

1,4-ジオキサン地下水汚染予測の精度改善のためのパラメータ決定法に関する研究

今池 祥平¹・石井 一英²・藤山 淳史³・佐藤 昌宏⁴・古市 徹⁵

¹非会員 北海道大学修士課程 大学院工学院 (〒060-8628札幌市北区北13条西8丁目)
E-mail: imaike0514@gmail.com

²正会員 北海道大学准教授 大学院工学研究院 (〒060-8628札幌市北区北13条西8丁目)
E-mail: k-ishii@eng.hokudai.ac.jp

³正会員 北海道大学特任助教授 大学院工学研究院 (〒060-8628札幌市北区北13条西8丁目)
E-mail: fujiyama@eng.hokudai.ac.jp

⁴正会員 北海道大学助教授 大学院工学研究院 (〒060-8628札幌市北区北13条西8丁目)
E-mail: satomasahiro@eng.hokudai.ac.jp

⁵正会員 北海道大学特任教授 大学院工学研究院 (〒060-8628札幌市北区北13条西8丁目)
E-mail: t-furu@eng.hokudai.ac.jp

1,4-ジオキサンは吸着や微生物分解が無視できる程小さいので、複雑な地下水流れと一緒に移動してしまうため予測が困難である。本研究では、三重県桑名市五反田不法投棄現場を対象に、地下水汚染解析で重要なパラメータである透水係数、有効間隙率及び分散能を推定するために、従来の観測地下水位より透水係数を求め、次に有効間隙率と分散能を推定する2 Stage法と3つのパラメータを同時に推定するCoupled法の2つのパラメータ決定法を用いて、推定精度を比較することを目的とした。その結果、2 Stage法よりもCoupled法の方が、目標推定精度に向けた改善が見られることを示した。

Key Words : *illegal dumping, 1,4-dioxane, groundwater contamination, numerical simulation, parameter identification methods*

1. 研究背景と目的

産業廃棄物由来の不法投棄は汚染物質が地中へと染み込み、地下水汚染を引き起こす可能性がある。その汚染物質として、揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds, VOC) や重金属が主たるものだったため、それらに関する地下水汚染の修復対策が行われてきた。しかし、平成21年に新たな環境基準項目に追加された1,4-ジオキサンはVOCで汚染されていた不法投棄現場で汚染が発覚するケースが多く、現在、修復対策が実施されている。

土壌・地下水汚染の修復対策のためのツールとして数値シミュレーションを用いることが有効である。これまでにVOC汚染修復のための数値シミュレーション手法は多くの適用例がある。しかし、1,4-ジオキサンに関しては数値シミュレーションの適用例は少ない。

また、本研究の対象地域である三重県桑名市五反田不

法投棄現場では、平成9年にVOCの地下水汚染発覚後、修復を開始し、地下水中のVOCの修復は完了した。その後、1,4-ジオキサンの環境基準超過が発覚し、平成24年から再度修復対策を行っているところである。

Hemら¹⁾は地下水位観測値から透水係数を最小二乗法により最適化し、それから濃度観測値を表現する方法を検討した。しかし、Hemらの行った方法では、吸着や微生物分解が無視できる程に小さい1,4-ジオキサンが複雑な地下水流れに大きく依存して移動してしまうので、汚染予測は困難であると判明した。それに対して岡島ら²⁾は、地下水位観測値だけでなく濃度観測値も考慮し、透水係数を最小二乗法により最適化する方法を提案した。しかし、モデルの基盤となる移流・分散方程式において、地下水位や濃度を決定づける要素は透水係数だけではなく、有効間隙率や分散能のパラメータもある。また、数値シミュレーションの精度向上に向けて、明確な精度目標値を設け、実汚染現場でパラメータ決定法を比較した

研究を通じて、1,4-ジオキサン汚染予測手法を確立していく必要がある。

濃度の観測値を利用する代表的なパラメータ決定法として、2Stage法とCoupled法が挙げられる。2Stage法は観測地下水位から透水係数を求めた後、観測濃度より有効間隙率と分散能を求めるもので、これまでのVOC・地下水汚染修復予測のための数値シミュレーションで使われてきた比較的使用頻度の高い手法である。それに対して、3つのパラメータを同時に推定する

