〈論 文〉

底質の酸素消費過程における濃度境界層の役割

中 村 由 行*

The Role of Diffusive Boundary Layer in Oxygen Consumption by Sediment

Yoshiyuki NAKAMURA*

* Dep. of Civil Eng., Kyushu Univ., 6-10-1, Hakozaki, Higashi-Ku, Fukuoka 812 Japan

Abstract

The effect of the diffusive boundary layer on the sediment oxygen demand (SOD) is investigated theoretically. The oxygen consumption in the sediment is modeled to consist of the bacterial and the chemical consumptions. Each reaction rate is formulated by the Michaelis-Menten and the first-order reaction kinetics of dissolved oxygen concentration, respectively. The effect of flow velocity is expressed in terms of a non-dimensional velocity, U_* . This model suggests that, at very low flow velocity ($U_* < 1$), the SOD is completely determined by the transport through the diffusive boundary layer and can simply be expressed as functions of the velocity, DO concentration in the bulk water and a friction coefficient. At higher velocity, the transport is so fast that the processes in the sediment become rate limiting. The velocity dependence of SOD through the boundary layer thickness agrees with observations by former researchers. Predicted profiles of DO concentration in the boundary layer and in the sediment reproduce the observed profiles using microelectrodes. The model also includes a dependence between the bulk DO concentration in the water and SOD. Effect of the vertical distribution of reactive organic carbon on the dependence is also discussed.

Key words: sediment oxygen demand, velocity, boundary layer, dissolved oxygen

1. 序 論

水・底質界面は様々な物質交換の場となっており、そこでの物質移動フラックスを把握することは、水質の管理や生態系の理解のために、重要である。特に、底質による酸素消費速度 (Sediment Oxygen Demand, 略して以後 SOD と呼ぶ) は溶存酸素の動態のみならずリンの溶出量にも関連している事が知られており^{1),2)}, その定量的な把握は非常に重要である。

SOD に関しては様々な研究の蓄積があるが、生物・化学的な観点からの研究が多く、物理的な影響に着目した研究としては、巻き上げの影響を論じたものがほとんどである。しかしながら、巻き上げがない条件下

においても、界面直上の流れが SOD の量を数倍から一桁以上も増加させることが広く知られている^{3),4)}。従って、流れと水・底質界面での物質移動フラックスの関係を把握することは極めて重要である。流れと物質移動の関係については、回転円板などの生物膜を対象とした論文が多く存在する^{5),6)}。しかしながら、自然水域における水・底質界面での物質移動を対象とした研究は少なく、解析的な研究としては Nakamura and Stefan^{7),8)}, 細井ら⁹⁾の研究例があるのみである。

Nakamura and Stefan^{7),8)}は、流速と SOD の関係を、乱流境界層の概念を水・底質界面に応用する事によって、説明している。流速の影響が現れる理由は、界面直上に濃度境界層が形成され、そこでの拡散輸送

* 九州大学工学部建設都市工学科 〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1

が律速段階となって全体の移動フラックスが規定されているためである。境界層における拡散速度と底質内の反応速度の大小関係によって、律速段階が拡散にあるか反応にあるかが決まるため、底泥内部の反応速度も定式化し、律速段階の推移が説明できるようなモデル化を行う必要がある。Nakamura and Stefan は底質内部の反応もモデル化し、境界層のモデルと結合して、SOD を流速および底泥の反応量の関数として表した。彼らは底質における反応速度を界面における溶存酸素濃度の関数であると仮定し、SOD を流速の関数形として表現することに成功している。

しかしながら、その仮定は、以下に詳しく述べるように、微生物反応が支配的かつ DO 濃度が十分に高い場合にのみ成り立つものであり、貧酸素化した水域では誤差が大きくなる。そこで、本研究では、より現実的に反応速度を底質の局所的な DO 濃度の関数として表し、その解を求める。さらに、DO 濃度と SOD の関係を理論的に調べ、有機物濃度の重要性について考察する。

濃度境界層は、従来ともすれば概念的なものであったが、最近、空間分解能の高い微小電極が開発され、界面近傍の濃度分布が測定可能になり、境界層の存在が直接検証できるようになった^{(10),(11)}。微小電極を用いれば界面での濃度勾配からフラックスを求めることができる。それにとどまらず、濃度の乱れ成分も測定することができ、より普遍的な、濃度分布則や乱流構造に立ち入った解析をも可能にするものとして期待されている。この点を踏まえ、本研究においては、界面近傍の濃度分布をも予測することができるモデルを開発する。本モデルのうち、濃度境界層における輸送速度

のモデルについては、溶存酸素のみならず、他の物質の移動フラックスの推定にも適用可能である⁽¹²⁾。

2. 物質移動速度のモデル化

界面近傍を底泥直上の濃度境界層の部分と、底泥内部の二つの部分に分けて考え、まずそれぞれについて溶存酸素濃度の分布やフラックスを支配する方程式を導く。次いで、界面における濃度とフラックスの連続性から、SOD の満たすべき関係式を求める。

2.1 境界層における物質輸送のモデル化

Nakamura and Stefan^{(7),(8)}は、乱流境界層理論を底面境界層に適用することにより、濃度境界層内の物質移動速度のモデル化を行っている。その結果は本研究でもそのまま用いるが、導出にあたっての仮定と式の誘導仮定は重要であるので、本章において簡単に述べる。彼らは以下のような仮定をおいて解析を行っている。

