〈論 文〉

好気下における底質からのリンの溶出に 及ぼす錯形成物質の影響

Effect of complexation on release of phosphate from lake sediments under aerobic conditions

小林 節子* 西村 肇**
Setuko KOBAYASHI Hajime NISHIMURA

Abstract

The effects of iron complexation on phosphate release rate from sediments were examined to elucidate the mechanism of the release in aerobic environment. The release rates of phosphate, Fe, Al, Ca and Mg from lake sediments were measured in the presence of complexing ligands in overlying waters. When EDTA, a strong complexing ligand, was added to the overlying water to 10^{-3} M concentration, the release rates were enhanced 8 times for $\text{PO}_4\text{-P}$ and 20 times for s-Fe over the blank samples. EDTA concentration in the interstitial water was found to be same as in the overlying water. The solubilization of the sedimental salt containing iron and phosphate might be the chief reason of the high release of these ions.

When lactic acid or glycolic acid, weak complexing ligand, was added to the overlying water, the release rate of phosphate was enhanced after the growth of bacteria. The anaerobic condition produced by the growth of bacteria was concluded the reason of the high release rate.

The conditional solubility products of insoluble phosphates were calculated for wide range of EDTA concentration and it was estimated that some phosphates bound with Fe, such as FePO_4 and FeHPO_4 , would be dissolved by EDTA. It agreed with experimental observation.

Key words: phosphate release, aerobic condition, complexing ligands, conditional solubility product, iron

1. 緒 言

前報¹⁾で述べたように、底泥からのリンの溶出速度が嫌気条件下で大きく、好気条件下で小さいことは、好気下でリンを吸着していたFe(III)-水酸化物が、嫌気下では可溶性のFe(II)イオンになるため、リンが放出される結果であると考えられる。

前報に引き続き本報では、浅い湖沼で予測される好気下でのリンの溶出機構のひとつとして、Fe(III)錯体を形成することによってFe(III)-水酸化物生成を阻害する溶存有機物に着目して、錯形成物質とリン溶出との関連を検討した。

これまで、底泥中のリンの結合形態や溶出に関与す

るリンの形態を、土壌学の分野におけるChangら²⁾やWilliamsら³⁾によるリンの分画定量法を用いて明らかにする研究がみられる。細見ら⁴⁾はFe態リン、Al態リン、Ca態リン、有機態リンのうちで、好気、嫌気共に溶出に関与するのはFe態リンであるという結果を得ており、古米ら⁵⁾もほぼ同様な結果を得ている。城⁶⁾は大阪湾底泥を用いた溶出実験から、Fe態リンと共にAl態リンも溶出可能な画分であると報告している。また、中島ら⁷⁾によると印旛沼底泥はFe態リンとAl態リンの占める割合が大きく、特にFe態リンは底泥土層部で高く、汚濁水域で高い結果が得られている。また、Liら⁸⁾やKromら⁹⁾によるリンの吸着特性に関す

* 千葉県水質保全研究所 〒281 千葉県千葉市稲毛海岸3-5-1, The Chiba Prefectural Laboratory of Water Pollution, 3-5-1, Inage-Kaigan, Chiba-Shi, 281 Japan

** 東京大学工学部化学工学科 〒113 東京都文京区本郷7-3-1, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo University, 7-3-1, Hongo Bunkyo-ku, Tokyo, 113 Japan

る研究からみると、Fe(III)-水酸化物に対するリン吸着能が大きいことが、好気下での溶出量が少ない原因と考えられるが、Parfitt¹⁰⁾により Al 化合物への吸着、Kanel ら¹¹⁾により Ca 化合物への吸着も大きいことが報告されている。

Clarke and Washington による地殻の平均化学組成の中で、存在量の多いものを上位から10番目までを挙げると、SiO₂、Al₂O₃、CaO、Na₂O、FeO、MgO、K₂O、Fe₂O₃、H₂O、TiO₂の順であり、これらで約97%を占める。これらの元素の中でリンと難溶性の化合物を形成するものは、Al(AlPO₄)、Ca(Ca₃(PO₄)₂、CaHPO₄)、Mg(Mg₃(PO₄)₂、MgNH₄PO₄)、Fe(Fe^{III}PO₄、Fe^{II}HPO₄)であることから、リンの溶出に関連するのはAl、Ca、Mg、Feの4元素のリン酸塩ではないかと考えられる。

河合ら¹²⁾は好気下におけるリンの溶出機構を検討する中で、好気下でリンが溶出できないのは、Fe(III)加水分解沈殿混合層{(Mg, Ca)_pAl_qFe_r(SiO₂)_sO_t・nH₂O}にリンが吸着されるからであると述べている。この層の組成式は間隙水中の各元素濃度の相関から得られたものであり、SiO₂を除きいずれも上記の難溶性リン酸塩を形成する元素で構成されている。

ここでは、リンの溶出に及ぼす錯形成剤の影響を検討すると同時に、この時溶出するリン酸塩の結合形態を明らかにするため、Air 通気下で錯形成剤を添加した溶出実験を行い、リン、Fe、Al、Ca、Mgの溶出速度を求めた。錯形成剤としては、人為起源の強錯形成剤としてEDTA、自然水中で実測されている弱錯形成剤として乳酸とグリコール酸を用いた。

また、錯形成剤が存在する時の上記の難溶性リン酸塩の溶解度積-条件溶解度積-を算出し、実験結果の検証を行うと共に、生物生産がリンの溶出に及ぼす影響について考察した。

