

(2) 多成分流れモデルによる通気層内物質移動の解析

EVALUATION OF SOLUTE TRANSPORT IN UNSATURATED SOIL COLUMN BY MULTI-COMPONENT FLOW MODEL

森 澤 眞 輔*, 堀 内 将 人*

Shinsuke MORISAWA, Masato HORIUCHI,

山 岡 泰 治**, 井 上 頼 輝*

Taiji YAMAOKA and Yoriteru INOUE

ABSTRACT; Solute transport in unsaturated soil columns was studied experimentally and theoretically using Cl⁻ion and hexavalent chromium as tracer materials. Those materials were transported through undisturbed soil column, showing unsymmetrical and/or non-sigmoidal breakthrough curves. In order to evaluate the breakthrough curves, multi-component flow model was proposed and examined.

Some valuable results were obtained.

- (1) Soil moisture flow which is the carrier of solute in an unsaturated zone, was not uniform. The non-uniformity was observed more typically in elution phase of breakthrough curve than in saturation phase.
- (2) Unsymmetrical and/or non-sigmoidal breakthrough curves were simulated well by the three-component flow model proposed in this paper.
- (3) Procedures for determining each parameters contained in the proposed model were fixed and examined with respect to the practical application of the model for breakthrough curve evaluation.
- (4) Sensitivity and robustness analysis were practised to evaluate the variation range of the estimates by the proposed model.

KEYWORDS; Soil column, Unsaturated zone, Soil water, Solute transport, Cl⁻ion, Hexavalent Cr, Breakthrough curve, Multi-component flow model

1. 緒 論

近年、重金属、有機塩素系化合物等による地下水汚染が重大な社会問題として注目を集めている。これらの有害物質は、人間活動によって直接地下水層中に付与されることは少なく、地下水層より上の通気層から供給されることが多い。しかし、通気層での物質の移動機構に関する研究は、物質の主たる輸送媒体となる土壌水分の移動を記述する基礎式が一般に非線型偏微分方程式となること、また、その移動を直接に実測するためには特殊な実験技術上の工夫が必要であること、物質と土壌との反応特性を通気条件下で実験的に把握するためにはなお解決すべき問題が残されていること、等の理由により帯水層における同種の研究に比較すると著しく遅れている。

有害物質の通気層内挙動は、地下水層内挙動と同じく、反応(土壌との吸脱着反応:本報では、物理吸着やイオン交換等の反応機構には立ち入らず、物質の土壌への総括的な移行を吸着、土壌からの離脱を脱着と呼ぶ)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、固液相間の吸脱着反応関係を記述する式および有害物質の輸送媒体である土壌水の移動を記述する式を用いてモデル化される。後に示すように、塩素イオン等の非吸着性物質をトレーサーにして、水の土壌カラム破過曲線を実測すると、帯水層(飽和)条件下の実験の場合⁽¹⁾と異なり、正規分布形あるいはシグモイド形とは異なる破過曲線が得られることが多い。このことは、通気層カラム内での土壌水の移動が一樣でないことを示唆している。近年、通気層内での土壌水の移動が一樣流ではないとの観点から、種々の理論的・実験的研究が進められ、その成果が報告されている。^{(2)~(9)}

* 京都大学工学部衛生工学教室 (Dept. Environ. & Sanitary Eng., Kyoto University.)

** 中部電力株式会社 (Chubu Electric Power Co., Ltd.)

本研究では、通気層内での物質移動を物質の輸送媒体である土壌水が多成分流として移動するとの観点から物質移動を評価する数学モデルを構成し、その特性を明らかにすると共に、同モデルの実現象の解析への適用性について検討する。有害物質と土壌との間の吸脱着反応については最も簡単な仮定を採用するにとどめる。検討の対象物質としては、塩素イオンと6価クロムに注目する。

2. 実験

2.1 実験条件

実験には2種類の通気層土壌カラムを使用した。一方は、不攪乱土壌カラムである。京都大学構内の低草地において、厚さ5 cm程度の表土

を草根等と共に除去した後、内径5 cmの土壌試料採取用金属筒を打ち込むことにより、不攪乱土壌カラムを得た。カラム底部をサラン網で保護し、金属筒をそのまま実験用カラムとして使用した。攪乱土壌カラムには、粘土分をほとんど含まない珪砂を主成分とする

細砂（有効径0.51mm、均等係数2.0）を、底部をサラン網で保護した、内径5 cmの亚克力製円筒に充填して調整した。

実験には、NaCl および $K_2Cr_2O_7$ を水道水に溶解させたものを原液として使用した。原液のpHは6～8、酸化還元電位は30～50mVである。実験に先立ち、土壌カラムには定流量ポンプにより実験に用いる同じ速度で48時間以上水道水のみを供給し続けた。水道水を所定の原液に切り換えることにより実験を開始した。原液の供給等、実験条件をTable 1に示す。

原液内でのCrの物理化学的存在形態を推定するために、Crの帯電状態をイオン交換樹脂を用いて、また、粒径分布を限外ろ過によって調べた。イオン交換樹脂による実験では、樹脂1 gに対してCr原液を500 ml添加し、接触時間48時間後のバッチ内固液相間のCr分配率（分配係数kd）を測定した。限外ろ過は、供試液10 mlに2 atmの加圧（ N_2 ガス使用）条件下で実施した。それぞれの結果をTable 2, 3に示す。

2.2 実験方法

土壌カラムに、塩素イオンおよびCrを含む原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硝酸銀法により塩素イオン濃度を、原子吸光度法によりCr濃度を決定し、それぞれの破過曲線を得た。

Run 1では、塩素イオンを含む原液を供給し続け、Run 2では塩素イオンを含む原液を280 ml供給し、カラム破過濃度（ C/C_0 ）が1.0になった後に、また、Run 3では塩素イオンを含む原液を91 ml供給した後直ちに、供給液を水道水に切り換えた。Run 4では、塩素イオンおよびCrを含む原液を供給し続けた。用いたカラム実験装置をFig. 1に示す。

Table 1 Experimental Condition for Determining Each Breakthrough Curve

Run Number	Tracer Material	Soil Layer					Influent Solution			Identification
		Diameter (cm)	Height (cm)	Density (g/cm ³)	Porosity (-)	Mean Water Content(-)	Feed Rate		Concentration (mg/l)	
Run 1	Cl ⁻	5.0	14.6	2.61	0.467	0.340	Linear (cm/hr)	Volumetric (ml/hr)	252	Fig. 2
Run 2	Cl ⁻	5.0	13.1	2.59	0.446	0.322	6.07	40.52	252	Fig. 3(A), (B)
Run 3	Cl ⁻	5.0	14.8	2.61	0.450	0.314	8.10	49.90	252	Fig. 4
Run 4	Cl ⁻	5.0	22.8	2.67	0.354	0.246	14.0	67.45	200	Fig. 5
	Cr(VI)	5.0	22.8	2.67	0.354	0.246	14.0	67.45	0.4	Fig. 5

Table 2 Determination of Distribution Coefficient between Water and Cation/Anion Ion-exchange Resin

Resin	Initial Concentration in Solution (mg/l)	Distribution Coef., kd (ml/g)
Cation Exchange Resin (Dowex 50W-X4)	5.8	1.6
Anion Exchange Resin (Dowex 1-X8)	5.8	> 3×10 ⁴

Table 3 Results of Ultrafiltration for Chromium Solution

Name	Ultrafilter	Filter Passing Fraction
	Nominal Molecular Weight	
PSVP	1.0×10 ⁶	0.99
PTHK	1.0×10 ⁵	0.99
PSFD	2.5×10 ⁴	0.86
PTGC	1.0×10 ⁴	0.89
PSAC	1.0×10 ³	0.35

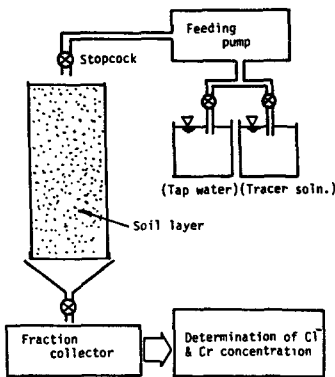


Fig. 1 Unsaturated Soil Column System Used for Determining Breakthrough Curve of Cl⁻ ion and Hexavalent Cr

