

(2) 湖沼底泥からのリン溶出モデルに関する研究

A MODEL OF PHOSPHORUS RELEASE FROM LAKE SEDIMENTS

細見正明*・須藤隆一*
Masaaki HOSOMI* and Ryuichi SUDO*

ABSTRACT ; A multi-component dynamic model for phosphorus in the bottom sediment-water system of Lake Kasumigaura, a highly eutrophic and shallow lake, was developed to obtain quantitative information on the sediment-water interactions. The model was calibrated and the sensitivity analysis of the model parameters conducted to identify the deficiency of our knowledge at present and to determine future research needs. Good agreement between the model calculations and observed data of phosphorus release flux and phosphorus concentrations in the sediment was noted. The phosphorus dynamics of the upper layer (0-1 cm) of the sediment seem to regulate the phosphorus transportation between sediment and water. Further studies on the particulate phosphorus sedimentation flux from the overlying water to the sediments and the adsorption-desorption of phosphorus between liquid and solid phases in the sediment were found to be necessary from the sensitivity analysis.

KEYWORDS ; Dynamic model, Phosphorus, Lake sediments, Release, Sedimentation.

1. 緒言

湖沼の窒素、リン収支に及ぼす底泥の役割の重要性が指摘されている^{1),2)}。欧米においては湖外からの流入負荷が削減されても、底泥からの窒素・リン溶出により、期待された水質改善効果が遅れるという報告がある^{3),4)}。したがって、湖沼水質の長期予測をしたり、富栄養化対策をより精度良く評価をするためには、水-底泥間の物質移動を表現する底泥モデルを確立し、これを湖沼水質モデルに組み込む必要がある。窒素については、水質生態系モデルのサブモデルとして十分耐えられるような溶出モデルが提案されてきた^{5),6)}。リンについても、浮田ら⁷⁾による海域底泥におけるリン溶出シミュレーションモデルをはじめとしていくつかの溶出モデル⁸⁾⁻¹⁰⁾が提案されている。

長期の水質および底泥予測を行う場合や浚渫・覆土などの底泥対策による改善効果を評価する場合には、底泥の堆積過程や底泥内のリンの鉛直分布を表現する必要がある。しかしながら、これまで提案されてきたリン溶出モデルは、いずれも溶出現象の再現性に重点がおかれており、こうした点にはほとんど触れられていない。そこで、本研究では、長期の底泥予測や底泥対策の効果を評価できるような湖沼底泥からのリン溶出モデルを確立するため、底泥内リンの変化過程や、底泥の沈降・堆積・圧密過程を数式化し、これらを組み込み、鉛直一次元多層ボックスモデルとして導出する。また、室内実験結果や既往の文献値等を参考にして、リン溶出モデルのパラメータを評価する。このリン溶出モデルを霞ヶ浦に適用して、モデルの妥当性を確認した後、感度解析によりリン溶出速度に及ぼす影響因子を明らかにする。

* 国立公害研究所 National Institute for Environmental Studies

2. 底泥の沈降・堆積・圧密過程の数式化

湖水中の懸濁粒子は、流域の土壤、砂、岩石などの粒子からなる外来性物質と湖内で一次生産された有機物からなる内来性物質とから構成されている。これが沈降して底泥表面に堆積する。ここでは、沈降・堆積した粒子を底泥粒子と呼ぶ。底泥表面に沈降・堆積した底泥粒子は、自重により徐々に圧密を受ける。さらに、新たな底泥表面上に底泥粒子が沈降・堆積してくる。湖水中の懸濁粒子が沈降して底泥に堆積すると、水-底泥界面は、上方に移動する。ここでは、水-底泥界面を常に $z = 0$ として固定すると、底泥表面上への連続的な底泥粒子の沈降・堆積により、底泥粒子および間隙水（底泥表面では、底泥直上水の一部を取り込み間隙水となる）の仮想の沈降が生じ、さらに、圧密に伴う間隙水の上方への移流も生じることになる。

以上のような底泥の沈降・堆積・圧密による底泥粒子および間隙水の移動過程を数式化する。数式化にあたり、霞ヶ浦底泥の物理的特性を参考にして、次の仮定を置く。

- 1) 底泥は、間隙水と底泥粒子からなる。すなわち、底泥粒子間の空隙はすべて間隙水で埋められている。
 - 2) 水中を沈降して底泥表面に堆積する懸濁粒子が底泥粒子となる。
 - 3) 底泥粒子の密度は、鉛直方向にはば一様であるので、底泥粒子は沈降・堆積・圧密過程において、密度・体積が保存される。
 - 4) 底泥空隙率の鉛直分布の季節変化は、ほとんど認められない^{11),12)} ので、底泥の沈降・堆積・圧密に伴う空隙率の鉛直分布の時間変化は無視できる。
 - 5) 空隙率は、深さ方向に指数関数的に減少して、ある一定値に近づく¹²⁾。
 - 6) 空隙率、含水率等の底泥の物理的特性は、水平方向の差に比べ、鉛直方向の差がはるかに大きい^{11),12)}。仮定6)より、底泥の沈降、堆積、圧密過程を鉛直一次元の多層ボックスモデルとして表現できる。
- 仮定1)、2)、3)に基づいて、底泥第 i 層ボックスにおける底泥粒子の体積収支および間隙水の体積収支をとり、仮定4)より(1)式が導出される。

$$S_i = f_{ss} / (1 - \phi_i) \quad (1)$$

ここで、 S_i : 第 i 層における底泥の沈殿速度 (m/d)

ϕ_i : 第 i 層における空隙率 (-)

f_{ss} : 底泥第 i 層への底泥粒子の体積フラックス ($m^3/m^2/d$)

また、仮定5)より、一定の空隙率 ϕ_∞ に近づく。

$$\phi_i = \phi_\infty + (\phi_i - \phi_\infty) \exp(-A \cdot (i - 1)) \quad (2)$$

ここで、 ϕ_i : 第 i 層における空隙率 (-)

ϕ_∞ : $z = \infty$ における空隙率 (-)

A : 空隙率の深さ方向の減衰率 (-)

その結果、圧密に伴う間隙水の移流速度 AV_i はゼロに近づくので、(3)式が得られる。

$$AV_i = (1/(1 - \phi_i) - 1/(1 - \phi_\infty)) \cdot f_{ss} \quad (3)$$

ここで、 AV_i : 第 i 層における圧密による間隙水の移流速度 (m/d)

これより、間隙水の沈殿速度 SW_i は、(4)式となる。

$$SW_i = f_{ss} \cdot \phi_\infty / (1 - \phi_\infty) \quad (4)$$

ここで、 SW_i : 第 i 層における間隙水の沈殿速度 (m/d)

3. 底泥内リンの移動および変化過程の数式化

空隙率、含水率等の物理的特性だけでなく、底泥内リンの分布特性は、水平方向の差に比べ、鉛直方向の差がはるかに大きい¹³⁾ので、底泥からのリン溶出モデルは、鉛直一次元の多層ボックスモデルとする。

底泥粒子に含まれるリン、すなわち、不溶性リンのうち、Fe-P は、嫌気条件下だけでなく、好気条件下でも溶出が認められたが、Al-P や Ca-P はいずれの条件下でも溶出しなかった^{14),15)}。これより底泥内リンの変化過程を数式化する上で、Fe-P を交換可能なリン (Exchangeable-P, EXC-P) とし、Al-P および Ca-P を

交換不可能なリン(Non-Exchangeable-P, NEX-P)として扱う。また底泥表層部で深さ方向に減少している¹³⁾有機態リン(Organic-P, ORG-P)も取り上げる。さらに、溶存性リンとしては間隙水中のPO₄-Pを対象とする。

