

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

2013年2月

横山 亜希子

第1章 序文	1
1-1 自然界における鉄の分布とその生物地球化学的意義.....	1
1-2 自然水界中の酸化還元電位と鉄.....	2
1-3 水圏における鉄の挙動.....	2
1-4 鉄酸化細菌と鉄の挙動.....	3
1-5 水域におけるマンガンの挙動.....	4
1-6 本研究の目的.....	4
1-7 対象とした水域.....	5
第2章 深見池における鉄・マンガンの 周辺小河川からの流入, 流出及び湖水中での挙動	7
2-1 まえがき.....	7
2-2 方法.....	9
2-3 結果と考察.....	12
2-4 まとめ.....	21
第3章 浅海・干潟の底泥における鉄・マンガンの挙動	22
3-1 中部空港島周辺における海域底泥中の鉄・マンガンの 濃度分布から見た浅海域の環境.....	22
3-1-1 まえがき.....	22
3-1-2 方法.....	23
3-1-3 結果と考察.....	26
3-1-4 まとめ.....	30
3-2 藤前干潟底泥における鉄・マンガンの分布と 室内実験による底泥からの鉄・マンガンの溶出.....	31
3-2-1 まえがき.....	31
3-2-2 方法.....	33
3-2-3 結果と考察.....	35
3-2-4 まとめ.....	43

第4章 尾瀬ヶ原に現れるアカシボと鉄酸化細菌	44
4-1 まえがき	44
4-2 方法	45
4-3 結果と考察.....	48
4-4 まとめ.....	57
第5章 結論.....	58
引用文献.....	61
謝辞	67
本研究に関する業績.....	68

第1章 序論

1-1 自然界における鉄の分布とその生物地球化学的意義

鉄は原子番号 26, 原子量 55.847 で, 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%) 存在している (国立天文台, 1990). 自然界では鉄鉱石 (赤鉄鉱 (Fe_2O_3), 褐鉄鉱 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 磁鉄鉱 (Fe_3O_4), 菱鉄鉱 (FeCO_3), 黄鉄鉱 (FeS_2) など) として産出している. 大気中にも土壌粉塵の舞い上がりにより粒状鉄として存在する. 水中に存在する鉄は, ほとんどが岩石や土壌から起因している. 鉄濃度は海水中では 0.01 mg L^{-1} , 河川水中では 0.05 mg L^{-1} 未満がほとんどである (小林, 1960). 湖沼堆積物では, 西条ら (1956) は 53 か所の湖沼を調査し 0.4 ~ 7.2% (平均 3.4%) と報告している. 水域での鉄濃度の規制として, 日本では, 水道水 0.3 mg L^{-1} 以下 (水道水質基準 厚生労働省), 工業用水 0.3 mg L^{-1} (工業用水道の基準 経済産業省), 排水基準 (溶解性鉄として) 10 mg L^{-1} (水質汚濁防止法 環境省) が定められているが, 環境基準には規制はない.

動植物では, 鉄は生元素として重要な元素である. 植物においては光合成の電子伝達, 光合成色素の合成, 硝酸還元などに深くかかわっている. また, 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. 例えば, ヒトでは男性体重 70kg の体内に約 4.5g 含まれており, 全鉄量の 60~70% が血液ヘモグロビン中に存在している.

環境対策に対して, 人為的に鉄を利用している事業がある. 例えば, 下水処理施設では放流水 SS やりん濃度の低下のためや脱水汚泥処理向上のためなどに無機凝集剤としてポリ塩化第二鉄など鉄を含んだ薬品を利用する. 最近では, 鉄分が足りない海域に鉄を散布すると植物プランクトンが大量発生することに着目し, その植物プランクトンの光合成によって二酸化炭素を消費, 地球温暖化対策を目的とした研究が進められている (津田・武田, 2005; 西岡, 2006; 武田, 2007). また, 森林は, その腐食土壌中で形成されるフルボ酸が鉄を錯体として水中へ溶解させ, 河川を通して海へ供給している. 河川から海域への鉄の供給は, 豊かな漁場をつくりあげるため, 森川海の連携が重要であることが一般に知られつつある.

