

論文の内容の要旨

生物・環境工学専攻
平成14年度博士課程 入学
氏名 西脇 淳子
指導教員名 宮崎 毅

論文題目 Partitioning Interwell Tracer Test を用いた Non Aqueous Phase Liquids 量推定
に関する実験的研究

近年の産業発展に伴い世界中で、ガソリンや油、有機溶剤等の難水溶性物質 (NAPL ; Non-Aqueous Phase Liquid) による地下水・土壌汚染問題が広範化し、早急な対策が必要となっている。汚染の浄化には、汚染領域、汚染量を正確に把握するための事前調査が必要となるが、調査手法の開発はほとんど行われていない。そのような背景を受け、米国で Partitioning Interwell Tracer Test (PITT) という地下に残留する NAPL 量の推定手法が提案された (Jin et al., 1995)。PITT における NAPL 量の推定は、NAPL へ分配したトレーサーの遅延の解析というクロマトグラフィーの確立された原理を用いているため、その有効性に重点が置かれ現場へ適用されてきた。PITT ではトレーサーの NAPL への分配は平衡状態であると仮定されるが、流れのある場合、NAPL が不均質に存在する場合などで分配平衡が成立せずに PITT による NAPL 量の推定精度が著しく低下するという報告もある。

そこで本研究では、NAPL 汚染調査手法として有効とされる PITT について、トレーサー物質の移動現象を解明し、その信頼性、適合性、および問題点を明らかにすることを目的とし、モデル実験、モデルによる解析を行った。モデル実験は 2 種類の要因に着目したカラム実験で、1) 現場で不均質に存在する NAPL、2) トレーサー流速の違いが PITT におけるトレーサーの移動現象に与える影響を調べた。不均質に存在する NAPL として土壌間隙中に連続して存在する NAPL の広がりに着目し、トリクロロエチレン (TCE) を吸収させた多孔質体 (本研究では NAPL ナゲットと呼ぶ; 写真 1) を汚染物質として用い、その径を変化させた。また、実験結果

を CXTFIT というプログラムで解析し、トレーサー移動に関し推察を深めた。さらに実験および解析結果を踏まえ、本研究で行った PITT と既往の研究における NAPL 量の推定精度を議論し、PITT の適用性を検討した。



その結果、1) PITT においてはトレーサーの分配係数が大きいと破過曲線の分離が明瞭になるが、大きすぎると精度が低下することがあること、2) PITT が NAPL ナゲット径の影響を大きく受けることを利用すれば、NAPL の地下での存在形態を推定できる可能性が大きいこと、3) PITT はトレーサー速度の遅い方が精度が高まる傾向があること、4) PITT 中のトレーサー移動は MIM (Mobile-Immobile Water Model) の移動メカニズムで表現できること、さらに 5) NAPL が連続して存在する場合には、不連続な小球体として存在する場合と比較して著しく精度が低下することが確認された。以降、モデル実験、解析、精度に関する議論について詳細を示す。

まず NAPL ナゲット径の影響に関する実験では 2 mm 以下、2~5 mm、5~15 mm の 3 種類の径の NAPL ナゲットを用いた。また、カラムは内径 20 mm、長さ 130 mm の PTFE 製の円筒カラムで、内部は飽和帯を模擬し、豊浦砂と NAPL ナゲットを充填した。その結果、NAPL ナゲット径が 5 mm 以下と 5~15 mm の場合で破過曲線が異なる形状を示した。代表して非汚染実験である Control、径が 2~5、および 5~15 mm の NAPL ナゲットを用いた実験結果をそれぞれ図 1~3 に示す。縦軸は、トレーサーの観測濃度 (C) を初期投入濃度 (C₀) で除した相対濃度 (C/C₀) の対数軸、横軸はポア・ボリュームである。◆が IPA、■が 4M2P、▲が 5M2H のデータである。

