

東京大学大学院 学 O赤井 大郎
東京大学工学部 正 大垣 真一郎

1.はじめに: 本研究は、海水中に放流された溶存態オルトリン酸(D-P)が、海水中の成分や高いイオン強度の環境の中でいかなる変化を受けるか、特にその不溶化について、実験的に調べた結果である。不溶化過程としては、凝集と浮遊物質(SS)への吸着が重要であると考えられる。

2.実験方法: 東京湾高浜運河の底泥(1980,10,22採取)を、2mmフルイ、3000 rpm 10分間の遠沈にかけ、これをSSとして用いた。図-1の装置を用い、蒸留水、人工海水のそれぞれについて、初期添加リン酸濃度(P₀)とSS濃度を変え、D-P濃度の経時変化を追った。(図-2参照) 沈速は445μm ミリポアフィルターとアレキサンダーを用い、D-Pはアスコルビン酸法、カルシウムはEDTA滴定法により定量した。温度はコントロールしなかったが、初期に数℃の上昇が見られたが、平衡時にはどの実験系においても24±2℃であった。ORPは全ての系で、400mV以上であった。表-1に実験条件を示す。

3.実験結果及び考察: 3-1. 淡水中における、リン酸のカルシウムによる凝集のpH依存性。海水中で、Ca²⁺がD-Pの不溶化に与える影響を知るために、まずSSを含まない純粋なCaCl₂溶液(Ca²⁺は人工海水とほぼ同濃度)で実験を行った。(Ex-1) 結果を図3に示す。pH≧7.5においてCa²⁺とD-Pの凝集が生じ、D-P濃度は減少した(line A)。さて、Ca²⁺とD-Pイオンの当量比を求め、各種のリン

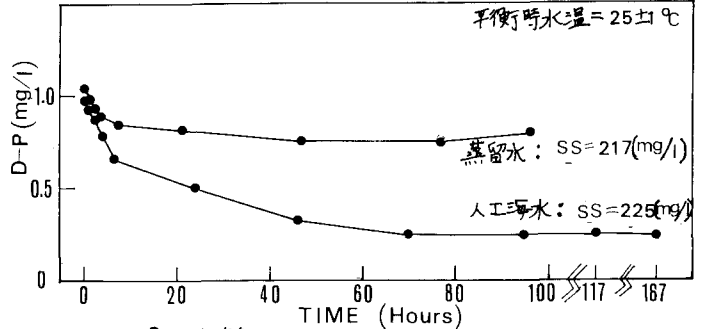


図-2 溶存態オルトリン酸(D-P)濃度の経時変化

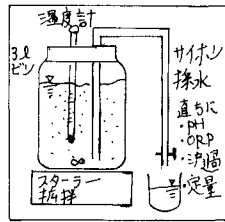


図-1 実験装置

実験	条件	(mg/l)
Ex-1 (●)	CaCl ₂ 溶液(Ca=380): SS=0 初期添加リン酸濃度 P ₀ =4.9 pH=4~11	
Ex-2 (○)	人工海水: SS=211~225 : R=0.5, 1, 2, 4, 8 : pH=5~7 平衡時水温 25±1℃	
Ex-3 (△)	蒸留水: SS=181~225 : R=0.5, 1, 2, 4, 8 : pH=6~7 平衡時水温 23±1℃	
Ex-4 (■)	人工海水: SS=208, 215: R=8, 4 pH=8.2, 8.3……(c), (d)	
Ex-5 (▲)…… (▼)……	(a) CaCl ₂ 溶液: SS=197: R=8 pH=10.8 (b) 人工海水: SS=1200 R=4 pH=10.2	
人工海水成分(g/l): NaCl=27.8, MgCl ₂ =3.95, MgSO ₄ =1.72, CaSO ₄ =1.41, K ₂ SO ₄ =0.89. リン酸はKH ₂ PO ₄ 使用. (○)△△は図-3中の記号に相当する。		

