

# Measurement and modeling of effective gasliquid interface in unsaturated soil

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2018-11-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Kawanishi, Takuya メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24517/00052619">https://doi.org/10.24517/00052619</a>

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



---

低透水性土壌層および硫黄導入による  
畑地等地下浸透水からの窒素除去技術の開発

---

(研究課題番号：11558074)

平成11年度～平成13年度科学研究費補助金(基盤研究(B)(2))  
研究成果報告書

平成14年3月

研究代表者 **川西 琢也**

(金沢大学大学院自然科学研究科)

金沢大学附属図書館



8011-05261-6



KAKEN  
2001  
19

---

低透水性土壌層および硫黄導入による  
畑地等地下浸透水からの窒素除去技術の開発

---

(研究課題番号 11558074)

平成11年度～平成13年度 科学研究費補助金(基盤研究(B)(2))

研究成果報告書

平成14年3月

研究代表者 川西 琢也

(金沢大学大学院自然科学研究科)

著 者 寄贈

## はしがき

農地から浸透する硝酸態窒素による地下水汚染は世界各地で進行しており、飲料水確保、水資源保全の面から、有効な対策が望まれている。近年の地下水の硝酸態窒素汚染は、大量の施肥によると考えられるため、対策のひとつとして、窒素肥料の投入を制限することが考えられる。しかしながら、増大する人口に対して十分な食糧を供給するためには、単位面積あたりの収量を大きくする以外に方法はなく、肥料投入量の制限は、あまり現実的な選択肢とは言いがたい。

農業地から地域環境に放出される窒素をどのように管理するかについては、これまでも多くの研究があり、例えば畑地等からの土壌浸透水が、暗渠排水のような形で地表に取り出すことができるならば、それを湿地に導入する方法や、硫黄を利用した維持管理の容易な窒素除去槽などを用いて、硝酸態窒素を除去することができる。しかしながら、暗渠による水の回収が難しい場合には、これと違って有効な方策がない。

このような事情にかんがみ、本研究は、土壌浸透水から直接に窒素を除去する方法の開発を目指す。その原理は以下のとおりである。土壌中に、その場における代表的な水の浸透水量とほぼ等しい飽和透水係数をもつ土壌層（「低透水性土壌層」と呼ぶことにする）を設け、その下に、脱窒の電子供与体としての硫黄と中和剤としての炭酸カルシウムを混入しておく。こうすると、水が浸透したときに、低透水性土壌層部が飽和し、酸素の供給を抑制し、この下層において脱窒が生ずる。

実際の農地における適用に関しては、浸透水量が著しく小さいこと、流量変動が大きいことなど、様々な困難がある。このため、まずは、この方法を、排水の土壌浸透処理場に対して適用することを考え、研究をすすめることにした。

研究において、低透水性土壌層の調整に最も苦労した。低透水性土壌層は現場の浸透水量とほぼ同等の飽和透水係数をもつ土壌にするべきである、というのが現時点での一応の設計指針であるが、当初はこのような指針が明らかでなく、試行錯誤を繰り返した。（また、この指針も、窒素除去の面だけを見ればこれで良いのであるが、水の供給を停止した場合に低透水性土壌層から速やかに水が引いて下層への通気を確保する、という側面から考えると、必ずしもベストな指針ではない。）結局、最終的には、砂質土壌とシルト質土壌を混合することにより目的とする飽和透水係数をもつ土壌を調整することに成功し、これによって、低透水性土壌層のより確実な設計が可能となった。

3年間の研究で、ともかくもカラム実験により、この方法がフィージブルであることを明らかにした。また、1次元ではあるが、モデルにより、供給水量に対して水分飽和度分布、酸素拡散速度を計算するプログラムを計算することに成功した。モデルに必要なパラメータは実測に頼らざるを得ないが、この方法を設置する現場土壌の透水性データと、対象とする浸透水量が明らかになれば、現在の段階でも、確実な窒素除去のための低透水性土壌層の設計が可能である。ただし、現時点では、現場の代表的浸透水量が  $0.025 \sim 0.1 \text{ m d}^{-1}$

程度の流量にしか対応できていない。

今後、さらなる低浸透水量に対応できるようにすること、流量変動に対応できるようにすること、さらには、実際の排水の土壌浸透処理場、畑地に、どのような形でこの低透水性土壌層を設置するか、という問題が残っている（このそれぞれに、我々のグループはアイデアを持っており、現在、継続してこれを検討中である）が、ともかくも、このような技術で、土壌浸透水から窒素を直接に除去する手法が有効であることが示されたことは、大いなる成果であると自負している。

#### 研究組織

研究代表者 : 川西 琢也 (金沢大学自然科学研究科助教授)  
研究分担者 : 林 良茂 (金沢大学工学部教授)  
研究分担者 : 花木 啓祐 (東京大学大学院工学系研究科教授)  
研究分担者 : 福浦 清 (前澤工業株式会社土壌環境部技術課長)

#### 交付決定額

(金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成11年度	3700	0	3700
平成12年度	4100	0	4100
平成13年度	1900	0	1900
総計	9700	0	9700

平成13年度

#### 研究発表

##### (1) 学会誌等

Dadang Suhendar, 川西琢也, 清水宣明, 林良茂, 炭素電極を用いた電気分解による水素を利用した脱窒反応装置の速度解析, 水環境学会誌, 24, 7, 454-458, 2001.

Hayashi, Y., Talukudar, MMR., Wu, T., Takeyama, T., Kawanishi, T. and Shimizu N., Increased activity of Chromobacterium viscosum lipase in AOT reverse micelles in the presence of short chain methoxypolyethylene glycol., Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 76, 844-850, 2001.

HASEGAWA, K., K. HANAKI, T. MATSUO and S. HIDAKA, Nitrous Oxide from the Agricultural Water System Contaminated with High Nitrogen, Chemosphere-Global Change Science, 2, 335-345, 2000.

- 川西琢也, 林 良茂, 戸田任重, 川島博之, 休耕田土壌・植生ポットによる硝酸態窒素除去—浸透方式と表面流方式の違い, 植生の有無の影響—システム農学, 16, 1, 79-82, 2000.
- Hayashi, Y., Yuzaki, S., Kawanishi, T., Shimizu, N. and Furukawa T., An efficient ethanol concentration process by vapor permeation through asymmetric polyimide membranè., *Journal of Membrane Science*, 177, 233-239, 2000.
- 長谷川聖・花木啓祐・松尾友矩, 土壌中の硫黄脱窒過程における硝酸態窒素除去及び亜酸化窒素生成の評価, 環境工学研究論文集, 36, 465-476, 1999.
- Hayashi, Y., Sugiyama, S., Kawanishi, T., Shimizu, N., Kinetics of sorption and permeation of water in glassy polyimide, *J. Membrane Sci.*, 156, pp.11-16, 1999.
- Hossain, M. J., Takeyama, T., Hayashi, Y., Kawanishi, T., Shimizu, N., Nakamura, R., Enzymatic activity of *Chromobacterium viscosum* lipase in an AOT/Tween 85 mixed reverse micellar system, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 74, pp.423-428, 1999.

## (2) 口頭発表

- 川西琢也, 松井由紀, 花木啓祐, 林良茂, 畑地からの窒素ゼロエミッションを目指した土壌浸透水からの窒素除去技術 化学工学会第 67 年会  
清水桂・長谷川聖・花木啓祐, 硫黄脱窒を用いたオンサイトでの硝酸態窒素除去プロセスにおける微生物相の把握, 第 36 回日本水環境学会年会講演集, 2002.
- 甲斐隆典・長谷川聖・花木啓祐, 農業系有機資材を利用した硝酸態窒素窒素除去過程での亜酸化窒素生成評価, 土木学会第 56 回年次学術講演会講演 VII-167(334-335), 2001
- 長谷川聖・花木啓祐, 土壌中での脱窒過程における一酸化窒素(NO)生成に対する影響因子の評価, 日本水環境学会年会講演集, 282, 2001.
- Hasegawa, K. and K.Hanaki, Nitrous oxide and nitric oxide emissions during sulfur denitrification in soil-water system. Proc. The International Symposium of the COE, Center of Excellence, Project on Establishment and Evaluation of Advanced Water Treatment Technology Systems Using Functions of Complex Microbial Community, 284-294, 2000.
- 長谷川聖・栗栖太・花木啓祐土壌中における硫黄脱窒細菌 *Thiobacillus denitrificans* の FISH 法による検出, 第 37 回環境工学研究フォーラム講演集, 95-97, 2000.

## (3) 出版物

- Hasegawa, K. and K.Hanaki, Nitrous oxide and nitric oxide emissions during sulfur denitrification in soil-water system, T.Matsuo, K.Hanaki, S.Takizawa and H. Safoh (eds.), *Advances in Water and Wastewater Treatment Technology -- Molecular Technology, Nutrient Removal, Sludge Reduction, and Environmental Health*, Elsevier, The Netherlands, 185-196, 2001.

研究成果による工業所有権の出願・取得状況

発明の名称： 土壌浸透水からの硝酸態窒素の除去方法

発明者： 金沢大学自然科学研究科 助教授 川西 琢也

金沢大学工学部 教授 林 良茂

東京大学大学院工学系研究科 教授 花木 啓祐

権利者名： 金沢大学

工業所有権の種類： 特許

出願番号： 特願2001-353363

出願年月日： 平成13年11月19日

研究成果

次ページ以降に記載

## 研 究 成 果 I

低透水性土壤層および硫黄導入による  
畑地等地価浸透水からの窒素除去技術



第一章 緒言 .....	3
1.1 硝酸態窒素汚染の現状.....	3
1.2 硝酸態窒素除去対策 .....	4
1.3 土壌中窒素動態に関する既往の知見の整理.....	5
1.3.1 窒素サイクル.....	5
1.3.2 硝化.....	6
1.3.3 脱窒.....	6
1.3.4 脱窒菌.....	8
1.3.5 脱窒影響因子.....	9
1.4 硫黄脱窒に関する既往の知見の整理.....	11
1.4.1 硫黄サイクルの概要.....	11
1.4.2 硫黄脱窒の概要.....	12
1.4.3 硫黄脱窒の研究例.....	14
1.5 土壌構造 .....	15
1.5.1 各層の定量的把握.....	16
1.5.2 飽和状態.....	16
1.5.3 土壌中の物質移動.....	17
1.5.4 土壌水流.....	19
1.6 本研究の目的.....	25
第二章 低透水性土壌層の定義とその役割.....	26
2.1 低透水性土壌層投入モデル .....	26
2.2 低透水性土壌.....	28
2.2.1 供給水量.....	28
2.2.2 低透水性土壌層と透水係数の関係 .....	29
第三章 土壌混合による飽和透水係数の調整 .....	30
3.1 目的.....	30
3.2 実験装置および方法.....	30
3.2.1 サンプル土壌.....	30
3.2.2 変水頭法によるサンプル土壌および混合土壌の飽和透水係数測定.....	32
3.2.3 サンプル土壌および混合土壌の飽和透水係数の測定 .....	33
3.3 実験結果.....	35
3.3.1 各サンプル土壌の透水係数.....	35
3.3.2 混合土壌の飽和透水係数 .....	35
3.4 本章のまとめ.....	38
第四章 脱窒実験およびカラム内土壌状態の検討 .....	39
4.1 目的 .....	39

4.2 実験装置および方法.....	39
4.2.1 実験装置.....	39
4.2.2 実験方法.....	40
4.2.3 測定方法.....	40
4.2.4 カラム内が定常状態に達するまで所要する時間.....	43
4.3 実験結果および考察.....	44
4.3.1 硝酸態窒素出口濃度.....	44
4.3.2 硝酸態窒素出口濃度と供給水量との関係.....	44
4.3.3 土壌層内における硝酸態窒素濃度分布.....	45
4.3.4 土壌層内における水分飽和度分布.....	46
4.3.5 土壌層内の吸引圧分布.....	46
4.3.6 土壌層内における酸素拡散速度分布.....	47
4.4 本章のまとめ.....	64
第五章 水分飽和度と酸素拡散速度のシミュレーション.....	66
5.1 目的.....	66
5.2 水分飽和度の算出.....	66
5.3 酸素拡散速度の算出.....	66
5.4 計算結果.....	68
第六章 結言.....	72
6.1 本研究のまとめ.....	72
6.2 今後の展望.....	73
Literature cited.....	74
Nomenclature.....	79
Subscripts.....	80

# 第一章 緒言

## 1.1 硝酸態窒素汚染の現状

硝酸態窒素はトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンなど揮発性有機塩素系化合物と並んで、高濃度、高頻度で地下水から検出される物質である。硝酸態窒素は、人体内で亜硝酸窒素に還元され、この亜硝酸態窒素がメトヘモグロビンと結合することから、酸素欠乏症（メトヘモグロビン血症）を引き起こす。特に乳幼児の胃腸内は酸度が弱いため、微生物による硝酸態窒素還元が起きやすく、メトヘモグロビン血症にかかりやすいとされる（Maynard *et al.*, 1976）。また同時に、硝酸態窒素は発ガン性物質である可能性も指摘されている。亜硝酸塩はヒトの胃の中でニトロソ化されえる化合物と反応して N-ニトロソ化合物を生成する。N-ニトロソ化合物の大半は、動物を用いた実験では全て発ガン性がある事が明らかと成っているのもそれらはヒトに対してもおそらく発ガン性があるであろうが、多くの疫学的調査研究によるデータからは単にその可能性が示唆されるにすぎない。それでも、発ガンリスクと多量の硝酸塩または亜硝酸塩の摂取によっておこる内因性ニトロソ反応との結びつきはありうると考えられる。以上のような危険性から、飲料水に対しては日本では 10mgN/L の水質基準が設けられている。しかし、窒素施肥や畜産廃棄物などの人為的窒素負荷の増加により、世界的に地下水の硝酸態窒素 ( $\text{NO}_3$ ) 汚染が問題視されている。

欧米においては、早い時期より地下水の硝酸態窒素汚染が問題視されてきた。イギリスでの公共取水域における調査では、1970 年で 11.3mgN/L (WHO の国際水質基準) を超えていたのは 60 井戸であったのに対して、80 年には 90、87 年には 142 と硝酸態窒素汚染が進行していることが報告されている（Hiscock *et al.*, 1976）。アメリカのいくつかの州においては、施肥料のコントロールを行いだしており、EU では、硝酸態窒素濃度が危険な濃度に達した区域を [NVZs] (nitrate vulnerable zones, 硝酸態窒素危険区域) と指定することで、公共の健康及び環境を守ろうとしている（Huxham, 1999）。

日本においても地下水の硝酸態窒素汚染の報告例は多く見受けられる。1970 年代後半になってから硝酸態窒素による汚染が注目され始めた。岐阜県各務原では硝酸態窒素濃度が上昇し、廃止に追い込まれる井戸もあった各務原でとられた減肥対策の結果を環境庁が 1997 年度に行った調査では、6.5% の井戸で硝酸態窒素が要監視項目としての指針値 (10mgN/L) を超えていた。よって、1999 年に硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素を、公共用水域及び地下水の水質汚濁にかかわる人の健康保護に関する環境基準項目に追加した（一方井, 1999）。

## 1.2 硝酸態窒素除去対策

硝酸態窒素汚染に対する対策としては、硝酸態窒素の流出自体を抑える方法と、すでに流出した硝酸態窒素について、処理を行う方法の2種がある。

硝酸態窒素の流出を抑える方法としては、適切な施肥管理および、作付けによる摂取などがある。Nemeth(1995)は、窒素放出抑制肥料(FloraniD32;窒素分として溶解度の低いisobuthylidendiureaを用いている)の使用により、尿素を用いた場合より、明らかに硝酸態窒素の浸出量が減ったとしている。また、小川(1993)は、土表面をポリエチレンフィルム、有機残渣などで覆うことにより、土壌水分、地温などを制御し、作物による窒素吸収量を高め、土壌からの硝酸態窒素流出を抑制する方法を示している。

一方、いったん流出した硝酸態窒素に対する処理法には、様々な試みがなされているが、明賀(1994)は水中からの硝酸態窒素を、大きく生物学的処理法と物理化学的処理法に分け、～に示した各技術間の比較を示している。物理化学的処理法の場合は、揚水した地下水に対して処理を施す on site、もしくはプラントなどに導水する off site の処理法であるが、脱窒法の場合 on site の処理法に加え、直に土中(地下水中)に電子供与体を投与し、その場で処理を行わせる in situ(原位置)の処理法も行われている。以下に各処理法の概略を示す。

Table 1.1 Effect of nitrogen removal by various methods (明賀,1994)

	生物学的処理法		物理化学的処理法		
	従属栄養的脱窒	独立栄養菌脱窒	イオン交換樹脂法	RO法	ED法
原理	有機物を電子供与体として還元	無機物を電子供与体として還元	イオン交換樹脂による吸着除去	RO膜による除去	電子透析膜による除去
残存窒素形態	窒素ガス	窒素ガス	高濃度硝酸態窒素	高濃度硝酸態窒素	高濃度硝酸態窒素
特徴	ガスまで反応が進む ランニングコスト安価	ガスまで反応が進む ランニングコスト安価	反応速度が速い 副生成物がない 維持管理が容易	反応速度が速い 副生成物がない 薬剤使用量が少ない	反応速度が速い 副生成物がない 薬剤使用量が少ない
問題点	有機物が残存する 余剰汚泥が多い 維持管理やや難	維持管理やや難 反応速度が遅い	再生剤(NaCl)を多量使用 再生剤廃液中に高濃度の硝酸態窒素が残存	他の塩類まで除去 濃縮液中に高濃度の硝酸態窒素が残存	他の塩類まで除去 濃縮液中に高濃度の硝酸態窒素が残存

### 1.3 土壤中窒素動態に関する既往の知見の整理

本節ではその窒素変換の機構（硝化・脱窒）に関して既存の知見を述べる。

#### 1.3.1 窒素サイクル

窒素は、生物にとって必須元素のひとつである。しかし、大気中窒素を、摂取可能な窒素化合物に変換して増殖できるのは、根粒菌や藍藻類、および一部の好気性あるいは嫌気性細菌(窒素固定菌)に限られる。この反応は2電子反応が3回繰り返して行われ、全体では、 $(\text{NH}_3 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{NH}_3)$  のように窒素の酸化数が0から-3へと変化する反応である。また  $\text{N}_2$  は微生物による種々の窒素酸化物(+5 ~ +2)の還元により、電子受容体として生成される(脱窒)。この反応間には大きく見て、窒素固定により生じた  $\text{NH}_3$  の窒素酸化物への酸化(硝化; 酸化数-3 ~ +5間の反応)、これらの窒素酸化物の  $\text{N}_2$  もしくは  $\text{NH}_3$  への還元(+5 ~ 0 or +5 ~ -3間の反応)が存在し、Fig.1.1に示した窒素サイクルを形成している(Kunen&Robertson, 1988)。サイクル内で、窒素は酸化数-3~+5の範囲で種々の化合物として存在する。亜酸化窒素酸化数は+1であり、この酸化数を経るほとんどの窒素酸化もしくは還元反応において生成される可能性があると考えられる(Firestone&Davidson, 1989)。

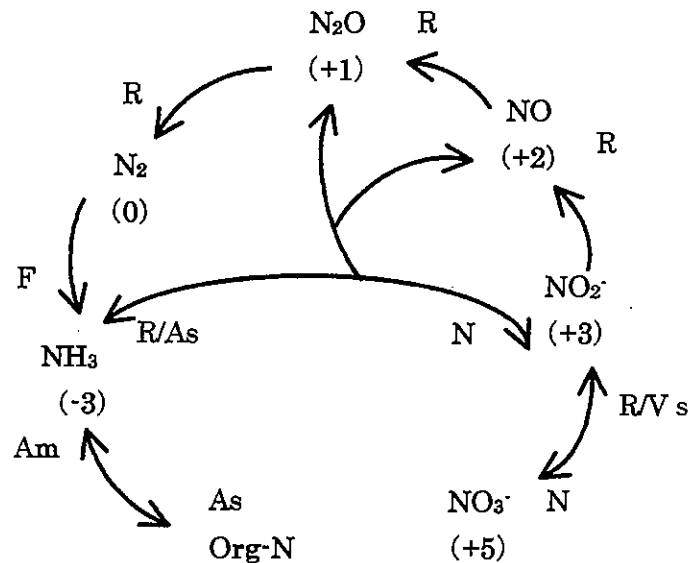


Fig.1.1 Nitrogen transformation and the nitrogen cycle (Kunen & Robertson(1988))

R : Dissimilatory nitrate reduction

As : Assimilation

Am : Ammonification

N : Nitrification

### 1.3.2 硝化

アンモニア (NH<sub>3</sub>) から亜硝酸塩 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) を経て硝酸塩 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) へと酸化する、好気下での微生物反応を硝化 (nitrification) という。硝化に関しては独立栄養性のものと、従属栄養性のものがあることが知られている。

独立栄養的硝化は、アンモニアもしくは亜硝酸塩の酸化によってのみエネルギーを得、CO<sub>2</sub> を炭素源としている。反応はアンモニアを亜硝酸塩に酸化する反応 (アンモニア酸化) と、亜硝酸塩を硝酸塩に酸化する亜硝酸酸化の 2 ステップからなる。

従属栄養的硝化の速度は、独立栄養的硝化より著しく遅いことから、自然界などの場において重要度は小さいとされてきたが、酸性土壌などの場では従属栄養的硝化が支配的になってきていることがわかっている。

多くの従属栄養的硝化菌は脱窒を行うこともでき、好気条件で脱窒していると考えられている。その代表的なものとして、*Alcaligenes faecalis* および *Thiosphaera pantotropha* が知られている。

### 1.3.3 脱窒

硝酸塩還元は大きく分けて同化的硝酸塩還元 (assimilatory nitrate reduction) と異化的硝酸塩還元 (dissimilatory nitrate reduction) に分けられる。硝酸塩還元が生合成に用いられるのかエネルギー獲得反応であるかにより、同化的と異化的に分けられ、異化的硝酸塩還元のうち、ガス状窒素 (N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、NO) を最終生成物とするものを脱窒と称す。

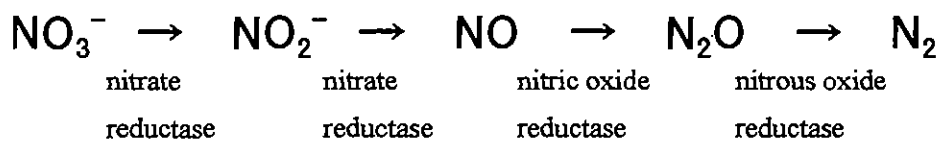


Fig.1.2 Denitrification

通常脱窒反応は Fig. 1.2 のように進行し、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> を N<sub>2</sub> にまで還元される過程で NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO、N<sub>2</sub>O といった中間体が存在する。従属栄養好気性細菌の多くは脱窒能を持ち、好気条件下では、酸素を電子受容体として有機物を酸化し、無酸素条件下では、酸素の代わりに硝酸塩を電子受容体としてエネルギーを獲得して生育するものが多い。一般に、脱窒は無酸素条件下で起こるとされているが、好気条件下でも脱窒が行われていること (好気性脱窒) が示されている (Frette *et al.* 1997)。脱窒の電子供与体としては、有機物を用いる従属栄養的脱窒と、S<sup>2-</sup>や Fe<sup>2+</sup>といった無機物質を用いる独立栄養的脱窒がある。

以下にそれぞれの例を示す。

a) 従属栄養性脱窒

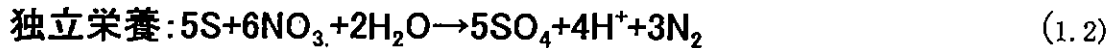
従属栄養的脱窒は独立栄養性脱窒速度よりも増殖速度が大きく、有機物存在下においては、従属栄養的脱窒が支配的になるとされている。(1.1)に、有機物を電子供与体として利用する従属栄養性脱窒の一例として、ホルムアルデヒドの反応式を示す。上記に示した反応により、従属栄養的脱窒はH<sup>+</sup>を消費する反応であることから、pHが上昇する。



b) 独立栄養性脱窒

独立栄養性脱窒の例として主に、電子供与体として元素硫黄を用いた場合と、水素ガスを用いる場合の二つが挙げられる。それぞれを(1.2)、(1.3)に示す。硫黄脱窒に関しては、有機物を利用した脱窒とは逆にアルカリ度を消費し、脱窒が進行するとともにpHが低下する。水素ガスを電子供与体とする独立栄養性脱窒方法の場合は、電子供与体としての有機物を添加する必要がないため、残留有機物がなく、溶解する水素ガスも無毒であるため注目を集めている。

独立栄養性脱窒の場合、pH、溶存酸素濃度、などの最適環境条件を確立すること、反応中間性生物による阻害効果の把握と対策、脱窒菌と基質や栄養を競合する細菌との関係など検討すべき課題がある。



#### 1.3.4 脱窒菌

脱窒を行う細菌を脱窒菌と呼ぶが、その中には非常に多種の従属栄養菌(有機物を炭素源とする細菌)と独立栄養菌(無機物を炭素源とする細菌)が含まれる。Table 1.2 に脱窒菌の種類を示す。

Table 1.2 Denitrification bacteria

Type of bacteria	Name
<i>Heterotrophic bacteria</i>	<i>Agrobacterium</i>
	<i>Alcaligenes eutropha</i>
	<i>Azospirillum</i>
	<i>Bacillus</i>
	<i>Chromobacterium</i>
	<i>Cytophaga sp</i>
	<i>Flavovacterium</i>
	<i>Hyphomicrobium</i>
	<i>Neisseria</i>
	<i>Propionibacterium</i>
	<i>Pseudomonas denitrificans ATCC13867</i>
	<i>Pseudomonas perfectomarinus</i>
	<i>Pseudomonas sp. G59</i>
	<i>Pseudomonas spp.</i>
	<i>Rhizobium</i>
	<i>Spirillum</i>
	<i>Thiomicrospira denitrificans</i>
<i>Unidentified soil isolate</i>	
<i>Vibrio</i>	
<i>Autrophic bacteria</i>	<i>Paracoccus denitrificans</i>
	<i>Rhodopseudomonas</i>
	<i>Thiobacillus denitrificans</i>
	<i>Pseudomonas pseudoflava</i>
	<i>Alcaligenes eutrophus (ATCC 17697)</i>



### 1.3.5 脱窒影響因子

脱窒が影響を受ける因子としては、酸素、窒素酸化物、有機物、pH、温度などがある。

#### ・ $O_2$

酸素が存在すると脱窒の各還元酵素が阻害を受け、中間物  $CO_2$  が蓄積するとされる。Bonin *et al.* (1989) は *Pseudomonas nautica* に対して、酵素が各還元酵素に与える影響を見ているが、硝酸塩還元酵素 < 亜硝酸塩還元酵素 < 亜酸化窒素還元酵素の順に酸素への感受性が小さかったとしており、無酸素状態にシフトしたときも、硝酸塩還元酵素の活性は変わっていないかとしている。よって、酸素が増すことにより、亜酸化窒素還元酵素が最も阻害されやすく、その場合、 $NO_3^-$  から  $N_2$  にいたるまでに存在する中間体  $N_2O$  が還元されずに蓄積することとなる。

#### ・ $NO_3^-$

硝酸態窒素が過剰にあると、 $N_2O$  の還元が阻害されるとされているが、Terry & Tate (1980) は底泥や有機土壌などにおいては、むしろ硝酸態窒素が欠乏した場合に  $N_2O$  の蓄積が見られ、硝酸態窒素による阻害は小さいのではないかとしている。

#### ・ 有機物

有機物量が増加すると脱窒速度が増す。ただし十分な有機物が存在すれば、還元される  $NO_3^-$  に対する  $N_2O$  生成割合は小さくなるとされる (Weier *et al.*, 1993)。

#### ・ pH

脱窒菌は、一般に 7.5 付近に適切な pH を持っている。Cady *et al.* (1960) は、pH 3.5~11.2 の範囲で、Prakasam *et al.* (1972) は、pH 11 まで脱窒反応がおこったと報告している。明賀ら (1994) は、30°C で *A. eutrophus*、*P. denitrificans*、*P. pseudoflava* を調べる実験を行い、いずれの細菌においても pH 7~8 において脱窒活性の大きな差は認められなかった。

#### ・ 温度

一般に、脱窒反応は 2°C 以下ではほとんどおこらないが、それ以上の温度から 25°C までは温度の増加とともに脱窒反応が促進される。また、25°C から 60°C まではわずかではあるが脱窒の活性が増加し、60 度以上になると低下する (Bremner J.M. *et al.*, 1958)。しかし、環境条件によっては、多少の違いが生じ、65°C で脱窒反応が最も活発に行われることを観察した報告例もある (Nommik, 1956)。

#### ・ 硫化水素

$N_2O$  の還元が  $H_2S$  などにより阻害され、 $N_2O$  の蓄積が起こるとされる (Sorensen *et al.*, 1980)。

Schonharting *et al.* (1998)は、脱窒活性汚泥にて、 $H_2S$  の阻害影響を評価しており、ごく少量であっても  $H_2S$  は、 $N_2O$  還元を阻害し、 $N_2O$  の蓄積をもたらすことを示している。

## 1.4 硫黄脱窒に関する既往の知見の整理

本研究では脱窒電子供与体として硫黄を取り上げ、特に硫黄脱窒の評価を行うことから、窒素サイクルに加え、硫黄サイクルについても本節にて詳説する。

### 1.4.1 硫黄サイクルの概要

窒素同様、硫黄も生物の生育に必須な元素といえる。様々な形態の硫黄が存在し、窒素の場合のように単純ではないことがわかる。特に主たる硫黄化合物を取り上げ、硫黄における酸化還元反応の概略を Fig1.3 に簡略化した硫黄サイクルとして示した(Ferguson, 1988)。最も還元的な状態、 $S_2^-$  (酸化数: -2) から最も酸化的な状態  $SO_4^{2-}$  (酸化数: +6) まで、酸化および還元反応が起こる。

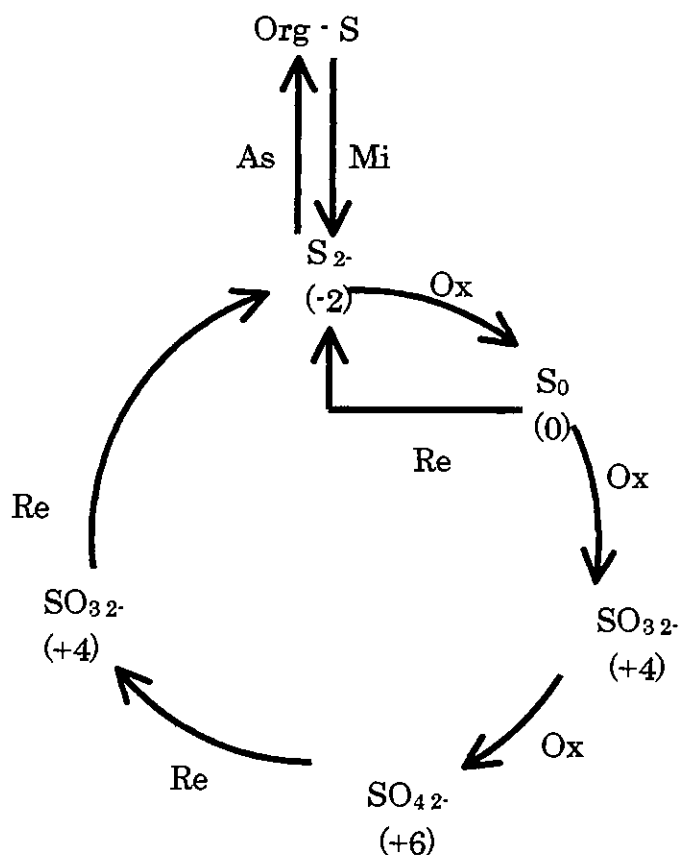


Fig.1.3 Sulfur transformation and the sulfur cycle (Ferguson,1988)

Ox : sulfur oxygen      Re : sulfur reduction

As :assimilation      Mi :mineralize

#### 1.4.2 硫黄脱窒の概要

一部の硫黄酸化菌は、無酸素条件下においても酸素の代わりに硝酸塩を電子して還元型硫黄を酸化することでエネルギーを獲得することができる Fig. 1.4 に元素硫黄を電子供与体とした場合の硫黄脱窒の反応式を示した。硫黄が硝酸塩に酸化される過程で、硝酸塩が還元されていることがわかる。また、反応によってH<sup>+</sup>を生じることから硫黄の進行に伴い、pHは低下する。

硫黄脱窒を行える細菌は、非常に限られている。Table 1.3 に硫黄脱窒を行うことのできる細菌をまとめた(Kuenen, 1989)。Thiobacillus denitrificans 及び Thiomicrospira denitrificans は、土壤中など広範な環境中に存在する無色硫黄酸化細菌である。Thiosphaera pantotropha は好気脱窒を行うことでも知られている細菌であるが、硫黄を電子供与体とすることもでき、多様な脱窒能を持つことが多くの環境への適応力を持ち高い競争力を有していると考えられる。Beggiatoa alba は糸状性細菌であり、海洋や淡水域の無酸素-好気境界層で、H<sub>2</sub>Sを用いた硫黄脱窒にかかわる細菌として知られている (Sweerts *et al.*, 1990)。

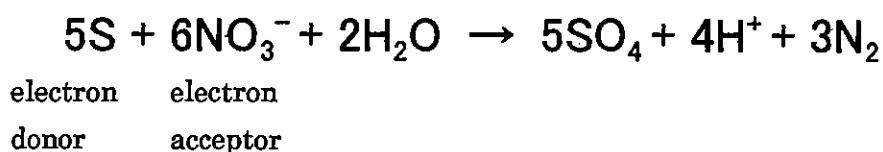


Fig.1.4 Sulfur denitrification equation

Table 1.3 Sulfur denitrification bacteria

Thiobacillus denitrificans	obligately autotrophic colorless sulfur bacteria
Thiomicrospira denitrificans	obligately autotrophic colorless sulfur bacteria
Thiosphaera pantotropha	facultatively autotrophic colorless sulfur bacteria
Beggiatoa	Filamentous bacteria

硫黄脱窒の機構に関しては、従来より、T. denitrificans での研究が主に行われてきた。T. denitrificans は、非常に運動性の高い、約 0.5×1.0 μm の大きさをもつ短桿菌で、絶対化学独立栄養性であることから、炭素源・エネルギー源に有機物を使用することはない。電子供与体となる硫黄には、硫化物、元素硫黄、チオ硫酸塩などを用いることができ、一方、無酸素条件下では、硝酸塩・亜硝酸塩と同様に、亜酸化窒素や一酸化窒素も電子受容体として用いることができる (Balsrud, 1954)。

T. denitrificans の生育において影響を与える因子としては以下のものが挙げられている。(Balsrud, 1954; Kuenen, 1989)。

#### ・酸素

*T. denitrificans* は硫黄酸化細菌の一種であるので、酸素存在かでも生育することが可能である。しかし、好気条件下にて連続的に培養すると、無酸素条件下で生育できなくなる。その理由としては、非脱窒性の変異株が優先するから、もしくは、硝酸塩還元酵素システムが失われるから、と考えられている。

#### ・アンモニア

*T. denitrificans* は硝酸塩のみを唯一の窒素源とすることはできず、アンモニアの存在が生育上必要であるとされている。

#### ・鉄

前述した通り、*T. denitrificans* の電子伝達系には cytochrome が含まれる。cytochrome は中心にヘム鉄を有することから、*T. denitrificans* の生育には鉄が不可欠である。

#### ・pH

硫黄酸化細菌は硫黄酸化反応の過程で $H^+$ を生成することから、pH3程度のかかなり酸化条件かでも生育することが可能なものが多い。しかし、*T. denitrificans* は培地のpHが6以下となると活性が失われるといった知見もあり、その最適pHは中性付近と考えられている。

#### ・リン

リン酸塩濃度が1%以上となると、*T. denitrificans* における硝酸塩還元酵素が阻害される。これは、リン酸塩が硫黄参加の最終生物である硝酸塩に類似した物質であることから、最終生成物の増加が、反応の更なる進行を抑える働きをするためと考えられている。

### 1.4.3 硫黄脱窒の研究例

硫黄脱窒の利用目的としては、電子受容体側の硝酸塩を除去しようとするものと、硫化物を電子供与体として用いることができることから、電子供与体側の硫化物の参加除去に利用しようといったものの2種がある。硫化物の除去に関しては、*T. denitrificans* を用いた、 $H_2S$  酸化除去に関する報文がいくつか出されている (Sublette & Sylverster, 1987)。

硝酸塩の除去に対する硫黄脱窒の研究例としては、主に、地下水や排水の硝酸体窒素を off site のプラントにて処理除去する研究例が多く見られる (Wang, 1998; Koenig & Liu, 1997; Furmai *et al.*, 1996; Xiushan *et al.*, 1993; 古米ら, 1996, 1999; 田杭ら, 1996)。Hashimoto *et al.* (1987) は排水からの硝酸塩の除去に硫黄脱窒を検討しており、電子供与体としてチオ硫酸塩から元素硫黄への馴致を行うことで、十分な硝酸塩の除去が可能となった旨報告している。

これに対し Zhang & Flere (1998) は、pond システムによる in situ での硝酸体窒素除去の評価を行った。また、矢部ら (1999) は硫黄と石灰岩で粒状成形したものを畑地廃水路に投入し、硝酸体窒素除去を試みている。これらの処理は、手間の省略およびコスト安の点から見て有効と考えられる。ただし、実地施行にあたっては、処理能力および影響条件に関する十分な検討が必要といえる。しかし、現段階において on site での硫黄脱窒処理に関する研究例は少なく、より多くの研究が求められる。また硫黄脱窒過程で発生する  $N_2O$  に関しては、Koenig & Liu (1997) が硫黄充填カラム試験において流出硝酸体窒素の 0.8% を超えなかったと報告しているものの、測定例はほとんど見られず、発生量の評価が必要といえる。長谷川 (1999) は、*Thiobacillus denitrificans* の純菌による硫黄脱窒試験により、硫黄脱窒細菌が十分な硝酸体窒素還元能力を有し、さらに反応過程で発生する  $N_2O$  の割合が低いことが確認できた。また、電子供与体として元素硫黄を土壤中に埋め込むことでも、十分に硫黄脱窒が進行し、無添加の場合に比べ、多量の硝酸体窒素除去が可能となり、脱窒反応が充分進行すれば、その際に発生する  $N_2O$  量も非常に小さく抑えられる結果が得られた。含水率・酸素影響試験では、土壤中での硫黄脱窒の進行には、特に無酸素状態の確保が  $N_2O$  発生量低減および脱窒促進の点から最も重要であることが確認された。 $CaCO_3$  と硫黄の同時投与により、硫黄脱窒による pH 低下の問題は解決でき、また、脱窒の促進および  $N_2O$  の低減にも効果的であることが示された。

## 1.5 土壤構造

土はいろいろなサイズの不規則な形をした多数の土粒子と呼ばれる微細粒子から構成される物体である。土粒子は石英、長石類、輝石、角閃石類などの一次鉱物と、それを母材として生成した粘土鉱物である二次鉱物からなる。そして土壤はこれら土粒子が空間的に配列して、さまざまな構造をとる。

土壤構造を単純に大別すると、単粒構造と団粒構造とに分けられる。単粒構造には砂丘地や砂漠などの砂質土が該当する。この場合粒子の入れ込むことによって Fig. 1.5(a) のようなもっとも緩く詰まった状態と Fig. 1.5(b) のようにもっとも密に詰まった状態が考えられる。ここでは単純化して均等粒子としている。Fig. 1.5(c) は 7 個の小粒子が結合して一個の団粒を作り、これらの団粒が最もゆるく詰まった状態を示している。土の孔隙は、団粒孔隙 (intra-particle pore) と団粒内孔隙 (inter-particle pore) の両者がある。(a) と (c) を比べると団粒構造では粒子の数は多くても、固相部分は単粒構造より少なく孔隙部分が多い。実際の農地の土は一般には団粒構造を取り、Fig. 1.5(c) のような形になっていると考えられている。すなわち、いくつかの粒子が結合した微細団粒とし、7 個の小粒子が入るとすると平面状での孔隙率は 45% となる。

孔隙は土粒子、団粒、土壤有機物の空間的配列によって形成され、通常孤立した空間ではなくほかの孔隙と通じている。なかには袋状の孔隙や、まったく出口を持たない孔隙もある。仮に一つの孔隙に着目してもその構造は複雑で、さらにまた孔隙の内部をたどると、ほかの孔隙と絡み合った複雑な形態の空間を形成している。またその孔隙表面、すなわち土壤表面は複雑な凹凸の形状で、粒子 1g の表面積は砂質土で数  $m^2$ 、畑土壤で数百  $m^2$  に及ぶ(農業土木学会、1983)。このような複雑な形態の空間で表面構造も多様である孔隙内が物質移動の通路および経路となっており、ガス移動にもさまざまな影響を及ぼすと考えられる。

土中の水と気体の形態は Fig. 1.6 のようであり、水は土粒子の接触部や小さい孔隙やくびれ部分に滞留する。水が満たされるに残されている孔隙には空気が存在し、この部分をガスが移動する。残された孔隙(気相)部分の経路、土粒子の表面構造、そして液相中あるいは液相表面の物質移動が複雑に絡み合いより複雑な移動現象となると考えられる。

以上に述べたことを考慮して次項に

- ①各層の定量的把握
- ②土壤中の物質移動
- ③土壤水流

について述べる。

### 1.5.1 各層の定量的把握

土の三相から算出される基本量は、三相を定量的に把握する上で重要である。土の固相、液相、気相の模式図を Fig1.7 に示し、定義式を示す。

$$\text{固相率} \quad \sigma = \frac{V_s}{V} \quad (1.4)$$

$$\text{体積含水率} \quad \theta = \frac{V_w}{V} \quad (1.5)$$

$$\text{孔隙率} \quad \varepsilon_t = \frac{V_a}{V} = 1 - \sigma - \theta \quad (1.6)$$

$$\text{飽和度} \quad \theta_s = \frac{V_w}{V_v} \quad (1.7)$$

自然条件下では気候条件に基づく乾湿の繰り返しにより、孔隙率が変わらなくても、孔隙率のなかの液相と気相の割合はさまざまに変化する。そして、土壌構造とそれと密接な関係を持つ三相は、土中のガス移動に深く関与している。

### 1.5.2 飽和状態

飽和とは、土壌孔隙がすべて水によって閉められた状態をいう。

このように定義しても、実際は若干の不確かさが残る。というのは、土壌孔隙のすべてを水によって置き換えることに困難さがあるからである。土壌の構造単位の碎塊や粒団、あるいは火山砂礫の中には閉塞空気が含まれており、これを減圧吸引して代わりに水を置換浸入させようとしても、完全に置換することが困難であり、また減圧の大きさによって空気の残存量が異なってくる。したがって、一定の減圧吸引圧で空気を排除したときを孔隙がすべて水によって置換したと認めざるをえない。



### 1.5.3 土壌中の物質移動

今土の内部静止した直交座標 3 次元  $x, y, z$  を考える。土壌中の物質移動は十分に微小な土の要素を考え、この微小な要素に注目して考える。物質はこの微小要素を通過する間にその物質を微小要素中に貯留したり、この中から湧き出したりしながら移動していくものと考えられる。

ここで任意の A と物質を考えると濃度を連続の式から次式のようにあらわすことができる。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla N_A + R_A + J_A \quad (1.8)$$

ここで  $C_A$  [mol/m<sup>3</sup>] : A のモル濃度

$N_A$  [mol/m<sup>2</sup>/s] : A のモル流束

$R_A$  [mol/m<sup>3</sup>/s] : 反応による A の生成速度

$J_A$  [mol/m<sup>3</sup>/s] : 蓄積速度 である。

$R_A$  は生分解反応や加水分解反応などの考慮したもので、 $J_A$  は気体の土壌粒子への吸着、脱着や、土壌中水への気体の溶解、溶出などによるモル数の増加速度に相当する。また濃度は連続の式から次式のようにあらわすことができる。

$$N_A = D_A \nabla C_A + X_A N_X \quad (1.9)$$

ここで  $D_A$  [mol/m<sup>2</sup>/s] : A の拡散係数 である。

これらの式では、右辺第 1 項が拡散項、第 2 項が対流項といわれる。

ここで  $N_X$  はそれぞれ 3 方向方向における任意物質のフラックスの合計で、マスフローに相当する。

(1.9) を保存式、(1.8) に代入すると土壌中のガス移動を表す基礎式 (1.10) を得ることができる。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla(D_A \nabla C_A) + \nabla(X_A N_X) + R_A + J_A \quad (1.10)$$

次に土壌中の気体の移動機構として次に挙げるものがあり、土壌やガスの種類によってこれらが複合的に起こる。

- 1) 細孔拡散
- 2) 細孔内でのバルク・フロー
- 3) 細孔表面への吸着、脱着及び吸着相における表面拡散
- 4) 土壌水中の溶存ガスの放出及び土壌水中へのガスの溶解

本研究では、大気中から土壌への拡散を考えるため、3) の吸着・脱着現象は起きない。そして空気は水にほとんど溶けないので、4) の溶解現象も同様である。バルク・フローの寄与は無視できるほど小さいため、2) のバルク・フローも触れないでおく。

これらの事から 1) 土壌中の気体のマスフローが生じている状態での細孔拡散の把握に重

点において拡散方程式を中心に話を進める。

#### 1) 細孔拡散

細孔内では分子拡散とクヌーセン拡散 (Fig.1.8(b)) が起き、全圧が十分小さいか、細孔径が極めて小さく、気体の平均自由行程が細孔径よりも大きい時にクヌーセン拡散が支配的になる。

土壌は土壌の孔隙構造と団粒内孔隙の二元構造になっており、土壌粒子自体も多孔質であるためクヌーセン拡散はほとんど寄与せず、気体の移動現象は団粒間孔隙に置ける分子拡散によるものとみなしてよい。

2) のバルク・フローを無視できることから (1.10) の右辺第二項を削除することができる。3) の吸着・脱着現象、4) の溶解現象は起きないので右辺第三項、第四項も同様である。これらの事柄から (1.10) は次の式に変形することができる。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla(D_A \nabla C_A) \quad (1.11)$$

ここで  $D_A$  はスカラー量であるので、括弧の外に出すことができる。また本研究では一方向の拡散のみを考えるため次式に簡略化する事ができる。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (1.12)$$

#### 1.5.4 土壌水流

土壌中の水移動フラックスは、Darcy の式であらわされる。

土に直交座標系(x, y, z)をとり、z 軸を鉛直方向にとると、各方向の水のフラックスは、それぞれ次のようになる(土壌物理学研究会、1979)。

$$q_x = -k_x \frac{\partial \varphi_m}{\partial x} \quad (1.13)$$

$$q_y = -k_y \frac{\partial \varphi_m}{\partial y} \quad (1.14)$$

$$q_z = -k_z \frac{\partial}{\partial z} (\varphi_m + \varphi_g) \quad (1.15)$$

$q_x, q_y, q_z$ , [m/d] : x, y, z 方向の供給水量

$k_x, k_y, k_z$  [m/d] : x, y, z 方向の不飽和透水係数

$\varphi_m$  [cmH<sub>2</sub>O] : 土水中のマトリックポテンシャル

$\varphi_g$  [cmH<sub>2</sub>O] : 重力ポテンシャル

ここで用いられている  $\varphi_m$  と  $\varphi_g$  は、土壌中水単位重量あたりのポテンシャルエネルギーであり、水中高さ[cmH<sub>2</sub>O]を単位にして表し、大気圧を基準にとって、負の値になる。この単位系では、不飽和透水係数は[m/d]の単位となり、フラックスは同じ[m/d]の単位で表される。このとき、は軸の原点を土表面におき、軸とフラックスの方向を上向きに正ととれば、 $\varphi_g = z$  となり、次のように表される。

$$q_z = -k_z \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z} + 1 \right) \quad (1.16)$$

土の孔隙がすべて水で占められているような飽和状態の水移動を表すときは、マトリックポテンシャル  $\varphi_m$  の代わりに圧力ポテンシャル  $\varphi_p$  を用いる。

また、水移動方程式は、(1.17)のように、土の単位孔隙あたりの水の質量すなわち飽和度  $\theta_s$  [-]として表される。

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial t} = -\nabla q + Y \quad (1.17)$$

$\theta_s$  [-] : 水分飽和度

$Y$  [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>d] : 単位時間、単位体積あたりの湧き出し量

ここで  $\theta_s$  は体積含水率  $\theta$  に相当する。また、土中で水の湧き出しをないものをする  $Y=0$  となり、水移動式は次のようになる。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = - \left( \frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right) \quad (1.18)$$

