〈論 文〉

底泥中のアンモニア窒素について

—底泥粒子への吸着と溶出のメカニズム—

Ammonium Nitrogen in Sediments

—Mechanisms of Adsorption onto Sediment Particles and Release Process —

余 湖 典 昭*, 那 須 義 和*
Noriaki YOGO Yoshikazu NASU

Abstract

Ammonium nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) in sediments exists as two types; (1) Dissolved in interstitial water, (2) Adsorbed onto sediment particles.

In this paper, mechanism of NH_4^+ adsorption and its effect on the release process were studied.

The conclusions were as follows;

(1) NH_4^+ , together with other cations, is adsorbed onto the negative charge of sediment particles (Ion exchange adsorption).

(2) Adsorption equilibrium is expressed by the Freundlich equation.

(3) Adsorption equilibrium is changed mainly by two factors; (a) Cation Exchange Capacity (CEC) of sediment, (b) Coexisting cations in sediments (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ etc.), especially relative concentration level of them and $\text{NH}_4\text{-N}$ in interstitial water.

(4) Mathematical model of release process was presented. As a result of calculation, it was found that correct evaluation of adsorption equilibrium was necessary to analyze or predict the release flux of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ from sediments.

1. ま え が き

底泥中のアンモニア窒素 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) は、間げき水中に溶存しているものと、底泥粒子に吸着しているものの、2つの状態で存在するが、量的には通常、後者の方が多く、さらに両者の間には一定の平衡関係が成立している。このような $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の吸着平衡の問題は、底泥からの $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の溶出現象において、Fig. 1 に示したように、底泥中の有機窒素化合物の分解による $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の供給と、間げき水中の濃度差による拡散、の中間に位置づけられるものである。すなわち、分解による供給あるいは底泥からの拡散溶出により間げき水中濃度が変化すると、吸着平衡関係を満足するように、間げき水と底

泥粒子の間で $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の吸着・脱着が行われるものと考えられる。従来の研究^{1, 2)}において、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の溶出現象の解析には吸着態を考慮する必要性のあることはすでに指摘されているが、さらに、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の吸着がいかなるメカニズムによるものか、あるいはその平衡関係がどのような因子により決定されるのか、などの点について検討し、溶出現象に関与する一要因としての $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の吸着について、より一般的に把握することが必要と思われる。このような観点から、本研究では最初に $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の吸着平衡に関する実験的検討を行い、続いて拡散溶出過程において吸着平衡の果たす役割を、実験結果を参考として簡単な溶出モデルにより検討した。

Fig. 1 Role of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption in release process.

* 北海道大学工学部衛生工学科 〒060 札幌市北区北13条西8丁目 Department of Sanitary Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido, 060.)

2. 研究方法

2.1 実験に使用した底泥

実験に使用した底泥は、札幌市郊外の茨戸湖で採取した。茨戸湖は、河床切替工事により石狩川本流と切り離された水深5~10m、総延長約20kmの古川であるが、下水処理場放流水等による有機物、栄養塩類の流入により著しく富栄養化が進んでおり、夏期には*Microcystis aeruginosa*の水の華が発生する水域である。したがって、藻類の死骸の底泥への沈積、あるいは底泥中の有機物の分解にともなう湖水への再溶出など、湖水-底泥間の栄養塩類の交換が活発に行われている水域と考えられる。採取した底泥は、風乾した後に粗大物を除き、2mmのふるいを通したものを試料とした。Table 1に示したように、シルト・粘土以下の粒径の含有率、灼熱減量の異なるA, B, 2種類の底泥を用意した。

Table 1 Characteristics of sediments used for experiments.

	Silt & Clay content (%)	Ignition loss (%)
Sediment A	75	7.3
Sediment B	0.5	3.2

2.2 測定方法

2.2.1 吸着量の測定法

乾燥重量で1~2g相当の湿泥を一定量はかりとり、1M塩化カリウム溶液 (Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ の吸着量を測定) あるいは1M酢酸アンモニウム溶液 (pH 7.0) (K^+ , Na^+ の吸着量を測定) を100ml加えて30分間しんとう後ろ過し、さらに100mlの同じ溶液で数回にわけてろ紙上の底泥を洗浄し、ろ液とあわせて定量に供した。この値から別途測定した間げき水中溶存量を差し引いて吸着量とした。

