北海道上ノ国人工湿地における重金属処理* - 重金属の土壌への固定形態と土壌微生物の役割 -

笹 木 圭 子¹ 堀 修² 荻 野 激³ 高 野 敬 志⁴
遠 藤 祐 司⁵ 恒 川 昌 美⁶ 平 島 剛⁷

Treatment of Heavy Metals in a Constructed Wetland, Kaminokuni, Hokkaido - Role of Microorganisms in Immobilization of Heavy Metals in Wetland Soils -

by Keiko SASAKI^{a*}, Osamu HORI^b, Tagiru OGINO^c, Keishi TAKANO^d, Yuji ENDO^c,
Masami TSUNEKAWA^e and Tsuyoshi HIRAJIMA^a

- a. Department of Earth Resources Engineering, Kyushu University
(*Corresponding author E-mail: keikos@mine.kyushu-u.ac.jp)
- b. Oyo Corporation
- c. Geological Survey of Hokkaido
- d. Hokkaido Institute of Public Health
- e. Graduate School of Engineering, Hokkaido University

Seasonal variation of heavy metal accumulation in soils was investigated from March 2002 to December 2003 in a constructed wetland in Kaminokuni, Hokkaido, Japan. Precipitation of iron (oxyhydro)oxides in the wetland is the principal reaction and also governs the immobilization of trace heavy metals. Immobilized forms of heavy metals were related with microbial metabolism and reactions of anaerobic microorganisms, which are active in wetland plant root zones in summer seasons. Mn(III,IV) -reducing and Fe(III)-reducing microorganisms enhanced the reductive dissolution of manganese and iron (oxyhydro)oxides, which resulted in the release of Mn(II) and Fe(II) and other bound heavy metals. Heterotrophic microorganisms such as sulfate-reducers decomposed organic matters to lower molecular weight acids and bicarbonates leading to increase in alkalinity, formation of zinc carbonates and complexation with Cu(II). Populations of sulfate-reducing bacteria in the wetland soil varied seasonally with 1 ~ 2 orders of magnitude and, depending on the depth, increased especially around root zones of wetland vegetations.

KEY WORDS: Constructed Wetland, Heavy Metals, Sulfate-Reducing Bacteria, Sequential Extraction.

1. は じ め に

環境修復の戦略をたてるとき、発生源をコントロールする方法 (source control) と、移動経路をコントロールする方法 (migration control) の選択肢がある。source control が技術的あるいは経済的に難しいものや不可能なものに対して migration control が行われる場合が多い。鉱山廃水のような操業を休止した事業からの廃水に対する処理もまさにこの例である。migration control は、アクティブテクノロジーとパッシブテクノロジーに分類することができ、前者はプロセスを維持するために資材やエネルギーの連続的なインプットを要するもの、後者は資材エネルギーのインプッ

トを比較的少量しかも最初の一回だけ投じればよいシステムを意味する¹⁾。“パッシブ”は温室効果ガスの発生抑制効果がある環境修復戦略として近年先進国では積極的に検討されている。

湿地生態系の持つ水質浄化能力は40年ほど前から注目されており、自然の湿地を模倣した人工湿地はパッシブトリートメントのひとつの手法として開発されている²⁾。元来、湿地は植物、水、土壌および微生物によって構成されており、それぞれが水質浄化機能を有し、相互作用により成り立っている自然システムである。植物には、有害物質の取り込み、吸着、有機物分解、濾過機能のほか、蒸発散効果、土壌への酸素供給、微生物などの生息環境形成等の機能があるとされている。また、水には、蒸発、希釈、錯形成の機能が、土壌には、イオン交換、吸着、キレート化、化学的分解のほか、微生物などの生息環境の提供という機能がある。微生物は、植物の根圏、水中および土壌中に生息し、有害物質などの酸化還元をおこなう機能を持っている。湿地による廃水処理は、このような構成要素の持つそれぞれの浄化機能や構成要素同士の相互作用によっておこなわれる。