1-2 自然水界中の酸化還元電位と鉄

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、Stumm and Morgan(1981)によって以下のように説明される。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。

鉄は水中で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±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。また、酸素がある酸化的環境下では鉄は酸素やりん酸と結合・吸着し懸濁化する。

水域酸化還元境界層では、その酸化還元状態により、Fe(III)が Fe(II)へ還元されることで Fe²⁺イオンとなり水中での移動拡散が可能になり、Fe(II)は酸化層まで移動し、その溶存酸素によって Fe(III)へ酸化され再び沈殿（沈積濃縮）する。この現象を ferrous wheel と称している（Campbell and Torgersen, 1980）。

1-3 水圏における鉄の挙動

鉄自体は水に溶けやすいものではないが、水中には無機イオン、無機錯体、有機錯体、無機コロイド、有機コロイド、懸濁物に付着など、小さなイオン状態から、コロイド、微粒子状態まで様々な大きさで存在している。また、鉄は水中の溶存酸素や炭酸、ケイ酸、りん酸、硫化物あるいは有機物などと反応しやすい性質であることで非常に多様な形態を示すことが知られている。例えば、鉄は海域において孔径 0.2~0.4 μm のサイズのコロイド状で存在する（Wu and Luther, 1994・1996）。さらに、Wen et al (1996) は、0.2 μm 以下に含まれる鉄は 80~90%がコロイド状鉄であるとも報告している。そして、このコロイド状鉄が植物プランクトンにとって利用しやすい形態であることが示された（西岡, 2006）。

1-4 鉄酸化細菌と鉄の挙動

鉄酸化細菌は、水中に溶存する二価の鉄を三価の鉄として菌体内外に蓄積する能力を持った一群の細菌の総称である。自然環境中において鉄分を多く含む水中(地下水, 井戸水, 湖水, 鉱山排水等)に鉄酸化細菌の存在が認められ, 日本では主に, 地下水, 鉱山排水から *Gallionera ferruginea*, *Thiobacillus ferrooxidans*, *Sphaerotilus natans*, *Leptothrix* sp.が報告されている(渡辺ほか, 1965; 加村ほか, 1986; 坂崎ほか, 2002)。なお, 愛知工業大学周辺湿地や側溝でも鉄酸化細菌の存在が確認されている(図1)。一般には日本の地名等で「赤谷, 赤池, 祖父江(そぶ)」と呼ばれる場所で, 湧水から鉄分が供給されて赤褐色になったことが起源とされている。特に, 愛知県知多半島武豊では, 大量の赤水が湧き出て, これを利用した製鉄業が江戸時代に栄え, 「鋏, 鎌, 釘など」の農機具を製造していたことが知られている。

鉄酸化細菌は, 炭素源として二酸化炭素を利用し同時に鉄を酸化してエネルギーを獲得する独立栄養細菌(*G. ferruginea*, *T. ferrooxidans* 等)と, 炭素源として有機物を利用すると同時に鉄を酸化する従属栄養細菌(*S. natans*, *Leptothrix* sp., *Crenothrix* sp., *Clonothrix* sp. 等)に生理学的に二分される(Ghiorse, 1984)。

鉄(II)は溶存酸素が少ない環境において化学的に酸化されるが, 鉄酸化細菌による微生物学的酸化がなされている場合もある(日本水道協会, 2001)。この鉄酸化細菌を利用して用水の除鉄処理が行われているところもある。その方法はろ過砂の層に井戸水を通しながら砂層内に鉄酸化細菌を繁殖させるものである(高井・中西, 1987)。



図1 愛知工業大学周辺湿地や側溝での鉄酸化細菌の存在

1-5 水域におけるマンガンの挙動

マンガンは地殻に 0.095% (国立天文台, 1990) 存在している。原子番号 25, 原子量 54.938 で, 元素周期表の 4 周期の 7 族であり, 鉄 (8 族) と隣であることから, 化学的性質が類似し, 自然界においてもよく似た挙動を示す。水域のマンガンは, 海域: 0.002~0.005 mg L⁻¹, 河川水中: 0.01~0.18 mg L⁻¹ であり (日本水道協会, 2001), 上水のマンガン障害は 0.4 mg L⁻¹ 以上で発生すると考えられている (高井・中西, 1987)。湖沼堆積物では, 0.02~1.20% (平均 0.17%) (西条ら, 1956) である。マンガンは鉄と共存していることが多く, 鉄の 1/10 程度で存在する。

