

# 土壌中における溶質の吸着移動現象の基礎理論

## I. いろいろな吸着式

石黒宗秀<sup>1</sup>

Basic theories of solute transport and adsorption in soils,

I. Various adsorption equations

Munehide ISHIGURO<sup>1</sup>

### 1. はじめに

植物の養分や汚染物質の多くは、土壌中を吸着しながら移動する。作物養分の効率的利用を図ったり、汚染物質の拡がりを予測し汚染対策を検討する際に、それらの吸着移動現象を理解することが重要になる。このシリーズでは、吸着移動現象の基礎について、理論的側面から解説する。構成を、I. いろいろな吸着式、II. ラングミュアの吸着式、III. 多層吸着・協同吸着・選択係数、IV. 吸着を伴う溶質移動、の4章とする。

最初の「I. いろいろな吸着式」では、導入として本シリーズの構成について記す。そして、吸着現象の熱力学的な見方を解説し、代表的な吸着理論を紹介する。最初に簡単に比較することで、概略のイメージを持っていただければと思う。それらの吸着理論のうち、専門家でなくても利用できる、複雑で無い吸着式について、「II. ラングミュアの吸着式」「III. 多層吸着・協同吸着・選択係数」で理論の物理的意味を解説する。そして最後に、吸着を伴う物質の平均移動距離と移動先端の形状、移流分散方程式を用いた移動現象の整理を、「IV. 吸着を伴う溶質移動」で記す。

### 2. 吸着の熱力学的な見方

吸着現象の基本的な考え方を理解する上で、熱力学的な見方が大変有効であるため、まず、熱力学的な物理量を用いて説明して行くことにする。土粒子表面の吸着サイトに、溶質分子が吸着する場合を考えよう。一つの吸着サイトには、1つの分子のみ吸着できるとする。分子が既に吸着しているサイトには、それ以上吸着できないので、空きサイトにのみ吸着できる。1分子と1吸着サ

イトのある場合を考える (Fig. 1)。溶媒中にある分子のエネルギーを  $E_A$ 、吸着サイトに吸着した分子のエネルギーを  $E_B$  とし、その差を  $\varepsilon$  とする。

$$E_B - E_A = \varepsilon \quad (1)$$

$\varepsilon < 0$  であれば、吸着した方がエネルギーが小さくなるため、吸着しやすい。 $\varepsilon$  が小さければ小さいほど、強い吸着になる。高いところにある川の水が、低いところへ自然に流れて位置エネルギーを小さくするのと同じである。 $\varepsilon > 0$  であれば、吸着するとエネルギーが大きくなるため、吸着は起こりにくい。位置エネルギーの小さい低い場所から大きい場所へ川の水が自然にさかのぼることがないのと同じである。

自然の状態変化が進む方向を厳密に考える場合、自由エネルギーが用いられる。定温・定圧条件下で用いられるギブスの自由エネルギー  $G$  は、次の式で表される。

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (2)$$

ここで、 $U$  は内部エネルギー、 $P$  は圧力、 $V$  は体積、 $T$  は絶対温度、 $S$  はエントロピー、 $H$  はエンタルピーである。

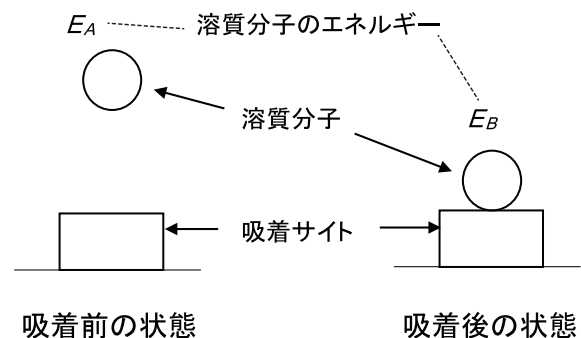


Fig. 1 吸着前後の分子とそのエネルギー。

<sup>1</sup>Hokkaido University, Kita 9, Nishi 9, Sapporo, 600-8589, Japan. Corresponding author: 石黒宗秀, 北海道大学.  
2018年6月15日受稿 2018年9月18日受理

定温・定圧下におけるギブス自由エネルギー変化  $\Delta G$  は、次式となる。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