- 1) 定常状態である。
- 2) 底面は滑らかで平坦であり、固定床とする。底泥の巻き上げは考えない。
- 3) 流速や DO 濃度は鉛直方向にのみ変化する。
- 4) 境界層内での剪断力や DO フラックスは一定とする。

以上のように現象を単純化すれば、Prandtl, Taylor や von Karman による円管内乱流場における壁面での熱輸送の解析が応用できる。まず、Prandtl⁽¹³⁾の解析と同様に、Fig. 1 のように境界層を粘性底層 ($0 \leq y < \delta_l$) と乱流層 ($y \geq \delta_l$) の二層に分割し、壁面摩擦応力 τ と物質のフラックス J の相似性に着目してフラックスを定式化してみよう。

Fig. 1 Schematic distribution of dissolved oxygen concentration (a) and the flow velocity (b). The boundary layer is divided into a viscous sublayer and the turbulent layer as originally modeled by Prandtl (After Nakamura and Stefan, 1993).

流速 u と溶存酸素濃度 C の鉛直分布に関する方程式は以下のように与えられる。

$$\tau/\rho = (\nu + K_M) du/dy \quad (1)$$

$$J = -(D + K_y) dC/dy \quad (2)$$

ここで、 ρ は水の密度、 ν は動粘度、 D は分子拡散係数、 K_M 、 K_y はそれぞれ運動量と物質の乱流拡散係数、 y は鉛直軸で水底泥界面を原点にとり、鉛直上向きを正とする。また、 J の符号は y 軸の正の向きを正とする。境界条件は以下のように与えられる。

$$y = 0 \text{ で } u = 0, \quad C = C_w \quad (3a)$$

$$y = \infty \text{ で } u = u_\infty, \quad C = C_\infty \quad (3b)$$

ここで、シュミット数と乱流シュミット数を

$$Sc = \nu/D, \quad S_{ct} = K_M/K_y \quad (4)$$

と定義し、式(2)に代入すると、

$$\frac{J}{\nu} = - \left(\frac{1}{Sc} + \frac{K_M/\nu}{S_{ct}} \right) \frac{dC}{dy} \quad (5)$$

が得られる。粘性底層では乱流の作用は無視でき、分子拡散が輸送に寄与しているとする。一方、乱流域では乱流拡散が支配的であると仮定する。式(5)を二つの領域で別々に積分し、 $y = \delta_s$ で流速および濃度が連続であるという条件を用いる事により、水・底質界面における溶存酸素のフラックスを以下のように表すことができる（ただし、 J および τ は仮定4）により両層にわたって一定であると考えている。さらに、乱流シュミット数は1に等しいとおく。

$$J = - \frac{C_f/2}{1 + 5\sqrt{C_f/2}(S_c - 1)} u_\infty (C_\infty - C_w) \quad (6)$$

ここで、 $C_f (= 2\tau/\rho u_\infty^2)$ は底面抵抗係数である。

さらに、von Karman¹⁴⁾は、粘性底層と乱流層の間に緩和層を取り入れた三層モデルを用いて、式(6)を修正した式を提案している。それによると、 S_c 数の依存性が Prandtl の結果とは異なり、式(6)の分母における $(S_c - 1)$ を、 $(S_c - 1) + \ln(1 + 5S_c)/6$ で置き換えた形になっている。カルマンの修正式は、 S_c 数に相当する P_r 数が小さい熱伝導フラックスに対してはよい推定値を与えるが、 S_c 数が10よりも大きい物質の輸送に対しては誤差が大きくなる事が知られている¹⁵⁾。この原因は、粘性底層における乱れの効果を全く無視した事によるものである。式(5)において、水中での酸素分子の場合に $1/S_c$ は $1/500$ 程度であるから、乱流シュミット数が1に等しいものとするれば、 K_M/ν も $1/500$ の程度まで正しく推定する必要がある。この問題に関連して、Deissler¹⁶⁾は運動量と熱や物質の輸送に関する別の相似理論を提案し、壁面近傍の領域に対して以下のような経験式を導いている。

$$K_M/\nu = n^2 u_+ y_+ \{1 - \exp(-n^2 u_+ y_+)\} \text{ at } y_+ < 26 \quad (7)$$

ここで、 $n (= 0.124)$ は定数、 u_+ 、 y_+ は以下のように定義される無次元量である。

$$u_+ = u/u_*, \quad y_+ = y u_* / \nu \quad (8)$$

ここで、 $u_* (= \sqrt{\tau/\rho})$ は底面摩擦速度である。境界層における物質の輸送に関しては、底面のごく近傍の分布のみが重要であるから、式(7)を $y_+ = 0$ の廻りで展開し、筆頭項のみをとると、

$$K_M/\nu = (n y_+)^4 \quad (9)$$

となる。この式を式(5)に代入して y に関して積分し、変形すると、以下のような濃度分布およびフラックスを与える式が得られる。

$$\frac{C(y) - C_w}{C_\infty - C_w} = \frac{1}{2\pi} \left[\ln \left| \frac{y_+^2 + \sqrt{2} S_c^{-1/4} n^{-1} y_+ + S_c^{-1/2} n^{-2}}{y_+^2 - \sqrt{2} S_c^{-1/4} n^{-1} y_+ + S_c^{-1/2} n^{-2}} \right| + 2 \arctan \left(\frac{\sqrt{2} S_c^{-1/4} n^{-1} y_+}{S_c^{-1/2} n^{-2} - y_+^2} \right) \right] \quad (10)$$

$$J = -f(C_f, S_c) u_\infty (C_\infty - C_w) = -\frac{2}{\pi} n \sqrt{C_f} S_c^{-3/4} u_\infty (C_\infty - C_w) \quad (11)$$