水域におけるマンガンの存在状態については, 酸化還元電位が鉄の約±10mV 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 Mn²⁺イオン (II) が存在すれば, その下流でも酸化 (IV) されず, Mn²⁺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 (MnO₂) の形で懸濁して存在する。水域酸化還元境界層では, その酸化還元状態により, Mn(IV)が Mn(II)へ還元されることで Mn²⁺イオンとなり水中での移動拡散が可能になり, 酸化層まで移動し, その溶存酸素によって酸化され再び沈殿 (沈積濃縮) する。この現象を *manganouse wheel* と称している (Mayer et. al., 1982)。

1-6 本研究の目的

本研究では, 水中や底泥における鉄の存在形態を調べることで, 溶存酸素濃度が存在しない嫌気環境での還元状態を的確に知り, 汚染状態やその環境特質などを明瞭に把握する手法に寄与することを目的とする。このとき, 鉄と類似の性質をもつマンガンを調べることで詳細な酸化還元状態を把握できることから, マンガンについても調べる。また, 鉄の自然水界での存在は, 還元環境において酸化還元電位の低い鉄の溶存化は容易におこり, 鉄酸化細菌という特殊な能力を持つ細菌の発生を促し, その場の環境や外観を変化させる (赤水, 赤土, スライム状沈積物の発生) 危険がある。鉄を利用する事業について, 使用後の鉄を多く含む水を水域へ排水したり, 海域資源向上や地球温暖化対策のため鉄散布したりすることで環境への影響を評価する際の検討材料となることを目的とする。具体的には以下の研究を行う

- 1) 深見池では, 流入, 流出, 湖水中, 新生堆積物 (沈降物) 及び湖底堆積物中の鉄・

マンガンを分析し、それぞれの湖内の存在状態を把握、富栄養湖での特徴的な鉄・マンガンの挙動を求める。

- 2) 中部国際空港周辺海域では、底泥中の鉄・マンガン、底泥間隙水中の鉄・マンガンの鉛直分布を調べることにより、底泥および底泥間隙水中の酸化還元状態や直上水の貧酸素化状況を求める。
- 3) 藤前干潟では、還元的環境の中で、酸化還元電位の違いによって差が生じる、鉄・マンガンが、どのような状態で海水中や底泥中に存在するか、また、堆積物中の化学的、生物化学的な酸素消失・嫌氣的環境下における底泥堆積物と海水間のこれらの物質の出入りを求める。
- 4) 尾瀬ヶ原では、融雪時、雪の表面が赤褐色化するアカシボ現象が起これ、ほぼ毎年同じ場所で水の流れに沿って発生している。尾瀬ヶ原は泥炭質で有機物を多く含んでおり、鉄の存在も多いことから、鉄酸化細菌の存在とその影響が考えられる。そこで、アカシボ雪やアカシボ残存物から、従属栄養性鉄酸化細菌を室内実験で培養、細菌分離などで処理し、アカシボ現象を微生物過程の面から解明することで、鉄酸化細菌の関与を求める。

1-7 対象とした水域

本研究で対象とした研究の場は、湖沼では深見池、閉鎖性水域では伊勢湾の中部国際空港周辺と藤前干潟及び高原湿地の尾瀬ヶ原である。

深見池は長野県下伊那郡阿南町にある淡水、富栄養の天然湖である。北緯 35° 19' , 東経 137° 49' , 海拔 484mに位置している。湖の短径は 150m, 長径 230m, 水深 7.75 m, 表面積 2.09ha, 容積 $1.0 \times 10^5 \text{m}^3$ である (図 2-1, 図 2-2)。

中部国際空港島周辺について、中部国際空港建設事業の工事経緯は、空港島においては、2000年8月護岸工事着工、2001年3月に概成、2003年2月に埋立工事が概成した。また、2004年9月から空港島南側護岸工事を開始した。空港島地域開発用地は2001年8月から埋立て工事を開始、2004年12月に完了した。空港対岸部(前島)は2001年9月から埋立て工事を行っており、2004年10月に完了した(中部国際空港株式会社・愛知県, 2005)。研究の場は、空港島の東側、南側及び北側の水深 5m 前後の極浅海域、空港島水道の水深 10m 程度の浅海域において調査した(図 3-1)。