2.3 実験結果

得られた破過曲線をそれぞれFig. 2～5に示す。Fig. 2～5の塩素イオンの破過曲線は、いずれも典型的なシグモイド形あるいは正規分布形とは異なり、いわゆるテーリング現象を呈している。

実験終了後に、カラムを分解して測定したカラム内土壌水分の鉛直分布をFig. 6に示す。

3. 多成分流れモデルの構成

3.1 前提条件

通気層における土壌水の移動が、断面内に一様ではないことを支持する室内実験や野外調査例は少なくない。例えば、佐久間等⁽¹⁰⁾は不攪乱土壌カラムに白色水性ペイントを溶解させた水を通水し、トレーサの分布から水分移動の偏りを直接的に示している。樋口等⁽¹¹⁾は攪乱砂カラム内での水分移動を塩素トレーサを用いることによって追跡し、水分供給時と水分蒸発時とでは水分の移動経路が異なるであろうことを示唆している。一方、木村⁽¹²⁾は野外の実地層において、土壌に含まれるトリチウム濃度がpFによって変化することや、降雨直後の地層内水分プロフィルの経時変化を実測することによって、通気層に存在する土壌水分を、ほとんど移動しない水分、ゆるやかに移動する水分および急速に移動する水分の3成分に区分して把握すべきことを提唱している。

本報では、通気層内の土壌水分が木村が指摘するように、最高3成分に区分しうること前提して数学モデルを構成する。解析対象の通気層土壌カラムには、あらかじめ水道水が長期に渡り供給され続けているので、カラム内の水分移動（流れ場）は定常であるとみなしうる。

野外の実地層のように、降雨・蒸発に伴い、水分移動が非定常変化するケースについての検討は別の機会に譲ることとする。

3.2 数学モデル

検討対象の通気層の構造をFig. 7のようにモデル化し、各領域間の物質移動がFig. 8のようであると考ええる。土壌粒子内部に吸収されたり、封じ込み空気の間隙にある等のために実質的に動き得ない水を、以後不動水（immobile water）、土壌粒子相互の接触部や小間隙等に存在し、主として毛管ポテンシャルによって移

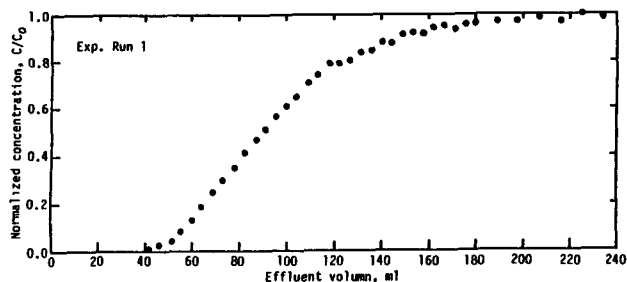
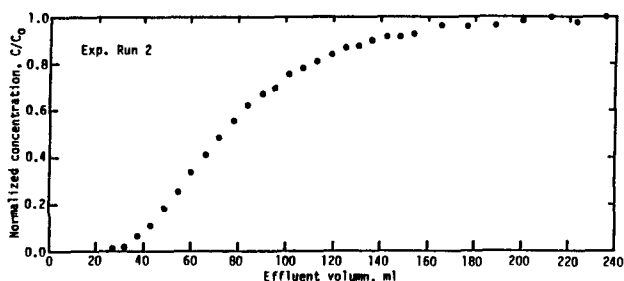
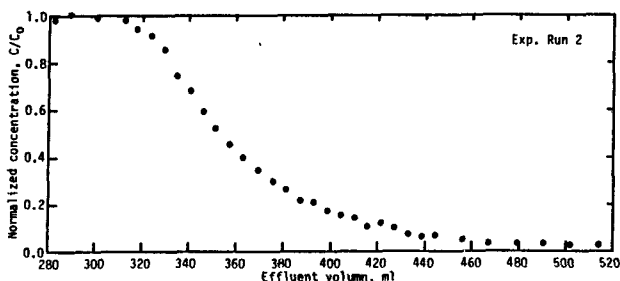


Fig. 2 Observed Breakthrough Curve of $\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})$ as Experiment Run 1



(A) Breakthrough Curve



(B) Elution Curve

Fig. 3 Observed Breakthrough & Elution Curve of $\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})$ as Experiment Run 2

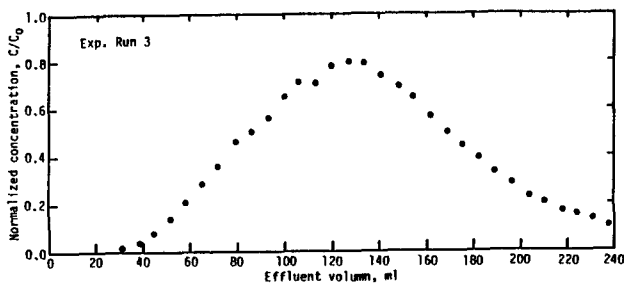


Fig. 4 Observed Breakthrough Curve of $\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})$ as Experiment Run 3

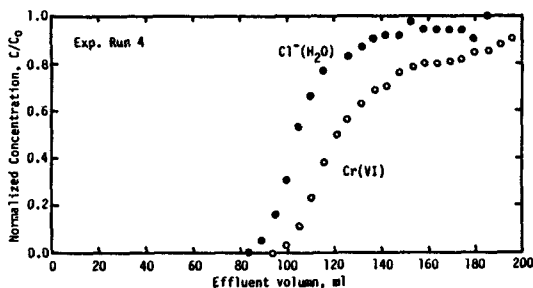


Fig. 5 Observed Breakthrough Curve of $\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})$ & $\text{Cr}(\text{VI})$ as Experiment Run 4

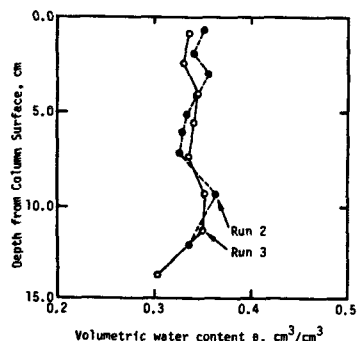


Fig. 6 Observed Profile of Water Content

動する水を緩流水(modelately mobile water), また, 大間隙を占め主として重力によって移動する水を急流水(rapidly mobile water)と呼ぶことにする。それぞれを識別するために, 添字 im, m, rを用いる。本報で用いる記号の意味と単位を文末に一覧する。

土壌カラム内での物質移動を支配する機構が, 土壌水分による移流, 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物質移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。

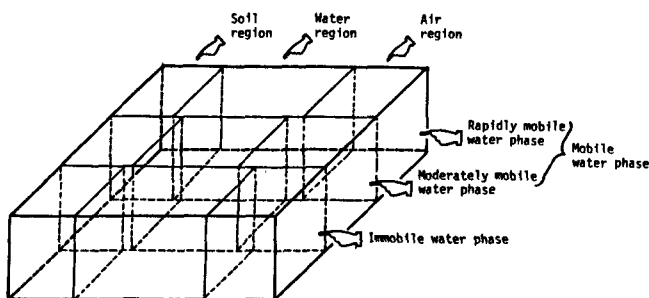


Fig. 7 Schematic Illustration of Multi-component Flow Model Discussed in This Paper

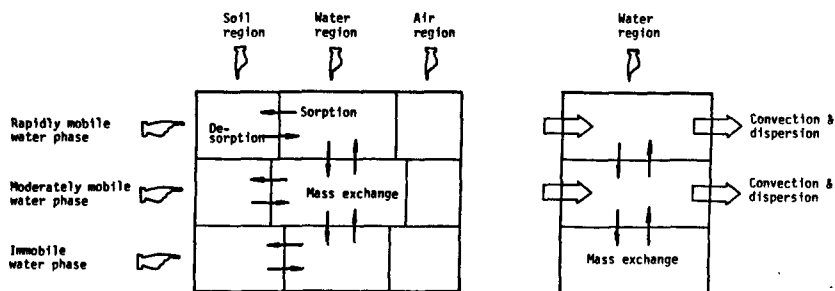


Fig. 8 Schematic Illustration of Mass Transportation between Each Region and Water Phase, Discussed and Formulated into the Multi-component Flow Model

