

# 降雨時における土壌カラムからの コロイド粒子の流出挙動

本下晶晴<sup>1</sup>・小松登志子<sup>2</sup>・Per MOLDRUP<sup>3</sup>・尾崎則篤<sup>4</sup>・福島武彦<sup>5</sup>

<sup>1</sup>学生会員 工修 広島大学大学院博士課程後期1年 (〒739-8527 東広島市鏡山1丁目4-1)

<sup>2</sup>正会員 工博 広島大学助教授 工学部土木工学教室 (〒739-8527 東広島市鏡山1丁目4-1)

<sup>3</sup>Ph.D., Assoc. Prof., Dept. of Civil and Environ. Eng., Aalborg Univ. (Sohngaardsholmsvej 57, DK-9000 Aalborg, Denmark)

<sup>4</sup>正会員 工博 広島大学助手 工学部土木工学教室 (〒739-8527 東広島市鏡山1丁目4-1)

<sup>5</sup>正会員 工博 広島大学教授 工学部土木工学教室 (〒739-8527 東広島市鏡山1丁目4-1)

近年、コロイド粒子に吸着した汚染物質の土壌内移動が注目されるようになってきた。本研究では汚染物質の運び手となる土壌コロイド粒子の降雨時における移動について、不攪乱・攪乱土壌を用いたカラム実験により検討を行った。その結果、攪乱土壌では不攪乱土壌に比べてコロイド粒子の流出量が多いことが分かった。また、降雨強度が小さい場合、雨水中にNa<sup>+</sup>を含む場合および雨水のイオン強度が小さい場合にはコロイド粒子の流出量が多くなること、土壌中にmacroporeがある場合はない場合に比べ降雨初期にコロイドの流出量が多いが全流出量は少ないことが明らかになった。モデル解析の結果から、macroporeがある場合はコロイド粒子の流出は拡散律速であることが示された。

**Key Words :** soil colloid transport, soil structure, macropores, irrigation intensity, turbidity, parabolic diffusion model

## 1. 背景および目的

土壌・地下水汚染は深刻な環境問題の一つであり、この問題を考える上で、汚染物質の移動形態を把握することは重要である。従来、汚染物質は土壌内を溶存態または非水溶性液体 (NAPL) などとして移動すると考えられていたが、近年になり、汚染物質がコロイド粒子に吸着して移動するという新たなメカニズムが注目されるようになってきた<sup>1), 2), 3), 4)</sup>。

コロイド粒子は、一般に粒子径が約1nm~1μmの微細な粒子である<sup>3)</sup>。また、その種類としては、土壌中に含まれる微小粘土粒子などの土壌コロイド粒子やフミン酸や高分子有機化合物のような有機コロイドなどが挙げられる。

コロイド粒子に汚染物質が吸着されると、コロイ

ド粒子の移動と共に、汚染物質も土壌内を移動する。例えば、汚染土壌サイトや廃棄物埋め立て地からは、重金属<sup>5)</sup>、PAHs (多環芳香族炭化水素類)<sup>6)</sup>、プラスチック可塑剤などがコロイド粒子と共に土壌中を移動する可能性が大きい。また、農地ではシマジンなどの農薬<sup>7), 8)</sup>や肥料中のリン<sup>9)</sup>がコロイド粒子や土壌微粒子に吸着し、降雨時に土壌中を移動する。市街地などでは近年注目されつつあるPAHsや重金属などの汚染物質が浮遊粉塵に吸着して地表面に降下し<sup>10)</sup>、降雨時に雨水により流され、土壌内へと浸入する。

最近では、市街地における浸透面の減少に伴い雨水の地下浸透が少なくなっており、地下水涵養のためにも雨水の土壌浸透が推奨されている。しかし、前述のようなコロイド粒子による汚染物質の輸送が

Table 1 Experimental conditions for the six soil colloid leaching experiments. Duplicate soil columns were used for each experiment.

Exp. No.	Soil structure		Irrigation intensity (mm/hr)	Duration of irrigation (hr)	Interval between irrigations (hr)	Number of irrigations	Applied solution
	Soil handling	Artificial macropores					
1	Packed soil	0	10	3	24	3	0.085mM NaCl+ 0.015mM CaCl <sub>2</sub>
2	Intact soil	—					
3	Packed soil	4					
4		0	30	1			0.1mM CaCl <sub>2</sub>
5			10	3			0.1mM CaSO <sub>4</sub>
6							

あれば、土壌浸透により土壌・地下水汚染を招く恐れもある。したがって、コロイド粒子による汚染物質の輸送機構を解明することは今後、重要な課題となるものと思われる。

汚染物質輸送にコロイド粒子が関与することによる問題点は、コロイド粒子は微小であるため、表面積が大きく、汚染物質を吸着しやすいという点である。また、農薬、PAHs、ダイオキシンなどの疎水性汚染物質は溶存態としては移動しにくいと考えられるが、有機性コロイド粒子に吸着することによって、長距離を移動する恐れがある<sup>3)</sup>。微小粘土粒子などの無機性コロイド粒子もその表面に存在する有機物に疎水性汚染物質が吸着したり、あるいは重金属やリンなどの無機性の汚染物質が吸着し、輸送される可能性もある。

もう一つの問題点は、吸着した汚染物質の移動速度が水の流速に比べ、相対的に速くなることである<sup>3)</sup>。その理由としては、コロイド粒子がその大きさと有している電荷により小さな土壌間隙から排斥され大きな土壌間隙を選択的に移動するためではないかと考えられている<sup>11)</sup>。

欧米ではすでにこのようなコロイド粒子による汚染物質の輸送に関する研究はいくつか行われているが<sup>1), 2), 3), 4), 5), 6)</sup>、日本の土壌での研究例はなく、コロイド粒子による汚染物質の輸送機構に関してはまだ明らかにされていない。

コロイド粒子の土壌内における生成・移動機構の把握は、今後の土壌・地下水汚染防止対策を考えていく上でもきわめて重要な課題である。そこで、本研究では、コロイド粒子を粒子径が1μm以下の粒子と定義し、土壌カラム（内径×土層厚：20cm×20cm）を用いて、不攪乱土壌と攪乱土壌におけるコロイド粒子の流出挙動の比較と、各要因

（macroporeの有無、降雨強度、雨水の化学的組成）がコロイド粒子の移動に与える影響について検討した。また、それらの実験結果に2つのモデルを適用して、解析を行った。

