

地下水位変動場におけるVOCsによる 地下空間汚染機構

UNDERGROUND CONTAMINATION MECHANIZEM OF VOCs UNDER OSCILLATING WATER TABLE

石井義裕¹・村岡浩爾²・玉井昌宏³

Yoshihiro ISHII, Kohji MURAOKA and Masahiro TAMAI

¹正会員 博士(工学) 大阪大学助手 工学部土木工学科 (〒565 吹田市山田丘2-1)

²正会員 工博 大阪大学教授 工学部土木工学科 (〒565 吹田市山田丘2-1)

³正会員 博士(工学) 大阪大学助教授 工学部土木工学科 (〒565 吹田市山田丘2-1)

Groundwater contaminations by VOCs (Volatile Organic compounds) are searched in many sites. These contamination are spread in both saturated zone and unsaturated zone. In these cases, mass transport is very important between these two zones, because the volatilization of VOCs from groundwater and the subsequence process are same mechanism on groundwater contamination.

In this paper, the mechanism of VOCs transport in subsurface and these processes are discussed. Two types of experiments are carried out. One is the evaluation of the transport of VOCs in saturated-unsaturated zone under a soil moisture profile. Other is the estimation of the transport of VOCs under the oscillating water table condition. And a numerical model, considered with mass transfer on the interface, is applied to both saturated zone and unsaturated zone. This simulation agrees qualitatively with experimental results.

Key Words : Groundwater contamination, Volatile organic compounds, Unsaturated zone, Subsurface oscillation

1. はじめに

揮発性有機塩素化合物(VOCs: Volatile Organic Compounds)による地下水汚染の数値解析に関する既往の研究成果の多くは, 飽和帯, 不飽和帯の汚染機構を各々独立して扱ったものである^{1), 2)}. 飽和帯におけるVOCの挙動解析には, 通常の移流拡散型の輸送方程式が用いられる. これに対して, 不飽和帯において水と空気の運動を考慮する場合には, 水溶液状態と気相のVOCsを別々の輸送方程式によって解析することが必要となる. これらの方法を基礎として, 飽和帯と不飽和帯を同時に解析^{3), 4)}しようとするれば, 地下水面上下の領域に対して別々の輸送方程式を用い, 地下水面境界において何らかの条件により解を接続させることになる.

こうした方法は水分移動を考慮しなくてよいような場合には有効であるが, 実際の汚染現場においては地下水面より毛管現象で水分分布が与えられており, また, 降雨・気圧変化・揚水などの地下水位の変動が存在している. そのため, 鉛直方向の水分移動も考慮する必要がある.

本研究では, 室内実験により, 先ず, 鉛直方向に水分分布を持った飽和-不飽和領域におけるVOCs輸送に関して1次元カラム実験を行う. 次に, 地下水位が変動する飽和-不飽和領域におけるVOCsの挙動を実験的に明らかにする. その上で, 従来用いられてきた不飽和帯型の数値計算モデルを飽和帯まで拡張利用することにより, 飽和・不飽和体内のVOCsの挙動を同一の方程式系により解析する方法を提案する.

2. 水分分布を有する飽和帯-不飽和帯中のVOCs挙動

(1) 1次元カラム実験の概要

a) 実験装置

実験装置は図-1に示すような真鍮製1次元円筒カラムである. このカラムは気相中TCE濃度測定用の上部カラム(内径10cm, 高さ50cm)と液相中TCE濃度測定用の下部カラム(内径10cm, 高さ10cm)で構成されている. 上部カラム・下部カラムともに平均粒径1mmのガラスビーズを充填している. 各カラムにはサンプリング孔が設けてある.

