

土壤による低沸点有機塩素化合物の吸着特性

早川 祥美 浦嶋 幸雄 大谷 崇 菊地由生子

要 旨

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及び1,1,1-トリクロロエタンによる地下水汚染が問題となっており、その汚染機構は、土壤と密接に関わっていることから、有機物含有量等の性質の異なる土壤3種を用い、高濃度のトリクロロエチレン等の溶液を土壤に添加した場合の吸着および溶出特性について検討を行った。

吸着実験の結果、どの土壤においても吸着等温線はフロイドリッヒ式によく従った。また、Kdは、泥炭土で高かったが、鉍質土壤間には、有意な差は認められなかった。

また、溶出実験においても、泥炭土で鉍質土壤と比較して、溶出し易いことが認められたが、鉍質土壤間に溶出パターンの差は認められなかった。

以上から、高濃度の添加では、トリクロロエチレン等は多段階吸着を行うと考えられた。また、吸着、溶出ともに有機物含有量以外の要因により左右されると推察された。

1. 緒 言

最近、低沸点有機塩素化合物、特に、トリクロロエチレン（以下TCE）、テトラクロロエチレン（以下PCE）、1,1,1-トリクロロエタン（以下MCF）は、不燃性で油脂をよく溶かす性質があることから、ドライクリーニングや金属製品の脱脂洗浄に使われており、さらに、IC関連産業の発展にともない、IC基盤などの洗浄用¹⁾として、その使用量が増加して、これらの3物質による地下水汚染が広がっている。

これらの物質には、発ガン性や催奇形性、変異原性のある疑いが高いため²⁾、非常に大きな社会問題となっており、平成5年3月の環境庁告示により「人の健康の保護に関する環境基準項目」に追加され、環境基準値が設定された。

実際、市街地の地下水から約1/3の割合で検出されており、62年度の環境庁の調査結果では、飲料水の暫定基準値を超過している井戸は、一般の飲用井戸でも、TCEで2%、PCEで4.3%あり、札幌市についてもかなりの頻度で検出されている。

そこで、低沸点有機塩素化合物による実際の汚染機構は非常に複雑ではあるが、土壤と密接な関わりがあることから、漏出等の事故が起きた場合の対策を考えていくための基礎資料を得るために、高濃度のTCE等の溶液を土壤に添加した場合の吸着および溶出特性について検討を行った。

2. 方 法

2-1 供試土壤

札幌市内にある主だった土壤のうち、有機物および粘土鉍物の種類、組成、含有量の異なるローム質火山性土、灰色低地土、高位泥炭土を用いた（表1）。

このうち、月寒土および北大土についてはH₂O₂で有機物を分解し、0.2N-HClで非晶質易溶性無機物を除去した土壤（以下、月寒処理土、北大処理土）を調製し、供試した。

なお、中福移土は、乾燥による変質を避けるために、新鮮土に適量のイオン交換水を加え、ミキサーで攪拌懸濁状態にして供試した。

2-2 土壤分析方法

土壤の理化学性は、「土壤標準分析・測定法」（博友社）に準拠し、pH（H₂O）はガラス電極法、CEC（陽イオン交換容量）はセミマイクロショールンベルガー法、交換性カチオンは原子吸光度法、全窒素はセミマイクロケルダール法、全炭素はウォークレイ法、器械組成

表1 供試土壤

試料名	採取場所	土壤名
月寒土	札幌市豊平区羊ヶ丘	ローム質褐色火山性土
北大土	札幌市北区北海道大学第一農場	灰色低地土
中福移土	札幌市北区中福移	高位泥炭土

はピペット法によった。

2-3 吸着実験方法

(1) 添加溶液の調製

吸着実験用の添加溶液は、TCE、PCE、MCFを、それぞれイオン交換水と振とう混合したのち、数日間静置して懸濁粒子を沈降させ、上澄液を採取して調製した。

(2) 土壌吸着実験

図1にフローシートを示した。50 ml 容テフロン遠沈管に、乾土として月寒土、北大土および処理土は1 g、中福移土では、0.5 gを採取し、添加溶液を1 ml ぎみで1~10 ml 添加した。次いで、土・液比が月寒土、月寒処理土、北大土、北大処理土については1・10、中福移土では1・20となるようにイオン交換水で水分調整をした。密栓後1時間振とうし、さらに6000 rpmで15分遠心分離を行って得られた上澄液を、共栓付き試験管に採取した。なお、振とう時間は、あらかじめ30分から24時間まで振とう時間を変えて吸着

