

# 土壌内における揮発性有機化合物の気体移動の遅延に与える環境因子の影響

山口登志子<sup>1</sup>・田中敢<sup>2</sup>・Romeo Ioan FARCASANU<sup>3</sup>・Per MOLDRUP<sup>4</sup>

<sup>1</sup>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)

<sup>2</sup>工学 株式会社 クリアス 設計部 (〒612 京都府伏見区竹田中島町122-3)

<sup>3</sup>正会員 工修 広島大学大学院博士課程後期2年 (〒739 東広島市鏡山1丁目4-1)

<sup>4</sup>Ph.D., Assoc. Prof., Dept. of Civil Eng., Aalborg Univ. (Sohngaardsholmsvej 57, DK-9000 Aalborg, Denmark)

土壌ガス吸引法 (SV法) は揮発性有機化合物 (VOC) によって汚染された土壌の浄化法として広く用いられているが, SV法による土壌浄化の効果を把握するためには移流分散の条件下でのVOCの挙動を明らかにする必要がある。本研究ではVOC (気体) の遅延係数を土壌マイクロカラム法により測定し, VOCの土壌内移動特性に与える流速, 温度, 土壌水分, 土壌特性などの影響について検討した。得られた結果は次のとおりである。流速, カラム形状は遅延係数にほとんど影響しない。温度の低下に伴って遅延係数の値は増加し, 温度の効果は土壌水分が小さい範囲で著しい。土壌特性により遅延係数は大きく変化し, 表面積の小さい土壌では, 土壌水分の遅延係数に与える影響が大きいことが認められた。

**Key Words :** Gaseous Volatile Organic Chemicals (VOCs), retardation factor, soil venting, convective-dispersive gas transport, GC-micro-column method.

## 1. 目的

我々の抱える多くの環境問題の一つに揮発性有機化合物による土壌・地下水汚染がある。これは地下オイルタンクからの漏出や, 電子機器産業, 印刷業, クリーニング業などを汚染源とするもので, 特にトリクロロエチレン, テトラクロロエチレンなどの有機塩素化合物は, 不燃性, 化学的変性の起こりにくさといった特徴から優れた溶剤として幅広く使用されてきた。これらの揮発性有機化合物は発がん性の恐れのある物質であり, 一度環境中に放出されると, 難分解性のため土壌・地下水内に長期間残留する。またこれに対してまず, なすべき事は汚染源となる物質を環境中に放出しないことであり, 汚染された土壌・地下水に対しては早急な浄化対策が必要である。

浄化対策としては, 汚染地下水揚水, 土壌ガス抽出法, 微生物分解法などがある。この中で現在広く用いられている土壌ガス抽出法に着目したとき, 揮発性有機化合物の気体状態での土壌内挙動特性を明らかにす

ることは非常に重要である。

VOCの土壌吸着特性に関する従来の研究の多くは, 土壌内に移流のない拡散 (静的) 条件におけるものであり<sup>1)・2)</sup>, 移流 (動的) 条件でのVOCの遅延を検討した例は少なく<sup>3)</sup>, 本研究のように移流分散条件において, 移動パラメータ (流速, 分散係数) も同時に測定し, VOCの遅延に与える諸因子の影響について考察した例はほとんど見られない。

本研究では汚染土壌内のガス抽出処理に着目し, 実際の汚染土壌浄化時の環境を再現するために土壌マイクロカラムを用いて, 流れのある移流分散 (動的) 条件で遅延係数を測定し, 土壌水分, 流量, 温度, 化合物や土壌の種類などの諸因子が遅延係数に与える影響を検討する。VOCとしては, 1,1,1-トリクロロエタンおよびトルエン, 土壌としてマサ土とYolo loamを用いた。

VOCの遅延係数と移動パラメータ決定については, 前報<sup>4)</sup>で提案したGC-マイクロカラム法を用いた。ただし, 本研究では実際の土壌を充填した2種類の形状のマイクロカラム (内径×長さがそれぞれ, 4mm×

600mm, 10mm×200mm) をFIDガスクロマトグラフ (水素イオン化型検出器) に組み込み, 加湿器によりカラム内土壤に水分を供給しつつ測定を行なった。

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5)$$

さらに式(5)は次のように表わせる。

## 2. 基礎方程式

吸着項を含む土壤内における気体の移流分散の基礎式は一般に次式で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (6)$$

