還元化した下水系土壌での生態系の再生

日比野 忠史¹・金城 信隆²・TOUCH NARONG³・福岡 捷二⁴

¹正会員 広島大学大学院准教授 工学研究院 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1)

E-mail:hibinot@hiroshima-u.ac.jp

²学生会員 広島大学大学院工学研究科 社会基盤環境工学専攻 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1)

E-mail:b112892@hiroshima-u.ac.jp

³正会員 広島大学大学院特任助教 工学研究院 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1)

E-mail: narong-cambodia@hiroshima-u.ac.jp

⁴フェロー会員 中央大学研究開発機構教授 (〒112-8551 東京都文京区春日1-13-27)

E-mail:sfuku@tamacc.chuo-u.ac.jp

過剰な有機物の流入により底棲生物（マクロベントス）が棲息できなくなった海底から堆積有機泥を採取して生態系の再生実験を現地で行った。還元化した土壌での生態系の再生は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO を主な成分とするアルカリ剤を用いた。アルカリ剤を用いることで生態系が崩された土壌を底棲生物が棲息できる土壌に再生することができた。生態系の再生ができた土壌の有機泥性状を分析することで有機泥土壌の再生法について検討した。この結果、アルカリ剤からの陽イオンの溶出は有機物の分解により泥層内に蓄積された電子、水素イオンを処理すること（電子伝達機構の促進）により、COD、硫化物の低下等を生起させて生態系の再生を促進させていることが明らかにされた。

Key Words : *alkaline-material, sludge, pH-ORP relation, macrobenthos*

1. はじめに

有機物を多量に含む有機泥が堆積する場では有機物の嫌気分解によって生産される電子と H^+ が泥内に蓄積され土壌の還元化が促進される。還元化が進むにつれ、酸化体物質は $\text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Fe(III)} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ への順に変化していき、還元化された Mn(III) 、 Fe(II) 、 S(-II) の順に溶存酸素消費能力は高く²⁾、 S(-II) の酸素消費能力は Mn(III) 、 Fe(II) に比べ小さくなるが、底棲生物に対する毒性は高い。酸化物質の種類に関わらず還元化は生物の棲息を制限させることになる。有機物が過剰に堆積した海底では酸化還元電位（ORP）は低くなり、硫化水素が気化し悪臭を放つ等、人間生活にも支障をきたしている。

著者らは有機物の過剰な蓄積によって失われた生態系の再生機構を明らかにするために、還元化した土壌に散布されたアルカリ剤の効用について検討を行ってきた。アルカリ剤とは酸化したアルカリ金属、アルカリ土類金属等を含む粒状体物質であり、泥層内で陽イオンを溶出し、還元化、酸性化した土壌を改善し底棲生物の棲息を助ける働きを有している。アルカリ剤の浄化能力として弱アルカリ化、ORPの上昇、 S(-II) や PO_4^{3-} の固定³⁾、および陽イオン交換に引き続く土粒子の団粒構造化、透水性

の向上等があり、溶出する陽イオンの種類と濃度によってその効果は変動する。本研究では主にシリカイオン、 Ca^{2+} を溶出する SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 を主な成分とするアルカリ剤を用いた。本論文では生物が棲息できなくなった土壌（有機泥層）での生態系の再生を目的として、下水泥を起源とする堆積有機泥を用いて行なった現地生物再生実験結果について考察を行っている。

2. 生態系再生の試み

(1) 生態系再生実験

有機泥が堆積し生物が棲息できない環境下にある場を底棲生物が棲息可能な有機泥場（環境）に再生されていくプロセスを明らかにするため、図-1に示す実験装置を福山内港（2013年8月～2014年8月）に設置した。福山内港では過剰な未処理下水が堆積し強い還元状態を形成しているために底棲生物の棲息ができない状態にある。実験に用いた試料は内港海底から採取されたORPが -300mV 以下の有機泥である。還元化した有機泥の浄化（生態系の再生）は有機泥にアルカリ剤を混合することで試みた。イオン溶出の効果を比較するため、アルカリ剤として異

