

II-6

底泥の酸化還元状態と鉄の存在形態 —リン溶出に関連して

東京大学大学院 学 ○ 古 米 弘 明
東京大学工学部 正 大 垣 真一郎

1. はじめに リン供給源としての底泥の特性を把握することは、リン溶出機構をさぐる上で重要であると考えられる。底泥中のリンは、無機及び有機態リンとして存在しており、それらのうち水酸化ナトリウム抽出のオルトリン酸態リン画分が、リン溶出潜在力を持つことを既に明らかにした。しかしながら、その溶出機構は、底泥の酸化還元状態に左右されていると考えられる。図1は、リン化合物を添加又は付加した泥を用いたリン溶出状況をまとめたものである。Fe(Ⅲ)-P又はリンを酸化付加した場合は、Fe(Ⅱ)-P添加とは異なりリン化合物の可溶化がすべて溶出に反映せず、一時的に他の形態のリンに変化していることがわかる。そこで、これらの形態移行に関与していると考えられる底泥の還元進行状況を鉄に注目し、その存在形態の変化を知り、リン溶出との関連を調べた結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 材料・実験装置 供試底泥は、東京港区高浜墨河御橋中央より、エックマン採泥器で採取したものである。当選河は、下水処理水を受けており、海水と処理水が混合した状況にある。また、泥は黒色で硫化水素臭があり、有機物リン分が極めて多い。リン溶出実験には、ふらんびん(100~120ml程度)を用い、これに泥を5g(湿)つめ人工海水を表層水として加え、30±1℃の恒温水槽に保存培養し、木質・泥質の経時変化を調べた(参照:図2)。



備 考	
・保存培養温度	30±1℃
・泥の重量	5g (wet) 但し実験A-1は10g
・人工海水組成 (1.2リットの9数)	
NaCl	27.8, CaSO ₄ 1.41
MgCl ₂ ·6H ₂ O	8.44, K ₂ SO ₄ 0.89
MgSO ₄ ·7H ₂ O	3.53,

2-2 二価鉄分画法 二価鉄の存在形態別定量法は、木田土壌の生成過程及び生産性を知るために開発されたものであり、化学薬品を用いて各形態の二価鉄を抽出する方法である。本研究においては、パラフィンを空気酸化防止に使用し、振とうによって抽出を行なう簡便法を採用した。但し、本選河底泥に適用するに当り、若干の変更を加えた(参照表-1)。なお、二価鉄態リンであるFe₃(PO₄)₂·8H₂Oは純物質のみでは手順2, 3の抽出によって、ほぼ回収される。また、三価鉄態リンFePO₄·4H₂Oは、二価鉄としては回収されない。

図2 実験装置

表1 二価鉄分画法

手順	抽出液	処理操作	画分・記号
1	1 N KCl pH = 7	1~2分間振とう→遠沈 →定量→手順	水溶性 置換性・a 二価鉄
2	0.2 % AlCl ₃	1時間振とう→遠沈→ 定量→手順	活性 二価鉄・b
3	1 N AcNa pH = 3	1時間振とう→遠沈→ 定量→手順	活性 二価鉄・c
4	0.2 N HCl	1時間振とう→遠沈→ 定量	不活性 二価鉄・d
5	3 N H ₂ SO ₄	100℃湯浴 10分間	酸可溶性 二価鉄・e

3. 実験結果及び考察

3-1 溶出実験の経時変化 実験Aシリーズ

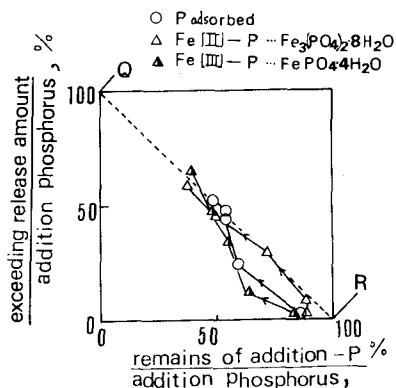


図1 添加リン画分の変化と溶出量¹⁾

ズは、採泥時の黒色のままの泥(還元泥)と泥を懸濁液にし空気曝気後遠沈して得た泥(酸化泥)を用いて行な、たりン溶出実験である。経時変化を図3に示している。A-2(酸化泥)においては、初期のORP低下に伴い、 Fe^{2+} 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出が著しい。また、ORPは10日目頃以降+50mV付近で一定している。これに対し、A-1(還元泥)では、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出は初期にさらに著しいものの、 Fe^{2+} はA-2に比べ低濃度であり、ORPも-150mV付近まで低下している。一方、泥の二価鉄の画分変化は、A-2において溶出画分のピーク後b画分(AOR抽出活性画分)の増加があり、溶出画分からの移行が考えられる。この現象は、底泥内で鉄還元から硫酸還元状態への移行を示すものと考えられ、第一鉄は硫酸還元で生成される H_2S と結合し硫化鉄となり、b画分の一部を形成していると考えられる。この後、初期の泥質の還元状態がほぼ安定すると、表層水のORPに関わりなく、 $\text{PO}_4\text{-P}$ は溶出してくる。