人工湿地による重金属処理は、2000年以降いくつかの貴重なケーススタディが報告されているが、それぞれ問題点が明らかに

*2008年12月5日受付 2009年3月3日受理

- 1. 普通会員 工博 九州大学大学院工学研究院 准教授
 - 2. 工修 応用地質(株) 東北支社 ジオテクニカルセンター
 - 3. 普通会員 北海道立地質研究所 研究職員
 - 4. 北海道立衛生研究所 研究職員
 - 5. 普通会員 北海道立地質研究所 科長
 - 6. 普通会員 工博 北海道大学大学院工学研究科 教授
 - 7. 普通会員 工博 九州大学大学院工学研究院 教授
- [著者連絡先] FAX: 092-802-3338 (九大・笹木)
E-mail: keikos@mine.kyushu-u.ac.jp

キーワード: 人工湿地, 重金属, 硫酸還元菌, 連続抽出

Fig.1 Route map of the study field.

なり、容易に効果をあらわしにくい難しい印象を与えている。英国では、環境庁(EA)および貿易産業省(DTI)のファンドを統合した LINK プログラムにより、酸性鉱山廃水に対し、ヨーロッパ最大規模のパイロットパッシブトリートメントが実施された³⁾。英国南部の Carnon Valley には 1991 年まで操業した Wheal Jane スズ鉱山由来の pH3.1-7.8 まで変動する重金属廃水が排出しており、藻類を繁殖させた 10 連の池に導入し、3つの人工湿地を並列に後続させ、16ヶ月にわたるモニタリングにより比較検討をおこなった⁴⁾。また、ブルガリアでは Curilo ウラン鉱山から発生する酸性廃水を 140m²の人工湿地で処理し、U を含む 10 種類の重金属イオンをモニタリングした。処理後には硫酸イオンおよびいずれの重金属イオンも基準値を満足するレベルまで低減したが、Mn と一部の Fe は基準値を下回らないことがあった。この主な除去機構は、硫酸還元菌の硫化作用、バイオマスへのバイオソープション、化学中和であることを説明した⁵⁾。米国オハイオ州 Carbondale では、1991 年に 6つの小湿地(1020 m²)をカスケード式にもつ総面積 6120m²の人工湿地が石炭鉱山廃水処理のために建設され、Gagliano ら⁶⁾は 6 年間にわたる湿地の堆積物の鉱物相と水質の関係を考察し、Nicomrat ら⁷⁾は湿地の堆積物中の微生物群集構造を調べた。

わが国における最初の人工湿地による重金属処理は、小規模ではあるが、北海道が道南にある上ノ国町に 2000 年に建設したもの(上ノ国第一号人工湿地)(100 m²)であり、現地上流側におけるダム建設の際に発生した高濃度マンガンを含む酸性水中の高濃度金属イオンを処理することが目的であった。筆者らは重金属イオンの固定に至るルートおよび化学的変遷について調査し⁸⁾、水質浄化評価および土壌・植物への重金属除去ルートの推定を報告した⁹⁾。この例は、函館市東部に広がる自然湿地(幅数 m ~ 10 m, 長さ 1300 m)が重金属を浄化しているフィールド調査¹⁰⁾から生息植物や浄化過程を学び、水質条件や気候が似ている上ノ国町のサイトに試験的に導入したものである。

2001 年 10 月に、上ノ国町第一号人工湿地を取り壊し、その結果を踏まえて、湿地面積の拡大、湿地の導入部に沈砂地の設置、導入水の希釈、水質の連続モニタリング技術などにつき改良点を

Fig.2 Overview of the constructed wetland in the present work.

加え、第一号人工湿地を閉鎖した跡地に第二号人工湿地を建設着工した。本報では、2002 年 3 月から 2004 年 8 月までの 29 ヶ月間にわたるフィールド調査結果を元に人工湿地における Mn, Fe, Zn, Cu の固定特性とそれに対する嫌気性微生物の関与を考察した。貴重な既往研究のケーススタディとも統合的な解釈を試みた。