量を測定したところ、1時間ではほぼ平衡に達していたことから、操作性を考慮して1時間とした。

さらに、採取した上澄液に一定容の水質試験用ヘキサンを加え、密栓をして5分間振とうし、上澄液中のTCE等をヘキサンに転溶した。ヘキサン層を一定量GCに注入してヘキサン層中のTCE等の量を測定し、液相中の平衡溶液濃度に換算した。また、添加溶液中のTCE等の量も、同時に同操作で測定して添加量を求め、液相中のTCE等の量を差し引いて、乾土当たりの土壌吸着量を算出した。

(3) 溶出実験方法

溶出試験は、吸着実験において添加溶液10 mlを用いて得られた残渣について、イオン交換水を加え、振とうして溶出し、遠心分離を行った。得られた上澄液中のTCE等の量を(2)と同様の操作を行い、溶出量を算出した。吸着量から溶出量を差引いた値を残存量とし、これを10回繰り返して溶出曲線を得た。

(4) ガスクロマトグラフの条件

表2のとおり。

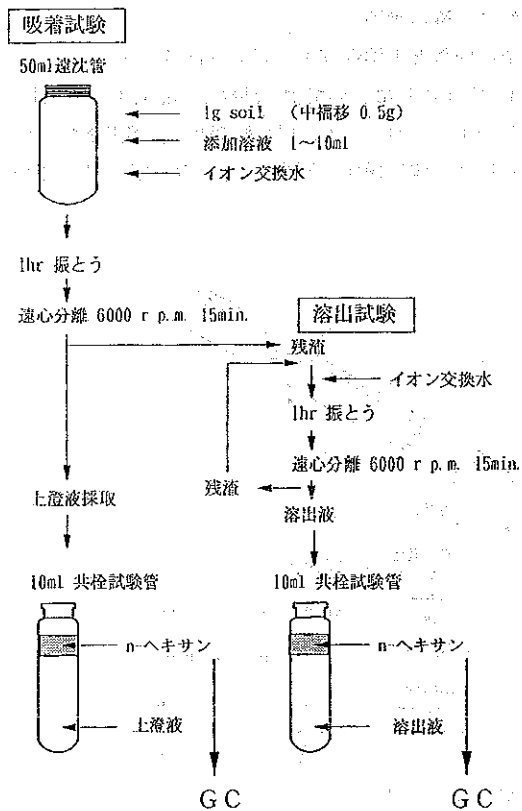


図1 フローシート

3. 結果

3-1 土壌の理化学性

TCE等の土壌吸着量と高い正の相関があるときれでいる有機物および粘土含有量は、それぞれ、中福移>北大>月寒>北大処理土=月寒処理土、北大>月寒>北大処理土=月寒処理土の順であった。(表3)。

表2 ガスクロマトグラフの条件

ガスクロマトグラフ	島津 GC-15A
検出器	TCE, PCE・FID MCF・ECD
カラム	VOCOL (SUPELCO 製) (30m×0.53mm i.d. 膜厚3.0μm)
カラム温度	TCE・60℃ (1min.)-80℃ (3.5℃/min.) PCE・60℃ (1min.)-90℃ (4.0℃/min.) MCF・40℃
試料注入口温度	220℃
検出器温度	250℃
キャリアーガス	He 0.5kg/cm ²
メイクアップガス	N ₂ 25ml/min.
注入方法	TCE, PCE・スプリットレス (1min.) (ページ開始時間)
注入量	MCF・スプリット 1~2μl
インテグレーター	島津 C-R 4A

表 3 供試土壤の理化学性

供試土壤	pH(H ₂ O)	EC (μS/cm)	交換性カチオン(meq/100g土)				塩基飽 和度(%)	CEC (meq/100g土)	T-N (%)	有機物 ²⁾ (%)	リン酸 吸収係数	器械組成(%)			土性
			Ca	Mg	K	Na						(細砂+粗砂)	シルト	粘土	
月寒	5.7	41.3	2.79	1.95	0.71	1.74	53.4	13.5	0.06	1.10	1460	43.3	47.9	8.8	SiL
月寒 処理土	5.1	27.7	0.16	0.07	0.37	0.09	5.8	11.9	0.06	— ³⁾	1370	— ³⁾	— ³⁾	— ³⁾	— ³⁾
北大	6.5	77.5	32.09	6.34	1.96	0.26	119.7	34.0	0.24	5.02	1340	39.7	31.2	29.1	LiC
北大 処理土	4.4	129.0	15.24	3.09	0.70	0.11	75.2	25.4	0.08	— ³⁾	830	— ³⁾	— ³⁾	— ³⁾	— ³⁾
中福移	4.7 ¹⁾	95.4 ¹⁾	51.75	5.61	1.02	1.13	35.9	165.9	2.35	76.99	— ³⁾	— ³⁾	— ³⁾	— ³⁾	— ³⁾

