

底層水の流動がリンの溶出フラックスに及ぼす影響

中村由行*・御子神 学**・朴 埼鎬***

1. 緒 言

リン酸塩は多くの水域における植物プランクトンの増殖に対する制限栄養塩であり、その負荷量を削減する事が水質管理上重要な課題となっている。ところが、陸域からの負荷を削減しても水質がなかなか改善されない事が、しばしば報告されている。これは、底質からのリンの溶出による内部負荷量が無視できないためである。

リンの溶出量は、酸化還元電位、底質の鉄及びマンガン量をはじめ、水中の溶存酸素濃度、pH 等に依存しているが、特に、溶存酸素濃度の影響は顕著であり、水塊が貧酸素化するとフラックスが急増する事が知られている(例えば、Nakajima, 1983; Fillos・Swanson, 1975)。これは、好気条件下では、底質間隙水中の第一鉄イオンが酸化されて水酸化第二鉄となり、リン酸態のリンをよく吸着するため溶出が抑制されるものと考えられている(小林, 1991; Ishikawa・Nishimura, 1989; Mortimer, 1971)。以上の機構を説明するため、Ishikawa ら(1989)は数理モデルを作成し、リンの溶出量と溶存酸素濃度の関係を解析した。

ところで、一般に、水中と底質との物質交換速度は、底泥直上の流れの影響を受け、流速が増加すると共にフラックスが増加する事が知られている。これは、界面直上に、分子拡散で溶質が輸送される濃度境界層が形成され、その厚さが流速の影響を受けるためと考えられている。濃度境界層は非常に薄いため、直接そこでの濃度測定を行う事は困難であったが、Jørgensen ら(1985, 1990)は、空間分解能の非常に高い微小電極を用い、濃度境界層の存在を直接検証する事に成功している。このような測定機器の開発によって、境界層の物質輸送過程を表わすモデルを検証し、精緻なものに発展させる事が可能になってきた。これらの点を踏まえ、著者ら(1993, 1994)は、乱流境界層理論を水底泥界面に適用し、底質の酸素消費速度(底質に移行する溶存酸素フラックス、以後SODと呼ぶ)に及ぼす流れの影響を理論的に解析した。

リンの溶出が溶存酸素濃度の影響を受け、かつ、底質の酸素消費速度が流れに依存するならば、リンの溶出量も流速に依存するはずである。しかしながら、この点に関する研究は、現在のところ見あたらない。従って、本研究では、Ishikawa ら (1989) のリン溶出モデルに、著者らが構築した境界層モデルを結合し、底層水の流動がリンの溶出フラックスに及ぼす影響を理論的に解析する。

2. 理論解析

界面近傍の過程を、界面直上の濃度境界層における拡散輸送と、底質間隙水中の反応及び拡散輸送過程にわけて考える。境界層内の拡散輸送は、乱流境界層の輸送理論を応用する。底質内部の物質変換過程は Ishikawa らの解析を応用し、溶存酸素とリン酸態リンの濃度分布を求める。界面における濃度とフラックスの連続性から、SOD 及びリンの溶出フラックスと流速との関係式を導出する。

2.1 濃度境界層における拡散輸送

界面近傍での溶存酸素とリン酸態リンの濃度分布及び流速分布は、図-1の様に模式的に表される。底泥直上に形成される濃度境界層の厚さは、粘性底層の厚さよりも薄く、高々1 mmのオーダーである。従って、そこでの物質収支において、反応の占める割合は無視する事ができるであろう。以後の解析において、摩擦速度 u_* 及び物質のフラックス J は一定であると仮定する。また、溶質のフラックスは底面の粗さに依存している事が知られているが、本解析においては、簡単のため水理学的滑面を対象とする。流れが限界掃流力よりも強くなれば底質は移動するが、ここでは、底質の移動は生じない範囲を対象とする。以上の仮定のもとで、一般的な拡散フラックス則を求めてみよう。まず、濃度境界層内部での物質 i の拡散フラックス J_i は以下のように書く事ができる。

