

土壌のガス拡散係数の測定法

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	遅沢, 省子 久保田, 徹
巻/号	58巻5号
掲載ページ	p. 528-535
発行年月	1987年10月

土壌のガス拡散係数の測定法*

遅 沢 省 子**・久 保 田 徹**

キーワード 土壌空気, ガス拡散, 測定装置

1. 目 的

土壌中のガス交換は拡散とマス・フローによって生じるが、前者の割合が大きいといわれており^{1,2)}、ガス拡散の測定は重要である。

多孔質体を通るガス拡散測定のための従来の室内実験装置には、能率性、価格費用、結果の信頼性を十分満足させるものが少ない。とりわけ、わが国では土壌のガス拡散の測定例はわずかであり^{3,4)}、拡散係数 D を求める式や測定装置を吟味した報告はみあたらない。

従来、ガス拡散は、拡散ガス量を拡散ガス分圧勾配が一定の状態に測定する定常法、またはその勾配が変化してゆく過程で測定する非定常法によって測定されてきた。定常法では PENMAN は系内に置かれた揮発性溶媒 CS_2 やアセトンが試料を通して拡散する速さを溶媒の重量変化より測定し、さらに古く BUCKINGHAM によって行われた CO_2 定常法を改善した^{5,6)}。VAN BAVEL は PENMAN の蒸気法を改良した⁷⁾。非定常法は TAYLOR によって確立され、白金電極で O_2 を測定した⁸⁾。CURRIE は H_2 -air の相互拡散を熱伝導式ガスセンサーで測定した⁹⁾。

これらのうち、定常法は試料中の拡散ガス分圧勾配を一定にするまで時間がかかった。非定常法の TAYLOR の装置は拡散容器が大きく、容器中の濃度変化が遅いため、センサーの出力の変化の小さい範囲で拡散係数を求めている。CURRIE は精密に装置の検討を行っているが、熱伝導式ガスセンサーを用いたため H_2 濃度と出力の関係が単純関数でなく、 H_2 濃度を求める作業が繁雑であった。また相互拡散ガスの分子量が大きく異なり、おそらく密度流を防ぐため*** と金網などの試料支持体を回避するためと思われるが、試料が下方に向けて大気開放されており、試料がずり落ちる心配があった。ま

た H_2 の取扱い上の危険性があった。

本報告では、簡便安価かつ能率的に拡散を測定するために、非定常法の N_2 -air 相互拡散測定装置を試作し、拡散係数の算出式を比較検討し、用いる式と装置の適合性を確認する実験を行った。

2. 実験方法

1) ガス拡散測定装置

試作したガス拡散測定装置を第1図に示す。

接触面が平滑な2枚の真鍮板を重ねて、下板には上板のスライドを容易にするために押え棒をねじでとめた。長期使用で接触面の平滑性が小さくなる場合は、分解して両スライド面を研磨することができる。真鍮板は幅100mm、長さ140mm、厚さは上板が15mm、下板が10mmである。100 cm³の土壌採取用金属円筒(大起理化製、内径50mm、高さ51mm)が気密に装着できるように、上板の円孔には厚さ5mmのOリングをはめこんだ。上板の円孔の下側1mmの位置には試料を支える金網をのせ、下板と接触しないように試料円筒を固定できるようにした。測定の際には円筒、両スライド面うすくグリースを塗布し、気密性を高めた。

定位置において試料円筒の内壁は下板の円孔の内壁と合致するようにした。内径50mm、厚さ5mm、高さ80mmの有底のアクリルカラムを真鍮板円孔と内壁が合致するようにゴム板(厚さ2mm)を介して下板に固定した。以後この空間を「拡散容器」と呼ぶ。

拡散容器の中央側面の径15mmの円孔にシリコンゴム栓を介してガルバニ電池式 O_2 センサーを挿入した。試料円筒を載せた上板はその円孔が下板の円孔と完全に遮断(位置I)または一致(位置II)できるように自由にスライドできる。

操作はまず位置Iにおいて上板にあげた二つの小円孔(直径8mm)に固定した2本の二方ロックを通して拡散容器をポンベより N_2 ガスで置換する。次に上板をスライドさせて位置IIにし、拡散容器中の N_2 ガスと大気を試料を通して相互拡散させる。大気中より試料を通して拡散容器内へ拡散してくる O_2 の濃度を経時的に O_2 センサーで測定する。

