

ETBE の移流・分散特性に関する研究

岡山大学大学院環境学研究科 正会員 西垣誠 小松満
 復建調査設計株式会社 正会員 菅野雄一
 岡山大学大学院環境学研究科 学生会員 西面志保 ○上田純一

1. はじめに

地球温暖化対策の一環として、植物由来物質 ETBE が配合されたバイオガソリンの導入が国際的に推進されている。ETBE は水溶性が高く、強いエーテル臭を有すること及び地下水中では微生物に分解されにくい特徴をもつ。ETBE は、発がん性等の健康被害のリスクは小さいと推測される物質ではあるが、一旦地下水へ溶け込むと、そのエーテル臭により地下水の品質が大きく低下すると推測される。筆者らは、本格的なバイオガソリン導入に当り、バイオガソリンによる土壌・地下水汚染のリスク評価手法の研究を行っている。本報では、その研究の一環として、地下水中での ETBE の移流分散特性をバッチ試験及びカラム試験により求めた結果を報告する。

2. ETBE の物性

表-1 に ETBE とベンゼンの物性値を示す。ベンゼンは不純物としてガソリンに 1%以下程度含まれている物質である。ETBE は、2007 年時点で 3%、今後最大 10%まで混入される予定である。表-1 から、ETBE の水への溶解性が比較的高いことが分かる。ETBE は高い揮発性も有する。

3. 試料土壌の物性

後述する試験では試料土壌として豊浦砂、まさ土、黒ボク土を使用した。図-1 に粒径加積曲線を、表-2 に基礎物性の一覧を示す。

3. カラム試験

3.1 試験方法 ETBE の移流分散特性を求めため、カラム試験を行った。試料土壌には豊浦砂を用いた。図-2 にカラム試験装置の概略図を示す。試験手順は以下の通りである。①円筒カラムに乾燥密度 1.5g/cm^3 (間隙率 $n:0.43$) で試料土を水中落下法により充填し、飽和供試体を作成した。②蒸留水を上から下へ定常通水した後、所定濃度の NaCl 溶液を定常通水し、電気伝導度計で流出水の電気伝導度 (EC) を計測した。この結果より得られる破過曲線から、試料土の有効間隙率を求めた。③所定濃度の ETBE 溶液を定常通水し、流出水の EC を計測するとともに、ETBE 濃度を測定した。なお、ETBE 濃度の測定には、GC-FID 法による分析と、臭気測定器による簡易測定の 2 方法を適用した。

3.2 結果と考察 試験は、水頭差 4, 8, 10cm の 3 ケースで実施した。図-3 に ETBE 溶液の破過曲線を示す。同図には、GC-FID 法による分析、EC 計測、臭気測定の結果を示す。EC 測定の結果は安定しているが、GC-FID 法及び臭気測定の結果は不安定である。これは、ETBE の揮発の影響によるものである。図-3 より、EC 計測と GC-FID 法、及び EC 計測と臭気測定による破過曲線は概ね一致していると判断した。表-3 に ETBE の移流分散特性を求めた結果を、図-4 に EC 計測から得た間隙内流速と分散係数の関係を示す。これらの図表から、縦分散

表-1 ETBE, ベンゼンの物性^{1), 2)}

	ETBE	ベンゼン
密度 (g/cm ³)	0.73	0.88
水への溶解度 (mg/L 25°C)	12000	1790
ヘンリー定数 (-)	0.109	0.17
オクタノール - 水分配係数 log K _{ow} (-)	1.92	2.13

