水中重金属の底質への移行機構について

Mechanism of Transport of Heavy Metal in Water to Bottom Sediment

寺 島 泰*・菅 原 正 孝*・鈴 木 秀 男**

Yutaka TERASHIMA Masataka SUGAHARA Hideo SUZUKI

Abstract

Sediments in aquatic environment usually hold a quantity of adsorptive substances such as heavy metals which were transported to the bottom by sedimentation with particulate matters and through the diffusion from overlying water. In this study, the mechanism of diffusional transport of trace adsorptive substances between water and bottom sediment was analyzed, and transport models were presented for some cases corresponding to the concentration change in overlying water and the relation of equilibrium adsorption between pore water and sediment. In a generalized diffusional model, the distribution coefficient K_d between pore water and sediment substances was regarded as a function of time, concentration and location. A simple case on cadmium transport to a lake sediment when K_d is dependent of concentration only was analyzed numerically and experimentally. It was found that the experimental results are explained on the basis of the adsorption isotherm expressed by Freundlich type formula. This paper also summarized the reviews on the transport of adsorptive and non-adsorptive substances in porous materials and discussed on some problems.

1. はじめに

水域の底質がしばしば多量の重金属を貯留することが知られているが、その過程や機構、水域全体として見た場合の汚染と影響の評価などについては未解明の問題も多い。濁質による重金属の吸着、底質の形成や移動、上層水からの重金属の移行と保持、形態変化、溶出と生態学的移行などの定量的把握と総合化が課題であるが、本研究ではとくに底質中への移行と保持の機構について基礎的な検討を加えた。

重金属を吸着保持する濁質の堆積による底質の形成過程を考慮しないとすれば底質による重金属の貯留は、上層水から底質内への重金属の拡散移動と、底質による吸着によって進行する。貯留規模はとくに吸着機能によって支配されるが、拡散過程における吸着除去の定量化の方法としては、おもに微量成分のイオン交換理論を根拠としてHenry型等温吸着式に基づいて解析する試み^{1)~3)}がなされてきた。

しかし、化学量的には超微量濃度で存在する一部の放射性核種や微量イオン状の特定の重金属を除けば、線型の吸着関係の適用には限界があり、分散系での底質による吸着実験では分配係数が濃度依存⁴⁾、またFreundlich型やLangmuir型の平衡吸着関係を示す場合^{5),6)}もある。したがって本研究では、まず金属の底質内移動に関する基礎式を、任意の平衡吸着関係のもとで数値解析することを試み、ついで上層水から湖沼底質へのカドミウムの移行について実験を行い、この結果がFreundlich型平衡吸着関係を導入することによって説明できることを示した。

2. 底質中における重金属の移行モデル

2.1 従来の研究と問題点

湖沼や河川の底泥、海底土砂、間隙飽和土壌などにおける物質の拡散移動については、環境汚染に関連して海底土内や湖底泥内への放射性核種の移動^{7),8)}が早くから

*京都大学工学部衛生工学科、〒606 京都市左京区吉田本町、Department of Sanitary Engineering, Faculty of Engineering, Kyoto University (Yoshida Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606)

**京都市下水道局 〒601 京都市南区東九条 Department of Sewage, Kyoto City (Higashi Kujō, Minamiku, Kyoto 601)

研究対象とされ、また飽和土壌中における肥料成分等について、金属イオン⁹⁾、栄養塩^{10),11)}、殺虫剤¹²⁾、溶解性 COD¹³⁾ などの拡散移動も研究されている。

これらの研究の多くに共通して指適できることは、拡散解析を行ううえで対象移動物質の吸着特性が考慮されておらず、吸着による移動の遅れをも含めた形で、いわば見掛けの拡散現象として取扱っている点であり、拡散係数は見掛けの拡散係数となる。また底泥等を対象とした場合は、間隙水中濃度の測定が困難であることから、固相吸着物質も含めて濃度分布が測定（放射能測定）されており、この場合の拡散係数は媒質構造特性（たとえば間隙率）をも含めたさらに巨視的なものとなる。さらに他の場合についても、（見掛けの）拡散係数を求めるためには間隙内濃度分布の測定が必須となる場合が多く、間隙率の小さい媒質の場合には研究上の困難な条件の一つとなっている。