2. 実験方法

2.1 錯形成剤存在下での溶出実験

エクマンバージ採泥器で採取した手賀沼底泥を、表層数 mm の軟泥を取り除き、約 5 cm 深まで採取し、よく攪拌した後、遠心分離により水分を除去した。

透明アクリル容器(φ=9.3cm, h=30cm)に上記のように調製した手賀沼底泥を約250g(厚さ約3.4cm)入れ、表面を平らにならした後に、EDTA 10⁻³、10⁻⁴、10⁻⁵、10⁻⁶M 溶液、乳酸およびグリコール酸10⁻²、10⁻³、10⁻⁴M 溶液各1.5 lを各々の容器に加えた。Blank は蒸留水を用いた。

用いた溶液および蒸留水の pH は、いずれも加える前に水酸化ナトリウム溶液で8.5に調整した。実験は

22°C の恒温室で行い、実験中は光を遮断し、エアープンプで通気した。

実験開始 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 14日後に上層水を採取し、孔径0.45μm メンブランフィルターで濾過した濾液について PO₄-P, Fe, Al, Ca, Mg 濃度を測定し、これを各々の溶存態(s-と略す)濃度とみなした。PO₄-P はモリブデン酸アンモニウム吸光光度法、金属は原子吸光光度法により定量した。

また、14日後に0.45μm 以下の濾液について金属錯化容量(CC)を測定した。測定方法は前報¹⁾で用いた水酸化銅沈殿法である。この方法で得られる CC 値は、水中の強錯形成剤濃度を表している。

2.2 間隙水の濃度

溶出実験終了日の14日に、実験に用いた底泥を表層 1 cm とそれ以深の2つに分割した。これらを遠心分離にかけ、得られた間隙水を孔径0.45μm メンブランフィルターで濾過した濾液について、PO₄-P, Fe, Al, Ca, Mg 濃度および CC を測定した。また、溶出実験前の底泥間隙水についても同様の測定を行った。

2.3 ホルマリン添加実験

乳酸およびグリコール酸存在下での溶出実験におけるバクテリアの影響を除くため、10⁻²M 乳酸溶液にホルマリンを0.5%および1%になるように加えて滅菌し、2.1と同様の溶出実験を行った。

3. 結果

3.1 強錯形成剤存在下でのリンの溶出

(1) 溶出速度

安定度定数の大きい金属錯体を生成する強錯形成剤としてEDTAを用い、錯形成剤存在下での PO₄-P, s-Fe, s-Al, s-Ca, s-Mgの溶出量を求めた。

実験に用いた溶液の pH は加える前に8.5に調整したが、セット数時間後には6.5~7.0に低下し、その後は8日まで7.4~7.9であった。実験中は空気を通気したが、底泥の巻き上げは見られなかった。DOは実験期間中7.8~8.3mg・l⁻¹であり、飽和濃度の91~97%であった。

PO₄-Pの溶出量はEDTA 10⁻³MでBlankより高い値が得られたのに対し(Fig. 1), s-FeはEDTA 10⁻³、10⁻⁴M(Fig. 2), s-Alは10⁻³M, s-Caは10⁻³、10⁻⁴(Fig. 3), s-Mgは10⁻³MでBlankより高い溶出量が得られた。溶出量が直線的に増加した0~3日における溶出速度を求めると(Table 1), PO₄-PはEDTA 10⁻³MでBlankの8.3倍の溶出速度が得られたが、EDTA 10⁻⁴M以下ではBlankと同程度の値であった。また、s-FeはEDTA 10⁻³、10⁻⁴Mで、各々、Blankの19.9倍、1.9倍、s-CaはEDTA 10⁻³、10⁻⁴M

Fig. 1 Change of concentrations of $\text{PO}_4\text{-P}$ released from sediments for various EDTA concentrations in overlying waters

● : EDTA 10^{-3}M , ■ : EDTA 10^{-4}M
 □ : EDTA 10^{-5}M , ▲ : EDTA 10^{-6}M ,
 ○ : distilled water

Fig. 2 Change of concentrations of s-Fe released from sediments for various EDTA concentrations in overlying waters. EDTA concentrations were same as in Fig. 1

で、各々、Blank の3.6倍、1.3倍、s-Mg は EDTA 10^{-3}M で Blank の2.5倍の溶出速度が得られた。なお、s-Al については原子吸光光度法による分析感度が悪く、初期の低濃度時の溶出速度は求められなかったため、0～8日に得られた値である。

$\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出速度が Blank より高い値が得られた EDTA 10^{-3}M の時の、 $\text{PO}_4\text{-P}$ と s-Fe, s-Al, s-Ca, s-Mg の溶出量との関係を見ると (Fig. 4), 溶出量が直線的に増加した 0～3 日における溶出モル比は、s-Fe/ $\text{PO}_4\text{-P}$ = 2.2, s-Ca/ $\text{PO}_4\text{-P}$ = 5.5, s-Mg/ $\text{PO}_4\text{-P}$ = 1.2 が得られた。s-Fe/ $\text{PO}_4\text{-P}$ の値は、これまでに得ら

Fig. 3 Changes of concentrations of s-Ca released from sediments for various EDTA concentrations in overlying waters. EDTA concentrations were same as in Fig. 1

Fig. 4 Relation between the amount of released $\text{PO}_4\text{-P}$ and the amounts of released s-Fe, s-Al, s-Ca and s-Mg with 10^{-3}M EDTA in overlying waters