Seiko OSOZAWA and Toru KUBOTA

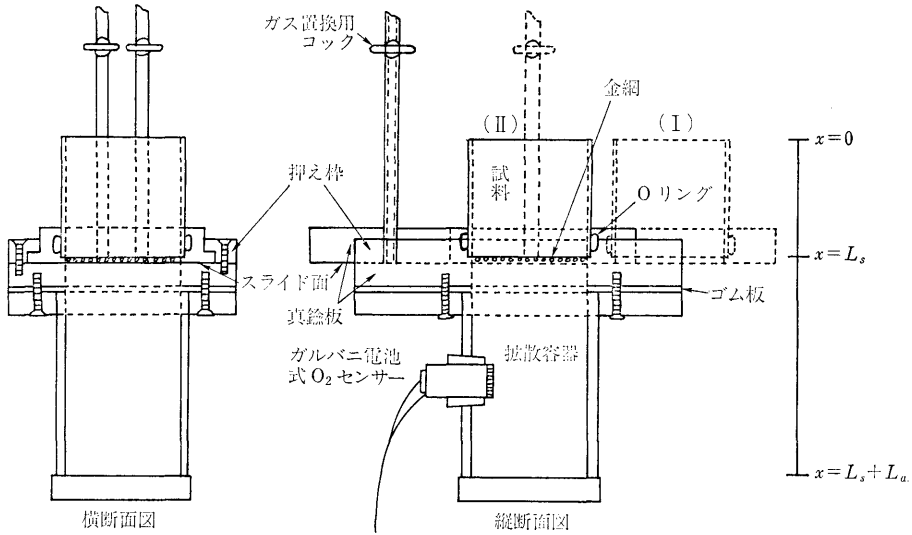
* 本報告は昭和60年度日本土壤肥料学会で発表した。

** 農業環境技術研究所(305 茨城県筑波郡谷田部町観音台)

*** 密度流の影響を避けるためには二つのガスは分子量の近いものを用いるほうがよいという指摘がある⁷⁾。

昭和61年10月15日受理

日本土壤肥料学雑誌 第58巻 第5号 p.528~535 (1987)



第1図 ガス拡散測定装置

x , 流れの方向の距離; L_s , 試料長; L_a , 拡散容器長.

拡散測定においては、上板円孔下部の金網部の気相容積も拡散容器に含めて、正確な容積を補正使用した。また、拡散容器を N_2 で置換し、位置IIにすると金網部の気相容積の空気が混合することも計算上考慮し、瞬間的に(時間 $t=0$ で)その空気が容器中の N_2 と混合するとした。

2) O_2 濃度の測定

ガルバニ電池式 O_2 センサー (コスモス電機(株)製)の電池はPt極とPb極と電解液より構成され、Pt極はテフロン膜を隔てて大気と接触している。Pt極からPb極へ酸素濃度に比例した電流が流れ、検出抵抗の両端電圧として信号を取り出す。

O_2 の測定限界は10 ppm、センサーの寿命は O_2 80,000 %h、温度依存性は常温では無視できるとされている。

センサーの検量のため、既知組成の O_2-N_2 混合ガスで拡散容器を置換して大気圧に戻したのち、密閉系にしてその出力を読んだ。検量は25℃で行った。 O_2 濃度と出力は0~60%まできわめて高い直線性を、また0~100%でも高い直線性を示した。なお、半年後においてもセンサーの出力はやや低下するもののこの直線性は維持された。

3) 装置を用いた拡散係数の決定

2種類の気体(N_2 ガスと空気)が試料を通して拡散容器、大気間を非定常状態で拡散する場合を考える。

試料中のガス拡散は(1)式で表わされるFICKの第1法則に従うものとし、ガスの拡散フラックス(単位時

間、単位断面積あたりのガス拡散量)を求めることにより、対象とする試料中のガス拡散係数を決定する。

$$q = -D \frac{dC}{dx} \tag{1}$$

q : 拡散ガスフラックス ($g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$), D : N_2 -air の相互拡散係数 ($cm^2 \cdot s^{-1}$), C : 拡散するガスの濃度 ($g \cdot cm^{-3}$), x : 流れの方向の距離 (cm).

この方法による拡散係数の決定に関しては、これまでに、拡散ガスの試料中での貯留を考えないTAYLOR⁸⁾による式、それを考慮したCURRIE⁹⁾による式が提案されている。

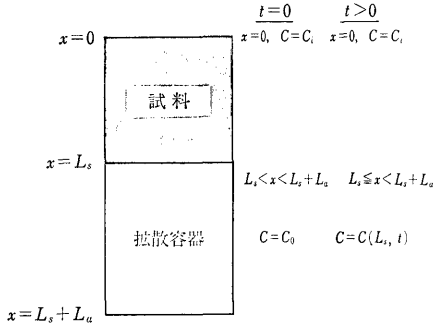
(1) 拡散容器中の拡散ガスの濃度変化から求める(拡散ガスの試料中での貯留を考えない)場合(TAYLOR⁸⁾の式の類似式*)