(1) 非吸着性物質の拡散

水で飽和した等方多孔性媒質（以下、多孔性媒質）内での非吸着性物質の拡散係数の測定法については、寺島らの研究¹⁴⁾があり、多孔体上層液の非定常濃度変化の解析により、砂層や粘土層を含む数種の多孔性土木材料について水分子の有効拡散係数を測定しており^{15),16)}、また福井ら¹⁷⁾もこの手法によって池底泥、土壌などについて水分子の有効拡散係数を求めている。浦らも塩素イオンについて、上層水から砂層への拡散を¹⁸⁾、あるいは砂層、碎石層他からの流動上層水への拡散¹⁹⁾を解析し、拡散係数を求めており、また茂庭も同様な研究²⁰⁾を行ったほか、底泥からの非吸着性物質の拡散溶出について、層構成を考慮した溶出モデルを呈示²¹⁾している。

これらの研究結果は、環境の多くの多孔性媒質中における非吸着性物質の移動が、Fick の法則に基づく拡散として取扱えることを実証しており、拡散係数も比較的容易に測定できる。得られる拡散係数は対象物質の液相自己拡散性と媒質間隙構造特性とによって決まるものであるから、同一媒質中における吸着性物質の真の（吸着が生じないとした場合の）拡散係数は、非吸着性物質について得られた媒質内拡散係数に、当該吸着性物質と非吸着性物質についての自己拡散係数の比を乗じることによって求まる。

(2) 拡散係数の定義

以上の研究における媒質内拡散係数は、必ずしも同一意味のものではなく、種々の名称が使われているのでそれらを統一し、本研究における定義を明確にしておく。多孔性媒質内拡散を Fick の法則で表現する場合、媒質内単位断面当りの物質移動速度 F は、式(1)～(3)のように表わすことが可能である。

$$F = f \cdot D_i \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

$$F = D_e \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

$$F = D_s \frac{dc'}{dx} \quad (3)$$

式(1)の表現では、間隙率 f の媒質の間隙を拡散方向に平行な毛細管群とみなすもので、本論文では D_i を内部拡散係数と呼ぶ。式(2)は巨視的に媒質単位断面を拡散の場とみなして F を把握するもので、 D_e は有効拡散係数として気体拡散については比較的多用されている。式(3)は固相部分も含めた媒質単位体積中の拡散物質質量として濃度をとらえるもので、拡散係数 D_s はここでは内部総括拡散係数として区別しておく。

(3) 吸着性物質の拡散

重金属や放射性核種などの吸着性物質が飽和多孔性媒質中を拡散移動する現象を、吸着機構を考慮して取扱う研究は 2, 3 行われている。寺島ら²⁾は上層水から砂層への Hg イオンの移行に関し、固液相間に Henry 型平衡吸着関係を仮定して拡散解析を行っており、福井らは^{3),22)}放射性核種の砂層内移行につき、また管原ら⁵⁾も Cd について同様な検討を行っている。

これらの研究における吸着平衡の仮定は、間隙流がなく分子拡散で移動する場合については問題はない。Henry 型吸着関係は、環境では化学量的に超微量濃度で存在する放射性核種につき、イオン交換理論より求められる関係として、従来より用いられており、イオン状の放射性核種については(4)式が成立することが認められている²³⁾。

$$q_A = (K_{A-B})^{1/b} (q_B/c_B)^{a/b} c_A = K_d c_A \quad (4)$$

ここに、 c および q は、液相および固相におけるイオン濃度、添字 A, B は、それぞれ微量成分イオン A^{+a} と主成分イオン B^{+b} を示す。また、 K_{A-B} はイオン交換の質量作用定数、 K_d は分配係数である。しかし、環境濃度が ppb～ppm オーダーの重金属やコロイド状物質などについては、式(4)の成立は限定されると考えるべきである。 K_d は当然のことながら、底質の性状やその鉛直方向の変化（酸化・還元状態ほか）に依存する。またコロイド状の重金属などについては不可逆吸着も生じうる。分散系での Cd, Pb などの砂質土に対する K_d が、地下水中の (Ca-Mg) 濃度により、また Cd, As などの K_d がそれらの濃度によって変化することが認められており⁴⁾、また分散系での Cd の湖底泥に対する吸着が Freundlich 型の等温吸着式となること⁵⁾、湖底泥に対する数種の重金属の吸着が Langmuir 型になる可能性のあること⁶⁾なども報告されている。また分散系での実験で Henry 型吸着関係が認められても、底質中において同様

