

降雨浸透の影響を考慮した不飽和土壌中における 有機塩素化合物の鉛直輸送特性について

Vertical transport of chlorinated hydrocarbons in unsaturated zone
including effect of rainfall

江種伸之*・平田健正**・唐常源***

By Nobuyuki EGUSA, Tatemasa HIRATA and Changyuan TANG

Chlorinated hydrocarbons (CHCs) are highly volatile and little soluble in water, and can exist in unsaturated zone as vaporized, dissolved and undiluted non-aqueous phases. Therefore, it is of great importance to understand transport mechanism of CHCs with gas advection and diffusion in unsaturated zone, and then numerical analysis for vertical transport of CHCs in unsaturated zone including effect of rainfall was conducted. Vertical one-dimensional fluid flow equations and mass transport equations for water and gas phases, and two layer model for mass transfer between the phases were employed in the model presented. The results showed that, though gas phase transport is usually dominant during dry period in unsaturated zone, transport in water phase overcomes that in gas phase during rainwater percolating period.

Keywords: Trichloroethylene, rainfall, mass transfer, advection, diffusion

1. はじめに

トリクロロエチレン (TCE) のような有機塩素化合物 (CHC) による土壌・地下水汚染現場では、多くの場合に地下環境中でCHC原液が発見されている¹⁾。地下環境中に浸入した原液の挙動は、Schwille²⁾、Hirata & Muraoka³⁾、Kobus et al.⁴⁾によって詳しく研究されている。しかし、実際には不飽和土壌中に原液が滞留した状態で飽和帯まで達しておらず、そこから揮発・溶解したCHCが気相および液相中を拡がっている状況も報告されている¹⁾。この場合、原液は非移動性の汚染物質の供給源と考えられる。Sleep & Sykes⁵⁾は不飽和土壌中のTCE原液を汚染源とした場合のTCE流動解析を行い、不飽和土壌中におけるガス輸送を考慮することの重要性を示した。Mendoza & McAlary⁶⁾は不飽和土壌中ではガス輸送が液相中輸送より支配的であると考え、原液塊から揮発したTCEガスの輸送特性を室内実験および数値解析により解明した。その結果、透過性の高い土壌中ではガスの移流が非常に重要な輸送因子であることを明らかにした。また、江種・神野⁷⁾はテトラクロロエチレン (PCE) 原液が不飽和土壌中に滞留している状況を想定して数値解析を行い、液相-気相間での揮発・溶解過程が不飽和土壌中でのPCEの存在状態に大きな影響を及ぼすことを示した。

以上のように、不飽和土壌中に滞留している原液から揮発・溶解したCHCの輸送特性に関しては種々の研究が行われているが、これらは地表面からの降雨や蒸発の影響を考慮していない。しかし、実際の現場にお

* 正会員 工博 和歌山大学助手 システム工学部 環境システム学科 (〒640和歌山市栄谷930)

** 正会員 工博 和歌山大学教授 同上 (同上)

*** 理博 千葉大学助教授 環境リモートセンシング研究センター (〒263千葉市稲毛区弥生町1-33)

ける雨水の地下浸透が地下環境中でのCHCの鉛直輸送に大きな影響を与えていると予想される。そこで、本研究では不飽和帯に滞留している非移動性と仮定した原液から揮発・溶解したTCEの降雨時における鉛直方向の輸送特性を数値シミュレーションにより検証した。

2. 数値シミュレーションモデル

不飽和土壌中でのCHC輸送過程を表すシミュレーションモデルは、本研究では原液を非移動性のCHCの供給源と考えているため、液相および気相中での流体移動および物質輸送を考える2相流動モデルとなる。

2. 1 流体移動の基礎式

流体移動の基礎式には、Parker et al.⁸⁾の理論に基づいて誘導した次式を用いる。なお、シミュレーションは鉛直1次元で行い、鉛直上方に z 軸をとっている。

・水分移動の基礎式

$$C_{Lg} \frac{\partial h_g}{\partial t} + C_{LL} \frac{\partial h_L}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[k_L \left(\frac{\partial h_L}{\partial z} + 1 \right) \right] \quad (1)$$