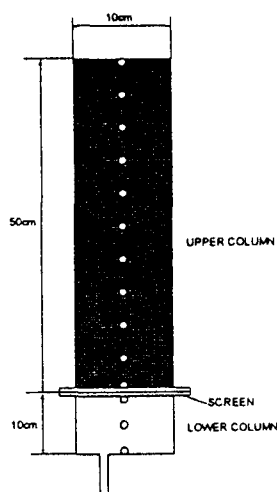


図-1 実験装置

b) 実験方法

カラムの初期水分分布・初期濃度分布の設定を以下に示す。上部カラムに完全乾燥状態のガラスビーズを充填する。次にカラムを完全飽和状態にした上で、一定の水分分布を得るため上部カラムの上端をアルミシート（小孔あり）で覆い二昼夜この状態を維持する。次に下部カラムの給水口から一定濃度のTCE溶液を注入し下部カラムを飽和させる。上部カラム・下部カラムを連結後、カラム内の濃度を測定し実験を開始する。

c) 実験条件

液相の初期濃度は49.5 (mg/L)である。この濃度は、連結直後に下部カラムの上端から1, 5, 9.5cm下方の点における濃度測定結果によるものである。気相濃度は、地下水面から、上方4.5, 9.5, 19.5, 29.5, 47.5cmの不飽和帯部分で、液相濃度は、地下水面から1.5, 5.5, 10cm下方の飽和帯部分で測定した。濃度測定は実験開始後2, 3, 4, 5日後に行った。全ての実験は温度変化によるTCEの物理的条件への影響を排除するため20度の恒温室内で行った。

(2) 実験結果及び考察

実験開始時・実験終了時の水分分布を図-2に示す。水分分布の変化はカラム上端部位外ではほとんど生じていないことがわかる。

図-3, 図-4にそれぞれ気相濃度、液相濃度の経時変化を示す。気相濃度は4日目までは時間と共に増大しているが、それ以降ではほとんど濃度の変化は生じていない。これは、汚染源である地下水が飽和帯から不飽和帯の毛管帯（完全に飽和されている毛管帯：約2cm）に徐々に移動していき、不飽和部分の液相濃度が増大した結果、気相濃度も増加したと考えられる。4日目から5日目において濃度の増加があまりないのは、毛管帯において供給されるVOCsの割合と揮発により減少するVOCsの割合が均衡した結果によるものと考えられる。

液相濃度については地下水面下1.5cmの地点では時間と共に濃度が減少しており、5日目には初期濃

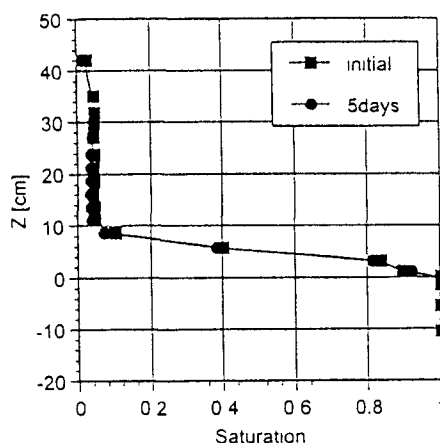


図-2 初期水分分布

度の約25%まで減少している。これは、上部カラムの汚染されていない地下水と混合が生じていたため、毛管帯からVOCsが揮発した影響であると考えられるが、液相での分子拡散係数から考えると予想以上の濃度変化が生じていた。また、地下水面下5.5, 9.5cmの点での濃度は緩やかに減少している

3. 地下水位変動を考慮した飽和帯-不飽和帯中のVOCs挙動

(1) 地下水位変動場の1次元カラム実験の概要

a) 実験装置

実験装置を図-5に示す。実験には乾燥状態のガラスビーズ（平均粒径1mm）を充填した真鍮製円筒1次元カラム（内径10cm、高さ50cm）を用いた。カラムには5cm間隔でサンプリング孔が設けてある。カラムの底部にはTCE水溶液の貯水部分（End Reservoir）（内径10cm、高さ10cm）が接続されており、TCE水溶液供給タンク（Head Reservoir）からテフロンチューブを通じてTCE溶液をカラムに供給する。

