

〈一般研究課題〉 大都市河口域に堆積する底泥における酸性化および  
溶存酸素消費の抑制技術の開発に関する研究  
助成研究者 中部大学 上野 薫



## 大都市河口域に堆積する底泥における酸性化および 溶存酸素消費の抑制技術の開発に関する研究

上野 薫  
(中部大学)

### A study on technical development for controlling soil acidification and consumption of dissolved oxygen in estuarine deposit accumulated in a metropolitan area

Ueno Kaoru  
(Chubu University)

#### Abstract:

Potential acidification capacity of sediments (estuarine deposits) in the tidal area was increased in lower stream from the point of 5.5km to estuary limits in the Shonaigawa river which was flowing across the metropolitan area of the central districts in Japan. In the lower area from the point of 1km to tidal wet land; Fujimae-Higata, pH ( $H_2O_2$ ) of the sediments indicated below pH 3.5, and it seemed they contained a lot of pyrite-like materials. With the aeration experiment using the sediments, it could not recognize a inhibiting effect for soil acidification in some organic acid, but it could recognize the possibility of having the promotion effect of multiplication of the iron oxidizing bacteria and of soil acidification in wood vinegar. The soil acidification was influenced by some microbe in this experiment, but it had not been identified yet.

キーワード：河口域，底泥，酸性化，微生物，パイライト

## 1. はじめに

1930年代から1990年代までの約70年間、日本では、強酸性鉱山廃水および干拓地土壌の強酸性化の問題を主要な課題とした酸性硫酸塩土壌に関する研究が盛んに行われ、酸性化機構の解明および水や土壌の中和法の開発がなされた。この土壌は、現在では、内陸部における造成等のために土壌深部の沖積層が地表面に露出することで問題となることが多い。近年は河川感潮帯に堆積する底泥（ヘドロ）の浄化と関連し、この土壌への関心が高まっている。潜在的酸性硫酸塩土壌とは、沿岸域や河口域のような汽水域に豊富に存在するイオウと鉄と有機物から、還元的条件下で硫黄還元細菌や鉄還元細菌が働くことによりパイライト（ $\text{FeS}_2$ ）が生成され高濃度に堆積した土壌であり、この堆積土壌は干陸化や掘削という大規模開発に伴い酸化的条件下におかれると、硫黄酸化細菌や鉄酸化細菌の影響を強く受けて硫酸を生成し強酸性化する。この酸性化の過程では、これらの関与細菌は爆発的に増殖し、他の細菌の生育を抑制するほどになる（Ueno *et al.*, 2006）。このような土壌が河口域や沿岸に存在し、これらは何らかの環境変化により酸性化に転じた場合には、強酸性環境に対応できない生物への影響に止まらず、堆積土壌中の重金属が溶出し、重大な海洋汚染を引き起こすことが予測される。また、この酸性化過程において酸素を消費する細菌群が大量に増殖、あるいは間接的な酸素の消費が生じると、この地域の貧酸素化を促進することとなる。近年の大都市の主要河川では、生活排水や工場排水による富栄養化と、多量の揚水による河川流量の低下による河口域および湾内の貧酸素化が深刻な問題となっている。三河湾に注ぎ込む主要河川のひとつである庄内川もその例にもれず、大都市名古屋圏を抱き、その水質や底泥の浄化は大きな課題となっている。本研究では、庄内川の感潮帯における潜在的酸性硫酸塩土壌の現状把握と、ばっ気実験による酸性化および溶存酸素消費抑制のための添加資材の検討を行った。

## 2. 調査方法および実験方法

### 2.1 底泥の採取

底泥の採取地点を図1に示した。2006年5月28日に藤前干潟3地点（Station A, B, C）において表層から30cmの土壌約2kgを採取し、密閉コンテナにて4℃暗所条件で保存した。同年10月22日、12月23日には庄内川的水分橋（河口より22km）、枇杷島橋（河口より14km）、新大正橋（河口より10km）、新蠟螂橋（河口より5.5km）、庄内新川橋（河口より1km）の5地点（図1）よりエックマン・バージ採泥器を用いて約1kgずつを採取し、同様に保存した。ただし、水分橋については直接河川に入りスコップにより採取した。

