

吸着特性が陽イオン移動に与える影響について

木 原 康 孝*

Influence of Adsorption Properties
on Cation Transfer
Yasutaka KIHARA

In order to clarify influence of adsorption properties on cation transfer in sorbing porous media, a cation transfer test was performed with three kinds of porous media (glass beads, sand and clay) having different adsorption properties.

From the results obtained, mass transfer in glass beads was independent of concentration, flux in the solution and material size. Mass transfer in sand was influenced only by concentration in the solution. Mass transfer in clay was affected by concentration and flux in the solution. It was shown that a solution phase had to be divided between a mobile phase and an immobile phase to describe mass transfer in clay.

I. はじめに

日本の農業は水田が主であり、雨が多いという自然条件のため、土壌中の陽イオン移動はほとんど問題にならなかった。しかし、近年のハウス栽培では、降雨が遮断され人工的な灌水を行うため、灌水が不十分な場合には化学肥料の多量使用の影響も重なって、施設内の土壌の塩類集積濃度は高まり、作物の塩類障害が問題となる。また、干拓地においても、従来のように水田としてではなく、畑地として耕作することが多い最近では、塩類集積は大きな問題となっている。

塩類集積の基礎的要因は、陽イオン移動の構造であるが、その機構の複雑さのために未解明な点が多い。陽イオン移動の機構は移動と吸着に分類することができ、陽イオン移動の解明には、それぞれの機構の解明だけでなく、二つの機構の相互関係を理解することが必要である。本研究では、移動と吸着の両方に着目し、吸着特性が異なる試料を用いて陽イオン移動実験を行い、吸着特性が陽イオン移動に与える影響について検討した。

II. 吸着特性に関する実験

1. 試料

各試料における吸着特性の違いを検討するために、試

地域開発科学科農村工学講座

料の交換容量を求める実験を行った。次に示す3種類の多孔質体を試料として用いた。

- a). ガラスビーズ
(粒径A : 1.410~2.830mm, B : 0.710~1.190mm)
- b). 豊浦標準砂
- c). 中海彦名干拓地土壌
風乾後、有機物を除去するために過酸化水素水処理を施し24時間炉乾した後、420 μ mフルイ通過分

2. 実験方法

各試料に高濃度のアンモニア水を加えて、吸着している陽イオンとアンモニアを強制的にイオン交換させることによって、試料の交換容量を求めた。実験は、次の手順で行った。

- ① 試料 10 g をビーカーに採取する。
- ② 1.0 N の酢酸アンモニア水 100 cm³ を添加する。
- ③ 超音波振とう機で30分間攪拌する。
- ④ 溶液をろ過する。
- ⑤ 原子吸光分光光度計で、交換浸出させたカルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウムの濃度を測定する。

ここで、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウムの濃度を測定したのは、吸着されている可能性のあるイオンのほとんどがこれらのイオンであると考えられるためである。

表-1 各試料の吸着イオン量 (me/±100g)

	Ca	Mg	Ma	K	Total
ガラスビーズ	0.1007	0.0362	0.0557	0.0974	0.2900
豊浦標準砂	0.4474	0.0543	0.4661	0.1558	1.1236
干拓地土壌	2.4843	2.3399	1.0757	1.1959	7.0958

表-2 陽イオン移動実験データ

No.	試料	濃度 (N)	流速 (cm/s)
1	ガラスビーズ 粒径大	1.0×10^{-2}	2.30×10^{-2}
1		1.0×10^{-2}	7.14×10^{-3}
3		1.0×10^{-3}	6.62×10^{-3}
4	ガラスビーズ 粒径小	1.0×10^{-2}	1.22×10^{-2}
5		1.0×10^{-2}	9.69×10^{-3}
6	豊浦標準砂	1.0×10^{-2}	9.69×10^{-3}
7		1.0×10^{-2}	3.74×10^{-3}
8		1.0×10^{-1}	3.84×10^{-3}
9		1.0×10^{-3}	4.25×10^{-3}
10	干拓地土壌	1.0×10^{-1}	1.2×10^{-4}
11		1.0×10^{-1}	2×10^{-5}
12		1.0×10^{-1}	2×10^{-5}

