

不飽和定常流れ条件下での不攪乱土壌カラム内 溶質移動の解析と評価

堀内将人¹・井上頼輝²・森澤眞輔³・Barokah ALIYANTA⁴

¹正会員 工博 京都大学助手 工学研究科環境地球工学専攻 (〒606-01 京都市左京区吉田本町)

²正会員 工博 福井工業大学教授 工学部建設工学科 (〒910 福井市学園3-6-1)

³正会員 工博 京都大学教授 工学研究科環境地球工学専攻 (〒606-01 京都市左京区吉田本町)

⁴工修 National Atomic Energy Agency (JI. Cinere Ps. Jumat P.O.Box 10 Kby. Lama Jakarta 12240 Indonesia)

不攪乱土壌カラムに非吸着性物質(塩素イオン)および吸着性物質(コバルト)を含む原液を通水することによって得た破過曲線を、土壌水分流れの非一様性と吸脱着反応の非平衡性の両者を考慮したモデルによって解析した。その結果、構造の発達した不攪乱土壌では、攪乱土壌に比べて水分流れが多成分化し分散能も大きくなることを示した。また不攪乱土壌では、粒子内部へ物質が拡散移動してから吸着する成分が増加するため、攪乱土壌に比べて非平衡吸着領域が相対的に増加すること、等を明らかにした。

Key Words : *undisturbed soil, unsaturated column experiment, multi-component moisture flow model, nonequilibrium sorption model, cobalt*

1. 序 論

帯水層のように土壌間隙が水で飽和されている層における汚染物質の吸脱着反応は、多くの場合バッチ実験により把握される。バッチ実験は実験条件を制御しやすく、実験技術的にも簡便である。しかし現実の土壌系では、土壌間隙を満たしている水は流動しているため、カラム実験を通じて汚染物質の吸脱着反応を把握する方がより適切であるといえる。井上ら¹⁾はCdおよびCr(VI)についてバッチ実験とカラム実験を実施し、得られる分配係数値が異なることを報告している。

一方、不飽和層における汚染物質の吸脱着反応については、主として実験技術的および解析的困難さから、飽和条件下での反応特性をそのまま流用することが多い。しかし、不飽和層での汚染物質移動をより精度良く予測するためには、不飽和土壌カラム実験を実施し、得られた汚染物質の破過曲線を解析することにより吸脱着反応特性を把握することが望ましい。そのためには、(1)土壌水分の移動、(2)液相内での汚染物質の移動、(3)汚染物質の土壌との吸脱着反応、の3つの機構を精度良く把握する必要がある。このとき問題となるのは、破過曲線がテーリング現象を示す場合である。この現象を解析するモ

デルとしては、土壌水分流れに注目する多成分流れモデルと、吸脱着反応に注目する非平衡吸脱着反応モデルが提案されており、両モデルともテーリングを示す破過曲線をうまく説明している^{2),3)}。しかしカラム実験系において、両モデルは二律背反するモデルではない。両モデルを並立させた解析を実施することによって、より精度良い吸脱着反応の把握が可能となる。具体的には、トリチウムや塩素イオンのように対象土壌に対して吸着性を示さない物質の破過曲線を多成分流れモデルで解析することによって、土壌水分および液相での物質移動特性を把握する。その上で、吸脱着反応モデルを連立させ、対象吸着性汚染物質の破過曲線を解析する。こうして同定された吸脱着反応モデルおよびそのパラメータ値は、水分流れの非一様性を考慮しないモデルを用いて決定したパラメータ値と異なることは、筆者らが既に確認している⁴⁾。特に近年は、より現実的な場での解析を進める意味で、不攪乱土壌を用いたカラム実験あるいはライシメータや圃場での実験が重要視されており、このような場においては、土壌水分の流れが一樣ではないという実験結果が数多く報告されている^{5),6),7)}。

本研究では、不攪乱土壌カラムおよび同じ土壌を攪乱して充填したカラムを用いた通水実験を実施し、両カラム実験で得た非吸着性物質(塩素イオ

ン)・収着性物質(コバルト)の破過曲線を上述の考え方の元に解析する。両カラムの解析結果の比較から、土壌構造の発達程度の違いが、土壌中での溶質移動特性およびコバルトの収脱着反応特性にどのような影響をもたらすのかについて検討する。

なお本論文では、物質が土壌に保持・残留する現象を総称して収着と表記する。したがって、収着は吸着と吸収を合わせた現象を意味する。

2. 収着性物質の不飽和土壌カラム内移動の

解析手法

(1) 物質移動モデル

カラム実験結果の解析に関する筆者らの既報^{4,8)}と同様に、本研究では、土壌カラム実験において tailing 現象(溶質の破過曲線が sigmoid 型や対称型にならない現象)を示すような収着性物質移動を解析するモデルとして、土壌水分流れの非一様性と収脱着反応の非平衡性の両者を考慮したモデルを採用する。すなわち、土壌水については不動水(immobile water)、緩流水(moderately mobile water)、および急流水(rapidly mobile water)の最高3成分に区分し得る多成分流として存在するとの観点から、物質移動を評価する数学モデルを作成する。土壌水分領域毎の物質移動を記述する数学モデルを、鉛直一次元で記述する。

不動水領域(添え字 im)では、

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ \theta_{im} C_{im} + \eta_{im} (1-f) \rho S_{im} \} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (1)$$

緩流水領域(添え字 m)では、

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \{ \theta_m C_m + \eta_m (1-f) \rho S_m \} \\ & = \frac{\partial}{\partial z} (\theta_m D_m \frac{\partial C_m}{\partial z}) - \frac{\partial}{\partial z} (\theta_m v_m C_m) \\ & \quad - \alpha (C_m - C_{im}) + \beta (C_r - C_m) \end{aligned} \quad (2)$$

急流水領域(添え字 r)では、

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \{ \theta_r C_r + \eta_r (1-f) \rho S_r \} \\ & = \frac{\partial}{\partial z} (\theta_r D_r \frac{\partial C_r}{\partial z}) - \frac{\partial}{\partial z} (\theta_r v_r C_r) - \beta (C_r - C_m) \end{aligned} \quad (3)$$

