

流量 Q の浸潤水中に物質 i が濃度 c_{ij}^0 含まれるとすると、タンク内への物質 i の流入量は $c_{ij}^0 r_j Q$ であり、タンク内では化学的風化により物質 i が速度 W_{ij} (化学的風化速度) で放出される。陽イオン交換反応の結果、土中水濃度は c_{ij} となってタンクから流出するから、収支の差が土壌中の交換性陽イオン量 T_{ij} の変化となって現れる。したがって、物質収支式は式 (1) で表される。

$$\frac{dT_{ij}}{dt} = W_{ij} + \frac{(c_{ij}^0 - c_{ij})r_j Q}{Sh} \quad (1)$$

3. パラメータ推定

3{1 フィールドの設定

本研究では大阪大学吹田キャンパス環境工学棟南側の竹林をフィールドとしている。

本章で述べられている大気中、降雨中の微量物質濃度の経年変化の推定、土壌化学パラメータ、5章で述べる土壌水理パラメータの推定は全てこのフィールドを対象として行っている。

3{2 大気中、降雨中の微量物質濃度の経年変化の推定

本研究で対象とした大気中微量物質は、降下ばいじん、浮遊粒子、 SO_2 、 NO_2 である。1868年以前のバックグラウンド値には清浄地域における推定値を用い、1868年以降の経年変化は、観測データがある場合はそれを用い、ない場合には石炭、石油の消費量から推定した。また、将来予測を行う際には、今後も現在の負荷が続くと想定した。

これまでの研究は (1) 降雨中イオン濃度は観測値がない期間の経年変化を、 SO_4^{2A} 、 NO_3^A については大気中のガスと粒子濃度の和の変動に比例し、その他の成分については大気中浮遊粒子濃度の変動に比例するものとしてきたが、本研究ではそれに加えて、(2) SO_4^{2A} についてはさらに中国と韓国からの移流を考慮に入れ推定した。移流の推定方法は現在の SO_4^{2A} 濃度の 1/2 を中国、1/6 を韓国からの移流と考え、これと中国、韓国の石炭の消費量の経年変化から降雨中 SO_4^{2A} の中国、韓国からの移流の過去の値を推定するというものである。韓国の石炭石油の消費量の経年変化より推定した韓国の SO_2 排出量の経年変化を図3に示す。また中国の SO_2 排出量の経年変化は図4に示すとおり原炭の生産量と石炭の消費量のデータから推定している。図5は中国、韓国からの SO_4^{2A} の移流を考慮に入れて計算したものである。土壌酸性化将来予測モデルで使用する降雨 pH の経年変化は図5を使う。図5の降雨中の pH は1960年代に急速に低下しており、このことは四日市における降水 pH の観測結果と一致している。ここでは植生からの蒸散による浸潤水の土中での濃縮効果を含めて浸潤水の化学成分濃度を計算しているのので、1970年代以降の降水 pH が低いときには、それに植生への乾性沈着物質の影響が加わり、浸潤水 pH はさらに低下し、1960年までの降水 pH が高い時期には、濃縮効果と乾性沈着の影響が相殺する傾向にある。