不動水領域では,

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ \theta_{im} C_{im} + \eta_{im} (1-f) \rho q_{im} \} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad \dots \dots (1)$$

緩流水領域では,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \{ \theta_m C_m + \eta_m (1-f) \rho q_m \} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_m D_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (\theta_m v_m C_m) \\ &\quad - \alpha (C_m - C_{im}) + \beta (C_r - C_m) \quad \dots \dots (2) \end{aligned}$$

急流水領域では、

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ \theta_r C_r + \eta_r (1-f) \rho q_r \} = \frac{\partial}{\partial z} (\theta_r D_r \frac{\partial C_r}{\partial z}) - \frac{\partial}{\partial z} (\theta_r v_r C_r) - \beta (C_r - C_m) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{ただし,} \quad \eta_{im} + \eta_m + \eta_r = 1.0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

一方、物質と土壌との間の収脱着反応については、最も簡潔な次の関係式(5)を用いる。

$$q_i = k d_i C_i \quad (i = im, m, r) \quad \dots\dots\dots (5)$$

すなわち、土壌水分中の物質濃度 C_i とそれに接触している土壌中濃度 q_i との間には、常に線形の収脱着平衡関係が成立すると仮定する。塩素イオンに対しては $k d_i = 0$ である。

境界条件、および初期条件としては下記を用いる。

(境界条件)

$$\begin{cases} x=0; C_i=C_0 & \text{for } T > t > 0 \\ C_i=0 & \text{for } t \geq T \\ x=\ell; \partial C_i / \partial z = 0 & \text{for } t > 0 \end{cases} \quad \dots\dots\dots (6)$$

(初期条件)

$$\begin{cases} t=0; C_i=C_0 & \text{for } z < 0 \\ C_i=0 & \text{for } \ell \geq z \geq 0 \end{cases} \quad \dots\dots\dots (7)$$

実験により測定できるカラム流出液中のトレーサー濃度(総括濃度)を C 、土壌中濃度を q とすると、

$$\begin{cases} C = \varphi_{im} C_{im} + \varphi_m C_m + \varphi_r C_r \\ q = \eta_{im} q_{im} + \eta_m q_m + \eta_r q_r \end{cases} \quad \dots\dots\dots (8)$$

である。

式(1)～(3)、(5)が本報で検討する3成分流れを想定した、通気層カラム内での物質移動を評価する基礎方程式群(数学モデル)である。これらの基礎式を条件(6)、(7)の下に解くことにより、カラム内での物質移動を解析することができる。既に述べたように、カラム内での流れ場は実験条件として定常に保持されている。従って、 θ 、 v_i 、 D_i 等は一定になる。カラム内での流れの領域は以下の各パラメータを用いて区分することにする。

土壌水分量については、 $\theta_i / \theta \equiv \varphi_i$ ($i = im, m, r$) において

$$\theta = \theta_{im} + \theta_m + \theta_r = (\varphi_{im} + \varphi_m + \varphi_r) \cdot \theta \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\text{ただし,} \quad \varphi_{im} + \varphi_m + \varphi_r = 1.0 \quad \dots\dots\dots (10)$$

緩流水および急流水の流速については、

$$\begin{cases} v_m = r_m Q / A \cdot \theta_m = (r_m / \varphi_m) \cdot (Q / A \theta) \\ v_r = r_r Q / A \cdot \theta_r = (r_r / \varphi_r) \cdot (Q / A \theta) \end{cases} \quad \dots\dots\dots (11)$$

ただし、 $r_m + r_r = 1.0$ である。分散係数 D_i ($i = im, m, r$) については、

$$D_i = k |v_i| + D_d \quad \dots\dots\dots (12)$$

とする。⁽¹³⁾

構成した数学モデルにおいて、急流水領域の存在が無視できる場合、すなわち、 $\varphi_r = 0$ 、 $\eta_r = 0$ 、 $r_r = 0$ 、 $\beta = 0$ と置くと、2成分流れを想定したモデル(以後2成分流れモデル: Two-component flow modelと呼ぶ)が得られる。2成分流れモデルは、Genuchten等⁽²⁾が提示したモデルと一致する。また、不動水領域と急流水領域の存在が無視できる場合、すなわち、 $\varphi_r = 0$ 、 $\eta_r = 0$ 、 $r_r = 0$ 、 $\beta = 0$ ； $\varphi_{im} = 0$ 、 $\eta_{im} = 0$ 、 $\alpha = 0$ と置くと、1成分流れモデル(One-component flow model)が得られる。1成分流れモデルは、従来から検討例の多い、1つの移流分散方程式を用いるモデルである。⁽¹⁴⁾これらの簡略化が行われないモデルを3成分流れモデル(Three-component flow model)と呼び、本

報ではこれらのモデルの実測カラム破過曲線への適用性について比較検討する。

3.3 数値シミュレーション

(A) シミュレーション手法

前節で構成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、基礎式を有限差分法（時間についてはCrank-Nicolson 型、移流項は後退型）により、差分近似し、得られた近似方程式を電算機を用いて数値的に解くこととした。

差分近似の時間ステップ Δt は 0.01 (hr) とし、空間ステップ Δz は 1 成分モデルの解析解（後述の式(13)）と数値解との誤差が 1 % 以下となるように、カラム長 l を 100 ~ 300 等分する範囲から選定した。

(B) パラメータ値の設定

数学モデルには数多くのパラメータが含まれている。これらのパラメータの内、実験条件（Table 1 参照）として一義的に定まるものは以下の通りである。すなわち、カラム断面積 A （カラム内径 d ）、カラム長さ l 、カラムへのトレーサー溶液供給率 Q 、および供給時間 T 、カラム間隙率 f 、土壌の真密度 ρ 、カラム内の平均体積含水率 θ (Fig. 6 参照) およびカラム流入液中のトレーサー濃度 C_0 である。バッチ実験等の基礎実験によって、その変動範囲の概略値が与えられるパラメータとして、物質の土壌と土壌水分との間の分配係数 k_d 、物質の分散能 k および分子拡散係数 D_d がある。

上記以外のパラメータについては、実験条件や関連する基礎実験から一義的に定めることができない。本報では、これらのパラメータ値を以下の手順により設定することとした。ただし、分子拡散係数は常に $D_d = 3.6 \times 10^{-3}$ (cm/hr) とし、簡単のために $\varphi_i = \eta_i$ ($i = im, m, r$) を仮定する。 φ_i はともかく、 η_i を直接測定することは、現段階では不可能に近い。

(手順 1) 1 成分流れモデルは、分散能 k のみをパラメータとするモデルに帰結することができるので、同モデルを Run 1 (Table 1, Fig. 2 参照) の破過曲線に適用し、パラメータフィッティングにより分散能 k の値を定める。以後、 k の値を固定する。

(手順 2) 2 成分流れモデルを Run 1 の破過曲線に適用し、パラメータフィッティングにより φ_{im} 、 $\varphi_m (= 1.0 - \varphi_{im} - \varphi_r; \varphi_r = 0)$ および α の値を定める。以後、 φ_{im} および α の値を固定する。

(手順 3) 3 成分流れモデルを Run 1 の破過曲線に適用し、パラメータフィッティングにより、 φ_m 、 $\varphi_r (= 1.0 - \varphi_{im} - \varphi_m)$ 、 r_m 、 $r_r (= 1.0 - r_m)$ および β の値を定める。以後、これらの値を固定する。

2 成分流れモデルは、1 成分流れモデルの土壌水分を不動水と動水 (mobile water) に区分することにより、また 3 成分流れモデルは、2 成分流れモデルの動水を緩流水 (moderately mobile water) と急流水 (rapidly mobile water) に区分することにより、それぞれ構成されているのであるから、上記手順により逐次関連するパラメータ値を設定する方法は、モデルの構成理念とも適合しているといえる。このようにして定めたパラメータ値を整理して Table 4 に示す。ただし、 C_r の分配係数 k_d は、Run 4 の塩素の破過曲線に (手順 1) を適用して分散能 k を定めた後、(手順 2) に移る前に次の (手順 1') を適用することによって決定した。すなわち、

