

(36) 気相中のトリクロロエチレンの土壌への収着における
土壌成分の影響

EFFECTS OF SOLID COMPONENTS ON THE SORPTION OF
TRICHLOROETHYLENE VAPOR ONTO NATURAL SOLIDS

清水芳久*、竹井 登**、林 獻山*、寺島 泰*

Yoshihisa SHIMIZU*, Noboru TAKEI**, Shiann-Shan LIN*, Yutaka TERASHIMA*

ABSTRACT; The sorption of trichloroethylene (TCE) from the vapor phase was investigated by batch sorption experiments. The effects of solid components in natural solids was evaluated with model solid phase system, consisting of five individual model solid phases (humic acid, montmorillonite, amorphous aluminosilicate gel, amorphous iron oxides, and amorphous manganese oxides) and two binary model solid phases (montmorillonite with amorphous aluminosilicate gel and montmorillonite with amorphous iron oxides). The experimental results indicated that swelling clays, which are represented by the montmorillonite, is a dominant sorbent in natural solids. The amorphous metal oxides of aluminosilicate and iron effectively block the sorption site of the swelling clay. The water associated with model solid phases (i.e., moisture content) reduces the sorption. The reduction rate, normalized with respect to the sorption onto each model solid phases of zero moisture content, is greater for the inorganic model solid phases than for humic acid. The sorption experiments with natural solids observed greater reduction rate for the natural solid of low organic carbon content. Therefore, it was hypothesized that moisture content of the swelling clays in a natural solid is smaller than that of the organic matter.

KEYWORDS; Trichloroethylene (TCE), vapor phase, sorption, solid components in natural solids, model solid phases, moisture content.

1. はじめに

近年、産業技術の高度化に伴い、先端企業等から排出される揮発性有機塩素化合物を含む廃溶剤等の保管・貯留中の漏出等の事故・不適正管理あるいは不適正処分による土壌・地下水汚染の問題が顕在化し、その社会的関心が高まっている。これら揮発性有機塩素化合物による土壌・地下水汚染ならびにその影響を防止し、また、汚染された土壌・地下水をより効率的に浄化・修復するための基礎として、これらの物質の地中での挙動を把握し、予測することが重要である。

地中での揮発性有機塩素化合物の物理化学的・生物学的挙動については、現在、様々な観点から研究が進められている。トリクロロエチレン (trichloroethylene, TCE) 等の揮発性有機塩素化合物は、その沸点が低く蒸気圧が高いために、環境中に放出されるとその大部分が気相中に拡散していく。従って、これら揮発

* 京都大学工学部衛生工学教室 (Dept. of Environ. & Sanitary Engr., Kyoto University)

**オルガノ株式会社 (Organo Corp.)

性有機塩素化合物に関しては、不飽和層（土壌間隙が水で満たされていない土壌層）における気相から土壌への吸着（sorption）現象がその挙動を左右する重要な機構の一つであると考えられる。実際の土壌・地下水を汚染する揮発性有機塩素化合物は、様々な状態（例えば、土壌粒子間に原液として、あるいは土壌水分に溶解して）で存在する。本研究では、汚染された土壌・地下水中において様々な存在状態を有する揮発性有機塩素化合物の全ての挙動を的確に把握するための一助として、揮発性有機塩素化合物に特有な現象である不飽和層中における気相から土壌への吸着現象に焦点を絞って検討することとした。

現在まで、疎水性有機化合物の水相から土壌への吸着については、数多くの実験・研究が実施されてきた。それらの研究成果によれば、水相中の疎水性有機化合物は、その疎水性反応（hydrophobic interaction）を推進力として、主に土壌の有機成分に吸着されることが解明されている¹⁾。またその吸着係数は、土壌の有機炭素重量比および疎水性有機化合物のオクタノール／水分配係数とから推定することが可能であることも検証されている¹⁾。

一方、気相から土壌への吸着については、未解明な点が多く残されたまま、水相からの場合と同様に取り扱うことができるという暗黙の仮定が存在していた。しかし、自然土壌を用いてTCEの気相からの吸着を測定した研究によれば²⁾、土壌の含水率が0wt%の場合の気相からの吸着係数は、水相からのそれに比較して約1~4桁大きく、また、土壌の有機炭素重量比との相関は低く、逆に無機土壌成分重量比との相関が高いことがわかってきている。更に、土壌の含水率の上昇に連れて吸着係数が減少し、その減少程度は土壌の成分組成により影響を受けることも明らかとなった²⁾。これらは、気相からの吸着機構が水相からのそれとは全く異なるものであり、その解明のためには、土壌の成分組成の影響を更に検討する必要があることを示唆する結果であった。

本研究では、揮発性有機塩素化合物としてTCEを採りあげ、その気相から土壌への吸着を回分式に測定し、この結果に基づいて、土壌の各成分が果たす重要性を明らかにすることを目的とした。なお、回分式吸着実験は、実験室内で生成した模擬土壌成分を用いて行った。これは、組成が複雑な自然土壌を用いるよりも、土壌の成分組成の影響についてより基本的かつ普遍的な結果を得ることが可能であると考えたことによる。

2. 実験方法

同一あるいは類似の化学組成をもつ土壌成分であっても、陽イオン交換容量（cation exchange capacity, CEC）や比表面積（specific surface area）などの表面特性が異なり、これらの表面特性の相違が吸着特性に大きな影響を及ぼす可能性がある。故に、本研究の様に模擬土壌を使用して吸着実験を行う場合には、模擬土壌の選定および生成方法を十分に検討する必要がある。従って、ここでは、まず回分式吸着実験で用いた模擬土壌の選定および生成方法について詳述する。次に、模擬土壌へのTCEの気相からの吸着を測定するために用いた回分式実験の方法について述べる。

