

(3) 降雨-蒸発サイクル下での収着性物質の通気層内移動に 関する数値シミュレーション

—非平衡収脱着反応が物質移動に及ぼす影響—

NUMERICAL SIMULATION OF SORPTIVE CONTAMINANT MOVEMENT IN UNSATURATED ZONE UNDER CYCLIC RAINFALL-EVAPORATION

— EFFECT OF NON-EQUILIBRIUM SORPTION-DESORPTION

REACTION ON CONTAMINANT MOVEMENT —

堀内 将人*, 井上 頼輝*, 森澤 眞輔*

Masato HORIUCHI, Yoriteru INOUE, Shinsuke MORISAWA

ABSTRACT; Sorptive contaminant movement in unsaturated zone under cyclic rainfall-evaporation was simulated using mathematical models. Effect of non-equilibrium sorption-desorption reaction between contaminant and soil on contaminant movement was evaluated.

Sorptive contaminant was supposed, in this study, to be ionic, not vaporized under a room temperature and chemically stable. Two reaction models describing sorption-desorption process were considered; (1) linear equilibrium model, (2) linear first-order kinetic model.

The result of numerical simulations under a condition of equal amount of rainfall and evaporation indicated that, in the case of non-equilibrium sorption-desorption reaction, the concentration peak of contaminant profile was located close to the ground surface, and the shape of contaminant profile was more flat, comparing with equilibrium sorption-desorption reaction. This difference depends on rainfall and evaporation durations and rates, kinetic rate constant, and the depths of unsaturated zone and initial contaminated zone.

Numerical simulation using actual meteoric data in Kyoto city for a month showed the same effects as above.

KEYWORDS: Unsaturated Zone, Non-equilibrium Sorption-Desorption, Contaminant Movement, Rainfall-Evaporation, Numerical Simulation

1. 序 論

地下水面より上に位置する通気層には、大気中からケミカルフォールアウトや放射性フォールアウト、地中においては埋立処分場からの浸出水等地圏の種々の汚染原因物質が集中する。これらの汚染物質は、主に土壤水分を輸送媒体として通気層中を移動する。しかし、その移動方向は一定ではなく、種々の環境条件により上方に移動しては表層土壤を、下方に移動しては地下水を汚染し、人間及びその生活環境に影響を与える。

通気層での物質移動に関する研究は、(1)通気層が固相、液相、気相の3相で構成されていること、(2)主たる輸送媒体となる土壤水分の挙動が一般に非定常であること、(3)通気層での物質と土壤との反応特性を実験的に把握することが困難であること、(4)水分及び物質移動を記述する基礎式が、一般に非線形偏微分方程式となること、等の理由により、帯水層での同種の研究に比べかなり遅れている。

筆者らは従来より、(1)含水率⁽¹⁾、(2)温度勾配^{(2),(3)}、(3)反応のヒステリシス⁽⁴⁾、(4)土壤の成層化^{(5),(6)}等が通気層での物質移動に及ぼす影響についての研究成果を報告している。しかし、これらはいずれも鉛直下方あるいは鉛直上方への定常な水分流れが存在する場合の、各因子による影響を評価したものである。今後さらに通気層での物質移動に関する理解を深めるた

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

めには、水分流れが非定常な場、すなわち降雨と地表面からの水分蒸発が周期的に繰り返される場での物質移動についても、研究を進めてゆくことが重要である。

降雨-蒸発サイクル下での物質移動を取り扱った研究は、非反応性溶質を対象としたもの⁽⁷⁾⁽⁸⁾がほとんどで、収着性物質に関する研究例はあまり見られない。一方、従来多孔体中での収着性物質の移動は、多くの場合瞬時の平衡収着が仮定されていた。⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾しかし、特に流速が速い場合に、溶質の破過曲線の実測値と平衡収着を仮定した計算値との間で、かなりの偏差が認められる結果が報告され、⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾これらの研究では、間隙流速が速い場合には、収着過程を記述するのに動力学的速度式を用いねばならないとしている。通気層における収着性物質移動においても、特に降雨時にはかなり間隙流速が速くなるため、収脱着反応が動力学的速度式で記述される場合の物質移動を、評価し把握する必要がある。

本研究では、降雨-蒸発サイクル下での収着性物質の移動特性を把握する第1歩として、物質と土壌との収脱着反応を速度式で表現する。すなわち反応の非平衡を仮定することにより、物質移動がどのような挙動を示すかを、数値シミュレーションを実施することにより評価する。シミュレーションは、降雨-蒸発条件、反応速度定数、通気層厚さ、初期汚染位置、不飽和分配係数を変化させて実施した。なお対象とする収着性物質としては、重金属のような無機性のイオンで、常温では揮散せず、存在形態の変化、自己崩壊も無視できるような物質を想定した。

2. 数学モデルの構成

通気層での物質移動を扱う場合には、土壌水分移動式、物質移動式、物質と土壌との反応式の3つを連立させて解く必要がある。

(A) 水分移動式

温度勾配がなく土壌の含水率が比較的高い場合には、通気層での水分移動の基礎式は鉛直一次元で一般に次のように書ける。

$$S(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\psi) \left\{ \frac{\partial \psi}{\partial z} - 1 \right\} \right] \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 $S(\psi) \equiv \frac{\partial \theta}{\partial \psi}$: 比水分容量
 t : 時間 (h)
 ψ : 毛管ポテンシャル (cm)
 z : 距離, 下方正 (cm)
 K : 不飽和透水係数 (cm/h)
 θ : 体積含水率 (-)

(B) 物質移動式

通気層での物質の輸送は、土壌水分による移送と濃度勾配による拡散であるとみなすと、物質移動の基礎式は鉛直一次元で次のように書ける。

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ \theta C + (1-f) \rho q \} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (q_\ell C) \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここに、 f : 間隙率 (-)
 C : 間隙水中物質濃度 ($\mu\text{g/ml}$)
 q : 土壌中物質濃度 ($\mu\text{g/g}$)
 ρ : 土壌真密度 (g/cm^3)
 D : 濃度勾配を起動力とする拡散係数 $= D_m |q_\ell / \theta| + D_d$
 D_m : 標準拡散係数 ($= 0.5 \text{ cm}^2/\text{h}$)
 D_d : 分子拡散係数 ($= 0.0036 \text{ cm}^2/\text{h}$)
 q_ℓ : 土壌水分フラックス (cm/h)

(C) 物質と土壌との反応特性

本研究では、反応の時間遅れが降雨-蒸発サイクル下での物質移動に及ぼす影響を評価することが主目的であるため、反応モデルは動力学モデルの中で最も簡単な線型の1次動力学モデルを採用する。すなわち、

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_r (k_{du} C - q) \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここに、 k_r : 反応速度定数 ($1/\text{h}$)
 k_{du} : 不飽和分配係数 (ml/g)