(手順 1') (手順 1) で定めた k を用いると、1 成分流れモデルは k_d のみをパラメータとするモデルに帰結することができる。同モデルを Run 4 の C_r の破過曲線に適用し、パラメータフィッティングにより k_d 値を定める。以後、 k_d の値を固定する。

Table 4 のパラメータ値の内、分散能 k は帯水層カラムについて小林⁽¹⁵⁾ が設定した値と、物質移動係数 α は Gennnchten 等⁽³⁾ が三重水素を用いて

Table 4 Numerical Values for Simulation by Multi-component Flow Model Discussed in This Study

Experi. Number	Model	Numerical Values for Parameters Contained in Each Model								
		k	φ_{im}	φ_m	φ_r	γ_m	γ_r	α	β	k_d
Run 1	1 comp.	0.80	-	-	-	-	-	-	-	-
	2 comp.	0.80	0.10	0.90	-	-	-	0.05	-	-
	3 comp.	0.80	0.10	0.85	0.05	0.90	0.10	0.05	0.001	0.00
Run 2	1 comp.	Each parameter is same as Run 1								
	2 comp.									
	3 comp.									
Run 3	1 comp.	Each parameter is same as Run 1								
	2 comp.									
	3 comp.									
Run 4	1 comp.	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-
	2 comp.	0.20	0.02	0.98	-	-	-	0.01	-	-
	3 comp.	0.20	0.02	0.08	0.90	0.05	0.95	0.01	0.0001	0.00025

(Note) $\varphi_{im} + \varphi_m + \varphi_r = 1.0$, $\gamma_m + \gamma_r = 1.0$, k_d for Cr(VI) in Run 4 is determined to be 0.025 ml/g.

実測した破過曲線に彼等の提示したモデル（本報の2成分流れモデルに相当）を適用してパラメータフィッティングにより定めた値と、それぞれほぼ一致している。また、 C_r の分配係数は同じ試料砂を用いてバッチ系により実測した分配係数の変動範囲（Fig. 9参照）内に修っている。このようにして定めたパラメータ値が実現象を代表しているか否かは保証の限りではないので、このようにして定めたパラメータ値をそのまま採用してRun 2～Run 4の実測破過曲線をシミュレートすることにより、定めたパラメータ値の妥当性について検討することにする。

(C) シミュレーション精度

カラム内の水分分布が深さ方向に一定であるとみなせる（Fig. 6参照）場合には、1成分流れモデルには、条件(6),(7)を満たす解析解が存在する。この解析解は、

$$\frac{C(z,t)}{C_0} = 1 - \exp(\eta' z - \delta t) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\xi_n}{\ell(\xi_n^2 - \eta'^2) + \eta'} \cdot \exp(-D'\xi_n^2 t) \sin(\xi_n z) \quad \dots \dots \dots (13)$$

ここに、

$$\eta' \equiv v'/2D', \quad \delta \equiv v'^2/4D', \quad v' \equiv v/Kf$$

$$D' \equiv D/Kf, \quad Kf \equiv 1 + \{(1-f)\rho kd/f\}$$

で与えられる。ただし、上式中の ξ_n は、 $\xi \cot(\xi \ell) + v/2D = 0$ の正根である。

Table 4のパラメータ値を用いて計算したRun 1の塩素イオン破過曲線に対する1成分流れモデルの数値解(▲印)と、式(3)による解析解(実線)を、実測破過曲線(●印)と共にFig. 10に示す。同図は、数値解と解析解とが精度良く一致することを示している。

(D) シミュレーション結果

上述の手順により定めたパラメータ値（Table 4参照）を用いてシミュレートしたRun 1の塩素イオン破過曲線を実測破過曲線と共にFig. 11に示す。Fig. 12～14は、それぞれRun 2, Run 3の塩素イオン破過曲線および、Run 4の塩素イオン、 C_r (VI)の破過曲線に対するシミュレーション結果である。いずれも、破線が1成分流れモデルの、一点鎖線が2成分流れモデルの、実線が3成分流れモデルのシミュレーション結果を示している。黒丸は塩素イオンの、白丸は C_r (VI)の実測値である。すでに述べた通り、Run 2（Fig. 12）、Run 3（Fig. 13）およびRun 4の C_r (VI)破過曲線（Fig. 14(B)）のシミュレーションに必要なパラメータは、それぞれの実験条件とRun 1およびRun 4の実測塩素イオン破過曲線（Fig. 11とFig. 14(A)）のみの情報で決定されている。

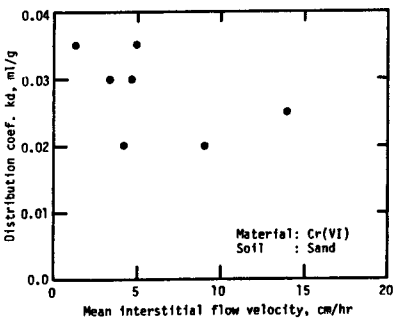


Fig. 9 Relationship between K_d and Flow Velocity, Determined by Column Method Using the Same Sand as Experiment Run 4

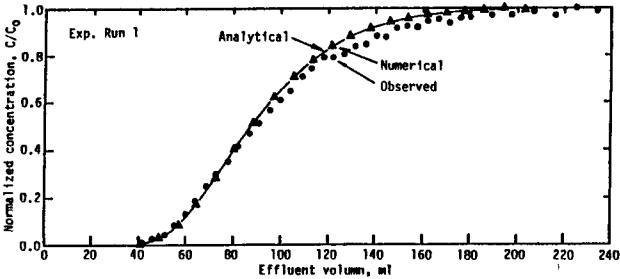


Fig. 10 Comparison of Analytically Estimated Breakthrough Curve(solid line) of Cl^- (H_2O) with the Numerically Estimated(solid triangle) and with the Observed (solid circle)

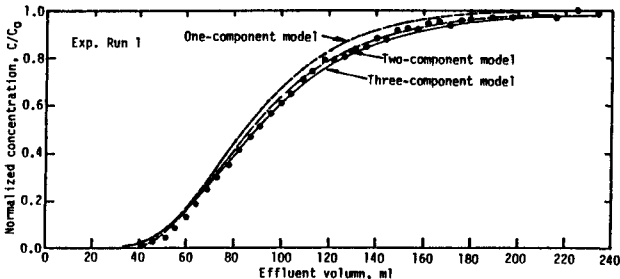


Fig. 11 Comparison of Observed Cl^- (H_2O) Breakthrough Curve with Those Estimated Numerically by Each Three Model

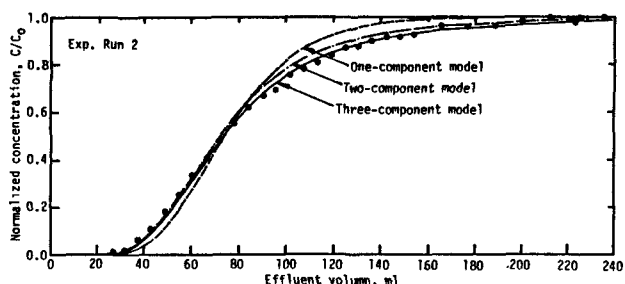
2成分および3成分流れモデルによるシミュレーションでは、各流れ成分ごとのトレーサー物質の破過曲線を得ることができる。しかしながら、通常の実験ではそれらを総括した全体としての破過曲線が得られるのみである。それ故本報ではシミュレーション結果についても、全体としての破過曲線を示すにとどめる。

Fig. 11は、1成分流れモデルよりも2成分流れモデルの方が、2成分流れモデルよりも3成分流れモデルの方がテーリング現象をよりよく表現できることを示している。しかしながら、モデルによる予測破過曲線の差異は全体としてそれほど大きくはない。

