

港湾浚渫土への多環芳香族炭化水素類の吸着実験と覆砂効果の予測

東京工業大学大学院 学生会員 ○奥村浩幸, 正会員 浦瀬太郎, 学生会員 金子尚弘
 (独) 港湾空港技術研究所 海洋・水工部 正会員 内藤了二, 正会員 中村由行

1 はじめに

有害化学物質に汚染された堆積物に対して, 汚染物質を封じ込める覆砂工事は有力な対策工法の一つであるが, その効果を予測する手法は確立されていない。この課題に対して, 吸着実験により, 化学物質から底泥への吸着速度や吸着定数を測定しておき, 拡散モデルにそれらの値を入力することによって, 覆砂工事による化学物質溶出防止効果を評価できる可能性がある。

本研究では, 物性が評価しやすい多環芳香族炭化水素類 (PAHs) を対象とした吸着実験を行った。また, 底泥中の鉛直一次元拡散分解モデルを適用し, 覆砂をした場合の PAHs の溶出防止効果を評価する方法を試みた。

2 実験方法

泥試料は, カオリン粘土, 多摩川河口から採取した泥, 浚渫地へ投入した三河港の浚渫土砂の 3 種類の泥試料について吸着実験を行った。泥試料の強熱減量, 含水率を Table 1 に示す。

泥試料 0.5 [g] (カオリン粘土は 0.05 [g]) を人工海水で 50 [mL] に希釈し, 共栓付遠沈管に移し入れた。それぞれの遠沈管へ 20 [mg/L] の PAHs 標準液を 0.5 [mL] 加え (初期濃度は 0.05 [mg/L] となる), 振とう機で, 5, 10 [min], 1, 3, 6, 24, 48 [hour] 振とうさせた後, 直ちに 2000 [rpm] で 5 分間遠心分離し, 濾過した。濾過した水層を分液漏斗に移し, ヘキサン 10 [mL] と 25 [mg/L] の内標準液 25 [μL] を添加し振とう, ヘキサン層を 20 [mL] 試験管に移した。これらのサンプルを 40 [] の窒素気流下で濃縮し GC/MS (Shimadzu, QP-5000) に注入, PAHs 濃度の測定を行い溶存態濃度 C_w とした。

48 [hour] 振とうしたサンプルに対して, 泥試料に吸着した PAHs の測定を行った。泥試料の入った遠沈管にエタノール 10 [mL], 水酸化カリウム 0.5 [g] を加え, 80 [] で 1 時間加熱した後, 超音波を 5 分間あてた。純水 20 [mL], ヘキサン 20 [mL] を加え, 5 分間振とうした。分液漏斗に移した後, 上述と同様のヘキサン抽

出操作を行い, GC/MS に注入, PAHs 濃度の測定を行い吸着態濃度 C_s とした。

3 拡散モデル

底泥中の化学物質の鉛直一次元拡散分解方程式は以下の式で表される。

$$n \cdot \frac{\partial C_w}{\partial t} + (1-n) \cdot \rho_s \cdot \frac{\partial C_s}{\partial t} = n \cdot D_z \cdot \frac{\partial^2 C_w}{\partial z^2} - \lambda \cdot [n \cdot C_w + (1-n) \cdot \rho_s \cdot C_s] \quad (1)$$

ここに, C_w : 溶存態濃度, C_s : 吸着態濃度, n : 間隙率, ρ_s : 土粒子密度, D_z : 拡散係数, λ : 分解速度係数である。 C_s 及び土粒子への吸着による遅延係数 R は以下の式で表わされる。

$$\begin{aligned} C_s &= K_p \cdot C_w \\ K_p &= IL \cdot K_{om} \\ R &= 1 + \frac{1-n}{n} \cdot \rho_s \cdot K_p \end{aligned} \quad (2)$$