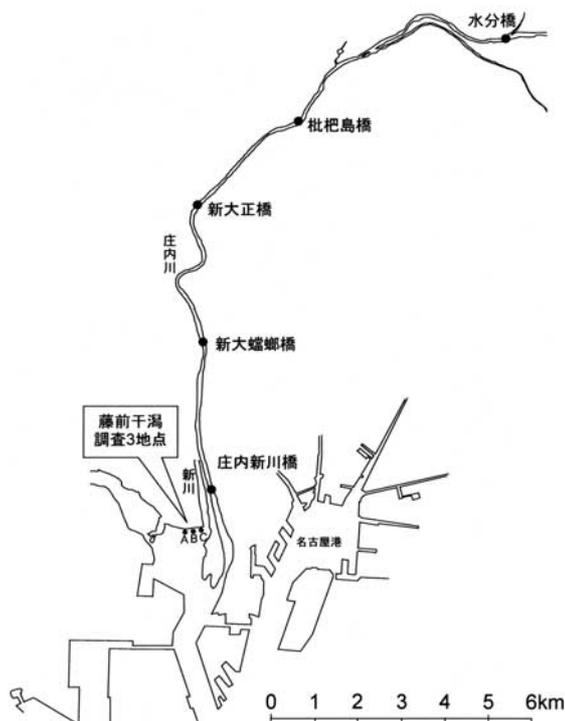


図1 土壌採取地点

Fig.1 Sampling site

表1 採取土壌の基礎化学性  
Table 1 Fundamental chemical properties of sample soils

Date of sampling	Site	EC(1:5, mS/m)	pH(H <sub>2</sub> O, 1:5)	pH(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 1:10)
2006/5/28	藤前St.A	411.44	6.05	3.00
	藤前St.B	409.56	7.41	3.51
	藤前St.C-1	218.00	7.41	3.61
	藤前St.C-2	242.89	7.04	3.65
2006/10/22	水分橋	-	-	-
	枇杷島橋	9.18	6.69	5.64
	新大正橋	6.81	6.89	5.67
	新大蟻螂橋	211.89	6.65	4.58
	庄内新川橋	527.56	6.83	3.57
2006/12/23	水分橋	3.72	7.71	5.57
	枇杷島橋	8.77	6.77	5.63
	新大正橋	7.11	7.08	6.84
	新大蟻螂橋	275.22	6.50	4.33
	庄内新川橋	276.00	7.18	3.76

表2 ばっ気実験用サンプル設定条件  
Table 2 Treatment of samples for aeration experiment

	autoclave(121°C,60min.)	additive
Sample ①	×	×
Sample ②	○	×
Sample ③	×	bamboo vinegar(1/1000)
Sample ④	×	wood vinegar(1/500)
Sample ⑤	×	pyruvic acid(2 × 10 <sup>-3</sup> M)

## 2.2 初期測定項目

採取保存した底泥は、採取1ヶ月以内に初期測定項目として、含水比、pH (H<sub>2</sub>O, 1:5)、EC<sub>1:5</sub>、pH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) を測定した。測定は、pH/ECメータ (F-55, HORIBA) を用いた。

## 2.3 ばっ気実験

藤前干潟で採取した底泥は、いずれも潜在的にはpH3.5程度までは酸性化する土壌であった(表1)。このうち粘土分の多いStationAとStationBの土壌を湿潤体積比1:1で混合し、ばっ気実験の供試土壌とした。調整後の土壌の含水比は0.60であった。この供試土を用いて次の5処理区を設けた(表2)。非滅菌無添加区(Sample①、以下①等と記載)は、上記供試土のまま添加剤は加えず、滅菌蒸留水で乾土:水の質量比が1:5になるように調整した。滅菌無添加区(②)は、供試土をオートクレーブ処理し(121°C 60分)、添加剤は加えず同様に1:5になるように水分を加えた。非滅菌竹酢液区(③)は、滅菌処理を施さない供試土に市販の竹酢液(ヨーキ産業株式会社)を1/1000希釈で添加した。非滅菌木酢液区(④)には、木酢液(ヨーキ産業株式会社)を1/500希釈で添加し、非滅菌ピルビン酸区(⑤)には、ピルビン酸を2×10<sup>-3</sup>Mになるように添加した。酸性硫酸塩土壌の酸性化過程において主として働く鉄酸化細菌や硫黄酸化細菌の生育阻害物質としては、高濃度の硝酸イオンや塩化物イオンに加え、細菌が自ら排出するピルビン酸やオキサロ酢酸、およびタンニン酸や木酢液などの天然有機酸もこれらの細菌の生育を阻害することが知られている(広吉ら, 1992; Sasaki *et al.*, 1999)。土壌を用いた実験としては鶏糞や各種有機酸がパイライトの酸化を抑制したとの報告がある(Pichtal and Dick, 1991ab, 勝俣・吉田, 1992)。

