

トレーサーとしての重水の土壌内における挙動

広島大学大学院工学研究科 学生会員 美濃 吉広
 広島大学大学院工学研究科 正会員 尾崎 則篤
 埼玉大学大学院理工学研究科 正会員 小松 登志子

1. はじめに

土壌汚染は、重金属や農薬、揮発性有機塩素化合物等の有害化学物質が土壌環境中に浸入し、引き起こされる。これら環境インパクト化学物質（EICs）の挙動を把握するため、土壌内移動特性の指標である遅延係数の測定法として、小松ら¹⁾によってインパルス型 HPLC マイクロカラム法（HPLC-MC 法）が提案された。この HPLC-MC 法により測定される遅延係数は、水の間隙内流速を基準とした遅延係数である。この測定法により水（H₂O）の同位体である重水（D₂O）の遅延係数を測定したところ、重水の遅延が確認された。

そこで本研究では、一般に水のトレーサーとして用いられている重水の遅延の原因の解明を図る。

2. HPLC-MC 法により測定した重水の遅延係数（R_m）

2.1 実験方法及び条件

本実験で用いた装置の概略図を Fig. 1 に、土壌カラムの概要を Table 1 に示す。用いた土壌は、Masa（広島県産マサ土）、Sandy Loam（SL；広島大学生物生産学部圃場土）、Brown Forest Soil（BFS；香川県四国農業試験場）である。これら 3 種類の土壌カラムに対して重水をインパルス供給し、遅延係数を測定した。また、比較物質として 10 種類の EICs（農薬 7 種類及び NO₃⁻、NO₂⁻、Cl⁻）についても測定した。移動相には 0.005M CaSO₄ 溶液を用いた。

2.2 結果と考察

測定結果の一部を Table 2 に示す。どの土壌においても重水が流量とカラム空隙率から求めた間隙内流速（表中の Water）に対して遅延した。一方で、吸着性の低い農薬の一種である Asulam は重水よりも早く流出し、また、間隙内流速に近い値を示していた。このことより、間隙内流速を基準とすることは適当であるといえる。したがって、重水は間隙内流速に対し遅延していることが確認された。

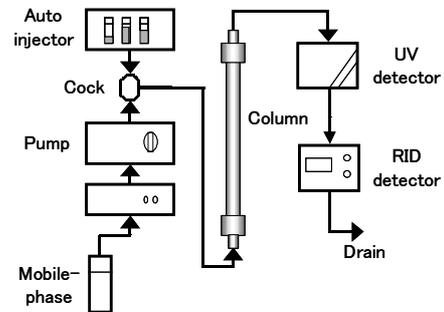


Fig. 1 Experimental set-up.

Table 1 Properties of soil columns.

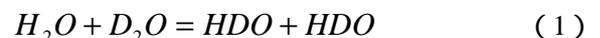
	L (mm)	I.D. (mm)	D (mm)	ρ_s (g/cm ³)	ϕ (%)
Masa	150	4	<1.0	2.66	36.2
SL	150	4	<1.0	2.65	29.9
BFS	150	4	<1.0	2.63	32.3

(L:Length, I.D.:Inside diameter, D:Particle size, ρ_s :Particle density, ϕ :Porosity)

Table 2 Retardation factors obtained HPLC-MC method.

Masa	Asulam 0.94	Water 1.00	Simazine 1.02	D ₂ O 1.08	Cl ⁻ 1.21	NO ₂ ⁻ 1.74
SL	Water 1.00	Asulam 1.07	D ₂ O 1.21	Cl ⁻ 1.37	Simazine 1.43	NO ₂ ⁻ 1.52
BFS	Water 1.00	Asulam 1.07	NO ₂ ⁻ 1.09	Cl ⁻ 1.26	D ₂ O 1.40	Simazine 3.05

重水の遅延の原因として、土粒子表面に強固に付着・吸着している自由水及び吸着水、土壌に含まれる粘土鉱物の構造水に着目した。水と重水の間には、式(1)に示されるような同位体交換反応がある。この同位体交換反応がこれら自由水及び吸着水、構造水と重水との間で起こり、その結果、重水の重水素（D）が土壌に留まり、見かけ上重水が土壌に吸着しているのではないかと考えた。



そこで、これを確認するため、Batch 試験を行った。

キーワード：重水，遅延係数，土壌吸着，同位体交換，HPLC マイクロカラム法，トレーサー

連絡先：〒739-8257 東広島市鏡山 1-4-1 TEL&FAX：0824-24-7824

3 Batch 試験(重水と土壌水分との同位体交換の確認)

3.1 実験方法及び条件

自由水及び吸着水，構造水を含む風乾土と，構造水のみを含む 105 乾燥土を用い，Batch 試験を行った．同位体交換によって交換された水分を NMR（核磁気共鳴）を用いて測定した．