式(11)は水理学的滑面における物質のフラックスを精度良く推定する式として知られており、本研究でもこの式を採用する。

2.2 底質内部のモデル化

底質内部において現象が水平方向に一樣であり生物による攪乱が無視できるものとするれば、底質の溶存酸素濃度の鉛直分布は、底質単位体積当りの酸素消費速度 R を用いて以下のように書ける。

$$D_s \frac{d^2 C}{dy^2} = R \quad (12)$$

ただし、 D_s は底質における見かけの拡散係数である。境界条件は、

$$y = 0 \text{ で } C = C_w \quad (13a)$$

$$y = -\delta_s \text{ で } C = 0, \quad dC/dy = 0 \quad (13b)$$

である。ただし、 δ_s は酸化層の厚さであり、底質に関連したパラメータによって条件(13b)を満たすように決められる。界面での下向き DO フラックスが式(11)で求めた $-J$ に等しいことから、これを SOD と定義すると、

$$D_s \frac{dC}{dy} \Big|_{y=0} = -J = \text{SOD} \quad (14)$$

が成り立つ。Bouldin¹⁷⁾は、 R が一定の場合について式(12)を解き、溶存酸素の濃度分布および界面でのフラックス SOD を以下のように求めた。

$$C(y) = \frac{R}{2D_s} (y + \delta_s)^2 \quad (15)$$

$$\text{SOD} = \sqrt{2D_s R C_w} \quad (16)$$

Table 1 Definition of the non-dimensional parameters used in the present model

$SOD_* = SOD / \sqrt{2D_s \mu C_{\infty}}$,	$U_* = f u_{\infty} \sqrt{2C_{\infty} / D_s \mu}$,	$K_{O_2*} = K_{O_2} / C_{\infty}$,	$k'_* = k' C_{\infty} / \mu$,
$C_* = C / C_{\infty}$,	$C_{W*} = C_W / C_{\infty}$,	$y_* = y / \sqrt{2D_s C_{\infty} / \mu}$,	$\delta_{s*} = \delta_s / \sqrt{2D_s C_{\infty} / \mu}$,
$\hat{SOD} = (f u_{\infty} / D_s \mu) SOD$,	$\hat{C}_{\infty} = (2f^2 u_{\infty}^2 / D_s \mu) C_{\infty}$,	$K\hat{o}_2 = (2f^2 u_{\infty}^2 / D_s \mu) K_{O_2}$,	$\hat{k}' = (D_s / 2f^2 u_{\infty}^2) k'$,
$\hat{y} = (f u_{\infty} / D_s) y$,	$\hat{\delta}_s = (f u_{\infty} / D_s) \delta_s$		

ここで、 δ_s は以下のように表される。

$$\delta_s = \sqrt{2D_s C_{\infty} / R} \quad (17)$$

従来より、底泥での酸素消費反応を好氣的バクテリアによる分解反応と、第一鉄等の還元物質との無機的な反応に分け、後者についてはホルマリンを添加した系で酸素消費速度を測定するなどの試みが行われてきている^{3), 18), 19)}。以上の点を踏まえ、Nakamura and Stefan^{7), 8)}は、 R を微生物の直接関与する反応と関与しない反応に大別し、それぞれ界面での溶存酸素濃度 C_W に関するモノ型および一次反応速度式で表現できるものと仮定し、次式で表した。

$$R = \mu C_W / (K_{O_2} + C_W) + k' C_W \quad (18)$$

ここで、 μ は最大酸素消費速度、 K_{O_2} は半飽和定数、 k' は化学反応速度定数であり、右辺第一項は微生物反応項、第二項は化学反応項を表す。式(18)を式(16)に代入し、式(11)と連立して C_W を消去することにより、SODが満たすべき関係式として次式のような三次方程式が導かれる。

$$2 \left(\frac{4k'_*}{U_*^3} - \frac{1}{U_*} \right) SOD_*^3 - \left[\frac{4\{k'_*(3+K_{O_2*})+1\}}{U_*^2} - (K_{O_2*}+1) \right] SOD_*^2 + \frac{2\{k'_*(3+2K_{O_2*})+2\}}{U_*} SOD_* - \{k'_*(1+K_{O_2*})+1\} = 0 \quad (19)$$

ここで、各変数は以下のように定義した無次元数であり、Table 1 にまとめて表示されている。

$$SOD_* = SOD / \sqrt{2D_s \mu C_{\infty}}, \quad U_* = f u_{\infty} \sqrt{2C_{\infty} / D_s \mu}, \quad K_{O_2*} = K_{O_2} / C_{\infty}, \quad k'_* = k' C_{\infty} / \mu \quad (20)$$

