

Ⅶ-9 河川感潮域底質の窒素・硫黄変換生物群の生態評価

広島大学工学部	学生員	○竹内真也
高知工業高等専門学校	正会員	山崎慎一
呉工業高等専門学校	正会員	山口隆司
長岡技術科学大学	正会員	原田秀樹

1. はじめに

河川感潮域は、潮汐の影響で河川水と海水が入り交じり、川から運ばれてくるアンモニアなどの窒素と海水に含まれる硫黄が混在する通常の河川や海域とは異なった環境を持つ水域である。この感潮域では底質に生息する硝化細菌、脱窒細菌、硫酸塩還元細菌によって窒素や硫黄の変換が行われているが、現在これらの微生物の種類および生態についての知見が少ない。そこで本研究は、海水の流入が干潮時と満潮時で著しく変動する広島県黒瀬川の感潮域において、まず底質内で硫酸塩、アンモニア性窒素、硝酸性窒素がどのような挙動を示しているかを硫化物、pH、アンモニウム、硝酸の微小電極を使用して確認し、次いで底質内に生息する硝化細菌、脱窒細菌、硫酸塩還元細菌の菌数を測定し、底質内の微生物生態について調査した。

2. 実験方法

2.1 微小電極の作成方法

硫化物微小電極の作成方法を以下に示す（pH、アンモニウム、硝酸の微小電極については、山崎らの研究報告¹⁾を参照）。硫化物微小電極は10 μlのガラス管を使用し、0.1mm φ Pt線を挿入してガラス管とPt線を融合させる。ガラス管先端のPt線を露出させてKCN飽和溶液中に数分間浸し、6Vの直流電圧でエッチングを行う。エッチング後、0.05M AgNO₃+0.5M KCN溶液に約2日間浸漬し、電気メッキによりAgをコーティングする。(NH₄)₂S_x希釈液に電極の先端を2分間浸し、Ag₂Sをコーティングする。最後に電位差計ケーブルに接続して硫化物微小電極を完成する。作成した硫化物微小電極を写真1に示す。

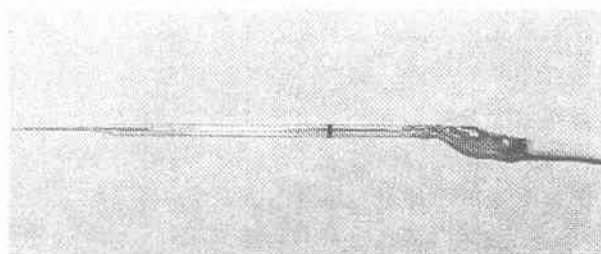


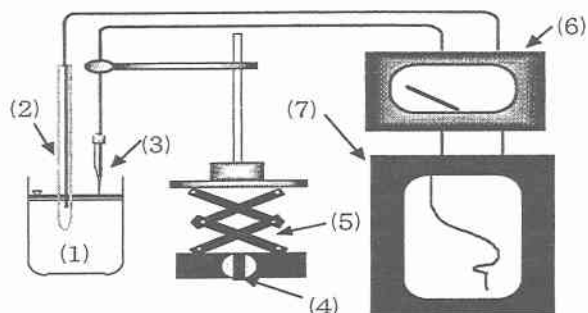
写真1 硫化物微小電極の外観

2.2 底質内のプロファイル測定方法

本研究に使用した感潮域底質試料は、広島県の二級河川黒瀬川より採取した。干潮時に底質へ円柱状の筒（10cm φ×15cm^H）を挿入し、筒の底部に蓋をして静かに引き上げ採取した。

図1に河川感潮域底質内のpH、硫化物、アンモニア性窒素、硝酸性窒素のプロファイル測定装置を示す。プロファイルの測定には、pH、硫化物、アンモニウム、硝酸の4種類の微小電極を使用した。底質試料中に参照電極を浸漬後、微小電極を鉛直方向にジャッキダイヤルを回転させて挿入した。各挿入位置での電位差を電位差計によって測定し、予め作成しておいた検量線から物質濃度を定量した。

硫化物濃度の定量において、実際の試料溶液中の硫化物はS²⁻、HS⁻およびH₂Sの形で存在するため、同時に溶液pHも測定して(1)式によって硫化物濃度を算出した。



(1)感潮域底泥 (2)参照電極 (3)微小電極 (4)ダイヤル
(5)ジャッキ (6)電位差計 (7)記録計

図1 河川感潮域底質内のpH、硫化物、アンモニア性窒素、硝酸性窒素のプロファイル測定装置

$$[TS] = [S^{2-}] (1 + [H^+] / 10^{-17.1} + [H^+]^2 / 10^{-24.15}) \quad \dots (1)$$

[TS]: 硫化物濃度(mol/l)、[S²⁻]: S²⁻濃度(mol/l)
[H⁺]: 水素イオン濃度(mol/l)

2.3 底質内の菌数計数方法

底質内の硝化細菌、脱窒細菌、硫酸還元細菌の菌数計数はMPN法（10倍希釈3本法）によって行った。試料は0.5～1.5cmの底質表層部から採取した²⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 微小電極の性能

