

京都市下水道局 正会員 ○ 筧木秀男  
 京都大学工学部 ◎ 岩井重久  
 ◎ 寺島 泰  
 ◎ 北尾高嶺

## 1.はじめに

本研究では、栄養塩類、その中でも富栄養化において重要な役割を果たし、底質からの二次汚染の寄与率も高いリンを対象とし、底質と上層水間での溶存物質の挙動の解明・定量化をこころみた。

## 2.リン・窒素の底質からの溶出現象について

実験方法はほぼ既報と同じであるが、底泥の性状の変化による影響を見るために琵琶湖底泥に活性汚泥・グルコース等を混合させたものについても同様の実験を行った。

実験結果と考察

i) 上層水が好気状態から嫌気状態へ移行したとき、各水質項目の中で濃度上昇がおこる順序は、 $\text{COD}, \text{Mn} \rightarrow \text{Ca}, \text{T-P} \rightarrow \text{PO}_4\text{-P}, \text{N}(\text{NH}_4\text{-N, ケルダール-N}), \text{Fe}$ であった。そして、N, Mnについては濃度上昇開始後、一度濃度が低下し再び上昇するという現象がみられた。

ii) 好気状態に保つ継続時間を変え、好気層の厚さを変化させた場合、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出曲線の立ちあがり部分（溶出開始時）には影響を及ぼすが、最終到達濃度には影響を及ぼさなかった。〔図-1〕

iii) 底質中にグルコース等の有機物を混入させると $\text{Ca}$ を除くすべての水質項目の濃度上昇がみられ、特に $\text{Fe}, \text{Mn}$ の溶出が著しく促進させられた。〔表-1に最終分析結果を示す。〕

iv) 従来多くの報告がリンと $\text{Fe}(\text{Ca})$ との溶出現象の正の相関関係の強さを述べている。本研究においても、溶出開始後30日間ではこの点が認められた。しかしながら、底泥と水とを嫌気状態で攪拌混合させた実験では $\text{Fe}$ 濃度があまり高くないのに $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の上昇がおこった。また、管置させて行った実験においても、30日後以降や嫌気状態から好気状態に移行させた時には、上層水中の $\text{Fe}$ 濃度が減少しているのに $\text{PO}_4\text{-P}$ が残存しているという結果が得られた。〔図-2〕  
 Caについても同様であった。これらの実験結果は、必ずしもリンと $\text{Fe}, \text{Ca}$ との結合、遊離だけではリンの溶出現象を説明できないことを示しているものと考えられる。

v) Nの溶出については、底泥中間隙水と上層水との濃度差による拡散で溶出されるので上層水の水質にそれ程影響されないとした報告があるが、本実験では上層水が嫌気性になるとNの溶出量・速度は明らかに増大した。また、溶出するNの形態は、嫌気性の時は $\text{NH}_4\text{-N}$ が主体であった。そして、好気性の時は $\text{NO}_3\text{-N}$ の占める割合が増大したが、これが $\text{NH}_4\text{-N}$ として溶出してきたものか上層水中で $\text{NH}_4\text{-N}$ が硝化されたものかは明らかでない。<sup>3), 4)</sup>

## 3.底質と上層水間の溶存物質の移行機構について

従来、底質などの多孔性媒質内での吸着を伴う拡散現象につ

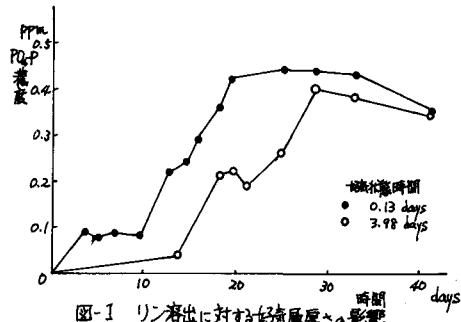


図-1 リン溶出に対する好気層厚さの影響

横軸: 日数 (days) 縦軸: ppm

添加物	PO <sub>4</sub> -P	T-P	Fe	Mn	ケルダール-N	Ca
無添加	0.61	0.68	3.72	2.59	3.47	10.80
グルコース 4.8%	1.14	1.25	170.0	48.98	2.95	5.97
〃 10.9%	0.85	1.36	300.7	64.45	5.98	5.06
グルコース 4.9%	1.06	1.19	168.9	47.64	3.31	6.20
〃 12.2%	1.10	1.20	258.2	68.12	12.31	5.08
デンプン 10.7%	1.11	1.24	227.1	51.05	3.82	5.10

横軸: 添加物 縦軸: ppm

いては既報のように式(1)において  $\theta = KtC$  の関係が成立すると

(1)上層水の濃度変化を解析解(2)で表わしている。しかししながら

$$dC/dt + \frac{f}{\rho} \rho d\theta/dt = D_e \partial^2 C / \partial z^2 \quad (1)$$

$$C(t) - C_0 / C_{00} - C_0 = e^{-\tau} [1 - \operatorname{erf}(\sqrt{\tau})] \quad \tau = t f D_e^2 / D_b h^2 \quad (2)$$

5. 既報にも示したように  $\theta$  と  $C$  との間には多くの場合フロイドリッヒ型の等温吸着式  $\theta = KC^{1/n}$  がよく適合する。そこで実際現象により近似させるため、本研究では式(1)に  $\theta = KC^{1/n}$  を代入し数値解析を行った。さらに、リンの溶出現象に適用するため底質内部でのリン遊離の反応を分配係数の変化式で仮定して数値解析をこころみた。