ここに, K_p : 吸着態-溶存態分配係数, IL : 強熱減量, K_{om} : 強熱減量-水分配係数である。式 (1) は以下で表わされる。

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = \frac{D_z}{R} \cdot \frac{\partial^2 C_w}{\partial z^2} - \lambda \cdot C_w \quad (3)$$

モデル計算では, 初期濃度 100 [ng/kg] で汚染された多摩川の泥 50 [cm] の上に未汚染の三河港の泥を 5 [cm] 覆砂した状況を想定した。対象物質は Fluorene, Benzo(b,k)fluoranthene とした。計算に用いる K_p などは実験から得られた値を用いた。間隙率は 0.8, 土粒子密度は 2.6 [g/cm³], 拡散係数は 10⁻⁵ [cm/s²], 分解速度係数は 0 [s⁻¹] とした。境界条件は, 水との境界 ($z=0$ [cm]) で $C_s=0$ [ng/kg], 汚染土の最下端 ($z=-55$ [cm]) で $C_s=100$ [ng/kg] とした。

4 結果と考察

いずれの泥試料においても, 分子量が大きく疎水性の強い PAHs が泥によく吸着した。分子量が大きい Benzo(b,k)fluoranthene, Benzo(a)pyrene のような物質では, 振とう時間 5 [min] で 8 割以上が泥に吸着し, さらにその後, 徐々に吸着が進んだ。Table 2 に三河港試料から得られた K_p , K_{om} を示す。 K_p , K_{om} の算出には, 振とう時間 1 [hour] での溶存態濃度と, 振とう時間 48 [hour] での吸着態濃

Table 1 IL and moisture content of sediment samples

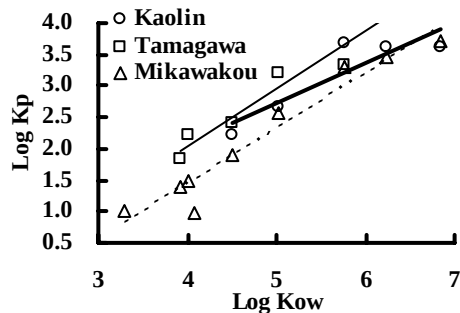
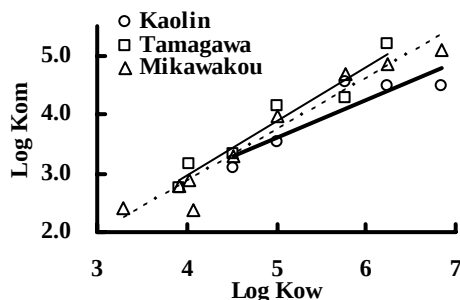
	Ignition loss [%]	Moisture content [%]
Kaolin	13.4	0.91
Tamagawa Sediment	11.6	34.3
Mikawakou Sediment	3.96	31.2

キーワード 浚渫土, 多環芳香族炭化水素類, 吸着, 覆砂, PAHs

連絡先 〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1-M1-1 東京工業大学緑が丘 1 号館 518 号室

Table 2 K_p and K_{om} of Mikawakou Sediment

	Log K_{ow}	Log K_p	Log K_{om}
Naphthalene	3.3	1.01	2.42
Acenaphthylene	4.07	0.97	2.37
Acenaphthene	3.92	1.38	2.78
Fluorene	4.02	1.49	2.89
Phenanthrene + Anthracene	4.51	1.90	3.30
Fluoranthene + Pyrene	5.02	2.57	3.97
1,2-Benzo(a)anthracene + Chrysene	5.76	3.29	4.70
Benzo(b, k)fluoranthene	6.23	3.45	4.85
Benzo(a)pyrene	6.84	3.71	5.11

