

# 土壌の団粒構造と VOC ガス 吸着機構の関係について

村岡浩爾<sup>1</sup>・山内淳平<sup>2</sup>・石内健太郎<sup>3</sup>

<sup>1</sup>フェロー会員 工博 大阪大学大学院教授 大学院工学研究科土木工学専攻 (〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)

<sup>2</sup>正会員 修士(工学) 東日本旅客鉄道株式会社 (〒151-8578 東京都渋谷区代々木 2-2-2)

<sup>3</sup>学生会員 大阪大学大学院工学研究科土木工学専攻 (〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)

揮発性有機化合物(volatile organic compounds: VOC)による土壌汚染対策として用いられる汚染ガス吸引技術の適用には、不飽和土壌における VOC ガスの挙動把握が必要である。すなわち、不飽和帯における拡散方程式に含まれる遅延係数  $R$  の適切な評価が必要である。本論文では、VOC ガスとしてトリクロロエチレンガス(以下 TCE ガス)を用い、モデル土壌を使用した実験を行っている。これにより、遅延係数  $R$  を算出する際に必要な係数を決定し、土粒子が一般に団粒構造を持っていることから、この特性を考慮した  $R$  の定式化を確立している。その結果、団粒構造を持つ土粒子の比表面積、土壌含水比、気-液、気-固、固-液界面での吸着特性値から VOC ガス挙動をモデル化することができた。

*Key Words: volatile organic compounds, aggregate structure, adsorption coefficients, retardation factor, soil pollution*

## 1. 序論

不飽和土壌への VOC ガスの吸着は、ガスの挙動を決定する重要な一過程である。VOC ガス拡散は今までも数値シミュレーションによって検討されてきたが、既往の研究<sup>1)</sup>の多くは吸着現象が考慮されていなかったり、考慮されていたとしても既往の知識から与えられた吸着係数を用いた数値シミュレーションに過ぎない場合が多い。本研究では、吸着係数の値が比表面積や含水比などの値が分かれば計算する事ができるということを示し、遅延係数  $R$  を定式化することで、拡散方程式を解き、吸着現象を考慮した不飽和帯中における VOC ガスの拡散現象をより現実的にモデル化している。またこのことにより、団粒構造を持った土壌粒子についても同様に扱うことができる。

一般に遅延係数を考慮した拡散方程式は、式(1)で表される。

$$D_p \frac{\partial^2 C_{ij}}{\partial x^2} = R \frac{\partial C_{ij}}{\partial t} \quad (1)$$

ここで、 $D_p$  は土壌中での VOC ガス拡散係数( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )である。これまで Freeze や Cherry(1979)など<sup>2)</sup>が遅延係数の定式化を試みてきたが、含水比の高い土壌でしか成立しない式や、別の実験を行わなければ  $R$  を算出できない式ば

かりであった。そこで本論文では、団粒構造<sup>3)</sup>を持つ土壌でも成立し、土壌の物性値を代入するだけで遅延係数  $R$  を算出できるような式を導いている。

## 2. 理論考察

### (1) 固-液界面分配係数 $K_d$

遅延係数  $R$  の算出は、固-液界面での分配係数  $K_d$  ( $\text{ml/g}$ )、気相から液相へのガス溶解量( $\mu\text{g}$ )、固-気界面での分配係数  $K_d'(v)$  ( $\text{ml/g}$ )の値を測定しなければならない。まず、固液分配係数については式(2)で表される<sup>4)</sup>。

$$K_d = f_{oc} K_{oc} \quad (2)$$

ここで、 $f_{oc}$  は土の有機物含有量(有機物  $\text{g}$ /土壌  $\text{g}$ )、 $K_{oc}$  は土の有機炭素成分への VOC ガスの吸着係数( $\text{ml/g}$ )である。 $K_{oc}$  はオクタノール-水分配係数や、生体濃縮係数のような一般的な化学的性質を用いた関係式で表すことができる定数である<sup>5,7)</sup>。また、 $f_{oc}$  は土壌の構成成分を測定することにより求められる。すなわち、これまでの研究で  $K_d$  は式(2)より既知の値であるということになる。

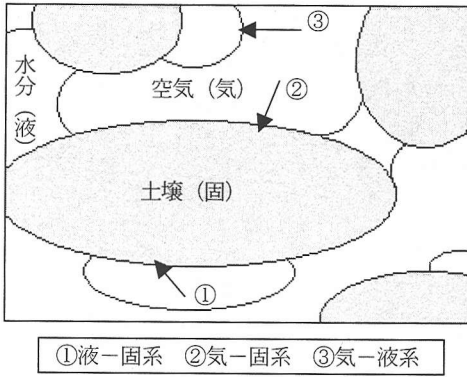


図-1 土壌中の各界面概念図

(2) 吸着等温式<sup>8)</sup>

土壌への VOC ガス吸着量は、気相中の VOC ガス濃度の上昇に比例して増加する。その変化の様子は VOC ガスや土壌の種類によって著しく異なる。VOC ガス吸着量は温度によっても変わり、温度が高くなると一般的に減少するが、まれに増加することもある。

ここで対象とする土壌中の界面状況は土壌粒子、空隙、間隙水で構成される媒体で、模式的に図-1のごとく設定する。一定温度下での VOC ガス吸着量と VOC ガス濃度との関係を、ここでは Henry 型の吸着等温線<sup>9),10)</sup>で表している。また、土壌汚染の観点から、汚染状態は VOC ガスの間隙水への溶解、その溶解水から土壌粒子表面への吸着、VOC ガスによる土壌粒子表面への吸着の3態としている。

$$S_T = \left\{ Y(w) \frac{C_W}{C_G} + K_d'(w) + K_d \frac{C_W}{C_G} \right\} C_G = \overline{K_d}(w) C_G \quad \text{[気-液-固系]} \quad (3)$$

