

# 地下水汚染の解析とモニタリングの方法

Analysis of Groundwater Pollution and Monitoring Method

神 野 健 二

Kenji Jinno

## 1. はじめに

わが国の上水用水需要のうち、地下水への依存量は全体のおよそ24%といわれていて、地表水に比べるとその利用度は少ないものの、地下水は重要な水資源である。また地方自治体によっては100%地下水源に依存しているところもある。かつて、高度経済成長時期には工業用水、農業用水及び都市用水確保に地下水の果たした役割は大きかったが、反面過剰揚水にともなう沖積平野での地盤沈下、地下水の塩水化が顕著になり、地下水への規制が強化され、その後社会的な話題は余り無かった。しかし最近では産業の活動範囲の広域化あるいは産業構造の複雑化にともない、地下水汚染を引き起こす要因が増え、各地で汚染事故が報告されるようになったこと、また表流水よりも「おいしい水」嗜好のために地下水に関する社会の関心は非常に高まりつつある。地下水汚染の観点から地下水を眺めてみると、従来の地下水汚染は過失あるいは意図的な汚染物質の地下への投棄による点源汚染であることが多かったのに比べ、最近話題にのぼっているような農業活動やゴルフ場からの地下水系への水質インパクトは、面的にかなりの範囲で発生する傾向にある。また有機塩素化合物はわが国の至るところでドライクリーニング、ハイテク産業に利用されており、汚染事故件数はかなりの数に上っている。国外における地下水の質的・量的への関心は、欧米などの先進工業国あるいは発展途上国を問わず高い。先進工業国の中では、例えば西ドイツ、オランダではライン川の河川水を一旦地下にかん養して、下流側の帯水層から揚水する過程での帯水層中での水質変化や、オランダ、デンマークにおける殺虫剤散布の地下水への拡散が水源確保に与える影響などが新しい問題となっている。また、国際協力事業としてわが国が発展途上国の地下水開発に対する無償開発調査協力も増加傾向にある。

この様な地下水を取り巻く新しい状況に対して、従来の地下水に関する研究成果・情報を生かし、流域の人間活動、気圏も含めた水循環機構、地下水システムと河川・湖沼・海域システムとの相互作用も取り入れた研究を、様々な分野の研究者・技術者との協力のもとで進めて行かなければならない段階に達している。ややもすると、地下水の流れは複雑で不明な点が多いというような理由で、河川・湖沼・海域を対象とした研究分野から切り放されて研究が行われてきた傾向にある。地下水汚染の多様な側面を考えると、総合的なアプローチが、より学際的な視野で遂行される必要がある。上に述べた様々な側面は、筆者のカバーできる範囲をはるかに越えているが、本稿では地下水汚染の現況とモニタリングに対する1つの考え方を述べたい。

## 2. 地下水汚染について

わが国における地下水汚染の記録によると<sup>1)、2)</sup>、戦後間もない頃は伝染病が発生し、地下水を経路とした赤痢やA型肝炎の発生事例が目だっている。1950～60年代では工場排水等による水質汚濁が発生しパルプ工場廃液による地下水が汚染された例、1969年にはパラチオンによる農薬汚染、1971年にはDDT、BHC使用禁止となったことが挙げられている。また、1960～1970年代にかけては、メキシ関連の汚染(クロム、ニッケル、亜鉛)の多発、合成洗剤汚染ABSによる深層地下水の汚染報告があり、最近ではトリクロエチレン、テトラクロエチレン等によるハイテク汚染が各地で報告されている。またさらに除虫剤・除草剤による地下水汚染が懸念されている。本章では、まずこのような個々の地下水汚染のうち、最近話題に上っている有機塩素化合物による地下水汚染と除虫剤による地下水汚染についてその特性を概観してみよう。

## (2.1)有機塩素化合物による地下水汚染

わが国における有機塩素化合物による地下水汚染は、各地での汚染の実態から明らかにされている。学会誌等で紹介されている報告を筆者の知る範囲であげても、1)水道協会誌(文献3, 4, 5)、2)地下水学会誌(文献6, 7, 8, 9, 10, 11)、3)土木学会論文集(文献2, 12)、4)水質汚濁研究(文献13, 14, 15, 16)、5)衛生工学研究論文集(文献17)などかなりの数がある。このほか、「地下水質保全対策調査」<sup>18)</sup>には地下水汚染に関する詳しいサマリーが示されている。これらの文献より、これまでに言われている有機塩素化合物の物理的・化学的特徴は、①難溶解性②粘性が低くさらさらと流れやすい③揮発しや

い④水より重く、下部へと侵入する傾向にある⑤有機炭素への吸着性がある⑥生物分解を受ける等である。したがってその輸送過程は通常のトレーサの輸送過程よりも複雑で、例えば図-2.1に有機塩素化合物の不飽和・飽和領域での輸送の状態が模式的に示されているように<sup>19)</sup>、不飽和領域での揮発の問題、架橋作用の問題および落下中の有機塩素化合物の液体の塊の分散、不透水層上での成層堆積、溶解等の特徴がある<sup>21), 81), 14), 16)</sup>。

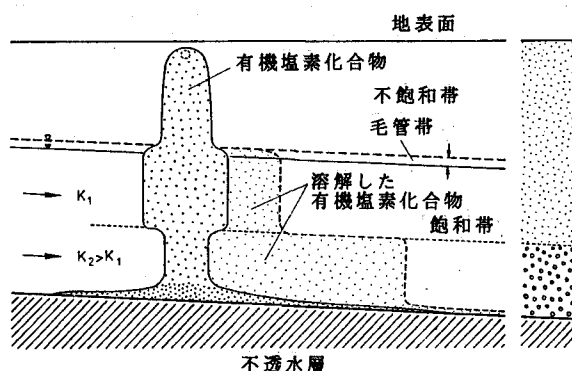


図-2.1 有機塩素化合物の輸送の様子<sup>19)</sup>

## (2.2)農業による地下水汚染<sup>19), 20), 21), 22), 23), 24)</sup>

参考文献20)によると、いわゆる農業として用いられているものの用途は殺菌剤、除草剤、殺虫剤、殺線虫剤、殺ダニ剤、殺鼠剤および殺藻剤となっている。農業は土壌表面からの流亡と土壌断面から地下水系への浸透とによって輸送されるが、後者の割合は前者に対して多くはないとされているが、それでも田瀬氏らの報告<sup>21)</sup>、藤縄氏らの報告<sup>22)</sup>のようにPCNB(ペンタクロロベンゼン)といわれるキャベツ、カリフラワーの根こぶ病殺菌剤が直接地下水系へ浸透している例も見られる。このほかに、参考文献18)では宮崎県延岡市で白アリ防除に用いられた加ナゲンの検出、米国、イタリア、エジプトでの地下水汚染例が紹介されている。またゴルフ場からの地下水系への移行も懸念されている<sup>24)</sup>。

農業の地下水系への移行は、土壌中で生じる輸送過程と化学反応過程とで記述されるが、農業は①硝酸のような陰イオンにくらべて土壌に保持される力が強い②粘土鉱物や有機物への吸着は大きい、砂には吸着されにくい③農業は土壌中で生物による分解を受ける④吸着等温線としては後述する表-3.1に示す吸脱着反応の数学モデルを適用することが考えられている。

## 3. 地下水汚染の解析

既に多くのテキストには地下水流動の基礎式や地下水汚染予測の基礎式の誘導が示されているので、ここでは必要事項のみを示す。また本章では特に変数に対して確率論的な取扱はしない。さらに、簡単のため現象を2次元の飽和浸透流とする。

### (3.1)流れの場の解析

#### (3.1.1)連続の式とダルシーの法則

いま、座標系を図-3.1のようにとる。この座標系は、例えば堆積過程では水平であった帯水層が地殻変動作用を受けて図のように水平線から $\theta$ だけ傾いた場合などに、X方向とY方向とで透水性が異なることを想定

したものである。そこで、座標系0-XYを用いた場合の水頭を $h(X, Y, t)$ 、XおよびY方向の透水係数を $K_{XX}$ 、 $K_{YY}$ 、同様に浸透流速を $q_X$ および $q_Y$ 、比貯留係数を $S$ とすると、連続の式は次式ようになる。

$$S \cdot \frac{\partial h}{\partial t} = - \left\{ \frac{\partial q_X}{\partial X} + \frac{\partial q_Y}{\partial Y} \right\} \quad (3.1)$$

また、ダルシーの法則は

$$q_X = - K_{XX} \frac{\partial h}{\partial X}, \quad q_Y = - K_{YY} \frac{\partial h}{\partial Y} \quad (3.2)$$

従って、

$$S \cdot \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left\{ K_{XX} \frac{\partial h}{\partial X} \right\} + \frac{\partial}{\partial Y} \left\{ K_{YY} \frac{\partial h}{\partial Y} \right\} \quad (3.3)$$

透水係数が等方性であれば、 $K_{XX} = K_{YY} = K(X, Y)$ であるから

式(3.3)は

$$S \cdot \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left\{ K \frac{\partial h}{\partial X} \right\} + \frac{\partial}{\partial Y} \left\{ K \frac{\partial h}{\partial Y} \right\} \quad (3.4)$$

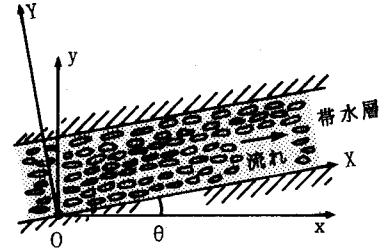


図-3.1 座標系0-XYと座標系0-xy

### (3.1.2) 透水係数の異方性とテンソル

ここでは、透水係数のテンソルの概略を述べる。式(3.3)では

透水係数として $K_{XX}$ および $K_{YY}$ を用いているが、いま図-3.1のもう1つの座標系0-xy、すなわち水平線に平行

にx軸、鉛直方向にy軸をとると、式(3.2)に示す $q_X$ 、 $q_Y$ は座標系0-xyでは

$$q_X = - K_{XX} \frac{\partial h}{\partial X} = - K_{XX} \left\{ \frac{\partial h}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial X} + \frac{\partial h}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial X} \right\} = - K_{XX} \cos(X, x) \frac{\partial h}{\partial x} - K_{XX} \cos(X, y) \frac{\partial h}{\partial y} \quad (3.5)$$

$$q_Y = - K_{YY} \frac{\partial h}{\partial Y} = - K_{YY} \left\{ \frac{\partial h}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial Y} + \frac{\partial h}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial Y} \right\} = - K_{YY} \cos(Y, x) \frac{\partial h}{\partial x} - K_{YY} \cos(Y, y) \frac{\partial h}{\partial y} \quad (3.6)$$

ここに、 $\cos(X, x)$ はX軸とx軸の間の角度の余弦、 $\cos(X, y)$ はX軸とy軸の間の角度の余弦、 $\cos(Y, x)$ 、 $\cos(Y, y)$ についても同様である。式(3.5)および(3.6)の最後の表現を式(3.1)の右辺に代入し、XおよびYに関する偏微分を上と同様にxおよびyに関する微分に変数変換すると、

$$\begin{aligned} S \cdot \frac{\partial h}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ K_{XX} \cos(X, x) \frac{\partial h}{\partial x} + K_{XX} \cos(X, y) \frac{\partial h}{\partial y} \right\} \cos(X, x) \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ K_{XX} \cos(X, x) \frac{\partial h}{\partial x} + K_{XX} \cos(X, y) \frac{\partial h}{\partial y} \right\} \cos(X, y) \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ K_{YY} \cos(Y, x) \frac{\partial h}{\partial x} + K_{YY} \cos(Y, y) \frac{\partial h}{\partial y} \right\} \cos(Y, x) \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ K_{YY} \cos(Y, x) \frac{\partial h}{\partial x} + K_{YY} \cos(Y, y) \frac{\partial h}{\partial y} \right\} \cos(Y, y) \end{aligned}$$

整理すると、

$$\begin{aligned} S \cdot \frac{\partial h}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[ \underbrace{\{ K_{XX} \cos^2(X, x) + K_{YY} \cos^2(Y, x) \}}_{\substack{\downarrow \\ \rightarrow k_{xx}}} \cdot \frac{\partial h}{\partial x} \right. \\ &\quad \left. + \underbrace{\{ K_{XX} \cos(X, y) \cos(X, x) + K_{YY} \cos(Y, y) \cos(Y, x) \}}_{\substack{\downarrow \\ \rightarrow k_{xy}}} \cdot \frac{\partial h}{\partial y} \right] \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial y} \left[ \underbrace{\{ K_{XX} \cos^2(X, y) + K_{YY} \cos^2(Y, y) \}}_{\substack{\downarrow \\ \rightarrow k_{yy}}} \cdot \frac{\partial h}{\partial y} \right. \\ &\quad \left. + \underbrace{\{ K_{XX} \cos(X, y) \cos(X, x) + K_{YY} \cos(Y, y) \cos(Y, x) \}}_{\substack{\downarrow \\ \rightarrow k_{yx}}} \cdot \frac{\partial h}{\partial x} \right] \quad (3.7) \end{aligned}$$

そこで、上式のアンダーラインの部分のように $k_{xx}$ 、 $k_{xy}$ 、 $k_{yx}$ 、 $k_{yy}$ を次のように

$$\begin{aligned}
k_{xx} &= K_{xx} \cos^2(X, x) + K_{yy} \cos^2(Y, y) = K_{xx} \cos^2 \theta + K_{yy} \sin^2 \theta \\
k_{xy} &= k_{yx} = K_{xx} \cos(X, y) \cos(X, x) + K_{yy} \cos(Y, y) \cos(Y, x) = (K_{xx} - K_{yy}) \cos \theta \sin \theta \\
k_{yy} &= K_{xx} \cos^2(X, y) + K_{yy} \cos^2(Y, y) = K_{xx} \sin^2 \theta + K_{yy} \cos^2 \theta
\end{aligned} \quad (3.8)$$

と定義すると、式(3.7)は

$$S \cdot \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ k_{xx} \frac{\partial h}{\partial x} + k_{xy} \frac{\partial h}{\partial y} \right\} + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ k_{yx} \frac{\partial h}{\partial x} + k_{yy} \frac{\partial h}{\partial y} \right\} \quad (3.9)$$

従って、透水係数に異方性がある場合には座標軸を座標系0-XYのように採って式(3.3)を用いるか、あるいは座標軸を座標系0-xyのように採って透水係数の4つのテンソル成分を持った式(3.9)を用いる必要がある。

### (3.2)汚染物質輸送の解析モデル

#### (3.2.1)トレーサの移流分散方程式と分散係数について

##### (3.2.1-1)トレーサの移流分散方程式

簡単のため、まず輸送される過程で化学変化を起こさない、いわゆるトレーサの満たす基礎方程式を考える。トレーサの濃度を $c(X, Y, t)$ とする。ここでは図-3.1に示す0-XYのX軸方向に空隙内の実質流速 $V_X$ の流れがあるとする。空隙内の実質流速 $V_X$ と断面平均流速の間には $n$ を空隙率として

