

(5) 帯水層における重金属の挙動を評価する数学モデルについて
—カドミウムによる地下水汚染機構の検討—

MATHEMATICAL MODELS FOR ESTIMATING DYNAMIC PERFORMANCE
IN THE SATURATED ZONE: Discussions on the Mechanism of Groundwater
Pollution by Cadmium

森澤 貞輔* 井上 頼輝*

Shinsuke MORISAWA & Yoriteru INOUE

ABSTRACT: 11 types of sorption-desorption equations were examined for evaluating breakthrough curve of cadmium. Mathematical models were solved numerically by the Shifting Particle Method and the calculated breakthrough curves were compared with the experimental results.

Some valuable results were obtained under the limits considered. These are as follows: (1) Different from the sigmoid curve, the observed breakthrough curve for cadmium sometimes shows tailing phenomenon; (2) Shifting Particle Method, proposed by G.F. Pinder et al. and improved by K. Ginno et al., was expanded successfully for estimating sorptive materials performances in the saturated zone; and (3) Observed breakthrough curve for cadmium was simulated well by the mathematical model. The model assumed that the cadmium takes two stable physico-chemical forms in the aqueous solution and are sorbed on the soil.

KEYWORDS: Cadmium, Groundwater Pollution, Mathematical Model, Breakthrough Curve, Shifting Particle Method

1. 緒 論

重金属等の有害物質の地下水層内挙動は、反応（土壌との収脱着反応）性物質の輸送現象として把握でき、数学的には液相内での有害物質の移流分散方程式と固液相間の収脱着反応関係を記述する式を用いてモデル化される。このアプローチは、例えば評価地点における地下水中有害物質濃度と汚染源における濃度との統計的性質を把握することにより汚染解析を試みる数少ない事例⁽¹⁾を除けば、ほとんど全ての研究者によって採用されている。本研究もこのアプローチを採用する。

この分野の研究の重点は、(1)対象地層の面では帯水層（地下水層）から通気層へ、(2)対象有害物質の面では無機物質から有機物質へ、(3)有害物質の存在形態の面では単一の存在状態を仮定する段階から物理化学的存在状態の実態に注目する段階へと、それぞれ移行しつつあるといえる。とりわけ、例えば対象有害物質の全てがイオン状態で存在するとの仮定の下に理論的に予測しうるシグモイド形、あるいは正規分布形の土壌カラム破過曲線では説明することができない実験的事実が積み重ねられるにつれて、^{(2)~(5)}そうした現象の機構解明が理論的・実験的に推進されつつある。

本研究では、従来のモデルでは説明できない破過曲線を、主として有害物質の地下水と土壌との間の収脱着反応に注目して解析することを試みる。同様の試みが、地下水層の不均質・非一様性が有害物質の輸送媒体である地下水流動（流れ場）に及ぼす影響を解明することを通じて推進されつつある。⁽⁶⁾本研究では、有害物質として主としてカドミウムに注目し、試料砂を均質一様に充填した土壌カラムを用いて実測したカドミウムの破過曲線を解析対象に設定している。

2. 実 験

2.1 実験条件

実験に用いた試料砂は粘土分をほとんど含まない珪砂を主成分とする細砂で、その有効径は0.51mm、均等係数は2.0、空気乾燥状態での真密度は2.65 gr/cm³、標準酢酸アンモニウム法による陽イオン交換容量は0.8 meq/100 gr 砂である。また、この砂は0.1 ppmのCdをバックグラウンドとして含有している。

実験にはCd(NO₃)₂を水道水に溶解させたものを原液として、カラム系で実施した。原液のpHは7~8、酸化還元電位は30~50 mVで、25 mg/lの塩素イオンが含まれている。原液内でのCdの物理化学的存在形態を推定するために、Cd

* 京都大学工学部衛生工学教室 Dept. of Envirom. & Sanitary Engg., Kyoto Univ.

の帯電状態をイオン交換樹脂を用いて、また粒径分布を限外濾過によって調べた。イオン交換樹脂による実験では、樹脂 1 gr に対して Cd 原液を 50 ml 添加し、接触時間 48 時間後のパッチ内固液相間の Cd 分配率 (分配係数 k_d) を測定した。測定結果を Table 1 に示す。Table 1 は、大部分の Cd が陽イオン交換樹脂により交換吸着されることを示している。

水道水中には Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} 等の Cd と錯体を形成する配位子が存在する。Cd のこれら配位子に対する錯安定度定数⁽⁷⁾を用いて計算すると、Cd では Cd^{2+} イオンが卓越種になり、その他の化学種では $CdOH^+$, $CdCl^+$ が安定であると推定される。pH 7.5, Cl^- イオン濃度が 25 mg/l (7.0×10^{-4} Mol/l) の場合の各化学種の存在分率を算定すると、 Cd^{++} が 71 %, $CdOH^+$ が 28 %, $CdCl^+$ が 1 % で他は無視できることがわかる。このことは Table 1 の結果と矛盾しない。一方、限外濾過の結果を Table 2 に示す。Table 2 は、Cd が実験に用いたどの限外濾過膜によっても濾別できない状態で存在することを示している。

Table 1 Determination of Distribution Coefficient between Water and Cation/Anion Ion-exchange Resin

Resin	Initial Concentration in Solution (mg/l)	Distribution Coef., k_d (ml/gr)
Cation Exchange Resin (Dowex 50x-X4)	0.42	108
Anion Exchange Resin (Dowex 1-X8)	0.42	1.9

Table 2 Results of Ultrafiltration for Cadmium Solution

Ultrafilter		Filter Passing Fraction
Name	Nominal Molecular Weight	
PTHK	1.0×10^5	0.99
PSED	2.5×10^4	1.00
PTGC	1.0×10^4	0.98
PSAC	1.0×10^3	1.00

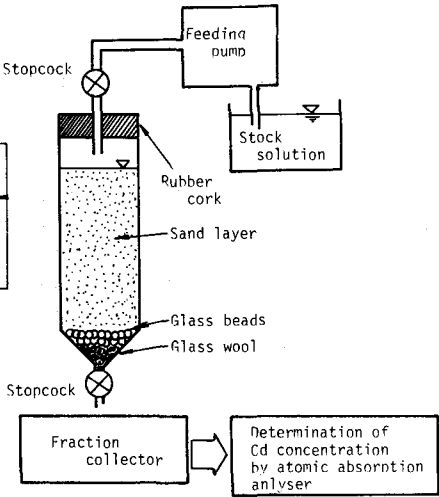


Fig. 1 Sand Column System Used for Determining Breakthrough Curve of Cadmium

2.2 実験方法

所定量の試料砂を、空気を連行しないように一様にガラス製カラムに充填し、土壌カラムを調整した。土壌カラムに、Cd を含む源液を定流量ポンプにより供給し、カラム流出液をフラクションコレクターにより分取し、原子吸光光度法により Cd 濃度を決定し、Cd の破過曲線を得た。塩素イオン、 ^{90}Y についても同様の実験をした。塩素イオン濃度は硝酸銀法により、 ^{90}Y 濃度は放射能計測により決定した。採用した実験装置を Fig. 1 に、またカラム条件を Table 3 に示す。

カラムへの一定濃度 C_0 の Cd 等原液の供給は、カラム流出液中濃度が C_0 の 90 % 以上になるか、ほぼ一定とみなしうる濃度になるまで継続した。

2.3 実験結果

Table 3 Experimental Conditions for Determining Each Breakthrough Curve Discussed in this Study

塩素イオン、Cd の土壌カラム破過曲線の代表例を Fig. 2 に、またカラム供給液の pH を変化させて得た ^{90}Y の破過曲線⁽²⁾を Fig. 3 に示す。Fig. 3 の ^{90}Y はイオン交換樹脂による交換実験および限外濾過によってその一部が

Material	Sand Layer				Influent Solution			Identification
	Diameter (cm)	Weight (gr)	Height (cm)	Porosity (%)	Feed Rate		Concentration (mg/L)	
					Linear (cm/min)	Volumetric (ml/min)		
Cl	2.24	30.8	4.73	38.2	0.312	0.469	580	Fig.2
Cd	2.24	30.8	4.73	38.2	0.327	0.492	0.44	Fig.2
⁹⁰ Y	2.20	57.0	8.50	36.9	0.569	0.798	2.50*	Fig.3

* Concentration unit for Y-90 is pCi/ml.