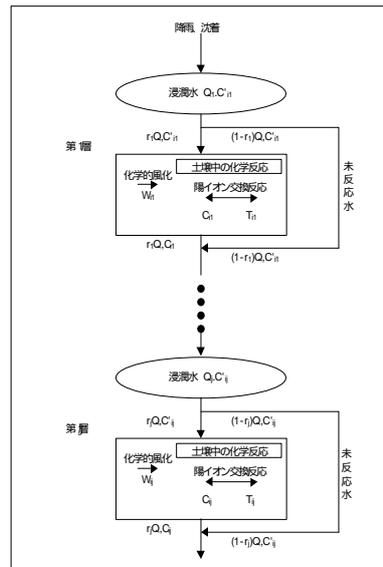


図2 多層タンク内の反応

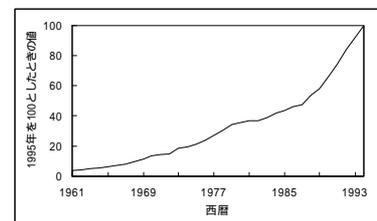


図3 韓国の SO_2 排出量の経年変化

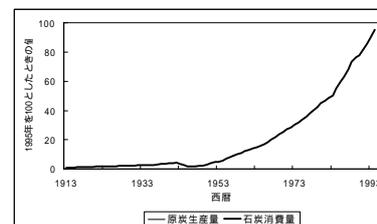


図4 中国 SO_2 排出量の経年変化の推定

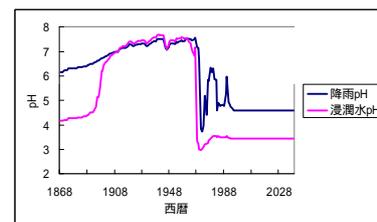


図5 降雨 pH の経年変化

4. 土壌酸性化将来予測モデルへの適応

4{1 将来予測結果

図6~図9はモデルを多層化したときの土壌酸性化将来予測結果の図である、異なる土壌特性をもった各層土壌の時間変動が本論文の多層モデルにより計算可能であることがわかる。また r を小さく設定したとき各層土壌の変動は類似しており、 r を大きく設定したときは、各層がそれぞれに異なる変動をする傾向にあることがわかる。

$r=1$ では全浸潤水が各層で陽イオン交換反応した後下層に流入する。図6の浸潤水 pH の図を見ると第2層以下の経年変化のグラフはほぼ同じ形であり、第1層だけが異なる形を示している。これは第1層だけが酸性雨の負荷を受けている状態だと考えられる。塩基飽和度をみると1868年の時点で第2層、第3層の塩基飽和度は0に近いところにある。1868年の時点までは人工的な酸負荷はかかっておらず、化学的風化で生成されてきた塩基飽和度が0に近いところにあるのは不自然である。第1層に関しては $r=1$ の値は大きすぎると考えられる。

$r=0.8$ では第1層で80%、第2層までで96%、第3層までで99%の浸潤水が土壌の交換性陽イオンと交換平衡になる条件である。図7の浸潤水 pH のグラフを見ると第1層がほとんどの酸負荷と反応し第2層が残りの酸負荷と反応し第3層、第4層には酸負荷がかかっていないと考えられる。 $r=1$ のときも同様であったが土中水 pH が将来高くなっていく層 ($r=1$ と $r=0.8$ の第3層、第4層) は上層で溶出してきた交換性塩基を蓄えていると考えら

れる。r=0.8でも塩基飽和度は1868年で第2層は限りなく0に近くこの設定に無理があると考えられる。

r=0.6では第1層で浸潤水の60%が反応、第2層までで84%、第3層までで93%、第4層までで97%の浸潤水と陽イオン交換が行われている条件である。図8中の浸潤水pHの図を見ると酸負荷のほとんどは第1層、第2層で反応しているようである。塩基飽和度を見ると第1層から第4層まで1868年の値で第1層、第2層は0.2に近い。これは通常言われている塩基飽和度の0.3~0.7に比べるとまだ小さいが特別大きく外れた値とはいえないと思われる。

r=0.2では第1層で浸潤水の20%が、第2層までで36%、第3層までで49%、第4層までで59%が陽イオン交換反応を行うとする条件である。図9の第1層では将来の土中水pHは上昇しており現在の酸負荷(pH3.5)を将来も与えつづけるという条件において、この結果は現実的ではなく化学的風化速度が適切に算出できていないと考えられている。浸潤水pHをみると第4層はほぼ同じ形を示しており、このことから第4層に浸潤するときでも浸潤水はまだ強く酸性負荷の影響を受けていることが判る。また塩基飽和度は1868年にどの層も0.4程度でその後も安定して推移していることが伺える。