$V_X = (X \text{ 軸方向断面平均流速})/n$  の関係を仮定する。このとき2次元の移流分散方程式は

$$\frac{\partial c(X, Y, t)}{\partial t} + V_X \frac{\partial c(X, Y, t)}{\partial X} = \frac{\partial}{\partial X} \left\{ D_{XX} \frac{\partial c(X, Y, t)}{\partial X} \right\} + \frac{\partial}{\partial Y} \left\{ D_{YY} \frac{\partial c(X, Y, t)}{\partial Y} \right\} \quad (3.10)$$

ここに $D_{XX}$ 、 $D_{YY}$ は分散係数で、実質速度とパラメータによって次のように表されることが多い:

$$D_{XX} = \alpha_L V_X + D_H \quad (\text{流れ方向の分散係数}), \quad D_{YY} = \alpha_T V_X + D_H \quad (\text{流れと直角方向の分散係数}) \quad (3.11)$$

$D_H$ は分子拡散係数、 $\alpha_L$ および $\alpha_T$ は帯水層の構成材料の粒度分布に依存した代表長さで、分散定数、分散能係数あるいは分散特性長などと言われている。

次に、式(3.10)と同様に座標系0-xyでの移流分散方程式を導いてみよう。先に座標系0-XYにおいて水頭 $h(X, Y, t)$ が満たす基礎式(3.3)の右辺を座標系0-xyに変換するとき、透水係数の間に式(3.8)のような関係式が得られた。従って、式(3.8)の対応する箇所の記号を  $K_{xx} \rightarrow D_{xx}$ ,  $K_{yy} \rightarrow D_{yy}$ ,  $k_{xx} \rightarrow D_{xx}$ ,  $k_{yy} \rightarrow D_{yy}$ ,  $k_{xy} \rightarrow D_{xy}$ ,  $k_{yx} \rightarrow D_{yx}$  のように変える。また、X方向の実質流速 $V_X$ は座標系0-xyでは x 方向の実質流速  $u$  と y 方向の実質流速  $v$  とによって

$$\begin{aligned}
\cos \theta &= u/V_X, \quad \sin \theta = v/V_X, \quad V_X = \{u^2 + v^2\}^{1/2} \quad \text{であるから、} \\
D_{xx} &= D_{XX} \cos^2 \theta + D_{YY} \sin^2 \theta = D_{XX} (u/V_X)^2 + D_{YY} (v/V_X)^2 = (\alpha_L V_X + D_H) (u/V_X)^2 + (\alpha_T V_X + D_H) (v/V_X)^2 \\
&= \alpha_L u^2/V_X + \alpha_T v^2/V_X + D_H \\
D_{xy} &= D_{yx} = (D_{XX} - D_{YY}) \cos \theta \sin \theta = (\alpha_L - \alpha_T) u \cdot v / V_X \\
D_{yy} &= D_{XX} \sin^2 \theta + D_{YY} \cos^2 \theta = D_{XX} (v/V_X)^2 + D_{YY} (u/V_X)^2 = (\alpha_L V_X + D_H) (v/V_X)^2 + (\alpha_T V_X + D_H) (u/V_X)^2 \\
&= \alpha_L v^2/V_X + \alpha_T u^2/V_X + D_H
\end{aligned}$$

したがって、座標系0-xyでの移流分散方程式はつぎのようになる:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial c(x, y, t)}{\partial t} + u \frac{\partial c(x, y, t)}{\partial x} + v \frac{\partial c(x, y, t)}{\partial y} \\
&= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_{xx} \frac{\partial c(x, y, t)}{\partial x} + D_{xy} \frac{\partial c(x, y, t)}{\partial y} \right\} + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ D_{yx} \frac{\partial c(x, y, t)}{\partial x} + D_{yy} \frac{\partial c(x, y, t)}{\partial y} \right\} \quad (3.13)
\end{aligned}$$

あるいは簡単に、 $\vec{V} = (u, v)^T$ ,  $\vec{\nabla} = (\partial/\partial x, \partial/\partial y)^T$ ,  $[D] = \begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} \\ D_{yx} & D_{yy} \end{bmatrix}$ ,  $L(c) = \vec{V}^T \cdot \vec{\nabla}(c) - \vec{\nabla}^T \cdot [D] \cdot \vec{\nabla}(c)$  とおいて (上つき "T" は転置の意味)、

$$\frac{\partial c(x, y, t)}{\partial t} + L(c) = 0 \quad (3.14)$$

となる。座標系 $o-xy$ では2つの流速成分と、4つの分散係数成分（パラメータとしては $\alpha_L$ と $\alpha_T$ との2つ）を与えて計算することになる。

### (3.2.1-2)分散係数について

#### A. 微視的な分散係数について

多孔体浸透層内の分散現象は、空隙内の実質流速の空間変動が原因で発生する。粘土・シルトのような透水性の低い地層や、砂礫のような透水性の高い地層が局所的に入り混じったり、互層を形成していても、個々の地層が持つ分散特性長は地層を構成する多孔体材料によって規定される。従ってまず個々の地層の分散現象、すなわち統計学で言うところの“級内分散”を理解する必要がある。図-3.2は流速の空間変動の結果、流れ方向及び流れと直角方向に流体粒子の移動距離が平均位置の周りに分布している模様を示している。

ところで、式(3.10)において分散係数が空間的に変化しない場合で、注入物質質量 $M$ を場所 $(X_0, Y_0)$ に、時刻 $t_0$ に瞬間注入すると十分に時間が経過した後の解析解はよく知られているように、

$$C(X, Y, t) = \frac{M}{4\pi(D_{XX} \cdot D_{YY})^{1/2}(t-t_0)} \exp \left[ -\frac{\{X-X_0-V_X(t-t_0)\}^2}{4D_{XX}(t-t_0)} - \frac{\{Y-Y_0\}^2}{4D_{YY}(t-t_0)} \right] \quad (3.15)$$

となる。ここに $C(X, Y, t)$ :場所 $(X, Y)$ 、時刻 $t$ におけるある混入物質の濃度、 $M$ :混入物質の混入量、 $t_0$ :汚染物質の地下水への混入時刻、 $(X_0, Y_0)$ :混入物質の混入場所である。図-3.2に示す $(t-t_0)$ 時間経過後の平均位置は、 $\{E[X(t)]-V_X(t-t_0)\}$ 、 $E[Y(t)]=0$ 、流れ方向の分散 $E[\{X(t)-E[X(t)]\}^2]$  ( $E[\cdot]$ は期待値演算子)は $2D_{XX}(t-t_0)$ 、流れと直角方向の分散 $E[Y^2(t)]$ は $2D_{YY}(t-t_0)$ であって、それぞれ次の関係式：

$$D_{XX} = \frac{1}{2} \frac{dE[\{X(t)-E[X(t)]\}^2]}{dt} \quad D_{YY} = \frac{1}{2} \frac{dE[Y^2(t)]}{dt} \quad (3.16)$$

を満たしている。なお、経過時間が十分でないときには（あるいは流下距離が十分でないときには）、 $E[\{X(t)-E[X(t)]\}^2]$  および  $E[Y^2(t)]$  は時間（あるいは距離）に関して2次関数となることが知られている。従って、分散係数は経過時間に関して直線増加関数となることを注意しておくことが必要である。ランダム運動の統計的な取扱の詳細は、水理学のテキストを参照にされたい<sup>25)</sup>。

多孔材料を詰めたカラム試験によって、分散係数を求めると、流れ方向の分散係数および流れと直角方向の分散係数の動粘性係数 $\nu$ による無次元量 $D_{XX}/\nu$ および $D_{YY}/\nu$ と、レイノルズ数 $Re=V_X \cdot d_m/\nu$  ( $d_m$ は多孔体の代表粒径)との間には相関関係があつて、次のような実験公式が得られている

(D.R.F.Harleman & R.R.Rumer(1963)<sup>26)</sup>) :

$$D_{XX}/\nu = 0.66Re^{1.2}, \quad D_{YY}/\nu = 0.036Re^{0.7} \quad (3.17)$$

理論的な分散現象の説明として流体粒子の空隙中のランダムな移動を確率過程論的に取り扱った研究(P. G.Saffman(1959)<sup>27)</sup>)が興味深い。この他、神野の実験<sup>28)</sup>、武内氏(1971)のシミュレーション結果<sup>29)</sup>などが微視的な分散係数の検討を行っている。解析解の例や微視的な分散係数についての解説は Jacob Bear(1979

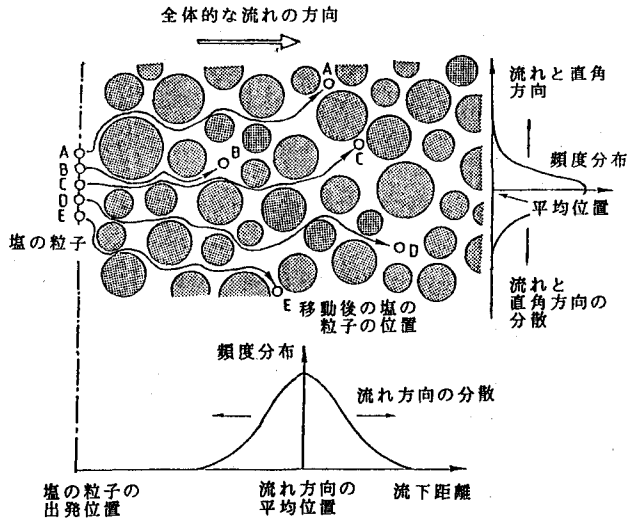


図-3.2 多孔材料内の分散現象

)のテキスト<sup>38)</sup>に詳しい。

### B. 巨視的な分散係数

粘土・シルトのように透水性が低い地層と、砂礫のように透水性が高い地層が入り混じると、今度は地層間での流速の空間分布が大きなスケールでの分散現象を引き起こす。統計学では“級間分散”に相当する。これは地下水に限らず、河川での剪断流、あるいは毛細管内での移流分散現象と本質的には同じメカニズムである。野外実験で得られる分散特性長は地層の透水性の空間変動の効果を受けて、上で述べた微視的な次元での分散特性長 $\alpha_L$ 、 $\alpha_T$ よりも大きな値となることが知られている。図-3.3はその例として、流れ方向の分散特性長の空間スケール依存性を示したものである<sup>31)</sup>。この図によると、空間スケールが大きくなると、即ち対象とする解析領域が大きくなればなるほど分散特性長も大きくなることを示している。これは、見方を変えれば、解析の対象とする領域を大きくすればそれだけ異なった地質特性の影響を受けることを意味している。かくして、巨視的な分散係数は流れの場の透水係数の分布に規定されることになる。藤間氏はこのような観点から透水係数が深度方向に分布する多層成層地盤中で、深さ方向に平均化された濃度の流れ方向の分散を与える見かけ上の分散係数について、モーメント法を用いた理論的および実験的研究を行っている<sup>32), 33)</sup>。

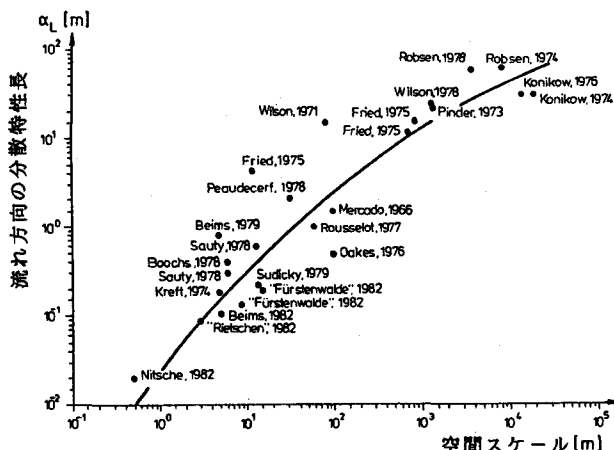


図-3.3 流れ方向の分散特性長の空間スケール依存<sup>31)</sup>

存性を示したものである<sup>31)</sup>。この図によると、空間スケールが大きくなると、即ち対象とする解析領域が大きくなればなるほど分散特性長も大きくなることを示している。これは、見方を変えれば、解析の対象とする領域を大きくすればそれだけ異なった地質特性の影響を受けることを意味している。かくして、巨視的な分散係数は流れの場の透水係数の分布に規定されることになる。藤間氏はこのような観点から透水係数が深度方向に分布する多層成層地盤中で、深さ方向に平均化された濃度の流れ方向の分散を与える見かけ上の分散係数について、モーメント法を用いた理論的および実験的研究を行っている<sup>32), 33)</sup>。

実際の現地で巨視的な分散特性長を推定するためにトレーサー試験が実施されることがある。これは例えば式(3.15)のような解析解の初期・境界条件に合わせて、注入井戸からトレーサーの瞬間注入を行って下流の数点の観測井戸で得られる濃度時系列を記録し、解析解が最もよく合うように分散係数を同定するものである。このようにして分散係数を求めた例としては藤間氏(1983)の研究<sup>34)</sup>があるので参考にされたい。この他、海岸帯水層に掘削されたボーリング孔内の塩分の鉛直分布を測定し、塩水くさびの淡水と塩水の混合ゾーンの拡がり幅から、流れと直角方向の巨視的な分散特性長を推定する方法も提案されている<sup>35)</sup>。

### (3.2.2) 溶液と土壌表面との化学反応を表すモデル

以下には土壌粒子と溶液中の化学物質との間で生じる化学変化、あるいは溶液中の多種の化学物質が相互作用をする地下水汚染の物質輸送過程の方程式を示す<sup>36)</sup>。なお、不飽和領域における種々の化学物質の移行に関する解説書としては前掲の参考文献19)を収録しているテキストが詳しいので、現象の理解には有用であろう。Jacob Rubin<sup>37)</sup>によると、図-3.4に示すような輸送および物質変化の現象は、移流項・分散項を持つ輸送方程式に化学反応項を付加することによって解析することが出来る。ここで示す分類で、もっとも広い意味で分類されているレベルAは、対象とする化学変化過程が、速いのか遅いのかの区別を行うための選択枝である。a.の「十分に速くて可逆的な反応」とは反応速度が他の過程に比べて大きいので、局所的に化学平衡状態が起きていると考える反応である。次にb.の「遅くて非可逆的な反応、遅くて可逆的あるいは速くて非可逆的な反応」は上に述べた局所的な化学平衡の仮定を適用すると、実用上精度が低下する場合を想定して分類するもので、空隙内の流速の大小、分散係数の大小のような他の過程の速い・遅いを考慮してモデル化

を行う必要がある。次にレベルBの分類は液相内だけの化学反応を考える「一様」なモデルか、あるいは液相と固相、さらには気相のように少なくとも2つ以上の相での化学反応を考える「非一様」なモデルかを決めるための分類である。レベルCの分類は「非一様」の分類に含まれるとする場合に、土壌表面での吸着、イオン交換反応を考える「土壌表面反応」なのか、あるいは例えば沈澱、溶解、酸化、還元、複合物の形成が起きる従来型の化学反応（ここでは原文通り「古典的反応」と訳す）なのかの分類である。

