

VII-46

底泥からのリン溶出機構に関する基礎的研究

岩手大学工学部 学生員 ○八巻智彦 西野聡史

同 上 正 員 伊藤 歩 相沢治郎 海田輝之

1. はじめに

リンは水域生態系の一次生産者の制御要因となる重要な元素である。湖沼底部における堆積物中のリンの一部は、嫌気状態になると溶出し富栄養化の一因となる。本研究では、嫌気条件下での底泥からのリンの溶出機構を把握するために、底泥中のリンの形態としてリン酸第二鉄に着目し、溶出に及ぼすリン酸第二鉄及び底泥からのリンの溶出に及ぼす硫化物と溶存有機物の影響について検討した。

2. 実験方法および条件

2.1 リン酸第二鉄からのリンの溶出に及ぼす硫化物の影響

底泥中のリン酸鉄からの化学的なリン溶出を検討するために FePO_4 をリンとして 1mg/L となるよう蒸留水に添加し、溶存酸素がほぼ 0mg/L になるまで窒素で曝気した後、 NaHS を添加し密封後に 10 分間振とうした。 NaHS は 6.7mg/L , 67mg/L , 670mg/L の濃度になるようにそれぞれ添加し、 NaHS を添加しない条件も検討した。なお pH による影響を考慮するために NaHS を添加せず、pH をそれぞれ 3, 5, 7, 9, 11 に調整した条件についても同様の実験を行った。分析項目は pH, ORP, 溶存リン酸態リンとし、分析は振とう後の試料を $1\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過したろ液に対して行った。

2.2 嫌気条件下での底泥及びリン酸第二鉄からのリンの溶出に及ぼす溶存有機物と硫酸イオンの影響

先行研究から鉄還元菌と硫酸還元菌の存在が確認されている盛岡市「高松の池」の底泥を実験試料として用いた。実験条件を表 1 に示す。Run 2, 4, 6 に有機物源として乳酸ナトリウムを 3.5g/L , Run 5, 6 に硫酸ナトリウムを 440mg/L となるように添加し、オートクレーブ滅菌を行った。Run 3~6 に乾熱滅菌したリン酸第二鉄をリンとして 30mg/L となるように添加し、底泥を乾燥重量で 30g/L となるように添加した。なお、初期 pH はすべての条件において 7 付近に調整し、溶存酸素濃度がほぼ 0mg/L になるまで窒素で曝気を行い、 25°C の恒温槽で振とうし、経時的に試料の採取を行った。分析項目は、pH, ORP, 塩酸可溶性鉄、溶存鉄、溶存有機炭素、硫酸イオン、溶存リン酸態リンとした。溶存鉄、溶存有機炭素、溶存リン酸態リン、硫酸イオンの分析は、試料を $5,000\text{rpm}$ で 10 分間遠心分離し、上澄み液を $1\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過した後、そのろ液について行った。

表 1 実験条件

	底泥	乳酸ナトリウム	リン酸第二鉄	硫酸ナトリウム
Run 1	○			
Run 2	○	○		
Run 3	○		○	
Run 4	○	○	○	
Run 5	○		○	○
Run 6	○	○	○	○

3. 実験結果および考察

3.1 リン酸第二鉄からのリンの溶出に及ぼす硫化物の影響

図 1 に NaHS の添加量に対する溶存リン酸態リン濃度を示す。図から NaHS の添加量の増加に応じてリン濃度が増加することがわかる。 NaHS 添加による pH と ORP の変化を図 2 に示す。添加量の増加に伴い pH は上昇し、逆に ORP は低下した。次に、図 3 に pH に対するリン濃度の変化を示す。 NaHS 無添加の条件では pH を 3, 5, 7, 9 と変化させてもリン濃度の顕著な増加は生じないことがわかる。試料をろ過する際、ろ紙上に黒色の浮遊物が捕捉されたことから NaHS 添加によるリン濃度の増加は、式(1)に示すように硫化物がリン酸第二鉄を還元すると

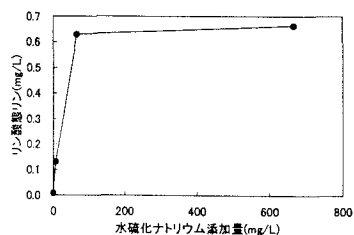
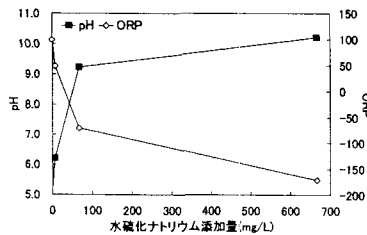
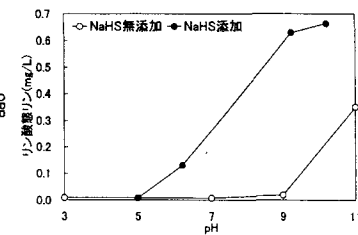
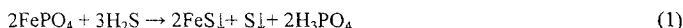
図1 NaHS 添加によるリン濃度の変化図2 NaHS 添加による pH, ORP の変化

