寄稿

鉄剤散布による堆積物からの硫化物溶出抑制

井上 徹教 $*^1$ 藤原 裕次 $*^2$ 中村 由行 $*^2$

*1 港湾空港技術研究所, 〒 239-0826 横須賀市長瀬 3-1-1
 *2 横浜国立大学, 〒 240-0067 横浜市保土ケ谷区常盤台 79-1

2017年11月27日受付, 2017年11月30日採録

Abstract

The effect of iron and iron hydroxide on sedimentary hydrogen-sulfide release was studied with laboratory incubation method using intact sediment cores sampled from Mikawa Bay, Japan. As a preliminary investigation, the experimental setup was reassessed to clarify the effect of agitation of the overlying water on the material balances at the sediment-water interface. Laboratory incubation experiment using intact sediment cores was conducted varying the agitation intensity to monitor sedimentary oxygen demand. The results showed that sedimentary oxygen demand was positively affected by flow velocity. As such physical control is common mechanism for dissolved materials, we briefly summarize that the hydrodynamic control is indispensable to sediment-core-incubation procedure. Based on the preliminary investigation, the same experimental procedure was employed to investigate the effect of iron and iron hydroxide on sedimentary hydrogen-sulfide release. In the procedure, intact sediment cores were incubated under anoxic condition for 5 days with addition of iron and iron hydroxide powder on the sediment surface and hydrogen sulfide concentration in the overlying water was monitored. The results showed that sedimentary hydrogen-sulfide-release was clearly suppressed by addition of 1.55 mg/cm²-iron powder and of 1.38 mg/cm²-iron hydroxide powder, respectively. The experimental results were also compared with an existing numerical diagenetic-model and discussed.

Keywords: sedimentary sulfide-release, iron, iron hydroxide, anoxia, laboratory experiment

1. はじめに

富栄養化した閉鎖性内湾では,夏季の密度成層の発達 に伴い, 底層の貧酸素化や青潮の原因物質となる硫化水 素濃度の上昇がしばしば認められる。これは堆積物によ る酸素消費および堆積物からの硫化水素の溶出による影 響を強く受けた結果であり、貧酸素化や青潮発生状況を 定量的に把握するためには、水・堆積物界面での酸素や 硫化水素の輸送速度を正確に見積もる必要がある。これ については、これまで未撹乱堆積物コアを用いた室内培 養実験が行われてきており、生化学的な環境条件のコン トロール法については多くの報告がある (Spears et al., 2007; Inoue and Nakamura, 2009, 2012). 本研究では未撹 乱堆積物コアを用いた室内実験を行い、直上水の撹拌条 件が水・堆積物界面での物質輸送に影響を与えることを 示し, 定量的な撹拌の必要性を提示した. また, 三河湾 における堆積物からの硫化水素溶出速度を定量するとと もに、その抑制対策として堆積物表面への鉄剤散布を挙 げ、その効果を見積もった. さらに、本実験結果と数値 モデルとの比較を行い、今後のシミュレーションモデル の改良に資する知見を得たので報告する.

2. 方法

2.1 酸素消費実験

三河湾における底層の貧酸素化について定量的に考 察すること、および直上水の撹拌条件の重要性を示す ことを目的とし、まず現場より採取した未撹乱堆積物 コアを用いた酸素消費実験を行った、本稿では、単位 面積,単位時間当たりの堆積物による酸素消費速度を Sedimentary Oxygen Demand (以下 SOD) と定義する. 未搅乱堆積物コアの採取は,2014年11月4日に Fig.1 に "SOD experiment" と示した調査地点(北緯34度44 分38.3 秒,東経137度13分15.8 秒,水深約12.8 m)に おいて行った.調査船をアンカーで固定した後,スクー バ潜水により円筒形のアクリルパイプ(高さ50 cm × 内 径10 cm)を直接底泥に差し込むことにより極力堆積物 を乱さないように,高さ30 cm 程度の未撹乱堆積物コア を海底より採取した.同時に底層水も採取し,後述の培 養実験に使用した.

