

II - 459 揮発性有機塩素化合物の不飽和土壤中移動に対するシステムモデルの適用

京都大学工学部 正員○清水芳久、学生員 草野英哉、正員 寺島 泰

1. 緒言

近年、トリクロロエチレン（TCE）等の揮発性有機塩素化合物による土壌・地下水汚染が深刻な問題として注目されている。汚染の未然防止に向けて、これらの物質の製造、使用及び環境中への排出が規制された現在、汚染された土壌・地下水の浄化対策として、様々な修復技術が提案・実用化され、更に新たな修復技術の開発が進められている。これらの浄化対策をより効率的に実施するためには、修復技術の開発と共に、これらの汚染物質の地中における移動を明らかにすることが急務となっている。

揮発性有機塩素化合物は、その沸点が低いために、土壌中に排出された場合、土壌間隙ガス中で揮発し、気体状態で存在する割合が多い。従って、揮発性有機塩素化合物の地中における移動を把握するためには、不飽和層（土粒子の間隙が水で満たされていない地層）における移動を考慮する必要がある。

本研究では、不飽和土壌中における揮発性有機塩素化合物の移動を記述するモデルとして、システム理論に基づくガンマ分布モデルの導入を試行し、カラム実験から得られたデータに適用することにより、その有効性を検討した。

2. システム理論に基づくモデル

システム理論に基づくモデルは、不飽和層における物質移動を記述するためにこれまで主として利用されてきた物理化学的諸機構に基づくモデルと比較して、少数のパラメータによるモデルの構築が可能であるという利点を有する。システム理論においては、そのシステム固有の性質を表すインパルス応答 $h(t)$ によりインプット $x(t)$ とアウトプット $y(t)$ の関係を次式のように記述することができる。

$$y(t) = \int_0^t x(\tau) h(t - \tau) d\tau \quad (1)$$

インパルス応答には、様々な確率分布関数が用いられているが、本研究では、完全混合層列流を仮定することによって誘導されるガンマ分布モデルを採用した¹⁾。これは、完全混合層列流が移動物質の土粒子への収着・脱着に伴う保留・放出を前提とするものであり、収着・脱着の寄与が大きい不飽和土壌中における揮発性有機塩素化合物の移動をよりの確に記述するために適当であると考えたことによる。

$$h(t) = \frac{\beta^{\alpha+1} e^{-\beta t} t^{\alpha}}{\Gamma(\alpha + 1)} \quad (t \geq 0, \alpha \geq 0, \beta \geq 0) \quad (2)$$

式(2)から分かるように、ガンマ分布モデルでは、インパルス応答、即ち不飽和土壌中の揮発性有機塩素化合物の移動を、2つのパラメータ（ α と β ）値によって記述することが可能である。

3. カラム実験の方法

不飽和土壌中におけるTCEの移動を測定するために使用したカラム実験装置の概略を図1に示す。実験装置は、移動媒体である空気の状態を調整するためのパージ&トラップ装置（MODEL1000、Dynamic Analytical Instrument）、土壌充填カラム（長11.5cm、内径4mm）の温度を調節するための熱脱離装置（MODEL890、SUPELCO）、カラム出口のTCE濃度を連続的に検出するためのFID付ガスクロマトグラフ（GC-9A、島津製作所）から構

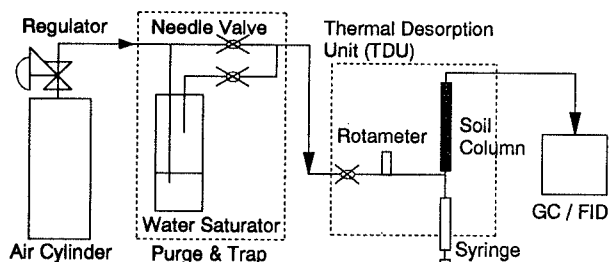


Figure 1. Schematic Diagram for Measuring the Movement of Volatile Chlorinated Organic Compounds in Soil Column.

