

投稿論文 (和文)
PAPERS

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

堀内将人*・井上頼輝**・松下直幹***・吉田卓司***

不飽和土壌中での物質の収脱着反応特性への含水率の影響を広い含水率範囲にわたって評価するため、空気をカラム内に通すことにより上下方向に一定の含水率を有する不飽和砂カラムを作成し、試料砂に対するコバルトの分配係数を推定した。その結果、含水率と分配係数との関係は極小点を有する下に凸の曲線となった。このことから、飽和土壌に対する分配係数を不飽和土壌に適用した場合、物質の移動速度を過小に評価すると考えられる。

Keywords: unsaturated sand column, water content, distribution coefficient, cobalt

1. 序 論

不飽和土壌中での物質移動は、物質の主たる輸送媒体となる土壌水分の移動が複雑であることや物質の不飽和土壌中での収脱着反応が未解明であること等の理由により飽和土壌中での同種の研究に比して遅れている。不飽和土壌水分移動に関しては、多成分流れモデル^{1),2)}、領域概念モデル³⁾、確率論的モデル(伝達関数モデル)⁴⁾等によって、研究の進歩がみられる。しかし収脱着反応に関しては、飽和土壌についての物質の収脱着反応特性を、そのまま援用する例がほとんどである。また、物質の土壌に対する収着特性の指標としてしばしば用いられる固相中と液相中濃度との比である分配係数については、(a) 含水率によって変化しない⁵⁾⁻⁷⁾、(b) 含水率の増加とともに増加する⁸⁾⁻¹⁰⁾、(c) 含水率の増加とともに減少する^{11),12)}、の3説があり、いずれの説が正しいのか、また物質や土壌によって異なるのか未だ結論が得られていない。その理由の一つとして、不飽和条件で収脱着反応特性を把握するための実験方法が確立されていない点が挙げられる。不飽和条件では、バッチ実験を実施することが困難であり、カラム実験を実施する機会が多い。ところが、カラム通水実験を実施した場合、一般に end effect (カラム下端で水分が飽和になる現象)が生じるため、カラム内で上下一様な低含水率条件を実現することが困難である¹³⁾。

本研究は、物質の土壌に対する収脱着反応特性への含水率の影響を、広い含水率範囲にわたって定性、定量的に評価することを目的としている。そこで、end effect を低減し、カラムの上下方向に一様な含水率条件を実現

するため、長ら¹⁴⁾が提案した空気をカラム内に通す通水実験を実施した。また、長らの実験法をさらに発展させ、通水速度(流速)・空気吸引圧・砂層厚の3つの操作因子の組み合わせにより、カラム内で広範囲にわたる上下一様な含水率条件の実現を目指した。収着性物質としてはコバルトを採用し、含水率一定のカラムにコバルト溶液を通水して破過曲線を求めた。一方、Henry型の平衡、非平衡収脱着反応を想定することにより破過曲線の理論式を導き、別報¹³⁾で示した手法によりモデル中の係数を推定して、分配係数に対する含水率の影響を評価した。

2. 不飽和砂カラム内での収着性物質移動の解析

(1) 数学モデルの構成

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、別報¹³⁾で提案した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(stagnant 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。各成分間の物質移動をモデル化して Fig.1 に示す。

土壌水分領域毎の物質移動を記述する数学モデルは、鉛直一次元で次式のように表される。

不動水領域(添え字 s) では、

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_s C_s + \eta_s (1-f) \rho q_s) = \alpha (C_m - C_s) \dots \dots \dots (1)$$

緩流水領域(添え字 m) では、

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_m C_m + \eta_m (1-f) \rho q_m) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_m D_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (\theta_m v_m C_m) - \alpha (C_m - C_s) + \beta (C_r - C_m) \dots \dots (2)$$

* 正会員 工修 京都大学助手 工学部衛生工学科 (〒606 京都市左京区吉田本町)
 ** 正会員 工博 京都大学教授 工学部衛生工学科
 *** 京都大学 工学部衛生工学科

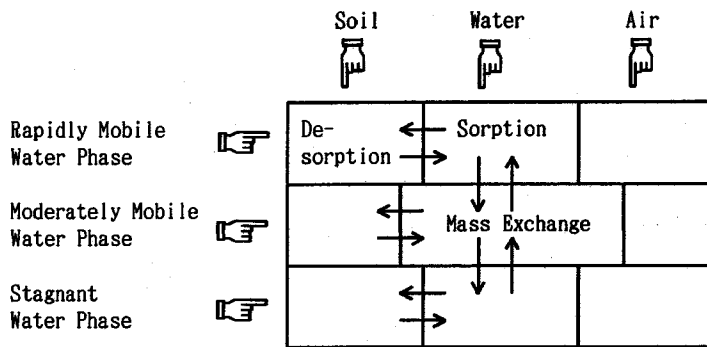


Fig.1 Schematic illustration of mass transport between each region and water phase.

急流水領域 (添え字 r) では,

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_r C_r + \eta_r (1-f) \rho q_r) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_r D_r \frac{\partial C_r}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (\theta_r v_r C_r) - \beta (C_r - C_m) \dots \dots \dots (3)$$

ここに、不動水 (添え字 s)、緩流水 (同 m)、急流水 (同 r) を成分 i ($i=s, m, r$) と表記することにし、 C_i : 成分 i の土壌水分中の物質濃度 [$\mu\text{g}/\text{ml}$], q_i : 成分 i に接触する土壌中の物質濃度 [$\mu\text{g}/\text{g}$], 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 の土壌水分の流速 [cm/h], D_i : 成分 i 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水の交換係数 [$1/\text{h}$], β : 緩流水と急流水との間の水の物質交換係数 [$1/\text{h}$], 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 [-] ($\eta_s + \eta_m + \eta_r = 1.0$) である。

境界条件と初期条件はつぎのものを用いる。

境界条件: $z=0; C_i=C_0$ for $t>0$ (4)

$z=L; \partial C_i / \partial z = 0$ for $t>0$ (5)

初期条件: $t=0; C_i=C_0$ for $z<0$ (6)

$t=0; C_i=0$ for $L \geq z \geq 0$ (7)

ここに、 C_0 : 流入水中物質濃度, L : 砂層厚 [cm] である。式 (1)~(3) が、本研究で検討する 3 成分流れを想定した、不飽和砂カラム内での物質移動を評価する基礎方程式群である。これらの基礎式を物質の実測破過曲線へ適用し、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。なお、土壌水分量については、

$\theta_i / \theta = \phi_i$ ($i=s, m, r$) (8)

とにおいて、

$\theta = \theta_s + \theta_m + \theta_r = (\phi_s + \phi_m + \phi_r) \theta$ (9)

ただし、 $\phi_s + \phi_m + \phi_r = 1.0$ (10)

緩流水と急流水の流速は、次式で計算される。

Table 1 Lists of sorption-desorption models.

