

氏 名	リン 林	セン 獻	サン 山
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)		
学 位 記 番 号	工 博 第 1610 号		
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 日		
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当		
研究科・専攻	工 学 研 究 科 衛 生 工 学 専 攻		
学位論文題目	土壌中における揮発性有機塩素化合物の物理化学的挙動に関する研究		

論文調査委員	(主 査)
	教 授 寺 島 泰 教 授 松 井 三 郎 教 授 森 澤 眞 輔

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、トリクロロエチレン (TEC)、テトラクロロエチレン (PCE) 等の有機塩素化合物による土壌・地下水汚染の現象解明や対策のための基礎として、不飽和土壌中におけるこれら揮発性有機塩素化合物の収着・脱着、移動などの物理化学的挙動の特性と機構について検討したもので、6章から成っている。

第1章は緒論で、揮発性有機塩素化合物による土壌・地下水汚染の概況と課題、本研究の目的などを述べている。

第2章は、土壌の主要成分物質として粘土鉱物 (モンモリロナイト, カオリナイト), 非結晶性金属酸化物 (酸化マンガン, 酸化鉄, ケイ酸アルミニウムゲル), 有機物質 (フミン酸), これら無機・有機成分を複合させた模擬土壌などを用いて, TCE と PCE の気相から土壌への収着・脱着実験を行い, 既存の各種等温収着平衡モデルや収着係数等による評価も踏まえ, 収脱着平衡の可逆性, 土壌成分やこれらの複合の影響とその機構を検討したものである。その結果, 収脱着平衡は可逆であることを確認し, また, 収着係数は非結晶性金属酸化物, 粘土鉱物, 有機物の順に大きく異なり, 気相から土壌への収着においては水相からの場合と異なり, 無機物の含有の影響が大きく, その結果として有機物含有量の増大とともに収着係数は減少する, 土壌主要成分を複合した模擬土壌では, 構造変化による収着能への影響が生じることなどを示し, さらに, 液相から土壌への収着に係わる収着係数を土壌主要成分それぞれに対する収着係数, 成分含有率, 収着阻害係数などによって推定する既存のモデルは, 気相から土壌への収着についても適用可能であることを自然土壌を用いて確認している。また土壌の含水は収脱着を阻害するが, 膨潤性粘土鉱物の含有率が大きい場合には阻害が大きく, 有機物含有率が大きい場合には阻害が小さい, また含水の影響は指数関数によって表現できるなどの結果を示している。

第3章は, TCE と PCE とについてこれらの気相-土壌間の収着・脱着速度を収着実験と引き続く脱着実験とによって測定し, 土壌成分等によって異なる収脱着速度の特性を明らかにするとともに, 得られた結果への一次反応モデル, 連続的二段階反応モデル, ガンマ分布モデル等の適用性を検討することによ

て、その機構を考察している。その結果、気相 TCE と PCE の土壌への収脱着速度は水相-土壌間のそれより速いが、土壌の含水率の増加とともに、気相-水相-固相の反応経路が増加するために減少すること、また土壌成分別に見た収脱着速度は、非結晶性金属酸化物の場合に大きく、モンモリロナイト、有機物の順に小さくなるなど、土壌成分によって異なることを示し、その機構を考察している。また収脱着速度は連続的二段階反応モデルと、収着及び脱着の速度係数の和がガンマ分布特性を持つと仮定したモデルによってより良く表現できること、すなわち土壌表面と内部での速度の異なる連続的反応と、土壌の成分及び構造の多様性に起因する収脱着の統計的特性とに支配されることを明らかにし、併せて、収着及び脱着の初段階における速度は、脱着の場合に幾分小さくなることを示している。

第4章は、不飽和土壌中の気相流における揮発性有機塩素化合物の移動をカラム実験によって測定し、多孔体における移流・分散・収脱着平衡などの機構に基づく一般化された輸送モデルの適用を試みている。その結果、土壌層での TCE、PCE ガスの移動も、移流速度の小さい自然的移動時にはこれらの機構に基づいて予測しうることを示している。

第5章は、成分構成の異なる土壌充填層での入出力をシステム制御理論によって解析し、その結果に検討を加えたものである。すなわち、インパルス応答がガンマ分布関数に従うと仮定することにより、土壌充填層での入出力関係が良く説明できることを示し、その関数を決定する2つのパラメータへの土壌の含水状態や土壌成分の影響を論じるとともに、パラメータの比と成分構成の異なる土壌への収着係数及び収着・脱着速度係数の和の平均値との関係を求め、これに基づけば、任意の土壌の収着係数と速度係数が得られることを示している。また、土壌層中有機塩素化合物の輸送過程においても、土壌の収着機能の統計的分布特性が支配的に関わる可能性を指摘している。

第6章は結論であり、本研究で得られた成果を総括している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、揮発性有機塩素化合物による土壌・地下水汚染の現象解明や対策のための基礎として、気・液・固相からなる表層の土壌を対象に、不飽和土壌中におけるトリクロロエチレン (TCE)、テトラクロロエチレン (PCE) などの収脱着や移動など、物理化学的挙動について研究したもので、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 土壌の主要成分への TCE、PCE の収着係数が非結晶性金属酸化物、粘土鉱物、有機物の順で大きく異なり、気相から土壌への収着は水相からの場合とは逆に土壌の無機成分に支配されること、また、これらの複合による構造の変化が収着に影響することなどを明らかにするとともに、土壌への収着係数は土壌主要成分の収着係数、含有率、収着阻害係数に基づいて推定できることを示した。
2. 土壌の主要成分について、収脱着平衡は可逆であり、これに対する土壌水分の影響は粘土鉱物の場合に大きく、有機物含有率の増大とともに減少すること、含水の影響は含水率の指数関数によって表現できることなどを示した。
3. 収着・脱着速度に対する土壌成分や水分の影響は収脱着平衡特性を反映すること、収脱着は土壌表面及び内部での連続的反応と、土壌の成分及び構造の多様性に起因する統計的特性とに支配されることなど

を示した。

4. 土壌層での TCE, PCE の自然的移動は、気・液・固相間の平衡収着特性と移流・分散特性とに基づいて予測できること、また成分構成の異なる土壌充填層における入出力関係に適合させたインパルス応答関数の係数と、収着係数及び速度係数との関係に基づき、任意土壌について両係数の推定が可能であることを示した。

以上要するに本論文は、土壌中における揮発性有機塩素化合物の挙動について、収着・脱着の平衡と速度過程及び移動などの特性、並びに支配要因を明らかにするとともに、これらの機構について知見を得たもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成 9 年 2 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。