

非定常過程を考慮した堆積物からのリン溶出機構の解明

The study of non-steady variations of phosphate release from sediment

研究代表者 九州大学大学院工学研究院環境都市部門 助手 井上徹教
 Research Associate, Division of Urban and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Graduate School of Kyushu University, Tetsunori INOUE

The response of phosphate release rate due to a rapid change in the flow velocity of the overlying water was studied using a non-steady numerical model as well as laboratory experiments. First, a dynamic model, which predicts the non-steady variations in the phosphate release rate, was developed. The model consists of mass conservation equations for dissolved oxygen, phosphate and ferrous iron. According to the model analysis, a step change in shear velocity in the overlying water leads to drastic changes in the phosphate release rate within ~1 hour. The reason why diffusive fluxes in overlying water reach steady state in ~1 hour is that the diffusive fluxes are mainly governed by the response in the concentration boundary layer, and that its time scale t is expressed as $\tau \sim \delta^2/D$, where δ is thickness of concentration boundary layer, (~1 mm) and D is molecular diffusion coefficient (~ $10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). On the other hand, the concentration profiles in the sediment reached a steady state with the time scale of about one day. The much slower change in the concentration profiles in the sediment is due to the long time scales of diffusive transport and/or biochemical reactions. These differences in time scales cause rapid increases in the phosphate release rate immediately after the change in shear velocity. Secondly, a laboratory experiment was also performed using a rectangular closed flume with dimensions of 15cm high, 12.5cm wide and 250cm long. A rapid increase in the phosphate release flux continued for ~30 minutes after the change in flow velocity, which was followed by a lower, steady release flux. The sudden increase in the flux was due to the rapid transport of phosphate, which has been accumulated within the concentration boundary layer, to the upper layer by turbulent diffusion. The phosphate release rate at the steady state was a decreasing function of the mean flow velocity. This might be due to the fact that the nitrate supply is enhanced by the increasing flow velocity produced the surface layer of the sediment oxic condition, and suppressed the phosphate release from the sediment. The calculated results of the phosphate release rate qualitatively agreed with the experimental results. Therefore, our model can potentially simulate the response of the phosphate concentration profile to temporal variations in the flow velocity. However, the effect of NO_3 must be taken into account for a more quantitative discussions.

1. 研究目的

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、これまでに幾人かの研究者は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、ほとんど研究事例がない。

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、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、循環式管水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. 研究経過

2. 1. 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これまで筆者ら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。

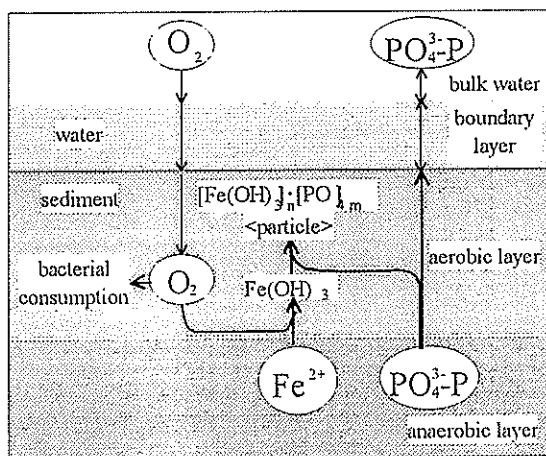


図-1 数理モデル概念図

(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。

$$\varepsilon \frac{\partial C_o}{\partial t} = \varepsilon D_{z,o} \frac{\partial^2 C_o}{\partial z^2} - \frac{1}{4} \varepsilon k_{of} C_o C_F - k_h C_o \quad (1)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_F}{\partial t} = \varepsilon D_{z,F} \frac{\partial^2 C_F}{\partial z^2} - \alpha \varepsilon k_{of} C_o C_F - k_{ad} [C_F - C_F(-\infty)] \quad (2)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_F}{\partial t} = \varepsilon D_{z,F} \frac{\partial^2 C_F}{\partial z^2} - \varepsilon k_{of} C_o C_F - \frac{1}{\alpha} k_{ad} [C_F - C_F(-\infty)] \quad (3)$$

ここで、 C_o ・ C_F ・ C_p はそれぞれDO・ PO_4^{3-} -P・第一鉄イオンの濃度、 $D_{z,o}$ ・ $D_{z,F}$ ・ $D_{z,p}$ はそれぞれDO・ PO_4^{3-} -P・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_h 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 $Fe(OH)_3$ に吸着する PO_4^{3-} -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。

