

1506/

水文地質環境モデリング技術の開発と

フィールドへの適用

Comprehensive hydrogeological and environmental
modeling and its application

2001年

伊藤 一誠

Kazumasa ITO

和文要旨

地表水、地下水から構成される陸域の水は、我々の生活に欠かすべからざるものである一方、洪水、斜面崩壊、土石流等の多大な被害をおよぼす要因ともなりうる。防災という観点からは、降雨による広域の地表水、地下水の流動状況変化を的確に予測する手法が必要とされている。また、我々は社会生活を営んで行く上で、トンネルやダム等、地下や地上に大規模構造物を建設することによって陸域の水の流れに影響を与えたり、農工業活動によって、河川や地下水を汚染している。

最近の防災、環境に対する社会的な関心の高まりとともに、必要性我々が水循環過程に与える様々な影響に対する定量的な評価手法が必要とされている。本論文では、水文循環過程における地表水-地下水の流動状況、地下水汚染の問題を総合的に評価する事を目的として新しい要素技術の開発を行った。

本論文で特に研究対象としている問題は、(1) 溶解、揮発、吸着現象を含む土壌地下水汚染解析手法の開発、(2) 適切な河道表現による地表水-地下水流動の結合解析手法の開発、(3) 広域を対象とした効率的自動格子生成手法の開発である。本論文では、それぞれの内容に対し、個別の技術の開発と実際のサイトにおける適用を行った。

以下に、個々の事項に関する研究内容および成果を示す。

1. 溶解、揮発、吸着過程を含めた土壌地下水汚染解析手法の開発

土壌地下水汚染においては、地下水中の溶質として移動する物質から、難溶性の NAPL と総称される物質までの様々な汚染物質を取り扱う必要がある。しかしながら、現状では多様な物質を統一的に取り扱うことができる解析手法は存在しない。また、溶解、揮発、吸着に関しても、現状の解析手法では、現象が瞬時に平衡に到達するという仮定に基づいたモデル化がされており、浄化対策等において流速が速い場合には実際の現象を適切に表現しているとは言えない。以上の問題を踏まえ、本論文では、より適用性の広い非定常の溶解、揮発、吸着モデルを組み込んだ土壌地下水汚染解析手法の研究を行った。研究の内容と成果は以下の通りである。

● 非定常溶解、揮発、吸着過程を含む解析手法の開発

揮発、溶解、吸着過程に対し、従来の瞬時平衡モデルと異なる非定常拡散型モデルに基づく定式化を行った。また、非定常溶解、揮発、吸着モデルを、多相流解析モデルに導入し、様々な汚染物質による土壌地下水汚染の解析に対応可能な 3 次元数値解析シミュレータを開発した。

● 揮発過程に関する室内実験

揮発過程に関しては、標準砂および Berea 砂岩を対象として、エチルアルコールの 1 次元的な非定常揮発拡散過程に関する室内実験を実施した。また、室内実験に対して本論文で開発した数値解析を適用し、実験結果と解析結果の比較検討を行った。

その結果、揮発過程においては、非定常拡散型の揮発モデルを用い、瞬時平衡型と比較してより妥当なパラメータの組み合わせによって実験結果を精度良く再現する事が可能であることが示された。また、標準砂中におけるアセトンの非定常揮発拡散過程の実験を実施し、エチルアルコールを用いた実験の解析で求められた標準砂のパラメータと、既知であるアセトンの物性値を用いることで、本モデルによって実験結果を十分に再現することが可能であった。

- 吸着過程に関する室内実験

吸着過程に関しては、標準砂およびロームへのアンモニウムイオンの吸着過程のバッチ試験を行った。その結果、吸着過程に関しては、揮発と同様に非定常過程が観察され、解析上は瞬時吸着過程とその後の拡散過程としてモデル化することにより実験結果と整合性の良い解析結果を得た。

- 実際の地下水汚染サイトへの適用

本研究で開発した解析手法を、実際に真空吸引および揚水による浄化対策を実施しているテトラクロロエチレンによる汚染サイトに適用した。その結果、汚染物質の飽和帯、不飽和帯のモニタリング点における測定濃度の再現が可能であったとともに、真空吸引および揚水による対策工のデータに関しても実測値をほぼ再現することが可能であった。

結果として、本論文で示した非定常溶解、揮発、吸着モデルを組み込んだ土壌地下水汚染解析手法は、従来のモデルでは表現が困難であった現象に対しても適切に対応可能であることが示された。

2. 適切な河道表現による地表水－地下水流動の結合解析手法の開発

地表水－地下水流動の結合解析は、広域の水循環問題を取り扱う上で必要な解析手法であるが、現状では方法的に確立されておらず、地下水と地表水を切り離した解析を行うことが一般的である。また、結合解析に関する研究事例においても、地表流に対しては水路勾配のみを考慮する Kinematic Wave 近似で表現することが一般的であるが、河床勾配が変化する場合には解析が不可能となるという問題がある。従って、本論文では地表流をより自然に近い形で表現する解析手法の開発を目的とした研究を行った。研究の内容と成果は以下の通りである。

- 地表流の運動方程式として Diffusion Wave 近似を用いた結合解析手法の開発

地表流－地下水流結合解析手法における地表流運動方程式として、水路勾配に加え水深勾配を考慮する Diffusion Wave 近似と Manning の平均流速公式による運動方程式を、地下における多相流の基礎方程式と類似の形に変形し、3次元シミュレータに導入した。

Diffusion Wave 近似の解析精度に関しては特性曲線法による運動方程式の数値解との比較を行い、十分な精度を持つことを確認した。

- 室内における水路実験および実スケールでの数値実験

室内における単純水路および複合水路を用いた実験結果を用いた数値解析および実サイトスケールでの数値実験を行った。その結果、Diffusion Wave 近似による解析結果は室内実験結果を十分に再現可能であることが示された。また、数値実験の結果、Diffusion Wave 近似は、地下への浸透、地表水の流動、湛水、越流という一連の状況に関しても解析可能であることが示された。

- 河床部におけるモデル化手法の改良と実サイトにおける流出解析への適用

数値モデル中での河川のより自然な表現を目的として、河道への側方からの地下水の流入をモデル化するため、地表流を複数層で表現する解析手法を開発した。このモデルを実際の流域における流出解析に適用した結果、短期流出過程で得られたパラメータの組み合わせを用いて、長期流出過程も良好に再現可能であることが示された。これから、本研究で開発を行った結合解析手法は、水循環を表現する上で十分な適用性があることが示された。

3. 広域水文解析における空間離散化手法の開発

広域を対象とした解析を実施する際に、現状では解析モデルの作成、特に解析領域の空間的離散化に多大な時間を要する。機械工学分野では、自動格子生成手法として代数的補間法や偏微分方程式を用いた方法が研究されているが、水文解析においては地形、地質条件を考慮することが重要であるため、それらの手法の単純な適用は困難である。そのため、本研究では、水文解析に適した空間的離散化手法の研究を行った。研究内容と成果は以下の通りである。

● 質点－バネ－流体モデルによる自動格子離散化手法の開発

本論文では、最終格子形状に地形を反映し、かつ解析精度維持の観点から可能な限りの格子平面形状の漸移性、直交性を得るために、質点－バネ－流体モデルの開発を行った。これは、領域内に配置した格子点上に質点を置き、質点間のバネと、格子内の仮想流体の圧力によって質点に作用する力の釣り合いを反復的に解くことによって領域内の最適な格子点配置を求める方法である。このモデルを簡単な領域境界形状を持つ領域における自動格子生成の数値実験に適用した結果、境界形状に関わらず適切な格子が求められることが示された。また、このモデルの適用性を向上させるため、FEMを用いた前処理を付加することで、格子点の初期配置をより適切化することが可能であり、格子形成に要する時間を大幅に短縮する効果が得られる事が明らかになった。また、形成された格子形状の適切性を評価するために、一般座標系の座標変換マトリックスを基に格子の変形度を評価する手法を開発した。

● 実際の流域に対する適用

以上の手法を実際の数百 km² オーダーの領域に適用し、解析格子の自動生成を行った。その結果、従来の人力による離散化では数週間を要した格子分割を、数時間で終了することができ、格子の適切性も保証されることが示された。

本論文における成果は、広域の水循環過程から局所的な土壌地下水汚染問題までを統一的、かつ効率的に取り扱うことを目的とした解析の要素技術を開発し、統合したことにある。このため、従来では個別に対処していた問題に対し、格子生成から実際の解析までを一連の手法によって対応することが可能となった。今後、本研究の成果を多くの実サイトに適用することによって、より信頼性を増大させ、水環境評価の有力な手法として行きたい。

ABSTRACT

With the increase in public awareness toward environmental protection and disaster prevention in recent years, reliable evaluations of the influences of artificial impacts on the hydrogeological system have been demanded strongly. In environmental assessments, the water behavior may be one of the biggest keys commonly, and hence, reliability of the assessments is inherently dependent upon how objectively and quantitatively we can grasp the water movement and distribution.

For realizing the above requirement, the numerical simulation technology might play important and indispensable roles.

In this paper, the author presents the developed numerical technologies, which would be useful for hydrogeological system modeling from large 3-D watershed to local environmental problems.

The main targets of this paper are 1. Development of an numerical simulation model for soil/groundwater contamination, 2. Development of a coupled numerical simulation model of surface water flow and groundwater flow, 3. Development of an effective method for automatic mesh generation for large field simulations.

Followings are the main contents and results of this study.

1. Development of an advanced numerical simulation model for soil/groundwater contamination

Conventionally, physico-chemical processes related to soil/water pollution, such as dissolution of contaminants to water, volatilization of NAPLs in unsaturated zone and adsorption of the contaminants to solid, are modeled as static equilibrium processes. However, it may be not proper when pumping of water and/or vacuuming of air cause highly transient conditions. The author, therefore, developed transient models for such processes, and constructed a 3-D, multi-phase numerical simulator that can cover the problems from solute transport to 3-phase NAPL contamination.

- The transient phenomena of dissolution, volatilization, and adsorption were physically formulated based on the diffusion model. They were introduced into the multi-phase numerical simulator of subsurface fluid flow, and the three dimensional numerical simulator for soil/groundwater contamination was developed.
- To check the applicability of the transient volatilization model, one-dimensional laboratory experiments for volatilization of ethyl alcohol in Toyoura sand and Berea sandstone were carried out. The results of numerical simulation with transient volatilization model showed good accordance with laboratory experiments, with more reasonable parameter set than that in equilibrium model.

One-dimensional experiments with acetone in Toyoura sand were also carried out, and the results of these experiments could be well reproduced with physical parameters of Toyoura sand obtained in the former experiments and the known chemical parameters of acetone.

- Batch type laboratory experiments for adsorption of ammonium ion to Toyoura sand and loam were carried out. The observed transient adsorption process could

be reproduced by the two-stage diffusion model with instantaneous adsorption and delayed diffusion.

- The developed numerical simulation method was applied to the actual site of soil/groundwater contamination by tetrachloroethylene, and it could reproduce the measured concentration in both saturated and unsaturated zone at the monitoring points, as well as the result of vacuum extraction and pumping data.

2. Development of coupled numerical simulation of surface water flow and groundwater flow

To evaluate and predict the water behavior in a large watershed system, a coupled treatment of surface and subsurface water flows becomes an important requirement. Generally speaking, groundwater analysis is done assuming the infiltration from the surface is given a priori, while in runoff analysis subsurface flow is not modeled fully physically or not treated as the major process as the surface one.

The author introduced a physical expression of surface flow, and incorporated it into the existing numerical simulator that deals with multi-phase subsurface flow.

Followings are the contents and results of this study.

- In stead of kinematic wave approximation conventionally used in hydrological runoff analysis, the diffusion wave equation is adopted, in which driving force of the open channel flow is approximated by the bed slope and water depth gradient. Coupling with the Manning's law and the mass continuity equation, the surface flow, the multi-phase subsurface flow, and the infiltration/upspringing between them are simultaneously solved fully implicitly. The developed code was validated through the comparison with the result of the method of characteristics in simple model.
- Numerical case studies of the laboratory experiments of open channel flow in single and multiple slopes were also carried out. The developed model showed good accordance with the results of laboratory experiments.
- The field scale numerical experiments with interaction between surface and subsurface flows were carried out. Coupled water flows including infiltration, surface flow, formation of a pond, and overflow from it was calculated with stability by the developed numerical model.
- A multi-layer river model was developed for realistic expression of river flows with inflow from the side walls of the river, and applied to a runoff analysis in an actual site. With the optimum parameter set obtained from the history matching of short term data, the measured flow rate in long term could be well reproduced.

3. Development of effective automatic mesh generation for large field simulations

In the numerical simulation of hydrogeological environment in large areas, it takes relatively a long time to construct appropriate grid system. Although the algebraic interpolation methods and/or the partial differential equation methods are used in the field of mechanical engineering, it is difficult to apply them directly to the hydrogeological problems because of topographical and geological complexity. The author developed the

Spring-Mass-Fluid Network Model for the purpose of effective and adaptive grid system generation.

- The "Spring-Mass-Fluid Network Model" was developed for automatic mesh generation, in which an imaginary quadrilateral mesh is constructed, having point-mass on the crossing point, elastic springs at the sides, and compressible fluid internally. Through the Newton's iterative process, the model, once initialized, will transform to find the balanced position of forces, so that the optimum shape of the grid system is obtained.
- Applying this method to numerical experiments, appropriate distributions of grid points were generated in complex boundary shape. For the optimization of initial distribution of grid points, a preprocessing with FEM was introduced, so that the time for grid construction was greatly shortened.
- The developed model was applied to an actual watershed with areal extent of several hundreds square kilometers. A smooth and appropriate mesh was constructed within several hours, while conventional manual method takes several weeks or more.

The main achievements of this study is the development of numerical simulation technology that can treat large hydrogeological water problems as well as local complex water contamination problems.

The author hopes that the reliability of this model will increase through the applications to many actual problems, and it will be widely used for the prediction and estimation of the limnological environments.

目 次

頁

1. 序 論	1
1. 1 研究の背景	1
1. 1. 1 環境評価に対する社会的要請	1
1. 1. 2 水循環評価における水文地質環境モデル	2
1. 1. 3 水文地質環境モデルの現状と問題点	2
1. 2 本研究の目的と内容	3
2. 土壌・地下水中の物質移動解析手法に関する研究	9
2. 1 研究の背景および目的	9
2. 1. 1 研究の背景	9
2. 1. 2 本研究の目的	10
2. 2 地下水汚染のモデル化に関する従来の研究	10
2. 2. 1 汚染物質流動の定式化	10
2. 2. 2 数値解析手法	12
2. 2. 3 溶解・揮発減少のモデル化に関する既往の研究	14
2. 2. 4 吸着現象に関する既往の研究	15
2. 2. 5 地表流中の物質移動に関する従来の研究	18
2. 3 難溶性揮発性物質移動に関する基礎方程式の導出	18
2. 4 溶解・揮発現象のモデル化	22
2. 4. 1 汚染物質の地下水への溶解に関するモデル化	23
2. 4. 2 汚染物質から空気への揮発現象のモデル化	24
2. 4. 3 空気中の汚染物質の地下水相への溶解に関するモデル化	26
2. 5 揮発に関する室内実験および数値実験	27
2. 5. 1 揮発現象の時間依存性に関する室内実験	27
2. 5. 2 吸引を含む2次元モデルを用いた実験	33
2. 5. 3 室内揮発試験における揮発モデルの妥当性検討	34
2. 5. 4 数値解析による2次元実験の検討	40
2. 5. 5 断面2次元モデルにおける数値実験	42
2. 6 非定常吸着過程のモデル化	42
2. 7 非定常吸着に関する室内実験	43
2. 7. 1 実験材料および方法	43
2. 7. 2 実験結果	44
2. 7. 3 非定常吸着モデルの適用性検討	44

2. 8	現実の地下水汚染サイトへの適用	46
2. 8. 1	地下水汚染サイトの状況	46
2. 8. 2	解析モデルおよび初期・境界条件	47
2. 8. 3	現況再現解析結果	47
2. 8. 4	真空吸引および揚水浄化対策の解析結果	48
2. 8. 5	解析の適用性検討	48
2. 9	本研究における土壌・地下水汚染解析手法のまとめ	49
3.	地表水・地下水結合解析に関する研究	123
3. 1	地表水・地下水結合解析の背景および目的	123
3. 1. 1	地表水流動に関する既往の研究	123
3. 1. 2	地下水流動に関する既往の研究	126
3. 1. 3	地表水・地下水結合解析に関する既往の研究	129
3. 1. 4	本研究の目的	131
3. 2	地表水の流動に関する解析手法の開発	131
3. 3	近似モデルの適用性検討	133
3. 3. 1	適用性に関する数学的考察	133
3. 3. 2	Diffusion Wave 近似の適用性確認	134
3. 4	室内および数値実験による検討	134
3. 4. 1	室内実験を用いた地表水流動解析の妥当性検討	135
3. 4. 2	実スケールの数値実験による検討	135
3. 5	数値解析における河道表現手法に関する研究	136
3. 5. 1	複数層河道モデルによる流速表現手法の提案	137
3. 5. 2	河道の空間的離散化による解析誤差に関する考察	138
3. 6	小流域による解析の適用とパラメータ影響評価	139
3. 6. 1	解析の目的と解析対象領域の概要	139
3. 6. 2	解析モデルの設定	140
3. 6. 3	パラメータ設定	140
3. 6. 4	短期降雨データを用いたパラメータ影響評価	140
3. 6. 5	改良河道モデルが流出解析結果に与える効果	141
3. 6. 6	長期流出解析への適用	142
3. 6. 7	小流域への適用解析のまとめ	143
3. 7	地表水・地下水結合解析の精度と適用性に関する考察	143
3. 7. 1	地表水・地下水結合解析の精度	143
3. 7. 2	本解析手法の適用性について	144
3. 8	地表水・地下水結合解析に関するまとめと今後の課題	144

4. 広域における空間的離散化手法に関する研究	179
4. 1 研究の背景	179
4. 2 研究の目的と現状	179
4. 2. 1 研究の目的	179
4. 2. 2 自動格子生成に関する既往の研究	180
4. 2. 3 既往の研究における問題点	181
4. 3 数値解析における格子分割の影響	181
4. 4 質点-バネ-流体モデルによる格子生成手法	182
4. 4. 1 モデルの概要	182
4. 4. 2 数値実験による格子適切性の検討	186
4. 4. 3 領域境界、内部ライン上の固定点配置手法	187
4. 4. 4 前処理による安定性向上と効率化	187
4. 5 データ処理全体の流れ	188
4. 6 最終格子形状の診断アルゴリズム	189
4. 7 実際の領域に対する適用	190
4. 8 本研究における自動格子生成手法に関するまとめ	191
5. 本研究のまとめと今後の課題	215
5. 1 本研究で得られた成果	215
5. 2 本研究に対する課題と今後の展望	217
参考文献	219

第1章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 環境評価に対する社会的要請

地表水、地下水から構成される陸域の水は、我々の生活に欠かすべからざるものである一方、洪水、斜面崩壊、土石流等の多大な被害をおよぼす要因ともなりうる。広域的な水文学的水循環の定性的モデルの概念図を図-1.1に示す。降水として陸域に降った水は、地表を流動するものと地下に浸透するものに分離される。地表の水は直接河川へ、地下に浸透した水は、不飽和帯を流動し、そのまま河川へ流出するものと地下深部の飽和帯に到達、流動するものに分離される。また、我々の活動として、例えば地下に空洞等を建設することによって、地下の水の賦存状況のみならず地表の河川等の流量にまで影響を与えたり、工場や農場等の影響によって、地下水、地表水、あるいは不飽和帯の土壌を汚染し、最終的には陸域における広いエリアの水質に対して多大な影響を与える。

近年になり、建設事業における環境保護の重要性が認識されたり、あるいは河川、地下水等を経由する汚染物質の生活圏への侵入が社会的な問題となるにつれ、前述したような、我々が水文流出サイクルに与える様々な影響に対する定量的な評価手法が必要とされている。また、最近の新しい学問分野として、応用生態工学 (Applied Ecological Engineering) という分野がある。これは、土木工学分野を中心に、人工構造物の建設による環境変化が生じた際の生態系変化を定量的に計測、分析、予測するという目的を持った動きである (応用生態工学序説編集委員会, 1997)。そのような構造物と生態系の関連においても両者を結びつける重要な鍵となるものは、陸域の地表水と地下水であり、その賦存状態、流動状況の変化を定量的に捉えることが、生態系変化の予測を行う際には不可欠である。

このような近年の環境保全に対する社会的関心の高まりに呼応し、国家的な大規模建設事業においても、生態系への影響予測や代替地の確保等が義務付けられた環境影響評価法が 1996 年 6 月に施行された。それを受けて特に河川構造物を対象とした分野では、河川水量・水質と生態系の生息場 (Habitat) との関連、大小様々な人為的インパクトが生態系に及ぼす影響に対して定性的な研究が成されている (例えば、島谷・萱場, 1997)。

大規模構造物建設の影響は、河川内部のみならず、実際は周辺の林地に対しても大きな影響を及ぼす。また、その影響が河川の生態系にも影響を及ぼすという複合的な構造である。従って、その定量化を行うためには、構造物の建設による地下水、地表水の存在状況、流動状況を適切に計測する手法や数値解析手法が必要である。

一方、人為的なインパクトとは直接関係が薄いですが、地表水、地下水の定量的評価が

必要とされる分野として、防災、砂防分野があげられる。砂防分野においては河川流量の経時的变化に伴う河床砂の移動を解析する河床変動解析手法が研究されている(例えば Yang,1996, Julien,1998)。また、降雨による河川流量増大と地すべり土塊の河道への堆積によって引き起こされる土石流のメカニズムに関しても研究されている(例えば、江頭他 1989)。それらを実用化するためには、降雨時における土砂生産としての地すべり発生と河川流量ハイドログラフを同時に予測する必要がある、最近では降雨、土砂生産、河川における土砂移動のプロセスを一連のものとして解析しようという試みがある。土砂生産は主に地下水位変動によって誘発されるため、上記の解析を行う際にも、地下水位変動と河川流量の変動を同時に解析する手法が必要とされている。

土壌・地下水汚染に関しては、特に現在ではその浄化技術の研究が盛んに行われている。特に関心が向けられている問題は、ボーリング孔を用いた揚水等の修復技術における効率化、あるいは透水性を持つ反応性バリアーによる浄化技術である(U.S.EPA,1998)。

1.1.2 水循環評価における水文地質環境モデル

水文地質環境モデルとは、水文学的水循環における陸域の水の流動状況、水質の解析等の各種要素技術を、物理的、数学的基盤に基づいて統合したモデルであり、水循環評価の重要な手段となっている。

現在、河川流域における水循環解析、地下構造物建設時の影響を予測する浸透流解析、地下水汚染サイトにおける物質移行解析等、水文学的水循環やそれに対する人為的な擾乱の様々な場面において、それぞれの目的に対応した数値解析技術が研究、あるいは実際に実用化されている。前節でも述べたように陸域の水、物質循環は様々な要因が密接に結合した現象である。最近では、統一的な解析手法も実用化されつつあるが、各種要素技術においては克服すべき問題が多い。本研究で対象とする水文地質環境モデルのブロック図を図-1.2に示す。ここで示した要因の他にも、モデルに組み込むべき問題は多く、例えば境界条件としての蒸発散、前出の土砂移動等があげられる。

1.1.3 水文地質環境モデルの現状と問題点

広域の水文現象から土壌・地下水汚染までを統合的に表現可能なモデルは現状では存在しないが、それぞれの要素技術に関しては多くの解析モデルが実用段階、あるいは研究段階にある。それぞれの詳細については本論文の各章に示すこととするが、ここでは、現状の解析モデルをその目的別に分類し、現状における研究、実用レベルを明らかにするとともに、現状における各要素技術の問題点を抽出する。

(1) 土壌・地下水汚染をターゲットとした解析手法

土壌地下水汚染に関する現状で実用化あるいは研究されている解析手法を表-1.1に示す。この問題に対する研究の初期段階においては、地下水中に溶存した汚染物質が地下水流動に従って移動しながら分散していく、いわゆる移流分散モデルの研究が行われた(Bear,1972)。その後、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の地下水に対し難溶性かつ揮発性の汚染物質による地下水汚染が問題となってくるとともに、移流分散解析では対応できない汚染物質原液の移動を含め

た解析を目的として、多相流動解析を地下水汚染解析に取り入れる研究が行われている (Abriola & Pinder, 1985, Falt et al., 1992)。

しかしながら、地下水に対して溶解度の高い物質から難溶性の物質までを統一的に解析可能なモデルは、現状では存在しない。また、難溶性、揮発性物質を対象としたモデルにおいても、溶解、揮発に関しては一般的に相平衡を仮定したモデルが取り入れられているが、コントロールボリュームを大きく取らざる得ない場合や、揚水、吸引等によって地下水あるいは 空気の流速が速い場合には、溶解、揮発量を過大に評価する可能性がある。また、固相への汚染物質の吸着に関しても、一般的に用いられている平衡モデルでは、同様の問題が生じる。

(2) 広域水循環系（地表水＋地下水流動）をターゲットとした解析手法

広域の水循環をターゲットとし、地下水、地表水を独立にあるいは結合させて解析する既存の解析手法を表-1.2 に示す。基本的には、地下水流動のみを対象とした解析手法と地表水流動のみを対象とした解析手法に大別される。また、モデル化の方法として、降雨や物性の空間的分布を考慮しない集中型モデルと、より物理的にそれらの空間的分布を考慮する分布型モデルに分類される。また、分布型の地表水流動解析において、飽和不飽和浸透流解析と結合したものも存在する (Loague & Freeze, 1985)。最近においてもいくつかのモデルが発表されている。また、最近では、Tosaka et al., (2000) のような統合モデルも実用化されている。

分布型モデルにおいても、地表水の流動に関しては現状では Kinematic Wave 近似が主流である。このため、流域全体のモデル化のような河床勾配が変化する場合には水深の連続性が保たれず、特に 平坦地を含む場合には解析が不可能となる。また、地表水、地下水のインターフェース部分に関しては、一般的に鉛直浸透が仮定されている。通常の場合からの浸透の場合には問題が無いが、河床部における流出入に関しては、側方の地盤あるいは堤防との間の水の移動が無視できない。これらの現象は現状の解析手法においては十分にモデル化されているとは言えない。

(3) 広域解析における解析モデル作成手法

実際に広い流域を対象として解析を行う際には、現状では、解析モデルの作成、その中でも解析領域の空間的離散化に最も時間を要する。これを効率化するために、現状では主に代数的補間法や連立偏微分方程式を用いた方法が、主に機械流体力学の分野において研究、実用化されている。

しかしながら、水文解析の場合には、領域形状の複雑さに加え、地形、地質条件に従った離散化を行う必要があり、そのような目的に適合する手法に関しては研究が十分行われていない。

1.2 本研究の目的と内容

本論文では、前述の問題点を踏まえ、以下の要素技術の開発に絞って研究を進めた。

● 土壌地下水汚染解析手法の開発

水文環境モデルにおける重要な要素技術である土壌地下水汚染解析手法に関し、様々な物質に対し、汚染物質の拡散過程から浄化対策までを統一的に対応

可能なモデルの構築を目的として、非定常の溶解、揮発、吸着を含む解析手法を開発する。本論文第2章において、多相流の構成則による汚染物質流動、溶解、揮発、吸着の定式化を行った。また、実際に揮発、吸着に関する室内実験を行い、同モデルの適用性の検討を行った。その結果を受け、実際にテトラクロロエチレンによって汚染されたサイトでの浄化対策に対し、溶解、揮発を含んだシミュレーションを適用し、実測の再現性を検討する。

- 水文循環における河川表現手法の開発と実フィールドへの適用

本論文第3章において、地表流解析において適用範囲が広い拡散波 (Diffusion Wave) 近似の導入、理論的、実験的検討を行う。また河川の表現性向上のために、河床モデルの改良を行う。以上のモデルを実際の流域における流出解析に適用し、実測の流出量との比較検討を行う。

- 広域における空間的離散化手法の開発

本論文第4章において、水文地質環境のモデリングを行う際の、広域における数値解析の精度向上と効率化を目的として空間離散化の自動化手法の開発を行い、実際の流域に適用する。

本研究で対象とする水理地質環境モデル

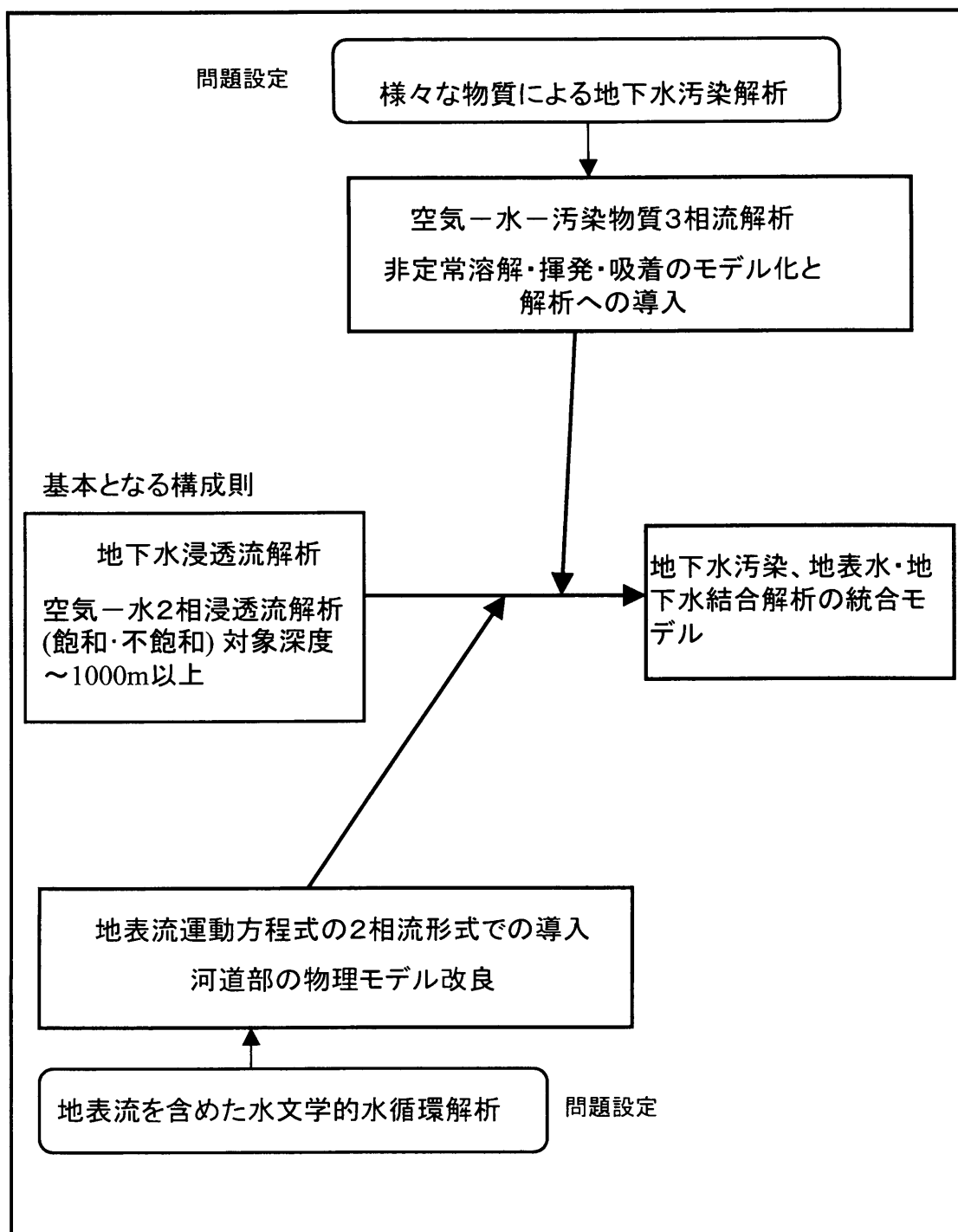


図-1.2 本研究における水文地質環境モデルの全体像

Fig.1.2 Schematic diagram of comprehensive environmental and hydrological model in this study

表-1.1 土壌地下水汚染解析を目的とした従来の解析手法

Table.1.1 Conventional method for the analysis of soil and groundwater contamination

解析手法	流動	汚染物質の取り扱い
移流分散解析	飽和不飽和流れ	溶存している汚染物質の移流分散
多相流解析 (例えばAbriola & Pinder, 1985)	地下水と汚染物質原液の流れを解析、空気は流動しない	汚染物質原液は独立相として移動。溶解、揮発、吸着は平衡モデル、水中では移流分散。
多相流解析 (Falta et. al.,1992)	地下水、空気、汚染物質原液の3相流れ	汚染物質原液は独立相として移動。溶解、揮発、吸着は平衡モデル、水、空気中では移流分散。

表-1.2 地下水および地表水の流動を目的とした従来の解析手法

Table.1.2 Conventional method for the analysis of groundwater and surface water flow

解析手法	地表水	地下水
浸透流解析一般	考慮せず	Richardsの式による飽和不飽和流れ
集中型流出解析	タンクモデル、	タンクの1段としてモデル化
	貯留関数法、単位図法等	分離してのモデル化は行わない。
分布型流出解析	運動方程式の近似による Kinematic waveモデル	考慮しない、あるいはRichardの方程式による飽和不飽和流れ

第2章 土壌・地下水中の物質移動解析手法に関する研究

2.1 研究の背景および目的

2.1.1 研究の背景

本論文で対象とする地下水汚染現象における汚染物質移動形態の模式図を図－2.1に示す。本論文で対象としている広域における水文現象のモデル化においては、解析対象によっては、地表水・地下水の量的な問題のみではなく、水質についても問題となることが多い。水質に影響を与える要因としては、工場あるいは畜産廃水による地下水汚染が例としてあげられる。その際に問題になる物質は、汚染源の種類によって異なり、汚染物質の浸透過程では、図－2.1に示したように、不飽和帯の空気への揮発、土粒子等の固相への吸着、地下水への溶解等様々な現象が生じる。現状、地下水汚染解析においては、いわゆる移流分散解析が適用されてきたが、ここで問題とする様々な素過程を十分にモデル化されたものとは言い難い。

特に、難水溶性流体（NAPL、Non-Aqueous Phase Liquids、と総称される）による土壌・地下水汚染は、先進国を中心に世界的に多数発見されるにいたっており、我が国も例外ではない。NAPLとは、例えば半導体工場等におけるトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の有機塩素系化合物（DNAPL、水より重いNAPL）、クロシン、ジェット燃料等の石油系化合物（LNAPL、水より軽いNAPL）などがあり、回収対策が必要な深刻な汚染場所も多数あると考えられている。浄化対策には低コストかつなるべく短い期間で効果を上げる方法が求められるが、汚染源の位置、汚染開始時点、汚染物質質量、現在の汚染の広がりなど把握し難い点が多く、浄化実施にあたっては、詳細な地質・水理調査、汚染濃度分布調査と共に、数値モデリングなどを通じて汚染状況を推定し、予測をすることが必要となる。

従来の解析手法においては、特に有機溶媒、石油系物質等の難溶、揮発性物質による土壌地下水汚染問題への適用には多くの問題がある。揮発性物質による汚染の場合には、地下の不飽和帯中の空気への汚染物質の揮発、拡散が問題となり、多くの汚染サイトでは不飽和帯の浄化対策として真空吸引が行われている。その場合には、空気の流速も汚染物質の拡散過程と比較すると局所的に1オーダー以上速い。しかしながら、従来の解析手法では、最近の研究においても平衡モデルが用いられており、上記のような場合には誤差が大きい。また、平衡モデルとしての取り扱いでは、解析上のコントロールボリュームの大きさによって、揮発量が大きく変化するという問題もある。溶解に関しても既存のモデルでは平衡モデルが用いられ、揮発と同様の問題がある。

汚染物質の地盤内の固体への吸着過程に関しても、現状ではほとんどの場合平衡モデルが用いられているが、これも揮発と同様に流速が速い場合の問題や、スケール依

存性の問題が大きい。また、吸着に関する非定常モデルがいくつか提案されているが、脱着過程までを考慮可能なモデルを数値解析に導入する場合には、単純な解析解を得る事が困難であるため、吸着濃度を独立変数として数値的に取り扱う必要が生じる。

従って本研究では特に溶解、揮発、吸着という現象を非定常モデルとして定式化し、多相流動の定式化に基づく土壌地下水汚染解析手法に適用した解析モデルの構築を試みた。

2.1.2 本研究の目的

本研究の目的としては、塩分、硝酸性窒素等の水に溶けやすい物質の移動から、石油あるいは揮発性有機塩素系化合物といった水への溶解度が低い物質の、地表流中、地下の飽和帯、不飽和帯での挙動を統一的に取り扱うことにある。後述するように、現状では、土壌・地下水汚染を対象として実際の解析を実施する場合、重金属イオンや硝酸性窒素のように地下水に対する溶解度が高い物質を対象とする場合と、有機塩素系化合物のような地下水への溶解度が低い物質の場合では、個別の解析を行うのが実情である。また、前述したような溶解、揮発あるいは吸着の問題においても、既往のモデルでは、平衡モデル導入による問題がある。現状では、土壌・地下水汚染に対し、汚染物質の揮発性、溶解性に関わらず適用可能な総合的解析手法は存在しない。

従って、本研究では、溶解、揮発、吸着現象に関して、物理的に正当性がある非定常モデルの構築を行い、多相多成分流動モデルに対し相間の物質移動という形で導入することによって、現状では困難である、総合的な土壌・地下水汚染解析手法の開発を行う。

2.2 地下水汚染のモデル化に関する従来の研究

2.2.1 汚染物質流動の定式化

ここでは、第一段階として、地下水等の水文環境汚染に関する従来モデル化に関する研究について述べる。従来、Darcy 流速 v で流動する地下水中に溶解している汚染物質の移動は、Fick の第2法則による濃度変化および固相への吸着を考慮した場合、式 (2.1) で示される移流分散方程式で記述されている（例えば、Bear,1972）。

$$\nabla(D\nabla C) - \nabla \frac{v}{\phi} C + \frac{\rho_b}{\phi} \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.1)$$

ここで、 C :溶解物質の濃度 [ML^{-3}]、 D :地盤の分散係数 [L^2T^{-1}]、 ρ_b :媒体の乾燥かさ密度 [ML^{-3}]、 S :媒体単位体積あたりの吸着量 [ML^{-3}] である。分散係数 D は、一般的にテンソル量 D_{ij} として表され、媒体中の流路の微視的構造に起因する機械的分散と、ブラウン運動に起因する分子拡散（濃度拡散）を包括的に示したものである。また機械的分散は主流動方向に対する縦分散係数と主流動直角方向への横分散係数に分別される。Scheidegger(1961) は、分散係数は実流速に依存する量であり、式 (2.2) で示される関係で記述した。

$$D_{ij} = (D_m + \alpha_T |V|) \delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{V_i V_j}{|V|} \quad (2.2)$$

ここで、 D_m は分子拡散係数 (molecular diffusion coefficient)、 $|V|$ は、実流速の絶対値、 V_i, V_j は、それぞれ i, j 方向の実流速である。また、 α_L, α_T は流動の縦方向、横方向に対し、分散係数と流速の関係間に以下の関係を成立させる係数であり、長さの次元をもつことから、それぞれ縦分散長、横分散長 (Longitudinal/Transverse dispersivity) と言われる。

$$D_L = \alpha_L |V|; D_T = \alpha_T |V| \quad (2.3)$$

ここで、 D_L : 縦方向分散係数、 D_T : 横方向分散係数である。

また、固相への吸着に関しては、式 (2.1) の左辺第 3 項に示されている吸着量の時間変化について以下のように変形する。

$$\frac{\partial S}{\partial t} = - \frac{\partial S}{\partial C} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.4)$$

ここで地下水中の濃度である C と吸着量 S は増減方向が逆であるため、負号が付けられている。また、吸着平衡において広く用いられている Freundlich モデルによると、溶液濃度 C と吸着量 S の間には、以下の関係式が導かれている。

$$S = K_d C^b \quad (2.5)$$

K_d は分配係数 (distribution coefficient) と呼ばれる係数である。最も簡単な場合に $b = 1$ という線形吸着を仮定し、式 (2.5) から、吸着量の濃度微分を求め、それを式 (2.4)、(2.1) に代入すると、移流分散方程式は、以下のようになる。

$$\nabla (D \cdot \nabla C) - \nabla \frac{v}{\phi} C = \left(1 + \frac{\rho_b}{\phi} \cdot K_d \right) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.6)$$

同一濃度となる時点を考えることで分散項を無視すれば、式 (2.6) の右辺にかかる係数は、吸着によって引き起こされる流体移動と溶質移動の流速比となる。従って、右辺の係数 $\left(1 + \frac{\rho_b}{\phi} \cdot K_d \right)$ を遅延係数 (retardation factor) と呼ぶ。

既往の研究においては、以上の移流分散方程式と、いわゆる飽和・不飽和浸透流解析の方程式を連立させ、全水頭 (流速) と濃度を求めている。ただし、濃度の変化によって地下水の密度が変化するため、非線型微分方程式となり、Newton 法などの繰り返し計算が必要となる。

以上に示した方法は、あくまで地下水中に溶解した物質の移動を定式化したものである。一方、現在多くの地域で問題が顕在化している石油系物質やトリクロロエチレン・テトラクロロエチレン等の有機塩素系物質による地下水汚染の場合は、対象物質の水に対する溶解度が低く (例えばトリクロロエチレンの場合、20℃で 1mg/l 程度)、単位体積重量も水とは異なるため、原液の移動が問題となり、以上の方程式を単純に適用する事には問題が多い。

地下水汚染に関する研究においても、水に不溶性の物質移動を取り扱うために、いわゆる多成分流動流動モデルを導入した事例は多い。地下水汚染問題に対して多相流動モ

デルを導入した最初の例は、Abriola & Pinder (1985a,b) があげられる。ここでは、固相、地下水、汚染物質 (純物質および溶存)、揮発汚染物質の保存則を提案している。そのモデルに新たに空気の流動を組み込んだ解析手法が、Falta *et al.*, (1992a,b) によって発表され、その手法は現在でも広く用いられている TOUGH2 シミュレータに導入されている。また、その種の解析を実際に適用した例として、Sleep & Sykes (1993a,b) があげられる。ここでは、以下の定式化を行い、トリクロロエチレンを対象とした実スケールの解析を実施している。

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi S_{\beta} \rho_{\beta} x_{\alpha\beta}) + \nabla \cdot (\rho_{\beta} x_{\alpha\beta} \mathbf{q}_{\beta}) + \nabla \cdot (\phi S_{\beta} \mathbf{J}_{\alpha\beta}) - r_{\alpha\beta} - \Gamma_{\alpha\beta} = 0 \quad (2.7)$$

ここで、 β は水、空気、純粋汚染物質等の相を示し、 α は、相中の成分を示す。 S_{β} は相 β の飽和度、 $x_{\alpha\beta}$ は、相 β 中の成分 α のモル分率、 ρ_{β} は相 β 中の溶質全体のモル濃度を示す。また、 $\Gamma_{\alpha\beta}$ は流入流出量、 $r_{\alpha\beta}$ は相間の移動量である。 \mathbf{q}_{β} 、 $\mathbf{J}_{\alpha\beta}$ は、それぞれ以下の式で表される流量および拡散のベクトル量である。

$$\mathbf{q}_{\beta} = -\frac{\mathbf{k} k_{r\beta}}{\mu_{\beta}} (\nabla p_{\beta} + \gamma_{\beta} g \nabla z) \quad (2.8)$$

\mathbf{k} : 浸透率テンソル、 $k_{r\beta}$: 相 β の相対浸透率、 p_{β} : 相 β の圧力、 γ_{β} : 相 β の単位体積重量

$$\mathbf{J}_{\alpha\beta} = -\rho_{\beta} \mathbf{D}_{\alpha\beta} \cdot \nabla x_{\alpha\beta} \quad (2.9)$$

$\mathbf{D}_{\alpha\beta}$ は拡散係数テンソルである。

式 (2.8) は、多相流動における流量の表現と共通である。その他、同様の手法として登坂他 (1996) においても空気-地下水-汚染物質の3相中の各成分の流動を数学的にモデル化している。そのモデル化手法については後述する。

2.2.2 数値解析手法

式 (2.6) で示した移流分散方程式は特殊な場合を除き解析解が得られない。従って、実用上は有限差分法や有限要素法を用い空間的、時間的に解析対象領域を離散化し、数値的な解析手法を用いて対処する。離散化手法を別として、数値解析手法は移流分散項の取り扱い方法によって3種類に分別される。

Euler 法 Euler 法は、溶液の流動方程式と移流分散方程式を連立させて、圧力水頭と濃度を未知数として解く最も理解されやすい一般的な方法である。空間的な離散化手法としては有限要素法や有限差分法が一般的に用いられている。しかしながら、移流が卓越する場合には濃度に関して数値振動やいわゆるオーバーシュートやアンダーシュートが生じ、非現実的な解を示す場合がある (Huyakorn & Pinder 1983)。これを避けるためには、空間的な離散化幅を十分に小さくする必要がある。Price *et al.* (1966) によれば、有限要素法の線形基底関数を用いた離散化の場合、局所 Peclet 数 ($= v\Delta l/D, \Delta l$

は離散化固有長さ)を2以下にするような細かさで空間的離散化を行えば、数値振動は消滅するとされている。

また、Euler法の解析では、有限要素法、差分法の両方で一般的に一次風上重み付けが行われている。この方法を用いる場合、例えば有限差分法における位置*i*における陰的差分近似をテーラー展開すると、

$$\begin{aligned} v \frac{C_i^{n+1} - C_{i-1}^{n+1}}{\Delta x} &= \frac{v}{\Delta x} \left[C_i^{n+1} - \left(C_i^{n+1} - \Delta x \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_i^{n+1} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \Big|_i^{n+1} - \dots \right) \right] \\ &= v \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_i^{n+1} - \frac{v \Delta x}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \Big|_i^{n+1} + \dots \quad (2.10) \end{aligned}$$

となる。式(2.10)中の誤差項は濃度の2階微分になっており、見かけの拡散係数 $u\Delta x/2$ の拡散項と同等である。この見かけの拡散を数値拡散と言ひ、例えば濃度の進行フロントがなまる効果を与える。ただし、逆に数値拡散を許容するために解析は安定する。

Lagrange 法 流体の運動方程式を記述する際に Lagrange 座標系での記述をするのと同様に、溶質移動において流動している溶質を例えば粒子の集合と考え、個々の粒子についての運動を記述する方法である。個々の粒子の運動は溶液の流速場に從う移動(移流)とランダムな運動(分散)として記述される。ランダムな縦分散、横分散に関しては乱数発生によって決定されるいわゆるモンテカルロ法が適用される。また、流速場は別途 Euler 法による浸透流解析によって求めるのが一般的である。この方法は、Euler 法のような数値拡散が生じないという利点があるが、粒子の個数と濃度の間に明確な物理的関係が与えにくいことや、安定した解を得るためには、時間ステップを細かくする必要があり、粒子数が多くなると計算に多大な時間を要するという欠点がある。

Eulerian-Lagrangean 法 Euler 法の利点を生かしながら、数値分散を除去しようという試みが、Eulerian-Lagrangean 法である。移流分散方程式(式 2.1)において、座標系が流速とともに変化すると考える。ここで、3次元移動座標系での濃度の時間微分は以下のように表される。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial C}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial C}{\partial z} \frac{dz}{dt} \quad (2.11)$$

ここで、座標系の移動速度は、

$$\frac{dx}{dt} = \frac{v_x}{\phi R_d} \frac{dy}{dt} = \frac{v_y}{\phi R_d} \frac{dz}{dt} = \frac{v_z}{\phi R_d} \quad (2.12)$$

ただし、 R_d は、2.2 で示した吸着による遅延係数である。

この式を変形し、移流分散方程式に代入すると、移流項が消去される。移流項に関しては、Lagrange 法を用いて解き、分散項に関して Euler 法で解く方法を Eulerian-Lagrangean 法と呼ぶ。この方法では数値拡散の影響を受けずに分散項のみを計算する事が可能となる。Konikow & Breadhoeft(1978)、Koikow *et al.*,(1996) は、流速場

を差分法による浸透流解析 (MODFLOW)、移流項を粒子追跡法 (particle tracking)、分散方程式を差分法を用いて解析する特性曲線法 (Method of Characteristics; MOC) を開発し、現在では広く用いられている。

2.2.3 溶解・揮発現象のモデル化に関する既往の研究

NAPLによる土壌・地下水汚染を捉える上では、不飽和帯中の揮発現象、原液から地下水への溶解現象などの相間物質移動現象を的確にモデル化する必要がある。これらに関しては、数値解析におけるモデル化、解析解を用いたモデル化、および室内実験の3方向からいくつかの研究が行われている。数値解析的な研究として、Abliora & Pinder(1985a,b)、Falta *et al.*,(1992a,b)は3相状態(空気、水、NAPL)を考え、温度一定、大気圧条件で、NAPLが計算格子の中で即時に飽和濃度に達するまで揮発し、格子間で濃度拡散すると仮定したモデル化を行っている。物理過程は実際には有限の速度を持ち、格子内間隙全体が平衡状態になるまでにはある程度の時間が必要であるが、このモデルは、ある程度長い時間の効果を平均的に考える上では十分に有効なモデルと考えられる。江種・神野(1995)は、NAPL原液の移動を無視した上で、溶解、揮発による相間移動量を地下水、空気の飽和濃度と各時点での濃度の差に速度定数(フィッティングパラメータ)を乗じた非定常モデルを提案している。

解析解に基づくモデルとして、例えばHolman & Javendal(1996)は、NAPLから地下水への溶解、拡散を、水とNAPLの接触境界面において常に平衡状態が保たれるとの境界条件のもとで移流拡散方程式の解析解によってモデル化している。その他、非平衡モデルを用いた例として、Light *et al.*,(1990)は、放射性廃棄物地層処分を対象とし、廃棄物と地下水の接触面境界において、式(2.13)で示す一次反応速度方程式を用いて地下水側への汚染物質フラックスを計算し、それが拡散する様子を球座標系における拡散方程式の解析解により表現している。

$$-\phi D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = j_0 \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \quad (2.13)$$

ここで、 D : 拡散係数、 r_0 : 球座標系における廃棄物と地下水の接触位置、 C_0 : 接触面における飽和溶解度である。

揮発現象に関しても、Jury *et al.*,(1990)は、NAPLと空気の接触面で一次反応方程式によって揮発量を計算し、それを境界条件として不飽和帯における気相の移流拡散方程式の解析解を求めている。室内実験による研究として、Braidia & Ong(2000)は、揮発性有機塩素系化合物溶液で汚染させた土壌カラムに対し、透気による浄化対策の室内実験を行い、解析モデルは円筒座標系での移流分散方程式に、溶解における前出のLight *et al.*,(1983)と同様の一次反応速度論に基づく境界条件を導入した解析解を提案した。境界条件は以下に示す通りである。

$$\tau D_w \frac{\partial C_{w,r=R}}{\partial r} = -K_L \left(\overline{C_{w,r=R}} - \frac{C_{a,r=R}}{K_H} \right) \quad (2.14)$$

