

滞留 NAPL 量推定のための分配トレーサー試験 (PITT) の適用性について

西脇淳子*・唐 常源**・佐倉 保夫**・溝口 勝*・宮崎 毅*

Precision analysis of Partitioning Interwell Tracer Test
 for estimating a NAPL in aquifer

Junko NISHIWAKI*, Changyuan TANG**, Yasuo SAKURA**
 Masaru MIZOGUCHI* and Tsuyoshi MIYAZAKI*

* Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo

** Graduate School of Science and Technology, Chiba University

Abstract

Partitioning Interwell Tracer Test (PITT) developed in the petroleum industry is a useful method to quantify the volume of Non-aqueous phase liquid (NAPL) in contaminated aquifer. PITT provides us information about the characterization of the NAPL volume and distribution in relatively large scale area. When we perform PITT, we use the basic assumption that tracers are partitioned to NAPL completely during PITT. However, the assumption is not verified yet. Under practical conditions, we have to be careful of (1) loss of NAPL during PITT, (2) NAPL migration process, (3) sorption of NAPL to organic materials or minerals in aquifer, (4) inhomogeneous tracer partitioning to NAPL because of the heterogeneous NAPL distribution and form, (5) accuracy of measuring tracer partitioning coefficients. The purposes of the study are (1) to estimate the unknown quantity of NAPL placed in a column filled with glass beads and water, and in a pipette filled with water, and (2) to analyze the accuracies of these estimations by PITT method. As a result, the ratios of estimated NAPL volumes and actual NAPL volumes ranged from 0.59~1.4. The reliability of NAPL estimation by means of PITT decreased when the flow rates of tracers were too low.

Key words : PITT, NAPL, column experiment, pipette experiment

1. はじめに

近年、ガソリンや有機塩素系化合物などの NAPL (Non-Aqueous Phase Liquid ; 難水溶性溶液) による地下水・土壌汚染問題が数多く報告されている。しかし地表下の汚染状況は直接観測できないので、浄化対策上、土壌・地下水における汚染範囲あるいは移動範囲の推定や把握が最重要課題となる。その際、地下に存在する汚染物質を過大評価すると浄化終了までの時間やコスト面で問題が生じ、一方過少評価すると汚染物質を完全

には除去できないという問題が生じる。

NAPL の存在形態は様々であるが、多くの場合、難水溶性であるため水とは分離した相として存在する。そしてしばしば、不透水層上にプール状に存在する (Oolman *et al.*, 1995 ; Frind *et al.*, 1999)。

従来行われている主要な汚染領域・存在量推定手法としては、(1) コア・サンプリング法、(2) コーン貫入試験、(3) 物理検層などがある。しかし NAPL 残留飽和度を知らるために必要な代表要素体積 (REV) の上限値は、一般にフィールドで得られるサンプルのスケールを超えてい

* 東京大学大学院農学生命科学研究科 〒113-8657 文京区弥生 1-1-1

** 千葉大学大学院自然科学研究科 〒263-8522 稲毛区弥生 1-33

キーワード : PITT, NAPL, カラム実験, ピペット実験

る (Mayer and Miller, 1992)。これに対しトレーサーテストは、地下水の流動場を利用するため広範囲の NAPL 量を推定することができる。

そのような背景を受けて発達してきた地下 NAPL 量推定手法が、PITT (Partitioning Interwell Tracer Test) である。PITT は、地下石油埋蔵量を推定するために 1970 年代の石油産業分野から発達してきた。しかし近年の石油汚染の深刻化に伴い、PITT を地下滞留 NAPL 量推定に拡張して用いる方法が提示された (Jin *et al.*, 1995)。さらに、室内実験による再現 (Wilson and Mackay, 1995; Hunkeler *et al.*, 1997; Deeds *et al.*, 1999, 2000; Whitley *et al.*, 1999)、シミュレーションと組み合わせた有効性の評価 (Jin *et al.*, 1997)、フィールドでの研究 (Young *et al.*, 1999; Mariner *et al.*, 1999) とさまざまな研究が進められている。

しかし PITT が NAPL 量推定に有効であると言われているものの、問題点もいくつかある。それらは PITT の精度や誤差に関するもの (Dwarakanath *et al.*, 1999) である。すなわち、(1) NAPL 量推定期間中における NAPL の減少、(2) NAPL の移動による影響、(3) 土壌中有機物・鉱物によるトレーサーの吸着 (Jin *et al.*, 1997)、(4) 不均一な NAPL 存在形態によるトレーサーの不均一な分配、(5) 正確なトレーサーの分配係数の決定 (Lee *et al.*, 1998; Dwarakanath and Pope, 1998) などについては、まだ十分には検討されていない。

特に、トレーサーが NAPL とそれ以外の媒体との間でどのように分配されるかという現象論についての検討は、さらなる精度向上のために不可欠の問題である。すなわち、トレーサーの分配において、トレーサーと NAPL との接触表面積、接触時間、トレーサー水溶液の組成、温度、圧力などの影響を明らかにする必要がある。

本研究の目的は、NAPL 量推定のための PITT 精度と適用性を実験室レベルで明らかにすることである。そのために、カラムおよびピペットを用いた PITT 模擬実験を行い、PITT 精度に対する NAPL とトレーサーとの接触比表面積の影響、およびトレーサー流速の影響を解析する。

2. PITT について

2.1 PITT の概念

PITT とは、井戸間における分配トレーサー試験のことである。PITT は汚染の浄化を効率良く行うために、汚染の浄化に先立って、地下滞留 NAPL 量を推定するための手法である。しかし現在は、汚染物質の溶剤洗浄前後に行われることで、浄化の評価にも用いられている。

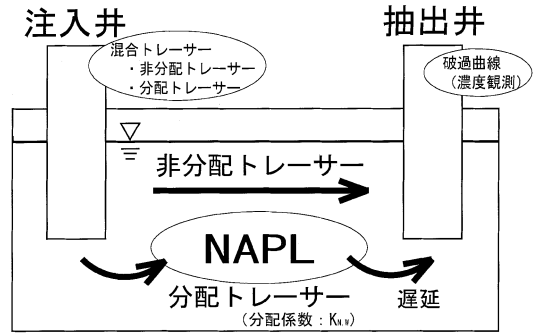


図-1 現地での PITT 概略図
Fig. 1 Schematic diagram of PITT in a field.

