

## 湖沼底泥のリン脱吸着反応の放射性同位元素による解析

RADIOCHEMICAL ANALYSIS OF PHOSPHORUS EXCHANGE REACTION  
BETWEEN SEDIMENTS AND WATER

古米弘明\*・大垣真一郎\*\*

By Hiroaki FURUMAI and Shinichiro OHGAKI

Adsorption-desorption reactions of phosphorus by lake sediments were studied using radioisotope  $^{32}\text{P}$  inorganic phosphate. Exchange rates and amounts of exchangeable P in sediments were measured in aerobic sediments-water batch systems under different pH and phosphorus concentration conditions. Exchangeable P ranged from 6% to 43% of the total P in the sediment without P addition. Increasing pH induced phosphorus desorption from sediments. The relation between the concentration in water and amount of exchangeable P could be explained by the Langmuir equilibrium model. However, the Langmuir rate equation cannot describe the kinetics of whole exchange reactions. Adsorption-desorption reaction was composed of an exchange reaction and slow reaction. Exchange reaction has two phases-very rapid reaction and a Langmuir type reaction.

## 1. はじめに

湖沼などの閉鎖性水域では、底泥にリンが集積されており、特に夏季での底泥界面付近でのリンの挙動は、水質汚濁に深くかかわっている。底泥表層部は、そこに接する底層水の DO や pH などの環境因子の影響を直接に受けている。霞ヶ浦においても、夏と冬では表層部の酸化還元状態が異なるが、夏で表層 1 cm 以下、冬で 3~9 cm の酸化層の存在が報告されている<sup>1)</sup>。また、表層底泥は深部とは異なり圧密されておらず浮遊状態であるため、巻き上げ等により頻繁に環境の変化にさらされるといえ、底泥表層部のリンの挙動を明らかにする必要がある。

底泥からのリンの溶出や底泥によるリンの吸着に関する研究が行われているが、その多くは嫌気条件下で溶出し、好気条件下で吸着するといった整理がなされ、溶出と吸着が統一的な速度論による解析が行われていない。また、用語も各研究者の恣意に任されている感がある。

既存の研究には、リン吸着を吸着形態や底泥の性状に

関連して研究<sup>2)~4)</sup>したものや湖沼底泥の粒径別のリン吸着<sup>5)</sup>を調べたものもある。また、Langmuir 吸着平衡式や Freundlich 式を用いてリン吸着を整理した研究<sup>4)~8)</sup>もある。リン脱吸着交換反応に注目した研究は少ないが、放射性同位元素を使用して交換量<sup>9)~11)</sup>や交換速度<sup>9)~12)</sup>を測定した研究もある。

本研究の目的は、放射性同位元素を用い、好気性底泥のリン脱吸着反応の基本的な構造および好気性条件下では主要な因子となる pH の脱吸着反応への影響を調べることである。リンの挙動を調べるうえで、微生物の関与する反応あるいは結晶化といった一般に速度が大きくない反応がかかわる季節または月単位の長期的な現象と、物理化学的反応がかかわる時間または分単位の短期的な現象を分けて考える必要がある。

本論文では、底泥表層部での短期的なリンの反応を検討するために、放射性同位元素  $^{32}\text{P}$  を使用した実験を行った。実験は大きく 2 種類に分けられる。第 1 にリン無添加実験では、各 pH での底泥が元来もっている脱吸着リン量を測定し、その量の pH 依存性を調べた。第 2 に、リン添加実験では、リン濃度に対する脱吸着交換リン量の変化を測定し、底泥表層部でのリンの挙動を脱吸着平衡の概念を導入して整理することを試みた。

\* 正会員 工博 東北大学助手 工学部土木工学科  
(〒980 宮城県仙台市荒巻字青葉)

\*\* 正会員 工博 東京大学助教授 工学部都市工学科  
(〒113 文京区本郷 7-3-1)

## 2. 解析式

吸着平衡を表現する理論式として Langmuir 式が一般に知られており、底泥や土壌のリン吸着機構の整理に多く用いられている。ただし、この式は吸着分子層と気相との間に成立する平衡に関するものであり、この式によく適合した現象が必ずしも誘導に用いた仮定やモデルを満足しているとはいえない。

### (1) リン吸着機構の概念

リンの吸着機構について、概念図を Fig. 1 に示す。リンの存在を大きく4つに分け、I相を液相、II+III+IV相を固相すなわち泥と考える。固相をさらに、液相と交換のあるII相 (Exchangeable-P) と吸着後脱吸着に関係しなくなる不活性化部分としてのIII相 (Inactive-P)、そしてリンの挙動に物理化学的に関与しないと考えられる安定なIV相 (Non-reactive-P) に分ける。

既存の研究では「吸着量」の定義が曖昧である。つまり、底泥へのリンの吸着量をIIとIII相の和と考えるか、脱吸着概念に従いII相のみを考えるかが区別されていない。現実に湖水から底泥へ最終的に移行した結果として、II+III相を吸着量と考えることは何ら支障はない。しかし、Langmuir型に類似した概念を用いて交換反応を説明する場合は、II相を反応機構の考察の対象とすべきであり、III相、IV相と分離する必要がある。ここでは、吸着量としてはII相に相当する交換可能なリン量 (exchangeable-P) を考えて解析を進めてゆく。

### (2) 速度式

ここでは、回分反応 (すなわち閉じた系) での定式化を行う。Fig. 1 での I 相と II 相間の交換反応のみを仮定し、さらに吸着したリンは不活性化しないものとする。この場合、前項で示した底泥側の II 相に相当する交換可能リン量を測定することによって、脱吸着概念に基づく Langmuir 速度式をこの底泥のリン脱吸着反応へ適用することが可能となる。そして、その式は次式で表わされる。

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C \left(1 - \frac{X}{X_m}\right) - k_2 \frac{X}{X_m} \quad (1)$$

ここに、 $C$ ：液相リン濃度、 $k_1, k_2$ ：反応定数、 $X$ ：リン吸着量、 $X_m$ ：最大吸着量

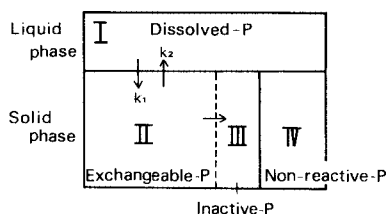


Fig. 1 Model of phosphorus exchange.

