

堆積物表層への鉄剤散布による硫化水素溶出抑制に関する室内実験

井上 徹教*

要 旨

本稿は“Water Science and Technology”で出版された論文“Effects of three iron material treatments on hydrogen sulfide release from anoxic sediments”を日本語訳したものに加筆したものである。毒性の強い硫化水素は、沿岸域では嫌気条件下で堆積物から供給される。本研究では、鉄剤（0 価鉄、酸化鉄、酸化水酸化鉄）を富栄養化した堆積物表面に散布することによる無酸素条件下での硫化水素の溶出抑制効果について、室内実験により検討した。いずれの鉄材も硫化水素溶出抑制効果があることが示されたが、特に酸化水酸化鉄の効果が高いことがわかった。これらの効果の違いの一因として、それらの材料が持つ硫化水素との反応速度による違いと、酸化力または還元力による違いが考えられた。また、十分量の鉄材の散布により、少なくとも3週間は効果が持続することがわかった。しかし散布量が少量（ 150 mmol m^{-2} 以下）の場合は、その効果はほとんど期待できないことがわかった。また、単純なモデル検討の結果、硫化水素溶出抑制に必要な2価鉄濃度は、硫化水素と鉄との反応速度定数、硫化水素の堆積物中での見かけの拡散係数、鉄材の浸透厚さにより規定されることが示された。ここで、硫化水素と鉄との反応速度定数と硫化水素の堆積物中での見かけの拡散係数は物性値であり不変であるため、鉄材の浸透厚さが重要な変数となることが示された。また、本実験での散布量の場合、理論的には数年間の硫化水素溶出と等量程度であることが見積もられた。本研究成果は、スラグ等の適用が難しい、航路や泊地などへの使用において活用可能である。

キーワード：堆積物，鉄材散布，硫化水素溶出，抑制効果

* 海洋環境制御システム研究領域 領域長
〒239-0826 神奈川県横須賀市長瀬3-1-1 国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所港湾空港技術研究所
電話：046-844-5064 Fax：046-844-0575 E-mail：inoue-t@p.mpat.go.jp

Laboratory Experiments on the Suppression of Hydrogen Sulfide Release by Iron Application to Sediment Surface

Tetsunori INOUE*

Synopsis

This paper is a Japanese translation of the article " Effects of three iron material treatments on hydrogen sulfide release from anoxic sediments " published in " Water Science and Technology " with additions.

In eutrophic coastal regions, hydrogen sulfide (H₂S), which is a harmful material for aquatic organisms, release from sediments under anoxic conditions. To suppress its release, we conducted laboratory experiments and assessed the impacts of treatment with three iron materials (Fe, Fe₂O₃, and FeOOH), focusing on H₂S release rate from sediments. These materials qualitatively exhibited a substantial suppression of H₂S release; FeOOH exhibited the best performance, followed by Fe₂O₃, and Fe. These differences were likely caused by variations in the oxidation or reduction potential of the materials and their reaction rates with H₂S. It was also found that with the application of sufficient amounts of iron material, the effect lasts for at least three weeks. However, smaller treatment levels (< 150 mmol m⁻²) were ineffective. A simplified model suggested that the required minimum Fe²⁺ concentration was determined using the H₂S diffusivity, reaction rate constant, and treatment penetration depth. As the former two are physical constants, the latter must control the H₂S release rate. Iron materials were experimentally confirmed to persist for over three weeks, and the effective treatment level was theoretically estimated as being capable of suppressing H₂S release for more than a year. Our results will contribute to coastal environmental management and particularly benefit port authorities who manage enclosed and eutrophicated harbors and navigation channels where slag application should be avoided.

Key Words: Iron material treatment, sediment, sulfide release, suppression effect

* Director of Marine Environment Control System Department
3-1-1, Nagase, Yokosuka, Kanagawa 239-0826, Japan Port and Airport Research Institute
Phone : +81-46-844-5064 Fax : +81-46-844-0575 E-mail : inoue-t@p.mpat.go.jp

目 次

要 旨	3
1. はじめに	6
2. 方法	6
2.1 堆積物採取	6
2.2 室内実験共通事項	6
2.3 十分量の鉄材を添加した5日間培養実験（実験ケース1）	9
2.4 硫化水素の溶出速度から見積もった量の鉄材を添加した5日間培養実験（実験ケース2）	9
2.5 3週間培養実験（実験ケース3）	9
2.6 化学分析	9
3. 結果	9
3.1 実験概観	9
3.2 実験ケース1	12
3.3 実験ケース2	14
3.4 実験ケース3	14
4. 考察	17
4.1 鉄材による硫化水素溶出抑制	17
4.2 鉄による溶出抑制の意義	17
4.3 硫化水素溶出抑制に必要な鉄材濃度と散布位置	18
4.4 鉄材散布効果の持続時間	19
4.5 現場への適用	19
5. おわりに	20
謝辞	20
参考文献	20

1. はじめに

硫化水素は、多くの沿岸生物にとって強い毒性を持つことが知られている (Vismann, 1996; Sugahara et al., 2016). 一般的に、沿岸域においては、硫化水素は底層の無酸素化が継続した場合に、嫌気化した堆積物からの溶出により供給される (Fossing et al., 2004). この硫化水素の問題についてはこれまで様々な対策が検討されてきたが (Gächter and Wehrli, 1998; Azuma et al., 2017), 鉄材の投入は一つの有効な対策であると認識されている (Mortimer, 1941; Ripl, 1986; Canfield, 1989; Giordani, 1996). これは、堆積物中で発生した硫化水素と溶存鉄が化合し、硫化鉄となって沈殿することで、堆積物からの溶出が抑えられるためである。

これまで、富栄養化した現地堆積物への鉄供給材としては鉄鋼スラグが用いられてきた (Chou and Fang, 2005; Miki et al., 2013). 沿岸への鉄鋼スラグの投入については、概ね受け入れられてきた感があるが、未だスラグには欠点が指摘されている。例として、重金属の溶出や pH の上昇、カルシウムの溶出に伴う固化などが挙げられる (Asaoka et al., 2013; Lim et al., 2016).

そこで、堆積物からの硫化水素溶出抑制を目的とした手法として、著者は粉末状の鉄剤の散布を提案する。先行研究としては、金谷・菊池 (2009) が汽水湖から採取した堆積物コアサンプルの表面に純粋な鉄粉を添加した実験を行っており、硫化鉄生成の様子を検討している。その結果によると、 $0.04 \text{ mmol g-dw}^{-1}$ の鉄を添加した系では $2.6 \sim 3.6 \text{ } \mu\text{mol g-dw}^{-1}$ 程度の高い硫化水素濃度が検出されたが、 $0.4 \text{ mmol g-dw}^{-1} \sim 0.8 \text{ mmol g-dw}^{-1}$ の鉄を添加した系では 20 日間にわたり硫化水素はほとんど検出されなかった。Wolter (2010) は湖底堆積物に鉄化合物を注入することで、リン濃度を 0.5 mg L^{-1} から $0.03 \sim 0.04 \text{ mg L}^{-1}$ 程度にまで減少させている。また、Kleeberg et al. (2013) は鉄化合物によるリン削減効果の持続性について検討している。硫化水素に着目した研究としては、Yin et al. (2018) が粒状鉄材を使用して堆積物からの硫化水素抑制を図っている。さらに、Sun et al. (2019) は粒状鉄材を堆積物に投入後、293 日間で 4 回にわたり回収と再酸化を繰り返し、硫化水素抑制実験を行っている。しかし、これらの粒状鉄材は回収と再酸化にコストが生じる欠点を抱えている。

これらの先行研究は、主に化学量論比的な鉄による吸着能に着目したものであった (Kleeberg et al. 2013). しかし、これらの効果は硫化水素生成速度との相対的な関係で議論されるべきであるし、異なる鉄化合物の形態による効果も重要な検討項目である。また、硫化水素の溶出に

ついては、鉄材の酸化能も無視することはできない。そこで本研究では、0 価鉄 (Fe), 酸化鉄 (Fe_2O_3), 酸化水酸化鉄 (FeOOH) を堆積物表面に散布した場合の硫化水素抑制効果について、室内実験により検討した。

2. 方法

2.1 堆積物採取

三河湾 (面積 604 km^2 , 平均水深 9.2 m) は愛知県に位置する、知多半島と渥美半島に囲まれた閉鎖性の強い内湾である (石田・黒田, 2007). 幅約 9.4 km の湾口を通じて太平洋と接続しており (Hafeez, 2021; 図-1), 海底地形は碗型で最大水深は湾中央部で約 20 m である。このような特徴を持つ地形により外海との海水交換は制限され、特に夏季は鉛直循環が弱く、底層が貧酸素化する。三河港は、三河湾の最も奥部に位置しており、航路堆積物は非常に富栄養化の進んだ堆積物となっている。結果として、航路部は貧酸素水塊の発生場所の一つとして考えられており、硫化水素発生場所のホットスポットとみなされ、底質改善が強く望まれている。

後述の硫化水素溶出実験に使用する未攪乱堆積物コアは、三河湾奥部に位置する航路部 ($\text{N}34^\circ42.7720'$; $\text{E}137^\circ18.2960'$, 水深約 12 m ; 図-1) において、内径 100 mm , 高さ 500 mm の円筒形アクリルパイプを用いてスクープにより採取した。これらの未攪乱堆積物コアは、採取後速やかに実験室に持ち帰り、採取地点と同程度の温度に調整した実験室で保管した。

2.2 室内実験共通事項

本研究では、培養期間と堆積物コアに添加する鉄材の量が異なる 3 種類の実験を実施した。実験 1 では、十分な鉄材処理を施した上で 5 日間の培養を行った (すなわち、鉄材の量は予想される硫化水素溶出量に基づくものではない)。実験 2 でも 5 日間の培養を行ったが、添加する鉄材の量は予想される硫化水素の溶出量に基づいて調整された。一方、実験 3 では、3 週間の培養を行った。さらに各実験では、使用する鉄材の種類と量によって、3 種類の実験条件を設定した。各実験で使用した 9 個のコアのうち、3 個は参照用として使用し (実験 1 では 1A-1, 1A-2, 1A-3, 実験 2 では 2A-1, 2A-2, 2A-3, 実験 3 では 3A-1, 3A-2, 3A-3 と表記), 3 個は異なる量の FeOOH で処理した (実験 1 では 1C-1, 1C-2, 1C-3, 実験 2 では 2C-1, 2C-2, 2C-3, 実験 3 では 3C-1, 3C-2, 3C-3 と表記), 残りの 3 つは実験 1 と実験 2 では異なる量の Fe で処理 (実験 1 では 1B-1, 1B-2, 1B-3, 実験 2 では 2B-1, 2B-2, 2B-3 と表

