

閉鎖性海域の環境創生プロジェクト研究事業 硝酸塩による底質改良技術開発

清水 康弘・小阪 幸子*

目 的

本研究では、酸化剤の1種である硝酸Ca 4水和物(以下硝酸Ca)を底質改良剤として利用することで底泥に生息する微生物を活性化し、還元状態の底泥を酸化して有機物を分解除去することを目的とする。本年度は、室内実験において、窒素負荷低減技術を検討するため硝酸Ca錠剤を用いた改良技術開発を行い、底泥の底質や直上水に与える影響を探った。

方 法

添加した硝酸Caの環境への流出を防ぐための方法として、ピーナッツの形状に加工された硝酸Ca錠剤(日本ミクニヤ㈱提供、直径1cm×長さ2cm、重さ2g)を底泥に埋没させる方法で試験を行った。実験装置は、透明アクリル管(直径6cm)に、英虞湾で採取した底泥(2mmの篩にとおして混合、均一化)を厚みが約20cmになる様に流し込み、その上部にろ過海水(塩分34)を静かに満たして恒温室(20℃)に静置した。試験区は、硝酸Caの添加濃度が異なる3試験区を設定し、1区:対照区、2区:硝酸Ca120~126mgN/泥1L添加区、3区:硝酸Ca360~380mgN/泥1L添加区(添加濃度は、深さ15cmまでの底泥の体積あたりで計算)を設定した。また、硝酸Caの添加方法は、硝酸Ca錠剤を投入し、すばやくガラス棒で底泥の深さ5cmまで押し込んで埋没させた。実験期間は114日間で、試験開始から15、29、57、114日目に計5回(実験開始時含む)、サンプリングを行った。サンプリングは、各試験区から底泥(0~5cm層)と直上水(底泥上2cm以上の海水)を採取し、それぞれを混合して均一にしてから、直上水のNO₃-N、NO₂-N、NH₄-N、PO₄-P、TN、TOC濃度、底質のpH、ORP、AVS、TOC、TN、細菌数(従属栄養、脱窒、硝酸還元、硫酸還元細菌を最確数法にて)の測定、および細菌叢の解析(DGGE法)を行った。なお、細菌叢の解析は農業研究部で実施した。

結 果

1) 底泥の観察

実験期間中、硝酸Caを添加した2、3区において、底泥の上部が明るい茶色に変化するのが観察された。色の変化は2区が0~5cm層まで、3区は表層~10cm層までとなっていた。また、2、3区では、底泥内に無数のひび割れが生じており、ひび割れの原因は底泥から発生したガスと考えられた。なお、硝酸Ca無添加の1区では、これらの現象は観察されず、実験開始から終了時まで目立った変化は認められなかった。

2) 直上水および底質の変化

測定結果のうち、直上水中のNO₃-N濃度の推移、および底質のAVS、ORP、CODの推移を図1に示す。硝酸Ca添加後の直上水のNO₃-N濃度は、1区で0~0.10mmol/L、2区で0.5~2.8mmol/L、3区で7.1~51.5mmol/Lとなっていた。底質は各試験区で、ORPが-219.7~236.7mV、AVSが0.0~2.6mgS/g dry、CODが44.1~63.0mgO₂/g dryで推移していた。項目別にみると、ORPは1区が約220mV前後で推移していたのに対して、2区、3区では15日目で大きく上昇し、2区では15日目以降、徐々に低下していたが、3区では低下することなく、131.7~236.7mVの高い状態で維持されていた。AVSは、1区が実験開始から2.2~2.6mgS/g dryの高い状態で推移していたのに対し、2区、3区は15日目に大きく減少していた。また、2区は15日目以降、実験終了時まで徐々に増加していたのに対し、3区では15日目以降も減少し、29日目から114日目(実験終了時)まで、ほとんど検出されない状態が継続していた。CODは、各試験区とも実験開始時からあまり増減することなく推移していた。

3) 底泥の細菌数の測定

底泥中の細菌数(cells/g wet)の推移を表1に示す。各試験区で、従属栄養細菌数は $3.1 \times 10^3 \sim 7.4 \times 10^5$ 、硝酸還元細菌数は $1.6 \times 10^2 \sim 2.8 \times 10^5$ 、脱窒細菌数は $1.1 \times 10^2 \sim 2.8 \times 10^5$ の範囲で推移し、実験開始から硝