但し、 C_i 、 D_i は物質 i の濃度及び分子拡散係数、 K_y は乱流拡散係数、 y は界面から垂直にとった距離を表す。上式を動粘性係数 ν 、シェミット数 $S_c (= \nu/D)$ 及び乱流シェミット数 $S_{ct} (= \nu_t/K_y)$ (ν_t は渦動粘性係数) を用いて

* 正会昌工博 九州大学助教授工学部建設都市工学科

** 学生会員 九州大学大学院水工土木学課程

*** Ph. D. 嶺南大學講師 土木科

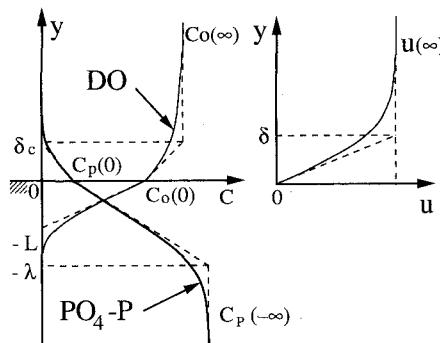


図-1 水・底泥界面近傍のDO, リン酸態リン濃度および流速分布の模式図

変形すると、以下のように表される。

$$\frac{dC_i}{dy} = -\frac{J_i/\nu}{(1/S_{ci}) + (\nu_t/\nu)(1/S_{ct})} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで、渦動粘性係数と動粘性係数の比 ν_t/ν は壁面のごく近傍において、以下のように壁からの距離のべき乗で表されてきた。

$$\nu_t/\nu = (A_m u_* y / \nu)^m \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 A_m は定数である。上式を式(2)に代入し、 $y=0$ (壁面) から $y=\infty$ まで積分する事により、フラックスを与える式が以下のように得られる (但し、 $S_{ct}=1$ とした)。

$$J_i = -\frac{m}{\pi} A_m \sin\left(\frac{\pi}{m}\right) S_{ci}^{-(m-1)/m} u_* \{C_i(\infty) - C_i(0)\} \quad \dots \dots \dots (4)$$

べき指数 m の値に関しては、 $m=4$ (Deissler, 1955; Levich, 1962; Rahm-Svensson, 1989), あるいは $m=3$ (Lin et al., 1953; Monin-Yaglom, 1965; Chapman-Kuhn, 1986) の間で論争が続いてきた。最近、中村ら (1994) は低レイノルズ数乱流モデルの考え方を用いれば $m=3$ が導かれる事、シュミット数の範囲の広い様々な実験結果と比較しても $m=3$ ($J \sim Sc^{-2/3}$) の方が適合度がよい事を主張している。従って、本研究でも彼らの結果をもとに、 $m=3$, $A_m=0.078$ とおいて解析を行う。

2.2 底質内部における反応のモデル

好気条件下では、リンの溶出量がかなり減少する事が知られている。これは、底質内部に存在する第一鉄やマンガンイオンが溶存酸素と反応して吸着性に富む水酸化物となり、そこにリン酸態リンが吸着するため、結果的に溶出が抑えられるものと考えられている。Ishikawa らは以上の説をもとに、第一鉄イオン、リン酸態リン、溶存酸素の 3 変数からなるモデルを提案し、溶存酸素濃度の小さいときの解析解を求めている。図-2 に、Ishikawa らが考慮した第一鉄イオン、リン酸態リン、溶存酸素の