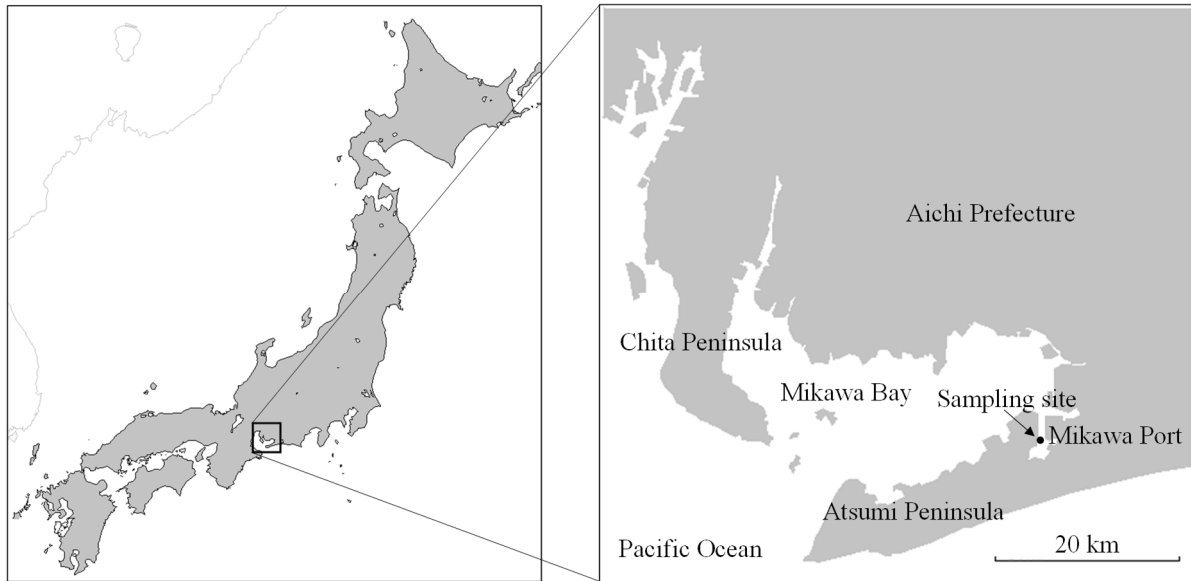


図-1 堆積物採取地点

記), 実験 3 では Fe_2O_3 で処理した (3D-1, 3D-2, 3D-3 と表記).

本研究では堆積物からの硫化水素溶出に着目しており, 水中での生物化学的な反応を極力小さくするため, 堆積物採取箇所ので採取した底層水をメンブレンフィルター

(アドヴァンテック, 孔径 $45\ \mu\text{m}$) を用いてろ過したものを用いてろ過したものを未攪乱堆積物コア内の直上水として使用した. このろ過水は, 窒素曝気により脱気した後に使用した (Inoue et al., 2017). 鉄材は, 上記のろ過海水を未攪乱堆積物コアに入れる前に, 堆積物表面に散布した. 実験に使用した鉄材

表-1 実験条件

Experiment	Core	Iron material	Treatment amount (mmol)	H_2S release rate ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	Suppression rate relative to reference cores (%)	Average suppression rate (%)
1	1A-1	-	0	10.2	-	}
	1A-2	-	0	10.2	-	
	1B-1	Fe	38.5	0.3	96.9	
	1B-2	Fe	44.8	0.3	97.2	}
	1B-3	Fe	81.2	0.3	97.3	
	1C-1	FeOOH	40.7	0.0	100.0	}
	1C-2	FeOOH	46.9	0.0	100.0	
	1C-3	FeOOH	85.5	0.0	100.0	100
2	2A-1	-	0	5.5	-	}
	2A-2	-	0	4.9	-	
	2A-3	-	0	4.6	-	
	2B-1	Fe	0.56	5.3	-7.0	}
	2B-2	Fe	1.13	4.8	3.7	
	2B-3	Fe	2.18	2.0	60.6	
	2C-1	FeOOH	0.60	5.8	-16.6	}
	2C-2	FeOOH	1.22	1.4	72.9	
	2C-3	FeOOH	2.26	1.1	78.6	
3	3A-1	-	0	16.5	-	}
	3A-2	-	0	13.8	-	
	3A-3	-	0	25.2	-	
	3C-1	FeOOH	63.0	1.2	93.7	}
	3C-2	FeOOH	63.0	0.5	97.5	
	3C-3	FeOOH	63.0	4.1	77.8	
	3D-1	Fe_2O_3	63.0	9.8	47.0	}
	3D-2	Fe_2O_3	63.0	10.7	42.4	
	3D-3	Fe_2O_3	63.0	7.7	58.5	

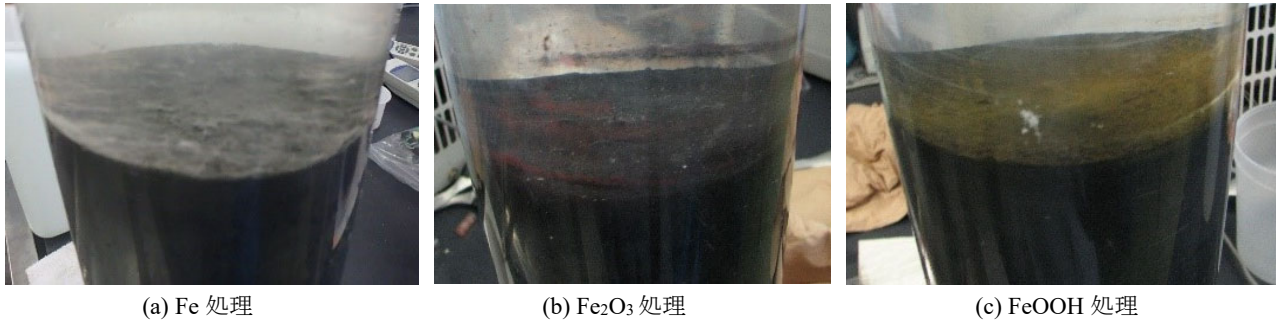


図-2 鉄材による処理の様子



図-3 実験の様子

の種類と添加量を表-1 に示す。また、添加後の様子を図-2 に示す。これらの未攪乱堆積物コアは、実験期間中、採取地点の水温と同程度に設定した恒温水槽内に設置され、培養に供された (図-3)。恒温水槽に設置後、1 日間を前培養 (馴致) 期間ととらえ (Glud et al., 1999)、その後実験を開始した。

濃度を均一にし、流体力学的な条件を制御する (Inoue and Nakamura, 2009) ため、未攪乱堆積物コア内の直上水は PTFE 製プロペラ (アズワン, PTFE Stirring Rod Straight Blade for Stirrer) とブラシレスモーター (オリエンタルモーター, BMU230A-15-2) を用いて攪拌した (図-4)。攪拌速度は 30 r.p.m. とし、堆積物の巻き上げがないことを確認した。実験期間中は、光合成による酸素生成等を抑制するため、未攪乱堆積物コアなど装置全体を暗幕で覆い無光条件とした。また、直上水中の酸素濃度は、溶存酸素濃度計 (FUSO, WA-2017SD) を用いて 1 時間毎に計測を行い、無酸素であることを確認した。

未攪乱堆積物コアの直上水には、予め、その下端が堆積物表面上 5 cm の位置になるように樹脂製チューブ (Tygon, LMT-55, 内径 4 mm, 外径 6 mm) を差し込んでおいた。

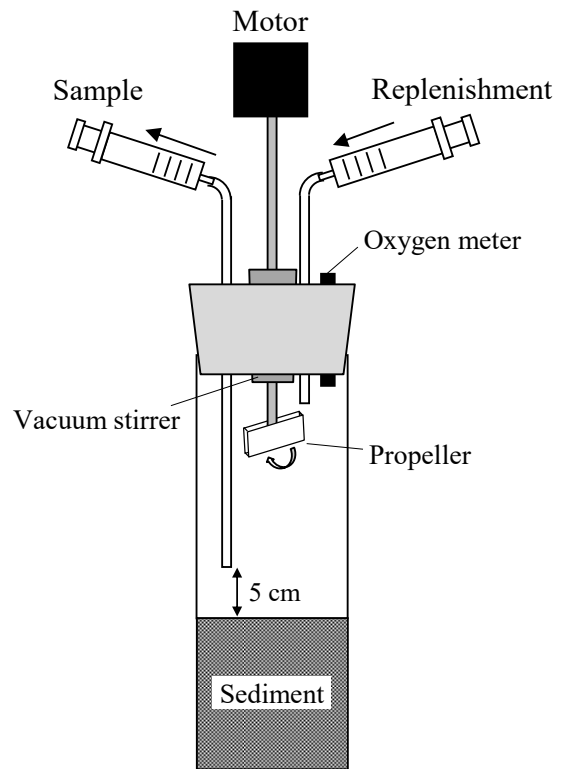


図-4 実験機材の模式図

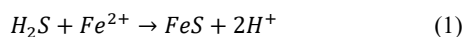
そのチューブを通して、シリンジにより採水を行うことで、サンプルの空気への暴露を避けた。採取した水サンプルの一部は、ディスポーザブルフィルター (Saltrius, Minisalt SM1655K, 孔径 0.45 μm) を用いて速やかにろ過した。ろ過したサンプルの一部は、定量した硫化物分析用の発色試薬 (N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミン二塩酸塩溶液) に直接滴下し、サンプルの酸化を極力抑えるようにした。残りのろ過および未ろ過サンプルは、酸洗浄済のポリ瓶に分取し、下記で述べる分析に供するまで -25°C で冷凍保存した。堆積物からの硫化物溶出速度は、実験期間中の直情水中の硫化物濃度の増加率から計算した。

上記の培養実験終了後、表層 9 cm の堆積物について 1.5 cm 毎に 6 層採取した。採取後速やかに、それらの一部を用いて pH および酸化還元電位の測定を実施した。採取した堆積物サンプルの一部は、一時-25℃で保管した後、含水率、強熱減量、化学的酸素消費速度 (COD)、全窒素 (TN)、全リン (TP)、遊離硫化物、酸揮発性硫化物 (AVS)、全鉄の分析を行った。残りの堆積物サンプルは、窒素雰囲気下の遠沈管を用いて 3000 r.p.m.、10 分間で遠心分離後、上澄みをディスクポザブルフィルター (Saltrius, Minisalt SM16555K, 孔径 0.45 μm) を用いて速やかにろ過し、分析に供するまで-25℃で冷凍保管した。

2.3 十分量の鉄材を添加した 5 日間培養実験 (実験ケース 1)

硫化水素溶出実験に先立ち、塩化鉄水溶液を煮沸蒸発させた残渣を準備した。これは赤茶色を呈しており、酸化水酸化鉄 (FeOOH) が主成分で、塩化鉄及び酸化鉄が少量混じったものであると判断した。本稿では、この残渣を単に酸化水酸化鉄と表記する。

実験ケース 1 では、十分量の純鉄と酸化水酸化鉄を堆積物表面へ散布し、硫化水素の溶出抑制効果を定性的に検討することを目的とした。ここでは鉄と硫化水素は当モル量で反応すると考え (Fossing et al., 2004, 式(1))、堆積物採取地点における代表的な値として 15.6 mmol m⁻² d⁻¹ の速度での硫化水素溶出を仮定すると、それを 5 日間抑制する鉄材料として、1 コア当たり 0.61 mmol が必要と見積もられる。



本数値を参照し、1 回目の実験においては十分量として、1 つの未攪乱堆積物コア当たり、純鉄は 3.85×10⁻²~8.12×10⁻² mol、酸化水酸化鉄は 4.07×10⁻²~8.55×10⁻² mol を添加した (表-1)。それらの鉄材をそれぞれの未攪乱堆積物コアの堆積物表面に散布し、1 日間の馴養期間の後、5 日間の培養実験を行った。1 つの条件につき未攪乱堆積物コアを 3 本準備し、実験は暗条件で行った。直上水は約 12 時間毎に採取し、以下に述べる分析に供した。

