

# 鉄添加により遊離硫化水素を汽水域底泥から 除去する実験的手法の検討

## Precipitative removal of free hydrogen sulfides from estuarine muddy sediment by iron addition

金谷 弦 (Gen KANAYA)\*  
菊地 永祐 (Eisuke KIKUCHI)\*

キーワード：硫化水素、鉄、汽水域底泥、大型底生動物

Key words: Hydrogen sulfides, Iron, Estuarine muddy sediment, Macrozoobenthos

### Abstract

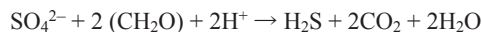
We experimentally tested a method that controls sediment  $\text{H}_2\text{S}$  content by forming insoluble  $\text{FeS}$  after addition of pure iron powder. For laboratory incubations, muddy sediment was collected from Gamo lagoon (Sendai, Japan) in summer 1998. Sediment was subjected to four treatments (control,  $+1\text{g L}^{-1}$  iron,  $+10\text{g L}^{-1}$  iron, and  $+20\text{g L}^{-1}$  iron) and incubated for 20 days at  $23^\circ\text{C}$  and  $33^\circ\text{C}$ . Control and  $+1\text{g L}^{-1}$  iron treatments (after 20 days) contained high levels of  $\text{H}_2\text{S}$  ( $2.6$  to  $3.6\ \mu\text{mol g}^{-1}\text{ dw}$ ) and lost the sulfide-reactive  $\text{Fe}^{2+}$  pool. In contrast,  $\text{H}_2\text{S}$  was barely detectable in the  $+10\text{g L}^{-1}$  iron ( $23^\circ\text{C}$ ) and  $+20\text{g L}^{-1}$  iron ( $33^\circ\text{C}$ ) treatments throughout the incubation period. Iron addition significantly increased  $\text{Fe}^{2+}$  content (including  $\text{FeS}$ ) and recovered the sulfide-reactive  $\text{Fe}^{2+}$  pool in the sediment. Iron addition also increased sediment pH, suggesting release of  $\text{OH}^-$  during ionization of metallic iron. Field experiments demonstrated that addition of  $+10\text{g L}^{-1}$  iron powder did not significantly affect the density of macrozoobenthos recruiting to the sediment. Hence, iron addition ( $+10$  to  $20\text{g L}^{-1}$ ) successfully removes toxic free  $\text{H}_2\text{S}$  from the sediment without any negative effects on macrozoobenthos.

### はじめに

近年、世界各地の汽水域や沿岸域において、堆積物への有機物負荷の増大が深刻な問題となっている [Gray et al. 2002]。堆積物上へ沈降した有機物は微生物により急速な分解を受け、酸素を消費する。その結果、底土中では嫌氣的な有機物分解過程が卓越する [Capone & Kiene 1988]。海水中には硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) が豊富に存在するため、底泥中における嫌氣的有機物分解過程は主に硫酸還元過程によって進行し [Capone & Kiene 1988]、一般に次式で表すことが出来る [Howarth & Stewart 1992]。

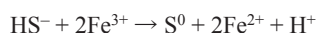
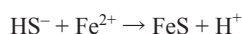
---

\* 東北大学東北アジア研究センター



硫酸還元で生成する硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ; 海水の pH では 90%以上が  $\text{HS}^-$  に解離、Vismann 1996) は、好気呼吸の電子伝達系に関与するチトクローム *c* 酸化酵素を阻害するため [Smith et al. 1977]、多くの海産無脊椎動物にとって強い毒性を持つことが知られている [Gamenick et al. 1996; Vismann 1996]。

一般に、底土中で生成した  $\text{H}_2\text{S}$  は底土中の鉄と速やかに反応し、難溶性の硫化物 (例えば硫化鉄  $\text{FeS}$ ) や原子状硫黄 ( $\text{S}^0$ ) となり沈殿・無毒化される [Canfield 1989; Howarth & Stewart 1992; Giordani et al. 1996]。



そのため、底泥中に反応可能鉄が豊富に存在する“健全な”海域においては、 $\text{H}_2\text{S}$  が底泥中に遊離して蓄積することは無い [Heijs et al. 1999; Kanaya & Kikuchi 2004]。しかし、 $\text{H}_2\text{S}$  生成量が鉄による緩衝作用を上回ると、 $\text{H}_2\text{S}$  が底泥中に遊離して蓄積するようになり [Heijs et al. 1999]、底生動物に対して強い負の影響を及ぼす [Gamenick et al. 1996]。

海域において、底泥への  $\text{H}_2\text{S}$  の蓄積は、大型底生動物の分布や個体群動態に負の影響を及ぼす要因の一つであるといわれてきた [例えば Gray et al. 2002]。しかし、底土への  $\text{H}_2\text{S}$  蓄積はしばしば上層水の貧酸素化と同調し [Diaz & Rosenberg 1995; Gray et al. 2002]、さらにその濃度は他の底質環境因子、例えば泥含有率や有機物含量と高い相関を持つ [金谷 2005]。そのため、 $\text{H}_2\text{S}$  蓄積が底生動物に及ぼしている影響を、他の因子と独立して評価することは極めて困難であった。

