

水・堆積物界面における栄養塩循環

井上徹教

港湾空港技術研究所

発表の内容

- 背景
- 水・堆積物界面での物質輸送に関わる過程
- 酸素の動態
- リン酸の動態
- まとめ

背景(水環境をめぐる問題)

- 有害化学物質の高濃度での蓄積(健康項目)
カドミウム、シアン、有機リン、鉛、クロム、ヒ素、
水銀、PCB等
- 富栄養化(生活環境項目)
窒素、リン
- 有害化学物質の低濃度での蓄積
ダイオキシン類、有機スズ類、PAHs

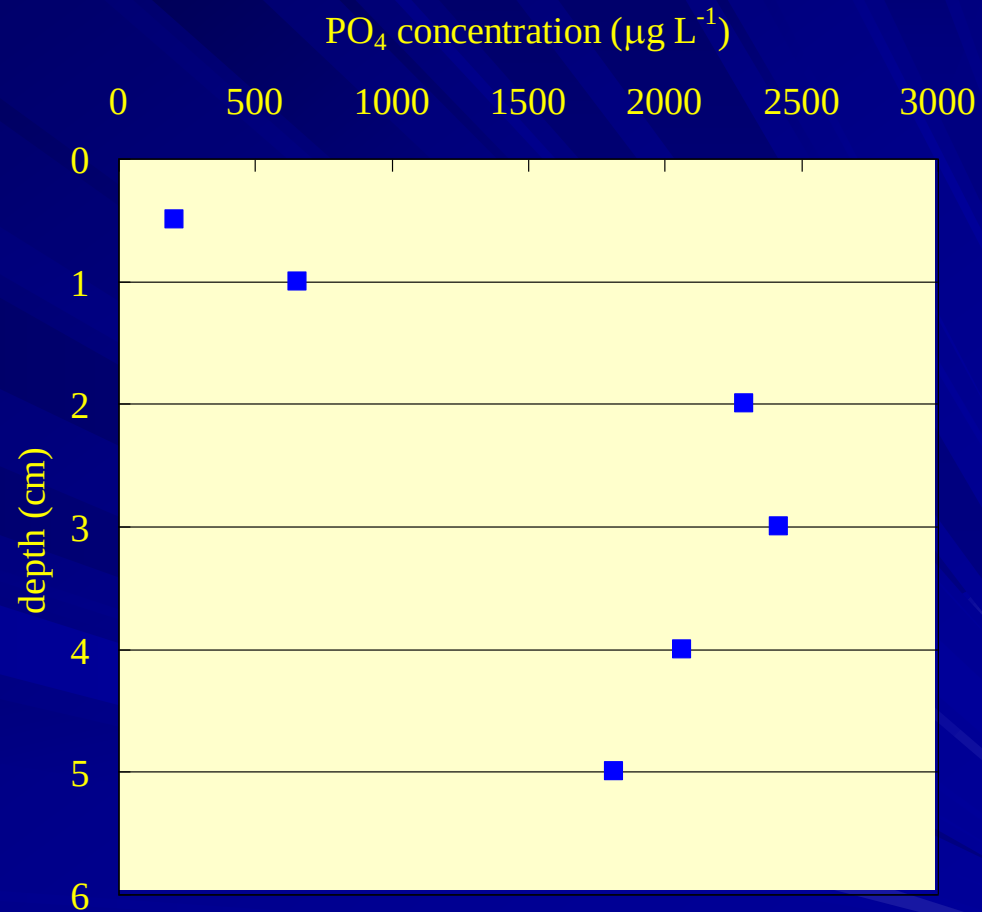
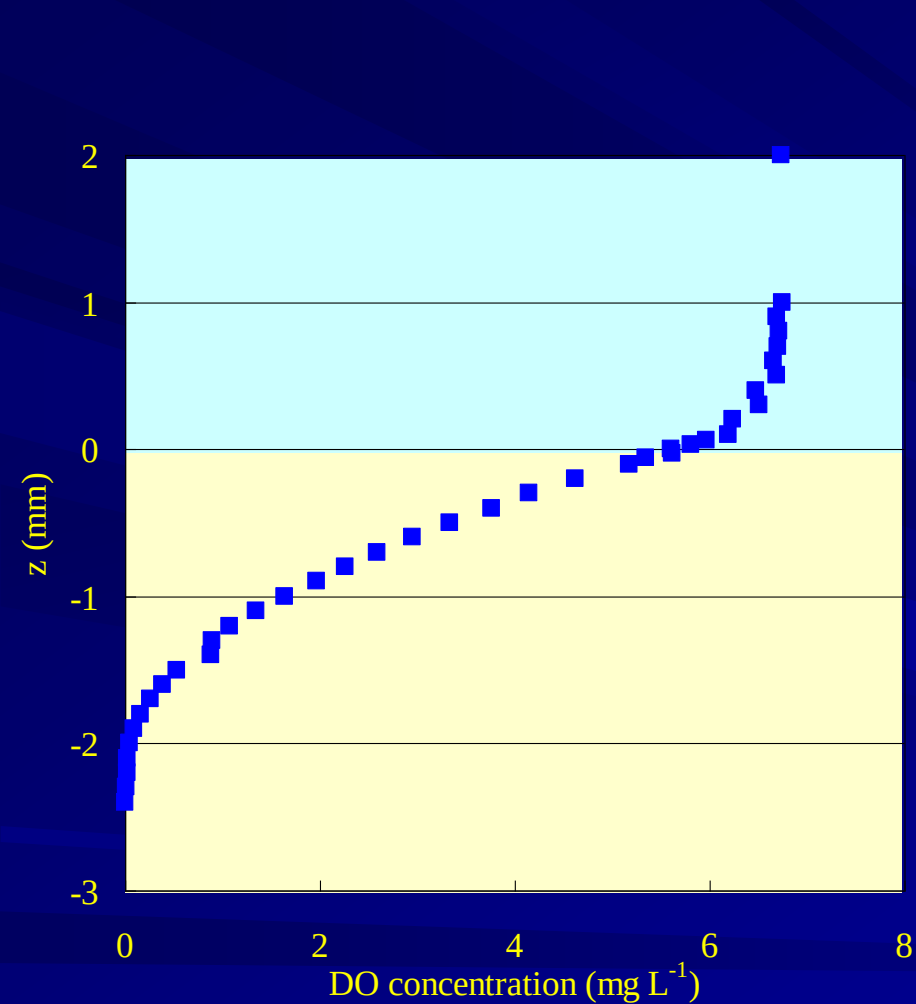
背景(検討項目)

- 水塊内での過程
 - 化学的反応(酸化、還元)
 - 生物学的反応(光合成、好気・嫌気的分解)
 - 移流拡散
- 外部とのやり取り
 - 上流域からの流入
 - 下流域への流出
 - 潮汐に伴う移流
 - 水・大気界面における物質輸送
 - 水・堆積物界面における物質輸送

水・堆積物界面での物質輸送に関わる過程

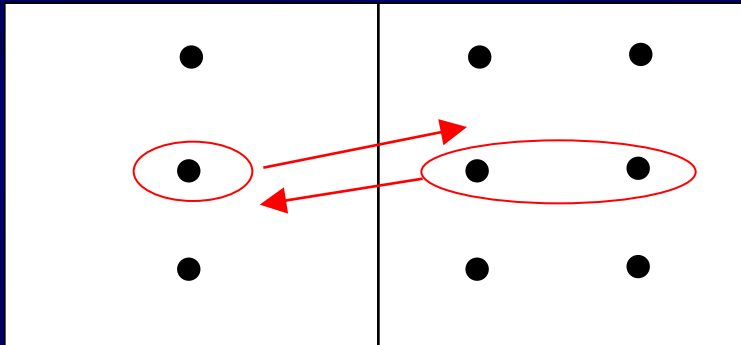
- 水・堆積物間の濃度勾配に起因する拡散
- 地下水の流出等に伴う移流
- 底生生物の活動に伴う移流拡散
- 巻き上げ
- 沈降