れている嫌気下における溶出実験でのモル比¹³⁾とほぼ同じ値であった。

(2) 間隙水濃度と溶出速度

溶出実験終了日の14日に測定した上層水および底泥表層1 cmの間隙水中のCCをTable 2に示した。これらの値は水酸化銅沈殿法により得られた値であり、水中の強錯形成剤濃度を表している。EDTA 10^{-3} ～ 10^{-6}M でいずれも加えた EDTA と同オーダーの CC が得られ、上層水の方が間隙水よりも高く、上層水中の EDTA が泥中に拡散したことを示している。また、

Table 1 Release rates of $\text{PO}_4\text{-P}$, s-Fe , s-Ca and s-Mg from day 0 to day 3 and release rates of s-Al from day 0 to day 8

Added organic substances (M)	Release rates($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$)				
	$\text{PO}_4\text{-P}$	s-Fe	s-Ca	s-Mg	s-Al
EDTA	10^{-3}	132	536	748	114
	10^{-4}	18	50	275	37
	10^{-5}	16	25	161	34
	10^{-6}	17	28	190	44
Lactic acid	10^{-2}	68*	5	521	114
	10^{-3}		14	230	57
	10^{-4}		25	172	46
					19
Glycollic acid	10^{-2}	41*		497	110
	10^{-3}		9	214	48
	10^{-4}		24	178	42
					23
Blank		14	11	200	44
		17	27	210	48

* from day 4 to day 8

Blank では上層水は 10^{-7}M 、間隙水では 10^{-6}M オーダーの値が得られ、上層水よりも間隙水の方が高くなっている。溶出実験前の底泥間隙水のCCとして $2.03 \times 10^{-6}\text{M}$ の値が得られていることと併せて考えると、Blank では元々泥中に含まれていた錯形成剤が上層水中へ拡散したものと考えられる。

Fig. 5は14日に測定した底泥表層1cmの間隙水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 s-Fe 、 s-Ca 、 s-Mg 濃度である。Blankより高い $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出速度が得られたEDTA 10^{-3}M で、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 間隙水濃度がBlankより高い。また、同じくBlankより高い s-Fe 溶出速度が得られたEDTA 10^{-3} 、 10^{-4}M で、 s-Fe 間隙水濃度がBlankより高くなっている。これに対し、 s-Ca 、 s-Mg ではBlankより高い溶出速度が得られたEDTA 10^{-3}M でも、間隙水濃度はBlankより低く、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 s-Fe と溶出機構が異なるのではないかと考えられる。

EDTA 10^{-3} 、 10^{-4}M の時の間隙水の s-Fe 濃度は、各々、 $0.51 \times 10^{-3}\text{M}$ 、 $1.57 \times 10^{-4}\text{M}$ であり、間隙水のCCと同オーダーの値であるから、 s-Fe の溶出は泥中の難溶性鉄塩がEDTAにより溶解された結果であると想定され、これに伴って $\text{PO}_4\text{-P}$ も溶出したものと思われる。

なお、 s-Fe の溶出速度はEDTA 10^{-5}M 以下で、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出速度はEDTA 10^{-4}M 以下でBlankと変わらないのは、溶出実験前の間隙水濃度が、 s-Fe : $3.1 \times 10^{-6}\text{M}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$: $2.6 \times 10^{-5}\text{M}$ であったことから考えると、EDTAにより難溶性塩が溶解されてもBlankと間隙水濃度との間に差が生じないためであると考えられる。一方、 s-Ca 、 s-Mg では溶出実験前の

Table 2 Complexing capacity in overlying waters and interstitial waters at day 14

Added organic substances (M)	Overlying waters (M)	Interstitial waters (M)
EDTA	10^{-3}	0.83×10^{-3}
	10^{-4}	0.86×10^{-4}
	10^{-5}	0.96×10^{-5}
	10^{-6}	1.62×10^{-6}
Lactic acid	10^{-2}	1.83×10^{-6}
	10^{-3}	0.41×10^{-6}
	10^{-4}	0.41×10^{-6}
Glycollic acid	10^{-2}	1.22×10^{-6}
	10^{-3}	0.61×10^{-6}
	10^{-4}	0.51×10^{-6}
Blank	0.41×10^{-6}	1.91×10^{-6}
	0.61×10^{-6}	2.50×10^{-6}

間隙水濃度が s-Ca : $4.2 \times 10^{-3}\text{M}$ 、 s-Mg : $0.89 \times 10^{-3}\text{M}$ であり、加えたEDTAと同オーダーであることを考えると、EDTAによるCa塩、Mg塩の溶解化は溶出量にほとんど影響を与えないと想定される。

このようなことから、 $\text{PO}_4\text{-P}$ と s-Fe の溶出は難溶性塩の溶解化過程が律速とみられ、一方、 s-Ca と s-Mg の溶出は間隙水の溶存濃度に支配された溶出と考えられる。

3.2 弱錯形成剤存在下でのリンの溶出

(1) 溶出速度

金属錯体の安定度定数が小さい弱錯形成剤として、乳酸およびグリコール酸を用いて錯形成剤存在下での $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 s-Fe 、 s-Al 、 s-Ca 、 s-Mg の溶出量を求めた。乳酸とグリコール酸ではほぼ同様な結果が得られたため、以下に乳酸の場合について述べる。

pHは実験開始時に8.5に調整したが、セット数時間後には6.5~7.0に低下し、その後は徐々に上昇し、乳酸 10^{-2}M では9.0まで上昇した。溶液は2日目からバクテリアの発生により白濁し、特に、乳酸 10^{-2}M で白濁が著しかった。DOは乳酸 10^{-2}M を除き7.9~8.2 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であったが、乳酸 10^{-2}M では途中から5.6 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に低下した。