鈴木 & 志賀 [1953b] は水田土壌の研究において、硫酸還元により  $\text{H}_2\text{S}$  の発生がみられる老朽水田土壌に種々の含鉄資材を添加することで、 $\text{H}_2\text{S}$  を沈殿・除去し、その蓄積を長期間抑制しうることを報告した。同様の処理により、汽水域底泥の  $\text{H}_2\text{S}$  濃度を調整することが出来れば、その影響を他の底質環境因子と独立して評価することが可能となる。そこで本研究では、実験室内において鉄を添加した汽水域底泥のインキュベーションを行い (1)  $\text{H}_2\text{S}$  を長期間にわたり沈殿・除去するために適切な鉄添加量、および (2) インキュベーション温度が硫化水素生成量や他の底質環境因子に及ぼす影響、の 2 点について検討した。本手法を大型底生動物の生態研究に応用するためには、鉄添加処理それ自体が生物の加入・成長過程に影響を及ぼさないことを確認する必要がある。そこで、鉄粉を添加した海砂を汽水性潟湖内に一定期間設置し、(3) 鉄含量の上昇が底生動物の加入過程に及ぼす影響についても検討をおこなった。

## 材料と方法

**調査地：**蒲生潟（北緯 38 度 15 分、東経 141 度 0 分）は、仙台市北部を流れる七北田川の河口から、約 250m 上流左岸に発達した面積 0.11km<sup>2</sup> の半閉鎖的な汽水性潟湖である（Fig. 1）。平均水深は 0.8 m と浅く、干潮時には潟入り口付近を中心に 0.028 km<sup>2</sup> の干潟が出現する。袋状となった潟奥部では水が停滞し、潟内で増殖した大量の植物プランクトンが底土上へ沈降・堆積している [栗原 1988; Kanaya & Kikuchi 2004]。流速が大きい潟入り口付近には砂質干潟が形成されるが、潟奥部では粒子は細粒化し、広範囲に H<sub>2</sub>S を含む黒色の軟泥が分布する [金谷 2005]。底泥中の H<sub>2</sub>S 濃度は季節変動し、水温が上昇する夏期に年間最高値となる [Kanaya & Kikuchi 2004]。本研究を行った 1998 年 8～10 月には、蒲生潟奥部（St. M および E 近傍）の底土は強い硫化水素臭を放ち、多毛類のカワゴカイ *Hediste* spp. (*H. atoka* または *H. diadroma*) やシュードポリドラ *Pseudopolydora kempii japonica*、ヨコエビ類のウエノドロクダムシ *Corophium uenoi* やニッホンドロソコエビ *Grandidierella japonica* が低密度で生息していた（それぞれ 125, 249, 68 および 68 ind m<sup>-2</sup>）。

**遊離硫化水素を除去するために適切な鉄添加量の検討—室内実験—：**本研究では、底泥に添加す

る鉄資材として純鉄粉（和光，Iron, Powder, through 150 μm）を用いた。純鉄粉は既に H<sub>2</sub>S の発生する老朽化水田において、土壤改良材としての有効性が確認されている [鈴木 & 志賀 1953b]。

蒲生潟奥部の St. M において、1998 年 7 月 26 日に硫化水素臭のする底泥（表層～深さ 10 cm、シルトクレイ含量；92%）を採取し、実験室に持ち帰った。底泥は 1 mm 目のふるいを通し、大型の底生動物や植物残さを取り除いた。暗条件下 23℃で 3 日間静置し、ポリプロピレン製カップ（開口部内径 12 cm、高さ 8 cm）に 500 mL ずつ分取した。純鉄粉を秤量し、カップ内の底泥に対し 0g L<sup>-1</sup>（処理名；コントロール）、1g L<sup>-1</sup>、10g L<sup>-1</sup> および 20g L<sup>-1</sup> となるよう加えた。この添加量は、底土乾重あたりの物質質量に換算するとそれぞれ 0、40、400 および 800 μmol g<sup>-1</sup> dw である。全ての底泥は葉匙で 100 回攪拌したのち濾過海水 100 mL を注ぎ堪水状態とした。インキュベーションは 23℃と 33℃で 20 日間行った（いずれも暗条件）。繰り返し数は各処理・温度条件について 3 とし、攪拌直後の堆積物の値を初期値とした（0 日目、n = 3）。

実験開始から 1、5、10 および 20 日目に pH メーター（東亜；HM-12P）により底土（深さ 5

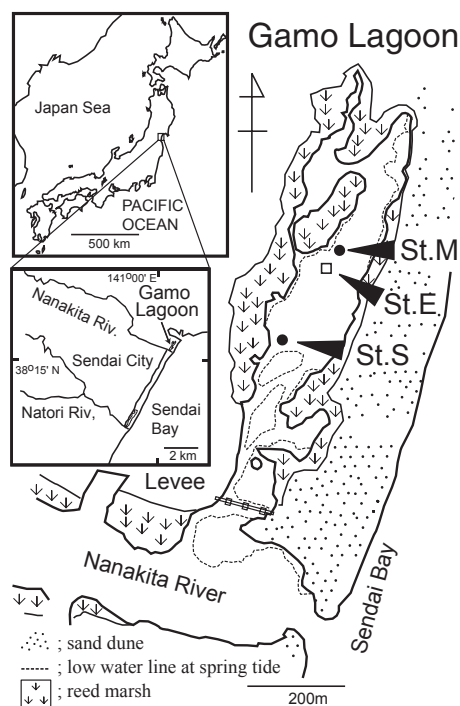


Fig. 1. Map of study site. For laboratory experiments, muddy sediment containing H<sub>2</sub>S was collected from a subtidal mudflat (St. M). Sand for the field experiment was collected at St. S from an intertidal sand flat. Field experiment was conducted at St. E. Areas covered by the marsh plant *Phragmites australis*, the low water line at spring tide, and sand dunes are indicated.

cm) の pH を測定した。同時に、コア (φ 15 mm) を用いて一定容の底土 (深さ 0 – 1 cm) を採取し、活性二価鉄 ( $\text{Fe}^{2+}$ )、遊離硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) および酸揮発性硫化物 (bound S) 含量を測定した (分析法の詳細は Kanaya & Kikuchi [2004] を参照)。底泥の体積・乾重比を用い、測定値は底土乾重あたりの Fe または S の物質質量 ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{dw}$ ) に換算した。