1) 土:液比 1:20

2) T-C(%)×1.72

3) 未測定

(乾土当り)

3-2 吸着実験

吸着実験で得られた TCE 等の吸着量と平衡溶液濃度から、図 2 に、TCE の吸着等温線を示した。いずれの土壤についても、ほぼ直線となり、 $n=1$ の時のフロインドリッヒ式¹⁾ ($x/m=K_d \cdot C_w$ x :吸着量 m :吸着体の重量 K_d :吸着分配係数 C_w :吸着平衡溶液濃度 n :定数)によく従った。

また、得られた吸着分配係数 K_d は、泥炭土の中福移土で有意に高い値を示したが、月寒土、北大土および処理土では、有機物および粘土含有量が異なるにもか

かわらず、差は認められなかった。

つぎに、PCE の吸着等温線を図 3 に、MCF の吸着等温線を図 4 に示した。いずれも、TCE と同様に、中福移土で高い K_d 値を示したが、他の 4 土壤間に差は認められなかった。

3-3 溶出実験

溶出回数と土壤残存量の経過を図 5 に示した。

TCE, MCF については、月寒土、北大土、処理土の何れの土壤においても、4 回まで顕著に溶出されたが、それ以降、溶出操作一回当たりの溶出量はほぼ一定と

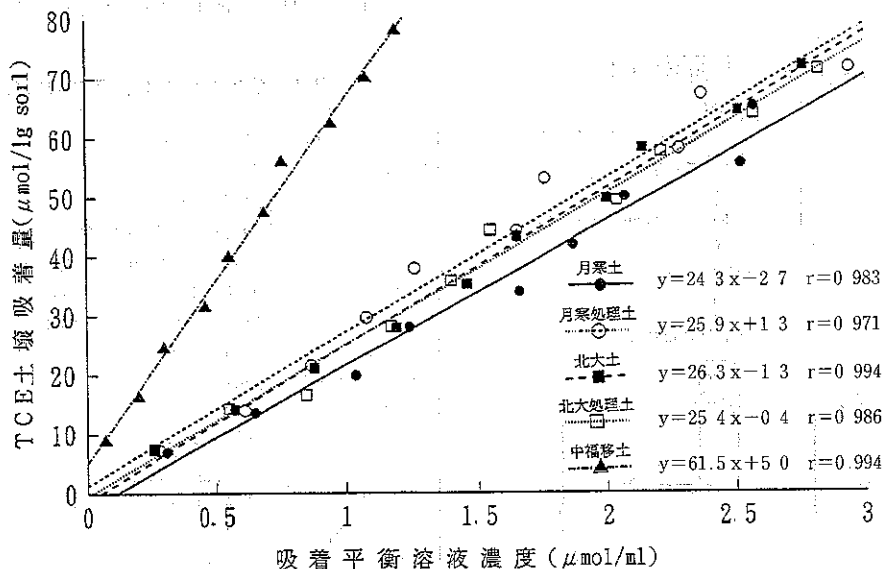


