

京都大学 正員 堀内 将人
京都大学 正員 井上 頼輝
日経マグロウヒル 横田 伸一

1. はじめに 近年、種々の殺虫剤と土壌の間の吸脱着反応にヒステリシス現象が介在することが、Swanson and Dutt⁽¹⁾, Van Genuchten⁽²⁾等によって指摘されている。これらの研究では、フラインドリッヒ型平衡等温式において吸脱着反応の進行方向(吸着: $\partial g/\partial t > 0$ か 脱着: $\partial g/\partial t < 0$ か)によって等温線が異なる現象が見出された。しかし、この現象の物理化学メカニズムについては、ほとんど研究されていない。本研究では、まず反応のヒステリシス現象を実験的に確認し、ヒステリシス現象の原因機構を分類、整理するとともに、有害物質の鉛直上方移動を数値シミュレーションし、反応のヒステリシスが物質の挙動に及ぼす影響について検討する。

2. 実験の確認 (a). 非平衡バッチ実験 三角フラスコに砂W(g)と初期濃度 C_0 (ppm)のCd溶液V(ml)を入れる。

1日後上澄液V/2(ml)を採取し、濃度 C_1 (ppm)のCd溶液V/2(ml)と交換する。同様の操作を1日毎に濃度 $C_0, C_1, \dots$ (ppm)のCd溶液を用いて繰り返す。採取した上澄液中のCd濃度を原子吸光法で測定し、液中Cd濃度及び土壌中Cd濃度を計算する。得られた結果を図-1に示す。(b). 平衡バッチ実験 (a)と同様にして上澄液交換操作を7日間隔で行う。7日間でCd溶液と土壌が平衡に達することは予備実験で確認している。得られた結果を図-2に示す。(c). 結果の要約 図-1,2は共に吸脱着で異なる $C-g$ 関係を示しており、反応のヒステリシス現象が実験的に確認された。

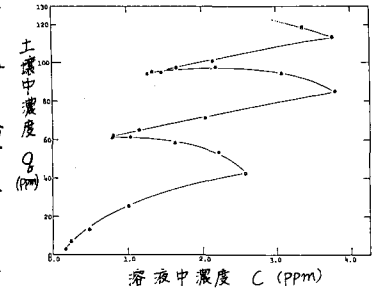


図-1 非平衡バッチ実験

3. 反応のヒステリシス現象の原因機構の分類 2で確認したような物質の土壌中での吸脱着反応のヒステリシス現象の原因として考えられる機構を表-1に整理する。(A)の反応が非平衡な場合は、厳密な意味では見掛けの反応ヒステリシスと呼ぶべきかも知れない。

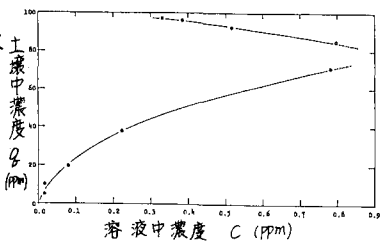


図-2 平衡バッチ実験

図-3-1~6は、表-1で示した反応のヒステリシスの各原因機構によって説明されるヒステリシス現象のパターンを示している。計算に用いた反応式、パラメータ値、設定したバッチ実験系の説明を以下に示す。

設定したバッチ実験系 初期条件($t=0$)は、物質の液相中濃度 C 、固相中濃度 g ともに $C=g=0$ である。この系に溶質濃度が ΔC ずつ増加(濃度増加の時間間隔を t_a とする。)するように溶質を投入していく。 $C=C_{max}$ に達した後は逆に ΔC ずつ濃度を減じ $C=0$ まで到達した後は再び $C=C_{max}$ まで増加するというサイクルを繰り返す。

反応式 1)ヘンリー型可逆吸着反応

$$\partial g/\partial t = k_r(k_d \cdot C - g) \quad (1)$$

ただし k_r :速度係数 k_d :分配係数

2)不可逆吸着反応

$$\partial g/\partial t = k_{ir} \cdot C \cdot (g_{max} - g) \quad (2)$$

ただし k_{ir} :不可逆吸着に関わる吸着係数 g_{max} :飽和吸着量

設定した各パラメータ値 $k_d=0.18$, $\Delta C=0.01$, $C_{max}=1.0$, $t_a=0.05$

図-3-1~6 からわかるように最も簡単で一般的なヘンリー型の速度式を採

表-1 反応のヒステリシスの類型

	平 衡	吸着平衡	脱着平衡	非平衡
(A) 可逆反応		物理的に不可能	物理的に不可能	図3-1 2
(B) 吸着過程で脱着過程を伴う場合		図3-3		図3-4 5
(C) 不可逆反応の場合		(可逆平衡)	(可逆平衡)	図3-6

