

河川および湖沼の底泥からの栄養塩類の溶出

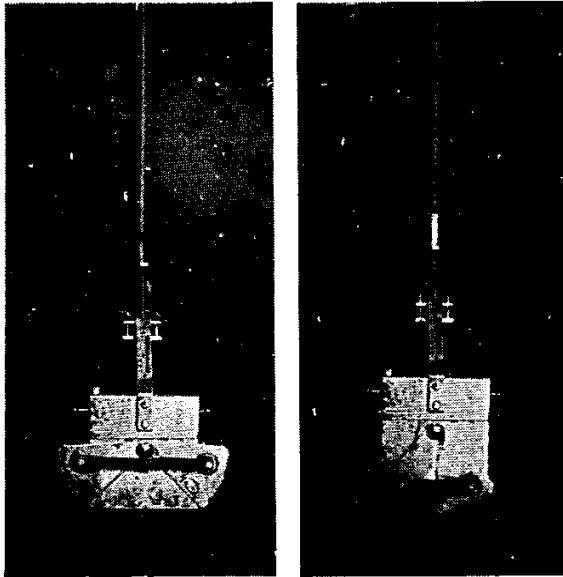
昭和 51 年 10 月

建設省土木研究所
下水道部水質研究室

河川および湖沼の底泥からの栄養塩類の溶出

採泥器の種類と特長

写真-1 エクマン・バージ採泥器

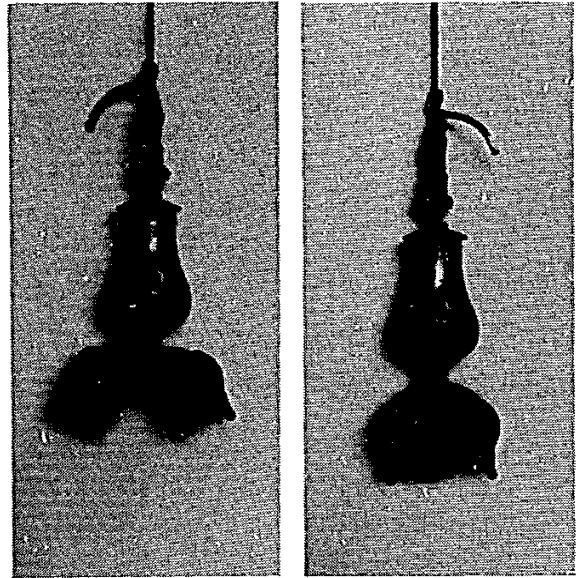


使用 前

使用 後

浅海及び湖沼の採泥、小型底棲動物、ヘドロの採集等に広く用いられている。
左側が採泥前の状態。右側はメッセンジャーにより口を閉じた採泥状態である。
(20 cm角で重量は約9.5 kg)

写真-2 丸川式採泥器

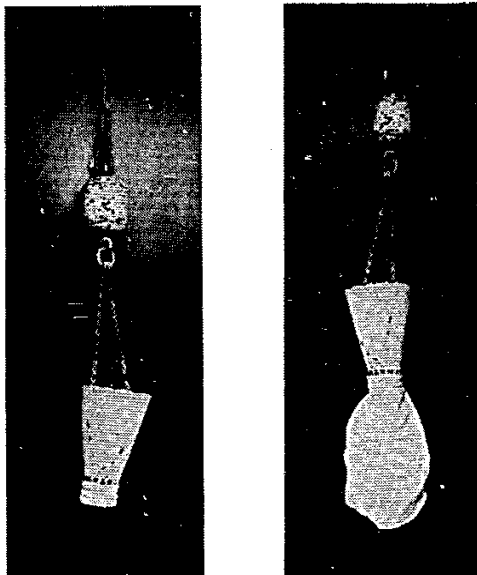


使用 前

使用 後

水深500 m迄の採泥に広く用いられている採泥器で、着底すれば自動的に口が閉じる機構になっている。ただし、採泥容量が約300 ccと少ない。(重量は約9 kg)

写真-3 SK式採泥器



使用 前

使用 後

船上でも、橋の上からでも手軽に使用ができ、引上げの際は試料は後部の袋中に入るのて確実であり、砂泥底質の採取には便利である。
(重量は約9 kg)

写真-4 ナウマン採泥器



湖沼用の柱状採泥を目的として軽便な採泥器で、筒は長さ約50 cm、筒の内側には内径1.6 cmの透明なプラスチックの管が入っているのて、管と共に試料を取り出せば試料柱状状態で見ることが、保存することもできる。(重量約3 kg)

柱状採泥器によるコア採取の状況

写真-5



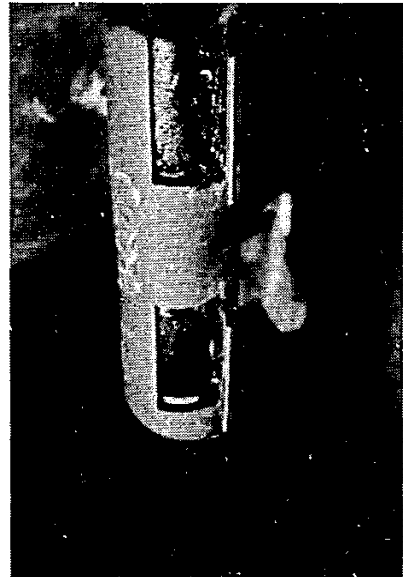
写真-6



写真-7



写真-8



① → ② → ③ → ④ → ⑤

採泥の作業手順

取付ける。
船上にヤグラを組み採泥管を

体を回転させる。(写真-5)
み、採取口を開放にして管全
採泥管を所定の深さまで挿入

引き上げる。(写真-6)
採取後、内管を半回転させ、

を半回転させる。(写真-7)
連結棒を取りはずし、内管

採泥することができる。(写真-8)
内管と外管の窓が一致すれば

河川および湖沼の底泥からの栄養塩類の溶出

水質研究室 長谷川 清

目 次

1. ま え が き	1
2. 既往の研究結果について	2
3. 研 究 方 法	5
3.1 実験装置と理論	5
3.1.1 バッチ式装置	5
3.1.2 連続式装置	6
3.1.3 連続式装置を用いた分解成分の溶出	8
3.2 測定項目と分析方法	8
3.2.1 第一鉄イオンの定量	9
3.2.2 Ca^{2+} , Mg^{2+} の定量	10
3.3 リン分析方法の検討	11
4. 底泥試料を採取した水域とその概況	15
4.1 底泥試料の採取水域	15
4.2 霞ヶ浦の現況について	15
4.3 鳥屋野潟の現況について	21
4.4 手賀沼底泥について	21
4.5 鶴見川の現況について	24
4.6 荒川水質の現況について	25
5. 実験結果と考察	28
5.1 霞ヶ浦底泥からのN, Pの溶出	28
5.2 鳥屋野潟底泥からのN, Pの溶出	34
5.2.1 バッチ式装置による溶出	34
5.2.2 連続式装置による溶出	35
5.3 鶴見川底泥からのN, Pの溶出	37
5.4 荒川底泥からのN, Pの溶出	40
5.5 手賀沼（上流部）底泥からのN, Pの溶出	41

5.6	手賀沼 (No.8) 底泥からのN, Pの溶出	46
5.7	千鳥ヶ淵底泥からのN, Pの溶出	46
6.	溶出実験結果の考察とまとめ	53
6.1	リンの溶出	53
6.2	窒素の溶出	58
7.	結 論	62
	参 考 文 献	63
	付 表	67

られないのは、藻類、プランクトン、水棲植物、微生物、底生動物などにより底泥に加えられる有機デブリ (debris) の組成がかなり類似しているためであろう。湖の生産力が増加することによりアミノ酸態窒素が増加し、ヘキサミン態窒素は減少する傾向にあるが、このことは貧栄養湖よりも富栄養湖の方が微生物による正味の窒素循環を大きくしていること等が述べられている。

Konrad らによれば、有機炭素と全窒素の分布の比率はほぼ一定になっている (範囲 7.8~12.4) ことを明らかにしている。また、泥中のアンモニアは粘土鉱物の格子内に固定され、底泥の深さ方向に従って増大するのは、間隙水中と粘土格子内のアンモニアが飽和に近づくためであろう。破屑鉱物の量と固定されたアンモニア態窒素量との間には相関が見られた。Mendota 湖の深さ 25~40 cm 間の固定アンモニア量は $180 \text{ NH}_4 - \text{N} \mu\text{g/g}$ であることなどを述べている。

Kemp らは、オンタリオ湖の底泥 10 m までの窒素について、その形態と分布、酸化還元電位などを詳しく調査している。彼らの調査結果によれば表層堆積物中に存在する窒素の約 90% が有機態であり、有機態のうち、28~46% がアミノ酸態窒素、4~7% がヘキサミン態窒素、21~31% が加水分解可能な不定形窒素である。残りは同定できない窒素部分であった。

有機性窒素が粘土格子に固定されているかどうかを明らかにするため、フッ化水素による前処理を行ない、粘土を破壊して測定した結果固定されていないことがわかった。

固定されたアンモニア性窒素は表層で $300 \mu\text{g/g}$ から深さ 150 cm のところで $525 \mu\text{g/g}$ に達しており、Konrad らが Mendota 湖で得た値より 2~3 倍高い。オンタリオ湖底泥中の粘土鉱物は 55% で、粘土鉱物の組成はイライトが 60~70%、カオリナイトが 10~20%、クロライトが 10~20% であり、これらのシルト-粘土泥の特性がアンモニア固定に大きく関与していると述べている。

底泥中のリンの形態あるいは分布についての研究はいがいに少ない。これは、リン化合物の同定が困難なためだけでなく、その必要性がなかったことによると思われる。リンの形態は農芸化学、化学肥料の分野で研究されているものが参考となろう。荒井ら¹⁰⁾によれば、リン酸塩の種類は、H, K, Ca, (NH_4) , Mg, Fe, Al などの組み合わせにより多種多様であるが、土壌中の共存物質による系の平衡を検討することにより安定な組成を求められるようになってきたと述べている。

Upechurch ら¹¹⁾は北カロライナ州パンリコ河口 35 マイルの区間の底泥について、活性リンを測定した結果、上流の淡水区間で $1.6 \text{ P} \cdot \text{mg/g}$ から下流の海水区間 (18%) で $0.3 \text{ P} \cdot \text{mg/g}$ と減少していることを明らかにした。さらに、この活性リンと修酸抽出可能な鉄との間には、上流部で高い相関があり、下流部では低下しているなどを考慮すると、「鉄-無機リン」の錯体が海水によって破壊されてリンが溶出しやすくなると論じている。

Hwang ら¹²⁾は Blackstrap lake (貯水池) の底泥を用いて、泥の粒径に対する全リン、無機リン、有機リンの分布を調べている。5 μ 以下の粒径では全リン、無機リンが増加しており、これは石英、長石の一次鉱物が減少して粘土サイズの物質が増加することにより、泥の表面積の増大をもたらすリンの吸着保持能力を高めるためと思われる。また 50 μ 以上の粒径では有機リンの方が多くなっており、これは生物遺体が蓄積するためと考えられる。いずれにしても、底泥中のリン分布は有機態、無機態を問わず、2 μ 以下と 20 μ 以上のフランクシオンに含まれているたを明らかにした。

Serruya¹³⁾ はキナーレット湖の底泥を深さ方向に調査し、リンと鉄の分布に相関のあることを我々に提供している。キナーレット湖底泥中の鉄とリンの比は約 20 (重量比) であった。

底泥中の pH および Eh など環境因子が栄養塩類の溶出を大きく左右する。自然環境での pH および Eh に影響を与える動植物の役割については次の論文が参考となろう。

Andersen ら¹⁴⁾ は Danish Lobelia 湖における Eh の測定結果から、底泥表面から 20 cm まで酸化されている場合があり、根のある植物の生棲分布と一致していることを明らかにしている。特に *Littorella*, *Isôetes* および *Lobelia* 種の植物の根から酸素が放出されるため、イネ科の植物が土壌を還元状態から酸化状態にするのと同じ働きをしている。また、葉で作られた酸素の大部分は根に送られ、根からの放出量は葉からの量の 3 ~ 5 倍になることを認めている。

Davis¹⁵⁾ は底泥に広く生棲している糸ミズ科 (Tubificids) が底泥表面での酸化層 (> 200 mV) を押し広げる効果を調べている。一般に有機物に富む環境ではその数も多く、 m^2 当たり数千匹である。糸ミズの穴は 30 cm 以上にも達するが、普通表面から 16 cm 以内で全体の 95%、8 cm 以内では 74% が生棲している。食物摂取は表面から 7 cm 以内で、2 ~ 4 cm の深さのところが最大である。

このような糸ミズの存在は、上層の pH を下げ (虫の新陳代謝のための呼吸増加による) 底泥にあげた穴をとおして酸化層が拡大されることが明にされた。穴の効果としては、窒素化合物の放出をはじめ、 LiCl_2 、リン酸なども放出されることが報告されている。

Harrison ら¹⁶⁾ は、底泥中に含まれるリン酸塩が湖底に生息している細菌によって可溶化され、藻類に利用されうるかを検討した。実験結果によれば、細菌の代謝生産物である有機酸が CaHPO_4 を可溶化し、細菌のエネルギー源としてグルコースとキシロースが有効であった。なお、リン酸塩の可溶化の順序は $\text{CaHPO}_4 > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{FePO}_4 > \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{Al}_3(\text{PO}_4)_2$ であった。

Porcella ら¹⁷⁾ は、光が底層まで達するような浅い湖沼においては、*Oscillatoria* (ユレモ、藍藻類) が良く成長し、リンのとりこみ作用が大きいことを明らかにしている。そして、リンの溶出に対する有機物の影響としては、リンの溶解を高め、底泥の pH を低くし、かつ嫌気性バクテリアの増加をもたらすことが考えられるので、溶出量は大きくなるとしている。

以上、底泥中の窒素、リンの形態および分布についての文献を若干その内容にたち入りながら述べてきたが、これらの参考文献から底泥に対する理解が深まれば幸いである。

3 研究方法

3.1 実験装置と理論

水層、泥層および大気環境を一つの閉鎖した系と考えれば、泥中に含まれている栄養塩類の量はこの系の中では時間的、空間的に不変である。但し、各原子単位 (N, P など) でのことであり、分子としては変化しうる ($\text{NH}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_3$)。底泥からの栄養塩類の溶出は底泥中での栄養塩類の減少であり、水中あるいは大気中での増加として現われる。底泥からの栄養塩類の溶出量あるいは溶出速度を底泥の減少量から正確に求めることは不可能に近い。というのは、水中への溶出量に比べ泥中での変化が極めて小さいことによる。加えて、底泥試料を連続的に採取する技術的問題もある。

この為、水中あるいは大気中の栄養塩類の増加速度を求めることとし、こうした測定を可能とするような装置を組み立てることとした。なお、装置は水中の溶存酸素の有無、流速の調整などができるようにしてある。装置の大きさは、高さ 60 cm、内径 40 cm の約 75 l 円筒で、材質は透明塩化ビニール製である。上蓋は蒸発を防ぐためのものであるが、DO の調節に必要であり、空気-窒素のガス交換ができるように空気抜きが付けてある。図-1(b) のように流速を与える場合には、槽内に高さ 21 cm、内径 9 cm の小円筒が取付けてあり、小円筒の底部には攪拌子を挿入する。

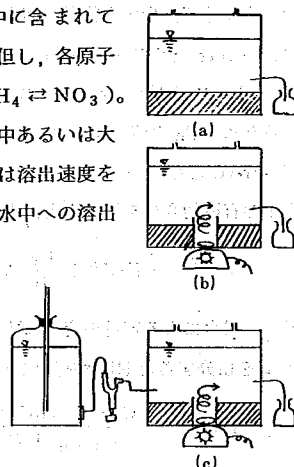


図-1. バッチ式装置

3.1.1 バッチ式装置

バッチ式装置は図-1の(a)と(b)で示されるものである。装置内に泥と水を入れただけの最も簡単なもので、静水状態での実験には(a)、流速のある状態には(b)の装置をそれぞれ使用する。これらの装置では水の補給はせず、水量の変化は採水によるものと、水面から大気への蒸発によって減少する。

バッチ式装置(b)での水中では完全混合でしかも流速による泥の巻上げがないと仮定すると、底泥からの溶出速度 La は(1)式となる。

$$La_1 = \frac{C_1 \times V_1 - C_0 V_0}{(t_1 - t_0) S}, \text{ g/m}^2/\text{日} \quad (1)$$

ただし、 C_0, V_0 は $t = t_0$ の時の槽内の濃度と容量。

C_1, V_1 は時刻 t_1 での濃度と容量。S は底泥面積。

時刻 t_1 から t_2 までに溶出する速度 La_2 は同じく (2) 式で得られる。

$$La_2 = \frac{(C_2 V_2 - C_1 V_1) + C_1 \Delta V_1}{(t_2 - t_1) S}, \text{ g/m}^2/\text{日} \quad (2)$$

但し、 ΔV_1 は時刻 t_1 での採水量である。

時刻 t_{n-1} から t_n までに溶出する速度 L_{an} は次式で表わせる。

$$L_{an} = \frac{(C_n V_n - C_{n-1} V_{n-1}) + C_{n-1} \times \Delta V_{n-1}}{(t_n - t_{n-1}) S}, \text{ g/m}^2/\text{日} \quad (3)$$

これら(1)~(3)式は、溶出した物質が分解して消失するという現象が有る場合には成立しない。特に有機物のように分解減少する物質の溶出速度を求める時は、分解による減少量を考慮する必要がある。たとえば、時刻 t_{n-1} の時の濃度 C_{n-1} が溶出付加により時刻 t_n で濃度 C_n になったとすれば、 C_n は $C_n = C_{n-1} + La \, dt$ ($V = \text{const.}$ と仮定) と考えられる。ところが C_{n-1} は t_{n-1} から t_n の期間に分解減少するため、 C_n の値は見掛け上小さくなる。有機物の減少係数を K とすると、濃度 C の減少率は $dc/dt = -K_1 C$ となる。

水中の有機物変化を減少率と溶出速度の合計と考えて(4)式を仮定する。

$$V \frac{dc}{dt} = -K_1 C V + \frac{La}{H} V, \text{ mg/l/日} \quad (4)$$

但し、採水による容量の変化 ΔV は別途補正する。

(4) 式を積分すると (4)' が導びかれる。

$$La = \frac{K_1 (C_n - C_{n-1} e^{-K_1 dt}) H}{(1 - e^{-K_1 dt})}, \quad dt = t_n - t_{n-1} \quad (4)'$$

有機物量を BOD_5 で表わすと、時刻 t での C_t と BOD_5^t との関係は

$$C_t = BOD_5^t / (1 - 10^{-5k_1}) \text{ であることから上式は次式に直せる。}$$

$$L_{an} = (BOD_5^{t_n} - BOD_5^{t_{n-1}} \times e^{-K_1 dt}) \times \frac{K_1 H}{(1 - e^{-K_1 dt}) (1 - 10^{-5k_1})}$$

常用対数10を底とした時の脱酸素係数 k_1 に変換すると (5) 式となる。

$$L_{an} = (BOD_5^{t_n} - BOD_5^{t_{n-1}} \times 10^{-k_1 dt}) \times \frac{2.303 k_1 H}{(1 - 10^{k_1 dt}) (1 - 10^{-5k_1})} \quad (5)$$

(5) 式で得られる La は最終 BOD (Ultimate Biochemical Demand, UOD と略す) の単位であるので、 BOD_5 の単位に換算すると (6) 式が得られる。

$$L_{an} = (BOD_5^{t_n} - BOD_5^{t_{n-1}} \times 10^{-k_1 dt}) \times \frac{2.303 k_1 H}{(1 - 10^{k_1 dt})}, \text{ g/m}^2/\text{日} \quad (6)$$

(3) 式のように溶出速度を単位面積当り (m^2) に換算する場合は、実験条件での水深 (m) を (6) 式に掛ければよい。

バッチ式装置によって底泥からの栄養塩類の溶出速度を求めるには(3)式を用いれば良い。又、有機物のように分解性の物質の溶出速度を求めるためには(6)式のように物質の減少係数 k_1 も測定して求めておく必要がある。

3.1.2 連続式装置

連続式装置は図-1の(c)で示したもので、装置内に一定の流量が流入し、同じ水量だけ流出するしくみである(水位は一定)。

流出装置のしくみを説明すると、図-2のように、波を付けたロート（市販品）を所定の高さに固定し、塩ビ管とガラス管で配管したものである。ロートの固定にはリング状のゴム製バンドを用い、これに取付けた針金で装置の上蓋に引掛けられるようにしてある。また、ロートの端を波型にしたのは、水の表面張力による水位の不安定性をなくすためである。

このような連続式装置を使用した底泥からの溶出実験においては、溶出速度を La とすると次式が成立する。

$$V \frac{dC}{dt} = \frac{La}{H} V - CQ \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 V は槽内の水容量、 m^3

C は槽内の水質、 g/m^3 H は水深、 m

Q は槽内に流入あるいは槽内から流出する流量、

$m^3/日$

(7)式を変形すると

$$\frac{dC}{dt} = \frac{La}{H} - \frac{C}{V} Q$$

$$\therefore La = \left(\frac{dC}{dt} + \frac{C}{V} Q \right) H$$

ここで、 C 、 V 、 Q を dt の期間では平均値をとるものと仮定すると、

$$La = \left(\frac{C_n - C_{n-1}}{t_n - t_{n-1}} + \frac{\bar{C}}{\bar{V}} \times \bar{Q} \right) H = \left(\frac{C_n - C_{n-1}}{t_n - t_{n-1}} + \frac{C_n + C_{n-1}}{2} \times \frac{\bar{Q}}{S \cdot H} \right) H, g/m^3/日 \quad \dots\dots\dots (8)$$

(8)式に実験条件での水深 H (m) を掛けることによって、 dt 期間で溶出する物質の速度、 $g/m^3/日$ が求まる。

$$La = \frac{C_n - C_{n-1}}{t_n - t_{n-1}} \times H + \frac{C_n + C_{n-1}}{2 \times S} \times \bar{Q}, g/m^3/日 \quad \dots\dots\dots (9)$$

本実験の条件は $H = 0.44 m$ 、 $S = 0.11775 m^2$ であるから(9)式より

$$La = \frac{C_n - C_{n-1}}{t_n - t_{n-1}} \times 0.44 + \frac{C_n + C_{n-1}}{0.2355} \times \bar{Q} \text{ となり、計算に用いたプログラムは次式である。}$$

$$S_1 \div S_2 \times (PGM) 0.44 (PGM) = \frac{M}{c} \frac{M}{in} S_3 \div (PGM) 0.2355 (PGM) \times S_4 = + \frac{M}{out}$$

$$= END$$

$$S_1 = C_n - C_{n-1}$$

$$S_3 = C_n + C_{n-1}$$

$$S_2 = t_n - t_{n-1}$$

$$S_4 = \frac{Q_n + Q_{n-1}}{2}$$

但し、水深が異なれば、係数 0.44 を変えて計算する。

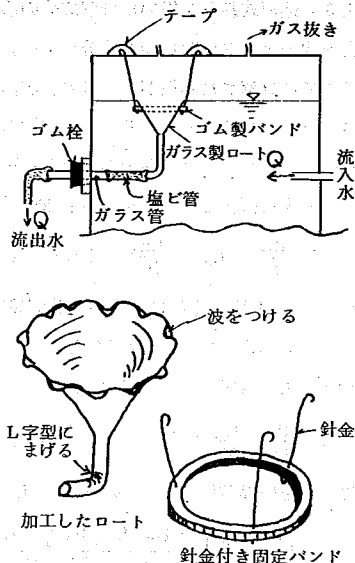
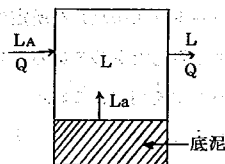


図-2 流出装置の工夫

3.1.3 連続式装置を用いた分解成分の溶出

有機物のような分解可能な成分は実験装置の滞留時間が長い程、流出するまでに分解される量が多くなり、流出水中の有機物量は溶出量より小さく測定されることになる。今、右図のように槽内に流入する水質 L_A とその流量 Q が、底泥からの溶出量 La を負荷して水質 L となり流出するものとすれば、 L の収支をとると (10) 式となる。



$$V \frac{dL}{dt} = L_A Q + \frac{La}{H} V - LQ - K_1 LV - K_3 LV \quad \dots\dots\dots (10)$$

但し、 $K_1 LV$ は生物による酸化分解速度

$K_3 LV$ は沈殿、吸着などによる物理的減少速度

(10) 式を変形すると (10)' 式になる。

$$\frac{dL}{dt} = \frac{L_A}{T} + \frac{La}{H} - L \left(\frac{1}{T} + K_1 + K_3 \right) \quad \dots\dots\dots (10)'$$

(10)' 式を境界条件 $t = 0$ の時 $L = L_0$ と置くと (10)' 式の解は、

$$L = \frac{L_A/T + La/H}{1/T + K_1 + K_3} \left[\frac{L_A/T + La/H}{1/T + K_1 + K_3} - L_0 \right] \exp \left\{ - \left(\frac{1}{T} + K_1 + K_3 \right) t \right\} \quad \dots\dots\dots (11)$$

今仮りに流入水がきれいであれば $L_A = 0$ 、表流水（流出水）の BOD が沈殿しないならば $K_3 = 0$ と置くことができるので (10)' は

$$\frac{dL}{dt} = \frac{La}{H} - L \left(\frac{1}{T} + K_1 \right) \text{ となり } L \text{ の解は (12) 式となる。}$$

$$L = \frac{La/H}{1/T + K_1} \left[\frac{La/H}{1/T + K_1} - L_0 \right] \exp \left\{ - \left(\frac{1}{T} + K_1 \right) t \right\} \quad \dots\dots\dots (12)$$

ただし、これらの式中の L_A 、 La は一定として取扱っているが、実際には減少するものと考えられる。けれども式を解くには一定と置く必要があり、短時間の区間ではたいした変化ではない。平衡状態では $dL/dt = 0$ 、 $t \rightarrow \infty$ であるので

$$L_{\infty} = \frac{L_A/T + La/H}{1/T + K_1 + K_3} \text{ となる。}$$

3.2 測定項目と分析方法

分析試料は水と泥で、測定項目には共通したものもあれば、それぞれの試料に特有な測定項目もある。水質の測定項目は、水質環境の指標として水温、pH、溶存酸素 (DO)、酸化還元電位 (Oxidation-Reduction Potential, ORP と略す)、有機物の指標として 5 日間生物化学的酸素要求量 (Biochemical Oxygen Demand, BOD₅ と略す)、化学的酸素要求量 (Chemical Oxygen Demand, COD と略す)、全有機炭素 (Total Organic Carbon, TOC と略す) 栄養塩類としてはアンモニア性窒素 (NH₄-N)、亜硝酸性窒素 (NO₂-N)、硝酸性窒素 (NO₃-N)、ケルダール性窒素 (Kjeldahl-N) の窒素関係と、オルトリン酸 (ort-P)、全リン (T-P) のリン関係である。

泥の測定項目は底泥環境の指標として pH, ORP, 有機物の指標として強熱減量 (Ignition Loss, ILと略す), BOD₅, COD_{Mn}, 栄養塩として全窒素, 全リンである。重金属として鉄 (Fe) とマンガ (Mn) を水と泥の試料について分析した。また, 水中の第 1 鉄イオンの測定, 泥の含水率, 乾泥率等の測定も併せて行なった。

水と泥の測定項目が同じであっても, 試料の違いにより分析方法が異なる場合もあり, 試料に適した方法を採用することにした。分析値の表示は水質の場合 mg/ℓ であり, 泥質の場合は mg/g 乾泥の単位である。

表 - 1. 水と泥の測定項目と分析方法

	水		底 泥	
	測定項目	分析方法	測定項目	分析方法
環境因子	pH ORP DO	電極法 電極法 電極法, ウィンクラ法	pH ORP 含水率	電極法 電極法 (Pt)
有機物	BOD ₅ COD _{Mn} TOC	下水試験法 下水試験法	BOD ₅ COD _{Mn} IL	攪拌式 BOD ₅ 試験法 水質汚濁調査指針 強熱減量法 (600℃)
栄養塩類	NH ₄ -N NO ₂ -N NO ₃ -N	ネスラー法 (凝集沈殿) EPA法 (エチレンジアミン) EPA法 (プルシン・スルファニル)	T-N	農芸化学
	Kjeldahl-N	下水試験法 (CuO)		
	ort-P T-P	EPA法 EPA法	T-P	EPA (過硫酸分解)
重金属類	T-Fe Fe ²⁺	原子吸光光度法 0-フェナントロリン 発色法	T-Fe	原子吸光光度法
	Mn	原子吸光光度法	Mn	原子吸光光度法

3.2.1 第一鉄イオンの定量

本法は 0-フェナントロリンが 2 価の鉄 (Fe²⁺) と反応してキレート陽イオンを作る反応を利用したものである。

試薬:

100 mg/ℓ Fe (II) 溶液 - モール塩 ((NH₄)₂Fe (SO₄)₂ · 6 H₂O) 0.7231g を無酸素蒸留水で溶解し 1 ℓ とする。

10 mg/ℓ Fe (II) 溶液 - 100 mg/ℓ Fe (II) を無酸素蒸留水で 10 倍に希釈する。

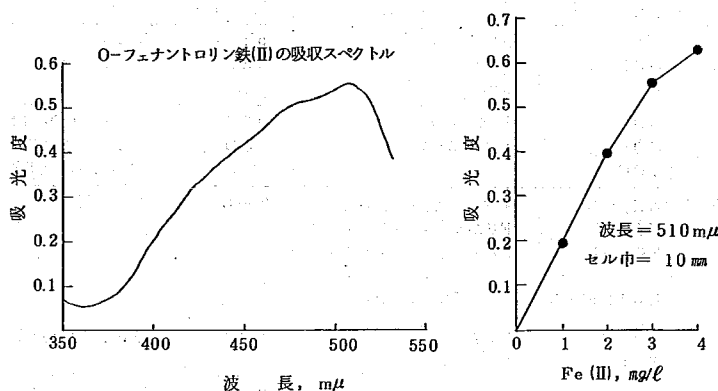
0.5 $\text{mg}/\text{v}\%$ 0-フェナントロリン溶液 - 0-フェナントロリン 0.5g を 100ml のエチルアルコールに溶かす。

