

拡散溶出試験における有害物質溶出モデルの考案

— 固相内拡散を考慮したモデルにおけるパラメーターの影響 —

Developing a New Toxic Substance Elution Model

for Semi-dynamic Leaching Tests

- Impact of Parameters in a Model Incorporating Solid-phase Diffusion -

鈴木奨士* 小河篤史** 清水祐也**

要 旨

地盤および地盤材料の安全性評価においては、有害物質溶出挙動の把握が重要である。数値解析による溶出挙動の推測手法としては、固相内拡散と吸脱着平衡を組み合わせた D_F-K_d モデルが考案されている。本研究では、 D_F-K_d モデルに粒間拡散を接続した物質溶出モデル（DKDモデル）を作成し、各種パラメーターが拡散溶出試験のバルク水濃度に与える影響を数値解析により検討した。その結果、固相内拡散係数は長期的な物質溶出に寄与し、経過時間と溶出フラックスの関係から得られる溶出機構を判断するための近似直線の勾配に影響を与えることが明らかになった。DKDモデルは拡散溶出現象の様々な挙動を再現できることから、拡散現象による有害物質溶出挙動の把握や難透水層からの長期溶出挙動の予測への利用が期待される。

キーワード：固相内拡散係数、分配係数、拡散溶出試験、難透水性材料、数値解析

1. まえがき

我が国では自然由来の重金属含有土壌を含む地層が存在するサイトで開発行為が行われるケースが珍しくない。このような潜在的にリスクを含む地盤や地盤材料に対して、人への健康被害等を防止するために、有害物質溶出に関する安全性評価を適切に行う必要がある。なかでも、溶出特性や地盤および地下水での移動性を把握し、長期的な予測をすることが重要とされている¹⁾。

有害物質の長期溶出挙動の把握方法として、雨水曝露試験²⁾やカラム試験³⁾、シリアルバッチ試験⁴⁾等がある。これらの試験はそれぞれ適した対象試料や長所短所がある。シリアルバッチ試験の一種である拡散溶出試験は、固体試料と溶媒を接触させ所定の日数に溶媒を入れ替えることで、有害物質の濃度の変化を捉える試験である⁵⁾。標準試験として、オランダの NEN7345 や米国の ANSI6.1、Method1315等が代表的である。これらの試験は、コンクリート固化体や建設ブロック等の成形体を試験対象とする。また、容器に試料を充填してその上部に水を入れ、その水を入れ替えることにより、カラム試験では実施が困難な難透水性材料に対しても試験が可能である（図-1）。難透水性材料での拡散溶出試験は、汚染された難透水層から直上の帯水層（砂礫層）への有害物質溶出を模擬した試験法である（図-2）。

有害物質の長期的な溶出挙動は、実現場での実験的把握が理想的だが、結果が得られるまでに長期間を要する。一方で、対策設計・施工においては短期間での評価が求められている。そのため、規模を小さくした簡易実験でパラメーターを取得し、数値解析により推測される。例えば、盛土や埋め立て後の降水による有害物質の地下水浸出については、移流分散解析によりシミュレーションされ、有害物質が井戸水等人間の生活圏に到達するまでの時間やその時の濃度が推測される。一般的に、数値解析によるシミュレーションは、固体粒子表面の吸脱着平衡のみが考慮されている⁶⁾。しかし、吸脱着平衡には経過時間による反応の変化が考慮されていないため、固液接触が数分間と数年間で液相濃度は変わらないことになる。また、固体表面から有害物質が溶出すると、固体内部と固体表面で濃度差が生じ、有害物質は固体内部から