非イオン状態で存在し、非イオン状 ^{90}Y の存在分率が pH とともに増加することが確認されている。
Cd の破過曲線 (Fig. 2) および ^{90}Y の破過曲線 (Fig. 3) は、いずれも典型的なシグモイド形の破過曲線ではない。Cd はカラム破過後流出液中濃度を増加させるが、流出濃度 (C/C_0) が 0.6 付近からその増加率を低減し、典型的破過曲線

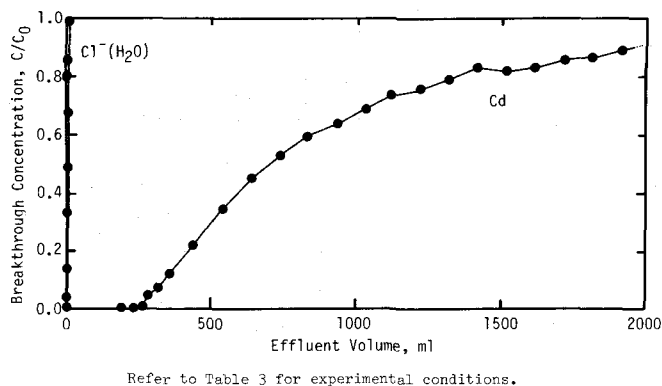


Fig. 2 Breakthrough Curves for $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})$ and Cadmium

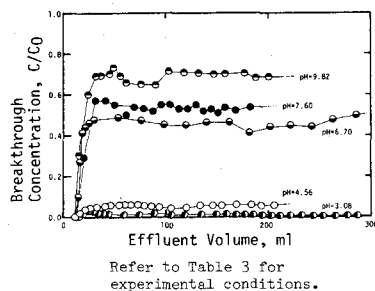


Fig. 3 Breakthrough Curves for ^{90}Y under Different pH Conditions

から乖離する。一方、 ^{90}Y は輸送媒体である水の破過とほぼ同速度で破過した後、速やかに ^{90}Y 溶液のpHに応じて定まる平衡濃度に達する。

以後、本報ではFig. 2のCd破過曲線を主な検討対象とする。

3. 数学モデルの構成

3.1 前提条件

一般に、含まれるパラメータの数が多いモデルである程、現象をより精度よく説明することができる。しかしながら、構成したモデルを実用に供するためには、モデルに含まれるパラメータの物理的意味を明確にし、かつその決定方法を準備しなければならない。それ故、モデルの実用性の面からはパラメータの少ないモデル程好都合である。本報では、Cdの破過曲線を、物理的意味の明確な数少ないパラメータを含むモデルにより解釈することを通じて、Cdの土壌カラム破過曲線を支配するとみなしうる収脱着反応機構のモデルを明らかにする。

Cd原液は土壌カラムへ定流量ポンプによりステップ状に定常供給されるので、カラム内のCd濃度は非減少である。それ故、数年来研究が進展しつつある収脱着反応のヒステリシス現象^{(8),(9)}は無視しうる。後述するように、塩素をトレーサとして実測した水の破過曲線は、全ての水がカラム内間隙を一樣に流下すると仮定して予測した破過曲線とよく一致することから、解析対象の土壌カラム内での水の流動（流れ場）は一樣かつ定常であるとみなしうる。

本実験に用いた砂の陽イオン交換容量は0.8 meq/100grであるから、全交換座をCdが占めたとするとその濃度は460mg/kgとなる。一方、実験に用いたCd原液濃度は0.44 mg/l、砂に対するCdの平均的な分配係数は26ml/gr（後掲Fig. 6参照）であるから、このときの砂中濃度は最大で11.4mg/kgと推定され、この濃度は460mg/kgに比べて大きくない。それ故、本報では収着量の上限を考慮するモデルについては検討しないことにする。

3.2 数学モデル

土壌カラム内でのCdの挙動を支配する機構が、カラム間隙水による移流、分散およびカラム充填土壌との収脱着反応であると仮定すれば、上述の諸条件から、カラム内でのCdの挙動を記述する数学モデルは、移流分散方程式と収脱着反応式で構成され、数学モデルの特性は反応式により決定されることになる。ここでは、モデルを①Cdの全てが同じ反応特性を有すると考える場合と、②それぞれ異なる反応特性を有する成分が共存すると考える場合にまず区分し、後者を更に④成分間の交換が無視できる場合と⑤交換が瞬時に終了するとみなしうる場合とに区分する。本報で用いる記号の意味と単位を文末に一覧する。

解析対象の土壌カラムは一次元的であるとみなせるので、移流分散方程式を一次元について記述する。以下、いずれのモデルでも、物質収支関係を記述する式として次の移流分散方程式を用いる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ C + \frac{1-f}{f} \rho q \right\} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad \dots\dots\dots (1)$$

種々の反応特性を示す成分が共存する場合には、各成分毎に式(1)を用いることにする。

本報で検討する反応モデルをTable 4に示す。

Table 4 Lists of Models Discussed in This Study

Model		Sorption-desorption equations & allocated eq. number	Parameters & the number contained in the model		Remarks
A	Model-1	$q = kdC$ (2)	1	kd	Linear isotherm
	Model-2	$q = kdC^n$ ($0 < n < 1$) (3)	2	kd, n	Freundlich isotherm
	Model-3	$\partial q / \partial t = k_3 C$ (4)	1	k_3	Irreversible sorption
	Model-4	$\partial q / \partial t = k_1 C - k_2 q$ (5)	2	k_1, k_2	Reversible sorp.-desorp.
B	Model-5	$q_1 = kd_1 C_1, q_2 = kd_2 C_2, q_3 = kd_3 C_3$ (6)	5	$kd_1, kd_2, kd_3, \alpha_1, \alpha_2$	Model-1 mixed
	Model-6	$q_1 = kd_1 C_1, \partial q_2 / \partial t = k_{32} C_2$ (7)	3	kd_1, k_{32}, α_1	Model-1 & -3 combined
	Model-7	$q_1 = kd_1 C_1, \partial q_2 / \partial t = k_{12} C_2 - k_{22} q_2$ (8)	4	$kd_1, k_{12}, k_{22}, \alpha_1$	Model-1 & -4 combined
	Model-8	$\partial q_1 / \partial t = k_{11} C_1 - k_{21} q_1, \partial q_2 / \partial t = k_{32} C_2$ (9)	4	$k_{11}, k_{21}, k_{32}, \alpha_1$	Model-3 & -4 combined
	Model-9	$\partial q_1 / \partial t = k_{11} C_1 - k_{21} q_1, \partial q_2 / \partial t = k_{12} C_2 - k_{22} q_2$ (10)	5	$k_{11}, k_{21}, k_{12}, k_{22}, \alpha_1$	Model-4 mixed
C	Model-5d	$q = (\sum \alpha_i kd_i) C$ (11)	1	$\sum \alpha_i kd_i$	Model-5 modified
	Model-6d	$\partial q / \partial t = (\sum \alpha_i kd_i) (C / \partial t) + (\sum \alpha_i k_{3i}) C$ (12)	2	$\sum \alpha_i kd_i, \sum \alpha_i k_{3i}$	Model-6 modified