ここで、 f は式(11)によって定義された、 C_f と S_c 数を含む関数である。式(19)は、二つの無次元パラメータ K_{O_2*} 、 k'_* を介した、無次元流速と無次元酸素消費速度の関係を表している。

Nakamura and Stefan^{7), 8)}の解析の利点は、SODが満たすべき方程式が式(19)のように比較的簡単な形で表現でき、しかも、ある条件下では解析解が得られるため、生態系モデル等への組み込みが容易であるという点にある。しかしながら、底質における酸素消費速度 R が局所的な溶存酸素濃度 $C(y)$ ではなく、界面濃度 C_W の関数として定式化しているために、酸素消費量を過大評価する結果となる。従って、本研究では式(18)の利点は残しながらより厳密な取扱いをするために、式(18)における C_W をすべて局所的な値 $C(y)$ で置き換えて

解析を行う。基礎式(12)および境界条件(13a) (13b)は同じである。

式(20)で定義された無次元量を用いて基礎方程式および境界条件を書き直すと、

$$\frac{d^2 C_*}{dy_*^2} = \frac{2C_*}{K_{O_2*} + C_*} + 2k'_* C_* \quad (21)$$

および、

$$y_* = 0 \quad \text{で} \quad C_* = C_{W*} \quad (22a)$$

$$y_* = -\delta_{s*} \quad \text{で} \quad C_* = 0, \quad dC_*/dy_* = 0 \quad (22b)$$

となる。ただし、条件式(13b)における δ_s と同じく、 δ_{s*} は底質に関するパラメータによって決定される。

また、

$$C_* = C / C_{\infty}, \quad y_* = y / \sqrt{2D_s C_{\infty} / \mu} \quad (23)$$

$$C_{W*} = C_W / C_{\infty}, \quad \delta_{s*} = \delta_s / \sqrt{2D_s C_{\infty} / \mu}$$

Fig. 2 Calculation procedure to obtain SOD from Eq. (21)

であり、以上の無次元量は Table 1 にまとめて表示されている。界面における酸素フラックスを与える式(11)および(14)も同様に無次元表示すると、まとめて

$$\text{SOD}_* = \frac{1}{2} U_* (1 - C_{w*}) = \frac{1}{2} \frac{dC_*}{dy_*} \Big|_{y_*=0} \quad (24)$$

と表される。以上より、式(21)を境界条件(22)のもとで数値的に解き、式(24)の関係式を用いることにより、底質の酸素消費速度を流速の関数として表すことができる。

3. 結果と考察

3.1 SOD と流速との関係

式(21)は、Runge-Kutta 法などにより、数値的に容易に解いて、DO 濃度を求める事ができる。以下、特に断らない限り、DO 濃度は底質内部の濃度を表すものとする。計算スキームを Fig. 2 に示す。計算に当たっては、パラメータ K_{O_2*} , k'_* , U_* の値を固定し、最初に、界面での濃度 C_{w*} の値を仮定する。界面での濃度勾配は式(24)で求められるので、基礎式から濃度 $C_*(y_*)$ を順次 y_* の負の向きに向かって、濃度勾配が十分小さい値をとるまで、計算する。一般に、そのときの濃度は 0 からずれているので、仮定した界面濃度を修正し、境界条件 (22b) が十分な精度で満たされるまで計算を繰り返す。計算が収束した後、式(24)を用いて界面でのフラックス SOD_* を求める。

以上、一般的な解の計算法を示したが、半飽和定数の値によっては、濃度分布および SOD に対して解析的に解が得られる場合がある。まず、 $K_{O_2*} \ll 1$ ($K_{O_2} \ll C_{\infty}$) の場合に式(21)の解 $C_*(y_*)$ および SOD_* は以下のように与えられる。

$$C_*(y_*) = \frac{2}{k'_*} \sinh^2 \left\{ \sqrt{\frac{k'_*}{2}} (y_* + \delta_{s*}) \right\} \quad (25)$$

$$\text{SOD}_* = \frac{(k'_*/2 + 1) U_*}{k'_* + 1 + \sqrt{(k'_*/2 + 1) U_*^2 + 1}} \quad (26)$$

ここで、

$$\delta_{s*} = \sqrt{\frac{2}{k'_*}} \ln \left\{ \sqrt{k'_* C_{w*}/2} + \sqrt{k'_* C_{w*}/2 + 1} \right\} \quad (27)$$

$$C_{w*} = \frac{-1 + \sqrt{(k'_*/2 + 1) U_*^2 + 1}}{k'_* + 1 + \sqrt{(k'_*/2 + 1) U_*^2 + 1}} \quad (28)$$

Zobell²⁰⁾によれば K_{O_2} は $0.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度であるから、底層水がかなり貧酸素化しない限り、 $K_{O_2*} \approx 0$ であり、式(25), (26)は精度の良い近似解を与える。解(26)を同じ条件での Nakamura and Stefan^{7),8)}の解

$$\text{SOD}_* = \frac{(k'_* + 1) U_*}{2k'_* + 1 + \sqrt{(k'_* + 1) U_*^2 + 1}} \quad (29)$$