ただし、式(3)は、反応平衡時における、物質の土壌中と間隙水中との存在比(= k_{du})が反応速度に依らないものとするモデルである。

通気層での物質移動を数学モデルにより予測するには、式(1)～(3)を連立させて適当な初期、境界条件のもとに解けば良い。しかし、本研究のように降雨－蒸発が繰り返されるような水分流れが非定常となる場では、式(1),(2)は非線形偏微分方程式となるため解析的には解けず、数値的に解かざるを得ない。

3. 数値シミュレーション

3.1 シミュレーション手法及び初期、境界条件

2章で構成した数学モデルをCrank-Nicolson型の差分近似により離散化し、次に示す初期、境界条件の下に数値シミュレーションを実施する。

水分移動について

$$\text{初期条件} \quad \psi = z - L \quad \text{at} \quad t = 0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 L ：通気層厚さ（地下水面から地表面までの距離）(cm)
 z ：地表面からの深さ (cm)

$$\text{境界条件} \quad q_{\ell} = K \left(1 - \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) = q_{\ell 0} \quad \text{at} \quad t > 0, \quad z = 0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここに、 $q_{\ell 0} = q_{\ell p}$ (降雨時)、 $q_{\ell 0} = q_{\ell ev}$ (蒸発時)

$$\frac{\partial \psi}{\partial z} = 0 \quad \text{at} \quad t > 0, \quad z = L \quad \dots\dots\dots (6)$$

物質移動について

$$\text{初期条件} \quad C = C_0, \quad q = q_0 = k_{du} \quad C_0 \quad \text{at} \quad t = 0, \quad z_1 \leq z \leq z_2 \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$C = 0, \quad q = 0 \quad \text{at} \quad t = 0, \quad z < z_1, z_2 < z \quad \dots\dots\dots (8)$$

境界条件　地表面については次の離散化した境界条件を与える。

$$\begin{aligned} & \frac{\theta_1^{j+1}}{\Delta t} \cdot \frac{C_1^{j+1} - \theta_1^j C_1^j}{\Delta t} + k_r (k_{du} C_1^j - q_1^j) (1-f) \rho \\ &= \frac{1}{2} (\theta D)_{1+1/2}^{j+1} \left\{ \frac{C_2^{j+1} - C_1^{j+1}}{(\Delta z)^2} + \frac{C_2^j - C_1^j}{(\Delta z)^2} \right\} \\ & - \frac{1}{2} \left(\frac{q_{\ell 1}^{j+1}}{\Delta z} \cdot \frac{C_1^{j+1} - F_0}{\Delta z} + \frac{q_{\ell 1}^j C_1^j - F_0}{\Delta z} \right) \end{aligned}$$

at $t > 0, \quad z = 0 \quad \dots\dots\dots (9)$

ここに、 C_1^{j+1} ： $j + 1$ 時間後の表層での物質濃度 Δz ：空間ステップ
 C_1^j ： j 時間後の表層での物質濃度 $\theta_1^{j+1}, \theta_1^j$ ：各々 $j + 1, j$ 時間後の表層での含水率
 Δt ：時間ステップ F_0 ：表層での物質フラックス (=0)

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad \text{at} \quad t > 0, \quad z = L \quad \dots\dots\dots (10)$$

差分近似の時間ステップ Δt は、降雨時には降雨強度により0.0005～0.002(h)、蒸発時には0.02(h)とし、空間ステップ Δz は1 (cm)とした。計算のアルゴリズムをFig.1に示す。

3.2 想定した土壌の物理特性

シミュレーション実施に際し土壌の物理特性に関するパラメータは、本研究と同じ計算手法で水分移動に関するシミュレーションを実施し、実験結果と良い一致を得ているHaverkamp et al⁽¹²⁾のデータを用いた。Haverkamp et alの使用した土は砂質土であり、その物理特性をTable 1に示す。また $\theta - \psi$ 関係式、及び $K - \psi$ 関係式を次式に、それぞれ

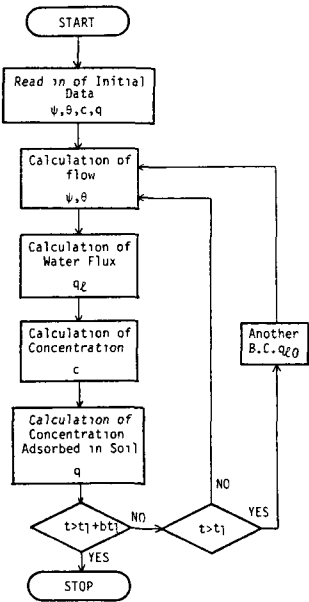


Fig.1 Algorithm

の曲線をFig. 2, 3に示す。

$$\theta = \frac{1.611 \times 10^6 \times (\theta_s - \theta_r)}{1.611 \times 10^6 + |\psi|^{3.96}} + \theta_r \quad \dots \dots \dots (11)$$

ここに、 θ_s : 飽和含水率 (=0.287)

θ_r : 最小含水率 (=0.075)

$$K = K_s \frac{1175 \times 10^6}{1175 \times 10^6 + |\psi|^{4.74}} \quad \dots (12)$$

K_s : 飽和透水係数 (=34cm/h)

3.3 計算条件

降雨及び地表面からの蒸発の条件は、一定期間、一定強度で降雨-蒸発が連続して起こり、しかも、土壌表面での降雨量と蒸発量が同量になるように設定した。すなわち、

降雨

$$q_{lr} = a \text{ (cm/h) at } 0 < t < t_1 \quad \dots \dots \dots (13)$$

蒸発

$$q_{lew} = \frac{a}{b} \text{ (cm/h) at } t_1 < t < t_1 + bt_1 \quad \dots (14)$$

ただし、 a, b : 正の整数

ここに降雨強度は湛水が生じない値を設定した。また、一定の蒸発率が補償されるように、通気層は下に自由水面を有し地表面からの水分蒸発に見合った上方への水分供給がなされると仮定した。

初期汚染位置と汚染物質濃度は以下のように設定している。

$$C = 1 \text{ } \mu\text{g/ml}, q = 1 \times k_{du} \text{ } \mu\text{g/g at } z_1 \leq z \leq z_2 \quad \dots \dots \dots (15)$$

$$C = 0, q = 0 \quad \text{at } 0 \leq z < z_1, z_2 < z \leq L \quad \dots \dots \dots (16)$$

本研究では、降雨強度、反応速度定数、通気層厚さ、初期汚染位置、不飽和分配係数、降雨-蒸発継続時間が、非平衡反応の物質移動に及ぼす影響にどのように関係しているかを検討することが目的であるため、各条件を個別に変更してシミュレーションを実施した。各シミュレーション条件と図との対応をTable 2に示す。ただし、物質分布を示す図中の横軸は、次式で計算される土壌単位体積当りの物質量を示している。

$$M = \theta C + (1-f) \rho q \quad \dots (17)$$

ここに、 M : 土壌単位体積当りの物質量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)

Fig. 6, 11は通気層厚さが34cm, 80cmの場合の降雨終了時と蒸発終了時における水分分布を示している。Table 2で降雨-蒸発条件が実気象データとあるのは、昭和59年7月京都市における実測気象データ⁽¹³⁾を本シミュレーションに適用できるように修正して利用したものである。作成した1カ月間の降雨-蒸発量インプットデータをTable3に示す。