## 2. 実験方法

### (1) 土壌カラムの充填方法および実験方法

本研究では、様々な要因が降雨時におけるコロイド粒子の土壌内での挙動にどのような影響を与えるかについて土壌カラムを用いて検討した。コロイド粒子の挙動に影響を与える要因としては、土壌試料の状態（攪乱・不攪乱）、macroporeの有無、降雨強度、供給水の化学的組成に着目した。ここで、降雨強度は通常起こりうる10mm/hr、台風時などの大雨の際に起こりうる30mm/hrに設定した。また、供給水（3種類）については、自然の雨水の組成に近くするため、雨水に含まれるイオンのうち比較的大きな割合を占めるNa<sup>+</sup>とCa<sup>2+</sup>の濃度が雨水中の濃度<sup>12)</sup>とほぼ同程度となるようにNaClとCaCl<sub>2</sub>の混合溶液を用い、それに対して陽イオンの種類のみを変えたCaCl<sub>2</sub>溶液と、CaCl<sub>2</sub>溶液と陽イオンの種類・濃度は同じであるがイオン強度が約3倍大きなCaSO<sub>4</sub>溶液を用いた。実験装置の概略図をFig.1に、実験条件の詳細をTable 1、用いた土壌試料の土性をTable 2に示す。

本実験では、内径20cm、長さ30cmのステンレス製カラムを用いた（Fig.1）。攪乱土壌カラムは、東広島市原地区にて採取したローム土（風乾土）を孔径2mmのふるいにかけて、土1kgを充填した後にステンレス棒を用いて約100回程度締め固め、これを10回繰り返し、10kgの試料を土層厚が20cmとなるように

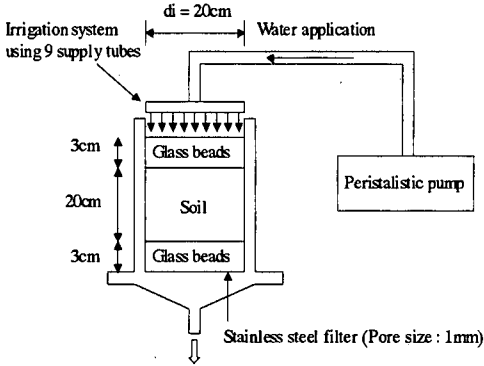


Fig. 1 Schematic of experimental set-up.

Table 2 Soil properties and soil texture.

Soil	Hiroshima loam
CEC	10(meq/100g soil)
TOC	2.39(%)
Clay(<5 μm)	16.3(%)
Silt(5-75 μm)	26.1(%)
Sand(75 μm-2mm)	57.6(%)

をペリスタポンプにより一定流量でカラムに模擬降雨として供給し、土壌カラム下端の排水口から水が流出し始めてから、降雨強度 10mm/hr、30mm/hr のいずれの場合もカラムに供給する雨水量が同じになるように、それぞれ3時間(降雨強度 10mm/hr の場合)または1時間(降雨強度 30mm/hr の場合)供給水を供給した。

流出水の採水に関しては、カラム下端から流出水が流出し始めてから 15分(降雨強度 10mm/hr)または5分(降雨強度 30mm/hr)置きに3時間または1時間採水を行い、その後は流出水がなくなるまでの間に流出する流出水を採取した。

2回目の繰り返し降雨は1回目の降雨終了後約24時間放置した後、再び同じ手順で行った。3回目の降雨も同様である。

採取した試料は、孔径 1μm のろ紙(ADVANTEC社製 GA-100)でろ過したろ液の濁度を測定(HACH社製 2100P型濁度計)し、またろ過しない流出水そのものの粒径分布を測定(SHIMADZU社製 レーザー回折式粒度分布測定装置 SALD-2000J)した。濁度の測定は、ネフェロメトリック法に基づき、タングステンランプから試料に光を照射し、その散乱光と透過光の2つの検出器からの信号の比率をマイクロプロセッサが算出する。これにより濁度を測定している。また、その標準液としてフォルマジン溶液 4000(NTU)を用いており、これを 20, 80, 100(NTU)に希釈した溶液を用いて校正している。フォルマジン溶液 4000(NTU)は 5g の硫酸ヒドラジンと 50g のヘキサメチレンテトラミンを蒸留水に溶かし、1000mL としたものである。

## (2) コロイド粒子の流出濃度と濁度の関係

コロイド粒子の濃度は濁度と強い相関があるといわれている<sup>13), 14)</sup>。そこで、カラム実験における流出水を用いて、コロイド粒子と濁度の相関について調べた。カラム実験での流出水を孔径 1μm のろ紙でろ過し、ろ過液 50mL を 105°C で 72 時間乾燥させ、溶液に含まれていた粒子量を秤量する。また、

充填した。不攪乱土壌は、攪乱土壌と同一の場所にて採取した。その方法の概略は以下の通りである。ステンレス製カラムの上部(円筒状)を土壌表面に対して垂直に差込み、ハンマーで深さ 20cm まで打ち込んだ後、周囲の土を取り除き、カラムを土壌から注意深く取り出した。その後、カラム下端から出ている余分な土壌をできるだけ乱さないようにすり切り落とした。そのカラムを実験室に持ち帰り、ステンレス製カラムの下部と結合させ、土層上部に攪乱試料と同様にガラスビーズ(粒径 2.794~3.962mm)を 3cm の層となるように充填した。ここで、ガラスビーズのみを用いたカラム実験(内径 5cm, アクリル製カラム)を行った結果、ガラスビーズからのコロイド粒子の溶出は見られないことが確認されている。

攪乱土壌における macropore は、カラムに土壌を充填した後、macropore が断面内に均一に 4 本存在するように、直径 5mm のステンレス製の棒をカラム上部から下端まで垂直に差込み、人工的に作成した。

間隙率については、不攪乱土壌では、試料を採取した場所にて、内径 5.6cm, 長さ 4cm のステンレス製円筒カラムを土壌に打ち込み、3つのサンプルを採取した後、それらの間隙率を測定し、その平均値を不攪乱試料の間隙率とした。攪乱土壌では、カラムに充填した土の量と含水率などから間隙率を算出した。各実験における土壌カラムの間隙率は、49.8%(Exp.1), 56.2%(Exp.2), 47.5%(Exp.3), 48.3%(Exp.4), 47.7%(Exp.5), 41.1%(Exp.6)であった。

本研究では、各実験において実験結果の再現性を確かめるために、同一条件のカラムを 2 本ずつ用意し、6 条件に対して合計 12 本のカラムを用いて実験を行った。ここで用いた間隙率の値は各実験に用いた 2 つのカラムの平均値である。

