

## 重金属吸着のカラム試験結果の連続時間ランダムウォークによる検討

筑波大学 正会員 羽田野 祐子  
筑波大学 学生会員 ○神尾 優仁

### 1. 目的

地下水・土壌汚染による日常生活への影響が大きく取り上げられるようになり、正確な汚染状況の把握や長期的な予測が必要となっている。従来土壌における吸着のある汚染物質の挙動の予測は、以下の移流分散方程式(advection-dispersion equation:ADE)と呼ばれるものが用いられて来た。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{v}{R} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

Dは分散係数、Cは濃度、Rは遅延係数、vは地下水の平均実流速、xは汚染源からの距離、tは時間である。この式は1950年代から用いられているもので、流速と分散係数が分かれば各位置・各時間で濃度変化が分かるという簡単なものであるが、Adams and Gelharによるフィールド実験[1]などにより物質移動の予測モデルとして適切ではないと言われている。そのため、近年連続時間ランダムウォークと呼ばれる新しい物質移動のモデルが提案されている。塩化物イオンや臭化物イオンではこの新しいモデルの有効性が確認されている[2]。しかし、系内で吸着が起こる実験を新しいモデルでやった例はあまりない。そこで本研究では室内カラム試験を行い、その結果を従来の移流分散方程式とフィティングさせて結果が合致しない事を示し、新しく提案されている支配方程式である連続時間ランダムウォークとのフィティングを行い、これの適用可能性を検討する。

### 2. 理論

上で述べた移流分散方程式の問題点を解決するための新たな支配方程式として、連続時間ランダムウォークが提案されている。これは一次元ランダムウォークをもとに考案されたものである。一次元ランダムウォークとは、一次元の直線上で原点から出発し、単位時間ごとに右あるいは左へそれぞれ確率pおよびq=1-pで、一定距離ずつ移動するとしたときに粒子の位置を予測するものである。これは従来の移流拡散方程式に帰着する考え方である。連続時間ランダムウォークは、各ジャンプの起こる前にそのサイトにとどまる時間(待ち時間)に分布を持たせたものである。連続時間ランダムウォークの最も基本的な式として、以下の式が挙げられる。

$$R(x,t) = \sum_{x'} \int_0^t \psi(x-x', t-t') R(x', t') dt' \quad (2)$$

$R(x,t)$ は時刻tにサイトxにちょうど到達する粒子の時間あたりの確率を表したものであり、 $\psi(x,t)$ は待ち時間 $\tau$ ののちに距離xだけジャンプする確率である。本研究では遷移を表す $\psi(x,t)$ の場所依存性を省略して $\psi(\tau)$ とする。先行研究[3]より、待ち時間関数として次のような離散化した関数を使用する。

$$\psi(\tau) = A\tau^{-\alpha} \quad (3)$$

定数Aは $\psi(\tau)$ が確率密度関数であることから、次のような条件を満たしている。

$$\sum_{\tau=1}^{\infty} A\tau^{-\alpha} = 1 \quad (4)$$

このような定数Aはリーマンのゼータ関数により、以下のように決定される。

$$A = \frac{1}{\zeta(\alpha)} \quad (5)$$

キーワード 土壌汚染, 物質移動, 拡散

連絡先 〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1 筑波大学システム情報工学研究科リスク工学専攻

T E L 029-853-5600-8207 E-mail : [e0411278@edu.esys.tsukuba.ac.jp](mailto:e0411278@edu.esys.tsukuba.ac.jp)

この値を実験結果とフィッティングさせ、物質移動の予測モデルとしての適用可能性を考える。式中の $\alpha$ の値は系の挙動に深く関わっており、 $\alpha$ の値により系が通常の拡散で表されるか否かが決まる。 $\alpha > 3$ の場合、系は通常の拡散方程式で表される挙動を示し、 $\alpha < 2$ の場合系は異常拡散という通常拡散とは非常に異なる挙動を示す。 $2 < \alpha < 3$ の場合は通常拡散と異常拡散の中間的な挙動を示す。