τ は屈曲度、 D_w は溶液中の拡散係数、 C_w は溶液中の濃度、 R は接触面の半径、 $\overline{C_w}$

は物質移動領域における平均濃度、 K_L は揮発速度定数、 C_a は気相中の濃度、 K_H は Henry 定数である。

その他、ケロシンやガソリンの土壌中での揮発に関する実験的研究として、Jarsjö *et al.* (1994) は、室内実験によって多孔質媒体における、温度、時間と揮発量の関係を求めている。石井他 (1998) では、4 種類の NAPL に対して、ガラスビーズを充填したカラム内での鉛直浸透実験を行い、空気 - NAPL、空気 - NAPL - 水の毛管圧力曲線の推定および不飽和帯における残留 NAPL 飽和度と NAPL および媒体特性に起因する Bond 数との関連を求めている。

特に数値解析的側面を考えると、相間物質移動には大きく瞬時平衡型と非定常型のモデルが考えられる。瞬時平衡型は物理過程があたかも無限の速度を持つとしているものであるが、より速度論的に見る場合には、原液相と空気相や水相との接触面での移動量を、設定した計算格子と時間刻みに合わせて評価するような非定常型が必要となってくる。

地下水汚染解析で瞬時平衡型モデルの適用性が問題となるのは、格子が大きい場合や時間的に短いプロセスを扱う場合である。特に、揚水や吸引による回収を行うとき、流速の大きな部分が井戸周辺に出来、局所的な平衡状態は明らかに達成されないことである。この場合には、瞬時平衡モデルの現象再現性は悪くなり、回収効果の予測上問題となる可能性もある。従って、現実の溶解、揮発現象の数学的モデルとしては、解析解において利用されている非定常モデルの方がより現実的と考えられるが、既往の数値解析手法において非定常モデルを実用的に導入した例は少ない。

2.2.4 吸着現象に関する既往の研究

土粒子表面への吸着によって、汚染物質の可動度は極端に減少する。地盤中における溶液流動に伴う溶質の固体成分への吸着に関しては、古くから数多くの研究が行われている。固体表面に溶質が吸着する微視的なメカニズムは、(1) 土粒子表面の電荷によって極性分子やイオンが引き寄せられる物理吸着、(2) 土粒子構成物質と錯体等を形成して固定される化学吸着、の 2 種類に大別される。有機分子は物理吸着によって土粒子表面に吸着される。イオン状の汚染物質に関しては、陽イオン、陰イオンともに物理吸着、化学吸着を起こし得るが、一般には土粒子表面が負に帯電している場合が多いため、陽イオンの方が物理吸着を起こし易い。吸着量は、例えば重金属イオンの場合、pH、土粒子表面の電荷 (pH の関数)、形成される錯体の種類、他種のイオンの存在、吸着を阻害あるいは進行させる有機物の存在、微生物の作用等による土粒子表面の状態変化等、様々な要因の影響を受ける (Brown Jr. *et al.*, 1999)。それらの従属的要因が一定と考えられる場合には、固体への吸着量と溶液の濃度の間にいくつかの関係式が提案されている (Fetter, 1998)。

微視的なスケールでは、吸着の素過程は 2 種類の拡散によってモデル化されている (Suzuki, 1990)。第一の拡散過程は、粒子の細孔内における溶質の拡散であり、第 2 の過程は粒子表面に吸着した分子が表面上を移動する表面拡散である、物理吸着の場合、吸着分子と粒子間の結合が弱いため、吸着した分子は粒子表面の濃度を低下させる方向に移動しうることが知られている。従って、ミクロ的な吸着の保存則は以下の形で

表される。

$$\rho_p D_s \nabla S + D_p \nabla C = \rho_p \frac{\partial S}{\partial t} \quad (2.15)$$

ここで、 ρ_p は粒子の密度、 S は吸着量、 D_s は表面拡散係数、 D_p は細孔内拡散係数、 C は溶液濃度である。よりマクロ的なスケールでは、粒子表面近傍に存在する流体膜内の拡散も考慮し、粒子内の拡散と流体膜内の拡散の2段階拡散でモデル化される。実用的なレベル用いられている既往のモデルは平衡モデルと主に平衡モデルに基づく非定常モデルに大別される。実際にどちらのモデルが利用されるかは対象とする時間スケールによって決定される。

平衡吸着モデル 一般的に最も良く用いられる平衡吸着モデルは、Freundlichによる吸着モデルである。このモデルでは、溶液中の濃度 $C(\text{mg/l})$ 、固相への吸着量 $C^*(\text{mg/kg})$ として、両者の間の関係を以下の式で表すものである。

$$C^* = KC^N \quad (2.16)$$

特に $N = 1$ の場合は線形吸着モデルと呼ばれ、その場合の係数 K は分配係数と呼ばれている。ただし、Freundlich モデルは、基本的に溶液濃度が増加すると吸着量が無限に増加するモデルであるため、適用濃度範囲に注意が必要である。

また、Langmuir は固体表面上の吸着サイトに分子が衝突、一定時間滞留する吸着を想定し、吸着サイトへの分子吸着速度と脱着速度の平衡条件より、以下の関係式を導出した。

$$\frac{C}{C^*} = \frac{1}{\alpha\beta} + \frac{C}{\beta} \quad (2.17)$$

ここで、 α : 吸脱着速度に関する定数 (l/mg)、 β : 最大吸着量 (mg/kg) である。

以上の2種類の平衡吸着モデル、あるいは両者を組み合わせ、あるいは拡張した平衡吸着モデルは、多くの場合に用いられている。既往の多くの実験的研究において、このような平衡吸着モデルを用いて吸着等温線 (溶液濃度と吸着量のグラフ) を求める研究が、様々な溶液、地盤材料を対象として実施されている。例えば、Fesch *et al.*, (1998) は、石英砂、あるいはポリビニルアルコールでコーティングした石英砂に対し、4-メチルフェノール、4-Sec-ブチルフェノール、1,3-ジニトロベンゼンを吸着させるバッチおよびカラム試験に対し、Langmuir 型と Freundlich 型を融合させた平衡吸着モデルを適用する事によって、広範囲の濃度に対して室内実験結果を再現するモデルを得ている。Huang *et al.*, (1998), Weber Jr. *et al.*, (1998) では三環安息香酸である phenanthrene の砂に対する吸着実験を行い、Freundlich モデルを用いて、吸脱着過程におけるヒステリシスの検証を行っている。

また、既存のモデルを適用する事例ではないが、Geelhoed *et al.*, (1997) は、水酸化鉄表面への硝酸イオン、硫酸イオンの等温吸着線に対する pH、イオン強度の影響を実験的に明らかにし、Bradbury & Baeyens (1999) では、亜鉛のカルシウムモンモリロナイトへの吸着等温線に対する pH の影響を、より電気化学的立場から論じている。

非定常吸着モデル 吸着現象における非定常性に関しては、1970年代より実験的な研究が見られる。例えばリン酸イオンの吸着に関して、Muns & Fox(1976)は、対象となる砂の種類によっては完全な平衡状態になるためには100~200日を要するということを実験的に示している。最近の吸着に関する研究においては、平衡モデルを用いたモデル化と比較して、非定常モデルの適用事例が増加している。非定常モデルの代表的なものは、以下の4種類である。

1. 不可逆1次モデル

不可逆1次モデルは、吸着速度と溶液中の濃度の関係のみを考慮したモデルであり、以下の式で表される。このモデルでは脱着は考慮されていない。

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = kC \quad (2.18)$$

Van der Zee (1990) は、この1次モデルを改良し、溶液濃度に依存する最大吸着量を組み込んだモデル化を行っている。

2. 可逆線形モデル

可逆線形モデルは平衡モデルの線形吸着モデルに対応する非定常モデルであり、吸着速度定数 k_1 、脱着速度定数 k_2 の1次非定常過程を以下のようにモデル化したものである。

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = k_1 C - k_2 C^* \quad (2.19)$$

可逆線形モデルを用いた非定常吸着現象の研究事例は多く、例えば、Banerjee *et al.*, (1997) は、キシレンのフライアッシュへの吸着実験結果が可逆線形モデルに可逆線形モデルを適用している。実験的な研究では、その他に Langer *et al.*, (1999) では、stylolite へのトリクロロエチレンの吸着に対し、同じモデルを適用している。また、解析的には、Wallach(1998)において可逆線形モデルを組み込んだ移流分散方程式の解析解が求められている。その他、Reichle *et al.*, (1998) では、可逆線形モデルを用いた吸着と、Dual-porosity モデルを用いたマトリックス内への拡散の双方を溶質の交換項として移流分散モデルに組み込んでいる。

3. 可逆非線型モデル

可逆非線型モデルは、平衡モデルの Freundlich モデルに対応した非定常モデルである。ここでは、以下の式に示すように吸着過程に関しては非線型、脱着過程に関しては線形モデルを仮定している。

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = k_1 C^N - k_2 C^* \quad (2.20)$$

4. 可逆 Bilinear モデル

不可逆 Bilinear モデルは、平衡モデルの Langmuir モデルに対応した以下に示す非定常モデルである。

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = k_1 C (\beta - C^*) - k_2 C^* \quad (2.21)$$

Lin *et al.*, (1996a,b) では、吸着による相移動モデルとして、Bilinear モデルと固体相内での拡散モデルを複合させたモデルを提案し、界面活性剤の固体への吸着現象をモデル化している。

その他のモデル化手法としては、拡散モデルによるモデル化の例があげられる。例えば、Smith & Comans (1996) では、堆積物中の ^{137}Cs の吸着に関し、固相と液相の間に物質交換ゾーンを設定しそのゾーン内では濃度勾配によって拡散が生じ、それが吸着速度を律速するモデルを構築した。また、Morrissey & Grismer (1997) では、粘土鉱物に対する揮発性有機化合物の吸着現象の実験結果より、Fick の第 2 法則に基づく拡散形吸着モデルを提案している。

2.2.5 地表流中の物質移動に関する従来の研究

本論文において、具体的な研究テーマとしては取り上げないが、地下を移動した汚染物質が、河川や湖沼等の地表水と混合した場合の汚染物質移動関しても研究が行われている。河川等の地表流中に溶解している物質移動に関しては、地下水中と同様に、式 (2.22) で示された地表流における移流分散方程式が適用されている。その際に流速項としては、平均流速 \bar{U} が適用される。従って、地表流において分散を支配する要因は、流路内における流速の分布である (Fischer, 1967)。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \bar{U} \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.22)$$

地表流中の物質移動に関する研究では、この分散係数 D の決定手法に関するものが主流である。例えば、McQuivey & Keefer (1974) では、ハイドログラフから算出される流速、流れ場における拡散係数、トレーサー試験から求められる溶存物質の流速から分散係数を推定する方法を提案している。また、Liu (1977) や、Kousis & Rodriguez-Mirasol (1998) は、流路断面内の流速分布を考慮しながら、流路全体として求められる水理パラメータから分散係数を推定する方法を試みている。例えば、後者においては、断面内の流速の分散 $\langle u \rangle^2$ とせん断速度 u_* 、カルマン定数 κ の間に、 $\langle u \rangle^2 = \phi (u_*/\kappa)^2$ という関係を仮定し、経験的に得られた分散係数の式より、以下の関係を求めている。

$$D = \frac{0.49}{0.6\kappa^2} \frac{\sqrt{gRS_0}B^2}{h} \quad (2.23)$$

ただし、 R : 径深、 S_0 : 水路勾配、 B : 水路、 h : 水深である。

一方、Snyder & Woolhiser (1985) では、水路からの鉛直浸透を伴う室内実験より、浸透量が多い場合には完全混合モデルが、少ない場合や浸透量が 0 の場合には移流分散モデルや不完全混合モデルが、実験結果と整合性が取れている事を示した。

2.3 難溶性揮発性物質移動に関する基礎方程式の導出

本論文では、地下水、空気、NAPL 原液各相の流動に関しては、3 相系に拡張されたダルシー型構成則と物質保存則により記述する (伊藤, 1997, Itoh et al., 2000)。導出に際し以下の仮定を置く。

① 地層は一定温度下にあるものとする。ただし、地下の季節的な温度変化は揮発現象に影響を与えると考えられるため、そのような温度変化は陽的に入力し、それと合わせて拡散速度を調節することで実現する。

② 水相は水、溶存汚染物質の2成分を含み、空気相は空気および揮発した NAPL を含む。また NAPL 原液相は、NAPL それ自身および水を含むものと一般化して考える。それぞれの相、成分の模式図を図－2.2に示す。それぞれの相中における各成分の存在比は、図中に示した記号を用いる事とする。

③ 全ての相は圧縮性を有し、3相の流動は各相間の毛管圧力および2相系の相対浸透率の組み合わせにより表現する。

図－2.2に示したように、 R は各相中の水あるいは空気に対する NAPL の基準状態における体積比、 α は、各相中の同じく基準状態における水と相全体の体積比であり、各相において、以下の式で表される。

$$R_{cc} = \frac{V_{cccS}}{V_{wccS}} \quad (2.24)$$

$$R_{cw} = \frac{V_{ccwS}}{V_{wcwS}} \quad (2.25)$$

$$R_{ca} = \frac{V_{ccaS}}{V_{acaS}} \quad (2.26)$$

$$\alpha_{cc} = \frac{V_{cccS} + V_{wccS}}{V_{wccS}} \quad (2.27)$$

$$\alpha_{cw} = \frac{V_{ccwS} + V_{wcwS}}{V_{wcwS}} \quad (2.28)$$

$$\alpha_{ca} = \frac{V_{ccaS} + V_{acaS}}{V_{acaS}} \quad (2.29)$$

ここで、沿字の一文字目 (c,w,a) は、各相中の成分 (NAPL 原液、水、空気) を示し、次の二文字 (cc,cw,ca) は相 (NAPL 原液相、水相、空気相) を示す。また最終の S は基準状態に換算した体積である事を示す。以上から、各相において R と α は以下の関係で示される。

$$\alpha_p = 1 + R_p \quad (2.30)$$

地下水相中の溶存成分、空気相中の揮発汚染物質は、それぞれの相の流動に伴う移流と Fick の第2法則に従う拡散によって移動すると考える。また、数値解析上は、拡散係数を方向ごとに与えることで、溶存成分、揮発成分の移動に伴う機械的分散と分子拡散を1項にまとめて表現する。

ここで、水、空気、NAPL 原液、溶存物質、揮発物質の5成分に対しての物質収支式を、コントロールボリュームで積分した連続式および拡張 Darcy 則より導出する。

$$\int_v \nabla \cdot \left(\frac{k k_{rcw}}{\mu_{cw} B_{cw}} (\nabla \Psi_{cw}) \right) dv + \int_v \nabla \cdot \left(\frac{k k_{rcc}}{\mu_{cc} B_{cc}} (\nabla \Psi_{cc}) \right) dv - q_S^{cw} - q_S^{cc} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{V \phi S_{cw}}{B_{cw}} + \frac{V \phi S_{cc}}{B_{cc}} \right) \quad (2.31)$$

$$\int_v \nabla \cdot \left(\frac{k k_{rca}}{\mu_{ca} B_{ca}} (\nabla \Psi_{ca}) \right) dv - q_S^{ca} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{V \phi S_{ca}}{B_{ca}} \right) \quad (2.32)$$

$$\int_v \nabla \cdot \left(\frac{k k_{rcc} R_{cc}}{\mu_{cc} B_{cc}} (\nabla \Psi_{cc}) \right) dv - u_{cS,cc}^{cc-cw} - u_{cS,cc}^{cc-ca} - u_{cS}^{cc-r} - q_S^{cc} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{V \phi S_{cc} R_{cc}}{B_{cc}} \right) \quad (2.33)$$

$$\int_v \nabla \cdot \left(\frac{k k_{rcw} R_{cw}}{\mu_{cw} B_{cw}} (\nabla \Psi_{cw}) \right) dv + \int_v \nabla \cdot \left(D_{cw} \nabla \left(\frac{R_{cw}}{\alpha_{cw}} \right) \right) dv + u_{cS,cw}^{cc-cw} + u_{cS,cw}^{ca-cw} - u_{cS}^{cw-r} - R_{cw} q_S^{cw} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{V \phi S_{cw} R_{cw}}{B_{cw}} \right) \quad (2.34)$$

$$\int_v \nabla \cdot \left(\frac{k k_{rca} R_{ca}}{\mu_{ca} B_{ca}} (\nabla \Psi_{ca}) \right) dv + \int_v \nabla \cdot \left(D_{ca} \nabla \left(\frac{R_{ca}}{\alpha_{ca}} \right) \right) dv + u_{cS,ca}^{cc-ca} - u_{cS,ca}^{ca-cw} - u_{cS}^{ca-r} - R_{ca} q_S^{ca} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{V \phi S_{ca} R_{ca}}{B_{ca}} \right) \quad (2.35)$$

それぞれの式中の Ψ は各相のポテンシャル、 k は浸透率、 k_r は相対浸透率、 μ は粘性係数、 B は容積係数、 S は飽和度、 D は分散係数を示す。また R および α は図 2.2 で示した混合比である。添字 cw は地下水相、 cc は汚染物質相、 ca は空気相を意味する。 q は流入流出項であり、上添字は相、下添字の S は基準状態を示す。 u は相間汚染物質移動量であり、 $cc-cw, ca-cw, cc-ca$ は、それぞれ移動元と移動先の相を示すインデックスであり、下沿え字の cS は基準状態の NAPL を示し、次の cc, cw, ca は相を示す。相間移動のモデル化については、次節で詳しく述べる。 $u_{cS}^{p-r}, (p=cc, cw, ca)$ は、地下水あるいは空気相から固相に吸着する量を示す。式 (2.31)~(2.33) は、それぞれ水、空気、純粋汚染物質の物質収支 (基準状態での体積収支) を示す流動方程式であり、通常が多相流動方程式に対応する。また、式 (2.34) および式 (2.35) は、地下水相および空気相中に混合した物質の流動を示し、いわゆる移流分散方程式に対応する。それぞれ左辺第 1 項が移流項、第 2 項が分散項に相当する。容積係数 B は、一般的には基準状態と地下の圧力状態における同一質量の流体が占める体積比であるが、ここでは、濃度で換算した以下の関係式を用いる。

$$B_{cw} = \frac{V_{cw} R}{V_{wcw} S} = \frac{(V_{wcw} S + V_{ccw} S)}{V_{wcw} S} \cdot \frac{V_{cw} R}{(V_{wcw} S + V_{ccw} S)} = (1 + R_{cw}) \frac{V_{cw} R}{(V_{wcw} S + V_{ccw} S)} \quad (2.36)$$

$$B_{cc} = \frac{V_{ccR}}{(V_{cccS} + V_{ccwS})} \quad (2.37)$$

$$B_{ca} = (1 + R_{ca}) \frac{V_{caR}}{(V_{acaS} + V_{ccaS})} = (1 + R_{ca}) \frac{P_{ref}}{P_{ca}} \quad (2.38)$$

ここで、 P_{ref} は基準圧力、 P_{ca} は空気相の全圧である。以上の基礎方程式における未知数は、 $(\Psi_{cw}, \Psi_{ca}, \Psi_{cc}, S_{cw}, S_{ca}, S_{cc}, R_{cw}, R_{ca}, R_{cc})$ の9種類であり、方程式の数を上回っている。ここで、各相のポテンシャルは、各相の圧力(P)と深度から求められ、各相の飽和度の和は1であることから、以下の4種類の補助方程式が導かれる。

$$\Psi_{cw} = P_{cw} - \rho_{cw}RgZ = P_{cc} - P_{c,cw} - \rho_{cw}RgZ \quad (2.39)$$

$$\Psi_{cc} = P_{cc} - \rho_{cc}RgZ \quad (2.40)$$

$$\Psi_{ca} = P_{ca} - \rho_{ca}RgZ = P_{cc} + P_{c,ca} - \rho_{ca}RgZ \quad (2.41)$$

$$S_{cw} + S_{cc} + S_{ca} = 1 \quad (2.42)$$

$P_{c,cw}$ は汚染物質相と地下水相の間の毛管圧力、 $P_{c,ca}$ は、空気相と汚染物質相の間の毛管圧力、 Z は深度(下向き+)である。なお、各相の密度 ρ_{pR} ($p=cw, cc, ca$) は、各相の地下における密度であり、それぞれ各時点での圧力、濃度より計算される。

以上の式(2.39)～(2.42)を基礎方程式に代入することにより、基礎方程式は、以下の5式となる。

$$\begin{aligned} & \int_v \nabla \cdot \left(\frac{kk_{rcw}}{\mu_{cw}B_{cw}} (\nabla P_{cc} - P_{c,cw} - \rho_{cw}RgZ) \right) dv \\ & + \int_v \nabla \cdot \left(\frac{kk_{rcc}}{\mu_{cc}B_{cc}} (\nabla P_{cc} - \rho_{cc}RgZ) \right) dv \\ -q_S^{cw} - q_S^{cc} &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{V\phi S_{cw}}{B_{cw}} + \frac{V\phi(1 - S_{cw} - S_{ca})}{B_{cc}} \right) \end{aligned} \quad (2.43)$$

$$\int_v \nabla \cdot \left(\frac{kk_{rca}}{\mu_{ca}B_{ca}} (\nabla P_{cc} + P_{c,ca} - \rho_{ca}RgZ) \right) dv - q_S^{ca} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{V\phi S_{ca}}{B_{ca}} \right) \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned} & \int_v \nabla \cdot \left(\frac{kk_{rcc}R_{cc}}{\mu_{cc}B_{cc}} (\nabla P_{cc} - \rho_{cc}RgZ) \right) dv \\ -u_{cS,cc}^{cc-cw} - u_{cS,cc}^{cc-ca} - u_{cS}^{cc-r} - q_S^{cc} &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{V\phi(1 - S_{cw} - S_{ca})R_{cc}}{B_{cc}} \right) \end{aligned} \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned}
& \int_v \nabla \cdot \left(\frac{k k_{rcw} R_{cw}}{\mu_{cw} B_{cw}} (\nabla P_{cc} - P_{c,cw} - \rho_{cw} R g Z) \right) dv \\
& + \int_v \nabla \cdot \left(\nabla D_{cw} \left(\frac{R_{cw}}{1 + R_{cw}} \right) \right) dv \\
& + u_{cS,cw}^{cc-cw} + u_{cS,cw}^{cw-ca} - u_{cS}^{cw-r} - R_{cw} q_S^{cw} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{V \phi S_{cw} R_{cw}}{B_{cw}} \right) \quad (2.46)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int_v \nabla \cdot \left(\frac{k k_{rca} R_{ca}}{\mu_{ca} B_{ca}} (\nabla \Psi_{ca}) \right) dv \\
& + \int_v \nabla \cdot \left(D_{ca} \nabla \left(\frac{R_{ca}}{1 + R_{ca}} \right) \right) dv \\
& + u_{cS,ca}^{ca-cc} + u_{cS,ca}^{ca-cw} - u_{cS}^{ca-r} - R_{ca} q_S^{ca} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{V \phi S_{ca} R_{ca}}{B_{ca}} \right) \quad (2.47)
\end{aligned}$$

ここで、汚染物質相内の汚染物質濃度 R_{cc} は、例えば水分が存在しない場合には ∞ であり、仮想的に非常に大きな値で一定と考えることができる。従って、解析における未知数は、 $(P_{cc}, S_{cw}, S_{ca}, R_{cw}, R_{ca})$ の5個になり、式(2.43)～(2.47)の5式で解く事が可能となる。

相対浸透率に関しては、油層工学分野等で用いられている方法を用い、2相系の相対浸透率から3相系の相対浸透率を計算した。入力する相対浸透率は、地下水相－汚染物質相の2相系相対浸透率 $(k_{cw}^{WC}(S_w), k_{cc}^{WC}(S_w))$ と、空気相－液相の2相系相対浸透率 $(k_l^{GL}(S_g), k_g^{GL}(S_g))$ であり、例として汚染物質相の相対浸透率は以下の式で計算される。

$$k_{rcc} = k_{ccr}^{WC} \left(\left(\frac{k_{cc}^{WC}}{k_{ccr}^{WC}} + k_{cw}^{WC} \right) \left(\frac{k_{cc}^{GL}}{k_{ccr}^{WC}} + k_g^{GL} \right) - (k_{cw}^{WC} + k_g^{GL}) \right) \quad (2.48)$$

ここで、 k_{ccr}^{WC} は、地下水－汚染物質相の2相系における残留水飽和率 S_{wr} における、汚染物質相の相対浸透率である。

本研究における揮発を含む定式化においては、揮発、溶解により各相の飽和率が残留飽和率以下となることもあり得るが、その場合の相対浸透率は、残留飽和率における値と等しいと仮定した。

2.4 溶解・揮発現象のモデル化

2.2.3に述べたように、最近の研究において溶解、揮発等の現象は、相平衡モデルあるいは相境界面を境界条件とした拡散モデルを用いたものが主流である。しかしながら、有限の体積を持つコントロールボリュームを一単位として行う数値解析の場合、コントロールボリューム内での相間物質移動を数値解析に組み込む必要がある。そこで、本研究では、前節に示したように基本方程式内に、汚染物質が相間を移動する項を導入している。ここで考慮している現象は、具体的には、汚染物質の地下水への溶解(式(2.45)および式(2.46)中の $u_{cS,cc}^{cc-cw}, u_{cS,cw}^{cc-cw}$)、汚染物質の不飽和帯中の空気相へ

の揮発（式 (2.45) および (2.47) 中の $u_{cS,cc}^{cc-ca}, u_{cS,ca}^{cc-ca}$ 、揮発汚染物質の気相、水相界面での空気中から地下水中への溶解（式 (2.47) 中の $u_{cS,ca}^{ca-cw}, u_{cS,cw}^{ca-cw}$ ）である。実際に地下で生じている現象は、その他に地下水の蒸発、汚染物質の化学反応による変質、分解等が考えられるが、本研究では簡略化のため取り上げていない。しかしながらそれらの作用は同様のモデルで構成が可能と考えられる。

2.4.1 汚染物質の地下水への溶解に関するモデル化

本研究では、汚染物質の溶解に対して、非定常拡散モデルを用いる。解析のコントロールボリューム内において、図-2.3に示すような局所的な汚染物質相と地下水相の接触を考慮した上で、汚染物質相と液相の境界面を飽和溶解度の境界とし、Higbieの浸透説（平岡，田中 1996）に基づく地下水相中での拡散を考慮したモデルを適用する。

拡散プロセスを1次元的なものと考え、Fickの第2法則による濃度変化は、濃度 C (kg/kg) として以下の式で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{dcw} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.49)$$

ただし、 D_{dcw} は、地下水相内における溶解に関する拡散係数であり、溶解を濃度差による拡散と考えれば、ほぼ水相内での分子拡散係数と等しいと考えられる。

式 (2.49) において境界条件として、座標 0 としての相界面および無限遠をとり、 $C(x(>0), 0) = C_{cw}$, $C(0, t) = C_{sat}$, $C(\infty, t) = C_{cw}$ と考える。ただし、無限遠の境界は、コントロールボリューム内の十分遠方と考える。ここで、濃度 C_{cw} は重量濃度であるため、基本方程式中の R_{cw} とは以下の関係で表される。

$$C_{cw} = \frac{\rho_{cc,cw} R_{cw}}{\rho_w + \rho_{cc,cw} R_{cw}} \quad (2.50)$$

ここで、 $\rho_{cc,cw}$ は液体状での NAPL の密度、 ρ_w は水の密度である。地下水相あるいは汚染物質相が流動する場合には、コントロールボリューム内の地下水相の溶存汚染物質濃度は流動によって変化する。従って解析においては $x = \infty$ における境界条件はタイムステップごとに更新する。以上の条件で式 (2.49) の解析解として以下の解が得られる。

$$\frac{C - C_{cw}}{C_{sat} - C_{cw}} = \operatorname{erfc} \left(\frac{2\sqrt{D_{dcw}t}}{x} \right) \quad (2.51)$$

また、時間 Δt 間に NAPL と地下水の接触面積 A^{cc-cw} を通過して相間を移動する平均拡散速度 $u_{cS,cw}^{cc-cw}$ は、以下のようになる。

$$u_{cS,cw}^{cc-cw} = 2A^{cc-cw} \sqrt{\frac{D_{dcw}}{\pi \Delta t}} (C_{sat} - C_{cw}) \quad (2.52)$$

ここで、NAPLと地下水との接触面積 A^{cc-cw} は、各相の存在形態によって決定される。実際には、Hung *et al.*, (1998) による多孔質媒体内での液滴生成実験でも示されているように、多孔質媒体内では、NAPLは微小な液滴に分割され、不飽和帯では空気、飽和帯では地下水と混合しているものと考えられる。しかしながら、一次近似として、NAPLがまとまった滴状の形態で移動すると仮定した場合、NAPLと地下水との接触面積はNAPL体積の2/3乗に比例すると想定され、平坦な液面を形成する場合には、接触面積は飽和度と無関係となることが想定される。

ここでは、コントロールボリューム内におけるNAPL、地下水、空気の存在状態を図-2.4に示したように想定した。この図中では、NAPLと地下水の接触面積 A^{cc-cw} は、NAPLの体積、および空気と地下水の体積比率によって、以下のように示される。

$$A_{cc-cw} = \lambda \phi (V(1 - S_{cw} - S_{ca}))^{\gamma_1} \left(\frac{S_{cw}}{S_{cw} + S_{ca}} \right)^{\gamma_2} \quad (2.53)$$

ただし、 V はコントロールボリュームの体積、 γ_1 は、汚染物質相の存在形態による係数であり、例えば滴上の場合には $\gamma_1 = 2/3$ と考えられる。また、 γ_2 は、汚染物質相の地下水相、空気相への分配に起因する係数であり、図-2.4に示した場合においては $\gamma_2 = 1.0$ と想定されるが、原位置あるいは室内実験の状況によって随時変化させる。

また、 λ は相界面の接触面積に関する補正係数（エンジニアリングファクター）であり、原液が不規則形状でいくつかに分離して存在するかまとまっているか、などの状況に対応するものである。もしNAPLが多数に分離して存在しているとすれば、接触面積は大きくなり得る。計算上は格子内部の原液分布まで考えることは不可能であるので、状況に応じて人間が考えねばならない値である。実験などの場合には、条件によってある程度見積もりが可能なものと考えられる。

従って、時間 Δt 間での溶解による移動量は、以下の式で示される。

$$u_{cS,cw}^{cc-cw} = 2\lambda \phi (V(1 - S_{cw} - S_{ca}))^{\gamma_1} \left(\frac{S_{cw}}{S_{cw} + S_{ca}} \right)^{\gamma_2} \sqrt{\frac{D_{dcw}}{\pi \Delta t}} (C_{sat} - C_{cw}) \quad (2.54)$$

以上の式で表される量が汚染物質相より消滅し、地下水相中に生成される。溶解の場合は、汚染物質相、地下水相ともに液体であるため、両相における汚染物質の減少、増加量は等しく、 $u_{cS,cc}^{cc-cw}$ は $u_{cS,cw}^{cc-cw}$ と一致する。

2.4.2 汚染物質から空気への揮発現象のモデル化

本研究においては、揮発現象に対しても溶解と同様の一次元拡散モデルを適用した (Itoh *et al.*, 2000)。これは、最近の研究における Jury *et al.*, (1990) のモデル化と類似の方法と言える。ただし、Jury *et al.*, (1990) は領域全体に解析解を用いたものである。

揮発現象における拡散モデルは溶解と同様と考える。ここでは気相と NAPL 原液相の界面気相側に飽和濃度の境界を設定し、気相内での 1 次元拡散による気相の濃度上昇をモデル化した。

気相における飽和濃度は、気相の圧力によって変化する。汚染物質の飽和蒸気圧を P_{sat} 、気相圧力を $P_{ca}(=P_{cc}+P_{c,ca})$ とすると、飽和状態における濃度 $C_{ca,sat}$ は以下の式で表される。

$$C_{ca,sat} = \frac{P_{sat}}{P_{ca}} = \frac{P_{sat}}{P_{cc} + P_{c,ca}} \quad (2.55)$$

汚染物質相と気相の接触面積に関しては、図-2.4 で示した方法によりモデル化すると、

$$A_{cc-ca} = \lambda \phi (V(1 - S_{cw} - S_{ca}))^{\gamma_1} \left(\frac{S_{ca}}{S_{cw} + S_{ca}} \right)^{\gamma_2} \quad (2.56)$$

故に、1 タイムステップ、時間 Δt 間での気相内での揮発による平均拡散速度は、以下の式で表される。ただし、境界条件は溶解の場合と同様に考える。

$$u_{cS,ca}^{cc-ca} = 2\lambda \phi (V(1 - S_{cw} - S_{ca}))^{\gamma_1} \left(\frac{S_{ca}}{S_{cw} + S_{ca}} \right)^{\gamma_2} \sqrt{\frac{D_{vca}}{\pi \Delta t}} \left(\frac{P_{sat}}{P_{cc} + P_{c,ca}} - C_{ca} \right) \quad (2.57)$$

ただし、 D_{vca} は、気相における揮発に関する拡散係数であり、ほぼ気相内における分子拡散係数と等しいと考えられる。式 (2.57) で示した移動速度は気相におけるものであり、液体である汚染物質相中における消失体積は液体中の値に変換することで求められる。

本定式化の条件として、濃度が希薄でありかつ圧力もほぼ大気圧に近い状態を仮定すると、気相における体積 $u_{cS,ca}^{cc-ca}$ 中に存在する分子のモル数 n は、理想気体の状態方程式より式 (2.58) のように求められる。ただし、気相中の汚染物質の分圧は、気相と汚染物質相の境界では飽和蒸気圧と考える

$$n = \frac{P_{sat} u_{cS,ca}^{cc-ca}}{RT} \quad (2.58)$$

ただし、 R : 気体定数、 T : 絶対温度である。このモル数における汚染物質の基準状態における体積は、分子量 M 、NAPL 原液の密度 ρ_{cc} として、

$$u_{cS,cc}^{cc-ca} = \frac{nM}{\rho_{cc}} = \frac{MP_{sat} u_{cS,ca}^{cc-ca}}{\rho_{cc} RT} \quad (2.59)$$

となる。

従って、時間 Δt あたりに汚染物質相から揮発によって失われる速度は、

$$u_{cS,cc}^{cc-ca} = 2\lambda\phi(V(1 - S_{cw} - S_{ca}))^{\gamma_1} \left(\frac{S_{ca}}{S_{cw} + S_{ca}} \right)^{\gamma_2} \frac{MP_{sat}}{\rho_{cc}RT} \sqrt{\frac{D_{vca}}{\pi\Delta t}} \left(\frac{P_{sat}}{P_{cc} + P_{c,ca}} - C_{ca} \right) \quad (2.60)$$

によって計算される。上式中の $\frac{MP_{sat}}{\rho_{cc}RT}$ が、相変化による体積変化係数となる。

2.4.3 空気中の汚染物質の地下水相への溶解に関するモデル化

不飽和帯における揮発によって気相中に汚染物質が存在する状態において、汚染物質が溶存しない地下水が空気と接した場合、気相から地下水相への汚染物質の溶解が生じる。ここで、空気中の汚染物質の地下水間の移動は、気相－地下水相境界の地下水相側での拡散モデルと考える。

ここでは、拡散の解析解における境界条件である気相－地下水相境界の地下水相側の体積濃度 ($C_{cw,b}$) を、Henry の法則によって以下のように設定する。

$$C_{cw,b} = HP_{ca}C_{ca} = H(P_{cc} + P_{c,ca})C_{ca} \quad (2.61)$$

ここで、H は Henry 定数の逆数である。

これから、揮発モデルと同様の境界条件を考慮すると、時間 Δt 間において、接触面積 A^{ca-cw} を通過する地下水相中の平均移動速度は、以下の式で示される。

$$u_{cS,ca}^{ca-cw} = 2A^{ca-cw}\lambda\sqrt{\frac{D_{dcw}}{\pi\Delta t}} (H(P_{cc} + P_{c,ca})C_{ca} - C_{cw}) \quad (2.62)$$

また、例えば不飽和帯中を地下水が滴状に浸透することを想定すると、気相と地下水相の接触面積 A^{ca-cw} は以下のように考えられる。

$$A^{ca-cw} = \lambda(VS_{cw})^{\gamma_1} \quad (2.63)$$

式 (2.62) で示した体積は地下水相中に生じる量であるため、気相から消失する量に換算するためには、揮発における換算と逆の換算を行い、

$$u_{cS,cw}^{ca-cw} = 2A^{ca-cw}\lambda\frac{\rho_cRT}{M}\sqrt{\frac{D_{dcw}}{\pi\Delta t}} (H(P_{cc} + P_{c,ca})C_{ca} - C_{cw}) \quad (2.64)$$

を得る。

ここでモデル化したそれぞれの相間移動量を、基礎方程式である、式 (2.43)～(2.47) に代入し、相間の移動を含んだ基礎方程式が完成する。ここで得られた相間移動速度に関しても、未知数である圧力、飽和度、濃度の関数となっているため、Newton 法による繰り返し計算が必要となる。

2.5 揮発に関する室内実験および数値実験

1990年代に入り、クロシン等の石油系物質による土壌・地下水汚染の問題が顕在化するに従い、砂などの地盤構成材料中での揮発現象に関していくつかの実験的研究が行われている(例えば、Galín *et al.*, (1990), Fine & Yaron (1993), Jarsjö *et al.*, (1993))。これらの例は、クロシンを用いたものであるが、クロシンは本来数種類の炭化水素の混合物であるため、蒸気圧等の物性が明確ではない。本論文ではより物性が明確であるエチルアルコールを用いて、揮発現象の時間依存性に関するバッチ実験を行った。また、汚染物質の流動現象と揮発現象を模式的に把握するために、2次元モデルを用いた揮発実験を実施した。

2.5.1 揮発現象の時間依存性に関する室内試験

前述したように、揮発現象に関する室内実験に関してはいくつかの事例が報告されている(例えば、Galín *et al.*, (1990), Fine & Yaron (1993), Jarsjö *et al.*, (1993))。

これらの例は、クロシンを用いたものであるが、クロシンは本来数種類の炭化水素の混合物であるため、蒸気圧等の物性が明確ではない。本論文では、上述した非定常揮発現象を含んだ解析手法の適用性を室内実験によって検討するために、揮発性を有し物性が明確であるエチルアルコールを用いて、揮発現象の時間依存性に関する実験を行った。ここで、エチルアルコールは水に対して溶解度が高いため、3相状態においてはNAPLとは異なる挙動を示すが、本実験では水を含まない2相状態であるため擬似的な揮発性物質としては適当と考えられる。

実験の目的 室内実験は、浸透率、毛管圧力等のパラメータが異なる多孔質媒体内における揮発性物質の経時的な揮発、拡散状況を把握することを目的として実施した。また、実験データを用いて、拡散型非定常揮発モデルを導入した多相流動解析手法の適用性を別途確認する。

実験装置および方法

1. サンプルの選択

揮発に関する1次元室内実験は、透水性、間隙率が異なる2種類の多孔質媒体として、豊浦標準砂、Berea 砂岩を対象とした。この2種類の材料に関しては、既往の研究によって多相流動パラメータとしての相対浸透率、毛管圧力に関して代表的なデータが得られている。また、豊浦標準砂は50%粒径が0.18mmで粒度あるいは間隙径が均質に近い材料であるのに対し、Berea 砂岩は0.001mmから0.1mmの範囲の間隙径分布を持ち、浸透率も数オーダー異なる。

また、揮発性物質としては、密度、粘性係数、蒸気圧が既知で、かつ空気中の拡散係数に関しても既往報告データが存在するという理由でエチルアルコールを用いた。本論文で特に問題としている汚染物質は難溶・揮発性物質であり、エチルアルコールは水への溶解度が高いためそれらの対象には該当しない。しかしながら、本室内実験においては乾燥状態の多孔質媒体とエチルアルコールを用いるため、エチルアルコールと空気の接触面からの揮発のみが生じる条件下の実験

である。従って、サンプル内に存在する相としては、揮発性の液相と空気の2相となる。また、エチルアルコールの蒸気圧は20℃で44Torrであり、世界的に問題となっているトリクロロエチレン(同蒸気圧60Torr)、テトラクロロエチレン(20Torr)(それぞれ、(財)化学物質評価研究機構,1997)と比較的近い。そのため、エチルアルコールはこれらの対象物質と、揮発に関しては同様の挙動を示す事が期待される。

エチルアルコールの空気中での拡散係数に関しては、例えば25℃における空気中への拡散係数の値として、1981年版理科年表では0℃で $6.86 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ という値が報告されている。一方、Reid *et. al.*, (1958)では温度40℃で $1.45 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ が実験値として示されている。低圧下で気体中の拡散係数が絶対温度の3/2乗に比例するという関係を用いると、25℃における拡散係数はそれぞれ $7.8 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ および $1.35 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ となり、既往報告においても文献によるばらつきが大きい値である。ここでは、空気中での一次元的な拡散実験を行い、エチルアルコールの空気中への拡散係数を別途算出した。

2. サンプルの調整および計測手順

各ケースにおける実験条件を模式図として図-2.5に示す。以下に、各ケースについてサンプル調整方法および計測手順を示す。

● エチルアルコールの空気中における拡散実験

エチルアルコールの空気中における拡散実験は、内径40mm、深さ51mmのガラス製ビーカー中にエチルアルコール20cm³(底面からの初期液面高さ16mm)を静置した状態で実施した。これによって、エチルアルコール界面からビーカー上面まで、揮発したエチルアルコールが拡散する距離は、初期状態では35mmであり、揮発が進行するに連れ拡散距離が長くなる。Torrの境膜浸透説によれば、拡散による移動量は、拡散距離の-1乗に比例することが知られているため、あらかじめ十分な拡散距離を確保する事により、実験における液面低下(拡散距離増大)の影響が緩和される事が期待できる。

ここでは、エチルアルコールの温度を一定に保つために、同一条件の3試料を容積15,000cm³の水槽内に固定し、誤差1℃のサーモスタットによって水温を25℃に保った。水槽全体は十分な広さを持つ室内に静置した。エチルアルコールの空気中における拡散係数を求めるためには、揮発したエチルアルコールの拡散による移動速度を求める必要がある。ここでは、液相エチルアルコールと空気の界面は常に飽和していると仮定し、液相が揮発によって消失する量が空気中を移動したものと考えた。そのため、一定時間ごとに水槽内からサンプルを取りだし、30秒間で重量を計測することで液相の消失量の計測を行った。重量は分解能0.01gの電子天秤を用いた計測した。ただし、重量計測時には一旦水槽からサンプルを取り出し、移動させる必要があるため、ビーカー内における空気中の濃度分布には乱れが生じる可能性が有る。

● エチルアルコールの標準砂中での揮発実験

豊浦標準砂+エチルアルコールのサンプルは、内径40mm、深さ51mmのガラス製ビーカー中に上面まで豊浦標準砂を充填したサンプルを用いた。エ

チルアルコールによる揮発実験を行う前に、あらかじめ同等の容器を用いて豊浦標準砂を水で飽和させ、乾燥状態との重量差から、揮発実験と同じ粒子のパッキング状態での間隙率を計測した。その結果として、揮発実験の条件下における間隙率は0.48という結果を得た。サンプル調整手順は以下の通りである。

- 1) ビーカーの容積と間隙率から計算された空隙体積 (30.7cm^3) のエチルアルコールをあらかじめビーカー内に準備する。
- 2) エチルアルコールを入れたビーカーに対し、上面から標準砂を落下させて充填する。標準砂充填後に上面がエチルアルコールで濡れている状況を確認する。

標準砂の充填あるいは飽和に関しては、本実験では、あらかじめビーカー中に静置したエチルアルコールに対し、標準砂を落下させて充填、飽和させ、余剰エチルアルコールを廃棄する方法を採用したが、標準砂試料が完全に飽和状態であることが確認できていない。今後は専用の定水位装置によって、乾燥状態の標準砂下面からエチルアルコールを飽和させる方法を取るべきであろう。

標準砂中の揮発実験は、同一条件で作成した3サンプルを十分な広さをもつ室内で室温中に放置し、一定時間ごとに重量測定を行った。実験室内の昼間における平均気温は 30°C であった。また、実験実施時期（夏季）における外気温の昼夜変動は約 7°C である。しかしながら、実験を実施した場所は比較的気密性が高く、直射日光の影響を受けないため、室温は比較的安定していると考えられる。外気温変動の影響が拡散係数変化に影響し、実験が外気温変動の影響を受けると考えても、拡散係数は絶対温度の $3/2$ 乗に比例することから、拡散係数の1日以内での変動は、1日の気温が $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ の範囲で変動すると考えて、5%程度である。拡散による移動速度は Higbie の浸透説では拡散係数/時間の $1/2$ 乗に比例し、Torr の境膜浸透説では拡散係数に比例することから、外気温変動が拡散速度に与える影響は、3%~5%程度であることが推定される。室温中に放置することによって、以上の気温変動の影響は受けるものの、水槽から取り出す際の擾乱は避けられる。ここでは、気温変動の影響は上記のように小さいものと判断し、室温放置条件での実験を行った。

● エチルアルコールの Berea 砂岩中での揮発実験

Berea 砂岩は、あらかじめ室内透水試験を実施したコアを恒温槽で乾燥させたものを用いた。サンプルのサイズは、内径 40mm, 高さ 70mm である。標準砂からの揮発実験と同様に、サンプル上面のみを開放とするために、以下の手順で調整を行った。

- 1) サンプルをあらかじめシリコンを少量入れたプラスチック容器内に静置し、底面および側面をシリコンでコーティングした。コーティング後にシリコン内の脱気のためにデシケータと真空ポンプで1時間程度真空脱気を行った。
- 2) シリコン固化に必要な24時間経過後に、サンプル全体をエチルアルコー

ル中に沈め、デシケーターと真空ポンプを用い、24時間真空脱気を行った。

3) サンプルから気泡が発生しないことを確認した後に、サンプルを十分な広さを持つ室内において室温下に放置し、一定時間ごとにサンプル重量の計測を行った。

エチルアルコール内での脱気前後のサンプル重量差は、13.9g、30℃の室温条件下におけるエチルアルコール密度は 0.78g/cm^3 であることから、真空脱気によってサンプル中に浸透したエチルアルコールは 17.8cm^3 であった。同一ブロックから採取したサンプルにおいて実施した間隙率測定の結果、サンプルの間隙率代表値が20%程度であることから、真空脱気によってサンプルはほぼ100%飽和していることが推定された。また、外気温変動の影響に関しては、標準砂と同様に考えた上で、計測結果に従い同様の考察を行った。

次に、人工多孔質材料(直径50mm、厚さ5mm)をエチルアルコールで飽和させ、シャーレ上において室温(25℃)で放置し、定期的に重量の観測を行った。人工多孔質材料の間隙率は別途測定の結果より0.5であり、透水係数は $1.3 \times 10^{-2}\text{cm/s}$ である。それぞれのケースにおける実験の模式図および写真を図-2.5に示す。

最後に、異なる揮発性物質による実験として、標準砂からの揮発実験と同一サイズのビーカーに、アセトンで飽和させた標準砂を充填した上で、25℃のウォーターバス中に静置し重量変化を定期的に計測することで揮発量の経時変化を計測した。

実験結果および考察 ここでは、エチルアルコールの経時的な揮発量を無次元的に評価するために、揮発率として実験開始時のサンプル内エチルアルコール重量に対して揮発、消失したエチルアルコール重量の比を定義した。

- エチルアルコール液面からの揮発実験

エチルアルコールの空気中における拡散係数算出のための、ビーカー内のエチルアルコール液面からの揮発実験結果として揮発率の経時変化を図-2.6に示す。重量計測の誤差を、分解能の10倍である0.1gと仮定すると、揮発率は約0.01の誤差を含むと推定される。

実験において計測されたエチルアルコール揮発率は時間とともに増加している。ここで、揮発率の時間微分を揮発速度として定義し、液面位置の低下状況と揮発速度の関係を表すために、揮発率と揮発速度の関係を図-2.7に示す。これから液面の低下に従い揮発速度は徐々に低下している事が分る。これは、揮発したエチルアルコールが容器外に放出されるまでの拡散による移動距離が液面低下によって長くなったためと考えられる。

- 標準砂からの揮発実験

次に、標準砂からのエチルアルコール揮発実験におけるエチルアルコールの揮発率経時変化を図-2.8に示す。エチルアルコール液面からのケースと同様に、重量計測誤差から揮発率の誤差を推定すると、揮発率の誤差は約0.004と見積もられる。また、揮発率と揮発速度の関係を図-2.9に示す。揮発速度は、実験開始直後の段階で急激に低下し、その後、エチルアルコール全体の約20%～

80%が揮発する段階ではわずかな低下傾向にあり、80%が揮発した段階で再度急激に低下する。計測結果には、主に外気温変動の影響の可能性もある変動が見られるが、サンプル内のエチルアルコールが完全に揮発するまでの揮発速度変化と比較すると十分に小さい変動幅であると考えられる。

- Berea 砂岩からの揮発実験

Berea 砂岩におけるエチルアルコール揮発率経時変化を図－2.10に示す。標準砂を用いた実験においては、ほぼ全量が揮発、消失するのに要する時間がほぼ70時間であったことと比較し、Berea 砂岩においては、100時間を経過しても全体の45%程度が揮発するのみである。揮発率と揮発速度の関係を図－2.11に示す。

特徴としては、揮発率の上昇、すなわちサンプル内のエチルアルコールの減少に従い、揮発速度が連続的に低下していることあげられる。Berea 砂岩からの揮発実験においても、外気温変動の影響と考えられる揮発速度の変動が見られるが、全体の揮発速度減少傾向から見ると影響は小さい。

- 人工多孔質媒体からの揮発実験

人工多孔質材料におけるアルコール飽和度の経時変化を図－2.12に示す。人工多孔質材料の場合は、サンプルサイズが小さいこともあり、飽和後約500分においてほぼ全量が揮発する。揮発速度は、豊浦標準砂の場合と同様に、アルコール飽和度が0.1程度から減速される。

- 標準砂からのアセトンの揮発実験

標準砂からのアセトンの揮発実験の計測データを図－2.13に示す。アセトンの揮発実験結果は標準砂からのエチルアルコール揮発実験と同様の傾向を示すが、約10時間で全体の90%以上のアセトンが揮発、消失し、揮発の速度に関しては大きな違いが見られる。

- 一次元揮発実験結果に対する考察

揮発重量速度として、1時間あたりにサンプル上面 1cm^2 から揮発したエチルアルコール重量を計算し、自由表面、標準砂、Berea 砂岩における揮発率との関係をまとめて図－2.14に示す。

一般に、多孔質媒体内での拡散現象では、間隙率および屈曲度の影響から見かけ上の拡散速度は空気中の値と比較して小さくなる。しかしながら、標準砂からの揮発実験の結果は、エチルアルコール液面からの揮発実験と比較して全体的に揮発速度が大きく、加えて揮発率が0.3から0.8の範囲にわたって揮発速度がほぼ一定に近い状況を示している。これは、Jarsjö *et al.*, (1993)におけるケロシンを用いた実験とも整合する。この理由として、Jarsjö *et al.*, (1993)では、揮発性物質が粒子表面へ吸着し、そこから揮発するために、空気との接触面積が粒子表面積によって支配されているというモデルを想定しているが、本論文では、標準砂の毛管圧力の影響によるエチルアルコールの上昇の影響が大きいものと考えている。