活性二価鉄は Kumada & Asami [1958] に従って定量した。1M  $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{HCl}$  緩衝液 (pH 2.8) を抽出液とし、0.2 % *o*-フェナントロリン溶液で発色後、分光光度計 (日立; MODEL 101) により波長 510 nm で比色定量した。本手法で抽出した鉄は、パイライト ( $\text{FeS}_2$ ) を含まず、 $\text{H}_2\text{S}$  と反応可能な鉄 (unbound  $\text{Fe}^{2+}$ ) と硫化鉄 ( $\text{FeS}$ ) の両方を含む。

遊離  $\text{H}_2\text{S}$  と酸揮発性硫化物の分析は、鈴木 & 志賀 [1953a] に従った。密閉した抽出装置内で、 $\text{H}_2\text{S}$  を  $\text{N}_2$  ガスにより抽出し、2.5% 酢酸亜鉛と反応させ硫化亜鉛沈殿とした。 $\text{H}_2\text{S}$  の抽出後、装置内に 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を 10 mL 滴下し、bound S を  $\text{H}_2\text{S}$  として抽出した。沈殿に 0.1M  $\text{I}_2\text{-KI}$  溶液を加えたのち、0.05M チオ硫酸ナトリウム溶液により逆滴定し、 $\text{S}^{2-}$  を定量した。一般に、海域の底土に酸化能の無い酸を加えて分解・抽出される硫化物はそのほとんどが  $\text{FeS}$  であるとされ、パイライト ( $\text{FeS}_2$ ) は分解されない [Fossing & Jørgensen 1989]。また、本方法では、土壤鉱物中に結晶として含まれる各種硫化物は抽出されない。

活性二価鉄と酸揮発性硫化物の測定値を用い、 $\text{H}_2\text{S}$  と反応可能な非結合態二価鉄 (unbound  $\text{Fe}^{2+}$ ) の含量を次式により推定した。

$$[\text{unbound Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] - [\text{bound S}]$$

算出された値が負となった場合には、0 として取り扱った。

**底土への鉄添加が大型底生動物の加入過程に及ぼす影響の検討－野外実験－**：本手法を大型底生動物の生態研究に応用するためには、鉄添加処理それ自体が生物の加入・成長過程に影響を及ぼさないことを確認する必要がある。そのため、遊離  $\text{H}_2\text{S}$  を含まない砂質の底土に鉄を添加したものを野外に設置し、大型底生動物の加入過程に対する鉄添加の影響を評価した。

蒲生潟内の砂質干潟 (St. S) において、1998 年 9 月 10 日に底土 (シルトクレイ含量; 5%) を採取した。現場で 1mm 目のふるいを通し、プラスチック製園芸用ポット (開口部直径 19.5 cm、高さ 15 cm) に詰めた。5 個のポットは未処理 (処理名; Sand) とし、5 個のポットには純鉄粉を  $10\text{g L}^{-1}$  となるよう添加した (処理名; Sand +10g Fe)。添加した鉄量は、土壤乾重あたりの物質質量換算で  $128 \mu\text{mol g}^{-1} \text{dw}$  である。実験室での予備実験で、砂質底土の  $\text{Fe}^{2+}$  含量は添加前の  $14 \mu\text{mol g}^{-1} \text{dw}$  から  $62 \mu\text{mol g}^{-1} \text{dw}$  に、bound S 含量は  $0.4 \mu\text{mol g}^{-1}$  から  $2.9 \mu\text{mol g}^{-1}$  に、pH は 7.8 から 8.4 に、それぞれ高くなることが確認された ( $33^\circ\text{C}$ 、20 日間のインキュベーション期間の平均値、 $n = 12$ )。ポットは蒲生潟奥部の St. E に、開口面が同じ潮位となるように木枠を用いて固定し、1998 年 9 月 10 日～10 月 15 日まで設置した。回収時には底土を 1mm 目のふるいを通し、ふるい上に残ったものを 5%ホルマリンで固定した。実験室に持ち帰り、大型底生動物を同定し計数した。

**統計解析**： $23^\circ\text{C}$ で行った室内実験のデータを用い、実験処理 (鉄添加量) とインキュベーション日数 (1、5、10、20 日) を要因とし、測定した底質環境因子のそれぞれについて二元配置分散

分析 (2-factor factorial ANOVA) および多重比較 (Tukey-Kramer test) を行った。解析に先立ち、データの等分散性を Bartlett test で検定した。データの等分散性が向上する場合には、平方根変換またはログ変換した。室内実験 20 日目のデータを用い、二つの温度条件における底質環境因子の平均値を Mann-Whitney の U-test で比較した。野外実験において、2 種類の底土へ加入してきた大型底生動物種の平均個体数を Mann-Whitney の U-test で比較した。

