

降雨による表層土壌カラムからの コロイド粒子と溶存有機物の流出特性

本下晶晴¹・小松登志子²・下所諭³・Per MOLDRUP⁴・尾崎則篤⁵・福島武彦⁶

¹学生会員 工修 広島大学大学院博士課程後期2年 (〒739-8527 東広島市鏡山1丁目4-1)

²正会員 工博 広島大学助教授 大学院工学研究科社会環境システム専攻
(〒739-8527 東広島市鏡山1丁目4-1)

³学生会員 広島大学大学院博士課程前期1年 (〒739-8527 東広島市鏡山1丁目4-1)

⁴Ph.D., Assoc. Prof., Dept. of Environ. Eng., Aalborg Univ. (Sohngaardsholmsvej 57, DK-9000 Aalborg, Denmark)

⁵正会員 工博 広島大学助手 大学院工学研究科社会環境システム専攻
(〒739-8527 東広島市鏡山1丁目4-1)

⁶正会員 工博 広島大学教授 大学院工学研究科社会環境システム専攻
(〒739-8527 東広島市鏡山1丁目4-1)

汚染物質のキャリアーとなり得るコロイド粒子と溶存有機物の降雨による表層土壌からの移動についてカラム実験により検討した。その結果、無機・有機コロイドと溶存有機物の流出挙動はそれぞれ異なる、降雨強度の影響は特に見られない、macroporeの存在により無機・有機コロイドおよび溶存有機物のいずれも流出量が増加することなどが明らかとなった。土壌から流出するコロイド粒子のうち約93%が無機性、約7%が有機性であった。流出する有機物のうち約14%が有機性コロイド、約84%が溶存有機物、約2%が粒子状有機物であった。環境中において有機コロイドや溶存有機物により輸送が促進されるベンゾ (a) ピレンの地下水への流出濃度は約 4.9×10^{-3} ($\mu\text{g/L}$) と試算され、その危険性が示唆された。

Key Words : *colloid transport, dissolved organic carbon (DOC) transport, macropores, long-term continuous irrigation, DOC facilitated PAHs transport*

1. 背景および目的

土壌・地下水汚染を招く汚染物質の降雨時における土壌内移動に関して、従来は土壌内を浸透水に浮遊または非水溶性液体 (NAPL) として移動するという考え方が一般的であった。しかし近年になり、移動性の吸着体であるコロイド粒子による廃棄物埋立地からの重金属¹⁾、土壌汚染サイトからのPAHs (多環芳香族炭化水素類)^{2),3)}、農地からのシマジンなどの農薬^{4),5)}や肥料中のリン⁶⁾の輸送促進、および同じく移動性の吸着体である溶存有機物によるPAHs⁷⁾や重金属⁸⁾などの土壌内移動の促進に注目が集まりつつある^{9),10),11),12)}。

地表付近の表層土壌は、微生物や植物などの活動により有機分が豊富であり、また風化作用を受けやすいため微細な粒子に富んでいる。下層ほど有機分は乏しく、風化作用も受けにくいため土壌を構成する粒子径は増大していく。したがって、コロイド粒子・溶存有機物は主に表層土壌から生成され、表層

土壌からのコロイド粒子の生成とその土壌内移動の機構解明は非常に重要であると思われる。しかし、土壌内部からのコロイド粒子の生成・移動機構についてはまだ十分な知見が得られていない。そのため、筆者らは前報¹³⁾において土壌内における無機性・有機性コロイドを含めた全コロイド粒子の挙動について、降雨強度、macroporeの有無、雨水の化学的組成などの各要因による影響を明らかにし、コロイド粒子の生成・移動機構解明を試みた。その結果、コロイド粒子の流出に影響を与える要因としては降雨強度、macroporeの有無などが挙げられ、macroporeが存在する場合はコロイド粒子の生成は拡散律速であることが明らかになった。

そこで本研究では、全コロイド粒子を無機性・有機性コロイド粒子 (以下それぞれ無機コロイド、有機コロイドと呼ぶ) に分け、さらに溶存有機物を加えた3つのフラクションの表層土壌からの生成・移動機構に着目し、その解明を目的として土壌カラムを用いて実験を行った。カラム実験の結果を基に、

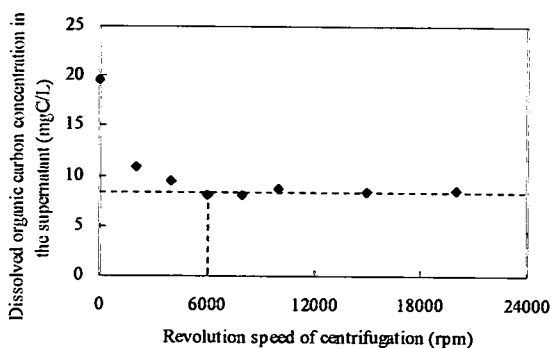


Fig. 1 Relationship between revolution speed of centrifugation and DOC concentration in the supernatant.

無機コロイドと有機コロイドの流出挙動の比較, コロイド粒子と溶存有機物の流出挙動の比較, 降雨強度, macroporeの存在, 1回の降雨における降水量などの各要因が無機・有機コロイド, 溶存有機物の流出挙動に与える影響について検討した。

2. 実験方法

(1) コロイド状物質と溶存物質の定義と分画法

コロイド粒子や溶存有機物の土壌内挙動を解明するためには, それらの定義が必要となる。しかし, 現在はまだコロイド粒子と溶存有機物の境界に関しての定義は明確ではない。通常, コロイド粒子の分画には遠心分離法が用いられることが多い。その際, 遠心分離するための回転数(加速度), 時間はStokesの法則から算出される¹⁴⁾。しかし, コロイド粒子や溶存有機物はその表面電荷や各種官能基の有無など様々な特性を持ち, その特性により土壌内における挙動は影響を受ける可能性が考えられる。したがって, 単純に粒子径のみによる分画ではなく, 沈降性という物理的特性の違いを利用した分画法の方が適切ではないかと考え, 本研究では以下のような予備実験を行った。後述する土壌カラムからの流出水を様々な回転数(加速度)で一定時間(18min)遠心分離し, その上澄み液中の濁度(HACH社製 2100P型濁度計), TOC濃度(SHIMADZU社製 TOC-5000)を測定した。その結果(TOC濃度)をFig.1に示す。

Fig.1から分かるように, 約6000rpm(4110g)以上に回転数を上げて上澄み液中のTOC濃度には変化が見られない。また, 濁度に関しても回転数が約6000rpm(4110g)以上になると上澄み液の濁度は約1(NTU)程度(原水:約200NTU)の低い

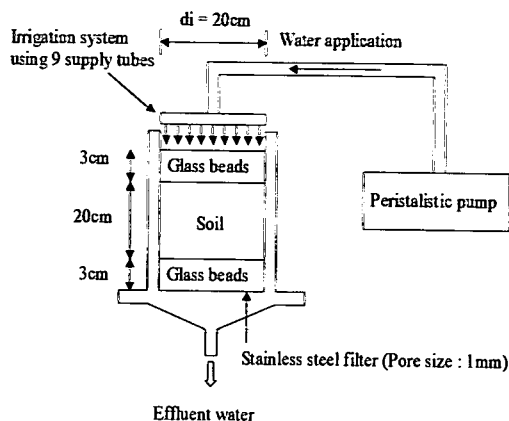


Fig. 2 Schematic experimental set-up used for colloid and phosphorous leaching experiments.

Table 1 Soil properties and soil texture.

Soil	Hiroshima loam
CEC	10(meq/100g soil)
TOC	2.4%
Clay(<5 μm)	16.3%
Silt(5-75 μm)	26.1%
Sand(75 μm-2mm)	57.6%

値であった。以上より, ここがコロイド状物質と真の溶存物質の境界であるとみなし, 本研究では孔径1 μmのろ紙を通過し, 4110g, 18minの遠心分離により沈降するものをコロイド粒子, 沈降しないものを溶存物質と定義する。

以上より, 本研究では無機コロイド, 有機コロイド, 溶存有機物を以下のように定義する。流出水を採取し, それを孔径1 μmのろ紙でろ過したろ液の濁度が全コロイド粒子の濁度であり, 後述する方法により濃度に換算する。そのろ液のTOC濃度と遠心分離後の上澄み液のTOC濃度の差を有機コロイドの濃度とし, 遠心分離後の上澄み液のTOC濃度を溶存有機物の濃度とする。さらに, 全コロイド粒子の濃度から有機コロイドの濃度を差し引いたものが無機コロイドの濃度となる。ここで, 有機コロイド, 溶存有機物に関してはその流出量を有機炭素量で評価することとする。

(2) 実験条件

本研究では, 様々な要因が降雨時における無機・有機コロイドおよび溶存有機物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実験により検討した。無機・有機コロイドおよび溶存有機物の挙動に影響を与える要因として, 降雨強度,

Table 2 Experimental conditions for the four soil colloid leaching experiments. Duplicate soil columns were used for each experiment. The interval between irrigations was 42 hr in all cases.