具体的にはまず、汚染の可能性のある範囲を囲むように一対以上の注入および抽出井を設置する。その後、注入井から混合トレーサー (汚染物質に分配・非分配性を示す数種類の物質) を流し、抽出井でその濃度変化を観測する (図1)。

非分配トレーサーは NAPL を避けて抽出井に到達する。一方分配トレーサーは、各々の物質に特有である分配係数 ($K_{N,w}$) の値に従い NAPL 内外へ分配されるため、NAPL 中に分配されている時間だけ非分配トレーサーよりも抽出井に到達する時間が遅れる。この分配による破過曲線の時間差 (遅延) を用いて NAPL 量を推定する手法が PITT である。

2.2 PITT 理論の概要

PITT によって得られる最も重要な情報は滞留 NAPL 量 V_N であり、次式で定義される (Jin *et al.*, 1995)。

$$V_N = \frac{q(\bar{t}_p - \bar{t}_n)}{K_{N,w}} \dots\dots\dots (2.1)$$

ここで、 \bar{t}_p は分配トレーサーの平均滞留時間 (min)、 \bar{t}_n は非分配トレーサーの平均滞留時間 (min)、 $K_{N,w}$ は NAPL-水分分配係数、 q はトレーサーの単位時間流量 (mL min^{-1}) である。平均滞留時間 \bar{t}_p 、 \bar{t}_n は、トレーサー物質が媒体を通過した後排出される場合の破過曲線を解析すれば定めることができるもので、どちらも次式で定義される (Jin *et al.*, 1995; Young *et al.*, 1999)。

$$\bar{t}_i = \left(\frac{\int_0^{t_f} C_d \cdot t dt}{\int_0^{t_f} C_d dt} \right) - \frac{t_{in}}{2} \dots\dots\dots (2.2)$$

ここで添え字 i は分配 (partitioning) を意味する p 、または非分配 (non-partitioning) を意味する n をあらわす。 C_d は無次元トレーサー濃度 $(C - C_0) / (C_{in} - C_0)$ であり、 C_0 、 C_{in} はそれぞれ、初期濃度、注入濃度である。 t は時間

(min), t_f はトレーサーテスト終了時間 (min), t_m はトレーサー注入時間 (min) である。

また、トレーサー物質の NAPL-水分配係数 $K_{N,W}$ の値は常にその物質特有の定まった値をとり、

$$K_{N,W} = \frac{C_{i,N}}{C_{i,W}} \dots \dots \dots (2.3)$$

で定義される。ここで、 $C_{i,N}$ は NAPL 中のトレーサー i の濃度、 $C_{i,W}$ は地下水中のトレーサー i の濃度である。

以上の理論を適用する場合、少なくとも 2 つの重要な仮定が設けられる。第 1 の仮定は、媒体中のトレーサー物質について局所平衡が成立し、局所的に $K_{N,W}$ 値が (2.3) 式の定義からはずれることはないこと、第 2 の仮定は、分配トレーサーは水相または NAPL 相のみに分配され、他の媒体 (有機物、鉱物など) への分配は無視できるほど小さいことである。実際に起こる流れのある場での分配現象では、異なる 2 つの相への分配現象が、完全な局所平衡のもとで生ずることはなく、流れの速度や 2 つの相の接触面積の影響を受けると予測される。したがって、一般に用いられる PITT の推定精度も、上述した 2 つの仮定の妥当性に左右されるであろう。本実験のねらいは、このことを実証的に確認するところにある。

3. 実験方法

まず、本実験で用いるトレーサーの分配係数を測定した。その後、間隙率 0.42 となるように直径 1 mm のガラスビーズを水中充填したカラム中に NAPL が存在するときの PITT モデル実験 (カラム実験) を、続いて水中に NAPL が塊状で存在するときの PITT モデル実験 (ピペット実験) を行った。カラム実験は飽和土壌中の PITT モデルとして、またピペット実験は PITT 精度を向上させることを目的とし、より単純な系で NAPL の量とその分布や形状が PITT、すなわち分配現象に与える影響を把握するために実施した。各々の実験を実験装置の頭文字を用いて実験 C、および実験 P とあらわす。

トレーサーや NAPL の定量分析装置としてガスクロマトグラフィ (FID: 島津 GC14B, 以下ガスクロ) を用いた。分析条件は、2 段階昇温プログラム、カラム初期温度 70°C (6 min), 1 段階終温 100°C (6 min), 最終温度 130°C (6 min), 昇温率 15°C min⁻¹, インジェクション温度 200°C, ディテクション温度 200°C, 感度 2 である。さらに、非分配トレーサーとしてエタノール、分配トレーサーとして 4 メチル 2 ペンタノール (以下 4M2P) を、NAPL としてはトリクロロエチレン (以下 TCE) を用いた。

3.1 分配係数の決定

分配トレーサー 4M2P の分配係数は、バッチ試験より決定した。トレーサー (エタノール, 4M2P の混合) 水溶液 10 mL と TCE 2.0 mL (容量比 5:1) を茶褐色バイアル瓶に投入し、トレーサー水溶液相のトレーサー濃度 (C) をガスクロで測定した。トレーサー水溶液初期濃度 (C_0) としては 25, 50, 100, 200 ppm の 4 種類を用いた。

バッチ試験における溶液攪拌が分配係数に及ぼす影響を調べるために、3 種類の条件を設定した。すなわち、① 攪拌せずに 1 日静置した試料 (No. 1), ② 攪拌せずに 2 日静置した試料 (No. 2), ③ 12 時間静置後に 5 分間攪拌するという作業を 2 反復した試料 (No. 3) である。No. 1 と No. 2 の比較から、TCE とトレーサー水溶液の接触表面積が変化しない場合の TCE 中へのトレーサー分配の時間変化について、No. 1 と No. 3 から、TCE とトレーサーとの接触表面積が攪拌によって変化した場合のトレーサー分配の時間変化について検討を加えた。

いずれの条件についても、攪拌直後は TCE が水相中に混じっているため、攪拌後 2 時間静置させた後に水相の 5.0×10^{-3} mL を用いてガスクロでトレーサー濃度 (C) を分析した。以上の濃度 C_0, C を用い、さらに適宜希釈を行った場合の補正を施すことで $C_{i,W}$, $C_{i,N}$ の各値を定めて、(2.3) 式より $K_{N,W}$ 値を求めた。

3.2 平均滞留時間の決定

3.2.1 カラム実験の場合

ガラスビーズを充填したガラスカラム (25 cm 長, 内径 1.8 cm) を垂直に立て、下方から定流量ポンプ (MASTER FLEX 7519-05) を用いて蒸留水を飽和させた。ビーズの流出を防ぐため、カラム両端にスチールウールをストッパーとして封入した。その後ポンプを停止させ、NAPL の下方への沈降を防ぐためにカラムをほぼ水平に配置し (図 2), NAPL として TCE をカラム側方から注入した (図中 A, B)。実験は TCE を 1 ケ所に集中させた場合 (C1) と、図 2 のように 2 ケ所に分離させた場合 (C2) の 2 種類とした。