## 結果

**鉄粉添加処理による底質変化－23℃における実験－**：実験開始時 (initial) において、底泥の酸化還元電位 (ORP) は  $-195$  mV であり、 $\text{H}_2\text{S}$  含量は  $3.5 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ dw}$  であった (Table 1)。23℃でのインキュベーションにおいて、測定された全ての底質環境因子は鉄添加により有意に変化した (Table 2)。実験開始前およびコントロールでは、底土の  $\text{H}_2\text{S}$  含量は約  $3.5 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ dw}$  であったが、 $+1\text{g L}^{-1}$  の鉄添加によって平均で  $1.0 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ dw}$  ほど低下した。さらに添加量を  $+10\text{g L}^{-1}$  および  $+20\text{g L}^{-1}$  とすると、その含量は検出限界付近 ( $0.2 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ dw}$ ) まで低下した。 $+1\text{g L}^{-1}$ 、 $+10\text{g L}^{-1}$  および  $+20\text{g L}^{-1}$  の鉄添加処理に伴い、底土の活性二価鉄含量はそれぞれコントロールの 1.3、2.9 および 4.8 倍となった。 $+10\text{g L}^{-1}$  および  $+20\text{g L}^{-1}$  の鉄添加により、酸揮発性硫化物含量も有意に増加した、活性二価鉄含量の増加により、底土の非結合態二価鉄含量もコントロールの 42 ~ 107 倍まで増加した。一方、コントロールと  $+1\text{g L}^{-1}$  の鉄添加では、活性二価鉄のほぼ全てが硫化物を形成しており、非結合態二価鉄は枯渇していた。鉄添加により、pH もコントロールと比較して 0.1 ~ 0.7 上昇した。

Table 1. Chemical parameters of mud incubated at 23°C. Values are means ( $\pm$  SD,  $n = 12$ ) for each treatment during the incubation period.

Parameters	Initial ( $n=3$ )	Treatment			
		Control	+1g Fe	+10g Fe	+20g Fe
Sil t-clay (%)	92 ( $n=1$ )				
ORP (mV)	$-195 \pm 6$				
Fe and S pools ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ dw}$ )					
Free $\text{H}_2\text{S}$	$3.5 \pm 0.7$	$3.6^A \pm 1.1$	$2.6^B \pm 1.0$	$0.2^C \pm 0.1$	$0.2^C \pm 0.0$
$\text{Fe}^{2+}$	$36 \pm 0.6$	$35^A \pm 3.8$	$46^B \pm 3.6$	$101^C \pm 15$	$169^D \pm 38$
bound S (FeS)	$51 \pm 0.4$	$47^A \pm 8.6$	$49^A \pm 7.4$	$59^B \pm 9.7$	$62^B \pm 8.5$
unbound $\text{Fe}^{2+*}$	0.0	$1.0^A \pm 3.6$	$2.0^A \pm 4.3$	$42^B \pm 19$	$107^C \pm 37$
pH	$7.6 \pm 0.1$	$7.6^A \pm 0.2$	$7.7^B \pm 0.2$	$8.2^C \pm 0.2$	$8.3^D \pm 0.2$

Treatments; Control, 1g Fe  $\text{L}^{-1}$  addition (+1g Fe), 10g Fe  $\text{L}^{-1}$  addition (+10g Fe), and 20g Fe  $\text{L}^{-1}$  addition (+20g Fe). Different letters indicate significant differences among the treatments [post-hoc Tukey-Kramer test ( $p < 0.05$ ) after 2-way ANOVA] (Table 2). \*, [ $\text{Fe}^{2+}$ ] minus [bound S]. This fraction is reactive towards free  $\text{H}_2\text{S}$ .

Table 2. Two-way ANOVA for effects of iron addition and time on chemical parameters of incubated mud (df = 3, 3, 9).

Parameters	Days		Iron addition	
	<i>F</i>	<i>p</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Free H <sub>2</sub> S	10.9	< 0.0001	273	< 0.0001
Fe <sup>2+</sup>	1.27	n.s.	289	< 0.0001
bound S (FeS)	1.52	n.s.	9.64	0.0001
unbound Fe <sup>2+</sup> *	1.38	n.s.	190	< 0.0001
pH	168	< 0.0001	495	< 0.0001

Results of post-hoc Tukey-Kramer test are given in Table 1 and Fig. 2. \*; [Fe<sup>2+</sup>] minus [bound S]. This fraction is reactive towards free H<sub>2</sub>S.

**底質の経時変化－23℃における実験－**：底泥のH<sub>2</sub>S含量とpHは有意に経時変化した(Table 2)。一方、活性二価鉄、酸揮発性硫化物および非結合態二価鉄含量は有意な経時変化を示さなかった ( $p > 0.05$ )。コントロールにおいては、5日目にH<sub>2</sub>S含量は最高値となり、その後低下した(Fig. 2)。+1g L<sup>-1</sup>の鉄添加では、実験開始後からその含量は緩やかに低下したが、20日目においても1.4μmol g<sup>-1</sup> dwのH<sub>2</sub>Sが検出された。+10g L<sup>-1</sup>および+20g L<sup>-1</sup>の鉄添加では、H<sub>2</sub>S含量は実験期間を通じて検出限界付近(0.2 μmol g<sup>-1</sup> dw)であった。底土のpHは、初期値の7.6から実験期間を通じて緩やかに上昇した(最高値は20日目、+20g L<sup>-1</sup>の鉄添加条件における8.6)。コントロールと+1g L<sup>-1</sup>の鉄添加では、実験1日目にpHが若干(0.1～0.3)低下した。

