

不飽和帯における土質吸着特性

岐阜大学工学部 佐藤 健
 " 湯浅 晶
 " 棚橋 秀行

1. はじめに

地下水汚染問題には幾つもの要因が含まれているため、各研究者ごとに対象としている規模・現象は複数存在する。本研究では、図-1のように地表面の汚染物質が降雨によって降下・浸透したり、あるいは蒸発によって上方移動や濃縮が起きたりといった現象の舞台となる、不飽和帯から帯水層にかけての地盤内における汚染物質の挙動に着目する。

近年、不飽和帯におけるさまざまな状態下での水分・溶質の挙動、あるいは熱の伝達を数式的モデルによって説明しようとする研究が活発に行われている^{1)・2)・3)}。土と溶質の間の反応を数段階に分けたモデルを用いたり、間隙水をいくつにも区分し、その間での溶質の動的挙動をモデル化したりして、より複雑な現象を説明しようとする研究が増加してきている傾向にある。これらの研究は地下水汚染問題に限らず各方面への応用が期待される。

これらの研究において、地盤内の汚染水の挙動を解明するためによく行われる実験としてカラム試験がある。カラム試験の主な目的は破過曲線を求めることにあるが、

一般的に土への吸着性のある物質の場合、破過曲線が tailing を示すことが知られている。この tailing を説明する従来の研究には主に2つの考え方がある⁴⁾。

- 1) 化学的モデル 反応速度論的取扱いをするもの
- 2) 物理的モデル 反応は瞬時平衡とし、区分された間隙水の間を溶質が移動するのに時間を要するとする、動的取扱いをするもの

ここで重要なのは、両者とも最終的には同じ平衡状態になるという点である。同じ液相濃度中の固相吸着量は途中の過程がどうであれ最終的には同じである。なかには一旦吸着した物質が固定されてしまう現象（ヒステリシス）も起こるが、本研究ではこういった問題には触れない。物理的モデルの典型例はVAN GENUCHTENらの多成分流れモデル⁵⁾が有名である。飽和度を均一にするため空気吸引を行った状態での不飽和カラム試験の結果をモデル式によって解析し、流れパラメータを求めた研究である。これと同じアプローチの研究として堀内・井上らの研究⁶⁾があるが、彼らは分配係数が飽和度に対して下になるというVANらとは異なる結果を報告している（図-2）。分配係数は溶質と土の間の吸着特性を示す指標の一つである。彼らは従来の文献から飽和度が分配係数に影響を与えるとするもの^{7)から11)}を5つ挙げているが、ほとんどの研究は分配係数を飽和度とは無関係なものとして位置づけている。

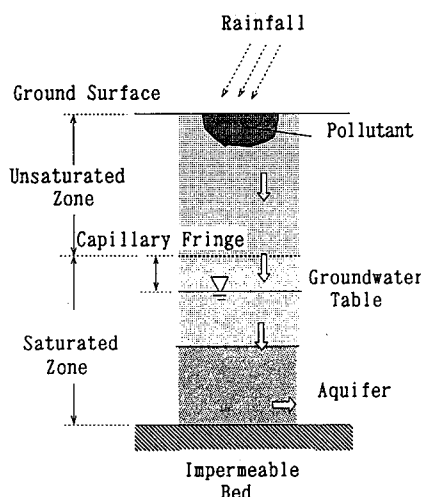


図-1 地表から帯水層へ至る汚染物質の鉛直移動の概念図

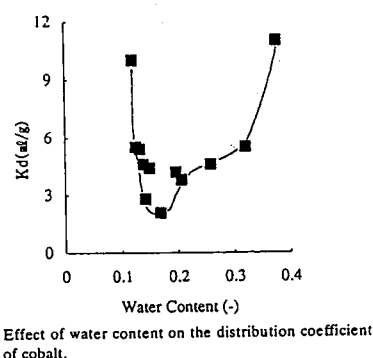


図-2 飽和度と分配係数の関係（堀内ら）

Adsorption characteristic of soil in unsaturated zone : T. SATO, A. YUASA and H. TANAHASI
 Dept. of civil engineering, Gifu University.

