

○ 東北大学工学部 学 石川 徳香  
同 中山 拓郎  
同 正 松本 慎一郎

1. はじめに 自然的あるいは人為的に自然界に排出された水銀は、その自然界におけるサイクルの過程でいつかは水圏に流入し、底質へ移行したりすることによって、機能的条件下に置かれる場合が生じてくる。また何らかの経路を通して下水処理場へ持ち込まれた水銀も、活性多量体によって吸着・濃縮され、機能的消化プロセスに流入することも十分に予想される。しかしながらこの時に水銀が機能的有機物分解への過程にどのような影響を及ぼすかについては、これまでこの点に明確に示されていない。そこで本実験では、機能的有機物分解に及ぼす水銀の影響について、特に各分解過程に対する水銀の阻害作用について、回分実験により検討を行なった。(尚、一部の結果は本邦国土木学会年報(1983)にて発表している。)

2. 実験方法 実験はFig. 1のようなガラス製バイアルを反応容器として用いて行ない、それを約35℃に設定された恒温槽と培養水槽中にセットして保溫と攪拌を行なった。実験および種芽への培養に用いた単一炭素源は、メタン生成反応への実験の場合は酢酸、酸生成反応への実験の場合はグルコースである。又、種芽への培養および実験に用いた培養液の組成はTable 1を通じてである。一、水銀としては塩化水銀を用いた。次に、各回分実験の設定条件および使用した種芽の性状はTable 2に示す通りである。実験手続としては、大部分の系では通常、基質と水銀溶液を予めバイアルに入れ、気相をN<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (65:35)混合ガスで完全に置換し密栓後、種芽をシリンジで機能的に接種することによって実験を開始した。但し、Run A-2のSB, IRの場合は、Na<sub>2</sub>S溶液or FeSO<sub>4</sub>溶液を予め加えた種芽を用い、一、Run A-2のSA, Run A-3, Run A-4のMMの場合は、通常の手順で種芽を接種し水銀を十分に溶解させておき、一定のタイムラップ後にNa<sub>2</sub>S溶液を主入した。又Run A-4のSR 1-3の場合は、予めバイアル内にK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液やNa<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>溶液を添加しておいた。尚、反応容積はRun A-4では90ml、それ以外の系は40mlである。

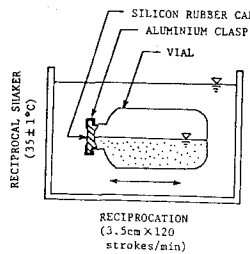


Fig. 1 Batch Experiment Apparatus

Table 1 Chemical Composition of Synthetic Inorganic Substrate\*

| COMPONENT                                        | CONCENTRATION (mg/l) |
|--------------------------------------------------|----------------------|
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | 700                  |
| NH <sub>4</sub> Cl                               | 850                  |
| KCl                                              | 750                  |
| MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O             | 810                  |
| MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O             | 250                  |
| FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O             | 420                  |
| CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O             | 18                   |
| NaHCO <sub>3</sub>                               | 6720                 |

\* All components were dissolved in tap water.

Table 2 Conditions of Batch Experiments

| RUN No. | MOVES (mg/l) | SUBSTRATE (mg/l)                                                     | WFRUPT (mg/l)                             | SULFIDE (mg-S/l)                                                               | INCH <sup>a</sup>    | POLYDATE (mM)      | TIME LAG                               |
|---------|--------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------|----------------------------------------|
| M-1     | 345          | (ACETATE) 1000                                                       | 0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000 | 7                                                                              | 86                   |                    |                                        |
| M-2     | 365          | (ACETATE) 500                                                        | 0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000 | 11.6                                                                           | 86                   |                    |                                        |
| A-1     | 232          | (GLUCOSE) 5000                                                       | 0, 5, 10, 50, 100, 250, 500               | 8.2                                                                            | 86                   |                    |                                        |
| A-2     | 712          | (GLUCOSE) 5000                                                       | 0, 5, 10, 50, 100, 500                    | 16.0<br>81.2 (65.2 ADDED)<br>86<br>81.2 (65.2 ADDED)<br>16.0<br>142 (56 ADDED) | 86<br>86<br>86<br>86 |                    | 15m                                    |
| A-3     | 405          | (GLUCOSE) 5000                                                       | 500                                       | 95.9 (80.0 ADDED)                                                              | 86                   |                    | 10s, 10s, 1m, 2m, 5m, 10m, 30m, 1h, 2h |
| A-4     | 480          | (GLUCOSE) 3900<br>(SULFATE) 2700<br>SR2 1350<br>SR3 1350<br>SR4 1350 | 0, 10, 50, 100, 500                       | 21.8<br>92.9 (71.1 ADDED)                                                      | 86<br>86             | 0<br>0<br>0<br>4.4 | 1.5m, 30m, 2h, 5h                      |

