

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

江種伸之*・神野健二**・鷲見栄一***

本論文では、水に溶解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を不飽和土壤中のガス拡散を考慮して検討した。まず、不飽和土壤中における有機塩素化合物の液相-気相間での揮発・溶解を伴った輸送現象を鉛直1次元カラム実験と数値計算との比較により明らかにした。次いで、数値計算モデルを断面2次元不飽和-飽和領域に適用して、揮発およびガス拡散が地下水汚染物質濃度へ与える影響について明らかにした。

Key Words: chlorinated hydrocarbons, Henry's law, mass transfer coefficient, volatilization, dissolution

1. はじめに

現在、トリクロロエチレン(TCE)やテトラクロロエチレン(PCE)などの揮発性有機塩素化合物(CHC)による地下水汚染浄化対策には、土壤撤去、汚染地下水の揚水、土壤ガス吸引、汚染源の隔離あるいは微生物等による分解が考えられており、その実施例も報告されている^{1)~4)}。しかし、土壤ガス吸引と揚水が同時に実施された地域で、揚水により地下水表面を下げた結果、地下水TCE濃度が実施前の約2倍になったとの報告もあり²⁾、原因としては地下水近傍に滞留していたTCEの飽和帶内への侵入が考えられる。これは現地地下水系におけるCHCの輸送特性や存在状態を正確に評価した上で浄化対策を実施しなければ効果が上がらないことを示唆している。

通常汚染現場では、井戸水調査、土壤ガス調査、ボーリング調査等から得られるデータをもとに浄化対策の検討を行っている。しかし、これらの現地調査では、場所的、技術的、予算的制約から地下水系での輸送特性や存在状態を評価するには限界があり、これまで多くの研究者によって数値計算による予測が行われてきた。数値計算を実施する場合には、その目的や対象とする領域の規模によって、適用モデルが異なる。平面2次元モデルは、深さ方向の物質濃度は一定とし、飽和帯における物質輸送のみを考慮したもので、地下水汚染物質の平面的な拡がり⁵⁾や揚水による汚染物質除去・拡大防止等を評価する場合^{6), 7)}に用いられる。一方、断面2次元、円筒2次元および3次元モデルは、比較的狭い領域が対象で、飽和帯だけでなく不飽和帯での物質輸送も考慮する場合

に用いられる。江種ら⁸⁾は地下水表面の変動が地下水中的TCE濃度に与える影響を断面2次元モデルで、Molsonら⁹⁾は好気性分解を含んだCHC輸送特性を3次元モデルで数値計算している。また、CHCの揮発性を利用した土壤ガス吸引による地下水汚染浄化対策の効率評価を行うためには、不飽和土壤中のCHCの揮発・溶解現象およびCHCガス輸送を考慮した断面2次元¹⁰⁾、円筒2次元^{11), 12)}または3次元の多相流動モデルを用いる必要がある。

現在、CHCによる地下水汚染の浄化対策として注目を集めている土壤ガス吸引は土壤中CHCを揮発させて除去する方法であり、揮発・溶解現象およびガス輸送特性を把握していることが非常に重要となる。しかし、これまでのところ揮発・溶解現象を検討した数値計算例には、その重要性を示したSleepら¹⁰⁾の計算がある程度で、水理学的な流動を含めた詳細な輸送メカニズムの検討は行われていない。

そこで、本研究ではCHC輸送で考慮しなければならない種々の物理化学的特性の中で、液相-気相間での揮発・溶解現象を伴ったCHC輸送現象を明らかにすることを目的として、まず鉛直1次元の室内カラム実験と数値計算を行った。室内実験では、液相および気相中に存在するCHCを対象としているため、CHC溶液を使用して原液相からの揮発や溶解は考えないことにした。次いで、事業所からのCHCを含んだ排水が自然河床区間から浸透し地下水汚染を引き起こしている地域にCHCの揮発性を考慮した断面2次元モデルを適用し、液相-気相間での揮発・溶解現象およびガス拡散が不飽和-飽和領域におけるCHC輸送特性および地下水濃度へ与える影響についての検討を行った。

2. 数値計算モデル

CHCの地下水系への侵入経路には、水に溶解した状

* 学生員 九州大学大学院工学研究科博士後期課程学生
(〒812 福岡市東区箱崎6-10-1)

** 正会員 工博 九州大学教授 工学部建設都市工学科

*** 通産省 工業技術院 資源環境技術総合研究所

態で侵入する場合と原液状態で侵入する場合を考えられる。CHCの揮発性を考慮すると、土壤中では前者の場合にはCHC溶液とガス状態で、後者の場合には原液、溶液およびガス状態で存在している。そこで、地下水系でのCHC輸送特性解析は、多相流動として互いに混じり合わない流体同士の挙動を考える必要がある。ただし、神野ら¹³⁾やHirataら¹⁴⁾の実験から、原液状態のCHCは地下水の流れ方向へはほとんど移動しないことが確かめられており、土壤中に滞留している原液は非移動性と考えて、その移動は無視できる。一方、ガス状の物質の分子拡散係数は、溶解している物質の分子拡散係数よりも3から4オーダー大きく、ガス拡散は重要な輸送特性である。以上のことから、CHCの地下水系における輸送現象を表す数値計算モデルは、原液相は非移動性と考えて汚染物質の供給源として取り扱い、液相および気相中の輸送を考える2相流動モデルとなる。

(1) 流体移動の基礎式

土壤中の流体移動の基礎式は、Bear¹⁵⁾によって定式化されている。また、混合気体の全圧勾配が生じ、ガス流動を考えねばならない状態は、中野¹⁶⁾によって詳細に解説されている。CHCは難溶解性で液相中の飽和溶解度は低いために(20°CでTCE:1100 mg/l, PCE:150 mg/l), 液相からの揮発によるCHCガスの発生は少なく、ガス濃度はあまり高くならない。そこで、今回のように溶解した状態のCHCが汚染源となっている場合には、CHCガスの発生による混合気体の全圧勾配や密度勾配によるガスの移流は無視できるとして、流体移動に関しては水の單一流体としての水分移動の基礎式を用いる。

断面2次元の不飽和-飽和領域で鉛直上向きにy軸、水平方向にx軸をとると水分移動の基礎式は次式で表される：

$$(C_w + \alpha_0 S) \frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} \quad (1)$$

$$u = -K_L k_{rl} \frac{\partial h}{\partial x}, v = -K_L k_{rn} \left(\frac{\partial h}{\partial y} + 1 \right) \quad (2)$$

ここに、 C_w : 比水分容量 [1/cm]

S : 比貯留係数 [1/cm]

α_0 : 鮫和領域では1, 不飽和領域では0をとるパラメーター

h : 圧力水頭 [cm]

$u, v : x, y$ 方向のダルシー流速 [cm/sec]