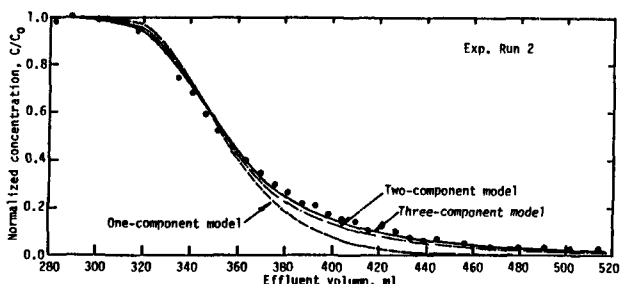
同じ傾向は、Fig. 12(A)の塩素イオン破過曲線においても認められる。しかしながら、テーリング現象がより顕著に認められるFig. 12(B)の塩素イオンの溶出曲線においては、1成分流れモデルと2,3成分流れモデルとの差異がより明確になる。

各モデルの差異は、トレーサー溶液のカラムへの供給がより短期間に限られるRun 3 (Fig. 13) ではさらに明確になる。以上、実測破過曲線との適合度の点からは、3成分流れモデルがトレーサー溶液の供給条件によらず、最も有望なモデルであるといえる。

攪乱砂カラムに対する塩素イオンの破過曲線Run 4 (Fig. 14(A)) に対しては、各モデルによる予測破過曲線の実測破過曲線との適合度に大きな差異は認められないが、対象物質がわずかも砂に対して吸着性を有する $\text{Cr}(\text{II})$ に変わると3成分流れモデルの適合性が他のモデルに比べて大きくなる (Fig. 14(B) 参照)。イオン交換樹脂による収着実験 (Table 2 参照) および限外ろ過実験の結果 (Table 3 参照) が、存在形



(A) Breakthrough Curve



(B) Elution Curve

Fig. 12 Comparison of Observed Breakthrough Curve of $\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})$ (solid circle) with Those Estimated Numerically by Each Three Model

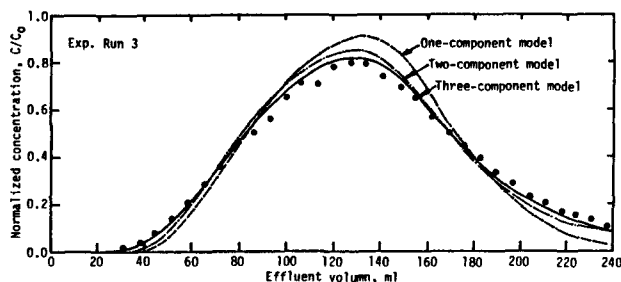
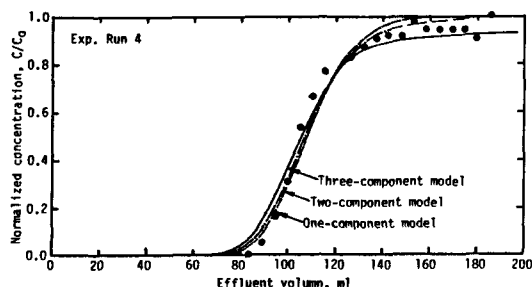
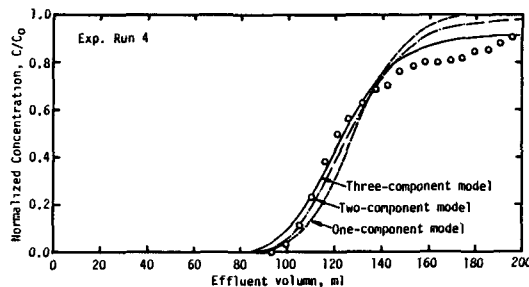


Fig. 13 Comparison of Observed Breakthrough Curve of $\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})$ (solid circle) with Those Estimated Numerically by Each Three Model



(A) $\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})$



(B) Hexavalent Chromium

Fig. 14 Comparison of Observed Breakthrough Curve (solid circle) with Those Estimated Numerically by Each Three Model

態の異なる C_r の共存の可能性を示唆していることから、特に C_r に対して流れの多成分性の側面のみに注目してその予測モデルを構成することには検討の余地が残るものの、3成分モデルの適合性が他に優ることは明らかである。

4. 考察

4.1 数学モデルの特性

通気層における物質と土壌との収脱着反応に関する情報は、物質の輸送媒体である土壌水の挙動に関する情報に比べると質量ともに劣っている。例えば、物質の通気層土壌水分との間の分配係数 k_d を決定する手法⁽¹⁶⁾は確立されておらず、多くの場合、帯水層(飽和)条件下で実測した k_d が通気層(不飽和)条件においても適用できるとの暗黙の仮定を採用することになる。それ故、本報でも通気層における物質移動、特にテーリング現象を、まず土壌水分の移動を幾成分かに区分する視点から予測するモデルを構成した。構成したモデルは、反応式として式(5)を用いる場合、全体として線形モデルになっている。反応モデルについての情報が蓄積されれば、それらの情報を用いる⁽¹⁾ことにより、数学モデルは現実の諸機構をより忠実に反映するものに改善されることになる。

本報で構成したモデルは、通気層中での物質の輸送媒体である土壌水の挙動が一樣であるとみなし、1つの移流分散方程式をもって予測モデルとする1成分流れモデルから出発して順次詳細なモデルに発展している。土壌水分を動かない水(immobile water)と動く水(mobile water)に区分することにより2成分流れモデルが、動く水をさらに緩やかに動く水(moderately mobile water)と急速に動く水(rapidly mobile water)に区分することにより、3成分流れモデルが構成されている。土壌水分の区分数を増して、4成分流れモデル、5成分流れモデルを構成することは容易に可能である。そうすることにより、必然的により多くのパラメータがモデルに導入されることになるので、それらのパラメータ値を適切に設定することにより実測破過曲線との適合度に優れたモデルを得ることもまた可能である。しかしながら、得られたモデルを他の系に適用して当該事象の予測モデルとして使用するためには、モデルに含まれるパラメータの物理的意味を明確にし、それらの値を独立に決定できるようなシステムを準備する努力が必要である。このような考え方に依

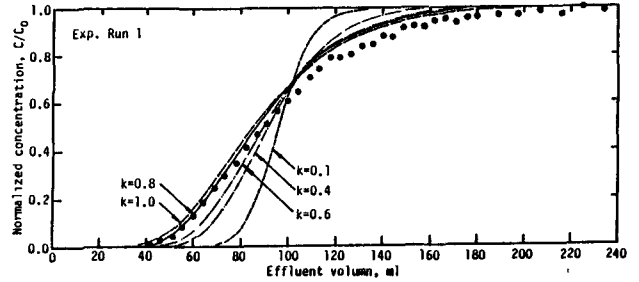
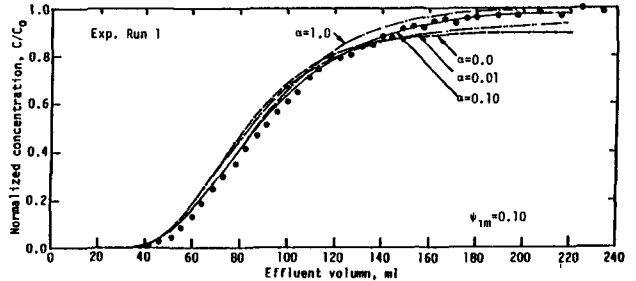
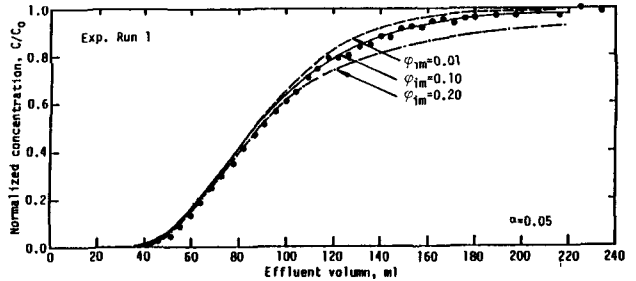


Fig. 15 Sensitivity Analysis of Breakthrough Curve of $\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})$, with respect to the Parameter k (diffusivity) Contained in the One-component Flow Model

