

Analysis of preferential flow and diffusion distance of pollutants in air-sparging

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2018-11-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Kawanishi, Takuya メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00052618

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



KAKEN
2002
85

金沢大学

土壌ガススパーキング法等における短絡流と 汚濁物質の液相拡散距離の解析

(研究課題番号：13680642)

平成13年度～平成14年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))
研究成果報告書

金沢大学附属図書館



0300-02190-9

平成15年3月

研究代表者 川西 琢也

(金沢大学工学部助教授)

学

はしがき

本研究は、土壌・地下水汚染の除去技術であるエアースパーキングにおける物質移動速度を解析したものである。エアースパーキングや土壌ガス吸引などの土壌気相を通じて汚染物質を回収する技術においては、低濃度の汚染物質が長期間にわたって徐々に流出する現象が観察されることが知られている。この原因としては、これまでは、マイクロ孔内の拡散が非常に遅く、しかも分布を持っているためであると解釈されてきた。しかしながら、我々は、この tailing が、土壌気相と液相との分布の形により生ずる、土壌中における液相中の拡散距離の分布によるものではないと考えた。これを実証するため、マイクロ孔をほとんど持たない砂を媒体とし、炭酸ガスを溶解トレーサーとして、小型ライシメーターで汚染物質の模擬回収実験を行った。その結果、tailing が観察され、この現象が、マイクロ孔拡散ではなく、土壌中での気相と液相の分布によっても生ずることが明らかとなった。さらに、その tailing の形から、土壌中の液相中拡散距離が、べき乗則に従うこと、そのべき乗の指数が、1.05～1.15 の程度であることが示された。

研究組織

研究代表者： 川 西 琢 也 (金沢大学大学院自然科学研究科助教授)
研究分担者： 林 良 茂 (金沢大学工学部教授)

研究経費

平成13年度	2,500千円
平成14年度	1,100千円
計	3,600千円

研究発表

(1) 学会誌等

- Kawanishi, T., Amano, H., Masani, E., Hayashi, Y., Kamata, N., Kubo, M., Fujita, M. and Muramoto, K., Estimation of soil degradation rate constants from vertical distribution of soil carbon content, *J. Chem. Eng. Japan* (in press).
- Dadang, S., 林良茂, 清水宣明, 川西琢也, 電気分解による水素を利用した脱窒反応装置の研究, 用水と廃水 (印刷中)
- 竹山友潔, 林良茂, MMR Talukder, 清水宣明, 川西琢也, 荻野千秋, フーリエ変換赤外分光光度計によるAOT-isooctane系逆相ミセル内水相の構造解析, 化学工学論文集, 29, No.1, 124-130, 2003.1.
- Talukder, M. M. R., Takeyama, T., Hayashi, Y., Wu, J. C., Kawanishi, T., Shimizu, N., Ogino, C., Improvement of Enzyme Activity and Stability by the Addition of Low Molecular Weight Polyethylene Glycol (PEG) to the AOT/Isooctane Reverse Micellar System, *App.Biochem. Bioeng.* (in press).
- Dadang, S., Kawanishi, T., Shimizu, N., Hayashi, Y., Nitrate Removal Rate in a Continuous Column Denitrification Reactor Using Hydrogen Generated by Electrolysis with Carbon Anodes and Stainless Cathodes, *Water Sci. Technol.* 46, No. 11-12, 39-44, 2002.
- Toda, H., Uemura, Y., Okino, T., Kawanishi, T. and Kawashima, H., Use of nitrogen stable isotope ratio of periphyton for monitoring nitrogen sources in a river system. *Water Sci. Technol.*, Vol. 46, No. 11-12, 431-435, 2002.
- Shimizu, N., Ogino, C., Kawanishi, T. and Hayashi, Y., Fractal analysis of *Daphnia* motion for acute toxicity bioassay, *Environ. Toxicol.*, Vol. 17, No. 5, 441-448, 2002.10
- Toda, H., Mochizuki, Y., Kawanishi, T. and Kawashima, H., Denitrification in shallow groundwater in a coastal agricultural area in Japan. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 63, No. 2-3, 167-173, 2002.7
- Dadang, S., 川西琢也, 清水宣明, 林良茂, 炭素電極を用いた電気分解による水素を利用した脱窒反応装置の速度解析, 水環境学会誌, 24, 7, 454-458, 2001.7.
- Hayashi, Y., Talukdar, MMR., Wu, T., Takeyama, T., Kawanishi, T. and Shimizu N., Increased activity of *Chromobacterium viscosum* lipase in AOT reverse micelles in the presence of short chain methoxypolyethylene glycol., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 844-850, 2001.

(2) 学会発表

- Kawanishi, T. and Hayashi, Y., How heterogeneity matters in water-soil environmental research, Proc. 1st. International Symposium of of the Kanazawa University 21st-century COE Program, March 17, 18, 2003, Kanazawa.
- Kawanishi, T., Kariya, S. and Hayashi, Y., Gas diffusion in unsaturated porous media: pore connectivity, hysteresis and power law, AGU Fall meeting, 2001, December, 10-14, 2001, San Francisco.

2. エアースパーキング法における汚濁物質回収速度に関する研究

目次

第1章	序論	
1-1	背景	1
1-2	本研究の目的	4
第2章	理論	
2-1	土壌構造と物質移動	5
2-2	土壌内の揮発性有機化合物挙動	5
2-3	汚染物質の回収速度	6
2-4	Nelson et al.による土壌含水量測定法	8
第3章	実験方法	
3-1	トレーサーガスの選定	14
3-2	実験装置	15
3-2-1	ガス流路	15
3-2-2	ライシメーター(大型カラム)	15
3-2-3	ガスサンプラー・ガスクロマトグラフの設定	15
3-2-4	メタナイザー	16
3-3	実験方法	16
3-4	データの処理法	18
3-4-1	出力データの処理	18
3-4-2	平均滞留時間 (retention time : t_r) の算出法	18
第4章	間欠供給実験	
4-1	理論	22
4-2	実験装置および実験方法	22
4-2-1	実験装置およびトレーサーガスの選定	22
4-2-2	実験方法	22
4-3	CO ₂ による気相流の改善 (purge)	23
第5章	結果と考察	

5-1	実験結果 (1)	25
5-1-1	各実験条件における濃度変化	25
5-1-2	平均滞留時間 (t_r) の算出	26
5-1-3	土壌含水率 θ_w の算出	26
5-2	回収速度の検討	27
5-3	不均一系からの物質移動	29
5-4	実験結果 (2)	30
5-4-1	間欠供給による実験結果	30
5-4-2	土壌内気相流の影響	31
第6章	結言	49
Appendix		50
Nomenclature		53
Literature cited		54

第1章 序 論

1-1 背景

土壌は、水や大気等とともに環境の重要な構成要素であり、人をはじめとする生物の生存基盤であると同時に経済活動の基盤である土地を構成している。このような物質の循環や生態系維持の要である土壌が汚染されると、摂食又は皮膚接触の直接的な摂取や、地下水、農作物等他の媒体の汚染を通じた間接的な摂取により、人の健康や生活環境にさまざまな影響を及ぼす。また、地下水は温度変化が少なく一般に水質も良好であるため、重要な水資源として広く活用されているが、流速が極めて緩慢であり、希釈も期待できない等の特性を持つため、いったん汚染されるとその回復は非常に困難となる。Table 1.1 にわが国の地下水利用状況を示す。

Table 1.1. わが国の地下水利用状況(単位:億 m³/年)

用途	全水利用量	表流水その他	地下水	地下水依存率[%]
工業用	100.0	73.1	26.9	27
上水道用	169.1	132.7	36.4	22
農業用	588.8	550.0	38.8	7
その他(建築物用)	9.6	—	9.6	—

平成 14 年版環境白書

昭和 50 年代後半から、油をよく溶かす性質があるトリクロロエチレン (TCE) は主に機械部品などの脱脂洗浄に、またテトラクロロエチレン (PCE) はドライクリーニングの洗浄液として大量に使用されてきたが、使用中の漏出や廃液の投棄などにより地下水が汚染され、近年各地域に広がっていることが明らかとなってきた。主な揮発性有機化合物 (VOC) を Table 1.2 に示す。これら揮発性有機化合物は土壌中での移動性が高く、揮発性が高いことから、周辺環境への汚染拡散に留意しなければならない。こうした地下水汚染に対する浄化対策として、以下のような方法が用いられている。

(1) 土壌ガス吸引法(原位置抽出)

真空ポンプあるいはブロワを使用して、地下水面よりも上の不飽和帯に設置した吸引井戸から土壌ガスを吸引し、土壌中の揮発性物質から気化した汚染ガスを地上に導き、活性炭吸着法等で処理する技術。

(2) 揚水曝気法

汚染地下水を汲み上げて、地上に設置された曝気装置で空気と接触させることにより、汚染地下水に含まれる揮発性の高い成分が気相に移行され浄化される技術。

(3) エアースパージング法

土壤ガス吸引法、地下水揚水曝気法の補助的手段として浄化促進のため、揮発性有機化合物に汚染された不飽和土壤や地下水に空気を圧入し、土壤粒子間の空気または地下水流れを攪乱して汚染物質の気化を促進する技術。圧入した空気は、土壤ガスとして回収し、汚染土壤・地下水を浄化する。

土壤中において汚染物質は、土壤水や地下水に溶け込み、水と共に移動したり、土壤への吸着を受けながら蒸気の形で拡散移動したりする。つまり上記のような浄化対策を用いる場合、土壤内での汚染物質の存在状況の的確な把握や、汚染物質移動機構の解明が必要であり、存在状況にあった適切な技術の選定が重要となる。本研究では、エアースパージング法における汚染物質回収速度の検討を行うことにより、土壤中での物質移動機構を明らかにしていく。Fig.1.1にエアースパージング法の概念図を示す。Fig.1.1で示したように、土壤中において揮発性有機化合物は土壤水や地下水に溶け込んでいるため、汚染物質の回収における土壤水が及ぼす影響を把握することが重要となる。

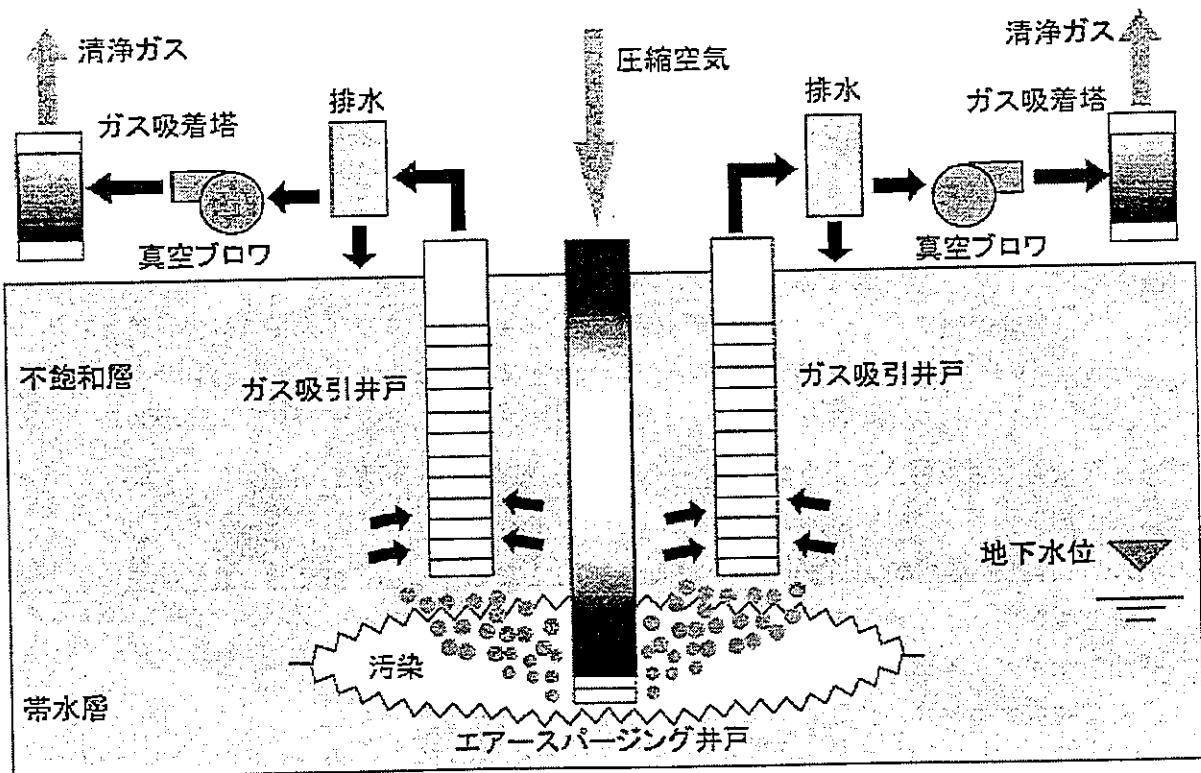


Fig.1.1. Schematic of Air Sparging method.

Table 1.2. Major Volatile Organic Compounds (VOC)

化学品名	示性式 (分子量)	物性	沸点 [°C]	比重	水への溶解度 [g/100ml]	用途	水質基準 [mg/l]
四塩化炭素	CCl ₄ (153.84)	無色透明の液体で、不燃性。特有臭あり、水に難溶。	76.74	1.63	0.08 (20°C)	フロンガスの原料、溶剤。	≦0.002
トリクロロエチレン (TCE)	CHCl=CCl ₂ (132)	無色透明の揮発性液体。クロロホルム様の臭気。水に難溶、有機溶剤に可溶。不燃性。	88	1.4649	0.11 (20°C)	金属、機械部品の脱脂洗浄。一般溶剤、シンナー類、油脂や染料等の抽出剤。	≦0.03
ジクロロメタン	CH ₂ Cl ₂ (84.94)	揮発性液体で、水に難溶。エーテル臭。空气中でほとんど引火しない。	39.95	1.3255	0.002 (20°C)	有機溶剤、天然物の抽出剤。工業用洗浄剤、塗料剥離剤。	≦0.02
クロロホルム	CHCl ₃ (119.39)	不燃性で甘い香気。重い液体で、水に微溶。	61.2	1.484	1.0 (20°C)	フロン 21・22 の原料。鉱油の抽出剤、麻酔剤	≦0.06
テトラクロロエチレン (PCE)	CCl ₂ =CCl ₂ (166)	無色透明のエーテル様芳香のある重い液体。水に難溶。有機溶剤に可溶、不燃性。	121.2	1.623	0.015 (20°C)	ドライクリーニング用洗浄剤、金属の脱脂洗浄剤。	≦0.01

1-2 本研究の目的

近年、揮発性有機化合物による土壌汚染が問題視され、様々な浄化対策が用いられていることは上述したとおりである。汚染物質を土壌から回収する際のメカニズムについては、古くから多くの研究がなされてきた。一般に、複雑な系での物質移動 (mass transfer) や反応は、均一な系としてとらえられることが多い。土壌内での物質移動も均一な場として仮定されることが多いが、実際は水・ガス・土壌粒子が複雑に絡み合っているため、均一な系として捉えることはできないと考えられる。土壌ガス吸引法・揚水曝気法を用いた揮発性有機化合物の回収における、典型的な回収挙動を Fig.1.2 に示す。Fig.1.2 より、回収の初期段階では、汚染物質濃度は急激に減少するが、一定期間を経過すると、汚染物質濃度が長時間にわたって徐々に減少していく **tailing** が起こることがわかる。このような **tailing** が、汚染物質回収メカニズムの解明を難しくしている。そこで本研究では、エアースパージング法を用いて、土壌水に溶存する物質が液相から気相へ回収される際の物質移動に着目し、**tailing** の発生とその検討を行う。

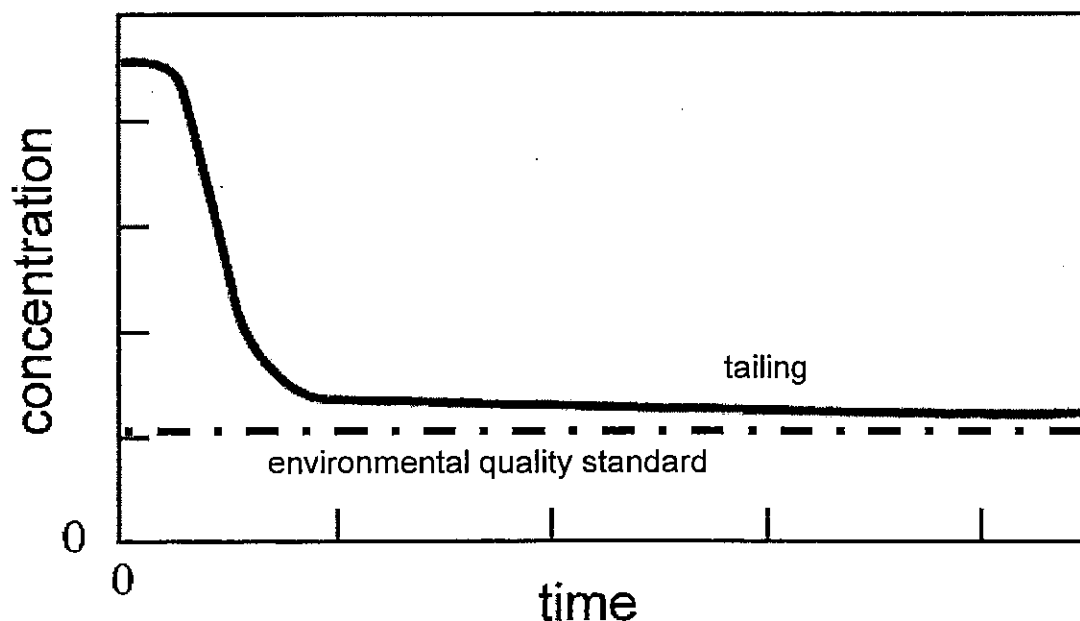


Fig.1.2 Temporal change of pollutants concentration using soil/ground water remediation method.

第2章 理論

2-1 土壌構造と物質移動

土壌は、固相・液相・気相から構成され、大気と地下水をつなぐ物質循環の場であるといえる。Fig2.1に土壌の概念図を示す。また、固相・液相・気相の模式図及び定義式をFig2.2に示す。地下における汚染物質の移動は、その物質の性質によって次のような現象が絡み合っていると考えられる。1.水の移動 2.熱の移動 3.空気（ガス）の移動 4.水溶性物質の移動 5.非水溶性物質の移動 6.変形物体中の物質の移動 これらは複雑に絡み合っておりそれぞれが互いに影響しあいながら移動していると考えられている。この内、水の移動現象は最も基本的で重要な事項であり、他の物質の移動に大きな影響を与えていると思われる。熱は、物質の性質や状態（固体、液体、気体）を変化させ、物質移動の原因となる。空気、あるいはガス状の物質が土中の間隙を占めた状態は不飽和状態と呼ばれる。気体は透過性、圧縮性がともに高いため、液体の移動とは異なった流れとなる。汚染物質には、水に溶けるものと溶けないもの（オイル）があり、溶けるものは水溶液となって水と移動するとともに、濃度の違いによって水中を拡散する。一方、水に溶けない物質は、水とは独立に地下を移動していく。また、液体同士では溶け合わない物質であっても、気体状になると水に溶けるようになることも考えられる。間隙を形成する物体が変形すると間隙内部の物質は移動を余儀なくされ、土の中の水が絞り出されることによって地盤が沈下する圧密現象などにその例を見ることができる。以上のようなことが起こっていると想像されるが、これらの現象の詳細についてはまだよく分かっていないのが現状である。

2-2 土壌内の揮発性有機化合物挙動

トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンなどの揮発性有機化合物は、Fig2.1に示すような土壌間隙のガス中や水に溶解して存在するため、汚染物質の移動や回収は、吸着と脱着により支配されていると考えられる。しかし、自然界の土壌の複雑さや固有の不均一性により、複合的な物質移動（mass transfer）が起こり、これが地下水・土壌・流れにおいて重要な輸送プロセスとなるため、汚染物質回収のメカニズムを解明することは非常に困難になる。また、土壌からの汚染物質回収における汚染物質濃度は、長時間にわたって徐々に減少していく（tailing）ことは、第1章で述べたとおりである。このような tailing をもつ物質移動であることも、汚染物質回収メカニズムの解明を難しくしている。土壌内の収着（sorption）メカニズムとしては、

- (1) 土壌粒子表面への吸着
- (2) 天然有機物質への溶解

- (3) 土壌水への溶解
- (4) 土壌粒子内のミクロ孔（2nm 以下の細孔）への吸着
- (5) 気液界面への吸着

があげられる。

土壌中の汚染物質移動における気液界面への吸着が及ぼす影響についての研究はこれまでいくつか行われてきた (Pennell et al.,1992, Conklin et al.,1995)。また、土壌中の汚染物質移動における水への溶解が及ぼす影響についての研究もいくつか行われてきた (Brusseau et al.,1997)。しかし、エアースパーキング法などの汚染物質除去法を用いた場合の土壌内物質移動に関しては明らかにされていない部分が多い。そこで本研究では、土壌内での揮発性有機化合物の収着メカニズムとして上げた土壌水への溶解に着目し、エアースパーキング法を用いた揮発性有機化合物の回収速度について検討していく。

2-3 汚染物質の回収速度

揮発性有機化合物の回収速度については、これまで多くの研究がなされてきた。Farrell and Reinhard は、相対湿度 100%の不飽和帯においてミクロ孔が汚染物質回収に大きく寄与することを明らかにした。また、汚染物質の気液界面への吸着が、ミクロ孔拡散や土壌水内での拡散に比べ小さいと仮定した場合、汚染物質回収速度の律速段階 (tailing) がミクロ孔拡散によるものであることを示した (Farrell and Reinhard.,1994)。

Haggerty et al.は、Farrell and Reinhard.の実験結果から不飽和帯からの汚染物質回収における伝統的な物質移動と拡散のモデルと、拡散速度係数の対数正規分布モデルの有効性を検討した。Fig.2.3 に示すように、個々の土壌粒子内での汚染物質の回収経路は様々な形であり、

- (1) それぞれの経路は一次元・不均一であり、他のすべての経路と独立している
- (2) 拡散速度係数は統計的な分布で定義される

と仮定する。つまり個々の土壌粒子に拡散速度係数が存在すると仮定する。このように仮定し拡散速度係数の対数正規分布を用いた場合、拡散速度係数の変化は、拡散経路の長さ・収着力・垂直方向のミクロ孔直径に起因する。

このモデルを用いてミクロ孔内での拡散の変化性を表すと、不均一な細孔スケールをもつ土壌粒子内ミクロ孔による物質移動 (mass transfer) は、対数正規分布モデルで表現できることを示した (Haggerty et al.,1998)。

また Haggerty et al.は、汚染物質回収における濃度変化 (tracer test breakthrough curves (BTCs)) の遅れ時間挙動 (tailing) が、様々な回収速度制限物質移動の評価に重要であり、いくつかのモデルで表現できることを示した。

Haggerty et al.によるモデル

汚染物質の導入・回収実験から得られた濃度変化の両対数プロットの例を Fig.2.4 に示す。Fig.2.4 より除去速度は、約 1min までは移流速度 (flow rate of tracer) により決定され、1min 以降は、物質移動により決定される。Fig.2.4 のデータの傾きを算出したものを Fig.2.5 に示す。Fig.2.5 から、物質移動による除去速度の傾きの絶対値が $\gamma=1$ であることがわかる。Haggerty et al.は、濃度変化の傾きの絶対値が 3 より小さい ($\gamma<3$) とき、汚染物質回収の遅れ (tailing) は土壌内の物質移動によるものであることを示した。

ここで、Haggerty et al.が用いた理論式について述べる。汚染物質回収における土壌内物質移動について、土壌水による流れと同方向の汚染物質の移動はないと仮定すると、物質収支式は一般的な移流拡散方程式 Eq.(1) で与えられる。

$$\theta_a \frac{\partial C_a}{\partial t} + \theta_w \frac{\partial C_w}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial C_a}{\partial x} \quad (1)$$

θ_a [cm³ of air/cm³ total] : 空隙率 t [min] : 時間 θ_w [cm³ of water/cm³ total] : 体積含水率 v_a [m/s] : 移流速度 D_a [m²/s] : 気相の拡散係数 C_a [mol/m³] : 気相の汚染物質濃度 C_w [mol/m³] : 液相の汚染物質濃度 である。Eq.(1)の左辺は、土壌内への蓄積項、右辺は、流入 flux - 流出 flux である。

さらに気相での物質移動を考え物質収支式を立てると、Eq.(1)の左辺第 2 項の液相への蓄積は、実際は液相から気相への物質移動 (回収) であるから、

$$\theta_a \frac{\partial C_a}{\partial t} - k a_v (C_a^* - C_a) = D_a \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial C_a}{\partial x} \quad (2)$$

k [m/s] : 物質移動係数 a_v [m²/m³] : 比界面積 C_a^* [mol/m³] : 液相の汚染物質濃度に平衡な気相の汚染物質濃度 である。Eq.(2)は、 $k(C_a^* - C_a)$ で表される flux に分布がないと仮定した場合である。Haggerty et al.は、Eq.(2)を用いて、汚染物質回収での濃度減少 (tailing) を表現しようとしたが、両対数プロットにおける直線的な濃度減少には不適だった。つまり、Eq.(2)を用いた場合、一般的な物質移動 (両対数プロットでの初期の傾きが $\gamma=1.5$ でその後急激に γ が大きくなる) を表現するのに適当であった。

