

東京大学大学院 学 ○ 古 米 弘 明
 東京大学(現環境庁) 梶 原 成 元
 東京大学工学部 正 大 垣 真一郎

1. はじめに 水系に流入する栄養塩による汚濁負荷に加えて、底質からの二次的汚濁負荷を把握することは、富栄養化を制御・管理する上で重要である。しかし、底質からの物質溶出の複雑な機構は、未だ不明な点が多い。本報告は、内湾の運河底質を対象とし、富栄養化において重要な制限因子であるリン(P)について、溶出機構を実験的に検討した結果である。

2. 実験方法 供試底泥は、東京都港区の高浜運河御橋橋中央より、エックマン採泥器で採取(1978年11月14日)したものである。現地の運河の水質は、表層水は芝浦下水処理場の処理水と海水が混合したものであり、底層水は、ほぼ海水である。泥(3000 ppm 10分間遠沈)の性状は、有機物、リンが極めて多く(含水率=64.6%, 強熱減量=15.1%, 全-P=2.0 mg/g 湿重, 全-Fe=14.0 mg/g 湿重)外観は黒色で、嫌気性の泥である。

リンの溶出実験は、ふうんびん(約120 ml)に底泥30gを入れ、種々の水質条件の表層水(表-1参照)を加え、35℃恒温水槽で保温し、表層水の水質経時変化を調べた。表層水の PO_4 -P濃度(KH_2PO_4 として添加)を段階的に変えたのは、濃度差によるP溶出の変化を調べるためである。また、Sを添加(Na_2S として)したのは、ORPを低下させ還元状態の底質環境とするためである。分析は、1又は2本のびんの表層水を0.45 μ m ミリポアフィルターを用いて濾過後、 PO_4 -P、有機酸、 Fe^{2+} を定量した。但し、pH, ORPについては、濾過前に測定を行なった。

3. 実験結果及び考察

3-1. 経時変化 実験B-0の水質経時変化を図-1に示した。ORPの急激な低下(約±0 mV付近)と Fe^{2+} のピークが一致しており、同時に PO_4 濃度も上昇している。これは、 Fe 態リン酸塩がORP低下により Fe^{2+} が2価に還元され、それに伴い PO_4 が生成・溶出したと考えられる⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。これに対し、S-0では Fe^{2+} のピークはなく、初期から PO_4 は高濃度を示している。これは、 Na_2S の添加により還元状態が一気に進み、ORPもかなり低い状態となったためと思われる。(図-2参照)
 PO_4 -P濃度変化に着目すると、B-0は約10 mg/l付近で頭打ちとなっているのに比べ、S-0は20 mg/lを超えてもわずかながら増加し続けている。S-0にお

表-1 実験条件

実験番号	初期表層水の条件	
	PO_4 -P	S
B-0	0 mg/l	0 mg/l
B*-0	0	0
B*-5	5	0
B*-10	10	0
S-0	0	1000
S*-0	0	1000
S*-5	5	1000
S*-10	10	1000
S*-20	20	1000

*: 泥を蒸留水又はS1000 溶液で攪拌静置後上記の表層水と交換した。

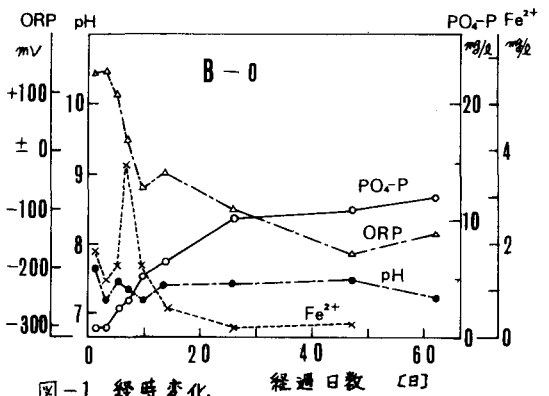


図-1 経時変化

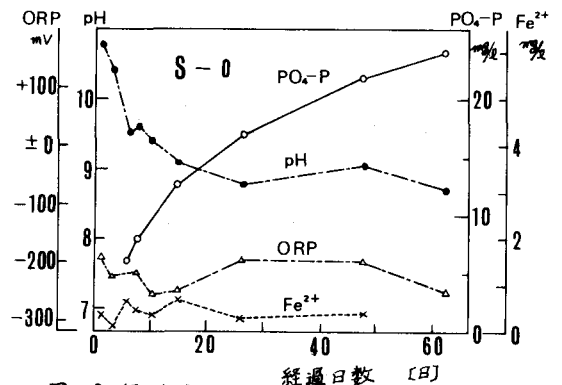


図-2 経時変化

いて有機酸が検出されたため、B^{*}、S^{*}シリーズでは有機酸とP O₄の関連にも注目した。

3-2. PO₄の拡散溶出 B^{*}シリーズのPO₄-Pの経時変化を図-3に示した。表層水のPO₄-P濃度が高い場合には、溶出速度が小さいことがわかる。初期においてPO₄-P 10 mg/lを加えると、溶出はほとんどない。これにより、還元の状態では、底泥間隙水中のPO₄濃度は高々10 mg/lであり、この濃度と表層水の濃度差により、溶出が生ずる機構であると推定できる。従って、次の式関係として整理した。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{A}{V_S} (C_0 - C), \quad \text{解: } C = C_0 (1 - e^{-\frac{A}{V_S} t})$$