底泥内リンの移動ならびに変化過程として、(1) 不溶性リンの沈降・堆積に伴う移動、(2) 間隙水中のリン(PO₄-P)の沈降・移流ならびに拡散、(3) 有機態リンの分解によるPO₄-Pの生成、(4) 間隙水PO₄-Pと不溶性リンとの間における吸着および脱着、を取り上げ、これらをまとめたのが図1である。

3.1 底泥内リンの移動過程

(A) 不溶性リンの沈降・堆積

交換可能なリン、交換不可能なリン、有機態リンからなる不溶性リンは、底泥の沈降・堆積過程に基づいてのみ移動する。不溶性リンは、湖水中の藻類やデトリタスなどの懸濁粒子が沈降して、底泥表面に堆積したものが起源である。湖水中の不溶性リンの沈降フラックス SEDPは、湖水中の不溶性リン濃度POPWに沈降速度V_pを乗じることによって得られる。

$$SEDP = POPW \cdot V_p \quad (5)$$

ここで、SEDP：湖水中の不溶性リンの底泥表面への沈降フラックス (mgP/m²/d)

POPW：湖水中の不溶性リン濃度 (mgP/m³)

V_p：湖水中の不溶性リンの沈降速度 (m/d)

湖水中の不溶性リンは、すべて分解されるとは限らないと考えられる。そこでリンの分画手法^{14),15)}を用いて、湖水中の懸濁物質やその主成分と考えられる藻類中のリン形態を明らかにした。その結果を表1に示す。

Table 1 Phosphorus fractions (mgP/g) in algae and particulate materials (Suspended Solids) of lake water

	NH ₄ Cl-P	Al-P	Fe-P	Ca-P	TIP*	TIP**	Org-P***	T-P
Chlorella	2.45	0.13	0.12	0.13	2.83	8.12	15.6	23.7
CHLORELLA	3.81	0.68	0.16	0.03	4.68	5.43	11.1	16.5
S S (no. 1)	0.85	0.21	0.11	0.03	1.20	1.41	2.94	4.35
S S (no. 2)	0.39	0.13	0.04	0.03	0.59	0.54	1.73	2.27
Sediments (St. 9)	0.01	0.16	0.35	0.19	0.70	0.69	0.56	1.25

Note :

Chlorella : Cultivated indoors (*Chlorella ellipsoidea*)

CHLORELLA : National Institute for Environmental Studies Reference Material No. 3

S S (no. 1) : SS taken from Lake Kasumigaura by using plankton nets (NX 25) in September of 1984.

S S (no. 2) : SS taken from Lake Kasumigaura by using plankton nets (NX 25) in February of 1985.

* Summation of NH₄Cl-P, Al-P, Fe-P, and Ca-P

** 1N HCl extracted phosphorus

*** Difference between T-P and TIP**

プラックンネットで採取した湖水中の懸濁物質に含まれるリンの約70%は、有機態リンであることが注目される。これは、懸濁物質の主成分と考えられる藻類についても同様である。もちろん、懸濁物質には、Al-P, Fe-P, Ca-Pも含まれる。したがって、底泥表面に沈降堆積した不溶性リンは、直ちに交換可能なリン、交換不可能なリン、有機態リンにある一定の割合で分配されるとする。

(B) 間隙水PO₄-Pの沈降・移流ならびに拡散

間隙水中のリンは、間隙水の沈降・移流によるだけでなく、拡散によっても輸送される。拡散によるリン輸送フラックスFは、(6)式で示される。

$$F = -\phi \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad (6)$$

ここで、 F ：拡散による輸送フラックス ($\text{mgP}/\text{m}^2/\text{d}$)

ϕ ：空隙率

D ：拡散係数 (m^2/d)

C ：間隙水中のリン濃度 (mgP/m^3)

(6)式中の濃度勾配 $\frac{\partial C}{\partial z}$ を正確に評価することが困難なので、ここでは、近似的に Δz 間の平均濃度の差を Δz で除し、これを濃度勾配とする。水-底泥界面内での拡散係数は、空隙率 ϕ と温度 t によって決まり¹⁶⁾、温度 t における拡散係数は(7)式で示される。

$$DPT_i = \phi_i^{-2} \cdot D_{PO} \cdot (1 + a \cdot t) \quad (7)$$

ここで、

DPT_i ：温度 t における PO_4-P の拡散係数 (m^2/d)

D_{PO} ： $\phi = 1$ における PO_4-P の分子拡散係数 (m^2/d)

a ：温度補正係数 ($1/\text{^\circ C}$)

水深の浅い湖沼の底泥粒子や間隙水は、沈降・堆積による移動だけでなく、風による底泥粒子のまき上げ¹⁷⁾、漁業（特に底曳網）による攪乱¹⁸⁾、生物による攪乱（bioturbation）等^{19),20)}による移動が考えられる。しかしながら、こうした現象に伴う底泥粒子や間隙水の混合効果を定量的に示したデータやモデルはほとんどといってよい。したがって、ここではこうした底泥の攪乱効果を無視した。

3.2 底泥内リンの変化過程

(A) 有機態リンの分解による PO_4-P 生成

表1に示したように湖水中の懸濁物質や藻類に含まれる有機態リン濃度は、底泥に比べはるかに高い。このような懸濁物質や藻類が底泥表面に沈降・堆積するならば、底泥表面でかなり速く分解されることが予想される。一方、底泥中の有機態リンの鉛直分布は、底泥表層を除けばほとんど変化しない^{13),14)}ことから、底泥中では有機態リンの分解速度が非常に遅いと考えられる。また底泥中の有機態リンは微生物分解を受けにくい²¹⁾と言われている。ここでは、有機態リンの分解速度は一次反応に従うとし、底泥最表層部における分解速度とそれ以深での分解速度とに分けて扱う。底泥中の有機態リンの鉛直分布から、底泥深層部で一定値となる有機態リンを、これ以上分解を受けない有機態リン ORGP₀ とする。また、有機態リンの分解は微生物によるため、温度効果を含める必要がある。以上をまとめると、(8)式、(9)式のようになる。

底泥第1層では ($i = 1$)

$$GP_1 = g_{P30} \cdot \theta_{GP}^{T=30} \cdot (ORG P_1 - ORGP_0) \quad (8)$$

底泥第2層以深では ($i \geq 2$)

$$GP_i = g_{gP30} \cdot \theta_{GP}^{T=30} \cdot (ORG P_i - ORGP_0) \quad (9)$$

ここで、

GP_i ：第 i 層における有機態リンの分解による PO_4-P 生成速度 (gP/g/d)

g_{P30} ：第1層における有機態リンの分解速度定数 ($1/\text{d}$)

g_{gP30} ：第2層以深における有機態リンの分解速度定数 ($1/\text{d}$)

θ_{GP} ：分解速度に対する温度係数 (-)

$ORG P_i$ ：第 i 層における有機態リン濃度 (gP/g)

(B) 間隙水 PO_4-P と不溶性リンとの間における吸着および脱着

水と底泥間におけるリンの移動を説明する一般的なモデルは、好気・嫌気条件下にある Fe とリンの相互作用に基づいている²²⁾。すなわち、好気条件下では、 PO_4-P が Fe の水和酸化物（3価）に吸着する（こうした Fe の水和酸化物は主に底泥表層部で形成される）が、嫌気条件下では、3価の Fe が2価に還元され、可溶化する。このとき吸着していたリンも可溶化し、底泥間隙水から直上水に移行する。このような

機構は、Mortimer²³⁾⁻²⁵⁾をはじめとして多くの研究者によって唱えられてきた。嫌気条件下でのリン溶出が好気条件よりも起こりやすいことは、その後多くの調査研究によって裏付けされている²⁶⁾。

以上のようなリン溶出機構は、好気条件では底泥粒子へのリン吸着が、また、嫌気条件では底泥粒子からのリン脱着が卓越しているためと考えられる。ここでは、まずモデル化の第一ステップとして吸着と脱着を独立として取り扱うことにする。