K_L : 鮫和透水係数 [cm/sec]

k_{rl} : 相対透水係数である。

土壤の不飽和特性に関して、Van Genuchten¹⁷⁾は圧力水頭から相対水分率 θ_e を求める式を表している：

$$\theta_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \left[\frac{1}{1 + (\alpha|h|)^n} \right]^m \quad (3)$$

ここに、 θ : 体積含水率

θ_r : 残留含水率

θ_s : 鮫和含水率

$\alpha, n, m (= 1 - 1/n)$: 土壤ごとに決まるパラメーターである。

式(2)に含まれている相対透水係数は、相対水分率を用いて次式で表される¹⁷⁾：

$$k_{rl} = \theta_e^{1/2} [1 - (1 - \theta_e^{1/m})^m]^2 \quad (4)$$

また、式(1)中の比水分容量 $C_w (= \partial \theta / \partial h)$ は、体積含水率を圧力水頭で微分することで求められる。

(2) 物質輸送の基礎式

液相中のCHC輸送については移流-分散方程式で表す。一方、気相中のCHC輸送については、本報では全圧勾配や密度勾配によるガスの移流はないとしており、移流項のない拡散方程式で表す。

• 液相中のCHC輸送に関する方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\theta_e C_L)}{\partial t} + \frac{u'}{R_L} \frac{\partial(\theta_e C_L)}{\partial x} + \frac{v'}{R_L} \frac{\partial(\theta_e C_L)}{\partial y} \\ = \frac{1}{R_L} \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D_{Lxx} \frac{\partial C_L}{\partial x} + \theta D_{Lxy} \frac{\partial C_L}{\partial y} \right) \\ + \frac{1}{R_L} \frac{\partial}{\partial y} \left(\theta D_{Lyx} \frac{\partial C_L}{\partial x} + \theta D_{Lyy} \frac{\partial C_L}{\partial y} \right) + \frac{Y_L}{R_L} \end{aligned} \quad (5)$$

ここに、 C_L : 液相中CHC濃度 [mg/l]

$u', v' : x, y$ 方向の実流速 [cm/sec]

$D_{Lxx}, D_{Lxy}, D_{Lyx}, D_{Lyy}$: 液相中の分散係数 [cm²/sec]

R_L : 土壤中有機炭素への吸着による遅れ係数

Y_L : 気相から液相への溶解量 [mg/l/sec] である。

• 気相中のCHC輸送に関する方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\theta_g C_g)}{\partial t} = \frac{1}{R_g} \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta_g D_g^* \frac{\partial C_g}{\partial x} \right) \\ + \frac{1}{R_g} \frac{\partial}{\partial y} \left(\theta_g D_g^* \frac{\partial C_g}{\partial y} \right) + \frac{Y_g}{R_g} \end{aligned} \quad (6)$$

ここに、 C_g : CHCガス濃度 [mg/l]

θ_g : 気相率

D_g^* : ガスの分子拡散係数 [cm²/sec]

R_g : 吸着による遅れ係数

Y_g : 液相から気相への揮発量 [mg/l/sec] で、溶解量 Y_L との間には $Y_g = -Y_L$ の関係がある。

土壤中の物質の分散過程は、地層を構成している土粒子の粒径や間隙を流れる流速によって規定されている。Huyakorn¹⁸⁾らの定義に従って、式(5)における液相中分散係数は流速依存型の次式で表される：

$$\left. \begin{aligned} \theta D_{Lxx} &= \alpha_L \frac{u^2}{V} + \alpha_T \frac{v^2}{V} + \theta D_L^* \tau \\ \theta D_{Lyy} &= \alpha_T \frac{u^2}{V} + \alpha_L \frac{v^2}{V} + \theta D_L^* \tau, V = \sqrt{u^2 + v^2} \\ \theta D_{Lxy} &= \theta D_{Lyx} = (\alpha_L - \alpha_T) \frac{u \cdot v}{V} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

ここに、 α_L , α_T : 縦方向および横方向分散定数 [cm]

D_1^* : 液相中の分子拡散係数 [cm²/sec]

τ : 屈曲度 (=0.66) である。

液相中 CHC の輸送過程の一つに土壤中有機炭素への吸着現象がある^{19), 20)}。有機炭素への吸着を表す吸着等温式はヘンリー型で与えられ、土壤単位体積当たりの吸着量は液相中濃度を用いて次式で表される：

ここに、 C_s ：土壤中有機炭素へのCHC吸着量 [mg/kg]

k_d : 分配係数

である。分配係数は有機炭素の質量濃度に比例して次式で表される：

ここに、(OC)：有機炭素の質量濃度 [g/kg]

k_{oc} : 比例定数

であり、オクタノール・水分分配係数 k_{ow} といい相関があり、次式のような提案式がある²¹⁾：

$$\log(k_{oc}) = 1.00 \cdot \log(k_{ow}) - 0.21 \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

以上から、液相中 CHC の遅れ係数は次式で表される：

$$R_L = 1 + \frac{1 - n_0}{\theta} \cdot \rho_s \cdot k_d \dots \dots \dots \quad (11)$$

ここに、 n_0 ：土壤空隙率

ρ_s : 土粒子の密度 [g/cm³]である.

一方, CHC ガスの吸着現象は, Ong ら²²⁾や清水²³⁾によって検討されている。Ong らは, CHC ガスの吸着現象は土壤中有機炭素への吸着で表すことができ, 体積含水率の増加とともにガスの吸着は減少するとしている。しかし, 清水は, 体積含水率の増加によって CHC ガスの吸着は減少するが, 土壤中有機炭素との相関は少なく, 陽イオン交換容量や比表面積との相関が高いと述べている。このように, CHC ガスの吸着現象に関しては, 現在研究段階である。本研究では, ①室内実験で使用した砂には有機炭素が存在しない, ②砂の陽イオン交換容量は小さい, ③2 次元計算での不飽和土壤は水分をある程度含んでいるために土壤が水分で覆われ, CHC ガスと土壤が直接接する状態はないなどの理由から, CHC ガスの遅れ係数は $R_s=1.0$ とした。

ところで、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^{11), 24)}や2相モデル^{10), 25)}が用いられてきた。各モデルはAndersonら²⁶⁾によって詳しく説明されている。局所的平衡モデルは、液相および気相中の物質濃度の間には常に平衡関係が成り立つとする仮定に基づいており、物質輸送の基礎式が1つとなることで計算が簡単になる反面、界面での質量輸送過程が判断できない。一方、2相モデルは、液相と気相との間の界面が薄い膜で分けられ、Fickの拡散法則に従って

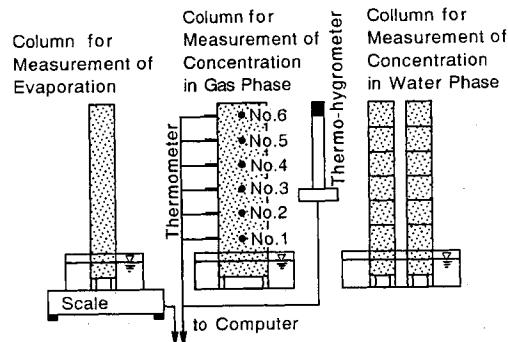


Fig.1 Experimental setup for PCE transport.