\*: Theoretical values.

し、Run A-2のSB, IRの場合は、Na<sub>2</sub>S溶液or FeSO<sub>4</sub>溶液を予め加えた種芽を用い、一、Run A-2のSA, Run A-3, Run A-4のMMの場合は、通常の手順で種芽を接種し水銀を十分に溶解させておき、一定のタイムラップ後にNa<sub>2</sub>S溶液を主入した。又Run A-4のSR 1-3の場合は、予めバイアル内にK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液やNa<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>溶液を添加しておいた。尚、反応容積はRun A-4では90ml、それ以外の系は40mlである。

3. 結果および考察 昨年報告したように<sup>1)</sup>、Run M-1, M-2およびRun A-1の結果からは、メタン生成反応と酸生成反応の間には明白な水銀感受性の差は認められなかった。しかしその際、一部の系で阻害から回復という現象が観察され、この系内に存在する硫化物や重要な役割を果たしている

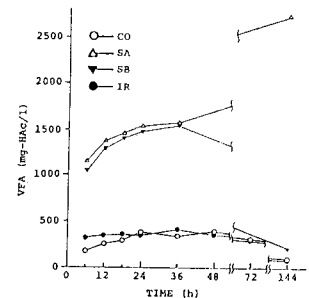


Fig. 2 Time Course of VFA Production in Each Run of A-2 at 500 mg-Hg/l

るらしいことが示された。このことは Fig. 2 に示されるように、通常は完全な阻害が生じる水銀濃度(500<sup>mg/l</sup>)においても、その水銀とほぼ等モルの硫化物が存在する場合(SA, SB)には、酸生成反応は極めて良好に進行したことによって裏づけられた。次にこの良好に酸が生成した

2つの系について検討してみると、Fig. 2 に示されるように、ある程度酸生成が生じた後にSBの系ではVFAの減少が観察され、一方SAの系ではそのような現象は生じなかった。この時 Table 3 に示されるように、SBの系ではメタン生成が確認された。以上の現象と実験条件の違いを考慮合わせれば、メタン生成反応の方が酸生成反応より水銀により阻害され易いことが示された。そこでこのことを確かめる

ためにRun A-3を行なった。この実験では、炭酸ガスが添加されるまでの停留水と水銀との停留時間(タイムラフ)の長短と各反応の有無によって反応の水銀感受性が示されるが、Fig. 4 のように

酸生成反応は最も長いタイムラフの系(2h)でも実験開始後2時間目までに生じ、一方メタン生成反応は、Table 4 に示されるように、タイムラフが長くなるに従って開始が遅れ、しかもタイムラフがほんの数分程度大きいだけでもメタン生成の開始が著しく遅れることが観察された。以上より、VFA からのメタン生成反応の方が酸生成反応よりも著しく水銀感受性が高いことが結論づけられた。次に Fig. 3 (A-1)、および Fig. 4 (A-3) に示された酸生成の経時変化について見てみると、Run A-1 の 50<sup>mg/l</sup> の系や Run A-3 のタイムラフが2時間系のように、酸生成が阻害から回復した系では酸生成は他の良好な酸生成を示す系と同程度に

進んでいる一方、酸生成はあまり遅延には生じていないことが観察された。このことから同じグルコースから酸生成反応でも、酸生成反応の方が酸生成反応よりも水銀の阻害作用を受け易いものと推察される。また、通常の環境中の主要な反応の一つであり、水銀の阻害作用とも密接に関連している硫酸還元反応について、Run A-4 によって検討を行なった。酸生成もメタン生成も完全に阻害された500<sup>mg/l</sup> の系について見

