

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

RESPONSE OF SOD AND PHOSPHATE RELEASE RATE DUE TO STEP CHANGES IN DO CONCENTRATION AND FLOW VELOCITY

井上徹教¹・中村由行²・足立義彦³

Tetsunori INOUE, Yoshiyuki NAKAMURA and Yoshihiko ADACHI

¹ 正会員 工修 九州大学大学院助手 工学研究科海洋システム工学専攻(〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1)

² 正会員 工博 九州大学大学院助教授 工学研究科海洋システム工学専攻(〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1)

³ 学生会員 九州大学大学院 工学研究科海洋システム工学専攻(〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1)

A dynamic model, which predicts non-steady variations in sediment oxygen demand (SOD) and phosphate release rate, has been constructed. This theoretical model consists of four diffusion equations for dissolved oxygen (DO), phosphate, ferrous iron and sulfide. Mass fluxes are calculated from concentration gradients in the water where no biochemical reaction is assumed.

According to this model, step changes in DO concentration and flow velocity make drastic changes in SOD and phosphate release rate within ~30 minutes, but concentration profiles attain to the steady state in a half day. The difference of the response time is caused by difference in the time scale of diffusion in the water boundary layer and that of bio-chemical reactions in the sediment. Negative phosphate transfer from water to sediment can even occur under aerobic conditions. It was found that model predictions almost well reproduced experimental values of the SOD and phosphate release rate.

Key Words: non-steady model, SOD, phosphate release, dissolved oxygen, flow velocity

1. はじめに

富栄養化した比較的浅い水域では 1.水温・塩分濃度の変化に伴う密度成層の発達、2.堆積物の酸素消費による底層水の貧酸素化、3.堆積物からの栄養塩の溶出、4.風による密度成層構造の破壊と表層水への栄養塩の供給、といった変化を頻繁に繰返している。例えば、宍道湖では低気圧の通過などに伴い高塩分水が下層に侵入して明瞭な塩分躍層が形成される。この時底層水では 3~4 日の時間スケールで貧酸素化が進行し、堆積物からの栄養塩溶出量が増加する¹⁾。その後、風波の発達により密度成層は破壊され²⁾、栄養塩を高濃度に含んだ底層水は表層水と混合される。1997 年秋の著者らの観測では、底層水の溶存酸素 (DO) 濃度が風による混合によってほぼ数十分以内のうちに無酸素状態から 80%飽和度まで回復したり、逆に貧酸素化した塩水の侵入によって DO 濃度が低下するといった急激な変化が見出された。また、東京湾においても上記と同様な、比較的短い時間スケールでの密度成層の発達・貧酸素化が報告されており、その

底生生物への悪影響が指摘されている³⁾。このように数十分~数日のオーダーでの水質や流動の変動は、浅い富栄養化した水域での物質循環に非常に重要な役割を果たしていると考えられる。しかしながら堆積物による酸素消費速度 (SOD) や堆積物からの栄養塩の溶出に関する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、数日以内のオーダー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、堆積物直上の流れや水質の短期的変化に対する SOD やリン溶出速度の応答を調べるために、DO・リン酸態リン・第一鉄イオン・硫化物に関する非定常数理モデルを構築した。また、微小電極を用いた酸素消費・栄養塩溶出実験の結果と比較して、本モデルの検証を行った。