*農業研究部

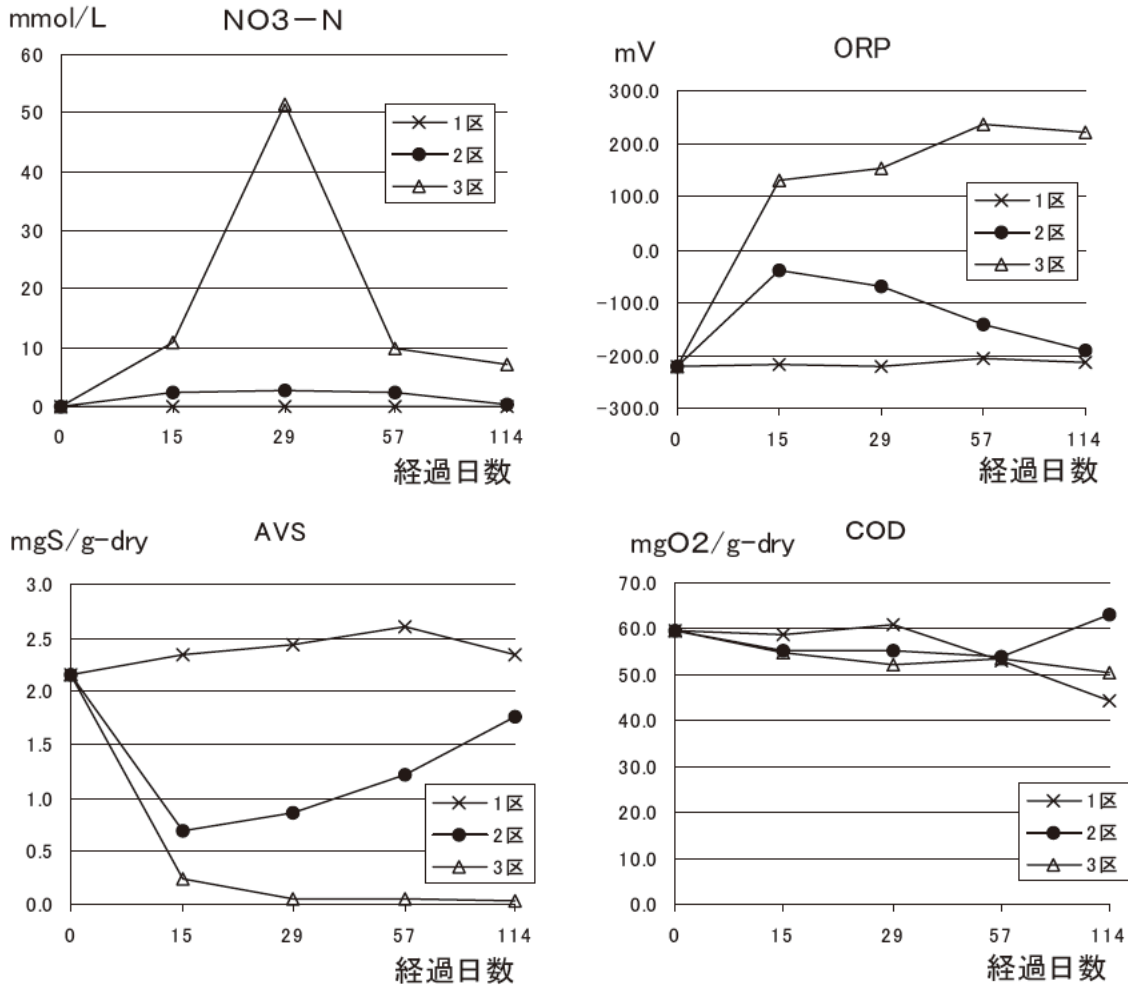


図1 室内試験における水質 (NO₃-N濃度) と底質の推移

表1 底泥中の細菌数の推移

細菌の種類	試験区	0日目	15日目	29日目	57日目	114日目
従属栄養細菌	1区	3.1×10^3	$>1.2 \times 10^4$	$>2.4 \times 10^4$	1.3×10^4	3.5×10^3
	2区	↑	$>1.8 \times 10^4$	$>2.3 \times 10^5$	3.4×10^4	3.0×10^4
	3区	↑	$>7.0 \times 10^3$	$>2.4 \times 10^5$	7.4×10^5	5.5×10^5
硝酸還元細菌	1区	2.0×10^3	4.5×10^3	1.6×10^2	2.9×10^3	1.8×10^3
	2区	↑	$>1.8 \times 10^4$	5.1×10^4	3.4×10^3	6.8×10^4
	3区	↑	$>7.0 \times 10^3$	$>2.4 \times 10^5$	2.8×10^5	3.5×10^4
脱窒細菌	1区	<1.1	2.6×10^3	4.0×10^1	1.5×10^2	$<2.5 \times 10^1$
	2区	↑	1.7×10^2	2.7×10^2	3.4×10^3	2.2×10^3
	3区	↑	$>7.0 \times 10^3$	$>2.4 \times 10^6$	2.8×10^5	5.5×10^4
硫酸還元細菌	1区	7.5×10^2	3.8×10^2	9.2×10^2	3.5×10^2	2.4×10^2
	2区	↑	5.4×10^2	5.4×10^2	5.4×10^2	9.2×10^2
	3区	↑	9.2×10^2	1.6×10^3	4.6×10^1	1.6×10^2