各シミュレーションにおいて、平衡収脱着反応を仮定した場合は、反応式は式(3)ではなく

Table 1 Physical Property of Soil

Porosity	f	0.287 (-)
Residual Water Content	θ_r	0.075 (-)
True Density	ρ	2.33 (g/cm^3)

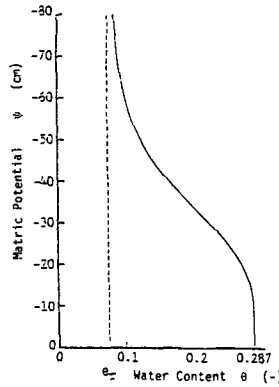


Fig.2 Soil Water Characteristic Curve

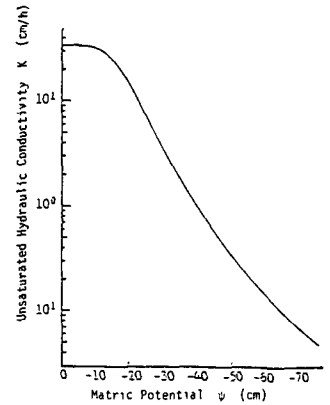


Fig.3 K-ψ Curve

Table 2 Calculation Condition of Each Simulation

Thickness of Unsaturated Zone L (cm)	Initial Contaminated Zone (cm)	Rainfall Intensity q _{lr} (cm/h)	Rainfall Duration of one Cycle t _l (h)	Evaporation Rate -q _{lew} (cm/h)	Evaporation Duration of one Cycle t _l (h)	Number of Cycle (cycle)	Unsaturated Distribution Coefficient k _{du} (ml/g)	Fig.
34	9.5-12.5	0.5	5.0	0.05	50	3	2.0	7,8
34	9.5-12.5	2.0	1.25	0.05	50	3	2.0	9,10
80	9.5-12.5	0.5	5.0	0.05	50	3	2.0	12
80	9.5-12.5	2.0	1.25	0.05	50	3	2.0	13
80	55.5-58.5	0.5	5.0	0.05	50	3	2.0	14
80	55.5-58.5	2.0	1.25	0.05	50	3	2.0	15
80	9.5-12.5	2.0	1.25	0.05	50	10	2.0	18
80	9.5-12.5	2.0	12.5	0.05	500	1	2.0	18
80	55.5-58.5	2.0	1.25	0.05	50	10	2.0	19
80	55.5-58.5	2.0	12.5	0.05	500	1	2.0	19
34	9.5-12.5	2.0	1.25	0.05	50	10	2.0	20
34	9.5-12.5	2.0	12.5	0.05	500	1	2.0	20
34	9.5-12.5	0.5	25.0	0.05	250	3	10.0	22
34	9.5-12.5	2.0	6.25	0.05	250	3	10.0	23
34	9.5-12.5	Meteorologic Data in Kyoto City July 1984					2.0	24
34	9.5-12.5	Same Data as Above					2.0	25,26

次式を仮定した。

$q = k_{du} \ C \ \cdots \cdots (18)$

3.4 シミュレーション精度

本節では、本研究で実施したシミュレーションの精度を検証するため、特に濃度場について解析解が得られる条件下で、3.1と同じ計算手法による数値シミュレーションを実施し、解析解と比較する。

水分分布が一様かつ一定であり、一定の水分フラックスが存在する場合、物質移動の基礎式(式(2))の解析解は次式(19)~(21)の初期、境界条件下では式(22)で与えられる。ただし、物質と土壌との収脱着反応は、式(18)で表わされる線形の平衡収脱着反応式を採用した。

初期条件

$C = C_0, \ q = q_0 = k_{du} \ C_0 \ \cdots \cdots (19)$
at $t = 0, \ z_1 \leq z \leq z_2$

$C = 0, \ q = 0 \ \cdots \cdots (20)$
at $t = 0, \ 0 \leq z < z_1, z_2 < z \leq L$

境界条件

$C = 0, \ q = 0 \ \cdots \cdots (21)$
at $0 \leq t, \ z = 0, \ z = L$

解析解

$C = \exp(\beta z) \ \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} r_n$
 $\exp \left[\beta z - \frac{1}{\omega} \left\{ \beta^2 + \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \right\} t \right]$
 $\sin \frac{n\pi z}{a} \ \cdots \cdots (22)$

ここに、 $\beta \equiv \frac{q_\ell}{2\theta D}, \ \omega \equiv \frac{\theta + (1-f)\rho \ k_{du}}{\theta D}, \ r_n \equiv \int_{z_1}^{z_2} \sin \frac{n\pi z}{L} \exp(-\beta z) dz$

各パラメータ値は、 $\theta = 0.2$ (全層一定)、 $q_\ell = q_{\ell r} = 0.5$ (cm/h)(降雨時)、 $q_\ell = q_{\ell ev} = -0.05$ (cm/h)(蒸発時)、 $C_0 = 1$ (mg/ℓ)、 $L = 200$ (cm)、 $k_{du} = 2.0$ (ml/g)、 $D = D_d + D_m |q_\ell / \theta|$ 、 $D_d = 0.0036$ (cm²/h)、 $D_m = 0.5$ (cm)、 $t = 50$ (h)(降雨時)、 $t = 500$ (h)(蒸発時)とした。解析解と数値解の計算結果をFig. 4, 5に示す。

解析解と数値解は境界条件が異なるが、解析解における L の値を大きくとり、かつ境界付近にまで物質が到達しないように時間 t を設定することにより、数値解と解析解との比較を可能にした。

両図ともに、数値解は解析解と精度良く一致している。

またTable 2に示した全シミュレーションを通じて、初期汚染物投入量に対し、計算終了時における物質収支は最大3%の誤差範囲で満足されていた。

Table 3 Daily Meteoric Data in Kyoto City July 1984

Date	Rainfall Duration (h)	Sunshine Duration (h)	Cloudiness Duration (h)	Night Duration without Rainfall (h)	Rainfall Intensity (cm/h)	Date	Rainfall Duration (h)	Sunshine Duration (h)	Cloudiness Duration (h)	Night Duration without Rainfall (h)	Rainfall Intensity (cm/h)
7.1	-	5.7	6.3	12.0	-	7.16	14.0	0.7	-	9.3	0.24
2	-	2.8	9.2	12.0	-	17	-	6.5	5.5	12.0	-
3	-	6.3	5.7	12.0	-	18	8.0	2.0	10.0	4.0	0.04
4	-	2.6	9.4	12.0	-	19	-	8.8	3.2	12.0	-
5	-	9.1	2.9	12.0	-	20	12.0	4.5	5.5	2.0	0.03
6	-	3.9	8.1	12.0	-	21	1.3	5.4	5.3	12.0	2.35
7	-	0.4	11.6	12.0	-	22	-	4.2	7.8	12.0	-
8	12.0	-	-	12.0	0.2	23	-	5.4	6.6	12.0	-
9	-	3.0	9.0	12.0	-	24	1.0	0.8	10.5	11.7	0.05
10	-	8.5	3.5	12.0	-	25	18.0	2.9	-	3.1	0.24
11	-	11.9	0.1	12.0	-	26	3.0	5.6	3.4	12.0	0.68
12	-	3.0	9.0	12.0	-	27	-	8.9	3.1	12.0	-
13	14.0	0.1	1.9	8.0	0.12	28	6.0	3.9	7.1	7.0	0.01
14	18.0	-	-	6.0	0.069	28	1.0	5.5	5.5	12.0	0.50
15	-	1.6	10.4	12.0	-	30	-	11.4	0.6	12.0	-
						31	-	11.6	0.4	12.0	-
Monthly Total Rainfall 19.4 cm						Monthly Total Evaporation 12.2 cm					

