

底質予測モデルで考慮する化学反応式について

底質予測モデルで考慮する化学反応式を資表 1-1 に、考慮する過程を資表 1-2 に示す。

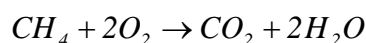
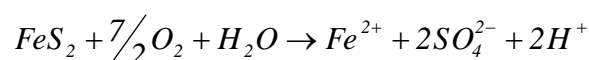
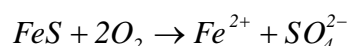
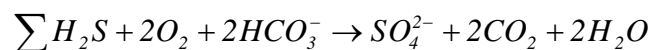
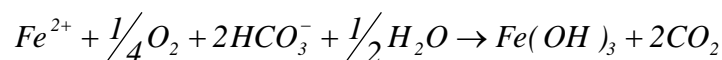
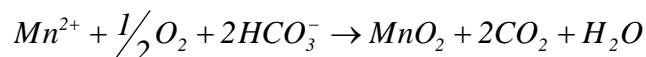
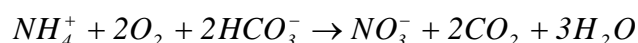
資表 1-1(1) 底質予測サブモデルで考慮する化学反応式(有機物の分解・無機化)

<p>1) 酸素還元</p> $(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4) + xO_2 + yH^+ \rightarrow xCO_2 + yNH_4^{2+} + HPO_4^{2-} + 2H^+ + xH_2O$
<p>2) 硝酸還元</p> $(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4) + \frac{4}{5}xNO_3^- + (\frac{4}{5}x + y)H^+ \rightarrow xCO_2 + (y + \frac{2}{5}m \cdot x)NH_4^+ + \frac{2}{5}m \cdot xN_2 + HPO_4^{2-} + \frac{7}{5}xH_2O$ <p style="text-align: right; margin-right: 50px;"><i>m</i>=biochemical parameter, 0 <i>m</i> 1</p>
<p>3) マンガン()還元</p> $(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4) + 2xMnO_2 + (4x + y)H^+ \rightarrow xCO_2 + 2xMn^{2+} + yNH_4^+ + HPO_4^{2-} + 2H^+ + 3xH_2O$
<p>4) 鉄()還元</p> $(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4) + 4xFe(OH)_3 + (8x + y)H^+ \rightarrow xCO_2 + 4xFe^{2+} + yNH_4^+ + HPO_4^{2-} + 2H^+ + 11xH_2O$
<p>5) 硫酸還元</p> $(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4) + \frac{1}{2}xSO_4^{2-} + (\frac{1}{2}x + y)H^+ \rightarrow xCO_2 + \frac{1}{2}xH_2S + yNH_4^+ + HPO_4^{2-} + H^+ + xH_2O$
<p>6) メタン発酵</p> $(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4) + yH^+ \rightarrow \frac{1}{2}xCO_2 + \frac{1}{2}xCH_4 + yNH_4^+ + HPO_4^{2-} + 2H^+$

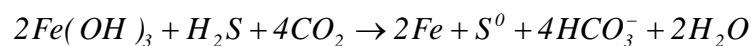
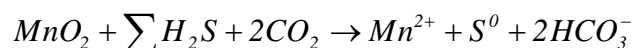
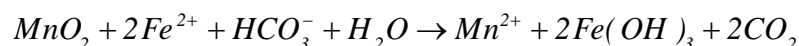
ここで x/y は有機物の C/N 比を表す

資表 1-1(2) 底質予測サブモデルで考慮する化学反応式(2次反応)

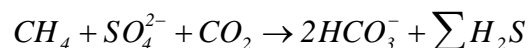
1) 酸素による還元物質の酸化



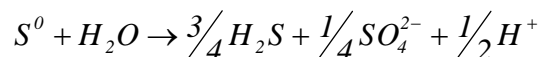
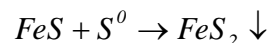
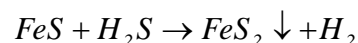
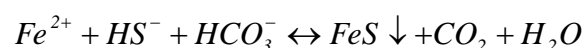
2) マンガン・鉄酸化物による還元物質の酸化



3) 硫酸イオンによる還元物質の酸化



4) 沈殿作用



出典：1) J.W.M.Wijsman, P.M.J.Herman, J.J.Middelburg and K.Soetaert (2002): A model for Early Diagenetic Processes in Sediments of the Continental Shelf of the Black Sea, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Vol.54, pp.403-421.