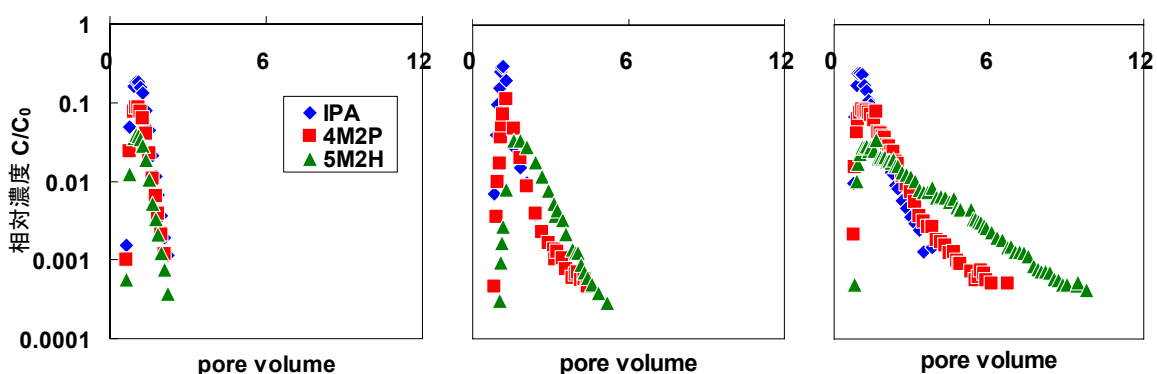


図 1 Control の結果

図 2 2~5 mm 径での結果

図 3 5~15 mm 径での結果

Control ではグラフの形状差はなく、NAPL ナゲット径が 5 mm 以下では非分配トレーサーに比べ分配トレーサーの濃度上昇時の傾きが緩やかでピーク時間差を生じ、5~15 mm ではトレーサー間でピーク時間差はなかったが分配トレーサーの濃度減少時の傾きが非分配トレーサーに比べて非常に緩やかだった。とくに 5M2H の濃度減少が緩やかだった。各トレーサー間での濃度上昇時の傾きの違い、およびピーク時間差は、NAPL ナゲットが小さな場合にはトレーサ

一と NAPL との接触面積が大きく、NAPL へのトレーサー分配が生じやすいために観測されたと考えられる。また分配トレーサーの濃度減少時の傾きが緩やかになる原因として、NAPL ナゲット径が大きな場合には NAPL 内部での拡散移動距離が長くなり、内部での濃度勾配が一定になるまでの時間、および水相への再分配に必要な時間が増加したことが推察される。

続くトレーサー流速に関する実験では、2 種類の汚染物質を用いた。TCE と、実際には汚染物質ではないが模擬 NAPL としてペンタノールである。TCE に対する非分配トレーサーは IPA、分配トレーサーは 4M2P, 5M2H, ペンタノールに対する非分配トレーサーは臭化カリウム、分配トレーサーは酢酸である。供試土壌は豊浦砂である。ペンタノールを用いた実験は、著しく分配係数の小さなトレーサーの利用による影響を調べるために行った。カラムは TCE 汚染実験では前述の PTFE 製、ペンタノール汚染実験では内径 30 mm, 長さ 120 mm のアクリル製である。TCE, またはペンタノールの原液をカラム上方から注入して土壌を汚染した。NAPL は土壌間隙中で連続した広がりを持たないと仮定する。実験はフラックスを変えて行った。その結果、TCE 汚染実験ではフラックス $0.020 \text{ cm min}^{-1}$ 以下と $0.065 \text{ cm min}^{-1}$ 以上の実験間で破過曲線の形状が異なった。代表して非汚染の Control, フラックス $0.012, 0.088 \text{ cm min}^{-1}$ の結果をそれぞれ図 4~6 に示す。縦軸はトレーサーの相対濃度 (C/C_0) の対数軸, 横軸はポア・ボリューム, ◆は IPA, ■は 4M2P, ▲は 5M2H のデータである。Control では各トレーサー間で形状差はなく, 汚染実験では分配トレーサーの濃度減少時に 2 段階の傾きが観測された。また, フラックスが $0.020 \text{ cm min}^{-1}$ 以下では非分配トレーサーに比べ分配トレーサーの濃度上昇時の傾きが緩やかでピーク時間差を生じ, $0.065 \text{ cm min}^{-1}$ 以上では濃度減少時の途中までは各トレーサー間での形状差がなく, 途中から分配トレーサーの傾きが変化して緩やかな濃度減少を示した。非分配トレーサーとの形状差は 5M2H で顕著だった。分配トレーサーの濃度減少時の 2 段階の傾きはトレーサーの NAPL への分配により生じたこと, フラックスの違いによる破過曲線の形状差はトレーサーの水相での移流-分散と NAPL への分配を反映したものと推測された。

