溶質輸送と脱窒とが同時に起こる有限のシステムによる見かけの同位体分別係数について

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 川西, 琢也, 林, 良茂, 木方, 展治, 米山, 忠克, 尾崎, 保夫 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/24792

〔水環境学会誌　第16巻 第10号　685—689　1993〕

〈論　　文〉

溶質輸送と脱窒とが同時に起こる有限のシステムによる見かけの同位体分別係数について

川　西　琢　也*　　林　　良　茂*　　木　方　展　治**
米　山　忠　克***　　尾　崎　保　夫***

Apparent Nitrogen Isotope Fractionation Factor Through a Finite System Where Denitrification and Solute Transport Simultaneously Occur

Takuya KAWANISHI*, Yoshishige HAYASHI*, Nobuharu KIHOU, Tadakatsu YONEYAMA*** and Yasuo OZAKI*****

*　Faculty of Technology, Kanazawa University, 2-40-20, Kodatsuno, Kanazawa 920 Japan
**　Kyushu National Agricultural Experiment Station, Yokoichi 6644, Miyazaki 885 Japan
***　National Agriculture Research Center, 3-1-1, Kannondai, Tsukuba 305 Japan

Abstract

We constructed a numerical model that simulates a finite system where solute transport and denitrification and isotope fractionation associated with denitrification simultaneously occur. We described the system simply as one dimensional convective-dispersive equation with reaction in finite length, solved the equations numerically by FDM, and examined the effect of dispersion on the change of solute concentration and isotope ratio through the system.

As Peclet number decreases and as the unreacted fraction of nitrate decreases, the relationship between the unreacted fraction and delta-15 value of effluent diverts from the relationship without the effect of solute transport, and the apparent fractionation factor diverts from the true one. The ratio of apparent to true (per mill) enrichment factors decreases as dimensionless reaction rate constant κ_{14N} increases and Peclet number Pe decreases, not the ratio κ_{14N}/Pe but both κ_{14N} and Pe affect the ratio of apparent to true (per mill) enrichment factors, in this point, the apparent fractionation factor calculated by this finite system differs from that calculated from solute and isotope ratio distributions in the semi-infinite system.

Key words: denitrification, solute transport, dispersion, isotope fractionation, finite system

1．緒　　言

窒素の安定同位体の分別過程およびその変化の結果としての同位体自然存在比$^{15}N/^{14}N$は，窒素の起源や脱窒などの履歴に貴重な情報を提供するため，環境解析の一手法として利用されている[1)~3)]。

これまで，この同位体分別過程に溶質の輸送が及ぼす影響に関しては，ほとんど検討されて来なかったが，著者らは，数理モデルを用いて，溶質の輸送と脱窒反応が同時に生じている半無限区間における硝酸態窒素濃度と同位体比の分布から見かけの分別係数を算出し，輸送の一過程である溶質分散がこれに影響を及ぼ

*　金沢大学工学部　〒920　金沢市小立野２-40-20
**　九州農業試験場　〒885　宮崎県都城市横市6644
***　農業研究センター　〒305　つくば市観音台３-１-１

すことを明らかにした[4]。また，これによって，Mariotti ら(1988)[3]が報告した，フィールドで求めた分別効果が実験室で得られた分別効果よりも小さいという事実をある程度説明できることが明らかとなった。

しかしながら，例えばある環境水中の硝酸イオンの起源，履歴を推定する際には，問題となる環境水と，考えられ得るいくつかの起源における窒素の同位体比，濃度との比較が重要であり，その意味では，対象となる環境系をある機能を果たすシステムと考え，そこでの溶質濃度と同位体比との入力と出力との関係を議論することが，濃度分布に基づく議論[4]よりも本質的であると考えられる。

本研究では，ある濃度と同位体比をもった硝酸イオン溶液が，脱窒反応と物質の輸送とが同時に起こるシステムを通った場合に，流入水と流出水の濃度と同位体比の関係に物質の輸送過程が及ぼす影響について検討を加える。

2．モ デ ル

Fig. 1 にモデルの概念図を示す。

図中の箱は，帯水層などの輸送と反応が同時に生じているシステムを極端にまで簡略化したものを表している。すなわち，このシステムが，入口と出口を一つずつ持ち，内部の現象が反応項を含む一次元移流拡散方程式で表されると考える。ここでは，反応は^{15}N と^{14}N それぞれについて一次反応であり，分散係数(分子拡散と機械的分散を含む)D は，^{15}N と^{14}N とで等しいとする。また，簡単のため，定常状態についてのみ議論する。

