

<分析・測定>

底泥からのリン溶出への影響因子について*

成瀬 洋児**・安藤 良**
榊原 靖**・土山 ふみ**

1. はじめに

底泥からのリン溶出は種々な因子に影響をうける。このため同じ底泥を用いても実験条件が異なると、溶出速度も異なるため溶出速度の比較や推定は不可能と思われる。それ故著者らは第1に溶出速度への影響因子として考えられる、温度、底泥直上水の酸化還元電位 (E_h) や DO, 用いる底泥の量, そして、底泥の性状として、T-P 濃度, モル比 $\left(\frac{[P]}{[Fe]}\right)$, 間隙水中のリン濃度等について検討した。そして第2に海域泥と淡水泥の溶出速度の比較をした。

2. 実験方法

2.1 分析方法

PO₄-P : アスコルビン酸法 (T-P は過塩素酸分解)

DO : ウィンクラー法

E_h : 酸化還元電位差計 (東亜電波 RM-1 型, または日立堀場 F-7 SS)

Fe : 硝酸, 塩酸分解後原子吸光法

2.2 底泥の採取および保存

エクマンバージ型採泥器により採取した泥を, 貝, 小石等を除去後均一に混合する。そして恒温室 (5, 10, 20, or 30°C) に約1週間放置後使用した。

2.3 吸着実験方法

0.45 μミリポアフィルターろ液 (海水 or 淡水) にリン酸二ナトリウム液 (約 5×10^3 (mg/l)) を添加する。そして恒温室に数日間放置後 (リン酸初濃度 a (mg/l)), 吸着物質を添加して, 約1日攪拌する。そしてろ液 (0.45 μ) のリン酸 (a_0 (mg/l)) を測定する。そして下記の式より初濃度 (a) と平衡濃度 (a_0) の単回帰直線の傾き (A) を求める。この A より分布定数 (K) を算出する。

$$K = \frac{a - a_0}{a_0} \times \frac{b}{c} \rightarrow a = \left(1 + \frac{c}{b} \times K\right) \times a_0$$

measure the K value

measure the volume and the P
interstitial water

mix the sediment and filtrate
(sea or fresh water) in a vessele
and set vesseles in a const.
temperature room

measure E_h and DO of supernatant

measure the P conc of filtrate

Flow sheet

$$A = 1 + \frac{c}{b} \times K \rightarrow K = (A - 1) \times \frac{b}{c}$$

K : Distribution coefficient

a : Initial conc. (mg/l)

a_0 : Equilibrium conc. (mg/l)

b : Volume (ml)

c : Sediment (dry gr.)

2.4 溶出実験方法 (Flow sheet 参照)

①用いる各底泥の吸着能力 (分布定数 K) を2.3の方法に従い調べる。

②各底泥の間隙水量 (V_1 (ml/g)), PO₄-P 濃度 (a_1 (mg/l)) を測定する。

③底泥 (c_g), ろ水 (0.45 μ, 海水 or 淡水), (V_2 (ml)), PO₄-P 濃度 (a_2 (mg/l)) を広口びん (1~10 l), またはビーカー (0.5~2 l) に入れる。そしてよく攪拌後, 遮光下で恒温室に静置する。

* Factors Affecting the Prelease Rate from Sediment

** Yoji NARUSE, Ryo ANDO, Yasushi SAKAKIBARA, Fumi TUCHIYAMA (名古屋市公害研究所) Environmental Pollution Research Institute, City of Nagoya

④恒温室に放置後 (t 日), 直上水中の E_h , DO, PO_4 -P 濃度 (a_3 (mg/l)) を測定する。

⑤溶出速度 R_P (mg/m²/day) を下記の式より算出する。

$$\left. \begin{aligned} a &= (a_1CV_1 + a_2V_2) / b \\ a_0 &= ab / (b - c \cdot k) \end{aligned} \right\} \rightarrow R_P = (a_3 - a_0) \cdot V_2 / A \cdot t$$

ただし $K = (a_0 - a) \cdot b / a_0 / c$

$b = cV_1 + V_2$, A : 底泥の表面積 (m²)