2.1 模擬土壌の選定および生成方法

自然界に存在する土壌には種々雑多な成分が混在しており、これらの全ての土壌成分がTCEの気相からの吸着に関与する可能性を有している。本研究では、TCEの土壌への吸着という観点から、自然土壌中の成分重量比および比表面積の実測値を重視し、5種類の模擬土壌成分（有機成分、結晶性粘土、非結晶性ケイ酸アルミニウムおよび非結晶性金属酸化物）を土壌成分として選定した。そして、これらの各土壌成分に対応する模擬土壌（フミン酸、モンモリロナイト、非結晶性ケイ酸アルミニウムゲル、非結晶性酸化鉄および酸化マンガ）の生成を行った（Table 1）^{3), 4)}。以下に、選定した各土壌成分とそれぞれに対応する模擬土壌の生成方法について説明する。

(1) 有機成分

土壌に含まれる種々の有機成分のうち、吸着を考慮する上で最も重要な成分はフミン質であると考えら

Table 1. Main Constituents of Natural Solids and Selected Model Solid Phases.

Solid Component	Common Range in Natural Solids ^{3),4)} (% dry weight)	Model Solid Phase (Preparation Method)
Organic Matter	0 - 10	Humic Acid..... (Purchased)
Clay Minerals ($< 2 \mu\text{m}$ fraction)	0 - 70	Montmorillonite (Purchased and Purified)
Aluminosilicates (other than clays)	30 - 90	Amorphous Aluminosilicate Gel (Synthesized)
Metal Oxides	1 - 5	Ferrihydrite (Synthesized) Birnessite..... (Synthesized)

れる。これは、フミン質が土壌有機成分の約50wt%を占めることに加え⁵⁾、他の有機成分に比べて高い収着能を有しているに基づく^{6) 9)}。本研究では、模擬土壌として用いる土壌有機成分として市販のフミン酸 (Aldrich Chemical) (有機炭素重量比=38.5wt%) を購入して収着実験に使用した。このフミン酸中に存在する塩類や金属等の無機物質はフミン酸の一部とみなし、更なる精製操作を加えることなしに実験に供した。

(2) 結晶性粘土

結晶性粘土は、土壌中の他の結晶性アルミニウム成分に比較して、CEC・比表面積・表面電荷が大きいことから、その収着能も高いと考えられる。土壌中の結晶性粘土は、膨潤性粘土と非膨潤性粘土に大別される。本研究では、これらの中からCECおよび比表面積の大きい膨潤性粘土を選定し、更に、土壌中に最も共通して存在する膨潤性粘土であるモンモリロナイト (CEC: 80-120 meq/100g、比表面積: 700-800 m^2/g) ⁴⁾ を模擬土壌の一つとして採用した。

モンモリロナイトは、石英、長石、雲母および方解石等の夾雑鉱物を除去した高純度のものをクニミネ工業より購入した。購入したモンモリロナイトは、以下の洗浄操作を実施してから収着実験に使用した。まず、1M NaCl溶液中に分散させ、1N HClを添加することによってpH 3.0を30分間以上維持するように調整した。この後、懸濁液を遠心し (7,000 rpm、15分間)、上澄み液を捨てた。これは、粘土の結晶構造を破壊することなく、粘土表面に結合している非結晶性のアルミニウム・ケイ素・鉄の酸化物を取り除くことができる洗浄方法である^{10), 11)}。次に、1M NaClによる洗浄 (20分間) を3回繰り返す、表面の陽イオンをNaに置換した。更に、余剰のNaClは、水での洗浄を繰り返すことによって取り除いた。洗浄したモンモリロナイトは、凍結乾燥後、4℃のデシケータ内に保存した。

(3) 非結晶性ケイ酸アルミニウム

自然土壌中の非結晶性ケイ酸アルミニウム成分の大部分は砂 (粒径: 50 μm -2mm) およびシルト粒子 (2-5 μm) で占められている¹²⁾。これらの粒子の比表面積 (砂粒子: 10-40 m^2/g 、シルト粒子: 50-150 m^2/g) は、粘土粒子の比表面積 (150-250 m^2/g) に比較して小さい¹²⁾。従って、砂およびシルト粒子への収着はほとんど無視することができると考えられる^{11), 13)}。その他の非結晶性ケイ酸アルミニウム成分であるケイ酸アルミニウムゲルは、その比表面積が大きく (150-1,500 m^2/g) ⁴⁾、有機物の収着性も高いことから⁶⁾、重要な土壌成分の一つであると考えられる。

非結晶性ケイ酸アルミニウムゲルは、実験室内で生成した^{14) 16)}。まず、 $10^{-2.7}\text{M}$ のAl(III) ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) と $10^{-2.7}\text{M}$ のSi(IV) (Na_2SiO_3) の水溶液を混合した。両元素の濃度は、自然土壌中の非結晶性ケイ酸アルミニウム成分のAlとSiのモル比が約1であることに基づいて決定した¹⁷⁾。初期pHが約3を示す混合液を攪拌し

ながら、1時間後のpHが7を示すように1N NaOHを滴下した。この際、白色沈殿の生成が観察された。懸濁液を更に24時間攪拌した後、低下したpHを1N NaOHにより7に再調整し、定期的に攪拌しながら（24時間あたり10分間）1カ月間養生した。その後、生成した白色沈殿を遠心分離し、水で洗浄した。生成した非結晶性ケイ酸アルミニウムゲルは、凍結乾燥後、4℃のデシケータ内に保存した。

