

**Two-Regionモデルに基づく不飽和砂層中の  
溶質輸送機構の研究**

学位論文：博士(工学)甲36

平成8年1月

棚橋秀行

# 目次

## 第1章 序論

1.1 本研究の背景	1
1.2 既往の研究	4
1.2.1 カラム試験	4
1.2.2 吸着反応の定量	8
1.2.3 吸着反応速度について	8
1.2.4 領域区分流れモデル	11
1.3 本研究の内容	13

## 第2章 不飽和砂層中の溶質の分散現象

2.1 はじめに	17
2.2 分散現象のメカニズムと移流拡散方程式	17
2.3 空気吸引不飽和カラム試験	21
2.3.1 はじめに	21
2.3.2 実験装置及び手順について	21
2.3.3 実験結果	24
2.4 分散係数の推定式の提案	46
2.4.1 飽和度・実流速と分散係数の関係	46
2.4.2 水分保持特性曲線を用いた分散係数の推定法	53
2.5 むすび	59

## 第3章 Two-Regionモデルによる砂層中の溶質の輸送構造

3.1 はじめに	61
3.2 Two-Regionモデルについて	61
3.3 fittingによるパラメータの推定法	63
3.4 fittingによるパラメータの推定の問題点	72
3.4.1 領域区分に関して	72
3.4.2 その他のパラメータに関して	73
3.4.3 パラメータ間の相互依存性	74
3.5 むすび	83

## 第4章 不飽和砂層中の溶質輸送に関するTwo-Regionモデルのパラメータ推定法

4.1 パラメータの物理・化学的推定法の提案	83
4.2 不動水量の推定	86
4.3 土粒子・水分の存在状態の推定	87
4.4 イオン交換反応のモデル化（反応項の推定）	88

目次

4.5	物質移動係数の $\alpha$ 推定 .....	95
4.6	むすび .....	110
<b>第5章 非定常流れ場における水分・溶質移動の解析</b>		
5.1	解析手法について .....	111
5.1.1	Two-Regionモデルのパラメータについて .....	111
5.1.2	1次元浸透流の式について .....	111
5.1.3	非定常計算プログラム .....	113
5.2	不飽和非定常カラム試験 .....	114
5.3	むすび .....	119
5.3.1	本章の成果について .....	119
5.3.2	本論文作成において苦心した点 .....	119
5.3.3	本論文の発展性について .....	120
<b>第6章 結論 .....</b>		
		121
	謝辞 .....	124

# 第1章

## 序論

### 1.1 本研究の背景

近年、人間活動に伴う地下水汚染など環境汚染の進行・拡大が全国的に問題となっている<sup>1)</sup>。地下水汚染という言葉からイメージされる原因は、一般的には農薬・家庭からの汚水・重工業からの産業排水などであろう。ところが、現在問題になっている地下水汚染の主な原因は、むしろ電子産業の排水・クリーニング業の排水・塗料などに含まれている有機溶剤である。これらの有機溶剤が人体に与える影響を以下にまとめた<sup>2)</sup>。

---

有機溶剤：トリクロロエチレン→発ガン性。急性中毒

(中枢神経障害, 肝障害, 腎障害)

テトラクロロエチレン→心疾患, 肝疾患

トリクロロエタン→心血管症, 産まれる子供が奇形化

セロソルブ→男子の精子に異常, 産まれる子供が奇形化

---

汚染物質として問題になっているこれらの物質は揮発性であるうえに、濃くなると非溶解性になったりして挙動が把握しにくいという特性がある。しかし、有機溶剤以外の、非揮発性で溶解性の汚染物質の移動機構が十分に解明できているかといえ、現段階ではまだまだ残された問題点は多いといわざるを得ない。地下水汚染は、単なる科学的問題ではなく社会的な問題でもあり、これらの問題点を一刻も早く解決する必要がある。このために行われている研究は大きく分けてア.調査(地下水汚染の実態の調査を行う研究)、イ.浄化(汚染された地下水をどうやって浄化するかについての研究)、ウ.メカニズム(地下水がどのように汚染されていくのかの研究)の3つに分けられる。以下に、それぞれについて説明する。

#### ア.調査

一般に地下水は表流水に比べて動きが大変遅く、いったん汚染されるとその回復には長い時間がかかると考えられる。このような汚染物質の経時変化を把握することは、汚染の将来動向を把握する、あるいは汚染対策の効果を評価する上で重要である。また、地下水汚染の調査を行うときには、測った季節によって濃度分布が異なることを頭に入れておく必要がある。地下水汚染は主に次のように

## 1.1 本研究の背景

分布するといわれている<sup>3)</sup>。①最も多いタイプは主として主方向距離が長いもので、副方向距離のおおむね5～10倍の細長い帯状の汚染範囲を示すものであり、かつて河川の氾濫原であったところに多く見られる。②中心に濃度のピークがあり、周囲にいくに従って濃度が減少していくもの。たまたま地下水が最高濃度の地点から左右に流れている場合など。③汚染がごく狭い範囲に限られたスポット的なもの。地下水への汚染物質の侵入量が少ない場合にはすぐに希釈されてしまいスポット的な汚染になると考えられる。

一方、まだ汚染のない自然状態の地下水の性質（イオン組成など）の分布特性を調査・把握することに重点を置き、将来引き起こされる可能性のある汚染に対して貴重なデータの集積を行うというスタンスの研究<sup>4)</sup>もある。

### イ. 浄化

浄化に適用される技術は、以下のように大別される。

①地下水・土壌（ガス）中の汚染物質を地上に移行させ、何らかの処理をする方法（pump and treat）。曝気処理法，液層活性炭吸着法，微生物処理法，紫外線酸化法，真空抽出法等がある。真空抽出法<sup>5)</sup>は，汚染された地下水に井戸を建設し，井戸を真空引きすることによって土中を減圧して液状汚染物質を気化して移動速度を高め，この気体を地上に導いて活性炭に吸着させ回収する方法である。汚染が帯水層に達している場合には揚水と真空抽出の両方のかねた井戸を建設し浄化作業を行う。これを二重抽出法と呼ぶ。

②土壌を掘削し，何らかの方法で処理する方法。土壌焼却法，土壌スラリー処理法，土壌加熱酸化法，風乾揮散処理法，微生物処理法などがある。

③地下水・土壌を対象として，汚染物質を動かさないで処理する方法（in-situ）。微生物処理法（酸素供給法，栄養塩の注入），物理化学的処理法（酸化）などがある。美坂<sup>6)</sup>は微生物処理に関して以下のように述べている。元来，土壌中には各種類の微生物が存在し，人工的な化学物質に対してもこれらの物質を分解する微生物が繁殖して，やがては汚染を低減することが期待できる。しかし実際には，汚染は長期にわたって持続することが多く，あまり微生物分解は起こっていないようにみえる。これは微生物の活動しやすい環境というのは意外と贅沢である（条件が多い）ためである。例えば，汚染物質の濃度が高すぎて，微生物に対して毒性を示している，必要な酸素（好気性微生物の場合）が不足，必要な栄養塩（窒素，リン）が不足，pHが不適當...などである。このような微生物の環境条件を整えることによって，微生物による汚染物質の分解を促進することは可能である。

### ウ. メカニズム

地下水汚染は様々な要因に影響され，そのメカニズム解明のための研究がいろいろな分野から行われている<sup>7)</sup>。汚染の舞台となる時空間スケールにより，地球規模から数ミクロンの間隙径規模まで多様な取扱いが要求されるけれども，以

## 1.1 本研究の背景

下の3つの空間スケールに分類して、地下水汚染問題を考える際の視点を整理してみる。

### a) 地下水盆・地質領域単元規模での研究

研究のポイントは、その地域の地盤環境の把握にある。帯水層基底面の標高分布や、地下水のかん養源の位置とその量、あるいは降雨量といった水文学的要因を対象領域内でどの程度把握できるかが重要になる。

### b) スポット的な汚染についての研究

地下貯蔵タンクから汚染物質が漏れた場合に、その付近の地下水がどのような速さ、範囲で汚染されるのかといった規模の研究である。このような研究のポイントはa)で問題になったような水文学的要因はそれほど重要でなく、帯水層中の間隙水の流れによって汚染物質がどのように運ばれ、濃度勾配によってどのように拡散してゆくかという移流・拡散現象が問題解決の主要な糸口となる。

### c) 地表付近の研究

汚染物質が地表から帯水層に至るまでの挙動を調べる研究である。生物による分解反応や土への吸着、降雨・蒸発による汚染物質の移動や拡散現象など、この規模の研究は、同時に起こる複数の現象を同じような重みで連成させつつ、相互作用をどのように表現するかが問題解決に接近するポイントになる。

実地盤の地表付近の水分分布を簡単に図示するとおおよそ図-1.1のようになる。この系に与えられた汚染物質は、地表面より浸透し、不飽和帯・毛管上昇帯を介して飽和帯へと鉛直に浸透降下してゆき、帯水層に達すると地下水の流れによって横方向へと流れてゆく、と考えられる。実地盤においては降雨の強さやインターバルはまちまちであるうえ、季節による地下水面の上下動もある。こういった系での汚染物質の挙動を定量するのは難しいため、従来の研究において一般的に行われているのは、流れを定常にした飽和・不飽和定常流カラム試験によって汚染物質の土中での挙動を調べる方法である。

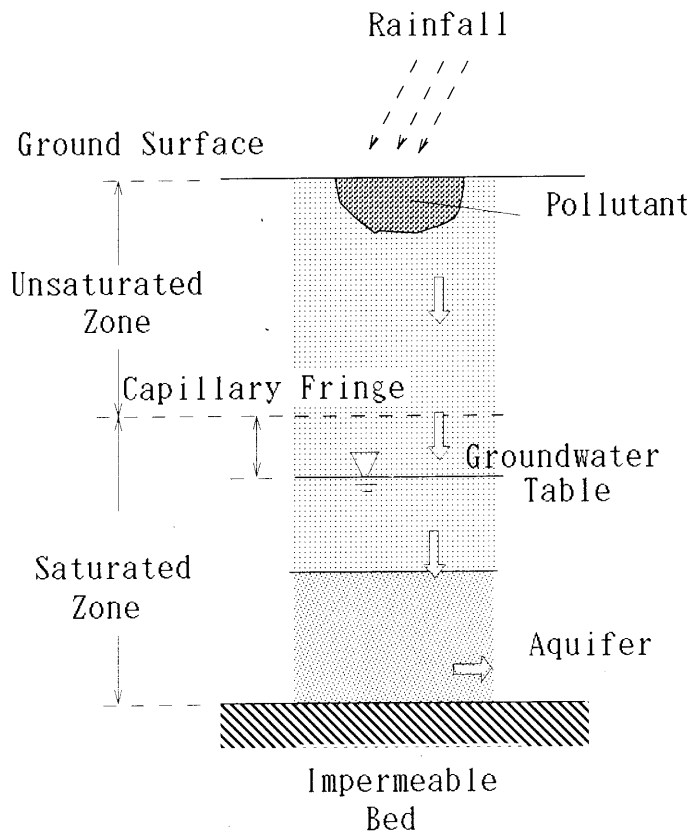


図-1.1 地表付近の水分分布

## 1.2 既往の研究

a)~c)の各研究において、汚染物質が水溶性(missible)か否(immissible)か、生物分解や土壌への吸着の度合いによって汚染現象のモデル化に対する基本的考え方に違いがでてくる。重金属の中には地中で化学反応を起こして別の物質になったり反応後に流動・拡散せず、その場に沈澱したりする物質があるし、同じ汚染物質でも土質の化学的特性によって、吸着の程度が異なったりする。このように汚染物質の物理・化学的特性に加えて、汚染の舞台となる地盤の構造特性が多岐にわたることが、地下水汚染研究の常套的手法を確立しにくくしていると考えられる。

本論文はウ.メカニズムのc)地表付近の研究に分類される性格のものである。ここに分類される既往の研究について次節で述べる。

## 1.2 既往の研究

### 1.2.1 カラム試験

土中を流れる汚染物質の挙動観測の実験として主に行われるのはカラム試験である。カラム試験は飽和・不飽和帯の研究のどちらにおいても行われている。その一般的な方法を図-1.2に示す。図-1.2の(a)がカラム試験の装置である。カラム

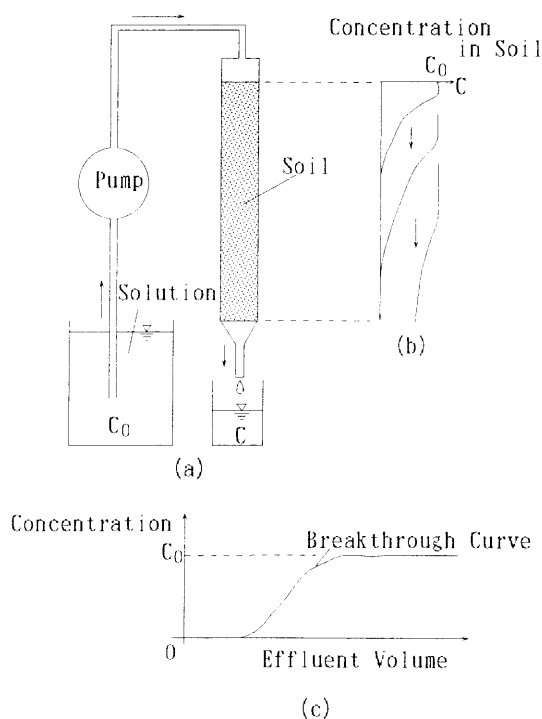


図-1.2 カラム試験の一般的な方法

## 1.2 既往の研究

内には土試料が柱状に充填されている。本論文ではこの土試料が飽和状態であるものを飽和カラム試験，不飽和状態であるものを不飽和カラム試験とよぶことにする。

土試料が柱状に充填されたカラムに汚染水（原水濃度= $C_0$ ）を通水するとおおよそ(b)のように濃度分布を変化させつつ降下し，カラムの下端より流出してくる。この流出水の濃度  $C$  を実験開始より継続的に測定し，流出流量を横軸にとって図示したのが(c)の破過曲線（breakthrough curve）である。破過曲線には汚染水がカラム下端に至るまでに受けた吸着・分散などの影響が含まれている。この破過曲線をもとに，充填層内での汚染物質の吸着・分散などの現象を定量することがカラム試験の目的である。ここでは，飽和カラム試験の破過曲線が数理モデル的にどのように表現されているかについてまとめてみる。従来の研究でよく用いられる汚染物質の吸着反応を考慮した1次元移流拡散方程式は，式(1.1)である<sup>8)</sup>（この式の誘導については第2章で詳しく触れる）。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{v}{R} \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{\theta R} \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right\} \quad (1.1)$$

$C$ : 平衡溶液中の汚染物質の濃度 (mg/l)

$t$ : 時間 (min)

$v$ : 実流速 (cm/min)

$D$ : 分散係数 (cm<sup>2</sup>/min)

$\theta$ : 体積含水率 [-]

$z$ : 距離 (cm)

遅延係数  $R$  [-] は次式で与えられる。

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{\theta} \frac{dS}{dC}$$

$\rho_d$  は土の乾燥密度 (g/cm<sup>3</sup>)， $S$  は吸着量 (mg/g; 単位質量の土に吸着されている汚染物質の質量) である。多くの研究においては， $dS/dC = k_d$  として扱われている。 $k_d$  は分配係数と呼ばれ，ヘンリー型吸着等温式  $S = k_d \cdot C$  の定数である。ヘンリー型吸着は線形吸着とも呼ばれる。この遅延係数が物質輸送に及ぼす効果は次のように理解できる。遅延係数  $R$  は吸着があると常に1よりも大きいため，吸着のない場合 ( $R = 1$ ) の移流拡散に比べて，遅延係数で除された分，式(1.1)の移流速度 ( $v/R$ ) と分散係数 ( $D/R$ ) は見かけ上小さくなり，移動距離に遅れを生じる輸送形態となる。この遅れに着目して  $T = t/R$  という時間変換を行うと(1.1)式の両辺の  $R$  がキャンセルされ，

$$\frac{\partial C}{\partial T} + v \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right\} \quad (1.2)$$

のようになる。(1.2)式は，吸着性物質の挙動が，非吸着性物質の移流速度と分散係数を小さくしたものと同一になることを示している。飽和カラムでは  $\theta$  (体積含



1.2 既往の研究

水率) が深さ方向に一定であると考えられるので, (1.2)式は,

$$\frac{\partial C}{\partial T} + v \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (1.3)$$

となる。(1.3)式は解析解が得られており,

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left\{ \frac{z-vT}{2\sqrt{DT}} \right\} + \operatorname{erfc} \left\{ \frac{z+vT}{2\sqrt{DT}} \right\} \exp(vz/D) \right] \quad (1.4)$$

となることが知られている(ここで, *erfc*:余誤差関数である)。ただしこれは線形吸着, すなわち  $R=1+(\rho_d/\theta)k_d=\text{const.}$  の場合である。

この計算モデルを用いて破過曲線を再現するために必要となるパラメータは, 吸着の効果を表す遅延係数  $R$  と分散係数  $D$  である。その決め方について説明する。

a) 分散係数  $D$

汚染物質に土との吸着反応がない場合, 破過曲線の形はその汚染物質のカラム内での分散特性によって決まる。これに対して汚染物質に土との吸着反応のある場合, 破過曲線の形は分散に加えて吸着の影響を受けたものになる。いま, 非吸着性物質をA, 吸着性物質をBとし, 両者を同時に同じカラムに流入させた場合の破過曲線を描くとおおよそ図-1.3のようになる。Aに対してBの破過曲線が吸着反応のために遅れてくる。これが前述した吸着による遅延(Retardation)である。

AとBの破過曲線に囲まれた面積は, 汚染物質Bのカラム内の土に吸着された総量を表している。地下水汚染に関する多くの研究で対象となっているのはBのような吸着性物質の挙動解明である。単独で吸着性物質を流すのではなく, Aのような非吸着性の物質も同時にカラム内に流すことが多い。これは分散係数  $D$  を求めるためである。非吸着性物質として最も良く用いられているのは  $Cl^-$  である。つまり研究対象の物質とともに  $Cl^-$  を流し, その破過曲線から分散係数を求

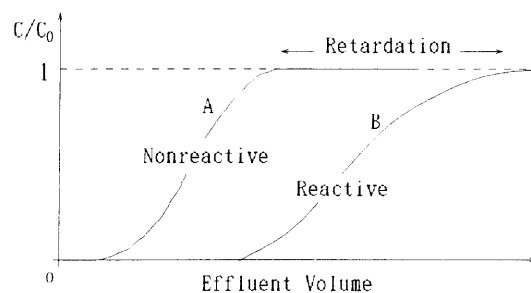


図-1.3 非吸着・及び吸着性の汚染物質について得られる破過曲線



## 1.2 既往の研究

である。多くの場合、飽和帯と同じであるとするのが暗黙の了解のようである。しかし最近、堀内ら<sup>12)</sup>は、不飽和砂カラム試験における含水率と砂に対するコバルトの分配係数の関係を実験的に求め、含水率と分配係数との関係が極小点を有する下に凸の曲線になることを示した。堀内ら<sup>12)</sup>はこのことから飽和土に対する分配係数を不飽和土に適用した場合、物質の移動速度を過小に評価し危険側の予測になるという興味深い報告をしている。汚染物質の吸着反応の定量の問題については、以下に詳しく述べる。

### 1.2.2 吸着反応の定量

化学工学<sup>13)</sup>・粉体工学<sup>14)</sup>など分野ごとに吸着に関する言葉の定義は微妙に異なるが、地下水汚染問題を扱う際には、土との反応の有無によって吸着・非吸着の表現が用いられる。反応の種類を如何を問わず、土と反応して液相濃度が下がる物質を吸着性物質という。

汚染物質が土に吸着する反応のメカニズムは大きく分けると2つある。1つはイオン交換反応による吸着、もう1つは疎水反応などのイオン交換反応以外の吸着である。前者のイオン交換反応は土に初期吸着されていたイオンとの交換によって起こり、しかも液相中の共存イオンによってその反応が大きく影響を受ける。これに対してイオン交換反応以外の吸着は、液相中の他の物質によってさほど影響されない。バッチ試験は吸着等温線を得るための実験としてよく行われているが、実験の条件によって異なる吸着等温線が得られることがある。IAEAは海洋底質土(ヘドロ)に関する従来の $k_d$ 測定報告をまとめて、バッチ試験に影響を与える10項目の要因をあげている<sup>15)</sup>。

①固液比(g/l)、②溶液中における着目物質の初期濃度、③平衡到達前後の溶液のpH、④固体の粒度、⑤接触時間、⑥溶液濃度測定前の2相の分離(ろ過)法、⑦接触期間中の攪拌条件、⑧ $k_d$ 算定に用いた相(液相のみか両相か)、⑨容器壁への吸着損失、⑩溶液中の共存イオンの阻害。

以上の要因のうち、ここではイオン交換反応による吸着現象にとくに影響を与える①固液比(g/l)、⑩溶液中の他のイオンの阻害、⑪固体試料の前処理法(水洗、乾燥など)について説明する。

#### ①固液比、⑩溶液中の他のイオンの阻害について

著者らは以前に長良川シルトに $NH_4^+$ (アンモニア態窒素)を吸着させるバッチ試験を行った<sup>16)</sup>。図-1.5に示すのがその際の吸着等温線である。同じ平衡濃度でも、吸着量が実験の際の固液比によって変わる

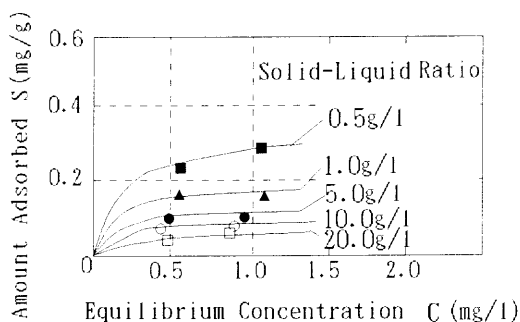


図-1.5 バッチ試験後の吸着等温線

## 1.2 既往の研究

ため無数の平衡状態が成立してしまい、吸着等温線が決定できない。固液比によって吸着量が変わるということは、具体的にいうと溶液の体積が一定のバッチ試験において、土を2倍にしても溶液の濃度変化が2倍にならないということである。

このようなことは豊浦標準砂に  $Sr^{2+}$  を吸着させた電力中央研究所におけるバッチ試験<sup>17)</sup>でも報告されている。両者に共通しているのは吸着がイオン交換反応であるということである。福井<sup>18)</sup>は固液比によって吸着量が変わる原因の1つとして、液量を一定に保って固相の重量を増加させた場合、土粒子表面から液相に溶出する化学成分濃度が増加することにより吸着阻害効果が生ずるためであると述べている。

### ⑪ 固体試料の前処理法（水洗，乾燥など）について

イオン交換は、土に初期吸着されていたイオンとの交換反応である。よって初期吸着しているイオンが何であるかで、同じ土でも吸着反応は違う。試料を水洗いすると  $H^+$  との交換反応によって交換性イオンが脱離してしまう。著者らの行った豊浦砂- $NH_4^+$  のバッチ試験においては豊浦砂に自然状態ですでに  $NH_4^+$  が吸着しており、そのままの状態を実験すべきか水洗いをすべきか悩まされた。水洗いをすると、 $NH_4^+$  だけが洗われるのではなく自然状態の豊浦砂とは表面の吸着イオン状態が変わってしまうことになる。最終的には、自然状態のままバッチ試験を行ったが、設定濃度が低かったため溶脱が起こってしまい、実験結果の考察が複雑なものになった。この影響を少なくするには、前もって着目する陽イオンを含まない溶液で土をコンディショニングすることである。イオン交換反応は土そのものに対する反応というよりも、土を媒体としたイオン間の化学反応であると考えべきで、土と着目イオンの間の絶対的な特性値は存在しないことに注意したい。

以上のように、イオン交換反応の変動要因のほとんどは、共存イオンの影響によるものである。共存イオンは、汚染物質イオンの他に系の中に共存するもので、その濃度の大小によって汚染物質イオンと土とのイオン交換反応を変化させる。イオン交換反応は複数のイオン間のバランスによって平衡状態が左右されるものであって、ある1つのイオンの挙動の測定だけではこの現象は説明できない。しかし、吸着等温線では着目している汚染物質イオン1種のみ濃度-吸着量しか表わしていない。

バッチ試験において固液比によって吸着等温線が違ってくるのは、着目している汚染物質イオンが同じ濃度でも、土から溶脱してきた共存イオンの量がちがうために、異なる平衡状態になっているためである。汚染物質しか存在しない試料水で実験を始めても、土から溶脱してくる共存イオンのために、バッチ試験の系内では2種類以上のイオンが存在することになる。この溶脱イオンがどれぐらい生じるのか定量化するのは難しい。なぜなら溶脱は、着目している汚染物質イオンとのイオン交換によるもの、 $H^+$  イオンとのイオン交換によるもの、単に土に付着していたイオンが放出されるもの等のいろいろな要因で起こるためである。し

## 1.2 既往の研究

かも、土試料の前処理方法によっても影響を受ける。

カラム試験でイオン交換性物質の吸着等温線を求める際には、注意することがある。カラム試験では溶脱したイオンは流下してゆくのでバッチ試験のような問題はないが、着目するイオンの他に共存イオンをいっしょに流す必要がある。系の中に1種類のイオンしかないときには、土のCEC(Cation Exchange Capacity 陽イオン交換容量)までそのイオンで飽和し、どんな濃度でも吸着量がCEC(=一定)になってしまうからである。共存イオンの種類や濃度によって着目するイオンの吸着等温線は異なるものになる。すなわちカラム試験で求まる吸着等温線は共存イオンの条件を固定したある特定の場合のものなのである。

化学反応を伴う移流・拡散現象のモデル化に際して、吸着等温線を用いる方法のほかに、イオン交換反応の平衡が複数のイオンの間の競合吸着のバランスによるものであることを利用した方法もある。これが選択係数を用いる方法である。今、系の中にA, Bの2つのイオンが共存しているときAイオンのBイオンに対する土への吸着の選択性は、

$$\text{選択係数 } K_B^A = (S_A/C_A)/(S_B/C_B)$$

で表される。ここで、 $S_A, S_B$ はAイオン, Bイオンの土に対する吸着量(単位は研究者によって異なる),  $C_A, C_B$ はAイオン, Bイオンの液相中濃度(単位は研究者によって異なる)である。加藤・田坂<sup>19)</sup>はこれを応用した多成分イオン交換反応モデルによる破過曲線の推算を行い、よい結果を得ている。選択係数(加藤・田坂<sup>19)</sup>は選択係数ではなく分離係数と呼んでいる)を用いる方法は原子力関係の研究によくみられる。ただし、この方法は固相・液相のイオンについてすべて把握しなければ適用できない。また、イオンの間の選択係数も普遍的な数値ではなく土の種類によって変化し、水中でイオンとして存在していてもその吸着がイオン交換のみによらない汚染物質もある。このように汚染物質・土の化学的特性がケースバイケースであることは、吸着反応の普遍的な定量化を難しくしている。

### 1.2.3 吸着反応速度について

吸着の起こる汚染物質の流れ場での挙動を予測する際には吸着反応の速度も問題になる。例えば、カラム試験において、吸着性物質を土の充填層に流す際に、流速が極端に速いと吸着反応時間が与えられないのでほとんど吸着されないまま流出してしまう。厳密に言えば、ゆっくり流したとしてもカラム内で溶液濃度と吸着量がいつでも完全に平衡しているわけではない。カラム内では時々刻々と溶液濃度が増えているが、その濃度変化につれて吸着量が全く同時に変化しているわけではない。これに対して吸着等温線によって示されているものはこれ以上反応が進まない平衡状態である。従来の研究は吸着反応は瞬時に平衡すると仮定し吸着等温線を用いているが、土への吸着速度が土中水の移動速度に対して十分に速い場合が多いので、この考え方でも問題はない。しかし、汚染物質によってはそうでない場合もある。有機化合物の場合について、清水・寺島<sup>20)</sup>は以下のよ

## 1.2 既往の研究

うに述べている。

「有機化合物の水相から土壌への収着反応は最初の数時間は速いが平衡に達するまでには数カ月が必要であるという報告がある（収着とは土粒子表面への吸着(adsorption)と土粒子内部への吸収(absorption)とを含む、と定義）。このような場合には収着の速度論的取り扱いが必要になる。現在提唱されている収着速度論モデルは反応モデルと拡散モデルに大別される。前者は収着の律速段階が有機化合物と土壌との化学的収着反応にあるとするものであり、後者は収着の律速段階が有機化合物の土壌表面および土壌内部への拡散にあるとするものであるが、（中略）理論的に不明確であったり、複雑な数学的表現を必要としたりするので、現時点においてはいずれのモデルも実際問題へ適用されてはいない。」

### 1.2.4 領域区分流れモデル<sup>2.1)</sup>

これまで、1次元移流拡散方程式にもとづいて破過曲線を再現する方法・および吸着反応について説明をしてきた。しかし近年土中の溶質輸送モデルの多くは、1次元移流拡散方程式では説明できない、破過曲線におけるtailing現象を説明することに興味注がれ発展してきた。Tailingとは、図-1.6に示すような破過曲線の吸着過程において相対濃度がなかなか1にならない現象、および脱離過程において相対濃度がなかなかゼロにならない現象である。Tailingの起こる原因には、溶質と土粒子との反応に要する時間的遅れ<sup>2.2)</sup>や団粒土粒子内部への拡散<sup>2.3)</sup>などがあるといわれ、一般的な移流拡散方程式ではこの現象を説明できない。Tailingを説明するモデルの多くは、土粒子や間隙水を数領域に区分したものである。Selim et al.<sup>2.4)</sup>、Cameron and Klute<sup>2.5)</sup>は、土を溶質との吸着反応が瞬時に完了する部分（図-1.7(a)のsite-1）と時間に依存する部分（図-1.7(a)のsite-2）に区分するモデルを用いている。このモデルは反応時間によるtailingを説明するためのもので、土が複数の鉱物で構成されていたり、有機物や酸化物を含む場合に適している<sup>2.6)</sup>。これに対して、土中水を可動水(mobile water)と不動水(immobile water)

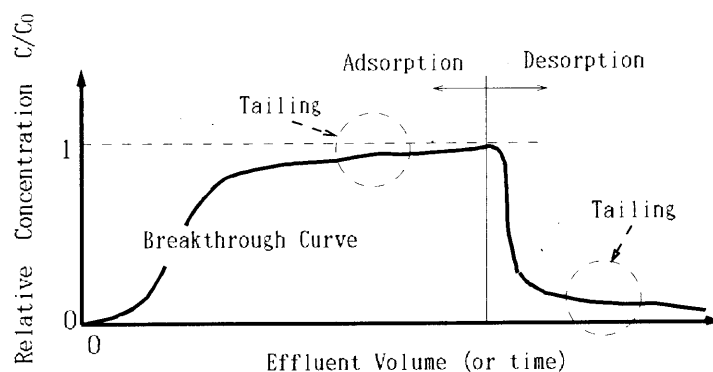


図-1.6 破過曲線におけるtailing

## 1.2 既往の研究

に区分するモデルがある。このモデルは不動水と可動水の間での溶質の移動によって、主として団粒土粒子内部への拡散による tailing を説明するためのものであるが、不動水の形態や位置の考え方によって、図-1.7の(b)~(d)のようなモデルが提案されている<sup>27)</sup>。

Skopp and Warrick<sup>28)</sup> は不動水を土粒子全体を包む膜であると考え、可動水・不動水間の溶質移動が分子拡散によって起こるモデルを構築した(図-1.3(b))。Hiester and Vermeulen<sup>29)</sup> は不動水を土粒子全体を包む膜と団粒土粒子内の水の両方であると考え、溶質は可動水と膜状不動水、膜状不動水と団粒土粒子内不動水のそれぞれの間を分子拡散によって移動すると考えた(図-1.7(c))。van Genuchten and Wierenga<sup>23)</sup> は不動水を間隙中の流れない部分の水と考えた(図-1.7(d))。このモデルはTwo-Regionモデルとよばれ、tailingを不動水と可動水との間の濃度勾配にもとづく物質移動で説明したものである。不動水の溶質濃度は均一であり、溶質の分子拡散は考えていない。

本研究は、検討例が多く今後も良く用いられることが予想されるTwo-Regionモデルに着目し、溶質の分散係数、Two-Regionモデルを特徴づける不動水と可動水の存在割合、それぞれの水と接する土粒子の割合などの複数のパラメータの推定手順について提案し、また推定されたパラメータによって非定常不飽和砂層中の水分・溶質の挙動を説明することを目的に行ったものである。

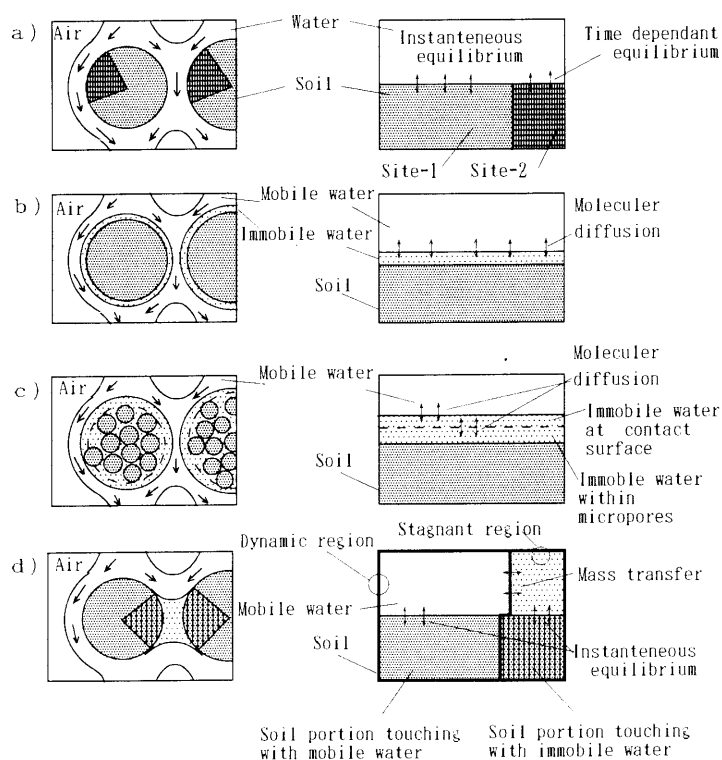


図-1.7 Tailing現象を説明するモデル

### 1.3 本研究の内容

本論文は、汚染地盤内における水分・溶解性汚染物質の移動機構を解明することを目的とし、汚染の広がりや予測、汚染後の効果的な浄化対策などに貢献することを期するものである。溶質の移動解析にTwo-Regionモデル、水分の移動解析に1次元浸透流の式を用いた。Two-Regionモデルは、そのパラメータの決定法や物理・化学的意味の検討が明確に行われないうまの状態である。物理・化学的現象と数学モデルの間の対応を明確に反映したパラメータの決定を重視した点に本論文の特色がある。なお、汚染物質として $NH_4Cl$ （水中では非吸着性の $Cl^-$ 、イオン交換による吸着性の $NH_4^+$ として存在）、土試料として豊浦砂を用いた。以下に各章の概要をまとめる。

#### 第2章 不飽和砂層中の溶質の分散現象

空気吸引不飽和カラム試験装置を用いた実験から、低飽和度ほど分散係数が増大する、左上がりの曲線関係の存在を明らかにした。また、この関係線上では分散する溶質の質量がすべての飽和度で一致することを確認した。このことに着目し、飽和度・実流速と分散現象を関連づける有用な関係式を提案した。飽和状態における溶質の濃度分布と水分保持特性曲線の形状をある条件下において比較した結果、4つの試料のうち3つの試料でほぼ一致した。土の間隙構造は水分保持特性曲線とともに濃度分布の大きな要因であり、分散現象を間隙構造と関連づけて考えることへの大きな可能性があることがわかった。van Genuchten<sup>30)</sup>の水分保持特性曲線モデル式と移流拡散方程式の関係を見だし、これをもとに水分保持特性曲線から任意の飽和度・実流速における分散係数を推定する方法を提案した。

#### 第3章 Two-Regionモデルによる砂層中の溶質の輸送構造

Two-Regionモデルは、破過曲線に現れるtailing現象を、不動水と可動水の間濃度差による物質移動に要する時間から説明したモデルである。Two-Regionモデルを実地盤における吸着性溶質移動に応用するには、モデルに含まれるパラメータを決める必要がある。従来の研究ではパラメータの効果的な決め方は提案されておらず、破過曲線とのfittingによる推定が行われている。本章では最も効率が良いfitting法を提案し、推定されたパラメータからTwo-Regionモデルの領域区分把握する考え方も示した。さらに、fittingによって推定されたパラメータの間の相互依存性を明らかにした。

#### 第4章 不飽和砂層中の溶質輸送に関するTwo-Regionモデルのパラメータ推定法

従来のfittingによる推定にさらに改良を加えた物理・化学的意味を考慮した推定法を提案し、この方法に基づいて実際にパラメータを求めた。その結果、イオ



## 参考文献

ン交換性物質の $NH_4^+$ の移動には他の陽イオンの挙動が大きく影響していることが明らかになり、イオン交換反応をヘンリー型平衡でモデル化した場合には破過曲線の脱離過程の再現が不可能であるという、従来報告されていない興味深い事実を明らかにした。そこで、Two-Regionモデルに分離係数を組み込み、多成分のイオンの移動を解析可能なプログラムを作成した。このプログラムを用いた計算の結果、5成分のイオンの実測破過曲線をまざまざの精度で再現できた。このことから、本章で提案したTwo-Regionモデルのパラメータの物理・化学的な意味を考慮した推定法の妥当性が確認できた。

### 第5章 非定常流れ場における水分・溶質移動の解析

水分移動を1次元浸透流、溶質移動を分離係数を組み込んだTwo-Regionモデルで計算し、非定常流れ場における水分・溶質移動の解析を行った。その結果、双方の計算結果は実測値とほぼ一致し、本論文の最終的な目的であった不飽和非定常流れ場における水分・溶質移動の解析が成功したことが確認できた。

### 第6章 結論

以上の各章の結果を本章でまとめた。

## 参考文献

- 1) たとえば、各務原市地下水汚染研究会：各務原台地の地下水汚染－その原因究明と将来予測－，日刊工業新聞社名古屋支社，1991.
- 2) 吉田文和：ハイテク汚染，岩波新書，pp.94～97，1990.
- 3) 中杉修身：地下水汚染の実態とその類型的整理，文部省「環境科学」特別研究報告集B-293-R12-14：「合成有機化合物による地下水汚染機構の解明に関する基礎的研究」（研究代表者 村岡浩爾），pp.1～18，1986.
- 4) 宇野尚雄・杉井俊夫・棚橋秀行：濃尾平野の地下水水質の分布特性，地下水技術，第35巻，第11号，pp.33～43，1993.
- 5) 林健太郎：土壌汚染対策としての真空抽出技術，土壌・地下水汚染対策，環境技術研究協会・(社)水環境学会関西支部，pp.13～23，1992.
- 6) 美坂康有：土壌・地下水汚染の調査と浄化技術，土壌・地下水汚染対策，環境技術研究協会・(社)水環境学会関西支部，pp.25～30，1992.
- 7) 棚橋秀行・佐藤健・湯浅晶：地下水流動場における水質変化のモデル化に関する研究の現状，岐阜大学工学部研究報告，第43号，pp.7～16，1993.
- 8) 初井和朗：地下水数値計算法(10) 2-1. 物質輸送解析の基礎，地下水学会誌，第33巻，第2号，pp.115～122，1991.

参考文献

- 9) たとえば, 寺島泰・原田建也: 地下水水中における数種の低沸点有機ハロゲン化合物の挙動に関する基礎的研究, 地下水汚染とその防止対策に関する研究集会, 第1回講演集, pp.151~157, 1991.
- 10) 佐藤邦明・村岡浩爾: 不飽和浸透流における溶質分散係数の測定, 土と基礎, Vol.33, No.2, Ser.No.325, pp.45~50, 1985.
- 11) 初井和朗: 地下水数値計算法(11) 2-2. 差分法と特性曲線法による物質輸送解析の応用, 地下水学会誌, 第33巻, 第3号, pp.117~184, 1991.
- 12) 堀内将人・井上頼輝・松下直幹・吉田卓司: 不飽和土壌の収脱着反応特性への含水率の影響に関する実験的検討, 土木学会論文集, No.452/II-20, pp.1~10, 1992.
- 13) 化学工学便覧: 社団法人化学工学会, 丸善, pp.588~589, 1988.
- 14) 井伊谷鋼一: 粉体工学ハンドブック, 朝倉書店, p.299, 1967.
- 15) IAEA: "Sediment Kds and concentration factors for radionuclides in the marine environment", Technical Reports Series No.247, IAEA, Vienna, 1985.
- 16) 佐藤健・宇野尚雄・棚橋秀行: アンモニア態窒素の土への吸着特性について, 第3回地盤工学シンポジウム, pp.129~134, 1991.
- 17) 五十嵐敏文・河西基・馬原保典: バッチ試験およびカラム試験による砂の核種吸着特性, 電力中央研究所報告, 研究報告U87003, pp.6~8, 1987.
- 18) 福井正美: 分配係数とその変動の影響因子, 環境パラメータ・シリーズ2, 土壌と土壌溶液間の放射性核種の分配係数, (財)原子力環境整備センター, pp.30~63, 1990.
- 19) 加藤尚武・田坂広志: 土壌環境における多成分系破過曲線の推算(II), イオン交換平衡, 日本原子力学会誌, Vol.27, No.10, pp.81~85, 1985.
- 20) 清水芳久・寺島泰: 地下水汚染における土壌と有機汚染物質の相互作用 - 土壌への収着について - 地下水汚染とその防止対策に関する研究集会, 第1回講演集, pp.104~105, 1991.
- 21) 棚橋秀行・佐藤健・湯浅晶・宇野尚雄: Two-Regionモデルによる砂層中の溶質の輸送構造とパラメータの評価, 土木学会論文集, No.499/III-28, pp.107~116, 1994.
- 22) P. S. C. Rao, J. M. Davidson, R. E. Jessup and H. M. Selim: Evaluation of conceptual models for describing nonequilibrium adsorption-desorption of pesticides during steady-flow in soils, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol.43, pp.22~28, 1979.
- 23) M. Th. van Genuchten and P. J. Wierenga: Mass transfer studies in sorbing porous media, 1, Analytical solutions, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol.40, No.4, pp.473~480, 1976.
- 24) H. M. Selim, J. M. Davidson and P. S. C. Rao: Transport of reactive

参考文献

- solutes through multilayered soils, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 41, pp. 3~10, 1977.
- 25) D. A. Cameron and A. Klute: Convective-dispersive solutes transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model, Water Resour. Res., Vol. 13, pp. 183~188, 1977.
- 26) M. Th. van Genuchten and R. J. Wagenet: Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 53, pp. 1303~1310, 1989.
- 27) P. Nkedi-kizza, J. W. Biggar, M. Th. van Genuchten, P. J. Wierenga, H. M. Selim, J. M. Davidson and D. R. Nielsen: Modeling tritium and chloride transport through an aggregated oxisol, Water Resour. Res., Vol. 19, pp. 691~700, 1983.
- 28) J. Skopp and A. W. Warrick: A two-phase model for the missible displacement of reactive solutes through soils, Soil Sci. Soc. Am. Proc., Vol. 38, pp. 544~550, 1974.
- 29) N. K. Hiester and T. Vermeulen: Saturation performance of ion-exchange and adsorption columns, Chem. Eng. Progr., Vol. 48, pp. 505~516, 1952.
- 30) M. Th. van Genuchten: A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soil, Soil. Sci. Soc. Am. J., vol. 144, pp. 892~898, 1980.

