

# 有機性土壌からの成分の溶出に関する実験的研究

羽 田 守 夫

## Experimental Study on Liquefaction of Ingredients from Organic Soil

Morio HANEDA

(昭和52年10月31日受理)

### 1 ま え が き

地表に存在する水の成分は、そのほとんどが岩石や土との関係わり合いから生じている。従って、河川の水質も、人為的な汚濁を除けば、主として岩石や土から溶出してくる成分を元来持っていると考えられる。特に地下水は、土壌中での滞留時間が長く、他の水よりも様々な成分を多量に含んでおり、水質を考える上で無視することはできない。

自然界の溶出機構は、降水から地下水に至るまで非常に複雑であり、その経路をトレースすることすら不可能である。そこで本稿では、溶出機構の解明の第一歩として室内実験から始めることにした。有機成分を多量に含む有機性土壌を用い、これから水に溶出する成分を濃度として求め、一定の条件下に於けるモデルから溶出の機構を実験的に検討することが本研究の目的である。

### 2 溶 出 の 理 論

土壌中には、土と水と空気が含まれ、この中の水分は間げき水と呼ばれる。土壌に水を加えて攪拌すると、間げき水の浸出と同時に土壌の成分が溶出してくる。この時浸出してくる水分は、主として自由水と思われ、この成分および溶出してくる成分には、土壌の化学的性質や土壌中での滞留時間等が関係してくると思われる。

今、溶出してくる成分を有機成分とすると、溶出と同時に分解も生じており、従ってこの溶出の機構を表わす微分方程式は次のように表わされる。

$$\frac{dC}{dt} = K_1 \cdot L - K_2 \cdot C \quad (1)$$

ここに、C：水溶液中の成分濃度 (ppm)

t：時間 (日)

$K_1$ ：溶出係数 (1/日)

L：土壌の成分濃度 (ppm)

$K_2$ ：分解係数 (1/日)

(1)式の右辺第一項は、有機成分が水溶液中に溶出する速度を表わし、これは、土壌の有機物質濃度Lに比例すると考えられる。また、溶出の際に、土壌が攪拌によって細分され水溶液中に分散される速度や土壌中の有機成分に富む水分が浸出する速度も考慮されなければならない。従ってLは、土壌の初期有機物質濃度  $L_0$  を用いて次のように表わすのが妥当と思われる。

$$L = L_0 \cdot \exp(-K_r \cdot t) \quad (2)$$

ここに  $K_r$ ：除去係数 (1/日)

右辺第二項は、溶出した有機物質が、水溶液中で分解する速度を表わし、これは水溶液中の濃度Cに比例するこの関係は、一般に次式で表わされる。

$$\frac{dC}{dt} = -K_2 \cdot C \quad (3)$$

即ち、水溶液中の有機物質濃度Cの変化速度は、2つの独立した速度、溶出速度と分解速度との合成されたものとなる。

(1)式を積分すると次の式が得られる。

$$C(t) = \frac{K_1 \cdot L_0}{K_2 - K_r} (e^{-K_r \cdot t} - e^{-K_2 \cdot t}) + C_0 \cdot e^{-K_2 \cdot t} \quad (4)$$

ここに、 $C_0$ ：水溶液中の初期有機物質濃度 (ppm)

(4)式で示される濃度Cと時間tとの関係を、図-1に示した。

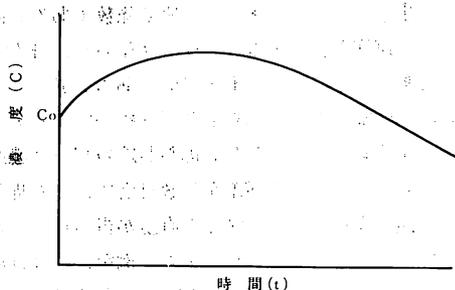


図-1 溶出曲線

溶出曲線には、分解速度と溶出速度とが数値的に等しい点、即ち濃度Cがピークを示す点が存在する。この関係は、次の式で表わされる。

$$K_2 C = K_1 \cdot L \quad (5)$$

この時の時間を  $T_c$  とすると

$$T_c = \frac{1}{K_2 - K_r} \ln \frac{K_2}{K_1 L_0} \left( 1 - \frac{C_0(K_2 - K_r)}{K_1 L_0} \right) \quad (6)$$