Model	Sorption-Desorption Equation
Model-1	$q = Kd \cdot C$
Model-2	$\frac{\partial q}{\partial t} = Kr (Kd \cdot C - q)$

$v_m = \gamma_m Q / A \theta_m$ (11)

$v_r = \gamma_r Q / A \theta_r$ (12)

ここに、 Q : 通水速度 [ml/h], A : カラム断面積 [cm^2], 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 ($i=s, m, r$) については、

$D_i = D_{Mi} |v_i| + D_d$ (13)

とする¹⁵⁾。ここに、 D_{Mi} : 成分 i 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。本報では $D_d = 3.6 \times 10^{-3}$ [cm^2/h] とし、簡単のため $D_{Ms} = D_{Mm} = D_{Mr} = D_M$, $\phi_s = \eta_s$, $\phi_m = \eta_m$, $\phi_r = \eta_r$ を仮定する。

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), (2), (3) を収着性物質について解くには、 C と q との関係、すなわち収脱着反応モデルを考える必要がある。本研究では、Table 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 Kd は分配係数 [ml/g], Kr は反応速度定数 [$1/\text{h}$] を表す。

(2) 水の流動状況の把握

水の流動の場合、式 (1), (2), (3) において $q_i = 0$ と置けばよい。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、水のトレーサ (塩素イオン) の実測破過曲線と比較する。

数学モデルには多くのパラメータが含まれているが、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、別報¹³⁾ と同じように以下の手順により設定する。

- 1) 1 成分モデルを各 RUN の実測破過曲線に適用

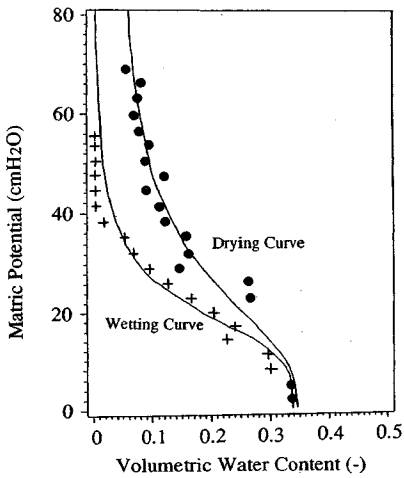


Fig.2 Soil water characteristic curves.

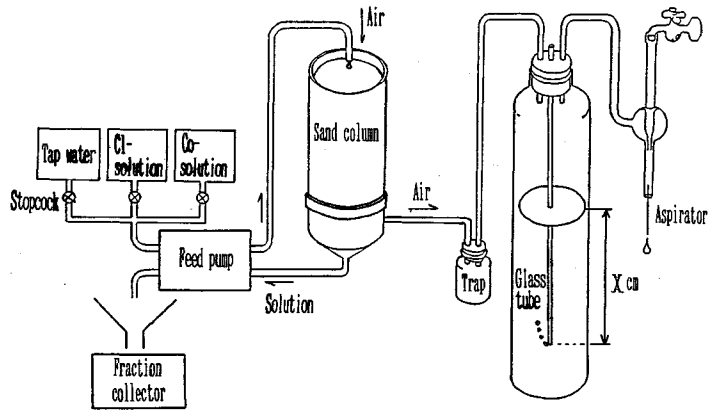


Fig.3 Unsaturated sand column system. (air suction = X cmH₂O)

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, ϕ_s, ϕ_m ($=1.0 - \phi_s - \phi_r; \phi_r = 0$) および α の値を定める。
- 3) 3成分モデルを各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 $D_M, \phi_s, \phi_m, \phi_r (=1.0 - \phi_s - \phi_m), \alpha, \gamma_m, \gamma_r (=1.0 - \gamma_m)$ および β の値を定める。

以上の方法で各実測破過曲線に最も適合する流れモデルを選択し、カラム内での水の流動状況を把握する。ただし、各成分流れモデルによる計算結果に大きな差異がみられず、いずれも実測破過曲線と良い一致を示す場合には、より簡単なモデルを選択する。

(3) 物質と土壌との収脱着反応モデルの同定

式(1)~(3)とTable 1の収脱着反応モデルとを連立させ、前節と同様に数値的に解き、収脱着反応物質として想定したコバルトの実測破過曲線と比較する。ただし、水の流動状況に関するパラメータは、前節で推定したパラメータ値をそのまま用いる。

収脱着反応モデルについても、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。このため原則として以下の手順でシミュレーションを行うが、計算結果と実測破過曲線が良い一致を示した時点でシミュレーションを終え、より複雑なモデルによる計算は行わないものとする。

- 1) Model-1 (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。
- 2) Model-2 (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

Table 2 Experimental conditions for each column.