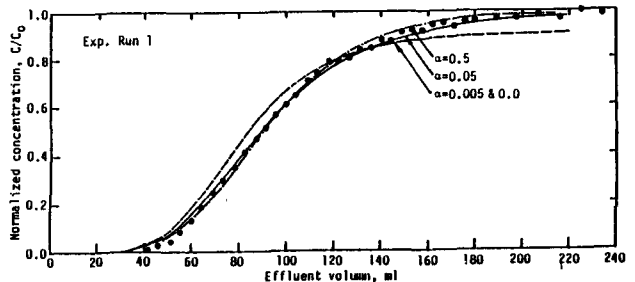


(A) Mass Exchange Coef., α



(B) Fraction of Immobile water, ϕ_{im}

Fig. 16 Sensitivity Analysis of Breakthrough Curve of $\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})$, with Respect to Each Parameter Contained in the Two-component Flow Model



(A) Mass Exchange Coef., α

Fig. 17 Sensitivity Analysis of Breakthrough Curve of $\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})$, with Respect to Each Parameter Contained in the Three-component Flow Model

Other Parameters not shown in the figure are set to be the value in the Table 4

れば、パラメータ数の少ないモデルの方がより好都合であることになる。同時に、モデルが現実には生起している物理的機構を反映している必要がある。本報では、すでに述べたように、付着水を不動水に、毛管水を緩流水に、重力水を急流水にそれぞれならえている。土壌水分と土壌との結合力(pF)ごとに水分を分離し、それらの水分量や水分中トレーサー濃度を実測する等の検討を継続することにより、多成分流れモデルの物理的妥当性を明確にする必要がある。

本報では、流れ場が実験条件として定常に制御される通気層カラムを解析対象に設定しているため、流れ場の時間変化がモデルに組み込まれていない。それ故、本報のモデルはこのままでは野外の実地層における物質移動の予測に適用することができない。多成分流れモデルの実地層への適用については別の機会に譲る。

4.2 パラメータの感度解析

Run 1 の塩素イオン破過曲線を対象にパラメータの感度解析を実施した。結果をFig.15～17に示す。Fig.15は1成分流れモデルの、Fig.16は2成分流れモデルの、また、Fig.17は3成分モデルのそれぞれパラメータフィッティングにより設定した全パラメータについての感度解析の結果を表わしている。

3成分流れモデル(Fig.17参照)において、物質移動係数 α 、 β の感度はそれ程大きくはない。 α の感度が β の感度に比べて大きいのは、 β に関係の深い急流水の分率 φ_r (0.05)に比べて α に関係の深い不動水の分率 φ_{im} が大きい(0.10)条件下で感度が計算されているからである。

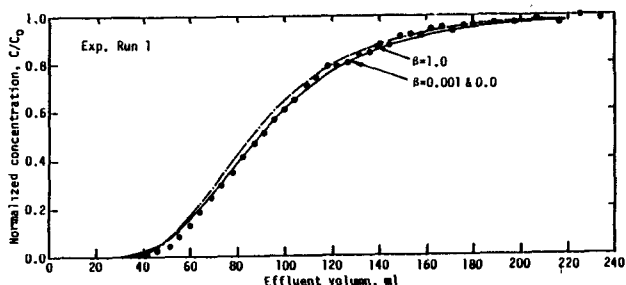
トレーサー溶液の急流水への分配率 r_r の感度は比較的大きい。 r_r が大きくなると、カラムを急速に破過する溶液量が大きくなるため、まず急流水の破過が完了(Fig.17(C)のケースでは $\varphi_r=0.05$ であるから、平衡破過濃度 $C/C_0=0.05$)した後に遅れて緩流水の破過が進むために2段の破過曲線が得られるようになる。

不動水の分率 φ_{im} の感度は、急流水の分率 φ_r の感度に比べて大きい。特に、 φ_{im} が大きくなると、カラムからの破過が早まると同時にテーリングの効果が著しくなる。不動水領域に入った物質の移動は、物質移動係数 α が小さい場合には特に緩流水・急流水領域へは出て来にくいので、その分テーリング効果が大きくなり、一方、不動水の占める領域が大きくなればそれだけ水の移動の有効断面積が小さくなり、カラムからの破過が早くなることになる。

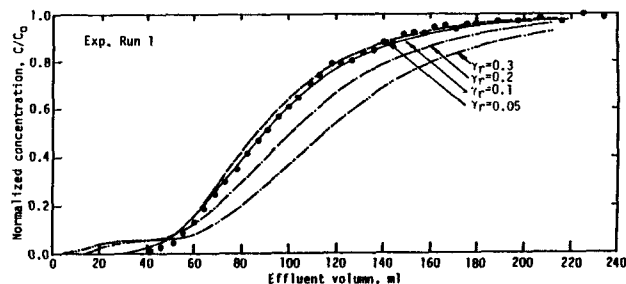
4.3 破過曲線の変動解析

(A) 変動解析

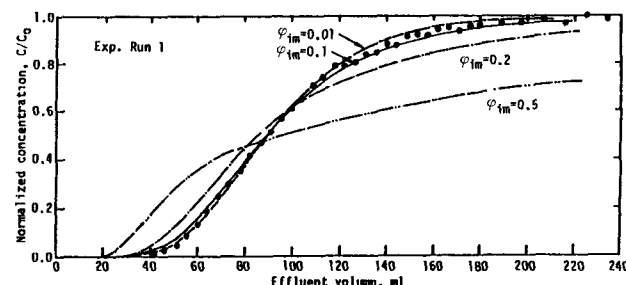
Table 5に掲げる、実験条件として制御されていないパラメータが、それぞれ同表に示すようにファクター2の変動



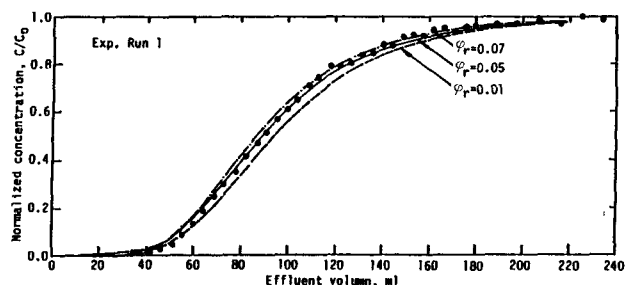
(B) Mass Exchange Coef., β



(C) Volume Fraction of Rapidly Mobile Water at Column Surface, r_r



(D) Fraction of Immobile Water, φ_{im}



(E) Fraction of Rapidly Mobile Water, φ_r

Fig. 17 Sensitivity Analysis of Breakthrough Curve of $\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})$, with Respect to Each Parameter Contained in the Three-component Flow Model

範囲内で式 (10) の制約を満たしつつそれぞれ独立に変動するとき、Fig. 11 に示した予測破過曲線がどの程度変動するかを解析する。各パラメータは、Table 5 に示す範囲内に一様に分布するものとした。計算に際しては、計算機により一様乱数を発生させてパラメータの組を得、その組について塩素イオンの破過曲線を得る計算を試行した。この試行を 100 回繰り返し、カラム流出液量に対応する流出濃度 C/C_0 のパーセンタイル値を算出した。結果を Fig. 18 に示す。図中の破線は 5 および 95 パーセンタイル値を、また実線は 50 パーセンタイル (メディアン) 値を示している。

破過曲線の変動範囲はパラメータの少ない 1 成分流れモデルが最小で、3 成分流れモデルで最大となる。変動範囲は、破過後濃度が $C/C_0 = 0.2$ 付近で大きく、 $C/C_0 = 0.7$ 付近で極小になる傾向がある。2, 3 成分流れモデルでは、実測破過曲線は 5 および 95 パーセンタイル値で挟まれる範囲にあるが、1 成分流れモデルでは特に高破過濃度域でこの範囲からはずれている。

(B) 堅固度解析

モデルに含まれるパラメータがそれぞれの変動範囲内で変動するとき、予測値の変動の程度を定量的に示すのに堅固度指数が用いられる。堅固度指数 $R(P)$ は次式で定義される。

$$R(P) = \frac{\min\{C_{std}, C(P)\}}{\max\{C_{std}, C(P)\}} \cdots (14)$$

ここに、 P はモデルに含まれるパラメータの組であり、 C_{std} は P が Table 5 の平均値 (Table 4 の値と同じ) をとるときのトレーサの破過濃度、 $C(P)$ は任意のパラメータの組に対する破過濃度の計算値である。 $R(P)$ は、式 (14) より 0 ~ 1 の範囲の値を取り、変動が小さい、すなわち予測値が“堅固である”ほど 1 に近い値をとることになる。当然ではあるが、堅固度指数はモデルによる予測値と実測値との適合度とは無関係である。