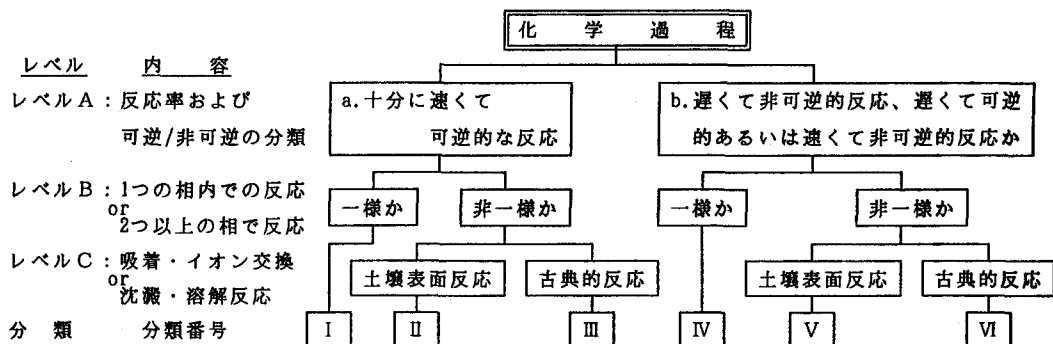


図-3.4 Jacob Rubin による溶液輸送解析に用いる化学反応過程の分類<sup>37)</sup>

表-3.1には M.T.V. Genuchtenら<sup>18), 38)</sup>がまとめた吸脱着反応の数学モデルを示したもので、図-3.4による分類では、単一化学種のII（表-3.1の1.に対応）およびV（表-3.1の2.に対応）に分類される化学反応過程になる。

表-3.1 吸脱着反応の数学モデル（参考文献18）、森澤氏執筆分(p.149)より引用）

| 吸 脱 着 反 応 モ デ ル                                                                                                                          |                                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 吸脱着等温式                                                                                                                                | 記号: $c_1$ :溶液中濃度、 $C$ :土壌への $c_1$ の吸着量<br>$k_d$ : 分配係数 <sup>*</sup> )                                                            |
| 1.1 線形(Henry型)                                                                                                                           | $C = k_d c_1$                                                                                                                    |
| 1.2 Freundlich型                                                                                                                          | $C = k_1 c_1^n, 0 < n \leq 1$                                                                                                    |
| 1.3 Langmuir型                                                                                                                            | $C = k_1 c_1 / (1 + k_2 c_1)$                                                                                                    |
| 1.4 変形Kielland型                                                                                                                          | $C = k_1 c_1 \exp[-2k_2 C]$                                                                                                      |
|                                                                                                                                          | $C/C_f = c_1 / [c_1 + k_1 (c_{1f} - c_1) \exp\{k_2 (c_{1f} - 2c_1)\}]$<br>$c_{1f}$ :供給溶液中濃度<br>$C_f$ :平衡時或は $c_{1f}$ に対応する土壌へ吸着量 |
| 2. 吸脱着反応速度式                                                                                                                              |                                                                                                                                  |
| 2.1 線形                                                                                                                                   | $\partial C / \partial t = k_r (k_d c_1 - C)$ : 線形可逆吸着反応                                                                         |
| 2.2 Freundlich型                                                                                                                          | $\partial C / \partial t = k_r (k_1 c_1^n - C)$ : 非線形可逆吸着反応                                                                      |
| 2.3 Langmuir型                                                                                                                            | $\partial C / \partial t = k_r [\{k_1 c_1 / (1 + k_2 c_1)\} - C]$                                                                |
| 2.4                                                                                                                                      | $\partial C / \partial t = k_r \exp(k_2 C) \{k_1 c_1 \exp(-2k_2 C) - C\}$                                                        |
| 2.5                                                                                                                                      | $\partial C / \partial t = k_r (C_f - C) \sinh\{k_1 (C_f - C) / (C_f - C_1)\}$                                                   |
| 2.6                                                                                                                                      | $\partial C / \partial t = k_r c_1^n \cdot C^m$                                                                                  |
|                                                                                                                                          | $k_1, k_2, k_r, m, n$ :吸脱着反応のパラメータ                                                                                               |
| *)分配係数: $C = k_d c_1$ のように、濃度 $c_1$ の $k_d$ 倍が土壌表面に吸着されると考える係数<br>図-3.5 で用いる吸着量 $c_2$ とこの表での $C$ との間には $c_2 = \{(1-n)/n\} \rho_s C$ の関係有 |                                                                                                                                  |

### (3.2.3)カチオン系の物質輸送—化学反応過程方程式

ここでは複数の化学種の輸送過程について考えてみよう。土壌による陽イオン（カチオン）の吸着/脱着過程および地下水水質の変化は、例えば肥料などによる $K^+$ イオン、肥料及びその他の供給源からの $NH_4^+$ イオン、感潮河川の氾濫などによる海水からの $Na^+$ イオン、廃水中の重金属イオンなどの陽イオンが、土壌表面に以前より吸着されていた陽イオンと交換して吸着される結果、新たに溶液中の陽イオン濃度が変化する過程である<sup>39), 40)</sup>。ここでは、Wolfgang Kinzelbach and W. Schafer<sup>38)</sup>および H.D. Schulz and E.J. Reardonの論文<sup>41)</sup>を基に多数の化学種の化学反応過程とこれらの輸送過程とを表すモデルについて考察しよう。ここで取り扱われている問題は、背景の地下水中に $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  イオンが溶存している帯水層（構成多孔材料としてここでは陽イオン交換容量CECが低い砂層帯水層を対象）へ高濃度の $K^+$ を注入した場合の地下水水質の変化の過程を推定するモデルについてである。Wolfgang Kinzelbach and W. Schafer<sup>38)</sup>によると、図-3.4における分類番号ⅡおよびⅢに示す化学反応過程を考えていることになる。図-3.5はモデルで取り扱われる変数、方程式群を示している。なおここで、前出の表-3.1で用いた吸着量 $C$ と、図3-5で示した不動変数（例えば $\bar{C}_a$ あるいは $\bar{Na}$ などを記号 $c_2$ で表す：吸着量を溶液濃度に換算したもの）との間には $c_2 = \{(1-n)/n\} \rho_s C$  ( $n$ は空隙率、 $\rho_s$ は吸着材料の密度)の関係がある。まず、化学種としては $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  およびこれらの固相表面での吸着量である $\bar{C}_a$ ,  $\bar{Mg}$ ,  $\bar{Na}$ ,  $\bar{K}$  と $Ca^{2+}$ が変化することによって影響を受ける炭酸系のイオンである $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ 、それに伴って変化する水素イオン $H^+$ を考えている。この中で流れと共に移流・分散効果を受けるものは図中に“可動変数”として示したように9個、一方吸着されて移動しないものは“不動変数”として示しているように4個である。輸送方程式は可動変数に対しては演算子：

$L(c) = \nabla^T \cdot \nabla(c) - \nabla^T \cdot [D] \cdot \nabla(c)$  を持ち、かつ化学反応項を含んだ方程式に、一方不動変数に対しては化学反応項だけの方程式になっている。化学反応項（=source/sink 項）の関数形は不明であるが、図-3.4に示した分類のように反応が十分に速く、可逆的な平衡状態に達成するとその時点での各化学種が満たすべき平衡条件から決定することが出来る。例えば、表-3.1の吸着等温式の例に示しているように、ある化学種の可動変数を $c_1$ 、不動変数を $c_2$  ( $c_2 = \{(1-n)/n\} \rho_s C$ ) として、一定温度の下で瞬時に平衡状態が達せられ、 $c_1$  と $c_2$ との間に  $c_2 = f(c_1)$  なる関係式が成り立っているとしよう<sup>38)</sup>。そうすると、

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + L(c_1) = S_1, \quad \frac{\partial c_2}{\partial t} = S_2, \quad \text{質量保存則から} \quad S_1 = -S_2$$

このとき、 $S_2 = \frac{\partial c_2}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial c_1} * \frac{\partial c_1}{\partial t} = -S_1$  であるから、 $S_1$ の代わりにこの式を代入すると

$$\left[1 + \frac{\partial f}{\partial c_1}\right] \cdot \frac{\partial c_1}{\partial t} + L(c_1) = R_d \cdot \frac{\partial c_1}{\partial t} + L(c_1) = 0, \quad \text{ここに} \quad R_d = 1 + \frac{\partial f}{\partial c_1} = \text{遅延係数}$$

となる。もし $c_1$ と $c_2$ の間の平衡関係が $c_2 = f(c_1) = \{(1-n)/n\} \rho_s * k_d c_1$ のように線形であれば、 $\partial f / \partial c_1 = \{(1-n)/n\} \rho_s * k_d$  となって  $R = 1 + \{(1-n)/n\} \rho_s * k_d$  となる。 $k_d$ が大きくなればなるほど $c_1$ の流下が遅れる。今の問題での平衡条件はよく知られているように炭酸系および水の解離平衡と陽イオンの交換平衡に関するものである。陽イオンの交換に関して、例えば選択係数 $K_{Ca/Mg}$ は、溶液中の $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ イオン濃度（厳密には活動度）と、土壌表面に吸着されている $Ca$ および $Mg$ 原子との間の平衡関係を示すもので、溶液中の $Ca^{2+}$ イオン増加すると以前より吸着されている $Mg$ 原子を排除して $Ca$ イオンが吸着され、 $Mg^{2+}$ イオンが溶液中に出て来る吸/脱着過程を記述する係数である。化学的には交換平衡式、数学的には可動変数及び不動変数が満たさなければならない代数方程式を意味する。つぎに、質量保存則は各化学種に対する保存則と、輸送方程式における右辺の変化率が可動変数と不動変数とで互いに逆符号となる条件である。

#### 計算例<sup>38), 41)</sup>

図-3.6にH.D. Schulz and E.J. Reardon<sup>41)</sup>による計算例を示す。計算条件の一部を表-3.2に示す。計算方法



### 1.3 個の化学種

可動変数:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  不動変数:  $\overline{\text{Ca}}$ ,  $\overline{\text{Mg}}$ ,  $\overline{\text{Na}}$ ,  $\overline{\text{K}}$

1.3 個の輸送方程式  $L(c)$  は演算子:  $L(c) = \vec{v}^T \cdot \vec{\nabla}(c) - \vec{\nabla}^T \cdot [D] \cdot \vec{\nabla}(c)$

(1) 9 個の可動変数に対して

$$\begin{aligned} \frac{\partial \text{Na}}{\partial t} + L(\text{Na}) &= S_{\text{Na}}, & \frac{\partial \text{Ca}}{\partial t} + L(\text{Ca}) &= S_{\text{Ca}}, & \frac{\partial \text{K}}{\partial t} + L(\text{K}) &= S_{\text{K}}, \\ \frac{\partial \text{Mg}}{\partial t} + L(\text{Mg}) &= S_{\text{Mg}}, & \frac{\partial \text{H}}{\partial t} + L(\text{H}) &= S_{\text{H}}, & \frac{\partial \text{OH}}{\partial t} + L(\text{OH}) &= S_{\text{OH}}, \\ \frac{\partial \text{CO}_3}{\partial t} + L(\text{CO}_3) &= S_{\text{CO}_3}, & \frac{\partial \text{HCO}_3}{\partial t} + L(\text{HCO}_3) &= S_{\text{HCO}_3}, & \frac{\partial \text{H}_2\text{CO}_3}{\partial t} + L(\text{H}_2\text{CO}_3) &= S_{\text{H}_2\text{CO}_3} \end{aligned}$$

(2) 4 個の不動変数に対して

$$\frac{\partial \overline{\text{Na}}}{\partial t} = S_{\overline{\text{Na}}}, \quad \frac{\partial \overline{\text{Ca}}}{\partial t} = S_{\overline{\text{Ca}}}, \quad \frac{\partial \overline{\text{K}}}{\partial t} = S_{\overline{\text{K}}}, \quad \frac{\partial \overline{\text{Mg}}}{\partial t} = S_{\overline{\text{Mg}}}$$

1.3 個の未知の source/sink 項

$$\Delta S_{c_1} = \frac{\Delta c_1}{\Delta t} = \frac{c_{1,\text{new}} - c_{1,\text{initial}}}{\Delta t}$$

※記号  $c_1$  は可動化学種 (溶液中の化学種濃度) を表示

1.3 個の  $c_{1,\text{new}}$  に対する平衡条件

質量作用の法則 (1) 炭酸系

$$\begin{aligned} 1) \quad \frac{\text{H}^+ \cdot \text{HCO}_3^-}{\text{H}_2\text{CO}_3} &= K_1 & 2) \quad \frac{\text{H}^+ \cdot \text{CO}_3^{2-}}{\text{HCO}_3^-} &= K_2 \\ 3) \quad \text{Ca}^{2+} \cdot \text{CO}_3^{2-} &= K_s & 4) \quad \text{H}^+ \cdot \text{OH}^- &= K_w \end{aligned}$$

(2) 陽イオン交換

$$\begin{aligned} 5) \quad \frac{\overline{\text{Ca}} \cdot \overline{\text{Mg}}}{\overline{\text{Mg}} \cdot \overline{\text{Ca}}} &= K_{\text{Ca}/\text{Mg}} & 6) \quad \frac{2 \cdot \text{CEC} \cdot \overline{\text{Ca}} \cdot \text{Na}^2}{\text{Na}^2 \cdot \overline{\text{Ca}}} &= K_{\text{Ca}/\text{Na}} \\ 7) \quad \frac{2 \cdot \text{CEC} \cdot \overline{\text{Ca}} \cdot K^2}{K^2 \cdot \overline{\text{Ca}}} &= K_{\text{Ca}/\text{K}} \end{aligned}$$

質量保存則

輸送方程式の右辺

輸送方程式の右辺

$$8) \quad \text{Na} + \overline{\text{Na}} = \text{Na}_{\text{tot}}, \quad S_{\text{Na}} = -S_{\overline{\text{Na}}} \quad 9) \quad \text{Mg} + \overline{\text{Mg}} = \text{Mg}_{\text{tot}}, \quad S_{\text{Mg}} = -S_{\overline{\text{Mg}}}$$

$$10) \quad \text{K} + \overline{\text{K}} = \text{K}_{\text{tot}}, \quad S_{\text{K}} = -S_{\overline{\text{K}}}$$

$$11) \quad \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{CO}_3 - \text{Ca}^{2+} = [\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{CO}_3 - \text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}}$$

※添え字 tot は total (総計の), initial は前の時間の値

電荷の保存則

$$12) \quad -\text{HCO}_3^- - 2\text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^- + \text{H}^+ + 2\text{Ca}^{2+} = [-\text{HCO}_3^- - 2\text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^- + \text{H}^+ + 2\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}}$$

$$13) \quad 2\overline{\text{Mg}} + \overline{\text{K}} + \overline{\text{Na}} + 2\overline{\text{Ca}} = \text{CEC}$$

仮定 1)  $\text{CaCO}_3$  の供給と消費には限界が無いこと (砂-岩のような岩石と砂の混合材料を想定か?)。

2) 帯水層からの  $\text{CO}_2$  の損失はないこと。

3) 濃度と活動度とは等しいこと ※多種のイオンが混在する非理想溶液では、各イオンの濃度の代わりに、活動度係数  $f_k$  ( $f_k \leq 1$ ) をイオン濃度に乘じた活動度を平衡条件式に使うのが厳密であるが、ここでの仮定は  $f_k = 1$  と言う意味 (文献42); G.H. Bolt and M.G.M. Bruggenwert 著, 岩田進午他訳, 学会出版センター, pp.15-22, 1980)