$$S_W = K_d C_W \quad \text{[液-固系]} \quad \text{図-1①} \quad (4)$$

$$S_G = K_d'(w) C_G \quad \text{[気-固系]} \quad \text{図-1②} \quad (5)$$

$$M_W = C_W V_W \quad \text{[気-液系]} \quad \text{図-1③} \quad (6)$$

ここで、 $S_T$ は乾燥土壌 1g 当りに吸着する VOC 物質の総量( $\mu\text{g/g}$ )、 $S_W$ は乾燥土壌 1g 当りに吸着する液状 VOC の総量( $\mu\text{g/g}$ )、 $S_G$ は乾燥土壌 1g 当りに吸着する VOC ガスの総量( $\mu\text{g/g}$ )、 $C_G$ は VOC ガス平衡濃度(mg/l)、 $M_W$ はある土壌空間容積中の液相部分に溶解している VOC 量( $\mu\text{g}$ )、 $C_W$ は液相部分に溶解している VOC 濃度(mg/l)、 $V_W$ は同容積中の液相部分の体積(ml)、 $K_d$ は固液分配係数(ml/g)である。また  $\overline{K_d}(w)$ は吸着と溶解の2つの現象を考慮した係数(ml/g)で、見かけの吸着係数といえる。 $Y(w)$ はガス溶解に関する係数(ml/g)、 $K_d'(w)$ は

表-1 蛍光 X 線測定結果

	鹿沼土	赤玉土	珪砂	グラントの土	ガラスビーズ
Na	0	0	1.02	2.89	13.25
Mg	0	1.15	0	0.85	3.83
Al	32.5	29.41	5.72	14.09	0.48
Si	49.88	41.44	76.7	59.43	60.46
P	0	0	0	0	0
S	0	0.55	0	0	0.31
K	1.64	2.26	11.05	11.61	1.87
Ca	4.31	1.30	1.74	4.18	19.28
Ti	0.74	1.63	0.31	0.57	0
V	0.04	0.08	0	0	0
Mn	0.48	0.35	0.05	0.10	0.03
Fe	10.42	21.83	3.34	6.28	0.49
Ni	0	0	0.06	0	0
(%)	100	100	100	100	100

固気分配係数(ml/g)で、共に含水比  $w(\%)$  の関数である。

(3) 吸着係数<sup>11),12)</sup>

平衡状態での VOC に関する質量平衡式は次のようになる。

$$S_T M = M_W + S_W M + S_G M \quad (7)$$

ここで、 $M$ はある土壌空間容積中の乾燥土壌の質量(g)を表す。式(7)の左辺は VOC ガス吸着総量、右辺第2項は固液界面での VOC 吸着量、第3項は固気界面での VOC 吸着量を表している。

式(3)~(6)を式(7)に代入すると、

$$\overline{K_d}(w) M C_G = C_W V_W + K_d M C_W + K_d'(w) M C_G$$

となる。ここで、 $K_H = C_G / C_W$  (Henry 定数)、 $W_W = \gamma_W V_W$ 、ここに  $\gamma_W$  は水の単位体積重量とすると、

$$\overline{K_d}(w) M C_G = \frac{C_G W_W}{K_H \gamma_W} + K_d M \frac{C_G}{K_H} + K_d'(w) M C_G$$

となり、両辺を  $M C_G$  で割ると、

$$\overline{K_d}(w) = \frac{W_W}{K_H \gamma_W M} + \frac{K_d}{K_H} + K_d'(w)$$

となる。さらに  $w(\%) / 100 = W_W / M$ 、 $\gamma_W = 1$  を代入して、

$$\overline{K_d}(w) = \frac{w}{100 K_H} + \frac{K_d}{K_H} + K_d'(w) \quad (8)$$

となり、式(8)は  $\overline{K_d}(w)$  が  $K_b$ 、 $K_d'(w)$ 、 $K_H$  および含水比  $w$  で表現できることを示している。

なお、表-1の蛍光 X 線測定結果<sup>13)</sup>に示す様に、本研究で実験に使用した土壌サンプルには有機物が含まれていないため、 $K_d=0$  が成立する。

(4) 遅延係数の定式化

不飽和帯における VOC ガスの1次元拡散方程式は式(1)の通りであるが、式中の遅延係数  $R$  について、これまでの含水比の高い状態での式や実験値によるものでは

表-2 各土壌の性質(すべて平均粒径 1mm)

	ガラスビーズ	珪砂	グラウンドの土	赤玉土	鹿沼土
CEC(meq/100g)	0.00	1.89	5.17	16.9	19.0
単位体積重量(g/cm <sup>3</sup> )	2.49	2.64	2.66	2.63	2.56
みかけの単位体積重量(g/cm <sup>3</sup> )	1.49	1.48	1.18	0.60	0.28
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	0.00610	0.229	2.39	151	199
間隙率	0.667	0.786	1.25	3.35	8.09

なく、団粒構造を持つ土壌粒子にも適用できる土壌の物性値だけから決まる  $R$  の定式化を試みる。

単位体積の不飽和帯について、VOC 物質の総量の土壌容積 1ml に対する濃度  $C_T$  は次式のように表すことができる。

$$C_T = \varepsilon C_G + \frac{w}{100} C_W + \gamma_S S_W + \gamma_S S_G \quad (9)$$

ここで、 $\varepsilon$  は土壌容積 1ml 当たりの気相部分の体積率、 $\gamma_S$  は土の単位体積重量である。式(9)の右辺第 1 項は気相中に存在する VOC ガスの濃度、第 2 項は液相中存在する VOC 物質の濃度、第 3 項は固液界面での吸着量、第 4 項は固気界面での吸着量を表している。

式(9)に式(4)、(5)を代入すると、

$$C_T = \varepsilon C_G + \frac{w}{100} C_W + \gamma_S K_d C_W + \gamma_S K_d'(w) C_G$$

となる。これに  $K_H = C_G / C_W$  (Henry 定数) および固液分配係数を表す式(2)、を代入して整理すると、

$$C_T = \left( \varepsilon + \frac{w}{100 K_H} + \frac{\gamma_S K_{OC} f_{OC}}{K_H} + \gamma_S K_d'(w) \right) C_G \quad (10)$$