(4) 非結晶性金属酸化物

非結晶性金属酸化物の中で、自然土壤中に最も共通して存在するのは、鉄とマンガンの酸化物である^{4), 18), 19)}。これらの成分の比表面積は、それぞれ200-350 m²/gおよび200-300 m²/gと大きく²⁰⁾、また収着能も高い²¹⁾。従って、これらは重要な土壌成分であると考えられる。

非結晶性酸化鉄は、0.1N HNO₃溶液に6.25X10⁻³M Fe(Ⅲ) (Fe(NO₃)₃)を溶解させ、これを中和することによって、実験室内で生成した²¹⁾。この溶液（初期pH=1）を攪拌しながら、まず、5N NaOHによりpHを3に上げ、次に、1時間後のpHが8を示すように1N NaOHを滴下した。この際、赤褐色沈殿の生成が観察された。懸濁液を更に3時間攪拌した後、低下したpHを1N NaOHにより8に再調整し、24時間養生した。この後、沈殿を遠心分離し、水で洗浄した。非結晶性酸化マンガンは、アルカリ条件下におけるMnO₄⁻とMn⁴⁺との酸化還元反応により生成した²²⁾。2X10⁻²M KMnO₄、0.375M MnSO₄、および1N NaOHの混合液を1時間攪拌した後、24時間養生し、生成した褐色沈殿を遠心分離し、水で洗浄した。洗浄した非結晶性酸化鉄および非結晶性酸化マンガンは、凍結乾燥後、4℃のデシケータ内に保存した。なお、これら2種の模擬土壌の生成は、Fe(Ⅲ)およびMn(Ⅳ)の各イオンの紫外線による還元を防ぐために、光を遮断した条件下で実施した²³⁾。

(5) 複合模擬土壌

自然土壤中において各土壌成分が互いに独立に存在するならば、TCEの気相から土壌への収着は、土壌成分組成と各成分への収着実験の結果とから推定することが可能である。しかし、各成分が相互に結合している場合には、この推定方法は妥当ではない。従って、各土壌成分の相互作用が収着に及ぼす影響を検討する必要がある。各土壌成分の土壌からの抽出実験、および各土壌成分の特性を測定した結果から推定される自然土壌中における各土壌成分の相互作用の概念図をFigure 1に示す。

非結晶性ケイ酸アルミニウムおよび非結晶性酸化鉄は、pHzpc (pH of zero point charge) が約7であることから、中性付近のpH範囲（6-8）で中性または正に帯電している^{21), 24)}。従って、これらの土壌成分は、負電荷を持つ有機成分およ

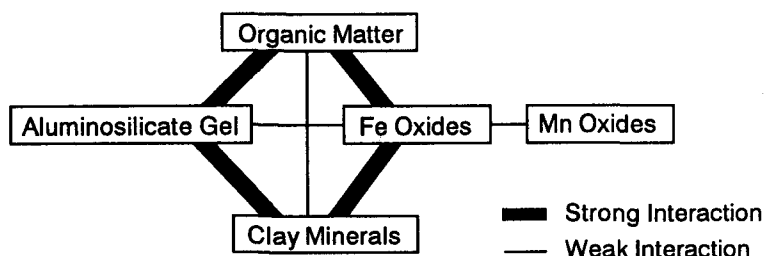


Figure 1. Interactions among Solid Components in Natural Solids.

び結晶性粘土と電気的に結合することが可能である²⁴⁾。実際に、結晶性粘土の表面および粘土層の間は、非結晶性ケイ酸アルミニウムや非結晶性酸化鉄によって覆われていることが検証されている²¹⁾。また、一方、非結晶性酸化マンガンは、中性pH範囲で負に帯電しているため²⁴⁾、同じく負電荷を有する有機成分や結晶性粘土とは結合しにくい。また、有機成分と結晶性粘土とが直接に結合することは稀であり⁶⁾、非結晶性ケイ酸アルミニウムまたは非結晶性酸化鉄を介して間接的に結合すると考えられる^{25), 26)}。以上より、本研究では、2種類の複合模擬土壌（モンモリロナイトを非結晶性ケイ酸アルミニウムゲルまたは非結晶性酸化鉄で覆ったもの）を選定した。

複合模擬土壌は実験室内で生成した²⁷⁾。自然土壌中の非結晶性ケイ酸アルミニウムまたは非結晶性酸化鉄とモンモリロナイトとの割合は、約1-6 meq metal/g clayの範囲にあることから²⁸⁾、本研究では複合模

擬土壌中の金属濃度を4 meq metal/g clayに設定した。所定量のモンモリロナイトと金属塩 { $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ } を含む溶液を1N HNO_3 を利用してpH 2.5に調整後、1時間攪拌した。このpH条件では、金属は完全に溶解し、かつモンモリロナイトの結晶構造を破壊することもない³³⁾。なお、これ以降の滴定・養生・洗浄の各方法は、非結晶性ケイ酸アルミニウムゲルまたは非結晶性酸化鉄のそれらと同一である。

本研究では、結晶性粘土、非結晶性ケイ酸アルミニウムゲルあるいは非結晶性酸化鉄、フミン酸から構成される3成分系の複合模擬土壌の生成も試行した。このために、結晶性粘土と非結晶性ケイ酸アルミニウムゲルあるいは非結晶性酸化鉄よりなる複合模擬土壌とフミン酸溶液を混合してフミン酸を収着させ、その後、固相を遠心分離・凍結乾燥するという方法を用いた。しかし、この方法では、収着されたフミン酸と遊離フミン酸を分離させることが困難であったため、目的とする均一な3成分系の複合模擬土壌を得ることができなかった。従って、本研究では、3成分系の複合模擬土壌は用いず、これによるTCEの収着実験に関しては将来の研究に委ねることにした。