4{2 土壤酸性化将来予測モデルの適正なr値の検討

第1層、第2層ではr=1、r=0.8のとき上層でほとんど酸負荷と反応してしまうためこの値はパラメータとして適していないと考えられる。一方第1層のr=0.2も土中水pHの推移から見て適さないと思われる。第4層は上層の反応割合に依存してくるわけであるが塩基飽和度を見ると上層のrが0.6以下の時に塩基飽和度の1868年の値が適切に評価されているので上層のrは0.6以下であろうと推測される。実際には土壤の物理的・化学的諸要因から陽イオン交換反応割合は各層ごとに違うと思われるが、ここでは特に表層、深層という表現を用いると表層のrは0.2~0.6程度だと考えられる。深層部では土壤の物理的特性からrは表層より高いと推定される。また深層は表層のrに影響を受けるので重要なのは表層のrの推定だと考えられる。

ここではモデルのシミュレーション結果の比較からrの値を推定してきたが、この値は結果から類推している値であり範囲もまだまだ絞り込めていない。次章では土壤水理モデルを中心とした陽イオン交換反応割合推定法を提案し、そこからrの値を推定していく。

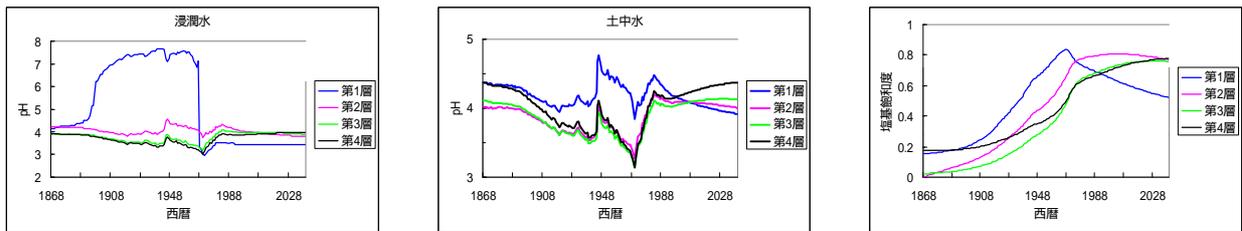


図6 土壤酸性化将来予測結果 (r=1)

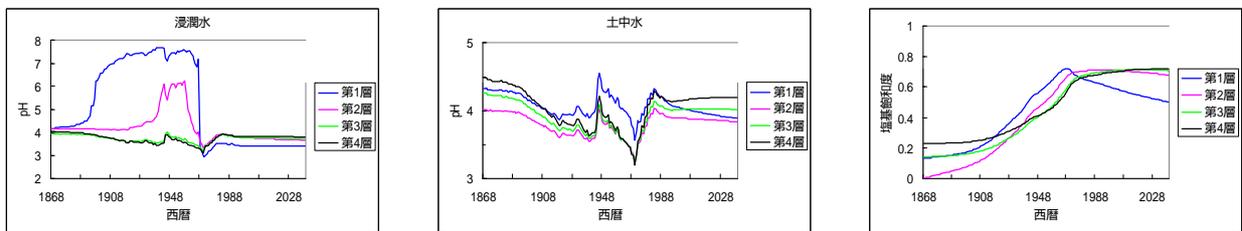


図7 土壤酸性化将来予測結果 (r=0.8)

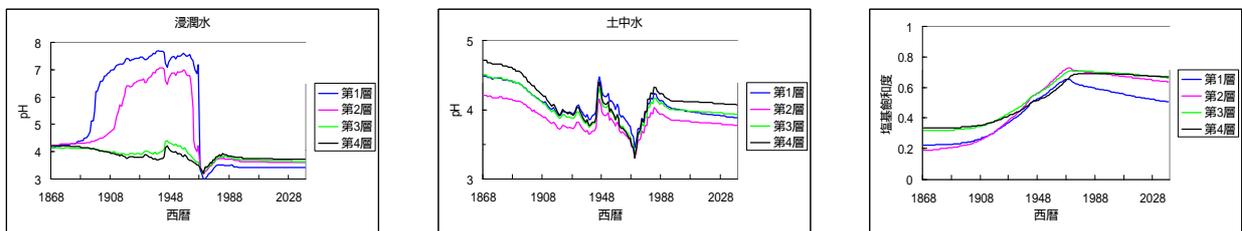


図8 土壤酸性化将来予測結果 (r=0.6)