に成立することが必ずしも保証されていないということもある。したがって微視的な平衡吸着関係については、式(4)の型式に止まらずさらに検討する必要がある。

2.2 本研究における解析のモデル

底質など多孔性媒質内における重金属など非減衰物質の一次元拡散移動に関する基礎方程式は、拡散流束を式(1)にとると次式のようになる。なおここでは、底質内に移流が存在する場合や、上層水の流動が底質上層部間隙水の移動を誘発し、巨視的にも分子拡散輸送と見なせなくなる系(河川などではありうる)は対象としていない。

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1-f}{f} \rho \frac{\partial q}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5)$$

ここに、 c ；間隙水中濃度 (mg/cm^3)、 q ；底質固相中濃度 (mg/g)、 f ；間隙率、 ρ ；底質の真の密度 (g/cm^3)、 D_i ；内部拡散係数 (cm^2/sec)

(1) 非吸着性物質の移行モデル

底質による吸着が生いない場合は、基礎式は式(6)となる。**Fig. 1**に示すように、深さ h の上層水の初期濃度が C_{u0} 、底質間隙水中初期濃度が C_0 で物質が底質中へ移行する系を考えると、通常、上層水の上下拡散混合速度は底質内拡散速度よりはるかに大きいので、上層水濃度 C_u について式(7)が成り立ち、さらに初期条件は式(8)、境界条件は非定常となって式(9)、これに基づいて式(6)を解くと濃度分布式(10)が、これより上層水濃度変化が式(12)のように求まる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6)$$

$$C_u(t) = c(0, t) \quad (7)$$

$$C_u(0) = c(0, 0) = C_{u0}, \quad c(x, 0) = C_0 \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} c(\infty, t) &= C_0 \\ h \frac{\partial C_u}{\partial t} &= f D_i \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$$\frac{c(x, t) - C_0}{C_{u0} - C_0} = \exp(H+T) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{H}{2\sqrt{T}} + \sqrt{T} \right) \quad (10)$$

$$H = fx/h, \quad T = f^2 D_i t / h^2 \quad (11)$$

Fig. 1 Model 1

$$\frac{C_u(t) - C_0}{C_{u0} - C_0} = \exp(T) \cdot \operatorname{erfc}(\sqrt{T}) \quad (12)$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy \quad (13)$$

なお当然のことながら、式(10)、(12)は底質内から上層水中へ物質が拡散浸出する場合はも適用できる。また時間 t までの底質中への浸入量 M 、あるいは底質からの浸出量 $-M$ は底質表面積を S とすれば次式で表わされる。

$$M = S \int_0^t -f D_i \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} dt = Sh(C_{u0} - C_0) \cdot \{1 - \exp(T) \operatorname{erfc}(\sqrt{T})\} \quad (14)$$

実験的に内部拡散係数 D_i を求めるには、 $(C_u - C_0)/(C_{u0} - C_0)$ あるいは M の変化を実測し、式(12)あるいは(14)からそれらに対応する無次元時間 T を求め、ついで式(11)を用いればよい。

なお上記のモデルでは十分な厚みの底質を考えているが、厚さが小さく限定される場合については別途解析¹⁴⁾している。

(2) 微量吸着性物質の移行モデル-1

前述のように、Henry 型平衡吸着が成り立つ一部のイオン性微量金属などについては、式(15)を仮定すると式(5)は式(17)のように変型される。

$$q = K_a c \quad (15)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (16)$$

$$D_a = D_i / \beta = D_i / \left(1 + \frac{1-f}{f} \rho K_a \right) \quad (17)$$

ここに、 D_a は見掛けの内部拡散係数で吸着のない場合の D_i の $1/\beta$ となる。

a) (1)の非吸着性物質の場合と同様に、初期濃度 C_{u0} の一定量上層水から底質への浸入、また逆の浸出が生じる場合には、同様な初期、境界条件のもとで濃度分布式(10)、上層水濃度変化式(12)、浸入・浸出量量については式(13)が成り立つ。ただしこの場合の無次元距離 H 、無次元時間 T は次式のようになる。

$$H = f D_i x / D_a h \quad (18)$$

$$T = t f^2 D_i^2 / D_a h^2 \quad (19)$$

したがって(1)の場合と同様に、式(12)を用いて実験的に D_a を求めることができ、また非吸着性物質についての内部拡散係数を同様に求めれば、2.1の(1)で述べたようにして当該吸着性物質の D_i が求まり、式(17)から底質内部における K_a を検討することもできる。

b) つぎに上層水が流動等によって更新され、濃度が一定 (C_{u0}) に維持された状態で、初期間隙水濃度 C_0 の物質が底質内に移行する場合は、初期および境界条件は式(20)、(21)のようになり、濃度分布は式(22)で与えられる。

$$c(x, 0) = C_0 \quad (20)$$

$$c(0, t) = C_{u0}, \quad c(\infty, t) = C_0 \quad (21)$$

$$(C - C_0)/(C_{u0} - C_0) = \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{D_{at}}) \quad (22)$$

