

富栄養水域における底質評価に関する研究

MODELLING OF PHOSPHORUS BEHAVIOR BETWEEN WATER AND
BOTTOM SEDIMENT IN EUTROPHIC WATER AREA

浮田正夫*・中西 弘**・河合泰治***・松村和紀****

By Masao UKITA, Hiroshi NAKANISHI, Yasuharu KAWAI and Kazunori MATSUMURA

Based on the experimental research and in-situ survey in eutrophic sea areas, the numerical modelling of nutrients behavior between water and sediments was investigated.

The fundamental elements in the model are phosphorus, nitrogen, oxygen and iron. Sulfide ion is regarded as debt of DO, and ferric oxide as store of DO respectively. Ferric oxide constituting oxidized zone is formed by the reaction of ferrous sulfide in the upper layer of sediments, with DO in the lower layer of water, and is reduced by sulfide ion in the upper layer of sediments. Then, a part of the adsorbed phosphates are equivalently released. Using this model, the characteristic patterns of seasonal variation of phosphate discharge from sediments, DO concentration in water and so on, were satisfactorily simulated.

1. ま え が き

現在、多くの内湾、湖沼等、富栄養化した閉鎖性水域において、流入負荷の削減や、底泥の浚渫等の水質改善対策が講じられ、それらの事業効果を予測する水質予測モデルが必要とされている。

富栄養水域における重要な水質指標としてはDOや、CODがあり、主としてCODが管理項目として取り上げられている。これらの水質は底泥の影響や植物プランクトンの増殖が季節的に大きく変動するために、著しい季節変化を示し、また水質と底質の平衡にはかなりの時間がかかる。したがって、上記の目的のためには季節変動を含む長期的な水質予測が可能なモデルが必要である。

植物プランクトンの動物プランクトンによる捕食過程を含むミクロなモデルも提案されているが^{1)~3)}、数多くのパラメーターの設定が必要であり、一般のアセスメントに応用するには困難な面がある。水深の浅い水域においては、底泥の影響は大きく、水と泥の間の相互作用を

適切にモデル化することが、まず重要であると考えられる。

著者らは、これまでに窒素(N)に関して、底質予測を含んだ長期的な水質予測モデルを報告している⁴⁾。しかし、CODの予測においてはNよりもリン(P)の方が内部生産の制限因子となっている水域が多いことから、Pに関する水・底質の予測が要求されている。

Nの場合と異なり、Pの挙動には、DO、硫化物、酸化鉄等の関与があり、酸化層の消長に伴うP溶出の著しい季節変化を再現できるモデルはいまだ報告されていない。

モデルはある程度複雑にならざるを得ないが、できるだけ簡素化して、P、N、COD予測に必要な水、底泥間のP挙動のモデル化を目的として研究を行った。

2. 研究 方法

(1) モデルの設定

モデルの概要を図-1に示す。対象とする場合は、水層2層、泥層2層よりなるコアシステムである。モデルは互いに関連してはいるが、P・DO、N、CODの3つのサブモデルより構成する。表-1に基礎式を、表-2に記号の説明を示す。

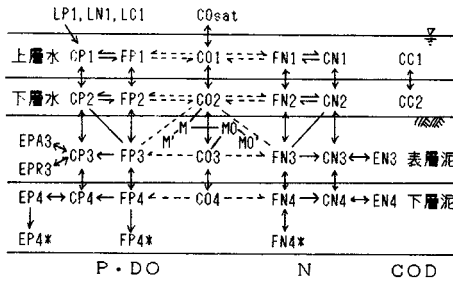
a) P・DOモデル

* 正会員 工博 山口大学講師 工学部土木工学科
(〒755 宇部市常盤台)

** 正会員 工博 山口大学教授 工学部土木工学科(同上)

*** 正会員 工修 読売九州理工専助教授 土木工学科

**** 北九州市役所吏員 建設局



図一 P, N, CODモデルの概要

水層中のPは、無機態(CP)と有機態(FP)に区分した。具体的には有機態として植物プランクトンのみを考え、その組成は分解過程を通して変化しないものとした。底泥層のPについても同様であるが、単位は間隙水中の濃度として表現した。さらに、底泥では表層において無機態の反応型補給態P濃度と吸着型補給態P濃度を設けた。前者はPの特異的な吸着特性を表現するため、酸化層の消長に伴い可溶化、不溶化する鉄態リンに対応しており、後者は間隙水と粘土粒子との間の一般的な吸着平衡を想定したものである。下層泥においては吸着型のみとし、別に鉱物態と腐植態濃度を設けた。

モデルを簡素化するために、変数として硫化物濃度は設けず、硫化物の生成によりDOの負債が生ずることとし、負のDO濃度で表現した。底泥表層には酸化層を形成する酸化第二鉄濃度と還元層を形成する硫化鉄を想定した第一鉄濃度を設けた。いわば、前者は酸素の貯

蓄項、後者は酸素の負債の蓄積項に対応し、両者とも酸素の当量に換算して取り扱った。以下にP・DOモデルの構成および特徴となる点を列挙する。

- 1) 水層においては、CP1(上層水無機態P濃度)とCP2(下層水無機態P濃度)、FP1(上層水有機態P濃度)とFP2(下層水有機態P濃度)、CO1(上層水DO濃度)とCO2(下層水DO濃度)は互いに鉛直混合する。
- 2) FP1, FP2はそれぞれCP1, CP2を取り込み一次生産を行い、それに伴ってそれぞれCO1, CO2を生ずる。
- 3) 一次生産についてはミハイリスメンテン型の式で表示し、無機態Pのほかには有機態Pの一部が生産に関与しているものとした。
- 4) CO1は大気より再曝気を受ける。
- 5) FP1~FP4はそれぞれCO1~CO4を消費して、それぞれCP1~CP4を生ずる。
- 6) FP1~FP3には沈降を考慮した。
- 7) 底泥中においてCP, COは分子拡散を行う。
- 8) 酸化層は、底泥表層の2価鉄と下層水のDOとの反応で生成し、底泥表層の負のDOとの反応により消滅する。それに伴い、Pが不溶化および可溶化する。つまり酸化層は一定の酸素とPを貯える働きがあり、酸化層の増減によりPの吸着容量も変化し、間隙水中のP濃度を左右している。またDO濃度の季節変化の再現性を高めるため、不活性型の酸化鉄および鉄を設け