2. 数理モデルの作成

(1) モデルの概要

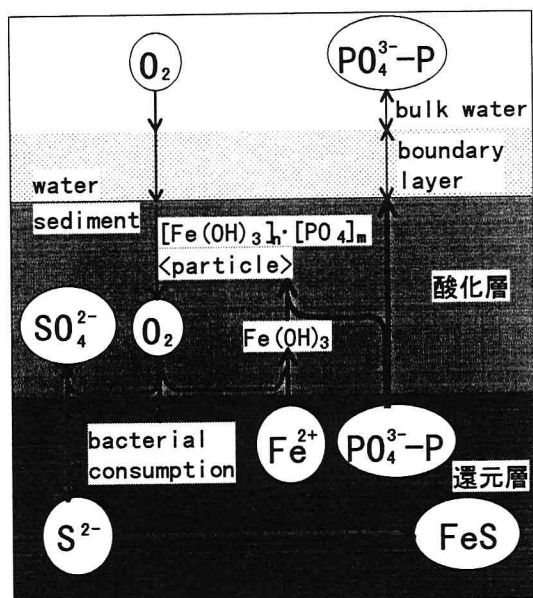


図-1 数理モデル概念図

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著者らが提案してきた数理モデル⁴⁾の基本的な考え方と同じである。本研究では溶存酸素・リン酸態リン・二価の鉄イオンに加え新たに硫化物をモデル変数に加え、汽水・海水系においても適用できるモデル化を行った。さらに、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。

溶存酸素は直上水から濃度境界層における拡散により堆積物表層へ供給される。溶存酸素は堆積物内部において生物反応と化学反応により消費されるが、ここでは化学反応として第一鉄イオンと硫化物の酸化を考えている。一方、リンは堆積物粒子からの脱着によって供給され、鉛直方向の濃度勾配に起因する拡散によって堆積物表層へと移動する。リンは酸化層内では水酸化第二鉄に吸着される性質を持つため、酸化層では吸着を免れたリンのみが拡散により移動する。第一鉄イオンも堆積物粒子からの脱着により供給されるが、酸化および硫化物との化合により消費される。硫化物は硫酸イオンが還元される事で生成されるが、溶存酸素が存在する状況ではその濃度に応じて酸化され硫酸イオンとなる。

(2) 基礎式

上記の諸反応は、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。

$$\varepsilon \frac{\partial C_O}{\partial t} = \varepsilon D_{zo} \frac{\partial^2 C_O}{\partial z^2} - \frac{1}{4} \varepsilon k_{OF} C_O C_F - k_B C_O - 2 \varepsilon k_{OS} C_O C_S \quad (1)$$

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

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

$$\varepsilon \frac{\partial C_S}{\partial t} = \varepsilon D_{zS} \frac{\partial^2 C_S}{\partial z^2} + \varepsilon k_S - \varepsilon k_{FS} C_F C_S - \varepsilon k_{OS} C_O C_S \quad (4)$$

ここで、 C_O ・ C_P ・ C_F ・ C_S はそれぞれ溶存酸素・リン酸態リン・第一鉄イオン・硫化物の濃度、 D_{zo} ・ D_{zP} ・ D_{zF} ・ D_{zS} はそれぞれ溶存酸素・リン酸態リン・第一鉄イオン・硫化物の拡散係数、 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_{OS} は硫化物の酸化速度係数、 k_{ad} はリンの吸着速度定数、 k_{FS} は第一鉄イオンと硫化物の反応速度係数、 k_S は硫化物の生成速度係数、 α は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に吸着する PO_4^{3-} のモル比、 $C_P(-\infty)$ は堆積物深層における間隙水中リン濃度である。

各式において左辺はそれぞれ各濃度の時間変化を表す。式(1)右辺第4項は硫化物の酸化に伴うDOの減少、式(3)右辺第4項は硫化物との化合による第一鉄イオンの減少、式(4)右辺第2項は硫酸イオンの還元による硫化物の生成、同第3項は第一鉄イオンとの化合による硫化物の減少、同第4項は酸化による硫化物の減少を表す。他の項については中村ら⁴⁾を参照されたい。以下の解析では、水中については時間変化項・拡散項のみを考慮しており、他の項は無視している。式(1)～(4)は硫化物濃度 C_S が0で定常状態の場合には従来型のモデル⁴⁾に一致する。

水中における拡散係数は次式により定義している。

$$D_z = D_m + D_{zt} \quad (5)$$

$$\frac{D_{zt}}{\nu} = \left(A_m \frac{zu_*}{\nu} \right)^m \quad (6)$$

ここで、 D_z は鉛直方向の拡散係数、 D_m 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、 $A_m(=0.078) \cdot m(m=3)$ は定数を表す⁴⁾。