・ガス移動の基礎式

$$\theta_g \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \rho_g C_{gg} \frac{\partial h_g}{\partial t} + \rho_g C_{gL} \frac{\partial h_L}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[k_g \rho_g \left(\frac{\partial h_g}{\partial z} + \frac{\rho_g}{\rho_L} \right) \right] + Q_g \quad (2)$$

ここに、下付き L は液相、 g は気相を表す。 $C_{Lg}(=\partial \theta_L / \partial h_g)$, $C_{LL}(=\partial \theta_L / \partial h_L)$, $C_{gg}(=\partial \theta_g / \partial h_g)$, $C_{gL}(=\partial \theta_g / \partial h_L)$: 各流体比容量 [1/m] であるが、 C_{LL} は飽和帯では比貯留係数 S となる。 h_L, h_g : 土壌水分および土壌ガスの圧力水頭 [m] , θ_L, θ_g : 体積含水率および気相率, k_L : 透水係数 [m/sec] , k_g : 土壌ガスの透過係数 [m/sec] , ρ_L, ρ_g : 土壌水分および土壌ガス密度 [kg/m³] , Q_g : source-sink項 [kg/m³/sec] である。水分移動の基礎式(1)では、CHCは難溶解性で飽和溶解度が非常に小さいため(例えば20℃でTCE:1.1kg/m³)、CHCの溶解による土壌水分の密度効果は無視している。通常、各流体の圧力は2相間の毛管圧で結合されており、流体の移動は他の流体の移動に依存する。ただし、原液の移動は考えず、汚染物質の供給源としてのみ取り扱う場合には、原液相と液相または気相との間の毛管圧は無視できる。そこで、土壌の不飽和浸透特性に関しては、van Genuchten⁹⁾が提案した圧力水頭 h_L から相対水分率 θ_L を求める式を、毛管圧水頭 $h_{gL}(=h_g-h_L)$ から相対水分率 θ_L を求める式に拡張したものを用いる⁸⁾。なお、 h_{gL}, h_g, h_L は、それぞれの圧力 P_{gL}, P_g, P_L [kg/m/sec²] を $\rho_L g$ (g : 重力加速度) で除し、水頭の次元に換算したものである。

2. 2 物質輸送の基礎式

不飽和土壌中でのCHC輸送に関しては移流-分散方程式で表すことができる。

・液相中でのCHC輸送に関する基礎式

$$R_L \frac{\partial (\theta_L C_L)}{\partial t} + v_L' \frac{\partial (\theta_L C_L)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta_L D_L \frac{\partial C_L}{\partial z} \right] + Y_{DL} + Y_{VL} \quad (3)$$

・気相中でのCHC輸送に関する基礎式

$$R_g \frac{\partial (\theta_g C_g)}{\partial t} + v_g' \frac{\partial (\theta_g C_g)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta_g D_g \frac{\partial C_g}{\partial z} \right] + Y_{Dg} + Y_{Vg} \quad (4)$$

ここに、 C_L, C_g : 液相中CHCおよびCHCガス濃度 [kg/m³] , v_L, v_g : z方向の実流速 [m/sec] , R_L, R_g : 液相および気相中CHCの遅れ係数である。 D_L, D_z : 分散係数 [m²/sec] であり、土壌中の物質の分散過程は地層を構成している土粒子粒径や間隙を流れる流速によって規定されるため、Huyakorn et al.¹⁰⁾の定義に従った流速依存型で表される。 Y_{DL} : 原液相から液相への溶解率 [kg/m³/sec] , Y_{VL} : 気相から液相への溶解率 [kg/m³/sec] , Y_{Dg} : 原液相から気相への揮発率 [kg/m³/sec] , Y_{Vg} : 液相から気相への揮発率 [kg/m³/sec] である。ここで、液相－気相間での揮発・溶解率の間には $Y_{Vg} = -Y_{VL}$ の関係がある。また、式(2)中の Q_g とは $Q_g = Y_{Dg} + Y_{Vg}$ の関係にある。