その理由としては、第一にエチルアルコール液面からの揮発実験では、液面低下に従い揮発速度が徐々に低下していることから、揮発速度は液面の位置に依存していると考えられる。一方、標準砂からの揮発実験では、エチルアルコール総量の約 80 標準砂内に残留しているエチルアルコールの量が約 20 もし、この結果が、Jarsjö *et al.*, (1993) で示しているような粒子表面への揮発性液体の付着による接触面積の増大によると考えると、揮発速度が大きい事は説明可能である。

ただし、単に、Jarsjö *et al.*, (1993) のモデルを採用する場合、粒子表面のアルコールも上部から徐々に揮発、拡散し、エチルアルコールと空気の接触面は徐々に低下する。一方、標準砂中の実験結果では、初期段階で揮発速度が大きく低下し、ほぼ揮発速度が一定に近い段階を経て、最終的に揮発速度は再度低下している。液面からの揮発実験では、初期段階の揮発速度低下は同様に現れるが、その後、揮発速度は単調に低下する傾向が認められた。これから、液面が低下するにつれて、揮発速度は単調に減少するという知見が得られた。従って、標準砂内での揮発現象における段階的な揮発速度低下をモデル化すると、揮発速度がほぼ一定の段階では毛管圧力によってエチルアルコールと空気の接触面が、サンプル内の一定の高さに保持され、最終的に毛管圧力によっても保持できなくなった段階で、接触面が徐々に低下するという仮説を立てることができる。一方、粒子表面でのアルコール保持の前提に立つと、揮発速度がほぼ一定になるためには、接触面が低下するにつれて接触面積が増大するというモデルが考えられる。これは、粒子表面からの揮発が一様に生じるのではなく、揮発が進行するに連れて、上部の粒子表面にアルコールが残留するというモデルとなる。しかし、その場合でも、残留したアルコールは上部から揮発し、その際に揮発速度がほぼ一定という現象をモデル化するためには、下部からの液相アルコールの供給を考慮する必要があるため、結局毛細管圧力の影響を無視することはできなくなり、両者ともに類似のモデルとなると考えられる。

また、Berea 砂岩からの揮発実験においては、初期段階における揮発速度はエチルアルコール液面からの揮発実験と比較して大きい、エチルアルコールの揮発率が 15% となった段階で、揮発速度は液面からの速度よりも小さくなる。この現象に対しては、初期段階は液面からの揮発実験と比較してエチルアルコールと空気の界面が上面の開放境界に近い、初期段階では比較的早い揮発速度を示しているが、液面が低下するとエチルアルコールの系外への放出は揮発後の拡散速度に律速されるため、揮発速度が急激に低下するというモデルで説明が可能である。

従って、標準砂の場合と異なり、毛管圧力によってエチルアルコールと空気の界面が一様に一定の高さに保たれているとは考え難い。ただし、一般的に Berea 砂岩の毛管圧力は標準砂と比較して大きいという矛盾が生じる。これに関しては、次章で Berea 砂岩内の揮発と毛管上昇に対するモデルを構築し、議論を行っている。

本実験は、重力に従った流動が生じず、空気と揮発性液体の 2 相系であったため、液体の比重の影響は受けていない。また、液体の毛管圧力は、ほとんど

表面張力で決定され、有機物の場合、表面張力は多くの場合 20~40dyn/cm の範囲に収まり、大きな違いがないことから、エチルアルコールの代替として例えば前出のトリクロロエチレン等を用いた場合でも、全体の傾向としてはほぼ同様の揮発挙動を示す事が予想される。

2.5.2 吸引を含む2次元モデルを用いた実験

ここでは揮発性物質の液相として流動と、気相の吸引による気相の流動を含む断面2次元モデルを用いた実験を実施し、解析手法の適用性検討に対する基礎資料とした。

実験装置および方法 本実験に用いた装置の模式図を図-2.37に示す。容器はアクリル製でサイズは50cm(水平方向)×20cm(鉛直方向)×1cm(奥行き)とした。容器には、粒径1mmのガラスビーズを充填し、上面は開放とした。充填したガラスビーズの体積および充填後の重量、ガラスビーズ固体密度より間隙率を算定すると、0.42となった。本試料の容器右端から1.4cm、深度5.1cmの位置に対し、4.7cm³のエチルアルコールを、シリンジポンプ(HARVARD製)を用い、130秒間一定流量で注入した。サンプルは、容器右端10cm、および左端10cm、深度3cmの位置から100ccの空気を600秒間隔で採取した。エチルアルコール注入位置近傍のサンプリング点をNo.1とし、容器左端近傍のサンプリング点をNo.2とする。

エチルアルコール注入位置に近いNo.1のサンプルは空気中のエチルアルコール濃度が高いため、測定範囲25000ppmの、No.2のサンプルは測定範囲2000ppmのアルコール用ガス検知管を用いて空気中のエチルアルコール濃度を測定した。ガス検知管からの濃度測定は目視による比色計測であるため、明瞭に相違が見られない範囲が計測誤差となる。この実験で用いた2000ppm用の検知管で約50ppm、25000ppm用の検知管で500ppm程度の誤差が見込まれる。

実験結果および考察 No.1およびNo.2の両サンプリング点における空気中のエチルアルコール濃度の経時変化を図-2.38に示す。図中には時間軸に対してサンプリング量も同時に示してある。サンプリングされた空気中の濃度は、前述したように、サンプリングに要した80秒間の濃度の平均値と考えられ、計測誤差も見込まれるため、グラフ中には時間軸、濃度軸ともに誤差範囲を示した。No.1は、エチルアルコール注入点に近い点のため、エチルアルコール注入後の初期段階から濃度が急激に上昇し、その後はほぼ一定値を保っている。またNo.2においてはエチルアルコール注入から30分後に濃度上昇が観測され、濃度は継続的に上昇しているが、濃度上昇の速度は時間とともに緩やかになっている。

注入されたエチルアルコールの流動は、注入直後には下方に流下し、その後は底面に沿って左方に流動する。また、上面が開放されていることから、揮発した空気中のアルコールの拡散は鉛直上方に卓越する。No.2において観測される濃度上昇は注入点側からの水平方向の拡散と、底面上のアルコール流動と揮発、拡散によってもたらされるものと考えられる。また、サンプリングの問題上、計測結果には現れないが、サンプリングによって側方あるいは上面からエチルアルコール濃度が低い空気が、サ

ンプリング点方向に流動する。そのため、サンプリング後では、サンプリング前に比較して濃度は低下していることが予想できる。

装置中を液相エチルアルコールが鉛直あるいは水平方向に移動している段階では、エチルアルコールと空気の境界面の移動によって、気相中のエチルアルコール濃度が変化している。ただし、測定データでは、No.2においても気相中濃度が4200秒以降はほぼ一定となっていることから、この付近で液相の移動が停止していると考えられる。

本実験は小スケールの室内実験であるが、空気中のエチルアルコール濃度の上昇は、注入点周辺だけではなく、注入点から離れた場所においても確認された。

今後の実験方法改善点としては、以下の点があげられる。

- サンプル点が表面からの深度3cmと浅いため、上面からの空気混入の影響が除去しきれない。サンプリング点を、深度方向に多点に配置する事で、より2次元的な濃度分布が把握できるであろう。
- 実際の汚染修復を模擬すると言う意味では、空気の吸引をより連続的にやり、分析用サンプルはその間の一部を用いて行うべきであろう。

2.5.3 室内揮発試験における揮発モデルの妥当性検討

揮発実験におけるエチルアルコールの消失過程は、エチルアルコールの揮発と空気中への拡散速度の2段階の過程によって支配されている。ここでは、本論文で開発した数値解析を用い、室内揮発試験の解析を実施することで、拡散型の揮発モデルの妥当性を検討する。

空気中のエチルアルコール拡散係数の算出 ここでは第一段階として、エチルアルコール液面からの揮発実験結果より、空気中におけるエチルアルコールの拡散係数を算出した。算出方法としては、エチルアルコール液面を飽和濃度、容器上面を濃度0の境界として、有限距離の拡散に関する解析解を適用した。エチルアルコールは空気よりも密度が高いため、厳密には容器上面が密度0の境界となっている保証は無いものの、ここでは、エチルアルコールが速やかに容器側面から下向きに流下し、滞留部分の厚さが十分薄くなるという仮定により、容器上面を濃度0の境界と設定した。

なお、揮発による液面の低下は第一次近似として解析の1タイムステップ終了後に、液面の境界からの拡散量を計算し、それだけの量が揮発したと仮定して液面を陽的に低下させた。空気中の拡散係数としていくつかの値を用いた場合の揮発速度変化を図-2.15に示す。図中には、1982年版理科年表における値を温度補正した値で計算を行った結果も併記している。実験では、前章にも示したように揮発速度が時間とともに徐々に低下している。ここで行った解析においても揮発速度が徐々に低下する状況は再現できている。

本解析では、理科年表の値から換算された値に近い、25℃における拡散係数 $7.0 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ において、ほぼ実験での結果を再現でき、この値は妥当と考えられる。また、拡散係数は理論的に絶対温度の $3/2$ 乗に比例する事が知られているため、標準砂およびBerea砂岩における実験条件である30℃における拡散係数に換算すると $7.18 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ となる。

エチルアルコールの標準砂内での揮発試験 次に、本論文で示した解析手法を標準砂＋エチルアルコールのケースに対して適用した。揮発および拡散を実験の容器スケールで表現するために、解析は格子幅 1mm の 1 次元モデルで実施した。解析の格子分割を図－2.16 に示す。境界条件としては、下面は No-flow 条件、上面は、自由表面からの揮発と同じく、エチルアルコール滞留部分の厚さは十分小さいという仮定のもとで、試料直上格子で圧力は大気圧、濃度は 0 とした。また、飽和蒸気圧は、30℃におけるエチルアルコールの蒸気圧 78.4Torr、標準砂の浸透率は、別途実施した変水位透水試験より 21600md である。

本論文では、エチルアルコールの標準砂内における拡散係数、毛管圧力、相対浸透率の 3 種類のパラメータに関して感度解析を実施した。ここでは、揮発速度とエチルアルコール飽和度の間には関係を持たせないものとして、式 (2.56) における γ_1, γ_2 はともに 0 とした。

(1) 標準砂中の拡散係数の影響

標準砂中の拡散係数に関しては、Barner(1980) による以下の式を基準とした。

$$D_{sand} = \frac{\phi D_{air}}{\tau^2} \quad (2.65)$$

$$\tau^2 = \phi^{-0.3} \quad (2.66)$$

ここで、 ϕ は間隙率、 τ は屈曲度である。本実験における標準砂の間隙率は約 0.48 であり、これは、最も緩いパッキング状況を表したものである。これから標準砂内での拡散係数は 30℃において $2.76 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ となる。

しかしながら、式 (2.66) は経験的な式であり、空気中の拡散係数の誤差範囲も考慮し、ここでは標準砂内の拡散係数として、 $1.0 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ から $5.0 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ の範囲を許容範囲として、感度解析を行った。

本解析における相対浸透率曲線は、標準砂における van-Genuchten モデルから求められた一般的な曲線を用い、毛管圧力に関しては、同じく標準砂の一般値と、後述するエチルアルコールの吸引試験から推定した値を用いた。ここで用いた相対浸透率および毛管圧力曲線を図－2.17 に示す。また、接触面積補正係数に関しては 1.0 とした。個々のパラメータの影響に関しては、次項以降に詳述した。

ここで、標準砂中の気体エチルアルコールの拡散係数を変化させた解析結果を図－2.18 に示す。これから、標準砂中の拡散係数は、初期の揮発速度を支配する要因となっていることが理解される。また、この結果から、砂中の拡散係数として、 $2.0 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ ～ $3.0 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ において、実測に近い結果が得られ、これは前出の Barner の方法による見積もり範囲と整合的である。

(2) エチルアルコールの毛管圧力の影響

ここでは標準砂内での液体エチルアルコールの毛管圧力の基準値を得るために、標準砂カラム内におけるエチルアルコール吸引試験を実施した。吸引試験は、全長 1m

の標準砂カラムの下面を、毛管圧力が標準砂と比較して十分小さいと考えられる人工多孔質材料で固定し、十分な量のエチルアルコール内に静置した上で、最終的なエチルアルコール上昇距離を測定する方法で実施した。その結果、標準砂は、エチルアルコールを鉛直上方に 12cm 吸引するというデータが得られた。

標準砂中における水-空気 2 相系での水飽和度と毛管圧力の関係はほぼ、van-Genuchten モデルによって経験的に決定できる。ここでは流体物性の変化によって毛管圧力の絶対値が変化する影響のみを対象として、van-Genuchten モデルに基づく一般的な豊浦標準砂内の水の毛管圧力曲線に対応する数種類の毛管圧力曲線を作成し、パラメータスタディを実施した。ここで設定した毛管圧力曲線のケースを図-2.19 に示す。また、前述の知見から、標準砂中の拡散係数は $2.0 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ とし、相対浸透率に関しては図-2.17 に示した曲線を用い、接触面積補正係数は 1.0 とした。それぞれの毛管圧力曲線を用いた際のエチルアルコール揮発率の経時変化を図-2.20 に示す。

毛管圧力曲線を変化させることによって、初期段階における揮発速度は変化しないが、揮発速度が低下する時間は大きく異なる。これは、標準砂上面の液相エチルアルコールが揮発した際に、毛管圧力によって上面の液相飽和度が維持されるが、上面の液相飽和度の維持能力が毛管圧力の大小および飽和度に対する勾配によって決定されるためである。この解析において実験値を最も良く再現する結果は、図-2.19 中の Case-4 であり、広範なエチルアルコール飽和度において $0.01 \text{kgf}/\text{cm}^2$ から $0.02 \text{kgf}/\text{cm}^2$ の値を示す。この範囲は、エチルアルコール吸引試験の吸引高さに相当する圧力と調和的であり、これは、吸引試験の結果と整合する結果となっている。

(3) 相対浸透率の影響

次に、標準砂中のエチルアルコールと空気の相対浸透率曲線の影響に関する解析を実施した。ここでは、エチルアルコールの相対浸透率曲線に関して、前項までに用いた一般的な曲線に加え、典型的ケース 3 種類の曲線を用いた。ここで設定した相対浸透率曲線を図-2.21 に示す。

図-2.21 の Case-1 は一般的な曲線、Case-2 は飽和度に対して線形の関係を示す曲線、Case-3 は鉛直上向きに用いられる、排出を停留させる曲線である。それぞれの曲線は、エチルアルコールの相対浸透率が急激に上昇する飽和度と、飽和度による相対浸透率上昇の傾きが異なる。毛管圧力に関しては、前出の図-2.19 の Case-4 を用い、接触面積補正係数は 1.0 とした。

以上の相対浸透率曲線を用いて解析を行った結果を図-2.22 に示す。Case-3 の場合には、前項で毛管圧力が小さいケースと同等の結果となっている。それぞれのケースにおける相違は、相対浸透率が急激に上昇する飽和度に起因する。すなわち、飽和度が低い状態においても相対浸透率が上昇しているケース (Case-2) では、鉛直方向での毛管圧力勾配によってエチルアルコールがサンプル上面に吸引されるが、飽和度が 1.0 近傍まで相対浸透率が 0 に近いケース (Case-3) では、毛管圧力勾配が存在しても、相対浸透率が 0 に近いいためエチルアルコールが上昇できない。

従って、不飽和状態での挙動は、毛管圧力および相対浸透率にの双方によって影響を受けることが示された。ここで毛管圧力として、前項の図-2.19 で示した Case-4 を採用するとすれば、相対浸透率としては標準砂の一般値である図-2.21 の Case-1 が妥当であると考えられる。

(4) 接触面積補正係数の影響

最後に、接触面積に関する補正係数 λ を変化させて、実測の再現を試みた。補正係数 λ は、毛細管内における断面積と立体的な液面の表面積の比と考えれば、最大で2程度となることが予想される。ここでは、 λ の値として0.5から2.0までの範囲における解析を行った。図-2.23に解析結果を示す。これによって、 λ は拡散係数とほぼ同じ効果を持ち、特に初期の揮発速度に影響を与える事が示された。

以上の解析を行った結果、実測との対比においては、拡散係数 $2.0 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ 、 $\lambda=2.0$ 、毛管圧力は図-2.19のCase-4、相対浸透率は図-2.21のCase-1において、実測がほぼ再現できる事が示された。最適ケースにおける標準砂内の液相エチルアルコールの飽和度分布を図-2.24に、気相中の揮発エチルアルコールの空気との体積比の分布を図-2.25に示す。ここで計算されたエチルアルコール飽和度分布は、Nakano(1981)による、蒸発散に起因する不飽和帯中の土壌水分分布の解析結果と調和的である。

対比のため、 $\lambda=100$ とし、瞬時平衡モデルと同等に近い条件を作り、拡散係数を調整してマッチングを行った結果を図-2.26に示す。瞬時平衡モデルでの最適モデルにおける標準砂中のエチルアルコール拡散係数は $7.0 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ であり、空気中の値に対して約1/10となっている。これは、一般的な屈曲率から計算される値の約1/3~1/5の値となっており、妥当な範囲より低い。一般に瞬時平衡モデルは格子が大きい場合に適用性が低下すると考えられるが、ここで用いた1mm程度の格子サイズにおいても、妥当な範囲を超えたパラメータによって解析を行う必要が生じている。

例えば真空吸引やエア・スパーキング等気相中の移流を伴う現象においては、常に低濃度の空気が供給されるため、瞬時平衡が成立しがたい状況が生じ、拡散型非定常モデルの適用性が高いものと考えられる。

Berea 砂岩中の揮発実験 Berea 砂岩からの揮発実験の解析は、標準砂の場合と同様に厚さ1mmの格子を用いた一次元解析によって行った。実験において上面以外はシーリングを行っていることから、境界条件は、標準砂充填モデルと同様に下面はNo-Flow、上面はサンプル直上において圧力を大気圧、濃度を0に固定して行った。

Berea 砂岩の浸透率は150md、間隙率は前述したように0.2、式(2.56)における γ_1, γ_2 は標準砂と同様にともに0とした。毛管圧力曲線に関しては、Berea 砂岩の一般的な毛管圧力曲線として、石油公団石油開発技術センター油層研究室(1996)の測定データを用いた。また、相対浸透率に関しては、同研究室のデータと、それを基に以下のモデルによる曲線を想定した。

Berea 砂岩の実験は標準砂と異なり、空隙径に分布を持つ材料において鉛直上向きに水が排水される過程である。微視的に見ると、毛管圧力は空隙径の大小によって分布をもっている。従って、一部の空隙に関しては、大きな毛管圧力が生じ、常に上方に吸引する流れが生じるが、その他の空隙においては、エチルアルコールは毛管圧力が大きな空隙に吸引されながら揮発も同時に進行するため、空隙内の液面は上昇せずに低下する。ここでそのような空隙では、液面がわずかに低下すると、下方からエチルアルコールを吸引することが不可能になる。そのため、エチルアルコールの上方流動に寄与している空隙は、一部の空隙径が小さいもののみとなる。実験結果も、揮発過程に大きく寄与する液面が徐々に低下している状況を示唆している。従って、巨視

的に見た相対浸透率曲線は、エチルアルコール飽和度がわずかに低下すると、径の大きな空隙は寄与しなくなるため、見かけ上相対浸透率が急激に低下する曲線となるものと考えられる。

以上のモデルの概念図を図-2.27に示す。具体的には、以下の現象が生じているというモデルである。

1) 初期段階では図-2.27の(1)に示したようにサンプル上部の全面から揮発、拡散が進行し、全体の液面が低下する。

2) 図-2.27においては、毛細管圧力が強い（間隙径が小さい）部分が、周囲の間隙からアルコールを吸引し、アルコールの一部のみが表面近傍に残留し、全体的には空気との接触面位置が低下する。

3) 2)の現象が連続的に生じる事によって図-2.27に示したように、表面近傍のアルコール量は急激に低下し、アルコールと空気の接触面位置は連続的に低下する。

解析に用いた毛管圧力曲線および相対浸透率曲線を図-2.28に示す。また、Berea砂岩内空気中のエチルアルコール拡散係数は、実験初期段階での揮発速度に関するマッチング解析の結果 $8.0 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ とした。

それぞれの相対浸透率曲線による揮発速度が変化する初期段階の解析結果を図-2.29に示す。初期段階における揮発率は Berea 砂岩中の拡散速度によって支配され、解析結果はほぼ実験値を再現しているため、Berea 砂岩中の拡散係数は妥当であることが示された。一方、相対浸透率曲線によって、標準砂と同様に揮発率の変曲点の位置が変化する。ここでは、上記のモデルによって想定した図-2.28、Case-2の相対浸透率曲線によって揮発率の変曲点がほぼ再現できた。

ここで初期段階をほぼ再現できた相対浸透率曲線を用いて、実験期間全体の解析を行った結果を図-2.30に示す。これから、解析結果は実験期間全体においてほぼ実験値を再現していることが理解される。

図中には対比のため共通のパラメータを用い、接触面積補正係数 λ を 100 とし、瞬時平衡モデルと同等とした解析結果を併記した。Berea 砂岩の場合には、非定常モデルと瞬時平衡モデルはほぼ同一の解析結果を示している。この理由としては、Berea 砂岩は透水係数が小さいため、空気、エチルアルコールの移動速度が遅く、空気あるいはエチルアルコールが移動する間に空気中が飽和状態に達するためと考えられる。

本実験は、あくまで1ケースのみの実験であるが、Berea 砂岩のような間隙径分布を持つ材料においても、多相流動と拡散型揮発モデルという物理的に妥当性が高いと考えられるモデルを用い、汚染物質の地下における挙動がモデル化できる可能性が示された。実際には、より多くの材料に対して実験を追加する必要がある。

解析による Berea 砂岩中のエチルアルコール飽和度分布の経時変化を図-2.31に示す。ここでの設定では、第一段階として上面から揮発が生じ、サンプル全体の飽和度が 90% になった時点で、次に上面からの揮発で液面が低下していく状況となっている。

人工多孔質材料からの揮発実験 人工多孔質材料を用いた揮発実験は、全面を開放した状態で実施しているため、サンプル外部への消散は底面以外の全ての面からおこり得る。そのため、解析は3次元モデルを用いて実施した。図-2.32に解析に用いた格子分割を示す。図中の黒の格子は、間隙率を無限大として圧力、濃度を一定とした格子であり、白の格子はサンプル内で圧力、濃度が変化できる格子である。本実験は、

他のケースと比較してサンプルサイズが小さく、材料中に含まれるアルコール量が少ないため、アルコール消失に要する時間が短い。ここでは、主に揮発拡散に依存する初期のアルコール消失量に関して解析を比較する。

解析においては拡散係数、揮発速度係数は固定し、毛管圧力曲線は、標準砂と同様とし、接触面積の補正係数 λ に関する検討を実施した。人工多孔質材料における解析結果を図-2.33に示す。ここでは、 $\lambda=1.0$ の場合における解析結果を示している。この結果では初期段階におけるエチルアルコールの揮発率に関してはマッチングが可能であった。

標準砂からのアセトンの揮発実験 解析手法の予測可能性の検証を行うため、標準砂からのエチルアルコール揮発実験の解析で得られたパラメータ、アセトンにおける既知パラメータのみを用いて、標準砂からのアセトンの揮発実験の解析を実施した。解析モデル、境界条件は標準砂からのエチルアルコールの揮発解析と同様である。揮発、拡散に関して用いたパラメータに関して以下に示す。

(1) 標準砂の浸透率および間隙率

間隙率は、乾燥状態とアセトン飽和状態との重量差から見積もると約0.47であり、エチルアルコールの実験と同等の最も緩いパッキング状態と整合的である。従って、浸透率に関しても、エチルアルコールの実験と同等の21600mdとした。

(2) アセトンの空気中および標準砂内における拡散係数

ここでは、エチルアルコールと同様に25℃におけるアセトンのみの揮発実験と解析を行い、アセトンの空気中における拡散係数を算出した。図-2.34に実測と解析結果をあわせて示す。ここで、アセトンの空気中における拡散係数としては、 $9.0 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ を採用した。

また、標準砂内の拡散係数は、パッキング状態がエチルアルコールの実験と同様であることから、エチルアルコールのケースにおける空気中と標準砂中の拡散係数の比を用いる事とした。

結果として、アセトンの標準砂内の拡散係数は、 $9.0 \times 10^{-6} \times 2.0 / 7.18 = 2.51 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ とした。

(3) アセトンの飽和蒸気圧、粘性、密度

既存データとして、25℃におけるアセトンの飽和蒸気圧はAntoine式より232.3Torr、粘性係数 $0.310 \times 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 、密度 $0.791 \text{g}/\text{cm}^3$ を用いた。

(4) 接触面積補正係数

接触面積補正係数 λ としては、エチルアルコールを用いた実験と同様に2.0とした。

(5) 相対浸透率および毛管圧力

相対浸透率はエチルアルコールを用いた実験における最適モデルと同じ曲線を用いた。また、毛管圧力は、エチルアルコールの最適モデルに対し、30℃のエチルアルコールと25℃のアセトンにおける表面張力の比を用いて換算した。

表面張力の温度依存性としては、Reid *et. al.*, (1958) より、以下の関係を用いた。

$$\sigma \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{4n} \quad (2.67)$$

ここで、 σ は表面張力、 T は温度、 T_c は臨界温度であり、エチルアルコールの場合は516.2K、アセトンでは508.1Kである。また、 n は実験的にアルコール類では0.25、アセトンの場合は0.31と求められている。その他、既存データとして、理科年表より20℃におけるエチルアルコールの表面張力として22.27dym/cmが示されている。

これから、30℃におけるエチルアルコールの表面張力は、21.27dyn/cmとなる。一方、25℃におけるアセトンの表面張力は実験値として124.02dyn/cmという値が示されている(Reid *et. al.*, (1958))。これから、アセトンにおける毛管圧力は、エチルアルコールの毛管圧力を24.02/21.27=1.13倍した値を用いる。アセトンにおける毛管圧力曲線および相対浸透率曲線を図-2.35に示す。

以上のパラメータを用いて解析を行った結果を図-2.36に示す。解析結果は少なくとも実験値の範囲内である。物理的パラメータに関してはエチルアルコールの解析結果から導いたものを用いているため、ここではマッチングは行っていないにも関わらず、実験値をほぼ再現できていることから、本解析手法は予測可能性を持っていると考えられる。

揮発実験に関するまとめ 表-2.1に、各解析において最も実験を再現したパラメータ一覧を示す。以上の室内実験およびその結果に対する数値解析によって、室内実験スケールでの多孔質体からの揮発に影響する要因として、非定常の揮発・拡散過程とともに、相対浸透率および毛管圧力曲線の組み合わせによるエチルアルコール界面の移動が重要な要因となることが示された。標準砂のように空隙径分布がほぼ均一と考えられる場合には、エチルアルコールと空気の界面は、局所的な分布を持たずに移動することが想定されるため、一般的な実験値を用いる事で、本実験結果に関してはほぼ再現が可能である。しかしながら、Berea砂岩のように空隙径分布を持つ材料において、上面から液体が揮発して行く状況下での、微視的な液体流動を巨視的にモデル化するために、本論文では前述したモデルを想定して相対浸透率を変化させて、実験結果と整合する結果を得た。

瞬時平衡モデルとの比較に関しては、標準砂のような透水性の高い材料では、サンプル中のエチルアルコールおよび空気の移動速度が大きいため、本解析のような小さなコントロールボリュームにおいても明瞭な違いが認められた。一方、透水性が小さいBerea砂岩においては明瞭な差が認められなかったものの、本論文で示した揮発モデルは、少なくとも透水性が高い材料においては瞬時平衡モデルよりも現実的であることが示された。

2.5.4 数値解析による2次元実験の検討

ここでは、断面2次元の流動-揮発実験に対して数値解析による検討を行った。解析は、図-2.37で示した装置を水平方向1cm、鉛直方向1cmの50×20の格子に分割して実施した。なお、モデル上部は実験において大気開放されているため、数値解析でも圧力一定、濃度0となるように設定した。上面境界に関しては、1次元実験と同様に揮発エチルアルコールの滞留の問題が生じると考えられるが、2次元実験は、奥行き方向の1cmの装置で実施しているため、ガラスビーズ上面から空中に拡散したエチルアルコールは、円筒形の1次元実験と比較しても速やかに装置側面から下方に流

下すると考えられる。従って、装置直上の格子を濃度=0の格子と設定しても影響は小さいと考え、境界条件を設定した。なお、側面および下面は不透水境界としてある。

ガラスビーズの浸透率等の物理的パラメータは別途計測したものを解析に用い、エチルアルコールの飽和蒸気圧は実験時の気温で換算した値を用いた。

毛管圧力曲線の形状は、多くの場合間隙径分布すなわち粒径分布によって決定されると考えられる。従って、粒径が比較的そろっている標準砂とガラスビーズの2種類の材料において、毛管圧力曲線の基本的な形状は同様の形状となると仮定できる。ただし、毛管圧力の絶対値は平均間隙径が異なるために変化すると考え、標準砂とガラスビーズの粒径比から換算した。また、同様の理由により、エチルアルコールの相対浸透率は標準砂における水の相対浸透率と同等とし、空気の相対浸透率は一般的な値を用いた。エチルアルコールの毛管圧力曲線および空気とエチルアルコールの相対浸透率曲線を図-2.39に示す。

ここでは気相拡散係数をマッチングパラメータとし、実験値をほぼ再現する値を用いている。解析に用いたパラメータの一覧を表-2.2に示す。ここで得られた気相の拡散係数は、温度292Kにおける空気中のエチルアルコールの拡散係数($6.8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)との比が0.22であり、 τ^2 を逆算すると約1.89となる。この結果はガラスビーズにおける妥当な範囲の下限程度と考えられる。また、実際に行ったサンプリングを模擬するために、1ヶ所からは600秒間隔で、80秒間に 100 cm^3 の空気を抽出する過程を計算で再現している。

以上のパラメータを用いてエチルアルコール注入後の解析を実施した結果として、サンプリング位置における空気中の揮発エチルアルコール濃度の経時変化を、実測値と比較して、図-2.40に示す。図中には、瞬時平衡モデルの解析結果も併記した。少なくとも、2ヶ所のサンプリングポイントにおいて、計算結果は、サンプリングによって一時的に減少し、その後回復している。また、サンプリング時点での揮発エチルアルコール濃度は実測のエチルアルコール濃度の変化をほぼ再現できている。

空気中のエチルアルコール濃度上昇は、ガラスビーズの浸透率が高いため、一旦モデル底面に流下した後に下部からの揮発、拡散によってもたらされる。従って、特に注入点から遠いNo.2に関しては、エチルアルコールが底面を流動して、サンプリング点の下部近傍まで達した後に濃度上昇が見られる。実験の作業の過程においてサンプリングを行うことにより、サンプリング点周辺の濃度は一旦低下し、その後拡散によって回復する。また、一方のサンプリング点から空気を抽出するプロセスが、もう一方のサンプリング点での濃度にも影響する状況が解析されている。サンプリングを一種の空気抽出による浄化対策プロセスと考えると、揮発性の化学物質原液が存在する場合には、連続的に空気の抽出を行わない場合には、比較的短時間で空気中の濃度が回復する事が予想される。

瞬時平衡モデルと比較すると、共通のパラメータによって、瞬時平衡モデルでは非定常モデルと比較して濃度が高く、実測値と比較しても濃度が高い結果となっている。非定常モデルによる解析でのガラスビーズ内の拡散係数が下限程度であることから、この場合も瞬時平衡モデルでは適切なパラメータ範囲で実験値を再現することは困難であることが示された。

2.5.5 断面2次元モデルにおける数値実験

解析モデル 解析モデルを図-2.41に示す。モデルは鉛直断面で1辺11mの領域で行った。奥行き方向は単位長さ(1m)とし全領域を $1\text{m} \times 1\text{m} \times 1\text{m}$ の立方体格子に分割した。上面、および左右の境界格子はダミー格子とし、圧力、濃度を固定している。また、底面は不透水境界とした。自由地下水面は図中に示したように左から右に傾斜させているため、地下水は左から右に流れる状況としている。地盤の間隙率は0.4、浸透率は1000md(透水係数に換算して約 $1.0 \times 10^{-3} \text{cm/s}$)、水の不動飽和率は1.25%、空気の不動飽和率は1%とした。汚染物質は、DNAPLとLNAPLの2種類のケースについて解析を実施した。DNAPLとしてはテトラクロロエチレン、LNAPLとしてはトルエンを想定した。なお、温度は297Kとした。各ケースにおける物性値を表-2.3に示す。なお、揮発速度定数、溶解速度定数、拡散係数等いくつかの物性値に関しては想定値を入力している。解析期間は20日間とし、解析領域の中央上部に10l/dayの流量で5日間汚染物質を供給している。

解析結果 解析結果として、DNAPL, LNAPLの両ケースについて、汚染物質供給開始5日、10日、20日後における汚染物質の飽和度、溶解汚染物質濃度、揮発汚染物質濃度の分布を図-2.42および図-2.43に示す。DNAPLの場合は、汚染物質が地下水流動に影響されながら下向きに流動し、地下水中に緩やかに溶解、拡散していく状況が計算されている。一方、不飽和帯中の空気中の汚染物質濃度は、地下水に溶解した汚染物質と空気中の汚染物質間の移動をモデル化しているために、汚染物質は不飽和帯の全体に拡散し、時間とともに空気の流れに従い、徐々に下流側に広がって行く。

一方、LNAPLの場合では、汚染物質は地下水中に侵入することができず、自由地下水面の上面を下流側に流動する。それにつれて、不飽和帯の不動地下水および不圧地下水に対して汚染物質が溶解する。また不飽和帯の空気中へは、DNAPLの場合と同様に全体に拡散していく状況が再現できている。

以上の解析結果より、本論文で開発した解析コードは、DNAPL、LNAPLの両者を対象として、飽和帯、不飽和帯中の汚染物質の挙動を適切に解析する事が可能である。

2.6 非定常吸着過程のモデル化

前節において、相間の物質移動過程である溶解および揮発について非定常拡散モデルによるモデル化を行った。ここでは、固相への吸着を同様の非定常過程としてモデル化を行う。Reichle *et al.*, (1998)の可逆線形+マトリックス内への拡散モデルと同様に、ここでは、図-2.44で模式的に示すような非定常吸着過程のモデル化を行う。ここでは、図-2.44の固相、液相境界に示したように、固相と液相の境界面における吸着現象は瞬時に平衡状態に到達し、固相内の汚染物質濃度は1次元拡散によって経時的に変化するというモデルを構築した。これは、ミクロ的な吸着のモデルとして、固相表面に瞬時に吸着した上で、固相内部の細孔等を拡散するというモデルに従うものである。また、固相内の吸着量の増加に伴い、液相内の濃度は経時的に低下する。固相内の拡散は、溶解、揮発モデルと同様にFickの第2法則に従うものとする。

だし、固相内の吸着であるため、固相内の濃度 S (吸着された汚染物質の体積と固相の体積の比) を未知数として考える。

境界条件として、固相と液相の界面位置を 0 とし、 S_r を固相吸着濃度、 C を溶液濃度、 $S_{sat}(C)$ を単位かさ体積あたりの可能吸着量 (C の関数) として、 $S(x,t)=S_0$, $S(0,t)=S_{sat}(C)$, $S(\infty,t)=S_r$ の条件下で解析解をもとめると、時間 Δt 間での平均移動量として、

$$u_{cS}^{r-cw} = 2VA_s \sqrt{\frac{D_a}{\pi \Delta t}} (S_{sat}(C) - S) \quad (2.68)$$

が得られる (平岡, 田中 1994)。。ここで、 V : コントロールボリュームの体積 [L^3]、 A_s : 媒体の単位体積あたりの表面積 [L^{-1}] である。表面積 A_s は、媒体の比表面積とかさ密度およびコントロールボリュームの体積から、以下のように計算される。

$$A_s = A_r V \rho_p \quad (2.69)$$

A_r は比表面積、 ρ_p はかさ密度である。

式 (2.68) は、固相に吸着する量であるが、液相からは同じ速度で溶質が消失すると考えられる。ここで、初期段階における吸着量を S_0 とすると、時間 t における吸着量 $S(t)$ は以下のように示される。

$$S(t) = S_0 + \int_0^t A_s u_{cS} dt \quad (2.70)$$

解析上は、各タイムステップごとに吸着量、溶液濃度を更新した上で、タイムステップ内における固相への移動量を陽的に求める。

2.7 非定常吸着に関する室内実験

2.7.1 実験材料および方法

前節で述べた非定常吸着モデルの妥当性確認のため、バッチ式吸着試験を実施した。バッチ式吸着試験の媒体は、豊浦標準砂および園芸用赤玉土 (ロームを加熱処理した土壌) を用い、イオン交換水に対し、食塩およびアンモニア溶液を溶解させた水溶液の砂への吸着による濃度変化を測定した。食塩は、陰イオンの代表として選択し、アンモニアは硝酸性窒素による地下水汚染における陽イオン派生物質の代表として選択した。

初期の濃度は、食塩水については塩化物イオン濃度で 63.1mg/l, 108mg/l, 280mg/l の 3 種類、アンモニアについては、 NH_4^+ 濃度で 15.9mg/l, 18.6mg/l, 38.3mg/l, 39.0mg/l, 61.0mg/l, 80.0mg/l, 104.0mg/l の 7 種類の濃度を用いた。以上の濃度の溶液 30cm³ を、かさ体積 25cm³ の標準砂と振動により十分混合させ、温度 35℃ の恒温槽に密閉して保管し、一定時間ごとにサンプリングした。赤玉土に関しては、団粒化しているもの

の、かさ体積が標準砂と同量となるように調整し、17gの赤玉土に対し、同量のアンモニア溶液を加え、同様の操作を行った。

ロームにおける初期アンモニウムイオン濃度は39.0mg/l, 58.0mg/l, 90.0mg/l, 106.0mg/l, 132.0mg/lの5種類で実施した。なお、サンプリングが終了した溶液は、その時点で測定終了としている。サンプリング後の分析には、簡易型比色計(メルク社製)による方法を用いた。

2.7.2 実験結果

食塩における Cl^- イオン濃度、およびアンモニア溶液における NH_4^+ イオン濃度の経時変化を図-2.45～図-2.47に示す。

実験結果から、 Cl^- は比較的短時間の段階で定常状態に達し、吸着量も微少である。一方、 NH_4^+ 濃度に関しては、定常状態に達するまでに数日を要するような結果となっている。従って、少なくともアンモニアに関しては、ここで示した非定常的な吸着過程が実際に実験においても確認されたと考えられる。また、塩化物イオンについても、より早い拡散が吸着速度を支配していると考えることにより、同一のモデルの適用が可能である。

標準砂の全てのケースにおいて、特徴的な現象としては、実験開始後短時間(1～2時間)において、一旦溶液中の濃度が急激に低下し、再度上昇するという現象が見られている。これは、短時間の過程においては一旦過度に吸着したアンモニウムイオンが再度脱着するというような不安定な状況を示すためと考えられるが、全体としては、真の初期段階においては早い吸着過程、その後は遅い非定常吸着過程の2段階の吸着過程の存在を示唆している。このような2段階の拡散過程として表現される理由としては、いわゆる細孔拡散と表面拡散の拡散係数に大きな違いがあるためと考えられる。

一方、ロームに対する吸着であるが、標準砂の場合と比較して、吸着速度が非常に早く、実験開始後1時間で、非定常吸着過程が終了している。また、標準砂の場合に見られた不安定性はない。しかしながら、こちらも初期段階で急激に濃度が低下し、その後ゆっくりと濃度が低下するという2段階吸着過程と考えられる。遅い吸着を示すアンモニア溶液について、標準砂および赤玉土に吸着した NH_4^+ イオン濃度の経時変化を計算した結果を図-2.48および図-2.49に示す。

2.7.3 非定常吸着モデルの適用性検討

ここでは、以上の実験結果に対し、本研究で提案した非定常吸着モデルの適用性を検討する。バッチ式の吸着試験において、比較的定常吸着現象が強く見られたアンモニア溶液に対して前述の非定常吸着モデルを適用した。最終的な吸着可能量は、実験結果における平衡状態の濃度、吸着量を用いた。ここでは、標準砂への吸着に対して試行錯誤的に決定した拡散係数によって求められた液相、固相中の濃度を実測と比較した結果を図-2.50～図-2.56に示す。なお、比表面積は粒径分布より計算し $5\text{m}^2/\text{g}$ とした。

ここで求められた拡散係数は $1.0 \times 10^{-20} \text{m}^2/\text{s}$ である。図から、実測の濃度変化を計

算によって概略的には表していると考えられるが、実測値を分別すると、初期段階には急速な濃度変化が生じ、ある程度以上時間が経過した後に、遅い吸着過程による吸着が生じていることが見受けられる。同様の現象は、リン酸イオンの吸着実験においても研究された例がある (Munns *et. al.*, 1976)。これは、ミクロ的に見た2段階吸着過程がマクロ的な吸着量時間変化でも支配的である事を示している。

早い吸着過程は全てのケースにおいてたかだか20分～60分で終了していると考えられるため、厳密には両方の拡散過程が同時に進行しているモデルであるが、早い吸着を瞬時吸着と考え、遅い吸着過程が瞬時吸着の後に開始されるという近似的なモデルで解析を行った。

標準砂の場合に、遅い拡散過程の固相内拡散係数と初期吸着量が未知量となる。ここでは、固相内拡散係数はすべての初期濃度に対して共通の値となるため、固相内拡散係数と初期吸着量をマッチングパラメータとし、各ケースの実測と計算結果の残差2乗和を計算しながらマッチングを行った。その結果遅い吸着過程の固相内拡散係数は、 $1.5 \times 10^{-22} \text{m}^2/\text{s}$ が得られた。各ケースで得られた初期吸着量によって解析を行った結果を解析結果を図-2.57～図-2.63に示す。実験値のばらつきも大きいため、必ずしも全てのケースにおいて十分な再現が可能ではないが、早い吸着過程を瞬時の吸着と考えた上で、遅い吸着過程に関してはほぼモデル化が可能である。

また、同様の解析をロームに対して実施した結果を図-2.64～図-2.68に示す。ロームの比表面積は、関東ロームの粒経分布 (関東ローム研究グループ, 1965) より、 $107.7 \text{m}^2/\text{g}$ とした。この場合の拡散係数は標準砂と同じく $1.5 \times 10^{-22} \text{m}^2/\text{s}$ を用いた。各ケースを見ると、標準砂と同等の拡散係数を用いる事で実験値を再現できている事が示された。ただし、初期の瞬時吸着量は標準砂の場合とは異なる結果となった。

初期設定濃度と瞬時に吸着したアンモニウムイオン濃度の関係を図-2.69および図-2.70に示す。こちらもばらつきはあるものの、ここで瞬時吸着と考えた第一段階での吸着量は、初期の溶液中アンモニウムイオン濃度に依存する量であり、本実験では、それぞれの材料について以下の式で表される。

- 豊浦標準砂の場合

$$C_{a1} = 1.31 C_i^{0.52} \quad (2.71)$$

- ロームの場合

$$C_{a1} = 0.76 C_i^{0.96} \quad (2.72)$$

ここで、 C_{a1} は第一段階の吸着における最終的な吸着量 (溶液中濃度相当)、 C_i は初期の溶液中アンモニウムイオン濃度である。これから、第一段階での最終的な吸着量は、いわゆる Freundlich 型のべき乗近似式で表現する事が可能であり、特にロームについては、その中でもほぼ濃度に対し線形に瞬時吸着量が決定されることが示された。

2.8 現実の地下水汚染サイトへの適用

以上で示したような新しい溶解、揮発、吸着等の非定常相間移動過程を組み込んだ3次元数値解析手法を、実際の地下水汚染サイトに適用する事で、本解析手法の適用性の検討を行うとともに、当該サイトで実施している真空吸引による不飽和帯の浄化対策、および揚水曝気による飽和帯の浄化対策に関しての数値実験を行い、浄化対策の将来予測に対する適用性を検討する。

2.8.1 地下水汚染サイトの状況

解析対象サイトは、千葉県下総台地上の比較的平坦な場所である。解析対象地域の地形図と、既存のボーリングによる水質調査位置を図-2.71に示す。また、既存ボーリング調査結果による帯水層区分を図-2.72に示す。図-2.72にも示したように、対象地域の地質は、上総層群の砂、およびシルトより構成されており、基本的には砂層が透水層、シルト層が不透水層となっており、帯水層は複数存在し、かつ、多数の民家井戸が設置されている地域である。従って、民家井戸を汚染経路として深部の帯水層まで汚染が広がっているという複雑な状況を示している。本論文では、その中で、最も明瞭な汚染が観察される最上部のいわゆる不圧帯水層のみを解析対象とする。図-2.72にも示したように、不圧帯水層の厚さは約25mである。不圧帯水層中にも局所的にシルト質の薄い挟み層が存在するが、ボーリング調査の結果から、対象領域全体での連続性は小さいと考えられる。

地下水汚染源は、小規模のクリーニング工場であり、汚染物質はドライクリーニングにおいて用いられたテトラクロロエチレンである。また、汚染期間は工場の操業記録から約10~15年間と推定されている。汚染物質の現状における濃度分布は、図-2.71に示したボーリング孔からの採水によって調査した。採水は、アクリルパイプの上下に弁を取り付けた採水装置（ペーラー）によって行い、密閉容器内におけるヘッドスペースのガス中の濃度をガス検知管を用いて分析し、ヘンリーの法則から液中濃度を求める簡易分析、およびガスクロマトグラフィーを用いた分析を行った。また、不飽和帯における空気中の濃度は、深度50cmからの空気サンプリング、およびガス検知管による分析によって求めた。

最上位不圧帯水層における地下水中のテトラクロロエチレン濃度分布を図-2.73に示す。ここでは図中西側の約150m範囲が解析対象領域である。また、最上位の帯水層における地下水位はほぼGL-11mに分布している。

テトラクロロエチレンの単位時間あたりの地下浸透量の詳細は不明であるが、汚染源であるクリーニング工場における購入履歴から約 0.0162m^3 と推定した。また、本サイトにおいては、不飽和帯および飽和帯の浄化が行われている。不飽和帯に関しては、真空吸引による浄化対策が実施され、3174時間、述べ吸引空気量 146445Nm^3 の吸引によって、初期ガス濃度10%以下の濃度までテトラクロロエチレン濃度が低下したという結果が報告されている (Ohora & Okumura 2000)。また、飽和帯に関しては揚水曝気による浄化が現在進行中である。

2.8.2 解析モデルおよび初期・境界条件

図－2.74に、解析に用いた格子を示す。境界条件としては、側面においては固定水位、固定濃度条件を用いた。また、上面は大気層を設け、圧力を大気圧、濃度は0に固定し、下面は不圧帯水槽下位の不透水層までモデル化し、不透水境界と設定した。側面の固定水位は、より広域に対し降雨のみを降らせた解析を実施し、定常となった時点における本解析モデル境界での水位を用いた。

また、本サイトにおいては、水理定数算定のために揚水試験が実施されている。揚水試験は、図－2.71中のNo.2およびNo.3をそれぞれ揚水井として用いた。その結果から、回復法およびTheis, Jacob法によって透水量係数を算定すると、No.2で $3.0 \times 10^{-3} \sim 2.6 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{min}$ 、No.3においては、 $2.0 \times 10^{-2} \sim 6.8 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{min}$ の範囲となった。また、それぞれの揚水孔におけるストレーナ区間長は、9.3mと18.3mであるため、透水係数は、それぞれ、 $5.4 \times 10^{-4} \sim 4.7 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 、および $1.8 \times 10^{-3} \sim 6.2 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ である。これから、不圧帯水層を構成する砂の透水係数は、平均的な値として $3.0 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ を採用した。また、間隙率は既存のボーリング試料を用いた物理試験結果より0.3とした。

図中に、汚染源位置および観測用ボーリング孔の位置を示す。汚染の拡散過程は、汚染源格子の地下第1層より、前述の一定附加量でテトラクロロエチレンを20年間負荷する。テトラクロロエチレンの不飽和帯における気相の拡散係数、飽和帯中における地下水中の拡散係数に関しては測定データが少ない。しかしながら、空気中での有機物の拡散係数が、本論文で求めたエチルアルコールおよびアセトンの拡散係数と大きく異なることから、ここでは、オーダースタディとして砂中の拡散係数は、エチルアルコールの標準砂中での拡散係数である $2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ と等しいとした。また、テトラクロロエチレンの水中の拡散係数に関しては、空気中の拡散係数よりは小さい事が予想される。従って、飽和帯の砂中の拡散係数として、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ を仮に採用した。粘性、密度等その他の物性に関しては既存のデータベースに従い設定した。

揮発および溶解の速度定数も同様に求めている。解析に用いたパラメータを表－2.4に示す。

真空吸引に関しては、汚染源と同じ格子より一定流量 $46.14 \text{ Nm}^3/\text{hour}$ で空気を吸引する設定とし、吸引された空気中のテトラクロロエチレン濃度の経時変化に関する解析を行った。揚水曝気に関しては、現実に行われている $0.12 \text{ m}^3/\text{min}$ で揚水を行った際の濃度低下状況を解析した。また帯水層の透水係数は、原位置試験からの平均透水係数として $3.0 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ とした。

2.8.3 現況再現解析結果

汚染物質の供給を約20年間継続して解析した結果の不飽和帯の空気中濃度および帯水層中間部における飽和帯の地下水中濃度の分布を図－2.75および図－2.76に示す。また、汚染源からボーリングNo.1方向(東南－北西方向)断面における空気中、地下水中の汚染物質濃度分布を図－2.77および図－2.78に示す。

不飽和帯における空気中濃度に関しては、実測最大値として、汚染源近傍において 10000 p.p.m 以上という濃度が検出されており、解析結果としては 12000 p.p.m であり

ほぼ再現されている。解析結果では、図中の手前の部分、すなわち実際の方向では南西方向も汚染物質の拡散が見られる。実測ではこの範囲は測定対象としていないため比較する事はできない。

飽和帯の地下水中濃度分布に関しては、汚染物質の拡散範囲の解析結果は実測と比較して小さい状況であるが、汚染源近傍のボーリング No.2 のポイントにおいて実測で 0.1p.p.m オーダーの濃度が検出されていることは再現できている。また、帯水層下部における溶存汚染物質濃度分布を図-2.79に示す。この結果では、不飽和帯の解析結果と同様に南西方向に高濃度ゾーンが連続している。これは、図-2.80に示したように、基盤が南西方向に傾斜しているため原液の流動が生じたためであり、原位置において現状では測定対象となっていないが、今後の検討を必要とする知見である。

2.8.4 真空吸引および揚水浄化対策の解析結果

真空吸引に関しては、積算吸引空気量(時間に相当)に対して、汚染源近傍における濃度低下状況の解析を実施した。解析における濃度低下状況を実測と比較して図-2.81に示す。ここでは、横軸として、吸引時間に相当する積算空気吸引量を用いた。また、縦軸は吸引前の空気中濃度との比で示した。これから、吸引の前半段階における急激な濃度低下状況に関しては、解析が実測をほぼ再現している事が示された。ただし、その後の濃度低下状況は実測と比較してわずかに遅くなっている。全体的には不飽和帯中に存在する原液からの揮発の促進によって濃度低下が遅くなるが、解析上の不飽和帯における原液残存状況の誤差によって実測との相違が生じると考えられる。

また、その際の空気中の汚染物質濃度分布を図-2.82に示す。これから、吸引孔周辺では濃度が低下するが、距離が離れるに連れ、吸引の効果が弱くなり、吸引の硬化が現れていないという解析結果となっている。現実にも、吸引による影響範囲を十分検討する必要がある。