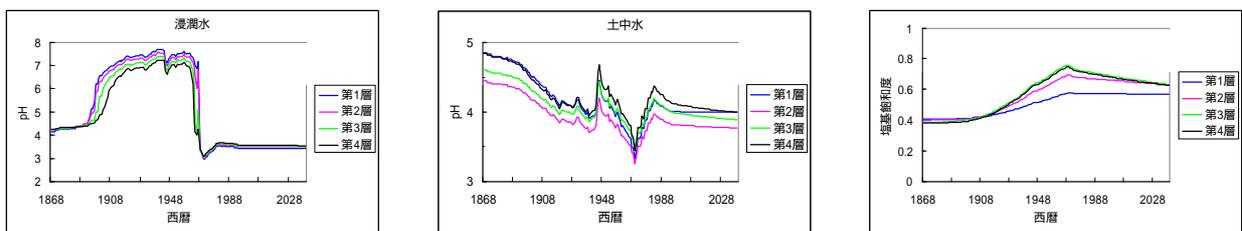


図9 土壤酸性化将来予測結果 (r=0.2)

5. 陽イオン交換反応割合推定法

5{1 モデルの構造

モデルの構造を図 10 に示す。地上水理モデルから一年間の降雨データ、日照データを基に土壌表面のフラックス q_{z0} と蒸散の有無の時系列データを求める。次に土壌水理モデルから q_{z0} と蒸散の有無の時系列データ、土壌水理パラメータ推定実験より求めた数種の土壌水理パラメータを使って、土壌内各層各時刻の土中水フラックス q_z 、土中水浸透速度 u_z を求める。一方、「人工酸性雨の浸潤速度に対する陽イオン交換反応割合を求める実験」より速度 u_z と陽イオン交換速度の関係が求まる。これらから土壌各層との年平均の陽イオン交換反応割合 r を式 (11) から求め土壌酸性化予測モデルに用いる r を計算する。

5{2 地上水理モデル

降雨量データ、日照データを基に、葉面 \dot{A} ター層における降雨の遮断と蒸発をモデル化し土壌表面の浸透速度 q_{z0} を求める。

葉面 \dot{A} ター層 \dot{A} 土壌表面をタンクと見なし、そこからの流出水量を計算する。葉面のタンクは被覆度 \dot{c}_f の面積を持つタンクが LAI(Leaf Area Index) 層重なったタンクと見なし、葉面保水高さ h と降雨時、晴天時の蒸発速度を定めている。リター層のタンクに関しては、上部に植生がある部分とない部分の 2 つのタンクを仮定し、葉面のタンクと同様にリター層保水高さ h と降雨時、晴天時の蒸発速度を定めて計算した。土壌表層のタンクでは最大土壌水浸透速度を定めて土壌表面浸透速度を計算している。

5{3 土壌水理モデル

概要 後述する土壌水理パラメータ推定実験より求めた飽和透水係数 k_{zs} 、飽和含水率 \dot{f}_s 、不動含水率 \dot{f}_{dry} 、マトリックポテンシャル \dot{t}_m と体積含水率 \dot{f} の関係式 (3)、地上水理モデルの計算から求めた年間の浸透速度 q_{z0} (m/s)、蒸散の有無の時系列データを使って各層各時刻における q_z 、 u_z を計算する。境界条件は、 $z=0$ で $q_z=q_{z0}$ (地上モデルの値) $z=z_{max}$ で $q_z=q_z$ (年平均降雨量から年平均蒸発散量をひいた値) で、初期条件は年平均定常解 (土壌全層で $q_z=q_z$) とした。 \dot{t}_m, \dot{f} は各層の中心、 q_z, k_z は層間の境界で定義した。

