帯水層における塩素化エチレン類の 自然減衰特性解析

NUMERICAL SIMULATION ON NATURAL ATTENUATION OF CHLORINATED ETHENES IN AN AQUIFER

江種伸之¹・丹波豊²・山本秀一³・平田健正⁴ Nobuyuki EGUSA, Yutaka TANBA, Shuichi YAMAMOTO and Tatemasa HIRATA

¹正会員 博(工) 和歌山大学助教授 システム工学部 (〒640-8510 和歌山県和歌山市栄谷 930)
²学生会員 和歌山大学大学院 システム工学研究科 (同上)
³博(経) 和歌山大学講師 システム工学部 (同上)
⁴正会員 工博 和歌山大学教授 システム工学部 (同上)

In order to evaluate the natural attenuation of chlorinated ethenes, especially trichloroethylene (TCE) and dichloroethylenes (DCEs) in an aquifer, the effects of dispersion-and-dilution and biodegradation on the concentrations of TCE and DCEs were investigated using numerical simulation. The results obtained in this study can be summarized as follows: (1) In an aquifer with high biodegradation rate of DCEs (first order rate constant of DCEs is over 2.0×10^{-3} /d), the concentration ratio of DCEs to TCE is less than 1.0. (2) In an aquifer with high dispersion-and-dilution rate (groundwater velocity is over 0.6m/d -1.0m/d), the concentration ratio of DCEs to TCE is less than 1.0×10^{-3} /d and the groundwater velocity is less than 0.4m/d-0.7m/d, DCEs tend to accumulate in an aquifer.

Key Words: trichloroethylene, dichloroethylenes, numerical simulation, natural attenuation, first ordere rate constant

1. はじめに

トリクロロエチレン(以下「TCE」と呼ぶ)などの塩素化 エチレン類による土壌・地下水汚染の浄化対策では, 「汚染を管理しながら健康被害と環境影響の防止を図る」 といった考え方が広まりつつある.これは,地下3次元 空間に拡がった汚染物質の存在量と拡散範囲の特定が難 しく,汚染源となった事業所内で地下水揚水処理などの 対策(汚染源対策)を実施しても,予想以上に時間と費用 がかかることが背景としてある.また,事業所敷地から 流出して広域に拡がった地下水汚染(広域地下水汚染)に 対しては,現時点では有効な手立てがなく,その多くが 放置されたままであることも関係している.

汚染管理の代表的な方法としてはMNA(Monitored Natural Attenuation,科学的自然減衰)¹⁾がある.MNAでは、十分な管理と監視の下,希釈拡散や微生物分解などの自然の浄化機能を利用して,汚染物質濃度を人の健康や生態系に対して影響のないレベルにまで低減させることを目指す.人為的な対策は施さずに汚染物質濃度をモニタリングするだけなので,費用を抑えることができる.

ただし、その適用は汚染プルームが減少傾向にある、あ るいは近い将来には環境基準値を満足するとの明確な判 断ができる場合に限られる.したがって、帯水層におけ る汚染物質濃度の低下に関与する希釈拡散、微生物分解、 吸着などの自然減衰特性を評価することがMNAでは重要 になる.

しかし、希釈拡散に影響を与える水理地質特性(透水 係数や分散長)や土への吸着を表す遅延係数に比べて、 帯水層の地化学条件に左右される微生物分解速度につい てはほとんど整理されていない.そこで、著者らはこれ まで文献調査を実施して、帯水層における塩素化エチレ ン類の微生物分解速度に関する情報を整理してきた².

本研究では、これまでの文献調査²⁰で得られた知見に 基づいて、塩素化エチレン類による広域地下水汚染を対 象としたMNAに役立つ情報を得ることを目的とした数値 解析を実施した.具体的には、帯水層における塩素化エ チレン類の自然減衰特性、特に微生物分解が汚染物質濃 度に与える影響について、希釈拡散効果と比較しながら 考察した.今回は情報量の多いTCEとジクロロエチレン 類(以下「DCEs」と呼ぶ)を中心に述べる.