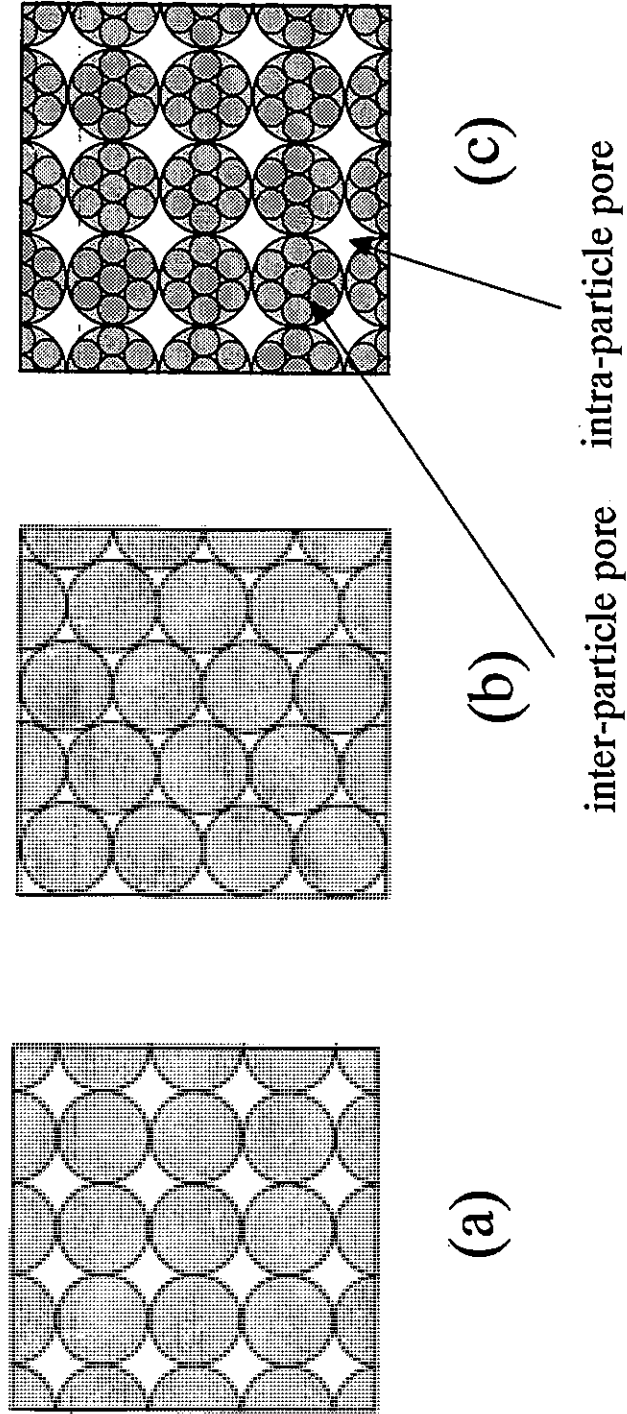


Fig.1.5 Structure and filling up way of inside of soil

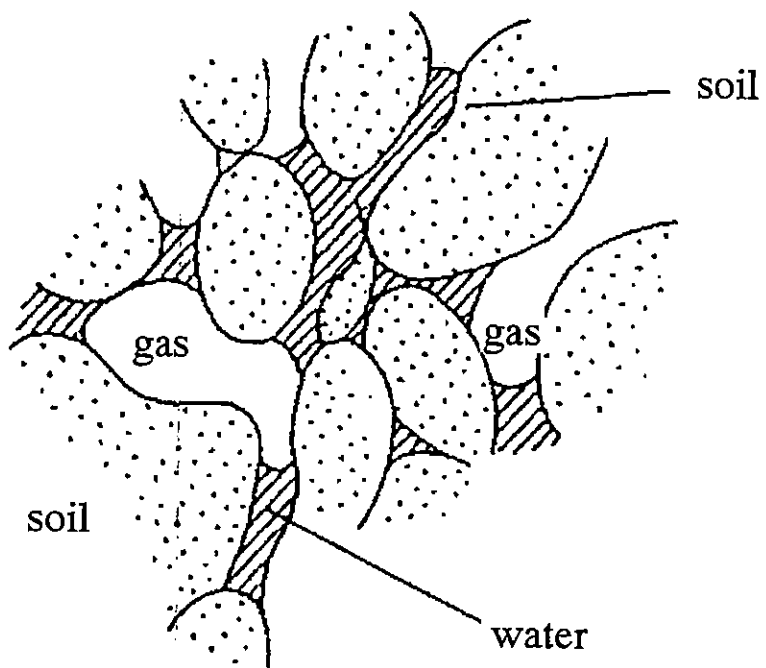
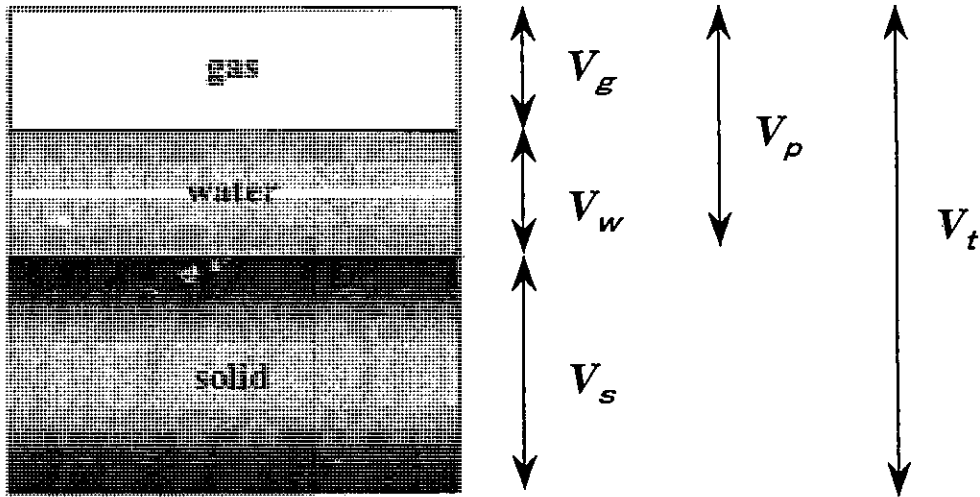


Fig .1.6 Water and gas formation in soil



$$\theta \text{ (体積含水率)} = V_w / V_t$$

$$\varepsilon_t \text{ (孔隙率)} = V_p / V_t$$

$$\theta_s \text{ (飽和度)} = V_w / V_p$$

Fig.1.7 Illustration of the difference between sturation and porosity

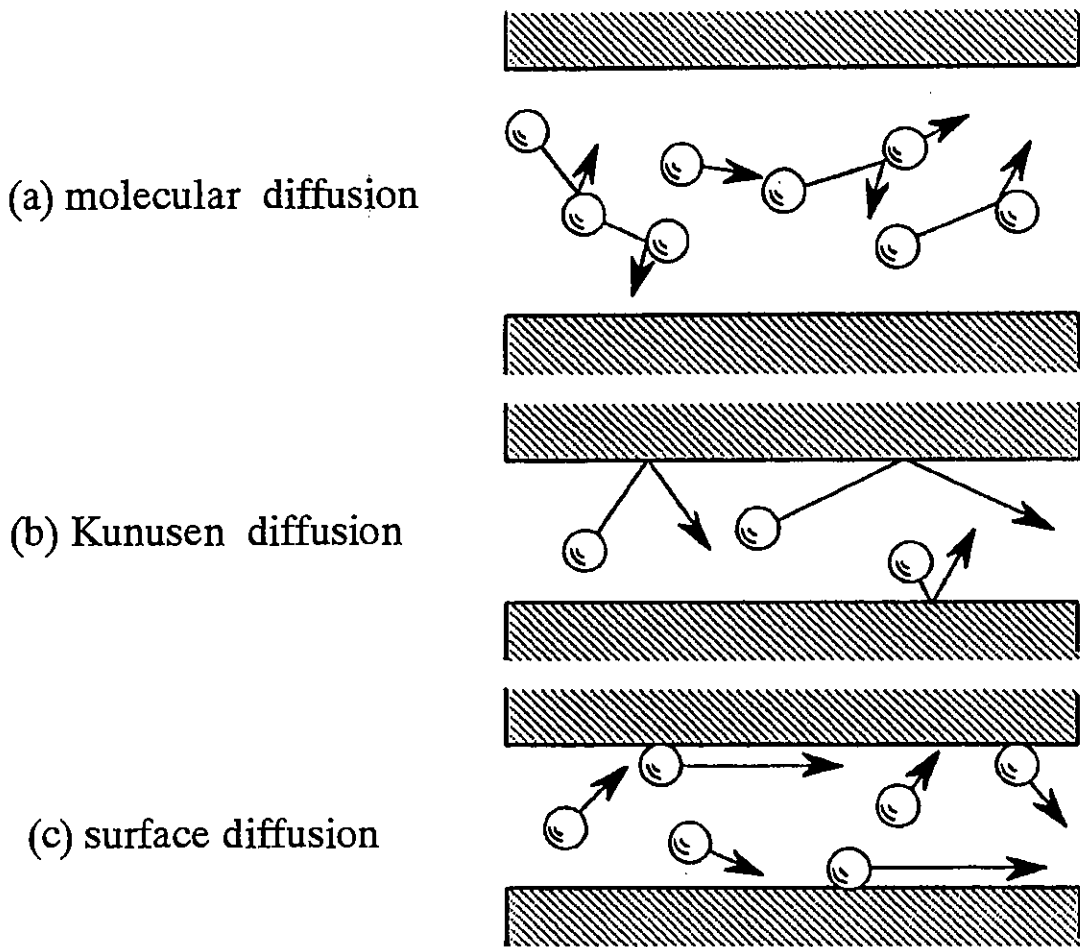


Fig.1.8 Diffusion in soil



## 1.6 本研究の目的

本研究では、排水の土壌浸透処理場や、茶畑などにおいて地下水への硝酸体窒素汚染を防ぐために土壌構造を利用した土壌浸透水からの硝酸態窒素の除去法を確立する。そのために、土壌中に低透水性土壌層を設けることにより、土壌水浸透時に地下への酸素供給を抑制し、土壌中の脱窒を促進する技術の開発を試みる。以下に具体的な手法を示す。

### 1) 低透水性土壌層を投入したカラムを用いた脱窒実験

低透水性土壌層を投入したカラム(以下 LPL カラム)と投入していないカラム (以下対照 (Control)カラムと称す) を用いた対照実験を行い、実際に LPL カラムで脱窒が起こるかどうかを検討する。この実験を行うにあたり、以下のことを検討した。

1. 低透水性土壌層の検討
2. 硝酸態窒素を定量供給することによる脱窒実験
3. 2. の場合における各土壌状態の物理的検討

### 2) 酸素濃度、含水率分布シミュレーション

1. 低透水性土壌層を投入したことによる土壌層内の含水率分布
2. 1. の状態における酸素濃度分布の検討

## 第二章 低透水性土壌層の定義とその役割

### 2.1 低透水性土壌層投入モデル

長谷川（1999）は、電子供与体として元素硫黄を土壌中に埋め込むことで、十分に硫黄脱窒が進行し、多量の硝酸体窒素除去が可能となること、脱窒反応が充分進行すれば、その際に発生する中間体  $N_2O$  量も非常に小さく抑えられる結果を得た。含水率・酸素影響試験では、土壌中での硫黄脱窒の進行には、特に無酸素状態の確保が  $N_2O$  発生量低減および脱窒促進の点から最も重要であることを確認した。脱窒が促進するためには次の二つの条件を満たさなければならない

- 1) 無酸素状態であること
- 2) 電子供与体が存在すること

本研究では、低透水性土壌層を設けること、土壌中に電子供与体として元素硫黄を投入することで、二つの必要条件を満たすことが可能になると考えた。低透水性土壌層とは、次節で詳説するが透水抵抗が地表面からの供給水量に対して高い土壌層と定義している。Fig. 2.1 に、本研究で提唱する技術の原理を示すモデル図を示す。土壌中に、低透水性土壌層、その下に硫黄混入層を設けたものである。

このモデルは、土壌中の状態を水分飽和度、酸素濃度の二つの観点から見たものである。まず、地表面からの供給水量に対し、低透水性土壌層の透水抵抗が高いために低透水性土壌層の孔隙が水で満たされるという現象が生じる。この現象が生じることで、地表面から土壌中へ拡散により供給されていた酸素が低透水性土壌層部分で抑制されるという現象が生じる。このため、低透水性土壌層以下では、酸素濃度の希薄な環境が形成される。

また、電子供与体を確保するためには硫黄と炭酸カルシウム混入層を設定する。これにより、脱窒菌が  $NO_3^-$  を使用する呼吸反応、つまり脱窒が促進される環境を低透水性以下の土壌層で形成する。なお、炭酸カルシウムの混入に関しては、硫黄脱窒による pH 低下を防ぐ働きをすることが確認されている。（長谷川（1999））

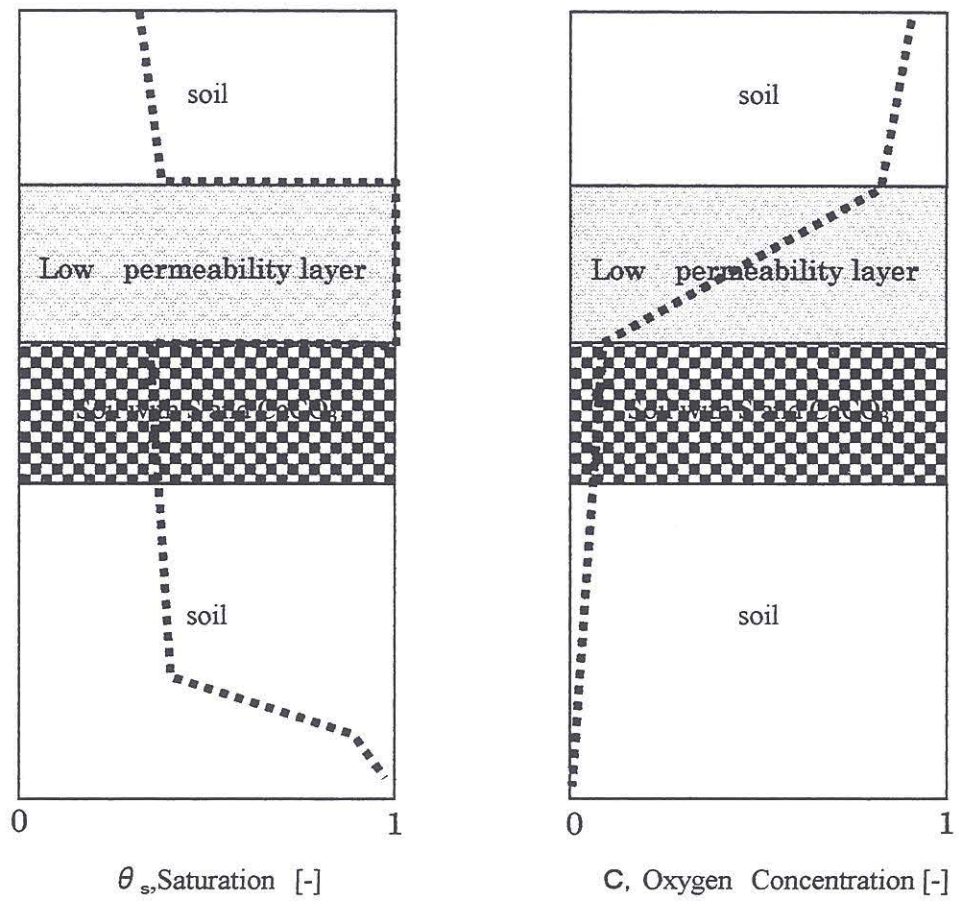


Fig.2.1 Model of Low Permeability Layer and Sulfur in soil

## 2.2 低透水性土壌

低透水性土壌層が前節で提唱したモデルのように、実際に土壌中でその機能を果たすためには、供給水量に対して土壌が水分で飽和した状態になることが不可欠である。そのためには、畑地、土壌浸透処理場などの実用地における土壌への供給水量と、飽和状態にある土壌の透水抵抗(飽和透水係数)を把握する必要がある。

### 2.2.1 供給水量

年間降水量、蒸発散量、日本の国土面積から単純計算される土壌浸透水量を Table 2.1、わが国における排水土壌浸透処理場における浸透水量 Table 2.2 に示す。これによると、わが国の一日あたりの平均浸透水量はおよそ 0.003m/d である。また、実用地における土壌浸透水量は、その値にばらつきはあるものの、全体的に 0.03~0.08m/d の間であるといえる。

これらのことから、実際の土壌浸透水量は、 $10^{-3}$ ~ $10^{-1}$ m/d の範囲にあると考えられる。

Table 2.1 Precipitation and evaporation in Japan

年間平均降水量	[m <sup>3</sup> /yr]	$6.5 \times 10^{11}$
年間蒸発散量	[m <sup>3</sup> /yr]	$2.3 \times 10^{11}$
年間浸透水量	[m <sup>3</sup> /yr]	1.7
浸透水量	[m/d]	$3 \times 10^{-3}$
日本の国土面積	[m <sup>2</sup> ]	$3.7 \times 10^{11}$

<http://milt.go.jp/tochimizushigen/mizugen/mizsei/junkan/>

Table 2.2 Performances trench infiltration treatment systems (川西 琢也,1990)

PLACE	NAGANO GOLF CLUB	NAGANO RYOKAN	NAGANO RYOKAN	OKAYAMA TEST PLANT	OKAYAMA TEST PLANT	OKAYAMA KN-HO-KENSHO
FLOW RATE						
Q[m <sup>3</sup> /d]	42.9	31.6	33.8	0.28	0.67	2.1
Q/A [m/d]	0.0286	0.079	0.0563	0.028	0.067	0.03

### 2.2.2 低透水性土壌層と透水係数の関係

ある土壌層にその飽和透水係数に等しい水量(面積あたり)で水を供給すると、その土壌層は飽和状態になる。この時の飽和状態は、正確にいうと空気がトラップされるために飽和度=1にはならないが、気相の連結性は途切れ、気相の気体有効拡散係数はほとんど0となる。これより、その場の浸透水量に等しい飽和透水係数を持つ土壌を低透水性土壌として用いればよい。

したがって、低透水性土壌層とは、「その場の浸透水量において飽和となる土壌」であり、その透水係数は対象とする場において異なってくる。即ち「低透水性」とは、相対的意味において低透水性である。

## 第三章 土壌混合による飽和透水係数の調整

### 3.1 目的

本研究で開発を進めている窒素除去法においては、低透水性土壌層として、現場での浸透水量とほぼ等しい飽和透水係数を持つ土壌を低透水性土壌層として投入する必要がある。浸透水量は対象とする場所により違うため、低透水性土壌層としては、その場所における浸透水量に対応した飽和透水係数が調整できることが望ましい。

そこで、2種類の土壌を混合することにより飽和透水係数を調整することを試みた。

### 3.2 実験装置および方法

#### 3.2.1 サンプル土壌

土壌使用形態、降水量、蒸発散量から単純計算される土壌浸透水量は、オーダーにして  $10^{-1} \sim 10^{-3} [\text{m/d}]$  の間であり、低透水性土壌層としては飽和透水係数とその付近の値をとるものが好ましいということは前章でも述べた。Table 3.1 に各種土壌の飽和透水係数を示す。砂の透水係数は  $10^2 \sim 10^1 \text{m/d}$  であるのに対し、シルト質土壌では  $10^3 \sim 10^1$ 、粘質土壌では  $10^4 \text{m/d}$  よりも小さくなる。これは、土壌が飽和流に及ぼす影響は水の粘性によるものが大きい一方で、間隙の大きさや間隙の網目模様形状に影響されるため、粒径組成と定性的な関係があるためである。これらのことを考慮し、砂、シルトから粒径の異なるものとして、宇ノ気土壌、豊浦珪砂、T.P.クレイ 10<sup>TM</sup>、T.P.クレイ 50<sup>TM</sup> をサンプルとして選んだ。使用したサンプル土壌の一覧と、その粒径についてのデータを Table 3.2 に示す。なお、宇ノ気土壌は、100℃で24時間以上乾燥した後、メッシュ 250  $\mu\text{m}$  の篩にかけたものを使用している。

Table 3.1 Saturated hydraulic conductivity

土壌	粒径[mm]	透水係数[m/d]
純礫	2.0	$10^2$ 以上
純砂	0.05~2.0	$1\sim 10^2$
混合砂		$1\sim 10^{-1}$
細砂		$10^{-1}$
シルト質砂	0.002~0.05	$10^{-1}\sim 10^{-2}$
シルト		$10^{-2}\sim 10^{-3}$
粘土	~0.002	$10^{-4}$ 以下

Table 3.2 Samples

試料土壌	粒径[ $\mu$ m]	入手先
宇ノ気土壌 (Unoke)	250以下(篩にかけたもの)	金沢市
豊浦珪砂(Toyoura)	190(Average)	豊浦珪石工業(株)
T.P.クレイ 10 <sup>TM</sup> (T.P.clay10)	10(Average)	山陽クレイ(株)
T.P.クレイ 50 <sup>TM</sup> (T.P.clay50)	50(Average)	

### 3.2.2 変水頭法によるサンプル土壌および混合土壌の飽和透水係数測定

実験装置図を Fig. 3.1 に示す。カラムは塩化ビニル製、直径 50mm のビニルパイプであり、上端にはスタンドパイプ付きゴム栓を閉めてある。下端はビニルテープを使って数枚がさねのガーゼを固定しており、試料は通過できないが水は通過できるように開放されている。

円筒サンプラーの内径、長さおよび質量を測定する。円筒内試料を整形し、試料長、湿潤質量を測定したあとに試料を一昼夜水につけて試料土を飽和させる。スタンドパイプの内径を測定する。通水の妨げにならないようにビニルパイプは三脚支持台によって支えられている。このとき、円筒サンプラーの底が水中に沈むようにする。飽和させた円筒内部の試料を乱さないように、円筒サンプラーに水を加え、スタンドパイプ付きゴム栓をはめる。噴射びんでスタンドパイプに水を供給し、試料下端からの排水をアルミ皿の縁から越流させながら、パイプ内の一定の位置( $h_1$ cm)から一定の標線( $h_2$ cm)までの水位降下時間 ( $t$ ) を測定する。このとき、スタンドパイプの中に大きな気泡が入ったり、水面がゴム栓の中に隠れたりするような状態になったときは、円筒サンプラーに水を加えるところからやり直す。ここで、 $h_1$ 、 $h_2$  は、アルミ皿の越流水面からスタンドパイプ内の一定の位置までの距離である。測定後の水温を記録する。測定終了後、ガーゼ、ビニルテープをはずし、炉乾して乾燥質量を測定する。なお、測定データより飽和透水係数は以下のように算出される。ここで、求められる飽和透水係数は 20°C に補正された値である。

ダルシーの式

$$q = -k \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (3.1)$$

を書き直すと

$$\frac{dQ}{A} = k \frac{h}{l} dt = -dh \frac{a}{A} \quad (3.2)$$

これを積分すると

$$k = \frac{al}{At} \ln \frac{h_1}{h_2} \quad (3.3)$$

$q$ : 体積水フラックス[m/d]  $k$ : 飽和透水係数 [m/d]  $\phi$ : 水力的水頭( $h+z$ )[m H<sub>2</sub>O]  
 $h$ : 圧力水頭[m H<sub>2</sub>O]  $z$ : 位置水頭[m H<sub>2</sub>O]  $Q$ : 供給水量[m<sup>3</sup>]  $A$ : 試料体断面積[m<sup>2</sup>]  
 $a$ : 給水パイプ断面積[m<sup>2</sup>]  $l$ : 試料体長さ[m]  $t$ : 測定時間[d]

この式に測定値を代入して飽和透水係数を計算する。

透水係数は、温度補正を行い、20°C の値に換算したものを記録する。温度が高くなると、



水の粘性が低下するため、測定した飽和透水係数が大きくなる。温度と透水係数の関係は次式のように表される。

$$k_{20} = k_t \frac{\mu_t}{\mu_{20}} \quad (3.4)$$

$\mu_t / \mu_{20}$ : 粘性係数の比

$k_t$ :  $t^{\circ}\text{C}$ のときの飽和透水係数

$k_{20}$ :  $20^{\circ}\text{C}$ のときの飽和透水係数

### 3.2.3 サンプル土壌および混合土壌の飽和透水係数の測定

Table3.1 に、示したサンプルに対し、3.2.2 で示した方法で飽和透水係数を一回のパッキングで数回測定した。また、混合土壌としては、それぞれのサンプルの飽和透水係数の値を参考にし、透水性の高い土壌として宇ノ気土壌を、低い土壌としてT.P.クレイ 10 と、T.P.クレイ 50 を選んだ。宇ノ気土壌と T.P.クレイ 10 との混ぜ合わせでは、T.P.クレイ 10 の質量割合が、0、0.1、0.2、0.25、0.33、0.4、0.5、0.8、1.0 について、宇ノ気土壌と T.P.クレイ 50 の混ぜ合わせでは、0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、1.0 について飽和透水係数の測定を行った。

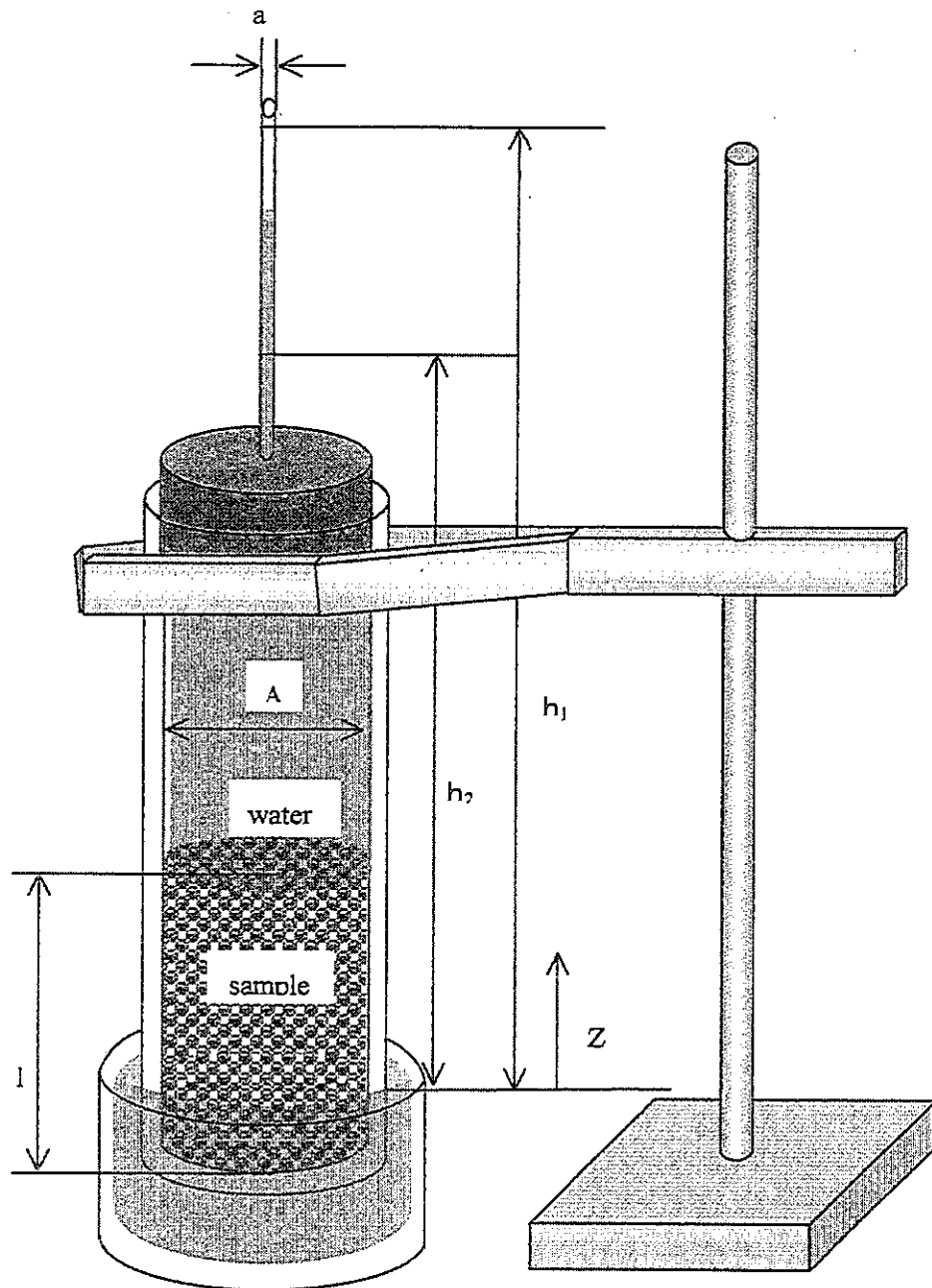


Fig.3.1 Illustration of apparatus for saturated hydraulic conductivity measure

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 各サンプル土壌の透水係数

これらのサンプル土壌の飽和透水係数測定結果を Table 3.3 に示す。豊浦珪砂が最も透水性が高く、宇ノ気土壌、T.P.クレイの順に透水係数が低くそれぞれが Table 3.1 と比較して、透水係数の範囲内におさまっていることがわかる。また、T.P.クレイ 10 のほうが 50 よりも粒径が大きいのになぜか透水係数が低いことに関しては土壌充填状態の差、クレイ自体の採掘地の違いによる(T.P.クレイ 10 : 日本、T.P.クレイ 50 : 韓国)品質の違いのためではないかと考えられる。いずれの土壌に関しても、土壌充填状態等が飽和透水係数に影響を及ぼすものと考えられるためこれらの実験で得られた値に誤差を考慮せねばならない。

#### 3.3.2 混合土壌の飽和透水係数

Fig. 3.2 は実験結果を片対数グラフにプロットしたものである。T.P.クレイ 10、50 とともに宇ノ気土壌と混合すると T.P.クレイ混合率が低いところでは混合率の増加に伴う飽和透水係数の減少が観察された。混合率が 0.5 を超えたところから混合率の増加に伴う飽和透水係数の変化は見られなかった。

これらの結果から、T.P.クレイ 0.5 以下の混合率では飽和透水係数値に違いが見られ混合率による飽和透水係数の調整が可能であると考えられる。図中点線は、T.P.クレイ混合率 0 ~ 0.5 までのデータを片対数上の直線でフィッティングしたものである。実験値と直線と比較すると必ずしもその精度はよいといえない。しかし、この直線と T.P.クレイの混合率よりおよそその飽和透水係数が予測可能であると思われる。なお、Table 3.4 に、T.P.クレイ混合率 0 ~ 0.5 までの測定回数と標準偏差、平均値を示す。

本研究では、前章で述べたように浸透水量がおおよそ 0.03 ~ 0.1 [m/d] であることから、低透水性土壌層として飽和透水係数の値が 0.1 [m/d] 付近となる土壌を設置し、実験を行うこととする。なお、飽和透水係数 0.1 [m/d] の値をとる土壌の T.P.クレイ混合率は近似曲線から読み取るとおおよそ 0.27 である。本研究では T.P.クレイ 10 混合率 0.25 土壌を低透水性土壌層として使用することにする。

Table 3.3 Saturated hydraulic conductivity of samples

Sample	Trial frequency n [-]	Saturated hydraulic conductivity mean $\pm$ s.d.* [m/d]
Unoke	7	1.2 $\pm$ 0.57
Toyoura	4	11 $\pm$ 0.91
T.P.clay10	4	0.015 $\pm$ 0.0046
T.P.clay50	4	0.095 $\pm$ 0.00044

s.d.=standard deviation

Table 3.4 Measure saturated hydraulic conductivity by T.P.clay content  
in Unoke soil

	T.P.clay content [-]	Trial frequency n [-]	Measurement mean $\pm$ s.d. [m/d]
T.P.clay10	0.1	4	0.40 $\pm$ 0.0063
	0.2	4	0.081 $\pm$ 0.0024
	0.25	6	0.090 $\pm$ 0.0041
	0.3	7	0.13 $\pm$ 0.0094
	0.33	10	0.023 $\pm$ 0.0028
	0.4	8	0.043 $\pm$ 0.0036
	0.5	6	0.021 $\pm$ 0.00063
T.P.clay50	0.1	8	0.42 $\pm$ 0.027
	0.2	8	0.26 $\pm$ 0.018
	0.3	5	0.043 $\pm$ 0.051
	0.4	6	0.029 $\pm$ 0.0015
	0.5	4	0.017 $\pm$ 0.00081

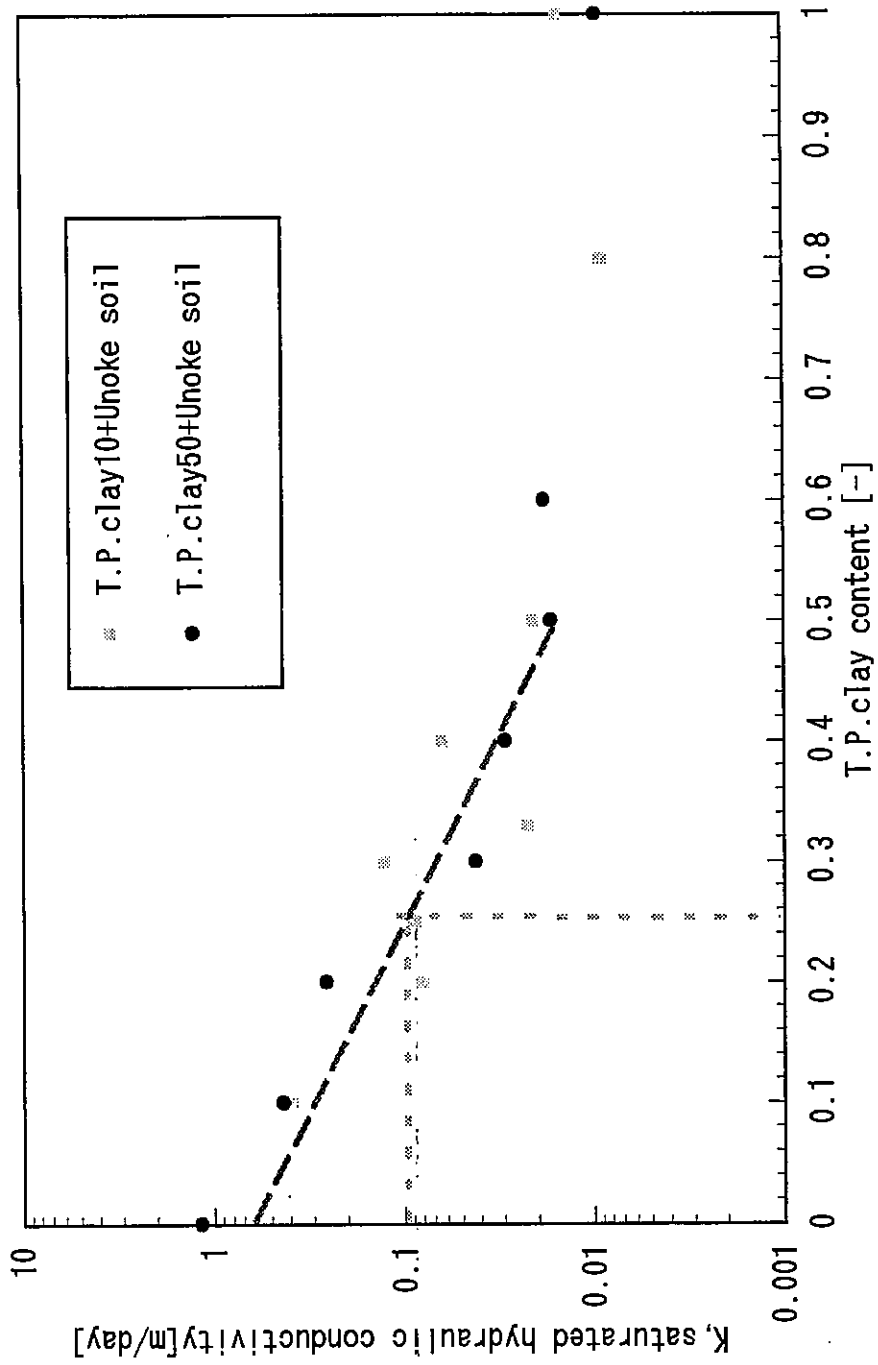


Fig. 3.2 Saturated hydraulic conductivity for T.P. clay content

### 3.4 本章のまとめ

土壌混合により、0.01m/d から 1.0m/d までの飽和透水係数を持つ土壌層を作成することに成功した。これにより、本研究で開発を目指す技術において、望ましい飽和透水係数をもつ土壌を調整することが可能となる。

ただし、0.01m/d 以下の浸透水量に対応するには、更なる検討が必要である。

## 第四章 脱窒実験およびカラム内土壌状態の検討

### 4.1 目的

本節では、低透水性土壌層を投入したカラム実験を行い水道水に硝酸カリウム 20mg-N/l となるように添加した溶液を供給することにより実際に脱窒が起こるかを検討する。また、体積供給水量を変化させることによる出口濃度比較、各土壌から土壌水を採取することによる硝酸態窒素濃度分布の比較を行う。同時にカラム内の状態を、土壌吸引圧、水分飽和度、酸素拡散速度を測定することで検討する。そして、二章で提唱したモデルと比較することで低透水性土壌層が土壌中で果たす役割を考察する。

### 4.2 実験装置および方法

#### 4.2.1 実験装置

Fig.4.1に実験装置を示す。内径 0.15m, 高さ 0.85m の透明塩化ビニル製のカラムを2本用意し、ひとつには低透水性土壌層を設け、もうひとつはそれを設けない対象カラムとした。以後、低透水性土壌層 (Low permeability layer) を設けたカラムを LPL カラム、これを設けなかったカラムを対照(Control)カラムと呼ぶことにする。

両カラムには、低透水性土壌層部を除いて、埼玉県農業試験場の圃場から採取した土壌 (風乾し 2 mm の篩を通したもの、Fig.4.1に soil A で示した) をカラムを振動させながら充填し、両カラムとも土壌層高が 0.8m となるようにした。LPL カラムには、深さ 0.16m から 0.32m に第三章で選定した低透水性土壌 (重量比にして、TP クレイ 10 : 0.25, 宇ノ気土壌 : 0.75 の混合物) を投入した。また、両カラムともに、深さ 0.32m から 0.48m に、電子供与体としての硫黄と、硫黄脱窒による硫酸生成を中和するための炭酸カルシウムを、埼玉県農業試験場の圃場の土壌 90wt%, 硫黄 5wt%, 炭酸カルシウム 5wt% の割合で混合した。カラム底部には円錐型にし、そこに粒径 20mm 程度の玉砂利を詰めて、水が部分的に停滞しないように配慮している。投入した土壌、硫黄、炭酸カルシウムの重量より LPL カラムと対照(Control)カラムの各層の空隙率(Porosity)を算出したものを Table 4.2 に示す。

カラム内の状態を把握するために、両カラムには、FDR 土壌水分計 (大起理化工業, DIK-321A) のプローブとテンシオメーター (同 DIK-3150) を地表面から 0.08, 0.24, 0.40, 0.56m の深さに、土壌溶液採取用ポーラスカップ (同 DIK-8391-51) を 0.28, 0.36, 0.44, 0.52, 0.60m の深さに、土壌酸素拡散計 (DIK-5101) の電極を 0.12, 0.20, 0.28, 0.36, 0.44m の深さに設置した。

水の供給に、ペリスタルティックポンプ (東京理化学 MP-3) を用いた。実験は室内で行い、

室内温度のコントロールは特に行わなかった。

#### 4.2.2 実験方法

水道水に硝酸カリウムを加えて約 20 mg-N/l とした溶液を両カラムに、定体積供給水量で供給した。供給水量は、2001年7月18日から8月19日までは面積当りの体積供給水量を 0.05 m/d、8月21日から9月7日までは 0.1 m/d、9月10日から10月29日までは 0.025 m/d に設定した。

硝酸カリウム添加水道水を供給している期間を通じて、供給水とカラム底部からの流出水の硝酸態窒素濃度、水分分布、吸引圧を継続して測定した。また、期間中、適宜、溶液採取器（ポーラスカップ）より、土壌水を採取し、酸素拡散速度を計測した。また、供給水量を算出するため、各測定を行う際にペリスタルティックポンプより供給される約 3 分間の流出液量を測定した。

硝酸態窒素濃度は、イオンクロマトカラム（東ソーTSK-GEL IC-ANION-PW）に 溶離液を供給し、UV（HITACH-L-4200）によって検出し、定量した。

#### 4.2.3 測定方法

##### a) 硝酸態窒素分析

イオンクロマトグラフィー法を用いて分析を行った。

装置の基本構成は、溶離液槽、低流量加圧液送ポンプ、オートサンプラー、分離カラム、紫外吸光度検出器、記録計から成り立っている。まずサンプルカップに未知試料および標準溶液を満たし、オートサンプラーにセットする。液送ポンプより、一定量の溶離液が送られ、そこに未知試料および標準溶液が打ち込まれる。そして未知試料および標準溶液は、溶離液とともに分離カラムに送られる。分離カラムでは、イオン種により保持時間、つまり通過速度が異なり、早くカラムを通過するイオン、カラムを通過するのに時間のかかるイオンに分離される。分離されたイオンは、次に紫外吸光度検出器に送られる。紫外吸光度検出器は通過する溶液の紫外吸光度を測る。本実験では、硝酸態窒素の紫外吸光度領域 220nm に設定してあるため、硝酸態のピークだけを記録計に検出する。溶液中のイオン濃度と紫外吸光度は比例するので、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素溶液より検量線を作成して、未知試料濃度を求めることができる。

##### ・ 硝酸標準溶液の調整

硝酸カリウムを 4 時間、105℃～110℃で加熱乾燥させる。これをデシケーター中で放冷し、7.22g を蒸留水に溶かして 1 l とする。この溶液は、1000mg-N/l に相当する。

##### ・ 亜硝酸標準溶液

亜硝酸ナトリウムを 4 時間、105℃～110℃で加熱乾燥させる。これをデシケーター中で放冷し、1.23g を蒸留水に溶かして 1 l とする。この溶液は、250mg-N/l に相当する。



・溶離液

グルコン酸カリウム 3.0g、ホウ砂 5.0g、ホウ酸 18.0g を 9.0 l の超純水に溶かす。これにアセトニトリル 784.0g とグリセリン 63.0g を加え、マグネットスターラーを使い均一になるまで攪拌する。

・検量線

硝酸態窒素と亜硝酸態窒素の検量線は両方とも 10,20,30mg-N/l の 3 点を用いる。

試料前処理

試料に含まれている不純物は、分離カラムの性能を低下させるだけでなく、寿命も短くする。そのため、マエシヨリディスクを使つてろ過した試料を使う。

b) 土壌溶液採取

土壌溶液採取用ポーラスカップを使用することにより採取する。各体積供給水量において、カラム内が定常になったときに圧力を下げることによって土壌水を採取する。

c) 水分吸引圧

テンシオメータ先端の、土壌水分との接触部(素焼き部分)の圧力差を電圧に変換して測定器本体に出力し表示される水分吸引圧を読みとる。

d) 水分飽和度

FDR センサー部分に電源(DC12V)を印加して出力信号を受け、データロガーに電圧値を表示する。なお電圧を体積水分飽和度に変換するためには以下の式を用いる。

出力電圧値 (V) と、誘電率の平方根( $\epsilon^{1/2}$ )の関係は、以下のようになる。

$$\epsilon^{1/2} = 1.07 + 6.4V - 6.4V^2 + 4.7V^3$$

Whalley、White、Knight、ならびに Topp は、複合屈折率( $\epsilon^{1/2}$ に相当)と体積水分飽和度( $\theta$ )の間には、次式であらわせられる単純な線形関係があることを提示しています。

$$\epsilon^{1/2} = a_0 + a_1 \cdot \theta$$

$\epsilon$  と出力電圧値はあきらかであるため、 $a_0$  と  $a_1$  がわかればよい。

多数の無機質土壌や有機質土壌に関する測定結果から導かれたパラメータを Table 4.1 に示す。本実験で使用した土壌(LPL、soilA)はすべて有機土壌として換算した。

Table 4.1 Parameters  $a_0$  and  $a_1$

	$a_0$	$a_1$
無機土壌	1.6	8.4
有機土壌	1.3	7.7

e) 酸素拡散速度

土壌中に基準電極(銀電極)と白金電極を挿入して、電圧(0.65V)をかけると、白金電極(直径0.7mm・長さ4mm)の表面に拡散してきた酸素分子は電解をうけて還元される。このとき生じる電流を測定して酸素拡散速度(O.D.R)を求める。

電流値は次式によって酸素拡散速度に換算される。

$$\text{O.D.R} = 5.4i \times 10^8 [\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}]$$

#### 4.2.4 カラム内が定常状態に達するまで所要する時間

硝酸態窒素を体積供給水量 0.025、0.05、0.1m/d で定量供給はじめてから、カラム内が完全に定常になるために必要とされる時間は、供給水量により異なる。本研究では、カラム内の孔隙が、全て硝酸カリウム溶液で満たされた状態を定常状態と仮定し、その状態になるまでに必要とする時間を計算により求めた。定常状態に至るまでの必要日数は、Table4.2 に示した土壌空隙率から計算した。各平均空隙率は、全カラム容積における孔隙の占める割合としている。

Table4.2 Porosity of soil layer in LPL and Control columns

Depth [m]	LPL column		Control column	
	Soil	Porosity $\epsilon_t$ [-]	Soil	Porosity $\epsilon_t$ [-]
0 ~ 0.16	Soil A	0.583	Soil A	0.593
0.16 ~ 0.32	LPL	0.545		
0.32 ~ 0.48	Soil A with S and CaCO <sub>3</sub>	0.626	Soil A with S and CaCO <sub>3</sub>	0.574
0.48 ~ 0.80	soil A	0.591	Soil A	0.606
Average		0.587		0.595

### 4.3 実験結果および考察

#### 4.3.1 硝酸態窒素出口濃度

Fig.4.2 に LPL カラムと対照(Control)カラムの出口濃度、入口濃度、室温の経時変化を示す。実験開始7月18日から7月28日までの10日間、双方のカラムにおいて出口濃度に大きなピークが見られるが、それ以降の濃度は安定している。これは、土壌中の硝化流出の影響だと考えられる。また、9月9日から9月25日までの17日間出口濃度が増加する現象が見られ、それ以降安定する現象が観察される。土壌空隙率から算出した各カラムの浸水の平均滞留時間(mean residence time)は、供給水量 0.025m/d、0.05m/d、0.1m/d、に対してそれぞれ約19日、9日、5日である。初期に、あるいは水量を変えた後に出口濃度がほぼ定常値に達するまでの時間は、各供給水量で、ほぼこの平均時間に相当するため、定常値に達するまでの過渡的变化は、カラム内の溶液が置換される過程に相当すると考えられる。

出口濃度が定常になった後の LPL カラムと対照(Control)カラムを比較すると、LPL カラムはどの供給水量においても、温度、経過日数に依存せず出口濃度は入口硝酸態窒素濃度より著しく減少しており、十分な窒素除去が行われた。対照(Control)カラムでは、出口硝酸態窒素濃度は入口濃度よりもむしろ高くなる傾向が見られ、硝酸態窒素の除去が観察されなかった。このことより、低透水性土壌層による硝酸態窒素除去法が有効に働くことが示されたといえる。

なお、対照(Control)カラム出口濃度が入口濃度より高くなる理由としては、カラムを通過している間の水分蒸発による濃縮が考えられる。

Fig.4.3 に、硝酸態窒素から窒素になるための中間体亜硝酸態窒素の入口、出口濃度の経時変化を示す。亜硝酸態窒素が LPL、対照(Control)カラムともに9月20日前後まで発生しているがそれ以降については検出されていない。また、双方のカラムにおいて最大亜硝酸発生濃度がたかだか1mg-N/lであり、問題となるほどの濃度ではなかった。

#### 4.3.2 硝酸態窒素出口濃度と供給水量との関係

Table 4.4 に LPL カラムと、対照(Control)カラムの、各供給水量における入口、出口の平均硝酸態窒素濃度変化、およびその標準偏差と見かけの窒素除去率を示す。入口、出口濃度平均、標準偏差は、前節でも述べたように濃度が定常に達した後の値を用いて計算を行った。また、窒素除去率は水分蒸発を考慮せずに、濃度比から算出したものである。

本実験で用いた低透水性土壌は、供給水量 0.1m/d で十分な酸素抑制効果が得られるように設計したが、この供給水量で見かけの除去率は 0.94 を達成し、期待通りの窒素除去効果が得られた。供給水量 0.05m/d、0.025m/d でもそれぞれ、0.84、0.79 の見かけの除去率が得られている。いっぽう、対照(Control)カラムの見かけ除去率は、供給水量 0.025、0.05、0.1m/d において、それぞれ-0.4、-0.56、-0.15 とマイナスの値をとり、まったく脱窒がおこ

っていないことがわかる。

出口濃度と供給水量の関係を Fig.4.5、4.6 に示す。ここで、図中のエラーバーは標準偏差を示している。

LPL カラムにおいて、供給水量が大きくなるにつれてカラム出口濃度が小さくなること  
がわかる。また、供給水量が 0.1m/d の出口濃度データの標準偏差は、他の水量のときと比  
較すると非常に小さいことがわかる。

反応速度、あるいは、反応速度定数がひとしければ、滞留時間の長い低供給水量の場合  
ほど出口の硝酸態窒素濃度が低くなるはずであるが、本実験ではその逆の結果となった。  
すなわち、カラム内の反応速度が低供給水量のほうが小さかったことがわかる。使用した  
低透水性土壌層の飽和透水係数(20°C)は、0.09m/d であった。すなわち、供給水量が 0.05、  
0.025m/d の場合は、低透水性土壌層の飽和度が少し低くなり、それによって若干の酸素が  
供給され、脱窒が阻害されたため低供給水量ほど出口濃度が高くなったと考えられる。ま  
た、この時供給流量 0.1m/d と比較して標準偏差が大きいの、測定日の温度、気圧条件な  
どの影響により大気中からの酸素供給量が変化するために、出口濃度のばらつきが大き  
くなるのではないかと考えられる。

対照(Control)カラムにおいては、出口濃度は、供給水量が 0.1m/d の時に一番小さくなる  
が、いずれの場合においても入口濃度を上回っており脱窒は生じていない。また、標準偏  
差は、水量の変化にかかわらずほぼ等しい値をとる。

Table 4.3 Influent NO<sub>3</sub> concentration, standard deviation and apparent removal efficiency

	Flow Rate [m/d]	Influent Nitrate-N Concentration mean ± s.d.* [mg-N/l]	Effluent Nitrate-N Concentration mean ± s.d.* [mg-N/l]	Apparent nitrate-N removal efficiency [-]
LPL Column	0.025	22.9 ± 1.82	4.90 ± 1.42	0.79
	0.05	22.3 ± 0.97	3.57 ± 1.42	0.84
	0.1	1.91 ± 3.35	1.15 ± 0.59	0.94
Control Column	0.025	22.9 ± 1.82	32.3 ± 3.73	-0.40
	0.05	22.3 ± 0.97	34.8 ± 3.83	-0.56
	0.1	1.91 ± 3.35	22.0 ± 3.87	-0.15

s.d.\* : standard deviation

#### 4.3.3 土壤層内における硝酸態窒素濃度分布

Fig.4.6に、供給水量 0.025、0.1m/d の土壤層内の硝酸態窒素濃度分布を示す。LPL カラムにおいてはいずれの供給水量においても、低透水性土壤層以下の硫黄層から急激な減少が観察される。対照(Control)カラムにおいては層内の濃度分布はほぼ一定である。これらの結果から、低透水性土壤層が無酸素状態を形成し、硫黄層による電子供与体供給により脱窒を促進するという当初の目的を達成したものと考えられる。

