

REHSE「高校生による環境安全とリスクに関する自主研究活動支援事業」

平成29年度 研究活動報告書

1. はじめに

普段、我々が目にしている河原市用水(地図1: 赤ライン, 写真1)は、金沢市の東部を流れる森下川の右岸から山麓に沿って北東に分岐して津幡川に注いでいる10.2kmの用水である。森下川と比べ透明度が低く夏場には異臭さえ感じることがある。この用水の水は稲作等の農業用水として主に用いられているが、このように汚濁した水を農業用水として使用しても問題がないか気になった。

昨年度の調査チームは、この用水の汚濁の程度を生物的酸素要求量(BOD)並びに化学的酸素要求量(COD)により定量的に見積もった結果、全国の用水と比べて汚れてはいるものの、汚濁の程度が農業用水の基準値の範囲内であることを示した。しかしこの研究では、汚濁の原因までは明らかとなっていない。

2. 研究目的

昨年の調査チームの調査結果もとに、この用水の汚濁および悪臭の原因を明らかにする目的でモデル実験を行った。具体的には(1)好気状態、嫌気状態下での水質変化を調べ、(2)嫌気状態下で発生する気体を分析することにより、悪臭の発生要因を明らかにする。さらに、得られた知見をもとに水質悪化と水路構造との関連についても考察する。



地図1：河川の位置関係

(<http://www.midori-net.jp/mame/water/yousui16.html> から引用)



写真1：川原市用水の様子

(H28年10月31日撮影)

3. 実験概要

(1)好気状態、嫌気状態下での水質変化

○水質悪化についての仮説：

昨年の調査チームは川原市用水の水質を調査し、取水口から川下に向かうにしたがって BOD 値、COD 値ともに増加していることを明らかにした。また水質汚濁の原因を考察し、用水路の底の嫌気化により微生物による有機物分解が緩慢になることを挙げた。嫌気状態で微生物による有機物分解が緩慢になることの原因は代謝経路の観点から次のように説明できる。グルコース 1 個の生物の嫌氣的代謝では解糖系により 2 個の ATP が合成されるのに対し、好気代謝では解糖系、クエン酸回路、電子伝達系により合計 38 個の ATP が合成される。よって嫌氣的代謝は好氣的代謝に比べ、エネルギーを合成しにくい代謝であることが知られている。よって嫌気状態下では、微生物の嫌氣的代謝が起こることによって有機物の分解が遅くなり緩慢になる。以上をふまえ、私たちは「用水の水質汚濁の原因は溶存酸素量が少ないことにある」という仮説を立てた。この仮説検証のため好気状態、嫌気状態下での水質変化について実験を行った。

○測定項目、測定方法：

好気状態もしくは嫌気状態下と水質変化の関係を知るには、水質指標と溶存酸素量（以下 DO）を測定する必要がある。私たちは水質指標として化学的酸素要求量（以下 COD）を用いることとした。COD とは水中の有機物量に関係した水質指標であり、微生物による有機物分解と関わりが強いと考え、今回測定に用いた。また有機物量に関係した水質指標には COD の他に、生物化学的酸素要求量（BOD）などいくつか挙げられるが、その中でも比較的短時間で測定できることも理由の一つである。DO は溶存酸素計（写真 2）、COD は市販のパックテスト（写真 3）を用いて測定した。



写真 2：溶存酸素計

Xylem Japan 「YSI ProODO」
型番：YSI PRO DO



写真 3：COD パックテスト

共立理化学研究所「パックテスト COD」
型式：WAK-COD

○CODの測定方法

測定する試料をパック内に吸い取り、軽く振った後5分間放置した。その後色の度合いを、標準色識別表(写真3参照)を用いて目視によって判断することでCOD値を推定した。

○実験方法：

好気状態、嫌気状態を人為的に作り、それぞれの条件でCOD値の変化を測定した。汚水を片面に蓋をした塩化ビニル管(1m, 内径12cm)に流し込み、3通りの溜水状態とした(図1)。以下にこの詳細を示す。

なお実験に使用した汚水については、人工的にCOD値を高くした試料を次の通り調製した。川原市用水からの採取水(10/2採取)に、水溶性デンプンとハイポリペプトンを0.15g/Lの配分で混ぜ、COD20mg/Lに設定した。人工試料を用いた理由としては、用水を採取した当時、試料水のCOD値が5mg/Lと値が小さく、パックテストを用いて正確に測定することが困難であった。そのためパックテストの濃度範囲において測定しやすい範囲での実験考察をするため、人為的に実験に適する汚水を作成し試料に用いることとした。水溶性デンプンはCODを上げるため、ハイポリペプトンは微生物の増殖を促す目的で選択した。