表1に硫化物微小電極の性能を示す。硫化物微小電極はpH7の時に $0.01 \sim 8.5 \times 10^5 \text{mgS}^{2-}/\text{l}$ の定量範囲を有し、相関係数は0.993以上の高い値を得た。応答時間は硫化物濃度が低くなるほど長くなる傾向があり、最長5分程度を要した。電位差の傾きは $26 \sim 31 \text{mV/pS}^{2-}$ となり、理論値(29.58mV/pS^{2-})と同等の値を示した。pH、アンモニウム、硝酸微小電極についても電極の応答性は良好であり、相関係数も非常に高い値を得た。

3.2 底質内のpH、硫化物濃度プロファイル

図2に河川感潮域底質内のpHおよび硫化物プロファイルを示す。底質内のpHは、表層部で若干低下するが、内部ではそれ程著しい変化は確認されず、pH7.5程度を示した。硫化物プロファイルは、電極の挿入場所によって相違したが、各電極とも底質深部で硫化物濃度が高くなる傾向を示した。硫化物電極3のプロファイルを見ると、底質深部5cm程度から硫化物濃度が顕著に高くなっていることがわかる。硫化物は嫌気性の硫酸塩還元細菌が底質表層の好気層から浸透してくる硫酸塩を還元することによって生成される物質であり、底質が深部になるほど嫌気度が高まり硫化物の濃度が高くなったと判断される。底質内のアンモニア性窒素、硝酸性窒素については、濃度が非常に低かったために、著しい変化は確認できなかった。

3.3 底質内の各種細菌の菌数

表2に底質内の菌数係数結果を示す。底質表層（深さ0.5～1.5cm）に生息する硫酸塩還元細菌は、淡水性より海水性の方が多く存在し、また海水性硫酸還元細菌は、 H_2/CO_2 資化性、プロピオン酸資化性、酢酸資化性の順で菌数が多いことが確認された。硝化細菌については、亜硝酸酸化細菌の方がアンモニア酸化細菌に比べて3オーダー高い $10^7 \text{MPN/kg-sludge}$ 程度の値が得られた。

4. まとめ

広島県黒瀬川の感潮域底質を使用して微小電極によるプロファイル測定およびMPN法による菌数計数を行った結果、底質内のpH、硫化物、アンモニア性窒素、硝酸性窒素の挙動や生息する硝化細菌、脱窒細菌、硫酸塩還元細菌の生態について貴重な基礎的知見を得ることができた。

5. 参考文献

- 1) 山崎ら(1998)土木学会年次学術講演会講演概要集, 460-461
- 2) 山口ら(1997)土木学会中国支部研究発表会講演概要集

表1 硫化物微小電極の性能

電極	NO.1	NO.2	NO.3	NO.4
傾き mV/ pS ²⁻	29.6	27.7	25.8	31.0
相関係数	0.9992	0.9953	0.9927	0.9959
定量範囲	0.01 ～ 8.5 × 10 ⁵ mgS ²⁻ /l (pH7 のとき)			
応答時間 (s)	< 300			

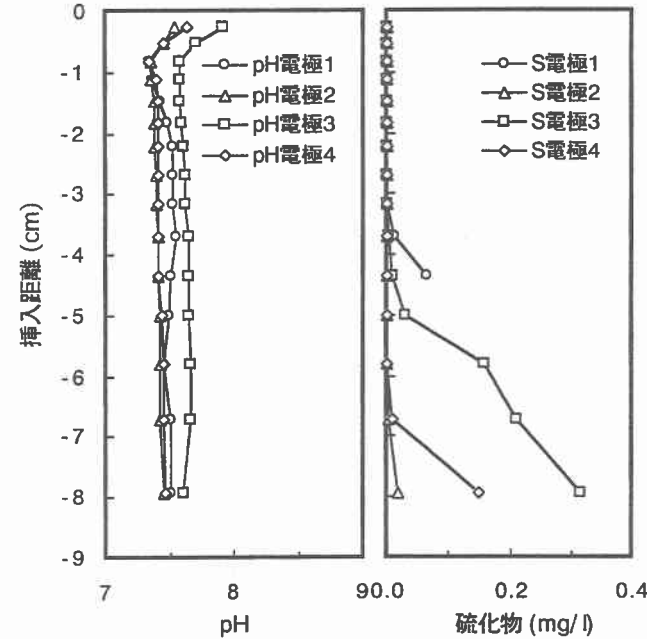


図2 底質内のpH、硫化物プロファイル

表2 広島県黒瀬川底質内の菌数計数結果
(単位: MPN/ kg-sludge)

底質内菌数		淡水性	海水性
硫酸塩還元細菌	酢酸資化	6×10^8	3×10^9
	プロピオン酸資化	5×10^8	1×10^{10}
	$\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 資化	6×10^8	1×10^{11}
アンモニア酸化細菌		7×10^3	8×10^4
亜硝酸酸化細菌		4×10^7	4×10^7