

## 博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

Akiko Yokoyama  
氏名 横山 亜希子  
学位の種類 博士 (工学)  
学位記番号 博 甲 第42号  
学位授与 平成25年2月28日  
学位授与条件 学位規定第3条第3項該当  
論文題目 陸水及び浅海・干潟底泥における鉄・マンガンの挙動とその環境指標  
(Changes of iron and manganese in freshwater, the bottom sediments of sea and tidal flat, and their environmental indicators)  
論文審査委員 (主査) 教授 八木 明彦<sup>1</sup>  
(審査委員) 教授 四俵 正俊<sup>1</sup> 教授 正木 和明<sup>1</sup> 教授 内田 臣一<sup>1</sup>

### 論文内容の要旨

#### 陸水及び浅海・干潟底泥における鉄・マンガンの挙動とその環境指標

#### (Changes of iron and manganese in freshwater, the bottom sediments of sea and tidal flat, and their environmental indicators)

本論文は、自然界での水中に存在する鉄に注目し、湖沼、海域、湿地での鉄の形態について研究した。また、マンガンについても鉄と類似の性質をもつため、詳細な酸化還元状態を把握する目的で調べた。鉄は地殻の主要構成成分として酸素 (47%)、ケイ素 (27%)、アルミニウム (8%) に次いで4番目に多く (5%)、マンガンは0.095%存在している。水域では鉄はマンガンより1ケタ多く存在している。大気中では鉄は土壌粉塵の舞い上がりにより粒状鉄として存在する。動植物では鉄は、生元素として重要な元素で有り、また、光合成をする生物は鉄を使用し無機物から有機物を合成している。酸素呼吸をする生物は血液中に鉄が多く含まれており酸素運搬に重要な働きをしている (ヒト; 男性体重70kgの体内に約4.5g含有)。鉄は人類にとってとても身近な金属物質である。

水域の酸化還元電位により微生物と電子供与体の反応で物質が変化する。それぞれの電位でおこる微生物の反応は、酸化還元電位約800mV以下で酸素呼吸による酸素還元が進む。約750mV以下では脱窒菌による硝酸から窒素ガスへ脱窒作用が、約500mV付近でマンガン還元菌により酸化マンガンがマンガンイオンに還元される。更に、

約400mVで微生物の脱窒作用により硝酸や亜硝酸がアンモニアへ還元される。±10mV付近からは鉄還元菌の作用で酸化鉄が鉄イオンに還元される。一方、絶対嫌気の約-200mV以下で硫酸還元菌の作用により硫化水素の発生により腐卵臭等の異臭の発生、メタン生成菌でメタンの発生も起こる。外部からの電子受容体の供給がない場合、このように高電位から低電位へと還元反応が段階的に進行する。この現象を利用して、下水処理施設では、酸化還元環境を人為的に調整し汚水を生物処理して有機物や窒素、りん除去の技術に活用している。水中での鉄は、上記のように環境条件 (酸化還元) に応じて容易にその形態を変える。一般に、酸素がない還元的環境下 (約±10 mV) では鉄は溶存態となり、そのまま溶解していたり、硫化水素や有機物と結合・吸着しコロイド状や懸濁化したりする。酸素がある酸化的環境下では酸素やりん酸と結合・吸着し懸濁化する傾向がみられる。水中でのマンガンは、酸化還元電位が鉄よりかなり高い約500mV付近であるため、中性では溶存酸素による酸化はほとんど起こらない。そのため、河川表流水でMn<sup>2+</sup>イオンが存在すれば、その下流でも酸化されず、Mn<sup>2+</sup>イオンとして溶存していることが多い。また、酸化されれば、酸化マンガンの形で懸濁して存在する。

本研究では、水中や底泥における鉄・マンガンの形態を調べることで、環境中の汚染状態やその環境の特質などを明瞭にする手法に寄与することや下水処理施設での鉄利用、鉄を含む処理水の公共水域へ排水の検討材料となることを目的とする。

