

東京大学工学部 正 大垣真一郎
東京大学大学院 学 岡久宏史

1. はじめに： 水系底質における栄養塩の挙動に関しては、浮田らの総説^{1),2)}に示されるように、種々の研究により多くの知見が蓄積されている。しかし、未だ解明されていない点も多く、特にリンについては、底質の表層酸化層のリン「吸着力」の大きさとその機構、あるいは、底質まき上げ時のリンの挙動などの問題がある。これらは酸化状態(好気条件)でのリンの挙動に関係する問題である。

本報告は、リンの溶出・吸着現象に硫化物が重要な役割を演ずることから、酸化状態でのリンの溶出・吸着現象と硫酸イオンの関係を、隅田川底泥について実験的に調べたものである。

2. 実験方法： 実験に用いた河川底泥は、隅田川吾妻橋右岸で採取(1978年4月21日)し、1.68mm フリイを用いて夾雜物を除き、室温で保存したものである。リンの「吸着」実験(RUN Aシリーズ)は、表-1.に示す濃度のリン酸(KH_2PO_4 を使用)とこの混泥を1ℓシリンドーに入れ、恒温槽内(26°C)で曝気した。曝気は、酸化状態の維持のためとこの攪拌により泥粒子表面と水との間の物質移動過程が不溶化・溶出過程の律速になることを防ぐためである。分析に用いた試料は、速況(3500 rpm, 10分)後、ミリポアフィルターHA(0.45 μ)で口通した口液である。

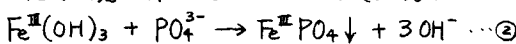
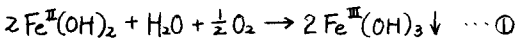
リンの溶出実験(Run Bシリーズ)は、表-1.に示す濃度になるようにリン「吸着」泥(50 $\text{PO}_4\text{-P mg/l}$, 上記混泥 20g/lの条件で約1週間曝気処理した混泥と速況により分離採取したもの)を蒸留水に混ぜ、1ℓシリンドー中でRun Aシリーズと同様に曝気した。試料の処理方法はRun Aシリーズと同じである。

分析法は次の通りである。 $\text{PO}_4\text{-P}$: アスכולビン酸法(Standard Method 1975), SO_4^{2-} : 比濁法(同), 全Fe: O-フェナントリン法(JIS K0101, 1966), ORP: 電極法, pH: 電極法。

3. 実験結果： 3-1. $\text{PO}_4\text{-P}$ の「吸着」(不溶化)と SO_4^{2-} の溶出。 Run A-1. と Run A-4. の経時変化を図-1, 図-2. に示す。 SO_4^{2-} の溶出と共に $\text{PO}_4\text{-P}$ の不溶化が進行していることは明らかである。全Feの溶出はほとんど生じない。Run A-2, A-3についても同様であった。また、すべてのRunにおいて、ORPは230~395mV, pHは6.0~7.5であった。

菅原ら³⁾は、湖沼堆積物内での硫化物とリンの関係について、次のような機構を還元状態の実験結果から示している。

[酸化過程]



$\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ は $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_3$ と共同沈殿。

RUN	実験期間	初期 $\text{PO}_4\text{-P}$	泥
A-1	5/11 ~ 5/15	2 mg/l	7.0 (遊離3/2)
A-2	"	10	7.0
A-3	"	50	7.0
A-4	"	20	17.0
A-5	5/24 ~ 5/27	0	7.0
A-6	"	0	17.0
RUN	実験期間	リン吸着泥	
B-1	5/24 ~ 5/27	12.1 (遊離3/2)	
B-2	"	7.0	

表-1 実験条件

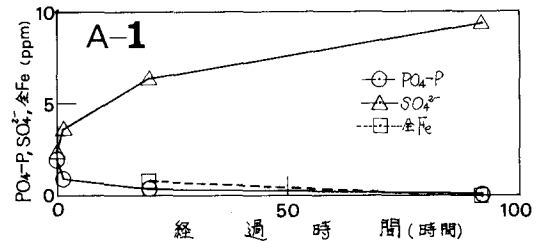


図-1

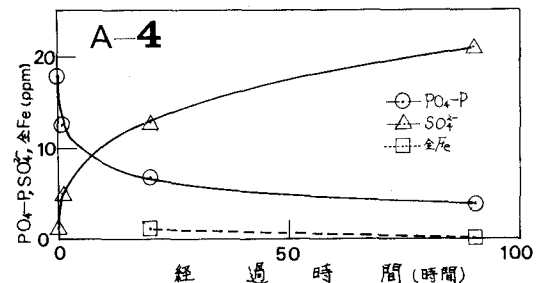
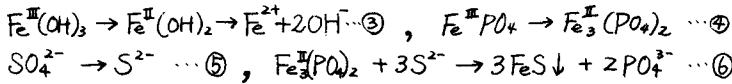