Irrigation	1st-3rd	4th-6th	7th	8th	9th	10th	11th	12th
Exp.1 0macropore	10mm/hr 6hr		—					
Exp.2 4macropores								
Exp.3 8macropores								
Exp.4 0macropore		30mm/hr 2hr	30mm/hr 8hr	30mm/hr 2hr	10mm/hr 24hr	10mm/hr 60hr	30mm/hr 2hr	30mm/hr 8hr ^{**}

※Applied solution was 0.255mM NaCl+0.045mM CaCl₂ solution (Sodium concentration was 3 times higher than the solution used in all other cases). In all other cases the applied solution was 0.085mM NaCl+0.015mM CaCl₂ solution.

macroporeの有無, 1回の降雨における降水量などに着目した. 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. 供給水は, 自然の雨水の組成に近づけるため, 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⁺とCa²⁺の濃度が雨水中の濃度¹²⁾とほぼ同程度となるようにNaClとCaCl₂の混合溶液を用いた. 実験装置の概略図をFig. 2に, 用いた土壌試料の土性をTable 1に示す.

(3) 土壌カラムの充填方法

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. 2). 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のふるいにかかけ, 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となるよう充填し, 作成した. 供給水が土壌カラムの断面全体に均一に広がるように, 土層上部と下部には土層を挟むようにして, 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, 既報¹³⁾でも述べているように, 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は予備実験により確認されている.

Macropore はカラムに土壌を充填した後, 断面内に均一に4本または8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端から下端まで垂直に差込み, 人工的に作成した.

各実験における土壌カラムの間隙率は, 0.49(Exp.1), 0.49(Exp.2), 0.50(Exp.3), 0.49(Exp.4)であった. 本研究では, 各実験における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, 4条件に対して合計8本のカラムを用

いて実験を行った. ここで示し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.

(4) 実験方法

(1) で述べた手順で充填した土壌カラムに供給水をペリスタポンプにより一定流量 (10mm/hr, 30mm/hr) で, 土壌カラム下端の排水口から水が流出し始めるまで, 供給した. カラム下端からの流出開始後, 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, 1回の降雨の継続時間はそれぞれ6時間 (降雨強度10mm/hrの場合) または2時間 (降雨強度30mm/hrの場合) で供給した. 流出水の採水は, カラム下端から流出水が流出し始めてから30分 (降雨強度10mm/hr) または10分 (降雨強度30mm/hr) おきに6時間または2時間行い, その後は流出水がなくなるまで流出水を採取した. 2回目以降の繰り返し降雨は1回目の降雨終了後約42時間静置した後, 再び同じ手順で行った.

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し, 原水とろ液さらにそれを遠心分離 (4110g, 18min) したものの上澄み液のTOC濃度を測定した. 濁度の測定原理に関しては, 既報¹³⁾を参照されたい.

以下, 無機・有機コロイドおよび溶存有機物の土壌内での挙動に影響を与えると思われる要因に関する実験方法について述べる. また, 各実験条件の詳細をTable 2に示す.

a) 降雨強度の影響

土壌充填の際の攪乱の影響を除き, コロイド粒子や溶存有機物の流出を安定させるため, 1~3回の降雨は降雨強度10mm/hrとし, 降雨継続時間6hrの

Table 3 Origins and properties suggested from the position of peaks in the EEMs.

Peak No.	Peak position (Excitation /Emission wave length (nm/nm))	Origins and properties
1	225/295	Protein-like
2	230/345	Protein-like
3	250/435	Fulvic/Humic-like
4	270/350	Protein-like
5	320/390	Marine Fulvic/Humic-like
6	335/435	Fulvic/Humic-like
7	495/515	STP effluent-like

降雨を 42hr おきに供給した。その後、一方 (Exp.1) はそのまま同一条件で 4~6 回まで合計 6 回の降雨を供給し、もう一方 (Exp.4) のカラムには降雨強度 30mm/hr, 降雨継続時間 2hr の降雨を 42hr おきに 4~6 回まで合計 6 回の降雨を供給した。

b) Macropore の影響

Macropore の影響について明らかにするため、macropore のないカラム (Exp.1) と macropore が 1 カラム当たり 4 本のカラム (Exp.2), 8 本のカラム (Exp.3) の 3 種類を作成し、降雨強度 10mm/hr, 降雨継続時間 6hr の降雨を 42hr おきに合計 6 回供給した。

c) 1 回の降雨における降水量の影響

Table 2 に示すように、Exp.4 において、6 回目の降雨供給の 42hr 後に、降雨強度 30mm/hr で 8hr 降雨を供給し (7 回目)、その 42hr 後に 30mm/hr で 2hr の降雨を供給し (8 回目)、さらに 42hr 後に降雨強度 10mm/hr で 24hr の降雨を供給し (9 回目)、7 回目の降雨と 9 回目の降雨の結果により、1 回の降雨における降水量の影響について検討した。8 回目の降雨を供給した理由は、7 回目の降雨供給の終期にコロイド粒子の流出濃度が非常に高くなっており、その影響を除くためであり、コロイド粒子の流出濃度が 6 回目の降雨と同程度になった後、9 回目の降雨を供給した。

d) 1 年分の降水量による影響

Exp.4 の 9 回目の降雨の供給終了の時点で、1 カラムに対する降水量は 900mm であった。1 年分の降水量を 1500mm と仮定し、残り 600mm 分の降水を 10 回目の降雨として、降雨強度 10mm/hr, 降雨継続時間 60hr の条件で供給した。

(5) 三次元励起・蛍光スペクトル測定法による有機物の同定

土壌有機物には腐植物質やタンパク質およびアミ

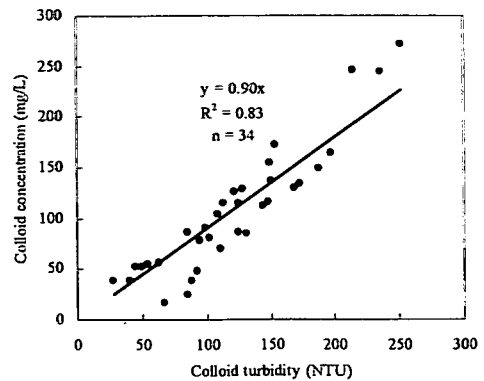


Fig. 3 Correlation between colloid concentration (mg/L) and colloid turbidity (NTU).

ノ酸を代表としたカルボキシル基、カルボニル基、フェノール性水酸基などの官能基を多数有するものがあり、これらは蛍光特性を持つ蛍光物質である。近年では励起波長、蛍光波長、蛍光強度を同時に測定しそれらを図示 (励起・蛍光マトリクス: EEMs) することを可能にした三次元励起・蛍光スペクトル測定法が開発され、それを利用した有機物の特性解析に関する試みがなされるようになってきた。三次元励起・蛍光スペクトル測定法に関する従来の研究¹⁵⁾により、様々なピーク位置および想定される由来物質が確認されている。それらをまとめたものを Table 3 に示す。

流出水の EEMs は、150W キセノンランプを搭載した RF-5300PC 分光蛍光光度計 (SHIMADZU 社製) で測定を行った。測定に際し、Milli-Q 水の中で 1 時間超音波洗浄した 1 (cm) × 1 (cm) の無蛍光石英セルをサンプルで 2 回洗浄し、サンプル水を入れ測定した。サンプリング間隔は励起、蛍光波長とも 5 (nm)、バンド幅はそれぞれ 5 (nm)、測定範囲は励起波長 220~600 (nm)、蛍光波長 230~600 (nm) とした。スキャン速度は約 1600 (nm/min) で、1 サンプルの測定に要する時間は約 15 分であった。

(6) コロイド粒子の濃度と濁度の相関関係

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^{16),17)}。既報における予備実験では有意な相関であるものの、 R^2 の値がやや低い結果が得られた¹³⁾。そこで、同様の手法を用いてさらにサンプル数を増やし、精度の向上を試みた。その結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より分かるように、コロイド粒子の濃度を C_c (mg/L)、濁度を T (NTU) と