式 (1) において、右辺第1項は吸着項、第2項は脱着項である。物質保存の関係から次式を得る。

$$C_0 + X_0 \cdot \frac{M}{V} = C + X \cdot \frac{M}{V} \quad (2)$$

ここに、 $M$ ：混合液内の底泥の重量、 $V$ ：混合液の体積  
添字0は初期値を意味する。

式 (2) を用いて式 (1) の  $X$  を消去すると、

$$-\frac{dC}{dt} = pC^2 + qC + r \quad (3)$$

$$\text{ここに、 } p = \frac{k_1 V}{X_m M}$$

$$q = \frac{k_1}{X_m} \left( X_m - \frac{C_0 V}{M} - X_0 \right) + \frac{k_2 V}{X_m M}$$

$$r = -\frac{k_2}{X_m} \left( \frac{C_0 V}{M} + X_0 \right)$$

と変形され、これを  $C$  について解くと次式を得る。

$$C = \frac{A(q+B) \cdot \exp(-Bt) - (q-B)}{2p[1 - A \exp(-Bt)]} \quad (4)$$

$$\text{ここに、 } A = \frac{2pC_0 + q - \sqrt{q^2 - 4pr}}{2pC_0 + q + \sqrt{q^2 - 4pr}}$$

$$B = \sqrt{q^2 - 4pr}$$

すなわち、液相側のリン濃度の経時変化は式 (4) で表わされることになる。

また、反応が平衡に達した時点では式 (1) の左辺  $= -dC/dt = 0$  であり、次式 (5) を得る。

$$X_e = \frac{X_m \cdot \frac{k_1}{k_2} \cdot C_e}{1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot C_e} = \frac{X_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (5)$$

ここに、 $b$ ：吸着エネルギー一定数 ( $= k_1/k_2$ )

$C_e$ ：平衡リン濃度

$X_e$ ：平衡リン吸着量

式 (5) が Langmuir の平衡式である。

次に、放射性同位元素  $^{32}\text{P}$  を用いた実験に関する速度式を考える。リン脱吸着が平衡に達した後に、 $^{32}\text{P}$  を投入することを想定する。平衡濃度を  $C_e, X_e$  とし、液相単位体積当たりの  $^{32}\text{P}$  の  $\text{cpm}(*C)$  および固相単位重量当たりの  $^{32}\text{P}$  の  $\text{cpm}(*X)$  の  $C_e, X_e$  に対する比率をそれぞれ  $\alpha = *C/C_e, \beta = *X/X_e$  とおくと、 $^{32}\text{P}$  に関する速度式は次式となる。

$$-\frac{d\alpha C_e}{dt} = \alpha k_1 C_e \left(1 - \frac{X_e}{X_m}\right) - \beta k_2 \frac{X_e}{X_m} \quad (6)$$

次の初期条件と物質保存の関係を用いて式 (6) を整理すると式 (7) を得る。

初期条件

$$t=0; \alpha = \frac{*C_0}{C_e} = \alpha_0, \beta = \frac{*X_0}{X_e} = \beta_0 = 0$$

添字0は初期値を意味する。

物質保存の式

$$\beta = \frac{*X}{X_e} = \frac{(a_0 - \alpha) \cdot C_e \cdot V}{X_e M} - \frac{d\alpha}{dt} = S\alpha + T \dots\dots\dots (7)$$

ここに、 $S = k_1 \left(1 - \frac{X_e}{X_m}\right) + \frac{k_2 V}{X_m M}$

$$T = -\frac{k_2 a_0 V}{X_m M}$$

式(7)を $\alpha$ について解くと、次式が得られる。

$$\alpha = a_0 - \frac{S a_0 + T}{S} \{1 - \exp(-St)\} \dots\dots\dots (8)$$

この式に  $t = \infty$  を代入すると  $\alpha_\infty = -T/S$  となる。この関係式を用いて式(8)を整理し直すと式(9)が得られる。

$$\ln \left( \frac{\alpha - \alpha_\infty}{a_0 - \alpha_\infty} \right) = -St \dots\dots\dots (9)$$

あるいは

$$\ln \left( \frac{*C - *C_\infty}{*C_0 - *C_\infty} \right) = -St \dots\dots\dots (9)'$$

よって、経時的に  $*C$  を求めることにより  $S$ 、ひいては速度定数  $k_1$ 、 $k_2$  を求めることができる。

(3) 交換可能リン量の算定式

トレーサーとしての  $^{32}\text{P}$  の経時変化がなくなり、交換反応が平衡に達した時点では、液相と固相の交換に関与するリン量の比 ( $X_e/C_e$ ) は、化学的性質が同じである放射性同位元素の液相と固相の存在比の平衡値 ( $*X_\infty/*C_\infty$ ) に等しい。したがって、底泥の交換可能リン量 (exchangeable-P) を次式で推定できる<sup>9)</sup>。

$$X_e = C_e \cdot \frac{*X_\infty}{*C_\infty} \dots\dots\dots (10)$$

ここに、 $*C_\infty$ : 単位液相中の  $^{32}\text{P}$  の cpm の平衡値

$*X_\infty$ : 単位固相中の  $^{32}\text{P}$  の cpm の平衡値

3. 実験方法

(1) 実験材料

供試底泥は霞ヶ浦高浜入中央部より、コアサンプラー(コア内径5 cm)によって採取した(1982年11月5日, 1983年2月2日)。採取後、表層部5 cmを3000 rpm, 10分間遠心分離し、上澄水を除いたあと4°Cで冷蔵保存した。Table 1に、底泥の性状を示した。また深さ方向の存在形態別リン分布をリン分画法<sup>13)</sup>によって分析した結果をFig. 2に示した。分画法は、各種の抽出液を順次用いて、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 抽出リン、 $\text{NH}_4\text{F}$ 抽出リン(a),  $\text{NaOH}$ 抽出オルソリン(b),  $\text{NaOH}$ 抽出オルソリン以外のリン(c),  $\text{HCl}$ 抽出オルソリン(d),  $\text{HCl}$ 抽出オルソリン以外のリン(e)および抽出残渣リン(f)

Table 1 Characteristics of lake sediments.

