

# トレーサー流速が Partitioning Interwell Tracer Test (PITT) による NAPL 体積推定精度に与える影響

西脇淳子\*・宮崎 毅\*\*・溝口 勝\*\*・駒井 武\*

Effects of Tracer Flow Velocity on Partitioning Interwell Tracer Test (PITT) for Estimating the Volume of Non-Aqueous Phase Liquids

Junko NISHIWAKI\*, Tsuyoshi MIYAZAKI\*\*, Masaru MIZOGUCHI\*\* and Takeshi KOMAI\*

\* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Institute for Geo-Resources and Environment, Geo-analysis Research Group

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

## Abstract

Partitioning Interwell Tracer Test (PITT), which is used for the chromatographic separation of Break through curves (BTCs) of tracers, is useful to quantify the volume of Non-Aqueous Phase Liquids (NAPL) in contaminated aquifer. Since this separation is based on the partition law, it is most important to determine the partitioning coefficients of the tracers. However, the accuracy of the PITT would be influenced not only by the partitioning coefficient, but also by the tracer velocity. The effect of the latter factor on the accuracy has not been confirmed sufficiently yet, due to the lack of the basic research compared with the practical requirement. In this study, the effect of the tracer velocity on the accuracy of PITT was examined in laboratory column experiments. As a result from the experiments where five tracer velocities were set up, the accuracy of PITT was more improved as the velocity was lower. It would be caused by non-equilibrium partition of partitioning tracers into NAPL when the tracer velocity was higher, on the other hand, the more sufficient partition was achieved when the velocity was lower.

**Key words** : Partitioning Interwell Tracer Test (PITT), tracer velocity, trichloroethylene (TCE), laboratory column experiment

## 1. はじめに

### 1.1 背景

近年の産業発展にともない、世界中で、ガソリンや油、有機溶剤等の難水溶性物質 (NAPL ; Non-Aqueous Phase Liquids) による地下水・土壌汚染問題が広範化している。NAPL のうち、とくに第二種特定化学物質 (土壌汚染対策法) に指定されているトリクロロエチレン (TCE) やテトラクロロエチレン (PCE) は、発ガン性が懸念されるために早急な対策が必要である。これらの物質は水よりも比重が大きいため Dense NAPL

(DNAPL) と呼ばれる。また、NAPL は難水溶性という特徴を持つため、一度地表下に浸透すると地下水中に徐々に溶解し、長期にわたる地下水汚染源となる。

汚染土壌を適切に浄化するためには、NAPL による汚染の範囲や存在体積を正確に把握する必要がある。地下に存在する NAPL の体積を過大評価すると浄化終了までの時間やコストの面で問題が生じ、過小評価すると NAPL が完全には除去されないという問題が生じる。したがって、浄化・対策を適切に行うためには、概況調査を行い、NAPL による汚染範囲、あるいは NAPL の移動範囲、および正確な NAPL の体積を把握することが

\* 独立行政法人産業技術総合研究所 〒305-8569 つくば市小野川 16-1

\*\* 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

キーワード : Partitioning Interwell Tracer Test (PITT), トレーサー流速, トリクロロエチレン, カラム実験

最重要課題となる。

### 1.2 PITT に関する研究

上述の背景を受け、近年 Partitioning Interwell Tracer Test (PITT) という NAPL 体積の推定手法 (Jin *et al.*, 1995) が注目を集めてきた。PITT の原型は、1970 年代の石油工業分野で地下埋蔵石油量を推定するために発達してきた手法である。現場で PITT を行う際にはまず、NAPL による汚染範囲を囲むように一対以上の注入井と抽出井を配置し、注入井からトレーサーの混合水溶液を流す。トレーサーの混合水溶液は、NAPL に分配せずに水相のみを移動するトレーサー (非分配トレーサー) と NAPL に分配しながら移動するトレーサー (分配トレーサー) からなる。トレーサー混合水溶液の投入後、抽出井でトレーサーの濃度変化を観測する。ここで分配トレーサーは、NAPL 内へ分配している時間分、すなわち NAPL の存在体積に比例して、非分配トレーサーからの遅延を生じる。抽出井で得られるトレーサーの濃度変化曲線、すなわち破過曲線上での、非分配トレーサーに対する分配トレーサーの遅延を解析することで、注入-抽出井間に存在する NAPL 体積を推定する。この手法はコア・サンプリングや物理検層と比較して一度に広範囲の汚染調査ができること (Mayer and Miller, 1992)、原位置・非破壊で調査ができること、またクロマトグラフの確立された原理を用いていることから関心を集めてきた。PITT はまず界面活性剤の浄化プロジェクト (U.S. EPA, 1997) に組み込まれてフィールドへ適用され (e.g., Nelson and Brusseau, 1996; Annable *et al.*, 1998a)、その後室内実験による裏付けがなされ (e.g., Jin *et al.*, 1995; Wilson and Mackay, 1995)、その有効性が検証されてきた。

### 1.3 PITT の理論および検討課題

PITT で得られる重要な情報は NAPL 飽和度  $S_N$  (–) である。ここで NAPL 飽和度は土壌中の全空隙のうち NAPL が占める割合と定義され、飽和帯では NAPL 体積を水と NAPL の体積の総和で除したものである ( $S_N = \text{NAPL の体積} / (\text{NAPL の体積} + \text{水の体積}) = V_N / V_p$ ;  $V_N$  は NAPL の体積 ( $\text{cm}^3$ ),  $V_p$  は空隙体積 ( $\text{cm}^3$ ))。  $S_N$  は PITT における分配トレーサーの非分配トレーサーに対する遅延から算出され、トレーサーの遅延係数  $R$  と  $S_N$  の関係は以下の式で与えられる (Jin *et al.*, 1995):

$$R = 1 + \frac{K_{N,w} S_N}{(1 - S_N)} = \frac{\bar{t}_p}{\bar{t}_n} \quad (1.1)$$

