

(17) 不飽和定常流砂カラム内での収着性物質移動の解析
— 流動モデルと収脱着反応モデルに関する検討 —

EVALUATION OF SORPTIVE SOLUTE TRANSPORT IN SAND COLUMN
UNDER STEADY UNSATURATED MOISTURE FLOW CONDITIONS
— FLOW MODEL AND SORPTION-DESORPTION MODEL —

堀内 将人* 森澤 真輔*
Masato HORIUCHI, Shinsuke MORISAWA,
田中 武次* 井上 頼輝*
Takeji TANAKA and Yoriteru INOUE

ABSTRACT; Solute transport in sand columns under steady unsaturated moisture flow was studied experimentally and theoretically using Cl-ion and Cr(VI) as tracer materials. These materials were transported through sand column, showing non-sigmoidal breakthrough curves.

The mathematical procedures, proposed in this paper, for evaluating sorptive solute transport in unsaturated sand column are to be divided into two steps. The first step is identification of soil moisture flow model. Multi-component flow model for evaluating the breakthrough curves for non-sorptive solute (Cl-ion) is examined. The second step is identification of sorption-desorption model. Sorption-desorption model for evaluating the breakthrough curves for sorptive solute (Cr(VI)) is identified, under multi-component moisture flow model determined in the first step.

These procedures were applied on those experimental results pursued in this study using unsaturated sand column system. Some valuable results were obtained.

- (1) Soil moisture flow in sand columns was simulated well by the two-component moisture flow model.
- (2) Observed breakthrough curves for Cr(VI) were simulated well by the mathematical model, where sorptive Cr(VI) takes two stable physico-chemical forms in the aqueous solution used in this study.

KEYWORDS; Water unsaturated sand column, Cl-ion, Cr(VI), Breakthrough curve, Multi-component moisture flow model, Sorption-desorption model

1. 序 論

地下水面より上に位置する通気層は、我々の生活環境に対する重金属等有害廃棄物の隔離施設、あるいは処分施設として機能する反面、地下水や地表面へのこれら有害物質による潜在的汚染源として位置付けられる。地中への有害廃棄物の埋立が継続されている現在、通気層での物質移動に関する研究は、人間の生活環境を保全し、地下水および地表面汚染を未然に防ぐ上で重要な研究課題となっている。

有害物質の通気層内挙動は、(1)物質の主な輸送媒体となる土壌水の移動、(2)液相内での有害物質の移動、(3)有害物質と土壌との収脱着反応、の3つの機構を記述する方程式を用いてモデル化される。土壌水の移動や液相内での物質の移動は、トリチウムや塩素イオン等非収着性物質の通気層内挙動を解析することにより把握できる。通気層での物質と土壌との収脱着反応については、帯水層での収脱着反応に関する知見を援用するか、有害物質の不飽和土壌カラム破過曲線に対し、上記3つの方程式を連立させたシミュレーションを実施することにより把握可能である。近年、この土壌カラム実験における溶質の破過曲線がいわゆる sigmoid 型にならず tailing を示す研究例が数多く報告されている。⁽¹⁾⁽²⁾ このような現象を解析するモデルとして、土壌水流れに注目する多成分流れモデルと、物質と土壌との収脱着反応モデルに注目する非平衡収脱着反応モデルが提案されている。両モデルは、各々独立して non-sigmoid 型破過曲線の解析に適用され、実験結果との良い一致を得ている。⁽³⁾⁽⁴⁾ しかし、両モデルは二律背反するモデルではなく、現実の場においては、

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

両モデルで表現される機構が平行して働き、物質移動に影響を及ぼすものと考えられる。

著者らは、攪乱および不攪乱土壌カラム実験より得た塩素イオン破過曲線に対し多成分流れモデルを適用し、実測結果を統一的に説明できることを報告した⁽⁵⁾が、砂に対しわずかに収着性を有する6価クロムの破過曲線に対しては、多成分流れモデルだけでは計算値と実測値の充分な適合は得られなかった。本報は、不飽和砂カラムにおけるnon-sigmoid型破過曲線の原因機構として、多成分流れモデルと非平衡収脱着反応モデルで表現される機構が平行して働くとする前述の観点に立ち、土壌水分の多成分流れを考慮した上で、砂への収着性を有する物質と土壌との収脱着反応モデルを同定し、砂カラム中での収着性物質の移動を解析する。また、同定した収脱着反応モデルおよびパラメータ値を用いて、流速の異なる他の破過曲線を予測し、その予測精度についても検討する。対象収着性物質としては、前報⁽⁵⁾と同様、土壌汚染原因物質の1つである6価クロムを選定した。

2. 実験

2.1 実験条件

内径5cmの円筒アクリルカラムに、粘土分をほとんど含まない珪砂を主成分とする細砂(密度2.67 g/cm³、有効径0.51mm、均等係数2.0)をできるだけ均一に充填し、不飽和砂(通気層)カラムとした。原液は前報⁽⁵⁾と同じくNaClおよびK₂Cr₂O₇を水道水に溶解させたもの(塩素イオン濃度350mg/l、Cr濃度5mg/l)を使用した。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、不飽和砂カラムには、定流量ポンプにより実験に用いるのと同じ速度で1日以上水道水のみを供給し続け、カラム内の水分分布を定常にした。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。

原液中のCrの物理化学的存在形態ならびに粒径分布については前報⁽⁵⁾と共通するため、実験結果をTable 2.3に再記する。

2.2 実験方法

不飽和砂カラム上部より、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た。カラム流出液は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、原子吸光光度法によりCr濃度を測定した。各Runとも実験終了後直ちにカラムを分解して、深さ1~2.5cm毎に試料砂を採取し、重量分析により含水率を測定した。ただし、Run 1については、流出液中のCr濃度が原液濃度と等しくなった後、カラムへの流入液を水道水に切り換え、流出液中Cr濃度が測定限界(0.016mg/l)以下になるまで通水を続けた。水道水の供給を中止した後、カラムを分解し、深さ約2.5cm毎に採取した試料砂について含水率を測定するとともに、50mlの王水あるいは精製水を加え、1時間振盪後上澄液中Cr濃度を測定した。用いたカラム実験装置をFig.1に示す。

2.3 実験結果

塩素イオンおよびCrの破過曲線をFig. 2~6に、Run 2.3におけるカラム砂層内水分分布をFig.7に示す。ただし、Run 3は前報⁽⁵⁾のRun 4と同じ実験結果を示している。実測破過曲線は、塩素イオン、Crとともにnon-sigmoid型を呈している。特に通水速度が速いRun

Table 1 Experimental Condition

Run Number	Height (cm)	Porosity (-)	Mean Water Content(-)	Feed Rate (cm/h)
Run 1	19.3	0.349	0.239	2.63
Run 2	22.5	0.362	0.235	2.11
Run 3	22.8	0.354	0.246	3.44
Run 4	19.5	0.339	0.271	0.38

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 ³

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
PSKD	2.5×10 ⁴	0.86
PTGC	1.0×10 ⁴	0.89
PSAC	1.0 10 ³	0.35