また、溶出係数等の速度係数は、温度に大きく影響される。係数と温度との関係は、基本的に次の式で示される。

$$K_T = K_{20} \cdot \theta^{T-20} \quad (7)$$

ここに： $K_T$ ： $T$ ℃の速度係数

$K_{20}$ ：20℃ “

$\theta$ ：温度係数

### 3 実験方法

図-2に実験装置を示した。資料は、昭和51年7月、秋田市横森団地から採取した有機性土壌である。この性質を表-1に示した。

実験は、土壌に水を加えて約1ℓの栓付き三角フラスコに入れ、マグネチックスターラーで攪拌して時間毎に水溶液の成分を測定する方法により行なった。資料の土の乾燥重量と水分との比率は、底質調査方法によると1:30であるが、この比率では十分攪拌しにくいために1:100とした。水は蒸留水を用いた。混合液は、一定時

昭和53年2月

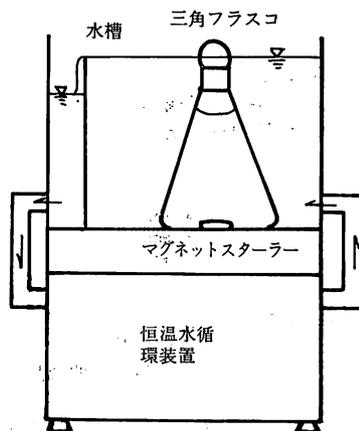


図-2 実験装置

表-1 有機性土壌

含水比	700~900%
有機物含有量	87%
PH	4.5
KMnO <sub>4</sub> による酸素消費量	12.0mg O <sub>2</sub> /g 乾泥

間毎に一定量(40~50ml)採取し、遠心分離器で3,600 rpm, 20分間分離した後、その上澄液を水流ポンプに継いだろ過器でミリポアフィルターを用いてろ過し、ろ液について分析を行なった。分析項目は、COD, TOC及び紫外吸光度(E 220, E 250)である。測定時間は、水温により異なるが、0, 1, 4, 8時間, 1, 2, 3, 5, 7, 14, 21日とし、主として2週間である。ここで0時間とは、資料調整後手でゆっくり100回転とうした後スターラーで5分間攪拌した資料とした。また、温度を一定に保つために、三角フラスコは恒温水槽に入れ、温度誤差を約±1℃内に保った。実験を行なった水温は、10℃, 20℃, 30℃の三種である。

分解実験も溶出実験と同じように資料を恒温器に入れ一定時間毎に分析することにより行なった。また  $L_0$  は混合液の過マンガン酸カリウムによる酸量消費量とした。その他、底質調査法及び上水試験法に基づいた。

### 4 結果と考察

#### 4.1 溶出曲線

図-3に、各時間毎の水溶液中のCODを、温度別にプロットして示した。実線は、このデータに(4)式を当てはめ、残差が最小になるようにして求めた溶出曲線であ

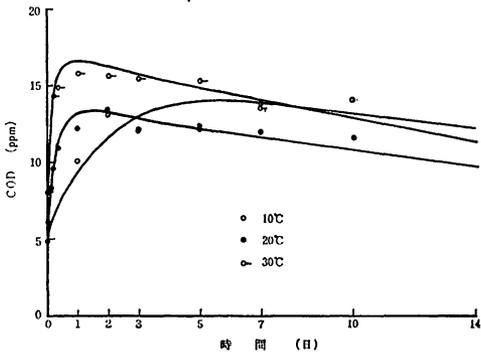


図-3 C O D 溶出曲線

る。この結果から、各温度毎にデータにはかなりのバラつきが認められるが、有機成分濃度に、ほぼ(4)式を満足して増減することが認められた。即ち、有機成分濃度Cは溶出と分解の二つの速度の合成されたものであることが確認された。また、水温が上昇すると、溶出速度が大きくなり、分解速度もそれに応じて微増することも認められる。同時に、図-4にはTOCのプロットと溶出曲線を、図-5には、紫外吸光度のプロットと溶出曲線をそれぞれ示した。ほぼCODと同様の傾向が認められる。