藤前干潟（北緯35° 04′ ，東経136° 50′ ）は，愛知県名古屋市港区に位置し，伊勢湾に流れ込む庄内川，新川，日光川の河口に広がる砂・泥から成る干潟である（図3-4）．1994年に名古屋市のごみ処理処分場として46.5haを埋め立てる環境影響評価の手続きが開始された．しかし，根強い住民運動（松浦，1999）や鳥類についてはシギ・チドリなどの渡り鳥の飛来地として重要な拠点であることや，水質浄化の観点（寺井と八木，1996）から藤前干潟の存在意義が明確にされたため（名古屋市環境影響評価審査委員会 答申，1998），1999年に名古屋市は埋め立てを断念した．そして，藤前干潟一帯（面積323ha；うち藤前干潟90ha）は2002年11月にラムサール条約に登録された．

尾瀬ヶ原湿原は，海拔1400m，長さ6km，面積7.6km²で，福島，群馬，新潟の3県にまたがる湿原である．調査を行った山の鼻植物研究見本園（以下見本園）は群馬県に位置する（北緯36° 56′ ，東経139° 15′ ）（図4-1）．尾瀬ヶ原の表層は泥炭地であり（阪口，1989），豊富な有機物を含んでいる．

第2章 深見池における鉄・マンガンの

周辺小河川からの流入，流出及び湖水中での挙動

2-1 まえがき

深見池は長野県下伊那郡阿南町にある淡水，富栄養の天然湖である（北緯 $35^{\circ} 19'$ ，東経 $137^{\circ} 49'$ ，海拔 484m）. 湖の短径は 150m，長径 230m，水深 7.75m，表面積 2.09ha，容積 $1.0 \times 10^5 \text{m}^3$ である（下伊那教育会陸水委員会，2009）（図 2-1，図 2-2）. 周囲を山で囲まれており風の影響が少なく，かつ表面積に比べ深度があるため，4月～10月まで湖内は水温成層する．特に夏から晩秋にかけて 4m 以深で無酸素状態になり，湖水中の硫酸イオン濃度が高いため硫酸還元により硫化水素が生成，深層水は著しい還元状態となる（Yagi et al., 1983）. この状態になると，底泥や沈降物から鉄・マンガンが溶出する．Yagi and Shimodaira(1986) は，1978～1979 年での深見池の各濃度の最大値は，懸濁態鉄 2mg L^{-1} ，懸濁態マンガン 0.5mg L^{-1} ，溶存態鉄 0.3mg L^{-1} ，溶存態マンガン 1.5mg L^{-1} であったと報告した．鉄は有機物の多い水中ではフミン酸塩などとコロイド性の有機物錯体を形成して存在する（日本水道協会，2001；日本分析化学会北海道支部，1981）. 深見池においても有機錯体鉄の存在が八木ら（1995）によって明らかにされ，溶存有機錯体は深水層において最大 0.7mg L^{-1} に達しており，懸濁態鉄の存在が多いことを確認している．マンガンについては，酸化還元境界層においてマンガン酸化菌による懸濁態マンガンの集積が報告されている（Yagi, 1993・1997）. りんについては，酸化環境では鉄と共沈し，還元環境では底泥からりんが回帰することが知られている．一方，小林・西村（1988）は，有機錯体の存在下において底泥から溶出したりんは好気の上層水中で鉄と共沈せず溶存態として存在できる可能性を示唆している．

本研究は，流入・流出についての鉄・マンガン収支を求め，湖内への影響を調べる．また，新生堆積物（沈降物）と湖底堆積物中の鉄・マンガン进行分析し，鉄・マンガンの湖内の存在状態を求める．このとき，湖水中の鉄・マンガンについて従来の溶存態と懸濁態の間を限外ろ過により $0.5 \mu \text{m} \sim 100 \text{kDa}$ ，及び 100kDa 以下に分画して鉄とマンガンの存在状態の差異を明らかにする．そして，鉄・マンガンの挙動を把握することを目的とした．りんは鉄と同様にすべての生物に必要とされ，自然環境中で生物の増殖を最も制限している希少元素のひとつであることからりんの挙動についても求める．