補足 1)  $K_1$  = 第1平衡定数 (25℃で  $4.45 \cdot 10^{-7}$  mol/l) 2)  $K_2$  = 第2平衡定数 (25℃で  $4.69 \cdot 10^{-11}$  mol/l)

3)  $K_s$  = 溶解度積 (25℃で  $4.82 \cdot 10^{-9}$  (mol/l)<sup>2</sup>) 4)  $K_w$  = 水のイオン積 (25℃で  $1.0 \cdot 10^{-14}$  (mol/l)<sup>2</sup>) (合田健<sup>43</sup>): 水質工学-基礎編一、丸善, pp.46-52, 1975)

5) CEC = Cation Exchange Capacity (陽イオン交換容量): 単位重量当りの土壤に交換吸着した陽イオン (カチオン) の総量のこと。乾燥土100g当りのミリグラム当量 (meq) で表される量 (文献39); G.H. Bolt and M.G.M. Bruggenwert 著, 岩田進午他訳: 土壤の化学、学会出版センター, p.57-59, 1980; 宗宮功編著<sup>44</sup>: 自然の浄化機能、技報堂, p.22, 1990)

6)  $K_{\text{Ca}/\text{Mg}}, K_{\text{Ca}/\text{Na}}, K_{\text{Ca}/\text{K}}$  = 選択係数 (H.D. Schulz et al (1983)<sup>41</sup>) によると、砂層の場合で  $K_{\text{Ca}/\text{Mg}} = 1.27$ ,  $K_{\text{Ca}/\text{Na}} = 2.7$ ,  $K_{\text{Ca}/\text{K}} = 0.0014$

図-3.5 カチオン系の物質輸送-化学反応モデル<sup>38)</sup>

は物質輸送—化学反応方程式を数値計算して得られる新しい時刻の溶液中のイオン濃度と土壌表面上の吸着量とが陽イオン交換式と炭酸系の解離平衡式を

満足するように繰返し計算を行う（参考文献36）及び41）には異なった計算のアルゴリズムが一部紹介されているが、現在のところ13個の未知数を効率的に求めるアルゴリズムはいづれの方法かを筆者自身検討していない）。

計算結果についての考察は<sup>41)</sup>、

①高い濃度のKの注入によって、吸着されていたCa,Mg,Naが脱着する。

②ブリューム中のCa,Mg,Na及びKの絶対濃度は69日後でも背景の地下水中の濃度より高いが相対的な濃度分布は類似している。

これは脱着したカチオン濃度が低い為十分流下しないと再度吸着されないことによる。

③Kの注入によってCaが脱着するために、ブリューム中にCaが過剰になり、炭酸イオン $\text{CO}_3^{2-}$ はCaイオンと結合してカルサイトの沈澱を起こす。

④その結果、ブリューム中の重炭酸イオン濃度が下流側で背景の地下水よりも低下する。

⑤注入された溶液が過ぎ去った後ではCa,Mg,Naイオンは固相に吸着されたイオンと再び相互作用を通して固相へ移動する。

⑥その結果、注入点では背景よりも低いこれらのイオン濃度が発生している。

⑦注入点付近でのCaイオンの不足（図にあるように、Caイオン濃度は背景よりも低くなっている）により、溶液中に沈澱しているカルサイトが溶解してCaイオンを供給しようとする。その結果、重炭酸イオン濃度が増加する。

(3.2.4)硝酸—有機炭素—溶存酸素—

バクテリア系の方程式

図-3.4に示した分類図のVに対応するモデルとして W. Kinzelbach and W. Schafer<sup>38)</sup> および W. Kinzelbach, W. Schafer and J. Herzer<sup>45)</sup> は、地下水中の溶存酸素(記号DO)、有機炭素(DOC)、硝酸( $\text{NO}_3$ )濃度の変化および

バクテリア(X)の成長/消滅予測モデルを検討している。硝酸による地下水汚染については、わが国でも欧米と同様に、窒素肥料の多量施肥が原因となっていて<sup>46)</sup>、硝酸以外に亜硝酸、アンモニアによる地下水汚染の

表-3.2 計算条件 (Shulz & Reardonの計算条件の一部)<sup>41)</sup>

| 水 質 特 性                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |      |      |      |      |               |                |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|---------------|----------------|-----|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Ca   | Mg   | Na   | K    | $\text{CO}_3$ | $\text{HCO}_3$ | pH  |
| 背景水                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1.01 | 0.09 | 0.09 | 0.01 | 0.006         | 2.28           | 7.6 |
| 注入水                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1.01 | 0.09 | 0.09 | 10.0 | 0.006         | 2.28           | 7.6 |
| 単位は mmol/l                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |      |      |      |      |               |                |     |
| 計 算 条 件                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |      |      |      |      |               |                |     |
| 地下水流速 $V_K=1.08 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ , $D_{KK}=0.16 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$<br>$D_{YY}=0.03 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ , $\text{CEC}=5.0 \text{ meq}/100 \text{ g}$ , $n=0.38$<br>土の見かけの比重: $\rho_s=1.76$ ,<br>選択係数 $K_{Ca/Mg}=1.27$ , $K_{Ca/Na}=2.7$ , $K_{Ca/K}=0.0014$<br>従前よりの吸着量(溶液濃度に換算): 単位は mmol/l<br>$\text{Ca}^{2+}=12.2$ , $\text{Mg}^{2+}=0.69$ , $\text{Na}^+=0.153$ , $\text{K}^+=0.6$ |      |      |      |      |               |                |     |

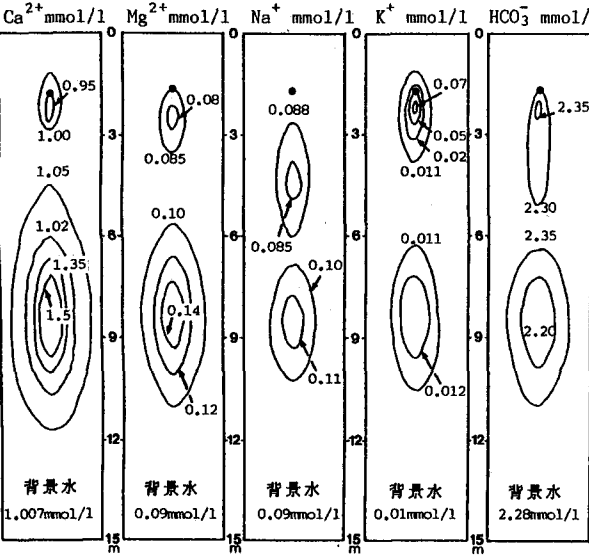


図-3.6 注入後69日後でのカチオンの濃度分布

定量的予測が望まれている<sup>47)</sup>。また、文献36)にも述べられているように、ベンゼン、ディーゼル油などの漏洩事故が引き起こす地下水汚染の現地対応策を立てる際にも、モデルを適用しようとするものである。このモデルで考えられているのは、①帯水層でのバクテリア（脱窒菌）による嫌氣的条件下での脱窒作用<sup>48)</sup>、<sup>49)</sup>、<sup>50)</sup>、<sup>51)</sup>、<sup>52)</sup>、<sup>53)</sup>による硝酸濃度の低下の予測、②好氣的条件下での溶存酸素の消費量の予測、③バクテリアの成長の予測、④微生物の排泄した溶解性有機炭素および帯水層構成材料の持つ有機炭素の消費量の予測を行うことを目的としている。図-3.7に示すモデルでは、以下の仮定を設けている：1)溶存酸素、硝酸や溶存有機炭素以外の化学種はこのモデルでは考えない、2)微生物は帯水層の材料表面に付着する、3)溶存有機炭素は浸透水によって帯水層に入ることができる。しかし、帯水層材料や以前から吸着していた有機材料からの有機炭素の放出の可能性も考える。またバクテリアの死骸も有機炭素の供給源になり得る、4)好氣的条件下では硝酸の利用は少ない。嫌氣的条件下では脱窒作用による硝酸の消費が起こる。好氣的あるいは嫌氣的な条件下でのバクテリアの成長は、溶存酸素(DO)に依存した関数 $F(0)$ によって決定される： $F(0) = 0.5 - (1/\pi) \tan^{-1}[(O_{2im} - 0_t)f_{s1}]$ 、ここに $0_t$ は溶存酸素の閾値で、土壤表面に付着したバクテリアの生物膜内部に取り込まれている酸素濃度 $O_{2im}$ が $0_t$ よりも多い時には、関数 $F(0)=0$ となり、バクテリアは好氣的条件下で間隙水中の $O_{2mob}$ および生物膜内部の $O_{2im}$ の合計量を消費する。反対の場合には $F(0)=1$ となって、バクテリアは間隙水中の硝酸 $NO_{3mob}$ および生物膜内部の $NO_{3im}$ の合計量を使って成長する。計算モデルの意味については、図-3.7中の説明を検討されたい。また、さらにモデルの動力学については、参考文献49)が詳しい。その他、川島らの論文54)も参考になるものと思われる。

#### 計算例<sup>38)</sup>、<sup>45)</sup>

図-3.8には深度1.5m～4.75mで汚染が生じている飽和浸透層の現地対応策(in situ remediation)シミュレーションによる濃度分布の計算結果である。ここで述べる対応策とは、有機汚染物質を分解するために硝酸を供給して、バクテリアの活動を促すことを考えている。図を見ると①硝酸流入開始10日後では、深度2m付近にバクテリア(X)が生息し、溶存有機炭素が消費されている。②トレーサーと硝酸はこの時点ではまだ移動距離に差はないが、構成材料の有機炭素( $C_{mat}$ )が存在し始める深度1.5m付近より下流側のバクテリアが増加しているところで硝酸が利用され、その濃度もトレーサー濃度よりも低い。③100日後では、トレーサーは既に通過しているが、硝酸の濃度はそれほど増加していない。バクテリアの増加が著しく、 $C_{mat}$ も随分分解されている。④200日後では、 $C_{mat}$ も分解されて残り少なくなり深度2m付近ではバクテリアの増加はみられない。100日後の深度2m付近より下流側では溶存有機炭素は200日後でも利用されることはなく、同じ程度の濃度を示している。100日後に4.5m付近でピークを示した溶存有機炭素は、200日後ではバクテリアによって利用されて減少している。しかし全体的にバクテリアの増加は見られなくなっている。なお、硝酸を連続注入する場合を考えているので、溶存酸素の濃度は硝酸濃度に比べて低いとしてこれを無視している。

#### 4. 確率場としての地下水流動と物質輸送

飽和・不飽和の地下水の流れはダルシーの法則と連続の式とを組み合わせ、不飽和の場合ではさらに土壌水分容量曲線など土壌水分率とサクション圧及び不飽和透水係数の関係が与えられれば、計算機でシミュレーションを行うことが出来るような状況にある。現在の地下水流動およびこれによって輸送される物質の輸送過程の解析で最も問題になっているのは、「では、計算に必要な物理定数をどのようにして与えればよいのか？、初期および境界条件は時間的にも空間的にも少ない観測値から内挿できるのか？」のような流れの場の不確定要素に関する問題である。精度が高い計算手法を用いても、これに入力すべきパラメータが空間的にランダム変動したりや初期・境界条件が曖昧であれば予測結果に対して高い精度を期待できないのではないかという疑問が湧いて来る。ここでは、流れの場を空間座標に関する確率場と考えてこのような問題を統

## 8 個の化学種

可動変数 :  $O_2 \text{ mob}$ ,  $NO_3 \text{ mob}$ ,  $C_{org \text{ mob}}$  (空隙水中の溶解酸素、硝酸、有機炭素濃度)

不動変数 :  $O_2 \text{ im}$ ,  $NO_3 \text{ im}$ ,  $C_{org \text{ im}}$  (生物膜中のこれらの濃度)

バクテリア質量:  $X$ , 帯水層構成材料に付着した有機炭素量:  $C_{mat}$

## 8 個の輸送方程式 $L(\cdot)$ は演算子: $L(\cdot) = \vec{v} \cdot \nabla(\cdot) - \frac{\partial}{\partial t} [D] \cdot \nabla^2(\cdot)$

(1) 3 個の可動変数に対して

$$\begin{aligned} \frac{\partial O_2 \text{ mob}}{\partial t} + L(O_2 \text{ mob}) &= S_{O_2 \text{ mob}} \\ \frac{\partial NO_3 \text{ mob}}{\partial t} + L(NO_3 \text{ mob}) &= S_{NO_3 \text{ mob}} \\ \frac{\partial C_{org \text{ mob}}}{\partial t} + L(C_{org \text{ mob}}) &= S_{C_{org \text{ mob}}} \end{aligned}$$

(2) 5 個の不動変数に対して

$$\begin{aligned} \frac{\partial O_2 \text{ im}}{\partial t} &= S_{O_2 \text{ im}} & \frac{\partial X}{\partial t} &= S_X \\ \frac{\partial NO_3 \text{ im}}{\partial t} &= S_{NO_3 \text{ im}} & \frac{\partial C_{mat}}{\partial t} &= S_{C_{mat}} \\ \frac{\partial C_{org \text{ im}}}{\partial t} &= S_{C_{org \text{ im}}} \end{aligned}$$

## 8 個の既知の source/sink 項

(1) 空隙水(可動相)とバクテリア(不動相)との間の交換

$$1) S_{O_2 \text{ mob}} = -\alpha (O_2 \text{ mob} - O_2 \text{ im}) \quad 2) S_{NO_3 \text{ mob}} = -\alpha (NO_3 \text{ mob} - NO_3 \text{ im})$$

$$3) S_{C_{org \text{ mob}}} = -\alpha (C_{org \text{ mob}} - C_{org \text{ im}})$$

(2) 好気性/嫌気性バクテリアの増減率 (Monodタイプの力学モデル)

$$4) S_X = \left[ \frac{\partial X}{\partial t} \right]_{\text{aer}} + \left[ \frac{\partial X}{\partial t} \right]_{\text{den}} - \left[ \frac{\partial X}{\partial t} \right]_{\text{dec}}$$

$$\text{好気的} \quad \left[ \frac{\partial X}{\partial t} \right]_{\text{aer}} = v_{\text{max}}^{\text{aer}} \left( 1 - F(0) \right) \cdot \frac{C_{org}}{K_C^{\text{aer}} + C_{org}} \cdot \frac{NO_3}{K_N^{\text{aer}} + NO_3} \cdot \frac{O_2}{K_O^{\text{aer}} + O_2} \cdot X$$

$$\text{嫌氣的} \quad \left[ \frac{\partial X}{\partial t} \right]_{\text{den}} = v_{\text{max}}^{\text{den}} F(0) \cdot \frac{C_{org}}{K_C^{\text{den}} + C_{org}} \cdot \frac{NO_3}{K_N^{\text{den}} + NO_3} \cdot X$$

$$\text{バクテリア} \quad \left[ \frac{\partial X}{\partial t} \right]_{\text{dec}} = v_{\text{dec}} \cdot X \quad : \quad K_C^{\text{aer}}, K_N^{\text{aer}}, K_O^{\text{aer}}, K_C^{\text{den}}, K_N^{\text{den}}: \text{飽和恒数}^{49)}$$

$$5) S_{C_{mat}} = -\beta (C_{mat} - C_{org \text{ mob}}) : \text{帯水層構成材料から空隙水への有機炭素の放出率}$$

