

沿岸域に堆積する有機泥の特徴とその評価方法

広島大学大学院工学研究科 正会員 橘雅則

広島大学大学院工学研究科 学生会員 長津義幸, 中岡孝行

広島大学大学院工学研究院 非会員 金キョンヘ

広島大学大学院工学研究院 正会員 日比野忠史

1. 序論

有機物は日本経済の発展とともに、水域に流入する栄養塩などの負荷が増加する一方で、浄化機構を持つ干潟が消失され大量の有機泥が沿岸域に堆積している。高い pH や低い酸化還元電位 (ORP)、硫化水素の発生など、沿岸域の環境の悪化は堆積した有機泥の嫌気性分解による還元物質の生成が主な原因である。近年、底質環境が悪化した沿岸域では現状把握のための現地調査や底質改善のための浄化事業などが数多く行ってきた。しかし、環境省がまとめた評価方法ではただの有機泥の有機物量、富栄養化の程度、酸素要求量や汚染物質の濃度を示すものである。有機泥の有機物量、富栄養化の程度、酸素要求量や汚染物質の濃度は一時的に改善されても有機泥の嫌気分解が進むと還元物質が生成され悪化した底質に戻る可能性が高いため、根本的な評価方法とは言い難い。従って、有機物の性状を考慮した評価が必要になる。本研究では沿岸域に堆積する有機泥の特徴を明らかにし、有機泥の性状を考慮した底質の評価方法を提案することを目的とする。

2. 有機泥の嫌氣的分解過程

海底に堆積している有機泥のほとんどは嫌気性環境であり、嫌気性環境下では様々な基質を餌とする嫌

気性細菌の働きが重なり有機物を分解している。

図-1には有機泥中に含まれている有機物の嫌氣的分解過程が示されている。嫌氣的分解過程では、多糖類、タンパク質、脂質等の高分子の有機物は加水分解、酸生成過程、アセテート生成過程や無機化過程から二酸化炭素やメタンとなる (片岡ら, 2010)。この過程では嫌気性細菌が電子受容体 (TEA) を用いて基質を分解する時に還元物質 (ODU) が生成し、底質中の ORP は低下する。また、酸生成過程、アセテート生成過程においては酸が生成されるため、 H^+ が生成され、pH が低下する。

一方、腐植性有機物とは腐植化が進んだ有機物の総称である。Yamamoto らは植物プランクトンの生体物質がメイラード反応を含む重合反応を起こし不溶性物質が生成されると提唱した (1989)。数多くの研究から有機物の分解過程において、メイラード反応を無視することができないことを示しており、有機泥中の有機物の性状の変化を考察するには無機化過程だけでなく、腐植化過程も考慮する必要がある。

3. 有機泥の性状の評価

(1) 有機泥の燃焼特性

嫌氣的分解過程での不安定な有機物や腐食性有機

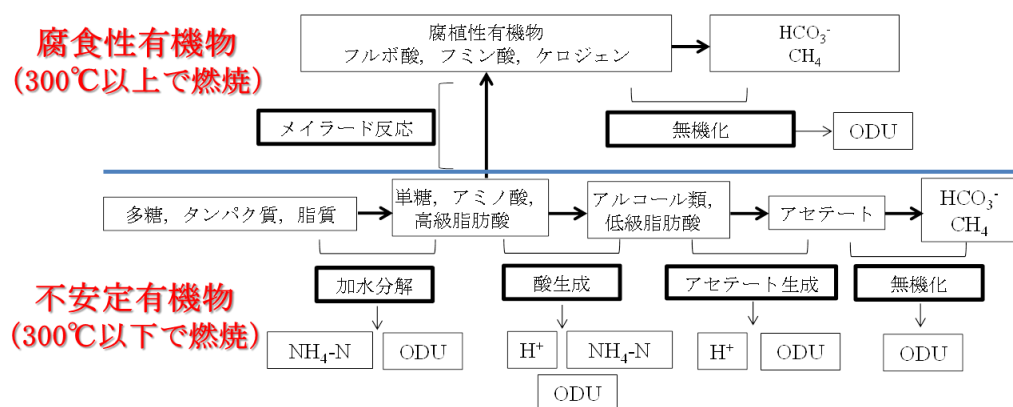


図-1 有機物の嫌氣的分解過程

物は GC/MS や FID ガスクロマトグラフィ、TG-MS を用いることで特定することができる。しかし、これらの手法は高度な化学的処理が必要であり、また、海域に堆積している有機泥の調査分析を行う際には大量のサンプルを分析する必要がある、これらの手法を調査分析方法に組み込むことは現実的ではない。Galbacs ら (1998), Cuypers ら (2002) は有機泥中の脂肪酸、ペプチド、セルロース等の不安定な有機物は 250-350℃ で最も燃焼し、その後、耐熱性が低い腐植性有機物（フルボ酸、フミン酸）が 370-390℃ で、フルボ酸よりも耐熱性が高い腐植性有機物（ヒューミン）が 530-540℃ で最も燃焼する結果を得ている。