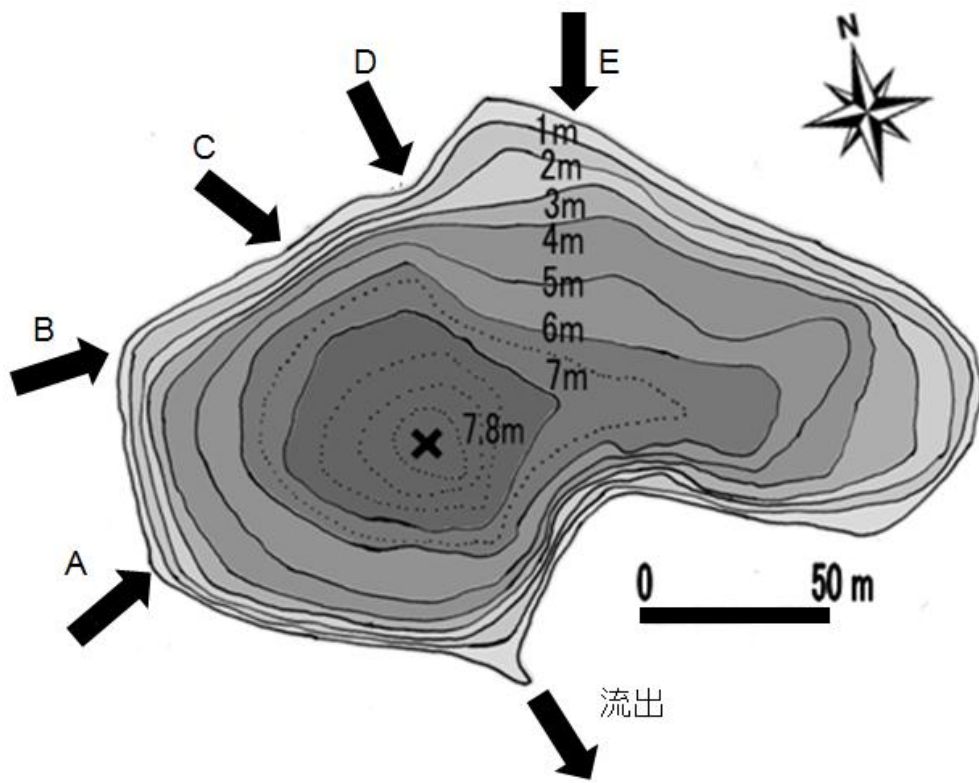


図 2-1 深見池の調査地点（流入河川 A～E，流出河川）
 (2004 年測定)



図 2-2 深見池の風景

2-2 方法

【流入・流出の水量】

2010年2月～2011年12月（2010年10月，2011年1月欠測）の月1回，計21回測定した。調査地点を図2-1に示す。流入量は流入河川（5か所；A～E）と降水量から，流出量は流出河川（1か所）と蒸発量から求めた。

流入河川（5か所；A～E）については，ビニール袋に一定量たまる時間を測定し単位時間当たりの水量を算出した。流出河川（1か所）の水量は，流速計（電磁流行流速計 アレック電子製）を用いて，深さ・幅により求めた。雨水流入は，気象庁（阿南町）降雨量データを基に湖の表面積から計算した。また，湖からの蒸発量については，気象庁（飯田市）のデータから引用した気温，相対湿度，平均現地気圧を使用し，大八木（2005）を参考に飽和水蒸気圧を求め，飽和水蒸気圧×平均相対湿度÷100で水蒸気圧を求めた。蒸発係数は0.142に設定した（土木学会，1971）。蒸発量＝蒸発係数×（飽和水蒸気圧－水蒸気圧）より蒸発量を計算し，深見池の表面積での1日の蒸発量を求めた。

【流入・流出の鉄・マンガン濃度】

2010年2月～2011年12月（2010年10月，2011年1月欠測）の月1回，計21回測定した。全鉄・全マンガンについては，試料水を塩酸酸性にした後，原子吸光分析法（Shimadzu AA-6200 鉄；248.3nm，マンガン；279.5nm）で定量した。溶解性鉄・溶解性マンガンについては，注射器で採水後、0.5 μ m テフロンろ紙でろ過し，ろ液を上記と同様に定量した。その測定濃度と水量から流入・流出量を算出した。