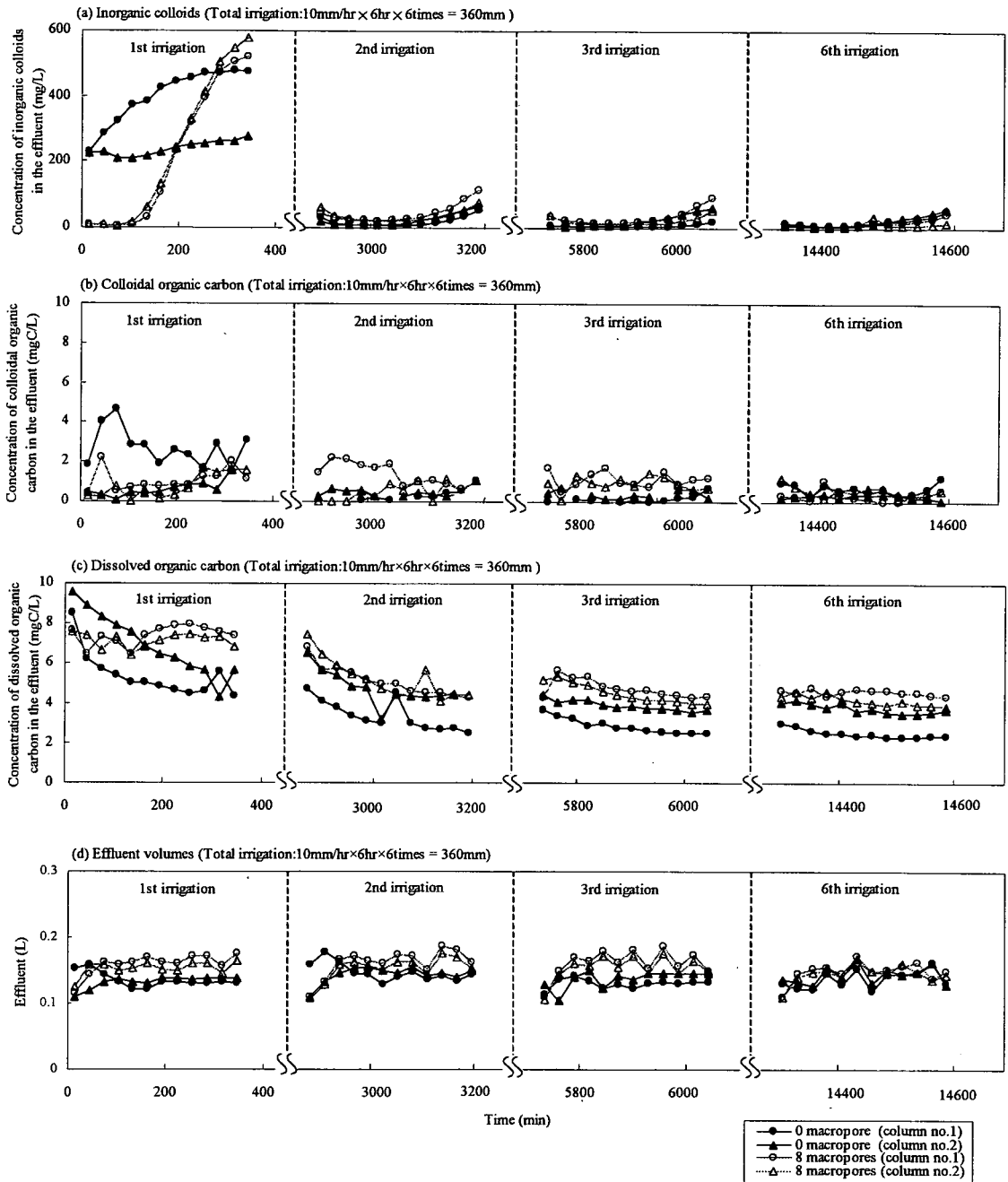


Fig. 4 Concentration of inorganic colloids (a), colloidal organic carbon (b), dissolved organic carbon (c) in the effluent from soil columns without macropores (closed symbols) and with 8 macropores (open symbols) and effluent volumes (d) at each sampling time. Results for duplicate columns are shown.

して、 $C_e = 0.90T$ ($n=34$, $R^2=0.83$) というかなり有意な相関が得られた。よって、本研究ではこの係数を用いてコロイド粒子の流出濁度を濃度に換算し、その値を用いた。

3. コロイド粒子と溶存有機物の流出挙動

本章では表層土壌から流出するコロイド粒子と溶存有機物の挙動についてカラム実験結果を基に比較・検討する。特に、コロイド粒子は無機コロイド

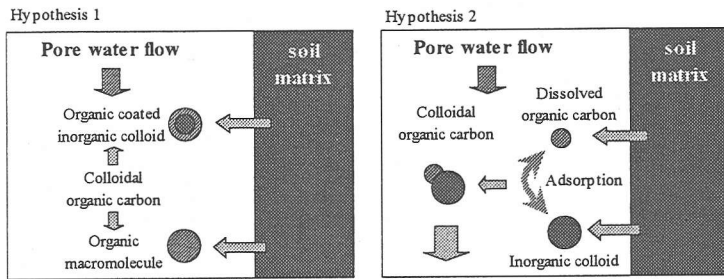


Fig. 5 Two hypotheses of colloidal organic carbon generation from the soil matrix.

と有機コロイドに分け、それらの挙動について比較を行った。Fig. 4に無機コロイド、有機コロイド、溶存有機物それぞれの土壌カラムからの流出挙動の一例 (Exp.1, 3) を示す。

Fig. 4 (a) より、無機コロイドについては1回目の降雨時は流出濃度が非常に高いが、2回目には減少し、3回目以降にはかなり安定した流出濃度であることが分かる。また、各1回の降雨においては、流出初期から終期にかけて緩やかに流出濃度が増加する傾向が見られる。Fig. 4 (b) より、有機コロイドについては多少ばらつきが見られるが流出濃度は約 1 (mgC/L) で安定していることが分かる。各1回の降雨における流出傾向についてもほぼ一定濃度で安定している。Fig. 4 (c) より、溶存有機物に関しては1回目の降雨から降雨回数が増すと緩やかに流出濃度が減少していく傾向が見られるが、3回目以降の降雨ではほぼ安定している。各1回の降雨における流出傾向については流出初期から流出終期にかけて緩やかに減少する傾向が見られた。ここで、Fig. 4 では無機・有機コロイド、溶存有機物のいずれも 3~6 回目の降雨における結果は類似していたため、4, 5 回目の降雨の結果は割愛した。また、Fig. 4 より、無機・有機コロイド、溶存有機物のいずれに関しても *macropore* が土壌カラム内に存在する場合としない場合で流出傾向に大きな差は見られないことが分かる。

以上の結果をまとめると、無機・有機コロイド、溶存有機物いずれも土壌充填後の1回目の降雨においては土壌攪乱の影響を受け流出濃度が高いが、その後3回目以降には安定した流出濃度となっている。また、各1回の降雨における流出挙動に関しては、無機コロイドは流出濃度が時間の増加と共に緩やかに増加し、有機コロイドの流出濃度はほぼ一定、溶存有機物は流出濃度が時間の増加と共に緩やかに減少するという傾向を示すことが分かった。このように、無機・有機コロイドの挙動が異なることから、それらの土壌内における生成機構が異なる可能性が

示唆される。

それぞれの生成過程としては、無機コロイドは主に粘土鉱物などが土壌から脱離し、溶存有機物は低分子有機化合物が土壌から脱離して生成されるのではないかと推測される。有機コロイドはFig. 5に示す概念図のように、高分子有機物自体または有機皮膜を持つ無機コロイドが土壌から脱離 (Hypothesis 1)、または土壌から脱離した無機コロイドに有機物が吸着 (Hypothesis 2)、という2つの生成過程が考えられる。しかし、無機・有機コロイドの流出挙動が異なるので、有機コロイドの生成過程は後者である可能性が高い。

また、降雨供給中の土壌の飽和率を土壌間隙率、含水率、降雨供給量等のデータから計算した。その結果、約 79~100 (%) (*macropore* の存在する Exp.2 を除くと 90~100 (%)) であった。さらに、Fig. 4 (d) に示すように流出水量はほぼ一定であるから、土壌は飽和状態であったといえる。

無機コロイド、有機コロイド、溶存有機物それぞれの流出挙動が異なることは非常に興味深いことであり、コロイド粒子や溶存有機物による汚染物質輸送について考える上で、非常に重要な点であると考えられる。したがって、前述した無機コロイド、有機コロイド、溶存有機物の生成過程に関する仮説について次章にてさらに検討していく。

4. 各要因がコロイド粒子・溶存有機物の土壌内移動に与える影響

(1) 表層土壌からのコロイド粒子・溶存有機物の生成・流出機構の解明

コロイド粒子や溶存有機物の流出に影響を与える要因に関する検討はその流出機構解明につながると考えられる。そこで本研究では、表層土壌からのコロイド粒子や溶存有機物の流出に影響を与えると思われる要因 (降雨強度、*macropore* の有無、1回

Table 4 Cumulative leaching of inorganic colloids, colloidal organic carbon and dissolved organic carbon during irrigations with 10mm/hr and 30mm/hr (Experiment 1 and 4).

		Inorganic colloids (mg)	Colloidal organic carbon (mgC)	Dissolved organic carbon (mgC)
Exp. 1	Σ 1st-3rd irrigation (10mm/hr×3 irrigations)	568±111	3.5±1.5	21.9±2.7
	Σ 1st-6th irrigation (10mm/hr×6 irrigations)	650±95	5.2±1.4	35.4±8.3
Exp. 4	Σ 1st-3rd irrigation (10mm/hr×3 irrigations)	306±73	3.1±0.5	22.2±0.6
	Σ 1st-6th irrigation (10mm/hr×3 irrigations+30mm/hr×3 irrigations)	420±103	5.8±0.9	38.0±1.6

※The values shown in this table are (mean value of two duplicate columns) ± (half of the difference between the maximum and minimum value).

