

流速の変化に伴う堆積物からのリン溶出速度の応答

井 上 徹 教*・中 村 由 行**

1. はじめに

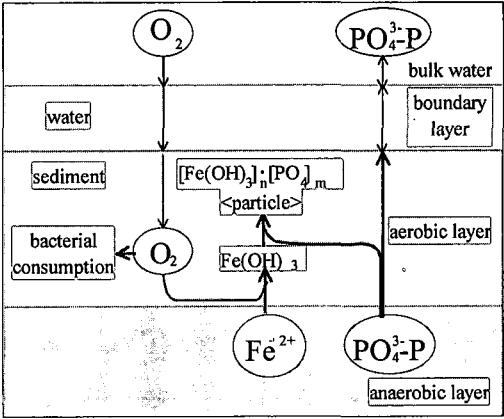
閉鎖性の強い水域における富栄養化問題を考える上では、水・堆積物界面における物質循環過程を定量的に把握する事が非常に重要な課題となっている。水・堆積物界面における物質移動速度に対しては、堆積物中の微生物活性・酸化還元電位や直上水の流動条件などのパラメーターが大きな影響を与えるものと考えられており、細井ら (1992)、Belanger (1981)、Boyntonら (1981)、Joergensen and Des Marais (1990) が堆積物による酸素消費速度 (SOD) に対する流動の影響について検討を行っている。しかし、水域の富栄養化に非常に重大な影響を与える堆積物からのリンの溶出に対する流動の影響については、中村ら (1994) が数理モデルにより検証しているに過ぎない。

また、比較的浅い水域においては密度成層の発達・破壊に伴い数十分～数日のタイムスケールで水質や流動が変動する事が指摘されており (井上ら, 1996)、リン溶出に対する影響も無視できないと考えられる。しかし、従来の研究は主として季節変動の様な長い時間スケールでの変動を対象としており、数日以内の時間スケールでの変化過程を調べた研究はほとんど見られない。

そこで本研究では、溶存酸素 (DO)・リン酸態リン ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)・第一鉄イオンに関する非定常数理モデルを用い、堆積物直上流速の変化に対するリン溶出速度の応答について検討を行った。また、循環式管路を用いた室内実験を行い、数理モデルの検証を行った。

2. 数理モデル

本モデルは、堆積物直上の濃度境界層における拡散輸送モデルと堆積物内部の反応過程を記述したモデルに大別される。この点は SOD・堆積物からのリン溶出速度に関して中村ら (1994) が提案してきた数理モデルの基本的な考え方と同じである。しかし従来のモデルは定常モデルであったが、短期的応答を調べるために非定常モデルに拡張した点が異なる。詳細については井上ら (1999)



図一 数理モデル概念図

を参照されたい。

(1) 基礎式

諸反応は、以下の堆積物中における各溶存物質に関する拡散方程式により表現される。

$$\epsilon \frac{\partial C_O}{\partial t} = \epsilon D_{Oz} \frac{\partial^2 C_O}{\partial z^2} - \frac{1}{4} \epsilon k_{OF} C_O C_F - k_B C_O \dots (1)$$

$$\epsilon \frac{\partial C_P}{\partial t} = \epsilon D_{zP} \frac{\partial^2 C_P}{\partial z^2} - \alpha \epsilon k_{OF} C_O C_F - k_{ad} [C_P - C_P(-\infty)] \dots (2)$$

$$\epsilon \frac{\partial C_F}{\partial t} = \epsilon D_{zF} \frac{\partial^2 C_F}{\partial z^2} - \epsilon k_{OF} C_O C_F - \frac{1}{\alpha} k_{ad} [C_P - C_P(-\infty)] \dots (3)$$

ここで、 $C_O \cdot C_P \cdot C_F$ はそれぞれ $\text{DO} \cdot \text{PO}_4^{3-}\text{-P} \cdot$ 第一鉄イオンの濃度、 $D_{Oz} \cdot D_{zP} \cdot D_{zF}$ はそれぞれ $\text{DO} \cdot \text{PO}_4^{3-}\text{-P} \cdot$ 第一鉄イオンの拡散係数、 t は時刻、 z は鉛直軸 (上向きを正、界面を 0 としている)、 ϵ は空隙率、 k_{OF} は第一鉄イオンの酸化速度係数、 k_B は微生物による酸素消費速度係数、 k_{ad} はリンの吸着速度定数、 α は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に吸着する PO_4 のモル比、 $C_P(-\infty)$ は堆積物深層における間隙水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度である。