物質が界面を輸送されるという仮定に基づいている。このモデルでは、界面での質量輸送は基本的には非平衡状態の取扱いになり、界面での質量輸送に関しては詳細に判断できる。今回の数値計算では、液相-気相間での揮発・溶解現象を伴った CHC 輸送特性の把握を目的としているため、液相-気相間での質量輸送過程（揮発・溶解率）には次に示す Sleep ら¹⁰⁾の 2 相モデルを用いる。

液相-気相間での質量輸送過程を表す式には、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を用いる：

ここに、 H : 無次元のヘンリー定数

λ_H : 質量輸送係数(ガス発生速度) [1/sec]である。

(3) 数値計算の方法

水分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を用いる。1次元では連立方程式が3項対角行列で表せ、この3項対角行列をThomas法²⁷⁾を用いて解く。また、2次元の場合にはADI法²⁸⁾を用いることで、連立方程式が3項対角行列で表せる。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)^{29), 30)}を用いる。

3. 鉛直1次元カラム実験と数値解析

不飽和土壌中における液相-気相間での揮発・溶解現象を伴ったCHC輸送特性を明らかにするために、鉛直1次元カラム実験を行い、不飽和土壌中の各深さ毎の液相中濃度、ガス濃度及び体積含水率を測定した。

(1) 実験装置と実験方法

実験装置として、Fig.1 のような直径 10 cm、高さ 40 cm のテフロン製の円筒カラム 1 本を PCE ガス濃度の測定用に、直径 5 cm、高さ 5 cm のテフロン製の小カラムをつなぎ合わせて 40 cm の長さにした円筒カラム 3 本を体積含水率と液相中 PCE 濃度の測定用に、直径 5

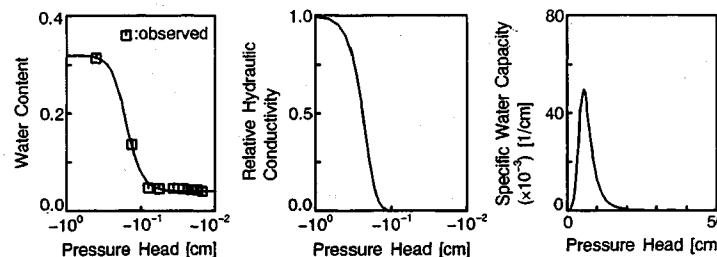
Fig.2 Hydraulic properties of the unsaturated soil ($\theta_s=0.32$, $\theta_r=0.04$, $\alpha=0.17$, $n=4.55$).

Table 1 Simulation parameters.

Parameter	Value
Saturated conductivity: K_L (cm/sec)	0.46
Saturated water content: θ_s	0.32
Residual water content: θ_r	0.04
Longitudinal dispersion constant: a_L (cm)	2.21×10^{-2}
Molecular diffusion coefficient in water phase: D_L (cm ² /sec)	1.515×10^{-5}
Molecular diffusion coefficient in gas phase: D_g (cm ² /sec)	0.1
Retardation factor in water phase: R_L	1.0
Retardation factor in gas phase: R_g	1.0
Henry constant: H	1.2
y-increment: Δy (cm)	0.5
Time increment: Δt (sec)	1.0

cm、高さ 40 cm の塩化ビニル製の円筒カラム 1 本を蒸発量測定用に使用した。また、カラム内に標準砂（相馬砂：空隙率 0.32、平均粒径 0.54 mm）を充填し、次節で示す水分および PCE 輸送の数値計算の初期条件が十分に再現できるように設定した。ガス濃度は地下水水面から上方 2.5 cm (No. 1), 7.5 cm (No. 2), 12.5 cm (No. 3), 17.5 cm (No. 4), 22.5 cm (No. 5), 27.5 cm (No. 6) の 6 カ所で、下方から順にガストライドシリンジにより直接 200 μl の土壤ガスを採取し、電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフ (YANACO G 2800) を使って定量した。一方、液相中濃度は各小カラムの土壤を共栓付試験管に取り、n-ヘキサン 10 mL、精製水 5 mL を加えて攪拌し、PCE を n-ヘキサンに抽出した後、マイクロシリジで 5 μl の n-ヘキサンを採取して定量した。そして、定量値と体積含水率から算定された値を各小カラムの中心位置（ガス濃度用カラムの No. 1~6 に相当）における液相中濃度とした。なお、3 本のカラムは実験開始から 2, 4, 7 日後にそれぞれ測定した。その他、ガス濃度測定用カラムに温度センサーを設置して各深さ毎の土中温度を測定し、同時に温湿度計で地表面温度と湿度も測定した。実測結果からカラム全体の温度差は約 1°C と小さかったため、不飽和土壤中の鉛直方向の温度勾配による水分移動は考えていない。また、地表面温度の変動と同様に土中温度も多少変動していたが、土中温度の

Table 2 Boundary conditions.

	Upper B.C. (y=30cm)	Lower B.C. (y=0cm)
Eq. (1)	$-K_L k_r L \left(\frac{\partial h}{\partial y} + 1 \right) = E$ (E : evaporation rate)	$h = 0.0 \text{ cm}$
Eq. (5)	$C_L = 0.0 \text{ mg/l}$	$C_L = 28.044 \text{ mg/l}$
Eq. (6)	$C_g = 0.0 \text{ mg/l}$	$D_g * \frac{\partial C_g}{\partial y} = 0$

変動によって生じる分子拡散係数への影響はないとしている。一方、地表面からの蒸発速度は、各時間毎の蒸発量測定用カラム全体の重量変化を電子天秤で測定し、1 秒間に単位面積当たり蒸発する水分量 (E [cm/sec]) に換算して求めた。蒸発速度の平均値は 5.22×10^{-11} cm/sec であった。なお、実験溶液中の PCE 濃度は 28.044 mg/l であり、PCE が加水分解や光分解を起こさないように溶液タンクをカバーして光を遮断し、多量の実験溶液 (10.0 L 以上) を用いてタンク内の溶液濃度を一定に保つようにした。しかし、実験開始から 12 日目に数 mg/l の溶液濃度の減少が見られたため、減少の生じていない 10 日目までを実験期間とした。