2) NERI Technical Report(2004): A model set-up for an oxygen and nutrient flux model for Aarhus Bay(Denmark), No.483, pp.1-67

資表 1-2 底質予測サブモデルで考慮する過程

コンパートメント	+	-	±
有機態炭素(BTOC)	水中からの沈降	分解・無機化 堆積	
有機態窒素(BTON)	水中からの沈降	分解・無機化 堆積	
有機態リン(BTOP)	水中からの沈降	分解・無機化 堆積	
アンモニア態窒素(BNH ₄ -N)	有機物の無機化 硝酸還元	硝化	分子拡散 吸脱着
硝酸態窒素(BNO _x -N)	硝化	硝酸還元 脱窒	分子拡散
リン酸態リン(BPO ₄ -P)	有機物の無機化		吸脱着
溶存酸素(BDO)		有機物の無機化 硝化 還元物質の酸化 (Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , H ₂ S, CH ₄ , FeS, FeS ₂)	分子拡散
硫酸イオン(SO ₄ ²⁻)	O ₂ による H ₂ S の酸化 O ₂ による FeS の酸化 S ⁰ の水和反応	有機物の無機化 SO ₄ ²⁻ による CH ₄ の酸化	分子拡散
マンガン()イオン(Mn ²⁺)	有機物の無機化 Fe ²⁺ による MnO ₂ の還元 H ₂ S による MnO ₂ の還元	O ₂ による Mn ²⁺ の酸化	分子拡散
鉄()イオン(Fe ²⁺)	有機物の無機化 H ₂ S による Fe(OH) ₃ の還元 O ₂ による FeS の酸化 O ₂ による FeS ₂ の酸化	O ₂ による Fe ²⁺ の酸化 Fe ²⁺ による MnO ₂ の還元	分子拡散 HS ⁻ と Fe ²⁺ の沈殿作用
二酸化マンガ(MnO ₂)	O ₂ による Mn ²⁺ の酸化 水中からの沈降	有機物の無機化 Fe ²⁺ による MnO ₂ の還元 H ₂ S による MnO ₂ の還元	
水酸化鉄 (Fe(OH) ₃)	O ₂ による Fe ²⁺ の酸化 Fe ²⁺ による MnO ₂ の還元 水中からの沈降	有機物の無機化 H ₂ S による Fe(OH) ₃ の還元	
硫化鉄(FeS)	水中からの沈降	O ₂ による FeS の酸化 FeS と H ₂ S の沈殿作用 FeS と S ⁰ の沈殿作用	HS ⁻ と Fe ²⁺ の沈殿作用
黄鉄鉱(FeS ₂)	FeS と H ₂ S の沈殿作用 FeS と S ⁰ の沈殿作用 水中からの沈降	O ₂ による FeS ₂ の酸化	
元素状硫黄(S ⁰)	H ₂ S による MnO ₂ の還元 H ₂ S による Fe(OH) ₃ の還元 水中からの沈降	FeS と S ⁰ の沈殿作用 S ⁰ の水和反応	
硫化水素(H ₂ S)*	有機物の無機化 SO ₄ ²⁻ による CH ₄ の酸化 S ⁰ の水和反応	O ₂ による H ₂ S の酸化 H ₂ S による MnO ₂ の還元 H ₂ S による Fe(OH) ₃ の還元 FeS と H ₂ S の沈殿作用	分子拡散 HS ⁻ と Fe ²⁺ の沈殿作用
吸着態アンモニア態窒素 (DNH ₄ -N)		**	吸脱着
吸着態無機リン(DPO ₄ -P)		**	吸脱着

*硫化水素は、硫化水素(H₂S)と硫化水素イオン(HS⁻)の合計値(ΣH₂S)として算出され、pH と酸解離定数によってそれぞれの存在比が決定される

**吸着態の栄養塩類に対する生物作用に関しては、知見が乏しいため考慮していない

1) 底泥中の総有機物(mg/g-dry) (BTOC、BTON、BTOP)

$$\frac{d(BTOM_i)}{dt} = -(\text{酸素還元}_i + \text{硝酸還元}_i + \text{マンガン還元}_i + \text{鉄還元}_i + \text{硫酸還元}_i + \text{メタン発酵}_i) + (\text{沈降}_i) - (\text{堆積}_i) \pm (\text{底生生物による増減}) \quad (i=1\sim 3) \quad (1.1)$$

ここで、BTOM は全有機態炭素、窒素、リンの総称である。

本モデルでは、有機物を分解速度の異なる3つの分画 ($i=1$ 易分解性、 $i=2$ 難分解性、 $i=3$ 不活性物質) に区分している。また有機態の炭素・窒素・リンの分解速度は個々に与えており、マンガン・鉄・硫黄、溶存酸素の循環は炭素の循環と共役させて解析を行っている。