福井ら (2013) が行った無機鉱物 (SiO_2) と混合した不安定な有機物（セルロース）と腐植性有機物（フミン酸）の燃焼特性測定結果を図-2 に示した。無機鉱物と混合した不安定な有機物（セルロース）は 300℃ 以下 (IL_{300}) で総燃焼量の 80% 以上が燃焼したが、腐食性有機物（フミン酸）は 300℃ 以上 (IL_h) で総燃焼量の 80% 以上が燃焼し、有機泥の燃焼特性から有機泥の性状を評価できることがわかった。

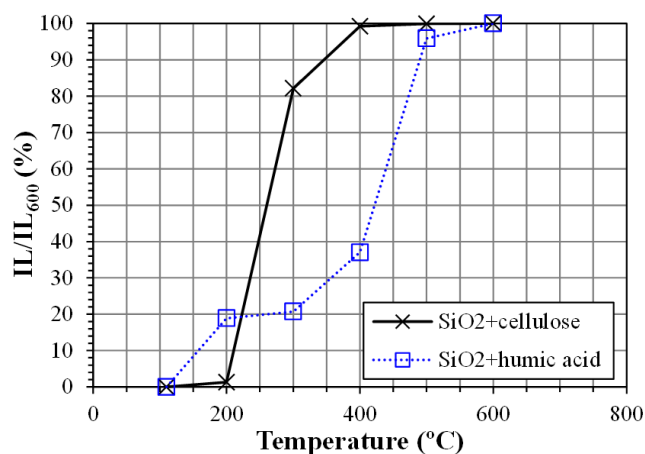


図-2 無機鉱物を添加した標準物質の燃焼特性 (福井ら, 2013)

(2) 燃焼特性を用いた有機泥の性状評価

未処理下水の影響が強い底質環境が悪い福山内港、一次生産起源の有機物が堆積する呉湾、両者が混合する海田湾の有機泥を対象に燃焼特性を分析した (図-3)。

下水起源の有機物が多い福山内港の有機泥は IL が 20% と高く、海田湾と呉湾では 11%, 13.5% であった。その内、 IL_{300} の割合は福山内港で 65%, 海田湾で 50%, 呉湾で 30% であり、下水起源が多い福山内港の有機泥には不安定な有機物が多く含まれており、腐食性有機物の量は少ないことがわかる。一方、一次生産起源の

有機物が堆積している呉湾の有機泥には腐食性有機物の割合が多く、不安定な有機物の量は少ないことがわかる。

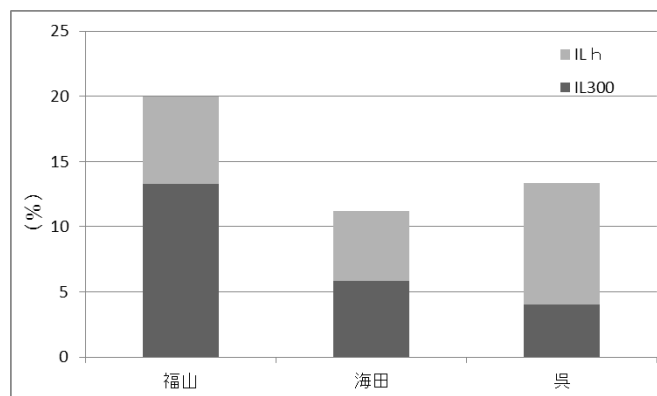


図-3 海域別の有機泥の燃焼特性

4. 間隙水性状の評価

(1) 有機泥中の間隙水の性状

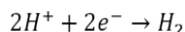
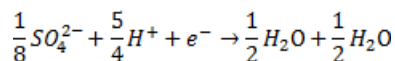
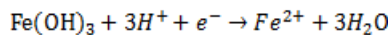
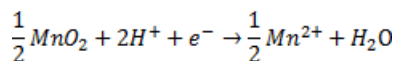
有機泥中の有機物の嫌気性分解の過程の中では酸生成過程、アセテート生成過程においては H^+ が生成され pH が低下する、生成された H^+ と TEA を利用して還元反応を起こす細菌（水素資化性細菌）やメタン生成細菌も硫化水素、メタン生成時に存在し、 H^+ を消費する。有機泥中の有機物の嫌気性分解においては H^+ の生成、消費があるため、有機泥の間隙水中の pH の変化を検討することによって嫌気性分解における分解過程を把握できると考えられる。

一方、有機泥中の有機物の嫌気性分解では ODU の生成があるため、有機泥の間隙水中の ORP は変動する。ORP は酸化還元反応系における電子のやり取りの際に発生する電位であり、物質の電子の放出しやすさ、あるいは受け取りやすさを定量的に評価する尺度でもある。有機泥の調査の際には還元化の指標として用いられる。図-2-3 中の有機泥の分解反応は嫌気性微生物による有機物の酸化反応である。ORP は間隙水中に存在する酸化体と還元体の物質の濃度比で決定される値であり、以下のネルンスト式を用いて算出される。

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

ここで E : 酸化還元電位, E^0 : 標準酸化還元電位, R : 気体定数, T : 温度, n : 電子の価数, F : ファラデー定数, $[\text{Red}]$: 還元体濃度, $[\text{Ox}]$: 酸化体濃度である。

