

河口域での潮汐を考慮したフミン酸鉄の挙動解析

東北大学 学生員 藤井学

正会員 熊谷幸博 渡部徹 大村達夫

1. はじめに

河口域は河川から運ばれてくる栄養塩及び微量金属と海洋に生息するプランクトンが出会う、非常に生産性の高い水域であり、古くから養殖の場として利用されてきた。河川から海洋へと運ばれる微量金属の中でも鉄は、河口域の動植物の成長過程において多様な生理学的役割を担っており、プランクトンや海藻などに不可欠な物質であることが知られている。

河口域における生態系を健全な状態に維持し、その上で水産資源を効率的に利用するためには、河川から海洋までの鉄の挙動を正確に把握し、河口域の生態系に対する流域の人間活動の影響を明らかにしていく必要がある。そこで、本研究では、河川から海洋にかけての鉄の挙動を予測するための第一歩として、数値計算により河口域でのフミン酸鉄濃度変化を算出し、実際河口域における溶存鉄濃度変化との比較検討を行った。河口域における潮流及び NaCl 濃度の変化は潮汐運動を考慮した二次元単層モデルを用い、フミン酸（フミン物質の代表種）の官能基と鉄の結合に関しては、Langmuir の等温吸着式と Donnan 平衡の理論を利用した、フミン酸官能基部分における金属との結合平衡モデルを用いた。

2. 河口域におけるフミン酸鉄濃度の計算方法

2.1 潮流及び NaCl 濃度・フミン酸濃度に関する基礎方程式

河口域での潮流及び NaCl 濃度・フミン酸濃度の基礎方程式として、水深方向に積分を行った連続の式、Navier-Stokes の式、拡散方程式を用いる。それぞれを以下の式(1)～(4)に示す。

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial M}{\partial x} + \frac{\partial N}{\partial y} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{M^2}{H} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{MN}{H} \right) = -gH \frac{\partial h}{\partial x} - \frac{gn^2}{H^{7/3}} M \sqrt{M^2 + N^2} \quad (2)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{MN}{H} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{N^2}{H} \right) = -gH \frac{\partial h}{\partial y} - \frac{gn^2}{H^{7/3}} N \sqrt{M^2 + N^2} \quad (3)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -U \frac{\partial S}{\partial x} - V \frac{\partial S}{\partial y} + \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ K_x H \frac{\partial S}{\partial x} \right\} + \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial y} \left\{ K_y H \frac{\partial S}{\partial y} \right\} \quad (4)$$

ここで、 x, y は水平方向、 M, N は x, y 方の流速フラックス (m^3/m^2s)、 h は波高 (m)、 H は全水深 ($=h + \dots$) (m)、 g は重力加速度 (m/s^2)、 n はマニングの相当粗度係数、 S は NaCl 濃度 (‰)・フミン酸濃度 (mg/l)、 K_x, K_y は拡散係数 (m^2/s)、 U, V は x, y 方向の平均流速 (m/s) とする。

2.2 フミン酸と鉄の結合平衡モデル

フミン酸と金属の結合を議論する場合、金属のフミン酸結合部位への吸着現象とみなすことができる。そこで、筆者ら¹⁾は、河口域における鉄のフミン酸への結合を表現するために、Langmuir の吸着等温式を基礎として、フミン酸表面が負に帯電するための静電効果を考慮した Donnan 理論により補正を行うことで、以下のモデル式(5)を提案した。

$$q_i = \frac{K_i \times 10^{-z_i pK} \times c_i}{1 + \sum_j \{ K_j \times 10^{-z_j pK} \times c_j \}} \quad (5)$$

ここで、 θ_i は被覆率、 c_i は吸着分子の濃度、 K_i はフミン酸の結合サイトと金属の結合に関する平衡定数、 z_i は金属イオンの価数、 pK はフミン酸の酸解離平衡定数から単一官能基での平衡定数を引いた値である。フミン酸と鉄の結合に関する競合物質として Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} を考え、河口域で想定されるナトリウム濃度下において各パラメータを求め、被覆率を算出する。また、フミン酸鉄濃度 F は以下の式(6)で表される。

$$F = C \times r_{site} \times q_i \quad (6)$$

C はフミン酸濃度、 r_{site} はフミン酸の結合サイト密度 (6.7 meq/g)、 θ_i は被覆率である。

2.3 計算領域

計算領域は、図1のような大規模河口域を想定し、勾配 1/3000 で長さ 6km の河川部と沖側へ勾配 1/1000 で延びる 4km の海域部から構成されており、河川幅は河口から上流 0 ~ 3km を 0.5km、3 ~ 6km を 0.3km としている。時間ステップは $\Delta t = 5sec$ 、計算メッシュは x, y 方向ともに 100m とした。