地下水位の変動はチューブ式定量ポンプからTCE溶液供給タンクにTCE溶液を注入し、TCE溶液供給タンクの水位を変動させることにより与える。地下水位は円筒カラム底部に設けたマノメータで計測する。なお、全ての実験は温度変化によるTCEの物理的条件への影響を排除するため20度の恒温室内で行った。

b) 実験方法

円筒カラムに完全乾燥状態のガラスビーズを充填した後、TCE溶液供給装置に一定濃度のTCE溶液を注水し、円筒カラムと貯水部分を接続する。その後地下水位を上昇させる。地下水位がカラム下端から15cm, 20cm（平均地下水位）、25cm（最高地下水位）になった時点でサンプリングを行なう。地下水位が25cm（最高地下水位）になった時点で、ポンプ流を逆転し地下水位を降下させる。地下水位が15cmになった時点で、ポンプ流を再び逆転させ水位を上昇させる。このようにして、地下水位変動操作を2周期行なう。

c) 実験条件

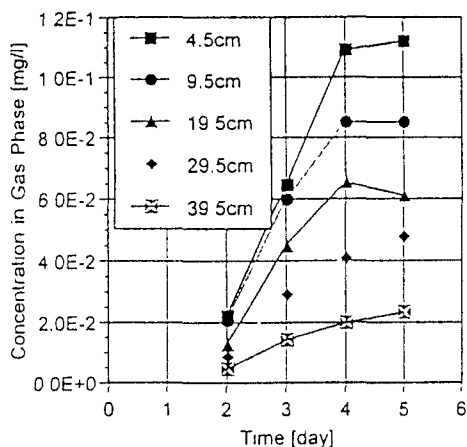


図-3 気相濃度の鉛直分布

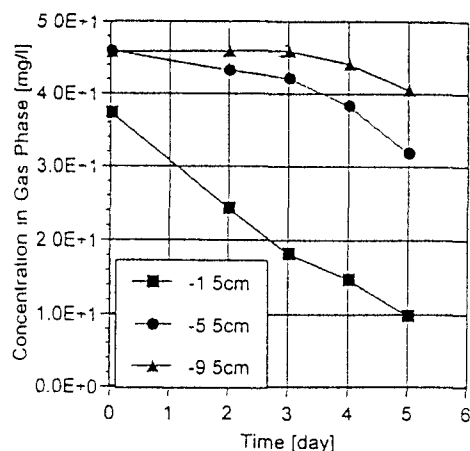


図-4 液相濃度の鉛直分布

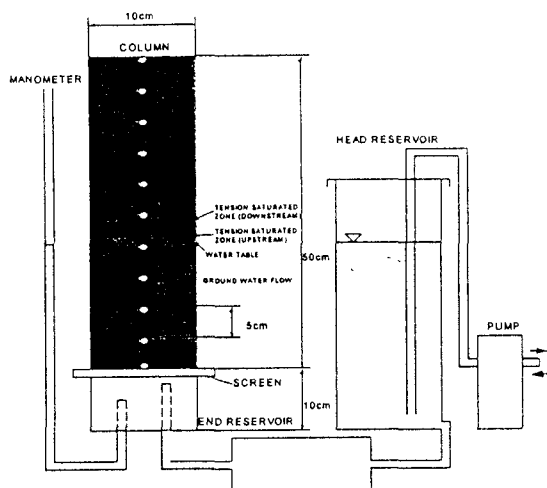


図-5 実験装置

実験条件を表-1, 地下水位の変動を図-6に示す。地下水位変動速度はダルシー流速で約1.23m/dayである。サンプリングは図-6においてT1~T9の時間(9点)で行った。なお、図中の座標系は地下水面が時間と共に変位することから、カラム上端を $Z=0$ とし、鉛直上方を正方向に取っている。

液相濃度については、地下水面、地下水面下方5cm, 10cm, 円筒カラム下端から上方1cm ($Z=-49$ cm)の地点について測定した。さらに、地下水位が最高点に達したときは地下水面下方15cmの点も測定した。気相濃度については地下水面上方5cm, 10cm, カラム上端から2cm, 10cm, 20cm下方($z=-2$ cm, -10 cm, -20 cm)の点を測定した。