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

$$\frac{D_{zt}}{\nu} = A_m \frac{z u_*^m}{\nu} \quad (5)$$

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。

(2) 計算結果 (定常状態)

図-2は無酸素条件下($C_o(z=10mm) = 0$ (mg/l))における流速(摩擦速度)と PO_4^{3-} -P溶出速度との関係を示しており、流速の増加に伴い PO_4^{3-} -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($C_o(z=10mm) = 1$ (mg/l))における流速(摩擦速度)と PO_4^{3-} -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 PO_4^{3-} -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

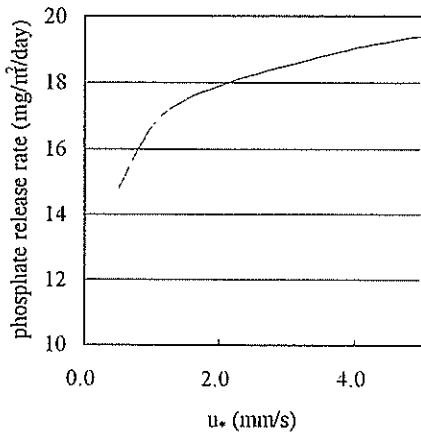


図-2 直上水の流速を変化させた場合のリン溶出速度の応答 (無酸素条件; $C_o(z=10mm) = 0$ (mg/l))

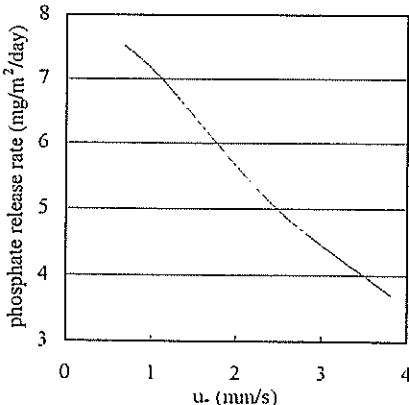


図-3 直上水の流速を変化させた場合のリン溶出速度の応答 (微好気条件; $C_o(z=10mm) = 1$ (mg/l))

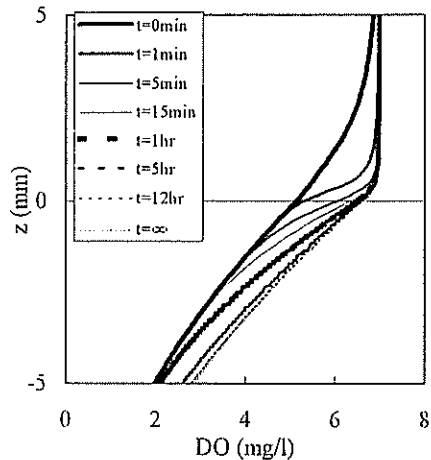


図-4 直上水の流速をステップ的に増加させた場合のDO濃度プロファイルの応答

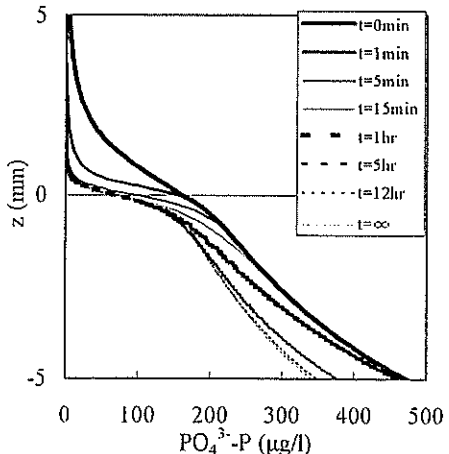


図-5 直上水の流速をステップ的に増加させた場合のリン濃度プロファイルの応答

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した場合の、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、 PO_4^{3-} -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DO・ PO_4^{3-} -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、 PO_4^{3-} -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 PO_4^{3-} -Pのフラックスの急増は、境界層内に蓄積した PO_4^{3-} -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 3mg/m^2 、 PO_4^{3-} -Pは約 0.2mg/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 PO_4^{3-} -P溶出速度を過小評価する恐れがあることがわかる。

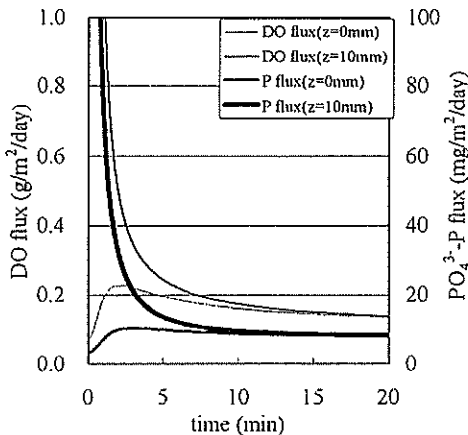


図-6 直上水の流速をステップ的に増加させた場合のDO・リン拡散フラックスの応答

2. 2. 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管路を用いた。本実験では管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、水理条件が水・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10cm、長さ1m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 19710)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。

