

有機塩素化合物ガスの不飽和土壌に対する吸着を考慮した遅れ現象について

Retardation due to Sorption of the Gaseous Volatile Organic Compounds
to Unsaturated Soil

李昌洙*・石井義裕**・村岡浩爾***

By LEE Changsoo, Yoshihiro ISHII and Kohji MURAOKA

The retardation coefficient due to the sorption from gaseous volatile organic compounds (VOCs) to soil is important to predict the VOCs gas behavior in the unsaturated zone. The formulation and two types of experiments were done to evaluate the effect of sorption from gas to soil. The values of sorption coefficient and the retardation coefficient on the model soils are 0.03-203.78 and 1.13-114.62, respectively. Considering by the retardation coefficient, model simulation could result in good agreement with the experiment results.

Key Words : Retardation coefficient, Sorption, Volatile Organic Compounds (VOCs), Subsurface Contamination

1. はじめに

不飽和多孔帯中での有機塩素化合物ガスの挙動を予測するには、有機塩素化合物の地下環境中での物理・化学的な作用による遅れ現象を解明することが重要である。遅れ現象とは、有機塩素化合物ガスから土壌間隙水への溶解と、土壌間隙水に溶解した水溶液相から土壌への吸着あるいは有機塩素化合物ガスから土壌粒子への吸着などによって汚染物質の移動に遅延が生じることをいう。

不飽和多孔帯中での有機塩素化合物ガスの溶解・吸着による遅れは Weeks ら¹⁾、Johnson ら²⁾によって不飽和多孔帯中での土壌粒子の表面が土壌間隙水で完全に被覆されていることと溶解・吸着平衡は迅速に成り立つことなどを仮定して研究が行われた。また、Ong^{3),4)}、清水ら⁵⁾の研究によって有機塩素化合物ガスから土壌への吸着係数が水溶液相から土壌への吸着係数より 4-5 桁大きいこと、その吸着係数は土壌の陽イオン交換能力(CEC)および比表面積と関係があることが分かった。しかし、不飽和多孔帯中での有機塩素化合物ガスから土壌への吸着による遅れ現象に対しては研究があまり行われていないのが現状である。

そこで、本研究では不飽和多孔帯中での有機塩素化合物ガスの土壌間隙水への溶解した水溶液相から土壌粒子への吸着過程、および有機塩素化合物ガスから直接土壌へ吸着する過程を考慮した遅れに関する定式化

* 学生会員 工修 大阪大学大学院 工学研究科土木工学専攻(〒565 吹田市山田丘 2-1)

** 正会員 工博 大阪大学助手 工学部土木工学科

*** 正会員 工博 大阪大学教授 工学部土木工学科

を行った。更に、その遅れに関する式の妥当性を検討するため、完全乾燥状態のモデル土壌を用い基礎実験を行った。

2. 不飽和多孔帯での有機塩素化合物ガスの遅れの定式化

不飽和多孔帯中での有機塩素化合物ガスの土壌間隙水への溶解、溶解した水溶液相から土壌への吸着、有機塩素化合物ガスから土壌への直接吸着を考慮した不飽和多孔帯中での有機塩素化合物ガスの輸送は物質保存則と Fick の第 2 法則から式(1)のように整理できる。

$$\theta_D \tau D_G \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} = \theta_D \frac{\partial C_G}{\partial t} + \rho_w (\theta_T - \theta_D) \frac{\partial C_w}{\partial t} + \rho_s (\theta_T - \theta_D) \frac{\partial C_{ws}}{\partial t} + (1 - \theta_T - \theta_w) \rho_s \frac{\partial C_{GS}}{\partial t} \quad (1)$$