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),  $K_{N,w}$  はトレーサーの NAPL-水分配係数である。各トレーサーの平均滞留時間は、PITT で得られる破過曲線の 1 次モー

メント解析で求められ、以下の式であらわされる (Jin *et al.*, 1995; Young *et al.*, 1999):

$$\bar{t}_i = \left( \frac{\int_0^\infty C_d \cdot t dt}{\int_0^\infty C_d dt} \right) - \frac{t_{in}}{2} \quad (1.2)$$

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  $n$  である。  $C_d$  は抽出井で観測された濃度を無次元化した値  $(C - C_0) / (C_m - C_0)$  であり、  $C_0$ ,  $C_m$  はそれぞれ、バックグラウンドとなる地下水中のトレーサーの初期濃度 ( $\text{mg L}^{-1}$ ), および投入トレーサー濃度 ( $\text{mg L}^{-1}$ ), また  $C$  は抽出井で観測されたトレーサー濃度 ( $\text{mg L}^{-1}$ ) である。さらに、  $t$  は時間 (min),  $t_{in}$  はトレーサーの投入時間 (min) である。米国ではこの手法の価値が認められ、1999 年までに 40 以上のフィールドに適用されている (Dwarakanath *et al.*, 1999)。

しかし PITT が NAPL 体積の推定に有効であるとはいえ、問題とされる点もいくつかある。具体的には、(1) PITT 期間中の NAPL の減少、(2) PITT 期間中の NAPL の構成成分の変化、(3) 土壌中有機物や鉱物によるトレーサーの吸着 (Jin *et al.*, 1997)、(4) 不適切なトレーサー流速の設定や NAPL が高を持つために生じる分配トレーサーの NAPL への非平衡分配などが挙げられる。したがって、PITT による NAPL 体積の推定精度を向上させるには上述の問題を解決する必要がある。

PITT における NAPL 体積の推定は、(1.1) 式を用いた、NAPL へのトレーサーの分配にともなう分配トレーサーの非分配トレーサーに対する遅延の解析で行われる。NAPL 体積の推定ではバッチ試験で求められる平衡時の分配係数  $K_{N,w}$  が用いられるが、実際の PITT ではトレーサーの NAPL への分配が平衡に達しないこともあり得る。したがって、トレーサーの NAPL への非平衡分配を生じさせる要因を解明すること、また、その要因を除去することが、PITT による NAPL 体積の推定精度を向上させるために重要である。しかし、NAPL へのトレーサーの非平衡分配が PITT へ与える影響、また非平衡な分配を生じさせるメカニズムに関する知見は十分とは言えない。とくにトレーサー流速と PITT による NAPL 体積の推定精度とを関係づけた実験的研究はほとんどない。トレーサー流速の影響をみるために、Willson *et al.* (2000) は異なる 3 種類の流速を用いたカラム実験を行った。彼らは、流速が大きいと NAPL へのトレーサー分配において抵抗が増加し吸着律速が生じたが、NAPL 体積の推定精度にはほとんど影響しないと報告した。また西脇ら (2004) は、室内実験を行い、トレーサー流速が小さすぎる場合に得られた破過曲線の形状は滑らかではなく、PITT による NAPL 体積の推定精度が低かった

ことを示した。しかし、実験は多孔質体の存在しない水相中でのトレーサー移動を示すものであった。さらに、Willson *et al.* (2000) は不均質な流れを避けるために、実際の PITT で用いられるパルス状のトレーサー注入ではなく階段状の注入で実験を行った。また、西脇ら (2004) はトレーサーの注入はパルス注入としたが、設定した流速は2種類のみであった。したがって、実際の PITT に近いかたちで行われた実験による、一連の流速の変化にともなう PITT への影響は報告されていない。

本研究の目的は、トレーサー流速が PITT による NAPL 体積の推定精度に与える影響を明らかにすることである。とくに、PITT で得られる破過曲線の形状に着目して、流速の違いにより生じたトレーサーの NAPL への分配現象の違いを推察し、NAPL 体積の推定精度を低下させる要因を解明するために、室内カラム実験を行った。

## 2. 実験試料と方法

### 2.1 供試試料およびトレーサー物質

現場の DNAPL による汚染を模擬するために、NAPL として TCE を用いた。また、非分配トレーサーとしてイソプロピルアルコール (IPA)、分配トレーサーとして4-メチル-2-ペンタノール (4M2P) と5-メチル-2-ヘキサノール (5M2H) を用いた。NAPL、およびトレーサー類の物性値を表-1 に示す。供試土壌は豊浦砂 (土壌粒子の密度  $2.64 \text{ Mg m}^{-3}$ ) である。

トレーサー類の TCE-水、および豊浦砂-水分分配係数をバッチ試験で測定した。その結果、IPA、4M2P、および 5M2H の TCE-水分分配係数はそれぞれ 0, 6.51, および 27.51 であった。また、各トレーサーの豊浦砂への吸着は無視できることが確認された。