ここに、不動水(添え字 im)、緩流水(同 m)、急流水(同 r)を成分 i ($i = im, m, r$) と表記することとし、 C_i : 成分 i の土壌水分中の物質濃度 ($\mu\text{g/mL}$)、 S_i : 成分 i に接触する土壌中の物質濃度 ($\mu\text{g/g}$)、 f : 間隙率(-)、 ρ : 土壌の真密度 (g/cm^3)、 θ_i : 成分 i の体積含水率(-)、 v_i :

成分 i の土壌水分の実流速 (cm/h)、 D_i : 成分 i ($i = m, r$) 中での物質の分散係数 (cm^2/h)、 α : 不動水と緩流水との間の物質交換係数 (h^{-1})、 β : 緩流水と急流水との間の物質交換係数 (h^{-1})、 z : 土壌の深さ (cm)、 t : 時間 (h)、 η_i : 成分 i に接触する土壌の全土壌量に対する分率(-) ($\eta_{im} + \eta_m + \eta_r = 1.0$) である。

境界条件と初期条件は次のものを用いる。

$$\text{境界条件: } z=0; \quad C_i = C_0 \quad \text{for } t > 0 \quad (4)$$

$$z=L; \quad \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = 0 \quad \text{for } t > 0 \quad (5)$$

$$\text{初期条件: } t=0; \quad C_i = C_0 \quad \text{for } z < 0 \quad (6)$$

$$t=0; \quad C_i = 0 \quad \text{for } L \geq z \geq 0 \quad (7)$$

ここに、 C_0 : 流入水中物質濃度 ($\mu\text{g/mL}$)、 L : 土壌層厚 (cm) である。式(1)~(3)が、本研究で採用する3成分流れを想定した、不飽和土壌カラム内での物質移動を評価する基礎方程式群である。これらの基礎式を式(4)~(7)の下で解くことによりカラム内での物質移動を解析する。なお、本研究で解析対象の不飽和土壌カラムには、予め長時間一定流速で水道水を流し続けているため、カラム内の水分移動(流れ場)は定常であるとみなしうる。土壌水分量については、

$$\frac{\theta_i}{\theta} = \phi_i \quad (i = im, m, r) \quad (8)$$

とにおいて、

$$\theta = \theta_{im} + \theta_m + \theta_r = (\phi_{im} + \phi_m + \phi_r) \theta \quad (9)$$

$$\text{ただし、} \phi_{im} + \phi_m + \phi_r = 1.0 \quad (10)$$

緩流水と急流水の実流速は、次式で計算される。

$$v_m = \frac{\gamma_m q}{\theta_m} = \frac{\gamma_m}{\phi_m} \frac{q}{\theta} \quad (11)$$

$$v_r = \frac{\gamma_r q}{\theta_r} = \frac{\gamma_r}{\phi_r} \frac{q}{\theta} \quad (12)$$

ここに、 q : ダルシー流速 (cm/h)、 γ_i : カラム表面で供給されるトレーサ溶液のうち i 成分へ配分される分率(-) ($\gamma_m + \gamma_r = 1.0$) である。

分散係数 D_i ($i = m, r$) については、

$$D_i = D_{M_i} \left| v_i \right| + D_d \quad (13)$$

とする⁹⁾。ここに、 D_{M_i} : 成分 i の流れ方向の物質の分散能 (cm)、 D_d : 物質の分子拡散係数 (cm^2/h) である。

D_{M_m} 、 D_{M_r} 、 η_{im} 、 η_m 、 η_r の各値についてはこれまで実測例がなく、 $D_{M_m} \neq D_{M_r} \neq D_{M_r}$ および $\phi_{im} \neq \eta_{im}$ 、 $\phi_m \neq \eta_m$ 、 $\phi_r \neq \eta_r$ となることを支持し、かつ各々の値を推定した研究例はこれまでにない。したがって本研究で

表-1 本研究で検討対象とする収脱着反応モデル

Model	収脱着反応式	パラメータ	備考
Model-1	$S = K_d C$	K_d	1座平衡収脱着反応モデル
A Model-2	$\frac{\partial S}{\partial t} = K_r (K_d C - S)$	K_d / K_r	1座非平衡収脱着反応モデル
B Model-3	$S_1 = K_{d1} C$ $\frac{\partial S_2}{\partial t} = K_r (K_{d2} C - S_2)$	K_{d1}, K_{d2}, K_r	2座(平衡+非平衡) 収脱着反応モデル

は、推定すべきパラメータの数をできるだけ少なくするため、 $D_{M_m} = D_{M_r} = D_M$, $\phi_{im} = \eta_{im}$, $\phi_m = \eta_m$, $\phi_r = \eta_r$ を仮定した。この仮定の妥当性については、今後さらに検討する必要がある。 D_d は $3.6 \times 10^{-3} \text{ (cm/h)}^{10}$ とした。

以上の数学モデルは3成分流れを想定したものであるが、急流水域の存在が無視できる場合は2成分流れモデルが、また不動水域と急流水域の存在が共に無視できる場合は、1成分流れモデルが得られる。

式(1)~(3)を収着性物質について解くには、 C と S との関係、すなわち収脱着反応モデルを連立させる必要がある。本研究では、表-1に示すHenry型の平衡、非平衡収脱着反応モデルを考える。表中の K_d , K_{d1} , K_{d2} は分配係数(mL/g), K_r は反応速度定数(h^{-1})を表す。表-1のA欄は、単一の収脱着反応を想定したモデル群で、B欄は複数の収脱着反応を想定したモデルである。B欄のModel-3は土壤側に2つの収着座を仮定しており、2座収脱着反応モデルとも呼ばれている¹¹⁾。Model-3では、土壤または有機物マトリックスの表面収着座(表-1, Model-3における添字1に対応)への物質の収着を平衡反応で記述し、土壤または有機物マトリックス内への物質の拡散により律速される収着座(表-1, Model-3における添字2に対応)への物質の収着を速度式として記述している。表-1に示した S_1, S_2 は土壤単位質量当たり各収着座に収着される物質質量(mg/kg)を表す。したがって、 $S_1 + S_2$ がA欄における S を意味し、 $K_{d1} + K_{d2}$ がA欄における K_d に対応する。Brusseauら¹¹⁾は2座収脱着反応モデルに土壤・水分流れの非一様性も組み合わせた収脱着反応モデルをMPNE(multi process nonequilibrium)モデルと称し、2.4-STの土壤中移動の解析に用いて実測結果との良い一致を得ている。