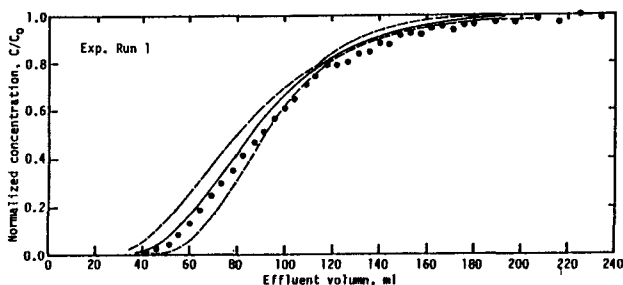
100 回の試行によって得た破過曲線を用いて流出量ごとに式 (14) の堅固度指数を計算した。計算結果 (堅固度指数の 10 パーセンタイル値) を Fig. 19 に示す。Fig. 19 より、例えば、流出量が 100 ml の場合の 3 成分流れモデルによる予測値の堅固度指数の 10 パーセンタイル値は 0.85 であるから、Table 5 の平均値を用いて予測した流出量が 100 ml の場合の破過濃度がファクター $1/0.85 = 1.2$ 以上の変動をする可能性は 10 パーセント以下であるといえる。

予測破過濃度の堅固さは、いずれのモデルにおいても破過初期に小さく、破過が進むに

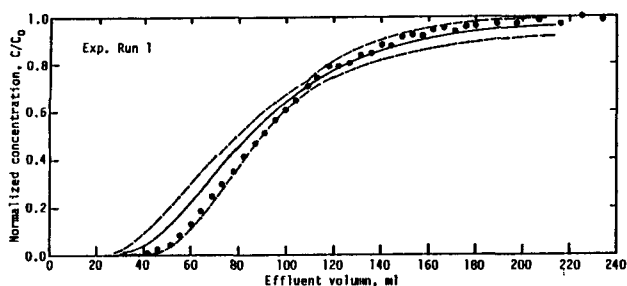
Table 5 Parameters Contained in Each Flow Model and Their Assumed Range of Variation

Model	Parameter	Assumed Range of Variation		
		Lower Limit	Mean	Upper Limit
One-comp.	k	0.4	0.8	1.6
Two-comp.	k	0.4	0.8	1.6
	α	0.025	0.05	0.10
	φ_{im}	0.05	0.10	0.20
Three-comp.	k	0.4	0.8	1.6
	α	0.025	0.05	0.10
	β	0.0005	0.001	0.002
	γ_r	0.05	0.10	0.20
	φ_{im}	0.05	0.10	0.20
	φ_r	0.025	0.05	0.10

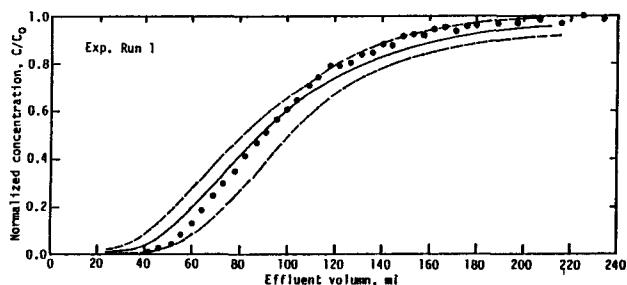
Note: $\varphi_m = 1.0 - \varphi_r - \varphi_{im}$, $\gamma_m = 1.0 - \gamma_r$



(A) One-component Model



(B) Two-component Model



(C) Three-component Model

Fig. 18 Variation Analysis of Breakthrough Curve Estimated by Each Three Flow Model: Solid line means median estimate and two broken lines mean 5 and 95 percentile estimate, respectively.

つれて大きくなる。破過初期には3成分流れモデルによる堅固度が他に比べて大きい。1成分流れモデルによる破過濃度の堅固度指数は流出量が100 mlを越える領域ではほぼ1となるが、2,3成分流れモデルでは1にならない。これは2,3成分流れモデルでは、この領域においてテーリング現象が表現され、かつテーリングの程度がパラメータの変動によって変るからである。

4.4 数学モデルの比較

Run 1～Run 4の実測破過曲線と、モデルによる予測破過曲線(Fig. 11～14 参照)との適合度から判断すると、3成分流れモデルが最も有望である。

3成分流れモデルは塩素イオンを含む溶液の供給条件によらず、実測破過曲線のテーリング現象をよく説明することができた。実験条件として制御されているパラメータ以外のパラメータは、Run 1～Run 3に対して、Run 1の実測破過曲線にフィッティングさせて定めた同じ値を共通に使用した。3成分流れモデルにおいては、不動水、緩流水、急流水の存在分率がそれぞれ、0.10, 0.85, 0.05、トレーサー溶液の緩流水と急流水の配分比率は0.90, 0.10であり、物資移動係数 α, β は共に小さく、各成分の水分間での物質交換は小さい、ということになる。(Table 4 参照)。Run 1～Run 3の実験では、トレーサー溶液の供給率はそれぞれ、2.1 ml/cm² hr, 3.0 ml/cm² hr, 2.5 ml/cm² hrでありほぼ等しい。供給率が大幅に変われば同じパラメータ値が使えない可能性がある。条件を変化させた実験を実施して、どのような条件下でいずれのモデルがより妥当であるかを明確にする必要がある。

変動解析において変動させたパラメータ数(Table 5参照)が、1成分流れモデルでは1, 2成分流れモデルでは2, 3成分流れモデルでは5であることを考えると、3成分流れモデルによる予測値の変動(Fig. 18(C)参照)は、2成分流れモデルのそれ(Fig. 18(B)参照)に比べて特に大きいとはいえない。

感度解析の結果(Fig. 13～15 参照)から、予測値の変動に対する寄与率が大きいパラメータは、3成分流れモデルでは ϕ_{im} と τ_r (又は τ_m)、2成分流れモデルでは ϕ_{im} であると考えられる。変動の少ない、すなわち精度の良い予測を可能にするためには、これらのパラメータの決定精度を向上することが効果的である。

4.5 通気層における物質移動

通気層における物質の輸送媒体である土壌水分の移動は、均一であるとはみなし難い。攪乱した通気層カラムでの水のトレーサーであるCl⁻イオンの破過曲線(Fig. 14(A)参照)をみると、土壌水分の移動が一樣であるとみなしてもよさそうである。しかしながら、トレーサー溶液の供給条件が同じである不攪乱カラムでのCl⁻イオンの破過曲線(Fig. 11, Fig. 12(A)参照)では、テーリング現象がやや顕著になり、トレーサー溶液の供給条件が変化する(Fig. 12(B), Fig. 13 参照)と、テーリング現象は極めて明確になる。

同じ攪乱カラムでも、トレーサー物質が収着性物質であるC_T(VD)に代ると、その分配係数が0.025 ml/gと極めて小さいにもかかわらず、シミュレーション結果(Fig. 14(B)参照)においてもテーリング現象が顕著に認められるようになる。これは、分配係数が0でない有限の値をとることにより、テーリング現象の原因の1つである不動水領域の物質質量が実質的に大きくなる。すなわち $\theta_{im}C_{im}$ から、 $\theta_{im}C_{im} + \tau_{im}(1-f)\rho_k d C_{im}$ に増加するためである。

Table 4を見ると、攪乱カラムと不攪乱カラムとの相違は、緩流水と急流水の比率がほぼ逆転していることに最も顕著に認められる。Run 1～Run 3と同じパラメータを用いて、Run 4のシミュレーションを実行すると、予測値と実測値の適合度はFig. 14よりも悪くなる。攪乱カラムでは不動水領域の水分は微量で、土壌水の大部分がトレーサー溶液の供給率とほぼ同じ速度で貫流するのに対して、不攪乱カラムでは不動水領域の水分がやや多くなり、少量のトレーサー溶液が供給率よりも速い速度でカラムを貫流し、大部分のトレーサー溶液は供給率とほぼ同じ速度で貫流すると推定される。しかも、モデル上は、前者の大部分の貫流水は急流水に、後者の大部分の貫流水は緩流水に、それぞれ分類されることがわかる。急流水と緩流水との間の物質移動係数 β の値は、攪乱、不攪乱の両カラムとも小さく(Table 4参照)、感度解析結果(Fig. 17(B)参照)を考慮すると、急流水と緩流水の間には物質交換がないと見なすことと実質的に同じであるといえる。一方、不動水と緩流水との間の物質移動(Fig. 16(A), Fig. 17(A) 参照)については無視しえないといえよう。