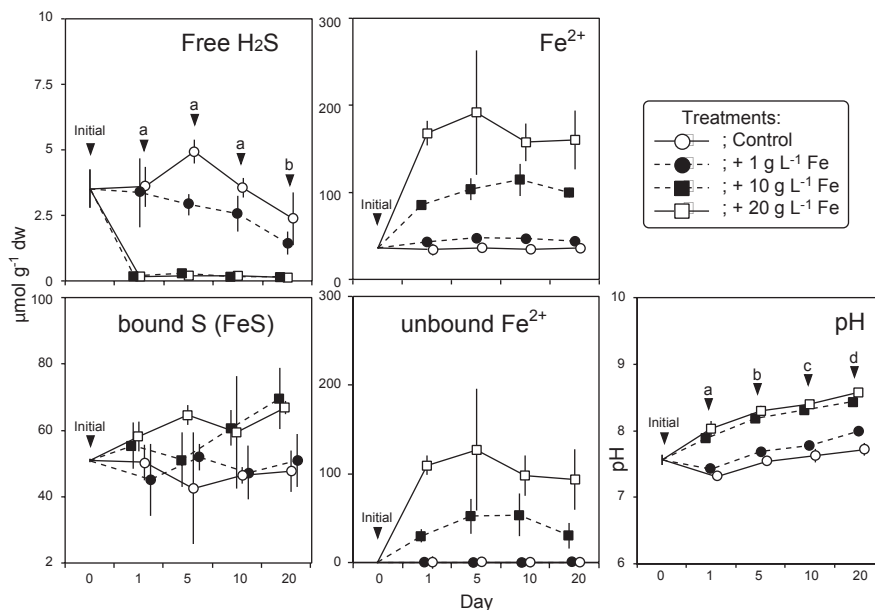


Fig. 2. Temporal changes in the sediment parameters during the laboratory experiment conducted at 23°C for 20 days. Contents of free H<sub>2</sub>S, Fe<sup>2+</sup>, bound S (mostly FeS), unbound Fe<sup>2+</sup> and pH are presented by level of iron addition (control, +1g L<sup>-1</sup>, +10g L<sup>-1</sup>, and +20g L<sup>-1</sup>). Means ± SD (n = 3). Different letters indicate significant differences among the days [post-hoc Tukey-Kramer test ( $p < 0.05$ ) after 2-way ANOVA (Table 2)].



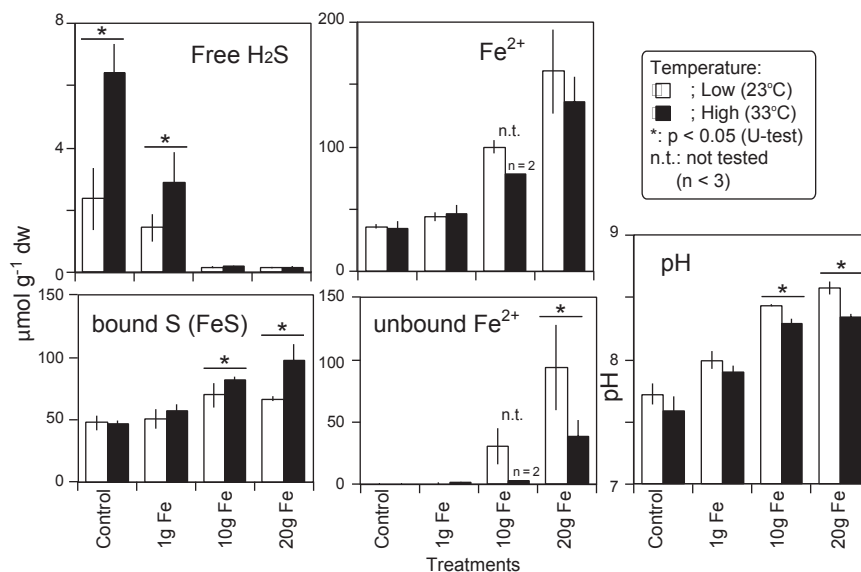


Fig. 3. Effects of incubation temperature (23°C ; white column, 33°C ; black column) on chemical parameters in the mud by level of iron addition (control, +1g L<sup>-1</sup>, +10g L<sup>-1</sup>, and +20g L<sup>-1</sup>) after 20 days incubation. Means ± SD (n = 3). Asterisks indicate significant differences between the temperatures (Mann-Whitney U-test, p < 0.05).

インキュベーション温度が底質に及ぼす影響：室内実験 20 日目のデータを用い、温度間で底質環境因子を比較したところ (Fig. 3)、活性二価鉄含量を除き有意差が検出された (p < 0.05)。+10g L<sup>-1</sup> および +20g L<sup>-1</sup> の鉄添加では、H<sub>2</sub>S が検出限界付近 (0.2 μmol g<sup>-1</sup> dw) の低濃度に維持されており、温度間に有意差はみられなかったが、コントロールと +1g L<sup>-1</sup> の鉄添加では、33°C でその含量が有意に高くなった。一方、酸揮発性硫化物含量は高温 (33°C) で高くなり、+10g L<sup>-1</sup> 処理では 12 μmol g<sup>-1</sup>、+20g L<sup>-1</sup> 処理では 30 μmol g<sup>-1</sup> dw、それぞれ有意に高かった。いずれの温度でも、コントロールおよび +1g L<sup>-1</sup> 処理では底泥の H<sub>2</sub>S 除去能 (=非結合態二価鉄) は消失していた。23°C では、+10 ~ +20 g L<sup>-1</sup> の鉄添加により底泥の H<sub>2</sub>S 除去能が回復したが、33°C ではその回復に +20g L<sup>-1</sup> の鉄を要した。33°C における +20g L<sup>-1</sup> の鉄添加処理では、23°C の場合と比較して非結合態二価鉄含量が有意に低かった。底土の pH にも温度間で違いがみられ、+10g L<sup>-1</sup> および +20g L<sup>-1</sup> 処理では 33°C で 0.15 ~ 0.23 低かった。

鉄含量の上昇が底生動物の加入過程に及ぼす影響—野外実験—：蒲生潟奥部 (St. E) に 35 日間設置したポット内の底土には、計 13 種の大型底生動物が出現し (多毛類 ; 5 種、ヨコエビ類 ; 2 種、貝類 ; 3 種 ; その他 ; 3 種)、その個体数は平均で 2604 個体 m<sup>-2</sup> に達した。多毛類のカワゴカイ *Hediste* spp. (ヒメヤマトカワゴカイ *H. atoka* とヤマトカワゴカイ *H. diadroma* を含む) とシュードポリドラ *Pseudopolydora kempji japonica* がそれぞれ全出現個体数の 62% と 14% を占め、ヨコエビ類のニッポンドロソコエビ *Grandidierella japonica* (9%) や多毛類のヤマトスピオ *Prionospio japonica* (7%) がそれに続いた。大型底生動物の密度を処理間で比較した結果を Fig. 4 に示し