今回の添加物は、流域の物質循環を考え、竹林や森林の管理により生じる資源の有効利用を考慮し、竹酢液と木酢液を対象とした。竹酢液と木酢液の濃度は、メーカー表示による細菌やカビ（従属栄養細菌群）の繁殖を促進する濃度の1/10の値とした。ピルビン酸の濃度は、鉄酸化細菌の一種であり、潜在的酸性硫酸塩土壌の酸性化に大きな影響を与える *Thiobacillus ferrooxidans* の生育を50%阻害する濃度（広吉ら，1992）とした。各処理区は上記調整を行ったサンプル500gを1000mL PP製角型容器に入れ、上部開放状態で室温25℃にてばっ気試験を開始した。ばっ気は、小型ポンプ（N<sub>a</sub>2000，株式会社ニッソー，排出量2L/min）1台に2処理区をシリコンチューブで連結させ、チューブ先端にはエアーストーン（S103-H，株式会社スドー，長径30mm）各1個を装着した（図2）。このような初期設定を行い、1日整置した後、試験開始時（0日目）のデータを採集し、その後、ばっ気を開始した。以後の測定は、測定前夜22時にポンプを停止し、翌日10時に諸項目の測定を行ない、サンプリングが終了したら再びポンプを運転させるという工程を繰り返した。なお、実験中のサンプルからの蒸発分については質量管理を行い、定期的に滅菌蒸留水でこれを補充してから毎回の測定を行った。

測定項目は、溶存酸素量（DO：OM-51，HORIBA），酸化還元電位（ORP：F-55，HORIBA），電気伝導度（EC），酸性度（pH），鉄酸化細菌数，およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，Cl<sup>-</sup>，Na<sup>+</sup>，K<sup>+</sup>，Ca<sup>2+</sup>，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>，Mg<sup>2+</sup>（IA-300，TOADKK）とした。DOおよびORPは、サンプル容器に直接挿入し一定深度で測定し、ECおよびpHはDOとORP測定後サンプルを上下5回攪拌のち50mLを採取し、そのうち1.5mLはpH測定、2mLは鉄酸化細菌数の測定に、残りをEC測定およびイオン分析に供試した。土壌溶液は5C濾紙にて自然ろ過により得た濾液を冷凍保存し、分析直前に室温解凍のち0.45 μmフィルターを通過させ分析に供試した。鉄酸化細菌の計数は、定法（田野・杉尾，1993）に準じShilverman9k培地を用い、5連によるMPN法から値を得た。培養は上野ら（2003）に準じ、1.5mエッペンチューブを利用し、30℃の恒温器内で30日間静置培養後の酸化鉄の着色により生育の有無を判定した。