嫌気的条件下にあることの多い帯水層に存在する塩素 化エチレン類の主な反応過程は還元的脱塩素化とされて いる^{3),4)}.一般に、塩素数の多い物質ほど脱塩素化され やすいので、帯水層に存在するテトラクロロエチレン (以下「PCE」と呼ぶ)やTCEは比較的容易に脱塩素化される. 塩素数の少ないDCEsと塩化ビニル(以下「VC」と呼ぶ)の脱 塩素化はPCEやTCEよりも遅いが、逆に酸化されやすいた め、マンガン還元状態や鉄還元状態のように還元状態が あまり強くない帯水層では、自身が一次基質となって直 接酸化される(嫌気酸化)^{3),4)}. 好気的な帯水層における 分解(好気分解)には共代謝と直接酸化がある. このうち 共代謝はPCE以外の物質に見られ、直接酸化はVCが酸素 を電子受容体にして直接酸化される反応である^{3),4)}.こ のような塩素化エチレン類の微生物分解過程が生じる帯 水層の酸化還元状態は、通常はORPおよびマンガンや鉄 濃度を測定することで判断している.

帯水層における塩素化エチレン類の微生物分解過程に は一次反応モデルがよく利用されている.著者らは、こ のモデルに含まれる一次反応速度定数に関する情報を収 集・整理している²⁰.それによると、帯水層における塩 素化エチレン類の一次反応速度定数はおおよそ10⁻³/dで ある.また、TCEの一次反応速度定数 K_T とDCEsの一次反 応速度定数 K_D の間には次の関係があると推察される. (I)マンガン還元状態や鉄還元状態のように還元状態が あまり強くない帯水層でDCEsの嫌気酸化が生じている場 合には $K_T < K_D$ となる.(II)硫酸塩還元状態やメタン生成 状態のような還元状態が強い帯水層でDCEsの還元的脱塩 素化が支配的な場合には $K_T \ge K_D$ となる.

このような微生物分解速度(一次反応速度定数)の違い は、現場でモニタリングされたTCE濃度に対するDCEs濃 度の比(以下「濃度比」と呼ぶ)に表れている。例えば、文 献5)の現場では帯水層が硫酸塩還元状態にあり、DCEs濃 度がTCE濃度よりも数オーダー大きくなっていた。硫酸 塩還元状態におけるDCEsの分解は還元的脱塩素化が支配 的なので、DCEsはTCEよりも分解されにくい。このため、 現場ではDCEsの蓄積が生じて濃度比が1を超えていたと 推察される。一方、TCEとDCEsの濃度比が1を下回る現場 も存在する⁶. この現場の酸化還元電位は高く、DCEsの 分解では嫌気酸化が主反応だった可能性が高い。このよ うな帯水層ではDCEsが速やかに分解されるため、濃度比 が1より小さくなっていたと推察される。

しかし、帯水層におけるTCEとDCEsの濃度比は微生物 分解だけで決まるわけではなく、希釈拡散や吸着などの 影響も受けている.しかし、現場のモニタリングデータ だけでは、それらが濃度比に与える影響を詳しく検討で きない.そこで、本研究では一般的な広域地下水汚染を



想定して数値解析を行い、帯水層におけるTCEとDCEsの 自然減衰特性を考察することにした.

3. 数値解析モデル

(1) 物質輸送方程式

微生物分解を考慮したTCEとDCEsの輸送方程式は,地 下水の流下方向にx軸,流下方向と垂直方向にy軸を取っ た水平二次元モデルで表すと次式のようになる.