海底堆積有機泥中の有機物の分解に伴う TEA の還元反応は主にマンガン還元，鉄還元，硫酸還元であるとされており，それぞれ以下の式で表される．



各還元反応には標準還元電位が存在し，間隙水中の ORP が還元電位を下回らない限り反応は起こらない．また，各反応の還元電位は pH に依存しており，酸化体，還元体の濃度が一定と仮定すると各反応の pH 依存性は図 4 のようになる．

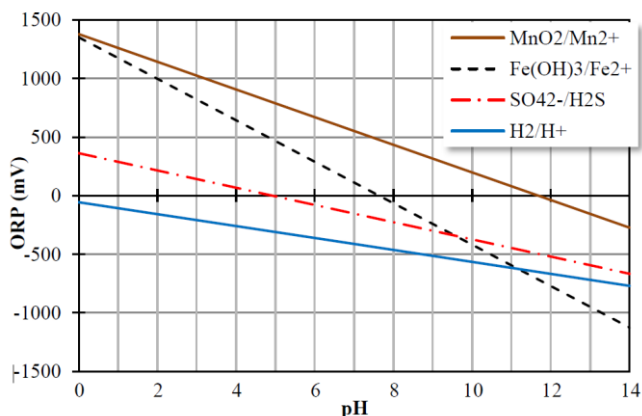


図-4 酸化還元反応に関するネルンストの式

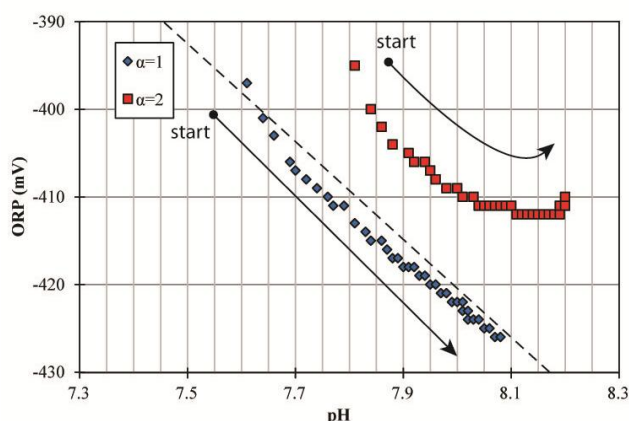


図-5 アルカリ剤を混合した有機泥の pH-ORP の経時変化

(2) ネルンストの式を考慮した pH-ORP の解析

図-4 にはアルカリ剤を混合した有機泥の pH-ORP の変化を示した．実験 $\alpha=1$ は有機泥の乾燥重量の 50%，

実験 $\alpha=2$ は有機泥の乾燥重量の 100% のアルカリ剤を混合した．図中の破線はネルンストの式によって求められた H^+ の溶出による pH の変化に伴った ORP の変化（図-4 の H_2/H^+ ）と同じ勾配を持った直線である．従って実験 $\alpha=1$ の破線に沿った変化の場合，ORP の変化は pH の変化に依存したものであり，アルカリ剤の混合による ORP の低下はない．一方， $\alpha=2$ の場合，実験開始時には ORP は pH の変化に依存した動きとなっているが，その後 pH は上昇し続けても ORP はあまり変化せず，その後上昇する傾向が見られた．これはネルンスト式の勾配から外れる動きであるため，アルカリ剤を混合したことによる ORP の改善効果であることがわかる．

5. 結論

沿岸域に堆積する有機泥の特徴を明らかにし，有機泥の性状を考慮した底質の評価方法を提案した．不安定な有機物と腐食性有機物の燃焼特性を用いて燃焼特性で有機泥の性状を考慮した評価ができた．また，酸化還元反応の pH の依存性を考慮した pH-ORP 結果の解析方法を提案した．

参考文献

- 1) 片岡直明：嫌気生物処理技術の特徴と流れ：エバラ時報，No.229, p.27, 2010.
- 2) 福井勝吾，中岡孝行，中下慎也，日比野忠史：有機物の分解過程を考慮した河口域に堆積する有機泥の性状に関する考察，水工学論文集，No.69, pp.1417-1422, 2013.
- 3) Galbacs, G., Kantor T., Moens, L. and Dams, R.: Mass spectrometric studies of thermal decomposition products of reference materials for use in solid sampling atomic spectrometry, *Spectrochimica Acta*, Vol. 53, Part B, pp.1335-1346, 1998.
- 4) Cuypers, C., Grotenhuis, T., Nierop, K.G.J, Franco, E.M., Jager, A.D. and Rulkens, W.: Amorphous and condensed organic matter domains: the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/ sediment organic matter, *Chemosphere*, Vol.48, pp.919-931, 2002.
- 5) Yamamoto, S., Ishiwatari, R.: A Study of the Formation Mechanism of Sedimentary Humic Substances- II . Protein-based Melanoidin Model, *Organic Geochemistry*. Vol.14, No.5, pp.479-489, 1989.