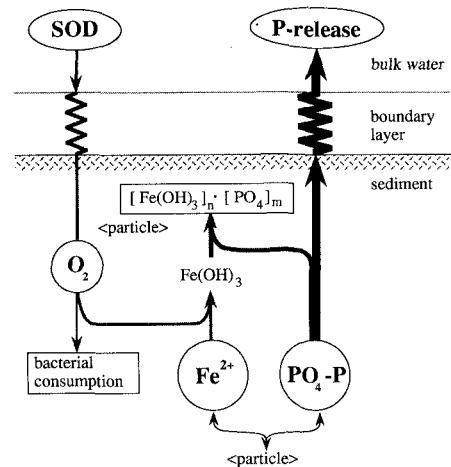


図-2 底質における DO, リンと第一鉄イオンの相互作用

反応及び移動過程を示す。底質直上の境界層から拡散によって底質に輸送された酸素は好気バクテリアによって一部が消費され、残りが第一鉄の酸化に使われる。底泥中の無機リン及び第一鉄は、一部が間隙水中に溶存態として存在し、残りは粒子態として存在するが、両者の間には吸着平衡が成立している。彼らのモデルでは、第一鉄とリンは一定のモル比で吸・脱着をし、さらに、同じモル比で、水酸化第二鉄に溶存無機リン (リン酸態リン) が吸着する。また、水酸化第二鉄へのリンの吸着速度は十分早く、その吸着過程は、事実上第一鉄酸化反応速度によって支配されるものと仮定されている。以上の単純化により、底質内部での第一鉄イオン、リン酸態リン、溶存酸素の物質収支式は以下のように表される。

$$\varepsilon D_F d^2 C_F / dy^2 = \varepsilon k_0 C_0 C_F + \alpha^{-1} k_{ad} \{C_P - C_P(-\infty)\} \quad \dots \dots \dots (5a)$$

$$\varepsilon D_P d^2 C_P / dy^2 = \alpha \varepsilon k_0 C_0 C_F + k_{ad} \{C_P - C_P(-\infty)\} \quad \dots \dots \dots (5b)$$

$$\varepsilon D_0 d^2 C_0 / dy^2 = \frac{1}{4} \varepsilon k_0 C_0 C_F + k_b C_0 \quad \dots \dots \dots (5c)$$

ここで、 C_F , C_P , C_0 及び D_F , D_P , D_0 はそれぞれ第一鉄イオン、リン酸態リン及び溶存酸素の濃度及び分子拡散係数、 ε は空隙率、 k_0 は第一鉄の酸化速度定数、 k_{ad} は吸着速度定数、 k_b はバクテリアによる酸素消費速度定数、 α は水酸化第二鉄 1 モルに吸着するリンのモル数を表す。

境界条件は、以下の式で与えられる。

$$C_F = C_F(0), \quad C_P = C_P(0), \quad C_0 = C_0(0) \quad \text{at } y=0 \quad \dots \dots \dots (6a)$$

$$C_F = C_F(-\infty), \quad C_P = C_P(-\infty), \quad C_0 = 0 \quad \text{at } y=-\infty \quad \dots \dots \dots (6b)$$

Ishikawa らは底泥直上の拡散抵抗を考慮していないの

で、界面 ($y=0$) における境界条件は上式とは異なり、以下のものを用いている。

$$C_F = C_P = 0, \quad C_0 = C_0(\infty) \quad \text{at } y=0 \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

流れが十分に早くなければ濃度境界層が存在するため、一般に、式(7)は界面においてではなく、濃度境界層よりも十分離れた上方において成り立つべき条件である。また、界面における物質濃度は、底質内部の濃度分布を解く段階では、数学的には既知量 $C_i(0)$ として与えられる。しかしながら、これとは独立に、境界層内の濃度分布を解く事によっても界面での濃度とフラックスが求められる。最終的には、これらを連立して、界面における溶質のフラックスを与える式を、界面濃度を含まない形で求める事ができる。

式(5)から、第一鉄イオンとリン酸態リンの濃度分布は相似であり、以下のような関係がある事が導かれる。

$$aD_F C_F(y) = D_P C_P(y) \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

従って、計算においてはリン酸態リンと溶存酸素濃度分布のみを考慮すればよい。連立方程式(5)の解析解を求める事は困難であるので、Ishikawa らは、摂動法を用いて、溶存酸素濃度が低い場合のフラックスを求めている。つまり、無酸素の条件を基準状態とし、溶存酸素が僅かに存在する場合の解の変動を求めている。境界条件以外の点では彼らの解析手法を踏襲する事にすると、界面における溶存酸素の下向きフラックス SOD と、リンの上向きフラックス ϕ_P は、それぞれ以下のように表される。