装置には底面から試料を採取するためのチューブを付けた。(図1, 写真4, 5参照)

3本の装置をそれぞれ以下のような条件に設定した。

- ① 水位1m溜水とし静置した。(写真4)
- ② 水位1m溜水とし水中ポンプ(最大吐出能力:約1.0L/min)により曝気した。
(写真5)

- ③ 水位0.5mの溜水とし静置した。

①と②を比較することにより、DOとCODの変化との関係、①と③を比較することにより、水位によるCOD, DOの変化の違いそれぞれが分かる。また水面付近と底付近の2か所を測定することで、水位によるCOD, DOの違いを知ることができる。この3種類の装置を用い3日毎にDO, COD測定し、その変化を記録した。(10/3~23日間, 水温20~24℃)

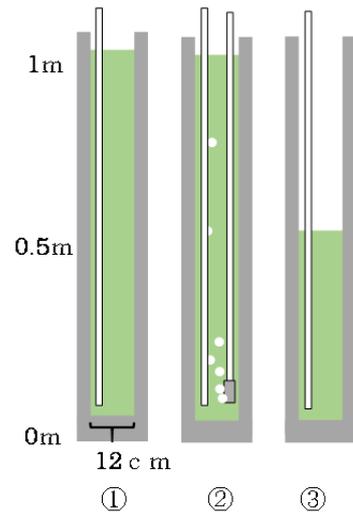


図1：実験装置図



写真4：実験装置①の様子



写真5：実験装置②の様子

(2)嫌気分解により発生する気体の分析

○仮説：

昨年の調査チームは嫌気分解について次のように考察した。用水路の底は嫌気状態であり、硫酸塩還元微生物による嫌気分解が起こり、その嫌気分解の過程で、硫化水素 (H_2S) が発生し、また用水路の堆積物に含まれる鉄 (Fe) と反応し、硫化鉄 (FeS) が生成する。この過程が用水の悪臭、黒ヘドロの原因となっている。昨年の調査チームの考察から、私たちは「用水の悪臭の原因は、嫌気分解により発生するガスにある」を仮説として立てた。この仮説検証のために嫌気分解により発生する気体の定性・定量分析を行い、結果から悪臭の発生要因を考察した。

○測定項目、測定方法

発生した気体の定性・定量分析はガスクロマトグラフ (写真 6) を用いた。



写真 6：ガスクロマトグラフ
島津製作所「パーソナルガスクロマトグラフ」
検出器：TCD
規格：GC-8APT
カラム：4.0 m (2.0 m×2)×3 mm
充填材：活性炭

○実験内容

人為的に嫌気分解を起こし、発生したガスの定性、発生量の程度を調べた。実験方法としてはシリンジに用水から採取した汚水と用水路の堆積物 (泥) を計 80 mL 詰めて、気泡を抜きシリンジ内の嫌気状態を促す装置を作成した (写真 7)。そのシリンジを 30~40°C に設定した恒温槽にて保管し、嫌気分解を促しガスを発生させた (10/23~49 日間)。その発生したガスを、ガスクロマトグラフを用い定性、定量分析を行った。

シリンジ装置は泥の量を変えて 3 条件準備した。

A 泥の絶乾質量の平均：13.53 g

B 泥の絶乾質量の平均：7.69 g

C 上澄みのみの試料

泥の絶乾質量は 100°C で 9 時間、120°C で 7 時間恒温槽により乾燥させ、その後十分に冷ました状態の質量である。

条件 A を 3 本、条件 B を 3 本、条件 C を 1 本、計 7 本作成した。



写真 7：実験装置 (ガス発生の様子)

4. 実験結果

(1)好気状態、嫌気状態下での水質変化

前述した3種類の装置により各装置におけるDOとCODの変化を調べた。(図1:①~③)

