

東北大学工学部 正員 ○古 米 弘 明

東京大学工学部 正員 大 垣 真 一郎

1. はじめに 湖沼などの閉鎖性水域の底泥界面に、リンは少量に集積されており、界面でのリンの挙動が表層水物質に及ぼす影響は非常に大きいと考えられる。しかしながら、底泥界面は表層水の環境因子の影響も受けており、リンの挙動は複雑で不明な点が多く残されている。既に、好気条件下での底泥のリン脱吸着のpH依存性について、若干の知見を示したが、本報告では環境因子として好・嫌気度注目し、嫌気条件下でのリンの脱吸着実験を行った結果を示す。リン溶出と吸着を別々の反応と考えず、Fig. 1に示すような底泥と液相間のリン脱吸着交換反応として捉えて、底泥の交換リン量を測定し、そのpH依存性などを調べた。

2. 実験方法 (1) 実験材料および装置 伏試底泥は霞ヶ浦高浜入中央部より、コーサンプラーにより、採取したものである(1983年8月2日)。採取後、表層部0~5cm泥を3500rpm 5分間遠心し、4℃で冷蔵保存した。実験装置は、容量約120mlのバイアル瓶を用いた回分装置である。底泥と各溶液を混合した後、水質経時変化を調べた。嫌気状態を作り出すため、有機物としてグルコースを用いた。実験条件をTable 1にまとめた。リンおよびNaOH添加は、リン無添加実験において水質が平衡に達した後行な、た。表に示したpHは、NaOH添加後水質が再び平衡に達した時点での値である。サンプリングはシリンジで用いた。pH、ORPを測定後、8.0μmメンブレンフィルターで濾過する。

(2) 放射性同位元素利用の手順 各実験においてリン濃度が平衡に達した後、 ^{32}P (0.05μCi/100ml) を投入し、液相中と底泥中の ^{32}P のcpm(count/min)を測定する。交換反応終了時の各相のcpm値と液相リン濃度を用いて、底泥に存在する交換リン量を求める。

3. 実験結果および考察 Fig. 2にすべての実験のもととなるリンおよびNaOH無添加の実験(A-1)の水質経時変化を示した。ORPの値下とともに、リンが底泥から脱着し最終的には全リンの13%が液相へ移行した。10日目からは水質はほぼ安定している。pHは、有機物の生成のため5付近まで下った。

Fig. 3は、pH調整したリン無添加実験で得られた平衡リン濃度とpHの関係を示したものである。嫌気条件での平衡リン濃度は、好気条件と比べ1オーダー高い値である。しかし、両者のpH依存性は類似しており、嫌気条件においてもpHの上昇は底泥から液相へのリン脱着を促進することがわかる。

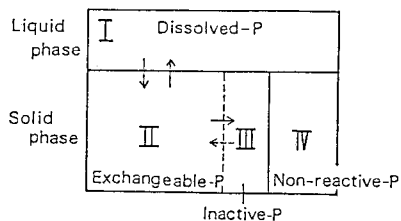


Fig. 1 Model of phosphorus exchange

TABLE 1 Experimental condition

Run NO.	P added [mg/l]	pH [-]
A-1	0.0	4.7
B-1~3	0.0, 0.5, 1.25	5.7
B'-2~4	0.5, 1.0, 1.5	5.5
C-1~4	0.0, 0.5, 1.0, 1.5	6.6
D-1	0.0	7.5
E-1	0.0	9.8

Temperature ; 25 ± 2°C

added solution ; 500 mg/l Glucose solution

sediment ; 1g(wet)/100ml

NaOH was added for adjusting pH.

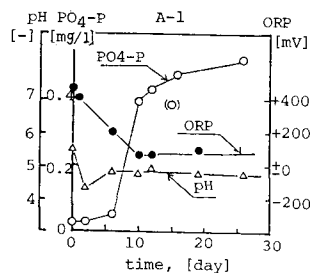


Fig. 2 Change of water quality with time.

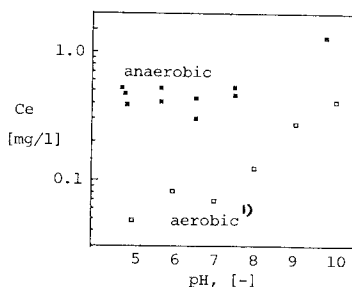


Fig. 3 Relation between equilibrium P concentration and pH.