ここに,

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

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

ここで,  $C(x, t)$ ; 気体濃度,  $\rho$ ; かさ比重,  $S$ ; 吸着相の濃度,  $\epsilon$ ; 体積土壤空気含有率,  $D_0$ ; 分散係数,  $u_0$ ; 間隙内平均流速,  $x$ ; 土壤内距離である。

また, 連続流内での気体の土壤への吸着を, 瞬間可逆平衡吸着であると仮定するとき次式が成り立つ。ここに  $K$  は分配係数である。

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

式(2)を時間  $t$  で微分し, 式(1)へ代入すると

である。

このように, 遅延係数  $R$  は, 土壤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, 土壤内での移動性を示す指標となる。本研究においてはこの遅延係数により VOC の移動特性を評価する。この基礎方程式のステップ型およびパルス型供給の境界条件における理論解を用いて遅延係数を簡便に決定することができる。その方法については前報<sup>4)</sup>で詳細に報告している。なお, 土壤内の平均流速  $u_0$ , 分散係数  $D_0$  は, 山口<sup>9)</sup>らのFIM法により求めた。

$$\left(1 + \frac{\rho K}{\epsilon}\right) = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

が得られる。式(3)において

$$R = 1 + \frac{\rho K}{\epsilon} \quad (4)$$

とすると, 次式を得る。ここに  $R$  は遅延係数である。

## 3. 実験方法

本実験では, Table 1 に示すような土壤マイクロカラムをガスクロマトグラフ (水素イオン化型検出器, FID と略す。) に組み込んで, 移動パラメーター (間隙内平均流速;  $u$ , 分散係数;  $D$ ) と遅延係数;  $R$  を計測した。マイクロカラムに充填した土壤の特性は Table 2 に示すとおりである。

Table 1 Properties of soil columns.

	Soil column length (cm)	I.D. (mm)	Soil	Grain size ( $\mu\text{m}$ )	Porosity (%)	Bulk density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Column A	16.5	10	Masa	212-425	46.7	1.42
Column B	60.6	4	Masa	212-425	45.5	1.45
Column C	60.2	4	Masa	<425	43.5	1.51
Column D	62.9	4	Yolo loam	<425	45.2	1.44

I.D. : is inner diameter

Table 2 Characteristics of soils.

Soil and grain size ( $\mu\text{m}$ )	Soil texture			Organic C (%)	CEC (meq/100 g soil)	Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ soil)
	Sand <sup>††</sup> (%)	Silt <sup>†††</sup> (%)	Clay <sup>††††</sup> (%)			
Masa 212-425	97.7	1.5	0.8	0.07	2.7	10.3*
Masa < 425	90.6	5.4	4.0	0.07	2.7	11.5*
Yolo loam < 425 <sup>†</sup>	33.0	49.0	18.0	1.05	21.1	80.6**

†: Petersen et al. 1994, ††: 2 mm-75  $\mu\text{m}$ , †††: 75  $\mu\text{m}$ -5  $\mu\text{m}$ , ††††: 5  $\mu\text{m}$

\*: measured by  $\text{N}_2$  gas sorption method

\*\* : measured by ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method

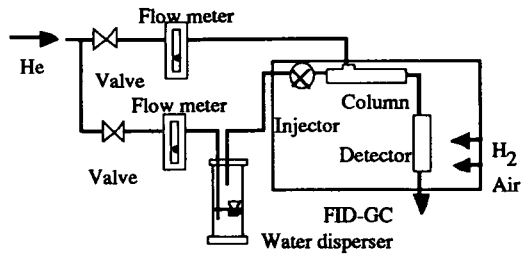


Fig. 1 Schematic diagram of the moisture supplying system.

Table 3 Pore-gas velocity obtained for column A.

Pore-gas velocity (cm/min)	Flow rate (ml/min)		
	5	10	20
$u_N$	13	26	54
$u_M$	13	24	45
$u_E$	14	27	54

$u_N$  : measured by  $N_2$  gas.

$u_M$  : measured by  $CH_4$  gas.

$u_E$  : estimated from the flow rate and porosity.