実験 C1 では 6.0 mL の TCE をカラム左方、トレーサー注入口からおおよそ 7.0 cm の 1 地点のみにひとかたまりで注入した。また実験 C2 では、TCE を 3.0 mL ずつ 2 地点に分けて注入した (トレーサー注入口からおおよそ 10 cm, 20 cm)。C1, C2 ともに総 TCE 量は 6.0 mL で同量である。

TCE 注入後トレーサー混合溶液 1.0×10^{-2} mL を瞬間 (約 0.1 s) 注入し、再度定流量ポンプを用いて蒸留水を連続供給した。流量は両実験ともに 0.06 mL min^{-1} とした。

実験中 5 分間隔で、カラム右端からバイアル瓶に連続

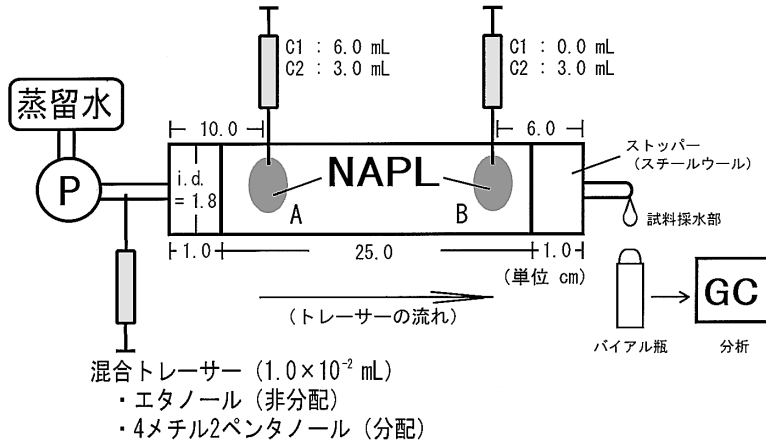


図-2 カラム実験模式図

Fig. 2 Setup for column experiments.

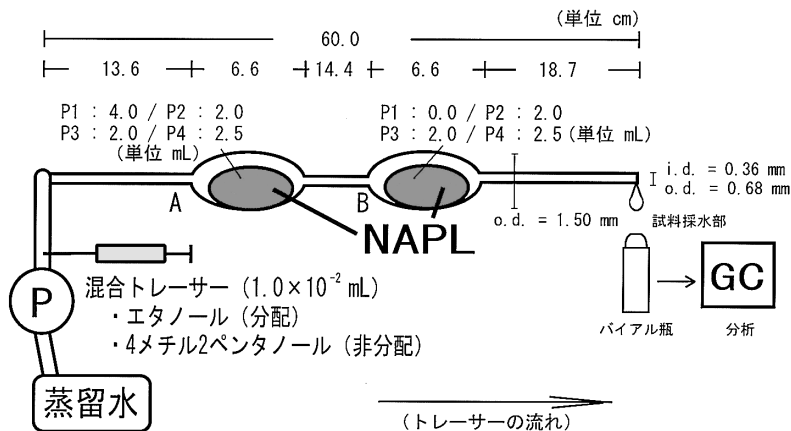


図-3 ピペット実験模式図

Fig. 3 Setup for pipette experiments.

的に排出液を採水した。採水試料は揮発を防ぐために採水直後にキャップをはめてシールテープで密閉した後、分析まで冷蔵保存した。その後、試料の 5.0×10^{-3} mL を用いてガスクロでトレーサー濃度を測定した。さらに、得られた濃度変化(破過曲線)からトレーサー平均滞留時間(2.2式)を算出し、(2.1)式を用いてトレーサー量を推定した。式(2.2)の数値積分の微小時間 Δt としては、トレーサー濃度変化の大きな範囲では C1, C2 ともに 10 min、濃度変化の小さな範囲では徐々に大きくし、最大ではそれぞれ 952, 1040 min とした。また、数値積分の分割数はそれぞれ 43, 37 とした。

3.2.2 ピペット実験の場合

10 mL 用のホールピペットを2本連結させて(全長約 60 cm) 実験装置とした(図3)。ピペット内部を蒸留水で飽和させ、TCEの移動を防ぐためにピペット膨張部(図中 A, B)を TCE 注入部とした。

実験は異なる TCE 量, TCE 形態, トレーサー流速について4種類を設定した。実験 P1 は TCE 4.0 mL をピペット左方の膨張部に1ヶ所集中型で注入し、トレーサー注入後、蒸留水を 0.06 mL min^{-1} で流した。実験 P2 および P3 は TCE 4.0 mL を2分割して2ヶ所分布型で注入し、流量はそれぞれ $0.06, 0.12 \text{ mL min}^{-1}$ とした。P4 は TCE 5.0 mL を2分割して2ヶ所分布型で注入し、

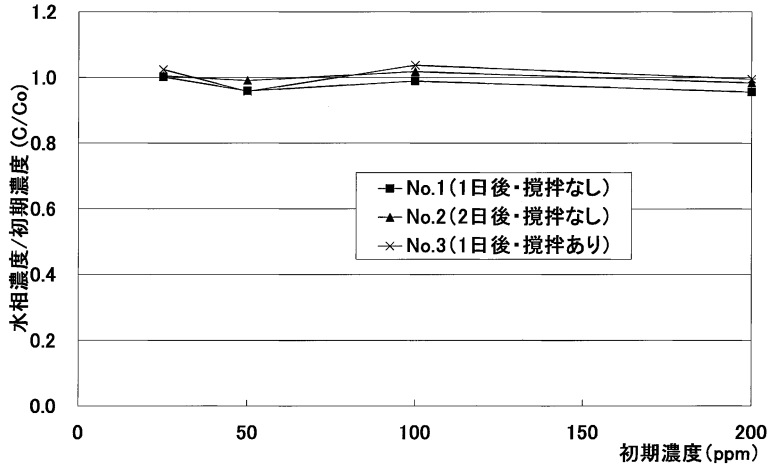


図-4 異なるトレーサー初期濃度・経過時間・攪拌条件下でのエタノールの水-TCE 分配

Fig. 4 Partitioning of ethanol between aqueous and TCE phases under different tracer initial concentrations, time and stirring conditions.