水・堆積物界面近傍における濃度分布

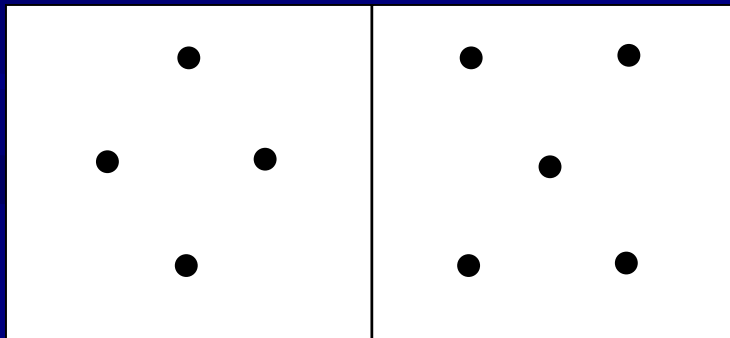


拡散とは？

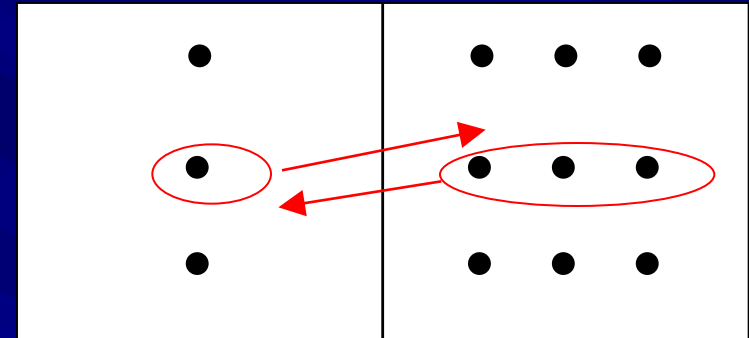
ある駆動力(熱力学的な分子の運動、ブラウン運動、乱れによる輸送)により、物質が高濃度の領域から低濃度の領域に時間と共に移動し、全体的に均一となる現象。