操作：

- ① 10mg/l Fe(II) 溶液から 0.1, 2, 3, 4 mg/l の溶液を作る。この時の希釈は脱イオン脱酸素水で行なう。(検量線用溶液)
- ② 検水 50 ml をとり、pH 3 ~ 9 の範囲内であることを確認したら、0-フェナントロリン 1 ml を加える。
- ③ 検水を遠心分離し (10,000 rpm, 15min) した後、すみやかに波長 510 m μ で吸光度を測定する。
- ④ 計算は次式で行なう。

$$\text{水中の Fe(II)} = \text{吸光度} \times 5 \times \frac{50}{\text{検水量 (ml)}} \cdot \text{mg/l}$$

ただし、式中の吸光度は空試験の吸光度を引いたものを用いる。



3.2.2 Ca^{2+} , Mg^{2+} の定量

本法は Ca^{2+} , Mg^{2+} が pH 10 において EDTA と 1 : 1 のモル比で反応するのを利用したもので、 Ca^{2+} と Mg^{2+} の含量を金属指示薬エリオクロムブラック T (EBT) を用いて求める。別に検水をとって、pH 12 にして金属指示薬 NN を用い、EDTA で Ca^{2+} のみを求め、両滴定値の差から Mg^{2+} 量を求める。

試薬：

EBT 指示薬—エリオクロムブラック T ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_3\text{SNa}$) 0.5 g と塩酸ヒドロキシルアミン ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 4.5 g をエチルアルコール 100 ml に溶かす。褐色ビンにたくわえる。

NN 指示薬—2-ヒドロキシ-1-(2'-ヒドロキシ-4'-スルホ-1'-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸 ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$) 0.1 g と無水硫酸カリウム (K_2SO_4) 約 10 g を乳ばちでよくすりつぶし混合する。

pH 10 緩衝溶液—塩化アンモニウム (NH_4Cl) 67.5 g を約 300 ml の水に溶かし、濃アンモニア水

570mlを加え、水で全量を1ℓとする。

操作：

検水適量 (I ml) → 50 ml

← 10 w/v % NH₂OH·HCl, 1 ml
← 10 w/v % KCN, 0.5 ml
← pH 10 Buffer sol. 2 ml
← EBT 1 滴

M/100 EDTAで滴定 (b ml)
終点：赤 → 青

検水適量 (I_{Ca} ml) → 50 ml

← NH₂OH·HCl, 1 ml
← 10 w/v % KCN, 0.5 ml
← 8N-KOH, 4 ml

数分間放置 (約 5 分)

← NANA 指示薬
M/100 EDTAで滴定 (a ml)
終点：赤 → 青

$$\text{Ca}^{2+} = a \times 1000 / I_{\text{Ca}} \times 0.401 \times F_{\text{EDTA}}, \text{ mg/l}$$

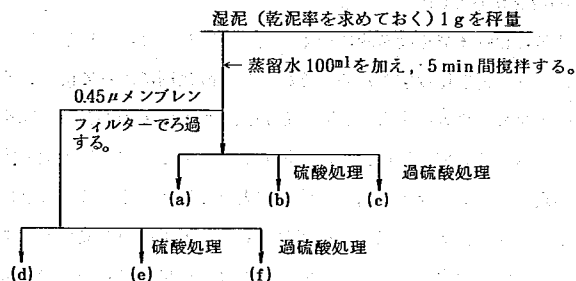
$$\text{Mg}^{2+} = \left(\frac{b}{I} - \frac{a}{I_{\text{Ca}}} \right) \times 1000 \times 0.243 \times F_{\text{EDTA}}, \text{ mg/l}$$

3.3 リン分析法の検討

同じ測定項目でも分析試料が泥の場合には水の分析に比べて極めてむずかしい。泥の分析が困難な理由としては分析対象物質をとりまく無機物質、有機物質の量が多く、かつ種類も雑多であるため、分析操作上種々の妨害を受けるからである。泥中のリンを正確かつ簡単に測定するため、アメリカのEPAで水質分析に用いている「混合試薬法¹⁸⁾」を応用し、発色前の酸の量及び pH の最適範囲、さらにこれらの条件での酸化剤、マスキング剤の効果を検討した。

(1) 混合試薬法の泥への応用

湿泥 1 g を秤量し、蒸留水を加えて約 100 ml とし、このまま前処理するものと、0.45 μミリポアフィルターでろ過し、溶解性成分をろ別して前処理するものと二つの検水について測定を行なう。この分析操作フローを下記のごとく示した時の測定値をそれぞれ(a)~(f)とすると、全リンは(c)，全酸性加水分解可能リンは(b)-(a)，全オルトリンは(a)にそれぞれ対応する。また溶解性成分の測定値(d)~(f)を用いることによって、オルトリン、酸性加水分解可能リンなどの溶解性、不溶性成分の割合を求めることができる。すなわち、溶解性オルトリンは(d)，溶解性の酸性加水分解可能リンは(e)~(d)，



溶解性全リンは(f)である。

(2) 発色に与える pH の影響

リンの測定原理はモリブデン酸とリン酸イオンとを反応させてヘテロポリ化合物を生成させ、これをアスコルビン酸で還元してモリブデン青を発色させて、その青の吸光度測定により定量する。¹⁸⁾モリブデン青の発色には酸濃度が大きく影響することが知られているので、強酸溶液を 0, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 ml の 5 段階で加え、その時の pH 値とリンの測定値を求めた。分析は風乾した泥を正確に 1,000 g 採取し、蒸留水約 100 ml を加え、強酸溶液を適量加えた後、過硫酸アンモニウムを 0.4 g 加え容量が約 10 ml になるまで直火で加熱分解する。

分解処理後冷却し、0.45 μ メンブレンフィルターでろ過し、ろ液を正確に 1 l とし、その中から 10 ml を分取し 50 ml に希釈した後、混合試薬 8 ml を加え、20 分後に吸光度 (880 m μ) を測定した。このような条件のもとで得られた全リンは、図-3.(a) から pH が 0.6 附近で急激に減少してしまい、モリブデン青の錯体が破壊されてしまうことがわかる。このため、pH を下げすぎないためには強酸溶液の量が 0.5 ml 以上にならないようにする必要がある。しかし、泥中のリン含有量によって強酸溶液の効果に差のあることが図(b)より明らかである。(表-2, 参照)

(3) 酸化剤の種類と必要量及び鉄除去の効果

泥中にはオルトリン、ポリリン、有機リンなど多種多様のリンが含まれており、酸化剤としてはこれらすべてを加水分解できるものの種類とその必要量を定める必要がある。酸化剤の種類としては本法の過硫酸アンモニウム以外に過塩素酸+硝酸、硫酸+硝酸を用いた場合についても比較検討を行なった。酸化剤の種類とその添加量による測定値への影響を調べるために、乾泥 1 g 当りに酸化剤を 0.2 g から 2.0 g まで、また、

過塩素酸については 1 ml から 10 ml までを段階的に加えて実験を行なった。実験結果を表-3, (a) に示す。酸化剤の添加量による影響を比較するため、それぞれの酸化剤によって得られるデータの変動係数を用いると過硫酸アンモニウムの場合、CV = 6.1%, 過塩素酸では CV = 21.6% で前者の方が優れていることがわかる。そして、過塩素酸は酸化力が強いので添加量は少量ですむが、その反面、少しでも過剰に加えるとリンの発色に対する妨害が大きく影響する。このことは、実際の試料に於いてはリン含有量が未知のため、適当な量に調整するうえで不適当な酸化剤である。過硫酸カリウムを使用した場合は CV = 10.4% で、過塩素酸よりも良い結果となるが、過硫酸アンモニウ

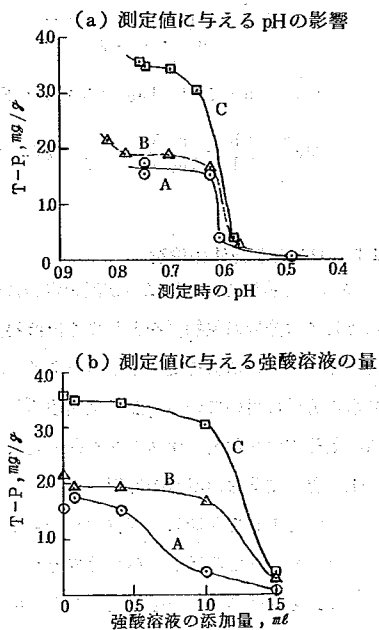


図-3 リン測定に与える pH の影響
と強酸の最適添加量

ムよりは劣る。

本法を採用する時には、ヘテロポリ化合物を還元するためのアスコルビン酸が泥中に存在している多量の第二鉄イオンにより酸化され、ヘテロポリ化合物を還元できなくなってモリブデン青の発色を妨害する危険があるので、事前に第二鉄イオンを第一鉄イオンに還元させるか、第二鉄イオンを除去するかしなければならない。鉄の還元には、(2 w/v % - KI + 10 w/v % - Na₂SO₃) 溶液 2 ml を加えて処理する。鉄の除去方法には、10 w/v % - フェロシアン化カリウム 6 ml と 10 w/v % - Mn SO₄ 5 ml を検水に加え、アンモニア水 (1 + 1) を液の色が紫色を呈する (pH = 6.8 ~ 6.9) まで滴下する。その後、2 N - H₂SO₄ を 3.5 ml 加えたのち、乾燥ろ紙でろ過し鉄をろ別する方法がある。実際の試料に対する分析結果を表 - 3, b) に示す。無処理による結果に対して (KI + Na₂SO₄) 処理では小さく、(フェロシアン化カリウム + Mn SO₄) 処理では大きくなる傾向がある。

いずれにしろ、鉄を処理しなくとも「混合試薬法」が充分適用できることがわかった。

以上の結果、底泥のリン分析法としては鉄の除去操作を行なわなくとも EPA による「混合試薬法」を採用することができ、乾泥 1 g 当りに必要な量は硫酸 0.5 ml, 過硫酸アンモニウム 0.5 g 程度である。

表 - 2, リンの発色に与える強酸溶液の量と pH の影響

強酸溶液 添加量, ml	泥 A		泥 B		泥 C	
	pH	P, mg/g	pH	P, mg/g	pH	P, mg/g
0	0.75	1.56	0.82	2.19	0.76	3.55
0.1	0.75	1.76	0.78	1.92	0.75	3.49
0.5	0.63	1.51	0.71	1.91	0.71	3.44
1.0	0.62	0.408	0.64	1.68	0.66	3.02
1.5	0.48	0.033	0.58	0.261	0.59	0.367

表 - 3, a), リン測定に与える酸化剤の量の影響

(但し、酸化剤の量は乾泥 1 g 当りの量)

酸化剤の 種類	0.2 g	0.4 g	0.8 g	1.5 g	2.0 g	平均値 $\bar{x}$, mg/g	変動係数 $\frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100, \%$
過硫酸 アンモニウム	2.63	2.86	2.71	2.97	3.04	2.84	6.1
過硫酸カリウム	2.57	3.03	2.64	3.29	3.04	2.91	10.4
	1 ml	2 ml	5 ml	10 ml		$\bar{x}$, mg/g	$\frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100, \%$
過塩素酸	2.85	3.03	1.99	2.05		2.48	21.6

表 - 3, b) 鉄の処理法の違いによるリン測定への影響

泥の 種類	※酸化剤 の種類	鉄の処理なし	鉄の還元 (KI+Na ₂ SO ₃)処理	鉄の除去 (K ₄ [Fe(CN) ₆]+MnSO ₄)処理
手賀沼 上流	N	9.77	9.38	—
	C	10.9	8.73	9.83
	S	9.97	9.59	9.66
手賀沼 No 1	N	3.25	3.24	—
	C	3.27	2.98	3.89
	S	3.72	3.70	3.74
千鳥ヶ淵 No 1	N	2.88	2.74	—
	C	2.80	2.38	2.87
	S	2.86	2.89	3.19
千鳥ヶ淵 No 2	N	3.45	3.55	—
	C	3.87	2.47	3.96
	S	4.77	3.35	4.91

※ 但し, Nは (NH₄)₂S₂O₈ 処理, Cは (HCl O₄ + HNO₃) 処理,
Sは (H₂SO₄ + HNO₃) 処理のことである。

4 底泥試料を採取した水域とその概況

4.1 底泥試料の採取水域

この研究に使用した底泥は、淡水の湖沼である霞ヶ浦、鳥屋野潟、手賀沼、千鳥ヶ淵（皇居外濠）、河川では荒川、鶴見川の感潮区間でそれぞれから採取したものである。これらの湖沼および河川の概要を表-4に示す。

表-4 湖沼および河川の概要

河川・湖沼	県名	水質	水面積 km ²	平均水深 m	湛水量 m ³	汚濁源
霞ヶ浦	茨城	淡水	西浦 171 北浦 34.4	4 (最大 7 m)	6.6×10^8 1.4×10^8	農業排水 家庭排水
鳥屋野潟	新潟	淡水	1.7	1.5※ (最大 2.5 m)	2.55×10^6	農業排水
手賀沼	千葉	淡水	12	~ 0.3 (最大 2.9 m)	4×10^6	
千鳥ヶ淵	東京	淡水	7.8×10^{-2}	1.3	8×10^4	(都市排水)
荒川	東京	感潮域	流域面積 = 2940 km ² , 流路延長 = 170 km			都市排水
鶴見川	神奈川	感潮域	流域面積 = 234.5 km ² , 流路延長 = 42.5 km			都市排水

※ 非灌漑期では平均水深 0.5 m である。

いずれの河川、湖沼も程度の差はあるがかなり汚染が進んでいるところである。次にこれら河川と湖沼について述べる。

4.2 霞ヶ浦の現況について

運輸省の土質調査¹⁹⁾によれば、霞ヶ浦は水深が平均 4 m、最大でも 7 m と水深が著しく浅く、富栄養化になりやすいような環境条件である。湖底の沖積層は土浦側で約 10 m、湖心で約 40 m、潮来側で約 100 m と傾斜している。この沖積層の下部には 1 ~ 2 m の腐植土の層があり、さらにその下には洪積世の砂、砂礫の互層が続いている。表泥中に含有する有機物、栄養塩類、重金属の含有量を明らかにするため図-4のように32地点から底泥採取を行なった。底泥試料は研究室に運びこみ、一部は含水率、BOD、COD測定用に、一部は風乾をしてN、P、Fe、Mn、ILの測定用試料とした。試料の分析結果を表-5に示す。

底泥中の鉄、マンガン含有量の分布（図-4(a)）をみると、西浦では土浦、石岡側が高く、潮来側に向って減少している。北浦では上流部の銚田側で高く外浪逆浦側に向って減少している。

泥中の全窒素含有量の分布（図-4-b）も、鉄、マンガンの分布傾向と類似している。しかし、湖の中心部（湖心周辺）では 7.03 mg/g とかなり高くなっていることが注目される。泥中のBODとリンの分布（図-4-c）も、窒素の分布傾向とはほぼ同じであるが、湖心部周辺では高くなっている。

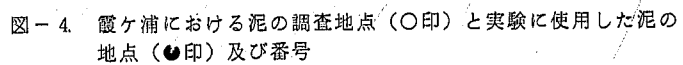
このように、鉄、マンガンの分布状況に対して、有機物の分布は、かなりの地点でその傾向は類似しているものの、湖心部周辺で高い含有量を示しているのが特徴である。

表 - 5. 霞ヶ浦の底泥分析

(1972. 8. 1)

No	水分(%)	乾泥(%)	強熱 減量(%)	BOD (mg/g乾泥)	COD (mg/g乾泥)	N (mg/g乾泥)	P (mg/g乾泥)	Fe mg/g乾泥	Mn mg/g乾泥
1	70.27	29.73	11.20	1.58	18.16	2.49	—	51.4	0.634
2	72.06	27.94	14.55	1.66	48.82	3.18	0.785	59.9	0.841
3	78.87	21.13	15.77	1.18	55.47	4.20	—	33.5	0.477
4	81.00	19.00	16.50	2.74	71.37	5.13	0.735	45.9	0.568
5	82.41	17.59	15.53	2.25	54.58	4.56	—	45.6	0.342
6	83.37	16.63	17.92	4.30	90.92	6.08	0.865	48.2	0.723
7	85.95	14.05	17.85	3.02	64.34	6.85	—	31.3	0.475
8	84.07	15.93	18.29	4.17	95.67	7.42	0.605	26.0	1.035
9	81.68	18.32	14.06	4.04	75.98	5.29	0.468	25.6	0.409
10	84.54	15.46	16.70	4.27	92.37	6.31	0.530	36.5	0.514
11	84.02	15.98	16.52	2.50	40.05	6.49	0.555	21.7	0.592
12	55.58	44.42	6.48	2.96	18.91	2.31	—	16.1	0.301
13	28.76	71.24	1.47	0.81	2.19	0.47	0.114	10.8	0.165
14	83.39	16.61	15.63	4.73	33.47	6.22	0.865	7.8	0.526
15	86.62	13.38	17.43	3.03	39.76	6.62	—	11.0	0.491
16	85.28	14.72	17.38	7.74	55.16	7.03	0.650	36.9	0.630
17	25.52	74.48	1.03	0.33	0.32	0.13	—	6.64	0.086
18	84.29	15.71	17.24	3.06	36.16	6.36	0.444	42.9	0.509
19	82.40	17.60	19.20	1.96	18.64	5.52	0.655	42.6	0.491
20	19.81	80.19	0.83	0.19	0.60	0.19	—	31.3	0.054
21	73.23	26.77	17.54	※ 5.45	46.32	0.66	—	33.0	0.389
22	73.33	26.67	18.06	1.54	60.59	5.06	1.20	59.3	0.604
23	50.94	49.06	5.98	1.66	27.97	1.56	—	16.0	0.273
24	81.10	18.90	21.44	※ 6.24	76.83	19.22	1.19	43.7	0.710
25	84.14	15.86	20.46	4.13	100.88	7.44	1.27	62.3	0.641
26	84.75	15.25	18.52	2.82	93.11	7.09	0.655	29.8	0.301
27	86.65	13.35	18.17	2.70	90.19	7.32	—	33.7	0.687
28	83.11	16.89	15.79	1.39	90.47	6.09	—	20.2	0.499
29	79.30	20.70	26.51	※ 2.03	65.89	5.05	—	25.9	0.494
30	41.67	58.33	3.21	0.93	13.85	0.87	—	6.8	0.191
31	48.34	51.66	5.20	1.13	10.84	1.22	—	11.1	0.229
32	21.65	78.35	0.33	0.40			0.110		
33	29.51	70.49	0.72	0.80			0.241		
34	44.99	55.01	1.09	1.49			0.338		

(注) ※印は、希釈倍数が1のもの。その他はすべて2倍希釈で得た測定値である。



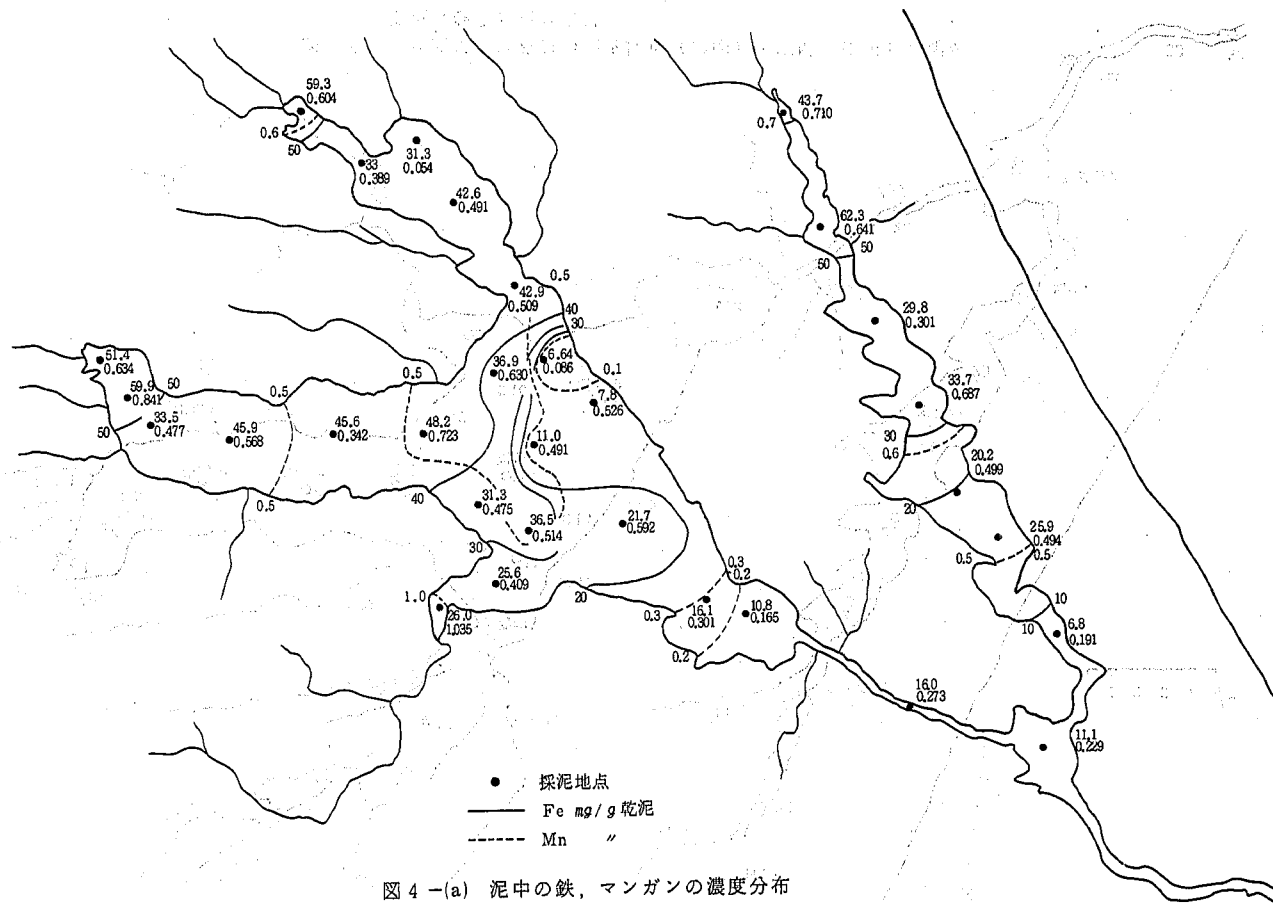


図 4 -(a) 泥中の鉄, マンガンの濃度分布

図 4 - (b) 泥中の全窒素 (Nmg/g 乾泥)

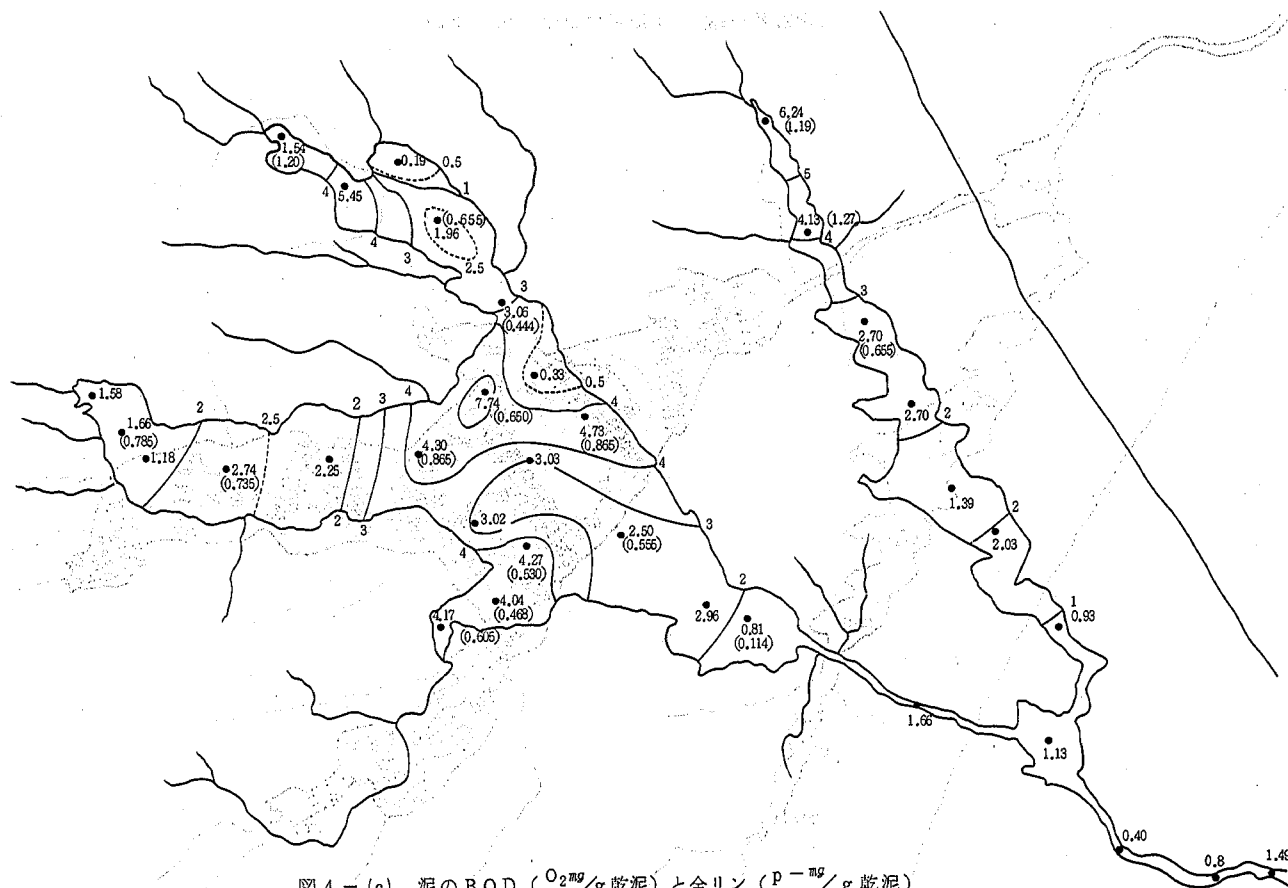


図 4 - (c) 泥の BOD (O_2 mg/g 乾泥) と全リン (P-mg/g 乾泥)
但し、() 内の数値が全リンである。

4.3 鳥屋野潟の現況について

鳥屋野潟は信濃川と阿賀野川にはさまれた平野に位置し、新潟市内から南東の方向、約5 kmの地点である。潟は水面積約1.7 km²、平均水深約2 m、最深部3 mと極めて浅いのが特長である。鳥屋野潟が存在する越後平野は信濃川と阿賀野川の流域に発達した三角州～扇状地性の沖積平野である。そして、海岸から内陸に向いはば海岸線に平行して数列の砂丘が発達しており、砂丘間または自然堤防間では潟、あるいは湿地となっているところが多く、泥炭(peat)の発達が顕著であり、こうした場所に鳥屋野潟がある訳である。

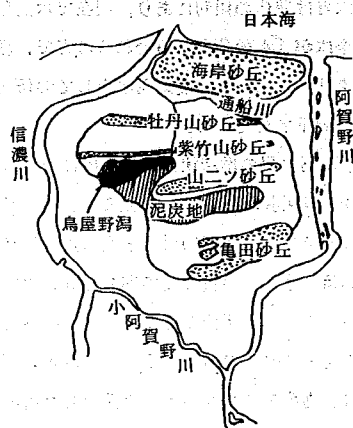


図-5. 鳥屋野潟付近の地質

信濃川流域の多くはシルト、粘土、砂などの細粒物質から構成されており、泥炭層を含む軟質な地層が厚く発達している。沖積層の上部に形成したこれら陸成層の厚さは鳥屋野潟付近で100～120 m位である。鳥屋野潟のある亀田郷は信濃川、阿賀野川、小阿賀野川に囲まれた農業地帯で、排水機4ヶ所、揚水機3ヶ所、用水路48ヶ所、排水路48ヶ所と極めて農業の発達したところである。

鳥屋野潟底泥の成分がどのように分布しているかは不明であるが、底泥試料の分析から、リンの含有量が7.24 mg/gと極めて高く、農耕地から流出したと思われるワラの小片を数多く含んだ薄茶色の泥で粘土もかなり含んでいた。このことは、鳥屋野潟の底泥は農地から流出する汚濁物に大きく影響を受けていると思われる。

4.4 手賀沼低泥について

手賀沼は千葉県の北西部に位置し、利根川沿に柏市から印西市にかけて帯状に東西にのびる巾約1 km、延長約16 km、沼面積約12 km²、平均水深0.3 m、流域面積165 km²の沼である。この沼は洪積台地にできた開析谷が地盤沈下により溺水谷となり、さらに利根川の土砂等によって堰止められてできた海跡湖であると言われている。流域は松戸市、柏市、我孫子市、流山市、鎌ヶ谷市、白井町、沼南町、印西市、本埜村にまたがっている。この地方は東京から50 km圏内にあって、手賀沼をはじめ優れた自然環境の残された地域であったが、近年の著しい開発により、流域内の人口増加、工業化は目覚しく、大きく変ぼうしてきている。

手賀沼の水質は昭和39年度時点ではBODで約2 mg/l、CODで4～7 mg/lであった。主要流入河川は上沼に大堀川、大津川、柴井落が、下沼に金山落がある。大堀川河口では昭和39年度の水質はBODで2 mg/l程度であったものが昭和46年度には70 mg/lにもなり、昭和47年度に40 mg/l台に低下したものの汚濁の進行は著しい。大津川は、昭和39年度のBODが5 mg/lから漸次増加し、昭和47年度には約8 mg/lに達している。

このように流入河川の汚濁の進行に伴って沼内では、昭和42年頃から大堀河口付近の汚れが目立ち始め、富栄養化が進行し、昭和47年度BODは平均16 mg/l、CODで約17 mg/lに達している。さら

に水質は悪化の傾向にあり、現在では夏期に湖面全体が「水の華」で覆われるほどで、漁場、レクリエーション、農業用水としての価値を著しく低下させている。

手賀沼底泥の堆積状況と底泥中に含まれる有機物及び栄養塩類の分布を見ると、ヘドロの堆積状況では大堀川河口付近と大津川河口付近が約30cmと厚く、手賀大橋に向かって5cm位まで減少している。下沼では1～5cmの範囲で下流側に向かって厚くなっている。この厚さの測定方

法は、透明アクリルパイプで採取した時の底泥の表面に存在する浮泥（含水率が極めて高い）の厚さを求めたもので、かならずしも底泥堆積状況を示していないかもしれないが、堆積の傾向を表わしているといえよう。