### 2.2 実験条件

カラムの個体差により流速を完全に制御するのは難しいため、実験中の平均的なフラックスを用いて流速を5種類に分類した。フラックス  $0.012 \text{ cm min}^{-1}$  の条件下で行った実験を VTCE1,  $0.020 \text{ cm min}^{-1}$  の条件下で行った3反復の実験を VTCE2~VTCE4, 0.065, 0.088, および  $0.091 \text{ cm min}^{-1}$  の条件下で行った実験をそれぞれ VTCE5, VTCE6, および VTCE7 とする。また対照実験として、TCE を注入しない非汚染の条件下で行った実験を VTCE0 とする。VTCE0 は平均フラックス  $0.014 \text{ cm min}^{-1}$  で行った (表-2)。ここで、実験名の頭文字 V は流速に関する実験、続く TCE は使用した汚染物質を表現するために用いた。

### 2.3 トレーサー物質の分析

トレーサーの定量分析にはガスクロマトグラフ GC-FID (島津 GC-17A) を用いた。分析は、2段階昇温プログラムで、 $70^\circ\text{C}$  で2分間保持した後に  $15^\circ\text{C min}^{-1}$  で  $170^\circ\text{C}$  まで昇温させ、 $170^\circ\text{C}$  で3分間保持して行った。注入、および検出温度は  $200^\circ\text{C}$  である。サンプルの注入量は  $1 \mu\text{L}$  とし、水相を直接注入した。検出限界値はおおよそ  $0.5 \text{ mg L}^{-1}$  であった。

表-1 NAPL とトレーサー類の物性値

Table 1 NAPL and alcohol tracers properties

物質名	化学式	分子量	飽和溶解度	沸点 (°C)	融点 (°C)	オクタノール-水分分配係数** $\log P_{ow}$	比重	出典
トリクロロエチレン (TCE)	$\text{ClCH}=\text{CCl}_2$	131.39	$0.11 \text{ g}/100 \text{ g}$ ( $25^\circ\text{C}$ )	$b_{p760} = 86.90^*$	-73	2.42	$d_{25,4}^{20} = 1.4642^{***}$ $d_{25,4}^{25} = 1.4559^{***}$	1
イソプロピルアルコール (IPA)	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	60.09	混和する	$b_{p760} = 82.5^*$	-88.5	0.05	$d_{25,4}^{20} = 0.78505^{***}$ $d_{25,4}^{25} = 0.78084^{***}$	1
4-メチル-2-ペンタノール (4M2P)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	102.17		132			0.802	2
5-メチル-2-ヘキサノール (5M2H)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	116.2		148-150			0.810	2

\*  $b_{p760}$ : 760 mmHg での沸点 (°C)

\*\* オクタノール-水分分配係数は物質の親水性・疎水性を判断するための数値であり、一定量の化学物質の1-オクタノール相と水相中への分配濃度比の常用対数であらわす

\*\*\*  $d_{25,4}^{20}$ : 4°Cの水を基準とした20°Cの比重

1) Budavari, S., (Ed), The Merck Index 13th.

2) 関東科学総合カタログ No. 23, 2004

表-2 実験名および実験条件

Table 2 Experimental summary

実験名	投入濃度 (mg L <sup>-1</sup> )			投入トレーサー水溶液量 (g)	乾燥密度 (Mg m <sup>-3</sup> )	残留 TCE 飽和度 S <sub>N-real</sub> (-)	平均フラックス (cm min <sup>-1</sup> )
	IPA	4M2P	5M2H				
VTCE0	1531	1306	1557	7.78	1.65	0.00	0.014
VTCE1	1504	1503	1548	6.11	1.64	0.11	0.012
VTCE2	1490	1541	1586	5.08	1.63	0.31	0.020
VTCE3	1494	1548	1487	5.86	1.77	0.10	0.020
VTCE4	1500	1499	1554	6.37	1.64	0.10	0.020
VTCE5	1433	1496	1526	6.04	1.64	0.09	0.065
VTCE6	1505	1424	1588	7.21	1.66	0.12	0.088
VTCE7	1476	1427	1584	7.85	1.64	0.12	0.091

#### 2.4 実験手順

図-1 に実験装置の模式図を示す。まず、内径 2 cm、長さ 13 cm の円筒カラムを垂直に立てて下方からペリスタポンプで純水を供給しながら豊浦砂を水中充填し、カラム内に飽和帯を模擬した。乾燥密度はおよそ 1.63 Mg m<sup>-3</sup> である。豊浦砂の流出を防ぐためにカラム両端にスチールウール、およびステンレス製のフィルターをストッパーとして封入して栓をした。

円筒カラムに土壌を充填した後、土壌間隙中に保持されて移動しない残留状態の TCE による汚染状況を作成した。まず、カラム内の間隙体積のおよそ 20% 分となる TCE の原液をガラスシリンジでカラム上部から注入した。その後カラム上部を給水タンクに接続し、ペリスタポンプを用いて純水を通水した。通水操作では、後に行う実験で設定した流速の倍以上の流速で、カラム内の全間隙体積に対して 2 倍以上の体積の水を流した。この操作により、水とともに移動性の TCE をカラム下方から排出させた。よって、カラム内に残留する TCE は固定相であり、後に行う実験中に移動するのは水相のみと考えられる。したがって、今後使用するポア・ボリューム (pv) という表現は、カラム内の全間隙のうち残留 TCE を含まない間隙に対して用いる。