本研究はこの食い違いがなぜ生じているのか、本当に不飽和帯においては分配係数は飽和度依存性なのか、空気を吸引した状態での実験に限られた特性なのか、あるいは多成分流れモデルにおける問題なのかを明確にすることを目的とする。また、溶質と土粒子との化学反応を通じて、空気吸引場における水分・空気の流動状態を類推することもできないかと考えた。

2. 実験

2.1 空気吸引しない不飽和カラム試験とその結果

飽和度によって分配係数が変化するかどうかを、実際の不飽和カラム試験によって確認した。図-3に示すのが不飽和カラム試験の装置である。内径3cm、長さ1mの透明アクリル製カラムに豊浦標準砂（粒径110~420 μ m）を乾燥密度 $\rho_b=1.55\text{g/cm}^3$ となるように、まず飽和状態で充填した。このカラム内に、前もって活性炭槽を通し残留塩素を取り除いた水道水を流して不飽和定常流を作った。砂層下端にはガラスビーズの層を作り、この境界に水面がくるようにした。

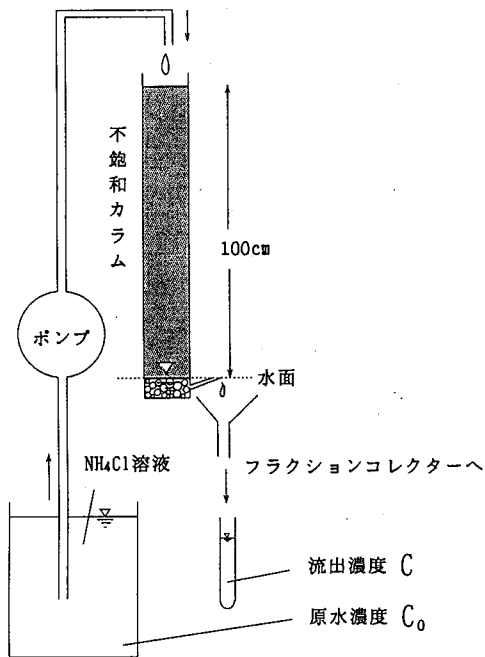


図-3 不飽和カラム試験装置

定常を確認した後 NH_4Cl 溶液を散水し、流出濃度が原水濃度と等しくなったこと（吸着平衡）を確認した後、カラムを解体して各深度ごとに飽和度の分布を調べたところ図-4のようになった。カラム下端で空気吸引しない不飽和カラム内では、鉛直方向に飽和度分布が生じる。

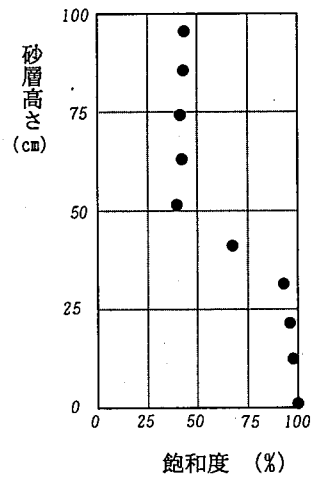


図-4 不飽和カラム内飽和度分布
（空気吸引を行わない場合）

吸着平衡後のカラム内の各位置で NH_4^+ 吸着量を1N-NaClによる抽出によって測定した。飽和度と分配係数の関係を図-5に示す。

分配係数はヘンリー型吸着等温線を仮定して、
（分配係数）=（吸着量）/（平衡濃度）として算出した。

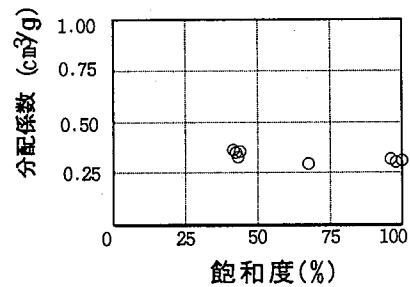


図-5 飽和度と分配係数の関係
（1N-NaClによる抽出、空気吸引を行わない場合）

2.2 飽和カラム試験結果との比較

次に飽和カラム試験を行い、総吸着量の比較を行った。同じスケール（内径3cm、砂層厚100cm）の飽和・不飽和カラムに同じ原水濃度、同じ流速で NH_4Cl 溶液を通水し、