定温・定圧下における自然の変化は、 $\Delta G < 0$  となる方向に進み、 $\Delta G = 0$  で平衡状態になる。従って、吸着前後で  $G$  が減少して  $\Delta G < 0$  となる場合に、吸着が進む。先述の  $\varepsilon$  は、

$$\Delta H = \varepsilon \quad (4)$$

に対応する。従って、吸着が進むかどうかは、エントロピー差  $\Delta S$  も関係する。

多数の溶質分子と吸着サイトが存在し、吸着平衡が成立している場合、同種の溶質の吸脱着が常に繰り返される動的平衡にある。溶質が溶媒中から1分子吸着する間に、吸着サイトから1分子溶媒中へ脱着して釣り合っている (Fig. 2)。吸着量と脱着量が同じだから、分子レベルでの動きはあっても、全体の状態は変化していない。溶質1分子が吸着すると、減少したエネルギーは、熱エネルギーの形態で脱着した1分子に受け渡される。吸着した分子はエントロピーを減少させるが、脱着した分子がエントロピーを増加させて釣り合う。平衡状態で起こる変化なので、次式が成立する。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad (5)$$

吸着した分子は、 $-\varepsilon$  のエネルギーを熱エネルギーとして放出し ( $\varepsilon$  は吸着前後のエネルギー差なので、放出されるエネルギーは  $-\varepsilon$ )、拡散運動が出来なくなってエントロピーが減少する。つまり、吸着した分子を引き離すには  $-\varepsilon$  のエネルギーが必要なので、これが吸着エネルギーである。平衡状態で同時に脱着する分子は、このエネルギーを受け取り、溶媒中を拡散するため、エントロピーが増大する。平衡状態で起こるため、(5) 式の関係が成立し、脱着分子に着目すると、

$$-\varepsilon = \Delta H = T\Delta S \quad (6)$$

となる。エントロピー変化  $\Delta S$  に  $T$  をかけた物理量  $T\Delta S$  は、熱エネルギー量を表すため、この関係は、先述の変化を示す (Fig. 2) (大井ら, 2000a)。

溶質分子の吸着の場合、吸着サイトには、既に他の分子が吸着している場合が一般的である。先に吸着している分子は、溶媒分子であったり、イオン交換吸着の場合は、異なる種類のイオンであったりする。現実によく見られるその様な場合は、空きサイトに吸着する Fig.1 と同じようには説明できないのだろうか。全く同じ条件ではないが、それらの場合も、Fig. 1 で説明したときと同様に、着目する分子が吸着する前と吸着した後のエネルギー差で見ることができる。Fig. 1 の場合、空きサイ

トに分子が吸着する単純な場合なので、吸着後の分子のエネルギー  $E_B$  と吸着前の分子のエネルギー  $E_A$  の差を (1) 式で表せた。既に吸着している他の分子と入れ替わる場合は、Fig. 3 のように、これから吸着しようとする分子 a と、先に吸着している異なる種類の分子 b の両方のエネルギーの和を  $E_{A2}$ 、その後吸着した分子 a と脱着した分子 b の両方のエネルギーの和を  $E_{B2}$  として、吸着前後のエネルギーの差は

$$E_{B2} - E_{A2} = \varepsilon_2 \quad (7)$$

となる。分子 a が吸着する場合に着目しているため、この部分だけに着目すると、(4) 式と同様に  $\Delta H = \varepsilon_2$  である。定温・定圧下における吸着量の変化の方向は、先ほどと同様に、系の  $\Delta G$  が負の方向に進み、 $\Delta G = 0$  で平衡となる。