底泥中の有機物をBOCとCODの指標で表わすと、その濃度分布はヘドロの堆積厚さの分布とよく一致しており、上沼では大堀川河口が最も汚染されており $BOD = 17.6 \text{ }^{O_2} \text{ mg/g}$ ($COD = 136 \text{ }^{O_2} \text{ mg/g}$)は大津川河口での $BOD = 7.5 \text{ }^{O_2} \text{ mg/g}$ ($COD = 78.1 \text{ }^{O_2} \text{ mg/g}$)と比べ2倍以上となっている。流入河口以外の上沼底泥は BOD が $2.6 \sim 5.4 \text{ }^{O_2} \text{ mg/g}$ ($COD = 19.6 \sim 54.6 \text{ }^{O_2} \text{ mg/g}$)と比較的小さい。下沼では変化が小さく BOD で約 $6 \text{ }^{O_2} \text{ mg/g}$ 前後 (COD で $80 \text{ }^{O_2} \text{ mg/g}$ 前後)である。

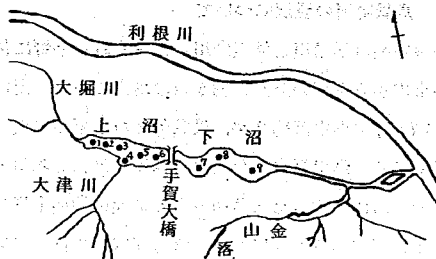


図-6. 手賀沼の概要と採泥地点

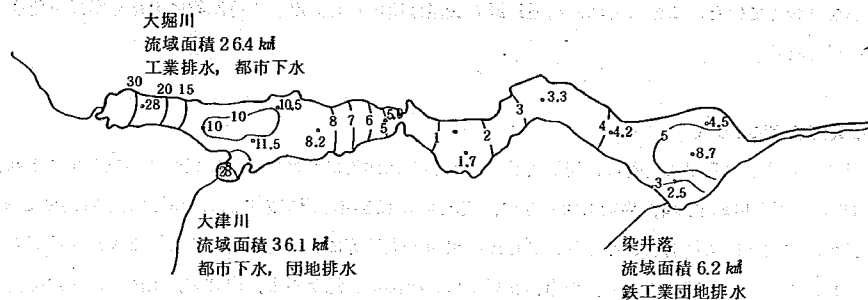


図-7(a) 手賀沼のヘドロ堆積状況 (単位: cm)

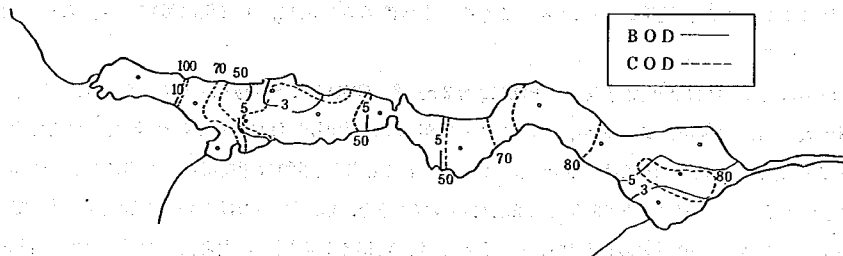


図-7(b) BODとCODの分布状況 (単位: $^{O_2} \text{ mg/g}$ 乾泥)

底泥中の栄養塩類N, Pの分布を小林, 宇田川²⁰⁾の測定値でみると, 全窒素については, 上沼上流から下流側に向けて減少し, 下沼では再び増加し, 約6~7 mg/g で一定になっている。リンの分布状況も総窒素と同じ傾向である。

表-6は底泥中の有機炭素, 全窒素 (≒有機窒素であった), 全リンの含有量よりC:N:Pおよび

表-6 手賀沼底泥中のC, N, Pの含有量とモル比

(文献5), から作成)

		Org.C %		T-N, %		T-P, %		C:N:P	C:N比
		0~3cm	3~10cm	0~3cm	3~10cm	0~3cm	3~10cm		
上沼	1	12.6	11.0	1.16	0.78	0.79	0.73	C ₃₇ N ₂₃ P ₁	16
	2	6.13	3.84	0.51	0.29	0.44	0.22		
	3	1.01	1.67	0.08	0.08	0.08	0.03		
	4	6.92	6.35	0.50	0.46	0.16	0.11	C ₁₁₂ N ₇ P ₁	16
	5	3.33	2.90	0.21	0.23	0.05	0.07	C ₁₄₅ N ₈ P ₁	17.4
	6	4.53	5.07	0.33	0.36	0.10	0.02		
下沼	7	6.55	6.49	0.60	0.56	0.14	0.09	C ₁₅₇ N ₁₃ P ₁	12.3
	8	7.43	7.22	0.72	0.67	0.10	0.08		
	9	6.40	6.44	0.56	0.54	0.04	0.04	C ₄₁₃ N ₃₁ P ₁	13.3

C:Nの比を求めたものである。泥中のリンに対する炭素, 窒素の比率は上流側から下流側に向って高くなっており, 泥中の含有量との関係はみられない。すなわち, 上沼の上流側では流入河川の水質に大きく影響され, 下流側では, 特に下沼では藻類の沈殿によると考えられる。

たとえば, 関東の火山灰土の平均C/N比を16 (14~18)²¹⁾, プランクトンのC/N比を6 (藍藻5.5, 緑藻6.5), 下沼底泥の平均C/N比を13とそれぞれ仮定し, 下沼でのプランクトン含有比を計算すると

$$16p + 6(1-p) = 13 \quad \therefore p = 0.7 \quad (\text{但し } p \text{ は火山灰土含有率})$$

より約30%ということになる。上沼上流部ではC/N比が16であるので, プランクトン含有比は0%となる。この試算はきわめて雑であるが, 手賀の特性を示している。上沼上流部でのプランクトン成分の沈殿は夏期~秋期に水中の「水の華」形成を考えれば實際上「0%」という試算は誤りである。藻類の成分であるクロロフィルが分解して出来るフェオフィチンについての調査結果²²⁾を見ると表-7のようになる。泥の表面では季節変化が激しいので, 安定した層 (5~10cm) で比較すると, 上沼で約35 μg/g (15~76), 下沼で110~215 μg/gであり, 上沼底泥にもプランクトンは沈殿しているが, その含有比は約10%に相当する小さなものである。

表-7 泥中のフェオフィチン濃度
μg/g

地 点		0~5cm	5~10cm
上 沼	上 流	150	36~136
	中 流	100	24
	下 流	110	15~76
下 沼	上 流	180	110
	中 流	253	215
	下 流	180	133

4.5 鶴見川の現況について

神奈川県下を流れる鶴見川は流域面積 234.5 km²、本川延長 42.5 km の都市河川で、流域の下流側は京浜工業地帯とそれを取りまく市街地となっている。流域内産業は食品、繊維等の 2～3 次産業が主体で工業出荷額は約 8 兆円にのぼる。鶴見川は工場排水、家庭排水などにより非常に汚染されており、河床底泥の堆積状況は感潮部の、しかも流速の比較的小さい区間で良く堆積しているのがわかる²³⁾ (図-8)。底泥中に含まれる有機物に直接関与する水中の有機物量を BOD で表わした場合、感潮区間のおよそ中間地点にあたる末吉橋での水質変化は昭和 48 年度に減少がみられるものの、昭和 43 年度以降 47 年度の

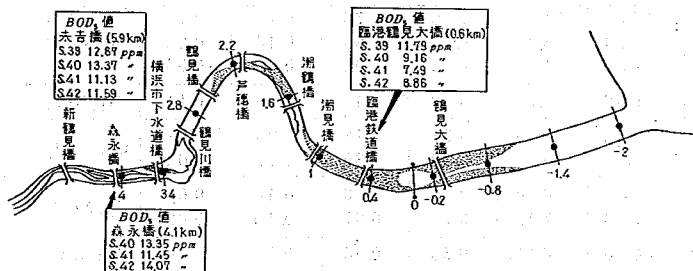


図-8 ヘドロの堆積状況と BOD₅ 値

(注) 点を打った地域はヘドロが 2 m 以上堆積したところ、番号は基準地点 (鶴見大橋より上流約 250 m) からの距離 (km)；BOD₅ は河川水質の値 (年平均)

20.4 mg/l まで増加している。アンモニア性窒素では昭和 43 年度の 3.98 mg/l から昭和 46 年度の 6.96 mg/l と全般的に高く、一級河川の水質としては極めて悪い。²⁴⁾ これらは、水質変動を年平均値と比較したものであり、鶴見川の感潮区間においては海水の影響によって水理的に複雑となり、水質変化を正確に把握したとは言いがたい。すなわち、塩水の壟上、潮位変動が河川水中に含まれる汚濁物の運搬、混合、沈殿の機構を複雑にし、かつ水質測定結果を無意味にしてしまうおそれがあるからである。

表-8 鶴見川水質の経年変化 (mg/l)

項目	43年度	44年度	45年度	46年度	47年度	48年度
BOD	10.2	10.2	14.9	16.5	20.4	16.6
(Range)	30 ~ 22.7	1.1 ~ 22	1.3 ~ 40	5.1 ~ 44.6	9.6 ~ 36.7	8.6 ~ 28.0
NH ₄ -N	3.98	4.83	4.62	6.96	5.56	4.86
NO ₂ -N	0.078	0.079	0.162	0.241	0.214	0.267
NO ₃ -N	0.692	1.15	1.37	0.908	4.13	1.73
上記の Total	4.75	6.06	6.15	8.11	9.90	6.86

採水地点は末吉橋 (5.9 km)

建設省河川局編の水質年表をもとにして昭和 48 年の水質変化について検討してみる。水質データを採水時間の違いで昼間(d)と夜間(n)とに分けて示したものが図-9 である。水位は夜間の方が昼間より高い。BOD₅ は、夜間の値が昼間の値の 2 倍近く高く、DO は逆に、夜間の値が半分位になっている。DO

の値が低い6月～9月にかけてアンモニア性窒素とリン酸の濃度は高くリン濃度は夜間の値が昼間の値よりも高い。これらの結果から、昼間は海水の湧上により底層の水が交換、希釈されていると考えられる。BODが高いと水中の酸素は消費され、水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ も高い値を示す。このようになりかなり汚染された水質であることから、底泥もかなり悪化していることが考えられる。

感潮域における底泥は、硫酸イオンを還元して硫化物を形成する。もちろん、一部は硫化水素ガスとして大気へ逃げるか水に溶解する。河口より2 km地点の底泥中における硫化物濃度は約 1 mg/g (最大 5.4 mg/g) と高い値を示した。

鶴見川底泥の有機炭素と結合硫化物の関係をみると図-10のようになる。²⁵⁾ 底泥上に海水が十分に供給されている下流部(河口から1.8 kmまでの区間)では、底泥中に含まれる塩素イオンも高く($\text{Cl}^- > 10 \text{ mg/g}$)有機物含有量に比例して硫化物も増加している。上流部(河口より4.2 km以上)では、海水の補給が断続的(海水の湧上による)で十分な供給がなく、底泥中に含まれる塩素イオンも低く($\text{Cl}^- < 10 \text{ mg/g}$)、有機物含有量に対する硫化物の生成量は極めて少ない。

4.6 荒川水質の現状について

荒川は近年都市化の著しい埼玉県内を貫流し、過密都市東京都の排水を合わせ、途中隅田川を分派し、東京湾に注ぐ流域面積 2940 km^2 、流路延長 170 km の河川である。流域内人口は約880万人、工業出荷額は8兆円に達している。昭和49年の開平橋地点の水質を BOD_5 でみると 2.7 mg/l であり、昭和40年当時からはほとんど変わっていない。支川の入間川の入間大橋地点では 4.3 mg/l と増加しており、流域の開発が影響している。

荒川は鶴見川と同様、本川下流20 km付近までは感潮域であり、水質変化を正確にとらえることは困難であるが、昭和49年度の新荒川大橋地点(流心)での BOD_5 は 8.6 mg/l 、岩淵水門地点では 10 mg/l 以上である。底泥試料の採取位置である岩淵水門付近の概要を図-11に示す。岩淵水門付近の水質は複雑で隅田川(新河岸川も含む)と荒川本川の水質に大きく影響される。まず岩淵水門での水質をみると、

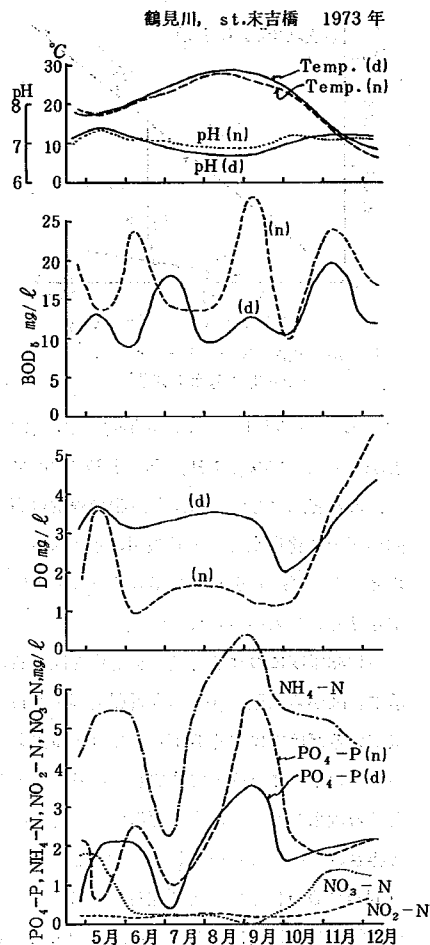


図-9 鶴見川の水質変化(1973年)
場所: 未吉橋

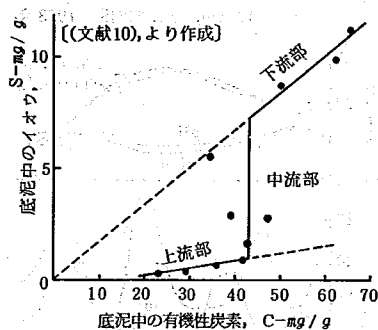


図-10 底泥中の有機物とイオウの
関係及び海水の影響

昭和43年から昭和48年の6年間の平均水質は、
BOD = 11.3 mg/ℓ, $\text{NH}_4\text{-N}$ = 3.87 mg/ℓ であ
り、余り変動はない。しかも汚濁の程度は高い。
隅田川の浄化用水として利根川の水の導水（平
均8～9 m/s）を昭和46年以降行なっている
がさほどの効果がみられない。

昭和48年度における月別水質変化を図-12に
示す。図から水温、pHの水質環境因子が良く
似ているだけではなくBOD₅、DOと窒素およ
びリンの挙動まで極めて類似している。このこ
とは岩淵水門付近の水質が荒川の水質に大きく

影響されていることを示している。しかし、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度は岩淵水門での水質の方が高い
（同時にDOは低いことに注意）。これらの栄養塩類はDOの減少と共に高くなり、河川水の滞留時間、
有機物の分解速度に影響する水温の効果（夏期には30℃前後となる）などが考えられる。又、これらの
図中にある $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ は昼間の測定結果であるので、入退潮の効果はわからないが、鶴見川の

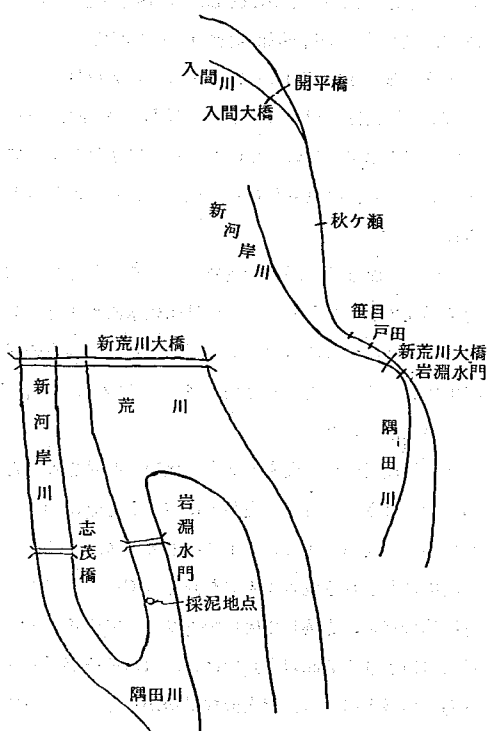


図-11 荒川底泥の採泥位置

表-9 岩淵水門での水質経年変化

(mg/ℓ)

	43	44	45	46	47	48
BOD ₅ (Range)	14.0 1.5 ~ 5.9	9.33 1.4 ~ 17.5	11.4 3.8 ~ 20.4	9.55 1.9 ~ 18.3	9.92 3.0 ~ 20.6	13.5 3.6 ~ 54.2
$\text{NH}_4\text{-N}$	3.02	3.10	4.56	4.88	3.34	4.33
$\text{NO}_2\text{-N}$	0.051	0.063	0.075	0.279	(0.4)	—
$\text{NO}_3\text{-N}$	0.508	0.787	1.43	7.65	(6.83)	1.04
Total-N (上記の合計)	3.58	3.95	6.07	12.8	データ不足	データ不足

例のように、夜間はアンモニア性窒素とリン酸の値は高くなることが予想される。

場所：新荒川大橋、(流心)

場所：岩淵水門、(流心)

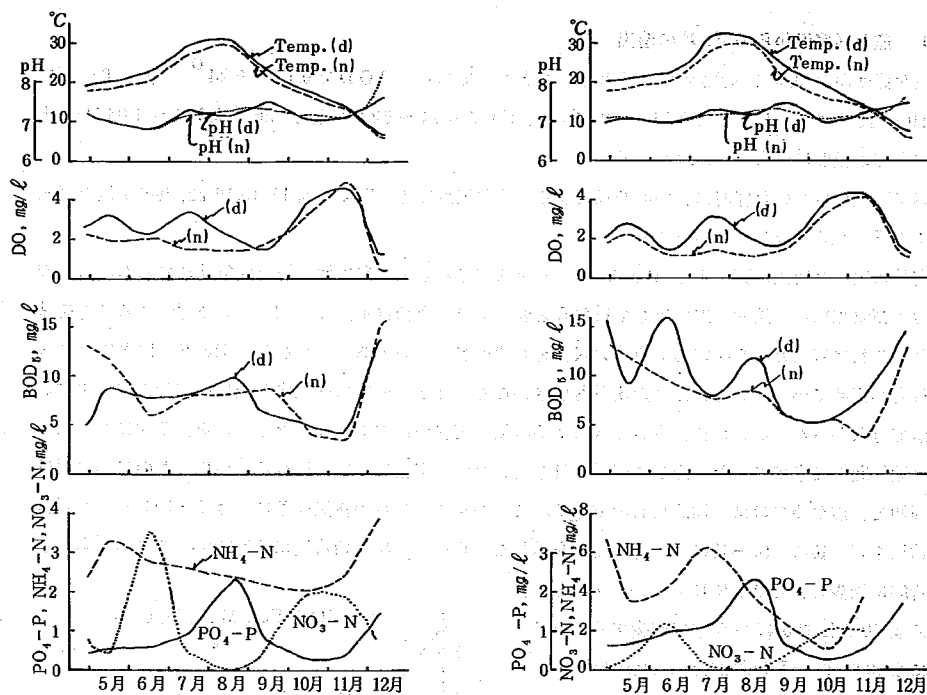


図-12 荒川の水質変化 (1973年)

5 実験結果と考察

5.1 霞ヶ浦底泥からの N, P の溶出

霞ヶ浦底泥の物理化学的性状は表-5に示したとおりであり、BODで $0.19 \sim 6.24 \text{ } ^{\circ}\text{O}_2/\text{g}$ 、T-Nで $0.19 \sim 19.2 \text{ mg/g}$ 、T-Pで $0.11 \sim 1.27 \text{ mg/g}$ 、Feで $6.64 \sim 62.3 \text{ mg/g}$ 、Mnで $0.054 \sim 1.04 \text{ mg/g}$ と、各地点での濃度には大きな違いがある。

溶出実験にもちいた底泥は、西浦を代表するような地点であるNo.2, 4, 6, 11, 13, 19, 22, 24の7地点(図-4参照)から採取したものである。

実験に用いた装置は図-1の(a)と(b)のバッチ式である。又実験条件を嫌気性条件にするものは、液相および気相中の酸素を追い出して行なう必要があり、当初は不活性のHeガスで曝気することを試みた。これは窒素ガスを測定して窒素の収支をも把握するためである。しかし、Heガスは水に対する溶解度が極めて小さいこと、ガスの比重も小さいことなどから槽内に存在する酸素を十分に追い出すことができなかった。このため、窒素ガスによる曝気を実験の途中で行なったので嫌気性条件になったのは実験期間の後半であった。霞ヶ浦底泥No.11を用いた溶出実験について述べる。使用したNo.11の底泥は西洲沖で、霞ヶ浦のはほぼ平均的なものである。この泥を用いた時の嫌気性条における84日間の水質分析結果を表-10に、図-13にその時の変化を示した。DOは実験開始時期に 5.76 mg/l であったものが経時的に減少し、40日目には $\text{DO} = 1 \text{ mg/l}$ となり、

その後70日目まで減少するが84日目に 0.80 mg/l と再び増加した。DOが 0 mg/l にならないのは上蓋と壁との気密性、ガス配管でのもれなどが原因していると思われる。しかしながら、DOが 1 mg/l 前後に低下するとリンの溶出が起きていることは明らかで、この時の溶出速度 La は $2.17 \text{ mg/m}^2/\text{日}$ であった。鉄は実験開始時に 23.4 mg/l であったものが、14日目には 6.44 mg/g と急激に減少したが、これは実験開始時の注水により底泥がまき上げられたものが水中の酸素により酸化されて沈殿したためと考えられる。同様に、底泥No.13を用いた時の溶出状況を好気性と嫌気性のそれぞれの条件でどうなるか検討してみる。No.13の底泥は潮来側に近い麻生沖のもので、底質としてはかなりきれいな方である。槽内の水質変化を表-12a)、水量の変化を補正して mg/m^2 単位に換算

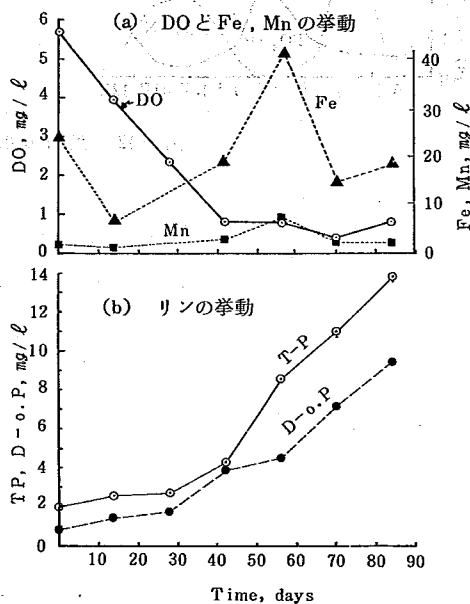


図-13. 水質変化とリン、Feの溶出
(試料霞ヶ浦No.11)

表-10. 霞ヶ浦底泥 (No.11) からの溶出

嫌気性, 20℃ (mg/ℓ)

項 目	0 日 目	14 日 目	28 日 目	42 日 目	56 日 目	70 日 目	84 日 目
DO	5.76	3.95	2.35	0.79	0.79	0.47	0.80
T-P	2.00	2.60	2.86	4.23	8.90	11.0	13.9
D-o.P	0.87	1.41	1.88	3.90	4.49	7.11	9.50
Fe	23.4	6.44	—	18.9	41.5	14.5	18.2
Mn	1.69	1.10	—	3.05	7.28	2.53	2.34

表-11. 溶出実験前後の底泥試料の変化

分析項目	採 泥 地 点 No. 11		採 泥 地 点 No. 13	
	initial(0日目)	100日目	initial(0日目)	105日目 (a) (b)
含 水 率, %	84.0	89.4 (83.6)	71.2	65.1 67.3 (63.7) (62.9)
I. L, %	16.5	1.3 (3.1)	1.47	3.6 3.8 (3.8) (3.8)
BOD, O ₂ mg/g	2.50	0.72 (0.80)	0.81	1.25 1.42 (1.47) (2.01)
COD, O ₂ mg/g	40.1	7.16 (9.90)	2.19	8.25 6.98 (10.7) (11.1)
T-N, mg/g乾泥	6.49	6.08 (6.33)	0.47	0.44 0.69 (0.52) (0.55)
T-P, mg/g乾泥	0.555	0.709 (0.704)	0.114	0.153 0.140 (0.108) (0.111)
Fe, mg/g乾泥	21.7	—	10.8	14.5 13.1 (13.0) (13.2)
Mn, mg/g乾泥	0.592	—	0.165	0.27 0.21 (0.24) (0.26)

() 内の値は下層の分析値

(a)は好気性条件, (b)は嫌気性条件

したものを表-12, b)にそれぞれ表わした。測定項目の中からDO, BOD, N, Pについての経時変化を図14(a), (b)に示した。好気性条件の設定は $DO = 7.84 \pm 0.6 \text{ mg/ℓ}$ 以内に維持することができたので充分である。こうした水中のDOが高い条件のもとでは, BODは平均 28.0 mg/m^3 と非常に小さな値となっている。いま仮りに, 脱酸素係数 $k_1 = 0.1$, 滞留時間 $t = 15$ 日, と仮定すると, 実験装置の水深が 0.5 m であるので, 濃度は $C = 14 \text{ mg/m}^3$ となることから, $C = C_0 \times 10^{-k_1 t}$ より, C_0 は約 440 mg/m^3 となる。すなわち, 1 m^3 当り 0.88 g のBODが溶出しても, 15日目には 0.028 g/m^3 しか残存しないということである。DOの値が低い嫌気性条件では, 有機物の分解速度は遅く, 図からも残存量の多いことが理解できる。溶出する窒素の形態は好気性では $\text{NO}_3\text{-N}$ が, 嫌気性では $\text{NH}_4\text{-N}$ が主成分である。リンの溶出の場合には窒素の場合と異なり, 好気性では溶出せず, 嫌気性で溶出が起きる。好気性での主成分は不溶性リン酸で平均 0.0036 mg/ℓ は, 全期間を通してほぼ一定である。嫌気性条件においてはDOが 3 mg/ℓ 以下で溶出が起り, 溶出速度は平均 $0.0423 \text{ mg/m}^3/\text{日}$ ($DO = 3 \sim 0.5 \text{ mg/ℓ}$) と底泥No.11に比べれば極めて小さな値となった。これらの実験を通して, 底泥試料の変化をみたものが表-11である。

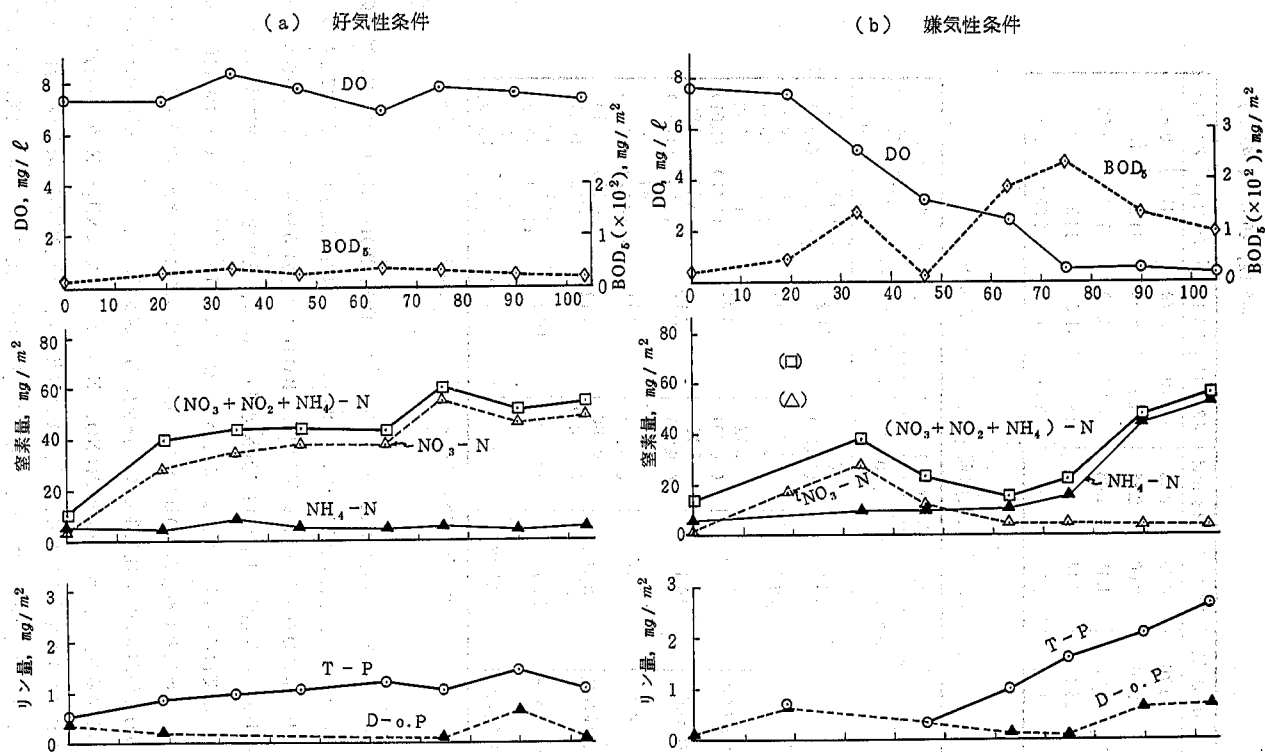


図-14. 窒素、リンの底泥溶出におよぼすDOの影響

表-12.a) 霞ヶ浦底泥上の水質変化

(霞ヶ浦, Na 13, 好気性, 20℃) mg/ℓ

(霞ヶ浦, Na 13, 嫌気性, 20℃) mg/ℓ

項目 \ 日数	0	19	33	47	63	75	90	103	0	19	33	47	63	75	90	103
DO	7.36	7.33	8.42	7.85	7.95	7.80	7.59	7.26	7.64	7.28	5.08	3.11	2.37	0.50	0.55	0.27
BOD ₅	0.28	0.56	0.69	0.56	0.60	0.53	0.41	0.36	0.37	0.99	2.56	0.01	3.65	4.57	2.37	1.58
COD _{Mn}	0.90	1.66	0.64	0.80	0.41	0.61	0.85	2.04	0.81	1.55	4.80	4.06	3.71	4.16	3.69	4.23
NO ₃ -N	0.079	0.600	0.790	0.900	0.620	1.005	0.880	0.985	0.022	0.368	0.515	0.195	0.036	0.043	0.012	0.022
NO ₂ -N	0.008	0.118	0.005	0.002	0.004	0.003	0.005	0.009	0.011	0.082	0.008	0.004	0.022	0.003	0.002	0.001
NH ₄ -N	0.127	0.093	0.204	0.113	0.071	0.083	0.059	0.099	0.105	1.05	0.142	0.141	0.147	0.264	0.928	1.08
*T-N	0.214	0.811	0.999	1.015	0.695	1.091	0.944	1.093	0.138	1.5	0.665	0.34	0.205	0.31	0.942	1.103
T-P	0.011	0.016	0.003	0.007	0.007	0.003	0.013	0.003	—	0.015	—	0.005	0.019	0.032	0.042	0.050
orth-P	0.007	0.008	—	—	0.003	0.002	0.015	0.002	0.003	0.013	—	—	0.002	0.002	0.013	0.015
sp-P	0.004	0.008	—	—	0.004	0.001	—	0.001	—	0.002	—	—	0.017	0.030	0.029	0.035
Fe	0.114	0.121	0.0916	0.140	0.0265	0.0261	0.0413	0.0458	0.096	0.086	—	0.125	0.658	0.186	0.656	0.334
Mn	0.0013	0.0015	0.0019	0.0011	0.0009	0.0010	0.0015	0.0028	0.0012	0.0035	—	0.0432	0.350	0.136	0.336	0.215
T-C	1.63	5.13	6.24	5.81	5.17	8.32	6.17	5.77	1.61	5.50	31.0	23.7	32.8	40.0	23.1	16.1
I-C	0.18	0.85	1.77	1.93	1.16	4.32	3.20	3.14	0.43	1.45	13.7	10.1	11.6	15.4	10.2	8.38
TOC	1.45	3.28	4.47	3.88	4.01	4.00	2.97	2.63	1.18	4.05	17.3	13.4	21.2	24.6	12.9	7.72
TOD	7.00	18.1	17.4	19.3	18.4	24.7	23.2	19.1	13.1	18.2	39.5	27.2	40.5	46.6	32.9	22.1