表-1 実験条件

表-2	$\text{OC-P系: } P_{t1} = 4.177 \cdot 10^{-8} \cdot H^3 \cdot R \cdots (X); R = 1 + \frac{H}{1.32 \cdot 10^{-12}} + \frac{H^2}{1.62 \cdot 10^{-19}} + \frac{H^3}{1.70 \cdot 10^{-27}}$ $\text{OC-P-GHPO}_4\text{(aq)系: } P_{t2} = R_1 + 3.972 \cdot 10^{-8} \cdot H^3 \cdots (Y)$ $\text{OC-P-CaHPO}_4\text{(aq)-MgHPO}_4\text{(aq)系: } P_{t3} = P_{t2} + 1.567 \cdot 10^{-5} \cdot H^3 \cdots (Z)$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{系: } P_{t4} = 4.119 \cdot 10^{-6} \cdot R, \text{ HAP系: } P_{t5} = 2.369 \cdot 10^{-6} \cdot H^3 \cdot R$ $P_t \rightarrow (\text{mg/l}), H \rightarrow [H^+] (\text{モル濃度}),$
-----	---

酸カルシウム化合物の溶解度平衡式を用いると、理論溶存リン酸濃度(R_t)をpHの関数として表わせる。⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁴⁾ 表-2に結果を示す。リン酸三カルシウム(Ca₃(PO₄)₂)の理論濃度は実験値に最も近いが、pH依存性(P_t曲線の傾き)が異なり、ヒドロキシルアパタイト(Ca₅(OH)(PO₄)₃·HAP)についても溶解度、傾き共に大きく異なる。一方、オクタリン酸カルシウム(Ca₄H(PO₄)₃·OC-P)については、理論濃度、pH依存性共に実験値とかなりよく一致している。(図-3、(X)とline Aの比較)。これより、実験Ex-1で生成した白色凝集吸着物質は、OC-Pと考えられる。

OC-Pの他に、錯体 $\text{CaHPO}_4(\text{aq.})$ の生成も考慮した場合の反応線を図-3のY線及び表-2のY式に示した。

3-2. 淡水及び海水中におけるリン酸のSSへの吸着

実験Ex-2及びEx-3の実験条件は $\text{pH} < 7$ であり、(図-3, 矩形枠内), Ca^{2+} とD-Pの凝集は生じない領域である。したがって、この領域ではD-PのSSへの吸着がD-P不溶化の主要因と考えられる。図-4に示すように、表面均一吸着型のLangmuir等温吸着式が、よく適合する。従って、D-PはSS表面へ直接吸着されていると考えられる。人工海水中では、最大飽和吸着量が約 $6.5(\text{mg-P/g-SS})$ である。これは、SSが既に含有していた全リン量($5 \sim 7 \text{ mg/g}$)と同程度である。一方、蒸留水中においては、 $2.8(\text{mg-P/g-SS})$ であり少ない。海水環境が、表面吸着作用を促進させていると考えられる。

3-3. 海水中におけるリン酸の凝集と吸着

SSを含んだ CaCl_2 溶液中では、 $\text{pH} = 11$ で凝集が生じる(図-3, (a)点)。海水中においても Ca^{2+} による凝集とSSへの吸着がD-P不溶化の要因と考えられる。確かに人工海水中において、 $\text{pH} = 10$ では凝集が起り、白色懸濁濁度を生成した(図-3, (b)点)しかし、 $\text{pH} = 8.3$ の(c), (d)点(図-3)においては凝集が起らず、SSによる吸着のみによってD-P濃度が減少している。

CaCl_2 溶液においては、理論的な沈殿平衡(溶解度平衡)に支配された凝集が起きるが、人工海水中では沈殿平衡のみ(不溶性塩生成)に支配された凝集は起きず、それより高い pH 域で新しく凝集が生じると推定される。炭酸イオンや海水成分(Mg 等)による、 Ca^{2+} とD-Pの凝集阻害作用⁽³⁾及び錯体生成作用、高いイオン強度環境などが原因と考えられる⁽⁵⁾。例えば、錯体 $\text{MgHPO}_4(\text{aq.})$ を考慮すると、反応線は上方へシフトすることになる(図-3のX線及び表-2のZ式)。