の降雨における降雨継続時間)に着目し、その影響を明らかにする。

a) 降雨強度の影響

コロイド粒子や溶存有機物の土壌内からの生成過程は2つ考えられる。1つはコロイド粒子や溶存有機物の濃度が低い間隙水とそれらの濃度の高い土壌吸着水との濃度勾配に従い土壌吸着水から間隙水へ拡散する過程である。もう1つは間隙水の流れに伴う水理学的な剥離力によってコロイド粒子や有機物が土壌から剥がされるという過程である。そこで、どちらの過程がより支配的であるのかを確かめるため、降雨強度を変えることにより間隙水の流速を変化させ、それに伴う水理学的剥離力の変化によりコロイド粒子や溶存有機物の流出量がどのように変化するか検討を行った。

Table 4 に降雨強度が 10mm/hr (Exp.1) と 30mm/hr (Exp.4) の場合の土壌カラムからの流出水に含まれる無機コロイド、有機コロイド、溶存有機物の累積流出量を示す。ここで、前述したように降雨強度が 30mm/hr の場合 (Exp.4) は、全 6 回の降雨のうち 1~3 回は降雨強度 10mm/hr (継続時間 6hr) とし、4~6 回は降雨強度 30mm/hr (2hr) としている。また、Table 4 に示した値は、各実験 (Exp.1, 4) における 1~3 回の降雨における流出量の総和と 1~6 回の降雨における流出量の総和であり、2つのカラムからの流出量の総和の平均値と最大・最小値の差の 1/2 の値をその範囲として示している。間隙内平均流速は概算の結果、降雨強度 10mm/hr の場合が 5.6×10^{-4} (cm/s)、降雨強度 30mm/hr の場合が 16.8×10^{-4} (cm/s) であった。

Table 4 より、1~3 回の降雨における総流出量も、1~6 回の降雨における総流出量も共に Exp.1, 4 でほとんど同程度であることが分かる。無機コロイド

に関しては、差が大きいように思われるが、無機コロイドの流出は Fig. 4 (a) から分かるように 1 回目の降雨において土壌充填の際の攪乱の影響を受けやすい。そこで、1 回目の降雨における流出量を除くと、2~3 回目の降雨における総流出量はそれぞれ 58 ± 19 mg (Exp.1)、 76 ± 32 mg (Exp.4)、2~6 回目の降雨における総流出量はそれぞれ 140 ± 35 mg (Exp.1)、 190 ± 63 mg (Exp.4) であり、降雨強度の違いによる大きな差は見られなかった。流出傾向に関しても降雨強度 10mm/hr の場合と 30mm/hr の場合で大きな差は見られない。

以上より、降雨強度がコロイド粒子や溶存有機物の土壌からの流出に与える影響は小さいものと思われる。よって、コロイド粒子や溶存有機物の生成においては「間隙水の流れに伴う水理学的な剥離力によるコロイド粒子や有機物の土壌からの剥離」よりも、「コロイド粒子や溶存有機物の濃度が低い間隙水とそれらの濃度の高い土壌吸着水との濃度勾配に従い間隙水へ拡散」という過程の方がより支配的であるのではないかと推測される。

b) Macropore の有無の影響

“macropore”は、一般にミミズ等の活動や、植物の根により形成された比較的大きな土壌間隙を指し、地盤の亀裂等を macropore と呼ぶこともある。コロイド粒子はその大きさと表面電荷により比較的大きな間隙を選択的に移動するといわれており¹⁸⁾、macropore のような大きな間隙はその移動性に影響を及ぼす可能性が考えられる。

Fig. 6 に macropore が存在しない場合 (Exp.1)、4 本存在する場合 (Exp.2)、8 本存在する場合 (Exp.3) の土壌カラムからの流出水に含まれる無機コロイド (Fig. 6 (a))、有機コロイド (Fig. 6 (b))、溶存有機物 (Fig. 6 (c)) の累積流出量

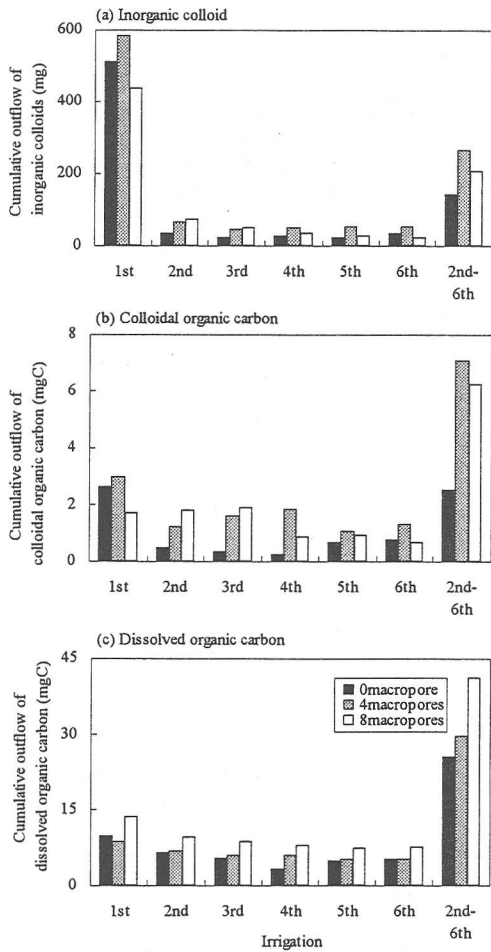


Fig. 6 Influence of macropores on the leaching of inorganic colloid (a), colloidal organic carbon (b) and dissolved organic carbon (c) from soil columns. Mean values for duplicate columns are shown.

を表すグラフを示す。ここに示した値は同一条件の2本のカラム実験結果を平均したものである。

Fig. 6 に示すように、無機コロイド、有機コロイド、溶存有機物のいずれに関しても macropore が存在すると流出量が全体的に多い。また、2~6回の降雨における累積流出量についても、いずれのフラクションも macropore が存在すると流出量が多く、特に溶存有機物は macropore が8本存在する場合に最も流出量が多いことが分かる。

次に、macropore の影響を判定するための指標として、流出が安定したと思われる各降雨における最終サンプリング時の流出濃度にも注目し、検討を行う。Fig. 7 に macropore が存在しない場合、4本存在する場合、8本存在する場合の無機コロイド、有

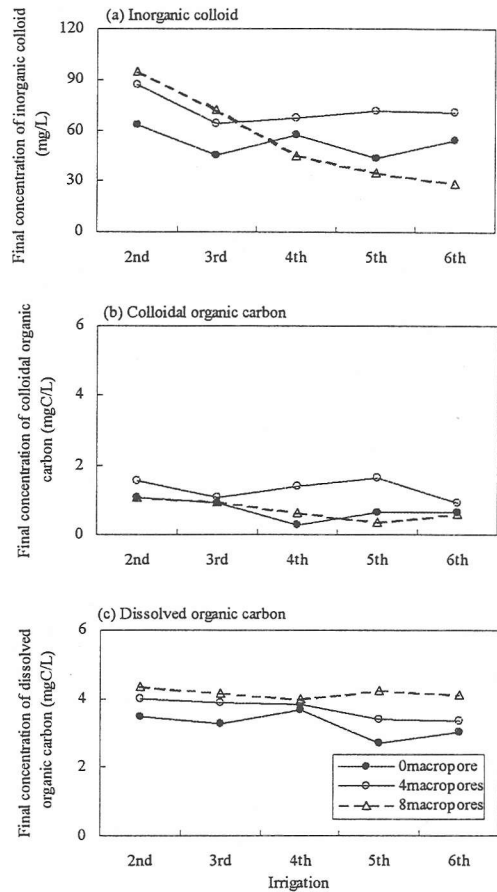


Fig. 7 Influence of macropores on the final concentration of inorganic colloid (a), colloidal organic carbon (b) and dissolved organic carbon (c) in the effluent from soil columns.