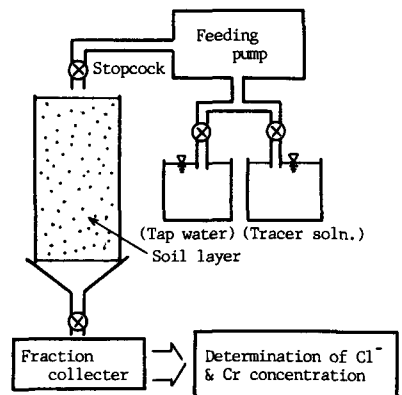


Fig. 1 Unsaturated Sand Column System Used for Determining Breakthrough Curve of Cl⁻ ion and Hexavalent Cr

1～3では、Run 4に比べて塩素イオン、Cr 破過曲線とも C/C_0 がなかなか1に到達しない、いわゆる tailing が顕著になっている。王水および精製水による抽出操作の結果を、試料砂の background 値とともに Table 4 a, 4 b に示す。カラム分解時の砂中 Cr 濃度と試料砂自身の background Cr 濃度がほぼ等しいこと、およびカラム分解時の砂、試料の background ともに精製水による抽出操作では Cr が検出されなかったこと、の2点から原液中の Cr のうち試料砂に不可逆的に吸着される成分の存在は無視できる。

Table 4-a Cr Concentration of Sand in the Soil Column after Experiment Run 1, Determined by Aqua Regia Extraction

Depth from Soil Surface (cm)	Cr Concentration of Soil ($\mu\text{g/g}$)
15 - 17.5	0.775
10 - 12.5	0.951
5 - 7.5	0.474
0 - 2.5	0.466
Average	0.667
Background	0.727

Table 4-b Cr Concentration of Sand in the Soil Column after Experiment Run 1, Determined by Deionized Water Extraction

Depth from Soil Surface (cm)	Cr Concentration of Soil ($\mu\text{g/g}$)
17.5 - 20	< D.L.
12.5 - 15	< D.L.
7.5 - 10	< D.L.
2.5 - 5	< D.L.
Background	< D.L.

D.L. = Detection Limit (=0.016 mg/l in Extraction Water)

3. 解析

3.1 流動モデルの構成

(A) 数学モデルの構成

前方⁽⁵⁾では、通気層内の土壌水分が最大3成分に区分しうることを前提にして、土壌水分挙動に関する数学モデルを構成した。本報で解析対象とした不飽和砂カラムは、粒径が比較的粗く、均質性の高い攪乱砂カラムである。そのため、主に大間隙を他の小さな間隙より速く重力によって移動する急流水領域は無視しうるとして、土壌水分を不動水(immobile-water)と流動水(mobile water)の2成分に分類する。この時の通気層の構造およ

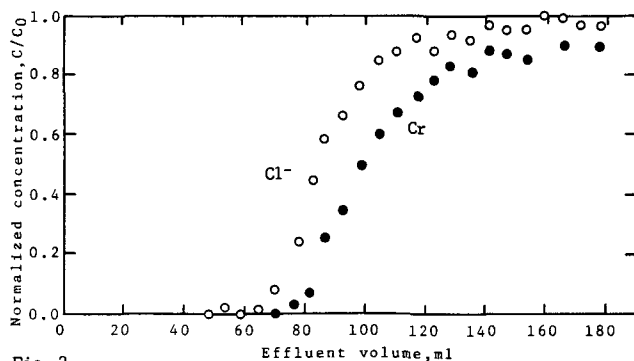


Fig. 2 Observed Breakthrough Curve of Cl^- & Cr(VI) as Experiment Run 1

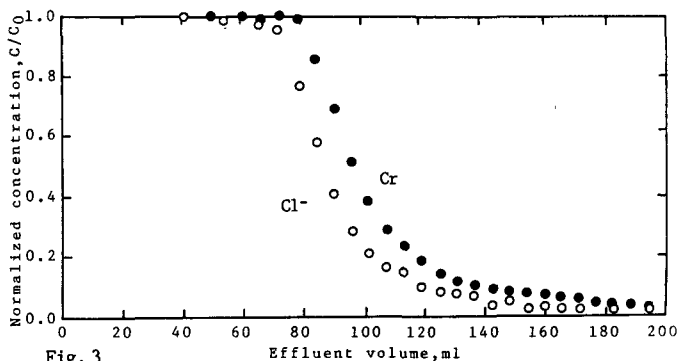


Fig. 3 Observed Elution Curve of Cl^- & Cr(VI) as Experiment Run 1

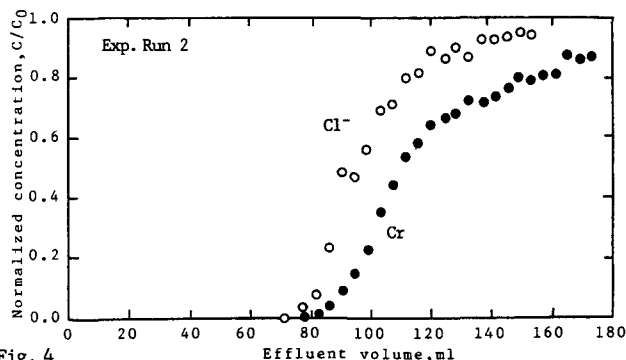


Fig. 4 Observed Breakthrough Curve of Cl^- & Cr(VI) as Experiment Run 2

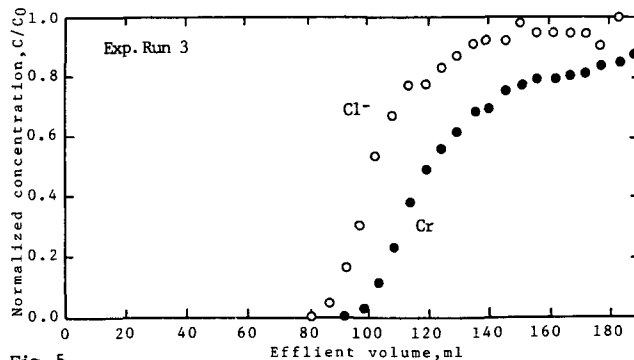


Fig. 5 Observed Breakthrough Curve of Cl^- & Cr(VI) as Experiment Run 3.

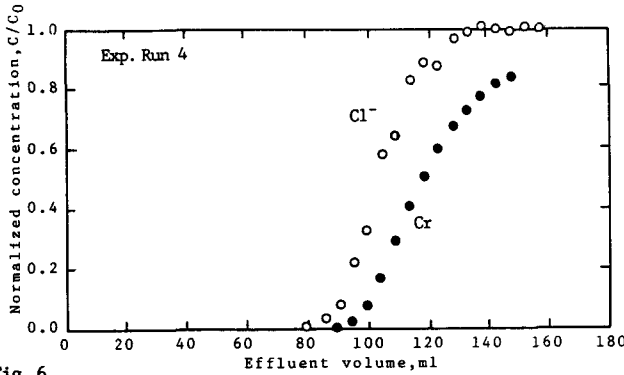


Fig. 6
Observed Breakthrough Curve of Cl⁻ & Cr(VI) as Experiment Run 4

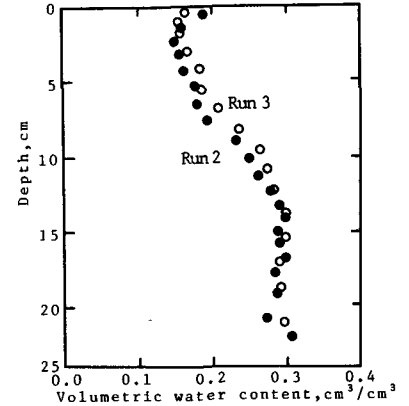


Fig. 7
Observed Profile of Water Content

び各領域間の物質移動をモデル化して Fig. 8 に示す。本報で用いる記号の意味と単位については文末に一覧する。

土壌水分領域ごとの物質移動を記述する数学モデルは、前報⁽⁵⁾と同様に次式で表わされる。

不動水領域では、

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

流動水領域では、

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

ただし、

$$\eta_{im} + \eta_m = 1.0 \quad (3)$$

上式において、対象とする物質が土壌に対し非収着性の場合には、

$$q_{im} = q_m = 0 \quad (4)$$

となり、さらに簡単になる。境界条件および初期条件は下記を用いる。

(境界条件)