#### 4.3.4 土壤層内における水分飽和度分布

各供給水量における深さ方向の水分飽和度分布を Fig.4.7 に示す。LPL カラムにおいては、0.025、0.05m/d において低透水性土壤層部分において水分飽和度が他層よりも高い傾向が見られた。しかし、0.1m/d においては低透水性土壤層部分が飽和していないにもかかわらず最上部層が最も水分飽和度が高くなるという結果が得られた。また、低透水性土壤層以下の部分においては、水分飽和度が深さとともに減少する傾向が見られる。対照(Control)カラムについては、土壤下 0.08m の水分飽和度が一番小さくなる傾向にある。しかし、LPL カラムと比較すると深さ方向における水分飽和度の大きな変化は見られない。

各供給水量における平均水分飽和度を Fig4.8、4.9 に示す。LPL カラム、対照(Control)カラムともに、供給水量の増加による水分飽和度の大きな増加は見られないことがわかる。とくに、低透水性土壤層下 0.36、0.4m の位置の水分飽和度は、供給水量の違いに依存せず安定した値をとる。しかし、土壤下 0.08m の水分飽和度は供給流量 0.1m/d において大きく増加する。

これらの実験から得られた結果は、4.3.2 で述べたことに相反するものであった。しかし、供給水量 0.1m/d において土壤下 0.08m が飽和状態になる原因は、低透水性土壤層の土壤抵抗が大きいために引き起こされた現象であると考えられ、低透水性土壤層が飽和に近い状態にあることをそれとなく示していると思われる。この様な結果が得られた一因として FDR の読み取り誤差や、充填時に生じる土壤間隙が FDR 回りに存在し、誤差が生じている可能性が挙げられる。

#### 4.3.5 土壤層内の吸引圧分布

深さ方向における吸引圧の分布を Fig.4.10 に示す。対照(Control)カラムは最下層 0.4m 部分と、最上層 0.08m 部分の吸引圧が大きく、その他の層の吸引圧はこの二層と比較して小さくなる分布形をとる。しかし、LPL カラムにおいては、供給水量 0.1m/d の時は深さ方向に対して吸引圧が増加する傾向にあるが、その他の水量においては、深さ方向に対する吸引圧の大きな変化は見られない。また、各体積供給水量による吸引圧分布 Fig.4.11、4.12 に示す。LPL カラムにおいて、どの層においても、供給水量の増加により吸引圧は減少している。供給水量と吸引圧の関係には強い負の相関があるといえる。対照(Control)カラムにおいて、最上部である土壤下 0.08m は、供給水量の大小による吸引圧の変化は見られな

い。しかし、その下の層に関して吸引圧は供給水量に依存している。

以上のことから、LPL カラムと対照(Control)カラムの深さ方向の土壌吸引圧分布形が異なること、土壌吸引圧は供給水量の増加に伴い、減少する傾向にあることがわかった。しかし、LPL カラム供給水量 0.1m/d 場合と、対照(Control)カラムの最上層においては、これら現象が認められない。これを毛管上昇高の観点から考える。地表面から蒸発に伴う水の流れは、飽和状態にある土壌層が浅く毛管上昇高の範囲内にあるときは、地下水面近くの飽和層から上部の不飽和層を経て地表に達し、蒸発速度はもっぱら気温、湿度、風などの外界の要因によって定まる。しかし、その飽和層が下がると不飽和の部分が増し、水分の伝導性が低下し、蒸発速度は土壌の特性に支配される。さらに、下がると地表近くでは毛管が切られるために、液体の水としての移動は大幅に減じ、水蒸気として移動するようになる。この水蒸気移動の場合には温度勾配の影響が大きい。

Fig.4.13、14 に、最上層部分の吸引圧と温度の関係を示した。対照(Control)カラムは温度による吸引圧の依存性が大きく、気温の上昇に伴って吸引圧が増加する傾向にある。一方、LPL カラムは対照(Control)カラムに比べ、吸引圧が温度に依存していない。これらのことから、対照(Control)カラムの上層は、不飽和土壌層であるために水分飽和度や吸引圧は温度によって生じる蒸発散などの影響に大きく依存すると考えられる。逆に、LPL カラム上層は、低透水性土壌層が飽和に近い状態にあるために、気温、湿度など複雑な要素が絡み合っただけで吸引圧に影響を及ぼしているといえよう。

#### 4.3.6 土壌層内における酸素拡散速度分布

各 Fig.4.15 に深さ方向の酸素拡散速度の分布、Table4.4 にそれぞれの層の平均値、標準偏差を示す。LPL カラムは、低透水性土壌層部以下の層 0.36、0.44m の拡散速度は他層と比較して遅く、標準偏差も小さい。土壌下 0.12m、0.2m においては、他層と比較すると拡散速度や標準偏差が比較的大きい。この現象は土壌表面に近いために、拡散速度が気温、湿度などの影響を受けやすいためだと考えられる。また、これらの層では供給水量 0.1m/d のとき、拡散速度が大きい傾向にある。一方、対照(Control)カラムは LPL カラムと比較すると、どの土壌層においても標準偏差が大きい。それは、対照(Control)カラム内の土壌が不飽和状態にあるため、測定日の違いによる土壌状態の影響が大きく、安定した実験値が得られないためであると考えられる。

一般的に O.D.R 装置そのものの精度が低いためにこれらの実験で得たデータは、信頼度の低いデータである。しかし、LPL カラムと対照(Control)カラムを比較すると LPL カラムのデータが安定しているのは、低透水性土壌層の影響で飽和状態が形成され比較的カラム内が安定しているためではないかと考えられる。

Table 4.4 Measured O.D.R. at several different depth

Depth[m]	O.D.R (Average) mean±s.d. [g/cm <sup>2</sup> s]			
	LPL column		Control column	
	0.025[m/d]	0.1[m/d]	0.025[m/d]	0.1[m/d]
0.12	0.75±0.90	2.19±1.28	2.85±2.16	6.84±2.91
0.2	1.12±0.87	2.01±1.86	3.67±2.97	3.90±3.80
0.28	1.51±0.90	1.41±0.31	2.34±1.70	2.67±1.24
0.36	0.34±0.16	0.53±0.24	0.72±0.95	4.19±1.81
0.4	0.36±0.20	0.43±0.27	1.68±1.63	0.67±0.38



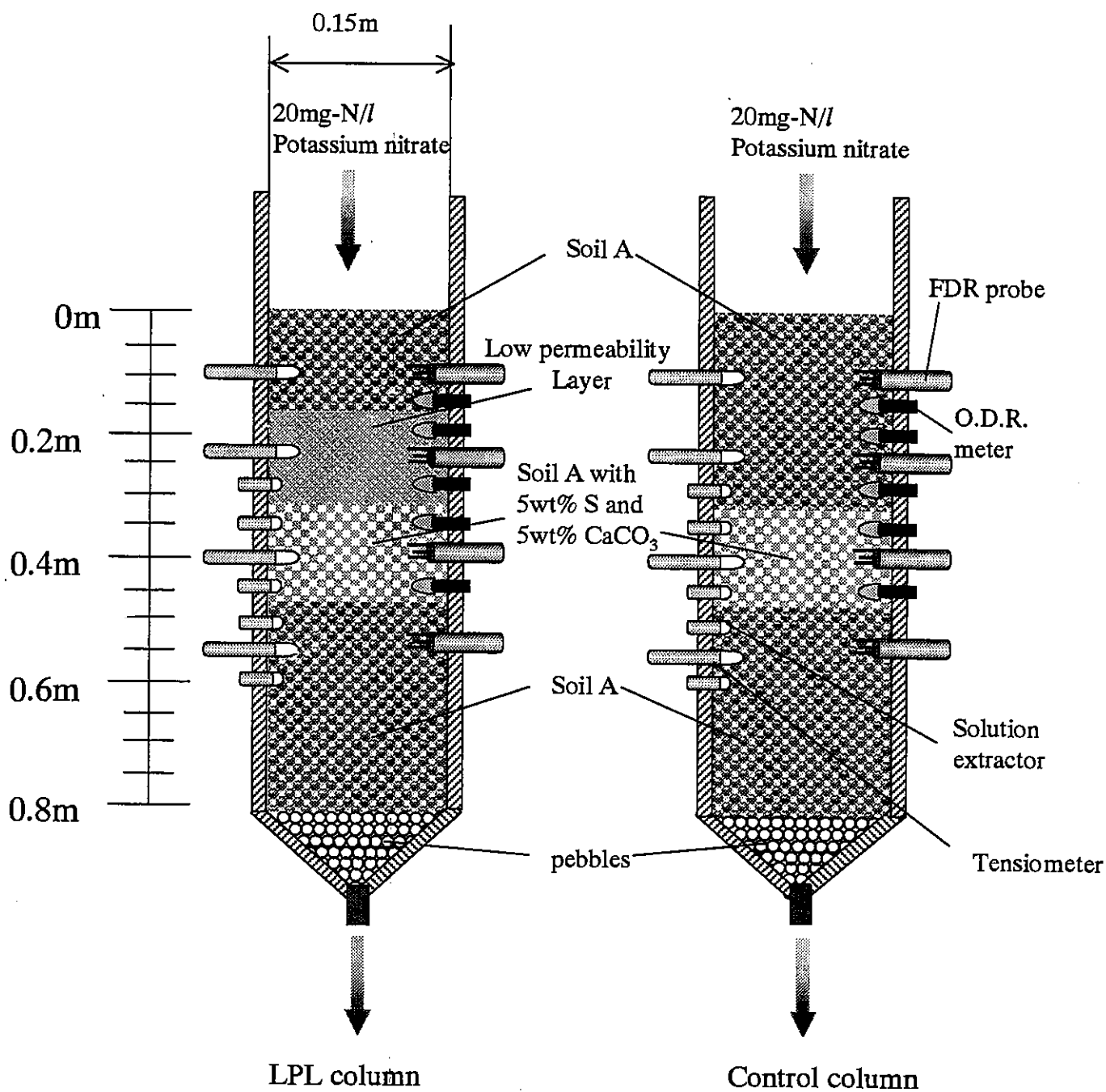


Fig.4.1 Illustration of apparatus for denitrification experiment

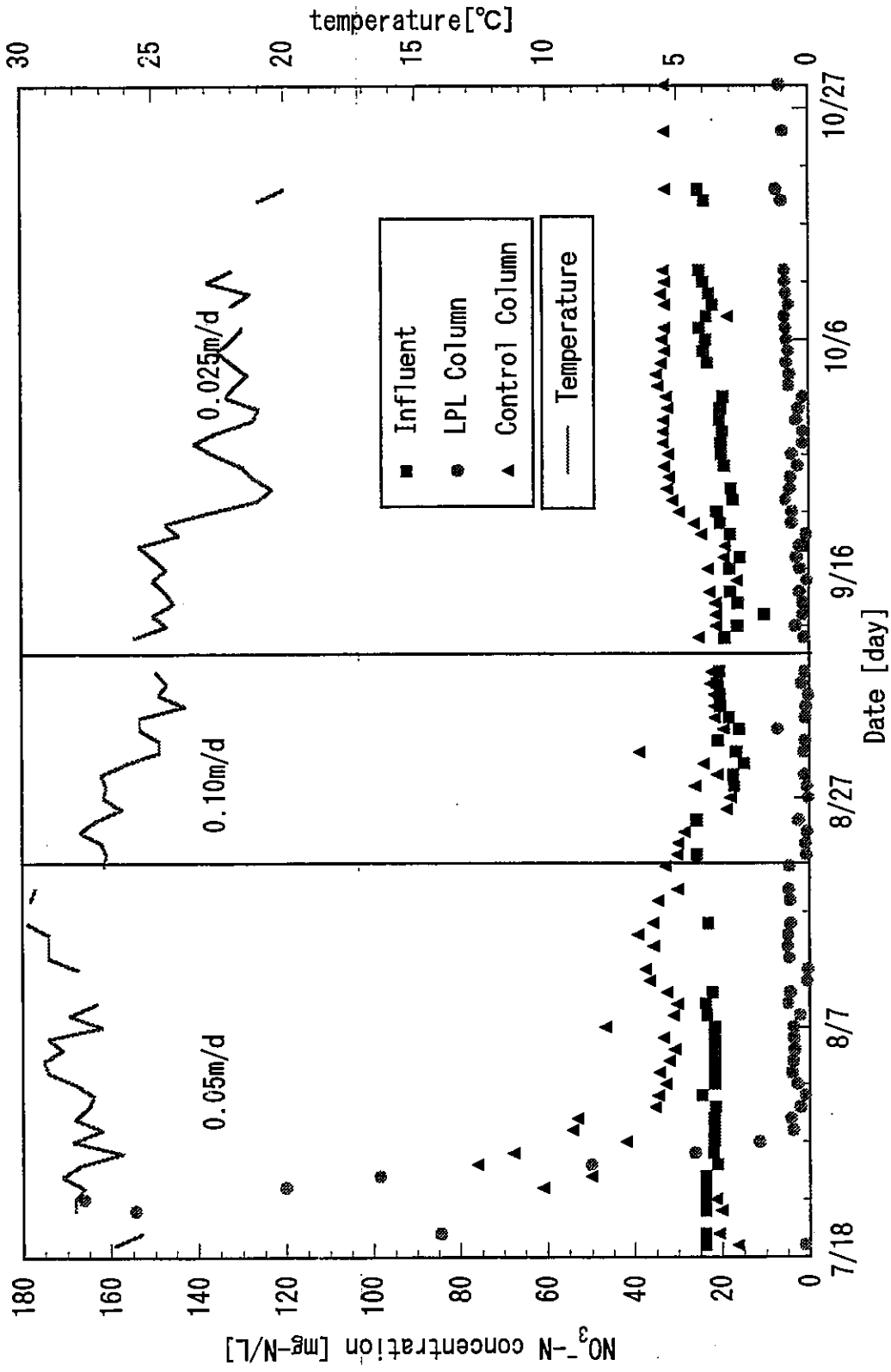


Fig. 4. 2 Change in effluent  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentration with time

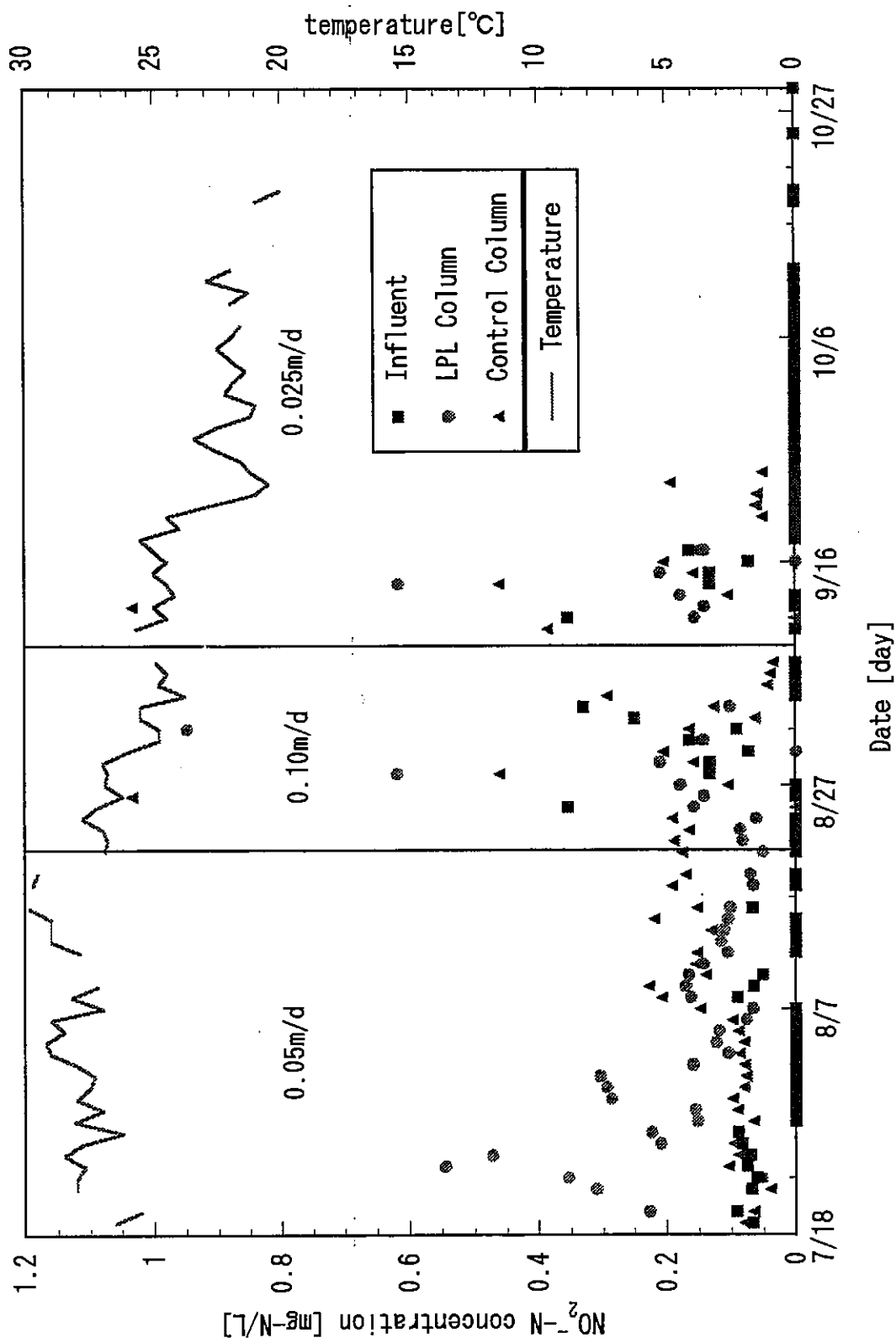


Fig. 4.3 Change in effluent NO<sub>2</sub> concentration with time

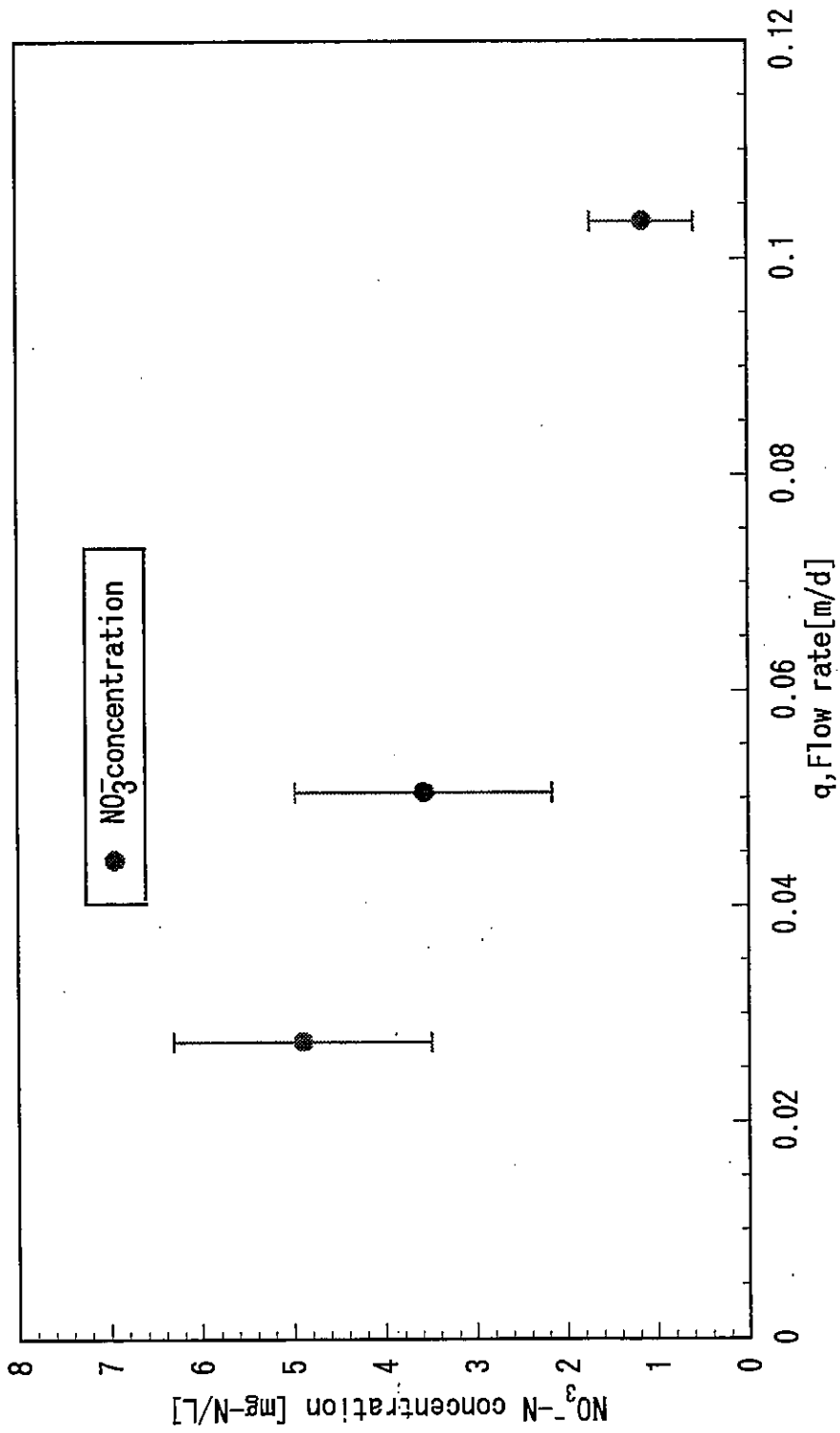


Fig. 4.4 Effluent NO<sub>3</sub> concentration of LPL Column

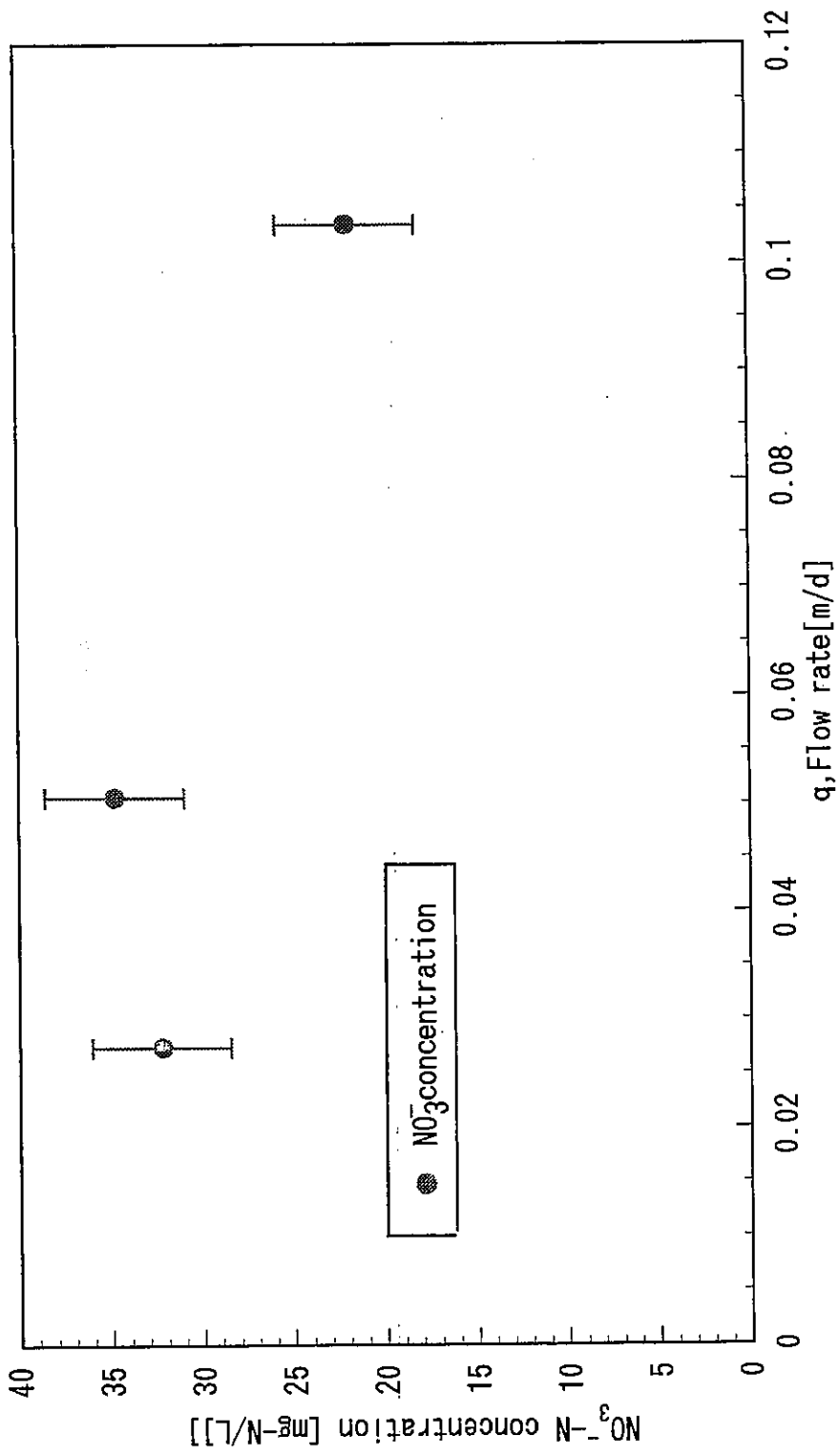
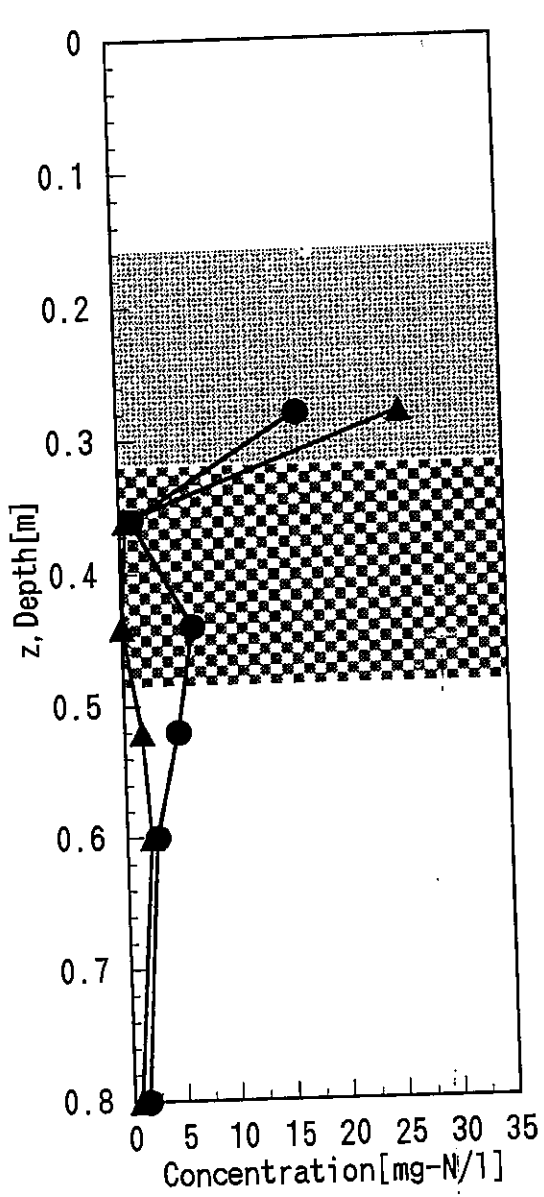
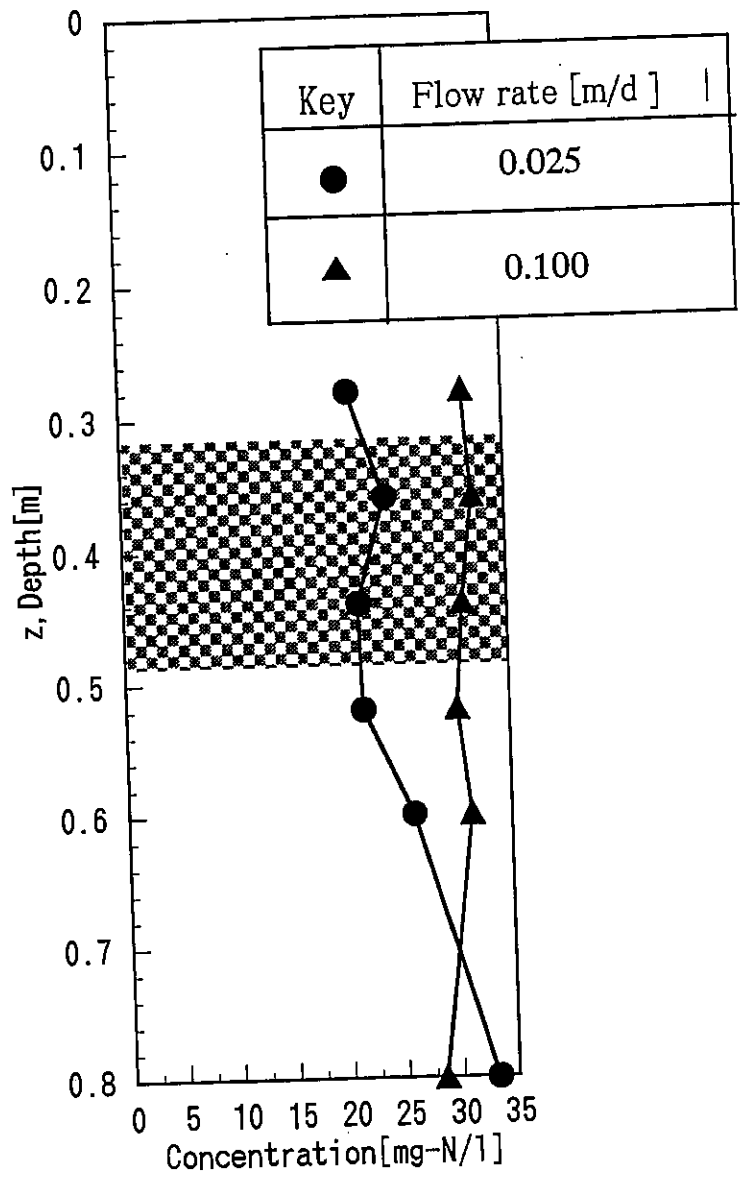


Fig. 4.5 Effluent NO<sub>3</sub> concentration of Control Column



LPL column



Control column

Fig. 4.6  $\text{NO}_3^-$  concentration in column

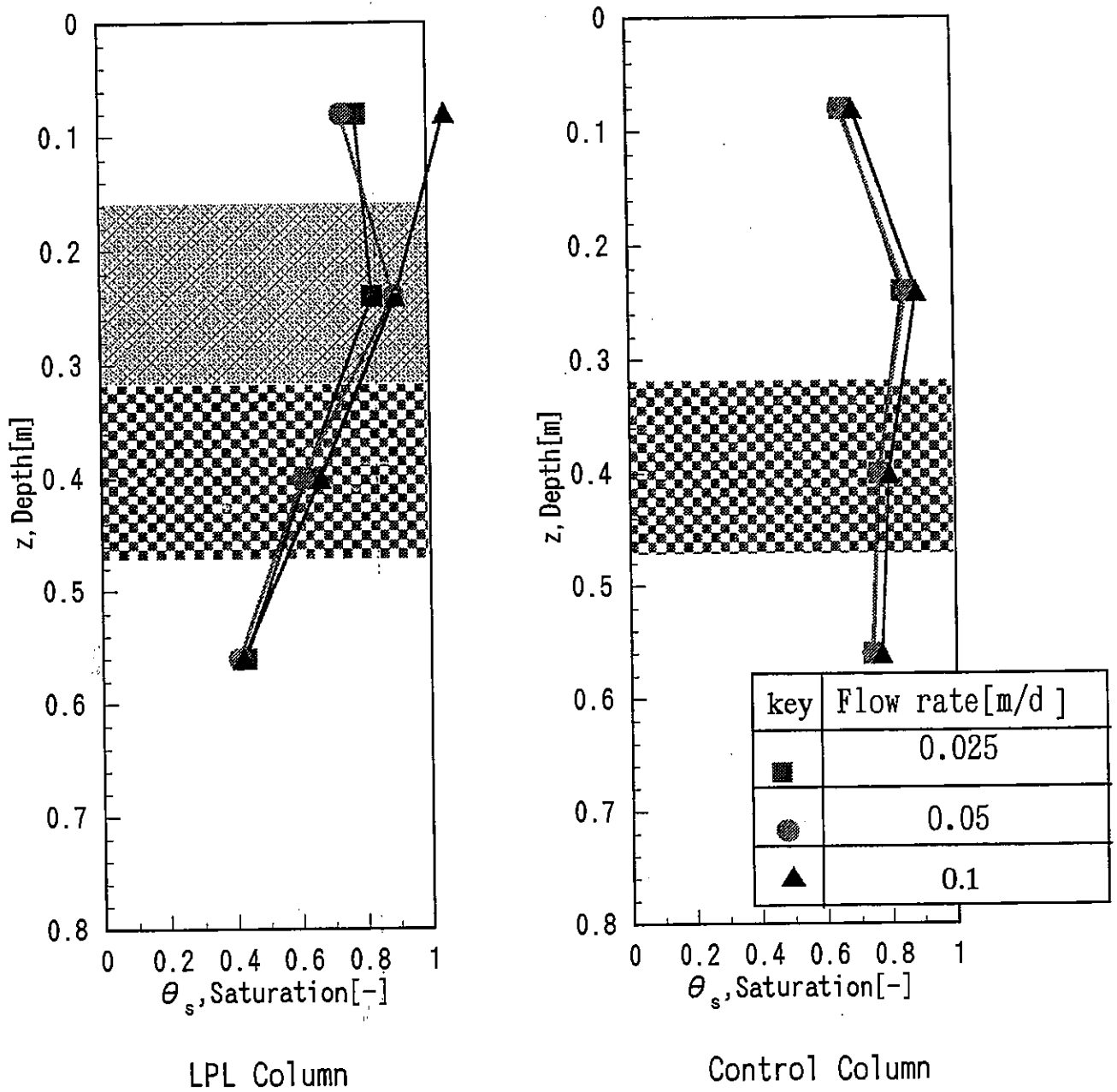


Fig. 4.7 Saturation fpr depth at several flow rate

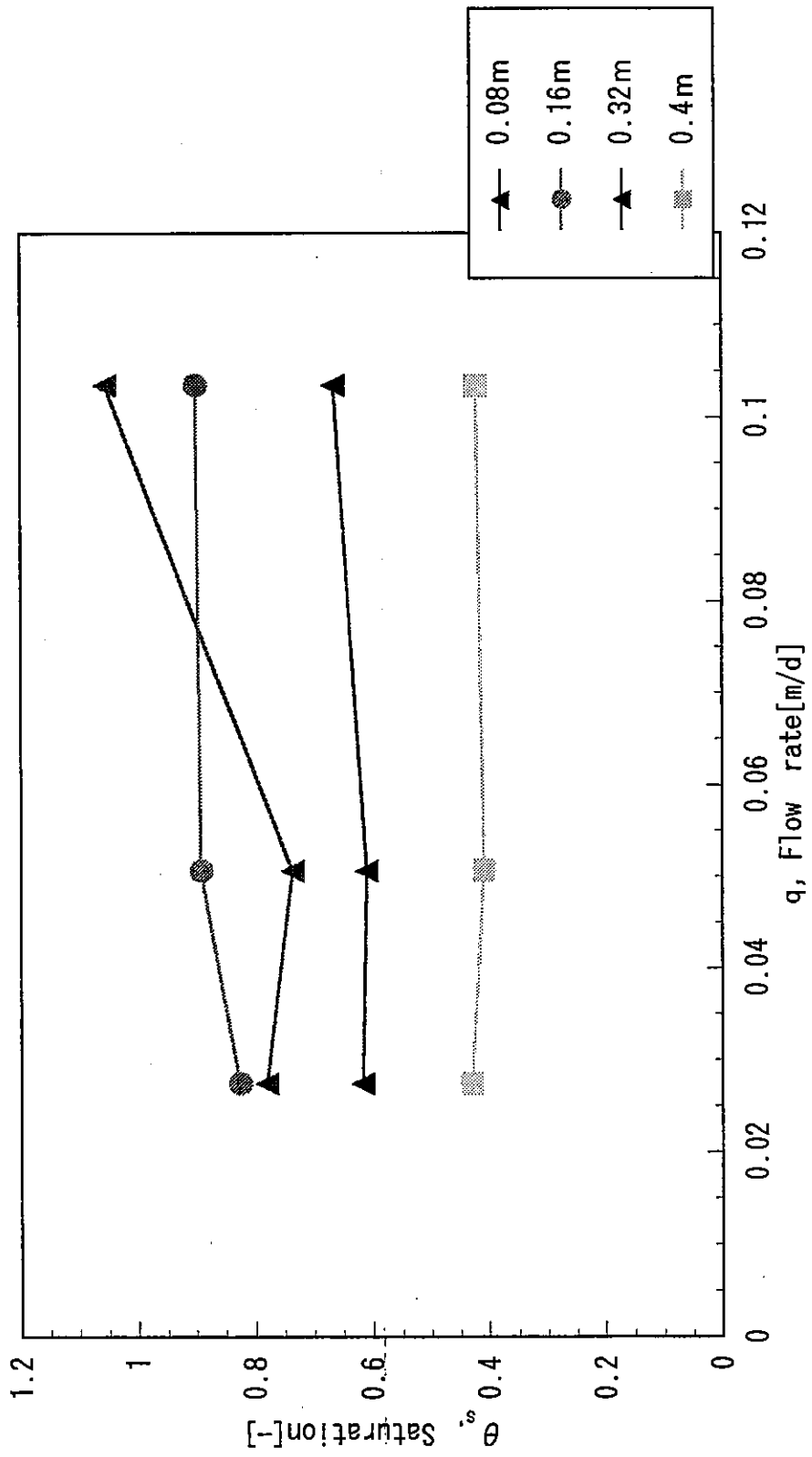


Fig. 4.8 Saturation for flow rate at LPL column



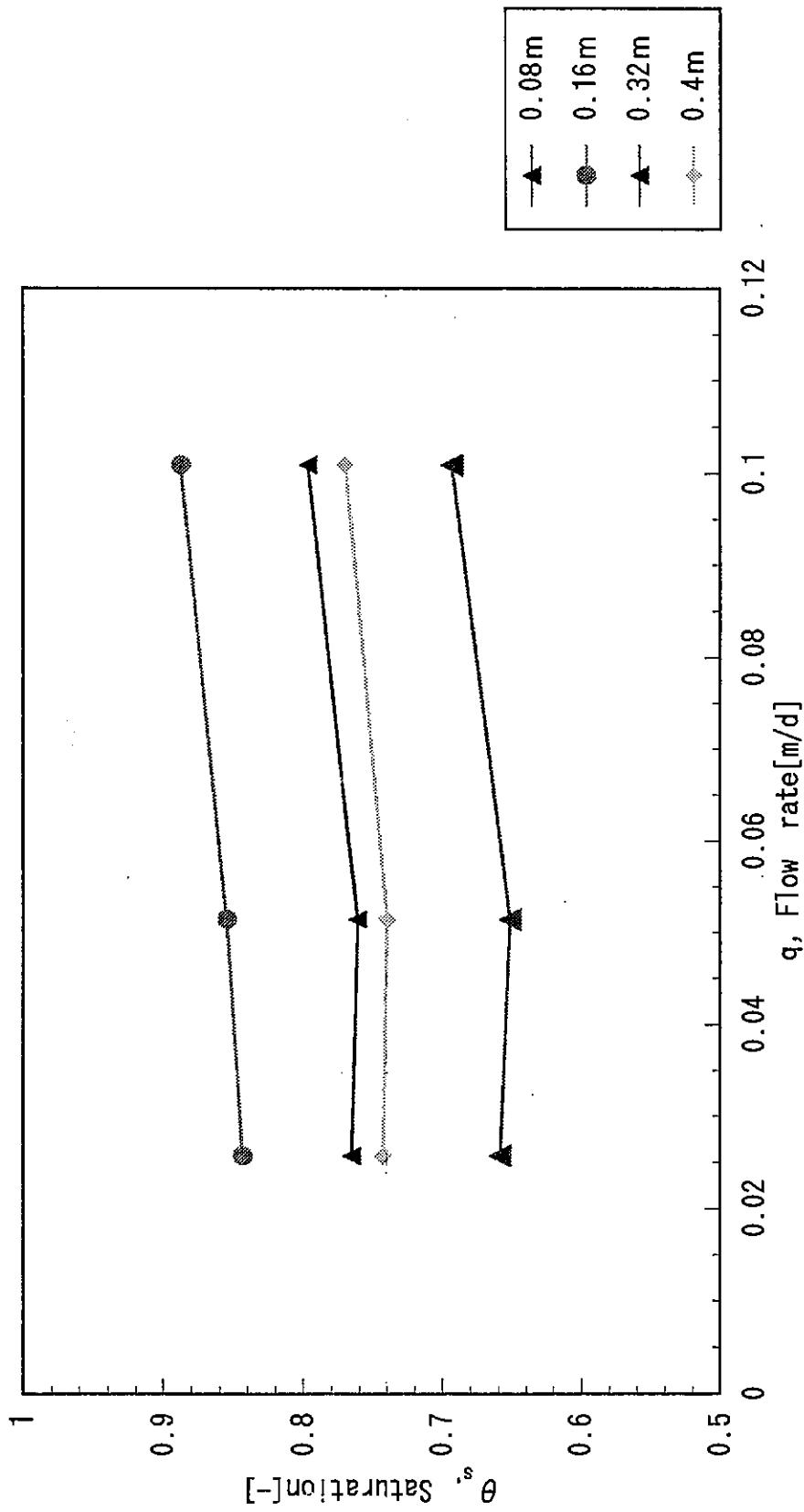


Fig. 4.9 Saturation for flow rate at Control column

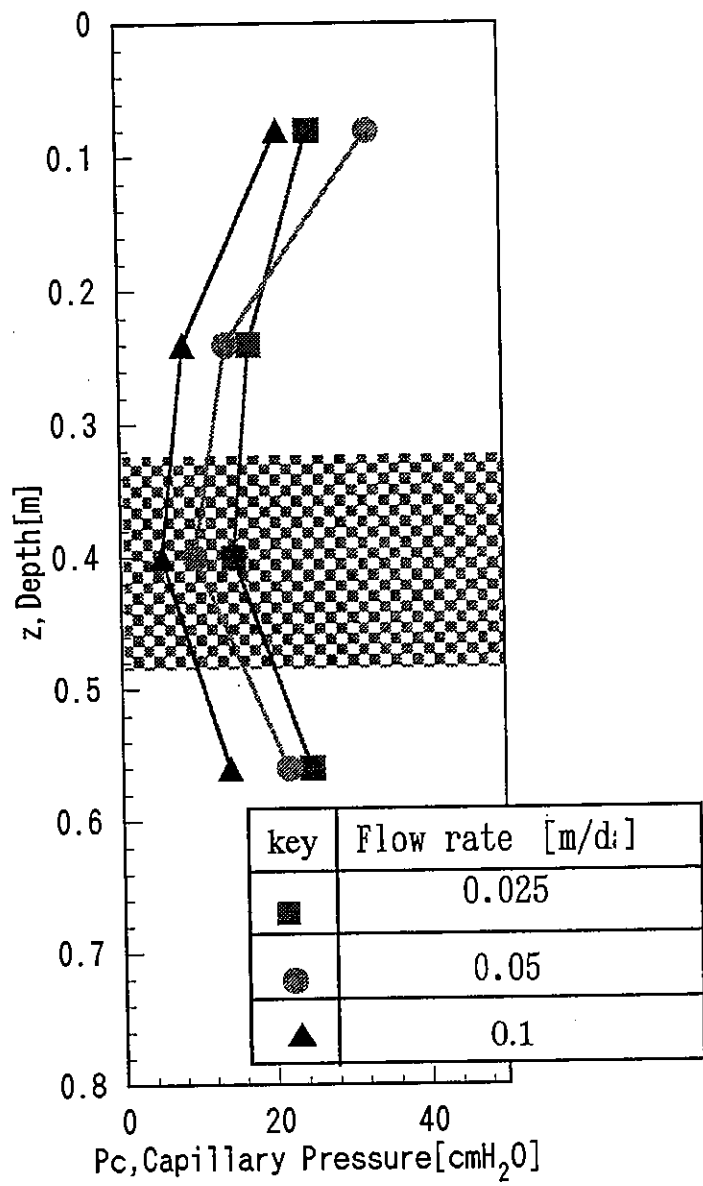
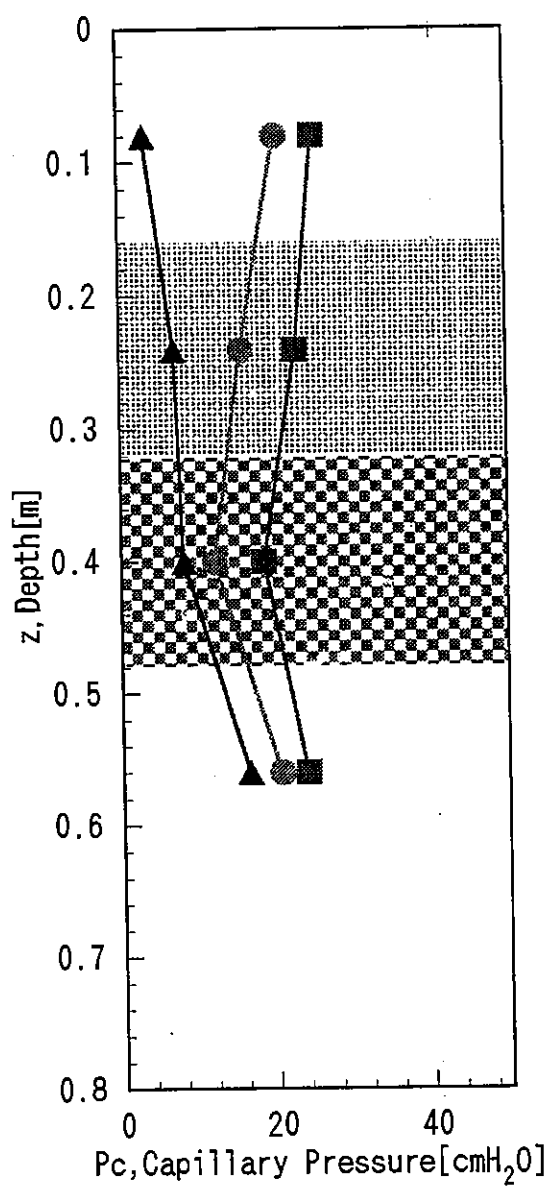