Coupled法は以前から存在していたが計算時間がかかりすぎるとの理由から、使用例が少ない手法である。

本研究では、桑名不法投棄現場における1,4-ジオキサン地下水汚染修復の予測と評価を行うことに向けて、特に、数値シミュレーションにおける透水係数、間隙率、分散能を含めた各パラメータ決定法(2stage法とcoupled法)の予測精度の比較を行うことを目的とする。

2. 不法投棄対策における地下水汚染数値シミュレーション

(1) 不法投棄対策における数値シミュレーションの役割と1,4-ジオキサン解析上の課題

平成21年11月に新たに環境基準項目に1,4-ジオキサンが追加されてから、1,4-ジオキサンはVOCの安定剤として用いられるため多くの不法投棄現場(VOC汚染現場)で検出されてきた。また、図-1に示すように1,4-ジオキサンはこれまで土壌・地下水汚染の対象として扱ってきたVOCや農薬等とは違った物性を示す。表-1に示すように、土壌吸着・生物分解性・揮発性が無視できるほど小さく、水溶性であるため、地下水流れとともに移動しやすい。そのため、その移動は地下水中での移流・分散現象に大きく従う。

以上より、1,4-ジオキサンは複雑かつ局所的な地下水流れを有する地域では、流れに沿って敏感に対応して移動するため、予測が困難となると予想される。

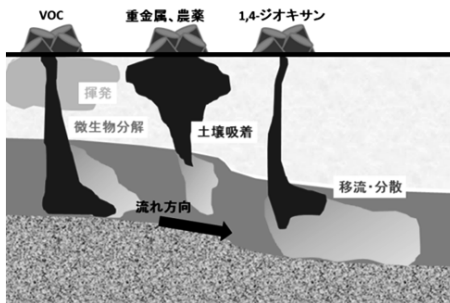


図-1 VOC、重金属・農薬、1,4-ジオキサンの土壌・地下水での挙動の違い

表-1 VOCと1,4-ジオキサンの物性の違い^{3,4,5)}

	ジクロロメタン	1,4-ジオキサン
分子量	84.93	99.11
融点(°C)	-95.1	11.8
沸点(°C)	40	101.1
比重(20°C)	1.3266	1.0337
蒸気圧(25°C)(mmHg)	435	37
水溶性(25°C)(g/L)	13.2	任意の割合で溶解
生物分解性	易分解性	難分解性

(2) 地下水汚染数値シミュレーションの基本方程式

a) 地下水浸透流方程式(G方程式)⁶⁾

地下水流れ場を推定するための地下水浸透流方程式を式(1)に示す。

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[K_{ij} \left(\frac{\partial h}{\partial x_j} \right) \right] + Q = (\beta S_s + C_s(h)) \frac{\partial h}{\partial t} \quad (1)$$

ここで、K:透水係数、h:地下水位、Q:原泉項、 S_s :比貯留係数、 C_s :比水分容量であり、 β は不飽和領域で0、飽和領域で1である。また、 i, j は総和規則による表示である。

次に、本研究では、定常状態であると仮定して式(2)を用いた。

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[K_{ij} \left(\frac{\partial h}{\partial x_j} \right) \right] + Q = 0 \quad (2)$$

b) 移流・分散方程式(C方程式)⁶⁾

地下水中に溶出した物質は移流と分散によって移動していく。また、その過程で地下水中の土粒子への脱吸着や微生物分解などの作用を受ける。以上のことを考慮した移流・分散方程式を式(3)に示す。

$$Rn \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(n D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} \right) - n V_i \frac{\partial c}{\partial x_i} - Rnrc + Q_c \quad (3)$$

ここで、R:遅延係数、n:有効間隙率、c:濃度、 D_{ij} :分散テンソル、 V_i :実流速、r:減衰定数、 Q_c :原泉項である。また、遅延係数、分散テンソルは式(4)、式(5)により決定する。

$$R = 1 + \frac{1}{\theta} m K_d \quad (4)$$

$$D_{ij} = a_T \|V\| \delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{V_i V_j}{\|V\|} + \alpha_m \tau \delta_{ij} \quad (5)$$

