

京都大学 正員 堀内 将人
 京都大学 正員 井上 頼輝
 三井物産 合 崎 聡

1. はじめに Swanson and Dutt の殺虫剤に関する報告に端を発し、土壌における収脱着反応のヒステリシス性(いわゆる化学ヒステリシス)に関する研究がその後も報告されている^{1,2)}。ここで言うヒステリシス性とは、物質の土壌との反応が収着過程か脱着過程かによって収着等温線が異なる現象を指したものである。しかし、これまでは単に収脱着過程において収着等温式中の係数が異なるだけで、その原因機構について言及している報告は殆んどない。本研究では、重金属(カドミウム, マンガン)を対象物質として収脱着反応のヒステリシス性を実験的に確認し、さらにこの現象の原因機構として不可逆反応と反応の時間遅れを考えた数学モデルにより、実現象がどの程度説明可能かを検討した。

2. 実験方法 反応のヒステリシス性を再現し、その特性を把握するために次のバッチ系において収脱着反応を進行させる。三角フラスコに砂 W(g) (砂の物理化学特性を表-1に示す。)と初期濃度 C_i^0 (mg/l) の Cd 及び Mn 溶液 V(l) を入れる。7 時間後に上澄液 V_e (l) を採取し、濃度 C_i^1 (mg/l) の Cd, Mn 溶液と交換する。以後の操作を 7 時間毎に上澄液 V_e (l) を $C_i^2, \dots$ (mg/l) の Cd, Mn 溶液で交換することにより繰り返す。

表-1 試料砂の物理化学特性

有効径 (mm)	0.51
均等係数	2.00
密度 (g/cm ³)	2.67
陽イオン交換容量 (meq/g)	8.02
天然に含まれる Cd 濃度 (μg/g)	0.170
天然に含まれる Mn 濃度 (μg/g)	0.458

3. 解析モデル 実験データの解析に際しては、両物質 (Cd, Mn) とともに可逆成分と不可逆成分に分け、両成分間の交換がない、即ち互いに独立であると仮定した。また、可逆収脱着反応については一次反応モデル、不可逆収着反応については収着量に上限がある場合を想定した。なお、反応速度定数は実験期間中一定と仮定した。

(1) 可逆収脱着反応について

反応式 $\frac{dS_i^r}{dt} = K_1 C_i^r - K_2 S_i^r$ (1) バッチ系における物質収支式 $M_i^r = W S_i^r + V C_i^r = (V - V_e) C_{i-1}^{rend} + (1 - \alpha) V_e C_i^{r0} + W S_{i-1}^{rend}$ (2)

初期条件 $t=0$ のとき $S_i^r = S_i^{r0} = S_{i-1}^{rend}$ (3)

式(3)の条件のもとに式(1),(2)を連立させると、解析解は次式で与えられる。

$$S_i^r = \frac{M_i^r}{W} \frac{K_1}{K_1 + K_2 (V/W)} + \left\{ S_i^{r0} - \frac{M_i^r}{W} \frac{K_1}{K_1 + K_2 (V/W)} \right\} e^{-(K_1 \frac{V}{W} + K_2) t} \quad (4)$$

$$C_i^r = \frac{1}{V} (M_i^r - W S_i^r) \quad (5)$$

ここに、 α : 物質総量中の不可逆成分の分率 ($0 \leq \alpha \leq 1$)、 C_i^r, S_i^r, M_i^r : 各々 i 回目の上澄液交換後 t 時間経過時の可逆成分の上澄液中濃度、土壌中濃度、フラスコ内総量、 K_1, K_2 : 可逆収脱着反応の速度定数、添字 0, end は上澄液交換直後及び直前を示す。

(2) 不可逆収着反応について

反応式 $\frac{dS_i^{ir}}{dt} = K_3 (S_{\infty}^{ir} - S_i^{ir})$ (6) バッチ系における物質収支式 $M_i^{ir} = W S_i^{ir} + V C_i^{ir} = (V - V_e) C_{i-1}^{rend} + \alpha V_e C_i^{r0} + W S_{i-1}^{ir,prod}$ (7)

初期条件 $t=0$ のとき $S_i^{ir0} = S_i^{ir} = S_{i-1}^{ir,prod}$ (8)

式(8)の条件のもとに式(6),(7)を連立させると、解析解は次式で与えられる。

$$S_i^{ir} = \frac{S_{\infty}^{ir} \beta \{ (S_i^{ir0} - S_{\infty}^{ir}) / (S_i^{ir0} - \beta) \} \exp \{ t a (S_{\infty}^{ir} - \beta) \}}{1 - \{ (S_i^{ir0} - S_{\infty}^{ir}) / (S_i^{ir0} - \beta) \} \exp \{ t a (S_{\infty}^{ir} - \beta) \}} \quad (9) \quad t \in \mathbb{R}^+ \quad \beta = M_i^{ir} / W$$

$$C_i^{ir} = \frac{1}{V} (M_i^{ir} - W S_i^{ir}) \quad (10) \quad \text{ここに } S_{\infty}^{ir}: \text{不可逆収着の上限値、添字 } ir: \text{不可逆成分を示す。}$$

K_3 : 不可逆反応の速度定数

また、系内において常に次の関係が成立する。 $C_i = C_i^r + C_i^{ir}, S_i = S_i^r + S_i^{ir}, M_i = M_i^r + M_i^{ir}$ (11)

