

九州大学工学部 正大石京子

正楠田哲也

正栗谷陽一

## 1. はじめに

河川感潮部は無機物や有機物など栄養塩類の蓄積が大きく、海水の影響と相まって特殊な環境下に置かれている。さらに、潮汐の作用で濁質の沈降・再浮上・塩分濃度の変化による栄養塩類の挙動とその水質への影響過程は、河川感潮部の特異性と複雑さがあり、定量的な汚濁解析や水質評価をより困難にしているのが現状である。筑後川の河川感潮部では、クロロフルルAは塩分濃度0~20‰、硝酸素は0~1‰のところに濃度の高い領域<sup>1)</sup>があり、特に硝酸素の高濃度域にPO<sub>4</sub>-PやNO<sub>2</sub>-Nの濃度の高いピークが存在するという報告がある。このように、ある塩分濃度の領域に特定の物質が集合するため、塩分濃度と底泥の栄養塩類の吸着量との関係を調べることは、水質解析及び評価のための有用な指標となると考えられる。そこで、栄養塩類のひとつとしてアンモニア態窒素(NH<sub>4</sub>-N)の底泥への吸着及び脱離の現象が、潮汐による塩分濃度の変化に伴なってどのような挙動を示すのか、河川での実態把握のための基礎実験として行なった。

## 2. 実験方法

2-1. 供試底泥 河川感潮部の河床汚泥をNH<sub>4</sub>-Nの発生がなくなるまで安定化させ、透析膜で1週間以上、蒸留水中で脱塩し(脱塩底泥)、さらに1M塩酸で処理、洗浄(H<sup>+</sup>-置換底泥)したものを使用した。この底泥の陽イオン交換容量はセミミクロSchollenberger法=約1.8.5 meq./100g dry weight, 熱減量は1.2%であった。

2-2. NH<sub>4</sub>-Nの吸着量の測定 内径20mmΦ、長さ20cmのカラムにH<sup>+</sup>-置換底泥8g(乾燥重量)を充填し、各海水比(全容積に対する海水の割合)、NH<sub>4</sub>-N濃度の浸透液で平衡状態に達するまで浸透し、一部の底泥を採取した。これをメンブランスフィルター(0.45μm)で3回、80%メタノール溶液で洗浄後、1M塩化カリウム溶液でNH<sub>4</sub>-Nを脱離させメスアップ後NH<sub>4</sub>-Nの量をイニコドヒーク法により測定した。この操作を海水比0, 0.05, 0.1, 0.2, 1.0について、NH<sub>4</sub>-N濃度を5mg/l, 10mg/l, 20mg/l, 40mg/l, 60mg/l, 100mg/lまで段階的に変化させ、各平衡時の底泥への吸着量を測定した。さらに、海水比及びNH<sub>4</sub>-N濃度変化に伴うNH<sub>4</sub>-Nの吸着に関し、その履歴性を調べるために、NH<sub>4</sub>-N濃度を5mg/l~100mg/lまで上げ、同じ海水比のカラムでNH<sub>4</sub>-Nを5mg/lまで段階的に下げ各平衡時の吸着量を測定した。次に、海水比の異なる浸透液で浸透させ、平衡後元の海水比に戻し、同様の操作を行なった。NH<sub>4</sub>-N源として塩化アンモニウムを使用し、水温18~19℃, pH 6.9~7.1の範囲で行なった。海水はメンブランスフィルター(0.45μm)で3回過し、活性炭を通じたものを使用した。

2-3. NH<sub>4</sub>-Nの脱離に対する海水の影響 淡水及び海水中で、H<sup>+</sup>-置換底泥、脱塩処理底泥、40g/l=NH<sub>4</sub>-N 200mg/lを加えて平衡に達するまで搅拌し、3回、洗浄後、種々の海水比に再懸濁し脱離したNH<sub>4</sub>-Nの量を測定した。

## 3. 結果及び考察

底泥に吸着されているNH<sub>4</sub>-Nが、NH<sub>4</sub>-N濃度の低い河川水や海水に接したとき、その吸着にどのような影響を受けるかを知るため、淡水及び海水中で、H<sup>+</sup>-置換底泥、脱塩処理底泥各々にNH<sub>4</sub>-Nを吸着させ、種々の海水比(NH<sub>4</sub>-N濃度0mg/l)で脱離した量を全吸着量を100として表わしたもののが図-1, 2である。淡水、海水いずれの状態で吸着されたNH<sub>4</sub>-Nでも、海水比0.1で70~80%が脱離した。海水比が低い場合、脱塩