そこで Haggerty et al.は、 $k(C_a^* - C_a)$ で表される flux に分布があると仮定した Eq.(3) によって、直線的な tailing を表現しようとした。

$$\theta_a \frac{\partial C_a}{\partial t} - a_v \int_{-\infty}^{\infty} k(C_a^*(k) - C_a) f(k) dk = D_a \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial C_a}{\partial x} \quad (3)$$

$f(k)$: 密度関数 である。Haggerty et al.は、 $f(k)$ を対数正規密度関数・ガンマ密度関数・べき乗密度関数として、汚染物質回収での直線的な tailing を表現できるか試みた。その結果、 $f(k)$ のべき乗則に従う分布により、うまく表現できることを明らかにした。以上の検討を拡散速度係数 D についても行い、濃度変化の傾きの絶対値が 3 より小さい ($\gamma<3$) とき、物質移動係数 k あるいは拡散速度係数 (D/r^2) の密度関数が $f(k)=k^{-\gamma}$ 、 $f(D/r^2)=(D/r^2)^{-\gamma}$ で表されるべき乗則 (power law distribution) に従う分布をもつことを示した。よって Fig.2.4

は、ベキ乗則モデルで表現される (Haggerty et al.,2000)。

Haggerty et al.による理論より、実験データから得られた傾きの絶対値 γ が3より小さい ($\gamma < 3$) とき、土壌内での物質移動が、汚染物質回収における遅れ時間 (tailing) に大きな影響を及ぼしていると考えることができ、土壌内の物質移動速度の遅れは、ミクロ孔拡散が大きく関与している (Farrell and Reinhard.) ことを合わせると、汚染物質回収における遅れ時間は、ミクロ孔拡散により引き起こされていると考えられる。

このように土壌内の汚染物質除去を考えた場合、土壌粒子内のミクロ孔が除去速度の律速段階に大きく影響すると考えられるが、本研究では土壌内を水で湛水させた状態 (ミクロ孔拡散がなく、液相から気相への物質移動の影響が大きいと仮定) で、汚染物質の経時的な濃度変化を調べることにより、エアースパージングを用いた場合の土壌内物質移動機構の解明を試みる。エアースパージングを行った場合、土壌内の空気の流れが不均一になり気液間物質移動速度に分布が生じ、そのために tailing が生じることが考えられる。本研究の目的として、エアースパージングを用いて、ミクロ孔拡散のない状態で tailing が生じるかを検討する。また、tailing の形から、土壌内の物質移動速度の分布が推定できるか検討する。さらに本実験で、汚染物質回収に最も影響を及ぼすと考えられる土壌内の水について、Nelson et al.による理論を応用して、汚染物質回収が行われる水の容積 (回収における有効影響範囲) を求めることができるか検討する。

2-4 Nelson et al.による土壌含水量測定法

汚染物質回収において、揮発性有機化合物の土壌水への溶解に着目した場合、土壌含水量を把握することが重要となる。これまで、土壌含水量を測定する方法としては、TDR 法や重量分析が行われてきたが、近年新技術として partitioning tracer 法を用いた土壌含水量測定法が研究されるようになり (Nelson et al.,1999)、最近では環境科学者たちが飽和帯における有機汚染物質の測定に用いるようになった (Jin et al.,1995)。

Nelson et al.は、partitioning tracer 法を用いた土壌含水量測定を行い、重量分析による土壌含水量とほぼ同じ値を得た。これにより、partitioning tracer 法を用いたフィールドスケールでの土壌含水量測定の可能性が示された。

体積測定による土壌含水率 θ_w の算出

Nelson et al.は、含水率が既知の土壌サンプル (多孔質体カラム) に partitioning tracer (BFM) と nonpartitioning tracer (methane) を導入し、回収濃度変化をガスクロマトグラフで測定した。測定結果を Fig2.6 に示す。ここで、本研究では、partitioning tracer を水溶性トレーサー、nonpartitioning tracer を不活性トレーサーと呼ぶことにする。水溶性トレーサーは、土壌サンプル内での吸着・収着・溶解により、不活性トレーサーに比べ回収速度に遅れ (retardation) が生じる。この遅れを R (retardation factor) とすると

$$R = \frac{\text{水溶性トレーサーの平均滞留時間}}{\text{不活性トレーサーの平均滞留時間}}$$

で表される。また R は液相、固相、気液界面による保持 (retention) であるから、

$$R = 1 + \frac{\theta_w}{\theta_a K_H} + \frac{\rho_b K_{Dsat}}{\theta_a K_H} + \frac{K_{IA} A_{IA}}{\theta_a} \quad (4)$$

で与えられる。ここで、 θ_w [cm³ of water/cm³ total] : 体積含水率 θ_a [cm³ of air/cm³ total] : 空隙率 K_H [-] : ヘンリー定数 K_{Dsat} [cm³/g] : 収着係数 ρ_b [g/cm³] : 乾燥状態の土壌かさ密度 K_{IA} [cm] : 気相と気液界面の吸着係数 A_{IA} [cm²/cm³] : 気液界面面積 である。

Eq.(4)において、土壌内での水溶性トレーサーの収着と気液界面における吸着が無視できると仮定すると、R は、

$$R = 1 + \frac{\theta_w}{\theta_a K_H} = 1 + \frac{\theta_w}{(\theta_t - \theta_w) K_H} = 1 + \frac{S_w}{(1 - S_w) K_H} \quad (5)$$

で与えられる。 θ_t [-] = $\theta_a + \theta_w$: 孔隙率 $S_w = \theta_w / \theta_t$: 土壌水分飽和度 である。

Eq.(1)において気液間物質移動が非常に速い、つまり C_a と C_w は常に平衡 ($C_w = C_a / K_H$) と仮定すると

$$\theta_a \frac{\partial C_a}{\partial t} + \theta_w \frac{\partial (C_a / K_H)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial C_a}{\partial x} \quad (6)$$

$$\theta_a \frac{\partial C_a}{\partial t} \left(1 + \frac{\theta_w}{\theta_a K_H}\right) = D_a \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial C_a}{\partial x} \quad (7)$$

よって Eq.(7)の左辺が、retardation factor であることがわかる。

Eq.(5)より、 θ_a または θ_t が与えられれば θ_w が求まることがわかる。さらに、 θ_a または θ_t が与えられていなくても、土壌水分飽和度を求めることができることがわかる。この場合 K_H のみ与えられる必要があるが、文献や実験から求めることができる。

本研究では、Eq.(4)、(5) の理論式を用いて土壌含水率 θ_w を算出する。

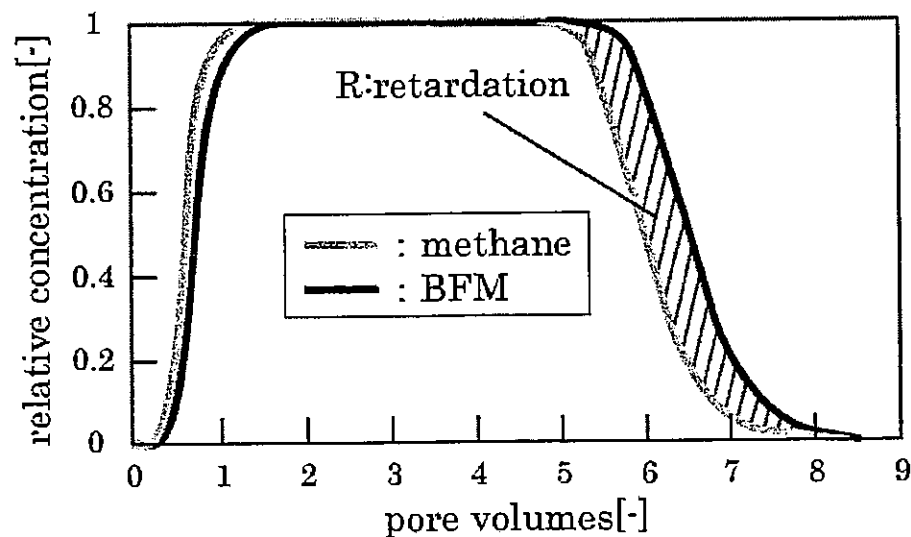


Fig.2.6. Experimental result by Nelson et al.

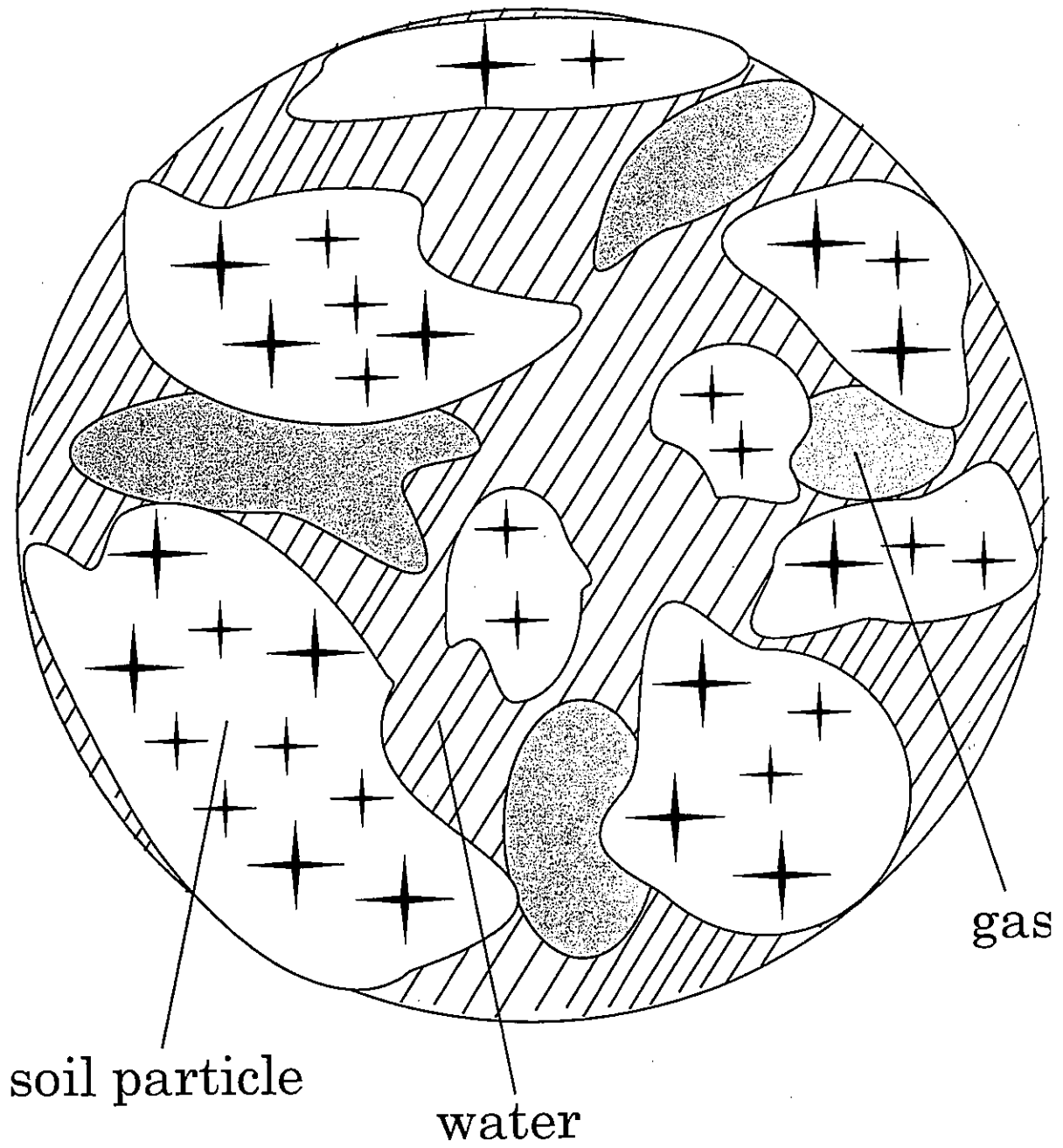
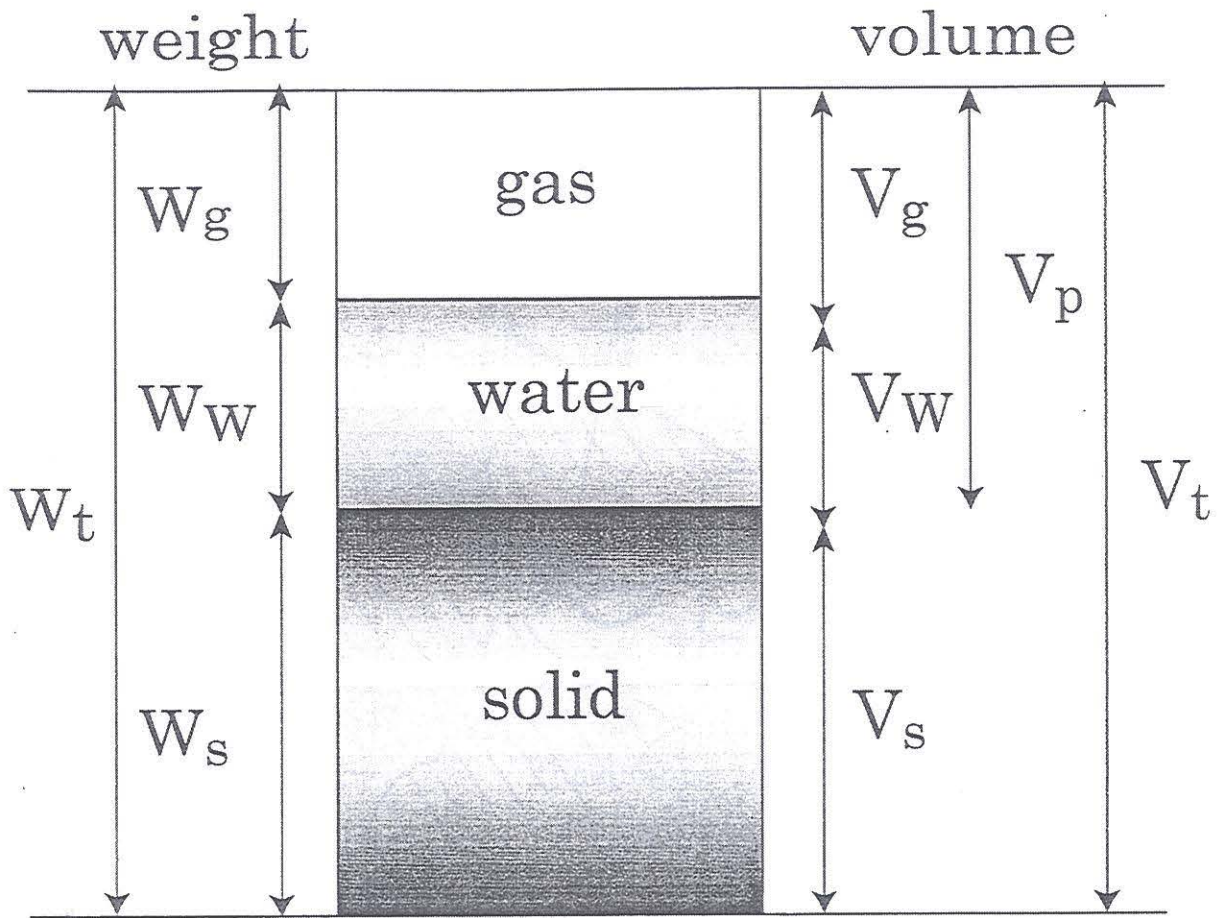


Fig.2.1. Schematic of inside soils.



$$\rho_s \text{ (true density)} = W_s / V_s$$

$$\rho_d \text{ (bulk density)} = W_s / V_t$$

$$\theta_w \text{ (volumetric water content)} = V_w / V_t$$

$$\theta_a \text{ (air filled porosity)} = V_g / V_t$$

$$\theta_t \text{ (porosity)} = V_p / V_t = \theta_a + \theta_w$$

$$S_w \text{ (water saturation of soil)} = \theta_w / \theta_t \\ = V_w / V_p$$

Fig.2.2. Relationship between solid, water and gas phase in soil.

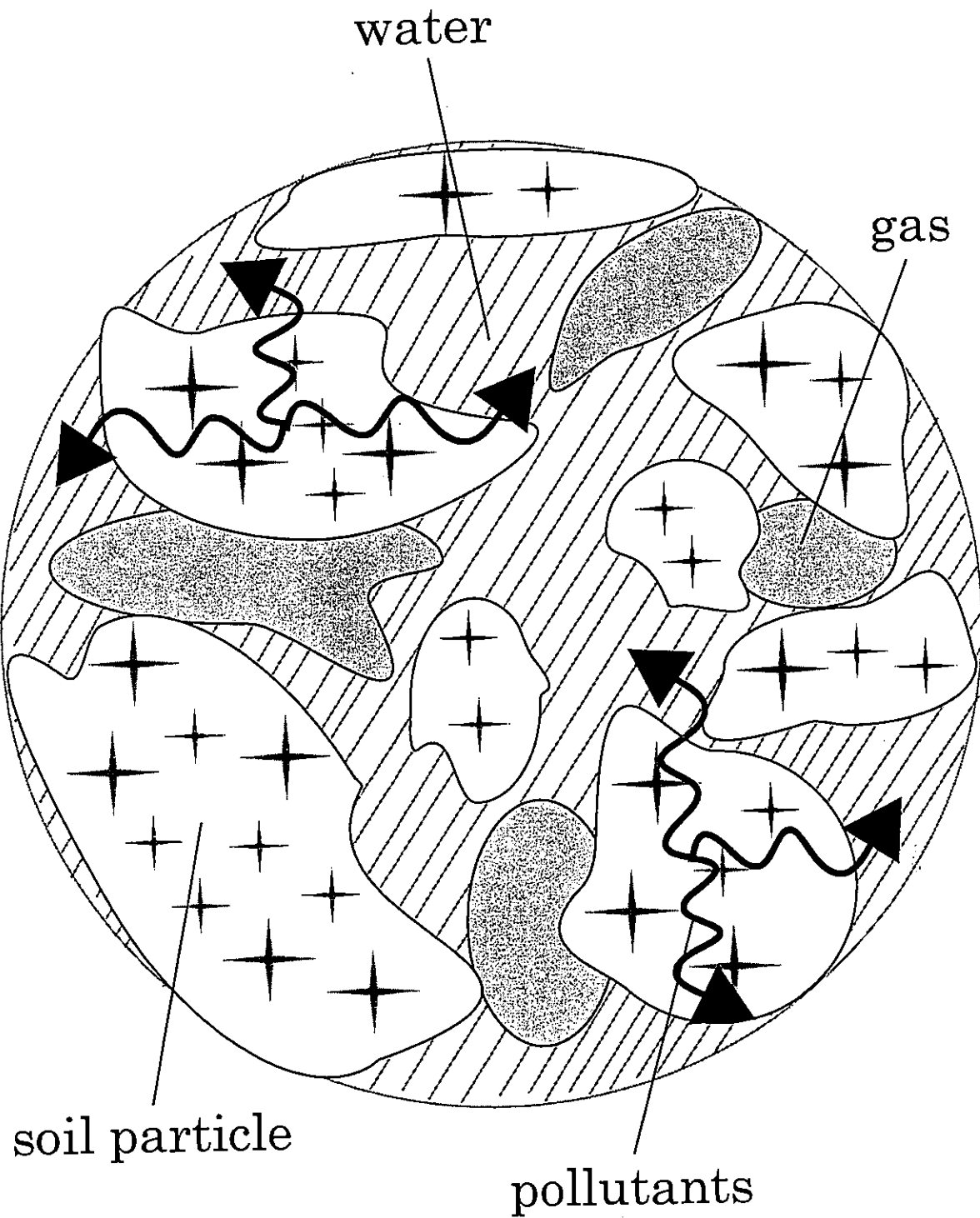


Fig.2.3. Schematic of diffusion in micropores.

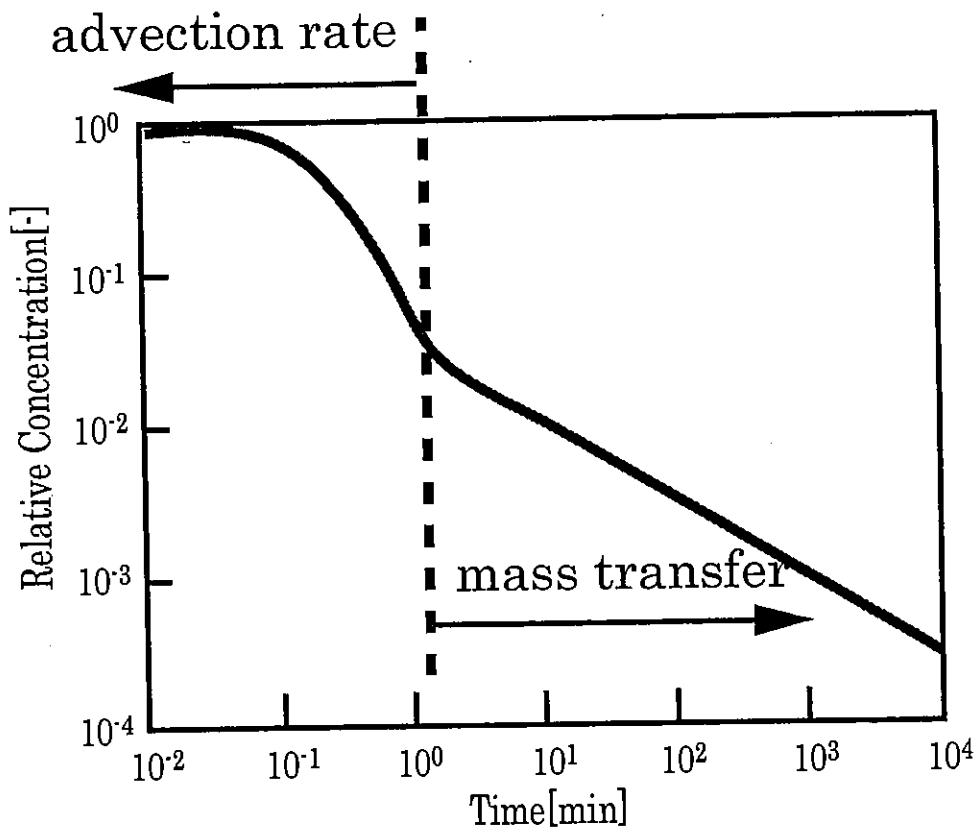


Fig.2.4. Log-log plot of experimental data.
(removal of pollutants from soil column)

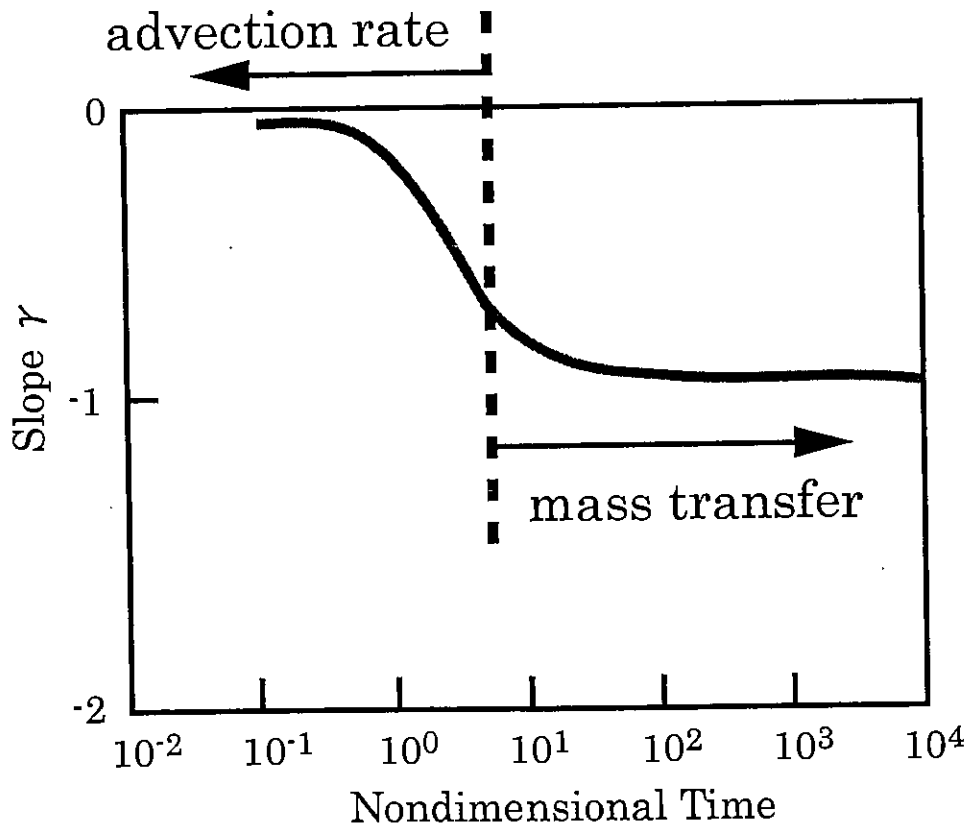


Fig.2.5. Slope of late-time log-log plot.
(Power law distribution)

第3章 実験方法

ここでは、本実験で用いた He と CO₂ の濃度変化測定装置及び測定方法、ライシメーターの概略、データの処理法について述べる。

Fig.3.1 に実験装置の概略を示す。本実験装置では、土壌サンプルを充填したライシメーターにガス流路が接続されており、この流路に窒素ガス・ヘリウムガス・炭酸ガスが供給される。ライシメーター出口から取り出されたガスの濃度変化をガスクロマトグラフで測定した。