Note: $q = q_1 + q_2 + q_3, C = C_1 + C_2 + C_3, \alpha_1 + \alpha_2 + (\alpha_3) = 1.0$

(A) 単一の収脱着反応を想定するモデル

1) モデル1: 従来から最もよく用いられる反応モデルである (Table 4, 式 (2) 参照)。間隙水やそのトレーサーである塩素イオンのように分配係数 $kd = 0$ の場合には、式 (1) で $q = 0$ とした式がそれらの物質のカラム内挙動を支配する方程式となる。

2) モデル2: 収脱着反応の支配方程式として Table 4 の式 (3) を用いる。このモデルは、高濃度域で物質の収着が低減する効果を考慮している。

3) モデル3: 液相から固相への不可逆収着を想定し、反応速度式 (4) を用いる。

4) モデル4: 線形の収脱着反応を想定し、反応速度式 (5) を用いる。

(B) 複数の収脱着反応成分の共存を想定するモデル

すでに述べたように、実験条件下の Cd 原液中では Cd^{++} と $CdOH^+$ とが共存しうることが熱力学的に推定される。この推定は現段階ではなを、物理化学的存在形態の異なる Cd がそれぞれ異なる収脱着反応に対応することを保証するものではないが、少なくとも複数の収脱着反応成分の共存を想定する根拠にはなり得ると考えられる。

異なる存在形態の Cd が熱力学的に安定に共存するのであれば、収着性に優る成分が土壤中に収着されて液相中での成分組成が変化すると、液相中の成分組成は新たな安定状態へ移行する筈である。ここでは、この移行速度すなわち成分間の交換速度が無視できる場合と、十分に大きく瞬時に新たな平衡に達するとみなせる場合とについて検討する。

(1) 成分間の交換速度が無視できる場合

多成分の Cd はそれぞれ独立に挙動する。間隙水および土壤中の Cd の全濃度は

$$C = \sum C_i, \quad q = \sum q_i \quad \dots\dots\dots (13)$$

で与えられる。但し、カラム流入液中の第 i 成分の存在分率を α_{i0} とすると、

$$C_{i0} = \alpha_{i0} C_0 \quad (\sum \alpha_{i0} = 1.0) \quad \dots\dots\dots (14)$$

である。

1) モデル5: 各成分が、異なる分配係数を有する線形等温式に従うことを想定して式 (6) (Table 4 参照) を用いる。

2) モデル6: 第1成分の反応が式 (2)、第2成分の反応が式 (4) にそれぞれ従うことを想定して式 (7) (Table 4 参照) を用いる。

3) モデル7: 第1成分の反応が式 (2)、第2成分の反応が式 (5) にそれぞれ従うことを想定して式 (8) (Table 4 参照) を用いる。

4) モデル8: 第1成分の反応が式 (5)、第2成分の反応が式 (4) にそれぞれ従うことを想定して式 (9) (Table 4 参照) を用いる。

5) モデル9: 各成分がそれぞれ係数値の異なる式 (5) に従うことを想定して式 (10) (Table 4 参照) を用いる。

(2) 成分間の交換速度が十分に大きいとみなせる場合

ここでは間隙水中の第 i 成分 Cd の存在分率 α_i が、カラム流入液中の存在分率 α_{i0} に常に等しいとみなせる場合につい

て検討する。間隙水中の全Cd濃度をCとすると、第i成分の濃度C_iは、

$$C_i = \alpha_i C \quad (\sum \alpha_i = 1.0) \quad \dots\dots\dots (15)$$

で与えられ、式(13)はそのまま成立する。

この仮定を採用すると、モデル5～9に対応する各モデルを考えることができる。ここでは従来の研究に使用例がある後述のモデル6dについて主として検討する。

式(1)を各成分ごとに書き下し、それらの式の各辺を成分について加算して式(13)の関係をを用いると、再び式(1)を得ることができる。すなわち、間隙水および土壌中の全濃度C、qを評価対象にする場合には、収支式は式(1)をそのまま用いることができる。

1) モデル5d：式(6)の両辺を成分について加算し、式(13)、(15)の関係をを用いると、

$$q = (\sum \alpha_i k d_i) \cdot C$$

$$\text{さらに、} \quad \sum \alpha_i k d_i \equiv k d \quad \dots\dots\dots (16)$$

と置き換えると、反応式として式(17)を得る。

$$q = k d \cdot C \quad \dots\dots\dots (17)$$

すなわち、本モデルは、間隙水および土壌中の全Cd濃度に注目する場合は、モデル1と同等である。

2) モデル6d：式(7)の両辺を成分について加算し、式(13)、(15)の関係をを用いると、全Cd濃度に関する反応式として次式を得る。

$$\partial q / \partial t = k d (\partial C / \partial t) + k_3 C \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$\text{ここに、} \quad k d \equiv \sum \alpha_i k d_i, \quad k_3 \equiv \sum \alpha_j k_{3j} \quad \dots\dots\dots (19)$$

式(18)の反応モデルについては幾例かの研究成果⁽¹⁰⁾が報告されている。式(18)を式(1)と組合せて解き、Cdの全濃度を算定する場合には、各成分の存在分率 α_i を知る必要はない。すなわち本モデルは、対応するモデル6に比べてモデルに含まれるパラメータが少ないモデルになっている。

(C) 初期・境界条件

設定した数学モデルを解析的・数値的に解く場合の初期条件、境界条件として下記を用いる。

(初期条件)

$$\begin{cases} t = 0; & C_i = \alpha_{i0} C_0 \quad \text{for } x < 0 \\ & C_i = 0 \quad \text{for } 0 \leq x \leq l \end{cases} \quad \dots\dots\dots (20)$$

(境界条件)

$$\begin{cases} x = 0; & C_i = \alpha_{i0} C_0 \quad \text{for } t > 0 \\ x = l; & \partial C_i / \partial x = 0 \quad \text{for } t > 0 \end{cases} \quad \dots\dots\dots (21)$$

3.3 数値シミュレーション

(A) シミュレーション手法

前項で設定した数学モデルは一部を除いて解析的には解くことができない。ここでは、数学モデルの数値解法として、Pinder等⁽¹¹⁾が提案し神野等⁽¹²⁾が改良した粒子移動法(Shifting Particle Method)を収着性物質に拡張して適用する。この手法は、濃度を与えた粒子を領域内に多数配置し、これをその点の流速で移動させ、特性曲線上で分散および収脱着による粒子濃度の変化を算定し、領域内および領域境界における濃度の経時変化を算定する手法である。数値計算のアルゴリズムは神野等⁽¹²⁾により詳述されており、本報では同アルゴリズムを踏襲している。ここでは、粒子移動法を収着性物質に拡張適用する要点について述べる。