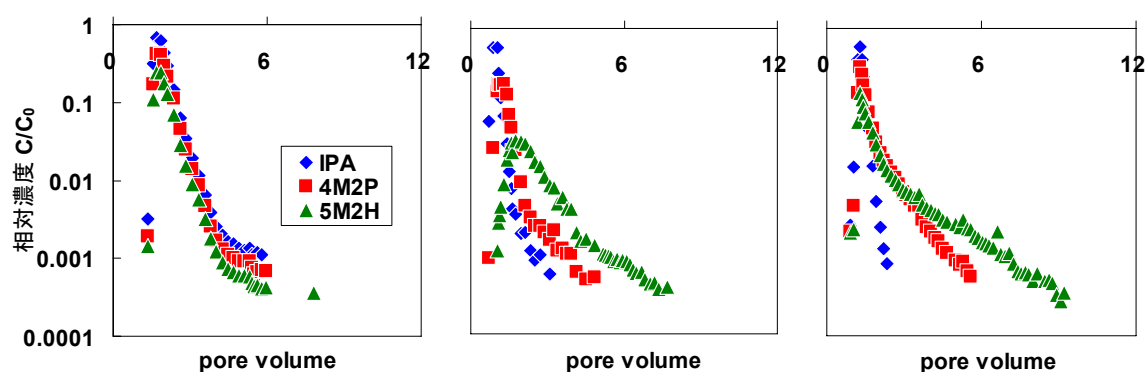


図 4 Control の結果 図 5 $0.012 \text{ cm min}^{-1}$ の結果 図 6 $0.088 \text{ cm min}^{-1}$ の結果

一方のペンタノール汚染実験では Control, 汚染実験ともに破過曲線の明白な形状差は観測されず, フラックスとの関係もなかった。これは, 酢酸のペンタノールへの分配係数が著しく小さ

く分配による破過曲線の分離が pH やトレーサー濃度の違いで打ち消されたためと考えられる。

また CXTFIT による解析では、Mobile-Immobile water Model (MIM) を用いて、NAPL ナゲット径、トレーサー流速に関する実験結果を解析した。その結果、NAPL ナゲット径の大きな場合の 5M2H のデータは CXTFIT による予測値との適合が不良であった。この原因として、5M2H の TCE への分配係数が大きく水相へのトレーサーの再分配に長時間を要したため、NAPL 内に滞留した時間を MIM では表せなかったことが考えられる。一方のトレーサー流速の影響に関する実験では、4M2P では無次元物質輸送係数、 ω を、5M2H では ω に加えて遅延係数、 R 、を適当な値にすることで、実測データと予測値との適合が良好になった。フラックス $0.088 \text{ cm min}^{-1}$ で行った実験の 4M2P、5M2H の MIM による解析結果をそれぞれ図 7、8 に示す。図 7 は ω を、図 8 は R を適当な値にした結果である。 ω の変化で分配トレーサーの濃度減少時の 2 段階の傾きを表現できたため、トレーサー移動は水相での移流-分散と NAPL への分配により生じたと推測される。また、5M2H では R も関係することから、分配係数の大きなトレーサーは NAPL 内へ分配した後の遅延が大きいことが考えられる。

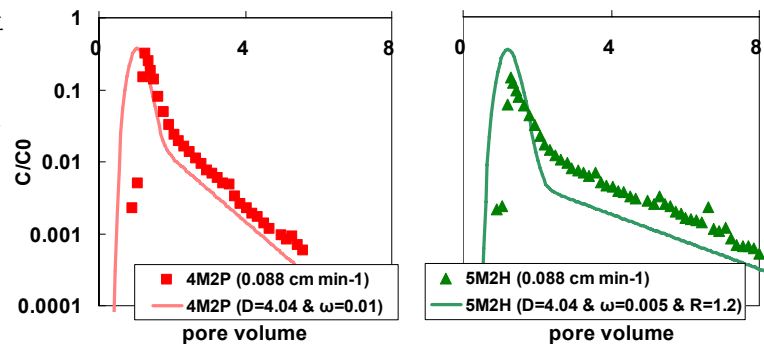


図 7 4M2P の ω の変化例 図 8 5M2H の R の変化例

さらに本研究で行った PITT のモデル実験に関して、NAPL 量の推定精度を議論した。その結果、NAPL が連続して存在する場合には不連続な小球体として存在する場合と比較して著しく精度が低下すること、トレーサー流速が小さい場合に精度が良好なことが確認された。また PITT の適用性に関して、実際の現場で PITT を行う際には NAPL 量を過小評価する恐れがあることを考慮し、適切なトレーサーの選択と流速の設定が重要であると考えられる。

本研究は現場で生じる PITT の問題点に関して、モデル実験で分配現象を解明し、根本的な原因の把握から対策へ結びつけた点で、社会的に貢献できる有益な研究と考えられる。しかし、トレーサーの選択や流速の設定は検討できるが、現場で不均質に存在する NAPL の影響は PITT の実行者側が支配できる要因ではない。今後は NAPL 量の推定が適切に行えない状況もありうることに注意し、NAPL の不均質な存在様式を決定する要因にも着目して NAPL 量の推定における限界を提示していくことが、安全で安心な生活につながると考えられる。また、日本では土壌への物質の投与が厳しく制限されるために PITT の実行可能性は未定である。しかし、非破壊で広範囲の NAPL 調査が行える PITT の有効性は高く、今後は食品や食品添加物、天然に存在する微生物などをトレーサーとして利用するための研究も必要と考えられる。