

揮発性有機化合物の土壌内気体移動における遅延測定 のためのGC-マイクロカラム法

山口登志子¹・猪木博雅²・Per MOLDRUP³

¹正会員 工博 広島大学助教授 工学部土木工学教室 (〒739 東広島市鏡山1丁目4-1)

²正会員 工修 日本下水道事業団 (〒541 大阪市中央区淡路町3-3-7)

³Ph.D., Assoc.Prof., Dept. of Civil Eng., Aalborg Univ. (Sohngaardsholmsvej 57, DK-9000 Aalborg, Denmark)

テトラクロロエチレン、ベンゼンなどの揮発性有機化合物 (Volatile Organic Chemicals) の土壌内挙動を把握するために、VOCs の移動特性を評価する指標として遅延係数に着目し、マイクロカラムを用いてガスクロマトグラフによる簡便な遅延係数決定法を提案した。この方法は、移流分散の条件下で VOCs (気体) の遅延を測定するもので、同時に移動パラメータ (流速, 分散係数) を決定することができる。テトラクロロエチレン、トリクロロエタンについて流速, 温度, 有機物量, カラム長などの遅延係数に与える影響を検討した結果, 流速, カラム長の影響は小さい, 温度の低下とともに, また有機物量の増加とともに遅延係数は大きくなる, 温度, 有機物量の移動パラメータに与える影響は小さい, ことなどが確認された。

Key Words: Gaseous Volatile Organic Chemicals (VOCs), retardation factor, transport parameters, GC-micro-column method

1. はじめに

テトラクロロエチレン, トリクロロエチレン, ベンゼン, トルエンなどの揮発性有機化合物による土壌・地下水汚染は, 欧米では早くから深刻な環境問題として注目されてきた¹⁾。これは特にヨーロッパでは, 水道水原水の多くを地下水に依存しているためと考えられるが, 近年, わが国においても同様の問題が顕在化してきた^{2), 3)}。

これらの揮発性有機化合物 (Volatile Organic Chemicals 以下VOCと略す) は半導体工場, クリーニング業あるいはガソリンスタンドのオイルタンクなどからの漏出により, 土壌へ浸透し, 土壌や地下水汚染をを引き起こす原因となっている。水に不溶性のVOCは土壌中ではNAPL (Nonaqueous Phase Liquids) として挙動し, 揮発性が高いために大気汚染の原因ともなる。微生物分解性も低いため, 一度汚染された地下水・土壌の修復は非常に困難である。

汚染された土壌・地下水の修復対策としては, 土壌ガス吸引法 (soil venting), 地下水汲み上げ法 (pump and treat), 微生物処理法 (bioremediation) などの方法がある^{4), 5)}。これらの修復法のうち, 土壌ガス吸引法 (SV法) は比較的簡便なため最も広く用いられている⁶⁾。

本研究では, SV法のように土壌内に気体 (空気)

の流れがある場合に, VOCがどのように挙動するかを明らかにするため, 移動特性を評価する指標として遅延係数に着目し, 遅延係数を簡便に決定する方法を検討する。

遅延係数 (Retardation factor) は線形可逆吸着を説明するために移流分散方程式に導入される係数であるが, 土壌内の空気の流速と対象とする気体の移動速度との比を表わす係数として, 物質の土壌内移動特性を示す指標となる。

遅延係数の決定に際し, 大型土壌カラムを用いた実験では, 実験条件を様々に変えて実験を行なうのに, 多大な時間と労力を必要とし, 繰り返し実験が容易でないために, 実験の再現性等も問題となる。そこで本研究では, 分析機器として古くから広く普及しているガスクロマトグラフ (Gas Chromatograph) を用いて, マイクロカラムにより遅延係数を簡便に決定する方法を提案する。なお, このGC-マイクロカラム法では同時に対象とする物質の移動パラメータ (間隙内平均流速, 分散係数) を決定することができる。

気体としてのVOCの土壌への吸着特性に関する従来の研究の多くは移流のない土壌内拡散 (静的) 条件によるものである^{7) ~10)}。Steinbergら¹¹⁾ は移流条件下でのVOCの吸着特性を調べているが, 分散項は考慮されておらず, 移動パラメータについての検

討もされていない。

本研究では、内径4mm、長さ1~2mのガスクロ用カラム（以後、マイクロカラムと呼ぶ）を用い、ガスクロマトグラフィーの特徴を利用して迅速かつ簡便にVOCの遅延係数と移動パラメータを決定する方法を考察する。さらにこのGC-マイクロカラム法により、VOCの遅延係数や移動パラメータに与える諸因子の影響について検討する。

2. 遅延係数決定法に関する理論的考察

(1) 移流分散方程式

均質土壌内における一次元物質移動を表す（吸着項を含む）移流分散方程式は一般に次式で表される。

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho \frac{\partial S}{\partial t} = \varepsilon \cdot D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \varepsilon \cdot u_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

ここに、 $C(x, t)$: 気体濃度、 ρ : かさ比重、 S : 吸着相の濃度、 ε : 体積土壌空気含有率、 D_0 : 分散係数、 u_0 : 間隙内流速、 x : 土壌内距離である。