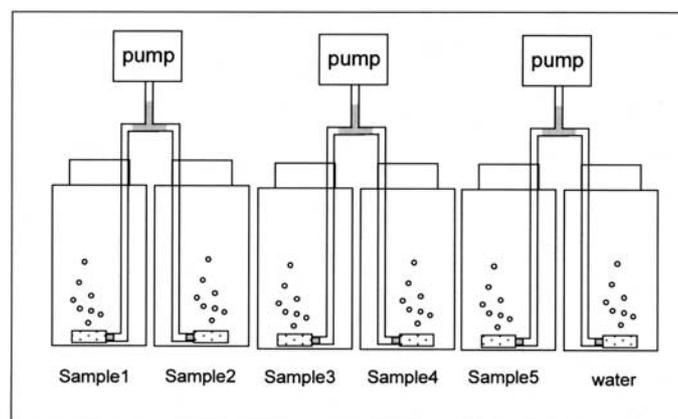


図2 ばっ気実験装置  
Fig. 2 Outline of aeration experiment

### 3. 結果および考察

#### 3.1 現場における底泥の堆積状況

2006年5月採取の藤前干潟土壌および同年10月、12月に採取した庄内川底泥の各土壌の基礎化学性を表1に示した。ECをみると、河口から5.5km地点の新大蟠螂橋以下の河口域の堆積土壌の値は何れも2オーダー高くなっていた。また、pH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) の値もこの地点以下で低い値となっており、酸性化原因物質であるパイライト様物質の含有量がこの地点以下で高いことが示唆された。このことは、河口から5.5km地点以下の底泥が高有機物、高硫化物、強還元状態にあることを示唆している。底泥の採取と同時に調査した同河川の水質調査の結果（10月、12月）からは、10月の新大蟠螂橋でのDO値は0mg/Lとなっており、ORPは、5地点とも+308～+259mVと酸化的条件にあった。河口5.5km地点以下では海水の遡上が確認されており、この地点以下での河川底部の水は比重が重く、攪拌されることが少ないため河川底泥での還元化が進行していると考えられた。今回の調査から、庄内川の底泥の性質は明らかに新大蟠螂橋以下で異なっていたが、これはこの地点における下水処理場の放水流水の流入と海水の流入による結果と考えられた。この地点のイオウ化合物が全て酸化されたとすると底泥のpHは4.5～3.5まで低下するが、河川水による希釈により直接的な生態系への大きな影響はないと考えられる。10月と12月に採取した土壌の比較からは、10月よりも12月で溶存物質濃度が若干高まり、pHが上昇する傾向にあるが、パイライト様物質には大きな差はなかった。最終河口地点である藤前干潟の土壌については、何れもpH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) の値が低く3.5以下にもなる部分があった。これは潜在的な酸性硫酸塩土壌とも言える値であり、堆積土壌の量を考えても本地域が干陸等により長期的に乾燥化した場合には相当量の硫酸が生成され、生態系に多大な影響を与えることが予測された。

#### 3.2 ばっ気実験

##### 3.2.1 酸性化

46日間の連続ばっ気実験における各サンプルの化学性および鉄酸化細菌数の変化を図3～8に示した。今回、底泥の酸性化抑制の添加資材として、3種の有機酸を用いたが、酸性化抑制効果はほとんどみられなかった（図3）。しかし、木酢液処理区（④）では、酸性化の促進効果が若干みられた（図3）。滅菌無添加区（②）は、ばっ気開始から終了時まで中性を維持していた一方、非滅菌無添加区（①）は、ばっ気開始から連続的に酸性化し、測定終了までにpH7か