採取した未撹乱堆積物コアは速やかに実験室に持ち帰 り、採取地点底層近傍の水温(17.0°C)に調節した恒温 水槽内に設置した.コア内の直上水は、現場底層水をガ ラス繊維フィルター(Whatman, GF/C)でろ過したもの で置換した.コア上部は、直上水の撹拌装置、溶存酸素 (Dissolved Oxygen,以下 DO とする)メーターのプロー ブ部、採水口を付けたゴム栓で蓋をし、直上水の空気へ の暴露を防いだ.本実験系では直上水をプロペラで撹拌 することにより、コア内の流動状態に一定の定量性を確 保している.本実験では、撹拌速度を33.3,46.7,60.0, 73.3,86.7 rpm の5段階に変化させ、各段階において4~ 5時間程度培養を行った.未撹乱堆積物コアの培養期間 中は、装置全体を暗幕で覆うことにより、暗条件での実 験とした(Fig.2参照).なお、本実験ではポンプは作 動させず、バッチ式での実験となっている.

直上水中の DO 濃度の変化率より SOD を次式より計



Fig. 1 Study sites.



Fig. 2 Schematic view of experimental setup.

算した.

$$V\frac{dC}{dt} = -SOD \cdot A \tag{1}$$

ここで, *V*は直上水の体積, *C*は直上水中の DO 濃度, *t* は実験経過時間, *A*は堆積物表面積(コア断面積)を表 す.実験系の詳細については Inoue and Nakamura (2009) を参照されたい.

2.2 硫化水素溶出実験

つぎに上記の室内実験手法を用いて,堆積物からの硫 化水素溶出抑制手法を提案することを目的とし,再度室 内実験をおこなった.ここでも,現場より採取した未撹 乱堆積物コアを用い,堆積物表面に鉄資材を添加した硫 化水素溶出実験を行ない,硫化水素を除去するために適 切な鉄添加量および有効な鉄資材の2点について検討した. なお本稿では、以下に示すようにメチレンブルー法 により検出される分画を硫化水素と総称することとする.

本実験では、安定的に底層貧酸素水塊が確認される個 所として三河湾湾奥部の航路内を調査対象とした.未撹 乱堆積物コアの採取方法は酸素消費実験時と同様な手法 に従い、2016年7月20日にFig.1に"Srelease experiment" と示した調査地点(北緯34度42分46.3秒,東経137 度18分17.8秒,水深約10.2m)において行った.採泥 現場には埋め立て工事の採土浚渫の結果生じた深掘箇所 があり、急激に水深が深くなるため、水が滞りやすく堆 積物が溜まりやすい環境であると考えられた.

本実験の概要は上述の酸素消費実験に従い,以下の内容で行った.現場において採取した未撹乱堆積物コア10本のうち目視により採泥状態が良いと判断された9本を用いて,静置培養実験を5日間行った.9本の内3本は無添加でリファレンスコア,3本は鉄紛添加,3本は水酸化第二鉄添加とした.Table1に各堆積物コアの実験条件を示す.表中,水酸化第二鉄添加における添加量には,併せて鉄換算量も()内に示している.水酸化第二鉄添加系の添加量は,鉄換算量として極力鉄添加系と対応が取れるよう(B-1とC-1, B-2とC-2, B-3とC-3, それぞれの鉄添加量が極力同程度になるよう),設定した.

コア内の直上水は,現場底層水をガラス繊維フィル ター(Whatman, GF/C)でろ過したもので置換した.実 験開始前,直上水を窒素曝気により無酸素化させた後, 恒温水槽内の温度を現場水温(20.9°C)に設定して培養 することで硫化水素溶出実験とした.本実験では撹拌速 度を 60.0 rpm に統一し,未撹乱堆積物コアの培養期間

 Table 1
 Experimental conditions and results in sedimentary hydrogen-sulfide release experiment. Bracketed values show the proportion of iron in the iron hydroxide.

		references			iron addition			iron hydroxide addition		
		A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2	C-3
height of overlying water	(cm)	21.7	16.1	17.3	19.6	16.8	16.5	17.0	19.2	15.8
volume of overlying water	(1)	1.71	1.26	1.36	1.54	1.32	1.30	1.33	1.51	1.24
amount	(mg/cm ²)	-	-	-	0.39	0.80	1.55	0.67(0.42)	1.38(0.86)	2.56(1.61)
release rate	$(mg/m^2/d)$	175	158	147	171	154	63	187	43	34

中は,装置全体を暗幕で覆うことにより,暗条件での実 験とした.