$$\begin{aligned} SOD &= \varepsilon D_0 C_0(0)/L \\ &= -\frac{\varepsilon}{24} k_0 C_F(-\infty) C_0(0) \lambda \left\{ 3 r_F \left(\frac{L}{\lambda} \right) \right. \\ &\quad \left. + (1 - r_F) \left(\frac{L}{\lambda} \right)^2 \right\} + \frac{1}{2} k_b C_0(0) L \quad \dots \dots \dots \quad (9) \end{aligned}$$

$$\phi_P = \varepsilon D_P a \lambda \left[-(1 - r_F) + \frac{\lambda}{L} r_F + (1 - r_F) \frac{2\lambda}{L} \tanh \left(\frac{L}{2\lambda} \right) \right. \\ \left. - \left(\frac{C_P(0)}{a\lambda^2} + r_F \right) \coth \left(\frac{L}{\lambda} \right) \right] \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

ここで、 L は好気層の厚さ、 $\lambda (= \sqrt{\varepsilon D_P / k_{ad}})$ はリンの濃度が変化する深さスケールを表し、 a 及び r_F は以下のように定義された量である。

$$a = a k_0 C_0(0) C_F(-\infty) / D_P \quad \dots \dots \dots \quad (11)$$

$$r_F = C_F(0) / C_F(-\infty) \quad \dots \dots \dots \quad (12)$$

好気層の厚さ L は、 L が λ よりも小さい場合には以下の式で与えられる。

$$\frac{k_0 C_F(-\infty) L^3}{24 D_0 \lambda} + \frac{k_b L^2}{2 \varepsilon D_0} = 1 \quad \dots \dots \dots \quad (13)$$

L が λ よりも大きい場合には上式と異なる関係式が導かれるが、以後の解析に用いたパラメータの値の範囲ではそのような場合は生じないので、その結果は省略する。

2.3 溶存酸素及びリンのフラックス

境界層における物質のフラックスを表す式(4)と、底泥内部の物質保存式から求められた界面でのフラックスを与える式(9)及び(10)とを連立し、界面で濃度とフラックスが連続であるという条件から、底質の酸素消費速度及びリンの溶出フラックスを表す式が以下のように得られる。

$$SOD = \frac{\tilde{U}}{\tilde{U} \tilde{L} + \tilde{D}_0^{1/3}} \quad \dots \dots \dots \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}_P &= \frac{\tilde{U}}{1 + \tilde{U}} \\ &+ \frac{\tilde{k}_0 \tilde{C} \tilde{U}^2 [(-1 + (2/\tilde{L}) \tanh(\tilde{L}/2)) \tilde{U} + (1/\tilde{L}) - \coth(\tilde{L})]}{(\coth(\tilde{L}) + \tilde{U})(\tilde{D}_0^{1/3}/\tilde{L} + \tilde{U})(1 + \tilde{U})} \quad \dots \dots \dots \quad (15) \end{aligned}$$

ここで、 \sim で表された量は、以下のように定義された無次元量である。

$$\tilde{\phi}_P = \phi_P / C_P(-\infty) \sqrt{\varepsilon D_P k_{ad}},$$

$$SOD = SOD / (\varepsilon D_0 C_0(\infty) / \lambda),$$

$$\tilde{U} = \frac{m}{\pi} A_m \sin \left(\frac{\pi}{m} \right) S_c^{-{(m-1)/m}} U_* / \sqrt{\varepsilon D_P k_{ad}}, \quad \left. \right\} \dots \dots \dots \quad (16)$$

$$\tilde{k}_0 = a \varepsilon k_0 C_F(-\infty) / k_{ad}, \quad \tilde{k}_b = k_b / k_{ad},$$

$$\tilde{C}_0 = C_0(\infty) / C_P(-\infty), \quad \tilde{D}_0 = D_0 / D_P,$$

$$\tilde{L} = L / \lambda = L / \sqrt{\varepsilon D_P / k_{ad}}$$

好気層の厚さ L は流速の関数であり、以下の三次式の解として求められる。

$$\frac{\tilde{k}_0 \tilde{U} \tilde{L}^3}{24 \tilde{D}_0 (1 + \tilde{U})} + \frac{\tilde{k}_0 \tilde{L}^2}{8 \tilde{D}_0 (1 + \tilde{U})} + \frac{\tilde{k}_b}{2 \tilde{D}_0} - 1 = 0 \quad \dots \dots \dots \quad (17)$$