ここに記した吸着の熱力学的な見方と、吸着式の関係については、ラングミュアの式を用いて次回で記述する。

### 3. いろいろな吸着式

ここでは、種々の吸着式を示し、その表現の相違を比較する。主要な吸着式の理論的背景については次回以降に詳述する。

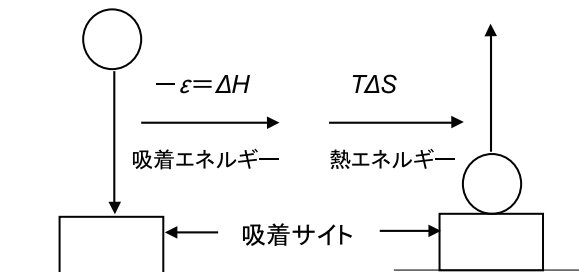


Fig. 2 平衡状態における分子の吸脱着とエネルギーの流れ (大井ら (2000a) を改変)。

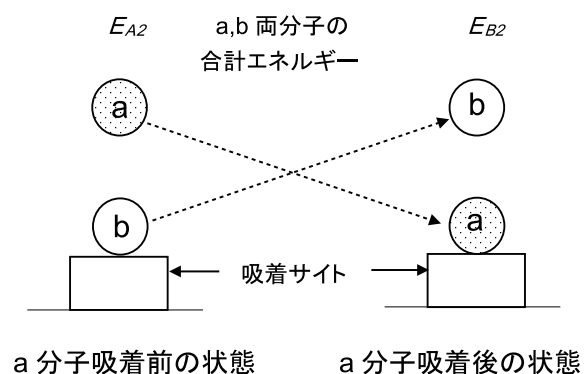


Fig. 3 他分子 b が先に吸着している場合の分子 a の吸着。

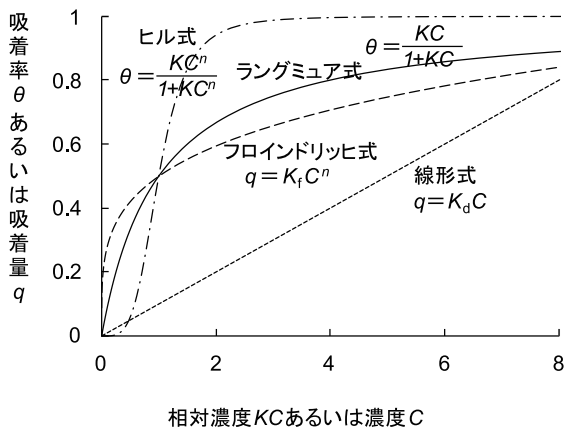
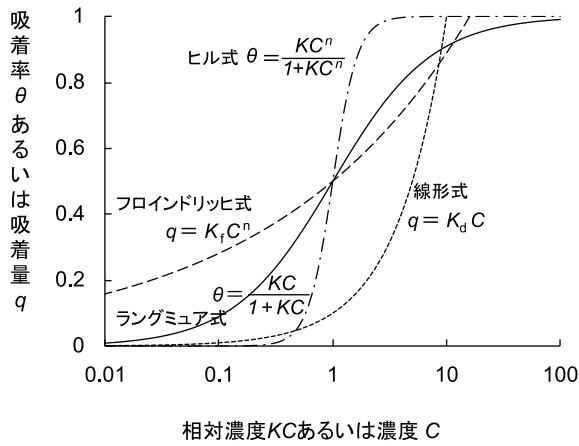


Fig. 4 単層吸着式の比較。ラングミュア式とヒル式では濃度  $C$  vs 吸着率  $\theta$ ，フロインドリッヒ式と線形式では相対濃度  $KC$  vs 吸着量  $q$  の関係を表す。ヒル式の  $n=4$ ，フロインドリッヒ式の  $n=1/4$ 。

3.1 単層吸着の式

もっとも単純な吸着の理論式は、次のラングミュア式である。

$$\frac{q}{Q-q} = KC \quad \text{or} \quad q = \frac{QKC}{1+KC} \quad (8)$$

ここで、 $q$  は吸着量、 $Q$  は最大吸着量、 $K$  は吸着定数、 $C$  は溶質濃度である。ラングミュア式は、吸着サイトが全て均質で、どのサイトも同じ吸着エネルギーで吸着する場合に適用できる。

低濃度領域でよく使われるのが、次の線形吸着式である。

$$q = K_d C \quad (9)$$

ここで、 $q$  は吸着量、 $K_d$  は分配係数、 $C$  は溶質濃度である。気体の液体への溶解度則と類似しているため、ヘンリー型の吸着式と呼ぶ場合もある。この関係式は、低濃度条件でラングミュア式から導くことができる。

実験式として良く用いられるのが、次のフロインド

リッヒ式である。

$$q = K_f C^n \quad (10)$$

ここで、 $K_f$  はフロインドリッヒの吸着定数、 $n$  は通常 1 より小さな値が当てはめられる。この式では、最大吸着量が決定できない。フロインドリッヒの式は、実験式だが、多種類の吸着サイトに分布関数を用いてラングミュア式を適用して近似的に導くことができる。