* T-N = (NO₃ + NO₂ + NH₄) - N

表-12 b) 霞ヶ浦底泥からの溶出量

(mg/m²)

項目	好 気 性 条 件								嫌 気 性 条 件							
	0日目	19日目	33日目	47日目	63日目	75日目	90日目	103日目	0日目	19日目	33日目	47日目	63日目	75日目	90日目	103日目
BOD ₅	14.4	27.1	31.3	24.5	36.0	31.1	24.5	21.7	18.7	46.9	139	8.32	187	230	132	98.2
COD	46.3	80.3	31.5	36.1	28.7	37.3	46.2	46.2	41.0	73.5	259	221	204	225	204	204
T-P	0.56	0.78	0.97	1.12	1.24	1.03	1.46	1.05	—	0.71	—	0.29	0.97	1.58	2.03	2.66
D-o.P	0.36	0.39	—	—	0.18	0.12	0.68	0.12	0.15	0.62	—	—	0.12	0.12	0.61	0.67
NO ₃ -N	4.06	29.4	35.7	38.0	38.1	55.1	47.1	49.4	1.11	17.4	28.3	11.9	4.11	4.44	3.06	3.48
NO ₂ -N	0.411	5.78	0.235	0.09	0.172	0.123	0.195	0.333	0.561	4.04	0.562	0.742	1.16	1.28	0.338	0.299
NH ₄ -N	6.53	4.50	8.65	5.04	4.69	5.09	3.83	5.28	5.36	49.7	9.88	9.83	10.1	15.6	44.4	51.8
T-N※	11.0	39.7	44.6	43.2	43.0	60.3	51.1	55.0	7.04	71.1	38.7	22.5	15.4	21.3	47.8	55.8
Fe	5.86	5.86	4.25	5.91	2.18	2.09	2.68	2.78	4.86	4.08	—	6.58	32.7	10.6	—	31.6
Mn	0.07	0.07	0.08	0.04	0.05	0.05	0.06	0.11	0.06	0.17	—	2.22	2.24	0.23	0.70	1.23

※ T-N = (NO₃ + NO₂ + NH₄) - Nとして計算した。

実験開始時と終了時との含有量の差が水中へ溶出した量に匹敵する訳けであるが、泥の分析精度などの問題により、これらのデータから収支をとるのはむずかしい。

底泥No.11とNo.13の実験結果について述べてきたが、こうした実験を前記の8試料（No.24を含む）について行なった。但し、一つの試料につき好気性及び嫌気性の条件で行ない、それぞれについて流速の有る場合と無い場合を行なったので各々の底泥について4ケースづつを実施した。

5.1.1 リン溶出に対するDO効果

底泥No.11とNo.13の溶出結果からDOが減少するとリンの溶出が起ること。そして、泥中の含有量が多くなると溶出量も増加することが理解できた。そこで霞ヶ浦底泥（記号Ka）を用いた実験結果をすべて用い、その時の泥中リン含有量と溶出速度との関係を調べたものが図-15である。図中には荒川底泥（記号Ara.）、手賀沼底泥（記号Tega.）、鳥屋野潟（記号To.）の実験結果についても含めてある。同時に、図中のデータにはその値を求めた時のDO値も記載した。この図から、水中のDOレベルに対応するおおよそのリン溶出速度が与えられる。

DO範囲	$Y = ax$ とすると
0 mg/l	$a > 10$
0 ~ 0.5 mg/l	$10 > a > 3$
0.5 ~ 1.0 mg/l	$3 > a > 2.2$
1.0 mg/l 以上	$2.2 > a$

ただし、Yはリン溶出速度、mg/m²/日、

xは底泥中のリン含有量、mg/g 乾泥

5.1.2 窒素溶出速度と窒素含有量

霞ヶ浦底泥から溶出するNH₄-N、NO₃-N、T-N（ただしKjeldahl-NにNO₃-NとNO₂-Nを加えたもの）の経日変化を付表-1にのせた。これらのデータには水温が20℃のものだけでなく、10℃、30℃についても含めてある。

これらのデータについて、窒素の溶出に対する流速の影響をみるため、流速の有無が異なるだけで好気性条件のものどおし、あるいは嫌気性条件のデータどうしをプロットしてみたのが図-16である。この結果、流速のない時の溶出量に対する流速のある時の溶出量は約60%から300%の範囲にある。かなりバラッキがあるが、データの約8割は100%から300%の範囲に入っており、流速のある方が溶出

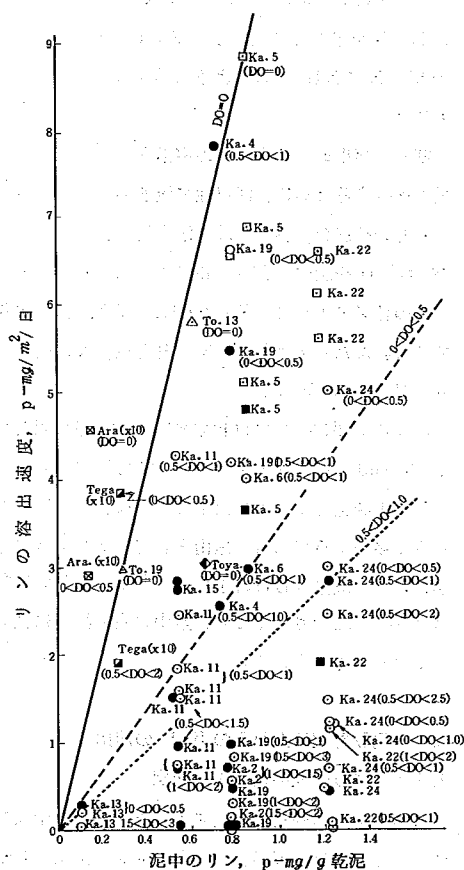


図-15. 泥からのリンの溶出速度に及ぼす泥中のリン含有量とDO効果

量は大きい。このバラツキの原因については、運転上の問題と、全窒素の主成分である、Kjeldahl-N の測定精度の問題等が考えられる。運転条件が、流速のある場合でも流速の程度に差があること、測定上の問題では採水時に浮遊性物質を含む流出水を正確に採水することが困難であり、採水した水の分析精度においても問題がある。又、反応機構上、Kjeldahl-N には $\text{NH}_4\text{-N}$ が含まれて測定されるはずであるが $\text{NH}_4\text{-N}$ を単独で測定すると Kjeldahl-N < $\text{NH}_4\text{-N}$ のような結果も生じた。

窒素の溶出速度を底泥中の窒素含有量と比較するために、好気性で流速のあるものを選び、各々の最大溶出速度、 $\text{mg}/\text{m}^2/\text{日}$ を調べると表-13 のようになる。

この結果によれば、 $Y = 6.64X - 5.22$ ($r = 0.817$) である。ただし Y は泥中の窒素含有量、X は最大溶出速度、 $\text{N}-\text{mg}/\text{m}^2/\text{日}$ である。

温度の効果については 10°C の時の溶出量に対して 20°C で 50~60% 増、 30°C では 70~80% 増であった。又、好気性と嫌気性による溶出量の違いは、好気性の方がいくらか多いようである。理由として、アンモニア性窒素が残存する酸素 (DO は $1 \text{ mg}/\ell$ 前後) により亜硝酸性窒素まで酸化され、脱窒素菌の働きにより窒素ガス (N_2) に還元されるため、水中の窒素濃度は減少し、この濃度低下分だけ底泥からの溶出速度を早くしていると考えられる。

5.2 鳥屋野潟底泥からの N, P の溶出

5.2.1 バッチ式装置による溶出

窒素ガスを連続的に曝気することにより水中及び気相部に存在する酸素は追い出される。こうした条件のもとでの鳥屋野潟底泥からのリンの溶出と DO 、 pH 、 ORP の結果を表-14 に示す。結果は、 DO の急激な減少が起けると同時に、 pH は 6.5 から 4 日目に 7.52 まで上昇し、その後多少の変動はあるが 7.5 前後に維持される。酸化還元電位 (ORP , E) を標準酸化還元電位 (E_h) に換算して検討するた

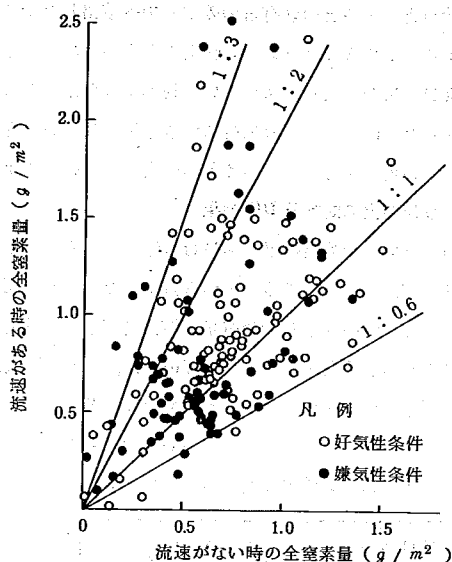


図-16. 窒素の溶出におよぼす流速の影響

表-13. 底泥からの窒素溶出速度

底 泥	泥のN含有量 $\text{N}-\text{mg}/\text{g}$ 乾泥	最大溶出速度 $\text{N}-\text{mg}/\text{m}^2/\text{日}$
No. 2	3.18	17.9
4	5.13	16.1
6	6.08	30.7
11	6.49	25.4
13	0.55	2.5
19	6.35	43.6
22	4.80	25.7
24	7.11	59.8

表-14. バッチ式装置でのリンの溶出速度

(濃度は mg/ℓ , 容量は ℓ , 電位は mV , 溶出速度は $\text{mg}/\ell/\text{日}$)

Time days	Concentration of P		Volum of Water		Content of P.T		Content of P.D-P		Release Rate of P		Condition		
	D-o.P	T-P	V	- ΔV	C	- ΔC	C	- ΔC	T-P	D-o.P	DO	Eh	pH
0	0.048	0.193	31.64		6.11		1.52				3.83	337	
0.1	0.017	0.081	31.64	0.707	2.56	0.06	0.54	0.01	-301.5	-83.2	2.28	313	
1	0.017	0.062	30.59	0.530	1.90	0.03	0.52	0.01	-5.66	-0.09	0.70	328	6.58
2	0.021	0.094	29.88	0.589	2.81	0.06	0.63	0.01	7.98	1.02	0.09	243	7.05
3	0.021	0.123	29.35	0.471	3.61	0.06	0.62	0.01	7.30	0.00	0.13	178	7.16
4	0.023	0.174	28.79	0.471	5.01	0.08	0.66	0.01	12.4	0.42	0.11	146	7.52
5	0.044	0.193	28.29	0.471	5.46	0.09	1.24	0.02	4.50	5.01	0.05	160	7.43
6	0.121	0.265	27.82	0.589	7.37	0.16	3.37	0.07	17.0	18.3	0.00	115	7.47
7	0.148	0.273	27.23	0.942	7.43	0.26	4.03	0.14	1.87	6.20	0.00	128	7.30
8	0.160	0.333	26.29	0.824	8.75	0.27	4.21	0.13	13.4	2.72	0.00	107	7.52
11	0.473	0.746	25.46	1.060	19.0	0.79	12.0	0.50	29.8	22.4	0.02	68	
13	0.567	1.049	24.40		25.6		13.8		31.4	9.77	0.01	73	7.48

め $E_h = E + E_r$ より算出した。EはORP測定値、 E_r は比較電極の電位である。 E_h の結果はpHの挙動と反対で、1日目に0.33

volt 近くのものが急激に低下し、4日目には0.15 volt まで達し、引き続き0.07 volt まで低下する。リンの溶出速度を(3)式より求めた。これらの結果を図-17に示す。リンの溶出速度をT-Pでみると、溶出が起くるのは E_h が0.25 volt 以下である。しかし溶解性オルトリン(D-o.P)でみると E_h が0.15 volt 以下でないとも溶出してない。また、T-Pにおける変動は E_h に対応し、 E_h が少しでもプラス側に変動するとリン溶出速度は低下する。いずれにしてもDOがほとんど0であってもリンの溶出速度は変動し、この変動を説明するには E_h が最適と思われる。

5.2.2 連続式装置による溶出

連続式装置による溶出実験に使用した泥の物理化学的組成を表-15に示す。連続式の場合の水質条件はDO濃度についてのみ設定を行ない、注入水と流入水のDOによって実験初期は好気性となっているものを H_2 ガスの曝気によって無酸素状態の嫌気性条にし、再び空気を送り込み好気性条件とするパターンを繰り返した。流入水の流量を調整するためにイワキ定量ポンプ(型式,QP

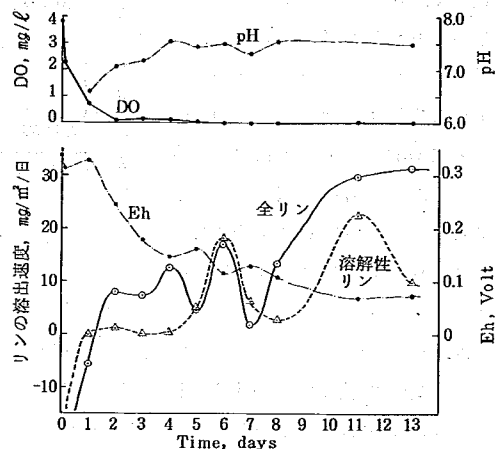


図-17. 水質環境因子とリン溶出速度の関係

表-15. 底泥の物理化学的組成

分析項目	分析値
水分, %	77.0
乾泥率, %	23.0
I.L, %	14.9
T-N, mg/g	5.45
T-P, mg/g	7.24
T-Fe, mg/g	91.9
T-Mn, mg/g	0.654

-3型)を用いたが、供給水瓶の水位の低下により流量が7.42から $131 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{日}$ まで減少した。このため、実験の途中から供給水瓶の水位をほぼ一定に保つようにして実験を続けた。流出水の水質結果を図-18に示す。初期の好気性条件においてはN、P、TOC、T-NおよびFe、Mnの明白な増加は生じていない。

$\text{DO} = 0 \text{ mg}/\ell$ 、Ehが0.2 volt以下になるとこれらの物質の濃度は高くなり、特にリンについては著しい。同様の傾向は Fe^{2+} についても言える。再び好気性条件に元すと、これらの濃度は減少する。リンについては溶解性オルトリンが急激に減少し、不溶性オルトリンに変わるのかわかる。同時に Fe^{2+} も急激に減少し、Ehは-0.05 voltから0.25 voltまで上昇するのに1日以内である。この時のDOは0から $4 \text{ mg}/\ell$ まで上昇している。有機物をTOCで見ると、初

期好気性条件では $22 \sim 3.5 \text{ mg}/\ell$ のものが嫌気性条件になると $8.5 \sim 11.2 \text{ mg}/\ell$ まで増加し、好気性にもどすと再び $4 \sim 5 \text{ mg}/\ell$ まで減少する。嫌気性での増加は多分有機物を分解する好気性菌の減少あるいは分解菌の代謝活性が低下することによるものであろう。嫌気性条件におけるリンと第一鉄イオンの溶出速度についてみると図-19となる。溶出挙動はまったく同じである。これらの挙動から底泥中のリン酸鉄が溶出する成分の主なものであるか、リンがリン酸鉄として泥中に存在するのか、いずれかが考えられる。

リンの溶出に及ぼすEhの効果を図-20に示す。(a)は流出水中のリンと第一鉄イオンの濃度をEhに対してプロットしたもので、Ehが0.15~0.20 volt近くになると濃度が増加し始める。(9)式を用いてこれらの流出水中の濃度変化と流量のデータより溶出速度を計算した結果が(b)図である。溶出はEhが0.2 volt近くから起り始め、Ehがさらに低下すると溶出速度は大きくなる。また、リンの溶出挙動と第一鉄イオンの挙動は良く一致しており、図-21によれば、流出水中の濃度で $r = 0.995$ 、溶出速度で $r = 0.991$ と高い相関が得られた。この結果、リンの溶出は第一鉄イオンの挙動と一致し、Ehが0.1 volt以下での最大溶出速度は $0.12 \text{ g}/\text{m}^2/\text{日}$ 、平均 $0.08 \text{ g}/\text{m}^2/\text{日}$ であった。

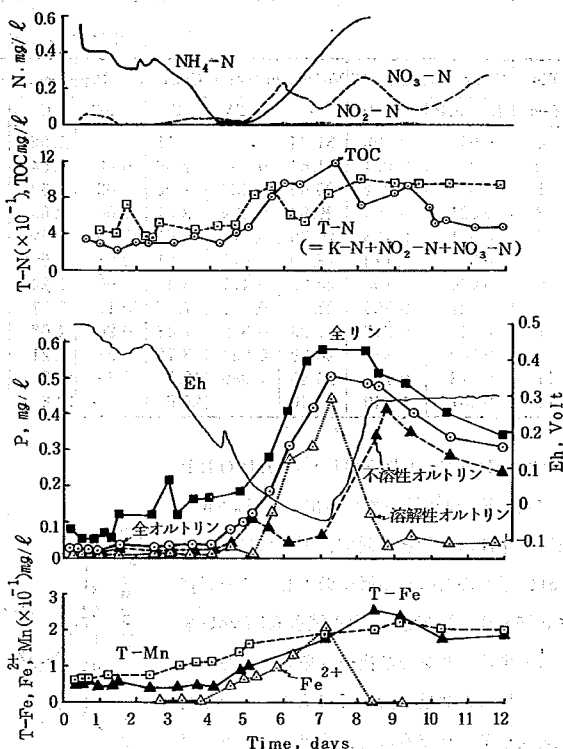


図-18 鳥屋野潟底泥上の水質変動

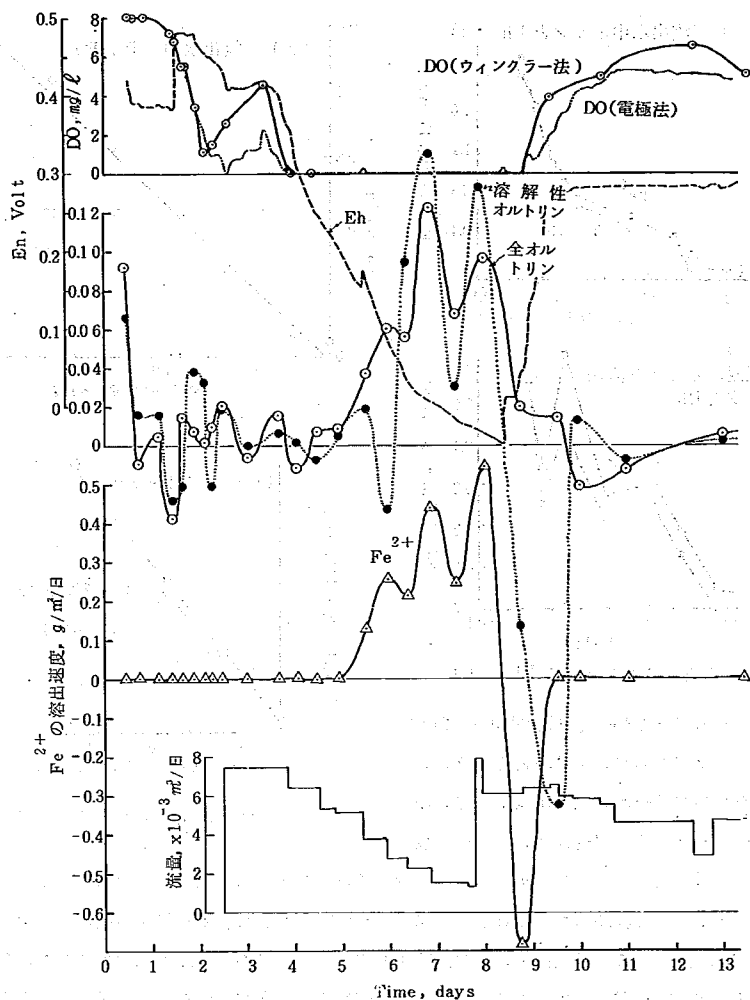


図-19. 底泥からのリン、鉄の溶出速度

5.3 鶴見川底泥からのN、Pの溶出

実験に使用した鶴見川底泥の試料は、河口から4.2 kmの右岸側の地点である。含水率が約57%と低いのは、採泥時の都合により比較的岸寄りで採取したためである。泥の組成(表-16)から窒素及びリンの含有量は少なく鶴見川底泥の平均的な組成とはいえない。鶴見川底泥を用いた場合の水質条件はDO濃度についてのみ設定し、流量条件を一定とするために、耐蝕性微量定量ポンプ(三陽理化学

表-16. 鶴見川底泥の物理化学的組成

分析項目	分析値
水分, %	56.7
乾泥率, %	43.3
I.L., %	—
T-N, mg/g	2.79
T-P, mg/g	2.08
T-Fe, mg/g	36.9
T-Mn, mg/g	0.366

分析値は乾泥当りの値

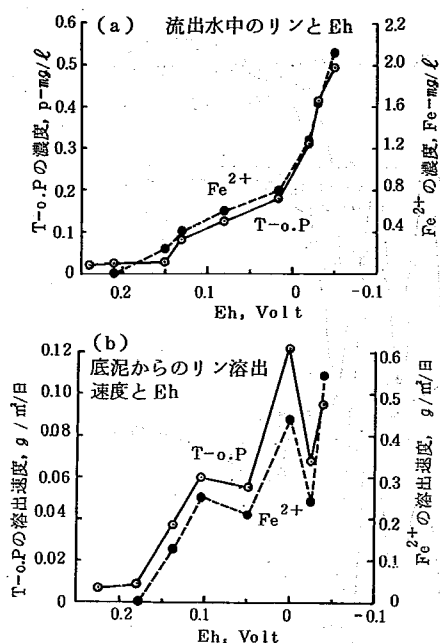


図-20. リンの溶出に及ぼすEhの効果

器機製作所, 型式T-63k, 流量範囲0~30ml/min)を使用した。このポンプは超硬質ガラス製ボール弁付きなので供給水の水位が低下しても流量の変動がほとんどなく, 連続式装置での流量設定は良い結果が得られた。しかし, N₂ガスの流量計が不良のため嫌気性条件の設定はうまくいかなかった。流入水の流量は, 実験開始から8日目までは約 1.2×10^{-2} m³/日, 8日目から流量を約半分の 5.5×10^{-3} m³/日に変えた。これは流出水のリン濃度が低すぎるためである。流出水中のリンおよび鉄, マンガンの濃度変化を図-22に示す。図によれば, 実験開始時に大きな泥の巻上げが起きたことを示すような全リン, 全鉄の高い値を記録した。しかし, 全オルトリンが小さい値であることから, 大部分のリンは泥の粒子などに吸着しているもので, ポリリン酸が含まれている可能性がある。

Fe²⁺の測定ができなかったので, 全鉄とリンについてその溶出速度をみたものが図-23である。初期好気性期間ではリンの溶出速度はほとんど0に近いが, 全鉄では変動が激しく, 全鉄の挙動のほとんどは沈殿であり, 最大55mg/m²/日に達している。DOが0mg/ℓ近くなる6日目からリンの溶出が始まり最大62mg/m²/日までに達した。全鉄も同様の挙動を示し最大50mg/m²/日となった。これらのリンと鉄の流出水中での濃度をみると図-24に示すとおり互に良い相関がみられる。溶解性のオルトリンの溶出傾向は全オルトリンとほとんど同じであるが, 不溶性オルトリン (= T-o.P - D-o.P)の割合が全オルトリンに対して20~50%近く占めていることは特長的である。そして, 嫌気性から好気性になると, リン

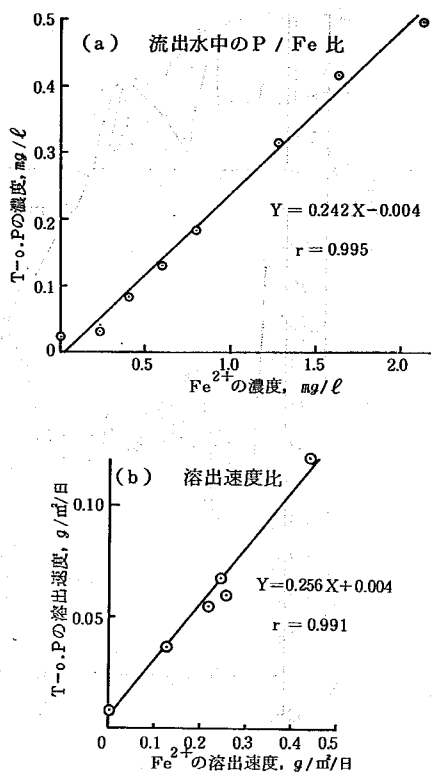


図-21. 溶出のリンと鉄の関係

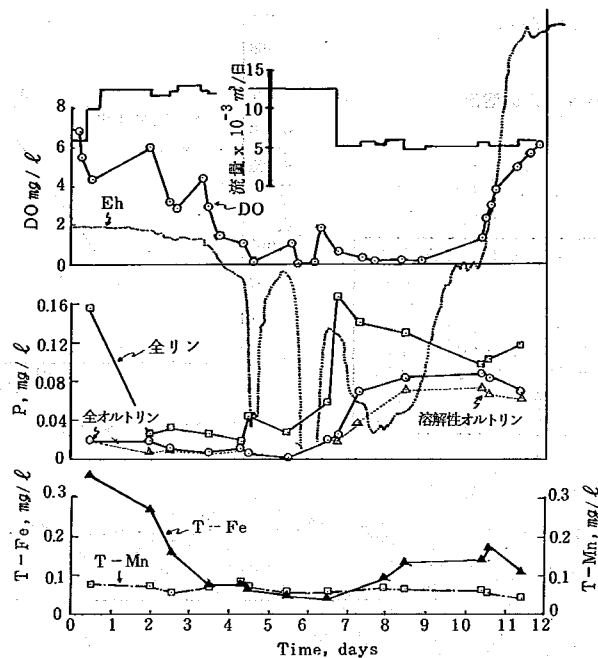


図-22 鶴見川底泥からの溶出

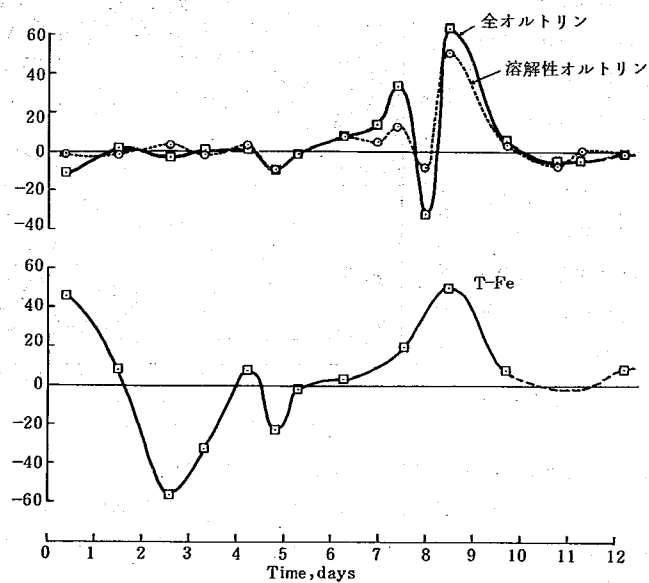


図-23 鶴見川底泥から溶出するリンと鉄の溶出速度

ンと鉄の溶出は急速に停止する。

5.4 荒川底泥からの N, P の溶出

実験に用いた

荒川底泥は荒川
から分派してい

る隅田川上流部

岩淵水門付近の

場所で、(図一

11参照) 採取し

たもので、表一

17に採泥試料の

組成を示す。底泥試料の含水率は鶴見川底泥と比べると高い。これは、採泥位置がつねに水面下にあるため、含有物質でも、リンが同量程度である以外は、全鉄で20%、全窒素とマンガンが70%とそれぞれ多く含まれている。実験の運転条件について述べると、流量はボール弁付き微量定量ポンプの使用により 5.3×10^{-3} m³/日前後で安定させることができた。(変動の主な原因は流量測定上の問題である) しかしながら、N₂ ガスの調整弁の不良で13日目から N₂ ガスの流量が大きすぎ、DO が 0 mg/l の嫌気性期間は3日間と短かく充分なデータは得られていない。こうした運転条件のもとでの流出水の水質変動を図-25に示した。

表一 17. 荒川底泥の物理化学的組成

分析項目	分析値
水分, %	63.4
乾泥率, %	36.6
I. L., %	6.5
T-N, mg/g	4.75
T-P, mg/g	2.05
T-Fe, mg/g	45.0
T-Mn, mg/g	0.628