以下に各部の詳細を述べる。

3-1 トレーサーガスの選定

本実験では、エアースパージング法を用いて土壌水に溶解する汚染物質を除去する際の物質移動を検討するため、水に溶解する物質をトレーサーとして選ぶ必要がある。そこで本研究では揮発性有機化合物とほぼ同程度の溶解度をもつ CO₂ を、水溶性トレーサーとして選択した。不活性トレーサーとしては水に難溶性の He を用いた。Table 3.1 に各物質の水への溶解度を示す。

Table 3.1. Solubility of individual matter

Matter	Solubility [g/100ml] (20°C)
Trichloroethane	0.09
Trichloroethylene (TCE)	0.11
Tetrachloroethylene (PCE)	0.015
Carbon dioxide	0.157
Helium	0.00157

CO₂ は水に溶解して炭酸になり、炭酸は炭酸水素イオンに解離し、炭酸水素イオンは炭酸イオンに解離し、水溶液中でそれぞれの平衡が保たれる。また、炭酸の溶解度は pH に依存するため、土壌水として用いた水及びそれに CO₂ が 10%溶解しているときの pH を測定した結果、土壌水として用いた水の pH=5.3、CO₂ が 10%溶解しているときの pH=4.3 となった。pH=4 以下では、水中に溶解した炭酸ガスはほとんど解離しないため、土壌水から回収する際の炭酸水素イオンおよび炭酸イオンの影響はほとんどないと考えられる。

3-2 実験装置

3-2-1 ガス流路

ライシメーターに供給する気相流として N₂ を用いた。ガス流路は外径 6mm のナイロンチューブを用い、各ガス流量はマスフローコントローラー（(株) コフロック製 MODEL3650）で調節した。CO₂ および He と、N₂ の切り替えは三方コックで行った。

3-2-2 ライシメーター(大型カラム)

ライシメーターの概略を Fig.3.2 に示す。ライシメーターは、高さ 500mm、内径 300mm のステンレス製大型カラムであり、上下の蓋はアクリル板を用い O リングにより完全に密封した。ライシメーター内に、土壌サンプルを上部間隙が 10mm になるように水平に充填した。充填する際、ライシメーター側面をたたいて振動を加え、より密に充填した。土壌サンプルは、篩い分けにより、手取川砂（粒径 0.5~2mm）を用いた。供給ガス入口は、ライシメーター底部中央から高さ 100mm になるように設けた。供給ガス出口は、ライシメーター上部蓋の中央に設けた。ライシメーター内の水位調節は、側面部でつながれたタンクを上下させることにより行った。Table 3.2 に土壌物性値とライシメーター体積を示す。

Table 3.2. Soil properties and volume of lysimeter and soil

true density [g/cm ³]	2.6
bulk density [g/cm ³]	1.500
porosity θ_t [-]	0.577
volume of lysimeter [L]	35.343
volume of soil [L]	34.636

$$\theta_t = \text{bulk density} / \text{true density}$$

3-2-3 ガスサンプラー・ガスクロマトグラフの設定

ライシメーター出口から排出されたサンプルガスは、自動ガスサンプラーのチャージ時間・分析時間の自動繰り返しにより、一定量ずつガスクロマトグラフに投入した。He には TCD を、CO₂ にはメタナイザーを用いた FID を検出器として使用し、He と CO₂ の同時測定を行った。ガスクロマトグラフで検出した信号は、信号線が接続された A/D 変換カードをパソコンの PC カードスロットに装着し、専用のレコーダソフト (WAVE THERMO) で取り込んだ。WAVE THERMO、ガスクロマトグラフ、自動ガスサンプラーの設定の詳細を

Appendix 1 に示した。

3-2-4 メタナイザー

本実験では CO₂ の微量分析を行うため、ニッケル触媒を使用して CO₂ をメタン化することにより、FID で高感度分析が行えるようになるメタナイザーを流路に組み込んだ。メタナイザーの設定の詳細を Appendix 1 に示した。

3-3 実験方法

(1) 水位の設定

ライシメーター内の水位を 0mm (土壌のみ)、300mm、450mm に変化させて実験を行った。

(2) 流量・ガス濃度の設定

流量 (N₂①+CO₂・He ③または N₂①+N₂②) と各トレーサー流量 (濃度) をマスフローコントローラーで調節し流路に供給する。正確な流量を供給するため、石鹼膜流量計を用いて流量の確認を行った。例として、流量 500ml/min、トレーサー濃度 5%における各物質の設定流量を Fig.3.3 に示す。

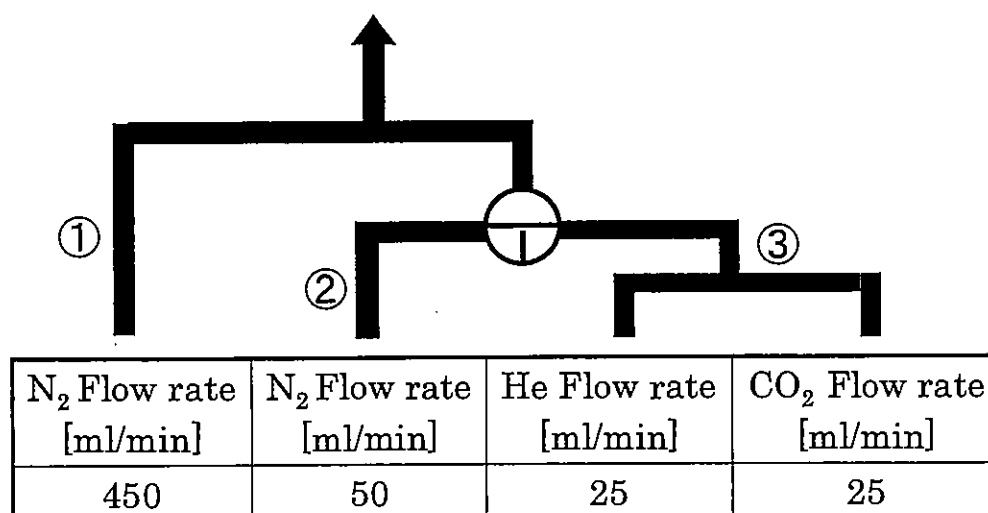


Fig.3.3. Flow rate of individual matter.
(Flow rate 500ml/min, Concentration 5%)

(3) 窒素 (①+②) 供給による気相流の形成

窒素 (①+②) をライシメーターに供給することにより、土壌内に窒素による気相流を形成させた。供給は約 1 時間行い、ライシメーターの入口流量と出口流量が一致すること

を石鹼膜流量計で確認した。また、ガスクロマトグラフのベースラインが安定していることを確認した。

(4) ヘリウムおよび炭酸ガス (③) の供給および停止

窒素 (①+②) による気相流形成が完了してから、三方コックによりヘリウムおよび炭酸ガス (③) の供給に切り換えた。この操作により、ガスクロマトグラフから得られるデータにヘリウムおよび炭酸ガスのピークが出現し、第2章 Fig.2.6 (pore volumes 0~2) のような時間の経過と共にピーク高さが徐々に大きくなっていくデータが得られる。この操作で、Fig.3.4に示したようにライシメーター内の土壌水にCO₂が溶解していく(導入過程)。約24時間供給を続け、ヘリウムおよび炭酸ガスのピーク高さが一定 (pore volumes 2~5) になったら、再び三方コックにより窒素 (②) の供給に切り換える。この操作で、Fig.3.5に示したように、Heとライシメーター内の土壌水に溶解していたCO₂が徐々に回収されていく(回収過程)。

(5) ヘリウムおよび炭酸ガスの濃度変化測定

(4) の操作により、ライシメーターからのヘリウムおよび炭酸ガスの回収過程での濃度変化がガスクロマトグラフにより測定できる。

(1) から (5) の操作を、様々な条件で行った。実験条件を Table 3.3 に示す。

Table 3.3 Experimental condition

Experimental number	Water level [mm]	Flow rate [ml/min]	Concentration [%]
1	0	500	10
2	300	500	5
3			10
4	450	125	2
5			5
6		250	2
7			5
8			10
9		500	2
10			5
11			10

3-4 データの処理法

3-4-1 出力データの処理

ガスクロマトグラフからの出力データを、横軸を時間、縦軸を検出値でプロットした例を Appendix 2 に示す。ここでヘリウムおよび炭酸ガスの供給を停止し、窒素 (②) に切り替えたときの時間が 0 である。本実験で得られるデータは、ピークが多数存在したものになるが、それぞれのピークの最大値をピーク検出時間の濃度とした。得られたデータの各ピークの最大値とそのときの時間を読み取り、それらをプロットしたものを Appendix 3 に示す。本実験で得られる出力データはすべて、この処理を行った。

3-4-2 平均滞留時間 (retention time : t_r) の算出法

Appendix 3 の処理で得られる実験結果から、平均滞留時間を算出する。Appendix 3 において、各検出値を $M_0, M_1, M_2, \dots, M_n$ そのときの時間を $t_0, t_1, t_2, \dots, t_n$ として、次式を用いて面積 S を算出する。

$$S = \sum_{k=0}^n \frac{1}{2} (M_{k+1} + M_k) (t_{k+1} - t_k) \quad [\text{V} \cdot \text{min}]$$

したがって平均滞留時間 t_r は次式で求められる。

$$t_r = \frac{S}{M_0} \quad [\text{min}]$$

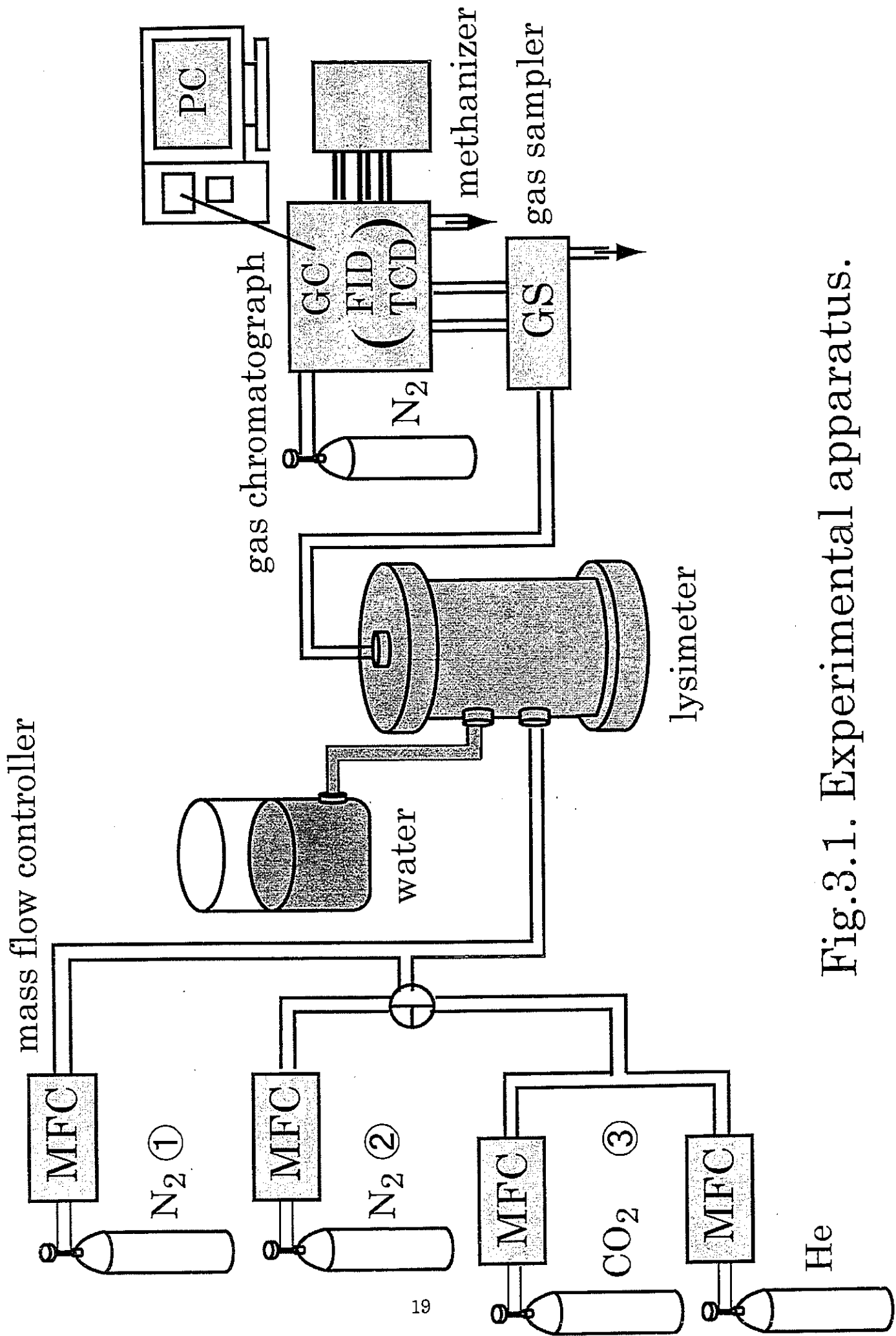


Fig.3.1. Experimental apparatus.

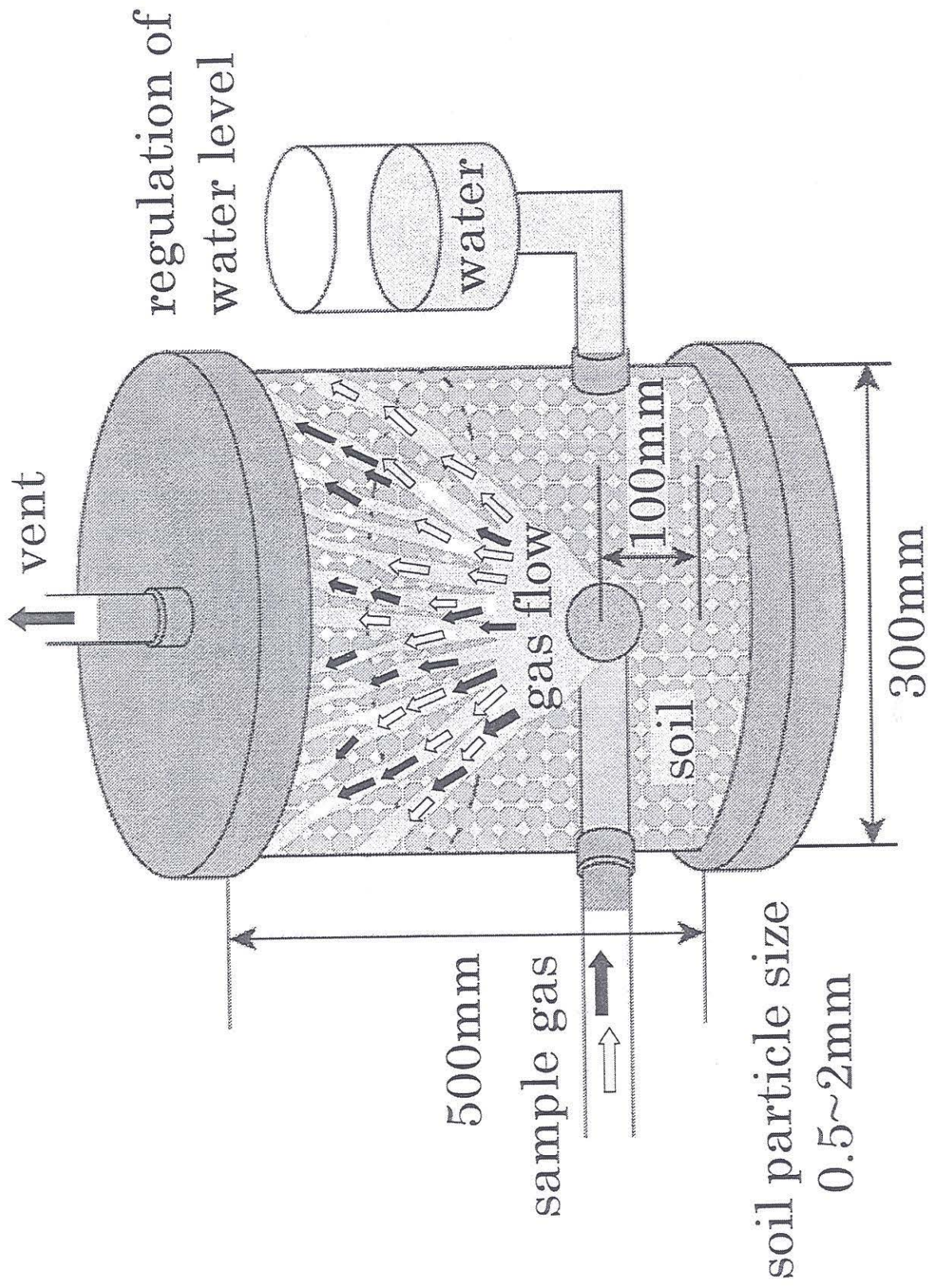


Fig.3.2. Schematic of lysimeter.

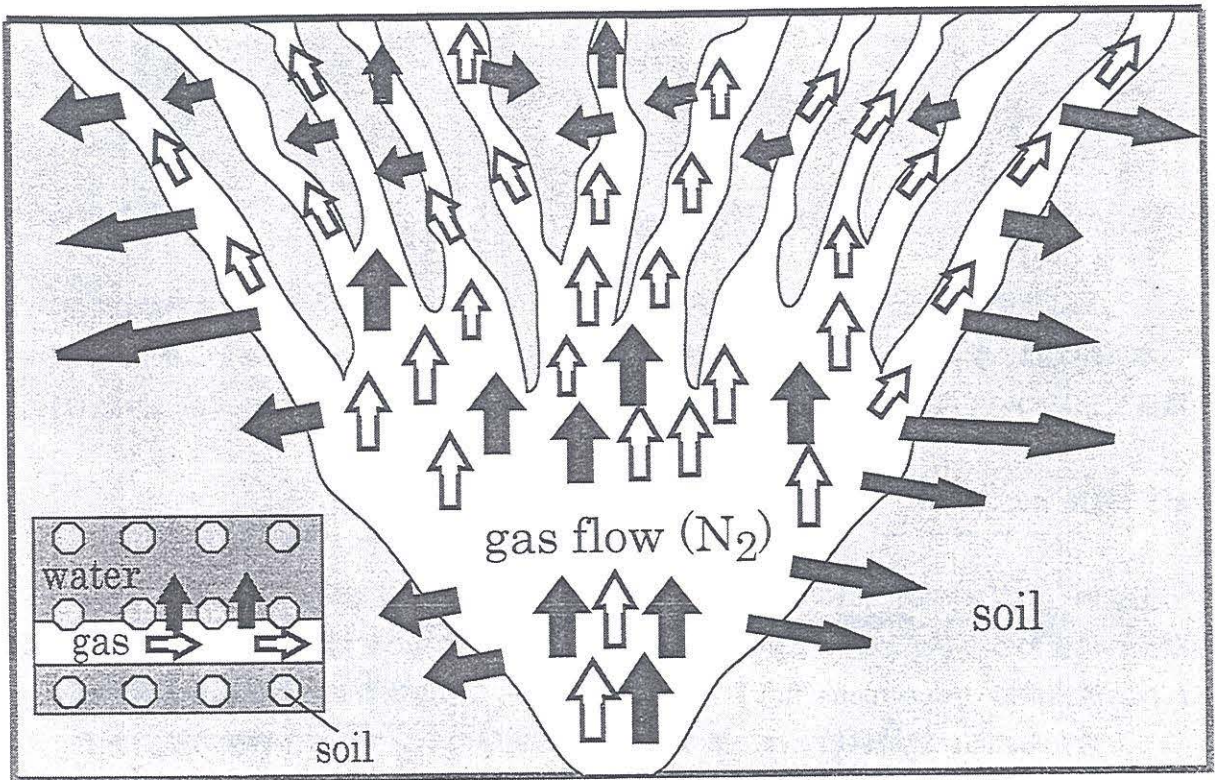


Fig.3.4. Schematic of tracer induction.

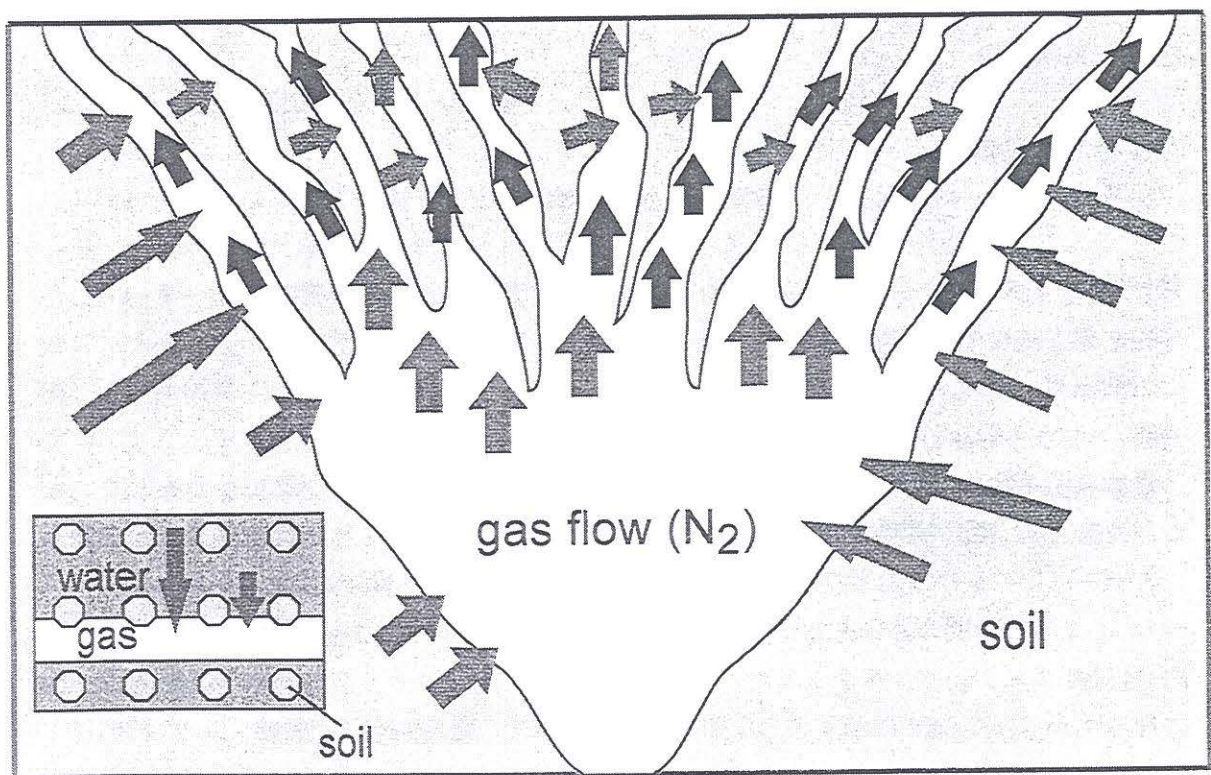
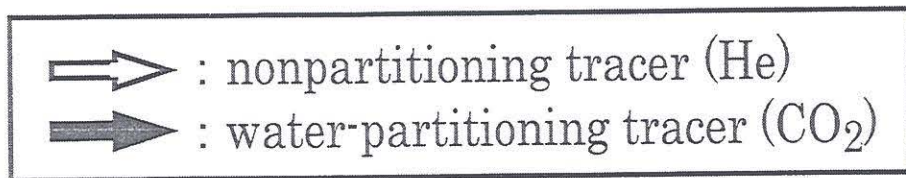


Fig.3.5. Schematic of tracer withdrawal.

第 4 章 間欠供給実験

本実験では、サンプルガスの間欠供給 (periodic flow) による、ヘリウムと二酸化炭素の濃度変化について検討する。

4-1 理論

土壌内へのガス供給において間欠供給を用いれば、土壌内の気相流が Fig.4.1 に示すような流れに変わることがわかっている。間欠供給により土壌内の気相流を変えることができれば、連続供給 (continuous flow) に比べ、土壌からの汚染物質回収に何らかの変化が生じると考えられる。連続供給とは、第 3 章で行った実験のサンプルガス供給方法である。

4-2 実験装置および実験方法

4-2-1 実験装置およびトレーサーガスの選定

実験装置は、第 3 章の装置を用いた。また、トレーサーガスについても第 3 章同様、ヘリウムおよび炭酸ガスを用いた。

4-2-2 実験方法

(1) 水位の設定

ライシメーター内の水位を、450mm に調節した。

(2) 流量・ガス濃度の設定および (3) 窒素 (①+②) による気相流の形成

第 3 章と同様の操作を行った。

(4) ヘリウムおよび炭酸ガス (③) の供給

窒素 (①+②) の供給による気相流形成が完了してから、三方コックによりヘリウムおよび炭酸ガス (③) の供給に切り換える。この操作により、ガスクロマトグラフから得られるデータにヘリウムおよび炭酸ガスのピークが出現し、第 2 章 Fig.2.6 (pore volumes 0 ~2) のような時間の経過と共にピーク高さが徐々に大きくなっていくデータが得られる。約 24 時間供給を続け、ヘリウムおよび炭酸ガスのピーク高さが一定 (pore volumes 2~5) になってから、Fig.4.2 に示すような間欠供給を行った。間欠供給中の供給 (flow) 時間は、連続供給による同実験条件での He 平均滞留時間の約 3 倍にした。供給・停止を 10 回繰り返す。

返してから三方コックにより窒素 (②) の供給に切り換えた。

(5) の操作を第 3 章と同様に行い、ヘリウムおよび炭酸ガスの濃度変化を測定した。

(1) から (5) の操作を、table 4.1 に示す実験条件で行った。

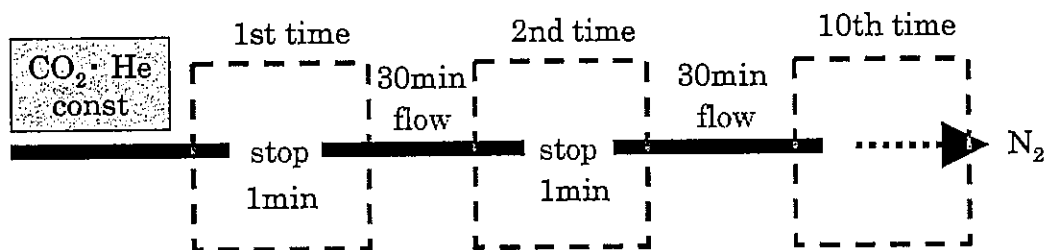


Fig.4.2. Schematic of periodic flow.