計算方法 土壌の深さ方向の変化を考慮する多層モデルでは、土中水の浸透フラックスの時間変動がないと考えられる十分な深さまでとった土壌層を、高さ $\dot{A}z$ ごとの多層に分割して各層ごとの土壌の状態量を定義する。時刻 $t=t$ における i 層の含水率を \dot{f}_i とすると、移流と蒸散により、 $t=t+\dot{A}t$ における含水率 $\dot{f}_i^{\dot{t}}$ は、土中水フラックス q_{zi} と第 i 層からの蒸散量 E_{Ti} を用いて、

$$\dot{f}_i^{\dot{t}} = \dot{f}_i + \frac{q_{zi} \dot{A} - \dot{A} q_{zi} - \dot{A} E_{Ti}}{\dot{A} z} g \dot{A} t \quad (2)$$

となる。 \dot{t}_{mi} 、 k_{zi} は \dot{f}_i から次式により求める。

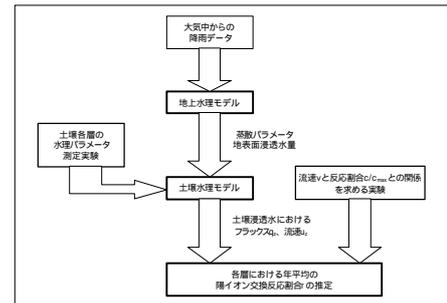
$$\log_{10} \dot{t}_{mi} = A_i + B_i \log_{10} \dot{f}_i \quad (\text{実験式}) \quad (A, B \text{ は実験定数}) \quad (3)$$

$$k_{zi} = k_{zsi} \left(\frac{\dot{f}_i \dot{A} \dot{f}_{dry}}{\dot{f}_{si} \dot{A} \dot{f}_{dry}} \right)^m \quad (m \text{ は経験定数、} \sim 5) \quad (4)$$

次に、 \dot{t}_{mi} 、 k_{zi} から q_{zi} 、 u_i を求める。

$$q_{zi} = \dot{A} \frac{k_{zi} + k_{zi} \dot{A} 1}{2} \left(\frac{\dot{t}_{m,i+1} \dot{A} \dot{t}_{mi}}{\dot{A} z} \dot{A} 1 \right) \quad (5)$$

$$u_i = \frac{(q_{zi} \dot{A} 1 + q_{zi})}{\dot{f}_i} \quad (6)$$



(6) 図 10 陽イオン交換反応割合推定モデルの構造

マトリックポテンシャル測定実験

実験の目的 土壌水理モデルは q_z を求めるためのモデルであった。 q_z はマトリックポテンシャル \dot{t}_m の関数でありマトリックポテンシャル \dot{t}_m は含水率 \dot{f} の関数である。マトリックポテンシャル \dot{t}_m と含水率 \dot{f} の関係は式 (3) で近似している。ここでは式 (3) の A_i, B_i を実験より求める。

実験方法 実験はマトリックポテンシャルの大きさによって 2 種類の方法を使った。

方法 1 圧力ポンプを用いる方法。これによって 0.1m ~ 3m の範囲での \dot{t}_m と \dot{f} の関係を測定する。

方法 2 試薬を用いる方法。過飽和状態の試薬 ($\text{NaCl}(\dot{t}_m=427\text{m})$ と $\text{K}_2\text{SO}_4(\dot{t}_m=3939\text{m})$) 溶解水と土壌試料を平衡させることで、試薬の種類に応じたマトリックポテンシャルに対応するので、その時の含水率を測定する。

