

土壌内における揮発性有機化合物の遅延特性の検討

山口県 正員○安渡 之訓
 広島大学工学部 正員 山口登志子
 広島大学工学部 正員 福島 武彦

1. はじめに

近年、トリクロロエチレン、ベンゼンなどの揮発性有機化合物（VOC）による土壌・地下水汚染深刻な問題となっている。本研究では、土壌ガス吸引法などによる実際の汚染土壌浄化時の環境を再現するため、土壌マイクロカラムを用いて、気相VOCの不飽和土壌中における移動の遅延を、移流分散条件で測定し、気相VOCの土壌内移動の遅延に与える土壌水分量、土壌特性、VOCの種類、温度の影響について調べる。また、バッチ実験（拡散条件）との違いについても検討する。

2. 実験方法

気相VOCの遅延の評価には、遅延係数を用いる。遅延係数を決定するために、土壌マイクロカラム（内径10mm、長さ約20cm）をガスクロマトグラフに組み込み、水分調節器によりカラム内土壌の水分を調節しながら実験を行う（Fig.1）。土壌マイクロカラム法により、Table1に示す6種類の土壌を用いて、気体VOC（トルエン、トリクロロエチレン（TCE）、1,1,1-トリクロロエタン（TCA））のリテンションタイムを測定し、遅延係数を決定する。Table2には、マイクロカラムに充填した土壌の特性を示す。なお、遅延係数は次に示す移流分散方程式の理論解を用いて決定できる。

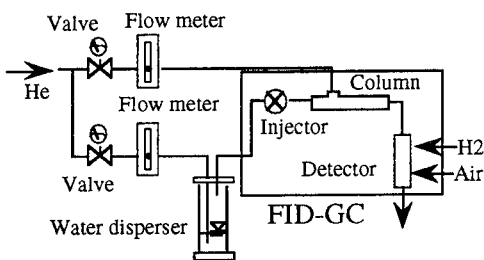


Fig.1 Schematic diagram of the micro-column apparatus to measure Retention Time.

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

ここに、R：遅延係数、C（x,t）：気体濃度、D₀：分散係数、u₀：間隙内平均流速、x：土壌内距離、t：時間である。ここで、気体の移動速度u、分散係数Dである。

一般に遅延係数Rは線形可逆平衡吸着を説明するために導入される係数であるが、土壌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=u₀/u）として、土壌内での移動性を示す指標となる。

3. 実験結果および考察

(1) 土壌水分量の影響

トルエンを用いた結果をFig.2に示す。カラム温度は40℃、流量は10ml/minである。Fig.2より、ある水分量までは水分量

Table1 Characteristics of soil micro-columns.

Column	Length (cm)	E.L. (cm)	I.D. (mm)	φ (μm)	θ (%)	ρ _b (g/cm ³)
Masa No.1	20	16.5	10	425~212	46.7	1.40
Masa No.2	25	20.8	10	425~212	58.2	1.09
Masa No.3	25	21.1	10	425~212	56.1	1.15
Yolo loam No.1	25	21.3	10	425≥	50.9	1.30
Yolo loam No.2	25	21.1	10	425≥	54.9	1.19
Lundgaard No.1	20	15.5	10	425≥	39.9	1.58
Lundgaard No.2	25	21.1	10	425≥	40.7	1.56
Lundgaard No.3	25	19.1	10	425≥	45.7	1.43
Lundgaard No.4	25	20.8	10	425≥	37.9	1.61
Andosol A	25	18.0	10	425≥	67.6	0.76
Andosol B	25	21.3	10	425≥	65.0	0.85
Poulsrup	20	16.2	10	425≥	47.5	1.35

E.L.: Effective Length, I.D.: Inner Diameter, φ: Soil Particle Diameter, θ: Porosity, ρ_b: Soil bulk density

Table2 Properties of Soils.

Soil	O.C.(%)	CEC(meq/100g)	S.A.(m ² /g)	S.G.	sand(%)	silt(%)	clay(%)
Masa	0.07	2.7	10.3	2.62	97.7	1.5	0.8
Yolo loam	1.05	21.1	80.6	2.65	33	49	18
Lundgaard sand	1.12	8.8	10.8	2.63	80.2	13.2	4.8
Andosol A	8.3	17.7	20.1	2.32	26.3	59.6	14.1
Andosol B	3.5	29.4	86.3	2.44	40.1	31.2	28.7
Poulsrup forest soil	1.8	23.1	20.1	2.57	67.8	27.3	4.9

O.C.: Organic Carbon Content, S.A.: Specific Surface Area, S.G.: Specific Gravity

の増加とともに $\log R$ が指数関数的に減少し、最小値に達した後、徐々に上昇し、その後、 R はほぼ一定の値をとっている。この傾向は、TCE, TCA についても同様に見られた。

