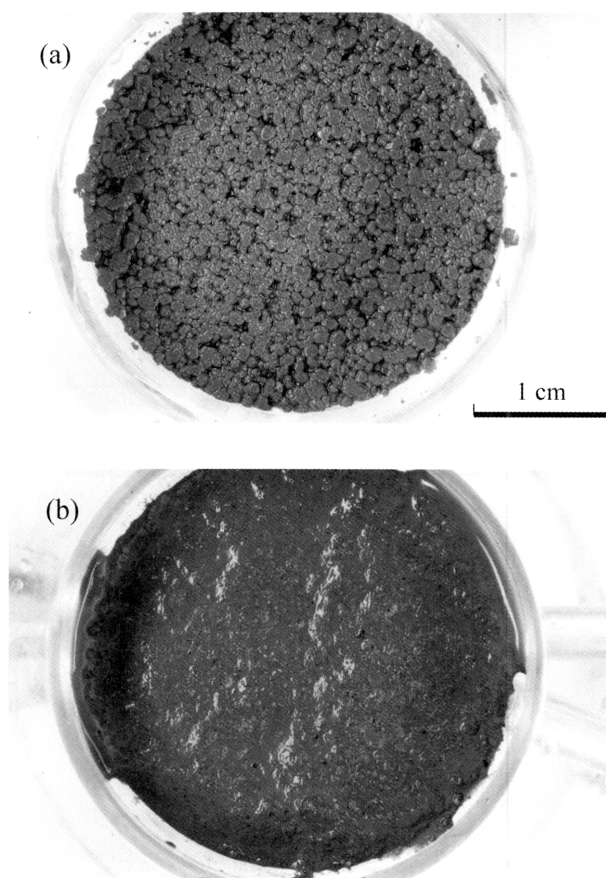


写真1 (a) pH3塩酸浸透前と(b) pH3塩酸浸透後のアロフェン質火山灰土表面の構造変化 (Ishiguro, 2005)

が狭くなった粗間隙で目詰まりを起こした様子が分かる (Ishiguro, 2005)。

アロフェン質火山灰土B層の低pH領域における分散凝集特性を硝酸イオンと硫酸イオンで比較した結果が、図7である。土壌溶液を振とう静置18時間後に水面下2.5cmから採取した溶液の可視光透過度を測定した。硫酸イオンでは凝集し、硝酸イオンでは分散した。(Ishiguro and Nakajima, 2000)。これは、硫酸溶液を浸透させると飽和透水係数は低下せず、むしろ若干増加し、硝酸溶液を浸透させると飽和透水係数は低下した(図5)ことと対応している。硫酸溶液を浸透させた後も、土壌構造は写真1(a)のような構造を保つが、硝酸溶液では塩酸溶液と同様写真

1 (b) のように膨潤分散で構造が変化した。

このように、土壌が分散することにより、透水性が低下する。雨滴が分散しやすい条件の裸地土壌表面に当たると、団粒構造の土壌が雨滴で飛散し、表面にクラストと呼ばれる難透水性の薄層が形成される。図8に、宮崎・西村(1997)がまとめた積算降雨量とクラスト層および表層5cmの飽和透水係数の変化を示す。浸透できない雨水は、表面流出水となって、土壌侵食を引き起こすことになる。土壌侵食は、大切な農地の表土を消失させると同時に、栄養塩類を水環境中に排出して水質汚染も引き起こすため、保全対策が必要となる。分散した微細土粒子は、表面流出だけでなく、粗間隙を通して暗渠や地下水へも吸着した栄養塩類を運搬する必要があるため、注意が必要である。

また、NHKスペシャルで2012年1月15日に報道されたように、福島原子力発電所事故で関東に飛散した放射性セシウムの一部は、東京湾荒川河口に沈殿集積した(図9)。これは、土壌の分散凝集メカニズムを示す一例である。セシウムは正電荷を持ち、負電荷を持つ2:1型粘土鉱物層間に強く吸着固定する。この集積は、セシウムを吸着固定した粘土が分散し河川水に運ばれた後、河口部で凝集沈殿したためと考えられる。河口部ではイオン濃度が急激に高くなるため、図6で見られるように、粘土が凝集するのである。ちなみに、海水のイオン濃度は、約 $0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ だから、