## 第2章

# 不飽和砂層中の溶質の分散現象

### 2.1 はじめに

従来の研究において一般的に行われているのは、流れを定常にした飽和・不飽和定常流カラム試験によって汚染物質の土中での挙動を調べる方法である。第2章では、不飽和定常流カラム試験における分散現象について特に着目する。従来の文献より、

- ・飽和流れ場でも不飽和流れ場でも分散係数と実流速には直線的な関係があること<sup>1) 2) 3)</sup>、
  - ・不飽和流れ場では飽和流れ場よりも分散係数が大きいこと<sup>4) 5)</sup>、
- がわかっている。

しかし飽和度と分散係数の関係を明確に述べている文献は見あたらない<sup>6)</sup>。本章の目的は不飽和帯における分散現象に飽和度がどう影響するのかを主に検討し、飽和度・実流速・土の間隙構造から分散係数を算出できる式を提案することである。まず、分散現象のメカニズムと移流拡散方程式について次節で述べる。

### 2.2 分散現象のメカニズムと移流拡散方程式

分散現象には厳密には分子拡散と機械的分散の2つの現象がある。初井<sup>7)</sup>によれば、分子拡散は、流れが無くとも分子自身の運動によって引き起こされるもので、ある場所での時間平均流速と、その場所での各瞬間の分子の流速との偏差に基づく輸送により生じる物質の拡がりのことである。従って、分子拡散現象においては流速の空間的分布については考慮されない。一方、機械的分散とは、ある代表的な断面で平均した断面平均流速と場所的に異なる流速との偏差に基づく輸送により生じる物質の拡がりのことである。

図-2.1は分散現象の概略を示したものである<sup>8)</sup>。初期(時刻 $t=0$ )においては図-2.1(a)に示すように、例えば汚染物質がパルス状の濃度分布をしているとする。時刻 $t=t_1$ では、水の流れ(流速 $v$ )により物質の空間的な移動(流下距離 $vt_1$ )が引き起こされ(図-2.1(a))、さらに分子拡散と機械的分散の効果により物質の拡がりが生じる(図-2.1(b))。分子拡散に影響を与える要因としては1)温度、2)溶質の濃度差等があり、機械的分散については、1)空隙内で生じる流速分布、2)土粒子の存在による流線の曲がり、3)空隙径の変化等がある。

2.2 分散現象のメカニズムと移流拡散方程式

以上、分散現象における物質輸送に及ぼす物理的な効果、すなわち移流、分子拡散、機械的分散の効果の概略について定性的な説明を加えた。これらの物理的な効果を考慮した物質輸送の基礎式について述べる<sup>7)</sup>。

物質輸送の基礎式は質量保存則から導くことができる。いま、流動水の中に図-2.2に示す微小直方体（体積  $V = \Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3$ ）を考えることにして、中心の座標を  $(x_1, x_2, x_3)$  とする。質量保存則は単位時間に体積  $V$  の微小直方体に流入・流出した正味の質量が、単位時間内の微小直方体に蓄積された質量の時間的变化に釣り合うこと<sup>9) 10)</sup>であり、次のように書き表される。

$$\{\text{物質の蓄積率}\}_v = \{\text{流入率}\}_v - \{\text{流出率}\}_v \quad (2.1)$$

ここに、添字  $v$  は微小直方体の体積  $V$  内での変化率を考えていることを表している。

いま、局所的な質量濃度を  $c$  [ $M L^{-3}$ ]、 $x_i$  ( $i=1, 2, 3,$ ) 方向の局所的な実流速を  $v_i$  [ $L T^{-1}$ ] とする。ここに、 $M$ :質量、 $L$ :長さ、 $T$ :時間の次元とする。説明の簡便さのため、 $x_1$  方向に限って考えることにして、流れに直角な断面  $IJKL$  (断面積  $A = \Delta x_2 \Delta x_3$ ) の単位面積を単位時間当たり輸送される  $x_1$  方向の質量フラックス  $J_1$  は、分子拡散による物質輸送も考慮して、次のようになる。

$$J_1 = cv_1 - D_d \frac{\partial c}{\partial x_1} \quad (2.2)$$

ここに、 $D_d$ :浸透層内での土壌溶液中の分子拡散係数 [ $L^2 T^{-1}$ ] である。考えている断面に関して質量フラックス  $J_1$  の断面平均値を、

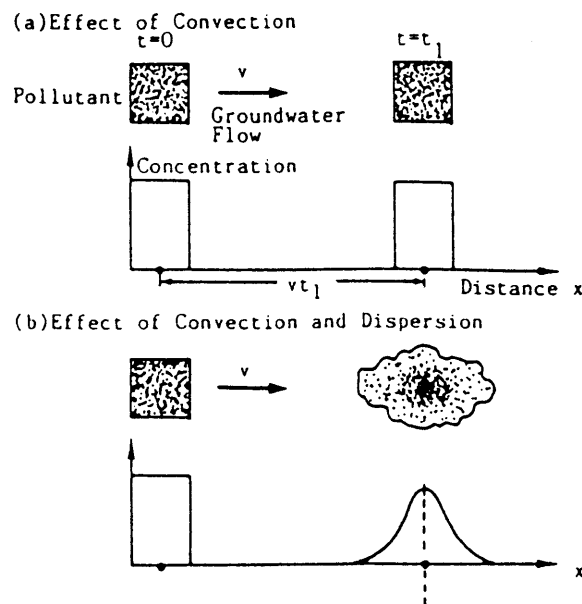


図-2.1 分散現象の概略<sup>8)</sup>

2.2 分散現象のメカニズムと移流拡散方程式

$$\bar{J}_1 = \frac{1}{A} \int_A J_1 dA \quad (2.3)$$

とし、局所的な実流速と濃度を、断面平均値と偏差とに分け、

$$\begin{aligned} c &= \bar{c} + c' \\ v &= \bar{v} + v_1' \end{aligned} \quad (2.4)$$

とおく。ここに上付きバーは断面平均、及びプライムは偏差を表している。式(2.4)を式(2.2)に代入し、式(2.3)の断面平均を取ると、次式を得る。

$$\bar{J}_1 = \bar{c} \bar{v}_1 + \overline{c'v_1'} - D_a \frac{\partial \bar{c}}{\partial x_1} \quad (2.5)$$

上式の右辺第1項は、断面平均実流速( $\bar{v}_1$ )による物質の輸送を表し、移流項と呼ばれている。第2項は、微視的レベルにおける速度の空間的な変動( $v_1'$ )によって引き起こされる物質の拡がりを表し、機械的分散項とも呼ばれている。第3項は分子拡散項である。

ここで、拡散フラックスを濃度勾配と拡散係数の積で表したFickの法則から類推して、式(2.5)の第2項の機械的分散項 $\overline{c'v_1'}$ を空間平均濃度 $\bar{c}$ の勾配と機械的分散係数 $D$ との積：

$$\overline{c'v_1'} = -D \frac{\partial \bar{c}}{\partial x_1} \quad (2.6)$$

を用いて表し、これを式(2.5)に代入すると、 $x_1$ 方向のフラックス $\bar{J}_1$ は次式のようにかける。

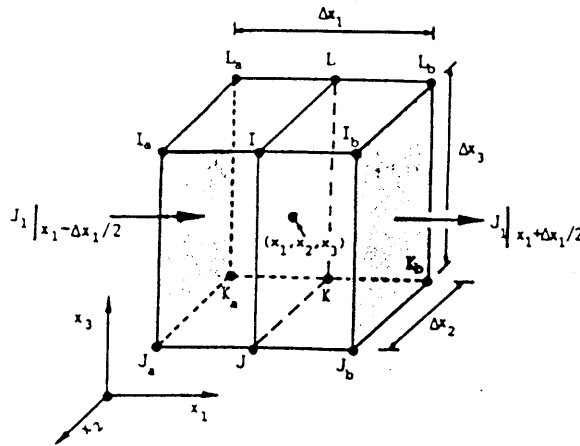


図-2.2 微小直方体における物質収支<sup>7)</sup>

2.2 分散現象のメカニズムと移流拡散方程式

$$\bar{J}_1 = \bar{c} \bar{v}_1 - (D + D_d) \frac{\partial \bar{c}}{\partial x_1} \quad (2.7)$$

ここで、式(2.1)の右辺に示した体積  $V$  の微小直方体に流入・流出した  $x_1$  方向に対する質量の差は次式で表せる。

$$\{\text{流入率}\}_{v_1} - \{\text{流出率}\}_{v_1} = - \left[ \frac{\partial \bar{J}_1}{\partial x_1} \right] \varepsilon \Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3 \quad (2.8)$$

ここに、 $\varepsilon$  は飽和流れの場合には間隙率  $n$ 、不飽和流れの場合体積含水率  $\theta$  [ $L^3 L^{-3}$ ] である。

次いで、式(2.1)の左辺は体積  $V$  内での物質の蓄積率が  $\partial(\varepsilon \Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3 c) / \partial t$  であることを考慮に入れ、式を整理すると次式となる。

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \bar{c}) + \frac{\partial}{\partial x_1} (\varepsilon \bar{v}_1 \bar{c}) = \frac{\partial}{\partial x_1} \left[ \varepsilon (D + D_d) \frac{\partial \bar{c}}{\partial x_1} \right] \quad (2.9)$$

今、1次元不飽和浸透流の場合 ( $\varepsilon = \theta$ ) を考え、表記上の簡便さのため断面平均を表す上付きバーを省略し、更に  $x_1$  軸を  $z$  と表し、断面平均実流速  $v = v_1$  および Darcy 流速  $q = \theta v$  とすると、1次元物質輸送の基礎式は次のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta c) + \frac{\partial}{\partial z} (qc) = \frac{\partial}{\partial z} \left[ \theta (D + D_d) \frac{\partial c}{\partial z} \right] \quad (2.10)$$

機械的分散係数と分子拡散係数との和  $D + D_d$  は、水理学的分散係数  $D_h$  と呼ばれている。通常実験において求められるのは水理学的分散係数であるが、カラム試験において分子拡散係数は流速の時間スケールに対してかなり小さいので、水理学的分散係数はほとんど機械的分散係数と考え、本研究ではこれを単に分散係数  $D$  と呼ぶ。分子拡散係数、水理学的分散係数、機械的分散係数の関係を次式に表す。

$$D_h = D + D_d \doteq D \quad (2.11)$$

これを式(2.10)に代入すると

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta c) + \frac{\partial}{\partial z} (qc) = \frac{\partial}{\partial z} \left[ \theta D \frac{\partial c}{\partial z} \right] \quad (2.12)$$

式(2.12)は移流拡散方程式と呼ばれるものである。この式を任意の時刻のカラム上端・無限遠及び時刻  $t=0$  におけるカラム内の任意の点について以下の条件下で解いた解析解を式(2.13)に表す。

$$\left. \begin{aligned} C(0,t) &= C_0 \quad t \geq 0 \\ C(\infty,t) &= 0 \quad t \geq 0 \\ C(z,0) &= 0 \quad z \geq 0 \end{aligned} \right\}$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{z-vt}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erfc} \left( \frac{z+vt}{2\sqrt{Dt}} \right) \cdot \exp \left( \frac{vz}{D} \right) \right] \quad (2.13)$$

## 2.3 空気吸引不飽和カラム試験

ここで  $C_0$ : 溶質の原水濃度,  $C$ : 間隙液相における溶質濃度,  $erfc$ : 余誤差関数,  $v$ : 実流速である。この式に諸条件を与え分散係数を算出し, 実験値とのfittingで分散係数を求めた。

## 2.3 空気吸引不飽和カラム試験

### 2.3.1 はじめに

本章の実験で検討した項目は次の3つである。

- ① 不飽和帯における分散現象に飽和度がどう影響するのか
  - ② 砂層中の実流速がどのように分散現象に影響を与えるのか
  - ③ 土試料の違いにより分散現象はどのように異なってくるのか
- ①～③について検討するため, 飽和カラム実験と空気吸引不飽和カラム実験を行い, 分散係数を算出した。その手順を以下に示す。

ア) 飽和カラム実験・空気吸引不飽和カラム実験を行い破過曲線を記録する。

イ) 式(2.13)に実験条件を代入し, 分散係数を変化させて複数の破過曲線を計算し, 実測破過曲線と比較する。

ウ) イ)において, 実測破過曲線を最もよく再現できる分散係数をその実験の飽和度における分散係数として決定する。

### 2.3.2 実験装置及び手順について

#### (a) 飽和カラム実験

図-2.3に示すのが飽和カラム実験装置である。飽和カラム実験で用いた土試料の種類, 充填方法, 実験の手順について以下に述べる。本章では土試料に豊浦砂(粒径 $110\sim 420\mu\text{m}$ ), ガラスビーズGB-G(粒径 $120\sim 212\mu\text{m}$ ), ガラスビーズGB201M(粒径 $850\mu\text{m}\sim$ 約 $2\text{mm}$ ), ガラスビーズGB-AC(粒径 $150\sim 250\mu\text{m}$ )の4種類, 汚染水として $\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液を用いてカラム実験を行った。

$\text{NH}_4\text{Cl}$ は水中で $\text{NH}_4^+$ と $\text{Cl}^-$ (塩素イオン)に解離する。このうち吸着性の $\text{NH}_4^+$ の濃度をphenate法<sup>11)</sup>, 非吸着性の $\text{Cl}^-$ の濃度はargentometric法<sup>11)</sup>で測定した。土試料のうち, イオン交換性のある豊浦砂は, 水道水で洗浄し, 表面の微粒子を取り除くとともに水道水中のイオン組成と平衡させることによって砂の表面の交換性陽イオンの初期吸着状態を統一したものを実験に用いた。実験に用いた $\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液は残留塩素を活性炭によって除去した水道水に $\text{NH}_4\text{Cl}$ を溶かしたものである。4種類の土試料を以下のようにカラムに充填した。

- ・ 内径5cmの透明アクリル製カラムに豊浦砂を砂層厚24.5cm, 乾燥密度 $\rho_d=1.55\text{g/cm}^3$ になるように, 水中落下し気泡を除いて充填する。
- ・ 同じカラムにガラスビーズGB-Gを, 層厚24.5cm, 乾燥密度 $\rho_d=1.55\text{g/cm}^3$ になるように, 水中落下し気泡を除いて充填する。



### 2.3 空気吸引不飽和カラム試験

- ・ 同じカラムにガラスビーズGB201Mを，層厚24.5cm, 乾燥密度 $\rho_a=1.50\text{g/cm}^3$ になるように，水中落下し気泡を除いて充填する。
- ・ 同じカラムにガラスビーズGB-ACを，層厚24.5cm, 乾燥密度 $\rho_a=1.50\text{g/cm}^3$ になるように，水中落下し気泡を除いて充填する。

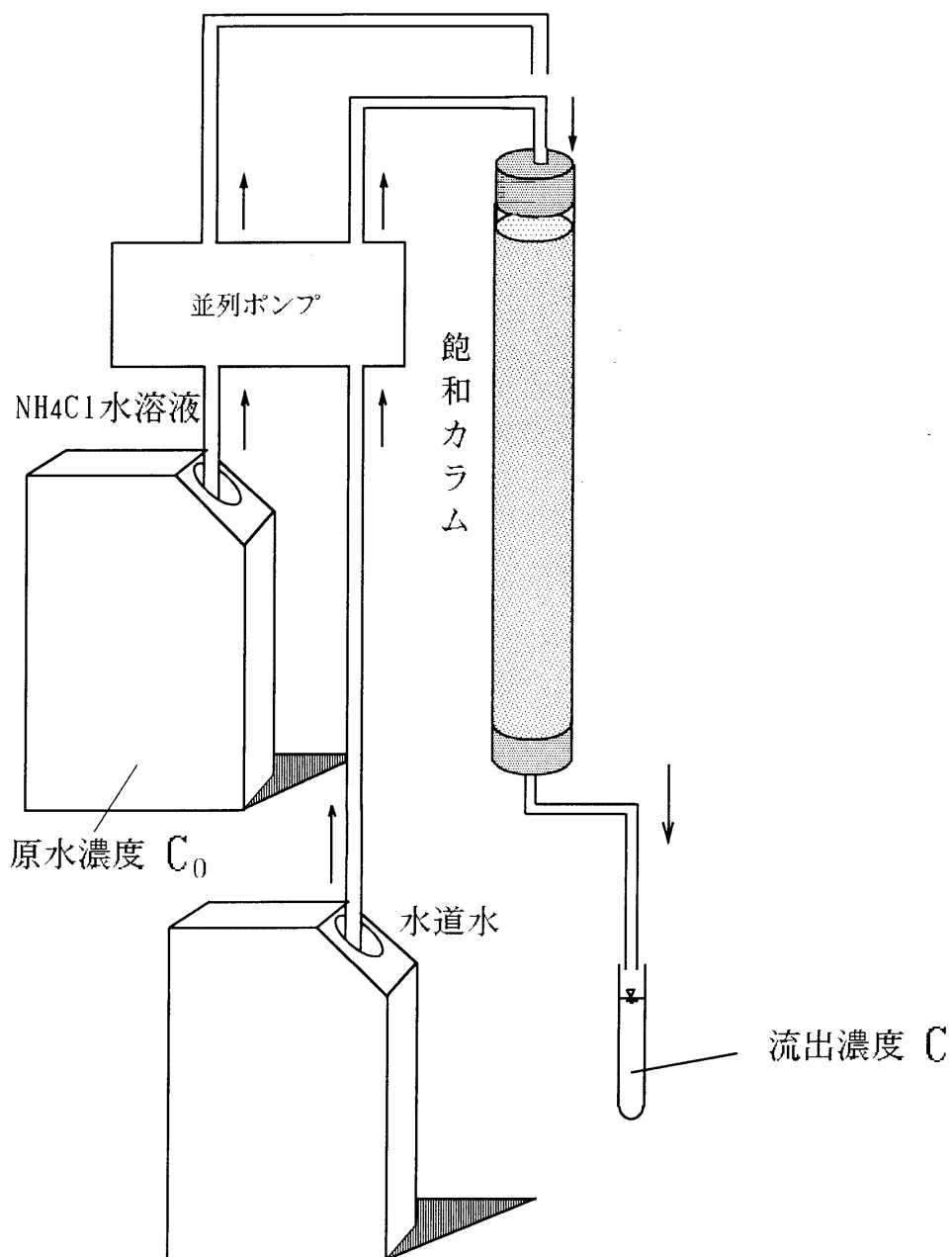


図-2.3 飽和カラム実験装置

### 2.3 空気吸引不飽和カラム試験

並列ポンプによって水道水（残留塩素除去）の散水・排水を開始する。流れが定常した後，水道水を $NH_4Cl$ 溶液（濃度  $C_0$ ）に切り替える。そして，フラクションコレクターによって流出水の採取を開始し，流出濃度  $C$  の変化（破過曲線）を記録する。

#### (b) 空気吸引不飽和カラム実験

図-2.4に示すのが空気吸引不飽和カラム実験装置である。この装置はカラム内の飽和度を上端から下端まで均一にするためのものである。並列ポンプを用いて砂層カラム上端へ $NH_4Cl$ 溶液を一定流量で散水し，下部から同じ流量を排水する。

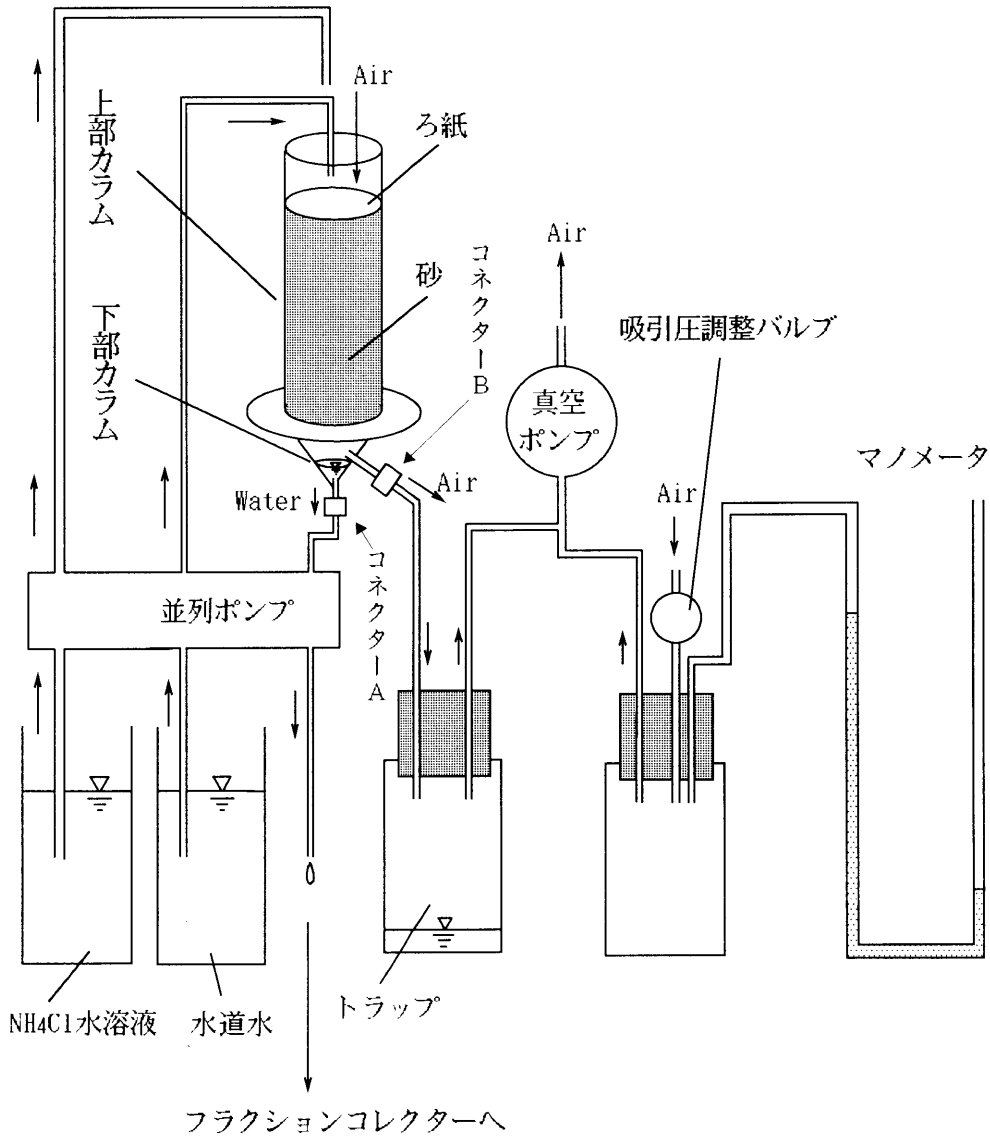


図-2.4 空気吸引不飽和カラム実験装置

## 2.3 空気吸引不飽和カラム試験

この砂層カラムの下部には真空ポンプによって負圧が与えられており、空気が砂層内を流れるようになっている。空気とともに真空ポンプ側に入った水はトラップに貯められる。この吸引によるサクションは吸引圧調整バルブによって制御でき、その大きさはマノメータによって大気圧との水頭差から読み取れる。実験の手順を以下に示す。

- ① 上部・下部カラムを水で満たす。
- ② 土試料をそれぞれ飽和カラム実験と同じ乾燥密度になるように、水中落下して上部カラムに充填する。上部カラムと下部カラムは真ちゅう製フィルターで仕切られている。
- ③ コネクターAを外し、水面と砂層表面が同一になるまで水を重力排水する。
- ④ コネクターBを外し、下部カラムに空気を入れる。この状態で砂層からの重力排水は止まる。
- ⑤ 各コネクターを接続し、並列ポンプによって水道水（残留塩素除去）の散水・排水を開始する。
- ⑥ 真空ポンプを作動させる。
- ⑦ 吸引圧調整バルブによって過剰に吸引圧をかけて、空気を砂層下端まで貫通させる。
- ⑧ 吸引圧調整バルブで吸引圧を適当に調整し、上部から水を入れる。  
(⑦, ⑧のような手順で行うと飽和度が均一になりやすかった。)
- ⑧ 流れが定常した後マノメーターで吸引圧を読みとり、水道水を $NH_4Cl$ 溶液に切り替える。
- ⑨ フラクションコレクターによって流出水の採取を開始する。

以上の実験の条件を整理したものを表-2.1に示す。EX.5とEX.6の原水濃度は $NH_4Cl$ 濃度1000.0(mg-N/l; アモニア態窒素濃度), その他の実験は100.0(mg-N/l)で行った。

### 2.3.3 実験結果

#### a) 飽和度分布

実験で使用したカラム内の砂を高さ方向（鉛直下向き）約3cmごとに取り出し、飽和度を測定した。飽和度分布のグラフを図-2.5(a)~(f)に示す。空気吸引によって、カラム内の飽和度が各々の実験で均一になっていることが確認できる。

#### b) 破過曲線

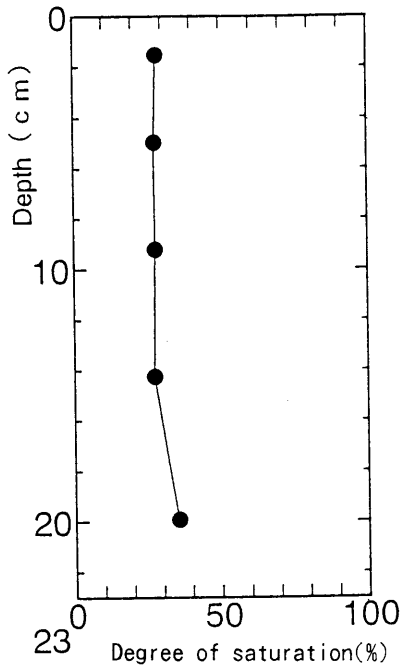
通常分散係数を算出するには非吸着性物質である $Cl^-$ の値を使用する。カラム実験後の $Cl^-$ の濃度を測定し、破過曲線を図-2.6(a)~(o)の白丸に示した。そして(2.13)式によって計算した破過曲線（実線）を実測破過曲線（白丸）を重ね、両者が最も一致する際の分散係数を求めた。縦軸は原水濃度 $C_0$ に対する流出濃度 $C$ の相対濃度、横軸は砂層に $NH_4Cl$ 溶液の最初の一滴滴が入った瞬間の流出量=0を基準にした流出量である。実験EX.13は破過曲線にtailing現象が現れていたため、便宜的に分散係数を破過曲線の前半・後半の2つ求めた。

## 2.3 空気吸引不飽和カラム試験

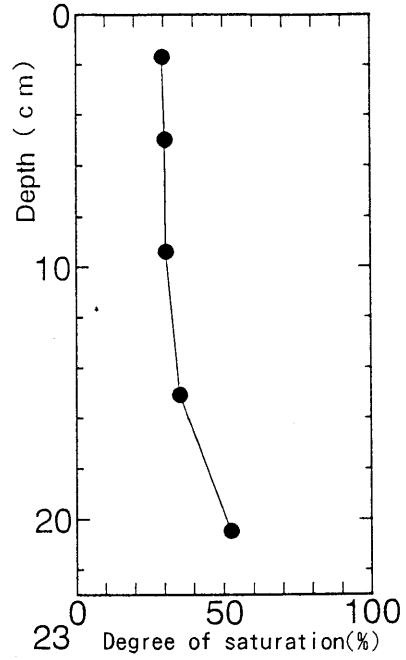
表-2.1 実験条件

	砂種類	カラム長	ダルシー流速	実流速	飽和度	吸引圧
		L(cm)	$q$ (cm/min)	$v$ (cm/min)	$Sr$ (%)	$H$ (cmH <sub>2</sub> O)
EX. 1	豊浦標準砂	23.0	0.0708	0.580	29.5	170.0
EX. 2		23.0	0.0708	0.474	36.1	110.0
EX. 3		12.0	0.0708	0.198	86.3	7.0
EX. 4		24.5	0.0708	0.171	100.0	無
EX. 5		23.0	0.0708	0.530	32.3	170.0
EX. 6		12.0	0.0708	0.186	92.0	7.0
EX. 7		12.0	0.0708	0.228	75.1	21.5
EX. 8		12.0	0.0708	0.235	72.7	21.5
EX. 9		12.0	0.0708	0.289	59.3	33.5
EX. 10		12.0	0.0708	0.262	65.3	24.5
EX. 11		24.5	0.2190	0.523	100.0	無
EX. 12		24.5	0.1160	0.280	100.0	無
EX. 33		15.5	0.0821	0.492	39.6	37.0
EX. 34		15.5	0.0938	0.432	46.4	41.0
EX. 35		15.5	0.0513	0.182	66.6	35.5
EX. 36		7.75	0.0922	0.232	95.1	12.5
EX. 37		7.75	0.0449	0.109	100.0	11.0
EX. 38		7.75	0.0868	0.242	86.3	12.5
EX. 39		7.75	0.0871	0.233	89.4	11.0
EX. 40		5.0	0.0359	0.093	92.6	12.0
EX. 41	20.0	0.2551	1.111	55.3	37.5	
EX. 42	5.0	0.2551	0.643	95.5	12.0	
EX. 13	GB-G	24.5	0.0708	0.181	100.0	無
EX. 14	GB201M	24.5	0.0708	0.181	100.0	無
EX. 15	GB-AC	15.5	0.0708	0.642	28.3	54.5
EX. 16		15.5	0.0708	0.491	37.0	37.0
EX. 17		7.75	0.0708	0.236	77.0	11.5
EX. 18		7.75	0.0708	0.224	80.9	6.3
EX. 19		24.5	0.0708	0.182	100.0	無

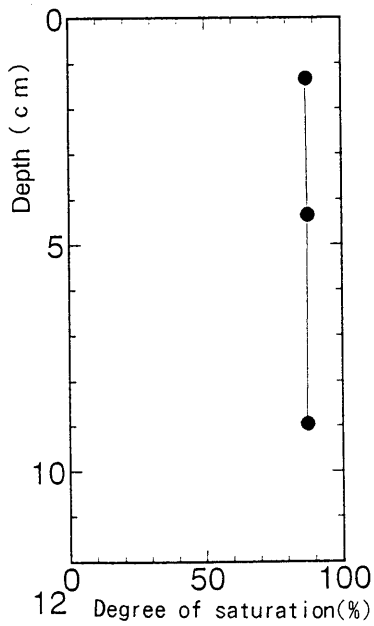
2.3 空気吸引不飽和カラム試験



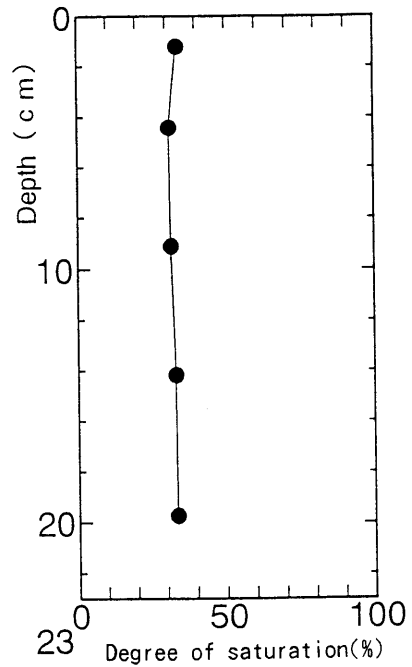
(EX. 1: Applied Vacuum 170.0 cmH<sub>2</sub>O)



(EX. 2: Applied Vacuum 110.0 cmH<sub>2</sub>O)



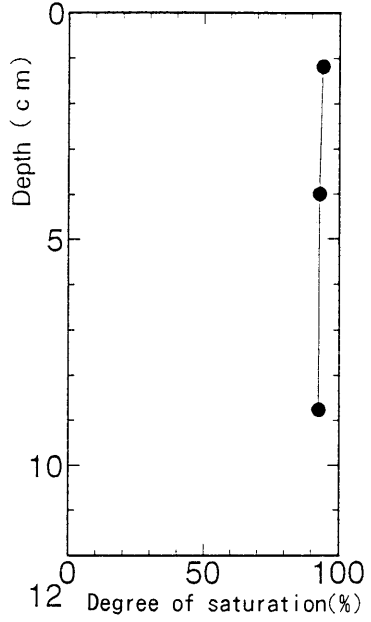
(EX. 3: Applied Vacuum 7.0 cmH<sub>2</sub>O)



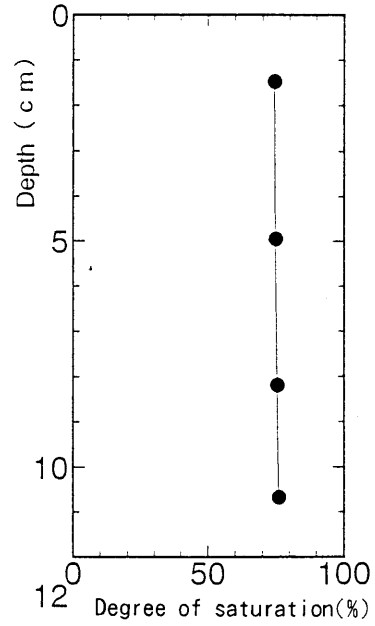
(EX. 5: Applied Vacuum 170.0 cmH<sub>2</sub>O)

図-2.5(a) カラム内水分分布

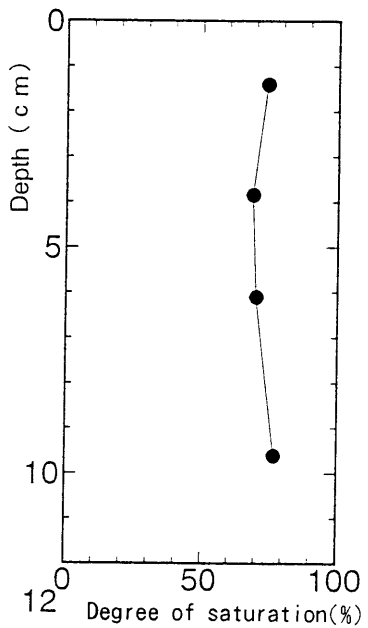
2.3 空気吸引不飽和カラム試験



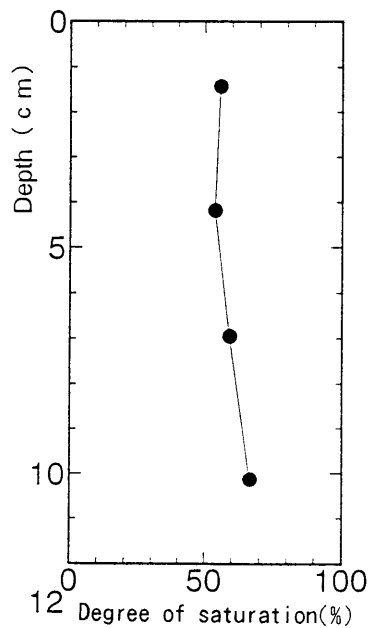
(EX. 6: Applied Vacuum 7.0 cmH<sub>2</sub>O)



(EX. 7: Applied Vacuum 21.5 cmH<sub>2</sub>O)



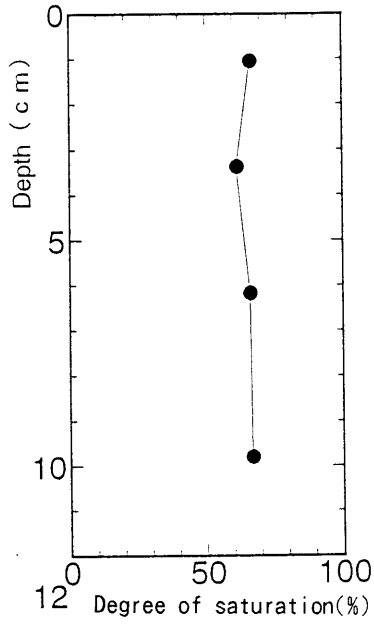
(EX. 8: Applied Vacuum 21.5 cmH<sub>2</sub>O)



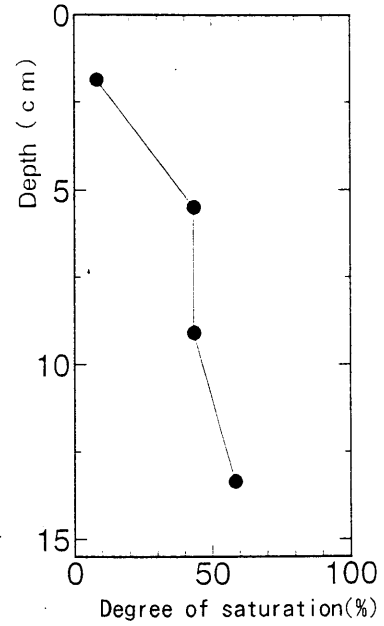
(EX. 9: Applied Vacuum 33.5 cmH<sub>2</sub>O)

図-2.5(b) カラム内水分分布

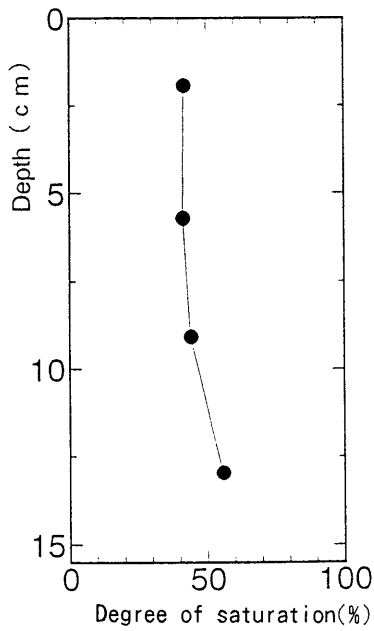
2.3 空気吸引不飽和カラム試験



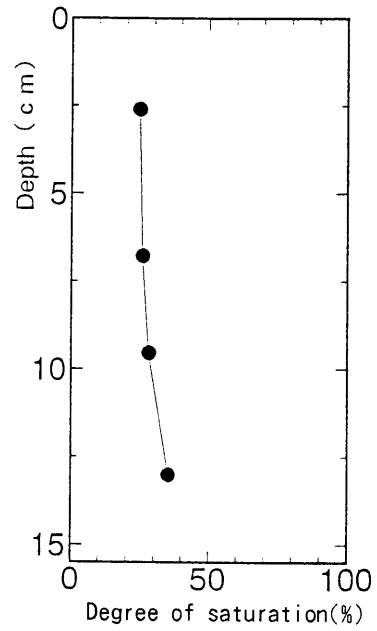
(EX. 10: Applied Vacuum 24.5 cmH<sub>2</sub>O)



(EX. 13: Applied Vacuum 37.0 cmH<sub>2</sub>O)



(EX. 14: Applied Vacuum 41.0 cmH<sub>2</sub>O)



(EX. 15: Applied Vacuum 54.5 cmH<sub>2</sub>O)

図-2.5(c) カラム内水分分布

2.3 空気吸引不飽和カラム試験

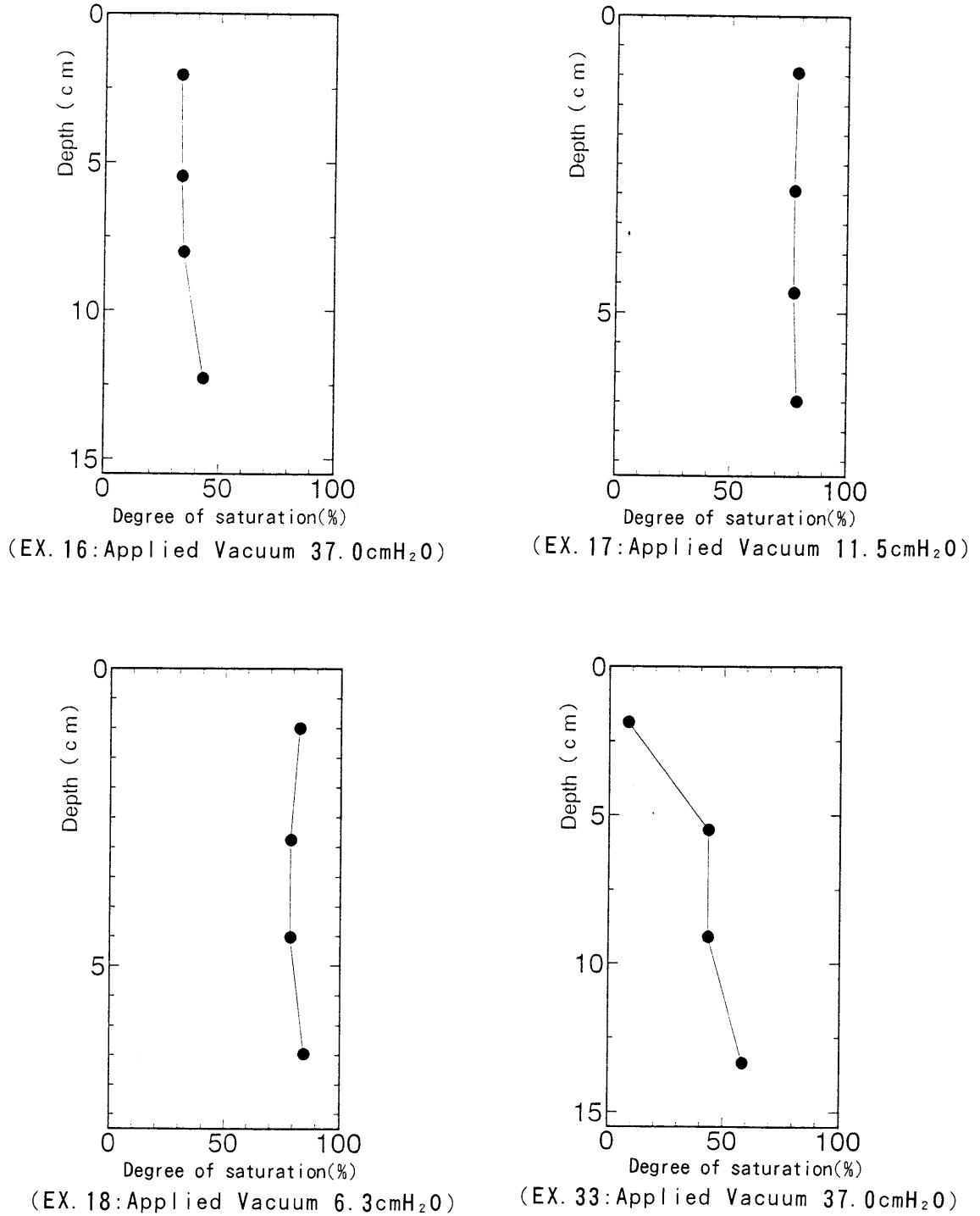
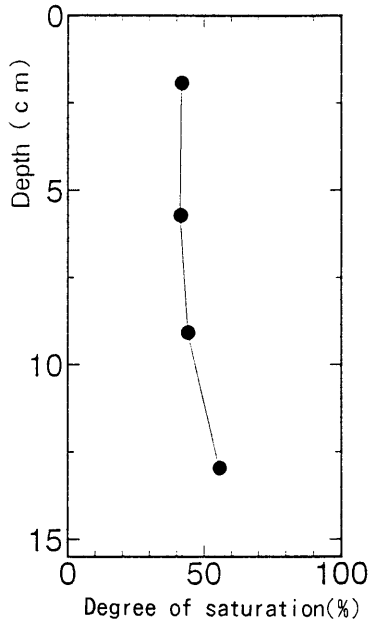


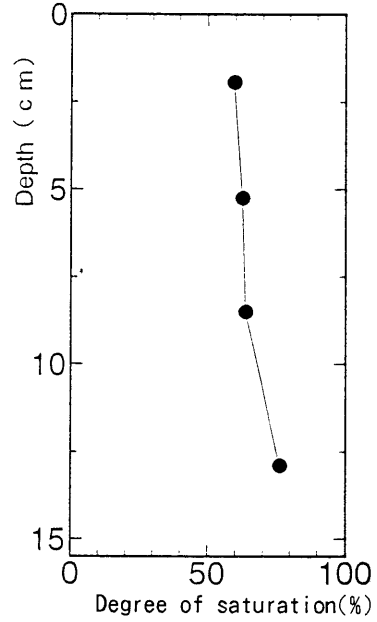
図-2.5(d) カラム内水分分布



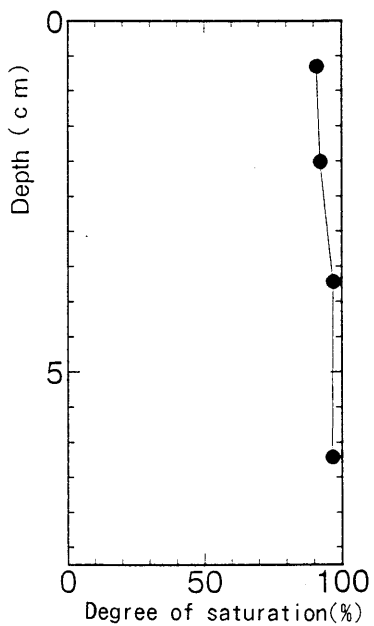
2.3 空気吸引不飽和カラム試験



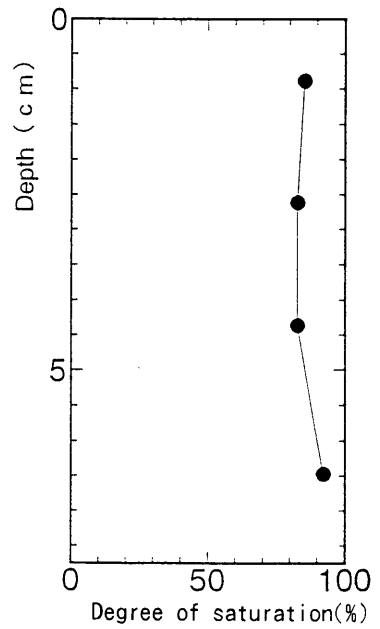
(EX. 34: Applied Vacuum 41.0cmH<sub>2</sub>O)



(EX. 35: Applied Vacuum 35.5cmH<sub>2</sub>O)



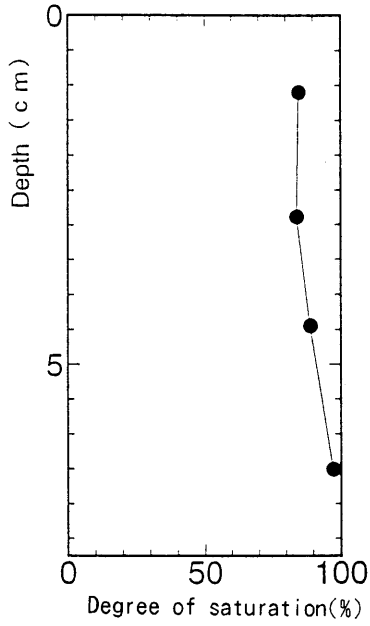
(EX. 36: Applied Vacuum 12.5cmH<sub>2</sub>O)



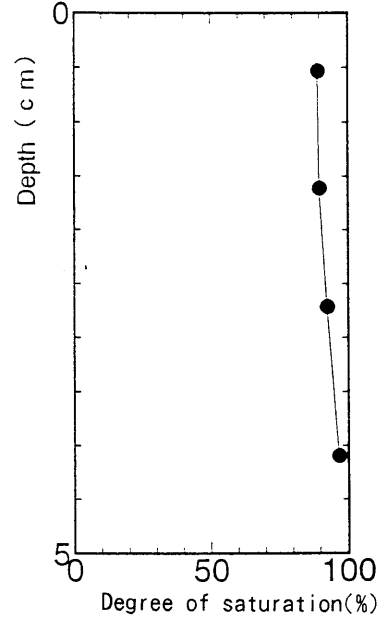
(EX. 38: Applied Vacuum 12.5cmH<sub>2</sub>O)

図-2.5(e) カラム内水分分布

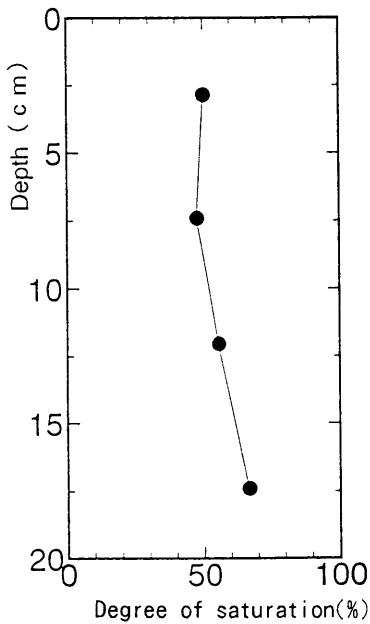
2.3 空気吸引不飽和カラム試験



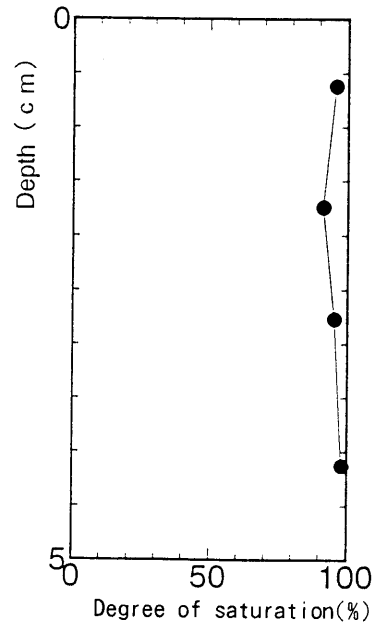
(EX. 39: Applied Vacuum 11.0 cmH<sub>2</sub>O)



(EX. 40: Applied Vacuum 12.0 cmH<sub>2</sub>O)



(EX. 41: Applied Vacuum 37.5 cmH<sub>2</sub>O)



(EX. 42: Applied Vacuum 12.0 cmH<sub>2</sub>O)

図-2.5(f) カラム内水分分布

2.3 空気吸引不飽和カラム試験

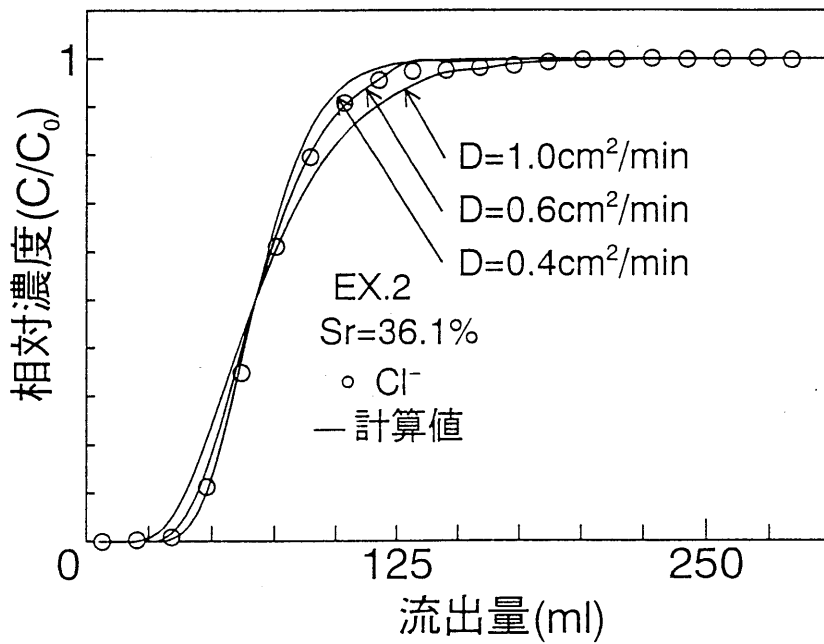
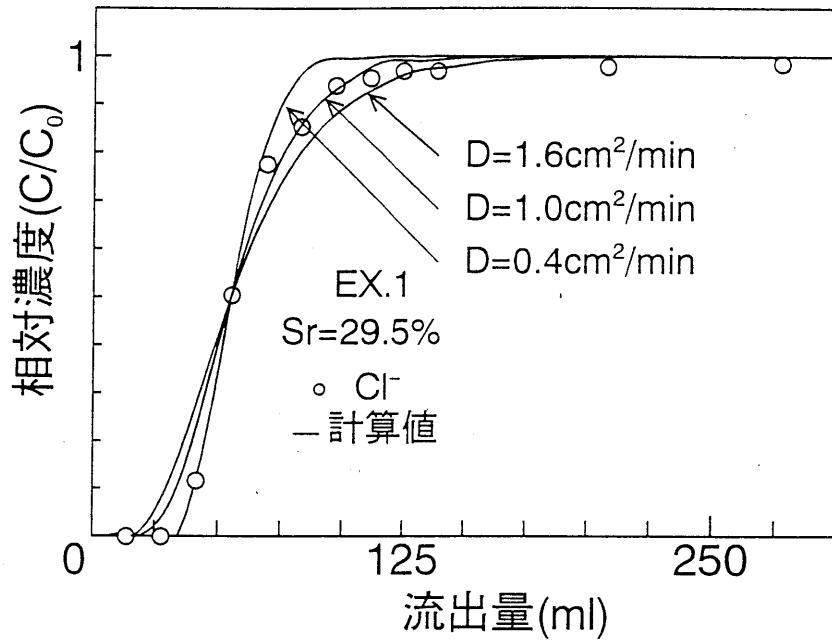


図-2.6(a) 破過曲線

2.3 空気吸引不飽和カラム試験

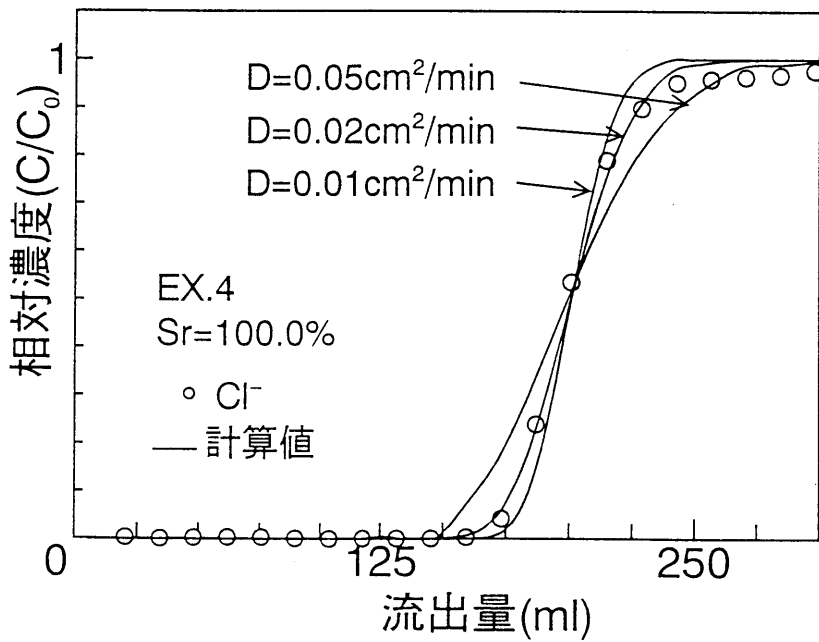
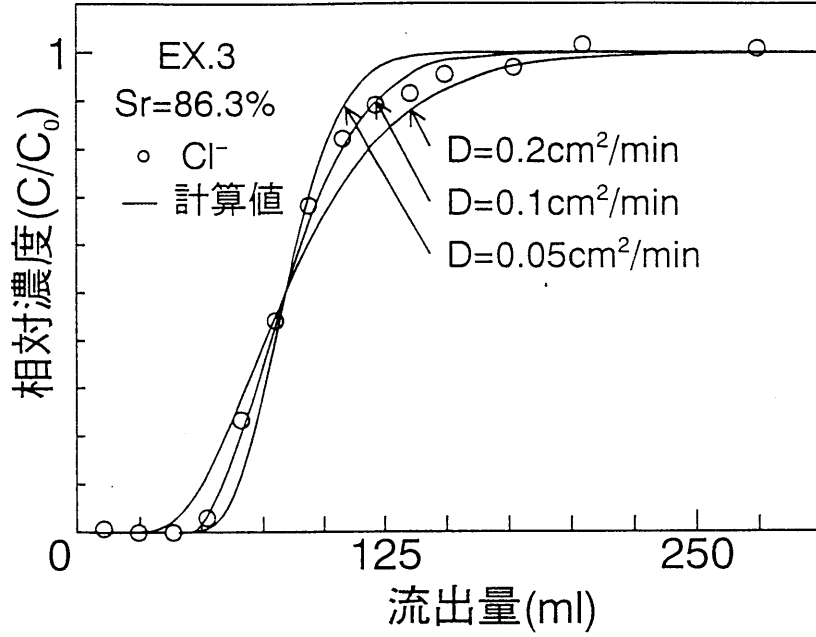