酸 Ca の添加濃度が多い程、細菌数が増加していた。また各細菌数が最大となるのは、2区の硝酸還元細菌を除き、29日目、57日目となっており、114日目には減少していた。硫酸還元細菌数は、各試験区とも $46 \sim 1.6 \times 10^3$ の低い範囲で推移しており、硝酸 Ca を添加した2、3区において、やや低く推移していたが、1区との明確な違いは認められなかった。

4) 細菌叢の解析

検出されたバンドを図2に示す。硝酸 Ca の添加による微生物群集構造の変化は、添加から15日目に認められ、検出されるバンド数が増加したことから、底泥の微生物群集構造が大きく変化し、微生物の種類、数とも増加していると考えられた。その後29日目、57日目まで大きな変化は認められなかった。だが、114日目においては、

検出されたバンドが薄くなっており、微生物数が減少していることが示唆された。これらの結果は、先に述べた最確数法で求めた従属栄養細菌、脱窒細菌、硝酸還元細菌数の結果と良く符合した。

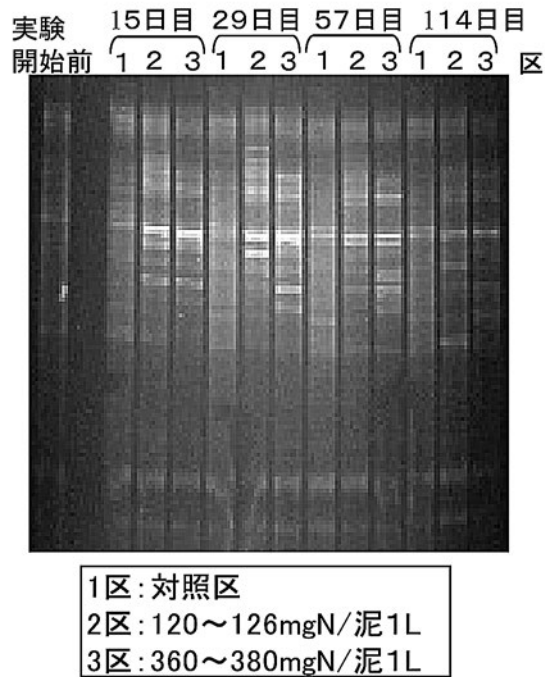


図2 底泥細菌叢の解析結果

考 察

実験結果から、硝酸 Ca 錠剤を底泥に埋め込むことにより底質改良効果が認められたものの、硝酸 Ca120~126 mgN / 泥 1 L 添加濃度では改良効果を維持できなかった。また硝酸 Ca を添加した 2 区、3 区では、無添加の 1 区と比較して、直上水の NO₃ - N の濃度が高く推移し、底泥から硝酸 Ca が溶出していたと考えられる。しかし、2 区と 3 区を比較すると、添加した硝酸 Ca 濃度がほぼ 1 対 3 に対して、溶出量は 1 対 4 ~ 1 対 19 と溶出量が多かった。これは 3 区において、底泥内の硝酸 Ca 錠剤からの硝酸溶出量が硝酸の消費量（硝酸還元量）をかなり上回り、直上水に移行したことが原因と考えられる。また、底泥中の細菌数においては、硝酸 Ca の添加により従属栄養細菌、脱窒細菌、硝酸還元細菌の増加が認められ、硝酸 Ca による細菌活動の活性化が確認された。なお、硫酸還元細菌については、これまでの結果から増殖が抑制されていることが予想されたが、細菌数に明らかな変化は認められなかった。

現場における底質改良を考慮した場合、硝酸 Ca を錠剤の形で底泥に埋め込む方法がコスト面、労力面から最も適した方法である。しかし、今回の実験結果から、使用した錠剤の溶解速度をさらに遅くする（難溶化）する必要があると考えられた。また、埋め込む方法においても、底泥に対して垂直に埋め込むのではなく、斜めの方向で埋め込むことで、埋め込んだ際に出来た穴が徐々に塞がって硝酸 Ca が流出しなくなり、さらに効果の持続、増大が期待できる。