なる材料が粒度を変えて用いられている。材料、形状を変えて用いたのは Ca^{2+} の溶出量を変化させるためである。礫状アルカリ剤の粒度は3~4cm、粒状アルカリ剤は1cm以下の粒度とした。実験は砂（1ケース）、内港堆積有機泥（1ケース）と礫状アルカリ剤（2ケース）、粒状アルカリ剤混合泥（2ケース）を土壌とした6ケースが行なわれた。礫状アルカリ剤はアルカリ剤のみ、混合泥には粒状アルカリ剤の体積比が40%になるように有機泥を混合して作成された。試料を投入した籠は水深が約50cmになるように浮遊させて設置されている。

(2) 分析法の特性と分析値の評価

分析試料は設置時に籠内に投入した有機泥（層内泥）と設置期間内に籠内に新しく堆積した有機泥（新堆積泥）である。ただし、礫状アルカリ剤を用いたケースではアルカリ剤のみを投入しているため、実験終了時に回収した有機泥は設置期間内に礫層内に沈降・堆積した有機泥である。新堆積泥は現地海水を含んで採取した後、1日静置させて回収した沈殿物を試料とした。新堆積泥を含む全ての有機泥は2mmのフルイで振った後、遠心分離（3000rpm, 20分）して間隙水と有機泥に分けた。有機泥性状の分析は強熱減量試験、n-ヘキサン抽出物質量、元素分析（C, H, N, S）、硫化物、溶存陽イオン濃度（Si, Ca, Mn, Fe, Al, Na）、CEC（塩化バリウム抽

出）等の分析、酸素消費試験、および籠内で生産された底棲生物調査が行われた。遠心分離された後の有機泥の乾燥は50℃で行い、低分子有機物の揮発を制限した。強熱減量試験では100~850℃で有機泥を燃焼させ、各燃焼温度で減量する $\text{IL}_{\text{燃焼温度}}$ から得られる物質量を①有機物量（ IL_{375} ）、②構造不安定な有機物量（ IL_{300} ）③構造水量（ $\text{IL}_{400}-\text{IL}_{375}$ ）、④無機炭素化合物量（ $\text{IL}_{850}-\text{IL}_{400}$ ）として扱った。元素分析では燃焼試験と同温度で燃焼した後の試料に含まれる元素を測定した。本論文では全ての元素に対して300℃までに燃焼する元素を易燃性、300℃を越えて燃焼する元素を難燃性として表現している。

図-2に籠設置1年後（2014年8月）に測定した籠内の間隙水水質状態を示した。調整時の籠上の海水DOは5mg/L、ORPは105mVであった。有機泥の溶解・消化は間隙水のpH、ORP、溶存イオン等に依存することから、(a) pH~ORP、(b) pH~ Ca^{2+} 、(c) pH~塩分濃度関係を示した。図の凡例に示されるように□は新堆積泥、○は層内泥であり、アルカリ剤の混合方法により色を変えて表示している。黒塗りは原泥、薄（赤）塗りは礫層、白抜きは混合泥である。8月の回収時には籠内のORPは全てのケースで-320mV以下になっており、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ の酸化還元反応が生じる堆積状態になっている。pHは各ケースで異なっているが、pH~ Ca^{2+} 関係（図-2(b)中の実線）に近似できることから、層内泥では主として Ca^{2+} のアルカリ剤からの溶出がpHの上昇を引き起こしていると考えられる。なお、新堆積泥のpH、ORPが低いのは有機物の分解（還元化）が活発であることを示している。塩分は新堆積泥で海水の影響が強く現れるが、層内混合泥までは表層海水の浸入が少なく20%以上の塩分濃度が維持さ

図-1 福山内港での浮体式籠実験概要

(試料を25cm厚で入れた籠(64cm×44cm×高さ34cm)は水面下50cmに設置された)

(a) pH ~ ORP

(b) pH ~ Ca^{2+}

(c) pH ~ 塩分濃度

図-2 有機物の堆積泥内間隙の水質（黒塗りは原泥、白抜きはアルカリ剤混合試料、凡例は以降の全図で共通）

表-1 各測定法で測定されるS化合物

測定法	有機泥に含有されるS化合物
S_{50}	FeS , FeS_2 , CaS , S^0 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, CaSO_3 , CaSO_4 等
S_{300}	FeS , FeS_2 , CaSO_4 等
硫化物-S	FeS , H_2S , HS^- , S^{2-}