Date	Water content (%)	Total-P (mg-P/g)	Ig. loss (%)	Temp. (°C)
Nov. 5 '82	76.0	1.51	19.9	17
Feb. 2 '83	78.4	1.53	20.0	5

の7画分に分ける方法である。しかし、本底泥には  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 抽出リンはほとんど存在しなかったため Fig. 2に表示されていない。

1~3 cm層を除き、表層に近いほどリンは高濃度に集積している。表層部と深層部の濃度差は、主にAl態リン、Fe態リンにおのおの対応するa画分, b画分と有機態リンの一部と考えられるc画分の差によるものである。また、本底泥はCa態リンに対応するd画分が, aおよびb画分に比べ少ない。

(2) 実験装置

Fig. 3に示すように、装置は500または1000 ml フラスコを用いた回分装置である。底泥と各溶液の混合液をマグネチックスターラーで攪拌し好気条件を保ち、またpHコントローラー(Bionics社)を用いてpH調整を行った。水温は25°C~27°Cに保った。

底泥の量は、蒸留水、リン酸溶液100 mlに対し、湿重1 gの割合である。リン無添加実験では、蒸留水と底泥の混合液のpHを5~10におのおの調整し、経時的にリン濃度変化を調べた。使用した底泥は、11月5日採取分である。リン添加実験ではまず蒸留水と底泥を混合し、pHを5~9に調整した後、所定のリン濃度(0.2~4.0 mg/l)になるように、リン酸溶液(2 mg/lまたは20 mg/l)を適量加えた。リン添加後、無添加実験と同様に経時的にリン濃度変化を調べた。使用した底泥は、2月2日採取分である。また、最終混合液量は各実験と

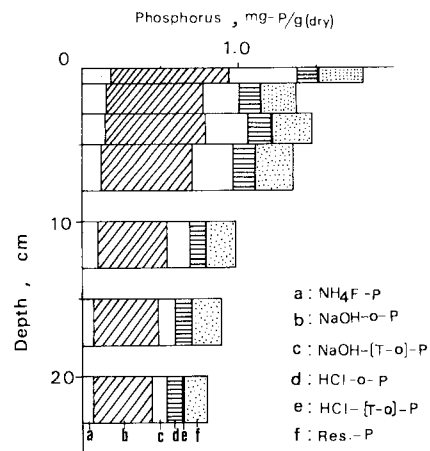
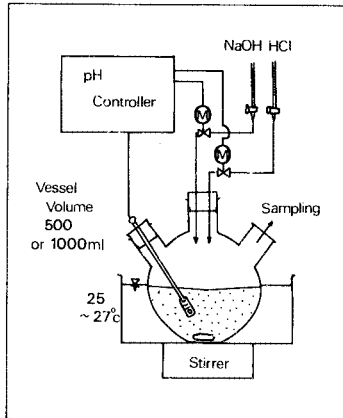


Fig. 2. Phosphorus fraction profiles of sediments by depth (collected on August 2, 1983).



pH : 5, 6, 7, 8, 9, 10  
 sediments : 1 g (wet)/100 ml  
 Liquid : distilled water,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  solution

Fig. 3 Experimental apparatus.

もすべて 300 ml とした。

混合液の固液分離の方法は GF/C フィルター（平均径  $1.2 \mu\text{m}$ ）による濾過である。GF/C フィルターを用いた理由は、 $0.45 \mu\text{m}$  フィルターでは濾過時間が長くデータがばらつき、対象としている非常に速い反応の解析には不適當であるためである。また、混合液および濾液のサンプリングには、マクロピペット（5 ml）およびマイクロピペットを用いた。

### （3）放射性同位元素使用の手順

泥と溶液間のリンの交換機構を調べるために、放射性同位元素を用いた。pH 調整したリン無添加・添加実験において、リン濃度が平衡に達したとみなせる時点に、 $10^{-3}N$  以下の希薄な塩酸中に保存した放射性同位元素  $^{32}\text{P}$  を投入した（ $^{32}\text{P}$  の半減期 = 14.28 日）。投入量は、約  $1 \mu\text{Ci}/300 \text{ ml}$  で液量は  $0.25 \sim 1 \text{ ml}$  である。投入後経時的にサンプリングを行い、上記と同様に GF/C フィルターで濾過して固液分離した後、液相の  $^{32}\text{P}$  の経時変化を調べた。

$^{32}\text{P}$  の cpm の測定に際し、2つの方法を用いた。リン無添加実験では、あらかじめ  $^{32}\text{P}$  を含まない一定量の混合液を濾過することにより、底泥の付着したフィルターを用意し、それにサンプル濾液（液相側  $^{32}\text{P}$  測定用）を 1 ml または 2 ml しみ込ませた。これによって、サンプル濾過フィルター（固相側  $^{32}\text{P}$  測定用）と  $^{32}\text{P}$  吸収効率を同じにして、おのおの固相と液相の  $^{32}\text{P}$  の cpm を測定した。また、確認のためフィルターに直接混合液サンプルを 0.5 ml または 1.0 ml 滴下させ、混合液の  $^{32}\text{P}$  の cpm を調べた。その結果固相と液相の cpm の合計値は混合液の値とほぼ一致し、合計値は経時的にはほぼ一定であった。cpm を測定するフィルターをおのおの 5~6 cm

角の塩ビ板に乗せ、セロハンテープで固定した状態で GM カウンター（Osaka denpa 社）により  $^{32}\text{P}$  の cpm を測定した。

リン添加実験では、スチール製ブランチュット小皿に混合液（液相と固相の  $^{32}\text{P}$  測定用）と濾液（液相側  $^{32}\text{P}$  測定用）を 1 ml 取り、乾燥後窓なし型  $2\pi$  ガスフロー GM カウンター（Aloka 社）で cpm を測定した。そして、混合液と濾液のカウント数の差を固相の cpm としてデータを整理した。なお、濾液のオルソリン酸の分析には、アスコルビン酸法を用いた。