NH_4^+ -Nの吸着量の測定方法としては、蒸留水と底泥を混合攪拌しその溶出量から求める方法³⁾、あるいは海水により抽出をくり返す方法¹⁾、なども用いられている。しかし、これらの測定方法について検討したところ、前者の方法では NH_4^+ -Nの吸着量の全量を測定できないこと、後者の方法は操作が複雑なこと、また、いずれの方法も、 NH_4^+ 以外の成分 (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ など) の吸着量の測定には使用できないことが明らかになった。したがって、底泥粒子にイオン交換的に吸着している(後述)陽イオンを測定するには、本法のように、高濃度の陽イオンを含む溶液と底泥を混合することにより置換する方法が最も合理的と考えられる。

2.2.2 陽イオン交換容量 (Cation Exchange Capacity, CEC) の測定法⁴⁾

1M酢酸カルシウム (pH 7.0) を置換浸出液として、

Fig. 2 Procedures of COLUMN METHOD (I), (II), and BATCH METHOD.

セミマイクロ Schollenberger 法によった。ただし、過酸化水素処理した底泥については吸引法によった。

2.3 吸着実験の方法

Fig. 2 に示したカラム法(I), (II), バッチ法により吸着実験を行った。カラム法(I), (II)は主として、間げき水中のある一定の陽イオン濃度・組成に平衡な吸着量を求めるために、また、バッチ法は、底泥中の NH_4^+ -N量の変化にともなう共存陽イオンの吸・脱着量を確認するための手法として用いた。操作の手順を簡単に述べると、カラム法(I)では、風乾泥を入れたカラムに、陽イオン濃度を調整した溶液を浸透液として吸着平衡に達するまで浸透し、その後カラム内の底泥を取り出し吸着量を測定する。カラム法(II)では、あらかじめ底泥の陽イオン交換基をすべて NH_4^+ により飽和させた後(1 M酢酸アンモニウムによる)カラム法(I)と同様の手順で浸透を行う。カラム法の場合、間げき水中溶存量は、浸透液中濃度と含水率から計算により求めた。

バッチ法は、風乾泥20gと溶液40mlを混合、しんとうしたのちろ過し、溶存陽イオン濃度、吸着量を測定する。

これらの実験に使用した溶液は塩化物を用いて調整した。溶液のpHは、6~7の範囲にあった。また実験はすべて20℃で行った。

3. 結果および考察

3.1 NH_4^+ -Nの吸着のメカニズム

3.1.1 底泥の陽イオン交換容量(CEC)

土壌中の粘土鉱物や腐植物質が陽イオンを吸着することはよく知られている。これは粘土鉱物結晶の同像置換・末端破壊などにより生じた負荷電、あるいは腐植物質のもつカルボキシル基、フェノール水酸基などに、陽イオンがイオン交換的に吸着することによる⁵⁾。底泥についても同様のメカニズムにより、 NH_4^+ などの陽イオンが底泥中の粘土鉱物や腐植物質に吸着されるものと考えられる。したがって、 NH_4^+ -Nの吸着量を支配する因子として最初に底泥の陽イオン交換容量(CEC)を考える必要がある。実験に使用した底泥のCECの測定結果が**Table 2**である。CECは、シルト・粘土含有率の大きい底泥Aでより高い値となっており、粒度組成によりCECが異なることがわかる。また、底泥を過酸化水素により処理し有機物等を分解すると、底泥Aで約20%, Bで約7%のCECの減少が認められ、この値が腐植物質由来の交換基の割合であると推定することができる。このように底泥のCECは、その粒度組成と腐植物質含有量によって決定されるものと考えられるが、本研究で用いた底泥については粘土鉱物由来の交換基が主体であると思われる。

Table 2 Cation exchange capacity of sediments.

	CEC	CEC (After H_2O_2 hydrolysis)
Sediment A	19.8	15.8
Sediment B	12.3	11.5

(meq/100 gd)

3.1.2 NH_4^+ -Nとその他の陽イオンの吸着量について

先に述べたように、底泥の陽イオン交換基には NH_4^+ とともに他の陽イオンも吸着されると考えられる。本研究の実験で考慮した共存陽イオンは、一般に土壌のCECを満たす主要成分として知られている。 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , (H^+)などである。はじめに、これらの陽イオンと NH_4^+ の吸着量の関係について実験結果を述べておく。**Fig. 3**は、 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ 各々1mg/lの濃度に調整した浸透液によりカラム法(II)を行ったときの吸着量の結果である(底泥A)。この図から間げき水(浸透液)中の各陽イオンの当量濃度が等しくとも、イオンの種類により吸着量に大きな差があり、特に2価の Ca^{2+} , Mg^{2+} の吸着量が多い(CECの約70%を占める)ことがわかる。この結果は、イオン交換吸着について一般的に言われている、「多価の陽イオンほど吸着しやすい」という傾向に一致するものである。次に、共存陽イオン濃度が NH_4^+ の吸着量に与える影響を検討するために NH_4^+ -Nを100mg/lとし、共存陽イオンの合計濃度を段階的に変化させた浸透液を用いてカラム法(I)を行った結果について述べる。 NH_4^+ -Nの吸着量と共存陽イオンの合計濃度との関係を**Fig. 4**に示した(浸透液中の、 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ の濃度比(当量比)は一定である)。共存陽イオン濃度が高くなると NH_4^+ -Nの吸着量は減少することがわかり、 NH_4^+ の吸着が共存陽イオンと競合関係にあることが実験的に確認された。したがって底泥中での NH_4^+ -Nの間げき水中濃度と吸着量の関係をカラム法、バッチ法などにより再現するためには、 NH_4^+ -Nとともに共存陽イオンの種類・濃度を目的に応じて調整することが重要なポイントであると考えられる。

