

日本下水道事業団 正員 猪木 博雅
 広島大学工学部 学生員 大平 剛司
 広島大学工学部 正員 山口登志子

1. はじめに

イオンの土壤内挙動に関する知識は多くの分野に応用できる。このため多くの研究がなされ、その中で有効なアプローチとして広く用いられたのが混合置換(Miscible Displacement)である。この混合置換に関する研究がなされるうちに、陰イオンが水の同位体よりも早く流れる現象が観察された。そしてこの現象の解釈として陰イオン排斥理論が提案され、広く受け入れられてきた。しかしこの陰イオン排斥理論にも問題点は残っており、本研究ではこの陰イオン排斥理論の妥当性について検討していくことを目的とする。

2. 実験方法

本実験では、Fig. 1に示すような実験装置を用いて混合置換を行い、各トレーサーのBreakthrough Curve (BTC)を測定し比較検討する。用いたカラムは内径6.2cm、長さ25.0cmのアクリル製カラムでまさ土、関東ロームをそれぞれ充填した。そして実験ではTable 1に示すような実験条件のもとで、各トレーサーをステップ型供給し、流出水中の各物質の濃度を測定することによってBTCを得た。またあらかじめカラムに供給し続けておく移動相が $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液である場合には、流出水中の Ca^{2+} 、 NO_3^- の濃度も測定した。水の流れの基準としては重水(D_2O)を用いた。流量は100mm/dayである。

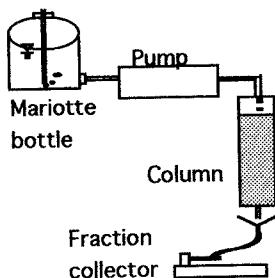


Fig. 1 Soil column apparatus.

Table 1 Experimental conditions.

Exp.	Soil	Mobile phase		Tracer	
		Solute	C(mol/l)	Solute	C(mol/l)
1	Masa	H_2O		NaCl	0.01
2	Masa	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{aq}$	0.01	NaCl	0.01
3	Masa	H_2O		CaCl_2	0.01
4	Loam	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{aq}$	0.001	MgCl_2	0.001
5	Loam	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{aq}$	0.01	MgCl_2	0.01

3. 結果と考察

(1) 移動相の影響

移動相に $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を用いた影響を評価するため、移動相のみ異なるExp. 1、Exp. 2の結果を検討する(Fig. 2, Fig. 3)。2つの図を比較すると、 D_2O 、 Cl^- の流出にあまり差はないが、移動相に $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ が存在するときには Na^+ の流出が遅くなっている。しかしこのように一方のイオンのみが流出することは、電気的中性の原理から考えると成立し得ない。そこで Na^+ 以外の陽イオンの流出に注目してみると、移動相として供給され定常となっているはずの Ca^{2+} の濃度が、 Cl^- の流出に伴って上昇している。このことは土壤に吸着していた Ca^{2+} と流入してきた Na^+ の間にイオン交換が生じ、 Cl^- との電気的なバランスを保ちながら流出したと考えられる。このことから陰イオンあるいは陽イオンが単独で流出することなく、常になんらかの組み合わせで電気的なバランスを保ちながら正負の2つのイオンは同時に流出していくことがわかる。

(2) イオンの種類の影響

イオンの種類の影響を評価するためExp. 1、Exp. 4の比較を行う(Fig. 2, Fig. 4)。2つの図を比較してみると Cl^- の流出には大差なく Ca^{2+} の流出時期にも Na^+ とあまり差はないが、 Ca^{2+} の流出は、 $\text{C}/\text{Cs}=0.8$ で定常となり、 Cl^- との電気的なバランスが取れていない。しかし土壤内に元来存在していたと考えられる Mg^{2+} が Ca^{2+}

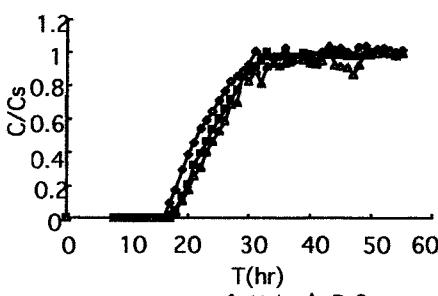


Fig. 2 Measured BTC(Exp. 1)