3-2 表層水ORPの動きと Fe^{2+} 図4にふらんぐン実験で得られたORPの経時変化を各泥について示した。ORPが±0~+50mV付近まで低下後安定している期間の長さによって、各実験は3つのグループに分けられる。つまり、表層水の Fe^{2+} 濃度に支配されており、また鉄の動きは H_2S の生成とともに影響を受けるため、延いては、底泥における鉄還元から硫酸還元への移行の程度によってORPは支配されているとも言える。しかし、リン溶出は、表層水の Fe^{2+} 濃度に直接的には影響を受けないと思われる。

4. まとめ 運河底泥内の酸化還元状態を知るために泥の二価鉄の動きを調べた結果、鉄の還元に伴い Fe^{2+} が溶出するが、底泥では同時に硫酸還元が進行しており、硫化鉄が生成されていると思われる。また、リン溶出は鉄還元の初期において、可溶化したリンが、残存の三価鉄によって、一部が捕捉され、一時的に形態変化すると考えられるが、硫酸還元が進行した後は、その現象は見られない。つまり、底泥側からリン溶出を考える時、底泥内での酸化還元状態の進行状況が重要である。特に、鉄還元から硫酸還元への移行過程が、可溶化したリン及びその溶出に重要な役割を持つと考えられる。

<参考文献>

(1) 大垣、古米、第15回日本水質汚濁研究会年次学術講演会論文集 1981
 (2) 土壤養分分析法 土壤養分測定法普及会編 (3) 岡村 東京大学工学部卒業論文 1981.

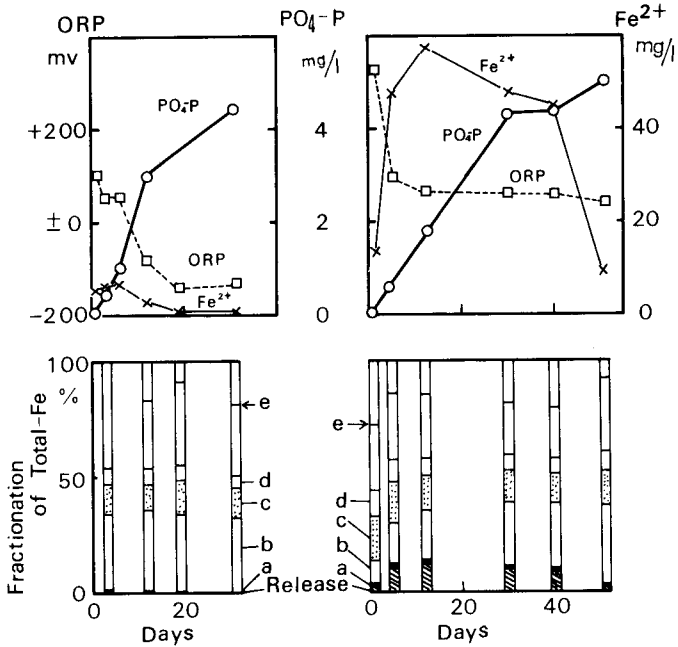


図3 経時変化(還元泥と酸化泥)

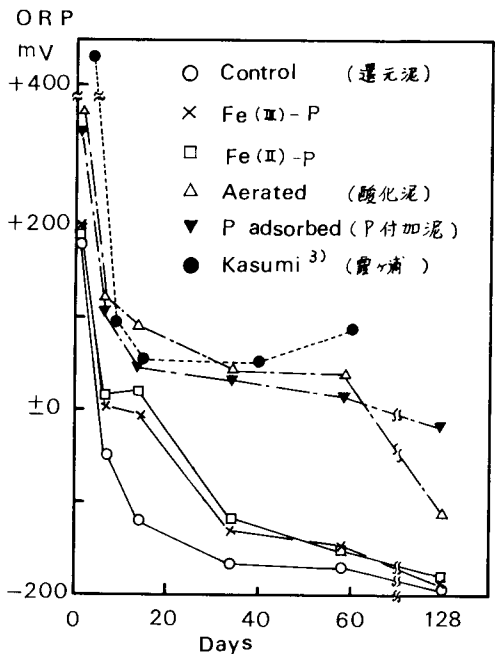


図4 ORPの経時変化(表層水)