$\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出は、乳酸 10^{-2}M では4日目までほとんど見られなかったが、6日目から急激に増加した。また、乳酸 10^{-3}M 、および、 10^{-4}M でも初期の溶出量はBlankより低くなっている(Fig. 6)。上層水中の懸濁態リン(p-P)と $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度変化をEDTAの場合と比較してみると(Fig. 7)、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の増加がみられなかった4日目の乳酸 10^{-2}M でも、溶液中にはp-Pが高濃度にみられる。これから、乳酸溶液では底泥から溶出したリンは、一度バクテリアに吸収されるが、その後は

Fig. 5 The concentrations of $\text{PO}_4\text{-P}$, s-Fe , s-Ca and s-Mg in the interstitial water contained in the top one centimeter sediments after release experiments under various concentrations of EDTA in overlying waters

Fig. 6 Changes of the concentration of $\text{PO}_4\text{-P}$ released from sediments for various lactic acid concentrations in overlying waters

バクテリアの酸化分解により放出されるものと思われる。Table 1 に乳酸存在下の溶出速度をグリコール酸の場合と共に示した。この場合の $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出速度は 4～8 日に得られた値である。

s-Fe , s-Al の溶出速度は EDTA の場合と異なり、

Fig. 7 The concentrations of p-P and $\text{PO}_4\text{-P}$ in overlying water at day 4, 6, 8 of release experiment under various EDTA and lactic acid concentrations in overlying waters

Blank と同程度か、それより低い値であったのに対し、 s-Ca , s-Mg の溶出速度は乳酸およびグリコール酸 10^{-2}M で Blank の約 2.5 倍の値が得られた (Table 1)。この場合、Fe については乳酸およびグリコール酸 10^{-2}M 溶液で懸濁態鉄 (p-Fe) がかなりみられ、6 日の p-Fe 濃度 ($0.88\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) は s-Fe 濃度の 4.2 倍であった。

金属の溶容量は水酸化物の沈殿が生成する溶液の pH と、水酸化物の沈殿生成を阻止する錯形成剤濃度に依存すると考えられる。これらの金属の水酸化物が沈殿する pH 領域は、概略、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ では $\text{pH} > 2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ では $\text{pH} 5 \sim 12$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ では $\text{pH} > 12$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ では $\text{pH} > 12$ であることから、実験 pH 領域では $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ が沈殿すると想定される。一方、溶出実験終了日の 14 日に測定した乳酸およびグリコール酸溶液の上層水と底泥表層 1 cm の間隙水の CC 値は、Table 2 に示すように、いずれも Blank と同オーダーの値であった。水酸化物の沈殿生成は、CC 値で表される強錯形成剤によって阻止されると考えられ

Fig. 8 Effect of formalin on release experiment of $\text{PO}_4\text{-P}$ using lactic acid in overlying waters

- 1: 10^{-2}M lactic acid
- 2: 10^{-2}M lactic acid, 0.5% formalin
- 3: 10^{-2}M lactic acid, 1.0% formalin
- 4: distilled water
- 5: 0.5% formalin
- 6: 1.0% formalin

ることから、乳酸のような弱錯形成剤の存在下では、Feは一度溶出したが水酸化物として沈殿したものと考えられる。

(2) ホルマリン添加乳酸溶液での溶出

乳酸およびグリコール酸のようなバクテリアが利用可能な有機酸では、バクテリアが関与したリンの溶出がみられたことから、バクテリアの影響を除くためホルマリンで滅菌した 10^{-2}M 乳酸溶液を用いて、(1)と同様な溶出実験を行った。結果をFig. 8に示した。

$\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出速度は、ホルマリン無添加の 10^{-2}M 乳酸溶液では(1)と同様な結果が得られたが、ホルマリン0.5%および1.0%の 10^{-2}M 乳酸溶液では、Blankと同程度の溶出しかみられなかった。

s-Fe、s-Alの溶出速度は、ホルマリン添加の有無によらず、いずれもBlankと同程度の濃度であったが、(1)と同様にホルマリン無添加の乳酸溶液では、p-Feが測定されたのに対し、ホルマリン添加溶液ではみられなかった。

s-Ca、s-Mgはホルマリン濃度が高いほど高濃度を示し、6日のs-Ca濃度はホルマリン無添加溶液で $14.9\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、0.5%ホルマリン溶液で $34.4\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、1.0%ホルマリン溶液で $43.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、Blankで $9.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であり、s-Mg濃度はホルマリン無添加溶液で $4.9\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、0.5%ホルマリン溶液で $9.2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、1.0%ホルマリン溶液で $11.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、Blankで $2.9\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であっ

た。このことは溶出に關与するリン酸塩の形態は、Ca塩やMg塩ではないことを示唆している。

以上のことから、乳酸存在下でのリンの溶出はバクテリアが関与し、その際溶出するのはFe態リンであると考えられるが、この場合の溶出機構は後述のようにバクテリアの発生により底泥が嫌気状態となり、Fe(II)-リン酸塩が溶解、溶出したものと考えられる。