・TCEの物質輸送方程式

$$R_{dT} \frac{\partial C_T}{\partial t} + \frac{\partial (u'C_T)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C_T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C_T}{\partial y} \right) - K_T C_T$$
(1)

・DCEsの物質輸送方程式

$$R_{dD} \frac{\partial C_D}{\partial t} + \frac{\partial (u'C_D)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C_D}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C_D}{\partial y} \right) + Y_{D/T} K_T C_T - K_D C_D$$
(2)

ここに、下付き**T**はTCE、**D**はDCEsを表す. R_d : 遅延係 数, u': 地下水の平均間隙流速, D_x , D_y : x, y方向の分散 係数, Y_{DT} : TCEに対するDCEsの分子量比である. 帯水層 における溶存物質の分散係数は地下水流速に比例し, $D_x=a_L|u'|+D_M$ および $D_y=a_T|u'|+D_M$ で表される. ここに, a_L , a_T : 縦方向(x方向)および横方向(y方向)の分散長, D_M : 分子拡散係数である. なお, 微生物分解項に関し ては, 式(1)の右辺第3項がTCEの還元的脱塩素化, 式(2) の右辺第3項がTCEの還元的脱塩素化によって生じるDCEs の生成, 式(2)の右辺第4項がDCEsの分解(還元的脱塩素 化and/or嫌気酸化)を表している.

(2) 解析条件

今回の解析では一般的な広域地下水汚染として,事業 所内の地下タンクから漏出して地中に溜まっているTCE 原液が一定濃度で溶出し,地下水の流れに乗ってその分 解生成物であるDCEsとともに下流に拡がっていく様子を 想定している.図-1に解析領域を示している.数値解析

表-1 解析に用いた諸数値

Parameter	Value
TCE concentration in contaminant source : C_{θ} (mg/L)	100.0
Contaminant source area : A (m ²)	50.0
Groundwater velocity : u' (m/d)	0.1 - 10.0
First order rate constant of TCE : K_T (1/d)	1.0×10 ⁻³
First order rate constant of DCEs : K_D (1/d)	1.0×10 ⁻⁴ - 1.0×10 ⁻²
Longitudinal dispersivity : α_L (m)	10.0
Transverse dispersivity : α_T (m)	1.0
Molecular diffusion coefficient : D_M (m ² /d)	8.6×10⁻⁵
Retardation factor of TCE and DCEs : R_{dT} , R_{dD}	1.0, 1.0
Molecular weight ratio between DCEs and TCE : $Y_{D/T}$	0.738
Space increment : Δx , Δy (m)	10.0, 5.0
Time increment : Δt (d)	0.1

には2000m×500mの水平2次元モデルを用い,上流部 (x=250m, y=250m)に50m²の矩形の汚染源(TCE濃度100mg/L) を設定した.上下左右の境界はフラックス一定条件を与 えている.なお,数値解法は有限差分法である.

表-1に解析に用いた諸数値を示している.地下水流速 は現場によって大きく異なるが、今回は広域地下水汚染 を対象としているため、地下水流速には比較的大きめの 0.1/dから10.0m/dを用いた.塩素化エチレン類の一次反 応速度定数はおおよそ10⁻³/dを示すことがわかっている ので、嫌気的な帯水層で還元的脱塩素化しか生じない TCEの一次反応速度定数は10⁻³/dに固定した.一方、DCEs の分解は帯水層の地化学条件に左右され、マンガン還元 状態や鉄還元状態では嫌気酸化、硫酸還元状態やメタン 生成状態では還元的脱塩素化が主反応になる.このよう なDCEsの分解過程の違いが、現場における濃度比の違い に影響を与えている可能性が高い.そこで、DCEsの一次 反応速度定数としては10⁻⁴/dから10⁻²/dの範囲を用いた.

縦方向分散長は移行距離に依存するが、本解析の移行 距離は100mから1000mであり、縦方向分散長の移行距離 依存性を整理した文献7)では2mから10mになる.ただし、 縦方向分散長は移行距離のおおよそ10分の1になるとの 報告もあり⁸、これに従えば10mから100mとなる.今回の 対象範囲では2mは小さすぎるが、100mは大きすぎると判 断し、縦方向分散長には10mを用いることにした.一方、 横方向の分散長は縦方向分散長の10分の1とした.遅延 係数に関しては、一般にTCEやDCEsの土への吸着による 遅延が大きくないことから、両物質とも1.0とした.