2. フィールドの記載

本研究フィールドである人工湿地は、北海道檜山管内上ノ国町の目名川に建設された上ノ国ダムの下流約 2 km 地点である(Fig. 1)。建設残土の堆積層が重金属含有酸性水の主な発生源(C 点)であり、これをその下流 B 点で沢水と合流させ、さらにその下流につくった人工湿地(A 点)に導水した。この酸性水は、ダム建設の過程において、微粒の黄鉄鉱を含む岩盤が現れ、その岩盤と水が接触することにより酸性水が生じ、酸性水が菱マンガン鉱に接触して高濃度マンガンを含むようになったと考えられている。C 点で発生した Mn²⁺ イオンを多量(100 ~ 200 ppm の範囲で変動)に含む酸性水は、流量が 12 ~ 18L/min で、水質は Mn:109ppm, Fe:31.0ppm, Zn:3.54ppm, Cu:7.05ppm, Cd: 0.045 ppm, Ca: 289.2 ppm, Al: 224 ppm, SO₄²⁻:3700ppm, pH:3.0(2004 年 4 月測定)であった。この水を湿地に導入する前に、B 点で汚染を受けていない沢水と合流させ希釈し、pH を上昇させ Fe を水酸化物として沈殿させた。このときの沢水の水質は Mn:0.05ppm, Fe:0.2ppm, Zn:0.10ppm, pH:7.5(2004 年 4 月測定)であった。本人工湿地における水の滞留時間はトレーサ試験により約 17.5 時間と推定される。第二号人工湿地は 2001 年 11 月に沈砂地を除きほぼ出来上がり 2002 年 2 月より通水を開始し、調査を行いながら改良し 2002 年 7 月に完成した。

Fig. 2 は完成した人工湿地を上から見た模式図であり、その形状は上流側に膨らんだ変形楕円型(長さ 40m, 幅 15m, 面積約 400 m²)である。底面と周囲を厚さ 30cm の粘土で固め不透水層を作り、その上に水田土壌を深さ 70 cm 敷き詰めた。水の流入口

Table 1 Sequential extraction adopted from Tessier et al. (1976).

Step	Procedure	Expected forms
1	One gram of dried sediment is extracted in 8 mL of 1 mol/L MgCl_2 (pH 7.0) for 5 h at room temperature	Ion-exchangeable
2	The residues are extracted in 8 mL of 1 mol/L NaOCOCH_3 (pH 5.0) for 5 h at room temperatures	Bounded to carbonates
3	The second residues are extracted in 20 mL of 0.04 mol/L HONH_3Cl in 25% CH_3COOH for 6 h at 96 °C	Bounded to Fe-Mn oxides
4	The third residues are extracted in 30 mL of 0.02 mol/L HNO_3 and 5 mL of H_2O_2 (pH 2.0 with HNO_3) for 2 h at 85 °C after cooling in 5 mL of 3.2 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ in 20% HNO_3 for 30 min at room temperature	Bounded to organic matters
5	The final residues are decomposed in 7 mL of HNO_3 , 2.5 mL of 49.5 % HF and 0.5 mL of H_2O_2 at 210 °C for 20 min by a microwave	residues

に面した上流側に沈砂池を設けた。また人工湿地は荷造り用テープを使い区画を仕切り、東西方向に A～F、南北方向に 1～15 の番号を付け、試料のサンプリング等の管理を行った。1 区画は縦 2m × 横 2.5m とした。

葦 (*Phragmites australis*) は弱酸性領域に耐性があることから、湿地建設時に葦の根茎を湿地土壌に混ぜて移植した。そのほか、人工的な移植は行わなかったが、蒲 (*Typha latifolia*) も少数自生した。

3. 試料の採取および分析方法

湿地の流入水および流出水の水質については、pH、ORP、溶存酸素、電気伝導度、水温を同時測定する水質マルチモニタリングシステム (HORIBA U-50) を湿地の流入部と流出部に一機ずつ設置し、1 時間毎にデータロガーにデータを蓄積した。また、1 L ボトルを 24 本内蔵する 24 連自動採水器 (ISCO 3700) を湿地の流入部と流出部に一機ずつ設置し、週に 2 回の頻度で採水し、各種イオン濃度の定量分析に供した。湿地の流入水および流出水の流量は、30 秒間にバケツ容器にたまる水の体積を測容器で 3 回計測し、その平均を算出して用いた。水質化学分析および水理学的収支の詳細は、別に報告している¹¹⁾。

湿地中の土壌試料のサンプリングは 2002 年 3 月から 2004 年 8 月の間に計 10 回行い、Fig. 2 に示す区画 C1～C15 から数箇所を選び、葦の根圏レベルである深さ 10～20cm の土壌をピートサンプラー (DAIKI, DIK-105A) を用いて採取した。