となる。土壌中での VOC ガス総量  $C_T$  の時間・空間変化は、均質の多孔体中では、

$$\varepsilon D_p \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} = \frac{\partial C_T}{\partial t} \quad (11)$$

のように拡散方程式を基本とし、 $\varepsilon$  を乗じることにより表現できる<sup>14)</sup>。 $\varepsilon$  としては Desaulniers(1986)の clay に適用した実験によると、間隙率を近似的に用いることができるとしている<sup>15)</sup>。式(10)を式(11)に代入すると、

$$D_p \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} = \left( 1 + \frac{w}{100 \varepsilon K_H} + \frac{\gamma_S K_{OC} f_{OC}}{\varepsilon K_H} + \frac{\gamma_S K_d'(w)}{\varepsilon} \right) \frac{\partial C_G}{\partial t} \quad (12)$$

となるので、式(1)と式(12)を比較して、遅延係数  $R$  は

$$R = 1 + \frac{w}{100 \varepsilon K_H} + \frac{\gamma_S K_{OC} f_{OC}}{\varepsilon K_H} + \frac{\gamma_S K_d'(w)}{\varepsilon} \quad (13)$$

のように定式化することができた。ここで、 $K_d'(w)$  については 4. (2)で詳しく述べることとする。

### 3. 実験の概要

#### (1) 実験に使用した土壌

実験に用いる汚染物質は、最も一般的な VOC の 1 つである TCE(和光純薬工業株式会社製、純度 99.5%)で、その揮発ガスによる土壌汚染を対象とした。またモデル土壌として粒径の異なる 5 種類の土壌を選択した。モデル土壌の種類はガラスビーズ、珪砂、グラウンドの土、赤玉土、鹿沼土であり、全ての土壌はふるい(丸井製作所製)によって 3mm, 1mm, 0.7mm(ガラスビーズは 0.6mm), 0.1mm にふるい分けされている。ガラスビーズはこれまで多くの研究で使用されてきている。珪砂は粒径の大きい代表的な土壌として、赤玉土と鹿沼土は団粒構造をもつ代表的な土壌として選択した。またグラウンドの土は、いわゆる砂、山つち、畑土等の混合土壌で、大阪大学吹田キャンパスのグラウンドから採取したものである。

平均粒径 1mm のモデル土壌についての陽イオン交換容量 CEC(meq/100g)、単位体積重量(g/cm<sup>3</sup>)、みかけの単位体積重量(g/cm<sup>3</sup>)、比表面積(m<sup>2</sup>/g)、間隙比を表-2 に示す。ここで比表面積とは、固体 1g 当たりの表面積のことを言う。また、団粒構造を持つ土壌粒子は、その粒子内の微細孔についても表面積として扱う。本研究における比表面積測定は B.E.T.法によった。

表-2 より、陽イオン交換容量 CEC については鹿沼土、赤玉土がそれぞれ 19.0、16.9(meq/100g)と大きな値を示しており、ガラスビーズが最も小さい値 0.00(meq/100g)となっている。単位体積重量についてはどの土壌も 2.49~2.66(g/cm<sup>3</sup>)で大きい違いは見られず、ほぼ同じと見て良い。比表面積についてはガラスビーズが 0.00610(m<sup>2</sup>/g)と極めて小さく、一番大きい鹿沼土 199(m<sup>2</sup>/g)と比べると 5 桁の違いが見られる。珪砂も 0.229(m<sup>2</sup>/g)と他の土壌に比べて非常に小さい値となっている。またここでも赤玉土と鹿沼土は類似の値をとっている。間隙比も同様に鹿沼土と赤玉土は他に比べて大きく、珪砂とガラスビーズも同程度の値を示している。また赤玉土・鹿沼土がガラスビーズ・珪砂に比べて大きい値を示しているのは、赤玉土・鹿沼土が団粒構造をもつためだと考えられる。以上より土壌特性として、赤玉土と鹿沼土は性状の似た土壌であるといえる。一方、ガラスビーズと珪砂についても性状が似ているといえる。

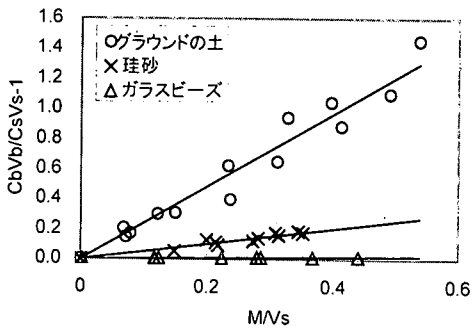


図-2(a) 吸着等温線(ガラスビーズ, 珪砂, グラウンドの土)

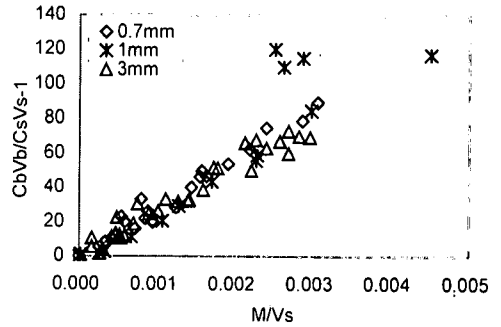


図-3(a) 吸着等温線(赤玉土 0.7, 1, 3mm)

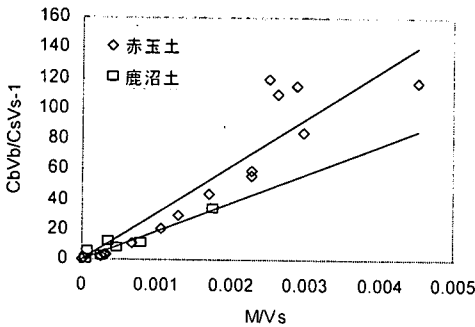


図-2(b) 吸着等温線(赤玉土, 鹿沼土)