表-2 試料土壌の物性

	豊浦砂	まさ土	黒ボク土
土粒子密度 ρ_s (g/cm ³)	2.65	2.67	2.43
強熱減量 L _i (%)	0.43	2.83	21.11

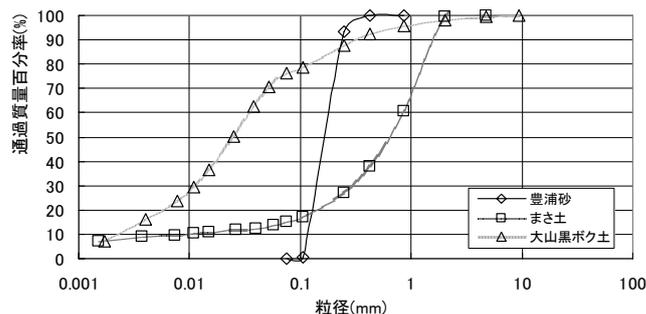


図-1 試料土壌の粒径加積曲線

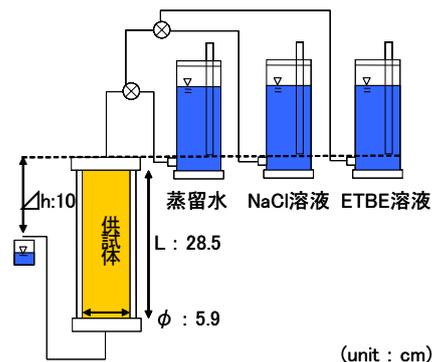


図-2 カラム試験概略図

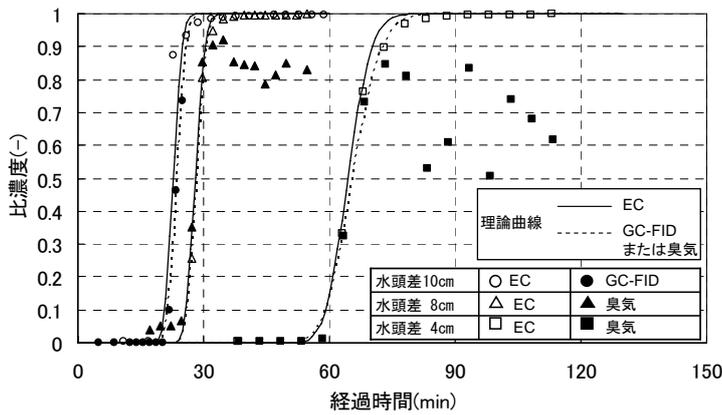


図-3 ETBE 溶液の破過曲線

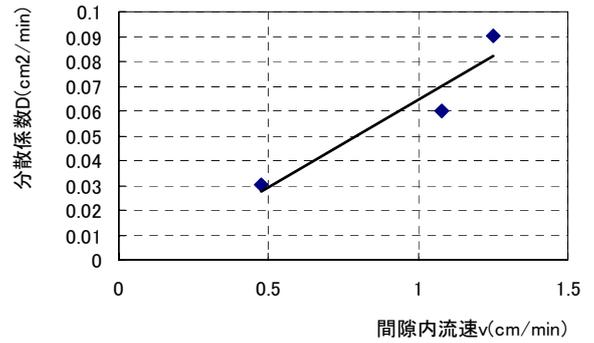


図-4 間隙内流速と分散係数

長 $\alpha_L = 0.07\text{cm}$ が得られ、間隙内流速と分散係数に線形関係が見られた。また、ETBE の遅延係数は $1 \sim 1.05$ であり、ほとんど吸着しないことが分かる。

表-3 カラム溶出試験同定値

水頭差 (cm)	4		8		10		
濃度計測方法	EC	臭気	EC	臭気	EC	GC-GID	臭気
有効間隙率 n_e (-)	0.42		0.43		0.43		
分散係数 D (cm^2/min)	5.0×10^{-8}	7.0×10^{-8}	1.0×10^{-7}	1.0×10^{-7}	1.5×10^{-7}	1.5×10^{-7}	3.0×10^{-7}
遅延係数 R (-)	1.04	1.05	1.03	1.03	1.00	1.02	1.03
分配係数 K_d (L/kg)	1.1×10^{-2}	1.4×10^{-2}	8.6×10^{-3}	8.6×10^{-3}	0	5.8×10^{-3}	8.6×10^{-3}

4. バッチ式吸着試験

4.1 試験方法 試験には、豊浦砂、まさ土、大山黒ボク土を用いた。試験方法は次の通りである。

$$Q = \frac{(C_a - C_b) \times 0.2(L)}{0.02(kg)} \quad (1)$$

①4 通り ②乾燥試料土壌 20g を投入し、振とう機で 4 時間攪拌する (振とう回数 200 回/分、振とう幅 4~5cm、常温・常圧)。

$$Q = K_d C_b \quad (2)$$

③メンブレンフィルター ($0.45 \mu\text{m}$) で溶液をろ過し、GC-FID 法によりろ液及び①の溶液の ETBE 濃度を測定する。式 (1) から吸着量を求め、Henry 式 (2) を適用し分配係数を算出した。ここで、 Q : 土壌乾燥単位重量当りの吸着量 (mg/kg)、 C_a : 振とう前濃度 (mg/L)、 C_b : 振とう後濃度 (平衡液相濃度) (mg/L)、 K_d : 分配係数 (L/kg) である。

4.2 結果と考察 図-5 に平衡液相濃度と吸着量を示す。表-4 にバッチ試験結果から得られた分配係数及び土壌有機炭素重量比から推定した分配係数を示す。土壌有機炭素重量比からの推定には Karickhoff らの式³⁾

を用い、強熱減量の値を参考にした。同表より、バッチ式試験から得られた分配係数が 1~3 オーダー程度大きい値であることが分かる。有機炭素重量比より求めた分配係数とカラム試験から求めたものは概ね一致した。

5. まとめ

ETBE は砂質地盤では吸着されにくく汚染が拡大しやすい物質であり、また ETBE の有機物への吸着性が小さいことが分かった。本研究のカラム試験では ETBE 溶液の破過を調べるために電気伝導度計を用いたが、ETBE のような非電解物質が対象の場合にも電気伝導度計を適用できることが分かった。

参考文献 1) 東京化成工業株式会社：製品安全データシート tert-Butyl Ethyl Ether, pp.1-4, 2008.

2) James F. PANKOW: The Urban Atmosphere as a Non-Point Source for the Transport of MTBE and Other Volatile Organic Compounds to Shallow Groundwater, ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, Vol.31, No.10, p.2822, 1997.

3) 地盤工学会：土壌・地下水汚染の調査・予測・対策, p.225, 2002.

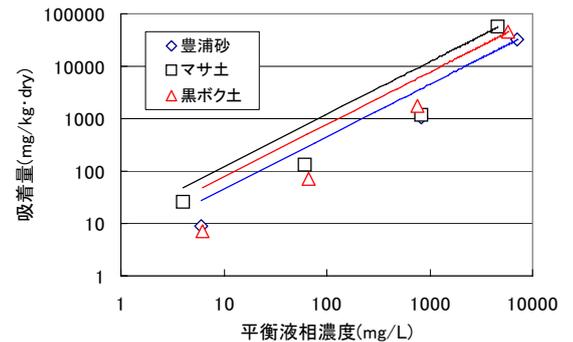


図-5 平衡液相濃度と吸着量

表-4 分配係数 K_d (L/kg)

	豊浦砂	マサ土	黒ボク土
バッチ式試験	4.46	12	7.66
理論式	4.7×10^{-3}	3.3×10^{-2}	2.5×10^{-1}