

二重空隙構造をもつ土壌への化学物質の移動に関する実験

大同工業大学大学院 学生員 ○白松 洋人

大同工業大学工学部 正員 下島 栄一

1. はじめに： 肥料、農薬等の地中への移動現象は、土壌・地下水汚染と関係して、近年、重要な環境問題となっている。これらの化学物質は、土壌粒子に吸着されるのでその移動の解析は簡単ではない。また、土壌は必ずしも一様でなく、大空隙(macropore)と小空隙(micropore)が混在する場合もあり、この様な浸透場への物質移動現象が最近注目されている¹⁾。本文は、リン酸イオン(吸着性化学物質)に着目し、この物質がintra-pore, inter-poreの二重空隙構造をもつ赤玉土層でどのように移動するのかを実験的に調べた結果を示したものである。

2. 実験方法： 気乾状態の赤玉土壌(粒径は大略1mm程度)を長さ100cm、内径9cmのガラス円筒に充填して、これを重量計上に鉛直に設置した。次いで、土壌層を蒸留水で飽和させた後、下端より $-20H_2O$ cmの負圧を与えて約1時間強制排水を行った。その後、土壌層上面に蒸留水を所定の強度で一様になるように散水を続けて、土壌層の重量が変化しない状態にした。ここに、散水は多数の注射針が埋め込まれた小さな容器にペリスタリックポンプで水を導くことにより行ない、また土壌層より排水される水は一旦三角フラスコに導いた後、同様なポンプで排水したが、下記の水溶液が散水される場合には、この排水をフラクションコレクターで試験管に採取した。このように準備した土壌層表面に、蒸留水と同じ強度で所定の濃度の水溶液を散水して移動実験を開始した。散水強度(r)は250mm/h、120mm/h、60mm/hの3種類で、また水溶液は蒸留水に所定量の塩化ナトリウム、臭化カリウム、リン酸水素二ナトリウムの粉末を溶解させたものであり、その濃度は Br^- 、 Cl^- 及び PO_4^{3-} でそれぞれ、160mg/l、130mg/l及び1230mg/lである。実験時間は $r=250$ mm/h、 120 mm/h、 60 mm/hの場合、それぞれ140h、158h、326hである。実験中、pHメーターで、土壌層下端より排出された水のpH値を適当な時間間隔で測定し、また試験管に採取した水サンプルはイオンクロマトで分析した。

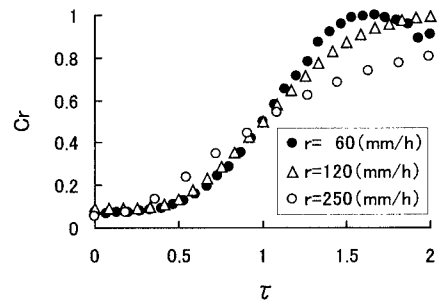
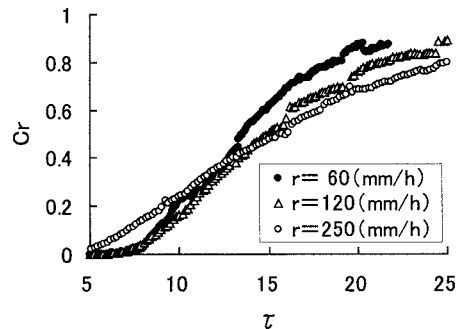
3. 実験結果

(1) Cl^- 、 Br^- の場合： 図1は、 Cl^- の破過曲線(BTC)を示す。縦軸は、当該イオン濃度(C)を供給水濃度(C_0)で除したもの($Cr=C/C_0$)、また横軸は $\tau = r \cdot t / (\Theta \cdot L)$ を示すが(t :経過時間、 L :土壌層厚)、 Θ 値は $\tau = 1$ で $Cr = 0.5$ となるように決めた(表1参照)。 Θ 値は散水が強い程小さくなっており、また Br^- の場合の値とほぼ一致している。図1で、 $r=60$ mm/hと $r=120$ mm/hのBTCはほぼ一致しているが、 $r=250$ mm/hのものと比べると、BTCは遅く立ち上がり、 $Cr=1$ への漸近は容易に行われている。これらの特性は Br^- の場合についても認められた。

(2) PO_4^{3-} の場合： 図2は PO_4^{3-} のBTCである。ここに、 x 軸は図1と同様である。このBTCは Cl^- のもの(図1)と比べかなり遅れて現れている(例えば、 $Cr=0.5$ の τ 値は1オーダー大きい)。また散水強度とBTCの形状の関係は Cl^- の場合と同様である。

表1 Θ の値(r =散水強度(mm/h))

r	Θ_{Cl}	Θ_{Br}	Θ_{PO4}
60	0.95	0.89	12.84
120	0.74	0.73	11.07
250	0.69	0.63	10.75

図1 Cl^- のBTC図2 PO_4^{3-} のBTC

(3) SO_4^{2-} の場合: SO_4^{2-} のBTCの一例を図3に示す。ここに、縦軸 (C/C_0) の C_0 値は測定濃度の最高値としたが、この値は散水強度に関係なく、大略500mg/l程度となった。

SO_4^{2-} の起源は土壌よりの溶出と考えられるが、濃度がピーク値より低減と共に、 PO_4^{3-} 濃度が増加している。排水のpH値は最初6.2程度であるが、時間と共に直線的に約8.5まで増加し、その後は殆ど変化していない。この折れ曲がり点は PO_4^{3-} の濃度が増加を開始して少し経った時刻に対応する。