揚水曝気における揚水中の汚染物質濃度経時変化を実測と比較して図-2.83に示す。揚水曝気に関しては、実測値にも大きなばらつきが存在するが、解析によってほぼ4年間にわたる揚水中の濃度低下状況は再現できている。また全体的な傾向として初期段階で揚水中の汚染物質濃度が急激に低下するものの、その後は緩慢な濃度低下にとどまることが解析によっても示されている。これは、基盤上面に滞留している原液からの溶解が原因と考えられる。

2.8.5 解析の適用性検討

真空吸引や揚水による汚染物質除去過程に関して、本論文で提案する解析手法は完全とは言えないものの、傾向は実測値を十分反映し、気相、地下水相中の抽出濃度に関しても十分に実測値に近い解析結果を示している。また、真空吸引、揚水等の対策工の予測を行う場合、汚染物質の浸透、拡散過程とは異なり、対策工位置周辺では流速が無視できない。従って、従来の局所平衡モデルでは瞬時に平衡状態となるため、抽出量を過大評価する可能性が高い。本解析手法のように非定常的な揮発、溶解を組み込んだモデルを用いる事で、局所平衡モデルでは得られない適切な予測を行うことが可能である。

また、汚染物質の拡散、抽出状況に関して得られた知見として、原液の存在による様々な影響があげられる。原液の存在と流動状況は、汚染物質の拡散過程のみではなく、対策工における抽出過程においても重大な影響を示し、原液により対策工効果が低下するということが解析によって得られている。実測においても、特に揚水においては十分期待された効果が上がっているとはいえず。これは解析結果が示している原液からの溶解による影響と考えられる。

今後は原液の位置の把握、適切な除去という技術の開発が急務となる。

2.9 本研究における土壌・地下水汚染解析手法のまとめ

本研究における地下水汚染のモデル化手法に対するまとめを以下に示す。

- 非定常拡散モデルによる揮発現象のモデル化と多相流解析への組み込み

難溶揮発性物質による土壌地下水汚染を対象として、揮発現象を非定常拡散モデルによって定式化し、多相流解析に組み込んだ。また、揮発現象に関する室内実験を行い、非定常拡散モデルの適用性を検討した結果、既往のモデルで用いられている平衡モデルと比較して、より妥当性の高いパラメータを用いて実験結果を再現する事が可能であり、非定常拡散モデルの優位性が検証された。また、室内実験との比較検討の結果、揮発速度、拡散速度以外にサンプルの毛管圧力曲線、相対浸透率曲線が強い影響を持つことが示された。その他、吸引を伴う断面2次元の室内実験を行い、その結果を数値解析によって検討し、吸引を伴う現象に関しても妥当性の高いパラメータを用いてほぼ実験値を再現する事が可能であった。

- 非定常吸着モデルの構築

吸着過程に関しては、室内実験の結果から2段階の吸着過程が存在する事が示された。これは、吸着における拡散素過程における複数の拡散過程を反映したものと考えられ、その現象に対応するために非定常拡散型吸着モデルの開発を適用を行った。その結果、数分から数十分で終了する早い拡散過程と日オーダーの遅い拡散過程を分離して、早い拡散過程を瞬時平衡と近似することによって、実験値と整合する結果が得られた。その際の拡散係数は、2種類の材料において同等の値となり、モデルとしては妥当なものと考えられる。

- 実際の汚染サイトへの適用

本研究で開発を行った、溶解、揮発を含む土壌地下水汚染解析手法をテトラクロロエチレンによる実際の汚染サイトへ適用した。結果として、現状の不飽和帯、飽和帯における汚染物質濃度分布の再現が可能であったとともに、原位置で実施している真空吸引、揚水による対策工のデータに関しても実測値をほぼ再現することが可能であった。また、特に揚水に関しては、実測として得られている、初期段階において濃度が急激に低下するが、その後の濃度低下が緩慢であるという現象も再現でき、その原因が原液状汚染物質からの溶解である事が数値解析から示された。

- 今後の課題

解析上の課題としては、パラメータ同定の問題とスケール依存性の問題があげられる。

本モデルにおける、揮発、拡散等のパラメータは、基本的には多孔質媒体内における拡散係数を示しているが、現状において様々な汚染物質についてのデータベースが十分整備されている状況は無い。パラメータ同定法は、本研究で示した方法が一例としてあげられるが、より効率的かつ高精度の実験手法が必要となる場合もあろう。

一方、一般的に拡散モデルがスケール依存性を持つことは広く知られている。このモデルにおいては、揮発、溶解における時間スケール依存性が大きな問題となる。それは、揮発、溶解の一次元拡散モデルの境界条件に起因するものである。本研究では、時間ステップの離散化は、影響が生じない程度の細かさで解析を行っているが、年単位の解析を行う場合には、時間スケールによる溶解、揮発の拡散速度変換を考慮する必要がある。

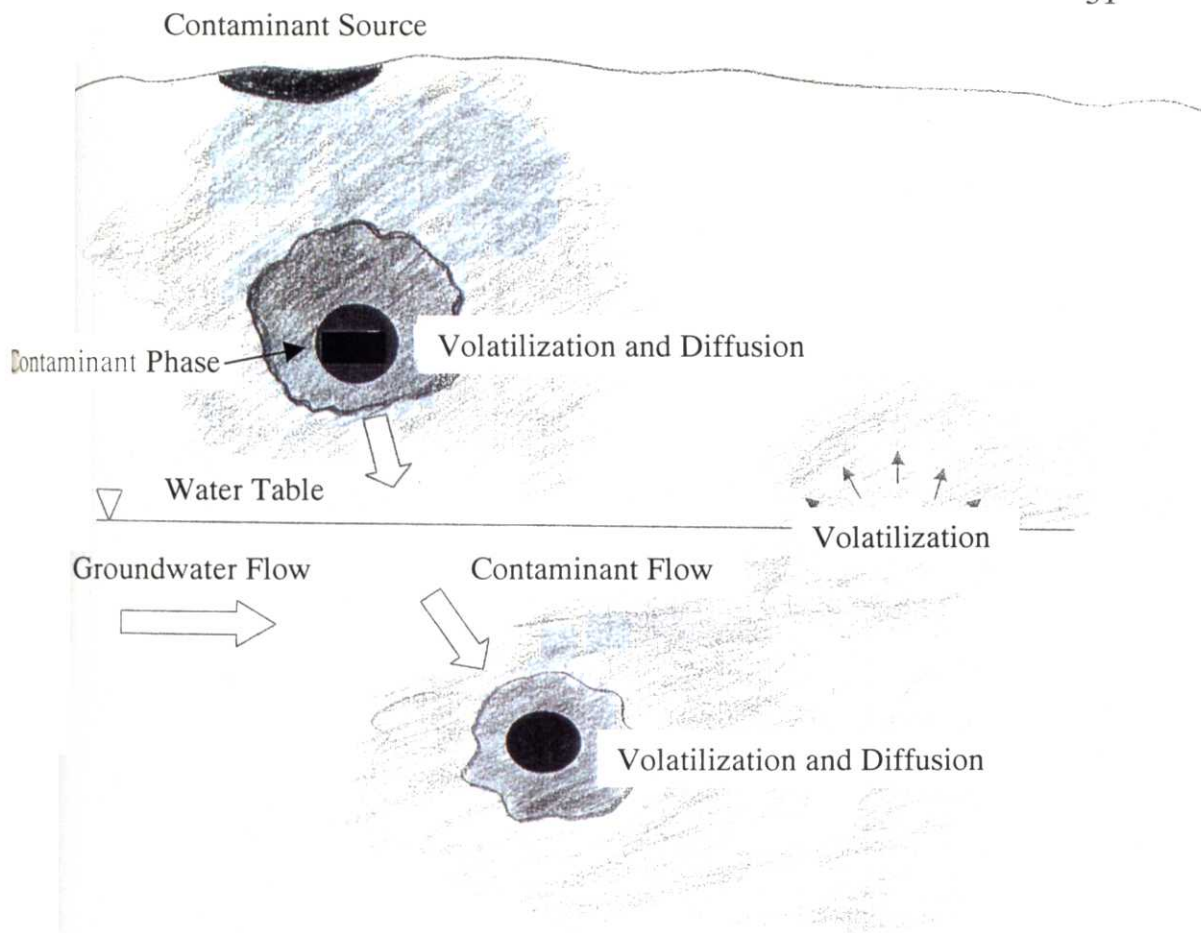
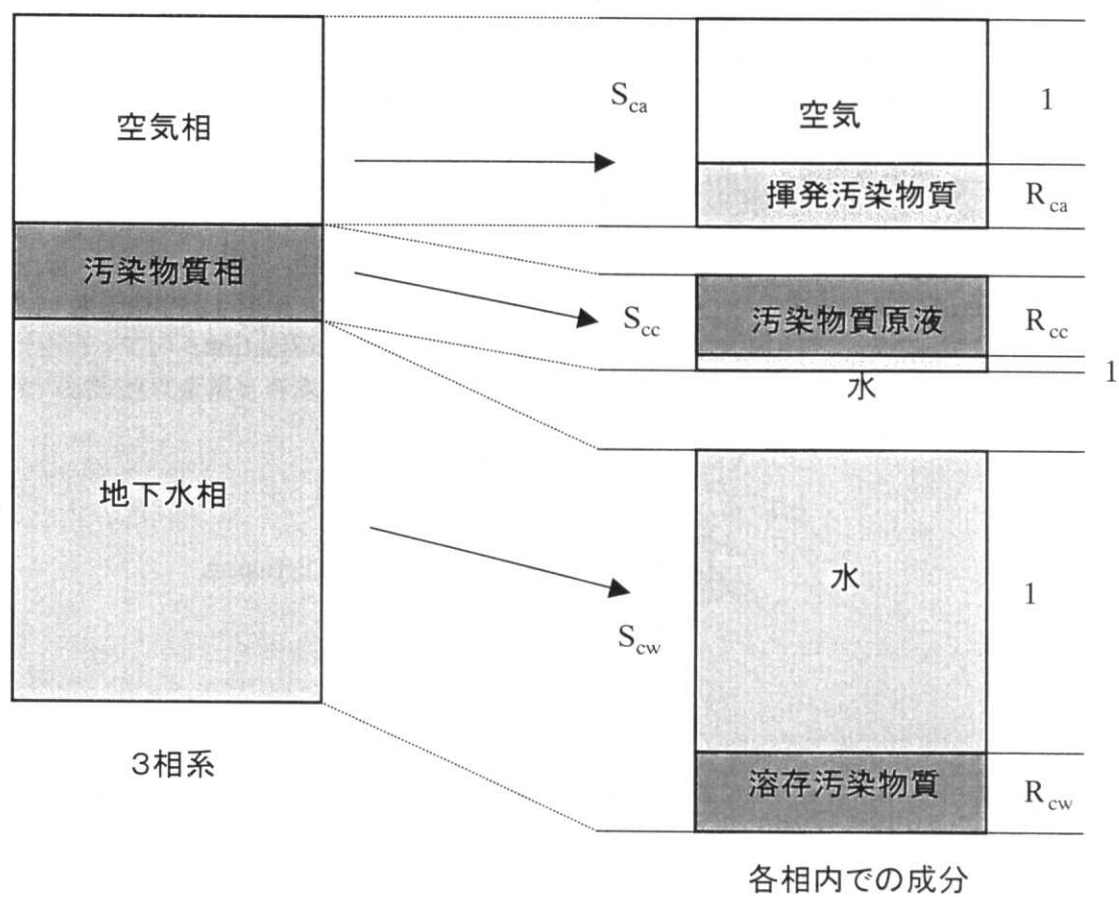
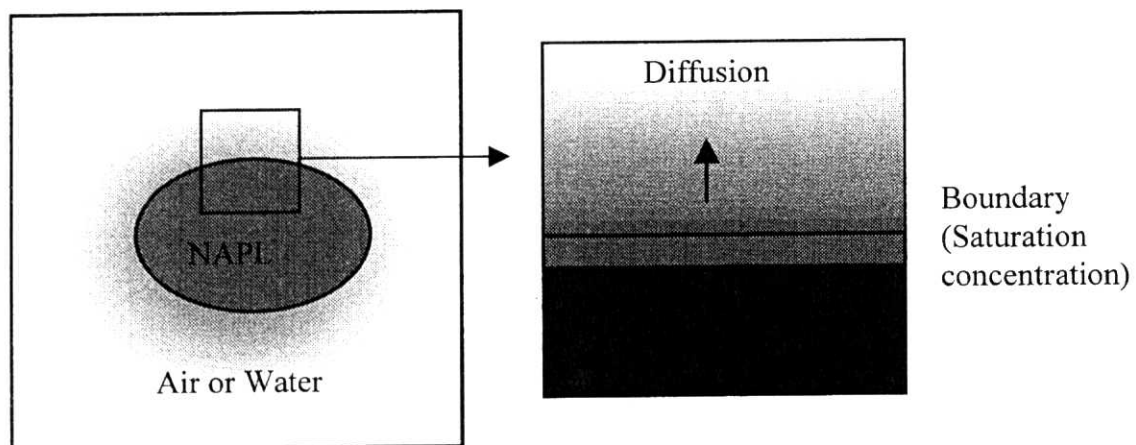


図-2.1 汚染物質と地下水、空気の間には生じる相互作用模式図

Fig.2.1 Schematic view of interactions between chemical contaminant and groundwater or air



図ー2.2 多相多成分解析手法を用いた物質移動解析における流動相、成分のブロック図および混合比
 Fig.2.2 A block diagram of phases and components in multi-phase numerical modeling



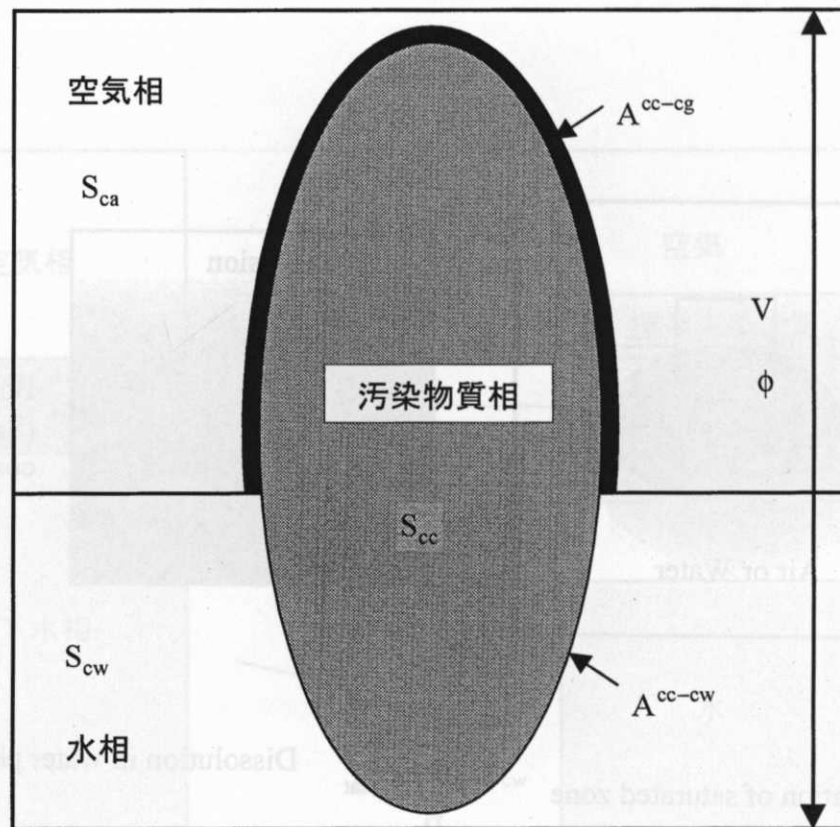
Concentration of saturated zone

$$= \frac{R_{\text{sat}}}{1 + R_{\text{sat}}} \quad \text{Dissolution in water phase}$$

$$= \frac{P_{\text{sat}}}{P_{\text{ca}}} \quad \text{Volatilization in gas phase}$$

図-2.3 非定常拡散としての溶解および揮発現象のモデル化概念図

Fig.2.3 A schematic view of transient dissolution./volatilization model as a diffusion process



$$A^{cc-cw} = \lambda_2 \phi (V S_{cc})^{m1} \cdot \left(\frac{S_{cw}}{S_{ca} + S_{cw}} \right)^{m2}$$

$$A^{cc-cg} = \lambda_1 \phi (V S_{cc})^{m1} \cdot \left(\frac{S_{ca}}{S_{ca} + S_{cw}} \right)^{m2}$$

図-2.4 3相共存状態モデルにおける飽和度と接触面積の関係

Fig.2.4 Three phase model and relationship between saturation and contact area

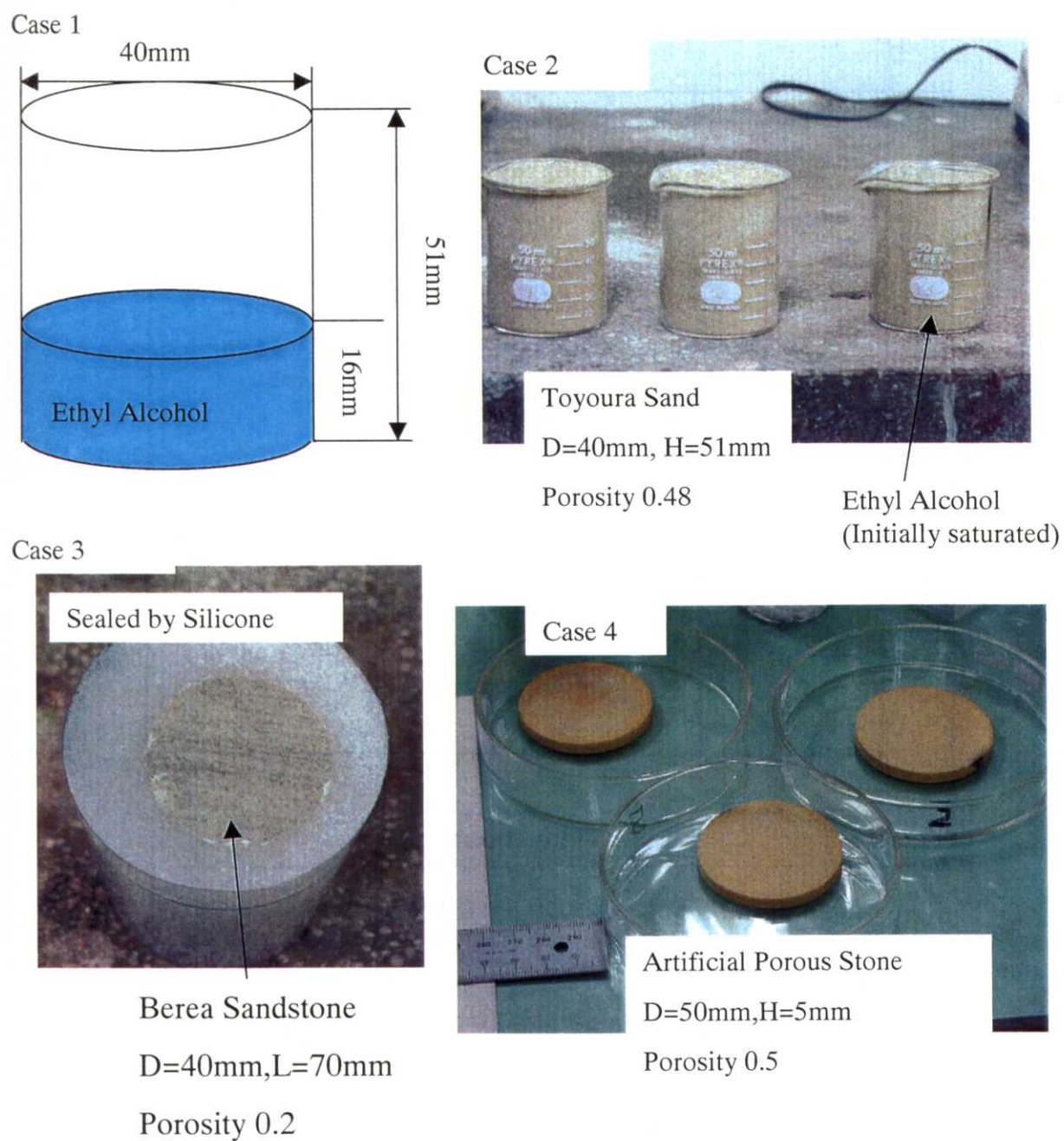


図-2.5 エチルアルコール揮発試験模式図および写真

Fig.2.5 The schematic view and pictures of volatilization of ethyl alcohol

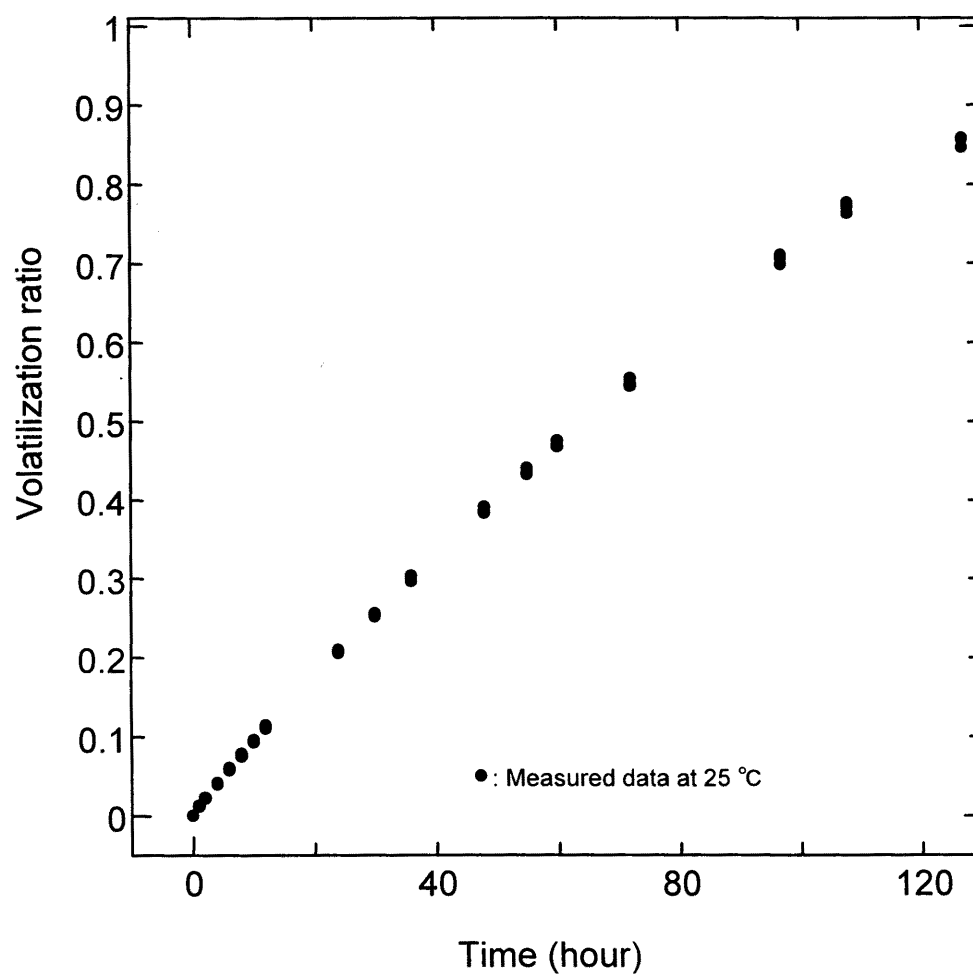


図-2.6 25°Cにおけるエチルアルコール自由表面からの揮発率計測結果
Fig.2.6 Measured volatilization ratio of ethyl alcohol from free surface at 25°C

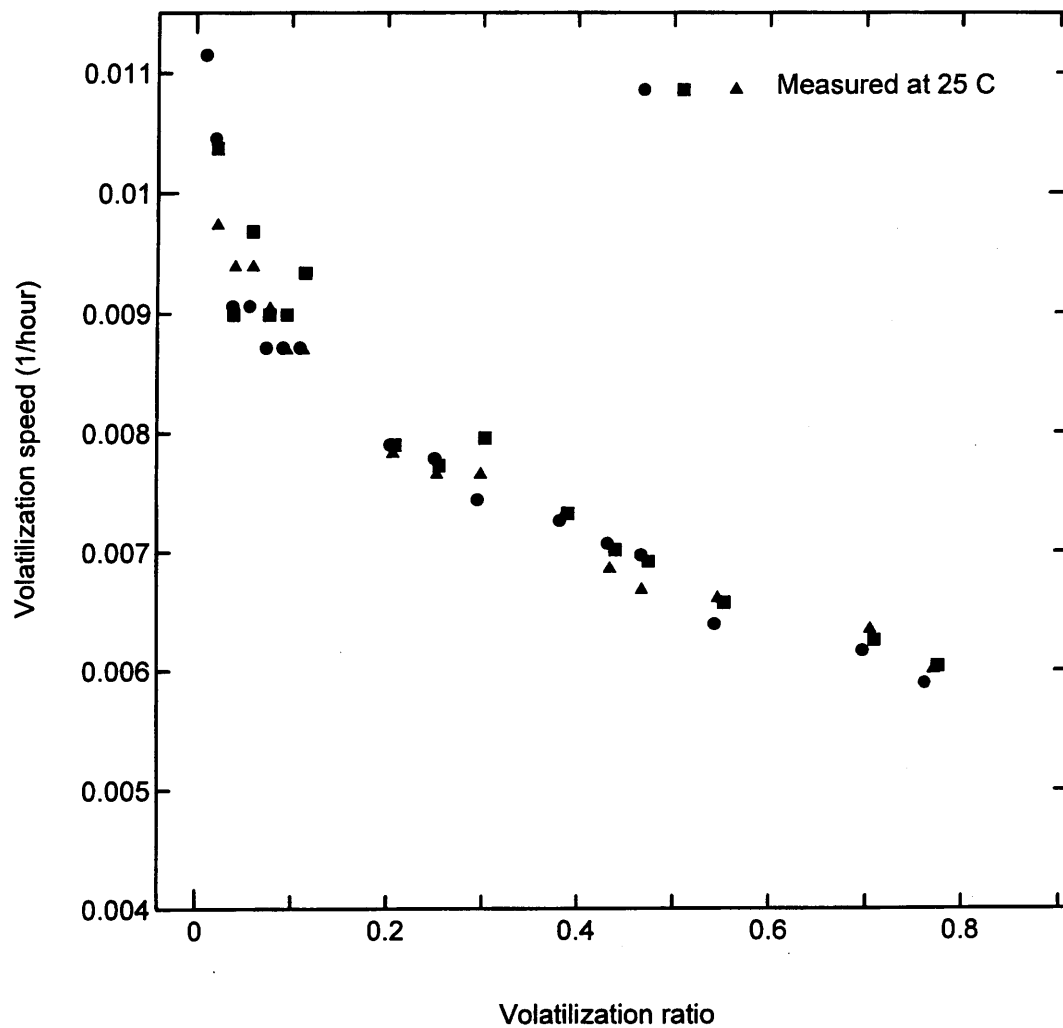


図-2.7 25°Cにおけるエチルアルコール自由表面からの揮発率と揮発速度の関係
 揮発速度 揮発率の時間変化を示す
 Fig.2.7 Relationship between volatilization ratio and volatilization speed of
 ethyl alcohol from free surface at 25°C. Volatilization speed means the speed of
 volatilization ratio

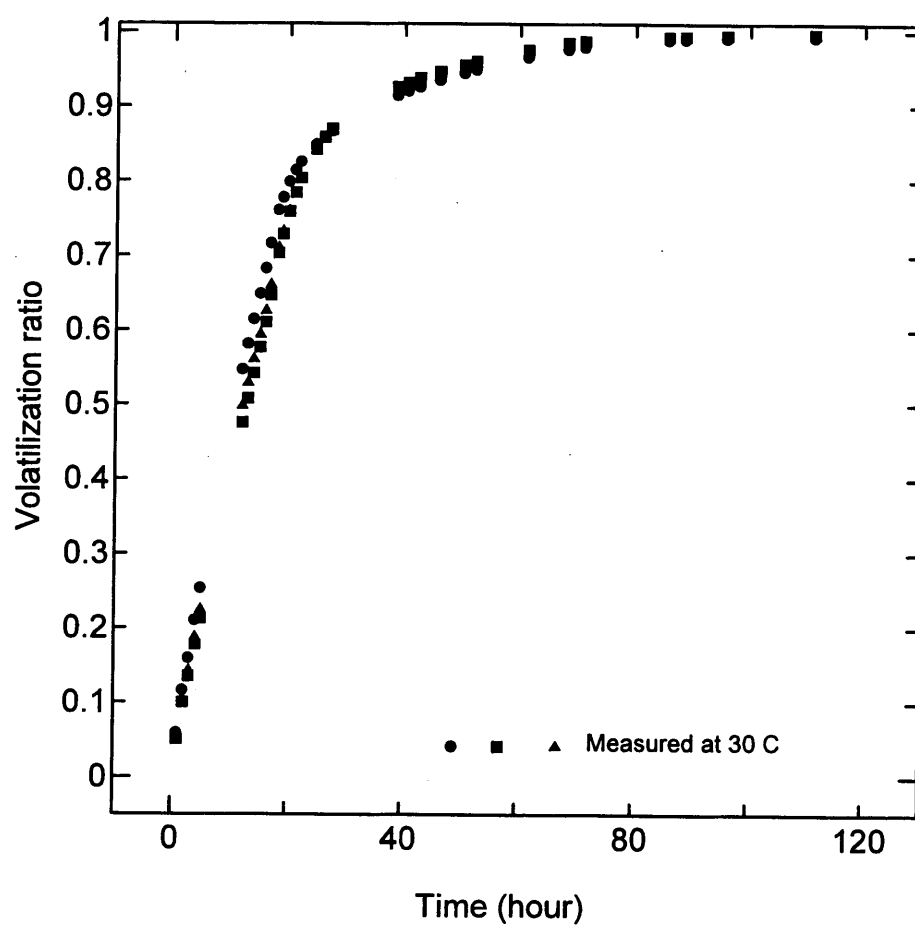


図-2.8 標準砂を用いた揮発試験におけるエチルアルコール揮発率計測結果
Fig.2.8 Measured volatilization ratio of ethyl alcohol Toyoura sand

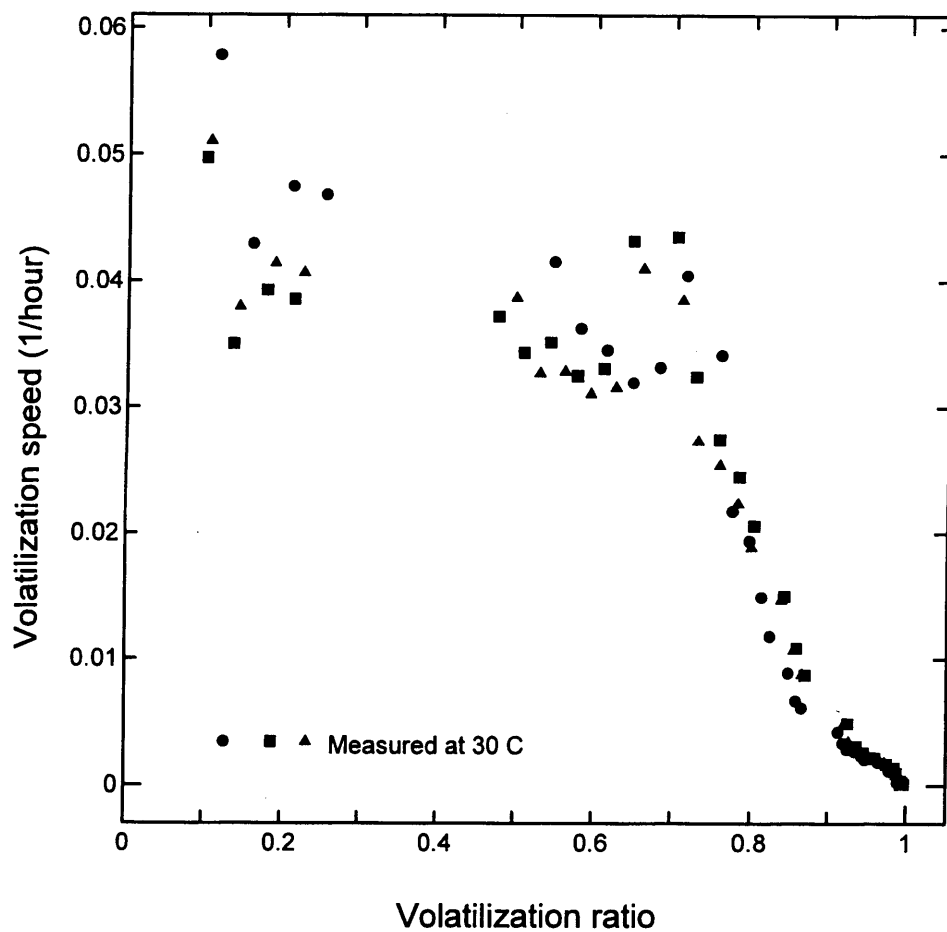


図-2.9 30°Cにおける標準砂からのエチルアルコール揮発率と揮発速度の関係
揮発速度揮発率の時間変化を示す

Fig.2.9 Relationship between volatilization ratio and volatilization speed of ethyl alcohol from Toyoura sand at 30°C. Volatilization speed means the speed of volatilization ratio

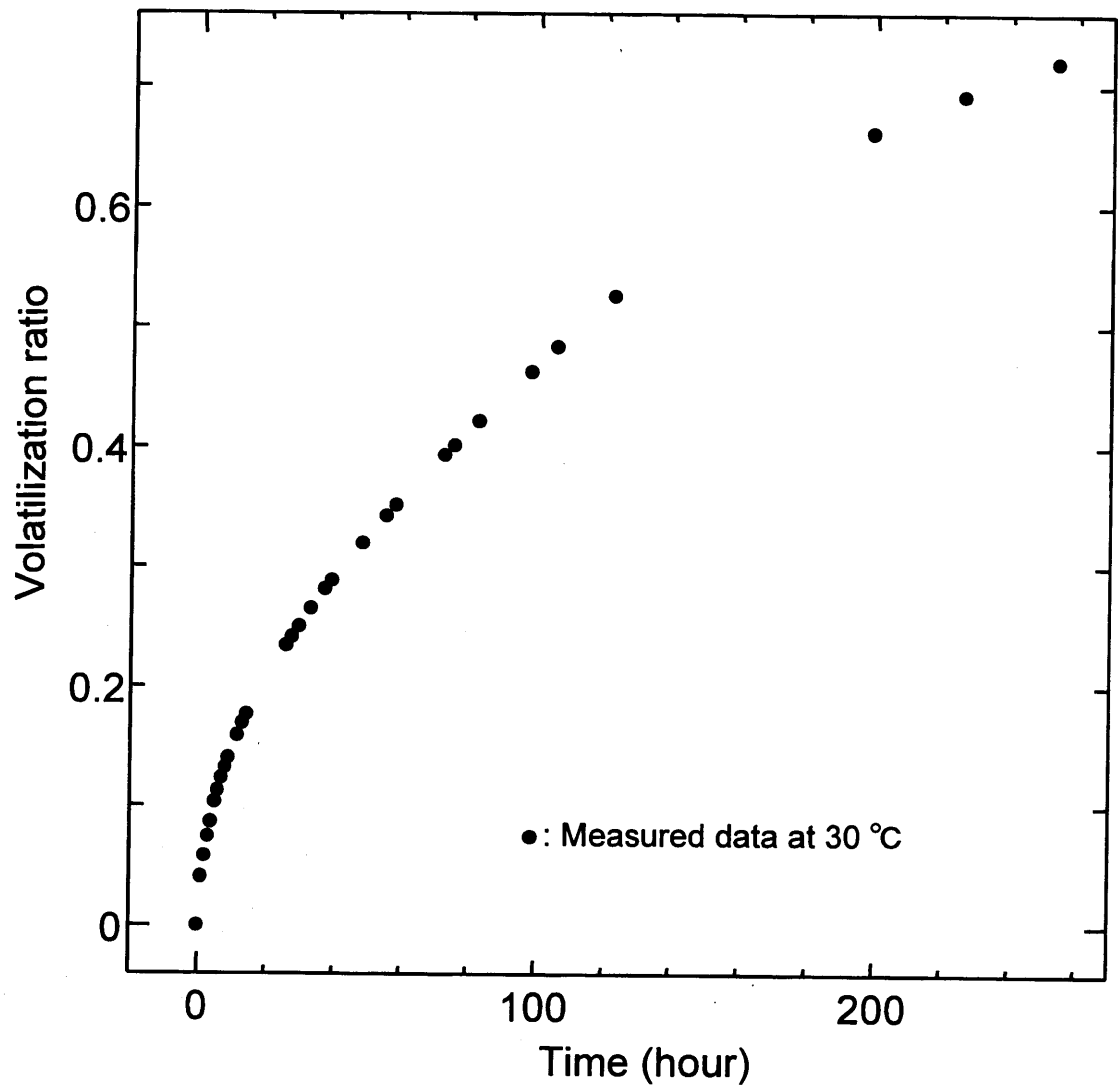


図-2.10 Berea砂岩を用いた揮発試験におけるエチルアルコール揮発率計測結果
Fig.2.10 Measured volatilization ratio of ethyl alcohol in volatilization test from Berea Sandstone

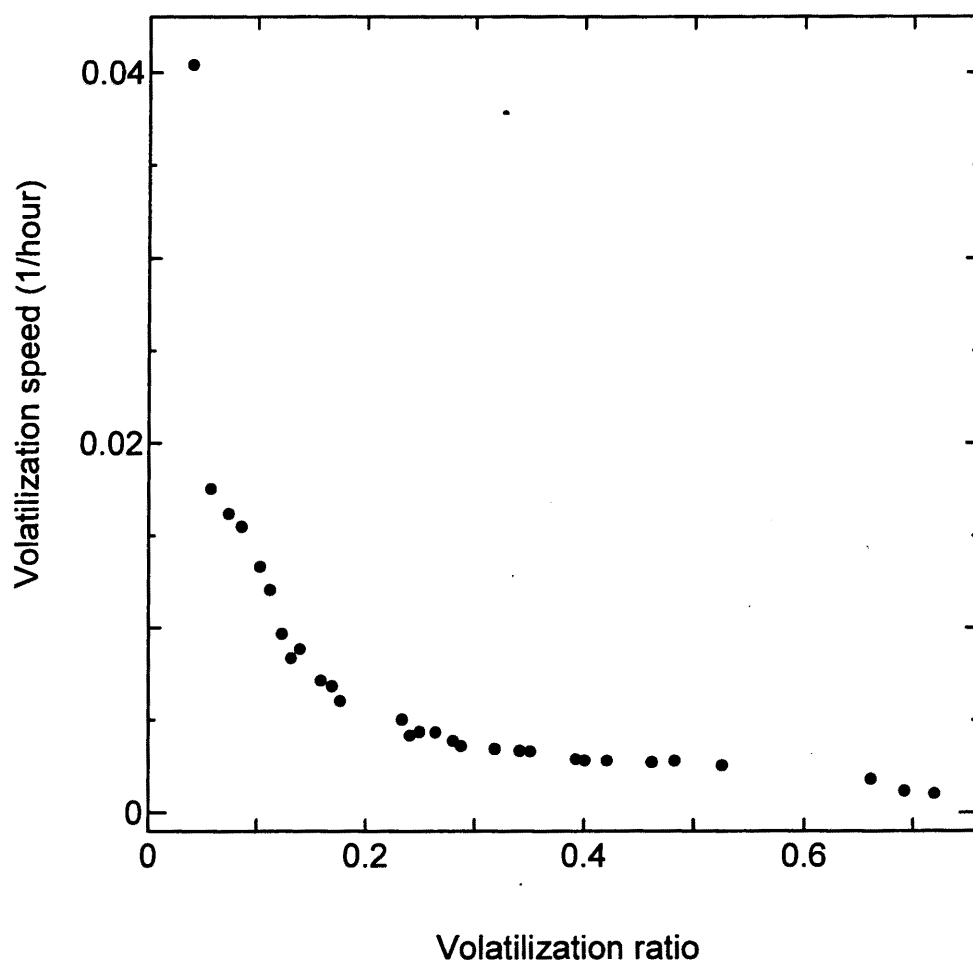


図-2.11 30°CにおけるBerea砂岩からのエチルアルコール揮発率と揮発速度の関係
揮発速度揮発率の時間変化を示す

Fig.2.11 Relationship between volatilization ratio and volatilization speed of ethyl alcohol from Berea sandstone at 30°C. Volatilization speed means the speed of volatilization ratio

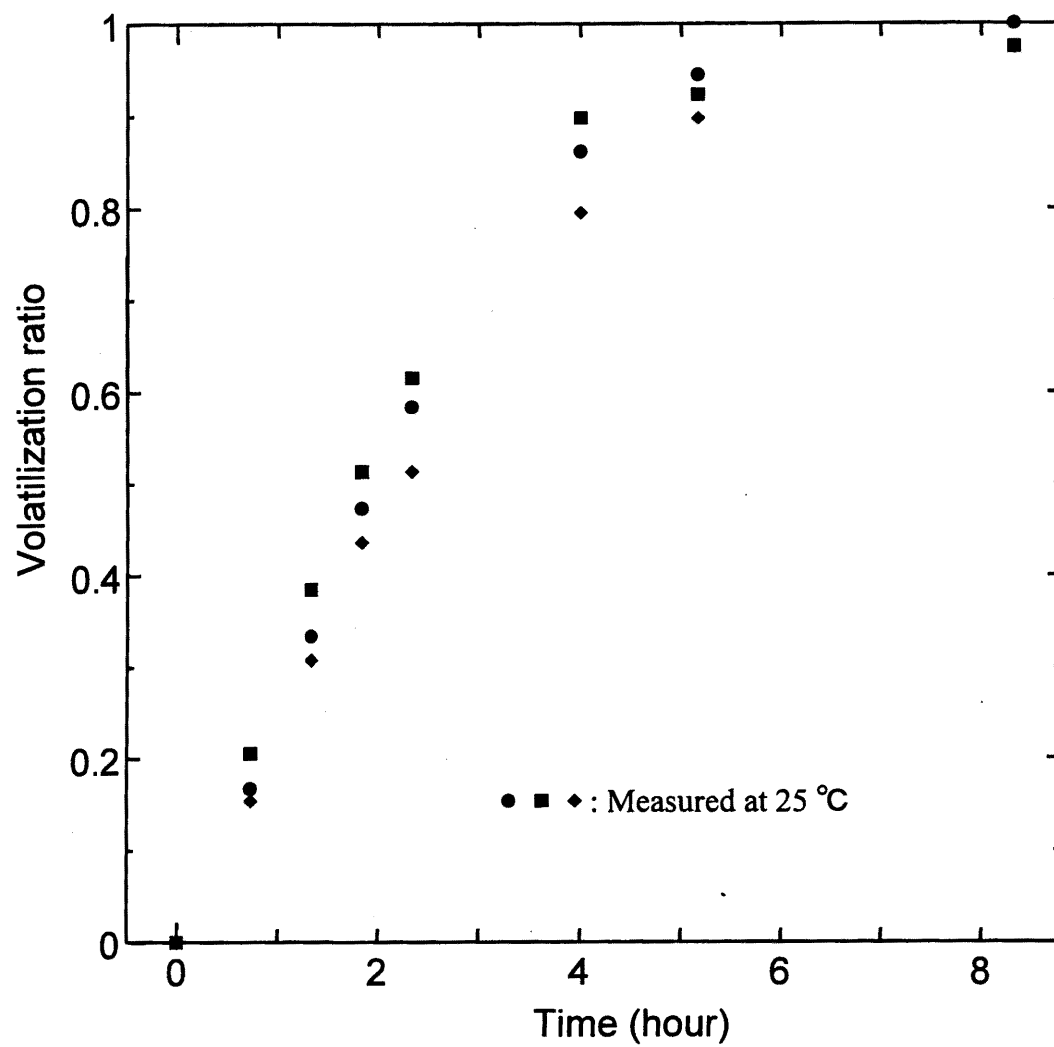


図-2.12 人工多孔質媒体を用いた揮発試験におけるエチルアルコール揮発率計測結果

Fig.2.12 Measured volatilization ratio of ethyl alcohol in volatilization test from artificial porous stone

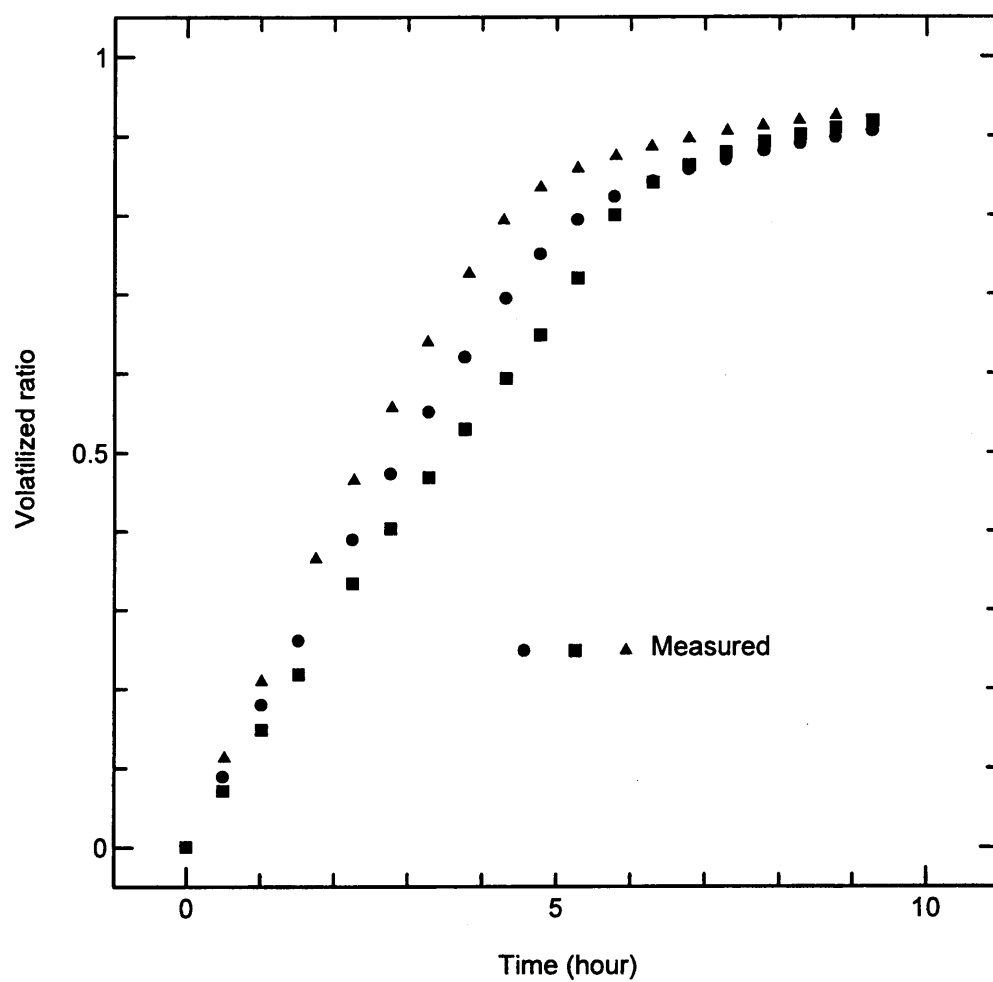


図-2.13 標準砂からのアセトン揮発率計測結果

Fig.2.13 Measured volatilization ratio of acetone in volatilization test from Toyoura sand

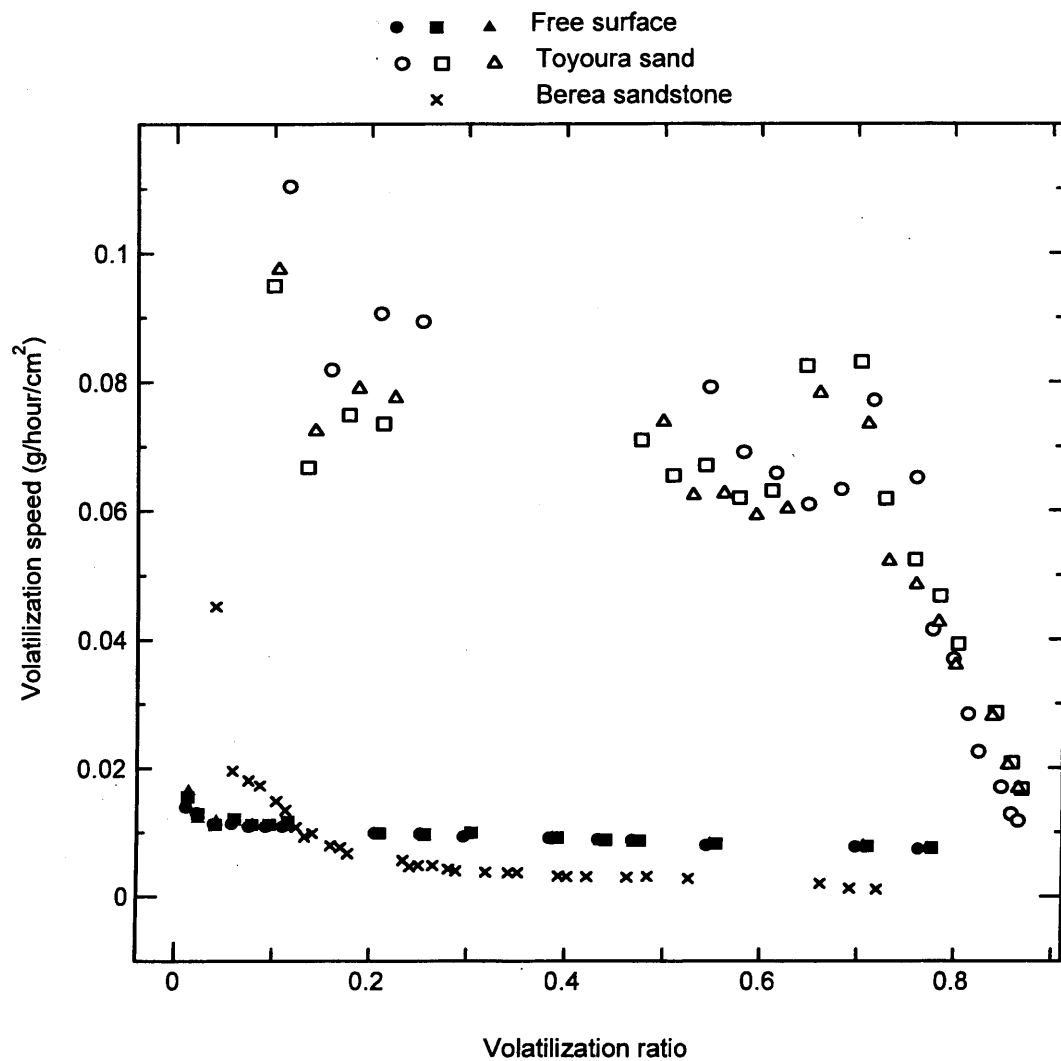


図-2.14 自由表面、標準砂、Berea砂岩からのエチルアルコール揮発率と揮発速度の関係
揮発速度揮発率の時間変化を示す

Fig.2.14 Relationship between volatilization ratio and volatilization speed of ethyl alcohol from free surface, Toyoura sand, and Berea sandstone.