これらの仮定のもとで，このシステムは，以下の方程式(1)〜(6)により記述される。

$$D\frac{\partial^2 S_{14_N}}{\partial z^2}-v\frac{\partial S_{14_N}}{\partial z}-k_{14_N}S_{14_N}=0 \tag{1}$$

$$D\frac{\partial^2 S_{15_N}}{\partial z^2}-v\frac{\partial S_{15_N}}{\partial z}-k_{15_N}S_{15_N}=0 \tag{2}$$

$$\left(vS_{14_N}-D\frac{\partial S_{14_N}}{\partial z}\right)\Big|_{z=0}=vS_{14_{N,in}} \tag{3}$$

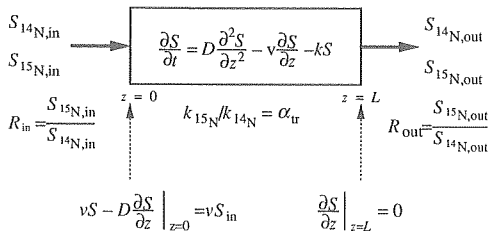

Fig. 1 Schematic diagram of the model

$$\left(vS_{15_N}-D\frac{\partial S_{15_N}}{\partial z}\right)\Big|_{z=0}=vS_{15_{N,in}} \tag{4}$$

$$\frac{\partial S_{14_N}}{\partial z}\Big|_{z=L}=0 \tag{5}$$

$$\frac{\partial S_{15_N}}{\partial z}\Big|_{z=L}=0 \tag{6}$$

ここで，S はモル濃度を表すものとする。添字 in は流入水を示しており，入口の境界条件としてフラックス一定の条件を，$z=L$ にある出口の境界条件として，そこで濃度勾配が零になる条件を与えてある。

同位体の取り扱いのための一般的な記号類，同位体モル比 R，δ 値，分別係数 α，ε 値 (per mill enrichment factor) を式(7)〜(10)により導入する。

$$R=\frac{^{15}\mathrm{N}}{^{14}\mathrm{N}} \tag{7}$$

$$\delta_{15_N}=\left(\frac{R_{\mathrm{sample}}}{R_{\mathrm{standard}}}-1\right)\times 1000 \tag{8}$$

$$\alpha_{tr}=\frac{d^{15}\mathrm{N}/d^{14}\mathrm{N}}{^{15}\mathrm{N}/^{14}\mathrm{N}}=\frac{k_{15_N}}{k_{14_N}} \tag{9}$$

$$\varepsilon_{tr}=(\alpha_{tr}-1)\times 1000 \tag{10}$$

添字 tr は真の値を表し，見かけの値と区別するために用いられる。

計算に先だって式(1)〜(6)を無次元化する。長さ，濃度を，L，$S_{14_{N,in}}$，$S_{15_{N,in}}$ を用いて，それぞれ以下のように無次元化する。

$$Z=z/L \tag{11}$$

$$\bar{S}_{14_N}=S_{14_N}/S_{14_{N,in}} \tag{12}$$

$$\bar{S}_{15_N}=S_{15_N}/S_{15_{N,in}} \tag{13}$$

これらの無次元化長さ，濃度を用いて式(1)〜(6)を無次元化すると，以下のようになる。

$$\frac{1}{Pe}\frac{\partial^2 \bar{S}_{14_N}}{\partial Z^2}-\frac{\partial \bar{S}_{14_N}}{\partial Z}-\varkappa_{14_N}\bar{S}_{14_N}=0 \tag{14}$$

$$\frac{1}{Pe}\frac{\partial^2 \bar{S}_{15_N}}{\partial Z^2}-\frac{\partial \bar{S}_{15_N}}{\partial Z}-\varkappa_{15_N}\bar{S}_{15_N}=0 \tag{15}$$

$$\left(\bar{S}_{14_N}-\frac{1}{Pe}\frac{\partial \bar{S}_{14_N}}{\partial Z}\right)\Big|_{Z=0}=1 \tag{16}$$