水中における拡散係数は次式により定義している。

$$D_z = D_{zm} + D_{zt} \dots (4)$$

* 正会員 工修 九州大学助手 大学院工学研究院
** 正会員 工博 運輸省港湾技術研究所

$$\frac{D_{zt}}{\nu} = \left(A_m \frac{zu_*}{\nu} \right)^m \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 D_z は鉛直方向の拡散係数、 D_{zm} は分子拡散係数、 D_{zt} は乱流拡散係数、 ν は動粘性係数、 u_* は摩擦速度、 A_m ($=0.078$)・ m ($=3$) は定数を表す (中村ら, 1994)。

(2) 計算結果 (定常状態)

図-2 は無酸素条件下 ($C_0(z=10\text{ mm})=0$ (mg/l)) における流速 (摩擦速度) と $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出速度との関係を示しており、流速の増加に伴い $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出速度が増加していることがわかる。これは流速の増加に伴い堆積物直上の濃度境界層厚さが減少し、そこでの濃度勾配が増大するためである。次に、微好気条件 ($C_0(z=10\text{ mm})=1$ (mg/l)) における流速 (摩擦速度) と $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出速度との関係を図-3 に示すが、この場合には流速の増加に伴い $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出速度は減少している。これは濃度境

界層厚の減少に伴い堆積物表層への酸素供給量が増加し、表層がより好氣的になるためと考えられる。

(3) 計算結果 (非定常状態)

次に直上水の流れが変化した場合の各濃度プロファイルやフラックスの変化過程を調べてみよう。直上水の流速 (摩擦速度) を $u_*=0.5$ (mm/s) から $u_*=3.0$ (mm/s) にステップ的に変化させた場合の、1 分後から 12 時間後、および定常に達した時の DO 濃度プロファイルを図-4 に、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度プロファイルを図-5 に示す。これは $u_*=0.5$ (mm/s) における定常状態での濃度分布を予め求めておき、それを初期条件として $u_*=3.0$ (mm/s) の場合の非定常計算を行ったものである。図を見ると水中のプロファイルは 15 分程度で定常に達しているのに対し、堆積物中のプロファイルはほぼ定常となるのに半日程度を要している。これは水中での拡散現象と比較

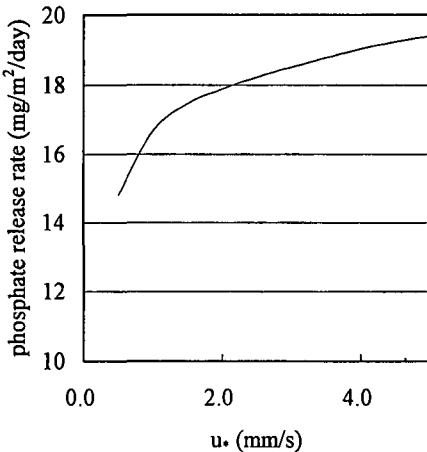


図-2 直上水の流速を変化させた場合のリン溶出速度の応答 (無酸素条件; $C_0(z=10\text{ mm})=0$ (mg/l))

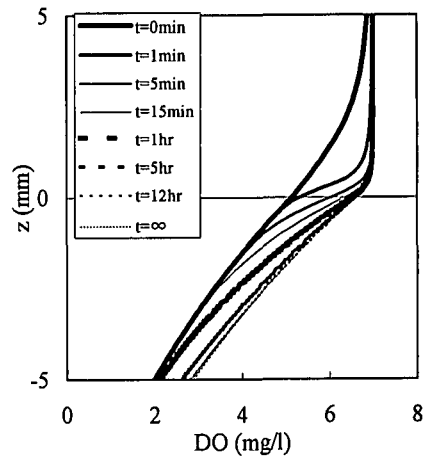


図-3 直上水の流速を変化させた場合のリン溶出速度の応答 (微好気条件; $C_0(z=10\text{ mm})=1$ (mg/l))