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 0mg/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 1.7cm/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 1.7cm/s から 5.0cm/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、 PO_4^{3-} -Pの測定に用いた。5.0cm/sでの培養を1日間行った後、流速を 10.0cm/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 20.1cm/s に変化させ同様の培養を1日間行った。流速が 20.1cm/s の場合のみ巻上がり起こり、約 50° にまで濁度が上昇した。水路下部に設置された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 0mg/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 PO_4^{3-} -P濃度を測定した。

(2) 実験結果

実験中の水路内 PO_4^{3-} -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

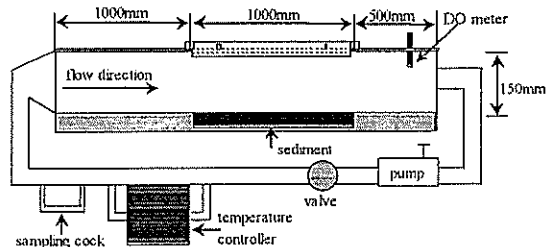


図-7 室内実験装置概略図

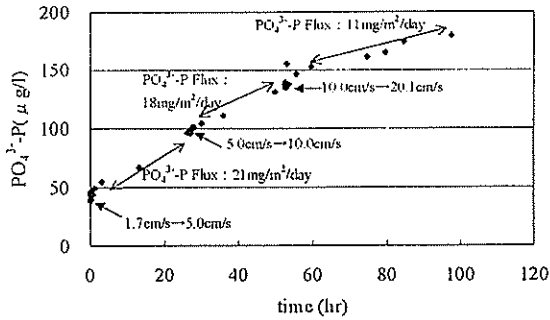


図-8 PO₄³⁻-P濃度の時系列変化

定している期間のデータから計算したPO₄³⁻-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PO₄³⁻-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PO₄³⁻-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2mg/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、堆積物表面がより酸化的になりPO₄³⁻-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事から、前述の良好気条件下での定常計算で見られたような現象が起こっていたものと考えられる(図-3)。

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PO₄³⁻-P濃度の急激な増加が見られる点である。これは前述の数理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PO₄³⁻-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1.7cm/sから5.0cm/sへと急変させた直後の非定常過程におけるPO₄³⁻-P溶出フラックスの計時変化の様子を図-9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を表-2に示す。ここで、 k_{30} は流速が5.0cm/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理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。これは数理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PO₄³⁻-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。

3. 研究成果

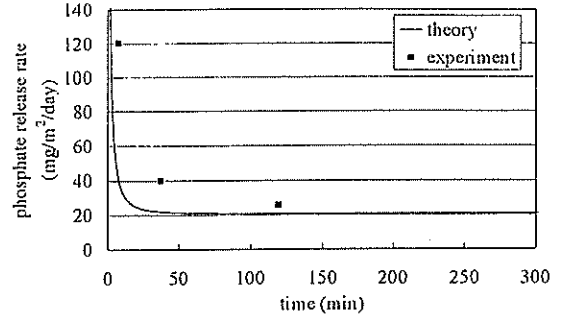


図-9 PO₄³⁻-P濃度の時系列変化

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。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PO₄³⁻-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PO₄³⁻-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PO₄³⁻-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PO₄³⁻-P溶出速度が非常に大きな値を取ることがわかった。数理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見える。

上記の結果はいずれもPO₄³⁻-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。

4. 今後の課題と発展

本研究結果からは、詳細なリン溶出過程の定量的評価が可能となった。しかし、それが現場の水質に対してどの程度寄与しているのかは未だ不明である。今後は、本研究において検討されたリン溶出過程が現場の水質・生態系に及ぼす影響について定量化を行う事を目標とする。

5. 発表論文リスト

1. Response of sediment oxygen demand and phosphate release rate to a staircase change in DO concentration and flow velocity, Inoue, T., Nakamura, Y. Journal of Hydroscience and Hydraulic Engineering, 2000, 18, 183-193
2. 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, 中村由行, 海岸工学論文集, 2000, 47, 1081-1085
3. Non-steady variations of SOD and phosphate release rate due to changes in the quality of the overlying water, Inoue, T., Nakamura, Y., Adachi, Y. Water Science and Technology, 2000, 42, 265-272