

環境インパクト化学物質の土壌内における移動と運命予測

Predicting Fate and Transport of Environmental Impact Chemicals in Soils

プロジェクト代表者: 小松登志子(理工学研究科・教授)

Project reader : Toshiko Komatsu (Graduate School of Science and Engineering, Professor)

1.本研究の目的

オイルタンク、農地・ゴルフ場、半導体工場、クリーニング業などから漏出または流出するトリクロロエチレン、ガソリン成分、農薬などによる地下水・土壌汚染は、地下水使用量の多い欧米においては早くから深刻な環境問題の一つとなっていたが、近年、日本においても同様な問題が顕在化してきており、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測定し、その運命予測を行うことにある。本研究では、トリクロロエチレンなどの揮発性有機化合物、農薬、PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), また毒性物質ではないが、水域の富栄養化の原因物質となる窒素、リンなども対象とし、これらの化学物質をまとめて環境インパクト化学物質 (Environmental Impact Chemicals ; EICs)と呼ぶ。

本研究では、国際共同研究グループ(日本、アメリカ、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 Fig.1 に示すように固相(土壌)、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、各相間の物質分配と各相での移動を正確に予測する必要がある。

本研究の最終的な目的は、種々の実測結果をも

とに、より簡便で正確なモデルを開発し、複雑な土壌システムにおける EICs の移動と運命予測を行うことにある。

研究組織は、小松登志子(理工学研究科・教授、研究代表者)、川本健(工学部・助手)、D.E. Rolston (University of California, USA, Davis, Professor)、P. Moldrup (Aalborg University, Denmark, Associate Professor) である。

2.研究成果

本研究では、東京大学田無農場で採取した多くの不攪乱試料についてのガス拡散、通気性の測定、土壌(福島ローム)への農薬(2,4-D)吸着、コロイドの土壌内通過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、ガス拡散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 各相間のEICs分配

固相(土壌)、液相間の EIC 分配(農薬 2,4-D の土壌吸着)について、土壌有機物量と pH の影響を調べ、吸着係数を推算するための、有機物量と pH をパラメタとした簡便なモデルを提案した。このモデルは土壌有機物量が比較的低い範囲では土壌の種類に関係なく、適用することができる。Fig.4 に示すように、実測値と予測モデルにより求めた吸着係数の値はよく一致していることがわかる。また、別の EIC として PAHs の一つであるナフタレンを選び、

日本, アメリカ, デンマークの土壌における吸着の非線形性と, 時間依存性について調べた. その結果に基づいて, 非線形吸着 (Freundlich parameter) と土壌有機物中の内部間隙 (intra-pore) への拡散による時間依存性をリンクさせた新しいモデルを提案した. 土壌コロイド粒子と有機物への EICs (農薬, 重金属) の吸着については現在, 実験を行っている.

2.2 トランスポート・パラメタの予測モデル

有機物に富む土壌は乾燥状態で強い撥水性を有し, これまで土壌水分量の正確な測定が困難であった. 本研究では, Aalborg 大学で開発された高性能の電磁波土壌水分測定装置 (Time Domain Reflectometry) を用いて撥水性土壌の水分特性曲線を測定し, 撥水性と保水性との関係を明らかにすることができた. この結果は撥水性土壌における水と EICs の移動を予測する上で重要な情報を与える. また, マクロポア (比較的大きい, 連続的な土壌間隙) の影響を考慮した新しい土壌ガス拡散係数予測のためのモデルを提案した. 土壌ガス拡散係数と土壌内の間隙分布 (van Genuchten water retention model に基づく) をリンクしたモデルも開発した. これによって, はじめて土壌内のガス拡散プロセスと間隙分布がどのように関連しているかを明らかにすることができた.

さらに, 日本の土壌51種類について実測されたデータを用いて, Campbell の保水係数と土壌全間隙をパラメタとした, 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について実測値との適合性を検証した結果, 今回提案したすべてのモデルは実測値との間に十分な適合性を有することがわかった. 同時に, 欧米の土壌データをもとに, 本研究グループが提案した BBC model (Moldrup, P., 1999) も日本の土壌データに良い適合性を示すことが明らかになった.

コロイドのトランスポート・パラメタについては, トレーサー (臭素イオン) とコロイドのトランスポート・パラメタ (流速, 分散係数) を測定した結果, コロイドの流速はトレーサーに比べ, 2〜3倍大きいことが明らか

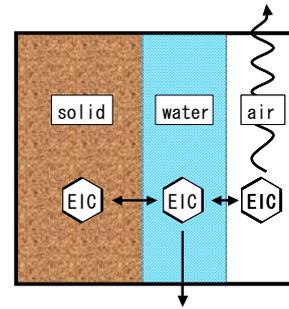


Fig. 1 Three phases in soil.



Fig. 2 Setup for the measurement of air permeability.

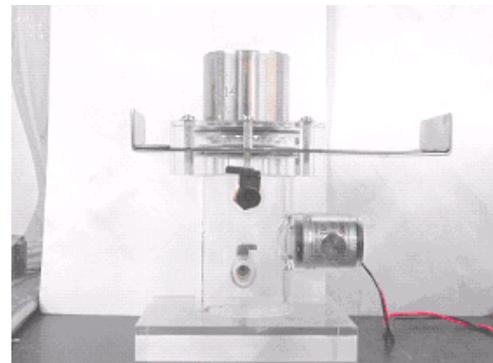


Fig. 3 Gas diffusivity measurement device.