外気から拡散容器に向かう方向に x の向きをとり、次の四つの仮定をおく(第2図)。

(i) どの時間においても、拡散ガスの濃度勾配は試料中のいたる所で等しく、試料両端の拡散ガスの濃度差 $C(L_s, t) - C_i$ を試料長 L_s で割ったものに等しい。

(ii) 試料の開放端 ($x=0$) での拡散ガスの濃度は常に大気中のそれに等しい。

* TAYLOR は「等価拡散距離」と名付けたパラメータを導入することを主眼としたため後述の(5)式の記述が不鮮明であるが、報文の要点をまとめ、また、 $t=0$ で拡散容器中の拡散ガス濃度 C_0 が完全には0とならない場合にも式が適用できるように C_0 を省略しないで記述した式である。



第 2 図 ガスの貯留を考えない場合の条件

(iii) 拡散容器内ではガスの混合は十分迅速に生じており、その中で濃度差は存在しない。

(iv) 試料中に存在する拡散ガスの量は拡散容器中のそれに比べて十分小さく、無視できる。

すると

$$q = -D \frac{dC}{dx} = -D \frac{C(L_s, t) - C_i}{L_s} \quad (2)$$

ここで、 C_i : 外気(空気)中の拡散ガス濃度 ($g \cdot cm^{-3}$), $C(L_s, t)$: 拡散容器中の拡散ガス濃度* ($g \cdot cm^{-3}$), L_s : 試料長 (cm).

単位時間中に試料を通して外気から拡散容器中へと拡散する拡散ガスの量は、同じ時間内に生じる拡散容器内の拡散ガスの存在量の変化に等しいので、

$$q \cdot A = \frac{dC(L_s, t)}{dt} \cdot L_s \cdot A = \frac{d(C(L_s, t) - C_i)}{dt} \cdot L_s \cdot A \quad (3)$$

ただし、 A : 試料および拡散容器の断面積 (cm^2), L_s : 拡散容器長 (cm).

(2), (3)式から

$$\frac{d(C(L_s, t) - C_i)}{dt} \cdot L_s = -D \frac{C(L_s, t) - C_i}{L_s} \quad (4)$$

$t=0$ のとき、試料両端の濃度差は $C_0 - C_i$ という初期条件のもとで(4)式を解くと

$$D = \frac{L_s L_a}{t} \ln \frac{C_0 - C_i}{C(L_s, t) - C_i} \quad (5)$$

ただし、 C_0 : $t=0$ の拡散容器内の拡散ガス濃度 ($g \cdot cm^{-3}$).

(2) 試料中の拡散ガスの濃度変化に関する式を応用して求める(拡散ガスの試料中での貯留を考える)場合 (CURRIE⁹⁾ の式)

外気から拡散容器に向かう方向に x の向きをとる。試

* 試料と $x=L_s$ で接している容器内のガスは十分に均質であるとしたことによる。

料中の任意の位置に存在し、断面積 A 、流れの方向の厚さ dx の土壌の体積空間を考えると、この体積空間内に存在する拡散ガスに関する質量保存則から、

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial t} &= A(q_{in} - q_{out}) \\ &= A \cdot q_{in} - A \left(q_{in} + \frac{\partial q}{\partial x} dx \right) \\ &= -A \frac{\partial q}{\partial x} dx \\ &= A \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) dx \\ &= D \cdot A \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx \quad (6) \end{aligned}$$

Q : 土壌の微小体積空間中に存在する拡散ガス量 (g), q_{in} : この空間に入る拡散ガスフラックス ($g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$), q_{out} : この空間から出る拡散ガスフラックス ($g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$).

一方、この微小体積空間中に存在するガスの量 Q 、拡散ガスの濃度 C 、およびこの空間の気相率 ϵ の間には次の関係がある。

$$Q = \epsilon C A dx \quad (7)$$

(6), (7)式から

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{D}{\epsilon} \frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} \quad (8)$$