$$\left(\bar{S}_{15_N}-\frac{1}{Pe}\frac{\partial \bar{S}_{15_N}}{\partial Z}\right)\Big|_{Z=0}=1 \tag{17}$$

$$\frac{\partial \bar{S}_{14_N}}{\partial Z}\Big|_{Z=1}=0 \tag{18}$$

$$\frac{\partial \bar{S}_{15_N}}{\partial Z}\Big|_{Z=1}=0 \tag{19}$$

ここで，

$$Pe=\frac{Lv}{D} \tag{20}$$

$$\varkappa_{14_N}=\frac{k_{14_N}L}{v} \tag{21}$$

$$\varkappa_{15_N}=\alpha_{tr}\varkappa_{14_N} \tag{22}$$

また，無次元化座標 Z における同位体比は，

$$R(Z)=\frac{\bar{S}_{14_N}}{S_{15_N}}R_{in} \tag{23}$$

これらは，定係数2階線形微分方程式であり，解析的手法により級数解を得ることができるが，この級数解は非常に収束が遅いことが知られている[5]。一方，これらの数値解は差分法で簡単に求めることができ，また，単純な問題であるため計算精度を上げるために分割を細かくすることも容易である。そこで，解析解よりも数値解が有利であると判断し，差分法による数値解を求めることにした。また，誤差がここでの目的に支障のないレベル以下にあることを確認するため，あらかじめ差分の分割数と計算値との関係を検討した。

差分法で離散化した連立方程式は式(24)～(26)の通りであり，これを^{15}N と^{14}N と，それぞれについて解き，システム内および出口（$Z=1$）における無次元化濃度を算出した。同位体比は濃度比そのものとなる。

$$\left(1-\frac{1}{Pe\Delta z}\right)s_0+\frac{1}{Pe\Delta z}s_1=1 \tag{24}$$

$$\left(\frac{1}{Pe\Delta z^2}+\frac{1}{2}\right)s_{i-1}+\left(\frac{2}{Pe\Delta z^2}-\varkappa\right)s_i+\left(\frac{1}{Pe\Delta z^2}-\frac{1}{2}\right)s_{i+1}=0 \quad (1\leq i\leq N-1) \tag{25}$$

$$-s_{N-1}+s_N=0 \tag{26}$$

計算はパーソナルコンピュータ（PC-9801RA）でBASIC 言語を用いて倍精度にて行った。

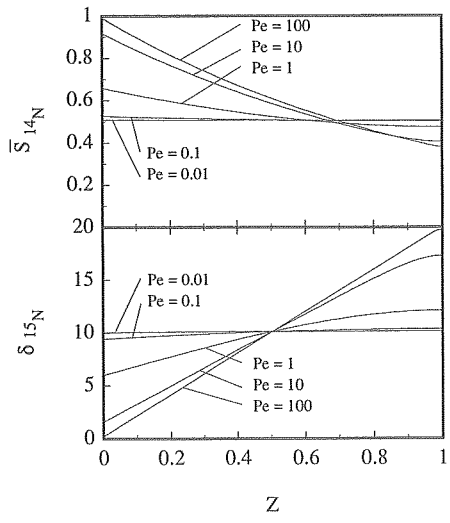

Fig. 2　Example of calculated results; Distribution of solute concentration and isotope ratio ($\varkappa_{14_N}=1$, $\alpha_{tr}=0.98$)

3．結果および考察

3.1　濃度と δ 値の分布の例

計算に際し，α_{tr}の値を定める必要がある。α_{tr}については様々な値が報告されており，Hübner(1980)[6]が整理した文献値は，0.93から0.998までの幅を持っている。また，著者らがカラム実験で測定した結果（従って必ずしも α_{tr}とは言えない値ではあるが）は，0.977および0.983であった[7]。値に幅はあるものの，これらの値のほとんどが0.98±0.1の範囲におさまることから，ここでは α_{tr}として0.98を採用した。

計算の分割数としては，1,000を採用した。分割数を変えて値の変動を検討した結果，分割数1,000での相対誤差は0.001の程度であることが確認された。

Fig. 2 に，$\alpha_{tr}=0.98$，$\varkappa_{14_N}=1$の場合の，硝酸態窒素のシステム内の濃度分布と δ 値との分布を示す。^{15}N の存在比は，^{14}N のおよそ0.3%であるから，$\bar{S}_{14_N}$が硝酸態窒素全体の無次元化濃度を表すと考えてよい。当然のことながら，Pe により分布は変化し，Pe が小さいほど混合の影響が大きくなるため，分布は緩やかになる。