以上のような手順で充填した土壌カラムに供給水

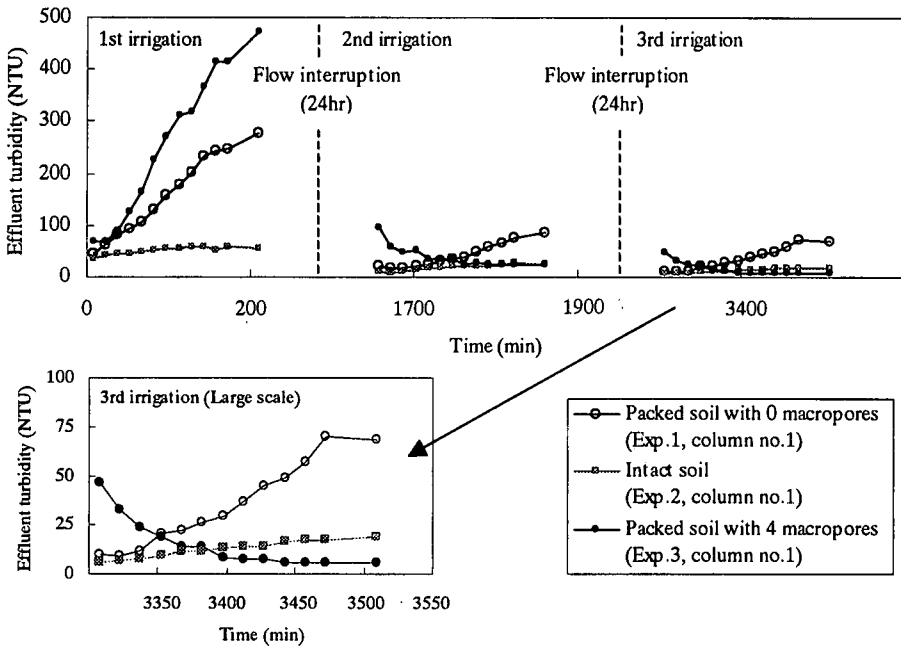


Fig. 2 Examples of measured data. Influence of soil structure on the soil colloid concentration (measured as turbidity) in the effluent. Data for one of the duplicate columns used in each experiment are shown. (Experiments 1, 2 and 3)

流出水の一部を遠心分離 (110g, 18分), 粒子径  $0.001 \mu\text{m}$  以上の粒子を沈降させ<sup>19)</sup>, 上澄み液50mLを前述と同様の手順で乾燥し, 秤量する. それらの差から溶液50mL中のコロイド粒子量を求め, 濃度を算出する. その結果, コロイド粒子の濃度を  $C_c$  (mg/l), 濁度を  $T$  (NTU) とし,  $C_c = 4.72T$  ( $n = 20, R^2 = 0.46$ ) という有意な相関が得られた. よって, 本研究では濁度によりコロイド粒子の流出量を評価する.

### 3. 結果と考察

#### (1) 土壌構造の影響

ここでは, 土壌構造の違いがコロイド粒子の流出挙動に与える影響について述べる. 不攪乱土壌, 攪乱土壌 (macroporeなし), macroporeが存在する場合のそれぞれの土壌を用いた, 3回の繰り返し降雨における流出水中のコロイド粒子の濁度の経時変化を Fig. 2 (Exp.1-3) に示す. また, 3回目の降雨における濁度の経時変化の様子がわかりやすいように, 拡大したものを同じく Fig. 2 に示す.

Fig. 2より, 攪乱土壌と不攪乱土壌では, 1回目の降雨時においてコロイド粒子の濁度の経時変化の傾向に大きな差が見られた. また, macroporeの有無の影響に関して, macroporeが存在する場合は各降

雨初期に流出濁度が高いが, 各降雨終期には macroporeが存在しない方が流出濁度が高くなっている.

3回目の降雨の拡大図からは, 攪乱・不攪乱土壌におけるコロイド粒子流出濁度の相違や, macroporeがある場合には, ない場合と異なり降雨初期に流出濁度が高く, 徐々に減少していることなどが分かる.

#### a) 攪乱・不攪乱土壌の比較

攪乱状態と不攪乱状態の土壌で, コロイド粒子の挙動が異なるかどうかを確認するために, 現場で土壌を乱さずに直接カラムに採取した不攪乱土壌カラムと, 採取した土壌を実験室にてカラムに充填した攪乱土壌カラムを用いて実験を行った. Fig. 3 (Exp.1,2) に流出水中のコロイド粒子の累積流出量の経時変化を示す.

Fig. 3より, 累積流出量は不攪乱土壌では時間に対して線形的な関係となっていることが分かる. また, 量的関係について, 攪乱土壌の方がいずれの降雨においてもコロイド粒子の流出量が多い. これは, 不攪乱土壌は長い年月を経て形成されているので土壌構造が強固であり, 攪乱土壌に比べて容易に流出しやすいコロイド粒子の量が少ないためと思われる.

#### b) Macroporeの有無の比較

Fig. 4 (Exp.1,3) に macroporeが存在する場合と存在しない場合における, 流出水中のコロイド粒

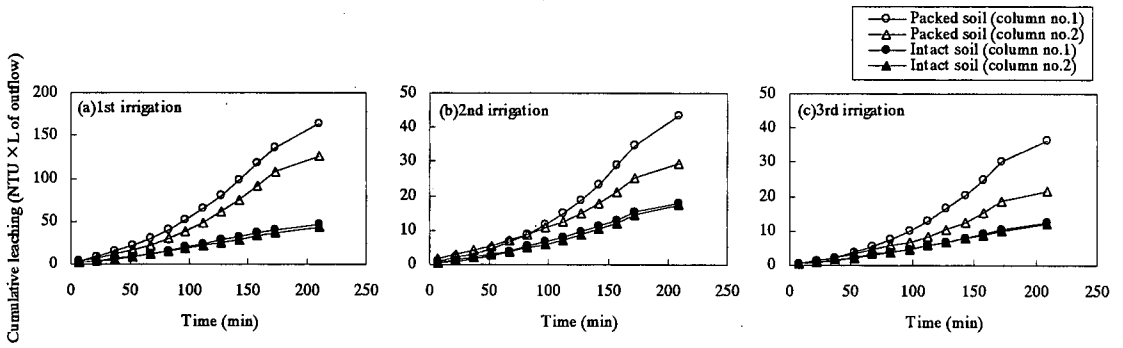


Fig.3 Influence of soil handling (repacked soil versus intact soil) on cumulative soil colloid leaching during three irrigation events (a-c). Note different y-axis. (Experiments 1 and 2)