ここで、 m : 土の質量、 K_d : 分配係数、 α_T : 横分散能、 a_L : 縦分散能、 $\|V\|$: 実流速の絶対値、 V_i : 実流速ベクトル、 α_m : 分子拡散係数、 τ : 屈曲率、 δ_{ij} : クロネッカのデルタである。ただし、1,4-ジオキサンは物性から、 $R=1$ 、 $r=0$ とすることができ、最終的に求めるべきパラメータを K, α_L, n とした。

(3) パラメータ決定法

a) 既往の方法

まず、Hem らの用いた手法について説明する¹⁾。式(6)に示すように、目的関数 $H(K)$ を最小にするように透水係数 K を求め、地下水流れ場を最適化した後に、汚染濃度場を推定する。

$$H(K) = \sum_m^n (h_{cal,m}^r - h_{obs,m}^r)^2 \quad (6)$$

次に、岡島らの用いた手法について説明する²⁾。1,4-ジオキサン修復予測のための手法として、式(7)のように、更に濃度情報を加えた目的関数 $F(K)$ を最小化するように透水係数を推定した。

$$F(K) = \sum_{m_1}^{n_1} (h_{cal,m_1}^r - h_{obs,m_1}^r)^2 + \lambda \sum_{m_2}^{n_2} (h_{cal,m_2}^r - h_{obs,m_2}^r)^2 \quad (7)$$

ここで、 h_{cal}^r : 地下水位計算値の相対値、 h_{obs}^r : 地下水位観測値の相対値、 C_{cal}^r : 濃度計算値の相対値、 C_{obs}^r : 濃度観測値の相対値、 λ : 濃度情報の重み付け、 n_1, n_2 : 地下水位と濃度の観測数である。このように、岡島らの手法では Hem らの手法と違い、地下水位誤差の評価のみならず濃度誤差も考慮している。これは、1,4-ジオキサンの特性として、地下水流れに大きく依存して移動することを踏まえると、1,4-ジオキサンの濃度情報には、地下水流れに関する情報も含まれていると考え、その情報を透水係数の推定に利用しようとするものである。また、式(8)、式(9)として、地下水位と濃度の相対化について示す。

$$h_{cal}^r = \frac{h_{cal} - h_{min}}{h_{max} - h_{min}} \quad (8)$$

$$C_{obs}^r = \frac{C_{obs}}{C_{max}} \quad (9)$$

ここで、 h_{min} : 最小観測地下水位値(m)、 h_{max} : 最大観測地下水位値(m)、 C_{max} : 最大観測濃度値(mg/L)である。

b) 本研究で採用した方法

イ) 2 Stage 法²⁾

2Stage 法に用いる評価関数として式(10)、式(11)を以

下に示す。

$$H_1(K) = \sum_{i=1}^{N_h} (h_{cal,i} - h_{obs,i})^2 \quad (10)$$

$$H_2(n, \alpha_L) = \sum_{j=1}^{N_C} (C_{cal,j} - C_{obs,j})^2 \quad (11)$$

図-2 に計算フローを示す。まず透水係数の最適化を行うために、透水係数の初期値から地下水浸透流方程式(式(2))より、地下水位計算値を求め、式(10)により水位誤差 H_1 を最小化する。また、有効間隙率と分散能の最適化を行うために、移流・分散方程式(式(3))より濃度計算値を求め、式(11)により濃度誤差 H_2 を最小化する。

ロ) Coupled 法²⁾

Coupled 法に用いる同時推定の式(12)を以下に示す。

$$F(K, \alpha, n) = \sum_{i=1}^{N_h} (h_{obs,i} - h_{cal,i})^2 + \lambda \sum_{j=1}^{N_C} (C_{obs,j} - C_{cal,j})^2 \quad (12)$$