(2) 計算条件と境界条件

実験で用いた土壤（相馬砂）の不飽和特性は、土柱法³¹⁾により水分特性曲線を求め、式 (3) がその曲線を再現するよう各定数を決定した。Fig.2 には、土柱法による土壤水分曲線の実測値を□印で、決定した土壤の不飽和特性曲線を実線で示している。また、使用した土壤からは有機炭素が検出されなかったため、PCE の土壤中有機炭素への吸着はないものとして液相および気相中 PCE の遅れ係数は 1.0 とした。Table 1 に数値計算に用いた諸定数を示している。

境界条件は、上部境界 ($y=30.0 \text{ cm}$) が地表面、下部境界 ($y=0.0 \text{ cm}$) が地下水水面となる。Table 2 に式 (1), (5), (6) に関する境界条件を示している。実験中、カラム内ガス濃度と共に地表面のガス濃度も分析したが、常に定量限界以下 ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mg/l}$) であった。これは、実験では全体的にガス濃度が低く、地表面に達したガスは直ちに空気と混合拡散されるためと考えられる。また、地表面でのガス濃度が非常に小さいため、PCE ガスの溶解が生じないこと、液相中の PCE が存

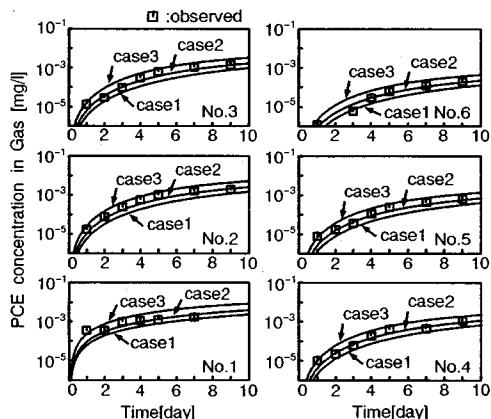


Fig.3 Time series plots of measured and calculated PCE at each depth.

在していてもすぐに揮発してしまうなどの理由により、ガス濃度と同様に地表面での液相中濃度も非常に小さいと考えられる。そこで、上部境界条件には液相中およびガス濃度とも 0.0 mg/l を与えた。

(3) ガス発生速度 λ_H の感度解析

CHC の揮発・溶解現象を表す式 (12) には、液相-気相間での質量輸送係数としてガス発生速度 λ_H が含まれている。Sleep ら¹⁰⁾は、ガス発生速度の違いが不飽和土壤中の CHC ガスの拡がりに与える影響について検討しているが、ガス発生速度の具体的な値の評価までは行っていない。そこで、まず実験結果をもとに λ_H の感度解析を行った。Fig.3 には、異なる 3 つの λ_H ($1.0 \times 10^{-6} \text{ /sec}$: case 1, $2.0 \times 10^{-6} \text{ /sec}$: case 2, $5.0 \times 10^{-6} \text{ /sec}$: case 3) を用いた場合の各測定点での計算値(実線)と実測値(□印)を示している。実験開始から 1 日後では、case 3 が実測値と最も良く一致している。しかし、その後は計算値が実測値を上回る傾向にあり、全体として各測定点での PCE ガス濃度の上昇を再現しているのは case 2 である。従って、 λ_H のオーダーは 10^{-6} であること、case 1 や case 3 では再現性が良いことが判り、揮発・溶解現象を含んだ CHC の地下水系での輸送特性の解析には、ガス発生速度 λ_H の評価が重要となる。

(4) 不飽和土壤中の PCE 輸送現象

次いで、感度解析で決定したガス発生速度 ($2.0 \times 10^{-6} \text{ /sec}$) を用いて、液相-気相間の揮発・溶解現象を伴った不飽和土壤中の PCE 輸送現象に関する数値計算を行った。Fig.4 には、液相および気相中 PCE 濃度の 2 日後、4 日後および 7 日後の実測値の鉛直分布をそれぞれ△, □, ◇印で、計算値を実線で示している。ここで、No. 4, 5 および 6 の各測定点での液相中濃度の実測値がないのは、これらの各測定点では使用したガスクロマトグラフの定量限界以下 ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mg/l}$) であったためである。また、体積含水率に関しては、いずれの

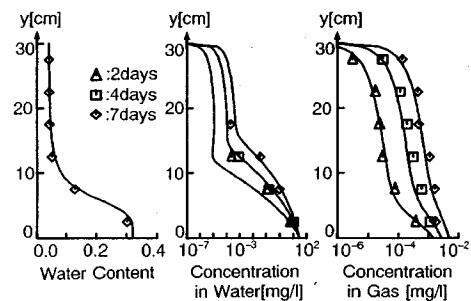


Fig.4 Vertical profiles of water content, PCE concentrations in water and gas phases.

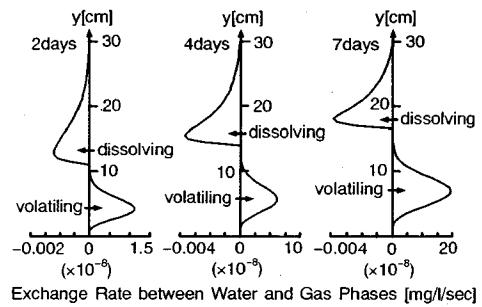


Fig.5 Vertical profiles of exchange rate between water and gas phases.

測定点でも時間的な変化は見られず、初期の体積含水率とほぼ同じであったため、実験開始から 7 日後の値のみを示している。体積含水率が時間が経過してもほとんど変化しないのは、実験での蒸発速度(平均値 $5.22 \times 10^{-11} \text{ cm/sec}$)が不飽和土壤中の水分分布に変化を与えるほど大きくなかったためである。すなわち、今回行った実験では不飽和土壤中の水分移動が小さく、液相中の PCE 輸送にあまり影響を及ぼしていないものと考えられる。ガス濃度に関しては、実験開始から 2 日後、4 日後、7 日後の全ての実験結果と計算結果は概ね一致している。しかし、7 日後の No. 1 での実測値と計算値はあまり一致していない。これは No. 1 の測定点が毛管帯内に入っているため、ガス採取時に水分も採取してしまう可能性があるなど、分析上の誤差の影響が出ているためと考えられる。一方、液相中濃度に関してはガス濃度と比べて計算値と実測値は必ずしも一致してはいない。しかし、地下水表面近傍では実測値、計算値とともに地下水中濃度とほぼ同じオーダーであり、上方に行くにつれて、液相中濃度が減少していく様子は再現されている。

Fig.5 には、数値計算より算定された 2 日後、4 日後、7 日における式 (12) による液相-気相間での揮発・溶解率の鉛直分布、Fig.6 には各測定点における液相-気相間での揮発・溶解率を示している。Fig.5 および Fig.6 から、PCE の揮発は地下水表面直上の毛管帯 ($y = 0 \sim 3 \text{ cm}$) よりも毛管帯上面 ($y = 3 \sim 9 \text{ cm}$) で大きくなっ

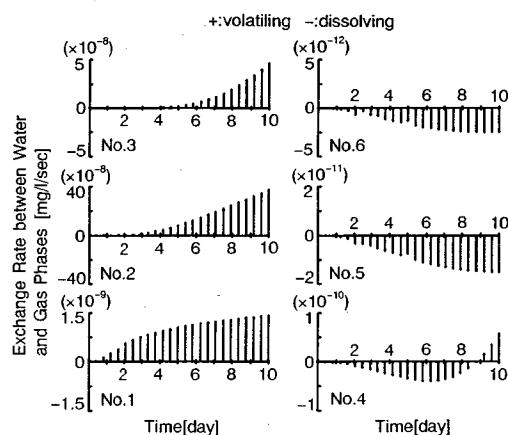


Fig.6 Time series plots of the exchange rate at each depth.