4. 結果

図-2に数値解析結果の一部(地下水流速3パターン× DCEsの一次反応速度定数3パターン)を示している.ここ ではTCEとDCEsの濃度比の流下方向の変化を示している. MNAでは汚染が拡大していないことが適用の前提条件と なる.そこで,図には対象範囲(x=100m~1000m, y=250m) の物質濃度が定常状態になった時点の値を載せている. この図から、流下にともない濃度比が大きくなってい く様子がわかる.これは、TCEは希釈拡散や微生物分解 により流下にともなって濃度が単調に低下するのに対し、 TCEの還元的脱塩素化によって生成するDCEsの濃度は全 体的に増加傾向を示すためである.しかし、このような 濃度比の変化に関係なく、地下水流速、DCEsの一次反応 速度定数、濃度比の間には次のような関係がある.

- DCEsの一次反応速度定数が10⁻²/dのケースでは、地 下水流速に関係なく濃度比は0.1未満である.
- 地下水流速が10.0m/dのケースでは、DCEsの一次分 解速度定数に関係なく濃度比は0.1未満である.
- 地下水流速とDCEsの一次反応速度定数が小さくなる につれて濃度比は大きくなる。特に地下水流速が
 0.1m/dかつDCEsの一次反応速度定数が10⁻⁴/dのケー スでは、下流1000m地点の濃度比が1000倍を超える。

次に、これらの結果をより詳細に検討するために、 図-3に361パターン(地下水流速19パターン×DCEsの一次 反応速度定数19パターン)の解析結果を示している.こ こでは、汚染源から下流500m地点と1000m地点における 地下水流速、濃度比、DCEsの一次反応速度定数の関係を 示している.この図から次の関係がわかる.

- DCEsの一次反応速度定数が2.0×10⁻³/d以上の場合 は、地下水流速に関係なく濃度比は1未満である.
- 5) 地下水流速が大きくなると(x=500mで0.6m/d以上, x=1000mで1.0m/d以上), DCEsの一次反応速度定数に 関係なく濃度比は1未満である.このような現場で は, DCEsの一次反応速度定数が濃度比に与える影響 は小さく,一次反応速度定数が100倍違っても濃度 比は10倍以内に収まっている.
- 6) DCEsの一次反応速度定数が10⁻³/d以下で地下水流速 が小さい帯水層では(x=500mで0.4m/d未満, x=1000m で0.7m/d未満),濃度比が1を超える.ここでは, DCEsの一次反応速度定数が濃度比に与える影響が大 きくなり,一次反応速度定数が100倍違えば濃度比 は数百倍(x=500m)から数万倍(x=1000m)変化する.

以上,帯水層におけるTCEとDCEsの輸送に与える自然 減衰特性を,地下水流速,DCEsの一次反応速度定数,お よび濃度比の関係として見てみたが,1)と4),2)と5), 3)と6)はほぼ同じことを言っている.

一方、TCEとDCEsの濃度は汚染源のTCE濃度や汚染規模 で変化すると考えられる.また、土中有機炭素への吸着 も影響を及ぼすことが考えられる.そこで、汚染源の TCE濃度が10mg/Lの解析、汚染源の規模が300m²の解析、 および吸着がある場合の解析(*R*_{df}=2.0, *R*_{dD}=1.251)を実





施してみた.その結果を付録に示しているが,各解析で 得られた定常状態時のTCE濃度とDCEs濃度は異なるもの の,濃度比は汚染源の濃度や規模に関係なくほぼ同じ値 を示している.吸着があると濃度比に若干の違いが生じ るが,前述の結果に影響を与えるほどではない.よって, この章で述べた結果に対し,汚染源の濃度や規模の違い, または吸着の有無は考えなくてもよいといえる.

5. 考察

地下水流速と微生物分解速度(一次反応速度定数)によ

って、帯水層中におけるTCEとDCEsの濃度比に大きな違いが生じることがわかった.このことは、TCEによる広域地下水汚染の浄化対策としてMNAを実施する場合、微生物分解だけでなく希釈拡散も無視できないことを示している.そこで、ここでは希釈拡散と微生物分解が濃度比に与える影響について考察する.

図-4にはDCEs濃度変化に与える移流,分散,微生物分解の寄与率を図-2と同じ9パターン示している.ここで 各寄与率は,定常状態になるまでの濃度変化総量に対す る割合(百分率)で表している.プラスは濃度上昇,マイ ナスは濃度低下を意味している.また,分散は縦方向と



横方向を合わせたものとして表示している.