ここで、 τ は屈曲率(tortuosity)、 θ_D は気相部分の間隙率(gas-filled porosity)、 θ_w は水相部分の間隙率(water-filled porosity)、 θ_T は総間隙率(total porosity、 $\theta_T = \theta_D + \theta_w$)、 D_G はトリクロロエチレンガスの空気中の分子拡散係数(cm^2/sec)、 C_G は気相部分のトリクロロエチレンガスの濃度(mg/ℓ)、 C_w は気相から土壌間隙水に溶解したトリクロロエチレンのガスの濃度(mg/g)、 C_{ws} は溶解した水溶液から土壌に吸着したトリクロロエチレンガスの濃度(mg/g)、 C_{GS} は気相部分から土壌へ吸着したトリクロロエチレンガスの濃度(mg/g)、 ρ_w は土壌間隙水の密度(g/cm^3)、 ρ_s は土壌の乾燥密度(g/cm^3)である。

式(1)は図-1のように水相部分は不動、土粒子の表面は水で完全には被覆されていない、更に、気相から土壌間隙水への溶解と水溶液から土壌への吸着または気相から土壌への吸着平衡は迅速に達することを仮定すると式(2)のように変形できる。

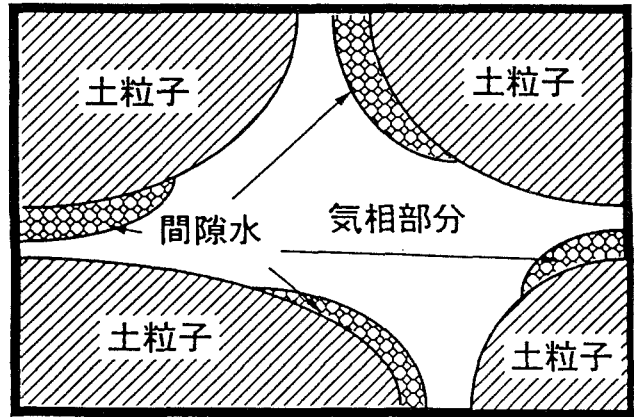


図-1 土壌中の3相分布の概念図

$$\theta_D \tau D_G \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} = \left\{ \theta_D + \rho_w (\theta_T - \theta_D) K_w + \rho_s (\theta_T - \theta_D) K_w K_d + \rho_s (1 - \theta_T - \theta_w) K_d \right\} \frac{\partial C_G}{\partial t} \quad (2)$$

ここで、 K_w は無次元ヘンリー定数の逆数、 K_d は水溶液相から土壌への吸着係数(mL/g)、 K_d' は有機塩素化合物の気相から土壌への吸着係数(mg/g)である。この水溶液から土壌への吸着係数 K_d は次式のように表せる。

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc} \quad (3)$$

ここで、 f_{oc} は土壌中の有機炭素重量比、 K_{oc} は有機化合物の有機炭素成分への分配係数(mL/g)である。この有機化合物の有機炭素成分への分配係数、 K_{oc} はKarickhoffら⁶⁾によりオクタノール・水分配比を用いた式(4-1)と水への溶解度を用いた式(4-2)の経験式が提案されている。

$$\log K_{oc} = 1.00 \cdot \log K_{ow} - 0.21 \quad (4-1)$$

$$\log K_{oc} = -0.54 \cdot \log S_w + 0.44 \quad (4-2)$$

ここで、 K_{ow} はオクタノール/水分配係数、 S_w は水への溶解度 (mol/l) である。

更に、式(2)を整理すると式(5)のように表すことができる。

$$\tau D_G \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} = \left\{ 1 + \rho_w \frac{(\theta_T - \theta_D)}{\theta_D} K_w + \rho_s \frac{(\theta_T - \theta_D)}{\theta_D} K_w K_d + \rho_s \frac{(1 - \theta_T - \theta_w)}{\theta_D} K_d \right\} \frac{\partial C_G}{\partial t} \quad (5)$$

