

VII-18

気相収着モデルによる揮発性有機化合物の遅延評価

山口県 正員 安渡 之訓
 広島大学工学部 正員 山口登志子
 広島大学工学部 正員 福島 武彦

1. はじめに

揮発性有機化合物（VOC）による土壤汚染例が増加している現在、不飽和土壤層におけるVOCの移動を記述するための簡便かつ汎用性のある物質移動モデルの構築が極めて重要となっている。本研究では、フロー実験による実測データを用いて、収着-脱着プロセスを記述する気相VOC収着モデルについての検討を行う。

2. 実験方法

土壤マイクロカラム法により、3種類のVOCと6種類の土壤（Table1）において、Fig.1のような装置を用いて実験を行い、気相VOCの遅延係数を求める。実験条件としては、移動相の流量10ml/min、カラム温度40℃である。なお、遅延係数は次に示す移流分散方程式の理論解を用いて決定できる。

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

ここに、R：遅延係数、C（x，t）：気体濃度、D₀：分散係数、u₀：間隙内平均流速、x：土壤内距離、t：時間である。

3. 実験結果

トルエンのデータについて、遅延係数と土壤水分量との関係を表したものをFig.2に示す。Fig.2より、ある水分量までは水分量の増加とともにlog Rが指数関数的に減少し、最小値に達した後、徐々に上昇し、その後、Rはほぼ一定の値をとっている。この傾向は、トリクロロエチレン（TCE）、1, 1, 1-トリクロロエタン（TCA）についても同様に見られた。

4. 気相VOC収着モデル

4. 1 Matching-point vapor sorption model

log Rが指数関数的に減少する傾向があることから、既往のモデル¹⁾を参考に、次式のようなモデルを提案した。

$$\log R = \log R^* \cdot e^{-\alpha(w^* - w)} \quad (2)$$

ここで、Rは遅延係数であり、αはモデル・パラメータである。また、R*はw=w*におけるRのデータ値（Matching-point）である。w*には測定データの土壤水分量の最小値を用いることとする。なお、

αの決定については、式（5）のThe Root Mean Square Error（RMSE）を最小にするαを用いることとする。

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (A_{\text{measured}} - A_{\text{estimated}})^2} \quad (3)$$

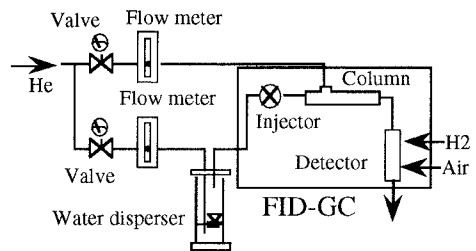


Fig.1 Schematic diagram of the micro-column apparatus to measure Retention Time.

Table1 Properties of Soils.

Soil	O.C.(%)	CEC(meq/100g)	S.A.(m ² /g)	S.G.	sand(%)	silt(%)	clay(%)
Masa	0.07	2.7	10.3	2.62	97.7	1.5	0.8
Yolo loam	1.05	21.1	80.6	2.65	33	49	18
Lundgaard sand	1.12	8.8	10.8	2.63	80.2	13.2	4.8
Andosol A	8.3	17.7	20.1	2.32	26.3	59.6	14.1
Andosol B	3.5	29.4	86.3	2.44	40.1	31.2	28.7
Poulstrup forest soil	1.8	23.1	20.1	2.57	67.8	27.3	4.9

O.C.: Organic Carbon Content, S.A.: Specific Surface Area,

S.G.: Specific Gravity

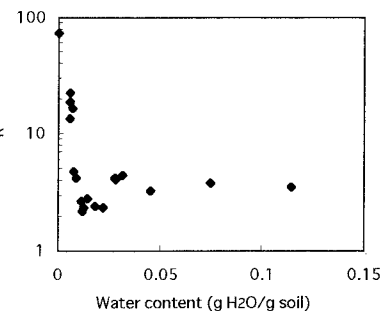


Fig.2 Effect of water content on retardation factor for Masa.