特性曲線を $v = dx/dt$ とすると、

$$dC/dt = \partial C / \partial t + v \partial C / \partial x \quad \dots\dots\dots (22)$$

である。式(22)と式(1)より、特性曲線上で成立する次式を得る。

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{1-f}{f} \rho \frac{\partial q}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (23)$$

従って、特性曲線 ($v = dx/dt$) 上で濃度を与えた粒子を移動させ、それらの粒子濃度の算術平均により格子点濃度 C を算定した後、式 (23) により分散および収脱着による濃度変化を考慮すれば、カラム内濃度分布および破過曲線を算定することができる。

ここでは、土壌カラムの分割数として 30、即ち $\Delta x = \ell/30 \text{ cm}$ とし、 Δx 区間内にそれぞれ 3 個の粒子を等間隔に配置した。また計算の時間ステップは原則として 0.1 min を採用した。その他の計算条件はカラム実験の実験条件 (Table 3 参照) をそのまま採用した。分散係数 D は、流速および分子拡散係数を用いて次式

$$D = D_m |v| + D_d \quad \dots\dots\dots (24)$$

で与えられるものとし、⁽¹³⁾ 塩素イオンの破過曲線に式 (1) をフィッティングさせて決定した ⁽¹⁴⁾ 値として $D_m = 0.1 \text{ cm}^2/\text{min}$ 、 $D_d = 6.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$ を用いた。収脱着速度係数値についてはシミュレーション結果と共に明示する。

実験では、土壌カラム流出液中の全 Cd 、 Cl^- 、 ^{90}Y 濃度を実測してそれぞれの破過曲線を得ている。それ故、数学モデルを忠実に計算すれば想定した各成分ごとの Cd の破過曲線が得られる場合であっても、ここでは全濃度を評価対象にする。

既に述べた様に、パラメータ数の多い数学モデルである程、破過曲線の予測精度は向上する。前項で設定したモデルに含まれるパラメータは、収脱着反応の型式を除けば、液相中に存在する Cd の成分数によって支配される。ここでは、検討する成分数の上限をモデル 5 の 3 成分を除き、他は全て 2 に制限した。本報で具体的に検討する数学モデル、含まれるパラメータおよびその数を整理して Table 4 に示す。 Cd の輸送媒体である水の移動に関するパラメータは実験条件として制御されているので、Table 4 ではそれらのパラメータの記載を省略している。

(B) シミュレーション精度

モデル 1 (式 (1),(2)) およびモデル 3 (式 (1),(4)) には、初期・境界条件 (20),(21) を満す解析解が存在する。モデル 1 の解析解は、

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = 1 - \exp(\eta'x - \delta t) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\xi_n}{\ell(\xi_n^2 + \eta'^2) + \eta'} \exp(-D'\xi_n^2 t) \sin(\xi_n x) \quad \dots\dots\dots (25)$$

$$\begin{aligned} \text{ここに、} \quad & \eta' \equiv v/2D', \quad \delta \equiv v'^2/4D', \quad v' = v/K_f \\ & D' \equiv D/K_f, \quad K_f \equiv 1 + \{(1-f)\rho k_d/f\} \end{aligned}$$

で与えられ、モデル 3 の解析解は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{C(x,t)}{C_0} = \exp(\eta x) & \left[\frac{\eta \sinh\{\beta(\ell-x)\} + \beta \cosh\{\beta(\ell-x)\}}{\eta \sinh(\beta\ell) + \beta \cosh(\beta\ell)} \right. \\ & \left. - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2(\eta^2 + \xi_n^2)}{\eta + \ell(\eta^2 + \xi_n^2)} \cdot \frac{\xi_n}{\beta^2 + \xi_n^2} \exp\{-D(\beta^2 + \xi_n^2)t\} \sin(\xi_n x) \right] \quad \dots\dots\dots (26) \end{aligned}$$

$$\text{ここに、} \quad \eta \equiv v/2D, \quad \beta \equiv \frac{1}{2} \sqrt{(v^2/D^2) + \{4(1-f)\rho k_d/fD\}}$$

また、式 (25),(26) 中の ξ_n は式 (27) の正根である。

$$\xi \cot(\xi\ell) + v/2D = 0 \quad \dots\dots\dots (27)$$

ここでは、粒子移動法による数値解の精度を検証するために、モデル 1 の数値解を解析解 (25) と比較する。分配係数 $k_d = 0$ ($K_f = 1.0$) の場合、土壌に収着されない物質 (ここでは塩素イオンに相当) の破過曲線となる。Table 3 の塩素の破過曲線の実験条件を用いて計算した解析解 (実線)、数値解 ($\triangle$ 印) および Cl^- の実測破過曲線 ($\bullet$ 印) を Fig. 4 に示す。式 (25),(26) の計算には 100 項までの和を採用した。数値解と解析解とはほぼ完全に一致しており、更に Cl^- の実測破過曲線とも極めてよく一致している。従って、実験に用いた土壌カラム内では水 (Cl^- イオン) はほぼ一様に流動しているとみなすことができる。 $k_d = 13, 26, 33 \text{ ml/gr}$ の場合の解析解と数値解を Fig. 5 に示す。収着がある場合についても、数値解は解析解に極めてよく一致している。

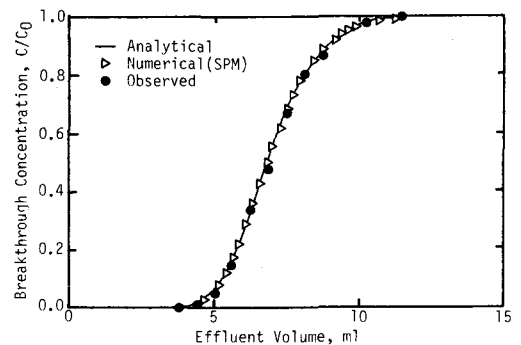


Fig. 4 Analytical, Numerical and Observed Breakthrough Curve of $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})$

(C) シミュレーション結果

モデル1～モデル6 d によるシミュレーション結果を、Cdの実測結果(●印)と共に、それぞれFig. 6～Fig. 15に示す。採用した収脱着速度定数等のパラメータ値は、それぞれ対応する図中に明記した。本報の目的は最適パラメータ値の決定にではなく、Cdの破過曲線を説明しうるモデルを示すことにある。それ故、図中に示したパラメータ値はCdの実測破過曲線と予測破過曲線の適合度が最大になるように定めたものではない。

モデル1 (Fig. 6 参照) は、本報でいう典型的なシグモイド形の計算破過曲線を与える。分配係数が大きくなると破過位置が後方へずれる。所定の k_d 値に対応する破過曲線は、土壤に収着されない物質($k_d=0$)の破過曲線を流出量軸方向に K_f 倍した曲線と一致する⁽¹⁵⁾このことは、式(25)において、例えば $t=K_f \cdot T$ と置換することによっても容易に確認することができる。モデル1により得られる急なフロントを有する計算破過曲線では、Fig. 2のゆるやかなフロントを有する実測破過パターンを説明することができない。モデル1ではFig. 2のCdの破過パターンを説明することができない。