### 3. 実験概要及び手順

汚染物質の拡散を見る実験として、図1のような装置を用いて実験を行った。直径31mmの塩ビ管に豊浦標準砂を水中落下法により高さ20cmまで充填し、ペリスタティックポンプによって一定流量に保たれた溶液を13.2ml/hの流量で、濃度2ppmの亜鉛溶液を24時間注入する。カラムの下部から流出した溶液を30分ごとに回収し、その亜鉛濃度を測定する。溶液回収にはフラクションコレクター、濃度測定器には日立偏光ゼーマン原子吸光光度計Z-2300を使用した。また、亜鉛溶液を流した砂層を一定間隔ごとにスライスし質量濃度3%の硝酸溶液に24時間浸したものを原子吸光光度計で測定する事で、豊浦砂に吸着された亜鉛の量を測定する。

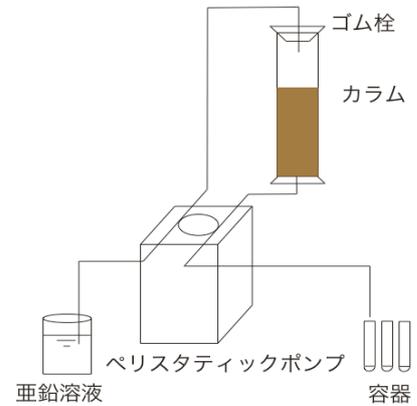


図1 カラム試験セットアップ

### 4. 結果

カラム試験により得られたデータを元に、横軸は経過時間、縦軸は濃度比をとったグラフを描く。これは破過曲線(break-through curve)と呼ばれるもので、このグラフと移流分散方程式、連続時間ランダムウォークとのフィッティングを行う。

連続時間ランダムウォークによりシミュレーションを行った結果を図2に示す。横軸は流下時間に相当するステップ数、縦軸はカラムから流出した粒子数を表す。図は $\alpha$ の値を変化させたものであり、 $\alpha$ の値が小さくなるほど異常拡散の特徴が大きく現れることを示している。通常拡散のケースは $\alpha = 3$ の場合に相当する。

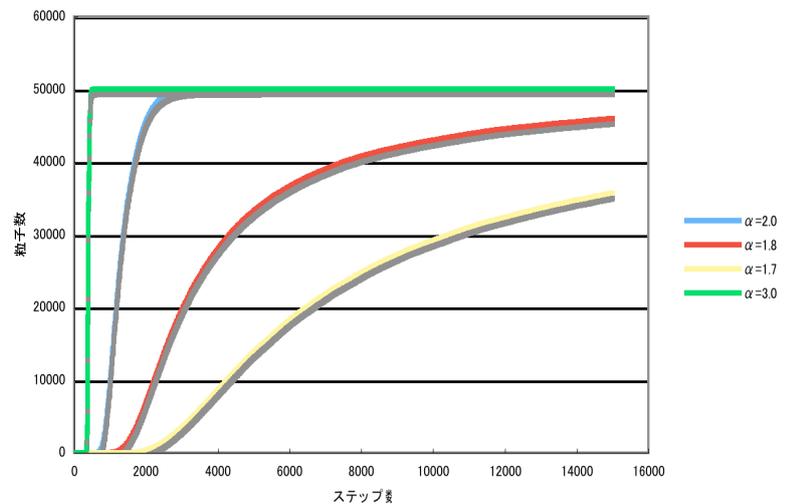


図2 連続時間ランダムウォークによるシミュレーション

学会当日は、移流分散方程式方程式と連続時間ランダムウォークによる実験値のフィットの詳細を報告し、吸着系の汚染物質の挙動が異常拡散に近い事を述べる。

### 参考文献

- 1)Adams,E.E,and L.W.Gelhar.:Field study of dispersion in a heterogenous aquifer,2,spatial moment analysis,Water Resour.Res.,Vol28(12),pp.3293-3308,1992.
- 2)Margolin, Gennady ; Dentz, Marco ; Berkowitz, Brian: Continuous time random walk and multirate mass transfer modeling of sorption ,Chemical physics. 295, no. 1, 2004
- 3)Monte Carlo simulation and date analysis of anomalous diffusion of the continuous time random walk model,Y.Hatano,N.Hatano,in preparation