浮田ら²⁷⁾は、硫化物の生成・消滅を第2鉄濃度で代表される酸化層と第1鉄濃度で代表される還元層により表現し、負のDO濃度も考慮したDOモデルを組み込み、リンの吸着・脱着反応を表現した。しかしながら、底泥中の第1鉄濃度、第2鉄濃度や負のDO濃度を実測値で検証するには大変困難を伴う。また淡水域では、海域底泥における硫化物の生成・消滅にまつわる酸化還元反応はおこりにくいこと、さらにマンガンの水和酸化物による吸着脱着も大きい²⁷⁾ことから、そのまま今回のモデルに適用するには問題があると考えられる。

古米ら²⁸⁾は、好気性条件下（水-底泥混合液をスターラーで攪拌し、好気条件を保持した）におけるリンの吸着脱着について、³²Pを用いて速度論的に検討した。しかし、実際の底泥中では、攪拌条件下でDOが飽和に近い状態はほとんどないと考えられるので、この結果をそのまま底泥内部に適用するには問題が残る。

Jacobsen²⁹⁾は、全吸着 (total sorption) を物理的吸着(adsorption)と化学的吸着(chemosorption)との和として定義した。物理的吸着は、固体表面に溶液濃度と平衡になるまで物理的に固定化する現象であり、溶液濃度によって変化する。化学的吸着は、化学的結合によるもので、非結晶鉱物となっていくような化学反応から、有機錯体の中で配位子交換するような化学反応まで異なったタイプの反応過程を含んでおり、pHや酸化還元電位などによって変化する。

しかしながら、吸着を物理的あるいは化学的吸着に分けて議論されてきたわけではなく、両者の和として扱われてきた。また、理想溶液中のリンの吸着特性は、化学平衡の理論を駆使して説明できるかもしれないが、実際の系ではpHや酸化還元電位が変化したり、有機物の分解に伴う各種の有機酸などによる相互作用の影響は無視することはできない。

さらに、吸着特性は実験室内で検討されることが多い²²⁾。実験材料（湿泥あるいは乾泥）、リン濃度、共存イオン濃度、pH、放置時間等の実験条件によっても異なり、実際の底泥の状況を再現した条件下で吸着実験を行なうことは困難である。

このような理由で、現時点では底泥中のリンの複雑な吸着特性を正確に説明できるモデルは見当たらない。ここでは、リンの底泥粒子への吸着が、間隙水中のPO₄-P濃度に比例するとする。

次に吸着したリンは、いかなる形態で存在するのかを明かにするために、リンの分画手法を吸着実験後の底泥（霞ヶ浦潮心）試料に適用してみた³⁰⁾。表2は、吸着後の各態リンの増加量と無機態リン/吸着リン量によって表わされる回収率を示している。底泥に吸着したリンは無機態リンとして検出され、無機リン

Table 2 Amounts of increased phosphorus fractions after phosphorus adsorption experiments using the sediments of Lake Kasumigaura (St. 9)

	NH ₄ Cl-P (mgP/g)	Al-P (mgP/g)	Fe-P (mgP/g)	Ca-P (mgP/g)	TIP (mgP/g)	Recovery (%)
Sediment + 10 mg P/l	0.024	0.216	0.117	0.028	0.385	87
Sediment + 20 mgP/l	0.046	0.317	0.266	0.028	0.657	92
Sediment + 50 mgP/l	0.051	0.637	0.466	0.038	1.192	108
Sediment + 100 mgP/l	0.078	0.937	0.516	0.037	1.568	103

Note; The sediment(0.5g) and the solution with various phosphorus concentrations(50ml)were mixed in the phosphorus adsorption experiments.

TIP: NH₄Cl-P + Al-P + Fe-P + Ca-P

Recovery: (TIP × 100) / Phosphorus adsorbed onto the sediments.

のなかでも、Al-P あるいは Fe-P として検出される割合が高く、Ca-P として検出される割合はほとんど無視できることがわかる。

また、リンの吸着速度は、好気・嫌気条件で異なると考えられる。好気から嫌気条件になると、リン吸着力の強い（あるいは、吸着座を多く有している）3価のFeの酸化・水酸化物は2価に還元されて、リン吸着力が減少する（あるいは、吸着座が減少する）。したがって、間隙水中のリンが底泥粒子に吸着して、Fe-P となる速度は、好気条件から嫌気条件になると減少する。当然、嫌気といつてもすべての3価のFeが2価に還元されるわけではないので、嫌気でも Fe-P への吸着は十分起こり得る。また、底泥の深さ方向に、鉱物化（結晶化）する度合いが大きくなり吸着反応に関与するFeやFe-P画分が減少したり、あるいはより嫌気の度合いが強くなることも予想されるので、Fe-Pへのリン吸着は、深さ方向に減少すると考えられる。ここでは、指数関数的に減少するとする。しかし、Al-Pは、酸化・還元状態の違いによって、形態がほとんど変化しないので、Al-Pへの吸着速度は変化しないとする。

リンの吸着速度に大きな影響を与える好気条件あるいは嫌気条件をどのように決定するのかが問題となる⁵⁾。ここでは、底泥内のDO濃度を求め、あるDO濃度以下のとき嫌気条件となり、あるDO濃度を超えると好気条件となるようなDO濃度 DO_{cr} を設定した。

以上をまとめると、底泥粒子へのリンの吸着速度は次のようになる。

- 好気条件 (DO_i > DO_{cr})

交換可能なリンへの吸着速度

$$EAD_i = ADSO \cdot \exp(-\delta \cdot i) \cdot PO_i \quad (10)$$

交換不可能なリンへの吸着速度

$$NAD_i = ADSN \cdot PO_i \quad (11)$$

- 嫌気条件 (DO_i ≤ DO_{cr})

交換可能なリンへの吸着速度

$$EAD_i = ADSA \cdot \exp(-\delta \cdot i) \cdot PO_i \quad (12)$$

交換不可能なリンへの吸着速度

$$NAD_i = ADSN \cdot PO_i \quad (13)$$

ここで、

EAD_i : 底泥第*i*層における交換可能なリンへの吸着速度 (mg P/m²/d)

NAD_i : 底泥第*i*層における交換不可能なリンへの吸着速度 (mg P/m²/d)

ADSO : 好気条件下における交換可能なリンへの吸着速度定数 (1/d)

ADSA : 嫌気条件下における交換可能なリンへの吸着速度定数 (1/d)

ADSN : 交換不可能なリンへの吸着速度定数 (1/d)

δ : 交換可能なリンへの吸着速度に関する深さ方向の減衰係数 (-)

PO_i : 底泥第*i*層における間隙水中の PO₄-P 濃度 (mg P/m³)

DO_i : 底泥第*i*層における DO 濃度 (mg/m³)

DO_{cr} : 好気・嫌気条件を決定する DO 濃度 (mg/m³)

霞ヶ浦 St.9 の底泥コアーを深さ方向に切断した底泥試料に蒸留水を加えた後、嫌気条件下で放置すると、溶液中の PO₄-P 濃度は、20~50日間で定常に達する。この平衡リン濃度から乾燥底泥 1 g 当たりに換算した値、すなわち、リン可溶画分を求め、実験前の底泥試料の Fe-P と比較した結果、Fe-P のうち可溶化しないリン画分が40%程度存在する³¹⁾。また琵琶湖の例では、Fe-P のうち約 90% が可溶化した^{14),15)}。有機態リンの分解による寄与がほとんどない^{14),15)}と考えられるため、好気条件下あるいは嫌気条件下でのリンの可溶化を、ここでは脱着として扱い、交換可能なリン、すなわち、Fe-P から PO₄-P が脱着するを考えた。Fe-Pからの脱着速度は、好気条件と嫌気条件とによって異なる。さらに、Fe-P は嫌気条件下においてすべて脱着するとは限らない。ここでは、脱着しない Fe-P 画分を EXCP_i として、脱着速度は、好気