(2) 解析手順

a) 水の流動状況と物質移動特性の把握

土壤間隙中を水が一様に流れているのかどうかを把握するためには、非収着性物質の破過曲線を式(1)~(3)で解析すればよい。非収着性物質の場合、式(1)~(3)において $S_i = 0$ と置く。これをCrank-Nicolson

型の有限差分法により電算機を用いて数値的に解き、非収着性物質(塩素イオン)の実測破過曲線と比較する。

式(1)~(3)で構成した数学モデルには多くのパラメータが含まれており、実験条件から一義的に定めることができないパラメータも存在する。それらのパラメータ値を、以下の手順により設定する。

- 1) 1成分流れモデルを各Runの実測破過曲線に適用し、パラメータフィッティングにより D_M の値を定める。
- 2) 2成分流れモデルを各Runの実測破過曲線に適用し、パラメータフィッティングにより D_M , $\phi_m, \phi_m (= 1.0 - \phi_m)$ および α の値を定める。
- 3) 3成分流れモデルを各Runの実測破過曲線に適用し、パラメータフィッティングにより D_M , $\phi_m, \phi_m, \phi_r (= 1.0 - \phi_m - \phi_r)$, $\alpha, \gamma_m, \gamma_r (= 1.0 - \gamma_m)$ および β の値を定める。

以上の方法で得られた1~3成分モデルによる計算結果のうち、実測破過曲線と最も良い一致を示すモデルを目視により判断し、適合モデルとする。ただし、複雑なモデルほどフィッティングパラメータの数が多くなり、計算結果が実測破過曲線により良く適合することは当然である。このため、複数の流れモデルによる計算結果と実測破過曲線とが良い一致を示した場合には、より簡単なモデルを最適流れモデルとする。以上の各モデル計算結果の比較から、カラム内での水の流動状況、液相中での物質の移動特性がある程度把握できる。

b) 物質と土壤との収脱着反応モデルの同定

式(1)~(3)と表-1の収脱着反応モデルとを連立させて前項と同様に数値的に解く。水の流動状況・液相中での物質の移動特性に関係するパラメータは、前項で推定したパラメータ値をそのまま用いる。各モデル中のパラメータ値を、以下の手順により設定する。

- 1) Model-1(1座平衡モデル)を各Runの実測コバルト破過曲線に適用し、パラメータフィッティングにより K_d の値を定める。

表-2 試料土壌の物理化学的特性

真密度 (g/cm ³)	2.55
CEC (cmol(+)/kg-soil)	9.7
有機炭素量 (%)	1.0
pH (H ₂ O)	4.3
pH (KCl)	3.7

2) Model-2(1座非平衡モデル)を各Runの実測コバルト破過曲線に適用し、パラメータフィッティングにより K_d , K_r の値を定める。

3) Model-3(2座モデル)を各Runの実測コバルト破過曲線に適用し、パラメータフィッティングにより K_{d1} , K_{d2} , K_r の値を定める。

以上の方法で得られたModel-1~Model-3による計算結果のうち、実測破過曲線と最も良い一致を示すモデルを目視により判断し、適合モデルとする。収脱着反応モデルについても、複数の収脱着反応モデルによる計算結果と実測破過曲線とが良好一致を示した場合には、より簡単なモデルを最適収脱着反応モデルとする。

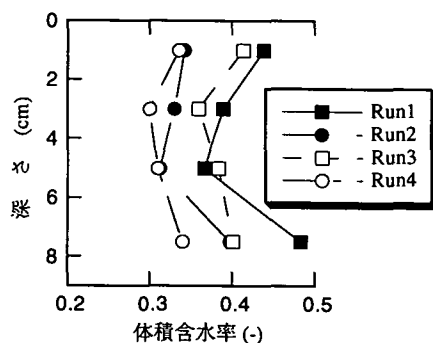
3. 不攪乱土壌カラム通水実験

(1) 実験条件

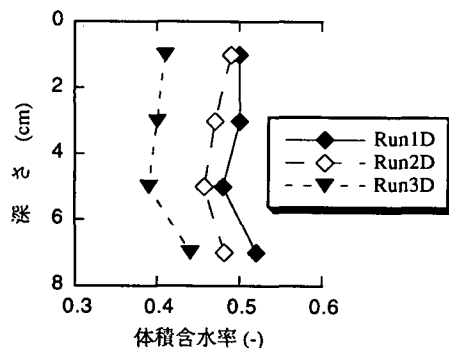
京都市大文字山において、厚さ10~15cmの表土を草根等とともに除去した後、長さ20cm、内径5.0cmのステンレス製円筒カラムを打ち込むことにより不攪乱土壌(褐色森林土)を得た。さらに、不攪乱土壌採取地点とほぼ同じ場所同じ深さで攪乱土壌試料を採取した。試料土壌の物理化学的特性を表-2に示す。攪乱土壌は60℃で24時間乾燥後、不攪乱土壌カラムと同じ見かけ密度になるように注意してカラム(不攪乱土壌カラムと同じカラム)に充填した。土壌の流出を防ぐため、カラム底部には吸湿性を持たないプラスチック製のネットを張った。既報⁸⁾で実施したようなend effectを低減するためのカラム内への空気の吸引は、今回の実験では行っていない。不攪乱土壌カラムは4本、攪乱土壌カラムは3本用意し、カラム通水実験に供した。通水原液は、塩素イオンの破過曲線測定時にはNaClを、コバルト破過曲線測定時にはCo(NO₃)₂を水道水に溶解させ(塩素イオン濃度約360mg/L, コバルト濃度約5mg/L), pHをいずれも4.4に調整した。pHを4.4に調整したのは、通水開始時の流出液pH(=4.4)と同じpHの原液を通水することによってカラム内でのpH変化をなくし、コバルト収脱着反応へのpHの影響をなくすためである。