3.2 NH_4^+ の吸着平衡について

3.2.1 溶出モデル実験の結果

実験は、風乾泥約40gをトルビーカー(100 ml)にとり湛水後、流動パラフィンによりシールし35℃で保温して行った。 NH_4^+ -Nの間げき水中溶存量と吸着量は、**Fig. 5**に示したようにいずれも日数の経過とともに増加して行く。これは底泥中の有機窒素化合物の分解により NH_4^+ -Nが供給されたためと考えられるが、その増加分は、間げき水中溶存態としてよりも吸着態として数倍多く配分されることが明らかとなる。さらに、このとき

Fig. 3 Adsorbed amount of cations. Concentration of each cation in leaching solution is equal to 1 meq/l except for H^+ . Column Method (III), Sediment A.

Fig. 4 Effect of coexisting cation concentrations on the amount of NH_4^+-N adsorbed. Ratio of coexisting cation concentrations (meq/l) in leaching solution is constant ($Ca^{2+}:Mg^{2+}:Na^+:K^+=12:7:4:1$). Column Method (I), Sediment A.

の NH_4^+-N の間げき水中濃度(c)と吸着量(q)の関係を図示すると **Fig. 6** が得られ、両者は $q=a \cdot c^b$ ($a, b=\text{const}$) なる平衡を維持しながら共に増加していることがわかる。このように、底泥中の NH_4^+-N の存在状態として吸着態が無視できないこと、また、底泥からの拡散溶出速度を

Fig. 5 Change in NH_4^+-N in sediment.

Fig. 6 Relationship between dissolved and adsorbed NH_4^+-N (I). Numbers next to open circle denotes days passed.

支配する重要な因子である間げき水中濃度と吸着量が、**Fig. 6** に示したような平衡関係にあることから、溶出現象の解析には吸着態を考慮することが不可欠と考えられる。

なお、この実験で、間げき水中の $Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+$ の濃度は、底泥Aで、各々約 500, 160, 160, 80 mg/l、底泥Bで 350, 80, 80, 40 mg/l であり、通常の湖水中濃度と比較して非常に高い値を示していたことが注目されるが、この点については後に考察する。

3.2.2 NH_4^+ と共存陽イオンの吸着・脱着

有機窒素化合物の分解、湖水への溶出などによって、底泥中の NH_4^+-N 量が変化すると、 NH_4^+-N と同時に共存陽イオンの間げき水中濃度、吸着量も変化すると考えられる。このことについて、カラム法、バッチ法により検討を行った。最初にカラム法の結果から、各陽イオンの吸着量に対する間げき水中 NH_4^+-N 濃度の影響について述べる。**Fig. 7** は、底泥Aについて、浸透溶液中の NH_4^+-N を 10 mg/l, 100 mg/l として、カラム法(I), (II) により各陽イオンの吸着量を求めた結果である。このと

きの Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ の濃度は, 3.2.1 の実験結果を参考として各々 500, 160, 160, 80 mg/ℓ とした。 NH_4^+-N 10 mg/ℓ と 100 mg/ℓ のときの吸着量を比較すると, カラム法(I), (II)いずれの場合も, NH_4^+-N の間げき水(浸透液)中濃度の増加によって共存陽イオンの吸着量は

Fig. 7 Adsorbed amounts of cations. Concentrations of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ in leaching solution equal 500, 160, 160, 80 mg/ℓ each, Sediment A.