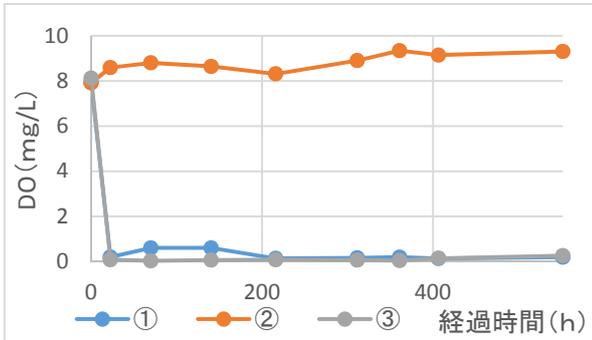


図2: 水面におけるDOの変化

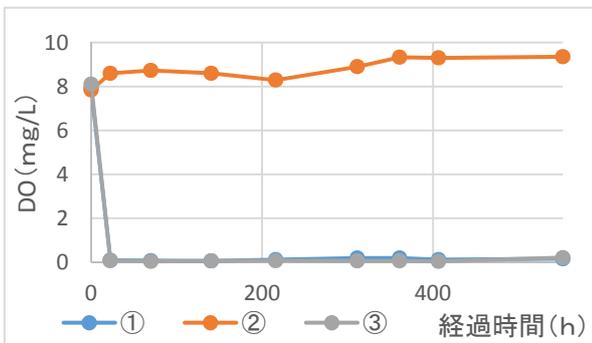


図3: 底面におけるDOの変化

①と③では急激にDOが減少している事が分かる。これは試料中のデンプンやペプトンが微生物の栄養素となり、微生物が活発に活動し酸素を一気に消費したためであると考えられる。また②は微生物の酸素消費量よりも多くの酸素が水中ポンプにより、十分に補充ができていたためDOが緩やかに増加したと考えられる。水面と底付近ではDO値がほぼ等しいことから、静置状態では水面からほとんど酸素を取り込んでいないことが分かる。これらのことから条件の目的通り、①では嫌気化を②では好気化をそれぞれ実現することができた。

また①と③ではDOに大きな違いがないことから水位によってDOの変化はないことが分かる。

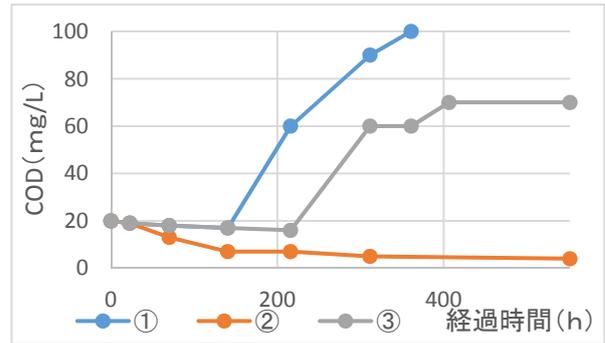


図4: 水面におけるCODの変化

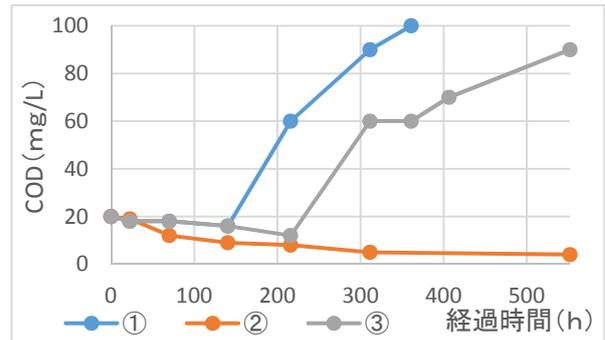


図5: 底面におけるCOD値の変化

COD値はどの装置においても一旦下降するが開始から140時間経過した頃を境に増加傾向を示した。そのため140時間以前を前半、以後を後半として結果を考察することとした。

前半において、3条件すべてCOD値は減少している。これは微生物による有機物分解によるものだと考えられる。①③と②とでは②の装置におけるCOD値の下降速度が速い。変化に差があるのはDOによる影響だと考えられる。DOの変化(図2, 図3)から嫌気分解(①③)、好気分解(②)がそれぞれ行われていると考えられ、このことから有機物の分解速度は嫌気分解よりも好気分解の方が速いことと思われる。また②からは悪臭が感じられなかったのに対し、①では悪臭が感じられ、この悪臭はDOが少ないことにより嫌気分解がおきた結果として捉えることができる。

後半において、②は前半同様に減少し続けているが、①③で急激なCOD増加がみられる。この急激なCOD値上昇の原因はこの実験のみでは判断できず、この原因解明を目的とした追加実験を行う必要がある。これについては後述する。

(2)嫌気分解により発生する気体の分析により、悪臭の発生要因の考察

写真7のような装置にて泥の質量を変化させ3条件で実験した。また、再現性確認の目的で泥を詰めた実験については、3本ずつ仕込んだ。泥の絶乾質量はそれぞれ以下の通りである。また以下、それぞれの実験条件をアルファベット A-C で表記することとする。