3. 実験結果

各試料の交換容量を求めた結果を表1に示す。交換容量は、ガラスビーズ<豊浦標準砂<干拓地土壌の順になった。吸着がないと考えられるガラスビーズで交換が認められたが、これは濃度測定精度によって生じたものであると考えられ、実際には交換容量はゼロであると考えられる。これは後述の陽イオン移動実験によっても確認された。この実験の結果、各試料の交換容量、すなわち、吸着特性には大きな差があることがわかった。このように、吸着特性に大きな差がある試料を移動実験に供することにより、吸着特性が陽イオン移動に与える影響が明瞭になると考えられる。

III. 移動特性に関する実験

1. 実験方法

移動実験を次の手順で行った。

- ① 円筒カラムを蒸留水で飽和させる。
- ② 溶液を流入させる。
- ③ カラム下端からの流出溶液を約 5 cm^3 毎に採取

する。

④ 流出溶液の各陽イオンの濃度を測定する。

実験装置模式図を図1に示す。流入溶液の濃度、流速を変化させ、吸着特性が陽イオン移動に与える影響を調べた。各実験の流入溶液の濃度と流速を表2に示す。溶液は塩化カルシウム溶液を流入させた。干拓地土壌の実験No.12のみは流入溶液の陽イオンの種類による違いを明らかにするために塩化ナトリウム溶液を流入させた。同じ試料では、実験ごとに乾燥密度が同じになるようにカラムに充填した。カラム内に充填されたガラスビーズ、豊浦標準砂、干拓地土壌の体積含水率はそれぞれ0.405, 0.402, 0.605, 乾燥密度 (g/cm^3) は1.54, 1.49, 0.954であった。

2. 実験結果・考察

ガラスビーズを試料とした場合のカルシウムの流出濃度曲線を図2に示す。ガラスビーズの粒径、流入溶液の濃度、流速に関係なく、1 (PV: Pore Volume: 間隙体積) で相対濃度が0.5を通過するS字曲線となった。吸着の影響はまったくなかった。また、分散の効果であ

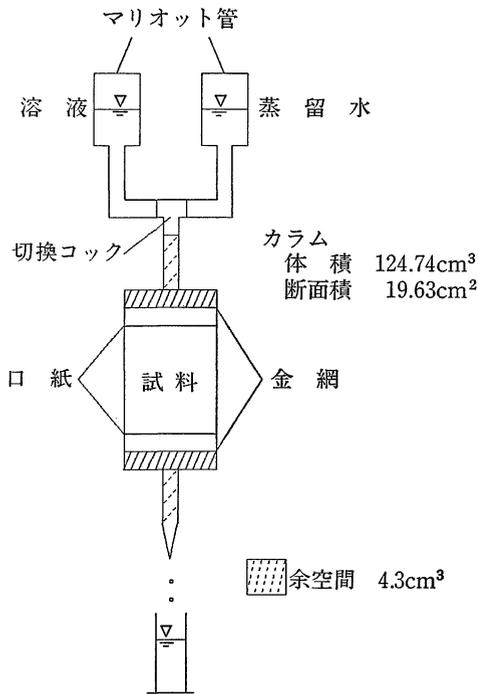


図-1 実験装置模式図

る曲線の傾きは、流入溶液の濃度が異なっても曲線が同じであることから、分子拡散ではなく、流体力学的分散の効果であると考えられる。さらに、流速が異なっても曲線の形状が同じであることから、この分散の効果、分散係数は流速に比例している¹⁾。

次に、豊浦標準砂を試料とした場合の流出濃度曲線を図3、4に示す。いずれの場合においても流出濃度は1(PV)を過ぎてから立ち上がっている。これは流入した陽イオンが試料に吸着された影響である。濃度が同じで流速が異なる場合(図3)、流出濃度曲線はほとんど同じであった。これはイオン交換の速度が流速に比べて格段に速いためである²⁾。