	Column Height [cm]	Porosity [-]	Feed Rate [cm/h]	Air Suction [cmH ₂ O]	Mean Water Content [-]
RUN-1	3.5	.376	13.7	0	saturation
RUN-2	5.7	.380	2.36	5	0.320
RUN-3	5.8	.376	2.40	12	0.258
RUN-4	5.8	.383	2.36	20	0.196
RUN-5	5.9	.371	2.35	40	0.168
RUN-6	5.8	.372	2.34	60	0.149
RUN-7	5.8	.379	0.45	56	0.142
RUN-8	9.7	.372	0.60	55	0.120
RUN-9	9.6	.377	2.37	69.0	0.132
RUN-10	9.9	.361	4.73	63.5	0.138
RUN-11	10.0	.369	27.6	60	0.206
RUN-12	9.7	.374	97.6	110.0	nonuniform
RUN-13	14.7	.376	2.39	87	0.125
RUN-14	5.8	.391	2.36	15	0.215
RUN-15	7.9	.370	2.38	64	0.126
RUN-16	9.9	.377	2.38	71	0.122
RUN-17	12.0	.391	2.36	82	0.129
RUN-18	5.8	.383	2.38	60	0.150
RUN-19	21.8	.380	2.35	100	0.159
RUN-20	4.1	.375	2.32	55	0.155
RUN-21	5.8	.386	2.36	0	0.324
RUN-22	18.3	.376	2.34	100	0.140

により K_d, K_r の値を定める。

3. 不飽和土壌カラム通水実験

(1) 実験条件

内径5 cmの亚克力カラムに、粘土分をほとんど含まない細砂(真密度2.62 g/cm³, 有効径0.16 mm, 均等係数3.2, 水分特性曲線をFig.2に示す。)をできるだけ均一に充填し、不飽和砂カラムとした。実験装置図をFig.3に示す。ただしRUN-1は内径2.6 cmのガラスカラムを用い、空気を吸引せず水分飽和条件で実験を実施した。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たもの(塩素イオン濃度約710 mg/l, コバルト濃度約10 mg/l)を使用した。原液のpHは約7.8に調整した。標準水素電極を基準電極とした酸化還

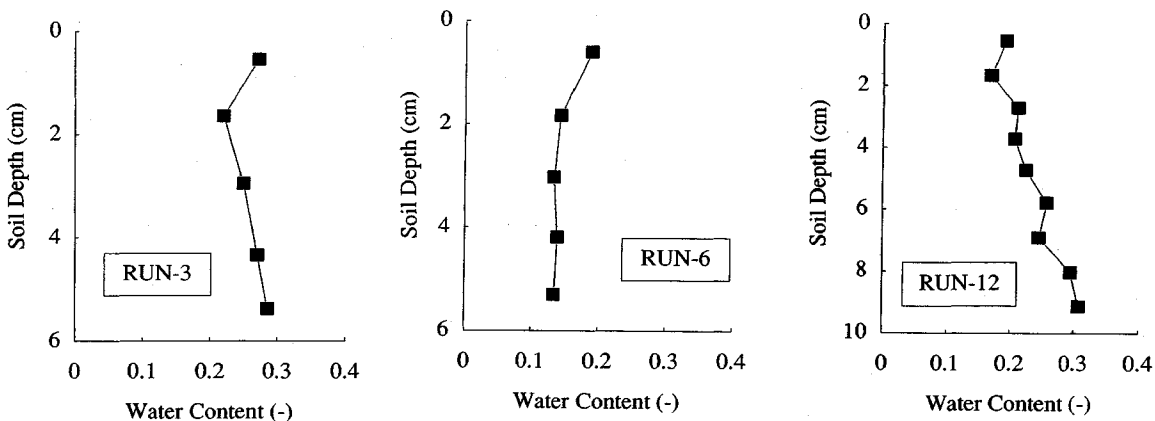


Fig.4 Observed profiles of water content.

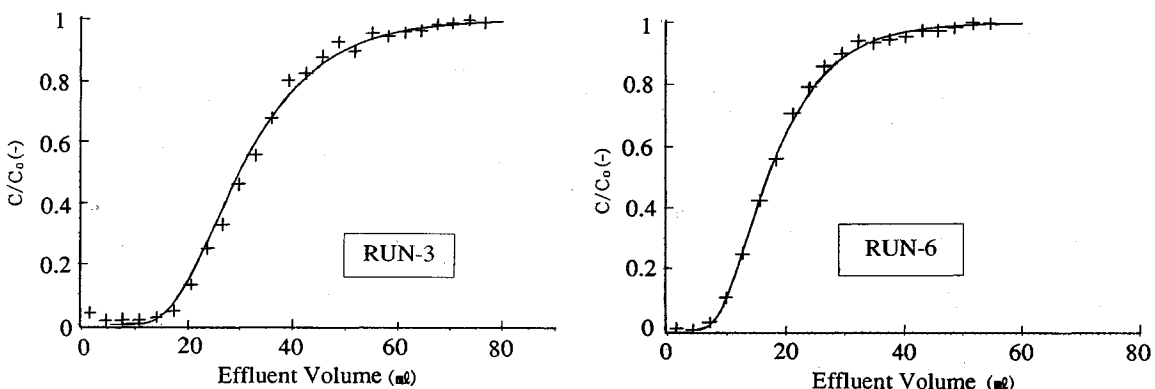


Fig.5 Observed and calculated breakthrough curves of chloride.

[“+”; observed, solid line; calculated.
calculated curves for RUN-3 and RUN-6 were simulated by one-component flow model.]

Table 3 Experimental conditions and estimated parameter values of flow model.

(a) The cases which observed Cl⁻ breakthrough curves were simulated well by one-component flow model.

Run No.	Feed Rate [cm/h]	Air Suction [cmH ₂ O]	Column Height [cm]	Water Content [-]	D _w [cm]	
RUN-2	2.30~2.40	5	5.7~5.9	0.320	0.70	
RUN-3		12		0.258	0.60	
RUN-14		15		0.215	0.40	
RUN-4		20		0.196	0.80	
RUN-5		40		0.168	1.00	
RUN-6		60		0.149	0.90	
RUN-15		64		7.9	0.125	1.00
RUN-16		71		9.9	0.122	1.00
RUN-17		82		12.0	0.129	1.00
RUN-1		13.7		0	3.5	0.376
RUN-7	0.45	56	5.8	0.142	1.00	

(b) The cases which observed Cl⁻ breakthrough curves were simulated well by two-component flow model.

Run No.	Feed Rate [cm/h]	Air Suction [cmH ₂ O]	Column Height [cm]	Water Content [-]	Parameters		
					D _w [cm]	φ _s [-]	α [1/h]
RUN-9	2.37	69	9.6	0.132	0.30	0.30	0.15
RUN-10	4.73	63.5	9.9	0.138	0.30	0.25	0.20
RUN-11	27.6	60	10.0	0.206	0.15	0.35	0.15

(c) The cases which observed Cl⁻ breakthrough curves were simulated well by three-component flow model.