$$\begin{cases} z = 0 ; C_m = C_0 & \text{for } t > 0 \\ z = \ell ; \partial C_m / \partial z = 0 & \text{for } t > 0 \end{cases} \quad (5)$$

(初期条件)

$$\begin{cases} t = 0 ; C_m = 0 & \text{for } \ell \geq z \geq 0 \\ C_{im} = 0 & \text{for } \ell \geq z \geq 0 \end{cases} \quad (6)$$

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、

$$\begin{cases} C = \psi_{im} C_{im} + \psi_m C_m \\ q = \eta_{im} + \eta_m q_m \end{cases} \quad (7)$$

ただし、

$$\theta_{im} + \theta_m = \psi_{im} \theta + \psi_m \theta \quad (8)$$

$$\psi_{im} + \psi_m = 1.0 \quad (9)$$

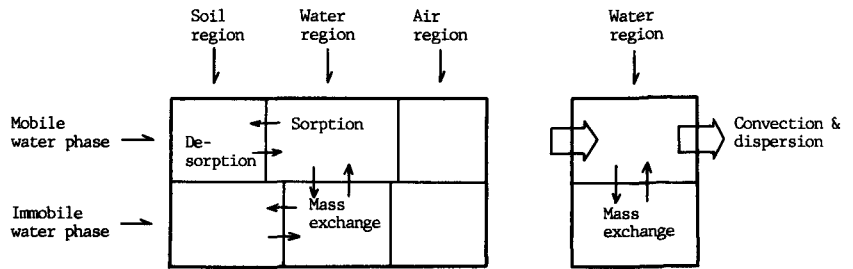


Fig. 8
Schematic Illustration of Mass Transportation between Each Region and Water Phase, Discussed and Formulated into the Two-component Flow Model

である。式(1)～(3)を連立させ、条件(5),(6)の下に解くことにより、カラム内での水の流動状況および液相中の物質の移動を解析することができる。本実験系では、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。したがって、 θ, v, D 等は時間に依らず一定になる。さらに、含水率 θ はFig.7のように深さ方向に対しある程度の分布が認められたが、計算に際しては一定値(Table 1に示した平均含水率 θ_m)を与えた。分散係数 D_i ($i=im, m$)については、

$$D_i = k|v_i| + D_d$$

とする⁽⁶⁾。2成分流れモデルにおいて、 $\psi_{im}=0, \eta_{im}=0, \alpha=0$ と置くと、不動水領域の存在を無視した従来から検討例の多い1成分流れモデルが得られる。

(B) シミュレーション手法

(A)で構成した数学モデルを前報⁽⁵⁾と同様有限差分法(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、電算機を用いて数値的に解く。差分近似の時間ステップ Δt は0.04～0.005(h)、空間ステップ Δz はカラム長 l を150等分した長さとした。数学モデル中に含まれるパラメータのうち、実験条件から一義的に定めることができない3つのパラメータ($k, \psi_m (=1-\psi_{im}), \alpha$)については、実測塩素イオン破過曲線に2成分流れモデルを適用しparameter fittingによりその値を定める。前報⁽⁵⁾での感度解析の結果から、破過曲線の前半部分($C/C_0=0.0$ から約0.5までの部分)の形状は、分散能 k によって支配され、後半部分($C/C_0=0.5$ から1.0までの部分)は ψ_m, α により主として支配されるため、以下の手順でparameter fittingを実施した。

- (1) Run 1の破過曲線の前半部分に注目し、この部分について1成分流れモデルを適用し、parameter fittingを実施して分散能 k を定める。
- (2) 2成分流れモデルを破過曲線に適用し、parameter fittingにより残りのパラメータ ψ_m, α を定める。

Table 5 Estimated Value for parameter of Flow Model

Flow Model	k	ψ_{im}	ψ_m	α
One comp.	0.20	-	-	-
Two comp.	0.05	0.06	0.94	0.02

また、以上の手順に加えてRun 1の破過曲線全体に対し1成分流れモデルを適用し、parameter fittingを実施して k を求めた。すなわち、前報とは異なり、1成分流れモデルと2成分流れモデルでは、分散能 k の値が異なることになる。また、Run 1の破過曲線を fitting data としたのは、Run 1の実験継続時間が最も長く、溶出曲線も実測していることによる。

以上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を検討するため、他のRunに対しては、Run 1の破過曲線から得たパラメータ値をそのまま採用してシミュレーションを実施する。

分子拡散係数は、常に $D_d=3.6 \times 10^{-3}$ (cm²/h)⁽⁷⁾とし、簡単のため $\psi_{im}=\eta_{im}$ を仮定する。

(C) シミュレーションの結果

Run 1の塩素イオン実測破過曲線に対し、2成分および1成分流れモデルによりシミュレーションを実施し、推定したパラメータ値をTable 5に、シミュレーション結果を実測破過曲線とともにFig.9に示す。Fig.10～13は、Run 1の破過曲線について推定したパラメータ値を用いて、Run 1における塩素イオン溶出曲線およびRun 2～4の塩素イオン破過曲線を予測したシミュレーション結果である。図中の実線は2

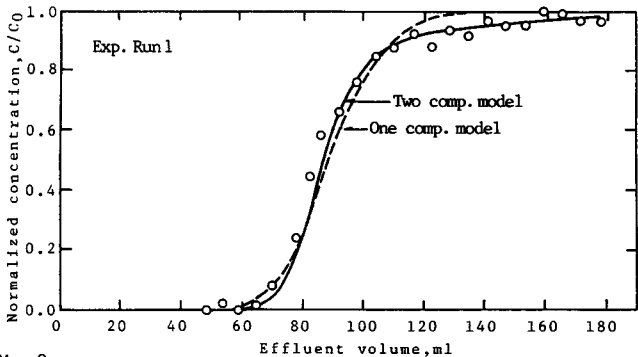


Fig. 9 Comparison of Observed Cl⁻ Breakthrough Curve with Those Estimated Numerically by Two Flow Models