Fig.4は、各pHで本質が安定した後投入した ^{32}P の液相中のcpmの残存率の経時変化を示したものである。液相中の ^{32}P のcpmは、第1回サンプリング時(1または1.5分後)までに、急激に減少しており、液相と底泥間にリンの交換が存在し、またその速度は非常に速いことがわかる。

しかしながら、定常であるはずのリン濃度がpH=7.5以下の実験では定常でなく、サンプリングごとに低下している。この減少傾向と液相中の ^{32}P のcpmの経時変化とは、初期5~10分まごを除き全く同じであること、またpH=9.8の実験では、リン濃度は定常でありcpm値も5分後には安定していることから判断して、 ^{32}P の固液間の交換は5分以内で終了していると推定できる。従って、5分後の各組のcpm値を用いて、交換に関与する底泥中のリン量を求めた。

この量は、吸着リン量と底泥側に存在する交換リン量の和である。Fig.5に示したように、好気条件下に比べ嫌気では、すべてのpH領域でその量は多い。pH=5~8で両者の差は大きく、好気から嫌気へ移行することによって新たに2~5倍の交換可能なリン量が生成されることになる。これが、間隙水へのリン供給源となり、着しリン溶出を引き起こす原因と考えられる。参考のために、 Na_2S を添加し化学的にORPを-200mV付近まで下げた場合の結果を付記したが、+50mV程度の嫌気条件よりさらに交換リン量が増加する。

リン添加実験においても ^{32}P を投入した実験を行ない、底泥の交換リン量を各平衡リン濃度に対して測定した。その結果をまとめたものがFig.6である。Langmuir式を用いて、平衡リン濃度と吸着量を整理した結果、好気および嫌気条件下とも最大吸着量に大きな変化はないものの、吸着エネルギーは嫌気条件の方で著しく低いことがわかった(Table 2 参照)。

4. まとめ 底泥が嫌気条件下にある場合も、底泥と液相間にリンの脱吸着交換が存在しており、pHによつてその反応は大きく影響されることがわかった。pHの上昇、好気から嫌気への変化により底泥の交換リン量は増加し、またpH=5~7で好気条件下に比べ、嫌気での底泥のリン吸着エネルギーは $1/5 \sim 1/6$ に低下することも明らかとなった。

<参考文献> 1). 古米, 太垣 38回年講 2) 古米, 太垣 日本学会論文報告集 投稿中

TABLE 2 Parameter of Langmuir model

	aerobic ²⁾	anaerobic
constant related to bonding energy [l/mg]	1.9-13.0	0.4-2.3
adsorption maximum [mg/g(dry)]	0.4-0.8	0.7-1.1

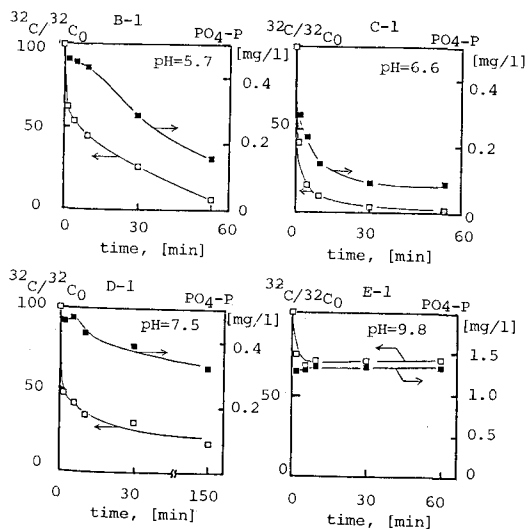


Fig. 4 Removal of ^{32}P from solution with time.
 $\left\{ \begin{array}{l} 32\text{C}; \text{cpm of } 32\text{P in solution} \\ 32\text{C}_0; \text{cpm of } 32\text{P in solution at } t=0 \end{array} \right.$

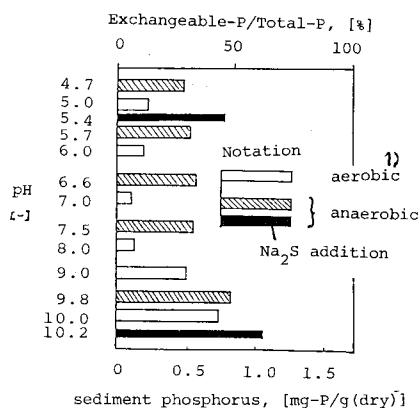


Fig. 5 Exchangeable phosphorus derived from sediments at different pH.

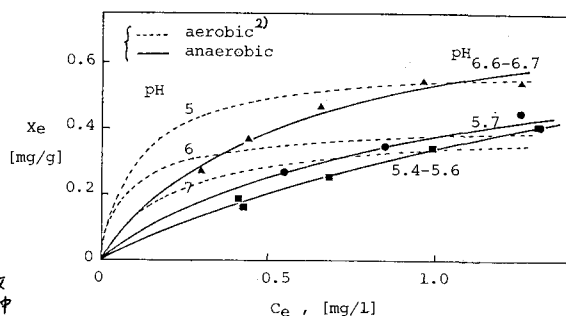


Fig. 6 Regression curve of phosphorus adsorption isotherms by Langmuir model.
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ce}; \text{equilibrium phosphorus concentration} \\ \text{Xe}; \text{adsorbed phosphorus on sediment} \end{array} \right.$