成されている。なお本研究では、TCEの原液のヘッドスペースから得られる飽和蒸気（10 μ L）をガスタイトシリンジを用いてカラムに注入した。また、カラム通過空気流量は3.5mL/minに設定した。

カラム実験に使用した土壌は、膨潤性粘土であるモンモリロナイトの表面をフミン酸で被覆した模擬土壌である。これは、不飽和土壌中において揮発性有機塩素化合物が土壌に収着される場合の主な収着部位が膨潤性粘土であること²⁾、組成が複雑な自然土壌を用いるより基本的かつ普遍的な結果が得られると考えたことに基づいている。

4. 実験結果と考察

カラム温度25℃、空気相対湿度0%の条件下で、フミン酸含有率2wt%の乾燥模擬土壌のカラム充填長さを変化させた場合の総通過空気流量と検出シグナル（ $\propto$ カラム出口のTCE濃度）の関係を図2に示す。なお、図中の実線は、ガンマ分布モデルを適用した結果である。図2中の実線は実測値をよく近似していることから、ガンマ分布モデルは移動を記述するモデルとして妥当であると言える。また、土壌を充填していない空カラムを用いた場合と土壌を充填した場合の波形を比較すると、後者に遅れ、広がり、テーリング等の現象が観測され、更に土壌充填長さの増加に伴い、これらの現象が増長していることがわかる。これは、土壌の充填により、移流と分散以外の移動機構、即ち収着・脱着が加わることによると考えられる。

図3に、土壌充填長さ、各土壌充填長さにおける α と β の値を空カラムにおける対応値で割ることにより基準化したそれぞれの値との関係を示す。図3より、土壌充填長さの増加に伴って基準化した α と β の対数値が直線的に減少していることがわかる。これは、この直線関係を用いることによって、任意の移動距離に対する α と β の値を推定することの可能性を示唆する結果である。

5. 結言

本研究の成果は、不飽和土壌層における揮発性有機塩素化合物の移動を記述するためにシステム理論に基づくガンマ分布モデルが有効であることを、実験室レベルにおいて検証したことにある。将来的には、このモデルを様々な土壌性状・環境条件及び多種類の不飽和土壌層に適用し、データを蓄積することを通じて、モデルパラメータと物質移動に影響を及ぼす要因との関係を明確にしていけることにより、実汚染箇所における汚染物質の移動予測が可能となると考えられる。

参考文献

- 1) Liu, C. C. K. et al (1994) IAWQ Inter. Conf. Preprint Book, 205-213.
- 2) Shimizu, Y. et al (1994) Wat. Sci. Tech., 30, 1-11.

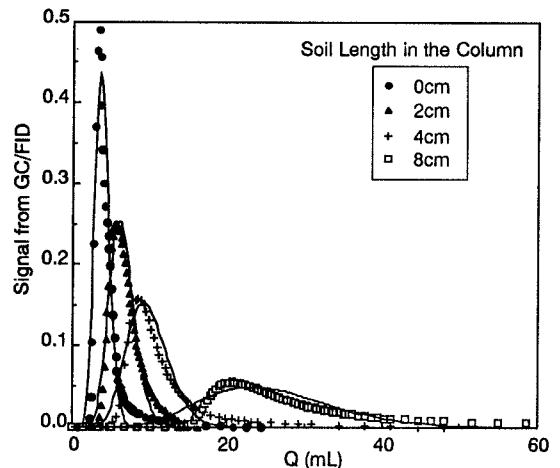


Figure 2. Time Profiles of the Effluent TCE Concentration with Montmorillonite+Humic Acid (2wt%) at 25°C and 0%RH [Symbol: Measured, Line: Estimated].

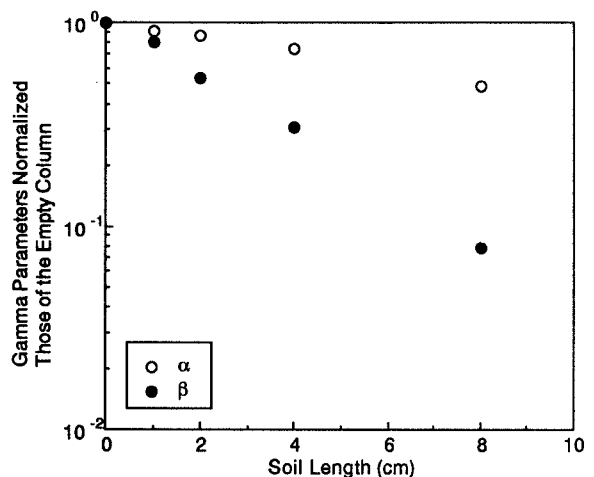


Figure 3. Changes of Gamma Parameters with Soil Length for TCE with Montmorillonite+Humic Acid (2wt%) at 25°C and 0%RH.