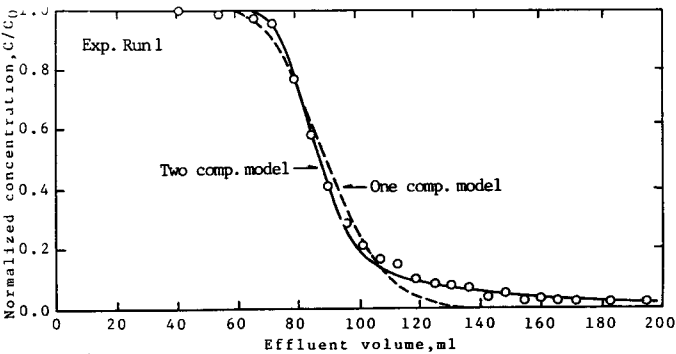


Fig. 10 Comparison of Observed Cl⁻ Elution Curve with Those Estimated Numerically by Two Flow Models

成分流れモデル、破線は1成分流れモデルを用いたシミュレーション結果を示している。シミュレーション結果は、Run 1～4の塩素イオン破過曲線、Run 1の塩素イオン溶出曲線のいずれにおいても、1成分流れモデルよりも2成分流れモデルの方が実測結果との良い一致を示している。このように、Run 1の塩素イオン実測破過曲線に対し、2成分流れモデルによってフィッティングしたパラメータ値を用いて、他の実測破過曲線を予測できたことは、本実験に供試した砂カラム内の水及び物質の流動状況を、2成分流れモデルによって記述することの妥当性のある程度検証したものと考えられる。

3.2 物質と土壌との収脱着反応モデルの同定

(A) 数学モデルの構成

検討対象とする収脱着反応モデルをTable 6に示す。表中のA欄は単一の収脱着反応を想定するモデル群で、B欄は複数の収脱着反応成分の共存を想定し、かつ成分間の交換速度が無視できる場合のモデル群である。ただし、前述した通り、 C_r の試験砂に対する不可逆反応成分は無視できるため、反応モデルは総て可逆反応である。原液中での C_r の物理化学的存在形態については、現段階ではTable 2.3の結果から推定せざるを得ない。Table 2から、原液中での C_r は主に陰イオンで存在することがわかる。一方、Table 3は C_r が単一のイオンのみで存在するのではないことを示唆しており、このことが複数の収脱着反応成分の存在を保証するものではないが、少なくとも1つの根拠になり得ると考えられる。

(B) シミュレーション手法

Table 6に挙げた収脱着反応モデルを式(1),(2)の2成分流れモデルと連立させ、前節と同様に電算機を用いて数値的に解く。流動状況に関するパラメータは前節で推定した値を採用し、各反応モデルに含まれるパラメータについてはRun 1の C_r 実測破過曲線に対しparameter fittingを実施した。収脱着反応モデルは、Model 1より始め、順次Model 2.3とモデルを変更し、最も良くRun 1の実測結果に適合するモデルを同定する。ただし、モデルが複雑になりfitting parameterの数が増す程、実測結果に良く適合することは言わば当然の結果であ

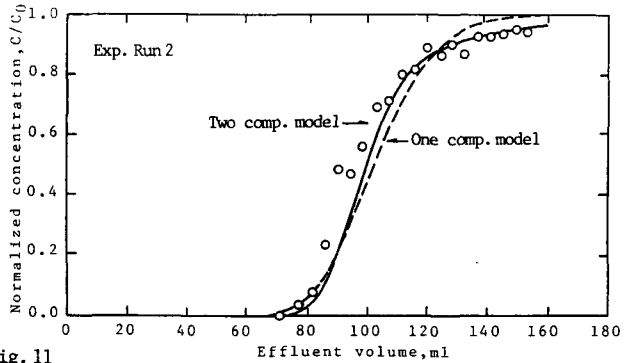


Fig. 11 Comparison of Observed Cl^- Breakthrough Curve with Those Estimated Numerically by Two Flow Models

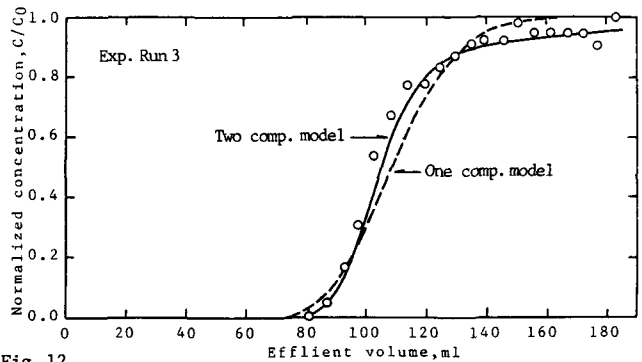


Fig. 12 Comparison of Observed Cl^- Breakthrough Curve with Those Estimated Numerically by Two Flow Models

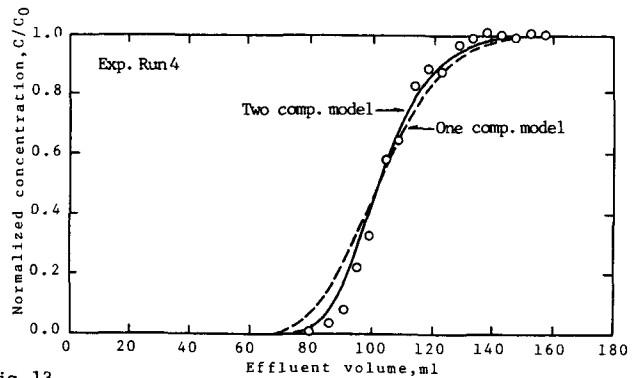


Fig. 13 Comparison of Observed Cl^- Breakthrough Curve with Those Estimated Numerically by Two Flow Models

Table 6 Lists of Sorption-desorption Models Discussed in This Study

	Model	Sorption-desorption Equations
A	Model 1	$q = kdC$
	Model 2	$\partial q / \partial t = kr(kdC - q)$
B	Model 3	$q_1 = kd_1 C_1, q_2 = kd_2 C_2$
	Model 4	$q_1 = kd_1 C_1, \partial q_2 / \partial t = kr_2(kd_2 C_2 - q_2)$
	Model 5	$\partial q_1 / \partial t = kr_1(kd_1 C_1 - q_1), \partial q_2 / \partial t = kr_2(kd_2 C_2 - q_2)$

る。そのため、複数のモデルではほぼ同程度の実測結果との適合が得られる場合には、パラメータ数の少ない反応モデルを同定モデルとして採用した。

3.1と同様、Run 1の溶出曲線および他のRunについては、Run 1から同定した収脱着反応モデルおよびそのパラメータ値を採用したシミュレーションを実施し、実測結果の予測精度について検討する。

(C) シミュレーションの結果

Run 1の C_r 実測破過曲線に対し、各収脱着反応モデルによりシミュレーションを実施し推定したパラメータ値をTable 7に、シミュレーション結果を C_r 実測破過曲線とともにFig.14に示す。物質の物理化学的存在形態が異なれば、土壌との収脱着反応特性も異なる。Table 6のB欄に属するModel 3

Table 7 Estimated Value for Parameter of Sorption-Desorption Model under Two Component Flow Model

Model	k_d	k_r	k_{d1}	k_{d2}	k_{r2}	Cratio
Model 1	0.018	-	-	-	-	-
Model 2	0.026	4.0	-	-	-	-
Model 3	-	-	0.01	0.1	-	0.8
Model 4	-	-	0.015	0.1	2.0	0.8