た。鉄添加処理は、多毛類の *Hediste* spp.、*P. kempji japonica* および *P. japonica*、ヨコエビ類の *G. japonica* とウエノドロクダムシ *Corophium uenoi*、貧毛類 *Oligochaeta* spp. および全大型底生動物 (Total) の出現個体数に有意な影響を及ぼさなかった ( $p > 0.05$ )。

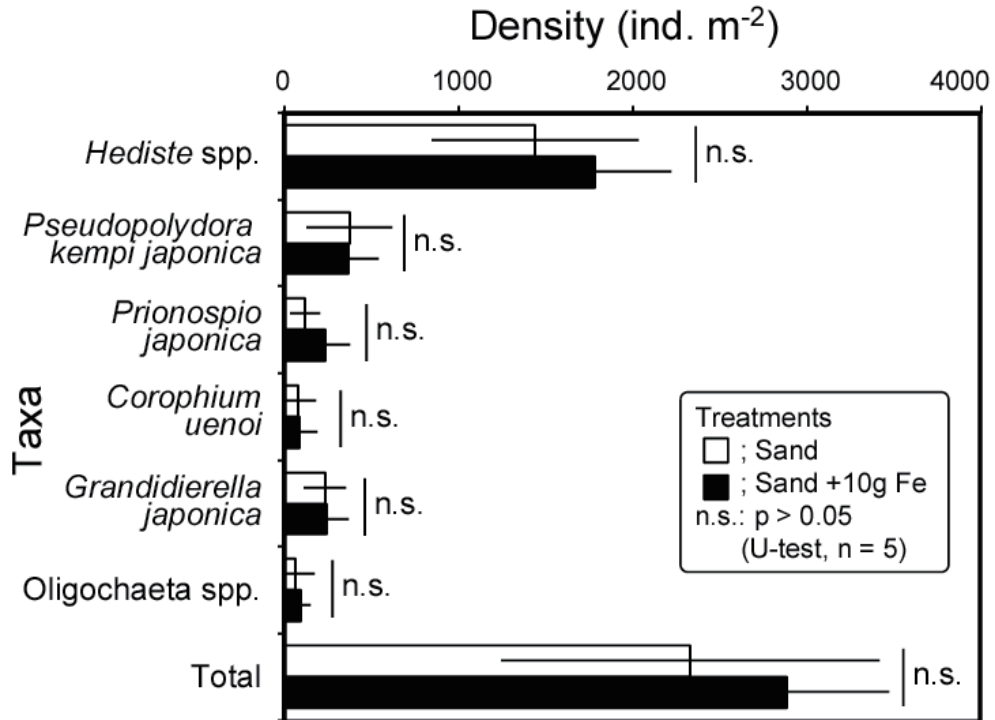


Fig. 4. Effects of iron addition on recruitment processes of estuarine macrozoobenthos in Gamo lagoon (St. E). Treatments were: (1) Sand (white column) and (2) sand with 10g Fe L<sup>-1</sup> addition (black column). Means  $\pm$  SD ( $n = 5$ ).



## 考察

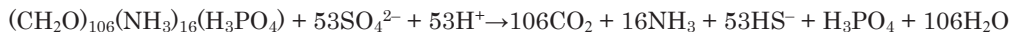
室内実験で用いた底泥は、強還元状態で高濃度の  $\text{H}_2\text{S}$  を含んでいた (Table 1)。しかし、底泥 1L あたり 10g (23°C) ~ 20g (33°C) の鉄添加により、20 日間にわたり  $\text{H}_2\text{S}$  含量を検出限界近くまで低下させることが出来た (Fig. 2)。底質中の反応可能鉄は、硫酸還元により生成する  $\text{H}_2\text{S}$  と速やかに結合し、硫化鉄 (FeS) として沈殿する [Giordani et al. 1996; Heijs et al. 1999; Kanaya & Kikuchi 2004]。本実験でも、鉄添加に伴って酸揮発性硫化物 (bound S) 含量が増加したが、これは生成した  $\text{H}_2\text{S}$  が鉄と反応して硫化鉄 (FeS) として沈殿したことを示している [Heijs et al. 1999]。底泥 1L あたり 10g (23°C) ~ 20g (33°C) の鉄添加により、底土中には硫化鉄を形成していない二価鉄 (非結合態二価鉄) が十分量存在するようになった。これは、底泥が  $\text{H}_2\text{S}$  除去能を十分に有することを示している。以上の結果から、底泥 1L あたり 10 ないし 20g の鉄添加により、 $\text{H}_2\text{S}$  の蓄積を少なくとも 20 日間にわたり抑制できることが確認された。

本研究における鉄粉の添加量は、底土乾重あたりの物質に換算するとそれぞれ 40 (+1g L<sup>-1</sup>)、400 (+10g L<sup>-1</sup>) および 800 (+20g L<sup>-1</sup>)  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{dw}$  である。各添加処理における活性二価鉄の増加量 (各処理における含量 - コントロールにおける含量) はそれぞれ 11、66 および 134  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{dw}$  であることから、増加量 / 添加量比 (%) はそれぞれ 28、17 および 17% と算出される。このことは、添加した鉄の多くが実際には活性二価鉄となっておらず、鉄粉として土壌中に存在していることを示唆している。また、鉄粉から溶出した鉄イオンについても、その一部は底泥中で  $\text{H}_2\text{S}$  や  $\text{S}^0$  と反応しパイライト (FeS<sub>2</sub>) として沈殿している可能性が高い [Heijs et al. 1999]。パイライトは酸化能の無い希酸添加では抽出されないため、鉄添加に伴うパイライト含量の変化については今後検討が必要であろう。また、鉄粉の粒子サイズを小さくすることにより鉄のイオン化を促進することができ、鉄添加効率をさらに高めることが出来ると予想されるが、この点についても検討が必要である。