式(5)の右辺の括弧の部分に次式のように R とおき、遅れ係数とする。

$$R = 1 + \rho_w \frac{(\theta_T - \theta_D)}{\theta_D} K_w + \rho_s \frac{(\theta_T - \theta_D)}{\theta_D} K_w K_d + \rho_s \frac{(1 - \theta_T - \theta_w)}{\theta_D} K_d \quad (6)$$

したがって、遅れを考慮した不飽和多孔帯中でのガス輸送は式(7)のように表される。

$$\tau D_G \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} = R \frac{\partial C_G}{\partial t} \quad (7)$$

ここで、 R は遅れ係数である。式(6)の右辺の第2項は有機塩素化合物ガスから土壌間隙水への溶解による遅れの影響、第3項は溶解した水溶液相から土壌への吸着による遅れの影響、第4項は有機塩素化合物の気相から土壌への吸着による遅れの影響を示している。

3. 気相から土壌への吸着係数

3.1 バッチ実験の概要

平均粒径 1mm のガラスビーズ、硅砂、平均団粒径 1mm の赤玉土、鹿沼土を 110℃ で 24 時間炉乾燥し、含水率を 0% にしたもの (完全乾燥状態) をモデル土壌とした。そのモデル土壌をガラス製のバイアル瓶に所定量計り取り、トリクロロエチレン (TCE) の容器内部への吸着を防ぐため表面をテフロン処理したゴム栓とアルミキャップで密栓した。次に、ガラス製のバイアル瓶にトリクロロエチレン原液を入れ密栓して、20℃ の暗所で作ったトリクロロエチレン蒸気を試料が入っているバイアル瓶にガスタイトシリンジで 250 μ l 取り、注入する。この試料を 20℃ の恒温水槽中で回転式攪拌器 (30rpm) を用いて 24 時間振とうする。その後、ヘッドスペースのガスサンプルをガスタイトシリンジで採取し、そのトリクロロエチレンガス濃度を測定する。トリクロロエチレンガス濃度の分析はガスクロマトグラフ (FID、ECD) を用いた。

3.2 実験データの解析

バッチ実験より得られたデータから吸着係数を求めるために Henry 型の等温式と吸着前後の質量保存の式より式(8)に示される関係式を用いる。

$$\frac{C_b \times V_b}{C_s \times V_s} = K_d \frac{M}{V_s} + 1 \quad (8)$$

ここで、 V_b はバイアル瓶の容量(ml)、 C_0 は吸着前の有機塩素化合物のガス濃度(mg/l)、 C_s は吸着後のヘッドスペースの有機塩素化合物のガス濃度(mg/l)、 V_s は試料土の体積を除いたバイアル瓶の容量(ml)、 M はモデル土壌の質量(mg)、 K_d' は有機塩素化合物ガスから土壌への吸着係数(mg/g)である。

3.3 実験結果

有機塩素化合物ガスから土壌への吸着係数を求めるため、平均粒径を1mmで調整した完全乾燥状態のガラスビーズ、珪砂、平均団粒径を1mmにした赤玉土、鹿沼土に対してバッチ実験を行い、式(8)により求めたその結果を図-2(a)～(b)に示す。実験には各モデル土壌について

表-1 各モデル土壌の吸着係数

モデル土壌	間隙比(θ_p)	吸着係数(K_d')	遅れ係数(R)
ガラスビーズ	0.40	0.0359	1.13
珪砂	0.44	0.5041	2.58
赤玉土	0.76	47.4880	44.11
鹿沼土	0.82	203.7800	114.62

10～12個のサンプルに対し3～4回行った。ここで、吸着係数 K_d' は図-2の回帰直線の傾きで決められる。また、表-1には各モデル土壌に対する吸着係数および吸着係数から求めた遅れ係数を示している。完全乾燥状態のガラスビーズの吸着係数に対し珪砂の吸着係数は約10倍、赤玉土は約1300倍、鹿沼土は約5700倍大きくなっている。また、遅れ係数はガラスビーズの場合に対し、珪砂は約2.3倍、赤玉土は約40倍、鹿沼土は約100倍大きくなっている。