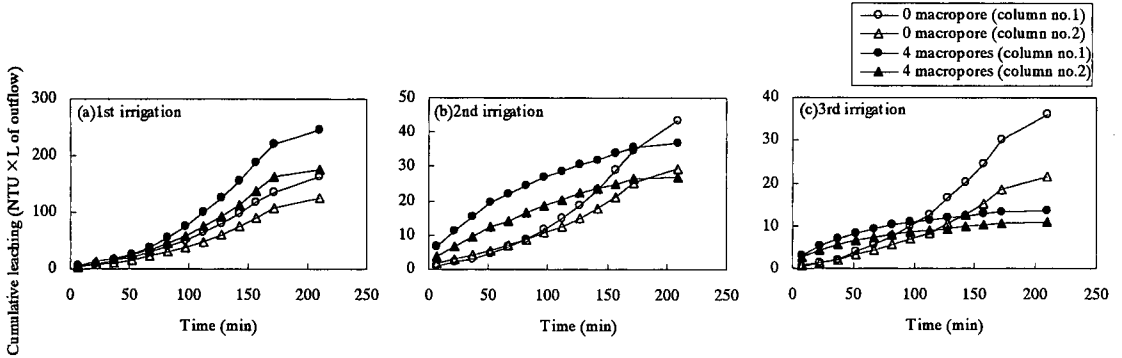


Fig.4 Influence of macropores on cumulative soil colloid leaching during three irrigation events (a-c). Note different y-axis. (Experiments 1 and 3)

子の累積流出量の経時変化を示す。

Fig.4 より、2 回目以降の降雨に関しては、各降雨初期は macropore がある場合の方がコロイド粒子の流出量が多いものの、降雨終期にはその関係が逆転している。特に 3 回目の降雨時にはその傾向が顕著に見られ、さらに両者の関係が逆転する時間も早くなっている。

Macropore が存在すると、浸透水は主に macropore を流れ、降雨初期には多くのコロイドが流出するが、降雨終期にかけてはコロイドの macropore 壁付近からの拡散が律速となる。一方、macropore が存在しない場合は、浸透水が土壤母材中を広く移動するため、コロイド粒子の生成ポテンシャルが高いものと考えられる。

#### c) 各降雨における流出量の比較

各降雨におけるコロイド流出量を比較するために、Fig.5 (Exp.1-3) に土壤構造が異なる (攪乱・不攪乱, macropore の有無) 場合の各降雨 (1~3 回) における流出量および 3 回の降雨のコロイド粒子の流出量を合計した値を示す。

攪乱・不攪乱の影響について、各降雨におけるコロイド粒子の流出量は攪乱土壌の場合の方が多い。

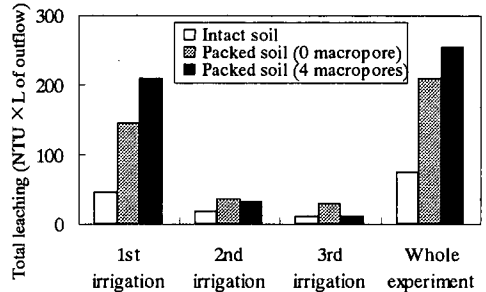


Fig.5 Influence of soil handling (repacked soil versus intact soil) and soil structure (continuous macropores) on the total leaching of soil colloids within each irrigation event and for the whole experiment. (Experiments 1, 2 and 3)

しかし、攪乱土壌の場合には流出量の減少割合がかなり大きく、1 回目の降雨に比べて 2 回目以降の降雨では流出量が約 1/4 程度になっている。一方、不攪乱土壌では、1 回目の降雨に比べて 2 回目以降の降雨では流出量が約 1/2 程度であり、その減少割合は小さい。これは、攪乱土壌では、土壌を充填する際に攪乱した影響が 1 回目の降雨において大きく現れたためであると考えられる。

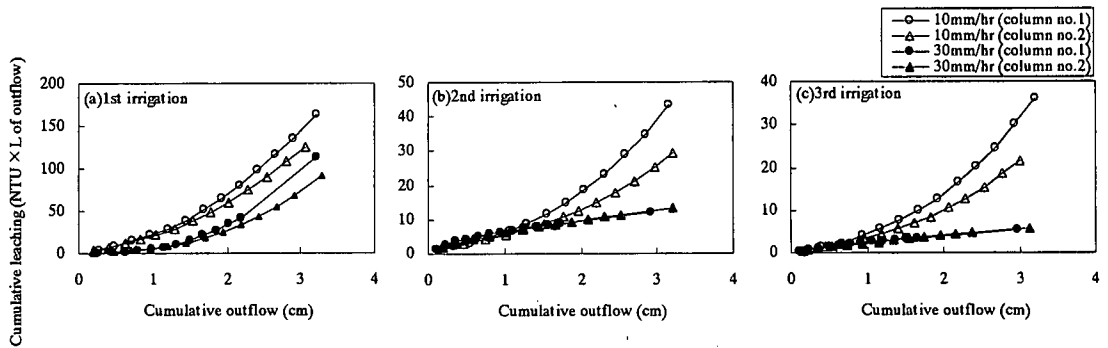


Fig. 6 Influence of irrigation intensity on cumulative soil colloid leaching during three irrigation events (a-c). Note different y-axis. Shown as a function of cumulative outflow of water to be able to compare the two irrigation rates. (Experiments 1 and 4)

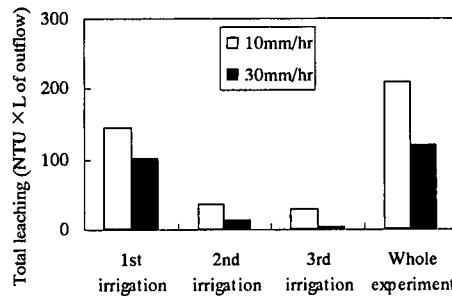


Fig. 7 Influence of irrigation intensity on the total leaching of soil colloids within each irrigation event. (Experiments 1 and 4)

## (2) 降雨強度

Fig. 6 (Exp.1,4) に降雨強度が 10mm/hr, 30mm/hr の場合における、各降雨ごとのコロイド粒子の累積流出量を示す。Fig. 6 より、降雨強度が 10mm/hr の方が流出量が多いことが分かる。特に、降雨回数が増えることにその差が大きくなっている。

Fig. 7 (Exp.1,4) に各降雨時 (1~3 回) における流出量、および 3 回の降雨のコロイド粒子の流出量を合計した値を示す。

Fig. 7 より、すべての降雨 (1~3 回) において降雨強度が小さい方がコロイド流出量が多いことが分かる。特に降雨回数が増すことにその差は顕著になっている。

