

有明海底泥の諸特性に及ぼす酸処理剤と温度の影響

佐賀大学理工学部	学生会員	○奥菌 健吾
佐賀大学低平地研究センター	F 会員	林 重徳
佐賀大学低平地研究センター	正会員	日野 剛徳
日本建設技術株式会社	正会員	牛原 裕司
佐賀大学大学院	学生会員	中武 和也

1. はじめに

近年、有明海では底質の黒色ヘドロ化、臭気の発生、また初夏になるとタイラギ等の底棲生物が一斉にへい死するという異変が起きている。これまでの実験研究により、海苔養殖に用いる酸処理剤が底泥の物理化学的特性に影響を及ぼしていることがわかっており、今年度は底質に及ぼす酸処理剤の影響と温度別の関係をメスシリンダーを用いた室内実験により明らかにした。

2. 酸処理剤について

有明海において、海苔養殖が本格化した 1970 年代中頃から、つぼ状菌病や赤腐れなどの病害が頻発するようになったことを踏まえ海苔の病原菌・雑菌を殺菌するために海苔の養殖にリン酸 2 水素トリウムやリンゴ酸、硫酸アンモニウム等を主成分とする酸処理剤が使用されるようになった。その量については平成 12 年度（主に 12 年 12 月～13 年 2 月）には有明海全域で計 2900 トンの酸処理剤の使用が報告されている。

3. 試料底泥および実験内容

メスシリンダーを用いて温度環境下において酸濃度別における底質の経時変化を調べた。

1) 試料底泥および海水：試料には平成 14 年 8 月にアゲマキの自然発生が確認され、漁業保護区にも指定された佐賀県佐賀郡東与賀町の干潟より採取した底泥を、また六角川河口より採取した塩濃度が約 20g/L の海水を使用した。

2) 実験準備：乾燥質量で 65 g の採取した底泥を、十分攪拌した後 1 リットルのメスシリンダーに投入し、その後 1 リットルまで海水を投入する。これを酸処理濃度別に 10 パターンと、温度を 6 段階で設定してそれぞれ 14 日間にわたって、底質において硫酸還元細菌が活発になる条件と経時変化を調べる。

3) 実験方法：酸処理剤濃度を 0、0.005、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.07、0.09、0.11% の 10 段階に、室温を 5℃ から 10、12.5、15、20、25℃ と、6 段階にそれぞれ設定する。測定項目は pH、ORP である。測定には Denver Instrument 社の AP25 を用いた。電極は pH においては Denver Instrument 社の FET 電極を ORP においては旭テクノグラス社の IW061 を用いた。

4. 実験結果

1) pH の変化：実験開始直後は酸処理の濃度に伴って pH は酸性を示す。その後の反応は酸濃度や温度によって異なる。室内温度を 5℃ に設定した場合、酸濃度が 0.11% の pH が 0% のものと同等になるまでに 10 日以上要した。それに対し 15℃ 以上に設定すると 5 日程度で同等の pH を示した。（図-1 a～c 参照）

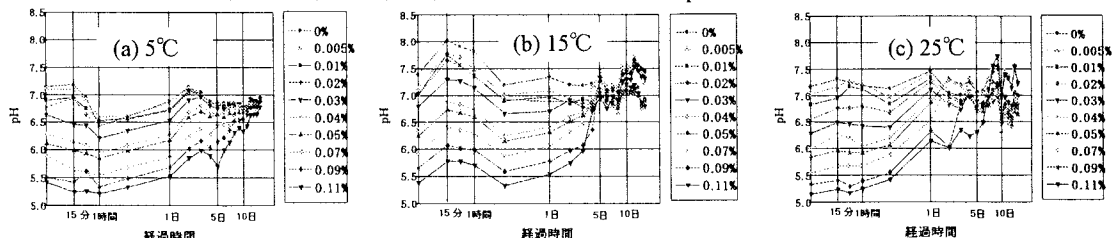


図-1 室温 5℃、15℃、25℃における pH の経時変化

2) ORP の変化：温度の影響として、5℃での経時変化が緩やかなのに対して高温になるにつれて 10 日から 4 日ほどで最小値の -200mV 程度まで下がりその日を境に値は上昇する。約 14 日～12 日後には酸濃度にかかわらずどれも十分に酸化されたと思われる約 200mV で収束する。同じ温度でも酸濃度が高くなるにつれて還元状態および酸化状態への反応速度が速くなった。(図-2 a～c 参照)