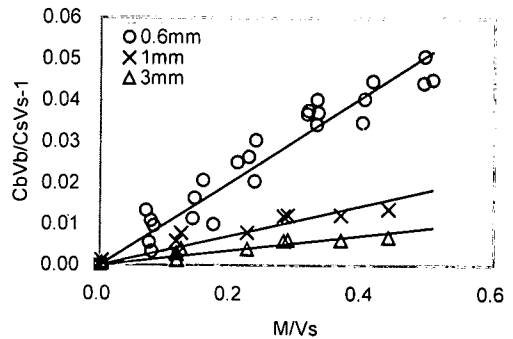


図-3(b) 吸着等温線(ガラスビーズ 0.6, 1, 3mm)

## (2) 実験方法

Petersonら(1988)によって提唱されたヘッドスペース分析法を用いて、吸着係数 $K_d(w)$ を求めた。なお本実験は、準備段階から一貫して恒温室(室温 $20^{\circ}\text{C}$ , 湿度 $48\%$ )で行っている。実験手順は以下の通りである。

- i) 所定の含水比に調整した土壌を、電子天秤(METTLER AJ100, 島津製作所)を用いてガラス製のバイアル瓶(容量 $70\text{ml}$ , 日電理硝子株式会社製)に計り取る。また、標準試料として土壌の入っていないバイアル瓶を1個用意する。
- ii) 表面をテフロン処理したゴム栓とアルミキャップをかぶせ、ハンドクリッパーで締め付けて密栓する。ここで、ガラス製のバイアル瓶とテフロン処理したゴム栓を使用したのはTCEの容器内部への吸着を防ぐためである。
- iii) TCEが加水分解や光分解を起こさないようにアルミ箔でバイアル瓶をカバーして光を遮断する。
- iv) TCE原液と平衡状態( $20^{\circ}\text{C}$ )にある気相(ヘッドスペース)部分 $2.0\text{ml}$ ( $415\text{mg/l}$ )をロック付ガスタイトシリンジ(容量 $2\text{ml}$ :PRECISION SAMPLING CORP)を用いて注入する。この操作により、バイアル瓶中のTCEガス濃度は $11.86\text{mg/l}$ となる。

v) この試料を振とう器(Thomastat T-22S)を用いて24時間振とうする。

vi) 振とう後、土壌に吸着されずにヘッドスペース部分に残っているTCEガスをガスタイトシリンジ(容量 $250\mu\text{l}$ :ハミルトン1000シリーズ)で $100\mu\text{l}$ 採取し、TCEガス濃度をガスクロマトグラフ(FID:高津製作所GC-14A)を用いて定量する。

それぞれの土壌について各吸着等温線でのデータ数は20個で、土壌の質量は $0.1\sim 1.0\text{g}$ である。

バッチ試験における平衡とは、その系が化学的に平衡であり、かつ気相中および土壌中のTCE濃度が時間に関して不変である状態を意味する。しかし、実験的にこの平衡状態を確認することは困難である。本研究では、米国環境保護局の提案による「24時間当たりの吸着物質の気相中での濃度変化率が $5\%$ 以下になるのに必要な最小時間を平衡時間とする」という定義を採用した。実験の結果から、上述の振とう時間(24時間)がこの定義に適合することを確認した。

ここで、土壌の入ったバイアル瓶と空のバイアル瓶との間で成立する質量保存則より、

$$S_i M = V_H C_H - V_S C_S \quad (14)$$

となり、式(3)を式(14)に代入して、

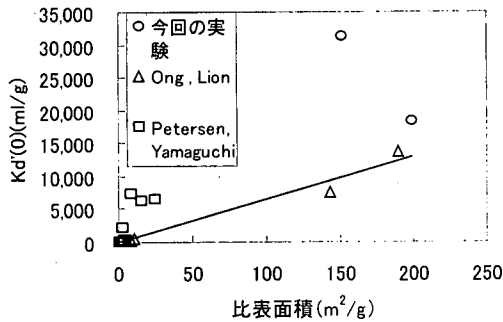


図-4(a) 比表面積と  $K_d(0)$  の関係

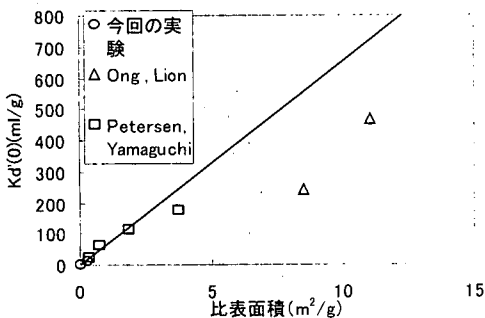


図-4(b) 比表面積と  $K_d(0)$  の関係

$$\frac{C_B V_B}{C_S V_S} - 1 = \overline{K_d}(w) \frac{M}{V_S} \quad (15)$$

が得られる。ここで、 $C$  はヘッドスペース部分の TCE 平衡濃度 (mg/l)、 $V$  はヘッドスペース部分の体積 (ml) である。また、添字  $B$ 、 $S$  はそれぞれ空のバイアル瓶 (blank)、土壌の入ったバイアル瓶 (sample) を表している。

吸着係数  $\overline{K_d}(w)$  は  $[(C_B V_B / C_S V_S) - 1]$  と  $M/V_S$  の傾きによって得られる。従って、式(8)より、固気分配係数  $K_d(w)$  は、バッチ試験によって得られた  $\overline{K_d}(w)$  の値から右辺の第 1 項と第 2 項の値を引くことによって求めることができる。

#### 4. 実験結果

##### (1) 炉乾燥土壌に対する VOC ガス吸着特性

土壌の種類・粒径・比表面積による  $K_d(0)$  の違いを調べた。ここで、 $K_d(0)$  とは  $w=0(\%)$  での  $K_d(w)$  のことである。

##### a) 土壌の種類による比較

土壌の種類による  $K_d(0)$  の違いを明らかにするため同一粒径 5 種類のモデル土壌についてバッチ実験を行った。

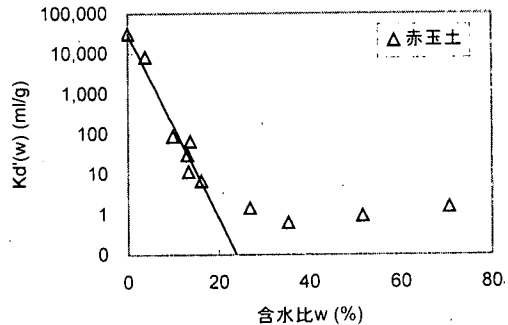


図-5(a)  $w$ - $K_d(w)$  曲線(赤玉土)