Fig. 4.10 Capillary Pressure for depth at several flow rate

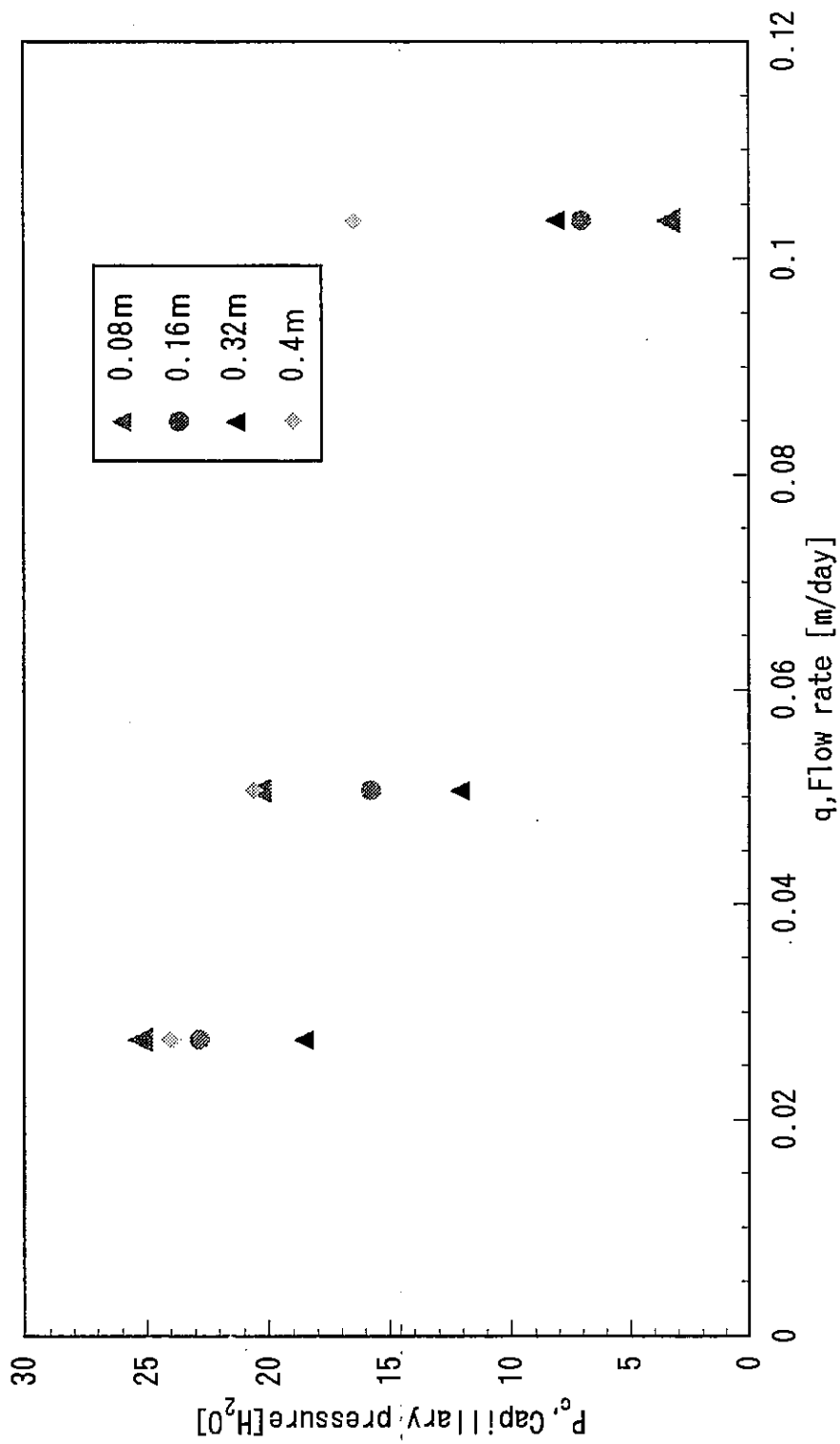


Fig. 4.11 Capillary pressure for flow rate at  
LPL column

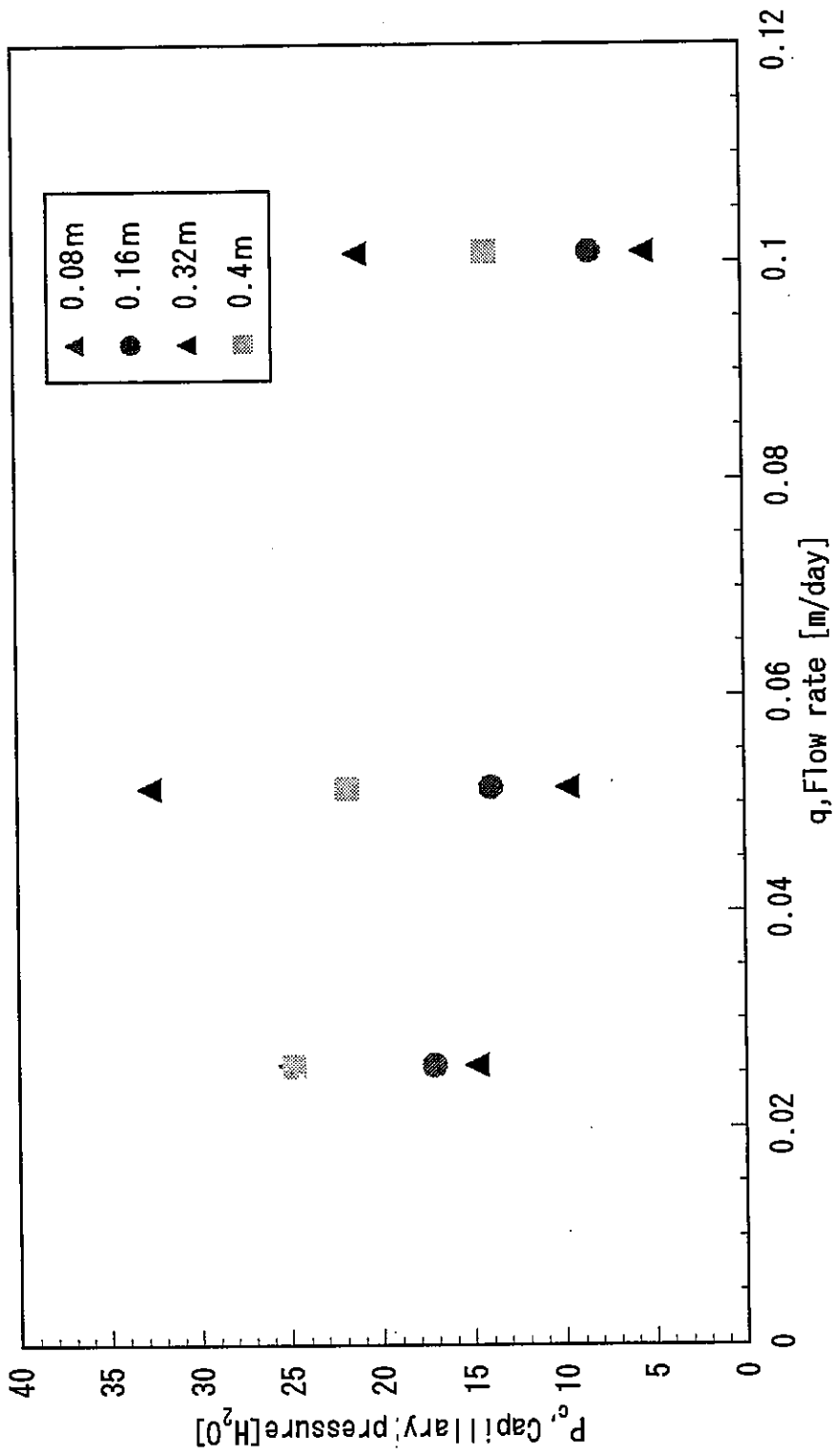


Fig. 4.12 Capillary pressure for flow rate at control column

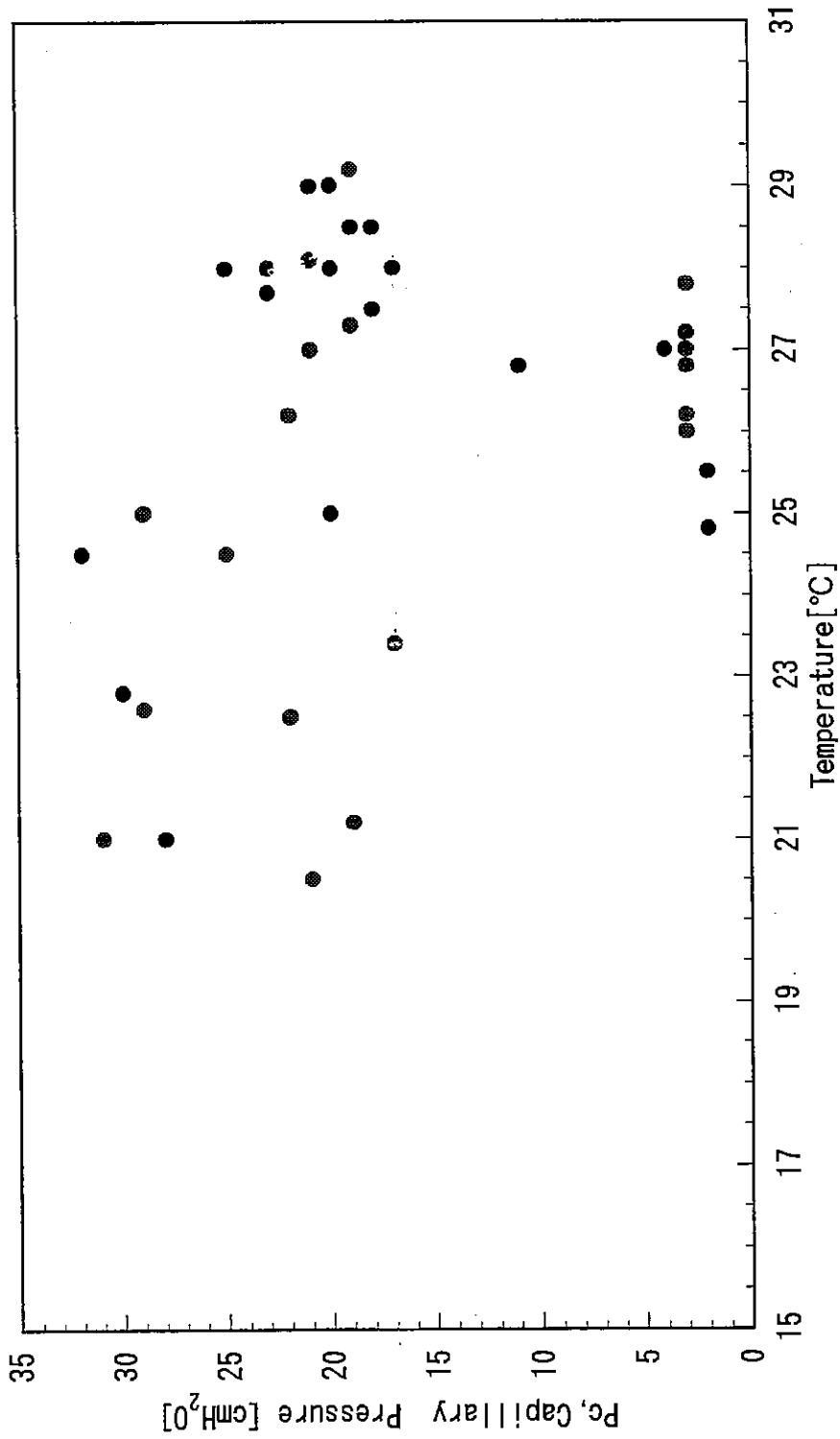


Fig. 4.13 Capillary pressure for temperature at LPL column

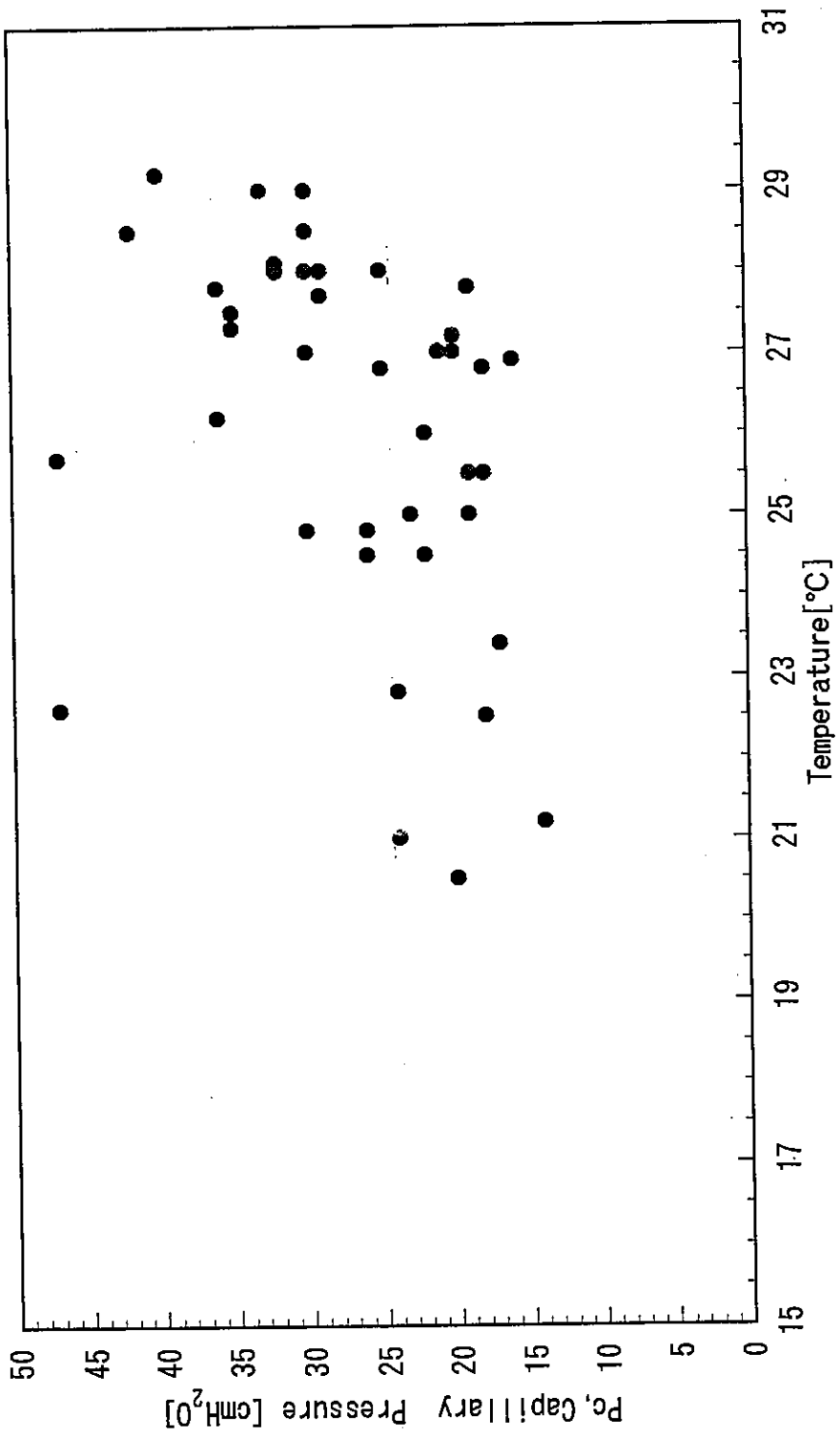
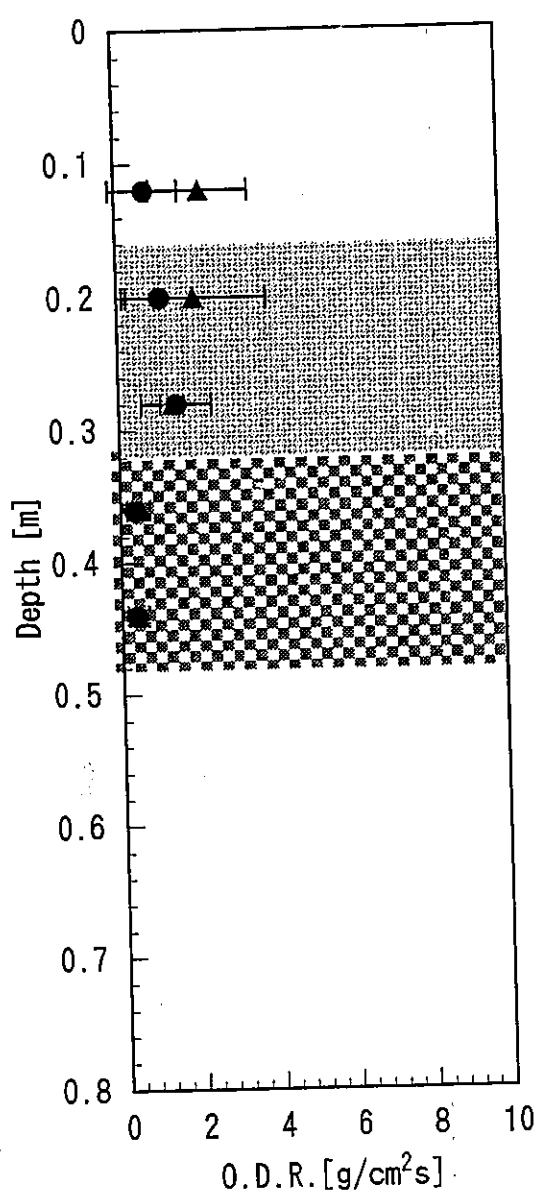
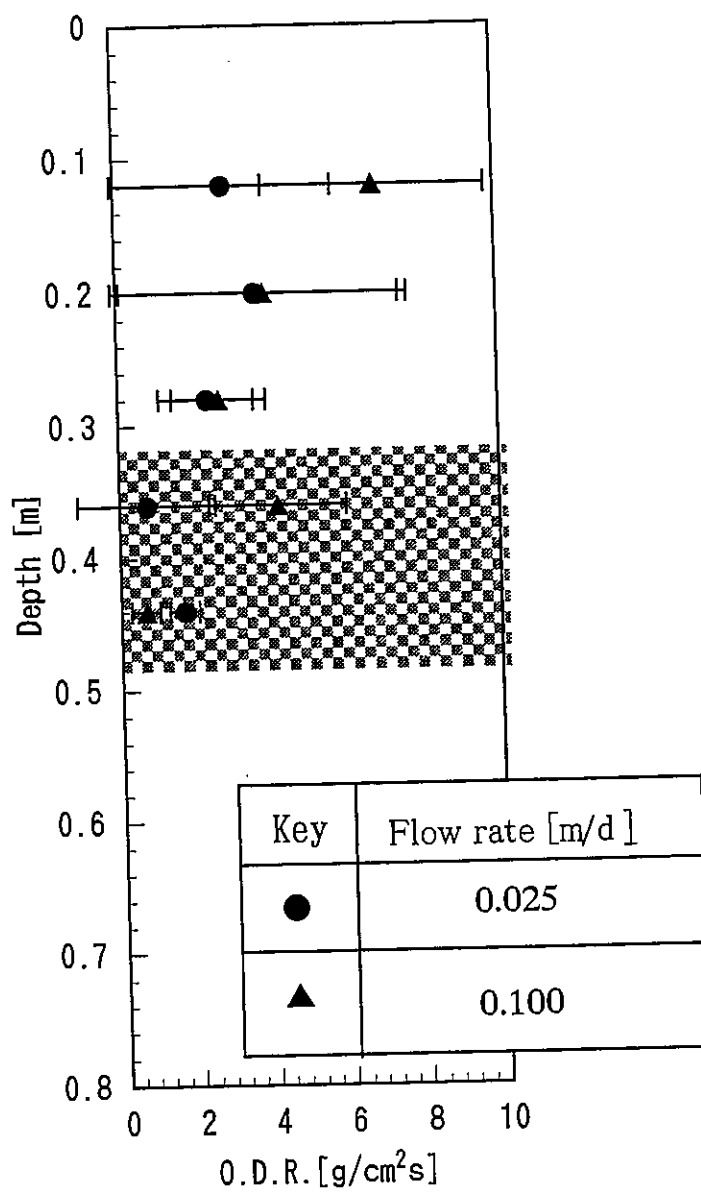


Fig. 4.14 Capillary pressure for temperature at Control column



LPL Column



Control Column

Fig. 4.15 Oxygen Diffusion Rate for depth

#### 4.4 本章のまとめ

飽和透水係数 0.09m/d の低透水性土壌層と硫黄、炭酸カルシウム混入層を設置した LPL カラムと、硫黄層のみ設置した対照(Control)カラムに濃度 20mg-N/l の硝酸カリウム溶液を供給水量 0.025、0.05、0.1m/d で定量供給したところ、LPL カラムにおいて脱窒が促進されることがわかった。なお、出口より、NO<sub>3</sub> から N<sub>2</sub> にいたるまでに存在する中間体 NO<sub>2</sub> (亜硝酸態窒素) は、実験初期段階においては微量検出されたが、時間の経過とともに検出されなくなった。出口濃度を供給水量別で比較したところ、供給水量が大きくなるにつれて脱窒が促進されることがわかった。これらのことから、低供給水量 0.05、0.025m/d の場合は、低透水性土壌層の飽和度が少し低くなり、それによって若干の酸素が供給され、脱窒が阻害されたため低供給水量ほど出口濃度が高くなったと考えられる。また、供給水量 0.1m/d の時の出口濃度のばらつきも他水量のものと比較して非常に小さくなった。これらの結果から、供給水量 0.1m/d では、低透水性土壌層部分で常に一定の飽和状態を形成し酸素の拡散を抑制するために、カラム内が常に酸素濃度の低い状態で安定し、その結果、脱窒が促進され出口硝酸態窒素濃度が低くなる現象、標準偏差が小さくなる現象が生じると考えられた。実際に水分飽和度の測定を行ったところ、低透水性土壌層部分は他層に比べて水分飽和度が高くなる傾向にあるが、供給水量に対する大きな水分飽和度の変化は見られなかった。しかし、供給水量 0.1m/d の時において、低透水性土壌層上部は飽和状態であった。これは、低透水性土壌層部の透水抵抗が供給水量に対して、非常に大きいために生じる現象である。これらのことから、低透水性土壌層の読み取り値は飽和を示さないが、実際には飽和に近い状態にあるのではないかと考えられる。

土壌吸引圧の観点からカラム内の検証を行ったところ、LPL カラムと対照(Control)カラムの間で、分布形に大きな差が見られた。地表近くの吸引圧について LPL カラムは温度条件による影響を受けないが、対照(Control)カラムは温度に依存し、温度が高くなるほど吸引圧が大きくなる傾向があった。この相違は、LPL カラムの低透水性土壌層が飽和状態にあり、対する対照(Control)カラムが不飽和状態にあるために生じる現象である。

また、カラム内の土壌水を摂取し、土壌中の硝酸態窒素濃度を土壌層別に測定したところ、低透水性土壌層下の硫黄層の部分で脱窒が促進されていた。これらのことから、低透水性土壌層と硫黄層を設置したことで脱窒が可能となるといえる。また、供給体積供給水量が大きくなるほど脱窒が進むことから、体積供給水量が大きくなるにつれて嫌氣的な状態が形成されるものと考えられる。

酸素拡散速度は、対照(Control)カラムに比べ、LPL カラムの値のばらつきが小さかった。これらのことから低透水性土壌層設置により、LPL カラム内に飽和層が形成され、カラム内が無酸素状態で安定しているのではないかと考えられるが、O.D.R の精度が低いために単純に結論付けることは出来ない。

以上の観点から、FDR による測定から得られた水分飽和度の値は、1 ではない(完全な飽



和状態)が、供給水量における出口濃度分布、地表近くの吸引圧と温度の関係、土壌水摂取実験による土壌中硝酸態窒素濃度分布の結果より、低透水性土壌層が事実上飽和状態にあり土壌層以下において無酸素状態を形成する働きがあるといえる。

## 第五章 水分飽和度と酸素拡散速度のシミュレーション

### 5.1 目的

本章では、低透水性土壌層として仮想土壌を用い、一定水量を供給することにより、カラム内の土壌内水分分布と大気中からの酸素供給量をシミュレーションする。また、供給水量の違いによる酸素供給量を比較し、カラム内の酸素状態を検討する。

### 5.2 水分飽和度の算出

土壌水分状態の分析は、土壌輸送解析ソフト VS2DT を使用することにより解析を行う。

VS2DT は、不飽和土壌へ土壌水が一定流量で浸透してゆく過程をリチャードの式の解を用い、解析するモデルである。(5.1)にリチャードの式を示す。この式は、(1.16)の水移動式のうち鉛直一方向のみ考慮したものである。

$$\frac{d\theta}{d\varphi_m} \frac{\partial \varphi_m}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} \left\{ k_z \frac{\partial (\varphi_m + z)}{\partial z} \right\} \quad (5.1)$$

$q_z$  [m/d] : z 方向の供給水量

$k_z$  [m/d] : z 方向の不飽和透水係数

$\varphi_m$  [cmH<sub>2</sub>O] : 土水中のマトリックポテンシャル

$\theta$  [-] : 体積含水率

このソフトは、不飽和土壌を解析するにあたり、van Genuchten, Brooks and Corey、Haverkamp function の3つの経験式の一つを選択して使用すればよい。本解析では Brooks and Corey を使用した。ここで用いた土壌パラメータは全て仮の値である。

Table 5.1 Parameters of VS2DT

	Bubbling pressure Pcb [cmH <sub>2</sub> O]	Brooks and Corey $\lambda$ [-]	Saturated hydraulic conductivity K [m/day]	Maximum moisture content $\theta_{seff}$ [-]
Soil A	4	0.43	3.4	0.52
LSL	10	0.10	0.10	0.46

### 5.3 酸素拡散速度の算出

本研究では供給水量の違いによる酸素供給量を算出するために差分法を用いてシミュレーションを行う。

一方向の拡散のみを考えるので簡略化する事ができることは、1.5.2 で述べた。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (5.2)$$

ここで用いた  $c$  は、

$$c = \frac{C_{soil}}{C_{air}}$$

$C_{soil}$  [mol/m<sup>3</sup>] : 土壌中の酸素濃度

$C_{air}$  [mol/m<sup>3</sup>] : 土壌中の酸素濃度

と定義した。つまり  $c$  は、大気中の酸素濃度に対する土壌中の酸素濃度の割合を示す。

定常状態であるとき、時間に対する濃度変化ないから(5.3)となる。

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0 \quad (5.3)$$

また、土壌を上から  $k$  分割し、上から  $n$ 、 $n+1$  番目の土壌層を考えると、酸素濃度を上端から  $c_n$ 、 $c_{n+1}$ 、とすると(5.3)は(5.4)のように表される。

$$\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = \frac{D \left( \frac{c_{n+1} - c_n}{\Delta z} \right) - D \left( \frac{c_n - c_{n-1}}{\Delta z} \right)}{\Delta z} = 0 \quad (5.4)$$

低透水性土壌層と一般土壌の境界では

$$\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = \frac{D_{low} \left( \frac{c_{n+1} - c_n}{\Delta z} \right) - D_{high} \left( \frac{c_n - c_{n-1}}{\Delta z} \right)}{\Delta z} = 0 \quad (5.5)$$

$D_{low}$  [m<sup>2</sup>/s] : Soil A での酸素拡散係数

$D_{high}$  [m<sup>2</sup>/s] : LPL での酸素拡散係数 [m<sup>2</sup>/s]

ここで

$$\frac{D_{eff}}{D_{dry}} = (1 - \theta_{seff})^\alpha \quad (5.6)$$

$$D_{dry} = \epsilon_t^{1.5} \times D_0 \quad (5.7)$$

$\theta_{seff}$  [-] : 有効水分飽和度

$D_{dry}$  [m<sup>2</sup>/s] : 乾燥土壌への気体拡散速度

$D_{eff}$  [m<sup>2</sup>/s] : 気体の有効拡散係数

$D_0$ [m<sup>2</sup>/s] : 大気中における気体の拡散係数( $2 \times 10^{-5}$ m<sup>2</sup>/s)

が成立する。

$$n = -D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (5.8)$$

なお、酸素供給量は拡散の第一法則によって求められる。

$n$ [m/s] : 大気中から土壌への酸素拡散速度

本研究では LPL カラム土壌下 0.32m までを 100 分割し計算を行った。

なお、境界条件は

$z=0$  の時、 $c=1$

$z=0.32$  の時、 $c=0$

である。また、各流量における土壌条件を表 Table に 5.3 示す。ここで  $\alpha$  は、刈谷(2001)の値を使用し、孔隙率  $\epsilon_t$  は、本研究で使用した L P L カラムと、対照(Control)カラムのカラム、土壌容積より算出した。また、有効水分飽和度は、VS2DT より求まる水分飽和度の平均値を使用した。

#### 5.4 計算結果

VS2DT による計算結果を Fig.5.1(a) にしめす。流量は 0.02、0.05、0.1[m/d]と変化させた。どの供給水量においても、L P L 部分が Soil A と比較すると飽和度が高いことがわかる。そして供給水量の増加に伴い、低透水性土壌層部が飽和に近づいていくことがわかる。ここで、設定した LPL 層の飽和透水係数が 0.1m/d であったことから、供給水量が 0.1m/d となった時に飽和に達している。また、実際に実験を行った時は、供給水量に対して水分飽和度の大きな変化は見られなかったが、この計算において、供給水量による LPL 層の飽和度に大きな差が見られた。これはシミュレーション時に使用したパラメータが影響を及ぼしていると考えられる。

また、VS2DT の計算結果より得られた飽和度より土壌空隙率を算出し差分方で計算した結果を Fig.5.1(b)に示す。これより低透水性土壌層における供給流量別の酸素濃度勾配を求め、(5.8)より、低透水性土壌層部分における供給水量別における酸素供給量を算出した。Table 5.4 その値を Fig.5.2 示す。土壌への酸素供給は、水を流し始めると急激に減少し、土壌飽和透水係数とひとしい供給水量のときに完全になくなることがわかる。

Table 5.2 Porosity,  $\alpha$  and  $D_{dry}$  at Soil A and LPL

	LPL	Soil A
$\epsilon_t [-]$	0.54	0.58
$\alpha [-]$	2.1	1.1
$D_{dry} \times 10^{-6} [m^2/s]$	8.1	8.9

Table 5.3 Saturation and  $D_{eff}$  at several flow rate

Flow rate [m/d]	0		0.02		0.05		0.1	
Soil	LPL	Soil A	LPL	Soil A	LPL	Soil A	LPL	Soil A
$\theta_s [-]$	0	0	0.73	0.59	0.88	0.63	1	0.68
$D_{eff} \times 10^{-6} [m^2/s]$	8.8	8.9	0.53	8.3	0.094	3.0	0	2.5

Table 5.4 Concentration gradient(LPL) and n

Flow rate [m/d]	0	0.02	0.05	0.1
$\frac{\partial C}{\partial z} [m]$	-3.30	-5.41	-6.06	-6.25
n [m/d]	2.31	0.246	0.0491	0

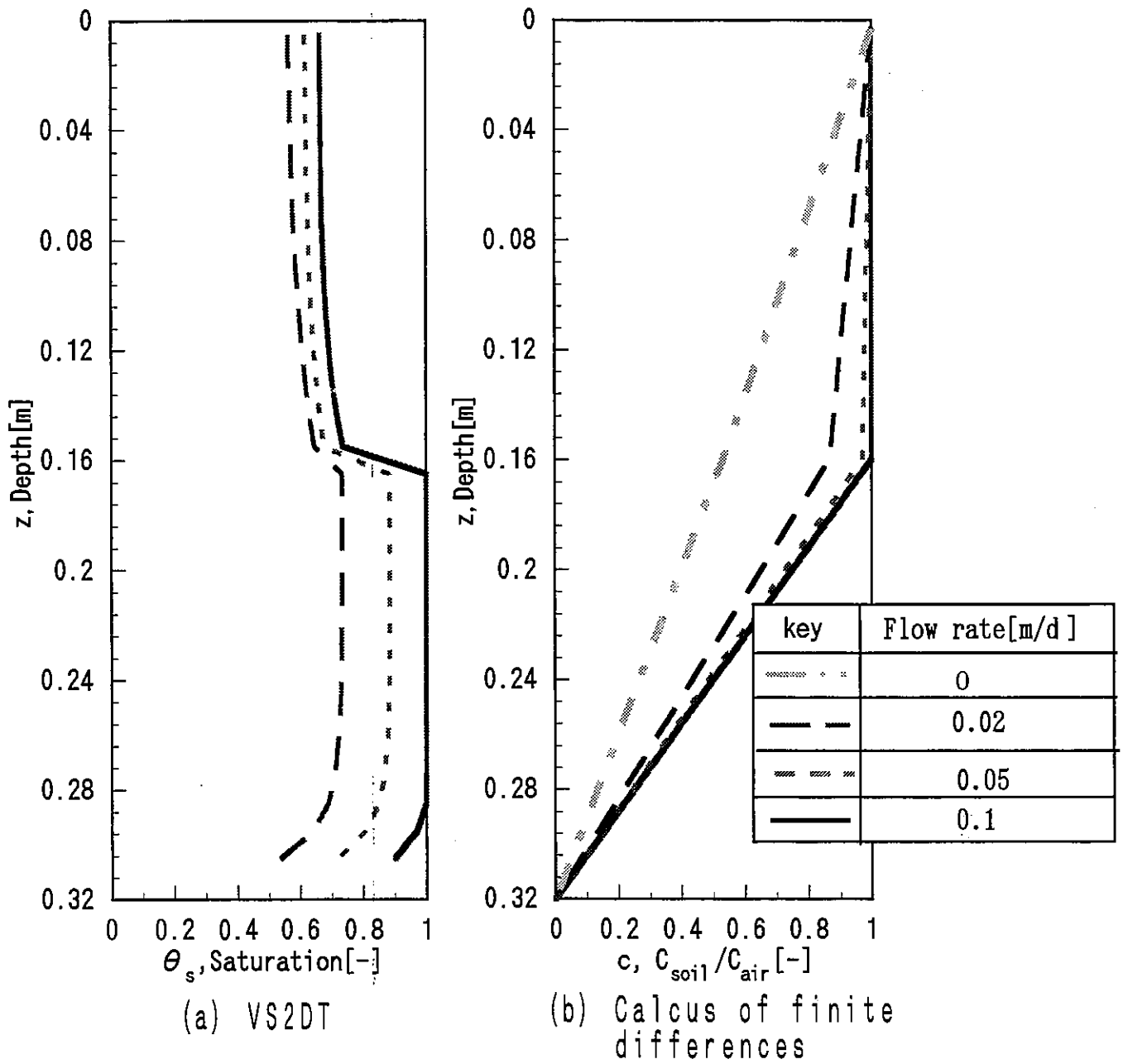


Fig. 5.1 Simulation by VS2DT and Calculus of finite differences

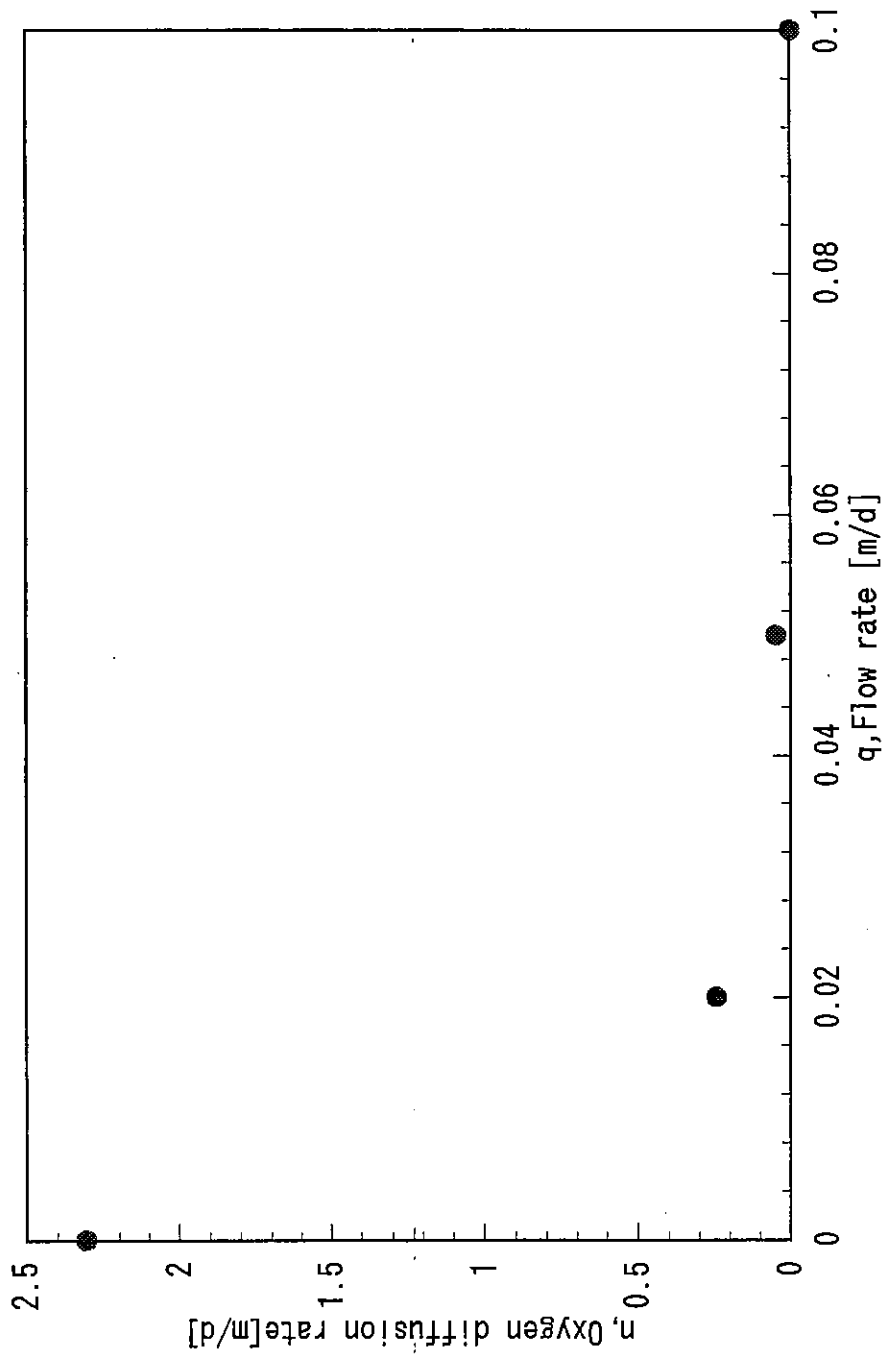


Fig. 5.2 Oxygen duffusion rate by Calculus of finite differences

## 第六章 結言

### 6.1 本研究のまとめ

本研究では、直に土中(地下水中)に低透水性土壌層と電子供与体である元素硫黄混入層を設置し、その場で処理を行わせる in situ(原位置)の処理法を目指し、その第一段階として、カラムを用いた実験を行い以下の知見を得た。

- 1) 土壌供給水量に対して孔隙が水分飽和状態となる土壌層を低透水性土壌層として適応するにあたり、土壌抵抗(飽和透水係数)という面から選択した。この時、飽和透水係数が粒径依存することに着目し宇ノ気土壌、豊浦珪砂、T.P.クレイ 10、T.P.クレイ 50 をサンプルとして選択し、飽和透水係数を測定した。しかし、土地利用形態の違いにより、供給流量が異なるために、土壌混合による飽和透水係数の調整は出来ないものかと考えた。ここで、試料としてT.P.クレイ 10、T.P.クレイ 50 それぞれと宇ノ気土壌を混合させた2サンプルを用いて飽和透水係数測定を行った。これらの結果から、混合比を変化させることによる飽和透水係数の測定が可能となり、ある程度の誤差は生じるが、およそその飽和透水係数を測定することが可能であるとわかった。
- 2) 低透水性土壌層として、T.P.クレイ 10 と宇ノ気土壌の混合土壌を投入したカラムと低透水性土壌層を投入していない対象カラムを用い、供給水量 0.025、0.05、0.1m/d で硝酸カリウム 20mg-N/l を定量供給することによる脱窒実験を行った。この結果、いずれの流量においても、低透水性土壌層投入カラムで著しい脱窒が起こった。
- 3) 低透水性土壌層投入カラムの見かけ脱窒効率を供給水量別に比較したところ、供給水量が大きいくほど脱窒効率が高くなることがわかった。これらのことから、低供給水量の場合は、低透水性土壌層の飽和度が少し低くなり、それによって若干の酸素が供給され、脱窒が阻害されたため出口濃度が高くなるのではないかと思われる。
- 4) 各土壌中から土壌水を採取し、その  $\text{NO}_3^-$  濃度を測定した。その結果、低透水性土壌層部分で  $\text{NO}_3^-$  濃度は、入口濃度とほぼ等しい濃度であったがそれ以下の硫黄層部分から減少しはじめた。これらの結果から、低透水性土壌層が無酸素環境を形成し、硫黄混入層によって電子供与体を提供し脱窒を促進する概念を実験的に確認できた。
- 5) 脱窒がおこっている条件下におけるカラム内の状態を水分飽和度、吸引圧、酸素拡散速度といった角度から検討を行った。その結果、低透水性土壌層部における、水分飽和度の増加が確認された。しかし、水量別に飽和度を比較すると水量の違いによる大きな変化は見られなかった。また、吸引圧について、低透水性土壌投入カラムと対象カラムを比較したところ、地表面近くに大きな違いが見られた。これは、低透水性土壌層が非常に高い飽和度のために影響がその上部層に現れたのだと思われる。



## 6.2 今後の展望

- 1) 畑地などに適用しようとする時、その浸透水量は常に変動するため、低透水性土壌層は流量変動に対応するものでなくてはならない。つまり、供給水量の変動にかかわらず常に飽和状態を形成する土壌であることが不可欠である。
- 2) 低透水性土壌層が過飽和となり、その上部層が湛水することのない工夫をすることが必要である。
- 3) 今回、低透水性土壌層への酸素供給量シミュレーションでは、仮想のパラメータを使用した但实际上には、実験値に基づく値を使用することが望ましい。

## Literature cited

- Baalsrud, K. and K.S. Baalsrud, 1954. Studies on *Thiobacillus denitrificans*. *Arch. Mikrobiol.*, 20, 34-62
- Conrad, R., 1996. Metabolism of Nitric Oxide in Soil Microorganisms and Regulation of Flux into the Atmosphere, J. C. Murrell and D. P. Kelly (eds.), NATO ASI series Vol. I 39 Microbiology of Atmospheric Trace Gases. Springer, 167-203.
- Ferguson, S.J., 1988. The Redox Reactions of the Nitrogen and Sulphur Cycles. J.A. Cole and S.J. Ferguson (eds.), The Nitrogen and Sulphur Cycles. Cambridge University Press, 1-29
- Ferguson, S.J., 1994. Denitrification and its control. *Antonie van Leeuwenhoek*, 66, 89-110
- Fireston, M. K. and E. A. Davidson, 1989. Microbiological basis of NO and N<sub>2</sub>O production and consumption in soil, M.O. Andreae and D.S. Schimel (eds.), Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere. John Wiley & Sons Ltd., 7-21
- Frette, L., B. Gejlsbjerg and P. Westermann, 1997. Aerobic denitrifiers isolated from an alternating activated sludge system, *FEMS Microbiol. Ecol.*, 24, 363-370
- Furumai, H., H. Tagui and K. Fujita, 1996. Effects of pH and Alkalinity on Sulfur-Denitrification in a Biological Granular Filter. *Wat. Sci. Tech.*, 34(1-2), 355-362.
- Hadhimoto, S., K. Furukawa, and M. Shioyama, 1987. Autotrophic denitrification using elemental sulfur. *J. Ferment. Technol.*, 65(6), 683-692.
- Hiscock, K.M., J.W. Lloyd and D.N. Lerner, 1991. Review of Natural and Artificial Denitrification of Groundwater, *Wat. Res.*, 25(9), 1099-1111
- Hutchinson, G.L. and Brams, E.A., 1992. NO versus N<sub>2</sub>O emissions from an NH<sub>4</sub><sup>+</sup> amended Bermuda pasture. *J. Geophys. Res.*, 97, 1099-1111.
- Huxham, M., 1999. Fatal inaction-It's time to stop procrastinating over nitrate

- pollution. *New Scientist*, 2170, 47
- Kelly, D.P., 1988. Oxidation of Sulphur Compounds, J.A. Cole and S.J. Ferguson (eds.), *The Nitrogen and Sulphur Cycles*. Cambridge Univ
- Koenig, A. and L.H. Liu, 1997. Autotrophic denitrification of nitrified landfill leachate by *Thiobacillus denitrificans*, *Proc. 8th International Conf. on Anaerobic Digestion*, 1, 299-306.
- Kunen, J.G. and Lesley A. Robertson, 1988. Ecology of nitrification and denitrification, J.A. Cole and S.J. Ferguson (eds.), *The Nitrogen and Sulfur Cycles*. Cambridge University Press, 161-218.
- Kunen, J.G., 1989. Section 20 Aerobic Chemolithotrophic Bacteria Associated Organisms: B Colorless Sulfur Bacteria, J.T. Staley, M.P. Bryant, N. Pfennig and J.G. Holt (eds.), *Bergey's manual of systematic bacteriology volume 3*, 1834-1871.
- Maynard, D.N., A.V. Barker, P.L. Minotti and N.H. Peck, 1976. Nitrate accumulation in vegetables. *Adv. Agron.*, 28, 71-118.
- Nemeth, T., 1995. Nitrogen in Hungarian soils-nitrogen management relation to groundwater protection. *J. Contami. Hydro.*, 20, 185-208.
- Payne, W.J., 1973. Reduction of nitrogenous oxides by microorganisms. *Bacteriol. Rev.*, 37 (4), 409-452.
- Remde, A., Slemr, F. and R. Conrad, 1989. Microbial production and uptake of nitric oxide in soil. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 62, 221-230.
- Schonharting, B., R. Rehner, J. W. Metzger, K. Krauth and M. Rizzi, 1998. Release of Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O) from Denitrifying Activated Sludge Caused by H<sub>2</sub>S-Containing Wastewater: Quantification and Application of a New Mathematical Model. *Wat. Sci. Tech.*, 38(1), 237-246.
- Sublette, K.L. and N.D. Sylvester, 1987. Oxidation of Hydrogen Sulfide by *Thiobacillus denitrificans*: Desulfurization of Natural Gas. *Bioengineering*, XXIX, 249-257

- Sweets, J.R.A., D..D.Beer, L.P.Nielsen, H. Verdouw, J. C. V. Heuvel, Y. Cohen, and T.E. Cappenberg, 1990. Denitrification by sulfur oxidizing *Beggiatoa* spp. mats on freshwater sediments. *Nature*, 344, 762-763
- Wang, Z., 1998. Application of Biofilm kinetics to Sulfur/Lime Packed Bed Reactor for Autotrophic Denitrification of Groundwater *Wat. Sci. Tech.*, 37(9), 97-104.
- Xiushan, Y., G. Garuti and A. Tilche, 1993. Denitrification with *Thiobacillus denitrificans* in the ANANOX® Process. *Biotech. Let.*, 15(5), 531-536.
- Zhang, T. C. and J/M. Flere, 1998. Sulfur-based autotrophic denitrification pond systems for in-situ remediation of nitrate-contaminated surface water, *Wat. Scis. Tech.*, 38(1), 15-22

一方井誠治,1999.環境基準健康項目「硝酸性窒素および亜硝酸性窒素」等の追加について. 用水と廃水,41(10),7-11

小川吉雄,1993.肥料と地下水汚染-農耕地からの硝酸態窒素の流出とその制御,船山富晴・堀裕策編,地下水汚染・土壌汚染の現状と浄化対策,研修社・工業技術会,114-127.

川西琢也,姜志恒,稲垣道弘,林良茂,1994.稲わら添加土壌による脱窒方の検討.水環境学会講演集,788-789.

川西琢也,1990.数理モデルによる土壌浄化法の解析および改良への検討,博士論文

河紀成,1995.地下水中の硝酸性窒素の Ion 交換による除去.水環境学会講演集,340.

榊原豊,田中恒夫,渡辺智秀,黒田正和,1994.硝酸汚染土壌の生物学的・電気化学的浄化に関する基礎研究,水環境学会講演集,240-241

田杭秀規,尾林寿,古米弘明,1996.硫黄脱窒ろ過プロセスにおける付着生物膜量および脱窒活性の分布特性. 環境工学研究論文集、33、247-255

糟谷真宏,小竹美恵子,1995.地下水灌漑水田における硝酸態イオン浄化能,水環境学会講演集,280.

中村文雄,風間ふたば,坂本康,菅沼美佐代,1994.硝酸態イオン選択性樹脂を用いた硝酸イオンの除去.水環境学会講演集,242.

長谷川聖,花木啓祐,松尾友矩,1998.高濃度硝酸態窒素流入のある水源および小河川における亜酸化窒素の生成と分解.水環境学会誌,21(10),676-682.

長谷川聖,1999.農地水系における硫黄脱窒を用いた硝酸態窒素除去および亜硝酸化窒素の抑制

馬場義輝,徳永隆司,松尾宏,1995.茶畑土壌の脱窒活性への水素ガス添加の影響.水環境学会講演集,289.

古米弘明,尾林寿,藤田賢二,1996.硫黄脱窒作用を利用した生物ろ過による硝酸性窒素の除去. 水環境学会誌,19(9),715-723.

古米弘明,西川智世子,神子直之,1999.粒状層硫黄脱窒による地下水からの硝酸性窒素除去.  
水道境界雑誌,68(12),12-15.