～5では、2種類の収脱着反応に従う物質の成分が共存することを想定しているため、両成分の存在比率Cratioを定める必要がある。Cratioの値は、実験的に決定するのが理想であるが、本報での C_r の存在形態に関する実験結果からは、複数反応成分の存在は推定できるものの、その存在比率を同定するまでには至っていない。本報のカラム実験では、全て同じ原液を利用しているため、全Runを通じてCratioは一定値を仮定できる。反応特性の差異を反映して、2種類の反応成分の破過時間に明確な差異がある場合には、第1成分の破過終了後に第2成分の破過が開始する。すなわち、全体の破過曲線は階段状(2段)に変化する。Run 3において、破過曲線の勾配が $C/C_0 \approx 0.8$ において一端緩やかになり、再び濃度が上昇している点(Fig.5参照)に注目し、Cratio = 0.8を仮定した。

Model 1による破過曲線の計算値は、実測破過曲線における tailing が説明できず、Model 2では、実測破過曲線の前半部分、 tailing 部分ともに説明が不十分である。Model 3による計算値は、全体として実測値とは良く一致しているものの、収脱着反応の2成分とも平衡反応を仮定しているため、得られた計算値は階段状となり、滑らかな実測値を説明できない。Model 4による計算値は、実測破過曲線と全濃度範囲にわたり良い一致を示している。以上の結果から、Model 4が今回の通気層カラム内での C_r の土壌との収脱着反応を記述するモデルとして有力であることが推察される。ただし、Model 5で

でもModel 4とほぼ同様の計算値が得られるが、パラメータ数の少ないモデルを採用する原則から、Model 4を同定モデルとして採用する。

Fig.15は、Run 1の C_r 溶出曲線に対して、破過曲線から推定したパラメータ値を用いてシミュレートした結果(図中

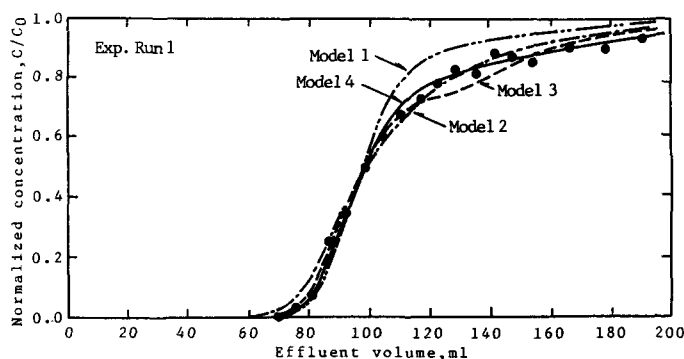


Fig. 14 Comparison of Observed Cr(VI) Breakthrough Curve with Those Estimated Numerically by Each Sorption-desorption Model under Two-component Flow Model

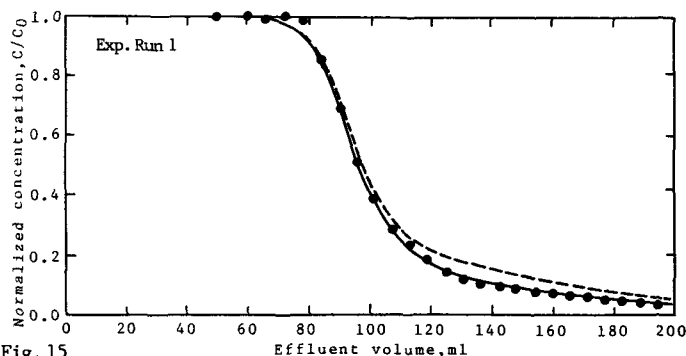


Fig. 15 Comparison of Observed Cr(VI) Breakthrough Curve with Those Estimated Numerically by Sorption-desorption Model 4 under Two-component Flow Model : Broken line means estimate set to be the same value in the Table 6, Solid line means estimate set to be $k_{d2} = 0.05$ and same value in the Table 6 for the other parameters

の破線)である。溶出の後半部での実測値との適合度が悪く、実測結果を説明するためには、 kd_2 の値を1/2に小さくする必要があった(図中の実線)。このように物質と土壌との収脱着反応において、反応が収着過程か脱着過程かによって反応モデルのパラメータ値が異なる現象は、化学ヒステリシスと呼ばれ、近年研究が進められつつある⁽⁸⁾⁽⁹⁾

Fig.16~18は、Run 1の破過曲線に対する収脱着反応モデルの同定結果を基に、Run 2~4の C_R 破過曲線の予測を試みた結果である。一般に収着性物質の土に対する分配係数は、バッチ実験、カラム実験を問わず、実験条件を整えてもRunが異なれば、数%~数十%の変動⁽¹⁰⁾は避け得ない。本報では、収脱着反応モデルに含まれるパラメータがある範囲に一樣変動すると仮定して、パラメータ変動に基づく C_R 予測破過曲線の変動を評価することを試みた。 C_R と試料砂との収脱着反応におけるパラメータの変動は、同じ試料砂を用いて実施したバッチ実験で得た分配係数値(Fig.19)の変動と等しいと仮定した。すなわち、Run 1の破過曲線から推定した収脱着反応に関するパラメータ値(kd_1 , kd_2 , kr_2)も0.5倍~1.5倍の範囲で一樣に分布する可能性があると仮定している。計算に際しては、電算機により一樣乱数を発生させてパラメータの組を得、その組についての C_R 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、カラム流出流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。Fig.16~18中の実線は5および95パーセンタイル値の範囲内に納まっており、同定した収脱着反応モデルおよび、そのパラメータ値の妥当性がある程度検証できたと考えられる。

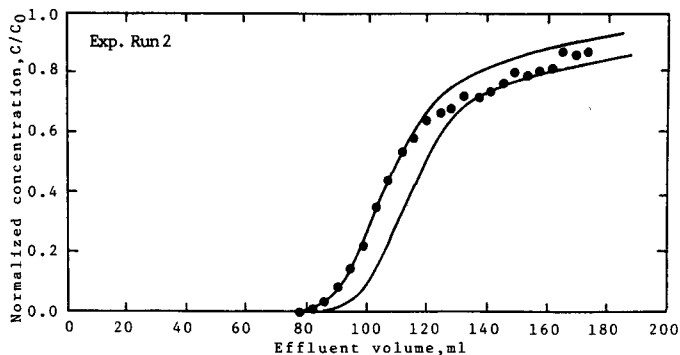


Fig. 16
Comparison of Observed Cr(VI) Breakthrough Curve with That Estimated Numerically by Sorption-desorption Model 4 under Two-component Flow Model : Solid lines mean 5 and 95 percentile estimate, respectively

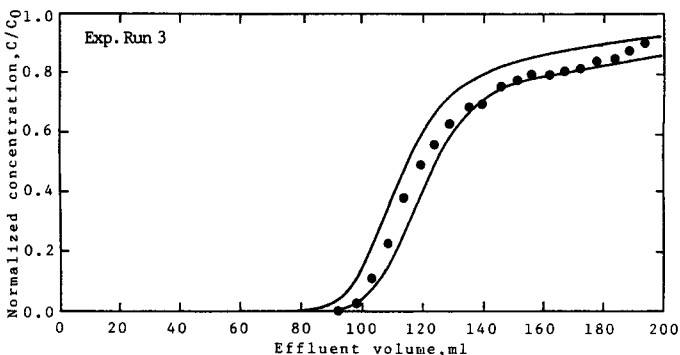


Fig. 17
Comparison of Observed Cr(VI) Breakthrough Curve with That Estimated Numerically by Sorption-desorption Model 4 under Two-component Flow Model : Solid lines mean 5 and 95 percentile estimate, respectively