コロイドが浸透水による土壌壁からの物理的な剥離により流出しているとする、降雨強度が大きい方が浸透水の物理的な力が強く、多くのコロイド粒子が流出すると思われる。しかし、Fig. 7 から分かるように、降雨強度が小さい方がコロイドの流出が多い。

よって、コロイド粒子は、土壌内部から濃度勾配による拡散によって間隙まで移動し、間隙水により流されるものと思われる。降雨強度が小さい場合、

浸透水が土壌母材全体を浸透するが、降雨強度が大きい場合には比較的大きな間隙を主に浸透するため、間隙水と土壌との接触が少なく、コロイドの拡散が律速となりやすいのではないかと考えられる。また、コロイド粒子の拡散速度は降雨強度に依存しないが、間隙水の流速は降雨強度に依存することもその理由の一つと考えられる。

以上より、コロイド粒子のように微細な粒子の流出は浸透水による土壌壁からの物理的な剥離ではなく、主に土壌母材からの生成・拡散によるものではないかと考えられる。

## (3) 供給水の化学的組成

供給水として、NaCl (0.085mM) と CaCl<sub>2</sub> (0.015mM) の混合水溶液、CaCl<sub>2</sub> 水溶液 (0.1mM)、CaSO<sub>4</sub> 水溶液 (0.1mM) の 3 種類を用いた場合における (Table 1 参照)、1~3 回の降雨での流出水中のコロイド粒子の累積流出量の変化を Fig. 8 (Exp.1,5,6) に示す。また、各降雨 (1~3 回) におけるコロイド粒子の流出量および 3 回の降雨のコロイド粒子の流出量を合計した値を Fig. 9 (Exp.1,5,6) に示す。

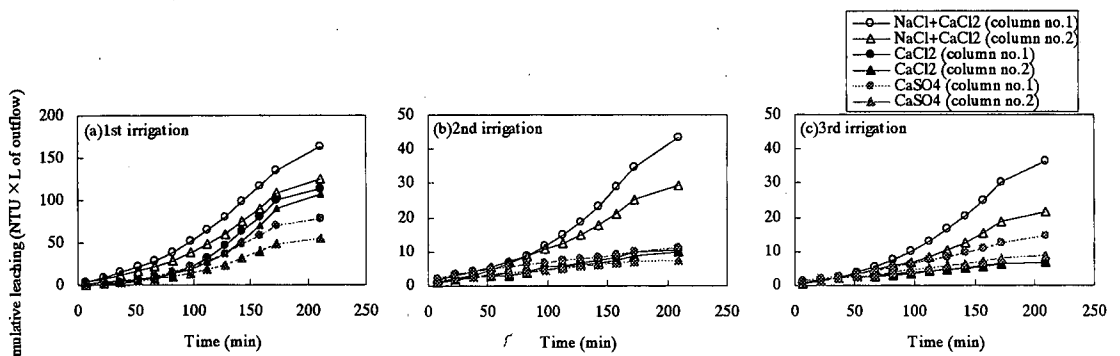


Fig.8 Influence of chemical composition of the applied solution on cumulative soil colloid leaching during three irrigation events (a-c). Note different y-axis. (Experiments 1, 5 and 6)

まず、イオン強度のほぼ等しいNaCl+CaCl<sub>2</sub>の混合溶液とCaCl<sub>2</sub>溶液を用いた場合を比較することにより陽イオンの種類の影響について検討する。Fig.9より、Na<sup>+</sup>を含むNaCl+CaCl<sub>2</sub>の混合溶液を用いた場合の方が、Ca<sup>2+</sup>のみしか含まないCaCl<sub>2</sub>溶液を用いた場合に比べて、明らかにコロイド粒子の流出量が多い。供給水にNa<sup>+</sup>が存在すると、Na<sup>+</sup>が土壌内に浸透することにより、土粒子の団粒が壊され、微細なコロイド粒子が生成されやすくなる<sup>10)</sup>。このため、コロイド粒子の流出量が増加するのではないかと考えられる。

次に、イオン強度の影響を比較するために陽イオンの種類と濃度の等しいCaCl<sub>2</sub>溶液とCaSO<sub>4</sub>溶液を用いた場合について比較を行う。CaCl<sub>2</sub>溶液とCaSO<sub>4</sub>溶液は、陽イオンの種類が等しく、イオン強度がCaSO<sub>4</sub>溶液の方が約3倍高い。Fig.9より、1回目の降雨ではCaCl<sub>2</sub>溶液の場合の方が流出量が多い。2回目以降では、流出量はほぼ同程度である。よって、3回の降雨の全流出量はCaCl<sub>2</sub>溶液の場合の方が多。この結果から、陽イオンの種類と濃度が同じ場合は、イオン強度が小さい方がコロイド粒子の流出量が多いといえる。

理論的にも、電気二重層の存在がコロイド粒子の安定性に大きく影響を与え、電気二重層が厚くなるとコロイド粒子間の反発力が増加し、コロイド粒子が分散して安定した状態になるといわれている<sup>11)</sup>。また、その電気二重層の層厚にはイオン強度、イオンの価数が影響しており、イオン強度、イオンの価数が増加すると、電気二重層の層厚は減少する<sup>11)</sup>。本研究においてもイオン強度が小さいほうがコロイド粒子が分散して安定し、流出しやすくなるため、コロイド粒子の流出量が多くなっていることが分かる。

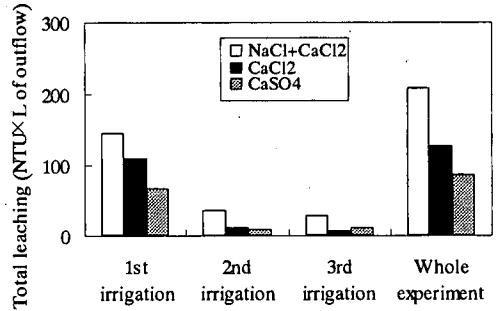


Fig.9 Influence of chemical composition of the applied water on the total leaching of soil colloids in each irrigation event and for the whole experiment. (Experiments 1, 5 and 6)

#### 4. 土壌内における土壌コロイド粒子の生成・移動機構に関するモデル解析

本章では、実験結果にモデルを適用し、土壌内におけるコロイド粒子の生成・移動機構に関する検討を行う。本研究で適用したモデルについて、以下に述べる。

##### (1) model 1

本実験結果より、コロイド粒子の累積流出量と時間の関係が線形的であるものがあることが分かる (Fig.3,4 参照)。そこで、コロイド粒子の流出に関して次式のようなモデルを考える。

$$M_{CA} = K_0 + K_1 t \quad (1)$$

ここで、 $M_{CA}$ : 累積コロイド流出量 (NTU × L),  $K_0$ : 初期コロイド流出係数 (NTU × L),  $K_1$ : Colloid Mobilization Rate (NTU × L/min),  $t$ : 時間 (min) である。初期コロイド流出係数  $K_0$  は、降雨前から土壌に存在している流出しやすいコロイド