【湖水中の鉄・マンガン，硫化物濃度】

2009年5月～2011年12月（2010年10月，2011年1月欠測）の月1回，計30回測定した。湖心（深度7.75m）にて，サイホン式採水器を使用し，約1mごと，成層期での水温躍層付近では25cmごとに採水した。試料水はサイホン式採水器出口チューブに注射器をセットし，空気に触れないよう採水した。

全鉄・マンガン及び溶存鉄・マンガンについては，流入・流出水と同様に分析した。2009年5月～12月（7月欠測）では，溶存態のサイズ分画をするため0.5 μ m テフロンろ紙でろ過したろ液をさらに限外ろ過膜（100kDa）でろ過し，そのろ液を上記と同様に定量した。本研究では，これらサイズ分画したものを0.5 μ m以上をMW>0.5 μ m，0.5 μ m-

100kDa を $0.5 \mu\text{m} > \text{MW} > 100\text{kDa}$, 100kDa 以下を $\text{MW} < 100\text{kDa}$ としてそれぞれ示す.
硫化物濃度については, 現場で検知管法 (北川式ガス検知器 ; No.200SB) により測定した.

【湖内新生沈殿物】

新生沈殿物は, 湖心で深度 3m, 5m, 7m に 3L ポリビン (表面積 116.8cm^2) を固定し, 2010年2月~2011年12月までの期間, 約1ヶ月毎に堆積したものを試料とした (図 2-3, 図 2-4).

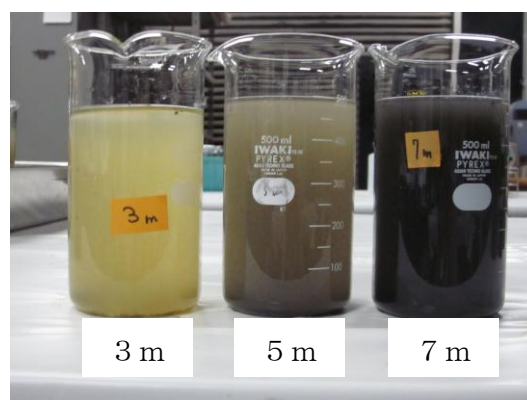
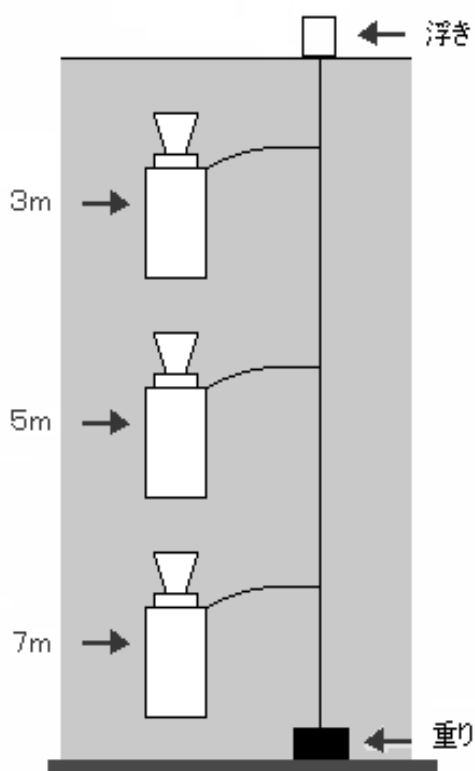


図 2-4 各深度の新生沈殿物
(2011年11月12日採取)

図2-3 新生沈殿物の採取方法

(湖心にて, 深度3m, 5m, 7mに3Lポリビンを固定し約1ヶ月毎に回収した)

新生沈殿物の生成速度を求めるため、試料を予め重量を測定してあるワットマン GF/C フィルター、φ47mm でろ過し、乾燥重量を測定、一日当たり、1m²あたりの沈殿量を算出した。