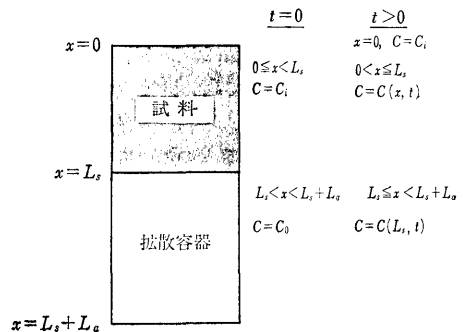
ここで、次の二つの仮定をおく。

(i) 試料の開放端 ($x=0$) での拡散ガスの濃度は常に大気中のそれに等しい。

(ii) 拡散容器内ではガスの混合は十分速やかに生じており、その中で濃度差は存在しない。

これらの仮定に対応する初期および境界条件を第 3 図に示す。

これらの条件下で、CARSLAW と JAEGER¹⁰⁾ の熱伝導式の解法を参考にして(8)式を解くと、CURRIE⁹⁾ の



第 3 図 ガスの貯留を考慮した場合の条件

示したように、

$$\frac{C(x,t)-C_i}{C_0-C_i} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\varepsilon}{L_a} \cdot \frac{\exp(-D\alpha_n^2 t/\varepsilon) \sin \alpha_n x}{\sin \alpha_n L_s [\alpha_n^2 L_s^2 + (\varepsilon/L_a)^2] + \varepsilon/L_a} \quad (9)$$

$\alpha_n : \alpha \tan(\alpha L_s) = \varepsilon/L_a$ の n 番目の正の根.

拡散容器中の拡散ガスの濃度 C は $x=L_s$ における濃度に等しいから

$$\frac{C(L_s,t)-C_i}{C_0-C_i} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\varepsilon}{L_a} \cdot \frac{\exp(-D\alpha_n^2 t/\varepsilon)}{L_s \{ \alpha_n^2 + (\varepsilon/L_a)^2 \} + \varepsilon/L_a} \quad (10)$$

時間 t が大きくなるにつれて右辺の指数項は 0 に収束し、2 項以下を無視することができ、次式で近似される.

$$\frac{C(L_s,t)-C_i}{C_0-C_i} = \frac{2\varepsilon}{L_a} \cdot \frac{\exp(-D\alpha_1^2 t/\varepsilon)}{L_s \{ \alpha_1^2 + (\varepsilon/L_a)^2 \} + \varepsilon/L_a} \quad (11)$$

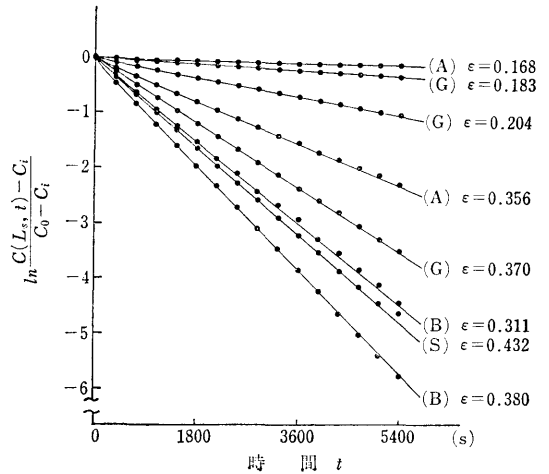
したがって $\ln \frac{C(L_s,t)-C_i}{C_0-C_i}$ 、あるいは $\ln(C(L_s,t)-C_i)$ を t に対してプロットすれば、傾き $-D\alpha_1^2/\varepsilon$ の直線が得られ、 D が求められる.

N_2 と相互に拡散する大気は拡散によってその組成が変わらないと仮定すると、大気成分中どのガスに着目してもよいから、本実験では O_2 に着目する.