機コロイド、溶存有機物それぞれの各降雨における最終サンプリング時の流出濃度を表すグラフを示す。ここで、示した値は同一条件の2本のカラム実験の結果を平均したものであり、1回目の降雨については土壌充填の際の攪乱の影響が現れやすいため除外し、2回目以降の降雨における結果のみを示している。

Fig. 7 より、Fig. 6 の結果と同様に、いずれのフラクションについても macropore が存在する場合の最終流出濃度が高く、溶存有機物については macropore が8本存在する場合の最終流出濃度が他に比べてやや高いことが分かる。いずれもそれほど大きな差ではないが、Fig. 6 に示した結果を支持するものであると思われる。また、macropore が8本存在する場合において無機コロイドの流出濃度が降

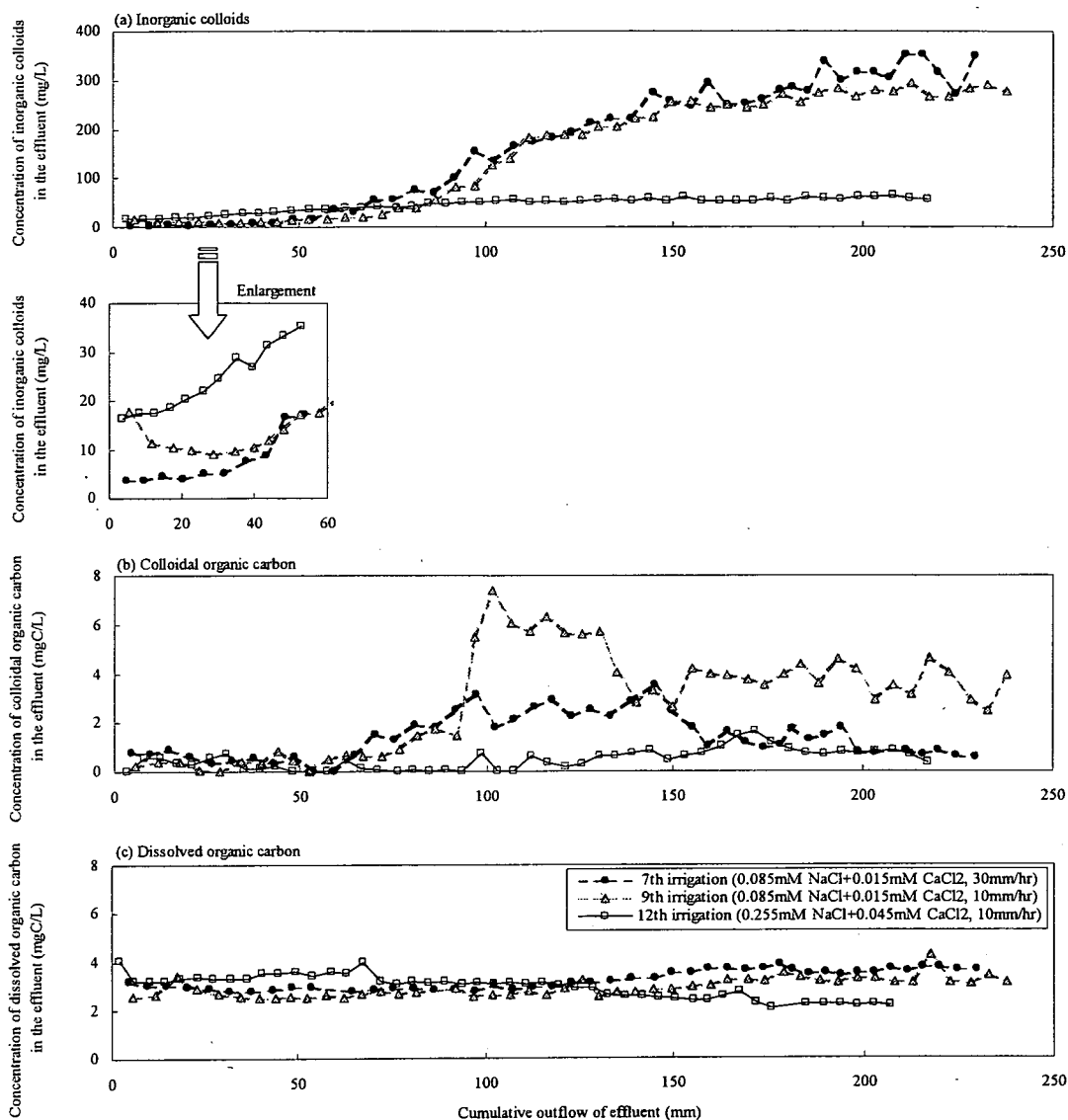


Fig. 8 Influence of the long-term continuous irrigation and applied solution chemistry (sodium concentration) on the concentration of inorganic colloid (a), colloidal organic carbon (b) and dissolved organic carbon (c) leaching from soil columns.

雨回数の増加と共に減少していく傾向が見られた。

土壌内に macropore が存在すると、浸透水は比較的大きな間隙である macropore を優先的に流れるため、付近のコロイド粒子や有機物が流出しやすくなる。しかし、単位間隙水量あたりの土壌接触面積が少なくなり、その結果として間隙水へのコロイド粒子・溶存有機物の拡散量が減少するものと推測される。また、浸透水が主に macropore を流れるため、土壌母材や小さな間隙中に存在するコロイド粒子や有機物は macropore まで移動する必要がある。したがって、移動距離が長くなり、浸透水まで拡散でき

る量が減少することも1つの要因ではないかと考えられる。一方、macropore が存在すると比較的大きな間隙を直線的に間隙水が浸透するため土壌との接触が少なく、コロイド粒子や溶存有機物が土壌へ再捕捉される可能性が減少する。よって、コロイド粒子や溶存有機物の流出量は、間隙水への拡散量と土壌への再捕捉量の均衡により支配されているものと考えられる。

c) 1回の降雨における降水量の影響

Fig. 4 (a) に示されるように、無機コロイドの流出濃度は1回の降雨継続時間の経過と共に緩やかに

増加している。これは、無機コロイドが土壌から剥離し拡散するためには、雨水の浸透に伴ったイオンの浸入により電気二重層の層厚が増加する必要があるためではないかと考えられる。そこで、この仮説の妥当性について検討するため、1回の降水量を増加させ、どのように流出挙動が変化するか調べる。また、有機コロイドや溶存有機物に関しても、同様に検討する。Fig. 8に降雨強度が10mm/hrで継続時間を24hr (Exp.9)、または降雨強度が30mm/hrで継続時間を8hr (Exp.7)とした降雨を、macroporeの存在しない土壌カラム (Exp.4)に供給した際における、流出水中の無機・有機コロイド、溶存有機物の濃度の変化を累積流出水量に対して表したものを示す。

Fig. 8 (a)より、無機コロイドに関しては、累積流出水量が約50mmとなる付近から流出濃度が増加し始め、ほぼ一定濃度(約300 mg/L)に達することが分かる。Fig. 8 (b)より、有機コロイドに関してもばらつきは大きいものの、累積流出水量が約50mmとなる付近から流出濃度は増加し、やがて一定濃度に近い値(約2~4 mgC/L)となることが分かる。一方、Fig. 8 (c)より、溶存有機物は累積流出水量の増加に対してそれほど変化せず、ほぼ一定の流出濃度(約3~3.5 mgC/L)となっている。降雨強度が30mm/hrの場合(Exp.7)も10mm/hrの場合(Exp.9)と同様に、無機コロイド、有機コロイド共に累積流出水量が約50mmとなる付近から流出濃度は増加し、その後安定した値となることがFig. 8より分かる。

コロイド粒子の流出濃度がある時点(累積流出水量:約50mm)を境に増加する理由は2つ考えられる。(1)間隙までのコロイド粒子の拡散に時間がかかる、(2)コロイド粒子が間隙まで拡散するためには電気二重層の層厚が変化しコロイド的に安定化する(分散し、流出しやすくなる)必要があり、それに時間がかかる、という2つである。

最初に、(1)に関して、土壌吸着水から間隙水への拡散は間隙内流速に無関係であるから流出濃度が増加し始める時間は降雨強度に関わらず同じであり、降雨強度が10mm/hrの場合に比べて30mm/hrの場合は間隙内流速が速くなるため、流出濃度が増加し始める時間における累積流出水量は約50mmよりも多いはずである。しかし、Fig. 8に示したように、降雨強度が10mm/hrの場合も30mm/hrの場合も共に変化が起こるのは累積流出水量が約50mm付近からであるので、拡散に要する時間は関係しないと考えられる。次に(2)に関して検討する。

コロイド粒子が土壌から間隙水へ拡散するためには電気二重層の層厚が厚くなり、コロイド的に安定化する必要があると考えられる。電気二重層の層厚を厚くするには外部からのイオン、特に陽イオンの浸入が重要となる。既報¹³⁾において筆者らは、Na⁺量の増加やイオン強度の低下がコロイド粒子の持つ電気二重層の層厚を厚くする原因の一つであることを明らかにしている。このことから、コロイド粒子の安定性にはNa⁺の量が重要で、安定化するには一定量のNa⁺が必要とされ、それが本研究で用いた供給水であれば約50(mm)分に含まれるNa⁺の量ではないかと推測される。この理論によると、流出濃度の増加が時間とは無関係に流出水量により決まることも説明可能である。

そこで、コロイド粒子が安定化するためには一定量のNa⁺が必要であることを確認するため、供給する溶液のNa⁺濃度を高くすることによりコロイド粒子の流出濃度が増加し始める時期が早まる(流出水量:<50mm)のかを調べた。まず、本研究で用いた供給溶液(0.085mM NaCl+0.015mM CaCl₂溶液:標準供給溶液と呼ぶ)に対して、そのNa⁺濃度とイオン強度を3倍にした供給溶液(0.255mM NaCl+0.045mM CaCl₂溶液:高濃度供給溶液と呼ぶ)を調整した。この高濃度供給溶液をExp.1の6回目の降雨終了から42hr後に降雨強度30mm/hr、継続時間8hrの降雨として供給した。流出水中の無機・有機コロイドと溶存有機物の流出濃度の変化を累積流出水量に対して表したグラフをFig. 8に示している。