図-3 に示すように、透水係数、有効間隙率、分散能の最適値を同時に求めるために、各パラメータの初期値を設定し、地下水浸透流方程式(式(2))と移流・分散方程式(式(3))を用いて、地下水位計算値と濃度計算値をそれぞれ求める。これと式(12)から地下水位と濃度の両方の誤差の和を最小化する。また、本研究では、既往研究である岡島らと同じデータを用いているため、地下水位情報と濃度情報の重みづけ λ には $\lambda=1$ を用いている。本来、 λ の値については感度解析を行う必要がある。

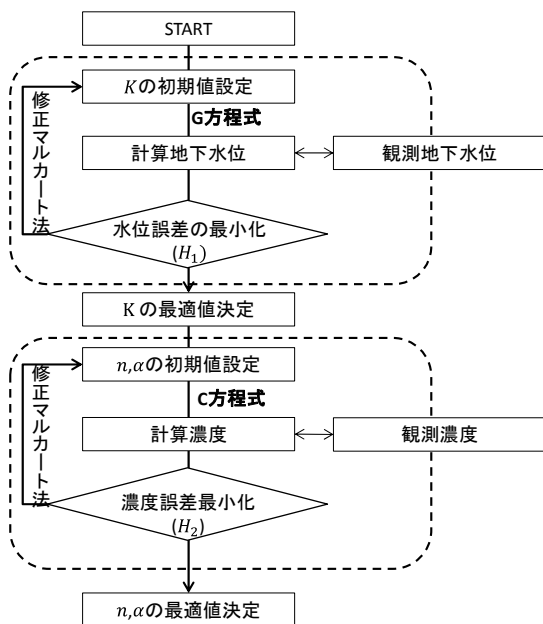


図-2 2Stage法の計算フロー

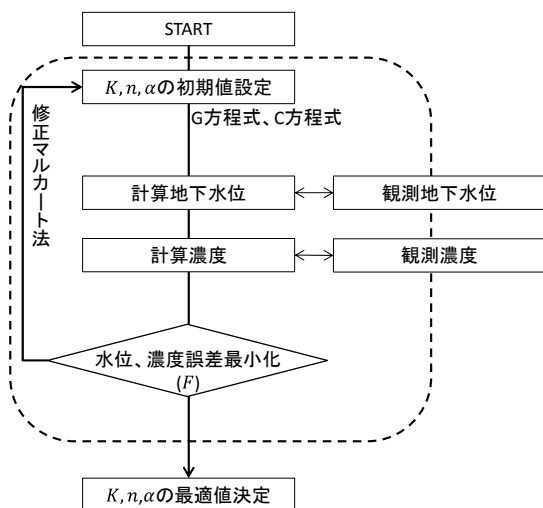


図-3 Coupled法の計算フロー

3. 三重県桑名事案について⁷⁾

(1) 対象事案の概要

平成9年に発覚した、三重県桑名市における不法投棄は不法投棄量約30,000 m³、不法投棄面積2,906 m²の規模で、主に燃え殻、廃油、汚泥等が廃棄されていた。不法投棄された廃棄物からは主にVOCによる土壌・地下水汚染が確認された。桑名市不法投棄現場の地下水は図-4のように、主に第一帯水層、第二帯水層、第三帯水層といった、流れの向きや速さの異なる複雑な三層で



図-4 各帯水層の流れの向き¹⁾

構成されている。VOC汚染修復時と1,4-ジオキサン汚染修復時に2度の産業廃棄物特措法の対象となり、修復対策時にかかる費用の一部を国から支援されている。

(2) これまでの修復対策

当初のVOC汚染修復対策は5年間で地下水を浄化し、平成19年に対策としてはほぼ完了し、事後対策としてモニタリングを行った。

しかし、平成21年に地下水環境基準項目に追加された1,4-ジオキサンによる汚染が発覚した。1,4-ジオキサンの修復対策は平成24年から開始している。特措法による財政支援は平成34年までの10年間であり、その間の修復完了を目指している。