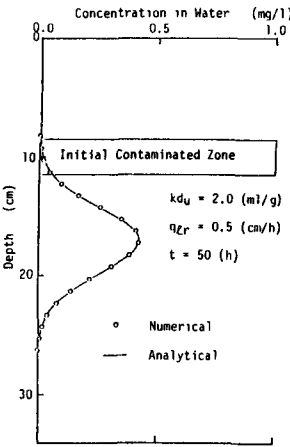


Fig.4 Analytically Calculated Comparison of Profile with Numerically Calculated Profile under Constant Rainfall

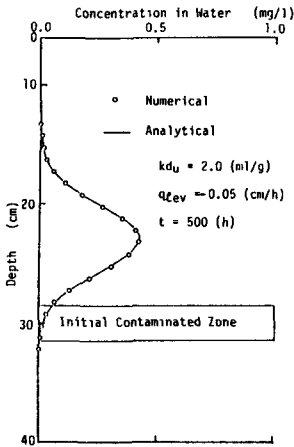


Fig.5 Comparison of Analytically Calculated Profile with Numerically Calculated Profile under Constant Evaporation

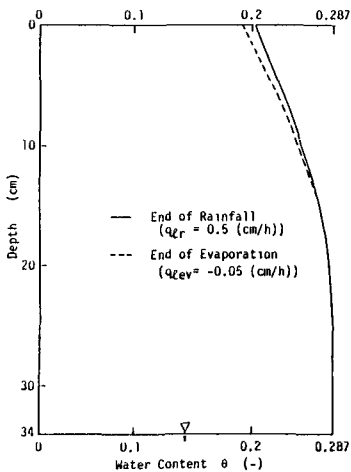


Fig.6 Calculated Profile of Water Content

4 考 察

4.1 反応速度定数の影響 (Fig. 7 参照)

物質と土壌との収脱着反応が瞬時に平衡に達する場合には、降雨量と蒸発量が等しい場合、物質存在量のピーク位置は初期汚染位置の中央にあり、濃度勾配による物質の上下方向への拡がりのみが見られるのに対し、反応速度定数 k_r が 1.0, 0.1, 0.01 (1/h) と小さくなるに従い、物質分布のピーク位置が上方へと移動している。物質分布の拡がりも反応が平衡に達している場合に比べより大きくなり、 $k_r = 0.01$ (1/h) の場合には、表層にまで物質が存在している。すなわち、物質と土壌との収脱着反応における反応速度が無視できない場合には、平衡反応を仮定して物質移動を予測すると物質の移動を上下方向ともに過小評価し、かつ物質存在量のピーク位置が下方に位置することになる。

この現象をさらに詳しく検討する。降雨があり土壌水分が下方へ移動する場合には、水分の浸透速度が速いため、土壌中に収着されていた物質が間隙水中へ充分溶け出さないうちに水分が流れ去る。すなわち、収脱着が平衡に達する時間に比べ間隙水と土壌との接触時間が短かいため、土壌に収着されている物質の一部がその場所に取り残される。逆に間隙水中に溶け込んでいる物質は、土壌に充分収着されないまま下方へと土壌水分とともに移動する。このことは、降雨終了時の間隙水中物質濃度と土壌中物質濃度を比較する (Fig. 8 参照) ことにより確認できる。一方蒸発は速度が非常に遅く、間隙水と土壌との接触時間が降雨時よりも長くなるため、降雨時には取り残される土壌中の物質も間隙水中へと溶け出すことができる。このため結果的に物質は上下方向ともに平衡の場合よりも多く移動することになる。また、物質分布のピーク位置が上方へ移動するのは、間隙水中に溶け込んだ物質よりも土壌に収着されている物質の方が多いため、土壌中収着成分の降雨時に取り残される効果が、ピーク位置の変化に寄与するためと考えられる。

本研究では、反応速度定数 k_r を 1.0~0.01 (1/h) まで変化させてシミュレーションを実施した。たとえば、飽和カラム実験でのカドミウムの破過曲線に対し、式 (3) と同じ反応モデルを用いてパラメータフィッティングを実施した結果 $k_r = 0.054$ (1/h) を得ている⁽¹⁴⁾。また、Selim⁽¹⁵⁾ はローム土での溶質移動解析に $k_r = 0.05$ (1/h) を与えている。このように、本シミュレーションで採用した反応速度定数は現実場での一般性を欠くものではない。

4.2 降雨強度の影響 (Fig. 9, 10 参照)

本シミュレーションで仮定した蒸発速度 - 0.05 (cm/h) は夏期晴天日の日中での蒸発速度にほぼ相当し、降雨強度 0.5 (cm/h) はやや強い程度の雨に相当する。4.1 で述べた考察から降雨強度がさらに強くなると、より顕著に非平衡反応の効果が物質分布に現われることが期待できる。そこで、降雨強度を 2.0 (cm/h) として同じシミュレーションを実施し、比較した。 $k_r = 1.0$ (1/h) の場合はあまり大きな差は見られないが、 $k_r = 0.1$ (1/h) では降雨強度が強くなると物質分布の上下方向への拡がり、ピーク位置の上昇が加速されていることがわかる。

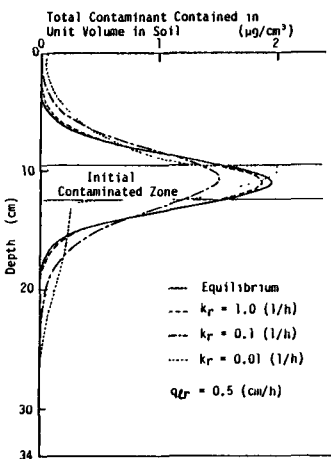


Fig.7
Comparison of Each
Contaminant Profile
Calculated for Different
Rate Constant after Third
Rainfall-Evaporation Cycle