以上の式(14)、(15)及び(17)を用いれば、各物質のフラックスを計算する事ができる。

3. 結果と考察

以上の理論解析の結果をもとに、溶存酸素の底質への移行フラックス、及びリンの溶出フラックスに及ぼす流れの影響を調べ、その結果を考察する。これらのフラックスを求めるためには、好気層の厚さ L が流速に対してどう変化するかを式(17)を用いて調べておく必要がある。図-3 はその計算結果であり、好気層の厚さと流速との関係を示す。 L は流速の弱い単調増加関数である事が分かる。また、表-1 に、計算に用いたパラメータの値を示す。Ishikawa ら (1989) は手賀沼で採取した底泥を用い、吸着速度定数をはじめ、モデル計算に必要なパラメータの値のほとんどを実測している。但し、第一鉄の酸化速度定数 k_0 及び好気バクテリアによる酸素消費速度定数 k_b は計測していない。最近、小林ら (1990) は同じ手賀沼の底泥を用いて、様々な環境条件での k_0 の値を実験的に求めている。それによると、Ishikawa らの実験条件に相当する pH=7.88 での k_0 は $310 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ である。

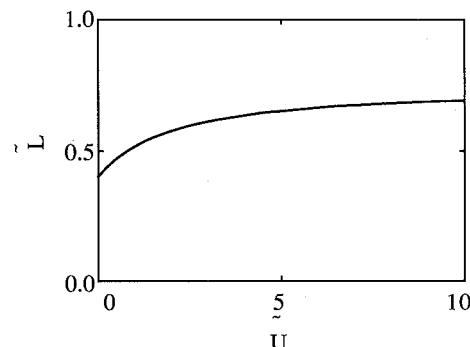


図-3 無次元化した好気層の厚さと流速との関係

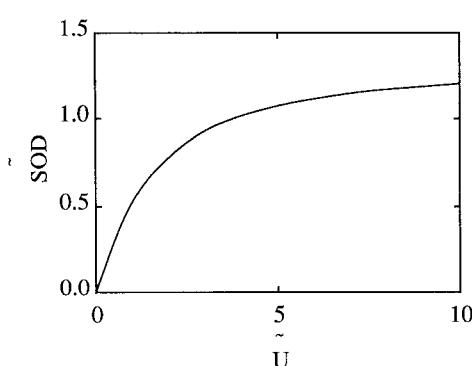


図-4 無次元化した SOD と流速の関係

表-1 モデル計算に用いたパラメータ

リン酸・第一鉄イオン	D_p, D_F	$3.6 \times 10^{-6} (\text{cm}^2/\text{s})$
の見かけの拡散係数		
溶在酸素の見かけの拡散係数	D_b	$1.0 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$
空隙率	ϵ	0.94
第一鉄の酸化反応速度定数	k_0	$3.6 \times 10^{-6} (\text{cm}^2/\text{s})$
吸着速度定数	k_{ad}	$2.8 \times 10^{-4} (\text{s}^{-1})$
バクテリアによる酸素消費速度定数	k_b	$5.0 \times 10^{-4} (\text{s}^{-1})$
底泥におけるリン酸・第一鉄イオンの濃度	$C_p(-\infty), C_F(-\infty)$	126 (μM)

残る未定の定数は k_b であるが、Ishikawa らは、多くの文献値を整理して、0 から 10^{-3}s^{-1} の間にある事を示している。そこで、中間的な値として、 $k_b = 5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の値を用いることにする。以上より、流速（摩擦速度）を、値が変化し得る唯一のパラメータとして計算する事ができる。以後の計算においても同じ方針で計算を行った。