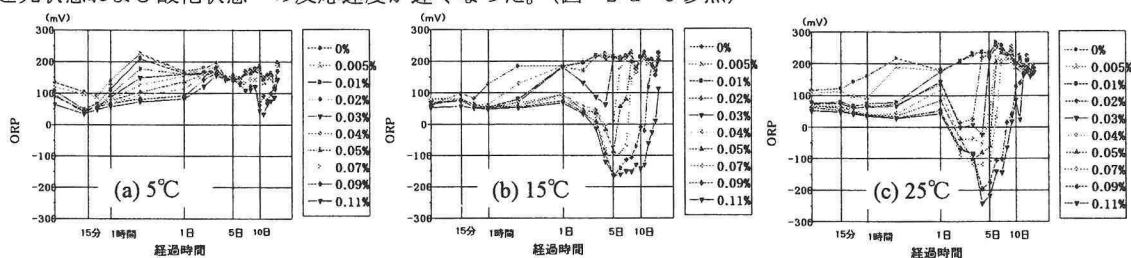


図-2 室温 5℃、15℃、25℃における ORP の経時変化

3) 視覚的メスシリンダー内の変化：温度 15℃以上、酸濃度 0.09、0.11%で特に、水溶液中に黒色沈殿を生じ、日を重ねるごとにその色は濃くなるがやがて消失した。この黒色沈殿が生じてやがて消失するという過程は温度によって異なり温度が高いほどその速度は速くなる。(写真-a～c 参照)

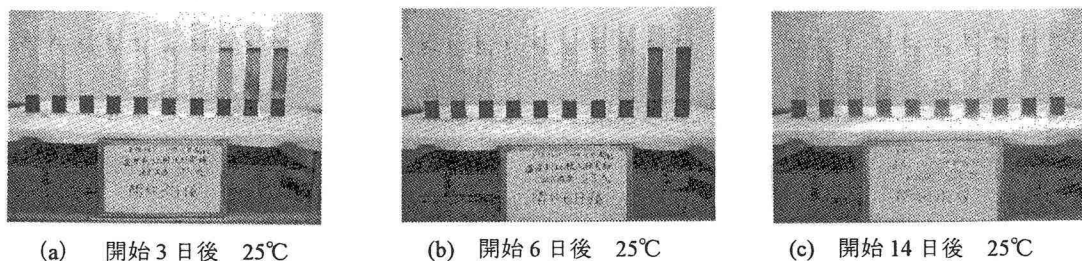
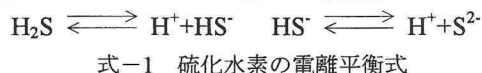


写真-1 室温 25℃におけるメスシリンダー内の視覚的变化
(酸濃度左から 0、0.005、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.07、0.09、0.11%)

5. 考察

メスシリンダーを用いた温度別、酸処理濃度別の実験結果より、pH の経時変化は、まず pH の値が一旦下がりそれから中性付近まで上がる。また ORP も温度によって時間差はあるが一旦大きく値が減少し、その後増加する。これらの挙動は硫酸還元細菌が酸を分解しているために pH は増加し ORP は減少しているものと考えられ、温度が上がるごとにグラフの挙動が激しくなるのは、低温では活動していなかった硫酸還元細菌や他のバクテリアなどが高温になるにつれ、活発に活動して還元状態にあるからだと考えられる。

また、この実験において特に 15℃以上の 0.09、0.11%において海水中に黒色沈殿が生じその色は日を重ねるごとに濃くなるが、更に日数が経過すると徐々に薄くなりや



式-1 硫化水素の電離平衡式

がて消えてしまう。このとき黒ずんでいた潟土ももとの色に戻る。黒色沈殿が生じるまでの過程は、硫酸還元細菌の活性化によって生じた潟土の H_2S が水に溶解し、式-1 のような二段階の電離平衡によって硫化物イオン (S^{2-}) を生じ、硫化物イオンが酸性では H_2S になり、中性 (塩基性) では FeS になり黒色沈殿を生じるという化学反応により説明される。そして生じた黒色沈殿がやがて消失するのは光化学的影響やメスシリンダーの水が外の酸素を取り込んで溶液中の酸化を促しているためと推察出来る。

(参考文献)

- 1) 中武和也：酸処理剤による有明海底質の物理化学的特性の変化 平成 14 年度土木学会西部支部概要集 pp.336、337
- 2) 岩田進午，喜田大三：土の環境圏 フジテクノシステム pp.313～315