図 2 TCE 吸着等温線

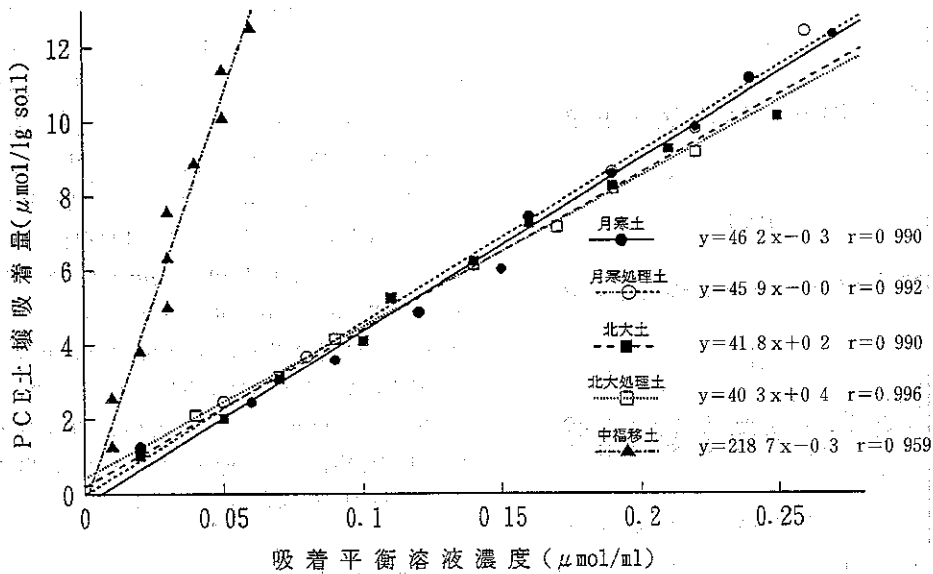


図3 PCE 吸着等温線

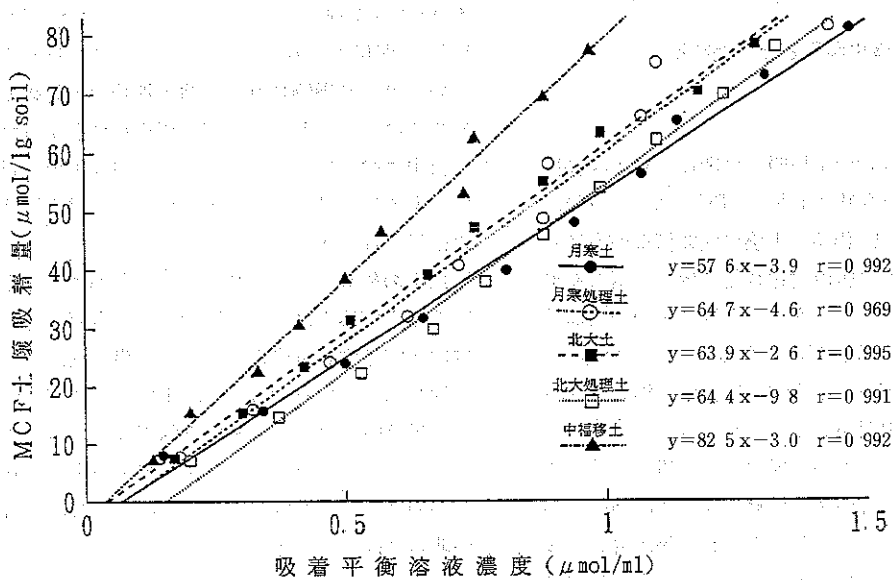


図4 MCF 吸着等温線

なった。4回までの溶出量の合計は、月寒土、北大土、処理土では何れも吸着量のTCE約5%、MCF約7%に相当した。また、溶出曲線は4土壌で同じパターンを示した。

一方、中福移土では、4回までの溶出量の合計は、吸着量のTCE 20%、MCF 21%と、他の土壌よりも多

かった。また、5回以降も、他の土壌の数倍量の溶出があった。

しかし、PCEについては、土壌間に明確な差は認められなかった。

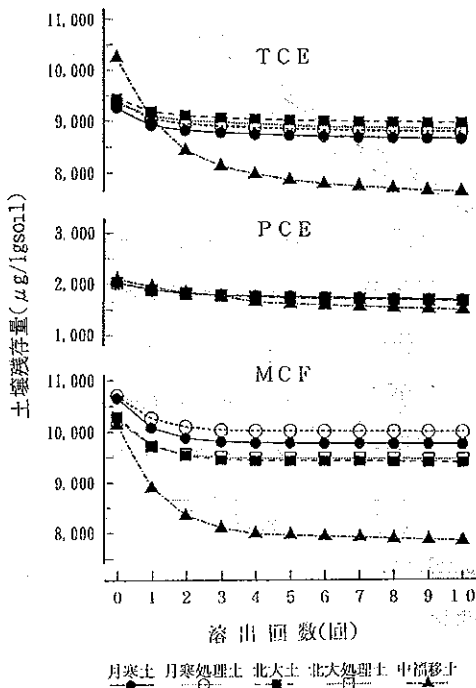


図5 溶出回数と土壤残存量

4. 考 察

一般に、有機化合物の土壤吸着に関する土壤要因としては、土壤の有機物含有量、CEC、粘土含有量、粘土鉱物の種類、pH、温度、土壤の団粒構造があげられ、特に非イオン性の脂溶性化合物では、土壤の有機物含有量が大きく関与し、また、土壤粒子の全表面積あるいは全荷電と密接な関係があるとされている³⁾。また、低濃度のTCE等の土壤吸着量は、土壤の有機物含有量と高い正の相関があるとされてきた⁴⁾。