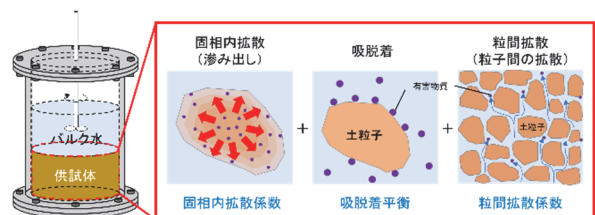


図-1 拡散溶出試験による物質溶出の内訳

*技術本部技術研究所環境研究グループ **技術本部技術戦略部環境ソリューション室

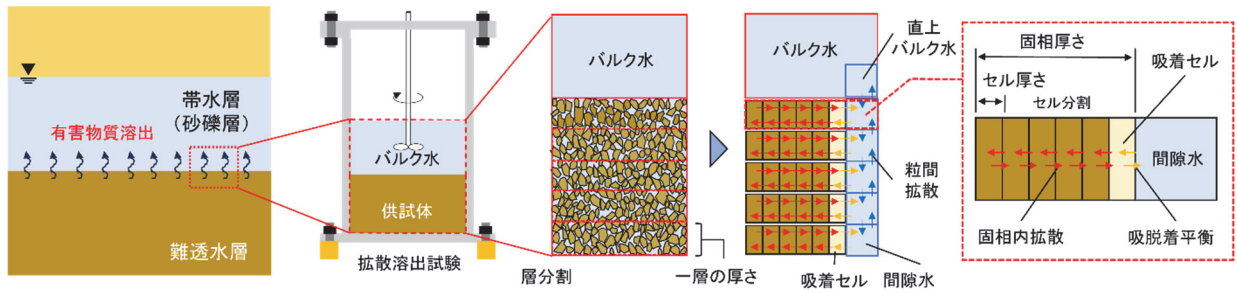


図-2 拡散溶出試験と二段階拡散モデル (DKD モデル) の概要

固体表面に拡散移動し、新たに溶出する可能性がある。このような現象を固相内拡散と呼ぶ。

固相内における拡散現象は、金属等に関して多く報告されており⁸⁾、物質溶出に関する研究も報告されている⁷⁾。肴倉ら⁷⁾は、固相内拡散と吸脱着平衡を接続した物質移動モデル (D_F-K_d モデル) を提案し、 D_F-K_d モデルで一次元移流分散解析を行った。その結果、既存のモデルでは表現することができなかった濃度ピークや低濃度での溶出が長期間にわたって続くテーリングを表現できることを示した。固相内拡散は、液相での拡散と比較して非常に遅いと考えられるが、実現場での時間規模を考慮すると、物質溶出に影響を与える可能性はある。特に、固液接触時間が長い条件下では固相内拡散の影響を受けると考えられる。そのため、前述の汚染された難透水層直上の帯水層への物質溶出に関して、長期間に渡る固液接触が想定され、固相内拡散を受けやすいと言える。しかしながら、そのような状態に近い拡散溶出試験において、固相内拡散を考慮した解析的検討は行われていない。拡散溶出試験は水の流れによって物質が運ばれる移流がないため、物質溶出には、固相内拡散、吸脱着平衡、粒間拡散 (粒子間の拡散) が関わっていると考えられる (図-1)。

そこで本研究では、拡散溶出試験のシミュレーションを想定した固相内拡散と吸脱着平衡および粒間拡散を接続した二段階拡散による有害物質溶出モデル (以下、「DKD モデル」) を作成し、難透水性材料を充填した試料からの有害物質溶出挙動を数値解析し、バルク水濃度や間隙水濃度への各種パラメータ (固相内拡散係数 D_F や分配係数 K_d) の影響を検討した。

2. 計算方法

2.1 DKD モデル

a. モデル構築のイメージ

本報では、固相内拡散、吸脱着平衡、粒間拡散による DKD モデルを提示する。DKD モデルは拡散溶出試験のシミュレーションとなる。図-2 に DKD モデルの概要を示す。円筒容器の下部に供試体 (難透水性材料)、その上に水 (バルク水) があり、供試体の間隙は水で満た

され飽和状態である。この構図は供試体を難透水層、水を帯水層と想定している。数値計算のため、供試体を水平方向に任意の厚さに層分割する。各層は固相と液相で構成され、固相は任意の厚さにセル分割し液相に接するセルを吸着セルと呼ぶ。本モデルでは、固相内拡散係数が十分に小さく粒子径の影響が生じないことを仮定して、板状として計算を簡略化した。

b. 吸脱着平衡

吸着セルと液相では吸脱着平衡が成立している。固液間では、吸着セルからの物質溶出と液相中から吸着セルへの物質吸着が起こっているが、吸脱着量が同じになると、見かけ上、液相の濃度に変化がなくなる。この状態を吸脱着平衡という。この平衡時における固体への吸着量に関する係数を分配係数という。分配係数は吸着等温式から得られ、ラングミュア型やヘンリー型などの式が知られている。固体への吸着量は液相の濃度に比例するヘンリー型の場合、式 (1) の関係が成立している。

$$q = K_d C_L \quad (1)$$

ここで、 q は吸着量 (mg/kg)、 K_d は分配係数 (L/kg)、 C_L は間隙水濃度 (mg/L) を表す。1つの層について、水と接触する前後の物質収支は式 (2) で表現でき、式 (1) および (2) から、式 (3) が得られ、水に触れた直後の液相濃度が求められる。