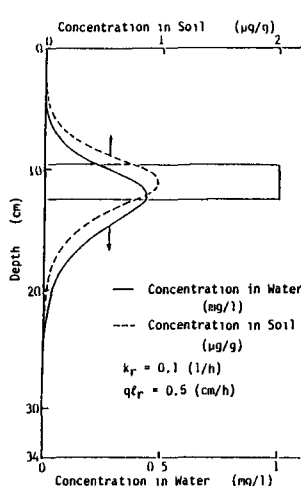


Fig.8
Concentration Distribution
in Water and Soil after
Third Rainfall

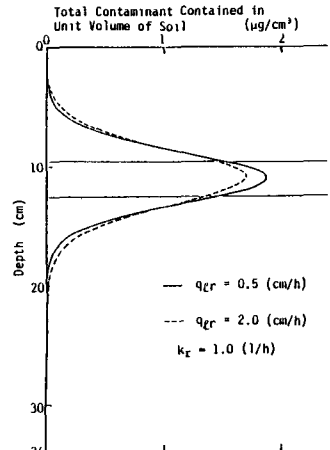


Fig.9
Comparison of Each Contaminant
Profile Calculated for Different
Rainfall Intensity after Third
Rainfall-Evaporation Cycle

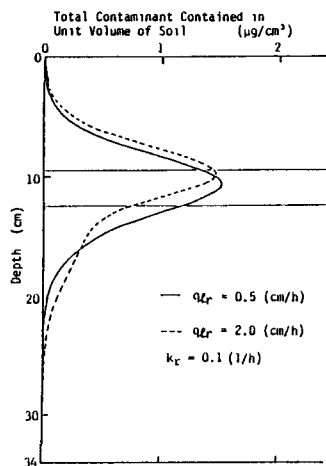


Fig.10
Comparison of Each
Contaminant Profile
Calculated for Different
Rainfall Intensity
after Third Rainfall-
Evaporation Cycle

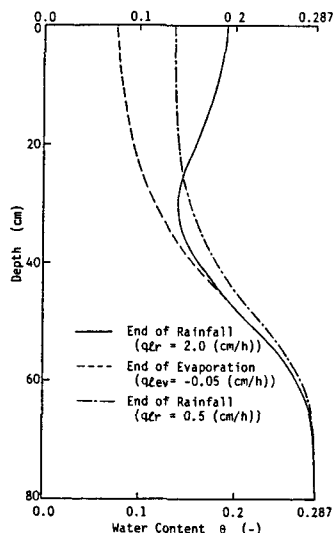


Fig.11 Calculated Profile
of Water Content

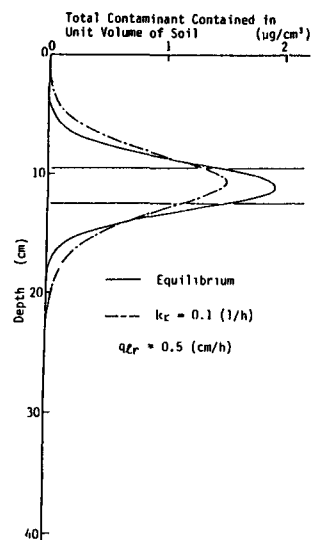


Fig.12
Comparison of Each
Contaminant Profile
Calculated for Different
Rate Constant and for
Different Zone Thickness
from Fig.7 after Third
Rainfall-Evaporation
Cycle

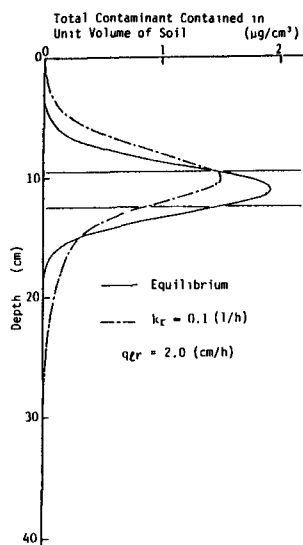


Fig.13
Comparison of Each
Contaminant Profile
Calculated for Different
Rate Constant and for
Different Zone Thickness
from Fig.10 after Third
Rainfall-Evaporation
Cycle

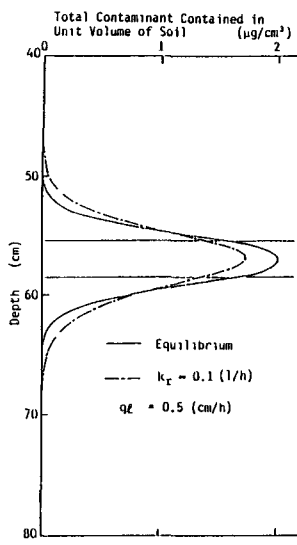


Fig.14
Comparison of Each
Contaminant Profile
Calculated for Different
Rate Constant and for
Different Initial
Contaminated Depth from
Fig.12 after Third Rainfall-
Evaporation Cycle

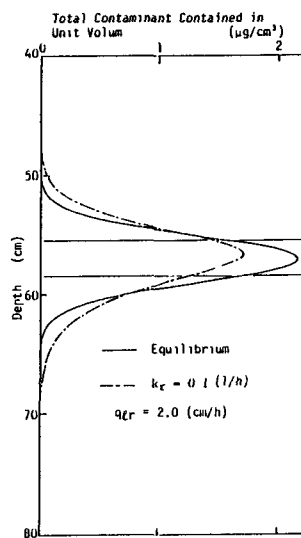


Fig.15
Comparison of Each
Contaminant Profile
Calculated for Different
Rate Constant and for
Different Initial
Contaminated Depth from
Fig.13 after Third Rainfall-
Evaporation Cycle

4.3 通気層厚さ及び初期汚染位置の影響 (Fig.11~15参照)

Fig. 6,7のシミュレーションでは通気層厚さ $L=34(\text{cm})$ として計算した。この厚さでは、図-2の水分特性曲線を見てわかる通り全層がいわゆる毛管水帯に属し、Fig.6のように降雨時と蒸発時とで水分分布にあまり大きな変化はなかった。しかし実地層においては、地下水面が深く、地表面付近が懸垂水帯に属することも多い。そこで、通気層厚さ $L=80(\text{cm})$ としてシミュレーションを実施し

た。初期汚染は、Fig. 7 と同じ地表面から 9.5 ~ 125 (cm) (懸垂水帯に位置する) の位置、及び地表面から 55.5 ~ 58.5 (cm) (毛管水帯に位置する。) の位置に配した。蒸発速度は $q_{lev} = -0.05$ (cm/h)、降雨強度は $q_{lr} = 0.5$ (cm/h) と 2.0 (cm/h) の 2 通りについて数値シミュレーションを実施した。Fig. 11 から、層厚が厚くなったことにより降雨時と蒸発時の水分分布変化がかなり大きくなったことがわかる。物質分布では、Fig. 12, 13 は、Fig. 7 と同じ傾向が見られるのに対し、Fig. 14, 15 では非平衡反応が物質分布に及ぼす影響が小さく、特に Fig. 15 ではその傾向が顕著である。この点をさらに検討するため、両初期汚染位置の上部、すなわち地表面から各条 10 (cm)、56 (cm) の深さにおける水分フラックスの経時変化を図示する (Fig. 16, 17 参照、ただし、両図及び Fig. 21 の横軸は 1 回目降雨開始時からの経過時間を示している)。地表面より 56 (cm) の位置では降雨強度が 2.0 (cm/h) であっても最大約 0.9 (cm/h) の水分フラックスしか得られず、地表面付近程非平衡反応の影響を強くは受けない。一方降雨強度が 0.5 (cm/h) の場合には同じ 56 (cm) の地点でも、最大浸透フラックスが約 0.45 (cm/h) まで達しており、このため降雨強度の違いによる物質分布の変化があまり大きくならなかったと考えられる。以上のことから収着性物質移動への非平衡反応の影響は、汚染位置の深さにより降雨強度に加えて降雨継続時間も関係することが推察される。