図3 異なる分析法によるSの形態把握

図4 有機泥へのHの結合状態

図5 燃焼試験から得られる有機泥に含まれる元素量の特性

れている。

a) Sの燃焼特性と含有状態の推定

図3に有機泥に含有されるSの化合状態を把握するため、(a) $S_{50} \sim S_{300}$ 、(b) $S_{50} - S_{300} \sim$ 硫化物-S 関係を示した。以降の図3～図8の凡例は図2と同じである。ここで、 $S_{燃焼温度}$ は添字に示した温度で燃焼した後に残留した全S量、硫化物-Sは硫化物を構成するS量(表1)を表わしている。分析方法の特性から各々の測定量には表1に示す硫黄化合物が含まれている。 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} は50℃の乾燥段階で揮発するが、一部は乾燥時に FeS 、 FeS_2 等の硫黄化合物になることがある。ただし、300℃の加熱によって FeS 、 FeS_2 は燃焼しない⁴⁾ので S_{50} と S_{300} に含まれる FeS 、 FeS_2 は等しいと考えられる。また、300℃で燃焼するSは S^0 のみであることから、 S_{50} と S_{300} との差は S^0 の含有量を表わすことになる(図3(a))。なお、 CaS 、 $Na_2S_2O_3$ 、 $CaSO_3$ や有機硫黄化合物も含まれることもあるが、ここでは S^0 を代表とした。図3(b)では硫化物と S^0 には $S_{50} - S_{300}$ に一意的な関係(S^0 と同量である実線と1/4となる破線)があり、本試料では S^0 と硫化物が同じ割合で含まれていることがわかる。新堆積泥では層内泥に比較して易燃性硫黄に対する硫化物の含有が少なく、 H_2S の酸化により生産される S^0 が多く含有される傾向にある。

b) Hの含有特性(有機物種類の推定)

図4ではHの燃焼特性から有機泥へのHの結合状態の推定を試みた。図には(a)易燃性水素～不安定有機物量、(b)難燃性水素～構造水関係が示されている。図4(b)中の実線は全てのHが構造水である時の H_2O の含有量を示している。Hの75%程度が200～300℃で燃焼しており、図4から燃焼による不安定有機物の減重量の1割をHが占めていることがわかる。一方、有機物の多くは375℃で燃焼するという研究成果⁵⁾があるが、対象泥では375℃で燃焼しない有機物やパイライト硫黄態(FeS 、 FeS_2 は600℃で燃焼)が構造水と同程度含まれていることがわかる。難燃性有機物は高間隙状態にある礫状アルカリ剤層内で多くなる傾向があることから、アルカリ剤により375℃で燃焼する有機物の特性が直接、または間接的に難燃性化(金属イオンの結合等)することが予想される。礫層に堆積した有機泥は新堆積泥と同性状の有機泥であると考えられるが、新堆積泥に含まれていた易燃性有機物が難燃性有機物に変化、または細胞壁等を持つ難燃性有機物(例えば植物)が生産されていることが推定される。

(3) 元素分析結果に基づいた有機物の組成特性の把握

a) 有機物組成と有機泥性状

図5には燃焼後に試料内に残留する元素とそれらに関連する分析量との関係として、(a) 易燃性水素($H_{50} - H_{300}$)～CEC、(b) 有機物を構成する炭素(有機炭素)～

図-6 分析量間の相関関係

表-2 再生された底棲生物の種類と個体数, 湿重量(g)