$$M_T m_s = M_{AL} m_{AL} + C_L V_L \quad (2)$$

$$C_L = \frac{M_T}{K_d + R_{LS}} \quad (3)$$

M_T は 1 層あたりの吸脱着に関わる物質の総量 (mg/kg)、 m_s は 1 層あたりの固相重量 (kg)、 M_{AL} は吸着セル濃度 (mg/kg)、 m_{AL} は吸着層重量 (kg)、 V_L は 1 層あたりの間隙水体积 (L)、 R_{LS} は一層あたりの液固比である。図-3 に吸脱着平衡および二段階拡散のモデル詳細を示す。 M_T は吸着層および間隙水中の物質総量を表すことから (図-3 (a))、式 (4) が求められる。また、間隙水濃度 C_{pre} は式 (5) によって求められる。

$$M_T^{(n)} = \frac{(M_{AL,pre}^{(n)} m_{AL} + C^{(n-1)} V_L)}{m_s} \quad (4)$$

$$C_{pre}^{(n)} = \frac{M_T^{(n)}}{K_d + R_{LS}} \quad (5)$$

ここで、 $M_{AL,pre}$ は吸脱着平衡反応前の吸着セル濃度

(mg/kg)、 C は後述する吸脱着反応前の間隙水濃度 (mg/L) である。上付きの(n)は計算回数を表す。そのため、式(4)の $C^{(n-1)}$ は後述する前計算時の粒間拡散後の間隙水となる。吸脱着反応後、吸着セルから間隙水へ物質が溶出するため吸着セル濃度は変化する。式(6)より、吸脱着直後の間隙水濃度から吸脱着反応直後の吸着セル濃度 M_{AL} (mg/kg) が算出される。

$$M_{AL}^{(n)} = \frac{K_d C_{pre}^{(n)} m_s}{m_{AL}} \quad (6)$$

c. 固相内拡散

吸脱着平衡後、吸着セル濃度が変化し、吸着セルとそれに隣接するセルとの間に濃度差が生じる。そのため、固相内は固相内拡散が起こり、単位時間単位面積あたりの移動量 (溶出フラックス) (mg/m²/s) は濃度勾配 (mg/m³/m) に比例するという、フィックの第一法則が成り立つ (式(7))。したがって、固相内拡散係数の単位は m²/s となる。

$$J = -\theta D_e \frac{dC}{dx} \quad (7)$$

ここで、 J はフラックス、 θ は間隙率、 D_e は有効拡散係数、 C は濃度、 x は表層までの距離である。物質移動に伴い液相濃度は徐々に変化するため、式(8)が成立する。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (8)$$

式(8)の拡散方程式を差分法により離散化し計算した。式(9)～(12)に固相および吸着セル濃度の計算式を示す。

$$M_{AL,pre}^{(n)} = M_{AL}^{(n-1)} + \frac{D_F \Delta t}{\Delta z^2} (F_k^{(n-1)} - M_{AL}^{(n-1)}) \quad (9)$$

$$F_i^{(n)} = F_i^{(n-1)} + \frac{D_F \Delta t}{\Delta z^2} (F_{i+1}^{(n-1)} - 2F_i^{(n-1)} + F_{i-1}^{(n-1)}) \quad (10)$$

$$F_k^{(n)} = F_k^{(n-1)} + \frac{D_F \Delta t}{\Delta z^2} (M_{AL}^{(n-1)} - 2F_k^{(n-1)} + F_{k-1}^{(n-1)}) \quad (11)$$

$$F_0^{(n)} = F_0^{(n-1)} + \frac{D_F \Delta t}{\Delta z^2} (F_1^{(n-1)} - F_0^{(n-1)}) \quad (12)$$

ここで、 F は固相内拡散に関与する物質濃度 (mg/kg)、 D_F は固相内拡散係数 (m²/s)、 Δt は刻み時間 (s)、 Δz はセル間距離 (m) である。 F の下付きの数字やアルファベットはセルの位置を示す番号である。 F_0 は間隙水から最も離れたセルであり、 F_k は吸着層に隣接するセルである (図-3 (b))。なお、 F_0 および F_k はセルに挟まれていないため、計算式が異なる (式(11)、(12))。

d. 粒間拡散

本報における粒間拡散とは、拡散現象により供試体中の粒子間を物質が移動することを指す (図-1)。吸脱着平衡反応後の間隙水濃度を算出後、式(13)～(16)により層間の液相での物質移動 (粒間拡散) を計算した。計算方法は固相内拡散と同様である。

$$C_p^{(n)} = C_{pre,p}^{(n)} + \frac{D_E \Delta t}{\Delta x^2} (C_{BL}^{(n-1)} - 2C_{pre,p}^{(n)} + C_{pre,p-1}^{(n)}) \quad (13)$$