C: 表層水中のPO₄濃度 [g/m³] V: ふらんくんの体積 = 1.0 × 10⁻⁴ [m³]

C₀: 底泥間隙水中のPO₄濃度 [g/m³] S: 表層水と底質の境界面の面積

ℓ: 境界面における物質移動係数 [m/日] = 2.0 × 10⁻³ [m²]

これに対し、S^{*}シリーズは図-4に示しているように、S-20の初期を除いて、リンの溶出は初期表層水PO₄濃度に依存していない。また、図-3と4を比較すると、S^{*}シリーズはB^{*}シリーズより濃度が高いこともわかる。

有機酸については、その主体である酢酸の経時変化を示したが、B^{*}-0におけるPO₄拡散移動と同じ傾向があり、泥中では有機酸は、高濃度の状態にあると思われる。(ℓ = 3.0 × 10⁻³ とすると C₀ ≈ 430)

3-3. PO₄溶出と有機酸との関係 S^{*}シリーズでは、PO₄濃度が初期表層水PO₄濃度に依存せず、且つ、B^{*}シリーズよりも濃度が高い。これは、Sを添加したためORPがかなり低い状態にある等及びB^{*}シリーズでは検出されなかった有機酸が、PO₄溶出に影響を与えている可能性があるためであろう。一方、種々の文献によると、Ca態リン酸塩が有機酸により可溶化することが言われている。また、図-6は同じ底泥からのPO₄の有機酸による洗い出し実験結果である。この図からも、有機酸によりリンが可溶化及び溶出が促進されることがわかる。つまり、C₀が経時的に増大している可能性があり、底質からのP溶出を考える際、不動態Pの可溶化機構を説明する必要があると思われる。

4. まとめ 以上の実験結果と考察により、底質からのP溶出は、底質でのPO₄生成機構と生成されたPO₄の拡散溶出機構の二段階の機構として捉えるのが妥当と思われる。PO₄生成に関し、Fe態リンのFe還元が重要であることに加え、還元過程が進み、微生物の代謝により有機酸が生成される状況(例えば、硫酸還元菌の代謝)では、底質中のPの可溶化も考慮する必要があると考えられる。そしてこのように生成されたPO₄は、表層水と泥の間隙水中の濃度差により、拡散溶出すると考えられる。最後に、この研究に際し、協力いただいた 青山明史、岩井英夫両技官、院生岡田宏史氏に深く感謝致します。

<参考文献> 1) 小山, 水処理技術, 16, 1, (1975) 2) 土木研究所, 土木研資料 1165号, (1976) 3) J. Fillos, et al, Jour WPCF, 47, 5 (1975) 4) Harrison, M.J. et al, Limnol. & Ocean, 17, 1, (1972) 5) AWWA, Jour AWWA, Feb., (1970) 6) 手塚, 日本化学工業 8月号 (1963)

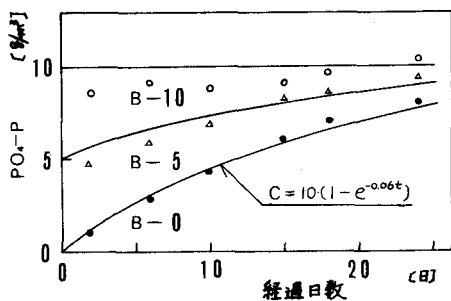


図-3 リン酸の溶出 (B^{*}シリーズ)

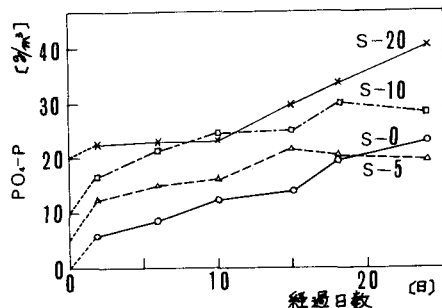


図-4 リン酸の溶出 (S^{*}シリーズ)

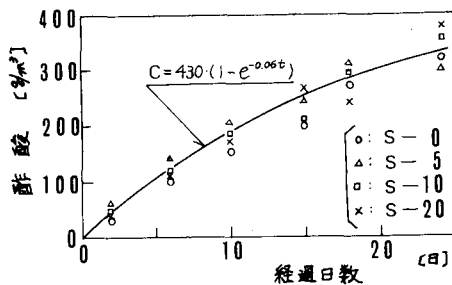


図-5 酢酸の溶出 (S^{*}シリーズ)

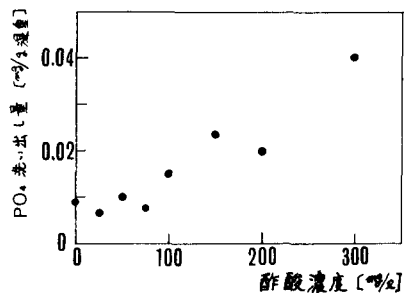


図-6 酢酸による洗い出し