矢部琢磨,西村岳史,増島博,谷田貝敦,1999.硫黄構造粒物を用いた農地廃水の脱窒処理,第33  
回日本水環境学会年会講演集,256

岩田進午,土壤物理学概論土と水の化学,

## Nomenclature

$C_A$	:	mole concentration of species A	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_{air}$	:	mole concentration of oxygen in air	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_{soil}$	:	mole concentration of oxygen in soil	[mol/m <sup>3</sup> ]
$c$	:	$C_{soil}/C_{air}$	[-]
$D_A$	:	molecular diffusivity of species A	[m <sup>2</sup> /s]
$D_O$	:	molecular diffusivity in atmosphere	[m <sup>2</sup> /s]
$D_{eff}$	:	effective diffusivity	[m <sup>2</sup> /s]
$D_{dry}$	:	molecular diffusivity for dry soil	[m <sup>2</sup> /s]
$D_{high}$	:	diffusivity in high permeability layer	[m <sup>2</sup> /s]
$D_{low}$	:	diffusivity in low permeability layer	[m <sup>2</sup> /s]
$h$	:	height	[m]
$J_A$	:	accumulation rate	[mol/m <sup>3</sup> s]
$k$	:	unsaturated hydraulic conductivity	[m/d]
$K$	:	saturated hydraulic conductivity	[m/d]
$N_A$	:	mole flux of species A	[mol/m <sup>2</sup> s]
$n$	:	oxygen diffusion rate from atmosphere to soil	[m/d]
$P_c$	:	capillary pressure	[cmH <sub>2</sub> O]
$P_{cb}$	:	bobbling capillary pressure	[cmH <sub>2</sub> O]
$q$	:	flow rate	[m/d]
$R$	:	product	[mol/m <sup>3</sup> s]
$T$	:	Temperature	[°C]
$t$	:	time	[d]
$V$	:	volume	[m <sup>3</sup> ]
$V_p$	:	pore volume	[m <sup>3</sup> ]
$V_s$	:	solid volume	[m <sup>3</sup> ]
$V_w$	:	water volume	[m <sup>3</sup> ]
$\epsilon_t$	:	porosity	[-]
$\theta$	:	moisture content	[-]
$\theta_s$	:	saturation	[-]
$\theta_{seff}$	:	effective saturation	[-]
$\phi_m$	:	matrix potential	[cmH <sub>2</sub> O]
$\phi_g$	:	gravity potential	[cmH <sub>2</sub> O]
$\sigma$	:	solidity	[-]
$\mu$	:	viscosity	[kgm <sup>2</sup> /s]

## Subscripts

A	:	species in binary systems
s	:	solid phase of soil matrix
w	:	liquid phase of soil matrix
x,y,z	:	rectangular coordinate



## 研究成果Ⅱ

### 不飽和土壌中の酸素拡散係数

本技術の開発にあたっては、低透水性土壌層が下層への酸素供給を抑制する効果をもつか否かが大きなポイントとなる。このため、土壌の水分飽和度と酸素拡散係数の関係について詳細に検討した。研究成果Ⅱでは、これについてまとめる。

目次	
第 1 章 緒言	page 番号
1-1 緒言	1
1-2 既往の研究	2
1-3 本研究の目的	5
第 2 章 理論	
2-1 土壌構造	8
2-2 土壌中における気体の移動機構	9
2-3 土壌構造と水の移動機構	10
2-4 percolation 理論の土壌中における水と気体の移動への適用	11
第 3 章 実験装置及び方法	
3-1 土壌サンプル	24
3-2 酸素拡散係数測定実験	24
3-2-1 実験装置	24
3-2-2 土壌の気体有効拡散測定手順	25
3-2-3 気体有効拡散係数計算法	25
3-2-4 ガルバニ電池の較正と検出限界の検討	26
3-3 土壌毛管圧の調整	27
3-3-1 土壌毛管圧調整器	27
3-3-2 土壌毛管圧の調整方法	27
第 4 章 実験結果及び考察	
4-1 実験結果	34
4-2 臨界空気飽和度 $S_{gc}$	34
4-3 ヒステリシス	35
4-4 パーコレーションモデル式	36
4-4-1 $S_g'$ と比拡散係数 $D_{eff}/D_{dry}'$	36
4-4-2 $\alpha$ と $\lambda$	37
第 5 章 結言	
5-1 結論	65
5-2 今後の方針	65
reference	66
謝辞	68

# 第1章 緒言

## 1-1 緒言

土壌は地球における物質循環の主要な存在である。また大小動植物から微生物まで、あらゆる生物にとっての生存場所であり、必要不可欠な場所であると言える。我々人間も様々な役割で土壌を生活に組み込み、利用してきた。

近年、農業の最適化、水質悪化による地下水汚染、農薬・農業による富栄養化、そして工場における廃棄物投棄などによる土壌汚染が一種の環境問題となっており、人間が生活するために解決せねばならない重要な問題として浮上してきている。このような問題の対策として土壌吸引法、土壌抽出法などの土壌回復技術が挙げられ、注目されている。これらの技術を考える上で土壌中の物質移動を把握する事は大変有用と考えられる。

土壌中の気体の輸送現象は古くから土木、農学等において興味深い題材として取り挙げられてきた。土壌中における輸送現象として拡散と対流の形態が存在するが、気体の輸送現象として拡散が主である。ゆえに多くの研究者達が不飽和土壌中における気体拡散係数を求める方法を求めてきた。土壌中における気体の有効拡散係数を求めることは土壌中における気体拡散現象を把握するのに重要な要素である。また土壌中における気体拡散係数の推算は土壌の幾何学的な孔隙形状や水分含有率(水分飽和度)、水の分布に依存していると一般に考えられている。

また土壌は固相、液相、気相から構成され、大気と地下水をつなぐ物質循環の場であると言える。また土壌中では降雨、灌漑、浸透、土壌面蒸発などの水の移動、マス・フロー、拡散によるガスの移動などの移動現象が起こっている。土壌の概念図を Fig.1-1 に示す。

このうち土壌中の気相の存在割合は上記の現象により水分が増加すると減少し、水が減少すると増加するという具合に絶えず変化する。また土壌中のガスの移動はマス・フローの割合はごく少なく、拡散による寄与がほとんどであると広く知られている。以上の事により土壌の気相における気体拡散現象は空気飽和度と密接な関係があると思われる。

本研究では土壌を多孔質体とみなし、その孔隙をネットワークと考え、土壌中における気体拡散現象にパーコレーション理論が適用できるかを実験的に検討し、そして土壌気相の連結性と気体の有効拡散係数の関係を考察した。

## 1-2 既往の研究

土壌中の粒子層中の気体拡散係数測定は古くから酸素、水素、二酸化炭素について多く行われている。Currie(1960)は乾燥した土壌では拡散係数と空隙率の関係はほぼ直線関係になり、粒子形状と粒子の配置(凝集、団塊形成)によってこの関係が変化すると報告している。乾燥土壌での気体拡散係数と空隙率との関係は Buckingham(1904)が提案したのに始まり、Penman(1940a,b)、Flegg(1953)、Rust et al(1957)、そして Currie(1965)らによって報告されている。Sallam et al(1984)

ここで乾燥状態における気体拡散係数と空隙率の関係式のうちで Marshall(1959)、Millington(1959)によって提案されたものを以下の eq.1-1、eq.1-2 に示す。

$$\frac{D_{eff}}{D_{dry}} = \varepsilon_t^{3/2} \quad \text{eq.1-1}$$

$$\frac{D_{eff}}{D_{dry}} = \varepsilon_t^{4/3} \quad \text{eq.1-2}$$

これらの式は配向性のない物質(*isotropic*)つまり sand、sand mixture は非常に高い精度があるが、他の配向性のある物質(*anisotropic*)つまり mica、steel wool などはその配向性から比拡散係数とその空隙率に対しての比拡散係数が上記式による推算のそれより高くなるか、低くなると予測される(刈谷、1999)

また不飽和土壌における気体の有効拡散係数と空隙率の関係については Buckingham(1904)、Taylor(1949)の実験により認められ、Shearer et al(1969)、Currie(1961)

Sallam et al(1984)等により研究が行われている。Shearer、Currie らによると不飽和土壌における気体の有効拡散係数と空隙率の間には次のような関係が成立し、この関係式は実験結果とよく一致することが報告されている。

$$\frac{D_{eff}}{D_{dry}} = a \varepsilon_a^b \quad \text{eq.1-3}$$

ただし式(1-3)の a、bは土壌の種類、構造により大きく異なる値である。

現在の研究段階では不飽和土壌での拡散特性をあらわす関係式として Millington & Quirk 式が良く用いられている。

$$\frac{D_{eff}}{D_{dry}} = \frac{\varepsilon_a^{10/3}}{\varepsilon_t^2} \quad \text{eq.1-4}$$

しかし異なる種類の土壌を用いた場合、Millington&Quirk、1961年での拡散特性を十分に表現する事ができないことが確認されている。(刈谷、1999)また Troeh(1982)が次の式 eq.1-6を報告している。

$$\frac{D_{eff}}{D_{dry}} = \left( \frac{(S_g - u)}{(1 - u)} \right)^\alpha \quad \text{eq.1-6}$$

但し、 $S_g$ は空気飽和度、 $u$ と $\alpha$ は土壌の種類、構造により変わる値である。

ここで  $D_{dry}$  (m<sup>2</sup>/s) : 土壌中の気体有効拡散係数  
 $D_o$  (m<sup>2</sup>/s) : 大気中の気体有効拡散係数  
 $S_g$  (-) : 空気飽和度 (gas saturation)  
 $\varepsilon_a$  (-) : 空隙率 (air-filled porosity)  
 $\varepsilon_t$  (-) : 孔隙率 (porosity) である。

上パラメータの定義の概念図を Fig.1-2 に示す。

この論文では既往の研究のデータと実験データを eq.1-6 に近似し、精度良く拡散係数を表せるとしている。

本研究では土壌の気体拡散現象にパーコレーション理論を適用して eq.1-6 の Troeh の式を導出しているが Troeh の研究では土壌の連結性という観点から気体の拡散にパーコレーション理論を適用したものではなく、近似したに過ぎなかった。

既往の研究において実験的に明確に土壌における水と気体の移動現象において気相の連結性に注目し気体の拡散係数を測定した研究はなく、本研究はその点において非常に有用であると考えられる。

次に既往の気体有効拡散係数測定法に触れる。一般的に粒子層中の気体拡散係数係数の測定方法には定常法と非定常法の 2 つが存在する。また非定常法は開放法と密閉法に分けられる。本研究を行うにあたり既往の研究を調べた結果、ほとんどが非定常法による測定であった。次に定常法と非定常法について述べる。

定常法は土壌層を通る物質移動を定常にし、定常状態での物質移動量と土壌層両端の濃度差から拡散係数を算出する。Hutter et al (1992) は定常法を採用し、土壌サンプルの両端にガスチャンバーを設け、これに一定流量、一定濃度のガスを供給し、出口ガス濃度を測定する事により拡散係数を算出している。定常法の装置ではマスバランスの把握が容易であり、このためマスフローによる濃度変化の把握も容易であるがマスフローのコントロールが困難であり、

試料中の拡散ガス分圧を一定にするまで時間がかかるという欠点がある。

一方非定常法について、密閉型非定常法では多孔質サンプルの両方が体積の判明しているガスチャンバーでつながっており、その両方におけるガスチャンバー内の気体濃度の経時変化を測定し拡散係数を得る。Jin.et.al(1994)などはこの種の実験装置を使用して拡散係数を算出した。また開放型非定常法では多孔質サンプルの一方が大気に開放されているか、十分大きな容積を持つガス・チャンバーにつながっており、開放側では濃度一定の境界条件が成立する。他方には密閉された測定チャンバーが接続され、この中での濃度経時変化を測定することにより拡散係数を得る。Taylor(1940)、Currie(1960)、Bakker(1970)はこの種の装置を使用して実験を行った。

本研究においては実験時間が短時間で済み、マスフローのコントロールが容易である非定常法による酸素拡散係数測定装置を採用した。また吸着現象を考慮に入れないことやマスバランスを知る必要がない事がないこともこの種の実験装置を採用した理由に含まれる。

### 1-3 本研究の目的

含水状態における土壌中の気体拡散係数の推算には Millington & Quirk 式がよく用いられるが、その推算精度は必ずしも高いものではない。そこで本研究では土壌中の空隙の連結性に注目して得られるパーコレーション理論を土壌中の気体拡散現象に適用する事を検討することを目的とする。具体的な手法として次のことが挙げられる。

- 1) 土壌中における気体拡散現象の有効拡散係数の測定においてその係数が非常に小さい場合に正確に有効拡散係数が測る事が可能な装置(極小拡散係数測定装置)を製作する。
- 2) その装置を用い、3種類の試料
  1. 埼玉県農業試験場土壌 粒子径 0.4mm 以下、
  2. 内灘海岸砂 粒子径 0.35~0.5mm
  3. 内灘海岸砂 粒子径 0.15~0.35mm

において多孔質体を濡らす過程、脱水(drainage)と給水(imbibition)のそれぞれにおいて任意の空気飽和度と気体の有効拡散係数を測定し、その関係にパーコレーション理論が適用できるかを検討する。具体的には次の事項を検討する。

1. 臨界空気飽和度が存在するかどうか。
2. 空気飽和度と気体の有効拡散係数の関係において臨界空気飽和度の周りでパーコレーション理論によるべき乗則がパーコレーション理論によるべき乗により表されるか。
3. 脱水(drainage)と給水(imbibition)のそれぞれにおいて空気飽和度と気体の有効拡散係数の関係に違いが生じるか。つまりヒステリシスが存在するか。

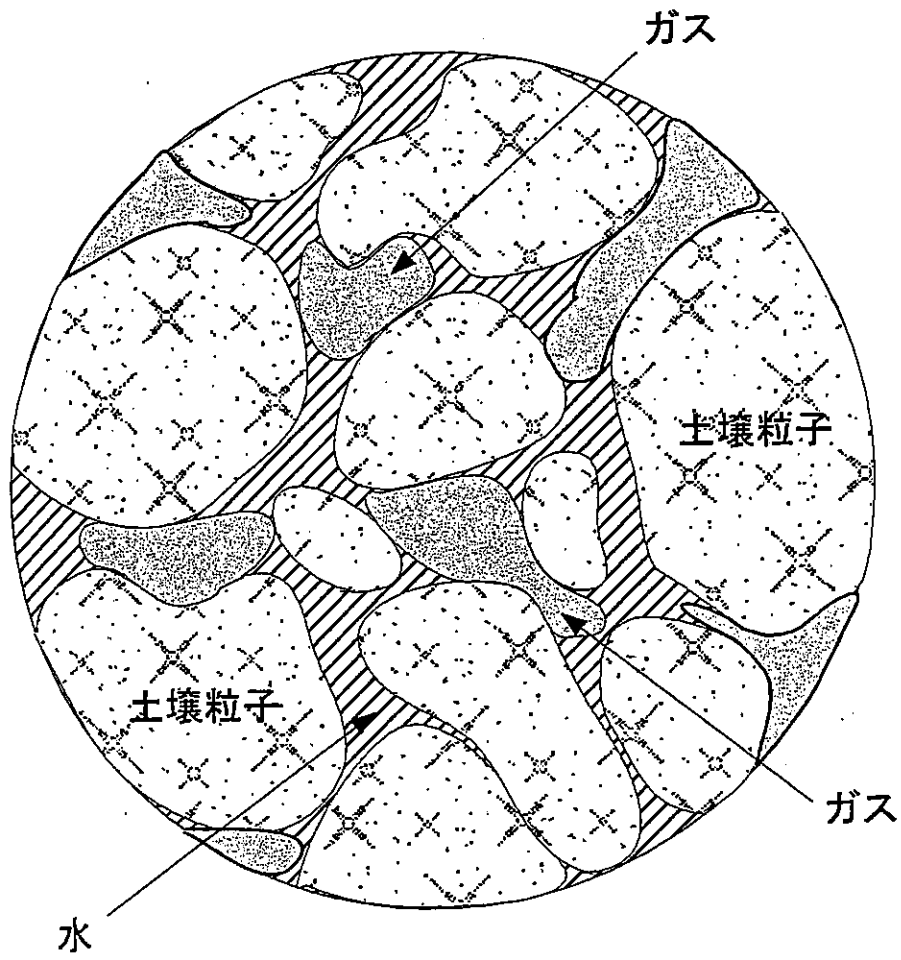
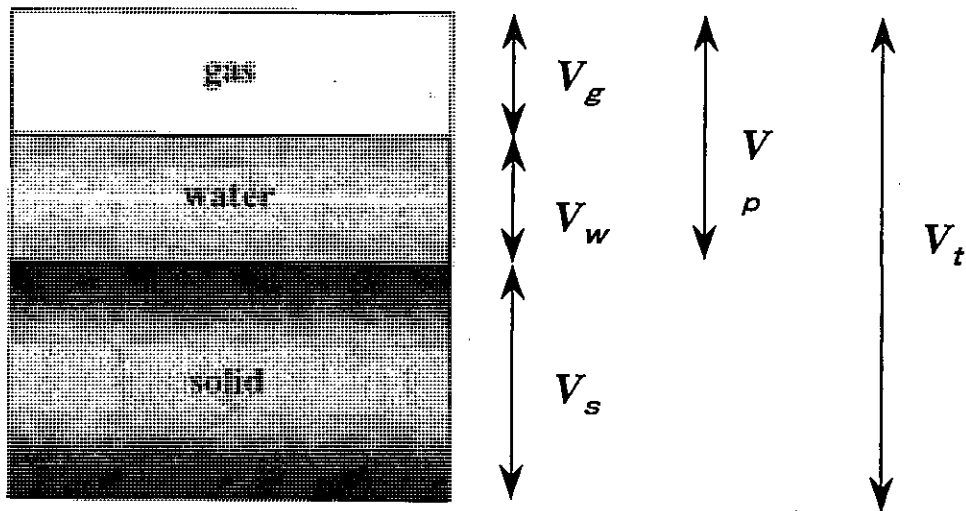


Fig.1-1 Idea of inside soils





$$\varepsilon_a \text{ (空隙率)} = V_g / V_t$$

$$\varepsilon_t \text{ (孔隙率)} = V_p / V_t$$

$$S_g \text{ (空氣飽和度)} = \varepsilon_a / \varepsilon_t$$

$$= V_g / V_p$$

Fig.1-2 Illustration of the difference between air-filled porosity and total porosity

## 第2章 理論

### 2-1 土壤構造

土は様々なサイズの不規則な形をした多数の土粒子と呼ばれる微細粒子から構成される物体である。土粒子は石英、長石類、輝石、角閃石類などの一次鉱物と、それを母体として生成した二次粒子からなる。そして土粒子が空間的に配列して、様々な構造をとる。

土壤構造は大きく2つに分けられる。、1つは単粒構造であり、もう1つは団粒構造である。単粒構造には海岸砂などの砂質土があてはまる。この場合、粒子の配列などによって Fig.2-1(a)のような最も疎な状態と Fig.2-1(b)のような最も密な状態が考えられる。Fig.2-1(c)は7個の小粒子が結合して1個の団粒を作り、これらの団粒が最も緩くつまった状態を示している。(a)と(c)を比べると団粒構造では粒子の数が多くても、固相部分は単粒構造より少なく間隙部分が多い。実際の農地の土は一般には団粒構造をとり、Fig.2-1(c)のような形になっていると考えられている。すなわち、いくつかの粒子が結合微細団粒とし、7個の小粒子が入るとすると平面状での間隙率が45%となる。

間隙は土壤粒子、団粒、土壤有機物の空間的配列によって形成され、通常孤立した空間ではなく他の間隙と通じている。中には袋状の間隙や、全く出口を持たない閉鎖した間隙もある。仮に1つの間隙に注目してもその構造は複雑で、さらにまた間隙の内部をたどると、他の間隙と絡み合った複雑な形態の空間を形成している。またその間隙表面、すなわち土壤表面は複雑な凸凹の形状で粒子1gの表面積は砂質土で数 $m^2$ 、畑土壤で数百 $m^2$ に及ぶ(農業土木学会、1983)。このような複雑な形態の空間で表面構造も多様である間隙内が物質移動の通路及び経路となって、ガス移動にも様々な営業を及ぼすと考えられている。

上記から土壤孔隙には比較的大きい部分つまり単粒構造により作られた孔隙である(これを本研究では以下 intra-particle pore と呼ぶ事とする。)と比較的小さい部分つまり団粒構造内の孔隙(本研究では以下 inter-particle pore と呼ぶ事とする。)が存在しその部分に水、気体が侵入し土壤が成り立っている。つまり土壤には気相、液相、固相が存在する事となる。また土壤中にいる微生物が存在し、反応がその部分でも気体の生成、消失が行われている。それらの部分を考慮に入れると種々の物質収支式が成り立つ。次の項にそれらを示す。

## 2-2 土壌中における気体の移動機構

今土の内部静止した直交座標 3 次元  $x, y, z$  を考える。土壌中の物質移動は十分に微小な土の要素を考え、この微小な要素に注目して考える。物質はこの微小要素を通過する間にその物質を微小要素中に貯留したり、この中から湧き出したりしながら移動していくものと考えられる。

ここで任意の A と物質を考えると濃度を連続の式から次式のようにあらわすことができる。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla N_A + R_A + J_A \quad \text{eq.2-1}$$

ここで  $C_A$  [mol/m<sup>3</sup>] : A のモル濃度  
 $N_A$  [mol/m<sup>2</sup>/s] : A のモル流束  
 $R_A$  [mol/m<sup>3</sup>/s] : 反応による A の生成速度  
 $J_A$  [mol/m<sup>3</sup>/s] : 蓄積速度 である。

eq.2-1 中を  $R_A$  は生分解反応や加水分解反応などの考慮したもので、 $J_A$  は気体の土壌粒子への吸着、脱着や、土壌中水への気体の溶解、溶出などによるモル数の増加速度に相当する。また濃度は連続の式から次式のようにあらわすことができる。

$$N_A = D_A \nabla C_A + X_A N_x \quad \text{eq.2-2}$$

ここで  $D_A$  [mol/m<sup>2</sup>/s] : A の拡散係数 である。

これらの式では、右辺第 1 項が拡散項、第 2 項が対流項といわれる。

ここで  $N_x$  はそれぞれ 3 方向方向における任意物質のフラックスの合計で、マスフローに相当する。

eq.2-2 を保存式、eq.2-1 に代入すると土壌中のガス移動を表す基礎式 eq.2-3 を得ることができる。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla(D_A \nabla C_A) + \nabla(X_A N_x) + R_A + J_A \quad \text{eq.2-3}$$

次に土壌中の気体の移動機構として次に挙げるものがあり、土壌やガスの種類によってこれらが複合的に起こる。

- 1) 細孔拡散
- 2) 細孔内でのバルク・フロー
- 3) 細孔表面への吸着、脱着及び吸着相における表面拡散
- 4) 土壌水中の溶存ガスの放出及び土壌水中へのガスの溶解

本研究では気体として酸素、窒素を用いているので、3)の吸着・脱着現象は起きない。そして酸素、窒素は水にほとんど溶けないので、4)の溶解現象も同様である。本研究ではバルク・フローの寄与は無視できるほど小さく、2)のバルク・フローも触れないでおく。

これらの事から 1)土壌中の気体のマスフローが生じている状態での細孔拡散の把握に重点をおいて拡散方程式を中心に話を進める。

- 1) 細孔拡散

細孔内では分子拡散とクヌーセン拡散(Fig.2-2a,b)が起き、全圧が十分小さいか、細孔径が極めて小さく、気体の平均自由行程が細孔径よりも大きい時にクヌーセン拡散が支配的になる。

土壌は土壌の間隙構造と団粒内間隙の二元構造になっており、土壌粒子自体も多孔質であるためクヌーセン拡散はほとんど寄与せず、気体の移動現象は団粒間隙に置ける分子拡散によるものとみなしてよい。

2)のバルク・フローを無視できる事から eq.2-3 の右辺第二項を削除する事ができる。3)の吸着・脱着現象、4)の溶解現象は起きないので右辺第三項、第四項も同様である。これらの事柄から eq.2-3 は次の式に変形する事ができる。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla(D_A \nabla C_A) \quad \text{eq.2-4}$$

ここで  $D_A$  はスカラー量であるので、括弧の外に出すことができる。また本研究では一方向の拡散のみを考えるので次式に簡略化する事ができる。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad \text{eq.2-5}$$

## 2-3 土壌構造と水の移動機構

2-1 では土壌には一次粒子、二次粒子、そして土壌孔隙には intra-particle pore と inter-particle pore が存在すると述べた。これらの部分に水が侵入する機構をこの項で述べる。

土壌の保水形態には、毛管力すなわち水の表面張力と曲率半径に支配される粒子間隙保水と土壌表面における吸着力によって支配される表面保水とに大別される。

土壌間隙保水は、毛管力と密接にかかわっており、小さな孔隙ほど保水力が強い。ここで、粒子間隙保水を説明するために、土壌水の圧力と大気圧との差圧を表面張力・曲率半径で表した次の関係を用いる。

$$\Delta P = \sigma \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{eq.2-6}$$

$\Delta P$ : 圧力差 [mmH<sub>2</sub>O]

$\sigma$ : 水の表面張力 [mmH<sub>2</sub>O・m]

$r$ : 曲率半径 [m]

これにより、圧力差が大きくなるほど、小さい粒子間隙での保水が失われることがわかる。これは大きい孔隙から空になるという毛細管モデルにも一致している。

表面保水は粒子の表面の性質によって著しく変化する。つまり、砂のような表面形状の単純な土の表面保水能力は小さく、一般にいわれる土ではその粒子が複雑な形状の多孔体であるため、表面保水能力は大きくなる。

このように土の性質という観点から、粒子間隙保水は粒子の大きさに、表面保水は粒子の表面形状に影響されると言われる。

土壌の保水量、すなわち水分飽和度  $S_w$  と、保水能力である毛管圧  $\Delta P$  が深い関係があり、その関係は土それぞれに独特なものであることを示している。この関係は水分特性曲線と呼ば

れ、具体的には次の通りである。

飽和状態において土壌水は大気圧下にある。大気圧より低い水圧が飽和度土壌中に加えられていくと、水が土壌から排出され、大きな孔隙から空になる。つまり小さい孔隙が空になるほど土壌の吸引力が増し、毛管力が急激に大きくなる。大きい孔隙では小さいそれより保水能力が低く、つまり吸水力が小さい。従って毛管力も小さい。この時飽和状態では存在しなかった土粒子による保水が現れる。さらに吸引圧を増大させると、より小さい孔隙も空になり粒子間隙保水が減少し、表面保水が支配的になる。このとき、粒子間隙保水はこのような排水過程において完全には失われにくい。このときの水が残っている状態での空気飽和度を **irreducible saturation** という。

逆に乾燥土壌中に水が吸収されると、まず、土粒子表面に水が吸着し、次に小さい孔隙から水が満流していく。さらに順に大きい孔隙に水が満流し、土壌水は大気圧に近づいていく。このとき侵入する水が 100%土壌孔隙に侵入することなく空気を trap するため、空気飽和度がある値で収束してしまう。空気飽和度を **residual saturation** という。

水分飽和度  $S_w$  と、保水能力である毛管力  $\Delta P$  の理想的な吸水・脱水過程の関係を Fig.2-3 に示す。

また飽和状態から水を排出させ平衡にする排水過程と乾燥状態から水を吸収させ平衡にする吸水過程とでは異なった曲線を持つ。これを **hysteresis**:ヒステリシスという。その説明には次のようながある。

- (1) 孔隙の形状が一様でないためインクピン効果が生じる。つまり、孔隙の幅が場所に余って変化するため、排水過程と吸水過程とでは、孔隙内での平衡になる位置が異なってくる。
- (2) 接触角の変化が生じる。粒子間隙に保持された水の曲率半径が両過程では異なる。吸水過程の接触角は水が粒子間隙に残りやすい排水過程のそれよりも、一般に大きく、接触角が大きくなると曲率半径も大きくなり、同一空気飽和度に対する土壌毛管力は吸水過程の方が小さくなる。
- (3) 封入空気による。吸水過程では粒子間に空気が封入され水分空気飽和度が小さくなる。その他にも土壌粒子の再配列、膨潤によってヒステリシスが起これると考えられている。ヒステリシスは砂質土よりも構造の発達した、すなわち、粒子の塊などの団粒が含まれた土の方に顕著に現れる。

## 2-4 percolation 理論の土壌中における水と気体の移動への適用

percolation 理論は相転移の最も簡単なモデルとして知られている。その単純な設定にも関わらず、統計物理の理論が予測するいろいろなふるまいを実際の計算によって示すことができるモデル(ref.1)である。

この percolation 理論を土壌における水と気体の連結性という点に着目して土壌における気体拡散現象に適用する。土壌孔隙をネットワークモデルで表す。多孔質体ネットワークモデルでの流体の移動を理解する場合、電器抵抗ネットワークモデルとのアナロジーにより説明される。

多孔質体ネットワークモデルとして二次元の長方形が合わさったモデルを Fig.2-4(a)に、そ

そのモデルに対応した電気抵抗モデルを Fig.2-4(b)に示す。

Fig.2-4(a)にある孔隙ネットワークモデルの pore(A~F)は Fig.2-4(b)の電器抵抗モデル node(A~F)にそして Fig.2-4(a)の throat(1~5)は Fig.2-4(b)の抵抗器に相当する。

この場合 pore は throat のそれぞれの分岐点であり、結合点である。電器抵抗器モデルでは node の部分に抵抗がないので pore の部分では各 throat がつないである単なる接合部分であるとする。

ここで Fig.2-4(a)の各 throat にA成分のガスが拡散していくとする。各 throat に Fick の法則が成立することからA成分のガスの拡散量  $N_A S$  は次式で表すことができる。

$$N_A = D_A \frac{\Delta C}{l} \quad \text{eq.2-9}$$

$N_A$ : A成分の拡散モル流束

$D_A$ : A成分の気相中での拡散係数

$\Delta C$ : 円柱の両端の濃度差

また eq.2-8 は次式のようにも変化できる。

$$N_A = \frac{D_A}{l} \Delta C \quad \text{eq.2-10}$$

次に Fig.2-4(b)の電器抵抗器のネットワーク回路図において各抵抗器のコンダクタンスの大きさを  $C_k$ 、流れる電流の大きさ  $I_k$  とする。電気回路に関して各格子点において Kirchhoff の法則が成立する事から、各抵抗器から格子点 0 に向かって流れ込む電流  $I$  の総和は 0 となる。そこで格子点 0 における電位を  $V_0$ 、格子点 1~6 における電位をそれぞれ  $V_1 \sim V_6$  とすれば、各抵抗器を流れる電流は eq.2-9 で表され、格子点 0 にかんして次の式らが成り立つ。

$$I_k = C_k (V_k - V_0) = C_k \Delta V_k \quad \text{eq.2-11}$$

$$\sum I_k = 0 \quad \text{eq.2-12}$$

$$\sum C_k (V_k - V_0) = 0 \quad \text{eq.2-13}$$

$C_k$ : k における電流のコンダクタンス(1/抵抗)

$V_k$ : k における電位

$I_k$ : k における電流

ここで  $D_A/l$  及び  $C_k$  は定数であることから、電流  $I$  の代わりに  $N$  を電位  $V$  の代わりに濃度  $C$  とおけば eq.2-8' と eq.2-9 はアナロジーが成立する。

またネットワーク全体での物質Aの移動量  $\Theta_{total}$  と多孔質体モデルの有効拡散係数との間には次式のような関係が成立する。

$$\Theta_{total} = S_m D_{eff} \frac{\Delta C}{L_m} \quad \text{eq.2-14}$$

$S_m$ : ネットワークの平均断面積

$L_m$ : ネットワークの長さ である

また乾燥状態の(孔隙ネットワークが全て空気で満たされている場合)での物質移動量を  $\Theta_{total, dry}$  とすると eq.2-12 と同様に次の式が成立する。

$$\Theta_{total, dry} = S_m D_{dry} \frac{\Delta C}{L_m} \quad \text{eq.2-15}$$

これより、拡散比  $D_{eff}/D_{dry}$  はある状態のネットワーク全体で物質Aの移動量  $\Theta_{total}$  と乾燥状態のネットワークに同じ濃度勾配を与えた場合の全体での物質Aの移動量  $\Theta_{total, dry}$  の比となる。

$$\frac{\Theta_{total}}{\Theta_{total, dry}} = \frac{D_{eff}}{D_{dry}} \quad \text{eq.2-16}$$

次に実際の土壤孔隙ネットワークに水が侵入していく現象つまり給水過程を考えます。Fig.2-5(a)に土壤孔隙をネットワークとした概念図があります。この土壤孔隙に水が侵入していきます。この時、土壤孔隙の水が占める割合つまり水分飽和度  $S_w$  が大きくなります。とともに土壤孔隙の空気が占める割合つまり空気飽和度  $S_g$  は小さくなります。まず乾燥状態から水を侵入させていきます。 $S_g \approx 0.8$  の状態 (Fig.2-5(b)に示す) で気相は上から下へつながっています。徐々に  $S_g$  を下げていき、 $S_g \approx 0.5$  の状態 (Fig.2-5(c)に示す) でも気相は上から下へつながっています。しかし  $S_g \approx 0.49$  (Fig.2-5(d)に示す) では濃色の部分に水が入るだけで気相は上から下へ連結しなくなります。

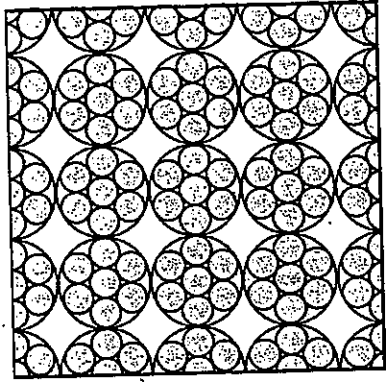
今度は逆に孔隙に水が飽和状態から水を抜いていく過程つまり脱水過程を考えます。 $S_g \approx 0$  から上げていきます。 $S_g \approx 0.2$  の時、気相は上から下へ連結するが  $S_g \approx 0.5$  の状態 (Fig.2-5(c)に示す) において気相は上から下へ連結していません。

このように空気飽和度で気相の連結性が途切れる。この時の空気飽和度を  $S_{gc}$ 。本研究では臨界空気飽和度と呼ぶ事とする。

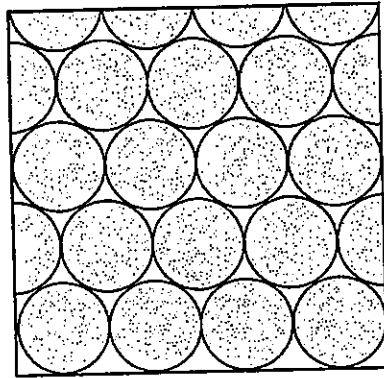
この現象を表したグラフを Fig.2-6 に示す。横軸は空気飽和度  $S_g$  縦軸は比拡散係数  $D_{eff}/D_{dry}$  である。縦軸に関して percolation 理論によると縦軸は全孔隙に対するある状態の気相が占めている割合で表すが、本研究のモデルではそれがあある状態のネットワーク全体で物質Aの移動量  $\Theta_{total}$  と乾燥状態のネットワークに同じ濃度勾配を与えた場合の全体での物質Aの移動量  $\Theta_{total, dry}$  の比と同義であること(原谷、1999)から縦軸は比拡散係数となる。

このグラフでは横軸に気体が拡散するかしないかの閾値つまり臨界空気飽和度  $S_{gc}$  が存在し、臨界空気飽和度周りでべき乗則が成り立つということを示す。これをまとめると次式の様になる。

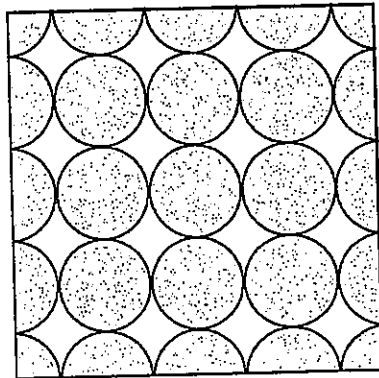
$$\begin{aligned} \frac{D_{eff}}{D_{dry}} &= 0 & S_g &\leq S_{gc} \\ \frac{D_{eff}}{D_{dry}} &= (S_g - S_{gc})^\alpha & S_g &\geq S_{gc} \end{aligned} \quad \text{eq.2-17}$$



(c)



(b)



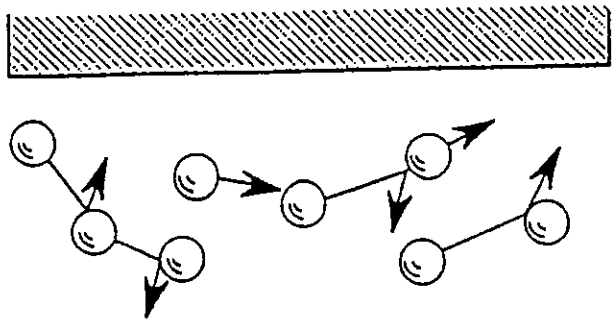
(a)

Fig.2-1structure and filling up way of inside of soil



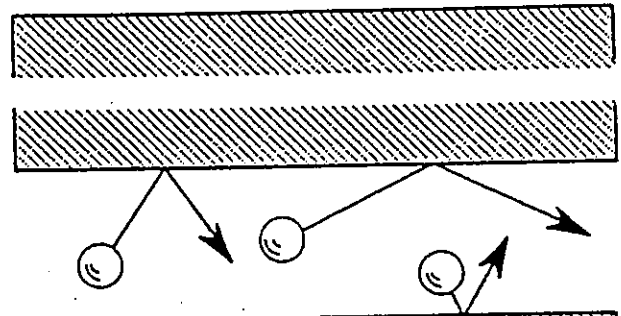
(a) 分子拡散

分子同士の衝突支配



(b) クヌーセン拡散

壁面との衝突支配



(c) 表面拡散

壁面上での移動支配

気相中から壁面への移動と  
壁面にそった移動

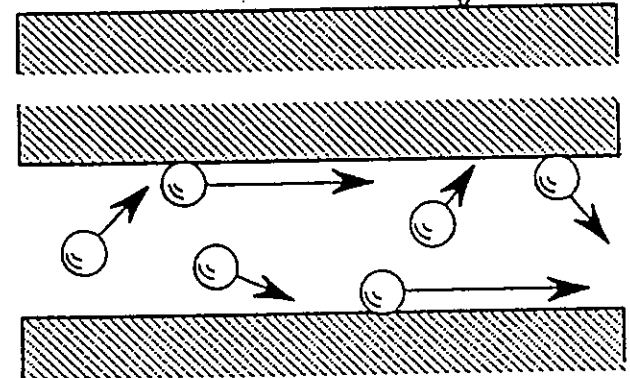


Fig.2-2 difference of each diffusion form

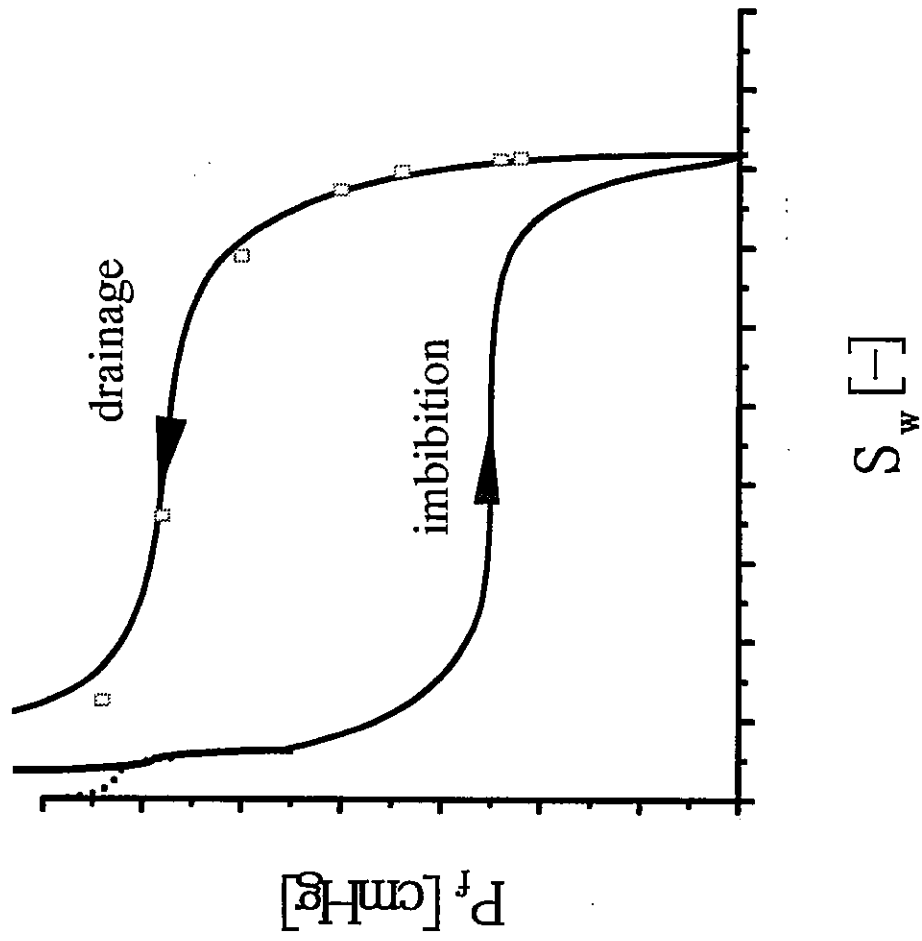
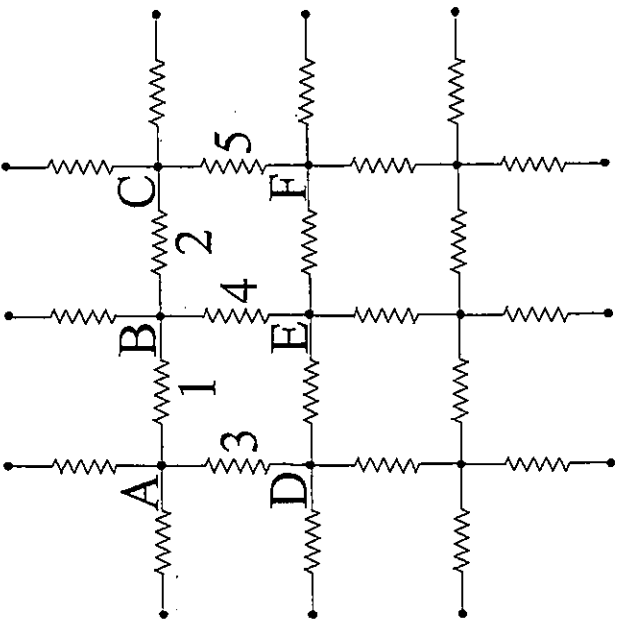
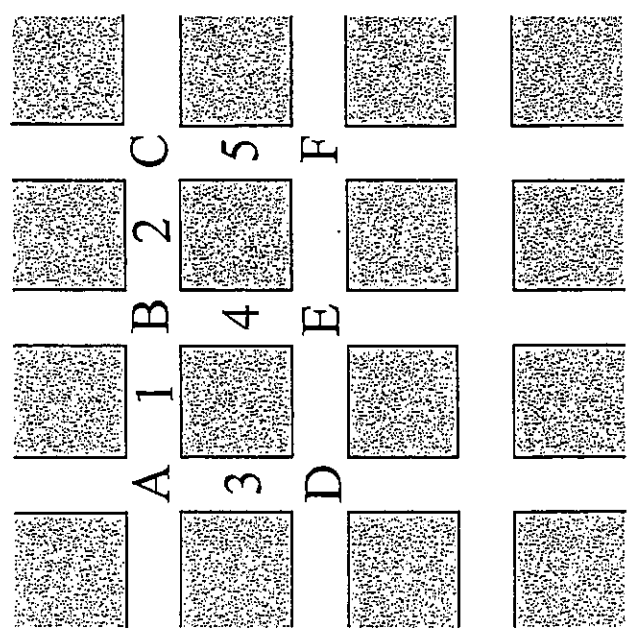


Fig.2-3 ideal result of drainage and imbibition process in soil

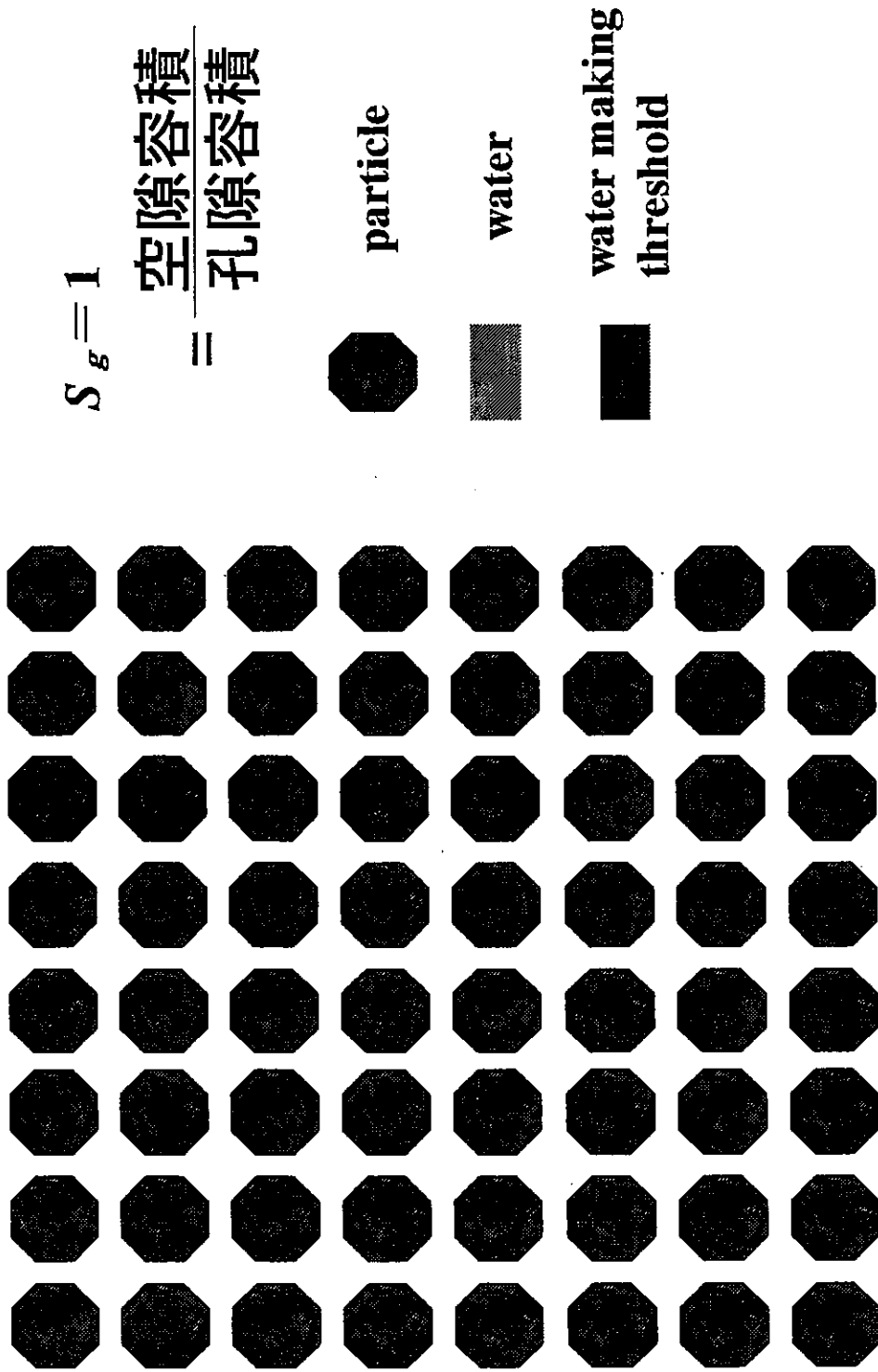


(b) electrical model



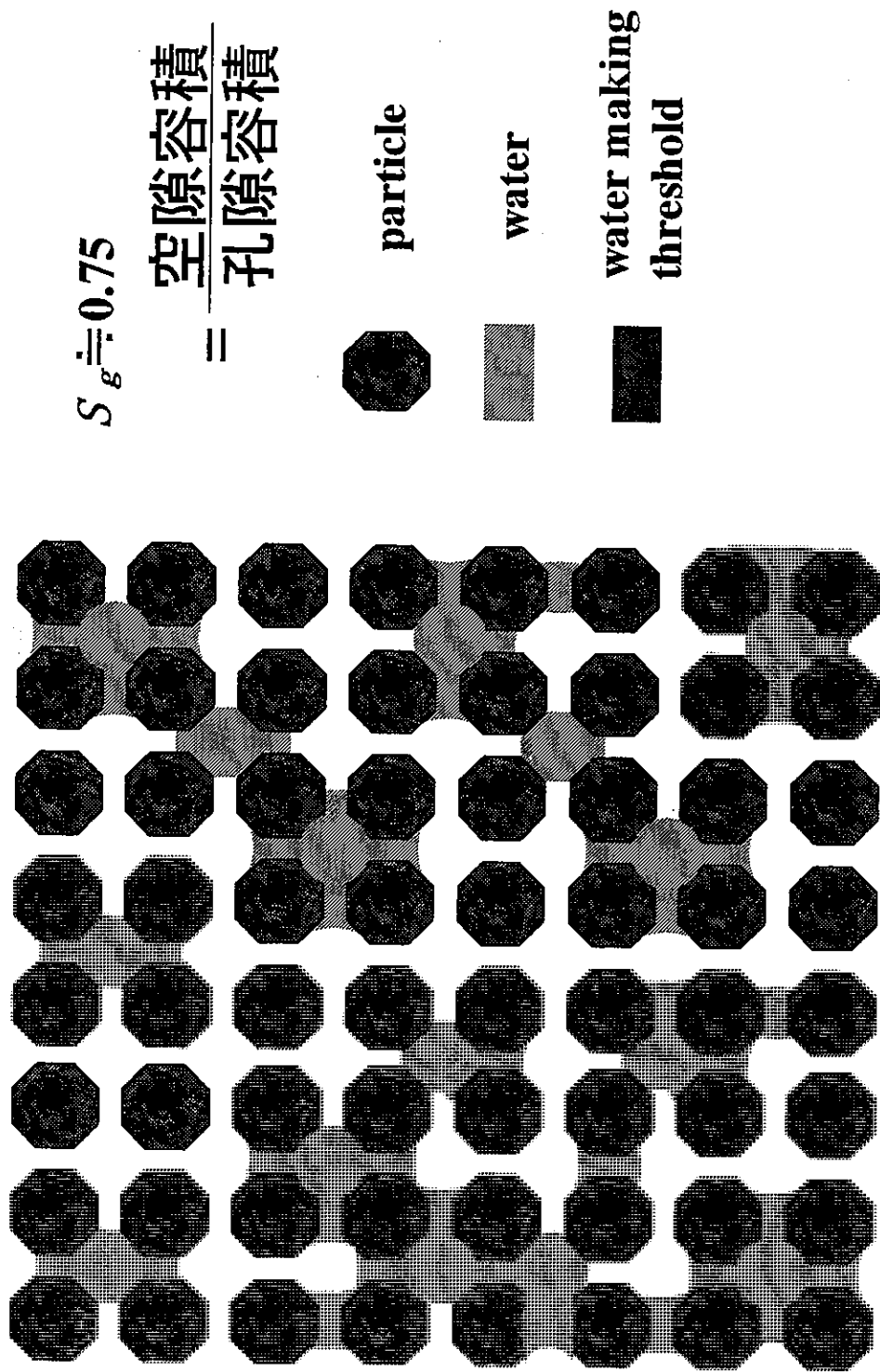
(a) two-dimensional network model

Fig.2-4 network model of mass flow in soil and electrical model corresponding to it



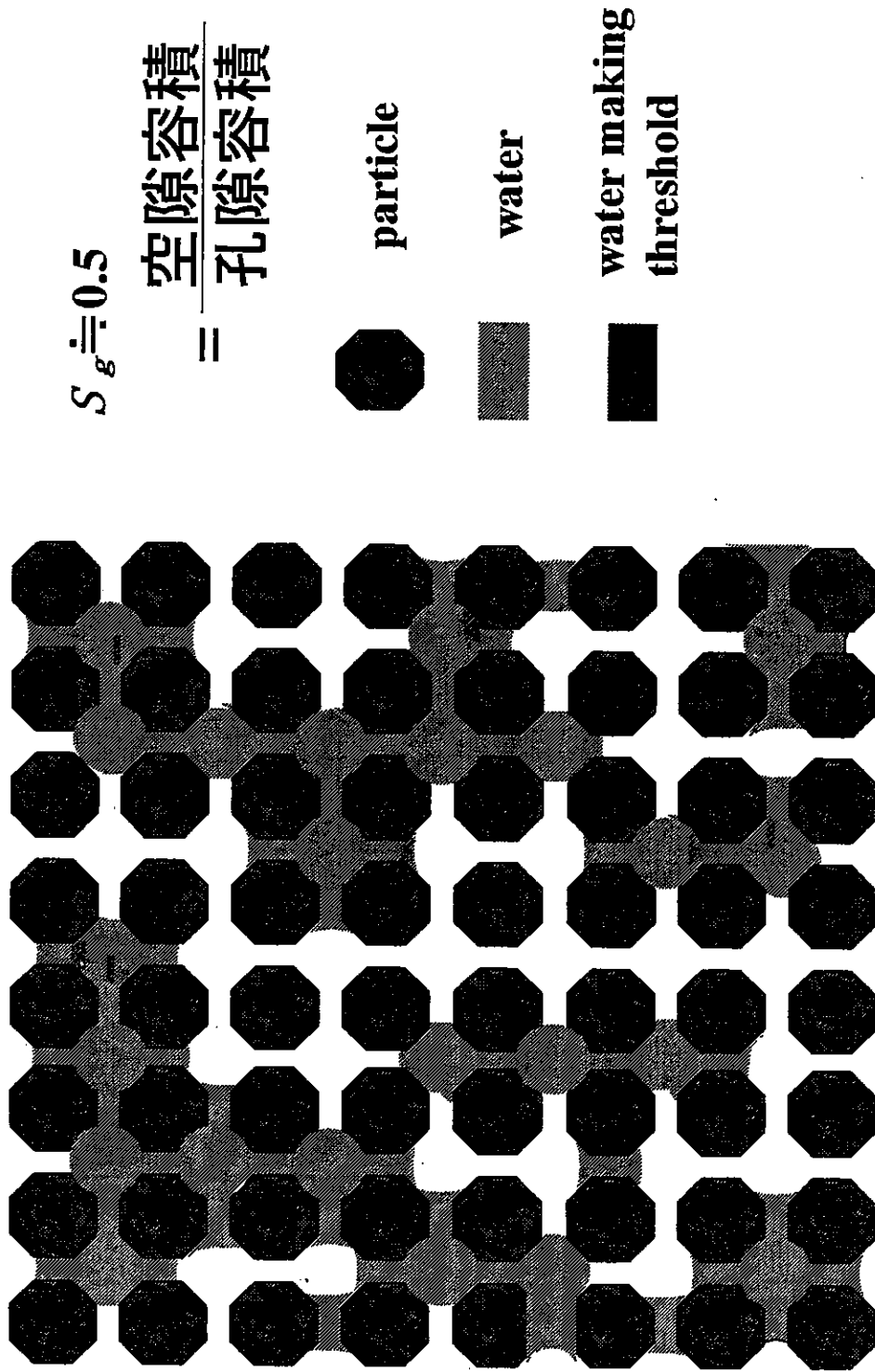
the state where the gas phase can penetrate