採取した土壌は採取後に凍結乾燥器 (EYELA, FD-5N) を用いて乾燥させ、めのう乳鉢で手粉碎し、-100mesh のものを集めた。一部は Table 1 に示す選択的連続抽出法¹²⁾により分別し、段階的に抽出される重金属 (Mn, Fe, Zn, Cu) を ICP-AES (SEIKO, SPS 1200) により定量した。各元素の検出限界は、Mn $1.4 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、Fe $4.6 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、Zn $1.8 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、Cu $5.4 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ である。本選択抽出法は 4 段階からなり、弱い結合態から順にイオン交換型 (form 1)、炭酸塩結合型 (form 2)、酸化物結合型 (form 3)、有機物結合型 (form 4) に分けられる。第 4 段階目の抽出操作でえた残渣については HNO_3 (60%) 7 ml、HF (40%) 2 ml、 H_2O_2 (30%) 0.5 ml を加えマイクロウェーブ処理 (Milestone, ETHOS PLUS) を行い完全分解した。4 段階までで抽出された上澄み液は 1 ml の 60% HNO_3 を加え、砂浴で 4 時間加熱し水分を全て蒸発させた。これに 5 M HCl 2 ml を加え 1 時間置き、水 8 ml を加えた。各溶液を $0.25 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過した後、各抽出液中の Mn, Fe, Zn, Cu 濃度を定量した。定量値をもとに乾燥土壌 1kg あたりの各金属の形

態別含有量を算出した。また、一部の試料は、直接マイクロウェーブ処理して各金属の全含有量を求めた。

2004 年 8 月および 12 月に、一部の区画から深さ別に採取した土壌について、生息する硫酸還元菌数を最確法 (Most Probable Number, MPN) によりカウントした。Postgate の培地¹³⁾を用い、鉄源として釘を加えて 37°C 嫌気条件で培養した。詳細は別報¹⁴⁾の通りである。それとともに、2004 年 8 月には多孔質素焼管付採水器 (DAIKI, DIK-8390) を用い、一部の区画の土壌間隙水を深さ別に集め、基本水質および重金属濃度を測定した。

4. 結果および考察

Fig. 3 は、2002 年 8 月から 2003 年 12 月までの間の湿地の流入量および流出水量と Mn, Fe, Zn, Cu 濃度から求めた負荷量 (g/min) の変化を示している。これら流入・流出水の重金属負荷量は、いずれも水量の増減に対応して大きく変動していた。pH も 4.2～7.8 の間で大幅に変動が見られ、重金属負荷量は、酸性水を希釈するために混合している沢水の水量の変動にともなって変化する流入・流出水の重金属濃度に大きく影響を受けていると考えられる。

このように負荷量の値は大幅に変動するものの、全ての元素において、ほぼ全期間流出負荷量は流入負荷量を下回っていた。特に Fe では顕著にその傾向が見られる。この結果から Fe 成分の析出を中心とした湿地への重金属の蓄積が起きていることがわかる。流入水および流出水中の各重金属イオン濃度の相関関係をみると (Fig. 4), Fe は濃度が高いほどよく除去されている。Zn は 0.4ppm 以下、Cu は 0.8 ppm 以下の低濃度領域に限って Fe との共沈や単純な吸着によって除去されていると思われるが、Mn はこのような効果はほとんど見られず、流入水と流出水中の Mn イオン濃度はほぼ等しく、このなかで最も除去困難であることが伺える。

Fig. 5(a) は湿地土壌中の区画 C1, C6, C11, C15 における Mn の含有量 (全形態の含有量の合計) の経年変動を示している。Mn は当初上流側でよく除去されていたが、土壌含有量が経時的に減少したことから、一部溶出していると考えられる (Fig. 5(a))。

区画 C1, C6, C11, C15 の土壌をそれぞれ連続抽出し形態別 Mn の含有量を求め、フラクションごとに含有量の平均値を Fig. 6(a) に示す。Mn の主な固定形態はイオン交換型と酸化物結合型であった (Fig. 6(a))。後者は前者より安定であるが、嫌気性微生物であるマンガン還元菌により還元溶解されることが知られる¹⁵⁾。年月が経つにつれてイオン交換型が増加し、それと対照的に酸化物結合型が減少した。土壌に酸性水が触れることや還元性物質の

Fig.3 Seasonal variations in the loading rate of (a) Mn, (b) Fe, (c) Zn, and (d) Cu; (e) pH at inlet and outlet. Symbols: ●, inlet; ○, outlet.