3.2　分散が濃度変化と δ 値との関係に及ぼす影響

システムでの未反応フラクション f を式(27)のように定義する。

$$f=S_{14N,out}/S_{14N,in}=\bar{S}_{14N,out} \tag{27}$$

Fig. 3 に，$\varkappa_{14_N}$を（0.2から2.0まで）変化させた場合の流出水の δ 値の変化を，横軸に f を，縦軸に $\delta_{15_{N,out}}$ をとって，$Pe=0.01$, 0.1, 1.0, 10, 100のそれぞれについて整理したものを示す。図中に $Pe=\infty$で示してある曲線は，ペクレ数が無限大，すなわち完全なプラグフローの場合の関係を示しているが，この場合分散（拡

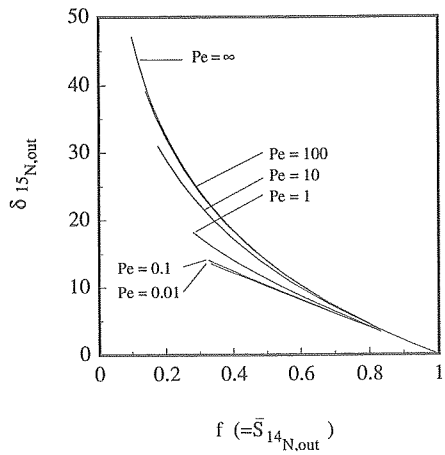

Fig. 3　Effect of dispersion (Peclet number) on the relationship between the unreacted fraction f and delta value of effluent ($\alpha_{tr}=0.98$)

散）項の影響はなくなり，後述する分別係数に関して言えば，$\alpha_{ap}=\alpha_{tr}$となる。逆に $Pe=0$ の場合(計算値は示していない）は，完全混合槽の場合に相当する。

図より明らかなように，ペクレ数が小さくなるに従って，f と δ 値との関係線は，$Pe=\infty$の場合の関係線から離れてくる。この事実は，例えば δ 値を脱窒量の推算に用いる場合，溶質の輸送に伴う分散の影響を決して無視し得ないことを示している。すなわち，フィールドのある区域において，(例えば硝酸イオンの濃度があるレベル以上であるなど）分別係数が一定であるとみなせる条件が満たされていたとしても，溶質の輸送が反応と同時に起こっている条件下では，得られた δ 値の解釈に注意を要する。

この現象を分別係数の観点から整理しよう。Mariotti (1981)[8]らに倣うと，見かけの分別係数 α_{ap}は，未反応フラクションおよび出口と入口での同位体比の変化との関係で，式(28)のように定式化できる。

$$(\alpha_{ap}-1)\ln[f]=\ln\left[\frac{R_{out}}{R_{in}}\right] \tag{28}$$

また，見かけの per mill enrichment factor ε_{ap}を，式(10)において添字 tr を ap に置き換えて式(29)のように定義する。

$$\varepsilon_{ap}=(\alpha_{ap}-1)\times 1000 \tag{29}$$

Fig. 4 にペクレ数が ε_{ap}と ε_{tr}との比（$(\alpha_{ap}-1)/(\alpha_{tr}-1)$）に及ぼす影響を整理する。この比は，見かけの分別効果（1からのずれ）の真の分別効果に対する比と考えることができる。κ_{14_N}が大きいほど，また，Pe 数が小さいほど，見かけの分別効果は小さくなることがわかる。ここで κ_{14_N}は一次反応速度と，平均滞留時間との積であるから，f が小さいほど見かけの分別効果が小さくなると言い換えてもよい。