Volatilization speed means the speed of volatilization ratio

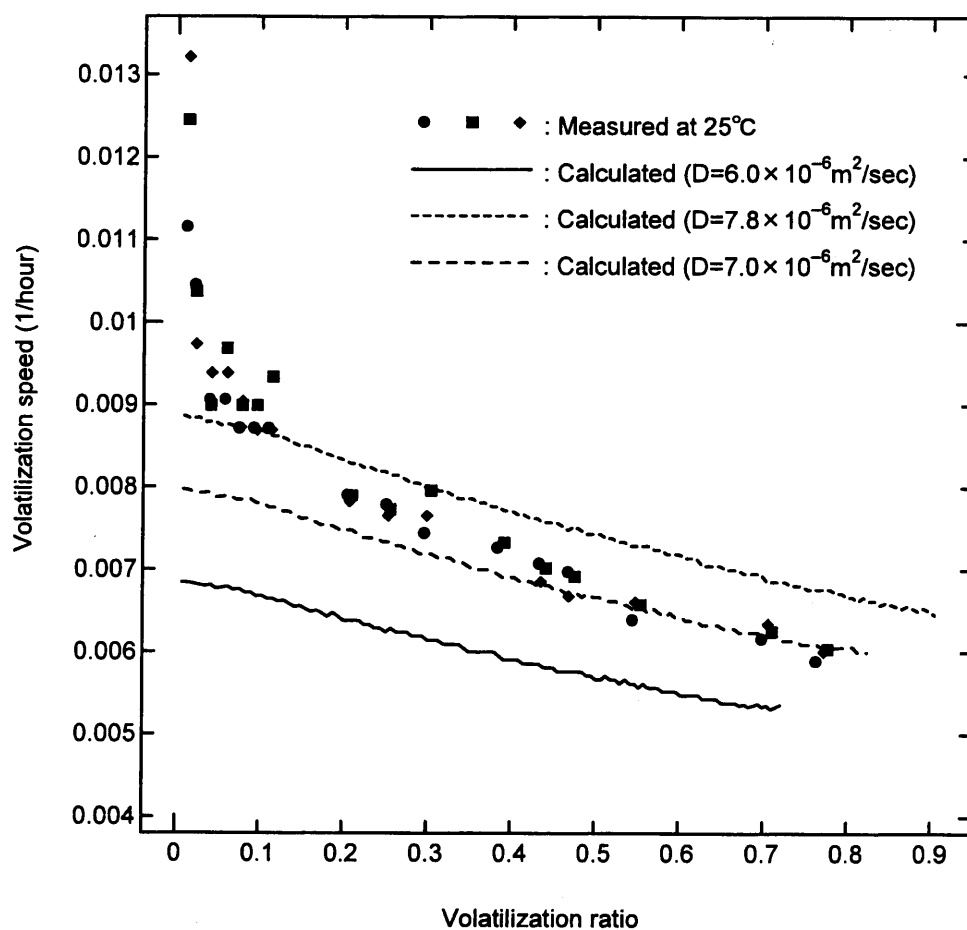
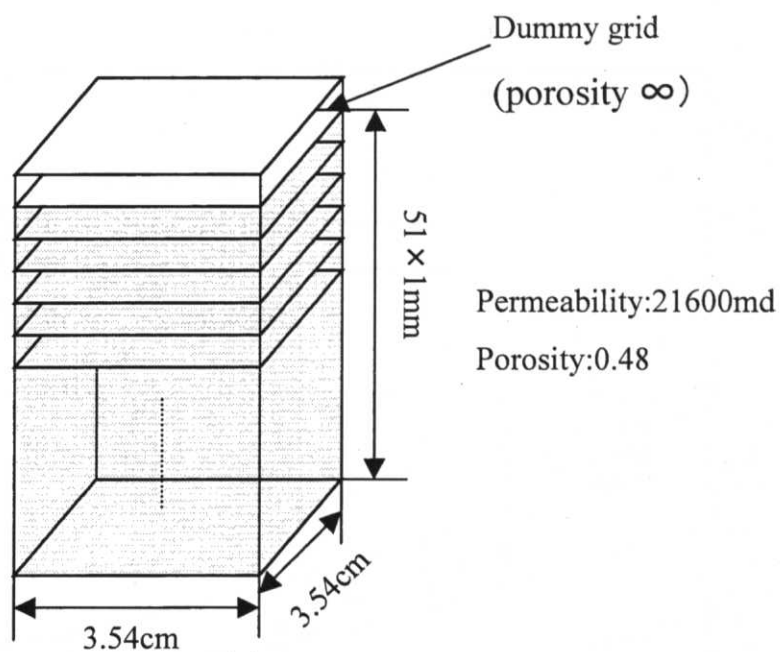


図-2.15 自由境界面からのエチルアルコール揮発による空気中の拡散係数推定結果
 Fig.2.15 Analysis of diffusion coefficient of ethyl alcohol into air
 from volatilization data with from free surface



Grid division : 1mm \times 52 1-D Model

Boundary Condition : Bottom-No Flow, Top-Fixed Pressure and Concentration (with dummy grid)

Hydraulic Properties : Toyoura sand-Porosity 0.48, Permeability 21600md

図-2.16 標準砂カラムからの揮発試験解析に用いた格子分割図

Fig.2.16 One dimensional grid structure for numerical simulation of volatilization test from Toyoura sand

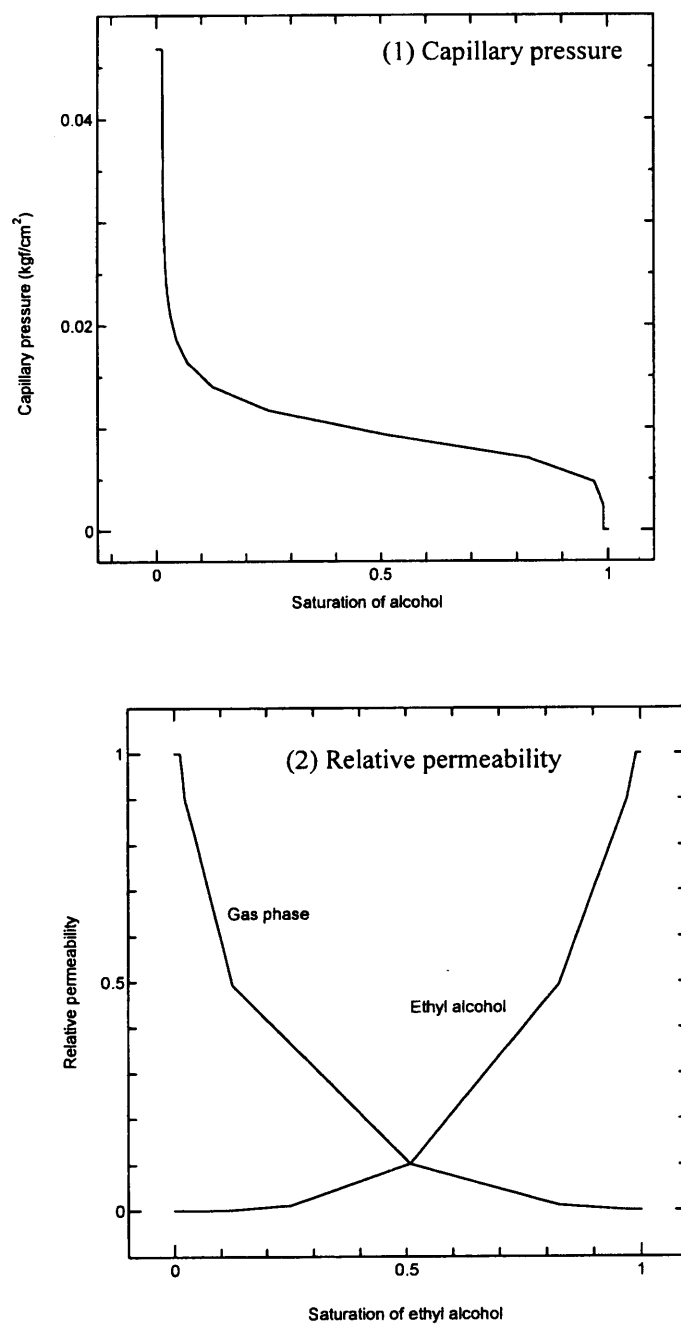


図-2.17 標準砂中の拡散係数の影響解析に用いたエチルアルコール、空気の毛管圧力と相対浸透率曲線

Fig.2.17 Capillary pressure and relative permeability curve of ethyl alcohol in Toyoura sand used in sensitivity analysis of diffusion coefficient.

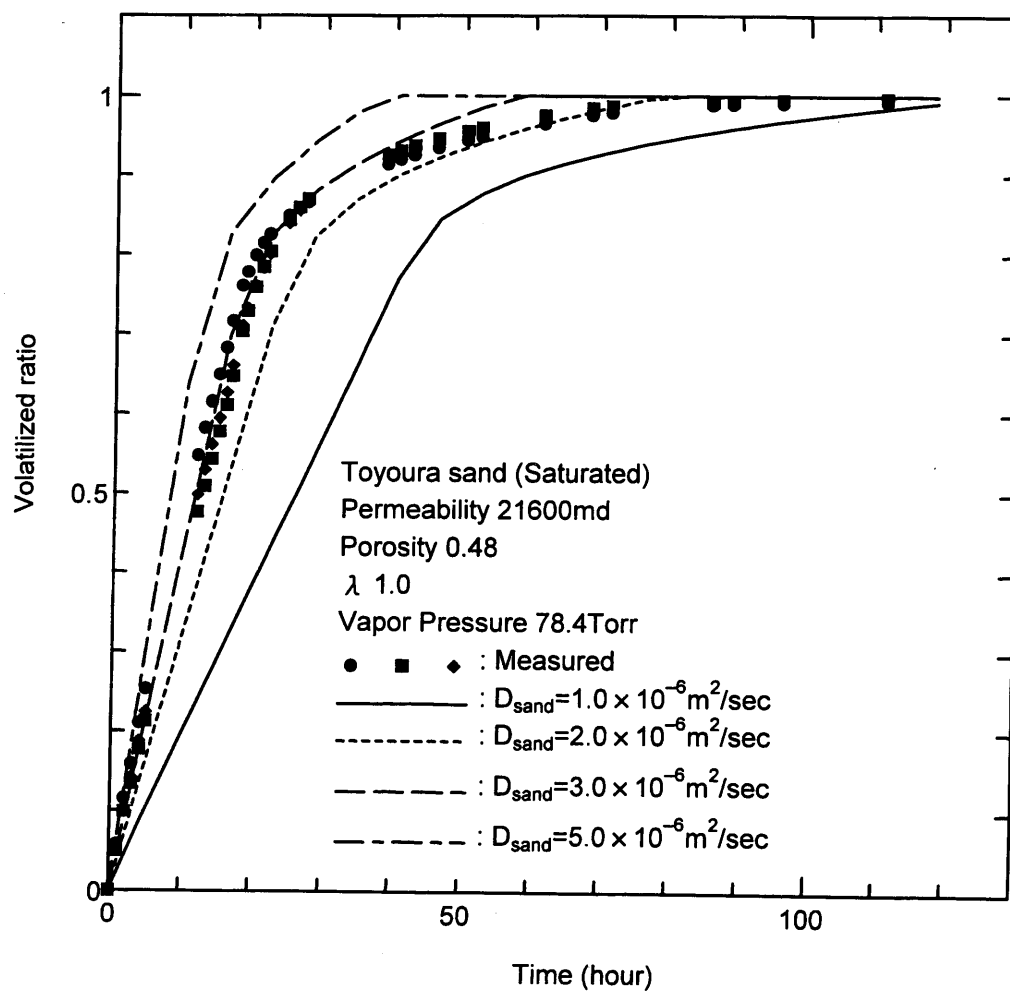


図-2.18 標準砂内の拡散係数変化による揮発率経時変化への影響

Fig.2.18 Sensitivity analysis of diffusion coefficient in Toyoura sand to volatilization rate

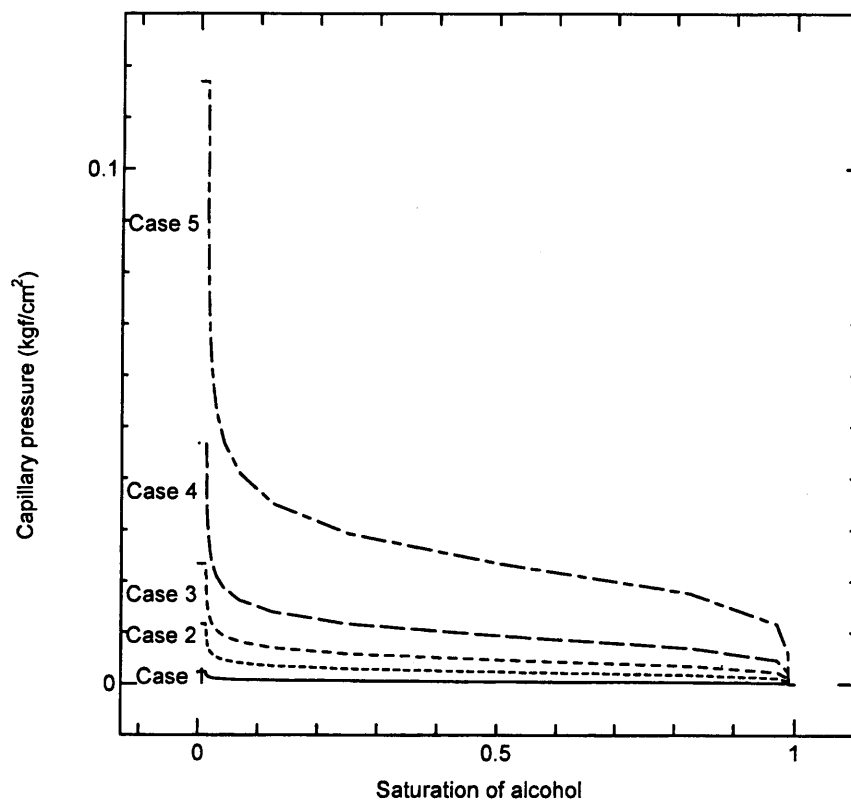


図-2.19 毛管圧力の影響解析に用いたエチルアルコールの標準砂内における毛管圧力曲線

Fig.2.19 Capillary pressure curve of ethyl alcohol in Toyoura sand used in sensitivity analysis

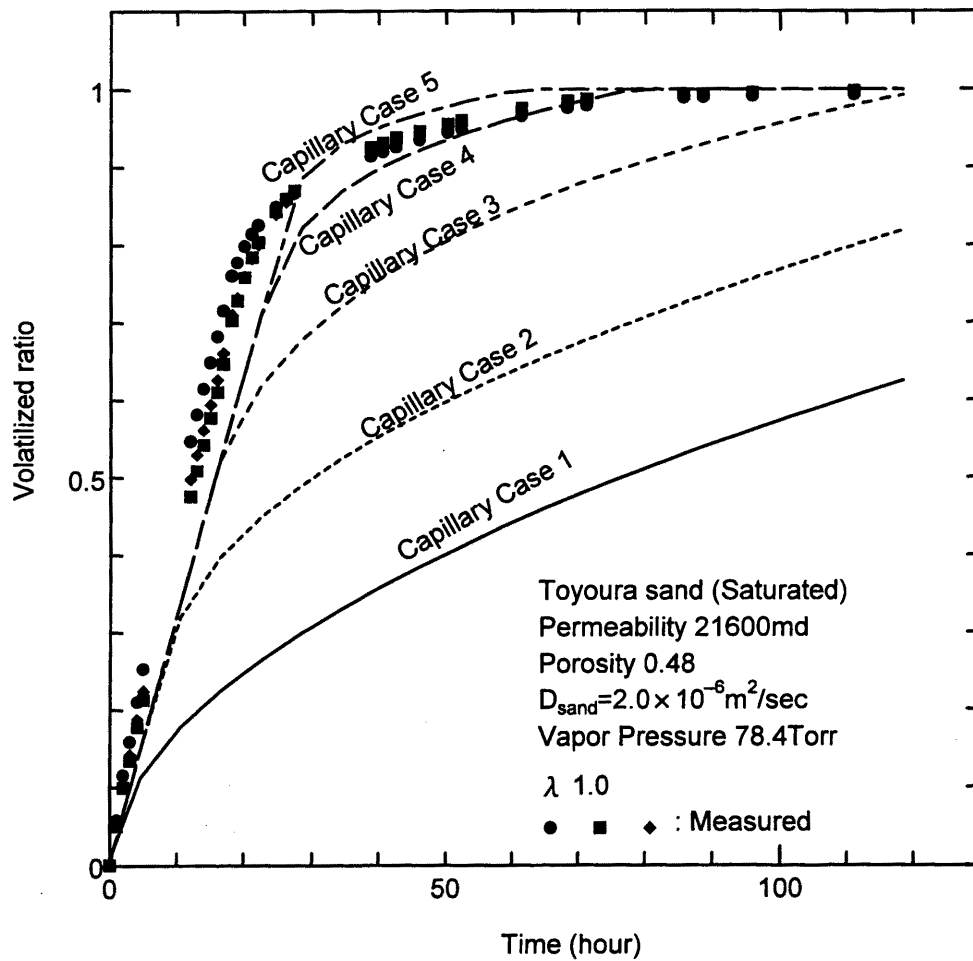


図-2.20 標準砂の毛管圧力曲線による揮発率経時変化への影響

Fig.2.20 Sensitivity analysis of capillary pressure in Toyoura sand to volatilization rate

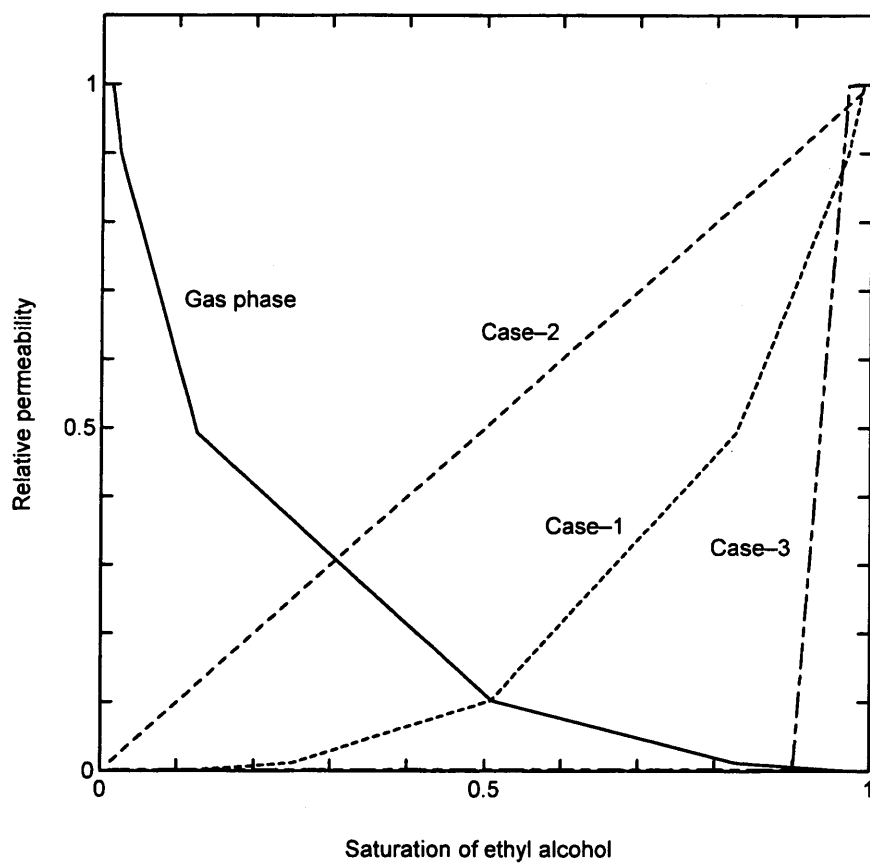


図-2.21 相対浸透率の影響解析に用いたエチルアルコールの標準砂内における相対浸透率曲線

Fig.2.21 Relative permeability curve of ethyl alcohol in Toyoura sand used in sensitivity analysis

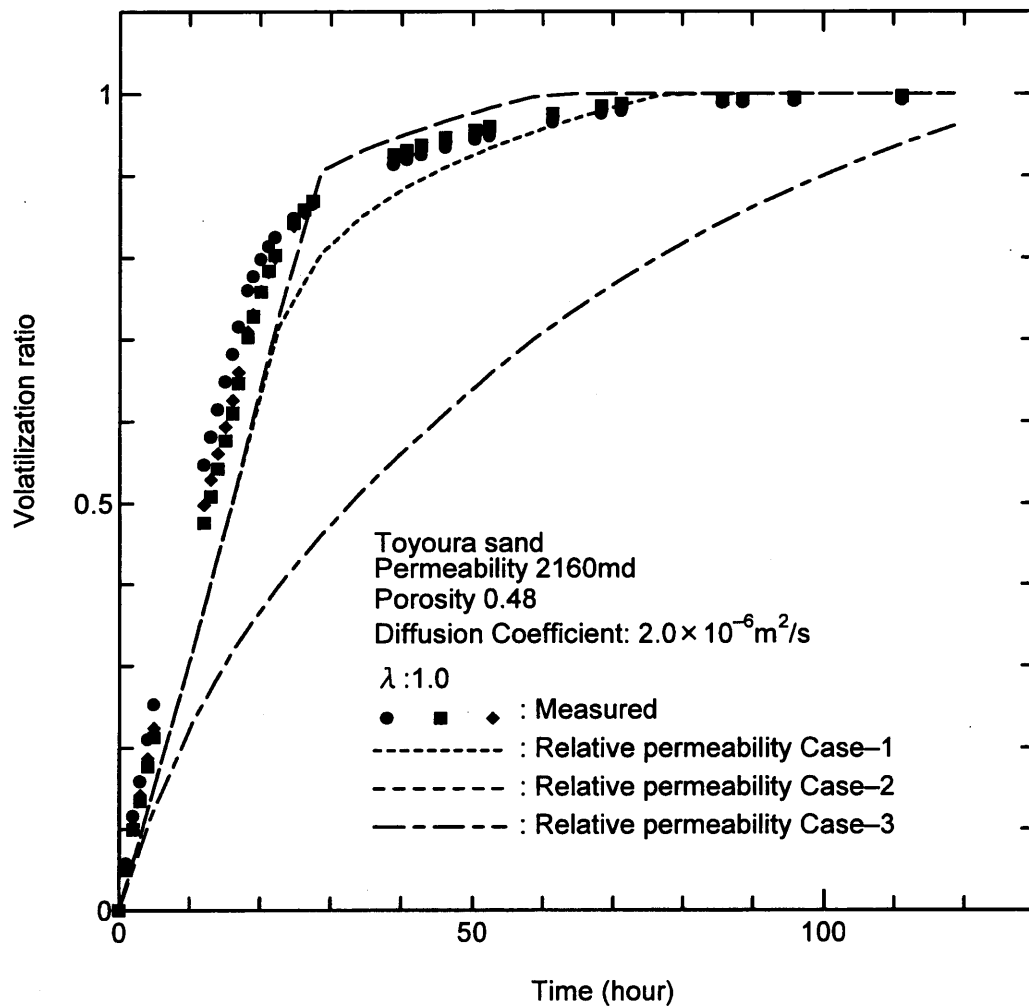


図-2.22 標準砂内におけるエチルアルコールの相対浸透率曲線による揮発率経時変化への影響

Fig.2.22 Sensitivity analysis of relative permeability of ethyl alcohol in Toyoura sand to volatilization rate

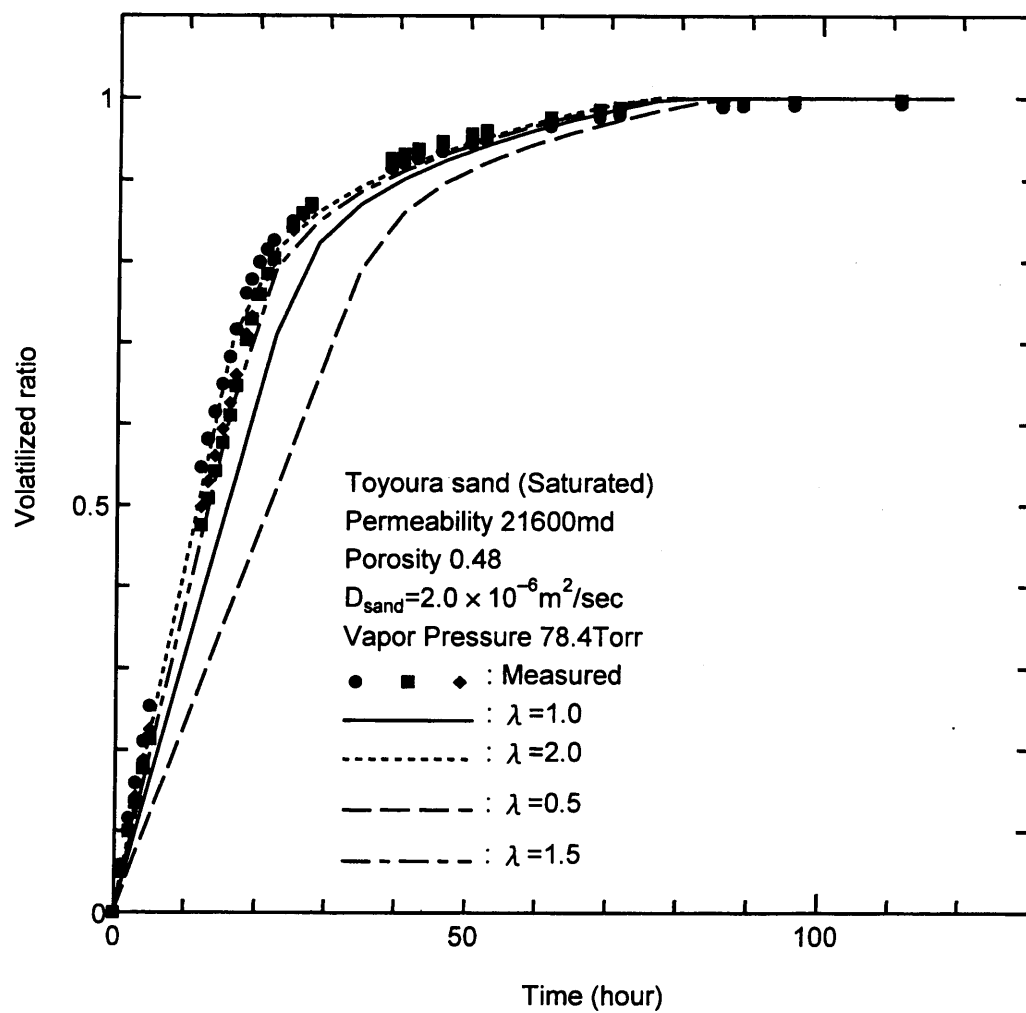


図-2.23 標準砂における接触面積補正係数による揮発率経時変化への影響

Fig.2.23 Sensitivity analysis of contact area conversion factor in Toyoura sand to volatilization rate

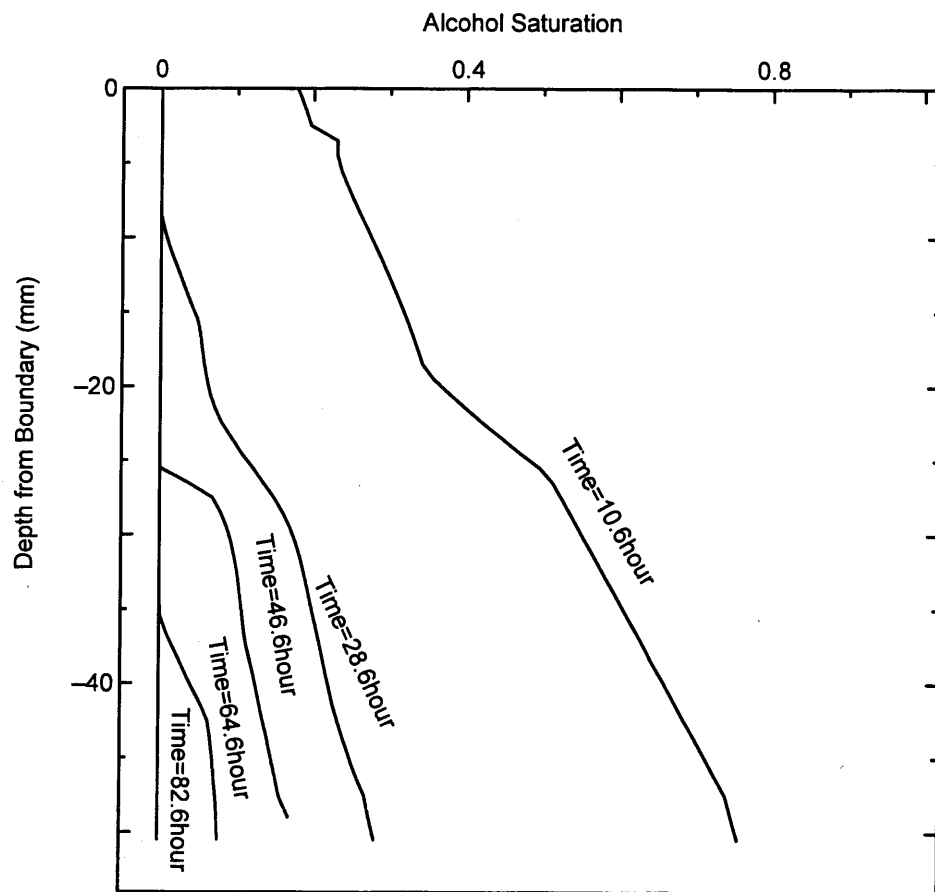


図-2.24 解析による鉛直方向のエチルアルコール飽和度の分布

Fig.2.24 Calculated vertical profile of ethyl alcohol saturation in Toyoura sand

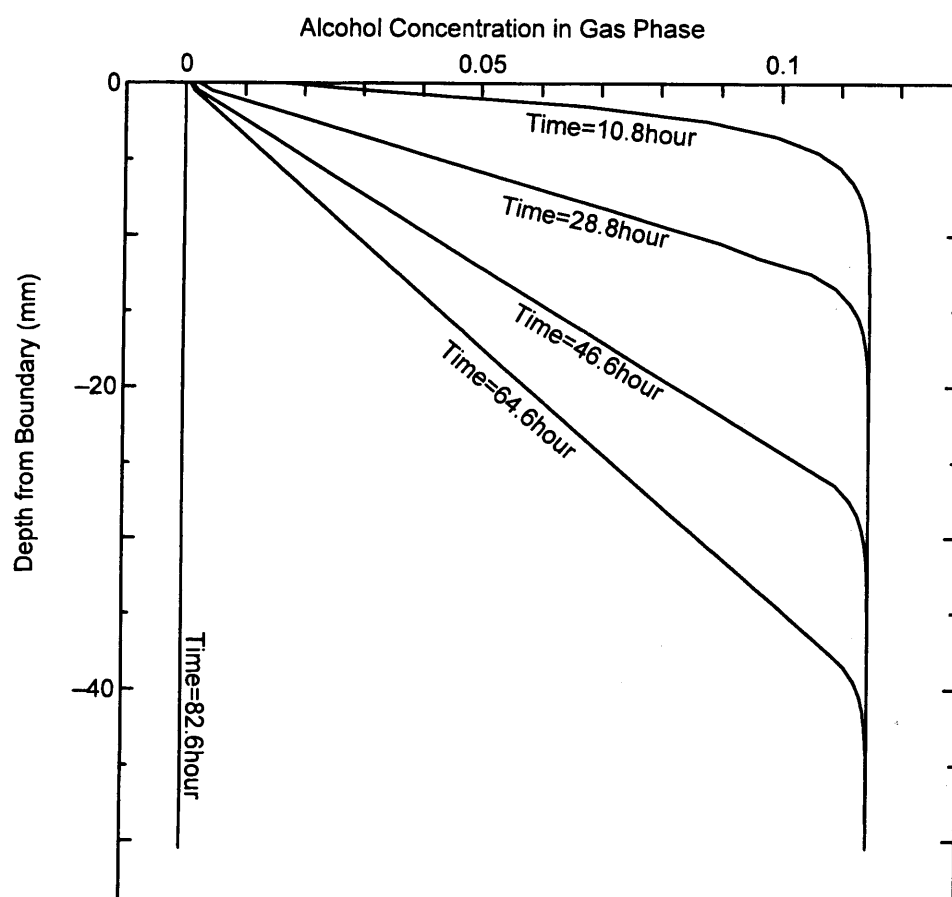


図-2.25 解析による鉛直方向の空气中揮発エチルアルコール濃度の分布
Fig.2.25 Calculated vertical profile of volatilized alcohol concentration in gas phase

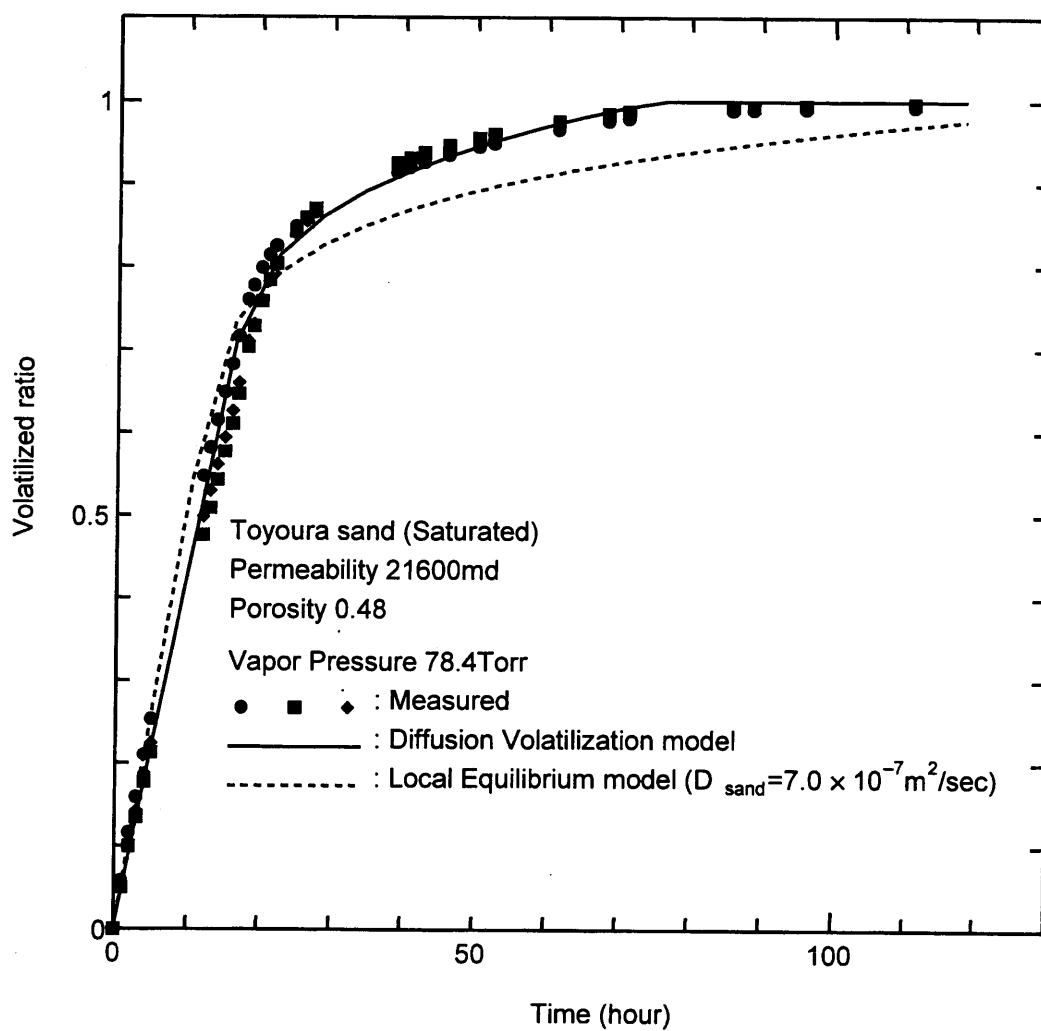
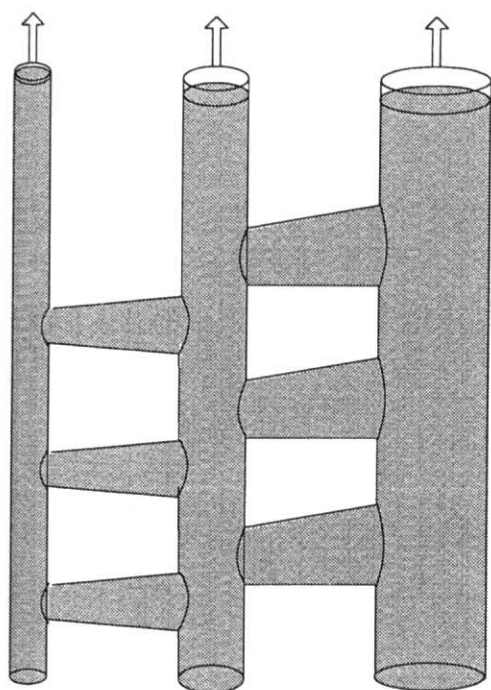
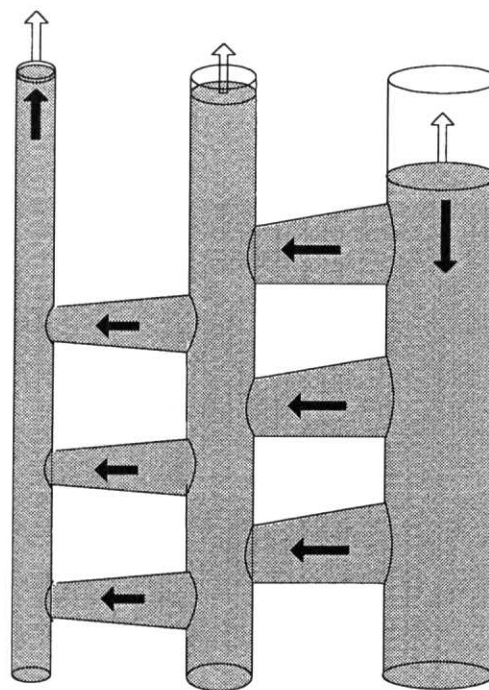


図-2.26 瞬時平衡モデルと非定常拡散モデルとの解析結果の比較

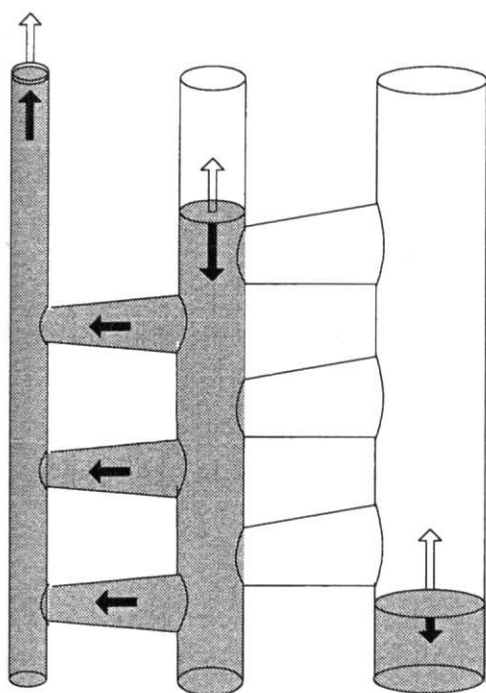
Fig.2.26 Comparison between equilibrium volatilization model and transient diffusion model



(1) 揮発初期段階



(2) 一部の毛管における接触面低下によって揮発速度が急激に低下



(3) 残りの毛管内の接触面が順次低下する事によって揮発速度が緩やかに低下

↑ : 気体アルコールの流れ
 ↑ : 液体アルコールの流れ

図-2.27 Berea砂岩内におけるエチルアルコールと空気の接触面の移動に関するモデルの模式図

Fig.2.27 A schematic diagram of the model about the movement of contact area between ethyl alcohol and air in Berea sandstone

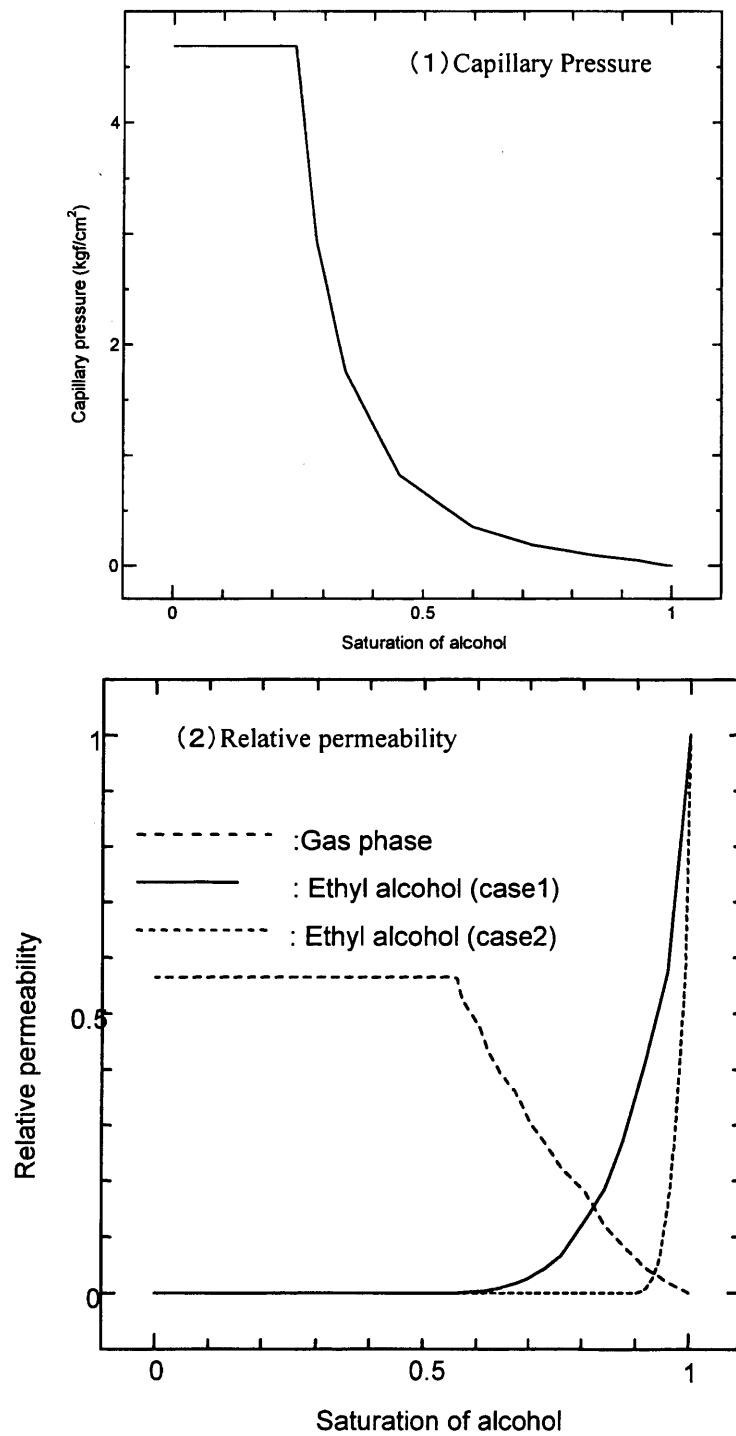


図-2.28 解析に用いたエチルアルコールのBerea砂岩内における毛管圧力曲線および相対浸透率
 Fig.2.28 Capillary pressure and relative permeability curve of ethyl alcohol in Berea Sandstone

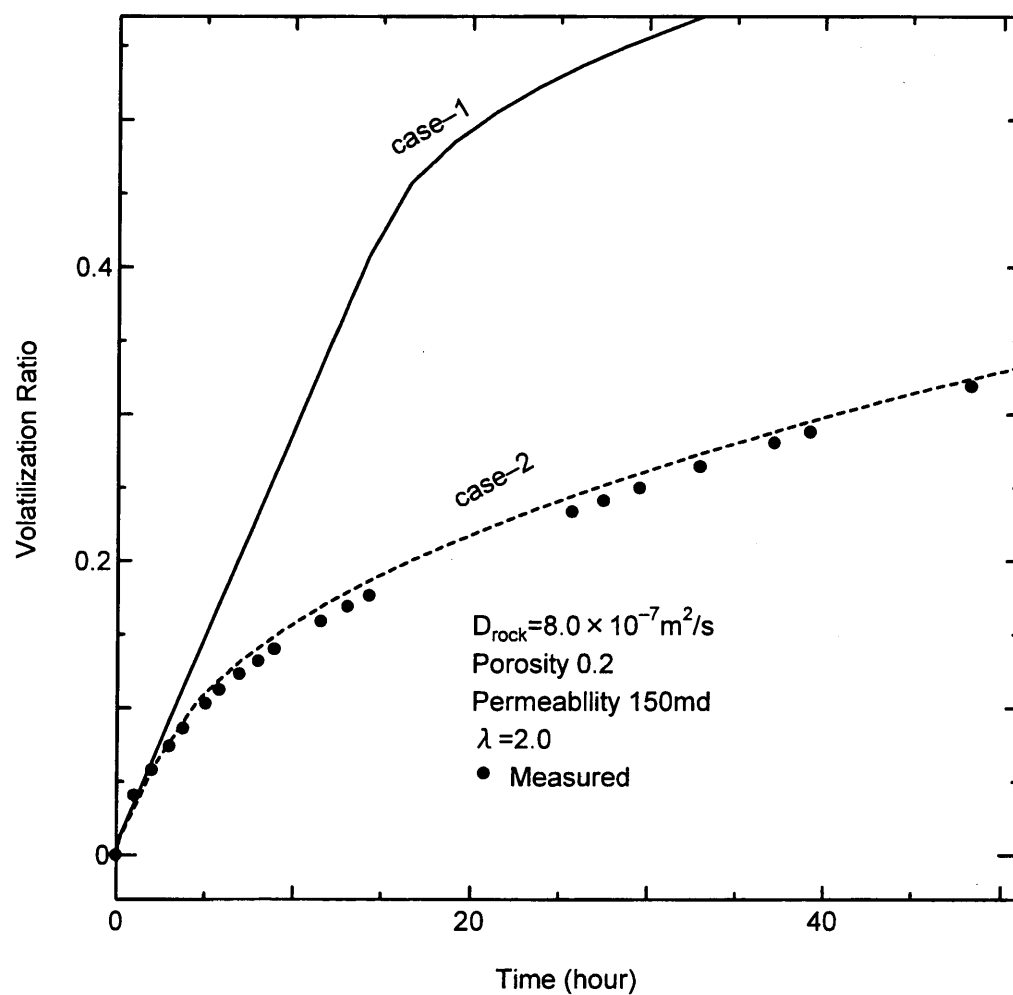


図-2.29 Berea砂岩中の相対浸透率による揮発率経時変化への影響

Fig.2.29 Sensitivity analysis of relative permeability in Berea Sandstone to volatilization ratio

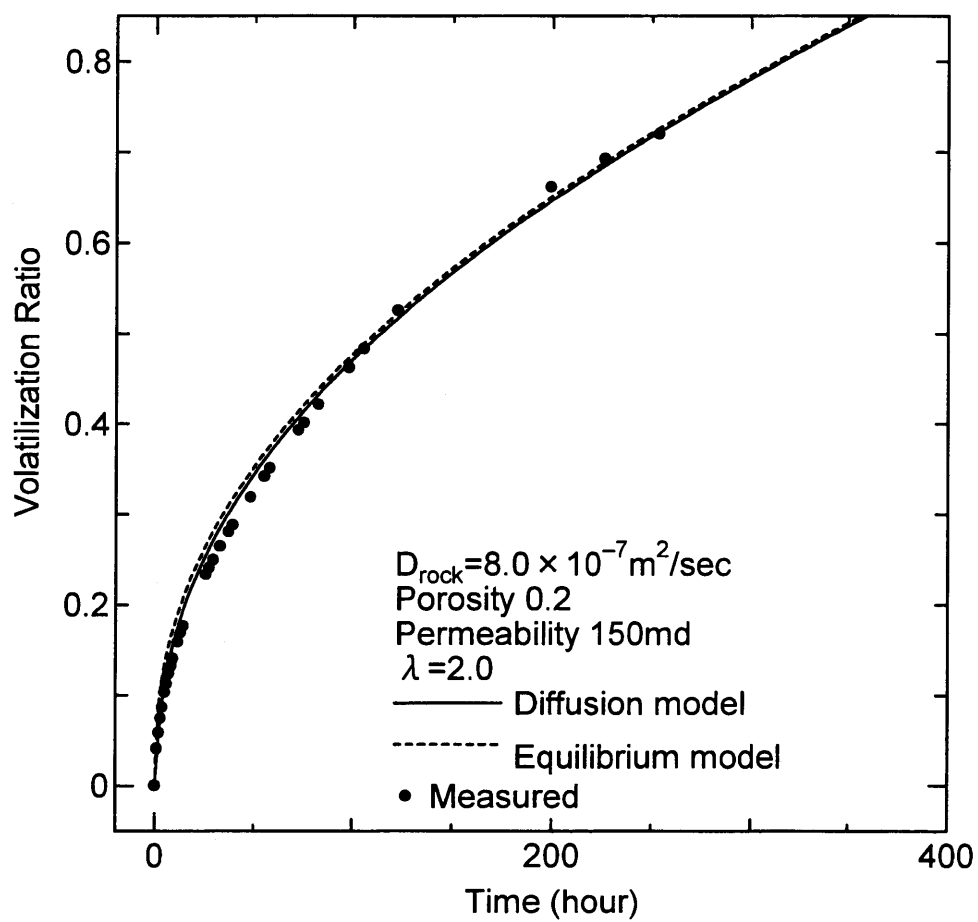


図-2.30 ヒストリーマッチングによるBerea砂岩中のエチルアルコール揮発率の解析結果と実測の比較
 Fig.2.30 Comparison between calculated and measured Volatilized ethyl alcohol rate in Berea sandstone after history matching