作用等により酸化物結合型が還元溶解し、溶出成分のうちの一部がイオン交換型として土壌成分として収着したと考えられる。これに対して残渣成分は試験期間を通じて 130 ~ 180mg/kg の範囲でしか変動しなかった。炭酸塩結合型は 2003 年 4 月、7 月を除きほぼ一定で 5mg/kg 以下であった。Mn の有機物結合型はほとんど見られなかった。イオン交換型の増加分よりも酸化物結合型の減少分のほうが大きいことが反映して Mn の全含有量は 2 年間で約 400mg/kg 減少した。つまり、いったん固定された Mn が還元溶解により再溶出していると考えられる。Hallberg ら^{16,17)} は、英国の LINK プロジェクトにおいて、pH が中性まで上昇しない湿地では、マンガン酸化菌の機能をうまく引き出せず、Mn はほとんど除去されないことを報告している。マンガンは中性から酸性域では除去の困難な金属であり、マンガン除去はほとんどアルカリ化と逆中和による化学処理により行なわれているのが現状で、パッシブテクノロジーにより達成できた例はほとんどみられない。数少ない実用化例としては、Sikora ら¹⁸⁾ が、酸性中のマンガン除去に対して、石灰石を敷き詰めた準表層流式湿地 (sub

Fig.4 Heavy metal concentrations at inlet and outlet of the wetland. (a) Mn, (b) Fe, (c) Zn, and (d) Cu.

surface flow, SSF) を通すことにより水を中和し、さらに好気性マンガン酸化微生物を作用させマンガン除去する方法を提案している。

同様に、湿地土壌中の区画 C1, C6, C11, C15 における Fe の含有量 (全形態の含有量の合計) の経年変動、および平均化された連続抽出の結果を、Fig. 5(b) および Fig. 6(b) に示す。Fe の含有量は 15-35g/kg であり、第一号湿地土壌の 1.5-3.5 倍に相当する⁹⁾。Fe の土壌含有量は Mn と同様に、ほぼすべての期間で下流よりも上流に多く存在しているが、当初には湿地内の上流側から下流側へ減少する傾向が見られ、次第に下流側でも上流側と同等の蓄積量を示すようになった (Fig. 5(b))。また、春夏期のほうが秋冬期に比べ含有量が高い傾向が認められた。Gagliano ら⁶⁾ は Ohio 州に建設された石炭鉱山廃水を処理する人工湿地の Fe 堆積物を詳細に調べている。土壌中の Fe 含有量は非常に多く平均 585 g/kg で、その主要な鉱物形態は表層部ほど schwetmannite が優勢で、深度が増すほどかつ経過年数がたつほど goethite に変換していた。その変換速度は、最初の 6 年間 (1991-1996) は 30 mol/m³/yr だが、後半の 4 年間 (1997-2000) では 10 mol/m³/yr であったという。schwetmannite から goethite への鉱物相変換によって、湿地水質の pH 低下や Fe²⁺、SO₄²⁻ 濃度の増大を導くと警鐘を鳴らしている。

湿地に重金属汚染水を導入する前に、元来含有している Fe 含有鉱物として粘土鉱物、硫化物など、この連続抽出法では最終段階でも抽出されない残渣フラクションに含まれるものが大半を占めた (Fig. 6(b))。ついでオキシ水酸化鉄や酸化鉄、水酸化鉄を含む酸化物結合型が目立つ。この 2 つの主要固定形態の量に大きな経時の変化は見られなかった。Mn の場合のような溶出はほとんど見られない。有機物結合型は上の 2 つと比較するとかなり少ないが、毎年夏季の気温が高い時期に高い値を示した。これは土壌有機物を分解して活動する微生物の活性が高まって、Fe と結合が容易な腐植物質の量が増大したためと考えられる。炭酸塩結合型、イオン交換型はごく微量であるが、年月が経つにつれ増加す

(a) Mn content (mg kg^{-1})

(b) Fe content (mg kg^{-1})

(c) Zn content (mg kg^{-1})

(d) Cu content (mg kg^{-1})

Fig.5 Seasonal variations in heavy metal concentrations in soils in Ca, C6, C11 and C15 in Fig. 2.
(a) Mn, (b) Fe, (c) Zn, and (d) Cu.