表一 基礎式

P	$dCP1/dt = D_z \cdot (CP2 - CP1) / (0.5Z_s \cdot Z1) - PR01 \cdot FP1 + KD1 \cdot FP1 + LP1 / Z1$	(1)
	$dCP2/dt = D_z \cdot (CP1 - CP2) / (0.5Z_s \cdot Z2) + \gamma \cdot D \cdot (CP3 - CP2) / (0.5Z3 \cdot Z2) + \gamma \cdot KDB \cdot FP3 \cdot Z3 / Z2 + KD2 \cdot FP2 - PR02 \cdot FP2$	(2)
	$dCP3/dt = D \cdot (CP4 - CP3) / (0.5Z_m \cdot Z3) - D \cdot (CP3 - CP2) / (0.5Z3 \cdot Z3) + KD3 \cdot FP3 + (KE3 / \omega) \cdot (EPA3 - (CP3 / \alpha)) + (KR3 / \omega) \cdot (EPR3 - 1.3\beta \cdot \omega \cdot MO)$	(3)
	$dCP4/dt = D \cdot (CP3 - CP4) / (0.5Z_m \cdot Z4) + KD4 \cdot FP4 + (KE3 / \omega) \cdot (EP4 - (CP4 / \alpha)) + \sigma \cdot KH \cdot FP4$	(4)
	$dFP1/dt = Rdz \cdot D_z \cdot (FP2 - FP1) / (0.5Z_s \cdot Z1) + PR01 \cdot FP1 - Ws \cdot FP1 / Z1$	(5)
	$dFP2/dt = Rdz \cdot D_z \cdot (FP1 - FP2) / (0.5Z_s \cdot Z2) + PR02 \cdot FP2 + Ws \cdot FP1 / Z2 - Ws \cdot FP2 / Z2$	(6)
	$dFP3/dt = Ws \cdot FP2 / (Z \cdot Z3) - Wm \cdot FP3 / Z3 - KD3 \cdot FP3 - KDB \cdot FP3$	(7)
	$dFP4/dt = Wm \cdot FP3 / Z4 - KD4 \cdot FP4 - KH \cdot FP4$	(8)
	$dFP4*/dt = (1 - \sigma) \cdot KH \cdot FP4$	(9)
	$dEPA3/dt = -KE3 \cdot (EPA3 - (CP3 / \alpha))$	(10)
	$dEPR3/dt = -KR3 \cdot (EPR3 - 1.3\beta \cdot \omega \cdot MO)$	(11)
	$dEP4/dt = -KE3 \cdot (EP4 - (CP4 / \alpha)) - KF \cdot EP4$	(12)
	$dEP4*/dt = KF \cdot EP4$	(13)
	#1) $PR01 = KP1 \cdot (CP1 + \eta \cdot FP1) / (CPO + CP1 + \eta \cdot FP1)$ $\eta = \eta' \cdot CP1 / (CP1 + CPO')$ (a), (b)の小さい方を採用する	
	$PR01 = KP1 \cdot (CN1 + \eta \cdot FN1) / (CNO + CN1 + \eta \cdot FN1)$ $\eta = \eta' \cdot CN1 / (CN1 + CNO')$ (c), (d)の小さい方を採用する	
	#2) $CO2 = 0$; $KDB = 0$ (c) $CO2 = 0$; $KDB = KDB' \cdot CO2 / (CO2 + CO0)$ (d)	
D O	$dCO1/dt = D_z \cdot (CO2 - CO1) / (0.5Z_s \cdot Z1) + Rop \cdot PR01 \cdot FP1 - Rop \cdot KD1 \cdot FP1 - Roc \cdot KCD1 \cdot (CC1 - CCB) + KA \cdot (C0sat - CO1) / Z1$	(14)
	$dCO2/dt = D_z \cdot (CO1 - CO2) / (0.5Z_s \cdot Z2) + Rop \cdot PR02 \cdot FP2 - Rop \cdot KD2 \cdot FP2 - Roc \cdot KCD2 \cdot (CC2 - CCB) + \gamma \cdot Rdm \cdot D \cdot (CO3 - CO2) / (0.5Z_m \cdot Z2) - \epsilon \cdot KMP \cdot M \cdot CO2 - \gamma \cdot Rop \cdot KDB \cdot FP3 \cdot Z3 / Z2$	(15)
	$dCO3/dt = Rdm \cdot D \cdot (CO4 - CO3) / (0.5Z_m \cdot Z3) - \gamma \cdot Rdm \cdot D \cdot (CO3 - CO2) / (0.5Z3 \cdot Z3) - Rop \cdot KD3 \cdot FP3 - KMD \cdot MO \cdot CO3$	(16)
	$dCO4/dt = Rdm \cdot D \cdot (CO3 - CO4) / (0.5Z_m \cdot Z4) - Rop \cdot KD4 \cdot FP4$	(17)
	$dMO/dt = \epsilon \cdot KMP \cdot M \cdot CO2 + KMD \cdot MO \cdot CO3 + KOM \cdot (MO' - (MO / \phi a))$ (18) #3) $CO2 = 0$; $KMP = 0$ (e)	
	$dM/dt = -\epsilon \cdot KMP \cdot M \cdot CO2 - KMD \cdot MO \cdot CO3 + KAM \cdot (M' - (M / \phi a))$ (19) #4) $CO3 = 0$; $KMD = 0$ (f)	
	$dMO'/dt = -KOM \cdot (MO' - (MO / \phi a))$ (20) $dM'/dt = -KAM \cdot (M' - (M / \phi a))$ (21)	
N	$dCN1/dt = D_z \cdot (CN2 - CN1) / (0.5Z_s \cdot Z1) - PR01 \cdot FN1 + KD1 \cdot FN1 + LN1 / Z1$	(22)
	$dCN2/dt = D_z \cdot (CN1 - CN2) / (0.5Z_s \cdot Z2) + \gamma \cdot D \cdot (CN3 - CN2) / (0.5Z3 \cdot Z2) + \gamma \cdot KDB \cdot FN3 \cdot Z3 / Z2 + KD2 \cdot FN2 - PR02 \cdot FN2 - KN2 \cdot CN2$	(23)
	$dCN3/dt = D \cdot (CN4 - CN3) / (0.5Z_m \cdot Z3) - D \cdot (CN3 - CN2) / (0.5Z3 \cdot Z3) + KD3 \cdot FN3 + (KE3 / \omega) \cdot (EN3 - (CN3 / \alpha))$	(24)
	$dCN4/dt = D \cdot (CN3 - CN4) / (0.5Z_m \cdot Z4) + KD4 \cdot FN4 + (KE3 / \omega) \cdot (EN4 - (CN4 / \alpha))$	(25)
	$dEN3/dt = -KE3 \cdot (EN3 - (CN3 / \alpha))$ (26)	
	$dEN4/dt = -KE3 \cdot (EN4 - (CN4 / \alpha))$ (27)	
	$FNi = Rnp \cdot FPi$ (i=1~4) (28) $dFN4*/dt = KH \cdot FN4$ (29)	
C O D	$dCC1/dt = -KCD1 \cdot (CC1 - CCB) + D_z \cdot (CC2 - CC1) / (0.5Z_s \cdot Z1) + LC1 / Z1$ (30) $TC0D1 = CC1 + FP1 \cdot (Rop / Roc)$ (32)	
	$dCC2/dt = -KCD2 \cdot (CC2 - CCB) - D_z \cdot (CC2 - CC1) / (0.5Z_s \cdot Z2)$ (31) $TC0D2 = CC2 + FP2 \cdot (Rop / Roc)$ (33)	