Run No.	Feed Rate [cm/h]	Air Suction [cmH ₂ O]	Column Height [cm]	Water Content [-]	Parameters					
					D _w [cm]	φ _s [-]	φ _f [-]	α [1/h]	β	γ _f [-]
RUN-8	0.60	55	9.7	0.120	0.2	0.2	0.5	0.001	0.01	0.80
RUN-13	2.39	87	14.7	0.125	0.2	0.2	0.2	0.02	0.15	0.45

元電位は 100~120 mV であった。

塩素イオンとコバルト原液の通水に先立ち、アスピレータによってカラム下端から空気を吸引しながら、定流量ポンプにより原液通水速度と同じ速度で水道水を約 1~3 日間供給し、カラム内水分分布を定常にした。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た。砂層表面にはろ紙 (Whatman No. 40) を敷き、

できるだけ均一に散水されるようにした。空気吸引圧は、Fig.3 におけるガラス管から気泡を出させることにより一定値 (X_{cm}H₂O) に制御した。

水道水中には Cl⁻, OH⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 等の錯体を形成する配位子が存在する。コバルトの形態を、これらの配位子に対する錯安定度定数⁽⁶⁾を用いて計算すると、コバルトでは Co²⁺ が、その他の化学種では CoOH⁺,

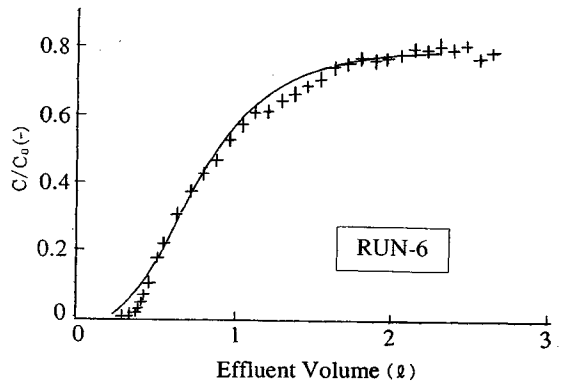
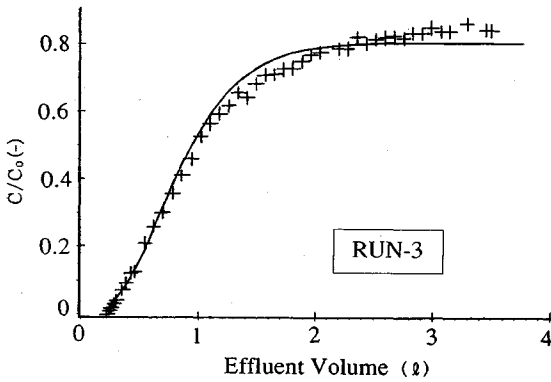


Fig.6 Observed and calculated breakthrough curves of cobalt.

“+” ; observed, solid line ; calculated
 calculated curve for RUN-3 was simulated by sorption-desorption model-2.
 calculated curve for RUN-6 was simulated by sorption-desorption model-1.

Table 4 Estimated sorption-desorption model and parameter values.

RUN No.	Water Content [-]	Flow Model	Sorption Model	RATIO [-]	Parameters		
					Kd [mg/g]	Kr [1/h]	
RUN-8	0.120	3 comp.	Model-2	0.75	10.0	0.15	
RUN-13	0.125			0.84	5.5	0.2	
RUN-9	0.132			0.88	5.4	2.0	
RUN-10	0.138	2 comp.	Model-1	0.72	4.6	—	
RUN-6	0.149			0.80	4.4	—	
RUN-4	0.196	1 comp.	Model-1	0.68	4.2	—	
RUN-1	0.376			0.95	11.0	—	
RUN-7	0.142		Model-2	0.72	2.8	0.5	
RUN-5	0.168			0.67	2.1	1.5	
RUN-11	0.206			0.82	3.8	5.0	
RUN-3	0.258			0.82	4.6	1.5	
RUN-2	0.320			0.82	5.5	0.5	

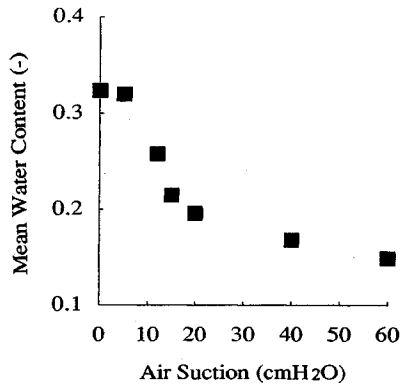


Fig.7 Relationship between air suction and mean water content.

these data were taken from RUN-2~6,14,21.
 height of sand column ≃ 5.8 cm.
 solution feed rate ≃ 2.35 cm/h.

CoCl⁺ が安定であると推定される。pH 7.8, 塩素イオン 25 mg/l の場合の化学種の存在分率を算定すると、Co²⁺ が 99%, CoOH⁺ が 0.9%, CoCl⁺ が 0.1% で他は無視できることがわかる。また、コバルトの原液について限外ろ過を実施した結果では、分子分画量 10⁴ 以上におけるコバルトの透過率がほぼ 100%, 分子分画量 10³ におけるコバルトの透過率が約 94% であった。このことから、原液中のコバルトはほとんどが錯体または単純なイオンの形態で存在していたと推定される。

(2) 実験方法

不飽和砂カラム上部より、塩素イオンあるいはコバルトを含む原液を定流量ポンプにより供給した。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¹⁷⁾により塩素イオン濃度を、原子吸光光度法¹⁸⁾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 1~2.5 cm 毎に試料砂を採取し、重量分析¹⁹⁾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 (砂層厚, 通水速度, 空気吸引圧), カラム内平均含水率および含水率分布がカラ

ム内で一様か否かの判断を Table 2 に、カラム内含水率分布の実測結果を代表的なものについて Fig.4 に示す。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、代表的なものについて Fig.5 に示す。またそれらの計算において設定したパラメータ値を Table 3 に示す。各表は実測値に対しよく適合した流れモデル毎にまとめている。コバルトの破過曲線についても、実測結果と計算結果の代表的なものについて Fig.6 に、計算において設定したパラメータ値を Table 4 に示す。ただし、RUN-12 および RUN-18~22 はカラム内含水率分布のみを測定した実験であり、RUN-14~17 はカラム内含水率分布と塩素イオン破過曲線のみを測定した実験である。