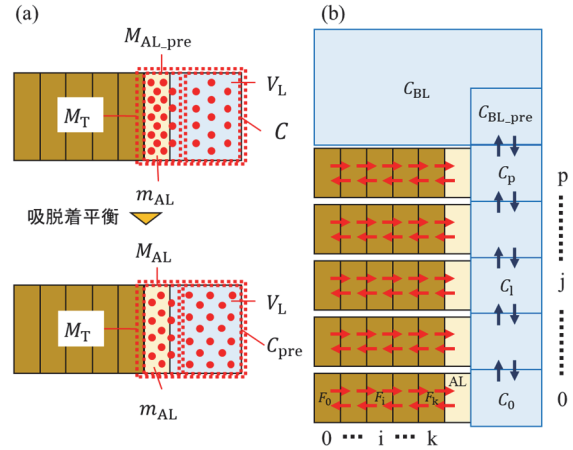


図-3 吸脱着平衡および二段階拡散のモデル詳細

$$C_j^{(n)} = C_{pre,j}^{(n)} + \frac{D_E \Delta t}{\Delta x^2} (C_{pre,j+1}^{(n-1)} - 2C_{pre,j}^{(n)} + C_{pre,j-1}^{(n)}) \quad (14)$$

$$C_0^{(n)} = C_{pre,0}^{(n)} + \frac{D_E \Delta t}{\Delta x^2} (C_{pre,1}^{(n)} - C_{pre,0}^{(n)}) \quad (15)$$

$$C_{BL,pre}^{(n)} = C_{BL}^{(n-1)} + \frac{D_E \Delta t}{\Delta x^2} (C_{pre,p}^{(n)} - C_{BL}^{(n-1)}) \quad (16)$$

ここで、 D_E は粒間拡散係数 (m²/s)、 Δx は層間距離 (m) である。 $C_{BL,pre}$ は V_L と同体積の直上バルク水濃度 (mg/L)、 C_{BL} は直上バルク水が希釈され濃度が均一になったバルク水濃度 (mg/L)、 C や C_{pre} の下付き数字やアルファベットは層の位置を表す番号である。 C_0 や $C_{pre,0}$ はバルク水から最も離れた層であり、 C_p はバルク水直下の層である。なお、直上バルク水および最下層は、層に挟まれていないため計算式が異なる (式(13)、(15))。バルク水濃度 C_{BL} はバルク水体積 V_{BL} を用いて式(17)より計算した。

$$C_{BL}^{(n)} = \frac{(C_{BL,pre}^{(n-1)} V_L + C_{BL}^{(n-1)} (V_{BL} - V_{BL,pre}))}{V_{BL}} \quad (17)$$

$V_{BL,pre}$ は直上バルク水体積 (L) であり、 $V_{BL,pre} = V_L$ である。以上の設計のもと、常に吸脱着平衡を成立させつつ、固相内および粒間拡散により C_{BL} を繰り返し計算した。

2.2 拡散溶出試験の再現計算

拡散溶出試験において、固相内拡散係数 (D_F) 等のパラメーターが有害物質溶出に与える影響を数値解析により検討した。表-1に数値解析における各パラメーターの設定条件を示す。解析条件は、小河ら⁵⁾が実施した実験条件に近づけ、直径 0.1 m の円筒状カラムの下部に含水比 55% の湿潤試料を 1 kg、高さ 0.08 m に設置し、3 日間養生した。なお、この含水比の設定は、試料の液性限界値の 1.1 倍であり、3 日間の養生は、試料と水を馴染ませるためである。この間、吸脱着平衡および固相内拡散による土粒子から間隙水への物質の溶出も考慮した。湿潤試料は鉛直方向から加圧する圧密試験を行い、