(a) Mn

(b) Fe

(c) Zn

(d) Cu

Fig.6 Seasonal variations in (a) Mn, (b) Fe, (c) Zn, and (d) Cu concentrations in the wetland sediment fractionated by the sequential extraction. The data were averaged from the four sites C1, C6, C11 and C15.

Fig.7 Depth profiles of sulfate-reducing bacterial numbers (MPN technique) in the wetland sediments C1, C6 and C13.

る傾向にあった。step1～step5の合計であるFe全含有量は年月が経つにつれて増加した。Feの含有量は他の重金属と比べて桁違いに多く(15-35 g/kg)、変動量も多いため、Feの析出がこの湿地システムでは主要な反応で、他の微量元素の動態を支配していると思われる。

流入水中のCu濃度はZn濃度よりも概して大きい(Fig. 4)にも関わらず、土壌含有量はZnの方がCuよりも多かった(Fig.5(c), (d))。ZnおよびCuの湿地内の分布は、後期の下流域に含有量が小さいことを除けば、顕著な偏析の傾向はみられない。季節変動では、Zn含有量は2002年3月から7月の間に大きく増加したが、2003年7月以降は減少する傾向にあった。Cu含有量は他の3金属に比べると微量のため採取場所にばらつきが目立った。

主要固定形態は、Znでは炭酸塩結合型と酸化物結合型、Cuでは有機物結合型が顕著である(Fig. 6 (c, d))。2002年3月から7月の間は、すべての形態で含有量は大きく増加した。それ以外の期間のZnの主な固定形態は炭酸塩結合型と酸化物結合型であった。2002年12月までは酸化物結合型のほうが炭酸塩結合型よりも多かったが、それ以後は逆転し、炭酸塩結合型が最も多く、イオン交換型も少しずつではあるが年月の経過に伴い増加した。夏期に嫌気性従属栄養細菌の活性が高くなり、有機物を分解し、間隙水中の重炭酸イオン濃度を増し、炭酸塩析出反応が起きやすくなるためと考えられる。酸化物結合型が鉄還元菌の作用により崩壊して、熱力学的に有利な炭酸塩結合型やイオン交換型に変わっていくことも推定される。Znの有機物結合型は期間を通じて微量であった。残渣成分は年月の経過にともないやや減少した。Znの全形態含有量の総和ははじめ大きく増大したが、2003年7月から12月の間に約500mg/kg減少した。これは2003年11月以降流入水のpHが低め(4.6～4.7)になり炭酸塩結合型の成分が溶出したためと考えられる。また酸化物結合型のZnの量はFeのオキシ水酸化物との共沈作用の影響を受けていると考えられる。

Cuの主な固定形態は有機物結合型と酸化物結合型であった(Fig. 6 (d))。有機物結合型、酸化物結合型共に2003年4月までは増加傾向にあり、特に有機物結合型は気温の高い時期に多い傾向があった。Fe³⁺イオンと同様に、Cu²⁺イオンは腐植物質のカルボキシル基と安定に錯形成して土壌粒子に収着する。土壌有機物はそれ自体の量が少量であっても、無機鉱物粒子を被覆し、その表面濃度は微生物活動が活性化する夏期にとくに高くなり、Cuのような相互作用の強い金属イオンは有機物の挙動にその動態は大きく支配されることが知られる。酸化物結合型のCuはZnと