処理底泥の  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  の脱離は  $\text{H}^+$ -置換底泥に比べて小さい。これは  $\text{H}^+$ -置換底泥が塩酸処理によって底泥の表面に吸着されていた金属イオン等が  $\text{H}^+$ に置換されており、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  の吸着や脱離が比較的容易になつてゐると言えられる。また、底泥による  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  吸着平衡は混合でさした時点ですでに完了するため、次後吸着平衡までの時間は特に設定しなかつた。底泥の  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  の吸着率 ( $\text{mg/g-ds}$ ) と海水比との関係が図-3である。海水比一定下で  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  濃度を段階的に上昇させ、各平衡時に吸着量を測定し、同様して  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  を下げていった。その結果、海水比のカラムでの吸着量は  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  濃度上昇時の吸着量より大きくなつたが、海水比 0.05 ~ 1.0 のカラムではその比にかかわらずほぼ同様の吸着量を示した。さらにこの操作を海水比 0.05, 0.2 で再度行なつても類似の結果を示した。海水比 0, 0.1, 1.0 のカラムで  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  濃度 10  $\text{mg/l}$  で平衡状態にした後、海水比と  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  濃度の異なる浸透液で浸透させると、各平衡時での吸着量は、もとの海水比のカラムでの吸着量とほぼ一致した。さらに初期設定の海水比及び  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  濃度に戻しても、吸着量は類似の値を示し、吸着に履歴がみられず吸着及び脱離は海水比と  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  濃度に依存すると考えられる。しかし、海水比のではその吸着に履歴が現われた。 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  濃度 30  $\text{mg/l}$  位までの比較的低濃度域では、フロイントリッヒ型吸着を示すが高濃度域ではラングミュア型吸着を呈すると思われる(図-4)。奥河川での  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  濃度を考慮すると、30  $\text{mg/l}$  以下の範囲で充分と考え図-4よりフロイントリッヒの吸着式  $\mu = aP^{1/n}$  から  $a$ 、 $n$  と海水比との関係を求め表に示した。海水比 0 を除けば  $a$  はほぼ 0.64 になった。図-3 からもわかるように、海水比 0 の場合吸着に履歴が生じることから、海水存在下と同様に論じることは不適当であると思われる。

実際には、河川水は混合状態にあり海水存在下の結果と同様に取り扱つてもさしつかえないと思われる。また本実験では塩酸処理した底泥を使用しているため、この結果が実際の感潮区間に適用できるかどうか今後の課題としてしたい。

なお、本研究は文部省科学研究費(一般研究)の補助を受け行なつたものである。

参考文献 1) 代田昭彦, 田中勝久: 有明海における懸濁物質の研究 I No. 56 1981

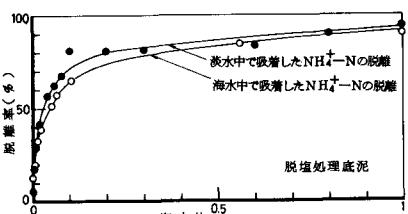


図-1 脱塩処理底泥による  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  の脱離に対する海水の影響

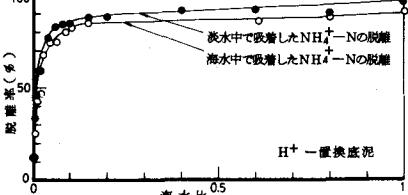


図-2  $\text{H}^+$ -置換底泥による  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  の脱離に対する海水の影響

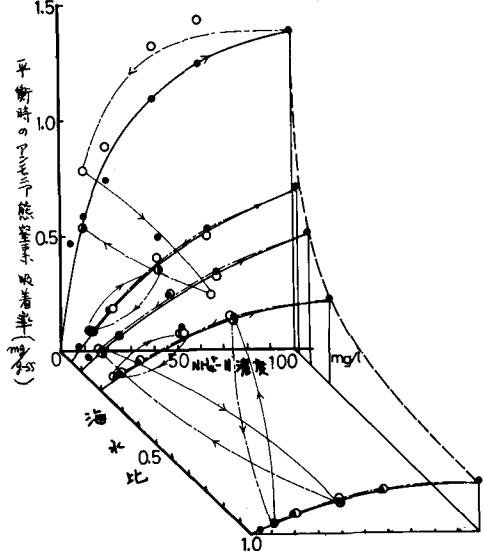


図-3  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  の吸着に対する海水の影響

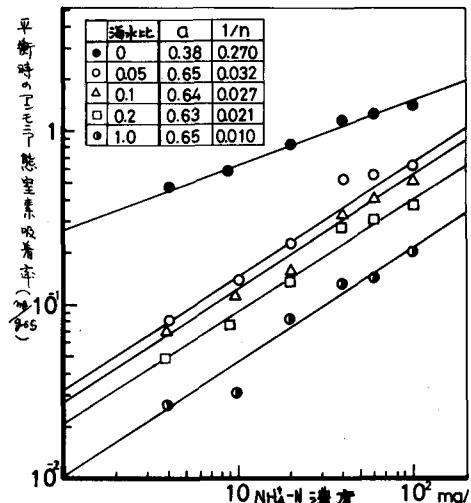


図-4  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  に対する海水の影響