1 つの吸着サイトに  $n$  個の吸着分子が集合して吸着する場合に次のヒルの式が用いられる。

$$q = \frac{QKC^n}{1+KC^n} \quad (11)$$

ここで、 $n$  は 1 より大きな定数である。このような多数の分子が集合する吸着を協同吸着と言う。ヒルの式は、質量作用の法則から導かれる。これは、ヘモグロビンへの酸素吸着や、界面活性剤の腐植物質への吸着などに用いられる。 $n$  を正の広範囲に当てはめる場合、(11) 式は、ラングミュア・フロインドリッヒ・ヒル式とも呼ばれる。

隣接する吸着分子間に相互作用が働く場合、次の式が横相互作用のモデルから導かれる (大井ら, 2000b)。

$$q = \frac{QKC \exp(b\theta)}{1+KC \exp(b\theta)} \quad (12)$$

ここで  $b$  は相互作用の強さを示す定数、 $\theta$  は吸着率 ( $= q/Q$ ) である。横相互作用が引力の場合  $b > 0$ ，反発力の場合  $b < 0$  で、 $b = 0$  だとラングミュアの式になる。

協同吸着の式として、次のサタケ・ヤンの式 (Satake and Yang, 1976) も用いられることがある。

$$\theta = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{1-s}{\sqrt{(1-s)^2 + 4s/u}} \right\} \quad (13)$$

$$s = KuC$$

ここで  $\theta$  は吸着率、 $K$  は吸着係数、 $u$  は隣接して吸着する溶質間の横相互作用係数、 $C$  は溶質濃度であり、ポリマーへの界面活性剤吸着に適用されている。

熱力学のエネルギー保存則から、次のギブスの吸着式が求められる (堤, 1995; 大井ら, 2000a)。

$$\Gamma = -\frac{\partial \gamma}{\partial \mu} \quad (14)$$

ここで  $\Gamma$  は表面吸着量あるいは表面過剰量、 $\gamma$  は表面張力、 $\mu$  は溶質の化学ポテンシャルである。固体と溶液の界面にも、液体と気体の界面にも適用される。表面張力の変化から、表面吸着量を推測できる。

ラングミュア式 (8), 線形吸着式 (9), フロインドリッヒ式 (10), ヒル式 (11) を比較すると, Fig. 4 のようになる. 吸着サイトのエネルギーが均一な理論式であるラングミュア式を基準に見てみよう. ヒル式は, 急激な吸着量の上昇が認められ, 多数の溶質が集合して急な吸着が起こる現象を表している. これは, III 章で詳述する横相互作用のモデル (12) で  $b > 0$  の場合と類似して, 急な吸着量変化が溶質間の横相互作用に起因することを示している. フロインドリッヒ式は, ラングミュア式に比較して吸着量の変化が緩慢で, 土壌のように多種類の吸着サイトがある場合に当てはめやすい式であることがわかる. 線形吸着式は, 他の 3 式と異なり, 吸着力が同程度のイオン交換や, 低濃度における吸着などの特定の場合に適用が限られる.

**3.2 多層吸着の式**

固体表面に吸着した 1 層目の上に更に吸着して 2 層目を形成する 2 層吸着の場合, 次のツ・グ式が用いられる (Zhu and Gu, 1989; 1991).

$$q = \frac{QK_1C(\frac{1}{n} + K_2C^{n-1})}{1 + K_1C(1 + K_2C^{n-1})} \quad (15)$$

この式では, 1 層目に吸着した分子 1 個に対して,  $n-1$  個の分子が 2 層目に吸着する.  $K_1$  は 1 層目吸着の吸着定数,  $K_2$  は 2 層目吸着の吸着定数,  $Q$  は 2 層目まで含めた最大吸着量である. この式は, 界面活性剤が 2 層吸着する場合に適用される. これは, 質量作用の法則から導かれる.