図3 pH に対するリン濃度

もに硫化鉄を生成することによりリンが溶出して生じたと考えられる¹⁾。



3.2 嫌気条件下での底泥およびリン酸第二鉄からのリンの溶出に及ぼす有機物と硫酸イオンの影響

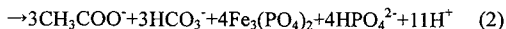
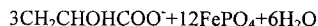
図4～7に塩酸可溶性第一鉄、硫酸イオン、溶存有機炭素、溶存リン酸態リン濃度の経日変化をそれぞれ示す。図は示さないがpHは全ての条件で一旦6.5前後に低下し、その後はRun 1, 3, 5ではほとんど変化しないのに対して、乳酸ナトリウムを添加したRun 2, 4, 6では徐々に上昇し、7.5～8.5の範囲に達した。一方、ORPはRun 1, 3, 5に比べて、Run 2, 4, 6で明らかに低い値となり-50～0mVで推移した。このことからRun 2, 4, 6はRun 1, 3, 5に比べて嫌気的な状態であったことがわかる。

図4に示す塩酸可溶性第一鉄濃度は有機物を添加しなかった条件のRun 1, 3, 5で時間の経過に伴い減少する傾向がみられたが、Run 2, 4, 6では増加傾向を示した。この増加は底泥中の第二鉄が第一鉄に還元されたためと考えられる。

図5には硫酸ナトリウムを添加したRun 5, 6における硫酸イオン濃度の変化を比較して示した。Run 5では硫酸イオン濃度の変化はほとんどみられなかったが、Run 6に関しては8日前後に硫酸イオン濃度の顕著な減少がみられた。乳酸ナトリウムの添加、無添加以外にRun 5, 6には違いが無いことから底泥中の硫酸還元菌が乳酸ナトリウムを基質として利用し、硫酸イオンを還元したと考えられる。

図6に示す溶存有機炭素濃度は、Run 2, 4, 6では徐々に減少していることがわかる。図4の第一鉄濃度と図5の硫酸イオン濃度の変化から、この減少は底泥中に存在する鉄還元菌や硫酸還元菌などの嫌気性細菌が乳酸ナトリウムを基質として利用したためと考えられる。

図7に示したリン濃度は、乳酸ナトリウムを添加した条件をみるとRun 2では増加しなかったが、Run 4, 6では増加した。特に、硫酸ナトリウムを添加したRun 6で顕著な増加がみられた。8日目から12日目におけるリン濃度の増加は、硫酸イオン濃度の顕著な減少と一致していることから、硫酸還元菌によって生成された硫化物が式(1)に示す反応によってリン酸第二鉄が還元されて生じたと考えられる。その後のリン濃度の増加は、第一鉄濃度が増加していることから、式(2)に示すような鉄還元菌の生物学的作用²⁾と、残留する硫化物の化学的作用によって生じたと推察される。



4. まとめ

以上の結果から、硫化物が存在すると水中のリン酸第二鉄が還元されリンが溶出することがわかった。また、実際の底泥とリン酸第二鉄を混合した場合では、溶存有機物と硫酸イオンが存在することにより、底泥中の硫酸還元菌や鉄還元菌の作用によってリンが溶出することが明らかになった。しかしながら、今回の実験では底泥に含まれるリンの溶出は確認できなかったため、今後さらに検討する必要がある。

[参考文献]

- 1) 高岡昌輝, 廣田淳一, 武田信生, 藤原健史: 塩化第二鉄を用いた前凝集沈殿汚泥からのリンおよび塩化第二鉄の回収システムに関する検討, 環境工学研究論文集, 38, 328-334, 2001
- 2) D.R.Lovley; Microbial reduction of iron, manganese, and other metals, Adv. Agron., 54, 175-231, 1994

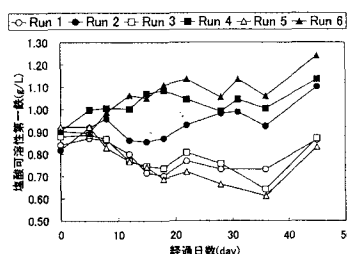


図4 第一鉄濃度の経日変化

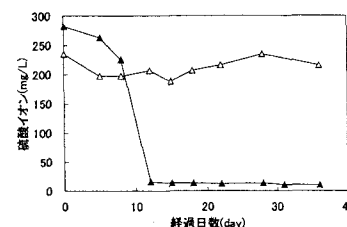


図5 硫酸イオンの経日変化

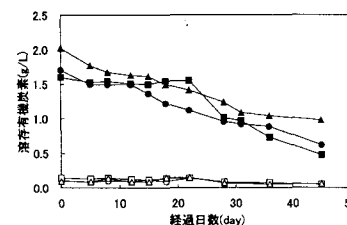


図6 溶存有機炭素の経日変化

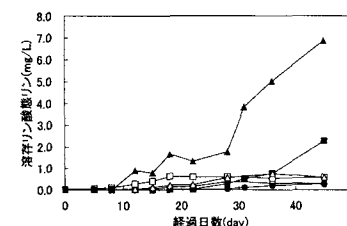


図7 溶存リン酸態リンの経日変化