

土壤コロイド粒子による汚染物質の輸送に関する研究  
**Colloid Facilitated Contaminant Transport in Soils**

課題番号 11650562

平成 11 年度～平成 12 年度科学研究費補助金 基礎研究(C)(2)研究成果報告書

平成 13 年 3 月

研究代表者 小松登志子  
(広島大学工学部助教授)

Dr. Toshiko Komatsu, Associate Professor  
Faculty of Engineering, Hiroshima University  
March 31, 2001

## はしがき

近年、汚染物質が土壌コロイド粒子に吸着して輸送されるという新しい移動経路が注目されている。本研究では土壌コロイド粒子による汚染物質の輸送機構を明らかにする目的で、土壌微粒子への汚染物質の吸着特性、土壌からのコロイド粒子の流出特性、土壌構造の影響、コロイド粒子に吸着した汚染物質の流出などについて検討した。平成 11 年度、12 年度の 2 年間で、後述のような多くの研究成果をあげることができ、数報の論文を発表（あるいは掲載予定）している。研究分担者およびデンマークの研究者たち（オルボー大学土木工学科、デンマーク農業科学研究所フォウルム）の御協力に感謝するとともに、2 年間にわたって文部省科学研究費補助金の交付を受けたことに謝意を表す。

2001 年 3 月 31 日

小松登志子

## 研究組織

研究代表者： 小松登志子 （広島大学工学部 助教授）  
研究分担者： 尾崎 則篤 （広島大学工学部 助手）

## 研究経費

平成 11 年度	2, 400 千円
平成 12 年度	1, 200 千円
計	3, 600 千円

研究発表

(1) 学会誌等 (発表者名、テーマ、学会誌名、巻号、年月日)

1. Farcasanu, R.I., T. Komatsu (Yamaguchi), P. Moldrup, L.W. de Jonge, and T. Fukushima. Kinetics of Simazine sorption on soils and soil particle size fractions. *Soils and Foundations* 39(4):143-149, 1999.
2. de Jonge, H., L.W. de Jonge, O.H. Jacobsen, T. Komatsu (Yamaguchi), and P. Moldrup. Glyphosate sorption in soils of different pH and Phosphorus content. *Soil Science*. 2001. (in press).
3. 本下昌晴, 小松登志子, P. Moldrup, 尾崎則篤, 福島武彦, 降雨時における土壌コロイド粒子の流出挙動, 土木学会論文集 (JSCE). 2001. (5月号印刷中) .
4. Schelde, K., P. Moldrup, O.H. Jacobsen, H. de Jonge, L.W. de Jonge, and T. Komatsu (Yamaguchi). Diffusion-limited mobilization and transport of natural colloids in macroporous soils. *AGU Water Resources Research*. 2001. (in press).
5. 本下晶晴, 山口登志子, 福島武彦, 「ダムサイト緑化試験区からのリンの流出におけるコロイド粒子の関与」, 第37回環境工学研究フォーラム講演集, pp.61~63, 2000.

(2) 口頭発表 (発表者名、テーマ、学会誌名、年月日)

(国際学会発表, 2001年10月発表予定)

1. Motoshita, M., T. Komatsu (Yamaguchi), P. Moldrup, N. Ozaki, and T. Fukushima. 2001. Mobilization and transport of soil colloidal particles in intact and repacked soil columns during periods of irrigation. 93<sup>rd</sup> annual ASA/CSSA/Soil Science Society of America Meetings, Charlotte, North Carolina, USA, Oct.21-25, 2001. *Agronomy Abstracts* vol. 93.
2. Schelde, K., P. Moldrup, O.H. Jacobsen, H. de Jonge, L.W. de Jonge, and T. Komatsu (Yamaguchi). 2001. Mobilization and transport of natural colloids in macroporous soils: Diffusion-limited model. 93<sup>rd</sup> annual ASA/CSSA/Soil Science Society of America Meetings, Charlotte, North Carolina, USA, Oct.21-25, 2001. *Agronomy Abstracts* vol. 93.