てみると、炭酸イオンを添加したSR1の系では実験開始後15日目までにグルコースの消失と酸生成が顕著に生じ、硫酸還元菌(図の斜線部)も生じていることが、Fig. 5 に示されている。一方、硫酸還元菌を添加(SR0)や、硫酸還元菌の阻害剤であるモリブデン酸と硫酸還元菌を添加(SR3)した系では酸生成の回復などは生じなかったことから、硫酸還元反応の方が酸生成反応よりも水銀の阻害が大きいものと結論づけられた。

(参考文献) 1) 石川, 松本, 佐藤, 茅, 615 (1983) 2) Smith, R.L. and M.J. Klug, Appl. Environ. Microbiol., 42, 116 (1981)

Table 3 Methane production after 72 hours

| RUN No. | MERCURY (mg/l) |   |    |    |     |     |
|---------|----------------|---|----|----|-----|-----|
|         | 0              | 5 | 10 | 50 | 100 | 500 |
| CO      | +              | + | +  | +  | +   | -   |
| SA      | +              | + | +  | +  | +   | -   |
| SB      | +              | + | +  | +  | +   | +   |
| IR      | +              | + | +  | +  | +   | -   |

Table 4 Effect of Sulfide on the Inhibitory Action of Mercury in Methane Production

| TIME LAG** | TIME COURSE (h) |    |     |     |     |   |
|------------|-----------------|----|-----|-----|-----|---|
|            | 3               | 24 | 156 | 206 | 420 |   |
| 10 s       | -               | +  | +   | +   | +   | + |
| 30 s       | -               | +  | +   | +   | +   | + |
| 1 m        | -               | +  | +   | +   | +   | + |
| 2 m        | -               | +  | +   | +   | +   | + |
| 5 m        | -               | +  | -   | +   | +   | + |
| 10 m       | -               | +  | -   | +   | +   | + |
| 30 m       | -               | +  | -   | +   | +   | + |
| 1 h        | -               | +  | -   | -   | +   | + |
| 2 h        | -               | +  | -   | -   | -   | - |

+: Hydrogen was detected.

+: Time lag between mercury addition and sulfide addition.

-: Methane was not detected.

+: Methane was slightly detected.

++: Methane was certainly detected.

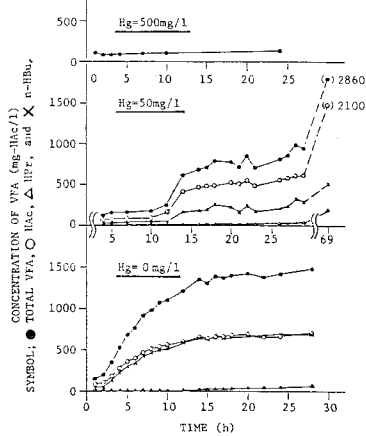


Fig. 3 Time Course of Acidogenesis in Some Runs of A-1

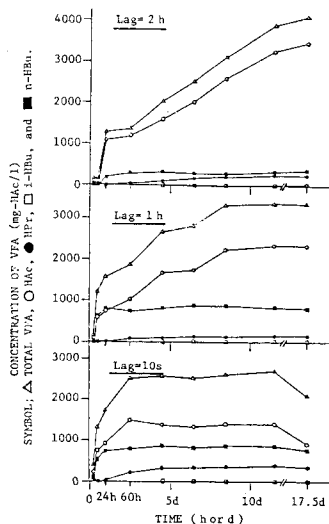


Fig. 4 Time Course of Acidogenesis in Some Runs of A-3

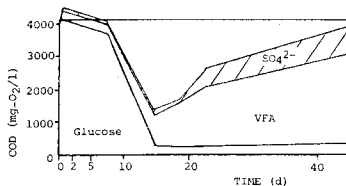


Fig. 5 Time Course of COD Conversion in SR1 at 500 mg-Hg/l of Run A-4