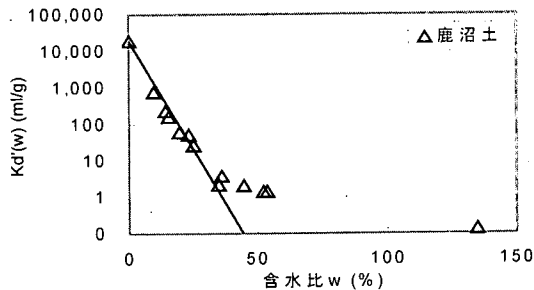


図-5(b)  $w$ - $K_d(w)$  曲線(鹿沼土)

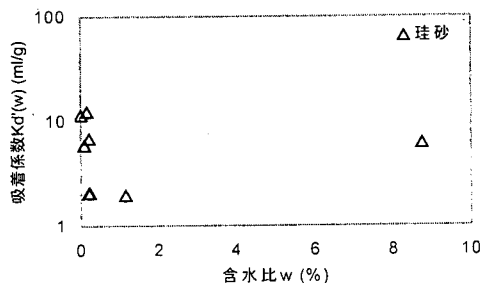


図-5(c)  $w$ - $K_d(w)$  曲線(珪砂)

ガラスビーズ、珪砂、グラウンドの土(平均粒径 1mm)の吸着等温線を図-2(a)に、赤玉土、鹿沼土(平均団粒径 1mm)の吸着等温線を図-2(b)に示す。

ガラスビーズの  $K_d(0)$  が  $3.59 \times 10^2$  (ml/g) であり、珪砂はガラスビーズより 1 桁大きく ( $K_d(0) = 5.04 \times 10^1$  ml/g)、グラウンドの土ではさらに 1 桁大きくなる ( $K_d(0) = 2.41$  ml/g) ことが示されている。同様に赤玉土、鹿沼土の  $K_d(0)$  値は、3。(2)で示した様に、完全乾燥状態におけるバッチ実験により求めると、それぞれ 31200、18400(ml/g) の大きな値となる。これらの図から、1mm 粒径と同じ粒径を持つ土壌であっても土壌の種類によって  $K_d(0)$  が異なり、ガラスビーズを用いた実験では吸着の影響が少ないが、実際の土壌を用いた場合には吸着は無視できない現象であると考えられる。

##### b) 粒径による比較

次に粒径による  $K_d(0)$  の違いを明らかにするため、吸

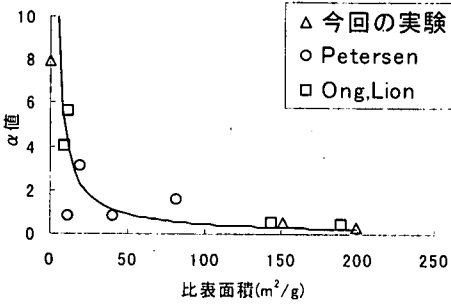


図-6 比表面積- $\alpha$  曲線

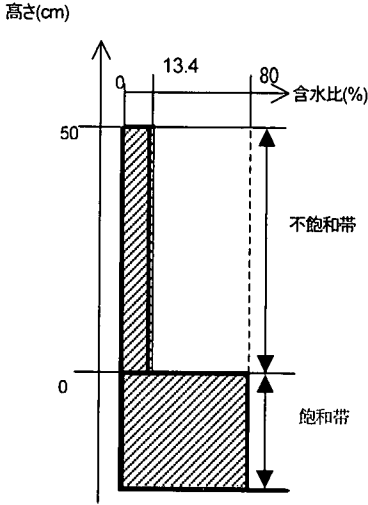


図-7 地盤中の含水分布

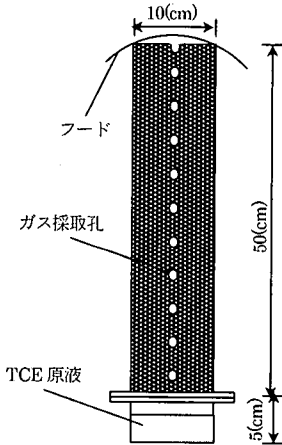


図-8 カラム実験装置

着しやすい土壌として赤玉土、吸着しにくい土壌としてガラスビーズを取り上げて比較した。赤玉土は平均団粒径 3, 1, 0.7mm の粒径とした。結果 (図-3(a)) から、どの粒径でも  $K_d'(0) \approx 30,000 \text{ ml/g}$  程度で  $K_d'(0)$  と粒径の間に相関は見られなかった。

表-3 計算に用いたパラメータ

パラメータ	値
土壌 1cm <sup>3</sup> 当たりの気相部分の体積: $\epsilon$	2.69 (赤玉土 1mm), 4.84 (赤玉土 3mm), 0.786 (珪砂)
土の単位体積重量(g/cm <sup>3</sup> ): $\gamma_s$	2.63 (赤玉土), 2.64 (珪砂)
土の比表面積(cm <sup>2</sup> /g): $a$	151 (赤玉土), 0.229 (珪砂)
TCE のヘンリー定数: $K_H$	0.42 (20°C)
空気中での TCE ガス拡散係数 (cm <sup>2</sup> /sec): $D_0$	0.09 (20°C)
TCE ガス飽和濃度 (ml/g)	415

表-4 初期条件及び境界条件

初期条件	$C_G=415 \text{ mg/l}(z=0)$ , $C_G=0 \text{ mg/l}(0 < z < L)$
境界条件	$C_G=0 \text{ mg/l}(z=L)$