2.4 硫化水素の溶出速度から見積もった量の鉄材を添加した 5 日間培養実験 (実験ケース 2)

実験ケース 2 では、堆積物からの硫化水素溶出速度と等量程度の鉄材を添加し、その効果について検討した。

式(1)の見積もり量を参照し、0 価鉄については 0.56, 1.13, 2.18 mmol、酸化水酸化鉄については 0.60, 1.22, 2.26 mmol のそれぞれ 3 段階で添加した。培養実験の条件と直上水の採取時間間隔は、1 回目の実験と同様とした。

2.5 3 週間培養実験 (実験ケース 3)

実験ケース 3 では、鉄散布効果の 3 週間の持続性について検討を行った。併せて、散布候補となる別の鉄材として、酸化鉄 (Fe₂O₃) の硫化水素溶出抑制効果についても検討した。本実験においても 1 つの条件につき未攪乱堆積物コアを 3 本準備し、各コアに 1 回目の実験と同程度の 63.0 mmol の酸化鉄および酸化水酸化鉄を添加した。本実験では薬品として市販されている酸化水酸化鉄を用いた (関東化学, Cat.No.16024-02)。また酸化鉄としては、鉄鋼製品出荷前の酸洗浄の残渣物を用いた。

培養実験条件は 1 回目、2 回目の条件と同様とした。直上水の採取は、実験開始後 1 日目、2 日目、3 日目、4 日目、7 日目、14 日目、21 日目とした。

2.6 化学分析

直上水中の硫化水素は、メチレンブルー法 (Cline, 1969) により分光光度計 (Jasco corporation, V-550) を用いて分析を行った。溶存鉄については 1,10-フェナントロリン法により分光光度計 (Jasco corporation, V-550) を用いて分析を行った。アンモニア、亜硝酸、硝酸の各態窒素、およびリン酸態リンについては、それぞれインドフェノールブルー法、ジアゾ化法、銅カドミニウムカラム還元後にジアゾ化法、モリブデンブルー法 (Clesceri et al., 1998) により、流れ分析法 (Bran+Luebbe, TRAACS800) により分析した。全窒素は過硫酸カリウム溶液による熱分解および銅カドミニウムカラム還元後にジアゾ化法により、流れ分析法 (BL-TEC, SYNCA) により分析した。全リンは過硫酸カリウム溶液による熱分解後にモリブデンブルー法により、分光光度計 (Jasco corporation, V-550) を用いて分析を行った。

底質については、次の通り分析を行った。含水率は 105℃乾燥前後の重量差により、強熱減量は 600℃、2 時間曝した前後の重量差により、TOC は元素分析計 (DKSH ジャパン, Vario EL cube) を用い、COD は滴定法により、全硫化物は水蒸気蒸留後に滴定法により、全窒素はケルダール分解後インドフェノールブルー法により、全リンは硝酸・硫酸分解後にモリブデンブルー法により、全鉄・全マンガンは ICP-AES (Varian, 730-ES) により、粒度分布はレーザー回折・散乱法 (セイシン企業, LMS-2000e) により、それぞれ測定を行った。分析手順を図-5 に示す。

3. 結果

3.1 実験概観

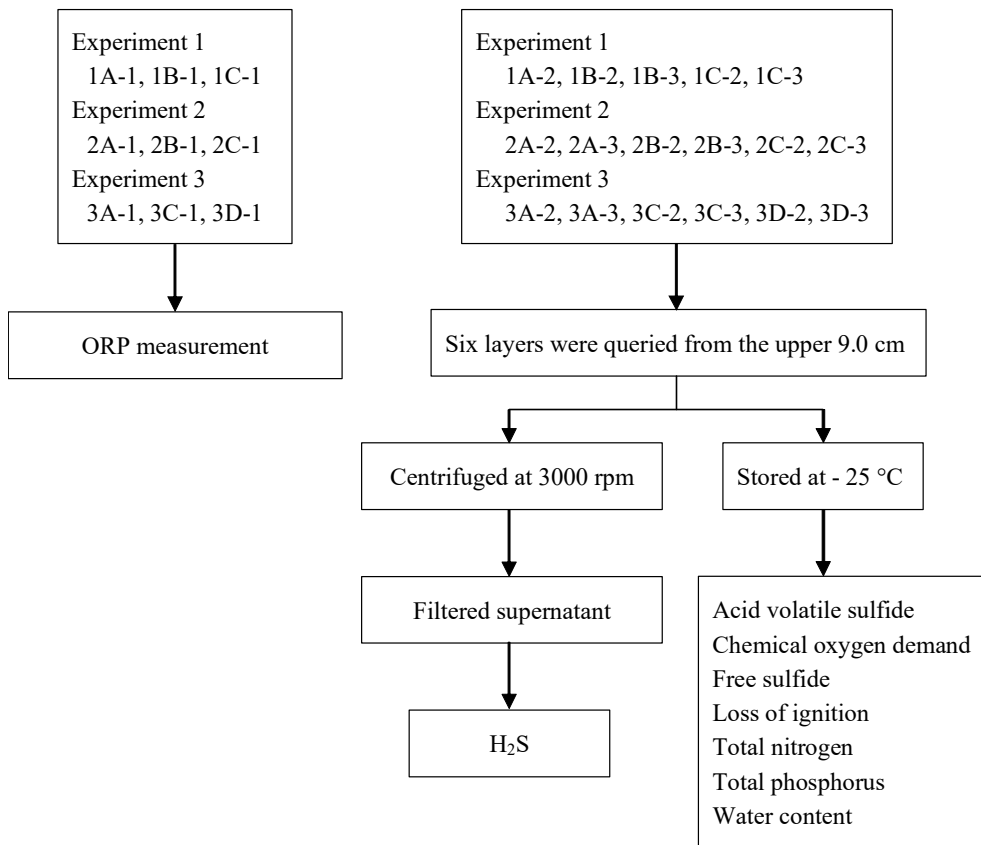


図-5 底質の分析手順

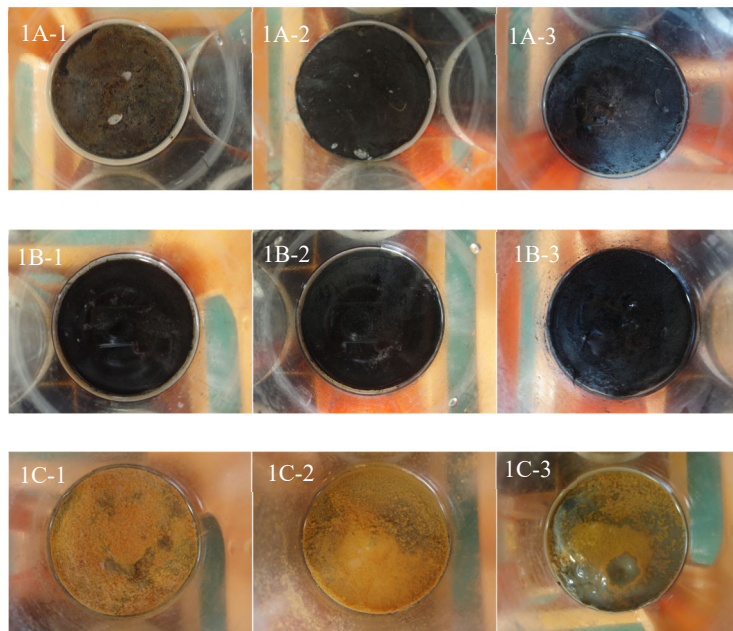


図-6 実験ケース 1 における堆積物表面の様子

表-2 実験ケース 1 の底質分析の結果

Treatment	Layer	Water content (%)	Loss of ignition (%)	Chemical oxygen demand (mg g-dry ⁻¹)	Total nitrogen (mg g-dry ⁻¹)	Total phosphorus (%)	Free sulfide (mg L ⁻¹)	Acid volatile sulfide (mg g-dry ⁻¹)
Reference	0.0-1.5 cm	83.3	11.5	36.8	3.37	0.86	19.5	0.716
	1.5-3.0 cm	79.8	12.0	37.3	3.07	1.07	60.2	1.24
	3.0-4.5 cm	81.4	12.0	37.1	3.69	1.08	91.6	2.01
	4.5-6.0 cm	80.3	11.3	34.0	3.43	0.96	N.D.	1.48
	6.0-7.5 cm	78.9	10.6	35.5	3.35	0.92	52.4	0.878
	7.5-9.0 cm	80.1	11.8	39.1	1.78	0.82	60.1	1.61
Fe	0.0-1.5 cm	80.0	7.4	41.6	2.56	1.22	0.620	1.97
	1.5-3.0 cm	79.7	11.1	34.7	3.33	1.06	19.8	1.74
	3.0-4.5 cm	81.3	12.3	40.4	3.16	0.88	60.8	2.49
	4.5-6.0 cm	80.8	12.0	38.9	2.66	0.90	90.1	2.74
	6.0-7.5 cm	81.9	11.7	40.8	2.71	0.87	80.4	2.52
	7.5-9.0 cm	76.4	12.2	40.5	2.91	0.87	136	1.53
FeOOH	0.0-1.5 cm	80.7	12.2	38.4	3.14	0.87	1.00	0.137
	1.5-3.0 cm	73.2	11.9	37.7	3.19	1.02	1.11	0.979
	3.0-4.5 cm	79.9	11.6	37.1	2.56	0.93	0.590	2.19
	4.5-6.0 cm	80.0	12.3	38.8	2.57	0.99	1.04	2.74
	6.0-7.5 cm	75.3	11.3	31.7	2.63	1.72	14.2	1.90
	7.5-9.0 cm	73.2	12.1	37.3	2.72	0.87	24.9	1.11

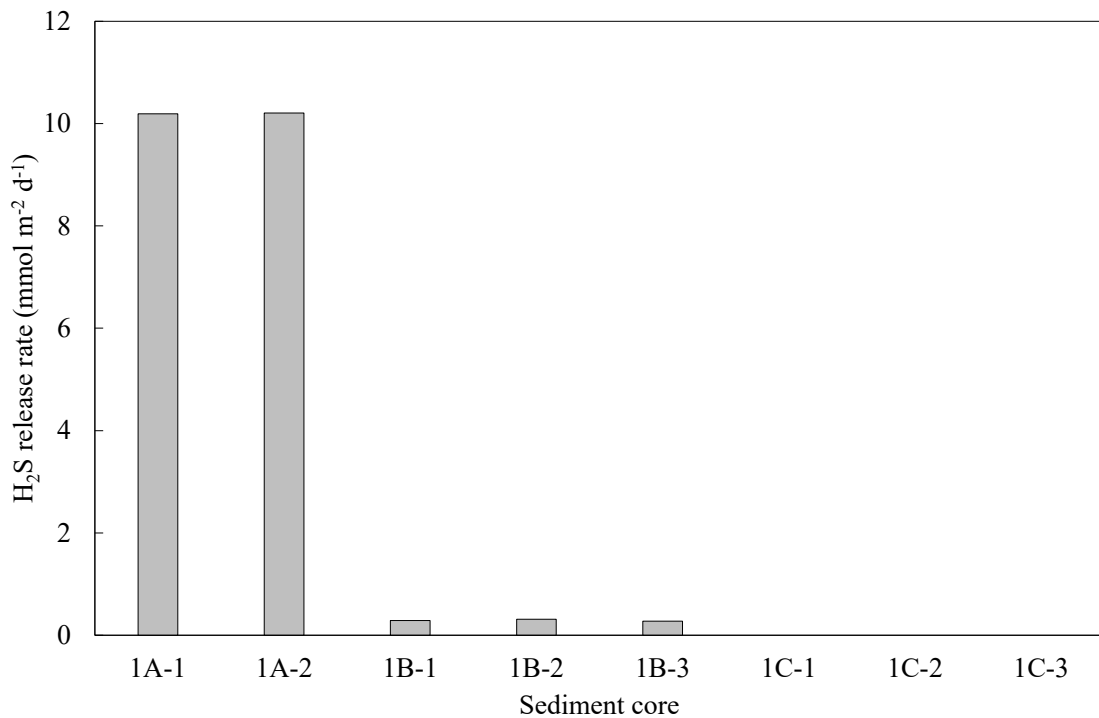


図-7 実験ケース 1 の硫化水素溶出速度

直上水の酸素濃度のモニタリングにより、全ての実験は無酸素条件下で行われたことが確認された。また、使用した堆積物コア内の堆積物の外観は、表層数 mm 程度が黒色、それ以深が黒灰色を示しており、嫌気的な条件が保たれていたことが推察された。