流量は 0.12 mL min^{-1} とした。なお TCE とトレーサー水溶液との接触表面積は注入形態によって異なり、また実験中に TCE が一部分離して孤立する場合もあったので実験毎に実測した。表面積の実測は、ピペット背面、および底面に方眼紙を配置して行った。実験を通して、ピペット内部の TCE 形態はほとんど変化しないことが視認できた。さらに、それぞれの実験を比較するために、実測した表面積を注入 TCE 量で割ることで、TCE 1.0 mL に対する比表面積を求めた。実験条件等を表 1 に示す。

トレーサーの注入は、ピペット左方のトレーサー注入口から $1.0 \times 10^{-2} \text{ mL}$ のトレーサー混合溶液を瞬間注入し、その直後から定流量ポンプで蒸留水を連続供給した。採水、分析、および TCE 量推定の手順はカラム実験と同様である。ここで、式 (2.2) の数値積分の微小時間 Δt としては、適当な破過曲線を得るためにトレーサー濃度変化の大きな範囲では P1~P4 でそれぞれ 10, 20, 7, 5 min, 濃度変化の小さな範囲では徐々に大きくし、最大でそれぞれ 600, 1080, 360, 1971 min とした。また、数値積分の分割数はそれぞれ 44, 41, 27, 22 とした。

4. 実験結果

4.1 分配係数

図 4 にエタノール、図 5 に 4M2P のバッチ試験結果を示す。縦軸には各処理 (No. 1, No. 2, No. 3) での測定濃度を初期濃度 (C_0) で除した値 (C/C_0) を、横軸にはトレーサー初期濃度 (ppm) をとる。

図 4 よりエタノールは、No. 1, No. 2, No. 3 とともにほとんど初期濃度に近い濃度であった。このことから、エタノールの TCE への分配はほとんどないことが確認できる。実験データから (2.3) 式を用いて $K_{N,W}$ を求めると、 $-0.07 \sim 0.13$ と非常に小さい値を示した。したがってエタノールは TCE に対する非分配トレーサーと確認できるため、 $K_{N,W}=0$ として取り扱った。

一方図 5 より 4M2P は No. 1, No. 2, No. 3 とともにトレーサー濃度は減少しており TCE への分配が確認できる。さらに攪拌しなかった No. 1 および No. 2 に比べて攪拌を行った No. 3 の濃度減少が大きいことから、攪拌することでトレーサーの TCE への分配が進行しやすくなるのがわかる。(2.3) 式を用いて算出した 4M2P の分配係数は、No. 1 および No. 2 ではそれぞれ 8.28, 7.63, No. 3 では 10.4 となり No. 3 が Jin ら (1997) で用いられている $K_{N,W}=10.2$ に近い値を示した。分配係数は、分配が平衡に達するまでの間は時間とともに増加する。しかし、本実験の 1 日という時間はトレーサーと NAPL とが完全に接触していれば、分配が平衡に達するには十分な時間と考えられる。このため、No. 1, No. 2 においてはトレーサーと NAPL との接触が完全ではなく分配が平衡に達しなかったが、No. 3 の攪拌した場合には分配が平衡に達したと考えられる。

本カラム実験、ピペット実験における平均滞留時間は 8~20 時間であるが、比表面積と流速の影響を考慮し、本実験の非分配トレーサーとしてエタノール、分配トレーサーとして 4M2P を採用した。さらに、本研究を行

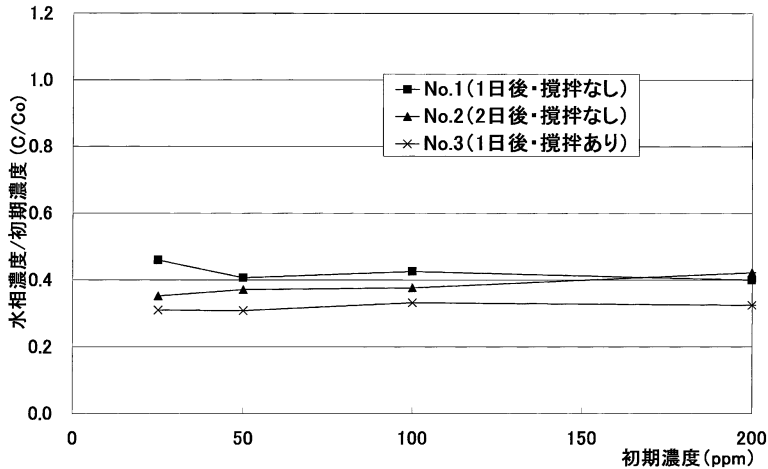


図-5 異なるトレーサー初期濃度・経過時間・攪拌条件下での4M2Pの水-TCE分配
 Fig. 5 Partitioning of 4M2P between aqueous and TCE phases under different tracer initial concentrations, time and stirring conditions.

う際の分配係数の値として $K_{N,W}=10.4$ を用いた。

4.2 破過曲線の形状

図6～図11に、カラムおよびピペット実験の破過曲線を示す。縦軸には観測された濃度をその最大値 (C_{max}) で除した濃度、比濃度 (C/C_{max}) を、横軸には時間 (min) をとる。横軸の時間間隔が異なるのは、採水間隔に比べて分析時間が長く必要のため、破過曲線を得るために適当と考えられる時間間隔で分析を行ったためである。また、エタノール、および4M2Pの C_{max} (ppm) はそれぞれ、C1で378, 33.8, C2で437, 34.8, P1で214, 94.2, P2で345, 64.7, P3で205, 82.7, P4で263, 55.3である。図中縦線は、分配トレーサー (\bar{t}_p) および非分配トレーサー (\bar{t}_n) の平均滞留時間 (min) である。

4.2.1 カラム実験の場合

図6および図7にそれぞれC1, C2の破過曲線を示す。

破過曲線(図6, 7)上で、両実験ともに4M2Pの濃度ピークがエタノールに遅れて観測された。さらに、4M2Pのピーク時間の遅れは、C1に比べてC2で大きかった。

また、エタノールの濃度変化はC1, C2ともほぼ同じような形を示した。しかし4M2Pの濃度変化の形状は異なり、濃度上昇部分ではC1に比べC2の変化が緩やかであった。逆に濃度低減部分では、C2の変化はC1より急であった。さらに、両実験とも4M2Pの濃度低減部分の傾きが上昇部分に比べて緩やかであった。またエタノールに比べて4M2Pの濃度変化は、濃度上昇部分、低

減部分ともに緩やかであった。

4.2.2 ピペット実験の場合

P1～P4で得られた破過曲線をそれぞれ、図8～11に示す。実験を通して、TCEはピペット底面に塊状で存在した。

すべての実験(図8～図11)で、エタノールと4M2Pのピーク差はカラム実験ほど明確ではなかった。

また破過曲線は、どの実験でも濃度ピーク時まではエタノールと4M2Pがほぼ同じ形状を示し、その後4M2Pの傾きが緩やかになりテーリングを生じた。さらにP1, P2, P4の4M2Pの濃度低減部分では、なめらかでない階段状の濃度減少が起こった。