・嫌気条件のいずれでも、脱着に関与するリン画分(Fe-P画分からEXCP₀を差し引いたリン画分)に比例するとした。

また、底泥内のPO₄-P生成は、主に脱着によるとすれば、底泥の深さ方向に脱着速度が減少している(表3)³¹⁾。この減少する割合は、脱着に関与するリン画分(EXCP_i-EXCP₀)が深さ方向に減少する割合も大きいと考えられるので、ここでは、脱着速度も深さ方向に指数関数的に減少するとする。

以上をまとめると(14), (15)式のようになる。

好気条件 (DO_i > DO_{cr})

$$DES_i = DEO \cdot (EXCP_i - EXCP_0) \cdot \exp(-\varepsilon \cdot i) \cdot \theta_{DEO}^{T-30} \quad (14)$$

嫌気条件 (DO_i ≤ DO_{cr})

$$DES_i = DEA \cdot (EXCP_i - EXCP_0) \cdot \exp(-\varepsilon \cdot i) \cdot \theta_{DEA}^{T-30} \quad (15)$$

ここで、

DES_i : 底泥第*i*層における交換可能なリンからの脱着速度(gP/g/d)

DEO : 好気条件下における交換可能なリンからの脱着速度定数(1/d)

DEA : 嫌気条件下における交換可能なリンからの脱着速度定数(1/d)

EXCP_i : 底泥第*i*層における交換可能なリン濃度(gP/g)

EXCP₀ : 交換可能なリンのうち脱着に関与しないリン濃度(gP/g)

ε : 交換可能なリンからの脱着速度に関する深さ方向の減衰係数(−)

θ_{DEO} : 好気条件下におけるリン脱着速度に対する温度係数(−)

θ_{DEA} : 嫌気条件下におけるリン脱着速度に対する温度係数(−)

ここで問題となるのが、底泥内のDO濃度である。光条件から判断して底泥表面での一次生産は無視できる。したがって、間隙水中のDOは、間隙水の沈降・移流ならびに直上水からの拡散と、底泥内での消費によって決定される。拡散による輸送は、間隙水PO₄-Pと全く同様である。またDOの拡散係数は、PO₄-Pと同様に(16)式で示される。

$$DOT_i = \phi_i^2 \cdot D_{DO} \cdot (1 + a \cdot t) \quad (16)$$

ここで、DOT_i : 温度*t*におけるDOの拡散係数(m²/d)

D_{DO} : $\phi = 1$ におけるDOの分子拡散係数(m²/d)

底泥内のDO消費は一次反応に従うとする。また、底泥のDO消費速度は温度の効果をうけるので、(17)式で示される。

$$KDO_i = K_{DO,30} \cdot \theta_{KDO}^{T-30} \quad (17)$$

ここで、KDO_i : 底泥第*i*層におけるDO消費速度(g/g/d)

K_{DO,30} : 30°Cにおける底泥の酸素消費速度

θ_{KDO} : DO消費速度に対する温度係数(−)

Table 3 Generation rates of phosphorus in the sediments of Lake Kasumigaura (μgP/g/d)

Depth of Sediment (cm)	Temperature (°C)		
	10	20	30
0 ~ 1	1.7	3.5	6.8
1 ~ 2	1.3	2.4	4.5
2 ~ 3	1.1	1.9	3.0
5 ~ 7	0.14	0.71	0.45
9 ~ 11	0.08	0.42	0.61

4. 底泥からのリン溶出モデルの導出

底泥内リンの鉛直分布特性に関する情報は、1cm層厚が最小単位であることから、リン溶出モデルは1ボックスを1cm層厚とした20層モデルとする。

リン溶出モデルの状態変数は、間隙水中のPO₄-P濃度(PO_i)、DO濃度(DO_i)、底泥粒子中の交換可能なリン濃度(EXCP_i)、交換不可能なリン濃度(NEXP_i)、有機態リン濃度(ORGP_i)とする。

3. 述べたリンの変化過程ならびに移動過程(図1)を組み入れて、各ボックスごとに収支をとって整理すると、表4のような微分方程式が得られる。

なおリン溶出モデルの外部関数は、底泥直上水中のPO₄-P濃度(POW), DO濃度(DOW), 不溶性リン濃度(POPW)と水温である。

リン溶出モデルに用いたパラメータと設定した値ならびにその設定根拠を表5に示す³²⁾⁻⁴¹⁾。

5. 底泥からのリン溶出モデルによる計算値と実測値との比較

リン溶出モデルの初期値は、1981年～1984年の1月に測定した値の平均値とした。1月の実測値がない項目については、年間の平均値を初期値とした。

また、外部関数としての直上水のリン濃度、DO濃度、温度は、1980年～1983年に霞ヶ浦湖心(St. 9)で測定した値⁴²⁾を各月毎に平均化し、ステップ関数として与えた。ただ温度については、各月の平均値を直線近似して与えた。

4. 導出した連立微分方程式の解を Runge-Kutta-Gill法により求めた(HITAC 8450システム、国立公害研究所)。

PO₄-P溶出速度については、1981年4月～1984年3月までの3年間に霞ヶ浦湖心(St. 9)で、コア擬似現場法と数理モデル法によって得られた溶出速度⁴³⁾⁻⁴⁵⁾を各月毎に整理して、平均した数値を実測値とした。図2にPO₄-P溶出速度の計算値と実測値との比較を示す。好気条件下における数理モデル法のPO₄-P溶出速度への適用には問題が残る²⁹⁾が、数理モデル法の考え方には、PO₄-P溶出のポテンシャルを表わ

していると考えられる。ここでは、PO₄-P溶出速度の実測値は、コア擬似現場法と数理モデル法によって評価された値の範囲にあると考える。実測値は、夏期に約5mg/m²/dの最大値を示し、冬期には1mg/m²/d以下の低い値を示す。図2に示すように、計算値は、以上のようないくつかの実測値と良く一致した。

間隙水中のPO₄-P濃度⁴⁴⁾についても、図3に示すように、計算値と実測値とが一致した。ただ、底泥第1層の方が計算値と実測値とが良く一致する傾向が認められる。この理由のひとつ

としては、温度の設定の問題があげられる。すなわち、リン溶出モデルでは泥温の細かい実測値がないため、湖水の温度を底泥内の温度として与えている点である。実際の湖沼では、底泥内の温度は湖水の温度変

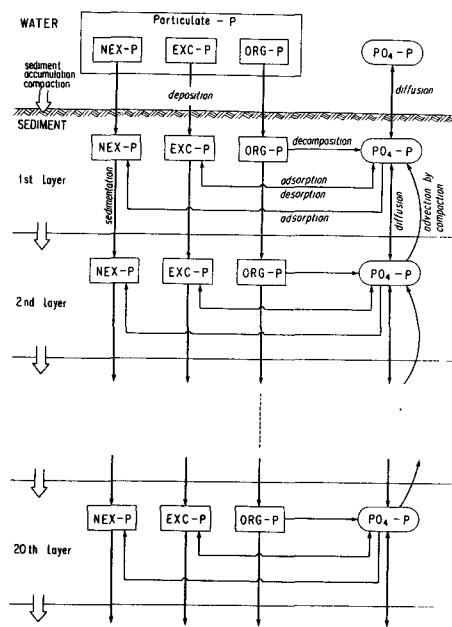


Figure 1 A schematic diagram of the structure of the model proposed (NEX-P : Non-exchangeable phosphorus in the solid sediment, EXC-P : Exchangeable phosphorus in the solid sediment, ORG-P : Organic phosphorus in the solid sediment, PO₄-P : PO₄-P in the pore water)