4. 考 察 —好気下におけるリンの溶出機構—

4.1 錯形成剤によるリンの溶出

EDTA 10^{-3}M 溶液における $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出速度はBlankの8～9倍の値が得られた。これはEDTAのような強錯形成剤が添加されると、泥中でリンと難溶性塩を形成していた鉄が、EDTAと錯体を形成することによって溶解し、結果としてFe-P化合物の溶解度積が高くなるためであると考えられる。このような鉄と溶存有機物との錯形成に基づくFe-P化合物の溶解度積の上昇は、好気下におけるリンの溶出機構のひとつを示すものである。以下に、EDTAによる難溶性リン酸塩の溶解能を条件溶解度積から検討した。

溶液中に目的の主反応に關与するイオンだけでなく、他の陽、陰イオンも存在すると、両者のイオンの間で形成錯等の種々の副反応が生じる。このような副反応により難溶性塩の溶解度積が見かけ上増大する。副反応を考慮した溶解度積 $S_{M_j A_i}' = [M']^j [A']^i$ ($M_j A_i(s) \rightleftharpoons jM^{+i} + iA^{-j}$)は条件溶解度積と呼ばれ、Ringbom⁽⁴⁾によると(1)式で表される。

$$S_{M_j A_i}' = \alpha_M' \alpha_A' S_{M_j A_i} \quad (1)$$

$S_{M_j A_i}$: $M_j A_i$ の真の溶解度積

$[M']$, $[A']$: 副反応も考慮した時の陽イオン、陰イオンの全モル濃度

$$\alpha_M = [M]/[M] = \{[M] + [ML] + \dots + [ML_n]\}/[M] = 1 + [L]\beta_1 + \dots + [L]^n\beta_n$$

$$\alpha_A = [A']/[A] = \{[A] + [BA] + \dots + [B_n A]\}/[A] = 1 + [B]\beta'_1 + \dots + [B]^n\beta'_n$$

$[M]$, $[A]$: 主反応に關与する陽イオン、陰イオンのモル濃度

L: Mとの副反応に關与する陰イオン

B: Aとの副反応に關与する陽イオン

$\beta_1, \dots, \beta_n, \beta'_1, \dots, \beta'_n$: 安定度積

$$\beta_1 = [ML]/[M][L], \dots$$

$$\beta'_1 = [BA]/[B][A], \dots$$

$$\beta_n = [ML_n]/[M][L]^n,$$

$$\beta'_n = [B_n A]/[B]^n[A]$$

一例として、EDTA(H_4Y)存在下における $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ の条件溶解度積は(2)式ようになる。

$$S_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4}' = \alpha_{\text{Fe}(\text{Y})} \cdot \alpha_{\text{PO}_4(\text{H})} \cdot S_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4} \quad (2)$$

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Fe(Y)}} &= \{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeY}^-]\} / [\text{Fe}^{3+}] \\ &= 1 + [\text{Y}^{4-}] \beta \\ &= 1 + [\text{Y}'] \beta / \alpha_{\text{Y(H)}}\end{aligned}\quad (3)$$

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{PO}_4(\text{H})} &= \{[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \\ &\quad + [\text{H}_3\text{PO}_4]\} / [\text{PO}_4^{3-}] \\ &= 1 + [\text{H}^+] \beta_1' + [\text{H}^+]^2 \beta_2' + [\text{H}^+]^3 \beta_3'\end{aligned}\quad (4)$$

[Y'] : 加えた EDTA のモル濃度

$\alpha_{\text{Y(H)}}$: Y^{4-} の H^+ との副反応係数

$$\alpha_{\text{Y(H)}} = [\text{Y}'] / [\text{Y}^{4-}]$$

$$[\text{Y}'] = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^{-}]$$

例えば、副反応係数 $\log \alpha_{\text{Fe(Y)}}$ の値は pH7 の時、 $[\text{EDTA}] = 10^{-2}\text{M}$ で 19.7、 $[\text{EDTA}] = 10^{-7}\text{M}$ で 14.7 となり、 $\log \alpha_{\text{PO}_4(\text{H})}$ は pH7 で 5.0、 $\log \alpha_{\text{Y(H)}}$ は pH7 で 3.4 となる。なお、Fe(III)イオンは EDTA(H_4Y)と反応して FeY^- だけでなく、酸性錯体 FeHY および塩基性錯体 $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Y}]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Y}]^{3-}$ も形成するが、酸性錯体、塩基性錯体生成による副反応係数は、 FeY^- 錯体だけが生成するとして(3)式で算出した値にほとんど影響を与えなかったため、ここでは考慮しなかった。

Table 3 に pH7, EDTA $10^{-2} \sim 10^{-7}\text{M}$ における Fe^{II} HPO_4 , $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$, CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, AlPO_4 の条件溶解度積の算出結果を示した。実験で高い溶出速度が得られた EDTA 10^{-3}M での条件溶解度積は、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ が最も大きく $S'_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4} = 10^{1.8}$ が得られた。溶解度積が 10^{-2} 以上を沈殿生成反応が妨害される目安とされているので¹⁴⁾、EDTA 10^{-3}M で沈殿の溶解が可能とみられるのは $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ および $\text{Fe}^{\text{II}}\text{HPO}_4$ の Fe 態リン酸塩であり、中でも $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ は EDTA 10^{-6}M 位まで溶解が可能である。手賀沼の強錯形成剤濃度は $10^{-5} \sim 10^{-7}\text{M}$ であることから、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ は自然水域で錯形成反応によって溶解されるとみられる。ただ、元々間隙水中には $\text{PO}_4\text{-P}$ が $10^{-4} \sim 10^{-5}\text{M}$ 含まれているため、強錯形成剤濃度が高い時だけ Blank の溶出速度との間に明瞭な差が生じるものと考えられる。