$C_{mat}$ は溶液中の飽和炭素量

$$6) S_{O_2 \text{ im}} = -\frac{1}{Y_O} \cdot \left[ \frac{\partial X}{\partial t} \right]_{\text{aer}} - S_{O_2 \text{ mob}} : \text{生物膜中の酸素の増加率}$$

$$7) S_{NO_3 \text{ im}} = -\frac{1}{Y_N^{\text{den}}} \cdot \left[ \frac{\partial X}{\partial t} \right]_{\text{den}} - \frac{1}{Y_N^{\text{aer}}} \cdot \left[ \frac{\partial X}{\partial t} \right]_{\text{aer}} - S_{NO_3 \text{ mob}} : \text{生物膜中の硝酸の増加率}$$

$$8) S_{C_{org \text{ im}}} = -\frac{1}{Y_C^{\text{den}}} \cdot \left[ \frac{\partial X}{\partial t} \right]_{\text{den}} - \frac{1}{Y_C^{\text{aer}}} \cdot \left[ \frac{\partial X}{\partial t} \right]_{\text{aer}} + f_{\text{util}} \cdot \left[ \frac{\partial X}{\partial t} \right]_{\text{dec}} - S_{C_{org \text{ mob}}} - S_{C_{mat}}$$

仮定:

: 生物膜中の有機炭素量の増加率

1) 溶解酸素、硝酸や溶解有機炭素 (DOC) 以外の化学種はこのモデルでは考えない。帯水層ではこれらの物質は成長に十分な量を供給できる。

2) バクテリアは帯水層の材料表面に付着する。

3) 硝酸とDOの供給は地下水かん養による表面からだけとする。

4) 溶解有機炭素は浸透水によって帯水層に入ることができる。しかし、帯水層材料や以前から吸着していた有機材料からの有機炭素の放出の可能性も考える。

5) このモデルではバクテリアと流動可能な空隙水との間で瞬間的に質量の交換を行うと考える。

## 補足

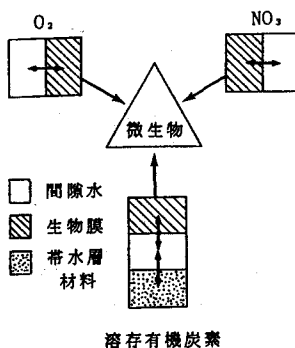
1) 下付き添え字mobはmobile, imはimmobile, orgはorganic,

matはmatrix, aerはaerobic (好氣的), denは

denitrifying (脱窒), decはdecay (消滅), utiliは

消滅したバクテリアのutilizable (使用可能) な炭素分。

2)  $F(0) = 0.5 - (1/\pi) \tan^{-1} [(O_2 \text{ im} - O_2) f_{s1}]$  はバクテリアが好氣的あるいは嫌氣的の条件で成長するのかを識別するための関数。記号  $f_{s1}$  はスイッチ関数の働き方を示す係数



補図: 生化学モデルの概念<sup>45)</sup>

図-3.7 硝酸系の物質輸送-バクテリア成長モデル<sup>38), 45)</sup>

計的な手法によって処理する方法について考察しよう。

#### (4.1) 流れの場の確率過程

まずこの種の問題は、(1) 流れの場を支配する透水係数の空間分布を、測定された有限個の透水係数に関するデータから統計的な手法を用いて推定する問題と、(2) 式(3.4)を満たす地下水頭が、観測井戸の水頭に最小2乗の意味で近づくように方程式を通して透水(量)係数を間接的に推定する問題、さらに(3)(1)および(2)の混合手法とに大別できよう。(1)を代表する研究としては1979年に発表されたJ.P.Delhomme<sup>55)</sup>の研究が、また(2)に関する先駆的な研究は1979~1980年にかけて発表されたS.P.Neumanらによる一連の論文<sup>56)</sup>, <sup>57)</sup>, <sup>58)</sup>が代表的なものといえよう。

このような水文地質学に関する学術誌としてMathematical Geology (発行所: Plenum Press) が参考になる。

これらの研究では空間分布をする確率

変数を観測点における値で内挿するクリギングといわれる手法を用いている。詳しい説明や適用例として、国内では古市氏<sup>59)</sup>、藤間氏<sup>60)</sup>、原田氏<sup>61)</sup>、堀野氏ら<sup>62)</sup>は透水(量)係数あるいは地下水頭などの確率変数の空間変動スケールの特性量であるバリオグラムやスムージングにクリギング手法を適用することを検討している。ここでは簡単にクリギングの概要を示す。

##### (4.1.1) クリギング手法とバリオグラム

まず、ある2次元座標 $(X, Y)$ 及び時刻 $t$ の正規確率変数を $Z(X, Y, t)$ としよう。 $Z(X, Y, t)$ の時刻 $t$ における空間平均値 $\langle Z(t) \rangle$ は

$$\langle Z(t) \rangle = \frac{1}{A} \iint Z(X, Y, t) dX dY, \quad 0 \leq X \leq \ell_X, \quad 0 \leq Y \leq \ell_Y, \quad A = \ell_X \times \ell_Y: \text{対象領域の広さ} \quad (4.1)$$

なお簡単のため、ここでは $Z(X, Y, t)$ をある時刻 $t$ において $\langle Z(t) \rangle$ の周りで空間的に変動する1つの統計的母集団に属する確率変数とする。時刻 $t$ での $Z(X, Y, t)$ の自己相関関数 $R$ は

$$R(\xi, \eta, t) = E \{ \{Z(X_1, Y_1, t) - \langle Z(t) \rangle\} \times \{Z(X_2, Y_2, t) - \langle Z(t) \rangle\} \} \quad (4.2)$$

$X, Y$ 方向に等方的な確率変数であれば、 $r_{1j} = \{(X_1 - X_2)^2 + (Y_1 - Y_2)^2\}^{1/2} = \{\xi^2 + \eta^2\}^{1/2}$ として、 $R(r_{1j}, t)$ は2点間の距離 $r_{1j}$ によって評価される。バリオグラムは $R(r_{1j}, t)$ の代わりに次式で定義される:

$$\gamma(r_{1j}, t) = (1/2) \text{Var} [Z(X_1, Y_1, t) - Z(X_2, Y_2, t)] = (1/2) E [\{Z(X_1, Y_1, t) - Z(X_2, Y_2, t)\}^2] \\ = \sigma_z^2 - R(r_{1j}, t) \quad (4.3)$$

次にクリギング手法は、観測点 $i (i=1, 2, \dots, N)$ での $Z(X_i, Y_i, t)$ によって、非観測点 $(X, Y)$ での $Z(X, Y, t)$ を次式

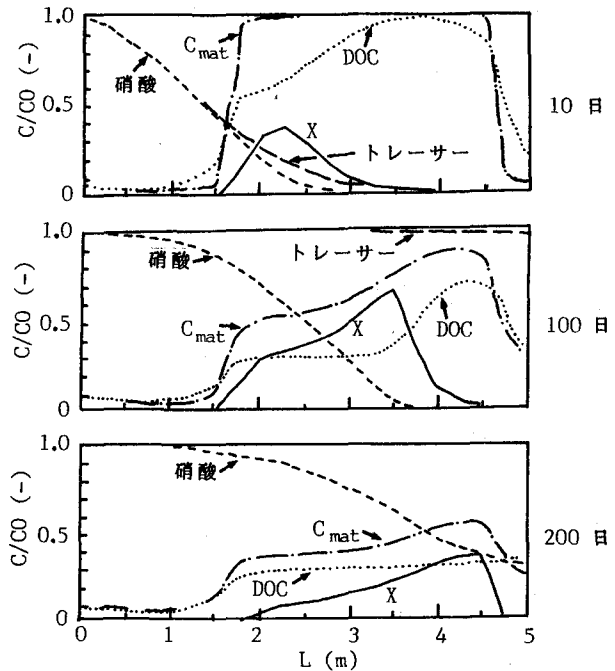


図-3.8 深度1.5m~4.75mで汚染した飽和浸透層の現地対応策シミュレーションによる濃度分布の計算結果  
(浸透速度=0.1m/day, 流れ方向分散定数=0.5m)

によって内挿する線形重回帰式である<sup>33)</sup>：

$$\hat{Z}(X, Y, t) = \sum_{i=1}^N W_i(t) Z(X_i, Y_i, t) \quad (4.4)$$

回帰係数 $W_i(t)$ は式(4.4)の両辺の期待値をとって  $E[\hat{Z}(X, Y, t)] = \sum_{i=1}^N W_i(t) E[Z(X_i, Y_i, t)]$ 、さらに

$$\langle Z(t) \rangle = \langle Z(t) \rangle \sum_{i=1}^N W_i(t) \rightarrow \sum_{i=1}^N W_i(t) = 1 \quad (\text{回帰係数が満たすべき方程式}) \quad (4.5)$$

式(4.5)のもとで、回帰誤差  $\omega = \hat{Z}(X, Y, t) - \sum_{i=1}^N W_i(t) Z(X_i, Y_i, t)$  の2乗が最小になる条件は

$$J = \frac{1}{2} E \left[ \left\{ \hat{Z}(X, Y, t) - \sum_{i=1}^N W_i(t) Z(X_i, Y_i, t) \right\}^2 \right] - \lambda \left\{ \sum_{i=1}^N W_i(t) - 1 \right\} \rightarrow \text{minimum value} \quad (4.6)$$

( $\lambda$ はLagrangeの未定係数)

その結果、自己回帰モデルにおける Yule-Walker の方程式<sup>33)</sup>に式(4.5)を加えた次のような $W_i(t)$ ( $i=1, \dots, N$ )および $\lambda$ についての $(N+1)$ 元の連立方程式を得る：

$$\begin{bmatrix} 0 & \gamma(r_{12}, t) & \gamma(r_{13}, t) & \gamma(r_{14}, t) & \cdots & \gamma(r_{1N}, t) & 1 \\ \gamma(r_{12}, t) & 0 & \gamma(r_{23}, t) & \gamma(r_{24}, t) & \cdots & \gamma(r_{2N}, t) & 1 \\ \gamma(r_{13}, t) & \gamma(r_{23}, t) & 0 & \gamma(r_{34}, t) & & \gamma(r_{3N}, t) & 1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \gamma(r_{N-1N}, t) & \cdot \\ \gamma(r_{1N}, t) & \gamma(r_{2N}, t) & \cdots & \gamma(r_{N-1N}, t) & & 0 & 1 \\ 1 & 1 & \cdots & 1 & & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} W_1(t) \\ W_2(t) \\ W_3(t) \\ \cdot \\ \cdot \\ W_N(t) \\ \lambda \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma(r_{10}, t) \\ \gamma(r_{20}, t) \\ \gamma(r_{30}, t) \\ \cdot \\ \cdot \\ \gamma(r_{N0}, t) \\ 1 \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

$$r_{i0} = \{(X_i - X)^2 + (Y_i - Y)^2\}^{1/2}$$

この式に $N$ 個の観測値を用いて別途計算したバリオグラム $\gamma(r_{ij}, t)$ を代入して、 $W_i(t)$ ( $i=1, 2, \dots, N$ )および $\lambda$ を求めることができ、さらに $W_i(t)$ を式(4.4)に代入して $\hat{Z}(X, Y, t)$ を計算できる。このようにして任意の点 $(X, Y)$ を繰り返し選んで $\hat{Z}(X, Y, t)$ を計算し、等高線および推定誤差分散：

$$\langle \omega^2(X, Y, t) \rangle_{\min} = \sum_{i=1}^N W_i(t) \gamma(r_{i0}) + \lambda \quad (4.8)$$

の分布を描くことが出来る。また推定された非観測点の値は、最小2乗法の意味で母集団の平均値と一致する不偏推定値になっている。

#### (4.1.2) 透水係数の確率場の発生と分布の直接推定

観測数が十分に有ればクリギング手法によって、空間推定値を求めることが出来る。また、バリオグラムを与えれば透水係数の場を発生することができる。ところで、式(4.7)からも明らかのように、クリギング手法は1種の空間フィルターで、L.Smith and R.A.Freezeが用いた透水係数場の自己回帰モデル<sup>64)</sup>と本質的には同じである。しかし、Smithらの自己回帰モデル(Smithらは離散式を与えたがここでは連続式で考える)：

$$a_{xx} \frac{\partial^2 Z(X, Y)}{\partial X^2} + a_{yy} \frac{\partial^2 Z(X, Y)}{\partial Y^2} = \varepsilon(X, Y), \quad \varepsilon(X, Y) \text{は正規性白色雑音} \quad (4.9)$$

の場合には、パラメータ $a_{xx}$ あるいは $a_{yy}$ を変えることによって、 $X$ 方向あるいは $Y$ 方向に相関特性が異なる場も任意に発生することが可能である。神野ら<sup>65)</sup>は $Z(X, Y)$ および $\varepsilon(X, Y)$ を2次元フーリエ級数に展開して式(4.9)に代入し、 $Z(X, Y)$ のフーリエ係数と $\varepsilon(X, Y)$ のフーリエ係数との関係を求め、これより $Z(X, Y)$ の場を発生している。このようにして発生した $Z(X, Y)$ の分布の有限個の観測値から、フーリエ係数を最小2乗法によって求め、 $Z(X, Y)$ の空間分布を直接スムージングすることを検討している。

#### (4.1.3) 透水係数の逆推定と地下水頭分布の空間統計構造

地下水頭の空間分布のスムージングと統計量の空間構造を明らかにするために、透水係数の場合と同様にクリギング手法が用いられることがある。しかし式(4.4)は1つのスムージングの手法ではあるが、重み係数 $W_i(t)$ の中に場の透水係数が埋もれてしまい、 $W_i(t)$ の物理的意味が不明となる。地下水頭の空間分布を記述するモデルは、既に式(3.4)によって与えられているのであるから、これを利用する方がより物理的には合理的と考えられる。S.P. Neumanらの研究は、定常状態の式(3.4)を有限要素法によって

$$A h = Q, \quad h: \text{水頭ベクトル (L次元)}, \quad A: \text{L次元正方行列}, \\ Q: \text{L次元定数ベクトル (境界条件によって定まる定数項)} \quad (4.10)$$