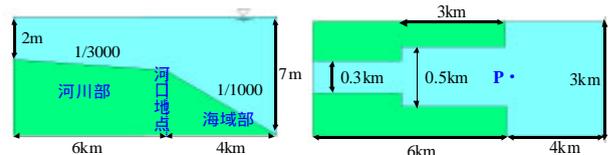


図1 モデル河川の計算領域

2.4 境界条件

河川部上流側（河口から 6km）の境界条件として、フミン酸濃度は 2.0mg/l（このとき鉄濃度は 690 $\mu g/l$ ）、NaCl 濃度は 0‰、流量フラックスは以下の式(7)で与えられ、

$$N = Q - Q \sin \left(\frac{2p(t-a)}{T} \right) \quad (7)$$

ここで、平均流量 Q は 68 m^3/s 、周期 T は 12hour とする。流量を正弦波として与えているのは、潮汐による流量変化を表現するためであり、位相差 a は海域境界条件として沖で与えた潮汐変動が河川上流 6km に達するまでの時間である。海域境界条件としては、沖での潮汐変動を正弦波として以下の式(8)で与える。

$$h = \frac{H}{2} \sin \left(\frac{2pt}{T} \right) \quad (8)$$

ここで、干潮と満潮の潮位差 H は 0.25m とする。また、NaCl 濃度は 35‰、フミン酸濃度は 0.4mg/l と与えている。

3. 計算結果と考察

計算は潮流、NaCl 濃度分布及びフミン酸鉄濃度分布が定常になるまで行った。河口域での潮汐による NaCl 濃度分布変化を図2に、河口域での潮汐によるフミン酸鉄濃度分布変化を図3に示した。図2においては、満潮時における NaCl 濃度の河川への遡上が見られ、また、図3においては、干潮時においてフミン酸鉄濃度

Key Words ; 河口域, フミン酸, フミン酸鉄, 結合平衡モデル, 二次元単層モデル

東北大学大学院工学研究科土木工学専攻 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉06 TEL 022-217-7484

の広がりが大きいことから、干潮時において、鉄の供給範囲が大きいことが分かる。

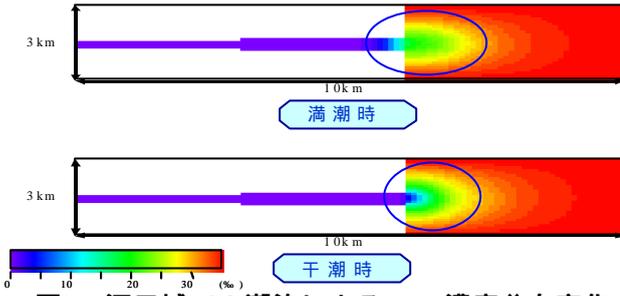


図2 河口域での潮汐によるNaCl濃度分布変化

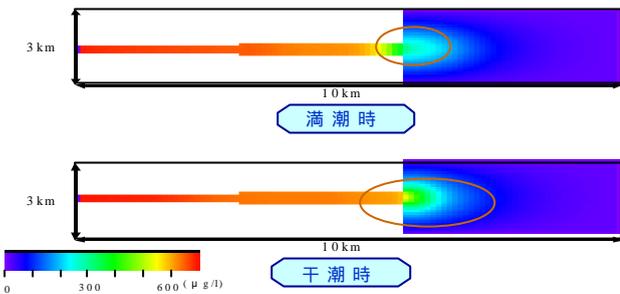


図3 河口域での潮汐によるフミン酸鉄濃度分布変化

次に、図4に河口P点（図1）での潮汐によるフミン酸鉄濃度変化を示した。フミン酸鉄濃度は、NaCl濃度が低い干潮時において大きい値をとり、NaCl濃度が高い満潮時において小さい値をとることが分かる。

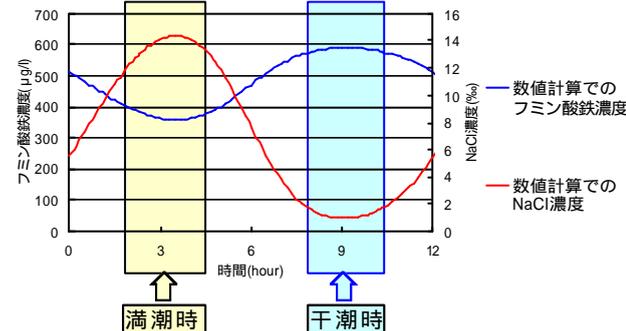


図4 河口P点での潮汐によるフミン酸鉄濃度変化及びNaCl濃度変化

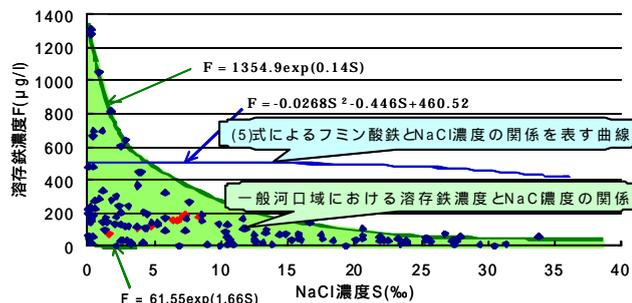


図5 河口域における溶存鉄濃度とNaCl濃度の関係（青点-アメリカ合衆国東海岸河口域140地点、赤点-宮城県名取川河口域8地点）

図5は、アメリカ合衆国東海岸8河口域140地点（青点-Boyle and Edmond(1973)による²⁾）及び宮城県名取川河口域8地点（赤点-実測(2002年1月)）の計148地点を対象とする調査における、溶存鉄濃度F(μg/l)とNaCl濃度S(‰)の関係を緑の範囲で、また数値計算で用いる式(5)によるフミン酸鉄濃度F(μg/l)とNaCl濃度S(‰)の関係を青線で示したものである。ここで、緑の範囲は、一般河口域における溶存鉄濃度とNaCl濃度の