Table 3 Conditional solubility products for various concentrations of EDTA at pH 7

EDTA (M)	log S'					
	Conditional solubility product for					
	FeHPO_4	FePO_4	CaHPO_4	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	AlPO_4
10^{-2}	-0.23	2.8	-1.4	-0.1	-7.3	-2.5
10^{-3}	-1.23	1.8	-2.4	-3.1	-10.3	-3.5
10^{-4}	-2.23	0.8	-3.4	-6.1	-13.3	-4.5
10^{-5}	-3.23	-0.2	-4.4	-9.1	-16.3	-5.5
10^{-6}	-4.23	-1.2	-5.4	-12.1	-19.3	-6.5
10^{-7}	-5.23	-2.2	-6.4	-15.1	-22.3	-7.5

Fig. 9 は溶解の可能性が最も大きい $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ の条件溶解度積の pH による変化を、Fe(III)-ヒドロキソ錯体を考慮して求めたものである。算出は(5)式に基づいて行った¹⁴⁾。

$$S'_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4} = (\alpha_{\text{Fe(Y)}} + \alpha_{\text{Fe(OH)}} - 1) \cdot \alpha_{\text{PO}_4(\text{H})} \cdot S_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4} \quad (5)$$

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Fe(OH)}} &= \{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] \\ &\quad + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] \\ &\quad + [\text{Fe}(\text{OH})_4^-]\} / [\text{Fe}^{3+}]\end{aligned}\quad (6)$$

$\alpha_{\text{Fe(Y)}}$: (3)式による

$\alpha_{\text{PO}_4(\text{H})}$: (4)式による

Fe(III)-ヒドロキソ錯体の生成とリン酸の解離を考慮した時の $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ の条件溶解度積は pH 1 ~ 9 で 10^{-2} より小さいが (Fig. 9-②), これに EDTA が加わると大きくなり、EDTA 10^{-6}M では pH > 2 で 10^{-2} 以上になる (Fig. 9-①)。

以上のような条件溶解度積の算出結果から、好気下で強錯形成剤によって溶出が最も可能とみられるのは $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ であり、溶出実験で得られた結果を裏付けるものである。

4.2 微生物の大量発生が関与したリンの溶出

本実験では乳酸およびグリコール酸 10^{-2}M 存在下でリンの大量溶出がみられたが、この原因として次の2点が考えられる。

(1) 添加した乳酸およびグリコール酸、あるいは、発生したバクテリアによって生じた有機物質と鉄との錯形成反応。

(2) バクテリアの発生に伴う底泥表層の嫌気化によ

Fig. 9 Conditional solubility product of FePO_4

1: in the presence of 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7}M EDTA

$$S'_{\text{FePO}_4} = (\alpha_{\text{Fe(OH)}} + \alpha_{\text{Fe(Y)}} - 1) \cdot \alpha_{\text{PO}_4(\text{H})} \cdot S_{\text{FePO}_4}$$

($\text{H}_4\text{Y} = \text{EDTA}$)

2: without EDTA

$$S'_{\text{FePO}_4} = \alpha_{\text{Fe(OH)}} \cdot \alpha_{\text{PO}_4(\text{H})} \cdot S_{\text{FePO}_4}$$

る Fe(II) -リン酸塩の溶解。

以下に各々について考察した。

(1) Harrison ら¹⁵⁾は底泥から単離した好気性バクテリアが、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ のような難溶性リン酸塩を溶解すると述べている。それによると、この現象はバクテリアが炭水化物やアミノ酸を代謝する過程で、副産物として生成される種々の有機酸が、リン酸塩を溶解する錯形成剤として作用するからであり、このような有機酸の生成は好気下で起こり、乳酸、グリコール酸、グルコン酸等が同定されたと報告されている。

また、このような有機酸は植物プランクトンによっても分泌されることが報告されている。田中ら¹⁶⁾は植物プランクトンは同化した1~11%を細胞外へ放出するが、その大部分はグリコール酸であることを見出している。この他にも植物プランクトンからは種々の炭水化物、アミノ酸、有機酸が排泄される。沿岸海水中のこれらの濃度は、グリコール酸 $2 \times 10^{-5}\text{M}$ 、乳酸 $8 \times 10^{-7}\text{M}$ 、アミノ酸 $1 \times 10^{-6}\text{M}$ が測定されている¹⁷⁾。

乳酸およびグリコール酸 10^{-2}M 存在下でのリンの大量溶出の現象は、添加した有機酸か、あるいは、バクテリアの発生に伴って生成した有機酸の錯化作用によって、難溶性リン酸塩が溶解したことが考えられる。しかしながら、これらの有機酸のような弱錯形成剤による条件溶解度積を、シュウ酸イオンの場合で算出してみると、シュウ酸イオン 10^{-2}M 、 $\text{pH } 9$ で $S_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4} = -6.7$ 、 $S_{\text{Fe}^{\text{II}}\text{HPO}_4} = -6.7$ 、 $S_{\text{Al}^{\text{III}}\text{PO}_4} = -6.9$ となる。従って、弱錯形成剤の場合は、 10^{-2}M の高濃度でも難溶性リン酸塩の溶解の可能性はほとんどないと考えられる。また、乳酸 10^{-2}M 溶液の $s\text{-Fe}$ 濃度は Blank と同程度であったが、 $p\text{-Fe}$ がかなりみられたことから、リン酸塩を溶解できるような強錯形成剤は、バクテリアから分泌されていないと考えられる。これらのことから、本実験におけるバクテリアが介在したリンの溶出は、添加した有機酸や生成した有機酸の錯化作用によるものではないと考えられる。