なお上層水濃度が任意に変化する場合、すなわち式(23)の境界条件の場合の底質内濃度分布は、式(24)のように求まる。

$$c(0, t) = C_u(t), \quad c(\infty, t) = C_0 \quad (23)$$

$$\frac{C - C_0}{C_{u0} - C_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{C_u}{x/\sqrt{2D_{at}}} \left(t - \frac{x^2}{4D_{at}\eta^2} \right) e^{-\eta^2} d\eta \quad (24)$$

また式(22)より、一定濃度の上層水から底質への吸着性物質の浸入量 M 、浸出量 $-M$ は、底質表面積を S とし式(25)で表わされる。

$$M = S \int_0^t -f D_i \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} dt = 2(C_{u0} - C_0) f S \sqrt{D_i \beta t / \pi} \quad (25)$$

式(25)によれば、底質が吸着能を持たずに間隙のみに保持する場合 ($\beta=1$, β は式(17)) に比べ、同一時間で β^2 倍を保持、また溶出の場合は β^2 倍量を溶出することがわかる。また溶出量を測定して式(25)により $D_i \beta$ を、非吸着性物質の場合は $\beta=1$ であるのでこれの溶出量より D_i を求めることもできる。

(3) 吸着性物質の移行モデル-2

2.1の(3)で述べたように、底質内における重金属等の平衡吸着関係については、Henry型に限定せず、さらに広い型式のものを対象にした弾力的な取扱いができることが望ましい。したがって本研究では、形式的には次式のようなHenry型の、実質は非線形の吸着関係を基本とし、これと底質内移動の基礎式(15)とを数値解析することによって移動を把握することを試みる。

$$q(x, t) = K_d(x, t, c) c(x, t) \quad (26)$$

すなわちここでは次の仮定をおく。(i)底質内での移動はきわめて遅く、したがって底質内においては式(26)の形式の平衡吸着関係が成立する。(ii)底質内の吸着に係る物理化学的特性は、たとえば酸化層、還元層の形成と消長により深さ、時間によって変化する。そこでその特性の変化を、分配係数を場所、時間の関数とすることによって表現する。(iii)また分配係数は当該物質の間隙水中濃度の関数として扱い、他の型式の平衡吸着関係を含ませる。(iv)上層水においては底質内移動速度に比べて混合速度は速く、底質内移動を扱うような時間スケールでは完全混合が成立し、上層水の濃度は上下方向に一樣である。また上層水中へはFig. 2のように水の流入、流出がある。

以上の仮定に基づいて数値解析を行う。式(5)をCrank-Nicolson法によって差分表示すると次式となる。

Fig. 2 Model 2

$$\begin{aligned} & \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} + \frac{1-f}{f} \rho \frac{q_{i,j+1} - q_{i,j}}{\Delta t} \\ &= \frac{D_e}{2} \left\{ \frac{C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1}}{h^2} \right. \\ & \quad \left. + \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{h^2} \right\} \quad (27) \end{aligned}$$

ここで $q_{i,j} = K_{i,j} C_{i,j}$ とおき整理すると式(28)を得る。

$$\begin{aligned} & -r C_{i+1,j+1} + (2 + FK_{i,j+1} + 2r) C_{i,j+1} - r C_{i-1,j+1} \\ &= r C_{i+1,j} + (2 + FK_{i,j} - 2r) C_{i,j} + r C_{i-1,j} \\ & r = \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} D_e, \quad F = 2 \frac{1-f}{f} \rho \quad (28) \end{aligned}$$

Fig. 2における境界条件は式(29)で与えられ、それを差分表示すると式(30)が得られる。

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \\ & V \frac{\partial c}{\partial t} = -f D_i S \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=L} + C_{in} Q_{in} - c Q_{out} \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