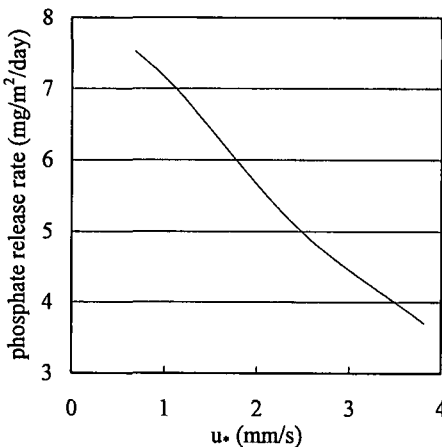


図-4 直上水の流速をステップ的に増加させた場合の DO 濃度プロファイルの応答

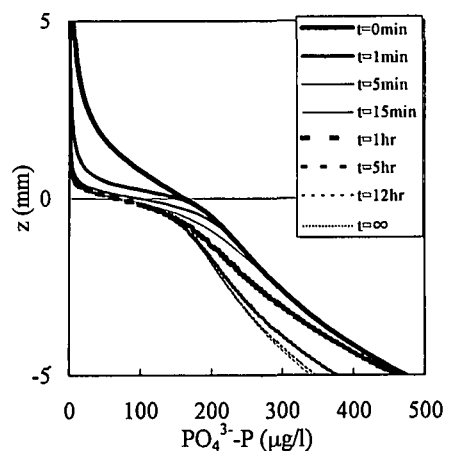


図-5 直上水の流速をステップ的に増加させた場合のリン濃度プロファイルの応答

して堆積物中での生物反応・化学反応などの時間スケールが大きいためである。

図-6 には同じ計算条件での $\text{DO} \cdot \text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 拡散フラックスの時間変化の様子を示している。これを見ると、まず界面 ($z=0$ (mm)) においては流速変化の2~3分後に DO は定常値の約2.7倍、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ は約1.7倍のフラックスを取った後定常値へと漸近している。このような単調でない変化過程は、上述の水中での拡散現象と堆積物中での生物反応・化学反応との時間スケールの差に起因するものであると考えられる。これに対し境界層上部 ($z=10$ (mm)) においては流速変化直後に二桁程度大きな値を持ち、その後定常値へと漸近している。境界層上部における $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ のフラックスの急増は、境界層内に蓄積した $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ が乱流拡散によって上方に急激に輸送されることに伴うものである。一方 DO フラックスが増加するのは、逆に境界層内部に急激に蓄積されるためである。流速変化直後5分間で時間積分すると DO については約 3 mg/m^2 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ は約 0.2 mg/m^2 のフラックスを持っていることになる。これは、流速変化後の定常状態でのフラックスの約1時間分のフラックスである。このことから、定常状態での評価は SOD や $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出速度を過小評価する恐れがあることがわかる。

3. 室内実験

(1) 実験内容

室内実験は図-7 に示すような密閉型の矩形循環式水路を用いた。本実験では管水路を用いているために流速分布は対数則分布となっており、水力条件が水・堆積物界面における物質移動フラックスに及ぼす一般的な影響を捉えることができる。水路中央部には堆積物を敷き詰める事のできる深さ10 cm、長さ1 mの窪みが設けら

れている。循環用ポンプ・バルブ・流量計・恒温装置を設置する事により、水路内の流速・水温が正確かつ容易にコントロールが可能となっている。また、サンプリングコックを設けることで、実験中水を外気に触れさせることなくサンプルを行うことができる。水路内の流速分布はレーザー流速計 (TSI, Model 9710) を用いて詳細に測定しており、堆積物表面近傍の流速分布から対数則を仮定し、平均流速と摩擦速度との関係を求めている (表-1)。

実験には博多湾湾奥部に位置する和白干潟から採取した堆積物、及び直上水を用いた。堆積物採取後は速やかに実験室へ持ちかえり、水路内窪みに密に敷き詰めた後、Whatman GF/C により吸引濾過した現場直上水を窒素曝気により DO 濃度を 0 mg/l に調整して水路内に充填した。その後水温を 25°C 、水路内流速を 1.7 cm/s に設定し2日間馴養した後、実験を開始した。