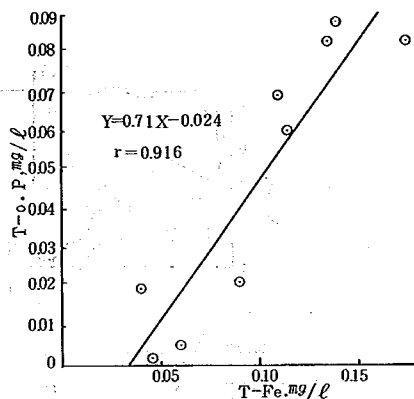


図-24. 流出水中のリンと鉄の関係

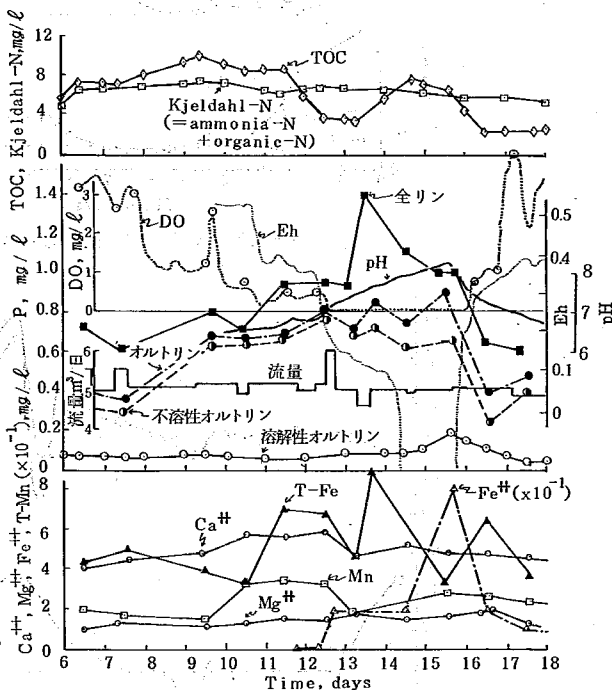


図-25. 荒川底泥からの溶出

図-25によれば、DO, Ehの水質環境の変化に影響を受けないと思われるものに、ケルダール性窒素、Ca²⁺, Mg²⁺ などがある。その他の物質は水質環境に多少は影響され、特に Eh の低下が溶解性オルトリンと Fe²⁺ の増加をまねている。流出水の特長は非常に浮遊物が多く、全硬度 (Ca²⁺ + Mg²⁺) が全期間をとおして 4.64 mg/l から 6.46 mg/l までの範囲にあった。同程度の鉄分も含まれているこれら流出水に溶出するオルトリンは、溶解性の状態では存在しにくく、ほとんどがイオン結合、浮遊物質への吸着結

合等により不溶性オルトリンとして存在している。DOが $1\text{mg}/\ell$ 前後での不溶性オルトリンの全オルトリンに占める割合は80%以上にもなっている。Ehが十分に低下した嫌気性条件では溶解性オルトリンの量が増加するが、それでも不溶性オルトリンは75%近くを占めている。

リンと鉄の溶出速度を調べたものが図-26である。同図によれば溶解性オルトリンと Fe^{2+} 、全リンと全鉄の溶出パターンが互に似た傾向を示している。全オルトリンの溶出傾向は溶解性オルトリンと似ているが変動は極めて大きい。荒川底泥の場合、底泥中での嫌気性分解によって生じたガスの上昇が、比重の小さな泥の粒子を巻き上げるために流出水中の浮遊物濃度が高く、溶出したオルトリンが完全な嫌気性条件でないような(DOが $1\text{mg}/\ell$ 前後あるような擬似嫌気性条件)状態では鉄などの金属と結合するか、あるいは浮遊物に吸着するなど不溶性のオルトリンとして存在する。このような不溶性オル

リンが主体の水質では、溶解性オル

ルトリンと異なり沈殿の影響が大

きく、本実験での変動の原因とも

一致するものである。

これらのことから溶出した溶解性オルトリンがそのままの形態に保たれるような充分な嫌気性期間でのD-o.Pと Fe^{2+} の関係を示したのが図-27である。図(a)の方は流出水中のリンと鉄の濃度比であり、(b)は溶出速度の比である。荒川底泥からの最大溶出速度は、全リンで $0.61\text{g}/\text{m}^2/\text{日}$ 、全オルトリンで $0.2\text{g}/\text{m}^2/\text{日}$ 、全鉄で $5.5\text{g}/\text{m}^2/\text{日}$ 、第一鉄イオン(Fe^{2+})で $0.25\text{g}/\text{m}^2/\text{日}$ になった。最大溶出速度のうち、全リンと全鉄の比、 $\text{P}/\text{Fe} = 0.11$ は、底泥組成での比、 $\text{P}/\text{Fe} = 0.05$ より大きく、リンと結合している鉄が、他の形態の鉄よりも溶出しやすいことによる可能性がある。

5.5 手賀沼(上流部)底泥からのN, Pの溶出

手賀沼上流部というのは採泥地

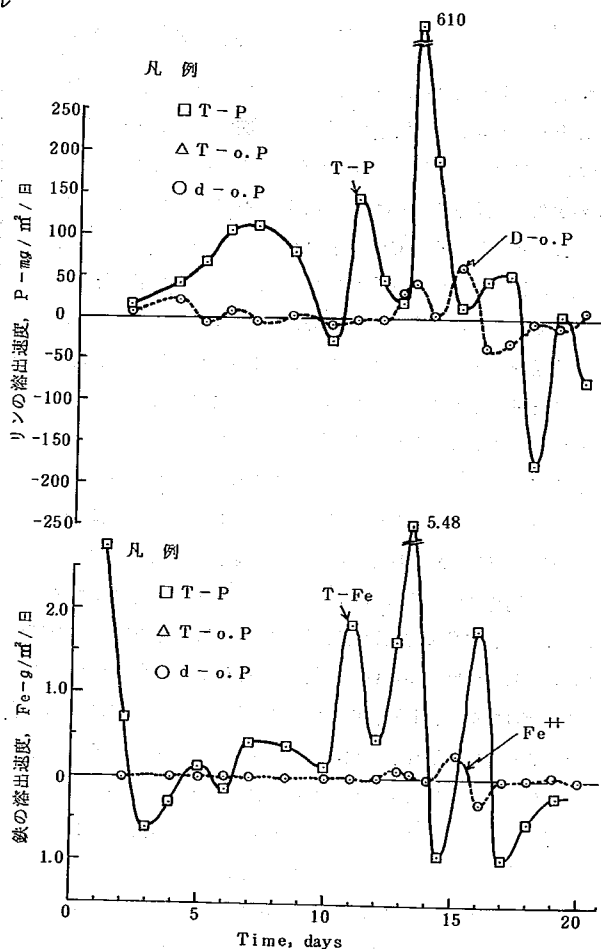


図-26 荒川底泥から溶出するリンと鉄の溶出速度

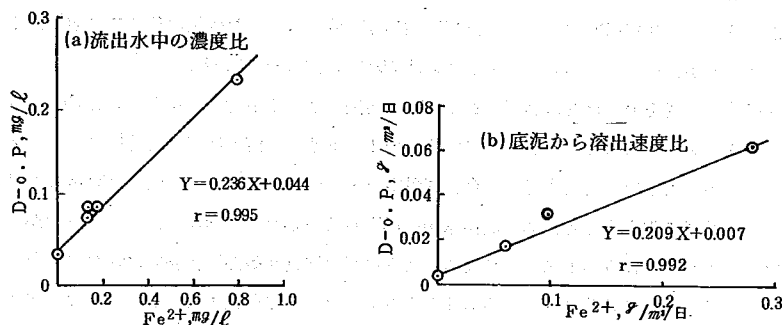


図-27 溶出するリンと鉄の関係

点Na 1よりも上流側で、Na 1と大堀川河口との中間地点を言う。この上流部とNa 1での位置から採取した底泥の組成を表-18に示す。底泥組成からも明らかなように、上流部底泥は極めて含水率が高く、浮泥あるいはヘドロと呼ばれているもので、底泥中のN, PはじめFe, Caは高い値を示している。地点Na 1での底泥は砂分が非常に多く含まれ、見掛け上の含水率が低くなっている。分析項目の中では、Mnのみが増加している。上流部の底泥を実験に使用したのは、表-21のようにN, Pが大きな値をとる。極めて汚染した底泥の例としてである。

表-18 手賀沼底泥(上流部, Na 1)の物理化学的組成

分析項目	上流部	Na 1
水分, %	82.4	57.5
乾泥率, %	17.6	42.5
I, L, %		
T-N, mg/g	8.61	229
T-P, mg/g	9.77	3.25
T-Fe, mg/g	17.4	12.6
T-Mn, mg/g	0.188	0.312
Ca, mg/g	6.18	3.54

連続装置による流出水の装置内の水質変化は図-28のようになる。流量は全期間を通じてほぼ一定し、 $7.55 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{日}$ である。水中でのDO濃度が $4 \text{ mg}/\ell$ 程度まで存在する初期の好気性期間においては、全オルトリンが急激に減少するが、 Ca^{2+} についてはかなりの増加を示している。この期間ではリン、 Fe^{2+} 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の増加は起きておらず、リンについては、全リンのほとんどが全オルトリンの形態であり、同時に溶解性の形となっている。10日目から N_2 ガスの曝気を始め15日目にはDOがほぼ mg/ℓ まで減少し、標準酸化還元電位Ehは0.4 voltから0.3 voltまで低下している。Ehについてはそれ以後も低下しつづけ、25日目には最低の0.05 voltまで達した。このような嫌気性条件においては、リンの増加だけでなく、 Fe^{2+} 、アンモニア性窒素($\text{NH}_4\text{-N}$)が増加する。しかし、ケルダール性窒素をみると、これらの水質環境変化に関係なく増加しているようである。又、Ehの低下にともないpH値は高くなり、このためであろうか Ca^{2+} 濃度は減少している。

底泥からの窒素、リンの溶出速度を計算した結果が図-29である。リンの溶出速度を全オルトリンで見ると、第一鉄イオンの挙動と極めて良く一致している。全オルトリンと第一鉄イオンの最大溶出速度は共に $0.37 \text{ g}/\text{m}^2/\text{日}$ である。溶出するリンと鉄の関係とEhの効果をもさらに詳しくみたものが図-30である。図(a)は流出水中のリンと鉄の濃度変化をプロットしたもので、リンと鉄の増加率と減少率はおおよそ泥中でのリンと鉄の比0.561に従っていることがわかる。さらにEhの効果をもるために横軸にEh,

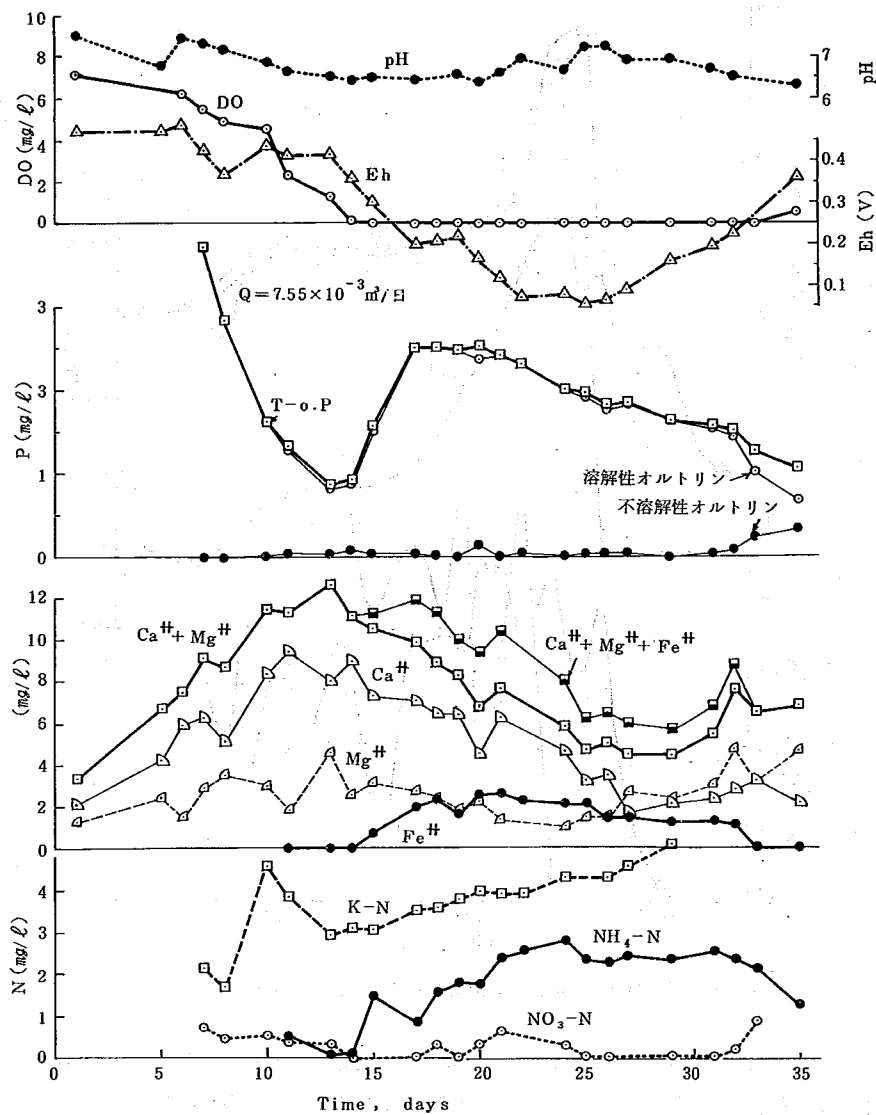


図-28. 手賀沼底泥（上流部）上の水質変動

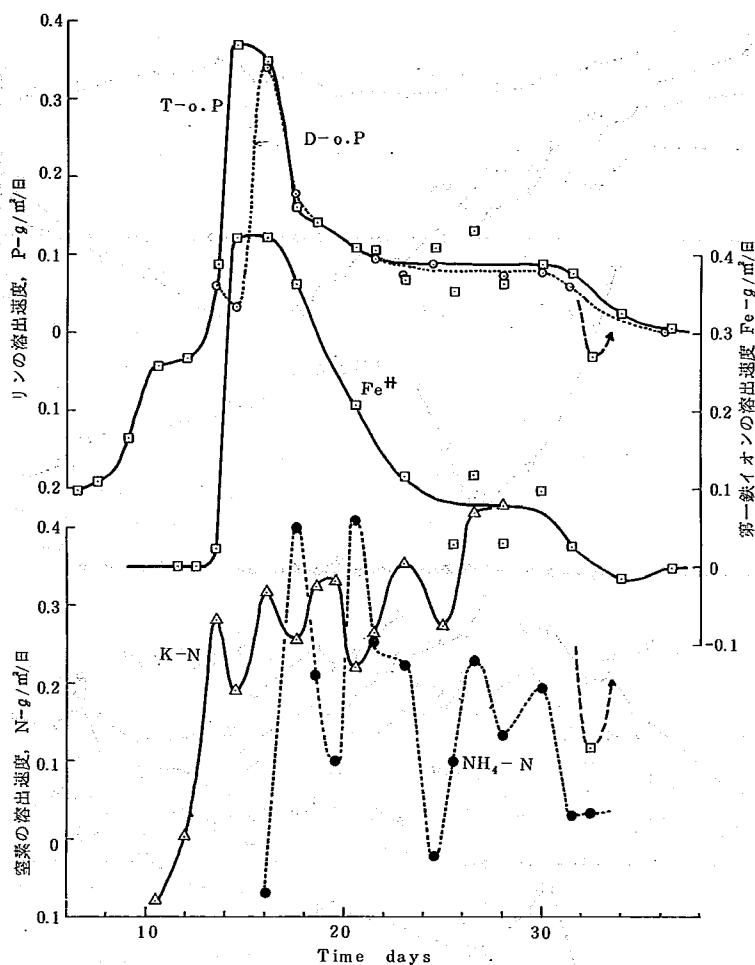


図-29 手賀沼底泥（上流部）から溶出するリン，鉄，アンモニアの溶出速度

縦軸にリンと Fe^{2+} の濃度をプロットすると、図(b)のように互に相似形となり、経時的には右回りの挙動となる。右回りになるということは、Ehが十分に低下しても、リンと鉄の溶出量には限度があることを示している。図(c)はEhに対するリンの溶出速度の変化を示したものである。嫌気性初期に最大の $0.37\text{ g/m}^2/\text{日}$ を記録した以降は減少し、おおよそ $0.1\text{ g/m}^2/\text{日}$ でおちついている。

底泥からの窒素の溶出速度は平均 $0.32\text{ g/m}^2/\text{日}$ であり、かなりの変動があるものの時間と共に漸次増加している。アンモニア性窒素は嫌気性条件で増加し、約 $0.2\text{ g/m}^2/\text{日}$ であった。

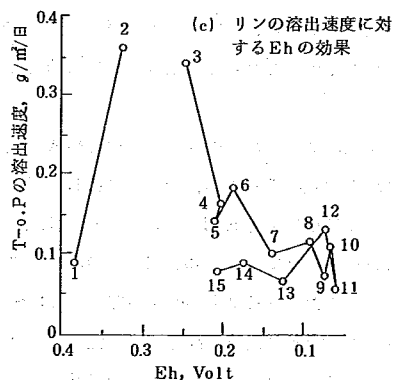
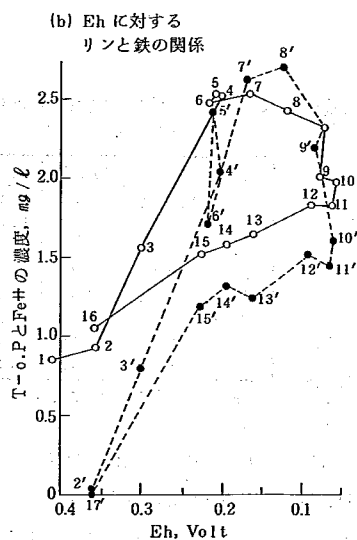
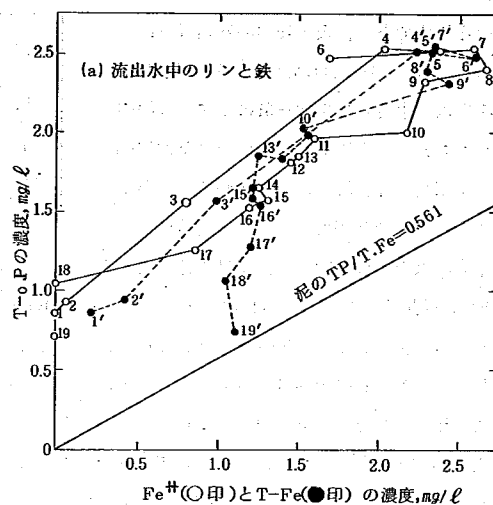


図-30. リンと鉄の相関と還元電位 (Eh) の効果

5.6 手賀沼 (No 8) 底泥からの N, P の溶出

手賀沼底泥の地点 No 8 はすでに 4-4 の項で述べてきたように、かなり藻類の影響を受けている場所であり、表-19中の窒素成分は 6.46 mg/g と高い値を示した。全期間をとおしてほぼ一定な流量 $4.21 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{日}$ のもとでの流出水の水質変動を図-31に示す。底泥中の N, P 含有量が少ないこともあり、上流部底泥での流量条件 ($7.55 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{日}$) の 56% にしか相当しない流量にもかかわらず流出水濃度はオリトリンで $\frac{1}{10}$ 程度、K-N で $\frac{1}{10}$ 程度であった。同時に、全鉄の濃度も $\frac{1}{10}$ 程度であり、流出水中の金属物質の濃度は極めて低いことから、 N_2 ガス曝気による DO 減少は可能となっても、Eh の効果的な低下は得られなかった。すなわち DO が 0 mg/l の状態でも Eh は $0.7 \sim 0.35 \text{ volt}$ と従来の溶出実験における Eh の値よりかなり高い結果となっている。(図-31)

このような水質環境のもとでの N, P の変動は小さく、全リンの 90% 以上を占めるオルトリンもほとんどが溶解性であった。図-32はリンと鉄の溶出速度の変化を示したもので、全オルトリンでの最大溶出速度は約 $28 \text{ P-mg/m}^2/\text{日}$ 、全鉄で $12 \text{ Fe-mg/m}^2/\text{日}$ である。嫌気性条件から好気性条件に変わった時のリンの減少がゆるやかであるのは、すべてのリンがリン酸鉄として反応し、沈殿するものとは考えられないとしても、鉄の量がリンの量よりも少ないことが大きく影響していると考えられる。

5.7 千鳥ヶ淵底泥からの N, P の溶出

千鳥ヶ淵は皇居の北西に位置する外濠の一つで、近年富栄養化がいちじるしく進んでいるところである。濠の表面積は $7.8 \times 10^2 \text{ km}^2$ 、平均水深 1.03 m と浅い。この外濠には以前二つの雨水吐きがあり現在の富栄養化をもたらした栄養塩類を供給したものと考えられる。

千鳥ヶ淵の 2 ケ所から採取した底泥の組成を表-20に示す。実験には Na 1 の底泥を使用し、流量条件は 11 日目までを $7.38 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{日}$ 、13 日目以降を $5.21 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{日}$ として設定した。 N_2 ガスは 11 日目から曝気させ、15 日目には DO を 0 mg/l まで減少させることができた。

pH は全期間を通じて約 $6.5 \sim 7.0$ までの範囲で変化し、嫌気性条件では 7.0 付近まで上昇した。Eh は比較的高く、好気性条件で $0.4 \sim 0.5 \text{ volt}$ 、嫌気性条件で 0.2 volt 以下まで低下した。このような運転条件での流出水の水質変化を図-33に示した。この結果は従来の連続式装置による溶出パターンとはほぼ同じである。実験初期の好気性条件においては、全リンに占めるオルトリンの割合は他の実験ケースよりも少なく 50% 前後である。又、26 日目以後の全リンの値が図-33にプロットされていない。これは嫌気性条件にするために水の表面に薄く流動パラフィンを流し込んだため、流動パラフィンの一部が水中に懸濁してリンを吸着し、分析上、全オルトリンより全リンの方が小さな値として測定されたためである。

表-19. 手賀沼底泥 (No 8) の物理化学的組成

分 析 項 目	分 析 値
水 分, %	80.8
乾 泥 率, %	19.2
I. L., %	18.9
T-N, mg/g	6.46
T-P, mg/g	0.987
T-Fe, mg/g	57.0
T-Mn, mg/g	1.3

表-20. 千鳥ヶ淵底泥の物理化学的組成

分 析 項 目	Na 1 ※	Na 2
水 分, %	75.7	85.1
乾 泥 率, %	24.3	14.9
I. L., %		
T-N, mg/g	5.08	7.44
T-P, mg/g	2.88	3.45
T-Fe, mg/g	23.5	17.0
T-Mn, mg/g	0.418	0.478
Ca, mg/g	7.41	8.40

※ 溶出実験に使用したもの

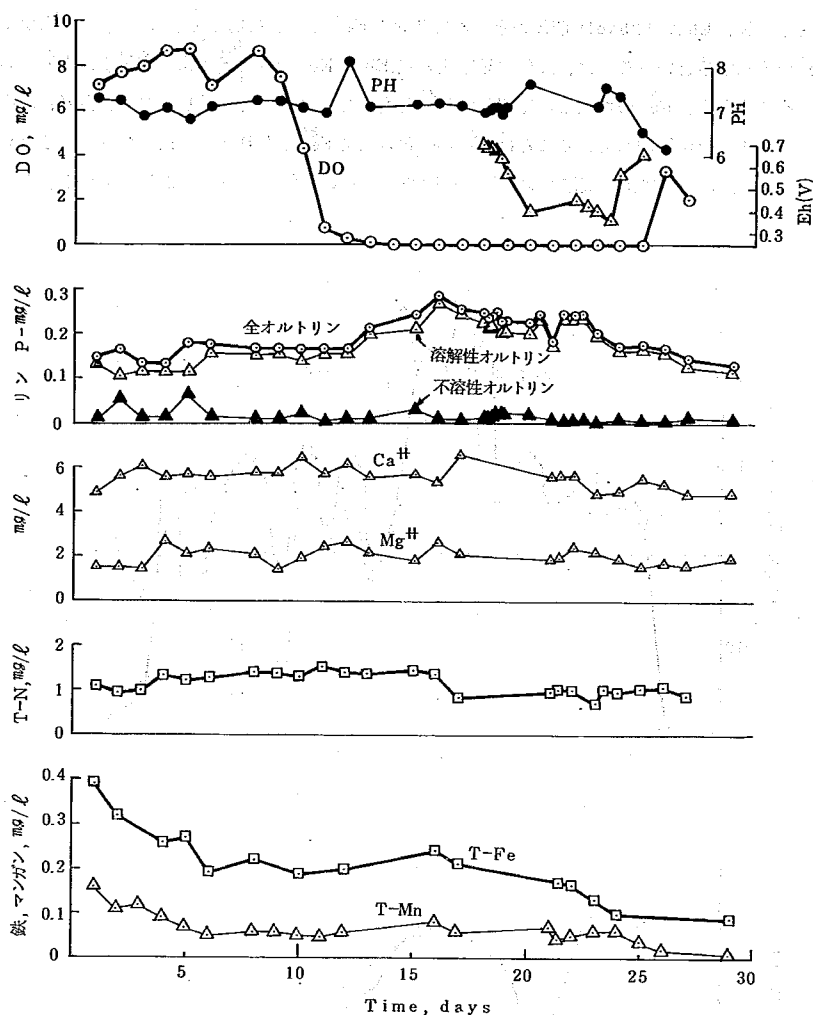


図-31. 手賀沼底泥 (No.8) 上の水質変動

図-34はリン、鉄およびアンモニア性窒素についての溶出速度を表わしたもので、リンは全オルトリンの形で最大 $22 \text{ mg/m}^2/\text{日}$ 、第一鉄イオンの最大溶出速度は約 $150 \text{ mg/m}^2/\text{日}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ では $160 \text{ mg/m}^2/\text{日}$ である。

次に、溶出するリンに対する鉄およびEhの関係を調べてみる。図-35の(a)はリンと鉄、(b) リンとアルカリ土類金属 (Ca^{2+} , Mg^{2+}) の濃度をプロットしたものである。図(a)によれば、リンと Fe^{2+} の関係ではその濃度変化の比が泥中の $\text{P/Fe} = 0.125$ に従う場合と、 Fe^{2+} の増加は余り認めにくいしがリンが急激に増加する場合との二通りがある。図(b)から、リンの溶出にアルカリ土類金属はほとんど関与していないと言える。図-36は、リンの溶出に及ぼす Ehの影響をみたもので、(a)図から、リンと鉄は同じよう

な挙動をし、又、Ehが0.25 volt前後のところでリンと Fe^{2+} は急激な増加を示している。Ehが変わらずに Fe^{2+} が増加することは、酸化還元電位の式 $Eh = Eo - \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ より $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ の比が一定ということから、 Fe^{2+} の増加量に比例して Fe^{3+} も増加していることを示しており、実際、流出水中の不溶性オルトリンが増加していることは Fe^{2+} が酸化されて Fe^{3+} となりリン酸鉄となっているためであろう。b)図からもEhの値により直接リンの溶出速度を求めることはむずかしいことが理解できる。