## 4. 実験結果と考察

### （1）交換可能リン量について

リン無添加実験におけるリン濃度経時変化を Fig. 4 に示す。各 pH で ORP は  $450 \sim 600 \text{ mV}$  を示し、好気条件とみなせる。pH = 5~7 では、pH 調整前に底泥と蒸留水と混合した直後に底泥から一時的に脱着したリンが、pH 調整後再び吸着されて平衡へ移行した。pH = 8~10 では、pH 調整後も脱着しつづけた。本実験において  $0.1 \text{ mg/l}$  の濃度変化は、約  $0.04 \text{ mg-P/g(dry)}$  のリン脱吸着に相当する。pH = 9, 10 では底泥の全リンのそれぞれ 8, 13 % 程度が脱着されたことになる。

Fig. 5 は、上記の実験でリン濃度が定常になった時点に  $^{32}\text{P}$  を投入し（参照 Fig. 4）、液相中の  $^{32}\text{P}$  の初期に対する単位体積当たりの cpm の比（ $*C/*C_0$ ）の経時変化を示したものである。 $^{32}\text{P}$  投入前には、混合液に  $^{32}\text{P}$  は存在しないため、 $t=0$  で cpm の比は 1 となる。どの pH でも、液相中のリン濃度は接触時間を十分に取れば定常であるが（ $C=C_0$ ）、液相側の  $^{32}\text{P}$  は初期に激減した後、安定してくる。したがって、液相と固相間のリン

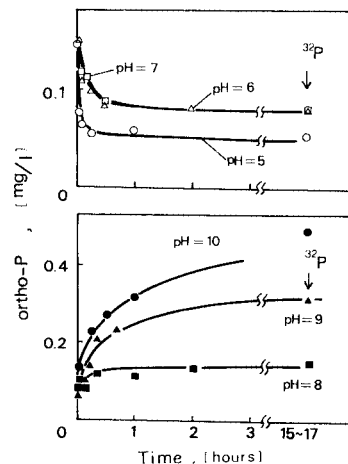


Fig. 4 Phosphorus desorption with time at different pH values.

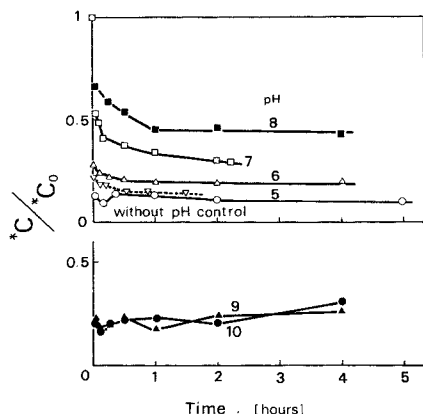


Fig. 5 Removal of <sup>32</sup>P from solution with time at different pH values.

の交換反応が存在していることがわかる。pH=5~8では第1回サンプリングの30秒後までに急激に溶液から泥へ<sup>32</sup>Pが移行し、その後1時間ほどで安定しているが、pH=9, 10では<sup>32</sup>P投入直後に減少し、安定または若干上昇気味の傾向を示している。この初期の急激な減少から、リン脱吸着交換反応が非常に速い現象であることがわかる。

<sup>32</sup>Pのcpmの比が定常に達した値を用いて、式(10)より各pHにおける底泥側の交換可能リン量を推定できる。その結果を整理したものがFig.6である。本実験では、リンを添加していないため底泥が元来もつ交換可能リン量は、液側に脱着したリン量(C<sub>e</sub>)と底泥側に存在する交換可能なリン量(X<sub>e</sub>)の和となる。各pHでこの量は著しく異なり、pH=7, 8で最も少なく底泥の全

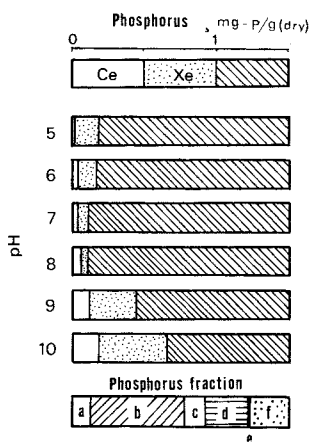


Fig. 6 Exchangeable phosphorus derived from sediments at different pH values (C<sub>e</sub>+X<sub>e</sub>). Symbols: refer to Fig. 2. Total phosphorus is 1.51 mg-P/g(dry).

リンの約6~8%であり、pH=9, 10では急増してそれぞれ29%, 43%にも達する。したがって、pH上昇が、リン交換反応に重要な意味をもつことがわかる。

この点に関しては、河合ら<sup>1)</sup>は物理化学的観点から、DOが低いという条件のもとながら、pHの上昇がリン酸吸着能をもつFeの加水分解沈殿物の生成を押さえ、リンの溶出を生じさせる可能性を示している。またAndersen<sup>4)</sup>はデンマークの湖底泥について、pH=8~11で泥コアを用いたリンの遊離(liberation)を検討している。pH=9.5以下でリンの遊離があり、9.5以上ではCaとの沈殿が起こることを報告している。しかし本底泥ではpH=10でもリンの脱着が起きており、底泥が石灰質か非石灰質であるかがリンの脱吸着に大きく影響することがわかる。Lijklema<sup>15)</sup>は、夏季には、光合成活動等により表層水のpHは高くなり、pHの低い底泥内嫌気部に比べ表層水中でのFe(III)水酸化物のリン結合能は低いことを報告している。以上のことにより、本底泥についても、水中での光合成活動等により底泥表層部近くの水層のpHが上昇した場合、それに接触した底泥は好氣的であってもリンの脱着を始めるとともに、底泥側の交換可能なリン量の増加も引き起こされると考えられる。

## (2) 吸着量の評価方法について

吸着量の測定方法は、研究者によって異なっている。たとえば、初期リン濃度と平衡濃度の差を考える方法、リン添加実験前の吸着量を考慮して、前述の濃度差にこの値を加える評価方法<sup>7), 8), 10)</sup>などがある。

濃度差による方法は、新たに吸着する量が多い場合には支障がないが、低濃度域でのリン脱吸着現象を調べる実験では、すでに吸着しているリン量を無視しているため問題がある。また底泥のリン脱吸着反応をLangmuir型の吸着平衡の概念で整理する場合には、実験前のリン吸着量を濃度差に加える方法でも問題が残る。それは、一度吸着したリンが結晶化し脱吸着に関与しなくなり、その量が無視できない場合には、吸着量を過大評価する危険性をもつためである。つまり、Langmuir型の吸着平衡のように吸着と脱着の両方の現象を同時に扱う場合には、今までの吸着量の評価方法では誤った結論を導く恐れがある。

Table 2は、pH=7のリン添加実験における吸着量を各方法で求め、相違を比べたものである。本論文の方法で求めた液相と交換している底泥側のリン量としての吸着量に比べて、濃度差による(A法)では、実験前に吸着している量が含まれないため、低濃度域で吸着量を過小評価することになる。高濃度域では、A法でも実験前の吸着量を加える方法(B法)でも、リン濃度が平衡に達するまでに、脱吸着交換反応に関与しなくなる

Table 2 Evaluation of adsorbed phosphorus at pH=7.