2.2 回分式収着実験の方法

回分式収着実験は、ボロシリケートガラス製のバイアル瓶(容量68.6 mL)を用いて行った。まず、模擬土壌をバイアル瓶に秤量し、テフロン膜付ゴム栓とアルミキャップで密栓した。これに、20℃の暗所で作成したTCE蒸気(TCE原液のヘッドスペースより得られる飽和蒸気)を、容量100 μL のガスタイトシリンジで10 μL 注入した。なお、このバイアル瓶中の収着前のTCE蒸気圧は、飽和蒸気圧の0.015%である。このバイアル瓶を、20℃の暗所で24時間、回転式攪拌器を用いて、30 rpmで振とうした。24時間後、ヘッドスペース中の気相60 μL をガスタイトシリンジで採取し、電子捕獲検出器付ガスクロマトグラフ(GC/ECD)(柳本製作所、G6800型)に注入することによって、ヘッドスペース中に残存するTCE濃度を測定した。なお、ガスクロ分析に使用したカラムは、スペルコ社製のVocol(フィルム厚1.5 μm 、内径0.75 mm、長さ60 m)である。カラム温度は最初の1分間60℃で保持した後、130℃まで10℃/minの昇温を行った。また、キャリアガスはヘリウムを使用し、その流量は10 mL/minとした。

回分式実験における平衡状態とは、ヘッドスペース中の被収着物質TCEの濃度(C)が、時間(t)に関して一定である状態を意味する。即ち、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

が成立する状態を指す。しかし、本研究で実施した回分式実験では、式(1)で表される平衡状態が完全に達成されているか否かを確認することは困難である。そこで本研究では、「24時間当たりの被収着物質の濃度変化率が5%以下となるまでに必要な最小時間を平衡到達時間とする」というUS EPAの提案²⁹⁾を採用した。この提案に基づき、同一試料の振とう24時間後と48時間後のヘッドスペース中TCE濃度を測定した結果、その変化率が5%以内となったことから、24時間を平衡到達時間とした。

本研究では、含水率の影響を検討するために、模擬土壌の含水率を変化させて回分式収着実験を行った。含水率0wt%の模擬土壌は、模擬土壌をガラスシャーレに秤量し、110℃で24時間乾燥した後、デシケータで室温まで冷却して調整した。また、水分を含む湿潤模擬土壌の調整は、含水率0wt%に調整した模擬土壌に目標の含水率となるように水を加えた後、20℃で24時間、回転式攪拌器を用いて30 rpmで振とうして行った。

3. 実験結果と考察

3.1 模擬土壌の物理化学的性質

上述の方法により生成した模擬土壌の物理化学的性質をTable 2に示す。本研究では、TCE等の揮発性有機塩素化合物の気相からの収着を考慮する際に最も重要であると考えられるCECおよび比表面積を、それぞれ

酢酸ナトリウム法およびエチレングリコール法により測定した³⁰⁾。なお、フミン酸については、これが水および有機溶媒に可溶であることから、CECおよび比表面積を正確に測定することが困難であった。

Table 2. Measured Characteristics of Model Solid Phases.

Model Solid Phase	Cation Exchange Capacity (meq/100 g)	Specific Surface Area (m ² /g)
Humic Acid	Not Measured	Not Measured
Montmorillonite	79.0	565
AlSi Gel	12.1	400
Fe Oxides	15.1	273
Mn Oxides	19.4	278
Montmorillonite + AlSi Gel	45.2	253
Montmorillonite + Fe Oxides	57.6	331

Table 2のCECおよび比表面積の測定値は、いずれの模擬土壌においても、自然土壌中に存在する各成分について測定されている値に相当するものとなった。複合模擬土壌に関しては、CEC、比表面積ともにそれを構成する各単一模擬土壌の単純な総和とはならなかった。これは、各模擬土壌間に相互作用が存在していることを示唆する結果である。モンモリロナイトと非結晶性ケイ酸アルミニウムゲルおよび非結晶性酸化鉄の複合模擬土壌の場合、非結晶性ケイ酸アルミニウムゲルおよび非結晶性酸化鉄はモンモリロナイトに新たなCECや比表面積を付加することにより、CECと比表面積を上昇させる作用と、モンモリロナイトの表面を被覆することによるCECや比表面積を減少させる作用とを同時に有していると考えられる。Table 2における複合模擬土壌のCECおよび比表面積の値は、これらの両作用が共存することを意味する結果である。

生成したケイ酸アルミニウムゲル、酸化鉄および酸化マンガン非結晶性は、アンモニウムオキサレート酸性溶液に100%可溶であることから検証された³⁰⁾。また、これらの各模擬土壌のそれぞれの金属含有量を測定した結果、それぞれAl=19.9wt%・Si=20.1wt% (Al/Siモル比=1.03)、Fe=51.8wt%およびMn=63.7wt%という値が得られ、これらの模擬土壌の組成式は、それぞれAlSi(OOH)_{2.5}、Fe(OH)₃、MnO_{1.97}であることがわかった。更に、複合模擬土壌の非結晶性の金属含有量をアンモニウムオキサレート酸性溶液での処理後に測定した結果、それぞれ3.68 meq-(Al+Si)/g-モンモリロナイトおよび3.92 meq-Fe/g-モンモリロナイトとなり、複合模擬土壌中の非結晶性ケイ酸アルミニウムゲルおよび非結晶性酸化鉄の組成式は、それぞれ、AlSi(OOH)_{2.7}およびFe(OH)₃であることがわかった。これらの結果は、CECおよび比表面積の測定値と共に、本研究で採用した模擬土壌の生成方法が妥当であることを示すものであった。