4.4 降雨及び蒸発期間の影響 (Fig. 18 ~ 20 参照)

4.3 でも述べたように降雨強度が強くとも降雨期間が短かければ、特に通気層厚が厚い場合、非平衡反応の物質移動へ

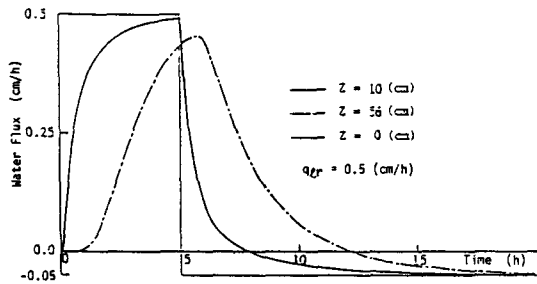


Fig.16
Water Flux Calculated at Each Depth
(x-distance Represents Elapsed Time
Since Beginning of First Rainfall)

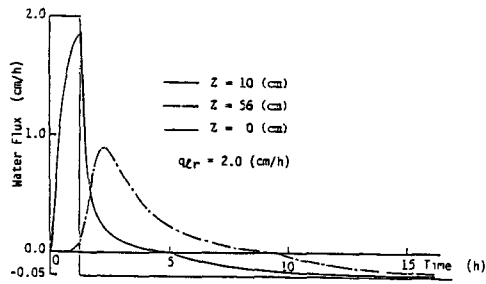


Fig.17
Water Flux Calculated at Each Depth
(x-distance Represents Elapsed Time
Since Beginning of First Rainfall)

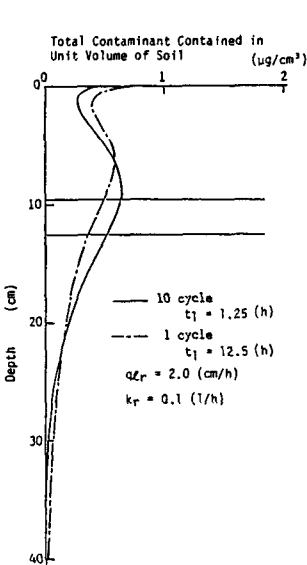


Fig.18
Comparison of Each Contaminant
Profile Calculated for Different
Rainfall- Evaporation
Duration of one cycle

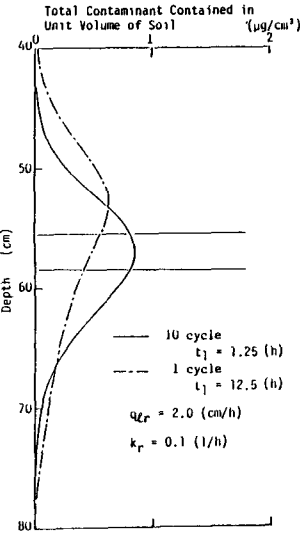


Fig.19
Comparison of Each
Contaminant Profile
Calculated for Different
Rainfall- Evaporation
Duration of one cycle

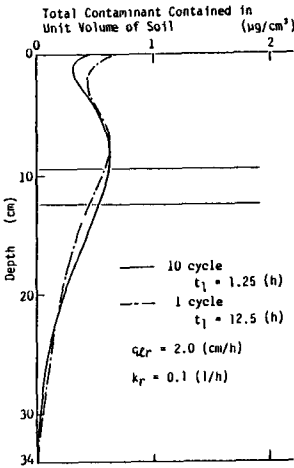


Fig.20
Comparison of Each
Contaminant Profile
Calculated for Different
Rainfall- Evaporation
Duration of one cycle

の影響は、より小さくしか現われない。そこで降雨及び蒸発期間を長くしたシミュレーションを実施し、物質移動への影響を評価した。比較のため、 $L=34(\text{cm})$ で降雨、蒸発期間を変化させたシミュレーションも実施した。

これらの図から全シミュレーション期間を通じての全降水量、降雨強度、全蒸発量は同じであっても、1回の降雨、蒸発期間が長い程、物質の上下方向への拡がり、物質存在量ピーク位置の上昇が加速されているのがわかる。これは地表面での降雨強度は同じであっても、降雨継続時間の違いにより、地層内部の各地点における水分フラックスが異なることが原因と考えられる (Fig.17, 21 参照)。特にこの傾向は初期汚染位置が $55.5 \sim 58.5 (\text{cm})$ と深い位置にあるほど顕著である。さらに通気層厚さ $L=34 (\text{cm})$ の場合には、 $L=80(\text{cm})$ で初期汚染位置 $9.5 \sim 12.5 (\text{cm})$ の場合よりさらに降雨・蒸発継続時間の影響は小さい。これは降雨時と蒸発時の水分分布変化が小さいため、降雨継続時間が変化しようとも、地層内での水分フラックスはあまり変化しないことが原因していると考えられる。

4.5 不飽和分配係数の影響 (図- 22,23 参照)

通気層において物質と土壌との反応が瞬時に平衡に達するとみなせ、土壌水分 θ の分布が一様かつ一定であれば、次式で定義される遅延ファクター R_f が土壌水分と収着性物質との通気層における移動速度比となる。⁽¹⁶⁾

$$R_f = 1 + \frac{1-f}{\theta} \rho k_{du} \dots \dots \dots (23)$$

上式において f, ρ, θ は対象とする土壌、流れ場が同じであれば常に一定値をとる。この時、各物質特有の R_f 値は k_{du} 値によって決定されることになる。

このように不飽和分配係数は単に土側と液側の物質濃度比という意味だけでなく、通気土壌中での物質移動の難易度を示す指標と言える。

一般に土壌は負に帯電しているため、土壌中で陽イオンとして存在する物質は大きな分配係数値を示す。例えばカドミウムでは $50 \sim 200 (\text{ml/g})$ ⁽¹⁷⁾、マンガンでは $10 \sim 70 (\text{ml/g})$ ⁽¹⁸⁾、放射性ストロンチウムでは $3 \sim 5 (\text{ml/g})$ ⁽¹⁾ 等の値が報告されている。

前節までは不飽和分配係数値を $20 (\text{ml/g})$ に設定してシミュレーションを実施している。これは上で述べたように不飽和分配係数が小さい

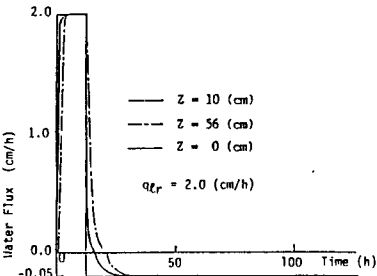


Fig.21 Water Flux Calculated at Each Depth (x-Distance Represents Elapsed Time Since Beginning of First Rainfall)