2. 3 質量輸送過程

揮発、溶解といった界面での質量輸送過程は、これまで局所的平衡モデル⁶⁾や2相モデル^{9),11)}が用いられてきた。各モデルはAnderson et al.¹²⁾によって詳しく説明されている。今回の数値シミュレーションでは、液相および気相中でのCHCの輸送特性ならびに揮発・溶解過程の解明を目的としているため、液相－気相間での揮発・溶解過程、原液から液相への溶解過程および気相への揮発過程にはSleep & Sykes⁵⁾の2相モデルを用いる。

液相－気相間での揮発・溶解過程を表す式には、ある時点でのガス濃度とヘンリーの法則に従った気液平衡ガス濃度 ($H \cdot C_L$) との差に比例するとして次式で与えられる：

$$Y_{Vg} = -Y_{VL} = \theta_g \lambda_H (H C_L - C_g) \tag{5}$$

ここに、 H : 無次元のヘンリー一定数、 λ_H : 質量輸送係数（ガス発生速度） [1/sec] である。

原液相から液相への溶解率および気相への揮発率は、各相でのCHC飽和濃度とある時点での濃度との差に比例するとして次式で与えられる：

$$Y_{DL} = \theta_L \lambda_D (C_{Lmax} - C_L) \quad , \quad Y_{Dg} = \theta_g \lambda_V (C_{gmax} - C_g) \tag{6}$$

ここに、 λ_D : 質量輸送係数（原液溶解速度） [1/sec] , C_{Lmax} : CHCの飽和溶解度 [kg/m³] , λ_V : 質量輸送過程（原液揮発速度） [1/sec] , C_{gmax} : CHCガス飽和濃度 [kg/m³] である。

2. 4 数値計算方法

流体移動の基礎式中の圧力水頭の計算に関しては、陰形式の差分法¹³⁾を用いる。一方、物質輸送の基礎式である移流－分散方程式に関しては、移流項の離散化誤差の発生がなく、数値解の精度がよい粒子移動法（特性曲線法）^{14),15)}を用いる。

3. 数値シミュレーション

表-1に数値シミュレーションに用いた諸数値を、表-2に降雨条件を示している。降雨時の雨

水の地下への浸透過程や降雨後の地表面からの蒸発過程は、土壌の種類によって大きく変化する。すなわち、降雨時におけるCHCの鉛直輸送を数値シミュレーションする場合には、降雨強度や蒸発強度と土壌の不飽和浸透特性の関係が重要となる。本シミュレーションでは1ケーススタディとして、降雨強度、蒸発強度、降雨期間および不飽和浸透特性に唐ほかが行った実験条件¹⁶⁾を用いることにした。不飽和帯は厚さ1.7mの砂層で構成されており、降雨強度6.94×10⁻⁶m/secの雨が20日間に断続的に5回降る。降雨のない期間には3.78×10⁻⁸m/secの蒸発強度

表-1 数値シミュレーションに用いた諸数値

Parameter	Value
Saturated hydraulic conductivity of water (m/sec)	5.0×10 ⁻⁵
Saturated hydraulic conductivity of gas (m/sec)	3.0×10 ⁻²
Saturated water content (Porosity): θ_s	0.42
Residual water content: θ_r	0.15
Longitudinal dispersivity: α_L (m)	0.01
Molecular diffusion coefficient in water: D_L^* (m ² /sec)	1.515×10 ⁻⁹
Molecular diffusion coefficient in gas: D_g^* (m ² /sec)	1.0×10 ⁻⁵
Retardation factor: R_L, R_g	1.0
Henry constant: H	0.49
Mass transfer coefficient: $\lambda_H, \lambda_D, \lambda_V$ (1/sec)	2.0×10 ⁻⁶
Saturated TCE concentration in water: C_{Lmax} (kg/m ³)	1.1
Saturated TCE concentration in gas: C_{gmax} (kg/m ³)	0.54