ここに C_{in} : 流入水濃度, Q_{in} : 流入量, Q_{out} : 流出量, V : 上層水の体積, S : 底面積

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(\frac{C_{2,j} - C_{0,j}}{2\sigma x} + \frac{C_{2,j+1} - C_{0,j+1}}{2\sigma x} \right) = 0 \\ & \frac{C_{N,j+1} - C_{N,j}}{\Delta t} \\ &= -\frac{f D_e}{h} \left(\frac{C_{N+1,j} - C_{N-1,j} + C_{N+1,j+1} - C_{N-1,j+1}}{4\Delta x} \right) \\ & \quad + \left(C_{in} Q_{in} - \frac{C_{N,j+1} + C_{N,j}}{2} Q_{out} \right) / V \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

したがって式(28), (30) から Matrix (31) を得る。

$$\begin{aligned} & AC_{i,j+1} = BC_{i,j} + b \quad (31) \\ & A = \begin{pmatrix} 2 + FK_{1,j+1} + 2r & -2r & & \\ -r & 2 + FK_{2,j+1} + 2r & -r & \\ & \ddots & \ddots & \ddots \\ -r & & 2 + FK_{N-1,j+1} + 2r & -r \\ & & -2r & 2 + 2r + \frac{4}{fSh} \end{pmatrix} \\ & \quad \quad \quad \left(V + \frac{Q_{out}}{2} \right) \end{aligned}$$

$$B = \begin{pmatrix} 2+FK_{1,j}-2r, & r \\ r, & 2+FK_{2,j}-2r, & r \\ & \ddots & \ddots & \ddots \\ r, & 2+FK_{N-1,j}-2r, & r \\ & 2r, & 2+2r+\frac{4}{fSh} \\ & & (V-\frac{Q_{out}}{2}) \end{pmatrix}$$

$$b = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \frac{4C_{in}Q_{in}}{fSh} \end{pmatrix}$$

数値計算については Matrix (31) を各時間ステップごとに計算していけばよい。ただし A の中に含まれる $K_{i,j+1}$ は t, c および x の関係である。したがって通常のように連立多元一次方程式を解くことでは求められない。ここでは、以下に述べるような手順に従って計算を進めた。

(i) $K_{i,j}=f(c_{i,j}, t_j, x_i)$ の関係が成立するが、Matrix における A の中の $K_{i,j+1}$ を $K_{i,j+1}^{(1)}=f(c_{i,j}, t_j, x_i)$ と近似する。すると A, B, b はすべて既知の値となり、通常の連立多元一次方程式となるので、それから $c_{i,j+1}^{(1)}$ を求める。ただし連立多元一次方程式の解法には Gauss の消去法を使用した。

(ii) つぎに $K_{i,j+1}^{(2)}=f(c_{i,j+1}^{(1)}, t_j, x_i)$ とし同様に連立方程式を解く。そして $c_{i,j+1}^{(2)}$ を求める。

(iii) 同様な操作を繰返し、 $|c_{i,j+1}^{(n+1)}-c_{i,j+1}^{(n)}|\leq \varepsilon$ ($\varepsilon=1/10^5$) となるまで続ける。これが成立すれば収束したものととして $c_{i,j+1}=c_{i,j+1}^{(n+1)}$ とし、つぎの時間ステップに進み、同様にして(i)から計算を進めていく。

3. 湖底質中への Cd イオンの移行に関する実験研究

底質分散系では Freundlich 型吸着を示す Cd イオンについて、湖底質中への移行を調べ、前節で述べた 2, 3 の方法によって解析した。

3.1 実験装置および方法

内径14cmのガラス製円筒容器の底部に底質を6cmの厚さにしきつめ、その上部には上層を約35cmの水深になるように投入した。なお底質としては、琵琶湖北の余呉湖で採取したものを用い、また上層水には琵琶湖の北湖の水を用いた。約1週間静置したのち、上層水中に NaCl または $CdCl_2$ を含む溶液を適量添加し、底質が巻き上がらないようにゆるやかに攪拌して、ただちに上層水から試料液を採取した。その後は適当な時間間隔でサンプリングを行い、上層水濃度の時間的变化を追跡し

Table 1 Physical and Chemical Characteristics of Lake Yogo Sediment

Characteristic	Value
Porosity (ml/ml)	0.87
Density (g/cm ³)	2.39
Ignition loss (mg/g)	165
Cd (μg)	1.0
Cu (μg)	41.1
Pb (μg)	41.1
Zn (μg)	102

