

農業用排水路底質におけるリン溶出と硫酸態硫黄の同位体分別の関係 PO₄-P release and isotope fractionation of SO₄-S in agricultural drainage sediment

○前田 守弘, 余田 哲平, 千葉 仁

○Morihiro Maeda, Teppei Yoden and Hitoshi Chiba

1. はじめに

児島湖では、COD、全窒素濃度は減少傾向にあるものの、全リン濃度は依然として高い。児島湖内や農業用排水路において夏季にリン酸態リン(PO₄-P)濃度が上昇する原因のひとつとして、底質の還元にもともなうリンの可溶化があげられる。本研究では、還元状態で硫酸態硫黄(SO₄-S)の安定同位体比($\delta^{34}\text{S}$)が上昇する点に着目し、リン溶出を間接的に推定できるのではないかと考えた。そこで本研究では、好気・嫌気、温度、馴致期間、上澄水が異なる条件において、底質からのリン溶出とSO₄-S濃度の減少および $\delta^{34}\text{S}$ 値の関係を明らかにし、リン溶出の推定に $\delta^{34}\text{S}$ 値を用いる可能性を検討する。

2. 試験方法

(1) 好気および嫌気条件がリン溶出とSO₄-Sの $\delta^{32}\text{S}$ 値におよぼす影響

児島湖周辺に位置する農業用排水路において、深さ0~10 cmの底質を2015年10月14日に採取した。200 mL容バイアルびんに湿潤状態の底質(乾土あたり7.5 g)に超純水を加え、好気条件にて25°Cで7日間静置し、底質に酸化還元層を作った(馴致期間)。次いで、上澄水を模擬水(150 mL)に交換し、好気あるいは嫌気条件にて25°Cで、14日間静置した。模擬水は現地水質を再現したものを調整した。なお、好気条件では、蒸発を防ぐために穴をあけたアルミホイルを被せ、嫌気条件では、ブチルゴムで密栓後に気相を窒素ガスで置換した。上澄水のpH、PO₄-P、SO₄-S濃度、SO₄-Sの $\delta^{34}\text{S}$ 値を0, 3, 6, 10, 14日後に測定した。(1)~(4)におけるすべての馴致、培養試験は暗条件、3連で行った。

(2) 異なる温度がリン溶出とSO₄-Sの $\delta^{32}\text{S}$ 値におよぼす影響

上記(1)と同条件で準備したバイアルびんを嫌気条件にて14日間、15, 25, 35°Cで静置した。

(3) 培養実験前の馴致期間がリン溶出とSO₄-Sの $\delta^{32}\text{S}$ 値におよぼす影響

馴致期間(7, 14, 21日間)以外は上記(1)と同条件で準備したバイアルびんを嫌気条件にて14日間、25°Cで静置した。

(4) 現地水を用いた場合のリン溶出とSO₄-Sの $\delta^{32}\text{S}$ 値の変化

上記(1)と同条件で馴致したバイアルびんの上澄水を現地水(150 mL)に交換し、好気あるいは嫌気条件にて14日間、25°Cで静置した。なお、底質、現地水、模擬水に含まれるSO₄-Sの $\delta^{34}\text{S}$ 値は各々-2.1‰, +5.7‰, -4.6‰であった。

3. 結果の概要

(1) 嫌気条件におけるPO₄-P溶出は好気条件の3倍程度多かった(図1, 2)。嫌気条件では三価鉄がより顕著に還元し、鉄と結合していたPO₄-Pが溶出したためと思われる。SO₄-S濃度は好気条件では変化せず、嫌気条件では20.9 mg L⁻¹から9.6 mg L⁻¹に減少し、 $\delta^{34}\text{S}$ 値は-5.0‰から+6.3‰まで上昇した。これは、SO₄-Sの還元が進んだためと思われる。以上のように、嫌気条件においては、PO₄-P、SO₄-S濃度と $\delta^{34}\text{S}$ 値が対応しており、PO₄-P溶出が $\delta^{34}\text{S}$ 値により推定できる可能性が示唆された。

岡山大学 Okayama University

キーワード リン, 底質, 酸化還元, 硫黄, 安定同位体比

(2) 高温では $\text{SO}_4\text{-S}$ 濃度がより低下し(図 3), より多くの $\text{PO}_4\text{-P}$ が溶出した(図 4). これは高温の方が底質の還元状態が進みやすいためと思われる. 本試験における高温での $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度上昇は児島湖周辺水域で夏季にリン濃度が上昇する事実と整合する. $\text{SO}_4\text{-S}$ 濃度減少と $\delta^{34}\text{S}$ 値の増加量は全ての温度で高い相関が認められた. 同様に, $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度上昇と $\delta^{34}\text{S}$ 値も全ての温度で高い相関があった. また, $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{SO}_4\text{-S}$ ともに高温で近似曲線の傾きは大きくなり, 以上の関係には温度依存性があることがわかった.

(3) $\text{PO}_4\text{-P}$ と $\text{SO}_4\text{-S}$ 濃度, $\delta^{34}\text{S}$ 値の変化には馴致期間は影響しなかった(データ省略). このことから, 1 週間程度の馴致期間で安定した酸化還元層が構成されたと思われる.