図-2.6(b) 破過曲線

2.3 空気吸引不飽和カラム試験

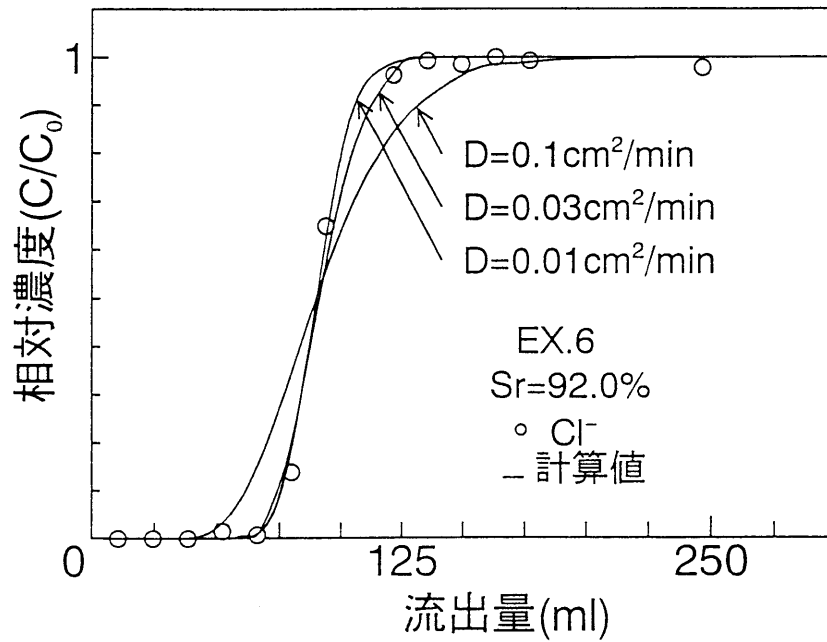
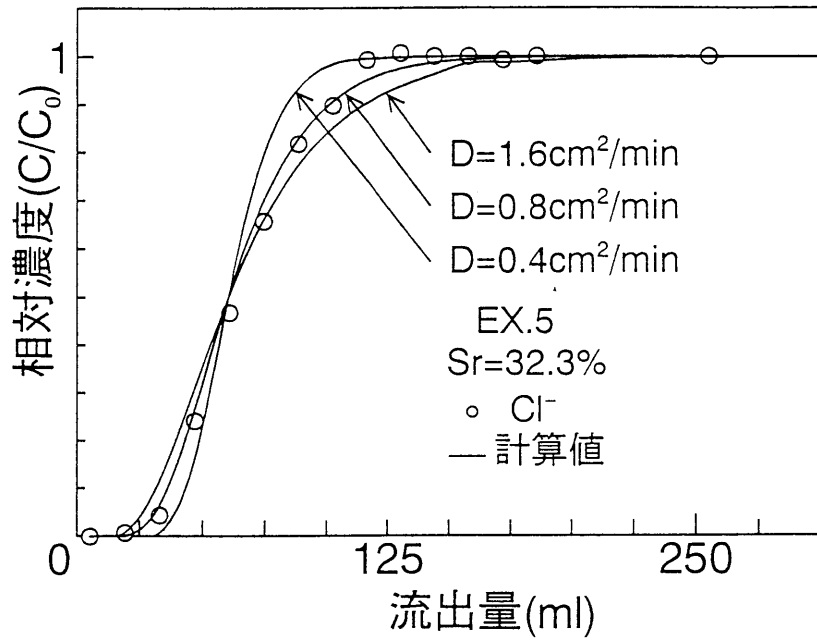


図-2.6(c) 破過曲線

2.3 空気吸引不飽和カラム試験

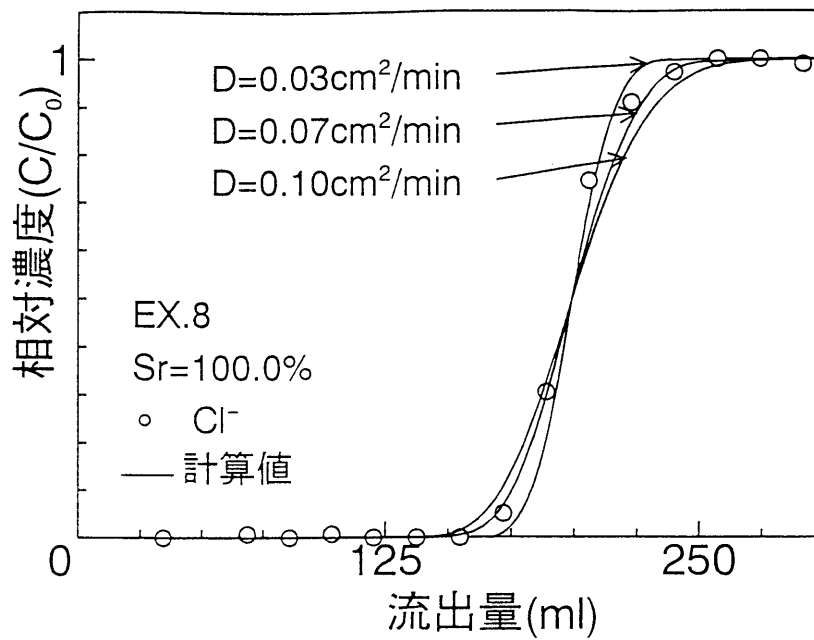
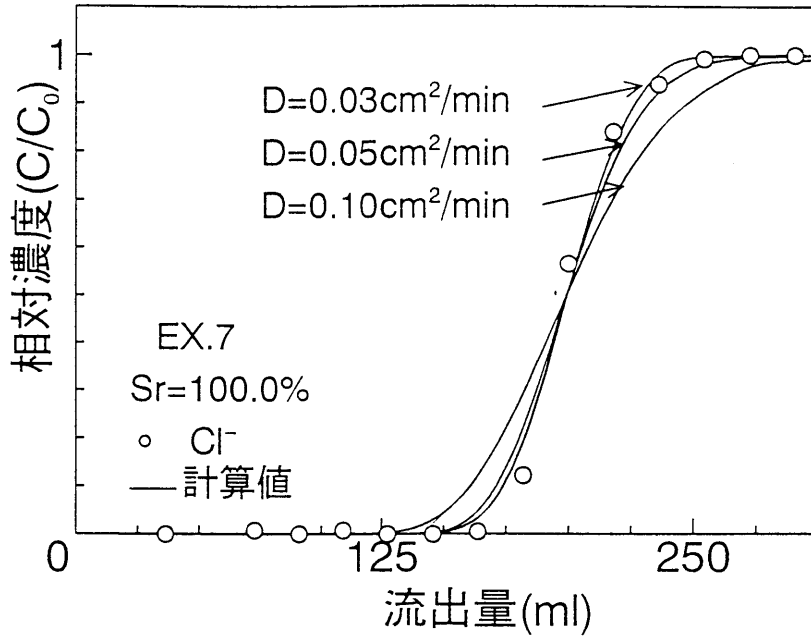


図-2.6(d) 破過曲線

2.3 空気吸引不飽和カラム試験

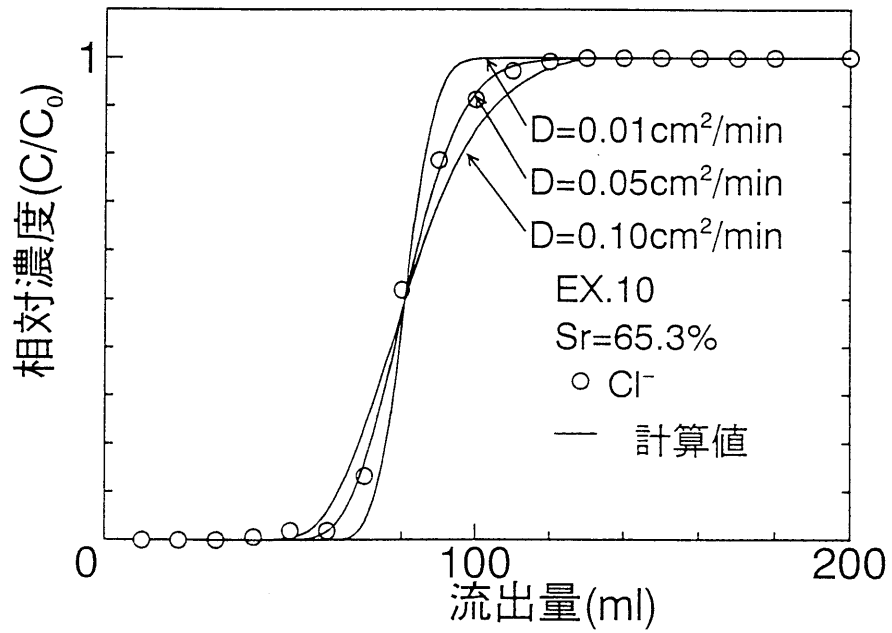
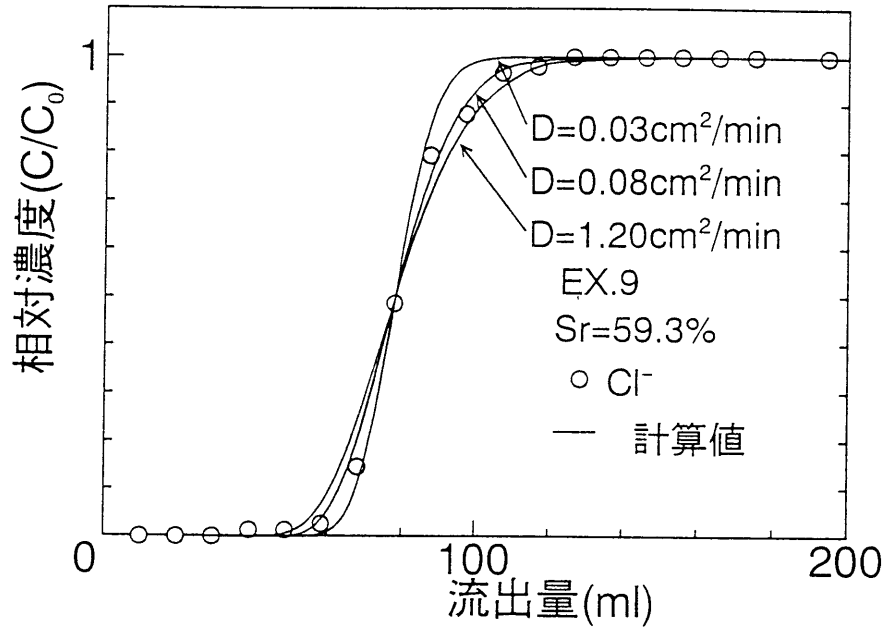


図-2.6(e) 破過曲線

2.3 空気吸引不飽和カラム試験

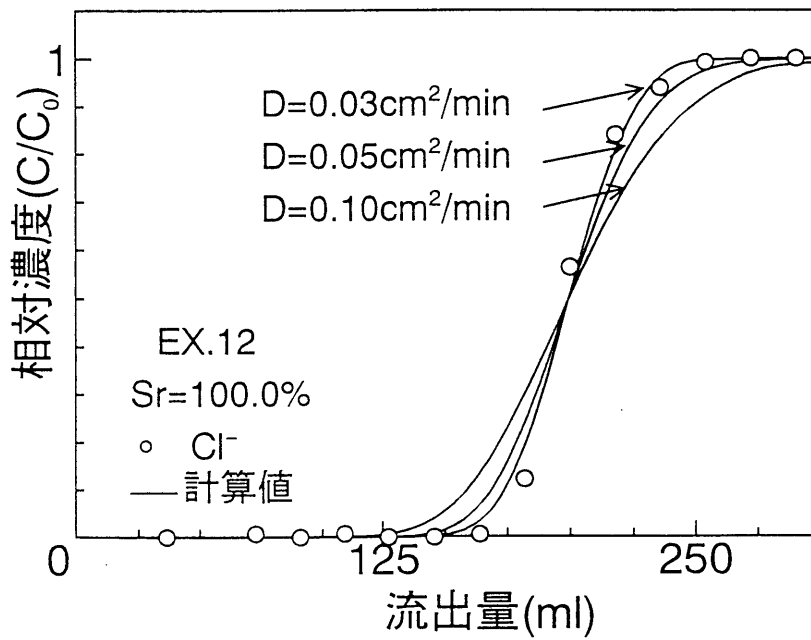
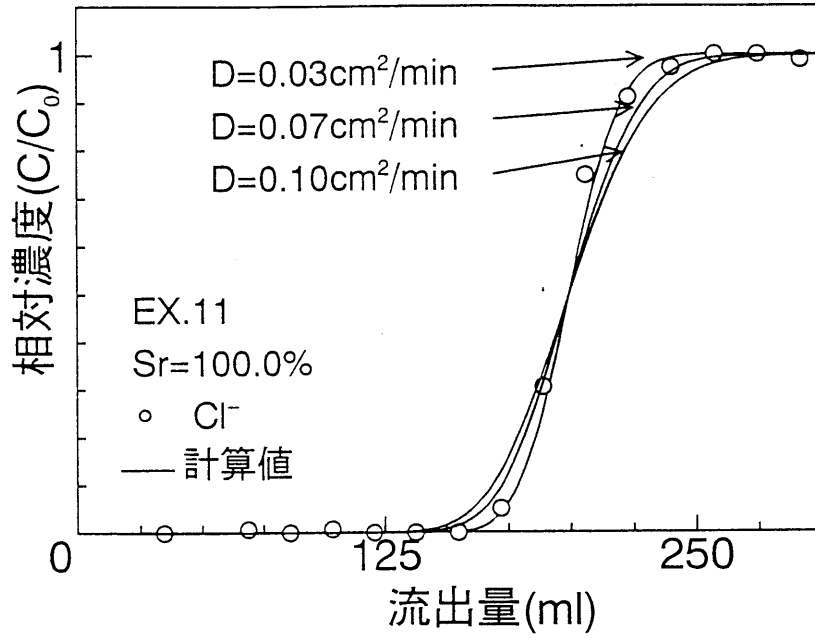


図-2.6(f) 破過曲線



2.3 空気吸引不飽和カラム試験

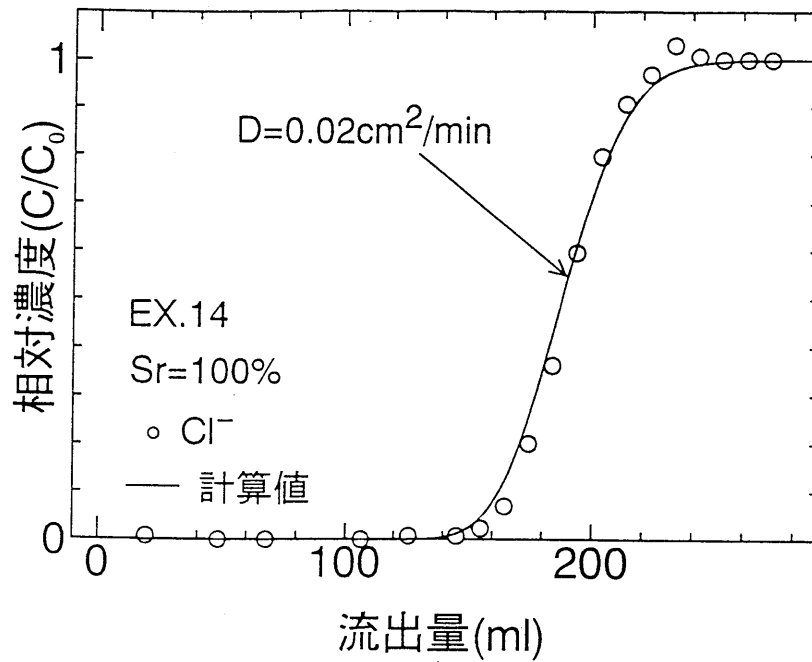
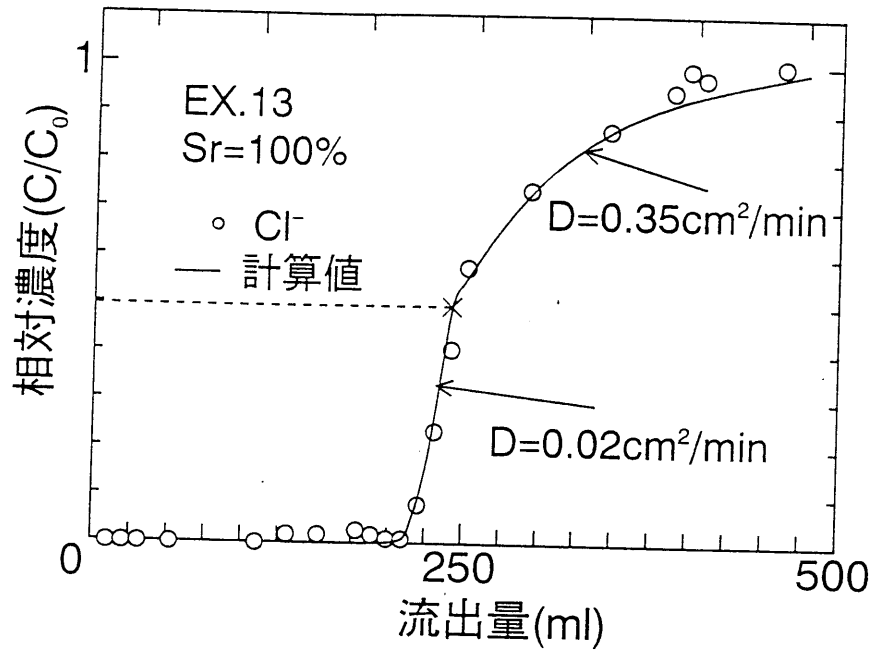


図-2.6(g) 破過曲線

2.3 空気吸引不飽和カラム試験

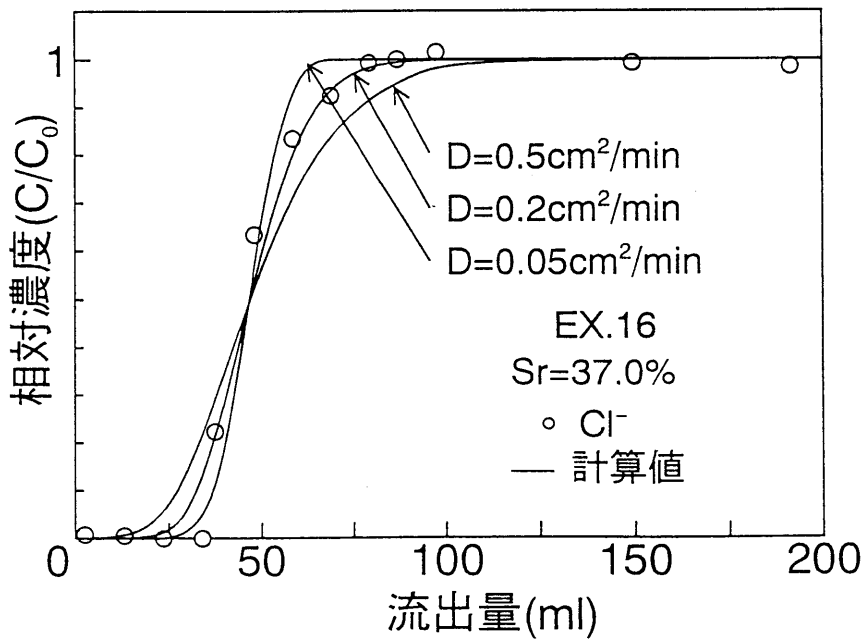
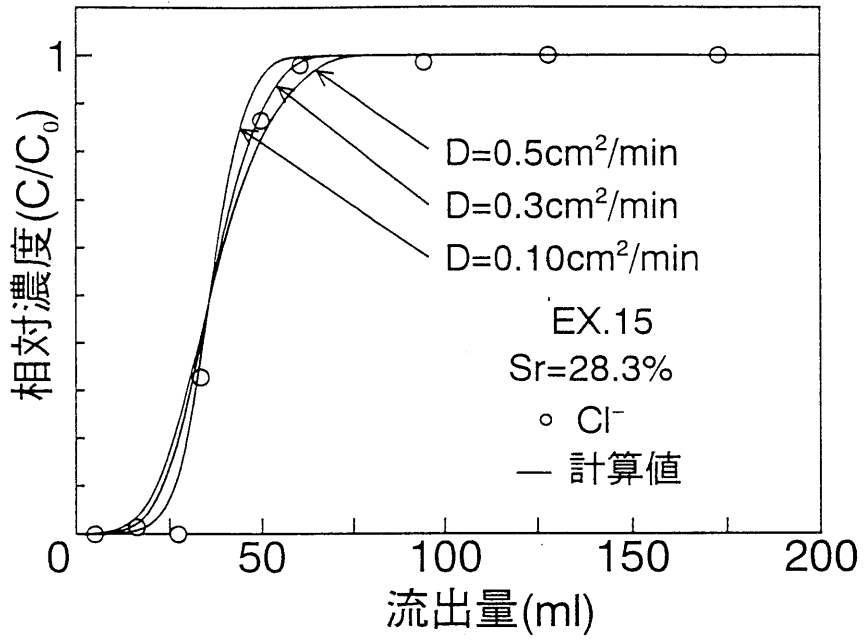


図-2.6(h) 破過曲線

2.3 空気吸引不飽和カラム試験

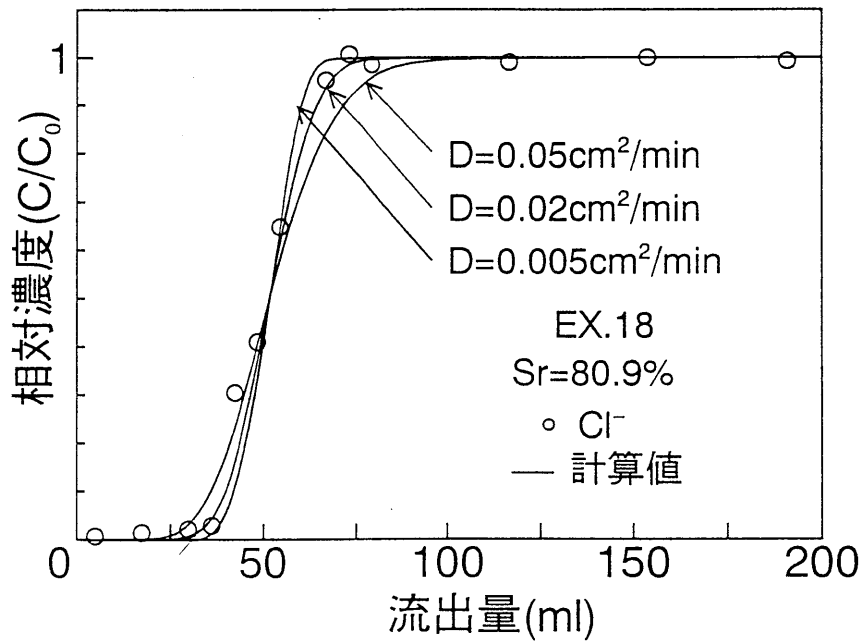
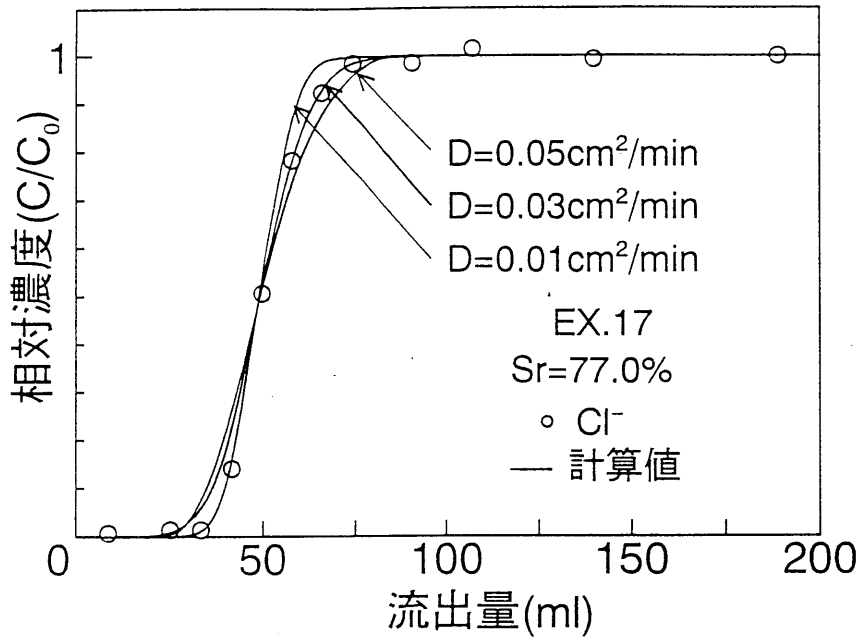


図-2.6(i) 破過曲線

2.3 空気吸引不飽和カラム試験

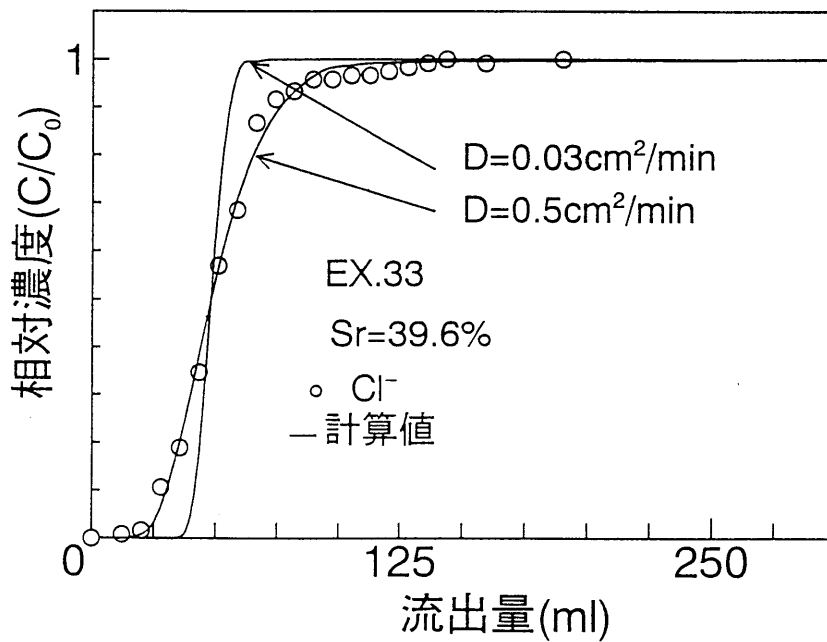
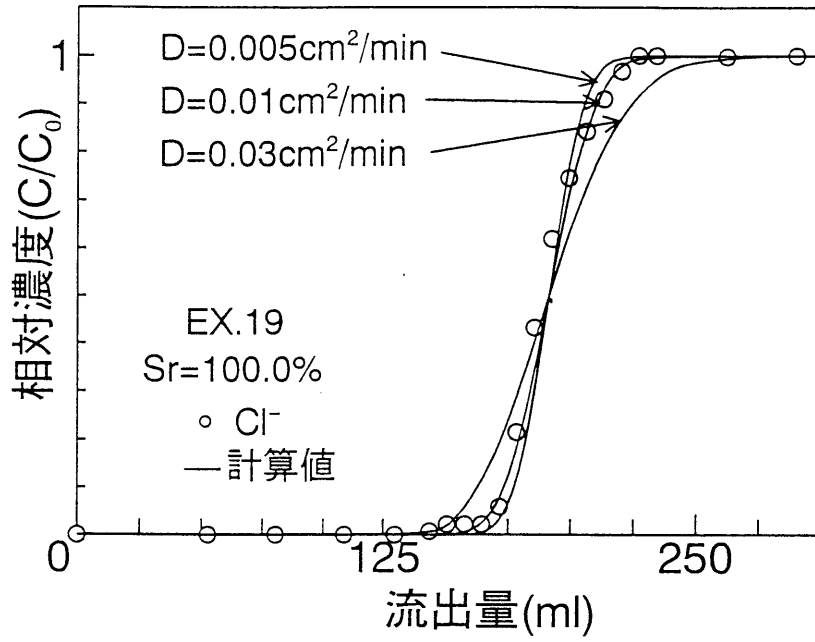


図-2.6(j) 破過曲線

2.3 空気吸引不飽和カラム試験

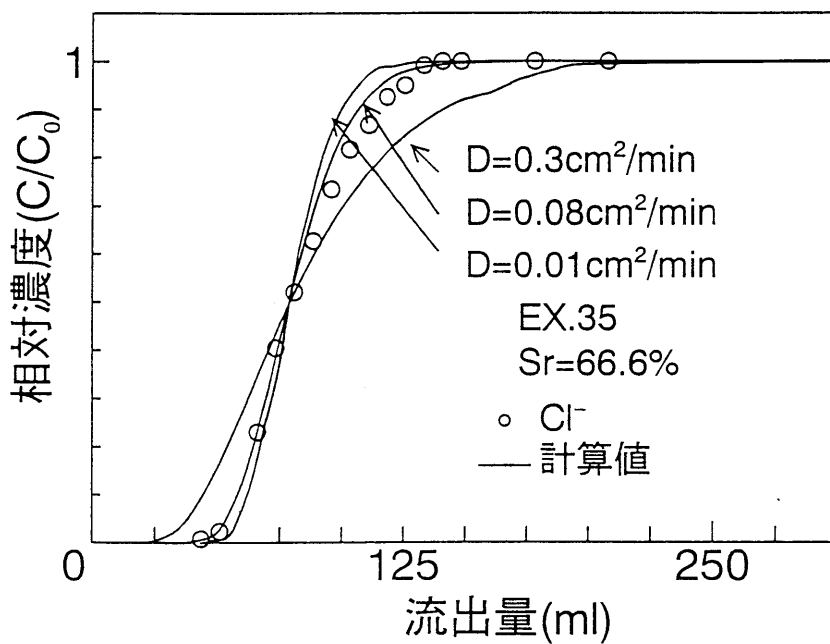
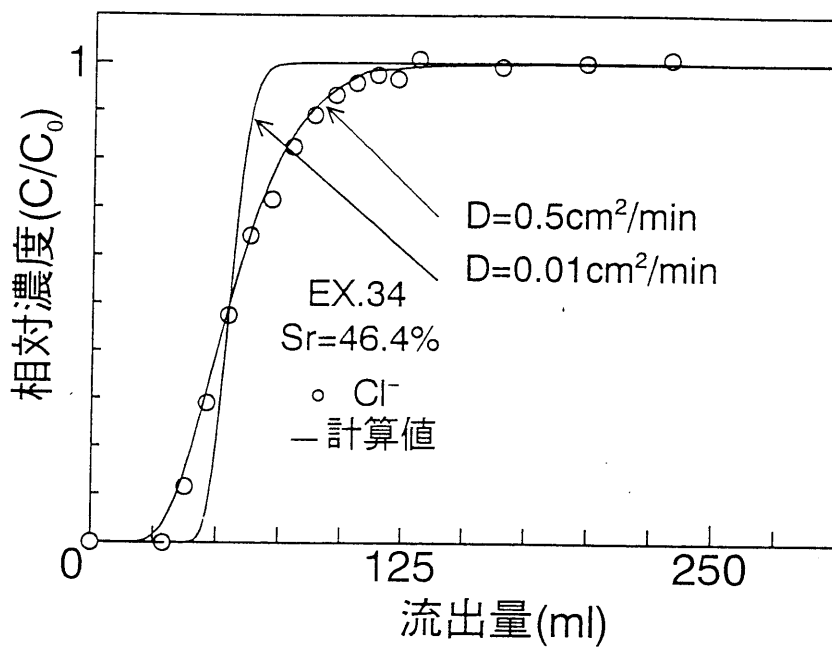


図-2.6(k) 破過曲線

2.3 空気吸引不飽和カラム試験

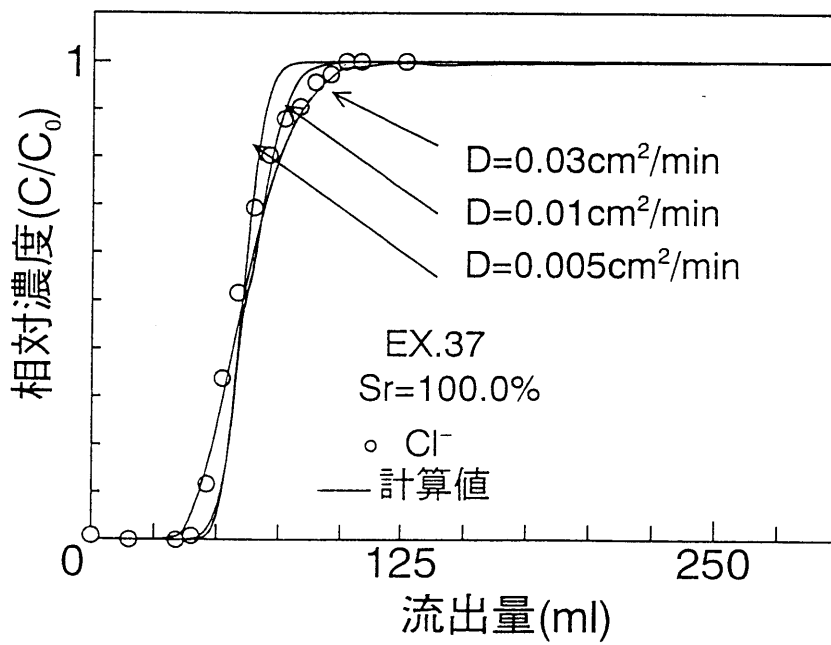
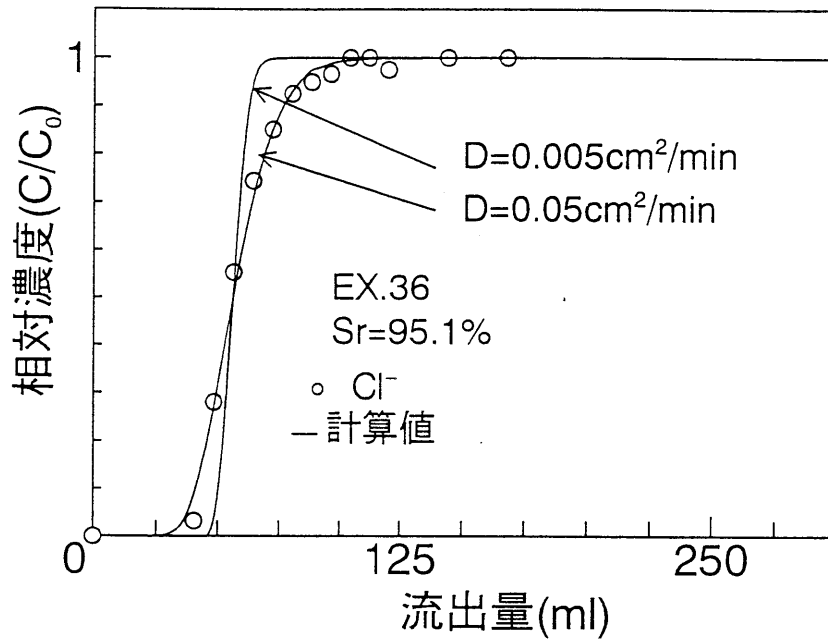


図-2.6(1) 破過曲線

2.3 空気吸引不飽和カラム試験

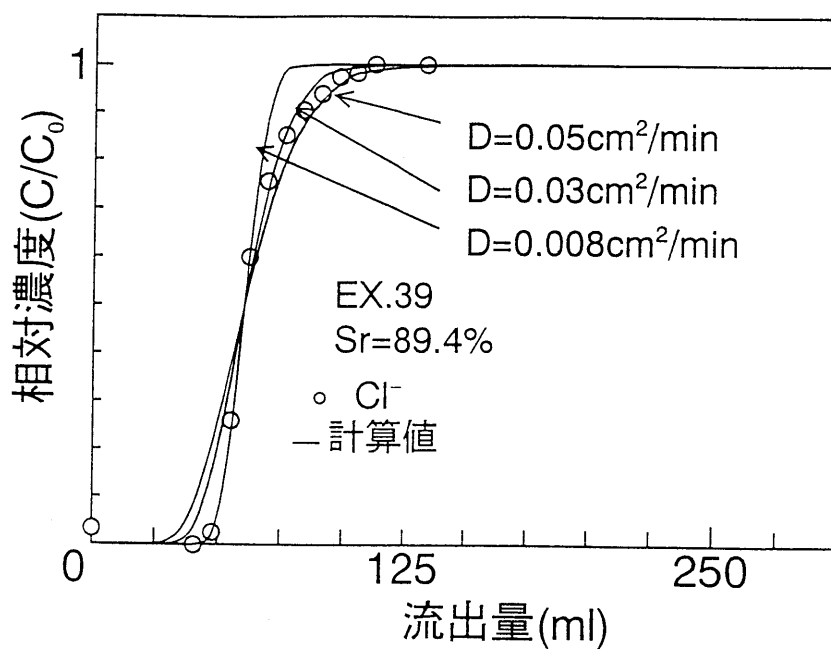
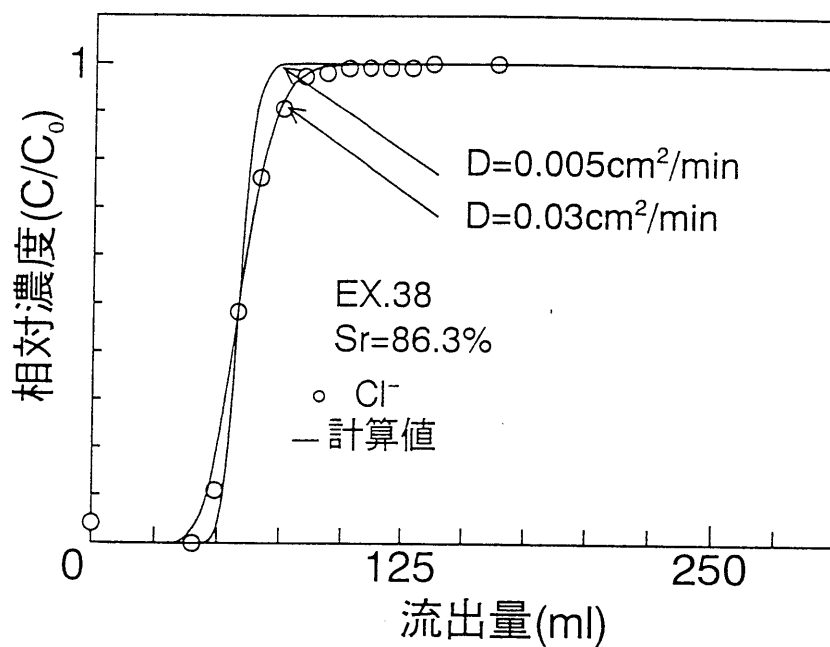


図-2.6(m) 破過曲線

2.3 空気吸引不飽和カラム試験

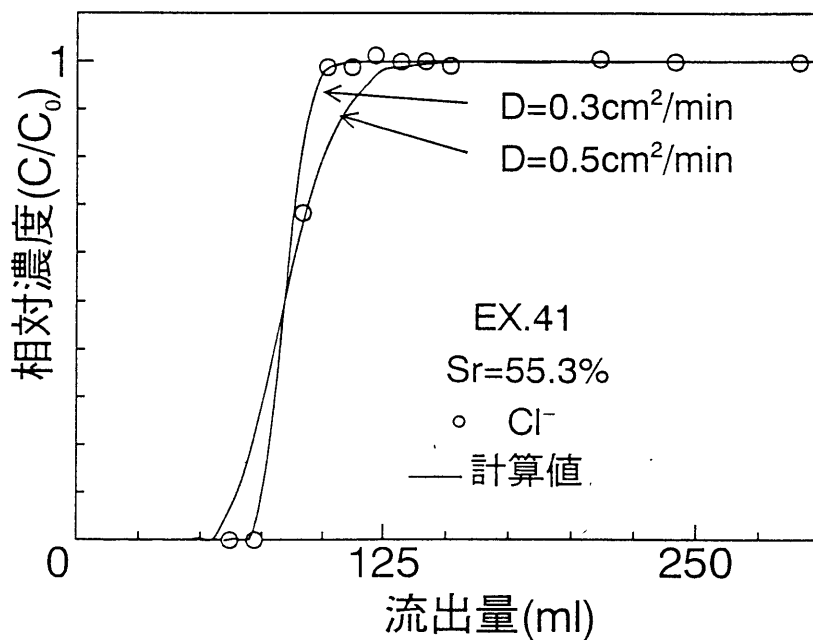
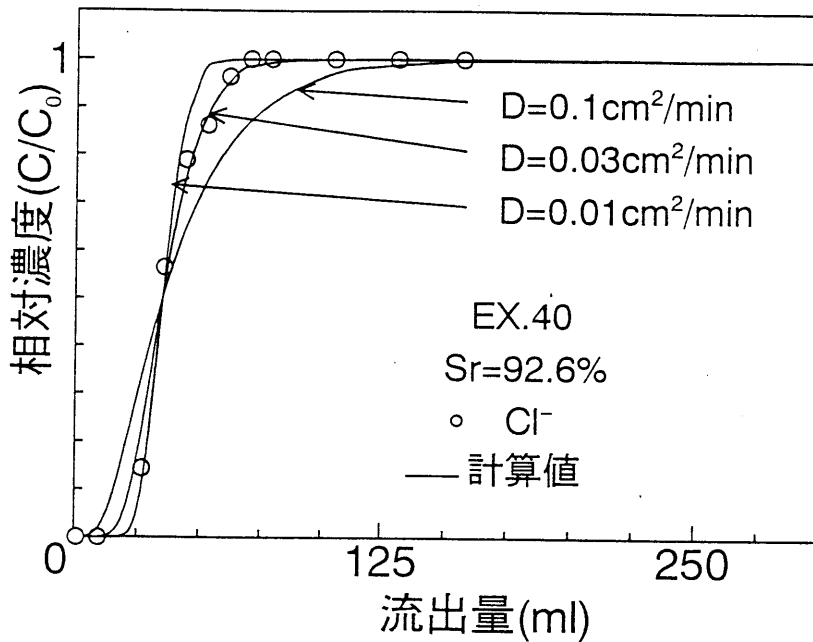


図-2.6(n) 破過曲線



## 2.4 分散係数の推定式の提案

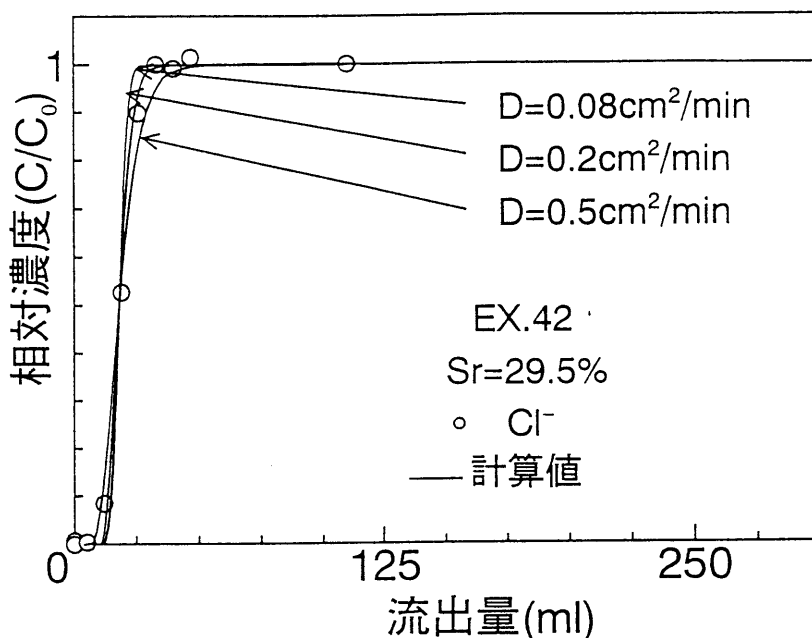


図-2.6(o) 破過曲線

## 2.4 分散係数の推定式の提案<sup>1,2)</sup>

### 2.4.1 飽和度・実流速と分散係数の関係

飽和度が分散現象にどのように影響を与えるのか考察するため、表-2.1のダルシー流速  $q=0.0708\text{cm}/\text{min}$  の実験ケースの結果から得られた飽和度と分散係数の関係を図-2.7, 2.8に示した。飽和度が低くなるにつれて、分散係数が大きくなることが見て取れる（図-2.7, 2.8の中の曲線は後で述べる方法で提案した分散係数と飽和度の関係式(2.23)によるものである）。

着眼点を変え、違う飽和度ではカラム内のある瞬間の濃度分布がどう異なるのか、考察してみた。豊浦砂の飽和度100%, 59.3%, 29.5%の実験における濃度分布を式(2.13)によって計算した結果を図-2.9(a)に示す。ガラスビーズGB-ACの飽和度100%, 80.9%, 28.3%の実験における濃度分布を式(2.13)によって計算した結果を図-2.9(b)に示す。図-2.9(a), (b)はカラムに上から溶液を流し分散の中心（原水濃度を1としたときの相対濃度0.5のポイント）がある深さ  $l$ （ここでは  $l=30.0\text{cm}$ ）まで到達したときの濃度分布である。縦軸はカラムの上からの深さである。深さ  $l$  を超えて、平均実流速より早く降下してくる部分を斜線部で示した。濃度分布の形状はそれぞれ異なるが、斜線部の面積を計算すると以下に示す式に近い関連性があることがわかった。数値を図-2.9(a), (b)の中に示した。

2.4 分散係数の推定式の提案

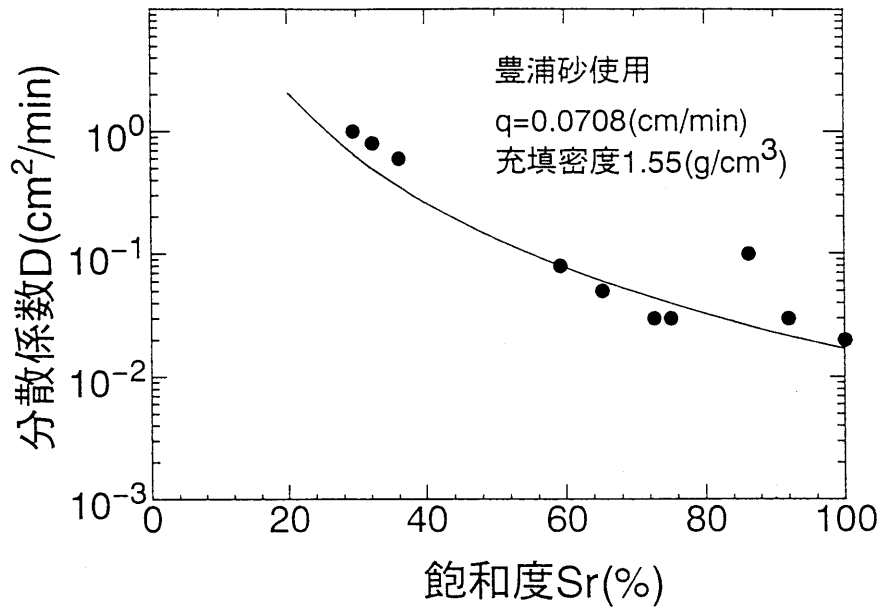


図-2.7 飽和度と分散係数の関係

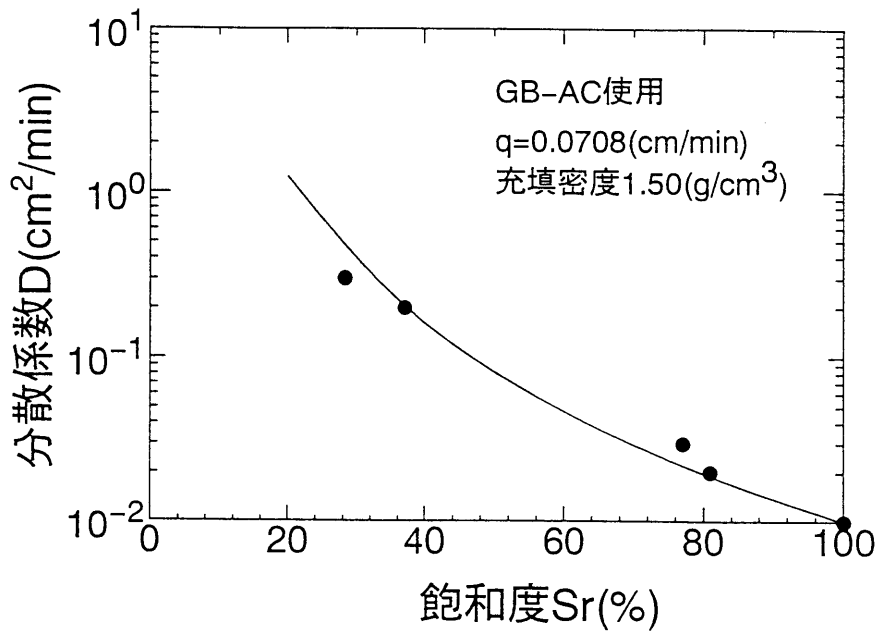


図-2.8 飽和度と分散係数の関係

2.4 分散係数の推定式の提案

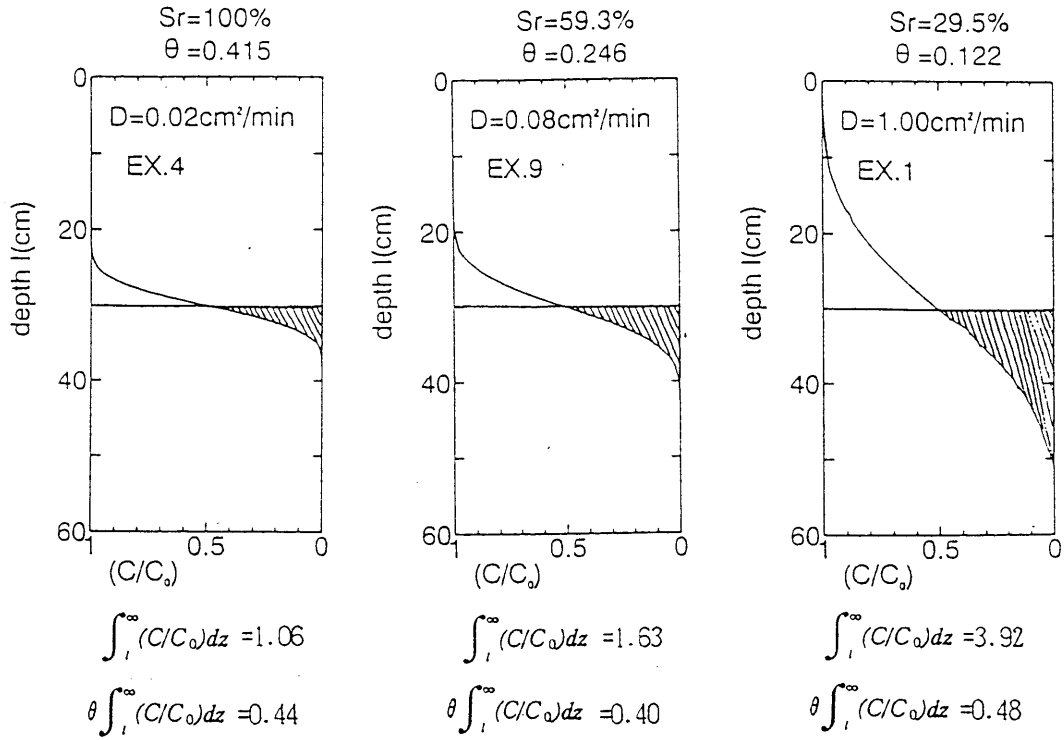


図-2.9(a) 濃度分布に見られる傾向 (豊浦砂)