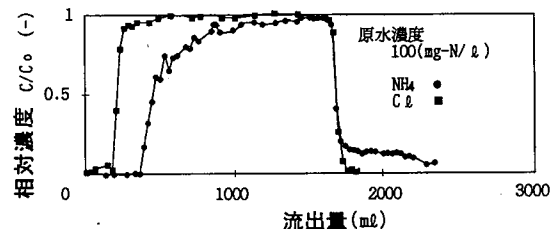


図-6 不飽和カラム（空気を吸引しない場合）の破過曲線

両者の破過曲線の面積によって飽和・不飽和カラムの総吸着量を算出した。図-6に不飽和カラム、図-7に飽和カラムの破過曲線を示す。

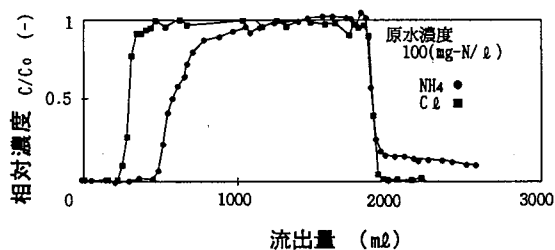


図-7 飽和カラムの破過曲線

両者のCl⁻とNH₄⁺の破過曲線に囲まれる部分の面積から算出した総吸着量はほとんど同じ(不飽和: 30.89mg-N, 飽和: 30.69mg-N)であった。

2.3 空気吸引した不飽和カラム試験とその結果

図-8に装置を示す。並列ポンプを用いて砂層カラム上端へNH₄Cl溶液を一定流量で散水し、下部から同じ流量を排水する。この砂層カラムの下部には真空ポンプによって不圧が与えられており、空気が砂層内を流れるようになっている。空気とともに真空ポンプ側に入った水はトラップに貯められる。この吸引によるサクションは吸引圧調整バルブによって制御でき、その大きさはマンメーターによって大気圧との水頭差から読みとれる。

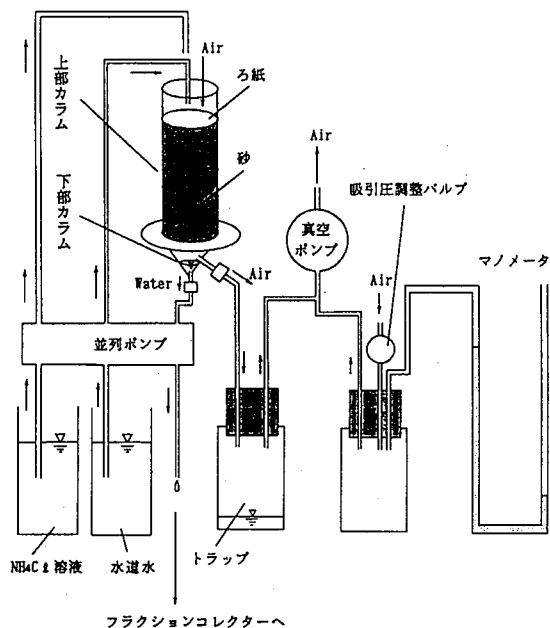


図-8 不飽和吸引カラム装置

飽和度分布の一例を図-10に示す。自然状態では高飽和度になってしまうカラム下端付近の飽和度が、空気が流れたことによってかなり小さくなってはいるものの、飽和度分布はまったくの均一にはなっていない。また空気吸引法は低飽和度の均一に近い分布は設定できるが、高飽和度域では難しいようであった。

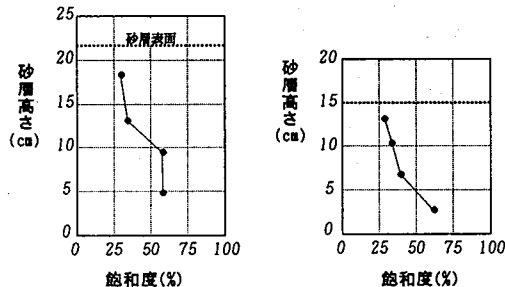


図-9 不飽和カラム内飽和度分布
(空気吸引を行った場合)