つまり溶出実験方法③の攪拌により間隙水, 直上水中のリン酸は底泥に吸着するので, この影響を考慮に入れ初濃度には a_0 を用いた。

Table 1 Distribution coefficient (K at 20°C)

	pH	CL ⁻¹ (mg/l)	K
Fe(OH) ₃	8.3	3.2×10^3	3×10^3
		1.4×10^4	2×10^3
	7.8	3.2×10^3	5×10^3
		1.4×10^4	3×10^3
Montmorillonite	8.0	3.2×10^3	4
	8.4	1.4×10^4	4
Estuary sediment	8.2	1.5×10^4	6×10
	7.3		1×10^2
Lake sediment	8.7	2.0×10	3×10
	7.8		3×10

3. 実験結果および考察

3.1 底泥へのリン酸の吸着

Table 1 に水酸化鉄, モンモリロナイト, 底泥 (名古屋港内の泥, 市内溜池の泥各々 1 試料) の分布定数 (K) を示した。

吸着物質として水酸化鉄, 海域泥を用いた場合 pH が高くなるとリン酸は吸着されにくくなり, JENS や D. MULJAGI ら^{1,2)}の結果と一致した。モンモリロナイト, 淡水泥の場合, 分布定数 (K) 値が小さく pH の違いによる差は認められなかった。また, 調査した底泥の分布定数 (K) の分布幅は約 30~150 (pH ≈ 8, 20°C) であり D. KROM ら³⁾の結果と一致した。そして温度別 (5, 10, 20, 30°C) の分布定数を比較すると,

$$K_{5°C} : K_{10°C} : K_{20°C} : K_{30°C} \\ = (0.6 \sim 0.8) : (0.7 \sim 0.9) : 1 : 1.1$$

となり温度が上昇すると K 値は大きくなった⁴⁾。

3.2 室内溶出実験方法の検討結果

3.2.1 放置日数について

リン溶出速度 (R_P) と P 濃度を Fig. 1 に示した。

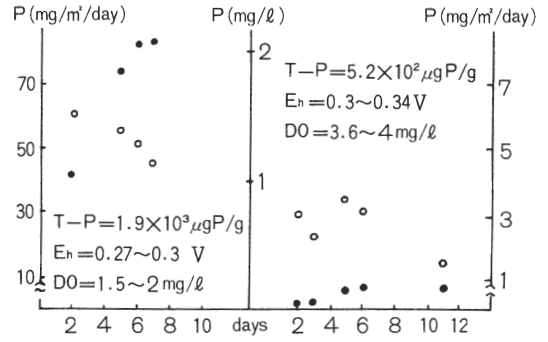


Fig. 1 Changes in PO_4 -P conc (●), rates (○)

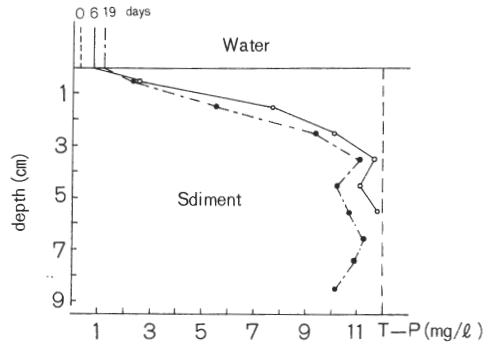


Fig. 2 T-P conc. of pore water

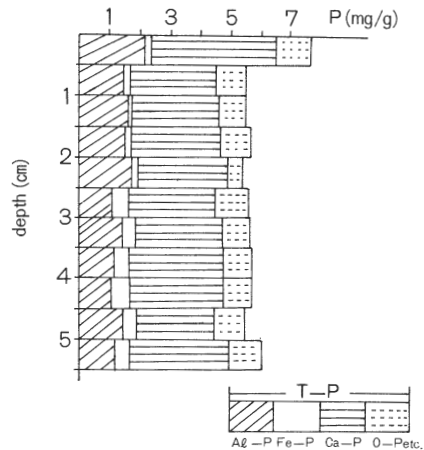


Fig. 3-1 P in sediment

ほぼ同じ条件下 (E_h あるいは DO が同値) で放置日数を検討した結果 1 週間前後放置すれば R_P はほぼ一定値になることがわかった。

3.2.2 用いる泥厚について

用いる泥厚により R_P が変化するという報告がある^{5,6)} ので, まず, 第 1 に溶出に関与している泥の深さについて検討した。そして, 第 2 に泥厚を変えて溶出実験を行い検討した。