ていることがわかる。これは、毛管帶では気相率 θ_g が非常に小さく、式(12)で表されるPCEの揮発が抑制されるためである。すなわち、PCEの揮発は地下水面上よりも毛管帶上面で卓越する。また、カラム全体では、地下水面上に近い場所では揮発、上方ではガスの溶解が生じているが、これは本実験のように不飽和土壤中の水分移動が小さい場合には、液相中PCE輸送よりもガス輸送が卓越しているためと考えられる。すなわち、不飽和土壤中を移動していく過程で毛管帶上面で揮発したPCEガスが液相中PCEの輸送よりも早く上方へ運ばれ、再び液相中に溶解している現象を表している。また、Fig.5において時間が経過するにつれて、揮発する領域がしだいに地下水面上方へ移動している様子がわかる。これはPCEガスの輸送が液相中PCE輸送よりも卓越しているために、体積含水率が低い上方では、初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下方からの水分移動及び分子拡散による液相中の濃度補給が行われ、実際のガス濃度よりも気液平衡ガス濃度 ($H \cdot C_L$) が大きくなり、溶解から揮発に転じるためと考えられる。このことはFig.6の測定点No.4において、実験開始から9日目あたりを境に溶解から揮発に変化していることからも理解できる。

4. 2次元不飽和-飽和領域への適用

CHCの地下水系への侵入経路の1つに、CHCを含んだ排水が自然河床区間から地下水系へ浸透する場合がある。通常、排水中に含まれているCHCの濃度は低く、地下水が高濃度で汚染されることはない。しかし、CHCを使用している事業所が地方の内陸型工場団地に分散しつつある現状から、排水由来の地下水汚染が低濃度ではあるが全国的に広がっている可能性が考えられる。著者らは、これまで排水中のTCEが自然河床区間から地下水系へ浸透していく場合において、地下水面

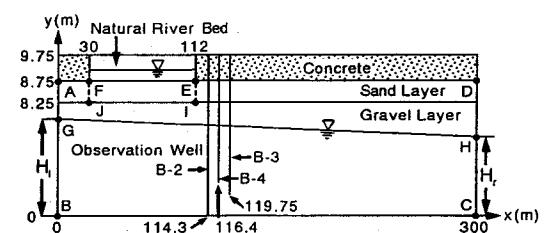


Fig.7 Cross sectional view below the drainage channel.

変動のような水理学的要因が地下水濃度に与える影響を数値計算によって検討してきた⁸⁾。しかし、前章のカラム実験および数値計算結果から、不飽和土壤中のCHCガス輸送も非常に重要な輸送メカニズムであり、特に不飽和土壤中の水分移動が小さい場合には液相中輸送よりもガス輸送が支配的原因となるため、CHCガスの溶解によって液相中濃度が増加する地点も生じていることがわかった。そこで、この章ではTCEの液相-気相間での揮発・溶解現象およびガス拡散を考慮した数値計算モデルを現地不飽和-飽和領域に適用し、不飽和土壤中のTCEの揮発・溶解特性が地下水中的TCE濃度分布へ与える影響についての検討を加えた。

(1) 計算領域の概略

Fig.7には、計算領域の縦断面図の概略を示している。解析の対象とした水路は幅1m、水深は10cm程度で、水路の大部分の区間の河床がコンクリートで被覆されているが、一部分だけ自然河床区間があり、その区間からTCEを含んだ排水の浸透が考えられている。帯水層は2層に分かれ、上層は層厚が0.4~0.5mと薄く、細砂を主体とした砂質土層で小さなレキも混在している。一方、下層は直径150~300mmの玉石が多量に混在する砂レキ層である。地下水層は砂レキ層中にあることがわかつており、本計算では左右境界における地下水高さ (H_L, H_r) を現地において地下水が高い状態に相当する7.6m、5.95mで与えている。なお、現地では河川の流れ方向に沿った地下水流が卓越しており、横方向への輸送は流れ方向に比べて非常に小さいと考えられる。そこで、ここでは地下水流に沿った断面2次元モデルで考えることにする。

(2) 計算条件と境界条件⁸⁾

Table 3に、数値計算に用いた諸定数を示している。詳しくは参考文献8)を参照されたい。

遅れ係数に関する式(11)中の分配係数を求めるために必要な土壤中有機炭素の質量濃度は実測値に基づき深さ方向に指数関数分布で与えた:

$$(OC) = (OC)_0 \cdot \exp\{-\alpha(8.75-y)\} \dots \dots \dots (13)$$

ここに、 $(OC)_0$: $y=8.75$ mでの有機炭素の質量濃度 $(3.63 \times 10^{-2} \text{ g/g})$
 α : 定数 $(6.37 \times 10^{-2} / \text{cm})$ である。

Table 3 Simulation parameters.

Parameter		Value
Saturated conductivity	sand	0.0144
K_L (cm/sec)	gravel	0.167
Saturated water content	sand	0.428
θ_s	gravel	0.27
Residual water content:	sand	0.157
θ_r	gravel	0.03
Longitudinal dispersion constant: a_L (cm)	sand	0.028
	gravel	28.0
Transverse dispersion constant: a_T (cm)	sand	1.6×10^{-3}
	gravel	1.6
Molecular diffusion coefficient in water phase: D_L (cm ² /sec)		1.515×10^{-5}
Molecular diffusion coefficient in gas phase: D_g (cm ² /sec)		0.1
Henry constant: H		0.49
Groundwater level at the left boundary: H_L (cm)		760
Groundwater level at the right boundary: H_R (cm)		595
River water depth (cm)		10.0
x-increment: Δx (cm)		100.0
y-increment: Δy (cm)		25.0

水路中の TCE の流下方向の減衰は現地の実測値から指數関数的に次式で与えた：

ここに、 C_0 ：自然河床が始まる点における濃度（排水口での濃度を 100% とすると現地では 14.0% となっている）

U : 河川水の平均流速 (58.0 cm/sec)

K : 減衰係数 ($6.7 \times 10^{-4}/\text{sec}$)