汚染カラムの作成後、カラム下方をフラクションコレクタに接続して実験を開始した。カラム上端から 3 方コックを介してトレーサー類の混合水溶液をおよそ 0.2 pv 流した。その後、コックを切り替えて純水を連続供給した。純水への TCE の溶解は無視できると仮定した。投入トレーサー水溶液の濃度をおよそ 1,500 mg L<sup>-1</sup> に設定して作成したが、濃度は実験毎に異なった。各実験における投入トレーサー濃度 (mg L<sup>-1</sup>)、投入トレーサー水溶液量 (g)、土壌の乾燥密度 (Mg m<sup>-3</sup>)、残留 TCE 飽和度 S<sub>N-real</sub> (-)、実験期間を通しての平均的なフラック

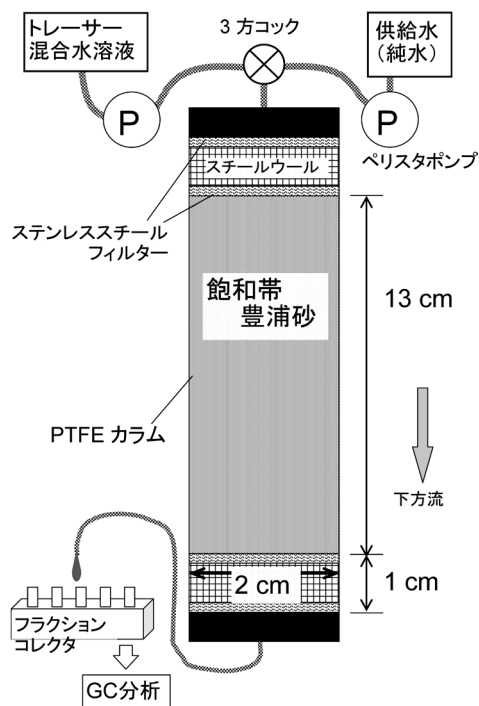


図-1 実験装置模式図

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

ス (cm min<sup>-1</sup>), 各実験でのカラム内の間隙体積 (cm<sup>3</sup>), およびそれぞれの実験名を表-2 に示す。ここで、残留 TCE 飽和度は、汚染カラムの作成時に注入した間隙体積のおよそ 20% 分となる TCE 体積と、TCE の注入後にポンプを用いて排出させた TCE 体積との差である。また、投入トレーサー濃度は、1.3 で前述した C<sub>m</sub> である。

#### 2.5 トレーサーの回収と分析

トレーサー回収率は、トレーサーの回収体積を投入体

積で除した値（回収体積/投入体積）で定義される。ここで、トレーサーの回収体積は排出水の重量測定と測定トレーサー濃度から算出し、投入体積は投入したトレーサー水溶液の重量と測定トレーサー濃度から算出した。どちらも比重を用いて体積に換算した。投入したトレーサーの総体積は、カラムからの排出水中の積算体積とカラム内の残留体積の和に等しいので、排出時間が長いほど回収率は高くなる。トレーサーの回収率を表-3に示す。

実験中は、カラム下端からの排出水をフラクションコレクタでバイアルに一定時間ごとに採水した。フラックスは採水試料を重量測定して算出した。一連の実験を、採水試料中のトレーサー濃度が分析装置の検出限界値以下になるまで継続した。採水試料を適宜密閉して冷蔵保存し、GC-FIDでトレーサー濃度を分析した。

### 3. 結果

#### 3.1 トレーサー回収率

非分配トレーサーである IPA の回収率は 1 に近いものが多く、実験精度が高いことが示されたが、VTCE2 と VTCE6 では 0.33 および 0.56 という低い値となった。これらは、トレーサー濃度が観測されている期間中の排出水の一部が欠損した実験の結果であるが、3.3以降での破過曲線の形状評価には利用できると考えて採用した。排出水の一部欠損は、本実験遂行上の技術的困難性に伴うものであり、不注意などに起因するものではない。実験技術の向上により回収率を高めたい。一方、分配トレーサーである 4M2P と 5M2H の回収率は、最高値でも 0.61、最低値は 0.12 と、著しく低い値となった。これらの値は、すべての排出水を採水した実験での結果

であるため、分配トレーサーは多量にカラム試料中に残留したと考えられる。4M2P と 5M2H とを比較すると、5M2H の回収率が特に低かったが、事前のバッチ試験では、これらいずれのトレーサーも豊浦砂への吸着は無視できるほど小さいことが確認されている。

#### 3.2 PITT 精度

本研究では、PITT による TCE 体積の推定精度を議論するために、PITT 精度を定義する。ここで PITT 精度とは、PITT の結果からの推定 TCE 飽和度 ( $S_{N-est}$ ) を、カラム作成時の残留 TCE 飽和度 ( $S_{N-real}$ ) で除した値 ( $S_{N-est}/S_{N-real}$ ) とする。残留 TCE 飽和度は、カラム作成時における TCE の投入体積と排出体積との差で、推定 TCE 飽和度は、PITT で得られる破過曲線から (1.1) 式を用いて算出した値である。ここで、移動性の TCE は、2.4 で前述したように、汚染カラムの作成時に排出させた。また、実験中に観測された排出水中の TCE の濃度は数  $mg L^{-1}$  と残留量に対して少なかった。よって、実験中の TCE の排出は本研究ではほとんど影響しないと考えて無視した。各実験における残留 TCE 飽和度を表-2に、推定 TCE 飽和度、および PITT 精度を表-3に示す。