減少し, 特に Ca^{2+} の吸着量の減少が著しい。これは,すでに吸着していた共存陽イオンが NH_4^+ により置換され間げき水中へ脱着することによるのであろう。また, カラム法(I)と(II)の結果を比較すると, 同じ濃度組成の浸透液を用いても各陽イオンの吸着量がカラム法(II)でより大きいことが注目される。カラム法(II)ではあらかじめ底泥の持つ陽イオン交換基を NH_4^+ で飽和したのちに浸透を行うため, CECへの吸着量は H^+ を加えた6種類の陽イオンによりすべて説明されると考えられる。一方, NH_4^+-N による飽和处理を行わないカラム法(I)の結果を見ると, CECの約75%が Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ の吸着量により説明される。しかし, 残りの25%を H^+ の吸着量と仮定することは, カラム法(II)の結果と比較しても疑問が多く, むしろ, この実験で考慮した以外の陽イオン(たとえば, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} などの金属イオン)の吸着が関係していると考えるのが妥当と思われる。このことは, 底泥への金属イオンの吸着現象と関連して興味ある問題であるが, 吸着態の金属イオンを測定するた

めには個々の成分に対して独自の方法を採用することが必要であり, また, その測定法についても検討の余地が多いため, 今回の実験では詳細な検討は行わなかった。今後の課題としたい。

次に, バッチ法の結果について述べる。ここでは, NH_4^+-N 量の増加による共存陽イオンの間げき水中への脱着について, カラム法の結果と比較しながら考察する。バッチ法で混合に用いた溶液は, NH_4^+-N 濃度を, 0.52, 99, 197 mg/ℓ の4段階に設定し, また, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ はいずれの場合も各々 190, 100, 150, 78 mg/ℓ とした。Fig. 8 は, 実験結果から, 混合に用いた添加溶液中の NH_4^+-N 濃度と, 底泥と混合した後の溶存陽イオン濃度の関係をプロットしたものである。図中, 添加溶液中 NH_4^+-N が 0 mg/ℓ のとき, 混合後の Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ の濃度はカラム法の浸透液中の濃度とほぼ同じ値となっているが, NH_4^+-N の濃度増加にともなって, 共存陽イオン濃度も増加し, 吸着していた陽イオンが NH_4^+ により置換されることがわかる。この傾向は Ca^{2+} で著しく, NH_4^+-N が 0 ~ 200 mg/ℓ に増加すると, 約 80 mg/ℓ 増え, 先にのべたカラム法の結果とよく対応する。バッチ法の実験条件では, 混合時には含水率67%の底泥に相当するが, 含水率がより小さければ NH_4^+ により置換された陽イオンの間げき水中濃度の増加はさらに大きくなる(含水率50%の底泥を考えると, 0.1 mg/gd の脱着量が間げき水中濃度として 100 mg/ℓ の増加に対応する)。したがって, 3.2.1 の溶出モデル実験で, 間げき水中の Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ の濃度が高い値となるのは, 底泥中の NH_4^+-N 量の増加によってこれらの陽イオンの吸着量

Fig. 8 Results of Batch Method.

の一部が NH_4^+ により置換されたことに原因すると考えられる。

以上の実験では、 NH_4^+ -N の間げき水中濃度、吸着量の変化と共存陽イオンの挙動について考察したが、さらに、底泥の CEC の大部分を占める Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ などの吸着量の由来について若干の検討を付け加えておく。

Fig. 9 は、茨戸湖水を浸透液としてカラム法(II)により各陽イオンの吸着量を求めた結果である。茨戸湖水中

Fig. 9 Adsorbed amount of cations. Leached by Barato Lake water (Ca^{2+} ; 28, Mg^{2+} , 10, Na^+ ; 45, K^+ ; 7.2, NH_4^+ -N; 2.8 mg/l). Column Method (II), Sediment A.

の陽イオン濃度は Fig. 7 の実験で用いた浸透液の $1/10 \sim 1/20$ であるが、平衡に達した各陽イオンの吸着量は、Fig. 7 (カラム法(II), NH_4^+ -N=10 mg/l のとき) とほぼ同様の傾向にある。したがって、CEC を占める各陽イオンの吸着量は、それらの溶液中の濃度比によって支配されるものと考えられる。また、この結果から、湖水中に存在する懸濁物質 (陽イオン交換基を有するもの) にも陽イオンが吸着されており、その量は湖水中の各陽イオン濃度と平衡関係にあると思われる。このような懸濁物質が沈降し底泥が形成されて行くと考え、底泥中の各陽イオンの吸着量は (底泥中で有機窒素化合物の分解による供給がある NH_4^+ を除いて)、湖水中の各陽イオン濃度と平衡量に近いものと推定される。