4.3 滞留 NAPL 量の推定

実験より得られた両トレーサーの平均滞留時間 \bar{t}_p および \bar{t}_n (min), またそれらを(2.1)式に代入して計算した推定 NAPL 量 V_N (mL) を表1に示す。

まずカラム実験において、エタノールの平均滞留時間 (min) はC1で408, C2で372であり、4M2PではC1で1,020, C2で1,100であった。このことから、同じ量のTCEが存在してもその存在形態によって4M2PのTCEへの分配に差が生じることがわかる。さらに、実際の注入量6.0 mLに対し推定 NAPL 量 V_N は、C1で3.5 mL, C2で4.2 mLと、TCEが2ヶ所にわかれて存在した場合の方が実際の注入量に近かった。

次にピペット実験において、エタノールの平均滞留時間 (min) はP1～P4でそれぞれ401, 276, 193, 164であり、4M2PではP1～P4でそれぞれ913, 1,220, 561,

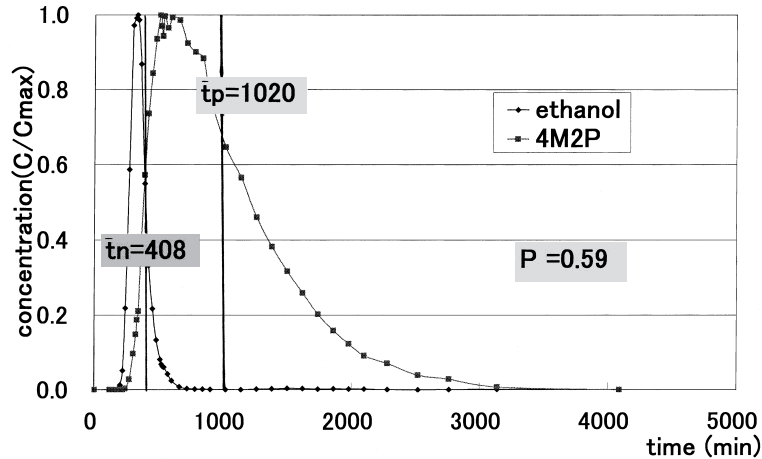


図-6 実験 C1 (TCE 6.0 mL) の破過曲線

Fig. 6 Breakthrough curves of run C1 with 6.0 mL of NAPL.

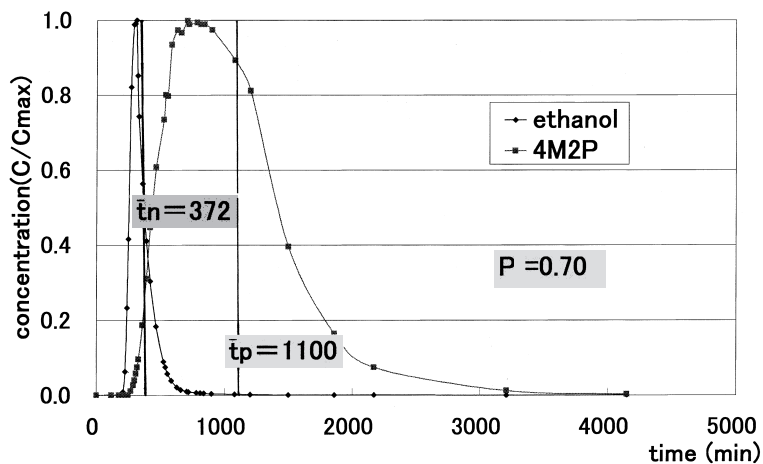


図-7 実験 C2 (TCE 3.0+3.0 mL) の破過曲線

Fig. 7 Breakthrough curves of run C2 with 3.0 +3.0 mL of NAPL.

491であった。すなわち、すべての実験で4M2Pの平均滞留時間がエタノールに比べて大きかった。また推定 NAPL 量 V_N は、実際の注入量 4.0 mL に対し P1~P3 ではそれぞれ 3.0, 5.4, 4.3 mL, P4 では注入量 5.0 mL に対し 3.8 mL であった。

5. 考 察

5.1 破過曲線の特徴について

破過曲線の形状変化を評価することで、分配現象およびこれに伴って生ずるトレーサーの分散現象を推定できる。ここで分散現象とは、分配トレーサーが NAPL へ分

配され、NAPL 内で滞留し、再度水相へ出てくる過程で生じるメカニズムであり、分散現象を把握することが、PITT の基本となるトレーサーの分配現象を理解するために必要不可欠と考えられる。

5.1.1 カラム実験の場合

両実験ともに4M2Pの濃度ピークがエタノールに遅れて観測された(図6, 7)ことから、4M2PがTCEに分配されたことがわかる。さらに4M2Pのピーク時間がC1に比べてC2で遅れて観測されたことは、TCEが2ヶ所に存在する場合(C2)に、1ヶ所にまとまって存在する場合(C1)よりトレーサーとNAPLとの接触表面積

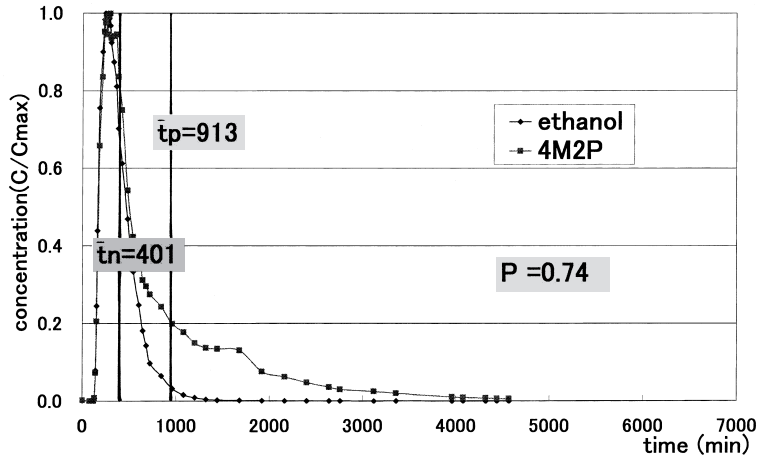


図-8 実験 P1 (接触比表面積 $2.7 \text{ cm}^2 \text{ mL}^{-1}$, 流量 0.06 mL min^{-1}) の破過曲線

Fig. 8 Breakthrough curves of run P1. Specific surface of TCE is $2.7 \text{ cm}^2 \text{ mL}^{-1}$ and flow rate is 0.06 mL min^{-1} .