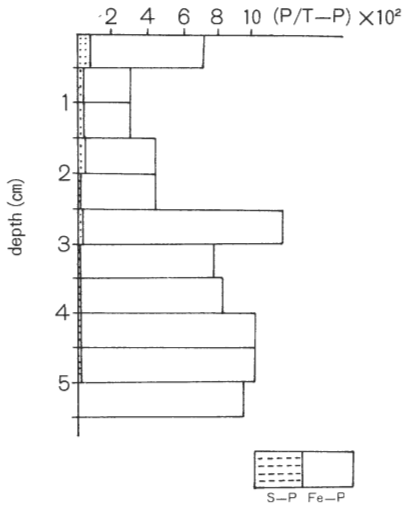


Fig. 3-2 P in sediment

3・2・2・1 溶出に関与している泥の深さについて

均一に攪拌した底泥 ($P_{\text{間隙水}} \approx 12 \text{ (mg/l)}$) を深さ約 10 cm のピーカーに入れる。そして、泥が舞いあがらぬように注意して注水し水中に放置する。恒温室に放置後 (数日～約 3 週間)、各深度別 (間隔約 1 cm) に $P_{\text{間隙水}}$ を測定した。放置した結果、底泥表面から約 3 cm までの $P_{\text{間隙水}}$ が減少し $12 \rightarrow 2.5 \sim 7 \text{ (mg/l)}$ していた。

また、溜池の柱状試料 (深さ 0～6 cm) を約 0.5 cm ごとに分取し CHANG, JACKSON らの方法に従いリンの形態分析を行った。溶出に関与していると言われている^{8,9)}吸着態リン (S-P) そして Fe-P に着目すると、Fig. 3 より S-P は、泥の表面層 (0～0.5 cm) で濃度、T-P に対する割合 (それぞれ $50 \text{ (}\mu\text{g/g)}$, 0.6%) いずれも高値であった。そして深さ 0.5～3 cm では濃度 9～16 ($\mu\text{g/g}$), 割合 0～0.3% であり 3 cm 以深では濃度 0～6 ($\mu\text{g/g}$), 割合 0～0.1% であり、上部とくらべ低値であった。

また、Fe-P は表層 (0～0.5 cm) で濃度 $250 \text{ (}\mu\text{g/g)}$, 割合が約 6% でいずれも下層 (0.5～3 cm) とくらべ高値であった。そして、深さ 0.5～3 cm では濃度 $120 \sim 250 \text{ (}\mu\text{g/g)}$, 割合が約 3～5% であり、深さ 3 cm 以深では濃度 $450 \sim 650 \text{ (}\mu\text{g/g)}$, 割合が約 8～10% であった。

また、堆積物中の拡散によって移動する物質の流れに関する Fick の法則¹⁰⁾によると

$$F = -D^{\circ} \times \phi^{1.8} \times \frac{\Delta c}{\Delta z} = -D^{\circ} \times \left(\frac{\sigma w}{\sigma w + 1 - w} \right)^{1.8} \times \frac{\Delta c}{\Delta z}$$

F: 物質の移動量, ϕ : 空隙率, D° : 分子拡散係数

σ : 泥の密度, w : 泥の含水率

泥の表層と深部でこの F を比較すると ($\sigma = \text{const.}$ とす

る), $w_{\text{表層}} > w_{\text{深部}}$, $\left(\frac{\Delta c}{\Delta z} \right)_{\text{表面}} > \left(\frac{\Delta c}{\Delta z} \right)_{\text{深部}}$ なので, $F_{\text{表層}} > F_{\text{深部}}$ と思われる。

したがって、表層 (～3 cm) の泥中の Fe-P が溶出に強く関与していると思われる。

つまり表層の Fe-P が間隙水中に溶解し、濃度勾配により水中に溶出しようとする。この時、水と接触している泥の最表層部いわゆる酸化膜 (下部の嫌気的な泥と比較してリン吸着能力が大きい³⁾。 $K_{\text{表層}}/K_{\text{下層}} \approx 50$) に溶出するはずのリン酸の一部が吸着されていることを示していると思われる。

3・2・2・2 泥厚の違いによる溶出速度 (R_P) について

ほぼ同じ条件下 (E_h あるいは DO が同値) であれば、泥厚 2～10 cm では差は認められなかった。

3・2・3 溶出用容器の大きさなどについて

底面積の大きさや、用いる泥と水の量比により R_P がどう変化するか調査した。この結果を Fig. 5 (底面積、泥と水の量比それぞれ約 $6 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, 0.2 の単回帰直線と 95% 信頼限界など) に示した。底面積や泥と水の量比が異なっても、 R_P は 95% 信頼限界内に入った。