Fig.2-5(a) modeling network of pore of soil



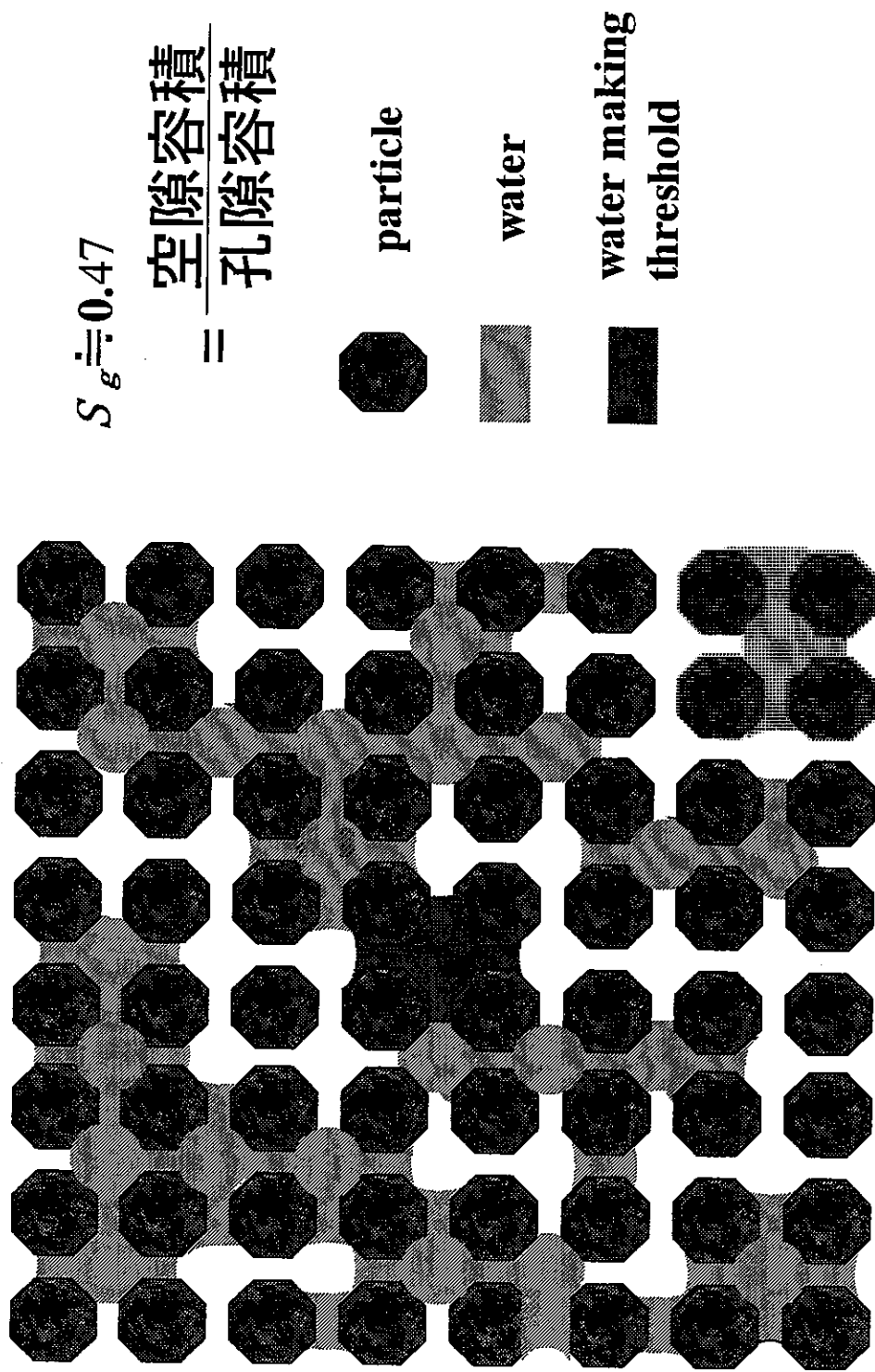
the state where the gas phase can penetrate

Fig.2-5(b) modeling network of pore of soil



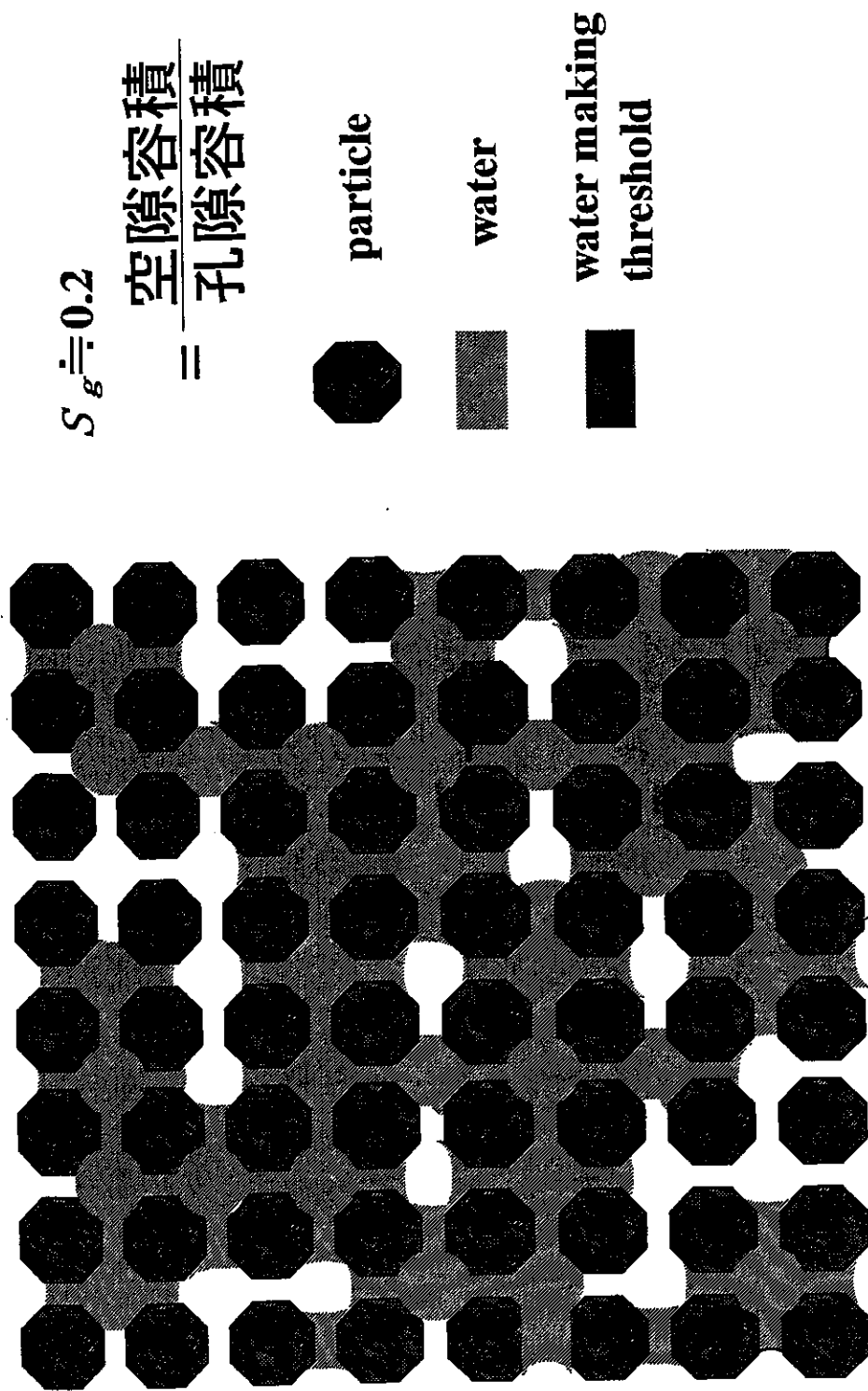
the state where the gas phase can penetrate

Fig.2-5(c) modeling network of pore of soil



the state where the gas phase can't penetrate

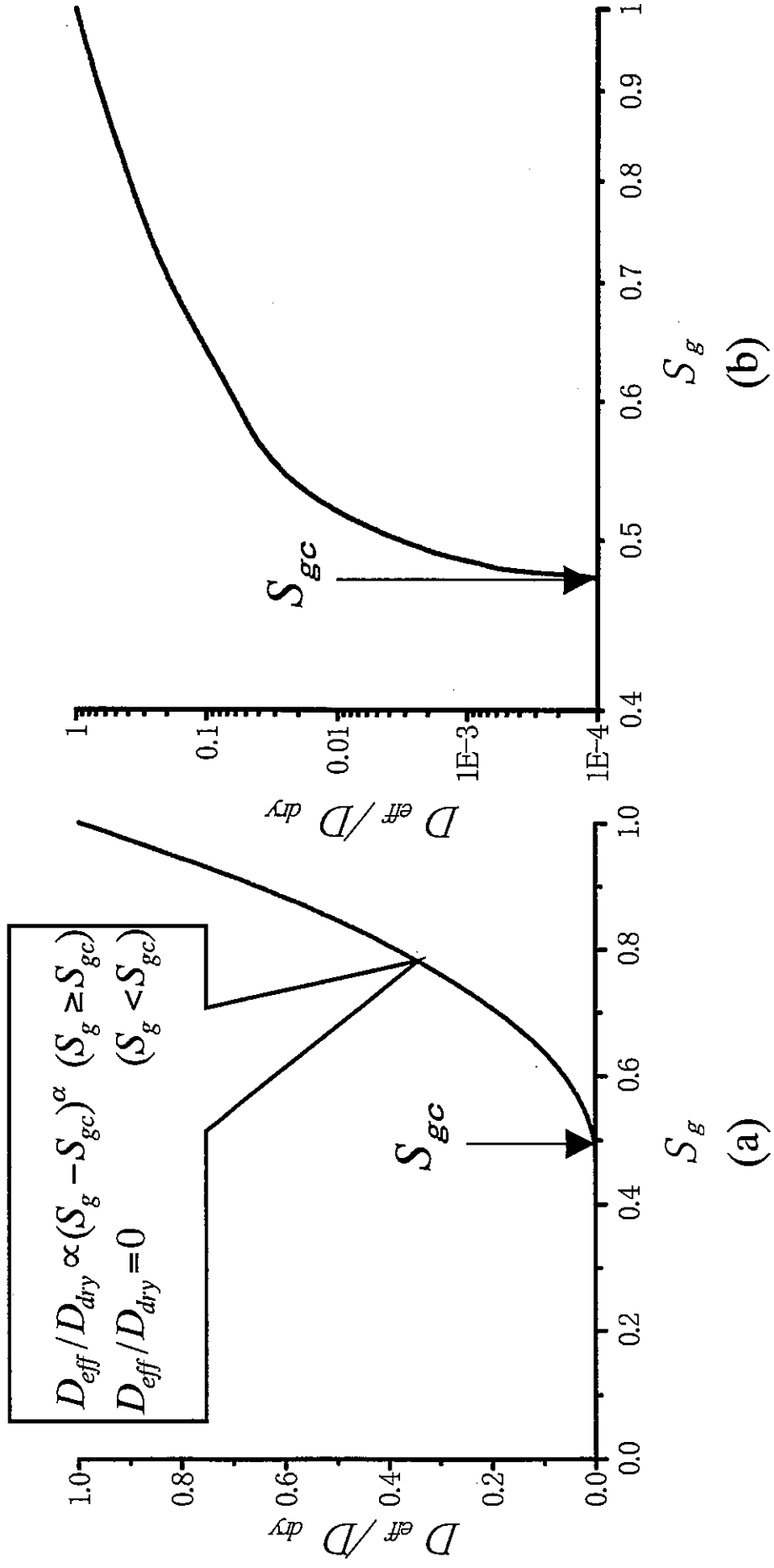
Fig.2-5(d) modeling network of pore of soil



the state where the gas phase can penetrate

Fig.2-5(e) modeling network of pore of soil





$S_{gc}$ : percolation threshold (臨界空氣飽和度)

Fig.2-6 ideal result of application of percolation theory to gas diffusion phenomena

## 第3章 実験装置及び方法

### 3-1 土壌サンプル

土壌サンプルとして埼玉県農業試験場土壌(粒子径 0.4mm 以下)、内灘海岸砂土壌(粒子径 0.1~0.35mm と 0.35~0.5mm)の2種類を用いた。

本研究ではこれ以降、埼玉県農業試験場土壌(粒子径 0.4mm 以下)を soilA、内灘海岸砂土壌(粒子径 0.1~0.35mm)を sandB と内灘海岸砂土壌(粒子径 0.35~0.5mm)を sandC と呼ぶこととする。

soilA は埼玉県農業試験場土壌の土壌を##の篩を、sandB は##と##の篩を、sandC は##と##の篩を用い分級してある。

### 3-2 酸素拡散係数測定実験

#### 3-2-1 実験装置

試作した気体拡散係数測定装置の概要を Fig.3-1 示す。装置は主として試料セル(2)、拡散セル(4)、シャッター(11)により構成される。土壌試料は試料セル(2)に充填され、拡散セル上部に設置される。試料セル上にシャッターが置かれ、これにより試料セル上端を開閉(大気と開放—遮断)する。

試料セル(2)は内径 30mm、高さ 45mm で、アクリル円柱を用いてドーナツ型に加工したものである。Fig.3-1 に概形を示す。試料セルの下側にステンレスメッシュを固定して、これにより試料を支えた。

拡散セル(4)は内径 40mm で、厚さ 6.5mm 高さ 80mm のアクリル円柱をアクリル平板に固定したものである。拡散セル部分には2つのチューブフィッティングがあり、その部分に venting tube(3)をつなぐ。その部分を通して拡散セル内を  $N_2$  ガスで置換する。そして拡散セルの中央側面位置にある円孔に接続部分を通してガルバニ電池  $O_2$  センサー(5)を固定した。その接続部分とセンサー部分にはグリースを塗布し気密性を高めている。また拡散セル(4)内はスターラー(7)により完全混合状態である。

シャッター(11)は外径 50mm、内径 36mm のアクリル円筒とその内側の空洞に径 35.5mm、重量 1.5kg の支柱を挿し込んだもの、気密性を高めるため試料セル(2)の結合部分には 6.0mm オーリング内径 30mm を備え付けている。重さにより試料セル(2)と大気との気密性を高めている。

試料セル(2)と拡散セル(4)との結合部分に関して拡散セル(4)の平板部に O-リングをはめこみ、錘(6)により気密性を高めている。

錘(11)は外径 90mm、内径 40.5mm、高さ 47mm、重量 900g ので、その重量により拡散セル(4)と試料セル(2)の結合の気密性を保っている。

### 3-2-2 土壌の気体有効拡散係数測定手順

1. 重量既知の土壌試料を試料セル(2)に充填する。試料土壌の毛管圧(空気飽和度)を3-3に示す方法で設定する。
2. 試料セル(2)を拡散セル(4)上に設置し、錘(6)により固定しその後シャッター(11)を試料セル(2)の上部に設定し、錘(6)とシャッター(11)により大気と実験装置との遮断を完全にする。(Fig.3-1 参照)
3. シャッターを閉めたままを venting tube(3)通して拡散セルに窒素ボンベから窒素を流量約 50ml/min で約 30 分間流通させ、拡散セル(4)を窒素約 100%に置換する。(ガルバニ電池の出力が一定となることを確認する。)
4. チューブファイティングから venting tube(3)を抜き、栓をする。
5. シャッター(11)を開くと同時にガルバニ電池(5)出力をレコーダーに記録する。

### 3-2-3 気体有効拡散係数計算法

スターラーで攪拌しているため、拡散セル内は完全混合になっていると仮定してよい。

この場合、拡散セル内の酸素濃度に関しては、次の微分方程式及び初期条件、境界条件が成立する。Fig.3-2 にこの微分方程式の初期条件、境界条件の概念図を示す。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{\varepsilon} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{eq.3-1}$$

$$C = 0 \quad t = 0, \quad 0 \leq x \leq L$$

$$C = 0.21 \quad x = 0, \quad t \geq 0$$

$$-AD_{eff} \frac{\partial C}{\partial x} = V \frac{\partial C}{\partial t} \quad x = L, \quad t \geq 0$$

ここで

- $V(\text{m}^3)$ : 拡散セル(4)の体積
- $A(\text{m}^2)$ : 試料セル(2)の断面積
- $\varepsilon(-)$ : 土壌の空隙率
- $D_{eff}(\text{m}^2/\text{sec})$ : 気体の有効拡散係数
- $C(\text{mol}/\text{m}^3)$ : 酸素モル濃度
- $t(\text{sec})$ : 時間
- $x(\text{m})$ : 流れの方向の距離

である。

この方程式の解は、Carslaw&Jaeger(1959)により

$$C - C_i = \sum_1^{\infty} \frac{2C_i V h^2}{\{L(\alpha_n^2 + h^2) + h\} \sin(\alpha_n L)} \exp\left(-\frac{D_{eff}}{\varepsilon_a} \alpha_n^2 t\right) \sin(\alpha_n x) \quad \text{eq.3-2}$$

$$h = \frac{V}{\epsilon_a A} = \alpha_n \tan(\alpha_n L) \quad \text{eq.3-3}$$

ここで  $\alpha_n$  は eq.3-3 の固有値である。

拡散セル内の濃度は  $x = L$  における濃度に等しいから、

$$C - C_i = \sum_1^{\infty} \frac{2C_i V h^2}{\{L(\alpha_n^2 + h^2) + h\}} \exp\left(-\frac{D_{\text{eff}}}{\epsilon_a} \alpha_n^2 t\right) \quad \text{eq.3-4}$$

この実験条件下では、第2項以下は無視する事ができ、近似解として、次式が得られる。

$$C - C_i = \frac{2C_i V h^2}{\{L(\alpha_1^2 + h^2) + h\}} \exp\left(-\frac{D_{\text{eff}}}{\epsilon_a} \alpha_1^2 t\right) \quad \text{eq.3-5}$$

または両辺に自然対数をとって、

$$\ln(C_i - C) = \frac{D_{\text{eff}}}{\epsilon_a} \alpha_1^2 t + \ln\left(\frac{2C_i V h^2}{\{L(\alpha_1^2 + h^2) + h\}}\right) \quad \text{eq.3-6}$$

したがって  $\ln(C_i - C)$  を  $t$  に対してプロットすれば傾き  $D_{\text{eff}} / \epsilon_a \alpha_1^2$  の直線が得られ、 $D_{\text{eff}}$  を求めることができる。Fig.3-3 にその例を示す。

### 3-2-4 ガルバニ電池の校正と検出限界の検討

酸素濃度測定について拡散セル(4)中央部に備え付けられているガルバニ電池  $O_2$  センサー(5)コスモス電機(株)製、型番:OS-3S-Dを用いた。

センサーの検量は  $20^\circ\text{C}$  の条件下で、流量を調整した酸素ガス、窒素ガスを混合した既知組成の  $O_2-N_2$  混合ガスで拡散セルを置換して、密閉系にしてその出力電圧を元に行った。その結果  $O_2$  濃度と出力は高い直線性が得られた。その結果を Fig.3-4 に示す。

電池の出力は試料セル(2)と拡散セル(4)を大気と遮断した状態においても安定しない。そのため拡散係数の検出に限界があると考えられる。検出限界は次の様に算出した。

試料セル(2)と拡散セル(4)を大気と遮断した状態における電池の出力から擬似的に酸素濃度の変化を算出した。その濃度変化を 3-2-3 気体拡散係数計算法で示すように気体

拡散係数を算出した。その拡散係数を検出限界とした。Fig3-5 に拡散セルを外気と遮断した状態の電池の検出幅を示す。

### 3-3 土壌毛管圧の調整

#### 3-3-1 土壌毛管圧調整器

試作した土壌毛管力調整器の概要を Fig.3-6 に示す。装置は大きく試料セル(1)、多孔質体(2)、ウォーターリザーバー(3)とチューブ(4)からなる。

ウォーターリザーバー(3)の水面部分と試料セル(1)の中央との高さの差が毛管力  $P_c$  ( $\text{cmH}_2\text{O}$ )になる。この毛管力を調整する事により、試料の空気飽和度を調整する事ができる。多孔質体(2)とウォーターリザーバー(3)はチューブ(4)を通して、水が連結している。

#### 3-3-2 土壌毛管圧の調整方法

土壌の空気飽和度を調整する過程は2つあり、1つは土壌を濡らしていく過程:imbibition もう1つは土壌から水を抜いていく過程:drainage である。imbibition と drainage は更に2つに分けられる。

imbibition

primary imbibition

土壌が全くの乾燥状態から水を侵入させていく作業

main imbibition

土壌からほとんど水を抜く。そうすると一部の水が残るが、ほぼ乾燥状態である、その状態に水を侵入させていく作業

drainage

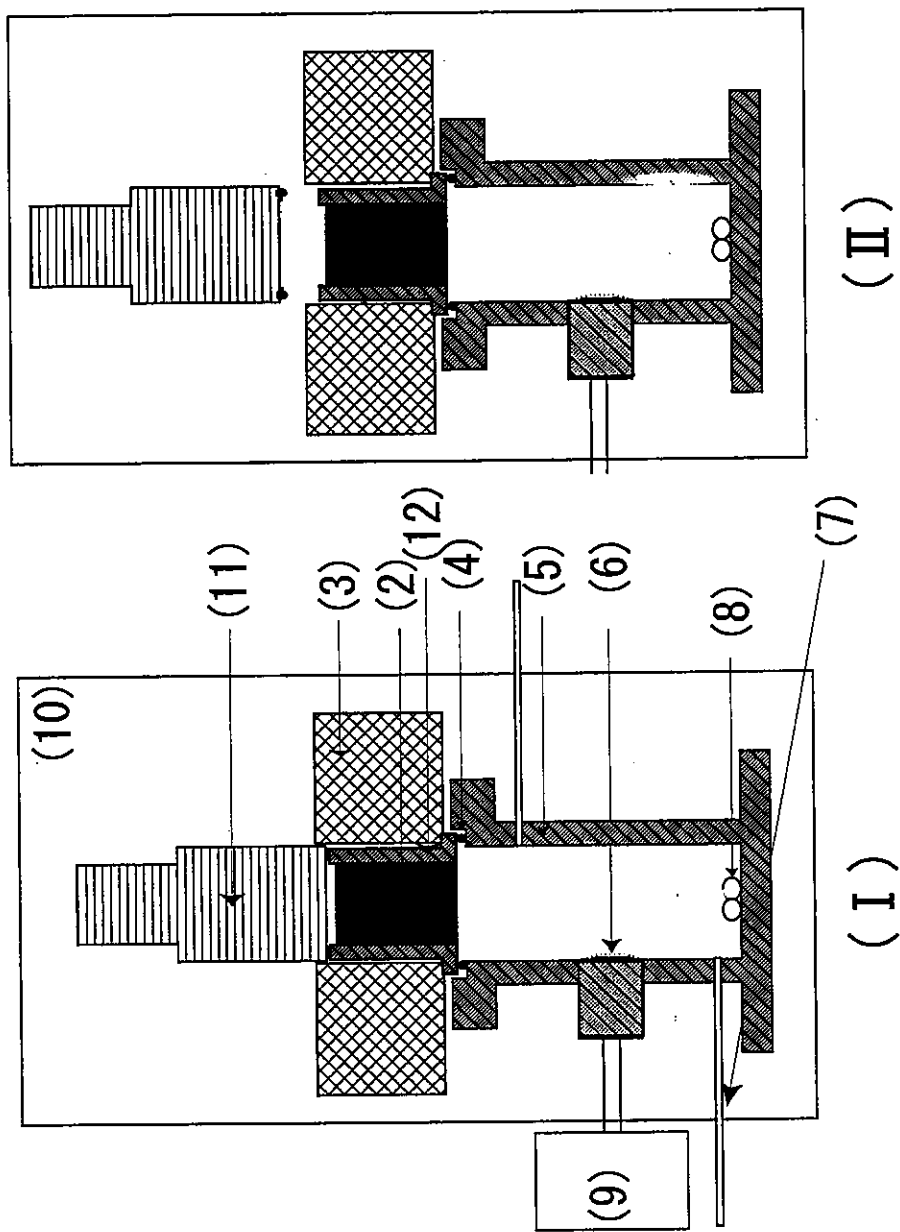
primary drainage

土壌孔隙に全てに水を侵入させている状態つまり空気飽和度  $S_g=0$  の状態から水を抜いていく作業

main drainage

$P_c$  を0にして空気飽和度が平衡に達した状態から水を抜いていく作業

本研究ではの空気飽和度の調整方法として imbibition ではほとんどが main imbibition で main drainage であり、一部 primary imbibition が存在する。drainage では全ての試料において  $P_c$  を0にしてから水を抜いたため、全てが main drainage である。



1. shutter 2. sample 3. weight 4. O-ring 5. diffusion cell 6. O<sub>2</sub> sensor 7. venting tube  
 8. stirrer 9. recorder 10. thermostat chamber 11. shutter 12. sample cell

Fig.3-1 Experimental apparatus for measuring gaseous diffusion coefficient.

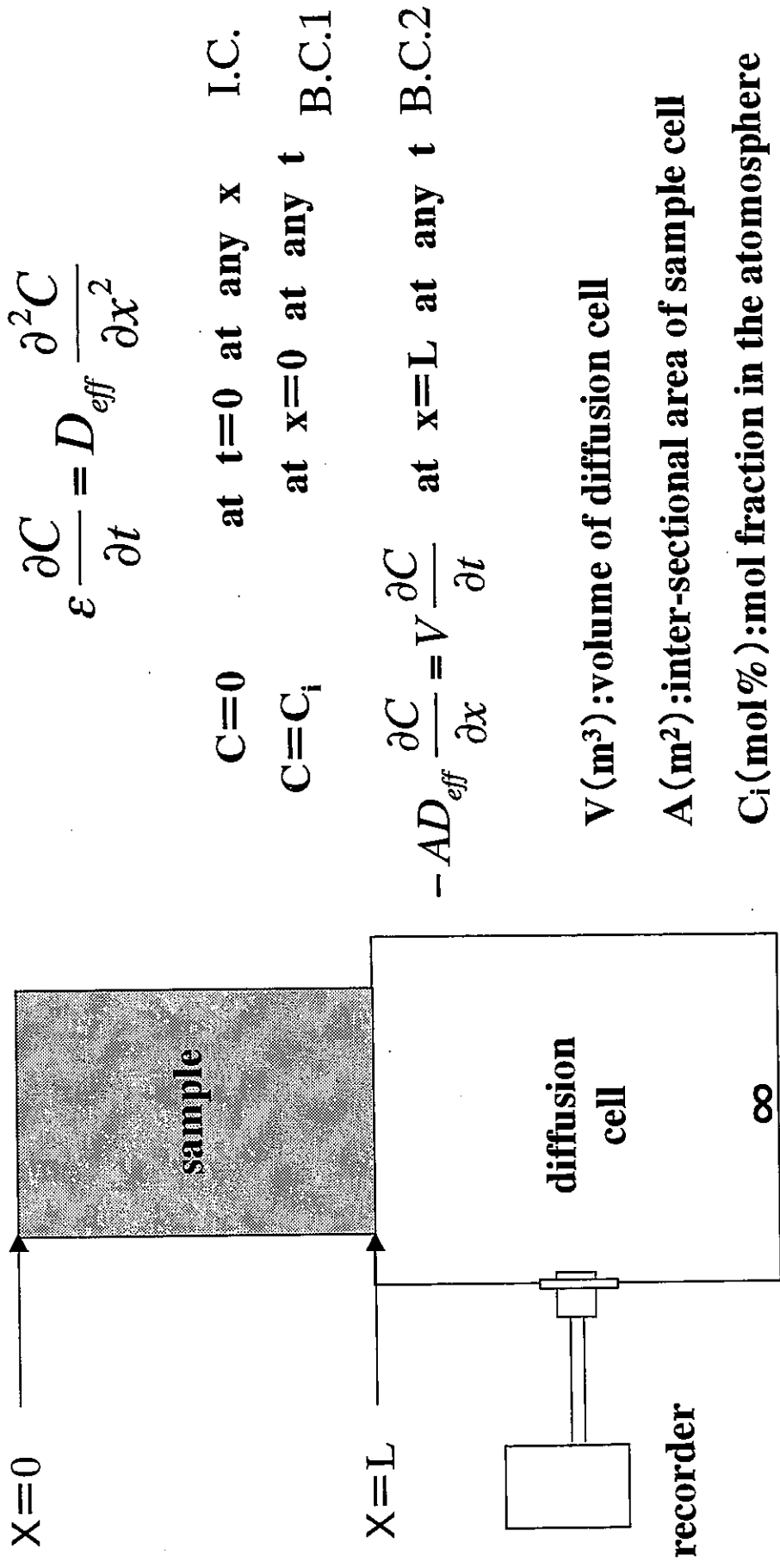
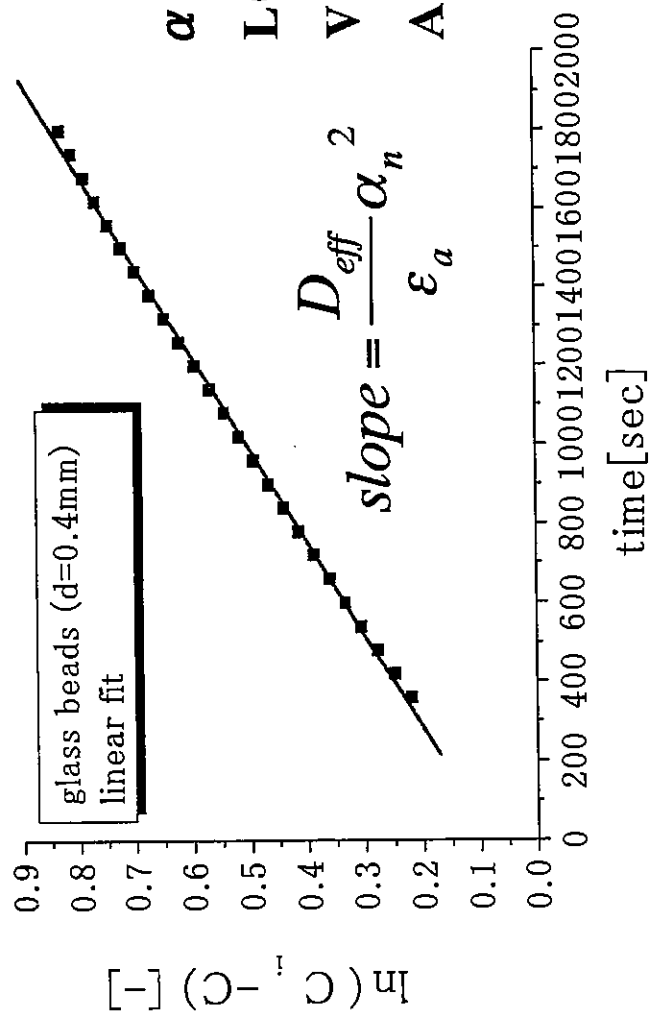


Fig.3-2 Idea of the state of partial differential equation ,B.C and I.C on O2 concentration derived from experimental state

solution  
at x=L

$$\ln(C_i - C) = \frac{D_{eff}}{\epsilon_a} \alpha_n^2 t + \ln\left(\frac{2C_i V h^2}{\{L(\alpha_n^2 + h^2) + h\}}\right)$$

$$h = \frac{V}{\epsilon_a A} = \alpha_n \tan(\alpha_n L) \quad (\text{eigen condition})$$



- $\alpha_n$  (m) : eigen number
- L (m) : length of diffusion cell
- V (m<sup>3</sup>) : volume of diffusion cell
- A (m<sup>2</sup>) : inter-sectional area of sample cell

Fig.3-3 deriving process from graph of time and  $\ln(C_i - C)$  on an experimental example



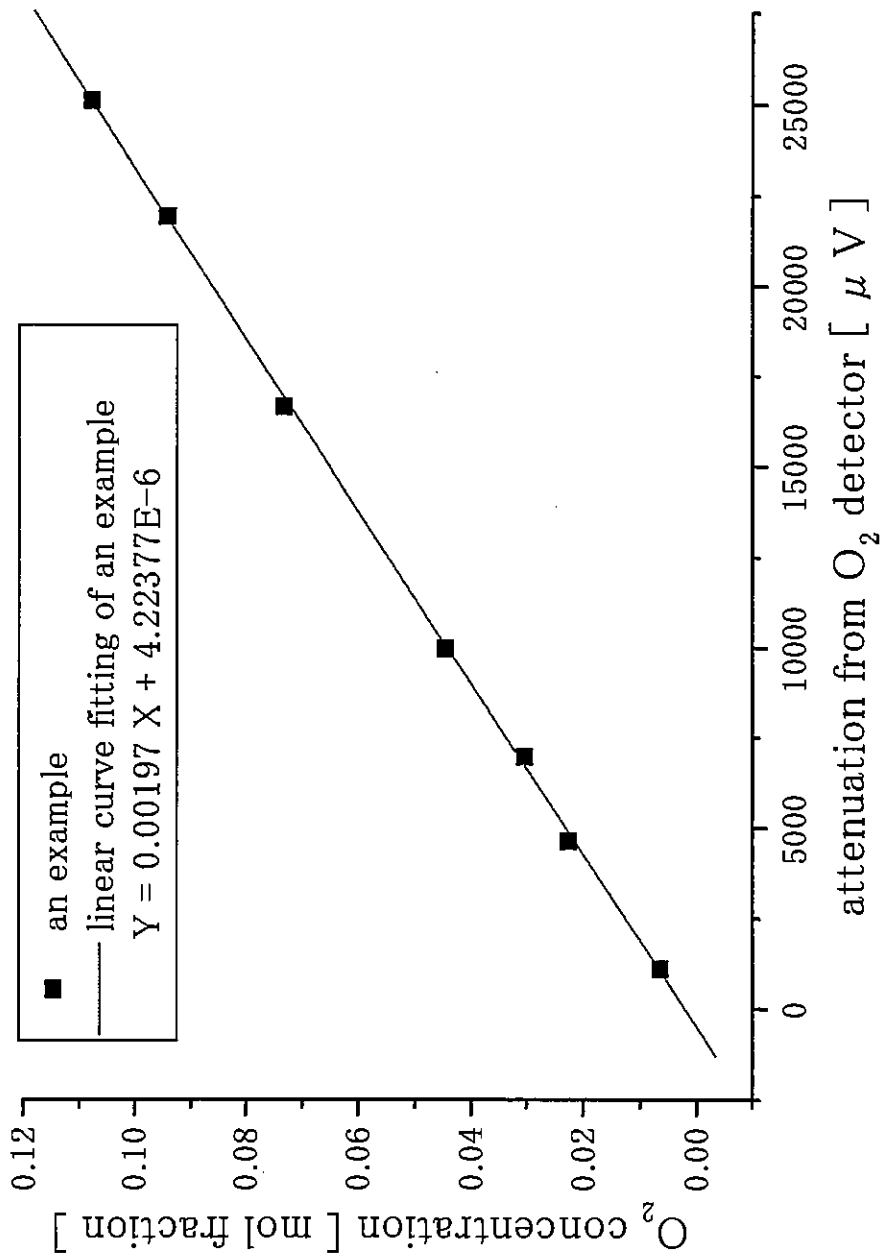


Fig.3-4 relation between O<sub>2</sub> concentration and attenuation from O<sub>2</sub> detector

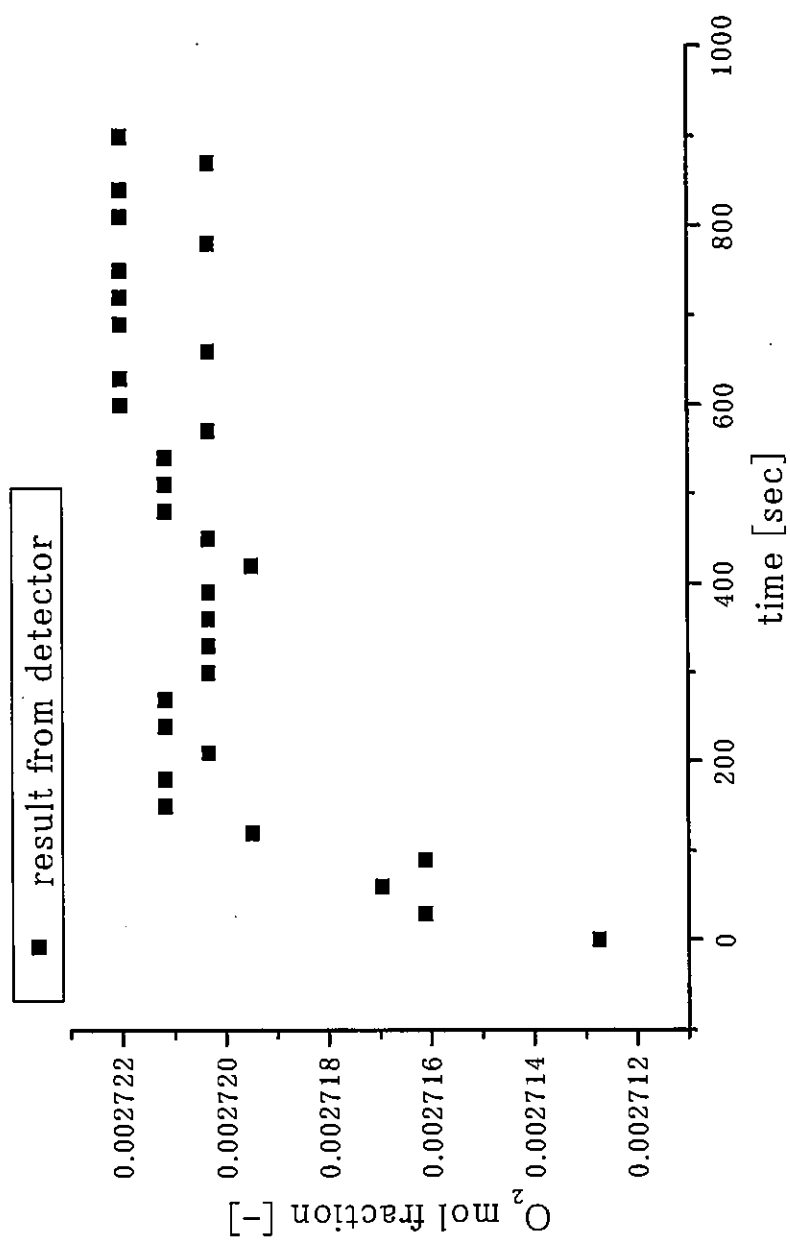


Fig.3-5 fractionation of output from O<sub>2</sub> detector

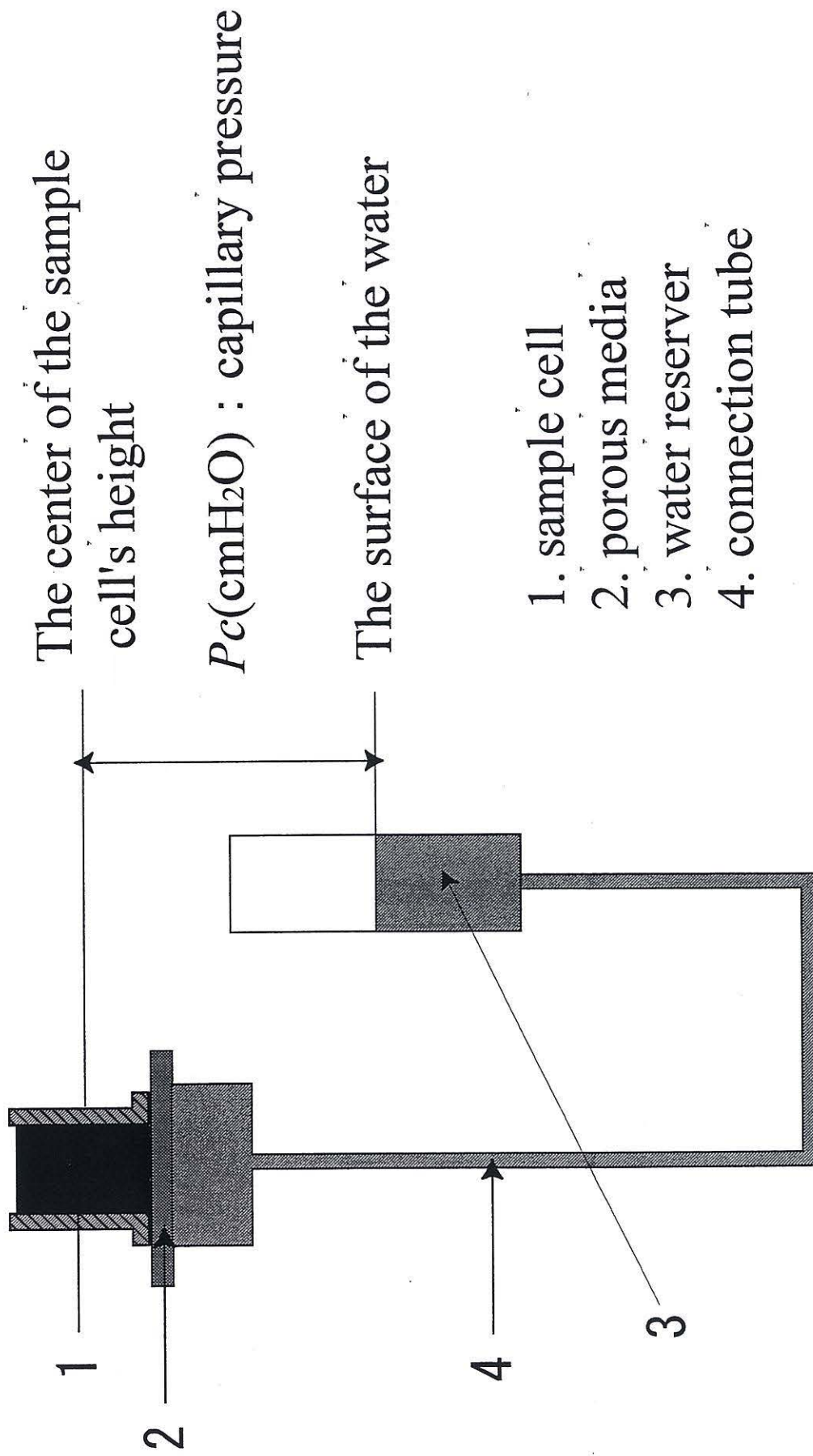


Fig.3-6 Experimental apparatus of controlling  $P_c$  and water saturation in porous media.