門	綱	目	混合泥上新堆積泥(□)		砂上新堆積泥(■)		混合泥上新堆積泥(□)		礫上層内泥(●)		混合層内泥(○)		礫上層内泥(●)		混合層内泥(○)		原泥層内泥(●)	
			個体数	湿重量	個体数	湿重量	個体数	湿重量	個体数	湿重量	個体数	湿重量	個体数	湿重量	個体数	湿重量	個体数	湿重量
刺胞動物	花虫	イソギンチャク							1	0.011								
軟体動物	二枚貝	イガイ							3	0.142			7	0.825				
環形動物	多毛	サンパゴカイ	1	0.088					26	0.376	3	0.277	4	0.151				
		スズメ	9	0.001	9	0.004	12	0.006	18	0.015	8	0.007	11	0.01				
		イトコカイ	5	0.027	4	0.034	1	+	1	0.003	14	0.057	6	0.013	4	0.012		
		ケリムシ							10	0.082			11	0.126				
節足動物	頭脚	無柄							63	10.001	14	1.738	25	1.19	7	0.467		
	軟甲	端脚											2	+	2	+		
	総数	総湿重量	15	0.116	13	0.038	13	0.006	122	10.63	39	2.079	66	2.315	14	0.493	0	0

注) 籠ケース名中のシンボルは図-2～8に対応する

COD, (c) 全硫黄 (S_{50}) ～硫化物-S, (d) 易燃性窒素 (N_{50} - N_{300}) ～ $NH_4\text{-N}$ 関係, 図-6には分析量間の相関関係として, (a) S^0 ($S_{50} - S_{300}$) ～ n -ヘキサン抽出物質, (b) 有機物量 (IL_{375}) ～有機炭素 ($C_{50} - C_{375}$), (c) DO半減時間～硫化物, (d) POP～ $PO_4\text{-P}$ 関係が示されている. $NH_4\text{-N}$, $PO_4\text{-P}$ は間隙水, その他は有機泥の分析値である. 燃焼によって減量する元素はC, H, N, S, Oであり, 有機泥に含まれる燃焼物質は有機物の他に硫黄化合物(硫化物, FeS_2 , $CaSO_4$ 等), 水がある. なお, $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ で減量する水は鉱物の層間水として存在する構造水である.

図-5から(a) 易燃性水素とCEC間に高い相関があること, (b) 有機炭素量とCOD間との関係は層内泥と新堆積泥では異なるが, 有機炭素の増加に伴ってCODの増加傾向があること, (c) 図-3に示した関係と硫化物と全硫黄の関係から FeS_2 等の安定な硫黄化合物の量が推定できること, (d) 易燃性窒素量と $NH_4\text{-N}$ 溶出量の相関が低いこと, 図-6から(a) S^0 の多い有機泥に脂肪類(n -ヘキサン抽出物質)が多く含まれていること, (b) $(C/IL)_{375}$ は全ての有機泥で0.4程度の値をとっていること, (c) 硫化物の含有量が多い有機泥の酸素消費能力は必ずしも高くないこと, (d) $PO_4\text{-P}$ のないアルカリ剤層内泥でPOP濃度が減少していないことがわかる.

b) 分析値の評価

主に不安定有機物を構成する水素である易燃性水素とCEC間に高い相関があるのは, 有機物の存在がCECを高くしているためと考えられる. 腐植性有機物がCECを高めることは知られているが, 本結果は土粒子とフロックを形成した不安定有機物にもCECを向上させる働きがあ

ることを示唆している. CODは還元物質とTOCの化学反応における酸素必要量を表す指標であることから, 酸化還元電位の異なる有機泥において有機炭素量とCOD間に相関がある(全て CO_2 に変換されれば図-5(b)中の実線の上にプロット)のは還元物質に比べTOCが多いことを示している. 層内泥と新堆積泥で有機炭素に対するCOD量に差があるのは, 新堆積泥にはCODに対する還元物質の含有率が高いためと推定される.

n -ヘキサン抽出物質は下水に多く含まれる油脂量を示す指標として有用であるが, 図-6(a)に示されるように S^0 との相関が高い特性がある. Sの含有率が高いのは海水中に流出した有機泥の特性⁶⁾であるが, n -ヘキサンによって析出される S^0 量が多いと下水起源泥の示標になり難い. n -ヘキサン抽出によって抽出される S^0 の量は明確にできていないが, 福山泥では n -ヘキサン抽出物質の46%が S^0 であった. DO半減時間が硫化物との間に相関があるのは硫化物が酸素を消費しているためであり, 原泥で他の有機泥と傾向が異なるのは原泥には FeS_2 等の電子受与できないS化合物として存在する割合が多い状態にあるためと考えられる.