その際に間隙水が排水されるため供試試料の含水比および厚さが変化する。したがって、本報では、圧密試験後の供試体の含水比および厚さの変化も考慮し、含水比は30%、厚さは0.06mとした。供試体の上部にはカラムの断面積の9倍量のバルク水706.5mLを設け、一層の厚さを 5.0×10^{-4} mとし、0.06mの供試体を120層に分割した。また、分割した各層における固相内拡散については、土粒子を、**図-2**に示すように1次元の板状としてモデル化し、土粒子の大きさに相当する固相厚さ(吸着層含む) H_s は、土粒子の平均半径から 2.2×10^{-5} mとした。吸着セル H_{AL} の厚さは 5.0×10^{-7} m、板状に設定した固相の1セルの厚さを 5.0×10^{-7} mとし、44セルに分割した(吸着層含む)。固相内の物質濃度 F は、各パラメーターの影響を見るため枯渇しない十分な濃度である50.0mg/kgとした。刻み時間を200sとし、1、2、4、8、16日目にバルク水の入れ替えを再現するため、上記日数のバルク水濃度を0mg/Lとなるよう設定した。拡散溶出試験は32日目で終了させ、1、2、4、8、16、32日目の入れ替え直前の C_{BL} を算出し、それぞれの C_{BL} を第1~6画分とし、F1~F6と表記する。

DKDモデルにおける各パラメーターの影響を検討するため、 K_d を0.01~100.0L/kg、 D_F を 1.0×10^{-25} ~ 10^{-18} m²/sの範囲でそれぞれ計算した。 Δx は 5.0×10^{-4} mとし供試体を120層に分割した。 K_d を変えて解析を行う際は、 D_F の影響が小さくなるように D_F は 1.0×10^{-25} m²/sとし、 D_F を変えて解析を行う際は、 K_d は0.01L/kgとした。また、 D_E は 1.0×10^{-10} m²/sとした。

2.3 拡散律速の判定

DKDモデルの数値解析により算出された C_{BL} から、単位面積あたりの溶出量 q_i を式(18)によって算出した。また、時間あたりの溶出量(溶出フラックス) J_i は式(19)から算出できる。

$$q_i = \frac{C_i V_{BL}}{A} \tag{18}$$

$$J_i = \frac{q_i}{t_i - t_{i-1}} \tag{19}$$

ここで、 C_i は各画分の C_{BL} 、 A はカラム断面積、 $t_i - t_{i-1}$ は各画分の水入替えまでの時間である。水入替えまでにお

表-1 各パラメーター設定条件

記号	名称	値	単位
H_s	固相厚さ	2.2×10^{-5}	m
H_{AL}	吸着セル厚さ	5.0×10^{-7}	m
m_{AL}	吸着層重量	1.2×10^{-5}	kg
Δz	セル間距離	5.0×10^{-7}	m
Δx	層間距離	5.0×10^{-4}	m
Δt	刻み時間	200	s
F	固相濃度	50.0	mg/kg
D_E	粒間拡散係数	1.0×10^{-10}	m ² /s
K_d	分配係数	0.01~100.0	L/kg
D_F	固相内拡散係数	1.0×10^{-25} ~ 10^{-18}	m ² /s

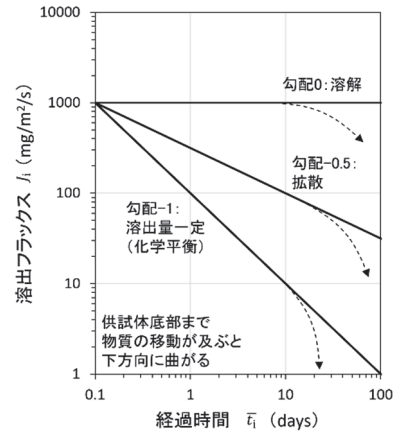


図-4 溶出機構と勾配との関係

けるフラックスに対応する時刻は式(20)で求めた。

$$\bar{t}_i = \left(\frac{\sqrt{t_i} + \sqrt{t_{i-1}}}{2} \right)^2 \tag{20}$$

以上より、 $\log \bar{t}_i$ および $\log J_i$ を求め、両者の関係から溶出機構を判定した。各画分の J_i と \bar{t}_i との関係を両対数グラフにプロットした。**図-4**に溶出機構と勾配との関係を示す。溶出機構が拡散律速の場合、 $\log \bar{t}_i$ および $\log J_i$ の近似直線の勾配は-0.5を示す。本解析では1、2、4、8、16、32日目の C_{BL} を求めたので、いずれの画分においても、 C_{BL} がほぼ一定となる場合、 C_{BL} は経過時間のみ依存し、近似直線の勾配は-1.0となる。また、溶解が律速となる場合は、フラックスは時間に比例するため、一定となり勾配0のグラフが描かれる。いずれの溶出機構においても、拡散溶出試験の期間内に供試体の底部まで間隙水中の物質移動が及ぶと、勾配は下方向に曲がる。さらに、本研究の数値解析で得られた C_{BL} から溶出フラックスを求め、 K_d 、 D_F のパラメーターが変化した時、経過時間と溶出フラックスの関係から得られる近似直線の勾配がどのように変化するか検討した。