のように離散化し、計算によって求められる地下水頭と観測された地下水頭との差、および透水係数の観測値があればこれらと推定値との差を基にした規範:

$$\left. \begin{aligned} J(K_{opt}) &= J_H(K_{opt}) + \lambda_g J_K(K_{opt}), \quad \lambda_g: \text{最適なる未知乗数で、} h \text{ や } K \text{ の観測精度から評価} \\ J_H(K_{opt}) &= [h_{obs} - A^{-1}Q]^T \cdot V_H^{-1} \cdot [h_{obs} - A^{-1}Q]: \text{水頭の2乗規範、} T \text{ は転置} \\ J_K(K_{opt}) &= [K_{obs} - K_{opt}]^T \cdot V_K^{-1} \cdot [K_{obs} - K_{opt}]: \text{透水係数の2乗規範} \end{aligned} \right\} \quad (4.11)$$

$$\left[ \begin{aligned} K_{opt}: & J \text{ を最小にする透水係数の最適推定値、} \\ K_{obs}: & K \text{ の観測値、} h_{obs}: \text{地下水頭の観測値、} Q^*: Q \text{ の推定値} \\ V_H: & h_{obs} = h + \mu \text{ としたときの観測誤差 } \mu \text{ の共分散行列を } E[\mu \mu^T] = \sigma_\mu^2 \cdot V_H \text{ で表示} \\ V_K: & K_{obs} = K + \nu \text{ としたときの観測誤差 } \nu \text{ の共分散行列を } E[\nu \nu^T] = \sigma_\nu^2 \cdot V_K \text{ で表示} \end{aligned} \right.$$

が最小値になるように透水係数を同定する手法である。有限要素法によって地下水頭の方程式を離散化する際に、節点毎に透水係数が変化するようにしなければ節点毎に透水係数を算定することができる。あるいは領域を分割して分割し、小領域毎に透水係数を割り当ててそれらを同定することも可能である(詳細は例えば参考文献59)あるいは66)に解説)。

つぎに、例えば降雨のような地下水かん養に応答する非定常過程の地下水頭分布のスムージングを行うためには、前出のクリギング手法を時刻毎に繰り返せばよいことになるが、比貯留係数、透水係数あるいは地下水かん養量のような場の特性量との関連は不明瞭である。また現実問題として、パリオグラムを評価するには観測井戸が十分多い必要がある。このような観点からG. Dagan<sup>67)</sup>および原田氏<sup>61)</sup>は式(3.4)の解からパリオグラムの評価を試みている。すなわち比貯留係数、透水係数および地下水頭を平均値と微小項に分けたときの微小項に関する偏微分方程式をグリーン関数(例えば、犬井68))を用いて解き、求めた微小項より地下水頭の空間変動あるいは変動速度のパリオグラムを得ている。詳細はこれらの文献を参考にされたい。この他、平野氏<sup>69)</sup>は前出の(1)および(2)の手法を合わせた考えのもとで透水係数の対数変換値 $Z(X, Y)$ の空間分布には式(4.9)を、また地下水頭には式(3.4)を適用し、両式の離散化には有限要素法を用い、カルマンフィルター理論を用いて地下水頭分布の推定を検討している。

#### (4.2) 出力としての汚染物質輸送過程の予測精度と現実的対応

さて、現実問題として地下水頭の分布を計算する場合に、比貯留係数および透水係数の空間的変動、地下水かん養の時間的・空間的変動等による不確定性、あるいは揚水試験の経費制約のため十分に多くの観測値が得られないことなどから、流れの場の計算に高い精度を期待することは難しい。さらに汚染物質輸送モデルおよび化学反応モデルなどを適用するためには、分散特性長あるいは化学反応モデルに必要な係数の設定なども問題となつてこよう。このような確率場における輸送問題の解析の1つとして、(3.2)節で述べた巨視的な分散係数を透水係数の空間分布の特性値と関連付ける研究も数多く見られるが(参考文献70)~77))、これらは透水係数の空間分布の特性量が十分に分かっていることを前提としていて、実際問題への応用は現在のところ困難のようである。また、化学反応過程のパラメータの同定を行うには現地を土壌を用いたカラム試験による化学的特性の把握も必要となり、ますます地下水汚染の予測を行うことが困難になることが想像

される。

一方、地下水汚染を行政的な立場で考えると<sup>9)</sup>、①地下水汚染が発生すれば汚染状況の空間的・時間的拡がりを早期に把握すること、②汚染源を特定すること、③地下水を水源としている需要者に対して利用の停止を告知すること、④代替水源の確保、⑤汚染した地下水および土壌の除去、⑥原因者への賠償請求の可能性調査などが緊急課題となる。したがって行政的対応をよりの確に行うためには、例えば現象の数値シミュレーション等を通して理解を深めておくと共に、地下水汚染に関するモニタリングの方法、地下水汚染が発生した場合の「大筋として過誤のない」現実的な解決策などの具体的方法を日頃検討しておくことも大切であろう。

## 5. 地下水汚染のモニタリングの方法

### (5.1) モニタリングについての基本要件

ここでは前節のような観点から、複雑な水文地質構造を入力とする汚染物質の輸送—化学反応現象の確率過程を詳細に検討する方法とは異なった方法で、地下水汚染のモニタリングについて考える。森澤氏<sup>78)</sup>あるいは参考文献79)–83)ではモニタリングを行う際に備えておくべき要件が述べられている。それらは、1)観測値が背景地下水の物質濃度に対して異常か否かの識別が可能なこと、2)地下水汚染を想定した時のシミュレーションと実際の観測結果との比較検討が行えること（できればオンラインで）、3)モニタリングを行って得られる観測値をフィードバックして濃度分布の将来予測に活用できること、に要約されよう。このような機能を持ったモニタリングを行うためには、①モニタリング項目②モニタリング位置③モニタリング頻度を合理的かつ経済的に定め、モニターされたデータを客観的に評価して必要な対策を講じる手順を検討しておくことが基本的な要件となろう。本章では以上のような要件への1つの手法として、1および2次元の定係数確率移流分散方程式を用いたモニタリングの数学的手法を検討する。

### (5.2) 確率過程へのフィルタリング手法の適用

#### (5.2.1) フィルタリング手法の概要

フィルタリングの手法は今日、時系列解析やシステム同定、さらには不規則過程下でのシステム自動制御に多く用いられている。フィルター理論に関するテキストは既にかなり市販されているが、ここでは移流分散方程式に含まれているパラメータの同定を行いながら濃度分布の予測を行うことを前提としているので、例えばM. Athans, R. O. Wisher and A. Beroliniの論文<sup>84)</sup>のような非線形フィルターを用いる。フィルター理論の基本的な考え方は：①推定すべき状態量として定係数移流分散—1次反応方程式に含まれるパラメータ（流速、分散係数、1次反応係数）および濃度分布を考える、②観測地点は任意に配置されている、③濃度はある時間毎に観測される、④基礎方程式の不確定な外乱やモデル誤差は正規分布に従い、それらの統計量は既知である、⑤観測値に混入する観測雑音も正規分布に従い、統計的性質も分かっている、⑥パラメータのうち、既にその大きさが判明しているものについてはこれを利用する、⑦以上のような状況で時々刻々得られる観測値を基に、数ステップ先の濃度分布を予測し、実際に観測された値と比較して予測誤差があれば予測誤差にゲインを掛けて、現象を記述するモデルの状態量をフィードバックして修正する手法である。

#### (5.2.2) 分布定数系へのフィルタリング手法の適用<sup>85)</sup>

##### (5.2.2-1) フーリエ級数展開による1次元移流分散—1次反応方程式へのフィルタリング手法の適用

用いる基礎式は式(3.10)でY方向の微分項を落とし、 $D_{YY}$ を一定（時間とともに変わることは可）とし、さらに右辺に1次反応項とシステム雑音項を加えた

$$\frac{\partial c(X, t)}{\partial t} + V_X \frac{\partial c(X, t)}{\partial X} = D_{XX} \frac{\partial^2 c(X, t)}{\partial X^2} - \lambda c(X, t) + \varepsilon(X, t) \quad (5.1)$$



である。ところで、移流分散方程式あるいは地下水流動の解析において初期条件、境界条件および境界位置の設定は1つの不確定要因である。すなわち初期状態を表す分布関数を与えるといっても、いつ何処で汚染が発生したのかは実際には把握できないことが多いし、また少ない観測井戸での測定値を内挿することも精度低下の原因となる。また、境界位置の設定を行うにしても、試行錯誤的に場所を変更するとプログラム作成上あるいは計算経費上不都合である。そこでフィルターの適用にも便利のように濃度 $c(X, t)$ およびシステム雑音項 $\varepsilon(X, t)$ を次式のように変数 $X$ に関してフーリエ級数に展開し、任意の波数のフーリエ係数について解析を行う。

$$c(X, t) = B_0(t) + \sum_{m=1}^M [A_m(t) \sin(2\pi mX/\ell) + B_m(t) \cos(2\pi mX/\ell)] \quad (5.2)$$

$$\varepsilon(X, t) = \sum_{m=1}^M [E_m(t) \sin(2\pi mx/\ell) + F_m(t) \cos(2\pi mx/\ell)] \quad (5.3)$$

ここに、 $B_0(t)$ :濃度 $c(X, t)$ の空間平均値、 $A_m(t), B_m(t)$ :濃度 $c(X, t)$ の波数 $m$ に関するフーリエ係数  
 $M$ :取り込むフーリエ級数の項数  $E_m(t), F_m(t)$ : $\varepsilon(X, t)$ の波数 $m$ に関するフーリエ係数  
 $\ell$ :基本波長

従って、式(5.2)、(5.3)を式(5.1)に代入すれば、 $B_0(t)$ および波数 $m$ のフーリエ係数に関する連立常微分方程式が次式のように得られる:

$$\begin{bmatrix} dB_0/dt \\ dA_m/dt \\ dB_m/dt \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\lambda & 0 & 0 \\ 0 & -R_m & Q_m \\ 0 & -Q_m & -R_m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_0(t) \\ A_m(t) \\ B_m(t) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ E_m(t) \\ F_m(t) \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

$$R_m = D_{XX}(2\pi m/\ell)^2 + \lambda, \quad Q_m = V_X(2\pi m/\ell)$$

つぎに、フィルタリング手法への適用を考える。上式より、式(5.1)の物理量 $V_X, D_{XX}, \lambda$ および式(5.2)のフーリエ係数 $B_0, A_m, B_m(m=1, \dots, M)$ をフィルター理論におけるシステム状態量 $X(t)$ として推定すべき量とする:

$$X(t) = [V_X, D_{XX}, \lambda, B_0(t), A_1(t), B_1(t), \dots, A_M(t), B_M(t)]^T \quad (5.5)$$

ここで、式(5.1)の $V_X, D_{XX}, \lambda$ の値は時・空間的に一定の場合を考えているので、これらに対する遷移方程式は次式となる:

$$dV_X/dt=0, \quad dD_{XX}/dt=0, \quad d\lambda/dt=0 \quad (5.6)$$

よって $X(t)$ のシステム方程式は式(5.4)と式(5.6)を一つにして次式となる:

$$dX/dt = f(X(t)) + v(t) = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ -B_0(t)\lambda \\ -R_1 A_1(t) + Q_1 B_1(t) \\ -Q_1 A_1(t) - R_1 B_1(t) \\ \dots\dots\dots \\ -R_M A_M(t) + Q_M B_M(t) \\ -Q_M A_M(t) - R_M B_M(t) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ E_1(t) \\ F_1(t) \\ \dots \\ E_M(t) \\ F_M(t) \end{bmatrix} \quad (5.7)$$

次にフィルタリング手法での観測方程式は、 $X$ 方向に任意に配置された観測点 $X_i (i=1 \sim N)$ から観測雑音 $w(t)$ を含んだ濃度 $c(X, t)$ が、あるサンプリング時間間隔で定期的に観測される場合を想定する。このとき観測点 $X$ における濃度 $c(X, t)$ は式(5.2)より次式で表される:

$$c(X, t) = [0, 0, 0, 1, \sin(2\pi X/\ell), \cos(2\pi X/\ell), \dots, \sin(2\pi MX/\ell), \cos(2\pi MX/\ell)] \cdot [V_X, D_{XX}, \lambda, B_0(t), A_1(t), B_1(t), \dots, A_M(t), B_M(t)]^T + w(X, t) \quad (5.8)$$

式(5.8)右辺第1項のベクトルをすべての観測地点についてまとめてマトリックス表示すると、フィルター理論の観測行列はこの例の場合次式のようになる：

$$H(t) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & \cdots & \sin(2\pi MX_1/\ell) & \cos(2\pi MX_1/\ell) \\ & & & & \cdots & & \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \cdots & \sin(2\pi MX_N/\ell) & \cos(2\pi MX_N/\ell) \end{bmatrix} \quad (5.9)$$

また物理量 $V_X$ ,  $D_{XX}$ ,  $\lambda$ が観測される場合には、その行を式(5.9)追加すればよい。例えば、 $V_X$ が観測されるときは  $V_X(t)=[1, 0, 0, 0, \cdots, 0] \cdot X(t)$  と表されるから、この行を式(5.9)の第1行に追加する。

#### 適用例(1)

ここでは模擬発生データを次のようにつくる：  
：システム雑音として式(5.4)の $E_m(t), F_m(t)$ に平均 0、標準偏差0.005 の正規乱数を与え、 $V_X = 1.0(\text{m/day})$ ,  $D_{XX} = 0.5(\text{m}^2/\text{day})$ ,  $\lambda = 0.01(1/\text{day})$ とし、濃度の初期分布は図-5.1のように実線で与え、式(5.4)をルンゲ・クッター・ギル法により数値解を求めたものを式(5.1)に従う模擬発生濃度分布とし、これらの値を以後真値として取り扱う。なお、実際に各地点で観測される濃度は上述の真値に平均 0、標準偏差0.01の観測雑音を加わったものである。また物理パラメータが観測される場合には観測値は真のパラメータの10%の2乗の分散をもつ雑音を加わっている。観測点は図中に矢印で示したように

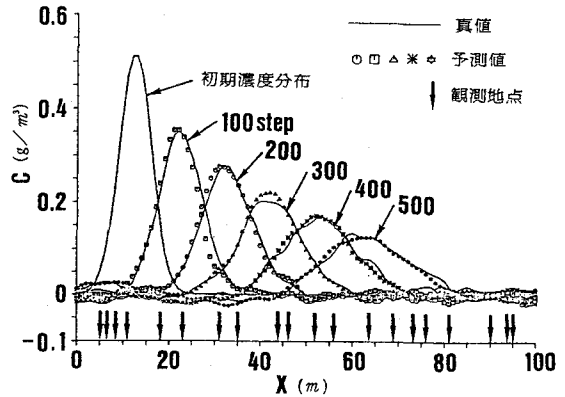


図-5.1 模擬発生濃度（真値）とその予測値

ランダムに20地点とした。まず最初は $V_X$ ,  $D_{XX}$ ,  $\lambda$ の観測はないとし、観測時間間隔は 10ステップ(1day)おきに、またフーリエ級数の項数を $M=20$ とした場合の予測を図-5.1に100ステップおきに示している。

次に、図-5.2にパラメータが観測される場合の、また図-5.3には観測時間間隔が異なる場合の濃度予測精度 $J$ を示している。この場合、 $J$ としては次式による予測残差の分散を用いている：

$$J_t = \left\{ \sum_X [\hat{c}(X, t | t-i) - c(X, t)]^2 \right\}^{1/2} / N_1 \quad (5.10)$$

$$J = \sum_t J_t / N_2 \quad (5.11)$$

ここに、 $c(X, t)$ ：濃度の真値、 $\hat{c}(X, t | t-i)$ ： $(t-i)$ 時点までの観測量が得られた場合の濃度 $c(X, t)$ の予測値、 $N_1$ ：予測精度評価地点数で、この場合0mから100mまで1mおきに 101地点、 $N_2$ ：予測精度評価時点数で、この場合100時点から500時点までの100時点おきの5時点をとった。