3.2 TCEの気相から土壌への吸着における土壌成分の影響

吸着等温線が線形の範囲内にあれば、吸着係数 (k_d) の値を比較することにより、TCEの気相から各模擬土壌への吸着を論じることが可能である。この場合、線形吸着等温式およびTCEの質量保存式は、それぞれ以下ようになる。

$$\frac{X}{M} = k_d C_s \quad (2)$$

$$C_B V_B = C_s V_s + X \quad (3)$$

式(2)および式(3)において、Xは模擬土壌に吸着されたTCEの質量 (g-TCE)、Mは模擬土壌の質量 (g-solid)、 C_B および C_s はそれぞれ模擬土壌を入れないバイアル瓶中および入れたバイアル瓶中の24時間攪拌後の気相中のTCE濃度 (g-TCE/mL)、 V_B および V_s はそれぞれ模擬土壌を入れないバイアル瓶中および入れたバイアル瓶

中の気相体積 (mL) である。式(2)と式(3)より次式が得られる。

$$\frac{C_B V_B}{C_S V_S} - 1 = k_d \frac{M}{V_S} \quad (4)$$

式(4)より、収着等温線が線形の場合には、収着係数 (k_d) は (M/V_S) と $\{(C_B V_B / C_S V_S) - 1\}$ との関係をプロットして得られる直線の傾きとして求められることになる。

Figure 2に、モンモリロナイトと非結晶性ケイ酸アルミニウムゲルの複合模擬土壌 (含水率0wt%) による収着実験の結果を式(4)に基づいてプロットした結果を示す。Figure 2より、実験結果は直線とはならず、下に凸の曲線となっていることがわかる。他の模擬土壌についても同様の結果が得られた。これは、TCEが気相から模擬土壌へ収着する場合には、収着等温線は非線形であり、線形の収着等温線を仮定した解析は適当ではないことを意味するものである。

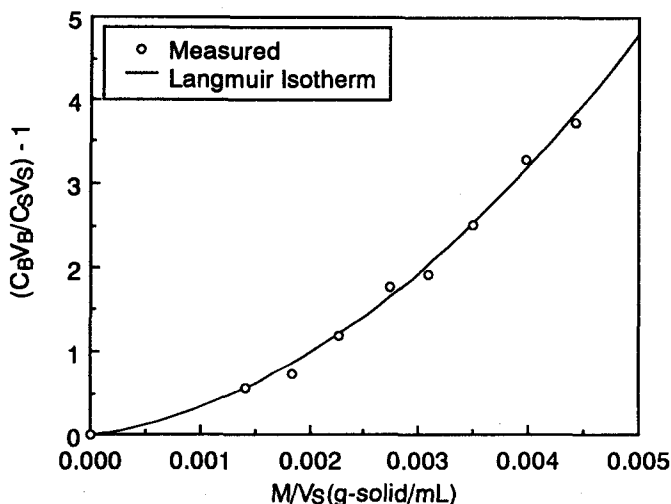


Figure 2. Sorption of TCE vapor onto the Binary Model Solid Phase of Montmorillonite coated by Amorphous Aluminosilicate Gel at Zero Moisture Content.

そこで本研究では、次式で表されるLangmuir型収着等温線による解析を試みた。

$$\frac{X}{M} = \frac{K Q C_S}{1 + K C_S} \quad (5)$$

式(5)において、 K は収着エネルギーに関連するパラメータ (mL/g-TCE)、 Q はTCEの模擬土壌への飽和収着量 (g-TCE/g-solid) である。式(3)および式(5)を連立させることによって、Langmuir型収着等温線を仮定した場合、上述の式(4)に相当する式として次式が得られる。

$$\frac{C_B V_B}{C_S V_S} - 1 = \left(\frac{K Q}{1 + K C_S} \right) \left(\frac{M}{V_S} \right) \quad (6)$$

本研究では、式(6)が非線形であるため、Langmuir型収着等温線のパラメータ (K および Q) は、Simplex法を利用して推定した³¹⁾。本研究では、Freundlich型収着等温線の適用も試みた。しかし、この場合の決定係数は、Langmuir型収着等温線を適用した場合のそれよりも小さくなった。従って、以下では、Langmuir型収着等温線に基づいて解析した結果について検討を加える。なお、前述のように、バイアル瓶中の収着前のTCE蒸気圧は、飽和蒸気圧の0.015%であることから、TCE蒸気の凝縮等の現象は考えられない。また同様の理由により、BET型収着等温線の適用は実施しなかった。

本研究では、回分式収着実験後の土壤中TCE濃度は測定していない。しかし、収着実験後にバイアル瓶のヘッドスペースの一部をTCEを含まない空気と置換することによって脱着実験を実施した結果、収着等温線と脱着等温線との相違（ヒステリシス）は認められなかった。これは、TCEの土壤表面での化学的分解等による消失はなく、バイアル瓶のヘッドスペース中から失われるTCEは、模擬土壤への収着によるものであることを示唆する結果であると考えられる。

Table 3に、含水率0wt%の各単一模擬土壤による回分式収着実験の結果に式(6)を適用して算出したKとQの推定値および決定係数（ R^2 ）の値を示す。また、Figure 2には、式(6)に基づいて推定した曲線を実験結果と共に表示した。

Table 3. Langmuir Parameters for TCE Vapor Phase Sorption onto Individual Model Solid Phases of Zero Moisture Content.