3.2.3 NH_4^+ -N の間げき水中濃度と吸着量の関係

3.2.2 で述べたカラム法(I), (II), バッチ法の実験結果から、 NH_4^+ -N の間げき水中濃度と吸着量の関係について整理すると Fig. 10 が得られる。図中には、溶出モデル実験の結果もあわせて示してある。前述のようにカラム法(II)の吸着量はやや大きくなっているが、カラム法(I)は溶出モデル実験の結果と非常によく一致している。また、バッチ法では、3.2.1 で述べたように (Fig. 8) 共存陽イオンの間げき水 (混合液) 中濃度は各点で異なるが、得られた結果はカラム法(I)と一致している。これは、 NH_4^+ -N と共存陽イオンの間げき水中濃度が共に増加するために、両者の濃度が相対的に見て大きく変化しないことによると考えられる。したがって、自然水域の底泥中において、有機物の分解による NH_4^+ -N の増加あるいは湖水への溶出などによって、 NH_4^+ -N と共存陽イオンの濃度が増加しても NH_4^+ -N の間げき水中濃度と吸着量の間には $q = ac^b$ ($a, b = \text{const}$) なる関係が成立するものと推定される。また、従来、 q と c の関係を直線で表わす試みがなされている^{1, 2, 6)}、広い範囲を満足する関係式としては、 $q = ac^b$ がより一般性があるものと考えられる。

Fig. 10 Relationship between dissolved and adsorbed NH_4^+ -N (II), Sediment A.

以上のように、共存陽イオンの濃度を適切に調整すると、カラム法、バッチ法によって底泥中の NH_4^+ -N の間げき水中濃度と吸着量の関係を再現できることが明らかになった。さらに、カラム法を用いて、 NH_4^+ -N の吸着平衡に対する共存陽イオンの影響を考察するために、次の2つの条件で実験を行った。

- (1) 条件 A (カラム法(II))；浸透溶液中の共存陽イオン濃度を Ca^{2+} ; 125 mg/l, Mg^{2+} ; 40 mg/l, Na^+ ; 640 mg/l, K^+ ; 320 mg/l とする (Fig. 7 の実験で用い

た浸透液の、 Ca^{2+} , Mg^{2+} は4分の1, Na^+ , K^+ は4倍の濃度である)。

- (2) 条件B (カラム法I); NH_4^+-N の濃度を調整した海水を浸透液として用いる。

Fig. 11 に、上記の条件で得られた吸着量の一例を示した。Fig. 7 の結果と比較すると、間げき水中の陽イオン濃度の組成により、各々の吸着量がCECに占める割合が違ってくることがわかる。すなわち、条件Aでは K^+ , Na^+ の吸着量が多く、また、条件Bでは、海水中的陽イオンの中で著しく濃度の高い Na^+ の吸着量が最も大きな値をとる。Fig. 12 は、実験結果から NH_4^+-N の間げき水中濃度と吸着量の関係を示したものである。条件Aの結果は、Fig. 10 のカラム法IIの結果とほぼ同じであり、共存陽イオンの間げき水中濃度・吸着量の違いによる影響は小さい。しかし、条件Bでは、間げき水中濃度に対して吸着量が非常に小さくなっている。これは海水の場合、共存陽イオンの濃度レベルが NH_4^+-N に比べて非常に高いために、 NH_4^+ の吸着できる量が少なくなったためと考えられる。このように、 NH_4^+ の吸着が共存陽イオンと競合する現象であることを考えあわせると、 NH_4^+ の吸着平衡関係は、底泥のCECとともに、主として間げき水中の NH_4^+-N と共存陽イオンの相対的

Fig. 11 Adsorbed amount of cations, Sediment A.

Fig. 12 Relationship between dissolved and adsorbed NH_4^+-N (III), Sediment A.

な濃度レベルによって支配されるものと推定される。また、海域底泥の間げき水中の陽イオン濃度は海水とほぼ同じと考えられることから、条件Bの結果は海域底泥中の NH_4^+ の吸着平衡を示す一例と考えてよいであろう。したがって、端的な例として淡水域と海水域の底泥を比較すると、間げき水中濃度が同じであっても平衡吸着量が異なるため、底泥からの溶出量も変わってくるものと考えられる。

Fig. 13 には、琵琶湖、三河湾の底泥について測定された NH_4^+-N の間げき水中濃度と吸着量の関係と⁷⁾、本研究で得られた結果をあわせて示した。琵琶湖、三河湾の底泥のCEC、共存陽イオンなどに関するデータがなく、吸着量の測定法も異なるため、詳細な比較検討はできないが、自然水域の底泥においても $q = a c^b$ なる関係が維持され、また、淡水域と海域の底泥の違いも本研究の結果とよく対応していることが明らかとなる。