図-9のような飽和度分布のカラムにNH₄Cl溶液を一定流量で散水し、吸着平衡を確認した後、カラムを解体し、先ほどと同様にカラム内のどの部位の豊浦標準砂でもNH₄⁺吸着量が同じであるかどうかを1N-NaClによる抽出によって測定し、飽和度と分配係数の関係を調べた。その結果を図-10に示した。空気吸引状態でも分配係数は飽和度に影響されないことが確認できる。

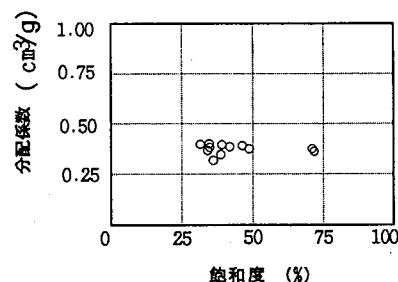


図-10 飽和度と分配係数の関係
(1N-NaClによる抽出、空気吸引を行った場合)

3. 解析について

空気吸引場における水分の移動は土粒子表面を満遍無く濡らしながら行われ、空気の通り道が固定されているのではないと考えられる。以上の実験結果から空気の流れのある場でも無い場でも、分配係数は飽和度によらず一定であることが確認された。残された問題は、堀内らの用いた多成分流れモデルによって分配係数が誤った値として求められているのではないかという点である。

VAN GENUCHTENらの多成分流れモデルは破過曲線の tailing を、図-11のように土の間隙の間に閉じこめられた

動かない水（不動水：Immobil Water）と動く水（可動水：Mobil Water）との間の物質移動（Mass Transfer）における時間的ズレと考えることによって説明しようとしたものである。

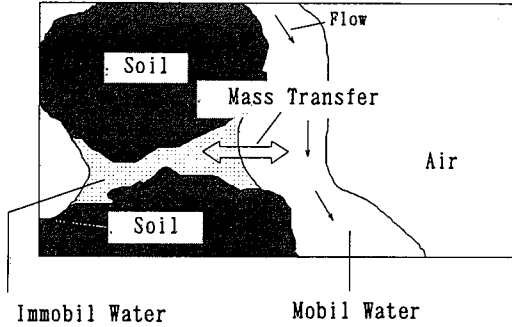


図-11 多成分流れモデルの概念

図-11のように不動水と可動水が存在し、この2つの水に濃度差がある場合、その濃度差によって濃度の大きいほうから小さいほうへと物質の移動が起こる。不動水の濃度はカラム内の分散や流速に直接影響されず、可動水との濃度差による物質移動によって変化する。また、物質移動は瞬時には行われず、不動水の濃度変化にはタイムラグがあるので、Tailingは次のように説明される。

可動水の濃度ピークが過ぎた後では不動水の濃度のほうがタイムラグによって大きくなっているために不動水から可動水へと物質移動が起こる。しかし物質移動はゆっくりした現象であり不動水の濃度はなかなかゼロにならないため、いつまでも不飽和カラムから汚染物質が流出してくることになる。VAN GENUCHTENらはこうして破過曲線のtailingを説明している。

(1)(2)式がVAN GENUCHTENらのモデルの基本式である

$$(\theta_m + f\rho K) \frac{\partial C_m}{\partial t} + [\theta_{im} + (1-f)\rho K] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (1)$$

$$[\theta_{im} + (1-f)\rho K] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (2)$$

ここで、m:moble、im:immobile、C:液相濃度、 θ :体積含水率、 α :物質移動係数、 ρ :土の見かけ密度、 v_m :可動水の平均実流速(=q/ θ_m)、f:可動水に接している部分の土の体積分率、K:分配係数、t:時間、z:距離である。VAN GENUCHTENらはこの式を4つの無次元量、