本実験においては、約12時間毎にペリスターポンプ を用いて直上水を吐出すると同時に窒素曝気したろ過底 層水をコア内に補充することで直上水を採取した.採取 した水サンプルの空気への暴露を極力防ぐため、採取し た直上水は予め発色試薬を投入したサンプル瓶に直接垂 下させた.1回のサンプルにつき2本の採水を行い、1 本は硫化水素測定としてメチレンブルー法により発色さ せた後、分光光度計により波長660 nm での吸光度測定 を行った.1本は溶存鉄測定として、フェナントロリン 法により発色させた後、分光光度計により波長510 nm での吸光度測定を行った.得られた硫化水素濃度および 溶存鉄濃度の変化率より堆積物からの溶出フラックス (以下,flux とする)を次式より計算した.

$$V\frac{dC}{dt} = flux \cdot A \tag{2}$$

ここで, Vは直上水の体積, Cは直上水中の硫化水素および溶存鉄濃度,tは実験経過時間,Aは堆積物表面積(コア断面積)を表す.

実験に使用した9本の堆積物コアについては,実験後, 堆積物の空気への接触を極力避けるよう注意し,表層 9.0 cm を深さ方向に 1.5 cm 毎に軟膏瓶に分取した. 一 部の堆積物サンプルについては,採取後直ちにガラス電 極により pH, ORP の測定を行った. また,一部の堆積 物サンプルは管原ら (2010)の手法を用いて,堆積物中 の遊離硫化水素の分析を行った.一部の堆積物サンプル は蓋つき遠沈管に空気が入らないように充填し,3000 回転 15 分間遠心機により間隙水の分離を行い,上澄み をディスポーザルフィルター (Minisalt SM16555K, Saltrius)でろ過した.ろ過した間隙水は樹脂製の蓋付 き試験管に,堆積物サンプルは軟膏瓶に分取した状態で -25°C で冷凍保管し,以下の分析に供した.

底質については含水率(底質調査方法 II-4.1(重量法)), 強熱減量(底質調査方法 II-4.2(600°C 加熱・重量法)), 化学的酸素要求量(COD)(底質調査方法 II-4.7(過マ ンガン酸カリウムによる酸素消費量)),全窒素(底質調 査方法 II-4.8.1.2 (インドフェノール青吸光光度法)), 全 リン(底質調査方法 II-4.9.1.b(硝酸・硫酸分解 - モリブ デン青吸光光度法)),酸揮発性硫化物(検知管法),全 鉄(底質調査方法 II-5.5.4 (ICP 発光分光分析法))を, 間隙水についてはリン酸態リン (JIS K 0102 (2016) 46.1.3 (イオンクロマトグラフ法)), 全リン (JIS K 0102 (2016) 46.3.1 (ペルオキソ分解―モリブデン青吸光光度法)), アンモニア酸熊窒素 (JIS K 0102 (2016) 42.5 (イオンク ロマトグラフ法)), 亜硝酸酸態窒素 (JIS K 0102 (2016) 43.1.3 (流れ分析法)), 硝酸態窒素 (JIS K 0102 (2016) 43.2.6 (流れ分析法)), 全窒素 (JIS K 0102 (2016) 45.6 (ペ ルオキソ分解-流れ分析法)), 溶存鉄(JISK 0102 (2016) 57.4 (ICP 発光分光分析法)), 溶存マンガン (JIS K 0102 (2016) 56.4 (ICP 発光分光分析法))の分析を行った.

3. 結果

3.1 酸素消費実験

まず,三河湾堆積物を用いた実験結果の一例として, 酸素消費実験結果の一例を Fig.3 に示す,堆積物の酸消 費により,直上水中の DO 濃度は時間の経過に伴い減少 していく.この DO 濃度の減少速度から計算された SOD と直上水の撹拌速度との関係を Fig.4 に示す.図 より撹拌速度(流速や乱れ)の増加に伴い,SOD も単 調に増加する様子が見て取れる.

このような流速や乱れと固液界面における溶存物質や 熱輸送との関係は、拡散境界層の概念で説明できる (Fig.5参照,井上ら,1999).つまり、固液界面近傍に おける溶存物質や熱(温度)の分布を決定する拡散(拡 散方程式)は、流れの境界層における流速分布を決定す る運動量拡散(運動方程式)とのアナロジーで議論され る.一般に、水中の溶存物質の拡散係数は水の粘性係数 (運動量の拡散係数)よりも十分に小さく、拡散境界層 (Fig.5(a))の厚さは流れの境界層(Fig.5(b))の厚 さよりも十分に小さい.このため拡散境界層は粘性底層 内に位置し、壁から見て拡散境界層よりも遠方に、乱れ を生成する流速勾配を持つ領域が存在することになる。 固液界面から離れたバルク領域での流速が大きい場合に は境界層内での流速勾配も大きくなり乱れの生成も大き くなるため、乱れの影響がより固液界面近傍にまで達し、



Fig. 3 An example of DO concentration variation in the overlying water from SOD experiment.