3.3 NH_4^+-N の拡散溶出過程における吸着量の役割

「まえがき」で述べたように、 NH_4^+-N の吸着平衡の問題は、底泥からの拡散溶出過程において Fig. 1 のように位置づけられる。いま仮に、湖水への溶出によって間げき水中濃度が時間とともに減少している状態を考えると、このとき吸着平衡を維持するために吸着態の NH_4^+

Fig. 13 Relationship between dissolved and adsorbed NH_4^+-N (IV). Converted to log. scale from original figure; Kamiyama, et al.⁷⁾

の脱着も同時に進行し間げき水中に供給される。したがって吸着量の存在が溶出を促進すると考えられる。しかし逆に、底泥中の NH_4^+-N の一部分が常に吸着態として存在するために、全量が間げき水中に溶存する場合にくらべて溶出速度が小さくなるという考え方も成り立つであろう。このような点について3.2の実験結果をもとにして、簡単な数理モデル（吸着を考慮した拡散方程式）により検討を行った。今回のモデルでは吸着量の影響を知ることには主点をおいたため、有機物の分解による NH_4^+-N の供給、底泥への沈殿などについては除いて考えた。さらに次のような仮定をおく。

- (1) 吸着・脱着の速度は充分に大きい。
- (2) 底泥は圧密をうけない（間げき率の垂直分布は時間に関して一定）
- (3) 拡散係数は一定。

底泥表面を原点とし、深さ方向を正として距離 x をとると次のような拡散方程式を得る。

$$f \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left(f \frac{\partial c}{\partial x} \right) - p(1-f) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (1)$$

また、

$$q = a c^b \quad (2)$$

c ; NH_4^+-N の間げき水中濃度 (mg/cm^3)

q ; " " 吸着量 (mg/gd)

D ; " " 拡散係数 (cm^2/s)

t ; 時 間 (s)

x ; 底泥表面からの距離 (cm)

f ; 間げき率 (—)

p ; 底泥の真の密度 (g/cm^3)

a, b ; 定 数

時間 T までの底泥からの溶出量 (M ; mg/cm^2) は ;

$$M = D \int_0^T \left[f \frac{\partial c}{\partial x} \right]_{x=0} dt$$

寺島ら⁸⁾は、底泥上に水の出入がある完全混合の水層

を想定した境界条件を与えて(1), (2)式の計算を行っているが、ここではより簡単な初期条件・境界条件として以下を与える。

$$\text{初期条件} \quad t = 0, \quad 0 < x \leq \ell \quad \text{で} \quad C = C_A \quad (3)$$

$$\text{境界条件} \quad \begin{cases} x = 0 \quad \text{で} \quad C = C_B \quad (\text{一定}) \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=\ell} = 0 \end{cases} \quad (5)$$

(ℓ ; 底泥の深さ)

式(1), (2)を(3), (4), (5)の条件で計算すればよい。数値計算の方法の詳細は省くが、式をCrank - Nicolsonの方法に従って差分表示して行った。ただし、(2)式は $q = Kc$ ($K = ac^{b-1}$) とおきかえて(1)式に代入し、計算時には K を定数として扱い誤差が充分小さくなるまで K の値をくりかえし仮定する方法を採用した⁸⁾。

計算のさい、各パラメータの値、初期・境界条件の与え方が問題となる。たとえば、間げき水中濃度の初期値 (C_A)、間げき率 (f) などは、深さ方向に分布を持った形 (x の関数) として与えることが現実には即した方法であろうし、また、数値計算によれば任意の分布で与えることが可能である。しかし、この点については、実験を行っておらず、また、今回は実験データと計算結果の整合性を議論することを目的としていないので、単純に C_A , f については深さ方向に一定として計算した。

また、すべての計算において、 $C_B = 0$, $p = 2.60$, $f = 0.72$ (含水率として50%) とした。吸着平衡関係を表わす a, b は、 $a = 1.302$, $b = 0.702$ (Fig. 9 のカラム法(I)の結果から求めた) と、 $a = 0.166$, $b = 0.497$ (Fig. 11 の条件Bの結果から求めた) の2組の値を、各々淡水域と海域の底泥を想定して用いた。その他の計算条件について Table 3 にまとめて示した。初期間げき水中濃度 (C_A) は、 $20\text{mg}/\ell$ と $10\text{mg}/\ell$ 、拡散係数 D は $10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$ を標準的な値として採用した。表で、№1, 2は吸着量が存在しない場合であるが、№3, 4は海域、№5, 6は淡水域の底泥を想定した吸着平衡が成立して

Table 3 Initial conditions and coefficient values in calculation.