(2) 有機炭素量 (O.C.) の影響

Fig.3 に 3 種類の粗粒土におけるトルエンのデータを示す。Fig.3 より、 $0.01 \text{ g H}_2\text{O/g soil}$ 以上の水分量では R に明確な差がある。この範囲は、土粒子を覆う水層が 4 層以上の範囲に対応しており、この領域においては O.C. が多いほど R は高い値をとっている (Table 2 参照)。また、O.C. と (1) で述べた Fig.3 の R の最小値とは非常に高い相関を示したため、 R の最小値を決定する因子として、有機炭素量が重要であるといえる。

(3) VOC の種類の影響

Fig.4 より、 R はトルエン、TCE、TCA の順に大きい。これは化学物質の沸点の順に対応しており、沸点が低いほど R が小さい。これは、沸点の低い物質ほど、同一温度では分子の活性が大きいためと考えられる。

(4) バッチ実験とフロー実験との違い

拡散条件と移流分散条件での遅延を比較検討するため、トルエンを用いた実験結果を Fig.5, Fig.6 に示す。カラム温度は 25°C である。Fig.5, Fig.6 とともに、ある水分量以下では、バッチ実験¹⁾ とフロー実験との R に大きな差が見られる。これは、一般的にバッチ実験は、気相 VOC が土壌へ収着するプロセスのみから R を決定するのに対して、フロー実験では、収着プロセスと脱着プロセスが同時に生じているためと考えられる。つまり、Fig.5 と Fig.6 で見られた R の差は、ヒステリシス (気相 VOC の土壌への収着量と脱着量との差) によるものと考えられる。よって、土壌ガス吸引法の浄化予測を行う場合、バッチ実験の R を用いると過剰に見積もってしまうので、フロー実験から決定した R を用いる方が適切と考えられる。

4. まとめ

移流分散条件では、遅延係数 R は土壌水分量の増加とともに指数関数的に減少して最小値を取り、その後は直線的に漸増し、最終的に一定の値をとった。この R の最小値と有機炭素量は、高い相関を示した。また、乾燥条件下における不飽和土壌内の遅延に及ぼす比表面積の影響は大きい。 R は、沸点の高い VOC ほど大きな値を示し、温度が高いほど移動の遅延は小さくなる。低水分量範囲では、拡散条件と移流分散条件との R に大きな差が見られたことから、線形可逆平衡吸着という仮定から導かれる理論的相関関係は成立しないといえる。

参考文献

1) L.W.Petersen et al. : Volatile

Organic Vapor Diffusion and Adsorption in Soil, J. Environ. Qual., pp799~805, 1994.

Fig.5 Comparison of Micro-column method and Batch method for Yolo loam.

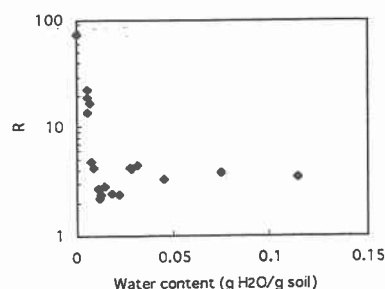


Fig.2 Effect of water content on retardation factor for Masa.

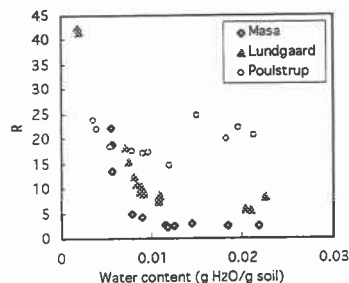


Fig.3 Effect of specific surface area on retardation factor.

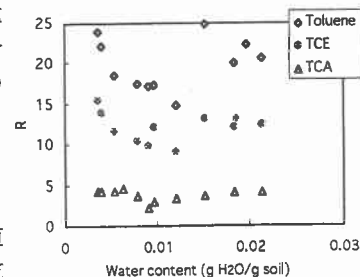


Fig.4 Effect of VOC types on retardation factor for Poulsrup forest soil.

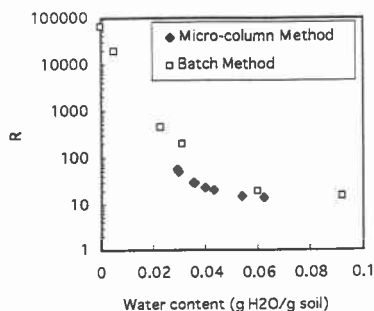


Fig.5 Comparison of Micro-column method and Batch method for Yolo loam.

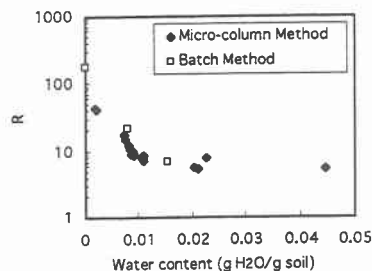


Fig.6 Comparison of Micro-column method and Batch method for Lundgaard sand.