4. パラメータ決定法の比較

(1) 概要

本研究でのモデル化はGEOMODELER（ジーエムラボ（株））を利用している。断面ラインは14箇所を設定し、観測データ数は78箇所を用いた。図-5のような計算領域（東西に約200m、南北に約150m、深度約50m）で、汚染源を相対濃度=1とする。有限要素法により作成したメッシュは約6mで、それにより、要素数113520、接点数60312のモデルを得た。また、帯水層は第一・第二・第三帯水層まであり、それぞれの流れの向きが異なる。そのため、各帯水層の上流側に水位一定の境界条件を設定した。降雨情報は三重県桑名市の平成18年から平成22年までの降雨量の平均値を入力した。パラメータとして、各帯水層の透水係数(K_1 , K_2 , K_3)と有効間隙率(n)、縦分散能(α_L)、横分散能(α_T)とする。ただし、横分散能は縦分散能の1/10として扱う、また各地層の透水係数は揚水試験により得られたデータや文献値や推定値⁷⁾である。

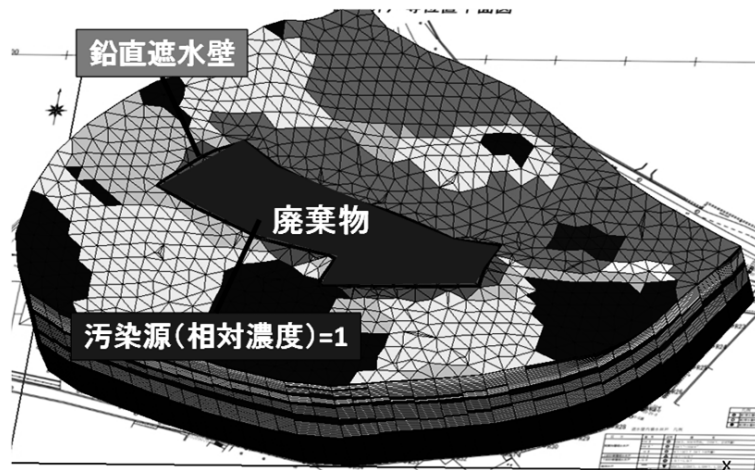


図-5 対象モデルの概要

(2) 精度目標の考え方

地下水位、濃度のそれぞれに精度目標値を設定し、用いた手法がどの程度の精度であるかを評価するための指標を考える。地下水位と濃度の両方の精度目標値幅を「各データの標準偏差の幅に収まること」とした。そのため、目標値幅を示す式は式(13)、式(14)のようになる。

$$h_{obs} - \sqrt{\frac{\sum \sigma^2}{n}} \leq h_{cal} \leq h_{obs} + \sqrt{\frac{\sum \sigma^2}{n}} \quad (13)$$

$$(1 - \sqrt{\frac{\sum \sigma^2}{n}})C_{obs} \leq C_{cal} \leq (1 + \sqrt{\frac{\sum \sigma^2}{n}})C_{obs} \quad (14)$$

ここで、 σ^2 :分散、 n : データ数である。

また、今回設けた目標値は、「精度を高め、達成しなければならない目標」ではなく、達成することが望ましい一つのゴールとして設定する。従って本研究では、2 Stage 法と Coupled 法のそれぞれの計算値と観測値の差がどの程度目標幅に収まったのか、目標幅の何倍までに収まったのか、などのように比較するための指標として用いる。

5. 結果と考察

(1) 精度目標

精度目標は、第4章(2)節で示したように「各データの標準偏差の幅に収まること」であり、その計算結果を式(15)、式(16)に示す。

$$h_{obs} - 0.46 \leq h_{cal} \leq h_{obs} + 0.46 \quad (15)$$

表-2 各パラメータ決定法による結果

パラメータ	2 stage法	Coupled法
第一帯水層	4.211	0.485
透水係数 (m/day) 第二帯水層	5.170	1.440
第三帯水層	0.262	0.066
有効間隙率 (-)	0.344	0.212
縦分散能 (m)	4.139	3.556
地下水位二乗誤差の和	39.01	51.60
濃度二乗誤差の和	1.894	1.626