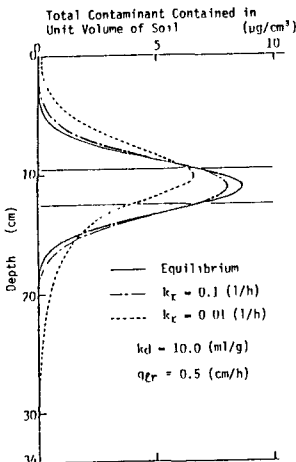


Fig.22 Comparison of Each Contaminant Profile Calculated for Different Rate Constant and for Different Unsaturated Distribution Coefficient from Fig.7 after Third Rainfall-Evaporation Cycle

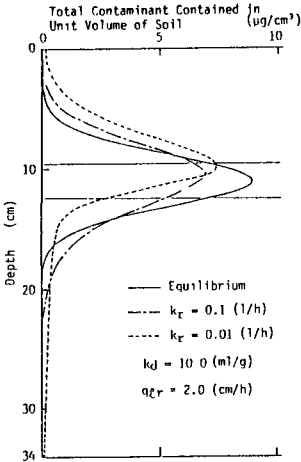


Fig.23 Comparison of Each Contaminant Profile Calculated for Different Rate Constant and for Different Unsaturated Distribution Coefficient from Fig.10 after Third Rainfall-Evaporation Cycle

程通気層内において物質は移動し易く、それだけ短時間のシミュレーションで非平衡反応の影響を評価し易いと判断したためである。本節では不飽和分配係数が大きい物質 ($k_{du}=10 \text{ ml/g}$) についてシミュレーションを実施し、 $k_{du}=2.0 \text{ (ml/g)}$ とした場合に得られた非平衡反応が物質移動に及ぼす影響が、不飽和分配係数が大きい物質についても同じように現われるかを検討する。

シミュレーション期間は式 (23) で定義される R_f 値を参考にした。すなわち、 $k_{du}=2.0 \text{ (ml/g)}$ では $R_f=12\sim18$ 、 $K_{du}=10 \text{ (ml/g)}$ では $R_f=59\sim90$ (いずれも通気層厚さ 34 (cm) 、降雨強度 0.5 (cm/h) とした場合) となり、 $K_{du}=10 \text{ (ml/g)}$ では R_f 値は $K_{du}=2.0 \text{ (ml/g)}$ の場合の約 5 倍、すなわち約 5 倍移動速度が遅くなる (ただし、本シミュレーションでは水分分布が一樣かつ一定ではないので厳密には言えない。) と考えられるため、Fig. 5 での計算条件に比べ、蒸発期間・降雨期間を各々 5 倍長くしてシミュレーションを実施した。結果を Fig. 22 に示す。また降雨強度を 2.0 (cm/h) として計算した結果を Fig. 23 に示す。

Fig. 22 では、 $k_r=0.1 \text{ (1/h)}$ の場合、反応が平衡な場合と比べ、非平衡反応の影響は少ししか見られず、 $k_r=0.01 \text{ (1/h)}$ でようやくその影響が顕著となる。一方 Fig. 23 の降雨強度が強い場合には $k_r=0.1 \text{ (1/h)}$ で、 $k_{du}=2.0 \text{ (ml/g)}$ の場合と同様の影響が見られる。このことから不飽和分配係数が大きい程、反応の時間遅れが物質分布に及ぼす影響の感度は鈍くなると考えられる。

4.6 実気象データを用いた数値シミュレーション (Fig. 24, Table 3 参照)

前節までは降水量と蒸発量が同量で、速度のみ異なるケースを想定したが、実際の日本の気候では蒸発量よりも降水量の方が上回ることが多く蒸発速度、降雨強度も一定ではない。そこで昭和 59 年 7 月京都における実測気象データに基づきシミュレーションを実施した。ただし、インプットデータ作成に際し蒸発速度については、日中晴れの場合に -0.05 (cm/h) 、曇りの場合に -0.02 (cm/h) 、夜間では -0.005 (cm/h) を仮定し、全量としてほぼ月間蒸発量に見合うようにした。

作成したデータでは蒸発量に比べ降水量の方がはるかに多いため、物質と土壌との間に常に平衡関係が成立している場合には、初期汚染位置よりも下方に物質の多くが移動していることがわかる。しかし反応速度定数 k_r が 1.0 から 0.01 (1/h) と小さくなるに従い物質分布が上方表層付近及び下方地下水層へと延び、ついには ($k_r=0.01 \text{ (1/h)}$) の時表層での物質の蓄積、地下水層への物質の流出が生じている。また、物質分布のピーク位置についても、 k_r が小さい程上方へ移動していることがわかる。

このように 4.1 で考察した結果が実気象データを用いたシミュレーションによっても支持された。

またこのシミュレーション結果から、蒸発量よりも降水量が上回るわが国において、昭和 50 年に起きた東京都 6 価クロム事件のような有害物質が鉛直上方に移動し、表層土壌を汚染する現象の機構を説明するのに、非平衡収脱着反応がその機構として挙げられることが示唆できたと言えよう。

4.7 反応のヒステリシスの影響 (Fig. 25, 26 参照)

本節では、物質と土壌との反応が収着過程か脱着過程かによって反応速度定数 k_r を変化させてシミュレーションを実施した。これは、Genuchten⁽¹⁹⁾ 等が提案したいわゆる“化学ヒステリシス現象”の 1 つの原因と考えられるもので、実測結果からも小林⁽¹⁷⁾ が収着過程と脱着過程で k_r が異なることを報告している。Fig. 25, 26 における k_{ra} と K_{rd} は各々収着過程と脱着過程の反応速度定数を示している。

Fig. 25 から収着過程での反応速度定数 k_{ra} は主に物質の下方への移動に影響し、物質の上方への移動やピーク位置にはあまり大きく影響しないことがわかる。一方、Fig. 26 からわかるように、脱着過程での反応速度定数 k_{rd} は、物質の上方への移動やピーク位置に大きな影響を与える。

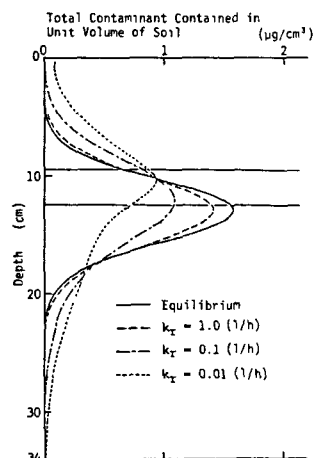


Fig. 24
Profile of Total Contaminant
in Soil Calculated for the
end of Month using Actual
Meteoric Data

5. 結 論

本研究により得られた結論を以下に列挙する。

- (1) 模擬的に、等量の地表面への降雨と地表面からの蒸発を与え、初期に地層内の一部分に存在していた収着性物質の物質移動に関するシミュレーションを実施した。その結果、物質と土壌との収脱着反応を動力学モデルで記述した場合、特に降雨時における反応