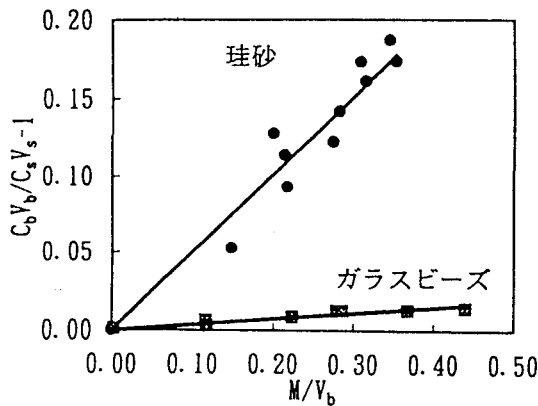


図-2(a) モデル土壌に対する TCE ガスの吸着量(ガラスビーズ、珪砂)

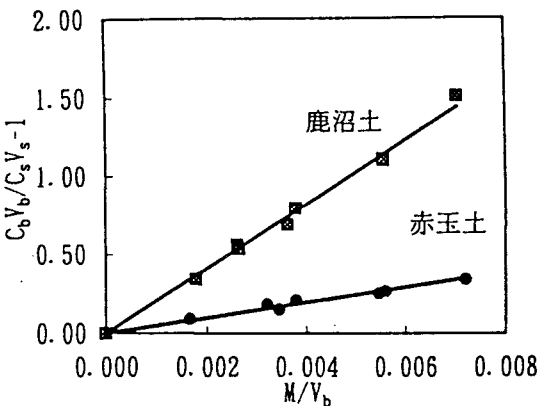


図-2(b) モデル土壌に対する TCE ガスの吸着量(赤玉土、鹿沼土)

4. 気相から土壌への吸着による遅れに対する実内実験と理論計算

有機塩素化合物のガスから土壌への吸着による不飽和多孔帯中での遅れ現象を調べるため1次元カラム実験を行った。

4.1 実験の概要

実験装置は図-3に示すように内径10cm、高さ50cmの真鍮製カラムである。この不飽和多孔帯となるカラムにモデル土壌を充填し、表面を平らにする。また、汚染源を設定するため、深さ5cm、内径10cmの

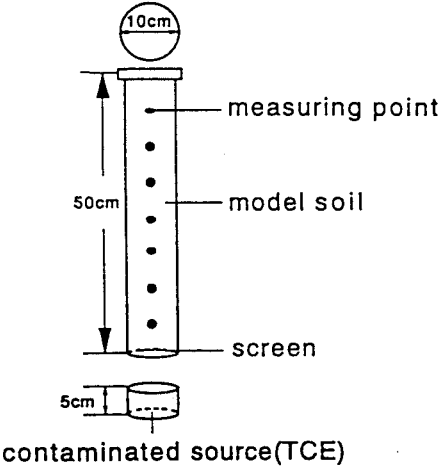


図-3 カラム実験装置

カラムにトリクロロエチレン原液を注入する。原液注入後、不飽和多孔帯となるカラムと接続して実験を開始する。不飽和多孔帯における原液の毛管上昇による影響を排除するため、不飽和多孔帯部分カラム下端にステンレス製のスクリーンを設置し、不飽和帯と汚染源を完全に分離した。実験開始後、1、3、6、12、24 時間後に気液界面から 1、5、10、20、30、40、50cm の不飽和帯のガス濃度を測定する。ガス抽出はガスタイトシリンジ(Hamilton 製、容量 5ml)により、不飽和帯土壌ガスを 1ml 抽出する。抽出したガスを n-ヘキサンに溶かし込めて、ガスクロマトグラフ(ECD、FID)を用いて測定した。この実験は一貫して 20℃の恒温室で行い、恒温室内の空気の流動による影響を排除するため、カラムの上端に、地表面に直接風が当たらないようにフードを取り付けた。この実験におけるモデル土壌は完全乾燥状態の平均粒径 1mm のガラスビーズ、珪砂に対して行った。