表-5 実験装置概要

装置材質	真鍮製 (TCE ガスが壁面に吸着しないようにするため)
装置形状	円筒カラム (内径 10cm, 高さ 50cm の上部カラムと内径 10cm, 深さ 5cm の下部カラム)
装置の設定	下部カラムに TCE 原液を満たし、その揮発ガスを上部カラムに拡散させる
ガス採取用チップ設置位置 (図-8 カラム実験装置参照)	上部カラム側面に 11 箇所 (境界面から 1cm 及び、5cm から 50cm まで 5cm 間隔で 10 箇所)

一方、3, 1, 0.6mm のガラスビーズについては (図-3(b)参照)、粒径 0.6mm の場合の  $K_d'(0)$  が最も大きく、3mm 粒径の場合の約 6 倍程度大きくなっており、粒径が増加すると  $K_d'(0)$  が小さくなる傾向にある。ただガラスビーズについては  $K_d'(0)$  値自体が非常に小さいため、計測誤差が入っている可能性がある。

### c) 比表面積との関係

比表面積と  $K_d'(0)$  との関係を図-4(a)(b)に示す。図-4(b)は図-4(a)の比表面積の小さい部分を拡大したもので、図には Ong, Lion(1991)<sup>16)</sup>, Petersen(1995)<sup>17)</sup>, Yamaguchi(1999)<sup>18)</sup>の実験値も併せてプロットしている。単粒構造の土壌における比表面積と  $K_d'(0)$  の関係は概ね線形とみられる。図中の実線はその回帰直線 (相関係数 0.95) であり、比表面積を  $a(\text{m}^2/\text{g})$  とすると、

$$K_d'(0) = \beta \times a \quad (16)$$

と表される。この際、 $\beta = 65.509(\text{cm})$  である。

しかし団粒構造をもつ土壌の  $K_d'(0)$  は回帰直線よりかなり大きな値となった。これは、比表面積だけでは表現できない VOC ガス吸着機構が団粒構造をもつ土壌には存在するためと考えられる。

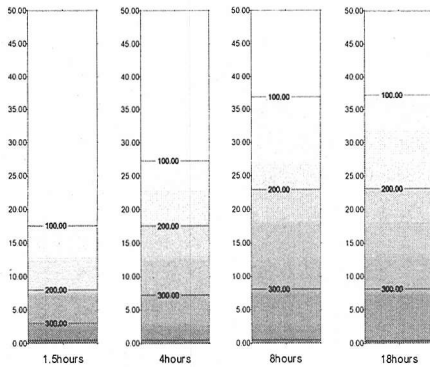


図-9 計算結果

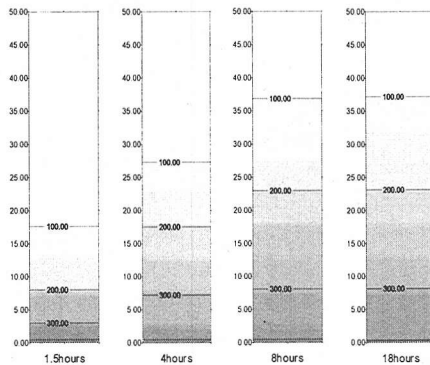


図-10 実験結果

## (2) 土壌含水比と VOC ガス吸着特性

図-5(a)~(c)は、横軸に含水比  $w$ (%)、縦軸に固気分配係数  $K_d'(w)$ をとったときのグラフである。どの土壌についても  $K_d'(w)$ 値は  $w=0$ のとき最も大きく、含水比が増えていくと急激に減少してほぼゼロになるという傾向が見られた。土表面には極性があるため、極性のない TCE 分子よりも極性のある水分子の方が土壌の表面に吸着しやすい。そのため、土壌の含水比が大きくなるに従って、気相中に存在する VOC ガスが直接土壌に吸着しにくくなり、 $K_d'(w)$ が減少すると考えられる。

図中の実線は高含水比部分の  $K_d'(w)$ の値をほぼ 0 と考えた時の回帰直線を示しており、式で表すと次のようになる。

$$K_d'(w) = K_d'(0)e^{-\alpha w} \quad (17)$$

ここで赤玉土、鹿沼土、珪砂、そして既往の研究による alumina, coated alumina, kaolinite, iron oxide<sup>19)</sup>, yolo, ødum, aquifer, lunggaad<sup>17)</sup>の  $\alpha$ の値は、それぞれ 0.5263, 0.2746, 7.9437, 0.5031, 0.4462, 4.0621, 5.6538, 1.6135, 0.8293, 3.1281, 0.806 であった。さらに、横軸に比表面積  $a$ ( $m^2/g$ )、縦軸に  $\alpha$ をとったグラフが図-6 である。

図中の直線は近似曲線であり、土壌の構造に関係なく比

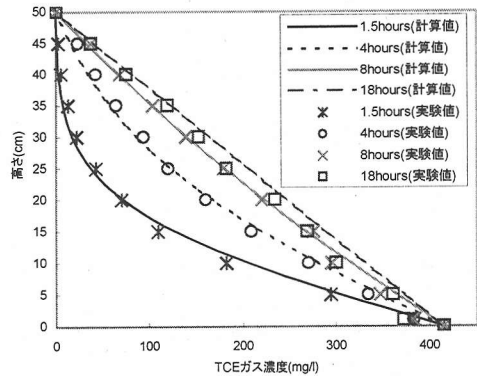


図-11 計算値と実験値の比較

表面積  $a$  と  $\alpha$  は反比例することが分かる。式で表すと、

$$\alpha = \frac{\gamma}{a} \quad (18)$$

となり、 $\gamma$ の値は  $44.92(g/m^2)$ である。式(16)、(18)を式(17)に代入すると、固気分配係数  $K_d'(w)$ は次のように表すことができる。

$$K_d'(w) = \beta a e^{-\frac{\gamma w}{a}} \quad (19)$$

ただし、上式は単粒構造を持つ土壌で成り立つ式であり、団粒構造を持つ土壌の場合は、 $\beta a$ を  $K_d'(0)$ に置き換えた式が成立する。また、alumina, coated alumina, kaolinite, iron oxide は有機物を含むサンプルであるので<sup>19)</sup>、上式は有機物を含まない土壌でも、有機物を含む土壌においても成立すると思われる。