図-2で濃度比が0.1を下回るのは、DCEsの一次反応速 度定数が10⁻²/dまたは地下水流速が10.0m/dのケースであ る. DCEsの一次反応速度定数が10⁻²/dの場合には、微生 物分解がDCEs濃度低下に最も大きな影響を与えている. 同様のことを図-3で考える.図-3では、DCEsの一次反応 速度定数が2.0×10⁻³/d以上になると、地下水流速が小さ くなっても濃度比は0.9前後からほとんど変わらない. すなわち, DCEsの一次反応速度定数がTCEよりも大きく, 2.0×10⁻³/dを上回ると、微生物分解がDCEs濃度低下に与 える影響が大きくなり、その結果として濃度比が1を下 回る. 文献2)からDCEsの一次反応速度定数がTCEよりも 大きな値を示す帯水層はマンガン還元状態や鉄還元状態 にあり、DCEsの嫌気酸化が生じている状況と考えられる. すなわち、このような環境下にある帯水層でMNAを検討 する場合には、地下水流速に関係なく微生物分解を重視 することが望ましい.

一方,地下水流速が10.0m/dの場合も濃度比が0.1未満 となるが,ここではDCEsの自然減衰には分散効果(希釈 拡散)が最も関与し,微生物分解の影響は小さい.同様 のことは,図-3において,地下水流速が大きく濃度比が 1を下回っている場合に(x=500mで0.6m/d以上,x=1000m で1.0m/d以上),DCEsの一次反応速度定数が濃度比に与 える影響が小さくなっていることからも理解できる. すなわち,地下水の流れが速く,0.6m/d(x=500m)から1m/d (x=1000m)を超える現場でMNAを検討する場合には,微生物分解よりも希釈拡散を重視することが望ましい.

DCEsの一次反応速度定数が10⁻²/dかつ地下水流速が 10.0m/dの場合は微生物分解と希釈拡散の両方の影響が 見られるが、出来るだけ手間をかけないというMNAでは、 希釈拡散を重視するのがよいと思われる.

図-2では、DCEsの一次反応速度定数と地下水流速が小 さくなるにつれて濃度比が大きくなっている.これは、 図-4より、地下水流速とDCEsの一次反応速度定数が小さ いほど、希釈拡散効果が小さい上に、TCEの還元的脱塩 素化によって生成したDCEsがあまり分解されずに下流に 運ばれていくためである.例えば、図-2で濃度比が1000 倍を超えているケースでは、下流1000m地点におけるTCE 濃度が0.0013mg/L、DCEs濃度が3.06mg/Lであった.この ような現場では、DCEsが蓄積する傾向にあるので、MNA の適用時には、汚染物質のTCEだけでなく、その分解生 成物であるDCEs濃度の監視も重要になってくる.

塩素化エチレン類の一次反応速度定数を整理した著者 らの文献²⁰では、TCEとDCEsの一次反応速度定数が等しけ れば濃度比が1以上になる傾向が見られた.今回の解析 でも一次反応速度定数が等しいケースでは蓄積傾向を示 したが,流速が小さいとき(図-3では下流500m地点で 0.4m/d未満,下流1000m地点で0.7m/d未満)に限られた.

以上のように、DCEsの自然減衰特性は帯水層の環境条件(地下水流速や微生物分解速度)に左右されることがわかった.一般的に流速が小さいと、一定距離を流下する間の土壌との接触時間が長くなる.そのため、電子受容体が多く使われることにより、地下水の還元状態が強くなる.その逆に、水の出入りが多いと利用可能な電子受容体も絶えず供給され、還元状態は強くならない.よって、今回の数値解析の中で、DCEsの一次反応速度定数が10⁻⁴/dayで流速10.0m/のケースやDCEsの一次反応速度定数が10⁻⁴/dayで流速10.0m/のケースなどは通常の帯水層では存在しえない条件の可能性もある.しかし、現場でモニタリングされたデータがほとんど整理されていない現状では、本解析結果は貴重な情報となるはずである.