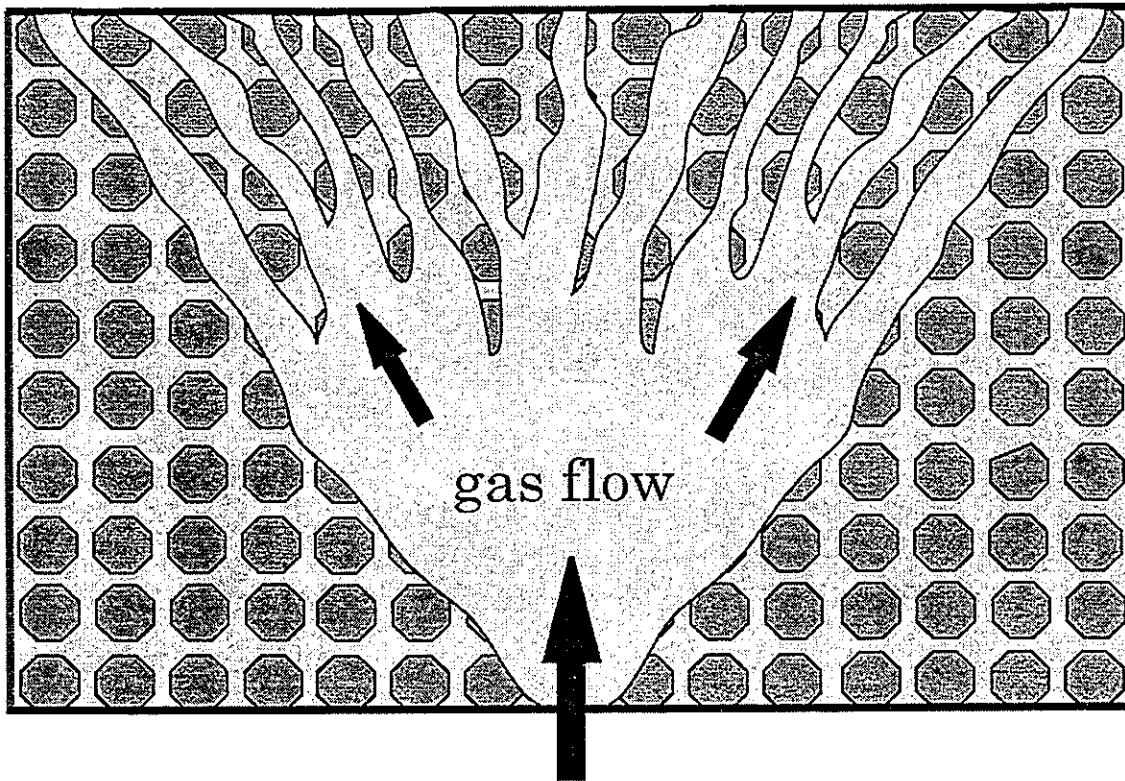
(retention time of He \approx 10min)

Table 4.1. Experimental condition (periodic flow)

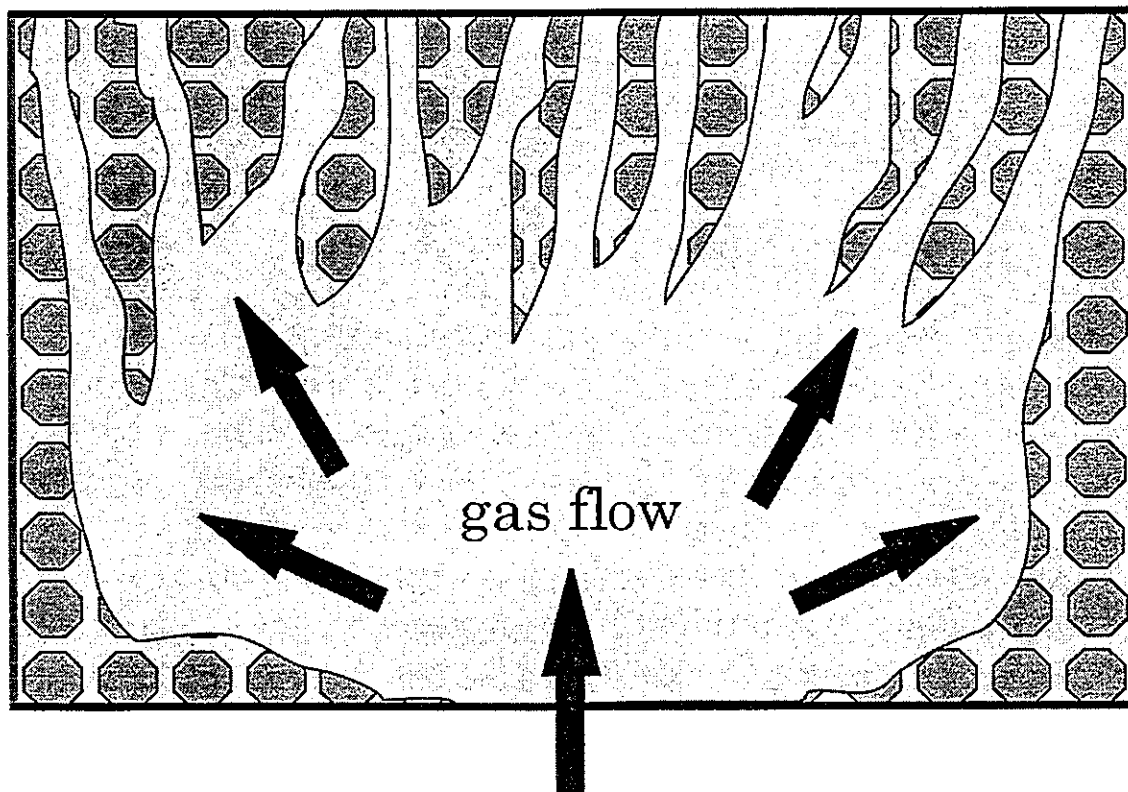
Water level [mm]	Flow rate [ml/min]	Concentration [%]
450	125	5

4-3 CO₂による気相流の改善 (purge)

実験を何度も行うことにより、土壌内に短絡流が形成されていることが考えられる。そこで、土壌内に新たな気相流を形成させるために、CO₂を用いたパージを行った。まずライシメーターのサンプルガス供給口から、流量 500ml/min の CO₂ (100%) を約 2 時間供給し、ライシメーター内の気相流を CO₂ で置換し、その後 CO₂ の供給を停止させ供給口を閉じる。次にライシメーター出口から、マイクロチューブポンプ MP-3 ((株) 東京理化学器械) により水を供給し、ライシメーター内の CO₂ を水に溶解させる。CO₂ をパージした水は、タンクが繋がれている出口より排出した。この操作は約 1 日行った。これにより、ライシメーター内の水が気相を含まない状態に全置換され、新たな気相流を形成することが可能であると考えられる。



continuous flow



periodic flow

Fig.4.1. Schematic of gas flow.

第5章 結果と考察

本章では、第3章および第4章で行った実験結果について述べる。

5-1 実験結果 (1)

ここでは、第3章で行った実験結果について述べる。

5-1-1 各実験条件における濃度変化

Fig.5.1.1~Fig.5.11にTable 3.3に示した実験条件で行った濃度の経時変化結果を示す。横軸は、時間をそれぞれの実験条件で測定されたヘリウムの平均滞留時間で割った値 (pore volumes)、縦軸は、検出値を時間0のときの検出値 (初期濃度) で割った値 (relative concentration) で無次元化した。時間0は、ヘリウムおよび炭酸ガスの供給を停止し、窒素 (②) に切り替えたときの時間である。また、各Fig.の番号は、Table 3.3に示した実験番号に一致している。Fig.5.1.1より、CO₂の濃度変化が、Heに比べ遅いことがわかる。この条件では水位が0mmであるからCO₂の遅れはないであろうと考えていたが、土壤内に若干存在する水への溶解、または土壤による収着や吸着によりCO₂に遅れが生じたと考えられる。濃度変化を直線的・視覚的にとらえるため、両軸を対数でプロットしFig.5.1.2に示した。Fig.5.1.1およびFig.5.1.2より、Fig.5.1.1におけるCO₂の濃度変化における長時間にわたる濃度の減少 (tailing) が、Fig.5.1.2の両対数プロットにより、直線的に表されることがわかる。Fig.5.1.1より、CO₂の濃度変化が、Heに比べ遅いことが確認できることは上述したが、Fig.5.1.2の両対数プロットで比較すると、それほど大きな遅れは生じていないと考えられる。実験番号2以降の実験結果については、両対数プロットで示した。Fig.5.1.1~Fig.5.11より、それぞれの実験条件においてCO₂はHeに比べかなり濃度変化に遅れが生じることがわかる。これは、CO₂が土壤内の水に溶解していたことによる回収の遅れによると考えられる。Fig.5.2、Fig.5.6及びFig.5.10のHeの濃度変化が小さいが、これはHeを測定するTCDの検出限界が高いことと感度が低いことにより、濃度変化を正確に測定できなかったことが考えられる。しかし、これらも他の実験結果と同様にCO₂より速く濃度が減少したと考えてよいと考えられる。

また、fig.5.1.2~fig.5.11のCO₂の濃度変化を見ると、pore volumesが1以降から濃度が直線的に減少していることがわかる。つまり、pore volumesが1までは、ライシメータ一からのHeおよびCO₂の回収速度は、移流速度に支配されていると考えられる。これは、第2章で述べたHaggerty et al.の理論に一致する。よって本実験における回収速度の遅れは、土壤内の物質移動による寄与が大きいと考えられる。

以上の結果から、土壌内に水がない状態でも CO₂ に若干の遅れが確認されたが、水位が 300mm または 450mm のときに比べ遅れが小さいため、本実験では土壌内での収着や吸着による回収速度の遅れは、CO₂ の水への溶解による回収速度の遅れに比べ非常に小さいと仮定してよいと考えられる。また、エアースパージングを用いて土壌内を水で湛水させた（マイクロ孔拡散のない）状態で、CO₂ 濃度変化の両対数プロットにおいて直線的な tailing が観察された。

5-1-2 平均滞留時間 (t_r) の算出

3-4 で述べた方法を用いて、各実験結果におけるヘリウムおよび炭酸ガスの平均滞留時間 t_r を算出した結果を Table 5.1 に示す。また Table 5.1 の結果を、濃度・水位・流量の変化と滞留時間の関係でプロットしたものを Fig.5.12～Fig.5.14 に示す。平均滞留時間の算出結果からの考察を以下に述べる。

He の平均滞留時間について

水がない状態 (0mm) のとき最も大きな値となったが、これは 0mm のとき土壌内の間隙がもっとも大きくなるために多量の He が存在しているからと考えられる。水位の変化による平均滞留時間の変化は、0mm のときに比べ、300mm、450mm とともに小さくなっているが、これは土壌内の水により間隙が小さくなったためであると考えられる。また、流量が大きくなると、平均滞留時間が小さくなることがわかる。濃度変化による平均滞留時間に大きな変化や有意な差は見られなかった。

CO₂ の平均滞留時間について

どの実験条件においても、He に比べ平均滞留時間は大きくなった。これは Fig.5.1.1～Fig.5.11 から明らかなように、CO₂ が土壌内の水に溶解していたことによる回収速度の遅れが大きく影響するためであると考えられる。0mm のときは、同じ値になると考えていたが、土壌内に若干存在する水への溶解または土壌による収着や吸着により、CO₂ の値が若干大きくなったと考えられる。水位の上昇により、平均滞留時間は小さくなることがわかる。これは、土壌内の間隙が小さくなることによる影響であると考えられる。また、流量が大きくなると、平均滞留時間が小さくなることがわかる。濃度変化による平均滞留時間には、ばらつきがあり傾向がつかめなかった。

5-1-3 土壌含水率 θ_w の算出

第 2 章で述べた Nelson et al.による理論を用いて、土壌含水率 θ_w を算出した結果を Table 5.2 に示す。R : retardation factor、Sw : 土壌水分飽和度、 θ_w : 体積含水率 であ

る。ヘンリー一定数は 1.2 (文献値) とした。土壌含水量は、各水位での孔隙を含む土壌体積 $\times \theta_w$ で求めた。本実験では、実際の土壌含水量を測定していないので、土壌の充填率から算出した含水量 = 各水位での孔隙を含む土壌体積 \times 孔隙率 θ_t (0.577) - 気相流体積とした。

Table 5.2 より、水位 0mm のとき理論的には $R=1$ 、 $\theta_w=0$ であり、土壌含水量は 0L であるが、実験結果は 8.660L とかなりのずれがあった。これは、土壌内に若干存在する水への溶解または土壌への収着や気液界面への吸着による CO_2 の遅れによると考えられる。また水位が 300mm のときは、算出した含水量からのずれが大きい、450mm のときは算出した含水量にほぼ近い値となった。

以上の結果から、本実験装置を用いた場合、Nelson et al.による理論を用いて正確な土壌含水量を算出することはできないが、おおよその土壌含水量の推定には適用できると考えられる。また求められた土壌含水量は、 CO_2 を土壌から回収する際に影響を及ぼす水の量であり、言い換えれば CO_2 を回収できる範囲 (有効影響範囲) に含まれる水の量であると考えられる。

5.2 回収速度の検討

ここでは Fig.5.1.1~Fig.5.11 の結果から、各実験条件における He および CO_2 の回収速度の検討を行った。

He の回収速度の検討

濃度・流量・水位を変化させることによる He の回収速度への影響を検討するため、第 3 章の実験結果を各条件でまとめてプロットとしたものを、Fig.5.15~Fig.5.20 に示す。Fig.5.15~Fig.5.20 より、濃度・流量・水位の変化による He 濃度の減少傾向がほぼ同じであり、濃度・流量・水位の変化は He の回収速度に影響を及ぼさないと考えられる。したがって He の回収は、気相流の移流速度が大きく影響すると考えられる。

CO_2 の回収速度の検討

濃度・流量・水位を変化させることによる CO_2 の回収速度への影響を検討するため、第 3 章の実験結果を各条件でまとめてプロットとしたものを、Fig.5.21~Fig.5.26 に示す。Fig.5.21 より、濃度 2% と 10% のとき relative concentration が 0.1 より小さくなるとかなりばらつきが見られる。この理由としては、検出器の測定限界や実験装置の不良または土壌内で何らかの影響を受けているなど原因が考えられるがはっきりとはわからなかった。Fig.5.22 より、各濃度において CO_2 濃度の減少傾向がほぼ同じであることがわかる。よって、回収過程における土壌内の CO_2 濃度は、回収速度に影響を及ぼさないと考えられる。

Fig.5.23 および Fig.5.24 より、各流量による CO_2 濃度の減少傾向がほぼ同じであること

がわかる。よって、回収過程における土壌内の気相流の移流速度は、回収速度に影響を及ぼさないと考えられる。

Fig.5.25 および Fig.5.26 では、土壌内の水位が高くなるにつれ含水量が多くなるため、CO₂ の回収速度は水への溶解により遅くなることが予想される。Fig.5.26 においては、この傾向がはっきり現れているが、Fig.5.25 では、水位 300mm のほうが水位 450mm に比べ遅れて回収された。この原因については、はっきりわからなかった。

以上の結果から、ライシメーター内の土壌からの He および CO₂ の回収を考えた場合、He・CO₂ の濃度およびライシメーター内の気相流の移流速度は、回収速度の遅れ時間挙動 (tailing) に影響を及ぼさない、つまり土壌からの He および CO₂ の回収速度の遅れは、土壌内での物質移動 (拡散) が大きく影響していることがわかる。

傾き γ の算出

Fig.5.21～Fig.5.26 に示した CO₂ の濃度減少を数値的に捉えるため、それぞれの両対数プロットの傾き γ を最小 2 乗法により求めた。理論で述べたように、除去速度は pore volumes=1 までは移流速度により決定され、以降は物質移動により決定される (Haggerty et al.,2000) と考えられるため、pore volumes 1～100 の範囲での傾きを求めた。100 までとしたのは、100 以降での実験結果のばらつきを含まない傾きを求めるためである。求める傾きは、常に負の値であるが、簡単のためその絶対値を傾き γ とした。ここで、求めた傾き γ は、両対数プロットにおいて時間の経過による濃度減少を表す回収速度定数と考えることができる。よって、 γ の値が大きいほど回収速度が速く、小さいほど回収速度が遅れが生じ、tailing が長くなるといえる。求めた傾き γ を、table.5.3 に示した。また Fig.5.21～Fig.5.26 の凡例にも、それぞれの実験条件での傾き γ を示した。

Fig.5.21 および Fig.5.22 より、傾きに大きな差がみられるが、これはデータのばらつきが含まれるため、ばらつきの大きいデータから求められた傾きの値を除いた場合、おおよそ $\gamma=0.7\sim 0.9$ であると考えられる。

Fig.5.23 および Fig.5.24 についても同様に、ばらつきの大きいデータから求められた傾きを除いた場合、おおよそ $\gamma=0.7\sim 0.9$ であると考えられる。

Fig.5.25 および Fig.5.26 より、ばらつきの大きいデータから求められた傾きを除いた場合、水位の上昇により傾き γ が小さくなり、回収速度が遅くなる傾向が表れていると考えられる。

以上の結果から、本実験で用いたライシメーターからの CO₂ の回収において、水位が高くなるにつれ水に溶解する CO₂ 量が増加するため、回収速度の遅れが大きくなることがわかる。また、 γ がほぼ一定の値 $\gamma=0.7\sim 0.9$ であると考えられる。

Table 5.3. Slope γ from individual experimental

Experimental number	Water level [mm]	Flow rate [ml/min]	Concentration [%]	Slope γ
1	0	500	10	1.66
2	300	500	5	0.55
3			10	1.08
4	450	125	2	0.88
5			5	0.87
6		250	2	0.63
7			5	0.88
8			10	0.54
9		500	2	0.74
10			5	0.84
11			10	0.64

5-3 不均一系からの物質移動

本実験結果より、tailing の形が両対数グラフ上でほぼ直線になっていることがわかる。これは、気液間物質移動係数 k あるいは、土壌水中の拡散速度係数 (D/r^2) に分布があることを示している。もし、気液間物質移動係数あるいは、土壌水中の拡散速度係数に分布がなければ、初期の傾き γ は 1.5 となり、その後急速に傾きが大きくなるはずである (Haggerty et al(2000); Crank(1975))。Haggerty et al.らのモデルに従うと、 $\gamma=0.7\sim 0.9$ であるということは、気液間物質移動係数あるいは、土壌水中の拡散速度係数が、 $f(k)=k^\beta$ 、 $f(D/r^2)=(D/r^2)^\beta$ ($\beta=-2.3\sim -2.1$) というべき乗則に従う、ということになる。

揮発性有機化合物において観察された同様の tailing については、土壌中のマイクロ孔等における拡散速度係数の分布という形で説明されてきたが、本研究では砂を用いているため、マイクロ孔拡散は要因として考えにくい。よって、観察された結果は、溶存物質が気液界面に達するまでの有効拡散距離に分布があり、その分布が、べき乗則に従うと解釈するのが妥当だと考えられる。この拡散距離は、濃度に依存しないし、一度流路が形成されれば、流速が変化しても、この気液の分布の形はさほど変化しないと考えられる。そのため、濃度・流量が tailing の両対数での傾きにあまり影響を及ぼさなかったのだと考えられる。水位の違いが、傾きに影響を及ぼしたことは、水位が拡散距離の分布に影響を及ぼすことを示していると考えられる。

以上の考察から、エアースパーキング法を用いた土壌内からの汚染物質回収を考えた場合、回収の初期段階 (pore volumes = 1) では、回収速度は土壌内に吹き込まれる気相の移流速度に支配されていると考えられる。pore volumes 1 以降では、回収速度は土壌内の汚染物質濃度・移流速度に影響されないと考えられ、土壌内の物質移動が回収速度の遅れに大きく影響すると考えられる。本実験結果から、回収速度の検討を行うことで、不均一系での物質移動の解明の可能性が示唆されたといえる。またフラクタル次元などのモデルを用いて、土壌内の物質移動を表現することができることも考えられる。

今後は、土壌内の物質移動を数値化・モデル化するなどの検討を行う必要がある。また本実験における濃度測定は、pore volumes が最大で 1000 付近まで、relative concentration が最小で 0.005 付近までの測定にとどまった。その理由として検出器の検出限界がある。傾き γ の算出においても、ばらつきを考慮して pore volumes 1~100 の範囲での算出にとどまった。しかし pore volumes が 1000 以降では、本研究ではばらつきとして考慮したが、ミクロ孔拡散による影響などが現れる可能性もある。よって、今後はさらに長時間にわたる濃度変化の測定が必要である。そのためには、検出限界を非常に低くする必要がある、測定が長時間になるなどの問題がある。

5-4 実験結果 (2)

ここでは、第 4 章で行った実験結果について述べる。

5-4-1 間欠供給による実験結果

Fig.5.27 に Table 4.1 に示した実験条件で行った間欠供給による濃度の経時変化結果を示す。横軸は、時間を間欠供給で測定されたヘリウムの平均滞留時間で割った値 (pore volumes)、縦軸は、検出値を時間 0 のときの検出値 (初期濃度) で割った値 (relative concentration) で無次元化した。間欠供給終了後窒素 (②) に切り替えたときの時間を 0 として無次元化してある。比較のため、第 3 章で行った同実験条件での連続供給実験結果を合わせて示した。Fig.5.27 より、間欠供給と連続供給の He および CO₂ の濃度変化に有意な差が見られなかった。よって、間欠供給により土壌内の気相流を変化させることができなかつたと考えられる。その理由として、流量を本実験条件でもっとも小さい 125ml/min で行ったことで、気相流が形成されにくかつたことや、何度も実験を行ったことにより、土壌内に短絡流が形成されていたことが考えられる。

そこで、4-3 で述べた CO₂ を用いたパージを行い、短絡流の除去を行った。その後、間欠供給実験結果との比較を行うため、同実験条件で連続供給による実験を行った。これにより、土壌内に短絡流が存在している土壌からの回収過程 (間欠供給実験結果) と、短絡流が存在しない新たな気相流が形成されていると考えられる土壌からの回収過程 (パージ後

の連続供給実験結果)の比較ができ、土壌内気相流の形態による汚染物質回収速度への影響を検討できると考えられる。Fig.5.28 に実験結果を示した。Fig.5.28 より、He の濃度変化に差は見られなかったが、パーズ後の連続供給による CO₂ の濃度変化は、間欠供給に比べかなり遅くなっていることがわかる。これより、パーズ後の連続供給により、土壌内に短絡流が存在しない大きく広がった流れが形成されたため、回収速度に遅れが生じたと考えられる。しかし、実験データのばらつきが大きいいため、パーズを行った際の CO₂ をパーズした水が、土壌内から完全に排出されずに残っていたことによる影響も考えられる。

そこで、N₂のみをライシメーターに供給し、ガスクロマトグラフによる CO₂ の検出値が十分小さくなってから、再び同実験条件で連続供給を行った。実験結果を Fig.5.29 に示す。Fig.5.29 より、He の濃度変化に差は見られなかったが、2 回目の連続供給による CO₂ の濃度変化は、パーズ後 1 回目の連続供給とは逆に、間欠供給に比べ回収速度が速くなっていることがわかる。また pore volumes が 10 付近までは濃度変化が直線的であるが、10 以降になると回収速度が遅くなりかなりのばらつきも生じていることがわかる。この結果から、回収速度が速くなることがわかるが、このデータからだけでははっきりとした解釈ができなかった。

5.4.2 土壌内気相流の影響

土壌内の気相流の形態が変化することにより、回収速度は何らかの影響を受けると考えられる。つまり、土壌内の気相流が短絡流のない均一に大きく広がった流れを形成すれば、回収速度は遅くなるが、汚染物質を広い範囲で除去できると考えられる。本実験では、土壌内の気相流の形態を変化させることによる汚染物質回収速度への影響についての検討を試みたが、はっきりした解釈のできる結果が得られなかった。しかし、土壌内の気相流の変化が、汚染物質回収速度に何らかの影響を及ぼす可能性があることは確認できた。今後、土壌内の気相流形態の把握とその影響について検討していく必要がある。

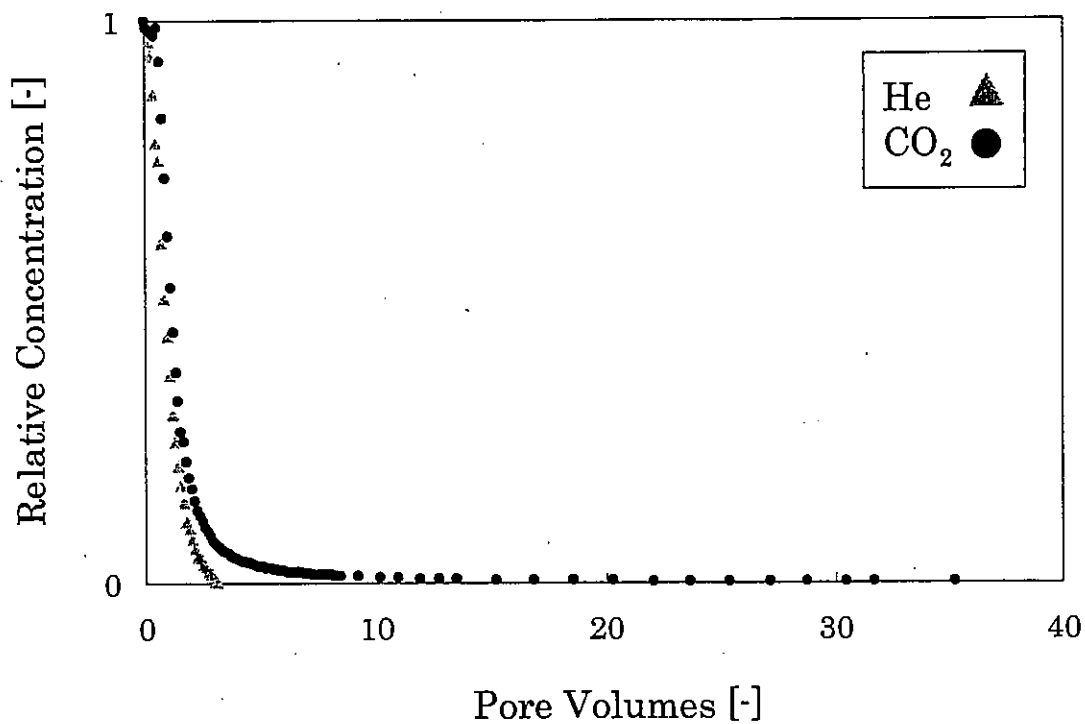


Fig.5.1.1. Breakthrough curves for He and CO₂ at 0mm,500ml/min,10%.