4. 結果の考察

(1) 物質移動の基礎式

実験での浸透状況を想定すると、そこでは、水分フラックスは一定で、水分量分布も一様となっている。他方、化学物質の移動は、赤玉土粒子間で形成される大空隙(inter-pore)部分での縦方向に向かうものと、大空隙部から同粒子内の小空隙(intra-pore)への横方向に向かうものが生起している。大空隙部分での化学物質の移動は次式に従うことが分かる。

$$\partial C_r / \partial T + (1/R) \cdot \partial C_r / \partial \xi = \{D^*/(V \cdot L)\} \cdot \partial^2 C_r / \partial \xi^2 - \varepsilon L / (R \cdot V \cdot \theta \cdot C_0) \quad \cdots \textcircled{1}$$

ここに、 $T = V t / L (= r \cdot t / (\theta \cdot L))$ 、 $\xi = x / L$ 、 $R = \{1 + (\rho \cdot H / \theta) \cdot dG/dC\}$ 、 θ : 大空隙部の体積含水率 (=一定)、 $D^* = (D_m^e + D_f^e) / (R \cdot \theta)$ 、 V : 大空隙部での浸透水の実質速度 ($= r / \theta$: 一定)、 ε : 大空隙部より小空隙部への物質移動速度 (> 0) であり、また、 D_m^e : 有効分子拡散係数、 D_f^e : 有効分散係数、 x : 土層表面からの深さ、である。また式①では、土壌吸着式として、次の平衡等温式を仮定している²⁾。 $S = G(C) \cdot H(\theta) \cdots \textcircled{2}$
ここに、 S : 赤玉土単位質量当たりの粒子表面吸着量、 ρ : 乾燥土壌の密度。

本実験では、 V が大きいので、 $D_m^e \ll D_f^e$ と考えることができる。 $D_f^e = \theta \cdot F(V)$ と置くと³⁾、式①右辺第一項の分散項は $D^* / (V \cdot L) = \{F(V)/V\} / (R \cdot L)$ と近似でき、またその V が該当の範囲内で比較的小さい場合には、 $F(V) = \alpha \cdot V$ (α : 一定)とおけるので、 $D^* / (V \cdot L) = \alpha / (R \cdot L)$ となる。

(2) 検討

Cl^- 、 Br^- の場合: 式①中で現れる T 及び θ は実験で測定されたBTC (図1～図3)での τ (x軸) 及び Θ にそれぞれ対応する。また、物質移動を $T \sim \xi$ 系で見たとき、移動速度は $1/R$ (≤ 1)となる。図1のところで計算した Cl^- に関する Θ 値は0.6～0.9程度で (表1参照)、土壌層全体の平均体積含水率 (0.2程度) と比べ数倍大きくなっていた。従って、 Θ 値を大空隙部の体積含水率 (θ) とみなすことができない。 Cl^- 、 Br^- は普通非反応性イオンと考えられるが、移動速度 ($1/R$) = 1とは置けないことを考慮すると、これらのイオンが大空隙部を移動中、その一部が赤玉土壌粒子表面で他のイオンと交換され (イオン交換)、その結果 $R > 1$ になったと推測される。この交換は式②に従う。事実、 NaCl や KBr の水溶液で当該土壌を用いたバッチ実験を行ったところ、水溶液の Cl^- 、 Br^- 濃度は時間と共に低下することが認められている。

PO_4^{3-} の場合: 図2で示した PO_4^{3-} のBTCは明らかに Cl^- のものに比べ遅れていた。これは、当該物質移動が Cl^- に対しより顕著なイオン交換を受けることにより移動がいつそう遅れたといえる。

SO_4^{2-} の場合: SO_4^{2-} は与えた水溶液には含まれないので、図3より、浸透水中の SO_4^{2-} は PO_4^{3-} が赤玉土粒子表面に吸着し、イオン交換的に現れたものと推測される。図3で SO_4^{2-} のBTCが比較的早く上がっていることを考慮すると、土壌層上部で生じた SO_4^{2-} は浸透水の移動と共に比較的迅速に下端までに輸送されたものと推測される。また、 SO_4^{2-} のBTCは山形の形状を示したが、このピーク以降の低減段階では PO_4^{3-} の吸着がかなり進行していると考えられ、その結果上記のイオン交換による SO_4^{2-} の出現 (濃度) が低くなったと言える。

5. おわりに: 今後は、実験ケースを重ねると共に、得たデータの詳細な解析を行いたい。

<<参考文献>> 1) M. L. Brusseau (1994): Review of Geophysics (AGU); 2) E. Shimojima & M. L. Sharma (1995): J. Hydrology.; 3) J. Bear (1979): Hydraulics of groundwater, McGraw-Hill.

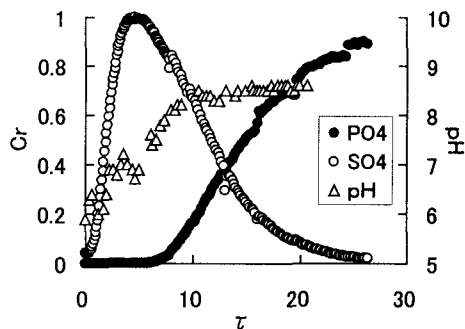


図3 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} とpHの比較 ($r=120(\text{mm/h})$)