Table 2 Metal concentration in Lake Biwa Water

Metal	Concentration (mg/l)
Na	4.5
K	1>
Ca	9.0
Mg	1.8
Fe	0.23

た。実験はすべて室温20°Cのもとで行った。なお用いた底質および上層水中の主要成分等の測定結果を Table 1 および Table 2 に示す。分析は Ca, Mg 以外の金属に関しては原子吸光分光光度法により、またその他は下水試験法に準じて測定した。

3.2 実験結果

(1) 底質内の内部拡散係数

底質による吸着を伴わないときの内部拡散係数 D_i を求めるために、NaCl を用いた実験を行ったが、実験によって得られた Na 濃度変化から D_i を求める手順は次のとおりである。

上層水の濃度変化を表わすのは式(12)であり、それを無次元時間 T に対してプロットしたものが Fig. 3 である。したがって任意時間 t 後の測定によって得られた $(C_u(t)-C_0)/(C_{u0}-C_0)$ の値に対応する無次元時間 T を同図上で求めると、その時点での D_i は式(11)を用いて

Fig. 3 Theoretical curve between $\frac{C_u(t)-C_0}{C_{u0}-C_0}$ vs. T

Table 3 Time Dependence of D_i

Time (hr)	$\frac{C_u - C_0}{C_{u0} - C_0}$	$D_i \times 10^6$ (cm ² /sec)
34.8	0.821	6.19
94.2	0.699	7.83
147.1	0.631	8.87
—	—	7.65(avg.)

算出できる。

Table 3 に実験および計算の結果を示す。これによる各測定時点における D_i は、時間経過に伴い若干増加する傾向にあるが、 D_i の平均値としては、 7.63×10^{-6} cm²/sec を得る。NaCl の 20°C 水中の拡散係数は 1.5×10^{-5} cm²/sec であるので、本実験に用いた底質の屈曲線係数は約 2 となる。なお以下の D_a の計算においては、 D_i の値として 7.6×10^{-6} cm²/sec を用いることにする。

(2) Cd の見掛けの内部拡散係数

上で求めた D_i の値を用いて Henry 型の等温吸着式を仮定すれば、 D_i を算出した時と同様の手順で見掛けの拡散係数 D_a が求まる。ただしこの場合は式(19)を用いる。時間経過に伴う Cd 濃度の変化および算出した D_a 値を Table 4 に示す。 D_a は時間とともに増大しており、線形の吸着関係を仮定したことの問題点を示しているとも考えられる。各実験について平均の D_a を求めてみると、初期濃度 C_{u0} が 3.23 mg/l の時 D_a は 6.84×10^{-6} cm²/sec、同様に 6.44 mg/l では 1.08×10^{-7} cm²/sec、11.47 mg/l では 1.35×10^{-7} cm²/sec であり、初期濃度が高くなるにつれて D_a も大きくなる。

(3) Cd の分配係数

上述のようにして D_a , D_i が求まると式(17)を用いて分配係数 K_d も算出することができる。計算の結果、初

期濃度 3.23 mg/l, 6.44 mg/l, 11.47 mg/l では K_d としてそれぞれ 311 g/ml, 256 g/ml, 157 g/ml が得られた。当然のことながら D_a と同様に K_d は初期濃度について変化している。

3.3 モデルの検討

上述のように実験結果では初期濃度が高いほど K_d の値は小さくなったが、もともと K_d は濃度に依存しない定数としているので実験条件を変えない限り、これは同一の値になるべき性質のものである。したがってこの事実は $q = K_{ac}$ (K_a は定数) という仮定に問題があることを示している。Cd と湖底泥の分散系では Freundlich 型吸着式が成り立つという結果⁹から、底質内でもこの関係が成立すると考えると、式(32)を式(26)に代入して分配係数 K_d は式(33)のように表わされるが、これによれば c が大きくなるほど K_d は小さくなり、本実験結果を説明しうる。

$$q = Kc^{1/n} \quad (32)$$

$$K_d = K/c^{(1-1/n)} \quad (33)$$

そこで式(32), すなわち式(26)における K_d として式(33)を用い、2.2の(3)で示した方法によりそれぞれ初期濃度の異なる3つの実験の結果に適合するように、 K と $1/n$ を決定して数値計算を行った。 K および $1/n$ の決定はつぎのようにして行った。すなわち $K = K_{ac}^{(1-1/n)}$ において、 c に C_{u0} の値を代入し、 $1/n$ を 0.1~0.9 に変化させ、また K_d の値としてはさきの D_a より求めた値を用いて K の値を求めた。その結果が Table 5 である。そしてこの中で3通りの C_{u0} について、それぞれの K の値が相互にもっとも近いものを選ぶ。