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha L}{v_m \theta_m}, \quad \beta = \frac{\theta_m + \rho f K}{\theta_m + \rho K}, \quad P = \frac{v_m L}{D},$$

$$R = 1 + \frac{\rho K}{\theta} \quad (\text{遅れ係数}) \text{ で表し、(3)(4)式のように}$$

整理した。

$$\beta R \frac{\partial C_m}{\partial T} + (1-\beta) R \frac{\partial C_{im}}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad (3)$$

$$(1-\beta) R \frac{\partial C_{im}}{\partial T} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (4)$$

この無次元化された式の解析解は次のように求められている。

$$C_m(x, T) = \begin{cases} c_1(x, T) & 0 \leq T < T_1 \\ c_1(x, T) - c_1(x, T - T_1) & T \geq T_1 \end{cases} \quad (5)$$

$$C_{im}(x, T) = \begin{cases} c_2(x, T) & 0 \leq T < T_1 \\ c_2(x, T) - c_2(x, T - T_1) & T \geq T_1 \end{cases} \quad (6)$$

(T_1 は汚染水の体積をカラム内総間隙体積に対する比で表した無次元量)

$$c_1(x, T) = G(x, T) \exp(-\alpha T / \beta R) + \frac{\alpha}{R} \int_0^T G(x, \tau) H_1(T, \tau) d\tau \quad (7)$$

$$c_2(x, T) = \alpha \int_0^T G(x, \tau) H_2(T, \tau) d\tau \quad (8)$$

$$G(x, T) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left\{\left(\frac{P}{4\beta R T}\right)^{1/2} (\beta R x - T)\right\} - \frac{1}{2} (1 + P x + P T / \beta R) \exp(P x) \cdot \operatorname{erfc}\left\{\left(\frac{P}{4\beta R T}\right)^{1/2} (\beta R x + T)\right\} + (P T / \pi \beta R)^{1/2} \exp\{-P(\beta R x - T)^2 / 4\beta R T\} \quad (9)$$

$$H_1(T, \tau) = \exp(-u - \nu) \cdot \{I_0(\xi) / \beta + I_1(\xi) (u / \nu)^{1/2} / (1 - \beta)\} \quad (10)$$

$$H_2(T, \tau) = \exp(-u - \nu) \cdot \{I_0(\xi) / \beta + I_1(\xi) (u / \nu)^{1/2} / (1 - \beta)\} \quad (11)$$

$$u = \alpha \tau / \beta R, \quad \nu = \alpha (T - \tau) / (1 - \beta) R, \quad \xi = 2(u \nu)^{1/2} \quad (12)$$

これらの式に含まれる未知数はカラム試験から得られた破過曲線とのfittingによってしか求められない。

本研究で行った空気吸引状態の不飽和カラム試験の破過曲線を多成分流れモデルによって解析し、分配係数を求めてみた。解析を行うのにあたってまず問題となったのは平均飽和度をいくりにするのか、という点であった。

ここではカラム内の水分分布状態に関わらず、カラム全体としてどれだけの水分が存在したかによって平均飽和度を計算した。2.3の実験によって得られた破過曲線と解

析解から修正Marquardt法によって分配係数を算出した。その結果を図-12に示す。

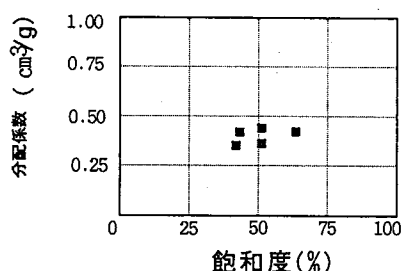


図-12 飽和度と分配係数の関係

(VANらのモデルによる解析・空気吸引を行った場合)

分配係数の値に違いがみられない。不飽和帯では実流速は飽和度に依存し、飽和度を正確に把握しないと実験で得られた破過曲線とのズレが生ずる。このズレている破過曲線を遅れ係数Rで補正しようとするのであるから、遅れ係数の値も変化する。遅れ係数Rは、体積含水率 θ と分配係数Kの関数であるため、分配係数が変化することになる。つまり、実験カラム内を均一な飽和度であると仮定して解析を行った誤差の蓄積は分配係数にしわ寄せされてくるはずであるが、その影響は実験の測定誤差範囲の程度でしかなく、分配係数が飽和度によらずほぼ一定値をとることが図-12から確認できた。

