

土壤中における溶質拡散係数の溶質電荷による差異

Effect of electrical charge of solutes on molecular diffusion coefficient in soils

○有光加理* 塩沢 昌* 西田和弘* 吉田修一郎*

Katori Arimitsu, Sho Shiozawa, Kazuhiro Nishida, Shuichiro Yoshida

はじめに: 土壤中の溶質拡散係数 D_p は土壤中の溶質移動を求める上で重要な値である。ここで D_p を次式で定義する。

$$J = -\theta D_p \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

J : 溶質拡散フラックス, θ : 体積含水率, x : 空間座標. このとき, 相対拡散係数 D_r ($D_r = D_p / D_o$, D_o : 水中における溶質拡散係数) は, 実験式で

$$D_r = \alpha \theta^n \quad (2)$$

と表される (α, n : 実験定数). 式(2)における n は, 既往の研究から高水分時には 1~2 の値を取ることが知られている. これは θ の減少により, 直線距離に対する土壤水中における溶質の拡散経路長の比 (屈曲度係数) が θ にほぼ反比例して増加することで説明できる. しかし, 低水分になると, n は 4 にもなり, θ の減少によって著しく拡散が抑えられる実験結果がある (Mehta et al. 1995). この原因は, 土粒子の表面電荷により, 同じ極性の溶質イオンが土粒子表面近傍から排除され, 拡散できなくなるため (すなわち電気拡散二重層 (以下: 二重層) の影響) ではないかとも考えられている. しかし, これは実験で検証されておらず真相は不明である. そこで, D_r が著しく低下する理由を明らかにするため, 固相表面電荷の影響を受ける電解質と, その影響がない非電解質とで, D_r に著しい差があるか否かをカラム中の溶質拡散実験により調べた.

方法: 拡散させる溶質として, 電解質の NaCl と CaCl₂, 非電解質のグリセリン (C₃H₅(OH)₃) の計 3 種類を用いた (グリセリンは有機物のため土壤中で分解される難点がある. そのため, グリセリン水溶液には農薬を添加した). 土壤溶液のモル濃度が同じ場合, 二重層の厚さは電荷の価数に反比例

する. そのため, 二重層の厚さは一価の Na⁺ が二価の Ca²⁺ の 2 倍となる. 一方, 非電解質は二重層の影響を受けない. 以上から, 二重層が拡散を制限する場合には低水分時の D_r が NaCl < CaCl₂ < グリセリンとなることが考えられる.

土壤試料として, Mehta et al. (1995) が実験で用いた宇都宮の関東ローム表土 (クロボク土) と庄内砂丘砂を用いた.

二種類の濃度 ($c_1 > c_2$) で同じ θ に調整した土壤試料 (関東ローム土 5 条件, 庄内砂丘砂 6 条件) を準備した. c_1 と c_2 の試料をそれぞれ二つのハーフカラム (内径 5.0 cm, 長さ 0.5 cm アクリルリングを繋ぎ合せて 5.0 cm にした一端が閉じてあるカラム) に一定の密度で詰めた (関東ローム土: 0.76 g/cm³, 庄内砂丘砂: 1.4 g/cm³). その後, この二つのハーフカラムを密着させ, 水平に保ち拡散実験を開始した. 拡散実験は 5 °C に設定したチャンバー内で行い, 微生物によるグリセリンの分解を抑制した. また, 密度差により生じる土壤溶液の対流を防ぐため, 高水分のものは 3 分間で 1 回転する回転装置に入れた.

所定の時間が経過した後に, カラムを 0.5 cm ずつ切断し, 土壤試料をサンプリングした. 各土壤試料に湿土: 水 = 1:2 となるように脱イオン水を加え, 2 時間攪拌した後, 30 分間遠心分離し, 上澄み液を抽出した. 各抽出液の濃度は, 電解質は電気伝導度, グリセリンは炭素濃度を測定し, 算出した. その後, 希釈倍することで, 土壤水中の溶液濃度を求めた.

解析: 拡散によるカラム内の溶質濃度変化は式 (1) と質量保存則から次式で表される.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 0 < x < L; 0 < t < \infty \quad (3)$$

* 東京大学大学院農学生命科学研究科 Graduate School of Agric. and Life Sciences, The Univ. of Tokyo
キーワード: 溶質拡散, 電荷, 拡散係数, 電気拡散二重層

x :位置, t :二つのカラムを接触させてからの時間,
 L :カラム長, C :溶液の相対濃度(時間 t , 位置 x での
 の土壌溶液濃度を c とし, $C = (c - c_1) / (c_2 - c_1)$ から
 求めたもの). 初期条件: $C = 0$ ($0 < x < L/2$),
 $C = 1$ ($L/2 < x < L$), 境界条件: 両端共にゼロフラク
 スのもとで, 式(3)の解は,

$$C(x,t) = \frac{1}{2} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)} (-1)^{n-1} \cos \frac{(2n-1)\pi x}{L} \exp\left[-\left\{(2n-1)\frac{\pi}{L}\right\}^2 D_p t\right] \quad (4)$$

となる. 式(4)が, 測定結果の濃度分布に最適に当
 てはまるように D_p を非線形最小二乗法により求め
 た. その結果から, θ と D_r の関係を求めた.