それ故、以下の実験では底面積や泥と水の量比を適当

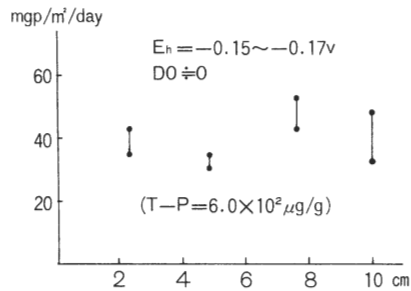


Fig. 4 Effect of sediment depth on the P release rate

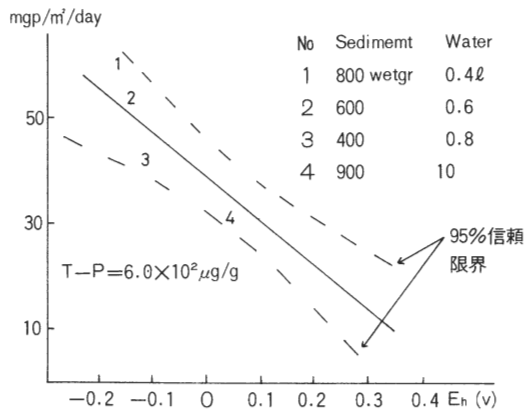


Fig. 5 Relation of P release rate and bottom area or Sediment : overlying water (bottom area ca. $6 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, Sediment 200 gr, water 0.9 l)

に変えて実施することにした。

3.3 溶出速度 (R_P) の E_h (DO), 温度, 底質への依存性について

3.3.1 R_P に及ぼす影響因子について

天然水中のリン酸は、懸濁する水酸化第2鉄と反応して、不溶性のリン酸第2鉄を形成して底へ沈降、堆積する。この堆積したリン酸したリン酸第2鉄の一部は、微生物学的にリン酸第1鉄に還元される。また、一部は Tincite ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot (OH)_2 \cdot 3H_2O$) や Vivatite ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) 等の鉱物を形成¹¹⁾している。

このような状態で底泥中に存在する Fe-P が底泥より溶出すると一般的に言われている^{8,9)}。したがって、この Fe-P の溶解、あるいは溶出への影響因子は、pH, 温度, E_h , DO そして底泥の性状 (Fe, T-P, I.L. など) 等が考えられる。

したがって、各調査対象水域での R_P を予測するためには、各因子と R_P との関係について調査する必要がある。以下にこの調査結果を記す。

3.3.2 各影響因子への R_P の依存性について

名古屋港泥, 市内溜池の底泥を用いて調査した。なお、温度については、名古屋港泥 (T-P ≈ 0.5 (mg/g)), 溜池 (T-P ≈ 7 (mg/g)) それぞれ同一地点で採取した泥を用いた。

3.3.2.1 pH

リン酸鉄は pH が中性付近からアルカリ性になるほど溶解度が増す^{11,12)}。また、水酸化鉄や粘土などへのリン酸の吸着は、pH の上昇に伴ない減少する^{9,13)}とされており、著者らの吸着実験でも同じ結果が得られた (Table 1 参照)。

したがって、pH が高くなるにつれ R_P も増すであろう。

3.3.2.2 温度

微生物活性の温度依存性は一般に下記のように表わされる^{6,14)}。 $R_t = K_{t_1} \times \theta^{(t-t_1)}$

R_t : P release rate (at $t^\circ C$)

K_{t_1} : R (at $t_1^\circ C$)

θ : const.