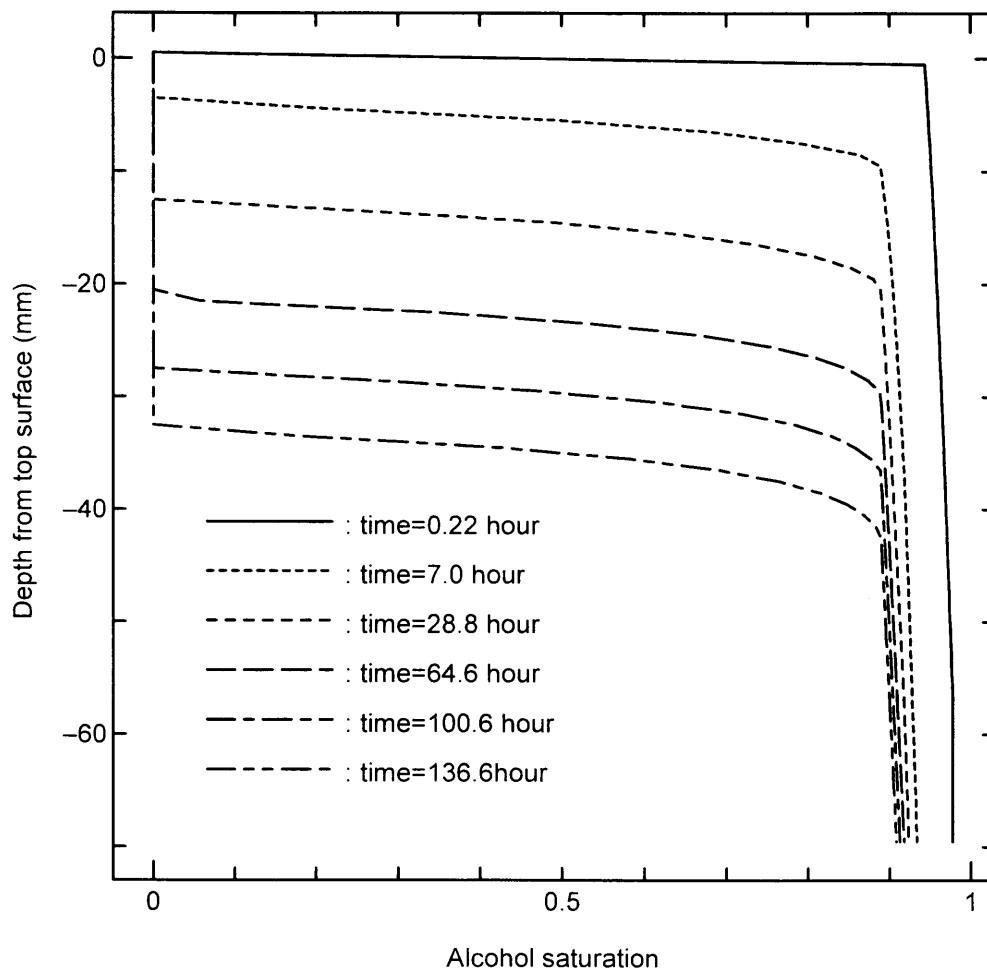


図-2.31 Berea砂岩における解析によるエチルアルコール飽和度分布の経時変化

Fig.2.31 Calculated vertical profile of ethyl alcohol saturation in Berea sandstone

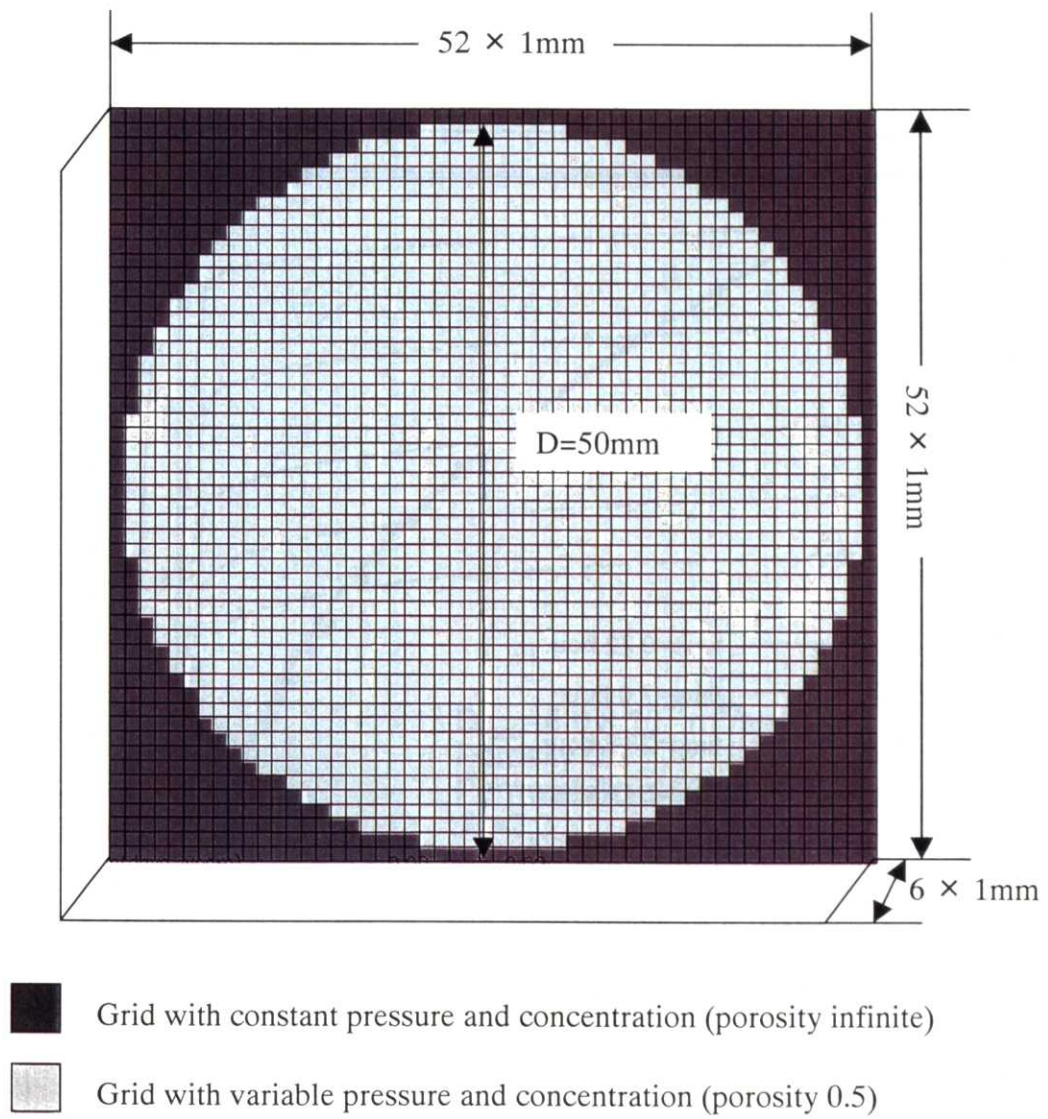


図-2.32 人工多孔質媒体からの揮発解析における格子分割平面図

Fig.2.32 Plan view of grid system for numerical calculation of volatilization from artificial porous stone

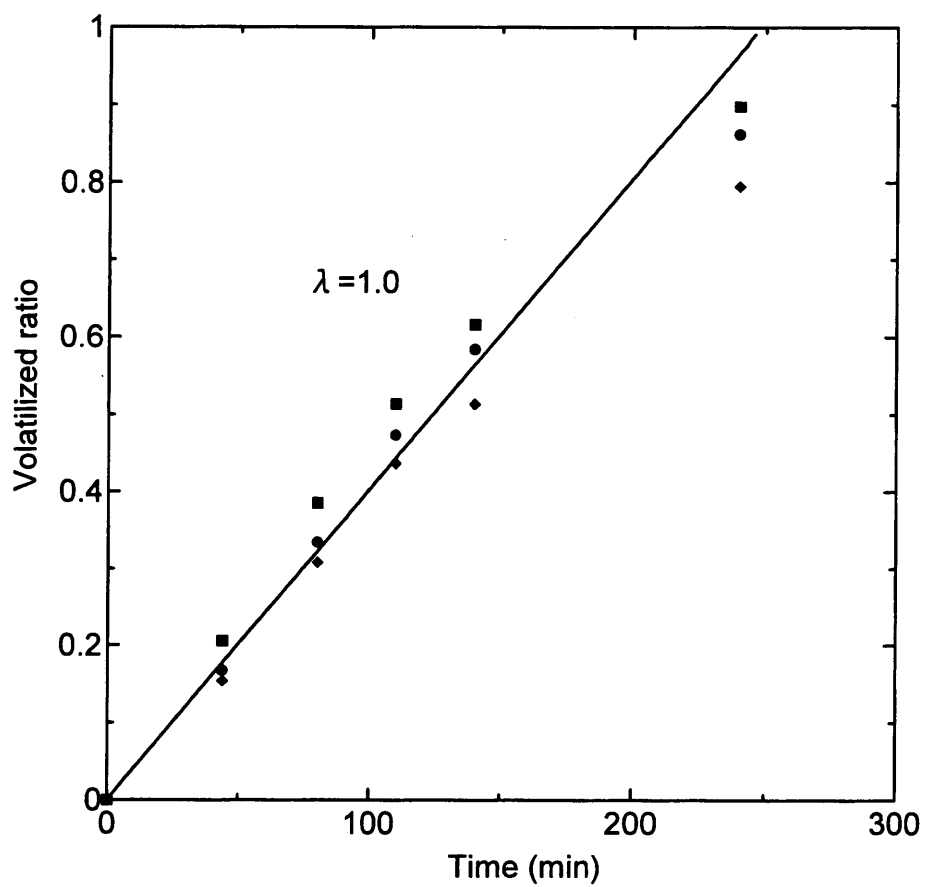


図-2.33 人工多孔質媒体からの揮発実験における揮発率の実測と解析結果の比較
 Fig. 2.33 Comparison between measured and calculated volatilized rate in column test with artificial porous stone

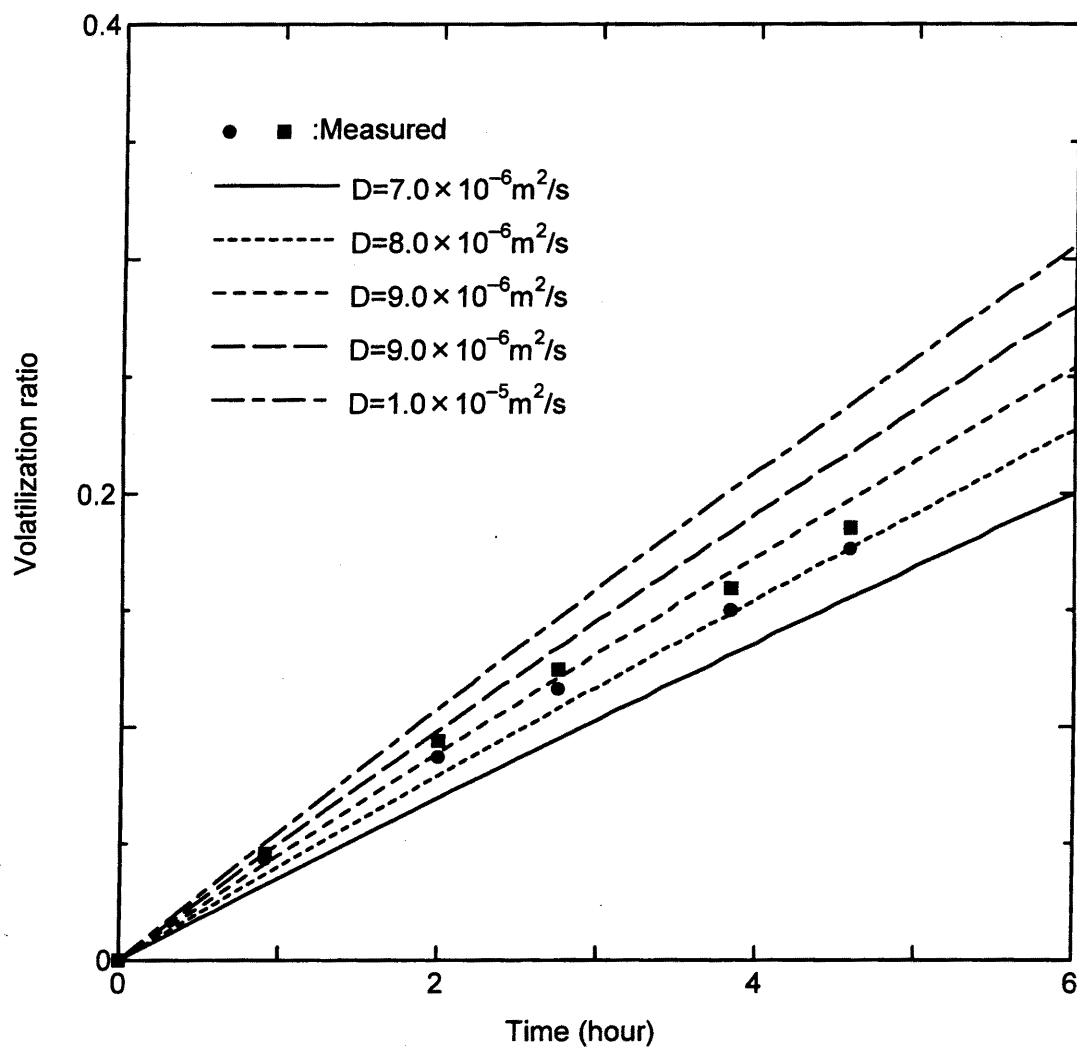


図-2.34 アセトン自由表面からの揮発実験による拡散係数の算出

Fig. 2.34 Diffusion coefficient analysis of volatilization experiment of acetone from free surface

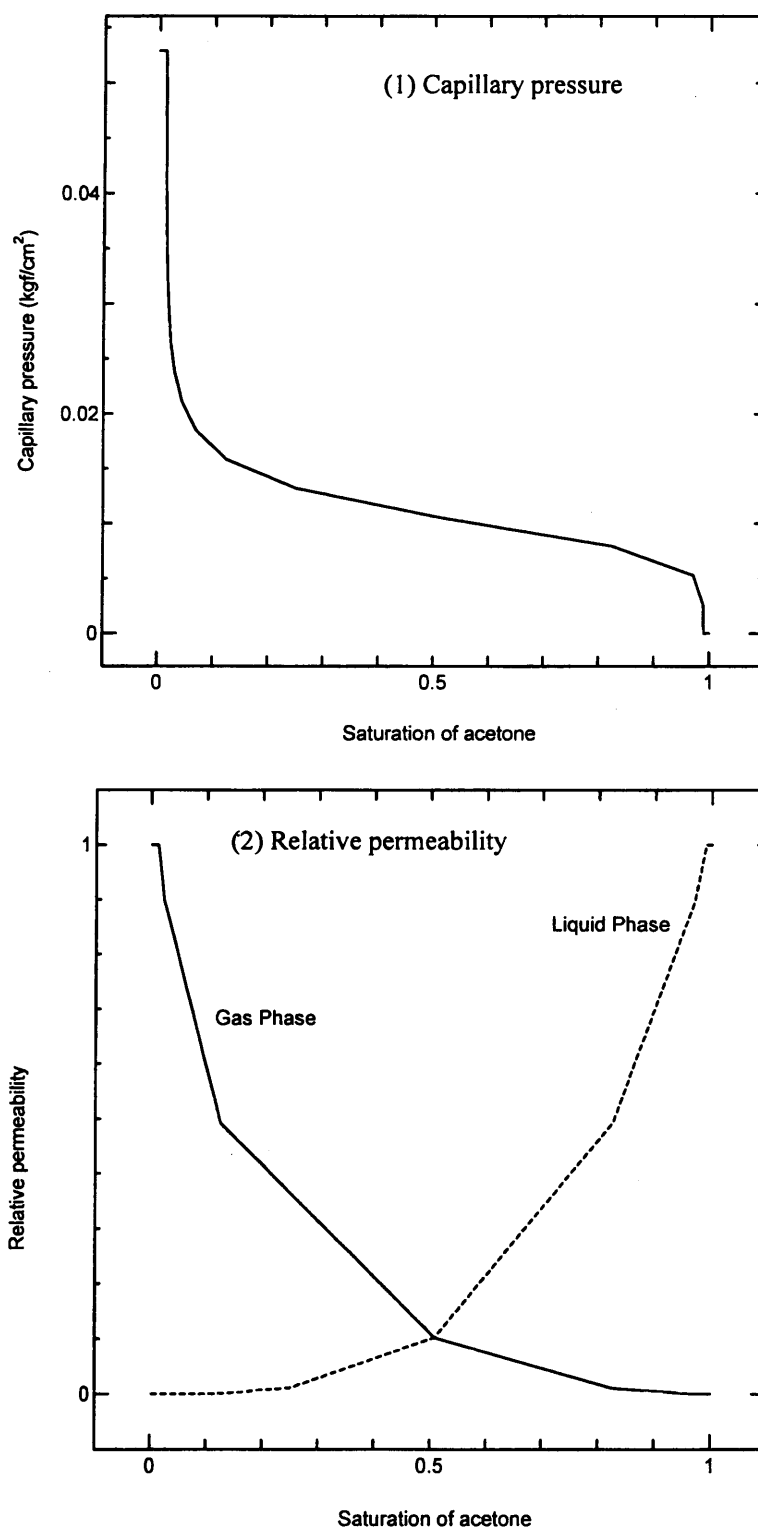


図-2.35 アセトンの標準砂中における毛管圧力曲線および相対浸透率曲線
Fig. 2.35 Capillary pressure curve and relative permeability curve of acetone in Toyoura sand

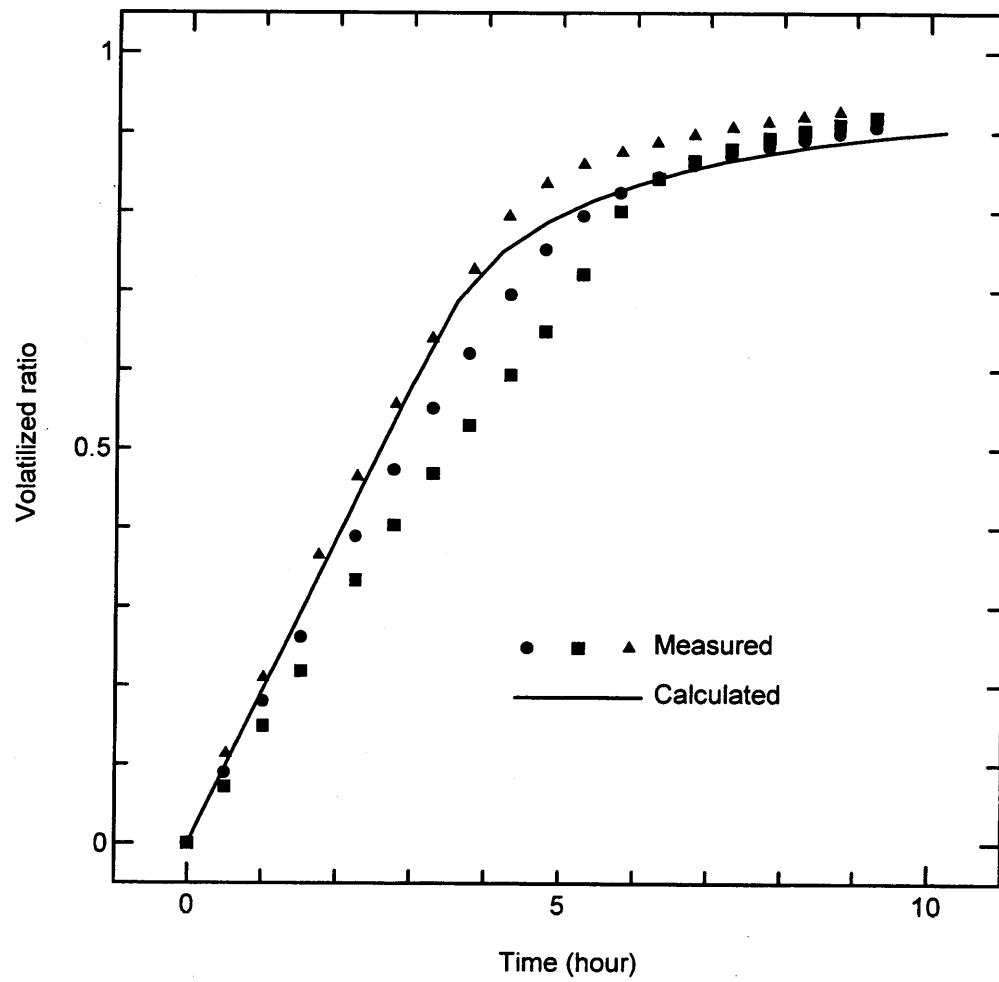


図-2.36 アセトンの標準砂中における揮発実験に対する数値解析結果

Fig. 2.36 Result of numerical calculation of volatilization experiment with acetone in Toyoura sand

表－ 2.1 揮発室内実験の解析に用いたパラメーター一覧

Table.2.1 Parameters for numerical simulation of volatilization experiments

Parameters	Toyoura	Berea	Artificial	Toyoura (Acetone)
Temperature (K)	303	303	298	298
Permeability (md)	21600*	150*	13000*	21600*
Porosity	0.48*	0.2*	0.5*	0.48*
Diffusion coeff. (m^2/s)	2.00×10^{-6}	8.0×10^{-7}	2.85×10^{-6}	2.51×10^{-6} *
Vapor Pressure (Torr)	78.4*	59.0*	59.0*	232.3*
Contact area coeff.	2.0	2.0	1.0	2.0*
Capillary Press.	Fig.2.19-4	Fig.2.28	Fig.2.19 Case-4	Fig.2.35
Relative Permeability	Fig.2.21-1	Fig.2.28-2	Fig.2.21 Case-1	Fig.2.35

*:Fixed Value

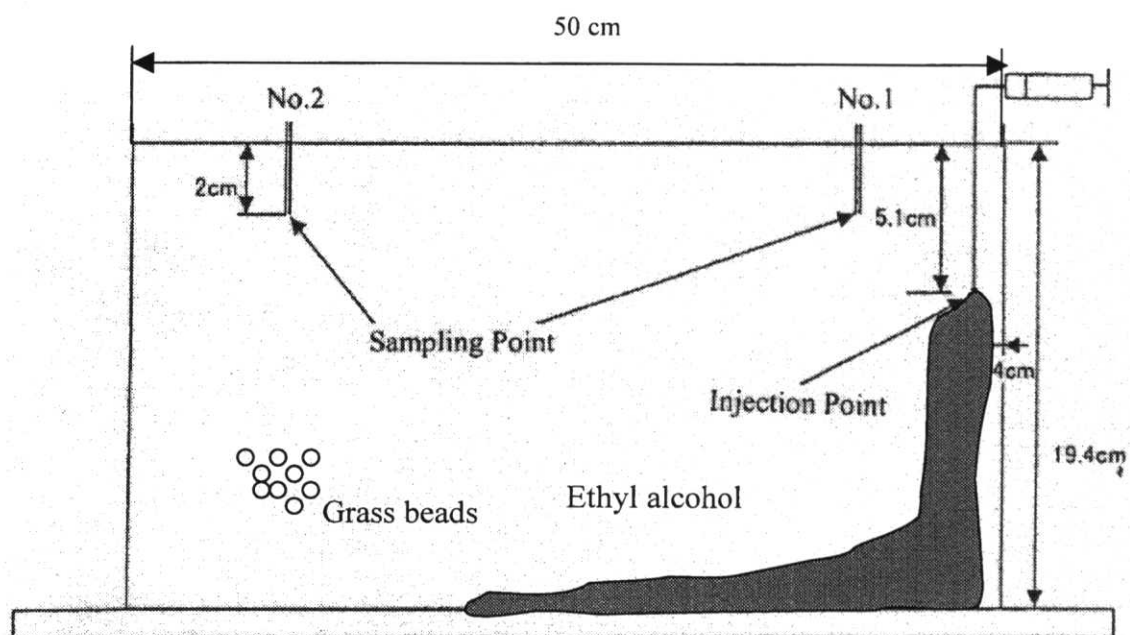


图-2.37 断面2次元室内实验装置模式图

Fig.2.37 A vertical view of 2 dimensional laboratory experiment model

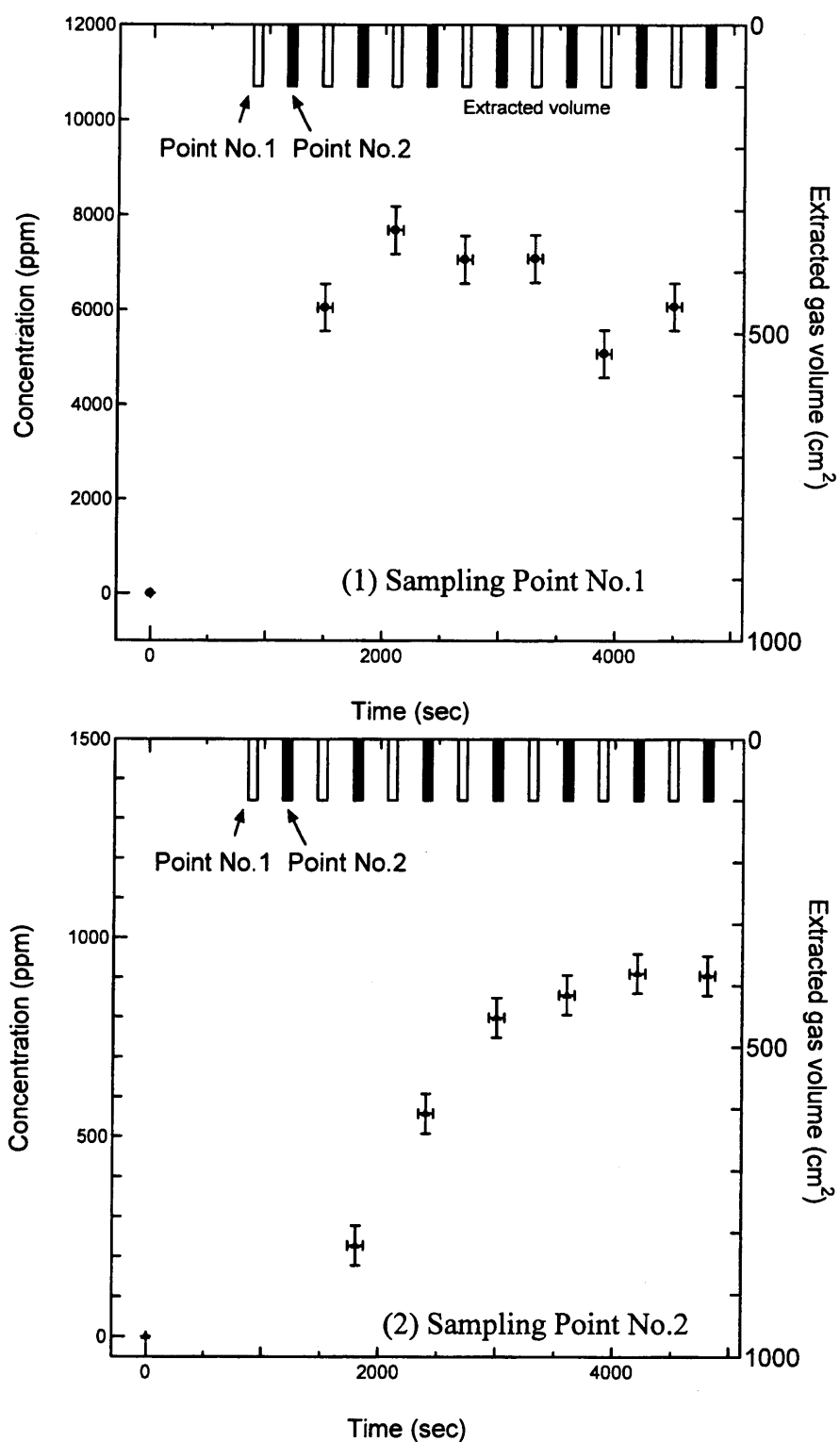


図-2.38 断面2次元室内実験におけるサンプル内揮発エチルアルコール濃度経時変化
 Fig.2.38 Transient change of volatilized ethyl alcohol concentration in gas sample

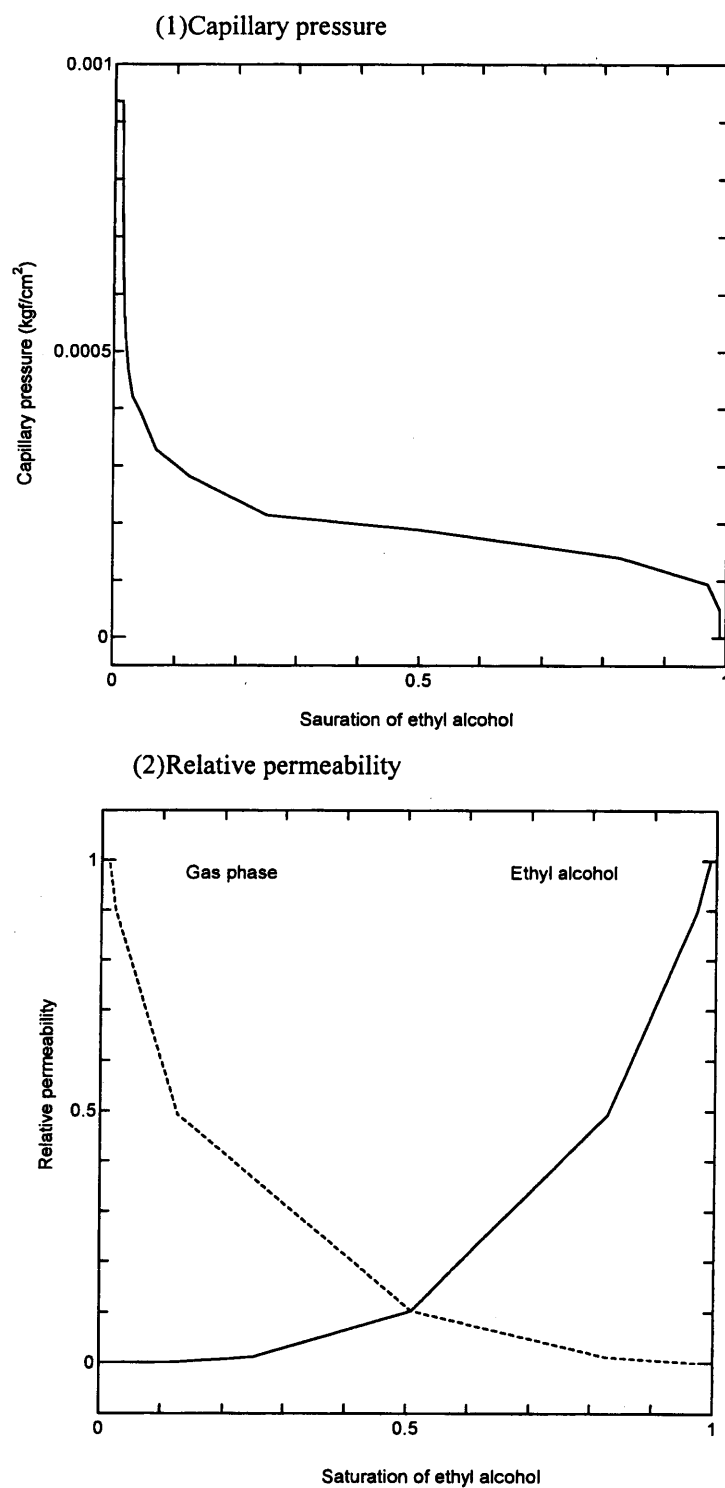


図-2.39 解析に用いたエチルアルコールのガラスビーズ内における毛管圧力曲線および相対浸透率曲線
 Fig.2.39 Capillary pressure and relative permeability curve of ethyl alcohol in glass beads

表－2.2 断面2次元室内実験の数値解析に用いたパラメーター一覧

Table.2.2 Parameter settings for numerical simulation of vertical 2 dimensional experiment

Properties	Values
Porosity	0.416
Permeability	1000 darcy
Vapor Pressure	40.71 Torr
Temperature	292 K
Diffusion Coef.	$1.5 \times 10^{-6} m^2/s$
Relative Permeability	Fig.2.39
Capillary Pressure	Fig.2.39
Contact area coeff.	2.0

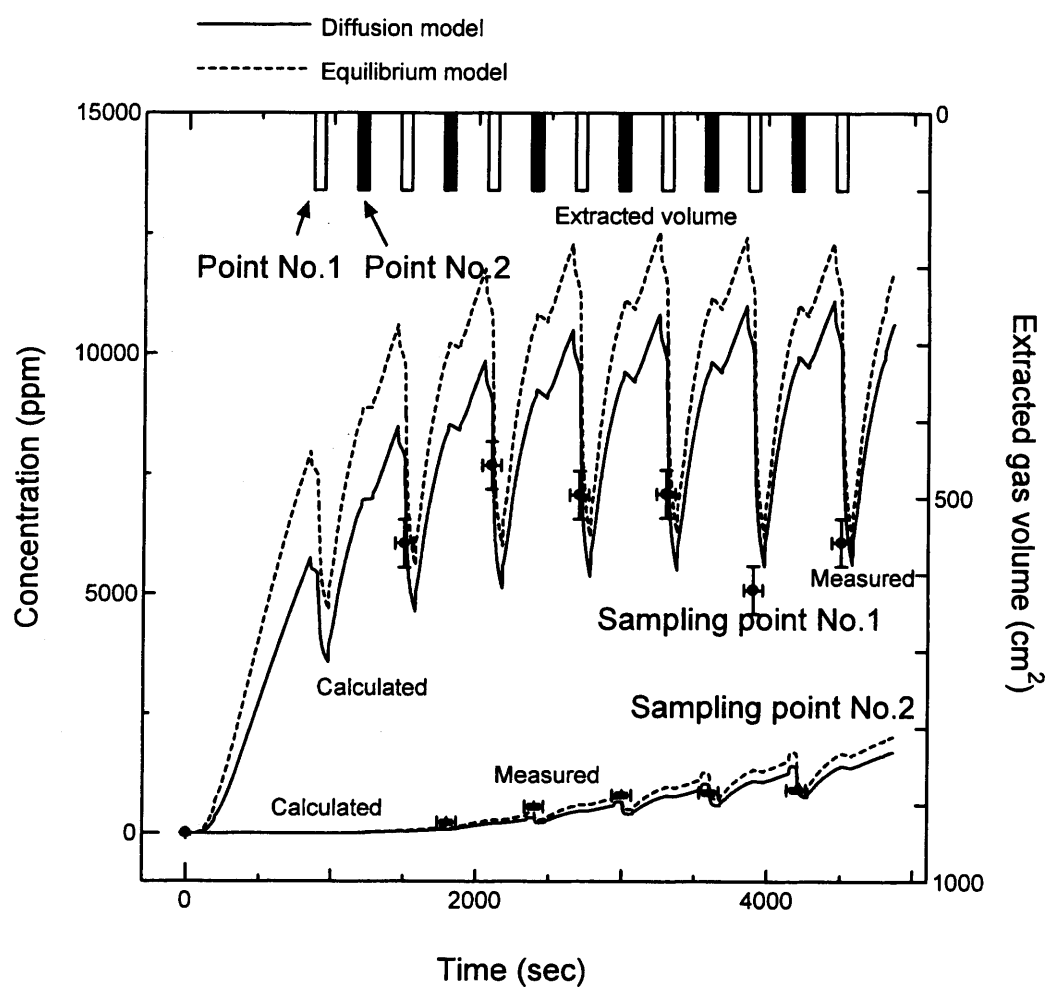
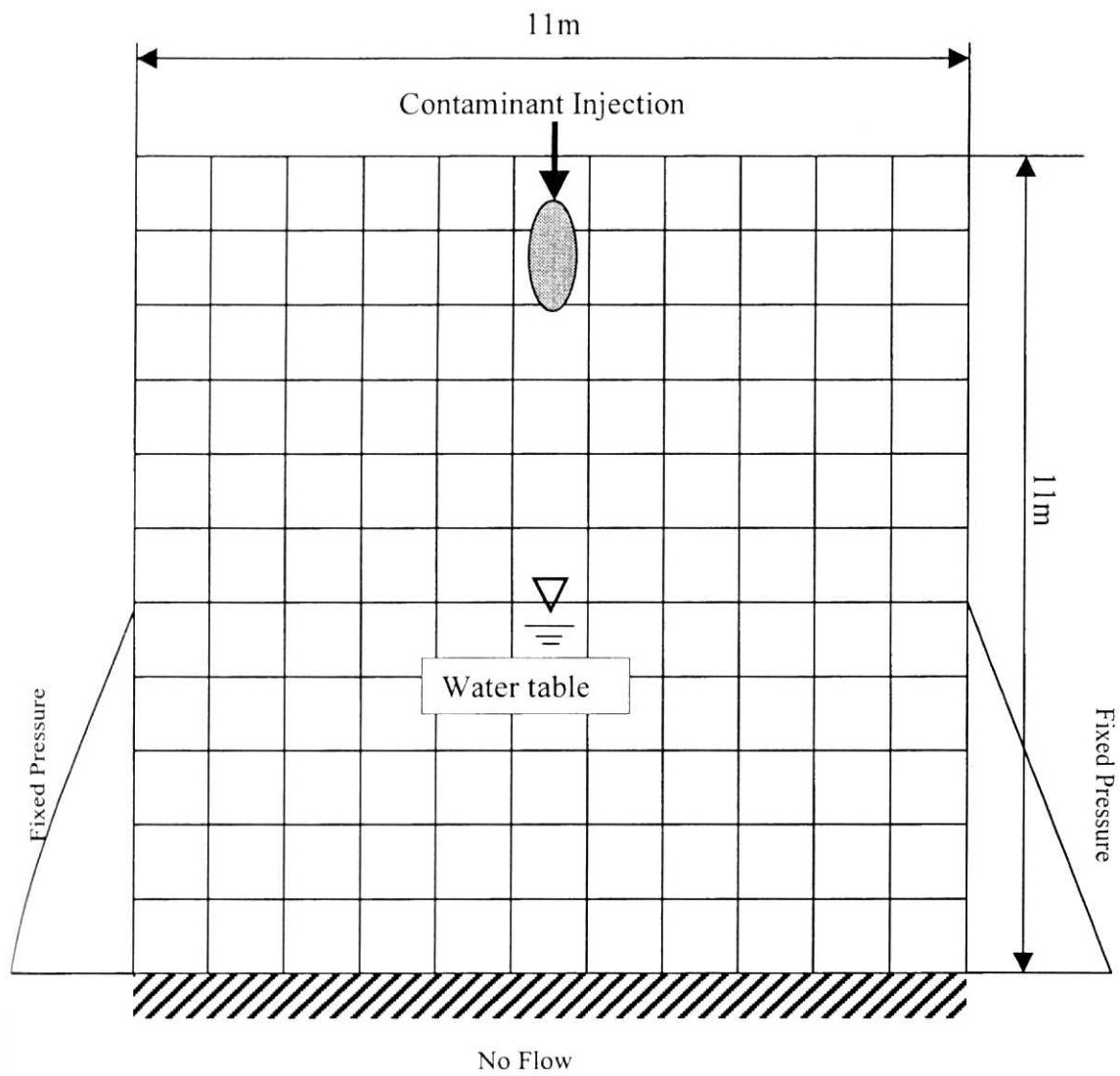


図-2.40 サンプル点における揮発エチルアルコール濃度経時変化の実測値—解析結果比較図
 Fig.2.40 Comparison between measured and calculated transient ethyl alcohol concentration in gas phase at sampling points



Properties : Porosity 0.4 Permeability 1000md

Irreducible water saturation 0.0125, Irreducible air saturation 0.001

図-2.41 断面2次元数値実験モデル概要図

Fig.2.41 A Schematic view of vertical 2 dimensional numerical experiment model

表－2.3 解析に用いた化学物質の物性値一覧

Table.2.3 Physical and chemical properties of contaminant in numerical experiment

Properties	DNAPL	LNAPL
Solubility	0.2mg/kg	0.2mg/kg
Vapor Pressure	20.0Torr	10.0Torr
Molecular Weight	165.82	92.14
Henry's Coeff.	1.2atm	1.2atm
Mass per unit volume	1.62	0.8669
Viscosity	0.82 cP	0.82 cP
Diffusion Coef. in Water	$1.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	$1.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$
Diffusion Coef. in Gas	$1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	$1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Initial Concentration in water phase	0.0	0.0
Initial Concentration in gas phase	0.0	0.0
Contact area coeff.	2.0	2.0

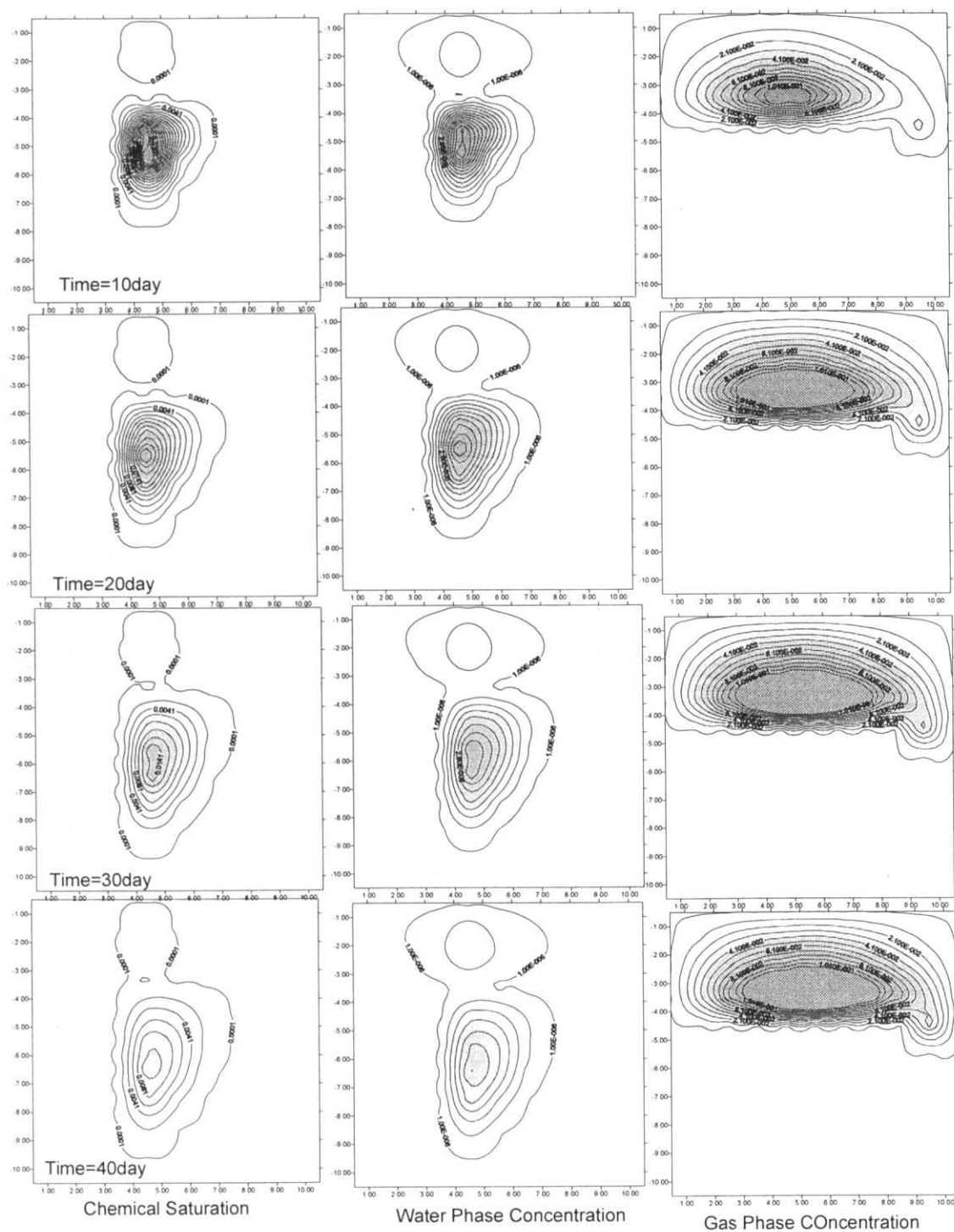


図-2.42 数値実験による汚染物質の移動状況(DNAPLを想定したケース)}

Fig.2.42 Calculated distribution of contaminant saturation, dissolved and volatilized concentration

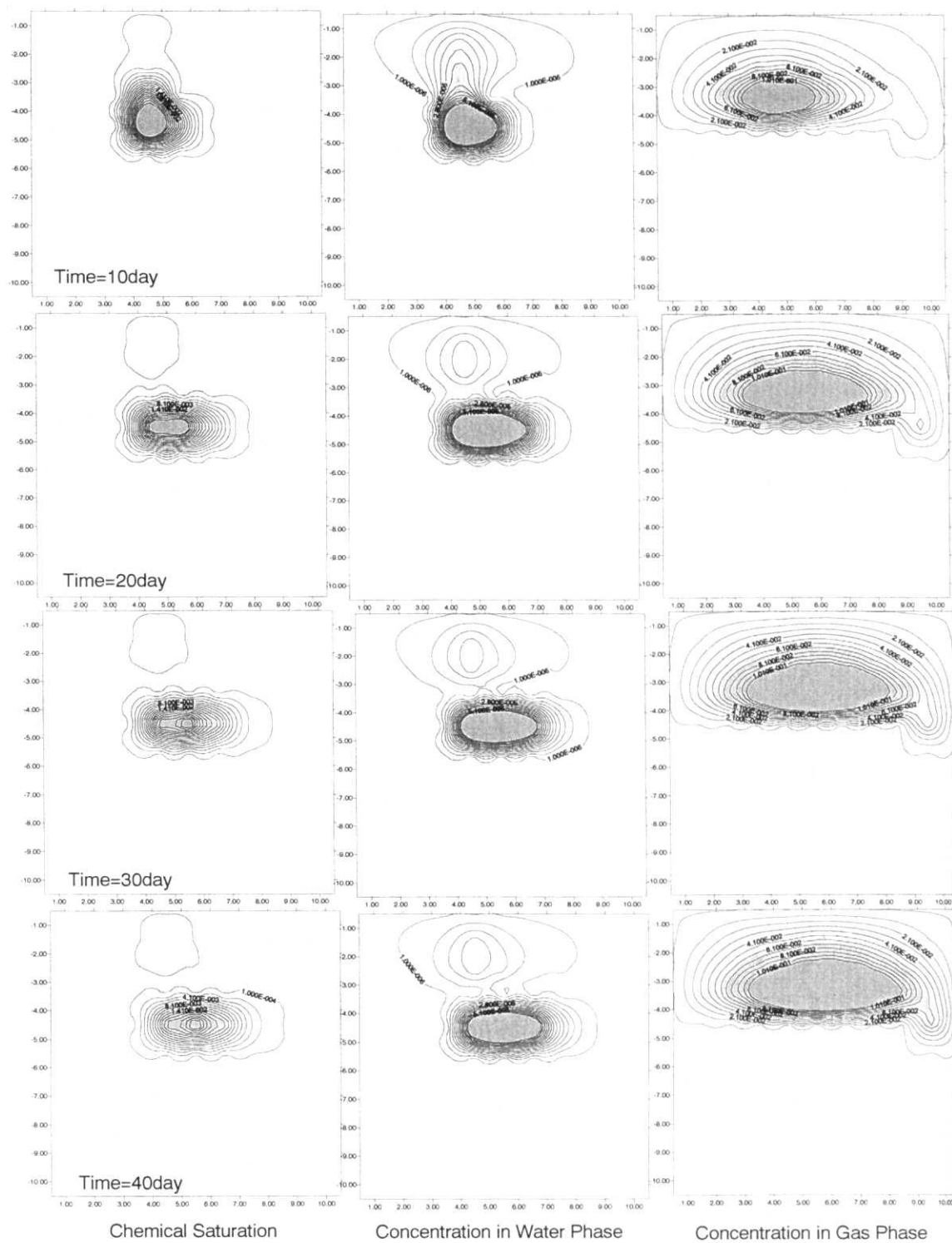


図-2.43 数値実験による汚染物質の移動状況(LNAPLを想定したケース)

Fig.2.43 Calculated distribution of contaminant saturation, dissolved and volatilized concentration

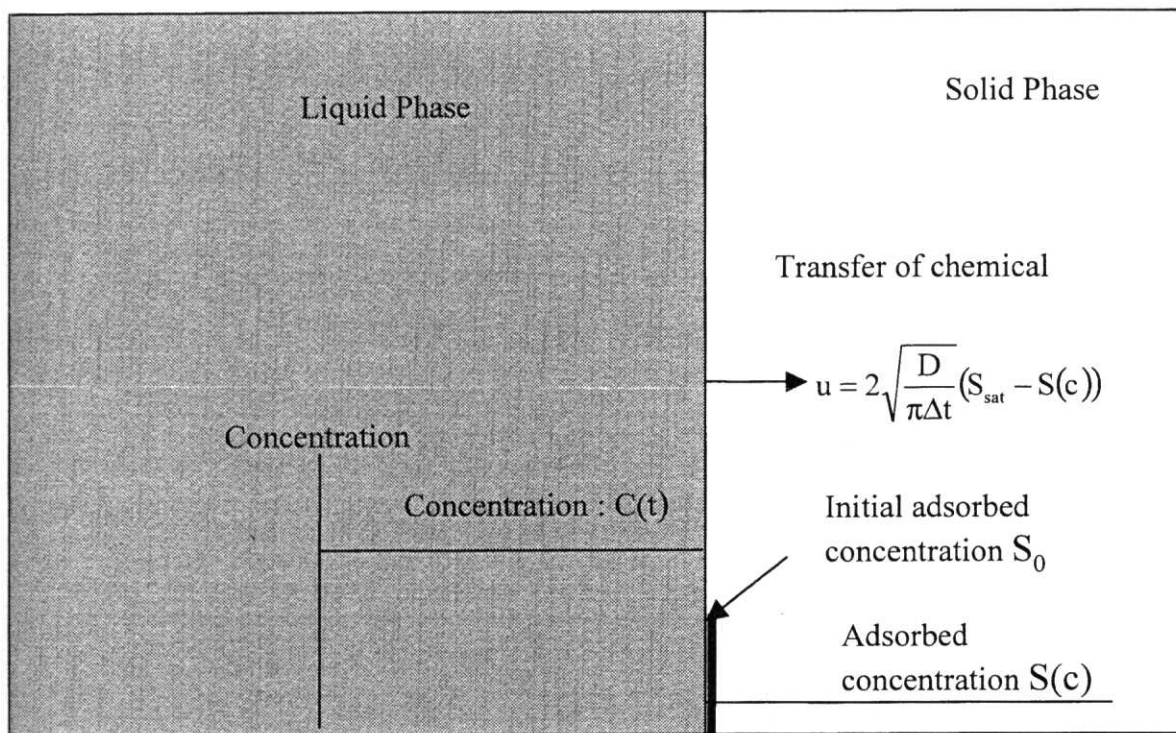


図-2.44 非定常拡散過程としての吸着現象のモデル化模式図

Fig.2.44 A Schematic view of transient dissolution model as a adsorption process

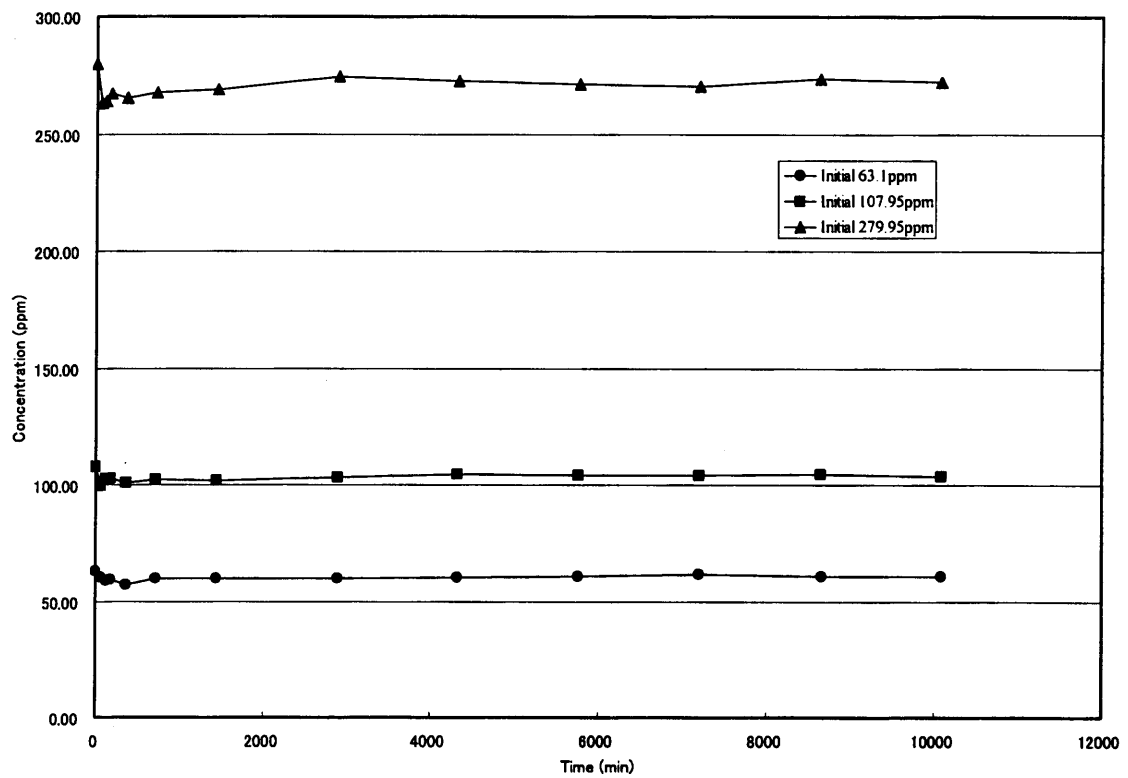


図-2.45 溶液中Cl-濃度の経時変化(標準砂+食塩水)