Method	Initial phosphorus concentration, $C_0$						mg/l
	0.2	0.4	0.8	1.0	2.0	4.0	
A	0.039	0.090	0.193	0.266	0.392	0.665	mg/g
B	0.139	0.190	0.293	0.366	0.492	0.765	
C	0.167	0.192	0.224	0.302	0.372	0.543	

A : difference between  $C_0$  and  $C_e$   
 B : adsorbed P before P addition plus difference between  $C_0$  and  $C_e$   
 C : method in this paper

不活性化リン量も吸着量に加算され、脱吸着交換リン量としての吸着量を考える場合には、過大評価することになる。

したがって、底泥でのリンの挙動を脱吸着交換反応現象としてとらえるには、直接リン脱吸着交換量を測定できる本論文の方法が妥当である。

(3) Langmuir 吸着平衡の適用とその pH 依存性

pH 調整したリン添加実験のリン濃度変化の代表例を Fig. 7 に示す。pH=7 ではどの初期濃度の実験でも初期に急激なリン濃度の低下があり、リンの底泥への吸着が起こっている。この傾向は pH=5, 6 でも同様にみられた。一方 pH=8 では、初期リン濃度が 0.2 mg/l という低濃度の場合逆に脱着現象が起こっている。pH=9 では、脱着が 0.4 mg/l でもみられる。また、それ以上の濃度では、初期に濃度が低下するものの低下後濃度が徐々に上昇する傾向もみられる。

リン添加実験において、リン濃度が定常とみなせる時点で  $^{32}\text{P}$  を投入した (参照 Fig. 7)。投入後の液相側の  $^{32}\text{P}$  の cpm の比の経時変化の代表例 (pH=7, 9) を Fig. 8 に示す。リン無添加実験の場合と同様に液相と底泥との間にリン脱吸着交換反応が起こっていることが確かめられた。また、その反応のうち急激な変化は約 1 時間で終了していることもわかる。

次にリンの脱吸着反応を整理するうえで、Langmuir

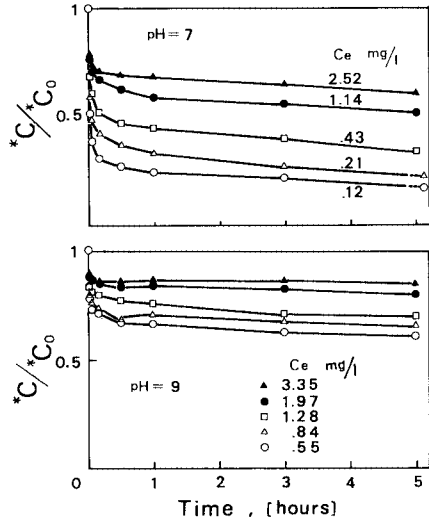


Fig. 8 Removal of  $^{32}\text{P}$  from solution with time.

吸着平衡を適用し、平衡リン濃度と吸着量の関係を検討した。Fig. 9 は、 $C_e/X_e$  を縦軸に  $C_e$  を横軸にとった Langmuir プロットである。  $X_e$  を求めるにあたり、式 (10) の  $*C_\infty$  として 1 時間値を用いた。すべての pH で相関係数は、0.93 以上でありよい相関が得られた。回帰直線の傾きおよび切片から式 (5) の  $b$  (吸着エネルギー定数) と  $X_m$  (最大吸着量) を求めた結果を Table 3 にまとめた。

各 pH で  $b$ ,  $X_m$  は大きく異なり、pH がリン脱吸着平衡に大きく影響していることがわかる。平衡濃度が低いときは、pH が高いほど吸着量は少なく、中島<sup>16)</sup>が諏訪湖底泥で得た pH の影響 (6.0~7.5) と同じ傾向を示している。一方、Gunatilaka<sup>17)</sup>はオーストリアの湖沼底泥では pH=7~9 の範囲で pH が高いほど吸着量は大きいことを示している。しかしこの底泥は本底泥と比べ Fe, Al 態リンが少なく Ca 態リンが多く、泥質は石灰質であるため異なる傾向を示したと思われる。なお、

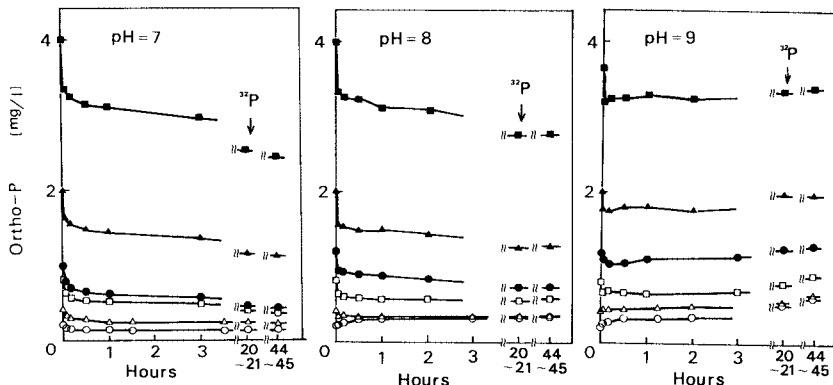


Fig. 7 Phosphorus adsorption and desorption with time at different initial concentrations.