$$0.68C_{obs} \leq C_{cal} \leq 1.32C_{obs} \quad (16)$$

これらの結果を用いて、以降の2 Stage 法と Coupled 法の比較を行っていく。

(2) 2 Stage 法と Coupled 法の比較

まず、本研究では $h_{min}=40, h_{max}=55, C_{max}=0.534$ とした。 h_{obs} は h_{cal} と h_{obs} を置き換えてそのまま相対化され、 C_{cal} は計算時に相対値として出力されるためそのまま使用した。初期値を $K_1=0.82$ m/day, $K_2=1.242$ m/day, $K_3=0.2$ m/day, $n=0.2$, $\alpha_s=5.0$ m として最適化を行った、各パラメータ決定法における各パラメータ数値と二乗誤差の和の結果を表-2に示す。二乗誤差については、2 Stage 法より Coupled 法のほうが地下水位二乗誤差で大きな値となったのに対し、濃度二乗誤差で小さな値となった。

a) 地下水位の比較

各パラメータ決定法別で各観測地点の地下水位観測値に対する地下水位計算値の結果を図-6と図-7に示す。第一帯水層は Coupled 法よりも2 stage 法のほうが精度目標域に近い値であったが、第二帯水層は Coupled 法の方が高い精度を示した。つまり、Coupled 法は第一帯水層を犠牲にして第二帯水層の精度を向上させたといえる。

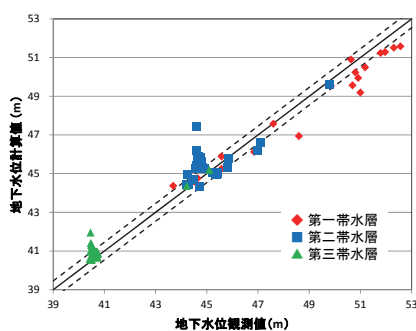


図-6 2Stage 法の地下水位観測値と計算値

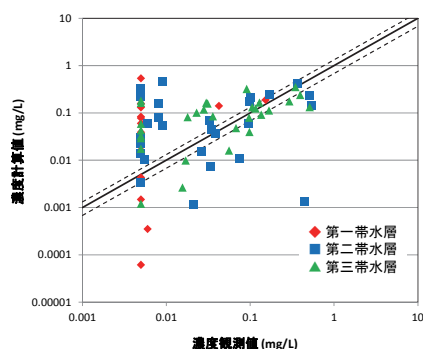


図-9 Coupled 法の濃度観測値と計算値

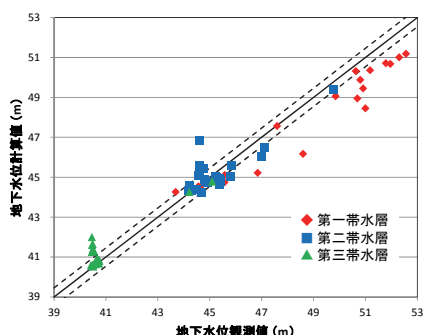


図-7 Coupled 法の地下水位観測値と計算値

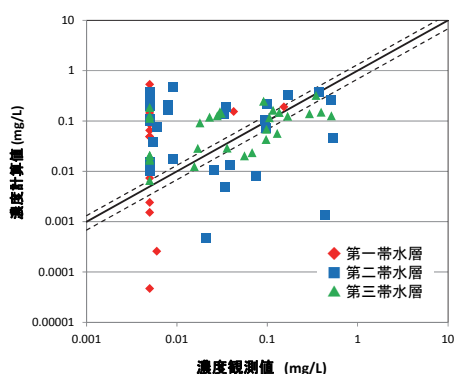


図-8 2Stage 法の濃度観測値と計算値

b) 濃度の比較

各観測点の濃度観測値に対する濃度計算値の結果を図-8と図-9に示す。第二帯水層及び第三帯水層で、Coupled 法が2stage 法よりも精度目標域へ近づいたことが分かる。

また、対象地域の濃度による形状比較を行うために、図-10に各帯水層の相対濃度分布を示す。第二帯水層での分布の違いは顕著であり、Coupled 法の方が実際の汚染分布に近いと考えられる。

