

大阪大学工学部
大阪大学大学院
大阪大学大学院

学 生 員 ○畑 賢朗
学 生 員 石内 健太郎
フェロー 村岡 浩爾

1. はじめに

揮発性有機化合物(以下 VOC とする)による土壌・地下水汚染の機構を解明するに当たって、不飽和土壌への VOC ガス吸着が大きく関わっていることはよく知られている。これまでの研究によって不飽和土壌帯での吸着等温式が解明されており、団粒構造を持つ土壌の吸着量と含水比の関係も明らかになっている¹⁾。しかし、これらの成果は含水比一定の条件下で進められた研究によって得られたものである。

そこで、含水比が変化する場合の吸着特性を明らかにすることを目的に実験を行う。実験では、VOC ガスとしてトリクロロエチレン(以下 TCE とする)ガス、モデル土壌として土の性質が既知で団粒構造を持つ鹿沼土を用い、含水比が時々刻々と変化するような現実に近い土壌を再現したカラム実験を行う。この結果を用いて、これまでの知見との相違点を検討する。

2. 吸着等温式

一定温度下での VOC ガス吸着量と VOC ガス濃度との関係を吸着等温線と呼び、Henry 型吸着等温式は以下のように表される。

$$St = \overline{K_d}(w) \times C_G \quad (1)$$

ここで、 St は乾燥土壌 1g 当たりに吸着する VOC および乾燥土壌 1g 当たりに存在する間隙水に溶解する VOC の総量($\mu\text{g/g}$)、 C_G は VOC ガス平衡濃度(mg/l)である。また $\overline{K_d}(w)$ は吸着係数(ml/g)であり、含水比 w (%) の関数である。過去の研究より $\overline{K_d}(w)$ の算出式はわかっており、この値を(1)式に代入すると、以下のように表される。

$$St = \left(\frac{w}{100K_H} + \frac{K_d}{K_H} + K_d' e^{-\frac{\gamma w}{a}} \right) \times C_G \quad (2)$$

ここで K_d は固液分配係数(ml/g)、 K_d' は乾燥状態における固気分配係数(ml/g)、 K_H は Henry 定数(0.42 ; 20°C)、 a は比表面積(m^2/g)、 γ は K_d' が w の影響を受ける程度を表す係数で、実験により $44.92(\text{m}^2/\text{g})$ と算出されている¹⁾。 C_G はガス平行濃度である。また、固液分配係数について以下のように表される。

$$K_d = f_{oc} \times K_{oc} \quad (3)$$

ここで f_{oc} は土の有機物含有量(有機物 $\text{g}/\text{土壌 g}$)、 K_{oc} はオクタノール-水分配係数などのような一般的な物理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。これにより、固液分配係数、固気分配係数、含水比、比表面積、ガス平行濃度がわかれば St を推測することができる。

3. 実験の概要

今回の実験に使用した鹿沼土の性質を表-1 に表す。比表面積は比表面積測定法(B.E.T 法)で測定されたものである。また、鹿沼土の有機物含有量は 0 であることがわかっており、 $K_d=0$ が成立する。

今回の実験では高さ 80cm、内径 21.6cm のカラムに土壌を充填させ、降雨装置により雨を降らせることで、含水比を変化させた。また実験は準備段階から一貫して室温 20°C 、湿度 48% の恒温室で行った。

表-1 鹿沼土の性質

密度(g/cm^3)	2.56
みかけの密度(g/cm^3)	0.28
比表面積(m^2/g)	199
有機物含有量	0
間隙比	8.09

4. 実験結果および考察

カラム内の鹿沼土の含水比を変化させていき、TCE 濃度を測定することにより St を求めた。含水比、TCE 濃度、 St の変化を図-1～3 に示す。図-1 から、雨を降らせることにより含水比が急激に増加していることがわかる。また図-2、3 を比較すると、濃度が増加するとそれに伴い St も増加するように思われるが、濃度変化に比べ、 St は 4 時間後、1.5 時間後が特別に大きい値になっている。このことから、 St には含水比が影響していることがわかる。