結果と考察: Fig. 1 は関東ローム土 (θ : 約 0.27) に
 おけるカラム内の濃度と θ 分布の一例である. 濃
 度分布は, 式(4)(Fig.1 実線)でよく表されている.

Fig.2 は, D_r と θ の関係の結果である. 庄内砂
 丘砂でも関東ローム土でも, NaCl, CaCl₂, グリセリ
 ンの $D_r(\theta)$ に明確な差はみられず, 式(2)の n の
 値は庄内砂丘砂では, $\theta \geq 0.035$ のとき $n = 0.97$,
 $\theta < 0.035$ のとき $n = 3.9$ となった. また, 関東ローム
 土では, 飽和付近を除いて $n = 4.6$ となった.

溶質電荷の差異と有無にかかわらず, 低水分で
 は式(2)の n が約 4 となった. これは低水分での D_r
 の著しい減少が, 固相表面電荷に基づく二重層
 内の溶質の拡散の制限によるものではなく, 一般
 的な間隙水の幾何学的存在形態によるものである
 ことを示している. すなわち, θ の減少により, 間隙
 水の連続性が低下し, 溶質拡散に寄与しない水分
 の割合が増加するため拡散抵抗が著しく増加
 すると考えられる.

引用文献: Mehta et al. (1995). *Soil Science*, 159(2).

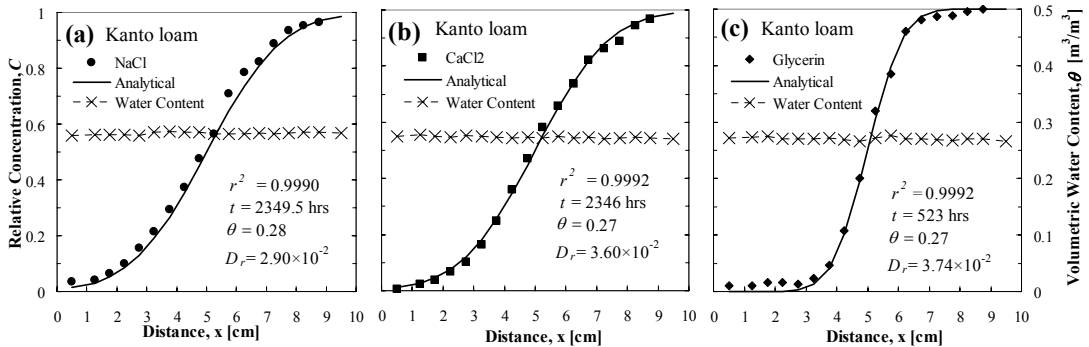


Fig.1 Typical measured solutes concentration and water content profiles in Kanto loam. (a) NaCl, (b) CaCl₂, (c) Glycerin. Solid line: Eq.(4), r^2 :coefficient of determination, t : time

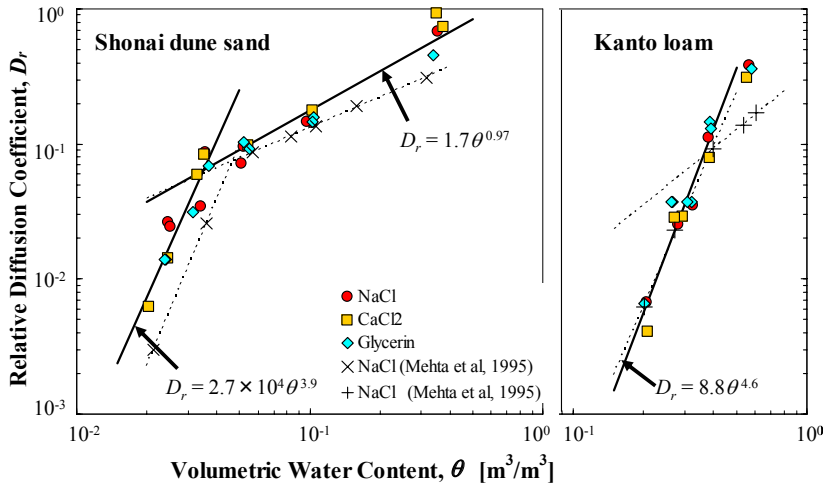


Fig.2 Relationship of relative diffusion coefficients of NaCl, CaCl, and Glycerin in soils with volumetric water content. n are the empirical parameters in Eq.(2). Solid line: Eq.(2), dotted line: (Mehta et al. 1995),Eq.(2)