Mehrian et al. (1993) は, 横相互作用の影響を界面活性剤の 2 層吸着モデルに取り入れた次式を提案した.

$$\frac{\theta_1 - \theta_2}{1 - \theta_1} = K_1 C \exp(b_1 \theta_1) \quad (16)$$

$$\frac{\theta_2}{\theta_1 - \theta_2} = K_2 C \exp(b_2 \theta_2) \quad (17)$$

ここで,  $\theta_1$  は 1 層目の吸着率,  $\theta_2$  は 2 層目の吸着率で, 両吸着率とも最大値は 1 で, 合計の最大吸着率  $\theta = \theta_1 + \theta_2$  は 2 である.  $K_1$  と  $K_2$  は 1 層目と 2 層目の吸着定数,  $b_1$  と  $b_2$  は 1 層目と 2 層目の横相互作用の係数である.

多層吸着の BET (Brunauer-Emmett-Teller) 式は, 次式で表される (大井ら, 2000a).

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \\ c &= \exp\left(\frac{\epsilon_S - \epsilon_L}{kT}\right) \\ x &= \exp\left(-\frac{\epsilon_L}{kT}\right) = \frac{a}{a_0} \end{aligned} \quad (18)$$

ここで  $\theta$  は吸着率 (1 層目の最大吸着率を基準 1 とする),  $\epsilon_S$  は単層吸着の 1 分子の吸着エネルギー,  $\epsilon_L$  は 2 層目以降の 1 分子の吸着エネルギー,  $k$  はボルツマン定数,  $T$  は絶対温度,  $a$  は溶質の活量,  $a_0$  は溶質飽和溶液中の溶質の化学ポテンシャルである. 固体表面と直接吸着する 1 層目の吸着エネルギーと, 2 層目以降の溶質同士の吸着エネルギーが異なり, 後者は層が増えても同一と考えるモデルである. ここでは, 溶質の吸着に適用する場合を考えているが, この式は, 気体の吸着に良く適用され, 粘土等微粒子の比表面積測定に際して利用されている.

**3.3 電荷表面への吸着モデル**

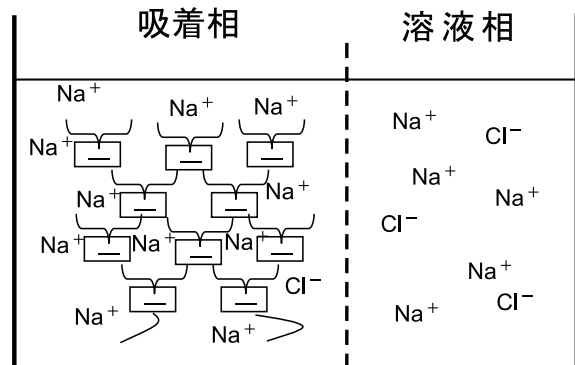
最後に, 電荷の相互作用を明示した吸着モデルについて記述する. 電荷が均質に空間分布する吸着相と溶液相が平衡したモデルは, ドナン平衡モデルと呼ばれる. 半透膜による粘土や高分子電解質の透析, 精製などは, ドナン平衡現象が密接に関係する現象で, Fig. 5 の様に, 半透膜を隔てて吸着相と溶液相に分けられる. 吸着相に負電荷がある場合, 吸着相のカチオン濃度  $C^+$  は, 次式で表される.

$$C^+ = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{(X^-)^2 + (2C_0)^2} + X^- \right] \quad (19)$$

ここで,  $X^-$  は吸着相の負電荷密度,  $C_0$  は溶液相のイオン濃度. 相間の電位差  $\Delta\phi$  は, 次の式で記述される.

$$\Delta\phi = -\frac{kT}{e} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{X^-}{2C_0} \frac{\gamma_{+i}}{\gamma_{+o}}\right) \quad (20)$$

ここで,  $k$  はボルツマン定数,  $e$  は電気素量,  $\gamma_{+i}$ ,  $\gamma_{+o}$  は, それぞれ吸着相と溶液相のカチオンの活量係数である (花井, 1978). 土壌の場合では, 負に帯電した腐植物質に適用されている (Kinniburgh et al., 1999). バクテリアや赤血球細胞なども, 表面を負電荷を持つ高分子で覆われているため, これと類似したモデルが適用されることが多い (大島, 2013, 2017; 森崎, 2014, 2017).