上式に従い縦軸に R_P の自然対数, 横軸に温度 (t) をとり図示した (Fig. 6)。

単回帰分析の結果

名古屋港泥:

$DO \leq 1$ (mg/l), $\theta = 1.08$, ($r = 0.93$, $n = 16$)

$DO > 1$ (mg/l), $\theta = 1.08$, ($r = 0.89$, $n = 9$)

溜池底泥:

$DO \leq 1$ (mg/l), $\theta = 1.10$, ($r = 0.96$, $n = 46$)

となった。つまり温度の上昇に伴ない、微生物の活動が活発となった結果、 E_h の下降により $P_{\text{間隙水}}$ が高濃度となったため (for ex. 平均 $E_h = 0.3$ V (at $5^\circ C$), 0 (at $30^\circ C$))

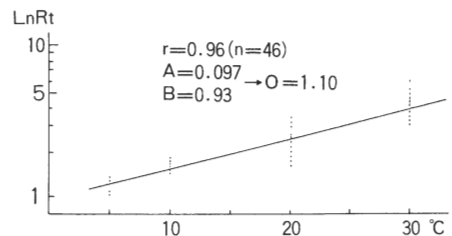


Fig. 6 Relation of P release rate and temp. (lake Sediment)

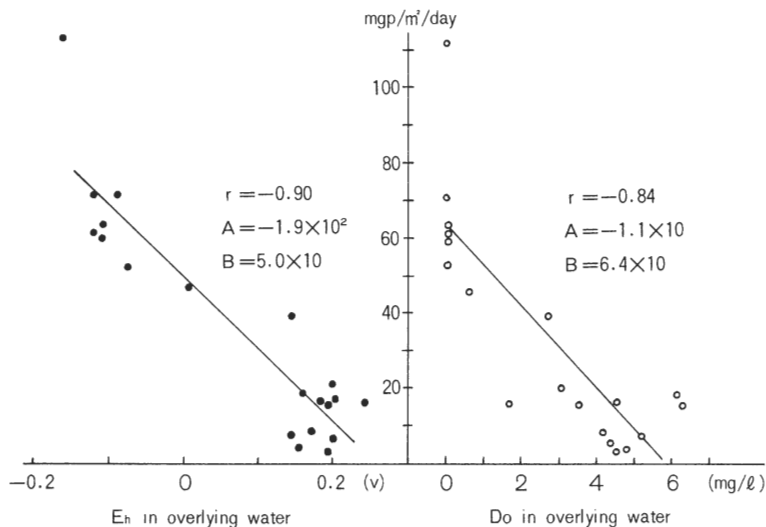


Fig. 7 Relation of P release rate and E_h or DO (Estuary Sediment, $n=20$)

R_P が促進されたと思われる。

3・3・3・3 E_h (あるいは DO)

E_h あるいは DO と R_P の関係を Fig. 7 に示した。 E_h (DO) の減少に伴ない R_P が増加している。リンは好気性条件下より嫌気性条件下でよく溶出すると言われてい^{16,17)}。しかし、同じ E_h でも、DO が高ければ R_P は小さくなり、逆に DO が低ければ、 R_P は大きい。

この理由としては以下のように考えられる。

直上水の E_h と底泥間隙水中のリン濃度 ($P_{\text{間隙水(全層)}}$) との間には、逆相関 ($r = -0.75$) が認められる (Fig. 8) として、Fig. 9 に示したように水と泥の接触する泥最表面層部が直上水の E_h (or DO) の影響を強く受ける。たとえば、Fig. 2 に示したように $E_h(\text{水}) \approx 0.05 V > E_h(\text{表層}) \approx -(0.06 \sim 0.08) V > E_h(\text{深部}) \approx -0.02 V$ のため、 $P_{\text{間隙水(表層)}} \approx (2.5 \sim 7) \text{ (mg/l)} < P_{\text{間隙水(深部)}} \approx (11 \sim 12) \text{ (mg/l)}$ となっている。つまり Fig. 9 に示したように同じ $P_{\text{間隙水(全層)}}$ でも、直上水の E_h (DO) が高ければ $P_{\text{間隙水(表層)}}$ が低濃度となり ($P_{\text{間隙水(表層)}}(\text{at } E_h = c) < P_{\text{間隙水(表層)}}(\text{at } E_h = b) < P_{\text{間隙水(表層)}}(\text{at } E_h = a)$)、水-泥境界付近の濃度勾配が小さくなる。そして泥の分布定数 (K)

は $K_{\text{好気性}} > K_{\text{嫌気性}}$ のため E_h (DO) が高いほど最表面の泥にリン酸が吸着されやすい。このために直上水の E_h (DO) が高いほど R_P は小さくなると思われる。

3・4 底泥の性状について

3・4・1 Fe 濃度, 灼熱減量 (I.L.)