3. 計算結果と考察

(1) 溶存酸素濃度の影響（定常状態）

堆積物中の溶存物質の濃度は、直上水の流動や酸化還元状態によって変化する。ここではまず定常状態において、直上水中のDO濃度や流速がDOおよびリン濃度の分布にどのような影響を及ぼすかを調べた。まずDO濃度の影響を調べたのが図-2・図-3である。図-2は水中

表-1 計算条件

図	摩擦速度 (mm/sec)	動粘性係数 (mm ² /sec)	分子拡散係数 (mm ² /sec)					k _{OF} (mm ³ /mmol/sec)	k _B (1/sec)	k _{OS} (mm ³ /mmol/sec)
			DO	PO ₄ -P	Fe	S	ε			
図-2, 3	0.5	0.8	1.3×10 ⁻³	4.6×10 ⁻⁴	4.6×10 ⁻⁴	7.0×10 ⁻⁴	0.8	11500	0	0
図-4	変数	0.8	1.0×10 ⁻³	3.6×10 ⁻⁴	3.6×10 ⁻⁴	7.0×10 ⁻⁴	0.9	100000	0	0
図-5	変数	0.818	2.6×10 ⁻³	3.6×10 ⁻⁴	3.6×10 ⁻⁴	7.0×10 ⁻⁴	0.875	308253	0.023	0
図-6, 7, 8	0.5→3.0	0.8	1.3×10 ⁻³	4.6×10 ⁻⁴	4.6×10 ⁻⁴	7.0×10 ⁻⁴	0.8	11500	0	0
図-9, 10, 11	1.5	0.818	2.6×10 ⁻³	4.6×10 ⁻⁴	4.6×10 ⁻⁴	7.0×10 ⁻⁴	0.875	308253	0.023	0

図	k _{ad} (1/sec)	k _{FS} (mm ³ /mmol/sec)	k _S (mmol/mm ³ /sec)	α	C ₀ (-∞) (mg/l)	C _P (-∞) (mg/l)	C _F (-∞) (mg/l)	C _S (-∞) (mg/l)	C ₀ (∞) (mg/l)	C _P (∞) (mg/l)	C _F (∞) (mg/l)	C _S (∞) (mg/l)
図-2, 3	1.0×10 ⁻⁴	0	0	1	0	3.10	5.58	0	変数	0.31	0.558	0
図-4	1.0×10 ⁻⁵	0	0	1	0	3.90	7.04	0	0	0	0	0
図-5	1.0×10 ⁻⁴	0	0	14	0	2.42	0.31	0	1.08	0.048	0.006	0
図-6, 7, 8	1.0×10 ⁻⁴	0	0	1	0	3.10	5.58	0	7	0	0	0
図-9, 10, 11	1.0×10 ⁻⁴	0	0	14	0	2.42	0.31	0	0→7	0.02	0.003	0

