

II-450 湖沼における界面活性剤の水／懸濁物／底質各相間の分配

国立公害研究所 正会員 天野耕二

同 正会員 福島武彦

1. はじめに

表流水や地下水中の環境汚染物質の挙動を解析するにあたり、懸濁物や底質・土壌粒子への吸着による固相／液相間の対象物質の分配は重要なファクターのひとつである。いくつかの化学物質について固液分配の定式化が実験的に研究されているが、現場の汚染物質の分配を検討した例は少ない。そこで、代表的な界面活性剤である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)を一例として現場の水／懸濁物／底質各相の間のLASの分配について現場における実測結果を基に検討した。

2. 調査水域

千葉県の手賀沼を対象とした。1987年4月から1988年3月までの1年間、流入河川2地点（大堀川、大津川）と湖内4地点で月1回採水を行い、水中のLAS濃度を溶存態と懸濁物吸着態に分けてHPLCにより測定した。同時に湖内の2地点でコアサンプラーによる採泥を行い、厚さ2cmごとにスライスしたサンプルを凍結乾燥した後、吸着LAS濃度を測定した。1988年2月には湖内10地点で採泥を行い、遠心分離（3,000rpm, 20min.）の後LAS濃度を間隙水中溶存態と底質粒子吸着態に分けて測定した。水中懸濁物と底質についてはCHNコーダにより有機炭素含量も測定した。

3. 水中および底質中のLASの溶存・吸着両態間の分配

これまで、おもに疎水性の有機化合物の水中懸濁物への吸着に関して、平衡吸着濃度を

$$Q = K_p C \quad (1)$$

Q: 吸着濃度, $\mu\text{g g}^{-1}$

C: 溶存濃度, $\mu\text{g l}^{-1}$

K_p : 分配係数, l g^{-1}

という線型吸着等温式にあてはめて、溶存相と吸着相の間の分配が論じられている。分配係数 K_p は懸濁物の有機炭素含量と比例関係にあるとされているが、溶液中の懸濁物濃度の増加に伴って、ろ過や遠心分離などでは分離できない微粒子の濃度も増加し、これらの粒子に吸着した成分が溶存態として測定されるため、みかけの分配係数が減少することも観測されている。

現場におけるLASの溶存・吸着両態間の分配について、(1)式により分配係数 K_p を吸着濃度と溶存濃度の比として定義し、分配係数と懸濁物の濃度や有機炭素含量との関係を調べた。図1に水中のLASの分配係数と懸濁物の有機炭素含量の関係を、また、図2には懸濁物濃度との関係を示す。このように、一般の疎水性有機化合物で実験的に検証されている「分配係数と懸濁物の濃度・組成との関係」が現場でも確認された。次に、底質中の分配係数と底質の有機炭素含量の関係を図3に、底質の含水比との関係を図4に示す。含水比は水中の懸濁物濃度の逆数にあたる意味を持つため、底質中でも水中と同じ傾向があることがわかる。ただし、水／懸濁物粒子の存在比が水中と底