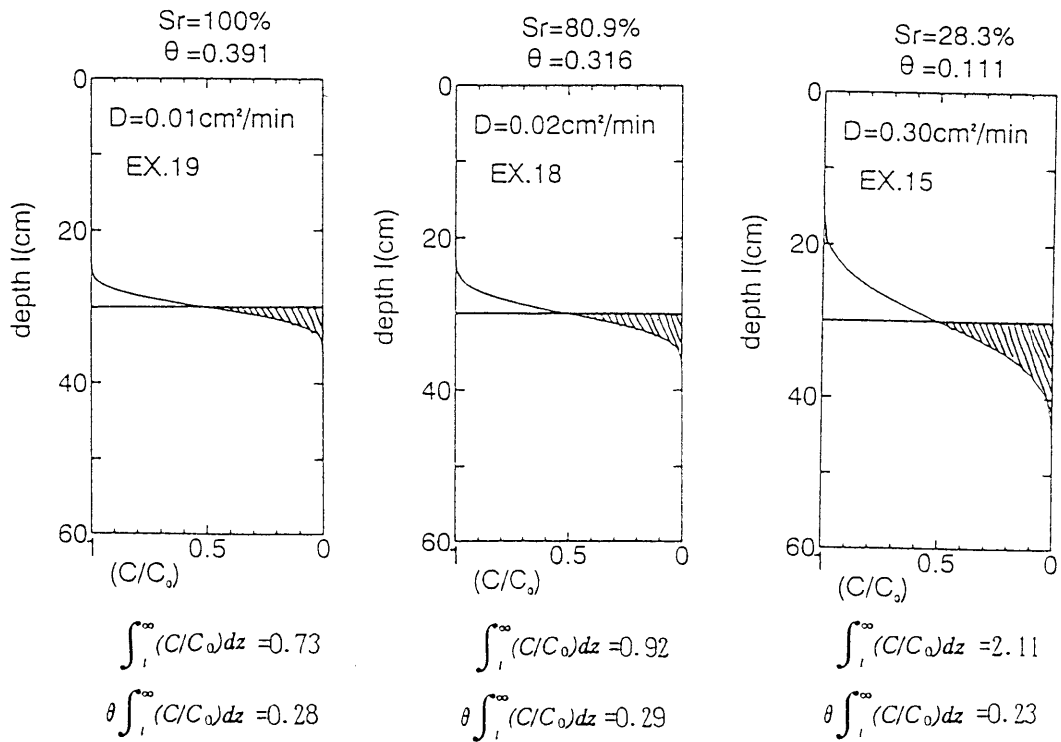


図-2.9(b) 濃度分布に見られる傾向 (ガラスビーズGB-AC)

2.4 分散係数の推定式の提案

$$\int_1^{\infty} (C/C_0) dz \propto \frac{1}{Sr} \quad (2.14)$$

$$\propto \frac{1}{\theta}$$

このことは、分散の効果によって平均実流速より早く降下した部分の面積は飽和度( $Sr$ )、体積含水率( $\theta$ )に反比例していることを意味している。分散の効果によって平均実流速より早く降下した溶質の単位断面面積当たりの質量は、この面積に体積含水率( $\theta$ )を乗じたものである。よって、

$$\theta \int_1^{\infty} (C/C_0) dz \quad (2.15)$$

は、飽和度や体積含水率によらずかなり近い値になることがわかった。数値を図-2.9(a), (b)の中に示した。以上のことから、飽和度が変わっても同位置まで濃度の中心が降下したときの分散する溶質の質量がほぼ同じになるということが明らかになった。ただし、この質量は図-2.9(a), (b)に示したように土試料が同じ場合にのみ一致し、異なる土試料の間では一致しないことに注意すべきである。

ここで、下線部の傾向に着目し分散する溶質の質量が等しくなるような飽和度と分散係数の関係を数式で表現することを考える。式(2.13)において本研究では

$erfc\left(\frac{z+vt}{2\sqrt{Dt}}\right) \approx 0$ と考えるので、式(2.13)は

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} erfc\left(\frac{z-vt}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2.16)$$

と書き表せる。これにカラム上端からの任意の距離を  $a$  とし  $t=a/v$  の関係を式に代入し、整理したものを次式に示す。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} erfc\left\{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{v}{Da}}(z-a)\right\} \quad (2.17)$$

移流のみによって  $a$  まで運ばれる溶質の移流溶質量( $A_1$ )と分散した溶質の質量( $A_1'$ )の比をとると(図-2.10参照、画面奥行き方向に単位長さ1とする)、

$$A_1 : A_1' = 1 \times a : 2 \int_a^{\infty} \frac{1}{2} erfc\left\{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{v}{Da}}(z-a)\right\} dx \quad (2.18)$$

$$= a : 2 \cdot 0.565 \cdot \sqrt{\frac{Da}{v}}$$

$$= \sqrt{\frac{va}{D}} : 1.13$$

(但し、 $\int_0^{\infty} erfc(z) dz \approx 0.565$ とする)

のようになる。式(2.18)は任意の飽和度において、分散溶質量を1.13としたときの移流溶質量の比を表したものである。また、移流溶質量は飽和度に比例するこ

2.4 分散係数の推定式の提案

とから異なった飽和度( $Sr_1, Sr_2$ )での移流溶質量( $A_1, A_2$ )の比は(2.19)式のようにになる(図-2.10参照)。

$$A_1 : A_2 = Sr_1 : Sr_2 \quad (2.19)$$

飽和度が変わっても分散する溶質の質量が変わらないこと( $A_1' = A_2'$ )を考え各飽和度間の関係を分散係数 $D_1, D_2$ , 流速 $v_1, v_2$ , 飽和度 $Sr_1, Sr_2$ で表した関連式は(2.20)式に示すようになる(図-2.10参照)。

$$\frac{\sqrt{v_1 a / D_1}}{1.13} : \frac{\sqrt{v_2 a / D_2}}{1.13} = Sr_1 : Sr_2 \quad (2.20)$$

式(2.20)を整理すると, 任意の飽和度・実流速における分散係数の推定式は式(2.21)のようになる。

$$D_1 = \left( \frac{Sr_2}{Sr_1} \right)^2 \cdot \left( \frac{D_2}{v_2} \right) \cdot v_1 \quad (2.21)$$

これをダルシー流速 $q = n \cdot v \cdot Sr$  ( $n$ :間隙率)を用いて整理すると次式のようにになる。

$$D_1 = \frac{q_1 n_2}{q_2 n_1} \left( \frac{Sr_2}{Sr_1} \right)^3 D_2 \quad (2.22)$$

ダルシー流速, 間隙率一定で行った実験については $n_1 = n_2, q_1 = q_2$ である。これを式(2.22)に代入し, 整理すると式(2.23)のようになる。

$$D_1 = \left( \frac{Sr_2}{Sr_1} \right)^3 D_2 \quad (2.23)$$

式(2.23)に本研究の実験条件をいれて計算したものが, 図-2.7と.2.8の中の曲線

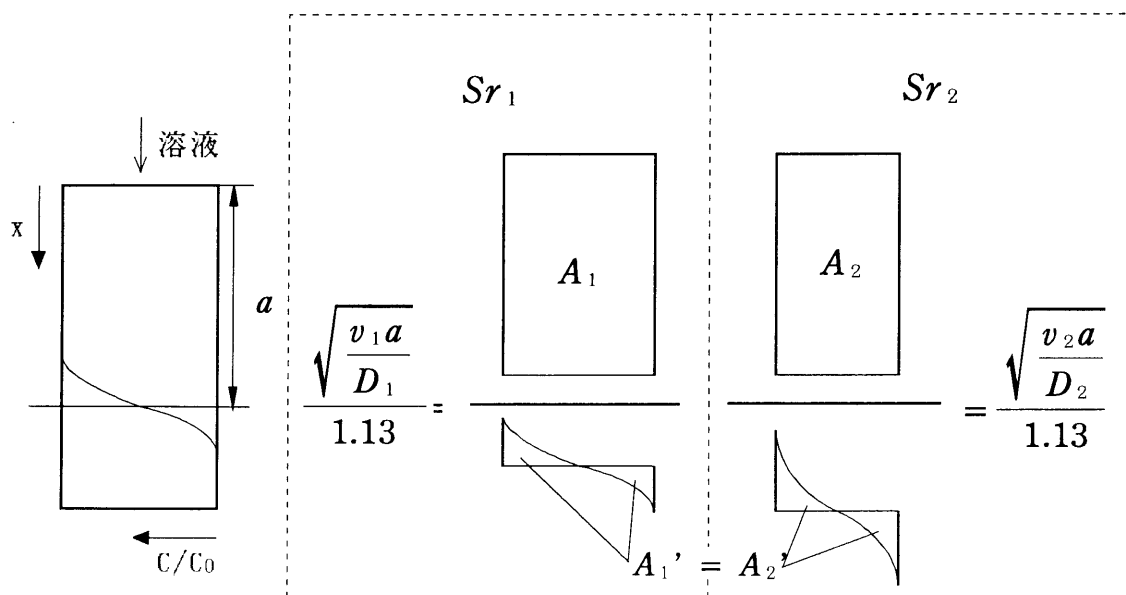


図-2.10 各飽和度間の分散係数の関連

2.4 分散係数の推定式の提案

である。この曲線は、豊浦砂では  $Sr_2=59.3(\%)$ ,  $D_2=0.08(\text{cm}^2/\text{min})$  を、GB-AC においては  $Sr_2=100.0(\%)$ ,  $D_2=0.01(\text{cm}^2/\text{min})$  を基準にして、任意の飽和度  $Sr_1$  における分散係数  $D_1$  を式(2.23)によって求めたものである。実測点はこの曲線に非常に近いことが見て取れる。このことから、飽和度が変わっても同位置まで濃度の中心が降下したときの分散する溶質の質量がほぼ同じになる、という共通した性質があることが確認できる。

また式(2.21)では、飽和度のみならず、実流速の分散係数に与える影響も評価できる。そこで、豊浦砂を用いて行った実験についてこの式の妥当性を検討してみた。式(2.21)では、ある飽和度  $Sr_2$  における、分散係数  $D_2$  と実流速  $v_2$  の比が既知であれば、これを基準として任意の飽和度  $Sr_1$ 、実流速  $v_1$  における分散係数  $D_1$  が算出できる。ここでは、飽和度  $Sr=100.0(\%)$  における実験から上記の

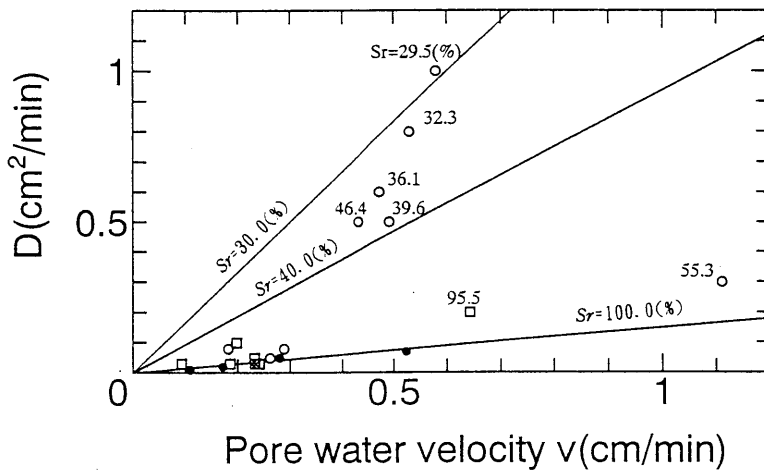


図-2.11(a) 飽和度・実流速と分散係数の関係

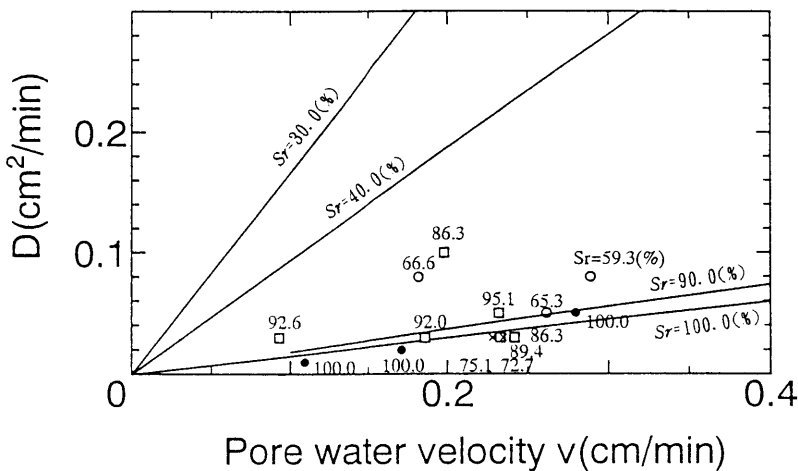


図-2.11(b) 飽和度・実流速と分散係数の関係

## 2.4 分散係数の推定式の提案

比( $D_2/v_2$ )=0.15(cm)とした。この0.15(cm)という値は、図-2.11(a)(b)の  $Sr=100.0(\%)$ の直線の傾きである。図-2.11(b)は図-2.11(a)の原点付近を拡大したものである。この比をもとに、各飽和度における分散係数が実流速とともにどう変動するかを式(2.21)によって計算した結果を図-2.11(a)(b)に示す。図-2.11(a)から、式(2.21)はまずまずの精度で実測点を説明しており、飽和度が小さくなるほど同じ実流速における分散係数が飛躍的に大きくなる様子がうまく再現されていることがわかった。図-2.11(b)では実測点をあまり説明していないように見えるが、分散係数・実流速ともに小さいためにこの程度のズレは有意ではないと考える。

以上のことから、飽和度～実流速～分散係数の関係を図示すると図-2.12における曲面のようになることが明らかになった。この曲面を分散係数～飽和度で見たものが図-2.7と図-2.8であり(両図は厳密にはダルシー流速)、分散係数～実流速の面で見たものが図-2.11(a)(b)である。また、式(2.21)を用いれば任意の飽和度・実流速における分散係数を算出することが可能である。ただし、同式は最低限1通りのある飽和度  $Sr_2$ における、分散係数  $D_2$ と実流速  $v_2$ の比が既知である必要がある。もしもこれが土の間隙構造から説明できれば、もはや従来のカラム試験から分散係数を推定するといったスタイルそのものが不要でなくなる。次節ではこの点について検討する。

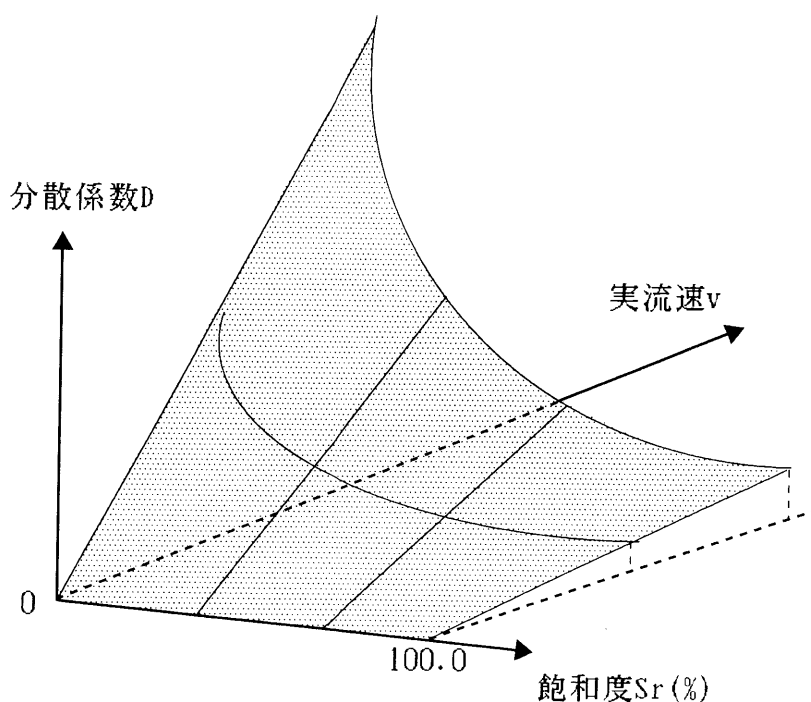


図-2.12 飽和度～実流速～分散係数の関係

## 2.4.2 水分保持特性曲線を用いた分散係数の推定法

前節で検討した溶質の濃度分布の形は、土の間隙指標のひとつである水分保持特性曲線に似ていることに気がついた。水分保持特性曲線は1つの土試料について固有である。これによって、土試料の分散特性の説明を行う糸口が見つけられはしないだろうか、すなわちある飽和度における分散係数と実流速の比が求められはしないだろうか、と考えた。そこで、水分保持特性曲線と溶質の濃度分布の形状を比較してみることにした。本章で用いた4つの試料の水分保持特性曲線を重力排水によって求めた。各試料を内径5cm・高さ100cmのカラムに分散の実験と同じ充填密度になるように飽和状態で充填し、重力排水後の試料を高さ方向（鉛直下向き）約10cmごとにすばやく取り出し、試料の乾燥前後の重量から飽和度を測定した。このようにして各試料の水分保持特性曲線を求めた。

水分保持特性曲線は1つの土試料に対して固有であるのに対して、濃度分布は時間とともに時々刻々と形状も位置も変化していく。そこで、両者の形がS字型になることに着目し、両者の変曲点を中心に重ね合わせることを考えた。水分保持特性曲線の変曲点は有効飽和度  $Se=0.5$  のあたりである。濃度分布は  $h=0$  の点からこの点までの距離 ( $a$ ) と同距離を、濃度分布の中心（相対濃度0.5）が降りてきた瞬間（時刻  $t$ ）を考え、変曲点の位置を合わせた。時刻  $t$  は距離  $a$  を実流速  $v$  で除したものである。この計算結果を実線で図-2.13(a)~(d)に示す（点線については後述）。(d)のガラスビーズGB-ACのケースでは水分保持特性曲線の緩やかな形状と濃度分布の立ち上がった形状の間に明らかな違いがあるが、(a)(b)(c)においては、水分保持特性曲線と濃度分布の形状がほぼ一致していることがわかる。ここで特筆すべきなのは、図-2.13(b)に示した比較的粒径の小さいガラスビーズGB-Gのケースにおいて、濃度分布の部分Aにおけるtailing現象の形状と水分保持特性曲線における残存飽和度に漸近していく様子が著しく類似していることである。このことから、土の間隙構造は水分保持特性曲線とともに濃度分布の大きな要因であり、分散現象を間隙構造と関連づけて考えることへの大きな可能性があることがわかった。

水分保持特性曲線のモデル式として最も良く用いられているのは式(2.24)で表される van Genuchten関数モデル<sup>13)</sup>である。

$$Se = \left\{ \frac{1}{1 + |\alpha \psi|^n} \right\}^{(1-1/n)} \quad (2.24)$$

ここで、 $Se$ :有効飽和度(-)、 $n$ および $\alpha$ :定数、 $\psi$ :圧力水頭(cm)。多くの場合 $\alpha$ は図-2.13(a)~(d)における $a$ (cm)の逆数になるので、式(2.24)は、

$$Se = \left\{ \frac{1}{1 + |\psi/a|^n} \right\}^{(1-1/n)} \quad (2.25)$$

のようになる。

一方、式(2.16)にペクレ数  $Pe=av/D$  を代入して整理すると式(2.26)のようになる。



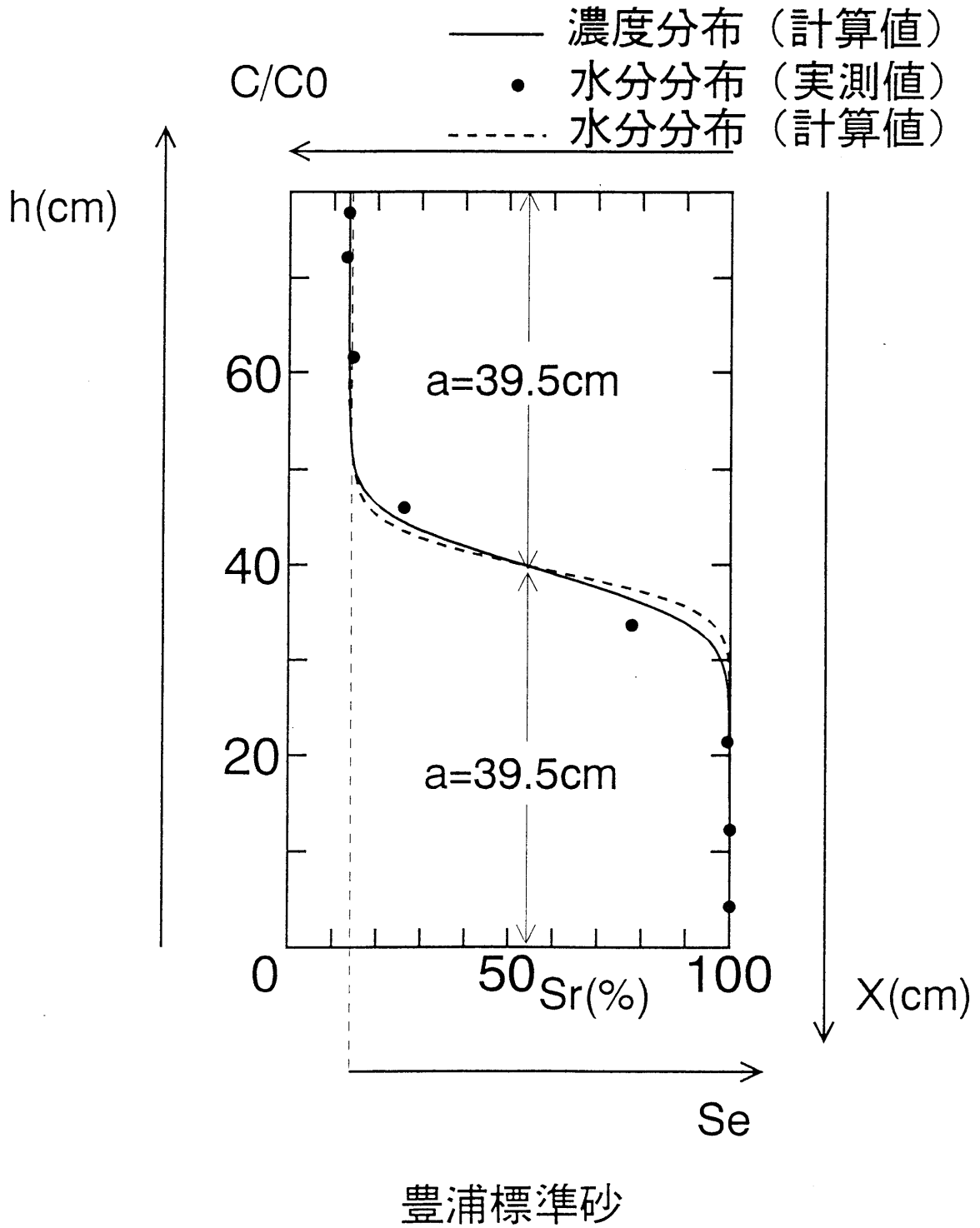


図-2.13(a) 水分保持特性曲線と濃度分布の比較

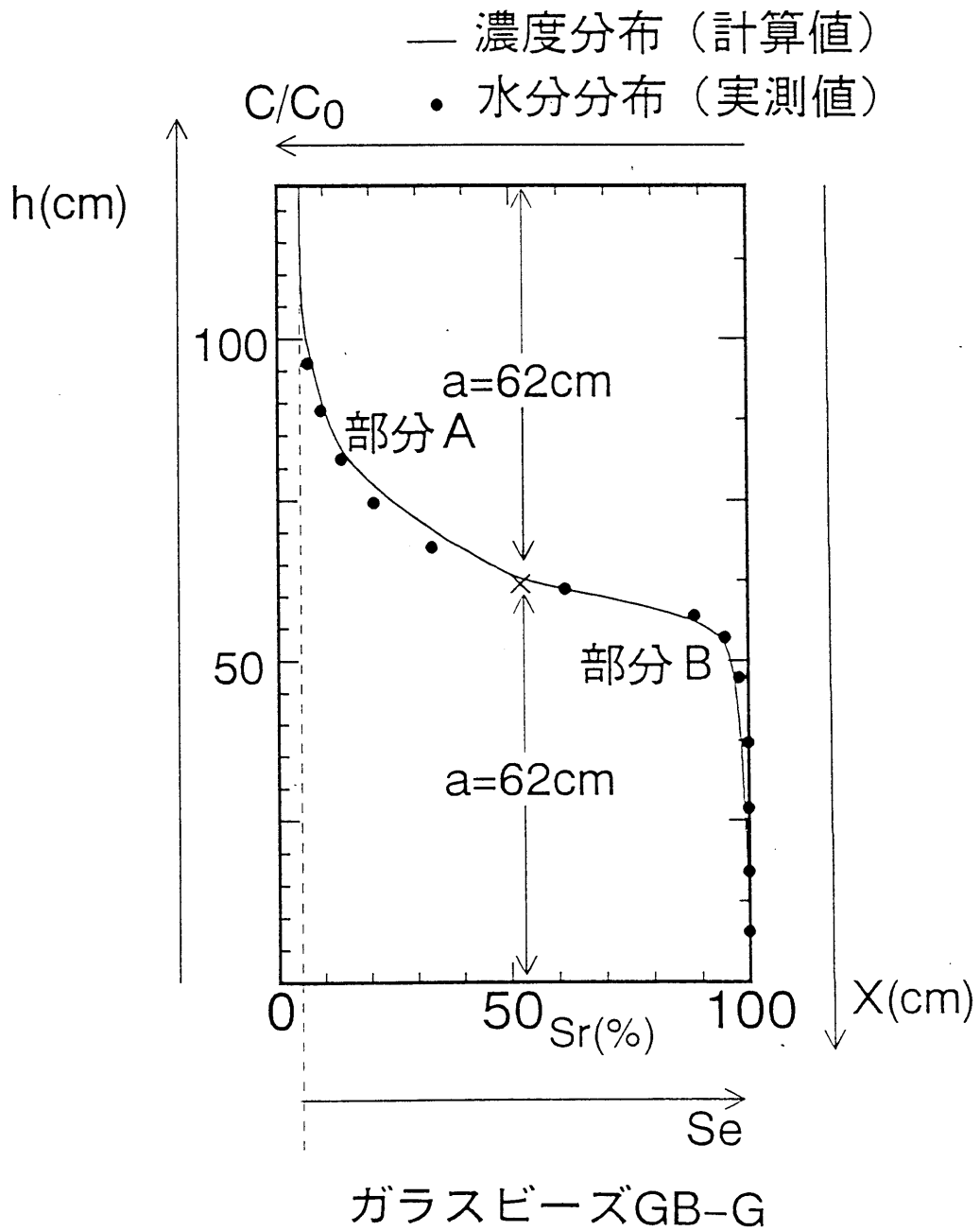


図-2.13(b) 水分保持特性曲線と濃度分布の比較

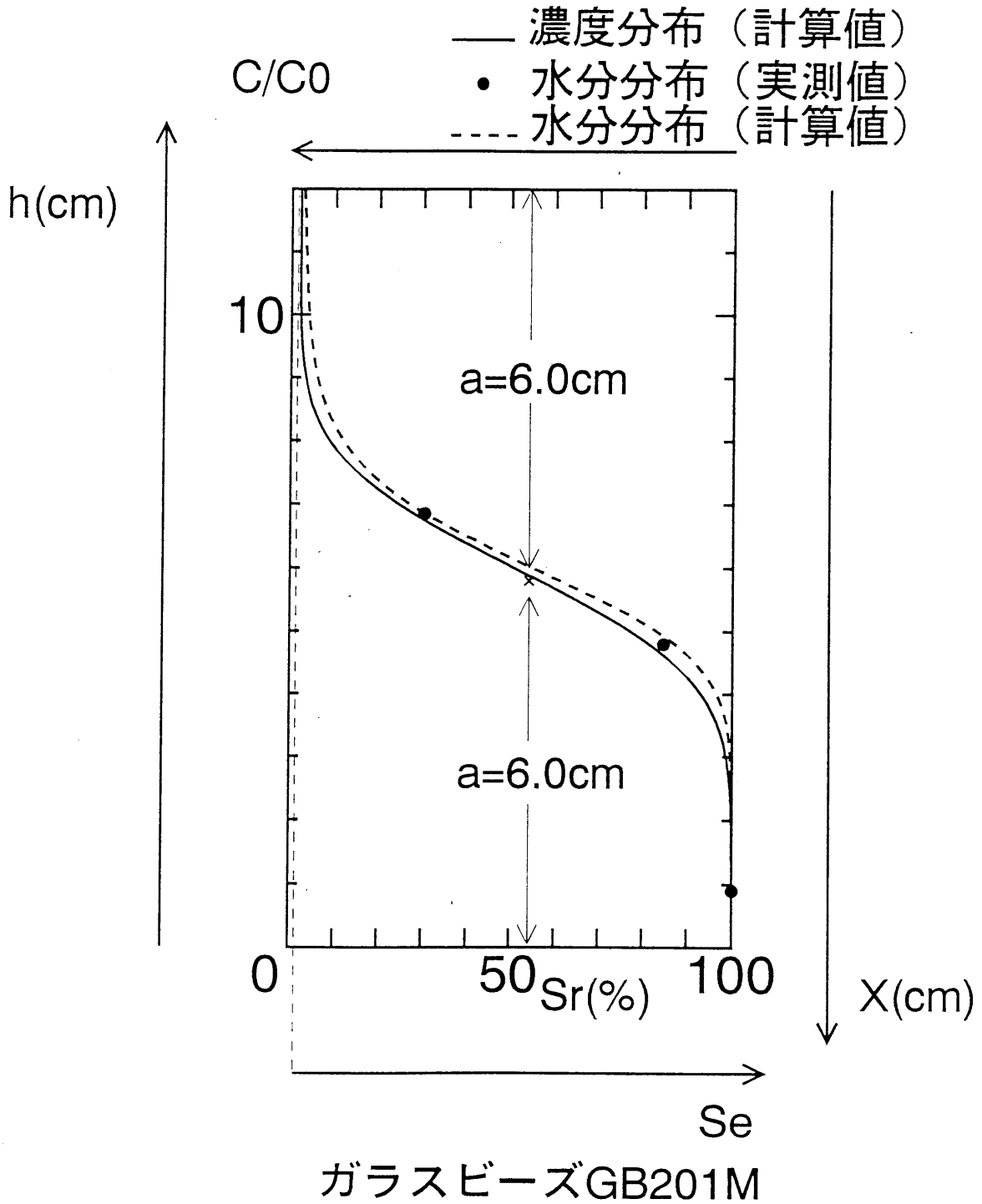


図-2.13(c) 水分保持特性曲線と濃度分布の比較

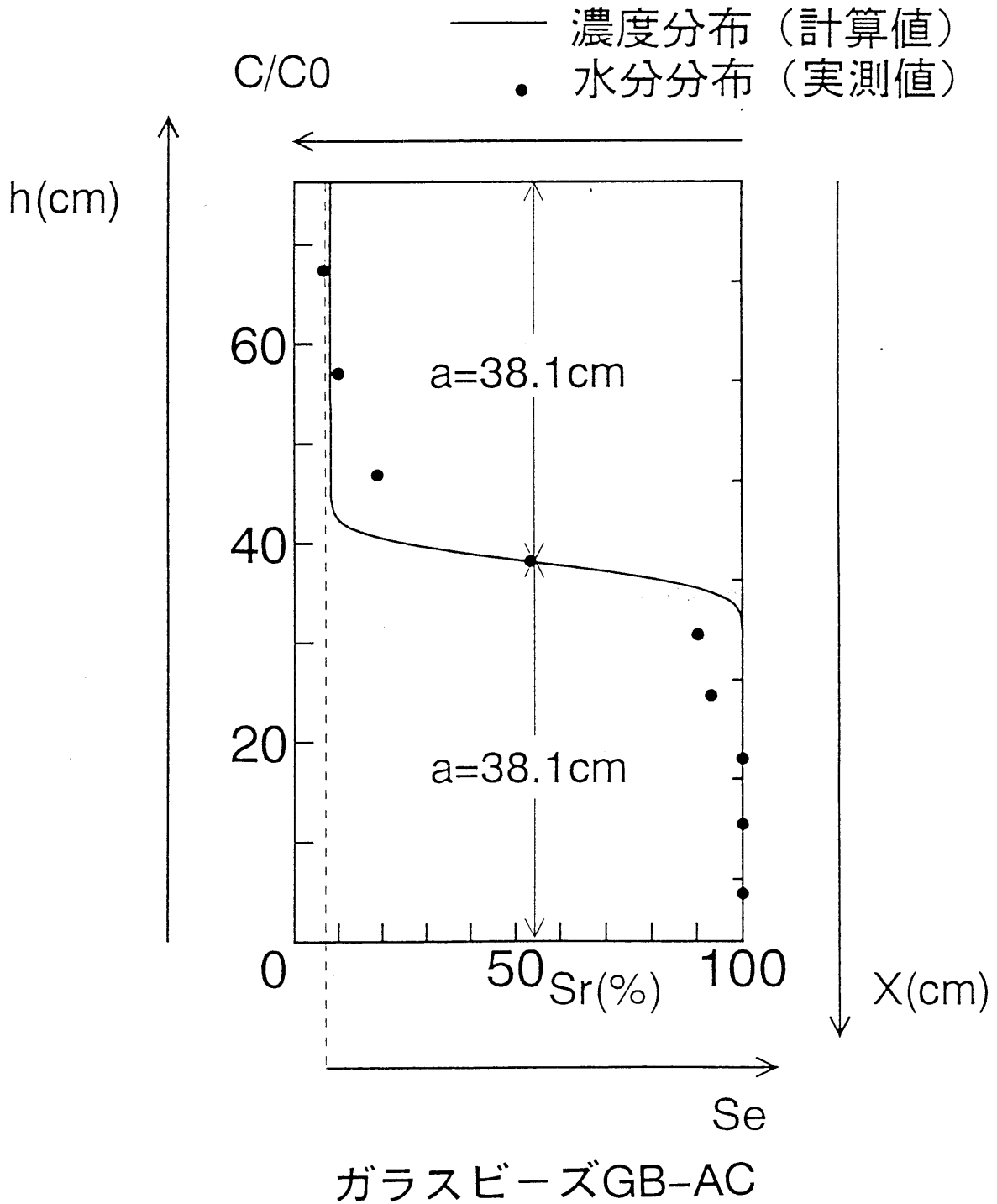


図-2.13(d) 水分保持特性曲線と濃度分布の比較

2.4 分散係数の推定式の提案

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{\sqrt{Pe} (z/a - 1)}{2} \right) \quad (2.26)$$

水分保持特性曲線と濃度分布の形状がほぼ一致していることから、式(2.25)と式(2.26)には相関性があると考えられる。そこで以下に述べる計算を行ってみた。

- ①まず  $a(\text{cm})$  の値を決める (例えば  $10.0\text{cm}$ )。
- ②  $Pe$  の値を  $1.0 \sim 1000.0$  まで変化させ、それぞれについて濃度分布を描く。
- ③②の濃度分布とほぼ合同となるように水分保持特性曲線を描くことのできる定数  $n$  を探索する。
- ④異なる  $a(\text{cm})$  の値を決める (例えば  $20.0\text{cm}$ )。

上記の計算を行った結果を表-2.2に示す。表-2.2から、 $a(\text{cm})$  の値にかかわらず、 $Pe$  と  $n$  にはあるひとつの関係が存在することがわかった。この関係を図示したものが図-2.14である。水分保持特性曲線と濃度分布は、 $n$  と  $Pe$  によって式(2.27)のように関係づけが可能であることが明らかになった。

$$Pe = -13.19 + 0.77n + 0.618n^2 \quad (2.27)$$

この関係を以下のようにして確認してみた。

・豊浦砂について

$a=39.5(\text{cm})$ ，飽和度  $100.0(\%)$  における  $(D/v)=0.15(\text{cm})$  より， $Pe=av/D=263.0$  である。式(2.27)より  $n=20.5$  が求められる。これを用いて計算した水分保持特性曲線が図-2.13(a)の点線である。

・ガラスビーズGB201Mについて

$a=6.5(\text{cm})$ ，飽和度  $100.0(\%)$  における  $(D/v)=0.127(\text{cm})$  より， $Pe=av/D=47.4$  である。式(2.27)より  $n=9.5$  が求められる。これを用いて計算した水分保持

表-2.2  $Pe, n, a$  の関係

Pe	n					
	a=10cm	a=20cm	a=30cm	a=40cm	a=50cm	a=60cm
1	3.26					
2	3.67					
5	4.56	4.52	4.55	4.54	4.52	4.46
10	5.52					
20	6.89	6.90	6.87	6.87	6.90	6.89
40	8.92					
60	10.55					
80	11.90	11.90	11.88	11.88	11.88	11.88
120	14.25					
160	16.78					
200	18.01					
250	19.85					
300	21.73	21.78	21.72	21.75	21.82	21.66
500	27.76					
1000	40.00					

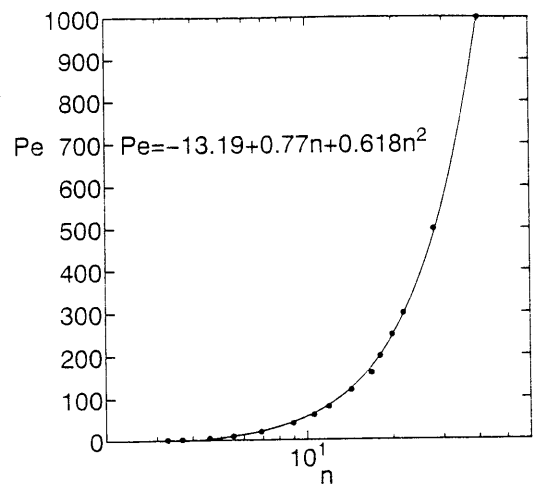


図-2.14  $Pe$  と  $n$  の関係

## 2.5 むすび

特性曲線が図-2.13(c)の点線である。上記の点線は実際の水分保持特性を良く再現していることがわかる。これらのことより、カラム試験の結果に基づく推定法以外に、水分保持特性曲線のみから任意の飽和度・実流速における分散係数を推定する有用な方法が図-2.15のように提案できる。

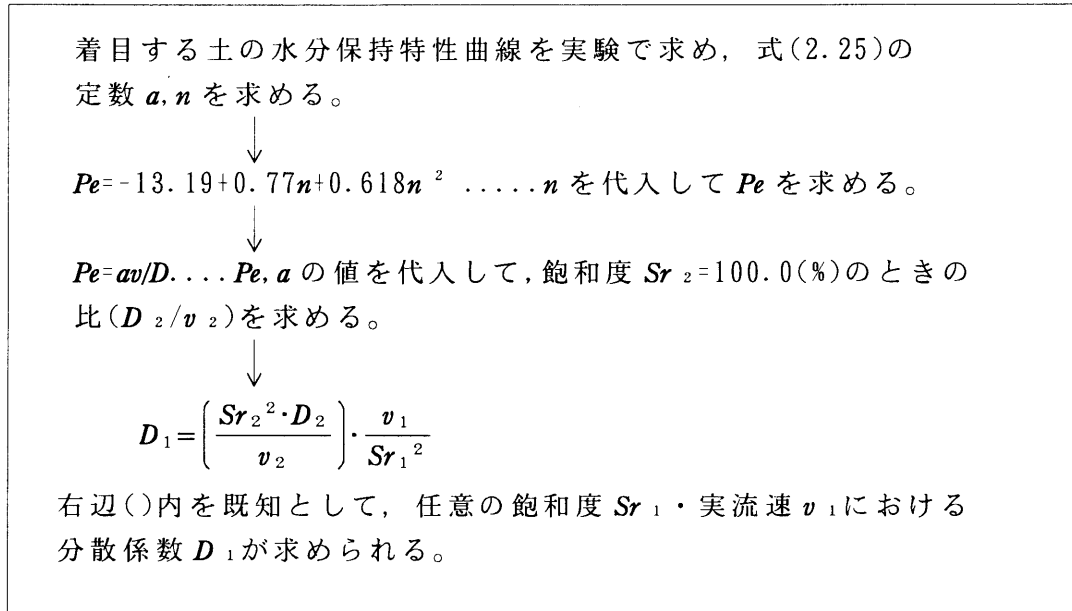


図-2.15 水分保持特性曲線に基づく分散係数の推定法

## 2.5 むすび

本章は飽和度・実流速・土の間隙構造から分散係数を算出できる式を提案することを目的に、空気吸引不飽和カラム実験等を行い、これらの実験結果をもとに考察を行ったものである。得られた主要な知見は次の通りである。

- ①ダルシー流速一定条件下における飽和度と分散係数の間には、図-2.7, 2-8のように、低飽和度ほど分散係数が大きくなる関係があることがわかった。
- ②カラム内の同位置における分散した溶質の質量が、飽和度によらず等しくなることがわかった。このことに着目し、飽和度・実流速と分散現象を関連づける有用な関係式を提案した。
- ③飽和状態における溶質の濃度分布と水分保持特性曲線の形状をある条件下において比較した結果、4つの試料のうち3つの試料でほぼ一致した。このことから、土の間隙構造は水分保持特性曲線とともに濃度分布の大きな要因であり、分散現象を間隙構造と関連づけて考えることへの大きな可能性があることがわかった。

#### 参考文献

- ④③の結果から van Genuchten<sup>13)</sup>の水分保持特性曲線モデル式と移流拡散方程式の関係を見だし、これをもとに水分保持特性曲線から任意の飽和度・実流速における分散係数を推定する方法を図-2.15に提案した。

#### 参考文献

- 1) D.F.Yule and W.R.Gardner: Longitudinal and transverse dispersion coefficients in unsaturated plainfield sand, Water Resour. Res., Vol.14, No.4, pp.582~588, 1978.
- 2) F.De Smedt and P.J.Wierenga: Solute transfer through columns of glass beads, Water Resour. Res., Vol.20, No.2, pp.225~232, 1984.
- 3) 小谷智人・矢野友久: 定常法による不飽和土壌の塩の分散係数測定について, 鳥取大学砂丘研報, Vol.27, pp.1~7, 1988.
- 4) Ralph R.Rumer, Jr.: Longitudinal dispersion in steady and unsteady flow, Proc. ASCE, Vol.88(HY4), pp.147~171, 1962.
- 5) 佐藤邦明・村岡浩爾: 不飽和浸透流における溶質分散係数の測定, 土と基礎, Vol.33, No.2, Ser.No.325, pp.45~50, 1985.
- 6) 棚橋秀行・佐藤健・湯浅晶・宇野尚雄: 空気吸引カラムを用いた不飽和砂層中の溶質の分散現象, 土木学会論文集, No.511/Ⅲ-30, pp.127~134, 1995.
- 7) 初井和朗: 地下水数値計算法(10), 2-1. 物質輸送解析の基礎, 地下水学会誌, 第33巻, pp.115~122, 1991.
- 8) キンツェルバッハ W.(上田年比古 監訳): パソコンによる地下水解析, 森北出版, pp.160~176, 1990.
- 9) 平岡正勝・田中幹也: 移動現象論, 朝倉書店, pp.1~10, 1971.
- 10) L.F.konikow and D.B.Grove: Derivation of equations describing solute transport in ground water, U.S. Geological Survey Water Resources Investigations, pp.77~19, 1977.
- 11) American public health association: American water works association and water environment federation(1992).Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th edition, 4.8, 4.80.
- 12) T.Sato, H.Tanahashi, A.Yuasa and T.Uno: Adsorption and dispersion characteristics within unsaturated zone, Proc. of 1st Int. Conf.on Unsaturated Soils, pp.561~566, 1995.
- 13) M.Th.van Genuchten: A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soil, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol.144, pp.892~898, 1980.