(2) 実験結果ならびに考察

図-7, 図-8にそれぞれ気相濃度, 液相濃度の鉛直分布を示す。ここで、座標についてはカラム上端を原点として、鉛直上方を正とした z 軸(絶対座標)と地下水面を原点とした z' 軸(相対座標)を設定している。図-9, 図-10にはそれぞれ z (絶対座標) $=-10$, -20 cm, z' (相対座標) $=5$, 10 cmの箇所の気相濃度を示す。これらの図から、初期状態から地下水位が最高点に達するまでの間($T0 \sim T3$)では、

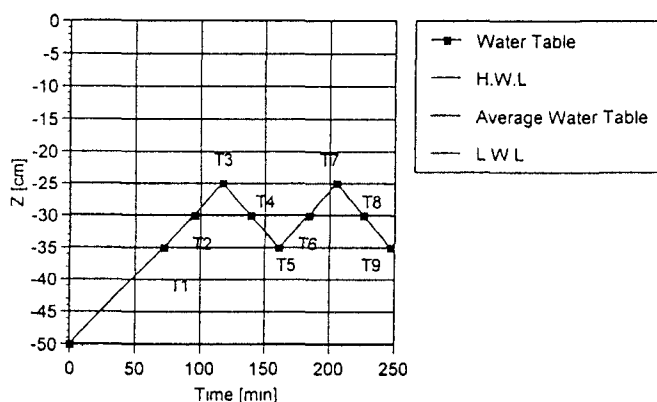


図-6 水位変動

表-1 実験条件

項目	条件値
空隙率	0.4
平均ダルシー流速	1.23(m/day)
粒子レイノルズ数	0.031
初期水溶液濃度	4.6(mg/L)
地表面条件	開放

時間の経過につれて気相濃度が增大している。一般的に地下水位が上昇する期間には毛管帯の厚さは減少し、地下水位が降下する期間には飽和帯の水を取り込みながら不飽和帯の大きさは大きくなる。これは、水位上昇期の濃度の増大は、主として、下方の高濃度ガスの上方への移動、移流の効果により濃度が增大する。一方、地下水面が最高点から降下していく期間($T3 \sim T5$)では、 $z'=5$, 10 cmにおける気相濃度は著しく増加している。相対座標上では移流による影響はなくなるので、拡散と溶液相からの揮散による発生量によって濃度変化が支配される。また、多孔体が存在することにより空隙の大小や分岐・合流による力学的分散を想定すれば、水位上昇と下降期において拡散係数に差はないと考えられることから、この急激な濃度の上昇は発生項の増大に起因していると考えられる。

つまり、下降期には毛管帯の厚さが増大して、気液界面の面積が増大し発生項が増大する。最低地下水面に達した時点($T5$)で相対座標の気相濃度がその

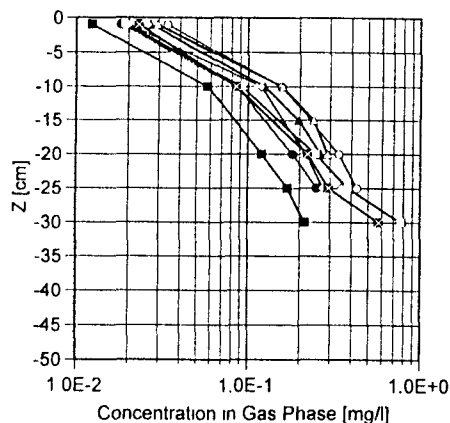


図-7 気相濃度の鉛直分布

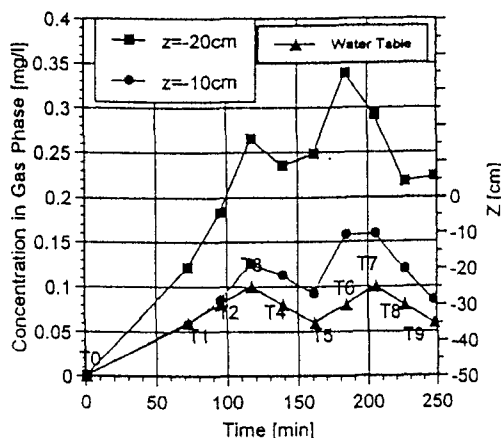


図-9 気相濃度の経時変化(絶対座標)