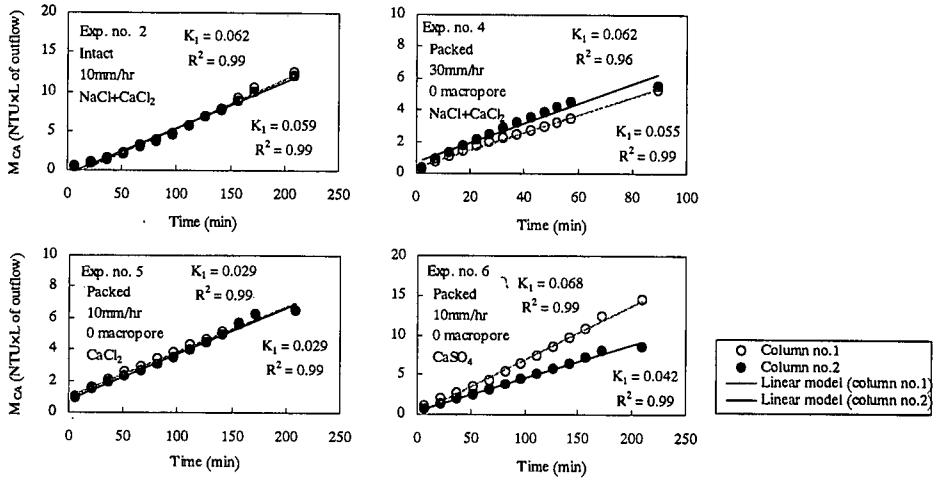


Fig. 10 Cumulative soil colloid leaching as a function of time shown for four experiments during the third irrigation event. Datas are fitted to the linear colloid mobilization model (Eq. [1]). Note different y-axis. (Experiments 2, 4-6)

粒子量とその流出しやすさを表している。解析の結果、 $K_0$ の値は  $K_0 = -18.4 \sim 2.13$  であった。また、 $K_1$ は式(1)の傾きであり、これを Colloid Mobilization Rate と呼ぶこととする。この  $K_1$ が速度の次元を持つことから分かるように、 $K_1$ の値を求めることにより各実験におけるコロイド粒子の生成速度が分かり、ある条件におけるコロイド生成能の評価が可能となる。

## (2) model 2

Matano (1933) と Crank (1992) は拡散律速のプロセスは時間の平方根と線形の関係にあることを示した<sup>19),19)</sup>。これは放物型拡散則 (Parabolic Diffusion Law) と呼ばれる。Kookana ら (1992) は土壌カラムにおける農薬の拡散律速型吸着・脱離を記述するため、この関係式を用いた<sup>20)</sup>。Jacobsen ら (1997) も拡散律速のコロイド粒子流出の記述に、この関係式を適用することができると報告している<sup>21)</sup>。そこで、本研究においても、その可能性について検討する。土壌カラムからのコロイド粒子の流出に関する放物型拡散式を次式のように表す。

$$M_{CA} = K_2 t^{0.5} \quad (2)$$

ここで、 $M_{CA}$ : 累積コロイド流出量 (NTU×L),  $t$ : 時間 (min) である。また、本研究では係数  $K_2$  を Colloid Mobilization Index (NTU×L/min<sup>0.5</sup>) と呼ぶ。

## (3) 解析結果

まず、各実験 (Exp.2,4-6) の3回目の降雨における実測データに model 1 の式(1)を適用した。その結果を Fig.10 に示す。各実験において1回目の降雨では前述のように土壌充填(攪乱)の影響があるため、2回目、3回目の降雨についてモデルを適用した。いずれもほぼ同様の結果であったため、ここでは3回目の降雨を例として Fig.10 に示した。

Fig.10 より、各実験 (Exp.2, 4-6) においてコロイド粒子の流出量と時間の関係は線形的であり、model 1 がよく適合している。よって、macropore が存在しない場合および土壌溶液の化学的組成が安定した後は、コロイド粒子の流出は model 1 で記述することができる。model 1 が適合するということはコロイドの流出が時間と共に一定であることを意味する。 $K_1$ の値が流出速度を表すが、Fig.10 に示しているように、3回目の降雨では  $K_1 = 0.03 \sim 0.06$  (NTU×L/min) とほぼ同程度の値となっていることが分かる。なお、Exp.1,3については model 1 が適合しなかったため、Fig.10 には示していない。Exp.1 では降雨強度が小さく、雨水に  $Na^+$  を含んでいるため、3回の降雨ではコロイド粒子の流出が安定しなかったものと考えられる。Exp.3 については後述するようにコロイド累積流出曲線が放物型となっており、model 1 が適合しないことは明らかである。

次に、model 1 が適合しなかった Exp.3 の2回目および3回目の降雨における実験結果に、model 2 の式(2)を適用した結果を Fig.11 に示す。



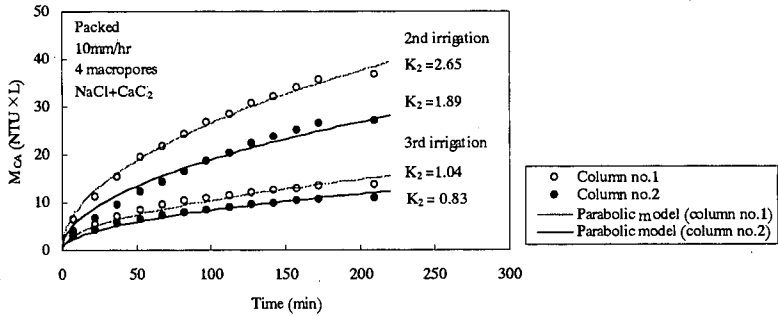


Fig.11 Cumulative soil colloid leaching as a function of time shown for experiment 3 (packed soil with four artificial continuous macropores) during the second and third irrigation events. Datas are fitted to the parabolic colloid mobilization model (Eq. [2]). ( $0.97 < R^2 < 0.99$ )

Fig.11 より, model 2 がよく適合していることが分かる. Exp.3 は macropore が存在する場合であり (Table 1 参照), macropore が存在する場合は間隙水が macropore を優先して流れると考えられるため, 降雨初期には macropore 壁からコロイド粒子が急速に流出するが, Fig.2 の拡大図からもわかるように, その後流出量が減少する. このことは初期に macropore 壁に存在していたコロイド粒子が流出した後はコロイド粒子が土壤材内部から十分に供給されなくなっていることを示している. したがって, コロイド粒子の流出は macropore 壁付近からの拡散により律速されていると考えられ, このことは model 2 がよく適合することからも示唆された.