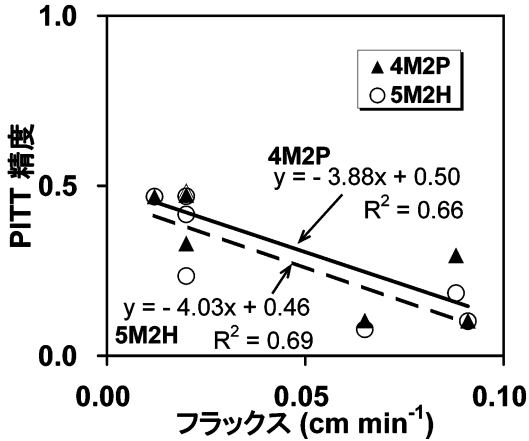
図-2 にトレーサーの平均フラックス ( $cm min^{-1}$ ) と、4M2P および 5M2H をそれぞれ分配トレーサーとして用いた場合の PITT 精度との関係を示す。フラックスを  $0.020 cm min^{-1}$  として行った 3 反復の実験で、PITT 精度は一致しなかった。しかし、フラックスを  $0.020 cm min^{-1}$  以下とした実験の方が  $0.065 cm min^{-1}$  以上の実験よりも良く、平均的なフラックスの減少により PITT 精度が向上する傾向が確認された。ここで、PITT 精度

表-3 PITT 結果とトレーサー回収率

Table 3 Summary of the results from the experiments for studying the effects of tracer velocities on PITT

実験名	推定飽和度 ( $S_{N-est}$ )		PITT 精度*		トレーサー回収率		
	4M2P	5M2H	4M2P	5M2H	IPA	4M2P	5M2H
VTCE0	0.00	0.00	—	—	0.92	0.61	0.37
VTCE1	0.05	0.05	0.47	0.47	0.93	0.48	0.21
VTCE2	0.15	0.13	0.49	0.42	0.33	0.18	0.15
VTCE3	0.05	0.05	0.47	0.47	0.80	0.26	0.12
VTCE4	0.03	0.02	0.33	0.23	1.02	0.59	0.30
VTCE5	0.02	0.01	0.10	0.08	0.83	0.56	0.38
VTCE6	0.04	0.02	0.30	0.18	0.56	0.46	0.32
VTCE7	0.03	0.03	0.10	0.10	0.88	0.48	0.29

\*ここで PITT 精度とは、PITT 結果からの推定飽和度 ( $S_{N-est}$ ) を、カラム作成時の残留 TCE 飽和度 ( $S_{N-real}$ ) で除した値 ( $S_{N-est}/S_{N-real}$ ) とする。



\* ここで、縦軸の PITT 精度とは、PITT 結果からの推定飽和度 ( $S_{N-est}$ ) を、カラム作成時の残留 TCE 飽和度 ( $S_{N-real}$ ) で除した値 ( $S_{N-est} / S_{N-real}$ ) とする。

図-2 トレーサーフラックスと PITT 精度との関係

Fig. 2 The relation between the accuracy of PITT and tracer velocity

は最高でも 0.49 であった。

### 3.3 破過曲線の形状差

図-3 に VTCE0～VTCE7 で得られた破過曲線を示す。グラフの縦軸は、観測されたトレーサー濃度 ( $C$ ) を投入トレーサー濃度 ( $C_{in}$ ) で除したトレーサーの相対濃度 ( $C/C_{in}$ ) の対数である。一方、横軸はポア・ボリューム ( $-$ ) である。グラフ上の直線は、傾きがほぼ等しいと考えられる一連のデータについて指数近似した直線である。ここで、VTCE2 の破過曲線の横軸が他の実験結果よりも大きな値であるのは、VTCE2 の残留 TCE 飽和度が 0.31 (表-2) と大きく、移動相である水相の割合が小さかったことによるものである。また、存在する TCE の体積が大きく分配トレーサーが TCE へ分配されやすかったことも原因と考えられる。さらに、VTCE2 において非分配トレーサーである IPA のピークが 1 よりも遅れて観測されたのは、濃度ピーク時付近の試料の一部が欠損したために、破過曲線上では実際のピーク点よりも後の濃度が最高濃度として表されているためである。よって、VTCE2 では定量評価は行えないが、破過曲線の形状に関して傾向をとらえることは可能である。

これらのグラフから、i) TCE による汚染の有無、および ii) フラックスの違いで各トレーサーの破過曲線の形状が異なることが読み取れる。とくに、ピーク時間、および濃度上昇部分と減少部分の傾きが異なっている。

i) TCE による汚染の有無に関して、非汚染の VTCE0 ではどのトレーサーも同様の移動を示した。一

方、汚染実験である VTCE1～VTCE7 では、トレーサー間で破過曲線の形状差異が確認された。とくに汚染実験で得られた破過曲線の濃度減少部分において、分配トレーサーに明らかな 2 段階の傾きが生じて、 $p_v$  の増加とともに非分配トレーサーからの分離が大きくなった。

ii) フラックスの違いによる破過曲線の形状差異について、汚染実験である VTCE1～VTCE7 を比較する。VTCE4 は例外であるが、フラックス  $0.020 \text{ cm min}^{-1}$  以下の実験では、トレーサーの流出開始時点から分配トレーサーの傾きが非分配トレーサーの傾きに比べて緩やかで、トレーサー間でピーク時間差が生じた。一方、フラックスが  $0.065 \text{ cm min}^{-1}$  以上の実験では、濃度上昇部分のトレーサー間の分離、およびピーク時間差は確認されなかった。しかし、ピーク以降の濃度減少部分で分配トレーサーが 2 段階の傾きを示した。ここで、VTCE4 では同様のフラックス  $0.020 \text{ cm min}^{-1}$  の条件下で行った VTCE2、VTCE3 と異なる形状を示した理由としては、本実験を夏から秋にかけて温度制御の困難なドラフト内で行ったために、温度変化による接続チューブの収縮が起こったこと、また、トレーサーの流路が異なり NAPL を迂回したことが考えられる。実験の再現性を向上させるためには、温度制御と排気の可能な実験環境を検討する必要がある。