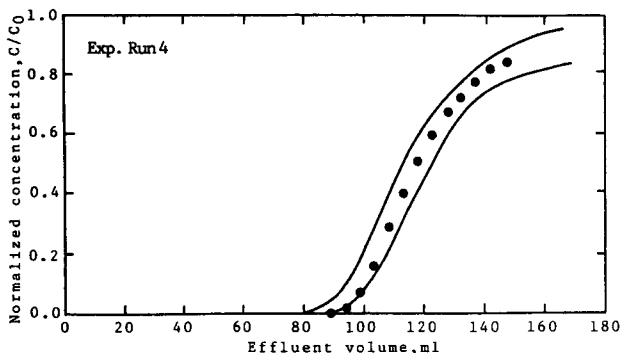


Fig. 18
Comparison of Observed Cr(VI) Breakthrough Curve with That Estimated Numerically by Sorption-desorption Model 4 under Two-component Flow Model : Solid lines mean 5 and 95 percentile estimate, respectively

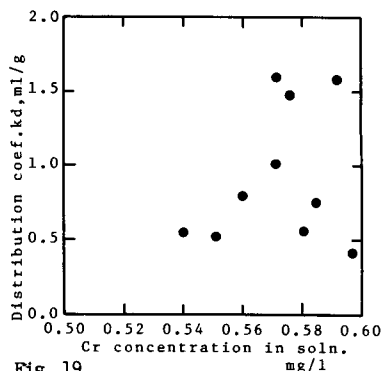


Fig. 19
Relationship between kd and Solution Concentration, Determined by Batch Method Using Same Sand as Run 1-4

4. 考 察

4.1 本解析手法の妥当性

土壌中での物質の主な輸送媒体は水である。したがって、収着性物質移動を評価するためには、水の移動、液相での物質の移動、物質と土壌との収脱着反応の3つの機構を各々精度良く評価する必要がある。いま、Run 1の塩素イオン実測破過曲線を通じて、水および物質の流動状況を2成分流れモデルではなく、実際の流動状況を反映していない1成分流れモデル(Fig. 9の破線)で評価する。

つぎに、流動モデルとしてこの1成分流れモデルを採用し、 C_r 実測破過曲線に対してTable 6で構成した収脱着反応モデル群によるparameter fittingを実施した。フィッティングの結果、Fig.20のように流動モデルに1成分流れモデルを採用しても、 C_r 実測破過曲線を最も良く説明する収脱着反応モデルはModel 4であり、実測値ともかなり良い一致が得られた。このようにして推定したパラメータ値をTable

8に示す。Table 8のパラメータ値を用いてRun 2, 3, 4について3-2(C)と同様に C_r 破過曲線の予測を試みた。予測結果をFig.21~23に示す。各図とも、実測破過曲線は計算による5および95パーセントイル値の範囲からはずれる部分が生じている。このように水および液相中での物質移動を適切な数学モデルによって把握していない場合、推定したパラメータ値は、あくまで1つの実験結果に対するparameter fittingの域を出ず、実際の物質と土壌との収脱着反応を記述するパラメータ値とは判断し難い。すなわち、不飽和土壌中での収着性物質の移動を予測できない。

本報での解析結果が、実際のカラム内での水および液相での C_r の流動状況、 C_r と土壌との収脱着反応を正しく評価していると判断するには、まださらに検討が必要である。土壌を超遠心分離器にかけ、土壌水分を不動水と流動水に分離し、各領域ごとの液中 C_r 濃度を実測したり、原液中の C_r の物理化学的存在形態についてさらに検討を加える必要があろう。しかし、本報で示した解析手法およ

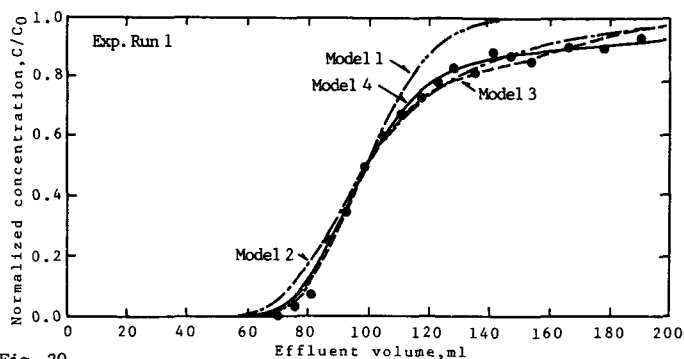


Fig. 20

Comparison of Observed Cr(VI) Breakthrough Curve with Those Estimated Numerically by Each Sorption-desorption Model under One-component Flow Model

Table 8 Estimated Value for Parameter of Sorption-desorption Model under one component Flow Model

Model	k_d	k_r	k_{d1}	k_{d2}	k_{r2}	Cratio
Model 1	0.016	-	-	-	-	-
Model 2	0.028	2.0	-	-	-	-
Model 3	-	-	0.01	0.12	-	0.8
Model 4	-	-	0.01	0.15	2.0	0.8

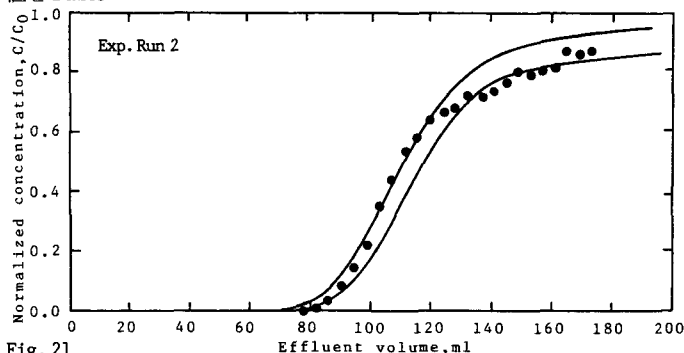


Fig. 21

Comparison of Observed Cr(VI) Breakthrough Curve with That Estimated Numerically by Sorption-desorption Model 4 under One-component Flow Model :Solid lines mean 5 and 95 percentile estimate, respectively

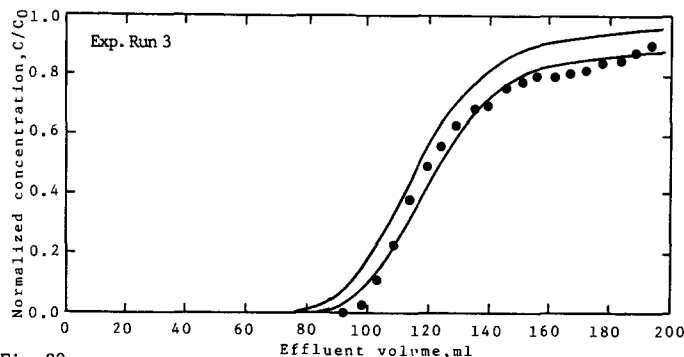


Fig. 22

Comparison of Observed Cr(VI) Breakthrough Curve with That Estimated Numerically by Sorption-desorption Model 4 under One-component Flow Model :Solid lines mean 5 and 95 percentile estimate, respectively