Fig. 4 Relationship between rotation speed and SOD.



Fig. 5 Conceptual diagram of (a) diffusive boundary layer and (b) flow boundary layer in the vicinity of sediment-water interface.

拡散境界層厚さが減少して溶存物質濃度勾配が大きくなる.結果として,拡散輸送が増加し SOD も増加する.

以上は SOD を例として記述したが,水・堆積物界面 における拡散現象は全ての溶存物質の輸送に共通する物 理現象である.よって本稿では、上記のようなコア実験 を行う際には気体による曝気や撹拌子等ではなく、コア 内の流動や乱れ条件に関してより定量的かつ再現性のあ る装置を用いてコア内直上水の撹拌を行うことを提案す る.以下の硫化水素溶出実験においても、本実験と同様 な撹拌を行うこととした.

3.2 硫化水素溶出実験

Fig.6に実験期間中の各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示す.本実験は無酸素条件 下で行っているため、全てのコアにおいて堆積物からの 溶出により硫化水素濃度が単調に増加している様子が 見てとれる.そこで、本実験結果とTable1に示した条 件を元に、式(2)から硫化水素溶出速度を計算した. 無添加のコア(A-1, A-2, A-3) での硫化水素の溶出フ ラックスは、それぞれ約 175 mg/m/²/d、158 mg/m/²/d、 $147 \text{ mg/m}^2/d$ であった. 鉄粉を 0.39 mg/cm², 0.80 mg/cm², 1.55 mg/cm² 添加したコア(B-1, B-2, B-3)では, 硫化 水素の溶出フラックスはそれぞれ約171 mg/m/2/d, 154 mg/m/²/d, 63 mg/m/²/d であり, 無添加のコアと比 較して B-1, B-2 ではほとんど変わらなかったが, B-3 では約61%減少した.水酸化第二鉄を0.67 mg/cm², 1.38 mg/cm², 2.56 mg/cm² (鉄換算では 0.42 mg/cm², 0.86 mg/cm², 1.61 mg/cm²) 添加したコア (C-1, C-2, C-3) では、硫化水素の溶出フラックスはそれぞれ約 187 mg/m/²/d, 43 mg/m/²/d, 34 mg/m/²/d であり, 無添加 のコアと比較して C-1 はやや大きな値となったが、C-2 では約73%, C-3では約79%減少した(Fig.7).以上 の結果から硫化水素の溶出抑制を目的として鉄剤を添加 する場合には、適切な鉄添加量および有効な含鉄資材が 異なることが示唆された.



Fig. 6 Hydrogen-sulfide-concentration variation in the overlying water.



直上水中溶存鉄濃度については, 無添加の堆積物コア (A-1, A-2, A-3) での直上水中溶存鉄濃度は約 0.3 mg/l であった. 0.39 mg/cm², 0.80 mg/cm², 1.55 mg/cm²の鉄粉



Fig. 8 Dissolved-iron-concentration variation in the overlying water.

た. このように,溶出抑制効果が見られた B-3, C-2, C-3 において他のコアよりも相対的に高い濃度が見られ た. また,これらの濃度は,特に実験期間後半では時間 の経過に伴い減少している様子も見られる(Fig.8参照). 本結果のみから詳細な過程を結論付けることは難しい が,鉄剤を散布した堆積物表面付近だけでなく,直上水 中でも遊離硫化水素と溶存鉄との化合反応が起こってお り,これが直情水中での硫化水素濃度の抑制に寄与して いる可能性がある.

4. 考察

室内実験では把握が難しい,より詳細な堆積物中の硫 化水素動態を検討することを目的とし,Fossing et al. (2004)の数理モデルとの比較を行った.Fossing et al. (2004)はデンマークのAarhus Bayを対象として,堆積 物表層近傍の初期続成過程について,生化学的な反応項 を付加した鉛直方向の一次元拡散方程式を基に定式化を 行っている.