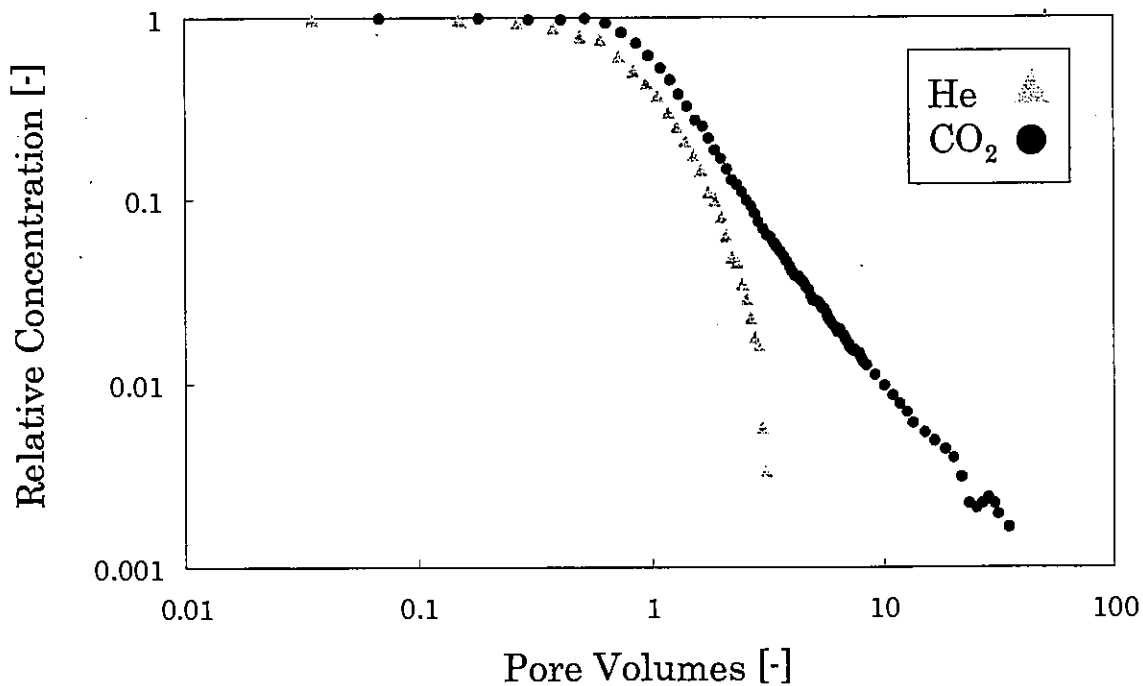


Fig.5.1.2. Log-log plot of breakthrough curves for He and CO₂ at 0mm,500ml/min,10%.

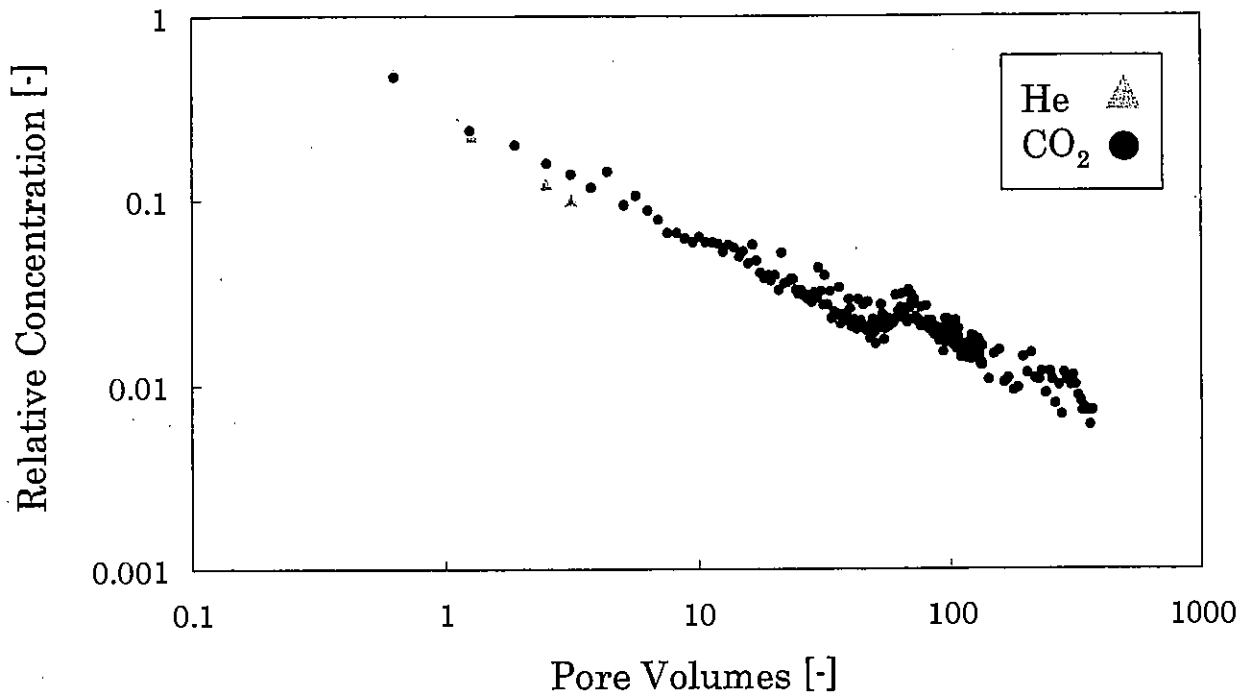


Fig.5.2. Log-log plot of breakthrough curves for He and CO₂ at 300mm,500ml/min,5%.

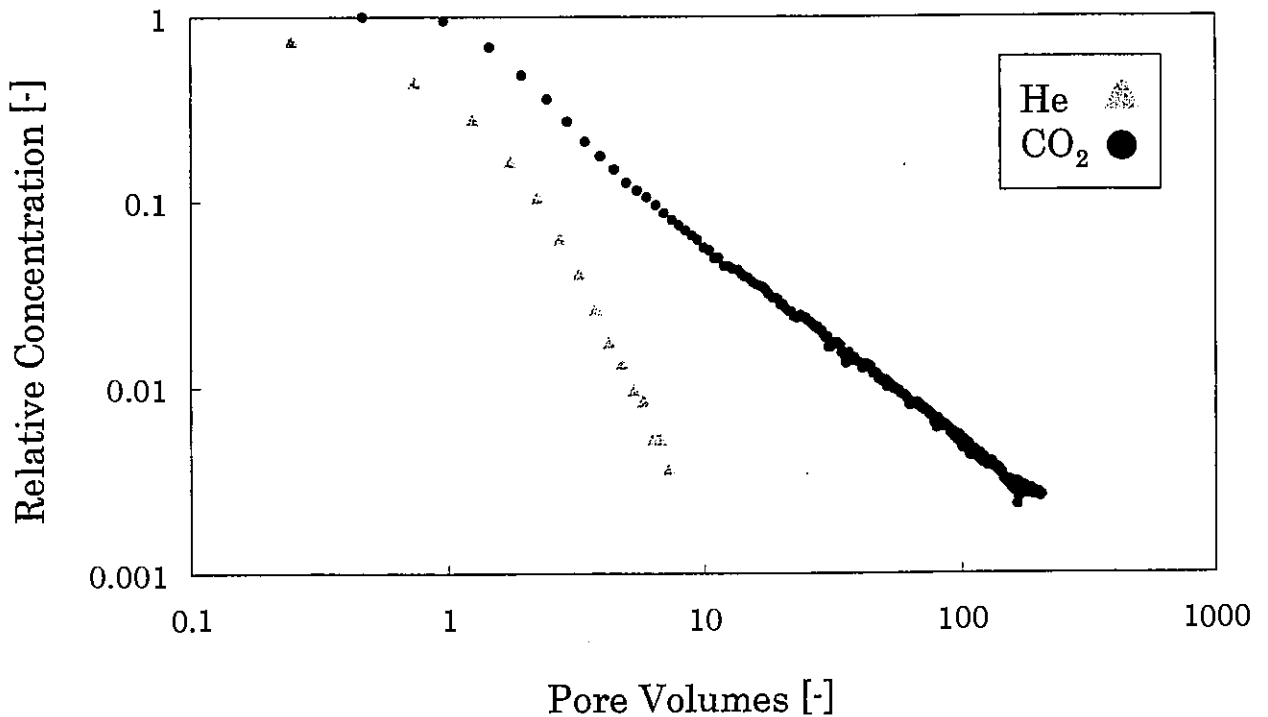


Fig.5.3. Log-log plot of breakthrough curves for He and CO₂ at 300mm,500ml/min,10%.

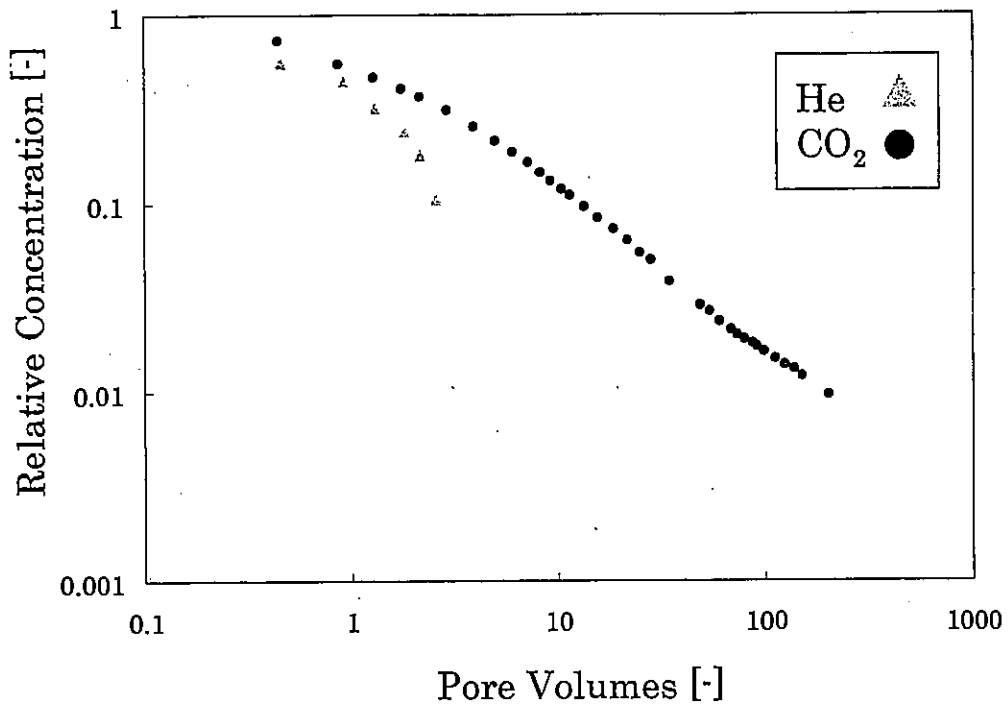


Fig.5.4. Log-log plot of breakthrough curves for He and CO₂ at 450mm, 125ml/min, 2%.

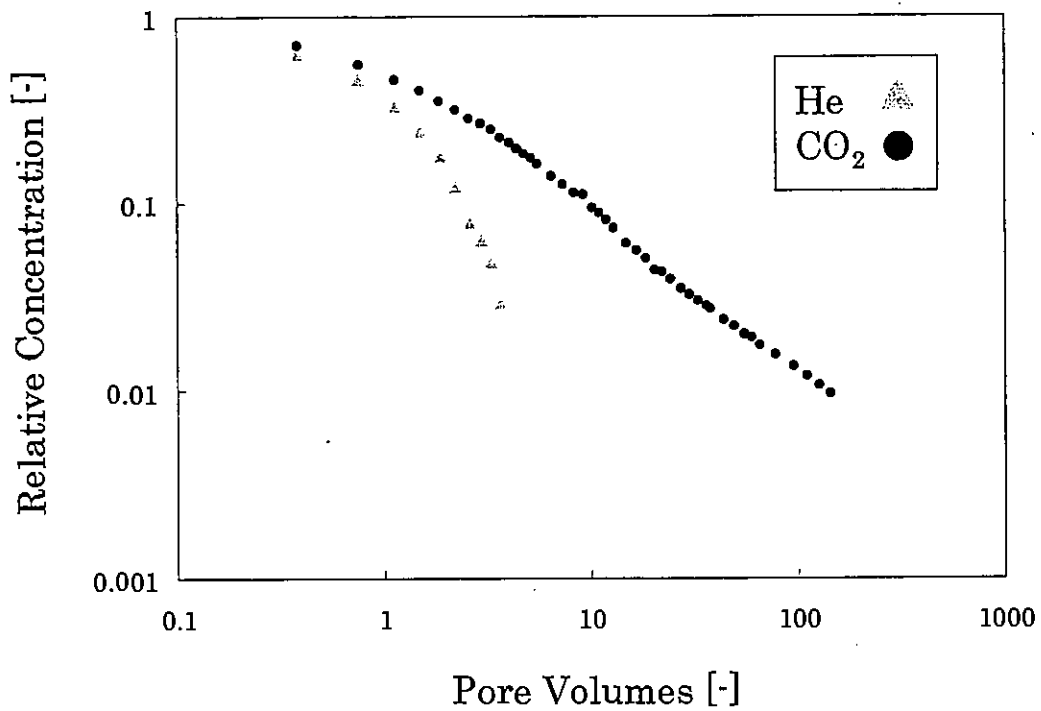


Fig.5.5. Log-log plot of breakthrough curves for He and CO₂ at 450mm, 125ml/min, 5%.

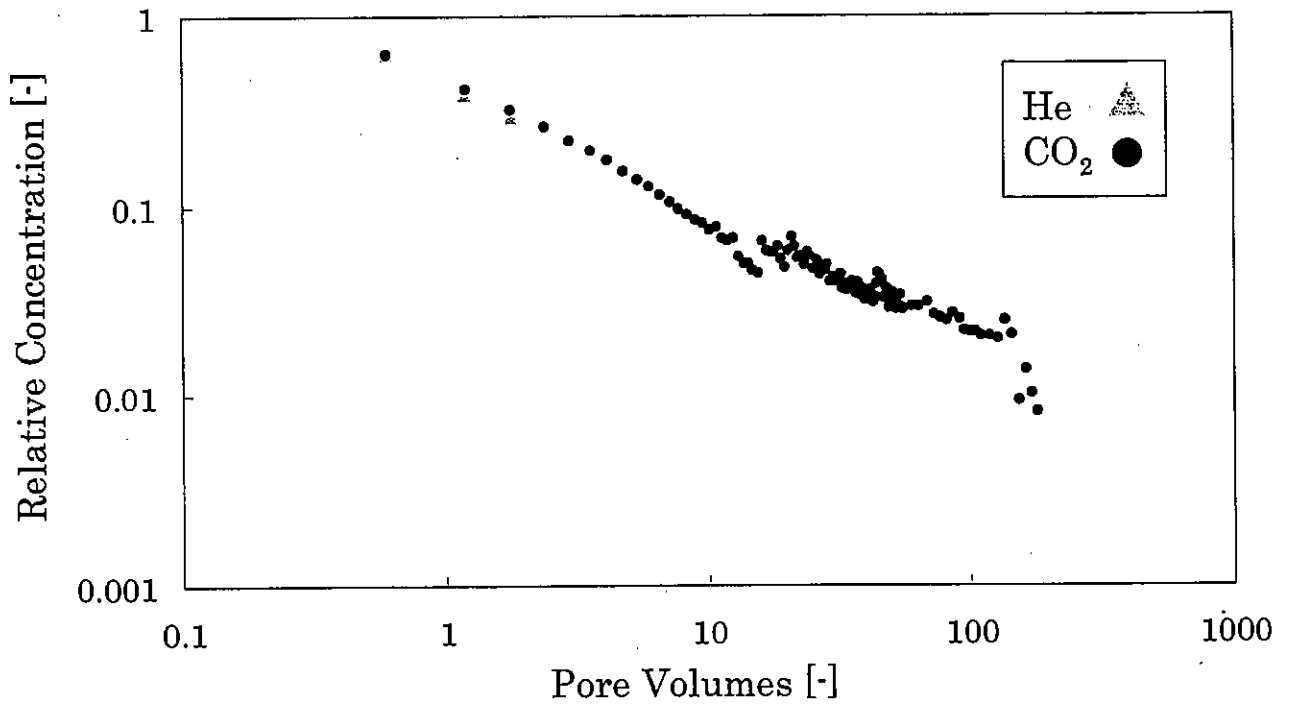


Fig.5.6. Log-log plot of breakthrough curves for He and CO₂ at 450mm,250ml/min,2%.

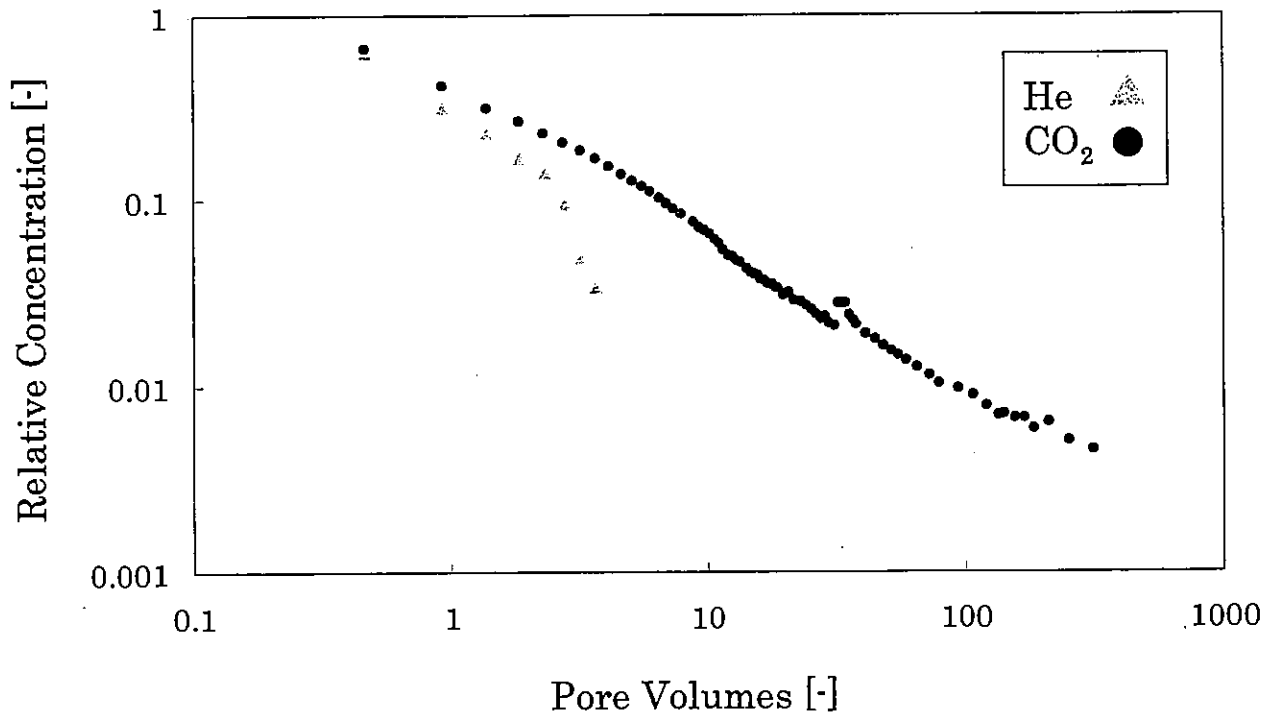


Fig.5.7. Log-log plot of breakthrough curves for He and CO₂ at 450mm,250ml/min,5%.

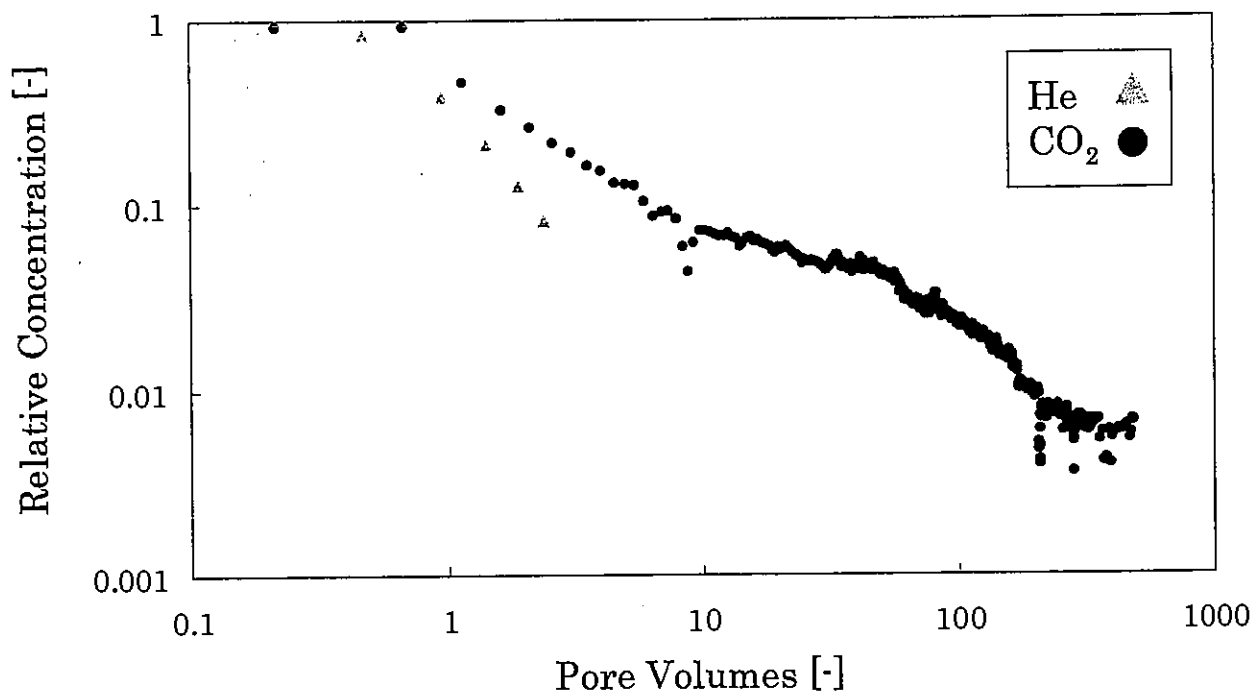


Fig.5.8. Log-log plot of breakthrough curves for He and CO₂ at 450mm,250ml/min,10%.