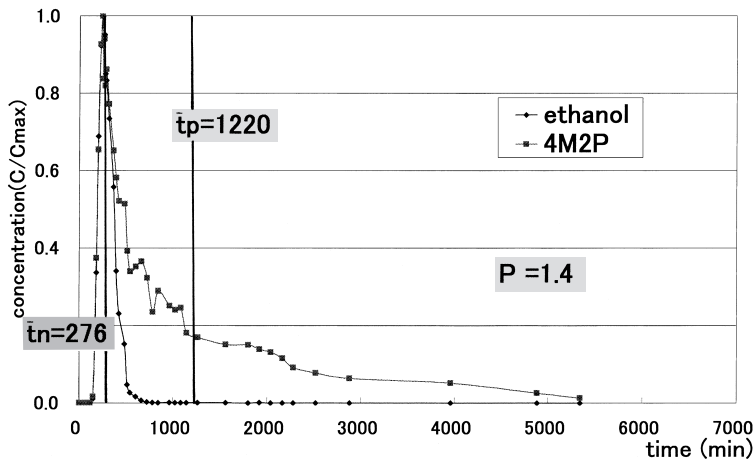


図-9 実験 P2 (接触比表面積 $5.0 \text{ cm}^2 \text{ mL}^{-1}$, 流量 0.06 mL min^{-1}) の破過曲線

Fig. 9 Breakthrough curves of run P2. Specific surface of TCE is $5.0 \text{ cm}^2 \text{ mL}^{-1}$ and flow rate is 0.06 mL min^{-1} .

が大きくなったことが原因と考えられる。C1 では TCE にトラップされなかった 4M2P の割合が多く、C2 より濃度ピークが早く観測されたと考えられる。

また両実験で、濃度上昇部分、低減部分ともに 4M2P の曲線勾配がエタノールに比べて緩やかであった。これは、4M2P の分散現象が TCE 中では特に著しく生じていたためと推測される。なぜなら 4M2P が TCE 中に分配はされても著しい分散を起こさなければ、エタノール

とのピーク差が生じるだけで曲線の傾きには差が生じないはずだからである。ここで、著しい分散現象が起こる原因には、TCE 中での分子拡散と流れの速度分布の 2 者が考えられるが、それらを分離して把握することは行わず、両者をこみにした分散現象ととらえることにする。

さらに、4M2P の濃度上昇部分で C1 に比べ C2 の変化が緩やかであった。これは、TCE が 2 ケ所に分かれてい

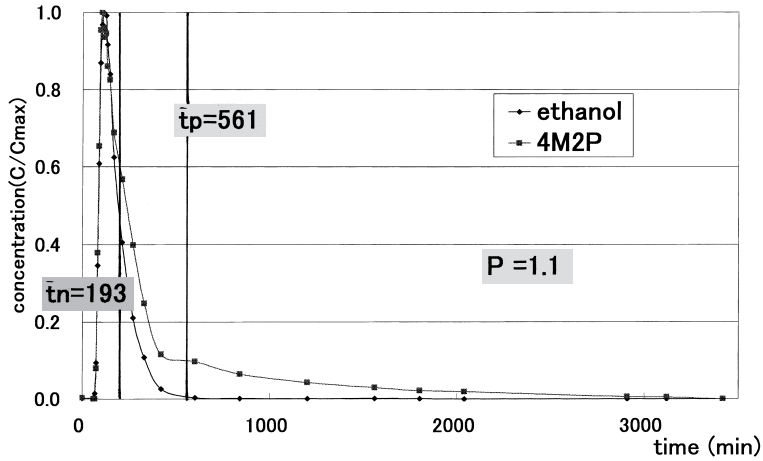


図-10 実験 P3 (接触比表面積 $5.0 \text{ cm}^2 \text{ mL}^{-1}$, 流量 0.12 mL min^{-1}) の破過曲線

Fig. 10 Breakthrough curves of run P3. Specific surface of TCE is $5.0 \text{ cm}^2 \text{ mL}^{-1}$ and flow rate is 0.12 mL min^{-1} .

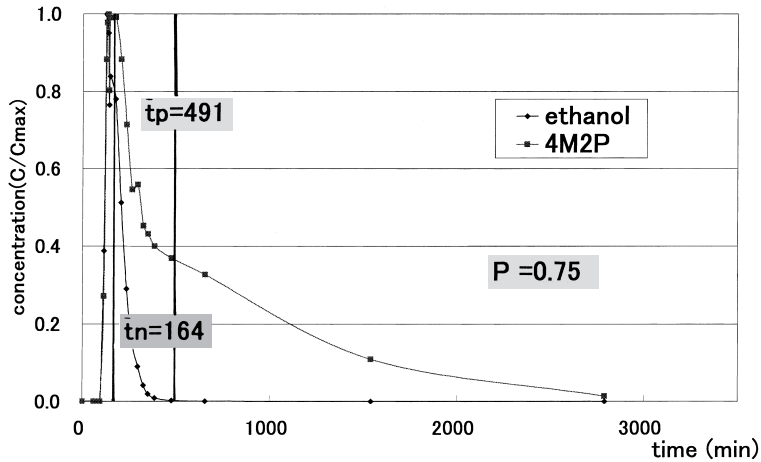


図-11 実験 P4 (接触比表面積 $3.4 \text{ cm}^2 \text{ mL}^{-1}$, 流量 0.12 mL min^{-1}) の破過曲線

Fig. 11 Breakthrough curves of run P4. Specific surface of TCE is $3.4 \text{ cm}^2 \text{ mL}^{-1}$ and flow rate is 0.12 mL min^{-1} .

る方が TCE の表面積が大きく、PITT 開始後の初期の段階で 4M2P の水相から TCE 中への分配が起りやすかったことが原因と推測される。逆に濃度低減部分では、 C_2 の変化が C_1 より急であった。これは、TCE が 2ヶ所にわかれている場合には、TCE 表面積が大きく TCE 中に分配されていた 4M2P が水相へ排出されやすかったためと考えられる。これに対し、 C_1 の濃度低減部分が緩やかとなったのは、TCE が 1ヶ所にまとまった

場合には TCE 内部に 4M2P が滞留する時間が長く、内部での 4M2P の分散が著しかったためと考えられる。

5.1.2 ピペット実験の場合

すべての実験 (図 8~11) でカラム実験とは異なり、両トレーサーのピーク時間、および濃度上昇部分の曲線勾配にほとんど違いがなく、濃度低減部分でのみ 4M2P の曲線勾配が緩やかとなったが、これは TCE がピペット底面に塊状で存在したことが原因と思われる。ピペット

表-1 実験条件および結果

Table 1 Experimental conditions and results for all the runs.