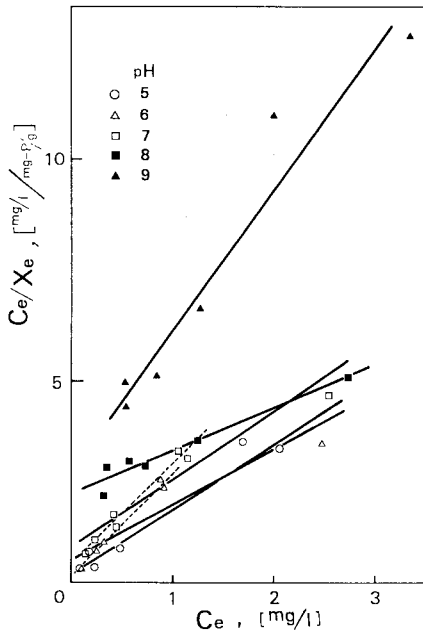


Fig. 9 Langmuir plots of phosphorus adsorption at different pH values. (Dotted lines mean regression except for data of  $C_0=4.0$  mg/l experiments)

Table 3 Parameters of Langmuir model.

pH	5	6	7	8	9		
$b$	8.33	2.35	13.0	1.85	4.61	0.46	1.25
$X_m$	0.61	0.75	0.40	0.60	0.41	0.96	0.29
$r$	0.98	0.93	0.99	0.96	0.98	0.97	0.97
$n$	6	7	6*	7	6*	6	6

$b$ : constant related to adsorption energy (l/mg)  
 $X_m$ : adsorption maximum (mg/g(dry))  
 $r$ : correlation coefficient  
 $n$ : number of data  
 \*: regression except for data of  $C_0=4.0$  mg/l experiments

pH = 6, 7 に関しては初期濃度が 4.0 mg/l のデータ (Fig. 9 上で  $C_e=2.5$  mg/l 付近) を除いて回帰すると、よりよい相関で  $b$ ,  $X_m$  を求めることができた (参照 Table 3)。

Harter<sup>4)</sup>は、 $NH_4F$  抽出の吸着リンは高濃度範囲 (数十 mg/l 以上) では Langmuir モデルで予測される値以上に吸着されることを示している。また、Kuo & Lotse<sup>7)</sup> も高濃度域で Langmuir モデルからのずれを報告している。pH=6~7 領域ではリン濃度が高くなると、脱吸着交換反応における吸着部位が、Al や Fe の水酸化物などから Ca の化合物へ順次移行するため、反応機構を単一の式では表現できないと想像される。

Fig. 10 に最小二乗法で求めた  $b$ ,  $X_m$  を用いて描いた

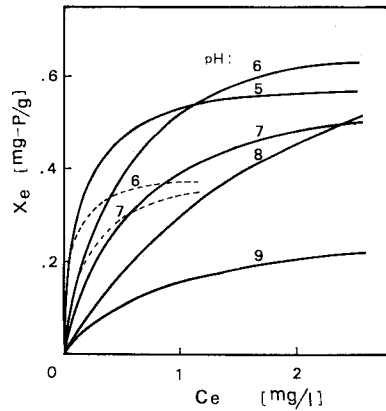


Fig. 10 Regression curve of phosphorus adsorption isotherms by Langmuir model. (Dotted lines mean regression except for data of  $C_0=4.0$  mg/l experiments)

吸着量と平衡濃度との関係を示した。平衡濃度 1 mg/l 以下では、pH が低いほど吸着量が多い。したがってこの濃度範囲では、pH が上昇すれば液相の濃度は上昇し新しい平衡状態へ移行することがわかる。たとえば、底泥表層部における含水率として 95 % を仮定し、pH=7 で間隙水リン濃度が 0.5 mg/l である平衡状態から pH=9 に移行した場合を考えると、約 1 時間以内に間隙水リン濃度は約 2.8 mg/l まで上昇することになる。しかし、平衡濃度が 1 mg/l 以上の状況では、pH の変化に対しリンの底泥による脱吸着現象は複雑になる。

#### (4) 脱吸着速度

前節では、平衡状態の脱吸着現象を Langmuir 平衡式を用いて整理を行ったが、本節では非定常過程を解析するために Langmuir 速度式を用いる。

式 (9) に示されたように、放射性同位元素を用いた実験データについて  $*C_\infty$  を与えて、経過時間と対して  $\ln(*C - *C_\infty / *C_0 - *C_\infty)$  をプロットすると回帰直線の傾きより速度定数  $k_1$ ,  $k_2$  を求めることができる。しかし、解析式のうえではリン濃度が定常であると仮定したが、厳密には  $^{32}P$  投入時にリン濃度は徐々にではあるが減少傾向をもち続けている実験が多かった。すなわち  $*C$  の経時変化は、交換反応による液相から固相への移行とリン濃度のゆるやかな減少傾向で表わされる一方向的な固相への移行の両者を含んだ形で現われる。このゆるやかな反応に比べ交換反応は非常に速いため、前者の反応を律速と考慮して、速度解析を行った。

まず、ゆるやかな減少傾向を取り除く補正としてこの減少速度を  $^{32}P$  投入直前と 5~6 時間経過後のそれぞれのリン濃度の差から直線近似して求めた。次に、固相側の cpm のうち  $^{32}P$  投入後のゆるやかなリン濃度減少速

度に相当する  $^{32}\text{P}$  の cpm は交換反応に関与せず、固相へ一方的に移行していると考え、各経過時間での固相側の cpm から移行分を除いた cpm を交換反応に関与する固相側の cpm と考えた。この補正結果の代表例 ( $C_0 = 2.0 \text{ mg/l}$ ) を Fig. 11 に示した。図より 1 時間で交換反応は平衡に達していることがよりはっきりしてくる。

1 時間値を  $*C_\infty$  として式 (9) を適用してプロットを行ったものの代表例 ( $\text{pH} = 7$ ,  $C_e = 0.43 \text{ mg/l}$ ) が Fig. 12 である。  $t=0$  で初期値 1.0 ( $*C = *C_0$ ) を通らないが、0.5 分以後はほぼ直線である。つまり、脱吸着交換反応は初期 0.5 分以内の急激な反応とその後 1 時間程度までの直線に乗る反応の 2 つがあることがわかる。

初期の急激な反応は、Pomeroy<sup>12)</sup> が報告している半減期が 15 秒以下の反応あるいは、Gunatilaka<sup>17)</sup> の示した 1 分程度の反応に相当していると考えられる。この反応については、これ以上初期のサンプリングを早くすることができないため速度過程を解析できない。0.5 分までの交換量の全交換量に対する比率を各 pH で比較すると、Fig. 13 に示されるように、平衡濃度 1 mg/l 以下の範囲においては pH=5~8 では 20~50% が初期 0.5 分

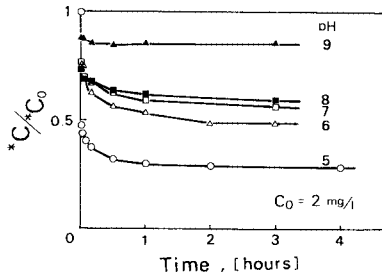


Fig. 11 Removal of  $^{32}\text{P}$  from solution with time.