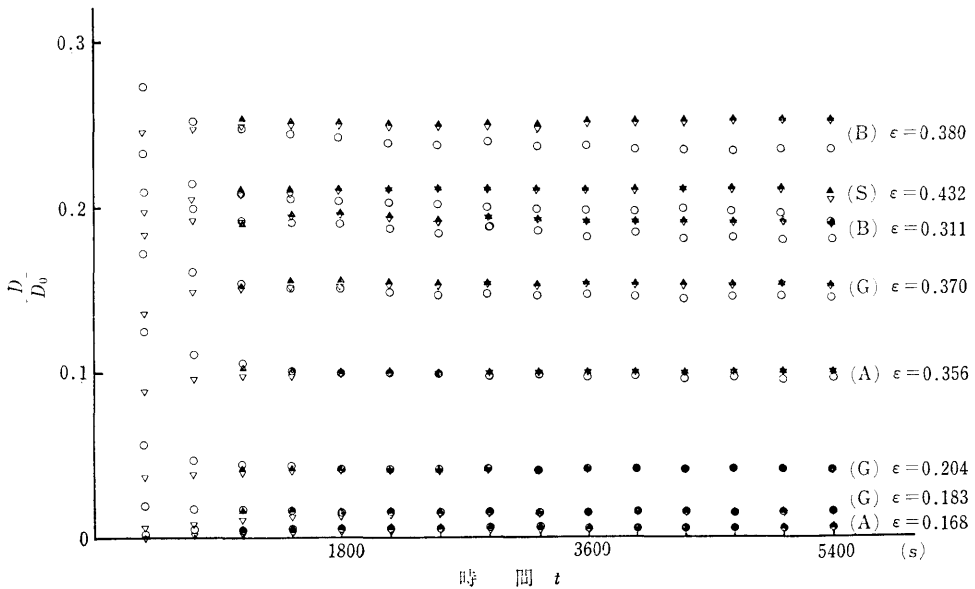
3. 実験結果と考察

1) 拡散係数 D の算出式と装置の適合性の検討

(1) おおのこの式の算出 D 値の比較と測定時間の検討
 ガラスビーズ (直径 1.4~2.0 mm) または風乾 2mm 篩別土壌 (粗砂, 黒ボク土, 灰色低地土) を円筒に充填し, 飽和後, 吸引または加圧法により含水率の異なる試料を調整し, 拡散実験を行い, これから (5), (10),



第4図 試料両端 O_2 濃度差変化割合と時間の関係 ε , 気相率; B, ガラスビーズ; S, 粗砂; A, 黒ボク土; G, 灰色低地土.



第5図 相対拡散係数と時間の関係
 ○, (5)式による; ▽, (10)式による; ▲, (11)式による.
 記号は第4図に準ずる.

(11)式により算出した D 値を比較した。

第4図に $\ln \frac{C(L_s, t) - C_i}{C_0 - C_i}$ と t の関係, 第5図に(5), (10), (11)式より算出した相対拡散係数 D/D_0 と t の関係(ここで D_0 は大気中の N_2 -air 相互拡散係数 $0.178 (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})^{12}$)を示す。

第4図より, 実験開始数分後より, $\ln \frac{C(L_s, t) - C_i}{C_0 - C_i}$ と t の間に高い直線性が成り立つことが観察された。しかし, 実験開始後数分間と拡散が進み試料両端の O_2 濃度差が小さくなってからあとでは, $\ln \frac{C(L_s, t) - C_i}{C_0 - C_i} \sim t$ が直線からややずれる傾向があった。後者については, 拡散ガスの濃度差が0に近づくと, 対数目盛りのプロットによって読み取り誤差が見掛け上拡大されるためと考えられた。

第5図に示すとおり, (5)式により算出される D は時間 t とともに漸減する傾向があった。これは第4図において示される実験開始後数分間の $\ln \frac{C(L_s, t) - C_i}{C_0 - C_i} \sim t$ の非直線性におもに原因して、(5)式ではこの非直線性を説明づけられないことに依存している。その理由はTAYLOR⁸⁾も指摘したように, 試料中の空気存在により, 土壌を通して生じる拡散よりも, 拡散開始時に拡散容器中により速い O_2 濃度の増加をひきおこすからである。(10)式により算出される D は, 右辺の級数2項以下により, t が小さいときの非直線性が説明づけられるため, 一定値が得られるものの, 測定はじめには不安定であり, これは実験開始時の装置のスライド操作により系

が少し攪乱される結果と考えられた。(11)式により算出された D はスライド操作後360秒から時間 t までの $\ln \frac{C(L_s, t) - C_i}{C_0 - C_i} \sim t$ のプロットの傾きから求めたものであるが, t に依存しない一定値が得られた。これらの結果から, 供試土壌については拡散開始後数分後から約30分までの測定をもとに, (11)式により D を求める方法が適当であることがわかった*。また, 拡散実験の操作からは, 測定開始後数分後と約30分後の拡散容器内 O_2 濃度出力の読みと装置外大気 O_2 濃度出力の読みが得られればよいことがわかった。

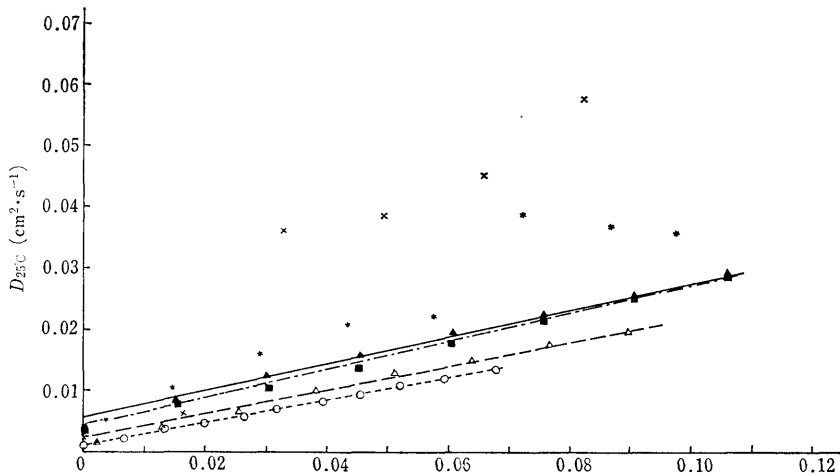
以後, 拡散ガスの試料中の貯留を考慮した式の適用性について確かめる実験を行った。 D の算出には, 簡略化した式(11)式を上記の方法で用いた。

