

東京大学大学院 学生員 ○ 古 米 弘 明
 東京大学大学院 庄 司 教
 東京大学工学部 正 員 大 垣 真一郎

1. はじめに 筆者らは、底泥からのリン溶出に関し、^(1,2) 長期的な側面に立ち、研究を進めてきた。リンは底質と上層水の界面において、複雑な挙動を示すと言われており、短期的な応答性を調べることは重要である。特に、このリンの挙動は、好嫌気度や pH 及び温度などの多くの環境因子によって支配されており、未だ不明な点が多い。本報告では、環境因子として温度を取り上げ、底泥の極表層部を想定した実験を行ない、リンの脱吸着の温度依存性を検討した。

2. 実験方法 供試底泥は霞ヶ浦高浜入中央部よりエックマン採泥器で採取したものである。(1981年8月6日) 底泥の夾雑物を除いた後、3000rpm 10分間遠心し、4℃下で冷蔵保存した。

表1に示したように、各温度で溶液の pH を変えた脱着実験とリン濃度を段階的に変えた吸着実験を、回分装置を用いて行ない、水質経時変化を追った。サンプルは、ピペットで採取し、pH、ORP を測定後、0.45 μ m ミリポアフィルターで濾過し、濾液の ortho-P を定量した。

3. 実験結果及び考察

3-1. リンの脱着反応 pH=2 と pH=6 でのリン濃度の経時変化を図1に示した。N₂ ガス曝気を行なったが、混合液の酸化還元電位 (ORP) は、約 600 mV 以上という高い値であった。リン濃度は両者とも急激に上昇し、平衡に近づいていった。pH=2 でのリン濃度は、pH=6 での値と比較すると数倍の値を示しており、リン化合物が、低い pH で溶解する事実と一致している。

また、温度が高いほどその平衡濃度は高く、このリン溶出化反応が吸熱反応であることがわかる。

最終平衡濃度をそれぞれ pH=2.0, pH=6.0 の時の値に補正し、温度 T との関係を図2に整理した。なお、この補正は、同じ条件で行なった実験から得た「pH と溶存平衡リン濃度」の関係を用いて行なった。pH=6 において、若干右下がりの傾向が強いものの、両者は同じ傾向を示した。

3-2 リンの吸着反応 添加リン濃度 0.5 mg/l の実験につ

表1 実験装置及び条件

実験名	脱着実験	吸着実験
装置		
添加溶液	蒸留水 (300ml)	KH ₂ PO ₄ 溶液 (1 l)
泥	1 g (wet) / 100 ml	1 g (wet) / 1 l
保存温度	20°, 30°, 40°, 60°C	12°, 26°, 35°, 41°, 56°C

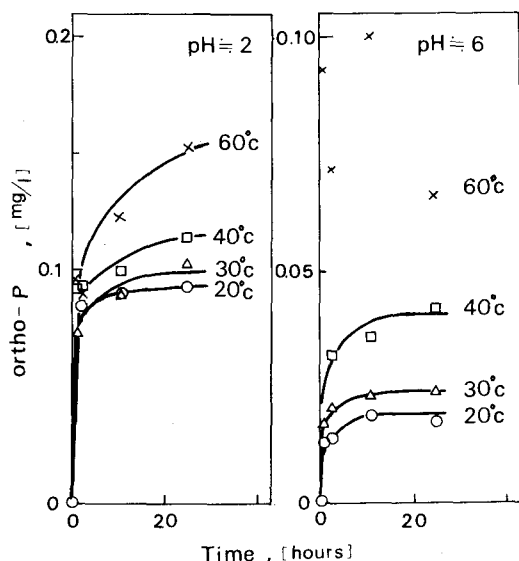


図1 リン脱着実験の水質経時変化

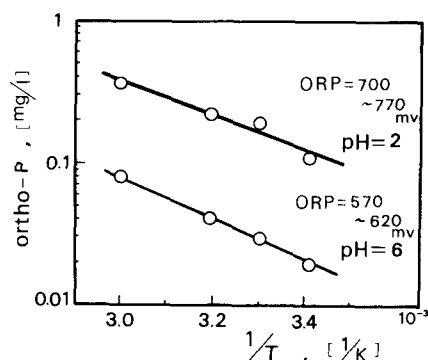


図2 平衡濃度と温度の関係

いて、各温度におけるリン濃度経時変化を、図3に示した。どの温度においても、初期に急激な濃度の減少が見られた。このリン吸着現象を一次反応と仮定し、初期の急激な減少傾向から平衡濃度を予測すると、50~60時間後にはほぼその値に達するはずである。しかしながら、56℃の場合を除いて、26℃、35℃では60時間以降、12℃では110時間以降で、さらに吸着が進行している。この現象が、56℃