図-2

〔還元過程〕



このような関係が本実験についても成立しているものとするれば、上記還元過程の逆の反応が主じているはずである。従って、④、⑤、⑥式の逆方向反応より、究極的には、1モルの FeS の酸化により、1モルの PO_4^{3-} が不溶化し1モルの SO_4^{2-} が溶出することになる。重量濃度表現にすれば、 $[\text{PO}_4\text{-P減少量}(\%)]=0.323 \times [\text{SO}_4^{2-}\text{増加量}(\%)]$ と表わされる関係があることになる。

$\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と SO_4^{2-} 濃度の相互の関係を図-3に示す。この図より、上記の反応機構であることがわかる。ただし、時間がある程度経過したあとでは、図中の傾きは、 -0.323 に近づくが、初期段階においては、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の減少量に対して SO_4^{2-} の増加量が理論計算値より小さい。これは、⑤式の逆反応で示される $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ の反応速度が、 $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{PO}_4$ の反応速度よりも遅いことによるためと推定される。このような溶出・不溶出における速度の問題は未解明な点が多く今後の課題である。なお、 SO_4^{2-} の溶出(硫化物の酸化)は、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の不溶化とは独立に生じる。このことは、 $\text{PO}_4\text{-P}$ を添加していないRUNA-5、4-6の結果(図-4)より明らかである。

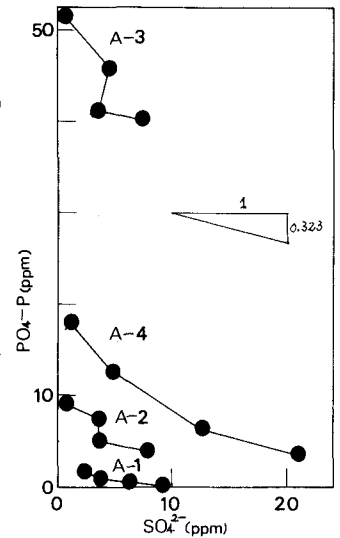


図-3

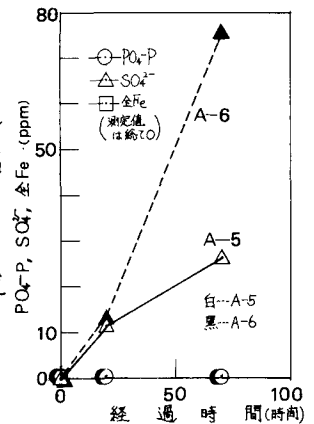


図-4

3-2. 酸化状態での $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出。 好気条件下(酸化状態)で十分にリンを吸着した底泥のリンの挙動を調べるためにRUNB-1, B-2を行ない、図-5の結果を得た。なお、RUNB-1についても同様であった。使用した泥の前処理(リンの吸着操作)終了時の液側 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、18ppmであった。現象的には、図-5よりリンの高濃度の酸化状態におかれていた泥は、リン濃度の低い環境に移ると、酸化状態でもリンを溶出することかわかる。この場合も、 SO_4^{2-} は独立に溶出している。一方、還元状態におかれていた泥では、同程度の低いリン濃度環境においても「吸着」が生じることは、図-5と図-1を比較すれば明らかである。このような酸化状態でのリンの溶出機構(平衡条件)とその速度についてはより検討が必要である。

4. まとめ： リンの不溶化・溶出現象には、硫化物が重要であり、不溶化に当っては、硫化物が酸化されることにより SO_4^{2-} が溶出し、入れ替りに PO_4^{3-} が不溶化する機構であることを実験的に示した。また、酸化状態においても、 PO_4^{3-} の溶出が起ころうことを示した。

なお、本研究は、青山明史、岩井英夫両技官との共同実験である。また、東大大学院生味塚俊君には、貴重な討議をしていただいた。ここに謝意を表する。

参考文献

- 1) 浮田・甲西・天満；底泥よりのN, P溶出量推定における種々の問題点について(I), 用水と廃水, 17, 10, (1975)
- 2) 同上, (II), 用水と廃水, 17, 11, (1975)
- 3) 小山；湖沼堆積物の物質変化の機構に関する生物地球化学的考察, 水処理技術, 16, 1, (1975)

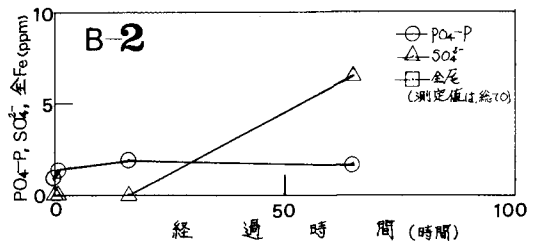


図-5