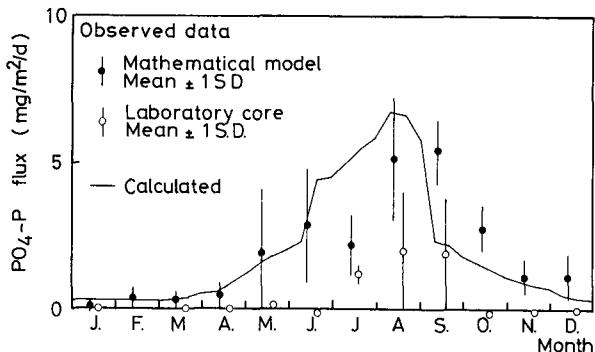


Figure 2 PO₄-P release flux from bottom sediments in Lake Kasumigaura; comparison of model calculations and observed data

Table 4. The differential equations and adjunct equations to define the model of phosphorus release from lake sediments

(1) PO₄-P concentration in the pore water of the i-th layer in the sediment : PO_i (mg P/l)

for i=1

$$\phi_1 \cdot \frac{dPO_i}{dt} = \frac{f_{ss} \cdot \phi_1 \cdot POW}{\Delta Z \cdot (1-\phi_1)} - \frac{PO_{i-1} \cdot \phi_1 \cdot S_{i-1}}{\Delta Z} + \frac{PO_2 \cdot AV_2}{\Delta Z} - \frac{PO_1 \cdot AV_1}{\Delta Z} - \frac{DPT_1 \cdot (1+\phi_1) \cdot (PO_1-POW)}{(\Delta Z)^2} \\ + \frac{DPT_2 \cdot (\phi_1+\phi_2) \cdot (PO_2-PO_1)}{2 \cdot (\Delta Z)^2} + \rho_s \cdot (1-\phi_1) \cdot GP_1 - (EAD_1+NAD_1) \cdot \phi_1 + \rho_s \cdot (1-\phi_1) \cdot DES_1$$

for $i \geq 2$

$$\phi_1 \cdot \frac{dPO_i}{dt} = \frac{PO_{i-1} \cdot \phi_{i-1} \cdot S_{i-1}}{\Delta Z} - \frac{PO_i \cdot \phi_1 \cdot S_i}{\Delta Z} + \frac{PO_{i+1} \cdot AV_{i+1}}{\Delta Z} - \frac{PO_i \cdot AV_i}{\Delta Z} - \frac{DPT_i \cdot (\phi_{i-1}+\phi_i) \cdot (PO_i-PO_{i-1})}{Z \cdot (\Delta Z)^2} \\ + \frac{DPT_{i+1} \cdot (\phi_1+\phi_{i+1}) \cdot (PO_{i+1}-PO_i)}{2 \cdot (\Delta Z)^2} + \rho_s \cdot (1-\phi_1) \cdot GP_1 - (EAD_1+NAD_1) \cdot \phi_1 + \rho_s \cdot (1-\phi_1) \cdot DES_1$$

(2) Organic phosphorus concentration in the solid sediment phase of the i-th layer in the sediment : ORGP_i (mg P/g)

for i=1

$$\frac{dORGP_i}{dt} = \frac{f_{ss} \cdot POPW \cdot \phi_1 \cdot E1}{\Delta Z \cdot (1-\phi_1)^2 \cdot \rho_s} + \frac{V_p \cdot POPW \cdot E1}{\Delta Z \cdot (1-\phi_1) \cdot \rho_s} - \frac{ORGP_i \cdot S_i}{\Delta Z} - GP_1$$

for $i \geq 2$

$$\frac{dORGP_i}{dt} = \frac{ORGP_{i-1} \cdot S_{i-1} \cdot (1-\phi_{i-1})}{\Delta Z \cdot (1-\phi_1) \cdot \rho_s} - \frac{ORGP_i \cdot S_i}{\Delta Z} - GP_1$$

(3) Exchangeable phosphorus concentration in the solid sediment phase of the i-th layer in the sediment : EXCP_i (mg P/g)

for i=1

$$\frac{dEXCP_i}{dt} = \frac{f_{ss} \cdot POPW \cdot \phi_1 \cdot E2}{\Delta Z \cdot (1-\phi_1)^2 \cdot \rho_s} + \frac{V_p \cdot POPW \cdot E2}{\Delta Z \cdot (1-\phi_1) \cdot \rho_s} - \frac{EXCP_i \cdot S_i}{\Delta Z} + \frac{\phi_1 \cdot EAD_1}{\rho_s \cdot (1-\phi_1)} - DES_1$$

for $i \geq 2$

$$\frac{dEXCP_i}{dt} = \frac{EXCP_{i-1} \cdot S_{i-1} \cdot (1-\phi_{i-1})}{\Delta Z \cdot (1-\phi_1)} - \frac{EXCP_i \cdot S_i}{\Delta Z} + \frac{\phi_1 \cdot EAD_1}{\rho_s \cdot (1-\phi_1)} - DES_1$$

(4) Non-exchangeable phosphorus concentration in the solid sediment phase of the i-th layer in the sediment : NEXP_i (mg P/g)

for i=1

$$\frac{dNEXP_i}{dt} = \frac{f_{ss} \cdot POPW \cdot \phi_1 \cdot E3}{\Delta Z \cdot (1-\phi_1)^2 \cdot \rho_s} + \frac{V_p \cdot POPW \cdot E3}{\Delta Z \cdot (1-\phi_1) \cdot \rho_s} - \frac{NEXP_i \cdot S_i}{\Delta Z} + \frac{\phi_1 \cdot NAD_1}{\rho_s \cdot (1-\phi_1)}$$

for $i \geq 2$

$$\frac{dNEXP_i}{dt} = \frac{NEXP_{i-1} \cdot S_{i-1} \cdot (1-\phi_{i-1})}{\Delta Z \cdot (1-\phi_1)} - \frac{NEXP_i \cdot S_i}{\Delta Z} - \frac{\phi_1 \cdot NAD_1}{\rho_s \cdot (1-\phi_1)}$$

(5) Dissolved oxygen concentration in the pore water of the i-th layer in the sediment : DO_i (mg/l)

for i=1

$$\phi_1 \cdot \frac{dDO_i}{dt} = \frac{f_{ss} \cdot \phi_1 \cdot DOW}{\Delta Z \cdot (1-\phi_1)} - \frac{DO_{i-1} \cdot \phi_1 \cdot S_{i-1}}{\Delta Z} + \frac{DO_2 \cdot AV_2}{\Delta Z} - \frac{DO_1 \cdot AV_1}{\Delta Z} - \frac{DOT_1 \cdot (1+\phi_1) \cdot (DO_1-DOW)}{(\Delta Z)^2} \\ + \frac{DOT_2 \cdot (\phi_1+\phi_2) \cdot (DO_2-DO_1)}{2 \cdot (\Delta Z)^2} - \rho_s \cdot (1-\phi_1) \cdot KDO_1$$

for $i \geq 2$

$$\phi_1 \cdot \frac{dDO_i}{dt} = \frac{DO_{i-1} \cdot \phi_{i-1} \cdot S_{i-1}}{\Delta Z} - \frac{DO_i \cdot \phi_1 \cdot S_i}{\Delta Z} + \frac{DO_{i+1} \cdot AV_{i+1}}{\Delta Z} - \frac{DO_i \cdot AV_i}{\Delta Z} - \frac{DOT_1 \cdot (\phi_{i-1}+\phi_i) \cdot (DO_1-DO_{i-1})}{2 \cdot (\Delta Z)^2} \\ + \frac{DOT_{i+1} \cdot (\phi_1+\phi_{i+1}) \cdot (DO_{i+1}-DO_i)}{2 \cdot (\Delta Z)^2} - \rho_s \cdot (1-\phi_1) \cdot KDO_1$$

(6) Adjunct equations

1) Decomposition rate of organic phosphorus (ORGP_i) : GP_i

for i=1

$$GP_1 = g_{p30} \cdot \theta_{OP}^{T=30} \cdot (ORGP_1 - ORGP_0)$$

for $i \geq 2$

$$GP_i = g_{gp30} \cdot \theta_{OP}^{T=30} \cdot (ORGP_i - ORGP_0)$$

2) Phosphorus adsorption rate onto the solid sediment phase

Aerobic ($DO_{er} < DO_1$)