定数の決定 方法 1 と方法 2 で測定したそれぞれの \dot{t}_m における \dot{f} を求め最小二乗法より実験定数 A_i, B_i を求める。体積含水率は式 (7) を用いて算出する。

$$\dot{f} = \frac{w \dot{A} w_0}{v} \quad (7)$$

ここで、 w : 試料重量、 w_0 : 乾燥試料重量、 v : 試料みかけ体積である。表 1 に求めた定数を示す。

透水係数測定実験

実験の目的 q_z は k_z の関数であるが、透水係数 k_z はまた含水率 \dot{f} の関数である。ここでは k_z を求める手段として比較的測定の容易な飽和透水係数 k_{zs} を実験より求め、 k_z は (4) より算出することとする。

実験方法 厚さ 50mm の土壌試料を飽和状態にし、圧力をかけ速度 v (m/s) と圧力ポテンシャル h (m) を記録する。式 (8) から飽和透水係数 k_{zs} (m/s) が求まる

表 1. 実験定数 A_i, B_i

	A_i	B_i
0 ~ 2cm	-2.97	-6.07
2 ~ 4cm	-2.78	-5.91
6 ~ 8cm	-2.42	-5.41
8 ~ 10cm	-2.64	-5.58
10 ~ 12cm	-2.81	-5.63
12 ~ 14cm	-2.62	-5.52
14 ~ 16cm	-3.09	-5.67
18 ~ 20cm	-3.00	-5.67
20 ~ 22cm	-3.18	-5.67

$$k_{zs} = v \frac{50C_s 10^{\Delta 3}}{h} \quad (8)$$

実験結果 各層の結果を表2に示す。k_zとk_{zs}間の関係を与える実験式は

$$k_z = k_{zs} \left(\frac{\bar{f}_s \bar{f}_{dry}}{\bar{f}_s \bar{f}_{dry}} \right)^m \quad (9)$$

であり、実験より求めた \bar{f}_s 、 \bar{f}_{dry} は各層ともそれぞれ0.4~0.5、0.05~0.07の間であった。

土中水の浸潤速度と陽イオン交換反応割合の関係を求める実験

実験の目的 土壌水理モデルでは降雨データから各時間の土壌各層における浸潤速度が計算されている。この実験では、人工酸性雨が土壌層内に浸潤する速度と土壌から土中水に溶出する陽イオンの濃度との間の関係を測定し、陽イオン交換反応割合を算出する。

実験理論 土中水が土壌を通過するとき、土中水と土壌の間には陽イオン交換反応が起こっている。土壌層内での浸潤速度が0であれば土壌との陽イオン交換反応は完全平衡状態に達する。一方、任意の浸潤速度では陽イオン交換反応は完全平衡には達せず、交換速度を反映した交換反応割合rだけの土中水が陽イオン交換平衡状態に到達すると考える。この実験ではpH4の人工酸性雨を速度を調節して浸潤させることにより、浸潤速度に対する交換反応割合の変化を求める。

実験方法 超純水で水溶性の陽イオンを洗い流した土壌試料に、pH4の人工酸性雨を設定した速度で浸潤させ、カラム内の体積に相当する人工酸性雨が通過し安定に平衡反応が行われている状態での、流出水中の陽イオン濃度cをイオンクロマトグラフで測定する。また土壌試料から土壌を10g取り出しpH4の人工酸性雨で24時間振とうし、ろ過した溶液の陽イオン濃度c_{max}をイオンクロマトグラフで測定する。

c_{max}を完全平衡状態で流出した陽イオン濃度、cを完全平衡状態に達せず流出した陽イオン濃度とし、滞留時間t(=土壌試料厚さ/浸潤速度)(hour)とc/c_{max}の関係を求め、最小自乗法により次式を当てはめる。実験定数 \bar{a} を表3に示す。

$$1 - \frac{c}{c_{max}} = e^{-\bar{a} t} \quad \bar{a} \text{は実験定数} \quad (10)$$

陽イオン交換反応割合の決定

計算方法 前項までで述べたように、地上水理モデルと土壌水理モデルを用いて、各層各時刻のフラックスq_zと速度u_zが求められている。また、前項の実験により、速度u_zとそれに対する陽イオン交換反応割合c=c_{max}の関係が求まった。これらの条件から、次式を用いて年平均の各層に於ける陽イオン交換反応割合rを算出する。