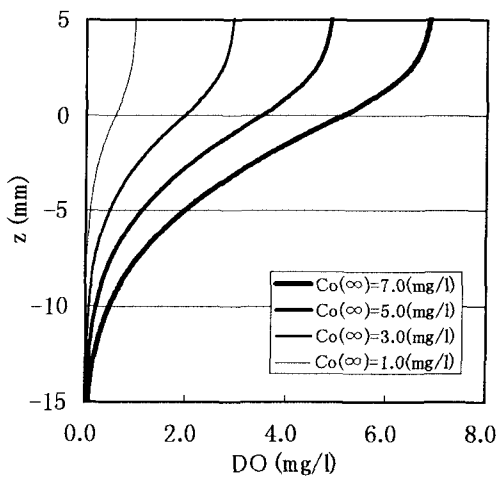


図-2 直上水の DO 濃度を変化させた場合の DO 濃度プロファイル

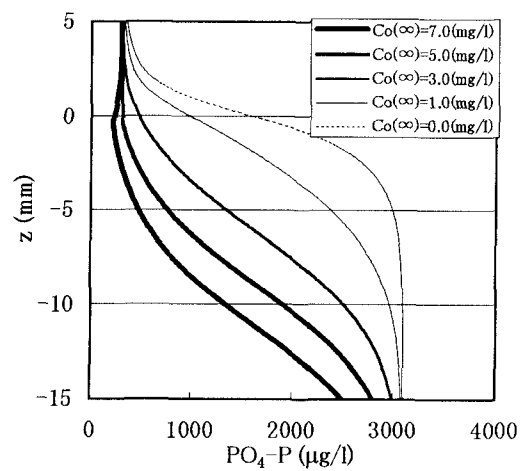


図-3 直上水の DO 濃度を変化させた場合のリン濃度プロファイル

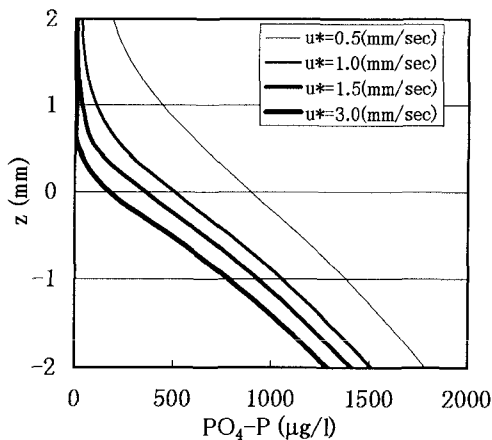


図-4 直上水の流速を変化させた場合のリン濃度プロファイル (無酸素条件; $C_0(\infty)=0$ (mg/l))

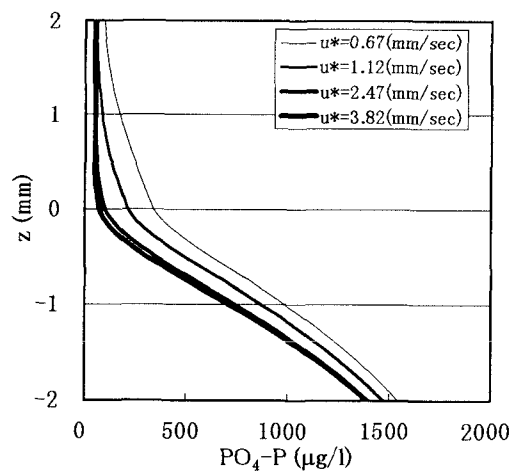


図-5 直上水の流速を変化させた場合のリン濃度プロファイル (貧酸素条件; $C_0(\infty)=1$ (mg/l))

バルク領域の DO 濃度 ($C_0(\infty)$) を 0mg/l~7mg/l に変化させた場合の、水・堆積物界面近傍の DO 濃度プロファイルの変化を示している。 $z<0$ (mm)が堆積物内部、 $z=0$ (mm)が水・堆積物界面、 $z>0$ (mm)が水中を表す。ここでは境界条件として、リン・第一鉄イオンともに水中バルク領域の濃度 ($C(\infty)$) に堆積物深層間隙水濃度 ($C_P(-\infty) = C_F(-\infty) = 3100(\mu\text{g/l})$) の 10%の値を与えている (パラメータ

は表-1 を参照)。これを見ると境界層厚さは約 5mm と各条件ともに余り変化は見られないが、DO 濃度の増加に伴い境界層内部での濃度勾配は増大している。溶存物質の移動フラックスは濃度勾配と拡散係数の積で表されるため、DO 濃度の増加に伴い SOD が増大していることが分かる。それを受けて酸素の浸透厚さも増加している。