表—2 諸元・諸係数の説明および初期値・設定値

諸元	説明	設定値	単位
CP1	Inorg-P conc. in the upper water layer	0.01	μg/ml
CP2	Inorg-P conc. in the lower water layer	0.03	μg/ml
CP3	Inorg-P conc. in the upper mud layer	0.2	μg/ml
CP4	Inorg-P conc. in the lower mud layer	2.0	μg/ml
FP1	Org-P conc. in the upper water layer	0.03	μg/ml
FP2	Org-P conc. in the lower water layer	0.02	μg/ml
FP3	Org-P conc. in the upper mud layer	10.0	μg/ml
FP4	Org-P conc. in the lower mud layer	2.0	μg/ml
FP4*	Humic-P conc. in the lower mud layer	10.0	μg/ml
EP43	Adsorbed-P conc. in the upper mud layer	0.8	μg/g dry
EPR3	Stored-P conc. in the upper mud layer	9.2	μg/g dry
EP44	Adsorbed-P conc. in the lower mud layer	10	μg/g dry
EP4*	Residual-P conc. in the lower mud layer	10	μg/g dry
CN1	Inorg-N conc. in the upper water layer	0.2	μg/ml
CN2	Inorg-N conc. in the lower water layer	0.5	μg/ml
CN3	Inorg-N conc. in the upper mud layer	2.0	μg/ml
CN4	Inorg-N conc. in the lower mud layer	5.0	μg/ml
FN1~4	Org-N conc. in each layer	rNP·FP1~4	μg/ml
FN4*	Humic-N conc. in the lower mud layer	50	μg/ml
FP4*	Humic-P conc. in the lower mud layer	0	μg/ml
EN3	Adsorbed-N conc. in the upper mud layer	8	μg/g dry
EN4	Adsorbed-N conc. in the lower mud layer	20	μg/g dry
CC1	Aloctonus COD conc. in the upper	1.0	μg/ml
CC2	or the lower water layer	1.0	μg/ml
CCB	COD conc. of background	0.5	μg/ml
MO	Ferric oxide conc. in the upper mud layer	75	μg/ml
MO*	" (inactive)	25	μg/ml
M	Ferrous ion conc. in the upper mud layer	75	μg/ml
M*	" (inactive)	25	μg/ml
CO1	Dissolved oxygen conc. in the upper	9.0	μg/ml
CO2	or the lower water layer	8.0	μg/ml
CO3	Dissolved oxygen conc. in the upper	0.0	μg/ml
CO4	or the lower mud layer	-10.0	μg/ml
KP1	Production rate coefficient of FP1	Fig 4	1/day
KP2	Production rate coefficient of FP2	0.3KP1	1/day
KD1	Decomposition rate coefficient of FP1	0.5	1/day
KD2	Decomposition rate coefficient of FP2	0.5	1/day
KD3	Decomposition rate coefficient of FP3	Fig 3	1/day
KD4	Decomposition rate coefficient of FP4	0.1KD3	1/day
KDB*	Decomposition rate coefficient by benthos	0.04	1/day
KN	Denitrification rate coefficient	0.005	1/day
KCD1	Decreasing rate coefficient of CC1	0.02	1/day
KCD2	Decreasing rate coefficient of CC2	0.02	1/day
KE3	Adsorption or desorption rate coefficient	1×10^{-5}	1/sec
KR3	Precipitation or dissolving rate coeff.	1×10^{-5}	1/sec
KMP	Production rate coefficient of MO	3×10^{-7} ml·μg ⁻¹ ys	
KMD	Diminishing rate coefficient of MO	3×10^{-8} ml·μg ⁻¹ ys	
KOM	Inactivation(activation) rate coeff. of MO	2×10^{-3} 1/day	
KAM	Inactivation(activation) rate coeff. of M	2×10^{-3} 1/day	
KH	Production rate coefficient of FN4*	2×10^{-7} 1/sec	
KF	Production rate coefficient of EP4*	1.5×10^{-7} 1/sec	
KA	Regeneration rate coefficient	Fig 5	cm/sec
Dz	Vertical mixing coefficient	Fig 5	cm ² /sec
D	Diffusion coefficient in the mud layer	0.5×10^{-5}	cm ² /sec
Ws	Settling velocity of FP1(FN1), FP2(FN2)	15	cm/day
Wm	Sedimentation rate of mud layer	0.05	cm/day
COsat	Saturated DO concentration	Fig 5	μg/ml
CND	Michaelis constant of Inorg-N for KP1,2	rNP·CPD	μg/ml
CND*	Michaelis constant of Inorg-N for η	rNP·CPD*	μg/ml
CPD	Michaelis constant of Inorg-P for KP1,2	0.02	μg/ml
CPD*	Michaelis constant of Inorg-P for η	5×10^{-4}	μg/ml
COO	Michaelis constant of oxygen for KDB	0.1	μg/ml
α	Adsorption equivalent constant	0.25	g/ml
ω	v/w ratio of interstitial water and dry mud	1.6	ml/g
β	Activity of MO	0.3	
τ	Porosity of mud layer	0.78	
η	Maximum availability of org-N, P	0.04	
σ	Decomposing fraction of FP4*	0.8	
φo	Inactivation equilibrium constant of MO	4.5	
φA	Inactivation equilibrium constant of M	4.5	
Rdm	Conversion factor DM for oxygen/inorg-P	2	
Rdz	Conversion factor Dz for org-P/inorg-P	0.5	
Rop	Conversion factor O/P	143	
Ron	Conversion factor O/N	19.7	
Rnp	Conversion factor N/P	rON/rOP	
Roc	Conversion factor O/COD	3	
LP1	Inflowing load of inorg-P	$0.03 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} / \text{day}$	
LN1	Inflowing load of inorg-N	$0.3 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} / \text{day}$	
LC1	Inflowing load of COD	$5.0 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} / \text{day}$	
Z1	Width of the upper water layer	400	cm
Z2	Width of the lower water layer	Zs=Z1+Z2	100 cm
Z3	Width of the upper mud layer	1.0	cm
Z4	Width of the lower mud layer	Zm=Z3+Z4	4.0 cm