(2) D_0 の測定による理論式と装置の適用性の検証

装置が正確に N_2 -air 相互拡散係数を測っているかを調べるために, 口径の異なるガラス管(内径1.0~5.0mm)を試料円筒中に粘土で固定し, 屈曲のない気相系を作り, 拡散実験を行った。粘土は試料円筒下部2cm深に埋めこみ, 水をはって粘土を通して拡散が生じないようにした。

その結果を第6図に示す。気相率1に相当する拡散係数が, 大気中での N_2 -air 相互拡散係数になる。

* 気相率 ϵ が求められないときは(5)式を適用することになる。その際, 初期・境界条件の簡略化による D の時間依存性を念頭におくことが必要である。



第6図 ガラス管試料の気相率と拡散係数の関係

○, φ1.0mm ($L_s=5.0\text{cm}$, $L_a=7.0\text{cm}$); △, φ1.8mm ($L_s=5.0\text{cm}$, $L_a=7.0\text{cm}$);
■, φ2.4mm ($L_s=5.0\text{cm}$, $L_a=7.0\text{cm}$); ▲, φ2.4mm ($L_s=10.0\text{cm}$, $L_a=7.0\text{cm}$);
*, φ3.0mm ($L_s=5.0\text{cm}$, $L_a=7.0\text{cm}$); ×, φ5.0mm ($L_s=5.0\text{cm}$, $L_a=7.0\text{cm}$).
 L_s , 試料長; L_a , 拡散容器長。

細いガラス管（内径2.4mm以下）では、 D と気相率は比例し、 $D_{0,25^{\circ}\text{C}}=0.203(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$ が得られた。

拡散係数の温度、圧力補正の式¹¹⁾、

$$D_s = D \left(\frac{273}{T} \right)^n \frac{P}{760} \quad (12)$$

D_s ：標準状態(273 K, 760 mmHg)下の拡散係数, D ： T K, P mmHg 下の拡散係数, n ： N_2 -air 相互拡散では $n=1.67$ ¹²⁾、

を用いれば、 $D_0=0.175(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$ となり、物性値 $D_0=0.178(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$ ¹²⁾ときわめて近い値が得られた。内径3 mm以上のガラス管ではグラフの直線性が悪くなるが、これはおそらく管内で乱流が生じるためと推察された。

なお、第6図で、気相率 $\epsilon=0$ での D 値(y 切片)は装置の漏れ*を示すが、これが $\epsilon>0$ での $D\sim\epsilon$ の直線上に位置することより、漏れによる誤差は D 値から差し引くことにより容易に消去されるといえる。

2) 試料中ガス濃度の計算値と実測値の比較

拡散実験中に、試料円筒中のガスを少量(0.5 cm³/回)抽出してガスクロマトグラフィにより O₂ 濃度を測定した**。

拡散容器中の O₂ 濃度変化から算出した D を(9)式に代入することにより計算されるガス抽出位置 x 、時間 t における O₂ 濃度と、実測値を第1表に示す。両者はよく一致した。

3) 拡散容器長と試料長の検討

用いた式と初期、境界条件が適切であれば、 D は拡散容器長、試料長に依存しないはずである。

異なる長さ(7.0cmと12.0cm)の拡散容器を用いてガラス管試料について拡散係数 D を測定した結果を第2表に示す。両者は比較的よく一致した。

第1表 試料中 O₂ ガス濃度の計算値と実測値の比較

$t(\text{sec})$	$x(\text{cm})$	O ₂ 濃度 (%)		測定値 計算値	
		計算値	測定値		
1	680	8.0	14.03	13.45	0.96
2	780	5.0	16.67	16.59	1.00
3	2160	2.0	20.22	20.30	1.00
4	2220	8.0	18.58	18.33	0.99
5	3310	0.5	20.60	20.93	1.02

黒ボク土を充填した試料(試料長10.0cm)を用いた。

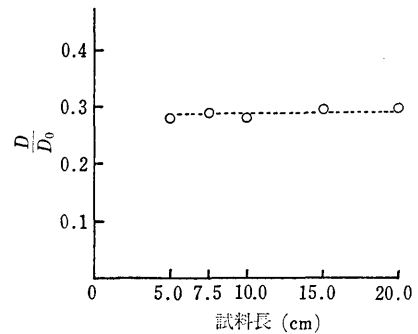
* 漏れの大きさ(気相率0のときの D 値)は便宜上(11)式で $\epsilon=0$ として求めた。第6図では漏れが大きかったが、真鍮板のスライド面を十分研磨することにより、以後の実験では漏れをほとんどなくすることができた。