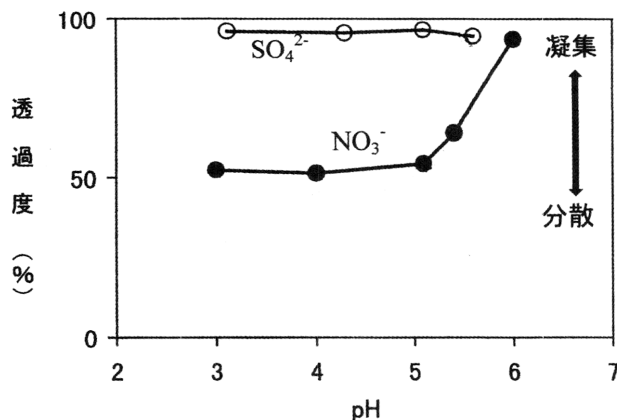


図7 アロフェン質火山灰土の低pH領域での分散凝集に及ぼす硝酸イオンと硫酸イオンの比較 (Ishiguro and Nakajima, 2000 を一部改図)

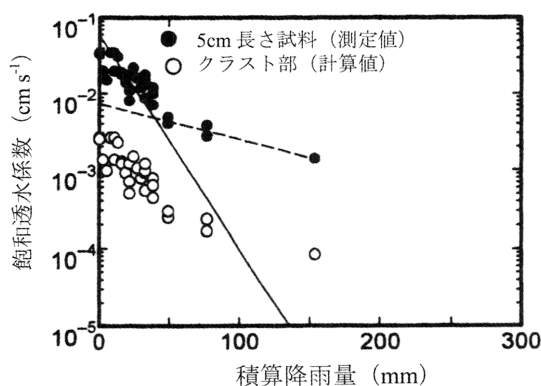


図8 山梨粘土ロームの降雨に伴うクラスト形成と飽和透水係数の変化 (宮崎・西村, 1997 を一部改図)

図6の最大濃度より更に凝集しやすい状態にある。これは、電荷により種々のイオン性栄養塩類を吸着した土壌微細粒子が、河口部で凝集沈殿し、豊かな漁場を形成する機構と類似している。また、水田では田植え前にしろかきと施肥をし、落水することが多いが、栄養塩類を多量に含んだしろかき濁水が閉鎖性水域に流出して水質汚濁を招くため、各地で対策が検討されてきた (田淵・高村, 1985; 赤江, 1992ab, 1994)。ちなみに、放射性セシウムは土壌に吸着固定するため、土壌が移動しなければ表層に留まる。その被災地においては、農地の表層に蓄積された放射性セシウムの除染対策が検討されている。このように、種々の栄養塩類や汚染物質の移動に土壌の電荷特性が影響する。

5. 吸着状態と分散凝集

前述のように (図6)、イオン濃度が低いと分散しやすく、イオン濃度が高いと凝集しやすい。これは、土粒子表面を覆うように形成されている拡散電気二重層が、イオン濃度が低いと厚くなり、その状態で2つの土粒子が接近すると、この層の重なりにより静電斥力が働き土粒子が離れて、分散状態が維持されるためである。イオン濃度が高いと、拡散電気二重層が薄くなり、2つの土粒子が接近しても静電斥力よりも分子間引力が勝ってお互いに引き合い凝集する。拡散電気二重層中では、土粒子の持つ電荷と反対符号の電荷を持つイオン (対イオン) が、静電気で引き付けられると同時に分子の熱運動による拡散力で拡がるようになるため、対イオンは、土粒子表面に近いほど高濃度の分布をしている。溶液がはじめから高濃度だと、土粒子表面の電荷によって形成される電場が高濃度のイオンによって弱められるため、拡散電気二重層が薄くなる。

対イオンがカルシウムイオンとナトリウムイオンの場合を比較すると、カルシウムイオンが2価でナトリウムイオンが1価であるため、カルシウムイオンの方が電氣的に引きつけられる力が強い。そのため、ナトリウムイオンの場合よりも拡散電気二重層が薄くなり、凝集しやすくなる。