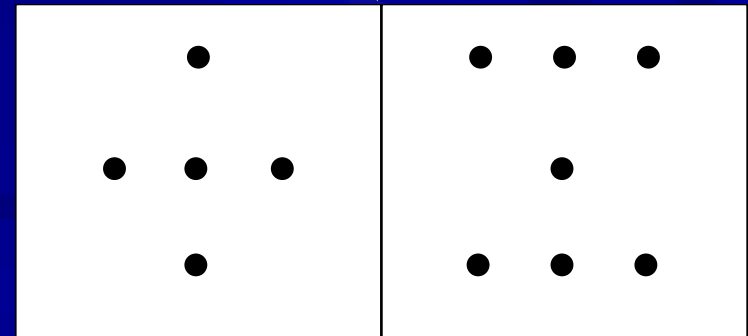
濃度差:3



フラックスは1



濃度差:6



フラックスは2

拡散フラックスの計算

$$\text{Flux} = - D \times (dC/dz) \quad (\text{水中})$$

$$\text{Flux} = -\phi D \times (dC/dz) \quad (\text{堆積物中})$$

ここで、

Dは拡散係数

Cは溶質濃度

zは鉛直軸

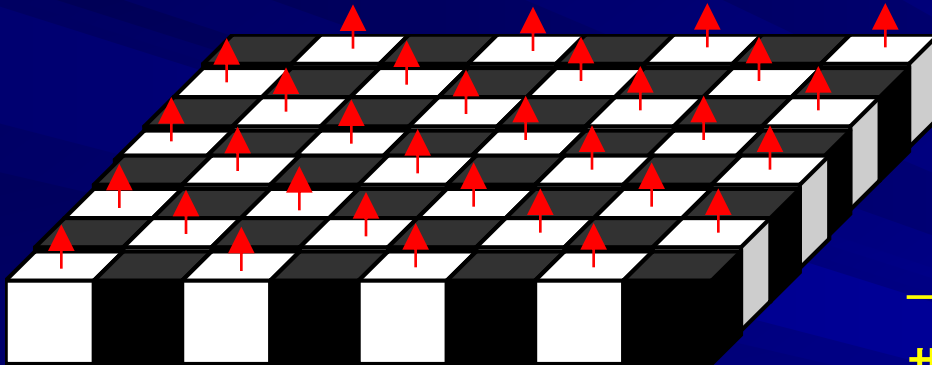
ϕ は間隙率
を表す。

← 拡散係数は場所によって異なる

← コントロールエリア内での水の割合を考慮

間隙率による補正

拡散は溶質（水）を介して行なわれ、粒子（堆積物）部では行なわれない。



間隙率 = 0.5

白：水

黒：堆積物

→コントロールエリア内で拡散が起こり得る部分は溶質部のみであるため、間隙率による補正が必要

拡散フラックスの計算

$$\text{Flux} = -D \times (dC/dz) \quad (\text{水中})$$

$$\text{Flux} = -\phi D \times (dC/dz) \quad (\text{堆積物中})$$

ここで、

Dは拡散係数

Cは溶質濃度

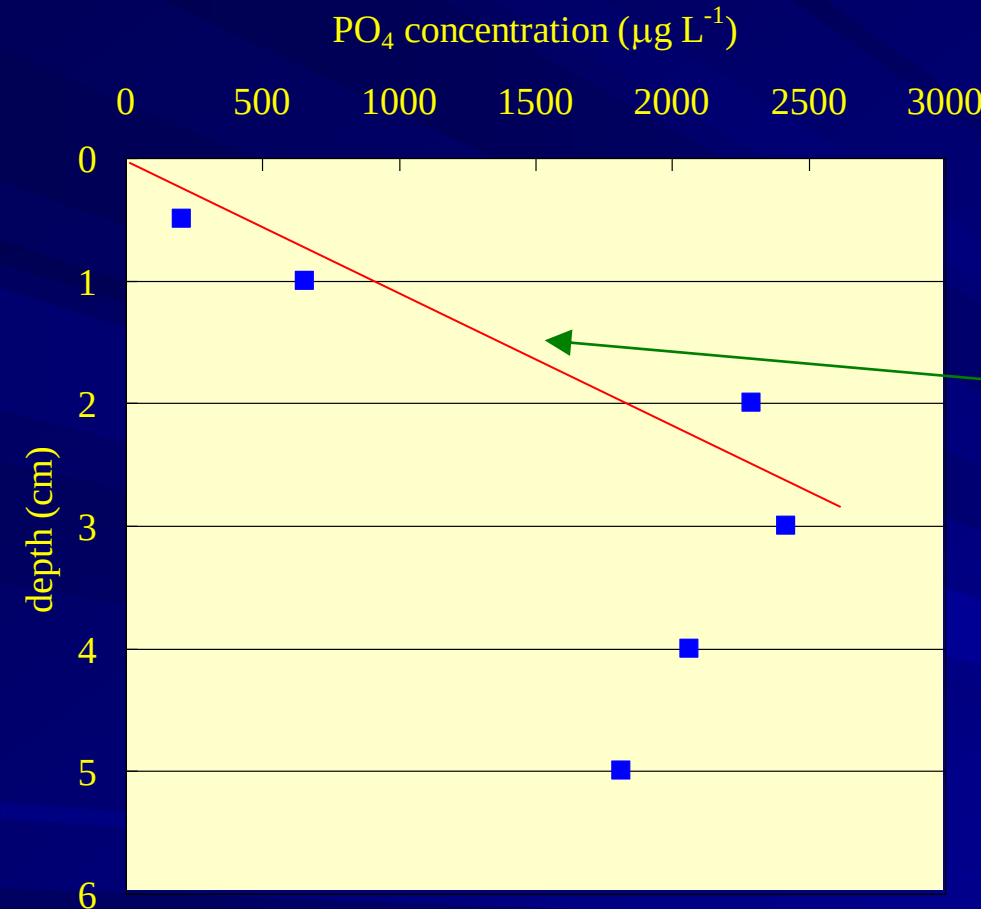
zは鉛直軸

ϕ は間隙率
を表す。

← 拡散係数は場所によって異なる

← コントロールエリア内での水の割合を考慮

濃度勾配・フラックスから拡散係数を求める



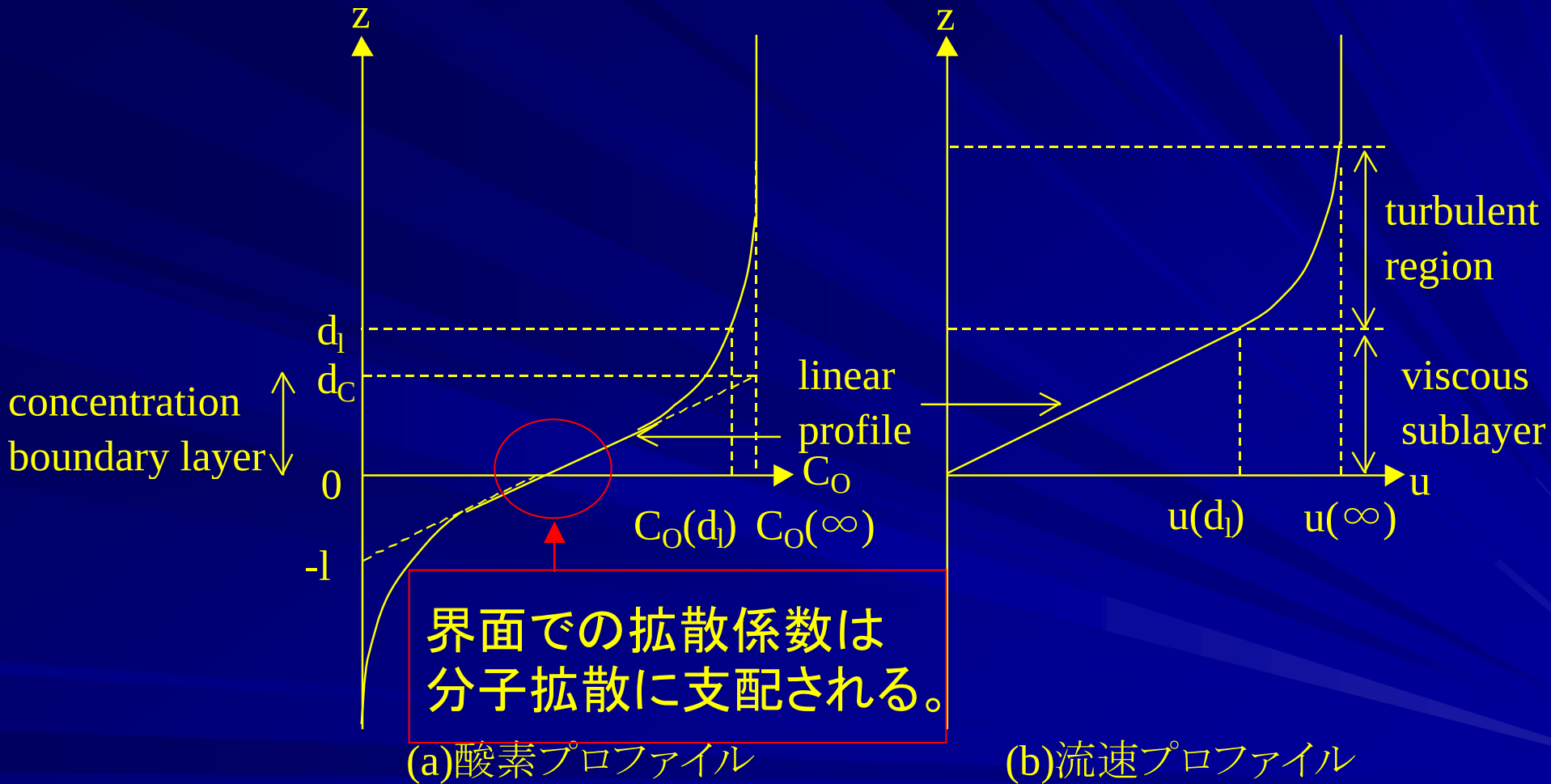
1. 別途、溶出(消費)量を測定

2. 堆積物内の濃度分布を測定

3. 拡散係数を推定

↑
現実のプロセスとは
逆方向での推定

分子拡散係数は、なぜ重要なのか？



分子拡散係数

$$D_m = (m_0 + m_1 \times t) \times 10^{-6}$$

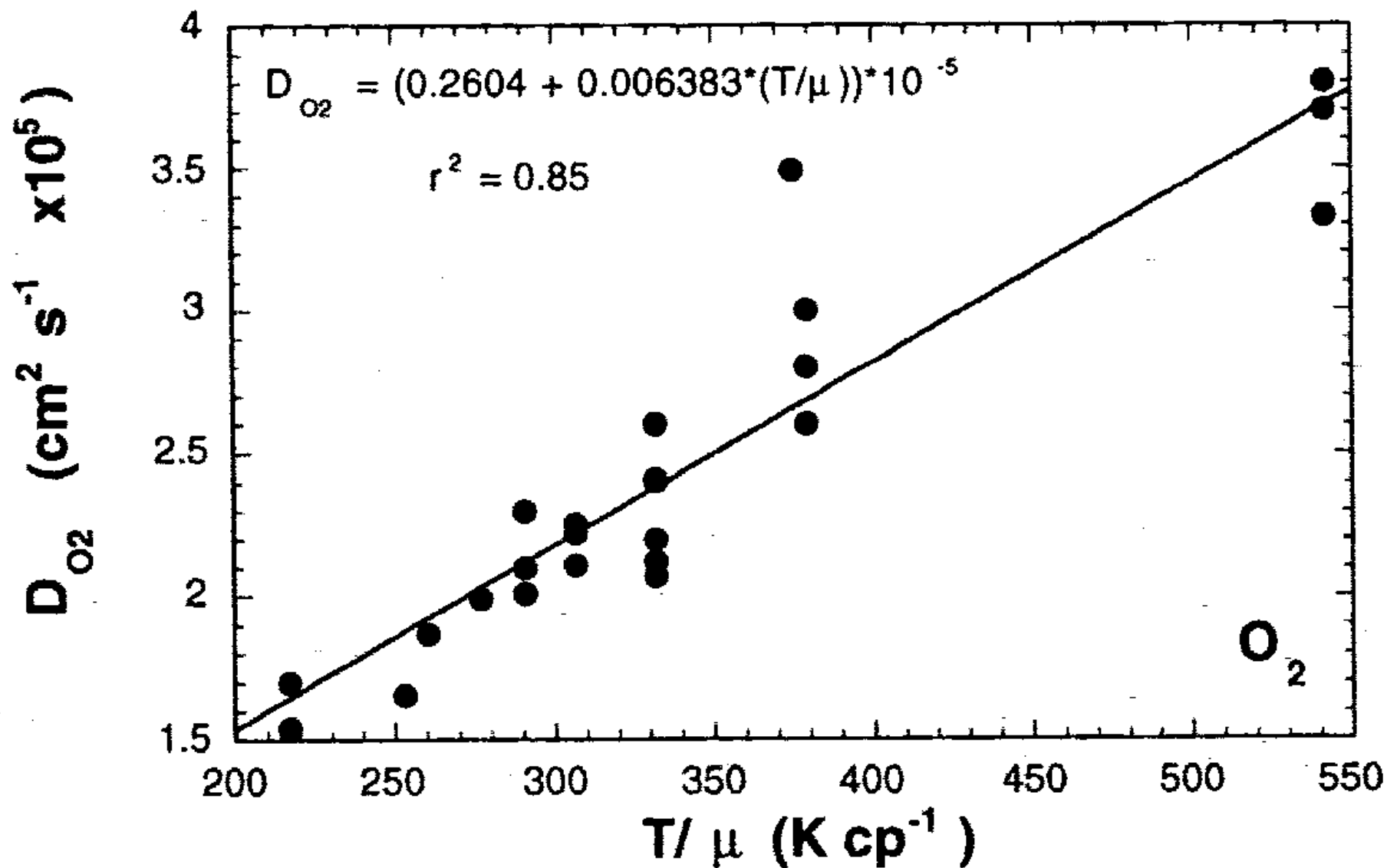
ここで、
 D_m は分子拡散係数
 m_0 、 m_1 は係数
 t は温度 (°C)
 を表す。