また、流速が同じで濃度が異なる場合(図4)、濃度が低くなるほど、カルシウムの流出は遅れた。相対濃度が0.5となったPVは、流入溶液の濃度が0.1、0.01、0.001(N)の時、それぞれ1.05、1.4、5.0(PV)であった。流入溶液の濃度が低いほど、流入させた陽イオンの流出が遅れる原因は、濃度が低いほど、カラム内の交換容量を満たすために多くの溶液が必要であるためと考えられる。したがって、豊浦標準砂では、流入溶液の流速よりも濃度の方が陽イオン移動に大きな影響を持っていると考えられる。

次に、干拓地土壌の陽イオン移動特性について検討す

る。実験No.10の結果を図5に示す。各イオンとも最初から流出があった。そして、流入させたカルシウムは速い段階から濃度が上昇し、それ以外の陽イオンの濃度の変化は同じ傾向で、緩やかに濃度が減少した。これはカラムを蒸留水で飽和した際に、吸着されていた陽イオンが外液中に交換されたためであり、吸着されていた陽イオンの量と濃度が比例していることから明かである。また、実験終了後、カラム内の陽イオン量を測定した。実験前後のイオン収支は大体一致した。カラム断面内の位置による陽イオン濃度にもバラツキはなく、溶液はカラム内を一次元的に流れたと考えられる。

流入溶液の陽イオンの種類、流速に関係なく、他の干拓地土壌の実験においても同様の傾向であった。しかし、流入させた陽イオンの流出濃度の変化には違いがみられた。図6は流入させた陽イオンの流出濃度の変化である。実験No.10、11はカルシウム、実験No.12はナトリウムの濃度である。陽イオンの種類は異なるが、流速は同じ場合(実験No.11、12)、曲線は一致した。同イオン同濃度であっても(実験No.10、11)、流速が速いほど、早い段階からの流出がみられた。これは、間隙内に可動水の領域と不動水の領域が存在するためであり、流速が速いほど、可動水からの不動水の領域へ陽イオンが拡散する割合が小さいためである。そして、イオン種の違いによる差がないことから、交換吸着反応のほとんどは不動水の領域で行われていると考えられる。

溶液相を不動水相と可動水相に分割したモデルを図7に示す。流下させた溶液の陽イオンは可動水相を流れ、不動水相には拡散によって陽イオンは移動する。そして、土壌との交換吸着反応は不動水相との間でのみ行われる。このモデルによって干拓地土壌の陽イオン移動現象は説明することが出来る。従来の不動水相、可動水相をもつモデルでは不動水相が生じる要因として団粒構造を考慮することが多かった³⁾。しかし、この実験で使用した干拓地土壌は実験前に機械的に構造を破壊しており、団粒構造を形成していたとは考えにくい。そして、交換吸着反応は不動水相でのみ行われていることから、土粒子近傍の水が不動水相を形成しているのではないかと考えられる。しかし、これはあくまで推測であり、実験によって不動水相の生じる要因を明らかにしていきたい。

IV. おわりに

多孔質体中の陽イオン移動の典型的な3種類のパターンについて検討した。吸着のないガラスビーズでは、流出曲線はいずれの条件でも同一の形状となり、僅かな吸着のある豊浦標準砂では、溶液の濃度のみが規定要因で

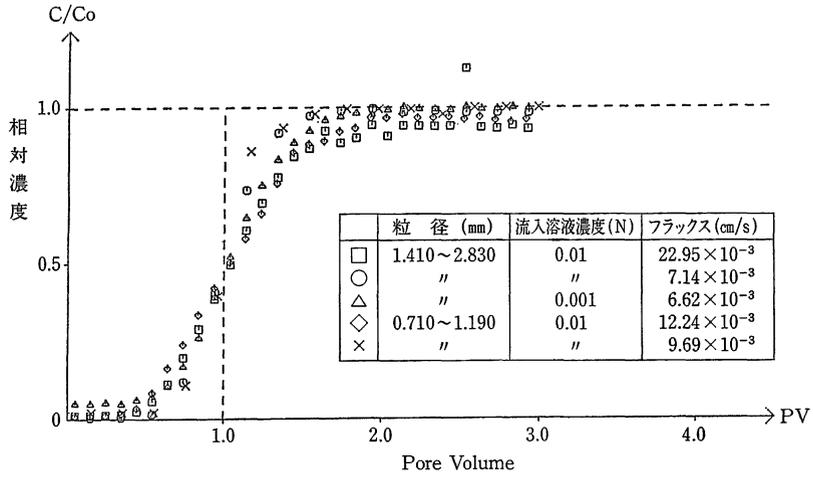


図-2 ガラスビーズ (実験No.1~5)