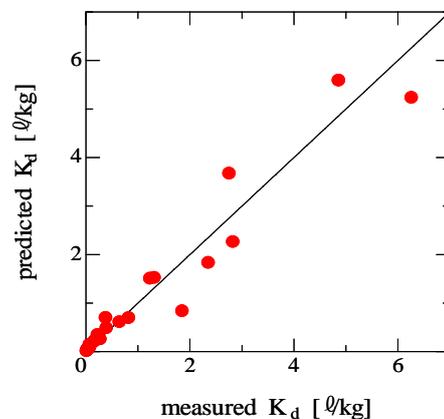


Fig. 4 Comparison between measured absorption coefficients (K_d) for 2,4-D and predicted values by the proposed predictive model.

となった。土壌の付着水と間隙内の流動水との間のコロイドの物質移動係数は、トレーサーに比べ小さく、汚染土壌浄化工法においては律速となる可能性があることがわかった。

現在は、不攪乱土壌における溶質(液相)の拡散、ガス拡散、通気係数などの測定を行っており、これらのパラメタ間の相関と、土壌特性や土壌の攪乱性との関係について検討していく予定である。また、これまであまり研究が行われていない深層土壌における土壌ガス・水分の挙動解明を目的として、表層から深さ 540cm より採取した不攪乱試料(デンマーク)を用いて土壌ガス拡散、通気、透水特性などを調べている。

3.業績リスト

3.1 論文リスト

- 1) Gamst, J., P. Moldrup, D.E. Rolston, K. M. Scow, K. Henriksen, and T. Komatsu, Time-Dependency of Naphthalene Sorption in Soil: Simple Rate-Diffusion- and Isotherm-Parameter-Based Models, *Soil Science*, Vol.69, No.5, pp.342-354, 2004.
- 2) Moldrup, P., T. Olesen, S. Yoshikawa, T. Komatsu, and D.E. Rolston. Three-Porosity Model for Predicting the Gas Diffusion Coefficient in Undisturbed Soil. *Soil Science Society of America Journal*, Vol.68, No.3, pp.750-759, 2004.
- 3) 川本 健, Banyar Aung, Per Moldrup, 小松登志子, 小田 匡寛, TDR コイルプローブ法による撥水性火山灰土壌の保水性評価, 農業土木学会論文集, 第 233 号, pp.83-91, 2004.
- 4) Nishiguchi I., P. Moldrup, T. Komatsu, Y. Kodama and S. Ito, Effect of Organic Carbon Content and pH on Sorption of Linuron and 2,4-D by Three Soils, *Bulletin of the Graduate School of Engineering, Hiroshima University*, Vol. 53, No.1, pp.15-21, 2004.
- 5) Moldrup, P., T. Olesen, S. Yoshikawa, T. Komatsu, and D.E. Rolston, Predictive-Descriptive Models for Gas and Solute Diffusivities Coupled to Soil Pore Size Distribution: I. Closed-Form Model for Gas Diffusivity in Repacked Soil. *Soil Science*, 2005 (in press).
- 6) Moldrup, P., T. Olesen, S. Yoshikawa, T. Komatsu, and D.E. Rolston, Predictive-Descriptive Models for Gas and Solute Diffusivities Coupled to Soil Pore Size Distribution: II. Retention-Based Models for Gas Diffusivity in Undisturbed Soil, *Soil Science*, 2005 (in press).
- 7) Moldrup, P., T. Olesen, S. Yoshikawa, T. Komatsu, and D.E. Rolston, Predictive-Descriptive Models for Gas and Solute Diffusivities Coupled to Soil Pore Size Distribution: III. Inactive Pore Space Interpretations of Gas Diffusivity. *Soil Science*, 2005 (under review).
- 8) 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, 土壌物理学会論文集, 2005 (投稿中) .
- 9) Poulsen T., P. Moldrup, L.W. de Jonge, and T. Komatsu, Colloid and Bromide Transport in Undisturbed Soil: Application of Two-Region Model, *Vadose Zone Journal*, 2005(submitted).

3.2 学会発表

- 1) Moldrup P., Olesen T., Komatsu T., Yoshikawa S., Rolston, D. E., Predicting Gas Diffusivity in Unsaturated Soil: Inactive Pore Space or Water Induced Reduction?, 2004 Annual Meetings of American Society of Agronomy & Crop Science Society of America & Soil Science Society in Seattle, *Agronomy Abstracts (CD-ROM)*, (2004.11).

- 2) Poulsen T.G., De Jong, L.W., Komatsu T. and Moldrup P., Soil Transport Characteristics and Colloid Mobilization, 2004 Annual Meetings of American Society of Agronomy & Crop Science Society of America & Soil Science Society in Seattle, Agronomy Abstracts (CD-ROM), (2004.11).
- 3) Kawamoto, K., Moldrup, P., Komatsu, T., Oda, M., Soil Water Repellency Effects on Water Retention in Aggregated Soils, European Geosciences Union 2005, Geophysical Research Abstracts, Vol. 7, 03101, 2005.
- 4) 太田康子, 川本健, 小松登志子, 井藤壮太郎, 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, 2005.6.

Abstract

Fate and transport of selected environmental impact chemicals (EIC) in both soil liquid and gaseous phases were investigated. The combined effects of organic matter and pH on ionic pesticide sorption, and the combined effects of sorption non-linearity and time-dependency on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) sorption were measured. Based on the data, useful models were developed to predict pesticide sorption and mobility from soil organic matter content and pH. Also, sorption non-linearity and sorption time-dependency were linked in a model to predict the reduced mobility of PAH in soil systems. Concerning transport parameters, the processes of soil-water retention and water-repellency were linked with the perspective of better describing water permeability and chemical transport in water-repellent soil. Also, new predictive models for the soil-gas diffusion coefficient as related to basic soil physical characteristics and new conceptual models to describe gas transport coefficients and gaseous phase tortuosity as related to the soil pore size distribution were developed and successfully applied and tested.

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