モデル2 (Fig. 7 参照) は Freundlich 形の収着等温式を採用している。 k_d が大きくなると破過曲線は全体に後方へ移動し、べき指数 n が小さくなると破過位置が後方へ移動すると共に、特に破過曲線の立ち上がり部分の勾配が大きくなる。Freundlichの等温式では低濃度域で収着が著しく、高濃度域で漸減するためである。モデル2で得られる計算破過曲線のフロント部分の特性は、上述のように実測曲線とは逆の傾向を示すので、このモデルではFig. 2の実測破過パターンを説明できない。

モデル3 (Fig. 8 参照) による破過曲線の計算値には式(26)の解析解を用いている。不可逆収着速度係数 k_3 の値によっては破過位置は変わらず、平衡破過濃度が変わるのみである。 $k_3=0.001$ とすると破過曲線は C_0 (水)の破過曲線 (Fig. 4 参照) とほぼ一致する。 $k_3=0.5$ とすると、平衡破過濃度(C/C_0)は0.001($C_0=0.44$ ppmであるから $C=0.4$ ppbに相当)となり、フレイムレス原子吸光光度法でも定量限度に近くなる。モデル3による計算破過曲線は破過位置が実測曲線とは著しく異なるので、このモデルではFig. 2のCd実測破過パターンを説明できない。しかしながらFig. 3に示す、イオンおよび非イオン状の成分が共存する⁹⁰Yの破過パターンを説明するには有望なモデルであるといえる。

モデル4の反応式(5)は平衡状態($t \rightarrow \infty$)において、 $q = (k_1/k_2)C$ となる。すなわち、モデル4はモデル1の拡張モデルであるといえる。Fig. 9では破過初期の実測曲線と比較的一致するシミュレーション例を示した。破過後期を一致させると、今度は破過初期の実測値と計算値とが一致しなくな

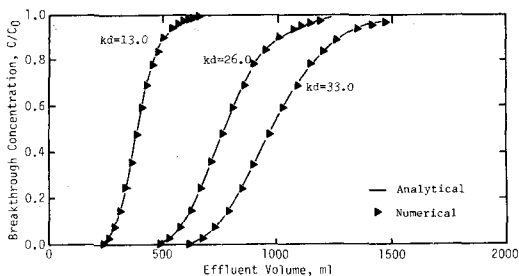


Fig. 5 Comparison of the Numerically Estimated Breakthrough Curve with the Analytical One, for the Case of Model-1

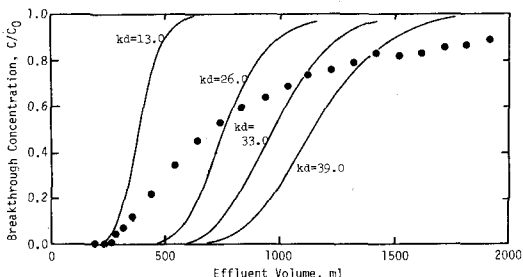


Fig. 6 Observed Breakthrough Curve of Cadmium and the Numerically Estimated One by the Shifting Particle Method with Model-1

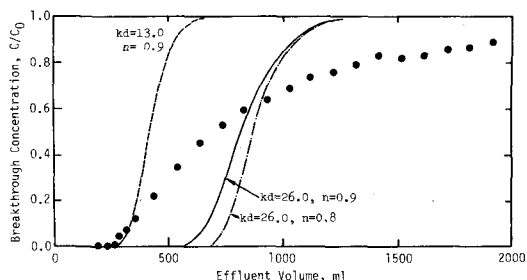


Fig. 7 Observed Breakthrough Curve of Cadmium and the Numerically Estimated One by the Shifting Particle Method with Model-2

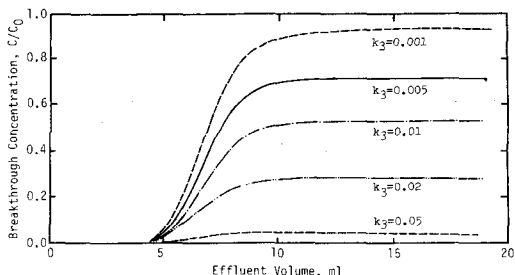


Fig. 8 Observed Breakthrough Curve of Cadmium and the Numerically Estimated One by the Shifting Particle Method with Model-3

る。すなわち、モデル4による計算破過曲線ではFig.2のCdの実測破過パターンを説明することができない。

モデル5による破過曲線(Fig.10参照)は、モデル1による破過曲線を重ね合わせることによって得ることができる。Fig.10は、 $k_d=13,29\text{ ml/gr}$ および分配係数が十分に大きな3成分のCdの存在を想定した場合の予測破過曲線を示している。3成分モデルでは実測破過曲線を十分に説明できていないが、成分数を増加させれば実測曲線と予測曲線の適合度は向上すると思われる。ただし、そうすることによってパラメータ数はますます増加するので、実用的なモデルであるとは言い難い。

モデル6による破過曲線(Fig.11参照)は、モデル1およびモデル3による破過曲線(Fig.6, Fig.8参照)を適宜重ね合わせることによって得ることができる。計算破過曲線は、破過位置およびフロント勾配ともに実測曲線とは一致しておらず、本モデルによりFig.2のCd破過パターンを説明することはできない。ただし、本モデルでは原液の供給初期から一定量の破過が認められ、かつその後破過フロントが形成される様子(Fig.11中の破線参照)が再現されることから、このモデルを用いると微細粘土粒子に収着した ^{137}Cs と溶存状態の ^{137}Cs とが共存する水溶液を土壌カラムに供給することにより大貫等(4)が得た破過曲線Fig.16を説明できる可能性がある。

モデル7による破過曲線(Fig.12参照)は、モデル1およびモデル4による破過曲線(Fig.6, Fig.9参照)を適宜重ね合わせることによって得ることができる。このモデルによる計算破過曲線は破過位置およびフロント形状ともにFig.2のCd実測破過パターンとよく一致しており、Cdの破過パターンを説明するモデルとして有望である。

モデル8はモデル3およびモデル4の折中モデルである。液相中に不可逆収着するCdと可逆収脱着するCdとが共存することを想定している。モデル7と同様、パラメータを適切に選定することによってFig.2の実測破過曲線によく一致する計算破過曲線(Fig.13参照)を得ることができ、このモデルは有望である。

モデル9はモデル4の混合モデルである。収脱着式は同じであるが、速度係数の異なる2成分のCdが共存することを想定している。このモデルによる計算破過曲線(Fig.14参照)は破過位置およびフロント形状ともに実測曲線とよく一致しており、Fig.2のCd実測破過パターンを説明するモデルとして有望である。

モデル5dは、Cdの成分毎の濃度を評価しない場合には、モデル1と同等である。

モデル6dによる破過曲線(Fig.15参照)は、モデル3によるそれ(Fig.8参照)と極めてよく類似している。モデル3の破過曲線に比較すると、モデル6dによる破過曲線は破過位置がやや後方へ移動する。このモデルによる計算破過曲線は、塩素イオンの破過に遅れてCdが破過する現象を説明することができず、従って、Fig.2のCd破過パターンを説明するモデルとしては不適である。ただし、モデル3と同様に ^{90}Y の破過パ