Fig. 8 (a)の拡大図より、高濃度供給溶液を供給すると、無機コロイドの流出濃度は流出開始直後から緩やかに増加し、その後ほぼ一定の濃度に達している。標準供給溶液の場合に比べて無機コロイド流出濃度が増加し始める時期は早い、流出濃度が安定したときの濃度は低いことが分かる。

無機コロイド流出濃度が増加し始める時期が早まったことは、無機コロイドが生成するにはある一定量のNa⁺が必要であるという理論を支持している。また、標準供給溶液に比べて高濃度供給溶液の場合に流出濃度が安定した時の無機コロイドの濃度が低いのは、イオン強度が高いため無機コロイドの生成が抑制されるものと思われる。

つまり、降雨初期は高濃度供給溶液が土壌に浸入しても土壌の緩衝作用によりイオン強度の変化が抑えられるためNa⁺の影響が大きく、無機コロイドの流出量が増加する。しかし降雨が継続すると、土壌溶液のイオン組成が高濃度供給溶液に近くなる。その結果、土壌溶液のイオン強度が増加し、それに伴

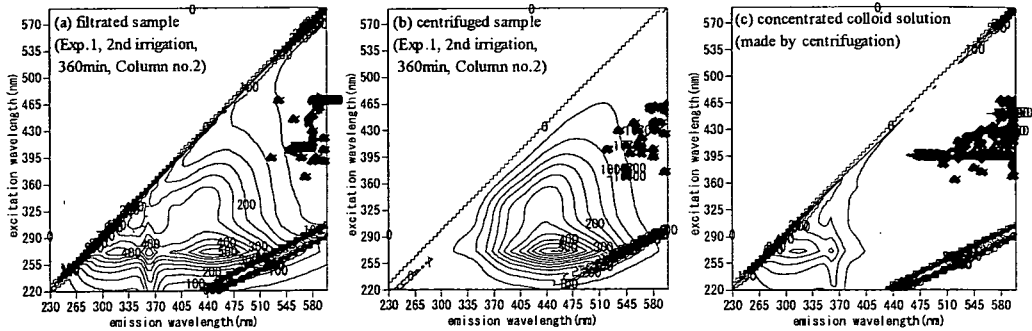


Fig. 9 Measured EEMs of filtrated sample through $1\mu\text{m}$ glassfiber filter (a), centrifuged sample (b) and concentrated colloid solution (c) made by centrifugation using leachate from the soil column.

い電気二重層の層厚が薄くなるため、無機コロイドの流出濃度が最終的に低くなったのではないかと考えられる。

(2) 土壌から流出する有機コロイド・溶存有機物の同定に関する試み

土壌は様々な植物や生物の活動の母体であり、それらの活動により様々な有機物が生産・変質されるため、土壌に含まれる有機物は多様である。降雨時に土壌から流出する有機物もその特性（疎水性・親水性、分子量など）により、流出挙動が異なる可能性が考えられる。したがって、土壌から流出する有機コロイド、溶存有機物などがどのような有機物であるかを同定することは、それらの生成・流出機構を解明する上で、非常に重要な課題の一つである。そこで、本研究では土壌カラムからの流出水の三次元励起・蛍光スペクトルを測定し、得られた EEMs により土壌から流出する有機物の特性解析を行った。Fig. 9 (a) に流出水を孔径 $1\mu\text{m}$ のろ紙 (ADVANTEC 社製 GA-100) でろ過したろ液、Fig. 9 (b) にそのろ液をさらに遠心分離 (4110g, 18min) した上澄み液、Fig. 9 (c) に流出水を遠心分離により濃縮したコロイド粒子のみ (溶存有機物を含まない) の溶液のそれぞれについて得られた EEMs の一例 (Exp.1, 2nd irrigation, column no.1, 360min) を示す。縦軸は励起波長 (nm)、横軸は蛍光波長 (nm) である。

ここで、コロイド溶液の精製法について述べる。流出水を孔径 $1\mu\text{m}$ のろ紙でろ過し、それを遠心分離 (4110g, 18min) し、遠心分離管の底面にコロイド粒子のみを堆積させる。遠心分離管中の溶液を取り出し、再び流出水を遠心分離管に加え、同様に遠心分離する。この一連の操作を 10 回繰り返す、コロイド粒子のみの溶液を精製した。

Fig. 9 (a) より、Table 3 に示した Peak 3

(250nm/435nm) に非常に近い位置 (270nm/450nm) にピークが現れていることが分かる。Peak 3 はフミン酸またはフルボ酸のピークであるといわれていることから、流出水中には有機物としてフミン酸やフルボ酸が含まれているものと推測される。また、すべてのサンプルではないが降雨初期や終期の流出水においては、Peak 3 以外にもタンパク質のピークといわれる Peak 4 (270nm/350nm) に近い 275nm/325nm の位置にピークが現れていた。

Fig. 9 (b) より、溶存有機物のみを含む溶液に関しては、Peak 3 (270nm/450nm) に非常に近い位置にのみピークが現れ、Peak 4 は見られない。すべてのサンプルにおいてこのピークのみが現れており、溶存有機物はフミン酸やフルボ酸である可能性が示唆された。また、Peak 4 を示すものは少なくとも溶存有機物ではないことが明らかとなった。

Fig. 9 (c) より、コロイド粒子のみを含む溶液では 275nm/325nm 付近にのみピークが現れ、Peak 3 は見られなかったため、フミン酸やフルボ酸はコロイド粒子として存在していないことが分かる。ここで、注意すべき点は、このピークを出現させる原因となったものが有機コロイドであるかどうかという点である。Peak 4 が出現したサンプルは降雨初期と終期のサンプルのみであるが、Fig. 4 (b) より有機コロイドの流出濃度は降雨初期から終期までほぼ一定濃度である。したがって、有機コロイドがタンパク質であるとは必ずしもいえず、無機コロイド自身あるいは無機コロイド表面に吸着した有機物がタンパク質のピークと言われる Peak 4 を出現させている可能性も考えられる。いずれにしても、降雨初期と終期に流出濃度の高い無機コロイドが関与している可能性が高い。

以上より、表層土壌から流出する溶存有機物はフミン酸やフルボ酸である可能性が示唆された。有機コロイドに関しては、少なくともフミン酸やフルボ

酸ではないものと思われるが、3.において立てた有機コロイドの生成過程に関する仮説の真偽に関して、本研究では明らかにすることが出来なかった。有機コロイドの同定に関しては、今後さらなる検討が必要であろう。

(3) 1年分の降水により表層土壌から流出するコロイド粒子と有機物量

実際の現場におけるコロイド粒子や溶存有有機物による汚染物質輸送を考える上で、汚染物質のキャリアーとなり得るコロイド粒子や溶存有有機物とその源となる表層土壌からどの程度流出するかについて把握することは重要である。そこで、1年分の降水量に相当する約1500mmの降雨を1つの土壌カラムに供給した際に、コロイド粒子や溶存有有機物が土壌に含まれていた量に対してどの程度流出するかについてカラム実験を行い、検討した。

その結果、土壌カラムから流出した量は全コロイド粒子が6182(mg)、有機コロイドが50(mgC)、溶存有有機物が156(mgC)であった。ここで、それぞれの値は2本のカラムの平均値である。有機コロイドと溶存有有機物に関しては、その有機炭素量に係数1.72を乗じることにより、有機物量に換算する。この係数1.72は土壌中の有機炭素量を有機物量から求めるために用いられる係数である¹⁹⁾。したがって、有機コロイドの流出量は86(mg)、溶存有有機物の流出量は268(mg)と換算された。また、使用したローム土の粒径分布を測定した結果、コロイド粒子に相当する粒子径1μm以下の粒子は重量割合で9(%)であり、土壌カラムに含まれている全コロイド粒子は742(g)となる。よって、土壌中に含まれている全コロイド粒子に対して流出した全コロイド粒子は0.83(%)である。

また、本研究で使用したローム土のTOCはTable 1から分かるように、2.4(%)であるから、土壌カラム中の有機物量を計算すると、約 1.98×10^5 (mgC)であり、これを有機物量に換算すると、 3.41×10^5 (mg)となった。したがって、土壌中に含まれていた有機物に対する流出量の割合は、有機コロイドが0.025(%)、溶存有有機物が0.078(%)であった。以上より、コロイド粒子、有機物のいずれについても1年分の降水によって表層土壌から流出する割合は、土壌中の含有量に対して非常に少なく、表層土壌においては風化作用、生物・植物の活動によりコロイド粒子や有機物が生産されることを考慮すると恒久的にそれらの供給源となり得る可能性が示唆される。

流出したコロイド粒子のうち無機・有機コロイドの占める割合を概算すると、無機コロイドは40~100(%)で平均約93(%)であり、有機コロイドは0~60(%)で平均約7(%)であった。よって、土壌カラムから流出するコロイド粒子は大部分が無機コロイドであることが分かる。