上述の未撹乱堆積物コアを用いた硫化物溶出実験において得られた堆積物間隙水中の各種物質濃度の鉛直分布,および本モデルによる再現計算結果をFig.9に示す.



Fig. 9 Vertical concentration profiles in pore water. Plots and lines show the measured data and numerical simulation results, respectively.



Fig. 10 Time series of hydrogen sulfide concentration in the overlying water. Plots and lines show the measured data and numerical simulation results, respectively.

室内実験における堆積物コア間隙水中のFe²⁺濃度は, 深さ7cm付近で最大値を持っているのに対し,モデル 計算の結果は1cm以深で漸減傾向にあり濃度レベルも 過小評価となっている.一方,FeSの再現性は良好であ り,Fe²⁺とS²⁻との反応係数等は妥当であると考えられ るため,モデル化されていないFe²⁺の供給源等につい て検討する必要がある.その他の再現性については概ね 良好であるといえるが,さらなる数値モデルの改良やよ り詳細なパラメーターチューニング等の必要性が示唆さ れる.

次に、本モデルによる硫化水素溶出速度の再現性を確 認するため、直上水中の硫化水素濃度に関する実験結果 との比較を Fig. 10 で行った.水酸化鉄添加の有無によ らず、モデル計算結果は実験結果の濃度レベルは概ね再 現できている.しかし、モデル計算結果は計算開始後 48 時間程度で定常的な状態に達しているのに対し、実 験結果では継続的な濃度上昇が確認される.今後は、硫 化水素溶出にかかわる過程の時定数なども含めた検討が 必要になると考えられる.

5. まとめ

水・堆積物界面における酸素や硫化水素の輸送フラッ クスに関して,流動等の物理的影響についても定量的に 考察可能な実験系が確立された.また,三河湾奥部での 堆積物からの硫化水素溶出速度を定量するとともに,鉄 剤による硫化水素溶出抑制効果が示された.本実験結果 から,鉄資材添加により少なくとも一時的には堆積物か らの硫化水素の溶出を抑制することは可能であることが 確認された.今後は,長期間にわたりその効果を継続さ せるために有効な鉄添加量についての検討が必要であ る.また,鉄資材による硫化水素溶出抑制効果を定量的 に把握するため,数値モデルの改良やより精度高いパラ メーターチューニングを行うとともに,それと比較可能 なより詳細で時空間的に密な室内実験を実施することも 必要と考えられる.

参考文献

- Fossing, H., Berg, P., Thamdrup, B., Rysgaard, S., Sørensen, H. M. & K. Nielsen, 2004. A model set-up for an oxygen and nutrient flux model for Aarhus Bay (Denmark). NERI Technical Report, National Environmental Research Institute, Ministry of the Environment. Denmark. 483, 65 pp.
- Inoue, T. & Y. Nakamura, 2009. Effects of hydrodynamic conditions on sediment oxygen demand: Experimental study based on three methods. J Environ. Eng., 135, 1161-1170.
- Inoue, T. & Y. Nakamura, 2012. Response of benthic soluble reactive phosphorus transfer rates to step changes in flow velocity. J Soils Sediments, 12, 1559-1567.
- 井上徹教,中村由行,足立義彦,1999.環境条件のステップ的な 変化に伴う堆積物の酸素消費・リンの溶出の応答.水工学 論文集,43,1013-1018.
- Spears, B. M., Carvalho, L., Perkins, R., Kirika, A. & D. M. Paterson, 2007. Sediment phosphorus cycling in a large shallow lake: Spatio-temporal variation in phosphorus pools and release. Hydrobiologia, 584, 37-48.
- 管原庄吾, 圦本達也, 鮎川和泰, 木元克則, 千賀有希子, 奥村稔, 清家泰, 2010. 砂泥堆積物中溶存硫化物の簡便な現場抽 出/吸光光度定量及びその有明海北東部堆積物への適用. 分析化学, 59, 1155-1161.

* * * * * * *

Study on sedimentary sulfide-release reduction by iron and iron hydroxide spraying

Tetsunori Inoue^{*1}, Yuji Fujiwara^{*2}, Yoshiyuki Nakamura^{*2}

*1 Port and Airport Research Institute, 3-1-1 Nagase, Yokosuka 239-0826 Japan

*2 Yokohama National University, 79-1 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501 Japan

Received: November, 27. 2017, Accepted: November, 30. 2017