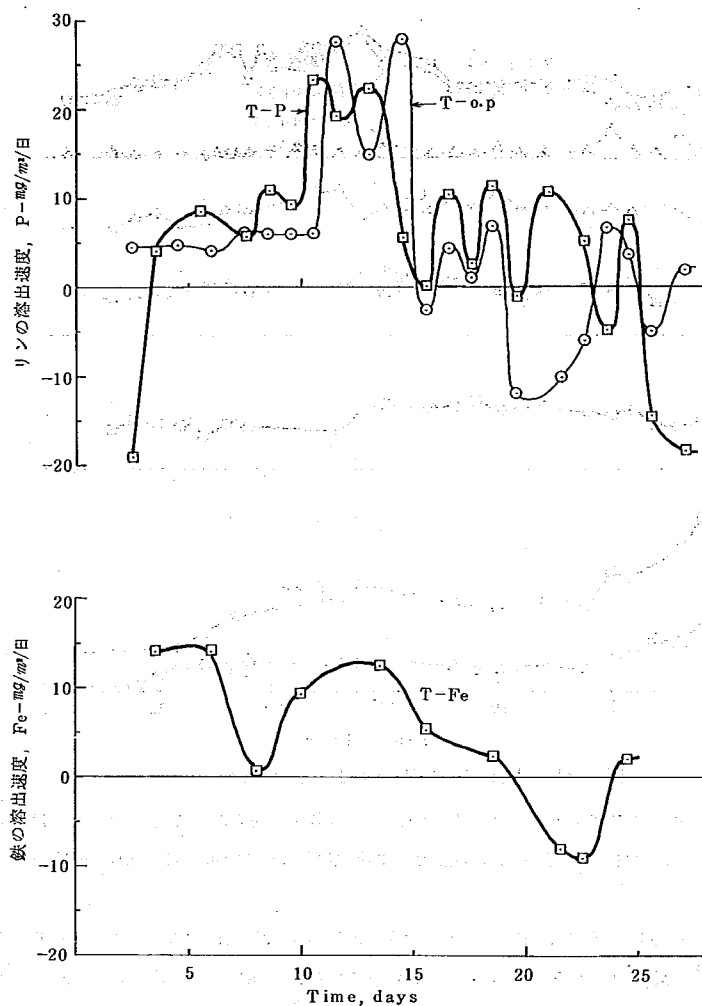


図-32 手賀沼底泥 (Na 8) から溶出するリンと鉄の溶出速度

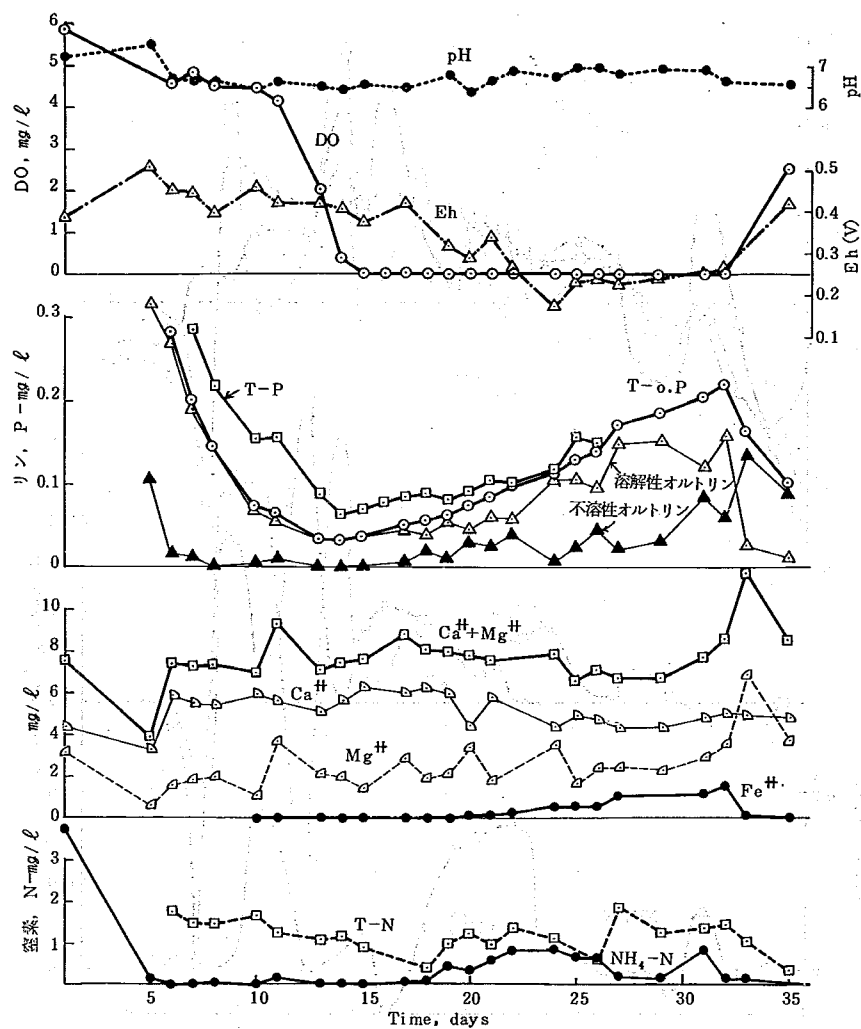


図 - 33. 千鳥ヶ淵底泥上の水質変動

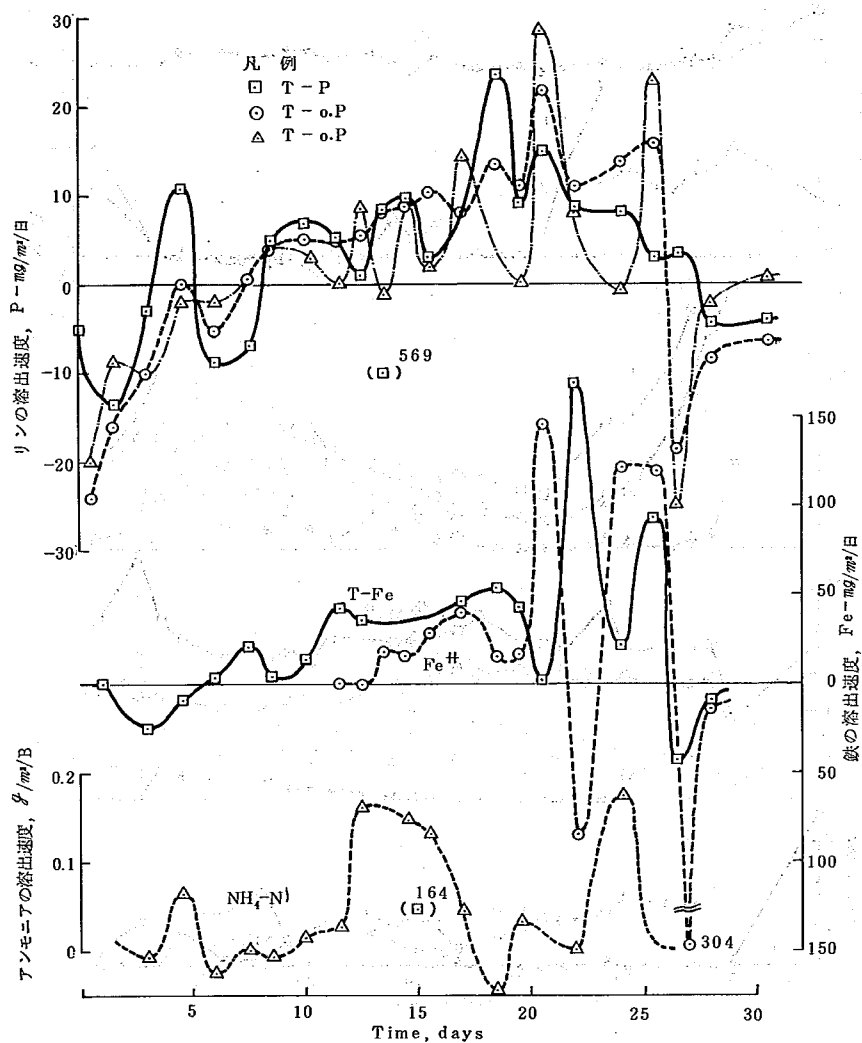


図-34. 千鳥ヶ淵底泥から溶出するリン, 鉄, アンモニアの溶出速度

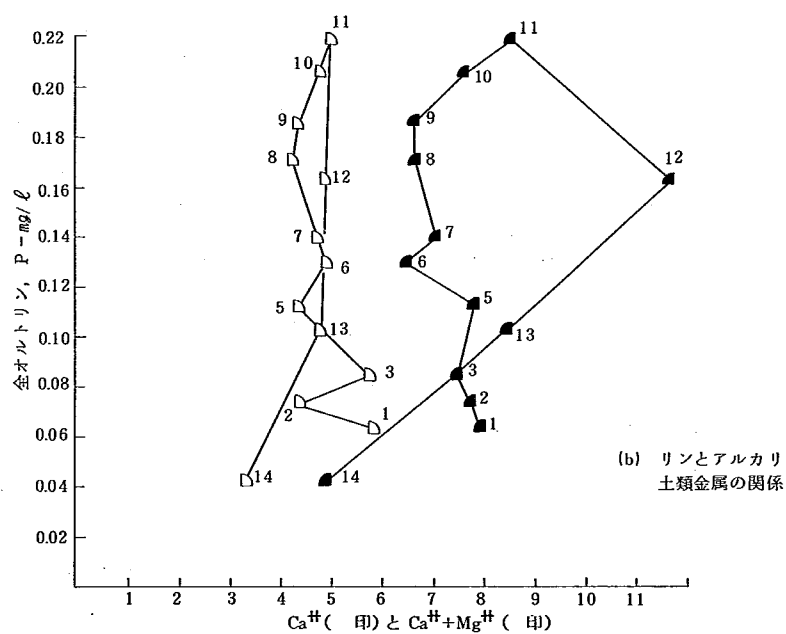
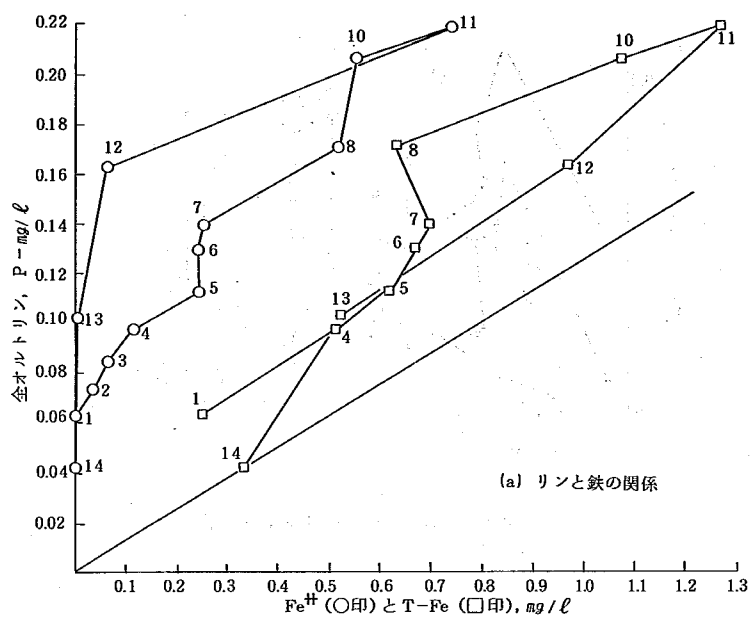


図-35. 流出水中のリンと鉄およびアルカリ土類金属との関係

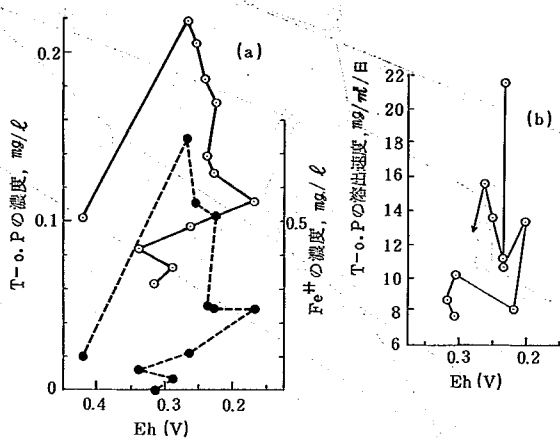


図-36. リンの溶出におよぼす Eh の影響

6. 溶出実験結果の考察とまとめ

6.1 リンの溶出

i) 底泥からのリンの溶出に関する文献についての多くは定性的なもので、定量的評価、検討を行なったものは少ない。定性的考察を行なったものの多くは湖沼の水質測定から、リンの溶出は溶存酸素が極めて少なく、標準酸化還元電位 (Eh) は約 200 mV 以下に低下している時に起きる事を明らかにしている。Mortimer³⁾ は好気性条件 ($DO > 8 \text{ mg/l}$)、嫌気性条件 ($DO < 1 \text{ mg/l}$) での溶出挙動を調べており、水中が嫌気性条件になるとリン酸の増加をはじめ、鉄、マンガ、ケイ酸、アンモニアなどが溶出することを明らかにした (図-37) 同時に、嫌気性条件に進むと、pH の増加 (アルカリ側に進む) が起きることも観察された。このようなリンの溶出は、下水処理場における活性汚泥の挙動からも観察されている。Shapiro⁶⁾ は、Baltimore 市下水処理場でのリンの収支を研究した結果、最終沈殿池では場所によってリン濃度は大きく異なり、底泥に接している場所の水はリン濃度が高く、かつ DO と酸化還元電位が低くなっていることを見出した (図-38)。

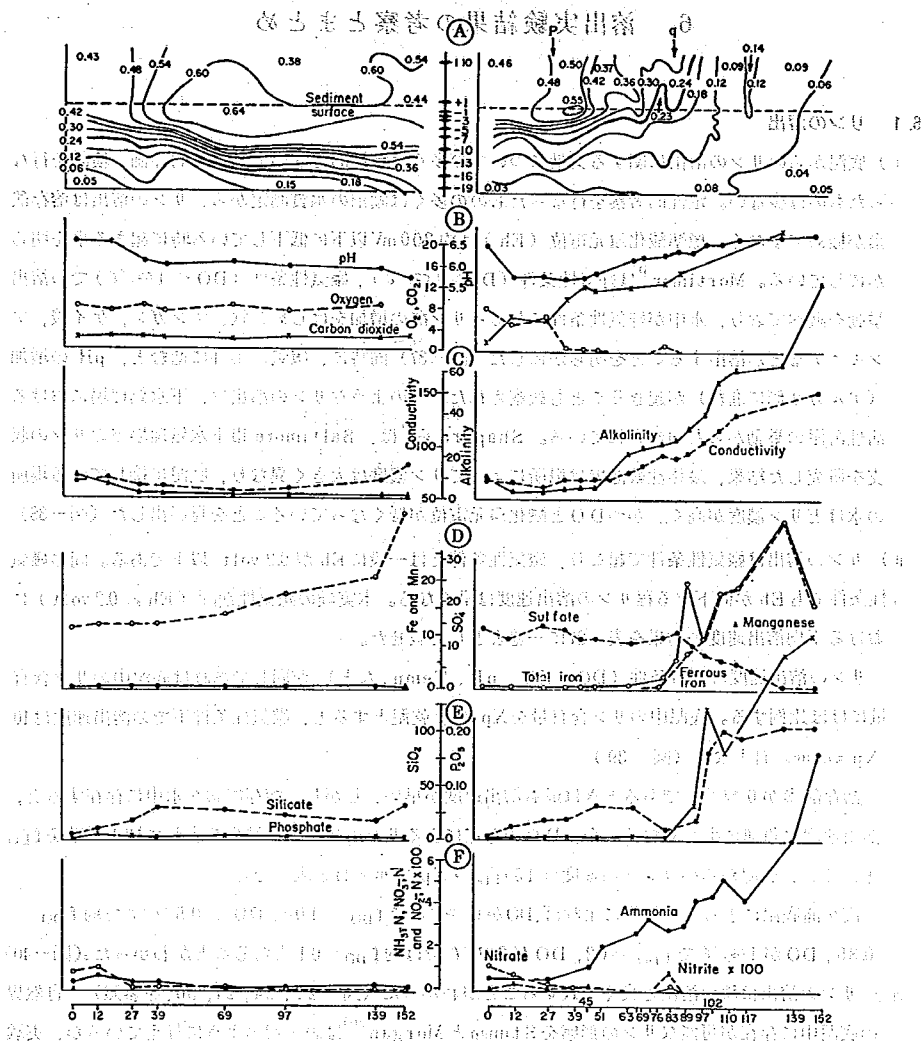
ii) リンの溶出は嫌気性条件で起こり、嫌気性条件とは一般に Eh が 0.2 volt 以下である。同じ嫌気性条件でも Eh が低下する程リンの溶出速度は早くなる。本実験の嫌気性期間 ($Eh \leq 0.2 \text{ volt}$) における平均溶出速度の結果を表-21に一覧表として載せた。

リンの溶出速度は水質条件 (DO, Eh, pH, Temp. など) が同じであれば底泥中のリン含有量にはほぼ比例する。底泥中のリン含有量を $X_p \text{ mg/g 乾泥}$ とすると、嫌気性条件下での溶出速度は $10 X_p \text{ mg/m}^2/\text{日}$ となる (図-39)。

溶存酸素が 0 mg/l であるときは最も溶出速度が早い。しかし、溶存酸素が水中に存在すると、溶出速度は急速に小さくなる。今、DO の存在によるリンの溶出速度減少を表す補正係数を f_{DO} と置くと、底泥からのリン溶出速度は $10 \cdot f_{DO} \cdot X_p \text{ mg/m}^2/\text{日}$ と表わせる。

霞ヶ浦底泥による実験結果によれば、DO が 0 mg/l で $f_{DO} = 1.00$ 、DO が 0.5 mg/l で約 $f_{DO} = 0.35$ 、DO が 1 mg/l で $f_{DO} = 0.2$ 、DO が 2 mg/l では約 $f_{DO} = 0.1$ となることがわかった。(図-40)

iii) リンの溶出は鉄の溶出と良く一致することがわかった (図-21, 24, 27, 30, を参照)。自然界の底泥中に存在が可能なリンの形態を Stumm と Morgan²⁶⁾ は表-22のように与えているが、実験結果から、リンは鉄と関係した化合物、混合物、吸着物あるいは錯体の形態をしたものが多いと思われる。



左側は好気性、右側は嫌気性の条件にしたそれぞれの実験槽内の152日間測定結果である。測定は次のようなものである。：①=還元電位 (E_h で、 $pH=7$ に換算した時の E_h)、②= pH と水中の O_2 及び CO_2 濃度、③=アルカリ度 (as $CaCO_3$)と電気伝導度 ($K_{18} \cdot 10^{-6}$)、④=鉄(全鉄と第一鉄イオン、as Fe)と硫酸 (SO_4)、⑤=リン酸 (P_2O_5)とケイ酸 (SiO_2)、⑥=硝酸、亜硝酸 ($\times 100$)アンモニア。濃度はすべて mg/l 。

図-37. 堆積物-水システムの違いによる比較

表-21. 底泥の種類と窒素, リン, 鉄の溶出速度結果一覧表

研究者	試料名	泥の濃度, mg/g 乾泥				リンとFeの溶出速度, g/m ² /日					窒素の溶出速度, mg/m ² /日	
		T-P	T-N	T-Fe	乾泥率	D-ortP	T-ortP	T-P	Fe ⁺⁺	T-Fe	NH ₄ -N	Kjeldahl-N
本研究	手賀沼 (上流)	9.77	8.61	17.4	17.6%	max.0.340 av. 0.076	max. 0.357 av. 0.109	max. 0.380 av. 0.097	max. 0.373 av. 0.103	max. 0.380 av. 0.114	av. 0.180 (16)	av. 0.292 (12)
本研究	鳥屋野潟	7.24	5.45	91.9	23.0%	max.0.150 av. 0.061	max. 0.123 0.061 av. 0.074	max. 0.123 av. 0.051	max. 0.540 av. 0.285	max. 0.330 av. 0.237	av. 0.092 (3)	av. 0.037 (2)
本研究	千鳥ヶ淵	2.88	5.08	23.5	24.3%	max.0.028 av. 0.005	max. 0.022 av. 0.010	max. 0.024 av. 0.008	max. 0.144 av. 0.052	max. av. 0.052	av. 0.054 (9)	0.055 (8) 0.090 (11)
本研究	荒川	2.05	4.75	45.0	36.6%	max.0.062 av. 0.031	max. 0.201 0.035 av. 0.057	max. 0.610 av. 0.084	max. 0.276 av. 0.107	max. 5.48 av. 0.836		av. 0.104 (4.2)
本研究	鶴見川	2.08	2.79	36.9	43.3%	max.0.050 av. 0.013	max. 0.064 av. 0.020	max. 0.294 av. 0.018		max. 0.050 av. 0.020		
本研究	手賀沼 (土流)	0.987	6.46	57.0	19.2%	max.0.035 av. 0.015	max. 0.028 av. 0.011	max. 0.023 av. 0.011		max. 0.013 av. 0.007		av. 0.072 (4)
本研究	霞ヶ浦 (西浦)		4.48		27.9%		泥のP=0.82 mg/gの場合 0.009					av. 0.031
Fillosら ²⁾	Muddy 川	1.3			42.5%		max. 0.096 av. 0.048					
Fillosら ²⁾	Warner 湖	1.1			22.6%		max. 0.026 av. 0.017					
Pomeroy ¹⁾	Dobay Sound	?			?		0.031×10 ³					

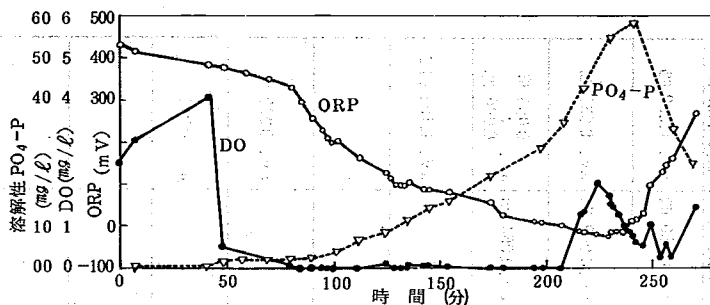


図-38. DOおよびORPと放出 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度との関係

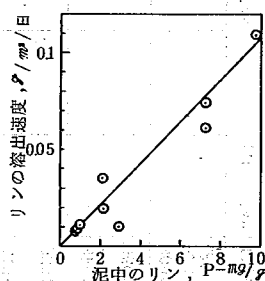


図-39. 嫌気性条件での底泥から
溶出するリンの溶出速度

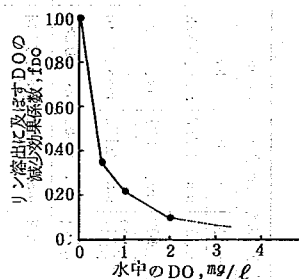


図-40. リンの溶出速度に及ぼす
DOの効果

表-22. 天然水システム中に存在する可能性のある固相
のリンの形態

形 態	代表的な化合物または物質
土壌および岩石鉱物相	
ヒドロキシルアパタイト (hydroxylapatite)	$\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$
ブルサイト (brucite)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
炭酸フルオロアパタイト (carbonate fluoroapatite)	$(\text{Ca}, \text{H}_2\text{O})_{10}(\text{F}, \text{OH})_2(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6$
パリスサイト, ストレンジャイト (variscite, strengite)	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
ウェブライト (wavelite)	$\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_2$
混合物, 固溶体, 吸着物質, その他	
粘土-リン酸塩 (例: カオリナイト)	$[\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4 \cdot (\text{PO}_4)]$
金属水酸化物-リン酸	$[\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{PO}_4)_{1-x/3}],$ $[\text{Al}(\text{OH})_x(\text{PO}_4)_{1-x/3}]$
粘土-有機リン酸塩	$[\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4 \cdot \text{ROP}]$ 粘土- 農業, その他
金属水酸化物-リン酸イノシトール	$[\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{ヘキサリン酸イノシトール}]$
懸濁または不溶性有機リン	
細菌細胞物質	ヘキサリン酸イノシトールまたは フィチン, リン脂質, リンタンパク, 核酸, リン酸ポリサッカライド
プランクトン物質	
植物遺体	
タンパク質	

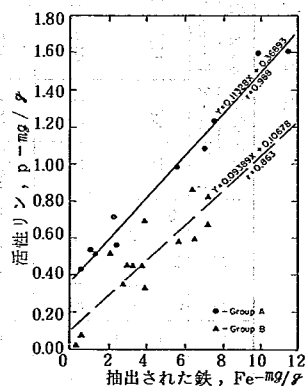


図-41. 修酸抽出によるリンと鉄の相関

すでに Shulka, et al. (1971) と Williams, et al. (1971) は Wisconsin Lake の底泥 14 試料の分析から、無機性リン酸と修酸抽出鉄との間には強い相関性のあることを見出している。図-41 は Upchurch ら¹¹⁾ が Pamlico 河口の底泥について同様の分析を行なったものの一例であり、グループ A は上流部 ($C\ell < 1\%$) の底泥で、グループ B は下流部 ($C\ell > 1\%$) の底泥によるものである。グループ A で高い相関が得られるのは Williams ら²⁷⁾ によれば、リンが (Fe-無機リン) 錯体として維持されているためで、グループ B での相関低下は、塩分濃度の増加により、(Fe-無機リン) 錯体を破壊してしまうためとしている。

iv) リンの溶出速度は $10 \cdot f_{DO} \cdot X_p$, $P = mg/m^2/日$ よりおよそその値を推定することはできるが、さらに精度のよい推定を行なうためには、底泥中のリン形態が溶出しやすいものであるかどうかを考慮に入れる必要がある。リンの存在形態による溶出の難容性をみるために、底泥中のリン含有量がほぼ等しい荒川底泥と鶴見川底泥を比較してみる。図-42 は一定量の湿泥を蒸留水に懸濁させ、溶解性リン (0.45 μ メンブレンフィルターを通過したもの) と不溶性リン、およびオルトリン、加水分解可能リン、その他に区分けした結果である。

溶解性リンでは荒川が 34.4 % であるのに対し、鶴見川では 9.6 % と少なく、溶出の最もしやすいオルトリンでは前者が 69.2 %, 後者が 46.7 % となっている。このように鶴見川底泥中のリン形態は荒川底泥よりも溶出しやすい形態のリン成分は少ない。都市排水中に含まれる合成洗剤には縮合無機リン酸 (ピロリン酸およびトリポリリン酸塩ビルダー) が多く含まれ、鶴見川底泥ではかなり含まれているものと考えられる。溶出速度の結果では、鶴見川は荒川の場合の半分であり、底泥中のリンの形態が影響していると考えられる。

v) 溶出に直接関与するのは底泥中の間隙水に含まれる溶解性物質と考えられるが、間隙水中の存在量のみでは溶出量をまかなうことはできない。多量の溶出量をまかなうためには溶出して間隙水中の濃度が低くなっても、泥自身が持つ潜在的な能力によって逐次間隙水に溶解性栄養塩類を補給しているからである。溶出速度の大きな手賀沼底泥 (上流部) について次のような補給能力の検討を行なった。湿泥 0~20g を遠心管にとり、遠心分離後の残泥に無酸素蒸留水 25ml を加え、 N_2 ガスをパージしながらガラス棒でよく攪拌する。2 時間後に遠心分離を行ない間隙水を分離採取する。このようにして連続抽出操作を行なうと、 n 回目の抽出液濃度 C_n は次式によって求まる。²⁸⁾

1) 泥から間隙水に補給されない時：

$$C_n = \left(\frac{a}{V+a} \right)^n C_* = d^n \times C_* \quad \dots\dots\dots (1)$$

但し、 C_n : n 回目の抽出液濃度, mg/ℓ

C_* : initial の間隙水濃度, mg/ℓ

a : 遠心残泥中の水分量, $m\ell$

V : 抽出液量, $m\ell$

d : 希 釈 率

2) 泥から間隙水に補給がある時：

$$C_n = \left(\frac{a + \frac{A}{d}}{V + a + \frac{A}{d}} \right)^n C_* = dr^n \times C_* \quad \dots\dots\dots (2)$$

但し、A：泥の固形部乾泥重量

α ：補給の平衡定数

dr：補給を考慮した希釈率

(1)式より $\log C_n = n \log d + \log C_*$

(2)式より $\log C_n = n \log dr + \log C_*$

nとlogCnの関係をプロットすると切片logC*, 勾配logd(log dr)

の直線となり、d, dr, α が求まる。補給濃度 E_* は $C_* = \alpha E_*$ より計算できる。表-23に補給能力の測定結果を示す。結果を図示すると図-43となり、補給がない場合に比べ NH_4-N はかなり泥からの補給があることがわかる。リンの場合は予想に反して右上りの直線となった。このことは、試料底泥が十分に嫌気性とならっておらず、無酸素水の添加、窒素曝気の操作により、十分な嫌気性条件へと進行し、溶出実験と同様、リンの溶出速度が大きくなったものと考えられる。

表-23 補給能力の測定結果

(試料は手賀沼底泥)

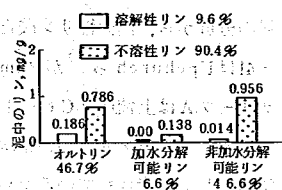
	NH ₄ -N, mg/ℓ		D-o-P 実測値 (V=164ml)	T-P, mg/ℓ	
	実測値 (V=164ml)	補給なし (1)式より		実測値 (V=164ml)	補給なし (1)式より
C*	4.35	4.35	0.122	0.242	0.242
C ₁	3.21	3.12×10^{-1}	0.514	0.450	1.74×10^{-2}
C ₂	2.51	2.24×10^{-2}	0.816	0.904	1.24×10^{-3}
C ₃	2.54	1.60×10^{-3}	0.675	1.898	8.93×10^{-5}
α	0.017	0	—	-0.0242	0
E*	256	—	—	-10.2	—

6.2 窒素の溶出

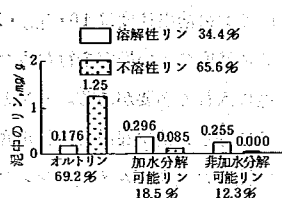
i) 底泥からの窒素の溶出機構は、当然、底泥中での窒素の形態と生物化学的作用によって決められる。Kemp.⁸⁾によれば底泥中の窒素の移動は主として生物学的過程の結果によって決まるとし、底泥表面から3cmまでの深さのところが最も重要であるとしている。窒素の移動については図-44に示した(Campbell, Lees 1967)。底泥中の環境では窒素の移動は連続的で、しかも各々の過程は非常に制約されたものである。

アンモニア化は好気性、嫌気性にかかわらず広い pH と温度範囲のもとで進行し、ほとんどの

(a) 試料は鶴見川底泥 TP=208 mg/g



(b) 試料は荒川底泥 TP=2.06 mg/g



(c) 試料は荒川底泥間隙水, TP=0.072 mg/ℓ

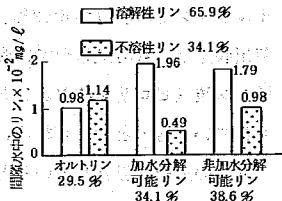


図-42 底泥中でのリンの存在形態

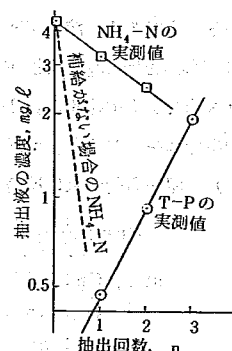
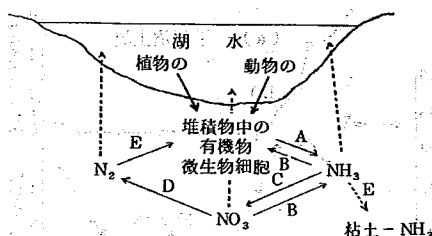


図-43 底泥の抽出操作による間隙水濃度の減少



A : アンモニア化 ammonification

B : 同化 immobilization

C : 硝化 nitrification

D : 脱窒 denitrification

E : 固定 fixation

図-44. 底泥中における窒素の主な移動

従属栄養バクテリアが有機物を分解してアンモニアを生成する。

硝化は二種類の好気性菌, *Nitrosomonas* と *Nitrobacter* しか起さない。これらの菌は pH に敏感で、酸素の存在が絶対に必要である。

脱窒は限られたバクテリアのみが行なう。というのは、この反応が無酸素状態でしか起きないが、硝酸を還元した際に酸素分子を残すことによる。

オンタリオ湖底泥の最近の研究によれば、従属栄養バクテリアの密度は表層で $10^7/g$ から深さ 20cm で $10^4/g$ と減少している (Bell, Dutka, 1972)。

酸化還元電位 (Eh) の測定結果によれば、深さ 3cm のところというのは、Eh がプラス側からマイナスに転換するところであり、3cm 以下では無酸素状態、3cm 以上表層までは酸素が水中から供給される混合層と考えられる。

すなわち、窒素の移動を一般的に記述すれば、まず、有機物が微生物分解を受けて最初にアンモニアが作られ、底泥 3cm 以内では、窒素ガス、硝酸、亜硝酸およびアンモニアが湖水へ溶出する。3cm 以下では嫌気性層であり、アンモニアは間隙水に溶解し (置換可能態アンモニアの増加)、一部は間隙水と共に上昇し、一部は粘土鉱物に固定される。

Stevenson らは多くの土壌調査の結果により、アンモニア固定はモンモリロナイトとカオリナイトよりもイライトの方が優れていることを明らかにしている。

ii) 底泥中の有機性窒素含有量は、全窒素の 90% 以上を占めている。Keeney⁷⁾ によれば、ウィスコンシン湖の多くの湖底泥が 98% 以上であることを報告している。底泥中での有機性窒素の各形態分布は湖による差はない。これは、藻類、プランクトン、水棲植物、微生物、底生動物などにより底泥に加えられる非生体的有機粒状物 (debris, 生物体の死骸、破片、糞、分解産物) の組成が類似しているためで、ヘキサミン、アミノ酸がかなり検出される。

iii) 底泥から溶出するアンモニアは水中で底泥中と同じように生物的化学的作用を受ける。すなわち溶出したアンモニアは水中の溶存酸素が高い時には硝酸に転換するし、底泥表面上の水の溶存酸素が極めて少ない時 ($DO \approx 1 mg/l$) には脱窒作用により窒素ガスが生成される。