また、気体の土壌への吸着が、線形可逆平衡吸着であると仮定すると次式が成り立つ。

$$S = K \cdot C \quad (2)$$

ここに、 K は分配係数である。式(2)を時間 t で微分すると、

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3)$$

式(1)に式(3)を代入して、

$$\left(1 + \frac{\rho \cdot K}{\varepsilon}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

式(4)において

$$R = 1 + \frac{\rho \cdot K}{\varepsilon} \quad (5)$$

とすると、

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (6)$$

ここに R は遅延係数である。

$$u = \frac{u_0}{R}, \quad D = \frac{D_0}{R} \quad (7)$$

とおけば、式(5)は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (8)$$

このように、一般に遅延係数 R は線形可逆平衡吸着を説明するために導入される係数であるが、土壌内の平均流速と特定の気体の移動速度の比を表す係数($R = u_0 / u$)として、土壌内での移動性を示す指標となる。

(2) 通過曲線によるパラメータ決定法

a) ステップ供給条件に対する理論解

半無限長カラムに一定濃度の気体を供給した場合（ステップ供給）の初期条件、境界条件は次式で表される。

$$\begin{aligned} C(x, 0) &= C_0 H(x) \\ C(0, t) &= C_s H(t) \\ C(\infty, t) &= 0 \end{aligned} \quad (9)$$

ここで C_0 はカラム内の初期濃度を、 C_s はカラム入り口より供給される溶質濃度を表す。 $H(\cdot)$ はHevisideのステップ関数である。これらの条件のもとで式(8)を解くと次式が得られる。

$$\begin{aligned} C^*(x, t) &= \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{x-ut}{\sqrt{4Dt}} \right] \\ &+ \frac{1}{2} \exp \left[\frac{ux}{D} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x+ut}{\sqrt{4Dt}} \right] \end{aligned} \quad (10)$$

ここで、

$$C^*(x, t) = \frac{C(x, t) - C_0}{C_s - C_0} \quad (11)$$

であり、 erfc はガウスの誤差関数である。また時間 t に関する関数 $C^*(L, t)$ は、Breakthrough Curve（通過曲線または破過曲線；以下、BTCと略す）、すなわち固定点 $x=L$ （カラム長）において観測される応答（相対濃度の時間的変化）である。

b) 通過曲線 (BTC) 法

上述の理論式(10)を用いて、山口ら¹²⁾のSimple First Term Method（以下、SFTMと略す。）により、気体の間隙内平均流速、分散係数を決定することができる。まず吸着（遅延）のない標準物質を用いて u_0 、 D_0 をSFTMで求めておく。次にある物質のBTCを測定して u_s 、 D_s を求め、その比から R を決定する。したがってある対象となる物質の間隙内平均

流速, 分散係数, 遅延係数をそれぞれ u_s, D_s, R_s とすると式 (7) から,

$$u_s = \frac{u_0}{R_s}, \quad D_s = \frac{D_0}{R_s} \quad (12)$$

となり, 移動相の間隙内平均流速 u_0 が既知ならば, SFTM で求めた u_s, D_s を上記の第 1 式に代入することによって, ある対象となる物質の遅延係数 R_s を決定することができる。また第 2 式より D_0 も求まる。

以上のように BTC を利用して遅延係数を決定する方法を本研究では, 「BTC 法」と呼ぶ。

(3) リテンションタイムによるパラメータ決定法

a) インパルス供給条件に対する理論解

半無限長カラムに単位断面積あたり質量 M の気体を瞬間的に供給した場合 (インパルス供給) の初期条件, 境界条件は次式で示される。

$$C(x, 0) = M \delta(x)$$

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} C(x, t) dt \quad (13)$$

この条件のもとで式 (8) を解くと次式が得られる。

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-ut)^2}{4Dt}\right] \quad (14)$$

これがインパルス供給条件に対する移流分散方程式の解である。カラム長さ $x=L$ における応答は式 (14) に $x=L$ を代入した次式で与えられる。

$$C(L, t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(L-ut)^2}{4Dt}\right] \quad (15)$$

b) インパルス (IPLS) 法

式 (15) を時間 t で微分し, 頂点の現れる時間 (ピーク時間) は,

$$t = \frac{D}{u^2} \left\{ \sqrt{1 + \left(\frac{uL}{D}\right)^2} - 1 \right\} \quad (16)$$

ここにおいて, 式 (7) に示したように,

$$u = \frac{u_0}{R}, \quad D = \frac{D_0}{R}$$

である。ここで気体 a, b を注入して得られたピーク時間をそれぞれ t_a, t_b とすると, 式 (16) より,

$$t_a = \frac{D_a}{u_a^2} \left\{ \sqrt{1 + \left(\frac{u_a L_a}{D_a}\right)^2} - 1 \right\} \quad (17)$$

$$t_b = \frac{D_b}{u_b^2} \left\{ \sqrt{1 + \left(\frac{u_b L_b}{D_b}\right)^2} - 1 \right\} \quad (18)$$