閉鎖水域中部国際空港島周辺海域底泥、藤前干潟及び湿原尾瀬ヶ原で、生元素である鉄・マンガンの存在形態を明らかにし、各水域の特徴的環境を求める。

第1章では、本研究の背景及び研究目的、鉄に関する微生物や鉄と富栄養化の関与を示した先行研究を紹介し、水域中の鉄の役割を述べた。

第2章では、富栄養湖である深見池について、流入水・流出水・湖水・新生沈殿物・湖底堆積物の鉄の形態を観測、マンガンについても鉄と似た性質を持っており、比較検討ができるよう同様に観測し、それぞれの挙動を明らかにした。一湖沼において流入・流出についての詳細な鉄の形態と影響が及ぶ湖沼中でのこれらの挙動の研究はほとんど無い。今回の研究で流入・流出の鉄・マンガンは湖水中のそれぞれの量や形態に影響を及ぼさないことが明らかとなった。また、富栄養深見池の湖水中や泥中の鉄・マンガンの存在状態を詳細に研究して、鉄は懸濁、マンガンは溶存しやすい環境であり、硫酸が存在する場合での基礎的な知見を示すことができた。

第3章では、中部空港島周辺における海域底泥中の鉄及びマンガン濃度や形態を長期間測定することで、海域底泥の汚染（酸化還元）状態を酸素の存在量で求めるより詳細に確認することが可能とした。同一観測地点での濃度分布からは経年変化は認められなかったが、浅海域（水深約10m）底泥と極浅海域（水深約5m）底泥の地点間に差があり、水深によって汚染度合が異なることを示した。浅海域底泥では硫化水素臭の確認と共に、鉄の懸濁態としての存在及びマンガンの溶存状態での存在から、硫酸還元至る汚染状態であったことを明らかにした。一方、極浅海域底泥は、溶存態マンガン・鉄の濃度も少ないことからマンガン還元に至るまでの汚染はなく、汚濁の進行は比較的小さいことを示すことが出来た。

藤前干潟では、本来干上がる藤前干潟の底泥を還元的環境下に置き、底泥堆積物と海水との物質の出入りを経目的に求めた。結果、藤前干潟の底泥堆積物は酸素の接触がない場合、10日以内に絶対的嫌気環境になり、栄養塩類（りん）が堆積物中から海水へ回帰する様子がみられた。また、鉄も溶存態の形態で底泥から溶出し、硫化水素の存在によって懸濁化、底泥へ堆積する鉄のサイクルが確認できた。底泥堆積物が干上がることで付着藻類の光合成やエアレーション効果による底泥堆積物への酸素供給の重要性が示された。

第4章では、日本最大の湿原である尾瀬ヶ原では、初春の融雪時に雪の表面が赤褐色化する現象（通称；アカシボ）が認められ、この原因とメカニズムは多くの仮説があったが、決め手は無く謎であった。そこで、自然環境を赤褐色に染める鉄酸化細菌の視点から研究し、新しい

知見を得ることが出来た。これまでは、赤褐色化した地下水が雪上にしみ出たことや緑藻類の一種が酸化鉄を付着していることが起因の一つとして報告されて来た。鉄酸化細菌は、鉄分を多く含む地下水・湧水、更には、愛工大周辺湿地や側溝でもその存在が確認されており、水中に溶解する鉄（無色）を酸化し、酸化鉄（赤褐色）として菌体内外に蓄積する能力を有する一群の細菌の総称である。室内実験にて、アカシボ試料を20℃、4℃、0℃で培養し、溶存態鉄の減少に伴い懸濁態鉄の増加、溶存性有機物の減少、細菌数増加の経日変化が認められた。鉄の形態変化や菌体数変化により、雪や融雪中の低温環境下で鉄酸化細菌は強い酸化力を有してアカシボ現象の要因の重要な要素であることを発見した。