新生沈殿物中の鉄・マンガンの定量は、回収した試料を 105℃で乾燥後、試料に含まれる有機物中や錯体の鉄、マンガン化合物を分解するため、乾燥試料 0.05g をアルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解法（オートクレーブ 121℃、1 時間加圧分解）で酸化分解（日本規格協会，1998）し、これらを手酸化物質や酸化物質として溶解、沈殿（石谷ら，1983）させた。中和後、塩酸酸性で pH1 以下にし、水酸化物質、酸化物質及び硫化物中の鉄・マンガン溶解させた。そして前述と同様に原子吸光分光光度計で鉄・マンガンを定量した。今回の底泥の分析方法では岩石などの一次鉱物や粘土に含まれる鉄・マンガンは検出されないと考えられ（日本分析化学会北海道支部，1981）、底泥中の有機物、錯体、酸化物質及び硫化物中の鉄・マンガンが定量される。

りん濃度については、乾燥試料 0.05g をアルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解法（オートクレーブ 121℃、1 時間加圧分解）で酸化分解し、モリブデンブルー法（Murphy and Riley 1962）で反応させた後、分光光度計（JASCO V-550 波長 885nm）で定量した。

【湖底堆積物】

湖底堆積物中の鉄・マンガンの定量は、2009 年 9 月、12 月、2010 年 5 月、2011 年 9 月、12 月に、湖心にて塩ビ管（内径 5cm）を打ち込み、柱状コアを採取した。それを実験室に持ち帰って直ちに、1.0cm 又は 2.5cm ごとに分割した。試料は、新生沈殿物試料と同様に分析し、分割試料の計測値から各時期の平均値を算出した。

2-3 結果と考察

【流入,流出】

2010年2月～2011年12月において深見池への水量の収支を求めた。流入する箇所A～E（5河川）の水量は19～40 m³ d⁻¹, 河川流入合計は158 (±85, n=21) m³ d⁻¹, 降雨による流入量は144 (±93, n=24) m³ d⁻¹であり、湖沼流入総量は約300 m³ d⁻¹であった。流出箇所（1河川）の水量は1463 (±666, n=21) m³ d⁻¹, 湖沼水面からの蒸発量は15 (±7, n=24) m³ d⁻¹であり、湖沼総流出量は約1500 m³ d⁻¹であった（表2-1）。流出量が流入量の約5倍多いこと、落合（1984）は湧水の存在を示唆していたことから深見池は湧水の影響が大きいと考えられた。

	水量 m ³ d ⁻¹ (標準偏差, サンプル数)	
流入河川		
A	30	(±31, 21)
B	19	(±16, 21)
C	28	(±18, 21)
D	42	(±26, 21)
E	40	(±33, 21)
小計	159	
流出河川	1463	(±666, 21)
湖沼表面		
降雨	144	(±93, 731)
蒸発	15	(±7, 731)
流出-流入	1175	

表2-1 深見池における水収支（各河川の水量，降雨，蒸発量を示す）

全鉄濃度について、流入水は最低 0.39mg L^{-1} (河川 A)、最高 0.62 mg L^{-1} (河川 B)、流出水は 0.10 mg L^{-1} であった。溶存鉄は $0.02\sim 0.06\text{ mg L}^{-1}$ であり、ほとんどが懸濁態鉄として湖沼へ流入していた。また、鉄の収支は河川からの流入 80g d^{-1} 、流出 150 g d^{-1} と流出が約 2 倍多く、湖外へ鉄が流出していた。

全マンガン濃度について、流入水は $0.01\sim 0.02\text{ mg L}^{-1}$ と河川ごとの差はみられなかった。流出水については、循環期の11月、12月に 0.2 mg L^{-1} (溶存態マンガン 0.2 mg L^{-1}) であり、成層期ではマンガン濃度は微量 ($0.01\sim 0.02\text{ mg L}^{-1}$) であった。マンガンの収支は流入 2.4 g d^{-1} 、流出 84 g d^{-1} と流出が約35倍多かった。この収支を成層期と循環期に分けると、各流入は、 2.5 g d^{-1} 、 2.3 g d^{-1} と差はみられなかった。各流出では、 18 g d^{-1} 、 184 g d^{-1} と循環期に流出が顕著に多かった。河川流出水量は成層期、循環期に大きな差はなかったため、水量による影響ではなく、前述のように循環期のマンガン濃度が 0.2 mg L^{-1} (溶存態マンガン 0.2 mg L^{-1}) あったことが循環期でのマンガン流出量増加に影響していることがわかった。また、流出を月ごとにみると各11月、12月は $237\sim 615\text{ g d}^{-1}$ と他の月よりはるかに多い量であり、成層期から循環期への移行時期にマンガンが溶存の形態で大量に流出していることがわかった (図2-5)。