4. 考 察

(1) 空気吸引不飽和砂カラム実験による含水率操作

a) 含水率操作への空気吸引圧の影響
 砂層厚 (約 5.8 cm) と通水速度 (2.35 cm/h) がほぼ

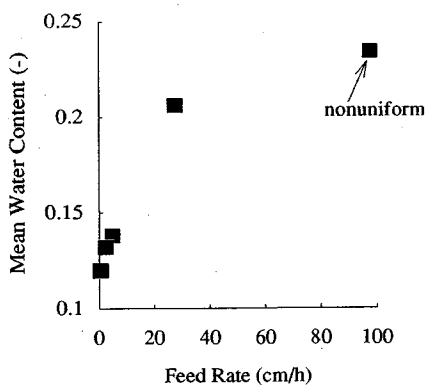


Fig. 8 Relationship between feed rate and mean water content.

[these data were taken from RUN-8~12.
height of sand column \approx 9.8 cm.
air suction \approx 55~70 cmH₂O.]

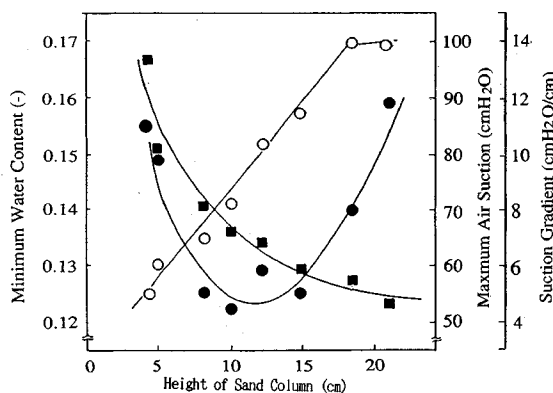


Fig. 9 Height of sand column versus minimum water content, maximum air suction and suction gradient.

[● : minimum water content, ○ : maximum air suction, ■ : suction gradient.
these data were taken from RUN-13,15~20,22.
solution feed rate \approx 2.35 cm/h.]

同じで空気吸引圧のみが異なるグループについて比較する。空気吸引圧と平均含水率との関係 (Fig. 7) から、空気吸引圧を大きくするほど平均含水率が低下することがわかる。ただし、平均含水率 0.2 あたりから空気吸引圧の増加に対する含水率の減少の割合が低下している。

b) 含水率操作への通水速度の影響

RUN-12 の通水速度 97.6 cm/h では、Fig. 3 に示した実験装置図においてアスピレータとトラップとの間のガラス瓶に挿入したガラス管を、水道水通水時に上下させることによって空気吸引圧を変化させ、可能な限り空気吸引圧を高く (最大空気吸引圧) 与えたが、カラム下端に end effect が生じ含水率分布は上下一様とはならなかった (Fig. 4 参照, 含水率測定値の標準偏差 0.044)。それ以外の RUN では、end effect はほとんどなく、上下方向にはほぼ一定な含水率分布 (標準偏差の最大値 0.024 (RUN-6), 平均値 0.014) が得られた。砂層厚 (約

9.8 cm) と空気吸引圧 (約 55~70 cmH₂O) がほぼ同じグループ (RUN-8~11) および可能な限り最大の空気吸引圧を与えたもの (RUN-12) についての通水速度と平均含水率との関係 (Fig. 8) から、空気を吸引しても一様な水分分布を得るための通水速度には上限があり、砂層厚と空気吸引圧がほぼ同じなら通水速度が速いほど、含水率が高くなる。換言すれば、空気吸引圧を一定にし、通水速度を適切な範囲で変化させることにより含水率操作が可能になる。

c) 含水率操作への砂層厚の影響

ここでは、砂層の厚さとその砂層厚で実現可能な最低の含水率 (最低含水率) との相関という観点から実験結果を考察する。通水速度はほぼ 2.35 cm/h に固定した。砂層厚と最低含水率との関係を示した Fig. 9 からわかるように、砂層厚 6~9 cm では砂層厚の増加とともに最低含水率は急激に減少し、9~15 cm ではあまり変化せず、15~22 cm では砂層厚の増加と共に最低含水率が増加している。すなわち砂層厚 9~15 cm で得られる最低含水率 0.120~0.125 がこの通水速度で実現可能な最も低い含水率となった。

Fig. 9 には砂層厚とその砂層厚で可能な最大空気吸引圧 (Fig. 3 のガラス管の長さ (Xcm) を気泡が出る最大の長さにするによって得た) および空気吸引圧を最大にした場合の砂層内単位長さ当たりの吸引圧変化 (吸引圧勾配: = (砂層下端吸引圧 (設定吸引圧) - 砂層表面の吸引圧 (=0)) / 砂層厚) との関係と併せて示した。最大空気吸引圧と吸引圧勾配は砂層厚に対して逆の相関関係を示している。これらの関係が最低含水率に及ぼす影響の度合いは現時点では不明であるが、両者を最低含水率に対する操作因子として考慮する必要性を Fig. 9 は示唆していると考えられる。

d) まとめ

目的とする収着性物質を含む溶液を土壌カラムに通水し、分配係数の含水率による影響を調べる実験を行うにあたって、(1) 幅広い範囲の含水率を設定すること、(2) 含水率一分配係数値の関係についてできるだけ数多くのデータを得るため一つの実験時間が短縮できること、という 2つの観点に立ち、本節の検討結果から提案される有効な含水率操作手法を次に示す。

— 中程度の含水率 (本実験では 0.15~0.32) —

通水速度は固定して土壌層厚を短くし、空気吸引圧を変化させて含水率を調節する。

— 低含水率 (本実験では 0.12~0.15) —

通水速度は固定して空気吸引圧を最大にし、砂層厚を変化させて含水率を調節する。

— 極低含水率 (本実験では 0.12 以下) —

空気吸引圧を最大にし、砂層厚は低含水率の場合と同程度に変化させ、通水速度を小さくして含水率を

調節する。ただし、RUN-8のように通水速度を0.60 cm/hと非常に小さくしても、得られた含水率(0.120)は他のRUNと比較してそれほど低くはならず、あまり有効な方法とはいえない。その理由として、実験期間中試料砂には懸垂水帯水分(結合水と懸垂水)²⁰⁾が存在し、その水を100 cmH₂O程度の空気吸引操作によっては流下させられないことが挙げられる。脱水過程の水分特性曲線(Fig.2)より、懸垂水帯水分は含水率として0.08~0.10含まれる。