キーワード：揮発性有機化合物、遅延係数、気相収着モデル、土壤マイクロカラム法

〒739-8527 広島県市鏡山1-4-1 広島大学工学部土木教室 Tel & Fax : 0824-24-7824

ここで $A = \log R$, n はデータ数である。

4. 2 Matching-point vapor sorption model による気相収着の評価

式（5）により，モデリングを行った結果の例として Yolo loam の結果を Fig.3 に示す。他の土壌についても，モデルにより実測値をよく近似できた。

Table 2 は，モデリング結果より，モデル・パラメータ（ α ），RMSE，データ数（ n ）を土壌別，VOC 別に整理したものである。

土壌特性とトルエンの α との相関をみると，CEC，比表面積，粘土量と α の値に高い相関は見られないが，有機炭素量については，有機炭素量が多いほど α の値は減少する傾向がある（Fig.4）。TCE，TCA の α についても同様の傾向が見られた。この理由として，土壌水分量が増加してくると，気相 VOC は疎水性であるために有機物に収着しようとし，そのため有機炭素量の多いほど R の減少率に歯止めがかかるためと考えられる。よって，有機炭素量が多いほど， α の値は小さくなる。従来，VOC は主として粘土鉱物に収着し，有機炭素量は低水分量範囲では気相収着に影響はなく，飽和土壌においてのみ影響を及ぼすものと考えられてきた。しかし，本研究により，低水分量状態においても有機炭素量が気相収着に与える影響は大きいことが示された。

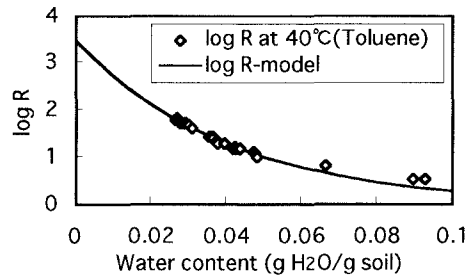


Fig.3 Curve-fitting to measured R-values for Yolo loam.

Table 2 Model parameter α .

Soil	Toluene			TCE			TCA		
	α	RMSE	n	α	RMSE	n	α	RMSE	n
Masa	205	0.116	7	307	0.0336	8	709	0.0707	7
Yolo loam	25	0.0406	24	-	-	-	-	-	-
Lundgaard sand	67	0.0477	16	-	-	-	-	-	-
Andosol A	3.5	0.0489	8	6.7	0.0684	10	15	0.0720	6
Andosol B	9.9	0.0776	11	28	0.0160	13	-	-	-
Poulstrup forest soil	21	0.0288	6	26	0.0717	7	53	0.0450	7

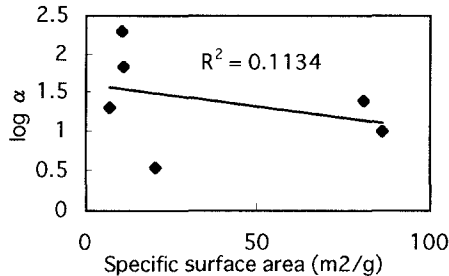


Fig.4 Relationship between $\log \alpha$ and CEC.

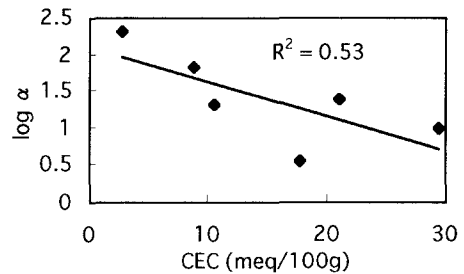


Fig.5 Relationship between $\log \alpha$ and specific surface area.

5. まとめ

本研究で提案した Matching-point vapor sorption model により，低水分量範囲の R と水分量の関係を記述することができた。このモデル・パラメータ（ R の減少率）は，有機炭素量と高い負の相関があり，低水分量においても，有機炭素量は気相収着に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

参考文献 1) L.W.Petersen, P.Moldrup et al. : The Effect of Moisture and Soil Texture on the Adsorption of Organic Vapors, J. Environ. Qual., Vol.24, pp.752~759, 1995.

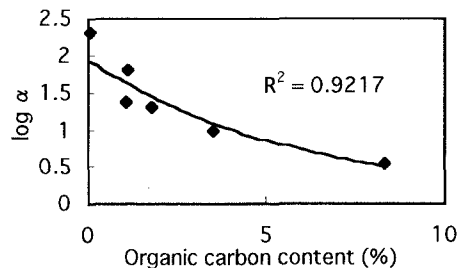


Fig.6 Relationship between $\log \alpha$ and organic carbon content.