#### (4) 既往の研究の結果との比較

Jacobsen ら (1997) は, 不攪乱土壌を用いて土壌コロイド粒子の流出に関する実験を行っている<sup>21)</sup>. 本研究と同様に, 累積コロイド流出量と時間の平方根との関係が線形的であることを確認し, このことから, コロイド粒子の土壌からの脱離は拡散律速であるとしている.

Jacobsen らは実験に用いた土壌試料中の macropore の体積を染料を流すことによって測定しており, その結果 macropore は土壌全体積に対して  $0.003 \sim 0.009$  ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ) を占めていることが分かっている. 本研究においても macropore の割合は約  $0.003$  ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ) であり, 4 の (3) で述べたように, macropore がある場合にのみ, コロイドの流出が拡散律速であることが示されている.

また, 本研究では, 不攪乱土壌を用いた場合は model 2 に適合しておらず, Jacobsen らの結果と異なっている. 3 の (1) でも述べたように, 人工的に

macropore を作成していない場合 (Exp.1) と不攪乱土壌を用いた場合 (Exp.2) のコロイド粒子の流出挙動が近いことから, 本研究で用いた不攪乱土壌には連続的な macropore はほとんどないことが推測される.

以上より, 既往の研究と同様に, 本研究の結果からも macropore が存在する場合はコロイド粒子の流出挙動が拡散律速であることが示唆された.

#### 5. 流出水中の粒子の粒径分布

各実験における流出水中の粒子の粒径分布を Fig.12 に示す. ここで, Exp.5,6 については Exp.1 の結果との差がほとんど見られなかったため, 省略している. また, 各降雨時における粒径分布の経時変化は特に見られなかったため, 各降雨における 13 サンプルの平均値を用いた. 測定はすべて流出水そのものについて行っており, ろ過などの操作は行っていない.

Fig.12 より, 攪乱試料を用いた場合について (Exp.1,3,4), 降雨強度が小さく ( $10\text{mm/hr}$ ), macropore が存在しない場合 (Exp.1) は流出した粒子はコロイド粒子 (約  $0.3 \sim 1\mu\text{m}$ ) がほとんどであった. それに対し, 降雨強度が  $30\text{mm/hr}$  (Exp.3), あるいは macropore が存在する場合 (Exp.4) は  $1 \sim 10\mu\text{m}$  の粒子の割合が約  $25 \sim 65\%$  と多くなっている. Fig.12 には Exp.5,6 の結果を示していないが, 降雨強度が小さく, macropore が存在しないため, Exp.1 と同様の結果を示した.

また, Fig.12 より, 不攪乱試料を用いた場合は前述の 3 つの結果 (Exp.1,3,4) を複合したようなもの

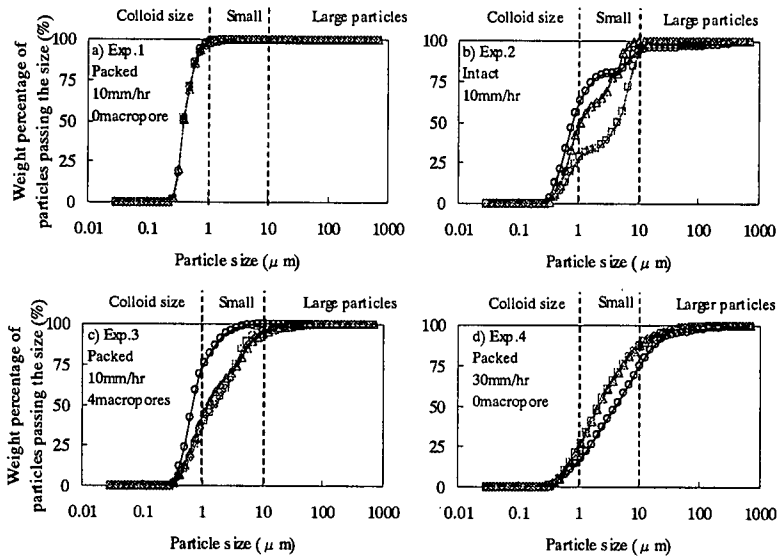


Fig. 12 Particle size distribution of leached soil particles during the three irrigations. (Experiments 1 - 4)

になっている。このことから不攪乱土壌における土壌構造の複雑性の影響が見られる。すなわち、不攪乱土壌は間隙の構造が複雑であり、大きな間隙もあれば、小さな間隙もある。よって、そこを流れる間隙水の流速は、場所によって異なり、局所的に流速の速いところや、遅いところができる。また、土壌断面において上部から下部まで連続的ではない不連続な macropore も存在すると考えられる。よって、macropore の影響が現れる可能性もある。以上のような土壌構造の複雑性により、不攪乱土壌における流出水中の粒子の粒径分布は、降雨強度が大きい場合と小さい場合、macropore が存在する場合としない場合の結果を混合したような結果になったものと思われる。

Fig.12の結果からも分かるように、不攪乱土壌において流出する粒子は、コロイド粒子（約0.3~1 $\mu$ m）のみならず、1~10 $\mu$ mの粒子も多い。粒子径が10 $\mu$ m以上の粒子はほとんど流出していないに関わらず、1~10 $\mu$ mの粒子が多く流出していることから、これらの粒子は粒子径が10 $\mu$ m以上の粒子とは異なる特性を持っている可能性も考えられる。したがって、今後の研究においては1~10 $\mu$ mの粒子の挙動についても検討していく必要がある。

## 6. まとめ

本研究で得られた結果は以下のとおりである。

1)不攪乱・攪乱土壌カラムを用いたコロイド粒子の

流出実験を行った結果、不攪乱土壌は攪乱土壌に比べて長期間かけて安定な土壌構造になっているため、コロイド流出量が少ないことが分かった。

2)土壌内に macropore がある場合には、ない場合に比べて、降雨初期にコロイド粒子の流出量は多いが、拡散律速のため、全流出量は少なくなる。

3)降雨強度（10mm/hr、30mm/hr）は小さい方がコロイド粒子の流出量が多い。

4)雨水の化学的組成の影響については、イオン強度が小さい場合、および  $\text{Na}^+$ を含む場合にコロイド粒子の流出量が多い。

5)実測データにモデルを適用して解析を行った結果、土壌中に macropore が存在しない場合および  $\text{Na}^+$ の影響がない場合には線形型モデル（model 1）がよく適合した。