表-2 降雨条件 (-: 降雨, +: 蒸発)

Time(minutes)	Rainfall or Evaporation rate(m/sec)
0 - 80	-6.94×10 ⁻⁶
80 - 4,000 (time1)	3.78×10 ⁻⁸
4,000 - 4,080	-6.94×10 ⁻⁶
4,080 - 10,080 (time2)	3.78×10 ⁻⁸
10,080 - 10,160	-6.94×10 ⁻⁶
10,160 - 15,560 (time3)	3.78×10 ⁻⁸
15,560 - 15,640	-6.94×10 ⁻⁶
15,640 - 19,940	3.78×10 ⁻⁸
19,940 - 20,020	-6.94×10 ⁻⁶
20,020 - 28,800	3.78×10 ⁻⁸

で地表面から蒸発が生じる設定にした。境界条件を表-3に示している。今回は鉛直上方に z 軸を取っているため、上部境界($z=1.7\text{m}$)が地表面、下部境界($z=0\text{m}$)が地下水面となる。以上の条件を用いて、地表面下 0.1m (地下水面上 1.6m)付近にトリクロロエチレン(TCE)原液が滞留している状況で、原液から揮発・溶解したTCEが気相および液相中を鉛直方向に輸送されていく様子を鉛直1次元モデルでシミュレーションした。なお、原液は $z=1.59\sim 1.61\text{m}$ 地点に存在しているとした。

図-1に2(time1),3(time2),4回目(time3)の降雨開始直前の液相中TCE濃度とTCEガス濃度の鉛直分布を示している。液相中濃度は原液滞留地点近傍で高くなっているが、高濃度域は非常に狭い範囲に限られ、周辺部では濃度が急激に低下している。一方、ガス濃度は原液滞留地点近傍では液相中濃度ほど高くない。また、周辺部でも急激な低下はなく、緩やかに低減している。図-2に各時点の液相-気相間での揮発・溶解率の鉛直分布を示している。この図から、原液滞留地点近傍では揮発が、周辺部では溶解が生じている様子がわかる。例えば、time3時点で考えてみると、原液滞留地点近傍の 1.56m 地点では、液相中濃度が 0.541kg/m^3 、ガス濃度が 0.0396kg/m^3 である。液相中濃度にヘンリー定数 0.49 をかけた気液平衡ガス濃度($H \cdot C_L$)は 0.265kg/m^3 となり、この値は実際のガス濃度よりも大きい。すなわち、この地点では気液平衡ガス濃度が実際のガス濃度よりも高く、液相中TCEの揮発が生じている。一方、周辺部の 1.0m 地点

では、液相中濃度が $6.39 \times 10^{-3}\text{kg/m}^3$ で、これにヘンリー定数をかけた気液平衡ガス濃度は $3.13 \times 10^{-3}\text{kg/m}^3$ である。この値は実際のガス濃度($8.83 \times 10^{-3}\text{kg/m}^3$)よりも小さいので、この地点ではTCEガスの溶解が生じている。このように周辺部でTCEガスの溶解が生じている現象は、液相中よりも気相中の輸送が卓越していることを示唆している。すなわち、滞留している原液から揮発・溶解した気相および液相中TCEのうち、液相中ではTCE輸送が大きくないので、原液滞留地点近傍では原液の溶解によって濃度は増加するが、周辺にはあまり広がって行かない。一方、ガス輸送は液相中輸送よりも大きいので、TCEガスが液相中TCEよりも早く周辺部に到達する。その結果、周辺部ではTCEガスの液相中への溶解が生じることになる。しかし、時間が経過するにつれて、はじめTCEガスの溶解が生じていた地点でも、溶解から揮発に変化してきている。これ

表-3 境界条件

	upper B.C.	lower B.C.
eq.(1)	$v_z = \text{rainfall or evaporation rate}$	$h_L = 0.0\text{m}$
eq.(2)	$h_g = 1.7 \times \rho_g \text{ m}$	impermeable
eq.(3)	flux=0	$\text{flux}_{L \rightarrow G} = \text{flux}_{G \rightarrow L}$
eq.(4)	$\text{flux}_{L \rightarrow G} = \text{flux}_{G \rightarrow L}$	flux=0