図-45 は底泥から溶出した窒素の溶出量を経時的に示したもので、(a) は本研究にもちいた手賀沼底泥 (上流部) の例であり、(b) と (c) は Graetz⁵⁾ が行なったバッチ式テストの結果である。(b) と (c)

は実験装置（高さ60cm、内径25cmのパイレックス製円筒）内の水は出入りがないので窒素形態の転換をみるには都合がよい。すなわち、DOの減少が、Ehの低下をもたらし、アンモニアの増加をもたらす。同時に、アンモニアは硝酸が充分に使い尽されるまではEhが約0.2 voltにとどまっているので、0.2 volt以下に低下しはじめてから増加する。

図(a)はアンモニアを含まない水が連続的に流入している条件での結果であるので、図(b)、(c)のように単純な結果とはならないが、Ehの低下と共にアンモニアは増加している。また、溶存酸素が増加してもアンモニアが減少する際、すべてが硝酸に転換するのではなく、一部は亜硝酸を経て窒素ガスとなる脱窒作用が起きている。

iv) 底泥から溶出する窒素量は、底泥中の窒素サイクルを考えれば水中での溶存酸素の有無、Ehの値にそれ程影響されない。図-46に底泥に含まれる全窒素量と溶出速度の関係を示した。同図には

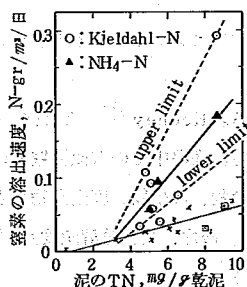


図-46. 底泥中の全窒素含有量と窒素溶出速度との関係
但し、×印は霞ヶ浦底泥、□¹はLake Wingra、□²はLake Mendotaのそれぞれの底泥を用いたバッチ式テストの結果である。

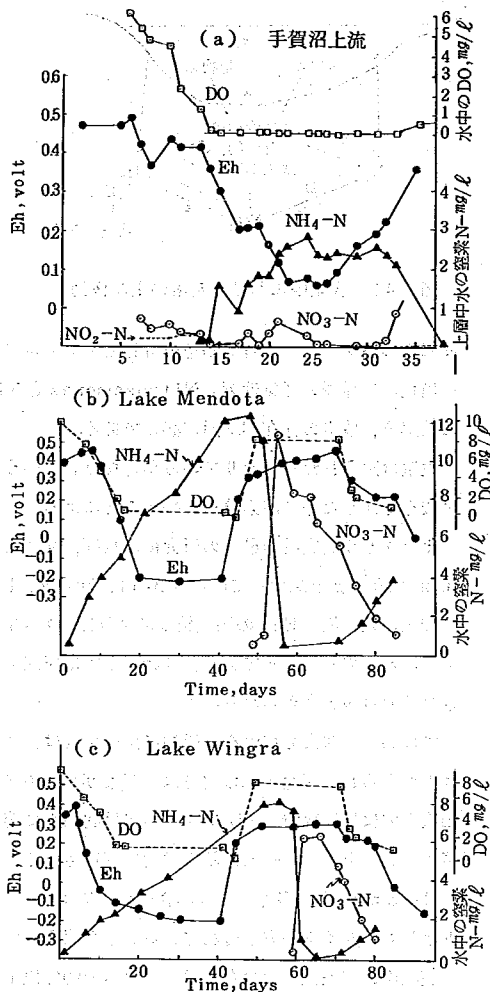


図-45. 水中への窒素の溶出、水質環境に与える底泥効果

Graetzらの結果(図-45の(b)と(c))も含めてあり、溶出速度をアンモニア性窒素で計算するとMendota湖(底泥中の有機性窒素9 mg/g)で0.06g/m²/日、Wingra湖(底泥中の有機性窒素8 mg/g)で0.031g/m²/日となり、霞ヶ浦底泥を用いたバッチ式テストの結果で得られた底泥中の窒素含有量との関係、 $Y = 6.64X - 5.22$

($r=0.817$)に良く一致した。

しかし、水の交換がある本研究の連続式装置による溶出速度の結果は、バッチ式による結果の約3倍も大きくなっている。窒素の溶出におよぼす流速の影響は霞ヶ浦底泥を使用した実験(図-16参照)からそれ程大きくするとは考えられない。

このため、底泥上の水をアンモニアの含まない水で入れかえるために、連続式装置ではアンモニアが溶出しやすくなるためのものであると考えられる。

こうした結果から、河川のように水の交換がある場合と、湖沼のように水の交換が極めて小さい場合では、底泥中の窒素含有量が同じでもその溶出速度に大きな差が生ずることとなる。

7 結 論

種々の水域から採取した底泥を用いて、底泥から水中へのリン、窒素の溶出を実験的に調べた。その結果、リンと窒素との溶出の機構はかなり異なっていることがわかった。

先づ、リンの溶出については、上の水に溶存酸素が十分に存在するときにはリンの溶出は殆んどない。これは底泥中での嫌気性分解によって溶解性のオルトリン酸塩が生じても、底泥の極く表層の好気性層において不溶性の第2鉄との塩になるためと考えられる。しかし、上の水の溶存酸素が欠乏して嫌気性になると、第2鉄塩が還元されて溶解度の高い第1鉄塩となるのでリンも溶解性となり、溶出速度は非常に大きくなる。溶出速度は、底泥中のリン含有量および水中の溶存酸素の関数として実験的には概略次のように表わされている。

$$P = 10 f_{DO} X_P$$

ここで、 P は20℃におけるリンの溶出速度 ($P - \text{mg}/\text{m}^2/\text{日}$)、 X_P は底泥中のリン含有量 ($P - \text{mg}/\text{g}$) であり、また f_{DO} は溶存酸素の存在によるリンの溶出速度減少を表わす補正係数で、図-40に示すように完全な嫌気性条件の場合を1とした相対値である。

ただし、上式で表わされるリンの溶出速度は必ずしも最大速度ではなく同一の条件が1～2週間継続した場合の平均の溶出速度である。例えば、水が好気性から嫌気性に変った直後の最大の溶出速度は上式の数倍になることがある。また、上式では底泥中でのリンの形態、底泥の粒度組成などを考慮していないが、これらを考慮することができればさらに精度のよい予測が可能となろう。

底泥からの窒素の溶出はリンの溶出とは異なり、底泥中の間隙水中の濃度と上の水の濃度との濃度差に応じて、単純な拡散で溶出するものと思われ、上の水の水質にはそれ程影響されない。ただし、上の水が好気性の場合には主として硝酸性窒素の形が主体で、嫌気性の場合には主としてアンモニア性窒素の形で溶出する。全窒素の溶出速度としてみれば、水が好気性の場合には底泥内で脱窒が起るためか溶出速度が若干小さい傾向はあるが、水が好気性の場合と嫌気性の場合とで実質上の差は殆んどない。上の水の交換がないバッチ式の実験装置で求めた窒素の溶出速度は次式で近似することができる。

$$N = 6.64 X_N - 5.22$$

ここで、 N は20℃における窒素の溶出速度 ($N - \text{mg}/\text{m}^2/\text{日}$)、 X_N は底泥中の全窒素含有量 ($N - \text{mg}/\text{g}$) である。

窒素の溶出は底泥からの単純な拡散で起るため、溶出速度は水中の窒素濃度に影響され、底泥と接する水の交換があるような条件では上式で与えられる速度の約3倍に増大した。

参 考 文 献

- 1) L.R.Pomeroy, E.E.Smith, and C.M.Grant, *Limnology and Oceanography*, Vol.10, 1965.
- 2) J.Fillos, and W.R.Swanson, "The release rate of nutrients from river and lake sediments", *Journal WPCF*, Vol.47, No.5, May 1975.
- 3) C.H.Mortimer, "Chemical exchanges between sediments and water in the Great Lakes - speculations on probable regulatory mechanisms" *Limnology and Oceanography*, March 1971, Vol.16(2)
- 4) J.J.Delfino, and G.F.Lee, "Variation of manganese, dissolved oxygen and related chemical parameters in the Bottom waters of Lake Mendota, Wisconsin" *Water Research*, Vol.5, 1971, pp.1207~1217.
- 5) D.A.Graetz, D.R.Keeney, and R.B.Aspiras "Eh status of lake sediment-water systems" *Limnology and Oceanography*, November 1973, Vol.18(6).
- 6) G.Shapiro et al. "Anoxically induced release of phosphate in wastewater treatment" *Journal WPCF*, Vol.39, No.11, 1967.
- 7) D.R.Keeney et al. "Nitrogen distribution in some Wisconsin lake sediments" *Journal WPCF*, March 1970.
- 8) J.G.Konrad et al. "Nitrogen and carbon distribution in sediment cores of selected Wisconsin lake" *Journal WPCF*, Dec. 1970.
- 9) A.L.W.Kemp and A.Mudrochova "Distribution and forms of nitrogen in a lake Ontario sediment core" *Limnology and Oceanography*, November 1972, Vol. 17.
- 10) 荒井康夫, 永井 彰 "アメリカにおける化学肥料の研究から" *化学と工業*, 第19巻, 第2号
- 11) J.B.Upchurch, J.K.Edzwald, and C.R.O'Melia "Phosphates in sediments of Pamlico Estuary" *Environmental Sciences and Engineering*, January 1974.
- 12) C.P. Hwang, P.M.Huang, and T.H.Lackie "Phosphorus distribution in blackstrap lake sediments" *Journal WPCF*, Vol.47, No.5, May 1975.
- 13) C.Serruya "Lake Kinneret: The Nutrient Chemistry of the Sediments" *Limnology and Oceanography*, Vol.16, No.3, 1971.
- 14) S.Wium-Andersen, J.M.Andersen, "The influence of vegetation on the Redox Profile of the sediment of Grane Langsø, a Danish Lobelia Lake" *Limnology and Oceanography*, November 1972, Vol.17.

- 15) R.B.Davis, "Tubificids alter profiles of redox potential and pH in profundal lake sediment" *Limnology and Oceanography*, March 1974, Vol.19(2).
- 16) M.J.Harrison, R.E.Pacha, R.Y.Morita, "Solubilization of inorganic phosphate by bacteria isolated from upper Klamath lake sediment" *Limnology and Oceanography*, No.1, 1972, Vol.17.
- 17) D.B.Porcella, J.S.Kumagai, E.J.Middlebrooks, "Biological effects on sediment-water nutrient interchange" *ASCE*, Vol.96, No.SA4, 1970.
- 18) Environmental Protection Agency, "Methods for chemical analysis of water and wastes" 1971, pp.235~245.
- 19) 港湾技術資料, No.27, 「霞ヶ浦の土質調査および湖底土の土性について」
- 20) 小林節子, 宇田川 理「手賀沼底質の有機物質」*水処理技術*, Vol.15, No.11, 1974
- 21) 松井 健, 黒部 隆(関東ローム研究グループ)「関東ローム」築地書館, 1967
- 22) 小林節子, 宇田川 理「手賀沼底泥中のクロロフィル分解物」*陸水学雑誌* Vol.36, No.2, 1975.
- 23) 長谷川 清「ヘドロについての一考察」*土木技術資料*, Vol.13, No.9, 1971.
- 24) 建設省河川局「水質年表」昭和43年度~昭和48年度
- 25) 建設省関東地方建設局京浜工事々務所「鶴見川汚濁調査(その2)報告書」昭和45年8月, P.13
- 26) W.Stumm and J.J.Morgan, "Aquatic Chemistry" John Wiley & Sons, Inc. 1970.
- 27) Williams, J.D.H.Syers, J.K.Shulka, S.S., Harris, R.F., Armstrong, D.E., *Environ. Sci. Technol.*, 5, 1113-20(1971).
- 28) 浮田正夫, 中西 弘, 天谷満徳「富栄養水域における底質評価に関する研究 その2」第11回衛生工学研究討論会, 講演論文集 P.63, 1975.1

付 表

付表－1 霞ヶ浦底泥からの窒素の溶出結果

付表－2 鳥屋野潟底泥からの溶出結果

付表－3 鶴見川底泥からの溶出結果

付表－4 荒川底泥からの溶出結果

付表－5 手賀沼底泥（上流部）からの溶出結果

付表－6 手賀沼底泥（No. 8）からの溶出結果

付表－7 千鳥ヶ淵底泥からの溶出結果

付表-1 霞ヶ浦底泥からの窒素の溶出結果

(単位: mg/m^2)

実験No条件	形態	0日目	14日目	28日目	42日目	56日目	70日目	84日目	98日目
19-9	$\text{NH}_4\text{-N}$	44.4	305.4	557.2	172.0	97.2	107.2	84.6	94.6
好気性条件	$\text{NO}_3\text{-N}$	5.7	9.0	24.0	697.2	419.0	651.9	582.3	431.7
水温, 10℃	Total N	61.4	514.4	815.9	1,413.4	752.7	1,060.2	926.4	848.2
19-10	$\text{NH}_4\text{-N}$	73.7	314.3	243.1	66.4	64.8	67.5	67.4	62.2
好気性条件	$\text{NO}_3\text{-N}$	10.6	25.3	119.5	475.4	422.1	617.2	482.4	398.6
水温, 10℃	Total N	13.7	749.3	503.3	718.5	719.1	974.1	871.5	693.5
19-11	$\text{NH}_4\text{-N}$	72.8	83.5	23.4	28.9	41.5	69.4	35.7	50.0
好気性条件	$\text{NO}_3\text{-N}$	9.7	129.9	329.1	389.2	398.6	597.0	619.3	808.0
水温, 10℃	Total N	12.7	455.5	596.2	838.6	728.7	1,074.2	1,027.6	1,185.9
19-12	$\text{NH}_4\text{-N}$	45.2	12.8	78.4	82.3	58.6	102.3	58.3	69.9
好気性条件	$\text{NO}_3\text{-N}$	4.8	13.2	27.0	132.1	407.2	455.1	282.1	279.8
水温, 10℃	Total N	33.7	308.1	264.9	441.2	692.2	768.5	512.1	466.5
24-9	$\text{NH}_4\text{-N}$	120.8	644.8	799.7	625.5	757.8	715.5	305.4	184.4
好気性条件	$\text{NO}_3\text{-N}$	102.0	1.8	28.2	53.1	398.2	609.3	1,021.9	928.6
水温, 10℃	Total N	388.0	1,159.6	969.6	1,151.1	1,333.9	1,573.7	1,601.4	1,285.6
2-1	$\text{NH}_4\text{-N}$	1.8	1.3	1.3	1.8	1.3	1.3	2.8	
嫌気性条件	$\text{NO}_3\text{-N}$	3.6	165.5	263.6	272.2	272.2	326.2	336.6	
水温, 20℃	Total N	597.6	1,095.5	744.5	402.5	461.2	490.2	556.4	
2-2	$\text{NH}_4\text{-N}$	2.3	5.5	1.9	2.0	1.2	1.1	1.9	
嫌気性条件	$\text{NO}_3\text{-N}$	8.5	18.3	266.1	302.1	402.6	240.7	188.7	
水温, 20℃	Total N	935.9	238.9	273.4	685.6	597.2	649.4	390.8	
2-3	$\text{NH}_4\text{-N}$	2.2	6.2	1.7	1.7	0.9	1.5	1.9	
好気性条件	$\text{NO}_3\text{-N}$	1.2	334.4	620.7	712.2	530.7	568.6	585.6	
水温, 20℃	Total N	416.1	715.2	919.1	874.2	906.6	790.1	746.6	
2-4	$\text{NH}_4\text{-N}$	2.3	6.4	1.3	1.2	1.1	1.7	1.9	
好気性条件	$\text{NO}_3\text{-N}$	18.2	16.6	794.2	1,122.1	730.1	817.4	833.1	
水温, 20℃	Total N	777.1	1,060.8	826.9	1,306.0	1,027.0	1,119.1	1,336.2	
4-1	$\text{NH}_4\text{-N}$	4.2	5.9	2.0	1.5	1.4	1.9	4.6	
嫌気性条件	$\text{NO}_3\text{-N}$	0.0	96.4	418.8	251.0	40.2	24.0	112.2	
水温, 20℃	Total N	349.8	609.7	783.4	492.7	3,469.8	440.8	932.7	
4-2	$\text{NH}_4\text{-N}$	2.7	6.4	2.0	1.5	2.4	1.1	3.1	
嫌気性条件	$\text{NO}_3\text{-N}$	118.7	187.3	626.2	164.7	239.0	274.7	292.2	
水温, 20℃	Total N	882.4	575.0	1,061.6	357.8				
4-3	$\text{NH}_4\text{-N}$	2.4	1.2	1.5	1.2	1.4	1.4	2.0	
好気性条件	$\text{NO}_3\text{-N}$	20.4	343.5	537.2	445.2	406.8	584.2	693.9	
水温, 20℃	Total N	807.7	771.3	552.7	576.8	660.3	872.0	1,115.7	

実験No条件	形 態	0日目	14日目	28日目	42日目	56日目	70日目	84日目	98日目
4-4	NH ₄ -N	2.7	5.0	2.1	1.3	1.2	1.7	1.4	
好気性条件	NO ₃ -N	108	2429	488.7	508.5	348.8	422.3	402.1	
水温, 20℃	Total N	752.5	314.4	824.6	763.6	579.0	745.6	682.5	
6-1	NH ₄ -N	1.9	5.5						
嫌気性条件	NO ₃ -N	0.0	130.6						
水温, 20℃	Total N	252.68	657.2						
6-2	NH ₄ -N	2.3	3.7	12.6	15.2	17.2	4.2	15.6	
嫌気性条件	NO ₃ -N	13.6	20.9	55.5	28.3	11.5	3.4	15.25	
水温, 20℃	Total N	724.5	435.9	618.7	456.1	594.7	939.2	949.4	
6-3	NH ₄ -N	1.4	5.5	2.5	1.3	1.1	1.6	1.3	
好気性条件	NO ₃ -N	28.4	397.4	726.9	705.1	409.6	644.9	651.8	
水温, 20℃	Total N	703.9	695.4	1,134.5	1,068.7	618.4	1,058.0	926.7	
6-4	NH ₄ -N	5.4	4.9	9.1	9.1	1.5	1.1	1.7	
好気性条件	NO ₃ -N	58.7	80.7	848.2	363.4	550.1	484.8	441.3	
水温, 20℃	Total N	400.3	650.1	1,205.1	480.9	738.4	691.3	548.7	
11-1	NH ₄ -N	2.7	2.7	28.4	3.1	4.7	3.9	3.1	
嫌気性条件	NO ₃ -N	1.3	74.3	110.1	254.4	194.2	322.3	229.6	
水温, 20℃	Total N	1,154.8	344.5	729.5	583.2	721.7	835.8	494.4	
11-2	NH ₄ -N	3.7	3.7	10.4	14.6	16.7	4.2	5.7	
嫌気性条件	NO ₃ -N	16.0	25.8	70.1	28.4	78.6	51.6	51.6	
水温, 20℃	Total N	302.8	348.5	617.9	430.9	845.3	159.8	771.8	
11-3	NH ₄ -N	3.1	1.7	1.7	1.2	1.1	1.4	2.2	
好気性条件	NO ₃ -N	13.3	355.2	720.8	695.9	543.4	997.0	1,081.3	
水温, 20℃	Total N	740.7	1,083.5	1,449.8	1,426.1	802.0	1,725.4	1,810.0	
11-4	NH ₄ -N	6.3	2.1	1.7	1.2	1.4	1.1	1.8	
好気性条件	NO ₃ -N	32.4	250.2	627.7	439.9	417.3	597.1	641.4	
水温, 20℃	Total N	563.6	395.3	636.3	525.3	703.1	634.1	1,541.6	
13-1	NH ₄ -N	51.8	29.0	27.9	35.1	75.1	51.3	51.3	44.8
好気性条件	NO ₃ -N	33.0	334.8	466.3	416.7	403.4	537.5	412.6	539.4
水温, 20℃	Total N	430.1	613.9	556.4	527.0	590.6	2,188.6	649.6	667.9
13-2	NH ₄ -N	55.5	38.2	73.5	42.8	39.8	43.2	32.5	44.8
好気性条件	NO ₃ -N	34.5	246.6	303.1	322.5	323.7	468.3	399.9	419.9
水温, 20℃	Total N	125.3	525.3	524.5	531.0	358.8	572.8	671.3	621.8
13-3	NH ₄ -N	42.5	56.4		45.7	21.0	65.6	100.2	113.2
嫌気性条件	NO ₃ -N	21.7	205.2	255.4	74.6	59.6	46.5	28.9	58.3
水温, 20℃	Total N	58.6	511.7	469.9	369.5	475.1	447.5	576.1	395.7
13-4	NH ₄ -N	45.1	422.3	83.9	83.5	85.9	132.4	376.6	439.8
嫌気性条件	NO ₃ -N	9.4	148.1	240.0	101.1	34.9	37.7	26.0	29.6
水温, 20℃	Total N	181.7	587.7	417.9	494.4	647.0	631.0	543.2	647.0

实验No条件	形 态	0日目	14日目	28日目	42日目	56日目	70日目	84日目	98日目
19-1	NH ₄ -N	3225	633	358	623	402	347.1	585.1	567.9
好気性条件	NO ₃ -N	21.1	345.4	963.1	888.5	648.2	690.4	659.0	762.5
水温, 20℃	Total N	160.4	820.6	1,376.1	1,153.2	1,866.9	1,388.8	1,501.8	1,481.4
19-2	NH ₄ -N	107.3	49.4	25.4	32.7		67.3	40.8	25.48
好気性条件	NO ₃ -N	39.7	116.2	688.3	637.5	405.8	479.3	457.6	440.8
水温, 20℃	Total N	191.3	638.5	872.7	787.9	554.5	1,160.3	856.1	1,010.7
19-3	NH ₄ -N	89.8	32.2	51.8	37.8	48.0	43.7	62.6	212.5
嫌気性条件	NO ₃ -N	18.3	428.0	592.2	772.7	740.1	730.4	390.6	278.6
水温, 20℃	Total N	166.3	790.4	776.0	1,024.8	777.4	1,080.7	537.6	480.9
19-4	NH ₄ -N	45.9	69.0	29.4	73.7	101.2	45.45	435.0	389.8
嫌気性条件	NO ₃ -N	37.8	62.0	143.1	72.7	76.0	29.3	19.1	27.0
水温, 20℃	Total N	160.9	270.5	409.9	534.8	590.5	525.9	573.3	603.0
22-1	NH ₄ -N	113.3	98.9	34.8	46.7	49.9	199.2	73.2	51.7
好気性条件	NO ₃ -N	17.9	303.9	642.5	414.7	712.6	937.9	1,075.6	748.8
水温, 20℃	Total N	67.9	759.2	787.3	667.3	819.2	1,383.9	1,399.7	996.3
22-2	NH ₄ -N	105.3	35.0	19.0	26.8	48.8	216.3	164.2	215.7
好気性条件	NO ₃ -N	17.6	405.0	551.5	431.6	457.7	518.6	517.8	347.4
水温, 20℃	Total N	306.9	705.1	750.3	656.6	777.7	1,050.8	801.3	733.1
22-3	NH ₄ -N	44.4	9.4	36.5	66.0	73.9	74.3	146.7	274.4
嫌気性条件	NO ₃ -N	16.8	147.2	452.5	346.3	301.6	571.0	363.1	203.9
水温, 20℃	Total N	273.3	462.3	569.0	824.9	536.6	768.1	652.7	602.6
22-4	NH ₄ -N	76.3	405.7	441.1	77.4	89.9	700.0	474.6	475.8
嫌気性条件	NO ₃ -N	26.0	30.6	130.7	707.5	587.3	259.4	97.3	76.8
水温, 20℃	Total N	27.7	478.3	544.5	1,018.0	888.6	959.1	716.2	710.1
24-1	NH ₄ -N	510.1	767.5	67.0	69.7	85.3	221.1	84.5	81.0
好気性条件	NO ₃ -N	26.8	157.7	1,441.0	1,020.6	911.5	1,088.0	937.7	960.7
水温, 20℃	Total N	296.6	1,191.8	1,970.9	1,178.1	1,118.9	1,355.4	1,123.5	1,170.2
24-2	NH ₄ -N	313.9	705.9	72.4	146.7	97.9	105.5	280.3	276.6
好気性条件	NO ₃ -N	19.6	80.3	1,485.2	881.5	720.3	1,006.6	827.6	837.7
水温, 20℃	Total N	306.3	1,172.3	2,329.3	1,290.3	1,104.9	1,504.4	1,388.7	1,286.8
24-3	NH ₄ -N	2,336.9	590.9	636.9	406.8	104.6	414.0	615.5	675.3
嫌気性条件	NO ₃ -N	8.3	232.4	463.7	701.5	1,031.7	632.8	191.5	147.8
水温, 20℃	Total N	432.9	1,319.0	1,331.7	1,874.5	1,268.1	1,408.6	1,095.3	1,086.9
24-4	NH ₄ -N	657.7	54.2	39.2	51.9	433.5	590.2	735.4	858.6
嫌気性条件	NO ₃ -N	16.6	1,064.7	915.5	370.9	305.6	153.3	106.1	120.3
水温, 20℃	Total N	644.6	1,196.2	1,191.4	820.0	833.5	1,097.2	1,349.0	1,128.4
11-5	NH ₄ -N	4.2	4.7	10.0	4.0	1.9	3.5	3.5	
嫌気性条件	NO ₃ -N	0.0	85.7	96.2	204.4	25.1	106.2	80.1	
水温, 30℃	Total N	286.9	436.4	571.6	593.2	380.8	182.3	480.6	

实验№条件	形 态	0 日 目	14 日 目	28 日 目	42 日 目	56 日 目	70 日 目	84 日 目	98 日 目
11-6	NH ₄ -N	3.7	3.2	13.0	23	23	1.9	3.0	
嫌気性条件	NO ₃ -N	426	718	787	4642	814	4299	3575	
水温, 30℃	Total N	517.8	140.8	592.2	6630	390.0	4839	4891	
11-7	NH ₄ -N	4.2	2.1	1.7	26	13	5.6	11.0	
好気性条件	NO ₃ -N	0.0	399.3	738.4	775.2	605.4	951.7	883.4	
水温, 30℃	Total N	800.3	735.5	751.3	866.5	966.5	1,003.7	1,343.0	
11-8	NH ₄ -N	3.1	4.2	1.3	1.6	2.5	2.0	2.2	
好気性条件	NO ₃ -N	17.9	356.5	686.8	698.9	624.1	928.8	802.2	
水温, 30℃	Total N	611.9	659.6	934.6	806.2	969.7	975.0	1,000.1	
19-5	NH ₄ -N	23.4	29.7	285.2	501.6	596.0	765.4	398.5	181.2
好気性条件	NO ₃ -N	101.9	401.7	432.1	202.3	345.3	492.9	839.4	992.3
水温, 30℃	Total N	387.3	928.4	847.6	882.3	1,427.1	1,467.1	1,502.2	1,476.1
19-6	NH ₄ -N	58.2	60.6	46.1	50.9	65.2	86.7	44.9	51.0
好気性条件	NO ₃ -N	39.8	356.2	593.4	415.2	285.6	753.6	513.5	569.3
水温, 30℃	Total N	48.2	591.0	800.8	696.1	441.1	1,235.1	689.3	738.6
19-7	NH ₄ -N	38.2	46.4	69.3	47.2	34.9	521.4	210.2	210.2
嫌気性条件	NO ₃ -N	14.8	214.0	91.7	346.8	415.7	299.5	324.8	100.9
水温, 30℃	Total N	102.9	740.8	309.45	823.9	674.9	707.3	1,275.9	664.6
19-8	NH ₄ -N	32.3	69.1	35.8	31.8	40.8	80.3	319.8	509.4
嫌気性条件	NO ₃ -N	31.0	179.3	356.3	289.9	248.5	64.8	67.3	68.1
水温, 30℃	Total N	78.4	356.5	418.3	476.9	350.1	380.8	441.4	596.9
24-5	NH ₄ -N	406.6	337.2	55.9	48.7	68.3	79.8	103.4	90.4
好気性条件	NO ₃ -N	13.0	779.6	950.2	665.7	650.2	1,946.7	619.6	471.8
水温, 30℃	Total N	21.6	1,205.5	1,091.0	784.7	686.6	2,438.6	900.0	730.9
24-6	NH ₄ -N	336.7	93.1	30.8	36.7	47.2	54.8	60.6	56.3
好気性条件	NO ₃ -N	23.3	854.2	1,116.9	820.9	650.0	780.3	575.1	428.8
水温, 30℃	Total N	138.3	1,134.4	1,159.6	988.0	880.7	1,113.0	771.3	595.9
24-7	NH ₄ -N	444.3	72.6	561.6	762.1	883.0	1,482.5	1,509.6	1,856.8
嫌気性条件	NO ₃ -N	22.8	1,210.2	419.4	390.1	240.1	150.8	106.3	108.4
水温, 30℃	Total N	303.7	1,550.3	1,032.0	1,524.8	1,636.4	1,882.8	2,384.5	2,392.6
24-8	NH ₄ -N	232.6	69.3	32.2	34.4	117.1	103.7	359.6	541.4
嫌気性条件	NO ₃ -N	29.5	620.5	536.3	740.0	509.3	213.2	135.1	138.3
水温, 30℃	Total N	202.2	832.3	928.4	1,030.2	768.0	714.3	586.9	935.1

付表-2 鳥屋野潟底泥からの溶出結果(その1)