Table 5 からわかるように3つの K 値が一致するところはないが、 $1/n = 0.0$, つまり K_d を定数とした時と比べると、 $1/n$ の値によっては K 値間の差がかなり小さく

Table 4 Time Dependence of D_a for different C_{u0}

(a) $C_{u0} = 3.23$ mg/l			(b) $C_{u0} = 6.44$ mg/l			(c) $C_{u0} = 11.47$ mg/l		
Time (hr)	$\frac{C_u - C_0}{C_{u0} - C_0}$	$D_a \times 10^6$ (cm ² /sec)	Time (hr)	$\frac{C_u - C_0}{C_{u0} - C_0}$	$D_a \times 10^7$ (cm ² /sec)	Time (hr)	$\frac{C_u - C_0}{C_{u0} - C_0}$	$D_a \times 10^7$ (cm ² /sec)
21.5	0.783	4.68	21.5	0.828	0.81	21.5	0.793	0.74
29.0	0.777	5.86	29.0	0.842	1.33	29.0	0.843	1.61
42.5	0.721	4.90	42.5	0.814	1.33	42.5	0.811	1.81
66.8	0.724	7.99	66.8	0.772	1.28	66.8	0.752	1.46
92.5	0.656	6.08	92.5	0.716	1.01	92.5	0.718	1.49
115.8	0.619	5.62	115.8	0.679	0.91	115.8	0.639	0.93
146.0	0.635	8.06	146.0	0.663	1.01	146.0	0.612	0.94
167.5	0.613	7.78	167.5	0.637	0.94	190.7	0.635	1.48
190.7	0.638	10.71	190.7	0.646	1.14	—	—	1.35(avg.)
—	—	6.84(avg.)	242.8	0.609	1.09			
			—	—	1.08(avg.)			

Table 5 Variation of K

$1 - \frac{1}{n}$	K at $C_{u0}=11.47$ mg/l	K at $C_{u0}=6.44$ mg/l	K at $C_{u0}=3.23$ mg/l
0.0	157	256	311
0.1	200	308	350
0.2	255	372	393
0.3	326	448	442
0.4	417	539	497
0.5	532	650	559
0.6	679	782	628
0.7	866	943	707
0.8	1105	1136	794
0.9	1410	1368	893

なっているところがある。そこでここでは、 $1/n=0.5$ 、 $K=580$ を採用し、上層水濃度変化を計算した。結果をFig. 4に示す。なお計算に際しては、きざみ幅は $\Delta t=0.02$ day、 $\Delta x=0.005$ cmとした。この図によると $q=Kc^{1/n}$ と仮定することにより、初期濃度の異なる3つの場合の上層水濃度変化の結果を、相当時間にわたって十分な精度で説明することができる。

またFig. 5には $C_{u0}=6.44$ mg/lの場合について2日後の底質内での濃度分布を示す。これによると吸着等温線のパラメーターにより分布形に差があるが、これを実験的に検討できれば、こうした方法からも K 、 $1/n$ の値を求めることもできるであろう。

4. おわりに

重金属など環境水中の微量濃縮性物質は、濁質と共に沈殿作用により、また上層水から拡散によって底質に移行する。いずれが卓越するかは河川、湖沼、港湾など環境により、またその物理的、化学的条件によって異なる

Fig. 4 Time dependence of C_d concentration in above water
(○, △, □; Experimental data, —; Theoretical curve)

Fig. 5 C_d concentration profile in sediment after 2 days

が、本研究ではとくに拡散に基づく移行の機構について基礎的な研究を行った。すなわち、上層水、底質間の微量吸着性物質の拡散輸送を、上層水濃度変化条件や底質内同液相における平衡吸着関係に対応して解析し、いくつかの予測モデルを提示した。とくに平衡吸着関係については、線型のHenry型等温吸着式を導入すると見掛けの内部拡散係数の物理的意味も明確になり、移行の解析も簡易であるが、その適用には限界もあるので、Henry型吸着式の係数(分配係数 K_d)を時間、位置、濃度の関数として数値解析する方法も提示した。そして分配係数が濃度の関数であると考えられるCdについて、湖底質内への移行実験を行い、解析した結果、Cdの平衡吸着関係式としてFreundlich型の $q=Kc^{1/n}$ を採用し、 $K_d=K/c^{(1-1/n)}$ とおくことによって現象をよく説明しうることが明らかになった。