## 第3章

# Two-Regionモデルによる砂層中の溶質の輸送構造

### 3.1 はじめに

本章ではTwo-Regionモデルを用い、fittingによるパラメータの推定の方法と問題点について検討する。Two-Regionモデルは主に団粒土粒子内部への拡散による tailing現象を説明するものであり、本研究で用いた豊浦砂のような砂試料にはふつう用いられない。第2章において、従来の1次元移流拡散方程式を用いて分散現象のかなり満足できる説明が可能であったことから、砂試料にTwo-Regionモデルは必要ないようにも思われる。しかし、Two-Regionモデルにはまだ不透明な点があるため、これを解明するためには複雑な団粒構造を持つ土試料よりも、むしろ構造が簡素な砂試料の方がよいのではないかと考えた。また、tailing現象は吸着性の物質に顕著であるため、本章では第2章では取り扱わなかった吸着性物質  $NH_4^+$  の破過曲線についても考察する。

### 3.2 Two-Regionモデルについて

従来の移流拡散式ではtailing現象を説明できない<sup>1)</sup>。そこでvan Genuchtenらは土中水を可動水と不動水に区分し、次式で表現するCoats and Smith<sup>2)</sup>のモデルに着目した。

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - v_m \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (3.1)$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (3.2)$$

ここで、各量の下付添字のm:可動水, im:不動水,

$v_m (=q/\theta_m)$  :可動水の平均実流速(cm/min),  $\alpha$  :物質移動係数(1/min)。

間隙中に不動水(濃度 $C_{im}$ )と可動水(濃度 $C_m$ )が存在し、この2つに濃度差がある場合、その濃度差によって濃度の大きいほうから小さいほうへと物質の移動(mass transfer)が起こる。しかし物質移動は瞬時には行われず、不動水と可動水の濃度変化には時間的なズレがある。式(3.1), (3.2)は、このズレによってtailingを説明している。van Genuchtenらは式(3.1)に吸着反応の影響を組み込み式(3.3)を誘導した。



3.2 Two-Regionモデルについて

$$\begin{aligned} \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + f \rho_d \frac{\partial S_m}{\partial t} + (1-f) \rho_d \frac{\partial S_{im}}{\partial t} \\ = \theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.3)$$

ここで、 $\rho_d$ :土の乾燥密度(g/cm<sup>3</sup>)、 $f$ :土粒子全体に対する可動水と接している部分の質量比(-)、 $S_m$ :可動水と接している土粒子部分( $f \rho_d$ )における単位質量当たりの溶質吸着量(mg/g)、 $S_{im}$ :不動水と接している土粒子部分( $(1-f) \rho_d$ )における単位質量当たりの溶質吸着量(mg/g)。

式(3.2)にも同様に吸着反応の影響を組み込み(便宜的に式(3.2')とよぶ)、吸着量 $S$ と溶質濃度 $C$ の間にヘンリー型吸着平衡 $S=k_d \cdot C$ が成立すると仮定すれば、式(3.3)、(3.2')はそれぞれ式(3.4)、(3.5)のようになる。

$$\begin{aligned} (\theta_m + f \rho_d k_d) \frac{\partial C_m}{\partial t} + [\theta_{im} + (1-f) \rho_d k_d] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} \\ = \theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$[\theta_{im} + (1-f) \rho_d k_d] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (3.5)$$

ここに、 $k_d$ :固液分配係数(solid-liquid distribution coefficient, l/g)。式(3.4)、(3.5)がTwo-Regionモデルの基礎式である。式(3.4)、(3.5)における土・水系の各領域間の物質移動と吸着反応を図-3.1に示す。図中 $\phi = \theta_m / \theta$ は土中水全体に対する可動水の存在比である。不飽和の場合は空気も存在するが、溶質の流れ・吸着反応には無関係と考えている。可動水と不動水の濃度差によって物質移動が

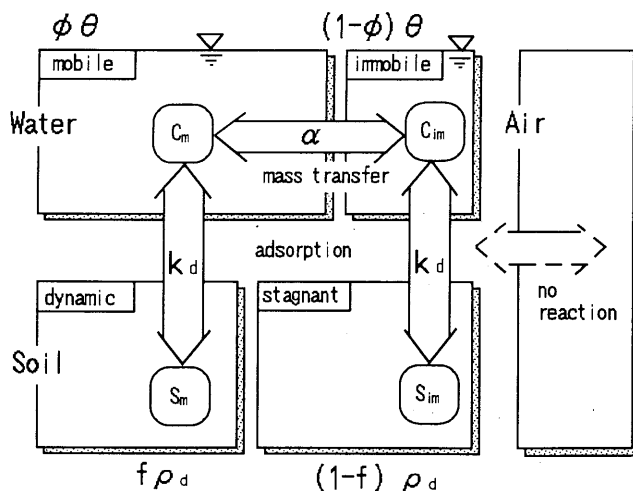


図-3.1 Two-Regionモデルにおける土・水系各領域間の物質移動と吸着反応

起こり、それぞれの領域の水に接する土粒子部分に溶質が吸着するという基本構造になっている。

### 3.3 fittingによるパラメータの推定法<sup>3)</sup>

式(3.4), (3.5)で特徴づけられるTwo-Regionモデルを実地盤における吸着性溶質移動に応用するには、モデルに含まれる  $D, k_d, f, \alpha, \theta_m, \theta_{im}$  の各パラメータを予め決める必要がある。しかしながら、 $D, k_d$  以外のパラメータの効果的な決め方は提案されておらず、カラム実験で得られる破過曲線とTwo-Regionモデルの計算結果をfittingさせながら決める以外に方法はない。パラメータ推定に役立つように、van Genuchtenらは式(3.6)~(3.9)の4つの無次元量を定義するとともに、 $c_m = C_m/C_0, c_{im} = C_{im}/C_0$  ( $C_0$ : 原水濃度),  $Z=z/L, T=v_0t/L$  として溶質濃度 ( $C_m, C_{im}$ ), 距離 ( $z$ ), 時間 ( $t$ ) も無次元化し、一次元カラムに対する式(3.4), (3.5)の解析解を誘導した。

$$\alpha^* (\text{スタントン数}) = \frac{\alpha L}{v_0} \quad (3.6)$$

$$\beta (\text{吸着平衡時の溶質の可動領域存在率}) = \frac{\theta_m + \rho_d f k_d}{\theta + \rho_d k_d} \quad (3.7)$$

$$Pe (\text{ペクレ数}) = \frac{v_m L}{D} \quad (3.8)$$

$$R (\text{遅延係数}) = 1 + \frac{\rho_d k_d}{\theta} \quad (3.9)$$

解析解を誘導する過程や解の詳細な形は、van Genuchtenらの文献<sup>4)</sup>に詳述されている。式(3.6)~(3.9)の無次元パラメータ ( $\alpha^*, \beta, Pe, R$ ) とカラム長  $Z=1$  を既知量として与えると、相対濃度 ( $c_m, c_{im}$ ) が無次元時間 ( $T$ ) の関数として得られる。流出するのは可動水であるから、解析解による相対濃度  $c_m$  とカラム実験で得られる破過曲線をfittingし、4つの無次元パラメータを推定する。パラメータの推定は式(3.10)に示す目的関数を考え、Two-Regionモデルによる計算相対濃度 ( $c_m^{TR}$ ) とカラム実験での実測相対濃度 ( $c_m^{ob}$ ) の誤差の自乗和、 $F$  を最小にするパラメータの組み合わせを探索した。

$$F(\alpha^*, \beta, Pe, R) = \sum_{i=1}^n \left\{ f_i(\alpha^*, \beta, Pe, R) \right\}^2 \quad (3.10)$$

$$f_i(\alpha^*, \beta, Pe, R) = c_{mi}^{ob} - c_{mi}^{TR} \quad (3.11)$$

ここで、 $n$ : fittingに用いる破過曲線上の実測値の個数、 $i$ : 実測値の番号。  
式(3.10)の  $f_i$  を  $F$  の最小値を与えるパラメータ値に近い値、

$x_k = (\alpha^*_k, \beta_k, Pe_k, R_k)^T$  の近傍で一次項までTaylor展開すると、

$$f_i(x_k + \Delta x_k) = f_i(x_k) + J(x_k) \Delta x_k \quad (3.12)$$

3.3 fittingによるパラメータの推定法

が得られる。ここで、上付き添字  $T$  は転置行列を示し、 $J(\mathbf{x}_k)$  は、 $f_i$  に関するヤコビアン行列で、

$$J(\mathbf{x}_k) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial \alpha^*_k} & \frac{\partial f_1}{\partial \beta_k} & \frac{\partial f_1}{\partial Pe_k} & \frac{\partial f_1}{\partial R_k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial \alpha^*_k} & \frac{\partial f_n}{\partial \beta_k} & \frac{\partial f_n}{\partial Pe_k} & \frac{\partial f_n}{\partial R_k} \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

である。式(3.12)を考慮して、目的関数  $F$  を近似すれば、

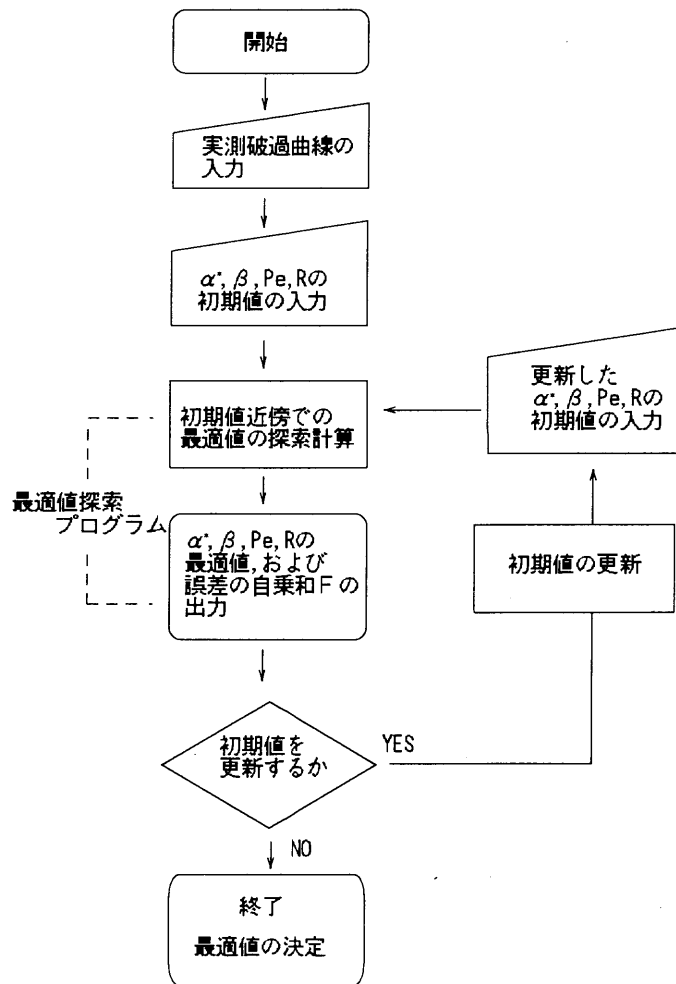


図-3.2 最適値の探索手順  
(点線部分は計算機, その他は手作業)

### 3.3 fittingによるパラメータの推定法

$$F(\mathbf{x}_k + \Delta \mathbf{x}_k) \cong f^T(\mathbf{x}_k) f(\mathbf{x}_k) + 2f^T(\mathbf{x}_k) J(\mathbf{x}_k) \Delta \mathbf{x}_k + \Delta \mathbf{x}_k^T J(\mathbf{x}_k)^T J(\mathbf{x}_k) \Delta \mathbf{x}_k \quad (3.14)$$

となる。したがって、式(3.14)を $\Delta \mathbf{x}_k$ に関して微分すると、極小化条件式として式(3.15)のような連立一次方程式が得られる。

$$J(\mathbf{x}_k)^T J(\mathbf{x}_k) \Delta \mathbf{x}_k = -J(\mathbf{x}_k)^T f(\mathbf{x}_k) \quad (3.15)$$

式(3.15)を解いて $\Delta \mathbf{x}_k$ を求め、仮定した初期パラメータ値に $\Delta \mathbf{x}_k$ を加えてより近似度の高いパラメータ値を探索する。パラメータ推定の具体的計算は、まず初期パラメータ $\mathbf{x}_{k0} = (\alpha^*, \beta_0, Pe_0, R_0)^T$ を仮定するとともに、式(3.13)のヤコビアン行列を式(3.16)の前進差分によって算定した。

$$J(\mathbf{x}_k) = \{c_{mi}^{TR}(\mathbf{x}_k + h) - c_{mi}^{TR}(\mathbf{x}_k)\} / h \quad (3.16)$$

式(3.14)の連立一次方程式を解いて、 $\Delta \mathbf{x}_k$ を算定した。 $h$ はいずれも $2^{-10}$ を用いた。

パラメータ探索の手順を図-3.2に示す。初期値を入力し、その付近での最適値を上記の計算によって探索する。最適値は初期値によって異なる値になるため、初期値を更新し、再入力してそのつど最適値を求め、誤差の自乗和 $F$ が最も小さいものを最終的に最適値として決定する。初期値の更新の方法はこの最適値を得るまでの作業効率に影響する。初期値の更新の手順を実験EX. 21の $NH_4^+$ の破過曲線に対するfittingを例にとりて図-3.3に示す。

STEP1では $\beta$ の値を0.1~0.9まで変動させて初期値を入力し、これに対する最適値を出力する。 $\beta$ は式(3.7)に示したように吸着平衡時における可動水中及び可動水に接する土粒子表面に吸着して存在している溶質の存在率であり、ゼロから1までの間の値である。出力された最適値のうち、誤差の自乗和 $F$ が最小になった組合せをSTEP1での最も良い初期値として更新する。STEP2では、STEP1で更新した初期値のうち、 $Pe$ を変動させて入力しこれに対する最適値を出力する。出力された最適値のうち、 $F$ が最小になった組合せをSTEP2での最も良い初期値として更新する。入力した $Pe$ の値とほぼ同じ値が出力されてくる傾向が、他の実験の破過曲線に対するfitting全てにおいてもみられた。STEP3では、STEP2で更新した初期値を入力し、出力された最適値を再び初期値として入力する繰り返し計算を行う。初期値と最適値が同じになったところで計算を終了し、それまでに出力された最適値の中で最も $F$ が小さいこの組合せを最適値として決定した。図-3.3に示したパラメータ推定時における初期値の更新手順において、 $\beta, Pe$ の変動についての応答しか検討していないのは、 $\alpha^*, R$ の初期値の変動があまり出力に影響を与えなかったためである。

本章において新たに行った飽和カラム試験の実験条件を表-3.1に示す。上記の手順で推定されたパラメータの値を表-3.2に示す。実測破過曲線と、推定されたパラメータによって求めた計算破過曲線の比較を図-3.4(a)~(i)に示した。

3.3 fittingによるパラメータの推定法

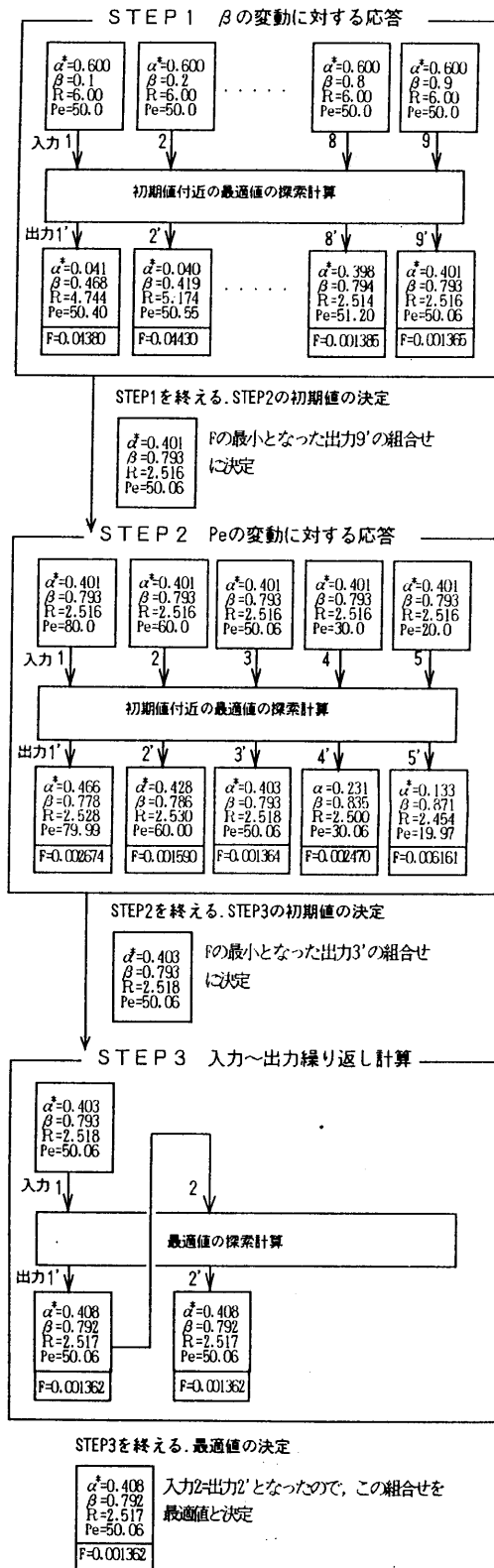


図-3.3 初期値の更新手順

( 実験EX. 21における $NH_4^+$ の破過曲線に対するfitting)

3.3 fittingによるパラメータの推定法

表-3.1 飽和カラム実験の条件

実験 No.	原水濃度 $C_0$ (mg-N/l)	飽和度 (%)	内径 (cm)	高さ $L$ (cm)	ダレシ流速 $q$ (cm/min)
EX. 20	50.0	100.0	3.0	17.0	0.0708
EX. 21	70.0				
EX. 22	100.0				

表-3.2 FITTINGによって推定された無次元パラメータ

	$Cl^-$				$NH_4^+$			
	$\alpha^*$	$\beta$	$R$	$Pe$	$\alpha^*$	$\beta$	$R$	$Pe$
EX. 1	0.174	0.900	1.419	58.98	0.361	0.732	6.631	16.34
EX. 2	0.082	0.960	1.307	35.16	0.264	0.739	5.446	13.83
EX. 3	0.125	0.936	1.231	47.00	0.647	0.707	2.943	27.00
EX. 4	0.491	0.985	1.085	105.0	0.452	0.715	3.005	91.97
EX. 5	1.450	0.902	1.328	24.01	0.901	0.939	1.897	19.99
EX. 6	0.096	0.991	1.011	39.00	0.170	0.975	1.396	175.0
EX. 20	0.007	0.496	2.377	108.0	0.539	0.635	2.680	19.80
EX. 21	0.003	0.303	4.000	88.01	0.409	0.792	2.521	50.10
EX. 22	0.006	0.246	4.932	80.00	0.224	0.781	2.440	50.50

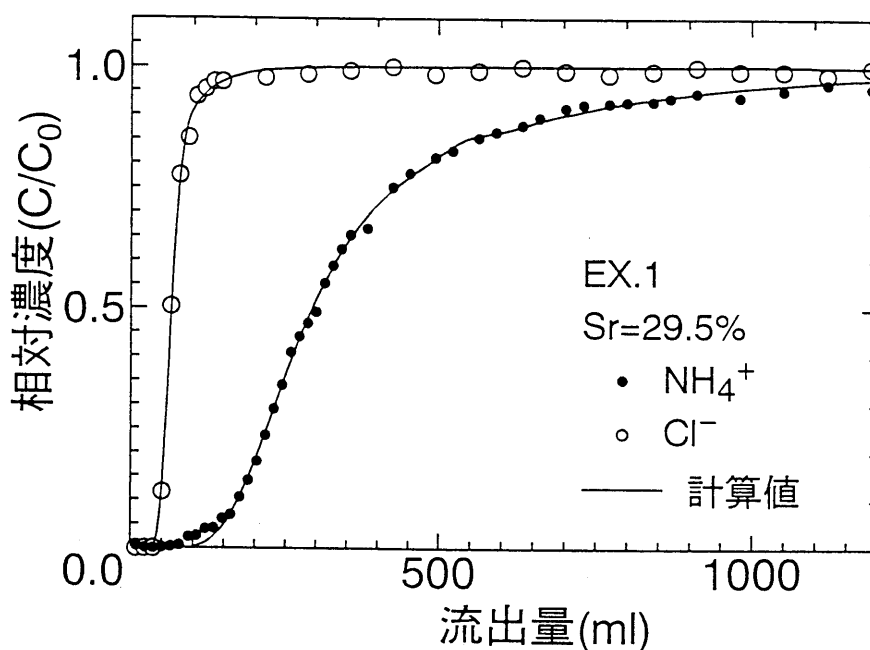


図-3.4(a)実測破過曲線と計算破過曲線の比較

3.3 fittingによるパラメータの推定法

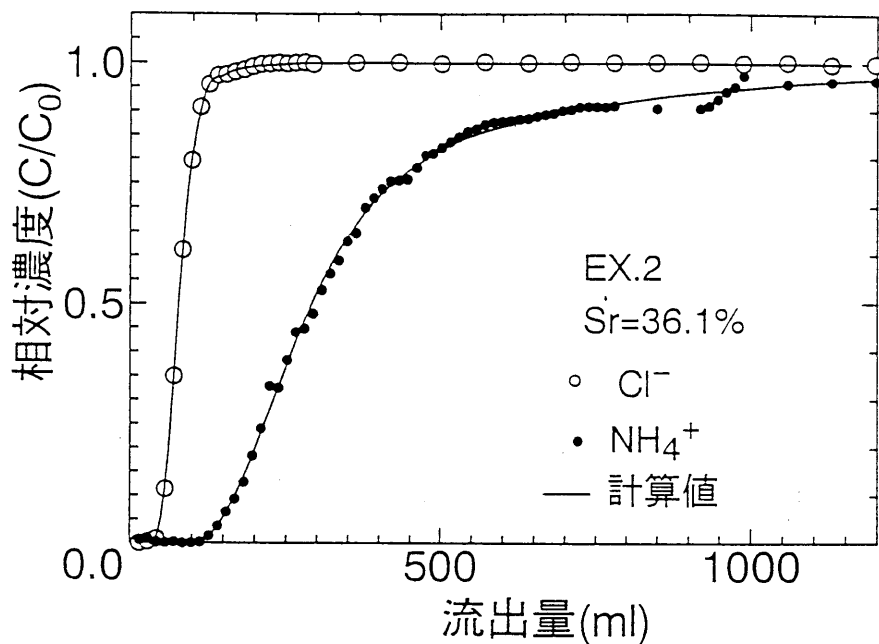


図-3.4(b)実測破過曲線と計算破過曲線の比較

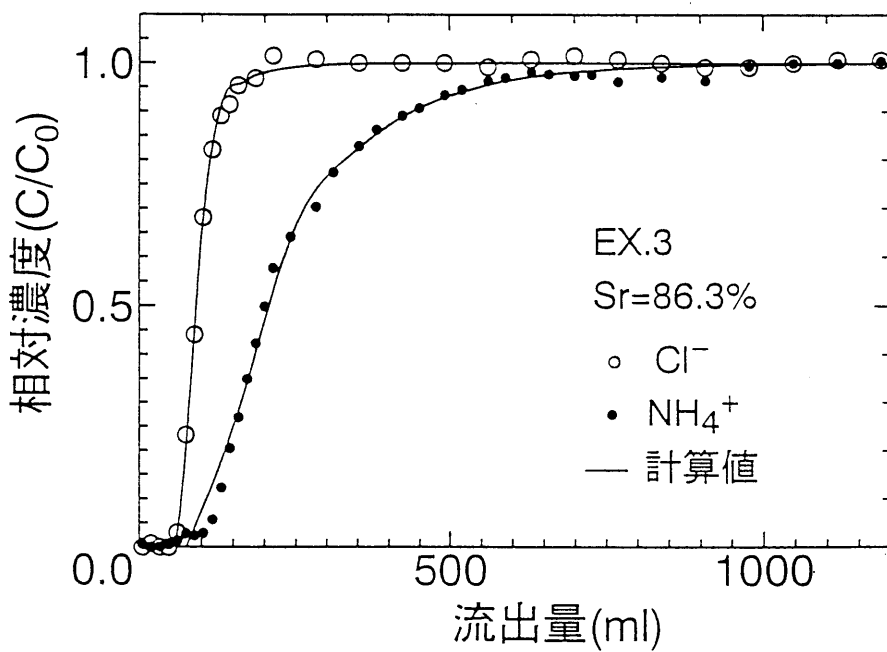


図-3.4(c)実測破過曲線と計算破過曲線の比較

3.3 fittingによるパラメータの推定法

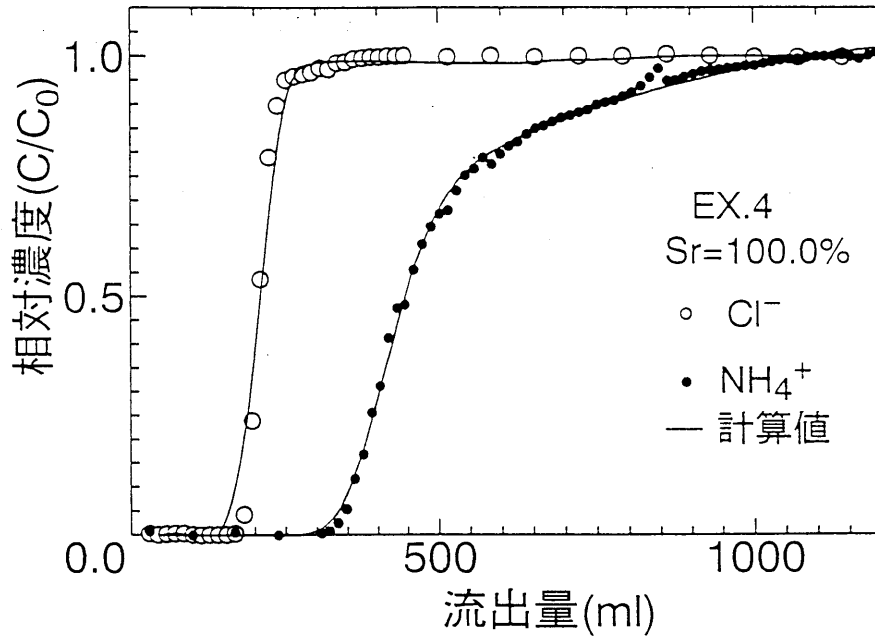


図-3.4(d)実測破過曲線と計算破過曲線の比較

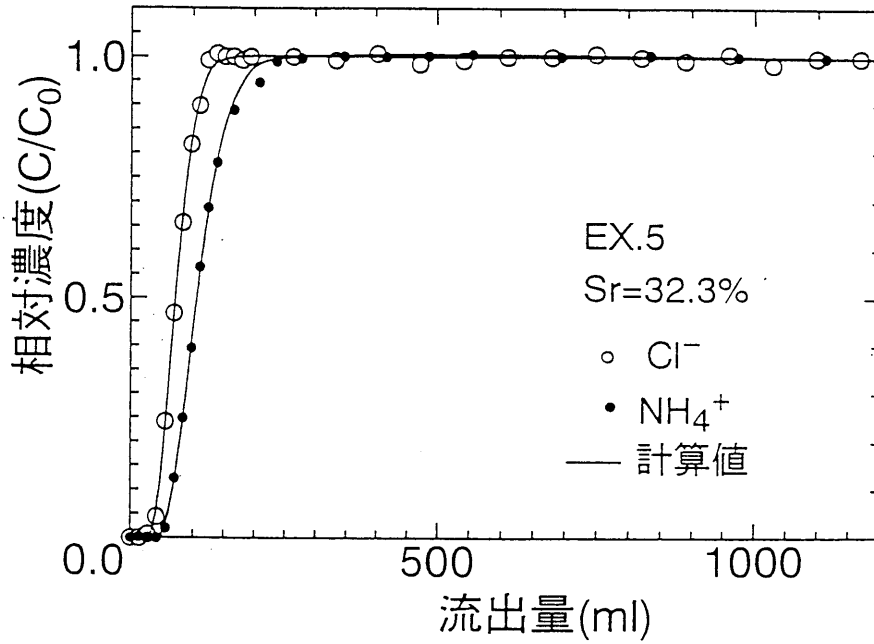


図-3.4(e)実測破過曲線と計算破過曲線の比較



3.3 fittingによるパラメータの推定法

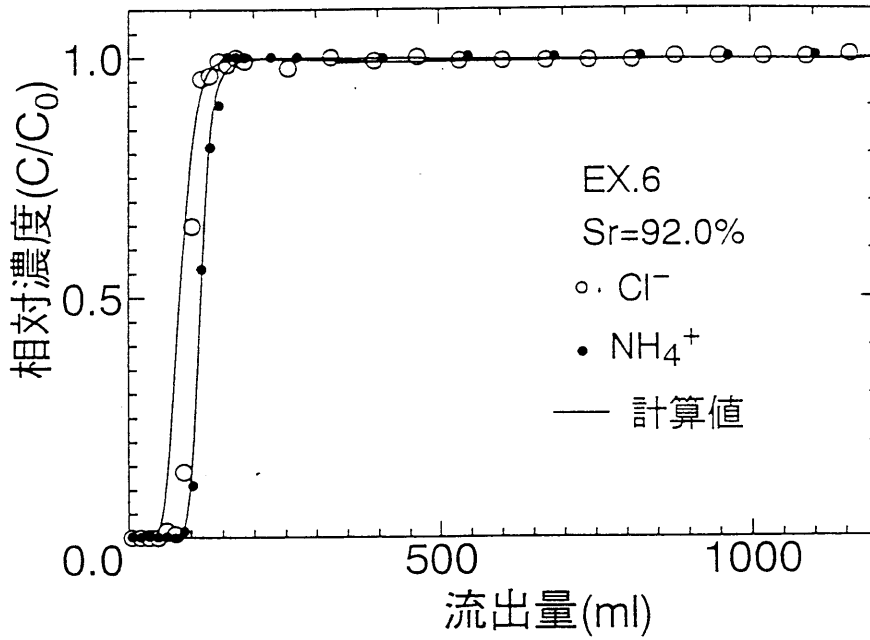


図-3.4(f)実測破過曲線と計算破過曲線の比較

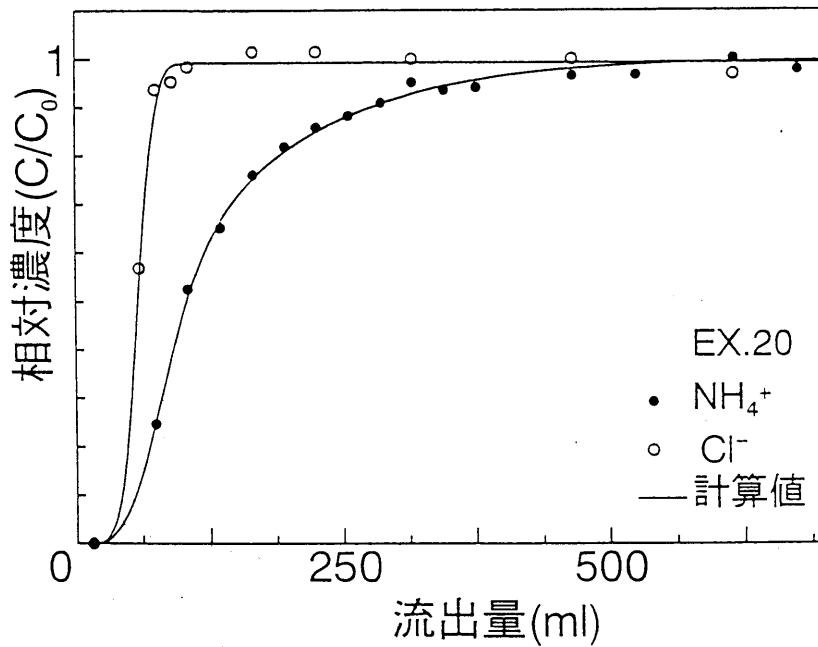


図-3.4(g)実測破過曲線と計算破過曲線の比較

3.3 fittingによるパラメータの推定法

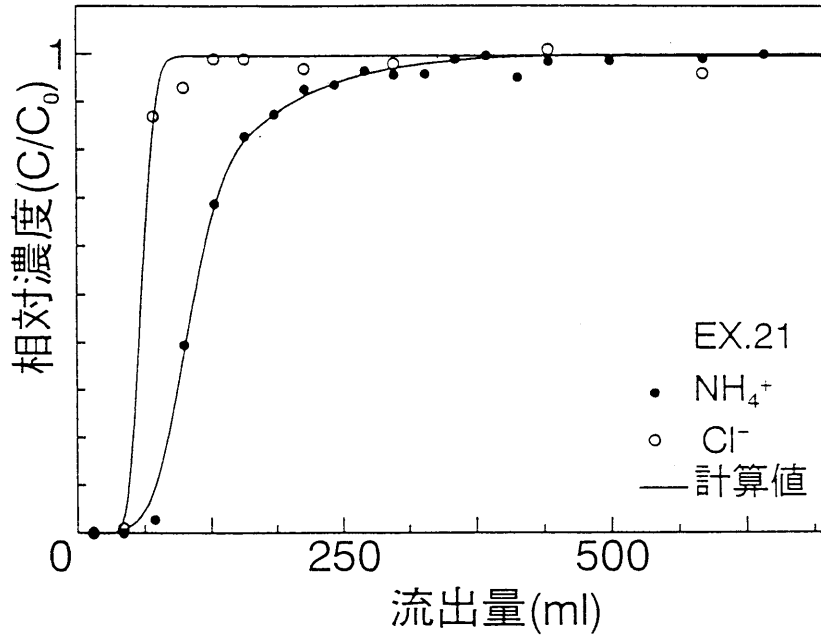


図-3.4(h)実測破過曲線と計算破過曲線の比較

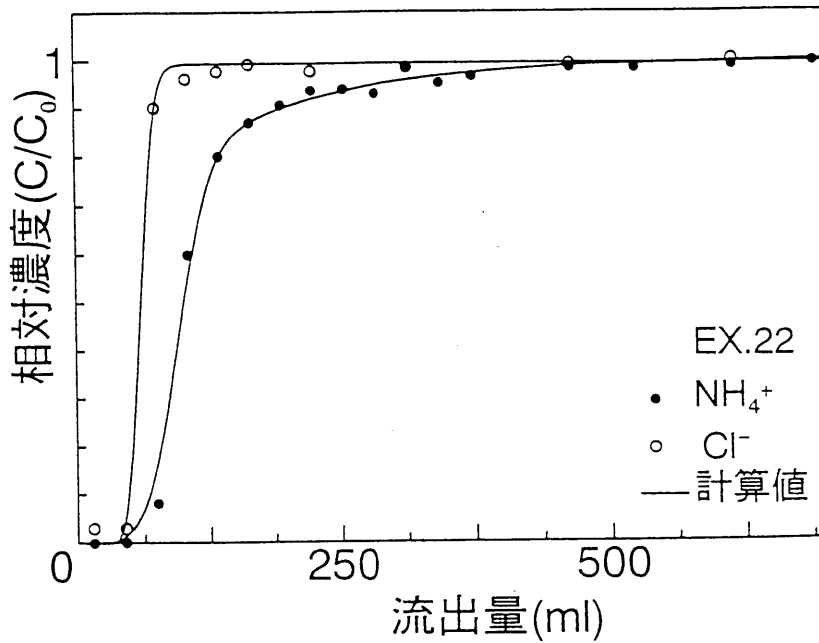


図-3.4(i)実測破過曲線と計算破過曲線の比較

### 3.4 fittingによるパラメータ推定の問題点

#### 3.4.1 領域区分に関して

ここでは実測破過曲線に対して推定されたパラメータから土中の領域区分について考察する。可動水の存在率( $\phi = \theta_m / \theta$ )や、土の可動水と接している部分の質量分率( $f$ )は、Two-Regionモデルでは式(3.7)のように領域区分係数 $\beta$ を介して計算に反映されている。 $\beta$ から、流れ場の状態を示す $\phi$ や $f$ を考えることは土中水の運動を考える上からも興味深い。本研究の実験EX.6に対するfittingより推定された $Cl^-$ と $NH_4^+$ の $\beta$ を参考に、 $\phi$ や $f$ についての考え方を、図-3.5にまとめた。実験EX.6を選んだのは、本来は $Cl^-$ 非吸着性物質なので $k_d = 0$ 、すなわち $R = 1.0$ であるべきであり、これに最も実験EX.6で推定された $R$ が近かったためである。

上記のように $Cl^-$ は非吸着性物質であり $k_d = 0$ であるので、 $Cl^-$ の破過曲線について推定された $\beta$ は、 $\beta = \theta_m / \theta \equiv \phi$ となる。すなわち $\beta$ が $\phi$ になるわけである。ここで、 $f$ と $\phi$ の関係に何の仮定も設けなければ $f$ の項が消えてしまうので、得られる情報は $\phi$ だけである。これが①の場合である。②は $f$ が $\phi$ と同じであると仮定をした場合である。吸着性物質の $NH_4^+$ の破過曲線に対して推定された $\beta$ の値からは、何の仮定もなしに $f$ も $\phi$ も求めることができない。これが③の場合である。④は②と同様に、 $f$ が $\phi$ と同じであると仮定をした場合( $Cl^-$ とは無関係に)である。この場合には、以下の式変形により、 $NH_4^+$ の $\beta$ のみから $f$ が決定でき

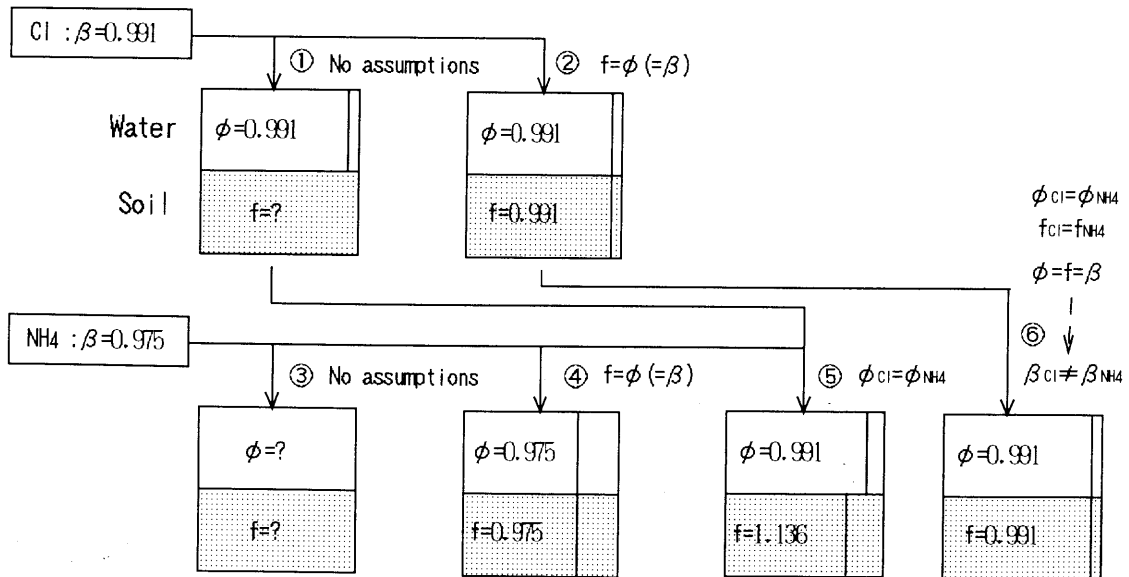


図-3.5  $f, \phi$  の考え方 (EX.6の場合)

る。式(3.7)において $f=\theta_m/\theta$ とすると、

$$\beta = \frac{\theta_m}{\theta} \frac{1 + \frac{\rho_d}{\theta_m} \left( \frac{\theta_m}{\theta} \right) k_d}{1 + \frac{\rho_d}{\theta} k_d} = f = \phi \quad (3.17)$$

つまり $\phi=f$ とすると、 $\beta=f=\phi$ になってしまうわけである。ただし、その場合、 $\phi$ は $Cl^-$ とは共通しなくなる。可動水の存在率 $\phi$ は、土中水の流速や土の間隙構造、あるいはサクションといった力学的な要因によって決まるはずで、 $Cl^-$ も $NH_4^+$ も土中水に溶解しているという点で流れの形態に相違はない。したがって、 $Cl^-$ の $\phi$ も、 $NH_4^+$ の $\phi$ も同じ値でなくてはならない。こうして考えるのが⑤の場合である。 $Cl^-$ の $\phi=0.991$ を $NH_4^+$ の $\phi$ とする。 $\beta$ の定義式に $\phi=0.991$ 、 $\theta=0.382$ (実測値)、 $\theta_m=\theta\phi$ 、 $\rho_d=1.55g/cm^3$ (実測値)、 $k_d=0.00098l/g$ (推定値)をそれぞれ代入すると $f=1.136$ が求まる。 $f$ の値はゼロから1までの値となるはずで、この値は物理的におかしい。⑥は②での領域区分が $NH_4^+$ でも同じであるとする考え方である。しかし、 $\phi=f$ とすると式(19)のようになり、 $Cl^-$ の $\beta$ と $NH_4^+$ の $\beta$ が同じであるべきなのに対して $Cl^-$ の $\beta=0.991$ 、 $NH_4^+$ の $\beta=0.975$ であるため、計算上の矛盾が生ずる。

先述の通り、 $f$ の値はゼロから1までの値となるはずなのに1を超える値が求められる場合があるが、⑤の解釈の仕方が方法論的には最も良い。 $NH_4^+$ の $f$ と①の $Cl^-$ の $f$ が共通であるとすれば、 $Cl^-$ と $NH_4^+$ で $f$ も $\phi$ も共通になる。 $Cl^-$ と $NH_4^+$ は同じ土中水に溶解し、同じ流れの形態をしているのであるから、このように解釈するのが最も良いと考える。

### 3.4.2 その他のパラメータに関して

推定された物質移動係数 $\alpha^*$ の値は、実験によって異なる値に推定され、同一実験の $Cl^-$ と $NH_4^+$ でも異なる値となっている。ペクレ数 $Pe$ についても同様である。また、本来 $Cl^-$ の遅延係数は $R=1$ であるべきなのに必ずしもそういった推定値にはなっていない。このようにfittingで推定されたパラメータと実験条件の間に関連性がないのは次のようなことに起因していると考えられる。ある一つの破過曲線を完全に再現できる最適値の組み合わせはたった一つしかないと考えられるが、その破過曲線に類似した形状しか再現できないパラメータの組み合わせは無数に存在する。ということは、実験におけるデータに含まれる誤差によって破過曲線の形状が少し変われば、それによって求められるパラメータの値も変わってしまう、実験条件に必ずしも一致しないものになる。つまり、Two-Regionモデルでは実験のデータの精度が良くないと、求められたパラメータは実験条件と一致せず、少しの破過曲線のズレでパラメータがかなりかわってしまうのである。このことを他の研究例を参考にしつつ次節で確認した。

3.4 fittingによるパラメータ推定の問題点

3.4.3 パラメータ間の相互依存性

Fittingによるモデルパラメータ推定を行っているものの1つとして P.Nkedi-kizza et al.<sup>5)</sup>による研究に着目する。表-3.3にその実験条件(同表の Aggregate Diameterの欄において, 例えば0.5-1は0.5~1.0mmの意), 表-3.4に推定されたパラメータを示す。彼らは, 表-3.4のパラメータは95%の信頼性があると述べているが, 大きくスタントン数(表-3.4では $\omega$ )の値がばらついている。

(a)全パラメータの推定

このばらつきの原因が先述のことによるものなのかを明らかにするために, 彼らの実験で得られた破過曲線について, 複数の組み合わせのパラメータを新たに推定し, これらによって再現される破過曲線の違いを見た。パラメータは図-3.3に示したのと同様の方法で推定した。

表-3.3 P.Nkedi-kizza et al.<sup>5)</sup>の実験条件

Soil Column Data for Various Displacements Through the Ione Oxisol at pH 7						
Experiment Number	Aggregate Diameter, mm	Solution Concentration, <i>N</i>	Bulk Density $\rho$ , g cm <sup>-3</sup>	Water Content $\theta$ , cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Flux <i>q</i> , cm h <sup>-1</sup>	Pulse <i>T</i> <sub>1</sub> Pore Volume
<i>Column 1</i>						
1	0.5-1	0.1	1.238	0.579	0.254	0.376
2	0.5-1	0.01	1.238	0.579	0.254	0.510
3	0.5-1	0.001	1.238	0.579	0.256	0.555
4	0.5-1	0.1	1.238	0.579	3.413	0.501
5	0.5-1	0.01	1.238	0.579	3.107	0.422
6	0.5-1	0.001	1.238	0.579	0.079	0.461
<i>Column 2</i>						
7	1-2	0.1	1.249	0.576	0.254	0.349
8	1-2	0.01	1.249	0.576	0.254	0.502
9	1-2	0.001	1.249	0.576	0.256	0.474
10	1-2	0.01	1.249	0.576	3.418	0.357
11	1-2	0.001	1.249	0.576	3.405	0.470

表-3.4 P.Nkedi-kizza et al.<sup>5)</sup>の推定したパラメータ

Experiment Number	Curve-Fitted Dimensionless Parameter Values Using Model II							
	<i>P</i>		<i>R</i>		$\beta$		$\omega$	
	<sup>36</sup> Cl	<sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	<sup>36</sup> Cl	<sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	<sup>36</sup> Cl	<sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	<sup>36</sup> Cl	<sup>3</sup> H <sub>2</sub> O
1	3.6 ± 0.2	4.6 ± 0.3	1.072 ± 0.022	1.096 ± 0.014	0.901 ± 0.003	0.917 ± 0.004	1.089 ± 0.046	0.917 ± 0.039
2	3.7 ± 0.1	4.7 ± 0.3	1.135 ± 0.017	1.204 ± 0.016	0.905 ± 0.001	0.893 ± 0.058	0.916 ± 0.060	0.885 ± 0.666
3	4.4 ± 0.8	3.1 ± 0.2	0.993 ± 0.025	1.123 ± 0.036	0.672 ± 0.145	0.900 ± 0.004	2.008 ± 1.010	0.773 ± 0.827
4	9.1 ± 2.7	9.5 ± 3.3	1.293 ± 0.026	1.269 ± 0.046	0.712 ± 0.229	0.835 ± 0.013	2.646 ± 2.470	1.781 ± 4.149
5	6.9 ± 0.1	5.1 ± 0.8	1.063 ± 0.041	1.077 ± 0.037	0.578 ± 0.018	0.650 ± 0.042	0.669 ± 0.064	0.510 ± 0.134
6	10.1 ± 1.1	8.1 ± 1.1	1.111 ± 0.028	1.186 ± 0.037	0.596 ± 0.020	0.608 ± 0.026	0.619 ± 0.072	0.611 ± 0.100
7	7.3 ± 1.0	6.8 ± 0.7	1.268 ± 0.049	1.187 ± 0.035	0.650 ± 0.033	0.749 ± 0.034	0.490 ± 0.115	0.362 ± 0.120
8	14.4 ± 1.4	13.2 ± 1.4	1.495 ± 0.041	1.319 ± 0.018	0.781 ± 0.003	0.955 ± 0.003	2.128 ± 1.059	0.955 ± 0.049
9	9.3 ± 1.7	7.7 ± 1.5	1.128 ± 0.128	1.144 ± 0.139	0.644 ± 0.060	0.706 ± 0.071	0.307 ± 0.115	0.249 ± 0.135
10	21.3 ± 4.1	18.9 ± 1.3	0.946 ± 0.061	0.912 ± 0.042	0.612 ± 0.034	0.688 ± 0.027	0.446 ± 0.087	0.308 ± 0.041
11	10.8 ± 0.7	10.2 ± 1.8	1.021 ± 0.086	0.813 ± 0.085	0.554 ± 0.043	0.718 ± 0.066	0.309 ± 0.033	0.211 ± 0.089

3.4 fittingによるパラメータ推定の問題点

(b)スタントン数( $\alpha^*$ )のみの推定

スタントン数( $\alpha^*$ )と吸着平衡時における可動水中の溶質の存在割合( $\beta$ )の持つTwo-Regionモデルにおける関係を検討した。パラメータの推定法を図-3.6に示す。遅延係数( $R$ )とペクレ数( $Pe$ )については推定された値(表-3.4)に決定し、既知量としてfitting計算に用いた。 $\beta$ に関しては、0.5~0.975まで20通り変動させ固定値として与えて推定を行い $\alpha^*$ の最適値を得た。その結果得られた $\alpha^*$ と $\beta$ の値より両パラメータの相互依存性を調べた。

(a)の結果

パラメータを4つともfitting計算により求めた結果、自乗誤差の少しの違いで、特にスタントン数( $\alpha^*$ )が大きく変わっていること、また、遅延係数( $R$ )、ペクレ数( $Pe$ )についてはほとんど変わっていないということが、表-3.5(a)~(d)におけるそれぞれのCASE1~CASE3より確認された(表中のEXP.は表-3.3に示した実験条件と対応している)。しかも、この計算作業により求めたCASE1~CASE3のパラメータによる破過曲線を描き、文献に掲載された実測値と重ね合わせてみると、かなり類似した破過曲線が描けることが図-3.7(a)~(d)からわかった。これらのことから、Two-Regionモデルのパラメータは少しの破過曲線のズレで値がかなり変わってしまうことが確認できた。また、最も値が変わるのがスタントン数( $\alpha^*$ )であるということもわかった。

(b)の結果

推定計算結果より、EXP.1~3のスタントン数( $\alpha^*$ )と吸着平衡時における可動水中の溶質の存在割合( $\beta$ )の最適値の関係を図-3.8(a)~(c)に示した。このように $\alpha^*$ と $\beta$ のfittingによる組み合わせは無限に存在することが分かる。また、これらの図すべてにおいて、 $\beta$ が大きくなるほど $\alpha^*$ が小さくなるという共通した関係があることがわかる。 $\alpha^*$ と $\beta$ の関係線上の任意の点、POINT1、POINT2における各値を用いて破過曲線を描いた結果を図-3.9(a)~(c)に示す。これより、どの組み合わせを用いても実測値を良く再現した破過曲線が描けることが確認できた。

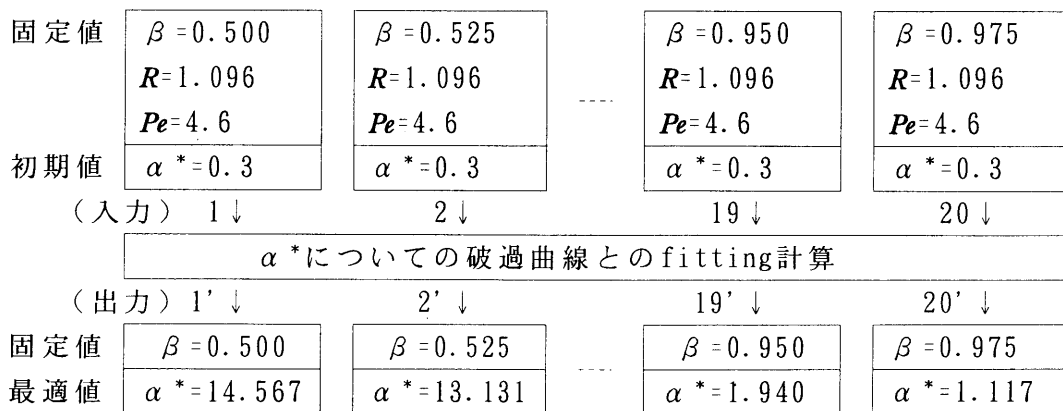


図-3.6  $\alpha^*$ と $\beta$ の関係を調べる作業手順

3.4 fittingによるパラメータ推定の問題点

表-3.5(a) 実験条件と推定されたパラメータ

EXP. 1	Aggregate Diameter mm	Sollutions Concentration N	Bulk Destiny $\rho$ g/cm <sup>3</sup>	Water Content $\theta$ cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	Flux q cm/h	Pulse T <sub>1</sub> Pore Volume
<sup>36</sup> CL	0.5~1.0	0.1	1.238	0.579	0.254	0.376

	文献の最適値	CASE1	CASE2	CASE3
$\alpha^*$	1.089 ± 0.046	1.092	1.848	0.095
$\beta$	0.901 ± 0.003	0.975	0.984	0.995
$R$	1.072 ± 0.022	1.049	1.046	1.084
$Pe$	3.6 ± 0.2	4.312	4.276	3.600
誤差	--	0.00119812	0.00940218	0.01910815

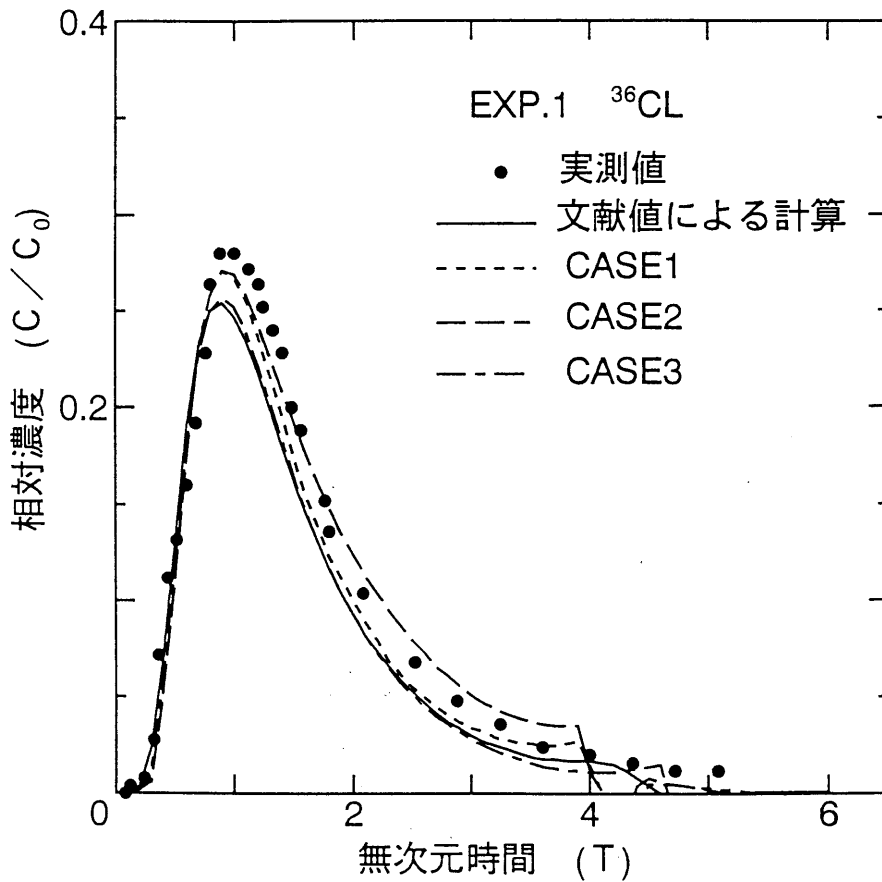


図-3.7(a) 全パラメータ推定による破過曲線

3.4 fittingによるパラメータ推定の問題点

表-3.5(b) 実験条件と推定されたパラメータ

EXP. 2	Aggregate Diameter mm	Sollutions Concentration N	Bulk Destiny $\rho$ g/cm <sup>3</sup>	Water Content $\theta$ cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	Pulse T <sub>1</sub> Flux q cm/h	Pore Volume
<sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	0.5~1.0	0.01	1.238	0.579	0.254	0.510

	文献の最適値	CASE1	CASE2	CASE3
$\alpha^*$	0.885 ± 0.666	3.510	0.648	0.633
$\beta$	0.893 ± 0.058	0.735	0.933	0.906
$R$	1.204 ± 0.016	1.234	1.229	1.241
$Pe$	4.7 ± 0.3	5.119	4.671	4.677
誤差	-	0.00177476	0.00247190	0.00321580

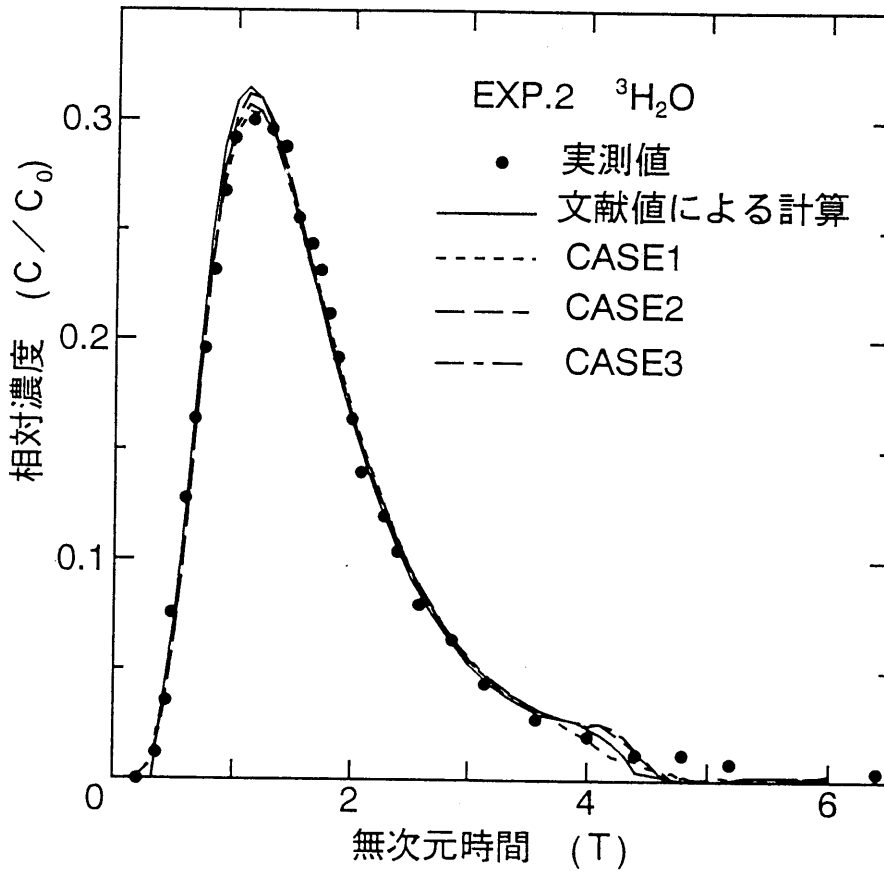


図-3.7(b) 全パラメータ推定による破過曲線



3.4 fittingによるパラメータ推定の問題点

表-3.5(c) 実験条件と推定されたパラメータ

EXP. 3	Aggregate Diameter mm	Sollutions Concentration N	Bulk Destiny $\rho, \text{g/cm}^3$	Water Content $\theta$ $\text{cm}^3/\text{cm}^3$	Pulse $T_1$ Flux q cm/h	Pore Volume
$^{36}\text{Cl}$	0.5~1.0	0.001	1.238	0.579	0.256	0.555