C：自然河床区間での TCE 濃度である。

液相-気相間での揮発・溶解特性は、本モデルにおいてはヘンリ－定数 H とガス発生速度 λ_H で規定される。ヘンリ－定数は気液平衡ガス濃度と飽和溶解度の比で表され、20°C では TCE が 0.49、PCE が 1.2 となる。一方、TCE に関する λ_H については、Sleep ら¹⁰⁾ は 0.1/day ($1.14 \times 10^{-6}/\text{sec}$)~0.5/day ($5.79 \times 10^{-6}/\text{sec}$) の範囲内にあると考えている。本 2 次元計算モデルにおいても、この範囲の値である $\lambda_H = 2.0 \times 10^{-6}/\text{sec}$ を用いることにする。なお、この値は本報の PCE に関する 1 次元カラム実験で求めた値である。

2次元の数値計算では、計算領域が広いことから、差分格子間隔を大きくせざる得ない。そこで、まず下層の砂レキ層に関して Δy を 2 cm, 5 cm, 10 cm, 20 cm, 25 cm と変化させて鉛直 1 次元で数値計算を行った結果、砂レキ層の縦方向分散定数が 28.0 cm と大きな場合には、 Δy の違いによる液相および気相中 TCE 濃度の誤差は非常に小さいことがわかった。従って、本計算では Δy として 25.0 cm を用いた。一方、上層の砂質土層に関して、自然河床区間からの非定常の浸透現象が対象となっている場合には、 Δy を小さくする必要がある。

Table 4 Boundary conditions.

	Eq. (1)	Eq. (5)	Eq. (6)
AB	$h = H_1 - y$	$D_{Lxx} \frac{\partial C_L}{\partial x} = 0$	
BC	$-K_L k_{rl} \left(\frac{\partial h}{\partial y} + 1 \right) = 0$	$D_{Lyv} \frac{\partial C_L}{\partial y} = 0$	
CD	$h = H_2 - y$	$D_{Lyy} \frac{\partial C_L}{\partial y} = 0$	
DE, FA	$-K_L k_{rl} \left(\frac{\partial h}{\partial y} + 1 \right) = 0$	$D_{Lyy} \frac{\partial C_L}{\partial y} = 0$	$D_{\epsilon^*} \frac{\partial C_E}{\partial y} = 0$
EF	$h = 10.0 \text{ cm}$	Eq. (14)	
AG, HD, EI, JF			$D_{\epsilon^*} \frac{\partial C_E}{\partial x} = 0$
IJ			$D_{\epsilon^*} \frac{\partial C_E}{\partial y} = 0$
GH			$D_{\epsilon^*} \frac{\partial C_E}{\partial n} = 0$ (n : normal direction)

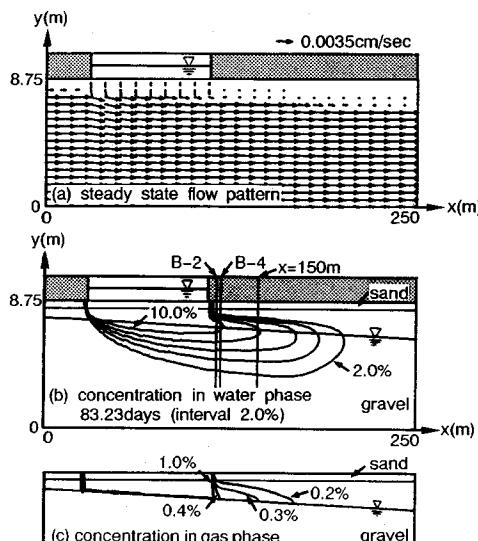


Fig.8 Flow pattern and iso-lines of dissolved and volatiled PCE (after 83, 23 days).

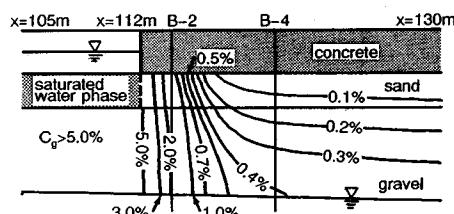


Fig.9 Iso-lines of volatiled PCE in unsaturated zone near the natural river bed.

しかし、今回のように地下水中 TCE の濃度変化が問題となる場合には、自然河床区間直下の砂質土層はすでに定常状態で、濃度の局所的変化も大きくないことから Δy による影響は少ないと考えられる。そこで、上層に関しても下層と同じ 25.0 cm を用いた。一方、 x 方向は

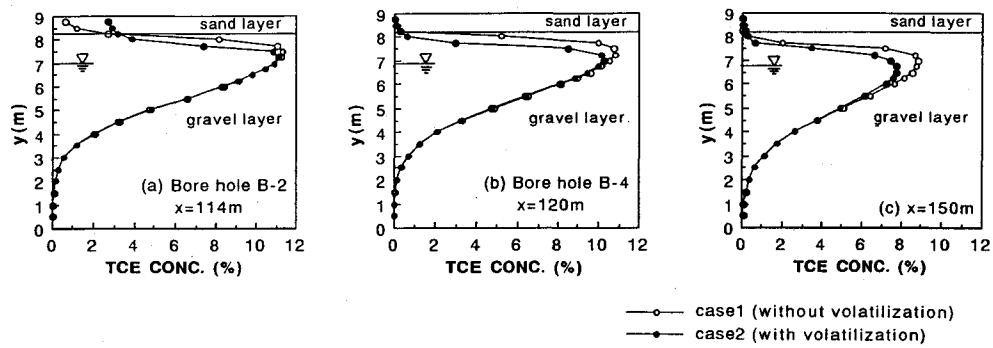


Fig.10 Vertical profiles of TCE concentration in water phase.

y 方向ほど土壤水分率の変化や濃度勾配が大きくないため、 Δx には 100.0 cm を用いた。

式(1), (5), (6)に関する境界条件は Table 4 のように与えた。なお、Table 4 の境界 A～J は、Fig.7 の A～J に対応している。数値計算では、まず定常地下水流れの算定を行った後、河川水濃度を式(14)の値に設定し、TCE 輸送を非定常過程で計算した。定常地下水流れでは、自然河床区間直下の砂質土層は飽和水分状態になっている。そのため、TCE ガス輸送方程式に関しては、Fig.7 の DE, EI, IJ, JF, FA が上部境界条件になる。また、下部境界条件は地下水表面 GH となるが、GH は直交座標系の x 軸と平行ではないため、本研究は地下水面对して法線方向を n 軸とし、 n 軸方向の拡散フラックスが 0 となるように与えている。