(国内学会発表)

1. 本下晶晴, 山口登志子, 福島武彦, 「雨水の化学的性質が土壌コロイド粒子の流出に与える影響」, 土木学会中国支部, 第 51 回研究発表概要集, pp697~698, 1999.
2. 本下晶晴, 山口登志子, 福島武彦, 「雨水の化学的性質および土壌特性が土壌コロイド粒子の流出に与える影響」, 土木学会, 第 54 回年次学術講演会講演概要集, pp586~587, 1999.
3. 本下晶晴, 山口登志子, 福島武彦, 「降雨時における土壌コロイド粒子の土壌内移動とリンの吸着」, 土木学会第 55 回年次学術講演会, 第 54 回年次学術講演会講演概要集 VII-152, 2000.
4. 本下晶晴, 山口登志子, 福島武彦, 「ダムサイト緑化試験区からのリンの流出におけるコロイド粒子の関与」, 第 37 回環境工学研究フォーラム, 第 37 回環境工学研究フォーラム講演集, pp61~63, 2000.

## 研究成果の概要

### 1. 本研究の背景

最近まで汚染物質の土壌内での移動は、化学物質が土壌水に溶存した状態で起こるものと考えられていた。したがって、汚染物質は主として溶存態で、降雨やかんがいににより、土壌内を浸透水によって輸送され、地下水に達するものとされていた。

しかし、最近の研究により、土壌中の微細な有機性、無機性の粒子（コロイド粒子）は比較的移動しやすく、浸透水によって土壌内を輸送されやすいことが示唆されている。これらのコロイド粒子は比表面積が大きく（ $100\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ ）、様々な化学物質を吸着しやすいため、無視できない量の汚染物質がコロイド粒子によって輸送される可能性がある。

このプロセスは、コロイド粒子によって促進される化学物質の輸送（colloid-facilitated transport）と呼ばれる。このプロセスについてはいまだにほとんど明らかにされていないため、どの程度の化学物質がコロイド粒子によって輸送されるのかについて研究を進める必要がある。また、どのような環境因子がコロイドの移動と、それによる化学物質の輸送に影響を与えるのかについて明らかにすることも必要である。

このような基礎的な知識を得ることにより、どのような条件の下で、汚染物質がコロイドによって輸送され、地下水まで到達するのかを予測することが可能になり、またこのプロセスに対する対策を講じること、それによって地下水の汚染を防止することも可能となるであろう。

### 2. 研究仮説；コロイド粒子による汚染物質の輸送に関する要因

このプロジェクトで明らかにする研究仮説は以下の通りである。汚染物質のコロイドによる輸送が起こるためには次のような条件が必要であろう。

(1) 化学物質が土壌コロイドに吸着しやすい特性を持つこと。これらのコロイドと化学物質間の相互作用は、化学物質の特性（溶解度や疎水性の強さ）、土壌水の特性（pH、イオン強度、ナトリウムイオンなどの含有量）、土壌コロイドの特性（粒子の大きさ、比表面積、有機物含有量）などに依存するであろう。

(2) 土壌微粒子（コロイド粒子）が土壌内を移動すること。これはコロイドが土壌母材や団粒から、安定な形で放出され、どこかで捕捉されたり、再び土壌表面に吸着することがほとんどなく、土壌内を移動していくということである。このコロイドの移動性もまた、土壌水の特性（pH、イオン強度、ナトリウムイオンなどの含有量）、土壌コロイドの特性（粒子の大きさ、比表面積、有機物含有量）などに依存するであろう。

(3) 土壌構造が、コロイドの移動が可能な構造になっていること。コロイド移動の可能性は土壌の間隙径分布、macropore（ミミズや草木の根などによって形成された小孔、細孔）の存在、macropore が土壌断面を連続的に通っていることなどに依存するであろう。

### 3. 本研究で得られた成果

本研究では、コロイドによる汚染物質の移動に影響を与える3つの要因（コロイドと化学物質との相互作用、コロイドの移動プロセス、および土壌構造）について調べることを目的とした。デンマークの研究者たち（オルボー大学土木工学科、デンマーク農業科学研究所フォウルム）の協力も得て、これらの3つの要因が、どのようにコロイドによる汚染物質に影響を与えるかについて以下のように明らかにすることができた。

(1) コロイドと化学物質との相互作用については、強い吸着性をもつ2つのグループ、農薬（glyphosate, simazine）とリンに着目して研究を進めた（発表論文リストの論文1, 2）。