	文献の最適値	CASE1	CASE2	CASE3
$\alpha^*$	$2.008 \pm 1.010$	2.685	1.905	0.656
$\beta$	$0.672 \pm 0.145$	0.674	0.725	0.834
$R$	$0.993 \pm 0.025$	1.053	1.060	1.049
$Pe$	$4.4 \pm 0.8$	5.290	5.134	4.363
誤差	-	0.00421408	0.00434240	0.00821025

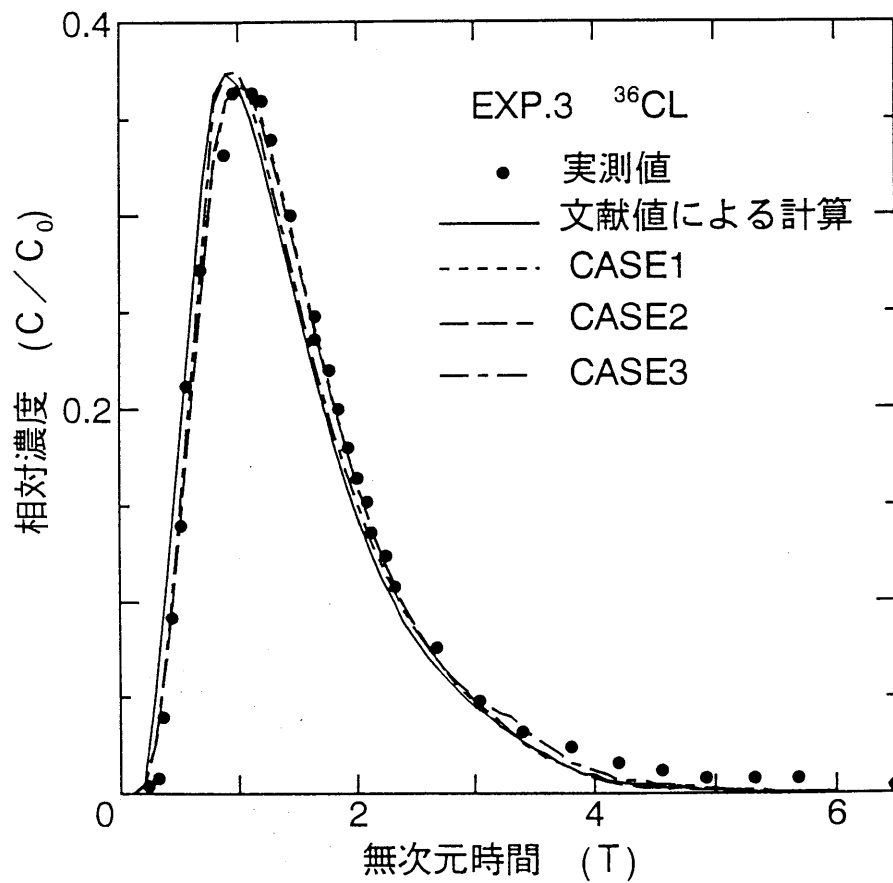


図-3.7(c) 全パラメータ推定による破過曲線

3.4 fittingによるパラメータ推定の問題点

表-3.5(d) 実験条件と推定されたパラメータ

EXP. 3	Aggregate Diameter mm	Sollutions Concentration N	Bulk Destiny $\rho$ g/cm <sup>3</sup>	Water Content $\theta$ cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	Pulse T <sub>1</sub> Flux q cm/h	Pore Volume 0.555
<sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	0.5~1.0	0.001	1.238	0.579	0.256	

	文献の最適値	CASE1	CASE2	CASE3
$\alpha^*$	0.773 ± 0.827	4.020	3.954	1.143
$\beta$	0.900 ± 0.004	0.696	0.705	0.770
$R$	1.123 ± 0.036	1.341	1.379	1.277
$Pe$	3.1 ± 0.2	2.481	2.346	3.100
誤差	—	0.00286888	0.00284480	0.00327044

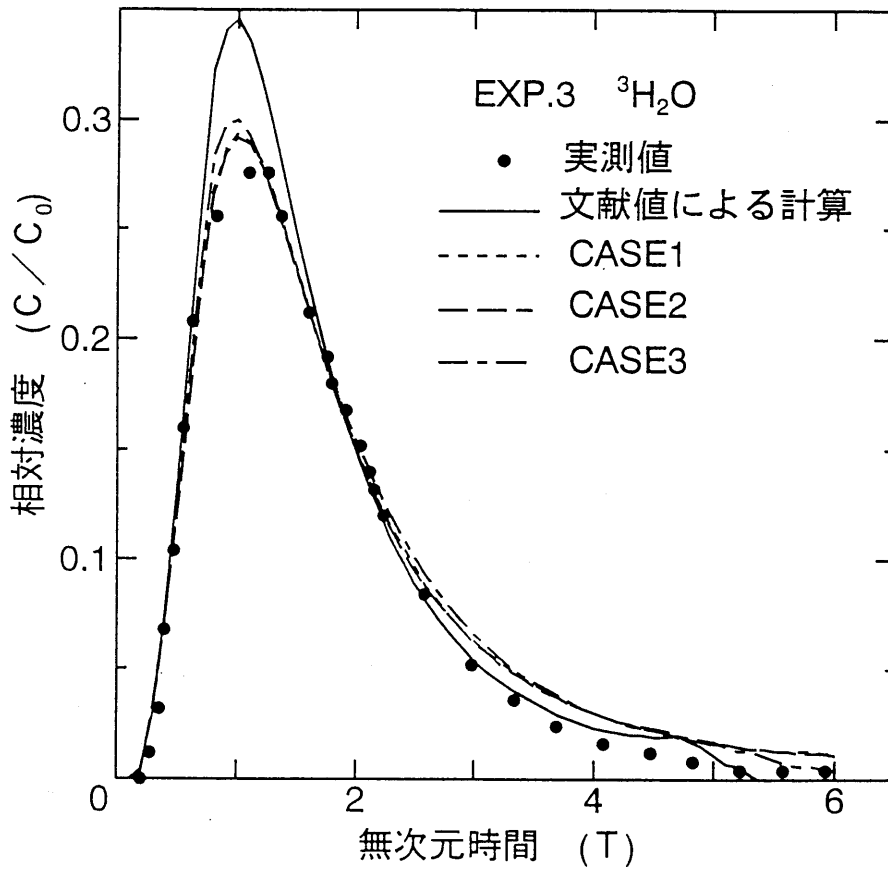


図-3.7(d) 全パラメータ推定による破過曲線

3.4 fittingによるパラメータ推定の問題点

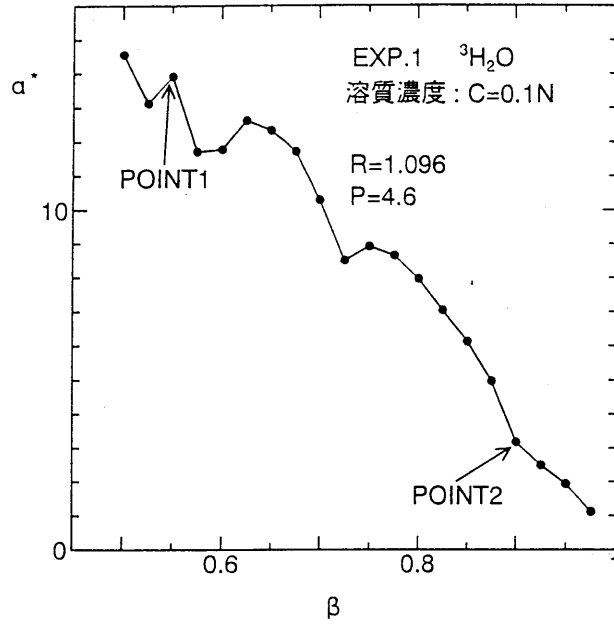


図-3.8(a) 推定された  $\alpha^*$ ,  $\beta$  の相関

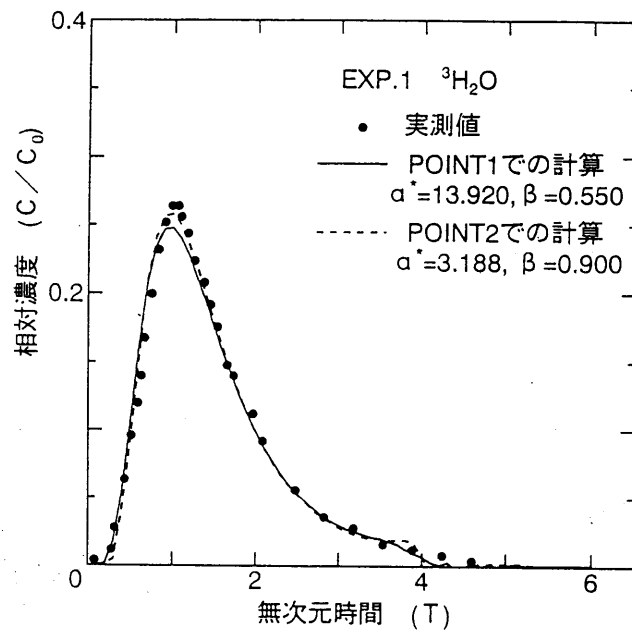


図-3.9(a)  $\alpha^*$ ,  $\beta$  の相関線上の破過曲線

3.4 fittingによるパラメータ推定の問題点

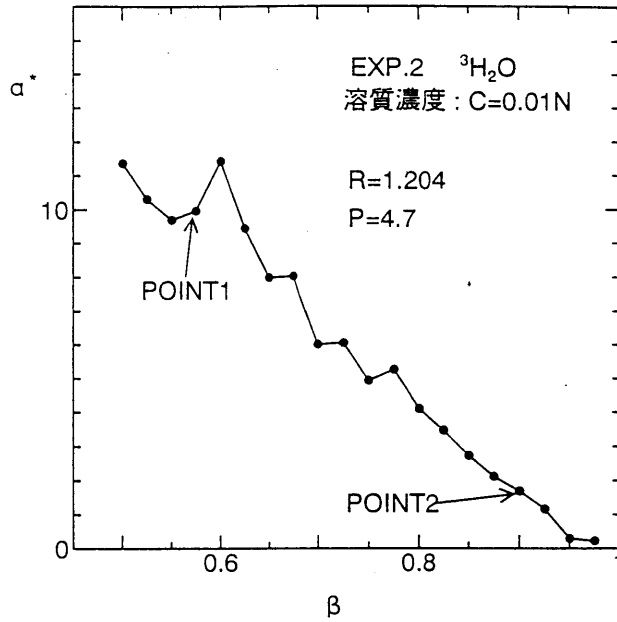


図-3.8(b) 推定された $\alpha^*$ ,  $\beta$ の相関

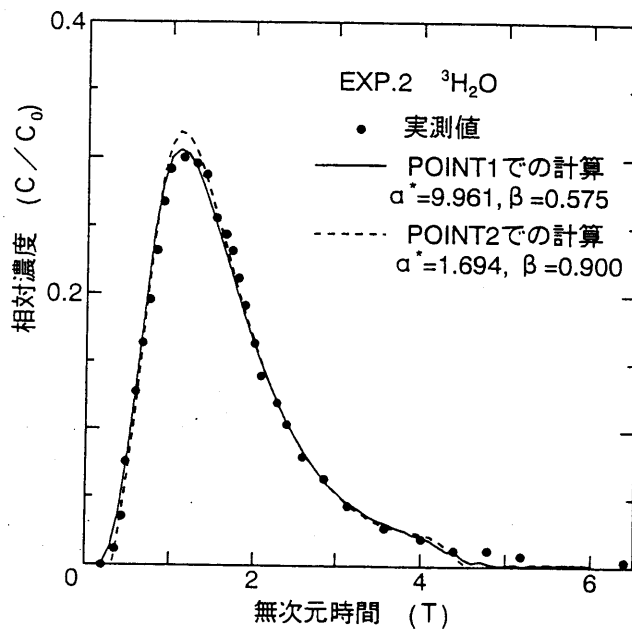


図-3.9(b)  $\alpha^*$ ,  $\beta$ の相関線上の破過曲線

3.4 fittingによるパラメータ推定の問題点

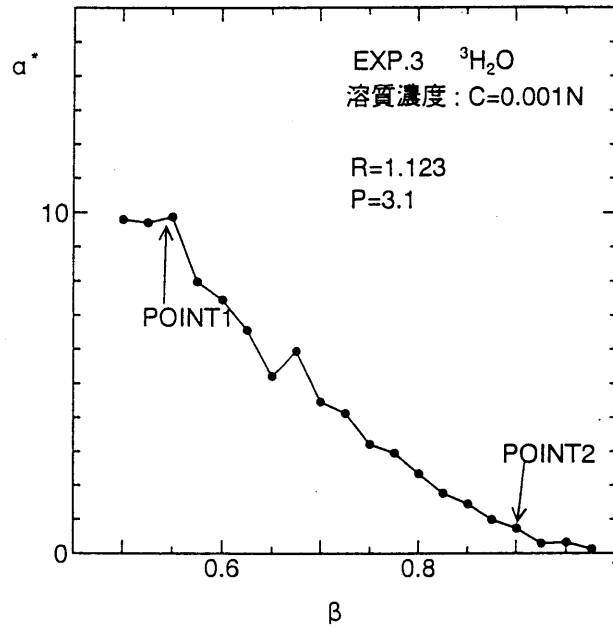


図-3.8(c) 推定された  $\alpha^*$ ,  $\beta$  の相関

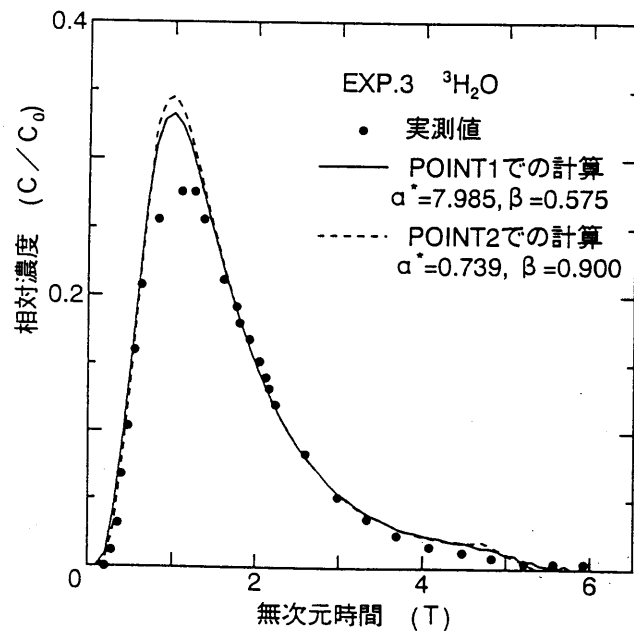


図-3.9(c)  $\alpha^*$ ,  $\beta$  の相関線上の破過曲線

### 3.5 むすび

$\beta$ が大きくなるほど $\alpha^*$ が小さくなるこの傾向は、図-3.10のように考えることによって説明できる。例えば、 $\beta$ が大きいことは不動水が少ないことを意味する。このとき、tailing現象のある破過曲線を再現するためには、不動水の存在意義を強調するために物質移動が遅く評価されるために $\alpha^*$ が小さく求められるのである。

以上のことから、従来の研究のfittingによるパラメータと実験条件の関連性が不透明であった理由は、Two-Regionモデルのパラメータは少しの破過曲線のズレでも値がかなり変わってしまうためであることがわかった。さらに、このズレによって最も値が変わるスタントン数( $\alpha^*$ )と $\beta$ の間に相互依存性があるため、 $\beta$ の推定値に基づく領域区分のパラメータ( $\phi, f$ )の値が正しく求められない場合があるという構造になっていることもわかった。

本論文では上記の問題を取り除くために、従来のfitting計算よりもパラメータの物理的意味を仮定し、これに基づき計算した結果がどれほど実験で求めた破過曲線に近いものを描くかによってその意味の善し悪しを判断するほうが良いと考えた。この考え方によるパラメータ推定法の提案とその妥当性の検討については第4章で触れる。

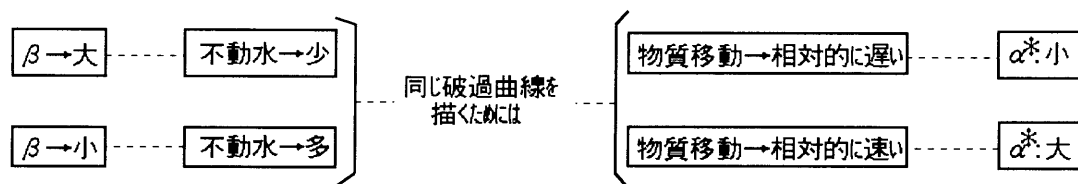


図-3.10  $\alpha^*$ と $\beta$ の関係

### 3.5 むすび

破過曲線に現れるtailing現象を説明するモデルの1つである、van GenuchtenらのTwo-Regionモデルに着目し、モデルに含まれるパラメータの推定法や物理化学的意味を明らかにすることを目的に実験及び解析を行った。本研究で得られた主要な知見を、結論として以下にまとめる。

- ① Two-Regionモデルに含まれる4つの無次元パラメータ( $\alpha^*, \beta, Pe, R$ )を破過曲線に対するfitting計算によって推定するには、 $\beta, Pe$ の初期値を固定して $\alpha^*, R$ の初期値を変動させても最適値にあまり変化がないことから、 $\beta, Pe$ の初期値を優先的に確定するのが最も効率の良いパラメータ推定手順であることがわかった。
- ② Two-Regionモデルに含まれる領域区分係数 $\phi, f$ についての考え方は何通りか

#### 参考文献

あるが、図-3.5に示した⑤の考え方が、ふたつの溶質 $Cl^-$ と $NH_4^+$ で $\phi$ が同一の値となり、また両溶質に対して、 $f$ が同一の値になるため最も適当であると考えられる。

- ③従来の研究のfittingによるパラメータと実験条件の関連性が不透明であった理由は、Two-Regionモデルのパラメータは少しの破過曲線のズレでも値がかなり変わってしまうためであることがわかった。さらに、このズレによって最も値が変わるスタント数( $\alpha^*$ )と $\beta$ の間に相互依存性があるため、 $\beta$ の推定値に基づく領域区分のパラメータ( $\phi$ ,  $f$ )の値が正しく求められない場合があるという構造になっていることを明らかにした。このようなfitting計算上の具体的な問題点に言及した研究例は見あたらない。

本論文では③の問題を取り除くために、従来のfitting計算よりもパラメータの物理的意味を仮定し、これに基づき計算した結果がどれほど実験で求めた破過曲線に近いものを描くかによってその意味の善し悪しを判断するほうが良いと考えた。この考え方によるパラメータ推定法の提案と、その妥当性の検討について第4章で触れる。

#### 参考文献

- 1) 棚橋秀行・佐藤健・湯浅晶・宇野尚雄：地下水中の溶質移動に関するTwo-Regionモデルの解釈，第38回土質工学シンポジウム平成5年度発表論文集，pp.221~226，1993.
- 2) K.H.Coats and B.D.Smith: Dead-end pore volume and dispersion in porous media, Soc. Pet. Eng. J., Vol.4, pp.73~84, 1964.
- 3) 棚橋秀行・佐藤健・湯浅晶・宇野尚雄：Two-Regionモデルによる砂層中の溶質の輸送構造とパラメータの評価，土木学会論文集，No.499/Ⅲ-28, pp.107~116, 1994.
- 4) M.Th.van Genuchten and P.J.Wierenga: Mass transfer studies in sorbing porous media, 1, Analytical solutions, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol.40, No.4, pp.473~480, 1976.
- 5) P.Nkedi-Kizza, J.W.Biggar, M.Th.van Genuchten, P.J.Wierenga, H.M.Selim, J.M.Davidson and D.R.Nielsen: Modeling tritium and chloride 36 transport through an aggregated oxisol, Water Resour. Res., Vol.19, No.3, pp.691~700, 1983.

## 第4章

# 不飽和砂層中の溶質輸送に関するTwo-Regionモデルの パラメータ推定法

### 4.1 パラメータの物理・化学的推定法の提案

不飽和地盤内の溶質輸送現象を、Two-Regionモデルを用いて精度良く再現するには、モデルに含まれるパラメータの推定法や物理化学的意味を明らかにすることが重要である。本章では特に飽和度がパラメータに及ぼす影響について着目し、従来のfittingによるパラメータ推定に改良を加え、パラメータの物理化学的意味を考慮した推定法を示す。パラメーターを1つずつ同定してゆく方法を、図-4.1に提案した。手順を以下に示す。

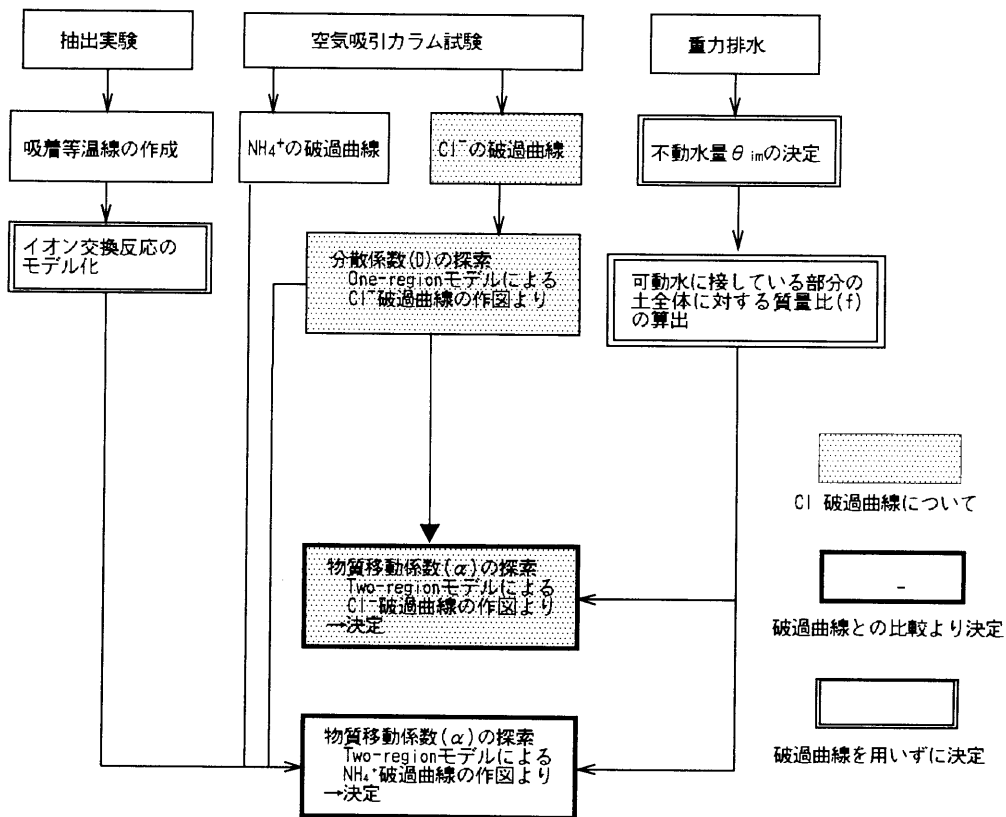


図-4.1 パラメータ決定のフローチャート



## 4.2 不動水量の推定

- ① 飽和度の異なった空気吸引カラム実験を行い，非吸着性物質( $Cl^-$ )と吸着性物質( $NH_4^+$ )の実測破過曲線を得る。
- ② 重力排水を行い，残存飽和度から不動水量 $\theta_{im}$ を求める。
- ③ 可動水接触分率( $f$ )を後で述べる等球モデルによって算出する。
- ④ 抽出実験を行い，イオン交換反応をモデル化する。
- ⑤ 得られた非吸着性物質( $Cl^-$ )の実測破過曲線とOne-Regionモデル（従来の1次元移流拡散方程式）でfittingを行い，分散係数( $D$ )と飽和度・実流速の関係を求める（第2章参照）。これに基づいてTwo-Regionモデルにおける分散係数( $D$ )を求める。
- ⑥ 物質移動係数( $\alpha$ )は，ここまでもとめられたパラメータを用い，非吸着性物質( $Cl^-$ )，吸着性物質( $NH_4^+$ )の実測破過曲線とのfittingによりそれぞれ推定する。

以上が本研究で提案するパラメータの決定法である。この提案法を用いると，分散係数( $D$ )，不動水量( $\theta_{im}$ )，可動水接触分率( $f$ )の3つのパラメータは，非吸着性物質( $Cl^-$ )，吸着性物質( $NH_4^+$ )で常に共通の値となる。また本提案法では，不動水量( $\theta_{im}$ )は流速などの実験の条件によらず一定であるとし，これに基づいて可動水接触分率( $f$ )も一定であるとすることによって土中水分の存在状態の考え方を明解なものにしている。以下に，この提案法に基づく実験とパラメータ同定作業について説明する。

## 4.2 不動水量の推定

不動水量を残存飽和度であるとすることを考えてみた。残存飽和度とは，サクションを大きくしても飽和度が完全にゼロとはならず，残存する土中水の飽和度であり，残存飽和度は圧力水頭 $\psi$ が $\psi=-Z$ （位置水頭）に限りなく近づいたときの平衡状態における水分量に対して定義される値である。

図-4.2に，豊浦標準砂の排水過程におけるおよそ1日後の含水率の鉛直分布を示す。同実験の豊浦標準砂はカラム実験と同じく乾燥密度 $1.55g/cm^3$ に充填した。図-4.2のカラム上端の飽和度を残存飽和度として読み取った。その値は13.25%（不動水の体積含水率 $\theta_{im}=0.055$ ）とした。

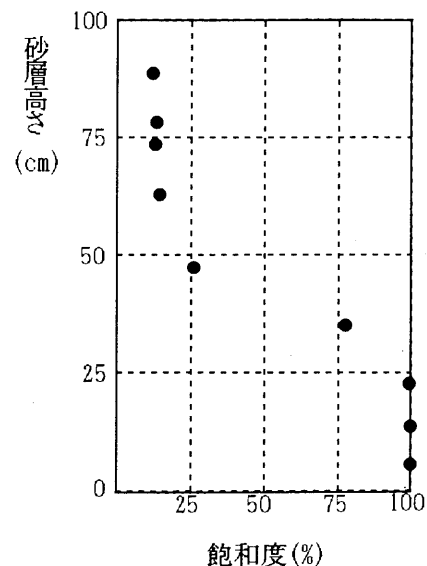


図-4.2 重力排水後の水分分布

## 4.3 土粒子・水分の存在状態の推定

可動水接触分率( $f$ )は、ゼロから1までの値である。 $f=0$ の時は土が可動水と接していないということであり、 $f=1$ の時は土が可動水とのみ接している(つまりすべて可動水である)ということである。Two-Regionモデルのパラメータの中で、最も同定しにくいのはこの可動水接触分率 $f$ と物質移動係数 $\alpha$ である。本論文では、従来具体的な推定法の提案されていない $f$ の値を、以下に示すような作図的方法から求めることを考えた。ここでは豊浦砂の充填密度や粒径、不動水量から可動水接触分率( $f$ )を算出する方法について述べる。本研究で行った実験では、豊浦砂の $D_{50}=0.190\mu\text{m}$ 、間隙率 $n=0.415$ であった。この状態を、 $1\text{cm}^2$ 中に等しい直径の円が規則的に配列されているものとして簡単にモデル化すると図-4.3のようになる。

不動水は図-4.3のように格子状に並んでいるものとしてモデル化する。2つの土粒子の間の水分の存在形態は式(4.1)によって表される<sup>1)</sup>。

$$R_1 = \frac{d(1-\cos\alpha) + (a/2)}{\cos(\alpha+\delta)} \quad (4.1)$$

ここで、 $R_1$ :水分がつくる凹面の半径、 $d$ :土粒子半径、 $\alpha$ :粒子の中心から液面までの角度、 $\delta$ :粒子と液面の接触角、 $a$ :粒子間距離。

前節で求めた不動水量(飽和度13.25%)が単位断面において図-4.3のように存在するものと考えたとき、2つの土粒子間あたりの水分量を計算すると $2716.1\mu\text{m}^2$ となる。 $\delta=0$ と近似したとき、式(4.1)を満たし、かつ2つの土粒子間の水分量が $2716.1\mu\text{m}^2$ となるような $R_1$ 、 $\alpha$ を求めたところ、 $R_1=35\mu\text{m}$ 、 $\alpha=32^\circ$ が求めた。この様子を図示すると図-4.4のようになり、2つの土粒子の間の不動水が接している面の内角は $64^\circ$ である。1つの土粒子について不動水は2つの面が接しているとモ

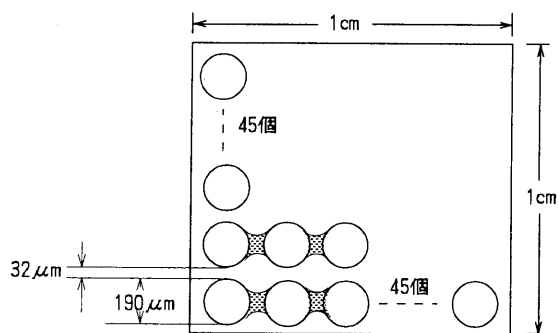
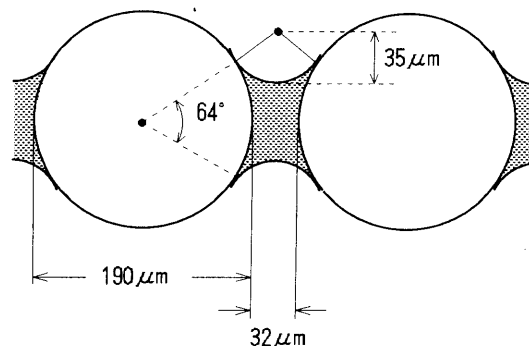


図-4.3 土粒子の配列

図-4.4 可動水接触分率  
 $f$ の決定

#### 4.4 イオン交換反応のモデル化（反応項の推定）

デル化しているので合計で128° が接しており、このことから可動水の接している分率をおよそ $f=0.650$ として決定した。

#### 4.4 イオン交換反応のモデル化（反応項の推定）

##### a)ヘンリー型モデル化

豊浦標準砂に対する $NH_4^+$ の抽出実験を行った。長さ30cm、内径1.2cmのガラス管に豊浦標準砂を約15g充填し、原水濃度5, 25, 50, 100, 1000(mg-N/l)の $NH_4Cl$ 溶液200mlを約12時間かけて通水して、各原水濃度による吸着平衡状態を作った。エタノール80%水溶液を50ml通水して間隙中の $NH_4^+$ を取り除いたのち、 $NaCl$ の10%水溶液を100ml通水し、 $Na^+$ とイオン交換させることによって豊浦砂に吸着されていた $NH_4^+$ を抽出した。抽出された $NH_4^+$ の総量から各原水濃度における豊浦砂1g当たりの吸着量を算出した結果を図-4.5に示す。吸着量と平衡濃度関係をヘンリー型とすると、本研究で行った不飽和カラム試験の原水濃度100.0, 1000.0(mg-N/l)のケースにおける固液分配係数 $k_d$ は図-4.5に示すように、それぞれ $k_d=0.38, 0.038(cm^3/g)$ として決定される。

##### b)分離係数を用いたモデル化

複数のイオン間の交換反応のモデル化には選択係数が良く用いられる。しかし選択係数の定義は統一されておらず、表-4.1に示されるように研究者によってまちまちである<sup>2)</sup>。本研究は以下に定義される分離係数<sup>3)</sup> $\alpha_{B^A}$ を採用した。

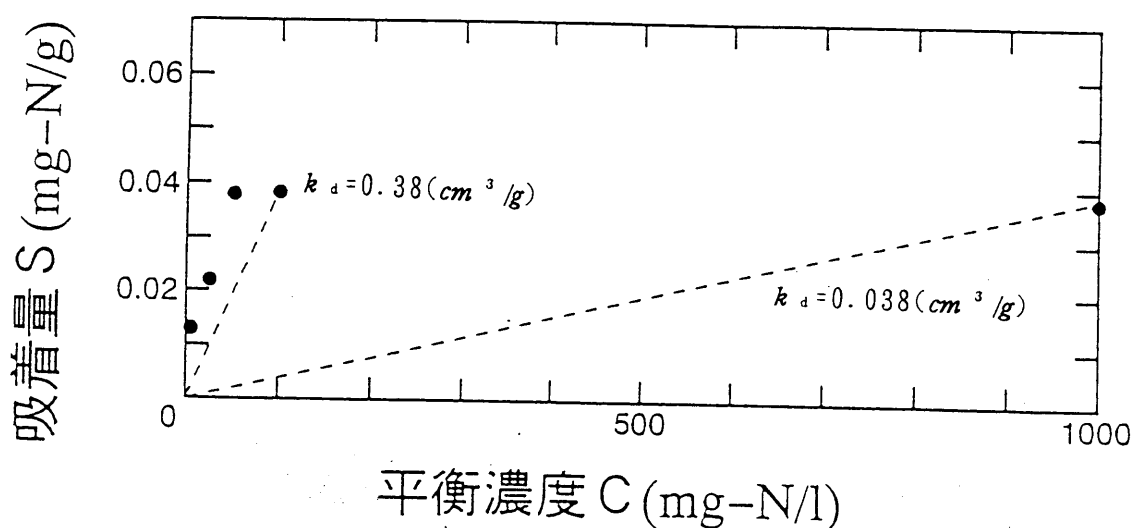


図-4.5 吸着等温線

4.4 イオン交換反応のモデル化（反応項の推定）

$$\alpha_{B^A} = (y_A/x_A)/(y_B/x_B) \quad (4.2)$$

ここで、 $\alpha_{B^A}$ ：イオンBのイオンAに対する分離係数(-)

$y_A, y_B$ ：土に吸着したイオンA, イオンBの吸着分率(-)

$y_i = q_i/CEC$ (-),  $q_i$ ：イオンiの土1gあたりの吸着当量 (meq/g),

CEC：土の陽イオン交換容量 (meq/g)

$x_A, x_B$ ：液相中のイオンA, イオンBの濃度分率(-)

$x_i = C_i/C_T$ (-),  $C_i$ ：イオンiの液相中当量濃度 (meq/l),

$C_T$ ：全イオンの液相中当量総濃度 (meq/l)

系の中に共存イオンが複数存在するとき、着目イオンiの吸着分率  $y_i$  は式(4.3)のように与えられる。

$$y_i = x_i / \left( \sum_{j=1}^n a_j x_j \right) \quad (4.3)$$

分離係数を用いたイオン交換反応のモデル化をTwo-Regionモデルに組み込むことを考える。簡単のため、系内には2つのイオンしか存在しない場合について考える。式(4.4) (4.5)はイオン1について、(4.6)(4.7)はイオン2についての基本式である。

表-4.1 選択係数の定義<sup>2)</sup>

Solid Phase and Solution Phase Reference Functions Implicit in Selectivity Coefficients Reported for Selected Ion Exchange Studies and Models of Ion Transport

Solid Phase Reference Function	Solution Phase Reference Function	Reference
	<i>Ion Exchange Reports</i>	
Equivalent fraction	solute activity	Gaines and Thomas [1953]
Equivalent fraction	molarity	Gapon [1933]
Specific surface excess	molarity	Kerr [1928]
Mole fraction	solute activity	Vanselow [1932]
Statistical thermodynamic	solute activity	Krishnamoorthy and Overstreet [1949]
	<i>Cation Transport Models</i>	
Equivalent concentration	equivalent concentration	Charbeneau [1981]
Equivalent fraction	equivalent concentration	Lai and Jurinak [1971]
Equivalent fraction	equivalent concentration	Meyers and Salter [1984]
Equivalent fraction	equivalent concentration	Valocchi et al. [1981]
Equivalent fraction	equivalent concentration	van Eijkeren and Loch [1984]
Equivalent specific surface excess	equivalent concentration	Cederberg et al. [1985]
Equivalent specific surface excess	equivalent concentration	Robbins et al. [1980]
Equivalent specific surface excess	equivalent concentration	Rubin and James [1973]
Equivalent specific surface excess	solute activity	Dutt et al. [1972]
Mass solute/mass exchanger	mass solute/volume solution	Kirkner et al. [1984]
Molality	molar concentration	Rubin [1983]
Mole fraction	solute activity	Miller and Benson [1983]

4.4 イオン交換反応のモデル化（反応項の推定）

$$\theta_m \frac{\partial C_{1m}}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{1im}}{\partial t} + f\rho_d \frac{\partial S_{1m}}{\partial t} + (1-f)\rho_d \frac{\partial S_{1im}}{\partial t} = \theta_m D \frac{\partial^2 C_{1m}}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_{1m}}{\partial z} \quad (4.4)$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{1im}}{\partial t} + (1-f)\rho_d \frac{\partial S_{1im}}{\partial t} = \alpha (C_{1m} - C_{1im}) \quad (4.5)$$

$$\theta_m \frac{\partial C_{2m}}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{2im}}{\partial t} + f\rho_d \frac{\partial S_{2m}}{\partial t} + (1-f)\rho_d \frac{\partial S_{2im}}{\partial t} = \theta_m D \frac{\partial^2 C_{2m}}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_{2m}}{\partial z} \quad (4.6)$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{2im}}{\partial t} + (1-f)\rho_d \frac{\partial S_{2im}}{\partial t} = \alpha (C_{2m} - C_{2im}) \quad (4.7)$$

ここで、 $S_{1m}, S_{1im}$ :イオン1の可動水領域, 不動水量域における吸着当量(meq/g)

$S_{2m}, S_{2im}$ :イオン2の可動水領域, 不動水量域における吸着当量(meq/g)

この吸着当量に共存イオンの影響が現れる。ここでは代表として $S_{1m}$ を含む項に着目し, 共存イオンの影響を分離係数を介して組み込むことを考える。式(4.4)の左辺第3項目は以下のように変形される。

$$\begin{aligned} f\rho_d \frac{\partial S_{1m}}{\partial t} &= f\rho_d q_T \frac{\partial y_{1m}}{\partial t} = f\rho_d q_T \left( \frac{\partial y_{1m}}{\partial x_{1m}} \frac{\partial x_{1m}}{\partial t} + \frac{\partial y_{1m}}{\partial x_{2m}} \frac{\partial x_{2m}}{\partial t} \right) \\ &= f\rho_d q_T \left( \frac{\partial y_{1m}}{\partial x_{1m}} \frac{\partial x_{1m}}{\partial t} \right) + f\rho_d q_T \left( \frac{\partial y_{1m}}{\partial x_{2m}} \frac{\partial x_{2m}}{\partial t} \right) \end{aligned}$$

$$\text{ここで, } y_{1m} = \frac{x_{1m}}{\alpha_1^2 x_{2m} + x_{1m}}, C_{Tm} = C_{1m} + C_{2m}, x_{1m} = \frac{C_{1m}}{C_{Tm}}, x_{2m} = \frac{C_{2m}}{C_{Tm}},$$

$q_T$ :陽イオン交換容量CEC(meq/g)である。また,

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_{1m}}{\partial x_{1m}} &= \left( \frac{x_{1m}}{\alpha_1^2 x_{2m} + x_{1m}} \right)_{x_{1m}} = \{x_{1m} (\alpha_1^2 x_{2m} + x_{1m})^{-1}\}_{x_{1m}} \\ &= \{1 \cdot (\alpha_1^2 x_{2m} + x_{1m})^{-1} + x_{1m} \cdot (-1) \cdot (\alpha_1^2 x_{2m} + x_{1m})^{-2} \cdot (+1)\} \\ &= \left( \frac{\alpha_1^2 x_{2m}}{(\alpha_1^2 x_{2m} + x_{1m})^2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_{1m}}{\partial x_{2m}} &= \{x_{1m} (\alpha_1^2 x_{2m} + x_{1m})^{-1}\}_{x_{2m}} \\ &= \{x_{1m} (-1) \cdot (\alpha_1^2 x_{2m} + x_{1m})^{-2} \cdot (\alpha_1^2)\} \\ &= \left( \frac{-\alpha_1^2 x_{2m}}{(\alpha_1^2 x_{2m} + x_{1m})^2} \right) \end{aligned}$$

であるので, 式(4.4)の左辺第3項目は式(4.8)のようになる。

$$\begin{aligned} f\rho_d \frac{\partial S_{1m}}{\partial t} &= f\rho_d q_T \left[ \frac{\alpha_1^2 x_{2m}}{(\alpha_1^2 x_{2m} + x_{1m})^2} \right] \frac{\partial x_{1m}}{\partial t} + f\rho_d q_T \left[ \frac{-\alpha_1^2 x_{1m}}{(\alpha_1^2 x_{2m} + x_{1m})^2} \right] \frac{\partial x_{2m}}{\partial t} \end{aligned}$$

4.4 イオン交換反応のモデル化（反応項の推定）

$$=f\rho_dq_T \left\{ \frac{\alpha_1^2 x_{2m}}{(\alpha_1^2 x_{2m} + x_{1m})^2} \right\} \left( \frac{1}{C_{Tm}} \right) \frac{\partial C_{1m}}{\partial t} + f\rho_dq_T \left\{ \frac{-\alpha_1^2 x_{1m}}{(\alpha_1^2 x_{2m} + x_{1m})^2} \right\} \left( \frac{1}{C_{Tm}} \right) \frac{\partial C_{2m}}{\partial t} \quad (4.8)$$

式(4.8)より，式(4.4)～(4.7)は次式で表される。

$$\begin{aligned} \theta_m \frac{\partial C_{1m}}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{1im}}{\partial t} + f\rho_dq_T \left\{ \frac{\alpha_1^2 x_{2m}}{(\alpha_1^2 x_{2m} + x_{1m})^2} \right\} \left( \frac{1}{C_{Tm}} \right) \frac{\partial C_{1m}}{\partial t} \\ + f\rho_dq_T \left\{ \frac{-\alpha_1^2 x_{1m}}{(\alpha_1^2 x_{2m} + x_{1m})^2} \right\} \left( \frac{1}{C_{Tm}} \right) \frac{\partial C_{2m}}{\partial t} \\ + (1-f)\rho_dq_T \left\{ \frac{\alpha_1^2 x_{2im}}{(\alpha_1^2 x_{2im} + x_{1im})^2} \right\} \left( \frac{1}{C_{Tim}} \right) \frac{\partial C_{1im}}{\partial t} \\ + (1-f)\rho_dq_T \left\{ \frac{-\alpha_1^2 x_{1im}}{(\alpha_1^2 x_{2im} + x_{1im})^2} \right\} \left( \frac{1}{C_{Tim}} \right) \frac{\partial C_{2im}}{\partial t} \\ - \theta_m D \frac{\partial^2 C_{1m}}{\partial z^2} + \theta_m v_m \frac{\partial C_{1m}}{\partial z} = 0 \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} \theta_{im} \frac{\partial C_{1im}}{\partial t} + (1-f)\rho_dq_T \left\{ \frac{\alpha_1^2 x_{2im}}{(\alpha_1^2 x_{2im} + x_{1im})^2} \right\} \left( \frac{1}{C_{Tim}} \right) \frac{\partial C_{1im}}{\partial t} \\ + (1-f)\rho_dq_T \left\{ \frac{\alpha_1^2 x_{1im}}{(\alpha_1^2 x_{2im} + x_{1im})^2} \right\} \left( \frac{1}{C_{Tim}} \right) \frac{\partial C_{2im}}{\partial t} \\ - \alpha (C_{1m} - C_{1im}) = 0 \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} \theta_m \frac{\partial C_{2m}}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{2im}}{\partial t} + f\rho_dq_T \left\{ \frac{\alpha_1^2 x_{2m}}{(\alpha_2^1 x_{1m} + x_{2m})^2} \right\} \left( \frac{1}{C_{Tm}} \right) \frac{\partial C_{2m}}{\partial t} \\ + f\rho_dq_T \left\{ \frac{-\alpha_2^1 x_{2m}}{(\alpha_2^1 x_{1m} + x_{2m})^2} \right\} \left( \frac{1}{C_{Tm}} \right) \frac{\partial C_{1m}}{\partial t} \\ + (1-f)\rho_dq_T \left\{ \frac{\alpha_2^1 x_{1im}}{(\alpha_2^1 x_{1im} + x_{2im})^2} \right\} \left( \frac{1}{C_{Tim}} \right) \frac{\partial C_{2im}}{\partial t} \\ + (1-f)\rho_dq_T \left\{ \frac{-\alpha_2^1 x_{2im}}{(\alpha_2^1 x_{1im} + x_{2im})^2} \right\} \left( \frac{1}{C_{Tim}} \right) \frac{\partial C_{1im}}{\partial t} \\ - \theta_m D \frac{\partial^2 C_{2m}}{\partial z^2} + \theta_m v_m \frac{\partial C_{2m}}{\partial z} = 0 \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \theta_{im} \frac{\partial C_{1im}}{\partial t} + (1-f)\rho_dq_T \left\{ \frac{\alpha_2^1 x_{1im}}{(\alpha_2^1 x_{1im} + x_{2im})^2} \right\} \left( \frac{1}{C_{Tim}} \right) \frac{\partial C_{2im}}{\partial t} \\ + (1-f)\rho_dq_T \left\{ \frac{-\alpha_2^1 x_{2im}}{(\alpha_2^1 x_{1im} + x_{2im})^2} \right\} \left( \frac{1}{C_{Tim}} \right) \frac{\partial C_{1im}}{\partial t} \\ - \alpha (C_{2m} - C_{2im}) = 0 \end{aligned} \quad (4.12)$$

式(4.9)～(4.12)がTwo-Regionモデルに分離係数を組み込んだ式の基本式となる。

4.4 イオン交換反応のモデル化（反応項の推定）

豊浦標準砂に対して、本論文で用いた水道水中に含まれる共存イオン( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ )および $NH_4^+$ の間の分離係数を求めるための抽出実験を行った。加藤・田坂<sup>3)</sup>は2成分以上のイオンの間の分離係数を求める際に、一度に全てのイオンを用いて実験をせずに、2つのイオンのみに着目して実験を行い、これを繰り返すことによって全イオンの間の分離係数を求めている。本論文ではこの方法をア)2成分平衡法、全イオンを用いて行ったものをイ)全イオン平衡法と便宜的に呼び、両者の実験それぞれにおいて分離係数を求めた。

ア)2成分平衡法

長さ30cm、内径1.2cmのガラス管に豊浦標準砂を約15g充填し、2種類のイオンを既知の当量濃度(10.0meq/lに統一; $x_A=x_B=0.5$ )で約12時間かけて通水して、各原水濃度による吸着平衡状態を作った。エタノール80%水溶液を50ml通水して間隙中のイオンを取り除いたのち、第三者の強イオン(100.0meq/l)の水溶液を100ml通水し、豊浦砂に吸着されていた2種類のイオンを抽出した。抽出された2種類の

表-4.2 ア)2成分平衡法の組み合わせ

平衡イオン組 各10.0meq/l	抽出用強イオン 100.0meq/l
$Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$	$K^+$
$Ca^{2+} \cdot Na^+$	$K^+$
$Ca^{2+} \cdot K^+$	$Na^+$
$Ca^{2+} \cdot NH_4^+$	$K^+$
$Mg^{2+} \cdot Na^+$	$K^+$
$Mg^{2+} \cdot K^+$	$Na^+$
$Mg^{2+} \cdot NH_4^+$	$Na^+$
$Na^+ \cdot K^+$	$NH_4^+$
$Na^+ \cdot NH_4^+$	$K^+$
$K^+ \cdot NH_4^+$	$Na^+$

表-4.3 ア)2成分平衡法で求めた分離係数

$\alpha_B^A$		分子側 A				
		$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$NH_4^+$
分 母 側 B	$Ca^{2+}$	1	0.706	0.296	3.674	0.490
	$Mg^{2+}$	1.416	1	0.086	4.785	0.663
	$Na^+$	3.378	11.628	1	431.364	2.341
	$K^+$	0.272	0.209	0.0023	1	0.218
	$NH_4^+$	2.041	1.508	0.427	4.587	1

4.4 イオン交換反応のモデル化（反応項の推定）

イオンの総量から吸着当量分率( $y_A, y_B$ )を算出し、式(4.2)から分離係数( $\alpha_B^A$ )を算出した。イオンの組み合わせを表-4.2に、分離係数を表-4.3に示す。

$Na^+$ に対する $K^+$ の分離係数が431.364と非常に大きいのが問題ではあるが、ここではこの値を用いることにした。

イ)全イオン平衡法

長さ30cm、内径1.2cmのガラス管に豊浦標準砂を約15g充填し、5種類の全イオンを既知の当量濃度(10.0meq/lに統一; $x_i=0.2$ )で約12時間かけて通水して、吸着平衡状態を作った。エタノール80%水溶液を50ml通水して間隙中のイオンを取り除いたのち、第3者の強イオン(500.0meq/l)の水溶液を100ml通水し、豊浦砂に吸着されていた2種類のイオンを抽出した。強イオンによる抽出は表-4.4のように3種のイオンを用いてそれぞれ行った。抽出された5種類の全イオンの総量から吸着

表-4.4 イ)全イオン平衡法の組み合わせ

平衡イオン組 各10.0meq/l	抽出用強イオン 500.0meq/l
$Ca^{2+} \cdot Mg^{2+} \cdot Na^+ \cdot K^+ \cdot NH_4^+$	$Ca^{2+}$
$Ca^{2+} \cdot Mg^{2+} \cdot Na^+ \cdot K^+ \cdot NH_4^+$	$K^+$
$Ca^{2+} \cdot Mg^{2+} \cdot Na^+ \cdot K^+ \cdot NH_4^+$	$Na^+$