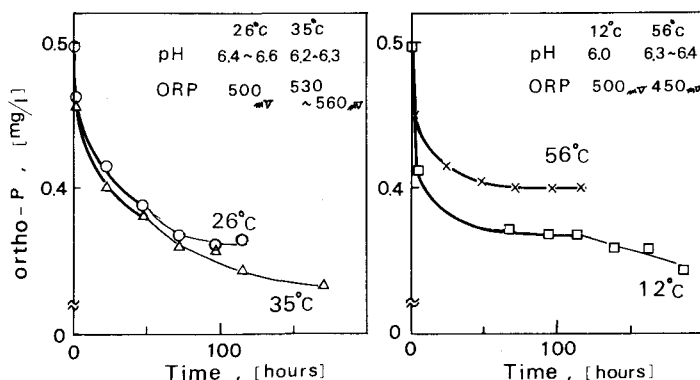


図3 吸着実験の水質経時変化

という高温では見られないことと、12℃で遅れて起こることから、生物が関与したリンの吸着があるものと考えられる。グラフの読みと非線型回帰計算結果から判断して、最終平衡濃度を算定し、吸着量との関係を図4に示した。ほぼ最終吸着量 X_m は同じであり、それに到る曲線の形が温度によって異なることがわかる。

この吸着現象に、Langmuir の吸着等温平衡を適用して整理を行なった。一般に、最大吸着量 X_m は温度によってほとんど影響を受けず、温度依存性は吸着エネルギー b によって次式のように示される。

$$b \propto \exp(-\Delta H/RT)$$

ΔH : 反応のエンタルピー [kcal/mol]

R : 気体定数

T : 絶対温度 [K]

この b と温度 T との関係を、図5に示した。直線関係が得られたので、傾きよりエンタルピー ΔH を求めると、底泥によるリン吸着反応は、 $pH \approx 6 \sim 7$ で -4 kcal/mol の発熱反応であることがわかった。この値は、底泥の吸着特性を示す指標となり、温度変化に対する反応の応答性を知る上で重要である。参考として、過富栄養湖泥について、Kuo³⁾らが得た値を示すと、 $pH=7.0$ で $b = -12.9 \text{ kcal/mol}$, $pH=5.5$ で $b = -2.9 \text{ kcal/mol}$ である。

図6は、吸着反応を一次反応と仮定して求めた、各温度でのリン吸着の反応速度定数 K について、Arrhenius プロットをしたものである。は、きりした傾向は見られなかったが、温度が高いほど K は大きく、反応は速く平衡状態へ到達することが言える。

4. まとめ 今回の結果から、底泥の表層部での短期的なリンの挙動に温度が深く係わっていることが、明らかになった。湖泥のリン吸着を、Langmuir 式によって整理した結果、吸着エネルギー b によって、その温度依存性を示すことができることがわかった。

<参考文献> 1) 古米・大垣: 土木学会第35回年講

2) Ohgaki, Furumai: 11th IAWPR Conference (Cape Town) 1982

3) Kuo et al: Water Research Vol. 12 p1069 1978

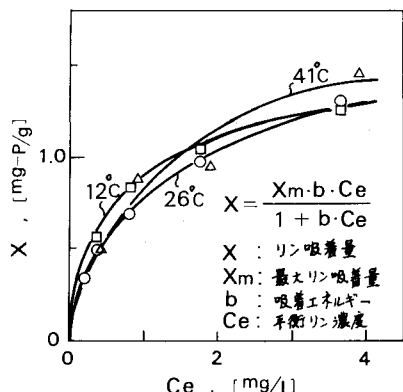


図4 吸着量と平衡濃度との関係

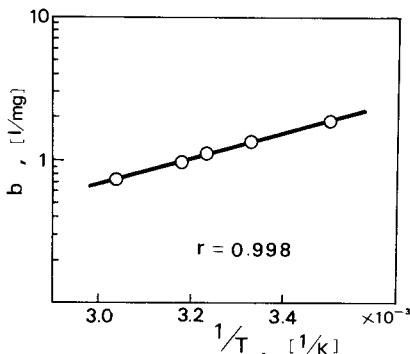


図5 吸着エネルギーと温度の関係

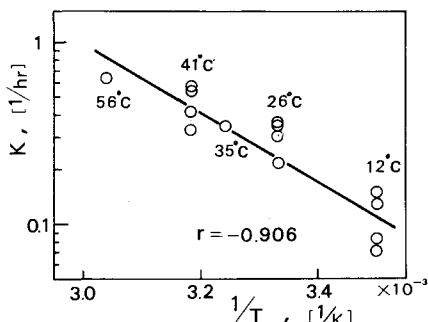


図6 反応速度定数と温度の関係