上記の含水率操作手法中の各数値は、本実験で供試した砂に対して求めたものであり、土壌が変われば値も変化する。

(2) 空気吸引による土壌水分移動への影響

塩素イオン破過曲線の多成分流れモデルによる解析は、(1)カラム内での水の流動状況を把握し、その後のコバルトの収脱着反応モデル同定の精度を向上させる、(2)空気吸引の土壌水分移動への影響を評価する、という2つの目的を持っている。本節では上記(2)の目的について考察を行う。

砂層厚約5.8 cm、通水速度約2.35 cm/hで空気吸引圧を変化させたすべてのRUNにおいて、実測塩素イオン破過曲線に対して1成分流れモデルがよく適合した(Table 3)。少ししか空気を吸引していないRUN-2(吸引圧5 cmH₂O)から最大空気吸引圧(60 cmH₂O)によるRUN-6まですべて1成分流れモデルで適合した。フィッティングにより得たパラメータ値(D_M)の変動幅(0.4~1.0 cm)は、空気を吸引していない同様の実験²⁾での変動幅(0.2~0.8 cm)と大差ない。以上のことから、空気を吸引することによって、また吸引圧の強弱によってもカラム内の流動状況が極端に変化することはないといえる。また1成分流れモデルで適合するという事は、砂層内の水分に不動水、急流水の領域は無視できる程度しかなく、全体において水は間隙を均一に流れていることを意味する。

さらに、通水速度が同じ(約2.35 cm/h)で砂層厚が異なる場合についても考察する。砂層厚7.9 cmでは1成分流れモデル(RUN-15, 空気吸引圧56 cmH₂O)、砂層厚約9.8 cmでは1成分(RUN-16, 空気吸引圧71 cmH₂O)および2成分流れモデル(RUN-9, 空気吸引圧69 cmH₂O)、砂層厚12 cmでは1成分流れモデル(RUN-17, 空気吸引圧82 cmH₂O)、砂層厚14.7 cmでは3成分流れモデル(RUN-13, 空気吸引圧87 cmH₂O)が適合した。これらを比較しても、空気吸引圧の違いが土壌水分移動に影響を与えているとは考え難い。また、砂層厚が厚くなるほど流れが多成分化する傾向がややみられるが、明確ではない。砂層厚が約15 cmの場合、同じ砂同じ砂層厚で空気を吸引しない場合(通水速度6.1 cm/h)も、3成分流れモデルがもっとも良く適合

している²⁾。

以上の検討から、空気の吸引が砂層内の水分流れに及ぼす影響は小さいと考えられる。したがって、空気吸引不飽和通水カラム実験によってコバルト等の収脱着反応特性を解析した結果を、現実の場に適用することが可能であると考えている。

(3) コバルトの収脱着反応モデルの同定

コバルト原液を通水したすべてのRUNにおけるコバルトの破過濃度 C/C_0 (C_0 は原液中のコバルト濃度)は、カラム内水分量(平均含水率×砂層厚×カラム断面積)の100倍以上の原液を通水しても、0.7~0.85にしか達しておらず、tailing現象及び頭打ち現象が非常に顕著になった(Fig.6参照)。試料砂に対して収着性をもたない塩素イオンの破過曲線(Fig.5)では、コバルトの破過曲線ほど極端なtailing現象が生じていないことから、コバルトの破過曲線におけるtailing現象には、土壌水分移動の非一様性だけでなく、コバルトの土壌との収脱着反応特性も関与していると考えられる。さらに、本研究において想定した2種類の収脱着反応モデルをそのままコバルト破過曲線に適用し数学モデルによる計算を実施した場合、破過濃度(C/C_0)は1.0に速やかに近づき、コバルトの実測破過曲線に見られるような顕著な頭打ち現象を再現することができなかった(Fig.6には示していない)。その原因の一つとして、原液中でコバルトが2種類以上の形態をもち、ある形態のコバルトの破過がまだ始まっていないことが考えられる。本研究ではこの観点に立ち、コバルトの実測破過曲線において頭打ちになる破過濃度(C/C_0)が、早く破過する形態のコバルトの全コバルトに対する比率に対応すると仮定し、その値をRATIOと表す(Table 4参照)。

3.(1)で述べたように、実験に供した原液中でコバルトはほとんどが錯体または単純なイオンの形態で存在すると推定される。したがって、コバルトの収脱着反応がすべて可逆反応であれば、実験をさらに継続することによって原液中のコバルトを完全に破過させることも可能と考えられる。しかし本研究の第一の目的は、コバルトの収脱着反応特性(分配係数)への含水率の影響を評価することであるため、今回は早く破過する形態のみに注目した。

解析の結果、RUN-1, 4, 6, 10は平衡モデル(Model-1)の計算値が実測値とよく適合したが、それ以外はすべて非平衡モデル(Model-2)がよく適合した(Table 4)。いずれのRUNでも実測破過曲線と計算破過曲線は良く一致しており、早く破過する形態のコバルト収脱着反応はHenry型の反応モデル(平衡, 非平衡)で記述できる。

(4) コバルトの分配係数に影響を及ぼす因子

含水率以外に分配係数に影響を及ぼす因子として、(1) pH, (2) 温度, (3) 共存イオン, (4) 土壌の

Table 5 Effect of temperature on the distribution coefficient of cobalt.

NO.	Temp. (°C)	Distribution Coefficient. (ml/g)
L-1	0	13.0
L-2	0	11.6
L-3	0	13.2
M-1	22	15.1
M-2	22	15.2
M-3	22	15.1
H-1	43	106
H-2	43	48.3
H-3	43	34.5

Solution vol. (ml):soil weight(g)
= 50 : 10

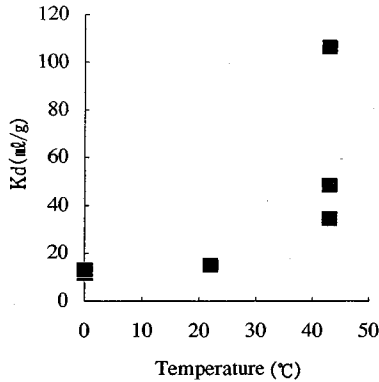


Fig.10 Effect of temperature on the distribution coefficient of cobalt.