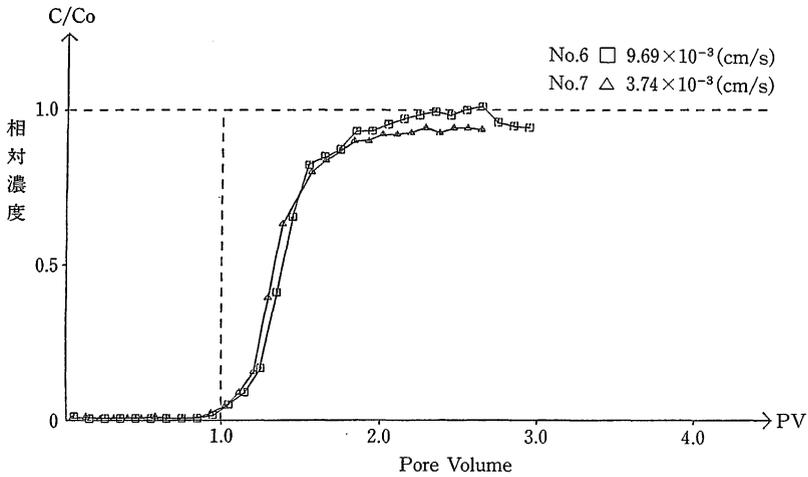


図-3 豊浦標準砂 (流速による影響 実験No.6~7)

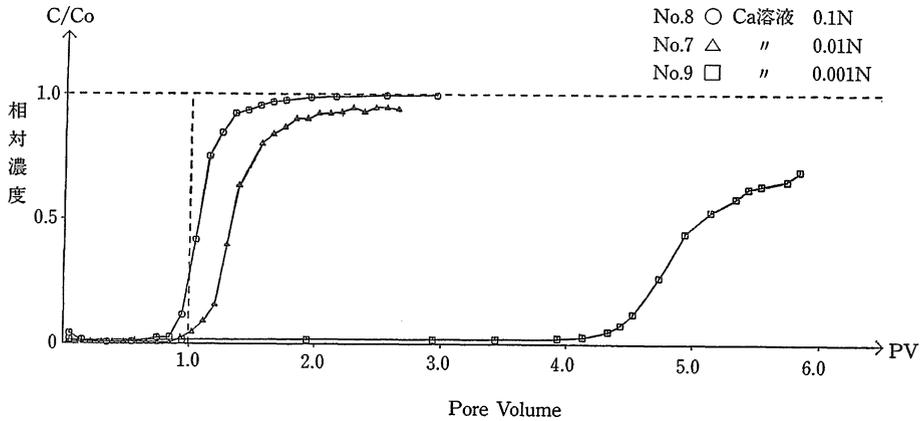


図-4 豊浦標準砂 (濃度による影響 実験No.7~9)