なお、FIDはSHIMADZU GC-8AIFを使用した。

移動パラメーターはカラムの充填土壌を加湿しない状態で、窒素、メタンを標準物質とし、Breakthrough curve (通過曲線、以下BTCと略す)を測定し、FTM法を適用して $u_0$ 、 $D_0$ を求めた(Table 3)。標準物質としては土粒子への吸着が最も小さい窒素、メタンを用いたが、Table 3の結果からメタンはわずかに土壌への吸着が認められる(装置図は文献4)参照)。

遅延係数はFig. 1に示すような実験装置を用いて、充填土壌を加湿した状態で計測した。加湿は、分岐したキャリアーガスがバブリング容器の中で水中を通り、カラムに流入して土壌に水分を供給する方法で行った。またバブリング容器にはリボンヒーターをつけ、土壌水分が温度変化の影響を受けないようにした。湿润状況は加湿17時間程度で一定になることが確認されており、この間流量は一定に保つ。

水分量は、実験後のカラム重量と乾燥重量との差より求めた(土壌水分量の範囲: 0.3-0.9%)。

なお、本実験ではキャリアーガスとして超高純度ヘリウム(99.9999%以上)、標準ガスとしてメタン( $CH_4$ ; 103ppm, Heベース)、窒素を使用した。また、試料ガス

(VOC)としてトリクロロエタン(TCA,  $C_2H_3Cl_3$ ; 98.6ppm, Heベース)、トルエン(Head Space)を使用した。

#### 4. 標準物質の移動パラメーター

Column Aにおいて得られたBTCより求めた標準物質(窒素、メタン)の流速の値をTable 3に示す(カラム温度は40℃)。分散係数は25~34 $cm^2/min$ であった。

なお、対象とするVOCの移動パラメーターは標準物質の遅延係数;  $R=1$ として、測定したVOCの遅延係数の値との比から決定することができる。

#### 5. 揮発性有機化合物の遅延係数に与える諸因子の影響

##### (1) 流速が遅延係数に与える影響

間隙内平均流量が、遅延係数に与える影響を調べるために充填土壌は等しく、カラム形状の異なるcolumn A,B (Table 1参照)を用いて実験を行った。カラム温度を40℃に設定した場合の遅延係数の変化はFig. 2, 3に示

す通りである。

Fig. 2, 3に見るように各土壌水分量における遅延係数の増減の傾向は、流速に関係なくほぼ一定している。このことから、本実験の流速の範囲内において流速は遅延係数に影響を与えないと考えられる。

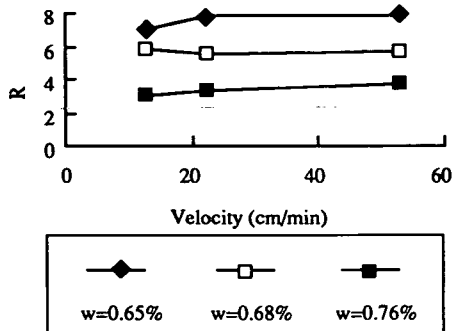


Fig. 2 Effect of gas velocity on retardation factor at different soil-water content (w) (Column A).

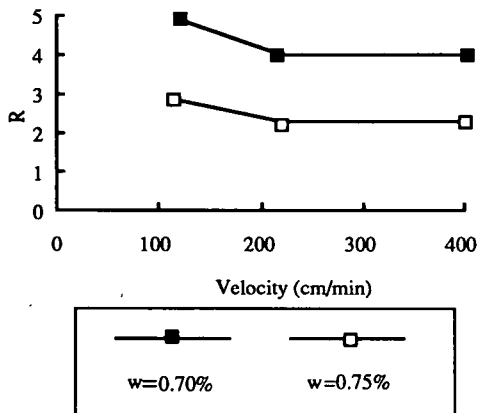


Fig. 3 Effect of gas velocity on retardation factor at different soil-water content (w) (column B).