た。

9) Pの溶出は、拡散による溶出が主体であるが、底泥表層の底生動物が、下層水のDOを取り込んで呼

吸し、排せつすることによってもPの溶出があるものとした。この場合は直接下層水に出るものとし、式(c)、(d)で示すように、下層水のDOに影響されるものとした。

10) 汚濁負荷を無機態Pとして、上層水へ与えることに伴い、系内のP濃度の経年的な定常性を保つように、底泥下層の補給態P濃度の一部が鉱物化する現象と有機態P濃度の一部が腐植化する現象を考慮した。

b) Nモデル

Pと同様、無機態(CN)と有機態(FN)とに区分した。NH₄-NとNO_{2,3}-Nとの区別は行わない。Nモデルは大体において、Pモデルと同様であるが、その相違する点と特徴等について以下に列挙する。

1) 下層水において脱窒を考慮した。

2) Nの溶出はPの場合と異なり、底泥表層の好嫌気の程度にはほとんど左右されず、主として温度変化に伴う有機物の分解速度の増減が溶出速度を支配している。したがって、補給態のN濃度は、吸着型のみを考える。

3) FNについてはFPと実体は同じであるので、FPから換算して求める。

4) Nの汚濁負荷はPの場合と同様に、無機態として与えた。それに伴い、FN4の一部がFN4* (腐植態N濃度)になる機構を考えた。

c) CODモデル

CODは、陸上からの汚濁負荷由来のもの、一次生産によるものとの和で表わした。前者(CC1, CC2)については、鉛直混合と減衰のみを考慮した。CODの負荷は溶解性とし、沈殿による減少は考えず、したがって底泥層層での変化や底泥からの溶出も考慮しない。

後者についてはFP1, FP2より一定の換算係数を乗じてCOD値へ換算した。

(2) 諸元、諸係数の設定

諸元、諸係数の設定にあたっては実験により求めると考えられるものについては実験的検討を行うことに務め、その他については文献にみられる数値を参考にした。なお、重要な諸係数については感度解析による検討を行った。

a) 季節的に変化する諸係数

1) 温度、照度(T1, T2, S) 温度は徳山湾における昭和52年~56年の上層水、下層水の実測データを用い、底泥部の温度(T3)は下層水より20日程度遅れた変化を示すと仮定して設定した。

照度はOswald(1957)⁵⁾によって、示された日射エネルギーおよび福岡市の気象データ⁶⁾をもとに設定した。図—2に使用した温度と相対照度の値を示した。それぞれ4~5の区間に分割し余弦、正弦曲線をあてはめた。

2) 水層における植物プランクトンの分解速度定数 (KD 1 (d⁻²), KD 2 (d⁻¹)) 昭和54年3月と8月に周防灘において30~40地点で採水し、擬似現場法の明暗ビンによる一次生産および呼吸速度の実験を行った結果をもとにして次式を設定した。

$$KD 1 = 0.47 \exp(0.04(T 1 - 18)) \dots \dots \dots (34)$$

$$KD 2 = 0.47 \exp(0.04(T 2 - 18)) \dots \dots \dots (35)$$

3) 底泥中における有機物の分解速度定数 (KD 3 (d⁻¹)) DO ビンに、湿泥 5g 程度はかりとり、窒素曝気海水を満杯密栓後、夏期の現場温度で長時間(60日)暗所にインキュベートした後の可溶性 N, 可溶性 P を求め、初期値からの増分を未分解の分解可能な有機物量として、分解速度定数 K (d⁻¹) を一次反応として次式より求める。

$$K = (1/t) \ln [(X_d - X_0)/(X_d - X_t)] \dots \dots \dots (36)$$

ここで、X_d: 長期間インキュベート後の可溶性 N, 可溶性 P (μg/g 湿泥)

X₀: 可溶性 N, 可溶性 P の初期値 (%)

X_t: t 日後の可溶性 N, 可溶性 P (%)