の 2 式を得る。ここで u_a, D_a, u_b, D_b は式 (7) より, それぞれ $u_0/R_a, D_0/R_a, u_0/R_b, D_0/R_b$ であるから, 式 (17) に $u_a = u_0/R_a, D_a = D_0/R_a$, 式 (18) に $u_b = u_0/R_b, D_b = D_0/R_b$ を代入することによって, 次の関係式を得る。

$$\frac{R_a}{t_a} = \frac{R_b}{t_b} \quad (19)$$

したがって, ある物質の遅延係数が既知ならば, ピーク時間 t_a, t_b を実測することによって他の物質の遅延係数を決定することができ, これらの気体の間隙内平均流速, 分散係数も求めることができる。

以上のようにインパルス供給に対する応答から遅延係数を決定する方法を「インパルス法」(以下, IPLS 法と略す。)と呼ぶ。

(4) パルス法によるパラメータの決定

a) パルス供給条件に対する理論解

(3) ではインパルス供給 (Fig.1(a)) の応答に対する考察を行い, IPLS 法を提案した。しかし実際には瞬間的に試料を注入する供給方法は不可能であり, むしろパルス型 (Fig.1(b)) の供給に近いと考えられる。C. Misra (1974) 年¹³⁾ は, 式 (20) で表されるパルス型供給条件に対する移流分散方程式の解として, 式 (21) を示している。

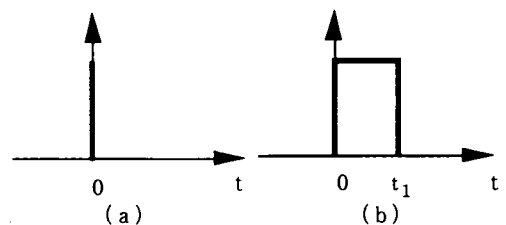


Fig.1 Boundary conditions.

$$\begin{aligned}
 C &= C_s & x &= 0 & 0 < t < t_1 \\
 C &= 0 & x &= 0 & t \geq t_1 \\
 C &= 0 & x &\geq 0 & t = 0 \\
 C &= 0 & x &\rightarrow \infty & t \geq 0
 \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned}
 C(x,t) &= C_s f(x,t) & 0 < t < t_1 \\
 &= C_s f(x,t) - C_s f[x,(t-t_1)] & t > t_1
 \end{aligned} \quad (21)$$

ただし、

$$\begin{aligned}
 f(x,t) &= \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{x-ut}{\sqrt{4Dt}} \right] \\
 &+ \frac{1}{2} \exp \left[\frac{ux}{D} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x+ut}{\sqrt{4Dt}} \right]
 \end{aligned}$$

b) パルス (PLS) 法

実際の試料注入は厳密にはパルス型供給であるから、2. (3) の式 (16) のピーク時間が求まらず、式 (19) により、遅延係数を決定することができない。しかし、式 (21) において供給時間を短めていくと、Fig.2に示すようにその応答形状はピーク型となる。これはパルス時間が短くなるほど、供給条件がインパルス型に近くなり、2. (3) で述べたIPLS法に近くなるからである。そこで本研究では、供給時間が充分短く、その応答がピーク型になる場合にはそのピーク時間を式 (16) のピーク時間とみなすことができるとする。

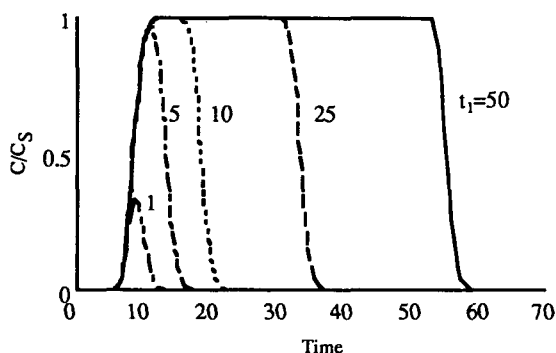


Fig.2 Effect of application time on the breakthrough curve (BTC).

ここで、ガスクロマトグラフなどに試料を注入することを想定すると、このピーク時間はリテンションタイム (RT) として測定されることになる。

このようにして、測定された標準物質と試料のRTの比から試料の遅延係数を決定することができ

る。このように試料の供給時間がパルス型であると仮定して、その応答としてのRTの比から遅延係数を決定していく方法を、パルス法 (以下、PLS法と略す) と呼ぶ。実際式 (21) において相対的に供給時間を短くし、遅延係数Rを変化させると、Fig.3に示すようにほぼその比に応じてRTも変化している。

ただし、注目している物質の移動パラメータ (u, D) の値は、RTから直接測定できないので、BTC法で標準となる物質の移動パラメータを計算しておき、パルス型供給でのRTの比から注目している物質の移動パラメータを決定する。

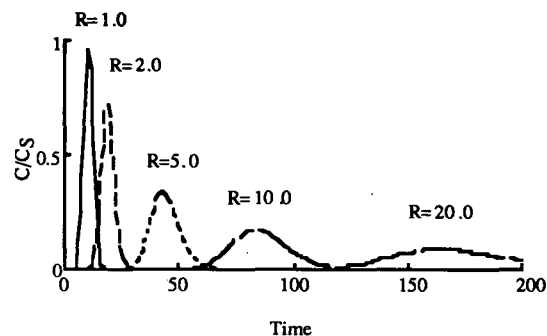


Fig.3 Relation between retention time (RT) and retardation factor (R).