3.2 実験ケース 1

図-6 に、実験ケース 1 における堆積物表面の様子を示す。無添加 (1A-1, 1A-2, 1A-3) の表面は、元の堆積物の色相 (黒色) を示している。また、純鉄の添加系 (1B-1, 1B-2, 1B-3) では、元の堆積物の色相 (黒色) からの変化は確認できなかった。一方、酸化水酸化鉄の添加系 (1C-1, 1C-2, 1C-3) では、黄橙色を呈することが確認された。底質分析の結果を、表-2 に示す。

実験ケース 1 では、対照区の未攪乱堆積物コアの一つを操作上の不手際により破損してしまったため、対照区のみ結果が 2 つになっている。図-7 には、培養実験期間中の直上水中の硫化水素濃度の増加率から算出された硫化水素溶出速度が示されている。対照区 (1A-1, 1A-2) では顕著な硫化水素溶出速度 (平均値で $10.2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) が観察されたが、十分量の酸化水酸化鉄を散布した未攪乱堆積物コア (1C-1, 1C-2, 1C-3) ではその溶出は完全に抑えられていた。純鉄を散布した未攪乱堆積物コア (1B-1, 1B-2, 1B-3) では、ほぼ溶出を抑えていたが (約 97% の抑

制)、わずかな溶出 (平均値で $0.29 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) がみられた。これについては、以下で議論する。

図-8 (a) には、5 日間培養後の堆積物中での酸化還元電位の鉛直分布を示す。酸化水酸化鉄を散布した堆積物 (1C-1) では、対照区 (1A-1) に比べて、酸化還元電位が上昇していることがわかる。これは、酸化水酸化鉄の酸化力によるものと考えられる。このように酸化水酸化鉄は単に硫化水素を吸着するだけでなく、酸化還元電位を上昇させる効果があり、硫酸還元菌の活性を抑制し、嫌気化した堆積物の改善に資する効果を持つと考えられる。一方、純鉄を散布した未攪乱堆積物コア (1B-1) では、酸化還元電位の低下がみられ、これは 0 価鉄の還元力に伴うものであると考えられる。この意味では、0 価鉄の散布は底質に対して負に作用するリスクを伴う可能性があるといえる。

図-8 (b) には、5 日間培養後の堆積物中での硫化水素の鉛直分布が示されている。表層 0~4 cm においては、3 つの中で対照区 (1A-2) が最も高濃度であった。純鉄を散布した未攪乱堆積物コア (1B-2) では対照区よりも低い値を示しており、酸化水酸化鉄を散布した未攪乱堆積物コア (1C-2) では、表層 0~5 cm で非常に低い値を示した。これは、酸化水酸化鉄と硫化水素との反応によるためであると考えられる。

これらの結果より、0 価鉄、酸化水酸化鉄ともに硫化水

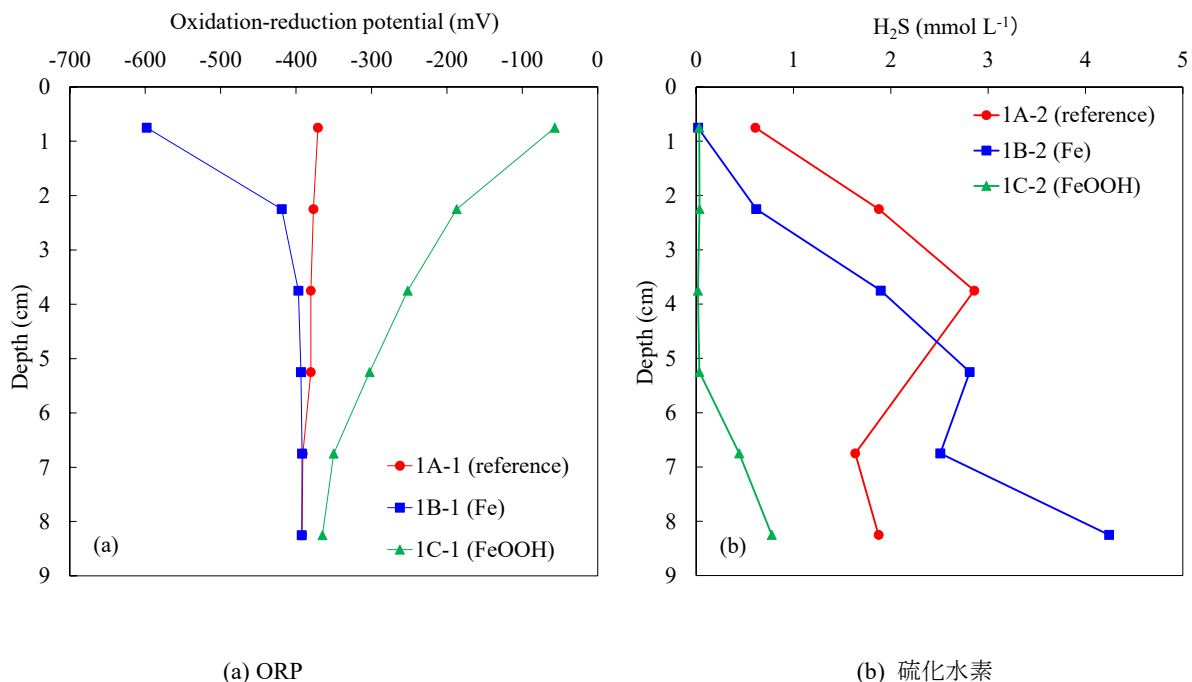


図-8 実験ケース 1 終了時の底質鉛直分布の様子

表-3 実験ケース2の底質分析の結果

Treatment	Layer	Water content (%)	Loss of ignition (%)	Chemical oxygen demand (mg g-dry ⁻¹)	Total nitrogen (mg g-dry ⁻¹)	Total phosphorus (%)	Free sulfide (mg L ⁻¹)	Acid volatile sulfide (mg g-dry ⁻¹)
Reference	0.0-1.5 cm	78.5	11.1	32.3	2.19	0.93	26.6	0.829
	1.5-3.0 cm	82.6	10.5	31.6	2.50	0.90	55.3	1.04
	3.0-4.5 cm	75.4	10.2	33.3	2.45	0.89	96.1	1.03
	4.5-6.0 cm	72.5	10.4	34.1	2.49	0.79	58.9	1.28
	6.0-7.5 cm	73.3	10.4	32.9	2.29	0.79	58.9	1.05
	7.5-9.0 cm	73.2	10.3	30.2	1.66	0.82	86.6	0.793
Fe	0.0-1.5 cm	81.7	12.1	34.3	3.22	0.98	20.9	1.03
	1.5-3.0 cm	77.2	11.5	32.2	2.52	0.81	70.6	0.815
	3.0-4.5 cm	75.7	11.3	29.4	2.80	0.87	107	1.10
	4.5-6.0 cm	77.5	11.1	32.8	3.24	0.80	86.9	1.46
	6.0-7.5 cm	74.3	10.9	30.9	2.10	0.70	49.9	1.05
	7.5-9.0 cm	72.4	10.8	29.5	2.62	0.69	89.1	1.21
FeOOH	0.0-1.5 cm	75.4	11.1	33.9	2.98	0.62	2.45	1.62
	1.5-3.0 cm	74.3	10.9	28.7	2.16	0.63	19.7	1.21
	3.0-4.5 cm	74.5	11.0	30.2	2.10	0.76	44.9	0.844
	4.5-6.0 cm	73.7	11.0	29.7	2.10	0.87	92.1	0.784
	6.0-7.5 cm	72.2	10.9	30.2	2.20	0.74	116	1.40
	7.5-9.0 cm	74.4	11.1	30.2	2.09	0.66	63.7	1.05

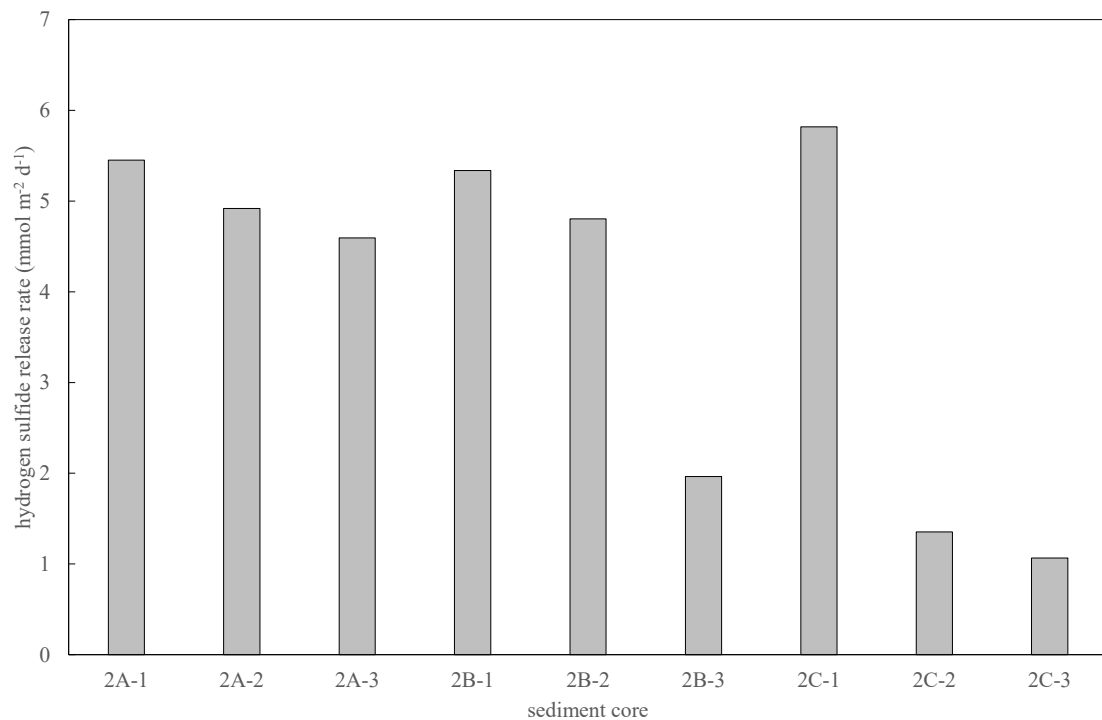


図-9 実験ケース2の硫化水素溶出速度

素の溶出抑制効果があり、底質改善には酸化水酸化鉄の方が優れていると判断した。ただし、0 価鉄は底質改善の候補となりえるが、還元力を持つことには注意が必要である。

また、1A-2 の 6~7.5 cm 層の酸性揮発性硫化物濃度は $0.027 \text{ mmol g}^{-1}$ であり、1A-2 の 3~4.5 cm 層 ($0.063 \text{ mmol g}^{-1}$) や 1B-2 の 6~7.5 cm ($0.079 \text{ mmol g}^{-1}$) より低いことが確認された。この理由は今のところ不明だが、1A-2 の 6~7.5cm の層には局所的な不活性スポットがあったと思われる。いずれにしても、硫化水素溶出速度は堆積物表面数センチメートル内の鉛直分布によって制御されるため、この不均一性は本稿の定性的な結論に影響を与えるものではない。Fe と FeOOH はともに堆積物からの硫化水素溶出を抑制するが、FeOOH が溶出抑制効果が高いこと、0 価鉄の還元的性質による潜在的な悪影響を考慮すると、FeOOH が望ましいと結論づけた。