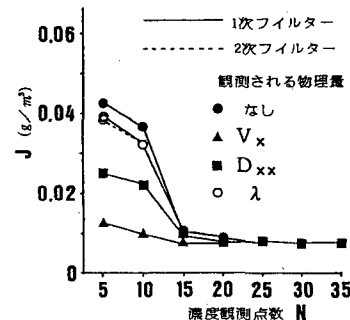


図-5.2 パラメータの観測の有無と予測精度

#### 適用例(2)

図-5.4に示されるように物理パラメータ( $V_X, D_{XX}, \lambda$ )が $X=30\text{m}$ を境として変化する場合を想定し適用例(1)と同じ手法を適用する。まず基礎式を粒子移動法<sup>86)</sup>により  $X=30\text{m}$ でパラメータが変化する場合の確率移流分散現象を模擬発生させた。このとき、 $\varepsilon$ には平均値0、標準偏差0.01の正規乱数を与え、数値計算の時間

間隔  $\Delta t = 0.1(\text{day})$  として、500時点ほど濃度  $c(X, t)$  を計算する。これを図-5.4の実線に示している。これに平均値0、標準偏差 0.01 の正規乱数を観測雑音として加えたものを実際に各地点で観測される濃度とした。ここでフィルター理論で濃度予測を行う場合のパラメータ  $V_X, D_{XX}$ ,  $\lambda$  の初期値には図-5.4の  $0 < X < 30\text{m}$  の区間での真値の50%を、またフーリエ係数  $B_0, A_m, B_m$  の初期値には、初期濃度分布をフーリエに級数展開したときの係数の50%の値を与えた。濃度観測点は図中の矢印のようにランダムに20点、サンプリング時間間隔は1ステップ(0.1day)とした。結果を図-5.4に示している。局所的にパラメータが変化する場合でも精度良く濃度分布形状を予測している。パラメータの同定結果は小刻みに変化するが、これはパラメータを逐次変化させることにより、局所的にパラメータが変化する場合の濃度分布に追従させようとするためである。このため、システム雑音の共分散行列の見積りを適切に行うことが濃度予測の精度向上に大きく影響することがわかる。このほかパラメータが時空間的に一定の場合の前例とを比較すると、局所的にパラメータが変化する場合には、サンプリング時間間隔を小さくすると精度が高くなることなどが示されている<sup>87)</sup>。

#### (5.2.2-2) フーリエ級数展開による2次元移流分散-1次 反応方程式へのフィルタリング手法の適用

基礎式は(3.10)において  $D_{XX}, D_{YY}$  を場所的に一定とし、1反応項さらに前節と同様にシステム雑音項  $\varepsilon(X, Y, t)$  を加えたものを考える。濃度  $c(X, Y, t)$  および  $\varepsilon(X, Y, t)$  を次のような2次元フーリエ級数に展開する：

$$c(X, Y, t) = A_{00}(t) + \sum_{m=1}^M \sum_{n=0}^N [A_{mn}(t) \cos F_1(X, Y, m, n) + B_{mn}(t) \sin F_1(X, Y, m, n)] \\ + \sum_{m=0}^M \sum_{n=1}^N [C_{mn}(t) \cos F_2(X, Y, m, n) + D_{mn}(t) \sin F_2(X, Y, m, n)] \quad (5.12)$$

$$\varepsilon(X, Y, t) = \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N [E_{mn}(t) \cos F_1(X, Y, m, n) + F_{mn}(t) \sin F_1(X, Y, m, n) \\ + G_{mn}(t) \cos F_2(X, Y, m, n) + H_{mn}(t) \sin F_2(X, Y, m, n)] \quad (5.13)$$

$$F_1(X, Y, m, n) = 2\pi mX/\ell_X + 2\pi nY/\ell_Y, \quad F_2(X, Y, m, n) = 2\pi mX/\ell_X - 2\pi nY/\ell_Y \quad (5.14)$$

ここに、 $A_{mn}, B_{mn}, C_{mn}, D_{mn}, E_{mn}, F_{mn}, G_{mn}, H_{mn}$  :  $c$  および  $\varepsilon$  の波数  $m, n$  に関するフーリエ係数、

$\ell_X, \ell_Y$  :  $X, Y$  軸方向の基本波長、 $M, N$  : 組み込むフーリエ級数の項数

式(5.12)、式(5.13)を、パラメータを一定とし1次反応項とシステム雑音を加えた式(3.10)に代入して、波数  $m, n$  のフーリエ係数に関する連立常微分方程式に変形すると次式を得る：

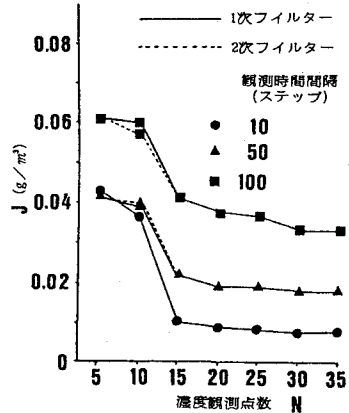


図-5.3 観測時間間隔が異なる時の予測精度

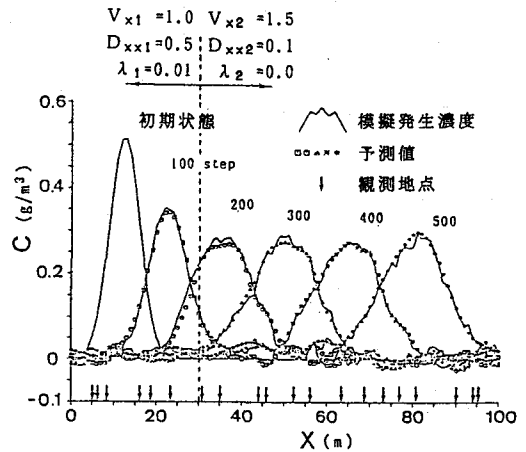


図-5.4 パラメータが急変する場合の予測状況

$$\begin{bmatrix} dA_{mn}(t)/dt \\ dB_{mn}(t)/dt \\ dC_{mn}(t)/dt \\ dD_{mn}(t)/dt \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -P_{mn} & -Q_m & 0 & 0 \\ Q_m & -P_{mn} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -P_{mn} & -Q_m \\ 0 & 0 & Q_m & -P_{mn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{mn}(t) \\ B_{mn}(t) \\ C_{mn}(t) \\ D_{mn}(t) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} E_{mn}(t) \\ F_{mn}(t) \\ G_{mn}(t) \\ H_{mn}(t) \end{bmatrix} \quad (5.15)$$

$$\text{ここに、} P_{mn} = D_{xx} \left( \frac{2\pi m}{\ell_x} \right)^2 + D_{yy} \left( \frac{2\pi n}{\ell_y} \right)^2 + \lambda, \quad Q_m = V_x (2\pi m / \ell_x) \quad (5.16)$$

同定すべき状態量は  $V_x, D_{xx}, D_{yy}, \lambda, A_{00}(t)$ 、フーリエ係数  $A(t)_{mn}, B(t)_{mn}, C(t)_{mn}, D_{mn}(t)$  である。したがってシステム状態量  $X(t)$  の次元数は  $(5+4MN+2M+2N)$  となる。観測量として、2次元空間に任意に配置された観測点  $(X, Y)_j, (j=1 \sim M_p)$  から観測雑音  $w$  を含んだ汚染物質濃度  $c(X, Y, t)$  が、あるサンプリング時間間隔で定時的に観測されるとすると、

$$c(X, Y, t) = [0, 0, 0, 0, 1, \dots, \cos F_1(X, Y, M, N), \sin F_1(X, Y, M, N), \cos F_2(X, Y, M, N), \sin F_2(X, Y, M, N)] \cdot [V_x, D_{xx}, D_{yy}, \lambda, A_{00}(t), \dots, A_{MN}(t), B_{MN}(t), C_{MN}(t), D_{MN}(t)]^T + w(X, Y, t) \quad (5.17)$$

以後は、式(5.15)を線形化してフィルタ理論を適用すれば、各時点毎に  $X(t)$  の最適推定値が求められ、これを用いて汚染物質濃度  $c(X, Y, t)$  の予測が行われる。

### 適用例(3)

汚染物質の模擬発生は以下のようにした。まず次の矩形分布を考える：

$$c(X, Y, 0) = \begin{cases} c_0 & (X_1 \leq X \leq X_2, Y_1 \leq Y \leq Y_2) \\ 0 & (0 \leq X < X_1, X_2 < X \leq \ell_x, \\ & 0 \leq Y < Y_1, Y_2 < Y \leq \ell_y) \end{cases} \quad (5.18)$$

ここで、 $c_0 = 50(\text{g}/\text{m}^3)$ 、 $X_1 = 0.0(\text{m})$ 、 $X_2 = 1.0(\text{m})$ 、 $Y_1 = 249.5(\text{m})$ 、 $Y_2 = 250.5(\text{m})$  とし、また式(1)の  $V_x = 10.0(\text{m}/\text{day})$ 、 $D_{xx} = 300.0(\text{m}^2/\text{day})$ 、 $D_{yy} = 100.0(\text{m}^2/\text{day})$ 、 $\lambda = 0(1/\text{day})$ 、離散時間間隔  $\Delta t = 0.1(\text{day})$ 、 $\ell_x = 1500(\text{m})$ 、 $\ell_y = 500(\text{m})$ 、フーリエ級数の項数  $M = N = 10$  を与え、システム雑音項  $\varepsilon(X, Y, t)$  を除いて解析的に求めた100ステップ後の濃度分布を改めて模擬発生濃度の初期分布とした。この初期分布をもとに式(5.15)の係数  $E_{mn}(t)$ 、 $F_{mn}(t)$ 、 $G_{mn}(t)$ 、 $H_{mn}(t)$  に平均値0、分散  $\sigma_v^2 = (4 \times 10^{-5})^2$  を与えて濃度を500時点ほど模擬発生させたものを真値とする。この模擬発生濃度分布の100ステップ後と300ステップ後の形状を図-5.5の実線に示している。なお、実際に各観測点で観測される濃度は上述の真値にさらに平均0、標準偏差  $2 \cdot 10^{-3}$  の観測雑音を加わったものである。以上の模擬発生濃度分布に対して、上で述べた手法により濃度分布の予測を行う。この場合、状態量  $X(t)$  の初期値には真値の50%の値を与え、観測点は図-5.5の様に12地点、サンプリング時間間隔は10ステップおき、組み込むべきフーリエ級数の項数を  $M = N$

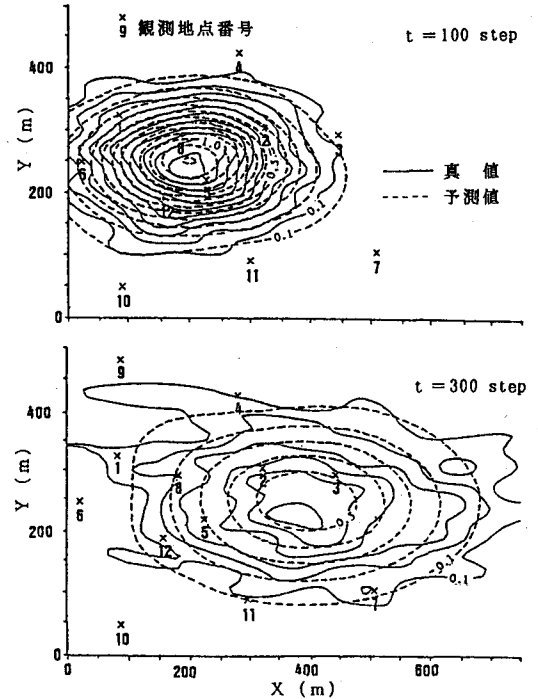


図-5.5 2次元移流分散-1次反応過程への適用例

=10とした。本手法による10ステップ先の予測値の分布を図-5.5の破線で示している。適用結果を見ると、実線で示す真値はシステム雑音 $\varepsilon(X,Y,t)$ の影響を受けて、時点の進行とともに分布の乱れが大きくなっているが、破線で示す本手法による10ステップ先の予測値を見ると、高周波成分の小さな変動成分の予測は困難なものの、時点の進行とともに濃度分布が乱れても濃度分布の形状の予測は良好である。

#### 6. 数値シミュレーションとフィルタリング手法によるモニタリングシステムの計画と実時間予測

汚染物質の輸送-化学反応モデルを実際の現場に適用するには、3.で述べた化学反応モデル中のパラメータの評価、4.で述べた流れ場の不確定性の取扱などが難しく、事前の予測に対して「測定しなければ判らない」側面を持っている。「モデルと実際」の間を埋めるためには絶えず両者の間を繰り返して検討することが必要である。すなわち、①流れの確率場の発生、②汚染物質の輸送-化学反応過程のシミュレーション、③観測項目、観測位置、サンプリング時間間隔の設定、④シミュレーション結果を真値として、計画の観測体制で予測した場合の精度評価、⑤精度が不十分な場合には再度観測体制の検討、⑥他の流れの確率場あるいは化学反応モデルのパラメータに対して同様の検討を行う。このほか、観測データの時系列に平常と異なった信号が付加された場合、これを正常な変動傾向なのかあるいは何か異常が発生しているのかを識別しなければならない状況が生じる。このような場合、時系列に予測モデルを適用し、1時点先の予測値と実際の観測値との差（イノベーション）の統計的性質を調べ、異常の検出を尤度比を使って行う方法がある。地下水汚染のモニタリングを行う上で適用を検討するのも興味深い。紙面の関係上、詳細は割愛するが文献88)を参照されたい。

#### 7. むすび

本稿では最近の地下水汚染の現状のサマリーとこれを解析するために必要と思われる概念、およびモニタリングを含めて今後研究されるべき事柄に付いて述べた。地下水流動あるいはこれを輸送の場とする地下水汚染はきわめて複雑な現象である。ここで述べた地下水汚染のモニタリングに対するアプローチは見方によると現実を単純化した数学的手法に偏っているかも知れないが、地下水汚染のモニタリングの目的は「まず、最終的に何が欲しいのかを明らかにすることであり、ついでこの最終目的を達成するために、得られる情報を有効にフィードバックすること」であるという点では異論はないものと思う。そのときに数理的なモデルを適用するのであれば、フィルタリング手法は1つの方法としては有効で、積極的に検討されてもよい方法といえよう。このとき地質学の専門家や地球化学の専門家とともに、得られた結果に対する解釈を行う上で有効な討議を行うことが出来れば、よりベターなフィードバックが可能となろう。今後、益々学際的な研究チームが組織され、問題解決への努力がなされることが必要である。なお、筆者の浅学の余り引用文献の網羅は十分でないと思われる。この点関係の各位に深謝する次第である。このほか、参考文献89),90)にはより広範な地下水水質に関する記述があるので、参考にされたい。