3. 実験方法

本研究では前節で述べたBTC法とPLS法によりガスクロマトグラフを利用して、揮発性有機化合物の遅延係数および移動パラメータを求め、遅延係数に与える諸因子の影響について検討する。

実験装置の概略図をFig.4に示す。用いたTCDが

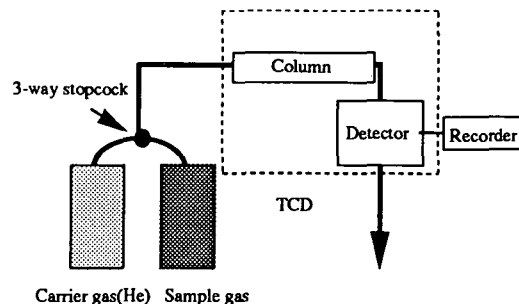


Fig.4 Schematic diagram of the micro-column apparatus.

スクロマトグラフ（破線部）はSHIMADZU GC-4 CIT, データ処理装置はSHIMADZU C-R6Aである。

(1) BTC法の操作方法

まずカラムにキャリアガス（移動相）を流しておきレコーダーに記録されるベースラインが安定するのを確認した後、Fig.4の切り替えコックを切り替えて試料ガスをカラムに流す。この操作によりBTC（上り方向）がレコーダーにプロットされる。チャートに描かれる実測値を読みとり、前述のSFTMで計算することにより、試料の移動パラメータ（間隙内平均流速 u , 分散係数 D ）が求められる。また検出濃度が安定した後、切り替えコックを切り替え試料ガスからキャリアガスに戻すことによってBTC（下り方向）が得られ、同様にSFTMにより試料ガスの移動パラメータが求められる。

(2) IPLS法またはPLS法の操作方法

まずカラムにキャリアガス（移動相）を流しておきベースラインが安定するのを確認した後、Fig.4のカラムに取り付けられたインジェクターから試料ガスをガスシリンジを用いて注入する。注入量は1mlである。この操作によりリテンションタイム（RT）が得られる。

(3) 実験条件

今回の実験においては、5本のガスクロマトグラフ用カラムを使用した。各カラムのカラム長、有効カラム長（充填部長）、内径、充填剤、粒径、間隙率（充填剤の相対密度；Chromosorb W；2.20g/ml, Chromosorb P；2.25g/ml）をTable 1に示す。本実験ではキャリアガスとして超高純度ヘリウム（99.9999%）を用いた。また試料ガスは1,1,1-ト

リクロロエタン（ $C_2H_3Cl_3$ 以下、TCA）；100ppm, テトラクロロエチレン（ C_2Cl_4 以下、PCE）；200ppmを使用した。

キャリアガスの流量は10~40ml/minであるが、これは排出されるキャリアガスを石鹸膜流量計で計測することによって調整した。

カラム温度は35~100℃の範囲で変化させた。実際の土壌では、さらに低い温度条件も予想されるが、今回使用した実験装置では安定したカラム温度が得られるのは35℃までであるため、35℃を下限とした。充填剤の液相（liquid phase）とは充填剤の極性を調整することによって試料の分離を改善するために担体に塗付されるものであり、今回使用した充填剤にはmethyl siliconeの CH_3 基の50%をphenolで置換したmethyl phenol siliconeが使用されている。本実験ではこの液相を粒子に付着している有機物とみなす。

4. 移動パラメータに関する結果と考察

(1) BTC法による標準物質の移動パラメータの決定

本実験の目的であるVOCの遅延係数の決定の際、移動相の移動パラメータ（間隙内平均流速： u , 分散係数： D ）を知っておく必要があるが、移動相の移動パラメータを直接測定する簡単な方法がない。そこで今回は移動相（He）にできるだけ近い挙動を示す物質を選び、これを標準物質としてその移動パラメータを基準にVOCの移動パラメータを決定する。本研究ではインジェクト後、最も早い時間に検出される物質を標準物質とした。水素、酸素、窒素について調べたが、検出時間にほとんど差がないので最も扱いやすく検出されやすい窒素を標準物質として

Table 1 Properties of GC columns used.