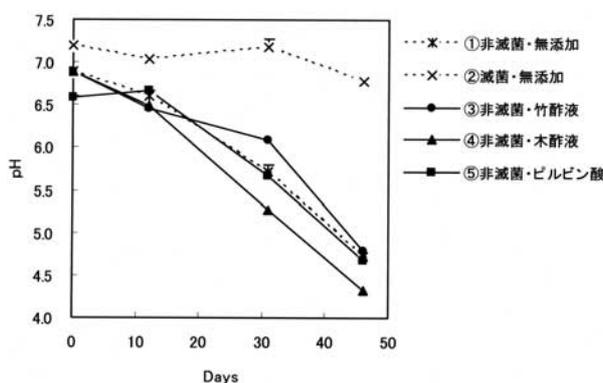


図3 pHの変化  
Fig. 3 Changes in pH

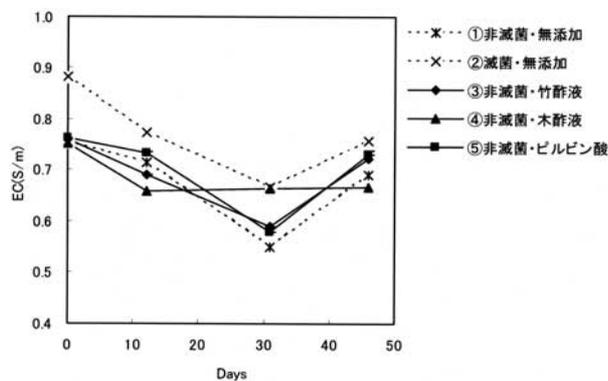


図4 電気伝導度の変化

Fig. 4 Changes in electric conductivity

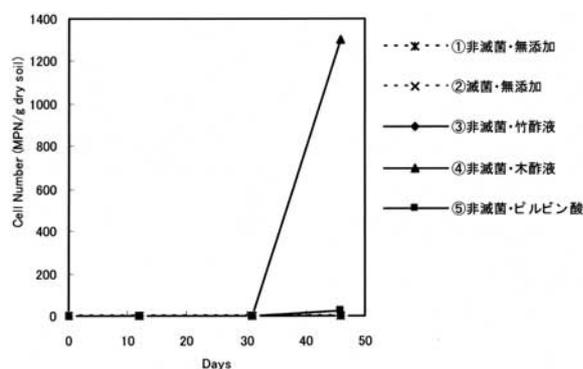


図5 鉄酸化細菌数の変化

Fig. 5 Changes in number of iron-oxidizing bacteria

ら5まで低下した。これより、微生物が存在する条件下では、本供試土は少なくとも46日間でpHが2低下するほど酸性化しており、この土壤の酸性化における微生物の関与が認められた。しかし、添加処理区(③~⑤)と非滅菌無添加区(①)の間にはpHの変化に大きな差はなく、添加物による土壤酸性化に関わる微生物への大きな影響はなかったと考えられた。今回測定した微生物は、独立栄養細菌である鉄酸化細菌群であるが、その細菌数の変化には大差はなく、実験期間中の細菌数は極めて少なかった(図5)。その中で、木酢液処理区(④)だけは最終測定日に急激な増殖が認められ、木酢液が鉄酸化細菌の増殖を促進していた可能性を示していた。

これらの結果から、本供試土において土壤を酸性化させていた細菌は上野ら(2002)が児島湖底泥や中海干拓地土壤において観察していた細菌とは異なる可能性が高いと考えられた。潮間泥干潟から分離された土壤の酸性化を促進する細菌としては、独立栄養細菌である*Thiomicrospira*属の報告がある(Brinkhoff T. et al, 1999)。また、独立栄養細菌のほかに、酸性化に関わる従属栄養細菌の検討も必要である。大都市河口域に堆積する底泥には多量の難分解性の有機物が含まれているため、従属栄養細菌群の働きを把握することは浄化の面でも重要である。この問題を含め、本供試土の酸性化に関与する微生物種についての単離・同定は今後の最大の課題である。