## 5. 1次元拡散実験による VOC ガス吸着特性の検証

2. 理論考察で定式化した遅延係数  $R$  の妥当性を検証するため、 $R$ を1次元拡散方程式(式(1))に代入して数値計算した結果と、計算条件と全く同様の条件でカラム実験を行い濃度測定した結果との比較を行った。

### (1) 数値計算

#### a) VOC ガス挙動の計算対象

地下水面上に滞留している VOC 原液として TCE が揮発して、VOC ガスが不飽和土壌中を鉛直 1次元方向に拡散する場合を考える。ここでは VOC ガスとして TCE ガスを、モデル土壌として粒径 1mm、含水比 13.4%の赤玉土を選択した。含水比 13.4%とは、気温 20°C、湿度

48%の状態では土壌を長時間放置したときの含水比の値、つまり風乾燥状態に近いものである。現実的には、土壌の含水状態は含水比20%以上の、いわゆる自然乾燥状態であるとみられるが、含水比13.4%と20%では吸着係数 $K_d(w)$ の値で12(ml/g)、5(ml/g)程度の差であり、10~10,000(ml/g)の吸着係数を対象とする見地からみれば大差はない。よって、先に示した実験条件で自然乾燥状態の赤玉土に対応する実験結果が得られると判断する。

地盤内の水分分布は、土壌含水比が鉛直方向に一定である図-7のような土壌水の分布状況を設定した。数値モデル検証の際に用いた実験装置の大きさと同じになるように、地表から地下水面までの深さは0.5mとした。

#### b) 計算条件

計算で用いたパラメータを表-3、初期条件及び境界条件については表-4に示す。

#### c) 計算結果

計算結果を図-9に示す。縦軸数値は高さ(cm)、図中の数値は濃度(mg/l)を表す。

### (2) カラム実験

#### a) 実験に使用した土壌

実験には最も一般的なVOCの1つであるTCE(和光純薬工業株式会社製、純度99.5%)を用い、モデル土壌として粒径1mm、含水比13.4%の赤玉土を選択した。

#### b) 実験装置

カラム実験装置(諸量等を表-5に記述)の概要を図-8に示す。

同様な実験装置はPetersenらの研究<sup>20)</sup>により提唱されているが、本研究では、ガスの濃度のみの測定を行うため、含水比測定用装置は備えておらず、実験条件に支障がない範囲で装置の簡略化を図っている。

実験の精度を高め、TCE原液の毛管上昇を防ぐため上部カラムの底部にはステンレス製のスクリーンを付着し、モデル土壌と汚染源を完全に分離した。また両カラムの間には、接続部からTCEガスが漏れないようにテフロンゴムを挟み、ネジで止めて一体化している。さらに室内の空気流動による影響を廃止するため、地表面に直接風が当たらないようにカラム上部にフードを取り付けた。また、カラム側面にあるガス採取孔にはゴム栓が付いており、側面からのガスの漏れを防ぐと同時に、注射針を容易に差し込めるような構造になっている。

#### c) 実験方法

本実験は、準備段階から一貫して恒温室(室温20℃、湿度48%)で行った。まず、赤玉土を上部カラムに充填し、下部カラムにガラスビーズを入れ、TCE原液で満たした。次に両カラムを連結し、カラム上部にフードを取り付けた。両カラムを連結した瞬間から1.5時間後、4時間後、8時間後、18時間後に、上部カラム内の各地点のTCE

ガスを、ガスタイトシリンジ(容量250 $\mu$ lハミルトン1000シリーズ)で100 $\mu$ l採取した。その採取したTCEガスの濃度をガスクロマトグラフ(FID:島津製作所GC-14A)を用いて定量した。

#### d) 実験結果

実験結果を図-10に示す。

### (3) 遅延係数Rの妥当性の検証

図-9と図-10を比較すると、計算結果と実験結果は、概ね一致していることが分かる。若干異なるところは、4時間までは実験値よりも計算値の方が、TCEガス拡散が早いのにに対し、それ以降は計算値の方が実験値より早くなっていること、また計算値では8時間後から18時間後にかけて若干TCEガスが拡散しているのにに対し、実験値では8時間後には既に定常状態になっていることである。図-11は、各時間のTCEガス濃度鉛直分布を計算値と実験値を併せてプロットしたグラフである。図中の実線が計算値、点が実験値を表している。このグラフを見ても計算結果と実験結果はほぼ一致しているのが分かる。従って、式(13)で表される遅延係数Rの式は信頼できると言ってい。よって、土壌に有機物を含む場合でも、同様に式(13)の信頼度は高いと考えられる。

既往の研究<sup>20)</sup>で、yoloとodumを用いたカラム実験が行われているが、これらのサンプルは有機物質を含む単粒土壌であり、遅延係数の定義の仕方も異なる。本研究では有機物を含まない団粒構造を持つ土壌について遅延係数を定式化しており、その妥当性はカラム実験により検証され、気-液、液-固、固-気界面での吸着特性値を考慮した、より厳密な遅延係数のモデル化を確立することができた。また、既往の研究と同様に簡単な拡散方程式を解くことで、ガスの挙動をモデル化できることも証明された。

## 6. 結論

含水比が0%の場合、吸着係数 $K_d(0)$ の値は土壌の種類によって異なり、団粒構造を持つ土壌の $K_d(0)$ の値は、単粒構造を持つサンプルのそれよりも5~6桁ほど大きくなる。また、団粒構造を持つ土壌の場合、吸着係数 $K_d(0)$ の値は、粒径によって支配されないことも明らかになった。

本研究では遅延係数Rを定式化するというに着目して実験を行い、遅延係数Rは式(13)で表すことが可能であるということを確認した。すなわちRは、単粒構造を持つ土壌の場合は、式(19)及び式(13)より、バッチ試験から求めた吸着係数を用いなくても、土壌の含水比、比表面積、比重、 $\epsilon$ を代入することにより求めることができる。