硫酸還元は微生物反応であり、温度が上昇する夏期にその活性は上昇し、硫化水素の生成量も増える [Thamdrup et al. 1994; Giordani et al. 1996]。実際に、本研究の室内実験においても、高温条件下 (33°C) において  $\text{H}_2\text{S}$  と酸揮発性硫化物の含量は 23°C と比較して有意に高くなった (Fig. 3)。高温の条件下では、 $\text{H}_2\text{S}$  生成量が多く、より多くの非結合態二価鉄が FeS として沈殿する。そのため、底泥の  $\text{H}_2\text{S}$  除去能は、23°C の場合よりも小さくなった。本研究結果から、33°C で底泥の  $\text{H}_2\text{S}$  除去能を維持するためには、少なくとも底泥 1L あたり 20g の鉄添加を要することが示唆された。しかし、33°C という温度は、温帯の河口域・沿岸域底泥の地温としてはかなり高い。例えば、底泥を採取した St. M において、底泥表面の地温は真夏 (8 月) においても 27°C 以下であり、深部 (5 cm 以深) の地温は表面と比較してさらに低くかつ季節的に安定であった [金谷 未発表データ]。以上の結果から、底泥が長時間にわたり 30°C 以上の高温となるような特殊な場合を除けば、底泥 1L あたり 10g の純鉄粉の添加により十分な  $\text{H}_2\text{S}$  除去効果が得られるものと考えられる。

純鉄粉の添加 (10g ~ 20g Fe L<sup>-1</sup>) により、 $\text{H}_2\text{S}$  濃度がほぼ 0 に保たれると共に、活性二価鉄や酸揮発性硫化物の含量は増加し、pH は上昇した。これらの底質パラメーターの変化は、鉄添加に伴って底泥中で起こる諸々の化学反応と、その過程でのプロトン ( $\text{H}^+$ ) と水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ ) の授受が関与していると推定される。一般に、硫酸還元は間隙水中の  $\text{H}^+$  を消費し、その進行に

伴い環境はアルカリ性となる [Howarth & Stewart 1992]。また、窒素を含む有機物であるタンパク質やアミノ酸が硫酸還元菌による分解を受けると、分解産物としてアンモニア (NH<sub>3</sub>) が生じる [Jørgensen 1983 の反応式を一部改変]。



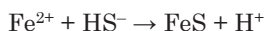
アンモニアは水に溶けると H<sup>+</sup> を取り込んでアンモニウムイオン (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) となるため、底泥の pH は上昇する。実験で用いた底泥の ORP 値 (-195 mV) は、底泥中で硫酸還元が卓越していることを示唆しており [Capone & Kiene 1988]、実験期間中の経時的な pH 上昇は、嫌氣的有機物分解過程に伴う H<sup>+</sup> の減少が要因であると推測される。

鉄添加によっても、底土の pH は上昇した。この変化には、鉄イオンの溶出に伴う酸化還元反応が関与している可能性が高い。鉄は H<sup>+</sup> よりイオン化傾向が強く、水中で電子 e<sup>-</sup> を放出して鉄 (II) イオンとなる [Shriver & Atkins 1999]。一方、水は放出された電子 e<sup>-</sup> を受け取って水素 H<sub>2</sub> と OH<sup>-</sup> となる [Shriver & Atkins 1999]。



鉄粉表面ではこれらの酸化還元反応がカップリングして進行し、鉄 (II) イオンの溶出に伴い、底泥間隙水の pH も上昇すると考えられる。

硫化物が酸素によって酸化され硫酸イオンが生成すると、還元反応とは逆に H<sup>+</sup> が放出される [Howarth & Stewart 1992]。この反応が進行すると、底泥の pH は低下する。本研究においても、コントロールと +1g L<sup>-1</sup> 鉄添加の底泥では、実験 1 日目に pH がわずかに低下した (Fig. 2)。還元的な底泥中には、ごく表層を除き分子状の酸素は存在しない [Jørgensen 1983]。しかし、実験 0 日目に行った攪拌により底泥中へ酸素が供給されていたことから、実験初期の pH 低下には酸素による硫化物の酸化反応が寄与していた可能性が高い。同様に、H<sub>2</sub>S と鉄 (II) イオンから硫化鉄が生成する反応においても、H<sup>+</sup> が放出される [Canfield 1989]。



33°Cでの室内実験では、底泥の酸揮発性硫化物含量が 23°Cと比較して高くなり、同時に pH は低下していた (Fig. 3)。この現象は、硫化鉄形成に伴う H<sup>+</sup> の放出が要因であると考えられる。

鉄添加処理は、H<sub>2</sub>S 含量を低減するとともに、硫化鉄の蓄積と pH の上昇を引き起こした。室内実験では、鉄添加により底土の pH が 7.3 ~ 8.6 までの範囲で変化したが、この値は、一般的な海水の pH (7.5 ~ 8.5 ; Parsons et al. 1984) や、蒲生潟の底土および潟水の pH (6.9 ~ 8.8 ; 金谷未発表) に近い。また、硫化鉄沈殿は不溶性であり [Canfield 1989; Giordani et al. 1996]、大型底生動物への毒性はほとんど無いと考えられる。実際に、鉄添加処理を行った砂を野外に一定期間設置したところ、10g L<sup>-1</sup> の鉄添加処理は大型底生動物の加入個体数に有意な影響を及ぼさないこ