Calculation <i>N</i> _o	C _A (<i>mg</i> / <i>mℓ</i>)	<i>q</i> (<i>t</i> =0) (<i>mg</i> / <i>gd</i>)	<i>(q=a c^b)</i> a b		NH ₄ ⁺ - N (<i>mg</i> / <i>cm</i> ³ . <i>sed.</i> .)	Comment				
1	0.0200	0.0000	0.000	—	0.0144	}	Without adsorption			
2	0.0100	0.0000	0.000	—	0.0072					
3	0.0200	0.0238	0.166	0.497	0.0316					
4	0.0100	0.0169	0.166	0.497	0.0194	}	With adsorption (Seawater)			
5	0.0200	0.0822	1.302	0.706	0.0738		(Freshwater)			
6	0.0100	0.0504	1.302	0.706	0.0436		(Freshwater)			
7	0.0309	0.0295	0.166	0.497	0.0436	}	With adsorption	Equal amount of NH ₄ ⁺ -N in unit volume of wet sedi- ment .		
8	0.0604	0.0000	0.000	—	0.0436				(Seawater)	
9	0.0604	0.0000	0.000	—	0.0436					
10	0.0604	0.0000	0.000	—	0.0436	D=5×10 ⁻⁷ <i>cm</i> ² / <i>s</i> D=10 ⁻⁷ <i>cm</i> ² / <i>s</i>				
							Without adsorption*			

* Diffusion coefficient equals $10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$ except for №9, 10.

いる場合である。また、 $\mu 6 \sim 10$ では、単位湿泥容積当りの NH_4^+-N は同じであるが、 $\mu 7$ は海域底泥での吸着平衡が成立し、 $\mu 8, 9, 10$ は NH_4^+-N の全量が間げき水中に溶存し吸着量がない場合である（ただし、Dは $\mu 9$ で $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $\mu 10$ で $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ とした。他はすべて $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ である）

次に底泥からの溶出量を中心に計算結果について述べる（吸着量が存在しないときは、解析解が得られるので先にのべた数値計算によらなくとも計算できる）。はじめに、初期間げき水中濃度が等しいとき、吸着量の有無あるいは吸着平衡関係の違いが溶出量に与える影響について考察する。Fig. 14 は、 $\mu 1 \sim 6$ の条件で計算したときの溶出量の経時変化である。 $\mu 1, 3, 5$ 、あるいは、 $\mu 2, 4, 6$ を比較すると、間げき水中濃度の初期値が同じであっても、吸着平衡が成立していると、吸着量から間げき水中への供給があるために溶出量も増加することがわかる。特に淡水域底泥を想定した $\mu 5, 6$ では間げき水中濃度に平衡な吸着量が大きいため、吸着量が存在しない場合（ $\mu 1, 2$ ）に比較して、2倍強となっており、また、海域を想定した $\mu 3, 4$ でも約30%程度の増加が認められる。

Fig. 15 は、底泥中の NH_4^+-N 量が等しい $\mu 6 \sim 10$ の結果である。溶出量は全量が間げき水中に溶存する場合

Fig. 14 Change in release flux of NH_4^+-N (I)

（ $\mu 8$ ）にくらべて、吸着平衡が維持されていると小さくなり（ $\mu 6, 7$ ），結果的には拡散係数が減少した場合に相当する（ $\mu 9, 10$ と比較）。これは、底泥中の NH_4^+-N の一部が常に間げき水中濃度と平衡な吸着量として存在するために、間げき水中濃度が小さいことに原因する。したがって、底泥中の NH_4^+-N 量が同じであっても、たとえば、吸着平衡関係が異なる淡水域と海域底泥からの溶出量を同等と考えることはできない。Fig. 16 には、間げき水中濃度と吸着量の垂直分布の一例として、 $\mu 6 \sim 10$ について約1週間（600000 s）経過したときの結果を示しておいた。溶出量の違いからも推測されるよ

うに、吸着量の有無、平衡関係の違いにより、底泥中の濃度分布も異なることがわかる。

Fig. 15 Change in release flux of NH_4^+-N (II)

Fig. 16 Distribution of NH_4^+-N in sediments ($t=600000 \text{ s}$).