論文1では、大きな表面積をもつ、微少な土壌粒子が高い農薬の吸着性を示し、また吸着は土壌水のpHやイオン強度に依存することが明らかになった。2種類の土壌（広島県産）について実験を行った結果、コロイドと化学物質との反応は瞬間平衡型ではなく、強い時間依存型であることがわかり、これはおそらくこの反応がコロイド表面からの拡散律速により支配されているためと考えられる。また、この時間依存型プロセスは土壌コロイドの有機物量に支配されていることが示唆された。

論文2では、強い吸着性をもつ農薬 glyphosate とリンが土壌中に共存する場合には、これらの2つの化学物質は土壌の全吸着容量に対して競合的に反応することが明らかにされた。実験結果から、土壌コロイドのリン含有量が高いときには glyphosate の吸着量が少なくなることがわかった。このように、pHやイオン強度のみでなく、複数の吸着性物質の濃度もそれぞれの化学物質の土壌コロイドへの吸着量を支配し、したがってコロイドによるそれぞれの汚染物質の輸送の可能性も決定することが明らかとなった。

(2) コロイドの移動プロセスと土壌構造については、さまざまな環境条件の下でカラム実験を行い、コロイドの移動性を調べた。また、コロイドの移動性に関して最も重要な要因を考慮したコロイド移動モデルを提案した（発表論文リストの論文3, 4）。

論文3では、ローム土（広島県）を用いた数多くのカラム実験により、断続的降雨による土壌コロイドの移動に影響を与えるいくつかの要因について明らかにした。カラム実験は不攪乱土壌と攪乱（充填）土壌の2種類を用いて行い、攪乱土壌には人工的に macropore を設けた。その結果、合成雨水の組成（ナトリウムイオン量とイオン強度）および土壌構造（不攪乱土壌と攪乱（充填）土壌、および macropore の有無）の2つが大きな効果を与

えることがわかった。連続的 macropore のある土壌からのコロイドの累積流出量は放物型拡散モデルで記述されることが明らかになり、このことは、広島ローム土においてコロイドの移動は、土壌母材から macropore へのコロイド拡散により支配されることを示唆している。

論文4では、連続的 macropore のある不攪乱土壌からの、拡散律速のコロイドの放出と移動を記述するモデルを開発、提案した。このモデルは土壌母材からの macropore への土壌コロイドの放出を一次反応で表し、付着水中の拡散と間隙内の移流分散による移動のプロセスも含んでいる。このモデルは21本の不攪乱土壌カラムによる実測データをよく記述することが明らかになった。

(3) コロイドによる化学物質の輸送については、ダムサイトに設置されたダムサイト緑化のためのライシメータからの降雨によるリンの流出を調べた(論文5)。すべての種類の土壌構成において、自然の降雨においても、人工降雨においても、リンの全流出量の約20%が土壌コロイド粒子による輸送であることがわかった。このように、コロイド粒子による化学物質の輸送は無視できない量であることが示された。

#### 4. まとめ

本研究において、コロイド粒子による汚染物質の輸送は、土壌中における物質移動の重要な部分を占めることが示され(リンの場合)、また、コロイドと化学物質との相互作用、コロイドの移動プロセス、および土壌構造が、コロイドによる汚染物質の輸送に重要な役割を担うであろうという研究仮説を立証することができた。とくに本研究では、拡散律速のプロセスが、自然の攪乱されていない土壌においてコロイドの放出と移動を決定する重要な過程であることが明らかになった。さらに拡散律速のコロイド移動を記述するモデルを提案し、実測データとよく一致することが示された。このように本研究では、自然の土壌システムにおけるコロイドによる化学物質の輸送に関して、多くの重要な知見を得ることができ、今後の研究発展の基礎を確立することができた。

## English summary

### 1. Background

Until recently, it was believed that the transport of chemicals to the groundwater would happen mainly in the form of chemicals dissolved in the soil-water. Thus, it was believed that the chemicals would mainly move in dissolved form in the infiltrating water (from rainfall or irrigation) towards the groundwater.

However, recent studies indicate that small inorganic and organic particles (colloidal particles  $< 10 \mu\text{m}$ ) in the soil are relatively mobile and can be transported with the infiltrating water. These colloidal particles have a large surface area per gram of dry particles (typically in the order of  $100 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ). In theory, the colloids may therefore be able to carry significant amounts of sorbing chemicals with them through the soil.

This process is called colloid-facilitated transport of chemicals. Very little is known about this process. We need to find out if significant amounts of chemical transport can be in the form of colloid-facilitated transport. Also, we need to find out what environmental factors control colloid transport and colloid-facilitated transport of chemicals.