同様、冬期に減少する傾向が見られ、オキシ水酸化鉄をはじめとする鉄沈殿との共沈作用を受けていると考えられる。

このように、春夏期と秋冬期とで重金属の蓄積作用に違いが示唆されるので、2004年に区画C1, C6, C14の深度10-20cmの植物根圏土壌を含む範囲において土壌を採取し、硫酸還元菌の深度分布と間隙水の水質、土壌中の重金属含有量の関係を調べた。硫酸還元菌のMPN法による計数結果はFig. 7の通りであった。硫酸還元菌は比較的高い重金属耐性をもつ嫌気性菌であり、環境中には普遍的に生息することが知られる。細胞数は冬期に10²～10⁴ cell/g, 夏期に10²～10⁶ cell/gと最大二桁の変動を示し、夏期では湿地の上流域よりも下流域に多く分布する傾向が強く見られ、とくに深度10cm以深に多いことが分かる。ブルガリアのウラン鉱山堆積場由来する酸性鉱山廃水処理湿地においても、硫酸還元菌を含めて嫌気性従属栄養細菌の菌数は季節変化に応じた周期的変動が如実に示されており、溢流水中の菌数値として冬期に10¹～10⁴ cell/ml, 夏期に10⁴～10⁷ cell/mlと報告されている⁵⁾。湿地造成時にマッシュルームコンポストや牛糞などを混合する等、微生物量をより強化した設計になっている点がこの差に影響している一つの要因と思われる。

2004年8月のこれらの区画の土壌間隙水の水質および土壌中の重金属含有量を調べたところ、Fig. 8およびFig. 9の結果を得た。pHは湿地の上流域から下流域に行くにつれて低下し、それぞれの点では深部ほど中性に近づいていた。これは、硫酸還元菌による硫酸還元反応と連動して有機物が分解し、下式のように重炭酸イオンを生成してpHを上昇させるためと考えることができる。また、このとき生成する硫化物イオンは重金属の固定に寄与する。ただし、次式中のCH₂Oは炭化水素化合物をあらわす。

酸化還元電位は、上流域から下流域へ移動するにつれてより酸化的になっているが、深度にともなって還元的になり、20 cm以深では湿地の場所に寄らずどこもほぼ一定の還元状態にあることがわかった。間隙水中のMnおよびFe濃度は深部ほど大きく、20cm以深では鉄・マンガン還元菌の作用で還元溶解がおり、酸素濃度が低い酸化的析出が起きないためと解釈できる。深さ20cmまでの範囲では湿地内の位置によるMn, Fe, Znの土壌中含有量は大きな差がみられなかった。一方、土壌中のCu含有量は湿地の下流側ほど低く、20 cm以深ではいずれの場所でも非常に少ない。これに対して間隙水中のCu濃度は表層部で下流側ほど高かった。植物の根圏域に相当する10-20cmのゾーンにおいて硫酸還元菌をはじめとした微生物活動による土壌有機物の低分子化が下流域に移るほど進行しており、下流域ほど腐植酸との錯イオンとして存在しやすいことを示している。またこのような有機性錯イオンは表層域を動的に振舞い、深部へ堆積しにくいと考えられる。腐植酸との錯形成定数がCuほど大きくないZnではその傾向は顕著に見られない。

5. 結 論

重金属処理を目的とした北海道ノ国人工湿地を3年間モニタリングした結果以下の結論を得た。酸性水中に含まれるMn, Fe, Zn, Cuの4金属イオンのうち最も処理困難であるMnは、酸化物結合型およびイオン交換型として人工湿地土壌に固定されるが、酸化物結合型は、還元溶解を受け再溶出し、一部はイオン交換型として土壌中に残留する。湿地生態系において、重金属除去を進める主要な反応はFeのオキシ水酸化物や水酸化物の析出反応である。この反応は他の微量重金属イオンの動態を支配している。とくに夏期において、Znは炭酸塩結合型が、Cuは有機物結合型

Fig.8 Depth profiles of dissolved (a) Mn, (b) Fe, (c) Zn, (d) Cu, (e) pH and (f) Eh in pore waters in sections C1, C6 and C13.