3.2 結果と考察

測定結果を Fig. 2 及び Fig. 3 に示す．これより，風乾土に含まれる全水分（自由水及び吸着水，構造水）に対しては 50%程度，構造水のみ 105 乾燥土においても 20%程度の交換が生じたことが分かった．

4. Batch 試験から求めた遅延係数 (R) と R_m の比較

風乾土を用いた Batch 試験の結果を基に吸着係数 (K) を求め，重水の遅延係数 (R) を算定し，HPLC-MC 法で測定した R_m と比較した．

同位体交換による重水と土壌に含まれる水との交換量を重水の土壌への見かけの吸着量とし，吸着係数 (K) を求めた．重水の土壌への吸着は線形可逆平衡吸着であると仮定し，次式を用いて求めた．

$$S = K \cdot C \tag{2}$$

(S:Amount of adsorption[g/g-soil], C:Concentration of solute[g/cm³], K:Adsorption coefficient[cm³/g])

式(2)から求めた K 及びかさ比重 ρ_b を Table 3 に示す．これらの値を用い，式(3)により遅延係数 (R) を求めた．これと HPLC-MC 法から求めた重水の遅延係数 (R_m) を Table 4 に示す．

$$R = 1 + \frac{\rho_b \cdot K}{\theta} \tag{3}$$

Table 4 より，Batch 試験によって得られた吸着係数 (K) を基に算出した遅延係数 (R) は，HPLC-MC 法によって測定した吸着係数 (R_m) と，ほぼ一致していることが分かった．

5. 結論

HPLC-MC 法によって，重水の遅延が確認された．次に，Batch 試験により，土壌中の自由水及び吸着水 構造水と重水とが交換していることが確認された．また，土壌に含まれる水分と重水との間で起こる同位体交換による吸着量から吸着係数 (K) を求め，これを基に算出した遅延係数 (R) は，HPLC-MC 法により測定した重水の遅延係数 (R_m) にほぼ一致した．

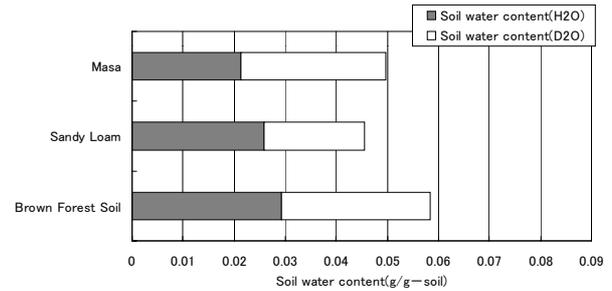


Fig. 2 Isotopic exchange in air dried soils.

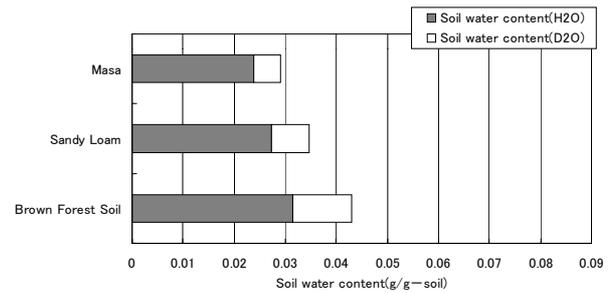


Fig. 3 Isotopic exchange in dried soils at 105 .

Table 3 Adsorption coefficient (K) and bulk density (ρ_b).

	K (cm ³ /g-soil)	ρ _b (g/cm ³)
Masa	0.0284	1.70
SL	0.0199	1.86
BFS	0.0291	1.78

Table 4 Retardation factor (R_m) obtained HPLC-MC method and retardation factor (R) estimated from adsorption coefficient (K).

	R _m	R
Masa	1.08	1.13
SL	1.21	1.12
BFS	1.40	1.16

以上のことより，土壌に含まれる流れの中で不動な水と重水との間での同位体交換が起こり，この同位体交換によって重水が土壌に留まり，遅延していることが示唆された．したがって，重水を水のトレーサーとして用いる際には，遅延を伴っていることを認識しなければならないことが分かった．

参考文献

1)小松登志子他；HPLC マイクロカラム法による環境インパクト化学物質の土壌内移動特性評価，環境工学研究論文集，Vol.39，pp.167-176，2002．