3.3 実験ケース 2

実験ケース 2 における底質分析の結果を表-3 に、堆積物からの硫化水素溶出速度を図-9 に示している。概観すると、1 回目の実験よりも全体的に硫化水素溶出速度が小さい値となっている。すなわち、対照区 (2A-1, 2A-2, 2A-3) では $5.00 \pm 0.35 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ の溶出速度であり、1 回目の実験での溶出速度の約 49% 程度であった。また 0.56 mmol および 1.13 mmol の純鉄を散布した 2B-1 および 2B-2、 0.60 mmol の酸化水酸化鉄を散布した 2C-1 では、硫化水素の溶出抑制効果は見られなかった。一方、 2.18 mmol の 0 価鉄を散布した 2B-3、 1.22 mmol および 2.26 mmol の酸化水酸化鉄を散布した 2C-2 および 2C-3 では、それぞれ 61, 73, 79% の硫化水素の溶出抑制効果がみられた。本実験結果は、硫化水素溶出抑制効果の発現に関する閾値をよく捉えている。特に注目すべきは、ほぼ等量の鉄材を加えた 2B-2 と 2C-2 であり、2C-2 の方が高い抑制効果が得られている。この結果は、0 価鉄、酸化水酸化鉄ともに硫化水素の溶出抑制効果があるが、酸化水酸化鉄の方が優れているとの 1 回目の実験結果を支持する結果となっている。

堆積物中での酸化還元電位の鉛直分布については、条件間での明確な差は見られなかった。しかし、堆積物中での硫化水素濃度の鉛直分布については、酸化水酸化鉄を散布した未攪乱堆積物コア (2C-2) で減少がみられた (図-10)。これらの結果から、 150 mmol m^{-2} 以下程度の少量の鉄材散布では硫化水素溶出抑制効果をそれほど期待できないと考えられる。しかし、この閾値は環境条件や鉄材の形態によっても変化すると考えられる。

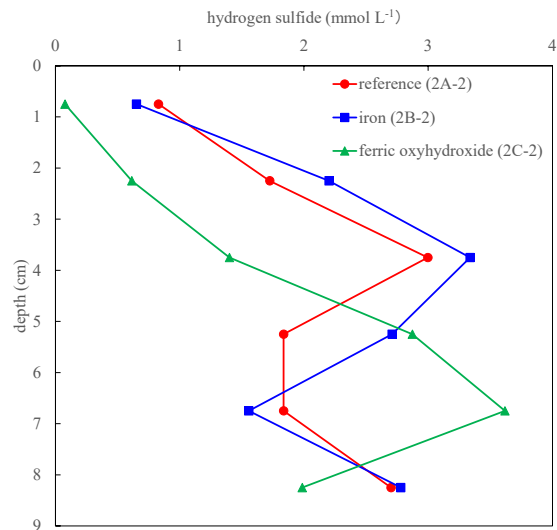


図-10 実験ケース 2 終了時の硫化水素鉛直分布

3.4 実験ケース 3

実験ケース 3 における底質分析の結果を表-4 に、実験期間中における未攪乱堆積物コア内直上水中の硫化水素濃度の時間変化の様子を図-11 に示す。対照区 (3A-1, 3A-2, 3A-3) の濃度はおおむね安定した増加傾向を示しており、一定の硫化水素溶出が継続して起こっていることがわかる。酸化鉄を散布した未攪乱堆積物コアの内の 2 つ (3D-1, 3D-2) では、実験開始後 7 日目ぐらまでは対照区 (3A-1, 3A-2, 3A-3) と同程度の増加速度を示している。しかし、実験期間後半の増加速度は鈍化し、溶出速度が減少していることがわかる。この結果より、堆積物表面へ散布された酸化鉄は、硫化水素との反応性を持ったために 1 週間程度の時間を要することが示唆される。しかし、3D-3 は異なる傾向を示しており、これらの理由については現時点では不明である。

これとは対照的に、酸化水酸化鉄を散布した未攪乱堆積物コア (3C-1, 3C-2, 3C-3) では、実験開始後 2 日間程度は硫化水素濃度の増加速度はほとんど 0 であり、この期間の硫化水素溶出はほぼ完全に抑えられていたことがわかる。この結果は、酸化鉄の結果とは対照的であり、定性的には 1 回目の実験と矛盾しない結果である。このように、硫化水素との反応については、鉄材の形態の違いも重要な影響を与える。

一方、1 回目の実験では 5 日間にわたり硫化水素の溶出は抑えられていたのに対し、3 回目の実験では 2 日間のみとその期間が短くなっている。この違いは、3 回目の実験の方が硫化水素溶出速度が大きかったことが原因の可能性もある (後述)。または鉄材の違い、すなわち実験ケー

表-4 実験ケース3の底質分析の結果

Treatment	Layer	Water content (%)	Loss of ignition (%)	Chemical oxygen demand (mg g-dry ⁻¹)	Total nitrogen (mg g-dry ⁻¹)	Total phosphorus (%)	Free sulfide (mg L ⁻¹)	Acid volatile sulfide (mg g-dry ⁻¹)
Reference	0.0-1.5 cm	84.8	12.5	29.8	3.59	0.77	41.7	0.52
	1.5-3.0 cm	80.8	11.2	22.8	2.87	0.63	66.8	0.48
	3.0-4.5 cm	79.4	11.2	21.5	2.81	0.72	88.9	0.35
	4.5-6.0 cm	81.1	11.7	23.1	3.41	0.79	113	0.45
	6.0-7.5 cm	64.2	10.0	12.3	1.92	0.41	133	0.17
	7.5-9.0 cm	77.0	10.6	19.5	2.64	0.56	143	0.50
FeOOH	0.0-1.5 cm	82.4	13.3	41.9	4.43	1.15	14.8	1.84
	1.5-3.0 cm	85.3	14.2	30.3	4.52	1.01	52.7	0.56
	3.0-4.5 cm	69.9	12.4	14.8	2.41	0.51	91.1	0.18
	4.5-6.0 cm	79.8	12.5	23.0	3.45	0.82	132	0.36
	6.0-7.5 cm	78.7	12.5	21.3	3.39	0.84	133	0.30
	7.5-9.0 cm	84.2	13.3	28.0	5.20	1.12	146	0.56
Fe ₂ O ₃	0.0-1.5 cm	81.1	11.1	24.3	3.16	0.68	29.9	0.51
	1.5-3.0 cm	81.6	12.8	59.3	6.62	1.42	81.9	0.33
	3.0-4.5 cm	76.5	12.2	18.4	2.43	0.65	112	0.30
	4.5-6.0 cm	81.7	12.5	24.7	3.78	0.86	195	0.37
	6.0-7.5 cm	78.6	12.5	30.4	4.74	0.99	188	0.36
	7.5-9.0 cm	78.2	12.3	20.9	2.45	0.53	228	0.39