用した場合でも、条件の与え方によっては吸着過程と脱着過程とでC- θ 関係が異なり反応のヒステリシスが見られる。

4. 反応のヒステリシスを考慮した物質動態(カラム系)の数値シミュレーション (1). 計算条件 定常な土壌水分分布及び一定の上方への水分フラックスが与えた土壌カラム内での物質濃度の非定常変化を、数値シミュレーションによって予測する。カラム内での物質と土壌との反応モデルとしては、ヘンリー型の線形吸脱着反応を想定し、以下のケースについて計算を実施した。

Case 1 非平衡吸脱着反応、反応の時間遅れによるヒステリシスのみあり

境界条件：カラム下端で最初0、全シミュレーション期間の中間点で1、シミュレーション終了時点で再び0となる線形濃度変化条件。

反応モデル： $dg/dt = k_r(k_d \cdot C - g)$ 、 k_r の値は0.1, 1.0, 10.0

Case 2 非平衡吸脱着反応、反応のヒステリシスあり

境界条件：Case 1と同じ

反応モデル：Case 1と同じ。ただし $k_d^a/k_d^d = 10, 100$ $k_r = 1.0$
 k_d^a, k_d^d は各々吸着過程、脱着過程の分配係数

ヘンリー型反応速度式中のパラメータ k_d 及び k_d^d の値は0.18とした。

この値はNorgeワーム土に対するピクロラムの平衡等温式より採用した。

(2). 結果と考察 ADSL/X言語を用いて計算した結果を図-4, 5に示す。図-4から反応速度係数 k_r が小さい、すなわち吸脱着反応が平衡状態より遠い程、表層での物質の蓄積が進んでいることがわかる。また、図-5からは k_d^a/k_d^d の値が大きくなると、C, Pのピーク値が低くかつCのピーク位置は上へ移動し、脱着側でのCの値が全体に小さくなることわかる。

このように、反応のヒステリシス現象は、物質の鉛直上方向移動に対し、表層への物質の蓄積量、ピーク濃度位置、濃度分布等に影響し、反応モデルを正しく評価することの重要性が示された。

5. おわりに 本報では、反応のヒステリシスという現象論的な概念を、物理化学的機構から説明、解釈することを試み、原因機構を分類・整理し各機構によって生じるヒステリシス現象のパターンを示すことができた。また、反応のヒステリシスが土壌中での物質移動に及ぼす影響を、物質の鉛直上方向移動を例として評価した。

今後は、さらに反応のヒステリシスの原因機構について検討を加えるとともに、水分非定常場での物質移動に及ぼす反応のヒステリシスの影響についても検討する予定である。

最後に、終始適切な助言をいただいた京都大学工学部森澤真輔助教、ならびに貴重な実験データを提供していただいた研究室学生の山下忠明代に深く感謝の意を表します。

参考文献 (1) R.A.Swanson and G.R.Dutt : Chemical and Physical Processes That Affect Atrazine Movement and Distribution in Soil Systems, Soil Sci. Amer. Proc. Vol. 37 (1973) (2) Van Genuchten and P.J. Wierenga : Simulation of One Dimensional Solute Transfer in Media, New Mexico Agric. Exp. Sta. Bull., (1974)

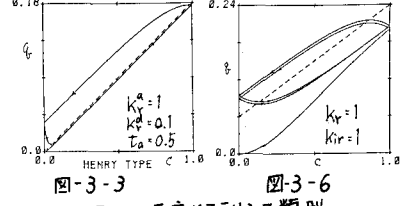
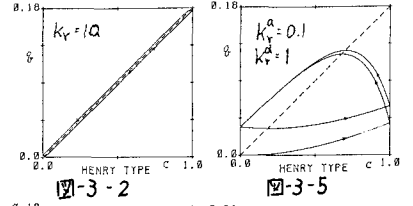
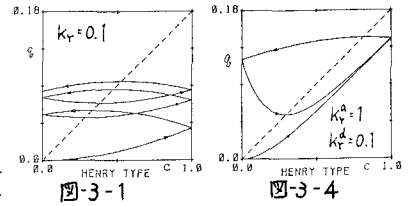


図-3 反応ヒステリシス類型

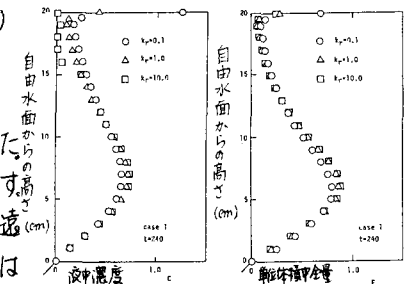


図-4 反応のヒステリシスを考慮した物質シミュレーション結果

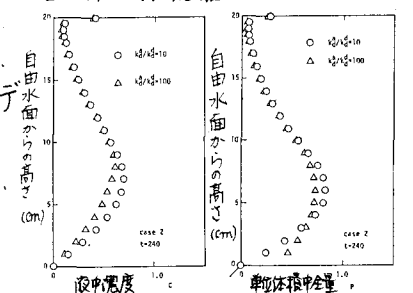


図-5 反応のヒステリシスを考慮した物質移動シミュレーション結果