分解速度定数は N, P のどちらからも求められるが、P の嫌気的条件下での可溶性化という現象を含むため、P による推定は過大評価となり、N について求めた値を使用する。

宇部市周辺の沿岸部底泥の未分解有機物量は、夏期にやや低い傾向が得られ、一方、K は逆に夏期に高い傾向が得られている⁷⁾。これらから、

$$KD 3 = 0.025 \exp(0.052(T 3 - 15.0)) \dots \dots \dots (37)$$

T 3: 底泥表層の温度 (°C)

と設定した。

KD 4 は KD 3 の 10% と仮定した。図-3 に KD 1,

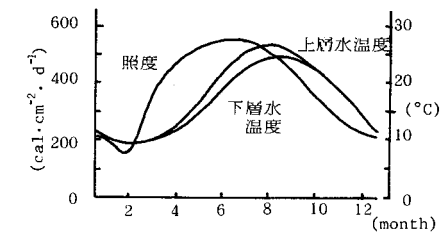


図-2 温度・照度の季節変化

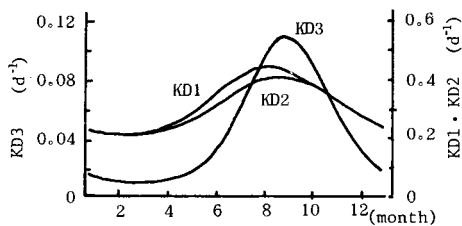


図-3 KD 1~3の季節変化

KD 2, KD 3 の季節変化を示す。

4) 生産速度定数 (KP 1 (d⁻¹), KP 2 (d⁻¹)) 宇部港奥部の表層水について、明暗ビンを用いた擬似現場法による総生産速度を週 2~3 回の頻度で通年測定して得たデータ⁸⁾に相対照度の影響を組み入れて次式を設定した。

$$KP 1 = 3.6(S/(S+120)) \exp(0.073(T 1 - 18)) \dots \dots (38)$$

KP 2 は、KP 1 の 30% と仮定した。図-4 に KP 1 の季節変化を示した。

5) 飽和酸素濃度 (CO_{sat}) 飽和酸素濃度は温度と塩分濃度等の関数で表わされるが、図-5 に示すような曲線を温度の関数として設定した。

6) 鉛直混合係数 (D_z) 熊谷らは、大阪湾における夏期の鉛直拡散係数は、0.021~2.3 (cm²·s⁻¹) の範囲の値が得られたと報告している⁹⁾。その他文献値¹⁰⁾を参考にして、図-5 のような季節変化をもつ式を設定した。

7) 再曝気係数 (KA) 再曝気については、古くから多くの研究がなされており、多くの式が提案されている^{11)~13)}。その多くは、河川についてのものであるが、K 2 (d⁻¹) として、0.02~5 といった値を示している。

ここでは、KA = K₂ · Z 1 より、K₂ = 0.4~0.8, Z 1 = 4 (m) として、KA = 0.002~0.004 (cm·s⁻¹) の値を用いた (図-5)。

8) 底泥中の拡散係数 (D (cm²·s⁻¹)) 底泥内の間隙の迂回を考慮した拡散係数は温度の影響を受け、対象とする物質によっても値が異なると考えられるが、文献^{14)~16)}あるいは実験より CN, CP に対する拡散係数は次式により設定した。

$$D = 5 \times 10^{-6} (1 + 0.04 T 3) \dots \dots \dots (39)$$

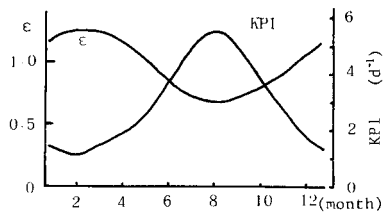


図-4 ε・KP 1の季節変化

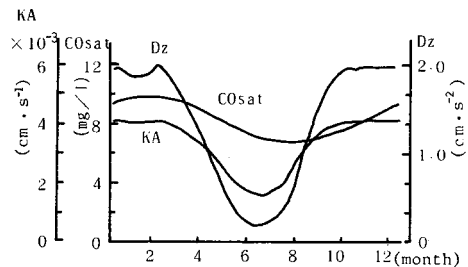


図-5 Dz・CO_{sat}・KAの季節変化

9) まきあがりの季節変化係数 (e) 酸化層の生成は底泥表層の泥がまきあがり、下層水の酸素と反応して進行すると考える。一般的に冬期にまきあがりが大きくなることを考慮し、季節的に後述の KMP を補正する係数として夏期で 0.7、冬期で 1.3 となる変動を設けた (図-4)。

b) 定数として設定した速度定数等

1) 酸化層生成速度定数 (KMP) 酸化層の生成は、FeS が酸化して Fe₂O₃ となる反応が主体であると考えられる。嫌氣的な状態においた泥を曝気することにより、三価の鉄の増加をみる実験を行った。曝気条件下で酸素は飽和しているとみて、一次反応として結果を整理した。その結果、KMP として $1\sim 30 \times 10^{-7} (s^{-1})$ 程度の値を得た。実験条件の混合の程度は、実際の水域の底泥境界層に比べて、はるかに大きいので、計算には小さな値を使用した。

2) 酸化層消滅速度定数 (KMD) 酸化層の消滅は底泥内で生成される硫化物によってなされる。実験的に求めるのは困難なので、経験的に、KMP と同程度か 1 オーダー小さい値であるとして感度解析の変化幅を設定した。

3) 吸脱着速度定数 (KE 3) 底泥中の間隙水を濃度の低い海水と交換して、経時的に間隙水中の NH₄-N 濃度、PO₄-P 濃度の回復を測定し、脱着速度定数を求めたところ、N、P とともに $1 \times 10^{-4} (s^{-1})$ 程度の値を得た。