関係を示している。この図では河口域の地形、流量、フミン酸濃度及び潮汐は考慮されていないが、溶存鉄濃度Fは、NaCl濃度Sの増加に伴い指数的な減少を示す2本の曲線（上線： $F = 1354.9 \exp(0.14S)$ 、下線： $F = 61.55 \exp(1.66S)$ ）の内側に存在していることが分かる。この2本の曲線を用いて、図4で示したNaCl濃度Sから溶存鉄濃度Fを推定すると、一般河口域での潮汐による溶存鉄濃度変化範囲は図6の緑の部分で示される。一方、図1のモデル河川において、上流境界条件として平均流量Qを $34 \text{ m}^3/\text{s} \sim 136 \text{ m}^3/\text{s}$ に、また、フミン酸濃度を $0.5 \text{ mg/l} \sim 4.0 \text{ mg/l}$ に変化させ、河口域におけるフミン酸鉄濃度を算出した結果、フミン酸鉄濃度変化範囲は図6の青の部分で示される。上限の青線は平均流量 $Q = 34 \text{ m}^3/\text{s}$ 、フミン酸濃度 $= 4.0 \text{ mg/l}$ のケース、下限の青線は平均流量 $Q = 136 \text{ m}^3/\text{s}$ かつ、フミン酸濃度 $= 0.5 \text{ mg/l}$ のケースに対応している。

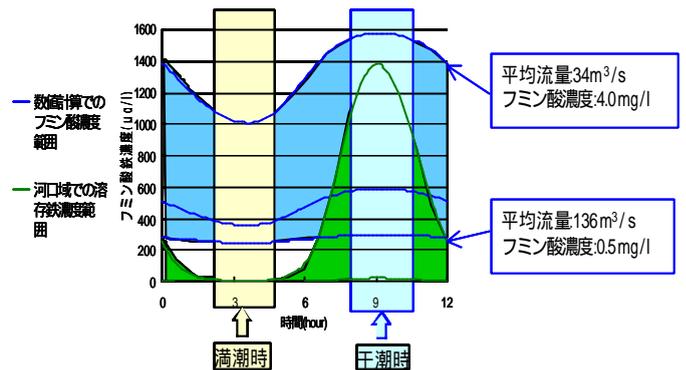


図6 潮汐によるフミン酸鉄濃度変化範囲（数値計算）と溶存鉄濃度変化範囲（一般河口域）の比較

図6において、本来鉄の挙動を的確に示したモデルならば数値計算でのフミン酸鉄濃度範囲が一般河口域での溶存鉄濃度範囲と同じ傾向を示すはずである。しかし、特に満潮時において、フミン酸鉄濃度範囲が高いままであるため、明らかに一般河口域での溶存鉄濃度範囲と同じ傾向を示していない。これは図5の青線を見ても分かる通り、今回の数値計算に用いた式(5)が満潮時でのNaCl濃度の急激な増加に伴う鉄濃度の減少を表現できていないためであると考えられる。すなわち式(5)に示す、フミン酸と鉄の結合平衡モデルだけでは鉄の挙動の説明には不十分であり、NaCl濃度の増加に伴うフミン酸の構造変化及びフミン酸の凝集沈降現象も考慮しなければならない。フミン酸の構造変化に関しては、NaCl濃度の増加及び Mg^{2+} 、 Ca^{2+} などの陽イオンとの競合に伴う、フミン酸と金属の結合サイトであるフミン酸官能基密度の減少が考えられる。また、フミン酸の凝集沈降現象に関しては、河川水中で負に帯電しているフミン酸が、海水中の陽イオンに出会うことで電荷を失い、フミン酸同士またはフミン酸よりも大きな有機物と凝集が起こりフロックを形成して沈降することも考えられる。

4. 結論

潮汐運動や河口域の地形、河川の流量変動を考慮した二次元単層モデルにより、河口域での流速やNaCl濃度を正確に再現することが可能となった。Langmuirの等温吸着式を基礎とした、フミン酸の官能基と鉄の結合平衡モデルを用いて、潮汐を考慮したフミン酸鉄濃度分布変化を表現することが可能となった。

<参考文献>

- 1) 村谷優, 渡部徹, 大村達夫: 土木学会第56回年次学術講演会講演集, 410-411, 2001
- 2) E. A. Boyle and J. M. Edmond: Geochimical et Cosmochimica Acta, 1977, Vol. 41, pp. 1313 to 1324.