

## 土壌圏における環境影響化学物質の挙動解析

## Fate and Transport of Environmental Impact Chemicals in Soils

小松登志子\*, 川本 健\*, 河村清史\*, 杉山和夫\*, Per Moldrup\*\*

Toshiko KOMATSU, Ken KAWAMOTO, Kiyoshi KAWAMURA, Kazuo SUGIYAMA, and Per MOLDRUP

Fate and transport of selected environmental impact chemicals (EICs) in both soil liquid and gaseous phases were investigated. The gaseous transport parameter such as soil-gas diffusivity ( $D_p$ ) and the air-permeability ( $k_a$ ) were measured for both Japanese volcanic ash soils and Danish sandy soils. Based on the tests of predictive  $D_p$  models, the BBC and the TPM models predicted well the measured data. Furthermore, a new model for predicting  $k_a$  was developed, and was tested against the measured data. The new  $k_a$  model performed better than the previous models. For the soil liquid phase, new models for predicting soil-water retention and unsaturated hydraulic conductivity were derived by linking the Gardner and Campbell models. The new models performed well for predicting unsaturated hydraulic conductivity in near-saturated undisturbed soils, suggesting it can be used to evaluate water transport in undisturbed soil systems. By using the combination of column and batch sorption experiments, the mechanism of colloid-facilitated transport of EICs in soils was investigated. Results show that the leaching of both colloidal particles and dissolved organic matter is controlled by diffusion-limited kinetics. The batch sorption experiments showed that the herbicide (2,4-D) and heavy metal (Pb) sorption on both soil and colloidal particles greatly depend on pH conditions.

**Keywords:** Environmental Impact Chemicals (EICs), Fate and Transport in Soils, Predictive Models, Transport Parameters, EICs sorption

## 1. 本研究の目的

人為的要因（工場からの揮発性有機化合物の漏洩，農地からの農薬流出など），自然起因（地層中に存在する高濃度のヒ素など），自然災害（例えば，最近の米国ハリケーン被害によるオイルタンクからのガソリン流出）など，様々な要因によって引き起こされる土壌・地下水汚染が世界各地で問題となっている。国内においても同様な問題は顕在化し，平成 14 年 5 月に

は土壌汚染対策法も制定（平成 15 年 2 月施行）された。

本研究の目的は，土壌内における汚染物質の挙動を分子レベルで測定し，その運命予測を行うことにある。ここでは，トリクロロエチレン，農薬，PAHs（多環芳香族炭化水素）などの汚染物質や水域の富栄養化の原因物質となる栄養塩（リン，窒素）などをまとめて環境影響化学物質（Environmental Impact Chemicals；以下 EICs と略す）と呼ぶ。

\* 埼玉大学大学院理工学研究科  
Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255 Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama, Saitama, 338-8570, Japan

\*\* Environmental Engineering Section, Dept. of Biotechnology, Chemistry, and Environmental Engineering, Aalborg University, Sohngaardsholmsvej 57, DK-9000 Aalborg, Denmark

本研究は、平成 17 年度埼玉大学重点研究テーマ「環境影響化学物質のクロスメディア挙動の予測・評価のための統合的解析に関する研究」において、土壌圏における EICs の挙動解析を担うものである。ここで、土壌圏（土壌環境）は気圏や水圏との EICs の交換・移動を仲介する重要な媒体であり、土壌と地下水を含む。

本研究では、国際共同研究グループ（日本，デンマーク）がそれぞれの国の土壌における EICs の土壌内移動を実測し、トランスポート・パラメータ（拡散係数，透水係数，通気係数など）の予測モデルの提案を行う。土壌は固相（土粒子），液相，気相からなる複雑な系である。土壌内における EICs の挙動を把握するためには、分子レベルの視点から、各相での挙動と各相間の物質分配を解析し、その予測モデルを構築する必要がある。本研究では、EICs の運命予測に必要な次の項目について研究を進めた。土壌気相・液相における EICs の分子拡散および移流分散パラメータの測定，これらのトランスポート・パラメータ（拡散，移流）の相関関係の解析，土壌コロイド粒子（粒子径  $1\mu\text{m}$  以下）による EICs の輸送機構解明，EICs の土壌及びコロイド粒子への吸着・脱離機構の解明，EICs の予測モデルの提案，予測モデルを用いた環境リスク評価と汚染土壌浄化法の開発。

