

大阪大学大学院 学生員○李 昌洙
東洋建設 白庄司建之
大阪大学工学部 正 員 石井 義裕
大阪大学工学部 正 員 村岡 浩爾

1. はじめに 1983年以後、環境問題の中で揮発性有機塩素化合物(Volatile Organic Compounds, VOC)による地下水・土壤汚染問題が注目されている。そのVOCの地下水・土壤汚染に関して、不飽和多孔帯中のVOCガスの挙動を把握するため、土壤水分への溶解、土壤中有機物・無機物への吸着などによる遅れ現象を解明することが重要である。本研究ではVOCガスの気相部分から土壤粒子への吸着による遅れ現象に対して、定式化と1次元カラム実験を通じてその解明を試みた。

2. 定式化 Ong⁽¹⁾、清水⁽²⁾らの研究により、TCEの気相部分から土壤粒子への吸着係数は、液相部分から土壤粒子への吸着係数より4~5桁大きいことが分かっている。しかし、気相部分から土壤粒子への吸着係数を遅れ係数として扱うことは行われていない。そこで、本研究では、物質保存則を用いて、次式のように遅れ係数の式を定式化した。

$$\tau \theta_D D \frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} = \theta_D \frac{\partial C_g}{\partial t} + (1-\theta_T) \rho_s \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad (1)$$

ここで、 τ : 屈曲率(tortuosity)、 $\tau = (\theta_T - \theta_w)^{0.333(3)} = 0.764$ 、 θ_D : 気相部分間隙率(0.4453)、 D : 気相部分におけるTCEガスの分子拡散係数(0.1cm²/sec)、 C_g : 気相部分のTCEの濃度(mg/l)、 C_s : 気相部分から土壤に吸着したTCEガスの濃度(mg/g)、 ρ_s : 土壤の乾燥密度(2.47g/cm³)、 θ_T : 総間隙率、 θ_w : 液相部分の間隙率
気相部分と土壤粒子間の平衡が迅速に達することを仮定すると、式(1)は次式のように変形できる。

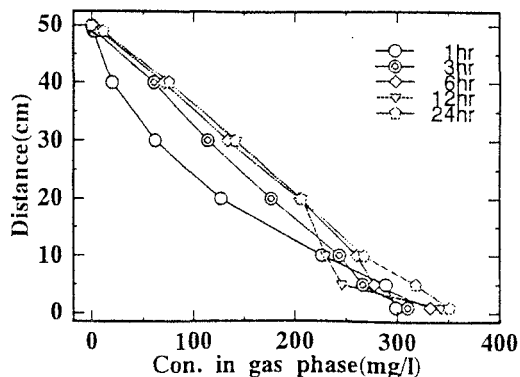
$$\tau D \frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} = R \frac{\partial C_g}{\partial t} \quad (2) \quad \text{ここに、} R = 1 + (1 - \theta_T / \theta_D) \rho_s \cdot K_d' \quad (3)$$

このRは遅れ係数と呼ばれる。また、 K_d' : 気相部分から土壤粒子への吸着係数(ml/g)

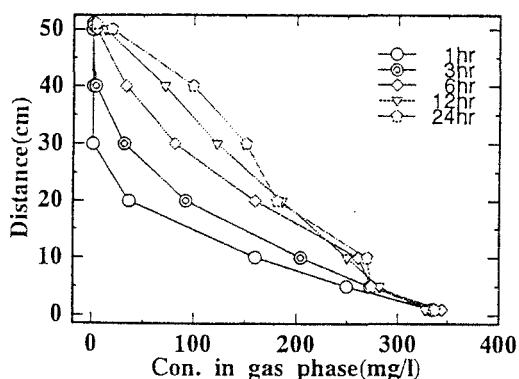
3. 実験の概要 カラム実験は、内径10cm、高さ50cmの真鍮製円筒カラムを用い、鉛直1次元カラム実験を行った。モデル土壤をカラム上端まで充填し、土壤表面下50cmの所に汚染源(TCE)を設定する。実験はモデル土壤として完全乾燥状態のガラスビーズを用いた場合、ならびに完全乾燥状態の珪砂(50%粒径: $d_{50} = 1.01\text{mm}$ 、間隙率 $\theta_T = 0.4453$)を用いた場合の2つのケースに対して行った。拡散による各深さ(汚染源上1、5、10、20、30、40、50cm)での土壤ガス濃度を1、3、6、12、24時間後に測定した。また、気相部分から土壤粒子への吸着係数は、別途バッチ実験を行って求めた。濃度分析にはガスクロマトグラフ(検出機: FIDおよびECD)を用いた。TCEの特性は温度により影響を受けるため、実験は一貫して20°Cの恒温室内で行った。