4.2 理論計算

前節で定式化した有機塩素化合物ガスから土壌への吸着を考慮した遅れ係数の適用性を検討するため、各モデル土壌に対して求めた遅れ係数を用いて理論計算を行った。この鉛直 1 次元モデルの場合、不飽和帯気相部分における揮発性有機塩素化合物ガス輸送の方程式は式(9)のように表される。ここで、 Y_0 は式(10)で表されるように汚染源からの揮発量である(Sleep と Sykes⁷⁾)。

$$R \frac{\partial C_G}{\partial t} = \tau D_G \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} + Y_0 \quad (9)$$

$$Y_0(x=0) = K_{LW}(C_{Gmax} - C_G), \quad Y_0(x>0) = 0 \quad (10)$$

ここで、 C_G は TCE の気相部分のガス濃度(mg/l)、 t は時間(sec)、 x は汚染源からの距離(cm)、 Y_0 は汚染源である原液相から多孔帯気相への揮発量(mg/l/sec)、屈曲率 $\tau (= \theta_D^{1/3} / \theta^{2/3})$ ⁸⁾、 K_{LW} は原液相から多孔体気相への揮発係数(1/sec)、 C_{Gmax} は TCE ガスの飽和濃度(mg/l)である。

計算は、次のような初期条件と境界条件の下で行った。

$$\text{初期条件: } C_G = 0 \quad (t=0, 0 \leq x \leq L), \quad \text{境界条件: } C_G = 0 \quad (t>0, x=L) \quad (11)$$

4.3 実験と理論計算の結果

実験結果を図-4~5 に示す。図-4~5 での横軸は不飽和多孔帯中でのトリクロロエチレンガス濃度を、縦軸は汚染源からの距離を示している。また、図中の記号は実験結果を、線は理論計算結果を示している。ガラスビーズの場合、実験開始約 6 時間後には不飽和多孔帯中での濃度分布は定常状態になっているが、珪砂の場合は約 12 時間後に濃度分布が定常状態になっている。これは、ガラスビーズより珪砂の方が多量のトリクロロエチレンガスが吸着し、遅れが生じていることを説明している。表-1 により、1mm 粒径の場合、ガラスビーズの吸着係数に対し、珪砂の吸着係数は約 10 倍程度大きくなっている。しかし、遅れ係数としては 2 倍程度にしかならず、カラム実験で定常になるまでの時間の比が遅れ係数の比と同じとなっていることが分かった。図-6 には各モデル土壌に対して、各遅れ係数を用いた計算結果から 1、3、6、12、24 時間後の単位体積の多孔体気相中に存在するトリクロロエチレン量を求めたものである。遅れ係数が小さいガラスビーズと珪砂の場合は 6、12 時間後にはほぼ定常になっているが、遅れ係数が大きい赤玉土、鹿沼土の場合はトリクロロエチレンガスが土壌に多量吸着され、24 時間後のガラスビーズに比べ気相中に存在するトリクロロエチレンの量は約 20%、40%に過ぎない。

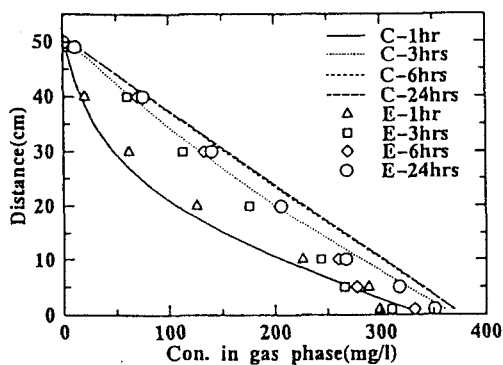


図-4 実験と理論計算結果(ガラスビーズ)