本研究の最終的な目的は、これらの結果を統合して土壌圏（土壌・地下水）における EICs の挙動をミクロな視点で解析し科学的理解を深めるとともに、より簡便で正確な挙動予測モデルを提案することにある。このことにより、環境リスク評価と汚染土壌浄化法の開発・効率化を行うことができる。さらに他のクロスメディアとの相互関係を考慮した統合モデルの開発が可能となる。

## 2. 研究成果

本研究では、国内土壌（黒ボク土壌）とデンマーク

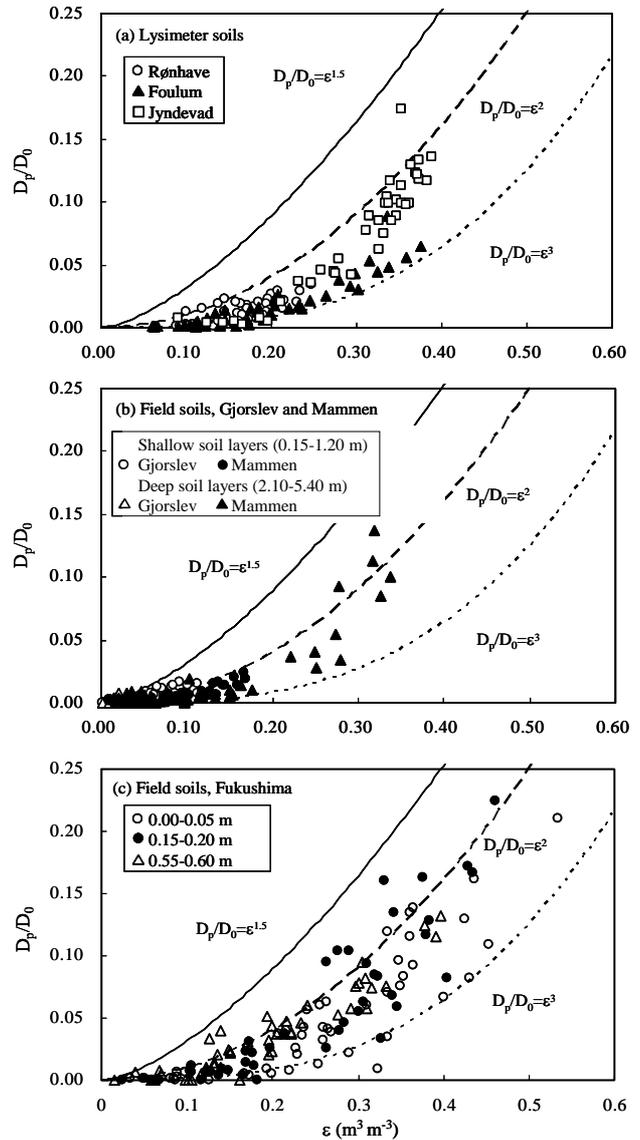


図1 国内土壌とデンマーク土壌のガス拡散係数 $D_p/D_0$ と気相率 $\epsilon$ の関係（実測データ）。(a)ライシメータ（デンマーク），(b)フィールド（デンマーク），(c)フィールド（国内土壌）。

土壌（砂質土壌）についてのガス拡散，通気性の測定，土壌への農薬，重金属の吸着，コロイドの流出特性の測定等を行い，既存データの解析とともに，吸着係数，通気係数などの新しい予測モデルの提案も行った。研究成果は以下の通りである。

### 2.1 トランスポート・パラメータの予測モデル

気相のトランスポート・パラメータでは、まず、国内土壌の土壌ガス拡散係数の実測データ（図 1(c)）に基づき、土壌間隙分布特性，無効間隙率，基準気相率の違いを考慮して，新たに 3 タイプのガス拡散係数予測モデルを提案した。これらのモデルと既存モデルを用いて，予測値と実測値との適合性を検証し，予測モ

デルの評価を行った。その結果、新たなモデルは既存の BBC モデルと同程度の良い適合性を示すこと、適合性に無効間隙率の影響は見られないこと、基準気相率は pF2 における気相率を用いたモデルが良い適合性を示すことが明らかになった。