4) 反応型補給速度定数 (KR 3) 実験による推定は困難であるので、KE 3 の 10% 程度を想定した。

KE 3、KR 3 は、KMP、KMD と違って比較的すみやかに進む反応であり、結果にあまり重要な影響は及ばさない。

5) COD の分解速度定数 (KCD 1, KCD 2) ここでいう COD は、工場、家庭等、陸域からの汚濁負荷由来のもので、徳山湾域の工場排水の酸素消費の実験などから、KCD 1=KCD 2=0.02 (d⁻¹) と設定した。

6) 脱窒速度定数 (KN) KN を実験によって求めるのは困難である。別に行った徳山湾のボックスモデル

シミュレーションを参考にして、0.005 (d⁻¹) と設定した。

7) 水層の有機態 N、P の沈降速度 (Ws) KN と同様に、徳山湾の P 収支を説明できる値として、10~20 (cm·d⁻¹) を得ているので¹⁷⁾、15 (cm·d⁻¹) と設定した。

8) 底泥層の有機態 N、P の沈降速度 (Wm) Wm は底泥の推積速度であるが、文献値等¹⁸⁾ を参考にして、0.05 (cm·d⁻¹) を採用した。

9) 鉱物化速度定数 (KF)、腐植化速度定数 (KH) P は主として鉱物化、N は腐植化することにより、不活性な N、P となっていくと考え、負荷項とバランスから、KF=1.5×10⁻⁷ (s⁻¹)、KH=2.0×10⁻⁷ (s⁻¹) と設定した。

10) 底生生物による好気分解速度定数 (KDB) 酸化層が存在している冬期の底泥からもある程度の P の溶出がみられる。前述したように、これは主として、底生生物によるものと考えられ、冬期の溶出速度を参考に、KDB'=0.04 (d⁻¹) と設定した。

c) 換算係数 (R_{OP}, R_{ON}, R_{NP}, R_{OC})

植物プランクトンの O/N、O/P、N/P 等の組成比や、TOD/TOC の換算係数はプランクトンの種類、フェイズ等によって異なるが、Stumm によって紹介されている組成式 C₁₀₆H₂₆₃O₁₁₀N₁₆P から得られる R_{ON}=19.7、R_{OP}=143 が富栄養化した沿岸海域においても適用できることを確認している。また、R_{OC} も培養実験の結果をもとにして 3.0 を使用する。

(3) 計算方法

計算は陽形式、後方差分により、時間ステップ 30 分で、5 年間行い、5 年目の結果を出力した。

使用した初期値、係数値は表-2 にまとめるとおりであるが、結果に大きく影響し、かつよく実体のつかめていない係数については数値実験による感度解析を行った。

3. 計算結果および考察

(1) 本モデルの感度解析

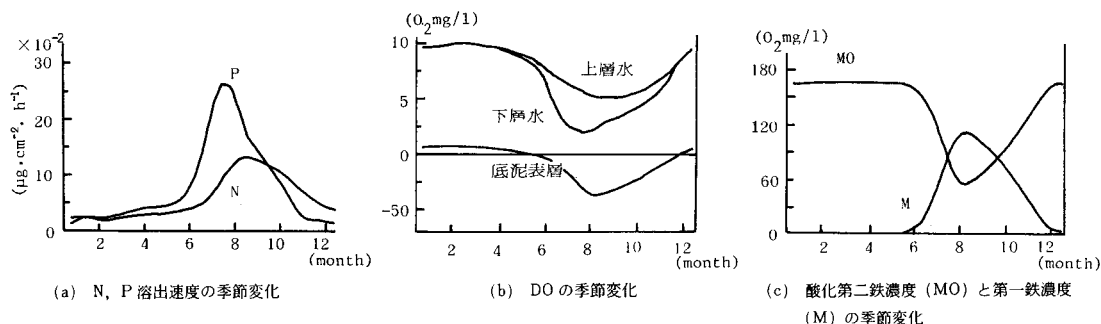


図-6 計算結果例 (感度解析のベース)

感度解析の基準となるものとして、P、Nの溶出速度、DO濃度について最もよく現象が再現されていると考えられる結果を図-6に示す。

1) R_{dm} の影響 R_{dm} は底泥中の酸素とN、Pの拡散係数の比である。底生生物の活動により、前者が後者より見掛け上大きな拡散係数をもつと考え、設定した係数である。ベースの値は2であるが、1とすると、酸化層の消滅が早まり、P溶出のピークが早まるとともにその値も大きくなる。また秋期のDOの回復もやや遅れる。

3とすると、P溶出のピークは遅れ、その値も小さくなる(図-7)。

2) KMDの影響 KMDを小さくすると、夏期において酸化層が減少しきらず、P溶出速度は小さくなる。大きくすると、春から夏にかけての底泥表層の硫化物(負のDO)の生成が遅れ、やはりPの溶出速度は

小さくなる(図-8)。

3) KMPの影響 KMDに比べると計算結果への影響はさほど大きくないが、KMPを大きくすると、8月以降の酸化層の生成が早まって、DO濃度の回復が遅れ、P溶出速度の低下時期が早まる。一方KMPを小さくすると、酸化層生成が遅れて、P溶出速度のピークが1か月程度ずれる(図-9)。

4) β の影響 β は酸化第二鉄濃度のうち、Pを収容するのに有効なものの割合であり、 β を小さくすると酸化層のP吸着容量が減るので、P溶出速度のピークは早くなるが、蓄積効果がないためピークの値はむしろ小さくなる。

β を大きくすると、酸化層の吸着容量が増えるのでP溶出速度が小さくなり、底泥のDO低下が抑えられる。酸化層の消滅不十分で、P溶出のピークも秋にずれる(図-10)。