他の時間における濃度と比べて著しく高くなっているのは、毛管帯の厚さが最大となり、かつより高濃度の水溶液が不飽和帯内に取り込まれたためと考えられる。また、T4～T5の間での $z=-20\text{cm}$ における気相濃度が増大しているのは、移流による濃度減少に比較して発生と拡散による濃度増加が上回ったからである。また、図-7の曲線T5(L.W.L.)の $z=-25\sim-30\text{cm}$ における濃度勾配は $0.08(\text{mg/L/cm})$ と同時刻の他の高さでの濃度勾配が $0.01(\text{mg/L/cm})$ 程度であることに比べ、非常に大きくなっていることから、この領域の毛管帯でのガス発生量が大きくなっていることを示している。

2周期目の地下水位が最低点から上昇する間(T5～T7)では、相対座標における気相濃度は水位上昇と共に減少している。このとき、水位上昇と共に毛管帯厚さは減少しており、気液界面の面積が減少することで、TCEガスの発生は抑制されている。図-7の曲線T7(H.W.L.)の $z=-15\sim 20\text{cm}$ における濃度勾配が他の時間に比べて非常に小さくなっており、ガスが発生しにくくなっている。

図-10より地下水面から上方5, 10cmにおける気相濃度はT5—T6間で大幅に減少しているが。これは、T5では地下水面上方5cm($z'=5\text{cm}$)の点では、ガスの最も発生する毛管帯内に位置していたが、T6では毛管帯外に位置したためであると考えられる。

図-8より液相濃度についてみると、地下水面下方5cm以下の領域($z'<-5\text{cm}$)ではほとんど濃度変化は生

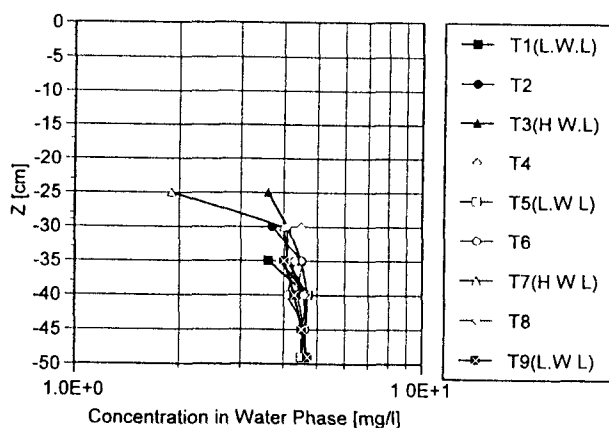


図-8 液相濃度の鉛直分布

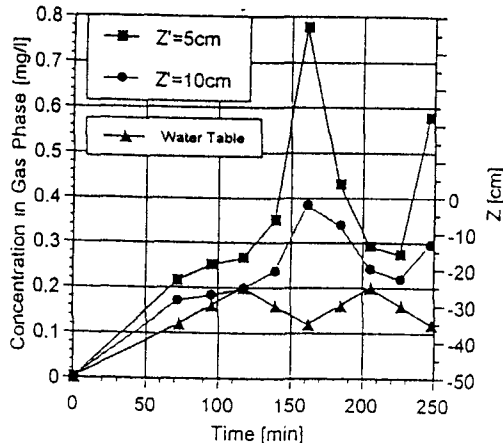


図-10 気相濃度の経時変化(相対座標)

じていないが、地下水面付近に於ける液相濃度はTCEガスの発生に伴って若干の濃度低下を生じている。これらのことから液相中のVOC輸送においては、水位変動に伴う移流—拡散による輸送が卓越していることを示していると考えられる。