Adsorption rate onto exchangeable phosphorus : EAD_i

$$EAD_i = ADSO \cdot \exp(-\delta \cdot i) \cdot PO_i$$

Adsorption rate onto non-exchangeable phosphorus : NAD_i

- $NAD_1 = ADSN \cdot PO_1$
 Anaerobic ($DO_{cr} \geq DO_1$)
 Adsorption rate onto exchangeable phosphorus : EAD_1
 $EAD_1 = ADSA \cdot \exp(-\delta \cdot i) \cdot PO_1$
 Adsorption rate onto non-exchangeable phosphorus : NAD_1
 $NAD_1 = ADSN \cdot PO_1$
 3) Phosphorus desorption rate from the solid sediment phase : DES_1
 Aerobic ($DO_{cr} < DO_1$)
 $DES_1 = DEO \cdot (EXCP_1 - EXCP_o) \cdot \exp(-\epsilon \cdot i) \cdot \theta_{DEO}^{T-30}$
 Anaerobic ($DO_{cr} \geq DO_1$)
 $DES_1 = DEA \cdot (EXCP_1 - EXCP_o) \cdot \exp(-\epsilon \cdot i) \cdot \theta_{DEA}^{T-30}$
 4) Diffusion coefficient of phosphorus at temperature t : DPT_1
 $DPT_1 = \phi_1^2 \cdot D_{PO} \cdot (1 + a \cdot t)$
 5) Rate of dissolved oxygen consumption in the sediment : KDO_1
 $KDO_1 = k_{DO_{30}} \cdot \theta_{KDO}^{T-30}$

Table 5. Values of parameter used in the model phosphorus release from lake sediments

Parameter	Unit	Values	Found by
ϕ_1	Porosity in the top layer of the sediment	...	0.96 Measurements
ϕ_∞	Porosity in the bottom layer of the sediment	...	0.90 Measurements
A	Empirical constant to express the vertical distribution of porosity	...	0.17 Measurements
f_{ss}	Volumetric flux of sedimentation from water to sediment surface	$m^3/m^2/d$	0.000001 Estimated value on basis of Asami et al., Sotooka et al., Okano et al., Otsubo et al., and Fukusima et al.
D_{DO}	Diffusion coefficient of DO	m^2/d	0.000052 Estimated value on basis of Revsbech et al.
ρ_s	Density of solid sediment	g/m^3	2400000 Measurements
D_{PO}	Molecular diffusion coefficient of PO_4-P	m/d	0.000053 Lerman
a	Empirical constant	$1/^\circ C$	0.04 Lerman
g_{p30}	Decomposition rate in the top layer of the sediment at $30^\circ C$	$1/d$	0.02 Calibration in the range of measured values from experiments of decomposition of deposited materials
g_{p50}	Decomposition rate below the second layer of the sediment	$1/d$	0.0001 Estimated value from vertical distribution of organic P and sedimentation rate at St. 9
K_{DO30}	DO consumption rate in the top layer of the top layer of the sediment at $30^\circ C$	$g/g/d$	0.0007 Estimated value on basis of Okada et al., and Revsbech
θ_{OP}	Temperature coefficient	...	1.09 Estimated value from experiments of decomposition of deposited materials
ORG_P_o	Fraction of undecomposable phosphorus in Org-P	gP/g	0.00035 Measurements
$ADSO$	Adsorption rate onto EXC-P in aerobic condition	$1/d$	2.5 Calibration
$ADSA$	Adsorption rate onto EXC-P in anaerobic condition	$1/d$	2.0 Calibration
$ADSN$	Adsorption rate onto NEX-P	$1/d$	0.0 Calibration
δ	Empirical constant to express the vertical distribution of adsorption	..	0.20 Calibration
DEO	Desorption rate under aerobic condition	$gP/g/d$	0.0027 Measurements
DEA	Desorption rate under anaerobic condition	$gP/g/d$	0.08 Measurements
$EXCP_o$	Fraction of non-exchangeable phosphorus in Fe-P	gP/g	0.0001 Measurements
ϵ	Empirical constant to express the vertical distribution of desorption	...	0.10 Measurements
θ_{DEO}	Temperature coefficient for aerobic adsorption rate	...	1.04 Measurements
θ_{DEA}	Temperature coefficient for anaerobic adsorption rate	...	1.09 Measurements
θ_{KDO}	Temperature coefficient for DO consumption rate	..	1.08 Estimated value on basis of Edberg et al.
DO_{cr}	DO concentration for determination of aerobic or anaerobic condition	g/m^3	0.25 Calibration
V_p	Settling velocity of particulate phosphorus (PP) in the overlying water	m/d	0.08 Estimated value on basis of Fukusima et al., Goda et al., and Matsuoka
E1	Org-P fraction of PP in the overlying water	...	0.7 Measurements
E2	EXC-P fraction of PP in the overlying water	...	0.2 Measurements
E3	NEX-P fraction of PP in the overlying water	0.1	Measurements

化に対応するが、時間遅れがある。例えば、琵琶湖南湖では、1ヶ月近く遅れるといわれている⁴⁶⁾。特に、この時間遅れは底泥の深さ方向に顕著となるはずである。したがって、底泥第2層の計算値は、この温度の時間遅れを考慮すれば、さらに実測値に近いものになると考えられる。

次に、底泥中の不溶性リンの計算値と実測値との比較を図4に示す。不溶性リンの計算値は、交換可能なリン、交換不可能なリン、有機態リンの和で示した。計算値は、底泥第1層では、夏期にかなり減少し、秋以降増加するという季節変動が認められるが、第2層以深では、ほとんど季節変動が認められない。リン溶出モデルでは、生物による搅乱効果などの底泥粒子の混合効果を考慮していない。底泥粒子の混合効果は、底泥表層ほど大きいと考えられるので、この効果を組み入れれば、底泥中の不溶性リンの計算値の季節変動は小さくなると考えられる。一方、実測値は、ほとんど季節変動が認められない。しかしながら、ここに示した実測値は、0～1cm、0～2cm、0～3cmの平均値であるため、実測値と計算値はほぼ一致しているとみなせる。とはいえる、底泥第1層の交換可能なリンと有機態リンの計算値は、それぞれ0.33～0.58mg/g、0.35～0.57mg/gの範囲で夏期に減少し、秋から冬期に増加する季節変動を示した。実測値では、こうした底泥0～1cm層での季節変化を詳細に把握できていないので、生物による搅乱効果も含めて底泥表層部での詳細な調査を今後の課題としたい。

6. リン溶出モデルによる底泥からのリン溶出速度に及ぼす影響因子の解析

実測値と良く一致したリン溶出モデル（以下、リンコントロールシミュレーションという）の安定性をみるために、同一の外部関数を用いて、10年間のPO₄-P溶出速度の年変化を調べた。その結果が図5である。PO₄-P溶出速度は、3年目以降、同一季節変動を示し、年間の最大溶出速度も一定値を示した。さらに、図示していないが平均溶出速度でみても、3年目以降ほぼ定常に達した。

次に、底泥表層部における10年後の各態リン化合物の変化量を年平均で示したのが図6である。有機態リンの分解

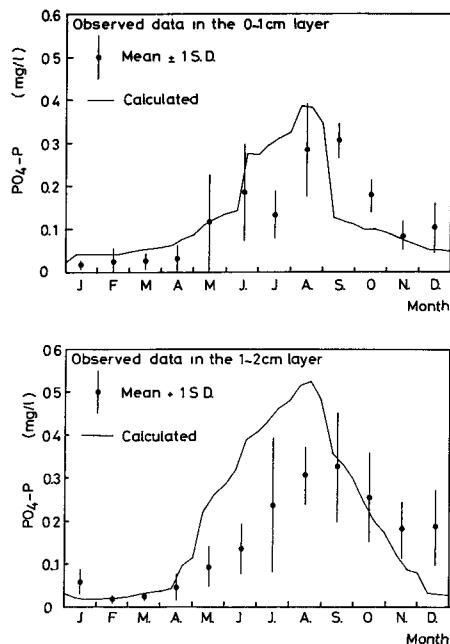


Figure 3 PO₄-P concentration in the pore water in the surface sediment of Lake Kasumigaura; comparison of model calculations and observed data.