## 4. 考 察

### 4.1 トレーサー回収率

VTCE2 と VTCE6 以外のすべての排水水を採水した実験では、IPA の回収率が 1 に近い値、すなわち投入した IPA のほぼすべてが回収された。よって、本実験で用いたカラム、および手順は適当と考えられる。

しかし、非汚染の VTCE0 も含めてすべての実験で、4M2P と 5M2H の回収率がそれぞれ 0.61 以下、0.38 以下であった。トレーサーの回収率を低下させる要因としては、トレーサーの i) 揮発、ii) 土壌吸着、および iii) 微生物による分解などが考えられる。ここで、トレーサーの沸点やヘンリー定数を考慮して揮発の影響はないと考えられる。また、別途行ったバッチ試験ではトレーサーの豊浦砂への吸着がほとんどないことが確認された。iii) に関しては、Divine *et al.* (2004) が記したように、微生物分解が生じたことを示すいくつかのフィールドデータが存在することから、本実験での微生物による分解はないとは言えない。しかし Annable *et al.* (1998b) や Brooks *et al.* (2002) は、直鎖のアルコールの回収率が低かった原因として分解を考えているが、枝分かれのあるアルコールの回収率は良かったと報告している。本実験では直鎖のアルコールである IPA の回収率が良く、

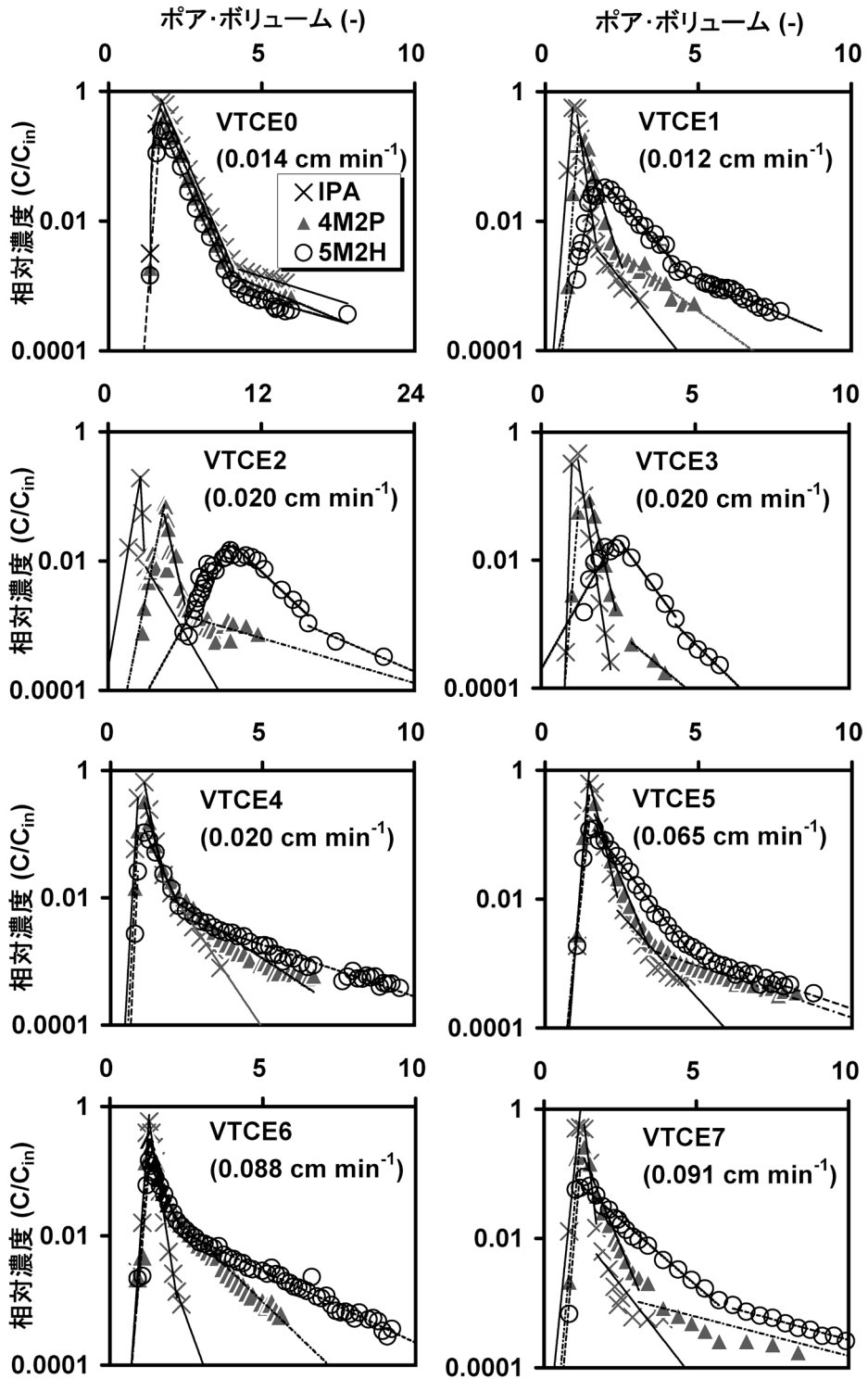


図-3 トレーサの濃度変化

Fig. 3 Breakthrough curves of IPA, 4M2P and 5M2H

枝分かれのある4M2Pおよび5M2Hの回収率が低かった。よって、微生物分解が生じたとしても、本実験での回収率の低下をすべて説明することは困難と考えられる。実際の現場で行われたPITTでは、4M2Pと5M2Hで回収率がそれぞれ0.61以下、0.38以下という低い値は報告されていない。したがって、本実験系であるカラム内で、各トレーサーの移動が異なるような状況が生じたことが考えられる。実際の現場では、2次元、3次的に井戸を配置してトレーサーを回収する。本実験で用いた豊浦砂のカラムでは、粒径の比較的粗い砂質土を用いた実験で一般に見られるように、一部分の流路が卓越してほかの部分での流れが滞留する可能性がある。よって、同じ流路に乗らないトレーサーがカラム内で異なる移動をすることが推測される。本実験で観測されたトレーサー回収率の低下は、各トレーサーで流路が異なり、トレーサーによってはカラム内に残留する成分があるために生じたと予測される。

#### 4.2 PITT 精度

図-2より、平均的なフラックスの減少によりPITT精度が向上する傾向が確認された。そこで、破過曲線(図-3)の形状差を解析することでPITT期間中に生じたトレーサーの分配現象を推察し、フラックスとPITT精度との関係を以下のように考察する。