Column	Column length (m)	Effective length (m)	I.D. (mm)	Support	Liquid phase (%)	Mesh size (μ m)	Porosity (%)
1W2	1.0	1.086	4.0	Chromosorb W	2.0	60~80	91.0
1W5	1.0	1.078	4.0	Chromosorb W	5.0	60~80	86.4
1W10	1.0	1.072	4.0	Chromosorb W	10.0	60~80	86.9
1P0	1.0	1.084	4.0	Chromosorb P	0.0	80~100	80.5
2W2	2.0	1.928	4.0	Chromosorb W	2.0	60~80	87.5
2P0	2.0	1.982	4.0	Chromosorb P	0.0	80~100	79.7

I.D.: inner diameter

用いた。

標準物質の移動パラメータは前述のBTC法により決定した。具体的には、SFTMより得られる数組のパラメータの値を平均して求め、さらにBTCのup, downの値の平均値としてTable 2に示した。Table 2において流速が流量の増加に比例してしていない原因としては高流量での有効間隙率の増大などが考えられるが、本研究では原因を明らかにすることができなかつたため、今後の研究課題とする。

(2) 温度が移動パラメータに与える影響

カラム温度が間隙内平均流速と分散係数に与える影響を調べるために、2つのカラム1W2, 1P0 (流量10ml/min)において、カラム温度を35, 50, 70, 90, 100℃と変化させ、各移動パラメータを測定した。流速についての結果をFig.5に示す。

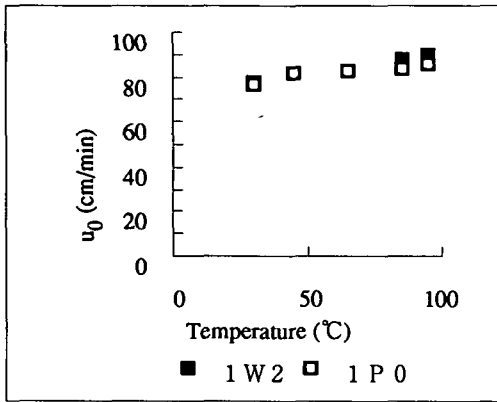


Fig.5 Effect of temperature on pore-gas velocity.

Fig.5より間隙内平均流速は、カラム温度の上昇とともにわずかに増加する傾向がある。流速の温度による増加の傾向は、他の流量 (20ml/min) や別のカラムにおいてもほぼ等しく、分散係数についても同様であった。本研究では実験条件として35-100℃の範囲を調べた。実際の土壌の温度を考えると30℃以下についても調べる必要があるが、今回はガスクロ恒温槽の温度制御の制約上測定することができなかった。しかしながら、本実験の結果からは移動パラメータに与える温度の影響は小さいといえる。

(3) 有機物量が移動パラメータに与える影響

カラム充填剤の有機物量が、標準物質の移動パラメータに与える影響を評価するために、流量20ml/minのもとで、有機物量の異なる3本のカラム (1W2, 1W5, 1W10) での移動パラメータの変化を調べた。流速に及ぼす有機物量の影響をFig.6に示す。Fig.6において、有機物量2%のカラムでの流速が、有機物量5%, 10%での値よりやや大きい値となっている。分散係数についても同様の結果が得られた。しかし1P0または2P0, つまり有機物が付着していないカラムでの移動パラメータが、 $u=120\sim 130\text{cm/min}$, $D=15\sim 30\text{cm}^2/\text{min}$ であることを考慮すれば、Fig.6はむしろカラムの違いによる差を示しており、全体としては移動パラメータは、ほぼ一定であるといえる。

(4) カラム長が移動パラメータに与える影響

カラム長が移動パラメータに与える影響を評価するため、流量20ml/minのもとで、2種類の充填剤で、

Table 2 Transport parameters obtained for the column 1W2.

	Flow rate (ml/min)	10	20	30	40
	35°C	u_0	70.8	134.0	197.0
	D_0	24.5	29.7	34.6	28.5
50°C	u_0	75.3	142.0	203.0	245.0
	D_0	28.3	31.8	66.7	38.5
70°C	u_0	76.4	142.0	206.0	256.0
	D_0	30.0	30.6	40.0	37.0
90°C	u_0	81.3	149.0	428.0	282.0
	D_0	31.0	34.0	39.0	49.5
100°C	u_0	83.7	150.0	219.0	273.0
	D_0	33.9	32.6	40.9	39.0

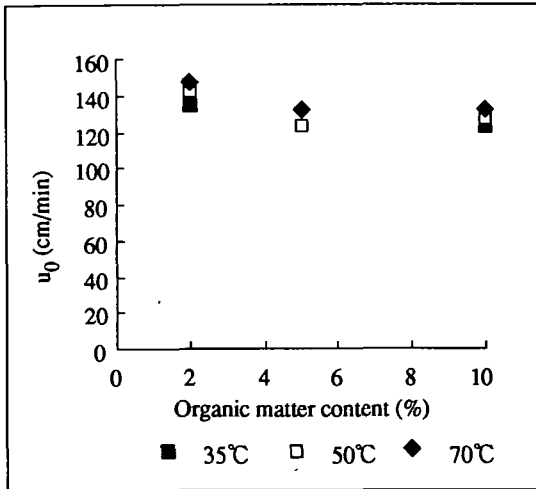


Fig.6 Effect of organic matter content on pore-gas velocity.