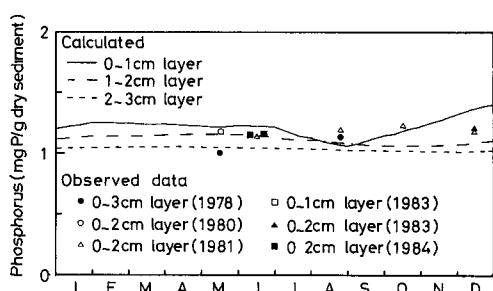


Figure 4 Particulate phosphorus in solid sediment in Lake Kasumigaura; comparison of model calculations and observed data.

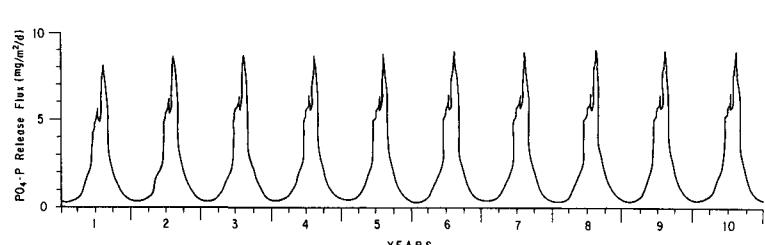


Figure 5 Simulation of PO₄-P release flux from bottom sediments in Lake Kasumigaura for ten years

は、底泥第1層ではほとんどおこなわれ、湖水中から沈降してきた有機態リン量の70%に相当する。間隙水中のリンと交換可能なリンとの吸・脱着については、第1層において、吸着が卓越するが、第2層以深ではやや脱着が上回る。 $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出速度は、湖水中からの不溶性有機態リンおよび交換可能リンの沈殿量の57%に相当している。第1層での $\text{PO}_4\text{-P}$ は、有機態リンの分解と、交換可能なリンとの吸・脱着に大きく依存しているが、第2層以深では、交換可能なリンとの吸・脱着にのみ依存していることが注目される。また、下層部からの上向きのフラックスも無視することができないが、この上向きのフラックスも下層部での交換可能なリンと $\text{PO}_4\text{-P}$ の吸・脱着によって決定される。

年平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出速度に及ぼす影響因子を明らかにするため、リン溶出モデルのパラメータの感度解析を行なった。具体的には、コントロールシミュレーションでの年平均溶出速度とパラメータの値をそれぞれ1/2および2倍に変化させたときの10年目における年平均溶出速度との比を求めた。結果を表6に示す。パラメータが $\text{PO}_4\text{-P}$ の年平均溶出速度に及ぼす影響因子としては、湖水中の不溶性リンの沈降速度 V_p が最も重要である。さらに、底泥の堆積速度を決定する懸濁粒子の体積フラックス f_{ss} も $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出速度に大きな影響を与える。この懸濁粒子の体積フラックス f_{ss} が2倍になることは、リンを含まない外来性の物質（土砂など）が多量に沈降することを意味し、この結果、底泥中のリン濃度が低下し、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出速度が抑制され、一種の覆土効果と考えられる。また、好気あるいは嫌気条件を決めるDO濃度 DO_{cr} も $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出速度にとって重要である。

7. まとめ

本研究は、湖沼底泥からのリン溶出モデルを導出し、霞ヶ浦に適用して、モデルの妥当性を確認した後、感度解析によりリン溶出速度に及ぼす影響因子について検討した。以下に得られた結果を要約する。

- (1) 霞ヶ浦底泥の物理的特性を把握して底泥粒子の沈降・堆積・圧密による底泥粒子および間隙水の移動過程を数式化した。
- (2) リン溶出モデルでは不溶性リンとして、交換可能なリン、交換不可能なリン、有機態リン、また、可溶性リンとして間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ を状態変数とし、DOや底泥内リンの変化および移動過程を組み込んで、リン溶出モデルを鉛直一次元多層ボックスモデルとして、数式化した。
- (3) 文献値や実験値を参考にしてリン溶出モデルのパラメータを設定した。
- (4) リン溶出モデルを霞ヶ浦に適用し、湖水中の実測濃度と温度を外部関数として、Runge-Kutta-Gill法により数値解を求め、リンの実測溶出速度と各計算値とが良く一致すること、および底泥表層部における間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ の実測濃度の各計算値が良く一致することを確認した。
- (5) リン溶出モデルにおける各状態変数の変化速度の解析から、有機態リンの分解が底泥表層0~1cmに

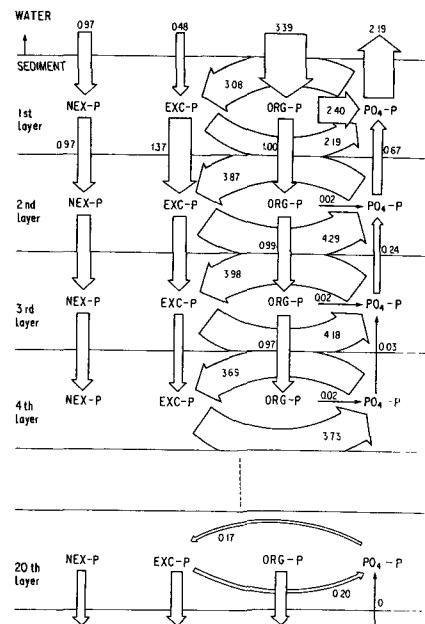


Figure 6 Annual average flows of phosphorus in the upper layers of the sediment in the 10th year

Table 6 Sensitivity of annual $\text{PO}_4\text{-P}$ release flux from lake sediments response to parameter values (The ratios of annual $\text{PO}_4\text{-P}$ release fluxes estimated from perturbed and control simulations.)

Parameter	Ratio of perturbed/control simulation × 1/2	× 2
V_p	0.47	2.07
g_{p30}	0.83	1.13
ADSO	1.10	1.07
ADSA	1.13	0.85
DEO	1.00	1.00
DEA	0.84	1.14
δ	0.97	1.14
ϵ	1.09	0.91
DO_{cr}	0.77	1.15
f_{ss}	1.29	0.62

* Halving parameter values of the control simulation

* Doubling parameter values of the control simulation

集中していることが示された。

- (6) リン溶出モデルのパラメータの感度解析により、底泥からのリン溶出に及ぼす主要な影響因子として、湖水中の不溶性リンの底泥への沈殿量、底泥の堆積速度を決定する懸濁粒子の体積フラックスや好気条件を決定する DO 濃度があげられた。