| 実験名 | \bar{t}_n | \bar{t}_p | S | q | V_N | V_r | P |
|-----|-------------|-------------|-----|------|-------|-------|------|
| C1 | 408 | 1,020 | — | 0.06 | 3.5 | 6.0 | 0.59 |
| C2 | 372 | 1,100 | — | 0.06 | 4.2 | 6.0 | 0.70 |
| P1 | 401 | 913 | 2.7 | 0.06 | 3.0 | 4.0 | 0.74 |
| P2 | 276 | 1,220 | 5.0 | 0.06 | 5.4 | 4.0 | 1.4 |
| P3 | 193 | 561 | 5.0 | 0.12 | 4.3 | 4.0 | 1.1 |
| P4 | 164 | 491 | 3.4 | 0.12 | 3.8 | 5.0 | 0.75 |

\bar{t}_p : 分配トレーサー (4M2P) の平均滞留時間 (式 2.2; min)

\bar{t}_n : 非分配トレーサー (エタノール) の平均滞留時間 (式 2.2; min)

q : 流量 (mL min⁻¹)

V_N : 推定 NAPL 量 (式 2.1; 予備バッチ実験より求めた分配係数 (K=10.42) を用いて算出; mL)

V_r : 実際の NAPL 量 (実際に投入した TCE 量; mL)

P : PITT 精度 (V_r/V_N 比として定義)

S : 接触比表面積 (cm² mL⁻¹)

内の上層部を流れ TCE を通過しなかった一部の 4M2P がエタノールと同時に排出されて破過曲線上では濃度上昇部分に反映され、TCE への分配により遅れた 4M2P がゆっくり排出して破過曲線上では濃度低減部分の緩やかな曲線に反映されたと考えられる。また濃度低減部分の緩やかな 4M2P の曲線勾配から、カラム実験の場合と同様に 4M2P が TCE に分配し、その後 TCE 中で外部より著しい分散現象が生じたと推測される。

ところで、P1, P2, P3 の 4M2P 濃度低減部分で階段状の濃度減少が見られ、カラム実験の濃度低減部分ほどになめらかにはならなかった。これは 4M2P が TCE 内部へ分配された後、TCE 内部での 4M2P 濃度分布が不均一となり排出濃度が変動したものと考えられるが、そのメカニズムの詳細は不明であった。

5.2 PITT による NAPL 量の推定精度について

(2.1) 式を用いて計算した推定 NAPL 量 V_N (mL) と実際に投入した NAPL 量 V_r (mL) との比を PITT 精度 P (V_N/V_r) と定義する。

5.2.1 カラム実験の場合

PITT 精度 P は C1 で 0.59, C2 で 0.70 と TCE が 2 ケ所にわかれて存在した場合に高かった (表 1)。これは TCE が 2 ケ所に分割されたことにより、同量の NAPL における接触表面積が増大して精度向上につながったも

のと考えられる。

5.2.2 ピペット実験の場合

PITT 精度 P は P1~P4 でそれぞれ 0.74, 1.4, 1.1, 0.75 となった (表 1)。

これらを比較考察するために、まず注入 NAPL 量、および蒸留水流量の等しい P1 と P2 を比較する。NAPL を 2 ケ所にわけて 4.0 mL 注入した P2 の推定 NAPL 量は 5.4 mL, 1 ケ所の場合 (P1) 3.0 mL であった。すなわち、カラム実験同様ピペット実験でも、同じ NAPL 量の場合にはその分布が分かれている方が NAPL 量を多く推定する傾向が一致した。しかし PITT 精度は P1 で 0.74, P2 で 1.4 とどちらも 1.0 から離れた値であり、推定精度がよいとはいえなかった。

次に、P1~P4 全てを用いて接触比表面積の影響について考察する。P1~P4 それぞれの接触比表面積は 2.7, 5.0, 5.0, 3.4 cm² mL⁻¹ であり、もし接触比表面積が大きいほど PITT 精度が高いと仮定すると、P2 と P3 の精度が高いと予測される。しかし実験結果 (表 1) によれば、PITT 精度はそれぞれ 1.4, 1.1 であり、特に P2 の精度が高いとはいえない。P3 の精度 1.1 は満足すべき値と考えられる。P3 の 4M2P 濃度低減部分の曲線形状が P2 と比較してなめらかであったことから、破過曲線の変動性が小さいことが PITT 精度向上のための必要条件と考えられる。このことは、平均滞留時間 (\bar{t}) の推定式 (2.2 式) からも示唆される。なぜなら、PITT 開始後の早い時間、すなわち tail の初めの部分で濃度が急激に減少する (P1, P4) と \bar{t} が過小評価され、PITT 開始後十分に時間が経過した後で高濃度の排出が長く続く (P2) と、 \bar{t} が時間にひきずられて過大評価され、また変動性の大きな破過曲線を解析すると \bar{t} の正確な評価が難しくなるからである。

次にトレーサー流速の影響について調べるため、流量の小さい P1 と P2 (0.06 mL min⁻¹)、および流量が 2 倍の P3 と P4 (0.12 mL min⁻¹) とを比較する。まず流量の大きい場合、4M2P の破過曲線における P3 の濃度低減部分は特になめらかであり、濃度の変動や階段状の濃度減少がなく、推定精度も 1.1 と優れている。しかし P4 については濃度低減部分に変動が見られ、推定精度も 0.75 で必ずしも高くはなかった。また TCE 注入量は P3 と等しい (4.0 mL) が流量の小さな P1 と P2 では、4M2P 濃度低減部分の曲線に変動があり、精度は 0.74 と 1.4 であまり高いとはいえない。

また本実験では、破過曲線上に Jin *et al.*, 1995 等で見られるような明確なピーク差は観測されなかったが、PITT において NAPL 量を推定するための式 (2.1) は平均滞留時間 (2.2 式) の差で表されるため、時間経過に

ともなう濃度変化を考慮することが必要である。そして、遅延係数 (Rd) は平均滞留時間の比 (\bar{t}_p/\bar{t}_n) として表されるため、トレーサーの遅延を議論する場合には、平均滞留時間に影響を与える破過曲線の形状を解析することが重要と考えられる。

以上要するに、分配トレーサーの破過曲線における濃度低減部分がなめらかであると PITT 精度が高くなる傾向が明らかとなった。P3 の実験結果でなめらかな破過曲線と比較的高い PITT 精度が得られたのは、NAPL とトレーサーとの接触比表面積が大きいことが主たる理由であろう。しかし、接触比表面積が大きくても流速の小さい P2 では十分な精度が得られなかったため、接触比表面積が大きいことと、流速が小さすぎないことの両者が重要であるといえる。ここで、流速のみについてみると、本実験では流速の小さい P1 と P2 では PITT 精度が低かった。この点に関して、以下の Jin *et al.*, 1995 の指摘がある。彼らは、砂を充填したカラムを用いて、 $0.05 \text{ mL min}^{-1} \sim 0.15 \text{ mL min}^{-1}$ の流速で実験を行い、その滞留時間は 5~11 時間であった。この滞留時間は、本実験の滞留時間 (8~20 時間) の半分程度であるものの、従来行われてきた実験 (Dria, 1989) によると、局所的平衡に十分な滞留時間である。Jin らは、局所的な平衡を達成させるために必要な滞留時間は、条件に応じて決定されるべきものであり、流速が大きすぎる場合、分配現象が非平衡状態で起こる可能性があるとした。したがって、条件に応じてどのようなトレーサー流速が PITT 精度向上のために最適であるかを決定することは特に重要といえる。