違い、等が考えられる。本実験ではコバルト原液を、水道水を用いて約 20 l ずつ 3 回に分けて作成し、pH が約 7.8 になるように調整している。したがって、原液の pH および共存イオンが大きく変化したとは考えられない。一方、実験は室温条件下で実施しているため、温度変化 (約 8°C~18°C) が不可避である。そのため、温度変化によってコバルトの分配係数がどの程度変化するかをパッチ実験により検討した。結果を Table 5 および Fig.10 に示す。この結果から今回の実験条件程度の温度変化では、コバルトの分配係数に対し大きな影響はないと考えられる。また、試料砂は始めに大量に作成し、同一砂を実験に供しているため、カラムに充填した土壌質に大きな違いがあった可能性も低い。

以上の検討から、今回の実験によって得られた分配係数値が各 RUN によって変化している場合、含水率の変化による影響が大きいと結論づけるのが妥当である。

(5) コバルトの収脱着反応特性 (分配係数)への含水率の影響

Table 4 に示したコバルトの分配係数 K_d と含水率 θ との関係を Fig.11 に示す。分配係数 K_d は含水率が約 0.17 以下では含水率が小さくなるにつれて大きくなり、本研究で実現された最も低い含水率 (0.120) での K_d 値 (10.0 ml/g) は、最低値の約 5 倍になった。一方、含水率が約 0.17 を超えると K_d が増加し、飽和 (含水

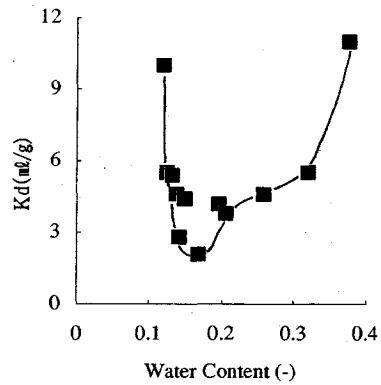


Fig.11 Effect of water content on the distribution coefficient of cobalt. (these data were taken from RUN-1~11,13.)

率=間隙率=約 0.38) での K_d 値 (11.0 ml/g, カラム実験による) は、低含水率域での最大値をさらに上回る値となった。すなわち、得られた $\theta-K_d$ 図は下に凸の曲線である。この結果は、従来の研究⁵⁾⁻¹²⁾のいずれとも異なる。しかし、今回のように非常に広い含水率範囲 (0.12 $\leq\theta\leq$ 飽和) にわたって K_d を測定した例はほとんどなく、おそらく従来の研究例は、今回の結果の一部分なのではないかと推察される。

今回得られた含水率-分配係数 ($\theta-K_d$) の関係図によると、飽和通水カラム実験によって算定した分配係数を不飽和条件にも適用した場合、分配係数を過大評価することになる。分配係数を過大評価した場合、取着性汚染物質の移動速度に関しては過小評価、すなわち環境保全の観点に立てば危険側の評価になる。このことから、実際の土壌状態に近い実験である不飽和通水カラム実験による分配係数の評価は不可欠であるといえる。

本研究で得られた $\theta-K_d$ 関係の原因機構を土壌水分の保水形態の面から以下に考察する。土壌水分の保水形態は、Fig.12²¹⁾ に示すように土粒子表面における分子間力や van der Waals 力で土壌粒子の周りに強く保持される結合水と、土壌間隙に形成される水のメニスカスによる吸引力によって保持される毛管水とに分類できる。結合水は毛管水に比べて、土粒子表面からの平均的な距離がはるかに近い。このことを、土壌粒子表面または内部にある吸着座への陽イオン (コバルト) の吸着という観点からみると、結合水中のコバルトの方が毛管水中のコバルトよりも土に吸着されやすく、分配係数も大きくなると予想される。結合水は毛管水に比べて強い力で保持され、最低限土壌中に存在する水分である。従って含水率が低くなるにつれて毛管水が減少し、結合水の割合が高くなる。そのため低含水率では、含水率が低くなるほど分配係数が大きくなると推論される。

一方 $\theta > 0.17$ の領域では、別のメカニズムを考慮する必要がある。含水率が高くなれば、毛管水や重力水が

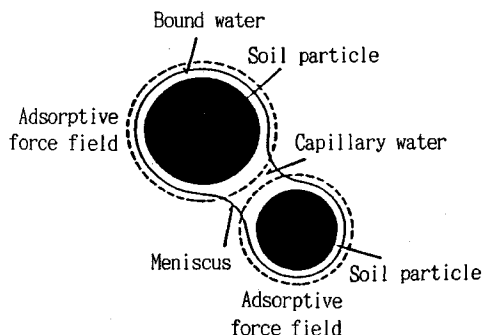


Fig.12 Schematic model of soil water retention. (after Yamazaki²¹⁾)

関与する土壌間隙が増加することになり、毛管水、重力水中のコバルトの土壌への吸着量も増加することが予想される。しかし、結合水の相対的比率が低下するという逆の効果もあり、毛管水、重力水の増加にともなう土壌吸着量の増加が、 $\theta > 0.17$ において含水率の増加とともに K_d が増加することの主な原因かどうかを今回の結果だけから判断することは困難である。

今回得られた $\theta-K_d$ 関係の原因機構については、まだ未知な部分が多い。今後、今回用いたカラム内含水率操作手法を用いて、多くの土壌、多くの汚染物質に関する $\theta-K_d$ 関係を同定するとともに、土壌中での保水形態と土粒子表面での水の接触形態との関係、吸脱着反応メカニズム等について微視的な立場からも研究を進める必要があろう。