表-4.5 イ)全イオン平衡法で求めた分離係数

$\alpha_B^A$		分子側 A				
		$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$NH_4^+$
分 母 側 B	$Ca^{2+}$	1	0.917	3.042	7.958	0.972
	$Mg^{2+}$	1.091	1	3.318	8.682	1.061
	$Na^+$	0.329	0.301	1	2.616	0.320
	$K^+$	0.126	0.115	0.382	1	0.122
	$NH_4^+$	1.029	0.943	3.129	8.186	1

表-4.6 飽和度と吸着量の関係を知るための実験条件

実験名	状態	飽和度(%)	原水濃度 (mg-N/l)
EX. 23	不飽和カラム	39.7~100.0	100.0
EX. 24	空気吸引カラム	34.0~71.7	100.0
EX. 25	空気吸引カラム	31.5~71.0	100.0



#### 4.4 イオン交換反応のモデル化（反応項の推定）

当量分率( $y_i$ )を算出し、式(4.2)から分離係数( $\alpha_B^A$ )を算出した。求めた分離係数を表-4.5に示す。表-4.3のア)2成分平衡法と比較すると、値は全く一致していないが、興味深いことに値の間の定性的な大小関係はほぼ等しいことがわかる。

##### c)飽和度-吸着量関係

カラム内の間隙水の濃度が原水濃度に達した後の飽和度と吸着量の関係を調べることは、不飽和帯中の水分の移動状態の確認にもつながる。堀内ら<sup>4)</sup>の報告のように飽和度によって吸着量が異なるのであれば、飽和度によって土粒子表面と水との接触面積が変化していることになる。この点について検討するために、表-4.6に示す実験を行った。流出濃度が原水濃度と等しくなったのち、さらに2日間通水が続けることによって完全に吸着平衡に達したとみなしてカラムを解体した。豊浦砂の粒子にはミクロポアはほとんどないため、この時間スケールで間隙水は全て原水濃度に達していると考えられる。

カラム内の各位置毎に、豊浦標準砂の $NH_4^+$ 吸着量がどのようになっているのかを1N-NaClによる抽出によって測定し、飽和度と吸着量(mg-N/g;アンモニア態窒素として)の関係を図-4.6に示した。吸着量はほとんど一定であり、多くの研究者が主張しているように吸着量が飽和度に影響されないことが確認された。このことは、水中の溶質がすべての土粒子表面と最終的には接触することも示している。

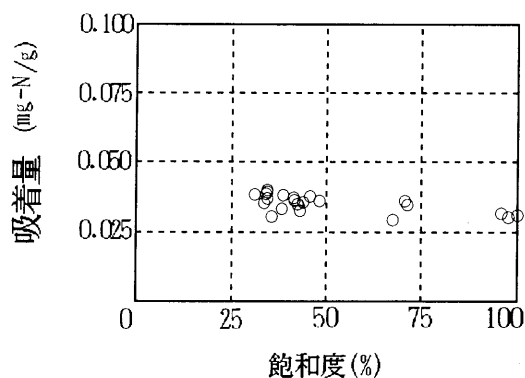


図-4.6 飽和度と吸着量の関係

4.5 物質移動係数  $\alpha$  の推定

ここまでに決定したパラメータで計算した破過曲線と実験で得られた破過曲線とを作図的に比較し、1つだけ残ったパラメータである物質移動係数  $\alpha$  を推定する。前述した、2通りのイオン交換反応のモデル化について考える。

## a) ヘンリー型モデル化の場合

物質移動係数  $\alpha$  の探索の様子を図-4.7(a)~(f)に示す。完全に計算破過曲線と実測破過曲線が一致してはいないものの、原水濃度100.0(mg-N/l)で行った実験EX.1~4では  $\alpha = 0.002$  (1/min), 原水濃度1000.0(mg-N/l)で行った実験EX.5,6では  $\alpha = 0.005$  (1/min)が良いと考えられた。以上のようにして決定したパラメータの一覧を表-4.7に示す。

しかし、ここまでのパラメータ推定に用いた実験は、比較的短いカラムを用いた実験で破過曲線の形状も立ち上がったものであるうえ、吸着過程の破過曲線しか得られていない。そこで、ここまでに推定されたパラメータの検討のために、長さ1mで脱離過程まで行った実験で得られた破過曲線に計算破過曲線を重ねてみた。その結果と実験の条件をそれぞれ図-4.8, 表-4.8に示す。図-4.8から、イオン交換反応をヘンリー型として推定したパラメータでは、あまり精度の良い計算が行えないことが明らかになった。

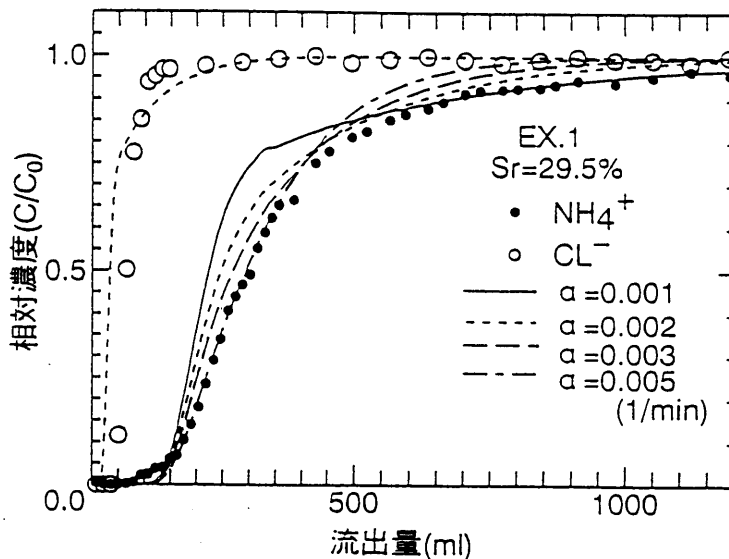


図-4.7(a) 物質移動係数  $\alpha$  の探索

4.5 物質移動係数  $\alpha$  の推定

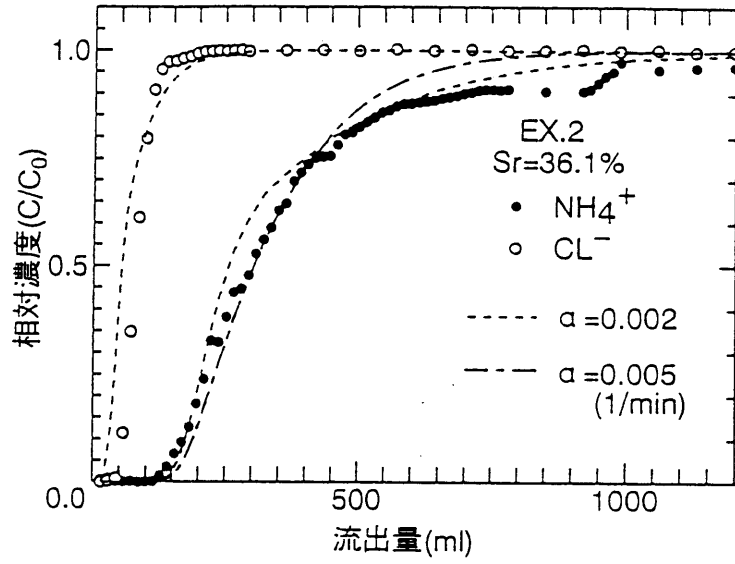


図-4.7(b) 物質移動係数  $\alpha$  の探索

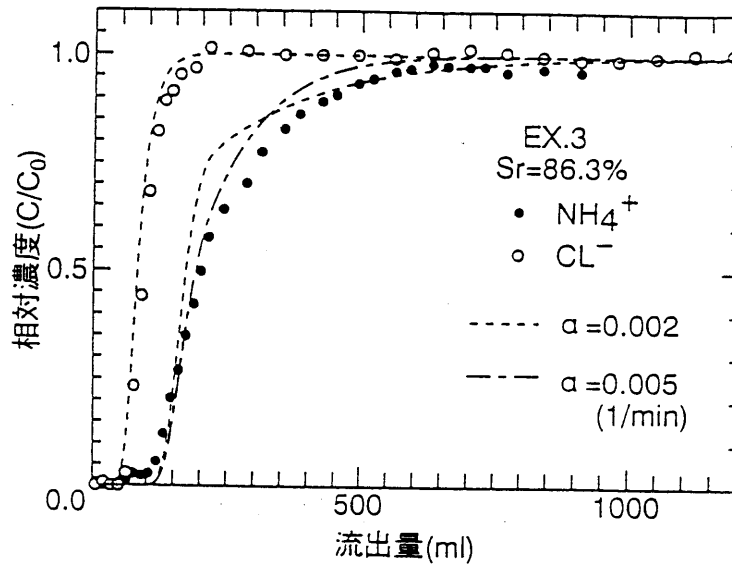


図-4.7(c) 物質移動係数  $\alpha$  の探索

4.5 物質移動係数  $\alpha$  の推定

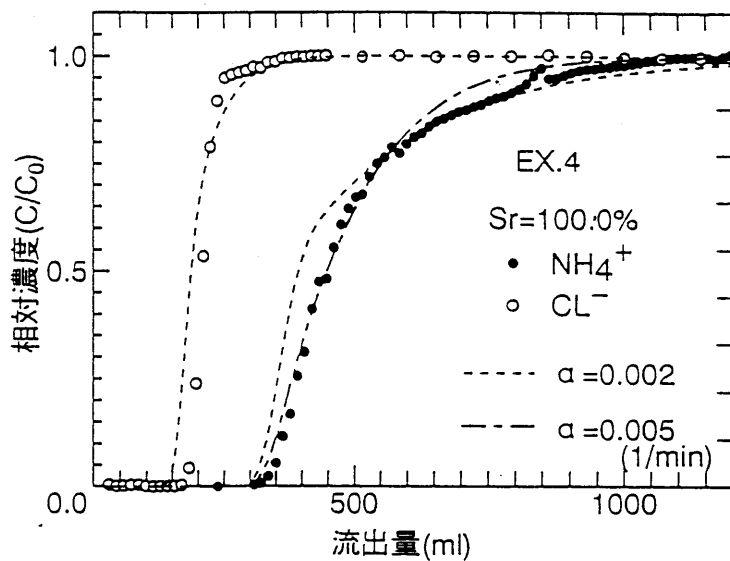


図-4.7(d) 物質移動係数  $\alpha$  の探索

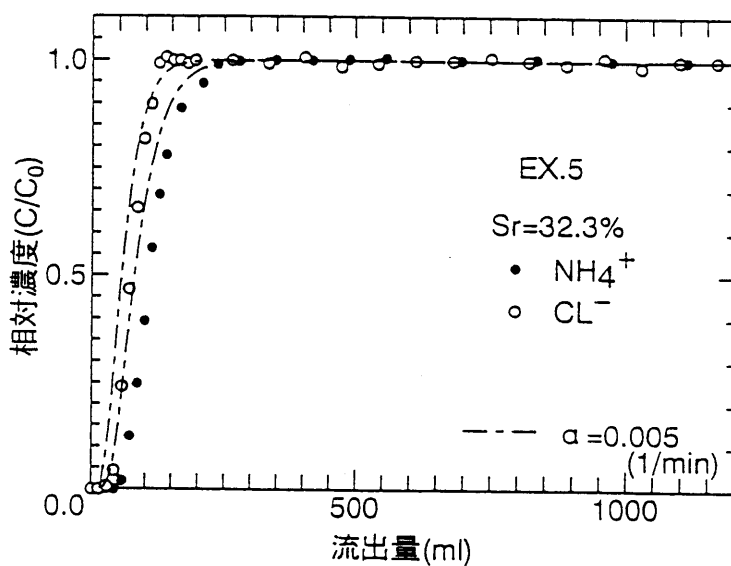


図-4.7(e) 物質移動係数  $\alpha$  の探索

4.5 物質移動係数  $\alpha$  の推定

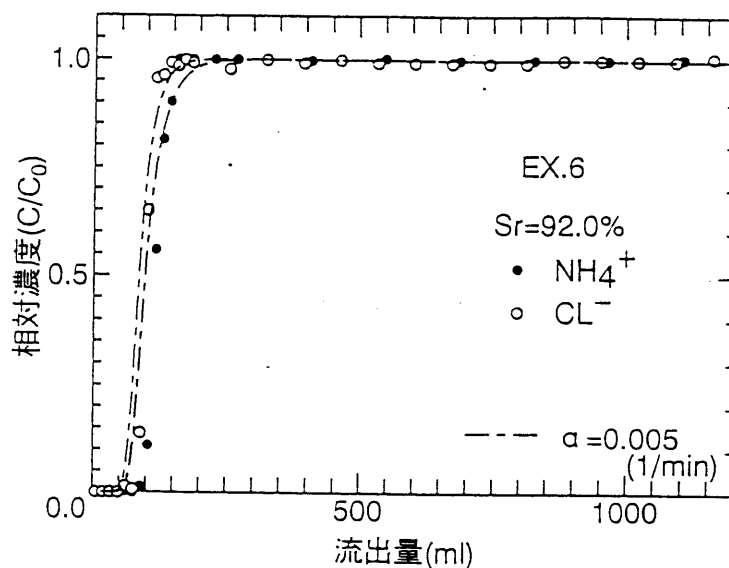


図-4.7(f) 物質移動係数  $\alpha$  の探索

表-4.7 推定したTwo-Regionモデルのパラメータ  
(ヘンリー型モデル化の場合)

実験 No.	実験条件		推定したパラメータ				
	飽和度 Sr (%)	原水濃度 $C_0$ (mg-N/l)	不動水量 $\theta_{im}$ (-)	分散係数 $D$ (cm <sup>2</sup> /min)	可動水接触分率 $f$ (-)	物質移動係数 $\alpha$ (1/min)	分配係数 $k_d$ (cm <sup>3</sup> /g)
EX. 1	29.5	100.0	0.055	0.650	0.650	0.002	0.380
EX. 2	36.1	100.0	0.055	0.355	0.650	0.002	0.380
EX. 3	86.3	100.0	0.055	0.026	0.650	0.002	0.380
EX. 4	100.0	100.0	0.055	0.017	0.650	0.002	0.380
EX. 5	32.3	1000.0	0.055	0.495	0.650	0.005	0.038
EX. 6	92.0	1000.0	0.055	0.021	0.650	0.005	0.038

表-4.8 脱離過程まで行ったカラム試験

実験名	状態	カラム長 (cm)	NH <sub>4</sub> Cl濃度 (mg-N/l)	ダブソー流速 $q$ (cm/min)	脱離開始時刻 (min)
EX. 26	飽和定常	100.0	100.0	0.0410	4814.2
EX. 27	不飽和定常	100.0	100.0	0.0650	2866.0
EX. 28	飽和定常	24.5	100.0	0.0662	230.0

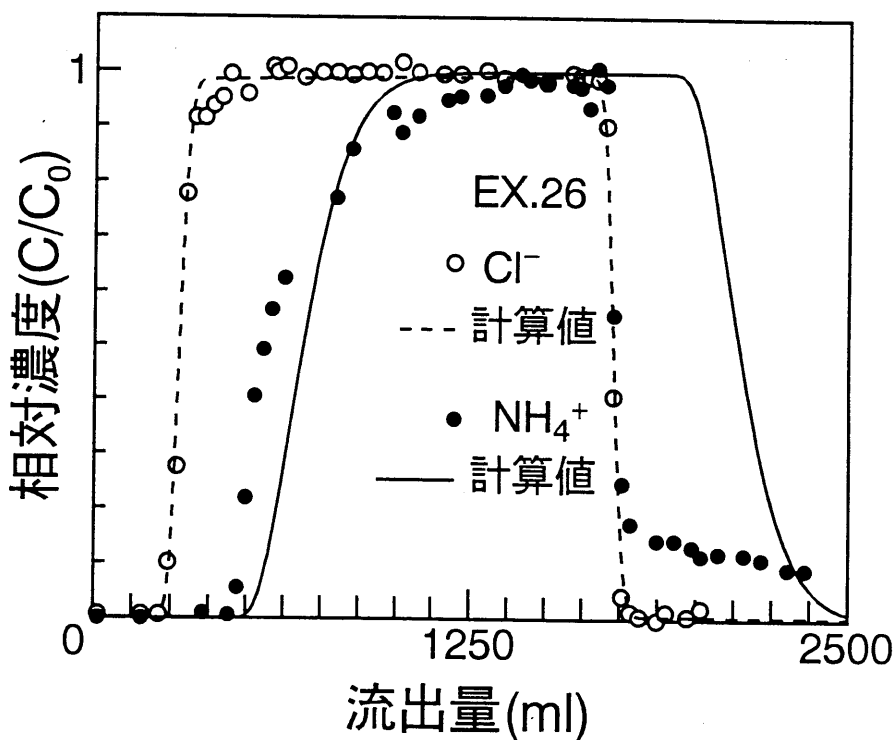


図-4.8 脱離過程まで行った飽和カラム試験

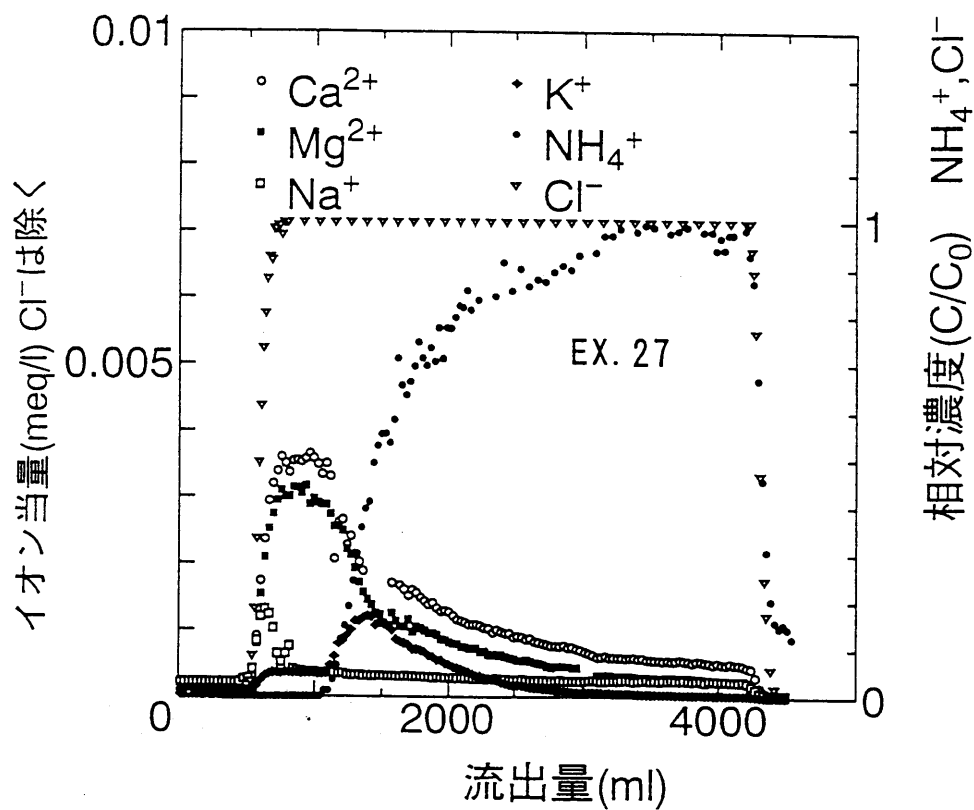


図-4.9 脱離過程まで行った不飽和定常カラム試験 (5成分イオン測定)

#### 4.5 物質移動係数 $\alpha$ の推定

特筆すべき点は、実測 $NH_4^+$ 破過曲線は脱離過程において急速に濃度が低下し、その後継続的に低濃度で流出してくる典型的なtailing現象となっているのに対し、計算破過曲線ではそれが全く再現されていないということである。また、実測破過曲線は吸着側ではなだらかに原水濃度に達し、脱離過程では急速に濃度が低下し、その後継続的に低濃度で流出してくるといった具合に吸着過程と脱離過程の破過曲線の形が異なるのに対し、イオン交換反応をヘンリー型でモデル化すると吸着過程も脱離過程も同じ吸着等温線上をたどるため計算破過曲線がほとんど同じ形となってしまっている。実験EX.26では吸着性のイオンは $NH_4^+$ しか測定していなかったが、実験EX.27, EX.28では5成分のイオン( $Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, NH_4^+$ )の破過曲線を記録した。このうち実験EX.27の破過曲線を図-4.9に示す。

図-4.9から、吸着側と脱離側では共存イオンの存在量が異なり、これが破過曲線の形の違いになっていることが明らかになった。また、実験EX.27では途中で測定がとぎれてはいるものの、脱離過程において $NH_4^+$ の破過曲線が低濃度で継続して流出してくるのは、 $NH_4^+$ を砂からイオン交換によって脱離させる共存イオンの濃度が小さく、少しずつしか $NH_4^+$ が脱離しないためであることがわかった。

#### b)分離係数を用いたモデル化の場合

次にこの実測破過曲線を計算で再現することを考える。実験EX.27はカラム下端に水面を設定した空気吸引を行わない不飽和カラム試験であり砂層内の飽和度が一定でないため計算が煩雑となる。そこで飽和カラム試験EX.28について物質移動係数 $\alpha$ を探索するとともに、他の条件も変えて破過曲線をFEMで計算してみた。計算条件を表-4.9に、計算の結果を図-4.10(a)~(h)に示す。

表-4.9 計算条件

計算名	計算位置 z(cm)	時間刻み $\Delta t$ (min)	物質移動係数 $\alpha$ (1/min)	分離係数 (-)	f (-)	D ( $cm^2/min$ )	$\theta_m$ (-)	$\theta_{im}$ (-)
RUN1	24.5	20.0	0.002	2成分平衡法	0.650	0.017	0.360	0.055
RUN2	24.5	10.0	0.002	2成分平衡法	0.650	0.017	0.360	0.055
RUN3	24.5	20.0	0.050	2成分平衡法	0.650	0.017	0.360	0.055
RUN4	24.5	20.0	0.050	2成分平衡法	0.990	0.017	0.414	0.001
RUN5	7.0	20.0	0.050	2成分平衡法	0.990	0.017	0.360	0.055
RUN6	7.0	20.0	0.050	2成分平衡法	0.010	0.017	0.360	0.055
RUN7	7.0	20.0	0.0003	2成分平衡法	0.990	0.017	0.360	0.055
RUN8	7.0	20.0	0.0003	2成分平衡法	0.010	0.017	0.360	0.055
RUN9	1.0	40.0	0.002	2成分平衡法	0.650	0.017	0.360	0.055
RUN10	1.0	20.0	0.002	2成分平衡法	0.650	0.017	0.360	0.055
RUN11	1.0	10.0	0.002	2成分平衡法	0.650	0.017	0.360	0.055
RUN12	1.0	5.0	0.002	2成分平衡法	0.650	0.017	0.360	0.055
RUN13	1.0	2.5	0.002	2成分平衡法	0.650	0.017	0.360	0.055
RUN14	24.5	10.0	0.0001	全イオン平衡法	0.650	0.017	0.360	0.055

4.5 物質移動係数  $\alpha$  の推定

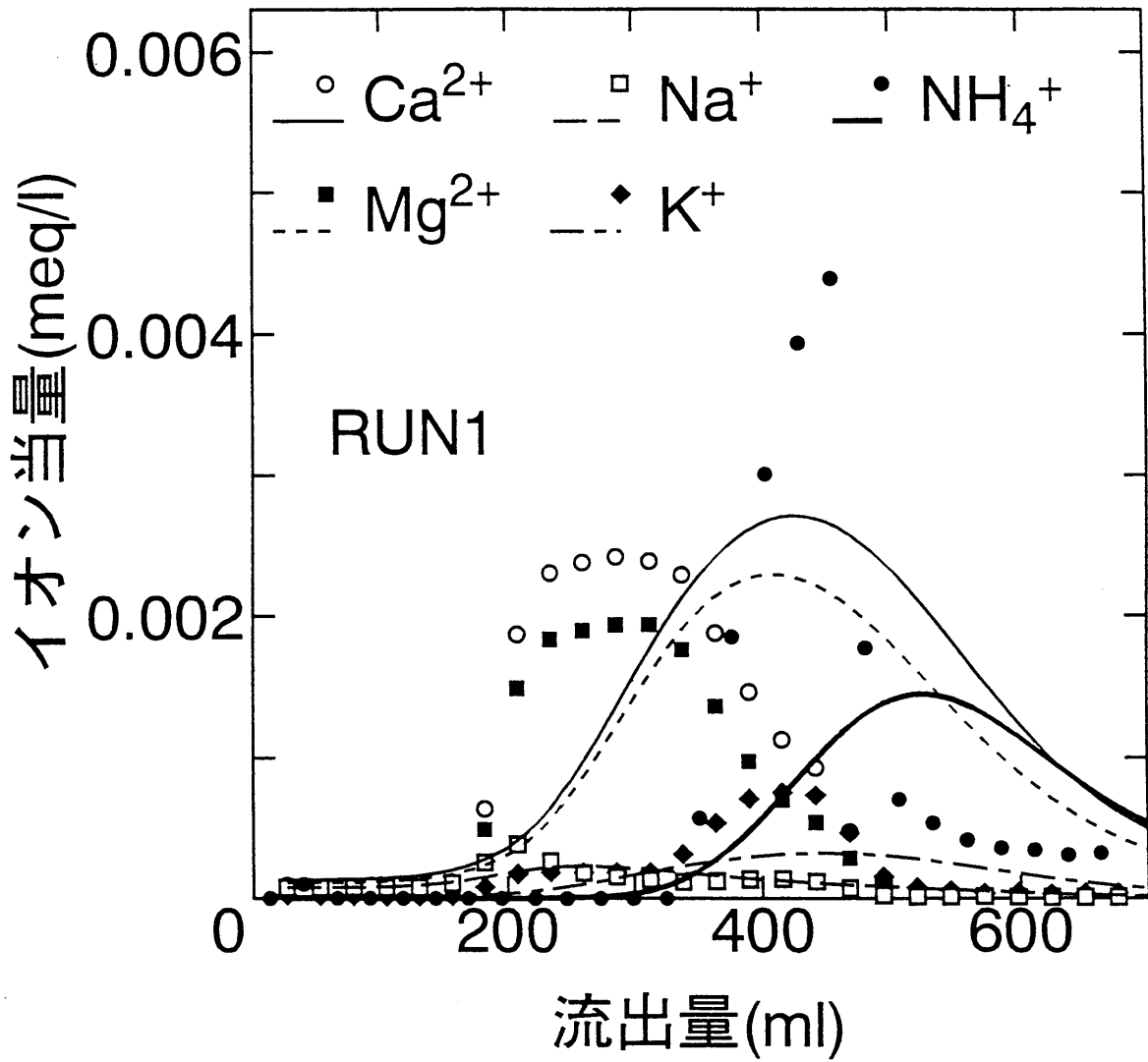


図-4.10(a) 5成分イオンの破過曲線の計算



4.5 物質移動係数  $\alpha$  の推定

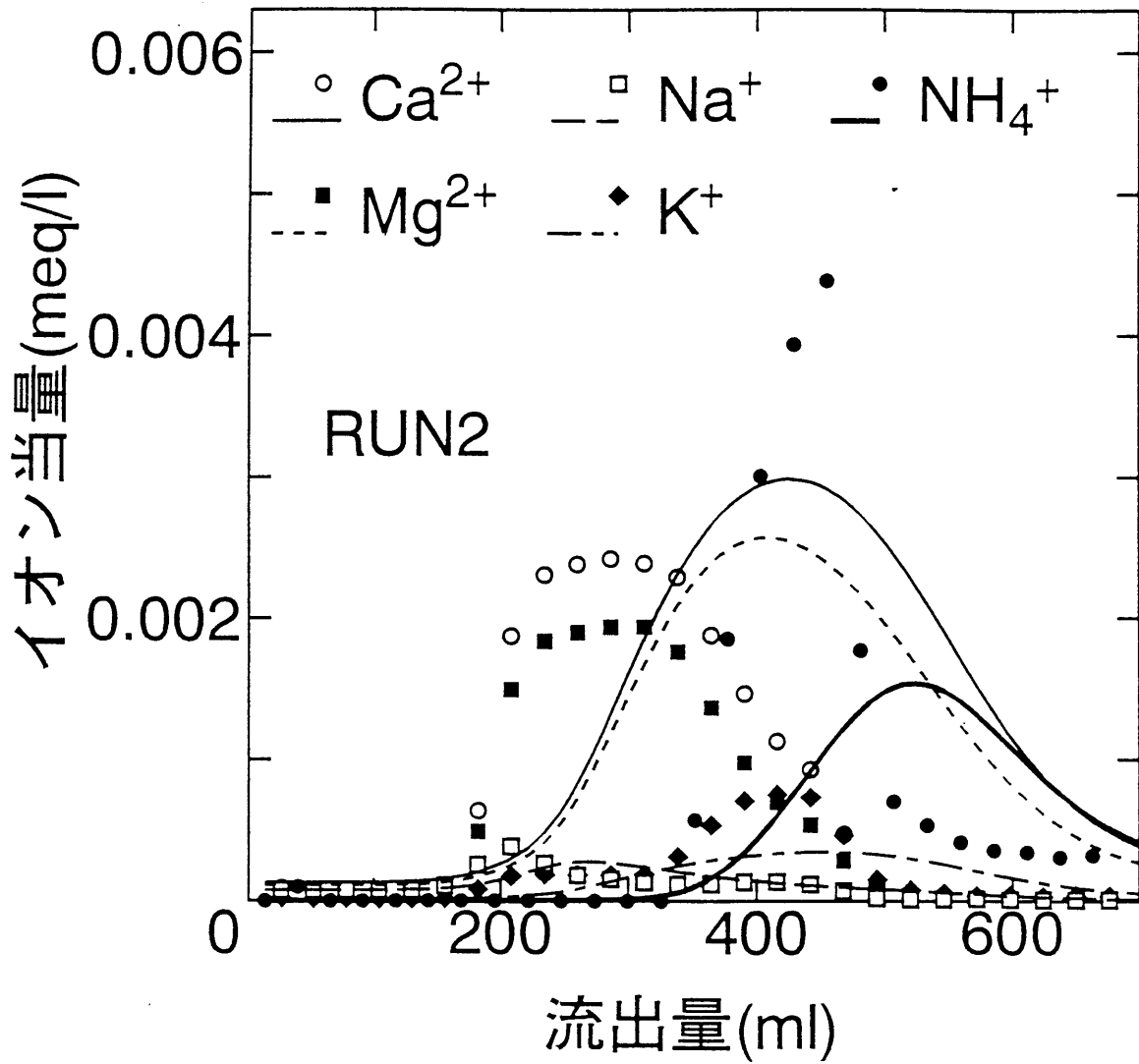


図-4.10(b) 5成分イオンの破過曲線の計算

4.5 物質移動係数  $\alpha$  の推定

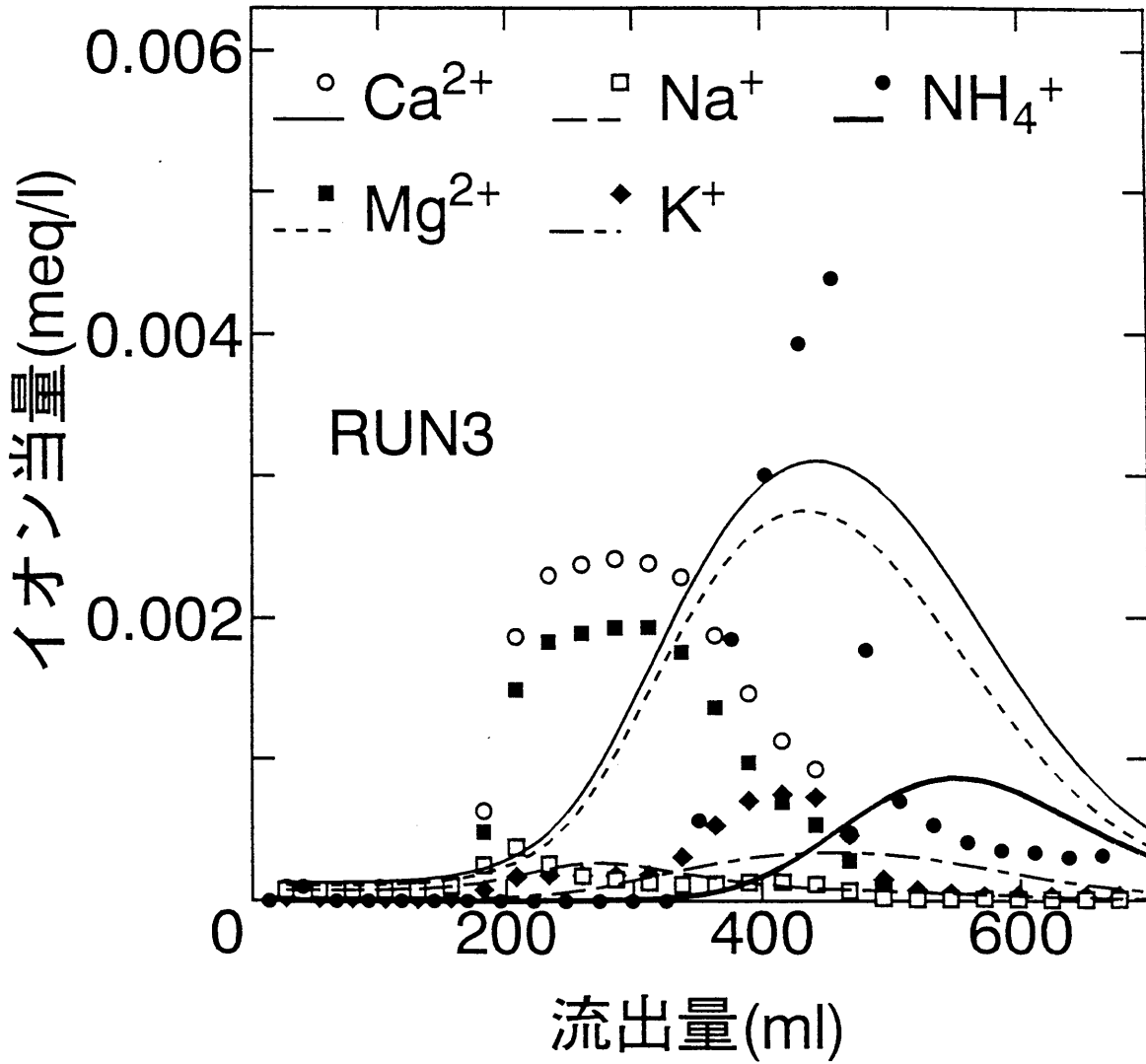


図-4.10(c) 5成分イオンの破過曲線の計算

4.5 物質移動係数  $\alpha$  の推定

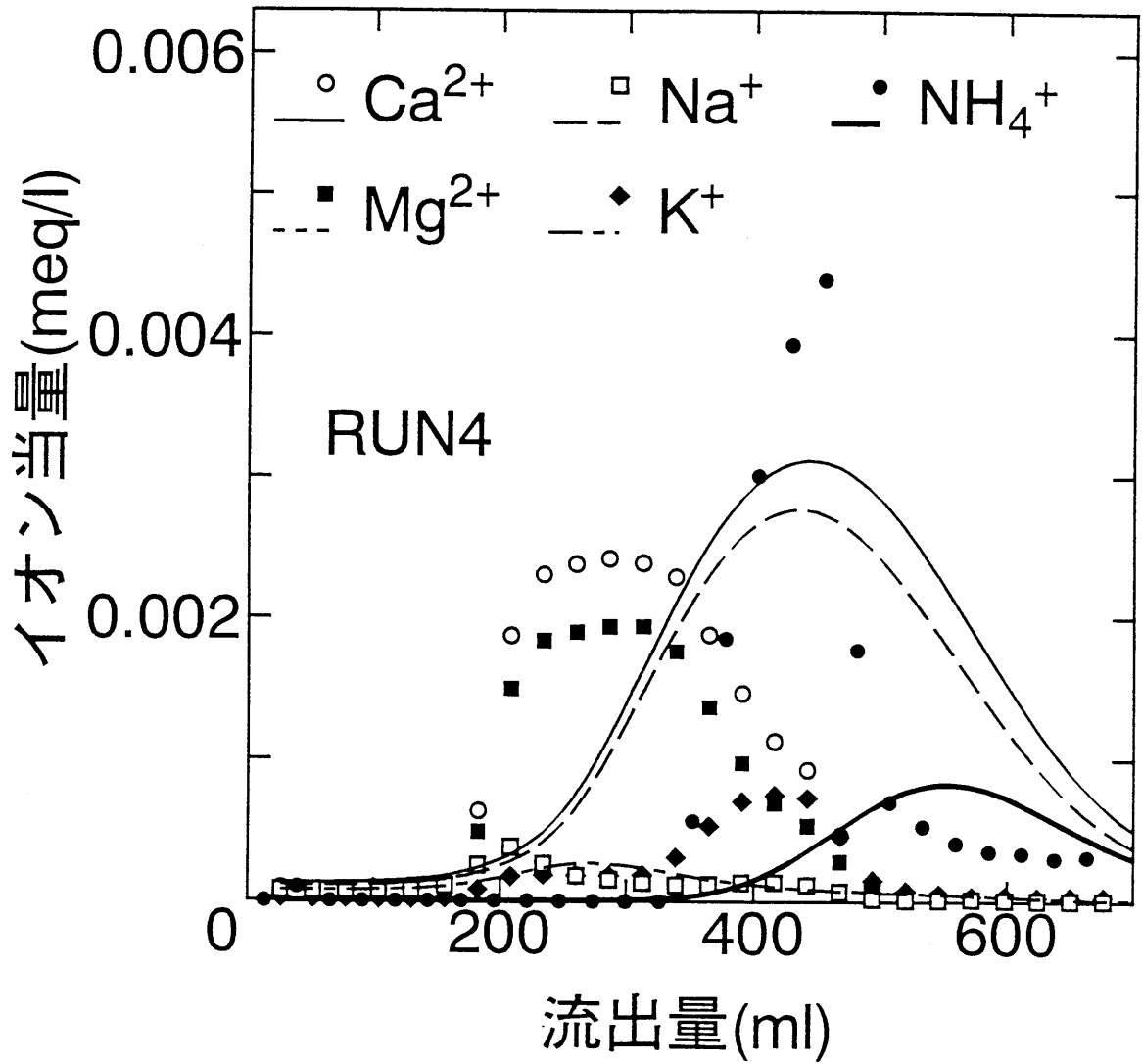


図-4.10(d) 5成分イオンの破過曲線の計算

4.5 物質移動係数  $\alpha$  の推定

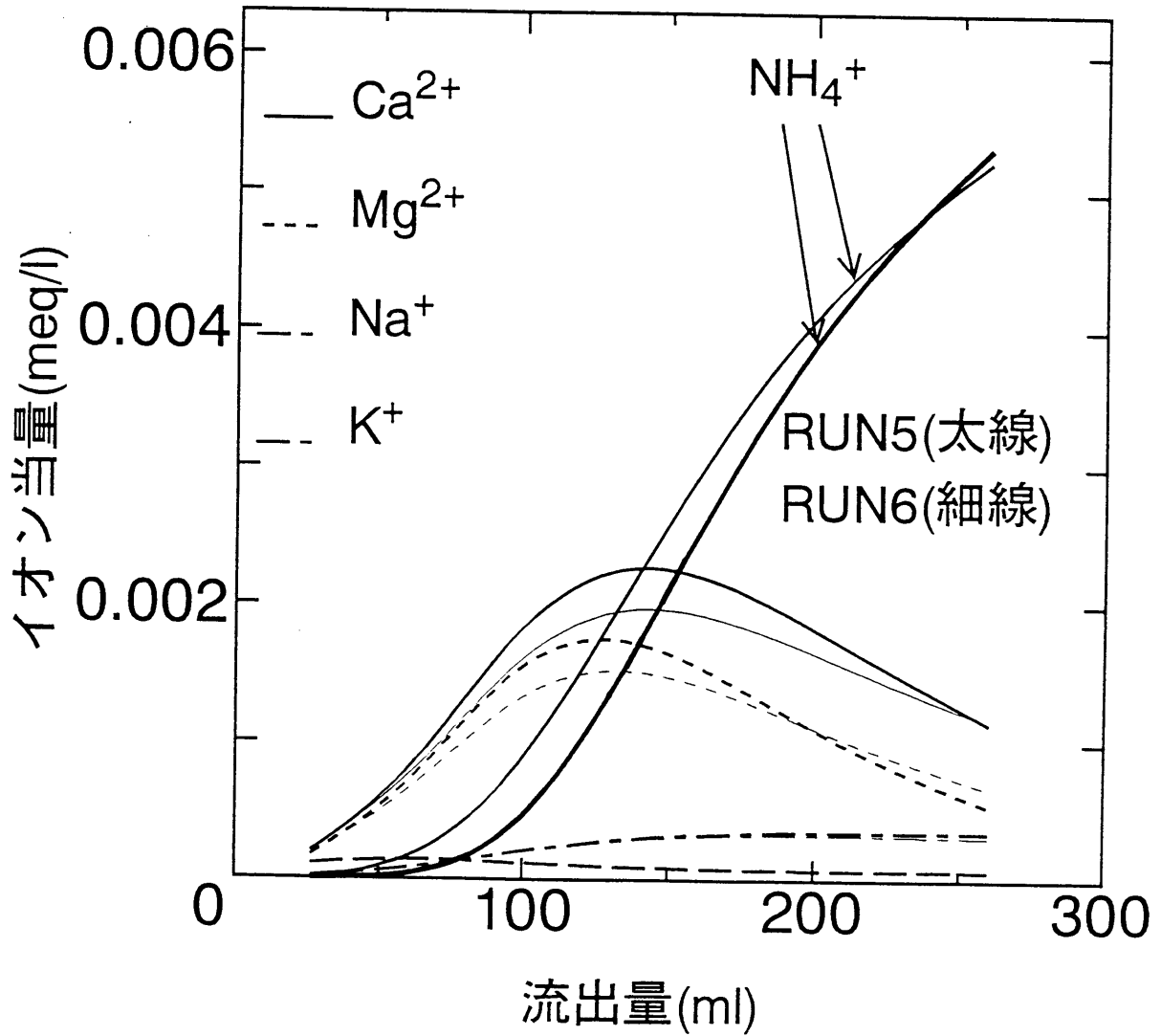


図-4.10(e) 5成分イオンの破過曲線の計算

4.5 物質移動係数  $\alpha$  の推定

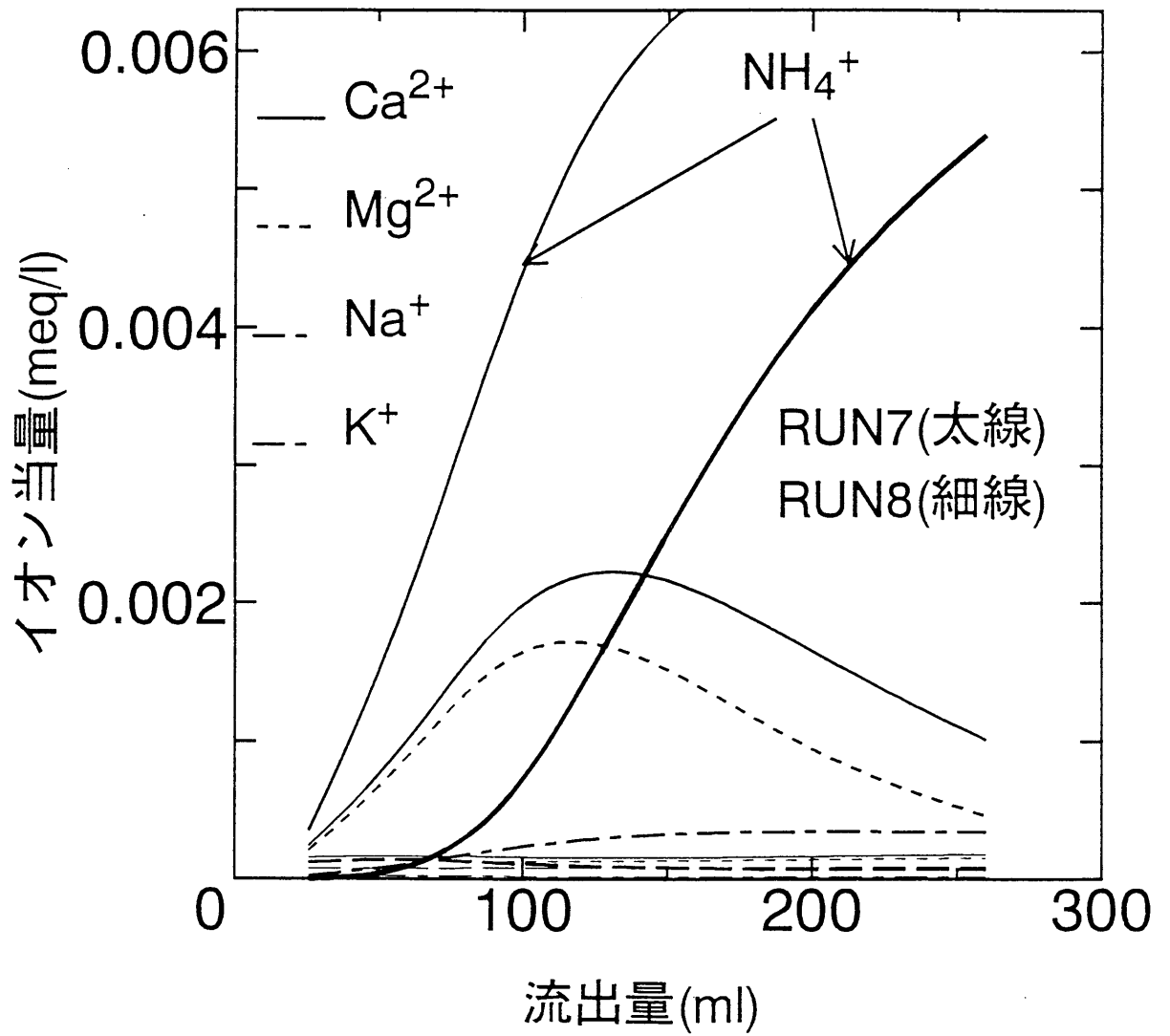


図-4.10(f) 5成分イオンの破過曲線の計算

4.5 物質移動係数  $\alpha$  の推定

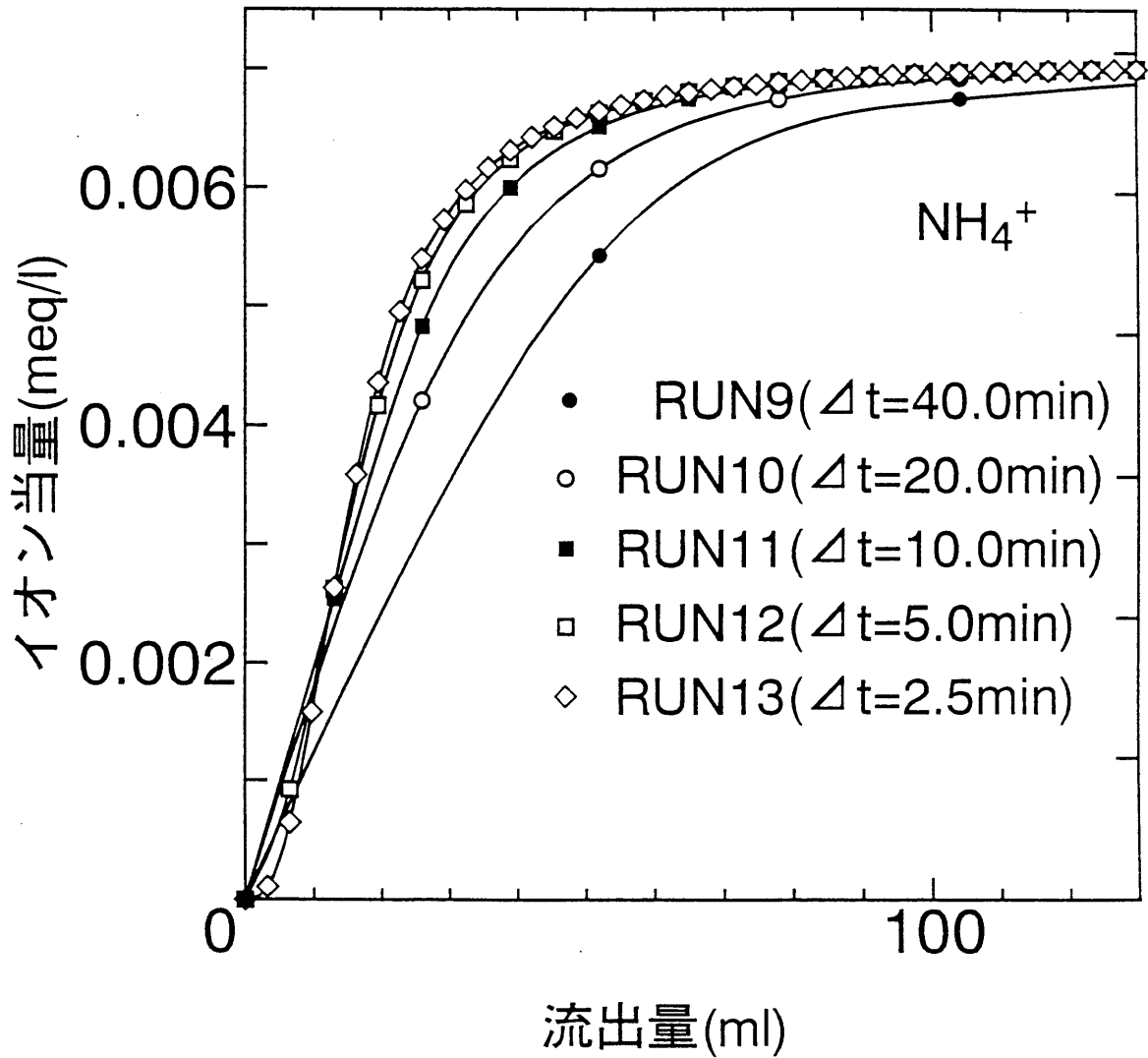


図-4.10(g) 5成分イオンの破過曲線の計算

4.5 物質移動係数  $\alpha$  の推定

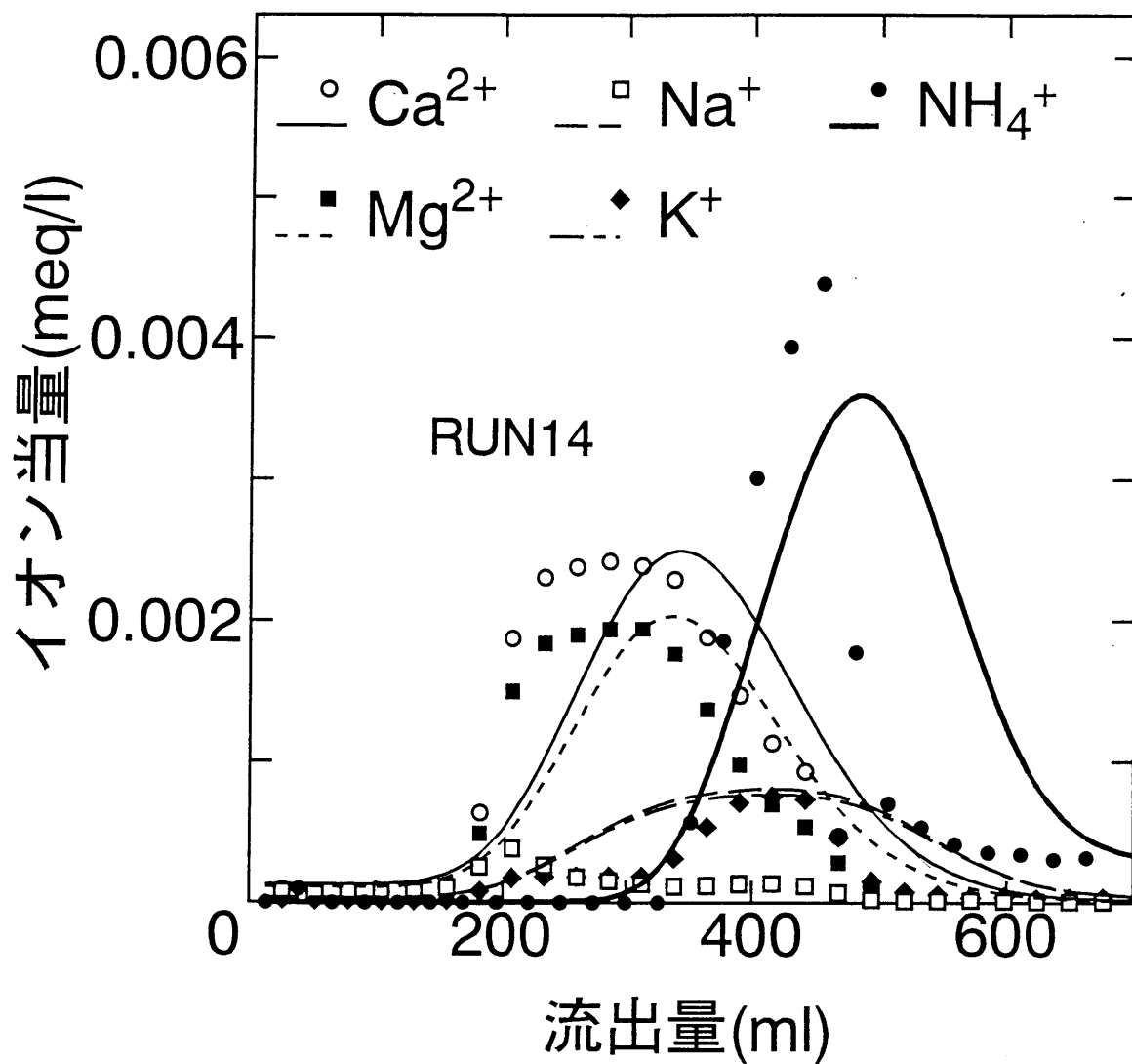


図-4.10(h) 5成分イオンの破過曲線の計算

#### 4.5 物質移動係数 $\alpha$ の推定

RUN1, RUN2はここまでに決定したパラメータで、時間刻みを変えて計算した破過曲線である。RUN1, RUN2とも計算破過曲線は実測破過曲線と一致せず、かなり遅れている。この計算破過曲線は表-4.7の飽和実験EX.4のパラメータと表-4.3の分離係数を用いて計算したものであり、双方の値について再検討の必要がある。また、時間刻みが細かいほうが破過曲線が立ちあがっていることがわかる。以下、パラメータと計算破過曲線の応答を見るための計算を行った。