## (2) カラム寸法が遅延係数に与える影響

5. (1) では寸法の異なるcolumn A, Bを用いて実験を行ったが、ここではカラム寸法が遅延係数に与える影響を調べた。column A, Bにおける遅延係数と土壌水分量の相関をFig. 4に示す。この図より、少なくとも  $R < 8$  の範囲では両方のカラムのデータはほぼ同一線上にあり、カラム寸法が遅延係数に与える影響は小さいといえる。

## (3) カラム温度が遅延係数に与える影響

カラム温度が遅延係数に与える影響を調べるため

column Bを用いてカラム温度を30, 40, 50℃と変化させ、TCAの遅延係数を計測した。結果をFig. 5に示す。

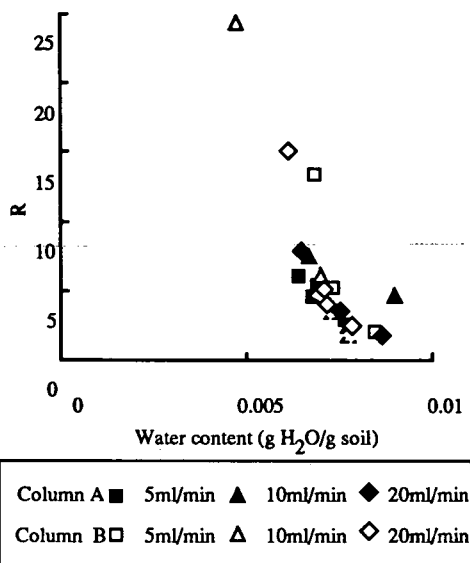


Fig. 4 Effect of column dimensions on retardation factor of TCA (A: 10×165mm, B: 4×606mm).

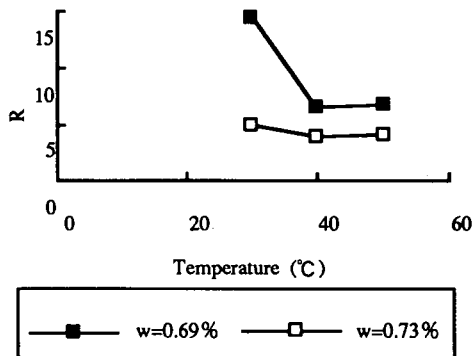


Fig. 5 Effect of temperature on retardation factor of TCA (column B).

Fig. 5に見るように、遅延係数はカラム温度の違いにより増減の傾向に変化が認められる。カラム温度が30℃では遅延係数が水分量の低下とともに急激に増加しているのに対し、カラム温度が40, 50℃と上昇すると遅延係数の値はいずれもほぼ一定となっている。前報<sup>4)</sup>においても、温度の上昇が遅延係数の低下をもたらすことが確認されており、本研究でも低水分量状態 (0.69%) では同様の結果を示している。高水分量状態 (0.73%) で遅延係数の値の変化は小さい。これは、低水分量状態で土粒子表面へ直接吸着するTCAが分子の熱運動の影響を大きく受けるのに対して、高水分状態では

土壌水へのTCAの溶解が起こり、温度の影響が土壌表面への直接吸着に比べて小さいためと考えられる。

#### (4) 化学物質の違いによる遅延係数比較

化学物質（試料）の違いによる遅延係数の比較をするためcolumn Cを用いてカラム温度30℃で、TCA、トルエンを使用して実験を行った。結果をFig. 6に示す。

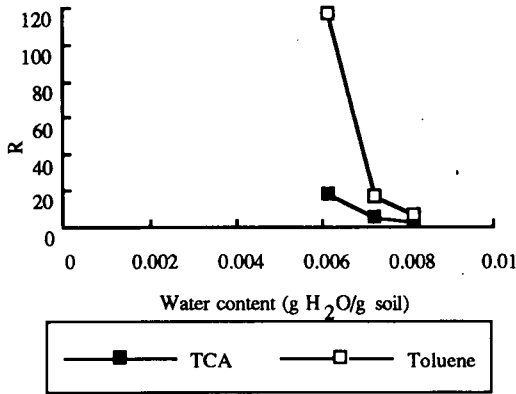


Fig. 6 Effect of type of chemical compound on retardation factor at different soil-water content (column C, temperature : 30 °C).

Fig. 6に見るようにTCAとトルエンの遅延係数には大きな違いがある。高水分量領域で両方の遅延係数の値が次第に収束しているのは、TCAとトルエンがほぼ等しく水に対して不溶性であるためと考えられる。低水分量状態での遅延係数の差は、沸点がTCA : 74.1℃, トルエン : 110.8℃ということから、沸点の高いトルエンの方が実験温度30℃という条件下では、TCAに比べて吸着し易いということも要因の一つであろう。しかし、TCAとトルエンでは分子の大きさ、極性など化学的性質の違いが大きく、種々の原因が複合していると考えられる。