表-3 実験条件および結果

Run No.	通水速度 (°ルシ-流速) (cm/h)	土壌層 厚さ (cm)	間隙率 (-)	平均 含水率 (-)	平均 飽和度 (%)
Run1	7.69	8.5	0.51	0.42	82
Run2	3.84	9.0	0.55	0.35	64
Run3	4.86	9.0	0.54	0.39	72
Run4	2.24	9.0	0.53	0.32	60
Run1D	4.33	8.0	0.56	0.50	89
Run2D	6.06	8.0	0.53	0.48	91
Run3D	2.57	8.0	0.53	0.41	77



(a) 不攪乱土壌



(b) 攪乱土壌

図-1 カラム内含水率分布

(2) 実験方法

塩素イオン原液またはコバルト原液の土壌カラムへの通水に先立ち、定流量ポンプにより原液の通水速度と同じ速度で水道水を土壌カラムに通水した。用いる水道水は原液と同じpH(=4.4)に調整している。カラム下端からの水の流出速度が通水速度と等しくなった時点(通水開始から約1~3日後)でカラム内水分分布が定常に達したと判断し、水道水を所定の原液に切り換えることによって実験を開始し

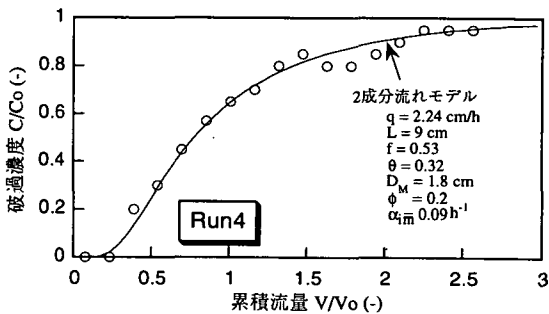
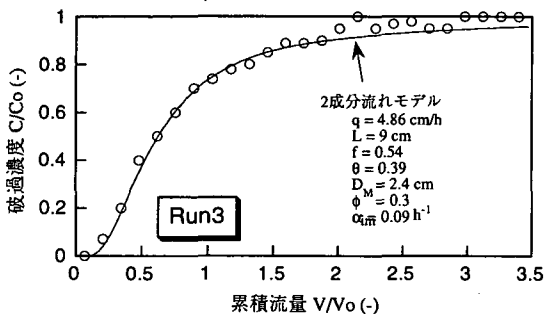
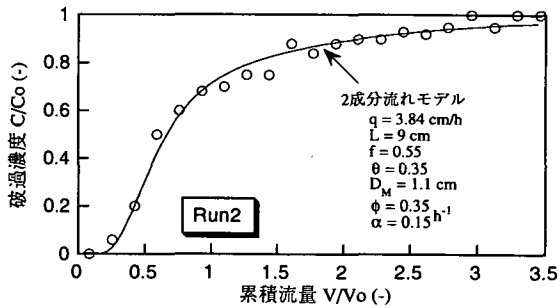
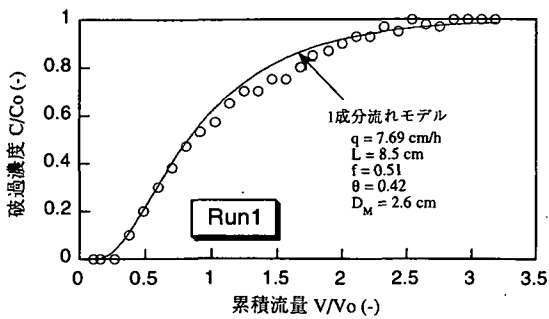


図-2 塩素イオン破過曲線の実測値と計算値（不攪乱土壌カラム）

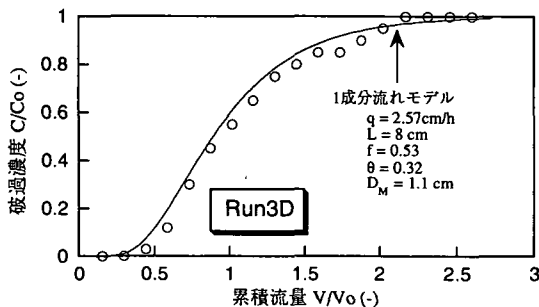
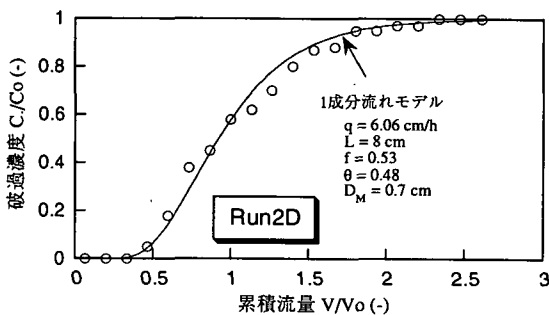
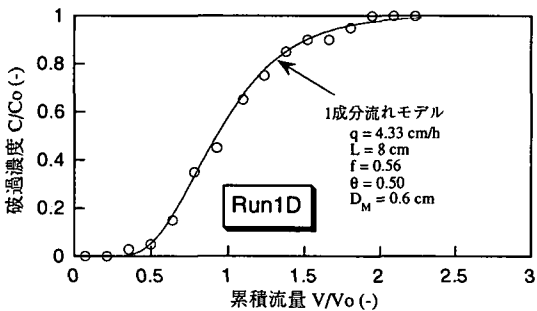