同一条件におけるリン濃度プロファイルを図-3に示す。

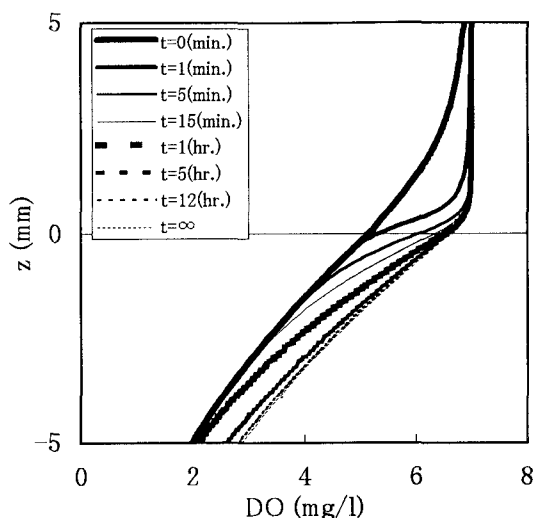


図-6 直上水の流速をステップ的に増加させた場合のDO 濃度プロファイル

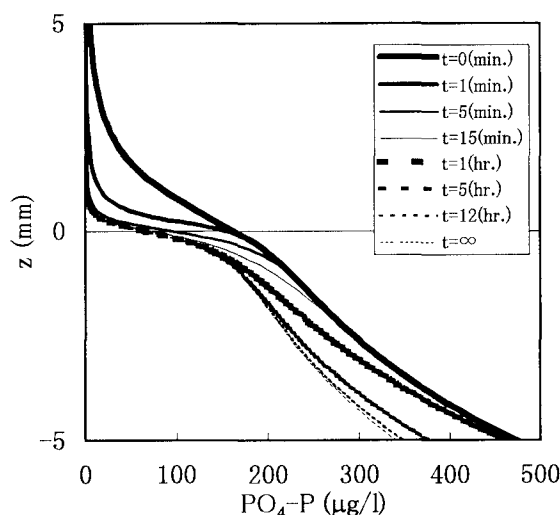


図-7 直上水の流速をステップ的に増加させた場合のリン濃度プロファイル

DO 濃度プロファイルと同様に境界層厚さは条件毎にほとんど変化はないが、無酸素条件下 ($C_o(\infty) = 0(\text{mg/l})$) の場合には界面付近で負の濃度勾配を持っており堆積物からの溶出フラックスが顕著に存在するのに対して、DO 濃度の増加に伴い溶出は抑えられ、 $C_o(\infty) = 7(\text{mg/l})$ では逆向き、すなわち水中から堆積物へのリンの移動フラックスが見られる。従来の研究ではリンに関しては堆積物からの溶出のみがモデル化されていたが、本結果から、直上水が好気的な状況であれば水中から堆積物へ溶存態のリンの移動が生じることが示された。

(2) 流速の影響 (定常状態)

次に濃度分布に及ぼす流速の影響を調べた一例が図-4・図-5 である。図-4 は無酸素条件下 ($C_o(\infty) = 0(\text{mg/l})$) において、流速 (摩擦速度) を $0.5\text{mm/sec} \sim 3.0\text{mm/sec}$ に変化させた場合のリン濃度プロファイルの変化を示している。これを見ると流速の増加に伴い濃度境界層は薄

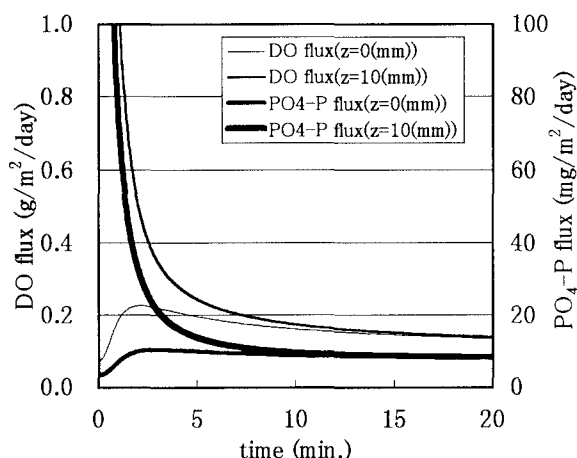


図-8 直上水の流速を増加させた場合のDO・リン拡散フラックスの時間変化の様子

くなり、境界層内部での濃度勾配は増大していることが分かる。これは無酸素条件下では流速の増加に伴いリン溶出速度が増加する事を意味し、中村ら(1994)⁴⁾による解析解に基づいた結果を支持している。さらに、微好気条件 ($C_o(\infty) = 1(\text{mg/l})$) におけるリン濃度プロファイルを図-5 に示す。これを見ると無酸素条件下の場合と同様に、流速が増加すると境界層厚さは薄くなっていることが分かる。しかし、それに伴い SOD も増加するため堆積物表層はより好气的になっている。そのため堆積物表層でのリン濃度は減少するため境界層における濃度勾配は流速の増加に伴い逆に小さくなり、溶出フラックスも減少している。