と比較すると、 k'_* の係数がすべて半分となっている事に気づく。これは、彼らの解析が反応速度をすべて界

Fig. 3 Non-dimensional, sediment oxygen demand (SOD) as function of non-dimensional velocity and first-order reaction rate constant k'_* : (a) $K_{O_2*} = 0$; (b) $K_{O_2*} = 1$ (Defined in Eq. (20))

面濃度の関数として表現したためである。

また、極度に貧酸素化した場合、つまり、 $K_{O_2} \gg C_w$ ($K_{O_2*} \gg 1$) の場合にも解析解が存在し、以下のように解が与えられる。

$$C_*(y_*) = \frac{U_*}{\sqrt{2(1/K_{O_2*} + k'_*)} + U_*} \exp \left\{ \sqrt{2(1/K_{O_2*} + k'_*)} y_* \right\} \quad (30)$$

$$\text{SOD}_* = \frac{U_*/2}{1 + U_*/\sqrt{2(1/K_{O_2*} + k'_*)}} \quad (31)$$

式(31)は、極度に貧酸素化した場合の近似解と見なせる。

以上の式で、 k'_* は化学反応による酸素消費量と微生物反応によるそれとの比を意味する無次元量であり、底質によってかなり異なる値をとるものと考えられる。そこで、 $K_{O_2*} = 0$ および $K_{O_2*} = 1$ の場合について、 k'_* の値を様々に変えて基礎式(21)を解いた結果をプロットしたのが Fig. 3 である。 $k'_* \rightarrow \infty$ の極限においては、酸素消費のポテンシャルが高いため、常に境界層内の拡散が律速段階となる。 k'_* が有限の場合にも、

流速が小さい極限では、 $SOD_* \equiv (1/2) U_*$ となる。この直線近似式は、 $K_{O_2*} = 0$ (Fig. 2a) の場合には、 $U_* < 1$ において誤差20%以内で成立する。

一方、流速が大きい極限では SOD_* は流速の値によらない一定値に漸近し、底泥内の反応が律速となることがわかる。 $K_{O_2*} = 0$ かつ $k'_* = 0$ の場合 (Fig. 3a) を例にとると、 $U_* = 5$ における SOD_* の値は飽和値 ($U_* \rightarrow \infty$ における SOD_* の極限值) の82%であり、それ以上流速を増加させても酸素消費速度はほとんど変化しない。

Fig. 3 には、Nakamura and Stefan^{7),8)} による近似解 (式(19)を解いた解) も同様に細線で示されている。 $K_{O_2*} = 0$ かつ $k'_* = 0$ の場合には底質における反応は酸素濃度の0次反応となるため、両者の解は全く一致する。 k'_* が有限の値をもつ場合においても、流速が小さい場合には彼らの近似解の妥当性が示される。例えば Fig. 3a) においては、 $U_* < 2$ の場合の誤差は数パーセ

Fig. 4 Non-dimensional, sediment oxygen demand (SOD) as function of non-dimensional velocity and half saturation constant K_{O_2*} : (a) $k'_* = 0$; (b) $k'_* = 1$

ントに過ぎない。しかしながら、流速の増加と共に誤差は無視できなくなる。

次に、 k'_* の値を0および1に固定し、 K_{O_2*} の値を変えて基礎式(2)を解いた結果をプロットしたのが Fig. 4a)b) である。図には、Nakamura and Stefan の解が同様に細線で示されている。図には示されていないが、 $K_{O_2*} > 1$ の場合には解(31)がかなりよい近似解として採用できる。

式(2)の解および式(10)から、水・底質界面近傍における DO 濃度分布が計算できる。一例として $K_{O_2*} = 0$ かつ $k'_* = 0$ の場合の結果を Fig. 5 に示す。流速が大きくなるにつれ、好気層の深さは $\sqrt{2 D_s C_{\infty} / \mu}$ に、界面における DO 濃度 C_w はバルクの濃度 C_{∞} にそれぞれ漸近する。 K_{O_2*} や k'_* が共に0以外の値をとる場合においても、流速が大きくなると共に濃度境界層の厚さは減少し、逆に界面における DO 濃度と底泥における好気層の深さは増加するという傾向は同じである。

近年、空間的に非常に高い分解能を持つ微小電極が開発され、界面近傍における DO 濃度分布が精力的に測定されている。Jørgensen and Des Marais¹⁰⁾ は、採取した底質の一部を水槽に設置し、流速を数段階に変えて境界層付近の DO 濃度の測定を行っている。その結果、流速の増加と共に濃度境界層の厚さが減少している様子が直接捉えられている。これに対して、Jahnke ら¹¹⁾ はカリフォルニア沖の深海底で微小電極を用いた濃度分布の現場測定を行っているが、彼らの結果には界面直上に濃度境界層がほとんど現れていない。

Fig. 5 Vertical distribution of dissolved oxygen concentration as function of non-dimensional velocity: $K_{O_2*} = 0$ and $k'_* = 0$