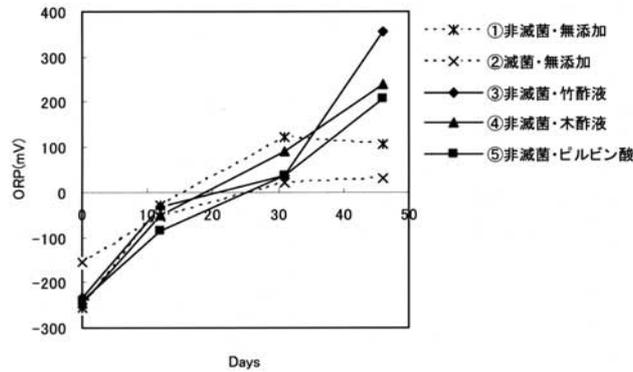


図6 酸化還元電位の変化

Fig. 6 Changes in oxidation-reduction potential

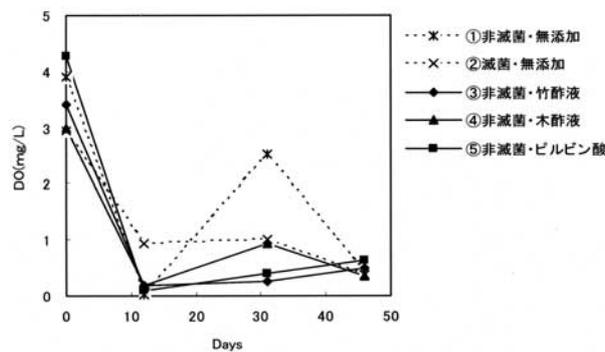


図7 溶存酸素濃度の変化

Fig. 7 Changes in dissolved oxygen

### 3.2.2 ORP, DO, 溶存物質

ORPの全体的な変動としては、ばっ気開始後より酸化還元電位が上昇し、最終的には-250mvから+400mV程度にまでなった(図6)。滅菌無添加処理区(②)における値の上昇程度は他に比べると低く、非滅菌無添加処理区(①)は滅菌無添加処理区(②)よりも高い値ではあったが、他の添加処理区(③~⑤)と比較すると上昇は抑制されていた。添加剤の中では、竹酢液処理区(③)において最もORP値が上昇しており、他との違いが生じていた。また、何れもの添加処理区も、46日目で無添加処理区との差が大きくなり、酸化的環境により傾く結果となっていた。DOの変動は、いずれも12日目までにほぼ0mg/Lまで低下し、実験初期から貧酸素状態になっていたと考えられた(図7)。今回は微生物数が極めて少なかったことから(図5)、その増殖と溶存酸素の消費やORPとの関係は考察できなかったが、実験開始初期および終了以降におけるサンプル内での状態変化と微生物との関わりを把握することが重要と考えられた。各イオン濃度の変化では、46日目に各処理区における濃度の低下がみられ(図8)、この時のECはわずかに上昇していた(図4)。現段階ではこの現象についての説明はできないが、サンプルの水分蒸発に伴う析出や水酸化物の沈殿によるものと推察される。滅菌無添加処理区(②)における硫酸イオン濃度に注目すると、他の処理区と同程度の値で同様の変動をしていた。この処理区のpHは始終7付近で安定しており(図3)、硫酸イオンの濃度上昇は反映されていなかった。この土壌はオートクレーブ処理により微生物活性はほぼ失われていたと判断できるた