(3) 流速の変化に伴う時間応答

直上水の流れが変化した時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 $u_* = 0.5(\text{mm/sec})$ から $u_* = 3.0(\text{mm/sec})$ 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-6 に、リン濃度プロファイルを図-7 に示す。これは $u_* = 0.5(\text{mm/sec})$ 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 $u_* = 3.0(\text{mm/sec})$ 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-8 には同じ計算条件での DO・リン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 ($z=0(\text{mm})$) 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、リンは約 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。これに対し境界層上部 ($z=10(\text{mm})$) 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

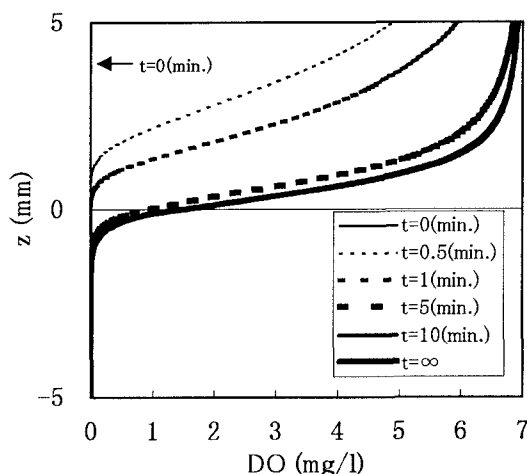


図-9 直上水の DO 濃度をステップ的に増加させた場合の DO 濃度プロファイル

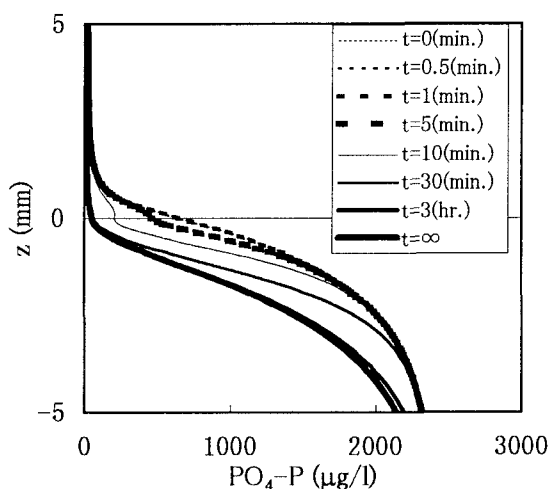


図-10 直上水の DO 濃度をステップ的に増加させた場合のリン濃度プロファイル

におけるリンのフラックスの急増は境界層内に蓄積したリンが乱流拡散によって上方に急激に輸送されるためである。一方 DO フラックスが増加するのは、逆に境界層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 3mg/m^2 、リンは約 0.2mg/m^2 のフラックスを持っていた。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 やリン溶出速度を過小評価する恐れがある事がわかる。

(4) 直上水の DO 濃度の変化に伴う時間応答

次に直上水の DO 濃度が変化した時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。ここでは直上水がまったくの無酸素状態 ($\text{Co}(\infty)=0(\text{mg/l})$) から好氣的な状態 ($\text{Co}(\infty)=7(\text{mg/l})$) に急変した状況を考える。これは、風波などによって成層構造が破壊される場合に、それまで無酸素化していた底層水の DO 濃度が回復するような状況を表す。図-9・図-10 はそれぞれ、無酸素条件下における定常状態からステップ的に直上水を