Based on such knowledge we can hopefully predict in what situations there is a risk for colloid-facilitated transport of chemicals to the groundwater, and design preventive actions to decrease colloid-facilitated transport and thus decrease soil and groundwater pollution.

### 2. Our research hypothesis: Factors important for colloid-facilitated transport

The research hypothesis we wanted to investigate in this project is as follows. In order for colloid-facilitated transport of a chemical to occur, we believe that three criteria must be met:

- 1) The chemical must have an affinity to adsorb onto the soil colloids. These colloid-chemical interactions will likely be dependent on both chemical



characteristics (hydrophobicity and solubility of the chemical), on soil-water characteristics (pH, ionic strength, and content of certain ions such as sodium in the soil water), and on soil-colloid characteristics (particle size, specific surface area, and organic matter content of the soil colloids).

- 2) The small soil particles (colloids) must be mobile. This requires that the colloids must be able to desorb from the soil matrix or from the soil aggregates in a stable (water-dissolved) form and, after that, the colloids must be able to move through the soil pores without getting filtrated or adsorbed to soil surfaces futher down the soil profile. This colloid mobility will likely be dependent on both soil-water characteristics (pH, ionic strength, and content of certain ions such as sodium), and on soil-colloid characteristics (particle size, specific surface area, organic matter content).
- 3) The soil structure at the actual soil site must allow the colloids to move through the soil. The possibility of colloid transport will likely depend on the pore-size distribution of the soil, the content of macropores, and the continuity of macropores through the soil profile.

### 3. Accomplishments of this project

In this project, we have focused on all three of the factors that are likely to control colloid-facilitated transport of chemicals, i.e. colloid-chemical interactions, colloid mobility processes, and soil structure. In close cooperation with researchers from Denmark (Dept. of Civil Engineering at Aalborg University, and Danish Institute of Agricultural Sciences at Research Centre Foulum), we have been able to make a significant progress towards better understanding how each of the three factors influence colloid-facilitated transport of chemicals.

The research has been published as 4 papers in highly-ranked international journals (JSCE Journal, Soils and Foundations, Soil Science, and Water Resources Research) plus one short communications at the annual Environmental Engineering Forum meetings in Sendai. Additionally, important parts of our research will be presented at the 93<sup>rd</sup> annual Soil Science Society of America meetings in North Carolina, USA, this autumn.

Concerning colloid-chemical interactions, we have focused on two groups of strongly-sorbing chemicals, namely selected pesticides (glyphosate and simazine) and phosphorus. The research is published in papers no.1 and 2 (Farcasanu et al. 1999, and de Jonge et al. 2001).

In paper no.1 (Farcasanu et al. 1999) we have shown that the small particle size fractions of the soil with high soil surface area have higher capacity to adsorb chemicals and that the adsorption strongly depends on soil-water pH and ionic strength. From measurements on two different soil types from the Hiroshima prefecture, we found that the colloidal-chemical reactions are not instantaneous but strongly time-dependent and likely controlled by diffusion-limited processes at the colloidal surfaces. The time-dependent processes seemed mainly controlled by the organic matter fraction of the soil colloids.

In paper no.2 (de Jonge et al. 2001), we found that when both a strongly-sorbing pesticide (glyphosate) and phosphorus are present in the soil, these two chemicals will compete for the total sorption capacity. The experiments showed that if the soil colloids have a high phosphorus content, they will adsorb less glyphosate. Thus, not only pH and ionic strength but also the concentration of multiple adsorbing chemicals will decide the adsorbing capacity for each chemical on the colloids and thereby decide the potential for colloid-facilitated transport of each chemical.

Concerning colloid mobility and soil structure, we have focused on measuring colloid mobility in soil columns under different environmental factors and developing a numerical model for colloid transport that takes into account some of the most important factors controlling colloid mobility. The research is published in papers no. 3 and 4 (Motoshita et al. 2001, and Schelde et al. 2001).

In paper no. 3, a large measurement programme on a loamy soil from Hiroshima prefecture showed the effect of several factors on colloid mobility during intermittent rainfall events. Experiments were carried out with both undisturbed soil columns and with repacked soil columns. Furthermore, in some of the repacked soil columns artificial continuous macropores were constructed. Large effects of both irrigation water composition (sodium content and ionic strength) and of soil structure (undisturbed compared to repacked soil and, also, soil without continuous macropores compared to soil with continuous macropores) were observed. We found that accumulated colloid leaching from soils containing continuous macropores could be described by a parabolic diffusion type model. The study on the Hiroshima

loam soil therefore implied that the mobilization of colloids was controlled by colloid diffusion from the soil into the macropore.