次に、デンマークにおいて 5 つの土壌プロファイル（表層から深さ 6m まで）より試料を採取し、ガス拡散係数（図 1(a), (b)）、通気係数を測定した。そして、これまでの研究で、その有効性が示されている 5 つの既存モデルを用いて、ガス拡散係数の実測値と予測値の適合性を検証した。その結果、Three-Porosity Model が最も良い適合性を示し、土壌プロファイルのガス拡散係数分布を上手く表現できることを明らかにした。さらに、通気係数では土壌間隙分布特性や屈曲度・連続性を考慮して、新たな予測モデルを提案した。モデルを検証した結果、新たな予測モデルは既存モデルよりも良い適合性を示すことが明らかになった

液相のトランスポート・パラメータでは、Gardner 不飽和透水モデルと Campbell 水分特性・不飽和透水モデルを組み合わせ、土壌中の水分移動を規定する不飽和透水係数の新たな予測モデル（Gardner-Campbell モデル、以下 GC モデル）を提案した。そして、モデル検証の結果、GC モデルは実測データを上手く予測するのみならず、既存モデルよりも容易にパラメータを求めることができるなど、実用的に有効であることが分かった。

## 2.2 各相間の EICs 分配

土壌液相・カラム実験による土壌からのコロイドの流出特性、バッチ吸着実験による EICs（農薬の 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸（2,4-D）と重金属の鉛）の土壌および土壌コロイドへの吸着特性の解明を行った。その結果、土壌からのコロイドおよび溶存有機物はいずれも拡散律速に従い流出することが明らかになった。さらに、コロイド分画結果より、本土壌試料の立川ロームではコロイドの多くが無機性コロイドであった。

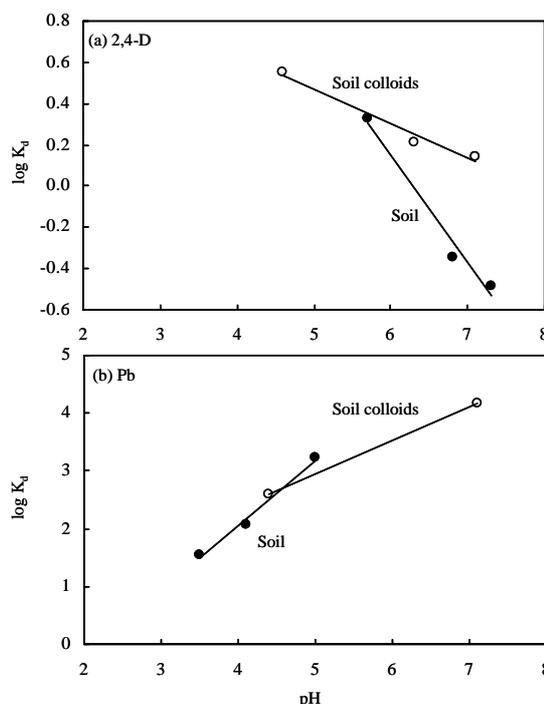


図2 吸着係数 $K_d$ とpHの関係。(a) 2,4-D (b) 鉛

バッチ吸着実験結果より、土壌およびコロイドへの汚染物質の吸着は pH に大きく依存し（図 2）、pH 条件によりコロイド吸着形態での汚染物質輸送が促進される可能性があることが分かった。

現在は、土壌における溶質（液相）の拡散の測定を行うと同時に、褐色森林土壌におけるガス拡散、通気係数などの測定を行っている。今後、液相と気相のパラメータ間の相関を調べるとともに、土壌構造や土性の違いが及ぼす影響について検討していく予定である。また、コロイドによる EICs 輸送促進機構の解明のため、これまであまり研究が行われていないコロイド相の有機酸・腐植物質を調べる予定である。

## 3. 業績リスト

### 3.1 論文リスト

- 1) Moldrup, P., T. Olesen, S. Yoshikawa, T. Komatsu, and D.E. Rolston, Predictive-Descriptive Models for Gas and Solute Diffusion Coefficients in Variably Saturated Porous Media Coupled to Pore-Size Distribution: I. Gas Diffusivity in Repacked Soil, Soil Science, 170, 843-853, 2005.