(4) 現地水を用いた場合, 嫌気条件では模擬水を用いた場合と概ね同じ傾向であったが, $\text{SO}_4\text{-S}$ 濃度の低下速度, $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の上昇速度は模擬水よりも早かった. これは, 現地水の有機態炭素濃度 (4.6 mg L^{-1}) が模擬水 (0.6 mg L^{-1}) よりも高いために, 速やかに還元が進行したためと考えられる. 一方, 好気条件下では $\text{SO}_4\text{-S}$ 濃度が上昇し, 模擬水とは異なる傾向がみられた.

4. まとめと今後の課題

底質が嫌気条件になると $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は増加し, $\text{SO}_4\text{-S}$ 濃度は低下した. また, $\text{SO}_4\text{-S}$ 還元にもなって, $\delta^{34}\text{S}$ 値が上昇した. 高温では, この傾向が顕著になり, 各温度で $\text{PO}_4\text{-P}$ あるいは $\text{SO}_4\text{-S}$ 濃度と $\delta^{34}\text{S}$ 値には高い相関が認められた. また, 馴致期間は $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{SO}_4\text{-S}$ に影響せず, 嫌気条件では, 現地水と模擬水に同じ傾向が認められた. 以上のことから, 嫌気条件においてはリン溶出の推定に $\delta^{34}\text{S}$ 値が利用できる可能性が示された. 今後は, 現地において $\text{SO}_4\text{-S}$ の $\delta^{34}\text{S}$ 値を用いてリン溶出を推定できるか検討する.

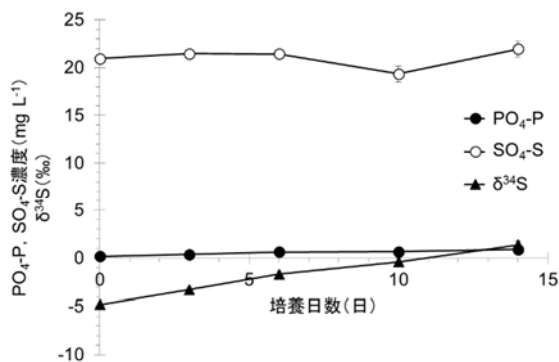


図 1 好気条件下での上澄水 $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{SO}_4\text{-S}$ 濃度と $\delta^{34}\text{S}$ 値の推移

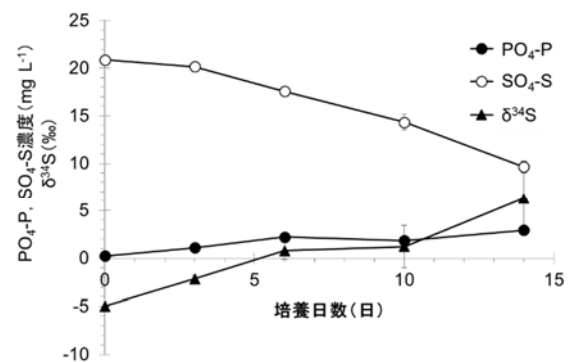


図 2 嫌気条件下での上澄水 $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{SO}_4\text{-S}$ 濃度と $\delta^{34}\text{S}$ 値の推移

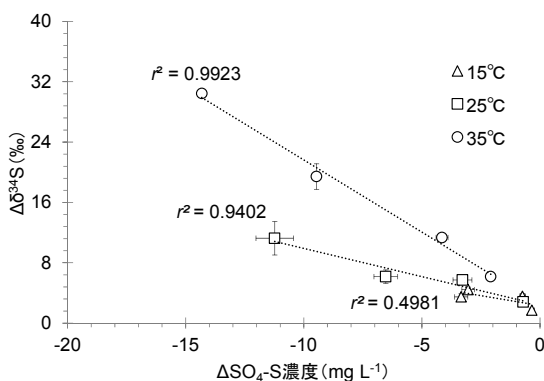


図 3 異なる温度 (15, 25, 35°C) における上澄水 $\text{SO}_4\text{-S}$ 濃度と $\delta^{34}\text{S}$ 値の 0 日目からの増加

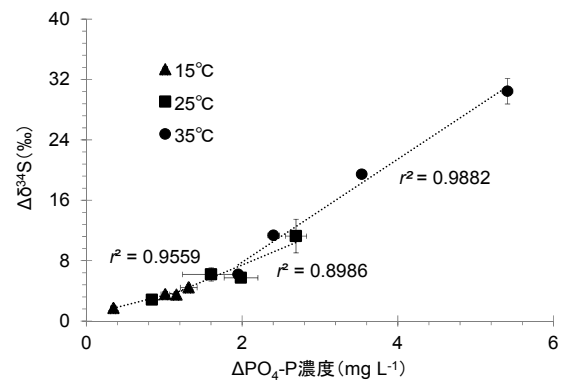


図 4 異なる温度 (15, 25, 35°C) における上澄水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と $\delta^{34}\text{S}$ 値の 0 日目からの増加