6. 結 論

本研究の目的は、NAPL 量推定のための PITT 精度と適用性を明らかにすることであり、そのために分配トレーサー (4M2P) と非分配トレーサー (エタノール) とを用いて NAPL の存在形態、接触比表面積、および流速の違いが PITT 精度へ及ぼす影響を調べた。

その結果、ガラスビーズを充填したカラム実験では (1) PITT 精度 0.59~0.70 の範囲で滞留 TCE 量を推定することができ、(2) TCE と分配トレーサーとの接触比表面積が大きいときに PITT 精度が高くなることが推測された。

次に系をより単純化したピペット実験では (1) PITT 精度 0.74~1.4 の範囲で滞留 TCE 量が推定でき、(2) 高い PITT 精度を得るには TCE とトレーサーとの接触比表面積が大きいことが重要であり、(3) トレーサー流速が小さすぎると PITT 精度が低下することがわかった。

現在までの PITT の研究は、トレーサーの分配が局所

的に平衡に達しているという仮定の下で行われ、分配現象の時間的経緯に着目した研究は希少である。本研究では、分配現象の進行において、流速、NAPL 比表面積、トレーサーの分散現象などが関与することを見いだした。NAPL 量推定精度の向上を今後の課題としたい。

8. 謝 辞

本研究を行うにあたり、千葉大学環境リモートセンシング研究センターの近藤昭彦助教授、また吉村雅仁氏には本研究の全般において常に一方ならぬご指導をいただきました。また、レフリーの方 (2 名) には適切なご指摘をいただきました。深く感謝致します。

参考・引用文献

- Deeds, N.E., Pope, G.A. and McKinney, D.C. (1999) : Vadose Zone Characterization at a Contaminated Field Site Using Partitioning Interwell Tracer Technology. *Environmental Science and Technology*, **33** (16) : 2745-2751.
- Deeds, N.E., McKinney, D.C. and Pope, G.A. (2000) : Laboratory characterization of non-aqueous phase liquid/tracer interaction in support of a vadose zone partitioning interwell tracer test. *Journal of Contaminant Hydrology*, **41** : 193-204.
- Dria, D.E. (1989) : A Study of three-phase relative permeabilities and dispersivities under carbon dioxide flooding conditions in a heterogeneous carbonate core, Ph. D. dissertation, Univ. of Texas, Austin.
- Dwarakanath, V. and Pope, G.A. (1998) : New Approach for Estimating Alcohol Partition Coefficients between Nonaqueous Phase Liquids and water. *Environmental Science and Technology*, **32** (11) : 1662-1666.
- Dwarakanath, V., Deeds, N. and Pope, G.A. (1999) : Analysis of Partitioning Interwell Tracer Tests. *Environmental Science and Technology*, **33** (21) : 3829-3836.
- Frind, E.O., Molson, J.W., Schirmer, M. and Guiguer, N. (1999) : Dissolution and mass transfer of multiple organics under field conditions : The Borden emplaced source. *WATER RESOURCES RESEARCH*, **35** (3) : 683-694.
- Hunkeler, D., Hoehn, E., Hohener, P. and Zeyer, J. (1997) : ^{222}Rn as a Partitioning Tracer To Detect Diesel Fuel Contamination in Aquifers : Labora

- tory Study and Field Observations. Environmental Science and Technology, **31** : 3180-3187.
- Jin, M., Delshad, M., Dwarakanath, V., McKinney, D. C., Pope, G.A., Sepehrnoori, K., Tilburg, C.E. and Jackson, R.E. (1995) : Partitioning tracer test for detection, estimation, and remediation performance assessment of subsurface nonaqueous phase liquids. WATER RESOURCES RESEARCH, **31** (5) : 1201-1211.
- Jin, M., Butler, G.W., Jackson, R.E., Mariner, P.E., Pickens, J.F., Pope, G.A., Brown, C.L. and McKinney, D.C. (1997) : Sensitivity Models and Design Protocol for Partitioning Tracer Tests in Alluvial Aquifers. Ground Water, **35** (6) : 964-972.
- Lee, C.M., Meyers, S.L., Wright, C.L., Coates, J.T., Haskell, P.A. and Falta, R.W. (1998) : NAPL Compositional Changes Influence Partitioning Coefficients. Environmental Science and Technology, **32** (22) : 3574-3578.
- Mariner, P.E., Jin, M., Studer, J.E. and Pope, G.A. (1999) : The First Vadose Zone Partitioning Interwell Tracer Test for Nonaqueous Phase Liquid and Water Residual. Environmental Science and Technology, **33** (16) : 2825-2828.
- Mayer, A.S. and Miller, C.T. (1992) : The influence of porous medium characteristics and measurement scale on pore-scale distributions of residual nonaqueous -phase liquids. Journal of Contaminant Hydrology, **11** : 189-213.
- Oolman, T., Godard, S.T., Pope, G.A., Jin, M. and Kirchner, K. (1995) : DNAPL Flow Behavior in a Contaminated Aquifer : Evaluation of Field Data. Groundwater Monitoring & Remediation, Fall : 125-137.
- Whitley, G.A., McKinney, D.C., Pope, G.A., Rouse, B.A. and Deeds, N.E. (1999) : Contaminated Vadose Zone Characterization Using Partitioning Gas Tracers. Journal of Environmental Engineering, **125** (6) : 574-582.
- Wilson, R.D. and Mackay, D.M. (1995) : Direct Detection of Residual Nonaqueous Phase Liquid in the Saturated Zone Using SF₆ as a Partitioning Tracer. Environmental Science and Technology, **29** (5) : 1255-1258.
- Young, C.M., Jackson, R.E., Jin, M., Londergan, J.T., Mariner, P.E., Pope, G.A., Anderson, F.J. and Houk, T. (1999) : Characterization of a TCE DNAPL ZONE in Alluvium by Partitioning Tracers. Groundwater Monitoring & Remediation, Winter : 84-94.

受稿年月日 : 2004年 1月 28日
受理年月日 : 2004年 4月 30日