とが確認された (Fig. 4)。この結果は、鉄添加とそれに伴って生じる他の底質パラメータの変化が、底生動物の加入過程に影響を及ぼさないことを示しており、 $H_2S$  による影響を他の環境因子による影響と独立して評価出来る可能性を示唆している。

本研究結果は、鉄添加による  $H_2S$  の沈殿除去が、大型底生動物の生存に影響を与えずに底泥の遊離  $H_2S$  濃度を低下させる実験的手法として、極めて有効であることを示した。底泥の  $H_2S$  含量は底質の粒度組成や有機物含量と強い相関を持ち、 $H_2S$  含量が高まる夏期には上層水の貧酸素化が起こるなど、 $H_2S$  と他の環境因子による影響とを独立して評価することが困難であった [金谷 2005]。本手法により、 $H_2S$  含量を変化させた底土を調製することで、大型底生動物の分布や個体群動態に遊離  $H_2S$  が及ぼしている影響を実験的に評価することが出来ると期待される。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、東北大学大学院農学研究科の南條正巳助教授には底土の化学分析法についてご指導頂いた。また、東北大学理学部生物学科動物生態学研究室の学生の方々には野外調査をお手伝い頂いた。ここに感謝申し上げます。

## 引用文献

- Canfield DE 1989  
Reactive iron in marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 53: 619–632
- Capone DG, Kiene RP 1988  
Comparison of microbial dynamics in marine and freshwater sediments. *Limnol Oceanogr*, 33: 725–749
- Diaz RJ, Rosenberg R 1995  
Marine benthic hypoxia: a review of its ecological effects and the behavioural responses of benthic macrofauna. *Oceanogr Mar Biol Ann Rev* 33: 245–303
- Fossing H, Jørgensen BB 1989  
Measurement of bacterial sulfate reduction in sediments: evaluation of a single-step chromium reduction method. *Biogeochemistry* 8: 205–222
- Gamenick I, Jahn A, Vopel K, Giere O 1996  
Hypoxia and sulphide as structuring factors in a macrozoobenthic community on the Baltic Sea shore: colonisation studies and tolerance experiments. *Mar Ecol Prog Ser* 144: 73–85
- Giordani G, Bartoli M, Cattadori M, Viaroli P 1996  
Sulphide release from anoxic sediments in relation to iron availability and organic matter recalcitrance and its effects on inorganic phosphorus recycling. *Hydrobiologia* 329: 211–222
- Gray JS, Wu RS, Or YY 2002  
Effects of hypoxia and organic enrichment on the coastal marine environment. *Mar Ecol Prog Ser* 238: 249–279
- Heijls SK, Jonkers HM, van Gemerden H, Schaub BEM, Stal LJ 1999  
The buffering capacity towards free sulphide in sediments of a coastal lagoon (Bassin d' Arcachon, France) – the relative importance of chemical biological processes. *Est Coast Shelf Sci* 49: 21–35

- Howarth RW, Stewart JWB 1992  
The interactions of sulphur with other element cycles in ecosystems. In: Sulphur Cycling on the Continents. *SCOPE 48*, Howarth RW, Stewart JWB, Ivanov MV (Eds.) John Wiley and Sons. pp 67–84
- Jørgensen BB 1983  
Processes at the sediment-water interface. In: The Major Biogeochemical Cycles and Their Interactions. *SCOPE 23*, Bolin B, Cook RB (Eds.), John Wiley and Sons. pp 477–509
- 金谷弦 2005  
汽水性潟湖における底質環境と底生動物群集動態との関係—底質中への H<sub>2</sub>S 蓄積とその底生動物への影響—. 博士論文, 東北大学 87 p
- Kanaya G, Kikuchi E 2004  
Relationships between sediment chemical buffering capacity and H<sub>2</sub>S accumulation: comparative study in two temperate estuarine brackish lagoons. *Hydrobiologia* 528: 187–199
- Kumada K, Asami T 1958  
A new method for determining ferrous iron in paddy soils. *Soil Plant Food* 3: 187–193
- 栗原康 1988  
昭和 62 年度蒲生干潟環境保全対策基礎調査報告書. 宮城県
- Parsons TR, Takahashi M, Hargrave B 1984  
Biological Oceanographic Processes 3rd Edition. Butterworth-Heinemamm Limited
- Shriver DF, Atkins PW 1999  
Inorganic Chemistry 3rd Edition. Oxford University Press
- Smith L, Kruszyna H, Smith RP 1977  
The effect of methemoglobin on the inhibition of cytochrome *c* oxydase by cyanide, sulfide or azide. *Biochem Pharmacol* 26: 2247–2250
- 鈴木新一, 志賀一一 1953a  
湛水土壤中における硫化水素の行動に関する研究 第 1 報 土壤中に於ける硫化水素並びに Sulfide-S の定量法. *中國農業試験場報告* 2: 43–56
- 鈴木新一, 志賀一一 1953b  
湛水土壤中における硫化水素の行動に関する研究 第 3 報 種々の形態の含鉄材並びに客土材添加による遊離硫化水素発生の抑制について. *中國農業試験場報告* 2: 73–90
- Thamdrup B, Fossing H, Jørgensen BB 1994  
Manganese, iron and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus bay, Denmark. *Geochim Cosmochim Acta* 58: 5115–5129
- Vismann B 1996  
Sulfide species and total sulfide toxicity in the shrimp *Crangon crangon*. *J Exp Mar Biol Ecol* 204: 141–154