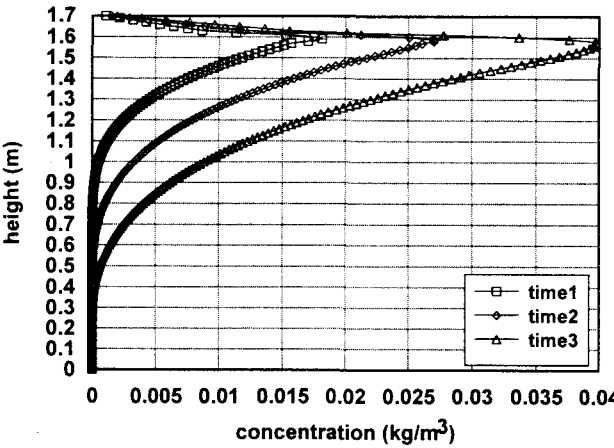
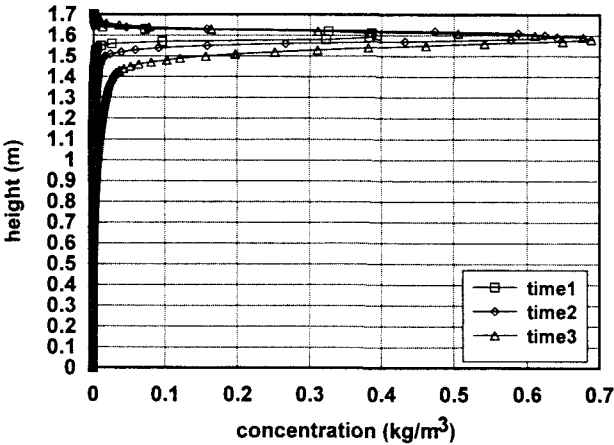


図-1 液相(上)および気相(下)中のTCE濃度の鉛直分布

は、ガス輸送が液相中輸送よりも卓越しているために、はじめはガスの溶解によって液相中濃度が増加していたが、時間が経過するにつれて降雨の影響による水分移動と液相中の分散現象によって液相中濃度の補給が行われ、実際のガス濃度よりも気液平衡ガス濃度が大きくなり、溶解から揮発に転じるためと考えられる。

図-3に4回目の降雨発生直前と終了直後の液相中および気相中フラックスの鉛直分布を示している。ここで、+が上方向の、-が下方向のフラックスを表している。降雨発生前には、原液滞留地点より上方では液相および気相中とも上方向を向いたフラックスが、下方では共に下方向を向いたフラックスが発生している。原液滞留地点近傍では、液相中のTCE濃度および濃度勾配が非常に大きいので、液相中フラックスが気相中よりも大きくなっている。しかし、下方に行くにつれて、濃度の減少とともにフラックスも急激に小さくなり、1.5m付近では気相中フラックスよりも小さくなっている。すなわち、原液の滞留地点近傍では液相中輸送が気相中よりも大きい、不飽和帯全域を通してみるとガス輸送が卓越していることがわかる。これは、液相中よりも2～3桁大きな分子拡散係数と土壌ガス圧および土壌ガス密度の変化によって生じる移流の影響である。降雨終了直後は、降雨の影響で不飽和土壌中全域で下向きの液相中フラックスが気相中よりも大きくなっている。すなわち、降雨期間中は降雨浸透の影響で土壌水分の移動が大きく、液相中輸送が卓越しているが、降雨のない期間には原液滞留地点近傍のみで液相中輸送が大きく、不飽和帯全域を通じてはガス輸送量が大きい。この結果と図-1,2から、今回のような降雨時間の短い雨が断続的に降るような状況では、降雨期間には液相中輸送が、降雨のない期間には気相中輸送が卓越する。そして、降雨のない期間が長い場合、液相中濃度の高い原液滞留地点近傍を除いて、