図-3 塩素イオン破過曲線の実測値と計算値（攪乱土壌カラム）

表-4 非収着性塩素イオン破過曲線に対するパラメータフィッティングの結果

Run No.	q (cm/h)	L (cm)	θ (-)	適合流れ モデル	DM (cm)	ϕ_{in} (-)	α (h ⁻¹)
Run1	7.69	8.5	0.42	1成分流れ	2.6	-	-
Run2	3.84	9.0	0.35	2成分 流れ モデル	1.1	0.35	0.15
Run3	4.86	9.0	0.39		2.4	0.3	0.09
Run4	2.24	9.0	0.32		1.8	0.2	0.09
Run1D	4.33	8.0	0.50	1成分	0.6	-	-
Run2D	6.06	8.0	0.48	流れ	0.7	-	-
Run3D	2.57	8.0	0.41	モデル	1.1	-	-

ここに、 q ：ダルシー流速 L ：土壌層厚さ
Run1～4は不攪乱土壌カラム、Run1D～3Dは攪乱土壌カラム。

表-5 コバルト破過曲線に対するパラメータフィッティングの結果

Run No.	θ (-)	流れ モデル	最適収脱着 反応モデル	Model-1	Model-2	Model-3			
				K_d (mL/g)	K_d K_r (mL/g) (h ⁻¹)	K_{d1} (mL/g)	K_{d2} (mL/g)	K_d ($K_{d1}+K_{d2}$)	K_r (h ⁻¹)
Run1	0.42	1成分流れ	Model-3		4 3	3	2.2	5.2	0.17
Run2	0.35	2成分			4 3.5	2.9	2.7	5.6	0.07
Run3	0.39	流れ		2.9	4.6 3	3.9	3.5	7.4	0.06
Run4	0.32	モデル		3.7		3.4	3.2	6.6	0.03
Run1D	0.50	1成分	Model-3		6.8 3.1	6	0.8	6.8	0.06
Run2D	0.48	流れ			5.5 1.7	4.3	1.8	6.1	0.08
Run3D	0.41	モデル			5.5 0.5	4.3	1.5	5.8	0.04

網かけは最適選択モデルにおいてフィッティングにより求めたパラメータ値を示す。
Run1～4は不攪乱土壌カラム、Run1D～3Dは攪乱土壌カラム。

- θ : 体積含水率
- K_{d1} : 平衡収着領域の見かけの分配係数
- K_{d2} : 非平衡収着領域の見かけの分配係数
- K_r : 非平衡収着反応の反応速度定数
- K_d : 土壌全体としての分配係数

た。実験では始めに塩素イオン原液を通水し、流出液中塩素イオン濃度が原液濃度とほぼ等しくなるまで通水を継続した。次に、流出液中塩素イオン濃度が水道水中塩素イオン濃度と等しくなるまで水道水を通水した後、通水原液をコバルト原液に切り替えた。コバルト原液も、流出液中コバルト濃度が原液濃度とほぼ等しくなるまでカラムへの通水を継続した。カラム表面にはろ紙(Whatman No.40)を敷き、できるだけ均一に散水されるように配慮した。カラム流出液はフラクションコレクターにより分取し、硝酸銀法¹²⁾により塩素イオン濃度を、原子吸光光度法¹³⁾

によりコバルト濃度を測定した。実験終了後直ちにカラムを分解して深さ1.5～2.0cm毎に試料土壌を採取し、炉乾法¹⁴⁾により含水率を測定した。

(3) 実験結果および解析結果

各Runにおける実験条件(通水速度、土壌層厚、間隙率)、カラム内平均含水率および平均飽和度を表-3に、カラム内含水率分布を不攪乱土壌、攪乱土壌に分けて図-1に示す。図-1に示す通り、end effectの影響によりカラム下部において含水率の増加が見られる。またこの傾向は、不攪乱土壌カラムの方が顕著