**Fig. 5** ドナン平衡現象の模式図. 負電荷を持つ高分子溶液などがカチオンの吸着相となり, 溶液相と異なる場を形成している.  $Na^+$ ,  $Cl^-$  イオンや水分子は, 両相を自由に移動する.

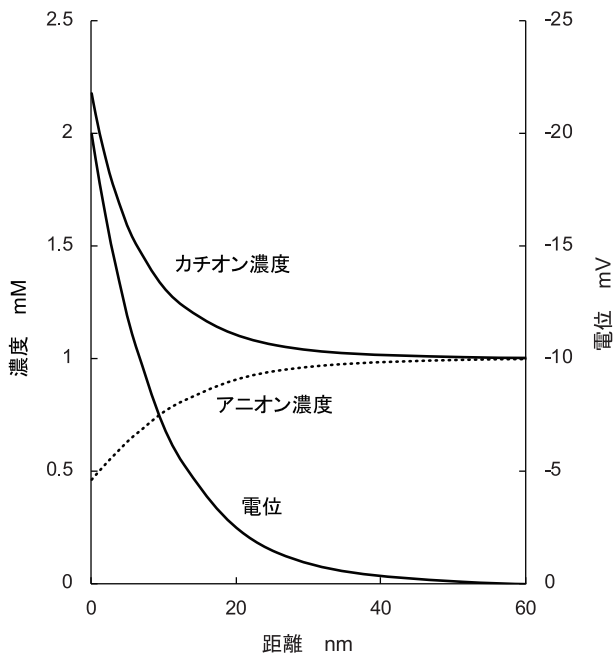


Fig. 6 ポアソン-ボルツマン式から求めたデバイ-ヒッケル近似による拡散電気二重層中のイオンと電位の分布。一価イオン，外液濃度 1 mM.

均質な電荷分布を持つ固体表面の近傍のイオン濃度と電位の関係は，ポアソンの式とボルツマンの式から導かれ，表面電位の絶対値が小さい場合，電位分布  $\psi(x)$  は，次のデバイ-ヒッケル近似の式で表せる（鈴木・石黒，2013; 鈴木，2017）。

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \psi_0 \exp(-\kappa x) \\ \kappa^2 &= \frac{e^2 \sum_i z_i^2 C_{i0}}{\epsilon k T} \\ C_i(x) &= C_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \psi(x)}{k T}\right) \end{aligned} \quad (21)$$

ここで， $x$  は表面からの距離， $\psi_0$  は表面電位， $z_i$  はイオン  $i$  の価数， $C_{i0}$  はイオン  $i$  の溶液濃度， $C_i$  はイオン  $i$  の拡散二重層中  $x$  における濃度である。この式は，拡散電気二重層理論の基本となる近似式である。この式を用いて NaCl 溶液の様な 1 価イオンの負電荷表面近傍の電位とイオン濃度分布を計算すると，Fig. 6 の様になる。表面電荷と同符号の電荷を持つカチオンは表面に近づくに従い濃度が増し，反対符号の電荷を持つアニオンは濃度が減少する。イオンの大きさを無視しているため，誤差を生じる場合がある。

(21) 式で示されるような，理想的な拡散電気二重層理論を適用できない場合が多いため，表面錯体モデルが提案されている。もっとも単純なものが，表面の第 1 層目にスタン層と呼ばれる吸着相を設けるスタン-ギュイ・チャップマンモデルである。シリカ表面に適用される 1 pK ベーシックスタンモデルは，この 1 例である（平館

ら，2000; 小林，2014，2017）。表面の吸着層を，化学吸着面と物理吸着面に分けたモデルが，トリプルレイヤーモデルである（富士圭介，2008，2018）。更に，表面電荷分布にポーリング則を用いて表面原子レベルの配置まで考慮したモデルが，CD-MUSIC（Charge Distribution -Multi Site）モデルである（Hiemstra and van Riemsdijk，1996）。これらのモデルの詳細は，関連文献をご覧いただきたい。

ラングミュアの式に，電荷の影響を組み込むこともできる。これは，次回に詳述する。厳密なイオン吸着を評価するためには，複雑なモデルが必要になるが，複雑なモデルは多数のパラメータを持つため，実用面では適用が困難になる傾向にある。