が比較的多い傾向が見られた。これらは恐らく微生物による有機物分解反応により、重炭酸イオンの増加や、腐植土壌の分解による有機酸の生成の促進と関係付けられる。湿地土壌中の硫酸還元菌生菌数は、湿地植物の根圏レベルである 10-15cm の深さにおいて顕著に増大し、冬期と比較すると夏期には一桁から二桁高い値を示した。根圏レベルでは表層よりも pH、Eh が硫酸還元菌の至適条件に近づき、硫酸還元反応がこれら重金属の固定にも寄与していると考えられる。

謝辞 本研究は H14-16 年度北海道重点領域研究課題「人工湿地の生態系を利用した酸性廃水処理技術の開発研究」(代表 荻野激)および H13 年度ホクサイテック財団「自然湿地における酸性鉱山水の浄化機構に関する研究」(代表 笹木圭子)に対する研究助成により行われた。本研究のきっかけとなった函館市自然湿地における重金属浄化を見出した北海道立地質研究所海洋地学部長黒沢邦彦氏、上ノ国人工湿地の調査に御協力いただいた北海道函館土木現業所上ノ国ダム建設事務所の関係者各位に謝意を表す。

References

- 1) D. B. Johnson and K. B. Hallberg: Science of the Total Environment, **338** (2005), 3- 14.
- 2) R. T. Kadlec and R. L. Knight: *Treatment Wetlands* (CRC Lewis, Florida, 1996), pp. 5-18.
- 3) P.G. Whitehead and H. Prior: Science of the Total Environment, **338** (2005), 15- 21.
- 4) C. Neala, P. G. Whitehead, H. Jeffery and M. Neal: Science of the Total Environment, **338** (2005), 23- 39.
- 5) S. Groudev, P. Georgiev, I. Spasova and M. Nicolova: Hydrometallurgy, **94** (2008), 93-99.
- 6) W. B. Gagliano, M. R. Brill, J. M. Bigham, F. S. Jones and S. J. Traina: Geochim. Cosmochim. Acta, **68** (2004), 2119-2128.
- 7) D. Nicomrat, W. A. Dick, M. Dopson and O. H. Tuovinen: Soil Biology & Biochemistry **40** (2008), 312-321.
- 8) T. Ogino, Y. Endo, K. Kurosawa and S. Norota: Proc. MMIJ Fall Meeting (2001), Vol. C, pp. 77-80.
- 9) K. Sasaki, T. Ogino, Y. Endo, K. Kurosawa and M. Tsunekawa: Mater. Trans., **44** (2003), 305-312.
- 10) K. Sasaki, T. Ogino, Y. Endo and K. Kurosawa: Mater. Trans., **44**, (2003), 1877-1884.
- 11) Hokkaido Geological Survey, the Report of "Development of treatment of acid drainages using the ecosystem in a constructed wetland." (2004).
- 12) A. Tessier, P. G. C. Campbell and M. Bisson: Anal. Chem., **51**(1979), 844-851.
- 13) T. Suzuki: *Dojobiseibutsu Jikkenho* (Yokendo, Tokyo, 1981), p. 440.
- 14) K. Sasaki, D. W. Blowes, C. J. Ptacek and W. D. Gould: Appl. Geochem., **23** (2008), 1012-1022.
- 15) Heidelberg J. F., Paulsen I. T., Nelson K. E., Gaidos E. J., Nelson W. C., Read T. D., Eisen J. A., Seshadri R., Ward N., Methe B., Clayton R. A., Meyer T., Tsapin A., Scott J., Beanan M., Brinkac L., Daugherty S., Deboy R. T., Dodson R. J., Durkin A. S., Haft D. H., Kolonay J. F.,

Fig.9 Depth profiles of heavy metal concentrations (mg/kg) in sediment sections C1, C6 and C13. (a) Mn, (b) Fe, (c) Zn, and (d) Cu.

Madupu R., Peterson J. D., Umayam L. A., White O., Wolf A. M., Vamathevan J., Weidman J., Impraim M., Lee K., Berry K., Lee C., Mueller J., Khouri H., Gill J., Utterback T. R., McDonald L. A., Feldblyum T. V., Smith H. O., Venter J. C., Neilson K. H. and Fraser C. M.: Nature Biotechnol., **20** (2002), 1118–1123.

16) K. B. Hallberg and D. B. Johnson: Science of the Total Environment, **338** (2005), 53–66.

17) K. B. Hallberg and D. B. Johnson: Science of the Total Environment, **338** (2005), 115–124.

18) F. J. Sikora, L. L. Behrends, G. A. Brodie and H. N. Taylor: Water Environment Research, **72** (2000), 536–544.