## 第4章 実験結果及び考察

### 4-1 実験結果

埼玉県農業試験場圃場土壌 (soil A) は、3つのセル、内灘海岸砂 (sand B、C) はそれぞれ2つのセルで実験を行なった。同じ土壌でも、それぞれのセルによって、土壌の充填のされ方が微妙に異なり、水分特性曲線、空気飽和度と有効拡散係数との関係が異なると考えられるため、ここでは、各セルごとに結果を示す。

Fig. 4.1.1~4.1.3 に埼玉県農業試験場圃場土壌 (soil A) の、Fig. 4.2.1~4.2.2 に内灘海岸砂 (粒径 0.1~0.35 mm, sand B) の、Fig. 4.3.1~4.3.2 に内灘海岸砂 (粒径 0.35~0.5 mm, sand C) の、空気飽和度  $S_g$  と比拡散係数  $D_{eff}/D_{dry}$  の関係、および空気飽和度  $S_g$  と毛管圧  $P_c$  の関係を示す。

### 4-2 臨界空気飽和度 $S_{gc}$

パーコレーション理論では、ボンドあるいはサイトパーコレーションにおいて、それ以下では sample spanning cluster が存在せず、従って conductivity が 0 となる occupation probability の threshold が存在する。これを、土壌気相に適用すると、それ以下では有効拡散係数が 0 となるような空気飽和度の閾値が存在することが予測される。本研究の目的のひとつは、実際にこのような閾値が存在するか否かを実験で明らかにすることにある。

さて、water wet な土壌への水の浸入過程 (imbibition) においては、毛管圧  $P_c$  が負圧となっても、水飽和度は 1 にはならず、ある程度の空気がトラップされて残ることが知られている。このようにトラップされた空気の飽和度を residual saturation と呼ぶ。この、residual saturation では、気相間の連結が分断されており、従って、気相の有効拡散係数が 0 となることが予測される。すなわち、この residual saturation が臨界空気飽和度  $S_{gc}$  (threshold air saturation) を与えると考えられる。

Shaefer et al. (1996) は、water wet な土壌に油 (物質名) を導入し、油相の飽和度と油相中における有機物質の拡散係数の関係を調べ、ある油飽和度において、拡散抵抗が著しく大きくなることを明らかにし、その飽和度で油相の連結性が失われるためであると考察している。また、彼らは、この油飽和度を、水銀—水の main imbibition 過程でトラップされる水銀の residual saturation とほぼ等しいとしている。すなわち、Shaefer et al. (1996) は、本研究で著者が気相において示そうとしていることを油相において示したと言える。

さて、この residual saturation は、空気飽和度がゼロからの primary drainage では臨界空気飽和度となるとは考えられない。residual saturation が臨界空気飽和度となるのは、primary imbibition、main drainage、main imbibition と、その周辺の scanning 過程のみである。ところが、これらの過程においては、理論上、residual saturation 以下の空気飽和度は実現できない。従

って、実験では、residual saturation 以下で有効拡散係数が 0 となることを示すことができない。このため、residual saturation が threshold であることを示すためには、Shaefer et al. (1996) が油相で示したのと同様に、空気飽和度の residual saturation 近傍で、拡散係数が 0 に近づくことを示す必要がある。

本研究でも、実際に primary imbibition、main drainage、main imbibition の過程において、residual saturation 近傍で拡散係数が 0 に近づくかどうかを検討する。このために、Fig. 4.4.1～Fig. 4.4.3、Fig. 4.5.1～Fig. 4.5.2、Fig. 4.6.1～Fig. 4.6.2 に、埼玉県農業試験場圃場土壌、内灘海岸砂の、空気飽和度  $S_g$  と比拡散係数  $D_{eff}/D_{dry}$  との関係、および空気飽和度  $S_g$  と毛管圧  $P_c$  との関係を、両対数にプロットしたものを示す。

それぞれのセルにおける residual saturation は、空気飽和度と毛管圧との関係(土壌水分特性曲線)より読み取ることができ、これを図中に示してある。さて、 $\text{Log}(S_g)$  と  $\text{Log}(D_{eff}/D_{dry})$  のグラフより、全てのセルにおいて、比拡散係数が、この residual saturation の近傍で著しく小さくなっていることが分かる。このことは、とりもなおさず、土壌水分特性曲線より読み取られた residual saturation が、それ以下では拡散係数が 0 となる臨界空気飽和度となることを示している。Table 4-1 にそれぞれの試料 (cell) で求めた、臨界空気飽和度  $S_{gc}$  を示す。

これらの考察により、気体の拡散係数を推算する式は拡散係数がある空隙率で 0 となる不連続モデルが立てられると予想される。

### 4-3 ヒステリシス

水分特性曲線にヒステリシスがあることは良く知られているが、拡散係数にヒステリシスが存在するかどうかについて明らかではない。多くの研究者が、ヒステリシスのみられないデータを得ている。一方、浸潤過程と脱水過程で僅かながら拡散係数に違いが見られたデータ (Sung-Ho. et al., 1976) も報告されている。また、Steel and Neeber (1994) は、pore を throat で連結したネットワークモデルで、毛管力による水分—空気の置換を計算し、そのネットワークモデルにおけるパラメーター変えて 3 種類の拡散係数を計算したところ、全てについて imbibition と drainage において著しいヒステリシス hysteresis が得られることを報告している。

本研究では、土壌水分特性曲線を測定する装置を用いて、primary imbibition、main drainage、main imbibition の過程を正確に区別して、それぞれの過程における空気飽和度と比拡散係数との関係を調べた。その結果は Fig. 4.1.1～Fig. 4.1.3、Fig. 4.2.1～Fig. 4.2.2、Fig. 4.3.1～Fig. 4.3.2 に示したとおりである。さて、埼玉県農業試験場圃場土壌 (soil A) においては、drainage と imbibition でほとんど差が見られず、差が見られてもほぼ測定誤差の範囲にあると考えられる。一方、内灘海岸砂については、drainage と imbibition において、比拡散係数に著しい差が見られた。

Steel and Neeber (1994) のネットワークモデルによるシミュレーション結果と本研究の実験結果が定性的に同じ挙動を示している。この事は不飽和土壌における気体拡散係数推算にネットワークモデルによるシミュレーションを適用できる可能性があるといえる。

## 4-4 パーコレーションモデル式

### 4-4-1 $S_g'$ と $D_{eff}/D_{dry}'$

実験の初期の段階では土壌毛管力による空気飽和度の調整を行わなかったが、途中から毛管力による空気飽和度の調整を行っている。Fig.4.1～4.3 に示しているのは毛管力を調整して実験を行ったデータである。そこでそれら空気飽和度を調整していないデータと調整しているデータの2種類のを合わせたデータの空気飽和度  $S_g$  と比拡散係数  $D_{eff}/D_{dry}$  との関係のプロットしたものを示す。Fig.4.7 に soil A を、Fig.4.8 に sand B を、Fig.4.9 に sand C を示す。

2章理論の4項で eq.2-14 から次の式が Fig.4.2.1.x(a) の散布図の近似式として用いることができる。

$$\frac{D_{eff}}{D_{dry}} = \left( \frac{S_g - S_{gc}}{1 - S_{gc}} \right)^\alpha \quad S_g \geq S_{gc} \quad \text{eq.4-1}$$

4-2 で述べたように臨界空気飽和度は存在することから  $S_g < S_{gc}$  においては  $D_{eff}/D_{dry}$  が 0 である。2章理論の4項で述べたようにパーコレーション理論では臨界状態付近でべき乗則が成り立つとされているが、本研究では空気飽和度が比較的高い点でもこの式が成り立つと予測している。Troeh(1982)も同様の式を導いている。

本研究では更にパーコレーション理論から解釈される変更を加えてみる。Fig.4.4 と Fig.4.6 のそれぞれのグラフにおいて空気飽和度  $S_g$  が比較的高い点、sand A の場合  $S_g=0.88$ 、sand C の場合  $S_g=0.93$  にそれぞれに屈曲が見られる。これを肩 (shoulder) を  $S_s$  と呼ぶこととする。

$S_g > S_s$  では空気飽和度に対する比拡散係数の傾きが明らかに少ないことから、水がランダムに土壌孔隙に侵入するパーコレーション理論が成立していないと考えられる。この現象に関しては水が inter-particle pore に浸透している、または irreducible water 分の水分が土壌孔隙に残っているなどの可能性考えられる。

これらの事柄から2章理論の4項のモデルを考慮するとパーコレーション理論の水の浸透に関して  $S_g > S_s$  では eq.4-1 は成り立たない事が予想できる。また逆に  $S_g < S_s$  においてパーコレーション理論が成り立つと予想できるので  $S_g$  が横軸最大の 1 になるように操作すればよいと考えられる。

以上のことにより横軸である  $S_g$  を  $S_s$  で割った値 (以下  $(S_g)'$  と呼ぶ) を新しく横軸の値に、 $D_{eff}/D_{dry}$  を  $S_s$  における  $D_{eff}/D_{dry}$  で割ったもの (以下  $(D_{eff}/D_{dry})'$  と呼ぶ) を縦軸の値にとると eq.4-2 は次の様に変更することができる。

$$\left( \frac{D_{eff}}{D_{dry}} \right)' = \left( \frac{(S_g)' - (S_{gc})'}{1 - (S_{gc})'} \right)^\alpha \quad (S_g)' \geq (S_{gc})' \quad \text{eq.4-2}$$

Fig.4.5 では変曲点が見られないのでそのままの補正しないデータを用いる事とする。Table.4.2 に試料名と  $S_s$  の関連を示す。そして空気飽和度  $(S_g)'$  と  $(D_{eff}/D_{dry})'$  の関係を示す。soil A を Fig.4.10.1～Fig.4.10.3 に、sand B を Fig.4.11.1 から Fig.4.11.2 に、sand C を Fig.4.12.1

～Fig.4.12.2 に示す。また  $(S_g)'$  と  $(D_{eff}/D_{dry})'$  の関係を eq.4-2 により最小 2 乗法により近似をした。その結果も Fig.4.10～Fig.4.12 に載せている。また Table4.3 に求めた  $\alpha$  の値と相対誤差を示す。

また eq.4-2 は両辺の対数を取って次式に変換する事ができる。

$$\log \left[ \left( \frac{D_{eff}}{D_{dry}} \right)' \right] = \alpha \log \left[ \left( \frac{(S_g)' - (S_{gc})'}{1 - (S_{gc})'} \right) \right] \quad (S_g)' \geq (S_{gc})' \quad \text{eq.4-3}$$

eq.4-3 でも最小 2 乗法により近似して  $\alpha$  を求めた。  $\log[(D_{eff}/D_{dry})']$  と  $\log[((S_g)' - (S_{gc})') / (1 - (S_{gc})')]$  をプロットしたグラフも Fig.4.10～Fig.4.12 に示す。この eq.4-3 で最小 2 乗法により近似して得られた  $\alpha$  と相対誤差は Table4.4 に示す。

#### 4-4-2 $\alpha$ と $\lambda$

指数  $\alpha$  と、土壌の粒子径分布に関して考察を行う。 Fig4.1.x、Fig4.2.x、Fig4.3.x の (b) は水分保持曲線を示している。 drainage ではある土壌毛管力で空気飽和度が急激に上がる。 imbibition ではその逆である。水分飽和度と毛管力の両対数を取ったグラフのこの平衡状態における傾きに関して、この傾きが大きいほど粒径分布は大きいということが判っている。この傾きは  $1/\lambda$  と定義され (Dullien (1992))。つまりは  $\lambda$  が大きくなれば孔径分布が小さくなる。

また Freijer(1994)にも本研究と同様のデータが存在する、そのデータも含め考察を行う。

Table4.1 にあるように soil A は全てのセルにおいて  $S_{gc}=0.28$  であり、sand B は cell1、cell2 により  $S_{gc}$  の値が大きく異なる。そのため sand B では cell1 の  $S_{gc}$  が比較的他の試料と近い値を持つ cell1 の  $\lambda$  と  $\alpha$  の値を算出した。 sand C は cell1,2 ともに  $S_{gc}$  少々違いがあるが、 $S_{gc}$  は近い値であると予測する事ができる。

この事から  $\lambda$  を算出する場合、soil A と sand C を cell により区別したデータをまとめて、sand B は cell により区別したデータで、それぞれ  $\alpha$  と  $\lambda$  を算出する事にする。 soil A は  $S_{gc}=0.28$  とし、sand B は Table4.1 にあるデータを用い、sand C は  $S_{gc}=0.235$  として Table4.1 にあるデータの平均の値とした。

Table4.4 に試料名 (cell 名) と上記の通り計算した結果  $\alpha$  と  $\lambda$  を示す。

$\lambda$  と  $\alpha$  の相関関係を調べてみた。 Fig.4.13 に横軸に  $\lambda$ 、縦軸に  $\alpha$  をプロットしたものを示す。

Fig.4.13 のグラフにおいて  $\lambda$  が高いほど累乗指数  $\alpha$  は高くなる傾向が見られる。この事から土壌粒子の粒径分布が大きくなるほど、 $\alpha$  も同様に大きくなると判断する事ができる。

Table4.1 sample cell and  $S_{gc}$  from experimental result

sample	cell	$S_{gc}$
sand A	cell 1	0.28
sand A	cell 2	0.28
sand A	cell 3	0.28
sand B	cell 1	0.24
sand B	cell 2	0.09
sand C	cell 1	0.22
sand C	cell 2	0.25

Table4.2 sample name ,  $S_s$  and  $(D_{eff}/D_{dry})^S$

sample	$S_s$	$(D_{eff}/D_{dry})^S$
sand A	0.80	0.87
sand B	1	1
sand C	0.93	0.95

Table4.3 sample ,  $\alpha$  and relative error obtained by fitting

experimental result to eq.4-2

sample·cell	$\alpha$ imbibition	S.D	$\alpha$ drainage	S.D
sand A,cell1	1.04	0.010862	0.87	0.02157
sand A,cell2	1.34	0.024025	1.17	0.024313
sand A,cell3	1.05	0.039509	0.894	0.036736
sand B,cell1	2.13	0.001079	2.45	3.33487E-05
sand B,cell2	1.52	0.004705	2.71	0.002451
sand C,cell1	1.71	0.030662	2.75	0.024126
sand C,cell2	1.77	0.002311	2.77	0.002855



Table4.4 sample ,  $\alpha$  and relative error obtained by fitting  
experimental result to eq.4-3

sample·cell	$\alpha$ imbibition	relative error	$\alpha$ drainage	relative error
sand A,cell1	0.827	0.824	0.858	0.910
sand A,cell2	0.9505	0.7261	1.1453	0.968
sand A,cell3	0.7189	-0.1868	0.7965	0.8535
sand B,cell1	1.7566	0.856	2.1484	0.9907
sand B,cell2	1.4141	0.9757	3.1603	0.969
sand C,cell1	1.9986	0.8538	2.5001	0.9646
sand C,cell2	1.794	0.9989	2.1254	0.9596

Table4.5 sample cell number ,  $S_{gc}$  ,  $\alpha$  and  $\lambda$

sample·cell	$S_{gc}$	$\alpha$ imbibition	$\lambda$ imbibition	$\alpha$ drainage	$\lambda$ drainage
sand A	0.28	1.17	0.7	0.97	0.39
sand B	0.24	2.09	0.93	2.35	2.72
sand C	0.235	1.75	1.00	2.83	2.39

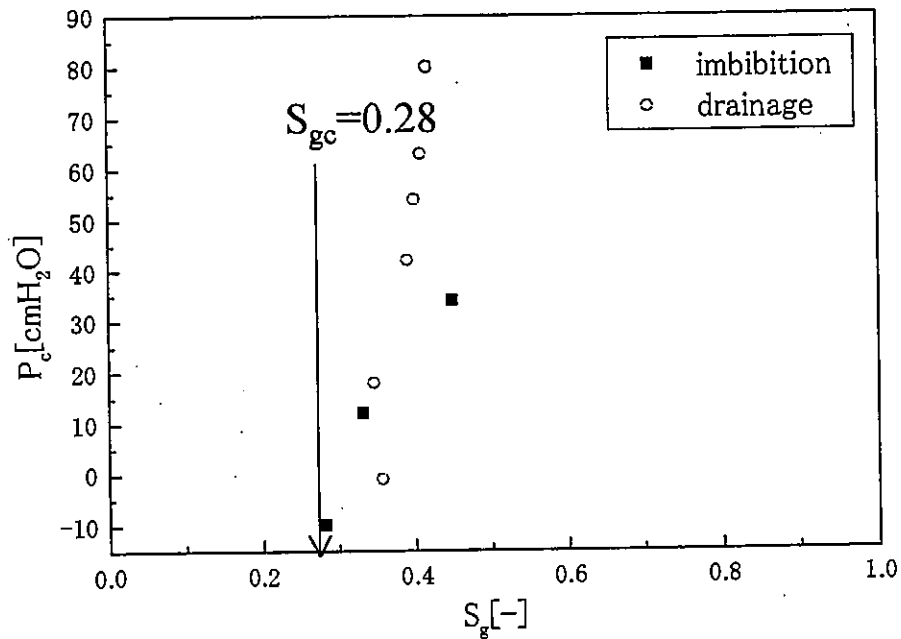
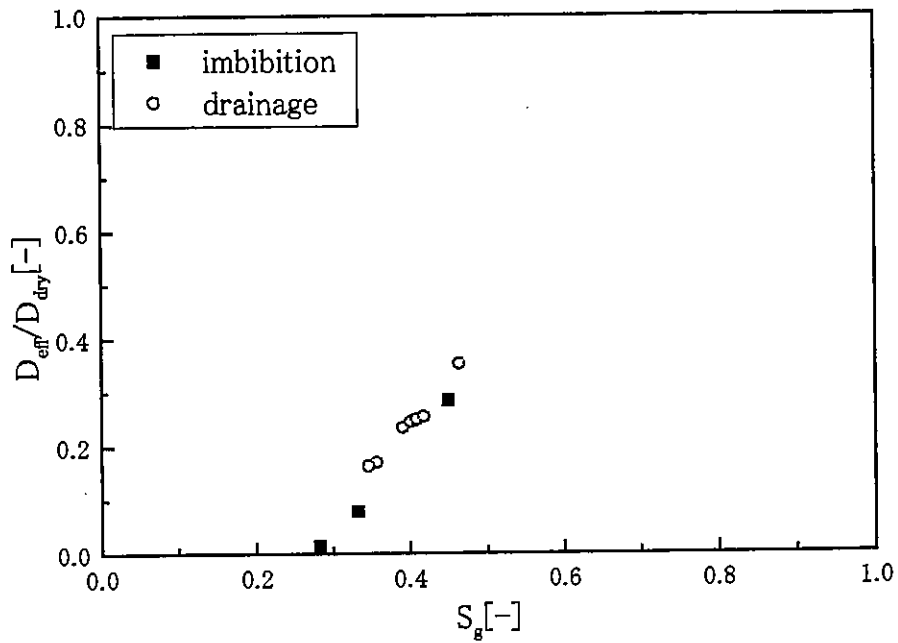


Fig.4.1.1 relation between  $S_g$  and  $D_{eff}/D_{dry}$  and moisture retention curve( $S_g : P_c$ ) on soil A cell 1

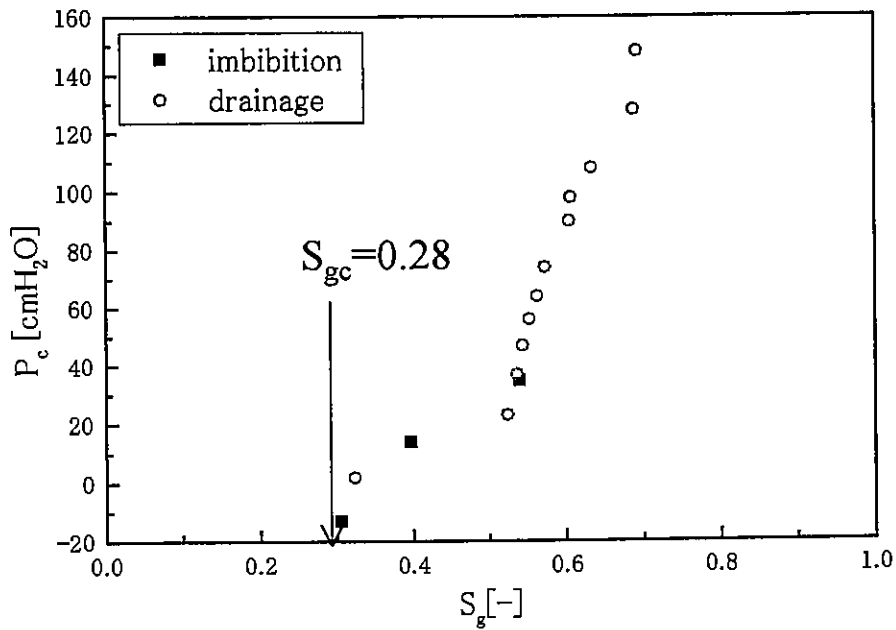
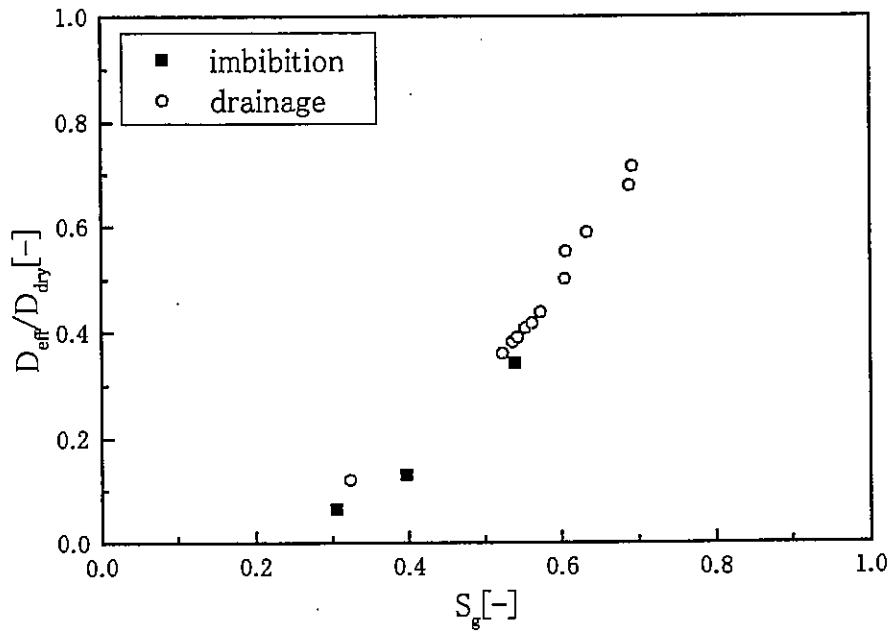


Fig.4.1.2 relation between  $S_g$  and  $D_{eff}/D_{dry}$  and moisture retention curve( $S_g : P_c$ ) on soil A cell 2

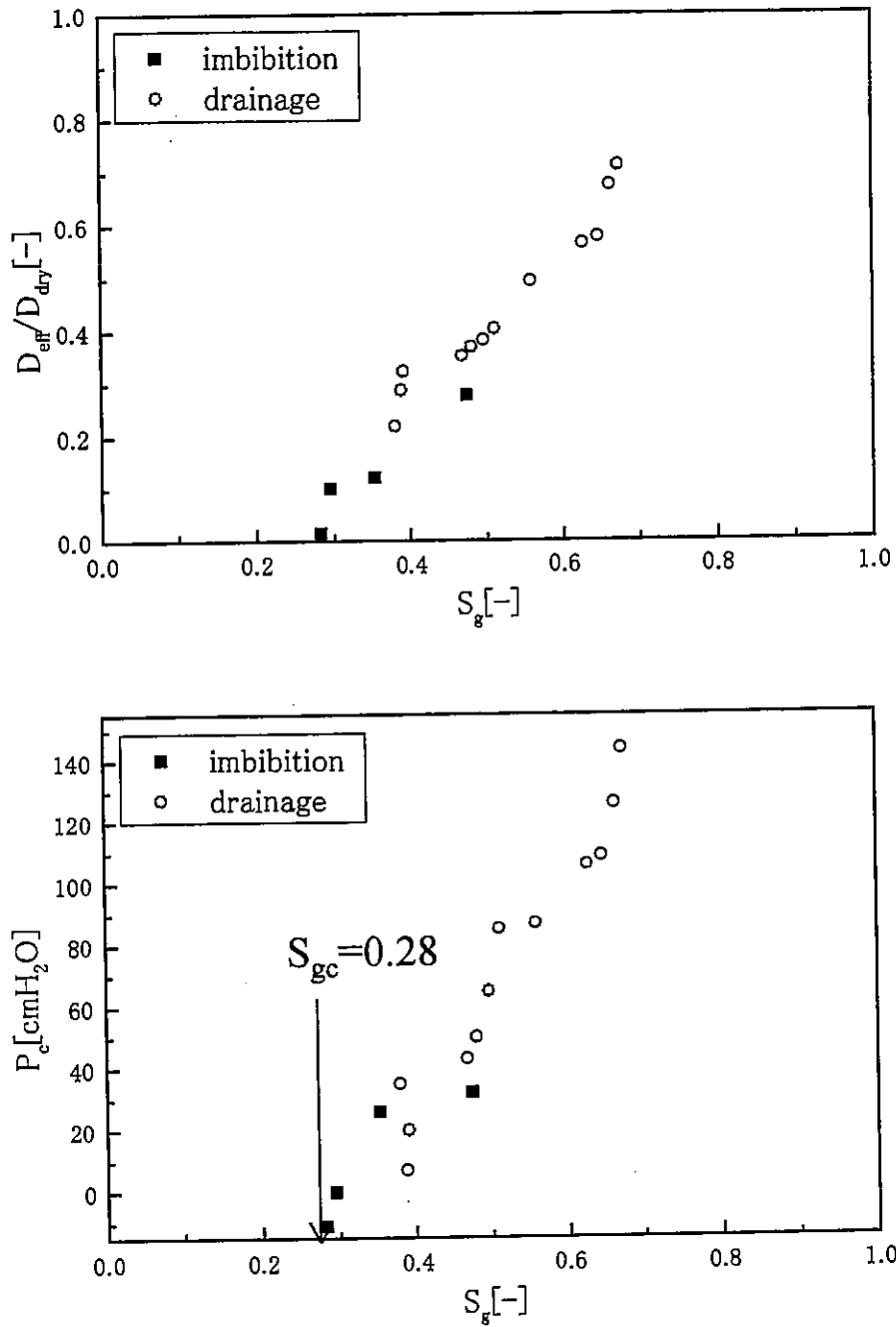


Fig.4.1.3 relation between  $S_g$  and  $D_{eff}/D_{dry}$  and moisture retention curve( $S_g : P_c$ ) on soil A cell 3

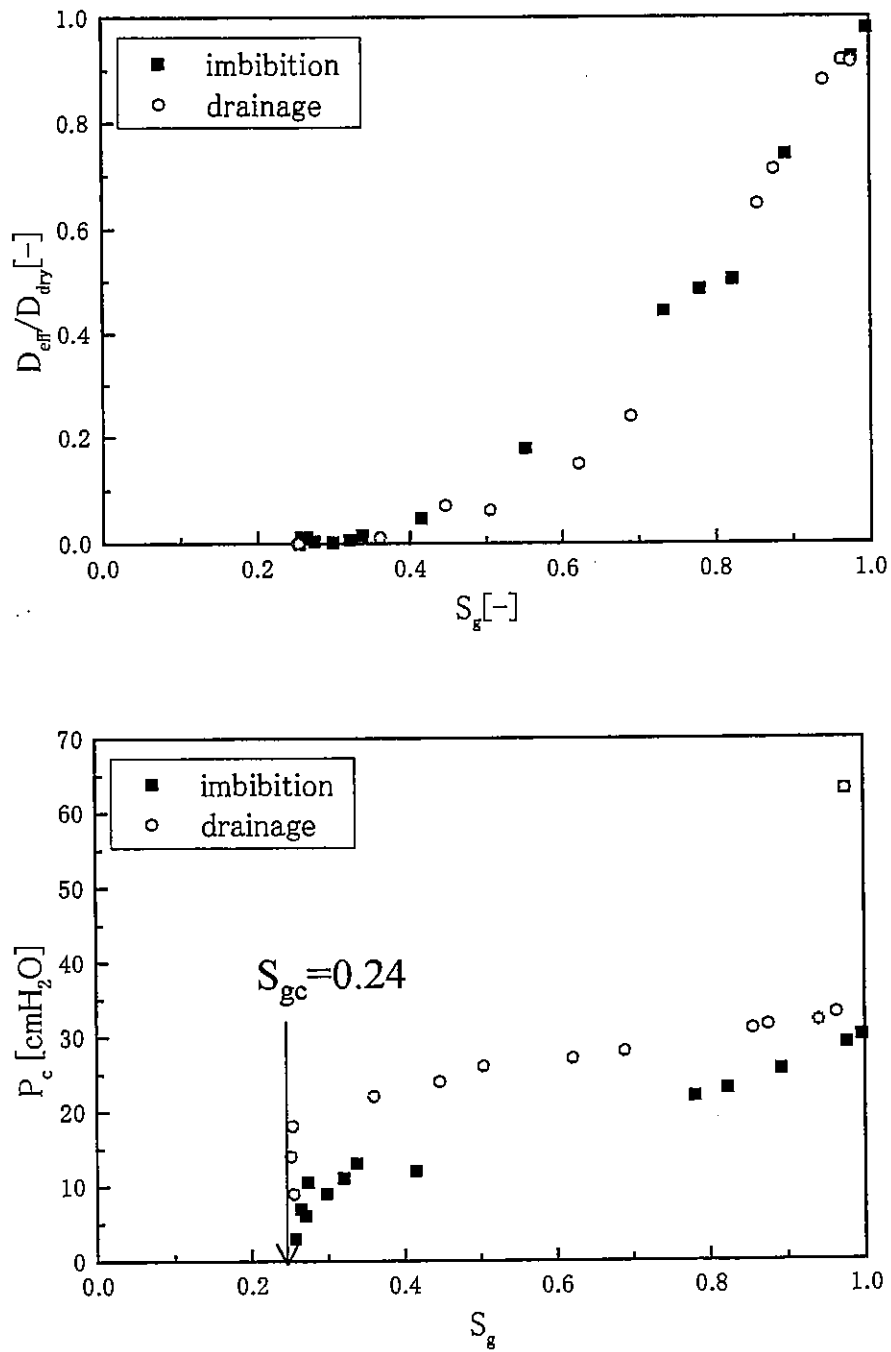


Fig.4.2.1 relation between  $S_g$  and  $D_{eff}/D_{dry}$  and moisture retention curve( $S_g : P_c$ ) on sand B cell 1

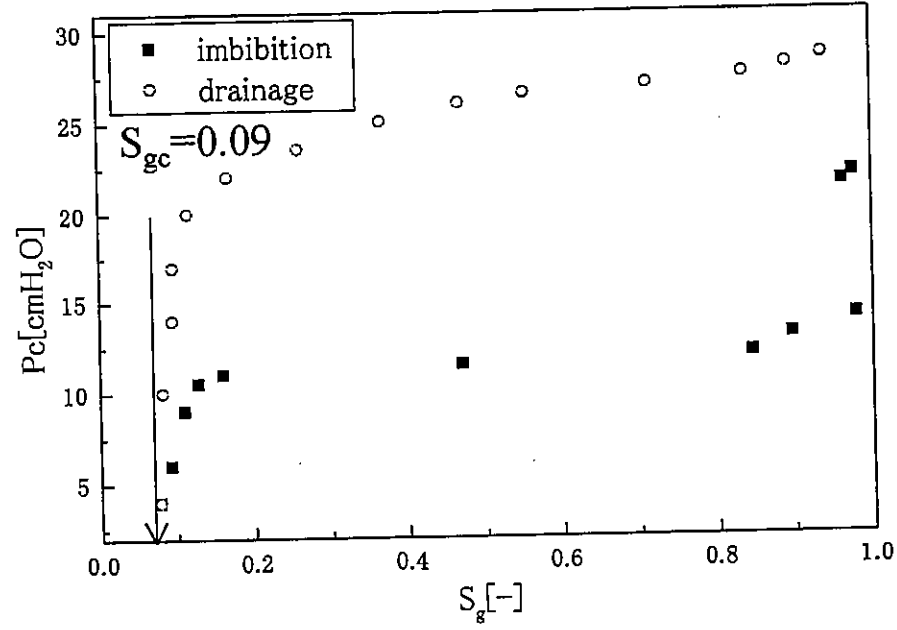
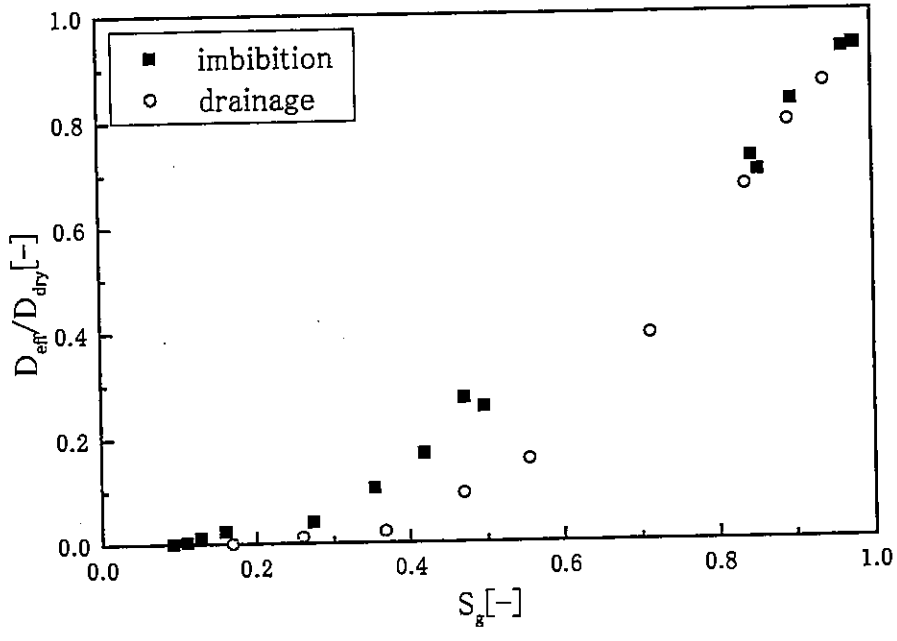


Fig.4.2.2 relation between  $S_g$  and  $D_{eff}/D_{dry}$  and moisture retention curve( $S_g : P_c$ ) on sand B cell 2

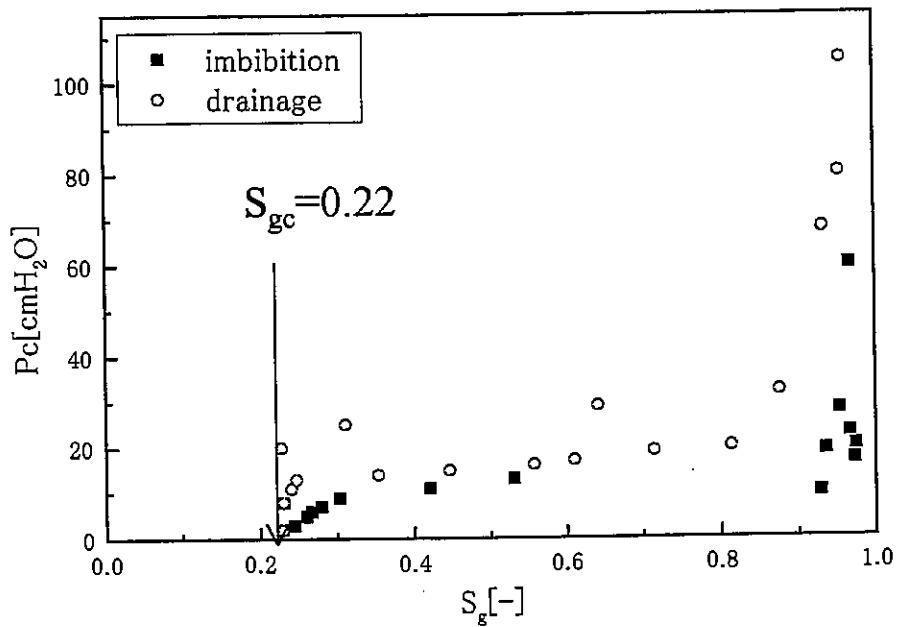
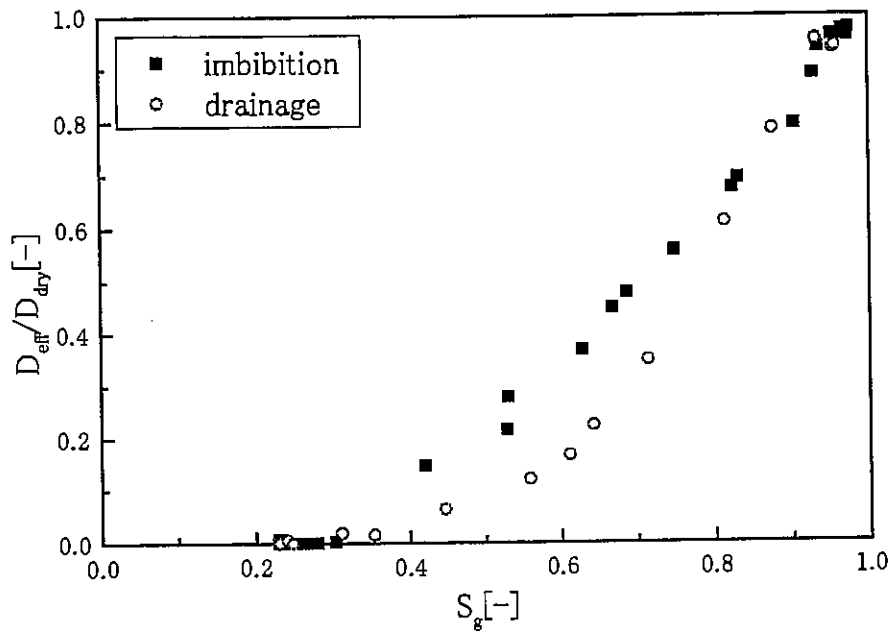


Fig.4.3.1 relation between  $S_g$  and  $D_{eff}/D_{dry}$  and moisture retention curve( $S_g : P_c$ ) on sand C cell 1

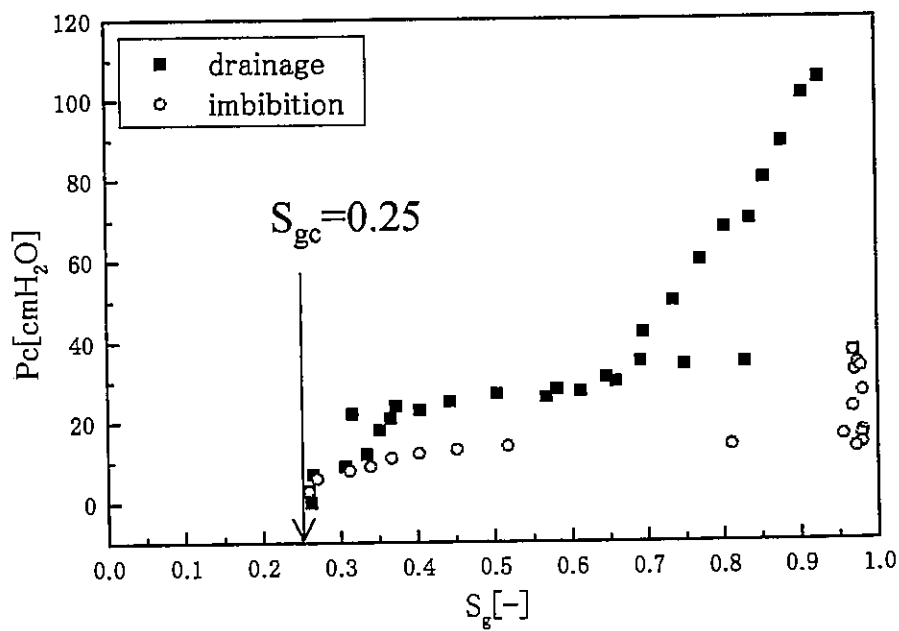
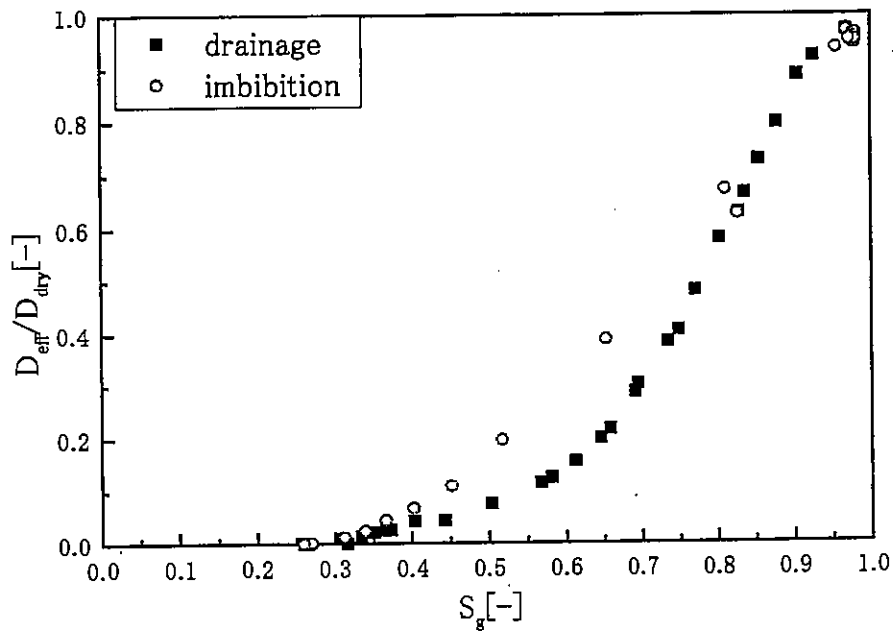


Fig.4.3.2 relation between  $S_g$  and  $D_{eff}/D_{dry}$  and moisture retention curve( $S_g : P_c$ ) on sand C cell 2



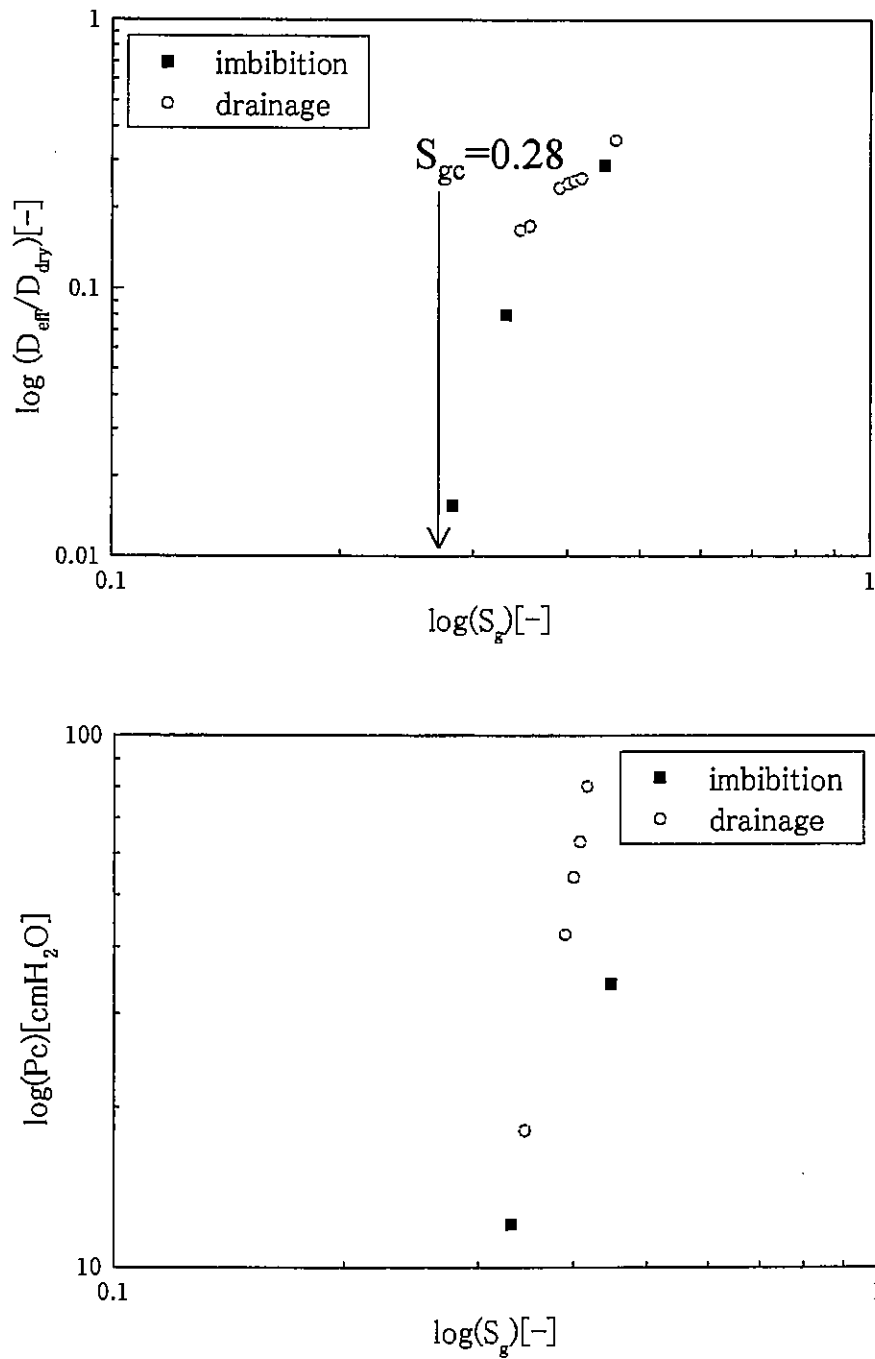


Fig.4.4.1 log-log plot of relation between  $S_g$  and  $D_{\text{eff}}/D_{\text{dry}}$  and moisture retention curve( $S_g : P_c$ ) on soil A cell 1

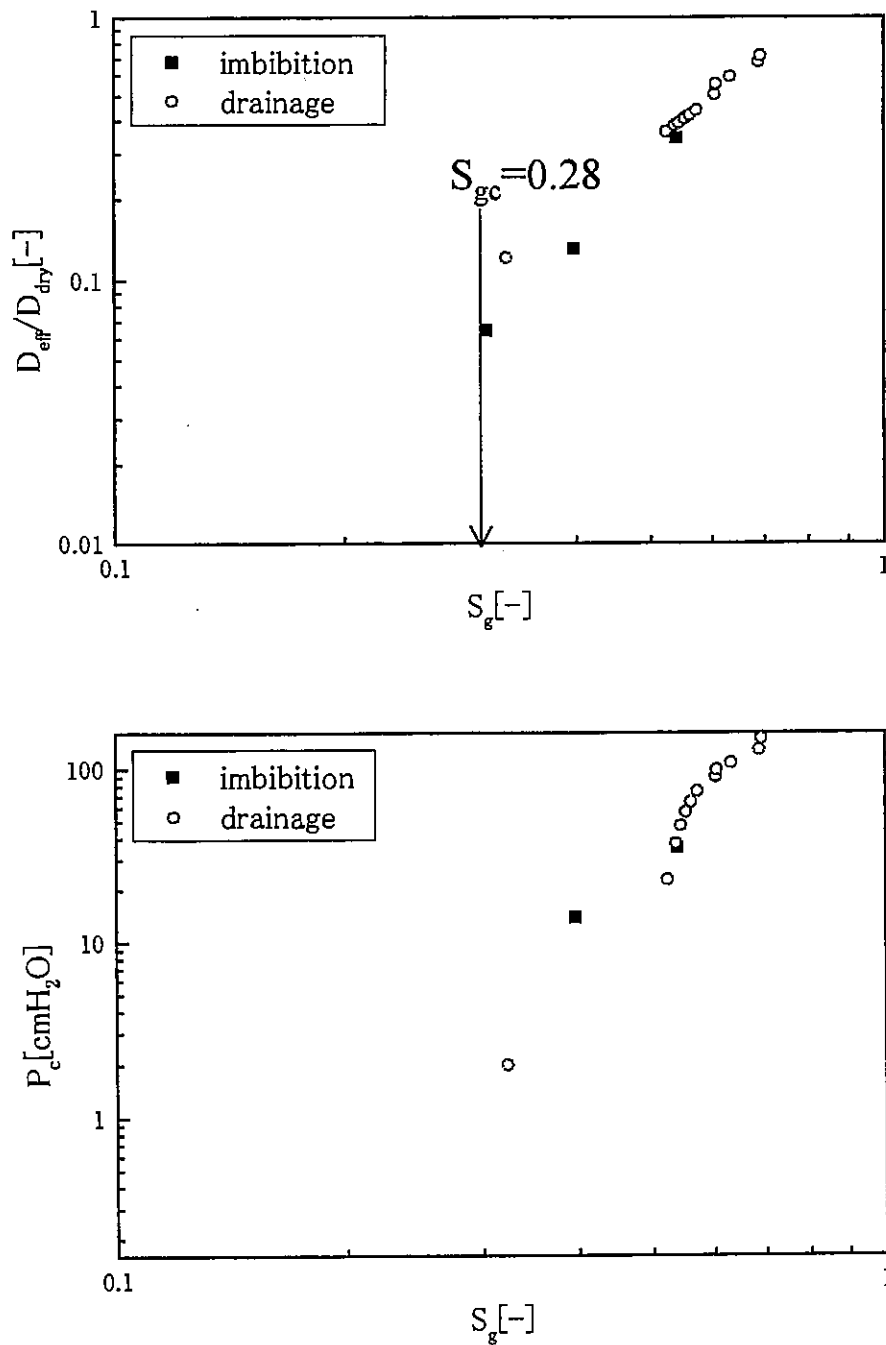


Fig.4.4.2 log-log plot of relation between  $S_g$  and  $D_{eff}/D_{dry}$  and moisture retention curve( $S_g : P_c$ ) on soil A cell2

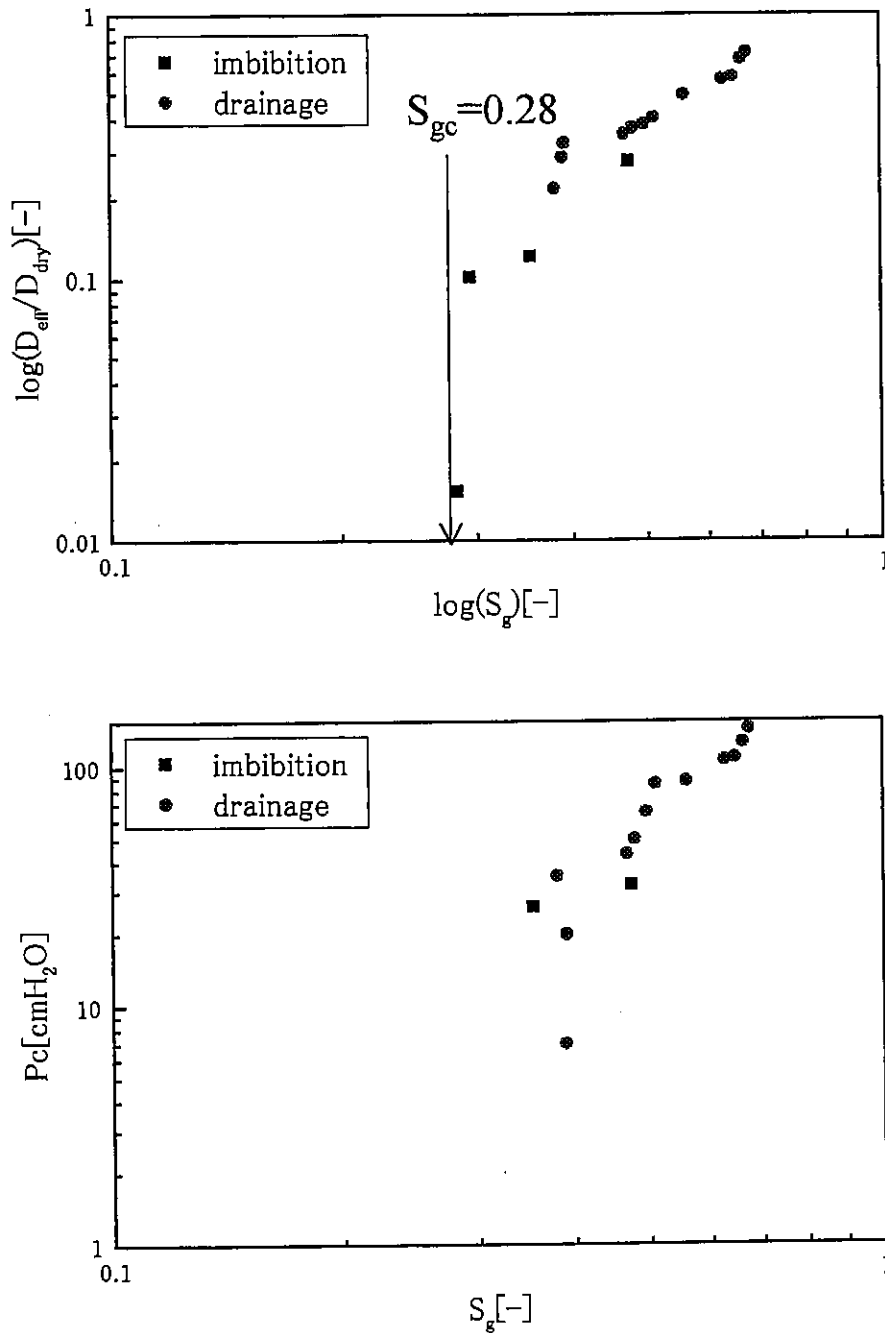


Fig.4.4.3 log-log plot of relation between  $S_g$  and  $D_{eff}/D_{dry}$  and moisture retention curve( $S_g : Pc$ ) on soil A cell3

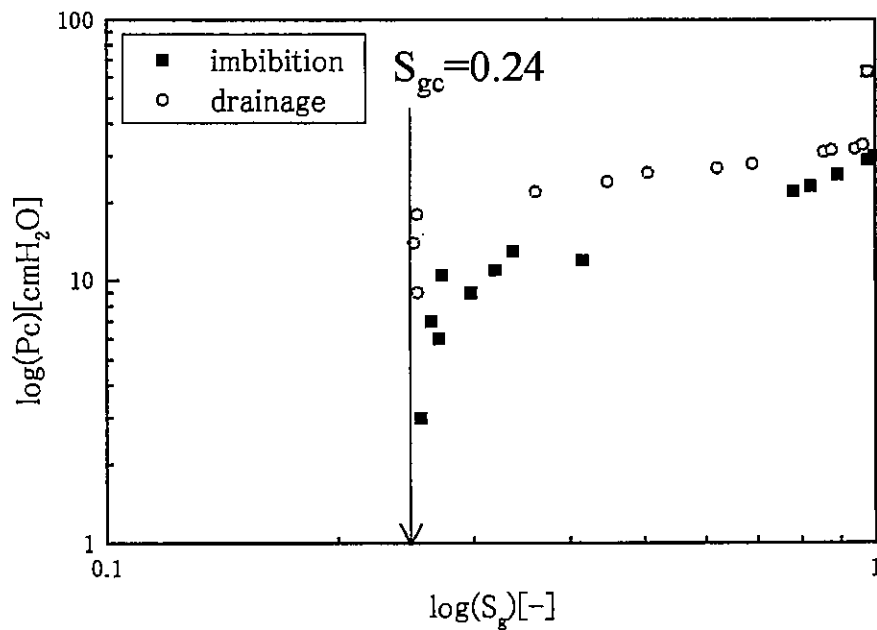
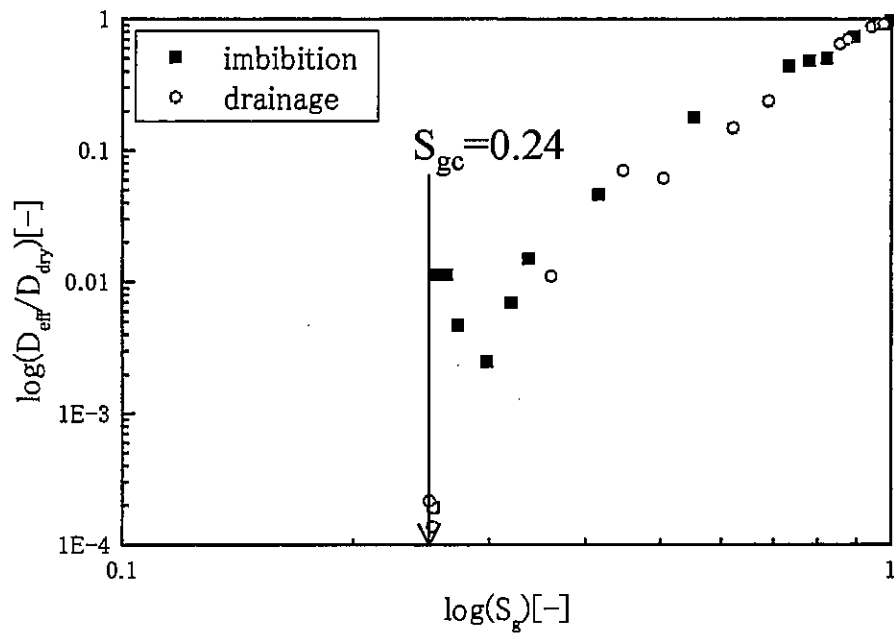


