

地盤中の汚染物質吸着特性に関する分子シミュレーションに基づく考察

八戸工業大学大学院 学生会員 ○立花大地・佐藤雄太
八戸工業大学 正会員 鈴木 久美子
八戸工業大学大学院 正会員 金子賢治・田中 昇
八戸工業大学大学院 フェロー会員 熊谷浩二

1. はじめに

移流分散解析は、浸透流解析によって求めた流速、帯水層内での物質の拡散に関する拡散係数、地盤中への物質の吸着に関する分配係数等を用いて解析を行う。これらのパラメータは物質に応じて決定されるが予測対象の物質は危険なものが多く、実験が容易に行えないという問題がある。地盤中の汚染物質の拡散および吸着現象は土粒子間を流れる水の流れや分子の運動など微視的な要因に支配されると考えられ、計算機シミュレーションに基づきパラメータを予測することが非常に有効だと考えられる。

本文では、地盤への吸着特性について分子シミュレーションにより考察を行う。

2. マルチスケール移流分散解析手法の概要

移流分散解析¹⁾は、浸透流解析により求めた地下水の流れと拡散係数、分配係数等のパラメータを用いて巨視的な汚染物質の拡散を計算する。拡散係数や分配係数等のパラメータはミクロスケールにおける土粒子の結晶構造や水分子、汚染物質分子の運動により定まり、分子の運動は分子構造や分子内の電荷の偏りに支配されて生じる。

本解析手法においては、解析対象となる物質の化学式から分子のモデリングを行い、分子軌道法²⁾により分子動力学法の解析結果に大きな影響を与える最適化構造と各原子の電荷を求める。次に、算出した分子の最適化構造と電荷を分子動力学法³⁾に適用し吸着シミュレーションにより分配係数や拡散係数を求める。最後に、求めた分配係数や拡散係数を移流分散方程式のパラメータとして用いて、マクロスケールにおける汚染物質の移流分散解析に適用し水質汚染や土壌汚染などの予測を行う。

3. 分子モデリングによる吸着シミュレーション

(1) 地盤のモデリング

土を構成している主な鉱物は粘土鉱物を除いて石英などの珪酸塩鉱物である。珪酸塩鉱物はケイ素 (Si) を

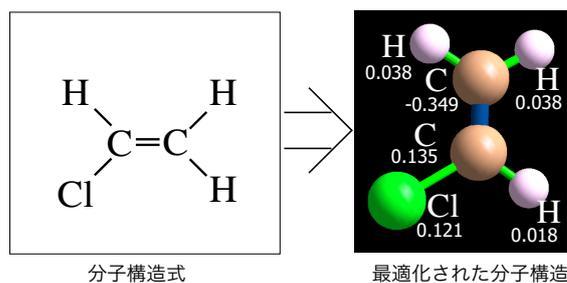
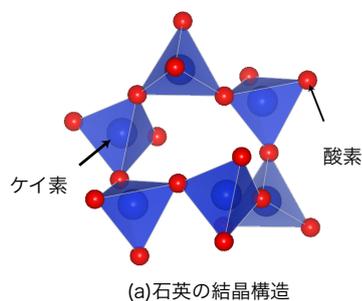


図-1 分子モデリング

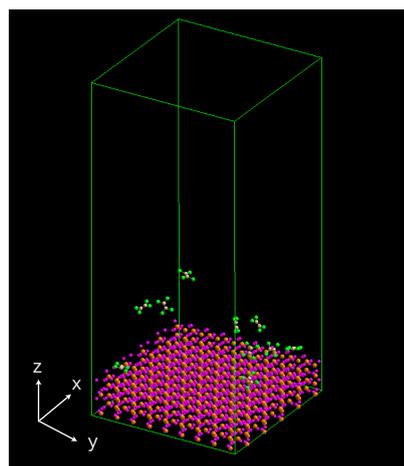


図-2 吸着シミュレーション

中心に周囲 4 つの酸素 (O) からできている SiO_4 四面体を骨格としている。

今回の吸着シミュレーションでは土を構成する主な鉱物である珪酸塩鉱物の中から SiO_4 四面体のみで構成されている石英の結晶を用いる。図-1(a) に石英の結晶構造を示す。

(2) 汚染物質のモデリング

本解析では、法律によって定められている地下水における環境基準の中から、11 種類の有機化合物を解析対象とした。分子の構造式を描画したものに分子軌道

表-1 物質分子の物性値

分子名	分子量	分類	部分電荷 (+)	部分電荷 (-)	極性	分子長 (Å)
テトラクロロエチレン	166	不飽和化合物	0.005	-0.003	無極性	4.34
1,3-ジクロロプロペン	111	不飽和化合物	0.096	-0.221	極性	5.41
シス-1,2-ジクロロエチレン	97	不飽和化合物	0.062	-0.081	極性	3.74
クロロエチレン	63	不飽和化合物	0.135	-0.349	極性	3.71
トリクロロエチレン	131	不飽和化合物	0.153	-0.244	極性	4.32
1,1-ジクロロエチレン	97	不飽和化合物	0.316	-0.517	極性	3.70
1,2-ジクロロエタン	99	飽和化合物	0.038	-0.082	無極性	4.36
四塩化炭素	154	飽和化合物	0.472	-0.118	無極性	2.84
1,1,1-トリクロロエタン	153	飽和化合物	0.379	-0.170	極性	3.74
ジクロロメタン	85	飽和化合物	0.1696	-0.1139	極性	2.87
1,1,2-トリクロロエチレン	133	飽和化合物	0.204	-0.097	極性	3.75