それぞれ長さが1mと2mのカラム (1W2, 2W2, 1P0, 2P0) について温度を35,50,70℃と変えて調べた。流速について1W2, 2W2における結果をFig.7に示す。Fig.7より、1mと2mのカラムにおける流速はよく一致しており、カラム1P0, 2P0でも同様であった。したがってカラム長が流速に与える影響はほぼないといえる。分散係数についても同様の結果が得られた。

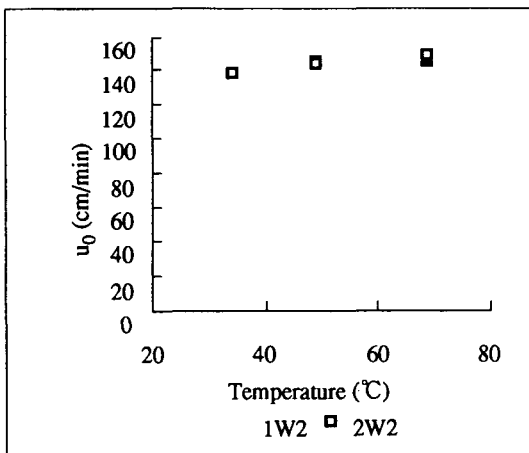


Fig.7 Effect of column length on pore-gas velocity at different temperatures (1W2:1m; 2W2:2m).

5. VOCの遅延係数に関する結果と考察

(1) PLS法による遅延係数の決定

本研究では2. (4) で考察したようにパルス型供給の供給時間が相対的に短い場合には応答型がピーク型になることを利用してVOCの遅延係数を決定す

る。実際には、ガスクロマトグラフにより、標準物質と対象とするVOCのリンテンションタイム (RT) を測定し、その比から遅延係数を求める。

ただし、この方法では直接着目している物質の移動パラメータ (u, D) を求めることができないので、まずBTC法により標準物質の移動パラメータ (u_0, D_0) を決定しておき、PLS法で上述のように求めた遅延係数から u, D を決定する。

(2) 流速の遅延係数に与える影響

流速の遅延係数に与える影響を、評価するために、各カラム (1W2, 1W5, 1W10, 1P0) において、流量を10~40 ml/minで変化させ遅延係数を測定した (カラム温度50℃)。結果の一例をFig.8に示す。

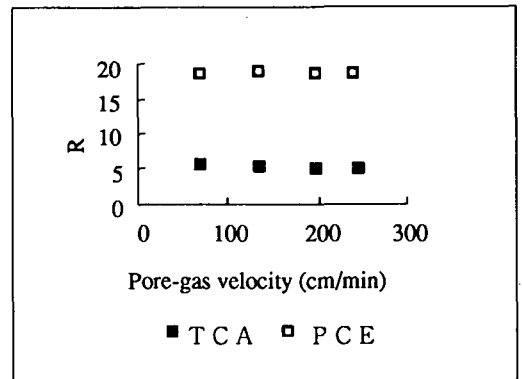


Fig.8 Effect of pore-gas velocity on retardation factor (Column 1W5).

Fig.8より、カラム1W5においてTCA, PCEとも流量の変化に対して遅延係数の値はほぼ一定である。他のカラムでも同様の結果が得られており、全体として、TCA, PCEともに、本実験での流量の範囲では、遅延係数はほぼ一定とみなすことができる。

(3) 温度の遅延係数に与える影響

温度の遅延係数に与える影響を調べるために、各カラム (1W2, 1W5, 1W10, 1P0) において、カラム温度を35℃, 50℃, 70℃と変えて遅延係数を測定した (流量20ml/min)。結果の一例をFig.9に示す。Fig.9に示すように、遅延係数はカラム温度が上昇するに伴い、ほぼ直線的に減少している。またその減少していく割合は、遅延係数の大きい、すなわち吸着しやすいPCEの方がTCAに比べ大きい。他のカラムでも同様の結果が得られた。このように、温度の遅延係数に与える影響は大きい。

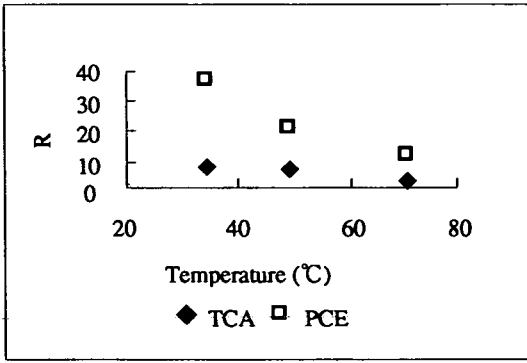


Fig.9 Effect of temperature on retardation factor (Column 1W5).

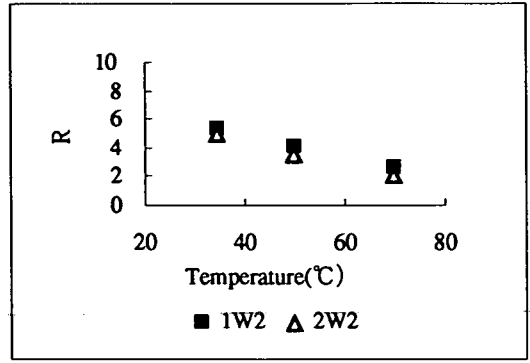


Fig.11 Effect of temperature on retardation factor for different column lengths (1W2:1m, 2W2:2m).