## 引用文献

- 富士圭介 (2008): 粘土によるイオン吸着のモデリング. 粘土科学, 47: 93–103.
- 富士圭介 (2018): 土壌鉱物による微量元素吸着挙動の予測. 土壌の物理性. 138: 13–20.
- 花井哲也 (1978): 膜とイオン, pp. 161–184. 化学同人, 京都.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H. (1996): A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model. *J. Colloids Interface Sci.* 179: 488–508, doi: 10.1006/jcis.1996.0242
- 平館俊太郎, 足立泰久, ルーク・コパル (2000): 土のコロイド現象の基礎と応用 (その 19), 土壌のイオン吸着反応. 農業土木学会誌, 68: 597–603.
- Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Kooplaal, L.K., Borkovec, M., Benedetti, M.F. and Avena M.J. (1999): Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids Surf. A* 151: 147–166, doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00637-2
- 小林幹佳 (2014): 土壌と界面電気現象, 4. 表面電荷の測定とモデル. 日土肥誌, 85: 258–263.
- 小林幹佳 (2017): 表面電荷の測定とモデル. 日本土肥学会編 土壌と界面電気現象, pp. 89–110. 博友社, 東京.
- Mehrian, T., de Keizer, A., Korteweg, A.J. and Lyklema, J. (1993): Thermodynamics of adsorption of dodecylpyridinium chloride on Na-kaolinite. *Colloids Surfaces A*, 73: 133–143, doi.org/10.1016/B978-1-85861-038-2.50013-9
- 森崎久雄 (2014): 土壌と界面電気現象, 5. 微生物の付着とその後. 日土肥誌, 85: 539–544.
- 森崎久雄 (2017): 微生物の付着とバイオフィーム形成. 日本土肥学会編 土壌と界面電気現象, pp. 143–166. 博友社, 東京.
- 大井節男, 足立泰久, 原口暢朗, ルーク・コパル (2000a): 土のコロイド現象の基礎と応用 (その 17), 吸着現象の物理的基礎. 農業土木学会誌, 68: 351–361.
- 大井節男, 足立泰久, 原口暢朗, ルーク・コパル (2000b): 土のコロイド現象の基礎と応用 (その 18), 吸着現象の物理的基礎. 農業土木学会誌, 68: 479–486.
- 大島広行 (2013): 柔らかい粒子の電気泳動と静電相互作用. 日本物理学会誌, 68: 89–97.

- 大島広行 (2017): 柔らかい粒子の電気泳動と静電相互作用. 日本土肥学会編, pp. 111–142. 博友社, 東京.
- Satake, I. and Yang, J.T. (1976): Interaction of sodium decyl sulfate with poly (L-ornithine) and poly (L-lysine) in aqueous-solution. *Biopolymers*. 15: 2263–2275, doi.org/10.1002/bip.1976.360151113
- 鈴木克拓 (2017): 拡散電気二重層と DLVO 理論の基礎. 日本土肥学会編 土壌と界面電気現象, pp. 40–58. 博友社, 東京.
- 鈴木克拓, 石黒宗秀 (2013): 土壌と界面電気現象, 2. 拡散電気二重層と DLVO 理論. 日土肥誌, 84: 411–417.
- 堤 和男 (1995): 界面エネルギー. 日本化学会編 コロイド化学 I, pp. 62, 東京化学同人, 東京.
- Zhu, B.Y. and Gu, T.R. (1989): General isotherm equation for adsorption of surfactants at solid liquid interfaces. *J. Chemical Soc. Faraday Transactions I*, 85: 3813–3817, doi: 10.1039/f19898503813
- Zhu, B.Y. and Gu, T.R. (1991): Surfactant adsorption at solid liquid interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 37: 1–32, doi: 10.1016/0001-8686(91)80037-K

## 要 旨

植物の養分や汚染物質の多くは、土壌中を吸着しながら移動する。作物養分の効率的利用を図ったり、汚染物質の拡がりを予測し汚染対策を検討する際に、それらの吸着移動現象を理解することが重要になる。そこで、吸着移動現象の基礎について、理論的側面からシリーズで解説する。導入として、本シリーズの構成について記した。次に、熱力学的な見方を用いて吸着現象を説明した。次に、概略のイメージがわかるように、代表的な吸着理論を紹介した。単層吸着の式として、ラングミュアの式、線形吸着式、フロインドリッヒの式、ヒルの式を比較した。また、横相互作用の式とギブスの式、2層吸着のツ・グ式、2層吸着に横相互作用を加えた Mehrian らの式、多層吸着の BET 式、および種々の静電気力による吸着モデルを紹介した。

キーワード：吸着，移動，ラングミュア式，自由エネルギー