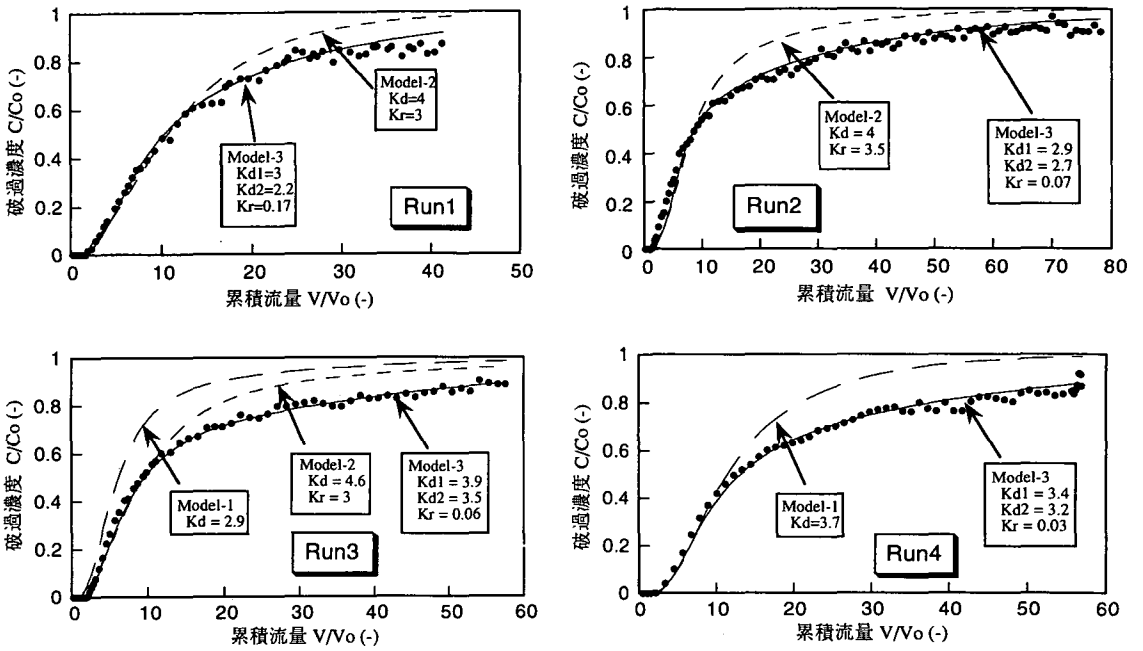


図-4 コバルト破過曲線の実測値と計算値（不攪乱土カラム）

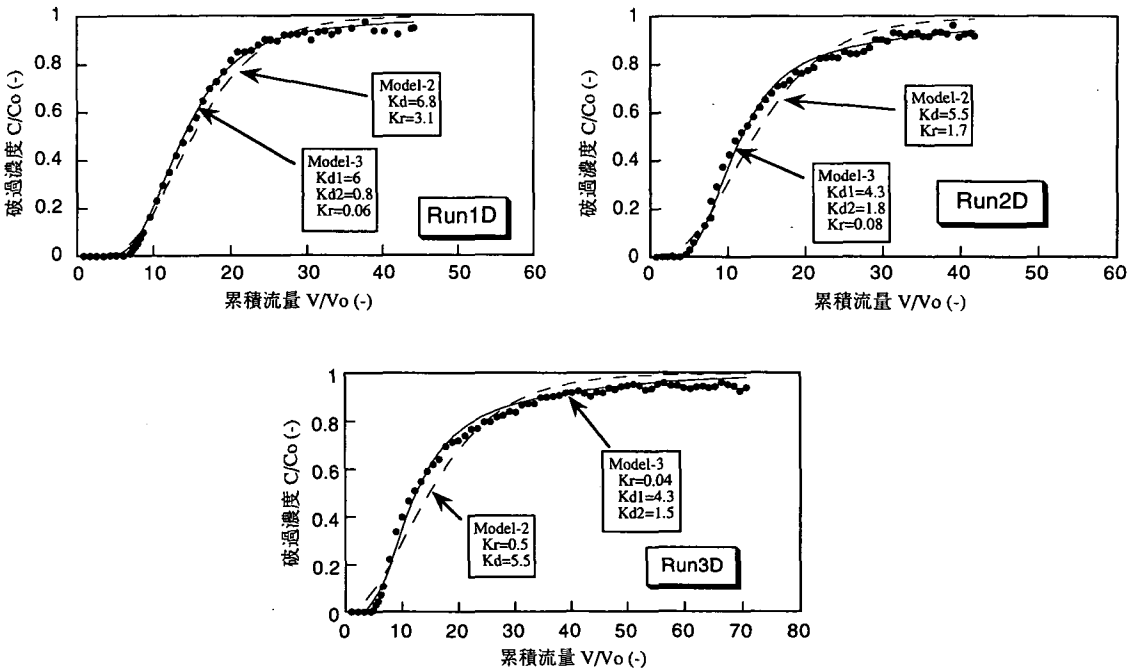


図-5 コバルト破過曲線の実測値と計算値（攪乱土カラム）

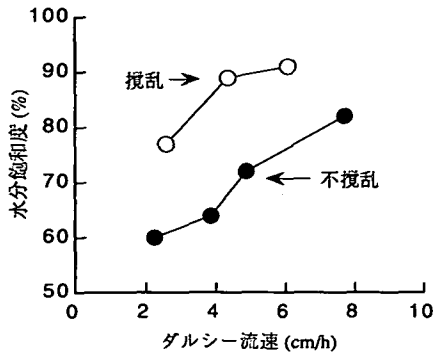


図-6 ダルシー流速と水分飽和度との関係

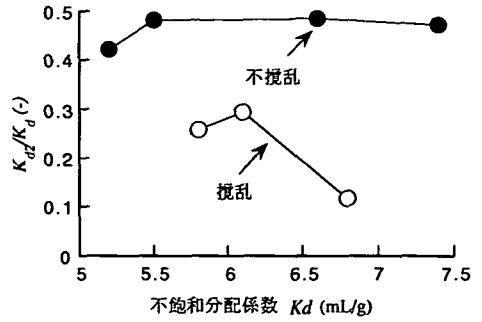


図-7 不飽和分配係数 (K_d) と K_{d2}/K_d との関係

である。塩素イオンの破過曲線については、実測結果と2章で述べた解析手法により計算した結果を図-2,3に示す。図の横軸は、カラム内水分量(V_w)に対する累積通水量(V)の比で表している。それらの計算において設定したパラメータ値を表-4に示す。図-1のように土壤中の含水率が深さ方向に変化しているため、式(1)~(3)中の θ_i は厳密には深さ方向に変化させるべきである。しかし今回の解析では、土壤カラム全体の平均的な水の流動状況、収脱着反応を把握することを目的としたため、式中の θ_i は全て深さ方向に一定値を与えて計算を実施した。不攪乱土壤の場合にはRun1が1成分流れモデルで、その他の3つのRunは2成分流れモデルで計算値と実測値が良く一致した。攪乱土壤の場合には、いずれのRunでも1成分流れモデルで計算値と実測値が良く一致した。

コバルトの破過曲線についても、実測結果と計算結果を図-4,5に、計算において設定したパラメータ値を表-5に示す。表中の網かけをしている欄は、その収脱着反応モデルによる計算値が実測値と最も良く一致したことを意味する。不攪乱、攪乱いずれのカラムも、すべて2座収脱着反応モデル(Model-3)による計算値が実測値と最も良い一致を示した。

4. 考察

(1) 不攪乱土壤における水の流動状況

攪乱土壤カラムでは、いずれのカラムでも塩素イオン破過曲線を1成分流れモデルで記述することができ、間隙内を水が一様に流れていると判断できる。一方不攪乱土壤カラムの場合には、4カラム中3カラムで不動水領域の存在を考慮した2成分流れモデルを適用する必要がある。また1成分流れモデルで記述できたRun1についても、フィッティングにより求めた分散能(D_M)の値(=2.4 cm)は、攪乱土壤カラムについて求めた分散能に比べて2倍以上大きな値であっ

た。2成分流れモデルによるフィッティング結果(Run2~4)でも、分散能は攪乱カラムよりも大きな値を示した。分散能は主に土壤間隙内を流れる水の水理学的変動(流速の場所的変動、多孔体中を流れることによる拡がり)に起因する¹⁵⁾。以上のことから、土壤構造の発達によって土壤間隙水の流動状況はより複雑化し、不動水領域の存在が無視できなくなることは明らかである。