いずれにせよ、これらの諸機構は実験的に直接検証されたものではないので、今後継続的な検討が必要である。

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になる。

- (1) 通気層における物質の輸送媒体である土壌水分の挙動は均一ではない。その程度は攪乱カラムよりも不攪乱カラムにおいて、また同じ攪乱カラムにおいても、トレーサー溶液の供給条件が時間的な変化に富んでいる程、とりわけ破過曲線において顕著になる。

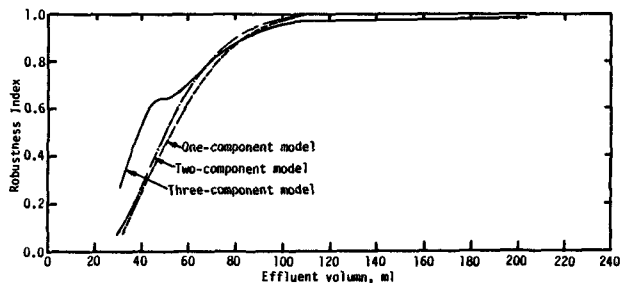


Fig. 19 Comparison of Robustness Index for Breakthrough Curve Estimated by Each Model

- (2) 提案した多成分流れモデルの内では、3成分流れモデルが最も統一的に検討条件下の実験結果を説明するために適用することができる。ただし、3成分流れモデルには現時点では実験により直接測定することができないパラメータが含まれている。モデルを支援する実験系を開発・準備する必要がある。
- (3) 提案した3成分流れモデルには、多くのパラメータが含まれている。そこで、実測破過曲線に1成分流れモデル、2成分流れモデル、3成分流れモデルを逐次適用してパラメータを設定し、実質的に自由変動するパラメータ数を減じることを試みた。この方法をRun 1の実験結果に適用してパラメータを決定し、決定したパラメータを用いてRun 2, Run 3に対するシミュレーションを実行することにより、この方法の有用性を確認した。
- (4) 3成分流れモデルに含まれる実質的に独立なパラメータ数(6)は、2成分流れモデルのパラメータ数(3)の2倍であるが、その変動範囲(90%区域間)には大差がない。この変動範囲から実測値がはずれる可能性は10%以下である。本研究の計算には、京都大学大型計算機センターのFACOM K382(VP)を使用したことを付記します。

記 号 表

A : 通気層カラムの断面積 (cm^2)	Q : カラムへのトレーサー溶液の供給量 (ml/hr)
C : 土壌水分中の物質(総括)濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	q : 土壌中の物質(総括)濃度 ($\mu\text{g}/\text{g}$)
C_0 : カラム流入流中の物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	q_i : i 成分の土壌水分に接触する領域中の物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{g}$)
C_i : i 成分の土壌水分中の物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	$R(P)$: パラメータの組 P に対する堅固度指数 (—)
C_{std} : モデルに含まれるパラメータの組 P が基準値をとるとき、土壌水分中の物質(総括)濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	r : 急速に動く水(rapidly mobile water)の成分、あるいはそれに接触する土壌領域を示す添字
$C(P)$: モデルに含まれるパラメータの組 P に対する、土壌水分中の物質(総括)濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	T : トレーサー溶液の供給継続時間 (hr)
D_i : i 成分の水中の物質の分散係数 (cm^2/hr)	t : 時間のパラメータ (hr), Δt は差分の時間ステップ
D_d : 物質の分子拡散係数 (cm^2/hr)	v_i : i 成分の土壌水分の平均移動速度 (cm/hr)
d : カラムの内径 (cm)	z : 位置のパラメータ (cm), Δz は差分の空間ステップ
f : 通気層の間隙率 (—)	α : 不動水($i=im$)と緩流水($i=lm$)との間の物質移動係数 ($1/\text{hr}$)
i : 土壌水分の成分を識別する添字	β : 緩流水($i=lm$)と急流水($i=r$)との間の物質移動係数 ($1/\text{hr}$)
im : 動かない水(immobile water)の成分あるいはそれに接触する土壌領域を示す添字	τ_i : カラム表面で供給されるトレーサ溶液の内、 i 成分の水
k : 流れ方向の物質の分散能 (cm)	分へ配分される分率 (—)
k_d : i 領域の土壌と水分との間の物質の分配係数 (cm^3/g)	ρ : 土壌の真密度 (g/cm^3)
ℓ : カラムの長さ (cm)	θ : カラム内の(総括)体積含水率 (cm^3/cm^3)
m : 緩やかに動く水(moderately mobile water)の成分あるいはそれに接触する土壌領域を示す添字、2相モデルでは動く水(mobile water)の成分を示す添字	θ_i : i 成分の土壌水分の体積含水率 (cm^3/cm^3)
P : 数学モデルに含まれるパラメータの組	φ_i : i 成分の土壌水分の全水分に対する分率 (—)
	η_i : i 成分の土壌水分に接触する土壌の全土壌量に対する分率 (—)

〔参考文献〕

- (1) 森澤真輔・井上頼輝：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、衛生工学研究論文集, Vol. 21, pp. 43~54, (1985)
- (2) M. T. V. Genuchten et al.: Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I. Analytical Solutions, Soil Sci. Soc. Amer. J., Vol. 40, No. 4, pp. 473~480, (1976)
- (3) M. T. V. Genuchten et al.: ibid, II, Experimental Evaluation with Tritium, ibid., Vol. 41, No. 2, pp. 272~278, (1977)
- (4) M. T. V. Genuchten et al.: ibid, III, Experimental Evaluation with $2,4,5\text{-T}$, ibid., Vol. 41, No. 2, pp. 278~285, (1977)
- (5) J. Skopp et al.: Solute Movement in Structured Soils, Two-Region Model with Small Interaction, ibid., Vol. 45, No. 5, pp. 837~842, (1981)
- (6) J. P. Gaudet et al.: Solute Transfer, with Exchange between Mobile and Stagnant Water, through Unsaturated Sand, ibid., Vol. 41, No. 4, pp. 677~682, (1977)
- (7) J. Skopp et al.: A Two-Phase Model for the Miscible Displacement of Reactive Solutes in Soils, ibid, Vol. 38, pp. 545~550, (1974)
- (8) M. J. L. Robin et al.: Hydrodynamic Dispersion during Absorption of Water by Soil, 2 Immobile water Model, J. Hydrology, Vol. 65, pp. 333~348, (1983)
- (9) P. N. Kizza et al.: On the Equivalence of Two Conceptual Models for Describing Ion Exchange during Transport through an Aggregated Oxisol, Vol. 20, No. 8, pp. 1123~1130, (1984)
- (10) 佐久間敏雄・他：乱さない土層における物質移動の不均一性, 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 50, No. 1, pp. 10~16, (1979)
- (11) 樋口浩行・他：通気層での蒸発-降雨過程における物質の移動特性, 土木学会第39回年講概要集, II-474, pp. 947~948, (1984)
- (12) 木村重彦：放射性物質の陸面における挙動に関する調査研究, 表土より地下水系への水の移動, 昭和56年度外来研究員研究経過報告書, pp. 56~66, 放射線医学総合研究所, (1982)
- (13) S. W. Ahlstron et al.: Methods for Estimating Transport Model Parameters for Regional Groundwater System, BNWL-1717, (1974)
- (14) 井上頼輝・他：通気層での重金属の移動を予測する数学モデルについて, 第29回廃棄物処理全国協議会全国大会講演集, pp. 46~48, (1978)
- (15) 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)
- (16) 堀内将人・他：不飽和分配係数の測定法について, 京大環境衛生工学研究会シンポジウム講演論文集, Vol. 5, pp. 253~260, (1983)