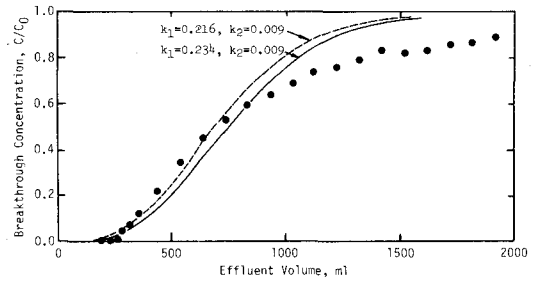


Fig. 9 Observed Breakthrough Curve of Cadmium and the Numerically Estimated One by the Shifting Particle Method with Model-4

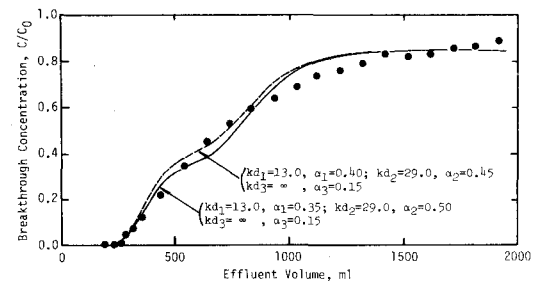


Fig. 10 Observed Breakthrough Curve of Cadmium and the Numerically Estimated One by the Shifting Particle Method with Model-5

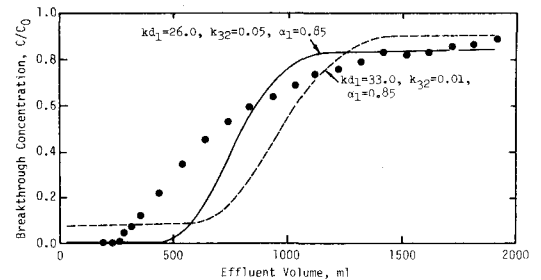


Fig. 11 Observed Breakthrough Curve of Cadmium and the Numerically Estimated One by the Shifting Particle Method with Model-6

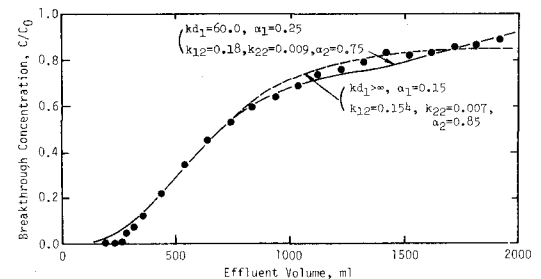


Fig. 12 Observed Breakthrough Curve of Cadmium and the Numerically Estimated One by the Shifting Particle Method with Model-7

ターン (Fig. 3 参照) の説明モデルとしては有望である。

^{90}Y の破過パターンは、不可逆吸着する単一成分の存在を想定するモデル 3、および等温吸脱着成分と不可逆吸着成分が共存しかつ両成分間の液相側組成比が一定である (成分間の交換速度が無限度) と考えるモデル 6d によっても説明できる可能性がある。実験条件下の ^{90}Y については、物理化学的存在形態の異なる ^{90}Y が共存する可能性が実験的に推定されている⁽²⁾ ので、反応機構の面からはモデル 6d の方がより妥当であるといえる。

式 (18) を式 (1) へ代入し、式を整理すると、

$$\left\{ 1 + \frac{1-f}{f} \rho k d \right\} \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{1-f}{f} \rho k_3 C$$

となる。さらに、 $t = \left\{ 1 + \frac{1-f}{f} \rho k d \right\} \cdot T$, $\partial q / \partial T = k_3 C$ と置換することにより、

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial T} \left\{ C + \frac{1-f}{f} \rho q \right\} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \\ \partial q / \partial T = k_3 C \end{cases} \quad \dots\dots (28)$$

となる。モデル 6d から誘導された式 (28) は、式 (1)、(4) で構成されるモデル 3 と等価である。両モデルは、想定している吸脱着機構は異なるが、数学的には等価である。

4. 考 察

4.1 粒子移動法による破過曲線の算定

本報では、破過曲線の数値シミュレーションにおいて、Pinder 等⁽¹¹⁾ が提案した粒子移動法を吸着性物質に拡張して適用した。シミュレーションの実行に際しては、神野等⁽¹²⁾ の修正法ではなく、Pinder 等の方法を倍精度で計算した。神野等が示した様に、神野等の修正法は物質のカラム内濃度分布の算定には最も精度のよい計算手法であったが、破過曲線の算定には本報で採用した手法の精度が優っていたためである。

解析解に比較して、同手法による数値解が十分な精度を有することを確認した。

4.2 妥当なモデルおよびモデルの相互関係

検討した各モデルの相互関係を Table 5 に示す。図中の矢印は各モデルが矢印の向きに参照されることを示している。

これらのモデルの内、Fig. 2 の Cd 破過パターンを説明できる可能性があるのはモデル 7、モデル 8、モデル 9 であり、これら 3 モデルによる計算破過曲線の実測破過曲線との適合度には差が認められない。これら 3 モデルはいずれも 2 成分の Cd の存在を仮定しており、内 1 成分は式 (5) 即ち線形 1 次吸脱着反応速度式に従う成分である。Fig. 2 に示す実測 Cd 破過曲線の大部分がこの反応速度式によって説明されている。3 モデルの差異は、Fig. 2 に示すよりも流出量が多い領域での Cd 破過曲線を予測する場合に明確になると考えられる。結局、数値シミュレーションの結果からは実験条件下の Cd の大部分が式 (5) の反応速度式に従う形態で存在することが推定

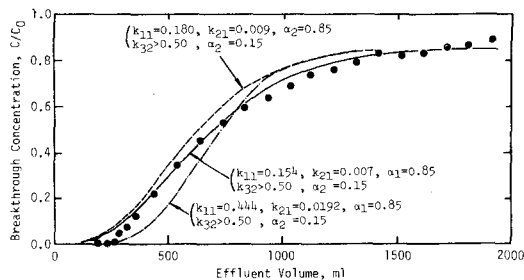


Fig. 13 Observed Breakthrough Curve of Cadmium and the Numerically Estimated One by the Shifting Particle Method with Model-8

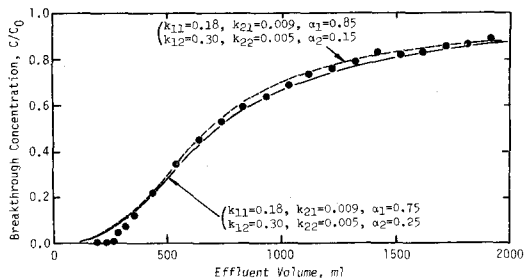


Fig. 14 Observed Breakthrough Curve of Cadmium and the Numerically Estimated One by the Shifting Particle Method with Model-9

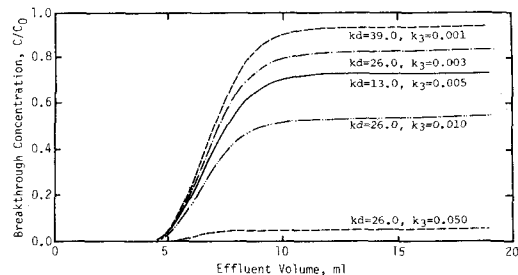
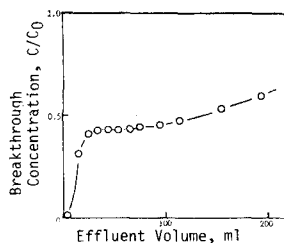


Fig. 15 Observed Breakthrough Curve of Cadmium and the Numerically Estimated One by the Shifting Particle Method with Model-6d



Mixed solution of dissolved Cs-137 and adsorbed Cs-137 on fine clay particle was fed into a soil column. Taken from literature (4).