4. まとめ: 現場(高浜運河)の通常 pH レベル($\text{pH} < 8.5$)においては、D-Pの不溶化の要因として、SS表面への吸着が支配的であり、海水中的 Ca^{2+} による凝集作用はあまり重要でない。特に吸着は、Langmuir型吸着式で表わされる。

現場の着床水の通常水質は、 $\text{D-P} = 1 \text{ mg/l}$, $\text{SS} = 10 \text{ mg/l}$ 程度であり、Langmuir式(i)(図-4中)を用いると、吸着能力リン酸は 0.05 mg/l 分に相当するに過ぎない。一方、底泥の巻き上げが起り $\text{SS} = 200 \text{ mg/l}$ になったと仮定すると、平衡状態において水中の溶存能力リン酸は 0.3 mg/l となり、大部分(0.7 mg/l 分相当)はSSへ吸着される。但し、平衡に達するまでに1日程度要するであろう。

- 〈参考文献〉 (1) J. Zoltek, Jr., J.WPCF 48, 1, 1976 (2) J.F. Ferguson et al., Reg. Wat. Tech. 1979
(3) J.F. Ferguson et al., J.WPCF 45, 4, 1973 (4) G.H. Bolt et al. 編, 岩田三輪等訳「土壌の化学」
(5) W. Stumm, et al. 著, 宇都宮敏「一般水質化学(下)」

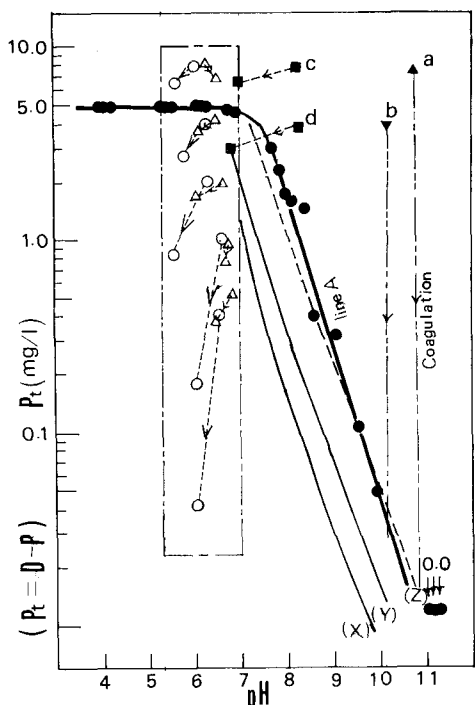


図-3 凝集の pH 依存性と反応線
●...Ex-1, ○...Ex-2, △...Ex-3, ■...Ex-4
▲...Ex-5(a), ▼...Ex-5(b)
○△初期値 (X)線...ocpの反応線
○△平衡値 (Y)線...ocp- $\text{CaHPO}_4(\text{aq.})$
○△凝集後 (Z)線...ocp- MgHPO_4

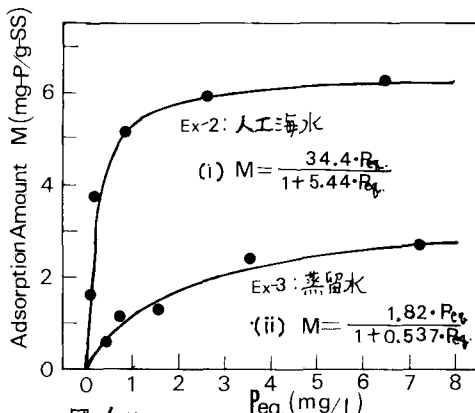


図-4/Langmuir型吸着等温線