対イオンが硫酸イオンと硝酸イオンの場合も、2価と1価であるが、その相違を上回って硫酸イオンの凝集効果は大きく、飽和透水係数も低下せずに若干増加した (図5)。

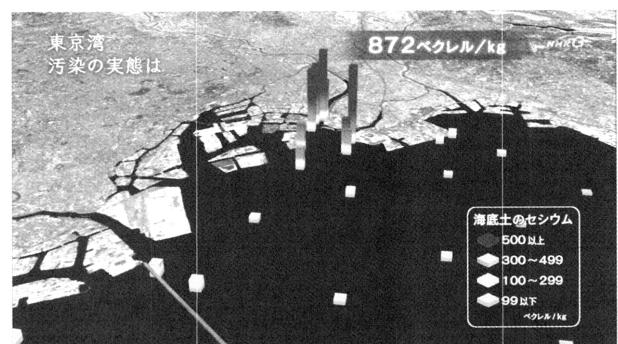


図9 放射性セシウムの東京湾における分布 荒川河口で他の位置と比べて高濃度になっている (NHKスペシャル, 2012)

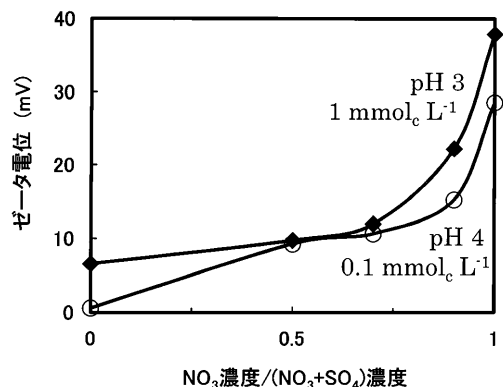


図10 アロフェン質火山灰土の硝酸・硫酸混合溶液中におけるゼータ電位
横軸の0は硫酸100%，横軸の1は硝酸100%を表す。(Ishiguro *et al.*, 2003 を一部改図)

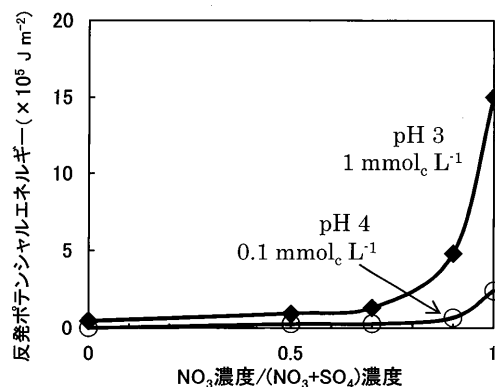


図11 アロフェン質火山灰土の硝酸・硫酸混合溶液中における電氣的反発ポテンシャルエネルギー
横軸の0は硫酸100%，横軸の1は硝酸100%を表す。(Ishiguro *et al.*, 2003 を一部改図)

これは、硝酸イオンが拡散電気二重層を形成するのに対し、硫酸イオンはほとんどが土粒子表面に直接吸着し、拡散電気二重層をほとんどつくらないためである (Ishiguro and Makino, 2011)。このように、対イオンの吸着状態が土壌の分散凝集と土壌構造、透水性に大きな影響を及ぼす。土壌表面に直接吸着する硫酸イオンは、硝酸イオンと比べて強く吸着するため、両者が共存する条件においては、硝酸イオンは吸着しにくくなる。そのため、アロフェン質火山灰土の畑地に硫酸を施用すると、硝酸イオンの地下浸透が進み、地下水を汚染しやすくなる。従って、環境保全の観点から、硫酸の施用は控えた方がよい (Ishiguro *et al.*, 2003)。