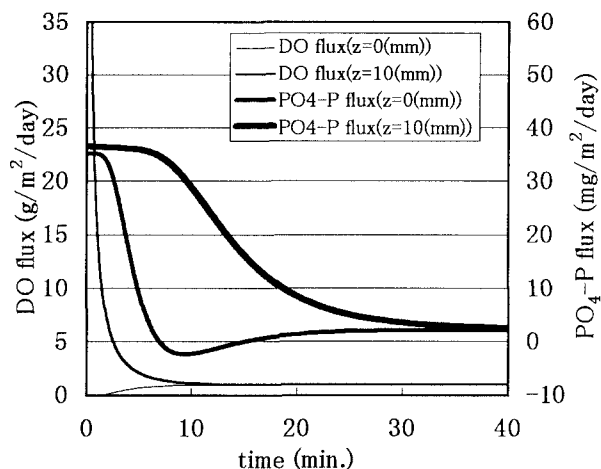


図-11 直上水の DO 濃度を増加させた場合の DO・リン拡散フラックスの時間変化の様子

好氣的にした場合の DO 濃度及びリン濃度のプロファイルの変化の様子を示している。図-9を見ると DO 濃度プロファイルは 10 分程度でほぼ定常に達しているのに対し、リン濃度のプロファイル (図-10) は約 5 分後から変化しはじめ、ほぼ定常となるのに 3 時間程度を要している。これは、酸素の分布が直上水側の境界層内の応答によってほぼ支配されているのに対し、リンの分布は酸素が堆積物に供給された後の堆積物中の反応過程に支配されているためである。また 10 分後のリンのプロファイルを見ると、堆積物直上よりも堆積物表層の方がリン濃度が低い。これは一時的に、分子拡散による供給よりもリンの吸着による濃度減少速度が大きくなったためであると考えられる。このため堆積物内部や乱流拡散が支配的な境界層上部においては上向きの拡散フラックスが生じているが、堆積物直上では下向きの拡散が生じている。

境界層の上下部それぞれにおける DO 及びリンの拡散フラックスの時系列を図-11 に示す。これを見ると前述した様に、界面 ($z=0(\text{mm})$) における DO フラックスは単調に増加し定常値に漸近していくのに対し、境界層上部 ($z=10(\text{mm})$) においてははじめの数分間において劇的な増加が見られ、その後定常における値に漸近していくことが分かる。次にリンの拡散フラックスを見ると、境界層上部 ($z=10(\text{mm})$) における拡散フラックスは好気状態への移行に伴い単調に減少しているのに対し、界面 ($z=0(\text{mm})$) での拡散フラックスははじめの数分で急激に減少した後、いったん逆向き、つまり水中から堆積物へ向かうフラックスを持つ。そしてその後平衡値へと微増していく。つまり嫌気条件から好気条件へ激変するような状況下では、堆積物表層では SOD の増加に伴いリンの吸着量が増加するため、一旦直上水のリン濃度は表層間隙水の濃度を上回り下向きのリン拡散フラックスを持つ。しかしその後はさらに上層へのリンの拡散輸送のため直上水濃度は減少し、小さな上向きフラックスをとるよう

になる。

4. 実験結果との比較

横田ら⁶⁾は琵琶湖南湖から採取された堆積物を用い、直上水の DO 濃度が飽和濃度から急激に無酸素に変化する場合の界面付近における DO 濃度プロファイルの時間応答を測定している。これは長さ 19cm・幅 12cm・高さ 5cm のアクリル製矩形水路の床部に堆積物コアを取り付け、微小溶存酸素電極を用いて界面付近のプロファイルを計測するものである。この実験では、初期に水路内には飽和 DO 濃度を持つ採泥現場付近の底層水が満たされていたが、第一回測定 ($t=0(\text{min.})$) 終了後、窒素曝気した底層水に入れ替える事で無酸素化させている。

図-12 には彼らの実験結果、及び本モデルによって得られた計算結果を記している。計算には、実験に用いられたものとはほぼ同じ位置で採取した堆積物から得られたパラメーターが用いられている。各パラメーターは既知の DO 濃度やリン濃度を持つ溶液に一定体積の堆積物を懸濁させ、そこでの各溶存物質濃度変化をモニターすることにより求めた。これを見ると直上水中の濃度境界層内の濃度プロファイルはほぼ再現できているが、堆積物中に関しては若干のずれが見られる。計算結果の方が若干 DO 濃度の減少が速いものの、ほぼ同じ時間スケールで減少していることが分かる。このことから、パラメーターの測定実験または計算式にはやや改善の余地があるものの、本モデルを用いると堆積物内部の DO 濃度プロファイルを高精度に再現する事が可能である事がわかった。

