

東北大学工学部 正員 野池達也
 同 正員 我妻貞男
 東北大学大学院 学生員 中村寛治

1. はじめに

東北地方には、全国的に見ても数多くの酸性河川の存在が認められており、多年にわたって水利用の価値を失ない、農業、水産業および土木施設等の方面に被害を及ぼして来た。一般に、酸性河川の上流には硫黄または硫化鉄の存在する場合が多く、河川の酸性化の主な原因として酸性鉱山廃水がこれらの硫化鉄物の分解の結果、漫出して来るためと考えられている。

硫化鉄物は空気と水によって化学的に酸化分解される以外に、Thiobacillus thiooxidans, Thiobacillus ferrooxidans および Thiobacillus concretivorus 等の Thiobacillus 属の化学合成無機独立栄養細菌によって酸化され硫酸イオンを生ずることが知られている。本研究は、岩手県旧松尾鉱山からの強酸性含鉄鉱山廃水の流入する北上川二次支川の赤川および福島県猪苗代湖の酸性化の原因となっている長瀬川上流の酸川における調査を通じて、酸性河川の形成における Thiobacillus 属の細菌の働きについて検討したものである。

2. 旧松尾鉱山からの鉱山廃水の形成

(1) 実験方法 旧松尾鉱山の廃坑から、約 20 m³/分、Fe²⁺濃度約 600 mg/l、SO₄²⁻濃度約 5000 mg/l、pH 1~2 の鉱山廃水が赤川に流入しているが、その中には 10⁵ cell/ml の鉄酸化細菌の存在が認められた。従って、黄鉄鉱(パイライト)の化学的酸化以外に鉄酸化細菌によるリーチング作用の影響が考えられ、現地で採取した黄鉄鉱および鉄酸化細菌を用いて、黄鉄鉱のリーチング実験を行なった。赤川から採取し、9 K 培地で 30 °C、3 ヶ月間培養した鉄酸化細菌を用い、黄鉄鉱を 200 × シュにした試料を 1N H₂SO₄ で酸処理したものと無処理のもの 2 種類用意し、9 K 培地で鉄を添加しないもの 350ml に黄鉄鉱粉末 10g を加え、30 °C で 30 日間、振とう速度 120 回/分、振とう巾 2cm で振とう培養を行なった。なお、試料の滅菌は 80 °C、2 日間乾熱滅菌を行なった。

(2) 実験結果および考察 黄鉄鉱は①式で示す反応により硫酸第一鉄と硫酸を生ずる。2FeS₂ + 7O₂ + 2H₂O → 2FeSO₄ + 2H₂SO₄ ①
 ①式中の FeSO₄ は鉄酸化細菌の作用により②式のように進行する。

2FeSO₄ + 1/2 O₂ + H₂SO₄ → Fe₂(SO₄)₃ + H₂O ② 硫酸第二鉄は黄鉄鉱を③式のように溶解する。FeS₂ + 7Fe₂(SO₄)₃ + 8H₂O → 15FeSO₄

+ 8H₂SO₄ ③ また、硫酸酸化細菌は、元素硫黄あるいは硫酸化合物を次のように直接酸化することができる。2S + 3O₂ + 2H₂O → 2H₂SO₄ ④

図1~図3における結果は、黄鉄鉱の酸化に及ぼす鉄酸化細菌の影響について示している。

鉄酸化細菌を接種された試料

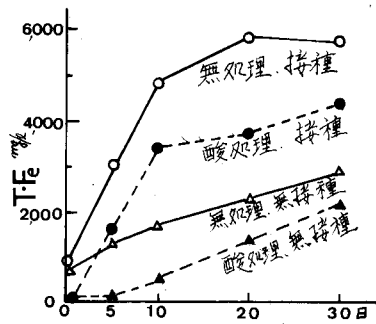


図-1 TFe の経日変化

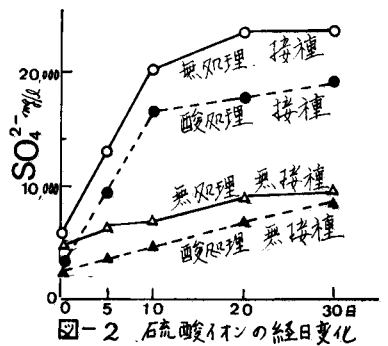


図-2 硫酸イオンの経日変化

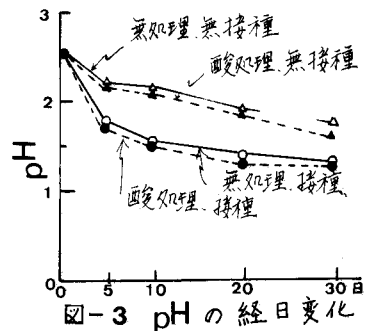


図-3 pH の経日変化

から浸出して来る鉄および硫酸イオンの量は、無接種の試料から浸出する量より多い。接種された試料中の pH は、無接種試料の pH より低い。図4は細菌数の経日変化を示している。細菌数は常時無処理試料の方が大きく、図1および図2の鉄および硫酸イオンの浸出状況と対応している。図5は Fe^{2+} の T- Fe に対する割合を示している。無接種の場合はいずれも Fe^{2+} の占める割合が大きく①式の進行が知られるが、接種の場合は試料を酸処理したものと無処理のものとの差が示されており、無処理の試料中の酸可溶性鉄 ($FeSO_4$) が鉄酸化細菌により②式のように酸化され硫酸第2鉄になり③の反応に継続的に進む黄鉄鉱の間接的酸化に関与しており、酸処理の試料では④式で示される黄鉄鉱の直接的酸化が生じていることが考えられる。