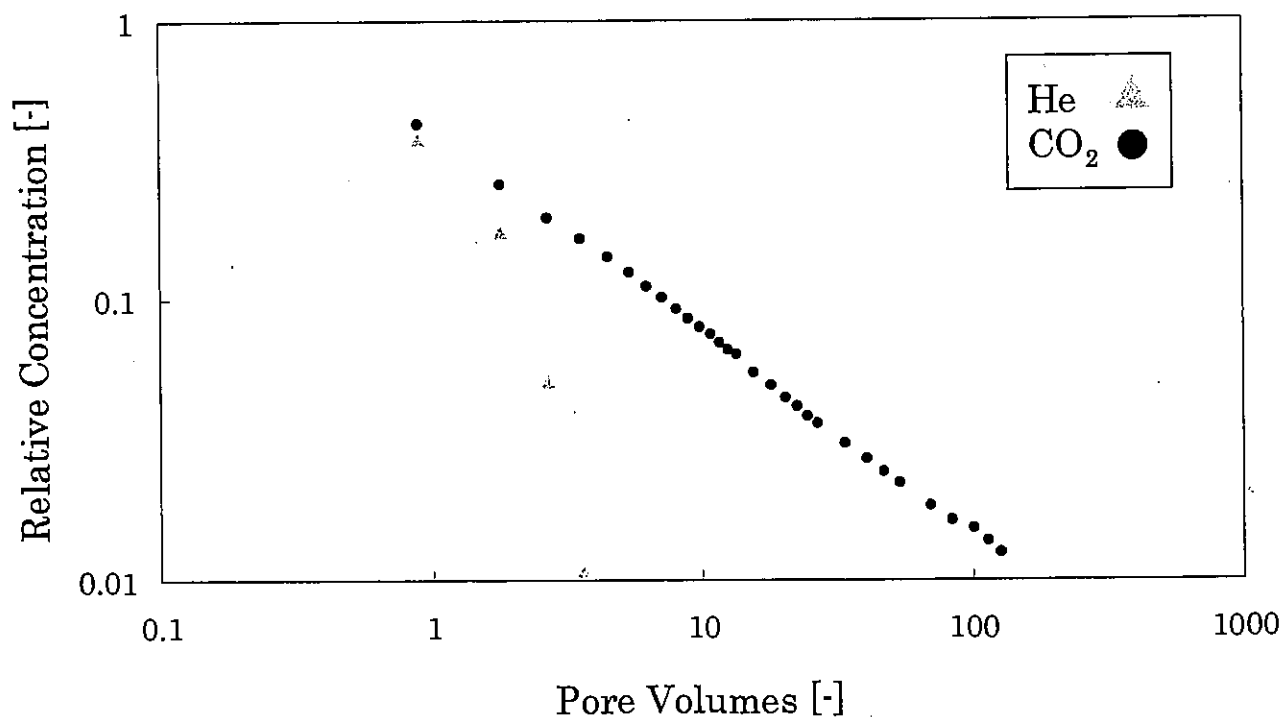


Fig.5.9. Log-log plot of breakthrough curves for He and CO₂ at 450mm,500ml/min,2%.

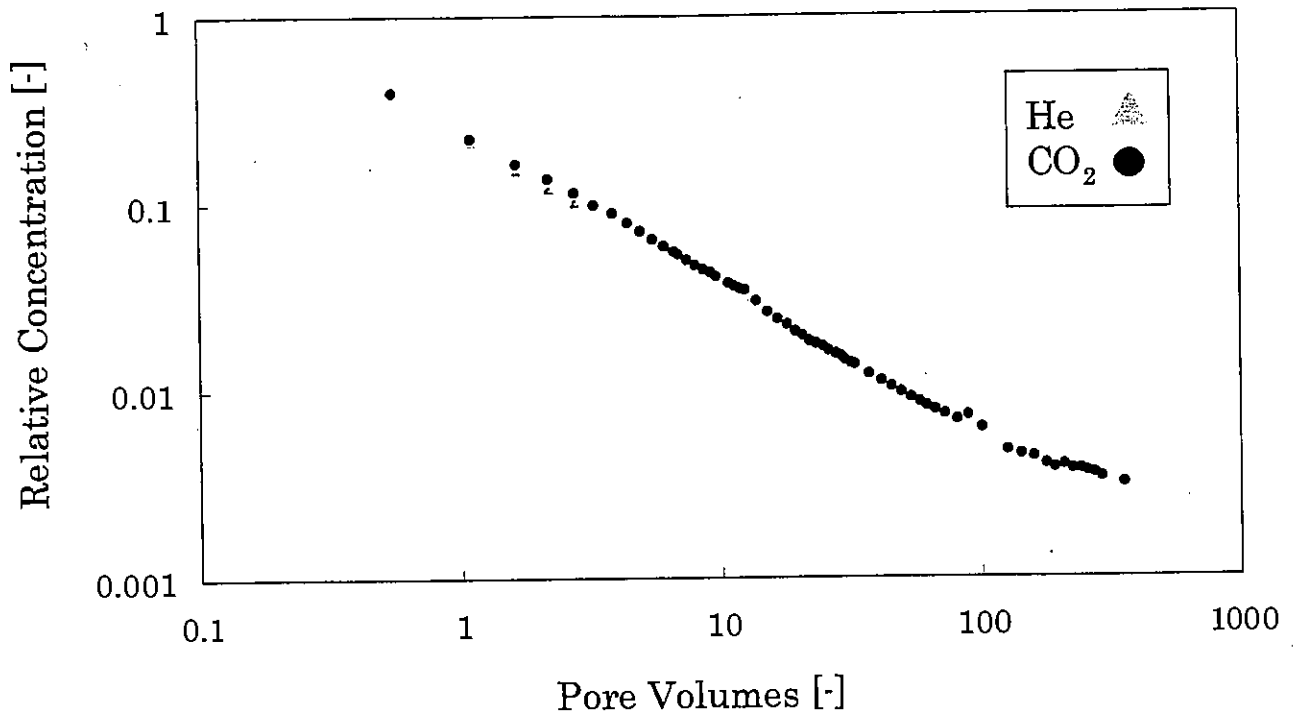


Fig.5.10. Log-log plot of breakthrough curves for He and CO₂ at 450mm,500ml/min,5%.

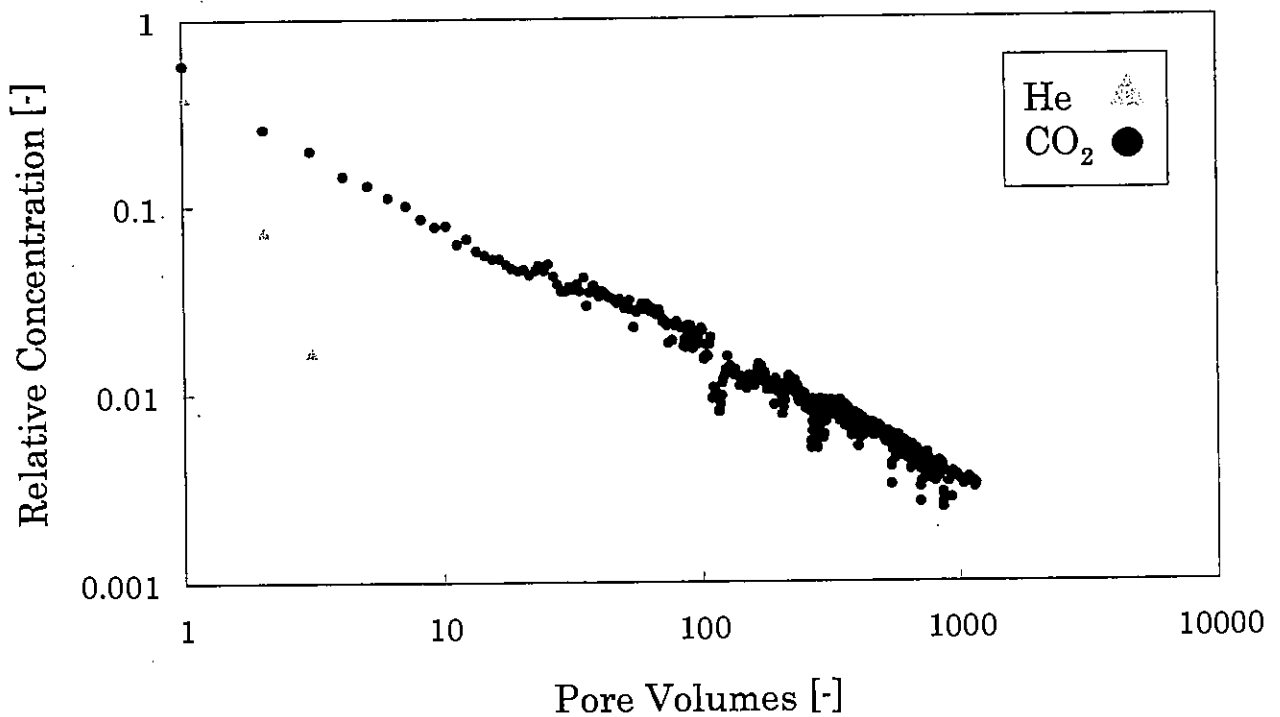


Fig.5.11. Log-log plot of breakthrough curves for He and CO₂ at 450mm,500ml/min,10%.

Table 5.1. Retention time from individual experimental result

Experimental number	Water level [mm]	Flow rate [ml/min]	Concentration [%]	Retention time [min]	
				He	CO ₂
1	0	500	10	35.69	57.64
2	300	500	5	8.07	56.60
3			10	8.21	36.45
4	450	125	2	9.40	68.64
5			5	10.76	57.81
6		250	2	6.84	46.39
7			5	8.62	43.21
8			10	8.53	78.42
9		500	2	4.43	21.59
10			5	5.74	24.18
11			10	3.94	14.28

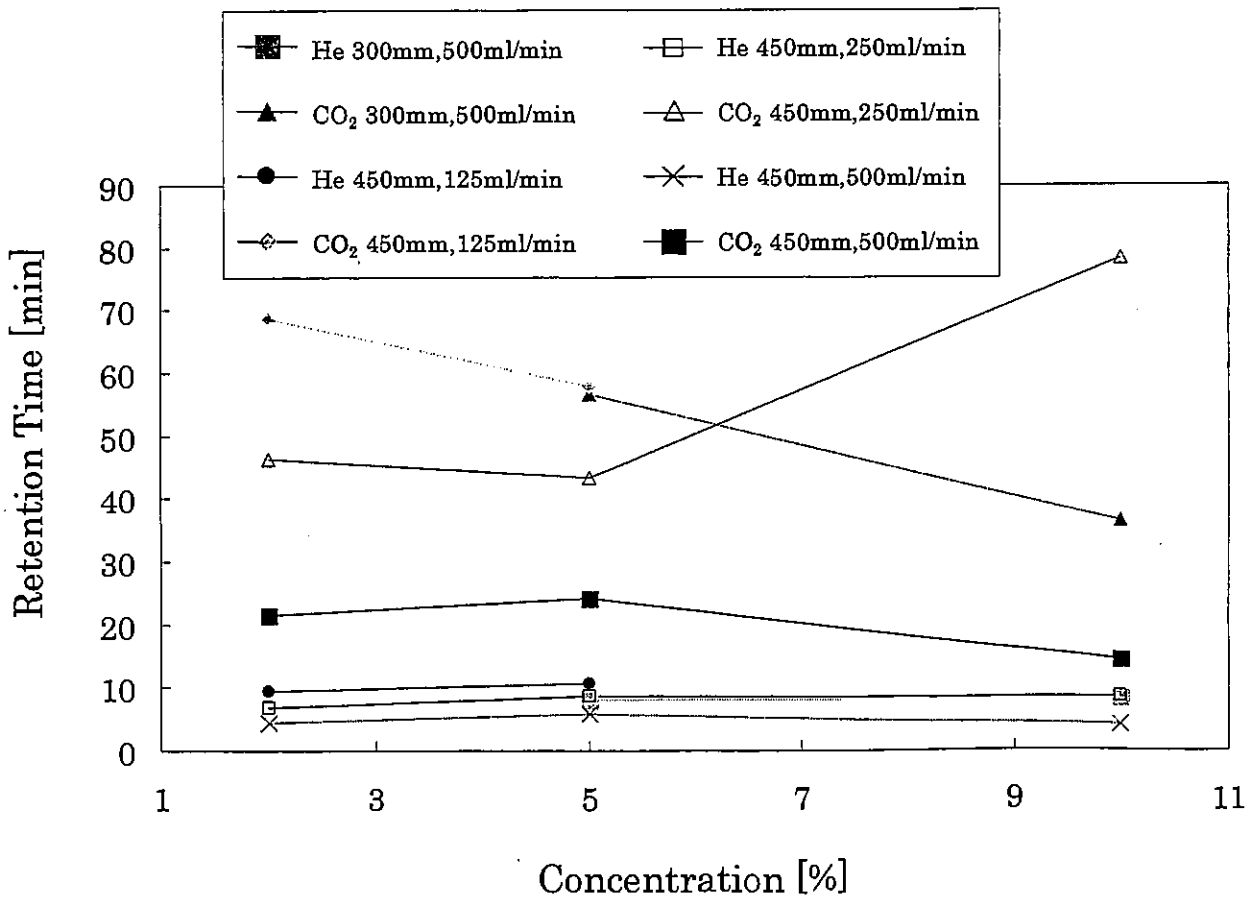


Fig.5.12. Relationship between concentration and retention time.

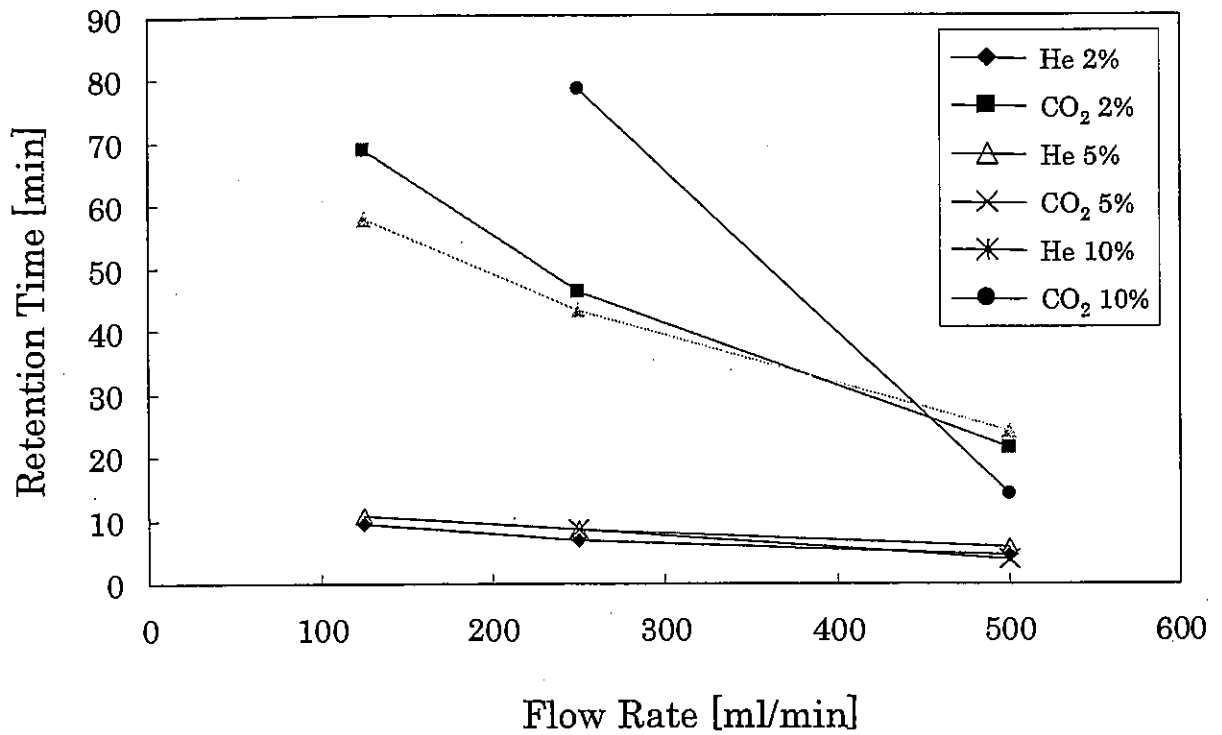


Fig.5.13. Relationship between flow rate and retention time.
(water level 450mm)

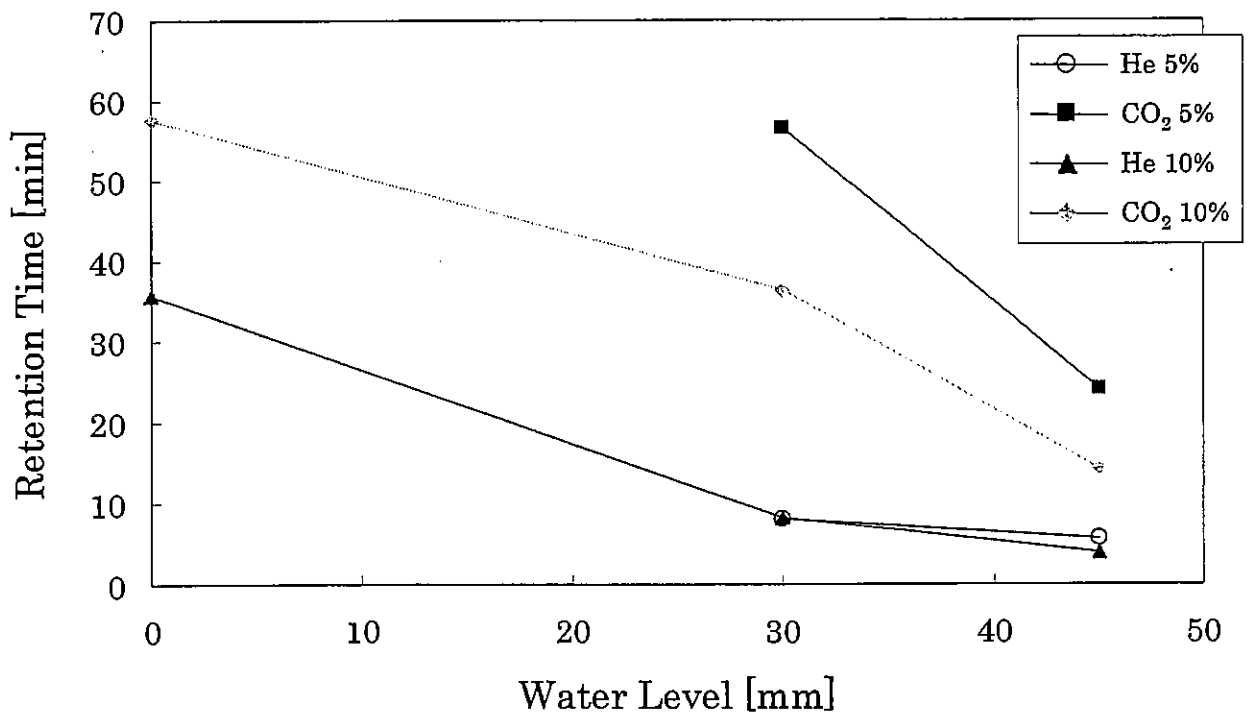


Fig.5.14. Relationship between water level and retention time.
(flow rate 500ml/min)

Table 5.2. Soil-water content from individual experimental result

Experimental number	Water level [mm]	Flow rate [ml/min]	Concentration [%]	R [-]	S_w [-]	θ_w [-]	Water content [L]	
							CO ₂ tracer	Water level-He tracer
1	0	500	10	1.62	0.43	0.25	8.66	0
2	300	500	5	7.02	0.88	0.51	17.91	8.20
3			10	4.44	0.81	0.47	16.42	8.13
4	450	125	2	7.30	0.88	0.51	18.01	17.18
5			5	5.37	0.84	0.49	17.13	17.01
6	450	250	2	6.78	0.87	0.50	17.82	16.64
7			5	5.02	0.83	0.48	16.89	16.20
8	450	500	10	9.20	0.91	0.52	18.51	16.22
9			2	4.87	0.82	0.48	16.78	16.14
10	450	500	5	4.21	0.79	0.46	16.19	15.48
11			10	3.63	0.76	0.44	15.48	16.39

Henry's constant K_H [-] : 1.2

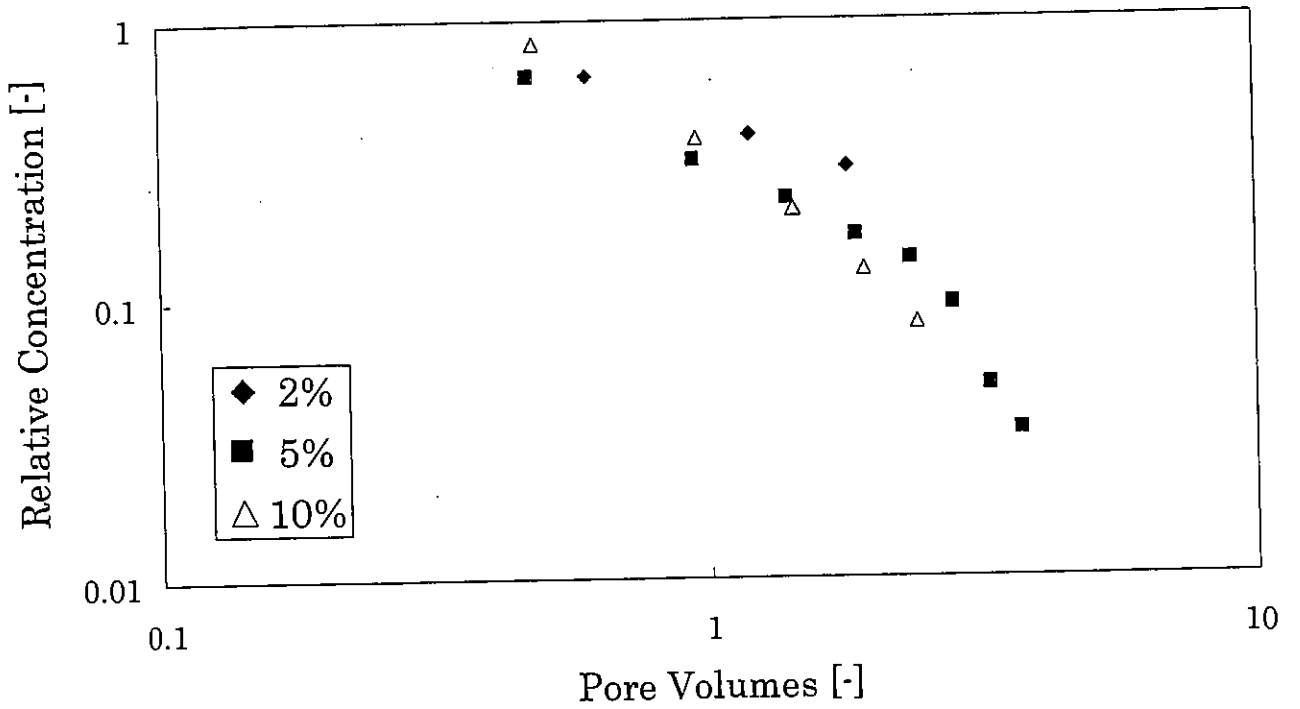


Fig.5.15. Log-log plot of breakthrough curves for He with different concentration at 450mm,250ml/min.

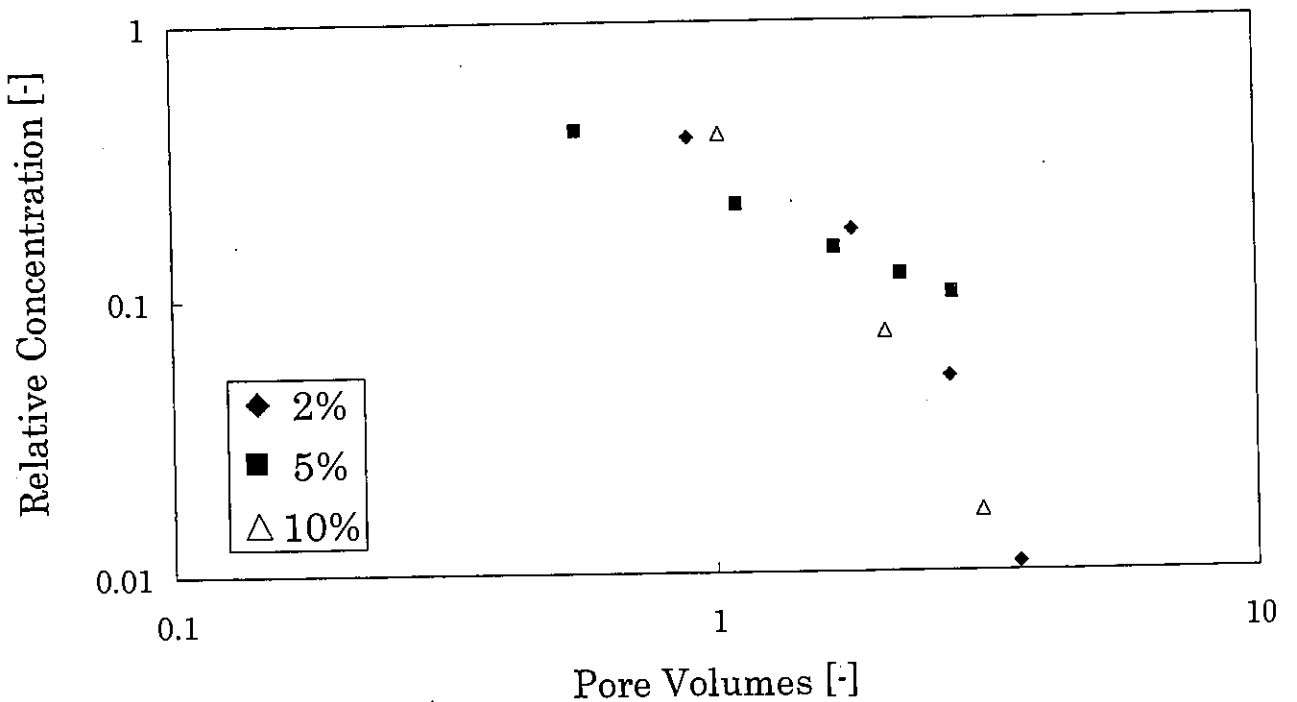


Fig.5.16. Log-log plot of breakthrough curves for He with different concentration at 450mm,500ml/min.