A1 : 13.87 g A2 : 12.72 g A3 : 13.99 g

A : 13.53 g (上記3つの平均)

B1 : 7.48 g B2 : 7.25 g B3 : 8.35 g

B : 7.69 g (上記3つの平均)

C : 泥はほとんど含まれていない

ガスの発生が収まるまで、条件 A は 3 回、条件 B は 2 回、発生したガスをガスクロマトグラフで測定した。C はガスがほとんど発生しなかった。このことからガスの発生には泥の存在が不可欠であることが分かった。

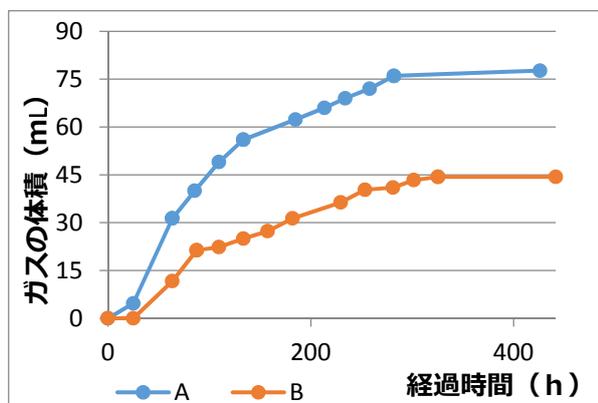


図 6 : A と B のガス発生量の比較

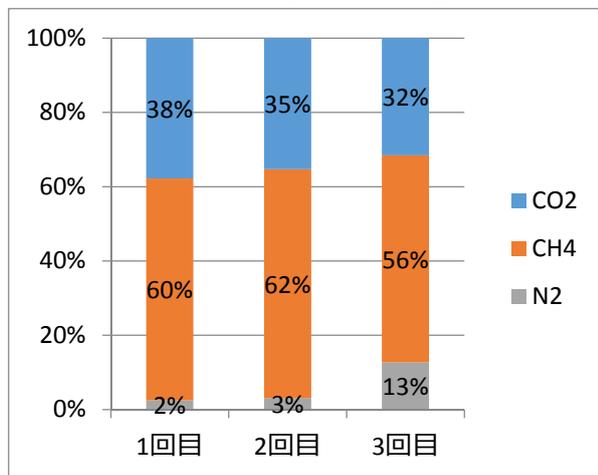


図 7 : A から発生したガスの定量分析

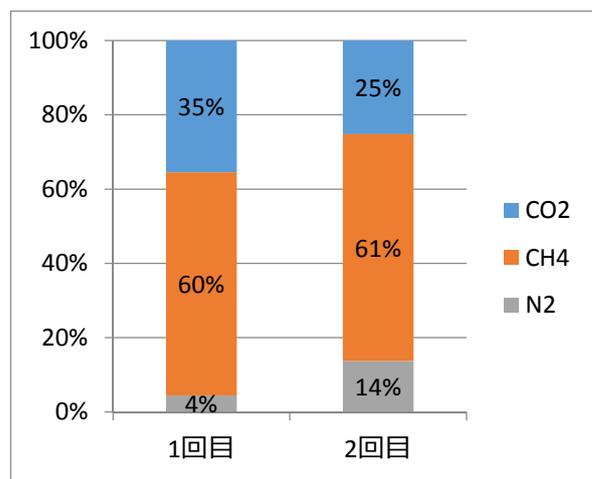


図 8 : B から発生したガスの定量分析

開始してから 80 時間あたりまでは、順調にガスを発生させていたが、それ以降ガスの増加量が徐々に低下し、350 時間あたりからはほとんどガスが発生しなくなった。(図 6)

A と B を比較すると A の方が B よりも多くのガスが発生していた。また泥の質量とガスの発生量の比は一定 (5.8 mL/g) にみられ、泥の質量とガスの発生量は比例関係にあると考えられる。またガス発生速度の点においても A のほうが速く、泥の質量との関係があると考えられる。

またガスクロマトグラフィー測定の結果、条件 A, B において、二酸化炭素、メタン、窒素が図 7, 8 で示した割合で発生していることが分かった。発生したガスのおおよそ 6 割をメタンが占めており、嫌気状態下ではメタンが発生していることが分かった。この結果は好氣的条件下 (②) の溜水では悪臭が感じられず、嫌氣的条件下 (①) では悪臭が発生した結果と合致する。夏場に用水で感じられた異臭は、メタン発酵が起こるような嫌氣的条件下で生じる硫化水素などの含硫黄化合物に起因すると思われる。