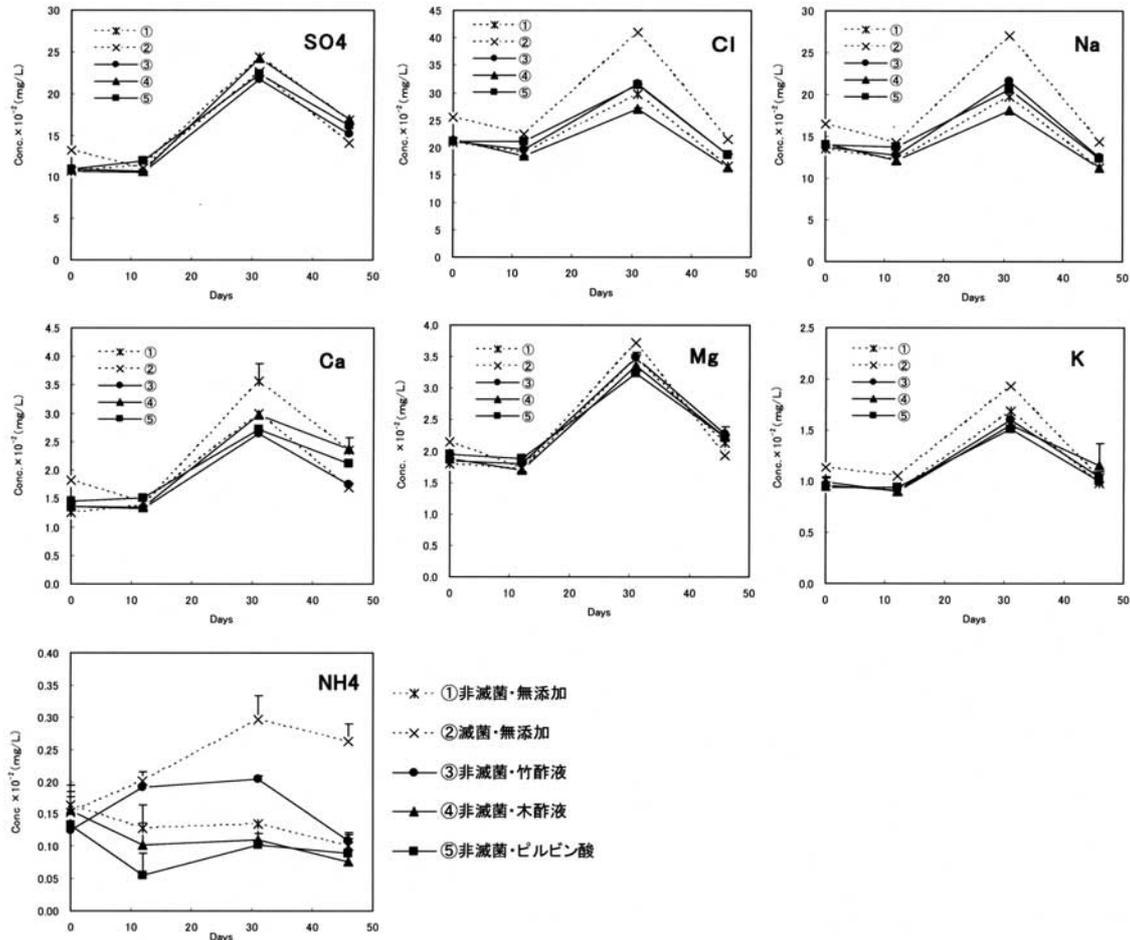


図8 各イオン濃度の変化

Fig. 8 Changes in concentration of some ions

め、この処理区での硫酸イオンの増加は純化学的な硫化物と酸素における反応によるものであり、この処理区にはこれを相殺する物質が存在していたと考えられた。今回は、これ以外にも F や NO<sub>2</sub>, Br, NO<sub>3</sub>, Li を測定したが、何れも検出されなかった。今後は、添加した有機酸の組成や時間経過に伴うこれらの変化を含めた解析が必要である。

#### 4. おわりに

本研究から、庄内川流域に堆積する底泥は、海水の遡上が確認された河口から 5.5km 地点以下の下流域に向かってその潜在的酸性度が上昇していた。最終河口域である藤前干潟に堆積している土壌の一部は、潜在的酸性硫酸塩土壌と判断できるものであった。この土壌を用いたばっ気試験を行った結果、酸性化抑制効果のある添加資材の抽出は行うことができなかったが、木酢液には鉄酸化細菌の増殖促進や酸性化の促進効果がある可能性が認められた。本供試土においては土壌の酸性化に微生物の関与が考えられたが、その微生物が *Thiobacillus ferrooxidans* である可能性は低く、他の *Thiobacillus* 属や *Thiomicrospira* 属および他の従属栄養細菌を含めた幅広い検討を改めて行う必要がある。今後は微生物の生息空間の指標となる土壌の粒度分布の把握も併せ、添加剤の濃度や種を再検討し、庄内川流域の有機物分解および硫化物の酸化還元における微生物の挙動を把握し、底泥酸性化の抑制や浄化に役立つ情報を得たい。

## 謝辞

本研究を実施にあたり、(財)日比科学技術振興財団および中部大学環境総合研究センターからの研究助成金の援助を得た。また、現場での土壌採取においては中部大学応用生物学部環境生物科学科の寺井研究室の助力を得た。ここに記して深謝する。

## 引用文献

- 1) Brinkhoff T., Kueveret J., Muyzer G., Den Burg, Wirsen C., O., (1999) *Thiomicrospira kuenenii* sp. nov. and *Thiomicrospira frisia* sp. nov., two mesophilic obligately chemolithoautotrophic sulfur-oxidizing bacteria isolated from an intertidal mud flat, Int. J. Syst Bacteriol.49(2):385-392.
- 2) 広吉直樹・恒川昌美・平島剛・高森隆勝 (1992) *Thiobacillus ferrooxidans*による黄銅鉱精鉱の微生物学的浸出に及ぼすリン脂質の影響.資源と素材, 108 (2) : 129-133.
- 3) 勝俣宏行・吉田富男 (1992) 酸性硫酸塩土壌におけるパイライトの微生物的酸化と有機物添加の影響, 土と微生物, 40 : 9-16.
- 4) Pichtel, J. R. and Dick, W. A. (1991a) Sulfur iron and solid phase transformations during the biological oxidation of pyretic mine spoil, Soil Biol. Biochem., 23, 101-107.
- 5) Pichtel, J. R. and Dick, W. A. (1991b) Influence of biological inhibitors on the oxidation of pyretic mine spoil, Soil Biol. Biochem., 23 : 109-116.
- 6) Sasaki, K., Tusnekawa, M., Tanaka, S., Fukushima, M. and Kanno, H. (1999) Inhibiting Effect of Natural Organic Acids on Microbially Mediated Dissolution of Pyrite in Acidic Environments. Shigen-to-Sozai, 115 (4) : 233-239.
- 7) 田野達男・杉尾剛 (1993) *Thiobacillus ferrooxidans*と*T. thiooxidans*の分離, 培養および同定. 資源と素材, 109 : 553-557.
- 8) 上野 薫・足立忠司・成岡 市 (2003) 酸性硫酸塩土壌の水分状態が土壌呼吸活性に及ぼす影響. 土壌の物理性, 93 : 35-45.