5. 結論

水質・水理などの諸条件の変化に対する SOD やリン溶出速度の応答を調べるための数理モデルを構築した。その結果、直上水の DO 濃度及び流速がステップ的に変化する場合、変化直後には濃度境界層内の溶存物質濃度が急変することで SOD・リン溶出速度共に劇的な影響を与え、約 30 分後に定常に落ち着くことがわかった。一方、堆積物間隙水中の物質の濃度分布は約 1 日のオーダーで定常状態に達する事が見出された。界面でのフラックスが数十分のオーダーで定常になるのは、主として界面直上の濃度境界層の応答がフラックスの変化を支配しているためである。間隙水中の濃度変化が遅いのは生物化学的変化の時間スケールが大きいためである。また、急激なフラックスの増減を伴った後に定常値へと近づくのは、水中と堆積物中での時間応答特性の差に起因する。さらに、好気条件においては通常考えられる現象とは逆に、直上水から堆積物内部へリンが移行する現象が見られた。

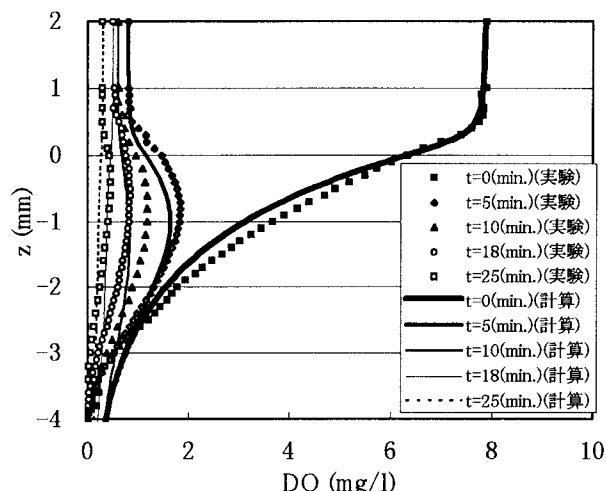


図-12 直上水の DO 濃度を変化させた場合の DO 濃度プロファイルの時間変化の様子

実験結果とモデル計算結果との比較から、本モデルでは濃度プロファイル及びその時間応答を再現する事が可能と考えられた。より精度を上げるためにはパラメーターの計測法に改良を加える必要があると考えられる。

実水域では数十分から数日以内の時間スケールで水質・水理条件が大きく変動している事が多いため、上記のような応答は水域の物質循環を把握する上で非常に重要であると考えられる。

謝辞：本研究は、研究費の一部について平成 9 年度科学研究費補助金（特別研究員奨励費）の補助を受けた。ここに記して謝意を表す。

＜参考文献＞

- 1) 神谷宏、石飛裕、井上徹教、中村由行、山室真澄：夏季の宍道湖の底層水に蓄積する栄養塩の起源、陸水学会誌、57 巻 4 号、pp. 313-326、1996。
- 2) 井上徹教、中村由行、村井大享、石飛裕、嘉藤健二、山室真澄：宍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、1996。
- 3) 風呂田利夫：東京湾内湾底生生物の生き残りと繁栄、沿岸海洋研究ノート、28、p. 160-169、1991。
- 4) 中村由行、御子神学、朴崎鎬：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、1994。
- 5) Ishikawa, M. and Nishimura, H.: Mathematical model of phosphate release rate from sediments considering the effect of dissolved oxygen in overlying water, Wat. Res. Vol.23, No.3, pp.351-359, 1989。
- 6) 横田喜一郎、前田広人、松本悟、中村由行、井上徹教、左山幹雄：水-底泥境界層付近の溶存酸素濃度の微細分布、日本陸水学会近畿支部会 第 7 回研究発表会、1996。

(1998. 9. 30 受付)