3. 酸川における pH の低下

(1) 調査方法 猪苗湖における pH 値は、1933年には長瀬川河口付近で4.4を示していたのが1963年には湖心付近まで4.4となり、以来酸性化は全域に及ぶようになった。長瀬川上流の酸川は旧硫黄採鉱跡を流下しているため、酸川の酸性化の原因として Thiobacillus 属の細菌の④式による作用が考えられ、これらの細菌の存在を確認するために図6に示すように、旧硫黄採鉱跡から長瀬川河口部までの8地点約20 Kmにわたって、pH, SO_4^{2-} , Fe, 細菌数について調査を行なった。

(2) 調査結果 表1は各採水地点における水質分析結果を示している。長瀬川上流部では、pHが1~2台を示し、硫酸イオン濃度が高く、細菌数も大である。図7は酸川の河川水中に鉄酸化細菌の存在を確認するために行なった9 K培地による培養実験の結果である。これによれば、硫黄採鉱跡 (NO.1地点) および湯川橋 (NO.4) 地点では鉄酸化細菌の存在が確認された。

4. おわりに

(1) 旧松尾鉱山からの鉱毒水の原因として、黄鉄鉱の化学的酸化以外に、鉄酸化細菌によるリーチング作用の影響が考えられる。

(2) 猪苗湖の pH 低下の原因となっている長瀬川の酸性化は、上流部の酸川における Thiobacillus 属の硫酸酸化作用の影響を受けており、本調査を通じて、河川の酸性化に対してこれらの細菌は重要な役割を演じていることが知られた。

表-1 調査結果

採水地点 No.	pH	SO_4^{2-} mg/l	T-Fe mg/l	細菌数 cell/ml
1 採鉱跡	1.99	588	33.4	19×10^6
2 温泉水	1.68	1437	40.8	42×10^5
3 精練所	1.99	1337	167.2	67×10^5
4 湯川橋	2.53	36.5	43.7	29×10^5
5 酸川橋	2.85	1.67	13.8	67×10^5
6 長瀬川合流先	3.10	1.25	7.9	2.5×10^5
7 河口上流	4.58	27	0.2	0
8 長瀬川河口	5.35	1.8	0.1	0

参考文献

- 1) P.R. Dugan, 水質汚染の化学生態学, 東京化学同人
- 2) 伊藤一郎, バクテリアリーチング, 講談社 (1976)

謝辞

本研究は、東北大学工学部松本順一郎教授の御指導の下に行なったものである。

また、試料採取の面で御協力下さいました建設省岩手工事事務所の各位に感謝申し上げます。

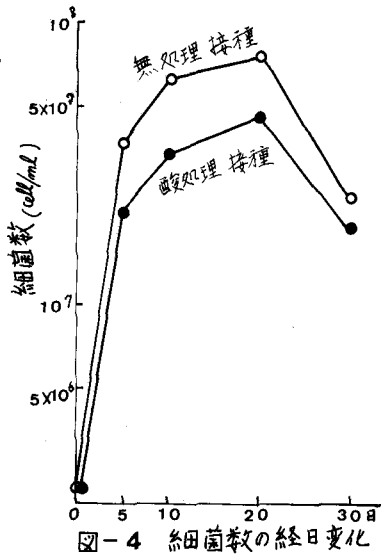


図-4 細菌数の経日変化

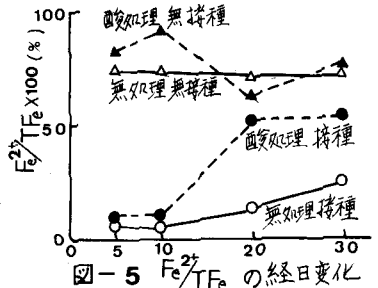


図-5 $Fe^{2+}/T-Fe$ の経日変化

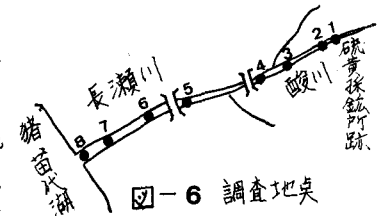


図-6 調査地点

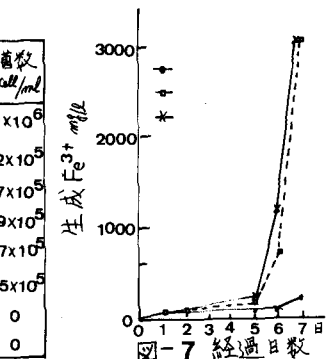


図-7 経過日数