↓
 分子拡散係数は水温の上昇に伴い直線的に大きくなる。

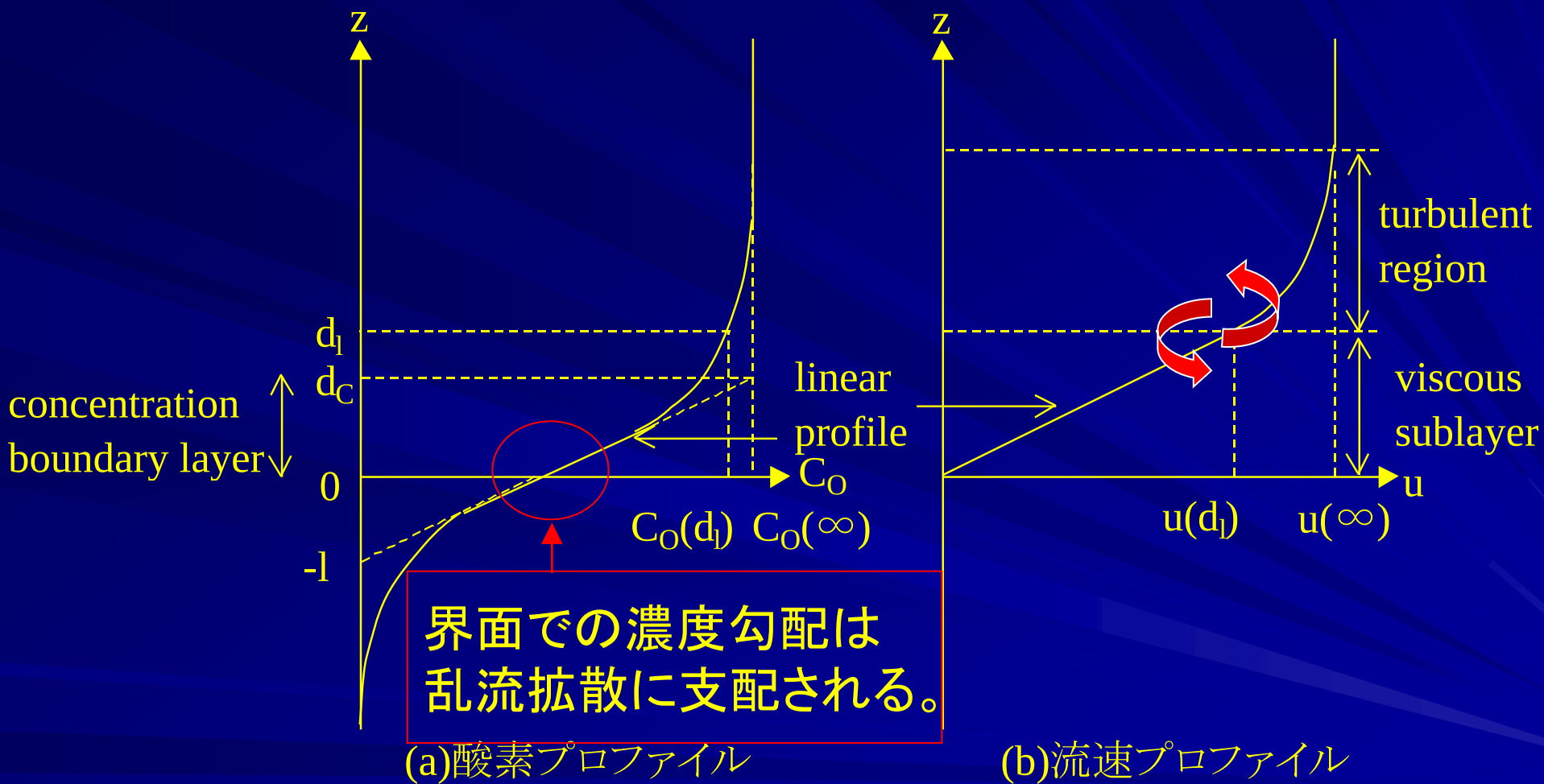
表-1 分子拡散係数の温度依存性
 (Boudreau, 1997)

+1 Cations	m_0	m_1	r^2
H ⁺	54.4	1.555	1.0
D ⁺	31.9	1.402	1.0
Li ⁺	4.43	0.241	0.99
Na ⁺	6.06	0.297	0.99
K ⁺	9.55	0.409	1.0
Rb ⁺	10.2	0.424	0.99
Cs ⁺	10.3	0.416	1.0
Ag ⁺	7.82	0.359	1.0
NH ₄ ⁺	9.50	0.413	1.0
+2 Cations	m_0	m_1	r^2
Ba ²⁺	4.06	0.176	1.0
Be ²⁺	2.57	0.140	0.99
Ca ²⁺	3.60	0.179	0.99
Cd ²⁺	3.31	0.152	1.0
Co ²⁺	3.31	0.152	1.0
Cu ²⁺	3.39	0.158	0.99
Fe ²⁺	3.31	0.150	1.0
Hg ²⁺	3.63	0.208	0.98
Mg ²⁺	3.43	0.144	1.0
Mn ²⁺	3.18	0.155	1.0
Ni ²⁺	3.36	0.130	1.0
Sr ²⁺	3.69	0.169	1.0
Pb ²⁺	4.46	0.198	1.0
Ra ²⁺	3.91	0.199	1.0
Zn ²⁺	3.31	0.151	1.0
+3 Cations	m_0	m_1	r^2
Al ³⁺	2.79	0.172	0.98
Ce ³⁺	2.95	0.131	1.0
La ³⁺	2.78	0.136	1.0
Pu ³⁺	2.71	0.120	1.0
-1 Anions	m_0	m_1	r^2
OH ⁻	25.9	1.094	1.0
OD ⁻	15.3	0.667	1.0
Al(OH) ₄ ⁻	4.46	0.243	0.99
Br ⁻	10.0	0.441	1.0
Cl ⁻	9.60	0.438	1.0
F ⁻	6.29	0.343	1.0
HCO ₃ ⁻	5.06	0.275	0.99
H ₂ PO ₄ ⁻	4.02	0.223	0.98
HS ⁻	10.4	0.273	0.99
HSO ₃ ⁻	6.35	0.280	1.0
HSO ₄ ⁻	5.99	0.307	1.0
I ⁻	9.81	0.432	1.0
IO ₃ ⁻	4.66	0.252	0.99
NO ₂ ⁻	10.3	0.331	0.98
NO ₃ ⁻	9.50	0.388	1.0
Acetate ⁻	4.80	0.245	1.0
Lactate ⁻	4.41	0.241	0.99
-2 Anions	m_0	m_1	r^2
CO ₃ ²⁻	4.33	0.199	1.0
HPO ₄ ²⁻	3.26	0.177	0.99
SO ₃ ²⁻	4.53	0.249	0.99
SO ₄ ²⁻	4.88	0.232	1.0
S ₂ O ₃ ²⁻	4.82	0.266	0.99
S ₂ O ₄ ²⁻	3.95	0.187	0.98
S ₂ O ₆ ²⁻	5.30	0.291	0.99
S ₂ O ₈ ²⁻	4.88	0.267	0.99
Malate ²⁻	3.36	0.183	0.99
-3 Anions	m_0	m_1	r^2
PO ₄ ³⁻	2.62	0.143	0.99
Citrate ³⁻	2.67	0.146	0.99