#### 4.3 破過曲線の形状差

図-3に示したフラックスと破過曲線の形状差に関して考察する。非汚染のVTCE0ではどのトレーサーも同様の移動を示した一方で、汚染実験では分配トレーサーの濃度減少部分に2段階の傾きが生じ、非分配トレーサーとは明らかに異なる形状を示した。このことから、汚染実験で観察された分配トレーサーの2段階の傾きはTCEの存在により生じたことがわかる。2段階の傾き、すなわちテーリングを生じさせる原因として、一般に2種類の要因が考えられる。第1に吸・脱着や残留した成分の遅延、第2に異なる2相間における物質交換に基づく律速である。トレーサー類の豊浦砂への吸着は、別途行ったバッチ試験でほとんどないことが確認されている。したがって、汚染実験で観察された2段階の傾きに関して、濃度減少部分で傾きが変化する前までは、水相中での移流-分散現象が律速要因、傾きの変化後は、TCEへ分配したトレーサーが水相に再分配する際の分配速度が律速要因であったと推測される。

一方、非汚染の実験ではどのトレーサーにも2段階の傾きが観察されたが、非分配トレーサーと分配トレーサー間で差異がなかった。また、いくつかの汚染実験では非分配トレーサーにも2段階の傾きが見られた。しかし、その傾きの変化は顕著ではなかったことから、これ

らは分配の影響ではなく、不均一な流れにより滞留したトレーサーが、少しずつ排出されたものと考えられる。

また、フラックスが $0.020 \text{ cm min}^{-1}$ 以下の実験では濃度上昇部分から非分配トレーサーと分配トレーサーの破過曲線が分離し、一方の $0.065 \text{ cm min}^{-1}$ 以上の実験ではピーク時まで各トレーサーが見かけ上分離しなかった。この原因は、フラックスが小さい条件下ではトレーサーのTCEへの分配が生じやすく、初期の排出水中で観察されたトレーサーも水相-TCE相間での局所的な分配平衡が成立していたためと予測される。また、フラックスが大きい場合には、トレーサーのTCEへの分配が非平衡となり、流出の初期ではTCEに分配しないトレーサーが流出したことが推察される。

以上の、破過曲線より推測されたPITT中のトレーサーの分配現象をもとに、PITT精度を低下させる要因は以下のように考察される。図-2で示したPITT精度が低下した原因として、フラックスの増加によってトレーサーのカラム内での滞留時間が短くなり、TCEへの分配が平衡に達しないうちに分配トレーサーが流出したことが考えられる。また、トレーサー流速の増加により、水相よりも屈曲の大きなNAPL内部への分配が抑制されたこと(Willson *et al.*, 2000)が考えられる。これは、PITTを行う際には適切な流速の設定が必要であることを意味する。

ここで図-2で示した、フラックスを $0.020 \text{ cm min}^{-1}$ とした3反復の実験でのPITT精度の不一致に関しては、以下のように推察される。VTCE4はフラックスを $0.020 \text{ cm min}^{-1}$ とした実験であるが、PITT精度(図-2)がフラックス $0.020 \text{ cm min}^{-1}$ 以下で行った他の実験より低かった。図-3の破過曲線に見られるように、VTCE4は濃度減少部分で各トレーサーが分離したのみで、ピーク時間差は生じなかった。よって、フラックスの影響だけでは説明できないPITT精度の低下要因があると予測される。したがって、PITTを行う際には、得られた破過曲線の形状にも着目すべきと考えられる。

さらにPITT精度が最高でも0.5程度であったことから、トレーサー流速以外にPITTによるNAPL体積の推定精度に影響を与える要因が存在することが推測される。この要因として、トレーサーのNAPL迂回、NAPLの形状や存在位置の不均一性にとまらぬトレーサーの非平衡分配などが考えられるが、詳細についてはさらなる検討が必要である。