流出した有機物に対する有機コロイド、溶存有有機物の占める割合も同様に概算すると、有機コロイドは0~43(%)で平均約14(%)であり、溶存有有機物は55~100(%)で平均約84(%)、粒子状有機物(粒子径>1μm)が残りの約2(%)であった。よって、土壌カラムから流出する有機物の大部分は溶存有有機物であることが明らかとなった。

(4) モデルの適用

筆者らは既報¹³⁾において、コロイド粒子の流出に関する2つのモデル、線形モデル(model 1)、放物型拡散モデル(model 2)を提案した。そこで、本研究における実験結果にも同じ2つのモデル、

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

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

を適用し、その適合性に関して検証を行った。ここで、 M_{CA} : 累積無機性コロイド(有機性コロイド、溶存有有機物)流出量(mgまたはmgC)、 K_0 : 初期含有定数(mgまたはmgC)、 K_1 : Colloid or Dissolved Organic Matter Mobilization Rate(mg/minまたはmgC/min)、 K_2 : Colloid or Dissolved Organic Matter Mobilization Index(mg/min^{0.5}またはmgC/min^{0.5})、 t : 時間(min)である。

無機コロイドは降雨終期にかけて流出量が増加する傾向にあるので、model 1, 2共にあまり適合していなかった。しかし、前述したように降雨1回の降水量が増加すると無機コロイドの流出挙動は累積流出水量約50mm分に含まれるNa⁺の浸入量の影響を受け、コロイド粒子の挙動が大きく変化する。したがって、累積流出水量が50mm以下の場合とそれ以上の場合ではコロイド粒子の挙動を表現するモデルは異なるものと思われる。よって、累積流出水量が50mm以下のデータで、さらに既報の結果との比較のため降雨時間が既報と同じ約3hr(降雨強度が10mm/hrの場合。降雨強度30mm/hrの場合は1hr)までのデータにそれぞれモデル(model 1, 2)を適用した。その一例をFig. 10に示す。

無機コロイドはmodel 1, 2共によい適合性を示した(全条件の平均: $R^2 = 0.96 \pm 0.07$ (model 1),

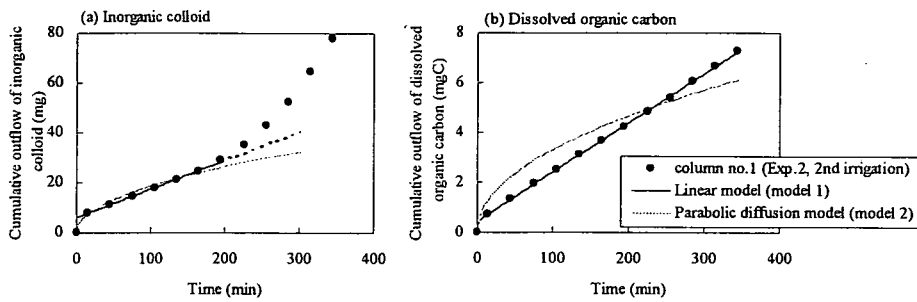


Fig. 10 Model analysis with linear model (model 1) and parabolic diffusion model (model 2). (Exp.2, 2nd irrigation, 10mm/hr, 0 macropore)

0.91 ± 0.11 (model 2)) . これは、降雨強度・macroporeなどの条件に関わらず同じ結果であり、有機性コロイドも同様の結果を示していた。

溶存有機物は降水量の増加に伴う流出挙動の大きな変化は見られなかったため、全データに対して model 1, 2 を適用した。その結果の一例を Fig. 10(b) に示す。溶存有機物も model 1, 2 共によい適合性を示していた (全条件の平均: $R^2 = 0.99 \pm 0.01$ (model 1), 0.95 ± 0.01 (model 2)) . さらに、Fig. 10 に示すモデル適用結果の一例からも分かるように、特に線形モデルに関しては R^2 の値が高いだけでなく、視覚的にも適合性が高かった。

既報¹³⁾では、macropore が存在する場合に、全体的に放物型拡散モデルの方がよく適合していたが、今回の実験結果では放物型拡散モデルのみではなく、線形モデルの適合性も高かった。この原因としては、既報における実験に比べ降雨間隔が長いため、降雨初期の流出濃度が低く、明確な放物型を示さなかったものと考えられる。より適合性の高いモデルの作成・検討については今後の課題である。

5. コロイド粒子や溶存有機物による汚染物質輸送に関するリスクアセスメント

コロイド粒子や溶存有機物による汚染物質の輸送について議論する際に、汚染物質とコロイド粒子や溶存有機物との吸着性の把握は重要な課題である。従来、土壌内における汚染物質の分配は固相-液相間のみの 2 相モデルで考えられてきたが、前述したようにコロイド粒子や溶存有機物などの移動性吸着体を含めた 3 相モデルが注目されつつある。Mackay and Gschwend³⁾はコールタールを含む汚染土壌サイトにおける地下水中に存在するコロイド態や溶存態の PAHs の濃度を測定し、コロイド状物質が存在することによる PAHs の分配挙動の変化について

調べた結果、地下水へ移動する PAHs のフラックスは溶存態のみへの分配により推定される値に比べて 20 倍以上増加すると結論付けている。

そこで、本研究により明らかとなった土壌カラムからの有機コロイドや溶存有機物の流出量と、Mackay らが報告しているコロイド-水分配係数 $K_{colloid}$ ($10^{5.8}$ (L/kgC)) を用い、コロイド粒子や溶存有機物による汚染物質の輸送量、その割合の推定と危険性に関して考察する。ここで対象とする汚染物質である PAHs としては、近年内分泌攪乱物質の 1 つでもあるのではないかとその危険性が懸念されているベンゾ (a) ピレン (以下 B(a)P) を選んだ。

ここで、B(a)P が土壌に浸入し移動する際、土壌への吸着が起こることは明らかである。しかし、土壌-コロイド相-水相の 3 相間分配に関する研究例が無く、3 相が同時に存在する場合の各相への分配係数を決定できないため、厳密な試算を行うことは不可能である。しかし、大まかな計算であっても、コロイド相による汚染物質輸送促進が問題となるのかどうかを判断する一つの材料になり得ると考えられる。そこで、本研究では液相-土壌および土壌-コロイド相間の B(a)P の分配は考慮せず、コロイド相と水相の間での分配のみを考え、試算を行った。

4 (3) の結果より、1 年分の降水により土壌カラムから流出した有機コロイド、溶存有機物はそれぞれ、50 (mgC) , 156 (mgC) であった。土壌カラム (内径 20cm) の断面積は約 0.031 (m^2) であるから、単位面積当たりの 1 年分の流出量は有機コロイド、溶存有機物それぞれ約 1.6, 5.0 (gC/m^2) となる。

次に、B(a)P の 1 年間における土壌への浸入量について考える。尾崎ら²⁰⁾は広島市市街地中心部の大気からの降下粉塵を採取し、その PAHs 堆積フラックスの調査を行った。その結果、B(a)P の堆積フラックスは、1999 年 8~10 月までの期間では 0.017 ($\mu g/day/m^2$) , 1999 年 10 月~2000 年 1 月までの

期間では $0.038 (\mu\text{g/day/m}^2)$ であったと報告している。そこで本研究では、前述の2期間の平均値である $0.028 (\mu\text{g/day/m}^2)$ を B(a)P の堆積フラックスと仮定する。よって、1年間に土壌へ浸入する B(a)P はヘクタール当たりで $0.10 (\mu\text{g/year/ha})$ と算出される。

B(a)P のコロイド-水分係数 K_{colloid} (L/kgC) とコロイド相への吸着量 S (g/kgC) および液相中の濃度 C (g/L) との関係は次式ようになる。

$$K_{\text{colloid}} = \frac{S}{C} \quad (3)$$

ここで、本研究におけるコロイド相と Mackay らによるコロイドの定義は本研究において定義した溶存有機物も含んでいると考えられるため、有機コロイド、溶存有機物共に Mackay らの報告した分配係数 K_{colloid} を用いる。1年間の降水量を 1500mm と仮定し、以上の結果を用いると、1ha の土壌から1年間に流出するコロイド状物質（有機コロイド+溶存有機物）は $66 (\text{kgC})$ 、流出水量は $1.5 \times 10^7 (\text{L})$ であるから、土壌へ浸入する B(a)P のフラックス $0.10 (\text{g/year/ha})$ のうちコロイド状物質に吸着して輸送される量は $0.074 (\text{g/year/ha})$ 、溶存態として移動する量は $0.026 (\text{g/year/ha})$ となる。また、コロイド状物質による輸送量 $0.074 (\text{g/year/ha})$ のうち有機コロイドによる B(a)P の輸送量は $0.018 (\text{g/year/ha})$ 、溶存有機物による輸送量は $0.056 (\text{g/year/ha})$ となる。以上の計算フローと結果をまとめたものを Fig. 11 に示す。