び結果は、収着性物質の通気層内移動解析における、水および物質の流動状況把握の重要性を支持し、より妥当な収脱着反応モデルの同定およびパラメータ値を与えるものと考えられる。

4.2 パラメータの感度解析

流れモデルにおける各パラメータの感度解析は、前報⁽⁵⁾において詳述している。本報では、収脱着反応モデルとして採用したModel 4について、Run 1の C_r 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.24～27に示す。

kd_1 , kd_2 , kr_2 それぞれの値を変動させても破過し始める点はほとんど変わらない。第1反応成分の分配係数 kd_1 は小さくなる程、破過曲線の前半部分が左にずれる。 $C/C_0=0.8$ となる付近、すなわち第1反応成分の破過がほぼ終了する付近を過ぎると、 kd_1 の影響はなくなる。第2反応成分の分配係数 kd_2 による影響は、破過曲線の前半部では小さいが後半部で大きくなる。第2反応成分の速度定数 kr_2 は大きくなる程、すなわち第2反応成分の非平衡性が弱まる程、破過曲線は速やかに $C/C_0=1$ に近づき、tailingは穏やかになる。第1反応成分と第2反応成分の存在比率 $Cratio$ が破過曲線に及ぼす影響は、破過の前半部ではほとんどないが、後半部で大きくなる。すなわち、 $Cratio$ が大きくなる程、破過曲線が tailing を呈し始める破過濃度が高くなる。Fig.28は前報⁽⁵⁾では実施しなかった2成分流れモデル中のパラメータ η_{im} に関する感度解析である。不動水に接触する土壌の全土壌に対する分率 η_{im} は不動水の全水分に対する分率 ψ_{im} が0.06と小さいため、 η_{im} をさらに小さくしても破過曲線への影響はほとんどない。しかし、 η_{im} を10倍にすると、全水分の大部分を占める流動水中の C_r と土壌との接触面積が減少するため、破過が早くなり、不動水領域に入った C_r の土壌との接触面積が増加するため、tailingが長く続くことになる。 η_{im} については、現段階では測定不可能なため、3章におけるシミュレーションでは $\eta_{im}=\psi_{im}$ を仮定したが、不動水には結合水も含まれており η_{im} が ψ_{im} と等しくならない場合も予想される。今後、感度解析やparameter fittingにとどまらず、 η_{im} の実測可能性について検討する必要がある。

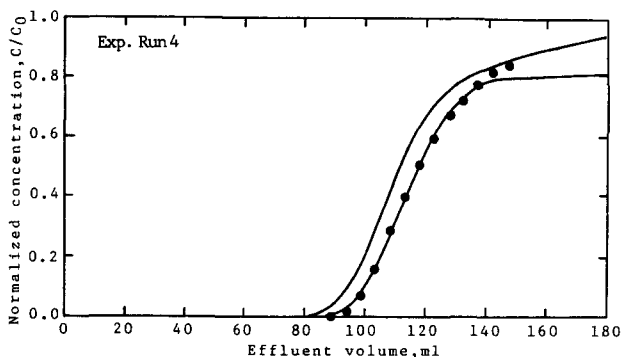


Fig. 23

Comparison of Observed Cr(VI) Breakthrough Curve with That Estimated Numerically by Sorption-desorption Model 4 under One-component Flow Model :Solid lines mean 5 and 95 percentile estimate, respectively

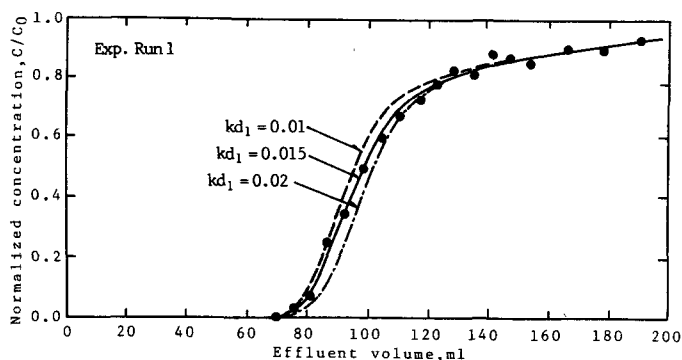


Fig. 24

Sensitivity Analysis of Cr(VI) Breakthrough Curve with respect to Each Parameter Contained in the Sorption-desorption Model 4

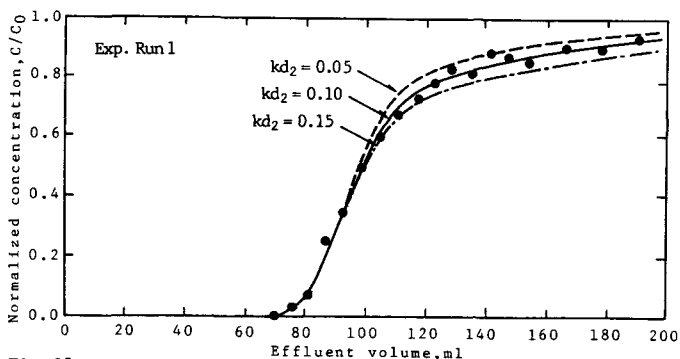


Fig. 25

Sensitivity Analysis of Cr(VI) Breakthrough Curve with Respect to Each Parameter Contained in the Sorption-desorption Model 4

4.3 実通気層への本手法の適用可能性

野外土壌は、本法での攪乱砂とは異なり、構造がかなり発達しているため、水の流動状況はさらに複雑であることが推測され、報告もされている。⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ 今回、攪乱砂における C_R の移動に対し本解析手法を適用した結果、破過曲線の予測にある程度明瞭な改善が見られた。このことから、複雑な流動状況を呈する実地層に対しても、当該土壌を用いた不攪乱土壌カラムを構成し、対象とする収着性物質の破過曲線に対し、本解析手法を適用することにより、収着性物質の実地層中での挙動を、かなり精度良く予測評価できるものと期待できる。ただし、本報では、流れ場が実験条件として定常に制御されているため、流れ場の時間変化がモデルに組み込まれていない。実通気層、特に地表面付近では、流れ場は時間的に変化し、土壤水分、流速だけでなく流れの方向さえも、降雨時と蒸発時で異なる。このような場での収着性物質の挙動を評価するためには、流動モデルについてさらに検討を加える必要があろう。また、実地層では場所的な土壌の不均質性が生じるため、どの程度の時間スケール、空間スケールで物質移動を評価するのかを、明確にする必要がある。さらに、実地層での物質挙動を予測する場合には、単一の予測曲線で評価するのではなく、ある幅をもつ値として評価することが重要であると考えられる。

5. 結論

本研究により得られた結論を以下に列挙する。

- (1) 不飽和定常流砂カラムを用い、流速を変化させた実験条件下で、塩素イオンおよび C_R の破過曲線を実測した。両破過曲線とも、 C/C_0 がなかなか1に到達しないいわゆる tailing 現象が見られた。
- (2) 塩素イオンの破過曲線に対し、土壤水分が不動水と流動水の2成分に分類できるとする2成分流れモデルによるシミュレーションを実施した。その結果、流速の変化によらず同じパラメータ値を用いた2成分流れモデルで、実測破過曲線および溶出曲線を精度良く予測することができた。
- (3) C_R と試料砂との収脱着反応において、 C_R の不可逆反応成分は無視できることを実験的に確認した。
- (4) 流動モデルとして2成分流れモデルを採用した上で、 C_R の実測破過曲線に対し、収脱着反応モデルの同定を試みた。その結果、 C_R の実測破過曲線を説明する収脱着反応モデルは、検討対象とした反応モデルの中では、反応2成分で