** 屋外の空気をスタンダードに用い、その O₂ 濃度を 20.93% (文献値)とした。

第2表 異なる長さの拡散容器を用いた時の拡散係数の比較

気相率	D/D_0			
	容器長 7.0cm	容器長 12.0cm	$\frac{D_{L_a=7\text{cm}}}{D_{L_a=12\text{cm}}}$	
1	0.015	0.017	0.016	1.06
2	0.030	0.029	0.030	0.97
3	0.045	0.043	0.047	0.91
4	0.106	0.101	0.104	0.97

内径2.4mmのガラス管試料を用いた。



第7図 異なる長さの試料の拡散係数の比較
ガラスビーズを均一に充填した試料を用いた。

本実験では適用式の境界条件をできるだけ満足させるために試料円筒と同じ径の拡散容器を用いたが、容器内のガスの均質性は容器の形状、大きさが多少変わっても維持されるため、必ずしも同じ径のものである必要はない。しかしながら、短い測定時間でセンサーの十分な出力変化を得るには、拡散容器は小さいほうが便利であろう。

ガラスビーズを均一に充填した異なる長さ(5.0~20.0 cm)の試料について、拡散係数を比較した結果を第7図に示す。拡散係数は試料長に依存しないことが認められた*。

4) その他拡散係数の決定に影響を及ぼす要因についての考察

試料支持体(金網)の影響については、気体分子の平均自由長は 10^{-4} mm程度であり、本報告で用いた金網の開きは約2 mmなので、拡散を妨げる大きさではない。ただし、本実験では金網部が持つ気相体積を拡散容器容積の一部とみなして計算した。

測定中の土壌試料の呼吸が測定値に及ぼす影響については、好気条件下の O₂ 消費は田辺ら¹³⁾の呼吸速度実測値によれば、火山灰土で $2.7 \times 10^{-3} \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、非火山

* ただし、試料長が長い場合、安定した D (11)式による)が得られる時間は数分以上を要した。

灰土で $2.0 \times 10^{-3} \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ であり、本実験条件に換算すると、 O_2 消費量は火山灰土で $0.06 \text{cm}^3/30$ 分、非火山灰土で $0.08 \text{cm}^3/30$ 分となる。30 分間で拡散が 90% 終了するという好氣的条件において、 O_2 消費量を O_2 ガス拡散量で除した値は約 0.2% となり、これは D として 0.8% のマイナス誤差を与えるにすぎない。

拡散ガスの湿度の影響について、多成分の混合気体と、あるガスの相互拡散係数の近似算出式¹⁴⁾、

$$D_{N_2\text{-mix}} = \left(\frac{x_{\text{air}}}{D_{N_2\text{-air}}} + \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{D_{N_2\text{-H}_2\text{O}}} \right)^{-1} \quad (13)$$

mix: air と H_2O ガス (水蒸気) の混合ガス、 x_i : i 成分の分圧、

を用いて $D_{N_2\text{-mix}}$ を計算した。100% の N_2 と、25°C で相対湿度 0% の air あるいは相対湿度 100% の air が拡散する場合の各 D 値は 0.59% 異なった。通常の実験条件ではこれより小さい誤差にとどまるので、実際上、湿度による補正は必要ない。

蒸発の影響については、実験中の土壌試料からの蒸発速度は $0.2 \text{g}/30$ 分程度であり、気相率 0.2 の場合測定終了時で 1% の気相率変化を与えるが、拡散係数に与える誤差は 1% 未満である。

気圧の変化による拡散係数の値の振れは無視できない。気圧が $1 \pm 0.02 \text{atm}$ 変動するとき、(12)式によって D 値は $\pm 2.0\%$ 変動する。(12)式により補正すれば誤差を小さくすることができる。

風の影響については、試料の上端部のガス交換を促し拡散測定に誤差をもたらすことが考えられる。しかしながら、 $1.0 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ の弱風を与えて検討した結果、通常の土壌試料では D 値に対して有意の影響が認められなかった。

4. 結 び

以上のように、試作した非定常のガス拡散測定装置は試料中のガスの貯留を考慮した理論式を適用することにより、簡便に精度よく土壌ガス拡散係数を測定できることを、① 大気拡散係数 D_0 の実測、② 拡散試料中ガス濃度分布のガスクロマトグラフィによる実測値と理論式からの計算値の対比、③ 試料長、容器長、土壌試料の呼吸、蒸発、湿度、風の影響、漏れの誤差等の検討により明らかにした。なお、測定時間は 30 分以下で可能であった。