4. 数値モデルの飽和—不飽和領域への適用

(1) 基礎方程式

不飽和帯の数値モデルを飽和帯まで拡張して利用する理由は、従来の地下水面上で気相のVOC輸送方程式に境界条件を与える手法では、地下水位変動の幅が離散間隔を越える場合、境界もその水位変動と共に移動していくために、移動座表系を組み込む等の措置をとらざるを得ない。本モデルでは、不飽和—飽和領域での気相中のVOC輸送方程式において、不飽和帯よりも十分下方に境界条件を設定することで、水位変動の激しい場合のVOC輸送についても解を得ることができる。

すなわち、飽和帯においても土壌間隙が全て水で満たされているわけではなく、ごく僅かではあるが機体部分が存在すると仮定して、ガス飽和度を設定することで、不飽和帯より十分下方で境界条件を与えることを可能としている。この、ガス飽和度の値が十分に小さければ全体の汚染物質の挙動にはほとんど影響を与えないことを予め検証した上で、次の不飽和帯の基礎方程式を飽和帯にまで拡張した。た

表-2 水理諸量

Parameter	Value
空隙率: ϕ	0.4
飽和透水係数	0.604 (cm/sec)
残留飽和度	0.0423
屈曲度	0.66
空気中での拡散係数	0.083 (cm ² /sec)
水中での拡散係数	5.0×10 ⁻⁵ (cm ² /sec)
無次元ヘンリー数:H	0.38
分散定数	2.0×10 ⁻² (m)
ガス発生速度: λ_H	1.1×10 ⁻⁵ (1/sec)
α	0.202
N	5.237
Δz	0.5 (cm)
Δt	60 (sec)

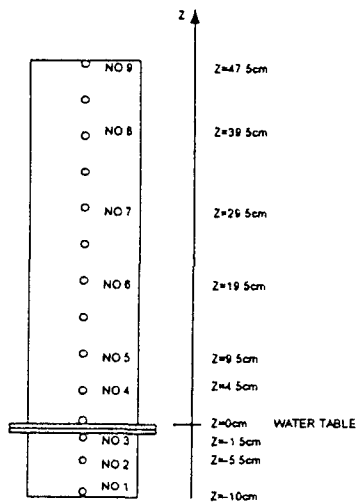


図-11 計算領域

表-3 境界条件

	上部境界条件 (z=49.5cm)	下部境界条件 (z=-10.5cm)
液相の輸送方程式	$C_L = 0.0(mg/l)$	$\partial C_L / \partial z = 0$
気相の輸送方程式	$C_G = 0.0(mg/l)$	$\partial C_G / \partial z = 0$
水分移動の式	$v = 2.12 \times 10^{-10}$ (cm/sec)	$v = 0.0$ (cm/sec)

だし、本研究では水に溶解したVOCsを対象としているために、気相での密度差に起因する移流については考慮していない。

液相中のVOC輸送方程式

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\phi S_L D_{Lij} \frac{\partial C_L}{\partial x_j} \right) - v_i \frac{\partial C_L}{\partial x_i} + \phi S_G \lambda_H (C_G - H C_L) = (\phi S_L) \frac{\partial C_L}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (1)$$

気相中のVOC輸送方程式

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\phi S_G D_G \frac{\partial C_G}{\partial x_j} \right) + \phi S_G \lambda_H (H C_L - C_G) = \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_G C_G) \quad \dots\dots\dots (2)$$

流体の運動方程式

$$v_i = -K_{Lij} k_{rL} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_j} + \frac{\partial z}{\partial x_i} \right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

流体の連続方程式

$$-\frac{\partial v_i}{\partial x_i} = C' \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで C_L : 液相でのVOC濃度, C_G : 気相でのVOC濃度, ϕ : 空隙率, S_L : 飽和度, S_G : ガス飽和度, v_{ij} : ダルシー流速, D_{Lij} , D_{Gij} : それぞれの液相, 気相における拡散係数, λ_H : ガス発生速度, H: 無次元ヘンリー数, ϕ : 圧力水頭, K_{Lij} : 飽和透水係数, k_{rL} : 相対透水係数, C' : 比水分容量である。