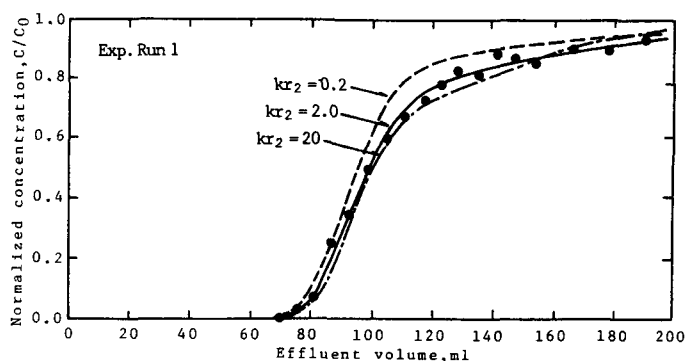


Fig. 26

Sensitivity Analysis of Cr(VI) Breakthrough Curve with Respect to Each Parameter Contained in the Sorption-desorption Model 4

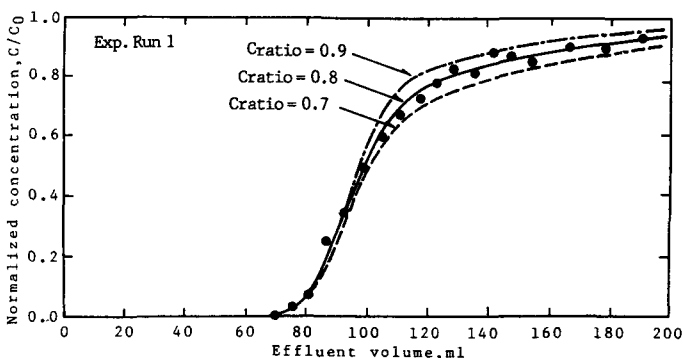


Fig. 27

Sensitivity Analysis of Cr(VI) Breakthrough Curve with Respect to Each Parameter Contained in the Sorption-desorption Model 4

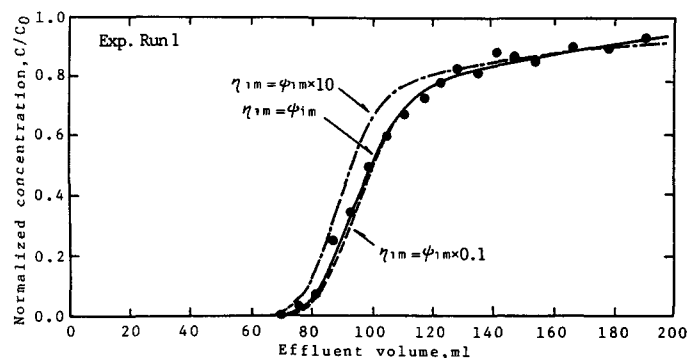


Fig. 28

Sensitivity Analysis of Cr(VI) Breakthrough Curve with Respect to the Parameter η_{im} Contained in the Two-component Flow Model

- 第1成分は平衡、第2成分は非平衡収脱着反応を想定したModel 4が最も優れていた。
- (5) Run 1の C_T 破過曲線を説明する収脱着反応モデルのパラメータ値では、Run 1の C_T 溶出曲線は予測できなかった。この事実は、 C_T の収脱着反応における化学ヒステリシスの存在を想起させるものである。
- (6) 本研究で提案した不飽和土壌カラム内での収着性物質移動の解析手法は、従来の手法に比べ、より精度良く水および物質の流動状況を把握でき、 C_T 破過曲線の予測においてもより良い改善がみられたことから、有効な解析手法であると言える。

【記号表】

C : 土壌水分中(総括)物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	t : 時間 (h)
C_0 : カラム流入液中の物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	v_m : 流動水の平均速度 (cm/h)
C_i : i 相の土壌水分中の物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	z : 深さ (cm)
Cratio : 反応成分中、第一成分の占める割合 (-)	α : 不動水と流動水との間の物質移動係数 (1/h)
D_m : 流動水中での物質の分散係数 (cm^2/h)	ρ : 土壌の真密度 (g/cm^3)
D_d : 分子拡散係数 (cm^2/h)	θ : カラム内(総括)体積含水率 (-)
k : 分散能 (cm)	θ_i : i 相水分の体積含水率 (-)
f : 間隙率 (-)	ψ_i : i 相水分の全水分に対する分率 (-)
kd : 不飽和分配係数 (cm^3/g)	η_i : i 相水分の接触する土壌の全土壌量に対する分率 (-)
kd_i : 反応成分中第 i 成分の不飽和分配係数 (cm^3/g)	添字
kr : 反応速度定数 (1/h)	im : 不動水を表す
kr_i : 反応成分中第 i 成分の反応速度定数 (1/h)	m : 流動水を表す
Q : 通水速度 (cm/h)	1 : 第一反応成分を表す
q : 土壌中(総括)物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	2 : 第二反応成分を表す
q_i : i 相水分に接触する領域中の物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	

【参考文献】

- (1) Aylmore, L.A.G. et al. ; Leaching of Fertilizer Ions in Soil Columns, Int. Congr. Soil Sci., Trans. 9th (Adelaide. Aust.) I, pp. 143-153, (1970)
- (2) Kay, B.D. et al. ; Adsorption and Movement of Lindane in Soils, Soil Sci., Vol. 104, pp. 314-322, (1967)
- (3) van Genuchten, M. Th. et als. ; Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media III, Experimental Evaluation with 2,4,5-T, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol.41, pp.278-285, (1977)
- (4) van Genuchten, M. Th. et als. ; An Evaluation of Kinetic and Equilibrium Equations for the Prediction of Pesticide Movement in Porous Media, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 38, pp. 29-35, (1974)
- (5) 森澤真輔・他 ; 多成分流れモデルによる通気層内物質移動の解析, 衛生工学研究論文集, Vol. 22, pp. 9-22, (1986)
- (6) Ahlstron S. W. et al. ; Methods for Estimating Transport Model Parameters for Regional Groundwater System, BNWL-1717, (1974)
- (7) 地下水ハンドブック編集委員会編 ; 地下水ハンドブック, 建設産業調査会, (1979)
- (8) Swanson R.A. et al. ; Chemical and Physical Processes That Affect Atrazine Movement and Distribution in Soil Systems, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 37, pp. 872-876, (1973)
- (9) van Genuchten, M. Th. et al. ; Simulation of One-dimensional Solute Transfer in Media, New Mexico Agric. Exp. Sta. Bull., (1974)
- (10) 井上頼輝・森澤真輔 ; 地下水の汚染—その実態と傾向, 公害と対策, Vol. 10, No 9, pp. 919-930, (1974)
- (11) 佐久間敏雄・他 ; 乱さない土壌中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)
- (12) 木村重彦・他 ; 放射性物質の陸圏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)