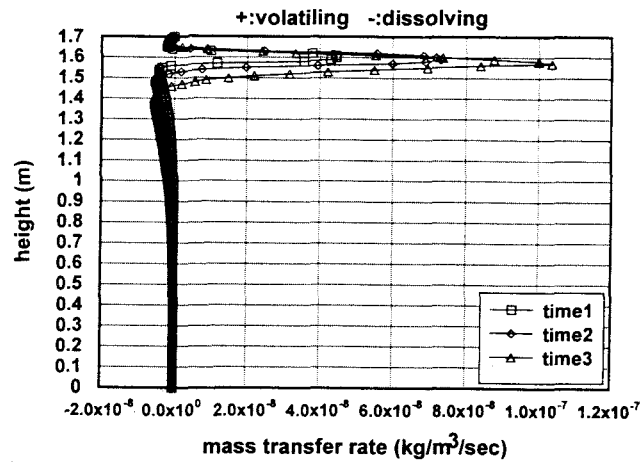


図-2 液相-気相間での揮発・溶解率の鉛直分布

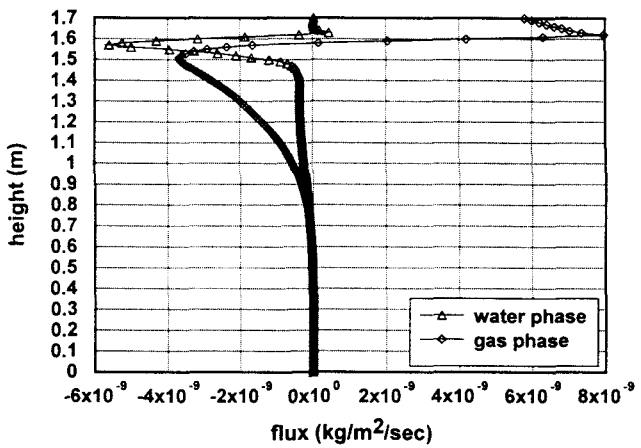
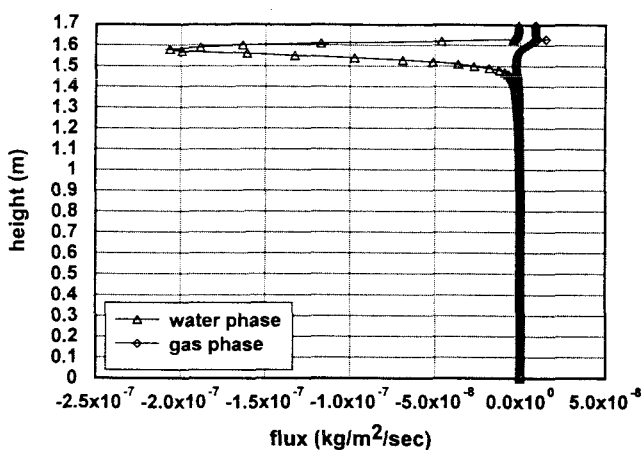


図-3 フラックスの鉛直分布（上：降雨発生直前，下：降雨終了直後）

不飽和帯全域ではガス輸送が支配的となり、ガス輸送が不飽和土壌中のTCEの存在状態により大きな影響を与えることになる。

次に、不飽和土壌中のTCE存在状態を決定しているガス輸送について考える。原液から揮発したTCEは土壌ガス圧および土壌ガス密度の変化によって生じる移流とガス濃度勾配によって生じる分散によって輸送される。図-4に4回目の降雨発生直前の気相中の移流および分散フラックスの鉛直分布を示している。これから、不飽和帯中全域を通じては移流フラックスよりも分散フラックスのほうが大きいことがわかる。すなわち、TCEガスは主に分散によって鉛直下方に運ばれていることになる。Mendoza &