(3) 不飽和-飽和領域での TCE 輸送現象解析結果

Fig.8 には定常地下水水流の流速ベクトル図と液相および気相中 TCE の等濃度線図を示している。なお、TCE 濃度は排水口での濃度 ($34 \mu\text{g}/\text{l}$) に対する百分率 (%) で表している。今回のように地下水水面が高く不飽和帯が狭い領域を通じて排水中の TCE 自然河床区間から地下水系へ侵入していくような場合には、液相中 TCE の拡がりに比べ、TCE ガスの拡がりは非常に小さくなる。これは、地下水流れの大きな現地帶水層では液相からの揮発によって生じるガスの分子拡散による輸送よりも移流を含んだ地下水中的 TCE 輸送が卓越していることを表している。また、Fig.9 には自然河床区間近傍の不飽和土壤中における TCE ガス等濃度線の拡大図を示している。自然河床区間直下の砂質土層は飽和水分状態になっているため、河床から浸透してきた液相中 TCE は砂質土層と砂レキ層との境界付近から揮発を始め、ガス拡散によって不飽和帯中を移動する。その様子は自然河床区間下流域 ($x=112\text{ m}$) から B-2 孔付近の不飽和帯において、TCE ガス等濃度線が河床直下で高く (5%), 下流域へ行くに従って減少している (0.5%) ことから理解できる。しかし、B-4 孔から下流域では地下水水面近傍で高く (0.3%), 上方にいくに従って減少

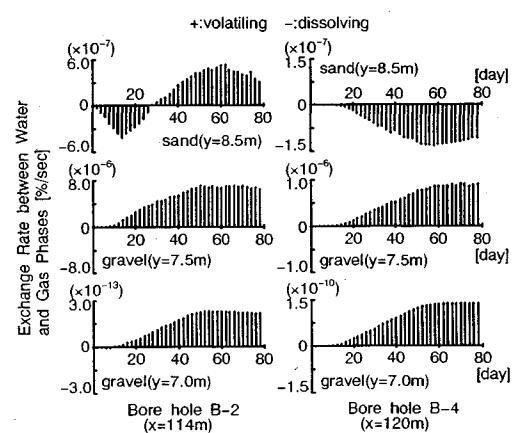


Fig.11 Time series plots of exchange rate at each depth.

する (0.1%) ようなガス等濃度線を示す。これは、地下水流れの大きな帶水層では、下流に運ばれた液相中 TCE の揮発によって生じたガスの鉛直上方への輸送が、前述した自然河床区間近傍で生じたガスの水平方向の輸送よりも大きいことを表している。すなわち、地下水流れが卓越しているところでのガス濃度は液相中 TCE に依存した分布を示すことになる。

次に、TCE の揮発や拡散が地下水中濃度へ与える影響について検討するために、Fig.10 に観測孔 B-2 ($x=114\text{ m}$)、B-4 付近 ($x=120\text{ m}$) および $x=150\text{ m}$ 地点における揮発を考慮しない場合 (case 1) と揮発を考慮する場合 (case 2) の液相中 TCE の鉛直濃度分布を、Fig.11 に $x=114\text{ m}$ 地点および $x=120\text{ m}$ 地点における砂レキ層および砂質土層における液相-気相間での揮発・溶解率の計算値を示している。Fig.10 では、いずれの地点においても砂レキ層中では case 2 の液相中濃度が case 1 よりも低くなっている。これは、Fig.11 の砂レキ層中では常に TCE の揮発が生じていることから、地下水流れによって運ばれてきた地下水中の TCE が揮発し、TCE ガスとして不飽和土壤中を水平方向や上方へ拡散しているためと考えられる。すなわち、液相

中 TCE の揮発は地下水表面近傍および不飽和状態の砂れき層中の液相中濃度を減少させる役目をはたしていることになる。一方、砂質土層中では case 2 の液相中濃度が僅かではあるが case 1 よりも高くなっている。これは Fig.11 において、 $x=120\text{ m}$ 地点の砂質土層 ($y=8.5\text{ m}$) で常に溶解が生じていることから、砂質土層中では水分移動がほとんどなく、液相中 TCE の輸送よりもガスの拡散による輸送が卓越しているためと考えられる。すなわち、自然河床区間近傍や地下水表面近傍で揮発したガスが分子拡散によって水平方向や上方へ運ばれ、再び液相中に溶解することで case 2 の液相中濃度が case 1 よりも高くなっている。しかしながら、B-2 孔付近では、初期には溶解が生じているが、その後揮発が生じるようになる。これは室内カラム実験で得られたように、水分移動の少ない砂質土層では初めはガスの溶解により液相中濃度が増加していたが、上流や下方の地下水表面からの移流および分子拡散とともに液相中の濃度補給によって気液平衡ガス濃度 ($H \cdot C_L$) が大きくなり、ある時点まで揮発に転じるためである。また、B-2 孔では特に case 2 での砂質土層の液相中濃度が case 1 に比べて高くなっている。これは、自然河床区間近傍の砂質土層では液相からの揮発量が多く、分子拡散によるガス輸送が大きいためと考えられる。

現地の観測孔では、地下水中的 TCE 濃度がおよそ 2~10% の範囲で変動している。著者らは以前、現地において地下水表面の変動が地下水濃度に与える影響を数値計算によって検討した⁸⁾。今回の数値計算では、毛管帶上面からの揮発による影響を受けて地下水表面近傍の液相中濃度が 2~3% 程度減少しているものの、現地実測値の範囲内に入っており、地下水表面の変動による影響に加えて TCE の揮発による濃度減少も重要であることがわかった。

5. おわりに

本研究では、水に溶解した状態の CHC の不飽和-飽和領域における輸送特性を液相-気相間での揮発・溶解現象および不飽和土壤中のガス拡散も考慮して検討した。鉛直 1 次元のカラム実験、鉛直 1 次元および断面 2 次元での数値計算の結果を要約すると以下のようである。

- 1) 地下水中に溶解している PCE の揮発は、気相率の非常に小さい地下水面上よりも気相率の大きくなる毛管帶上面で卓越している。
- 2) 今回の実験のように不飽和土壤中の水分移動が小さい場合には、液相中の PCE 輸送よりも PCE ガス輸送が支配的となる。この場合、毛管帶上面で揮発したガスが、液相中 PCE よりも速く地表面へ向かって運ばれ、再び溶解するといった輸送形態をとる。

- 3) 時間が経過するにつれて、PCE ガスの溶解と下方からの水分移動及び分子拡散とともに濃度補給によって、地下水表面より上方での液相中濃度も増加していく。そのため、実際のガス濃度よりもヘンリーの法則に従った気液平衡ガス濃度が大きくなつた領域からガスの溶解から揮発に転じることになる。
- 4) 地下水流れが大きな場合には、TCE ガスの分子拡散による輸送よりも移流を含んだ液相中の TCE 輸送が卓越する。その結果、不飽和土壤中のガスの拡がりは地下水 TCE に依存し、地下水表面近傍で濃度が高く、上方に行くに従って低くなる。
- 5) 地下水流れの大きなところでは、地下水から揮発が地下水表面近傍の液相中濃度を減少させることになる。一方、水分移動のほとんど存在しないところでは、液相中の TCE 輸送よりも TCE ガス輸送が卓越する。その結果、揮発を考慮する場合の液相中濃度が考慮しない場合よりも高くなる。