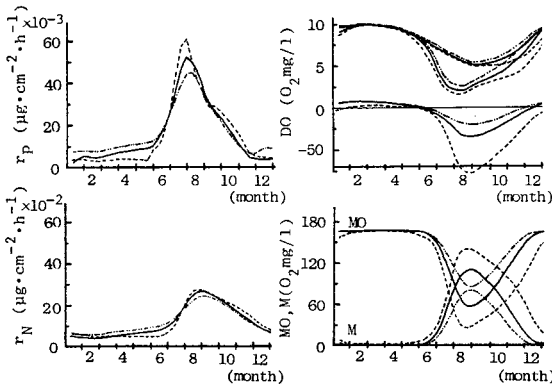


図-7 計算結果に及ぼすDOとPの泥中の拡散係数の比(R_{dm})の影響

----- 3.0
 ——— base 2.0
 1.0

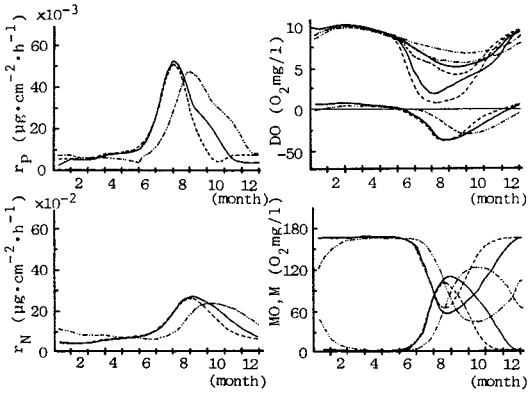


図-9 計算結果に及ぼす酸化層生成速度定数(KMP)の影響

----- 6×10^{-8}
 ——— base 3×10^{-7}
 1×10^{-6}

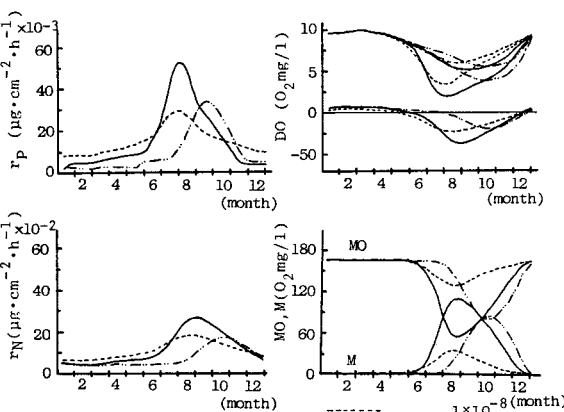


図-8 計算結果に及ぼす酸化層消滅速度(KMD)の影響

----- 1×10^{-8} (month)
 ——— base 3×10^{-8}
 6×10^{-8}

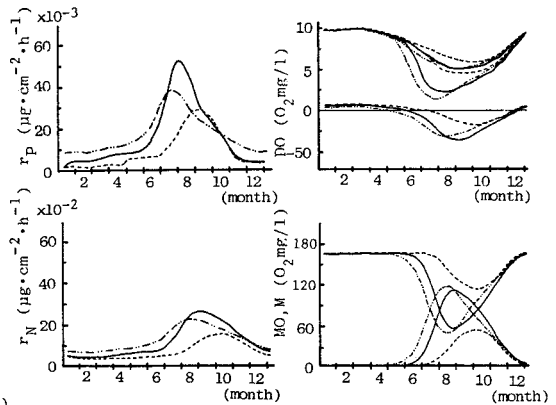


図-10 計算結果に及ぼす酸化層のP収容能(β)の影響

----- 0.15
 ——— base 0.30
 0.36

5) KA, Dz の影響 KA, Dz をそれぞれベース値の 1/2, 3/2 倍に変化させたが、その範囲内ではあまり顕著な影響は及ばさない。

KA が小さくなると、酸化層の回復が若干遅れ、秋の P 溶出速度が少し大きくなる。

Dz が大きくなると、酸化層の生成が抑制され、夏の P 溶出のピークの立ち上がり時期が若干遅れ、Dz が小さいと逆に若干早まる。

6) 層厚の影響 水層を上層 8 (m), 下層 2 (m) に変化させても結果には大きな影響を与えなかった。一方、底泥層を表層 0.5 (cm), 下層 4.5 (cm) に変化させると、表層泥はより酸化的になり、P の溶出は抑制された。

この場合、DO の底泥中の拡散係数を半分、すなわち R_{am} を 2 から 1 にし、さらに酸化層の P 収容能 β を 2 倍にすると、P の溶出パターンはベースに近いものとなった。図-7 において R_{am} が 2 と 1 の場合、P 溶出にあまり顕著な差がないこと、表層泥の厚さを半分にすれば、鉄の総量も半分になることを考えれば、上述の計算条件の変更は無理のないものである。なお、KMP を小さくしたり、KMD を大きくすることは有効ではなかった。

(2) モデルの検証

本研究では諸係数を求める実験や、検証用のデータを同一の水域で得たものではないので、厳密な意味でのモデルの検証はできないが、泥中の分解速度定数などのデータを得た宇部周辺漁港における N, P 溶出速度実測値や、徳山湾における DO 濃度の季節変化データと計算値の比較を行った。

1) N, P の溶出速度 (γ_N, γ_P) 図-11 に各季節においてコアサンプラーで底泥を採取し、現場に近い条件のもとで、溶出実験を行って求めた溶出速度実測値を示す。

2) DO 濃度の季節変化 図-12 に徳山湾の DO 濃度等の実測値を示す。図-6 の計算結果と比較して、季節変化の特徴はやはりよく表現されている。

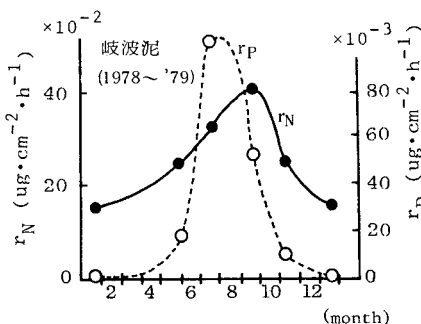


図-11 N, P 溶出速度季節変化 (宇部港周辺)