酸素の分子拡散係数の温度依存性 (Boudreau, 1997)



乱流拡散係数は、なぜ重要なのか？



乱流拡散係数

$$D_t/\nu = \{A_m(z \times u_*/\nu)\}^m$$

D_t は乱流拡散係数

A_m は定数(=0.078)

m は定数(=3)

ν は動粘性係数

u_* は摩擦速度

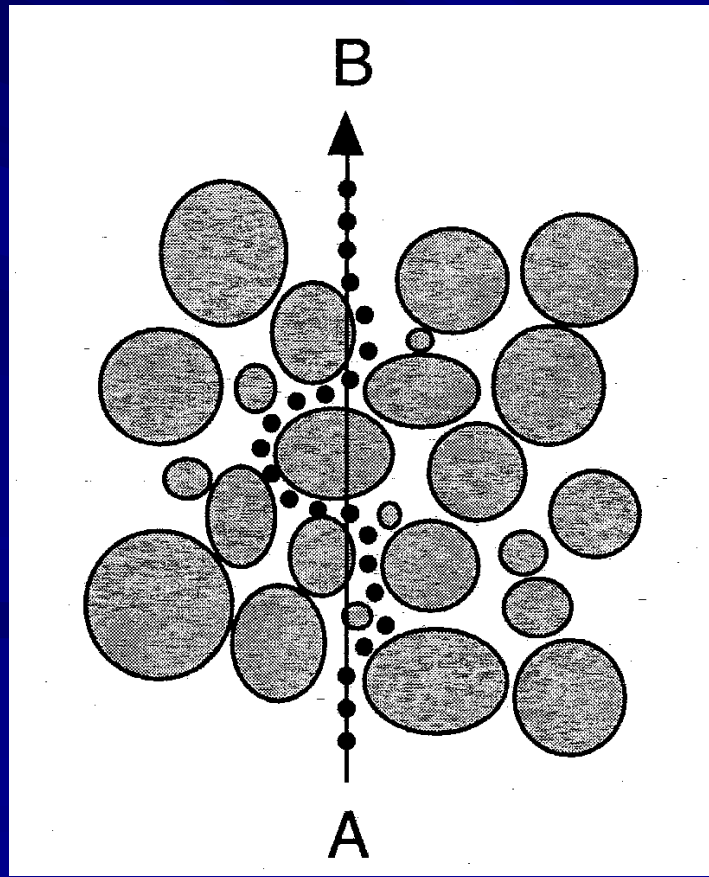
$$u_* = (\tau_0/\rho)^{1/2}$$

τ_0 は堆積物界面におけるせん断応力

ρ は流体密度

間隙水中の拡散係数

間隙水中の拡散は分子拡散によるものであるが、堆積物粒子の存在 (tortuosity) により拡散係数の補正が必要となる。tortuosity とは、間隙水中を拡散移動する物質が、堆積物粒子の存在により直線的に移動することが出来ずに、蛇行しながら移動する効果をいう。