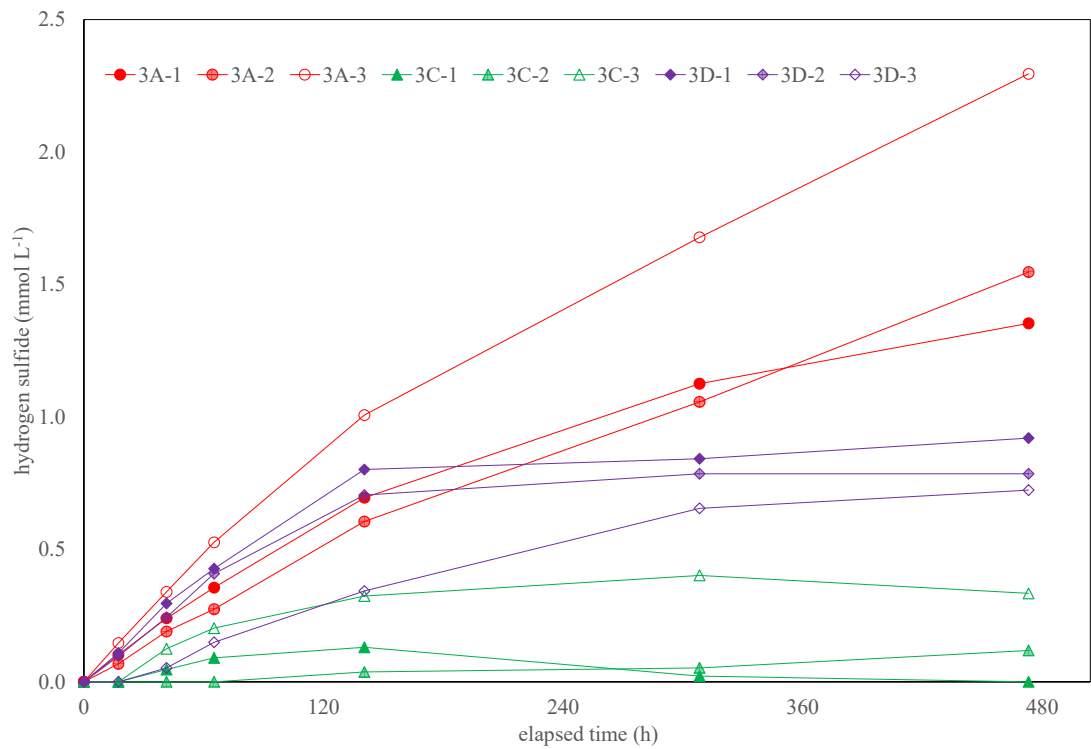


図-11 実験ケース3の硫化水素濃度の変化の様子

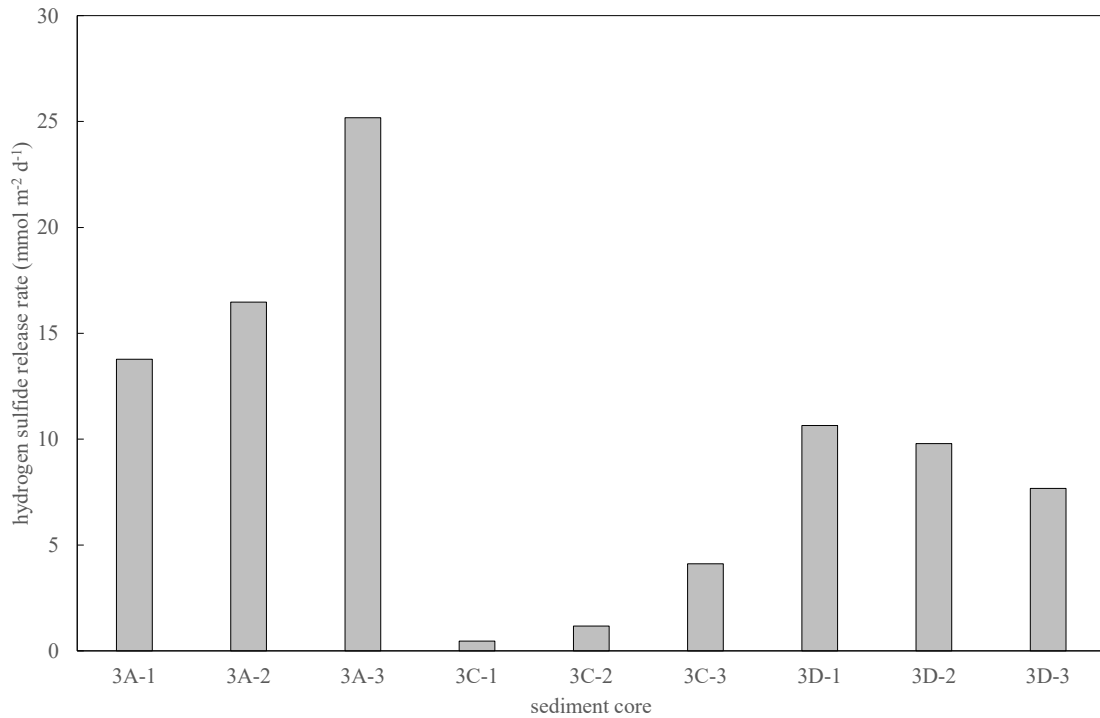


図-12 実験ケース 3 の硫化水素溶出速度

ス 1 の実験では塩化鉄溶液の蒸発残渣を用いていたのに対し、実験ケース 3 では市販の試薬としての酸化水酸化鉄を用いたことによる違いの可能性もある。いずれにしても、これらの鉄材による硫化水素溶出抑制効果は、最低 3 週間は持続することが確認された。

図-12 は、実験ケース 3 における硫化水素溶出速度の算定結果を示している。対照区 (3A-1, 3A-2, 3A-3) の硫化水素溶出速度は、前の 2 つの実験に比べて明らかに大きな値であり、ばらつきも大きかった ($18.5 \pm 4.9 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)。酸化鉄を散布した未攪乱堆積物コア (3D-1, 3D-2, 3D-3) の硫化水素溶出速度は、対照区に比べて約 50% に抑えられていた ($9.4 \pm 1.2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)。また、酸化水酸化鉄を散布した未攪乱堆積物コア (3C-1, 3C-2, 3C-3) の硫化水素溶出速度は、対照区に比べて約 10% に抑えられていた ($1.9 \pm 1.6 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)。しかし、硫化水素の溶出がほぼ抑制されていた実験ケース 1 の結果に比べて、これらの溶出抑制効果は低いと判断される。これは、実験ケース 1 で使用した堆積物に比べて、実験ケース 3 で使用した堆積物の硫化水素生成能が高かったためと考えられる (後述)。

酸化水酸化鉄を散布した未攪乱堆積物コア (3C-1) の堆積物表層の酸化還元電位は -188 mV であり、対照区 (3A-

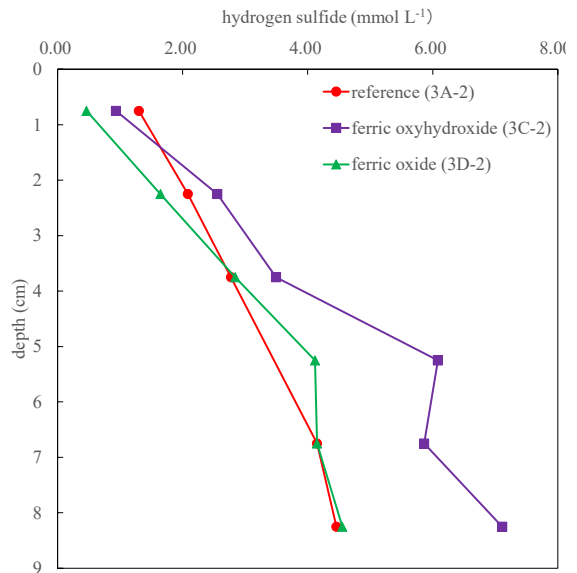


図-13 実験ケース 3 終了時の硫化水素鉛直分布

1) の値 (-219 mV) や酸化鉄を散布した未攪乱堆積物コア (3D-1) の値 (-222 mV) に比べて、やや高い値となった。また、酸化水酸化鉄を散布した未攪乱堆積物コア (3C-2)

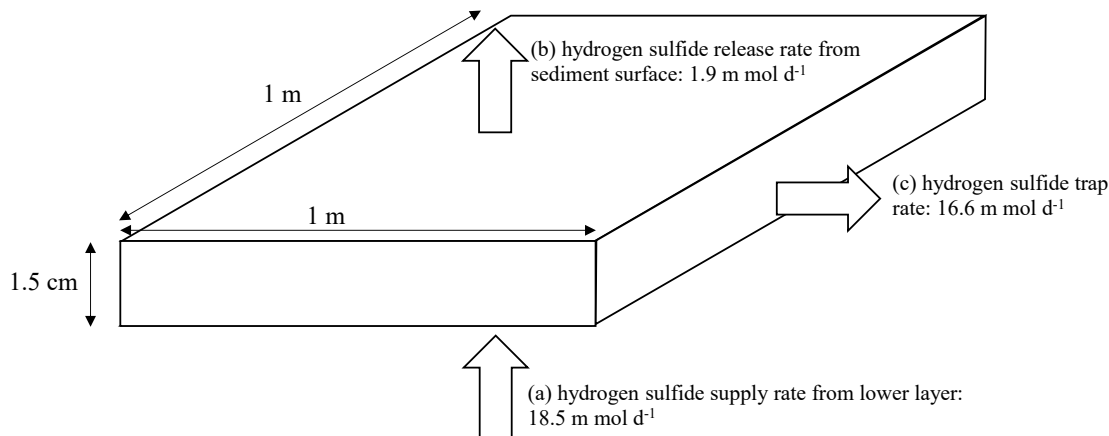


図-14 表層堆積物における硫化水素収支の概念図

の硫化水素濃度は、対照区 (3A-2) や酸化鉄を散布した未攪乱堆積物コア (3D-2) に比べてわずかに低い値となっていた (図-13)。しかし、それらの差はそれほど明らかでなく、ばらつきの範囲内である可能性もある。

4. 考察

4.1 鉄材による硫化水素溶出抑制

上述の実験結果から、鉄材の散布による硫化水素溶出抑制効果が確認された。ここでは、実験ケース 3 における諸量を参照し、硫化水素と 2 価鉄との反応速度について定量的な検討を行う。

底質および間隙水の分析は 1.5 cm の層厚で行われたため、ここでは水平方向に 1 m × 1 m、鉛直方向に 1.5 cm の矩形の表層堆積物層を想定する (図-14)。まず、この層内には十分量の酸化水酸化鉄が存在し、この層内での硫化水素生成は無いものと仮定する。また、実験ケース 3 における対照区の硫化水素溶出速度を参照し、この層の下部からの硫化水素の供給速度は 18.5 mmol d⁻¹ と仮定する (図-14, (a))。同様に、実験における酸化水酸化鉄を散布した未攪乱堆積物コアの硫化水素溶出速度を参照し、この層の上部からの溶出速度は 1.9 mmol d⁻¹ と仮定する (図-14, (b))。これらの差から、この層における硫化水素の補足速度は 16.6 mmol d⁻¹ と推算される (図-14, (c))。

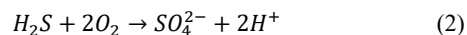
一方、Fossing et al. (2004) によると、硫化水素と 2 価鉄との反応は式(1)で表され、その反応速度定数は 65 m³ mol⁻¹ d⁻¹ (7.5 × 10⁻⁷ μmol⁻¹ s⁻¹) である。3 回目の実験では堆積物の表層 1.5 cm での硫化水素と 2 価鉄の濃度はそれぞれ 1.30 mol m⁻³, 0.0125 mol m⁻³ であった。これらの値から 1 m × 1 m × 1.5 cm の堆積物内での反応速度を計算すると、15.8 mmol d⁻¹ の値を得る。この値は上述の推算値 16.6

mmol d⁻¹ と非常に近い値であり、式(1)の反応による硫化水素溶出抑制効果が発現していたものと考えられた。

上述のように、実験ケース 1 ではほぼ完全な硫化水素溶出抑制が認められたのに対し、実験ケース 3 ではほぼ同量の酸化水酸化鉄が散布されたにもかかわらず、少なからず硫化水素の溶出は見られた。この原因は、実験に供した堆積物の硫化水素生成速度の違いではないかと考えている。すなわち、実験ケース 3 での硫化水素溶出速度は 18.5 mmol d⁻¹ であり、上記で推算された硫化水素の補足速度 16.6 mmol d⁻¹ よりも大きな値であった。そのため、酸化水酸化鉄による補足を逃れた硫化水素が 1.9 mmol d⁻¹ 程度の速度で溶出したものと推察した。一方、1 回目の実験では、硫化水素溶出速度は 10.2 mmol d⁻¹ であり、上記で推算された硫化水素の補足速度よりも小さな値であったため、ほぼ完全に溶出が抑えられたものと考えられる。

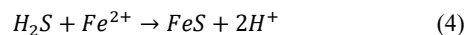
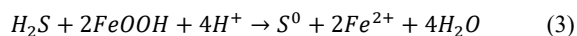
4.2 鉄による溶出抑制の意義

堆積物への酸素の供給は、水中からの拡散による (Inoue et al., 2000; Inoue and Nakamura, 2011)。酸素の供給が十分であれば、硫化水素は、堆積物表層において直接酸素に酸化されることで硫酸イオン (SO₄²⁻) となり、水質に関する問題は起こらない (以下、化学反応式は Fossing et al. (2004) より引用)。

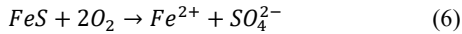
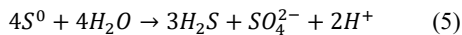


しかし、堆積物への酸素の供給の有無は直上水の流動など短期的な変動要因に大きく依存し、安定的な供給を期待することは難しい。

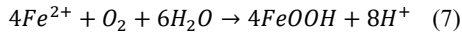
一方、堆積物表層に鉄が存在する場合には、酸素による硫化水素の酸化を、以下の反応により鉄が媒介する。



この反応の結果、0 価の硫化物 (S^0) および硫化鉄 (FeS) が生成されるが、酸素が供給されると、以下の反応により共に硫酸イオン (SO_4^{2-}) にまで酸化される。