C/IL 比は有機物を組成するCの含有率を示している. プランクトン起源の海底では0.3以下の値をとることが多いのに対して, 下水起源の海底泥では0.5を越える値をとる⁷⁾. 下水起源である本試料泥で0.4程度の値をとるのは脂肪酸含有量が低下した, またはSの含有量が高いためと考えられる(図-6(a)).

図-7 間隙水水質と生物個体数

図-8 土壌性状と生物個体数

3. アルカリ剤による土壌の変化と底棲生物の再生

(1) 底棲生物の棲息場再生

底棲生物はアルカリ剤を用いた混合土壌、礫層の全てで発生した。表-2に再生された底棲生物を示した。原泥をそのまま用いた土壌では底棲生物の棲息はなく、アルカリ剤を混合することで、底棲生物が棲息できなかった土壌において生物の棲息が可能になった。特に礫状アルカリ剤層では棲息率が混合状態に比較して数倍に向上しており、層内の間隙率を高めることにより棲息環境を改善できることが確認できた。さらに、新堆積泥下層にあるアルカリ剤混合泥層内では新堆積泥層に比較してDOの供給が極めて少ない環境と考えられるが、生物はより多く棲息できている。生物の棲息状態は酸素の十分な供給がなくても、酸化物等による電子伝達機構が形成されれば下水起源の有機泥であっても生物の棲息が可能であることを示唆している。

(2) アルカリ剤の効用

アルカリ剤の混合による顕著な土壌の変化(●→○, ●)は①CEC, ②COD, ③硫化物-S, S⁰の含有量の低下, ④PO₄-Pの消散, ⑤油脂類の減量, ⑥DO消費能力の低下がある(図-5, 6)。その他の分析値では原泥に比較して明確な差異を生じていない。過剰の有機物は強い還元

場を形成し、大型底棲生物の棲息を制限する硫化物の生成を促進させる。栄養過多な場においてCOD、油脂分、硫化物の低下は底棲生物の棲息を可能にするための条件である。また、試料の有機泥組成が同じであれば、アルカリ剤の混合によるCECの低下は有機泥とアルカリ剤との接触により有機物がアルカリ剤によって固定されることが有機泥のCECの低下に連動したと考えられる。間隙水中にPO₄-Pが存在しないのはアルカリ剤粒子への吸着や生物の利用等が考えられる。Siを溶出するアルカリ剤表面では藻類が生産され易く、生物の餌になる等の栄養塩の循環が促進したと考えられ、局所的には光合成が起こる可能性がある。ただし、-300mV程度の還元場において生物の棲息可能であるのは酸素を直接利用しない電子伝達機構が形成されると考えることが妥当である。

(3) 底棲生物の棲息を可能とする土壌性状

図-7と8には各々間隙水水質、有機泥性状に対する生産された底棲生物の固体数を示した。図-7には(a)pH, (b)ORP, (c)SiO₂, (d)TOC, 図-8には(a)硫化物, (b)n-ヘキサン抽出物質, (c)有機物含有炭素, (d)CODとの関係が示されている。両図中の実線はアルカリ剤の影響を受けていない砂層状の新堆積泥と原泥層での値を結んだものである。-400mV程度に還元化した有機泥であっても海面下50cm程度で堆積した場合には生物が棲息できるこ

とがわかる。高い還元ポテンシャルを持つ新堆積泥において生物の棲息可能であるのは高 DO の海水との距離が近いと考えられる。

図-7, 8 では底棲生物の棲息条件に対する正の要因として間隙比, 脂肪類量, pH に顕著な変化がある。高級脂肪酸は小型の底棲生物の棲息を制限することが知られており, これまでの著者らの調査においては 10mg/g を越える n-ヘキサン抽出物質が含まれる底泥での生物の棲息は確認できていない。すなわち, アルカリ剤による油脂類量の減少は生物の棲息を助長する特性である。TOC, C₃₇₅ で表わされる有機物量が多いことによる弊害は表れていないが, 生物量の多い場では有機物の量に対して COD が少ない状態にある。COD は酸化される物質量の指標であること, さらに pH に依存していることから, 生物の棲息を阻害するのは有機物量よりも有機物の分解により生産される電子, 水素イオンの蓄積に依存することが理解できる。アルカリ剤から溶出するイオンは, 蓄積された電子, 水素イオンの伝達を促進することにより生物の棲息環境を改善することを可能にしている。