(2) 1次元飽和-不飽和カラム実験への適用

a) 計算対象および計算条件

ここでは、水に溶解した揮発性有機塩素化合物(VOCs)の飽和帯-不飽和帯中でのVOCs輸送に対して行われた鉛直1次元カラム実験への適用性を調べることにする。対象とする実験モデルは飽和帯が汚染源となっており、そこから毛管帯が形成された不飽和帯中へVOCが輸送される状況を想定している。ここで水分移動に関してはほぼ定常な状態である。計算領域は図-11に示す。ここでは、地下水面を $z=0$ に設定している。また、地下水面の位置はカラム下端から10.5cm上方、即ち、カラム接合部より0.5cm上方に地下水面があるように設定してある。

計算に用いたパラメーターを表-2に示すが、TCEの水中での分子拡散係数とガス発生速度以外はMabeyらの文献によった。分子拡散係数は、室内実験において微少な振動による影響があるものと考えして、Lymanら⁵⁾による値の約5倍と大きめの値を与えている。また、ガス発生速度については、感度解析により実験結果と良く一致するように与えてある。

VOCs輸送についての境界条件については、カラム上端 ($z=49.5cm$) とカラム下端 ($z=-10.5cm$) で表-3の様に与えた。液相濃度についてもカラム上端でのガス濃度が非常に小さいためにTCE濃度が存在しないと仮定して、0mg/Lとしている。水分移動式についてはカラム上端で蒸発速度、カラム下端で不透水境界条件を与えており、それ以外での初期条件は $v=0$ (cm/s) である。この蒸発速度は、別途、蒸発量測定カラムを用いて1秒間に単位面積当たりから蒸発する水分量を求めた。この際、水分分布の変化

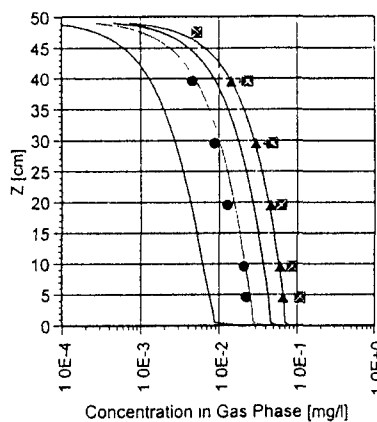


図-12 気相濃度

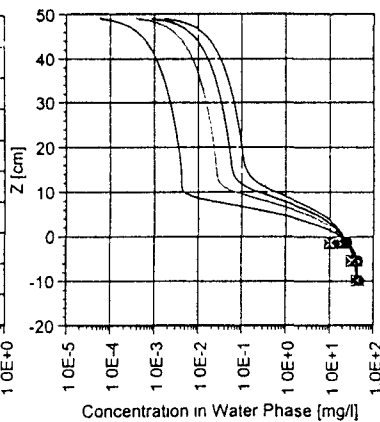


図-13 液相濃度

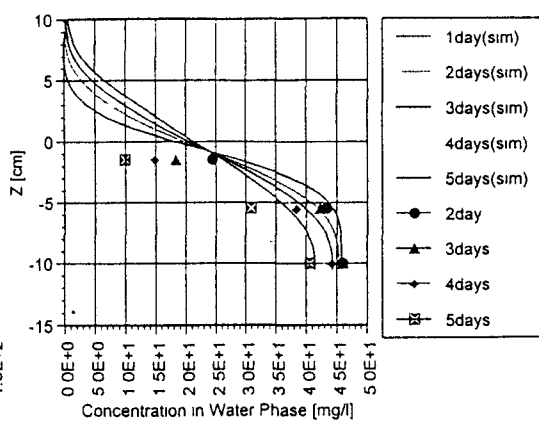


図-14 液相濃度（拡大図）

はカラム上端部分以外では、ほとんど生じていないことが確認されており、蒸発により損失した水分は特に補給していない。これによる下部カラムと上部カラムとの間に空気相の発生は認められない。液相濃度の初期条件としては、実験においてカラム連結後に測定した濃度をもとに与えた。気相濃度については全領域で0mg/Lとした。