まず水路内の流速を 1.7 cm/s から 5.0 cm/s へと急変させ、この時を実験開始時刻 $t=0$ とした。流速変化直後は数分間隔、以後は数時間毎に水路内の水をサンプルし、一部は濁度の測定に、残部は速やかに Whatman GF/F により濾過後、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ の測定に用いた。 5.0 cm/s での培養を1日間行った後、流速を 10.0 cm/s に急変させ前述と同様の操作を1日間行い、更に流速を 20.1 cm/s に変化させ同様の培養を1日間行った。流速が 20.1 cm/s の場合のみ巻上が起こり、約50度まで濁度が上昇した。水路下流部に設置された DO メーターのモニターにより、実験中は常に水路内 DO 濃度が 0 mg/l であった事を確認している。実験後は水路内堆積物の一部をサブコアとして採取し、間隙率、間隙水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度を測定した。

本実験においては、溶出フラックスを以下の式から計算できる。

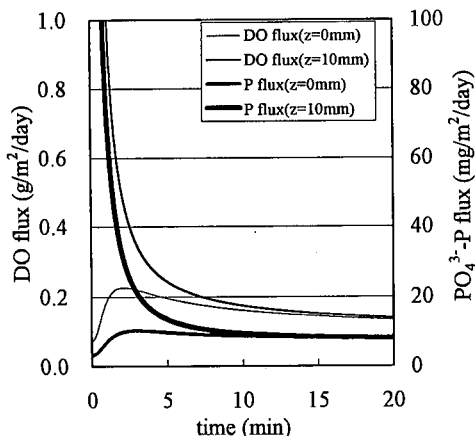


図-6 直上水の流速をステップ的に増加させた場合の $\text{DO} \cdot \text{リン}$ 拡散フラックスの応答

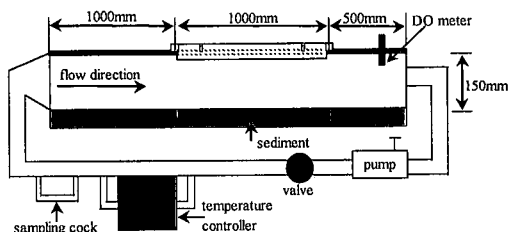


図-7 室内実験装置概略図

表-1 循環水路内の平均流速と摩擦速度との関係

平均流速 (cm/s)	1.7	5.0	10.0	20.1
摩擦速度 (mm/s)	0.68	2.05	4.10	8.20

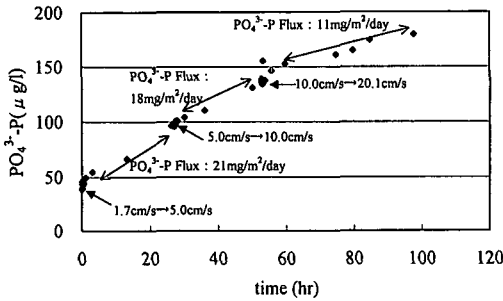


図-8 PO₄³⁻-P 濃度の時系列変化

$$V \frac{dC}{dt} = \text{Flux} \cdot A \quad \dots\dots\dots (6)$$

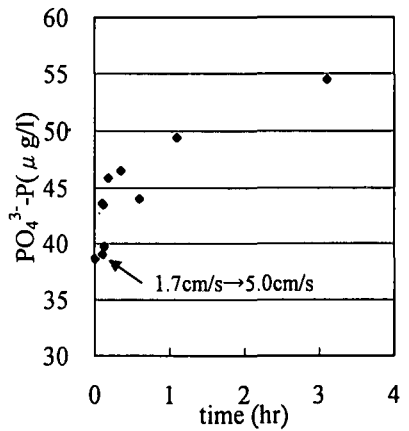
ここで、 V は水路内容積、 C は水路内溶存物質濃度、 t は時間、 Flux は溶存物質溶出フラックス、 A は堆積物表面積を示す。