しかし、今回、粘土鉱物の種類および組成の異なる土壤を用い、さらに有機物を分解処理して高濃度の添加および溶出を行ったところ、1) 有機物が著しく多い泥炭土では、他の鉱質土壤と比較して、高い吸着量を示したが、鉱質土壤間では有機物の含有量にかかわらず、吸着量の差が認められなかった。2) 吸着量は、添加にともない、直線的に増加し、吸着等温線に変曲点を持たなかった。これらのことから、TCE等は液相が飽和に達するまで多段階吸着を行うこと、さらに、吸着量は、有機物含有量そのものよりも表面積等の他の要因がより関与する可能性が高いと考えられた。

このことは、溶出実験において、鉱質土壤間に溶出パターンの差が認められず、また、泥炭土において溶出し易いパターンとなったことから推察された。

一方、溶出実験から、繰り返し溶出を行ったところ、溶出量は吸着量の数%~数十%にすぎず、土壤に大部分が残存するが、溶出は漸次すすむことが窺われた。しかも、溶出を繰り返したときの10回目の溶出液中のTCE等の濃度は、TCE 10~15 μg/ml、PCE 2~5 μg/ml、MCF 10~15 μg/mlであり、この溶出液濃度は、飲料水の暫定水質基準値(各0.03, 0.01, 0.3 μg/ml)の、数十倍から数百倍に相当している。このことから、実際の汚染の現場では、一旦地下に浸透すると、高濃度で土壤に残存し、長期的に地下水層に溶出され続ける可能性が非常に高いと考えられた。

5. ま と め

- 1) 性質の異なる土壤を用いて、TCE、PCE、MCFの吸着実験を行った。その結果、何れの土壤においても、吸着等温線はフロインドリッヒ式によく従った。Kdは、泥炭土で有意に高かったが、他の鉱質土壤においては、有機物含有量、粘土鉱物の種類組成等が異なるにもかかわらず、差が認められなかった。
- 2) 溶出試験では、溶出パターンは泥炭土で鉱質土壤よりも溶出し易いことを示したが、鉱質土壤間には差は見られなかった。
- 3) 以上の結果から、土壤による高濃度のTCE等の吸着および溶出には、有機物よりも表面積等の他の要因が関与する可能性が高いと推察された。
- 4) 繰り返し溶出を行っても、土壤から液相に溶出される量は吸着量の数%~数十%程度であったことから、汚染があった場合、高濃度で土壤中に残存し、長期的にかつ高濃度に水相に溶出され続ける可能性が非常に高いと考えられた。

6. 文 献

- 1) 村田徳治：公害と対策，22，899-904，1986。
- 2) 中室克彦：公害と対策，22，628-636，1986。
- 3) 日本土壤肥科学会編：土壤の吸着現象—基礎と応用—，129-159 (博友社)。
- 4) 向井 哲：用水と廃水，30，771-778，1988。

Adsorption Properties of Low Boiling point organic Chlorocompounds to Soils

Yoshimi Hayakawa*, Yukio Urashima, Takashi Otani and Yuko Kikuchi

It is known that trichloroethylene (TCE), tetrachloroethylene (PCE) and 1, 1, 1, trichloroethane (MCF) cause under ground water pollution.

The mechanism of this pollution is by mixing with soils.

We studied the adsorption and elution properties where high concentration organic chloro compound solutions were added to 3 kind of soils containing different quantities of organic compound.

Our experimental results showed that the isothermal adsorption line for all 3 soils followed the Freundlich Formula, the K_d value in peat soils was high but hard soils were not found to have any distinct difference in this value.

Our elution experimental results showed that organic chlorocompounds in peat soil were more soluble than ones in hard soils.

Elution properties in the hard soils were not significantly different to each other

Consequently, we were able to infer that several adsorptions were occurred when high concentrated organic chlorocompounds were added to soils.

Furthermore, we concluded that the amount of organic compound added effects the adsorption and elution factor

*Sapporo Environmental Management Department