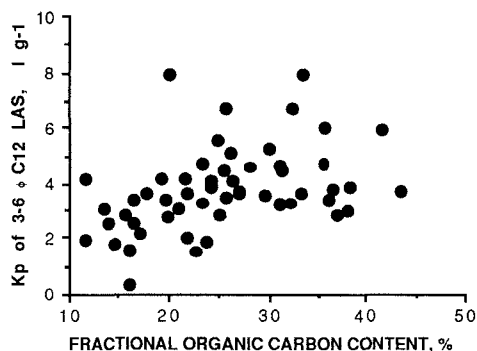


図1 水中LASの分配係数と懸濁物の有機炭素含量の関係

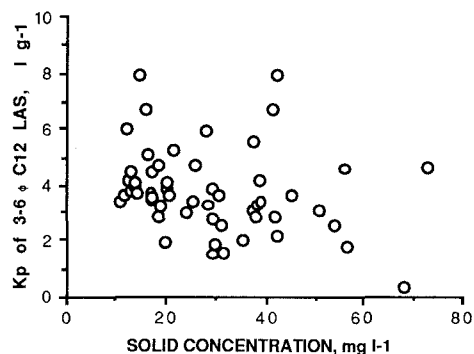


図2 水中LASの分配係数と懸濁物濃度との関係

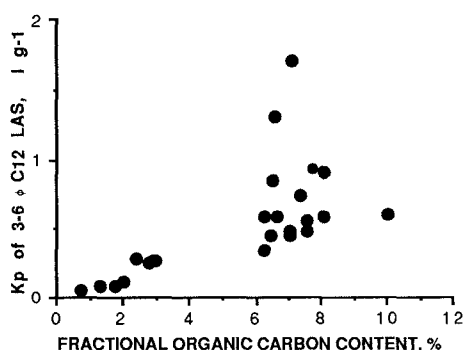


図3 底質中LASの分配係数と底質の有機炭素含量の関係

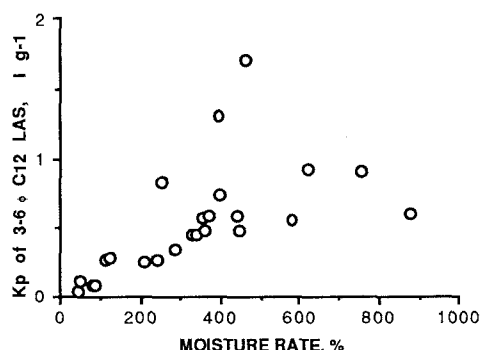


図4 底質中LASの分配係数と底質の含水比の関係

質中では大きく異なるため、LASの分配係数は水中の方が数倍大きくなっている。

4. 表流水と底質間のLASの分配

汚染物質の分配を河川、湖沼といった水域全体でとらえると、表流水と底質間の分配あるいは交換がまず重要である。水相と底質相の間の物質収支については、水中の懸濁物の沈降による底質への移行が考えられるが、底質の表層付近では水/底質界面を通した拡散による交換も無視できない。手賀沼の上流部における表流水中のLAS濃度と底質(0~2cm)中のLAS濃度の季節変動を図5に示すが、底質中の濃度が表流水の変動パターンに少し遅れ、減衰した変動パターンを持っていることがわかる。そこで、次のような拡散方程式を用いて底質表層付近の間隙水中LAS濃度の変動を底質深さ方向の鉛直拡散と生分解による消失で説明してみる。

$$\frac{\partial c_T}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - r c_T \quad (2)$$

C_T : 底質中LAS濃度(間隙水+底質粒子), $g \cdot cm^{-3}$

c : 間隙水中LAS濃度, $g \cdot cm^{-3}$

D_i : 拡散係数, $cm^2 \cdot s^{-1}$

z : 底質深さ, cm

r : 生分解速度定数, s^{-1}

境界条件は表流水中の濃度であり、これを適当な周期関数にあてはめて(2)式を解析的に解くと、十分に時間が経過したときの底質中の濃度は底質の深さにしたがって減衰する振動となり、位相も深さに比例して遅れ、年間平均値となる値も深さにしたがって小さくなる。このような拡散方程式型のモデルで計算された水中濃度と底質中濃度の関係は、図6に示すようなヒステリシスを描く。計算結果は現場における水中濃度と底質中濃度の実測値をほぼ再現しており、水/底質間のLASの分配が底質表層付近に関しては鉛直拡散による交換現象でほぼ説明できることがわかった。

5. おわりに

おもに水処理の分野で研究されてきた汚染物質の固液分配に関する知見が実際の水環境における有害化学物質の挙動解明にも応用できることが確認された。今後は、多成分系での競合吸着の効果まで考慮した分配を検討することによって、より現場に即した条件で環境汚染物質の運命予測が可能になるものと思われる。

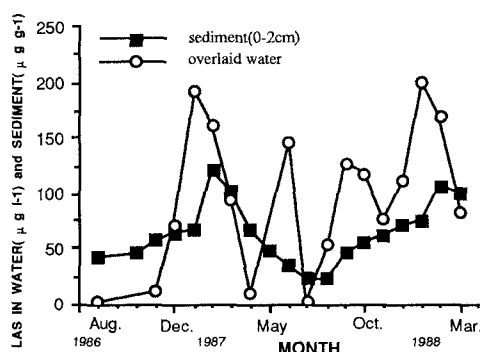


図5 水中および底質中(0-2cm)LAS濃度の季節変動

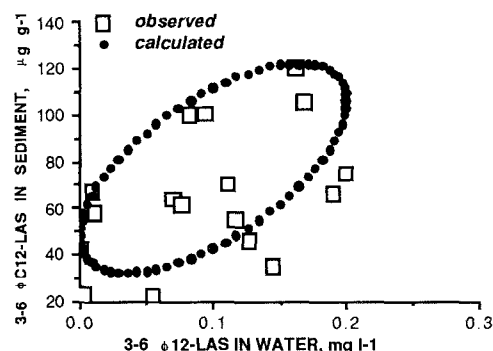


図6 水中および底質中(0-2cm)LAS濃度の関係(実測と計算)