G. C. HOLDER ら¹⁸⁾によれば Calcareous sediment と Noncalcareous sediment を比較すると、Fe 濃度の低い前者の方が R_P が大きいと述べているが、このような傾向は認められず。I.L. についても Fe 同様の傾向は認められず。

3・4・2 T-P 濃度 (or $\frac{[P]}{[Fe]}$ モル)

$E_h = 0, -0.1 V$ において T-P 濃度 (or モル比) と R_P との間に、有意な単相関 ($r = 0.7 \sim 0.8$) が認められた。 E_h が 0.1, 0.2 V と高くなると T-P 濃度 (or モル比) と R_P との間には、有意な相関は認められなかった。このように直上水の E_h (DO) が高くなると底泥間 (T-P 濃度が異なっても) の R_P にあまり差がなくなる原因は、3・3・3・3 E_h の項で述べたように、底泥最表面付近の E_h が高くリン濃度勾配が小さくなること、そして最表面に酸化膜 (リン吸着能力が大きい) が生成す

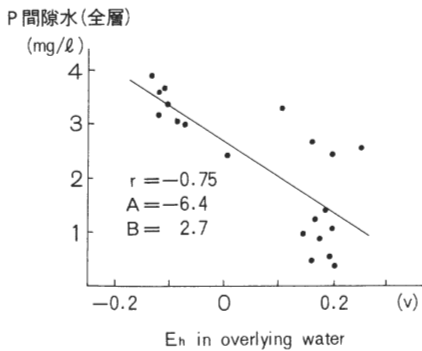


Fig. 8 Relation of P conc. of pore water and E_h

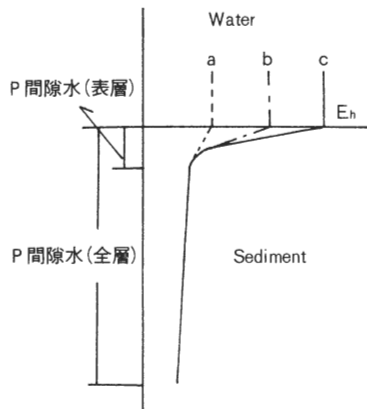


Fig. 9 Relation of E_h and Sediment depth

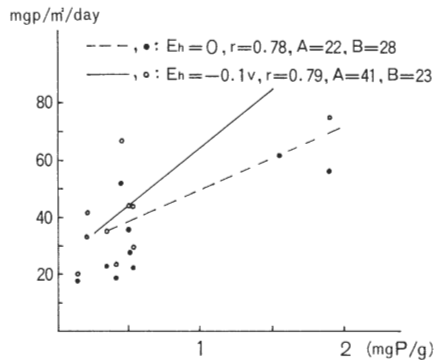


Fig. 10-1 Relation of P release rate and P conc. of estuary sediment

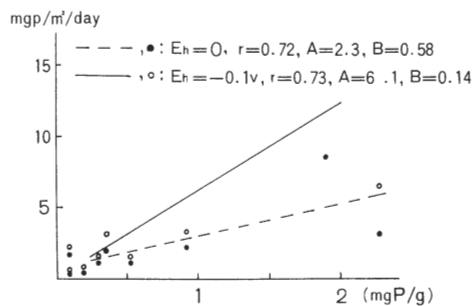


Fig. 10-2 Relation of P release rate and P conc. of lake sediment

るためであろう。

3・4・3 間隙水中の T-P 濃度 ($P_{\text{間隙水}}$)

窒素と異なりリンの底泥からの R_P は、間隙水と直上水中のリン濃度勾配に強く影響を受ける¹⁹⁻²¹⁾と言われていいる。Fig. 11-1 より $P_{\text{間隙水}}$ (大部分が $\text{PO}_4\text{-P}$) が高いと R_P が大きい。しかし Fig. 11-2 より $P_{\text{間隙水}} < 0.1$ (mg/l) の場合 R_P と $P_{\text{間隙水}}$ とは無関係であった。

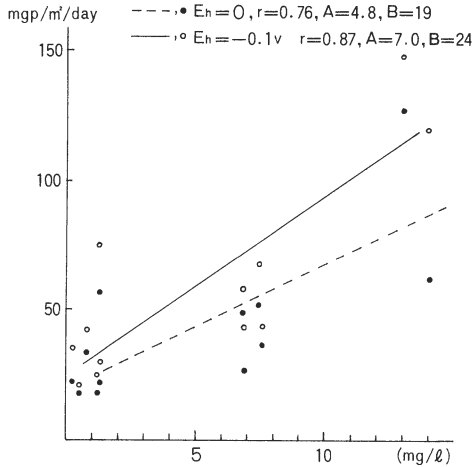


Fig. 11-1 Relation of P release rate and P conc. of pore water (estuary)