参考文献

- 1) Andersen, V. J. M. (1974) : Nitrogen and phosphorus budgets and the role of sediments in six shallow Danish lakes. *Arch. Hydrobiol.*, 74, 528–550.
- 2) 細見正明・岡田光正・矢木修身・山根敦子・須藤隆一 (1984) : 湯ノ湖における富栄養化とその防止対策. 国立公害研究所報告, 56, 222 p
- 3) Larsen, D. P., J. V. Sickle, K. W. Malueg and P. L. Smith (1979) : The effect of wastewater phosphorus removal on Shagawa Lake, Minnesota : phosphorus supplies, lake phosphorus and chlorophyll a. *Water Research*, 13, 1259–1272.
- 4) Welch, E. B. (1977) : Nutrient diversion : resulting lake trophic state and phosphorus dynamics, EPA-600/3/77/003, January, 91 p.
- 5) 浮田正夫 (1982) : わが国における窒素・リンの発生源構造と富栄養化の機構に関する基礎的研究. 京都大学博士論文, 昭和57年3月, 242 p.
- 6) Hosomi, M., M. Okada, and R. Sudo (1985) : A model of nitrogen release from bottom sediments. Management of Bottom Sediments Containing Toxic Substance. Proceedings of the 10 th U. S./Japan Experts Meeting. Ed ; Thomas R. Patin, 30–62.
- 7) 浮田正夫・中西 弘・河合泰治・松村和紀 (1985) : 富栄養水域における底質評価に関する研究. 土木学会論文集, 第357号/II-3, 235–242.
- 8) Jorgensen, S. E., L. Kamp-Nielsen and O. S. Jacobsen (1975) : A submodel for anaerobic mud-water exchange. *Ecological Modelling*, 1, 133–146.
- 9) Lung, W. S., R. P. Canale and P. L. Freedman (1976) : Phosphorus models for eutrophic lakes. *Water Research*, 10, 1101–1114.
- 10) Krom, M. D. and R. A. Berner (1981) : The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 207–216.
- 11) 大坪国順・相崎守弘・福島武彦・岩田 敏・村岡浩爾・高松武次郎 (1984) : 霞ヶ浦底泥の物質と栄養塩の分布特性 (1)物性的分布特性. 国立公害研究所報告, 51, 157 – 173.
- 12) 細見正明 (未発表)
- 13) 細見正明・須藤隆一 (1981) : 底泥中のリンの分布特性とその季節変化 –高浜入りを中心として-. 国立公害研究所研究報告, 22, 45 – 54.
- 14) 細見正明・須藤隆一 (1979) : 湖沼底泥からのリン溶出に関する研究. 水質汚濁研究, 2, 157 – 162.
- 15) Hosomi, M., M. Okada, and R. Sudo (1982) : Release of phosphorus from lake sediments. *Environ. Int.*, 7, 93–98.
- 16) Lerman, L. (1979) : Geochemical processes water and sediment environments. John Wiley & Sons, 481 p.
- 17) 大坪国順 (1984) : 底泥の再浮上機構に関する基礎的研究. 京都大学博士論文, 昭和59年11月, 138 p.
- 18) 相崎守弘・大槻 晃・河合崇欣・福島武彦・細見正明・村岡浩爾 (1979) : 底泥の栄養塩類の回帰. 国立公害研究所研究報告, 6, 105 – 114.
- 19) Davis, R. B. (1974) : Stratigraphic effects of tubificids in profundal lake sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 19, 466–487.
- 20) Wood, L. W. (1975) : Role of oligochaetes in the circulation of water and solutes across the mud-water interface. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 19, 1530–1533.
- 21) Wildung, R. E., and R. L. Schmidt (1973) : Phosphorus release from lake sediments. U. S. Environmental Protection Agency Report Number, EPA-R3-73-024, 185 p.
- 22) Bostrom, B., M. Jansson and C. Forsberg (1982) : Phosphorus release from lake sediments. *Arch. Hydrobiol. Beih.*, 18, 5–59.
- 23) Mortimer, C. H. (1941) : The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *J. Ecol.*, 29, 280–329.

- 24) Mortimer, C. H. (1942) : The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *J. Ecol.*, 30, 147–201.
- 25) Mortimer, C. H. (1971) : Chemical exchange between sediments and water in the Great Lakes Speculations on probably regulatory mechanisms. *Limnol. Oceanogr.*, 16, 387–404.
- 26) Lee, G. F. (1970) : Factors affecting the transfer of materials between water and sediments. Wisconsin University, Madison, Water Resources Center, Eutrophication Information Program, Literature Review №1, 50 p.
- 27) Kawashima, M., Y. Tainaka, T. Hori, M. Koyama, and T. Takamatsu (1986) : Phosphate adsorption onto hydrous manganese(IV) oxide in the presence of divalent cations. *Water Research*, 20, 471–475.
- 28) 古米弘明・大垣真一郎 (1984) : 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. 土木学会論文集, 第 351/II - 2, 203 – 212.
- 29) Jacobson, O. S. (1978) : Sorption, adsorption, and chemosorption of phosphate by Danish lake sediments. *Vatten* 34, 230–243.
- 30) 細見正明・稻森悠平・須藤隆一 (1985) : リンの形態変化からみた土壤によるリン除去に関する研究. 土木学会第40回年次学術講演会講演概要集 第II部, 871 – 872.
- 31) 細見正明 (未発表)
- 32) 浅見輝男・小野美紀子・三瓶英敏 (1979) : 霞ヶ浦および浅入河川底質の重金属分布 (第1報)
—霞ヶ浦底質の水銀, 全炭素, 全窒素の分布—. 日本土壤肥料学会誌, 50, 138 – 142.
- 33) 外岡健夫・熊丸敦郎・浜田篤信・津田 勉 (1976) : 霞ヶ浦の富栄養化に関する研究 I 堆積に関する考察-. 茨城県内水面水産試験場調査報告, 13, 1 – 17.
- 34) 岡野三郎・小池亮治・田口勝久 (1979) : 霞ヶ浦の水質に関する研究 – 放射性核種の分布-. 水質汚濁研究, 2, 215 – 221.
- 35) 福島武彦・相崎守弘・村岡浩爾 (1984) : 霞ヶ浦高浜入における沈殿量とその特性について. 国立公害研究所研究報告, 51, 89 – 101.
- 36) Revsbech, N. P., J. Sorensen, T. H. Blackburn and J. P. Lomholt (1980) : Distribution of oxygen in marine sediments measured with microelectrodes, *Limnol. Oceanogr.*, 25, 403–411.
- 37) Okada, M., and R. Sudo (1981) : Dissolved oxygen consumption in lake sediments. Management of Bottom Sediments Containing Toxic Substances (Water Resour. Support. U. S. Army Corps Eng., U. S. Army Eng. Waterways Exp. Son. Environ. Lab., 408 p.), 106–120.
- 38) Edberg, N., and B. V. Hofsten (1973) : Oxygen uptake of bottom sediments studied in situ and in the laboratory. *Water Research*, 7, 1285–1294.
- 39) 福島武彦・相崎守弘・大坪国順・村岡浩爾 (1982) : 湖沼の沈降物質に関する研究. 第18回衛生工学研究討論会講演論文集, 9 – 14.
- 40) 合田 健・村岡浩爾・福島武彦 (1984) : 霞ヶ浦の栄養塩の物質収支について. 国立公害研究所研究報告, 54, 9 – 29.
- 41) 松岡 讓 (1984) : 霞ヶ浦の富栄養化モデル. 国立公害研究所研究報告, 54, 53 – 242.
- 42) 相崎守弘・福島武彦・海老瀬潜一・細見正明, 岩熊敏夫・高村典子・花里孝幸・春日清一・安野正之・大槻 晃・河合崇欣・西川雅高 (1984) : 霞ヶ浦全域調査データ. 国立公害研究所研究資料, 25, 1 – 149.
- 43) 細見正明・須藤隆一 (1984) : 霞ヶ浦底泥からのリン溶出. 土木学会第39回年次学術講演会講演概要集 第II部, 721 – 722.
- 44) 細見正明・須藤隆一 (1984) : 霞ヶ浦底泥から窒素およびリンの溶出について – 高浜入りを中心として-. 国立公害研究所研究報告, 51, 191 – 217.
- 45) 細見正明・須藤隆一 (1983) : 底泥からの窒素の溶出について. 卫生工学研究論文集, 19, 100 – 107.
- 46) 神山孝吉・恩田節夫・河合 章 (1979) : 水域底泥中のアンモニア態窒素の分布と水中への溶出. 用水と廃水, 21, 285 – 291.