

論文の内容の要旨

論文題目 Effects of surfactant flushing on micromorphology, colloidal and hydraulic properties of polluted soils

(界面活性剤による浄化が汚染土の微細構造やコロイド特性, 水理学的性質に与える影響)

氏名 GUAN Zhuo 関卓

農村地域において、農業用機械や車両の多くは依然としてディーゼルエンジンを採用しており、燃料として軽油を使っている。給油時のミスや不適切な保管、タンクの損傷など様々な原因で軽油による土壤汚染が頻発している。軽油による土壤汚染は、典型的な低密度非水溶性液体 (light non-aqueous phase liquid: LNAPL) による土壤汚染であり、農地においては、汚染のない可食な作物を多く生産する観点で、軽油汚染の対策が重要な課題となっている。

LNAPL のような非水溶性もしくは低水溶性の有機物による土壤汚染の浄化の手段として界面活性剤を用いた原位置浄化法の検討が進められている。界面活性剤を利用した土壤浄化法においては、汚染物質だけではなく、土粒子と界面活性剤の相互作用も考慮する必要がある。特に、界面活性剤によって土壤コロイドの挙動が変わり、その結果、土壤の水理学的性質 (透水性や保水性) に変化が生じる可能性がある。界面活性剤による軽油汚染浄化に伴う土壤の性質の変化は、汚染浄化の効率や浄化後の土壤環境、土壤の生産性の評価に関わり、最適な汚染浄化法のデザインの面においても重要な課題である。

本研究では、疎水性の有機化合物による汚染の浄化によく用いられる鎖状アルキルベンゼンスルホン酸 (Linear alkylbenzene sulfonates: LAS, 合成洗剤の主成分となる、陰イオン界面活性剤) を用いて、軽油で汚染された土から採取した不かく乱土壌試料、かく乱土壌試料を用いて室内でカラム浄化実験を行った。供試土は、揚子江上流に広く分布する紫色土を用いた。この土壌は、USDA の Soil Taxonomy では Entisol に分類される。紫色土は、土壤構造が非常に弱で分散しやすいため、界面活性剤を用いた浄化後の土壤の物理化学性の変化、ひいては、農地の生産性の低下が懸念されているが、これを実証した研究は今まで行われていない。こ

の供試土壌に対して、LAS を用いた軽油汚染浄化中の浄化効果、コロイド流出量、土壌の物理性の変化ならびに土壌構造の変化を評価した。

軽油汚染における汚染物質を代表する化学物質として直鎖上の C が 12 個から 28 個までの $C_{12}-C_{28}$ n-アルカンを対象に分析を行った。地表に軽油を散布することで人工的に油汚染した土層から経時的に採取した土壌から分散固相抽出法で炭化水素を抽出して HPLC や GCMS で分析し、土壌中の n-アルカンの濃度の経時変化と土壌中の分布について検討した。その結果、直鎖の短い $C_{12}-C_{16}$ の n-アルカンの土壌中の濃度は、1 年間で大きく減少した。その一方で、直鎖の長い ($C_{18}-C_{28}$) n-アルカンは、わずかしかな濃度が低下しなかった。n-アルカンの大部分は、地表面近傍に留まり、下方への移行は少量であった。さらにもう一年養生すると、地表近傍の $C_{18}-C_{28}$ n-アルカンの濃度が大きく低下し、下方(深さ 17 cm 程度)の位置の n-アルカン濃度の優位な増加がみられた。これらの結果から、短鎖の n-アルカンの分解が速いこと、分解の遅い長鎖の炭化水素(n-アルカン)は、何らかの形で、土壌中下方への移行を示すことが確認された。

上記の汚染土層から、不かく乱試料(直径 15 cm、長さ 12 cm の円筒状)を 0-12 cm 深さ、12-24 cm 深さの二深度について採取し、それぞれの試料に対して、水もしくは、LAS 含有水を洗浄剤として与え、炭化水素(n-アルカン)の除去ならびにコロイド物質(大きさ $2\mu\text{m}$ 以下の粒子)の移動を評価した。

養生一年間の試料では、水による軽油除去よりも界面活性剤含有水による軽油除去の方が除去効率が高くなった。深さによって異なるが、 $C_{12}-C_{28}$ n-アルカンの 14~96% が除去された。ここでは、表層で n-アルカンが大きく減少する一方で、中層で濃度が低下しない事例がみられた。また、下方の土層では、LAS 含有水による浄化で短鎖の n-アルカンが完全に除去された。LAS 含有水による浄化では、土壌が分散し、コロイドの流出が促進された。分散によって生じたコロイドは、土壌中を下方(流れ方向)に移動し、カラム下端から流出するとともに、一部が途中の土壌中の間隙に引っかかって間隙閉塞を生じる。土粒子に収着していた短鎖、長鎖の n-アルカンは、土粒子と一緒に移動し、途中で目詰まりすることがあったため、表層の n-アルカン濃度の低下に比べると、中層の n-アルカン濃度の低下が小さく、また、下層の n-アルカンがほぼすべて流出したと考えられる。

浄化実験後、土壌からかく乱試料を採取して、有機物含量や水-土界面の接触角を測定し

たところ、有機物含量が増加していた。これは、界面活性剤の吸着によるものと考えられる。しかし、接触角には変化がなかった。有機物が土粒子表面に収着すれば接触角が変化すると予想されるため、この齟齬については、今後さらに検討する必要がある。

X線CTで可視化するため、装置に適用可能なサイズのサブ試料をn-アルカン除去を行ったカラムと行っていない不かく乱土から採取して、画像化し、間隙構造について評価を行った。その結果、界面活性剤含有水でn-アルカンを除去した試料では、等価径が $250\mu\text{m}$ 以下の細かい孔隙が顕著に減少していたことが明らかになった。

2年間養生した軽油汚染土壌に対して同様の実験を行ったところ、n-アルカンの除去率は、やはり深さによって異なるものの、 $1.34\sim 94.28\%$ となり、時間が経過すると、界面活性剤による除去促進の効果が低下した。X線CTを用いた可視化による評価では、やはり界面活性剤を用いた浄化に伴って等価径が $250\mu\text{m}$ 以下の細かい孔隙が顕著に減少していた。

界面活性剤には、非もしくは低水溶性の炭化水素の土壌からの脱離を促進し、浄化の効率を高める効果がある一方で、土壌構造がぜい弱な紫色土のような土壌の場合、界面活性剤による土壌の分散の促進とコロイド生成の促進が、コロイドの移動に伴ってコロイドに収着して移動する汚染物質の移動を促進する、逆の効果も生む可能性があることが示された。また、土壌の分散と、それによって生成したコロイド粒子による孔隙の閉塞は、土壌の透水性や保水性にも著しい影響を与える。これらを考慮すると、土壌構造がぜい弱な土壌においては、界面活性剤を用いた軽油汚染の浄化において、細心の注意が必要であると言える。