(2) 実験結果

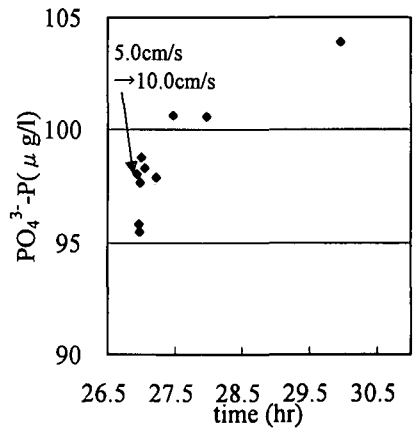
実験中の水路内 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度の時系列変化を図-8 に示す。図中には流速を変化させた時刻、及び流速変化後の安定している期間のデータから計算した $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出フラックスの値も示している。この図からは以下の二点が見出される。

第一点は各流速条件における安定状態での $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出フラックスは、流速の増加に伴い減少していることである。前述の数理モデルによると、無酸素条件下においては流速の増加に伴う濃度境界層厚の減少により、流速と $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出フラックスは正の相関を取るものとされている(図-2)。このモデル解析結果と実験結果との相違は、実験に使用した濾過海水中に高濃度に溶存していた硝酸(約 2 mg/l)によって生じたものと考えられる。すなわち流速の増加に伴い直上水から堆積物への硝酸の供給が増加し、堆積物表層がより酸化的になり $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出フラックスが抑えられたためと考えられる。実験中は無酸素にも拘らず目視によって確認できる酸化層が消えなかったことから、前述の微好気条件下での定常計算で見られたような現象が起っていたものと考えられる(図-3)。

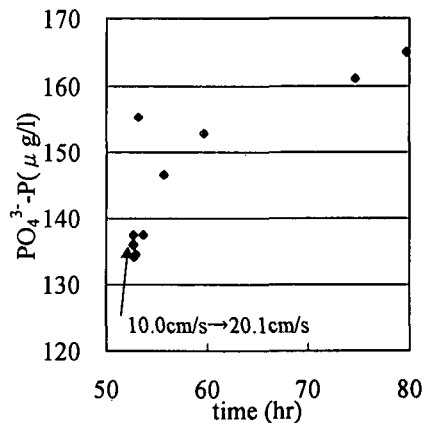
流速 20.1 cm/s の巻上が生じた場合にも堆積物表面の酸化層は維持されており、上記の機構による酸化的条件下における $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出速度の減少は巻上時にも起っていたものと考えられる。しかし巻上時には、間隙水の水中への回帰や、水中での巻上粒子に対する PO_4^{3-} の吸脱着反応過程も重要となり、現象は単純ではない。佐々木ら(1995)は松島湾における現場観測の結果から、酸化還元電位が下がらない条件下で巻上が生じた場合には、水中の $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度が減少する可能性について言及している。また李ら(2000)は室内実験により巻上粒子



(a) 1.7 cm/s から 5.0 cm/s



(b) 5.0 cm/s から 10.0 cm/s



(c) 10.0 cm/s から 20.1 cm/s

図-9 流速急変直後の $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度の時系列変化

への PO_4^{3-} 吸着について考察しており、これら巻上粒子に関わる挙動を定量化することは今後の課題であろう。

表-2 実験との比較計算に用いたパラメーターの値

D_{sp} (cm^2/s)	D_{sf} (cm^2/s)	ϵ	k_{ad} ($1/\text{s}$)	α	$C_p(-\infty)$ ($\mu\text{g}/\text{l}$)	ν (cm^2/s)
4.6×10^{-6}	4.6×10^{-6}	0.65	1.6×10^{-4}	14	1416	0.0086