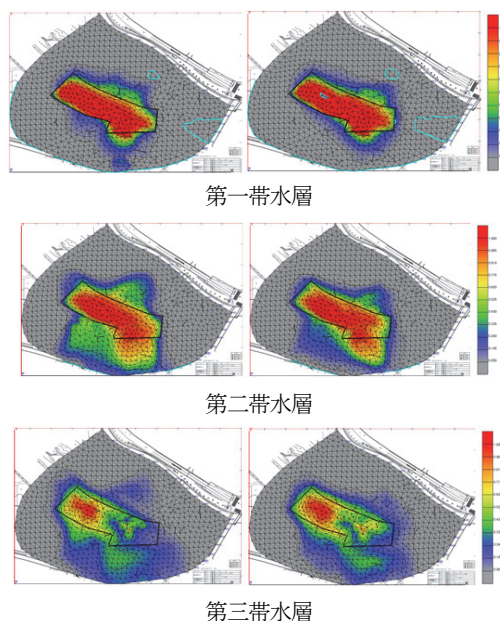


図-10 2Stage 法 (左) と Coupled 法 (右) の相対濃度分布

6. まとめ

(1) 結論

桑名市の1,4-ジオキサン地下水汚染解析にあたって、2つのパラメータ決定法を適用したところ、従来多用されてきた2Stage 法よりも、適用例が少なかったCoupled 法の方が、目標推定精度に向けた改善が見られた。

(2) 今後の課題

今後の課題として、更なる精度向上のために、初期値の影響、観測値の重みづけなどを検討していく必要がある。観測値の重みづけに関しては、濃度が定量限界以下の観測値を0.005mg/Lとして扱っていたが、その取扱い

方を検討する必要がある。

謝辞：本研究は、環境省の環境研究総合推進費（課題番号5-1505）により実施されました。また、現地データの提供にご協力いただきました三重県担当者に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) R. Hem, T. Furuichi, K. Ishii, and Y.C. Weng: A New Approach for Prediction of 1,4-Dioxane Distribution in Groundwater at an Illegal Dumping Site in Japan, 土木学会論文集 G, Vol. 69, No. 6, pp. II247-258, 2013
- 2) 岡島優人, 古市徹, 石井一英: 1, 4-ジオキサン地下水汚染修復のための高精度数値シミュレーションに関する研究, 第43回環境システム研究論文発表会講演集, pp.259-266, 2015
- 3) Zenker, M.J., R.C Borden, and M.A Barlaz, Occurrence and Treatment of 1,4-dioxane in Aqueous Environments, Environmental Engineering Science, 20(5): 423-432, 2003.
- 4) U.S. EPA (Environmental Protection Agency), Toxicological Review of Dichloromethane (CAS No. 75-09-2). In Support of Summary Information on the Integrated risk information System (IRIS), National Center for Environmental Assessment Washington, DC. EPA/635/R-10/003F, 2011 <http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0070tr.pdf>
- 5) Zeng, C. and Wang, P.P., An Integrated Global and Local Optimization Approach for Remediation System Design, Water Resources Research, Vol.35, No.1, pp.137-148. Doi:10.1029/1998WR900032, 1999
- 6) 日本地下水学会: 地下水シミュレーション-これだけはしっておきたい基礎理論-, 技報堂出版, 2010
- 7) 古市徹編著: 環境汚染現場の修復~実務者のための新しいアプローチ~, オーム社, 2013

(2016. 8. 26 受付)

STUDY OF PARAMETER IDENTIFICATION METHODS TO IMPROVE PRECISION IN PREDICTION OF 1,4-DIOXANE GROUNDWATER CONTAMINATION

Shohei IMAIKE, Kazuei ISHII, Atsushi FUJIYAMA,
Masahiro SATO and Toru FURUICHI

It is difficult to predict of 1,4-dioxane distribution in groundwater because adsorption and biodegradation of 1,4-dioxane can be negligible and 1,4-dioxane can be transported together with a complex groundwater flow. In this study for an illegal dumping site in Kuwana, Mie prefecture, two parameter determination methods was used to determine parameters such as hydraulic conductivity, effective porosity and dispersivity: Two stage method and coupled method. In the two method, hydraulic conductivity is determined using observed hydraulic head and the effective porosity and dispersivity are then determined using observed concentration. In the coupled method, all three parameters are determined simultaneously. As a result, the coupled method can improve accuracy of prediction on 1,4-dioxane distribution better than the two stage method.