3. 結果および考察

図-5に C_{BL} から得られた溶出フラックスに及ぼす各パラメーター(D_F 、 K_d)の影響を示す。経過時間と溶出フラックスの関係から得られた近似直線は**表-2**、**3**にまとめた。 D_F が大きくなると、いずれの時間でも溶出フラックスは大きくなったが、その増加程度は経過時間により異なった(**図-5 (a)**)。 D_F が 1.0×10^{-25} m²/sから 1.0×10^{-17} m²/sに大きくなると、 $\bar{t} = 0.3$ では約6.8倍増加したのに対して、 $\bar{t} = 23.3$ では約22.6倍増加した。そのため、 D_F が大きくなるにつれて、経過時間と溶出フラックスから得られる近似直線の勾配は-0.488から-0.220と緩やかになった(**表-2**)。固相内拡散を考慮しないと、吸着セル由来の物質のみが間隙水およびバルク水へと移動する。一方、固相内拡散を考慮すると、固相

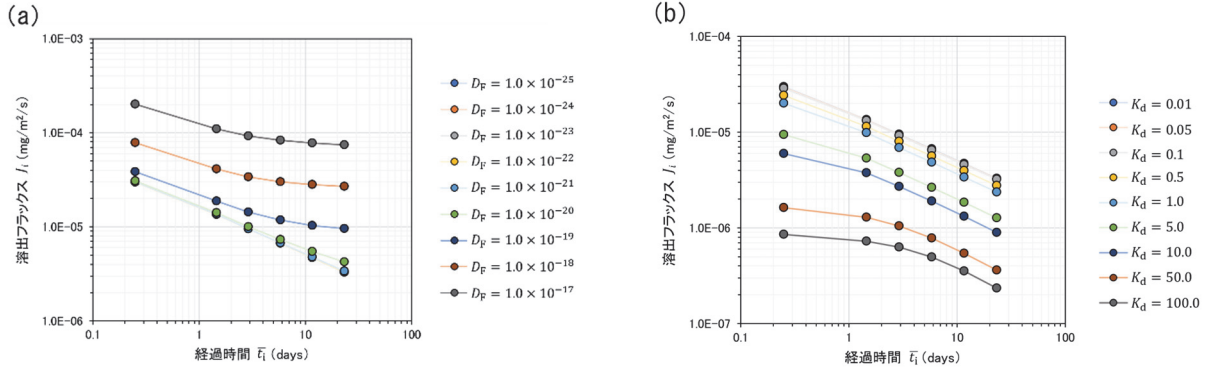


図-5 C_{BL}から得られた経過時間と溶出フラックスの関係 ((a) : D_Fの影響、(b) : K_dの影響)

表-2 近似直線の勾配と決定係数 (D_F変化時)

D _F (m ² /s)	勾配	決定係数 (R ²)
1.0×10 ⁻²⁵	-0.488	0.999
1.0×10 ⁻²³	-0.488	0.999
1.0×10 ⁻²¹	-0.483	0.999
1.0×10 ⁻¹⁹	-0.313	0.960
1.0×10 ⁻¹⁷	-0.220	0.915

表-3 近似直線の勾配と決定係数 (K_d変化時)

K _d (L/kg)	勾配	決定係数 (R ²)
0.01	-0.488	0.999
0.1	-0.486	0.999
1.0	-0.475	0.996
10.0	-0.424	0.972
100.0	-0.278	0.864

内に含まれる物質も溶出する可能性があるため、溶出ポテンシャルは多くなる。したがって、実現象の時間スケールで考えた場合、D_F が非常に大きいと早期に固相内の物質は溶出しきり、枯渇すると考えられる。また、D_F = 1.0×10⁻²⁰ m²/s のような固相内からの物質供給がほとんど効いていない非常に小さい D_F でも、固相内から時間をかけて吸着層へ移動し、長期間に渡って物質が溶出し続ける可能性がある。