RUN3は物質移動係数  $\alpha$  を0.002(1/min)から0.050(1/min)に大きくしたときの破過曲線である。RUN1と比較すると $NH_4^+$ の破過曲線が若干低くなり、共存イオンの破過曲線が高くなっているがそれほどの違いはなかった。

RUN4は物質移動係数  $\alpha$  を0.002(1/min)から0.050(1/min)に大きくしたまま、間隙水分がほとんど可動水であるという条件で計算した破過曲線である。しかし、RUN3と比較してもほとんど違いが見られなかった。この原因は物質移動係数  $\alpha = 0.050(1/min)$  という値が比較的大きく、RUN3は実は可動水・不動水間の物質移動が瞬時に終了してしまっているためではないかと考えられた。

RUN5, RUN6は物質移動係数  $\alpha$  を0.050(1/min)に大きくしたまま、 $f$ を0.990と0.010にしたときの計算破過曲線の違いを見たものである。

RUN7, RUN8は物質移動係数  $\alpha$  を0.0003(1/min)に小さくして、 $f$ を0.990と0.010にしたときの計算破過曲線の違いを見たものである。RUN5, RUN6の間の違いがRUN7, RUN8の間の違いよりかなり小さく、物質移動係数  $\alpha = 0.050(1/min)$  は比較的大きな値であることがわかる。RUN8では共存イオンがほとんど流出していない。これは可動水がほとんど土表面と接していないうえ、物質移動係数  $\alpha = 0.0003(1/min)$  という値が比較的小さい値であることを示している。

RUN9, RUN10, RUN11, RUN12, RUN13は破過曲線の計算に時間刻みの及ぼす影響を見たものである。時間刻みが小さいほど破過曲線が立ち上がっていることがわかる。

RUN14は全イオン平衡法で決定した分離係数を用いて計算した場合である。実測破過曲線よりも遅れた形状になっているが、2成分平衡法のものより再現性がよいように見受けられる。

表-4.10 2成分平衡法と全イオン平衡法の吸着分率の比較

イオン名	水道水中濃度 (meq/l)	水道水中濃度 分率 $x_i$ (-)	吸着量分率 $y_i$ (-)	
			2成分平衡	全イオン平衡
$Ca^{2+}$	0.0001312	0.4195	0.380	0.214
$Mg^{2+}$	0.0001109	0.3547	0.239	0.166
$Na^+$	0.0000356	0.1138	0.002	0.177
$K^+$	0.0000340	0.1087	0.365	0.441
$NH_4^+$	0.0000010	0.0032	0.002	0.002
		計	0.988	1.000



#### 参考文献

なぜ全イオン平衡法で決定した分離係数を用いて計算した場合、2成分平衡法より再現性がよいのかを検討したところ、表-4.10のように2成分平衡法では吸着したイオンの分率の合計が1になるように評価されていないためであることがわかった。

以上のことから、イオン交換反応を全イオン平衡法で求めた分離係数で再現した、表-4.9のRUN14のパラメータが最も良いことがわかった。同時に、本章で提案したイオン交換反応以外のパラメータ(不動水量 $\theta_{im}$ 、分散係数 $D$ 、可動水接触分率 $f$ 、物質移動係数 $\alpha$ )の推定法が妥当であることも確認できた。

### 4.6 むすび

従来のfittingによるパラメータ推定に改良を加え、Two-Regionモデルのパラメータの物理化学的意味を考慮した推定法を提案した。その結果、イオン交換反応をヘンリー型でモデル化した場合には破過曲線の脱離過程が再現できないことを明らかにした。イオン交換反応を分離係数でモデル化したところ、共存イオンの影響が考慮され、計算破過曲線と実測破過曲線がまずまず一致した。このことから、本章で提案したパラメータ推定法の妥当性が確認できた。

#### 参考文献

- 1) 三輪茂雄：粉体工学通論，日刊工業新聞社，p.45，1991.
- 2) S. A. Grant, R. S. Mansell, S. A. Bloom and R. D. Rhue: Simulated transport of three cations through porous media: Effect of different approaches to modeling cation exchange reactions, Water Resour. Res., Vol.31, No.1, pp.185~198, 1995.
- 3) 加藤尚武・田坂広志：土壤環境における多成分系破過曲線の推算(Ⅱ)，イオン交換平衡，日本原子力学会誌，Vol.27, No.10, pp.963~967, 1985.
- 4) 堀内将人・井上輝・松下直幹・吉田卓司：不飽和土壤の収脱着反応特性への含水率の影響に関する実験的検討，土木学会論文集，No.452/Ⅱ-20, pp.1~10, 1992.

## 第5章

# 非定常流れ場における水分・溶質移動の解析

### 5.1 解析手法について

#### 5.1.1 Two-Regionモデルのパラメータについて

本章では、Two-Regionモデルと1次元浸透流の式を連立して、非定常な場における水分・溶質の挙動を解析することを目的とする。第4章ではTwo-Regionモデルのパラメータの推定法を提案した。本章ではこのパラメータを用いて計算を行う。ここでもう一度、Two-Regionモデルの各パラメータの推定法と、豊浦砂の場合の値について以下に要約する。

- a) 不動水体積含水率 ( $\theta_{i,m}$ ) 重力排水後の残存水分量から決定。豊浦砂の場合  $\theta_{i,m}=0.055$ 。
  - b) 可動水接触分率 ( $f$ ) 上記の残存量から作図的に決定。豊浦砂の場合  $f=0.650$ 。
  - c) 分散係数 ( $D$ ) 第2章で得た飽和度・実流速と分散係数の関係式(2.21)から決定。豊浦砂の場合、 $D=1500.0 \cdot v / Sr^2$  ( $v$ :実流速(cm/min),  $Sr$ :飽和度(%), 1500.0は飽和度100%の実験結果より決定した値。詳細は第2章参照) の関係を 1.1.3に述べる非定常計算のプログラムに組み込む。
  - d) イオン交換反応のモデル化 分離係数を用いてモデル化。豊浦砂の場合、第4章の表-4.5の全イオン平衡法で求めた分離係数とする。
  - e) 物質移動係数( $\alpha$ ) a)~d)のパラメータ決定後に、計算破過曲線と実測破過曲線の作図による比較から探索。豊浦砂の場合、 $\alpha=0.0001(1/cm)$ 。
- 以上のパラメータをTwo-Regionモデルに代入し、1.1.3に述べる非定常計算のプログラムを用いて計算を行う。

#### 5.1.2 1次元浸透流の式について

比貯留項を無視した1次元浸透流の式は次のようになる<sup>1)</sup>。

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ k_w \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} + 1 \right) \right] = \phi \frac{\partial Sr}{\partial t} \quad (5.1)$$

ここで、 $x$ :鉛直上向きの座標(cm),  $k_w$ :透水係数(cm/min),  $\psi$ :圧力水頭(cm),  $\phi$ :間隙率(-),  $Sr$ :飽和度(%),  $t$ :時間(min)である。

式(5.1)を次式のように変形する。

$$\frac{\partial \theta}{\partial \psi} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k_w \frac{\partial \psi}{\partial x} + 1 \right) \quad (5.2)$$

5.1 解析手法について

式(5.2)に非水分容量  $C = \frac{\partial \theta}{\partial \psi}$  を組み込むと式(5.3)のようになる。

$$C \cdot \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k_w \frac{\partial \psi}{\partial x} + 1 \right) \quad (5.3)$$

豊浦標準砂の透水係数の値については、本論文の第2章で決定した van Genuchten 関数モデル<sup>2)</sup> 式(5.4)の  $n=20.5$ ,  $\alpha=0.0253(1/\text{cm})$  ( $a=39.5(\text{cm})$ より)を用いて、式(5.5)によって計算した。

$$Se = \left\{ \frac{1}{1 + |\alpha \psi|^n} \right\}^{(1-1/n)} \quad (5.4)$$

$$k_w = k_{ws} Se^{1/2} \{1 - (1 - Se^{1/m})^m\}^2 \quad (5.5)$$

ここで、 $Se$ :有効飽和度(-)

$n, \alpha$ :定数 (本論文では  $n=20.5$ ,  $\alpha=0.0253(1/\text{cm})$ )

$k_{ws}$ :飽和透水係数( $\text{cm}/\text{min}$ ) 本論文では  $k_{ws}=1.20(\text{cm}/\text{min})$

$m$ :定数 ( $m=1-1/n$ )

式(5.3)を離散化し、1.1.3に述べる非定常計算のプログラムを用いて Two-Regionモデルと同時に計算する。

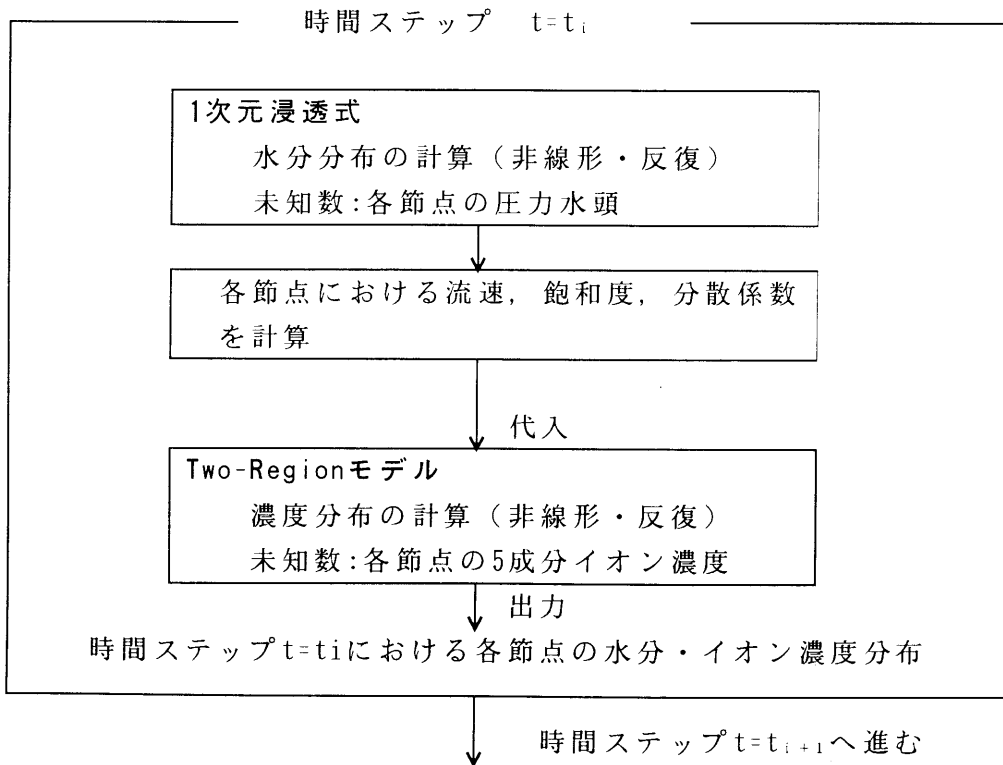


図-5.1 非定常計算プログラムのアルゴリズム概略

5.1 解析手法について

5.1.3 非定常計算プログラム

図-5.1に、本章で行った非定常計算プログラムのアルゴリズムの概略を示した。数値計算は有限要素法を用いた。以下、図-5.1にそって説明する。

- ①まず、1次元浸透式を用いた水分分布の計算を行う。未知数は有限要素法の各節点上の圧力水頭であるが、非線形計算となるためこれを求めるには反復が必要である。なお、境界値としてカラム上端の節点にダルシー流速を、カラム下端の節点に既知の圧力水頭値を与えて計算する。
- ②①の計算で求めた圧力水頭から各節点の飽和度を計算する。
- ③節点間の圧力水頭および位置水頭の差から動水勾配を、②の飽和度から透水係数を求め、これらから流速を計算する。
- ④②の飽和度と③の流速から各節点における溶質の分散係数を計算する。
- ⑤以上の飽和度・流速・分散係数値をTwo-Regionモデルに代入する。
- ⑥Two-Regionモデルを用いた濃度分布の計算を行う。計算の基本となった式は第4章の式(4.9)～(4.12)を5成分イオンに拡張したものである。

表-5.1 不飽和非定常カラム試験の実験条件

実験名	状態	カラム長 (cm)	初期ダルシー 流速 $q_0$ (cm/min)	溶液通水ダルシー 流速 $q_1$ (cm/min)	脱離開始 時刻 $t_1$ (min)
EX. 29	不飽和非定常	100.0	0.0708	0.270	—
EX. 30	不飽和非定常	100.0	0.0708	0.127	1048.0
EX. 31	不飽和非定常	100.0	0.0708	0.127	1279.0
EX. 32	不飽和非定常	100.0	0.2548	0.127	995.0

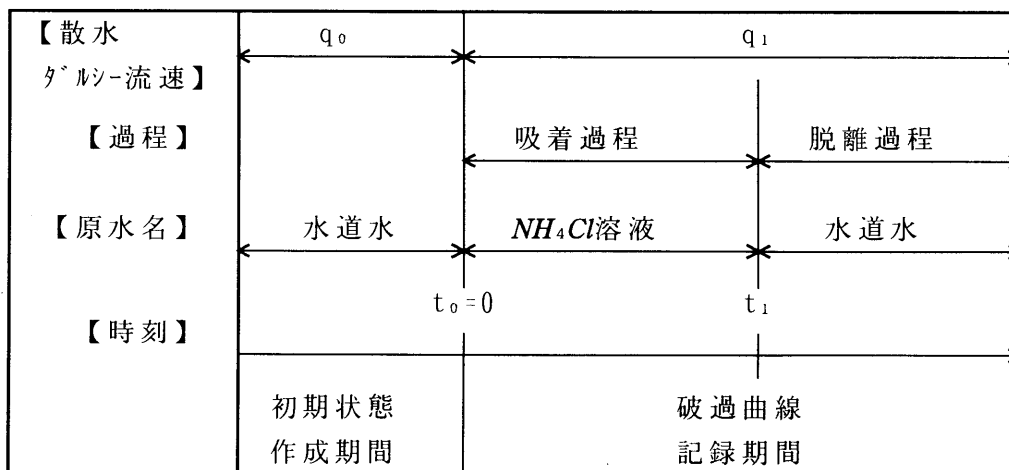


図-5.2 実験の操作と時間経過

## 5.2 不飽和非定常カラム試験

未知数は各節点上の5成分のイオンの濃度であるが、この場合も非線形計算となるため反復計算を行う。なお、境界値としてカラム上端の節点に可動水中の5成分のイオンの濃度を与え、カラム下端の節点には濃度境界値は与えずに計算する。

⑦結果を出力し、次の時間ステップの計算に進む。

以上のアルゴリズムによる計算結果と、実験結果の比較を次節で行った。なお、本章における全ての計算は要素長1.0cm（カラム上端から1.0cmは濃度の急激な変化に対応するために0.1cm刻み）とし、時間刻みは計算の安定性と解の精度を考慮し、1次元浸透式を用いた水分分布の計算は0.5min、Two-Regionモデルを用いた濃度分布の計算は20.0minとした。よって、実際の計算では水分分布の計算を40回行うごとに濃度分布の計算を行った。水分分布の計算の間にカラムから流出していった水分量を積算しておき、20.0minごとに計算する破過曲線の流出量にはこれを用いた。

## 5.2 不飽和非定常カラム試験

表-5.1に示す非定常不飽和カラム試験を行った。実験における時間経過と操作を図-5.2にまとめた。まず水道水を初期ダルシー流速 $q_0$ で通水して飽和度分布を一定にする。実験開始( $t_0=0$ )と同時に異なるダルシー流速 $q_1$ で $NH_4Cl$ 溶液を通水し、時間 $t_1$ (min)後からは同じくダルシー流速 $q_1$ で水道水を通水した。実験で得られた破過曲線、および非定常計算プログラムによる破過曲線を図-5.3(a)~(c)に示す。これまでに決定したTwo-Regionモデルのパラメータによって、図-5.3(a)~(c)の破過曲線が非常に精度良く計算で再現できた。よって本論文で提案した推定法で求めたTwo-Regionモデルのパラメータを用いれば、飽和・不飽和、あるいは流れの定常・非定常、さらには溶質イオン間の競合の有無を問わずその挙動の解析が可能であることが明らかになった。

各実験における実測水分分布と計算結果の比較を図-5.4(a)~(c)に示す。実験EX.29の結果から、40分後と2日後の実測飽和度はほぼ等しく、豊浦砂の水分の移動は比較的速やかに行われることがわかる。計算の結果、初期ダルシー流速 $q_0$ より溶液ダルシー流速 $q_1$ のほうが大きいEX.29およびEX.30,31では、1分後にはカラム上端だけにしか見られない飽和度の上昇が、40分後には全体に行きわたり、2日後の実測飽和度にすでに等しくなっているが、前述の実験EX.29の結果から見てこの計算結果はそれほど悪くないように思われる。同様のことが初期ダルシー流速 $q_0$ より溶液ダルシー流速 $q_1$ のほうが小さいEX.32でもみてとれる。全計算パターンを通じて40分後の飽和度分布は実測飽和度分布を良く再現していることから、水分移動の解析も成功していると判断される。

5.2 不飽和非定常カラム試験

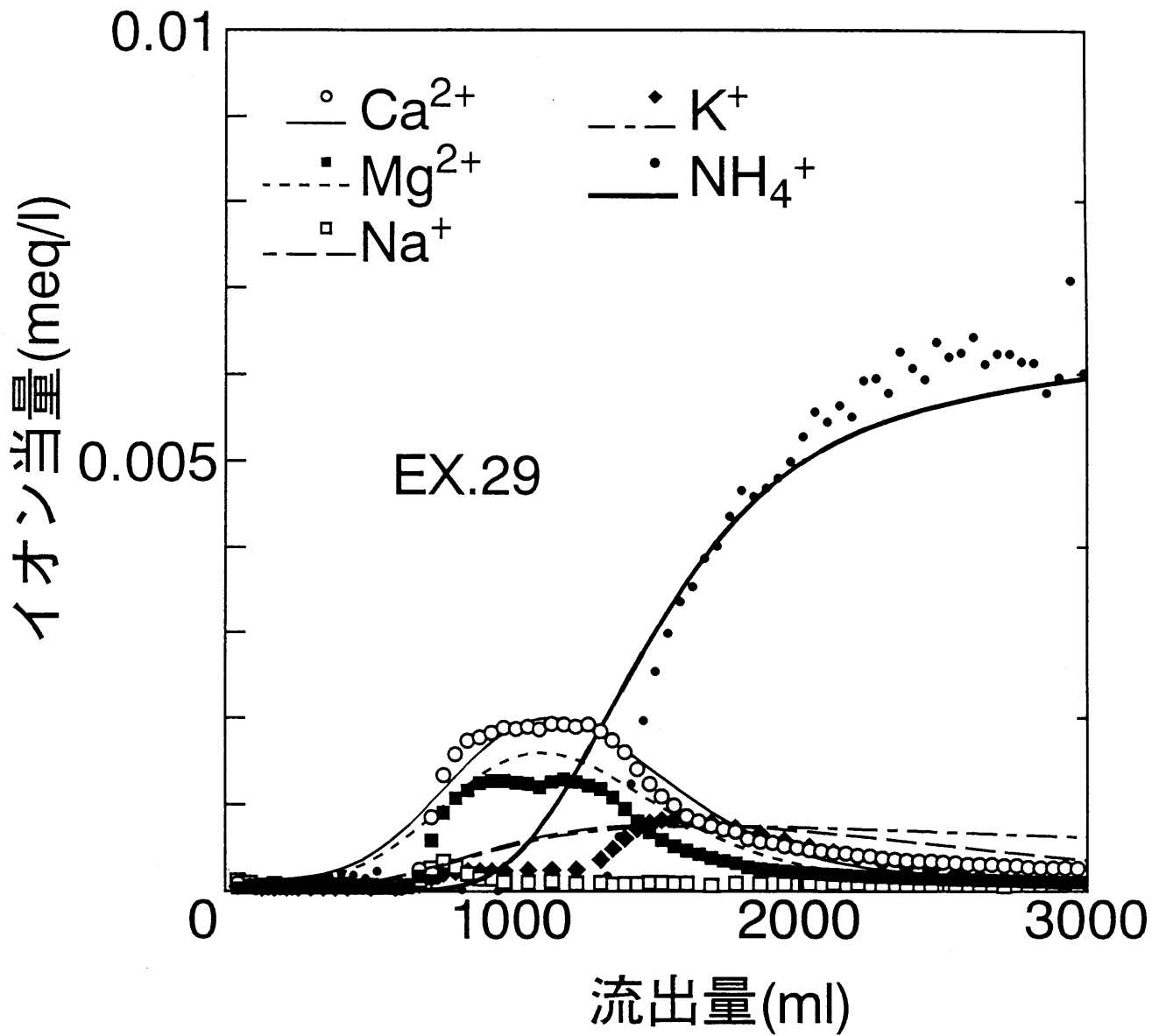


図-5.3(a) 不飽和非定常カラム試験の破過曲線

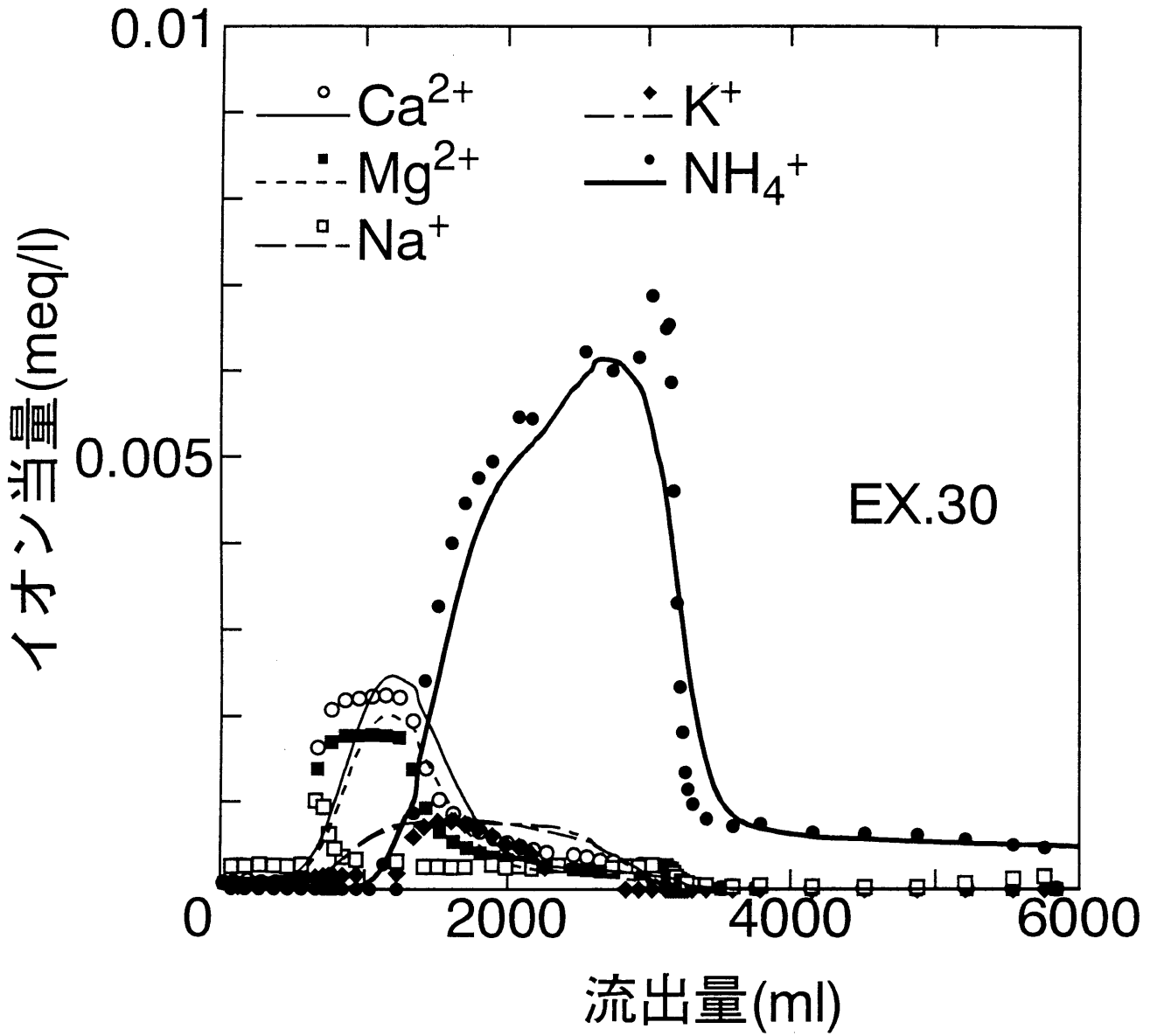


図-5.3(b) 不飽和非定常カラム試験の破過曲線

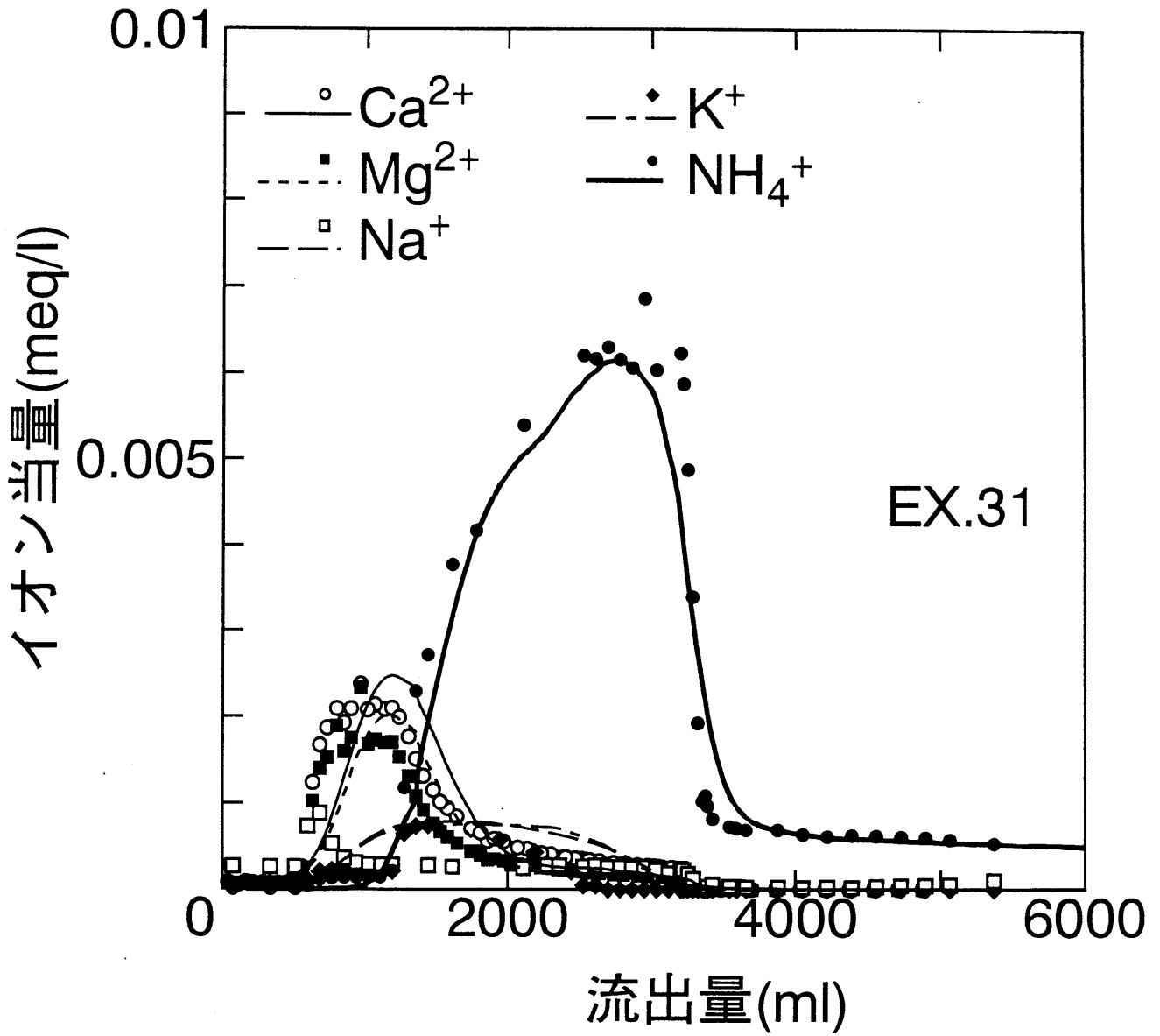


図-5.3(c) 不飽和非定常カラム試験の破過曲線



5.2 不飽和非定常カラム試験

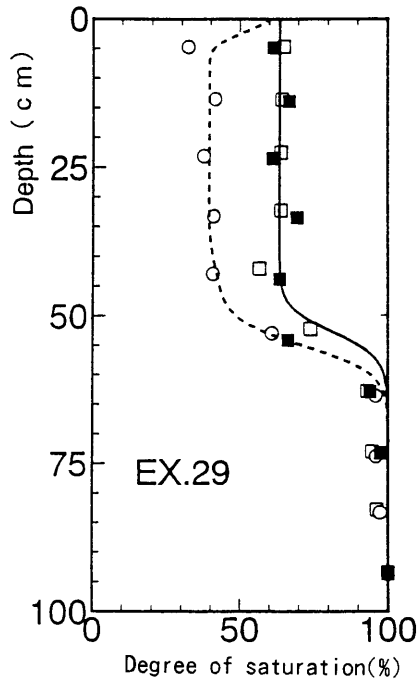


図-5.4(a)水分分布

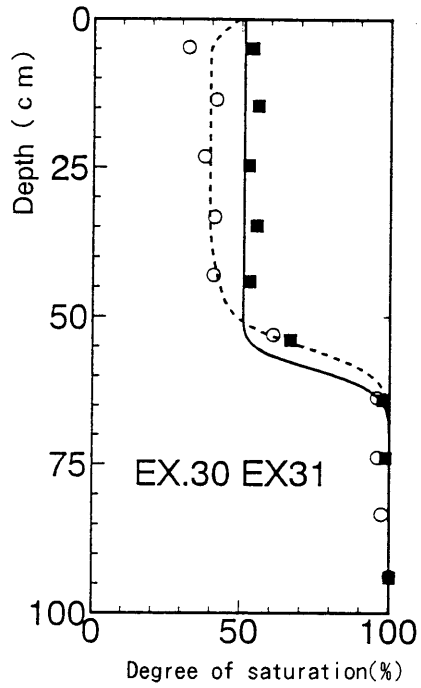


図-5.4(b)水分分布

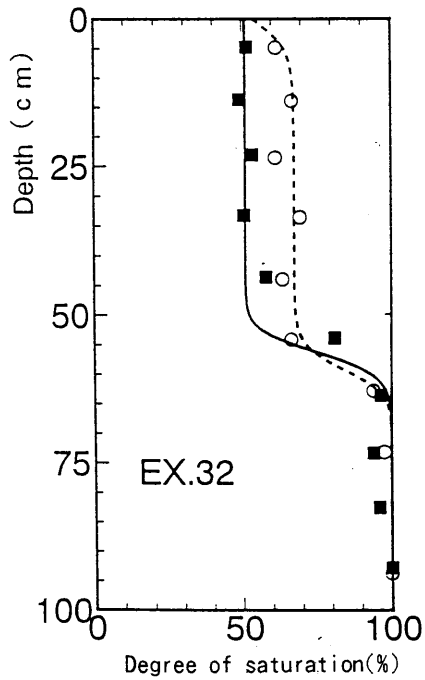
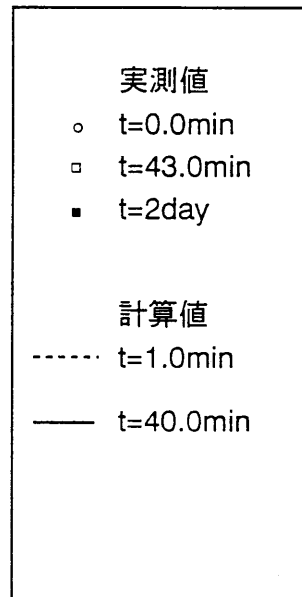


図-5.4(c)水分分布



## 5.3 むすび

## 5.3.1 本章の成果について

本章で行った破過曲線の計算には、本論文における以下の研究成果が集約されている。

- ① 第2章において、飽和度・実流速・土の種類（van Genuchten関数モデル<sup>2)</sup>式(5.4)の  $n, a$  を介して）と分散係数の関係式(2.21)を提案したこと。
- ② 第3章で問題となったパラメータのfittingに頼った推定法に対し、第4章で新たにTwo-Regionモデルのパラメータを推定する方法を提案したこと。
- ③ 第4章で問題となった脱離過程における破過曲線の再現性を、分離係数を用いたイオン交換反応のモデル化により改善したこと。
- ④ 第5章の結論として、Two-Regionモデルによる溶質移動の計算に、1次元浸透流の式を組み込むことによって、水分の移動をも考慮した計算を行い、流れの非定常なカラム試験の破過曲線を計算によって再現することも可能にしたこと。

## 5.3.2 本論文作成において苦心した点

有限要素法を用いて非定常場における水分・溶質の挙動を解析する、という研究の全作業過程を通じ、最も苦心したのは第4章における5成分のイオン間の相互の影響を考慮したモデル化であった。具体的には、以下に述べる①分離係数を求める実験、②分離係数を組み込んだプログラムの作成の2つが苦心した点であった。

## ① 分離係数を求める実験、

論旨を明確にするために第4章では触れなかったが、分離係数を求める実験、特に濃度測定では試料水に含まれている各イオンの濃度のオーダーが実験の性格上大きく異なるため、原子吸光法やイオンクロマトを用いた濃度測定の場合には、濃いイオンの濃度ピークの山の裾が薄いイオンの濃度ピークの山にかぶってしまうというセパレーションの問題に悩まされた。特にこれは  $Na^+$  と  $K^+$  の間で問題になったが、本論文では2つのイオンの濃度ピーク分離の方法を全実験で統一して分離係数を求めた。

また、これらの濃度測定を学外で行ったため、実験器具のキャリブレーションに用いる蒸留水に含まれている陽イオン ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ) の濃度が本学で作成した蒸留水と異なっていることに濃度測定後に気がつき、バックグラウンドを統一するために、本学の蒸留水を持ち込んでキャリブレーション・濃度測定をやり直した、ということもあった。

## ② 分離係数を組み込んだプログラムの作成

分離係数を組み込んだ溶質の挙動解析プログラム作成においては、5成分のイオンを考慮した場合には基本式の変形がかなりの作業であること、絶対量と分率が同一プログラム上で同時に存在することの考えにくさなどが、著者が未熟である

#### 参考文献

こともあり大変骨の折れる点であった。

さらに、要素長・時間刻みの適切な組み合わせが見つけれられるまでは、計算を走らせた際に、それまでの作業に間違いが無くても期待した解が得られず、プログラミング上のミスなのか、離散化のミスなのか、遡って基礎式の変形のミスなのか、さらに遡って分離係数の実験そのものが失敗であったのか全くわからずに途方に暮れてしまっていた期間がかなりあった。しかし検討の結果、本論文の溶質挙動解析においては、濃度の境界付近の要素長を小さくし、加えて時間  $t(\text{min}) \geq 20.0 * \text{要素長 } L(\text{cm})$  になる組み合わせで計算すれば安定した解が得られるということがわかった。

これら問題点をひとつひとつ克服しながら、前ページの①～④の研究成果を集約して求めた計算破過曲線が実測破過曲線とよく一致していること、また水分分布の実測値・計算値も一致していることから、本論文の最終目的であった水分・溶質の移動機構の解明がほぼ達成できたものと考えられる。

#### 5.3.3 本論文の発展性について

本論文は、汚染地盤内における水分・溶解性汚染物質の移動機構を解明することを目的とし、汚染の広がりや予測、汚染後の効果的な浄化対策などに貢献することを期して行ったものである。しかし、本論文で研究の対象としたのは室内実験であり、実際の地盤における汚染機構を解明するには、まだまだ考えねばならない要因・問題が多く残されている。以下にその具体的な例を挙げる。

- ① 本論文でかなり掘り下げて検討した分散係数についての考え方が、不均質な実地盤に応用できるのかどうかという問題。
- ② 着目物質にイオン交換性がないならば問題ないが、もしそうであった場合、正確に挙動を計算するには地盤内の共存イオン全てを把握せねばならないこと。
- ③ 熱による溶質の上方移動・あるいは蒸発などの要因

しかし、ただでさえ複雑な地下水汚染問題をいたずらに複雑に捉えていくことは、問題の解決を自ら後へ後へのぼしているに過ぎなくなる危険性を持っている。絶えず実地盤を視野に入れ、可能な限り現地のデータと照らし合わせ、モデル・理論と現状のすりあわせを行いつつ研究を進めていくことが重要であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) P.S.フヤコーン・G.F.ピンダー・赤井浩一（訳監修）：地下水解析の基礎と応用（上巻）基礎編，現代工学社，pp.166～168，1987.
- 2) M.Th.van Genuchten: A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soil, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol.144, pp.892～898, 1980.

## 第6章

### 結論

本論文は、汚染地盤内における水分・溶解性汚染物質の移動機構を解明することを目的とし、汚染の広がりや予測、汚染後の効果的な浄化対策などに貢献することを期するものである。Two-Regionモデルは、そのパラメータの決定法や物理・化学的意味の検討が明確に行われなかったままの状態であった。本論文の特色は、物理・化学的現象と数学モデルの間の対応を明確に反映したパラメータの決定を重視した点にある。なお、汚染物質として $NH_4Cl$ （水中では非吸着性の $Cl^-$ 、イオン交換による吸着性の $NH_4^+$ として存在）、土試料として豊浦砂を用いた。以下に各章の概要をまとめる。第2章では飽和度・実流速・土の間隙構造が分散に及ぼす影響を、第3章ではTwo-Regionモデルにおける溶質輸送メカニズムとパラメータ推定の際の問題点を、それぞれ論じた。続いて第4章では、パラメータの推定法を提案するとともに分離係数をTwo-Regionモデルに組み込んでイオン交換反応を説明し、第5章では非定常流れ場における水分・溶質移動をシミュレートし、実験結果と照合して良い結果を得た。

#### 第2章 不飽和砂層中の溶質の分散現象

本章は、不飽和帯における分散現象に飽和度がどう影響するのかを主に検討し、飽和度・実流速・土の間隙構造から分散係数を算出できる式を提案することを目的に、空気吸引不飽和カラム実験等を行い、これらの実験結果をもとに考察を行ったものである。得られた主要な知見は次の通りである。

- ①ダルシー流速一定条件下における飽和度と分散係数の間には、図-2.7, 2.8のように、低飽和度ほど分散係数が大きくなる関係があることがわかった。
- ②カラム内の同位置における分散した溶質の質量が、飽和度によらず等しくなることがわかった。このことに着目し、飽和度と分散現象を関連づける有用な関係式（式(2.21)など）を提案した。
- ③飽和状態における溶質の濃度分布と水分保持特性曲線の形状をある条件下において比較した結果、4つの試料のうち3つの試料でほぼ一致した。このことから、土の間隙構造は水分保持特性曲線とともに濃度分布の大きな要因であり、分散現象を間隙構造と関連づけて考えることへの大きな可能性があることがわかった。
- ④③の結果から水分保持特性曲線モデル式と移流拡散方程式の関係を見いだし、これをもとに水分保持特性曲線から任意の飽和度・実流速における分散係数を推定する方法を図-2.15に提案した。

### 第3章 Two-Regionモデルによる砂層中の溶質の輸送構造

Two-Regionモデルは、破過曲線に現れるtailing現象を、不動水と可動水との濃度差による物質移動に要する時間から説明したモデルである。Two-Regionモデルを実地盤における吸着性溶質移動に応用するには、モデルに含まれるパラメータを決める必要がある。従来の研究ではパラメータの効果的な決め方は提案されておらず、破過曲線とのfittingによる推定が行われている。研究では従来法と同様にfittingによってパラメータを求めた。その結果、以下の知見が得られた。

- ① Two-Regionモデルに含まれる4つの無次元パラメータ ( $\alpha^*$ ,  $\beta$ ,  $Pe$ ,  $R$ ) を破過曲線に対するfitting計算によって推定するには、 $\beta$ ,  $Pe$  の初期値を固定して  $\alpha^*$ ,  $R$  の初期値を変動させても最適値にあまり変化がないことから、 $\beta$ ,  $Pe$  の初期値を優先的に確定するのが最も効率の良いパラメータ推定手順であることがわかった。
- ② Two-Regionモデルに含まれる領域区分係数  $\phi$ ,  $f$  についての考え方は何通りかあるが、図-3.5に示した⑤の考え方が、2つの溶質  $Cl^-$  と  $NH_4^+$  で  $\phi$  が同一の値となり、また両溶質に対して、 $f$  が同一の値になるため最も適当であると考えられる。
- ③ 従来の研究のfittingによるパラメータと実験条件の関連性が不透明であった理由は、Two-Regionモデルのパラメータは少しの破過曲線のズレでも値がかなり変わってしまうためであることがわかった。さらに、このズレによって値が最も変わるスタントン数 ( $\alpha^*$ ) と  $\beta$  の間に相互依存性があるため、 $\beta$  の推定値に基づく領域区分のパラメータ ( $\phi$ ,  $f$ ) の値が正しく求められないという構造になっていることを明らかにした。このようなfitting計算上の具体的な問題点に言及した研究例は見あたらない。

### 第4章 不飽和砂層中の溶質輸送に関するTwo-Regionモデルのパラメータ推定法

従来のfittingによる推定に改良を加えた物理・化学的意味を考慮した推定法を提案し、この方法に基づいて実際にパラメータを求めた。その結果、イオン交換反応をヘンリー型平衡でモデル化した場合には破過曲線の脱離過程が再現できないことを明らかにした。イオン交換反応を分離係数でモデル化したところ、共存イオンの影響が考慮され、計算破過曲線と実測破過曲線がますます一致した。このことから、本章で提案したパラメータ推定法の妥当性が確認できた。

### 第5章 非定常流れ場における水分・溶質移動の解析

本章では非定常不飽和カラム試験を行い、その破過曲線・および水分分布の変動の解析を行った。本章で行った破過曲線の計算には、本論文における以下の研究成果が集約されている。

- ① 第2章において、飽和度・実流速・土の種類 (van Genuchten関数モデル<sup>2)</sup> 式(5.4)の  $n$ ,  $a$  を介して) と分散係数の関係式(2.21)を提案したこと。

## 結論

- ② 第3章で問題となったパラメータのfittingに頼った推定法に対し、第4章で新たにTwo-Regionモデルのパラメータを推定する方法を提案したこと。
- ③ 第4章で問題となった脱離過程における破過曲線の再現性を、分離係数を用いたイオン交換反応のモデル化により改善したこと。
- ④ Two-Regionモデルによる溶質移動の計算に、1次元浸透流の式を組み込むことによって、本章ではさらに水分の移動をも考慮した計算を行い、流れの非定常なカラム試験の破過曲線を計算によって再現することをも可能にしたこと。

以上第5章の①～④の研究成果の集約された計算破過曲線が実測破過曲線と非常に一致していることから、本研究の最終目的であった、水分・溶質の移動機構の解明がほぼ達成できたものと考ええる。

本論文で研究の対象としたのは室内実験であり、実際の地盤における汚染機構を解明するには、熱による影響や蒸発などまだまだ考えねばならない要因が多く残されている。しかし、ただでさえ複雑な地下水汚染問題をいたずらに複雑に捉えていくことは、問題の解決を自ら後へ後へのぼしているに過ぎなくなる危険性を持っている。絶えず実地盤を視野に入れ、可能な限り現地のデータと照らし合わせ、モデル・理論と現状のすりあわせを行いつつ研究を進めていくことが重要であると考ええる。

## 謝辞

本論文は、著者が岐阜大学大学院工学研究科修士課程および博士課程に在学中の研究成果をまとめたものです。本論文をまとめるにあたってご指導を賜りました岐阜大学・宇野尚雄教授、佐藤健助教授に深く感謝の意を表します。

宇野尚雄教授には著者が大学院修士課程の時から、特に研究の進め方・物事の見方・考え方について多くの教訓を与えていただきました。今回、本論文をまとめることができましたのも、先生の厳しくも的確なご指導と励ましがあってのことと思っています。今思えば著者は、もしも先生に出会わなければ、社会に出ても永遠に青臭い考え方しかできない理系学生のままであったように思います。

佐藤 健助教授には著者が学部生の時から親身なご指導をいただけてきました。先生には、地下水汚染問題というテーマを与えていただいたことを何よりも感謝しております。著者は学部生の頃名古屋港へ出かけ、海水がまるで茶色いドブ水のようになっているのをみて大変なショックを受けるとともに、どうしてこんなことになっているのか、自分はどうしたらいいのか、という疑問を常に頭の片隅に持っていました。そして、これを解決するには政治家か、科学者のどちらかになるしかないだろうな...とぼんやりと考えていました。そんな著者に地下水汚染問題という、汚染を解決するための研究テーマを与えてくださいました先生との出会いは、著者にとってかけがえのないものであります。

本論文の中でもたびたび触れているバッチ試験やカラム試験を行うには、著者の所属する地盤機能学講座研究室では装置・およびノウハウの面で不可能な点が多々あったため、岐阜大学土木工学科衛生研究室の湯浅 晶教授(現 同学流域環境センター)・東海明宏助教授・松井佳彦助教授にはいろいろなご指導をいただきました。特に湯浅先生には著者が学部生の時から、実験計画の立案段階からの助言や学外における濃度測定の手配・実験装置の購入にいたるまで、数え切れないほどのお世話をしていただきました。ここに厚くお礼申し上げます。

岐阜大学・岡 二三生教授には本論文作成にあたって、論文内容のみならず手続きなどにも適切な助言をいただき、深く感謝しております。

多成分イオンの濃度測定には岐阜県公衆衛生検査センターの加納芳直氏のもとにある原子吸光装置、ならびに名古屋大学理工学部地球惑星科学教室の杉崎隆一教授にもとにあるイオンクロマトグラフを使用させていただきました。加納氏・ならびに検査センターの方々には、お忙しい時間を割いて測定をお手伝いしていただいたことを深く感謝したいと思います。また、惑星科学教室には著者の学外研修におけるお世話もしていただき、杉崎教授をはじめとして三村・浜條両氏には機械の操作・その他のご指導を賜り大変感謝しています。

また、岐阜大学工学部土木工学科地盤機能学講座研究室の卒業生、在学生の諸兄、杉井俊夫助手(現 中部大学)そして神谷浩二助手にも多大な協力をいただきました。特に共同研究者として主に実験を手伝っていただいた佐藤哲章氏、小島淳一氏、山田賢吾氏、祖父江崇氏そして鴛淵貴光氏、ならびに解析において努力していただいた中村幸生氏には深く感謝の意を表したいと思います。

最後になりましたが、この年齢まで著者を応援してくれた父と母に深く感謝します。本当にありがとうございました。