Fig. 16 Observed Breakthrough Curve of Cs-137

される。パラメータ数の面からはモデル7、モデル8がモデル9に優っている。モデル7、8はいずれもパラメータ数4のモデルであるが、検討条件下では、モデル7において $kd_1 > \infty$ 、モデル8において $k_{32} > 0.5$ としているため実質的には3パラメータモデルであり、両者は全く同じモデルになっている。

Table 5 Relationships between Each Model Discussed in This Study

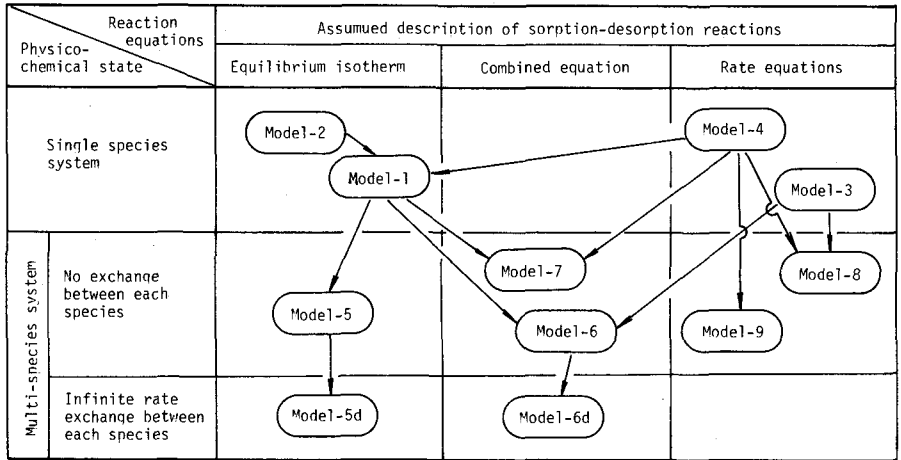


Fig. 3 に示す⁹⁰Y型の破過パターンを説明しうるのはモデル3とモデル6dである。既に述べたように、両モデルは数学的に等価な関係にあるが、⁹⁰Yは単一の存在形態では存在しないと考えられる⁽²⁾ことから、モデル6dの妥当性がモデル3のそれに優ると考えられる。

4.3 単一収脱着反応成分を想定するモデル

検討対象にしたモデル1～モデル4は全物質が同じ存在形態で存在することを想定している。これらのモデルではFig. 2のCd破過パターンを説明することはできなかった。モデル1およびモデル4はFig. 6、Fig. 9から明らかなように典型的なシグモイド形の破過曲線を与える。これらのモデルに從來から最もよく採用されてきたモデルである。採用するパラメータ値にもよるが、これらのモデルでは一般に破過初期に破過濃度を過小評価し、後期に過大評価する傾向がある。また破過時間については、低濃度側でモデル1が過大評価、モデル4が過小評価、高濃度側でモデル1,4ともに過小評価の傾向がある。地下水汚染管理の観点からは、地下水中濃度の過大評価は安全側の誤差となる。

モデル3あるいはモデル3を含むモデル7～9のように、何らかの原因で不可逆収着成分の存在を無視できない場合に、同成分を無視して単一成分型のモデルを適用すると、地下水汚染管理の面からは評価誤差は安全側（地下水中濃度の過大評価）となるが、土壌汚染管理の面からは評価誤差が危険側（土壌中濃度の過小評価）となるので注意が必要である。

4.4 複数の収脱着反応成分を想定するモデル

2成分のCdの共存を想定するモデル7～9を採用すれば、Fig. 2のCd破過パターンを説明できた。これらの成分が熱力学的に推定される存在形態のCdとどのような関係にあるかは今後の検討課題である。

2成分のCdが液相中に安定に共存しているとき、一方を収着除去すると、他方の成分が形態変化を起こして収着除去された成分を増加させる変化が起ると推定されるが、その変化速度については今後の研究を待たねばならない。この変化速度が0とみなしうる場合にモデル5～9が得られ、無限大で液相側の成分の存在比率が一定であるとみなしうる場合には、それぞれモデル5～9に対応するパラメータ数の少ないモデルを構成することができる。後者のグループのモデルについては、過去に報告例のあるモデル6dに注目して検討した。

モデル6およびモデル6dに注目して、これらのモデルの特性を比較する。簡単のために反応がバッチ条件下で進行すると仮定すると、式(7),(12)の他に収支式 $C_0V = CV + (q_1 + q_2)W$ が得られるため、濃度変化を記述する解析解を得ることができる。モデル6(破線)、モデル6d(実線)のバッチ系での濃度変化をFig. 17に示す。土壌量Wにはカラム内土壌相当量を、液量Vにはカラム内液(間隙体積)相当量を採用している。反応パラメータ値は式(19)を参照して同条件になるように設定した。Fig. 17より明らかなように、モデル6による液相中全濃度の減少が急激であるのに対し、モデル6dでは濃度減少は極めて緩慢

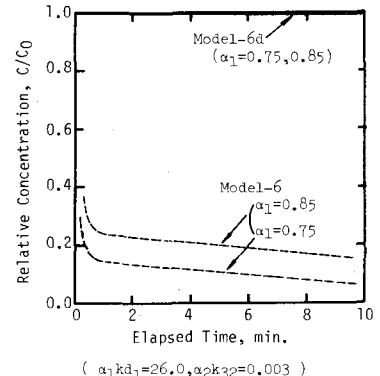


Fig. 17 Time Dependent Variation of Cadmium in an Equivalent Batch System, Estimated by Model-6 and Model-6d

である。これは、瞬時に平衡に達する反応成分の液相からの減少分を補って、液相中の成分組成を一定に保つための不可逆反応が律速反応となり、全体としてのCdの固相への収着を遅らせているためと推定できる。この差異が両モデルの破過曲線 (Fig.11, Fig.15 参照) の差異として出現している。

4.5 その他の数学モデル

本報では、Cdの破過曲線の説明のために2種類の反応成分の共存を想定した。さらに、2種類の反応成分が共存する原因として、暗黙の内に液相中に物理化学的存在形態の異なるCdが安定に共存することを示唆した。収着反応を固相側、つまり異種の収着座の共存という視点からモデル化することもできる。例えば、固相中の第*i*種類の収着座に収着された物質の全収着量に対する分率を β_i とすると、

$$q_i = \beta_i q \quad (\sum \beta_i = 1.0) \quad \dots\dots\dots (29)$$

と置くことができる。この関係式を、例えばモデル8の式(9)に代入すると

$$\begin{cases} \partial q / \partial t = (k_{1i} / \beta_i) C_i - k_{2i} q \\ \partial q / \partial t = (k_{3j} / \beta_j) C_j \end{cases} \quad \dots\dots\dots (30)$$

となり、一方、式(15)に注目して同様の変形を行うと

$$\begin{cases} \partial q / \partial t = \alpha_i k_{1i} C - k_{2i} q_i \\ \partial q / \partial t = \alpha_j k_{3j} C \end{cases} \quad \dots\dots\dots (31)$$