そこで、この違いの原因を考えよう。Jahnke らの測定値のうち典型的な値を選ぶと、 $SOD \sim 0.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{y}^{-1}$, $C_{\infty} \sim 100 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\delta_s \sim 1 \text{ mm}$ である。簡単のため、酸素消費速度 R は DO 濃度の 0 次反応とすると、 $R = SOD / \delta_s = 4.4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ となり、この値から U_* を推定すると、流速 $u = 2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $C_f = 10^{-2}$ の時に $U_* = 6.8$ が得られる。Fig. 3a) に関して議論したように、 $U_* > 5$ においては、 SOD_* はほぼ一定と見なせる。 k'_* が 0 以外の値を持つ場合 (Fig. 3b)) においても同様の事がいえる。従って、 $u = 2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ の流速はすでに SOD が一定となる領域とみなせる。つまり、Jahnke らの測定した海域はかなり貧栄養であり、わずかな流れでもあれば拡散律速ではなく、反応律速となる事を示している。一方、Jorgensen らの採取したデンマーク沖の底質は酸素消費活性が高く、かなり高流速側まで拡散律速となっている事が分かる。

以上から、富栄養化した水域の、有機物濃度や酸素消費活性が高い底質ほど、水・底質界面直上における

Fig. 6 Comparison of observed and calculated results of SOD as a function of velocity. Open circles denote measurements by Boynton et al. (1980) using an *in situ* chamber at (a) sand and (b) sandy-mud sediments. Estimated values of $(2D_s \mu C_{\infty})^{1/2}$ and $(2f^2 C_{\infty} / D_s \mu)^{1/2}$ are (a) $9.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ and $0.27 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, (b) $9.0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ and $0.25 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (7.5 and 0.35 for broken curve) (After Nakamura and Stefan, 1993)

拡散輸送が律速段階となっている可能性が高いことが分かる。このような底質において、ごく薄い酸化層の下に活性の高い還元層がしばしば観察されるのも、この事の反映である。

Boynton ら⁴⁾は複数の水域について現場に円筒形水槽を設置し、水槽内の流速を人為的に変化させて SOD を測定している。Fig. 6 は、本モデルによる計算結果と、Boynton らの現場実験とを比較したものである。ただし、Fig. 6b) において、 $u = 20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ のケースでは底質の巻き上げが観測されているため、このデータを含めた場合と除いた場合のそれぞれについて計算を行った。モデル中のパラメータ値のいくつかは不明であるので、実験に合うように値を決めた (Fig. 6 の説明参照)。従って、厳密にはモデルの検証はできていないが、モデルは実験結果をよく説明しているように思われる。

3.2 底面粗度の影響

Jörgensen and Des Marais¹⁰⁾は、微小電極を界面近傍の DO 濃度の測定に用い、流速条件を数段階に変えて計測を行っている。彼らの実験は水理学的粗面で行われているので、モデルとの比較のためには、底面粗度の影響を見積もる必要がある。粗度高さ e が物質の輸送に及ぼす影響に関しては、例えば、Dawson and Trass²¹⁾の実験的研究がある。彼らによれば、 e_+ (=

Fig. 7 Calculated and observed vertical distributions of dissolved oxygen concentrations. Open circles denote measurements by Jörgensen and Des Marais (1990) in a laboratory flume with a hydrodynamically rough interface. The theoretical line is for a smooth wall and obtained by the theory.

eu_*/ν が10程度で物質移動係数が最大になり、そのときの物質移動係数と滑面に対する物質移動係数の比 α は2~4の値をとる。Jørgensen らの測定値を再現できるように α の値を求めると、 $\alpha=2.8$ の場合に、鉛直のDO濃度分布をよく説明できることがわかった。その結果を、Fig. 7 に示す。以上から、粗面の場合には、式(11)および(20)において、 f のかわりに

$$f_{rough} = \alpha f \quad (32)$$

とおけばよいことがわかる。

3.3 SOD と DO 濃度との関係

以上の解析はDO濃度を固定して流速を変化させたときのSODの変化を求めたものである。本節では、流速を固定して、DO濃度とSODの関係を調べてみる。その解析を行うにあたって、無次元量を以下のように定義し直す。

$$\begin{aligned} \hat{SOD} &= (fu_\infty/D_s\mu) SOD, \quad \hat{C}_\infty = (2f^2u_\infty^2/D_s\mu) C_\infty \\ K\hat{o}_2 &= (2f^2u_\infty^2/D_s\mu) K o_2, \quad \hat{k}' = (D_s/2f^2u_\infty^2) k' \\ \hat{y} &= (fu_\infty/D_s) y, \quad \hat{\delta}_s = (fu_\infty/D_s) \delta_s \end{aligned} \quad (33)$$

このように変数を定義すると、濃度分布を与える微分方程式は、基礎式(2)において、記号*をすべて新しい $\hat{\cdot}$ に変える変換を行うだけで得られる。一般的な数値解の求め方は、前節で述べた方法と同様である。半飽和定数が二つの極限値を持つときの近似解は、 $K\hat{o}_2 \ll 1$ のとき、

$$\hat{SOD} = \frac{(\hat{k}' \hat{C}_\infty/2 + 1) \hat{C}_\infty}{\hat{k}' \hat{C}_\infty + 1 + \sqrt{(\hat{k}' \hat{C}_\infty/2 + 1) \hat{C}_\infty + 1}} \quad (34)$$