既報のように上層水の初期濃度を変えて底質内への移行過程を見ると各々の結果は式(2)によく適合するが、本来同じ値をとるべき  $K$  の値が初期濃度によって大きく違つており式(2)の問題点を示している。しかし、 $\theta = KC^{1/n}$  として  $K$ ,  $n$  をパラメーターとして変動させて数値解析を行うと図-3に示すように、1つの  $K$ ,  $n$  の値で各実験結果に適合させることができた。また、滞留頂を含む場合の数値実験の結果を図-4に示す。これによると  $n$  の値によって流出曲線の形状が異なつており、通常よく見られる tailing 現象を  $\theta = KC^{1/n}$  とすることにより説明できると考えられる。

次に、上層水が好気状態から嫌気状態に変化したときのリンの溶出現象への式(1)の適用にあたっては次の仮定にもとづきモデル化し数値解析を行った。

①上層水が好気状態のときには、底質は好気層、嫌気層の2層に分かれておりそれぞれの層についてのリンに関する分配係数は一定である。②上層水が嫌気状態になると好気層が徐々に一様に嫌気層に変化していく。それにともなって分配係数  $K_d$  が小さくなっていく。③好気層から嫌気層へ変化するときの  $K_d$  の変化式を式(3)と仮定する。

$$K_d = [-a(2 - e^{-bt}) + e^b] / C^{(1-a)} \quad (3)$$

以上の仮定にもとづき try and error によって数値解析し、実験結果と一致させた結果は図-5のようになった。しかし、式(3)で示した  $K_d$  の変化式はあくまでも推定によるものであるので、今後これを実験的にも理論的にもより根柢のある形にしていく必要がある。また、酸化層の形成・消滅過程についても底質内での酸素の移動と消費を組み合わせた式から求め、リンの溶出モデルと結合させることが必要であろう。

8: 泥中濃度  $C$ : 水中濃度  $D_e$ : 底質内の有効拡散係数  $D_b$ : 見かけの拡散係数 ( $= D_e / [1 + \frac{f}{\rho} \rho K_d]$ )  $K_d$ : 分配係数

f: 空隙率  $\rho$ : 底泥の密度  $h$ : 上層水の水深  $C_0$ : 初期間隙水中濃度  $C_{00}$ : 初期上層水中濃度

参考文献 1) 岸田、鈴木、鈴生「湖沼底泥からのリンの溶出について」第31回年講 2) 喜原、八木、鈴木「底泥のCd吸着能に関する研究」第30回年講

3) 長谷川「河川および湖沼の底泥からの栄養塩類の溶出」土木研究所報告1165号 4) 清田ら「底泥よりのN, P溶出量推定における種々の問題点について」昭和47年

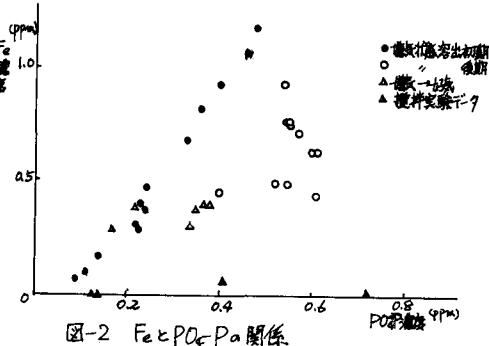


図-2 Fe と PO<sub>4</sub> Pa 關係

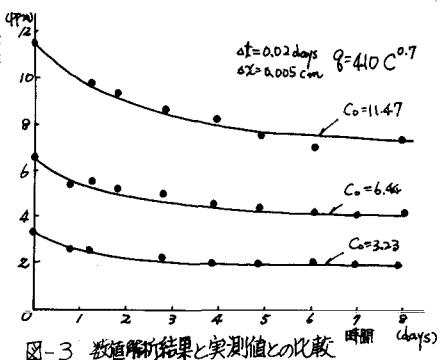


図-3 数値解析結果と実測値との比較

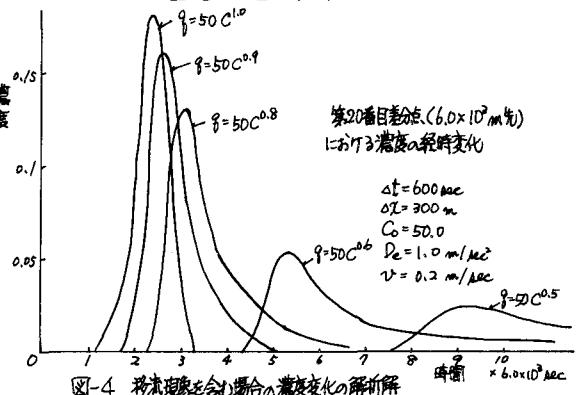


図-4 移流速度を含む場合の濃度変化的解析

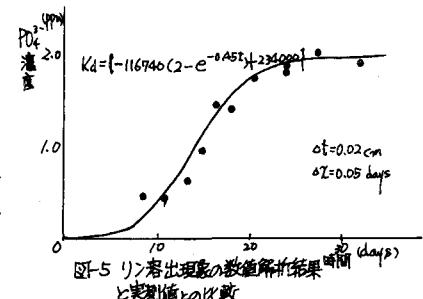


図-5 リン溶出量の数値解析結果と実測値との比較