全無機化量は以下のように定式化される。

$$(\text{全無機化量}) = \sum_{i=1}^3 R_{min} M_i \times \exp(\alpha \cdot \text{temp}) \times TOM_i \quad (1.2)$$

ここで $R_{min} M_i$ は分解速度定数 ($i=1\sim 3$)、 α は温度係数、 temp は泥温である。

また分解速度定数 R_i は好気過程 (EA=BDO) と嫌気過程 (EA=BNO_x-N, MnO₂, Fe(OH)₃, SO₄²⁻) において区別され、下式のように表される (E.KriStnensen *et al.*(2001), Pereira *et al.*(1994), T.Asaeda *et al.*(2002))

$$\begin{aligned} R_{o_i} &= R_i, \quad R_{a_i} = R_i \quad (i=1: \text{易分解性物質}) \\ R_{o_i} &= R_i, \quad R_{a_i} = \frac{1}{3} \times R_i \quad (i=2,3: \text{難分解性および不活性物質}) \end{aligned} \quad (1.3)$$

ここで R_{o_i} は好気過程 (EA=BDO) での分解速度定数、 R_{a_i} は嫌気過程 (EA=BNO_x-N, MnO₂, Fe(OH)₃, SO₄²⁻) での分解速度定数である。

上記の全無機化量に対して各還元過程が占める割合は、無機化に利用される電子受容体の濃度に応じて決定される。本モデルでは、この現象を以下に示す制限関数と抑制関数により表現する (J.W.M.Wijsman *et al.*(2002))。

制限関数

$$\text{Limit} = \frac{[EA]}{[EA] + K_m} \quad \text{EA: 電子受容体 (BDO, NO}_x\text{-N, MnO}_2\text{, Fe(OH)}_3\text{, SO}_4^{2-}\text{), } K_m\text{: 半飽和定数 (1.4)}$$

抑制関数

$$\text{Inhib} = \left(1 - \frac{[IN]}{[IN] + K_m} \right) \quad \text{IN: 優先的に無機化に利用される電子受容体, } K_m\text{: 半飽和定数 (1.5)}$$

たとえば、全無機化量に対するマンガン還元量を算出する場合、MnO₂ 濃度が制限関数として設定され、MnO₂ よりも優先的に無機化に使用される溶存酸素濃度 (BDO) および硝酸態窒素濃度 (NO_x-N) が抑制関数として設定される。そして制限関数と抑制関数を掛け合せたものに全無機化量に乗じたものがマンガン還元量となる。(式 1.6)

$$\begin{aligned} \text{マンガンの還元} = & \left(\text{全無機化量} \right) \times \frac{MnO_2}{MnO_2 + Km_{MnO_2}} \times \left(1 - \frac{BDO}{BDO + Kin_{O_2}} \right) \\ & \times \left(1 - \frac{BNO_X - N}{BNO_X - N + Kin_{NO_3}} \right) \times \left(\frac{1}{\sum (\text{各還元過程の割合})} \right) \end{aligned} \dots\dots\dots(1.6)$$

$$\begin{aligned} \sum \text{各還元過程の割合} = & \left(\frac{BDO}{BDO + Km_{O_2}} \right) \\ & \text{酸素還元過程} \\ & + \left(\frac{BNO_X - N}{BNO_X - N + Km_{NO_3}} \right) \times \left(1 - \frac{BDO}{BDO + Kin_{O_2}} \right) \\ & \text{硝酸還元過程} \\ & + \left(\frac{MnO_2}{MnO_2 + Km_{MnO_2}} \right) \times \left(1 - \frac{BDO}{BDO + Kin_{O_2}} \right) \times \left(1 - \frac{BNO_X - N}{BNO_X - N + Kin_{NO_3}} \right) \\ & \text{マンガンの還元過程} \\ & + \left(\frac{Fe(OH)_3}{Fe(OH)_3 + Km_{Fe(OH)_3}} \right) \times \left(1 - \frac{BDO}{BDO + Kin_{O_2}} \right) \times \left(1 - \frac{BNO_X - N}{BNO_X - N + Kin_{NO_3}} \right) \times \left(1 - \frac{MnO_2}{MnO_2 + Km_{MnO_2}} \right) \\ & \text{鉄還元過程} \\ & + \left(\frac{SO_4}{SO_4 + Km_{SO_4}} \right) \times \left(1 - \frac{BDO}{BDO + Kin_{O_2}} \right) \times \left(1 - \frac{BNO_X - N}{BNO_X - N + Kin_{NO_3}} \right) \times \left(1 - \frac{MnO_2}{MnO_2 + Km_{MnO_2}} \right) \times \left(1 - \frac{Fe(OH)_3}{Fe(OH)_3 + Km_{Fe(OH)_3}} \right) \\ & \text{硫酸還元過程} \\ & + \left(1 - \frac{BDO}{BDO + Kin_{O_2}} \right) \times \left(1 - \frac{BNO_X - N}{BNO_X - N + Kin_{NO_3}} \right) \times \left(1 - \frac{MnO_2}{MnO_2 + Km_{MnO_2}} \right) \times \left(1 - \frac{Fe(OH)_3}{Fe(OH)_3 + Km_{Fe(OH)_3}} \right) \times \left(1 - \frac{SO_4}{SO_4 + Km_{SO_4}} \right) \\ & \text{メタン発酵過程} \end{aligned}$$