本研究は吸着性微量物質の底質蓄積、上層水、底質間移行の1側面をモデル的にとらえたものであり、現実の底質にみられる深さ方向の底質構造や化学的条件変化に対応した平衡吸着関係の推定、不可逆吸着が生じる場合のモデル化など微視的にもなお問題が多い。なお、本研究は昭和52年度文部省科学研究費総合研究(A)(No.135034)の1部であることを付記する。

(原稿受理：昭和54年3月23日)

一引用文献一

- 1) 井上頼輝, 森沢真輔, 山口泰正(1975) 廃棄物の陸上埋立に起因する地下水汚染の現状と将来予測 第11回衛生工学研究討論会講演論文集, p. 47
- 2) 寺島泰, 長山明(1974) 濁質, 底質による重金属の吸着保持について。第29回土木学会年次学術講演会講演概要集(第2部門)(以下, 土木年講2と略記), p.651
- 3) 桂山幸典, 福井正美(1974) 底質土層における長寿命放射性核種の拡散について。29回土木年講2 p.572
- 4) 日本環境衛生センター(1975) 廃棄物の埋立処分に関する技術の開発研究報告書(昭49)
- 5) 菅原正孝, 八木 憲彦, 鈴木秀男(1975) 底泥のCd 吸着に関する研究, 土木年講2, p.554
- 6) 中原伸, 松本忠生, 岩井重久(1978) びわ湖底泥の重金属汚染とその溶出について。33回土木年講2, p.255
- 7) Duursma, E.K. and C. Hoede (1997) Theoretical Experimental and Field Studies Concerning Molecular Diffusion of Radioisotopes in Sediments and Suspended Solid of the Sea, Part A. Netherlands J. of Sea Research, 3(3), p.423
- 8) Gloyne, F., et al. (1966) Radioactivity Transport in Water. Tech. Rep. AEC EHE-01-6602, CRWR-10.
- 9) Oliver, S. and S.A. Barber (1966) Mechanism for the Movement of Mn, Fe, B, Cu, Zn, Al and Sr from One Soil to the Surface of Soybean Roots. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 30, p. 468.
- 10) Barber, S.A. (1968) On the Mechanism Governing Nutrient Supply to Plant Roots Growing in Soils. Int. Congr. Soil Sci., Trans. 9th (Adelaide, Aust.) II, p. 243
- 11) Olsen, S.R. and W.D. Kemper (1968) Movement of Nutrients to Plant Roots. Advan. Agron. 20, p. 91
- 12) Lindstrom, F.T., L. Boesma and H. Gardner (1968) 2,4-D Diffusion in Saturated Soils: A Mathematical Theory, Soil Sci. 106, p. 107
- 13) Choi, S.K. et al. (1972) Diffusion of Cattle Manure Solution Through a Wet Porous Stratum with Reaction, Water, Air and Soil Pollution, 1, p. 390
- 14) 寺島泰, 岩井重久, 井上頼輝(1968) 固化体中放射性核種の溶出に関する研究—多孔性媒質中における拡散と有効拡散係数の測定法に関する一考察, 保健物理, 3, p.261
- 15) 寺島泰, 他 (1970) 放射性廃棄物固化体中の放射性核種の溶出に関する研究—モルタルその他の多孔体中におけるイオンの有効拡散係数—, 保健物理, 5 (1), p.13
- 16) 寺島泰, 熊木徹(1976) 数種の多孔性材料中における水分子の有効拡散係数, 土木学会論文報告集, 256, p.91
- 17) 福井正美, 桂山幸典(1976) 飽和多孔性媒質内における分子の拡散および分散現象に関する研究, 土木学会論文報告集, 246, p.73
- 18) 浦勝, 増田純雄(1972) 河口底からの塩分浸出について, 土木年講2, p.587
- 19) 浦勝(1976) 底泥から水域への塩分拡散について, 土木年講2, p.552
- 20) 左合正雄, 茂庭竹生(1972) 底泥が河川水質に及ぼす影響, 土木年講2, p.585
- 21) 茂庭竹生(1978) 底泥が河川水質に及ぼす影響に関する研究, 水質汚濁研究, 1 (1), p.63
- 22) 福井正美, 桂山幸典(1976) 飽和砂層内における放射性核種の挙動に関する研究(I), 保健物理, 11 (2), p.105
- 23) 西牧研社(1977) 放射性廃棄物陸地保管を目的とした放射性核種の地中での挙動に関する工学的研究, 京都大学博士論文