図-6はダルシー流速とカラム内平均水分飽和度との関係を、不攪乱土壤、攪乱土壤にわけて示した図である。両土壤ともダルシー流速の増加により水分飽和度が上昇しているが、同じダルシー流速に対する水分飽和度は、不攪乱土壤の方が約15~20%も低い値を示している。このことは不攪乱土壤の方が土壤構造の発達、団粒化が進んでいるため間隙径分布が広くなり、大間隙が増えることによって水が通りやすくなった結果と考えられる。

(2) 収脱着反応モデルの同定

不攪乱土壤カラムにおけるコバルトの破過曲線は、いずれのRunでも破過の始まりが早く、流入液濃度に等しくなるのに長時間を要するという典型的な tailing 現象を示している。攪乱土壤カラムでもコバルトの破過曲線に tailing 現象は見られるものの、不攪乱土壤カラムに比べると破過濃度が流入液濃度に近づくのがはるかに早い。同定された反応モデルは、攪乱、不攪乱土壤ともに土側に2種類の収着座を仮定した2座収脱着反応モデルであった。しかし、モデル中のパラメータ値には明確な違いが存在する。図-7は、2座モデルによるフィッティングで求めた K_d ($=K_{d1}+K_{d2}$) と K_{d2}/K_d (トータル K_d 値に対する非平衡成分 K_{d2} の比率) との関係を示した図である。表-5に示したように、Model-3により得られた K_d ($=K_{d1}+K_{d2}$) は、不攪乱土壤の場合5.2~7.4 (mL/g)、攪乱土壤の場合5.8~6.8 (mL/g) と大差ない。ところが不攪乱土壤の場合、 K_{d2}/K_d は

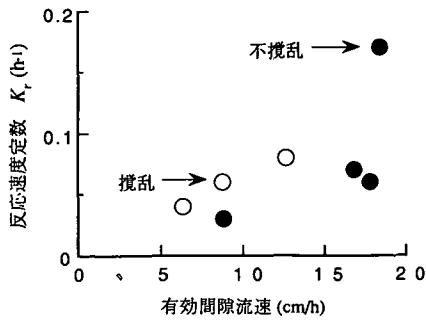


図-8 有効間隙流速と反応速度定数 (K_r) との関係

すべて0.4以上の値を示すのに対し、攪乱土壌の K_{d2} / K_d は0.1~0.3にとどまっている。このことは、pH4.4の酸性溶液中ではイオン交換が支配的^{16),17)}であると考えられるコバルトの収着反応が、土壌構造の発達程度によってその特性を変化させることを、モデル解析の面から支持する結果であるといえる。前述したように、2座収脱着反応モデルは固相側に平衡、非平衡反応領域の存在を仮定するモデルであり、平衡反応領域は主に表面反応あるいは粒子間反応、非平衡反応は主に粒子内反応に対応する。不攪乱土壌の場合、構造が発達し団粒化しているため、巨視的に見た土粒子としての平均的な大きさは攪乱土壌よりも大きい。粒子が大きくなれば粒子間反応に関与する表面交換率は少なくなり、代わって粒子内部へ拡散移動してから反応する成分が増加する。そのため不攪乱土壌カラムの場合、 K_{d2} で表現される非平衡収着領域が相対的に増加したものと考えられる。

図-8は、有効間隙流速(通水速度を流動水含水率で除した値)と反応速度定数 K_r との関係を不攪乱土壌、攪乱土壌に分けて示した図である。攪乱土壌、不攪乱土壌ともに、間隙流速が速くなるほど反応速度が大きくなる傾向を示している。これは流速が速くなることによって、粒子内への物質の拡散移動が促進されるためと解釈することができ、水分流れにおける水理学的分散(一般に間隙流速に比例する^{9),18),19)}と同じ特性を示している。すなわち、水分移動が粒子内反応にも関与していることが推定される。

(3) 本研究で得た知見の環境工学分野での意義と展望

本研究では、同一の土壌を用いて、構造の発達程度の違いが収着性汚染物質の土壌中での移動にどのような影響をもたらすのかを、カラム実験およびモデル計算によって比較・考察した。その結果、土壌構造の発達によって土壌水流れの非一様性・収着反応の非平衡性がより顕著になることを明らかにし

た。図-4と図-5とを比較すると明らかなように、この効果は土壌カラムからの汚染物質の破過速度(破過し始める時間の速さ)の増加という結果をもたらす。すなわち現実の土壌環境では、一樣流れおよび平衡反応を仮定して推定される移動速度よりもはるかに速く汚染物質が移動し、地下水層に到達することを意味する。このことは環境工学分野において非常に重要である。今後対象場が特定された場合、土壌構造の発達程度を考慮し評価することが、汚染物質の不飽和土壌中移動を精度良く予測する上で不可欠な要因であるといえる。また本研究では、トータルとしての K_d 値が、攪乱、不攪乱土壌でほぼ同じ値をとることを示した。すなわち、室内攪乱土壌カラム実験によって K_d 値を推定し現実の土壌環境に適用しても大きな誤差はないため、土壌構造の発達を適切に評価できれば、本研究で採用した数学モデルによって汚染物質の実土壌内移動を予測することが可能である。今後は不攪乱土壌カラムの大きさ(主に直径)を変化させて同様の実験を実施したり、現実の野外土壌を対象にした大規模な通水実験を実施することにより、不攪乱土壌カラム実験から得た知見を現実場にスケールアップさせる方法について検討することが、重要な研究課題である。

5. 結論

本研究では、不攪乱土壌中での収着性物質の移動特性に注目し、土壌構造の違いによる水分移動特性および収着反応特性の変化について実験的な検討を行った。以下に、得られた結果ならびに結論をまとめる。