Fig.2.45 Transient change of Cl- concentration in water with Toyoura sand

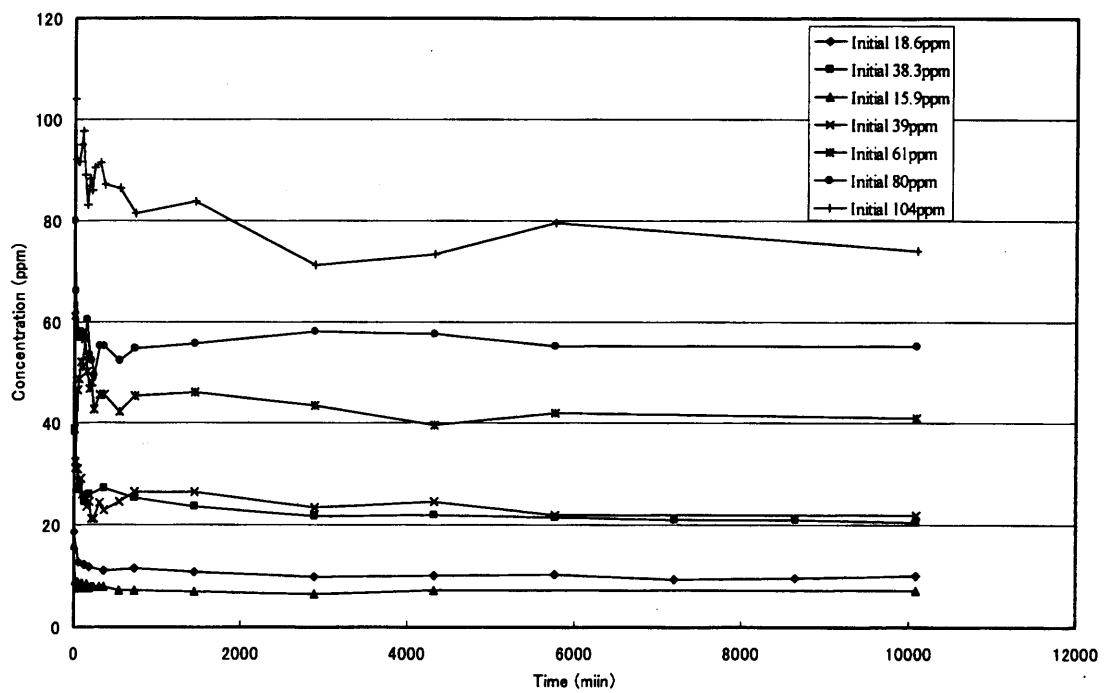


図-2.46 溶液中NH4+-濃度の経時変化(標準砂+アンモニア溶液)

Fig.2.46 Transient change of NH4+ concentration in water with Toyoura sand

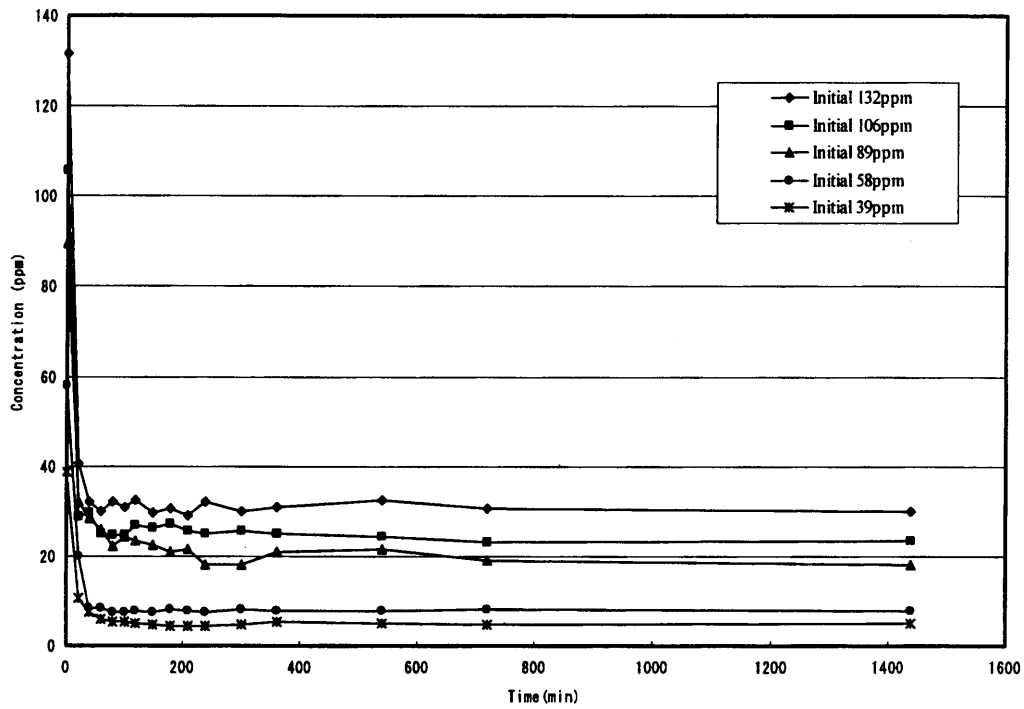


図-2.47 溶液中 NH_4^+ -濃度の経時変化(赤玉土+アンモニア溶液)

Fig.2.47 Transient change of NH_4^+ concentration in water with loam

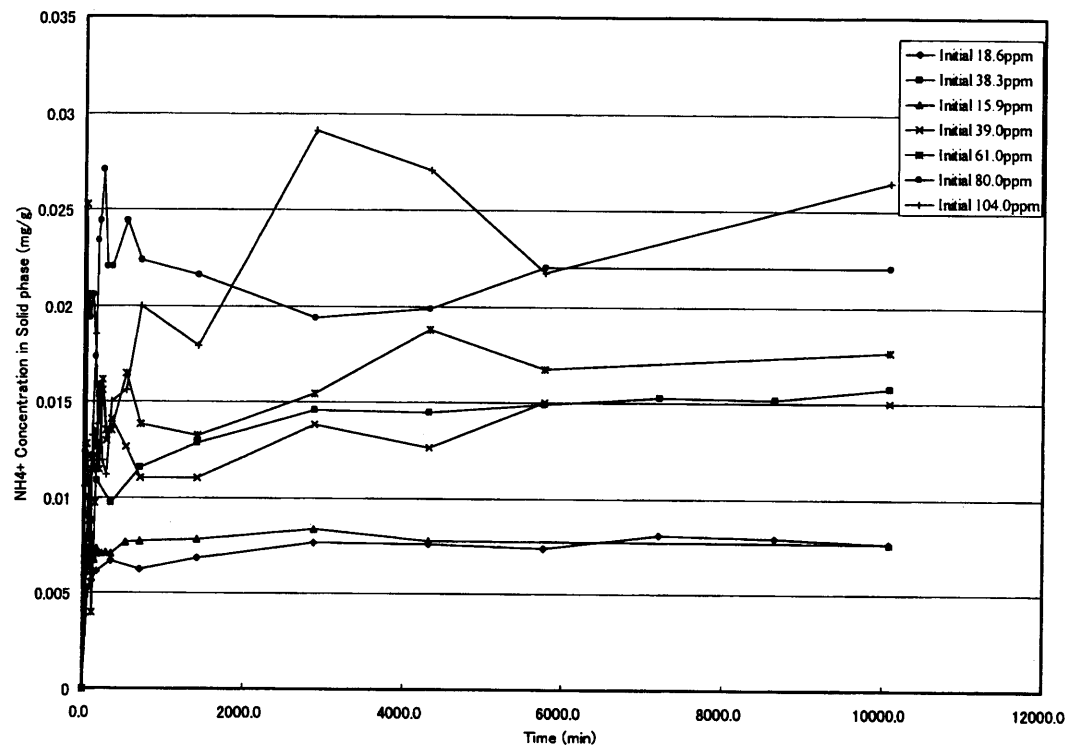


図-2.48 標準砂に吸着した NH_4^+ イオン濃度の経時変化図
Fig.2.48 Transient change of adsorbed NH_4^+ ion to Toyoura sand

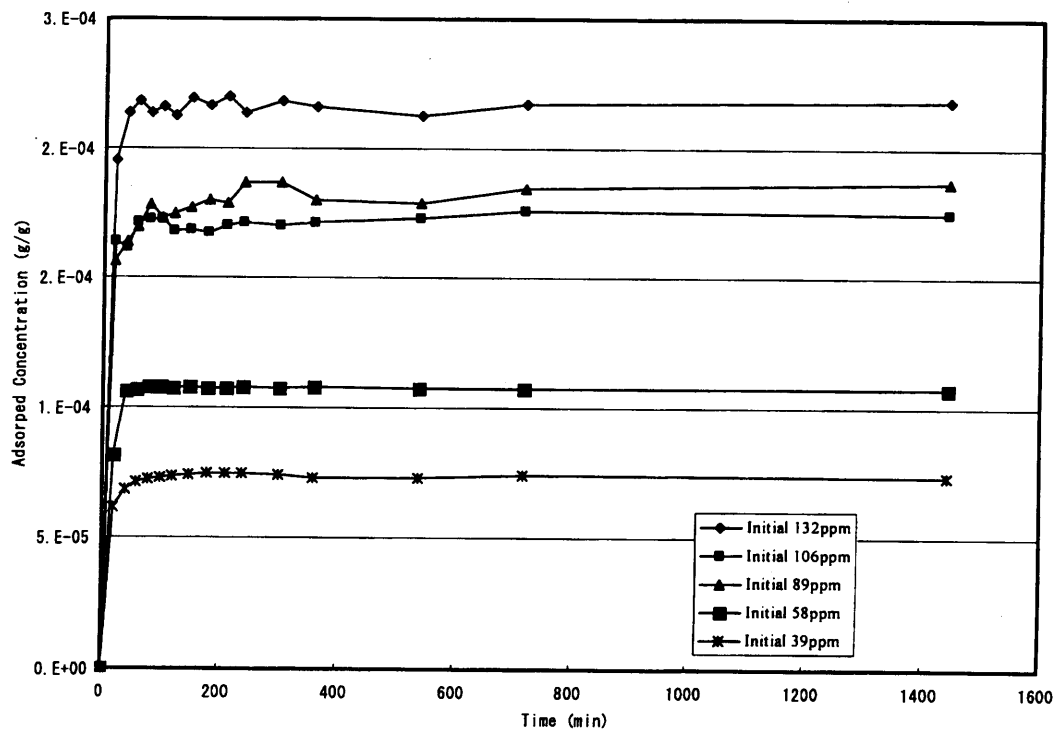


図-2.49 ロームに吸着した NH_4^+ イオン濃度の経時変化図
Fig.2.49 Transient change of adsorbed NH_4^+ ion to loam

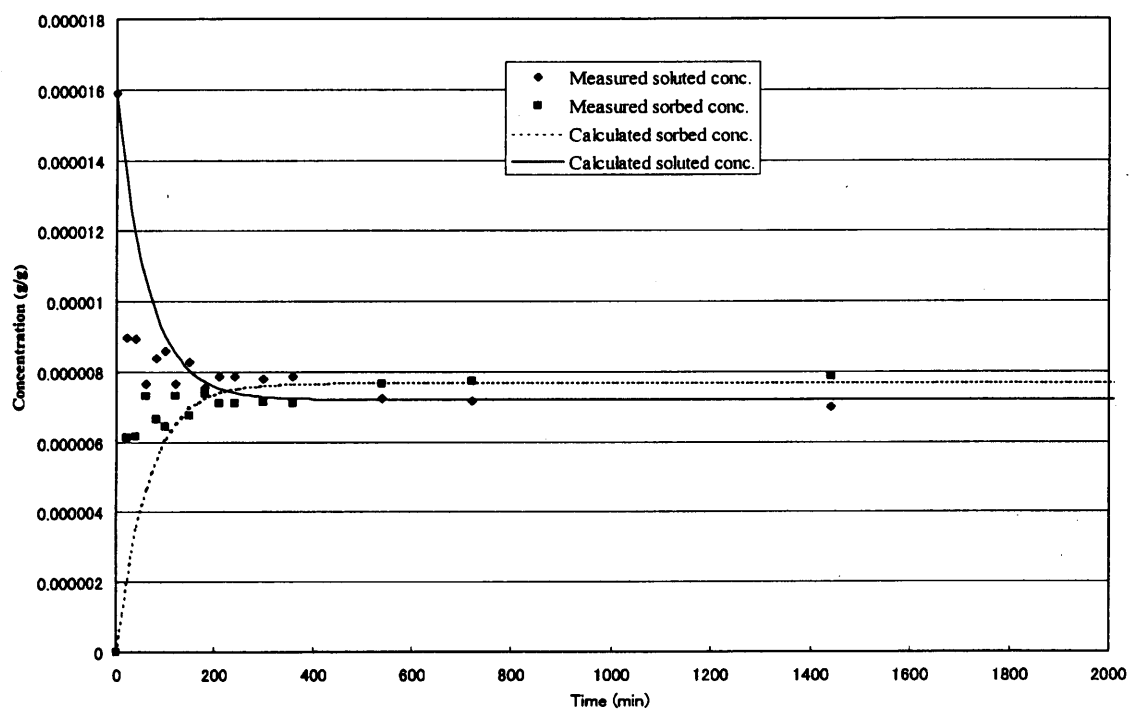


図-2.50 標準砂における実測と解析による濃度・吸着量変化(初期濃度15.9p.p.m.)
 Fig.2.50 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in Toyoura sand (initial concentration 15.9p.p.m.)

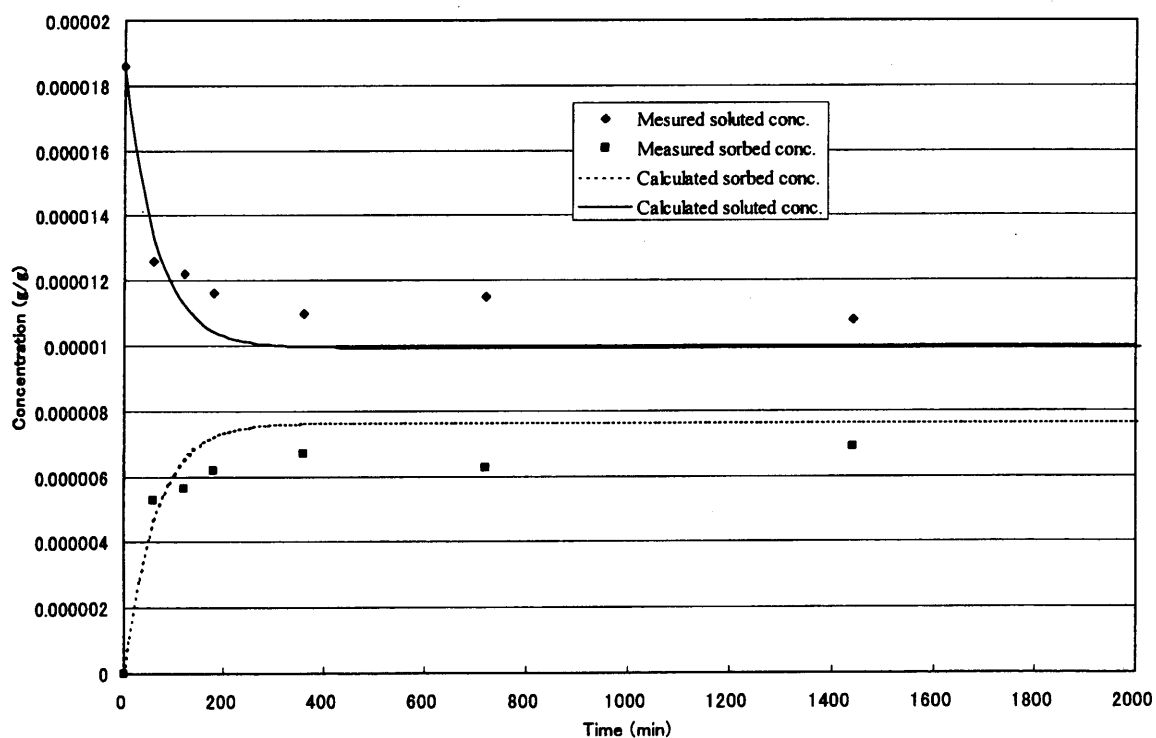


図-2.51 標準砂における実測と解析による濃度・吸着量変化(初期濃度18.6p.p.m.)
 Fig.2.51 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in Toyoura sand (initial concentration 18.6p.p.m.)

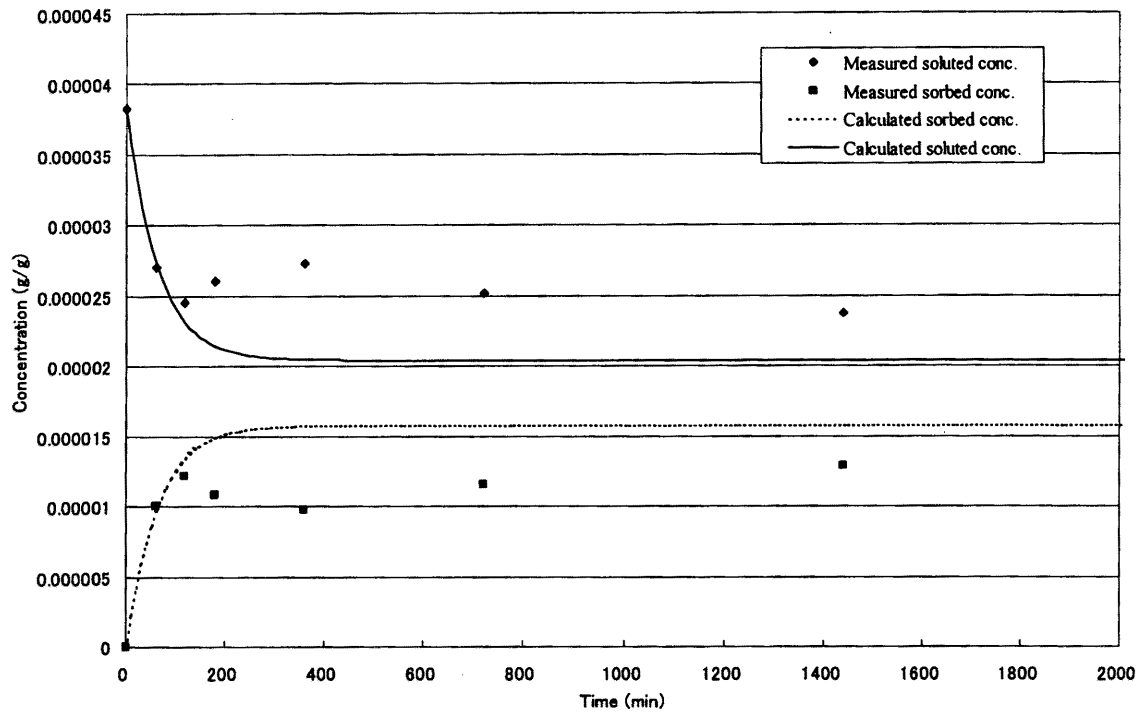


図-2.52 標準砂における実測と解析による濃度・吸着量変化(初期濃度38.3p.p.m.)
Fig.2.52 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in Toyoura sand (initial concentration 38.3p.p.m.)

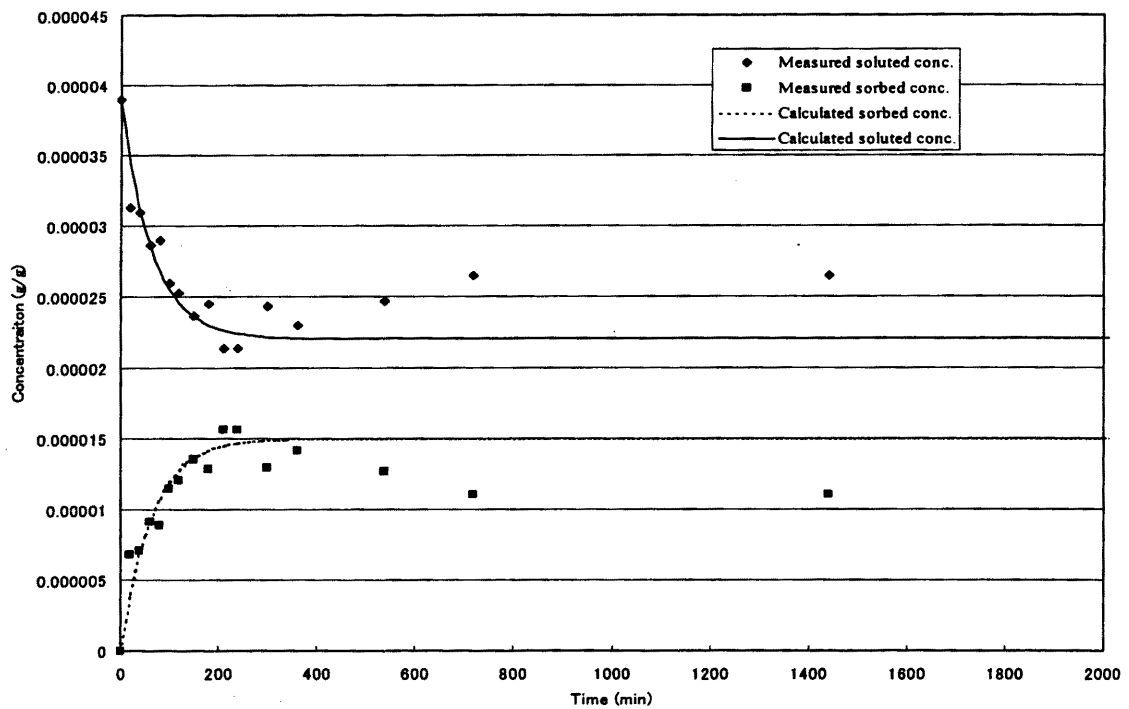


図-2.53 標準砂における実測と解析による濃度・吸着量変化(初期濃度39.0p.p.m.)
Fig.2.53 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in Toyoura sand (initial concentration 39.0p.p.m.)

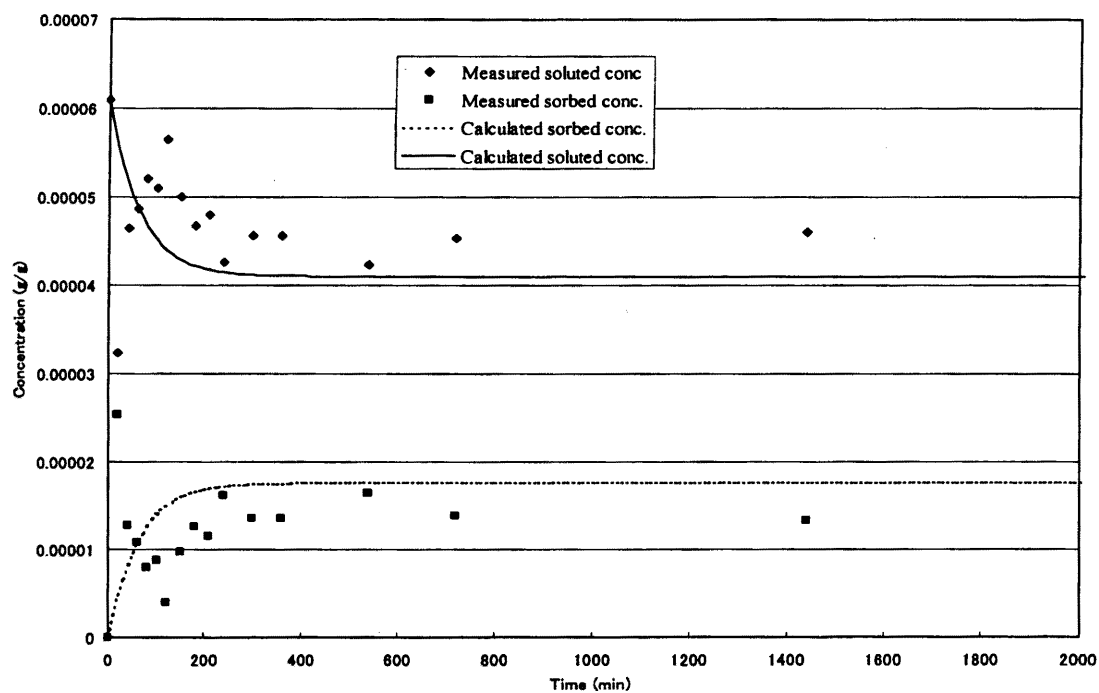


図-2.54 標準砂における実測と解析による濃度・吸着量変化(初期濃度61.0p.p.m.)
 Fig.2.54 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in Toyoura sand (initial concentration 61.0p.p.m.)

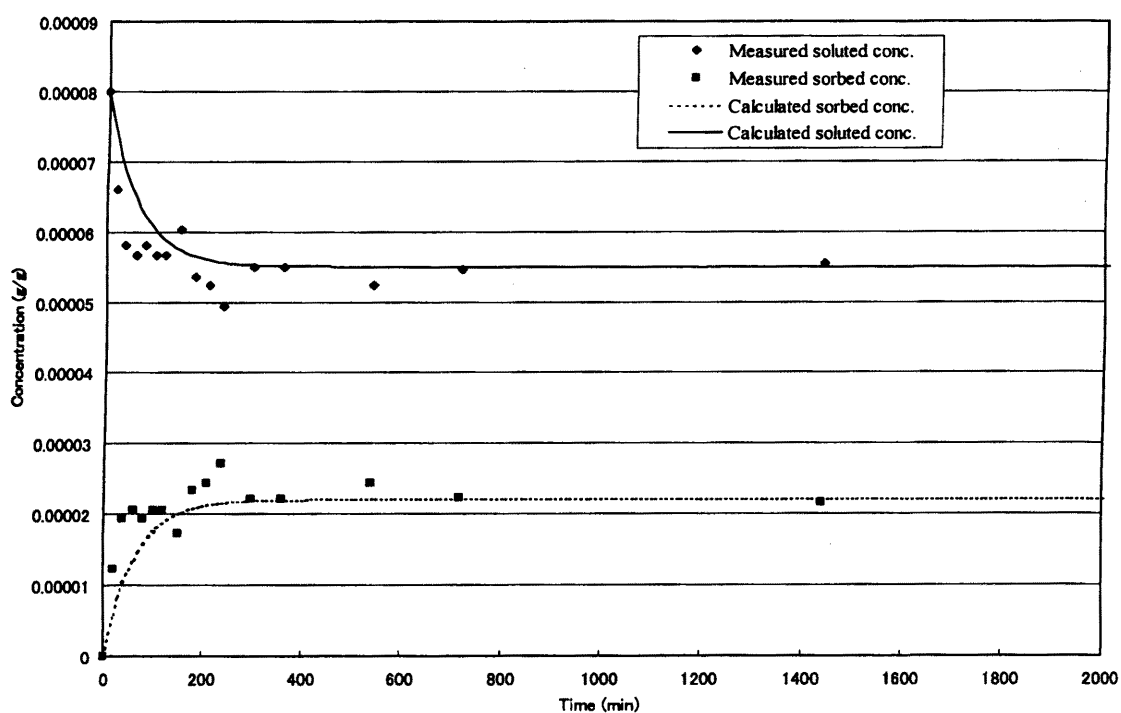


図-2.55 標準砂における実測と解析による濃度・吸着量変化(初期濃度81.0p.p.m.)
 Fig.2.55 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in Toyoura sand (initial concentration 81.0p.p.m.)

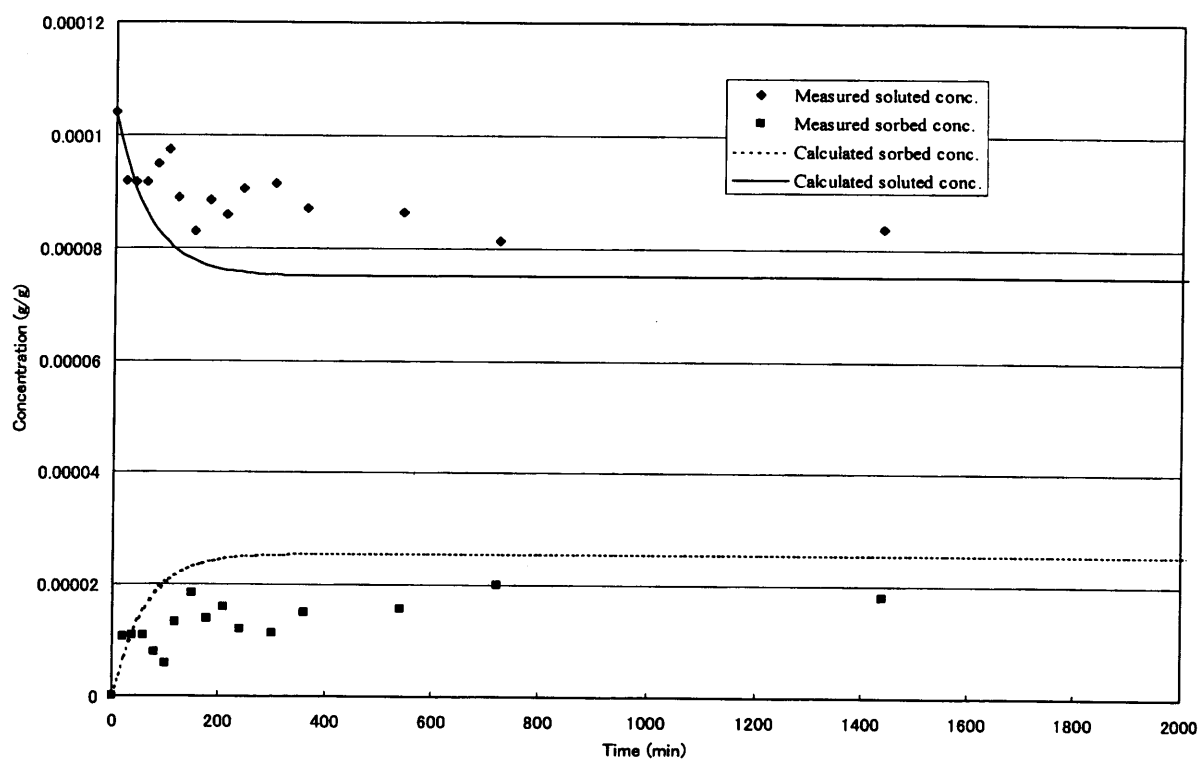


図-2.56 標準砂における実測と解析による濃度・吸着量変化(初期濃度104.0p.p.m.)
 Fig.2.56 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in Toyoura sand (initial concentration 104.0p.p.m.)

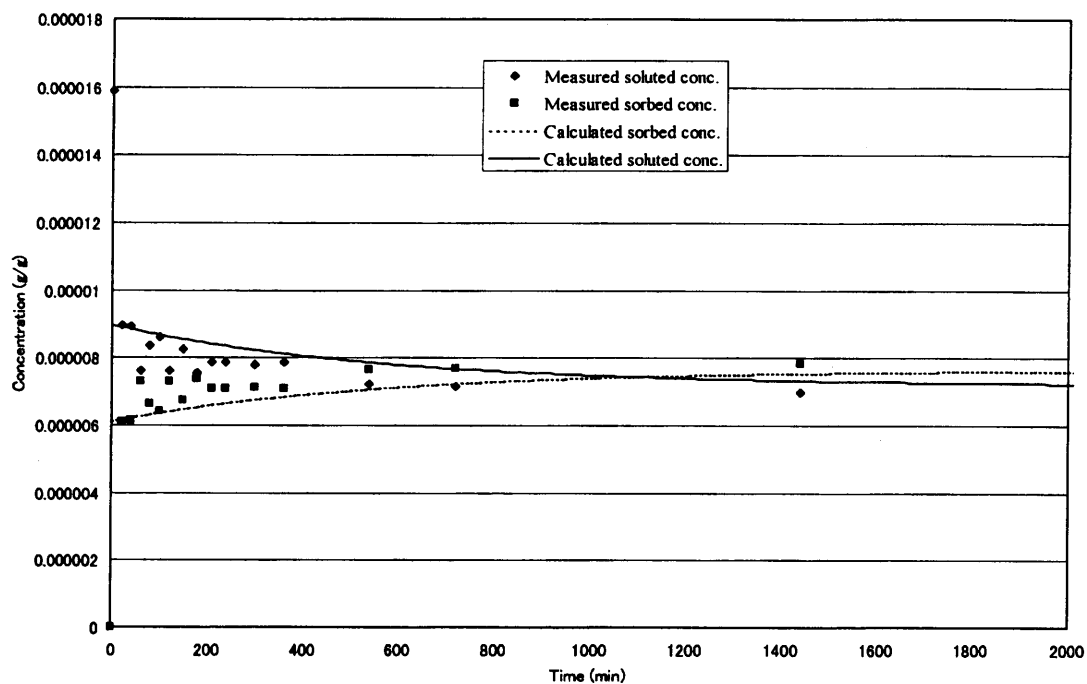


図-2.57 標準砂における瞬時吸着を仮定した場合の実測と解析による濃度・吸着量変化(初期濃度15.9p.p.m.)

Fig.2.57 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in Toyoura sand with initial adsorption (initial concentration 15.6p.p.m.)

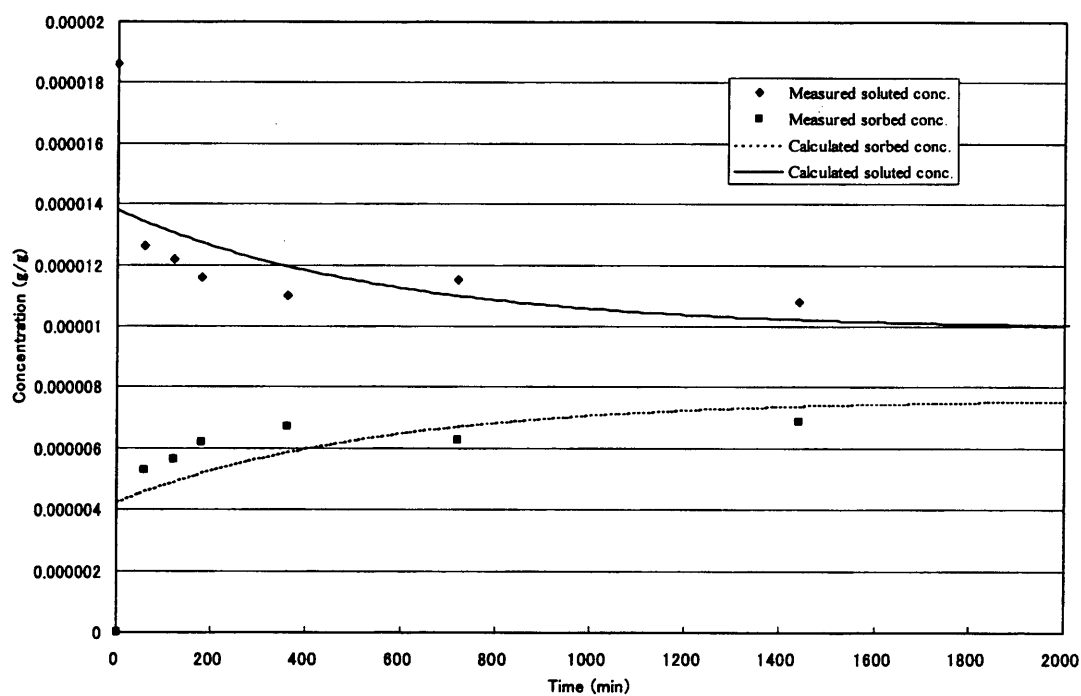


図-2.58 標準砂における瞬時吸着を仮定した場合の実測と解析による濃度・吸着量変化(初期濃度18.6p.p.m.)

Fig.2.58 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in Toyoura sand with initial adsorption (initial concentration 18.6p.p.m.)

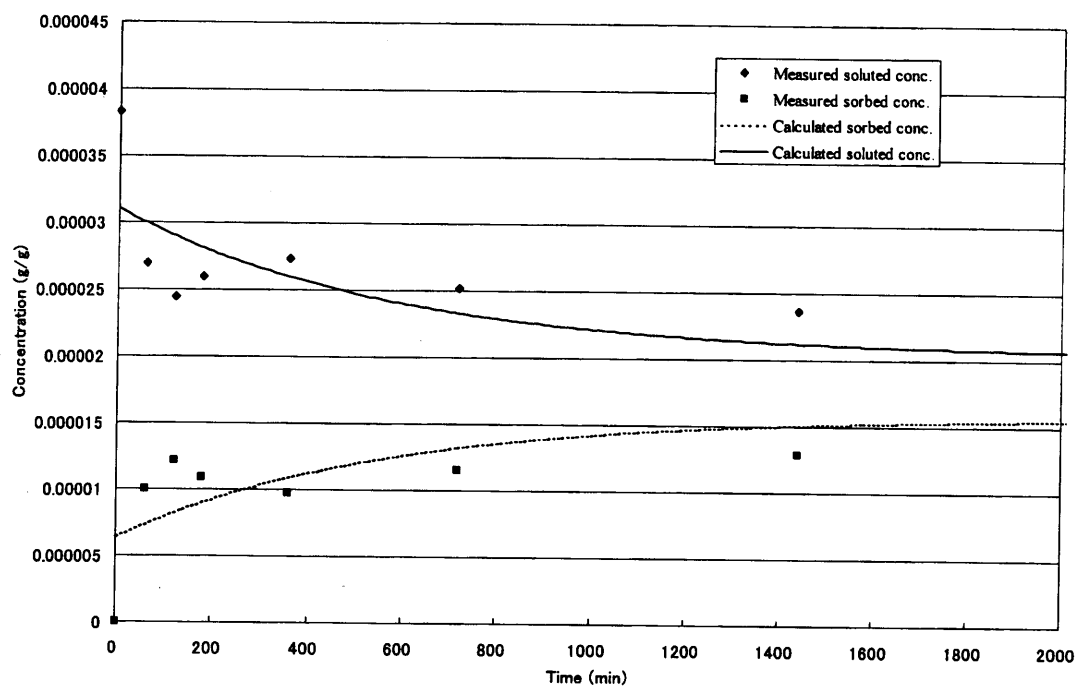


図-2.59 標準砂における瞬時吸着を仮定した場合の実測と解析による濃度・吸着量変化(初期濃度38.3p.p.m.)

Fig.2.59 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in Toyoura sand with initial adsorption (initial concentration 38.3p.p.m.)

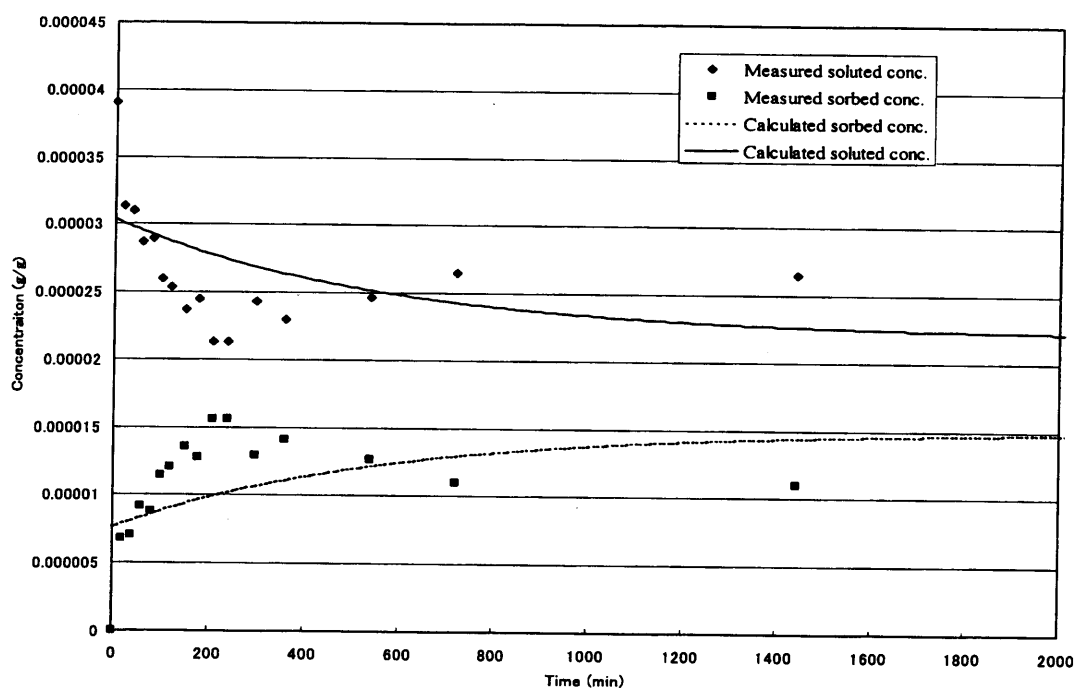


図-2.60 標準砂における瞬時吸着を仮定した場合の実測と解析による濃度・吸着量変化(初期濃度39.0p.p.m.)

Fig.2.60 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in Toyoura sand with initial adsorption (initial concentration 39.0p.p.m.)

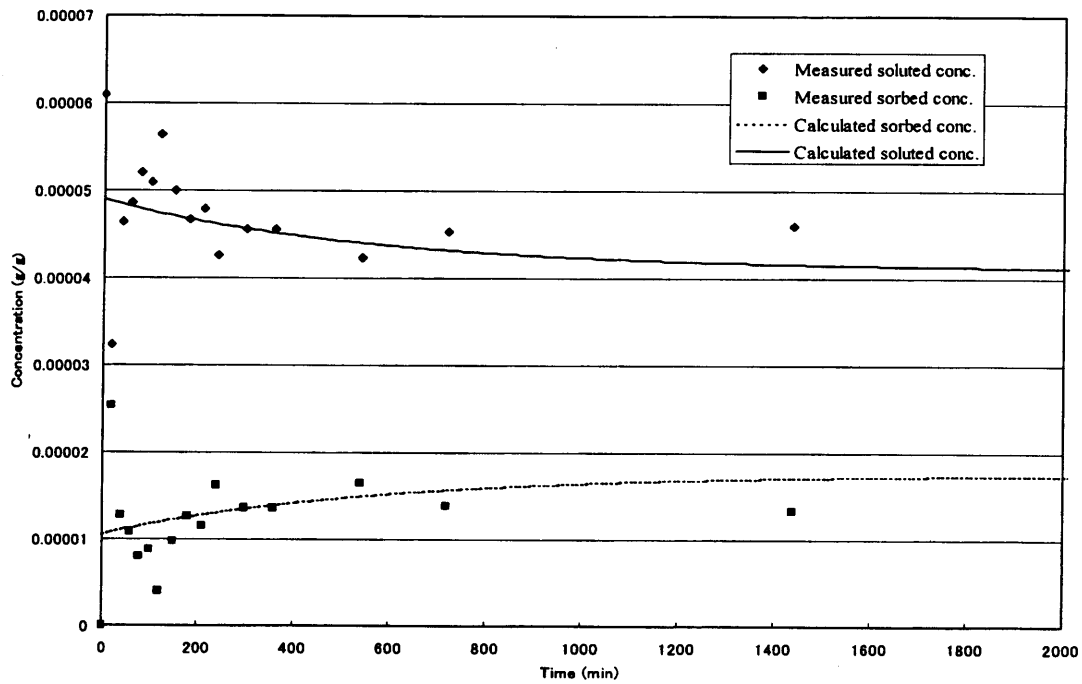


図-2.61 標準砂における瞬時吸着を仮定した場合の実測と解析による濃度・吸着量変化(初期濃度61.0p.p.m.)

Fig.2.61 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in Toyoura sand with initial adsorption (initial concentration 61.0p.p.m.)}

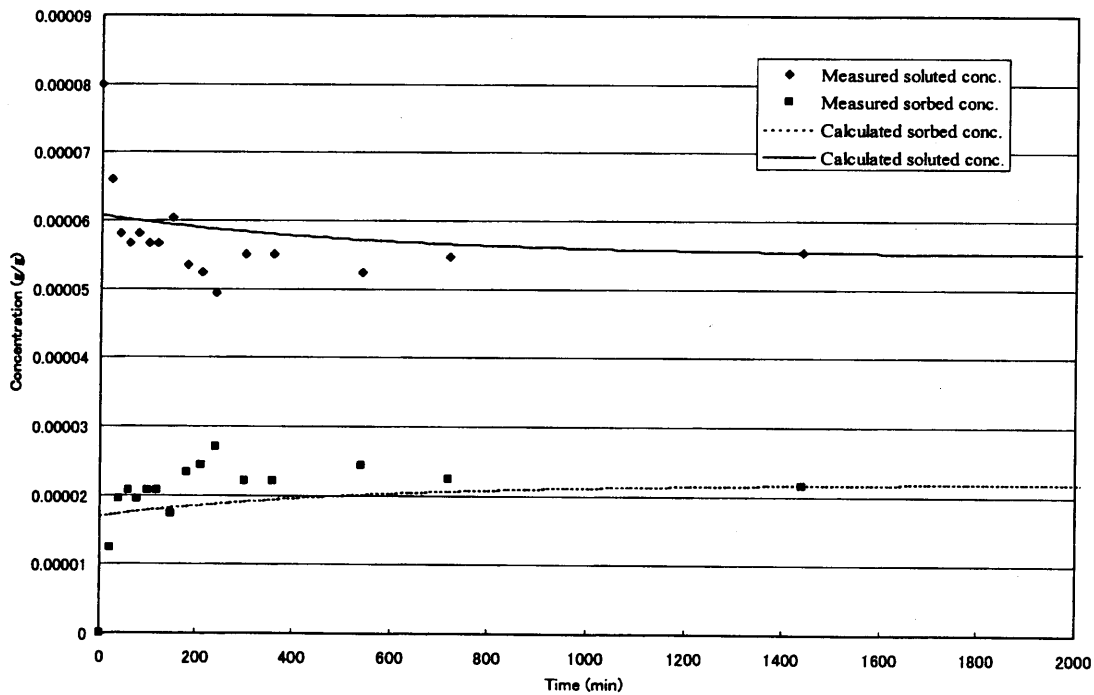
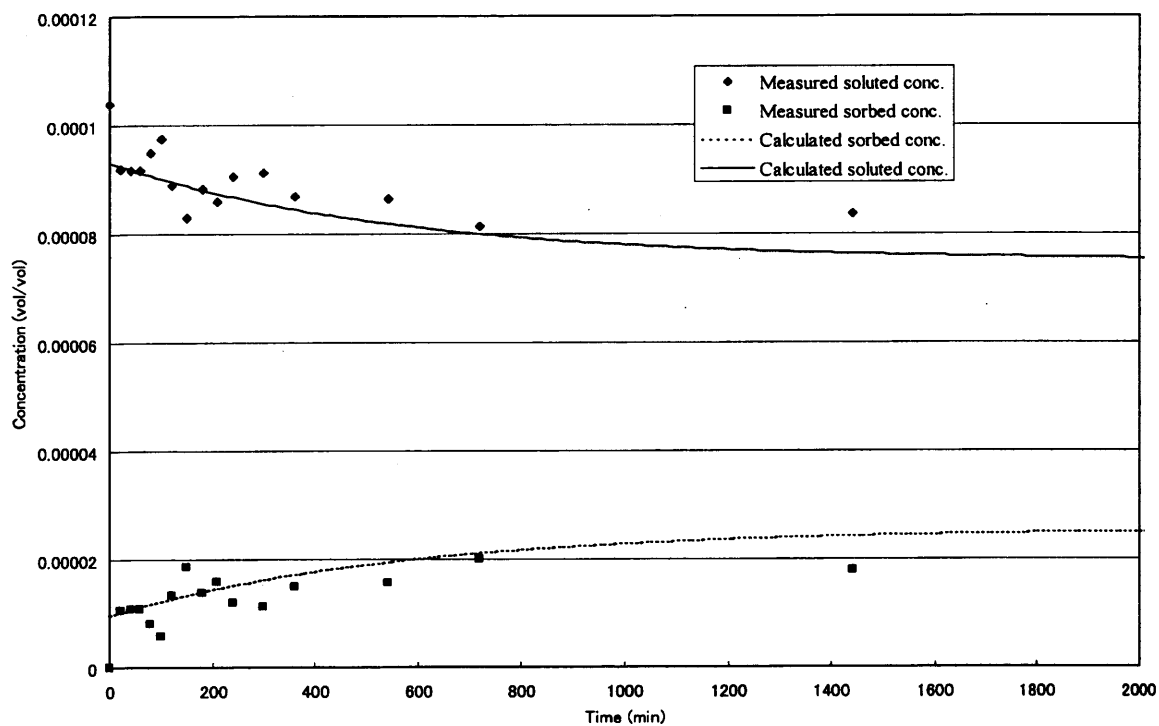


図-2.62 標準砂における瞬時吸着を仮定した場合の実測と解析による濃度・吸着量変化(初期濃度81.0p.p.m.)

Fig.2.62 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in Toyoura sand with initial adsorption (initial concentration 81.0p.p.m.)}



図一2.63 標準砂における瞬時吸着を仮定した場合の実測と解析による濃度・吸着量変化(初期濃度104.0p.p.m.)