上述の試算結果より、溶存態として移動する B(a)P に比べてコロイド状物質により輸送される B(a)P の量が多い（約2.8倍、全フラックス $0.10 (\text{g})$ の約74%）ことが分かる。また、前述の概算結果から求められる自然環境中における B(a)P の有機コロイドや溶存有機物による輸送量は年間 $0.074 (\text{g/year/ha})$ であり、濃度に換算すると $4.9 \times 10^{-3} (\mu\text{g/L})$ となる。EPA の IRIS (Integrated Risk Information System) ²¹⁾ によると、飲料水中の B(a)P 濃度の上限は $0.21 \times 10^{-3} (\mu\text{g/L})$ であるとしており、試算結果の濃度はこれを20倍以上上回る結果となった。

前述したように、以上の試算では土壌への B(a)P の吸着を考慮しておらず、地下水への流出濃度を過大評価している可能性もある。しかし、土壌へ吸着した B(a)P がコロイド粒子や有機物に吸着していれば、いずれコロイド相（コロイド粒子や溶存有機

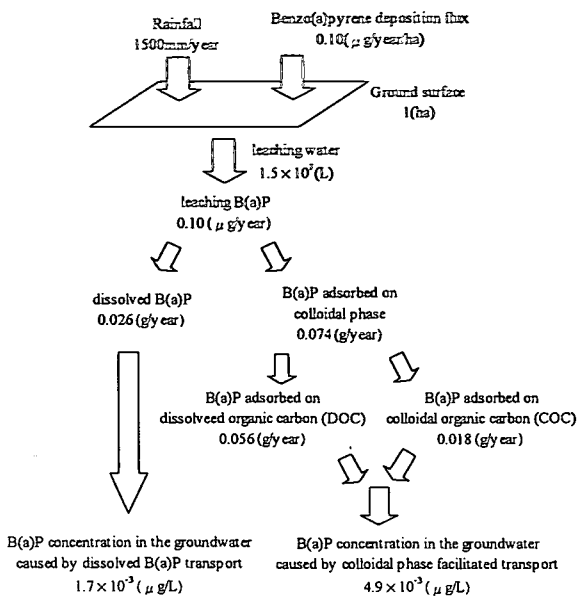


Fig. 11 Theoretical calculation of Benzo(a)pyrene transported by colloidal organic carbon and dissolved organic carbon from the atmosphere into soil and groundwater.

物) に吸着した B(a)P として再び流出する可能性も考えられる。あるいは仮にコロイド相に吸着するとしている B(a)P の半分が土壌に吸着したとしても、指針値の10倍以上の濃度であり、その危険性は否定できないと思われる。B(a)P を含む浸透水が地下水に流出した際に希釈される可能性も考えられるが、2倍に希釈されたとしてもやはり指針値の10倍以上となる。このように大まかな計算ではあるが、コロイド粒子や溶存有機物による汚染物質輸送促進の危険性を定量的に指摘することが出来たものと考えられる。

6. まとめ

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- 1) 各降雨1回(60mm)におけるコロイド粒子・溶存有機物の流出挙動は、無機コロイドは緩やかに流出濃度が増加し、有機コロイドはほぼ一定の流出濃度であり、溶存有機物は流出濃度が緩やかに減少する傾向であった。
- 2) 無機・有機コロイド、溶存有機物のいずれについても降雨強度はそれらの流出挙動に大きな影響を与えない。
- 3) Macropore が存在すると無機・有機コロイド、

溶存有機物のいずれも流出量は増加する。

- 4) 長期継続降雨 (240mm) においては、無機・有機コロイドはある流出水量 (約 50mm) を境に、流出濃度が増加し始め、やがて一定濃度となる。それに対し溶存有機物はほぼ一定の流出濃度であった。
- 5) 流出した有機物のうち溶存有機物はフミン酸またはフルボ酸である可能性が示唆された。
- 6) 1年分の降水により流出するコロイド粒子や有機物は表層土壌中の含有量に対して、全コロイド粒子が約 0.83 (%)、有機物 (有機コロイド+溶存有機物) は約 0.1 (%) であり、非常に僅かであることが確認された。
- 7) 全コロイド粒子の中で無機コロイドの占める割合は約 93 (%)、有機コロイドは約 7 (%) であった。また、流出する有機物のうち、有機コロイドの占める割合は約 14 (%)、溶存有機物は約 84 (%)、粒子状有機物 (>1 μ m) が約 2 (%) であった。
- 8) 実験結果に線形モデル (model 1) と放物型拡散モデル (model 2) を適用した結果、溶存有機物に関しては、両モデルとも良く適合した。無機・有機コロイドに関しても、約 3hr (降雨強度が 10mm/hr の場合、降雨強度 30mm/hr の場合は 1hr) までのデータに関しては、両モデル共に適合性は高かった。
- 9) 本研究における実験結果と従来の知見を用いて有機コロイドや溶存有機物によるベンゾ (a) ピレンの輸送促進量について試算した結果、地下水への流出濃度は 4.9×10^{-3} (μ g/L) となり、これは EPA の IRIS による飲料水基準を 20 倍以上上回る結果となった。

本研究では、無機コロイド、有機コロイド、溶存有機物の土壌からの流出挙動の違いや、その土壌からの生成・流出機構に大きな影響を与える要因を明らかにした。また、大まかな計算ではあるが、自然環境中におけるコロイド粒子や溶存有機物による汚染物質輸送促進の危険性を示すことができた。これらは実際の現場における汚染の広がりやその危険性の予測、あるいは汚染の広がりの防止対策に大いに役立つものと思われる。今後は本研究において明らかとなった汚染物質のキャリアーとしてのコロイド粒子や溶存有機物の土壌内挙動に加え、土壌内におけるそれらと汚染物質との相互作用を含めた汚染物質輸送機構に関してさらに検討していくことが必要である。

謝辞：本研究の一部は平成11～13年度文部省科学研究費補助金 (基盤研究 (B) ; No.12555156) 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) 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.
- 2) 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.
- 3) Mackay, A. A. and Gschwend, P. M. : Enhanced Concentrations of PAHs in Groundwater at a Coal Tar Site, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.35, pp.1320-1328, 2001.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) Totsche, K. U., Danzer, J. and Kögel-Knabner : Dissolved Organic Matter-Enhanced Retention of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Miscible Displacement Experiments, *Journal of Environmental Quality*, Vol.26, pp.1090-1100, 1997.
- 8) Temminghoff, E. J. M., Van Der Zee, S. E. A. T. M. and De Haan, F. A. M. : Copper Mobility in a Copper-Contaminated Sandy Soil as Affected by pH and Solid and Dissolved Organic Matter, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.31, pp.1109-1115, 1997.
- 9) McCarthy, J. F. and Zachara, J. M. : Subsurface Transport of Contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.23, pp.496-502, 1989.
- 10) 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.
- 11) 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.
- 12) 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.
- 13) 本下晶晴, 小松登志子, Moldrup, P. , 尾崎則篤, 福島武彦 : 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, *土木学会論文集*, No.678/VII-19, pp.111-112, 2001.
- 14) Whittig, L.D. and Allardice, W.R. : X-Ray Diffraction Techniques. In : Klute, A (ed.). *Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods - Agronomy Monograph no.9* (2nd Edition, ASA-SSSA, Madison, WI, USA), pp.338-342, 1986.
- 15) 亀田豊, 橋治国, 清水達雄 : 三次元励起・蛍光スペクトルを用いた溶存有機物のキャラクタリゼーション, *環境工学研究論文集*, 第36巻, pp. 209-215, 1999.
- 16) 足立泰久, ツェツォ ドウシケン : 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.
- 17) 松本順一郎 編 : *水環境工学*, 朝倉書店, pp.94-97, 1994.
- 18) 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.
- 19) Brain, E.D. : Loss-on-ignition as an estimate of soil organic matter, *Soil Science Society of America Proceedings*, Vol.38, pp.150-151, 1974.
- 20) 尾崎則篤, 鷹田孝広, 福島武彦, 山口登志子 : 市街地への多環芳香族炭化水素類の地表面堆積とその降雨時流出, *環境工学研究論文集*, 第37巻, pp.403-409, 2000.
- 21) <http://toxnet.nlm.nih.gov>

(2001. 09. 19 受付)

LEACHING OF COLLOIDAL MATTER AND DISSOLVED ORGANIC CARBON FROM SURFACE SOIL COLUMNS DURING MULTIPLE IRRIGATION PERIODS

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

This study investigated mobilization and leaching of three natural soil constituents, inorganic colloidal matter (ICM), colloidal organic carbon (COC) and dissolved organic carbon (DOC) from a surface soil (loam) during repeated irrigation events. ICM, COC and DOC showed widely different leaching behavior and, also, behaved differently in soil with and without continuous macropores. COC contributed with only 7% to total colloid leaching. However, DOC dominated total organic carbon leaching with a contribution of 84%. Using these results, calculations on transport of a strongly sorbing Benzo(a)pyrene suggested that DOC-facilitated transport could be a dominating part of Benzo(a)pyrene transport, and potentially violate drinking water criteria indicated by IRIS of EPA.