一不攪乱土壌における水の流動状況および液相での物質の移動特性について一

(1) 攪乱土壌カラムでは、いずれのカラムでも塩素イオン破過曲線を1成分流れモデルで記述することができ、間隙内を水が一樣に流れていると判断できる。一方不攪乱土壌カラムの場合には、4カラム中3カラムで不動水領域の存在を考慮した2成分流れモデルを適用する必要があった。1成分流れモデルで塩素イオン破過曲線が記述できた場合も、フィッティングにより求めた分散能(=2.4 cm)は、攪乱土壌カラムの場合に比べて2倍以上大きな値であった。以上のことから、土壌構造の発達によって土壌間隙水の流動状況はより複雑化し、不動水領域の存在が無視できなくなることは明らかである。

一不攪乱土壌における収脱着反応特性について一

(2) 不攪乱土壌カラムにおけるコバルトの破過曲線は、どのRunともに典型的なtailing現象を示した。攪乱土壌カラムでもコバルトの破過曲線にtailing現象は見られるものの、不攪乱土壌カラムに比べ

ると破過濃度が流入液濃度に近づくのがはるかに早い。

- (3) 同定した反応モデルは、攪乱、不攪乱土壌ともに土側に2種類の収着座を仮定した2座収脱着反応モデルであった。さらに、攪乱、不攪乱土壌の K_d 値はほぼ同じ値を示した。
- (4) K_{d2}/K_d は不攪乱土壌の方が攪乱土壌に比べて約1.5~4倍大きな値を示した。不攪乱土壌において K_{d2} で表現される非平衡収着領域が相対的に増加したのは、構造が発達し団粒化しているため、粒子内部へ拡散移動してから反応する成分が増加したためと考えられる。
- (5) 攪乱、不攪乱土壌ともに間隙流速が速くなると反応速度が大きくなる傾向を示した。これは流速が速くなることによって、粒子内への物質の拡散移動が促進されるためと考えられる。

参考文献

- 1) 井上頼輝, 森澤真輔: 廃棄物埋立地周辺の地下水汚染防止工法に関する試験的研究, 昭和58年度科学研究費補助金研究成果報告書, 1984.
- 2) van Genuchten, M. Th., Davidson, J. M. and Wierenga, P. J.: An Evaluation of Kinetic and Equilibrium Equations for the prediction of pesticide movement in porous media, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol.38, pp.29-35, 1974.
- 3) van Genuchten, M. Th., Wierenga, P. J. and O'Conner, G. A.: Mass transfer studies in sorbing porous media III, Experimental evaluation with 2,4,5-T, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol.41, pp.278-285, 1977.
- 4) 堀内将人, 森澤真輔, 田中武次, 井上頼輝: 不飽和定常流砂カラム内での収着性物質移動の解析, 衛生工学研究論文集, 第23巻, pp.197-208, 1987.
- 5) Anderson, J. L. and Bouma, J.: Water movement through pedal soils II, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, Vol.41, pp.419-423, 1977.

- 6) Omoti, U. and Wild, A.: Use of fluorescent dyes to mark the pathway of solute movement through soils under leaching conditions 2. Field experiments, *Soil Sci.*, Vol.128, pp.98-104, 1979.
- 7) 佐久間敏夫, 老松博行, 飯塚文男, 岡島秀夫: 乱さない土壌における物質移動の不均一性, 日本土壤肥科学会誌, 第50巻, pp.10-16, 1979.
- 8) 堀内将人, 井上頼輝, 松下直幹, 吉田卓司: 不飽和土壌の収脱着反応特性への含水率の影響に関する実験的検討, 土木学会論文集, No.452/II-20, pp.1-10, 1992.
- 9) Perkins, T. K. and Johnston, O. C.: A review of diffusion and dispersion in porous media, *Soc. Petrol. Eng.*, Vol.3, pp.70-81, 1963.
- 10) 地下水ハンドブック編集委員会編: 地下水ハンドブック, 建設産業調査会, 1979.
- 11) Brusseau, M. L., Jessup, R. E. and Rao, P. S. C.: Modeling the transport of solutes influenced by multiprocess nonequilibrium, *Water Resour. Res.*, Vol.25, pp.1971-1988, 1989.
- 12) 厚生省生活衛生局水道環境部監修: 上水試験法 1985年版, 日本水道協会, pp.343-344, 1985.
- 13) 保田和雄, 長谷川敬彦: 原子吸光分析, 講談社サイエンスティフィク, pp.158, 1972.
- 14) 土壤物理性測定法委員会編: 土壤物理性測定法, 養賢堂, pp.48-51, 1972.
- 15) Fried, R. A.: *Groundwater pollution*, Elsevier, 1975.
- 16) Pourbaix, M.: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Pergamon Press, pp.322-329, 1966.
- 17) Bangash, M. A., Hanif, J. and Ali Khan, M.: Sorption Behavior of Cobalt on Illitic Soil, *Waste Management*, Vol.12, pp.29-38, 1992.
- 18) Ogata, A.: *Theory of Dispersion in a granular medium*, U.S.Geol. Prof. Pap., 1970.
- 19) Passioura, J. B.: Hydrodynamic dispersion in aggregated media, I, Theory, *Soil Sci.*, Vol.111, pp.339-344, 1971.

(1996. 9. 19 受付)

EVALUATION OF SOLUTE TRANSPORT IN UNDISTURBED SOIL COLUMN UNDER STEADY UNSATURATED FLOW CONDITIONS

Masato HORIUCHI, Yoriteru INOUE, Shinsuke MORISAWA
and Barokah ALIYANTA

Using disturbed and undisturbed soil columns, solute transport under steady unsaturated moisture flow were studied experimentally and theoretically. Chloride and cobalt were used as tracer materials. Solute transport in undisturbed soil were characterized as follows. (1) Soil moisture flow were simulated almost well by the two-component (mobile-immobile) moisture flow model. (2) Diffusivity of solute transport were more than two times as large as that in disturbed soil columns. (3) Nonequilibrium sorption (diffusion within sorbent matrix) had a significant impact on tailing of breakthrough curves. (4) The fraction of nonequilibrium sorption relative to the total distribution coefficient (K_{d2}/K_d) were found to be about 1.5 to 4 times as large as that for disturbed soil columns.