#### (5) 土壌特性が遅延係数に与える影響

異なる土壌での遅延係数を比較するため、column C, Dを用いてカラム温度30℃でトルエンの遅延係数を測定した。結果をFig. 7に示す。Fig. 7では水分量をLivingstonの方法により<sup>6)</sup>、土粒子を覆う水分子の層数に換算して示した。マサ土、Yolo loamいずれの場合においても、水分量が低下すると遅延係数が増加するという傾向は同様である。Yolo loamでは土粒子を覆う水分子1.5層以下、マサ土では2層以下で急激に遅延係数が増大している。これは水分子層が減少し、土壌が乾燥状態に近いほど、VOCが土粒子の鉱物へ直接吸着するためと考えられる。土粒子のまわりの水分子層が大きくなるとVOCは一度水へ溶解してその後、土粒子へ吸着という

プロセスを通るため、水への溶解性が小さい物質では水分量が増すほど、吸着量が小さくなり、遅延係数は小さくなる。

しかしその後さらに水分量が増加すると再び遅延係数が徐々に増加することがPeterson<sup>1)</sup>やOng<sup>2)</sup>らによって報告されている。またその変化点は土粒子を覆う水の層4~5層の点といわれている。本研究では実験装置の制約から、水分量の多い範囲での測定ができなかったため、Fig. 7に示すよう水分子層がおよそ2層以下の範囲になっている。

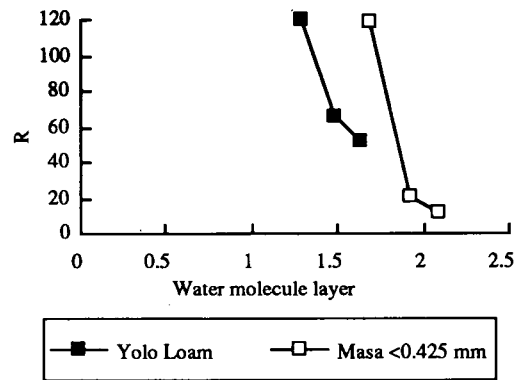


Fig. 7 Effect of soil type on retardation factor of toluene (column C, temperature : 30 °C).

また、土壌の粒径がVOCの遅延に及ぼす影響を明らかにするため、マサ土の粒径0.212~0.425mm, 0.425mm以下 (column B,C) についてTCAの遅延係数を測定した。その結果をFig. 8に示す。この図より、2種類の粒径における遅延係数の値は水分量が低くなるにつれてそ

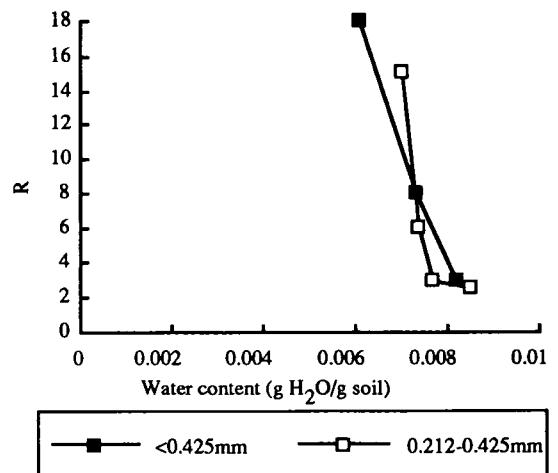


Fig. 8 Effect of grain size of Masa on TCA retardation (columns B,C, temperature : 30 °C).

の差が大きくなっていることがわかる。これは主として土粒子の表面積の相違によるものと考えられる。

#### (6) 水分が遅延係数に与える影響

5. (1)～5. (5)まで、全ての実験は土壌カラムを加湿して行なわれた。これらの実験の共通する傾向としてFig. 8に示すように遅延係数は水分の減少とともに著しく増加するということが認められる。本研究で調べた土壌水分量はおよそ0.3-0.9%の範囲である。

Fig.9ではFig.7と同じ結果を水分量として示した。土粒子を覆う水分子層数には大差がないのに対し、水分量としての差が大きいのは、マサ土と比べてYolo loamの土粒子表面積が非常に大きいためである (Table 2)。この図より、マサ土においては低水分量で急激に遅延係数が増大していることがわかる。これはマサ土では土粒子表面積が小さいためわずかな水分量の差がVOCの吸着に大きく影響するためと考えられる。5.