In paper no. 4 we therefore developed a model to describe diffusion-controlled mobilization, release and transport of colloids in undisturbed soils with continuous macropores. The model includes the processes of first-order colloid release from the soil matrix, diffusion of colloids within the water film along the macropore walls, and convection and dispersion of colloids in the mobile water flowing in the macropores. The model was found to well describe measured data of colloid leaching from 21 undisturbed soil cores.

Concerning colloid-facilitated transport we have focused on colloid-bound phosphorus movement in soil lysimeters, constructed at a dam site (Nukui Dam). The research is published in paper no.5 (Motoshita et al. 2001, short communication).

For all soil types investigated, around 20% of the total phosphorus that leached from the lysimeters during natural rainfall and during irrigation was in the form of colloidal-bound phosphorus. Thus, we have proved that colloid-facilitated transport can constitute a significant part of the overall chemical transport.

#### **4. Summary**

In summary, we have been able to prove (for phosphorus ) that colloid-facilitated transport can be an important part of total chemical transport in soil, and we have been able to prove our research hypothesis that colloid-chemical interactions, colloid mobility processes and soil structure all play an important role in deciding the magnitude of colloid-facilitated transport. Especially, we have identified diffusion-limited processes to be very important in deciding colloid release and mobility in natural, structured soils, and we have been able to develop models that can describe diffusion-controlled colloid transport through structured soils and that agree well with our measured data. Thus, we have established an improved platform of knowledge concerning colloid transport and colloid-facilitated transport in natural soil systems.

Papers in international journals, and short communications:

*Papers concerning colloid-chemical interactions:*

1. Farcasanu, R.I., T. Komatsu (Yamaguchi), P. Moldrup, L.W. de Jonge, and T. Fukushima. 1999. Kinetics of Simazine sorption on soils and soil particle size fractions. *Soils and Foundations* 39(4):143-149.
2. de Jonge, H., L.W. de Jonge, O.H. Jacobsen, T. Komatsu (Yamaguchi), and P. Moldrup. 2001. Glyphosate sorption in soils of different pH and Phosphorus content. *Soil Science*. (in press).

*Papers concerning colloid mobilization and transport:*

3. Motoshita, M., T. Komatsu (Yamaguchi), P. Moldrup, N. Ozaki, and T. Fukushima. 2001. Soil colloid mobilization and transport in intact and repacked soil columns during periods of irrigation. *Journal of Japan Society of Civil Engineering (JSCE)*. (in press).
4. Schelde, K., P. Moldrup, O.H. Jacobsen, H. de Jonge, L.W. de Jonge, and T. Komatsu (Yamaguchi). 2001. Diffusion-limited mobilization and transport of natural colloids in macroporous soils. *AGU Water Resources Research*. (in press).

*Short communication concerning colloid-facilitated transport:*

5. Motoshita, M., T. Komatsu (Yamaguchi), P. Moldrup, N. Ozaki, and T. Fukushima. 2000. Contribution of soil colloid particles to Phosphorus leaching from dam site green belts. *Environmental Engineering Forum*, short communication, p.61-63.

**Presentations at international conferences:**

1. Motoshita, M., T. Komatsu (Yamaguchi), P. Moldrup, N. Ozaki, and T. Fukushima. 2001. Mobilization and transport of soil colloidal particles in intact and repacked soil columns during periods of irrigation. 93<sup>rd</sup> annual ASA/CSSA/Soil

Science Society of America Meetings, Charlotte, North Carolina, USA, Oct.21-25, 2001. Agronomy Abstracts vol. 93.

2. Schelde, K., P. Moldrup, O.H. Jacobsen, H. de Jonge, L.W. de Jonge, and T. Komatsu (Yamaguchi). 2001. Mobilization and transport of natural colloids in macroporous soils: Diffusion-limited model. 93<sup>rd</sup> annual ASA/CSSA/Soil Science Society of America Meetings, Charlotte, North Carolina, USA, Oct.21-25, 2001. Agronomy Abstracts vol. 93.