(2) EDTA 溶液および乳酸低濃度溶液における溶出実験中の底泥表層数 mm は赤褐色の酸化層が観察されたが、乳酸 10^{-2}M 溶液では腐敗状の黒色還元層がみられ、また、DO も低下したことから、乳酸溶液におけるリンの大量溶出は、バクテリアの発生により嫌気状態となった底泥からの Fe(II) -リン酸塩の溶解、溶出によるのではないかと考えられる。この場合、溶出したリンはバクテリアに利用されるため、増殖初期には全くみられないが、その後はバクテリアの酸化分解により放出されることが考えられる。リンと同時に溶出した Fe^{2+} は別報で述べるように、好気的水中でも1~2

日間溶存できるが、次第に Fe(OH)_3 となって沈殿する。

仮に、バクテリアによって 10^{-2}M 乳酸およびグリコール酸の70%が有効利用され、そのうちの50%が菌体となり、50%が呼吸により消費されたとすると、バクテリアが底泥から吸収したリンは、乳酸では約 $680 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 、グリコール酸では約 $450 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ と試算される。この量がバクテリアの酸化分解が始まる前の4日目までに溶出したとすると、この時の溶出速度は永井¹⁸⁾によって得られている嫌気下での手賀沼底泥からのリンの溶出速度とほぼ等しい値である。

手賀沼の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は諏訪湖や霞ヶ浦と同様に、藍藻類のブルーム時の夏季にピークがみられる。この原因として、生物生産量が增大する夏季は、リンが溶出しやすい嫌気的条件がつくり出されると同時に、上層水は植物プランクトンやバクテリア起源の有機物濃度が高まる結果、底泥から溶出したリンが溶出しやすい条件が生じるのではないかと考えられる。このようなことから、底泥からのリンの溶出機構を明らかにすると共に、嫌気的底泥から溶出したリンの好気の上層水中での挙動を解明することが必要であると思われる。これについては別報で報告する。

5. ま と め

水深の浅い湖沼で想定される好気下におけるリンの溶出機構を鉄の錯形成との関連から明らかにするため、ここでは、錯形成物質を加えて溶出実験を行い、底泥中で難溶性リン酸塩を形成している Fe, Al, Ca, Mg の溶出とリンの溶出との関係を検討した。

1) 強錯形成剤として EDTA を用いた溶出実験では、EDTA 10^{-3}M で $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $s\text{-Fe}$ 、 $s\text{-Al}$ 、 $s\text{-Ca}$ 、 $s\text{-Mg}$ のいずれも Blank より高い溶出速度が得られた。

2) EDTA 添加溶出実験での間隙水の金属錯化容量(CC)は、上層水中の EDTA 濃度と同オーダーであり、上層水中の EDTA が泥中に拡散したことを示していた。

3) EDTA 添加溶出実験の結果から、 $\text{PO}_4\text{-P}$ と $s\text{-Fe}$ の溶出は難溶性塩の溶解化過程が律速とみられる。 $s\text{-Ca}$ と $s\text{-Mg}$ の溶出は間隙水の濃度に支配された溶出と考えられる。

4) 弱錯形成剤として乳酸およびグリコール酸を用いた溶出実験では、溶液がバクテリアの発生により白濁し、数日経過した後に $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出量が増大した。これは、底泥から溶出したリンが一度バクテリアに吸収された後、バクテリアの酸化分解により放出されたものと考えられた。

5) 乳酸およびグリコール酸添加溶出実験における間隙水および上層水の金属錯化容量は、Blank と同オーダーの値であった。乳酸やグリコール酸は鉄を溶存状態に保つ錯形成剤としては作用しないと考えられた。

6) バクテリアの発生を抑えるためにホルマリンを添加した滅菌乳酸溶液での溶出実験では、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出量は Blank と同程度であった。

7) pH 7, $\text{EDTA } 10^{-2} \sim 10^{-7}\text{M}$ における難溶性リン酸塩の溶解度を条件溶解度積を算出して検討したところ、溶出実験で高いリンの溶出速度が得られた $\text{EDTA } 10^{-3}\text{M}$ での条件溶解度積の値は、以下の順であった。

このような金属イオンと EDTA との錯形成によって沈殿の溶解が可能とみられるのは、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ および $\text{Fe}^{\text{II}}\text{HPO}_4$ の Fe 態リン酸塩であり、中でも $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ は $\text{EDTA } 10^{-6}\text{M}$ でも溶解可能とみられた。このことから、EDTA 添加による $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出量の増大は、Fe 態リン酸塩の溶解の結果であると考えられた。

8) 乳酸およびグリコール酸存在下では、バクテリアが介在したリンの溶出がみられたが、この原因はバクテリア発生に伴う底泥表層の嫌気化によると考えられた。

9) 湖沼における底泥からのリンの溶出には、生物生産のもたらす因子が多分に関与していることが示唆された。

(原稿受理 昭和63年 8月 6日)