(4) カラム長が遅延係数に与える影響

カラム長の遅延係数に与える影響を評価するために、2種類の充填剤について、長さが1mと2mのカラム (1W2, 2W2, 1P0, 2P0) で、TCAの遅延係数の変動を調べた。カラム温度一定 (50°C) のもとで流量を変化させた場合と、流量一定 (20ml/min) でカラム温度を変化させた場合を、Fig.10, Fig.11 に示す。Fig.10はカラム1P0と2P0の例である。カラム長1mと2mとでは遅延係数の値にやや差があるように見える。しかし、ここには示していないが、1W2と2W2では各流量で非常によく一致しており、またFig.11の図からもよく一致していることがわかる。したがって、Fig.10における差はカラム長によるものよりもむしろ、カラム毎の差によるものと考えられる。Fig.11より、カラム温度を変化させたときの各遅延係数の値はよく一致しており、カラム長による影響は小さいと考えられる。

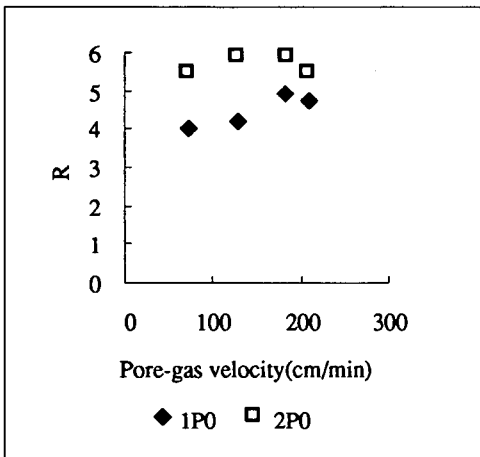


Fig.10 Effect of pore-gas velocity on retardation factor for different column lengths (1P0:1m, 2P0:2m).

Fig.10, Fig.11から、Chromosorb Wでは1mカラムにおいて、Chromosorb Pでは2mカラムにおいて、それぞれ全体を通して遅延係数がやや大きくなっている。このことから、遅延係数に対してはカラム長より、むしろカラムへの充填剤の詰め方など、各カラムそのものの性質が影響すると考えられるが、本研究ではその影響は小さい。

(5) 有機物量が遅延係数に与える影響

充填剤の担体に付着している液相を有機物と考え、有機物量の遅延係数に与える影響を調べた。温度一定 (50°C) のもとで流量を変化させたときと、流量一定 (20ml/min) のもとで温度を変化させたときの、遅延係数の変化をそれぞれFig.12, Fig.13 に示す。

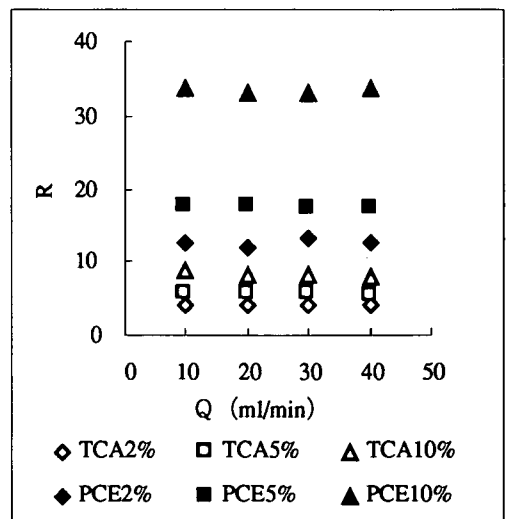


Fig.12 Effect of organic matter content (2, 5 or 10%) on TCA and PCE retardation factor at different flow rates.

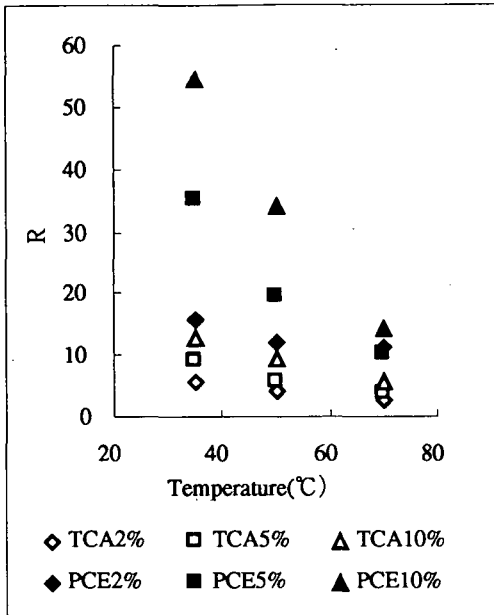


Fig.13 Effect of organic matter content (2, 5 or 10%) on TCA and PCE retardation factor at different temperatures.