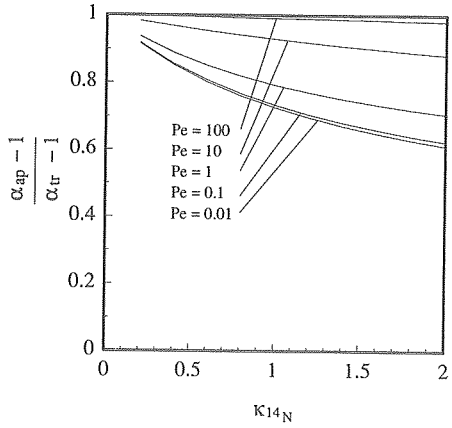

Fig. 4 Effect of κ_{14_N} and Peclet number on the ratio of apparent to true enrichment factors ($(\alpha_{ap}-1)/(\alpha_{tr}-1)$), ($\alpha_{tr}=0.98$)

3.3 半無限系で濃度分布から求めた α_{ap}との比較

緒言で述べたように，著者らは，一次元で半無限の長さをもつ系での硝酸態窒素濃度と同位体比との分布から見かけの分別係数を算出した結果について既に報告している[4]。そこでは，流れの下流の地点の濃度の，上流の地点の濃度に対する比を本稿における f に相当する値として扱っている。この場合，特に分散項が移流項に対して支配的である（ペクレ数が小さい）場合において，［2点間の濃度差と流量との積］と［その区間での脱窒量］との差異が大きくなる。すなわち，ここでの濃度比はマスバランスから考えると未反応率を代表し得ない。言い換えると2点間の区間に流入流出する溶質のマスバランスから算出した f を用いた場合の分散の効果については前報は全く議論していない。

これに対し，本稿での考察においては，このシステムに流入した硝酸態窒素1の内，明らかに f が流出し，残りの(1−f)がシステム内で脱窒されているわけであるから，f はマスバランス上正確な意味で未反応のフラクションであると考えて良い。このようなシステムにおいても，溶質の分散が見かけの分散に影響を与えることがこれまでの結果より明らかとなった。

さて，半無限系で濃度と δ 値の分布から求めた α_{ap}については，$(\alpha_{ap}-1)/(\alpha_{tr}-1)$の値が，$\alpha_{tr}$その他のパラメータによらず，ただ一つのパラメータ，$k_{14_N}D/v^2(=\kappa_{14_N}/Pe)$により近似的に定まることが分かっている[4]。

比較のため，本原稿の結果を κ_{14_N}/Pe と $(\alpha_{ap}-1)/(\alpha_{tr}-1)$との関係に整理した結果を **Fig. 5** に示す。図中，破線が半無限系で濃度分布から算出した関係を示している。濃度分布から求めた場合と比較して，κ_{14_N}/Pe と $(\alpha_{ap}-1)/(\alpha_{tr}-1)$との間に一意的な関係は得

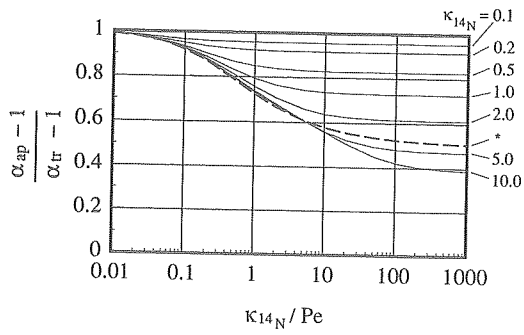

Fig. 5 Relationship between κ_{14_N}/Pe and the ratio of apparent to true enrichment factors ($\alpha_{ap}-1)/(\alpha_{tr}-1$), ($\alpha_{tr}=0.98$) ; broken line (*) denotes the relationship obtaind by Kawanishi *et al.* (1993)[4]

られなかった。すなわち，本稿のような形で算出した見かけの分別係数には，Pe と κ_{14_N} の双方が独立に影響を及ぼすことが分かる。図には，$\kappa_{14_N}=0.1$ から $\kappa_{14_N}=10$ の範囲について示した。ここでの反応速度係数 κ_{14_N} は平均滞留時間で無次元化した形になっているので，ペクレ数によって若干変わるものの，概ね，$\kappa_{14_N}=0.1$ の時に流出濃度/流入濃度＝0.9，$\kappa_{14_N}=1.0$ では流出濃度/流入濃度＝0.5，$\kappa_{14_N}=10$ では流出濃度/流入濃度＝0.1になる（完全混合の場合は正確にそうなる）。従って，あるシステムにおいて濃度の減少を観測するほとんどの場合がこの範囲に納まると考えられる。