となる。本報では、異種の反応の共存原因を固相側に求めるモデルについても予備的に検討したがあまり良好な結論を得ることができなかった。

本報では、パラメータ数の少ないモデルで破過曲線を説明することを目的にしたので、高次の反応モデルについては検討していない。

反応のヒステリシス⁽⁸⁾を考慮する場合、輸送媒体である水の流動が一樣でない場合等についての破過曲線、溶出曲線については別の機会に報告する。

5. 結 論

本報の検討条件下で得られた結論を列挙すると以下ようになる。

- (1) Cdの土壌カラム破過曲線がシグモイド形の典型的な曲線にならない場合があることを実験的に示した。すなわち、Cdの破過曲線は相対破過濃度 C/C_0 が0.6を越える付近からシグモイド形曲線から乖離して破過速度が遅くなり、飽和破過($C/C_0 = 1.0$)に致するには極めて長時間を要する (Fig. 2 参照)。
- (2) Pinder等により提案され、神野等により改良された粒子移動法を、収着性物質のカラム内移流分散現象にも拡張適用できることを示した。
- (3) Cdの土壌カラム破過曲線を説明しうる収脱着反応モデルとしてモデル7, 8, 9を選定した。いずれのモデルもが大部分のCdの土壌との収脱着反応を1次可逆反応速度式で記述しており、各モデルの特徴は残りの少部分のCdの反応の記述式に現れている (Table 4 参照)。パラメータ数を比較することにより、モデル7, 8がモデル9よりも優れたモデルであるといえる。各モデルの差異が明確に認められる領域まで破過曲線が実測されていないため、モデル7, 8の優劣を判定することはできない。現段階では、モデル7とモデル8とは実質的に全く同じモデルであり、含まれるパラメータ数は実質的には3 (1次可逆収脱着反応成分の存在分率、収着および脱着速度係数) である。
- (4) モデル7～モデル9による計算破過曲線がCdの実測破過曲線と一致することから、実験条件下のCdには異なる収脱着反応に従う少なくとも2種類の成分が共存すること、大部分を占めるCd成分は1次可逆収脱着反応速度式に従うとみなせること、および各成分のCdはそれぞれ独立に土壌と収脱着するとみなせることを示した。実験条件下に異なる成分のCdが存在するとの推定は、イオン交換樹脂による実験および2化学種(Cd^{++} と CdOH^+)の共存を示唆する熱力学的推定とも矛盾しない。
- (5) イオン状および非イオン状成分が共存する⁹⁰Yの破過パターンはモデル6 dにより、また溶存する¹³⁷Csと微細粘土粒子に収着された¹³⁷Csが同時に移動する場合の¹³⁷Cs破過パターンはモデル6により説明できる可能性がある。

解析解の誘導および計算については京都大学工学部衛生工学科の米田稔氏の助力を得ました。記して感謝します。本研究には一部昭和58年、59年度文部省科研費の援助を得て実施したこと、および本研究の計算には京都大学大型計算機センタールのK382 (VP) を使用したことを付記します。

記 号 表

C ; 水中の物質の全濃度 (mg/ ℓ)	K_f ; 時間変換係数, 又は K_f -ファクター (-)
C_i ; 第 i 成分の物質の水中濃度 (mg/ ℓ)	ℓ ; 土壌カラムの長さ (cm)
C_0 ; 水中の全物質濃度の初期値, 又はカラム流入液中の物質の全濃度 (mg/ ℓ)	n ; フロイドリッヒ収着等温式の係数
D ; 分散係数 (cm ² /min)	q ; 土壌中の物質の全濃度 (mg/kg)
D_m ; 標準分散係数, 又は分散能 (cm)	q_i ; 第 i 成分の物質の土壌中濃度 (mg/kg)
D_d ; 分子拡散係数 (cm ² /min)	t ; 時間 (min)
f ; 間隙率 (-)	v ; カラム内での水の流速, 又は通水速度 (cm/min)
i, j ; 反応成分を識別するために用いる添字	x ; 空間座標 (cm)
kd ; 物質の分配係数 (ml/gr), 又はフロイドリッヒ収着等温式の係数	Δx ; 空間座標の増分 (cm)
k_1 ; 可逆収脱着 1 次反応の収着速度定数 (1/min)	α_i ; 物質の第 i 成分の水中での存在分率 (-), $\sum \alpha_i = 1.0$
k_2 ; 可逆収脱着 1 次反応の脱着速度定数 (1/min)	β_i ; 第 i 種類の収着座に収着された物質の全収着量に 対する分率 (-), $\sum \beta_i = 1.0$
k_3 ; 不可逆収着 1 次反応の収着速度定数 (1/min)	ρ ; 土壌の真密度 (gr/cm ³)

参 考 文 献

- (1) 例えば, W.A. Jury : Simulation of Solute Transport Using a Transfer Function Model, Water Resources Res., Vol. 18, No. 2, pp. 363~368, (1982)
- (2) 井上頼輝, 他 ; 非イオン状 ⁹⁰Y の地中移動, 日本原子力学会誌, Vol. 18, No. 7, pp. 445~451, (1976)
- (3) 加藤正平, 他 ; 漏出した原子炉 1 次冷却水中放射性物質の砂状土壌による捕集, 同上, Vol. 20, No. 1, pp. 42~45, (1978)
- (4) 大貫敏彦, 他 ; 砂層中における Cs-137 の移動, 移動に及ぼす土壌微細粒子の影響, 同上, Vol. 25, No. 6, pp. 486~493, (1983)
- (5) G.G. Eichholt et als. ; Subsurface Migration of Radioactive Waste Materials by Particulate Transport, Nuclear Tech., Vol. 58, pp. 511~520, Sept., (1982)
- (6) 米田 稔, 他 ; 地下水流れ場の統計的構造と濃度分布形との関係について, 第 38 回土木学会年講, II-10, pp. 19~20, (1983)
- (7) L.G. Sillen et al. ; Stability Constants Supplements No. 1, The Chemical Society London, (1971)
- (8) 堀内将人, 他 ; 物質と土壌との間の反応のヒステリシス現象に関する考察, 第 39 回土木学会年講, II-376, pp. 751~752, (1984)
- (9) G.H. Bolt ; Soil Chemistry, B. Physico-chemical Models, pp. 349~386, (1979) Elsevier Sci. Pub. Co., New York
- (10) 例えば, 高橋幹二, 他 ; 土砂試料中におけるヨウ素ガスの挙動, 保健物理, Vol. 9, pp. 211, (1974)
- (11) G.F. Pinder et al ; A Numerical Technique for Calculating the Transient Position of the Saltwater Front, Water Resources Res., Vol. 6, No. 3, pp. 875~882, (1970)
- (12) 神野健二, 他 ; 粒子の移動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, No. 271, pp. 45~53, (1978)
- (13) S.W. Ahlstron et al. ; Methods for Estimating Transport Model Parameters for Regional Groundwater System, BNWL-1717, (1974)
- (14) 小林 昇 ; 不可逆吸着を考慮した飽和土壌系における物質移動に関する研究, 京都大学修士学位論文 (1984)
- (15) Y. Inoue et al. ; Prediction of Movement of Radionuclides in Solution through Porous Media, Health Physics, Vol. 9, pp. 705~715, (1963)