tortuosityの評価

$$\theta = dl/dz$$

θ はtortuosity

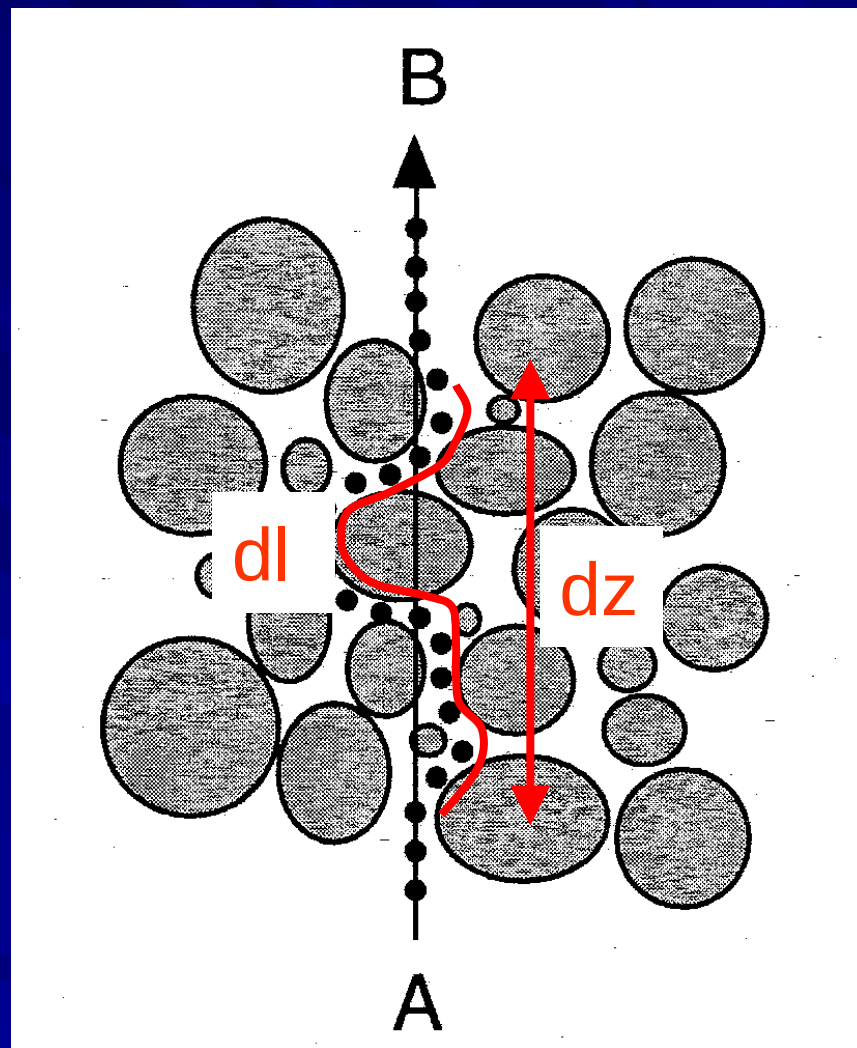
dl は dz 移動する際の
実際の経路の長さ

$$D_s = D_m / \theta^2 = D_m / (\phi F)$$

F はFormation Factor

$$F = \phi^{-n}$$

一般的には $n=2.5$ とする
事が多い。



拡散フラックス

$$\text{Flux} = -\phi D \times (dC/dz)$$

1. 拡散係数Dは与えられる条件(流動場、水温、間隙率、等)に応じて場所毎に決まる。
2. 拡散場に応じて濃度分布が決まる。
3. 拡散フラックスが求められる。

水中では $\phi=1$ とする

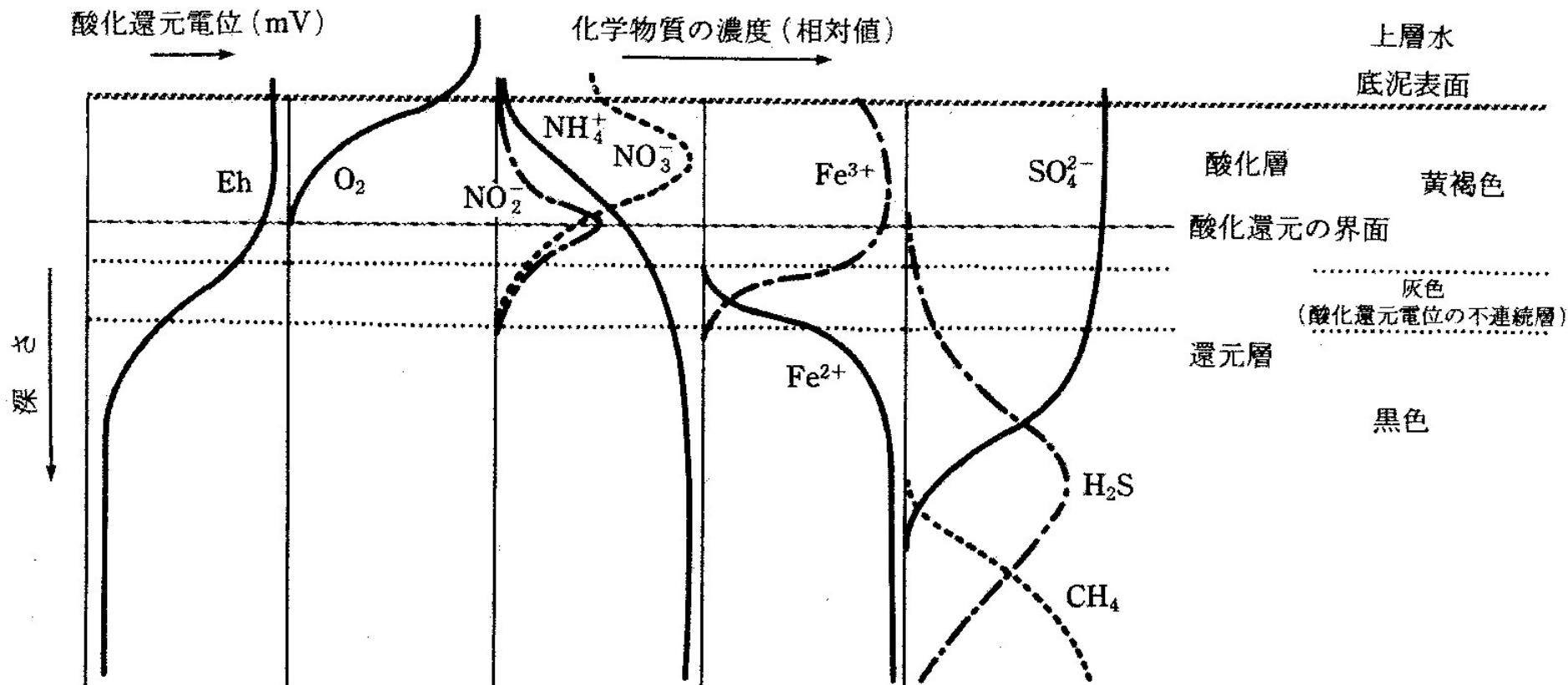
水域における酸素の重要性

1. 富栄養化した水域では、外部からの流入負荷や内部での一次生産により形成された有機物が堆積物に蓄積しており、一般に水中での酸素消費比べ堆積物中の酸素消費は著しく高い。
2. 堆積物による酸素要求 (Sediment Oxygen Demand, SOD) は富栄養化水域での酸素循環を考える上で非常に重要なパラメーターである。
3. 酸素は全ての好氣的呼吸を行う生物にとって必須物質であり、酸素の枯渇は多くの生物の生存を脅かすものとなる。
4. また、酸素は生物が最も利用しやすい酸化剤であり、酸素が枯渇するとギブスの自由エネルギーの高い順にN, Mn, Fe, S, Cが電子受容体として用いられる

バクテリアのエネルギー代謝形式 (左山・栗原、1988)

エネルギー代謝形式	反 応	標準酸化還元 電位 E'_0 (mV)*	反応の起こる 底泥のEh (mV)	標準自由エネルギー 変化 $\Delta G'_0$ (kcal/mol)**	有機物分解形式 (仮説)
酸素呼吸	O_2/H_2O	+820	+500~+300	-56.7	
硝酸還元	脱窒型 NO_3^-/N_2	+750		-53.6	第一段階 好気的および 半嫌氣的 分解過程
	亜硝酸型 NO_3^-/NO_2^-	+430	+400~+100	-39.0	
	アンモニア型 NO_3^-/NH_4^+	+360		-35.8	
鉄還元	$Fe(OH)_3/Fe^{2+}$	-180	+200~-200	-10.7	
発 酵	フマル酸/コハク酸	+30		-20.6	第二段階 嫌氣的分解過程
	グリシン/ $CH_3COO^- + NH_4^+$	-10	~-400	-18.6	
	ピルビン酸/乳酸	-190		-10.3	
	アセトアルデヒド/エチルアルコール	-200		-10.0	
硫酸還元	SO_4^{2-}/H_2S	-210	0~-200	-9.1	
メタン生成	HCO_3^-/CH_4	-240	-200~-300	-8.1	
	CH_3COO^-/CH_4	-270		-6.6	

堆積物中における濃度分布 (左山・栗原、1988)