となり、また、 $K\hat{o}_2 \gg 1$ の場合には、

$$\hat{SOD} = \frac{\hat{C}_\infty/2}{1 + 1/\sqrt{2\hat{k}'}} \quad (35)$$

が成り立つ。

Fig. 8 は、 $\hat{k}' = 0$ の場合について、溶存酸素濃度とSODの関係をプロットしたものである。無次元半飽和定数の値の変化に対する感度は鈍く、式(34)がよい近似式として使えることが分かる。Fig. 8a)には、湖沼における測定値の代表として、Polak and Haffner¹⁸⁾がオンタリオ湖において測定した値を本モデルによる計算結果と比較してある。また、Fig. 8b)には、河川における測定値の代表例として、Edwards and Rolley²²⁾による測定値を比較してある。いずれの場合も、パラメータの値は計算結果が実験値に合うように選んでおり (Fig. 8の説明参照)、厳密なモデルの検証にはいたっていないが、モデルは実験値の傾向をよく説明していることがわかる。

本モデルによれば、流速を一定にしてバルクのDO濃度を増加させると、SODの値は際限なく増加する。この関係は、DO濃度を一定にして流速を変化させた場合とは異なる特徴である。これは底質内部において電子供与体である有機物が深さ方向に一様に存在すると仮定していたためである。従って、拡散による酸素の供給が増えれば (底質単位体積当たりの消費量は一定であるが) 酸化層の体積が増加するために、SODの値は際限なく増加する。この事は、有機物の沈降フラックスの多い底質では正しいであろうが、有機物の少ない底質では当てはまらない可能性がある。

既往の研究において、DO濃度とSODの関係には二つの相反した測定結果が報告されている。一方は、Polak and Haffner¹⁸⁾のように、DO濃度が増加するとSODが増加し続けるという測定結果である。他方は、Belanger³⁾が見いだしたように、あるDO濃度以上ではSODがほぼ一定で変化しなくなるという結果であ

Fig. 8 Calculated and measured SOD as function of DO concentration; data from (a) Polak and Haffner (1978) and (b) Edwards and Rolley (1965). Estimated values of $2f^2u_\infty^2/D_s\mu$ and $2fu_\infty$ are (a) $0.50\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1}$ and $1.0\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$, (b) $0.7\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1}$ and $1.9\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$

Fig. 9 Schematic distributions of reactive organic carbon and dissolved oxygen concentrations when aerobic zone is shallower than the carbon-rich layer i) and aerobic zone is thicker than the layer ii)

る。上述の解析結果は、前者の傾向を再現する。後者の挙動をとる理由として、酸素消費反応がもしミハエリスーメンテン型の微生物反応速度式で表されるとすれば、DO濃度が小さい場合には半飽和値の影響範囲に入るからであるという説明がなされている。しかしながら、測定値から得られた見かけの半飽和定数は、しばしばZobell²⁰⁾の値に比較して大きすぎる値となる¹⁹⁾。そこで、この点に関してごく概念的な説明を試みよう。

現実には底質における有機物濃度は深さと共にめまやかに減少するものと考えられるが、ここではFig. 9のように、深さ δ_0 まで有機物が豊富にあり、それ以深では有機物がないものとしよう。簡単のため、酸化層内では単位体積当りの酸素消費速度 R がDO濃度に関する0次反応であり、一定値をとるものとする。Fig. 9の右図において、酸化層の厚さ δ_s が δ_0 よりも薄いi)の場合にはBouldin¹⁷⁾の解析結果がそのまま使え、SODは式(16)であたえられる。酸化層が相対的に厚いii)の場合には、境界条件は

$$y = -\delta_0 \text{ で } dC/dy = 0 \quad (36)$$

と書き換えられねばならない。そのときの解は、

$$C(y) - C_w = (R/D_s)(y^2/2 + \delta_0 y), \quad 0 \geq y \geq -\delta_0 \quad (37)$$

で与えられ、SODは $R\delta_0$ に等しくなる。以上の結果をSODと界面での濃度 C_w との関係で表したのがFig. 10である。DO濃度が小さい領域ではSODはDO濃度の1/2乗に比例して増加するが、臨界濃度を超えると一定値 $R\delta_0$ をとる。半飽和定数を定義する場合と同様に、SODの最大値の半分の値をとるときのDO濃度を K_s と定義すると、 K_s は

$$K_s = R\delta_0^2 / (8D_s) \quad (38)$$

で与えられる。この値は、微生物反応による半飽和定

Fig. 10 Relation between SOD and DO concentration when the aerobic layer is thicker than a layer rich in organic matter

数 K_{O_2} とは無関係であることに注意すべきである。

Belanger³⁾は、DO濃度とSODの関係について、Fig. 10と同様な実験結果を得ている。同図のような関係が成り立つためには、化学反応量が生物反応量に比較して無視できる範囲でなければならない。Belanger³⁾は、彼が用いた底質では化学的な酸素消費量はかなり少ない事を示している。従って、ここで述べた議論は妥当性を持つものと考えられる。

4. 結 論

底質の酸素消費速度は水・底泥界面直上の流れによって影響を受け、流れが少しでもあればその値が急増することが従来より知られている。これは、界面直上に濃度境界層が形成され、そこでの拡散輸送が酸素消費速度を支配しているためと考えられる。以上の点を考慮して、境界層に対して、乱流境界層の輸送理論を適用することにより、流れの影響をモデル化した。