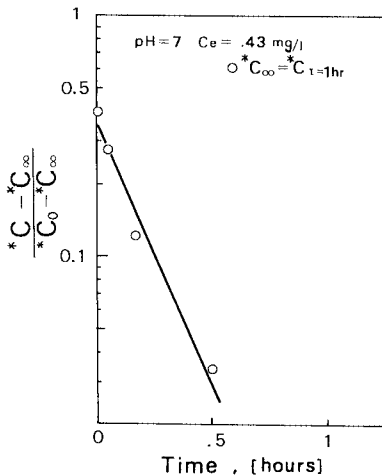


Fig. 12 Estimation of rate constants according to equation (9).

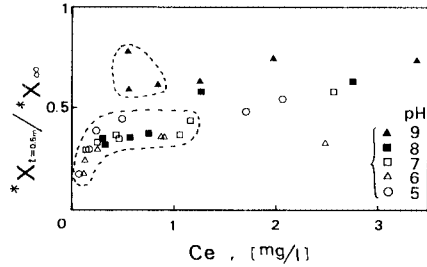


Fig. 13 Phosphorus exchanged by first rapid reaction within 0.5 min.

で交換することがわかる。しかし、 $\text{pH} = 9$  では 60% 以上と高い値を示した。これは、Gunatilaka<sup>17)</sup> や Kou & Lotse<sup>18)</sup> が報告している炭酸カルシウムへの吸着と関連していると考えられる。したがって、 $\text{pH} = 9$  では Ca の化合物への速度の速い吸着反応が卓越したため、全交換量の大部分が初期に交換したものと考えられる。

次に、0.5 分以降 1 時間までの反応速度については、Fig. 12 に示されたように直線に乗るため、Langmuir 型速度式を適用し直線の傾きと先に得られた  $b$ ,  $X_m$  から  $k_1$ ,  $k_2$  を求めた。その結果を Table 4 に示す。

$\text{pH} = 8, 9$  で初期リン濃度が異なる各実験とも  $k_1$  は近い値を示しているが、 $\text{pH} = 5 \sim 7$  ではリン濃度が高い実験ほど高い値であり、全濃度範囲で統一的な速度定数を求めることができなかった。実際の湖沼で観測されるリン濃度範囲では、 $k_1$  は 5~10 l/h 程度である。

1 時間以降のゆるやかな反応については、Fig. 8 にも現われているように交換反応終了後も、リン濃度減少と同じ傾向で  $^{32}\text{P}$  が減少しつづけている。これは、Fig. 1 に示した II 相から III 相または I 相から IV 相への反応であると考えられる。本実験条件範囲内において、この反応速度は上記の交換反応速度の 2% 以下に相当しており非常に遅い反応である。また、この反応機構としては、

Table 4 Rate constant of Langmuir rate equation  $k_1$  [l/h]

pH	Initial phosphorus concentration, $C_0$						mg/l
	0.2	0.4	0.8	1.0	2.0	4.0	
5	9.13	8.54	14.1	21.7	81.6	68.7	l/h
6	5.96	4.57	6.53	6.96	12.4	20.3	
6*	9.93	7.91	16.1	19.7	49.9	—	
7	4.91	4.99	7.55	6.03	9.17	21.5	
7*	6.23	7.07	12.3	10.0	18.2	—	
8	4.27	6.06	5.71	4.73*2	5.95	4.73	
9	2.56	8.09	10.0	7.15*2	10.7	10.0*3	

\*1; regression except for data of  $C_0 = 4.0 \text{ mg/l}$  experiments

\*2;  $C_0$  is not 1.0 but 1.2 mg/l

\*3;  $C_0$  is not 4.0 but 3.67 mg/l

$k_2$  is calculated according to equation  $b = k_1/k_2$  (refer to Table 3)



Lijklema<sup>15)</sup>が示している aging (結晶化) の反応あるいは微生物に取り込まれる反応が考えられる。

## 5. 結 論

湖沼の底泥表層部でのリンの挙動を、定量的に明らかにするために放射性同位元素  $^{32}\text{P}$  を用いた実験を行った。好気条件下でのリンの挙動を固相と液相間のリンの脱吸着交換反応として統一的に考え、Langmuir 式を適用して解析した。

本論文では、好気条件下での短期的な反応を対象とした、リンの挙動にかかわる因子として微生物の関与あるいは結晶化といった長期的な反応への考慮が課題として残っているが得られた結果をまとめると以下ようになる。

(1) 放射性同位元素  $^{32}\text{P}$  を使用することにより、底泥と液相間にリンの交換反応が存在することが確認された。

(2) 富栄養化の進んでいる霞ヶ浦底泥が元来もつ交換可能なリン量を測定した結果、pH によりその量は大きく異なり、全リンの約 6~43% を占めており、pH が 9, 10 になると急激に増加する。

(3) 液相と固相すなわち底泥の間のリンの短期的な脱吸着反応にかかわっている底泥中のリン量を評価する方法として、放射性同位元素の利用によって測定できる底泥側の交換可能リン量を考えることは有効である。また、リンの脱吸着反応を脱吸着交換概念に基づく Langmuir 型吸着平衡で整理する場合、この量を考えることは従来の濃度差等より求める吸着量に比べ妥当であり、より正確に脱吸着量を説明し得る。