Model Solid Phase	K (mL/g-TCE)	Q (g-TCE/g-solid)	KQ (mL/g-solid)	R^2
Humic Acid	9.721×10^6	8.923×10^{-6}	8.673×10^1	0.9943
Montmorillonite	3.254×10^8	2.685×10^{-5}	8.735×10^3	0.9936
AlSi Gel	5.750×10^8	5.961×10^{-5}	3.427×10^4	0.9997
Fe Oxides	3.580×10^8	4.425×10^{-5}	1.584×10^4	0.9901
Mn Oxides	9.157×10^8	7.325×10^{-5}	6.708×10^4	0.9859

Table 3に示した決定係数の値がいずれも0.98以上となっていることから、各模擬土壤へのTCEの気相からの収着の解析のためには、Langmuir型収着等温線が適当であることがわかる。なお、Table 3には、本研究において、TCEの気相から土壤への収着を比較・検討するために利用した収着係数（KQ：Langmuir型収着等温線が線形の範囲内、即ち、気相中のTCE濃度が低い範囲内における収着係数）の値を併せて示した。

Table 3において、含水率0wt%の各単一模擬土壤のKQの値を比較すると、非結晶性酸化マンガン>非結晶性ケイ酸アルミニウムゲル>非結晶性酸化鉄>モンモリロナイト>フミン酸の順となっていることがわかる。また、フミン酸のKQの値は、他の無機の模擬土壤のそれよりも約2～3桁低いこともわかる。これは、TCEの気相からの収着においては、土壤の無機成分が重要な役割を果たし、水相からの収着において重要であった土壤の有機成分は、収着にほとんど寄与しないことを示唆する結果である。

含水率0wt%の単一模擬土壤のKQと、CECおよび比表面積との相関係数をTable 4に示す。Table 4より、KQと、CECおよび比表面積との相関は低いことがわかる。これは、各模擬土壤は異なった収着機構を有し、各模擬土壤への収着能はCECや比表面積では評価できないことを示す結果である。また、含水率0wt%の自然土壤へ

Table 4. Correlation of TCE Vapor Phase Sorption Coefficients (KQ) at Zero Moisture Content to the Characteristics of Individual Model Solid Phases.

Solid Characteristics	R^2
Cation Exchange Capacity	0.244
Specific Surface Area	0.018

の収着係数が、これらの物理化学的指標と高い相関を示すという従来の研究結果²⁾と相反するものである。

なお、自然土壤を用いた従来の研究²⁾は、バイアル瓶のヘッドスペース中に残存するTCE濃度の測定をガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS）により実施したことから、バイアル瓶中の収着前のTCE蒸気圧は、飽和蒸気圧の0.073%に設定した。これは、本研究で設定した初期TCE濃度（飽和蒸気圧の0.015%）よりも高い。

そこで本研究では、この初期TCE濃度による影響を検討するために、初期TCE濃度を飽和蒸気圧の0.015%として、自然土壌による回分式収着実験を行った。その結果、初期TCE濃度の相違による実験結果への有意な影響は確認されなかった。

TCEが気相から収着する場合の自然土壌中における各土壌成分の寄与は、各土壌成分の収着能だけでなく、各土壌成分の自然土壌中での成分重量比にも依存することによって考えられる。Table 3にみられるように、非結晶性ケイ酸アルミニウムゲル、非結晶性酸化鉄および非結晶性酸化マンガンは、モンモリロナイトよりも大きなKQの値を有している。しかし、非結晶性ケイ酸アルミニウムゲル、非結晶性酸化鉄および非結晶性酸化マンガンの自然土壌中での成分比は、結晶性粘土のそれに比較してかなり小さい(約1-6 meq metal/g clay)²⁸⁾。従って、TCEの気相から自然土壌への収着における非結晶性ケイ酸アルミニウムゲル、非結晶性酸化鉄および非結晶性酸化マンガンの寄与は、結晶性粘土のそれに比較して小さくなる。含水率0wt%の自然土壌の場合は、自然土壌の膨潤性粘土重量比と、TCEの気相からの収着係数との間に高い相関が認められることがわかっている²⁾。また、自然土壌の膨潤性粘土重量比は、自然土壌のCECおよび比表面積とも相関があることも報告されている³²⁾。従って、含水率0wt%の自然土壌において観測される、CECおよび比表面積と、TCEの気相からの収着係数との間の高い相関は、収着能、自然土壌中の成分重量比およびCECや比表面積のいずれもが大きい成分(即ち、膨潤性粘土成分)の存在によって生ずるものと考えられる。以上より、TCEが気相から自然土壌へと収着される場合には、その主たる収着部位は膨潤性粘土であると推察される。