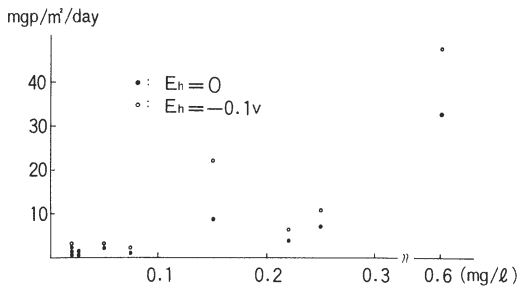


Fig. 11-2 Relation of P release rate and P conc. of pore water (lake)

3・5 市内溜池と名古屋港内の泥の R_P の比較

泥の T-P 濃度が同レベルでも名古屋港内の泥の R_P

は、溜池の泥の R_P より大きい (for ex. Table 2 より $\text{T-P} = 0.1 \sim 0.5$ (mg/g) で名港泥、溜池泥の R_P はそれぞれ $(2 \sim 5) \times 10$, $0.4 \sim 2$ (mg/m²/day))。

この理由としては、以下に記すように、底泥中の S^{2-} 濃度差によるものと思われる。

溜池の底泥の場合、直上水の E_h と Fe 濃度 (0.5~10 (mg/l)) との間に逆相関が認められた ($r = -0.6 \sim -0.9$)。しかし、名港内の泥を用いた場合、直上水の E_h は大きく変動しているが、Fe 濃度 (<0.5 (mg/l)) はほぼ一定であった。また、 $P_{\text{間隙水}}$ (溜池 $\ll 1$ (mg/l)) $\ll P_{\text{間隙水}}$ (名港 0.1~14 (mg/l)) であった。

つまり名港内の底泥中に S^{2-} が多量 (0.5~3 (mg/g)) に存在し、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{S}^{2-} \rightarrow 3\text{FeS} \downarrow + 2\text{PO}_4^{3-}$ によりリン溶出が促進される^{8,17)}ためであろう。

4. 結論および今後の検討課題

溜池、名古屋港底泥を用いて、底泥からリン溶出実験を行い、溶出速度 (R_P) を測定した。この結果以下の点が明らかとなった。

リンは $\text{PO}_4\text{-P}$ として溶出する。 R_P は直上水の E_h や DO に強く影響を受ける。たとえば、 $E_h \geq 0.2$ (V) なら、溜池底泥 ($\text{T-P} \leq 2$ (mg/g))、名古屋港底泥 ($\text{T-P} \leq 2$ (mg/g)) の R_P はそれぞれ $R_P \ll 1$, $R_P \leq 10$ (mg/m²/day) である。そして $E_h \approx 0$ なら $R_P \approx 0.4 \sim 30$, $R_P \approx (2 \sim 6) \times 10$ (mg/m²/day) のように E_h が下がるほど R_P は大きくなる。また、実験に用いる泥の量により R_P が影響を受けるのは、直上水の E_h (DO) が用いる泥の量により影響を受けるからである。また、 R_P は温度の影響も受ける (温度定数 (θ) $\approx 1.08 \sim 1.10$)。

底泥の T-P 濃度に R_P は依存しており、T-P 濃度が大きいほど R_P は大きくなる。しかし、名古屋港底泥を用いた場合、

$$E_h = 0, R_P = 18 \times [\text{T-P}] + 22, (r = 0.77, n = 11)$$

$$E_h = -0.1 \text{ V}, R_P = 31 [\text{T-P}] + 28, (r = 0.75, n = 11)$$

のように E_h が高くなるにつれ、泥の T-P 濃度の影響が小さくなる。溜池底泥も同様の傾向を示した。

Table 2 Relation of P release rate and E_h

$$(R_P(\text{mg} / \text{m}^2/\text{day}) = A \times E_h(\text{mv}) + B)$$

	n	T-P(mg/g)	A	B
Estuary sediment	3	1.6 ~ 2	$-(2 \sim 6) \times 10^{-1}$	$(5 \sim 6) \times 10$
	4	ca. 0.5	$-(8 \sim 20) \times 10^{-2}$	$(2 \sim 5) \times 10$
	4	0.1 ~ 0.4	$-(3 \sim 10) \times 10^{-2}$	$(2 \sim 3) \times 10$
Lake sediment	4	2 ~ 7	$-(3 \sim 15) \times 10^{-2}$	3 ~ 30
	7	0.1 ~ 0.5	$-(1 \sim 10) \times 10^{-3}$	0.4 ~ 2