の非平衡が無視できない場合には、瞬時に反応が平衡に達すると仮定した場合に比べ、収着性物質の上方・下方への移動が加速され、かつ物質分布のピーク位置は上方へと移動することが確認された。また、この傾向は降雨強度が強い程顕著である。

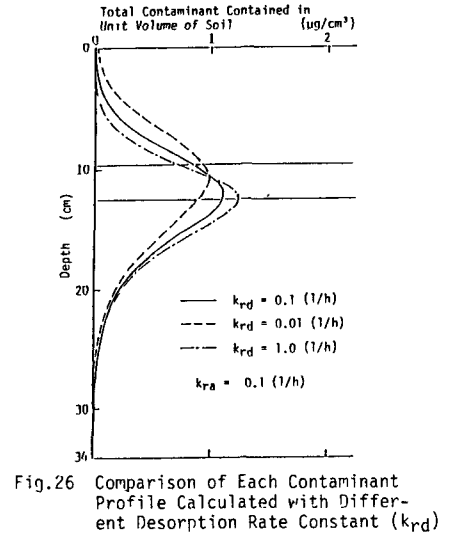
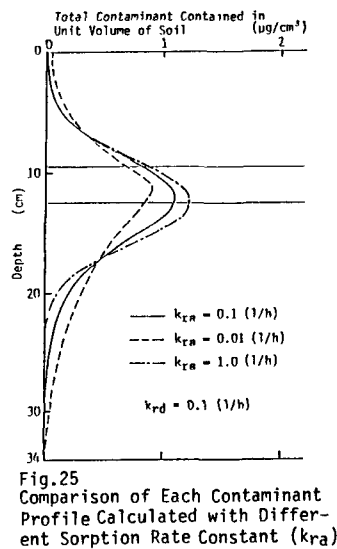
- (2) 地表面を介しての降雨-蒸発速度が同じであっても、通気層深さ、降雨蒸発継続時間によって各深さを通過する水分フラックスが異なるため、物質移動への非平衡反応の影響にも違いが生じる。
- (3) 不飽和分配係数が大きな物質の場合にも、降雨-蒸発1サイクルを長くとしたシミュレーションを実施することにより、不飽和分配係数が小さな物質が示した反応の時間遅れの物質移動への影響と同様の影響が認められた。
- (4) 実際の気象データに基づいて、1ヶ月間の物質移動シミュレーションを実施した。その結果、一定の模擬降雨・模擬蒸発を仮定した場合と同様の、非平衡反応が物質移動に及ぼす影響を確認した。これにより、蒸発量よりも降水量が上回るわが国において、有害物質が鉛直上方へと移動し表層土壌を汚染する現象の原因機構の1つとして、物質と土壌との間の非平衡収脱着反応が挙げられる可能性のあることを示した。

以上のように、本シミュレーションによって非平衡収脱着反応が、降雨-蒸発を繰り返す通気層における物質移動にどのような影響を及ぼすかを、ある程度明らかにすることができた。しかし、本シミュレーションは、通気層での物質移動に関与する多くの因子のうち、非平衡収脱着反応のみを考慮したものであるため、非平衡収脱着反応の物質移動への影響をより明確に把握できる反面、他の因子との相対的重要性にまで言及することはできなかった。

今後は、他の因子（たとえば、水の流れのヒステリシス性、水の多成分流れ、温度勾配等）も共存する場でのシミュレーションを実施するとともに、実験によって、非平衡収脱着反応が通気層での物質移動に及ぼす影響を、定性的、定量的に把握することが必要である。

参 考 文 献

- (1) 堀内将人・井上頼輝・森澤真輔：“不飽和分配係数の測定法について”，京都大学環境衛生工学研究会第5回シンポジウム講演論文集，pp. 253-260，(1983)
- (2) 堀内将人・井上頼輝・森澤真輔：“温度勾配下不飽和土壌中でのクロムの鉛直上方移動について”，土木学会第37



- 回年次学術講演会講演集, pp. 79-80, (1982)
- (3) 堀内将人・井上頼輝・森澤真輔：“温度勾配下不飽和通水土壤カラム内での6価クロムの移動について”，京都大学環境衛生工学研究会第6回シンポジウム講演論文集, pp. 234-239, (1984)
 - (4) 堀内将人・井上頼輝・横田伸一：“物質と土壤との間の反応のヒステリシス現象に関する考察”，土木学会第39回年次学術講演会講演集, pp. 751-752, (1984)
 - (5) 堀内将人・井上頼輝・高野譲：“土壤の成層化によるクロム上方移動の制御効果について”，土木学会第38回年次学術講演会講演集, pp. 699-700, (1983)
 - (6) 樋口浩行・井上頼輝・堀内将人：“通気層土壤カラム中の水分及び物質の鉛直上方移動”，土木学会第40回年次学術講演会講演集, pp. 875-876, (1985)
 - (7) E. Bresler and R. J. Hanks：“Numerical Method for Estimating Simultaneous Flow of Water and Salt in Unsaturated Soils”, Soil Sci. Soc. Proc., Vol. 33, No. 6, pp. 827-832, (1969)
 - (8) E. Bresler：“Simultaneous Transport of Solutes and Water under Transient Unsaturated Flow Conditions”, Water Resour. Res., Vol. 9, No. 4, pp. 975-986, (1973)
 - (9) F. T. Lindstrom et als.：“Theory on the Movement of Some Herbicides in Soils”, Environ. Sci. Tech., Vol. 1, pp. 561-565, (1967)
 - (10) J. M. Davidson and R. K. Chang：“Transport of Picloram in Relation to Soil-Physical Conditions and Pore-water Velocity”, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 36, pp. 257-261, (1972)
 - (11) B. D. Kay and D. E. Elrick：“Adsorption and Movement of Lindane in Soils”, Soil Sci., Vol. 104, pp. 314-322, (1967)
 - (12) R. Haverkamp et als.：“A Comparison of Numerical Simulation Models for One-Dimensional Infiltration”, Soil Sci. Soc. Amer. J., Vol. 41, No. 2, pp. 285-294, (1977)
 - (13) 気象庁月報, 昭和59年7月
 - (14) 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モデルについて”，土木学会第21回衛生工学討論会, pp. 43-54, (1985)
 - (15) H. M. Selim：“Transport of Reactive Solutes During Transient, Unsaturated Water Flow in Multi-layered Soils”, Soil Sci., Vol. 126, No. 3, pp. 127-135, (1978)
 - (16) 井上頼輝・赤木文行：“地下通気層における放射性核種の挙動について”，土木学会第26回年次学術講演会講演集, pp. 633-634, (1971)
 - (17) 小林昇：“不可逆吸着を考慮した飽和土壤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)
 - (18) 堀内将人・井上頼輝・合崎聡：“飽和土壤系におけるヒステリシス性収脱着反応の解析”，土木学会第40回年次学術講演会講演集, pp. 885-886, (1985)
 - (19) Van Genuchten et al.：“Simulation of One Dimensional Solute Transfer in Media”, New Mexico Agric. Exp. Bull., (1974)