また経過時間が長くなるにつれて発生するガスの内、窒素ガスの含有率が高くなる傾向にあった。これは土壌に存在する脱窒菌により脱窒素作用が引き起こされ、窒素の発生量が後半で増加したためと考えられる 4)。

5. COD 値上昇の原因についての検討

(1) の実験で、実験開始から 140 時間を境に嫌気状態下にある試料の COD 値が急激な増加傾向を示した。この結果に対し「リン蓄積細菌による脱リン作用により発生したメタリン酸の影響である」と仮説を立て検証実験を行った⁸⁾⁹⁾。実験装置内の試料に消石灰を加え、リン酸を沈殿させ COD 値が減少するかを調べた。しかし沈殿物の生成および COD 値に大きな変化は見られなかったことから、COD 値の上昇はメタリン酸の影響ではないことが分かった。

そこで試料中の添加物に注目し、「水溶性デンプンもしくはハイポリペプトンによる影響である」と仮説を立てそれを検証した。

○実験内容

(1) と前回同様の塩ビ管で作成した実験装置を用いて COD 値の変化を調べた。以下に示す 3 つの試料を実験装置内に入れ 20℃で 2 週間放置し、先に示した実験と同様に COD 値を測定した。

- I. 採取した試料水に水溶性デンプン及びハイポリペプトンをそれぞれ 0.15 g/L で配合した。
- II. 採取した試料水に水溶性デンプン (0.15 g/L) のみを配合した。
- III. 採取した試料水にハイポリペプトン (0.15 g/L) のみを配合した。

水温を前回と同じく 20℃に維持するために 20℃に設定した恒温室にて実験装置を静置した。また COD は前回同様パックテストを用いて測定した。

またパイプを用いた実験では、中の様子を目視できないため、ビーカーを用い、パイプによる装置を用いた実験と並行してビーカーを用いても同様に実験した。1000mL ビーカー (径 10 cm, 深さ 12 cm) に、上記の 3 つの試料を 1000 mL 入れ、同様に保管し測定した。

○実験結果

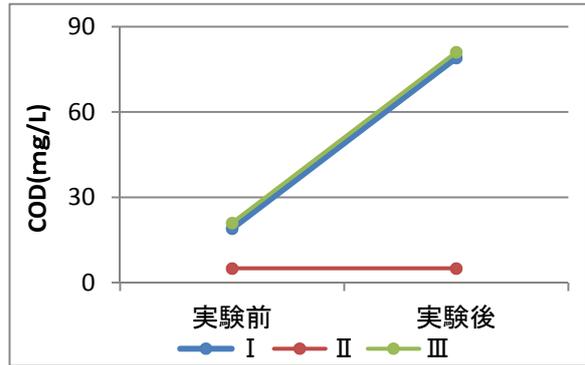


図 9 : 実験前後での COD 値の変化



写真 9 :
I の試料を用いた
ビーカー (実験後の様子)

この実験結果を図 9 に示す。図 9 からペプトンを添加した試料を用いた実験のみ COD 値が増加していることが分かる。このことから前回の実験での COD 値増加はペプトンに起因するものと考えられる。また I の試料を用いたものは写真 9 のようにビーカー内の資料が濁ったが、II III を用いた試料においては実験の前後で大きな変化は見られなかった。

ハイポリペプトンが存在する系で後半に COD が増加する理由としては、ハイポリペプトンがタンパク質の一種であることから亜硝酸塩など酸化を受けやすい含窒素成分がハイポリペプトンの微生物分解により生成した可能性が 1 つの理由としてあげられるが、本実験結果のみから結論づけることは困難である。

6. 考察

実験（1）から、DO が少ない状態では多い状態と比べて有機物の分解速度が緩慢になるといえる。有機物分解には酸素が必要で、酸素の少ない嫌気状態では有機物分解が緩慢になり、微生物による自浄作用が低下することで、水質悪化や汚濁に繋がっていると考えられる。

実験（2）から嫌気状態下で発生する気体の内6割をメタンが占めていると分かった。嫌気状態下では、硫酸塩還元微生物によって高分子有機物、糖類は低分子化合物、低糖類に分解される。その後、酸生成菌により酢酸と水素に分解、メタン生成菌によりメタンと二酸化炭素に分解される²⁾。この状態下ではその他、硫化水素などの含硫黄化合物が生じ、これが悪臭の原因であると思われる。また硫酸塩還元微生物によって硫酸イオンが還元され硫化水素イオンを発生させ、鉄と反応することで黒ヘドロを生成し、臭いや川の汚染に繋がっていることも考えられる。