4. おわりに

(1) アルカリ剤の混合による顕著な土壌の変化は①CEC, ②COD, ③硫化物-S, S⁰の含有量の低下, ④PO₄-Pの消散, ⑤油脂類の減量, ⑥DO消費能力の低下がある。これらの変化は泥内の還元状態の緩和, 有機物の腐植化を促進するために必要とされる変化である。

(2) 底棲生物が棲息できなかった土壌においてアルカリ剤を混合することにより, 生物の棲息が可能になった。酸素の供給の少ない場において泥層内に電子伝達機構が形成されれば, 還元ポテンシャルの高い下水系有機泥層であっても生物の棲息を可能にできる。

(3) 生物の棲息を阻害するのは有機物量ではなく有機物の分解により生産される電子, 水素イオンの蓄積である。アルカリ剤から溶出する陽イオンは蓄積された電子, 水素イオン(還元物質)を処理し, 生物の棲息環境を改善している。

謝辞: 本研究は福山市からの受託研究の一部であり, 使用データは受託研究で得られたものである。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) Martin W.R. : Chemical Processes in Estuarine Sediments, In: John H.S., Karl K.T., Steve A.P. (editors), Encyclopedia of Ocean Sciences, Elsevier, pp 539-550, 2009.
- 2) Katsev S., Sundby, B. and Mocchi A. : Modeling vertical excursions of the redox boundary in sediments: Application to deep basins of the Arctic Ocean, Limnology and Oceanography, Volume 51, Issue 4, pages 1581-1593, 2006.
- 3) Yamamoto T., Harada K., Kim K. H., Asaoka S. and Yoshioka I. : Suppression of phosphate release from coastal sediments using granulated coal ash, Estuarine, Coastal and Shelf Science, Volume 116, p. 41-49, 2013.
- 4) 茂田 潤一: 火力発電ボイラにおける高温硫化腐食, IIC review, No. 44, pp. 29-33, 2010.
- 5) Keeling P.S. : Some experiments on the low temperature removal of carbonaceous material from clays, Clay minerals bulletin, Vol. 28, pp. 155-158, 1962.
- 6) 中下慎也, 加納一成, TOUCH NARONG, 日比野忠史: 沿岸域に拡散・堆積する油脂類の変動特性の解明, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), Vol. 70, No. 2, pp. 1086-1090, 2014.
- 7) 日比野忠史, 太刀内絃平, TOUCH NARONG, 中下慎也: 沿岸域に堆積する有機泥に含まれる有機物の分類法, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), Vol. 70, No. 2, pp. 1101-1105, 2014.

RESTORATION OF BIOLOGICAL ENVIRONMENT OF SEWAGE-DERIVED REDUCED SOILS

Tadashi HIBINO, Nobutaka KINJO, Narong TOUCH and Shoji FUKUOKA

Field experiments were conducted to investigate the restoration effects of biological environment in reduced sludge under the use of alkaline material. The sewage-derived sludge that accumulated on seafloor was collected and used in the experiments. To restore the biological environment, an alkaline material that mainly comprised of SiO₂, Al₂O₃, CaO was used. The restoration effects were investigated through analyses of soil properties in cases of with/without the alkaline material. It was found that the biological environment of reduced sludge was restored by the use of the alkaline material; namely, macrobenthos are able to inhabit in the sludge within the alkaline material. The results also ensured that dissolution of the alkaline material removed electrons and protons that accumulated during the biodegradation of organic matter in sludge. Therefore, COD and hydrogen sulfide declined, leading to the enhancement of biological environment restoration.