K_d が大きくなると、いずれの経過時間でも溶出フラックスは小さくなったが、その減少程度は経過時間により異なった (図-5 (b))。K_d が 0.01 L/kg から 100.0 L/kg に大きくなると、 $\bar{t} = 0.3, 1.5$ では、約 1/35 に減少したのに対して、 $\bar{t} = 2.9\sim 23.3$ では約 1/19 減少した。そのため、K_d が大きくなるにつれて、経過時間と溶出フラックスから得られる直線勾配が-0.488 から-0.278 と緩やかになった (表-3)。よって、式(8)の拡散係数 D の内訳は式(21)のように示され、拡散係数 D は粒間拡散 D_E、遅延係数 R で表現される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_E}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (21)$$

また、式(22)より遅延係数 R には K_d が含まれている。

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{\theta} K_d \quad (22)$$

そのため、理論上、K_d は溶出フラックスの増減には影響するが、溶出機構には影響を及ぼさないと考えられる。しかしながら、K_d が大きい条件下では勾配への影響が見られた (図-5 (b))。そこで、図-5 (b) の K_d = 10.0 L/kg において、総分割数を変化させ経過時間と溶出フラックスの関係を確認した (図-6)。総分割数を 120 から 480 に細かくすると、 $\bar{t} = 0.25, 1.46$ の溶出フ

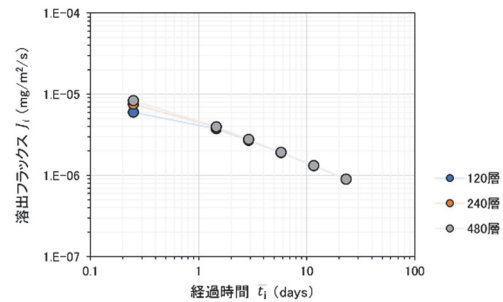


図-6 層分割数変化時の近似直線勾配の変化

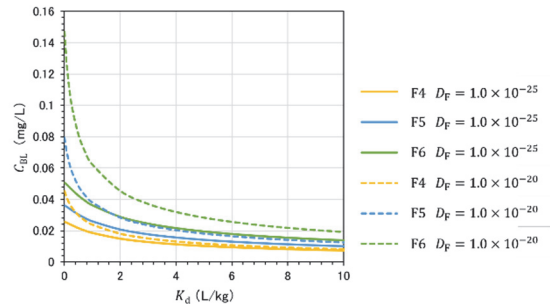


図-7 K_dと各画分のC_{BL}との関係

ラックスが増加し、勾配は-0.424 から-0.494 となり、拡散律速の勾配 -0.5 に近づいた。したがって、D_E や K_d には、その値によって必要な Δx が存在することが示唆された。

K_d の変化範囲によって、C_{BL} の変化量も異なり、例えば K_d = 1.0~5.0 L/kg と 1.0~5.0 L/kg は、C_{BL} の変化量に大きな差が生じた。K_d が関わる計算式 (式(5)) を、C_{pre} と K_d の分数関数と考えると、曲線のグラフが描ける。C_{pre} は C_{BL} を算出する式と関係があることから、実際に K_d と C_{BL} の関係を見ると、図-7 のような曲線を描いた。この曲線は、K_d が小さい範囲 (例えば K_d < 2.0) での変

化ほど、 C_{BL} の変化量は大きくなり、その変化量は D_F の影響を大きく受けた。一方、 K_d が大きい場合、吸脱着平衡で物質は吸着セルに留まり M_{AL} が変化しにくい。そのため、固相内と吸着セルの間の濃度勾配が大きくなり、 D_F が大きくても C_{BL} に大きな変化がなかったと推察する。 K_d は取得方法、試料や対象物質によっても大きく異なる。例えば、既往の研究報告では、まさ土や珪砂、砂質土では0.01~21 L/kg⁹⁾、粘性土でも1.5~81.0 L/kgと数値に大きな幅がある¹¹⁾、¹²⁾。本研究の解析では、 K_d が小さいほど C_{BL} に影響を与え、特に $K_d < 2.0$ L/kgで C_{BL} の変化が顕著であった。難透水性である粘性土の K_d が C_{BL} に大きく影響を与える範囲($K_d < 2.0$)にある可能性もあり、 K_d は溶出機構には影響しないが、 C_{BL} 全体の濃度に関しては重要なパラメーターと考える。