(3) 計算結果および考察

図-12、図-13にそれぞれ気相濃度、液相濃度の実験結果と計算結果を示す。ただし、図-13において毛管帯における液相濃度は測定が困難なためデータがない。図-12より、気相濃度は時間の経過に伴い単調に増加する傾向を示し、計算結果も分布形状・絶対値とも実験値の傾向を再現できている。図-13より、液相濃度については、 $Z > 10$ (cm)の領域では液相濃度分布は気相の濃度分布と概ね相似な形状を示している。これは拡散速度の差違により、この領域の濃度分布が気相濃度分布に支配されていることを示していると考えられる。また、 $0 < Z < 10$ (cm)の領域では液相濃度分布形状は、気相濃度分布形状とは異なっており、これは水の飽和度が大きくなる領域では、水溶液相と気相との汚染物質の輸送が同程度の規模で生じるようになったためと考えられる。図-14に液相濃度分布のうち $-15 < Z < 10$ (cm)の部分拡大した図を示す。地下水面から下方 $Z = -5.5$ 、 -9.5 cmの地点では、ほぼ実験値と計算値は一致しているが、それより浅い地点、地下水面から下方 $Z = -1.5$ cmの点では、計算値と実験値はあまり一致していない。実験値では時間とともに濃度は減少しているが、計算値では2日目までは同様の傾向で濃度は減少しているが、2日目以降では濃度現象が非常に緩やかになっている。図-14の計算値から、この付近では、鉛直方向に非常に大きな濃度勾配が形成されている地点であることがわかる。このため、実験値と計算値のずれが生じたのではないかと考えられる。

4. まとめ

本研究により得られた知見を以下に示す。

(1) 水分移動がほぼ定常な状態での飽和帯液相から水分分布のある不飽和帯へのVOCsの移動に関する実験を行った。

(2) 地下水位変動場におけるVOCs輸送は、水位の変動と共に毛管帯厚が変化し、地下水の移流・分散過程で輸送された高濃度のVOCsが急激に気相と接して、VOCsガスの発生が顕著になることが確認された。

(3) これは、地下水位上昇時には毛管帯幅が小さくなるように水分移動が生じ、VOCsの液相から気相への輸送が抑制される。一方、地下水位下降時には毛管帯幅が大きくなるように水分が移動し、VOCsガス濃度の上昇をもたらしたと考えられる。

(4) さらに、水分分布がある飽和・不飽和領域に構築した数値モデルを適用した結果、飽和・不飽和帯でのVOCsの挙動を同一の方程式で表現でき、地下水面が変動する場合にも、境界条件を簡便に与えることができる見込みがある。

謝辞：本研究をまとめるにあたり、実験や解析に尽力していただきました田村道昭氏(当時 大学院学生)に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) R.J. Lenhard 他 : Investigation of density-dependent gas advection of trichloroethylene : Experiment and a model validation exercise, J. of Contaminant Hydrology, Vol.19, pp.47-67, 1995.
- 2) 江種伸之他 : ガス拡散を考慮した有機塩素化合物の不飽和・飽和領域における輸送特性解析, 土木学会論文集, No.503, pp.167-176, 1994.
- 3) Kathleen A. 他 : Transport of volatile Organic Compounds Across the Capillary Fringe, Water Resource Research, Vol.29, No.6, pp.1657-1683, 1993.
- 4) Sleep, B.E. and Sykes, J.F. : Modeling the transport of volatile organics in variably saturated media, Water Resource Research, Vol.25, No.1, pp.81-92, 1989.
- 5) Lyman, W.J. 他 : Hand book of Chemical Property estimation method: Environmental Behavior of Organic Compounds, McGraw-Hill, New York, 1982.

(1997 9 30受付)