5. 結 論

本研究で得られた結果並びに結論を以下に要約する。
—不飽和砂カラム通水実験における含水率操作手法について—

- 1) 空気を吸引することにより、深さ方向に一樣な低含水率分布を得ることができた。
 - 2) 空気吸引カラム通水実験における含水率操作因子として、砂層厚・通水速度・空気吸引圧を選び、それらを変化させることにより、広範囲な含水率条件を実現した。
- 空気吸引圧・砂層厚の違いによる不飽和カラム内の水分移動への影響—
- 3) 空気吸引不飽和砂カラムに塩素イオンを含む原液を通水し、得られた塩素イオン破過曲線と、多成分流れモデルによる計算値とを比較した。その結果、砂層厚が約 5.8 cm では、空気吸引圧の違いにかかわらず流動状況は 1 成分流れモデルで記述できた。このことから、空気を吸引することおよび吸引圧の強さが、カラム内水分の流動状況に及ぼす影響は小さいと考えられる。

—コバルトの不飽和吸脱着反応について—

- 4) カラム通水実験において得られた塩素イオン及びコバルト破過曲線を用いて、別報³⁾で提案した吸脱着反応の解析手法により、コバルト吸脱着反応の解析を行った。いずれの RUN でもコバルト破過曲線の実測値と計算値はよい一致を示したことから、本実験条件下では 早く破過する形態のコバルト吸脱着反応は Henry 型の反応モデル (平衡, 非平衡) で記述できる。
- 5) コバルトの吸脱着反応形態のうち、比較的早く破過が始まる形態のみに着目して解析した結果、含水率と分配係数との関係 ($\theta-K_d$ 関係図) は、含水率 0.17 あたりを頂点とした下に凸の曲線となった。すなわち、含水率 0.17 あたりで最もコバルトの分配係数が小さくなった。
- 6) 上記の結果から、飽和カラム実験で分配係数を算出した場合、その値を不飽和条件に適用すると、物質の移動速度を過小評価することになり、地表や地下水への汚染物質の移動に関して危険側の評価になる。

参 考 文 献

- 1) Van Genuchten, M.T. and Wierenga, P.J. : Mass transfer studies in sorbing porous media II : Experimental evaluation with tritium, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol.41, pp.273~278, 1977.
- 2) 森澤真輔・堀内将人・山岡泰治・井上頼輝 : 多成分流れモデルによる通気層内物質移動の解析, 土木学会衛生工学研究論文集, Vol.22, pp.9~22, 1986.
- 3) Germann, P. and Beven, K. : Kinematic wave approximation to infiltration into soils with sorbing macropores, Water Resour. Res. Vol.21, pp.990~996, 1985.
- 4) Jury, W.A. : Simulation of solute transport using a transfer function model, Water Resour. Res. Vol.18, pp.363~368, 1982.
- 5) Selim, H.M., Mansell, R.S. and Elzeftawy, A. : Distributions of 2,4-D and water in soil during infiltration and redistribution, Soil Sci., Vol.112, pp.176~183, 1976.
- 6) Beese, F. and Wierenga, P.J. : Solute transport through soil with adsorption and root water uptake computed with a transient and a constant-flux model, Soil Sci., Vol.129, pp.245~252, 1980.
- 7) 井上頼輝・赤木文行 : 地下通気層における放射性核種の挙動について, 土木学会第 26 回年次学術講演会 講演概要集, II-228, pp.633~634, 1971.
- 8) Akratankul, S., Boersma, L. and Klock, G.O. : Sorption processes in soils as influenced by pore water velocity : 1 theory, Soil Sci., Vol.135, pp.267~274, 1983.
- 9) Selim, H.M., Davidson, J.M. and Rao, P.S.C. : Transport of reactive solutes through multilayered soils, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol.41, pp.3~10, 1977.
- 10) 堀内将人・井上頼輝・森澤真輔 : 不飽和分配係数の測定法について, 京都大学環境衛生工学研究会第 5 回シンポジウム講演論文集, pp.253~260, 1983.
- 11) Rao, P.S.C. and Davidson, J.M. : Estimation of pesticide

- retention and transformation parameters required in nonpoint source pollution models, Environmental impact of non-point source pollution edited by Overcash, M.R. and Davidson, J.M., Ann Arbor Science Pub., pp.23-68, 1980.
- 12) 井上頼輝・森澤眞輔：放射性核種の土壌と水との間の分配係数値，日本原子力学会誌，第18巻，第8号，pp.524-534，1976.
- 13) 堀内将人・森澤眞輔・田中武次・井上頼輝：不飽和定常流砂カラム内での吸着性物質移動の解析，土木学会衛生工学研究論文集，Vol.23，pp.197-208，1987.
- 14) 長智男・田中明・小谷佳人・山本太平：土壌中の塩の分散係数測定法，鳥取大学砂丘研報，Vol.20，pp.11-16，1981.
- 15) 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.
- 16) Sillen, L.G. and Martell, A.E. : Stability Constants Supplements No.1, The Chemical Society of London, 865 p., 1971.
- 17) 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.
- 18) 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，p.158，1972.
- 19) 土壌物理性測定法委員会編：土壌物理測定法，養賢堂，pp.48-51，1972.
- 20) 八幡敏雄：土壌の物理，東京大学出版会，p.52，1975.
- 21) 山崎不二夫監修：土壌物理，養賢堂，p.69，1969.
- (1991.8.26 受付)

THE EFFECTS OF WATER CONTENT ON THE SORPTION-DESORPTION REACTION OF THE UNSATURATED SOIL LAYER

Masato HORIUCHI, Yoriteru INOUE, Naomiki MATSUSHITA and Takuji YOSHIDA

Unsaturated sand column experiments were carried out to evaluate the effects of water content (θ) on the sorption-desorption reaction of cobalt by sand. Uniform water content in the unsaturated sand column was obtained by passing air into the column. Water content was controlled by the solution feed rate, the air suction and the height of sand column. The distribution coefficient (Kd) of cobalt estimated from chloride and cobalt breakthrough curves was minimum at about volumetric water content (θ)=0.17. And saturated Kd was about five times larger than minimum Kd (at θ =0.17). The relationship between θ and Kd was expressed by the concave curve. Therefore, in the case of evaluating the movement of sorptive materials in the unsaturated soil layer, it is important to perform unsaturated soil column experiments and estimate the unsaturated Kd values.