6. ゼータ電位と電氣的反発ポテンシャルエネルギー

対イオンの吸着状態を直接簡便に測ることは出来ないが、土粒子表面近傍の電位は、電気泳動や流動電位測定から求められる。詳細は第3回で解説するが、電気泳動から求められる電位をゼータ電位と呼ぶ。アロフェン質火山灰土のゼータ電位を求めた結果を、図10に示す。硝酸を浸透させたときに、透水係数の減少が激しかったpH3でのゼータ電位が、pH4の電位より大きい(図10の横軸1における値)。また、図10の横軸0における硫酸イオンのみの場合のゼータ電位と比較すると明らかに大きな値を示し、電氣的効果の強さを示唆する。このゼータ電位を用いて、2つの土粒子が遠方からゼータ電位面まで接近したときの電氣的反発ポテンシャルエネルギーを計算した結果を図11に示す。硝酸溶液と硫酸溶液では明らかに前者の方が大きく、硝酸のpH3とpH4では前者が大きい。この関係は、飽和透水係数(図5)と対応しており、電氣的反発ポテンシャルエネルギーが大きくなると、土粒子が分散しやすくなり、飽和透水係数が小さくなることからわかる。分散凝集の厳密な判定のためには、分子間引力によるポテンシャルエネルギーを加えた全ポテンシャルエネルギーで評価する必要がある。その理論はDLVO理論と呼ばれ、第2回で解説する。

7. おわりに

土壌の電荷は、イオン性物質の吸着移動を規定する。イオンの吸着状態は、土壌構造・分散凝集に影響し、土壌の透水性や土壌侵食と関係することを示した。紙面の都合上、土壌のイオン排除、塩ぶるい効果 (Iwata, 1995; Ishiguro *et al.*, 1995) 等の現象は、ここでは割愛するが、土壌の界面電気現象は科学的にも興味深い。人類がこれからも豊かな自然の恵みを授かり、生存していくためには、持続的な農業と良好な環境の維持が必要である。土壌の界面電気現象に関する知識が様々な面で活用できると考えられる。そのような取り組みの例として、第6回では、汚染土壌の修復技術について解説する。

文 献

- 赤江剛夫 1992a. 代掻き濁水の塩添加による凝集条件；代掻き濁水のカルシウム塩添加による凝集沈降浄化法 (1). 土壌の物理性, 64, 37-44.
- 赤江剛夫 1992b. 代掻き濁水の凝集沈降剤の検索と施用法の検討；代掻き濁水のカルシウム塩添加による凝集沈降浄化法 (2). 土壌の物理性, 64, 45-52.
- 赤江剛夫 1994. 現地試験による石膏の代掻き濁水浄化効果の検討；代掻き濁水のカルシウム塩添加による凝集沈降浄化法 (3). 土壌の物理性, 69, 45-52.
- Ishiguro, M. 2005. Ion transport and permeability in an allophanic andisol at low pH. *Soil Sci. Plant Nutrition*, 51, 637-640.
- 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.
- Ishiguro, M., and Makino, T. 2011. Sulfate adsorption on a volcanic ash soil (allophanic Andisol) under low pH conditions. *Colloids and Surfaces A*, 384, 121-125.
- Ishiguro, M., Song, K-C., and Yuita, K. 1992. Ion transport in an allophanic andisol under the influence of variable charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 1789-1793.
- Ishiguro, M., Matsuura, T., and Detellier, C. 1995. Reverse

- osmosis separation for a montmorillonite membrane, *J. Membrane Sci.*, 107, 87-92.
- Ishiguro, M., Manabe, Y., Seo, S., and Akae, T. 2003. Nitrate transport in volcanic ash soil of A and B horizons affected by sulfate. *Soil Sci. Plant Nutrition*, 49, 249-254.
- 石黒宗秀・岩元亮一・石田智之・赤江剛夫 2001. 児島湖底土の飽和透水係数に及ぼす土壌溶液 pH の影響. *農土論集*, 216, 65-70.
- Iwata, S. 1995. Flow of solutions through clay layers. In S. Iwata, T. Tabuchi and B.P. Warkentin (ed.) *Soil-water interactions*, p.198-228. Marcel Dekker, New York.
- 岩田進午 1985. 土のはなし. 大月書店, 東京.
- 宮崎 毅・西村 拓 1997. 降雨浸透IV. 傾斜地における降雨浸透. *日本水文科学会誌*, 27, 197-204.
- Nakagawa, T., and Ishiguro, M. 1994. Hydraulic conductivity of an allophanic andisol as affected by solution pH. *J. Environ. Qual.*, 23, 208-210.
- NHK 2012. NHK スペシャル, シリーズ原発危機, 知られざる放射能汚染～海からの緊急報告～, 1月15日放送データ.
- 田淵俊雄・高村義親 1985. 集水域からの窒素・リンの流出, p.119. 東京大学出版会, 東京.