(5)と5. (6)での考察により遅延係数に及ぼす水分量の影響を検討する際に、水分量のみでなく土粒子を覆う水分子層の数を指標として用いることも重要であることがわかる。

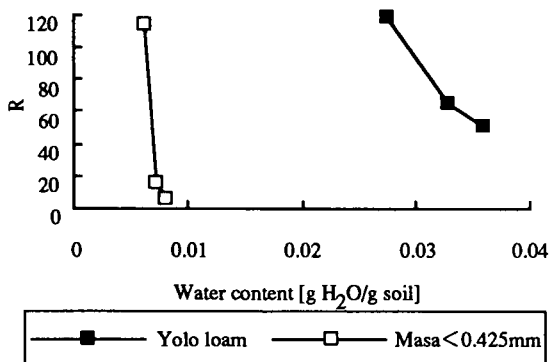


Fig. 9 Effect of water content on retardation factor of TCA. (Column: B, Temperature: 30°C).

#### 4. まとめ

本研究では流速、温度、土壌特性等の諸因子が遅延係数に与える影響について検討した。得られた結果を以下に示す。

1) 本実験の範囲 (流速15～400cm/min) では、流速の遅延係数に与える影響は小さい。また、 $R < 8$ の範囲でカラム寸法の遅延係数に与える影響もほとんど見られなかった。

- 2) 温度が低くなるにつれ、遅延係数の値は大きくなり、土壌水分量が小さいほど (0.7%以下) 温度の影響は大きい。
- 3) 土壌特性によって遅延係数は大きく変化する。表面積が小さい土壌では水分量の遅延係数に与える影響はより大きい。
- 4) VOCの遅延に与える水分量の影響を考察する際には、水分量のみでなく土粒子を覆う水分子層を指標として用いることも重要である。

このように本研究の結果からVOCの遅延に与える諸因子の中で、土壌水分量、温度、土壌特性の影響が大きいといえる。したがってSV法の実施の際にはこれらの因子の影響について十分考慮する必要がある。

今後の課題としては、実土壌では土壌水分の幅が大きいことから、より広い水分量の幅での実験と、土壌の違いによる遅延係数の大きな差が認められた結果から、土粒子の粒径・構造、有機物量などについてさらに検討することなどが挙げられる。

謝辞：本研究の一部は平成6～7年度文部省科学研究費補助金 (国際学術研究; No.06044158) 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) Petersen, L. W., D. E. Rolston, P. Moldrup and T. Yamaguchi : Volatile Organic Vapor Diffusion and Adsorption in Soils, *J. Environ. Qual.*, Vol. 23, pp. 799 - 805, 1994.
- 2) Ong, S. K. and L. W. Lion : Mechanisms for Trichloroethylene Vapor Sorption onto Soil Minerals, *J. Environ. Qual.*, Vol. 20, pp. 180 - 188, 1991.
- 3) 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.
- 4) 山口登志子, 猪木博雅, P. Moldrup : 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, 土木学会論文集, No. 559/VII-2, pp. 13 - 22, 1997.
- 5) 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.
- 6) Livingston, H. F. : The Cross - sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surfaces, *J. Colloid Sci.*, Vol. 4, pp. 447 - 458, 1949.

(1996. 3. 11受付)

## RETARDATION OF VOLATILE ORGANIC CHEMICAL GAS TRANSPORT IN SOILS UNDER DIFFERENT ENVIRONMENTAL CONDITIONS

Toshiko YAMAGUCHI, Tsuyoshi TANAKA, Romeo Ioan FARCASANU  
and Per MOLDRUP

Soil venting ( soil vapor extraction ) techniques are widely used to remove Volatile Organic Chemicals ( VOCs ) from polluted soil sites. The purpose of this study is to evaluate the mobility of VOCs in soils under soil-venting conditions, i.e., rapid, convective-dispersive gas transport conditions. Retardation of VOCs ( 1,1,1-trichloroethane and toluene ) in decomposed granite (Masa) and a clayey soil ( Yolo loam ) was determined using a newly developed soil micro-column method based on gas chromatography. The effect of gas flow rate, soil temperature, soil column dimensions and soil - water content was investigated. In dry soils, even small decreases in water content gave one or several orders of magnitude increase in VOC retardation, probably due to direct adsorption of the VOC's onto the soil minerals.