Fig.12より、TCA、PCEともに、有機物量が増加するに伴い遅延係数は増加している。またFig.13より、TCA、PCE いずれにおいても遅延係数に及ぼす温度の影響は、有機物量の増加に伴って急激に大きくなっている。実際1℃あたりの遅延係数の変化量は、TCA；0.08 (2%), 0.14 (5%), 0.22(10%), PCE；0.14 (2%), 0.73 (5%), 1.14 (10%) となっている。また温度が高くなるにつれ、遅延係数の差は小さくなってきていることから、高温では有機物量の影響は小さいといえる。

6. まとめ

本研究では、地下水や土壤汚染の原因物質となっている揮発性有機化合物 (VOC) の土壤内における挙動に着目し、ガスクロマトグラフを用いて簡便に遅延係数を決定する方法を提案した。この方法はガスクロマトグラフにより測定した標準ガスと対象とするVOCのリテンションタイムの比から遅延係数を決定するもので、GC-マイクロカラム法と呼ぶ。この方法では標準となるガスの通過曲線を測定することにより、VOCの移動パラメータ (流速, 分散係数) も決定できる。

GC-マイクロカラム法により、VOC (トリクロロエタン, テトラクロロエチレン) の遅延係数に与える諸因子の影響を調べた結果、次のようなことが確

認された。

- 1) 遅延係数に与える流速, カラム長の影響は小さい。
- 2) 温度の低下に伴って遅延係数は大きくなる。
- 3) 有機物量の増加とともに遅延係数は大きくなる。
- 4) 移動パラメータ (間隙内平均流速, 分散係数) に与える温度, 有機物量の影響は小さい。

以上のように本研究では遅延係数の決定法に関する理論的考察を行なうとともに、マイクロカラム法によりVOCの遅延係数を簡便に決定する方法を提案し、ガスクロマトグラフ用カラムを用いてマイクロカラム法が実用可能であることを確かめた。今後は実際の土壤を充填したマイクロカラムを用いて検討を行なう予定である。

謝辞：本研究の一部は平成4～5年度文部省科学研究費補助金 (国際学術；No.04044127) の交付を受けて行なわれました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 酒井伸一：地盤環境汚染の現状とその対策 (3. 欧米の地盤環境汚染と未然防止体系), 土と基礎, Vol.42, No.5, pp.71-78, 1994.
- 2) 藤縄克之：汚染される地下水, 共立出版, 1990.
- 3) 中杉修身：日本における地盤環境汚染の現状, 土と基礎, Vol.42, No.4, pp.95-100, 1994.
- 4) Calabrese, E. J. and P.T.Kostecki : *Hydrocarbon Contaminated Soils and Groundwater*, Lewis Publishers, Inc., pp.223-235, 1992.
- 5) Weyer, K. U.: *Subsurface Contamination by Immiscible Fluids*, A. A. Balkema Publishers, pp.39-48, 1992.
- 6) Wilson, D. J. and A. N. Clarke : *Hazardous Waste Site Soil Remediation*, Marcel Dekker, Inc., pp. 171-242, 1994.
- 7) Peterson, M. S. : Influence of Vapor-Phase Sorption and Diffusion on the Fate of Trichloroethylene in an Unsaturated Aquifer Systems, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.22, No.5, pp.571-578, 1988.
- 8) Ong, S. K. and L. W. Lion : Mechanisms for Tri-chloroethylene Vapor Sorption onto Soil Minerals, *J.Environ. Qual.*, Vol.20, pp.180-188, 1991.
- 9) Petersen, L. W., D. E. Rolston, P. Moldrup and T. Yamaguchi : Volatile Organic Vapor Diffusion and Adsorption in Soils, *J.Environ. Qual.*, Vol.23, No.4, pp.799-805, 1994.

- 10) 江種伸之, 神野健二, 鷺見栄一: ガス拡散を考慮した有機塩素化合物の不飽和-飽和領域における輸送特性解析, 土木学会論文集II, No.503/II-29, pp.167-176, 1994.
- 11) Steinberg, S, M. and D. K. Kreamer : Evaluation of the Sorption of Volatile Organic Compounds by Unsaturated Calcareous Soil from Southern Nevada Using Inverse Gas Chromatography, *Environ.Sci. Technol.*, Vol.27, No.5, pp.883-888, 1993.
- 12) Yamaguchi, T., P. Moldrup and S. Yokosi : Using Breakthrough Curves for Parameter Estimation in the Convection-Dispersion Model of Solute Transport, *Soil Sci.Soc. Am.J.*, Vol.53, pp.1635-1641, 1989.
- 13) Misra, C., D. R. Nielsen and J. W. Biggar : Nitrogen Transformations in Soil During Leaching : III. Nitrate Reduction in Soil Columns, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Vol.38, pp.300-304, 1974.

(1996. 3.11 受付)

GAS CHROMATOGRAPHY MICRO-COLUMN METHOD FOR MEASURING RETARDATION OF VOLATILE ORGANIC CHEMICAL GAS TRANSPORT IN SOILS

Toshiko YAMAGUCHI, Hiromasa INOKI and Per MOLDRUP

A new gas chromatography (GC) based micro-column method to determine the retardation factor and other transport parameters that govern the movement of Volatile Organic Chemicals (VOCs) in soils is presented. The retardation factors as well as the mean gas velocity and dispersion coefficient of 1,1,1-trichloroethane and tetrachloroethylene were measured under convective gas flow conditions, using the GC-micro column method. The study showed that the effects of gas velocity and column length on retardation factors in GC-columns (Chromosorb W,P) were small. The values of retardation factors as expected increased with decreasing temperature and increasing organic matter content.