一方で実験（1）から、DO が多い状態では有機物分解が活発に行われ水質浄化作用が高くなるといえる。また微生物の好気分解が行われることで、悪臭の原因とされる硫化水素などの含硫黄化合物が発生しない²⁾。以上により水質向上にとってDOの重要性が示された。

これらの実験結果をもとに理想的な水路構造について考察した。

水中の有機物の効率的な分解にはDOの存在が不可欠である。DOが増える要因に、水面から大気中の酸素が溶け込むことが挙げられる。大気とふれる表面積が大きいこと、流れが乱れていることにより多くの酸素を水中に取り込むことができる³⁾⁵⁾。

コンクリート3面張りの水路では、流速によっては流れが単調な層流になると考えられ、水深の変化も見られない。よって水面で溶け込んだ酸素も底まで行き届かず、底の嫌気化が進行すると考えられる。またコンクリート2面張りでは、川底の土や石などで水深や流速に変化ができる。これにより流れが乱れ水面が波打つことでより多くの酸素を取り込むとともに流れが複雑になることで底まで酸素が十分に行き渡ると考えられる。川底に活着した水草等の植物が光合成により酸素を発

生させること、水生生物による自浄作用の向上も期待できる³⁾。

川原市用水はコンクリート3面張りであることおよび高低差が少ない水路であることから流れは緩やかであり、流れが乱れていない状態だと推定される。そのため底面の嫌気化が進み水質悪化につながっているのではないかと考えられる。また緩慢な有機物分解で富養化した水が層流状態でゆっくり流れると川底ではよりいっそう酸素が不足し、水質悪化がより進行することとなると考えられる。また夏場に異臭が感じられることは、用水の底面において微生物による嫌気分解が起こっている影響であると考えられる。

コンクリート3面張りでも高いDOを維持できる水路について考察した。コンクリート3面張りであっても障害物を利用することで水の流れが大きく乱れ水面を波立たせることができ、多くの酸素を取り込むことが期待される⁶⁾。しかし、流速や流量によって流れの乱れやすさが違うため障害物の大きさなど工夫する必要があると考えられる。実際に植石水路や堰上げ水路など障害物を用いた水路が設計されているのはDOを増やす目的であると考えられる⁶⁾。しかし、用水路に十字ブロックなどの大きすぎる障害物を設置し、流れを乱す方法では水を引くことや治水防災の点で問題が起きる可能性が高くなるために障害物の設置には慎重である必要があると思われる。

7. 結論

嫌気状態下では好気状態下よりも有機物分解が緩慢になり、微生物による自浄作用が低下することが分かり、これが水質悪化につながっているものと思われる。また、嫌気状態下における微生物による有機物分解ではメタンが生成していることが分かった。また、硫酸塩還元微生物により硫化水素などが発生し、これが夏場の用水の悪臭の原因物質になっているものと推定される。また好気状態では、有機物分解が活発に行われ微生物による自浄作用が向上し水質改善につながると考えられる。

8. 参考文献

[1]石川環境白書「第2部第1章 生活環境の保全」

<http://www.pref.ishikawa.lg.jp/kankyo/shiryo/hakusyo/documents/h27kan2-1.pdf>

[2]生物分解

<http://www.ktr.mlit.go.jp/edogawa/study/woodbook/woodbook/word03/sbbunkai.htm>

[3]溶存酸素(DO)

https://www.dir.co.jp/research/report/esg/keyword/20130918_007694.html

[4] 生物学的硝化脱窒法による排水の高度処理

https://www.jstage.jst.go.jp/article/seikatsueis/ei1957/43/2/43_2_49/pdf

[5] エアレーションよりも溶存酸素量を増やす方法

<http://aquariumblue.net/2016/07/26/airation/>

[6] 水路の自然再生のススメ

<http://www.city.echizen.lg.jp/office/060/020/suirokouhen.html>

[7] 水路構造を知る

http://www.maff.go.jp/j/nousin/kankyo/kankyo_hozen/k_suiro/pdf/suiro_hyouka_03.pdf

[8]脱窒性リン蓄積細菌を利用した下水処理技術およびリン資源回収の可能性

<http://www.jseb.jp/jeb/04-02/04-02-095.PDF>

[9]微生物によるリン酸ポリマー蓄積機構の解明と利用

<http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/complete/henkan/seika/2kipdf/kuroda.pdf>