6)土壌中に macropore が存在する場合は、放物型モデル（model 2）がよく適合し、コロイド粒子の流出は拡散律速であることが示唆された。

7)流出水中の粒子の粒径分布は、降雨強度が小さく、macropore が存在しない場合には、約 0.3~1 $\mu$ m の粒子径のコロイド粒子がほとんどであった。しかし、その他の条件では約 1~10 $\mu$ m の土壌粒子の割合が約 25~65%であった。

本研究においては、macroporeがある場合のコロイド粒子の流出が拡散律速であることが確認されたが、今後このプロセスに影響を与える要因についてさらに検討していく必要がある。この放物型モデルをコロイド粒子による汚染物質の輸送の記述に組み

入れることも今後の課題である。また、本研究では対象としていなかった粒子径が1~10 $\mu\text{m}$ の粒子も多く土壌から流出することが分かったため、今後はこれらの大きな粒子の挙動についても検討が必要である。

謝辞：本研究の一部は平成11~12年度文部省科学研究費補助金（基盤研究（c）；No.11650562）の交付を受けて行われました。ここに謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) McCarthy, J. F. and Zachara, J. M. : Subsurface Transport of Contaminants, Environ. Sci. Technol., Vol.23, pp.496-502, 1989.
- 2) Grolimund, D., Borkovec, M., Barmettler, K. and Sticher, H. : Colloid-Facilitated Transport of Strongly Sorbing Contaminants in Natural Porous Media : A Laboratory Column Study, Environ. Sci. Technol., Vol.30, pp.3118-3123, 1996.
- 3) Kretzschmar, R., Borkovec, M., Grolimund, D. and Elimelech, M. : Mobile Subsurface Colloids and Their Role in Contaminant Transport, Advances in Agronomy, Vol.66, pp.121-193, 1999.
- 4) Ouyang, Y., Shinde, D., Mansell, R. S. and Harris, W. : Colloid-Enhanced Transport of Chemicals in Subsurface Environments : A Review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Vol.26, pp.189-204, 1996.
- 5) Jensen, D. L. and Christensen, T. H. : Colloidal and Dissolved Metals in Leachates from Four Danish Landfills, Water Research, Vol.33, pp.2139-2147, 1999.
- 6) Villholth, K. G. : Colloid Characterization and Colloidal Phase Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Two Creosote-contaminated Aquifers in Denmark, Environ. Sci. Technol., Vol.33, pp.691-699, 1999.
- 7) Farcasanu, R.I., Yamaguchi, T., Moldrup, P., Jonge, L. W. and Fukushima, T. : Kinetics and Equilibrium of Simazine Sorption on Soil Colloids, 環境化学, Vol.8, pp.259-266, 1998.
- 8) Farcasanu, R.I., Yamaguchi, T., Moldrup, P., Jonge, L. W. and Fukushima, T. : Simazine Sorption and Transport in Soils and Soil Particle Size Fraction, 環境化学, Vol.8, pp.769-779, 1998.
- 9) Laubel, A., Jacobsen, O. H., Kronvang, B., Grant, R. and Andersen, H. E. : Subsurface Drainage Loss of Particles and Phosphorus from Field Plot Experiments and a Tile-Drained Catchment, Journal of Environmental Quality, Vol.28, pp.576-584, 1999.
- 10) 尾崎則篤, 平井直也, 鷹田孝広, 山口登志子, 福島武彦 : 有害化学物質の市街地への晴天時堆積とその雨天時流出, 環境工学研究論文集, Vol.35, pp.145-152, 1998.
- 11) 長崎晋也 : 土のコロイド現象の基礎と応用 (その9), 農業土木学会誌, Vol.66, pp.1261-1269, 1998.
- 12) 日本化学会編 : 陸水の化学, 学会出版センター, No.14, pp.71, 1992.
- 13) 足立泰久, ツェツォ ドウシキン : 土のコロイド現象の基礎と応用 (その6), 農業土木学会誌, Vol.66, pp.855-862, 1998.
- 14) 松本順一郎 編 : 水環境工学, 朝倉書店, pp.94-97, 1994.
- 15) Whiting, L.D. and Allardice, W. R. : Separation of Particle Size Fractions, Methods of Soil Analysis. Part I, Physical and Mineralogical Methods - Agronomy Monograph no.9 (2nd Edition), American Society of Agronomy - Soil Science Society of America, pp.331-359, 1986.
- 16) 3) のpp.166-171.
- 17) 大井節男 : 土のコロイド現象の基礎と応用 (その5), 農業土木学会誌, Vol.66, pp.743-751, 1998.
- 18) Crank, J. : The Mathematics of Diffusion, 2nd Ed. Oxford Univ. Press, London, pp.179, 1975.
- 19) Matano, C. : On the Relation between the Diffusion-Coefficients and Concentrations of Solid Metals (The Nickel-Copper System), Japanese Journal of Physics, Vol.8, pp.109-113, 1933.
- 20) Kookana, R. S., Aylmore, L. A. G. and Gerritse, R. G. : Time-Dependent Sorption of Pesticides during Transport in Soils, Soil Science, Vol.154, pp.214-225, 1992.
- 21) Jacobsen, O. H., Moldrup, P., Larsen, C., Konnerup, L. and Petersen, L. W. : Particle Transport in Macropores of Undisturbed Soil Columns, Journal of Hydrology, Vol.196, pp.185-203, 1997.

(2000. 9. 6 受付)

## SOIL COLLOID MOBILIZATION AND TRANSPORT IN INTACT AND REPACKED SOIL COLUMNS DURING PERIODS OF IRRIGATION

Masaharu MOTOSHITA, Toshiko KOMATSU, Per MOLDRUP, Noriatsu OZAKI  
and Takehiko FUKUSHIMA

This study investigated soil colloid mobilization and leaching through a Hiroshima loam soil during three irrigation periods. The experiments were carried out using both intact soil columns and repacked columns with and without continuous macropores. Large effects of irrigation intensity and of irrigation water chemical composition (sodium content and ionic strength) were seen. Colloid leaching was higher in repacked soil than in undisturbed soil. During the first irrigation, an enhanced colloid leaching in soil containing macropores was seen, but during the next two irrigations the leaching became smaller and could be described by a parabolic diffusion type model. This suggests that the mobilization of colloids is controlled by colloid diffusion from the soil into the macropores. This mechanism needs to be included in models for transport of colloid-bound contaminants in macropore soils.