また、名古屋港底泥と溜池底泥の R_P を比較した結果、後者の R_P は前者の1/10以下である。

—引用文献—

- 1) Jens Møller Anderson : Influence of pH on release of phosphorous from lake sediments, Arch. Hydrobiol., **76** (4), 411~419, 1976.
- 2) D. Muljadi, A. M. Posner, and J. P. Quirk : The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite ; J. Soil Sci., **17** (2), 212~237, 1966.
- 3) Michael D. Krom and Robert A. Berner : Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments, Limnol. Oceanogr., **25** (5), 797~806, 1980.
- 4) D. Muljadi, A. M. Posner, and J. P. Quirk : The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, Gibbsite and Pseudoboehmite, J. Soil Sci., **17** (2), 238~247, 1966.
- 5) 吉田竜夫, 福島政広 : 湖の底泥からのリンの溶出モデル化について, 港湾技術要報, [85], 170~187, 1981.
- 6) 細川恭史, 三好英一, 堀江毅 : 栄養塩溶出速度の温度・DO 依存性について, 港湾技研資料, No. 405, 1~39, 1981.
- 7) S. C. Chang and M. L. Jackson : Fraction of soil phosphorous, 84. 133~144, 1957.
- 8) 小山忠四郎 : 窒素, 燐の発生源, 環境創造, **12**, 38~46, 1976.
- 9) Vaughn E. Berkheiser, Jimmy J. Street, P. S. C. Rao, and T. L. Yuan : Partitioning of inorganic orthophosphate in soil-water systems, CRC Critical Reviews in Environmental Control, 2396, 179~224, 1980.
- 10) 角皆静男 : 沿岸域海底における化学物質の挙動, 213~220, 沿岸域保全のための海の環境科学, 恒星社厚生閣, 1983.
- 11) J. O. Nriagu and C. I. Dell : Diagenetic formation of Iron phosphates in recent lake sediments, American Mineralogist, **59**, 934~946, 1974.
- 12) B. Rippey : The behavior of phosphorous and silicon in undisturbed of Lough Neagh sediments, Interactions between sediments and fresh water, Amsterdam September 6~10, 348~353, 1976.
- 13) L. Lijklema : The role of iron in the exchange of phosphate between water and sediments, ibid, 313~317, 1976.
- 14) Hosokawa, Y., E. Miyoshi, and T. Horie : Oxygen uptake by resuspended sediment, 港湾技研報告, **19** (3), 21~25, 1980.
- 15) John Fillos, M. ASCE, and Hiranmay Biswas : Phosphate release and sorption by Lake Mohegan sediments, Jour. Environ. Engi. Div., 102, 239~249, 1976.
- 16) M. H. Bates : Phosphorus release from sediments from Lake Carl Blackwell Oklahoma, water Res. **14** (10), 1477~1482, 1980.
- 17) C. H. Mortimer : Chemical exchanges between sediments, and water in Great Lakes, Limnol. Oceanogr., **16** (2), 386~397, 1971.
- 18) G. C. Holdren, Jr. and David E. Armstrong : Factors affecting phosphorus release from intact lake sediments cores, Environ. Sci. and Technol., **14** (1), 79~86, 1980.
- 19) 浮田正夫, 中西弘, 天谷満徳 : 底泥よりの N, P 溶出量推定における種々の問題点, 用水と廃水, **17** (10), 1277~1290, **17** (11), 1392~1401, 1975.
- 20) Kamp-Nielsen, L. ; Mud-water exchange of phosphate and other ions in undisturbed sediment cores and factors affecting the exchange rates, Arch. Hydrobiology, **73**, 218~237, 1974.
- 21) Chen, Y. S., J. N. Buttler, and W. Stumm : Kinetic study of phosphate reaction with Aluminum oxide and kaolinite, Environ. Sci. and Technol., **7** (4), 327~332, 1973.