同様に、2 価鉄 (Fe^{2+}) は酸化水酸化鉄 ($FeOOH$) に酸化され、硫化水素の酸化能が回復する。



ここで重要となるのは、硫化水素を酸化するのは酸素ではなく酸化水酸化鉄であり、酸素供給により酸化水酸化鉄は再生されることである。酸素と異なり、酸化水酸化鉄は堆積物中に比較的安定して存在する。したがって、直上水の流動状況等により、酸素の供給が不安定な場合でも、硫化水素の溶出抑制効果は維持される。このように、堆積物中に鉄が存在することによって溶出抑制効果が持続することは、アイアンカーテンと表現される (Linkhorst et al., 2017; Lipka et al., 2018)。このような堆積物からの溶出抑制については、リン (Inoue et al., 2017; Lipka et al., 2018)、ヒ素 (戸田ら, 2022)、有機物 (Tipping, 1981; Tipping et al., 1981; Shields et al., 2016) などでも報告されている。

このアイアンカーテンの効果を持続させるには、間欠的であっても酸素が供給され、硫化鉄 (FeS)、2 価鉄 (Fe^{2+}) が酸化されることが必要である。そして、前述のように、堆積物への酸素供給は水中からの拡散による。鉄の再酸化の観点からは、鉄は酸素が供給されやすい場所、つまり直上水と接する堆積物表層の極近傍に存在した方が有利と考えられる。この点について、次節では硫化水素の拡散の観点から考察する。

4.3 硫化水素溶出抑制に必要な鉄材濃度と散布位置

4.1 節で示したように、硫化水素溶出抑制効果は、硫化水素と鉄との反応速度と、堆積物下層からの硫化水素の拡散供給速度との兼ね合いで定まる。ここでは、硫化水素溶出抑制に必要な鉄濃度を見積もることとする。

まず、堆積物深層のバルク領域での硫化水素濃度は一定、堆積物表層での硫化水素濃度の分布は直線的に変化、直上水中の硫化水素濃度は非常に低くほぼ 0 であると仮定する (図-15)。さらに鉄が継続的に供給され、図-15 の濃度分布が時間的に変化しない場を想定する。この場合、硫化水素溶出速度 (拡散フラックス) は次式で表される。

$$F = D_S \frac{C_{H_2S}^\infty}{\lambda} \quad (8)$$

ここで、 D_S は堆積物中での硫化水素の見かけの拡散係数、 $C_{H_2S}^\infty$ は堆積物深層バルク領域での硫化水素濃度、 λ は堆積物表層での硫化水素濃度分布の長さスケール (Inoue and

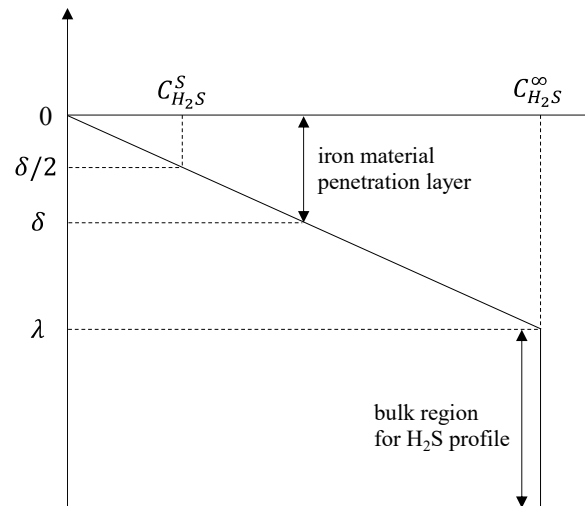


図-15 硫化水素鉛直分布の概念図

Nakamura, 2012) を表す。

一方、 δ を散布された鉄材の分布厚さとする。硫化水素濃度の分布を直線的と仮定しているので、鉄材が浸透している層での硫化水素濃度の平均値を $C_{H_2S}^S$ とすると、 $C_{H_2S}^S$ は次式で表現される。

$$C_{H_2S}^S = \frac{\delta}{2\lambda} C_{H_2S}^\infty \quad (9)$$

Fossing et al. (2004) によると、硫化水素の補足速度 R は反応速度定数 k 、硫化水素濃度 $C_{H_2S}^S$ 、2 価鉄濃度 $C_{Fe^{2+}}^S$ の積で計算される。

$$R = k C_{H_2S}^S C_{Fe^{2+}}^S \delta \quad (10)$$

硫化水素溶出抑制には $R > F$ であることが必要となり、結果として次式を得る。

$$C_{Fe^{2+}}^S > \frac{2D_S}{k\delta^2} \quad (11)$$

実際には、 $C_{Fe^{2+}}^S$ は硫化水素と 2 価鉄との反応速度、硫化鉄の酸化速度、堆積物下層からの硫化水素の拡散供給との動的な平衡状態によって決まるが、堆積物からの硫化水素溶出を抑えるためには $C_{Fe^{2+}}^S$ が式(11)の条件を満たさなければならない。反応速度定数 k や見かけの拡散係数 D_S は不変の物性値であることを考えると、鉄材の浸透厚さ δ も重要なパラメーターの一つであるといえる。

このように硫化水素の拡散の観点から検討した式(11)に従えば、鉄は幅広く存在した方が有利であることとなる。一方 4.2 節での検討に基づけば、再酸化の観点から、鉄は表層極近傍に存在した方が有利であるといえる。これらは相反する結論となるが、実際には、酸素の供給等の条件により、最適な鉄材の分布厚さ δ が決まるであろう。

上記の考察においては酸化水酸化鉄が存在する定常状

態を仮定している。これは、間欠的には底層水が有酸素（好氣的）である環境が生じており、下層からの拡散による硫化水素の供給に対して、直上水からの酸素の拡散供給および 2 価鉄または硫化鉄の酸化による酸化水酸化鉄の供給が短い時間スケールで起こっている場を想定したものである。このような定常状態（または準定常状態）が仮定できる場とはどのようなものであろうか。まず、酸素の拡散供給について、 δ を仮に 2 cm、酸素の拡散係数 D_O を $2.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Boudreau, 1996) と見積もると、拡散に要する時間スケール δ^2/D_O は約 2.0 日程度となる。2 価鉄の酸化について、反応速度 k_{II} を $5.0 \times 10^{-4} \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Fossing et al., 2004)、酸素濃度 C_O を $100 \mu\text{M}$ と見積もると、時間スケール C_O/k_{II} は約 20 秒となる。硫化鉄の酸化について、反応速度 k_{I7} を $6.0 \times 10^{-7} \mu\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Fossing et al., 2004)、酸素濃度 C_O を $100 \mu\text{M}$ と見積もると、時間スケール C_O/k_{I7} は約 4.6 時間となる。以上から、酸化水酸化鉄の供給に必要な時間スケールは、約 2 日程度と見積もる。一方、下層からの拡散による硫化水素の供給について、 λ を 5 cm、硫化水素の拡散係数 D_S を $1.59 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Boudreau, 1996, 20°C の場合) と見積もると、時間スケール λ^2/D_S は約 18.2 日程度となる。以上から、酸化水酸化鉄の供給に要する時間スケールは、硫化水素の供給に要する時間スケールよりも短いことがわかる。したがって、潮汐周期や潮周期、またはそれ以下の時間間隔で底層の好気化、嫌気化を繰り返すような航路などでは、準定常状態が仮定できるだろう。しかし、夏季の浚渫窪地内部のように安定した嫌気環境が形成されている場では、上述のような定常的な酸化水酸化鉄の存在を仮定した議論は成り立たないことに留意されたい。

4.4 鉄材散布効果の持続時間

本研究では、底質が変化し硫化水素溶出速度が変化することを避けるため、実験期間が最も長かった実験ケース 3 においても、高々 3 週間の実験期間に限られる。これは、現地での適用時の持続性を検討するためには十分な実験期間とは言えない。ここでは、鉄材散布による硫化水素溶出抑制効果の持続期間について、簡単に試算する。

まず、Kleeberg et al. (2013) は湖に 500 g m^{-2} の鉄材を投入し、長期間での効果について検証している。本研究における実験ケース 1 と実験ケース 3 では、内径 10 cm の円筒形の未攪乱堆積物コアに $38.5 \sim 85.5 \text{ mmol}$ の鉄材を散布しており、これは $274 \sim 608 \text{ g m}^{-2}$ に相当する。これらの値は Kleeberg et al. (2013) による実験と同程度であり、長期間にわたる効果の持続が期待できると言える。

次に一例として、実験ケース 3 での散布量である 1 コ

ア当たり 63.0 mmol 、つまり 8.02 mol m^{-2} で検討してみる。式(1)でみたように当モル量の硫化水素と鉄が化合すると仮定すると、 8.02 mol m^{-2} の鉄材量は、3 回目の実験での参照コアからの溶出速度 $18.5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ の約 434 日と等量となる。同様に、2 回目の実験での参照コアからの溶出速度 $5.0 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ で比較した場合は、約 1600 日ということになる。これらの試算から、上記量の鉄材散布による硫化水素溶出抑制の持続期間は、少なくとも 1 年以上とすることが期待できる。

さらに 4.2 節で述べたアイアンカーテンの効果により鉄の再酸化が期待される場合には、より長期間の抑制効果が期待できる。この場合には、散布した鉄材の量ではなく、新生堆積物等による鉄材の埋没の効果が問題となると考えられる。

4.5 現場への適用

スラグはこれまでその有用性が認められ、多くの水域で使用されており、リーフ様の生息空間の創出に寄与している当の報告がある (Chou et al. 2002)。しかし、重金属の溶出や pH の上昇なども報告されており、重要な底生生物の生息域等ではその使用について注意を要する。これらの不都合は、水交換の活発な開けた水域では問題とはならないだろう。しかし、航路や泊地などのより閉ざされた水域では、それらの問題が顕在化する可能性がある。また、航路や泊地では水深維持のために定期的に浚渫が行われているところが多く、そのような個所では容積のあるものを大量に投入することはできない。

堆積物からの硫化水素溶出抑制という観点からは、スラグと本研究で使用した 3 種の鉄材 (Fe, Fe_2O_3 , FeOOH) との最も顕著な性質の違いは、海水への溶解およびそれに続く硫化水素との反応速度の違いが挙げられるだろう。上記 4.1 節、4.3 節で述べたように、硫化水素溶出抑制には鉄材の量だけではなく、反応速度も重要な要因の一つである。したがって、実際の施工においては、硫化水素の拡散速度も踏まえた反応速度論的な考察も必要になると考えられる。

水域の管理者や政策決定者においては、いくつかの手法の中から状況に応じて最良の手法を選択できることが重要である。その様な観点から、複数の鉄材の硫化水素溶出抑制効果を検討した本研究成果は、スラグの使用に不適な水域における有用な代替手段として有益な情報を提供するものと言える。