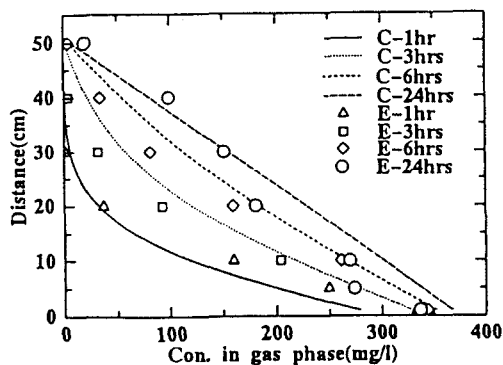


図-5 実験と理論計算結果(珪砂)

5. まとめ

揮発性有機塩素化合物のガスから土壌への吸着による遅れについての定式化およびモデル土壌を用いた実験より、得た知見を以下に示す。

(1) 1mm 粒径の珪砂の吸着係数はガラスビーズに比べ 10 倍程度異なるが、遅れ係数では 2 倍程度しか変わらない。これは、カラム実験結果より、定常になるまでの時間が珪砂の方がガラスビーズの 2 倍程度かかっていることに対応しており、不飽和多孔帯中の有機塩素化合物ガスの輸送を遅れ係数を用いて表現できることを示している。

(2) 赤玉土、鹿沼土の場合、定常になっている 24 時間後のガラスビーズ、珪砂に比べ、不飽和多孔帯中に存在するトリクロロエチレンガスの量が約 20%、40%程度しかない。これはトリクロロエチレンガスが土壌に多量吸着されることにより、物質の輸送が遅れていることを示す。

参考文献

- Weeks, E. P., D. E. Earp, and G. M. Thompson : Use of atmospheric fluorocarbons F-11 and F-12 to determine the diffusion parameters of the unsaturated zone in the southern high plains of Texas, Water. Resource Research, 18(5), 1365-1378, 1982
- Johnson, R. L., C. D. Palmer and J. F. Keely : Mass transfer of organics between soil, water and vapor phases, Implications for monitoring, biodegradation and remediation, NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water-Prevention, Detection and Restoration, 493-506, Dublin, Ohio, Natl. Water Well Assoc., 1987.
- Ong, S. K., and L. W. Lion : Mechanisms for trichloroethylene vapor sorption onto soil minerals, J. Environ. Qual., 20:180-188, 1991a.
- Ong, S. K., and L. W. Lion : Effects of soil properties and moisture on the sorption of trichloroethylene vapor, Water Res., 25:29-36, 1991b.
- 竹井 登、清水 芳久、寺島 泰 : 不飽和帯における揮発性有機化合物の土壌への吸着、京大環境衛生工学研究会、第 13 回シンポジウム講演論文集、301-309, 1991
- Karickhoff, S. W., Brown, D. S. and Scott, T. A. : Sorption of Hydro-phobic Pollutants on National Sediments, Water Research, 13, 241-252, 1979
- Sleep, B. E., and J. F. Sykes : Modeling of transport of volatile organics in variably saturated media, W. R. R., 25(1), 81-92, 1989
- Millington, R. C., and J. P. Quirk : Permeability of porous solids, Trans. Faraday Soc., 57, 1200-1207, 1961

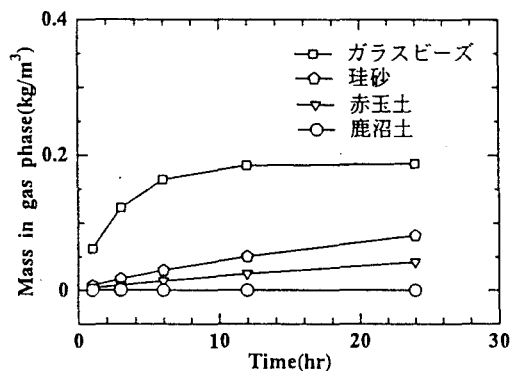


図-6 各時間毎の気相中の TCE 量