第5章では、対象として湖沼、閉鎖海域、高原湿地において得られた鉄についての研究成果をまとめ、研究の発展について論じた。鉄は地殻構成の主要な元素であり、普遍的に存在するものである。汚染されつつある水域での環境汚染状況を把握するのに酸素濃度などの項目とあわせて鉄・マンガンの形態状況や量を調べることで酸化還元がどの段階まで進んでいるかなど環境汚濁を把握する一つの手段になり得ることが示された。一方、人為的に鉄を利用する事業（例えば、下水処理施設にて処理水向上のために鉄を含む凝集剤使用により鉄を含む処理水の公共水域への排水、海域の植物プランクトン増加や豊かな漁場のための海域への鉄散布）のように、環境への鉄の供給は、尾瀬ヶ原のアカシボ現象の様に風景が赤褐色に呈したり、特定のバクテリアの繁殖、微量必須元素としての栄養塩により植物プランクトンが大繁殖したり、また、還元剤となり得るため、水域環境に影響を及ぼす危険性がある。鉄・マンガンの形態や濃度を調べることは、水域環境の汚染状況や変化を把握し、汚染を早期に発見する一つの手段として十分に期待できる。

#### 論文審査結果の要旨

本論文は、自然界での水中に存在する鉄・マンガんに注目し、湖沼、海域、湿地での形態について研究した。地殻の主要構成成分として鉄は5%、マンガンは0.095%存在している。水域では鉄はマンガンより1ケタ多く存在している。動植物生体中の鉄は、生元素として重要な元素で有り、また、光合成をする生物は鉄を使用し無機物から有機物を合成している。

水域の酸化還元電位は微生物と電子供与体の反応で変化する。それぞれの電位で起こる微生物の反応は、酸化還元電位約800mV以下で酸素呼吸による酸素還元が進む。約750mV以下では脱窒菌による硝酸から窒素ガスへ脱窒作

用が、約500mV付近でマンガン還元菌により酸化マンガンがマンガンイオンに還元される。更に、約400mVで微生物の脱窒作用により硝酸や亜硝酸がアンモニアへ還元される。±10mV付近からは鉄還元菌の作用で酸化鉄が鉄イオンに還元される。一方、絶対嫌気の約-200mV以下で硫酸還元菌の作用により硫化水素の発生により腐卵臭等の異臭の発生、メタン生成菌でメタンの発生も起こる。外部からの電子受容体の供給がない場合、このように高電位から低電位へと還元反応が段階的に進行する。この現象を利用して、下水処理施設では、酸化還元環境を人為的に調整し汚水を生物処理して有機物や窒素、りん除去の技術に活用している。水中での鉄は、上記のように環境条件（酸化還元）に応じて容易にその形態を変える。酸素がない還元的環境下（約±10mV）では鉄は溶存態となり、そのまま溶解していたり、硫化水素や有機物と結合・吸着しコロイド状や懸濁化したりする。酸素がある酸化的環境下では酸素やりん酸と結合・吸着し懸濁化する傾向がみられる。水中でのマンガンは、酸化還元電位が鉄よりかなり高い約500mV付近であるため、中性では溶存酸素による酸化はほとんど起こらない。そのため、河川表流水でMn<sup>2+</sup>イオンが存在すれば、その下流でも酸化されず、Mn<sup>2+</sup>イオンとして溶存していることが多い。また、酸化されれば、酸化マンガンの形で懸濁して存在する。本研究では、水中や底泥における鉄・マンガンの形態を調べることで、環境中の汚染状態やその環境の特質などを明瞭にする手法に寄与することや下水処理施設での鉄利用、鉄を含む処理水の公共水域へ排水の検討材料となることを目的とする。本論文は全5章からなり、富栄養湖深見池、閉鎖水域中部国際空港島周辺海域底泥、藤前干潟及び湿原尾瀬ヶ原で、生元素である鉄・マンガンの存在形態を明らかにし、各水域の特徴的環境を求める。

第1章では、本研究の背景及び研究目的、鉄に関する微生物や鉄と富栄養化の関与を示した先行研究を紹介し、水域中の鉄の役割を述べた。

第2章では、富栄養湖である深見池について、流入水・流出水・湖水・新生沈殿物・湖底堆積物の鉄・マンガンの形態を観測し、それぞれの挙動を明らかにした。一湖沼において流入・流出についての詳細な鉄・マンガンの状況や湖沼中でのこれらの挙動の研究はほとんど無い。今回の研究で流入・流出の鉄・マンガンは湖水中のそれぞれの量や形態に影響を及ぼさないことが明らかとなった。また、富栄養湖深見池の湖水中や泥中の鉄・マンガンの存在状態を詳細に研究して、鉄は懸濁、マンガンは溶存しやすい環境であり、硫酸が存在する場合での基礎的な知見を示すことができた。