(3) モデルに関する考察

著者らは従来、P 溶出モデルとして、好嫌気度に応じて吸着平衡定数 α を変化させる吸着型モデル、正攻法として Fe と P を反応させる反応型モデルを試みてきたがいずれも、計算の安定性が不十分であった。その原因の 1 つは、酸化層の生成に際して、底泥表層の DO を消費させていたことにある。本モデルではこれを図-1 に示すように、下層水の DO を消費することによって酸化層を生成させることに改め、計算の安定が得られた。この機構は実際、酸化層が表層から徐々に形成されていくこと、表層泥が下層水にまきあがることによって、これが促進されることから考えて、現実性のあるものである。

本モデルの特徴はしたがって、酸化層の消長に関する式 (18), (19) と、それに伴う P の不溶化、可溶化を表現した式 (11) にあるといえる。ただ、酸化第二鉄としての酸素の貯蓄量の上限值として、 $200 (\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$ を与えているが、これは現実存在する鉄濃度レベルからみて、過小な値である。しかしこれを大きくすると、P 収容能 β を小さくすれば、P に関してはうまくいくが、DO の再現性が悪く、結果的に計算は不安定となる。この点については今後の検討課題として残された。

また、現象の再現性に重点を置きすぎたため、今後本モデルを水質予測に応用していく場合には、やや複雑になりすぎたきらいがある。

特に、一次生産における有機態 N, P の関与に関する式 (a), (b) や、不活性な M' , MO' を設けた式 (c), (d) 等は簡素化を検討すべきであると考えられる。その他、パラメーターの数が非常に多いので、それぞれの実水域に当てはめる場合、それらの同定の方法に関しては、さらに検討が必要である。

したがって、本論文の意義は、これまで非常に重要でありながら、複雑さのために成功していなかった P 溶出モデルの骨格を提案したことにある。

4. 結 語

富栄養海域の水・底質に関する調査や、実験的検討を

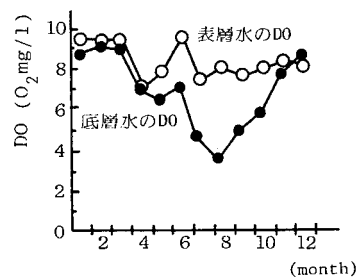


図-12 DO の季節変化 (徳山湾)

もとにして、水、底泥間の栄養塩の挙動を再現する数値モデルを構成し、以下のような成果を得た。

(1) P, DO, N, COD の連立モデルを用いて、PN の溶出速度、DO 濃度さらには酸化層等のそれぞれ特徴ある季節変化のパターンを長期にわたり、安定して、再現することができる可能性を示した。

本モデルの特徴は、硫化物の負の DO として簡略化を図ったこと、酸化層の消長と、それに伴う P の不溶化、可溶化の現象をそれぞれ、式 (18)、(19) および式 (11) によって表現したことである。

(2) 感度解析の結果から、N の溶出については底泥中の分解速度定数の影響が大きいこと、P 溶出については、これに加えて、酸化層の消滅速度定数、酸化層の P 収容活性の大きさ等の影響が大きいことがわかった。

今後は、さらに諸係数の精度を実験的につめるとともに、本モデルを実水域のボックスモデルや、メッシュモデル等の水質予測モデルに結びつけ、真の意味での水・底質予測法の確立を図る必要がある。

謝 辞：終わりに臨み、研究の進展に協力いただいた平城高志（現・防府市役所）、天谷満徳（現・徳山工業高校）、宮家喜久男（現・日産建設）の諸氏ほか、研究室の関係者に厚くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 中田喜三郎・岸 道郎ほか：沿岸海洋生態系の研究，公害研究所第一部第二課，昭和53年3月。
- 2) 池田三郎：水質汚濁および水系の富栄養化のモデリングとシミュレーション，環境技術，Vol.5, pp.1~13, 1976。
- 3) 奥川光治・宗宮 功：数理モデルによる富栄養化のシミュレーション解析，土木学会論文報告集，NO.337, pp.119~128, 1983。
- 4) 中西 弘・谷岡信昭ほか：水・底泥間における N 挙動シミュレーション（その2），土木学会第35回年次学術講演会講演概要集第2部，pp.764~765, 1980。
- 5) Oswald, J.E. and Gotaas, H.B. : Photosynthesis in Sewage Treatment, Trans. ASCE, Vol.122, pp.73~105, 1957。
- 6) 東京天文台編：理科年表第52冊，1979。
- 7) 平城高志・浮田正夫ほか：富栄養水域における底質評価に関する研究（その3），第16回衛生工学研究討論会講演論文集，pp.147~152, 1980。
- 8) 浮田正夫：わが国における窒素・リンの発生源構造と富栄養化の機構に関する基礎的研究，京都大学学位論文，1983。
- 9) 熊谷幹郎・西村 肇：大阪湾の貧酸素水塊形成のシミュレーション，海洋科学，Vol.10, pp.791~795, 1978。
- 10) 村上和男・森川雅行：超音波流速計による潮流観測と水平・鉛直拡散係数の算定，港湾技術研究所報告，Vol.22, No.2, pp.175~207, 1983。
- 11) 合田 健：水質工学（基礎編），p.187, 丸善刊。
- 12) 村上 健：河川における再ばっ気，第6回衛生工学研究討論会講演論文集，pp.45~52, 1970。
- 13) 細井由彦・村上仁士ほか：再ばっ気係数を用いた流体運動場の考察の試み，土木学会第38回年次学術講演会第2部，pp.673~674, 1983。
- 14) 浮田正夫・中西 弘ほか：富栄養水域における底質評価に関する研究（その2），第11回衛生工学研究討論会講演論文集，pp.63~68, 1975。
- 15) Li, Y.H. and Gregory, S. : Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.38, pp.703~714, 1974。
- 16) 浦 勝：底泥から静水域への物質輸送について，九州工業大学研究報告（工学），No.33, pp.32~41, 1976。
- 17) 河合泰治：浮田正夫ほか：底泥からの栄養塩の溶出，第15回衛生工学研究討論会講演論文集，pp.91~98, 1979。
- 18) 松本英二・横田節哉：東京湾・大阪湾における重金属の歴史，科学，Vol.46, No.3, pp.182~184, 1976。

(1984. 7. 9・受付)