Fig.4.5.1 log-log plot of relation between  $S_g$  and  $D_{\text{eff}}/D_{\text{dry}}$  and moisture retention curve( $S_g : P_c$ ) on sand B cell 1

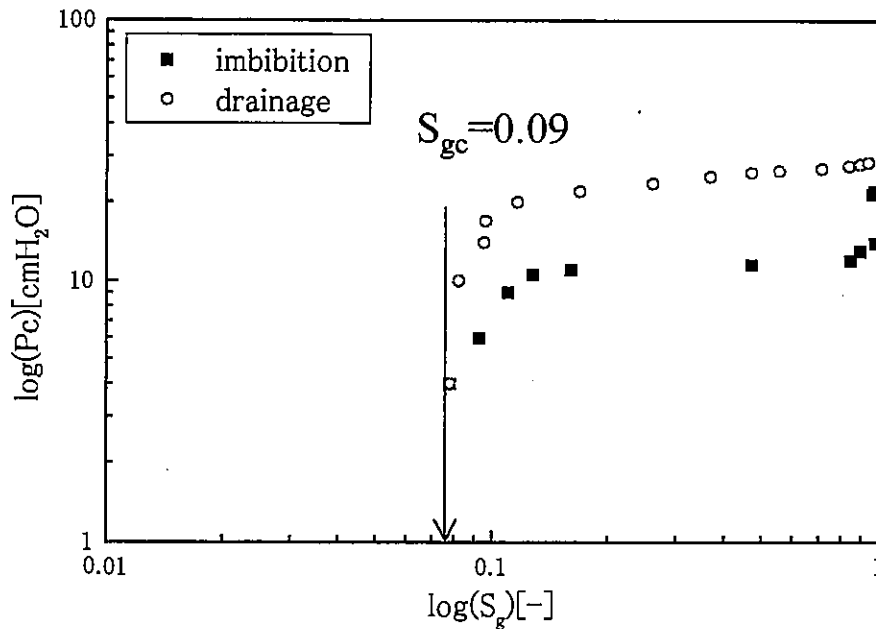
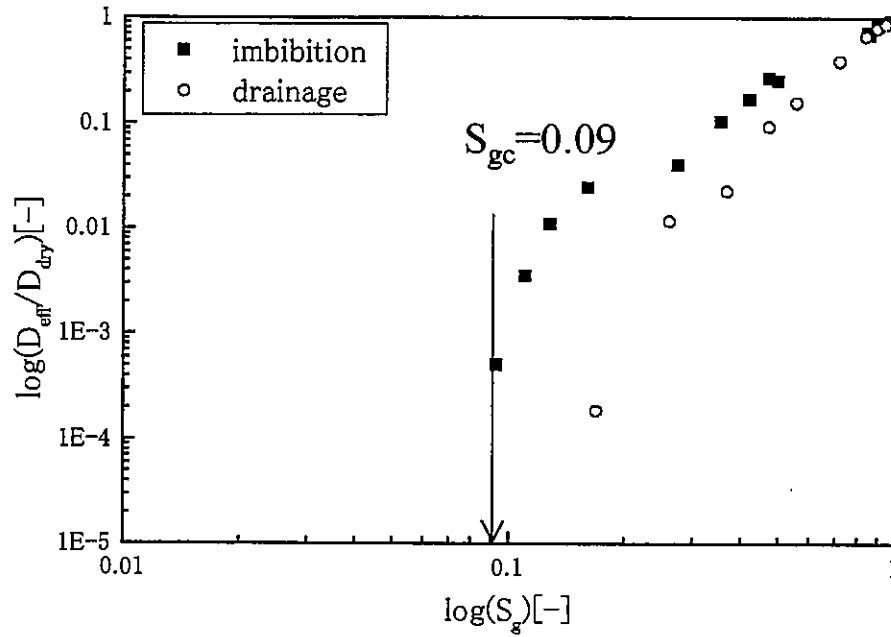


Fig.4.5.2 log-log plot of relation between  $S_g$  and  $D_{\text{eff}}/D_{\text{dry}}$  and moisture retention curve( $S_g : P_c$ ) on sand B cell 2

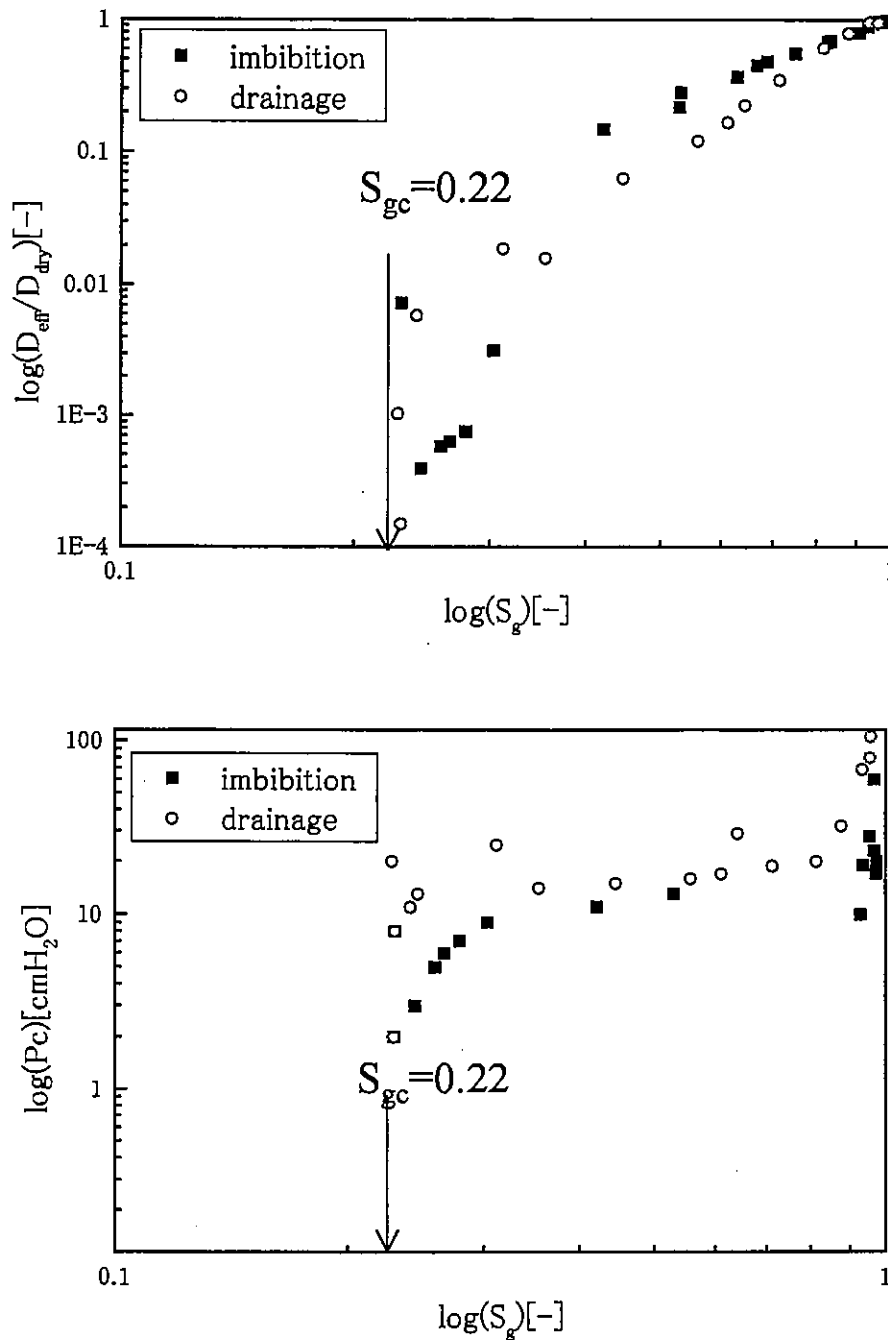


Fig.4.6.1 log-log plot of relation between  $S_g$  and  $D_{eff}/D_{dry}$  and moisture retention curve( $S_g : Pc$ ) on sand C cell 1

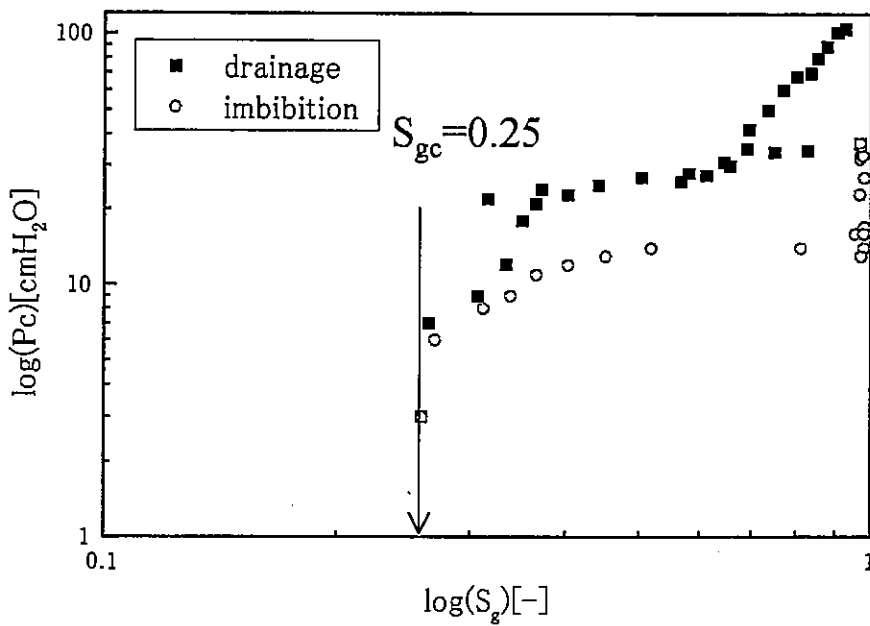
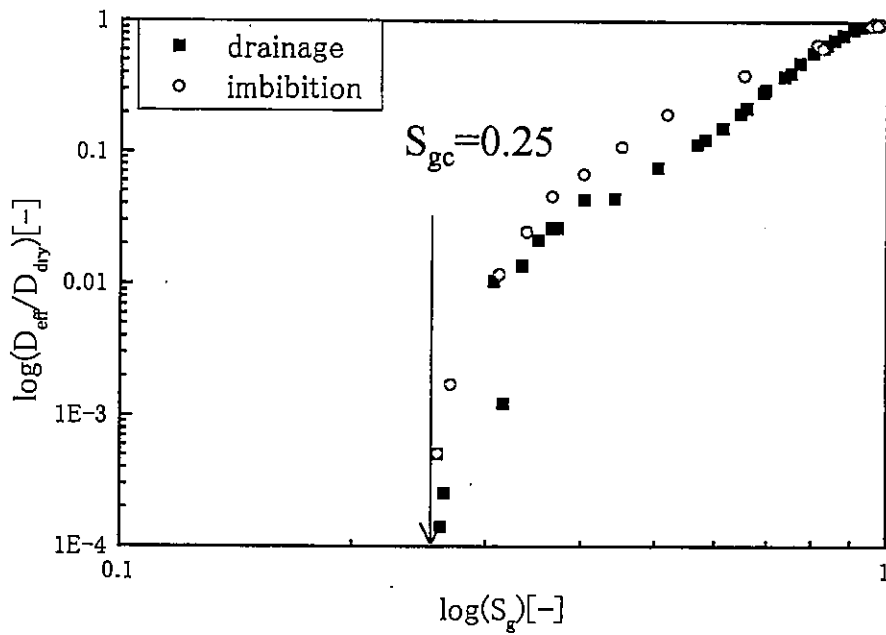


Fig.4.6.2 log-log plot of relation between  $S_g$  and  $D_{eff}/D_{dry}$  and moisture retention curve ( $S_g : Pc$ ) on sand C cell 2

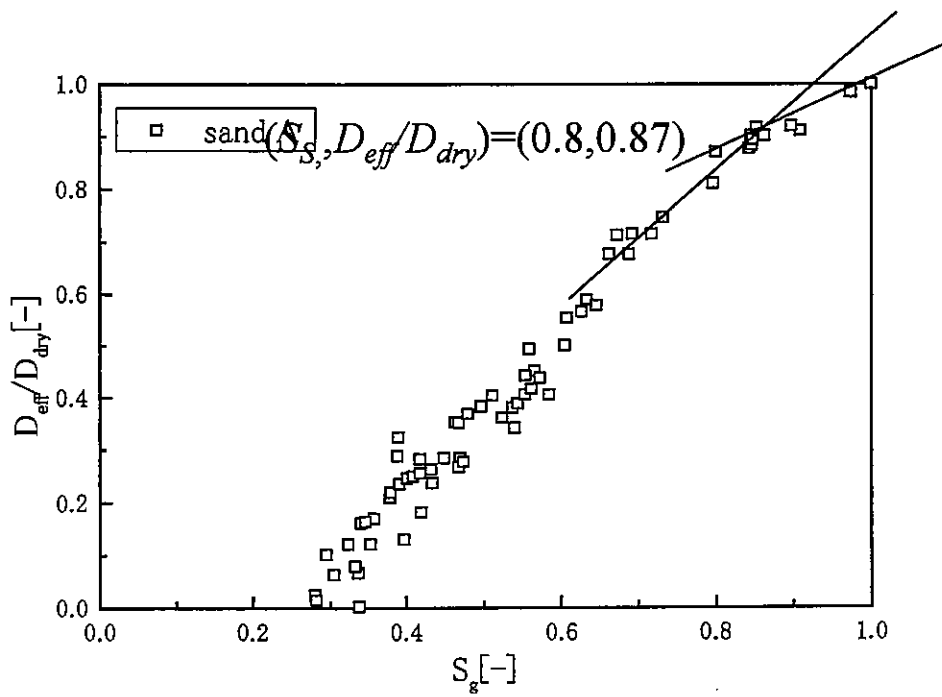


Fig.4.7 relation between  $S_g$  and  $D_{eff}/D_{dry}$  on soil A



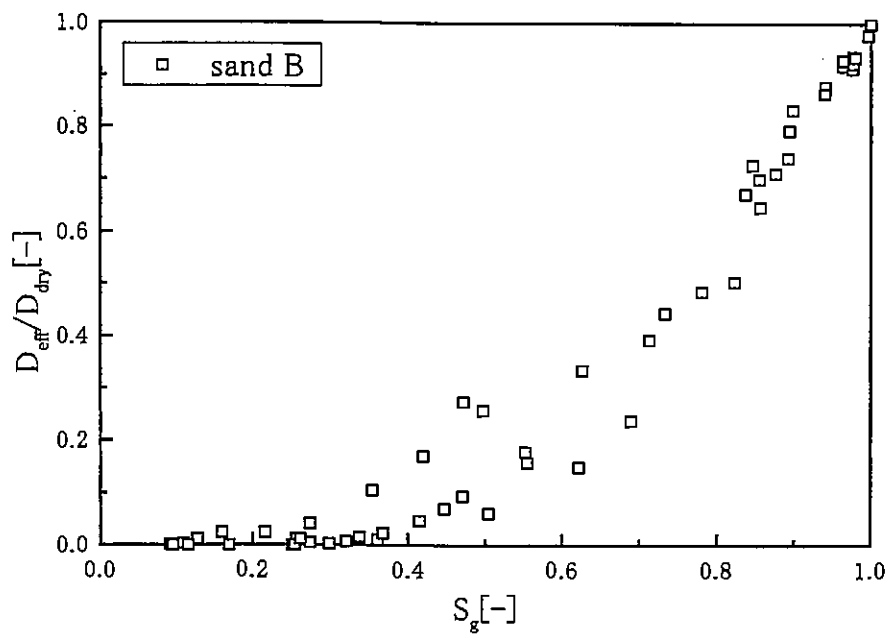


Fig.4.8 relation between  $S_g$  and  $D_{eff}/D_{dry}$  on sand B

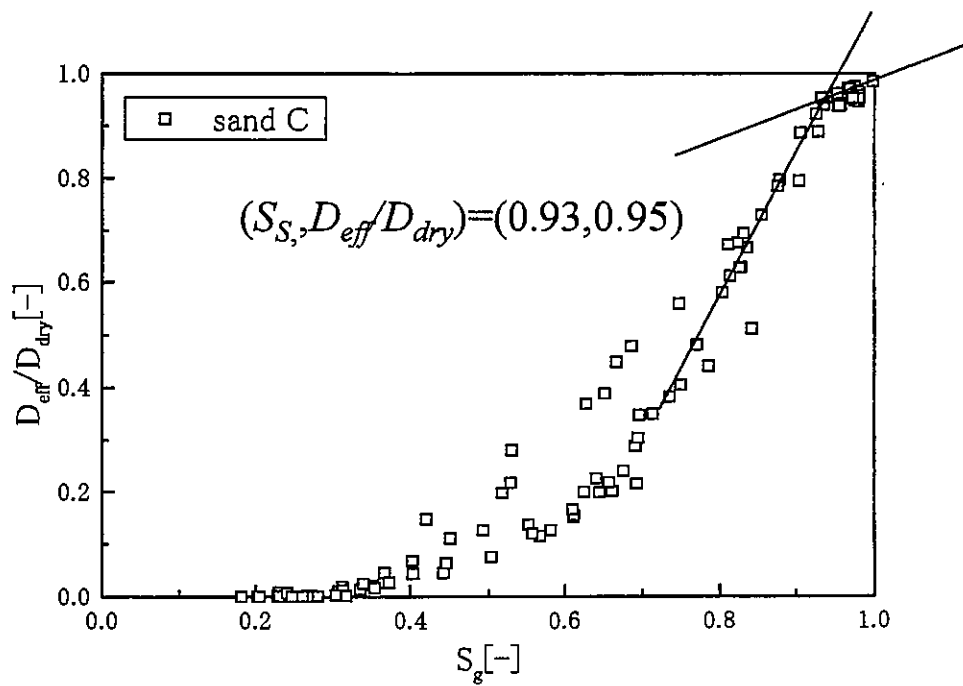


Fig.4.9 relation between  $S_g$  and  $D_{eff}/D_{dry}$  on sand C

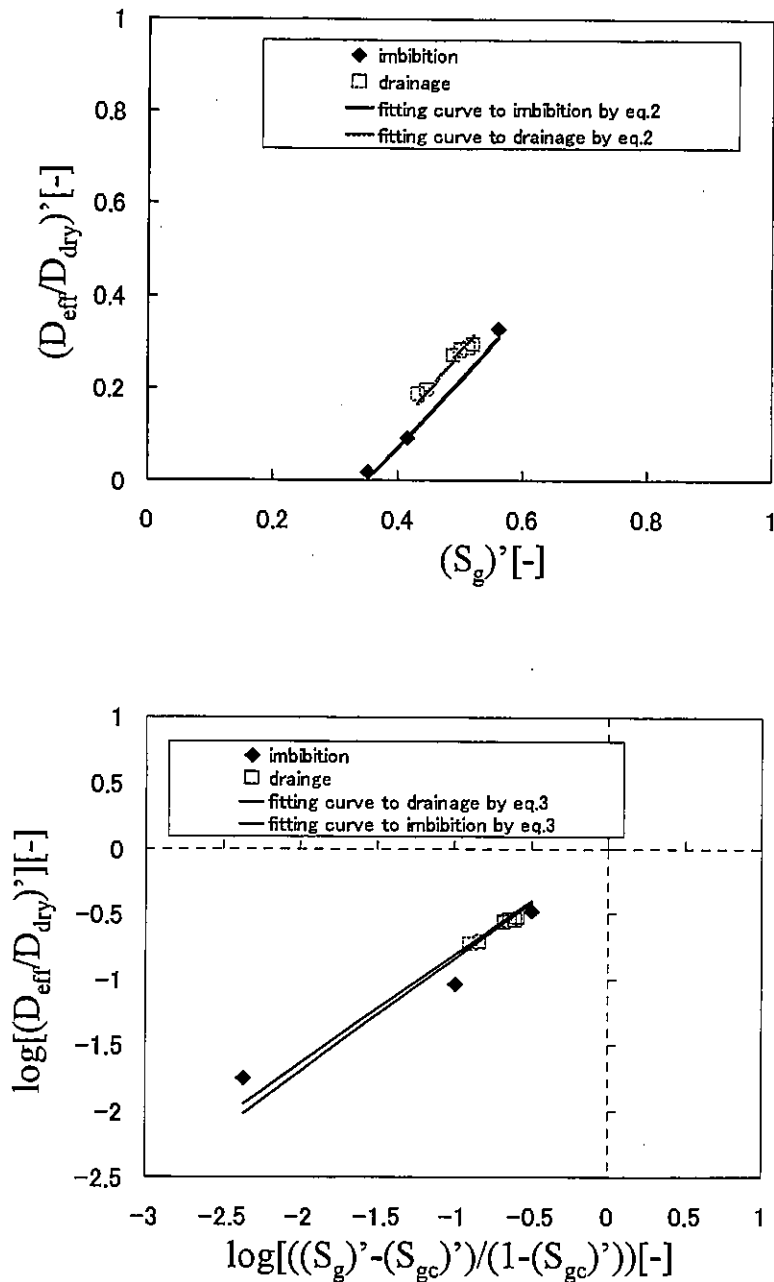


Fig.4.10.1 relation between  $(S_g)'$  and  $(D_{eff}/D_{dry})'$  fitted by eq.2 and relation between  $\log(S_g)'$  and  $\log(D_{eff}/D_{dry})'$  fitted by eq.3 on soil A, cell 1

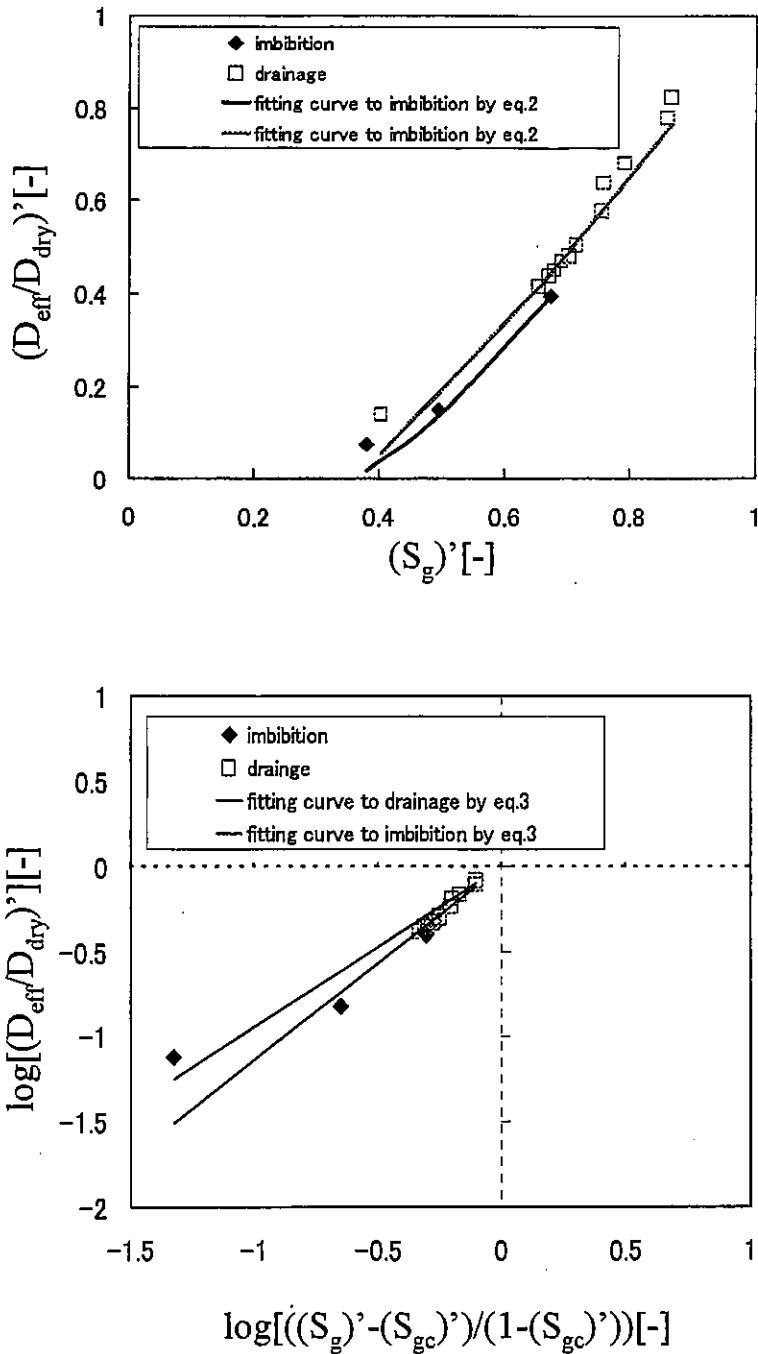


Fig.4.10.2 relation between  $(S_g)'$  and  $(D_{eff}/D_{dry})'$  fitted by eq.2 and relation between  $\log(S_g)'$  and  $\log(D_{eff}/D_{dry})'$  fitted by eq.3 on soil A, cell 2

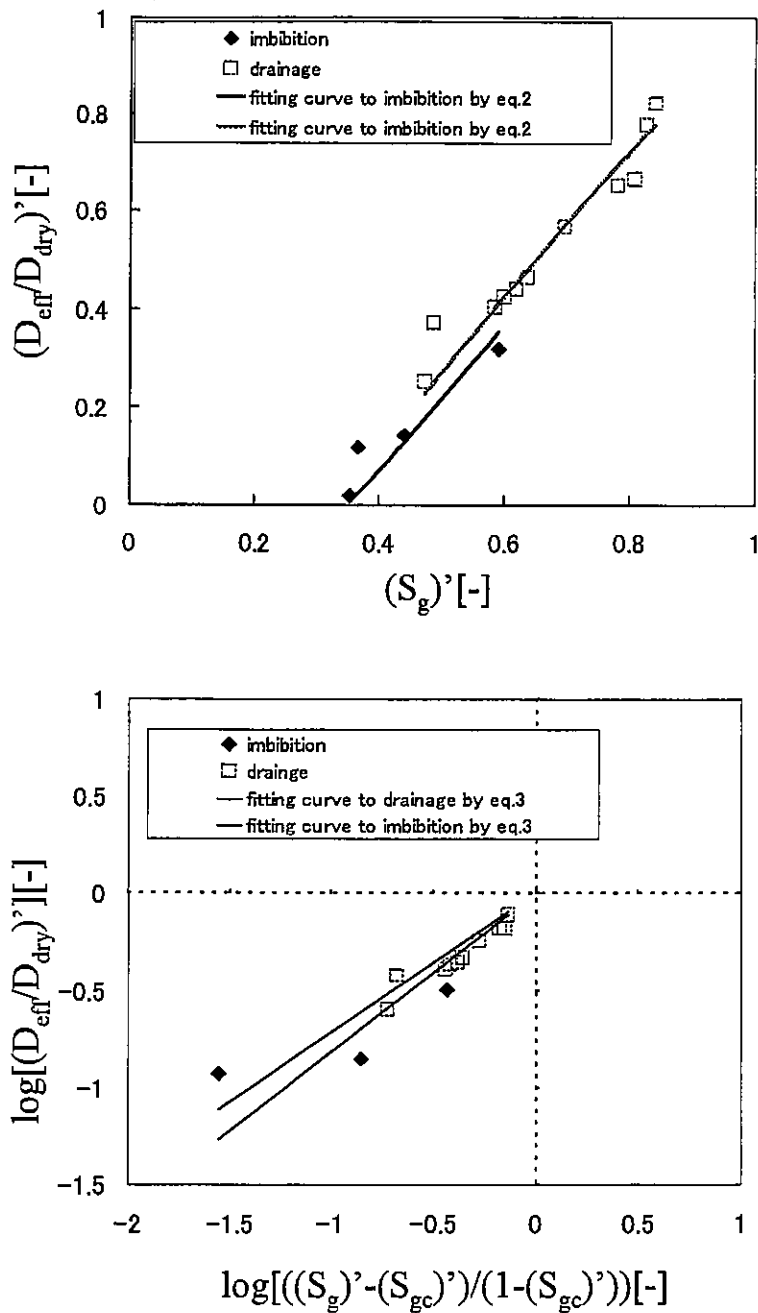


Fig.4.10.3 relation between  $(S_g)'$  and  $(D_{eff}/D_{dry})'$  fitted by eq.2 and relation between  $\log(S_g)'$  and  $\log(D_{eff}/D_{dry})'$  fitted by eq.3 on soil A, cell3

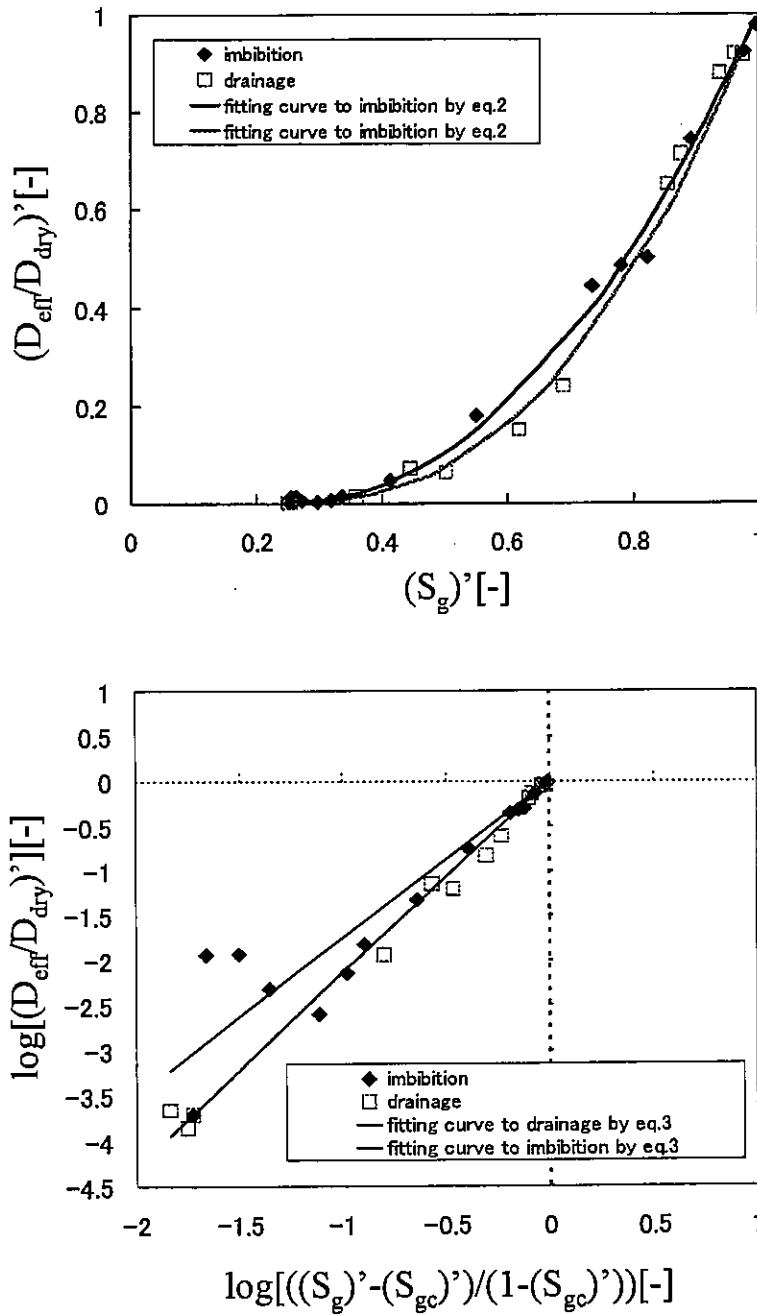


Fig.4.11.1 relation between  $(S_g)'$  and  $(D_{eff}/D_{dry})'$  fitted by eq.2 and relation between  $\log(S_g)'$  and  $\log(D_{eff}/D_{dry})'$  fitted by eq.3 on sand B, cell 1

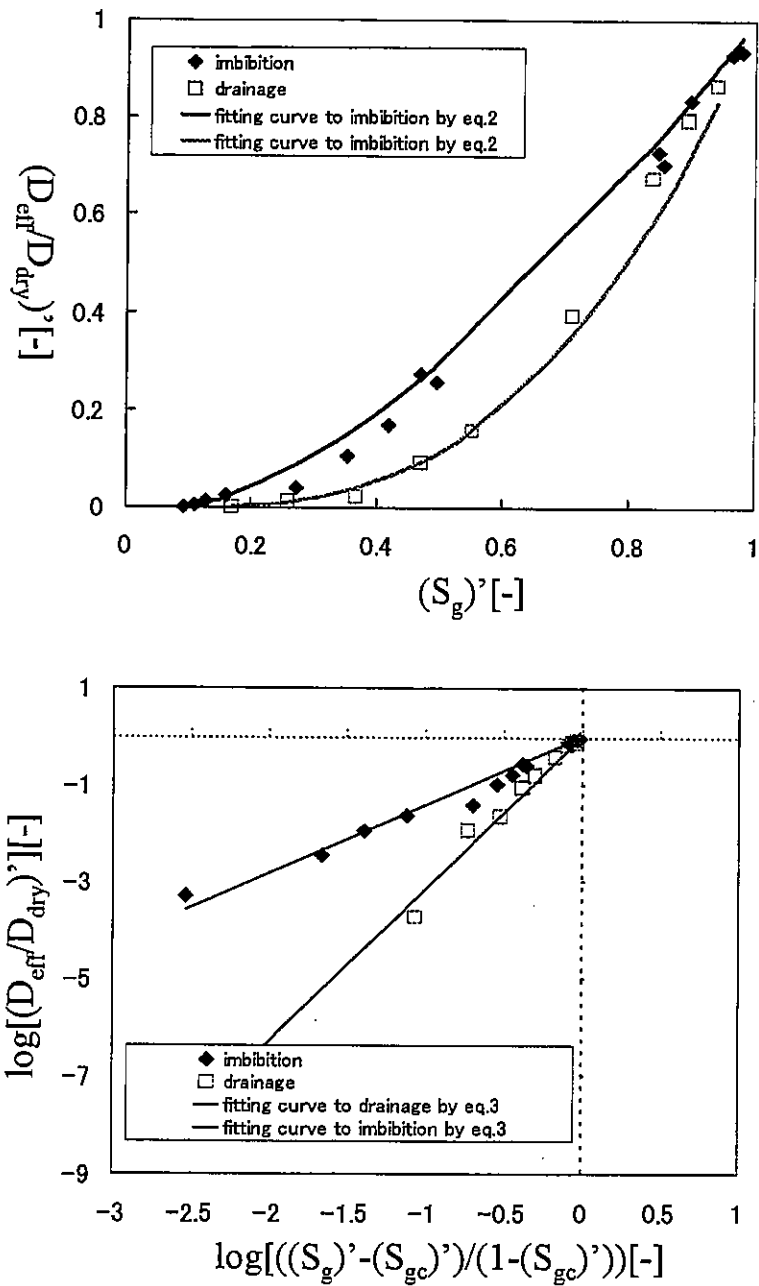


Fig.4.11.2 relation between  $(S_g)'$  and  $(D_{eff}/D_{dry})'$  fitted by eq.2 and relation between  $\log(S_g)'$  and  $\log(D_{eff}/D_{dry})'$  fitted by eq.3 on sand B, cell 2

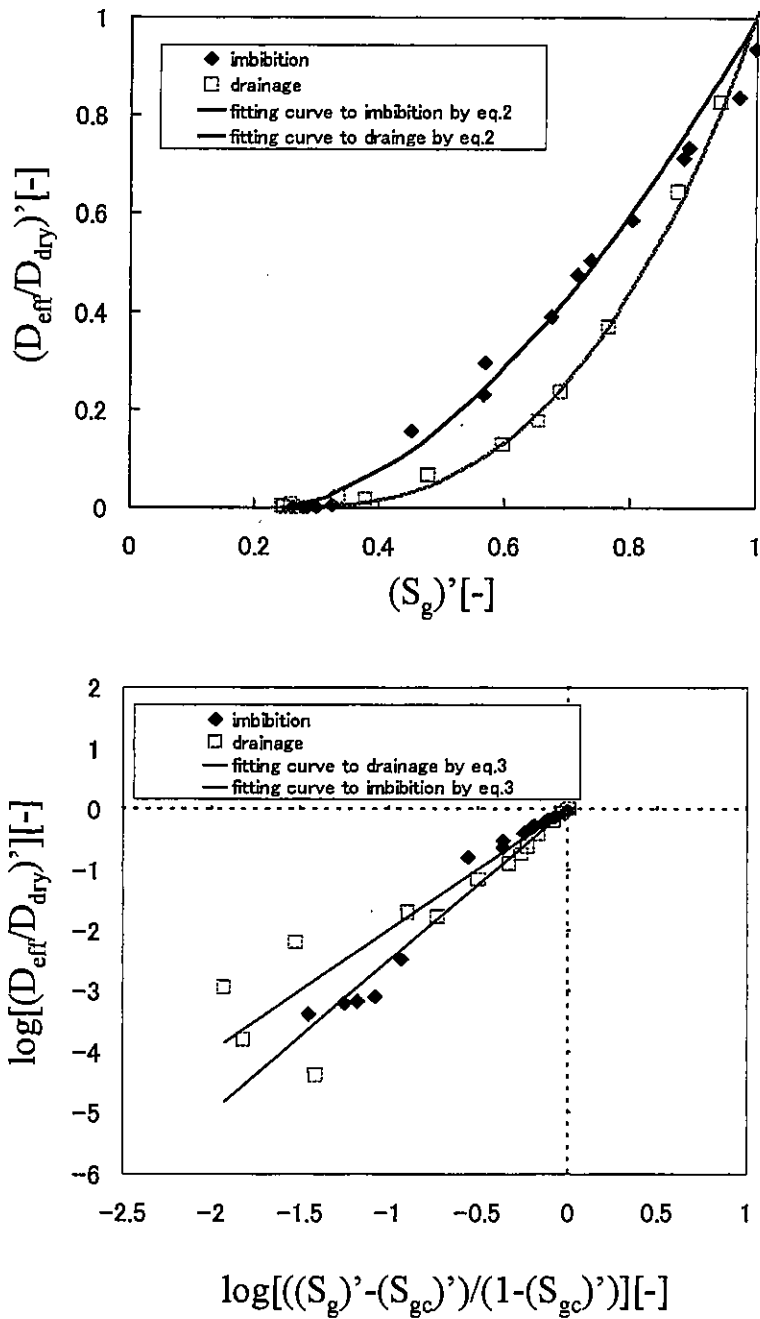


Fig.4.12.1 relation between  $(S_g)'$  and  $(D_{eff}/D_{dry})'$  fitted by eq.2 and relation between  $\log(S_g)'$  and  $\log(D_{eff}/D_{dry})'$  fitted by eq.3 on sand C, cell1



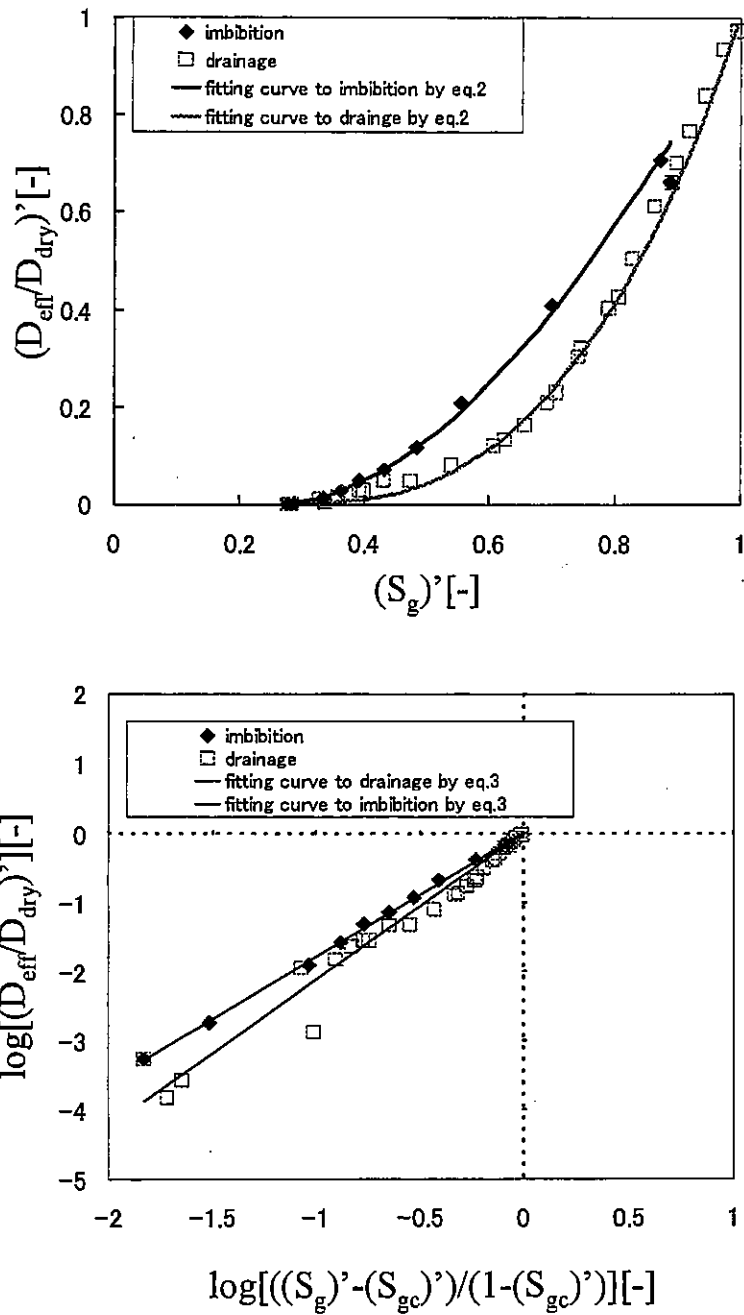


Fig.4.12.2 relation between  $(S_g)'$  and  $(D_{eff}/D_{dry})'$  fitted by eq.2 and relation between  $\log(S_g)'$  and  $\log(D_{eff}/D_{dry})'$  fitted by eq.3 on sand C, cell 2

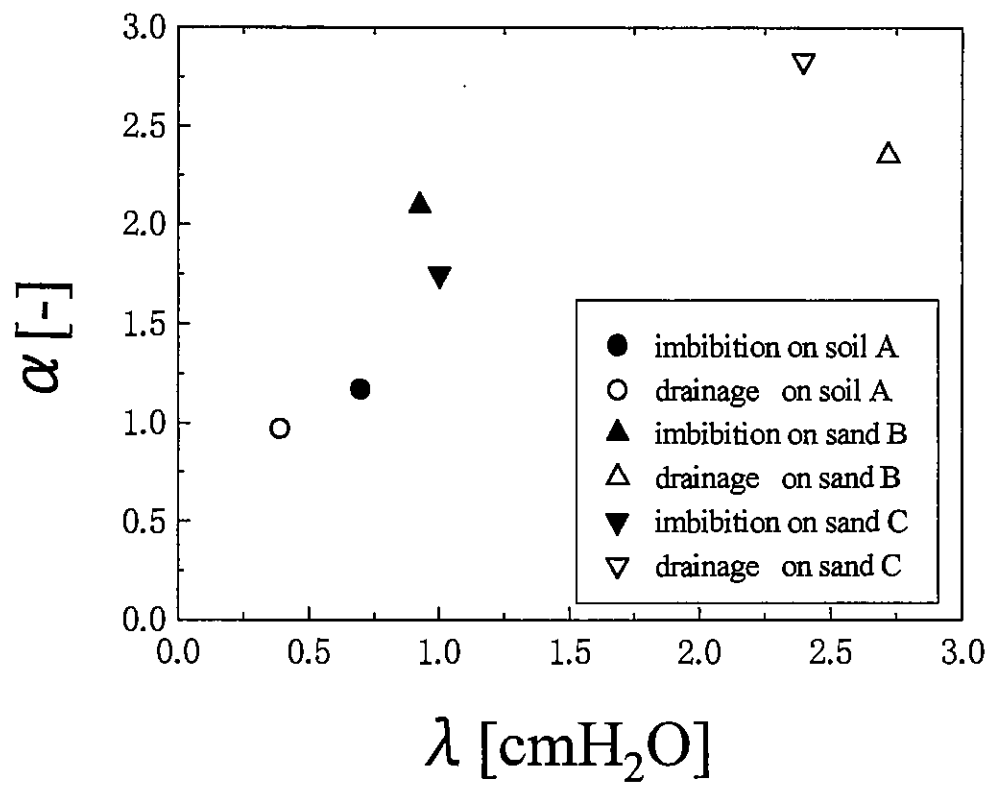


Fig.4.13 relation between  $\alpha$  and  $\lambda$  based on the experimental result and reference thesis

## 5 章 結言

### 5-1 結論

1. 臨界空気飽和度付近でも精度良く気体有効拡散係数を測定する装置を製作することが可能である。
2. 土壌(埼玉県農業試験場土壌  $d < 0.5\text{mm}$ 、内灘海岸砂  $0.35 < d < 0.5\text{mm}$ 、内灘海岸砂  $0.15 < d < 0.35\text{mm}$ )には臨界空気飽和度が存在する。
3. 2種類の砂質土壌(内灘海岸砂  $0.35 < d < 0.5\text{mm}$ 、内灘海岸砂  $0.15 < d < 0.35\text{mm}$ )に関して脱水(drainage)と給水(imbibition)過程のそれぞれにおいて空気飽和度と比拡散係数の関係についてヒステリシスが存在する。
4. 上記3種類の土壌において気体の拡散係数は空気飽和度のべき乗則つまり eq.4-2 で表す事ができる。
5. 水分保持曲線から臨界空気飽和度を算出することができる。また3種類の土壌におけるデータからと水分保持曲線の傾き  $\lambda$  が大きくなればなるほど累乗指数  $\alpha$  は小さくなると予想される。

### 5-2 今後の方針

1. 粒子径が一定つまり粒径分布が存在しない粉体の空気飽和度と比拡散係数の関係、臨界空気飽和度  $S_{gc}$  や累乗指数  $\alpha$  がどのようなになるか。
2. 本研究では粒子の物理的性質例えば濡れ角度などを考慮しなかった。今後の方針としては濡れ角度が判明している試料を用いて空気飽和度と比拡散係数の関係、水分特性曲線を求め、臨界空気飽和度  $S_{gc}$  や累乗指数  $\alpha$  を求める。そして試料の濡れ角度を変化させ、臨界空気飽和度  $S_{gc}$  や累乗指数  $\alpha$  がどのように変わるか調べる。
3. 粒子径分布や粒子形状がどのように臨界空気飽和度や  $S_{gc}$  や累乗指数  $\alpha$  に影響を与えるか。そのためには新しい土壌サンプル例えば内灘海岸砂  $0.1 < d < 0.5\text{mm}$  等を用いて、同解析を行う必要がある。
4. 結論で水分保持曲線から得られる  $\lambda$  と累乗指数  $\alpha$  に相関関係が得られると述べたが#点では精度の点で改善の余地があると思われる。今後は様々な粒径分布の土壌を用い本研究と同様の実験を行い、精度を高めることが必要である。

## reference

1. H.L.Penman (1940) Gas and vapor movement in the soil:2 The diffusion of carbon dioxide through porous solids :Journal of Agric.Sci.,30:570-581
2. T.J.Marshall(1959)The diffusion of gases through porous media
3. J.A.Currie(1960)Gaseous diffusion in porous media part 2.3 : B.J applied physics 314-324
4. J.A.Currie(1965)Diffusion within soil microstructure of a structure parameter for soils J.Agric.Sci.,vol16:277-290
5. J.A.Millington(1971)Diffusion in aggregated in porous media Journal of soil science :vol11,372-379
6. J.A.Currie (1979)Porosity , gas diffusion and pore complexity in dry soils J.Agric.Sci.vol30:441-452
7. B.C.Ball(1981)Modeling of soil pore as tubes using gas diffusivity and water release :Journal of soil science :vol32,465-481
8. F.R.Troeh et.al (1982) Gaseous diffusion equation for porous materials Elsevier Scientific Publishing Company(1982)239-253
9. B.C.Ball.et.al(1981) A laboratory method to measure gas diffusion and flow in soil and other porous materials :Journal of soil science :vol32,323-333
10. B.C.Ball(1981) Pore characteristics of soils from two cultivation experiments as shown by gas diffusivity and permeability and air filled porosity :Journal of soil science :vol32,483-498
11. D.D.Reible(1982) A technique for the gaseous diffusion in porous media :Journal of soil science :vol33,165-174
12. J.A.Currie'(1984) Gas diffusion in soil crumbs ; the effects of compact and wetting :Journal of soil science vol35,1-10
- 11 Sallam.et.al.(1984) Measurement gas diffusion coefficient under relatively low air-filled porosity
- 12 G.J.Jellick.et.al(1986) Evaluation of field method for determining the gas diffusion coefficient in the soils :Journal of soil science :vol50,18-23
- 13 Petersen.et.al(1994) Volatile organic vapor diffusion and adsorption in the soils :Journal of environment quality
- 14 Yan Jin.et.al(1996) Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient in the soils :Journal of soil science :vol60,66-71

- 15 刈谷(1998)不飽和土壌中における気体有効拡散係数推算へのパーコレーション理論適用可能性の検討
- 16 土壌物理学研究会編(1979)土の物理学－土質工学の基礎－,森北出版
- 17 Stauffer(1985) Introduction to percolation theory :Taylor and Francis London and Philadelphia
- 18 スタウファー(1988)小田垣孝訳,浸透理論の基礎,吉岡出版
- 19 Dullien(1992) Porous media
- 20 遅沢省子(1996)土壌中のガスの拡散測定法とその土壌診断やガス動態解析への応用,農業環境技術研究所第15号
- 21 F.R.Troeh et.al (1982) Gaseous diffusion equation for porous materials Elsevier Scientific Publishing Company(1982)239-253
- 22 D.D.Steele and J.L.Nieber(1994)Network Modeling of Diffusion Coefficients for Porous Media ; I.Theory and Model Development : Soil Science Society vol.58,September-October1994
- 23 D.D.Steele and J.L.Nieber(1994)Network Modeling of Diffusion Coefficients for Porous Media ; II.Simulation : Soil Science Society vol.58,September-October(1994)
- 24 C.E.Schaefer(1997) Modeling of the gaseous diffusion coefficient through unsaturated soil systems : Journal of Contaminant Hydrology 29(1997)1-21