$$r = \frac{\int_0^T (1 - e^{-\bar{a} t}) q_z dt}{\int_0^T q_z dt} \quad (11)$$

計算結果を表4に示す。土壌酸性化将来予測モデルでは土壌層を5cm刻みにしているため5cm幅の陽イオン交換反応割合rを求めると、全ての層で陽イオン交換反応割合rは1にきわめて近くなった。第4章の推定よりr=1は不自然だと述べた。そこで本章で推定したrが1となった原因について考察していく。

r=1となった原因の考察 フィールドパラメータ推定実験では透水係数測定、マトリックスポテンシャルと含水率の関係を求める実験、浸潤速度と土壌溶出陽イオン濃度の関係を求める実験の3種類の実験を行った。浸潤速度と土壌溶出陽イオン濃度の関係を求める実験は速度を任意に変更させてそのときの土壌

溶出陽イオン濃度を測定するので土壌の構造への依存性は小さいと考えてよいと思われる。

透水係数の値は土壌の構造に大きく依存しておりマクロポアを含んだサンプルと含まないサンプルでは透水係数の値は数オーダーにわたって異なる。マクロポアを含んだサンプルと含まないサンプルの比が実際の土壌と異なったことが考えられ、サンプルから求めた透水係数の平均値が実際土壌の平均値を表現していないことが考えられる。また透水係数の段階で平均値を出すのではなくマクロポアを含むサンプルと含まないサンプルでそれぞれに陽イオン交換反応rを求めてから平均値を出す必要もあった。マトリックスポテンシャルと含水率の関係を求める実験はマクロポアがあっても影響はないと思われる。逆にマクロポアのないところでないとマトリックスポテンシャルは重力ポテンシャルの影に隠れて適切に測定できないと思われる。

まとめ

本研究では土壌化学モデルの多層化と陽イオン交換反応割合の推定を行った。土壌酸性化将来予測において陽イオン交換反応割合の値を変化させることで各層の浸潤水pH、土中水pH、塩基飽和度の経年変化の値は大きな影響をうけることがわかった。シミュレーション結果から本フィールドでは表層部のrは0.2~0.6が適切な値であると推定された。また陽イオン交換反応割合を、フィールド実験、地上水理モデル、土壌水理モデルから推定する手法を提案した。ただ推定値はどの層の値も1となり不自然な値であった。これは透水係数の算出方法が不適切であったためと考えられる。試料のサンプル方法、平均値の算出方法を含めて再検討の必要がある。

表2. 各層毎の飽和透水係数

深さ	k _{zs} (m=s)
0cm ~ 5cm	0.347
5cm ~ 10cm	0.499
10cm ~ 15cm	0.624
15cm ~ 20cm	0.322

表3. 各層毎の \bar{a} (1=hour)

深さ	\bar{a}
0cm ~ 5cm	1.62
5cm ~ 10cm	2.74
10cm ~ 15cm	1.67
15cm ~ 20cm	11.9

表4. 1cm深さごとの陽イオン交換反応割合

深さ	r	深さ	r
0 ~ 1cm	0.958	10 ~ 11cm	0.883
1 ~ 2cm	0.932	11 ~ 12cm	0.891
2 ~ 3cm	0.900	12 ~ 13cm	0.905
3 ~ 4cm	0.874	13 ~ 14cm	0.911
4 ~ 5cm	0.859	14 ~ 15cm	0.906
5 ~ 6cm	0.936	15 ~ 16cm	1.00
6 ~ 7cm	0.938	16 ~ 17cm	1.00
7 ~ 8cm	0.945	17 ~ 18cm	1.00
8 ~ 9cm	0.945	18 ~ 19cm	1.00
9 ~ 10cm	0.950	19 ~ 20cm	1.00