図-4 は、本解析による底質の酸素消費フラックス SOD と流速との関係を示す。式(14)に示されるように、流速に対する依存関係は、微生物の成長速度が基質濃度

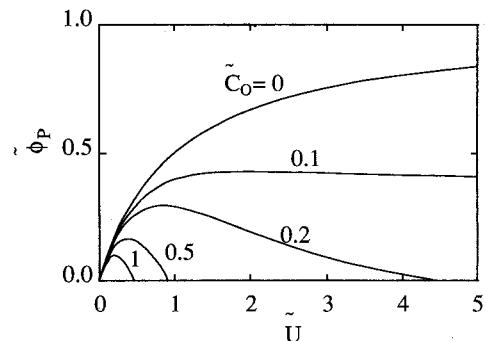
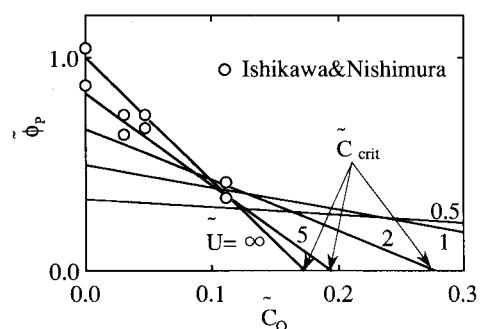


図-5 無次元化したリンの溶出フラックスと流速との関係

図-6 リンの溶出フラックスと溶存酸素濃度との関係
○は石川らの実験値を示す

に対してモノー型で表される関係とよく似た関数関係で表される。低流速ではほぼ流速に比例して酸素消費量が増えるが、十分流速が大きくなると一定値に漸近する。これは、律速段階が境界層内の拡散輸送から、底泥内部の反応へと移行するためである。定性的には、このような流速依存性は実験によって確認されている (Belanger, 1981; Boynton et al., 1981; 細井ら, 1992)。

図-5 は、リンの溶出フラックスに及ぼす流速の影響を、溶存酸素濃度を変化させて示したものである。無酸素条件下では、溶出速度は流速の単調增加関数であり、SOD と流速の関係に類似した挙動を示す。低流速条件下では、溶出する速度は境界層の拡散速度に支配されるのに対し、高流速条件下では吸着したリンの脱着速度が律速となるためである。一方、溶存酸素の存在下では、高流速側での溶出速度がかなり抑制される事が分かる。これは、流速の増加と共に底質への酸素フラックス SOD が増加し、第一鉄が酸化されて水酸化第二鉄が形成され、さらに、水酸化第二鉄にリン酸態リンがより多く吸着されるためである。

図-6 は、リンの溶出速度と溶存酸素濃度の関係をプロットしたものである。溶出速度は、溶存酸素濃度に対

して直線的に減少する事が分かる。それぞれの流速条件に対して、溶出が止まる溶存酸素濃度を臨界濃度 C_{crit} と呼ぶ事にすると、臨界濃度は以下のように表される。

$$\tilde{C}_{crit} = \frac{(\coth \tilde{L} + \tilde{U})(\tilde{D}_0^{1/3}/\tilde{L} + \tilde{U})}{\tilde{k}_0 \tilde{U} \{ -1 + (2/\tilde{L}) \tanh(\tilde{L}/2) \} \tilde{U} + (1/\tilde{L}) - \coth \tilde{L}} \quad (18)$$

理論計算結果を Ishikawa らによる実験結果と比較してみよう。Ishikawa らは、空気と窒素ガスの混合比を変えてバブリングを行う事によって、一定の溶存酸素濃度条件をつくりだし、リンの溶出速度の変化を求めている。図-6 はその結果であり、Ishikawa らの実験値は記号 (○) で示されている。実験値は、流速が十分大きい場合の計算結果とよく一致している。彼らの実験ではバブリングのため拡散が律速とはならない条件下で行われているものと考えられる。従って、高流速条件下での理論と実験結果の一致は、モデルの妥当性を示すものであると考えられる。

流速が相対的に遅く、拡散過程が全体の溶出速度を支配する条件のもとで、流れと溶出速度の関係を調べた実験は著者の知る限り行われていない。今後、流速を系統的に変化させた実験を行って理論を検証する必要がある。