Fig. 1 Log K_p and Log K_{ow} Fig. 2 Log K_{om} and Log K_{ow}

度を用いた。Fig. 1 に Log K_p と Log K_{ow} , Fig. 2 に Log K_{om} と Log K_{ow} の関係を示す。太実線はカオリン, 細実線は多摩川, 破線は三河港の泥試料の回帰直線である。Fig.1 より K_p は化学物質の疎水性 K_{ow} と泥の性状によって変化することが確かめられた。 K_p を IL で除した K_{om} を用いて整理すると, 泥の性状による差が小さくなった (Fig. 2) 。泥の強熱減量 IL が K_p の支配因子であること, 式 (2) の関係が確かめられた。カオリンについては, 他の 2 つの泥と傾きが異なることから, カオリンを除いた 2 つの泥に対して K_{om} と K_{ow} の回帰式を以下のように求めた。

$$\text{Log}K_{om} = 0.89 \cdot \text{Log}K_{ow} - 0.67 \quad (4)$$

Fig. 1 に Fluorene , Fig. 2 に Benzo(b, k)fluoranthene の拡散モデルの結果を示す。 K_{om} の小さい Fluorene では覆砂層の効果は 2 年でほぼなくなり, 溶出防止効果は小さかった。Benzo(b, k)fluoranthene は覆砂層中を経過年数とともに徐々に拡散していった。Fig. 5 に Benzo(b, k)fluoranthene の覆砂をした場合としなかった場合の溶出フラックスの比較を示す。Benzo(b, k)fluoranthene では 30 年後において溶出量が, 覆砂をしなかった場合に対して 15 [%] 程度

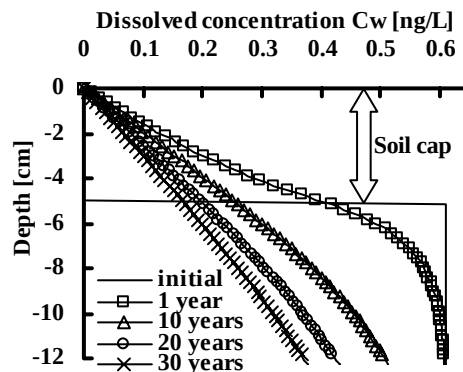


Fig. 3 Vertical distribution of Fluorene

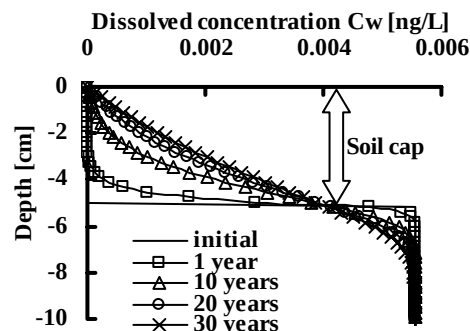


Fig. 4 Vertical distribution of Benzo(b, k)fluoranthene

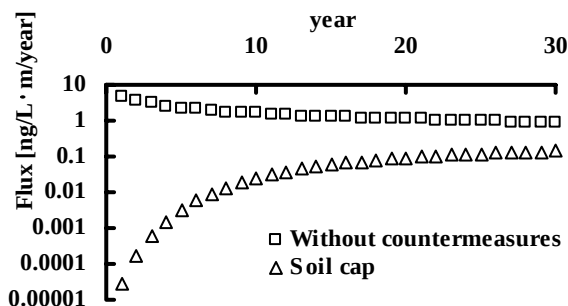


Fig. 5 Flux of Benzo(b, k)fluoranthene

になると評価された。

5 結論

本研究では, PAHs を対象とした吸着実験を行い, 底泥中の鉛直次元拡散分解モデルを適用し, 覆砂をした場合の PAHs の溶出防止効果を評価する方法を試みた。得られた知見を以下に示す。

- (1) 分子量が大きく疎水性の強い PAHs が泥によく吸着した。
- (2) K_p は化学物質の疎水性 K_{ow} と泥の性状によって変化した。 K_p は IL と K_{om} によって関係付けられた。
- (3) K_{om} の大きい物質では 5 [cm] の覆砂でも大きな溶出防止効果が評価された。

謝辞

実験に使用した三河港の浚渫土砂は, 国土交通省中部地方整備局三河港湾事務所の協力を得て提供していただいた。ここに謝意を表します。