(1.7)

2) アンモニア態窒素(mgN/L)

$$\frac{d(BNH_4 - N)}{dt} = \sum_{i=1}^3 (BTOMの酸素還元_i + BTOMの硝酸還元_i + BTOMのマンガン還元_i + BTOMの鉄還元_i + BTOMの硫酸還元_i + BTOMのメタン発酵_i) \cdot \frac{(1-\phi)}{\phi} \cdot \gamma_s - (\text{硝化}) + (\text{硝酸還元}) \pm (\text{吸脱着}) \pm (\text{分子拡散}) \pm (\text{底生生物による増減}) \quad (1.8)$$

ここで、 ϕ は空隙率、 γ_s は土粒子密度である。

底泥において NH_4-N は、TON の分解・無機化過程において生成される。好気条件下においては、生成された NH_4-N は硝化菌により NO_3-N に酸化される（硝化）。逆に嫌気条件下では、 NO_3-N が NH_4-N へと一部還元される（硝酸還元）。また NH_4-N はイオン交換部位として土粒子に吸着されやすく、底泥内における吸脱着現象による濃度変動も無視できない。

$$(\text{硝化}) = R_{nitrif} \cdot \exp(\alpha \cdot \text{temp}) \cdot \left(\frac{O_2}{O_2 + K_{nitrif}} \right) \cdot BNH_4 - N \quad (1.9)$$

$$(\text{硝酸還元}) = \frac{14}{12} \cdot \frac{4}{(8 - (3 \times \alpha_{NR}))} \cdot (1 - \alpha_{NR}) \cdot \sum_{i=1}^3 (BTOMの硝酸還元_i) \cdot \frac{(1-\phi)}{\phi} \cdot \gamma_s \quad (1.10)$$

ここで、 R_{nitrif} は硝化速度（0.01 /hour）、 K_{nitrif} は硝化に対する酸素の半飽和値（0.032 mgO₂/L）、 α_{NR} は生物化学パラメータで、 NO_3-N から NH_4-N に還元される割合（0.2）である。

底泥内におけるアンモニア態窒素の吸着特性は、Korm and Berner(1980)が空隙率と土粒子密度を用いた関数を用いて表現できることを示している。

$$(\text{吸着}) = kr_{NH_4} \cdot \{ (kd \times BNH_4 - N) - (DNH_4 - N) \} \quad (1.11)$$

$$kd (ml/g) = 1.27 \times \left(\frac{\phi}{(1-\phi) \cdot \gamma_s} \right) + 0.03 \quad (1.12)$$

ここで、 γ_s は土粒子密度、 kd は分配係数、 kr_{NH_4} は吸着速度パラメータである。

3) 硝酸態窒素と亜硝酸態窒素の合計値 (mgN/L)

$$\frac{d(BNO_x - N)}{dt} = (\text{硝化}) - (\text{硝酸還元}) - (\text{脱窒}) \pm (\text{分子拡散}) \pm (\text{底生生物による増減}) \quad (1.13)$$

底泥内において NO_x-N （ここでは NO_3-N と NO_2-N の合計値を示す）は、好気条件下において NH_4-N の酸化(硝化)により生成される。また底泥内の溶存酸素が枯渇した環境下では有機物の無機化に伴う硝酸還元により、一部は NH_4-N へ還元され、残りは N_2 として大気中に放出される(脱窒)。

$$(\text{脱窒}) = \frac{14}{12} \cdot \frac{4}{(8 - (3 \times \alpha_{NR}))} \cdot \alpha_{NR} \cdot \sum_{i=1}^3 (BTOMの硝酸還元_i) \cdot \frac{(1-\phi)}{\phi} \cdot \gamma_s \quad (1.14)$$

ここで、 α_{NR} は生物化学パラメータで、 NO_x-N から NH_4-N に還元される割合（0.2）である。