(4) 吸着量と平衡リン濃度の関係は、Langmuir 型平衡式でほぼ説明できる。平衡濃度 1 mg/l 以下では、pH が高いほど吸着量は少なく、pH の上昇によりリン脱着が引き起こされることが確認された。吸着エネルギー定数 ( $b$ ) として、0.46~13.0 [l/mg]、最大吸着量 ( $X_m$ ) としては、0.29~0.96 [mg-P/g(dry)] が得られた (pH=5~9)。

(5) 脱吸着速度機構について、Langmuir 型速度式の適用を試みた結果、反応は単一ではなく、整理すると以下ようになる。

リン脱吸着反応  $\left\{ \begin{array}{l} \text{交換反応} \\ \text{遅い反応} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{非常に速い反応} \\ \text{Langmuir 型反応} \end{array} \right.$

5 a) 非常に速い反応は、0.5 分以内に終了する反応であり、全交換リン量のかなりの部分を占めている。

特に、pH=9 での占める割合は 60% 以上にも達する。

5 b) Langmuir 型の反応の吸着速度定数  $k_1$  は、pH = 6~7 で 5~10 [1/h] 程度である。

5 c) 遅い反応は、本実験条件範囲内において上記の

交換反応速度の 2% 以下の速度をもち、反応機構としては、結晶化反応などが考えられる。

謝 辞：本研究に用いた底泥の採取にあたり、茨城県内水面水産試験所の方々のご協力をいただきました。また、放射性同位元素を使用した実験に際し、東京大学アイソトープ総合センターの森岡正名氏、田中優子氏にご助言・ご協力をいただきました。ここに、深く謝意を表します。

## 使用記号

$\alpha$  : 液相側の単位体積当たりの  $^{32}\text{P}$  の cpm/平衡リン濃度, (cpm/l)/(mg/l)

$\beta$  : 固相側の単位重量当たりの  $^{32}\text{P}$  の cpm/平衡リン吸着量, (cpm/g)/(mg/g)

$b$  : 吸着エネルギー定数 (l/mg)

$C$  : 液相側のリン濃度 (mg-P/l)

$C_e$  : 液相側の平衡リン濃度 (mg-P/l)

\* $C$  : 液相側の単位体積当たりの  $^{32}\text{P}$  の cpm (cpm/l)

\* $C_\infty$  : 液相側の単位体積当たりの  $^{32}\text{P}$  の cpm の平衡値 (cpm/l)

$k_1$  : 吸着速度定数 (1/h)

$k_2$  : 脱着速度定数 (mg/l·h)

$M$  : 混合液中の底泥の乾燥重量 (g)

$V$  : 混合液体積 (l)

$X$  : リン吸着量 (mg-P/g(dry))

$X_e$  : 平衡リン吸着量 (mg-P/g(dry))

$X_m$  : 最大リン吸着量 (mg-P/g(dry))

\* $X$  : 固相側の単位重量当たりの  $^{32}\text{P}$  の cpm (cpm/g)

\* $X_\infty$  : 固相側の単位重量当たりの  $^{32}\text{P}$  の cpm の平衡値 (cpm/g)

添字 0 は初期値の意。

## 参 考 文 献

- 1) 河合崇欣ら：底泥からの栄養塩類の回帰—霞ヶ浦高浜におけるリンの物理化学的溶出について—, 国立公害研究所調査報告, 第 22 号, 1982.
- 2) Shukula, S. S. and others : Sorption of inorganic phosphate by lake sediments, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 35, pp. 244~249, 1971.
- 3) Williams, J. D. and others : Adsorption and desorption of inorganic phosphorus by lake sediments in a 0.1 M NaCl system, Environ. Sci. & Tech., Vol. 4, pp. 517~519, 1970.
- 4) Harter, C. D. : Adsorption of phosphorus by lake sediment, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 32, pp. 514~518, 1968.
- 5) Hwang, C. P. and others : Adsorption of inorganic phosphorus by lake sediments, Journal WPCF, Vol. 48,

- No. 12, pp.2754~2760, 1976.
- 6) Ku, W. C. and others : Factors affecting phosphate adsorption equilibria in lake sediments, *Water research*, Vol. 12, pp. 1069~1074, 1978.
  - 7) Kuo, S. and Lotse, E. G. : Kinetics of phosphate adsorption and desorption by lake sediments, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol. 38, pp. 50~54, 1974.
  - 8) Jacobsen, O. S. : Sorption of phosphate by Danish lake sediments, *Vatten*, Vol. 3, pp. 290~298, 1977.
  - 9) Li, W. C. and others : Rate and extent of inorganic phosphate exchange in lake sediments, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol. 36, pp. 279~285, 1972.
  - 10) Holford, I. C. R. and Patrick Jr., W. H. : Effects of reduction and pH changes on phosphate sorption and mobility in an acid soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 43, pp. 292~296, 1979.
  - 11) Holford, I. C. R. and others : A Langmuir two surface equation as a model for phosphate adsorption by soil, *J. Soil Sci.*, Vol. 25, No. 2, pp. 242~255, 1974.
  - 12) Pomeroy, L. R. and others : The exchange of phosphate between estuarine water and sediments, *Limnology & Oceanography*, Vol. 10, pp. 167~172, 1965.
  - 13) Furumai, H. and Ohgaki, S. : Fractional composition of phosphorus forms in sediments related to release, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 14, pp. 215~226, 1982.
  - 14) Andersen, J. M. : Influence of pH on release of phosphorus from lake sediments, *Arch. Hydrobiol.*, Vol. 76, No. 4, pp. 411~419, 1975.
  - 15) Lijklema, L. : Interaction of orthophosphate with iron (III) and aluminum hydroxides, *Environ. Sci. & Tech.*, Vol. 14, pp. 537~541, 1981.
  - 16) 中島光敏 : 底泥界面における栄養塩の移動, 国立公害研究所調査報告, 第 22 号, 1982.
  - 17) Gunatilaka, A. : Phosphate adsorption kinetics of resuspended sediments in a shallow lake, Neusiedlersee, Austria, *Hydrobiologia*, Vol. 91, pp. 293~298, 1982.
  - 18) Kuo, S. and Lotse, E. G. : Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-Kaolinite, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol. 36, pp. 725~729, 1972.

(1983. 10. 17・受付)