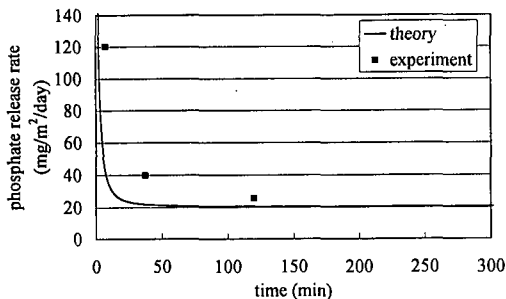


図-10 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度の時系列変化

第二点は流速の増加直後約 30 分間には、若干のばらつきを伴う $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度の急激な増加が見られる点である(図-9)。これは前述の数値モデルによる非定常計算結果の項で述べたように、濃度境界層厚さの急激な減少に伴い境界層内に蓄積されていた $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ が直上水中へ拡散により放出されたためと考えられる。

そこで水路内の流速を 1.7 cm/s から 5.0 cm/s へと急変させた直後の非定常過程における $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出フラックスの計時変化の様子を図-10 に示す。図中には同一条件を模した非定常計算結果も載せている。計算に用いたパラメーターを表-2 に示す。ここで、 k_{ad} は流速が 5.0 cm/s における安定状態での溶出フラックスにフィッティングさせるように調整した値である。これを見ると流速増加直後には非常に大きな溶出速度を取り、その後減少しながら定常値へと漸近していく様子が見取れる。しかし実験結果と数値モデルによる計算結果とを比較すると、定性的には同様の傾向を示しているものの、実験結果と比較して計算結果のほうが早く定常値へと漸近していることがわかる。これは数値モデルでは硝酸による酸化が考慮されておらず、堆積物粒子からの $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ の脱着過程のみが支配過程として変動の時間スケールを規定しているためと考えられる。

4. 結 論

DO・リン酸態リン・第一鉄イオンに関する水・堆積物界面近傍での物質収支を表す非定常数値モデルを用い、堆積物直上流速の変化に対するリン溶出速度の応答について検討を行った。定常計算の結果、無酸素条件下においては流速の増加に伴い $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出速度は増加する

が、ある程度の DO 濃度が維持される場合には流速の増加に伴い $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出速度は減少することが示された。また循環水路を用いた室内実験の結果から、無酸素条件下においても高濃度に硝酸が存在するような場では、流速の増加に伴い $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出速度は減少することが示唆された。

さらに非定常計算結果及び室内実験の結果から、流速の増加直後には $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出速度が非常に大きな値を取ることがわかった。数値モデルによる解析から、これには堆積物直上に存在する濃度境界層が非常に重要な役割を果たしているものと考えられた。この結果は、水・堆積物間での物質循環を考える上で、短いタイムスケールでの非定常性を考慮することの重要性を指摘したものといえる。

上記の結果はいずれも $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 溶出速度に対する濃度境界層の重要性を示すものであり、水・堆積物間での物質循環に関わる問題を考える上では、生物化学的側面に加え、水理学的知見からのアプローチが非常に重要である事を示唆するものであった。

謝辞：本研究の遂行にあたっては、笹川科学研究助成による助成を受けた。また、室内実験においては足立義彦氏（首都高速道路公団）の協力を得た。ここに記して謝意を記す。

参 考 文 献

- 井上徹教・中村由行・足立義彦 (1999): 環境条件のステップ的な変化に伴う堆積物の酸素消費・リン溶出の応答, 水工学論文集, 第 43 巻, pp. 1013-1018.
- 井上徹教・中村由行・村井大享・石飛 裕・嘉藤健二・山室真澄 (1996): 矢道湖における風による混合の連続観測, 日本陸水学会第 63 回大会講演要旨集, p. 192.
- 佐々木久雄・西村修・須藤隆一 (1995): 浅い内湾底泥の巻き上げが栄養塩溶出に及ぼす影響, 水環境学会誌, 第 18 巻, pp. 51-59.
- 中村由行・御子神学・朴 崎 篤 (1994): 底層水の流動がリンの溶出フラックスに及ぼす影響, 海岸工学論文集, 第 41 巻, pp. 1081-1085.
- 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/II-21, pp. 83-92.
- 李建華・天野邦彦・鈴木宏幸・安田佳哉 (2000): リン溶出に及ぼす巻き上げの影響に関する実験的解析, 第 34 回日本水環境学会年会講演集, p. 492.
- Belanger, B. T. (1981): Benthic oxygen demand in Lake Apopka, Florida, Wat. 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.
- Joergensen, 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.