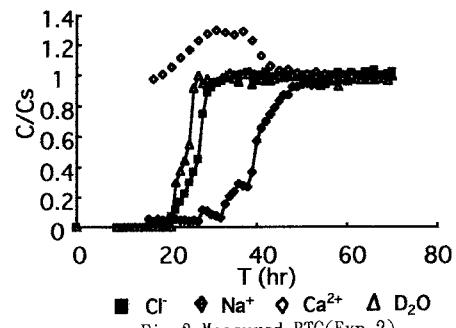


Fig. 3 Measured BTC(Exp. 2)

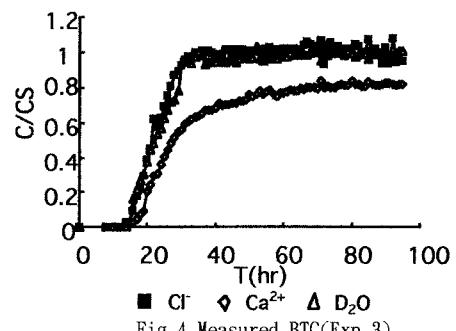


Fig. 4 Measured BTC(Exp. 3)

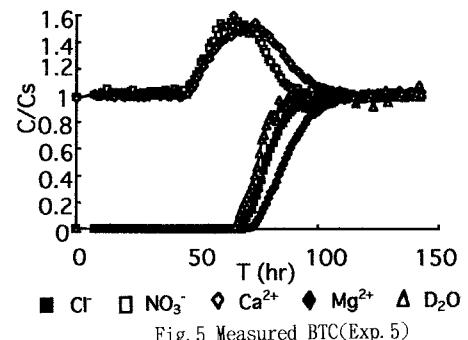


Fig. 5 Measured BTC(Exp. 5)

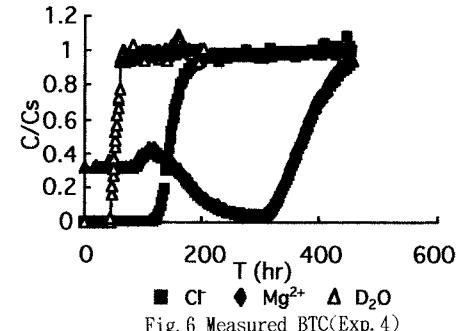


Fig. 6 Measured BTC(Exp. 4)

とのイオン交換によって流出しており、この2つの陽イオンによって電気的なバランスを取っていると考えられる。つまりイオンの種類が変われば個々のイオンの流出状況は変化するが、陽イオン、陰イオンという視点からは、流出特性にあまり差はない。

(3) 土の種類の影響

土の種類の影響を評価するためExp. 2, Exp. 5の比較をする(Fig. 2, Fig. 5)。図から関東ロームを用いた場合各物質の流出は遅くなっているが、 D_2O , Cl^- がほぼ同時に流出し、陽イオンが少し遅れて流出するという特徴は共通している。移動相の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ に注目すると、まさ土の場合電気的中性を保つように Ca^{2+} の濃度が変化しているのに対し、関東ロームではどちらのイオンも濃度が上昇している。このことは関東ロームでは陰イオンも保持するなんらかの機構があることを示している。

(4) イオン濃度の影響

イオン濃度の影響を評価するため関東ロームで行ったExp. 4 Exp. 5の比較を行う(Fig. 6, Fig. 5)。図に示すように濃度が低くなるほど流出が遅くなっている。この結果は陰イオン排斥理論で予想されるものとは逆の傾向である。つまり関東ロームでは陰イオン排斥理論の基本となっている電気二重層のイオンの移動特性への影響は重要ではないとも言える。

4. 結論

本研究では典型的な陰イオン排斥現象は観察できなかった。しかし陰イオンは何らかの組み合わせで対となる陽イオンと共に流出することは確認された。このことは負に帯電した土粒子表面から陰イオンが排斥作用を受けるとした陰イオン排斥理論では説明しきれない。このため土壤内のイオンの挙動に対しては陰イオン排斥理論に代わる解釈が必要となる。