4. まとめ

本研究では、固相内拡散と吸脱着平衡および粒間拡散を接続した物質溶出モデル(DKDモデル)を作成し、固相内拡散係数 D_F 、分配係数 K_d のパラメーターを変化させ、拡散溶出試験における溶出挙動を数値解析した。数値解析の結果、 K_d および D_F は拡散溶出試験の挙動に影響を与えることが明らかになった。図-8に本研究で得られた各パラメーターによる溶出挙動の影響をまとめた。得られた知見は下記のとおりである。

- i. K_d が大きくなると溶出濃度は全体的に低くなり、 D_F が大きくなると溶出濃度は全体的に高くなり、長期的な物質溶出に寄与することが示唆された
- ii. K_d は固相と吸着セルの濃度差を支配する重要なパラメーターとして考えられ、 K_d が大きい場合は、 D_F による影響を受けにくいことが示された
- iii. DKDモデルは、拡散溶出試験におけるあらゆる溶出挙動を表現でき、有害物質の長期溶出挙動の予測が期待される

今後の課題として、拡散溶出試験の実験的検討による解析値およびモデルの妥当性の検証がある。その他に、本研究のモデルの有効性を高めるために、各パラメーターを迅速かつ簡易的に取得する手法の開発が求められる。

【参考文献】

1) 駒井 武、「地盤環境における有害化学物質の移流分散シミュレーション」、安全工学、Vol.36、No.6、pp.422-426、1997

2) 乾 徹、片山真理子、勝見 武、高井敦史、嘉門雅史、「屋外曝露試験による自然由来重金属を含有する岩石の長期溶出挙動評価」、材料、Vol.63、No.1、pp.73-78、2014

3) 片山潤一、乾 徹、勝見 武、高井敦史、「カラム浸透試験による長期通水を行った海成堆積岩中の地質

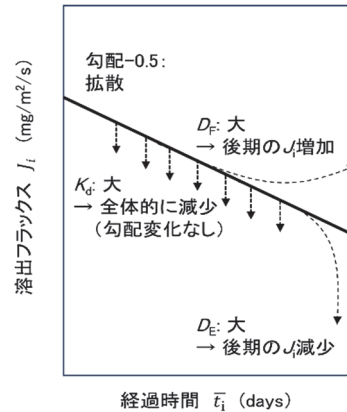


図-8 DKDモデルで得られる拡散溶出試験の物質溶出挙動のまとめ

由来砒素の挙動評価」、地盤工学ジャーナル、Vol.15、No.4、pp.675-682、2020

4) 中村謙吾、保高徹生、三浦俊彦、井出一貴、西田憲司、「自然由来のヒ素含有土からの長期溶出特性の検討」、第24回廃棄物資源循環学会講演集、pp.559-560、2013

5) 小河篤史、高井敦史、肴倉宏史、目黒 緑、勝見武、「自然由来の重金属等を含有する粘土の拡散溶出特性に及ぼす温度の影響」、地盤工学ジャーナル、Vol.17、No.2、pp.181-194、2022

6) 江種伸之、「移流分散方程式で用いられる遅延係数について」、地下水学会誌、Vol.64、No.3、pp.215-223、2022

7) 肴倉宏史、細野賢一、河原裕徳、横山裕之、「固相内拡散と吸脱着平衡を接続した物質移動モデルの作成と各パラメーターが有害物質挙動に及ぼす影響」、地盤工学ジャーナル、Vol.17、No.3、pp.267-275、2022

8) 中嶋英雄、「固体における拡散」、まてりあ、Vol.36、No.9、pp.851-853、1997

9) 奈佐原寅太郎、肴倉宏史、加藤智大、高井敦史、勝見 武、「固相内拡散を考慮した固液間物質移動モデルに関する実験的検討」、地盤工学ジャーナル、Vol.18、No.4、pp.381-393、1987

10) Sakanakura, H., Ito, K., Tang, J., Nakagawa, M., Ishimori, H.: Determining adsorption parameters of potentially contaminant-releasing materials using batch tests with differing liquid-solid ratios, materials, Vol.14, No.10, pp. 2534, 2021.

11) 三浦拓也、遠藤和人、山田正人、「失敗しない土壌の吸着試験方法の提案と適用性評価」、地盤工学ジャーナル、Vol.17、No.3、pp.331-339、2022

12) 森下智貴、大坪政美、Li, L., 東 孝寛、「海成粘土の鉛吸着・移動特性に及ぼす塩類の影響」、農業農村工学会論文集、No.276、pp.7-13、2011