自然土壌を構成する各土壌成分が互いに独立して存在しているならば、TCEの気相から自然土壌への収着係数(KQ_{NS})は、各土壌成分の重量比(f_i)と収着係数(KQ_i)とから次式により推定することが可能である。

$$KQ_{NS} = \sum_{i=1}^n \{f_i KQ_i\} \quad (7)$$

式(7)において、 n は自然土壌を構成する土壌成分の数である。Table 5に、本研究で用いた2種類の複合模擬土壌(含水率0wt%)について、回分式収着実験から得られたKQの実測値と、式(7)に基づくKQの計算値を示す。Table 5より、いずれの複合模擬土壌の場合も、実測値が、計算値あるいはモンモリロナイトへのKQの実測値(Table 3)よりも小さいことがわかる。これは、複合模擬土壌中では各土壌成分が独立には存在しないことを示す結果である。非結晶性ケイ酸アルミニウムゲルおよび非結晶性酸化鉄は粒径が非常に小さい(3.0 nm以下)ことから³³⁾、これらはモンモリロナイトの粘土層間に入り込み、モンモリロナイト表面を被覆することがわかっている。この結果として、モンモリロナイト表面に本来存在する収着部位が減少すると考えられる。また、Table 5において、2種の複合模擬土壌のKQの実測値を互いに比較すると、非結晶性ケイ酸アルミニウムゲルを含む複合模擬土壌の方が、非結晶性酸化鉄を含む複合模擬土壌よりも小さくなっている。CECおよび比表面積の測定結果についても同様の傾向が認められる(Table 2)。これは、非結晶性ケイ酸アルミニウムゲルの方が、非結晶性酸化鉄よりも、モンモリロナイトの収着部位をより効果的に減少させることによって考えられる。

湿潤模擬土壌(含水率 ≤ 6.8 wt%)を用いて、TCEの気相からの収着を回分式に測定した結果、いずれの模擬土壌についても含水率の上昇に伴いKQの値が減少し、模擬土壌が水分を含むことによって、TCEの収着が抑制されることが確認された。Table 6に、各模擬土壌について、含水率1wt%あたりのKQの値の減少率を算出した結果を示す。Table 6において、各単一模擬土壌におけるKQの減少率を比較すると、非結晶性酸化マンガン>モンモリロナイト>非結晶性ケイ酸アルミニウムゲル=非結晶性酸化鉄>フミン酸の順となることがわかる。これは、各模擬土壌に含まれる水の存在位置に相違があることに起因するものと考えられる。即ち、KQの減少率が大きい模擬土壌では、TCEを収着することが可能な部位に競合物質としての水が比較的多く存在し、これが結果的にTCEの収着部位を遮断することになるため、TCEの収着が抑制されることに

Table 5. Comparison of Measured and Estimated Sorption Coefficients (KQ) for Binary Model Solid Phases of Zero Moisture Content.

Binary Model Solid Phase	Sorption Coefficient {KQ (mL/g-solid)}	
	Measured	Calculated (Sorptive Additivity Concept)*
Montmorillonite + AlSi Gel	2.249×10^3	1.060×10^4
Montmorillonite + Fe Oxides	5.518×10^3	9.628×10^3

* Calculated with Equation (7).

なる。気相中のTCEが模擬土壤表面に存在する水に溶解してから模擬土壤に収着するといった収着経路も想定することができる。しかし、本研究で設定したような比較的低い含水率の範囲内では、この水分を介しての収着の影響は無視できる程度のものであると考えられる³⁴⁾。

Table 6より、含水率の上昇に伴うKQの減少率は、いずれの複合模擬土壤の場合も、モンモリロナイトの減少率に比較して大きいことがわかる。これは、複合模擬土壤に含まれる水がこれを構成する各模擬土壤間で均一に分布していないことに起因するものと考えられる。モンモリロナイトが水分を含むことによるKQの減少率は、非結晶性ケイ酸アルミニウムゲルあるいは非結晶性酸化鉄のそれらに比較して大きい。即ち、複合模擬土壤中においては、モンモリロナイトに含まれる水の方が、非結晶性ケイ酸アルミニウムゲルあるいは非結晶性酸化鉄に含まれる水

よりも、TCEの収着を抑制する効果が大きい。従って、複合模擬土壤のKQの減少率がモンモリロナイトのそれよりも大きいという本研究の結果は、複合模擬土壤中では、モンモリロナイトの含水率の方が、非結晶性ケイ酸アルミニウムゲルあるいは非結晶性酸化鉄の含水率よりも大きいと考えることで説明することができる。

Table 6. Reduction in TCE Vapor Phase Sorption Coefficients (KQ) with Increase of 1wt% Moisture from Zero Moisture Content for Model Solid Phases.

Model Solid Phase	Reduction in KQ (%)
Humic Acid	11.5
Montmorillonite	17.2
AlSi Gel	14.5
Fe Oxides	14.4
Mn Oxides	19.3
Montmorillonite + AlSi Gel	19.9
Montmorillonite + Fe Oxides	18.8

自然土壤を用いたTCEの気相か

らの収着実験の結果からも、土壤成分間で水が不均一に分布していることを推論することができる。自然土壤の場合、含水率の上昇に伴うTCEの収着の抑制の程度は、自然土壤の成分組成により影響を受け、有機成分重量比が大きく、膨潤性粘土重量比が小さい自然土壤ほど、その程度が小さい傾向があることがわかっている³⁴⁾。自然土壤中では、フミン酸に代表される有機成分と膨潤性粘土とが、非結晶性ケイ酸アルミニウムや非結晶性酸化鉄を介して間接的に結合している。Table 6にみられるように、モンモリロナイトを主成分とする2種の複合模擬土壤へのTCEの収着は、フミン酸への収着に比べ、水による抑制効果が大きい。このことから、自然土壤中においては、有機成分に含まれる水分は、無機成分に含まれる水分に比べて、TCEの収着を抑制する効果が小さいと考えられる。従って、水による収着の抑制が自然土壤の有機成分や膨潤性粘土の重量比によって異なるのは、自然土壤中に含まれる水が有機成分の方に多く偏在することによって、自然土壤中のTCEの主な収着成分である膨潤性粘土の含水率が自然土壤全体の含水率よりも低くなっていることによるものと推察できる。