法を用いて分子構造のエネルギーが最も低く安定している最適化構造, 分子内の原子の電荷の偏りを示す部分電荷を求める. 図-1(b) にクロロエチレン分子のモデリング, 表-1 にモデリングを行った物質の物性値について示す. 分子軌道法を用いて汚染物質分子の最適化構造, 部分電荷を算出し, 分子動力学に適用する.

(3) 分子動力学法による吸着シミュレーション

地盤のモデリング, 分子軌道法により求めた汚染物質の最適化構造, 部分電荷を分子動力学法に適用し吸着シミュレーションを行った. 各分子の最大原子間距離を分子長と定義し, 分子長の 10 倍を一辺とした底面に分子長の 20 倍の高さとした長方体領域を設定した. 地盤は解析領域の下部に 2 層配置し, 分子については地盤から分子長の 4 倍の高さまでの領域にランダムに 10 個配置した. また, 吸着現象は地盤内部の現象であるため, 温度を 15°C に制御した. ポテンシャル関数に分子内の電荷の偏りによる相互作用を取り入れた Born-Mayer-Huggins ポテンシャルを用いた.

$$\phi_{ij} = A_{ij} \exp[-Br] - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8} \quad (1)$$

A_{ij} はポーリング因子, B は原子の大きさやソフトネスで決まるパラメータ, C_{ij} は双極子-双極子相互作用パラメータ, D_{ij} は双極子-四重双極子相互作用パラメータである. 本解析では, 地盤の表面に汚染物質分子が接触した場合を吸着とし個数を求めた. 図-3 に吸着シミュレーションの結果を示す. 図-3 より不飽和化合物よりも飽和化合物の方が多く吸着されている事が分かる. また, 吸着した化合物においては分子内の水素原子が地盤に吸着されていることが分かった. 図-4 に化合物の分子内の水素原子の総部分電荷 (+) と吸着量の関係を示す. 水素原子の総部分電荷 (+) が大きくなるほど吸着量が増加する傾向が見られた. 水素原子の部分電荷を比較してみると飽和化合物の方が不飽和化合物よりも大きいことがわかった.

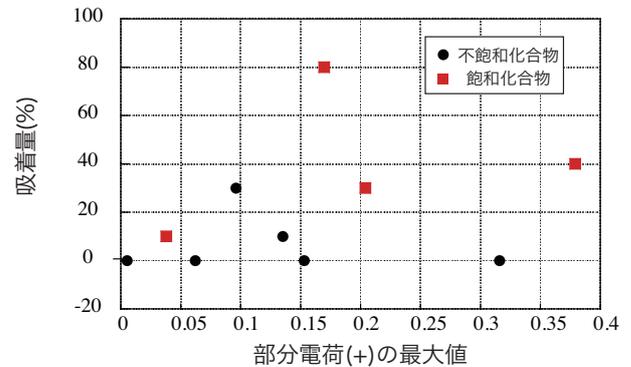


図-3 吸着シミュレーションの結果

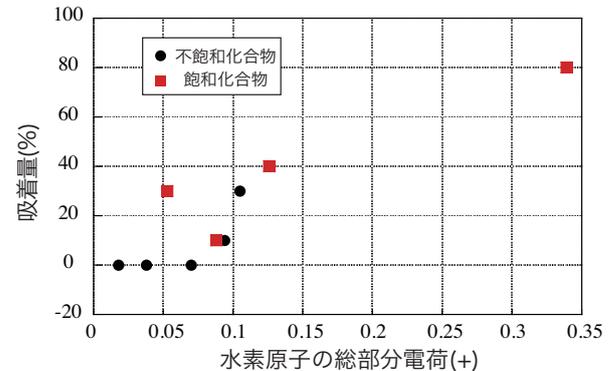


図-4 吸着物質と部分電荷 (+) の関係

4. 結論

本研究では分子動力学法を用いた基本的な吸着シミュレーションを行い, 有機化合物において不飽和化合物よりも飽和化合物の方が吸着されやすいこと, 分子内の水素原子の総部分電荷が大きくなることで吸着量が増加することが分かった.

参考文献

- 1) Batu, V: Applied Flow and Solute Transport Modeling in Aquifers –Fundamental Principles and Analytical and Numerical Methods, CRC Press, 2006.
- 2) N. Tanaka and O. Nomura, J. Chem. Phys., Vol. 77, 1373, 1982.
- 3) 大澤映二, 片岡洋右: 分子動力学法とモンテカルロ法, 講談社, 1999.