4. 考察

本研究の実験結果から、空気の流れのある場でも無い場でも、分配係数は飽和度によらず一定であることが確認された。また、VAN GENUCHTENの解析解に基づいた解析を行ったがここでも変化はなかった。

では、なぜ堀内・井上らは図-2のような結果になったのか。考えられる点として次の3つがある。

- ①彼らの実験に用いられたコバルトは水中での存在形態が1つではなく、ある形態のコバルトの破過がかなり遅れるため、破過曲線は流出濃度が原水濃度と等しくなる以前に頭打ちしている。彼らは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をRATIOと表しこのコバルトについてのみ考察しているが、このRATIOが実験パターンによって異なる値になっている。
- ②彼らの用いた収脱着平衡式は2種類あり、ひとつは瞬時平衡型、もうひとつは時間依存型である。そんなに違わない時間スケールの実験にこの2つの式を実験ごとに使い分け、それぞれの式の中の分配係数を同じ図-2にプロットしている。
- ③VAN GENUCHTENは間隙水を不動水・可動水の2つに区分し、実験状態に関わらず同じモデルで解析したのに対し、

堀内・井上らは不動水・緩流水・急流水の最大3成分に区分し実験によって1~3成分モデルを使い分けている。このことによって共通して含まれているパラメータの値がズレてきていないか。

このように、それほど異なる実験状態でもないのに多数の要因を設けて、実験パターンごとに異なる式で解析を行い、式中の分配係数の値だけを取り出していることが、図-2のような結果になった原因であるように考えられる。

5. おわりに

本研究では、実験を通じて飽和度によって分配係数が変化しないことを確認した。各飽和度での分配係数が同じということから、不飽和帯中の水分移動は土粒子表面を満遍無く濡らしながら行われ、濡れている部分と乾いた部分が固定的に存在するのではない事が類推された。また、こうした水分移動は空気の流れがある場合でも成立していることがわかった。堀内・井上らが飽和度によって分配係数が変化するという、事実と異なる結果となった原因は、彼らの行った解析において共通した式やパラメータを用いずに計算した分配係数だけをまとめたためにあるのではないかと考えられた。VANらの解析解による解析を行ってみたが、分配係数は飽和度によらずほぼ一定値になった。

【参考文献】

- 1) 福原輝幸・ジョージ・F・ピンダー・佐藤邦明：表面乾燥過程における飽和-不飽和多孔媒体中の熱・水分完全連成移行解析へのアプローチ，土木学会論文集，第423号／II-14，pp. 111~120，1990。
- 2) 佐藤邦明・福原輝幸・宗像雅広・Serge BORIES：蒸発による円柱カラム不飽和帯の溶質移行と蓄積に関する基礎的研究，土木学会論文集，第424号／III-14，pp. 135~144，1990。
- 3) 田中康治・玉井信行・浅枝 隆：温度勾配の存在する土壌内の水蒸気移動量の間隙モデルによる評価，土木学会論文集，第405号／II-11，pp. 53~62，1990。
- 4) A. P. Gamedainger, R. J. Wagenet, and M. Th. van Genuchten: Application of two-site/two-region models for studying simultaneous nonequilibrium transport and degradation of pesticides, Soil Sci. Soc. Am. J. vol. 54, pp. 955~963, 1990
- 5) M. Th. van Genuchten and P. J. Wierenga: Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions, Soil Sci. Soc. Am. J. vol. 40, pp. 473~480, 1976

- 6) 堀内将人・井上頼輝・松下直幹・吉田卓司：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，土木学会論文集，第452号／Ⅱ-20，pp.1～10，1992.
- 7) 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
- 8) 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.
- 9) 堀内将人・井上頼輝・森澤眞輔：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.
- 10) Rao, P. S. C. and Davidson, J. M. : Estimation of pesticide retention and transformation parameters required in nonpoint source pollution models, Environmental impact of nonpoint source pollution edited by Overcash, M. R. and Davidson, J. M., Ann Arbor Science Pub., pp.23～68, 1980.
- 11) 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.