謝 辞

室内実験を行うにあたり、大変お世話になりました福岡市衛生試験所広中博見氏、江崎光洋氏、中牟田啓子氏、九州大学の大石秀人氏および鳥取大学の畠井和朗氏に深く感謝いたします。また、本研究の一部は河川環境管理財団の援助を受けた。ここに記して感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 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、No. 387 / II-8, pp. 145~152, 1987.
- 2) 田島幸治ほか：有機塩素化合物による地下水汚染とその対策、第 19 回環境保全・公害防止研究発表会講演集, pp. 81~84, 1992.
- 3) 小林悦夫・久保田好信：地下水汚染の発見と対策、土質工学会中国支部・建設工事に伴う地下水汚染の現状と対策講習会テキスト, pp. 33~67, 1992.
- 4) 鞍谷保之・村岡浩爾：真空抽出法による有機塩素化合物の土壤浄化対策、地下水技術, Vol. 35, No. 4, pp. 20~27, 1993.
- 5) 古市 徹ほか：河川を考慮した地域地下水汚染の解析、地下水学会誌, Vol. 32, No. 2, pp. 71~80, 1990.
- 6) Freeberg, K.M. et al. : Modeling of TCE contamination and recovery in a shallow sand aquifer, Groundwater, Vol. 25, No. 1, pp. 70~80, 1987.
- 7) Meiri, D. et al. : Extraction of TCE-contaminated ground water by subsurface drains and pumping well, Groundwater, Vol. 28, No. 1, pp. 17~24, 1990.
- 8) 江種伸之ほか：トリクロロエチレンの自然河床区間から地下水系への浸透特性について、水工学論文集, Vol. 36, pp. 391~396, 1992.
- 9) Molson, J.W. and Frind, E.O. : Perspective on non-uniqueness in three-dimensional transport simulations of biodegrading organic contaminants, IAHS Publ.,

- No.195, pp.341~350, 1990.
- 10) Sleep, B.E. and Sykes, J.F. : Modeling the transport of volatile organics in variably saturated media, Water Resources Research, Vol.25, No.1, pp.81~92, 1989.
 - 11) Mendoza, C.A. and Frind, E.O. : Advective-dispersive transport of dense organic vapors in the unsaturated zone. 1. Model development, Water Resources Research, Vol.26, No.3, pp.379~387, 1990.
 - 12) 今村 聰ほか：揮発性有機塩素化合物による地盤中への浸透・移行現象の予測, 第37回土質工学シンポジウム平成4年度発表論文集, pp. 91~96, 1992.
 - 13) 神野健二ほか：テトラ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, Vol. 28, No. 3, pp.113~125, 1986.
 - 14) Hirata, T. and Muraoka, K. : Vertical migration of chlorinated organic compounds in porous media, Water Research, Vol.22, No.4, pp.481~484, 1988.
 - 15) Bear, J. : Dynamics of fluids in porous media, American Elsevier, 1972.
 - 16) 中野政詩：土の物質移動学, p. 87, 東京大学出版会, 1991.
 - 17) Van Genuchten : A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, Soil Science Society of America Journal, Vol.44, pp.893~898, 1980.
 - 18) Huyakorn, P.S. and Pinder, G.F. : Computational method in subsurface flow, Academic Press, pp.186~187, 1983.
 - 19) 村岡浩爾：最近の地下水汚染について, 土木学会論文集, Vol. 405/II-11, pp. 25~41, 1989.
 - 20) 森澤眞輔：有機ハロゲン物質の土壤との吸脱着について, 水環境学会誌, Vol. 8, No. 5, pp. 282~288, 1985.
 - 21) Karickhoff, S.W. : Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on soils and sediments, Chemosphere, Vol.10, pp.833~846, 1981.
 - 22) Ong, S.K. and Lion, L.W. : Effects of soil properties and moisture on the sorption of trichloroethylene vapor, Water Research, Vol.25, No.1, pp.29~36, 1991.
 - 23) 清水芳久：有機汚染物質の土壤への収着, 環境衛生工学研究, Vol. 6, No. 1, pp. 61~68, 1992.
 - 24) Baehr, A.L. : A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products. 2. Numerical solution, Water Resources Research, Vol.23, No.1, pp.201~213, 1987.
 - 25) Vilker, V.L. and Parnas, R.S. : Analysis of volatile hydrocarbon losses from quiescent water solutions, Water Resources Research, Vol.22, No.5, pp.812~818, 1986.
 - 26) Anderson, M.A. and Parker, J.C. : Sensitivity of organic contaminant transport and persistence models to Henry's law constants : case of polychlorinated biphenyls, Water, Air, and Soil Pollution, Vol.50, pp.1~18, 1990.
 - 27) 杉江日出澄ほか：FORTRAN77と数値計算法, pp. 24~28, 培風館, 1986.
 - 28) 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, pp. 44~51, 森北出版, 1990.
 - 29) 神野健二・上田年比古：粒子移動法による移流分散方程式の数値解法の検討、土木学会論文報告集, Vol. 271, pp. 45~53, 1978.
 - 30) 松井和朗：地下水数値計算法(11)2-2. 差分法と特性曲線法による物質輸送解析の応用, 地下水学会誌, Vol. 33, No. 3, pp. 177~184, 1992.
 - 31) 土壌物理特性測定法委員会編：土壌物理性測定法, pp. 137~140, 養賢堂, 1982.

(1994.1.17 受付)

NUMERICAL ANALYSIS FOR THE TRANSPORT OF CHLORINATED HYDROCARBONS BY GAS DIFFUSION IN UNSATURATED AND SATURATED ZONES

Nobuyuki EGUSA, Kenji JINNO and Eiichi SUMI

Recently, a vacuum extraction method is expected as the recovery method for the polluted groundwater by chlorinated hydrocarbons (CHC). In order to make an effective *in situ* remediation, it is indispensable to understand the mechanism of transport of CHC by the gas diffusion and the volatilization as well as the transport through water phase in the unsaturated and saturated zones. At first, in the present paper, the one dimensional column experiment and the numerical simulation have been carried out to evaluate the CHC transport in the unsaturated zone and the volatilization-dissolution rate between water and gas phases. Secondly, the CHC transport has been simulated for the infiltration of CHC from the natural river bed to groundwater by the two dimensional numerical model taking account for the gas diffusion. As a results, it was found that the gas diffusion and the volatilization influenced the CHC concentration in the unsaturated zone more than that without the gas diffusion.