以上、淡水域と海域底泥を想定した吸着平衡関係を例として、拡散溶出過程における吸着量の役割について計算結果から考察した。ここで考えたモデルは、その仮定からも明かなように現象を単純化しており、また、初期条件や各パラメータの与え方によって様々な結果が得られるため、溶出量の値そのものについての議論は避けることにする。しかし、底泥からの NH_4^+-N の溶出現象の解析において、間げき水中濃度のみでなく、吸着量と両者の平衡関係を把握する必要があることが明らかになった。したがって対象とする底泥について、現地調査あるいは3.2で述べた方法により得られた結果を、溶出モデルに取り入れて行くことが望ましいものと考えられる。

なお、ここでは拡散による溶出についてのみ考えたが、底泥の巻き上げが起こる場合にも、間げき水中に溶存し

ている $\text{NH}_4^+\text{-N}$ とともに吸着態の一部が溶出するものと推定され、底泥の巻き上げによる溶出現象の解析にあっても、吸着量を考慮する必要があることを付記しておく。

4. お わ り に

本研究では、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の底泥からの溶出現象に関与する一要因と考えられる、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の間げき水中濃度と吸着量の間に成立する吸着平衡関係に注目し解析を行った。その結果、底泥の陽イオン交換容量(CEC)、および $\text{NH}_4^+\text{-N}$ と共存する陽イオンの影響を考慮することによって、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の吸着のメカニズムをより一般的に整理することができたものと思われる。得られた結果を要約すると次のとおりである。

- (1) NH_4^+ は、共存する陽イオンとともに底泥粒子の持つ負荷電にイオン交換的に吸着する。底泥のCECに占める各陽イオンの吸着量は、間げき水中の濃度組成により変化するが、通常、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ の吸着量で少くともCECの70%が説明され、 NH_4^+ の吸着量が占める割合は相対的には小さい。
- (2) 底泥中の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 量の変化により NH_4^+ の吸着・脱着がおこるが、このとき共存陽イオンについても脱着・吸着が同時に進行し、 NH_4^+ の吸着は共存イオンと競合する関係にある。
- (3) ある底泥に注目すると、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の間げき水中濃度(c)と吸着量(q)の平衡関係は $q = ac^b$ ($a, b = \text{const}$)なる式で表わされるものと考えられる。この関係は、本文で述べた、カラム法、パッチ法などの方法によっても求めることができる。一般に、このような吸着平衡関係は、底泥のCECと、共存陽イオンの濃度・組成、の2つの因子によって決定されと考えられるが、特に後者については、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ との相対的な濃度レベルが顕著な影響を与えることが明らかになった。
- (4) 吸着項を含む拡散方程式により計算した結果、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の溶出現象に関与する一要因として、吸着平衡を考慮することが必要であり、またその関係の違い(たとえば、淡水域と海域での違い)によって溶出量が変化することが示された。

一般に、底泥からの $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の溶出現象の解析には数多くの要因を考慮しなければならない。すなわち、主として底泥中での $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の供給に関与する要因として、底泥中での有機窒素化合物の分解、底泥への有機物の沈積、などがあり、また、底泥からの拡散溶出に関与するものとしては、本研究で述べた吸着平衡のほかに、底泥の間げき率(拡散係数との関係)、底泥直上に存在すると思われる濃度境界層、底泥の圧密、なども考慮する必

要があると考えられる。本論文では、吸着平衡のみを考慮した拡散溶出モデルについて解析を行ったが、これを基礎として、上記の要因を含めたより一般的なモデルへ発展させることを今後の課題としたい。

なお、本論文の一部は、第14回日本水質汚濁研究会年次学術講演会にて発表した。

(原稿受理：昭和56年8月5日)

— 引 用 文 献 —

- 1) 浮田正夫, 中西弘, 天谷満徳(1975) 底泥よりのN, P溶出量推定における種々の問題点について(I). 用水と廃水, 17, 1277-1290
- 2) Kamiyama, K. (1978) Studies on the release of ammonium nitrogen from bottom sediments in freshwater regions. IV A model for ammonium nitrogen movement in the surface layer of sediments. Jap. J. Limnol., 39, 181-188.
- 3) Kamiyama, K., Okuda, S., and Kawai, A. (1977) Studies on the release of ammonium nitrogen from the bottom sediments in freshwater regions. II Ammonium nitrogen in dissolved and adsorbed form in the sediments. Jap. J. Limnol., 38, 100-106.
- 4) 土壌養分測定法委員会編(1978) 土壌養分分析法, p. 33, 養賢堂
- 5) 船引真吾(1977) 新編 土壌学講義, p. 121, 養賢堂
- 6) Rosenfeld, J. K. (1979) Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments. Limnol. Oceanogr., 24, 356-364.
- 7) Kamiyama, K., Okuda, S., and Kawai, A. (1978) Studies on the release of ammonium nitrogen from the bottom sediments in freshwater regions. III Ammonium nitrogen in the sediments of different water regions. Jap. J. Limnol., 39, 176-180.
- 8) 寺島泰, 菅原正孝, 鈴木秀男(1979) 水中重金属の底質への移行機構について, 水質汚濁研究, 2, 89-96.