4. 実験結果 (a)非平衡条件下でのヒステリシス現象の確認 この実験はCd, Mnの水溶液と土壌との間の吸脱着反応において、不可逆反応、反応の時間遅れの両者が原因と考えられるヒステリシス現象を確認するため、上述した実験操作を1日間隔で繰り返した。結果を図-1に示す。(b)平衡条件下でのヒステリシス現象の確認 この実験は不可逆吸着反応のみを原因とすると考えられるヒステリシス現象を確認するために非平衡の場合と同様の操作をCdについては7日、Mnについては14日間隔で繰り返した。反応が7日、14日で平衡に達することは予備実験により確認している。結果を図-2に示す。

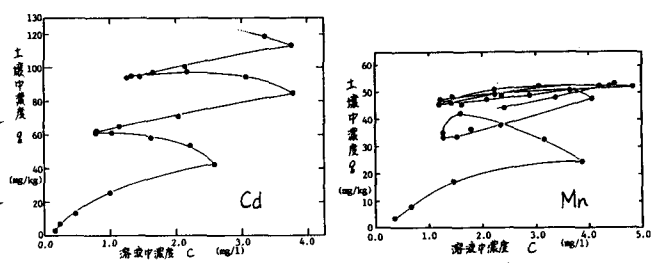


図-1 非平衡条件下でのバッチ実験の結果 (各点は5つのデータの平均値を示す)

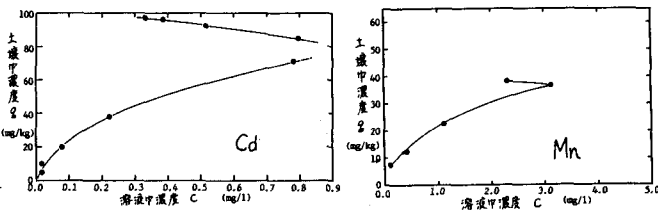


図-2 平衡条件下でのバッチ実験の結果 (各点は10個のデータの平均値を示す)

5. 実験結果の解析 式(1)で示した反応モデルにより、非平衡実験、平衡実験の各結果に適合する様なパラメータ $K_1, K_2, K_3, \alpha, q_{00}$ を同定した。同定したパラメータ値を表-3に、同定結果を図-3,4に示す。

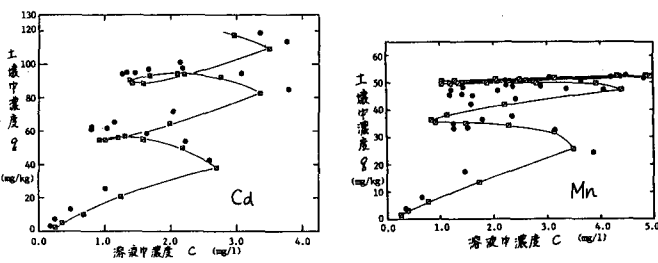


図-3 非平衡条件下での実測値と計算値 (●:実測値, □:計算値)

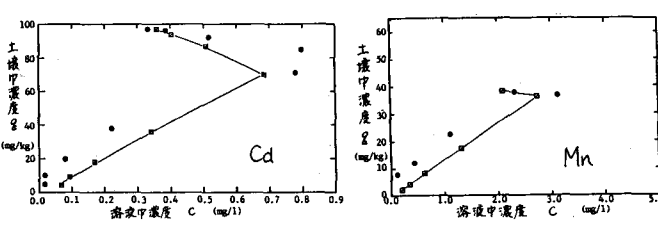


図-4 平衡条件下での実測値と計算値 (●:実測値, □:計算値)

6. 考察 Cd, Mnともに非平衡、平衡両条件において明白なヒステリシス性が確認された。ただし、CdとMnを比較すると、非平衡実験での溶液交換でMnにおいて明確に土壌中濃度に頭打ち現象が見られるのに対し、Cdでは見られず、吸着量増大の傾向を示しており、物質によるヒステリシス現象の違いがわかる。式(1)~(4)で示した反応モデルによる計算結果が、実験結果と比較的良好一致を示していることから、不可逆反応及び反応の時間遅れが反応のヒステリシス現象の非常に有効な原因機構であると言える。ただし平衡、非平衡条件で、同定したパラメータの値が異なるものがあり、各パラメータ値の実測、実験期間中各パラメータ値が一定と仮定したことの意味性についてさらに検討する必要がある。

7. おわりに 本報では、土壌と重金属(Cd, Mn)との吸脱着反応におけるヒステリシス性をバッチ系において確認し、かつその現象が不可逆反応と反応の時間遅れによりある程度説明できることを示した。今後は、さらにより現実場に近いカラム系において、反応のヒステリシス現象が物質の移動にどの程度影響するかについて検討を加える予定である。最後に、終始適切な助言を頂いた京都大学工学部森舞真輔助教、ならびに貴重な実験データを提供して頂いた山下忠明氏(堺市)に深く感謝の意を表します。

表-2 モデルにより同定したパラメータ値

	Cd		Mn	
	非平衡	平衡	非平衡	平衡
K_1	0.3	0.12	0.05	0.10
K_2	0.007	0.0005	0.06	0.037
K_3	0.001	0.001	0.02	0.09
$\alpha_{(-)}$	0.18	0.18	0.36	0.38
q_{00} (mg/kg)	200	200	50	50

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 et al.: Simulation of One Dimensional Solute Transfer in Media, New Mexico Agric. Exp. Sta. Bull., (1974)