No	DATE	DO	ORP	溶解性 P				不溶解性 P				全リン		炭素		鉄		マンガン T-Mn	窒素			
				orth-	hydro-	org-	T-DP	orth-	hydro-	org-	T-IP	T-o.P	T-P	TOC	TC	Fe(II)	T-Fe		NH ₄ -	NO ₂ -	NO ₃ -	ケルダール
1	5/15 12:00	8.06		0.007	0.004	0.000	0.011	0.014	0.004	0.002	0.020	0.021	0.031	3.5	3.5	non	0.354	0.0475	0.542	0.0035	0.0265	0.363
2	5/15 15:30	7.98		0.025	0.003	0.011	0.039	0.021	0.000	0.000	0.021	0.046	0.060	3.5	3.5	non	0.484	0.0410	0.417	0.0040	0.0531	0.360
3	5/15 22:00	7.93		0.025	0.005	0.015	0.045	0.011	0.000	0.000	0.011	0.036	0.056	4.0	4.0	non	—	0.0485	—	—	—	—
4	5/16 9:00	7.15		0.025	0.003	0.013	0.041	0.013	0.005	0.000	0.018	0.038	0.059	3.5	3.5	non	0.326	0.0490	0.382	0.0045	0.0266	0.338
5	5/16 13:00	5.44		0.011	0.012	0.000	0.023	0.009	0.004	0.003	0.016	0.020	0.039	3.5	3.5	non	0.275	0.0490	0.331	0.0040	non	0.394
6	5/16 17:00	5.45		0.005	0.014	0.000	0.019	0.018	0.004	0.001	0.023	0.023	0.042	3.0	3.0	non	0.445	0.0515	0.308	0.0035	non	0.713
7	5/16 22:00	3.40	225	0.007	0.014	0.004	0.025	0.019	0.003	0.001	0.023	0.026	0.047	2.8	2.8	non	0.293	0.0555	0.308	0.0035	non	0.538
8	5/17 3:00	1.05	203	0.008	0.020	0.000	0.028	0.018	0.000	0.017	0.035	0.026	0.063	2.6	2.6	non	0.492	0.0570	0.360	0.0035	non	0.339
9	5/17 7:00	1.43	190	0.000	0.013	0.008	0.021	0.029	0.012	0.000	0.041	0.029	0.062	2.6	2.6	non	0.300	0.0650	0.325	0.0040	non	0.006
10	5/17 13:40	2.55		0.010	0.008	0.010	0.028	0.029	0.000	0.067	0.096	0.039	0.124	2.2	2.2	non	0.322	0.0585	0.360	0.0038	non	0.453
11	5/18 9:30	4.63	4.52	0.008	0.015	0.013	0.036	0.013	0.280	0.044	0.085	0.021	0.121	3.5	3.5	non	0.321	0.0660	0.205	0.0043	0.0317	0.386
A	5/18 14:35			0.012	0.019	0.042	0.073	0.018	0.028	0.100	0.146	0.030	0.103	3.5	3.5	non	—	—	—	—	—	—
B	5/18 19:40			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.5	3.5	non	—	—	—	—	—	—
C	5/19 12:00			0.013	0.052	0.046	0.111	0.005	non	0.019	0.024	0.018	0.135	3.0	3.0	non	0.356	0.0985	0.017	0.0048	0.0313	0.427

附表-2(その2)

No.	DATE	DO	ORP	溶 解 性 P				不 溶 解 性 P				全 リ ン		炭 素		鉄		マンガン T-Mn	窒 素			
				orth-	hydro-	org-	T-DP	orth-	hydro-	org-	T-IP	T-OP	T-P	TOC	TC	Fe(II)	T-Fe		NH ₄ -	NO ₂ -	NO ₃ -	ケルダ ール-
D	5/19 20:30			0.005	0.046	non	0.051	0.019	0.030	0.063	0.112	0.024	0.163	3.5	3.5	non	0.407	0.105	0.011	0.0077	0.0156	0.436
12	5/20 7:00	0	-70	0.010	0.096	0.000	0.106	0.021	0.000	0.124	0.145	0.031	0.251	4.7	4.7	0.23	0.437	0.110	0.006	0.0086	0.0203	0.726
13	5/20 22:30		-170	0.036	0.024	0.082	0.142	0.047	0.040	0.000	0.087	0.083	0.229	8.5	8.5	0.40	0.855	0.138	—	0.0091	0.234	0.618
14	5/21 9:10		-220	0.008	0.062	0.044	0.114	0.123	0.000	0.000	0.123	0.131	0.237	9.5	9.5	0.60	0.985	0.155	—	0.0101	0.1985	0.380
15	5/21 21:05		-248	0.103	0.039	0.007	0.149	0.081	0.024	0.017	0.122	0.184	0.271	9.2	9.2	0.80	—	—	—	0.0106	0.116	0.388
16	5/22 14:50		-270	0.266	0.000	0.032	0.298	0.049	0.018	0.033	0.100	0.315	0.398	11.2	11.2	1.27	—	—	0.388	0.0106	0.0844	0.796
17	5/22 19:15			0.315	0.003	0.009	0.327	0.100	0.026	0.076	0.202	0.415	0.529	10.2	10.2	1.63	—	—	—	0.0106	0.228	—
18	5/23 9:53		-300	0.441	0.032	0.015	0.488	0.054	0.000	0.035	0.089	0.495	0.577	7.2	9.1	2.125	1.82	0.197	0.571	—	0.258	0.749
19	5/24 9:25			0.132	0.002	0.003	0.137	0.346	0.000	0.109	0.455	0.478	0.592	8.3	9.5	non	2.464	0.210	—	0.0082	0.086	0.837
20	5/24 13:20			0.044	0.0150	0.000	0.059	0.429	0.000	0.040	0.469	0.473	0.528	7.76	10.2	non	—	—	—	0.0125	—	—
21	5/25 10:15	4.91		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.94	6.94	non	2.39	0.227	—	—	—	—
22	5/25 17:30			0.062	0.008	0.005	0.075	0.335	0.031	0.029	0.395	0.397	0.470	5.33	6.00	non	—	—	—	—	—	—
23	5/27 9:17	6.52		0.041	0.015	0.003	0.059	0.292	0.011	0.038	0.341	0.333	0.400	4.75	6.37	non	0.207	1.796	—	0.0106	0.274	0.615
24	5/28 13:30	5.06		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.12	8.32	non	0.205	1.962	—	—	—	—
25	5/28 16:40	8.63		0.036	0.003	0.000	0.039	0.253	0.005	0.005	0.263	0.289	0.302	3.87	6.12	non	—	—	—	0.0077	0.2612	0.756

I.C=T.C-T.O.Cで算出

付表-3 鶴見川底泥からの溶出結果

No.	DATE	溶 解 性 - P				不 溶 解 性 - P				T - P	TOC	T-Fe	T-Mn	DO
		orth	hydro-	org-	T-DP	orth-	hydro-	org-	T-IP					
1	7/11 15:00	0.0229	0.0016	0.0359	0.0604	0.0163	0.0000	0.0474	0.0637	0.124	286	0.310	0.0535	7.38
2	7/12 11:00	0.0180	0.0653	0.0114	0.0947	0.0000	0.0000	0.0604	0.0604	0.155	270	0.357	0.0743	5.55
3	7/13 23:00	0.0065	0.0033	0.0000	0.0098	0.0115	0.0000	0.0033	0.0148	0.0246	—	0.269	0.0688	—
4	7/14 15:00	0.0098	0.0000	0.0000	0.0098	0.0016	0.0049	0.0147	0.0212	0.0310	181	0.160	0.0550	288
5	7/15 11:00	0.0049	0.0000	0.0049	0.0098	0.0016	0.0066	0.0081	0.0163	0.0261	0.57	0.075	0.0715	297
6	7/16 9:15	0.0098	0.0000	0.0017	0.0115	0.0000	0.0000	0.0063	0.0063	0.0178	—	0.074	0.0735	1.17
7	7/16 14:00	0.0049	0.0000	0.0016	0.0065	0.0000	0.0033	0.0343	0.0376	0.0441	0.59	0.060	0.0695	—
8	7/17 9:30	0.0016	0.0017	0.0098	0.0131	0.0000	0.0064	0.0082	0.0146	0.0277	1.24	0.046	0.0560	3.26
9	7/18 13:30	0.0196	0.0049	0.0033	0.0278	0.0000	0.0278	0.0016	0.0294	0.0572	0.35	0.040	0.0550	1.34
10	7/18 17:30	0.0180	0.0016	0.0000	0.0196	0.0065	0.0082	0.132	0.147	0.167	0.99	—	—	0.72
11	7/19 9:20	0.0343	0.0000	0.0032	0.0375	0.0343	0.0000	0.0294	0.0637	0.101	—	—	—	0.47
12	7/19 16:10	0.0210	0.0000	0.0000	0.0210	0.0000	0.0330	0.0290	0.0620	0.0830	1.47	0.090	0.068	0.27
13	7/20 9:30	0.0700	0.0170	0.0000	0.0870	0.0130	0.0000	0.0290	0.0420	0.129	0.40	0.135	0.0625	0.72
14	7/22 9:20	0.0730	0.0020	0.0080	0.0830	0.0150	—	—	0.0150	0.0980	0.23	0.140	0.0600	1.49
15	7/22 14:00	0.0670	0.0050	0.0050	0.0770	0.0160	0.0050	0.0050	0.0260	0.103	0.17	0.175	0.0525	3.37
16	7/23 8:40	0.0620	0.0200	0.0180	0.1000	0.0070	0.0100	0.0000	0.0170	0.117	—	0.110	0.0400	2.97
17	7/24 9:00	0.0520	0.0280	0.0130	0.0930	0.0080	0.0030	0.0050	0.0160	0.109	0.13	0.115	0.0270	6.67

付表-4. 荒川底泥からの溶出結果(その1)

No	DATE	水 質 条 件			溶 解 性 P				不 溶 性 P				炭 素		鉄		T-Mn	溶 解 性		ゲルダール-N
		DO	pH	ORP	orth-	hydro-	org-	T-OP	orth-	hydro-	org-	T-IP	TOC	TC	Fe(II)	T-Fe		Ca(II)	Mg(II)	
1	9/14 13:00				0.021	0.232	0.018	0.271	0.217	non	non	0.217	5.09	6.99	non	2.56	0.141	1.68	2.96	3.43
2	9/16 2:00												3.85	11.88	non	9.15	0.142	2.00	2.24	2.47
3	9/17 14:00				0.060	0.015	0.056	0.131	0.324	non	non	0.324	6.20	12.12	non	6.02	0.217	3.12	1.09	5.89
4	9/18 9:30				0.091	0.028	0.018	0.137	0.353	non	non	0.353	5.85	12.82	non	5.06	0.184	3.44	1.19	5.63
5	9/19 12:00				0.067	0.006	0.015	0.088	0.405	0.103	non	0.508	3.57	11.18	non	5.32	0.205	3.56	2.28	2.90
6	9/20 12:00	290			0.073	0.000	0.046	0.119	0.343	0.141	0.155	0.639	7.44	16.31	non	4.36	0.196	4.08	0.923	6.72
7	9/21 10:00	3.0			0.059	0.041	0.000	0.100	0.320	0.142	0.047	0.509	7.34	17.48	non	4.74	0.185	4.40	1.25	7.15
8	9/23 12:00	1.1			0.067	0.018	0.006	0.091	0.643	0.092	non	0.735	10.2	20.8	non	3.98	0.144	4.80	1.09	7.50
9	9/24 12:00	1.25	6.45	290	0.046	0.001	0.015	0.062	0.627	non	non	0.627	8.5	17.0	non	3.30	0.327	5.68	1.34	6.82
10	9/25 12:00	0.3	6.70	218	0.038	0.003	0.015	0.056	0.672	0.068	0.132	0.872	8.5	16.2	non	6.85	0.344	5.56	1.56	6.46
11	9/26 12:00	0.5	6.85	105	0.034	0.008	0.017	0.059	0.801	non	0.078	0.879	3.93	11.76	non	6.50	0.327	5.84	1.56	6.99
12	9/27 4:00	0.02	7.08	-75	0.075	0.000	0.023	0.098	0.646	0.163	non	0.809	3.67	11.24	0.13	4.59	0.206	4.64	1.82	
13	9/27 13:00	0	7.38	-128	0.087	0.011	0.008	0.106	0.773	0.372	0.123	1.268	5.35	11.97	0.175	8.91	0.208	5.20	1.34	7.04
14	9/28 12:00	0	7.8	-250	0.087	0.017	0.007	0.111	0.648	0.135	0.194	0.977	7.43	10.51	0.135			5.16	1.48	6.35

付表-4(その2)

No.	DATE	水質条件			溶解性 P				不溶性 P				炭素		鉄		T-Mn	溶解性		ケルダール-N
		DO	pH	ORP	orth-	hydro-	org-	T-OP	orth-	hydro-	org-	T-IP	TOC	TC	Fe(II)	T-Fe		Ca(II)	Mg(II)	
15	9/29 17:00	0.0	7.96	-250	0.230	0.028	0.000	0.258	0.692	non	0.052	0.744	6.47	9.53	0.795	3.30	0.280	484	1.70	5.62
16	9/30 14:00	1.29		98	0.147	0.062	0.008	0.217	0.235	0.204	0.340	0.779	2.53	5.13	0.190	6.28	0.270	480	2.09	5.41
17	10/1 14:00	3.9	6.80	144	0.072	0.006	0.012	0.090	0.442	0.128	non	0.570	2.67	9.29	0.110	3.70	0.256	440	1.29	5.73
18	10/2 10:00		6.70	158	0.060	0.010	0.012	0.082	0.422	0.109	0.013	0.544	3.16	10.02	0.090	5.00	0.271	428	1.68	6.36
19	10/3 10:00				0.038	0.013	0.003	0.054	0.388	0.122	0.016	0.526	3.40	10.26	0.110	4.08	0.313	492	1.23	6.19
20	10/4 9:30				0.056	0.000	0.004	0.060	0.243	0.031	0.046	0.320	3.36	9.04	0.152	—	—	4.52	1.77	—

付表-5 手賀沼底泥(上流)からの溶出結果(その1)

	9/13	9/17	9/18	9/19	9/20	9/22	9/23	9/25	Airバッキ stop→ 9/26	9/27	9/28	9/29	9/30	AM11:00 N ₂ バッキ→ 10/1	10/2	10/3
pH	7.54	6.79	7.43	7.32	7.20	6.86	6.68	6.52	6.44	6.51		6.47		6.58	6.39	6.59
ORP	220	222	237	174	120	186	162	163	108	50		-50	-44	-34	-86	-131
DO	7.10		6.21	5.44	4.82	4.53	2.32	1.26	0.11	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O-P	11.11	5.01	4.76	3.72	2.84	1.62	1.32	0.865	0.928	1.56		2.51	2.46	2.47	2.52	2.39
d-O-P	11.07	5.29	4.76	3.73	2.88	1.60	1.27	0.832	0.848	1.51		2.47	2.51	2.47	2.38	2.41
T-P		(0.444)		3.52	2.93	1.79	1.26	0.889	0.954	1.40	1.79	2.15	2.20	2.15	2.10	2.08
d-T-P				3.49	2.78	1.54	1.25	0.816	0.857	1.22	1.75	2.10	1.91	1.81	2.17	1.97
NH ₄ -N	16.8	17.1	7.47	5.56	11.7	5.32	0.573	0.109	0.185	1.54		0.900	1.60	1.82	1.79	2.39
NO ₂ -N	0.008	0.144	0.222	0.228	0.237	0.246	0.351	0.284	0.002	0.002		0.006	0.002	0.003	0.004	0.003
NO ₃ -N				0.746	0.483	0.560	0.398	0.320	0.077			0.088	0.328	0.041	0.329	0.651
K-N		1.97	7.31	2.18	1.72	4.63	3.87	2.93	3.12	3.10		3.55	3.61	3.80	3.98	3.91
Fe ⁺⁺						—	—	—	0.045	0.800		2.03	2.40	1.70	2.60	2.68
Ca ⁺⁺	2.08	4.26	5.92	6.26	5.15	8.40	9.43	8.02	8.49	7.35		7.12	6.49	6.46	4.60	6.29
Mg ⁺⁺	1.26	2.45	1.57	2.91	3.57	3.06	1.91	4.61	2.60	3.20		2.79	2.41	1.89	2.22	1.40
Ca ⁺⁺ +Mg ⁺⁺	3.34	6.71	7.49	9.17	8.72	11.46	11.34	12.63	11.09	10.55		9.91	8.90	8.35	6.82	7.69
T-Fe		0.461	0.071	0.059	0.687	0.120	0.055	0.212	0.404	1.007		2.261	2.351	2.614	0.954	2.304
T-Mn		0.118	0.046	0.054	0.085	0.210	0.392	0.644	0.733	0.790		1.508	1.436	1.410	0.259	0.548

付表-5 (その2)

	10/4	10/6	10/7	10/8	10/9	10/11	10/13	10/14	10/15	10/17	10/20					
pH	6.93	6.68	7.23	7.21	6.93	6.94	6.71	6.53		6.35		TOC 関係				
ORP	-178	-172	-192	-186	-161	-90	-58	-25		110						
DO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.53	0.61					
O-P	231	200	1.96	1.81	1.84	1.63	1.57	1.52	1.26	1.05	0.719	TOC 関係				
d-O-P	228	199	1.91	1.76	1.79	1.63	1.52	1.44	1.02	0.679	0.477					
T-P	261	1.71	1.71	1.86	1.83	1.58	1.58	1.20	1.22	0.865	0.598					
d-T-P	1.73	1.79	1.62	1.73	1.86	1.54	1.18	1.23	0.954	0.606	0.412					
NH ₄ -N	259	2.81	2.40	2.29	2.46	2.37	2.54	2.37	2.13		0.068	TOC 関係				
NO ₂ -N		0.002	0.001	0.003	0.000	0.002	0.001	0.001	0.027		0.045					
NO ₃ -N		0.307	0.065	0.057		0.076	0.057	0.219	0.896		0.086					
K-N	3.94	4.33		4.32	4.61	5.12										
Fe ⁺⁺	230	2.18	1.60	1.45	1.50	1.25	1.31	1.19	0.085	0.010	—	TOC 関係				
Ca ⁺⁺		4.70	3.24	3.56	1.77	2.19	2.40	2.82	3.23	2.19	2.40					
Mg ⁺⁺		1.14	1.52	1.52	2.78	2.34	3.10	4.80	3.29	4.74	0.69					
Ca ⁺⁺ +Mg ⁺⁺		5.84	4.76	5.08	4.55	4.53	5.50	7.62	6.52	6.93	3.09					
T-Fe	2.438	1.533	1.564	1.410	1.236	0.948	1.220	1.283	1.190	1.043	1.106	TOC 関係				
T-Mn	0.579	0.421	0.415	0.356	0.326	0.628	0.292	0.305	0.259	0.252	0.251					

付表-6 手賀沼底泥(No.8)からの溶出結果(その1)

No.	Date	溶解性リン		全リン		pH	有機炭素			ウィン クラ DO	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	窒素					流量	Metal		備考	
		D-OP	D-TP	T-OP	T-P		T.C	I.C	TOC				NH ₄ ⁺ -	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Kj h-	total-		T-Fe	T-Mn		
1	3/1 12:00	...	...	...	...	...	...	...	...	6.50	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
2	3 10:00	0.132	0.158	0.146	0.232	7.27	7.96	6.20	1.76	7.17	4.89	1.51	0.911	0.002	0.000	1.088	1.090		0.39	0.16		
3	4 9:30	0.105	0.154	0.163	0.204	7.21	8.80	6.85	1.95	7.70	5.61	1.51	0.300	0.002	0.000	0.937	0.939		0.32	0.11		
4	5 10:00	0.116	0.067	0.133	0.195	6.87	8.40	5.20	3.20	7.97	6.02	1.46	0.409	0.001	0.000	0.991	0.992		0.54	0.12		
5	6 10:00	0.114	0.095	0.132	0.138	7.07	10.24	8.50	1.74	8.62	5.61	2.67	0.387	0.002	0.049	1.271	1.322		0.26	0.09		
6	7 10:00	0.113	0.099	0.180	0.136	6.80	9.60	7.65	1.95	8.73	5.69	2.14	0.420	0.003	0.008	1.228	1.239		0.27	0.07		
7	8 10:00	0.157	0.143	0.176	0.182	7.10	9.80	7.56	2.24	7.17	5.61	2.33	0.927	0.004	0.013	1.268	1.285		0.19	0.05		
8	10 10:00	0.154	0.130	0.166	0.158	7.22	10.20	7.27	2.93	8.70	5.77	2.09	0.725	0.009	0.010	1.389	1.408		0.22	0.06		
9	11 10:00	0.154	0.135	0.166	0.158	7.26	9.60	7.20	2.40	7.53	5.77	1.40	0.720	0.016	0.008	1.365	1.389		0.29	0.06		
10	12 10:00	0.140	0.154	0.166	0.169	7.10	11.54	8.20	3.34	4.33	6.42	1.94	0.687	0.025	0.017	1.252	1.294		0.19	0.05		
11	13 10:00	0.158	0.130	0.225	0.176	6.95	9.24	7.65	1.59	0.76	5.77	2.43	0.458	0.044	0.008	1.470	1.522		0.28	0.05		
12	14 10:00	0.154	0.154	0.166	0.213	8.11	9.06	6.92	2.14	0.31	6.10	2.62	0.655	0.030	0.010	1.362	1.402		0.20	0.06		
13	15 10:00	0.201	0.188	0.213	0.238	7.11	9.00	7.65	1.35	0.54	5.61	2.19	0.376	0.043	0.012	1.308	1.363		定量限 界以下	定量限 界以下		
14	17 10:00	0.210	0.212	0.243	0.295	7.15	...	...	...	6.19	5.77	1.80	0.333	0.009	0.008	1.400	1.417		"	0.02		
15	18 10:00	0.270	0.254	0.285	0.284	7.18	7.84	6.00	1.85	7.10	5.40	2.62	0.764	0.026	0.010	1.331	1.367		0.24	0.08		
16	19 10:00	0.246	0.229	0.257	0.262	7.12	8.80	6.70	2.10	7.04	6.58	2.09	0.442	0.174	0.014	0.654	0.842		0.21	0.06		
17	20 9:30	0.227	0.246	0.246	...	6.98	...	...	...	6.48	...	...	...	...	...	...	...		...	...		
18	20 12:30	0.221	0.242	0.238	0.264	7.02	...	...	...	2.65	...	...	...	...	...	...	...		...	...		
19	20 14:30	0.221	0.230	0.240	0.262	7.09	...	...	...	0.97	...	...	...	...	...	...	...		...	...		

付表-6 (その2)

No.	Date	溶解性リン		全リン		pH	有機炭素			ウイン クラー DO	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	窒素					流量	Metal		備考
		D-OP	D-TP	T-OP	T-P		T.C	I.C	TOC				NH ₄ -	NO ₂ -	NO ₃ -	Kjh-	total-		T-Fe	T-Mn	
20	3/20 16:30	0.223	0.240	0.249	0.243	7.11	...	...	...	0.85	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	
21	20 22:00	0.204	...	0.229	0.240	6.92	...	...	...	0.40	...	...	0.496	...	...	...	...	...	...	...	
22	21 10:50	0.205	...	0.229	0.249	7.11	...	...	...	0.42	...	...	0.295	...	...	...	...	...	...	...	
23	22 9:30	0.202	...	0.226	0.254	7.62	...	...	...	...	...	...	0.120	...	...	...	...	...	...	...	
24	23 10:00	0.173	0.179	0.184	0.232	...	8.07	5.91	2.16	...	5.61	1.90	0.033	0.064	0.016	0.862	0.942	...	1.41	0.07	
25	23 18:30	0.237	0.278	0.245	0.260	...	...	...	...	...	5.61	1.94	0.033	0.075	0.020	0.921	1.016	...	0.17	0.04	
26	24 10:00	0.235	0.234	0.243	0.270	...	7.40	5.42	1.98	...	5.61	2.38	0.005	0.086	0.023	0.897	1.006	...	0.16	0.05	
27	24 15:20	0.235	0.238	0.245	0.260	...	...	...	...	...	...	...	0.011	0.062	0.020	...	...	...	...	...	
28	25 10:30	0.198	0.210	0.202	0.242	7.15	7.40	5.42	1.98	...	4.81	2.19	0.000	0.037	0.024	0.654	0.716	...	0.13	0.06	
29	25 17:00	...	...	...	...	7.55	...	...	...	...	...	...	0.720	0.074	0.012	0.945	1.031	...	...	...	フラスコで採水
30	26 10:30	0.162	0.169	0.173	0.234	7.35	6.30	5.26	1.04	...	4.91	1.90	0.049	0.002	0.021	0.937	0.960	...	0.10	0.06	
31	26 10:30	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	0.251	0.025	0.008	...	...	...	...	...	フラスコで採水
32	27 10:15	0.168	0.173	0.174	0.205	6.55	7.21	5.85	1.36	...	5.53	1.56	0.000	0.004	0.021	1.018	1.043	...	定量限界以下	0.04	
33	28 10:00	0.160	0.171	0.168	0.205	6.16	7.40	5.85	1.55	3.34	5.21	1.65	0.011	0.001	0.109	0.961	1.071	...	"	0.02	
34	29 10:00	0.127	0.141	0.144	0.157	...	6.10	4.85	1.27	2.04	4.81	1.60	0.005	0.001	0.014	0.856	0.871	...	0.09	0.01	
35	31 10:00	0.118	0.119	0.130	0.056	...	8.50	7.20	1.30	...	4.81	1.94	0.033	0.001	0.014	...	...	...	...	...	

付表-7 千鳥ヶ淵底泥からの溶出結果(その1)

月 日 項 目	9/13	9/17	9/18	9/19	9/20	9/22	9/23	9/25	Airポンプ Stop→ 9/26	9/27	9/28	9/29	9/30	AM11:00 N ₂ ポンプ 10/1	10/2	10/3
pH	7.21	7.52	6.69	6.67	6.65	6.41	6.63	6.50	6.43	6.54	—	6.50	—	6.77	6.37	6.64
ORP	138	257	200	191	145	209	169	167	153	123	—	166	—	66	39	89
DO	5.86	—	4.58	4.82	4.52	4.45	4.17	2.02	0.36	0.13	—	0.10	0.13	0.07	0.06	0.00
O-P	1.277	0.420	0.283	0.201	0.145	0.074	0.065	0.034	0.032	0.037	—	0.050	0.057	0.063	0.073	0.084
d-O-P	1.341	0.315	0.267	0.189	0.145	0.069	0.055	0.034	0.032	0.037	—	0.044	0.039	0.053	0.045	0.060
T-P	—	0.404	—	0.283	0.217	0.152	0.155	0.086	0.063	0.068	0.076	0.084	0.087	0.081	0.091	0.103
d-T-P	—	—	—	0.196	0.166	0.087	0.061	0.044	0.039	0.044	0.044	0.052	0.021	0.053	0.060	0.063
NH ₄ -N	3.736	0.147	0.0	0.0	0.033	0.005	0.136	0.016	0.016	0.0	—	0.060	0.109	0.424	0.333	0.594
NO ₂ -N	0.005	0.017	0.015	0.015	0.008	0.010	0.017	0.024	0.023	0.006	—	0.001	0.003	0.001	0.001	0.0
NO ₃ -N	—	—	—	0.113	0.118	0.252	3.733	0.280	0.072	—	—	0.044	4.102	0.129	1.280	0.160
K-N	—	(9.12)	1.71	1.46	1.44	1.66	1.21	1.09	1.13	0.86	—	(2.77)	0.37	0.98	1.20	0.920
Fe 卩	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.035	0.065
Ca 卩	4.36	3.22	5.81	5.42	5.36	5.88	5.56	5.00	5.56	6.21	—	5.97	6.19	5.84	4.39	5.77
Mg 卩	3.08	0.57	1.51	1.77	1.91	1.02	3.68	2.02	1.84	1.38	—	2.79	1.84	2.08	3.36	1.72
T-Fe	—	0.753	0.228	—	0.174	0.033	0.009	0.022	0.065	0.065	—	0.109	0.191	0.252	1.460	—
T-Mn	—	0.097	0.105	—	0.123	0.159	0.138	0.187	0.233	0.259	—	0.562	0.579	0.644	0.734	—

付表-7(その2)

月 日 項目	10/4	10/6	10/7	10/8	10/9	10/11	10/13	10/14	10/15	10/17	10/20																										
pH	6.88	6.75	6.96	6.97	6.81	6.92	6.90	6.65	—	6.58	—	TOC 関係 <table><tr><td></td><td>10/4</td><td>10/6</td><td>10/9</td><td>10/13</td></tr><tr><td>I.C</td><td>4.49</td><td>5.4</td><td>6.2</td><td>6.3</td></tr><tr><td>T.C</td><td>16.59</td><td>21.5</td><td>20.4</td><td>18.9</td></tr><tr><td>T.O.C</td><td>12.1</td><td>16.1</td><td>14.2</td><td>12.6</td></tr><tr><td>pH</td><td>6.88</td><td>6.75</td><td>6.81</td><td>6.90</td></tr></table>		10/4	10/6	10/9	10/13	I.C	4.49	5.4	6.2	6.3	T.C	16.59	21.5	20.4	18.9	T.O.C	12.1	16.1	14.2	12.6	pH	6.88	6.75	6.81	6.90
	10/4	10/6	10/9	10/13																																	
I.C	4.49	5.4	6.2	6.3																																	
T.C	16.59	21.5	20.4	18.9																																	
T.O.C	12.1	16.1	14.2	12.6																																	
pH	6.88	6.75	6.81	6.90																																	
ORP	15	-80	-21	-12	-25	-8	5	17	—	170	—																										
DO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	252	317																										
O-P	0.097	0.112	0.129	0.139	0.170	0.184	0.205	0.218	0.162	0.102	0.042																										
d-O-P	0.058	0.105	0.105	0.095	0.147	0.152	0.121	0.158	0.027	0.013	0.013																										
T-P	0.100	0.115	0.155	0.149	0.129	0.141	0.149	0.142	0.136	0.094	0.047																										
d-T-P	0.053	0.087	0.102	0.074	0.116	0.100	0.116	0.045	0.027	0.018	0.013																										
NH ₄ -N	0.806	0.836	0.668	0.675	0.207	0.164	0.827	0.150	0.153	—	0.00																										
NO ₂ -N	—	0.001	0.001	0.001	0.00	0.001	0.001	0.001	0.025	—	0.004																										
NO ₃ -N	—	2.133	0.059	0.054		0.061	0.041	0.133	5.12	—	1.907																										
K-N	1.33	1.09		0.57	1.81	1.27	1.37	1.42	1.05	0.33	1.33																										
Fe ⁺⁺	0.115	0.245	0.245	0.255	0.520	0.105	0.555	0.745	0.065	0.005	—																										
Ca ⁺⁺	—	4.39	4.91	4.71	4.27	4.38	4.80	5.00	4.90	4.80	3.34																										
Mg ⁺⁺	—	3.42	1.58	2.35	2.40	2.27	2.84	3.54	6.82	3.66	1.52																										
T-Fe	0.517	0.614	0.672	0.700	0.639	1.339	1.080	1.178	0.975	0.526	0.333																										
T-Mn	0.705	0.703	0.695	0.669	0.595	0.326	0.626	0.646	0.551	0.371	0.208																										