底質内部の酸素消費反応は微生物反応および化学反応の和としてモデル化され、それぞれの速度式は局所的な溶存酸素濃度の関数として表現した。両者のモデルを結合することにより、底質の酸素消費速度に及ぼす流れの影響を理論的に説明した。本理論による消費速度および濃度分布の計算結果は文献値の傾向をよく説明し、理論の妥当性が示された。さらに、酸素消費速度に対する溶存酸素濃度依存性についても検討し、底質における有機物濃度の分布が濃度依存性を変化させることを簡単なモデルに基づいて説明した。

謝 辞

本研究の一部は、第一著者がミネソタ大学セントアンソニーフォールズ水理学研究所に文部省在外研究員として滞在中に行われたものである。本研究のきっかけは Heinz G. Stefan 教授との議論を通じてうまれたものである。ここに記して、深甚なる謝意を表わす。

(原稿受付 1993年6月3日)

(原稿受理 1993年9月9日)

参 考 文 献

- 1) Ishikawa, M. and Nishimura, H. (1989) Mathematical model of phosphate release from sediments considering the effect of dissolved oxygen in overlying water, *Water Research*, **23**, 351-359.
- 2) 細見正明 (1993) 底質からの窒素及びリンの溶出とその制御, 水環境学会誌, **16**, 91-95.
- 3) Belanger, T.V. (1981) Benthic oxygen demand in Lake Apopka, Florida, *Water Research*, **15**, 267-274.
- 4) Boynton, W.R., Kemp, W.M., Osborne, C.G., Kaumeyer, K.R. and Jenkins, M.C. (1981) Influence of water circulation rate on *in situ* measurements of benthic community respiration, *Marine Biology*, **65**, 185-190.
- 5) La Motta, E.J. (1976) External mass transfer in a biological reactor, *Biochemistry and Bioengineering*, **18**, 1359-1370.
- 6) Watanabe, Y. and Ishiguro, M. (1978) Denitrification kinetics in a submerged rotating biological disk unit. *Progress in Water Technology*, **10**, 187-195.
- 7) Nakamura, Y. and Stefan, H.G. (1992) Sediment oxygen demand in lakes: Dependence on near-bottom flow velocities, Project Report No. 335, St. Anthony Falls Hydraulic Lab., University of Minnesota.
- 8) Nakamura, Y. and Stefan, H.G. (1993) Effect of flow velocity on sediment oxygen demand: Theory, submitted to *Journal of Environmental Engineering*, ASCE.
- 9) 細井由彦, 村上仁士, 上月康則 (1992) 底泥による酸素消費に関する研究, 土木学会論文集 No. 456/II-21, 83-92.
- 10) Jorgensen, B.B. and Des Marais, D.J. (1990) Diffusive boundary layer of sediments: Oxygen microgradients over a microbial mat, *Limnology and Oceanography*, **35**, 343-355.
- 11) Jahnke, R.A., Reimers, C.E. and Craven, D.B. (1990) Intensification of recycling of organic matter at the sea floor near ocean margins, *Nature*, No. 348, 50-54.
- 12) Nakamura, Y. (1993) Effect of flow velocity on phosphate release from sediment, submitted to the 17th IAWQ Biennial International Conference.
- 13) Prandtl, L. (1910) Eine Beziehung zwischen Wärmeaustausch und Strömungswiderstand der Flüssigkeiten, *Physikalische Zeitschrift*, **11**, 1072-1078.
- 14) von Karman, T. (1939) The analogy between fluid friction and heat transfer, *Transactions of ASME*, **61**, 705-710.
- 15) 甲藤好男 (1964) 伝熱概論, 養賢堂.
- 16) Deissler, R.G. (1955) Analysis of heat transfer, mass transfer, and friction in smooth tubes at high Prandtl and Schmidt numbers, NACA Report, No. 1210, 69-82.
- 17) Bouldin, D.R. (1968) Methods for describing the diffusion of oxygen and other mobile constituents across the mud-water interface, *Journal of Ecology*, **56**, 77-87.
- 18) Polak, J. and Haffner, G.D. (1978) Oxygen depletion of Hamilton Harbour, *Water Research*, **12**, 205-215.
- 19) Walker, R.R. and Snodgrass, W.J. (1986) Model for sediment oxygen demand in lakes, *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, **112**, 25-43.
- 20) Zobell, C.E. (1943) Bacterial utilization of low concentration of organic matter, *Journal of Bacteriology*, **45**, 555-564.
- 21) Dawson, D.A. and Trass, O. (1972) Mass transfer at rough surfaces, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **15**, 1317-1336.
- 22) Edwards, R.W. and Rolley, H.L.J. (1965) Oxygen consumption of river muds, *Journal of Ecology*, **53**, 1-19.
- 23) Ellis, C.R. and Stefan, H.G. (1989) Oxygen demand in ice covered lakes as it pertains to winter aeration, *Water Resources Bulletin*, **6**, 1169-1176.
- 24) Mathias, J.A. and Barica, J. (1980) Factors controlling oxygen depletion in ice-covered lakes, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **37**, 185-194.