

II-511 揮発性有機塩素化合物の気相から土への収着 —土の性質と含水率の影響について—

京都大学工学部 正員 清水芳久 正員 寺島 泰 学生員 草野英哉

1. はじめに

近年、揮発性有機塩素化合物による地下水汚染が全国的な規模で問題化している。しかし、これらの物質の気相から土への収着についての研究はトリクロロエチレン(TCE)に関するものはあっても、他の揮発性有機塩素化合物に関する研究はほとんどない。本研究では、揮発性有機塩素化合物としてテトラクロロエチレン(PCE)、及び1,1,1-トリクロロエタン(TCET)を用い、これらの物質の気相から土への収着に対して土の性質及び含水率が及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

所定の含水率に調整した試料土をバイアルビン（平均容量68.55mL）に計り取り、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後、PCEまたはTCETの原液のヘッドスペースより採取した飽和蒸気を1mL注入した。この試料を20℃の暗所で24時間、回転式攪拌器を用いて混合した（30rpm）後、気相中のPCE及びTCETの濃度をGC(FID)で測定した。なお、試料土はU.S.EPA-6,9,14,15,22,及び23の6種類である。それらの物理化学的性質を表1に示す¹⁾。

Table 1. Characteristics of EPA Solids¹⁾.

Solid	foc (wt%)	Clay (wt%)	Swelling Clay (wt%)	Amorphous Metals			CEC (meq/100g)	Surface Area ^a (m ² /g)
				Al+Si (wt%)	Fe (wt%)	Mn (μg/g)		
EPA-6	0.72	68.6	60.8	0.47	0.59	4300	33.01	246
EPA-9	0.11	17.4	16.3	0.28	0.59	765	12.40	58
EPA-14	0.48	63.6	13.8	0.30	1.38	216	18.86	105
EPA-15	0.95	35.7	10.1	0.19	1.27	1197	11.30	50
EPA-22	1.67	21.2	14.8	0.14	0.61	727	8.53	39
EPA-23	2.38	69.1	57.6	0.33	0.73	695	31.15	105

a: Measured in this research.

この回分式収着実験からPCE及びTCETの気相から土への収着係数を求めるための解析方法として式(1)を用いた。

$$\frac{C_{G1}}{C_{G2}} \cdot \frac{V_{G1}}{V_{G2}} - 1 = \frac{M}{V_{G2}} \cdot \frac{K \cdot Q}{1 + K \cdot C_{G2}} \quad (1)$$

式(1)は、PCE及びTCETの質量保存式及び、Langmuirの収着等温式から求められる。式(1)で、 C_{G1} は土を入れない場合のPCEまたはTCETの気相中濃度、 C_{G2} は収着後のPCEまたはTCETの気相中濃度、 V_{G1} はバイアルビンの容量、 V_{G2} は土と水分の体積を除いたバイアルビンの容量、 M は土の質量である。また、 K は収着における結合エネルギー、 Q は土の飽和収着量に相当する。図1は、式(1)に基づき $\{(C_{G1}/C_{G2})(V_{G1}/V_{G2}) - 1\}$ と M/V_{G2} との関係のプロットしたものである。そして、式(1)において K と Q の最適値をSIMPLEX法を用いて決定し、この K と Q の積 $K \cdot Q$ を K_d' として求めた。この K_d' の値は気相中濃度が希薄な場合の収着係数に相当する。

3. 実験結果と考察

試料土の各性質と、試料土の含水率が0%の場合の K_d' との相

Table 2. Correlation Matrix for Vapor Phase Sorption Coefficients under Oven-Dried Conditions.