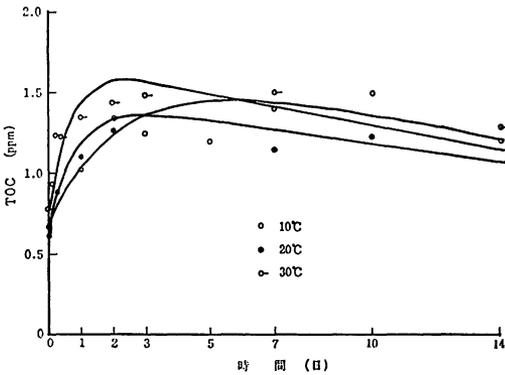


図-4 T O C の 溶 出 曲 線

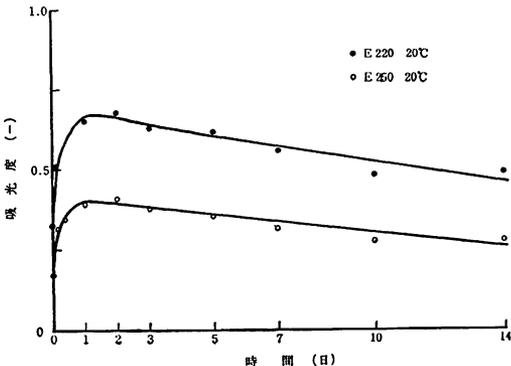


図-5 紫外吸光度の溶出曲線

### 4.2 Kr について

前述したように、Kr は、有機性土壌から有機成分が失われる際に土粒子が細分されて拡散していく速度や有機性水分の浸出速度あるいは大気中への揮散速度等のあらゆる現象を総括してまとめた速度係数である。従ってこれらの速度を特定することはできないし、また Kr のみを分離して求めることも不可能である。従ってここでは、溶出曲線の中で特に立上り部分についてのデータから Kr を求めることにした。即ち曲線のピーク濃度を基準とし各点の濃度との残差を対数目盛に、その時間との差を普通目盛にプロットすると直線が得られ、この直線の勾配から Kr を決定した。その一例を、CODについて図-6に示した。また、各温度、各項目について

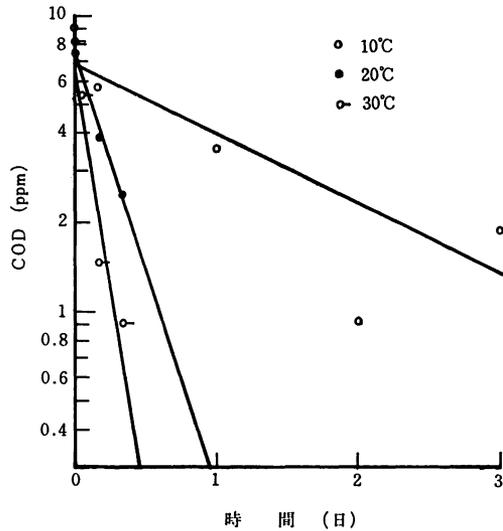


図-6 C O D の Kr

の Kr は、表-2にまとめて示した。この結果、Kr については、絶対値がかなり大きく溶出に対して支配的な影響を持っていること及びこれには資料の高い含水比が関係しており、有機成分に富む水分の浸出が比較的短時間内に進行し完了すること等が認められた。

### 4.3 K2 について

水溶液中の有機成分の分解は、一般に(3)式で表わされ、従って濃度と時間とは半対数紙上で直線をなす。この一例を、CODについて図-7に示した。これによると、ほぼ直線関係を満足しており、また温度の上昇と共に値も大きくなっている。各項目の K2 についても、まとめて表-2に示した。

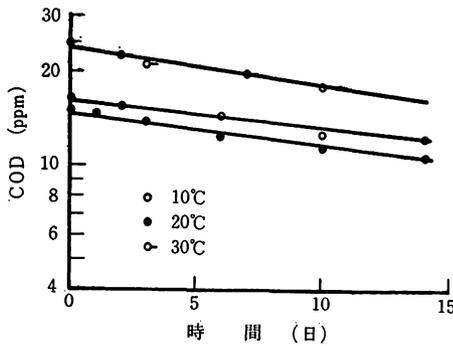


図-7 C O D の  $K_2$

4. 4  $K_1$  について

$K_1$ は、有機性土壌から有機成分が溶出する割合を示す速度係数であるが、常に分解を伴うために実験的に求めることはできない。従って、ここでは(4)式で示される溶出曲線に、前述のようにして求めた  $K_r$ ,  $K_2$ ,  $L_0$ ,  $C_0$ 等を代入し、実測値と曲線との残差が最小となるようにして $K_1$ を求めた。この結果を表-2に示した。また、 $L_0$ は約 $7 \sim 8 \times 10^4$ ppm程度のオーダーであり、 $K_1$ の中には、過マンガン酸カリウムによる酸素消費量のうちの程度がCODやTOCとして溶出するかの意味が含まれる。

表-2 各温度における係数值

		温 度	10℃	20℃	30℃
$K_r$	C O D		0.534	3.29	6.61
	T O C		0.469	1.05	1.30
	E 220		0.863	3.59	9.38
	E 250		0.930	3.76	9.89
$K_2$ ( $\times 10^{-1}$ )	C O D		0.211	0.250	0.284
	T O C		0.254	0.286	0.341
	E 220		0.249	0.293	0.323
	E 250		0.319	0.342	0.356
$K_1$ ( $\times 10^{-5}$ )	C O D		7.15	34.6	75.1
	T O C		5.92	13.6	15.9
	E 220		0.235	1.81	6.00
	E 250		0.156	1.23	3.81