水・堆積物界面近傍における濃度分布

$$\frac{dC_o}{dt} = \phi D \frac{d^2 C_o}{dz^2} - R$$

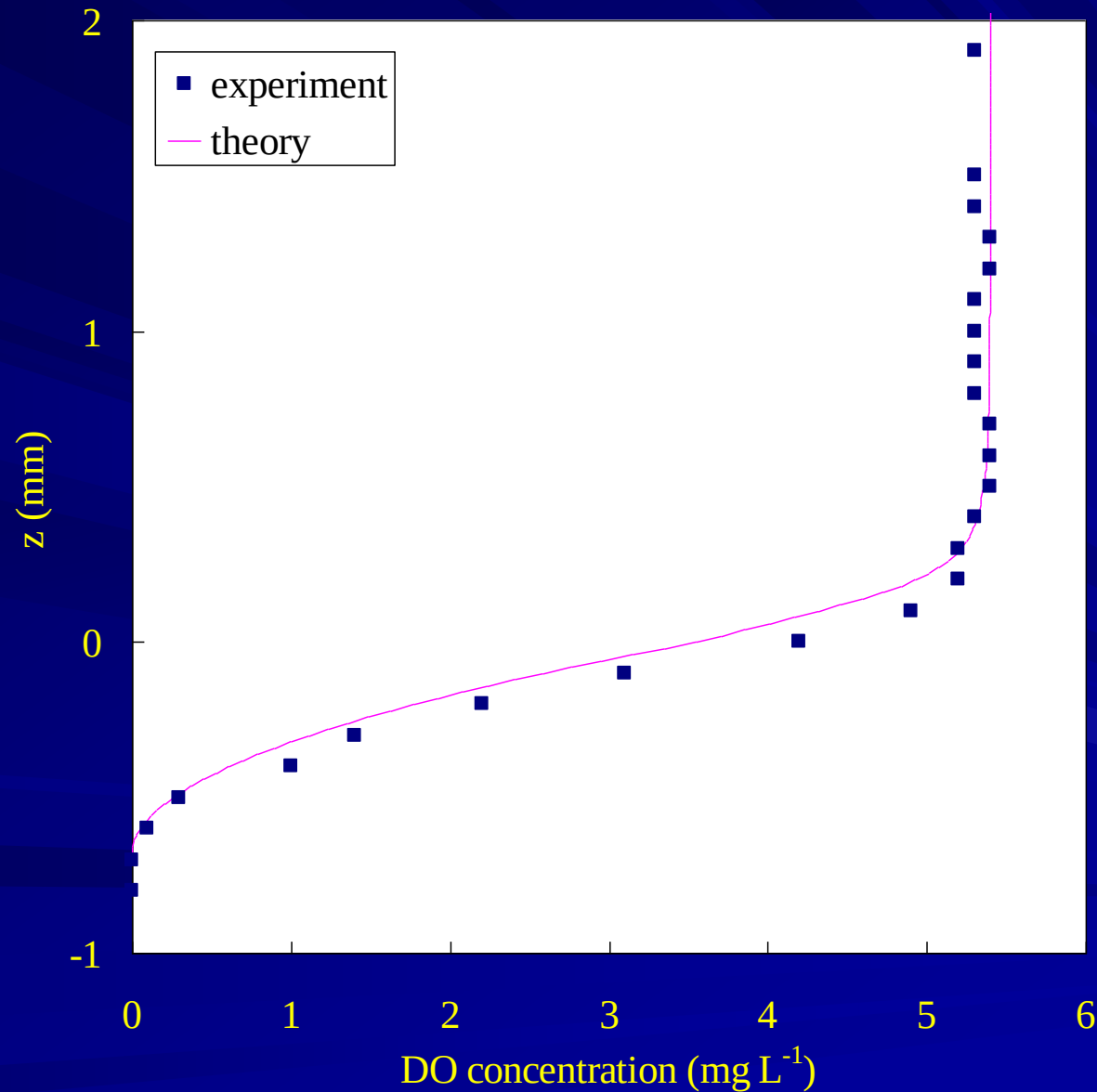
ここで、

C_o は酸素濃度

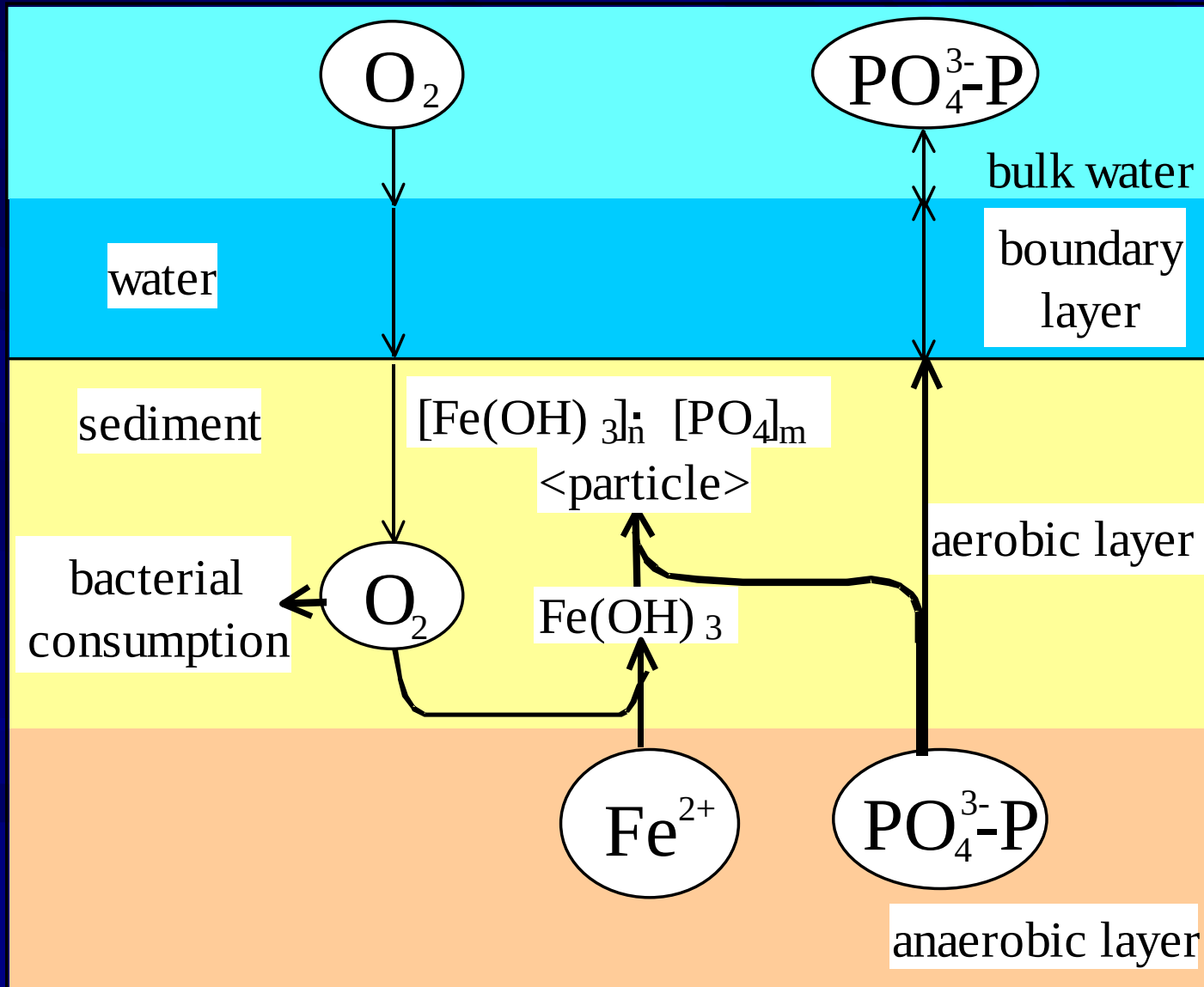
R は単位体積あたりの酸素消費速度

1. 堆積物中の酸素消費過程としては、底生生物による呼吸、好氣的バクテリアによる呼吸、還元された金属の酸化、硝化、硫化物の酸化等、多岐に用いられる。
2. これらの過程は全て温度の影響を強く受けるため、SODは水温の関数として表されることが多い。
3. 上記の複数の消費過程の和として表されるべきであるが、実用上は1つのパラメーターでまとめて取り扱っても差し支えないことが多い。