団粒構造を持つ土壌の場合には、 $K_d(0)$ の値のみをバッチ実験で求めれば、 $R$ を定式化することができる。また、有機物を含む場合、持たない場合の条件に加えて、式(2)で示したように、有機物含有量 $f_{oc}$ が分かれば、 $R$ を定式化できるということになる。また、有機物を含む場合、持たない場合の条件に加えて、式(2)で示したように、有機物含有量 $f_{oc}$ が分かれば、 $R$ を定式化できるということになる。

本研究で構築した不飽和土壌におけるTCEガス1次元拡散モデルは、有機物を含まない団粒土壌へのTCEガス吸着によるガス拡散の遅延効果を考慮しており、その精度の高さはカラム実験によって検証された。よって、本研究で定式化した遅延係数 $R$ は、不飽和帯のガス挙動を把握する上での重要なパラメータになり得ると考える。

謝辞：本研究をまとめるに当たって、有益な助言と貴重なデータを頂いた、石井義裕氏(広島工業大学)、及び李昌洙氏(韓国 漢陽大学校)に心から謝意を表します。

#### 参考文献

- Sleep, B.E. and Sykes, J.F.: *Modeling the transport of volatile organic in variably saturated media*, Water Resource Research, Vol.25, No.1, pp.81-92, 1989.
- 田村道昭：飽和帯・不飽和帯におけるVOC地下水汚染機構の相互作用 修士論文(大阪大学), pp.8-15, pp.27-64, 1997.
- Freeze, R.A. and Cherry, J.A.: *Groundwater*, Prentice-Hall Inc. London, 604 pp., 1979.
- 岩田進午：土のはなし 科学全書 17, 大月書店, pp.15-18, 1994.
- Karickhoff, S.W.: *Organic pollutants sorption in aquatic system*, Journal of Hydraulic Engineer, Vol.110, pp.707-735, 1984.
- Shimizu, Y., Takei, N. and Terashima, Y.: *Sorption of organic pollutants from vapor phase: The effects of natural solid characteristics and moisture content*, Water Science Technology, Vol.26, pp.79-87, 1992.
- Chiou, C. T., Schmedding, D. W. and Manes, M.: *Partitioning of Organic Compounds on Octanol-water System*, Environmental Science Technology, Vol.16, pp.4-10, 1982.
- 福江正治, 加藤義久, 小松田精吉: 地盤と地下水汚染の原理, 東海出版会, pp.243-244, 1995.
- 李昌洙: 不飽和多孔体における揮発・遅れ現象を考慮した有機塩素化合物ガスの挙動とガス抽出浄化法の評価に関する研究 博士論文(大阪大学), pp.74-75, 1997.
- 李昌洙, 石井義裕, 村岡浩爾: 有機塩素化合物ガスの不飽和土壌に対する吸着を考慮した遅れ係数, 水工学論文集, 第41巻, pp.563-568, 1997.
- Petersen, L. W., Rolston, D. E., Moldrup, P. and Yamaguchi, T.: *Volatile organic vapor diffusion and adsorption in soils*, Journal of Environmental Quality, Vol.23, pp.799-805, 1994.
- Poulsen, G., Moldrup, P., Yamaguchi, T., Massmann, J.W. and Hansen, J. A.: *VOC vapor sorption in soil: Soil type dependent model and implications for vapor extraction*, Journal of Environmental Engineering, Vol.124, pp.146-155, 1998.
- 山内淳平: 土壌の団粒構造とVOCガス吸着機構の関係について 修士論文(大阪大学), pp.17-18, 1999.
- Myland, D., Gillham, R. W., Sudicky, E. A., O'hannesin, S. F. and Johnsin, R.L.: *Diffusion of volatile organic compounds in natural clay deposits: Laboratory tests*, Journal of Contaminant Hydrology, Vol.10, pp.159-177, 1992.
- 石井義裕, 村岡浩爾: 汚染物質ガスの不飽和多孔体における挙動, 日本地質学会第101年総会・討論会講演要旨, pp.62-63, 1994.
- Ong, S. K. and Lion, L. W.: *Effects of soil properties and moisture on the sorption of trichloroethylene vapor*, Water Research, Vol.25, pp.29-36, 1991.
- Petersen, L. W. Moldrup, P., El-Farhan, Y. H., Jacobsen, O. H., Yamaguchi, T. and Rolston, D. E.: *The effect of moisture and texture on the adsorption of organic vapors*, Journal of Environmental Quality, Vol.24, pp.752-759, 1995.
- Yamaguchi, T., Poulsen, T., Moldrup, P. and Fukushima, T.: *Predictive model for adsorption of volatile organic chemicals on soils*, Environmental Engineering Research, Vol.36: pp.477-482, 1999.
- Ong, S. K. and Lion, L. W.: *Mechanisms for trichloroethylene vapor sorption onto soil minerals*, Journal of Environmental Quality, Vol.20, pp.180-188, 1991.
- Petersen, L. W., El-Farhan, Y. H., Moldrup, P., Rolston, D. E. and Yamaguchi, T.: *Transient diffusion, adsorption, and emission of volatile organic vapors in soils with fluctuating low water contents*, Journal of Environmental Quality, Vol.25, pp.1054-1063, 1996.

(2000.2.3 受付)

# RELATIONSHIP BETWEEN SOIL STRUCTURE AND MECHANISMS OF VOC VAPOR SORPTION

Kohji MURAOKA, Junpei YAMAUCHI and Kentaro ISHIUCHI

VOC(Volatile Organic Compound) gas extraction from the sub-soil is an effective skill to recover the soil contamination, but the detailed relationship between soil structure and mechanism of VOC sorption in the unsaturated zone is not solved. In this paper, the retardation factor  $R$  in the diffusion equation is formulated in consideration of the sorption balance of VOC between gas, liquid, and solid phases of soil model. Hereby, on the basis of the experiment of TCE(Trichloroethylene) adsorption for several model soils including one with aggregate structure, the movement of VOC in the soil could be represented by the application of basic soil parameters such as specific surface area, water content, and adsorption coefficients with gas-liquid, gas-soil, soil-liquid interfaces.