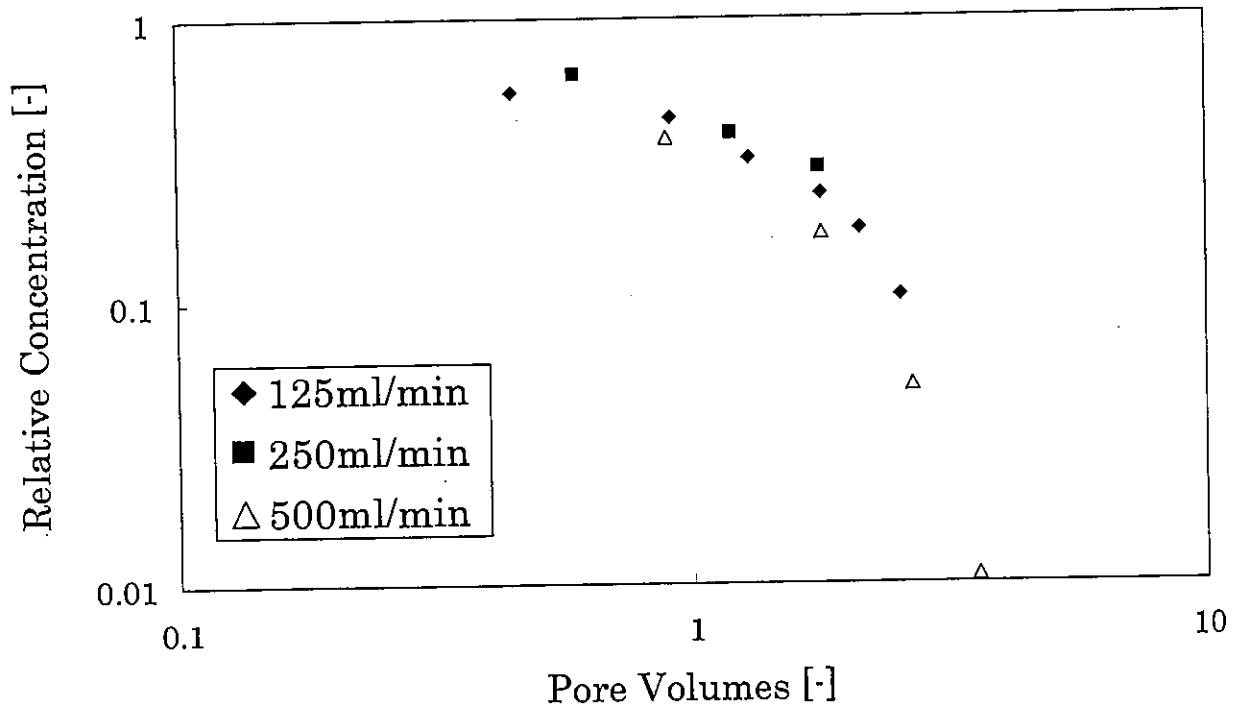


Fig.5.17. Log-log plot of breakthrough curves for He with different flow rate at 450mm,2%.

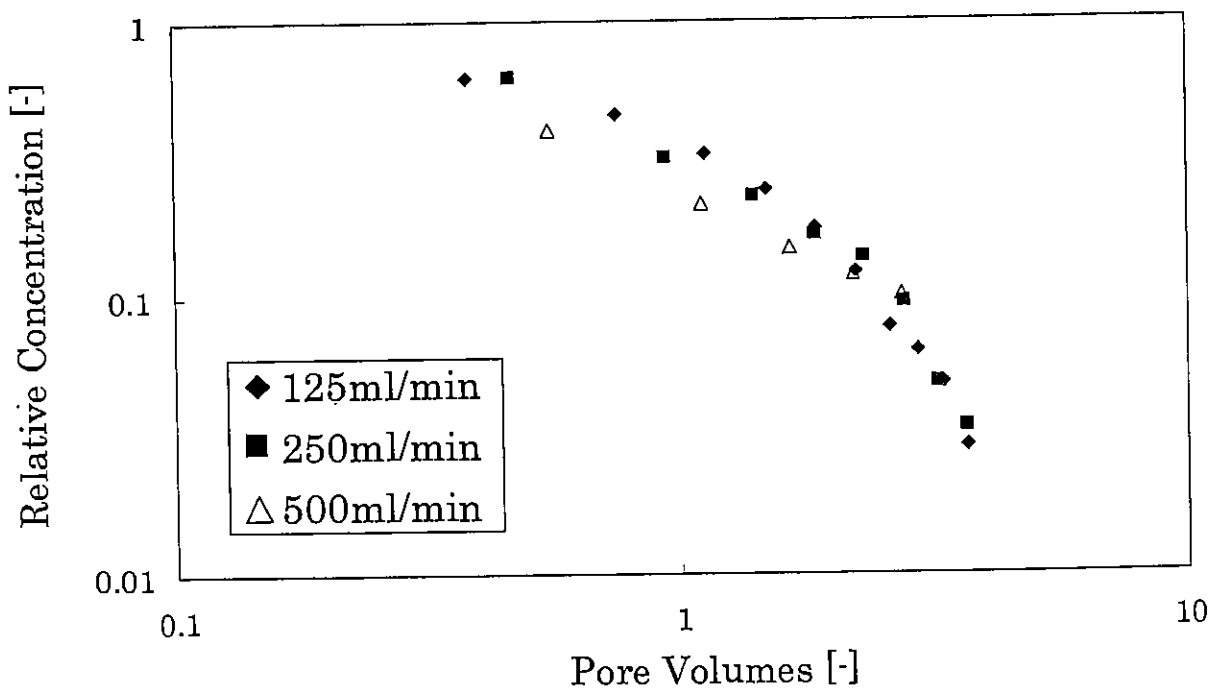


Fig.5.18. Log-log plot of breakthrough curves for He with different flow rate at 450mm,5%.

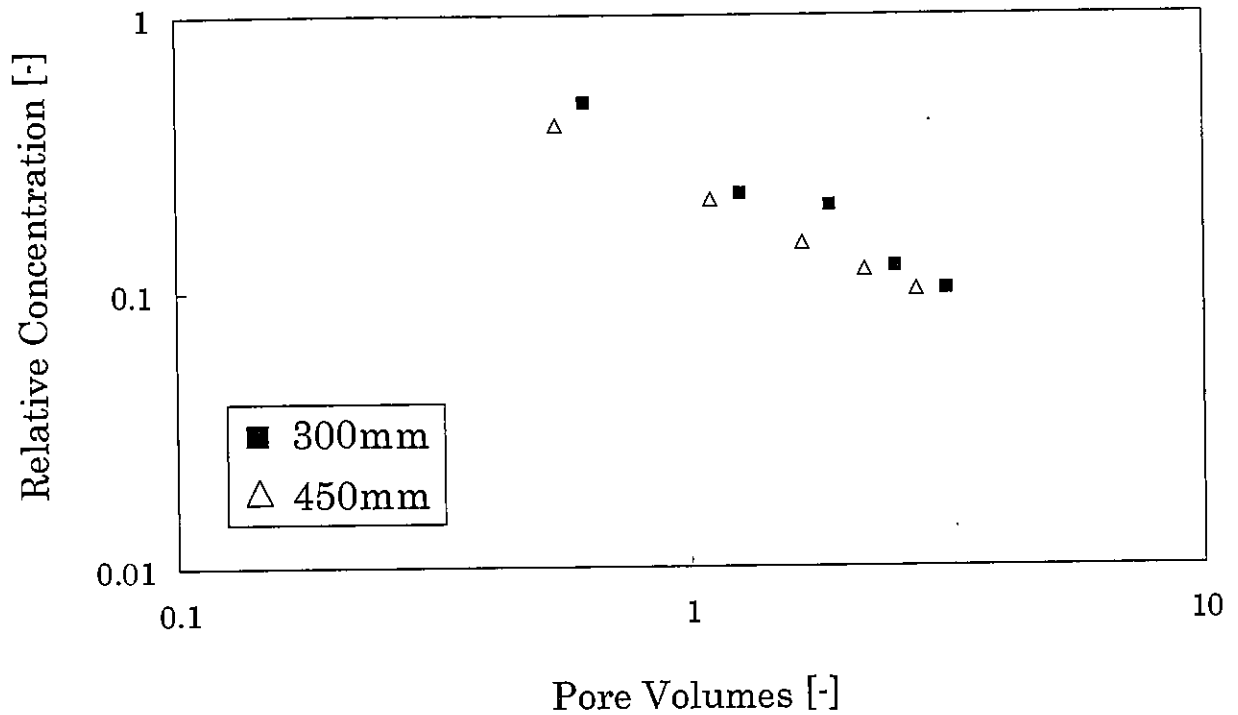


Fig.5.19. Log-log plot of breakthrough curves for He with different water level at 5%,500ml/min.

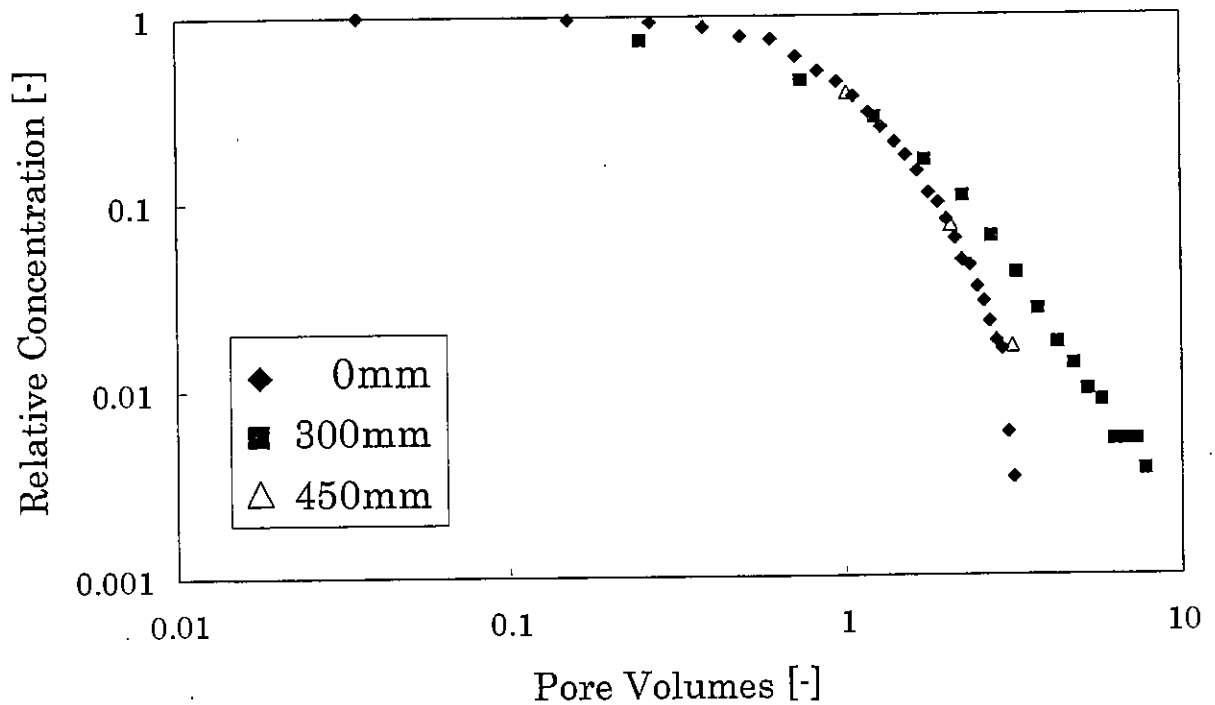


Fig.5.20. Log-log plot of breakthrough curves for He with different water level at 10%,500ml/min.

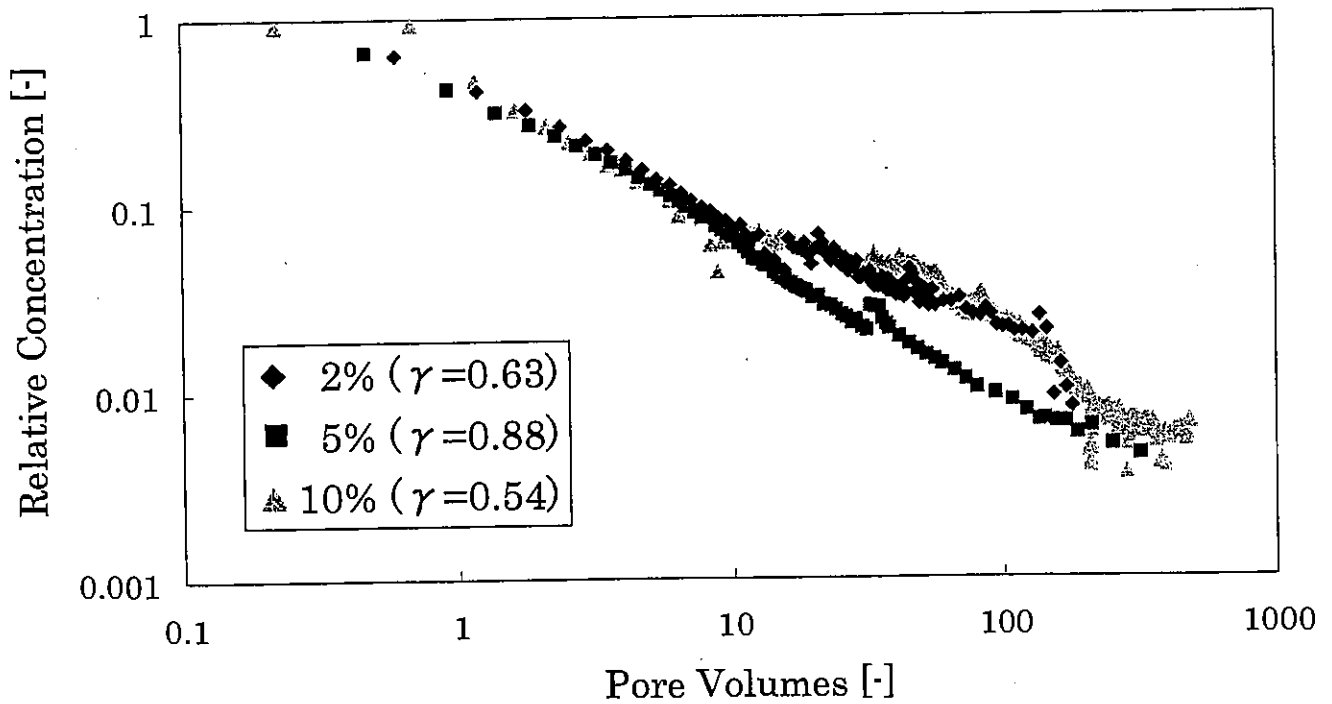


Fig.5.21. Log-log plot of breakthrough curves for CO₂ with different concentration at 450mm,250ml/min.

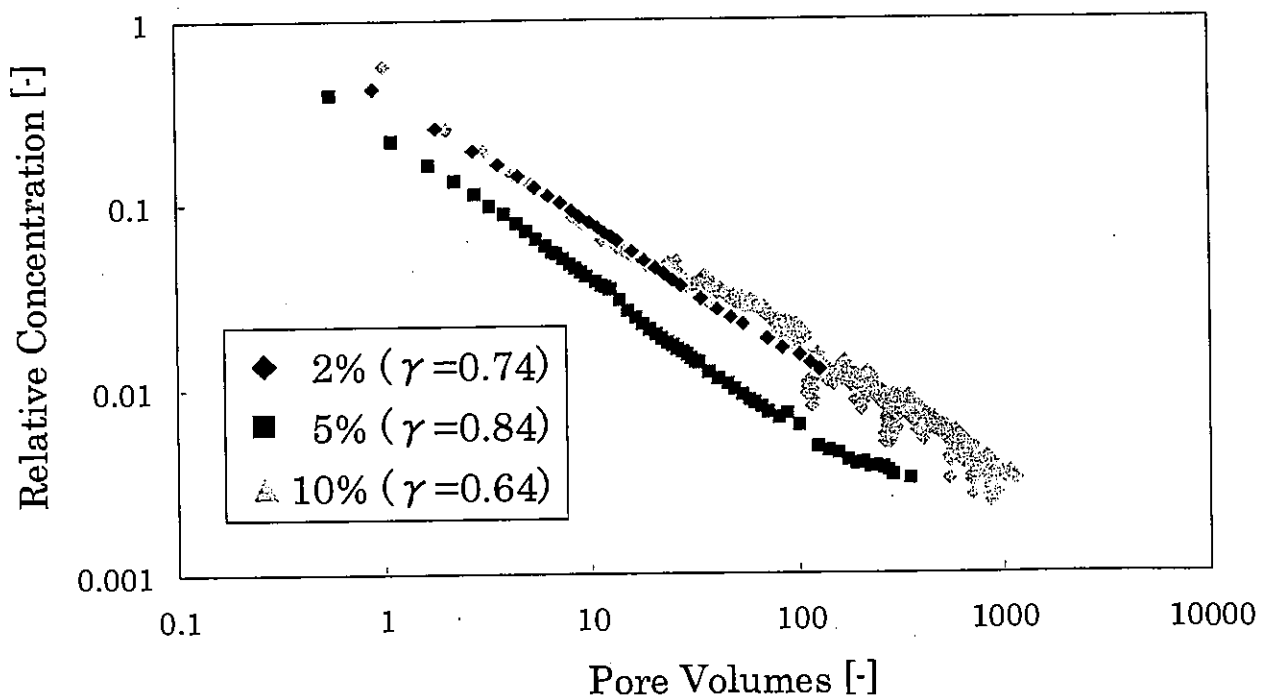


Fig.5.22. Log-log plot of breakthrough curves for CO₂ with different concentration at 450mm,500ml/min.

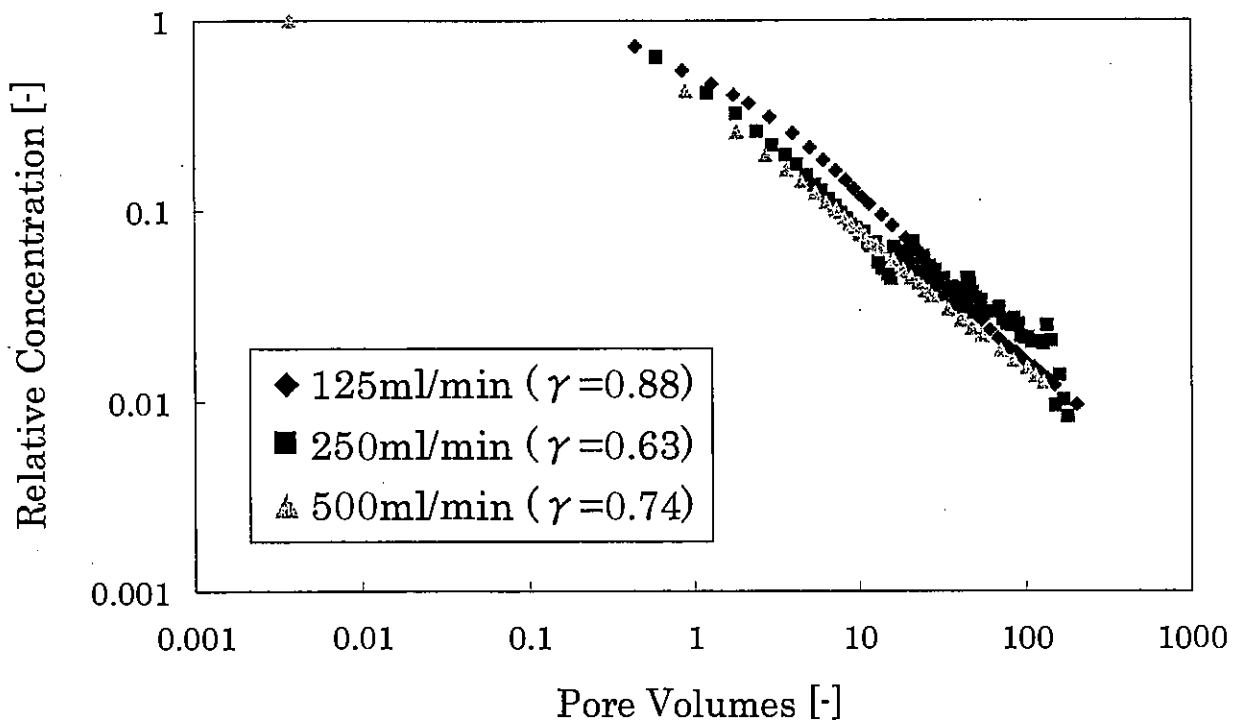


Fig.5.23. Log-log plot of breakthrough curves for CO₂ with different flow rate at 450mm,2%.

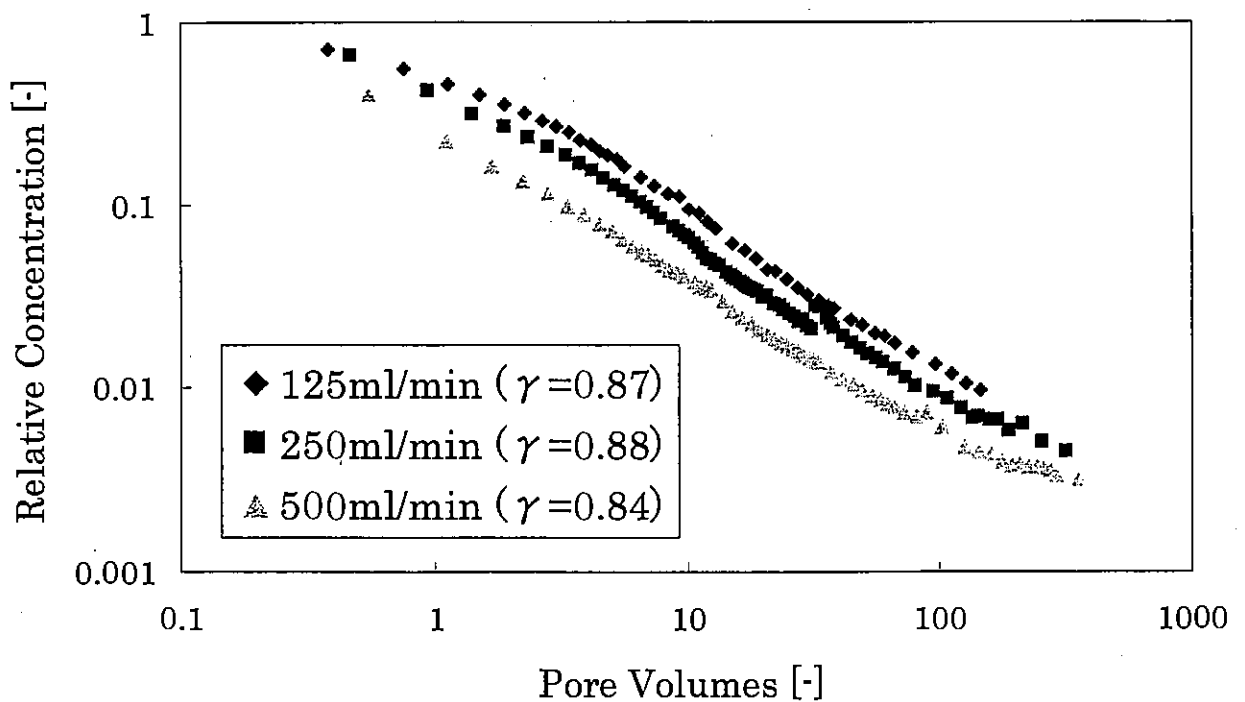


Fig.5.24. Log-log plot of breakthrough curves for CO₂ with different flow rate at 450mm,5%.