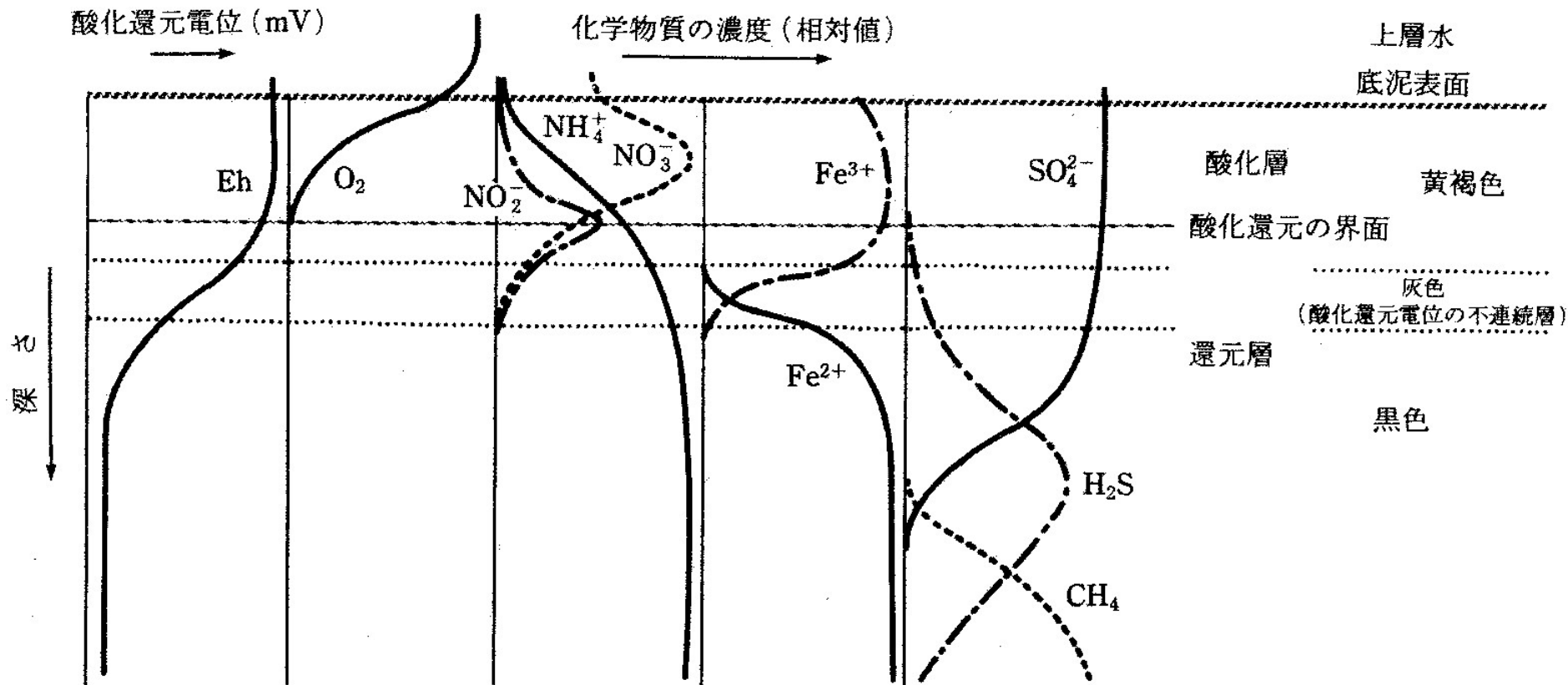
測定されたDO濃度分布と 酸素消費を定数とした計算結果



堆積物中におけるリン酸の動態

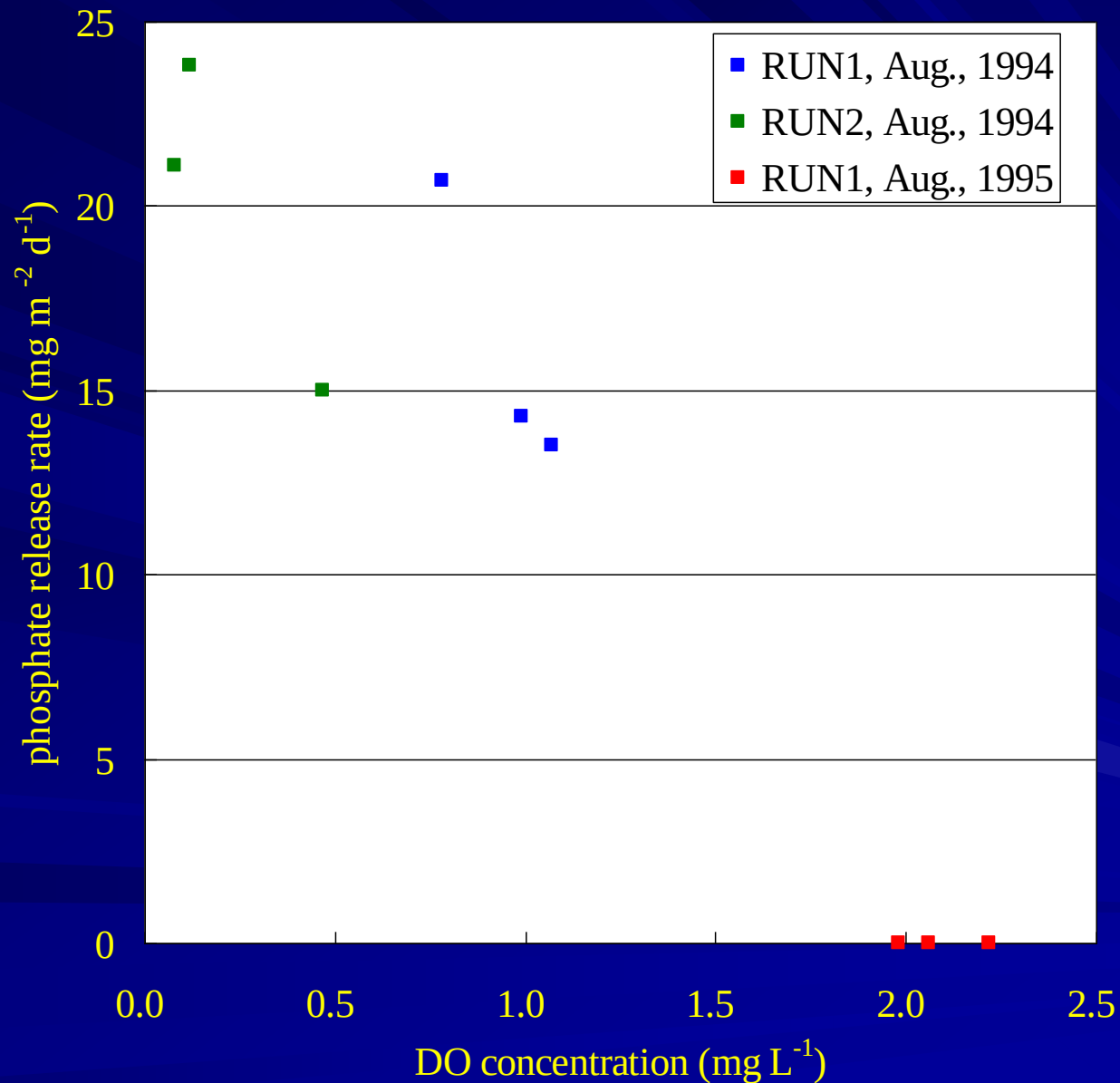


堆積物中における濃度分布 (左山・栗原、1988)



↑
Fe²⁺と同様な分布と
なることが多い

リン酸溶出速度とDO濃度の関係



水・堆積物界面での物質輸送に関わる過程

- 拡散の基本原理
- 拡散フラックス = 拡散係数 × 濃度勾配
- 境界層・粘性底層・濃度境界層の概念
- 拡散係数の場所への依存性
- 分子拡散係数の温度依存性
- 乱流拡散係数は鉛直位置の関数
- Tortuosityの概念

酸素の動態

- 水域における酸素の重要性
- 呼吸活性・他の物質の分布に与える影響
- 酸素消費の内訳
- 酸素消費パラメーターの与え方

リン酸の動態

- 水域におけるリン酸の重要性
- 鉄の影響
- 酸素の影響
- 他の酸化剤の影響

まとめ

- 水・堆積物界面における物質移動について、酸素・リン酸を例に説明した。
- 他の物質も同様の基本原理で検討可能。
- 基本原理の理解により、覆砂・浚渫等による改善効果の定量的評価が可能。