4. 結論

本研究では、気相から自然土壌へのTCEの吸着に及ぼす土壌成分組成の影響を評価することを目的として、実験室内で生成した模擬土壌を用いた回分式吸着実験を行った。本研究で得られた結論を要約すると以下のようになる。

1. 単一模擬土壌のTCE吸着能と、各単一模擬土壌に対応する自然土壌中の土壌成分の重量比を検討した結果、含水率が0wt%の条件下では、TCEの気相から自然土壌への吸着において最も重要な土壌成分はモンモリロナイトによって代表される膨潤性粘土であり、主にこの土壌成分によって自然土壌のTCE吸着特性が決定されることがわかった。
2. モンモリロナイトおよびモンモリロナイトを主成分とする複合模擬土壌による実験結果を検討した結果、自然土壌においては、土壌成分間の相互作用（非結晶性ケイ酸アルミニウムあるいは非結晶性酸化鉄による膨潤性粘土のTCE吸着部位の遮断）によって、TCEの吸着が抑制されることがわかった。
3. 模擬土壌において含水率がTCEの吸着に及ぼす影響を検討した結果、含水率の上昇に伴って、自然土壌へのTCEの吸着は起こりにくくなり、また、その減少程度は、無機土壌成分の方が有機土壌成分よりも大きいことがわかった。更に、湿潤状態においては、有機土壌成分重量比が高く、膨潤性粘土重量比が低い自然土壌ほど、含水率の影響を受けにくいことから、自然土壌に含まれる水分は有機土壌成分の方に多く偏在していることが示唆された。

参考文献

- 1) Karickhoff, S. W. et al. (1979) Water Research, **13**, 241-248.
- 2) Shimizu, Y., Takei, N. & Terashima, Y. (1992) Water Science & Technology, **26**, 79-87.
- 3) Davies-Colley, R. J., Nelson, P. O. & Williamson, K. J. (1984) ES&T, **18**, 491-499.
- 4) Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (1984) Trace Elements in Soils and Plants.
- 5) Knezevic, M. Z. & Chen, K. Y. (1977) Chemistry of Marine Sediments, pp. 223-239.
- 6) Schnitzer, M. & Khan, S. U. (1972) Humic Substances in the Environment.
- 7) Stevenson, F. J. (1972) Journal of Environmental Quality, **1**, 333-343.
- 8) Hassett, J. J. & Anderson, M. A. (1979) ES&T, **13**, 1526-1529.
- 9) Means, J. C., Wood, S. G., Hassett, J. J., & Banwart, W. L. (1980) ES&T, **14**, 1524-1528.
- 10) Posner, A. M. & Quick, J. P. (1964) ES&T, **14**, 457-460.
- 11) Sposito, G., Holtzclaw, K. M., Johnson, C. T., & LeVesque-Madore, C. S. (1981) Soil Science Society of America Journal, **45**, 1079-1090.
- 12) Ahlrichs, J. I. (1972) Organic Chemicals in the Soil Environment, pp. 3-46.
- 13) Schwarzenbach, R. P. & Westall, J. (1981) ES&T, **15**, 1360-1367.
- 14) Hem, J. D., Roberson, C. E., Lind, C. J., & Polzer, W. L. (1973) U.S. Geological Survey Water Supply Paper 1827-E, E1-E55.
- 15) Luciak, G. M. & Huang, P. M. (1976) Soil Science Society of America Proceedings, **38**, 235-244.
- 16) Wada, K. & Kubo, H. (1975) Journal of Soil Science, **26**, 100-111.
- 17) Wada, K. (1977) Minerals in Soil Environments.
- 18) Chuklov, F. V., Zryagin, B. B., Emilova, L. P., & Garshov, A. I. (1972) Proceedings of the International Clay Conference, 397-404.
- 19) Schwertmann, U. & Fisher, W. R. (1973) Geoderma, **10**, 237-247.
- 20) Schwertmann, U. & Taylor, R. M. (1977) Minerals in Soil Environments, pp. 145-180.
- 21) Davis, J. A. & Leckie, J. O. (1978) ES&T, **12**, 1309-1315.

- 22) Morgan, J. J. & Stumm, W. (1964) Journal of Colloid Science, 19, 347-359.
- 23) Kormann, C. , Bahnemann, D. W. , & Hoffmann, M. R. (1988) ES&T, 22, 798-806.
- 24) Stumm, W. & Morgan, J. J. (1981) Aquatic Chemistry.
- 25) Levy, R. & Francis, C. W. (1976) Geoderma, 15, 361-370.
- 26) Burchill, S. , Greenland, D. J. , & Hayes, M. H. B. (1981) The Chemistry of Soil Processes, pp. 221-400.
- 27) Tullock, R. J. & Roth, C. B. (1975) Clays & Clay Minerals, 23, 27-32.
- 28) Jenne, E. A. (1968) Trace Inorganics in Water, pp. 337-387.
- 29) U. S. EPA. (1982) EPA-560/6-82-003.
- 30) Klute, A. (1982) Methods of Soil Analysis.
- 31) Nelder, J. A. & Mead, R. (1965) Computer Journal, 7, 308-313.
- 32) Foth, D. H. (1978) Fundamentals of Soil Science.
- 33) Shimizu, Y. (1990) PhD Dissertation.
- 34) Ong, S. K. & Lion, L. W. (1991) Water Research, 25, 29-36.