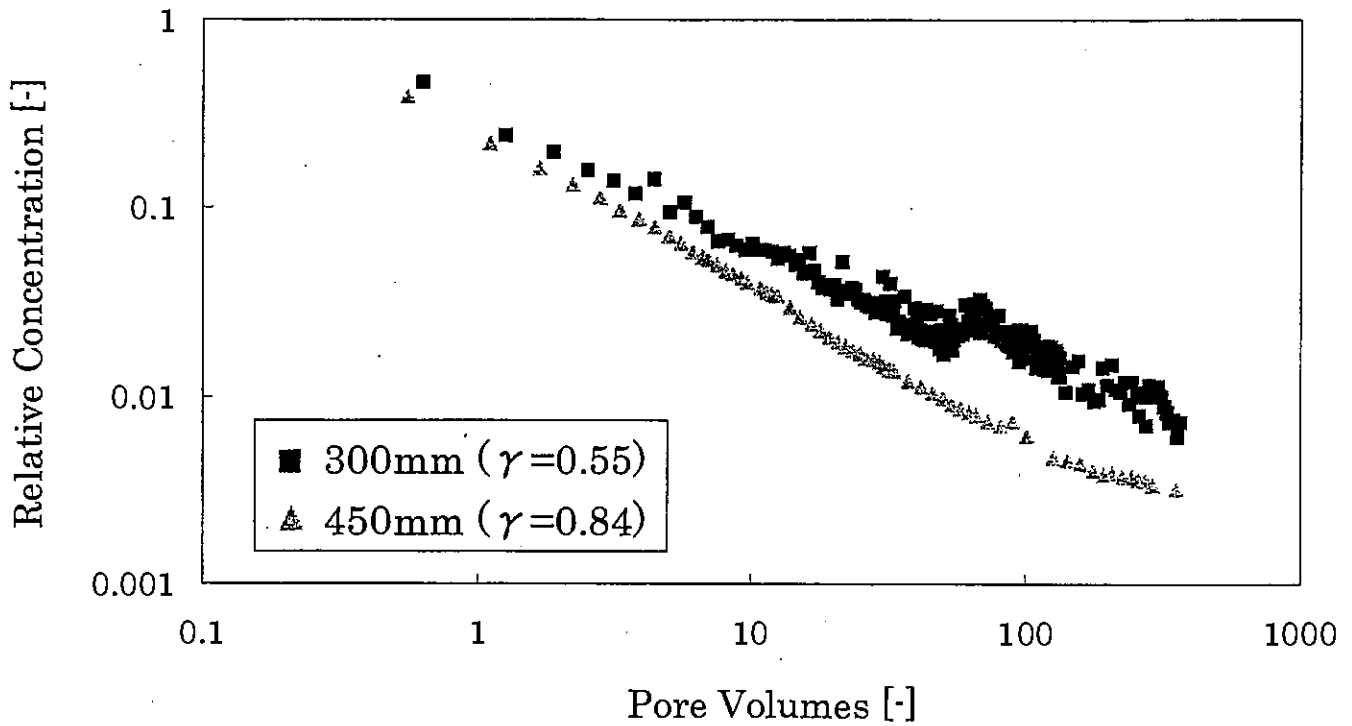


Fig.5.25. Log-log plot of breakthrough curves for CO₂ with different water level at 5%,500ml/min.

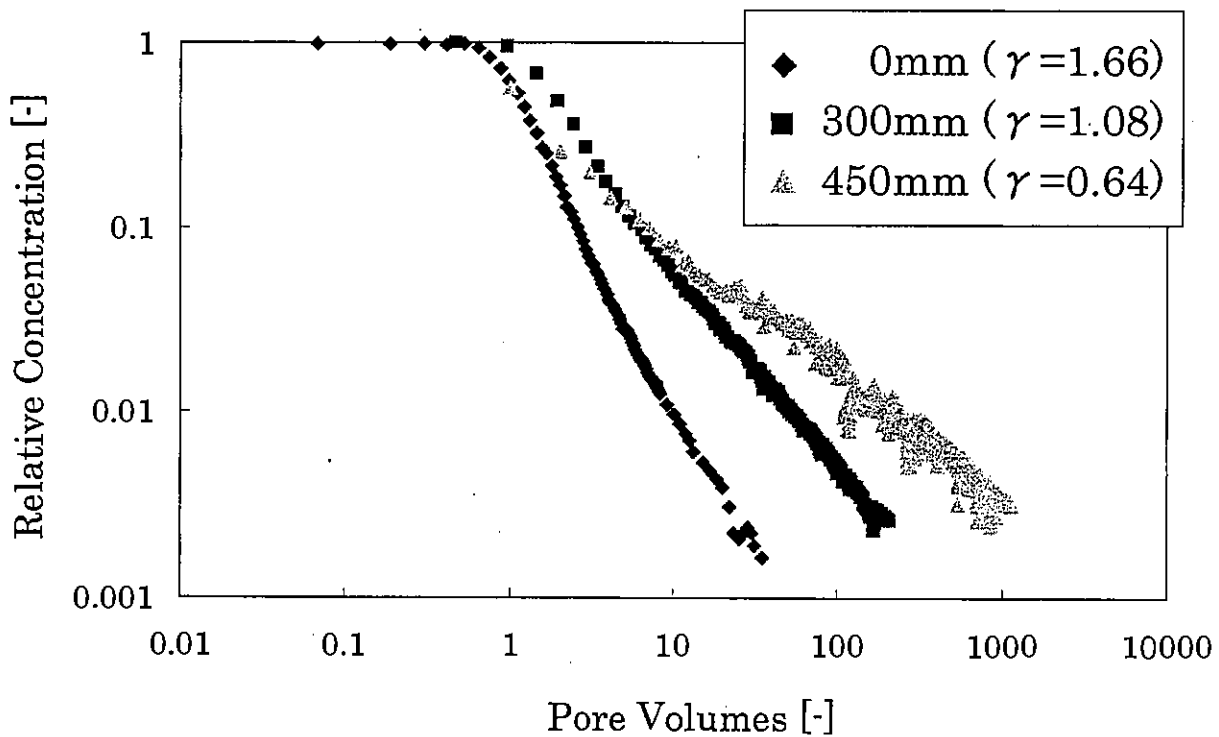


Fig.5.26. Log-log plot of breakthrough curves for CO₂ with different water level at 10%,500ml/min.

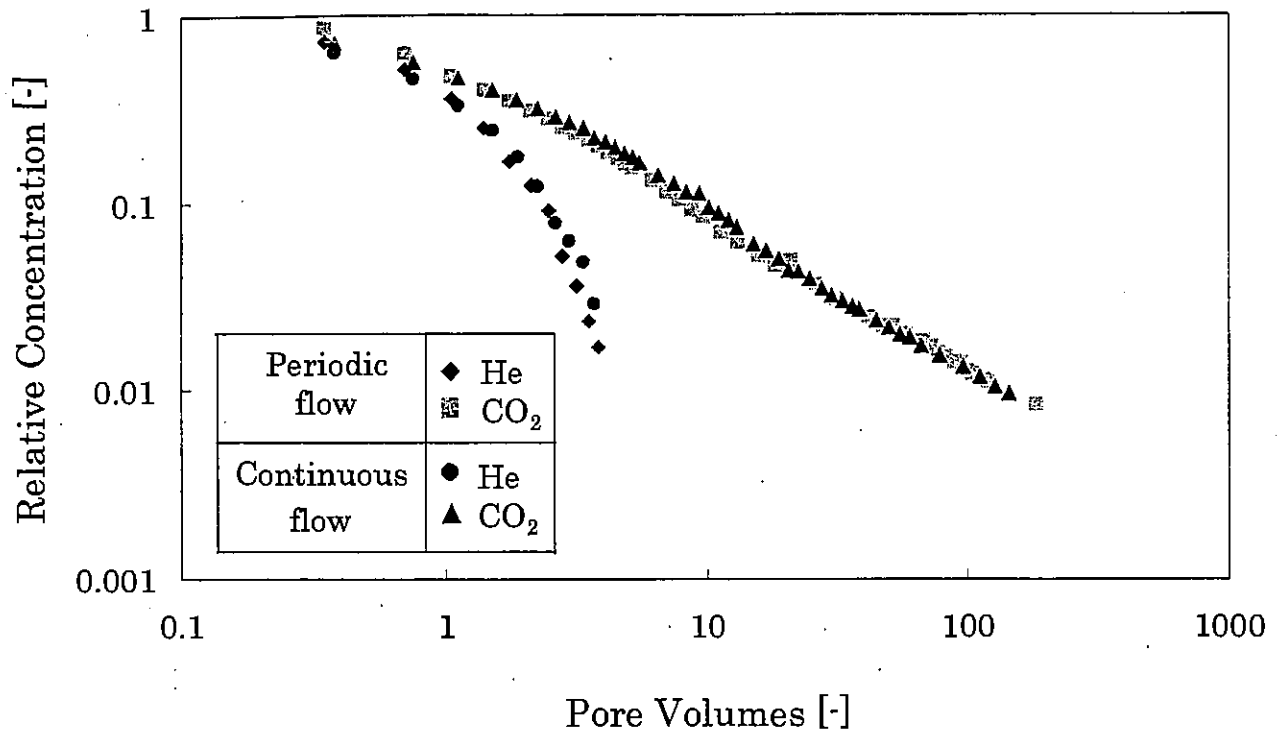


Fig.5.27 Comparison periodic flow with continuous flow at 450mm,125ml/min,5%.

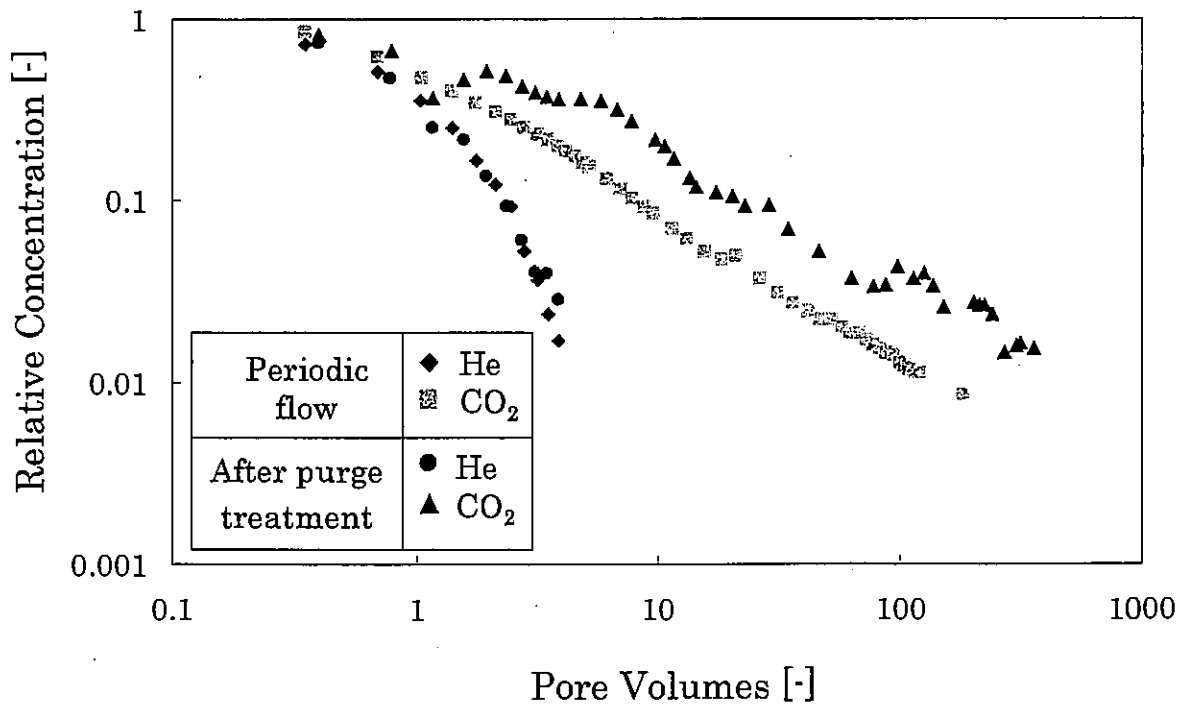


Fig.5.28 Comparison periodic flow with continuous flow after purge treatment at 450mm,125ml/min,5%.

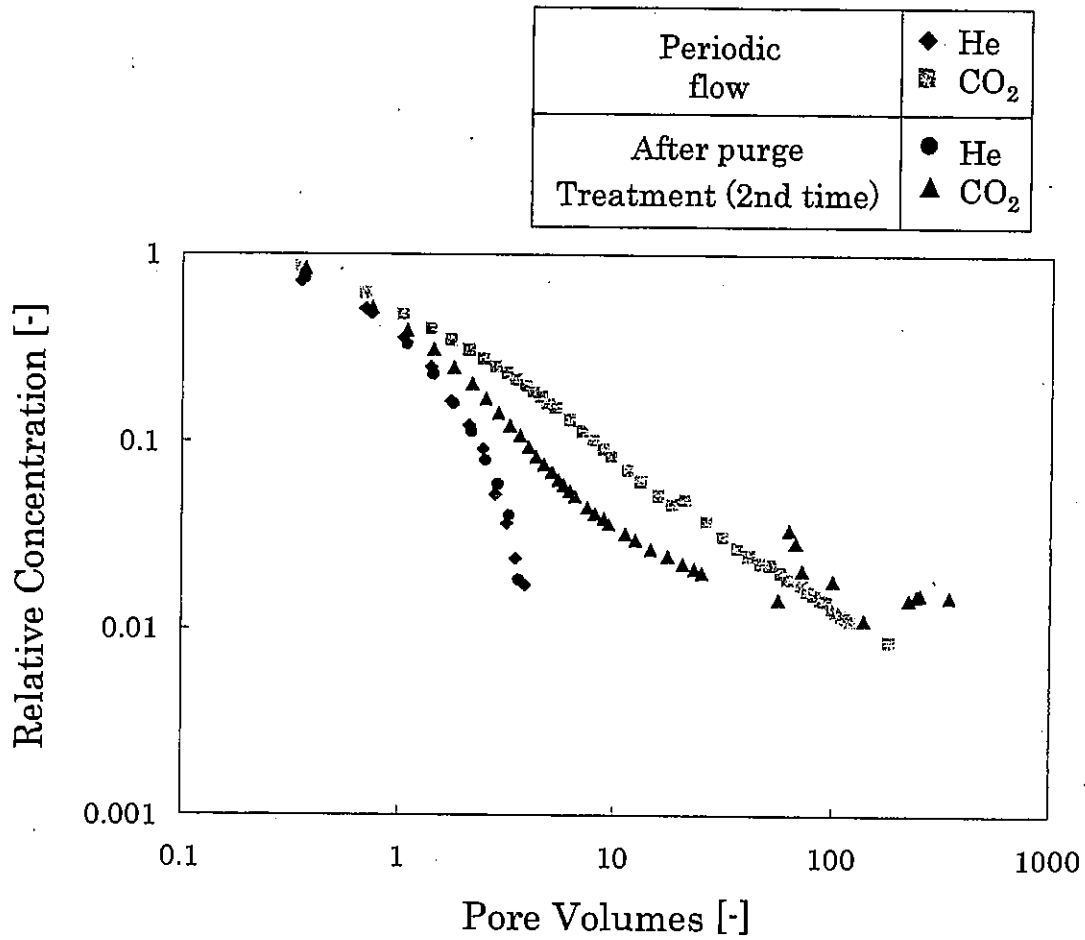


Fig.5.29 Comparison periodic flow with continuous flow (2nd time) after purge treatment at 450mm, 125ml/min, 5%.

第6章 結 言

本研究では、土壌サンプルを充填したライシメーターを用い、エアースパーキング法による土壌内の溶存物質回収について検討した。その結果、以下のようなことが明らかになった。

- ・ 本実験装置を用いた場合、Nelson et al.による理論を用いておおよその土壌含水量を推定することができる。また求められた土壌含水量は、汚染物質を回収できる範囲（有効影響範囲）に含まれる水の量であると考えられる。
- ・ エアースパーキング法を用いた溶存物質回収において、回収の初期段階（pore volumes =1）では、回収速度は土壌内に吹き込まれる気相の移流速度に支配され、pore volumes 1以降では、土壌内の物質移動が回収速度の遅れに大きく影響すると考えられる。また、土壌内の汚染物質初期濃度・気相流の移流速度は、回収速度の遅れ時間挙動（tailing）に影響せず、物質移動（拡散）が支配的であると考えられる。
- ・ エアースパーキング法を用いたマイクロ孔拡散のない状態において、両対数グラフ上ではほぼ直線的な tailing が観察された。これは、気液間物質移動係数 k あるいは、土壌水中の拡散速度係数 (D/r^2) に分布があることを示している。
- ・ 本実験における濃度変化の傾き γ は、湛水状態ではどのような条件でも $\gamma = 0.7 \sim 0.9$ になると考えられる。これより気液間物質移動係数 k あるいは土壌水中の拡散速度係数 (D/r^2) が、 $f(k) = k^\beta$ 、 $f(D/r^2) = (D/r^2)^\beta$ ($\beta = -2.3 \sim -2.1$) というべき乗則に従う、ということになる。この分布は、土壌中の拡散距離の分布により生じたと考えられる。

今後は、土壌内の物質移動を数値化・モデル化するなどの検討を行う必要がある。また、pore volumes が 1000 以降の長時間にわたる濃度変化の測定が必要である。

Appendix 1

PC カード型データ収集システム NR-250 ((株) KEYENCE)

レコーダソフト WAVE THERMO 設定

信号入力

入力点数	2ch (c01,c13)
アナログ電圧入力	レンジ±1V, ±0.5V, ±0.25V
サンプリング速度	500ms
チャート速度	30s/div

ガスクロマトグラフ G-3000 ((株) 日立製作所) 設定

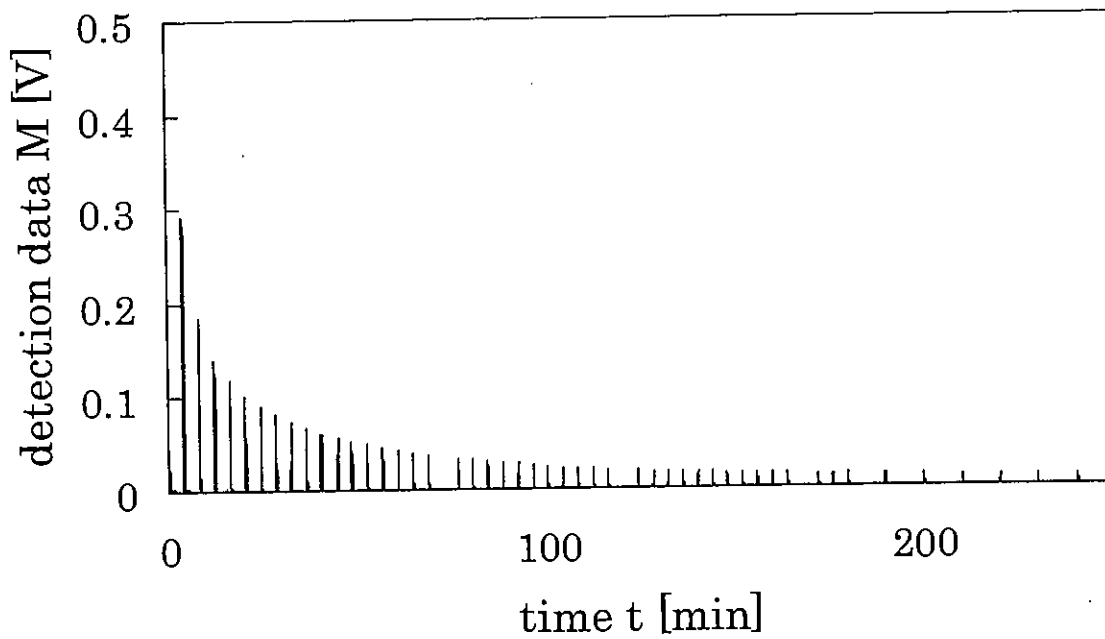
カラム (ジーエルサイエンス製)	MESH RANGE 80 / 100 SUPPORT Porapak Q 1/8inch O.D. × 2M (SUS)
キャリアガス (N ₂)	元圧 3.0kgf/cm ² 1 側流路カラム入口圧 1.7kgf/cm ² 2 側流路カラム入口圧 1.2kgf/cm ²
検出器	TCD, FID TCD 電流値 25mA TCD の極性 NEG
設定温度	カラム 150°C INJ 150°C DET, TCD 200°C

メタナイザー MT-221 ((株) ジーエルサイエンス)

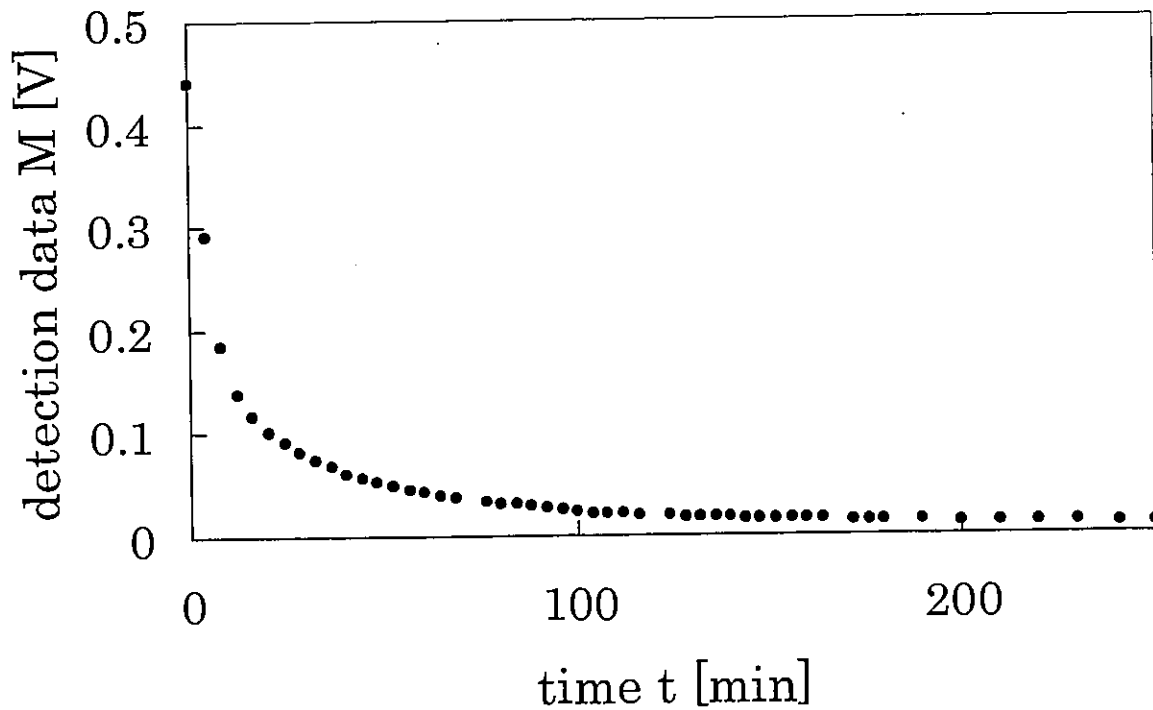
反応炉	ニッケル触媒管
設定温度	350℃

自動ガスサンプラー GS-5000A ((株) ジーエルサイエンス)

制御方法	デジタルタイマーによる一定時間繰り返し	
設定時間	分析時間	2min
	チャージ時間	2min



Appendix 2. Example of experimental data.



Appendix 3. Example of experimental data.

Nomenclature

A_{IA}	: specific surface area of the gas-water interface	$[cm^2/cm^3]$
k	: absolute value of slope	$[-]$
K_{Dsat}	: sorption coefficient	$[cm^3/g]$
K_H	: Henry's constant	$[-]$
K_{IA}	: adsorption coefficient	$[cm]$
M	: detection value	$[V]$
R	: retardation factor	$[-]$
S	: area of experimental data	$[V \cdot min]$
S_w	: water saturation of soil	$[-]$
t	: time	$[min]$
t_r	: retention time	$[min]$
V_g	: volume of gas phase	$[L]$
V_p	: pore volume	$[L]$
V_s	: volume of solid phase	$[L]$
V_t	: volume of total	$[L]$
V_w	: volume of water phase	$[L]$
W_g	: weight of gas phase	$[kg]$
W_s	: weight of solid phase	$[kg]$
W_t	: weight of total	$[kg]$
W_w	: weight of water phase	$[kg]$
ρ_b	: dry soil bulk density	$[g/cm^3]$
ρ_d	: bulk density	$[g/cm^3]$
ρ_s	: true density	$[g/cm^3]$
θ_a	: air filled porosity	$[-]$
θ_t	: porosity	$[-]$
θ_w	: volumetric water content	$[-]$

Literature cited

中野政詩 (1991) 土の物質移動学 東京大学出版会

八幡敏雄 (1975) 土壌の物理 東京大学出版会

K.H.Hartge (1985) 福士定雄 訳 土壌物理学概論 博友社

土の理工学性実験ガイド/農業土木学会編 (1983) 農業土木学会

クリスチャン 土屋正彦・戸田昭三・原口紘丞 監訳 (1989) 分析化学 II 機器分析
丸善株式会社

一國雅巳編著 (1994) 物質の科学・分析 放送大学教育振興会

Mark L. Brusseau, Jarmila Popovicova, and Jeff A.K. Silva, (1997) ,Characterizing Gas-Water Interfacial and Bulk-Water Partitioning for Gas-Phase Transport of Organic Contaminants in Unsaturated Porous Media, *Environ.Sci.Technol*,31,1645-1649

N.T.Nelson, M.L. Brusseau, and T.D. Carlson, M.S. Costanza, M.H. Young, G.R. Johnson, and P.J. Wierenga, (1999) ,A gas-phase partitioning tracer method for the in situ measurement of soil-water content, *Water Resources Research*, vol.35,no.12, 3699-3707, December

Roy Haggerty, Sean A. McKenna and Lucy C. Meigs, (2000) ,On the late-time behavior of tracer test breakthrough curves, *Water Resources Research*, vol.36,no.12, 3467-3479, December

Roy Haggerty and Steven M. Gorelick, (1998) ,Modeling Mass Transfer Processes in Soil Columns with Pore-Scale Heterogeneity, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol.62, 62-74, January-February

James Farrell and Martin Reinhard, (1994) ,Desorption of Halogenated Organics from Model Solids, Sediments, and Soil under Unsaturated Conditions. 1. Isotherms, *Environ. Sci. Technol.* 28, 53-62

James Farrell and Martin Reinhard, (1994) ,Desorption of Halogenated Organics from Model Solids, Sediments, and Soil under Unsaturated Conditions. 2. Kinetics, Environ. Sci. Technol. 28, 63-72