Solid Characteristics	R ²	
	PCE	TCET
foc	0.036	0.001
Clay	0.554	0.389
Swelling Clay	0.620	0.759
Amorphous Al+Si	0.999	0.849
Amorphous Fe	0.044	0.185
Amorphous Mn	0.497	0.802
CEC	0.788	0.733
Surface Area	0.873	0.913

関係数の値を表2に示す。表2より、土壌の有機炭素含有率 f_{oc} と K_d' との相関係数は、PCEとTCETいずれについても小さい値となっている。このことは、既にTCEについて明らかになっているように²⁾、PCEとTCETの気相から土への収着も水相からの収着のような疎水性反応によるものではないことを示唆している。PCEとTCETのいずれの K_d' とも相関が高い土壌の物理化学的性質として、膨潤性粘土、非結晶性アルミニウムとケイ素の含有率、陽イオン交換容量(CEC)及び比表面積が挙げられる。これらの各性質はTCEについても K_d' と相関が高かったものであり²⁾、揮発性有機塩素化合物の気相から土への収着を支配する重要な因子であると考えられる。

K_d' の含水率による影響をPCE、TCETについてそれぞれ図2、図3にそれぞれ示す。図2、3において横軸は試料土の含水率で、縦軸は各含水率における K_d' を含水率0%の K_d' で除した値である。これらの図よりPCE及びTCETでは、どの試料土についても、含水率の上昇にともなって、 K_d' の値が減少することが分かる。そして、EPA-23の試料土では K_d' が緩やかに減少し、EPA-9の試料土では K_d' が急激に減少するという傾向が、PCEとTCETいずれにおいても認められた。これはTCEと同様の傾向である²⁾。これより、同じ含水率でも各試料土の成分組成により水の存在状態が異なり、収着に影響を与えていると考えられる。

4. おわりに

本研究では次のような結論が得られた。

1. PCEとTCETの気相から土への収着は有機炭素含有率と相関が小さく、水相からの収着と異なる。
2. PCEとTCETの気相から土への収着はTCEと同様にCECや比表面積と相関が高い。
3. TCEの場合と同様に、土の含水率の上昇にともない、PCEとTCETの土への収着は減少する。

【参考文献】

- 1) Hassett, J. J., et al. (EPA-600/3-8 0-041). Athens, Georgia: U. S. EPA, 1980.
- 2) 竹井登、トリクロロエチレンの気相から土への収着—土の性質と含水率の影響について—、京都大学卒業論文、1991。

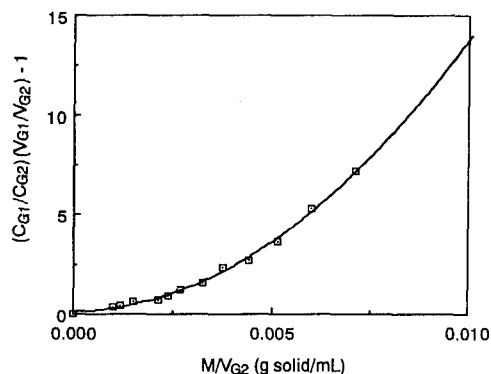


Figure 1. Sorption of PCE onto EPA-22 at 0% Moisture Content.

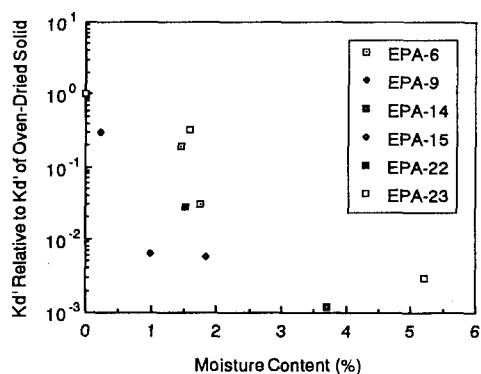


Figure 2. Effect of Moisture Content on PCE Vapor Phase Sorption ($K_d' = K_Q$ of Langmuir Isotherm).

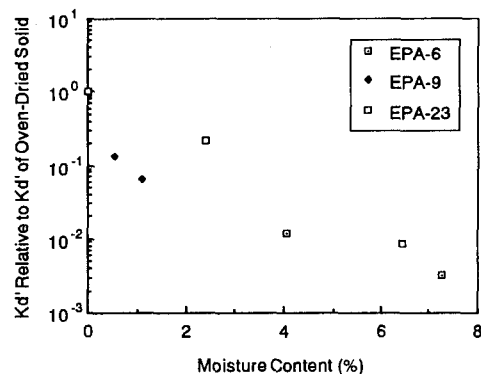


Figure 3. Effect of Moisture Content on TCET Vapor Phase Sorption ($K_d' = K_Q$ of Langmuir Isotherm).