5. 要 約

土壌のガス拡散を研究するために、非定常のガス拡散測定装置を試作し、ガラス管、ガラスビーズ、風乾篩別

作土 (粗砂、黒ボク土、灰色低地土) を試料に用い、理論と実験結果の適合性を調べた。

大気中の O_2 が試料を通して N_2 ガス置換の容器中へ拡散する際の容器中 O_2 濃度変化から、拡散係数 D を算出した。 O_2 濃度は、 O_2 濃度と直線関係にある出力を持つガルバニ電池式 O_2 センサーで測定した。

装置は非定常状態の相互拡散の解析解を得るための条件を満たすように十分簡単に作られた。

拡散係数の算出式について、① 土壌試料中の拡散ガスの貯留を考慮しない式と、② 考慮する式 (CURRIE⁹⁾ の式) の適用性を検討した結果、① の式の場合安定した拡散係数 D が得られず、平均数% の誤差となることがわかった。② の式では装置のスライド操作による影響は完全には避けられないものの、安定な D 値が得られた。

測定開始数分後と約 30 分後の拡散容器内 O_2 濃度出力の読みと装置外大気中の O_2 濃度出力の読みと、試料気相率、試料長、拡散容器長、時間がわかれば、簡略化された解析解 ((11)式) により拡散係数 D を計算できる。

D は (12) 式により温度補正、できれば圧力補正も行い、ガスの種類に依存しないと考えられる大気拡散係数 D_0 との比 D/D_0 値で表示するほうが便利である。

(11)式中の α_1 計算には、手軽な表¹⁰⁾ あるいはコンピュータの使用も容易である。

屈曲度 1 の気相を持つガラス管を試料として測定した結果、 D は気相率に比例し、実測された大気拡散係数 D_0 値は物性値と一致した。

試料長、容器長を変化させても一定の測定値が得られたことにより、装置と適用式の妥当性を実証した。

土壌試料の呼吸、試料からの水分蒸発、湿度、風の D に及ぼす影響を検討した結果、それらは小さかった。

出力と O_2 濃度の間に直線性の成り立つセンサーを用いたことにより、 O_2 濃度検量線作成、出力から O_2 濃度への換算が不要となり、拡散係数算出が簡便になった。

測定時間は 30 分で十分であった。

謝 辞 北海道農業試験場の粕淵辰昭氏、本研究室の加藤英孝氏には貴重な助言をいただいた。装置の試作段階では農業土木試験場の長谷川周一氏や機械技術係の方にお世話になった。深くお礼申し上げます。

文 献

- 1) BAYER, L. D., GARDNER, W. H. and GARDNER, W. R.: Soil Physics, 4th ed., p. 230~252, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto (1972)
- 2) GRAEGLER, A. R.: Soil Aeration and Plant Growth. Adv. Agron., 18, 57~106 (1966)

- 3) 矢吹萬壽：植物の動的環境, p.113~117, 朝倉書店, 東京 (1985)
- 4) 安田 環：O₂ 供給と作物生育からみた培地環境の改善に関する研究, 野菜試報A, **10**, 185~221 (1982)
- 5) PENMAN, H. L.: Gas and Vapour Movement in the Soil. I. The Diffusion of Vapours through Porous Solids. *J. Agric. Sci.*, **30**, 437~462 (1940)
- 6) PENMAN, H. L.: Gas and Vapour Movement in the Soil. II. The Diffusion of Carbon Dioxide through Porous Solids. *ibid.*, **30**, 570~581 (1940)
- 7) VAN BAVEL, C. H. M.: Gaseous Diffusion and Porosity in Porous Media. *Soil Sci.*, **73**, 91~104 (1952)
- 8) TAYLOR, S. A.: Oxygen Diffusion in Porous Media as a Measure of Soil Aeration. *Soil Sci. Soc. Am Proc.*, **14**, 55~61 (1949)
- 9) CURRIE, J. A.: Gaseous Diffusion in Porous Media. Part 1. A Non-Steady State Method. *Br. J. Appl. Phys.*, **11**, 314~317 (1960)
- 10) CARSLAW, H. S. and JAEGER, J. C.: Conduction of Heat in Solids, 2nd ed., p.128, Appendix IV, Clarendon Press, Oxford (1959)
- 11) 日本化学会編：化学便覧 基礎編II, 改訂2版, p.602, 丸善, 東京 (1975)
- 12) 化学工学協会編：物性定数, 8集, p.230, 丸善, 東京 (1970)
- 13) 田辺一郎・石沢修一：土壌の微生物活性, 農技研報B, **21**, 115~253 (1969)
- 14) 化学工学協会編：物性定数, 1集, p.218, 丸善, 東京 (1963)