6. おわりに

本研究では、TCEによる広域地下水汚染現場にMNAの適 用する際に重要となるTCEとDCEsの自然減衰特性につい て、数値解析を行って検討した.これまでの研究³⁰から、 帯水層におけるTCEとDCEsの一次反応速度定数は10³/d程 度を示すことがわかっている.そこで、今回の数値解析 ではTCEの一次反応速度定数を1.0×10⁻³/dに固定し、 DCEsの一次反応速度定数を1.0×10⁻⁴/dから1.0×10⁻²/dま で変化させて行った.その結果、帯水層におけるTCEと DCEsの自然減衰を評価するうえで重要な情報が得られた.

- DCEsの一次反応速度定数が2.0×10⁻³/d以上になると、 地下水流速に関係なくTCEとDCEsの濃度比は1を下回る.このような現場では、微生物分解がDCEs濃度低下に与える影響が大きいので、MNAの検討では微生物分解を重視することが望ましい.
- 2) 地下水流速が大きくなると(下流500m地点で0.6m/d 以上,下流1000m地点で1.0m/d以上),DCEsの一次反 応速度定数に関係なくTCEとDCEsの濃度比は1を下回 る.このような現場では,希釈拡散がDCEs濃度低下 に与える影響が大きいので,MNAの検討では希釈拡 散効果を重視することが望ましい.
- 3) DCEsの一次反応速度定数が10⁻³/d以下で地下水流速 が小さい現場(下流500m地点で0.4m/d未満,下流 1000m地点で0.7m/d未満)では,TCEとDCEsの濃度比 が1より大きくなる.このような現場では,DCEsが 蓄積する傾向にあるので,MNAの適用時には,汚染 物質のTCEだけでなく,その分解生成物であるDCEs 濃度の監視も重要になってくる.

これらの結果は、TCEによる広域地下水汚染現場にMNA の適用を検討する場合に有益な情報となるはずである. しかし、今回の解析は限られた条件のもとで実施したものであり、一次反応速度定数の値、地下水流速と一次反応速度定数がTCEとDCEsの濃度比に与える影響などが全ての現場に当てはまるものではないので、さらなるデータの収集が求められる.

謝辞:本研究の遂行に際しては、和歌山大学大学院シス テム工学研究科(当時)の前川雅之氏および清家志乃氏の 協力を得ました.ここに記して感謝の意を表します.

付録:汚染源の濃度および規模,吸着の有無を変えた場合の数値解析結果(地下水流速3パターン×DCEsの一次反応速度定数3パターンで比較)



参考文献

- 平田健正,前川統一郎(監修): 土壌・地下水汚染の原位置 浄化技術、シーエムシー出版, pp.121-128, 2004.
- 2) 丹波豊, 江種伸之, 山本秀一, 平田健正: 帯水層における塩 素化エチレン類の一次反応速度定数に関する考察, 地盤の 環境・計測技術に関するシンポジウム2006 論文集(地盤工 学会関西支部), 63-66, 2006.
- 3) Chapelle, F.H.: Ground-Water Microbiology and Geochemistry, *John Wiley & Sons, Inc.*, pp.403-445, 2001.
- Reible, D. and Demnerova, K. (Editors): *Innovative Approached* to the On-Site Assessment and Remediation of Contaminated Sites, Kluwer Academic Publishers, pp.141-181, 2002.
- Wickramanayake, G.B., Gavaskar, A.R. and Kelley, M.E.: Natural Attenuation Considerations and Case studies, Battele Press, pp.81-88, 2000.
- 6) 伊藤圭二郎,河合達司,川端淳一: TCE汚染地盤での自然減 衰評価について,地下水・土壌汚染とその防止対策に関する 研究集会第10回講演集,pp.82-85,2004.
- 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 pp.169-171, 1990.
- 地盤工学会土壌・地下水汚染の調査・予測・対策編集委員会: 土壌・地下水汚染の調査・予測・対策,(社)地盤工学会, pp.104-107, 2004.

(2006.9.30受付)