このことを考えるに当たって充填させた土壌の下から 20cm の測点での時間変化を例にとる(図-4)。含水比の増加に伴い、 St が激減している。このことから、一見土壌への吸着を小さくするには含水比を増加させるだけでよいように見える。ところが、実際の土壌・地下水汚染はこんなに簡単な問題ではない。なぜならば TCE が土壌に吸着する際には Van der Waals 結合とされているが、その他にも疎水性の有機化合物からなる物質にとっての重要な結合に疎水結合がある。疎水結合とは、疎水性の有機化合物が水分子との接触面積を可能な限り小さくするため、疎水性の有機化合物と結合するものである。また、水にしめだされてできた結合なので、水による移動の難易という面から見ると、非常に重要な結合である。これによって吸着された有機化合物は水では簡単に抽出されない²⁾。つまり固気界面において含水比の影響により TCE 吸着量は増加することはあっても減少することはない。この理論に基づくと、式(1)の St の式は、含水比が一定の土壌にしか用いることができないことになる。このことを考慮し、以下に含水比が変動した場合でも用いることができる St の式を示す。

$$St = \left(\frac{w}{100 K_H \rho_w} + \frac{K_d}{K_H} \right) \times C_G + \left| K_d'(w)_t \times C_{Gt} \right|_{\max} \quad (4)$$

ここで $K_d'(w)_t$ は t 時刻の固気分配係数、 C_{Gt} は t 時刻のガス平衡濃度、 $\left| K_d'(w)_t \times C_{Gt} \right|_{\max}$ はパラメータ t による $K_d'(w)_t \times C_{Gt}$ の最大値を示す。

5. 結論

以上のことから、汚染物質の地質環境内における挙動に対して、土壌の含水状態の変化が及ぼす影響の重要性を明らかにすることができた。また、これまで含水比一定条件下で適用されていた St の式を改善し、含水比が変化する条件下においても適用可能なものとして提示できた。

＜参考文献＞

- 1) 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，大阪大学大学院修士論文，1999。
- 2) 地下水問題研究会編：地下水汚染論—その基礎と応用，共立出版株式会社，1991。

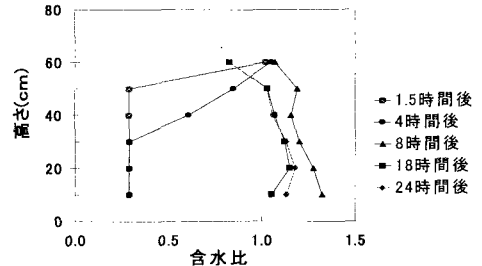


図-1 高さにおける含水比の変化

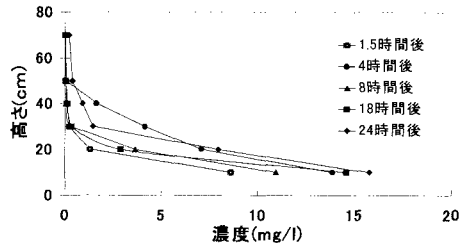


図-2 高さにおけるTCE濃度の変化

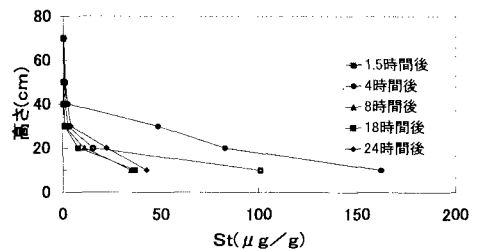


図-3 高さにおけるStの変化

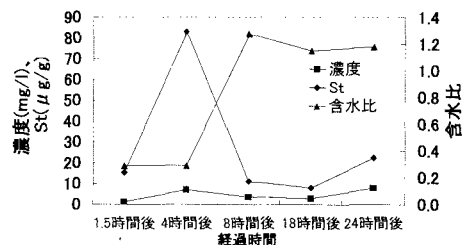


図-4 高さ20cmにおける濃度、含水比、Stの時間変化