McAlary⁶⁾は、透過度が高い場合 ($=8 \times 10^{-11} \text{m}^2$) にはガスの移流が輸送の主要因になるが、透過度の低い場合 ($=8 \times 10^{-12} \text{m}^2$) には分散による影響が大きくなることを示している。本シミュレーションに用いた砂固有の透過度は $5.6 \times 10^{-12} \text{m}^2$ なので、Mendoza & McAlaryの研究では透過度の低い場合に相当しており、原液から揮発したTCEガスは主に分散によって運ばれている今回の現象は、妥当な結果と考えられる。

4. おわりに

本研究では、不飽和帯に滞留している非移動性と仮定した原液から揮発・溶解したTCEの降雨時における鉛直方向の輸送過程を数値シミュレーションにより検証した。降雨条件としては、比較的降雨強度の強い雨が短時間に断続的に降る状況を想定した。この場合、降雨期間中には液相中輸送が不飽和土壌中におけるTCE輸送の主要因になるが、降雨のない期間にはガス輸送が液相中輸送よりも大きくなる。さらに、その期間が降雨期間よりも非常に長いことから、ガス輸送の不飽和土壌中におけるTCEの存在状態に与える影響が大きい。また、今回対象となった透過度程度の砂では、ガスの移流による影響は小さく、分散による輸送が不飽和土壌中でのTCE輸送に最も大きく影響する。

参考文献

- 1) 中牟田啓子ほか：環境化学，Vol.3，No.4，pp.717-727，1993.
- 2) Schwille,F：Dense chlorinated solvents, Lewis publishers, 1988.
- 3) Hirata,T and Muraoka,K：Water Research, Vol.22, No.4, pp.481-484, 1988.
- 4) Kobus,H et al.：Groundwater and subsurface remediation, Springer, 1996.
- 5) Sleep,B.E. and Sykes,J.F.：Water Resources Research, Vol.25, No.1, pp.81-92, 1989.
- 6) Mendoza,C.A. and McAlary,T.A.：Groundwater, Vol.28, No.2, pp.199-206, 1990.
- 7) 江種伸之・神野健二：水工学論文集，第39巻，pp.349-354，1995.
- 8) Parker,J.C. et al.：Water Resources Research, Vol.23, No.4, pp.618-624, 1987.
- 9) van Genuchten：Soil Science Society of America Journal, Vol.44, pp.893-898, 1980.
- 10) Huyakorn,P.S. and Pinder,G.F.：Academic Press, pp.186-187, 1983.
- 11) Vilker,V.L. and Parnas,R.S.：Water Resources Research, Vol.22, No.5, pp.812-818, 1986.
- 12) Anderson,M.A. and Parker,J.C.：Water, Air, and Soil Pollution, Vol.50, pp.1-18, 1990.
- 13) W.キンツェルバッハ [上田年比古監訳]：パソコンによる地下水解析，森北出版，1990.
- 14) 神野健二・上田年比古：土木学会論文報告集，Vol. 271, pp.45-53, 1978.
- 15) 靱井和朗：地下水学会誌，Vol.33, No.3, pp.177-184, 1992.
- 16) 唐常源ほか：日本地下水学会1996年秋季講演会講演要旨，pp.82-85，1996.

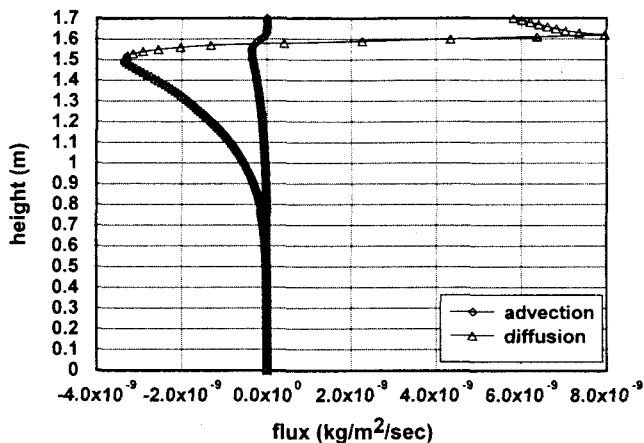


図-4 気相中の移流および分散フラックスの鉛直分布