第3章では、中部国際空港島周辺における海域底泥中の鉄及びマンガン濃度や形態を長期間測定することで、海域底泥

の汚染（酸化還元）状態を酸素の存在量で求めることよりも詳細に確認することを可能とした。同一観測地点での濃度分布からは経年変化は認められなかったが、浅海域（水深約10m）底泥と極浅海域（水深約5m）底泥の地点間に差があり、水深によって汚染度合が異なることを示した。浅海域底泥では硫化水素臭の確認と共に、鉄の懸濁態としての存在及びマンガンの溶存状態での存在から、硫酸還元に至る汚染状態であったことを明らかにした。一方、極浅海域底泥は、溶存態マンガン・鉄の濃度が少ないことからマンガン還元に至るまでの汚染はなく、汚濁の進行は比較的小さいことを示すことが出来た。

藤前干潟では、本来干上がる藤前干潟の底泥を還元的環境下に置き、底泥堆積物と海水との物質の出入りを経日的に求めた。結果、藤前干潟の底泥堆積物は酸素の接触がない場合、10日以内に絶対的嫌気環境になり、栄養塩類（りん）が堆積物中から海水へ回帰する様子がみられた。また、鉄も溶存態の形態で底泥から溶出し、硫化水素の存在によって懸濁化、底泥へ堆積する鉄のサイクルが確認できた。底泥堆積物が干上がることで付着藻類の光合成やエアレーション効果による底泥堆積物への酸素供給の重要性が示された。

第4章では、日本最大の湿原である尾瀬ヶ原では、初春の融雪時に雪の表面が赤褐色化する現象（通称；アカシボ）が認められ、この原因とメカニズムは多くの仮説があったが、決め手は無く謎であった。そこで、自然環境を赤褐色に染める鉄酸化細菌の視点から研究し、新しい知見を得ることが出来た。これまでは、赤褐色化した地下水が雪上にしみ出たことや緑藻類の一種が酸化鉄を付着していることが起因の一つとして報告されてきた。室内実験にて、アカシボ試料を培養し、溶存態鉄の減少に伴い懸濁態鉄の増加、溶存性有機物の減少、細菌数増加の経日変化が認められた。鉄の形態変化や菌体数変化により、雪や融雪中の低温環境下で鉄酸化細菌は強い酸化力を有してアカシボ現象の要因の重要な要素であることを発見した。

第5章では、各水域において得られた鉄・マンガンの研究成果をまとめ、研究の発展について論じた。水域での環境汚染状況を把握するのに酸素濃度などの項目とあわせて鉄・マンガンの形態状況や量を調べることで酸化還元がどの段階まで進んでいるかなどを把握する一つの手段になり得ることが示された。一方、人為的に鉄を利用する事業（例えば、下水処理施設にて処理水向上のために鉄を含む凝集剤使用により鉄を含む処理水の公共水域への排水、海域の植物プランクトン増加や豊かな漁場のための海域への鉄散布）のように、環境への鉄の供給は、尾瀬ヶ原のアカシボ現象の様に風景が赤褐色に呈したり、特定のバクテリアの繁殖、微量必須元素としての栄養塩により植物プランクトンが大繁殖したり、また、還元剤となり得た

め、水域環境に影響を及ぼす危険性がある。鉄・マンガンの形態や濃度を調べることは、水域環境の汚染状況や変化を把握し、汚染を早期に発見する一つ的手段として十分に期待できる。

本知見で得られた鉄を中心とした水域における微生物過程の解明は、今後の植物プランクトン・動物プランクトンの増加に対応して水産量を高めるための鉄散布や上下水における除鉄・除マンガンの処理を考える上で、工学上高い価値が認められる。以上のことから当該論文が生産・建設工学専攻の博士論文の水準に充分に達していると判定する。

(受理 平成 25 年3月19日)