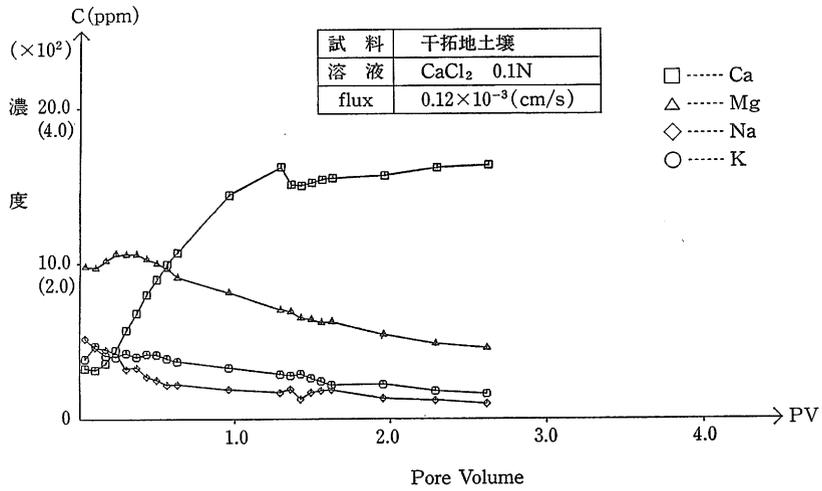


図-5 干拓地土壌 (各種イオン濃度 実験No.10)

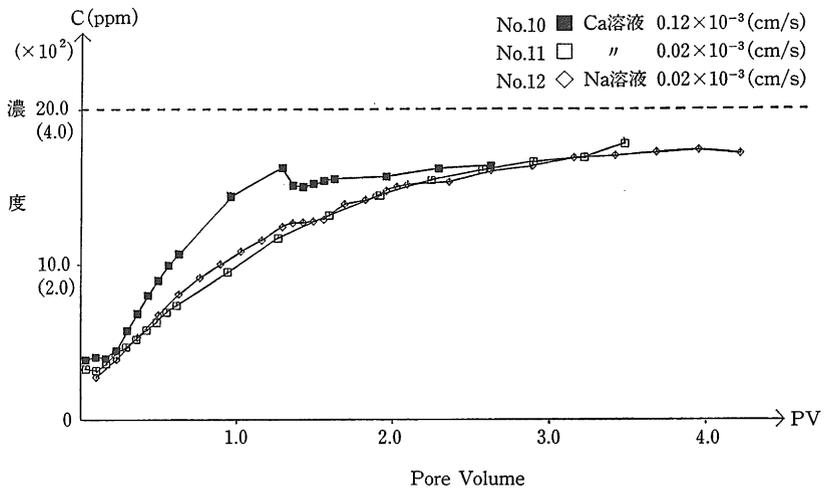


図-6 干拓地土壌 (流入イオン濃度 実験No.10~12)

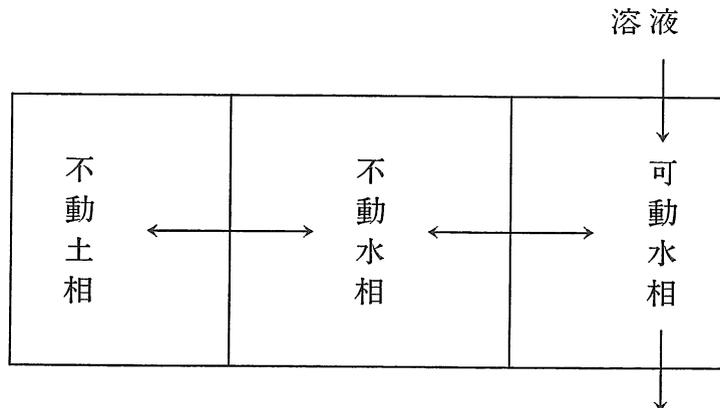


図-7 干拓地土壌の陽イオン移動モデル

あった。吸着の多い干拓地土壌中では、溶液の流速と濃度の二つともが陽イオン移動現象に大きな影響を与えていることがわかった。そして、可動水相、不動水相を考慮したモデルによって干拓地土壌の陽イオン移動は説明することが出来た。

最後に、本報告をまとめる機会を下された本学農学部今尾教授と福桜教授に深甚なる感謝の意を表します。また、研究を進めるに際し、島根大学農業工学科専攻生松

岡健一君の協力を得た。記して謝意を表する。

引用参考文献

- 1) 木原康孝：島根大農研報(23)：120-125, 1989.
- 2) G. H. Bolt, M. G. M. Bruggenwert 編：土壌の化学, 学会出版センター, 58, 1980.
- 3) 例えば, R. Hatano, T. Sakuma, H. Okajima: Soil Sci. Plant Nutr., 31, 199-213, 1985.