4. 結論

リンの溶出フラックスを流速の関数として理論的に表現した。溶存酸素の存在下では、リンの溶出フラックスはある流速に対して極大値をとる事が示された。それよりも低流速条件下では、フラックスは底泥直上の濃度境界層における拡散輸送が律速となり、流速が増加すると共にほぼ直線的に増加する。高流速条件下では底泥へ酸素が供給される速度が増加するため、第一鉄の酸化により生成された水酸化第二鉄にリン酸態リンが吸着され、溶出が抑えられる。本モデルは、溶出速度に及ぼす溶存酸素濃度の影響をも説明し、Ishikawa らの実験値をよく再現できた。

参考文献

- 小林節子 (1991): 湖沼底泥からのリンの溶出機構、千葉県水質保全研究所資料第 55 号。
小林節子・西村肇 (1990): Fe(II) の酸化速度の pH および DO 濃度依存性、水質汚濁研究、第 13 卷、pp. 295-302。

- 中村由行 (1993): 底質の酸素消費過程における濃度境界層の役割、水環境学会誌、第 16 卷、pp. 732-741.
中村由行・御子神学 (1994): 低 Reynolds 数乱流モデルを用いた、水・底泥界面での物質移動の解析、水工学論文集、第 38 卷、pp. 223-228.
細井由彦・村上仁士・上月康則 (1992): 底泥による酸素消費に関する研究、土木学会論文集 No. 456/I-21, pp. 83-92.
Belanger, B. T. (1981): Benthic oxygen demand in Lake Apopka, Florida, Water Res., Vol. 15, pp. 267-274.
Boynton, W. R., W. M. Kemp, C. G. Osborne, K. R. Kaumeyer and M. C. Jenkins (1981): Influence of water circulation rate on in situ measurements of benthic community respiration, Marine Biology, Vol. 65, pp. 185-190.
Chapman, D. and G. Kuhn (1986): The limiting behavior of turbulence near a wall, J. Fluid Mech., Vol. 170, pp. 265-292.
Deissler, R. G. (1955): Analysis of heat transfer, mass transfer, and friction in smooth tubes at high Prandtl and Schmidt numbers, NACA, Rep. 1210, pp. 69-82.
Fillos, J. and W. R. Swanson (1975): The release rate of nutrients from river and lake sediments, J. Wat. Pollut. Control Fed., Vol. 47, pp. 1032-1042.
Ishikawa, M and H. Nishimura (1989): Mathematical model of phosphate release rate from sediments considering the effect of dissolved oxygen in overlying water, Water Res., Vol. 23, pp. 351-359.
Jørgensen, B. B. and N. P. Revsbech (1985): Diffusive boundary layers and the oxygen uptake of sediment and detritus, Limnol. Oceanogr., Vol. 30, pp. 111-122.
Jørgensen, B. B. and D. J. Des Marais (1990): Diffusive boundary layer of sediments: Oxygen microgradients over a microbial mat, Limnol. Oceanogr., Vol. 35, pp. 1343-1355.
Levich, V. G. (1962): Physicochemical hydrodynamics, Prentice-Hall.
Lin, C. S., R. W. Moulton and G. L. Putnam (1953): Mass transfer between solid wall and fluid streams, Ind. Eng. Chem., Vol. 45, pp. 636-640.
Monin, A. S. and A. M. Yaglom (1965): Statistical Fluid Mechanics, The MIT Press, Cambridge.
Mortimer, C. H. (1971): Chemical exchanges between sediments and water in the Great Lakes — Speculations on probable regulatory mechanisms —, Limnol. Oceanogr., Vol. 16, pp. 387-404.
Nakajima, M. (1983): Nutrient cycle in eutrophic waters: Processes on sediments and gas exchange, Ph. D thesis, Univ. Tokyo.
Nakamura, Y. and H. G. Stefan (1994): Effect of flow velocity on sediment oxygen demand: Theory, J. Envir. Engn., ASCE (accepted).
Rahm, L. and U. Svensson (1989): On the mass transfer properties of the benthic boundary layer with an application to oxygen fluxes, Neth. J. Sea Res., Vol. 24, pp. 27-35.