## 5. 結 論

本研究では、PITTのモデル実験を行い、トレーサー流速の違いがPITTに与える影響を調べた。その結果、



1) トレーサー流速が低い方が PITT による NAPL 体積の推定精度が良いことが確認された。また, 2) トリクロロエチレン (TCE) の存在で, 分配トレーサーである 4M2P と 5M2H の片対数グラフ上の濃度減少部分に 2 段階の傾きが観測され, 3) トレーサー流速が小さいと破過曲線上の濃度上昇部から各トレーサーで分離が生じることがわかった。また, トレーサー間でピーク時間差が観測され, 4) トレーサー流速が大きいと, 各トレーサーで破過曲線の濃度上昇部での分離とピーク時間差は観測されずに, 濃度減少部で非分配トレーサーと分配トレーサーとの分離が観測された。したがって, 現場で PITT を行う際は, 適切な流速の設定が重要であり, 今回採用した実験系では  $0.020 \text{ cm min}^{-1}$  以下のフラックスを設定する必要があることがわかった。今後は, トレーサー流速以外にも存在すると考えられる各種の要因, すなわち PITT による NAPL 体積の推定精度へ影響を与える要因を解明することが課題である。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり, 東京大学の西村拓准教授, 関勝寿助教, 技術専門職員である井本博美氏, 金沢大学の川西琢也准教授には研究全般において一方ならぬご指導をいただきました。深く感謝致します。

## 引用文献

- Annable, M.D., Jawitz, J.W., Rao, P.S. C., Dai, D.P., Kim, H. and Wood, A.L. (1998a) : Field Evaluation of Interfacial and Partitioning Tracers for Characterization of Effective NAPL-Water Contact Areas, *GROUND WATER*, **36** (3) : 495-502.
- Annable, Michael D., Rao, P.S.C., Hatfield, K., Graham, W., Wood, A.L. and Enfield, C.G. (1998b) : PARTITIONING TRACERS FOR MEASURING RESIDUAL NAPL : FIELD-SCALE TEST RESULTS, *Journal of Environmental Engineering*, **124** : 498-503.
- Brooks, M.C., Annable, M.D., Rao, P.S.C., Hatfield, K., Jawitz, J.W., Wise, W.R., Wood, A.L. and Enfield, C.G. (2002) : Controlled release, blind tests of DNAPL characterization using partitioning tracers, *Journal of Contaminant Hydrology*, **59** : 187-210.
- Divine, C.E., McCray, J.E., Wolf, L.M., Blanford, W.J., Blitzer, D.J. and Boving, T.B. (2004) : Partitioning tracer test, DNAPL characterization, remediation assessment, sourcezone investigation, *Remediation Journal*, **14** (2) : 7-31.
- Dwarakanath, V., Deeds, N. and Pope, G.A. (1999) : Analysis of Partitioning Tracer Tests, *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, **33** (21) : 3829-3836.
- 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 Test in Alluvial Aquifers, *GROUND WATER*, **35** (6) : 964-972.
- Jin, M., Delshad, M., Dwarakanath, V., McKinney, D. C., Pope, G.A., Sepehrnoori, K. and Tilburg, C.E. (1995) : Partitioning Tracer Test for Detection, Estimation and Remediation Performance Assessment of Subsurface Nonaqueous Phase Liquids, *WATER RESOURCES RESEARCH*, **31** (5) : 1201-1211.
- 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.
- Nelson, N.T. and Brusseau, M.L. (1996) : Field Study of the Partitioning Tracer Method for Detection of Dense Nonaqueous Phase Liquid in a Trichloroethene-Contaminated Aquifer, *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, **30** (9) : 2859-2863.
- 西脇淳子・唐 常源・佐倉保夫・溝口 勝・宮崎 毅 (2004) : 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, *土壌の物理性*, **97** : 13-24.
- U.S. Environmental Protection Agency (1997) : Technology Practices Manual for Surfactants and Cosolvents.
- Willson, C.S., Pau, O., Pedit, J.A. and Miller, C.T. (2000) : Mass transfer rate limitation effects on partitioning tracer tests, *Journal of Contaminant Hydrology*, **45** : 79-97.
- 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 & 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, Ground

Water Monitoring and Remediation, **19** (1) : 84-94.

## 要 旨

近年、ガソリンや有機溶剤等の Non-Aqueous Phase Liquids (NAPL) による土壌・地下水汚染が広範化し、Partitioning Interwell Tracer Test (PITT) という残留性の NAPL 体積の推定手法が注目されてきた。PITT における NAPL 体積の推定は、NAPL へ分配したトレーサーの遅延の解析というクロマトグラフの確立された原理を用いており、トレーサーの NAPL への分配は平衡状態であると仮定される。しかし実際には分配平衡が成立せず、NAPL 体積の推定精度が低い場合がある。本研究では、トレーサー流速の違いが PITT による NAPL 体積の推定精度へ与える影響を調べるために室内カラム実験を行った。その結果、トレーサー流速の減少とともに NAPL 体積の推定精度が向上する傾向が確認された。また破過曲線の形状差から、流速が小さいと分配トレーサーの TCE への分配が生じやすいが、流速が大きいと分配が平衡に達しにくかったために推定精度が低下したことが考えられた。

受稿年月日 : 2007 年 3 月 22 日

受理年月日 : 2007 年 7 月 20 日