4. 5 各係数と温度との関係

表-3に、各係数の温度係数を、各水質項目毎に示した。これによると、各係数とも、紫外吸光度とCODの

表-3 温 度 係 数

	$K_r$	$K_2$	$K_1$
C O D	2.33	0.268	2.16
T O C	0.953	0.268	0.932
E 220	2.16	0.237	2.95
E 250	2.14	0.100	2.92

温度係数は近い値を示しているが、TOCのそれはやや異なる値を取ることが認められる。また各項目ともにはほぼ直線関係が存在し、勾配として温度係数を決定することができた。図8~10に、温度との関係を示した。

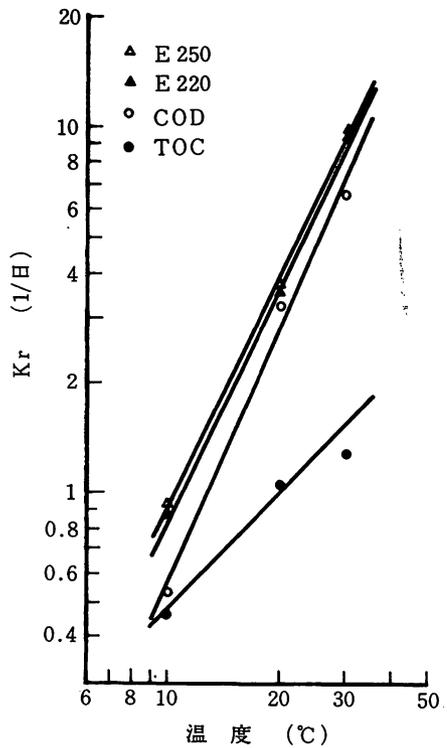
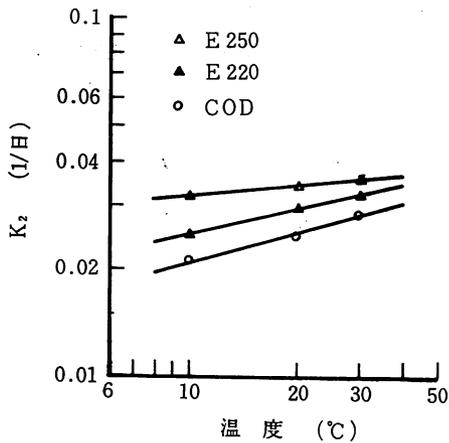
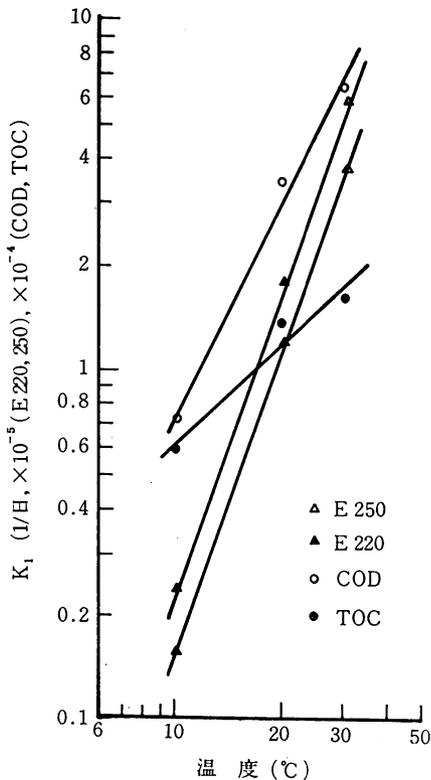


図-8  $K_r$  と温度との関係

図-9  $K_2$  と温度との関係図-10  $K_1$  と温度との関係

## 5 あとがき

溶出現象をモデル化して室内実験を行ない、溶出のメカニズムや温度との関係を検討し、各速度係数等を求めることができた。今後の課題としては、混合液から上澄み液を分離する際、遠心分離やろ過が必ずしもうまくいかずこの点を改善してデータのバラつきを少なくすることや  $K_r$  をもう少し探し検討し、特に実験方法の物理的性格を定量化してこれを分離し、 $K_r$  の意味を明確にすること等があげられる。特に後者については、土粒子の粒径分布を考察中であり、これについてはまた別の機会に報告したい。

## 謝 辞

本研究については、佐々木忠男、佐藤伸夫、中村純治及び三浦良則の諸君の援助を得た。ここに記して謝意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) 八幡敏雄, 土壌の物理
- 2) 環境庁, 底質調査法
- 3) 土木学会, 土質実験法