#### 謝辞:

本稿をまとめるにあたり、九州大学教養部化学教室横山拓史助教授、同図学教室広城吉成助手、工学部地熱開発センター糸井龍一助手には有益な御助言をいただいた。また筆者が所属する上水工学及び水資源講座の初井和朗、河村明両助手には彼らの研究成果をまとめていただき、大石技官には作図の労を煩わした。また訪問中のスウェーデン・ルンド大学大学院生のJoakim Malm氏には熱心にディスカッションに参加していただいた。さらには信州大学教養部藤縄克之教授には、地下水学会誌登載前にも拘らず快く原稿<sup>22)</sup>をご紹介いただいた。ここに記して心より感謝致します。

# 参考文献

- 1) 田瀬則雄: 地下水汚染(2)－日本における地下水汚染の事例と発生の背景－, 地下水学会誌第30巻第2号, pp. 103-108, 1988
- 2) 村岡浩爾: 最近の地下水汚染について, 土木学会論文集, 第405号/Ⅱ-1, pp. 25-41, 1989
- 3) 杉戸大作: 地下水汚染, 水道協会雑誌, 第52巻, 第10号, pp. 53-61, 1983
- 4) 横田 勇: トリクロロエチレン等塩素化炭化水素類の分配係数の予測, 水道協会雑誌, 第59巻, 第1号 pp. 20-24, 1990
- 5) 早川哲夫: 水質汚濁防止法の改正と地下水質保全 水道協会雑誌, 第58巻, 第11号, pp. 29-39, 1989
- 6) 神野健二、上田年比古、初井和朗、大石秀人、安田裕: トリクロロエチレンによる地下水汚染についての水文地質学的考察, 地下水学会誌, 第28巻, 第3号, pp. 113-125, 1986
- 7) 地下水学会秋季講演会講演要旨集－地下水汚染シンポジウム－: 地下水学会, 1989
- 8) 平田健正: 地下水汚染(4)－有機塩素化合物による地下水汚染－, 地下水学会誌, 第30巻, 第4号, pp. 223-230, 1988
- 9) 小林悦夫: 地下水汚染(6)－地下水汚染対策への行政的アプローチ－, 地下水学会誌, 第32巻, 第1号, pp. 95-102, 1989
- 10) 新藤静夫: 地下水汚染(1)－地球科学的立場からのアプローチ－, 地下水学会誌, 第30巻, 第1号, pp. 35-42, 1988
- 11) 村岡浩爾: 地下水汚染(7)－地下水汚染の発生機構と汚染分布の予測－, 地下水学会誌, 第31巻, 第4号, pp. 229-236, 1989
- 12) 中辻啓二: 有機塩素化合物による地下水汚染の時間的・空間的拡がり, 土木学会論文集, 第367号/Ⅱ-8, pp. 145-152, 1987
- 13) 川田邦彦、横山ひろみ、尾崎邦雄: 新潟平野中央部における低沸点有機塩素化合物による地下水汚染 水質汚濁研究, 第12巻, 第5号, pp. 306-312, 1989
- 14) 有機ハロゲン化合物による地下水汚染とその制御対策: 日本水質汚濁研究協会とけい、日本水質汚濁研究協会, 1984
- 15) 平田健正: 土壌中の揮発性有機塩素化合物の挙動 水質汚濁研究, Vol. 12, No. 11, pp. 12-18, 1989
- 16) 特集－「地下水汚染」: 水質汚濁研究, Vol. 8, No. 5, pp. 264-295, 1985
- 17) 李 東勲、田中信寿、神山桂一: 廃棄物埋め立て層内におけるトリクロロエチレンの輸送現象に関する研究－湿潤廃棄物中のガスによる輸送並びに飽和水による輸送－, 衛生工学研究論文集, 第26巻, pp. 61-70 1990
- 18) 「地下水質保全対策調査」: 昭和59年度環境庁委託業務結果報告書, 1985
- 19) F. Schwillie: Migration of organic fluids immiscible with water in the unsaturated zone edited by B. Yaron, G. Dagan, and J. Goldschmid Pollutants in porous media: The unsaturated zone between soil surface and groundwater-, Springer-Verlag, pp. 27-48, 1984
- 20) G. H. Bolt and M. G. M. Bruggenwert 著, 岩田進午他訳: 土壌の化学, 学会出版センター, pp. 15-22, pp. 267-286, 1980
- 21) 田瀬則雄: 浅間山北麓における殺菌剤PCNBによる地下水汚染, 地下水学会誌, 第31巻, 第1号, pp. 31- 37, 1989
- 22) 藤縄克之、飯塚宏栄: 潜在的地下水汚染源としての農業, 地下水学会誌, 第32巻, 第3号, 1990、登載予定
- 23) P. Lagas, B. Verdam, and J. P. G. Loch: Threat to groundwater quality by pesticides in The Netherlands, Quantity and Quality, IAHS Publication No. 188, Oct., pp. 171-180, 1989
- 24) 山田國廣: ゴルフ場亡国論、新評論, 1989
- 25) 椿東一郎: 水理学Ⅱ, 森北出版, pp. 173-195, 1974
- 26) D. R. F. Harleman & R. R. Rumer: Longitudinal and lateral dispersion in an isotropic porous medium, Journal of Fluid Mechanics, vol 16, part 3, pp. 385-394, 1963
- 27) P. G. Saffman: A theory of dispersion in a porous media, Journal of Fluid Mechanics, pp. 67-74, 1959
- 28) 神野健二: 浸透層内の縦方向分散係数および細管モデルについて, 地下水学会誌, 第21巻, 第2号 pp. 55-71, 1979
- 29) 武内等: 確率モデルによる多孔体内の流れのシミュレーション, 土木学会論文集, 第187号,

- pp.79-93, 1971
- 30) Jacob Bear: *Hydraulics of Groundwater*, McGraw-Hill Inc. , pp.263-276, 1979
- 31) Wolfgang Kinzelbach: *Groundwater Modelling*, Elsevier, p.201, 1986; 上田年比古監訳: パソコンによる地下水解析, 森北出版, pp.169-171, 1990
- 32) 藤間聡: 鉛直二次元多層被圧帯水層における巨視的分散現象に関する研究, 土木学会論文集, 第369/II-5, pp.129-138, 1986
- 33) 藤間聡: 地下水パラメータの推定に関する基礎的研究 (九州大学学位論文), pp.48-89, 1989
- 34) K. Fujinawa: Asymptotic solutions to the convective-dispersion equation and Powell's optimization method for evaluation groundwater velocity and dispersion coefficient from observed data of single dilution tests *Journal of Hydrology*, vol.62, pp.333-353, 1983
- 35) 初井和朗、細川土佐男、神野健二、伊藤敏朗: 海岸帯水層における鉛直塩分濃度分布に基づく横方向分散定数の推定方法, 土木学会論文集, 第411号/II-12, pp.45-53, 1989
- 36) Wolfgang Kinzelbach and W. Schafer: Coupling of chemistry and transport, Quantity and Quality, IAHS Publication No.188, Oct., pp.237-259, 1989
- 37) Jacob Rubin: Transport of reacting solutes in porous media: Relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions, *Water Resources Research*, vol.19, No.5, pp.1231-1252, 1983
- 38) M.T.V. Genuchten and R.W. Cleary: Movement of solutes in Soil-Computer simulation and laboratory results, *Soil Chemistry: B-Chemical models* (edited by G.H. Bolt), Elsevier Science, chapt.10, pp.349-386, 1979
- 39) 20)に同じ, pp.57-59, 1980
- 40) 日本土壌肥科学会編: 土壌の吸着現象-基礎と応用-, 博友社, pp.5-58, 1985
- 41) H.D. Schulz and E.J. Reardon: A combined mixing cell/analytical model to describe two-dimensional reactive solute transport for unidirectional groundwater flow, *Water Resources Research*, VOL.19, NO.2, pp.493-503, 1983
- 42) 20)に同じ, pp.15-22, 1980
- 43) 合田健: 水質工学-基礎編-, 丸善, pp.46-52, 1975
- 44) 宗宮功: 自然の浄化機構, 技報堂, p.22, 1990
- 45) W. Kinzelbach, W. Schafer and J. Herzer: Numerical modelling of nitrate transport in a natural aquifer, *Contaminant Transport in Groundwater*, Baikema, Rotterdam, ISBN 9061918790, pp.191-198, 1989
- 46) 44)に同じ, pp.63-84
- 47) 藤縄克之: 地下水汚染(3)-地下水汚染機構-, 地下水学会誌, 第30巻, 第3号, pp.169-178, 1988
- 48) 43)に同じ, pp.120-125
- 49) 橋本奨: 高機能型活性汚泥法, 技報堂出版, pp.145-152, 1989
- 50) 松本聡: 土壌の浄化能に係わる諸特性、水質汚濁研究 Vol.10, No.7, pp.388-393, 1987
- 51) 新井重光、杉原進: 土壌中における窒素・リンの挙動 水質汚濁研究, Vol.10, No.7, pp.402-406, 1987
- 52) 西尾道徳: 土壌微生物とどうつきあうか, 農文館, pp.52-54, 1988
- 53) 「土の世界」編集グループ編: 土の世界, 朝倉書店 pp.63-66, 1990
- 54) 川島博之、鈴木基之: 河床付着性生物膜による脱窒 水質汚濁研究, 第9巻, 第4号, pp.225-230, 1986
- 55) J.P. Delhomme: Spatial variability and uncertainty in groundwater flow parameters: A statistical approach, *Water Resources Research*, VOL.15, NO.2, pp.269-280, 1979
- 56) S.P. Neuman and S. Yakowitz: A statistical approach to the inverse problem of aquifer hydrology -1. Theory-, *Water Resources Research*, VOL.15, NO.4, pp.845-860, 1979
- 57) S.P. Neuman, G.E. Fogg and E.A. Jacobson: # -2. Case study-, *Water Resources Research*, VOL.16, NO.1, pp.33-58, 1980
- 58) S.P. Neuman: # -3. Improved solution method and added perspective, *Water Resources Research*, VOL.16, NO.2, pp.331-346, 1980

- 59) 古市徹:環境移流拡散現象の解析手法と数値シミュレーションに関する研究(京都大学学位論文)  
pp.172-190,1984
- 60) 33)に同じ:pp.16-47,1989
- 61) 原田守博:不均質場における不圧地下水状態の時空間変動過程に関する研究(名古屋大学学位論文)  
pp.98-131,1989
- 62) 堀野治彦、丸山利輔:年間地下水水位の空間変動特性、地下水学会誌、第32巻、第2号、pp.81-90,1990
- 63) 日野幹雄:スプレッド解析、朝倉書店、pp.152-153、1977
- 64) L.Smith and R.A.Freeze:Stochastic analysis of steady state groundwater flow in a bounded domain, 2. Two-dimensional simulations, Water Resources Research, VOL.15, NO.6, pp.1543-1559, 1979
- 65) 神野健二、上田年比古、鶴田明寛、平野文昭:透水量係数の空間分布および2次元確率微分方程式の自己回帰係数の推定、第29回水理講演会論文集、pp.881-886,1985
- 66) 古市徹・林田貴範:地下水汚染(5)ー地下水汚染予測のための逆問題ー、地下水学会誌、第31巻、第1号、pp.45-55,1989
- 67) G. Dagan:Analysis of flow through heterogeneous random aquifers, 2. Unsteady flow in confined formations, Water Resources Research, VOL.18., NO.5, pp.1571-1585,1982
- 68) 犬井鉄郎:偏微分方程式とその応用、コロナ社、pp.241-304,1970
- 69) 平野文昭:広領域における透水量係数および非定常地下水頭の空間分布の推定に関する基礎的研究(九州大学学位論文)、1986
- 70) F.W. Schwartz:Macroscopic dispersion in porous media;The controlling factors, Water Resources Research, VOL.NO.4,pp.743-752,1977
- 71) G.Dagan:Stochastic modelling of groundwater flow by unconditional and conditional probabilities,2.The solute Transport, Water Resources Research, VOL.18,NO.4,pp.835-848, 1982
- 72) L.W. Gelhar and C.L. Axness:Three-dimensional stochastic analysis of macro-dispersion in aquifers, Water Resources Research, VOL.19, NO.1, pp.161-180, 1983
- 73) G.Dagan:Solute transport in heterogeneous porous formations, Journal of Fluid Mechanics, 145, pp.151-177, 1984
- 74) G.Dagan:Theory of solute transport by groundwater, Annual Review, Fluid Mechanics 19, pp.183-215, 1987
- 75) G.Dagan:Time-dependent macrodispersion for solute transport in anisotropic heterogeneous aquifers, Water Resources Research, VOL.24, pp.1491-1500, 1988
- 76) P.Salandon and A.Rinaldo:The influence of the form of the log-conductivity covariance on non-Fickian dispersion in random permeability fields, International Journal for Numerical Methods in Engineering, VOL.27, pp.185-193, 1989
- 77) D.L.Koch, R.G.Cox, H.Brtenner and J.F.Brady :The effect of order on dispersion in porous media,Journal of Fluid Mechanics, vol.200,pp.173-188, 1989
- 78) 森澤真輔:放射性廃棄物地中処分場の立地選定に関する工学的研究(京都大学学位論文)、第5章、pp.202-239,1977
- 79) 藤原正弘、小柳秀明、佐々木一郎:水質モニタリングの現状と課題、水質汚濁研究、vol.10、No.5、pp.276-281,1987
- 80) 松本幸雄:水質環境モニタリング技術の処理、蓄積と利用の現状、水質汚濁研究、vol.10、No.5、pp.282-286,1987
- 81) 宗官功、津野洋:水質モニタリングのあり方ー水域環境資源の保全と創造のためにー、水質汚濁研究 vol.10, No. 5、pp.287-290,1987
- 82) 古田正次:水質モニタリングの実際ー愛知県における連続測定による環境水質モニタリングについて、水質汚濁研究、vol.10, No.5、pp.291-294,1987
- 83) 小林悦夫:水質モニタリングの実際ー地下水環境モニタリングの実際、水質汚濁研究、vol.10、No.5、pp.297-300,1987
- 84) M. Athans, R.O.Wishner and A. Berolini: Suboptimal state estimation for continuous-



- time nonlinear systems from discrete noisy measurements, IEEE Transactions on Automatic Control, VOL. AG-13, NO. 5, pp. 504-514, 1968
- 85) 吉永宙司、河村明、神野健二、上田年比古: 2次フィルタ-による定係数一次元確率移流分散方程式の濃度予測について、第33回水理講演会論文集、pp. 211-216, 1989
- 86) 神野健二、上田年比古: 粒子の移動による移流分散方程式の数値解法の検討、土木学会論文集、pp. 45-53, 1978
- 87) K. Jinno, A. Kawamura, T. Ueda and H. Yoshinaga: Prediction of the concentration distribution of groundwater pollutants, IAHS Publication, No. 188, Oct., pp. 131-142, 1989
- 88) 上田年比古、河村明、神野健二: 適応的カルマンフィルタ-による異常値検出について、土木学会論文集、第363号/II-4, pp. 111-121, 1984
- 89) 山本荘毅著: 新版地下水調査法、古今書院、pp. 406-445, 1983
- 90) 建設産業調査会編: 地下水ハンドブック、pp. 131-149, pp. 199-207, pp. 619-635, 1979