4．結　　言

数理モデルを用いて，溶質輸送と脱窒反応が同時に起こる有限の大きさを持つ一次元移流拡散システムにおける，流入水と流出水の硝酸態窒素濃度変化と同位体比の変化との関係を考察した。

流入水濃度に対する流出水濃度の比と δ 値との関係を Pe 別に整理した。

流入流出濃度と流出同位体比との関係から見かけの同位体分別係数 α_{ap} を算出した。真の同位体分別係数 α_{tr} との関係 $(\alpha_{ap}-1)/(\alpha_{tr}-1)$，すなわち見かけの enrichment factor 値の真の値に対する比は，未反応のフラクションが小さくなるほど，また，分散項がより支配的になるほど（すなわちペクレ数が小さくなるほど）小さくなった。

また，得られた見かけの分別係数を，半無限区間における一次元移流拡散システムにおける濃度分布から求めた見かけの分別係数と比較したが，前者には，後者にみられるような，κ_{14_N}/Pe に対する一意的な関係は認められなかった。

原稿受付　(1993年6月1日)
原稿受理　(1993年8月3日)

使用記号

D：分散係数	$[L^2 \cdot T^{-1}]$
f：未反応フラクション	[－]
k_i：一次反応定数	$[T^{-1}]$
L：システムの長さ	[L]
N：^{15}N または ^{14}N のモル数	[mole]
Pe：ペクレ数	[－]
R：$^{15}N/^{14}N$ 同位体（モル）比	[－]
R_{in}：流入水の同位体比	[－]
S_i：$^{15}NO_3^-$-N または $^{14}NO_3^-$-N のモル濃度	$[mole \cdot L^{-3}]$
$S_{i,in}$：流入水中のモル濃度	$[mole \cdot L^{-3}]$
$S_{i,out}$：流出水中のモル濃度	$[mole \cdot L^{-3}]$
S_i：無次元化した濃度	[－]
$S_{i,in}$：無次元化した流入水中の濃度	[－]
$\bar{S}_{i,out}$：無次元化した流出水中の濃度	[－]
v：流速	$[L \cdot T^{-1}]$
z：距離（座標）	[L]
Z：無次元化した距離（座標）	[－]
α_{tr}：真の同位体分別係数	[－]
α_{ap}：見かけの同位体分別係数	[－]
δ_{15_N}：デルタ値	[－]
$\delta_{15_{N,out}}$：流出水のデルタ値	[－]
ε_{tr}：真の per mill enrichment factor	[－]
ε_{ap}：見かけの per mill enrichment factor	[－]
κ_i：無次元化した反応速度	[－]

参　考　文　献

1）Kohl, D.H., Shearer, G.B. and Commoner, B. (1971) Fertilizer nitrogen : contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed, *Science*, **174**, 1331-1334.

2）Selles, F. and Karamanos, R.E. (1986) Variations in natural nitrogen-15 abundance as an aid in manure-nitrogen studies, *Journal of Environmental Quality*, **15**, 24-30.

3）Mariotti, A., Landreau, A. and Simon, B. (1988) ^{15}N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater : Application to the chalk aquifer of northern France, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 1869-1878.

4）Kawanishi, T., Hayashi, Y., Kihou, N., Yoneyama, T. and Ozaki, Y. (1993) Dispersion effect on the nitrogen isotope fractionation factor associated with denitrification in soil, *Soil Biology and Biochemistry*, **25**, 349-354.

5）van Genuchten, M. Th. and Alves, W.J. (1982) Analytical solution of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation, USDA Technical Bulletin No. 1661, United States Departmet of Agriculture.

6）Hübner, H. (1980) Isotope effects of nitrogen in the soil and biosphere, "Handbook of Environmental Isotope Geochemistry" (Ed. P. Fritz and J. Ch. Fontes), 361-425, Elsevier, Amsterdam.

7）川西琢也，木方展治，尾崎保夫，米山忠克（1991）カラムによる脱窒過程$^{15}N/^{14}N$ 分別係数の測定，日本土壌肥料学雑誌，**62**，424-426.

8）Mariotti, A., Germon, J.C., Hubert, P., Kaiser, P., Letolle, R., Tardieux, A. and Tardieux, P. (1981) Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation : some principles ; illustration for the denitrification and nitrification processes, *Plant and Soil*, **62**, 413-430.