港湾区域は、内湾海域における重要な生物生息場所の一つとして認識されており (上村ら, 2011)、今後はブルーインフラの施工個所としてもより重要な意義を持つ海

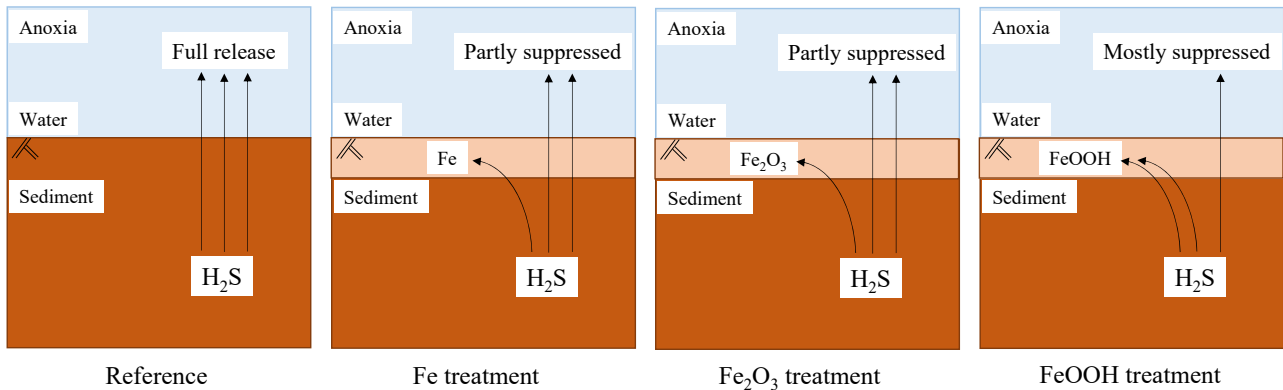


図-16 鉄材の違いによる硫化水素溶出抑制効果の概念図

域といえる。そして港湾区域内の生物生息場としての環境を維持するためには、航路・泊地の底層貧酸素化・硫化水素溶出を抑制することが最も重要な施策となる（蒲原ら, 2014）。以上の観点から、港湾区域内、特に航路・泊地への鉄材の適用は有望な環境改善施策の一つとなると考えられる。

5. おわりに

本研究では、純鉄、酸化鉄、酸化水酸化鉄を堆積物表層に散布することによる硫化水素溶出抑制効果について、室内実験により検討した。本研究で使用したすべての鉄材で硫化水素溶出抑制効果が確認されたが、酸化水酸化鉄が最も効果的であることがわかった（図-16）。また、0価鉄は堆積物の酸化還元電位を下げ悪影響が懸念されること、酸化水酸化鉄は酸化還元電位を上げる効果があることが確認された。さらに、1平方メートル当たり数十モルの鉄材を散布することにより、少なくとも3週間以上、硫化水素溶出抑制効果が持続することがわかった。

鉄材散布による硫化水素溶出抑制効果は、堆積物の硫化水素生成速度と鉄との反応速度との相対的な関係により決まることが示された。簡単なモデル検証の結果、硫化水素溶出抑制に必要な2価鉄濃度は、硫化水素と鉄との反応速度定数、硫化水素の堆積物中での見かけの拡散係数、鉄材の浸透厚さにより規定されることが示された。硫化水素と鉄との反応速度定数と硫化水素の堆積物中での見かけの拡散係数は物性値であり不変であるため、鉄材の浸透厚さが重要な変数となることが示された。また、 8 mol m^{-2} の鉄材散布量は、1年以上の硫化水素溶出量と等量であることが示された。アイアンカーテンの効果を加味するとさらに長期間の効果持続が期待されるが、このような場合には新生堆積物による埋没の影響が問題とな

ることが予想される。単発的な施工ではなく、継続的に鉄を供給する方法の検討も望まれる。

本研究では3種の鉄材について検討を行っているが、この結果は製鋼スラグ等の利用においても有用な知見となると考えられる。本研究の成果が、今後の底質改善に向けた鉄材利用に寄与することを期待したい。今後は、これらの鉄材が水生生物に及ぼす影響について検討されることが望まれる。

(2024年1月31日受付)

謝辞

堆積物の採取においては愛知県水産試験場の皆様の助力を得た。また本研究の一部は、国土交通省中部地方整備局港湾空港部からの受託研究により行われた。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 石田基雄, 黒田伸郎. 2007. 三河湾における環境修復の取り組み. 月刊海洋, 39(1), 35-43.
- 金谷弦, 菊池永祐. 2009. 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. 東北アジア研究 13: 17-28.
- 上村了美, 吉田潤, 岡田知也, 古川恵太. 2011. 港湾構造物に生息する付着生物群集の全国比較. 国土技術政策総合研究所研究報告, 44, 1-51.
- 蒲原聡, 山田智, 曾根亮太, 青木伸一. 2014. 三河湾六条潟におけるアサリ稚貝の生産機構. 愛知県水産試験場研究報告 19, 1-9.
- 戸田美沙, 内藤了二, 井上徹教, 久保田通代, 中村由行, 岡田知也. 2022. 還元条件下での静置溶出実験におけるヒ素及びリンの溶出抑制効果. 第59回環境工

学研究フォーラム。

- Asaoka, S., Okuda, T., Nakai, S., Nishijima, W., 2013. Determination method for maximum calcium releasing potential from steel slags, marine sands alternatives in seawater. *ISIJ international*. 53(10), 1888–1893.
- Azuma, S., Bonga, M., Tanchuling, M.A.N., Cruz, G., Touch, N., Hibino, T., Pagayao, N., 2017. Improvement of water quality by granulated coal ash in the Pasig River and its tributaries. *Asian and Pacific Coasts 2017*. 861–867.
- Boudreau, B. P. (1996). Diagenetic models and their implementation: modelling transport and reactions in aquatic sediments. Springer-Verlag. New York.
- Canfield, D.E., 1989. Reactive iron in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 53(3), 619–632.
- Chou, W.R., Tew, K.S., Fang, L.S., 2002. Long-term monitoring of the demersal fish community in a steel-slag disposal area in the coastal waters of Kaohsiung, Taiwan. *ICES Journal of Marine Science*. 59, 238–242.
- Chou, W.R., Fang, L.S., 2005. The development of the decapod assemblage at a steel-slag disposal site with disturbance from a typhoon in Taiwan. *Bulletin of Marine Science*. 76(3), 637–646.
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Eaton, A. D. (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA, and WEF, Maryland.
- Cline, J.D., 1969. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnology and Oceanography*. 14(3), 454–458.
- Fossing, H., Berg, P., Thamdrup, B., Rysgaard, S., Sørensen, H.M., Nielsen, K., 2004. A model set-up for an oxygen and nutrient flux model for Aarhus Bay (Denmark). In: NERI technical report, vol. 483. National Environmental Research Institute, Ministry of the Environment, Denmark.
- Gächter, R., Wehrli, B., 1998. Ten years of artificial mixing and oxygenation: No effect on the internal phosphorus loading of two eutrophic lakes. *Environmental Science & Technology*. 32(23), 3659–3665.
- 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(1–3), 211–222.
- Glud, R.N., Gundersen, J.K., Holby, O., 1999. Benthic in situ respiration in the upwelling area off central Chile. *Marine Ecology Progress Series*. 186, 9–18.
- Hafeez, M.A., Nakamura, Y., Suzuki, T., Inoue, T., Matsuzaki, Y., Wang, K., Moiz, A., 2021. Integration of weather research and forecasting (WRF) model with regional coastal ecosystem model to simulate the hypoxic conditions. *Science of The Total Environment*. 145290.
- Inoue, T., Nakamura, Y., Adachi, Y. 2000. Non-steady variations of SOD and phosphate release rate due to changes in the quality of the overlying water. *Water Science and Technology*, 42(3–4), 265–272.
- Inoue, T., Nakamura, Y., 2009. Effects of hydrodynamic conditions on sediment oxygen demand: Experimental study based on three methods. *Journal of Environmental Engineering*. 135(11), 1161–1170.
- Inoue, T., Nakamura, Y. 2011. Effects of hydrodynamic conditions on DO Transfer at a rough sediment surface. *Journal of Environmental Engineering*, 137(1), 28–37.
- Inoue, T., Nakamura, Y., 2012. Response of benthic soluble reactive phosphorus transfer rates to step changes in flow velocity. *Journal of Soils and Sediments*. 12(10), 1559–1567.
- Inoue, T., Sugahara, S., Seike, Y., Kamiya, H., Nakamura, Y., 2017. Short-term variation in benthic phosphorus transfer due to discontinuous aeration/oxygenation operation. *Limnology* 18(2), 195–207.
- Kleeberg, A., Herzog, C., Hupfer, M., 2013. Redox sensitivity of iron in phosphorus binding does not impede lake restoration. *Water Research*. 47(3), 1491–1502.
- Lim, J.W., Chew, L. H., Choong, T.S.Y., Tezara, C., Yazdi, M. H., 2016. Utilizing steel slag in environmental application-An overview. *International Conference on Chemical Engineering and Bioprocess Engineering. Series: Earth and Environmental Science*. 36, 12067.
- Linkhorst, A., Dittmar, T., Waska, H. 2017. Molecular fractionation of dissolved organic matter in a shallow subterranean estuary: the role of the iron curtain. *Environmental Science & Technology*, 51(3), 1312–1320.
- Lipka, M., Böttcher, M. E., Wu, Z., Sültenfuß, J., Jenner, A.-K., Westphal, J., Dellwig, O., Escher, P., Schmiedinger, I., Winde, V., Ulrich, S. 2018. Ferruginous groundwaters as a source of P, Fe, and DIC for coastal waters of the southern Baltic Sea:(Isotope) hydrobiogeochemistry and the role of an iron curtain. *E3S Web of Conferences*, 54, 19.
- Miki, O., Ueki, C., Kato, T., 2013. Control of sulfide release from bottom sediments at borrow pits using steelmaking

- slag. *Journal of Water and Environment Technology*. 11(2), 101–110.
- Mortimer, C.H., 1941. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *Journal of Ecology*. 29(2), 280–329.
- Ripl, W., 1986. Internal phosphorus recycling mechanisms in shallow lakes. *Lake and Reservoir Management*. 2(1), 138–142.
- Shields, M. R., Bianchi, T. S., Gélinas, Y., Allison, M. A., & Twilley, R. R. (2016). Enhanced terrestrial carbon preservation promoted by reactive iron in deltaic sediments. *Geophysical Research Letters*, 43(3), 1149–1157.
- Sugahara, S., Suzuki, M., Kamiya, H., Yamamuro, M., Semura, H., Senga, Y., Egawa, M., Seike, Y., 2016. Colorimetric determination of sulfide in microsamples. *Analytical Sciences*. 32(10), 1129–1131.
- Sun, J., Yang, J., Liu, Y., Guo, M., Wen, Q., Sun, W., Yao, J., Li, Y., Jiang, F., 2019. Magnetically-mediated regeneration and reuse of core-shell Fe⁰@Fe^{III} granules for in-situ hydrogen sulfide control in the river sediments. *Water Research*. 157, 621–629.
- Tipping, E. (1981). Adsorption by goethite ([alpha]-FeOOH) of humic substances from three different lakes. *Chemical Geology*, 33(1–4), 81–89.
- Tipping, E., Woof, C., Cooke, D. 1981. Iron oxide from a seasonally anoxic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(9), 1411–1419.
- Vismann, B., 1996. Sulfide species and total sulfide toxicity in the shrimp *Crangon crangon*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 204(1–2), 141–154.
- Wolter, K.-D. (2010). Restoration of Eutrophic Lakes by Phosphorus Precipitation, with a Case Study on Lake Gross-Glienicker. In M. Eiselová (Ed.), *Restoration of Lakes, Streams, Floodplains, and Bogs in Europe* (pp. 85–99). Springer.
- Yin, R., Fan, C., Sun, J., Shang, C., 2018. Oxidation of iron sulfide and surface-bound iron to regenerate granular ferric hydroxide for in-situ hydrogen sulfide control by persulfate, chlorine and peroxide. *Chemical Engineering Journal*. 336, 587–594.