Fig.2.63 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in Toyoura sand with initial adsorption (initial concentration 104.0p.p.m.)}

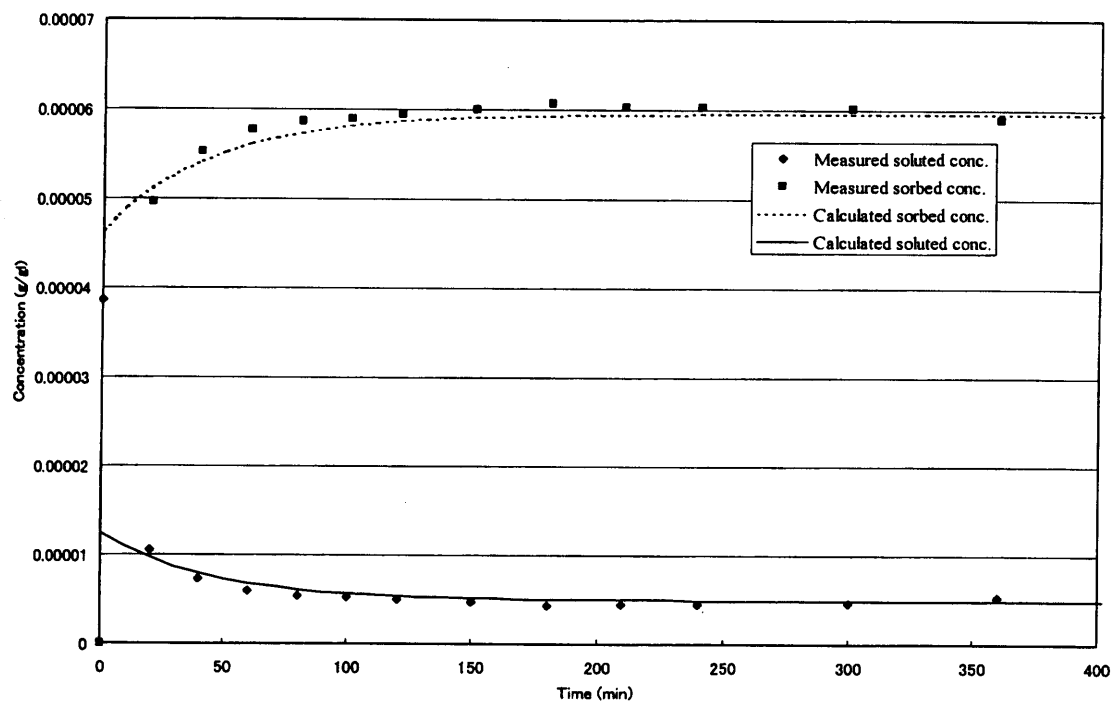


図-2.64 ロームにおいて初期吸着を考慮した解析による濃度・吸着量変化(初期濃度39.0p.p.m.)
 Fig.2.64 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in loam with initial adsorption (initial concentration 39.0p.p.m.)

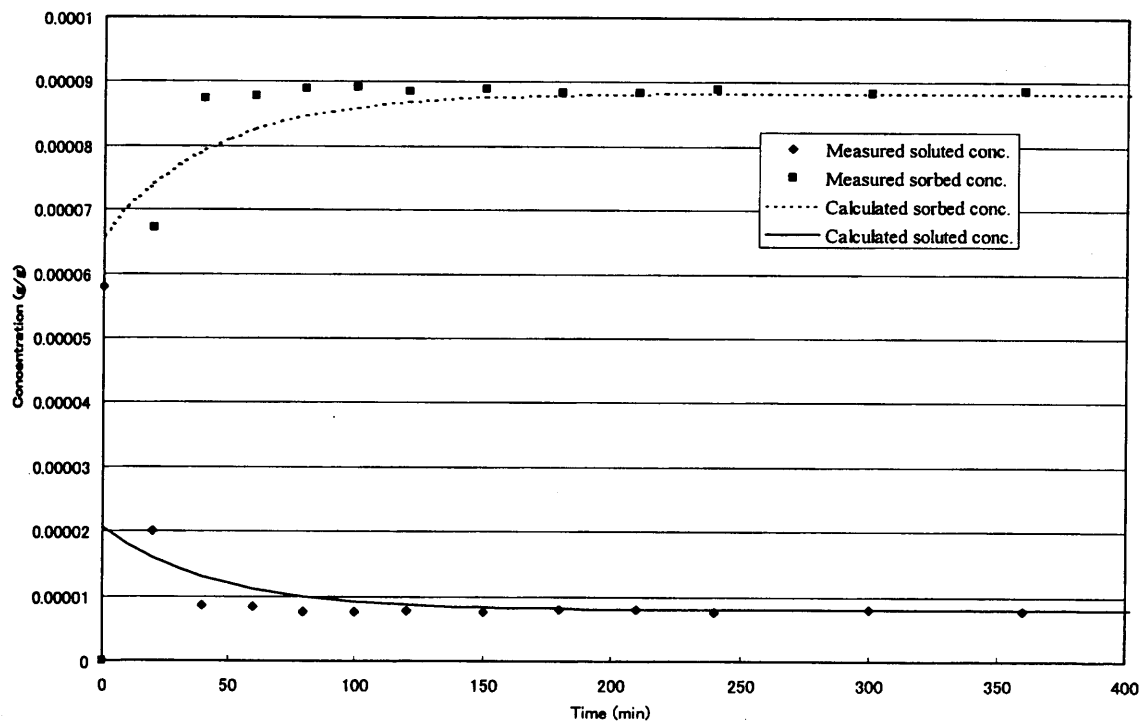


図-2.65 ロームにおいて初期吸着を考慮した解析による濃度・吸着量変化(初期濃度58.0p.p.m.)
 Fig.2.65 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in loam with initial adsorption (initial concentration 58.0p.p.m.)

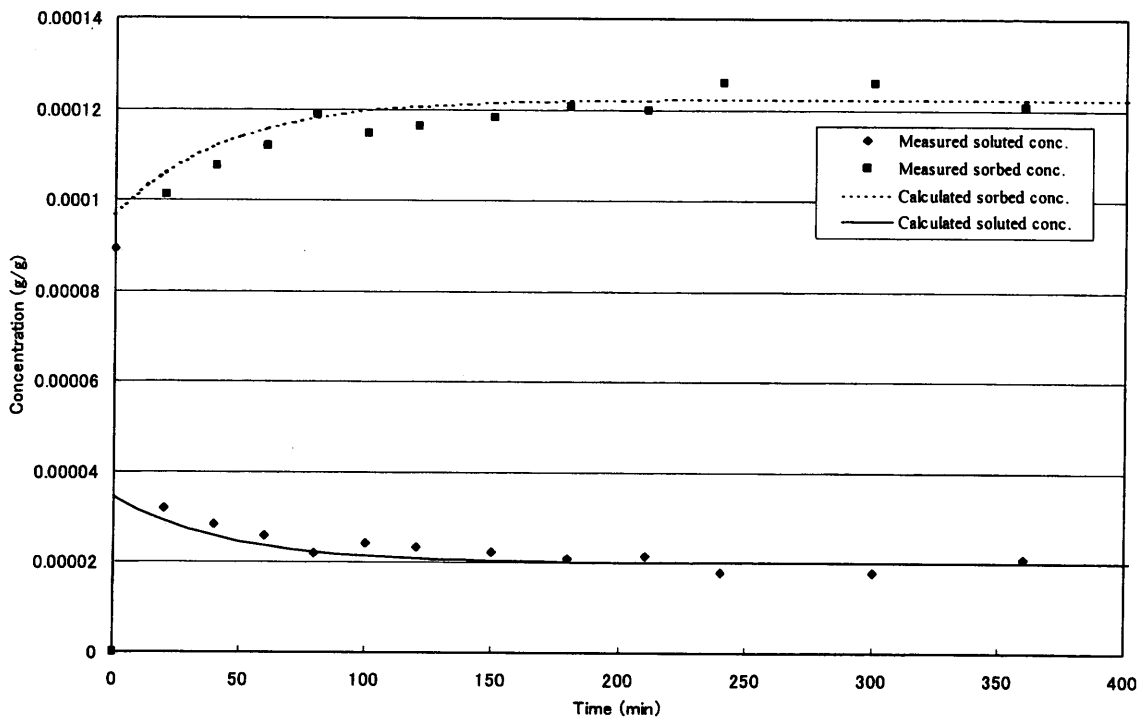


図-2.66 ロームにおいて初期吸着を考慮した解析による濃度・吸着量変化(初期濃度90.0p.p.m.)

Fig.2.66 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in loam with initial adsorption (initial concentration 90.0p.p.m.)

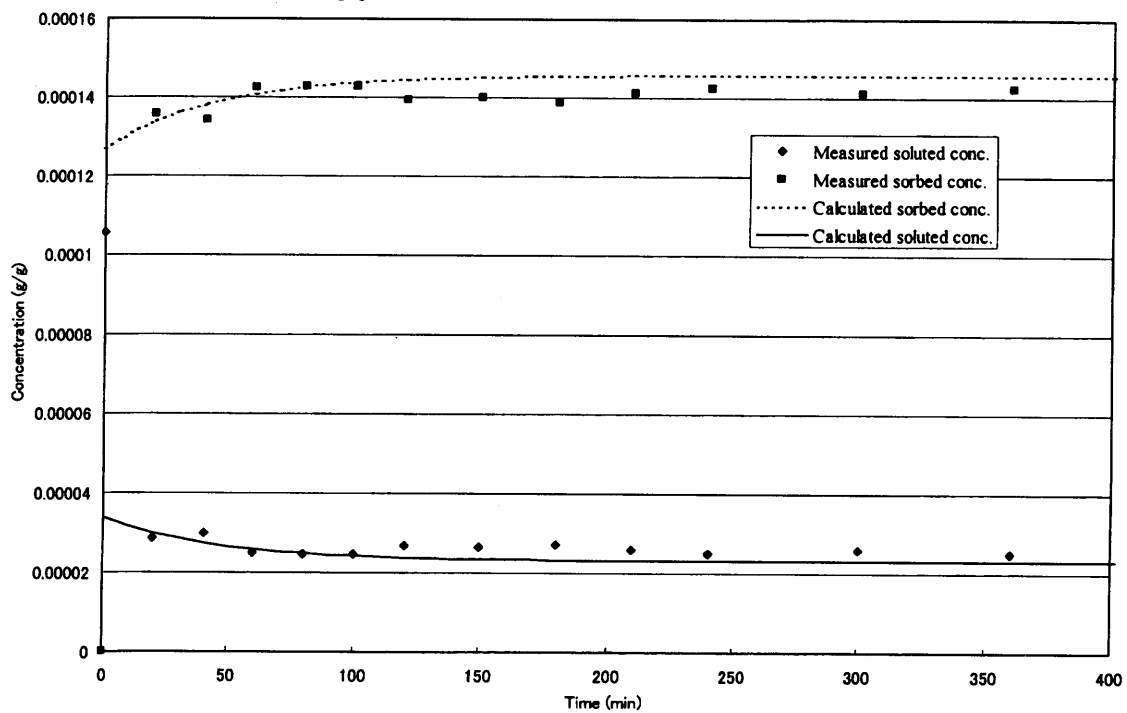


図-2.67 ロームにおいて初期吸着を考慮した解析による濃度・吸着量変化(初期濃度106.0p.p.m.)

Fig.2.67 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in loam with initial adsorption (initial concentration 106.0p.p.m.)

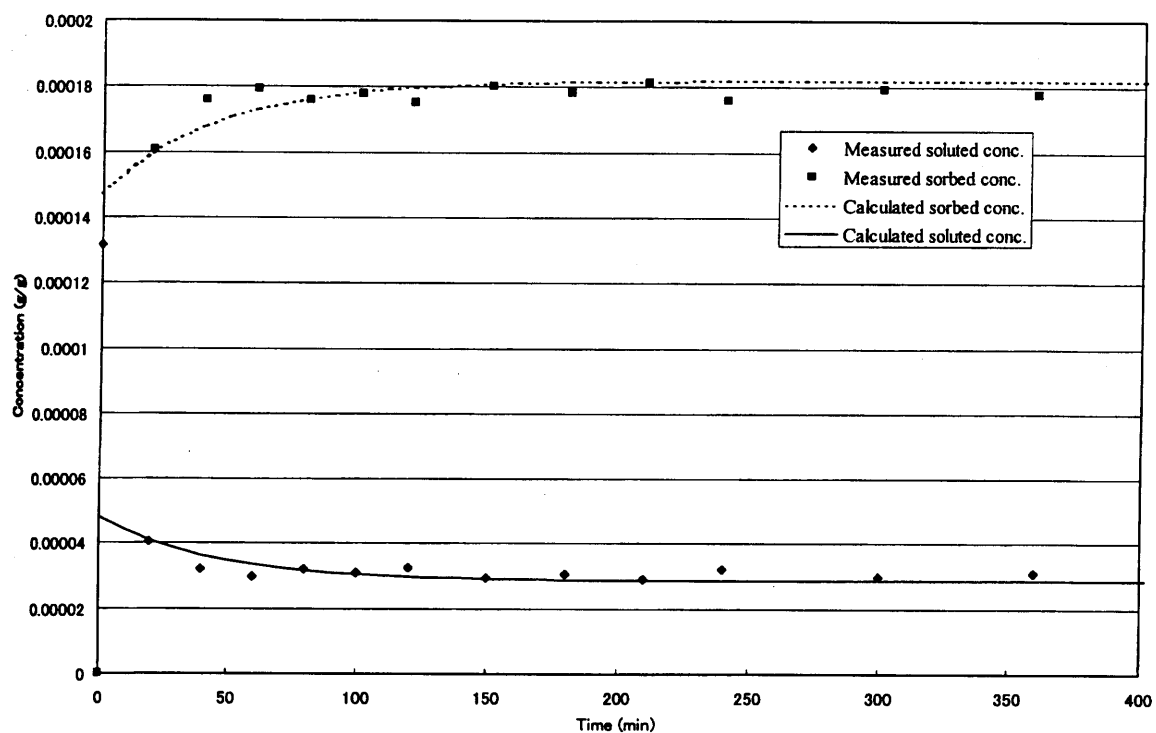


図-2.68 ロームにおいて初期吸着を考慮した解析による濃度・吸着量変化(初期濃度132.0p.p.m.)

Fig.2.68 Comparison of measured and calculated transient adsorption rate in loam with initial adsorption (initial concentration 132.0p.p.m.)

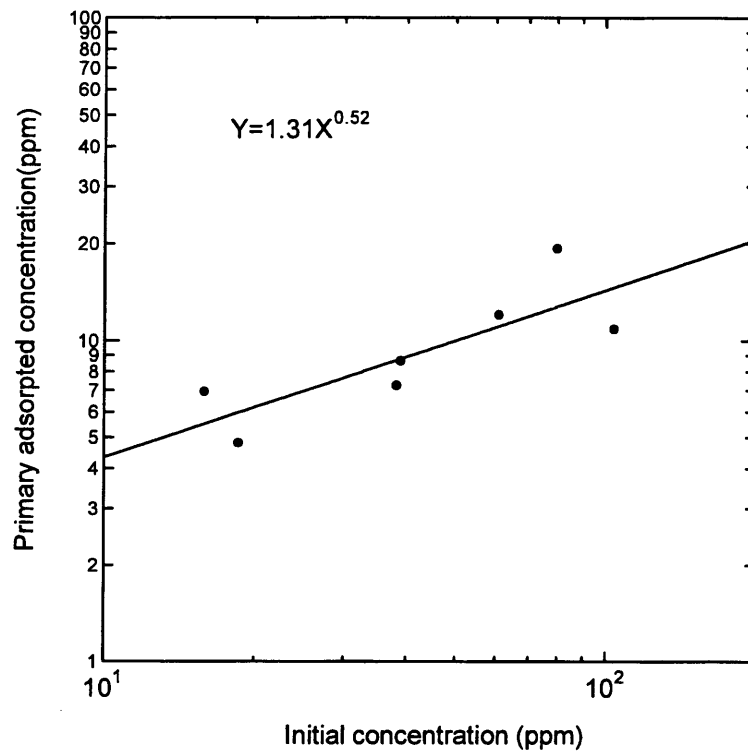


図-2.69 標準砂における瞬時吸着＋拡散モデルでの初期濃度と初期吸着量の関係

Fig.2.69 Relationship of initial concentration and initial adsorption ratio in initial adsorption and diffusion model with Toyoura sand

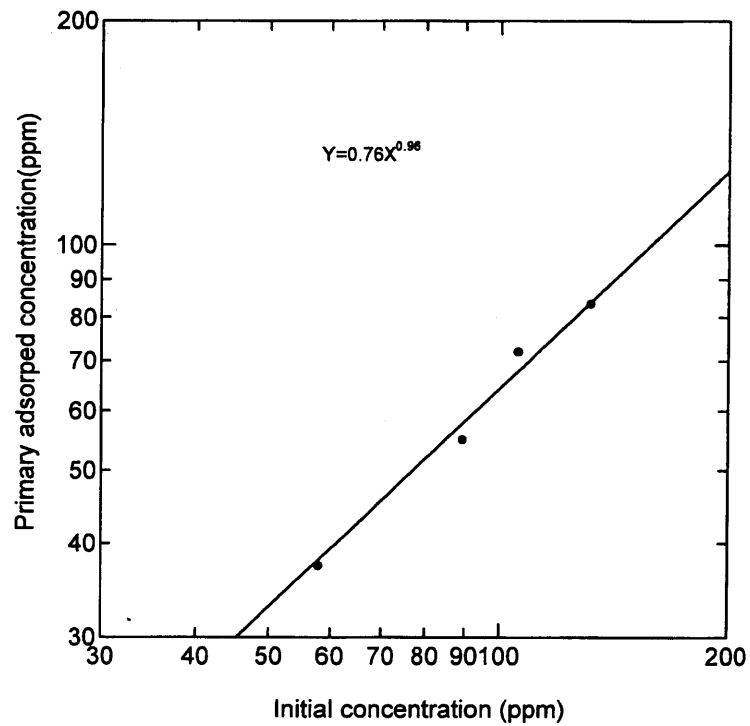


図-2.70 ロームにおける瞬時吸着＋拡散モデルでの初期濃度と初期吸着量の関係

Fig.2.70 Relationship of initial concentration and initial adsorption ratio in initial adsorption and diffusion model with loam

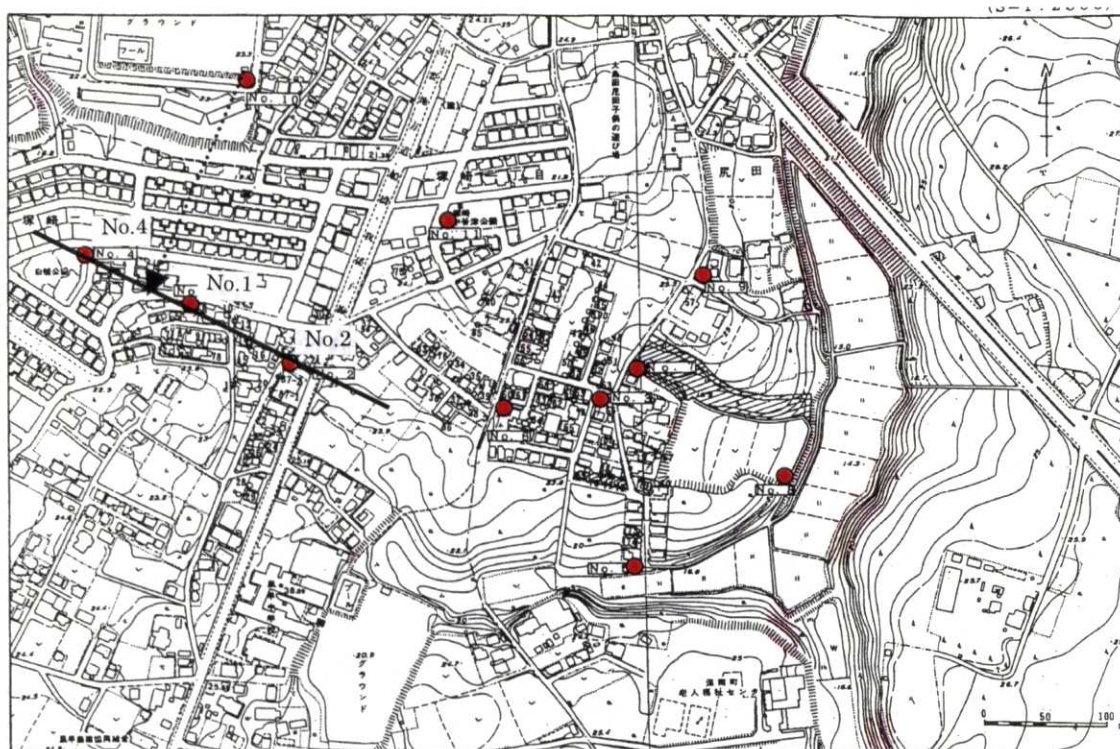


図-2.71 解析対象地域の地形図および調査ボーリング孔位置図(図中直線部に関する地質断面図が図-2.72に示されている)

Fig.2.71 Topography map and the location of sampling borehole in studied site (The geological cross section along the real line in this map is shown in Fig.2.72)

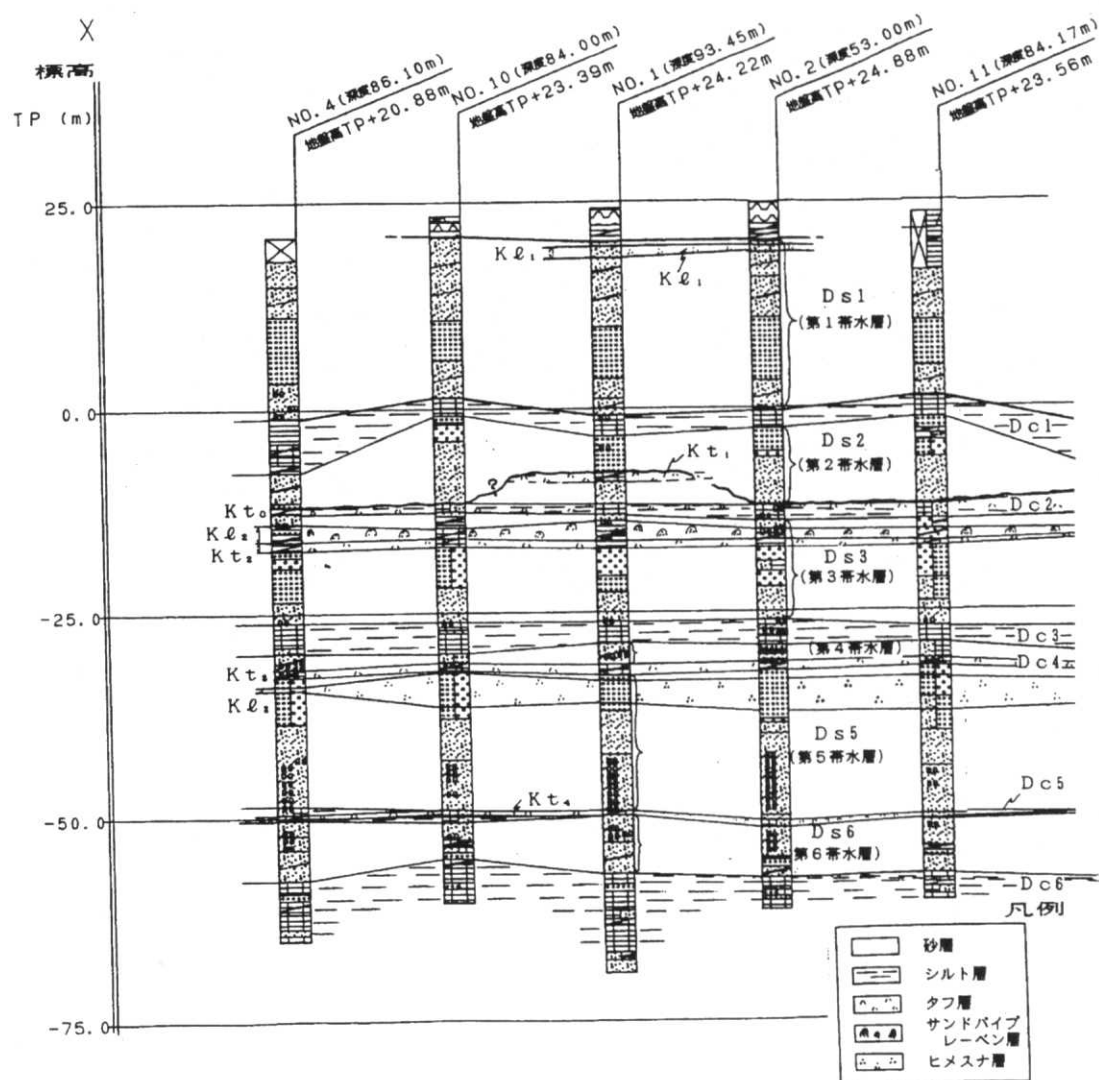


図-2.72 地形図中実線における地質断面図

Fig.2.72 Geological cross section along the line shown in the topographic map

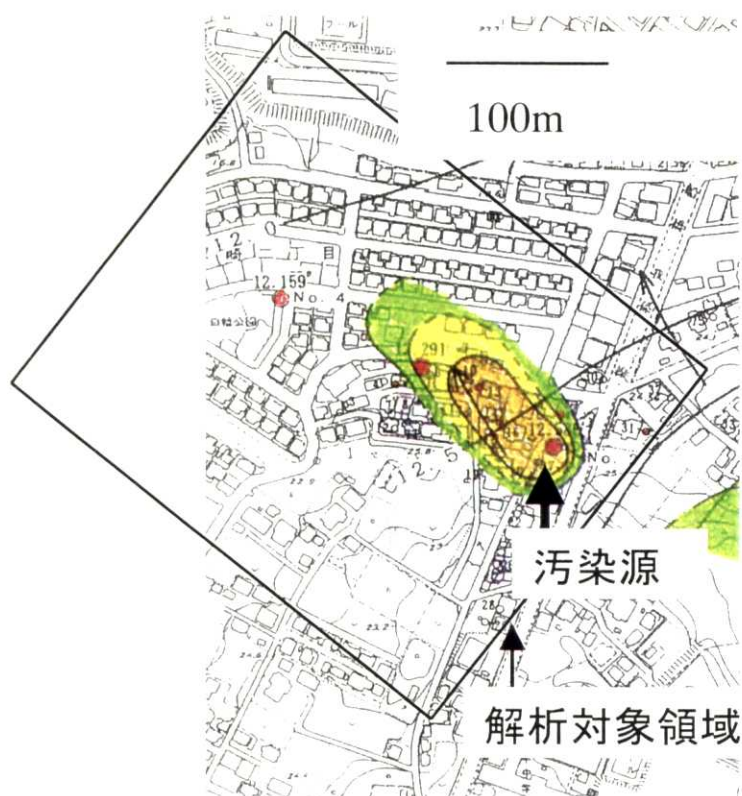


図-2.73 解析適用サイトにおける汚染物質の分布状況

Fig.2.73 Distribution of dissolved tetrachloroethylene measured in drill hole in test site

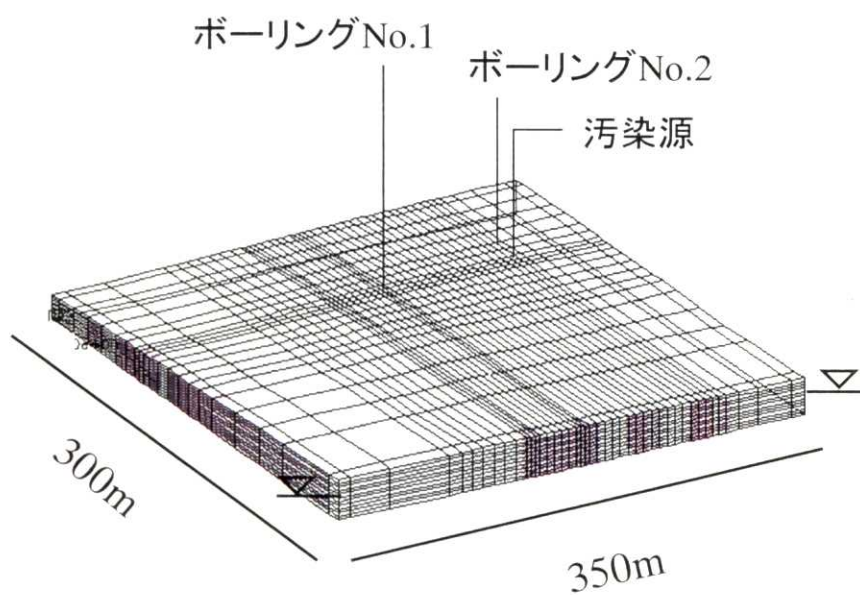


図-2.74 解析に用いた差分格子および汚染源、ボーリング孔配置

Fig.2.74 Finite difference grid system for studied site and contaminant source and drill hole

表－2.4 実サイトでの解析に用いた物性値一覧

Table.2.4 Physical and chemical properties of actual field application

Properties	
Hydraulic Conductivity	$3.0 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$
Porosity	0.3
Diffusion Coefficient in Water	$1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Diffusion Coefficient in Air	$2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Solubility in Water	0.2 mg/kg
Vapor Pressure	20.0 Torr
Molecular Weight	165.82
Henry's Coeff.	1.2 atm
Mass per unit volume	1.62
Viscosity	0.82 cP
Injection Rate	$0.016 \text{ m}^3/\text{day}$
Injection Duration	20 years

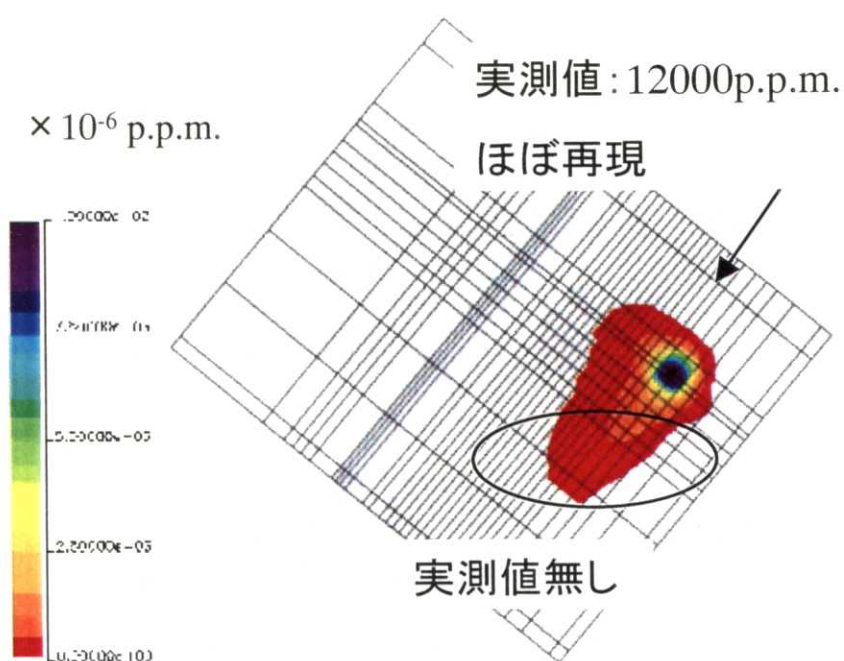


図-2.75 解析による対策前の不飽和帯揮発汚染物質濃度分布

Fig.2.75 Calculated concentration of volatilized contaminant before countermeasures

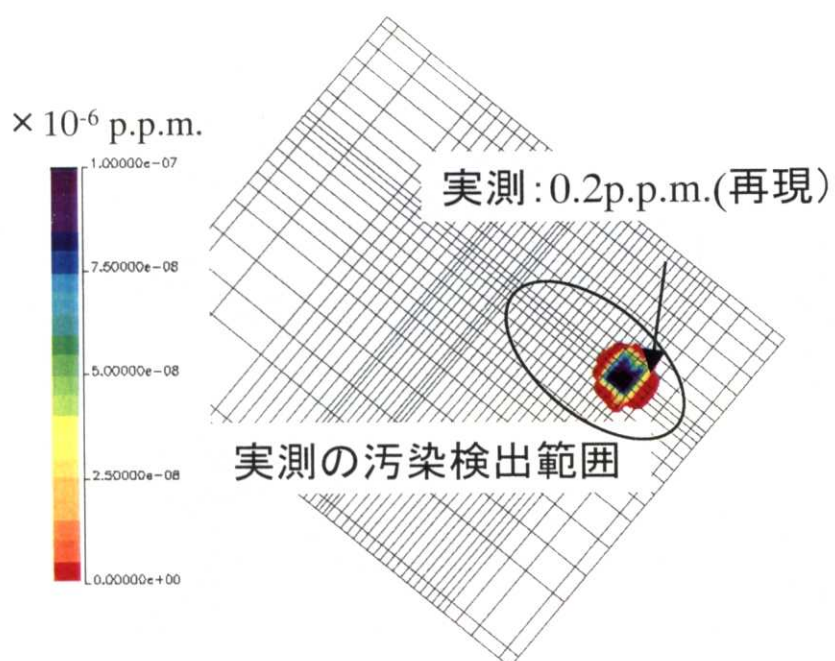


図-2.76 解析による対策前の飽和帯溶存汚染物質濃度分布(飽和帯中間部)

Fig.2.76 Calculated concentration of dissolved contaminant before countermeasures

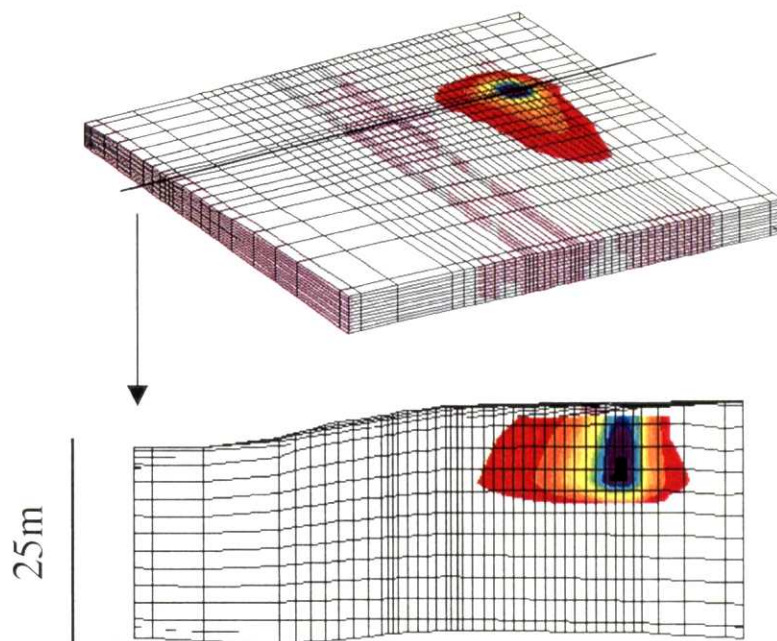


図-2.77 解析による対策前の空气中揮発汚染物質濃度分布断面図

Fig.2.77 Calculated concentration of volatilized contaminant in cross section before countermeasures

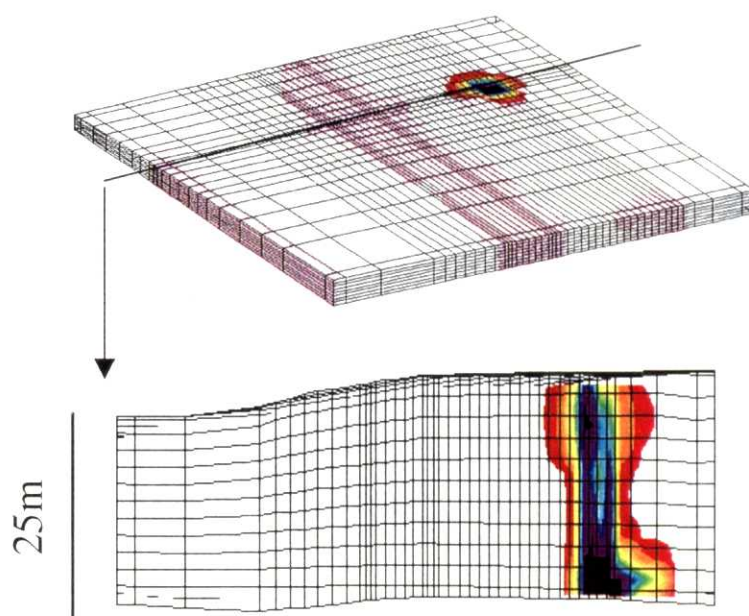


図-2.78 解析による対策前の地下水中揮発汚染物質濃度分布断面図

Fig.2.78 Calculated concentration of dissolved contaminant in cross section before countermeasures

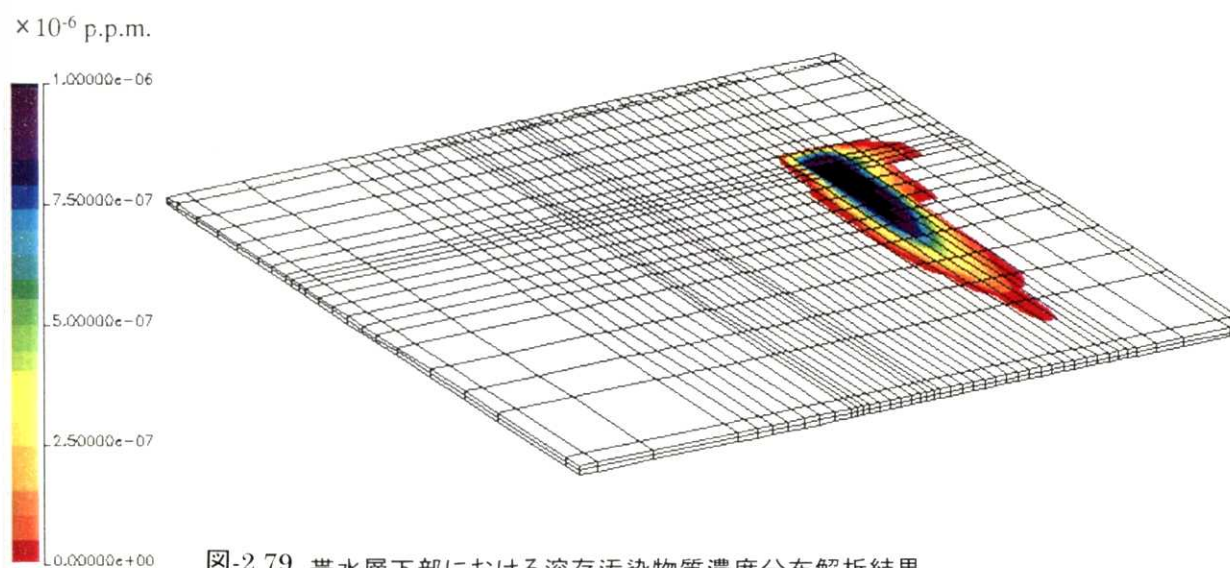


図-2.79 帯水層下部における溶存汚染物質濃度分布解析結果

Fig.2.79 Calculated concentration of dissolved contaminant in lower part of aquifer

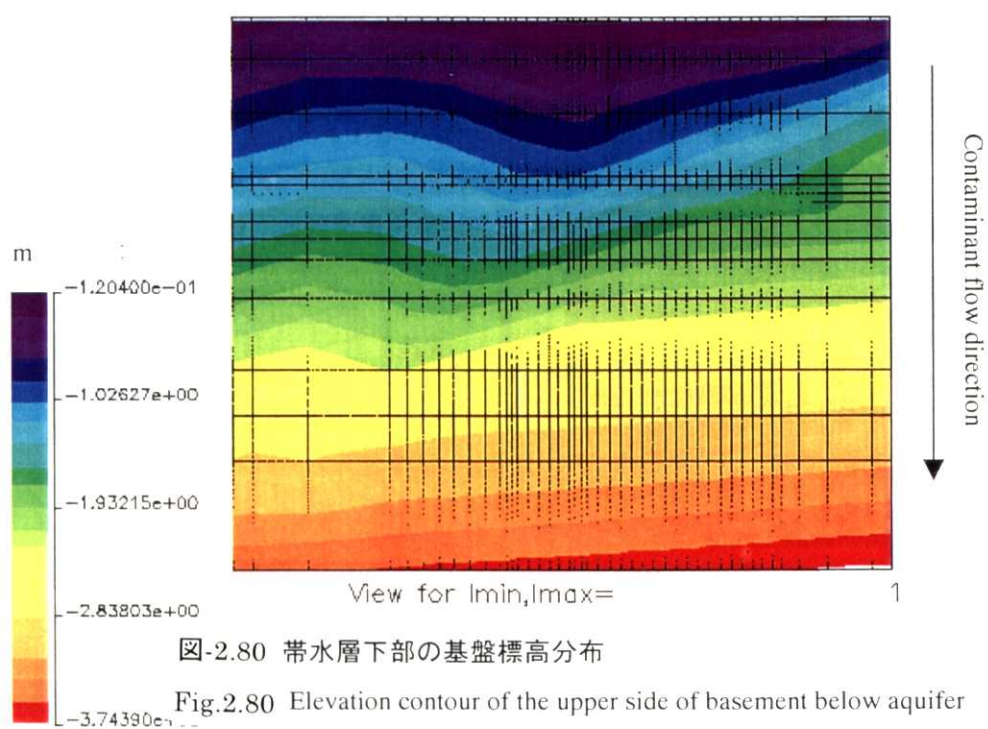


図-2.80 帯水層下部の基盤標高分布

Fig.2.80 Elevation contour of the upper side of basement below aquifer

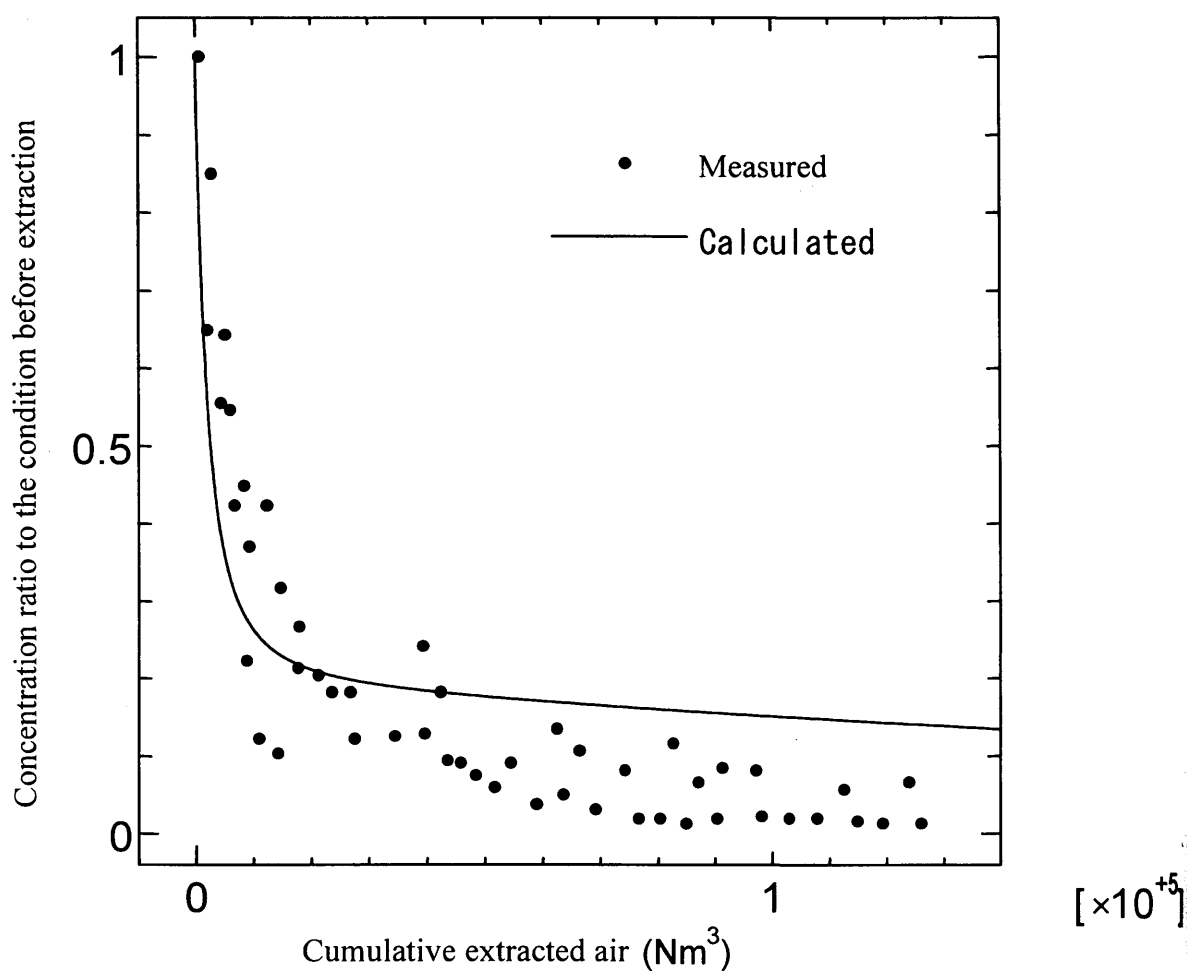


図-2.81 真空吸引による汚染源位置における揮発汚染物質濃度低下状況の比較

Fig.2.81 Comparison between measured and calculated concentration of volatilized contaminant in contaminant source point

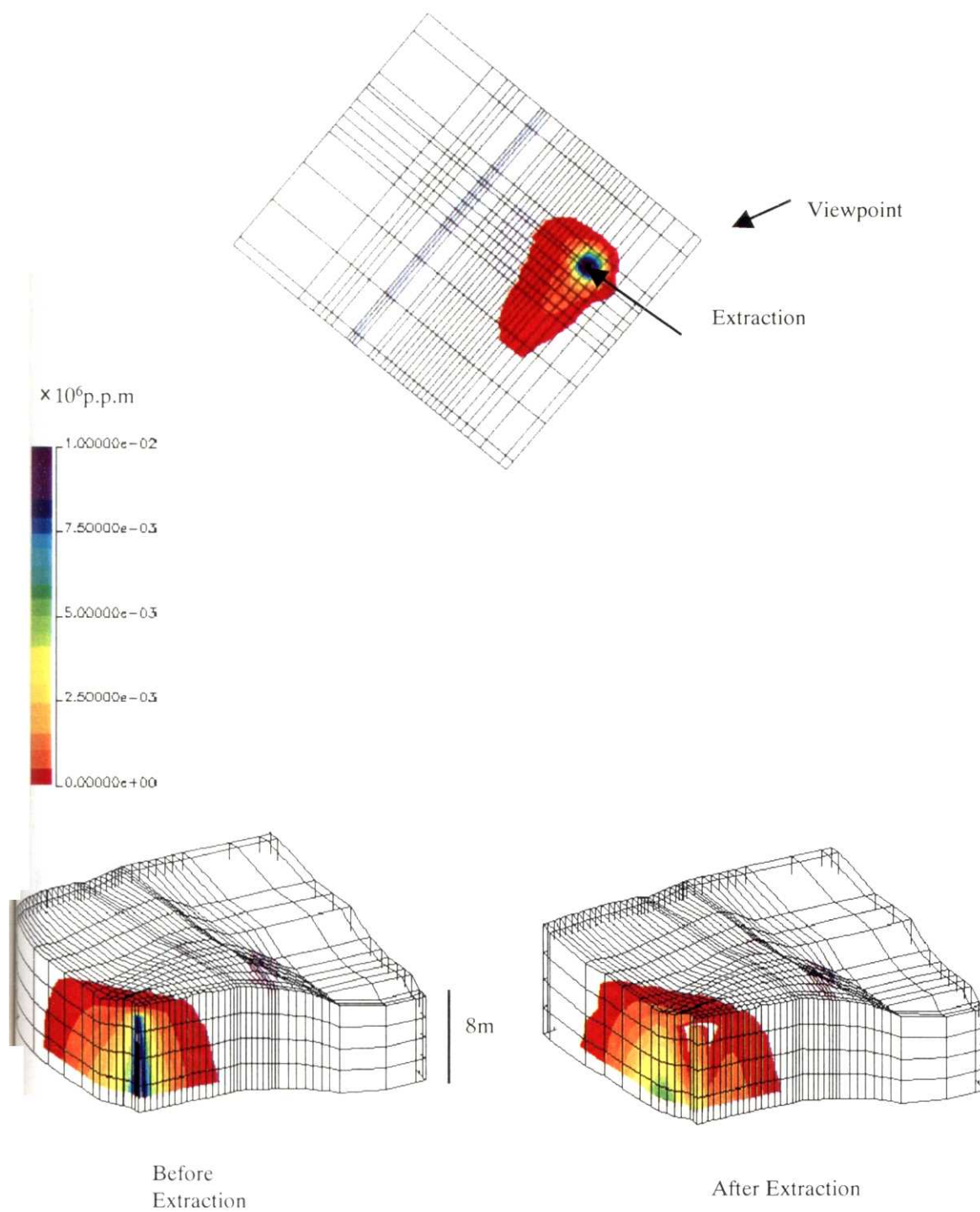


図-2.82 真空吸引による空气中濃度分布の低下状況

Fig.2.82 Calculated concentration distribution in gas phase before and after vacuum extraction

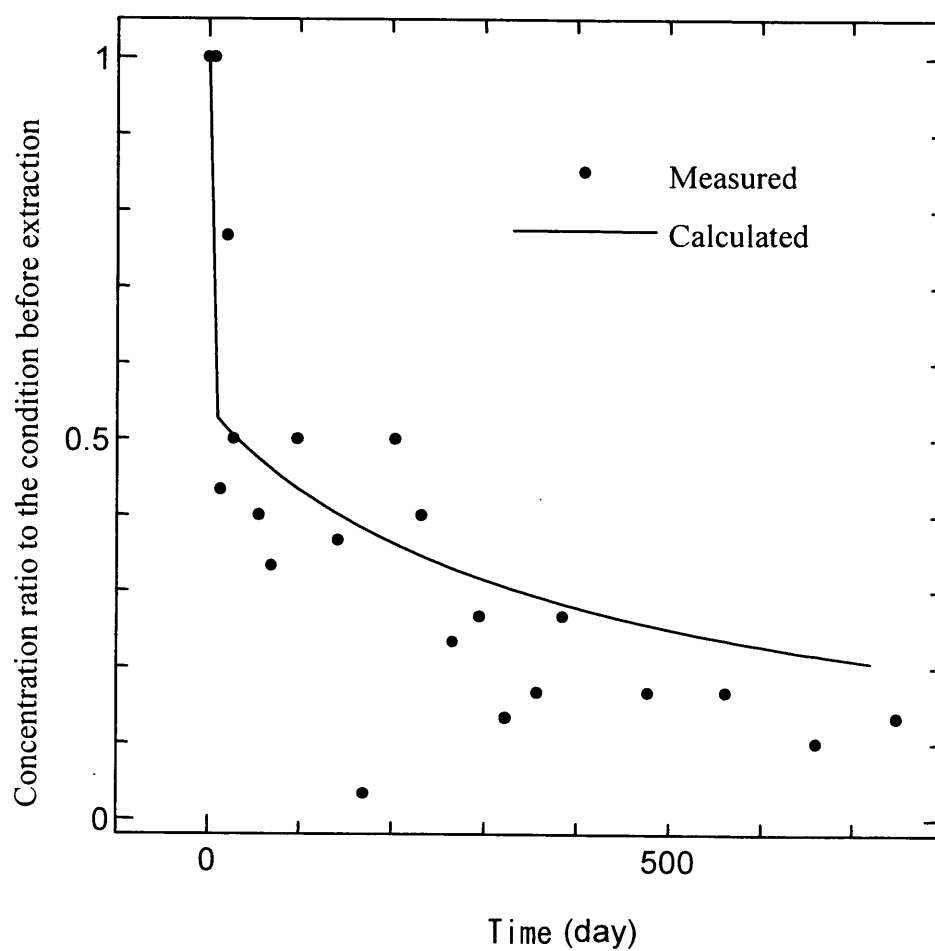


図-2.83 揚水による汚染源近傍No.2孔における溶存汚染物質濃度経時変化比較図 (対策前の濃度で正規化)

Fig.2.83 Comparison between measured and calculated concentration of dissolved contaminant in pumping (Normalized by the concentration before pumping)