- 2) Moldrup, P., T. Olesen, S. Yoshikawa, T. Komatsu, and D.E. Rolston, Predictive-Descriptive Models for Gas and Solute Diffusion Coefficients in Variably Saturated Porous Media Coupled to Pore-Size Distribution: II. Retention-Based Models for Gas Diffusivity in Undisturbed Soil, *Soil Science*, 170, 854-866, 2005.
  - 3) Moldrup, P., T. Olesen, S. Yoshikawa, T. Komatsu, and D.E. Rolston, Predictive-Descriptive Models for Gas and Solute Diffusion Coefficients in Variably Saturated Porous Media Coupled to Pore-Size Distribution: III. Inactive pore space interpretations of gas diffusivity. *Soil Science*, 170, 867-880, 2005.
  - 4) 川本 健, 小松登志子, 吉川省子, 藤川智紀, P. Moldrup, 国内土壌を用いた土壌ガス拡散係数予測モデルの提案とその評価, 土壌の物理性, 101, 37-50, 2005.
  - 5) Tjalfe G Poulsen, Per Moldrup, Lis W de Jonge, and Toshiko Komatsu, Colloid and Bromide Transport in Undisturbed Soil Columns: Application of Two-region Model, *Vadose Zone Journal*, 2006( in press).
  - 6) Kawamoto, K., P. Moldrup, T.P.A. Ferré, M. Tuller, O.H. Jacobsen, and T. Komatsu. Linking the Gardner and Campbell models for water retention and hydraulic conductivity in near-saturated soil. *Soil Sci.* 2006 (in press).
  - 7) Kawamoto, K., P. Moldrup, P. Schjønning, B.V. Iversen, D.E. Rolston, and T. Komatsu. Gas transport parameters in the vadose zone: Gas diffusivity in field and lysimeter soil profiles. *Vadose Zone J.* 2006 (accepted).
  - 8) Kawamoto, K., P. Moldrup, P. Schjønning, B.V. Iversen, T. Komatsu, and D.E. Rolston. Gas Transport Parameters in the Vadose Zone: Development and tests of power-law models for air permeability. *Vadose Zone J.* 2006 (submitted).
  - 9) Resurreccion, A.C., K. Kawamoto, P. Moldrup, D.E. Rolston, and T. Komatsu. Gas transport parameters along field transects of a volcanic ash soil. *Soil Sci.* 2006 (submitted).
- 3.2 学会発表
- 1) Komatsu, T., K. Ohta, K. Kawamoto, P. Moldrup, and S. Ito. Effect of pH and organic carbon content on adsorption and retardation of 2,4-D in Soil, 2005 Annual Meetings of ASA & CSSA & SSSA in Salt lake City, *Agronomy Abstracts*, 2005.
  - 2) Moldrup P., Olesen T., Komatsu T., and Rolston, D. E., Predictive Model for Solute Diffusivity Coupled to Pore Size Distribution, Annual Meetings of ASA & CSSA & SSSA in Salt lake City, *Agronomy Abstracts*, 2005.
  - 3) Kawamoto, K., P. Moldrup, P. Schjønning, B.V. Iversen, D.E. Rolston, and T. Komatsu. Functional relationships among soil-air permeability, soil-gas diffusivity, and saturated hydraulic conductivity in undisturbed soils. H21B-1339, AGU Meeting, 2005.
  - 4) 太田 康子, 川本 健, 小松 登志子, 井藤 壯太郎. 酸性農薬の土壌吸着に与える pH と有機物量の影響. 第 11 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 698-701, 2005.
  - 5) Resurreccion, A.C., K. Kawamoto, P. Moldrup, and T. Komatsu. Verification of soil-water-characteristic curve based predictive models on soil-gas diffusivity using Tachikawa loam in Japan, Proceedings of the 7th International Summer Symposium, JSCE, 157-160, 2005.
  - 6) Zaman, Md. M., K. Kawamoto, and T. Komatsu. Colloid transport in a volcanic ash soil: A laboratory column experiment, Proceedings of the 7th International Summer Symposium, JSCE, 161-164, 2005.