参 考 文 献

- 1) 小林節子, 西村肇 (1988) 富栄養湖の金属錯化容量, 水質汚濁研究, **11**, 647-653.
- 2) S.C. Chang and M.L. Jackson (1957) Fractionation of soil phosphorus, *Soil Science*, **84**, 133-144.
- 3) J.D.H. Williams, J.K. Syers, D.E. Armstrong, and R.F. Harris (1971) Characterization of inorganic phosphate in noncalcareous lake sediments, *Soil Science Society of American Proceeding*, **35**, 556-561.
- 4) 細見正明, 須藤隆一 (1979) 湖沼底泥からのリンの溶出に関する研究, 水質汚濁研究, **2**, 157-162.
- 5) H. Hurumai and S. Ohgaki (1982) Fractional composition of phosphorus forms in sediments related to release, *Water Science and Technology*, **14**, 215-226.
- 6) 城久 (1983) 大阪湾底泥中に含まれるリンの存在形態と溶出分画, 水産学会誌, **49**, 447-454.
- 7) J. Nakajima, I. Yarita, S. Kobayashi, and Hi. Ogura (1979) Fractionation of phosphorus in sediments of eutrophic lake and river, *Japanese Journal of Limnology*, **40**(3), 129-136.
- 8) W.C. Li, D.E. Armstrong, J.D. Williams, R.F. Harris, and J.K. Syers (1972) Rate and extent of inorganic phosphate exchange in lake sediments, *Soil Science Society of American Proceeding*, **36**, 279-285.
- 9) M.D. Krom and R.A. Berner (1980) Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments, *Limnology and Oceanography*, **25**(5), 797-806.
- 10) R.L. Parfitt (1977) Phosphate adsorption on an oxisol, *Soil Science Society of American Journal*, **41**, 1064-1067.
- 11) J.D. Kanel and J.W. Morse (1978) The chemistry of orthophosphate uptake from seawater on to calcite and aragonite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 1335-1340.
- 12) 河合崇欣, 大槻晃, 相崎守弘, 細見正明, 西川雅高 (1982) 底泥からの栄養塩類の回帰—霞ヶ浦高浜入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, 59-67.
- 13) 長谷川清 (1976) 河川および湖沼底泥からの栄養塩類の溶出, 建設省土木研究所下水道部.
- 14) A. Ringbom (1965) 錯形成反応 (田中信行, 杉晴子訳), 産業図書.
- 15) M.J. Harrison, R.E. Pacha, and R.Y. Morita (1972) Solubilization of inorganic phosphates by bacteria isolated from Upper Klamath Lake sediments, *Limnology and Oceanography*, **17**(1), 50-57.
- 16) N. Tanaka, M. Nakanishi, and H. Kadota (1974) The excretion of photosynthetic product by natural phytoplankton population in Lake Biwa, *Japanese Journal of Limnology*, **35**(3), 91-98.
- 17) 堀部純男編 (1975) 海洋無機化学, p.67, 海洋学講座 6, 東京大学出版会.
- 18) 永井正彦 (1984) 湖沼や沿岸海洋における底泥からの栄養塩溶出機構の解明, 東京大学工学部化学工学科, 修士論文.

論文要旨

好気下における底質からのリンの溶出に及ぼす錯形成物質の影響

小林 節子* 西村 肇**

* 千葉県水質保全研究所 ** 東京大学工学部化学工学科

〈水質汚濁研究 Vol.11 No.11 (1988) pp.693~701〉

好気下における底泥からのリンの溶出機構を解明するため、ここでは錯形成物質存在下でのリン、Fe、Al、Ca、Mgの溶出特性を把握し、鉄の錯形成とリンの溶出との関連を検討した。

強錯形成剤としてEDTAを用いた溶出実験では、リン、Fe、Al、Ca、MgのいずれもBlankより高い溶出速度が得られ、上層水と間隙水の金属錯化容量(CC)は用いたEDTA濃度と同オーダーの値であった。この時のリンの溶出はFe(III)とEDTAの錯形成に基づくものと考えられた。

弱錯形成剤として乳酸およびグリコール酸を用いた溶出実験では、バクテリアが関与したリンの溶出がみられた。この時の上層水と間隙水のCC値はBlankと同オーダーであり、この場合の溶出はバクテリア発生による底泥の嫌気化が原因と考えられた。

難溶性リン酸塩の条件溶解度積の算出結果からみると、EDTAで溶解可能であるのは $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ 、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{PO}_4$ 等のFe態リン酸塩であり、実験結果と一致した。

印旛沼のリン沈降過程に関する考察

中島 淳* 金子 光美**

* 千葉県水質保全研究所 ** 摂南大学工学部経営工学科

〈水質汚濁研究 Vol.11 No.11 (1988) pp.702~709〉

浅い富栄養湖である印旛沼のリン沈降過程を、底泥中のリン形態との関連から検討した。湖水、植物プランクトン、水生植物を実験室内で分解させ、残滓中リンを土壌中O-Pの分析方法で分別定量した。分解および残滓中リンの減少は、初期の急激な分解・減少とそれに続く緩やかな分解・減少に分けられ、それぞれが1次反応式に従った。残滓中リンは、実験開始から10日以後では NH_4OH 抽出O-P分画が最大となり、またO-P/T-P(α)は約0.5であった。印旛沼におけるリン沈降過程を、2つの主要なリン沈降過程すなわち① $\text{PO}_4\text{-P}$ のAl、Fe化合物との共沈、②植物プランクトン等の沈降に分割した。②の寄与率 f_2 と底泥中リン形態組成との関係式： $f_2 = (1/\alpha) \cdot \text{O-P} / (\text{O-P} + \text{nonoccluded P})$ を得、印旛沼の西部および新川について f_2 を算定したところ、それぞれ0.628および0.160であった。