4. 実験結果 各ケースに対して行ったバッチ実験結果より、完全乾燥状態のガラスビーズの場合では吸着係数 K_d' は0.015(3式より $R = 1.046$)、完全乾燥状態の珪砂の場合では吸着係数 K_d' は0.65(3式より $R = 3.0$)求められた。また、カラム実験結果として図1に土壤ガス濃度の鉛直分布の時間変化を示す。縦軸は底面からの距離である。TCEの気相部分から土壤粒子への吸着係数 K_d' が大きいほど有機塩素化合物ガスの拡散が遅れていることがわかる。

Lee Changsoo, Kenji Shirashoji, Yoshihiro Ishii, Kohji Muraoka



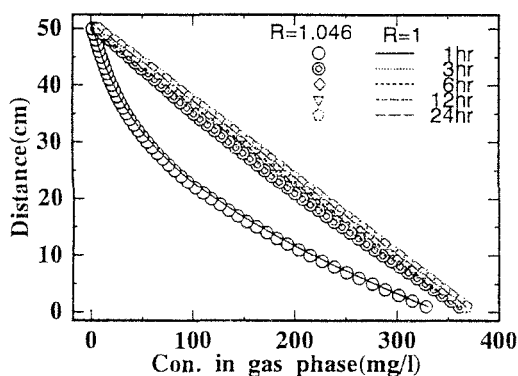
(a)完全乾燥のガラスビーズ



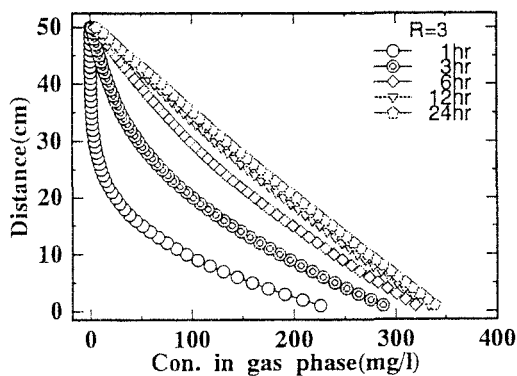
(b)完全乾燥のけい砂

図1. 実験結果

5. 理論計算 式(2)に対して以下の初期条件、境界条件の下で計算($\Delta x=1\text{cm}$, $\Delta t=1\text{sec}$)を行った結果を図2に示す。初期条件: $C=0(t=0, 0 \leq x \leq L)$ 境界条件: $C=k \cdot \partial c / \partial x(x=0)$, $\partial c / \partial x=0(x=L)$ 、ここで、 k :揮発係数(別の実験より $k=0.00741/\text{sec}$)。なお、図2(a)には $R=1$ (遅れの無い場合)の計算結果を線で併記している。



(a)完全乾燥のガラスビーズ



(b)完全乾燥のけい砂

図2. 計算結果

6. 考察 (1) 完全乾燥状態のガラスビーズについては吸着による遅れを考慮した計算結果と遅れの無い計算結果とを比較した結果、遅れの影響が十分に小さいので吸着の影響は無視できると考えられる。(2) 硅砂の場合には遅れが生じており、吸着による効果を考慮することで実際の現象を表現できる。(3) 濃度分布については、実験・計算結果ともTCE気相部分から土壌粒子への吸着係数が大きいほど拡散の進行に遅れが生じる。

参考文献 1. Ong, S. K. and Lion, L. W. : Effects of soil properties and moistures on the sorption of trichloroethylene vapor, Water Research, Vol. 25, No. 1, pp. 29-36, 1991

2. 清水芳久: 有機汚染物質の土壌への収着, 環境衛生工学研究, Vol. 6, No. 1, pp. 61-68, 1992

3. Willington, R. J., and J. P. Quirk : Permeability of porous solids, Trans. Faraday Soc., 57, 1200-1207, 1961