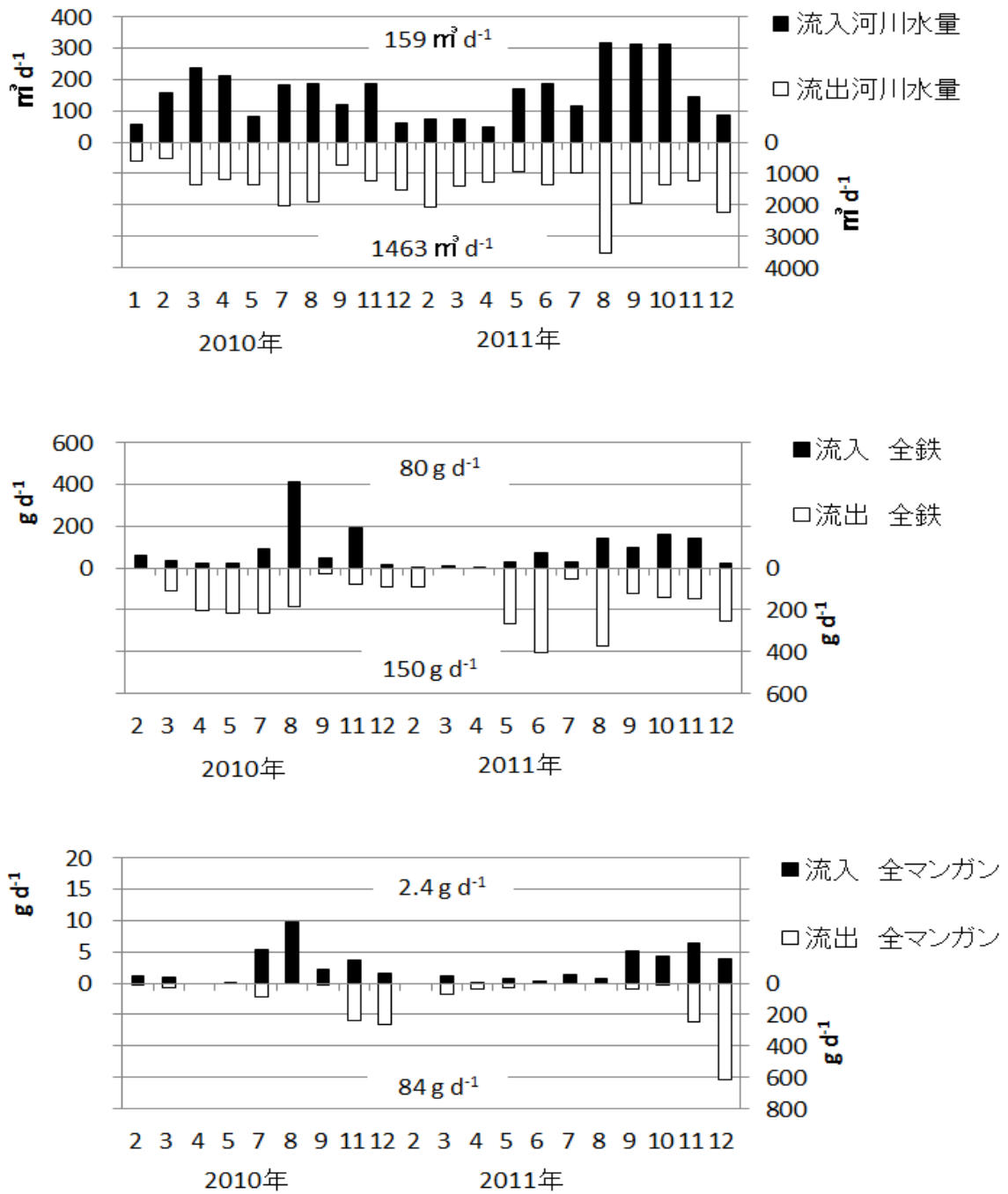


図2-5 河川水量及び全鉄・全マンガン流入・流出量（図中の値は各平均値を示す）

上図；河川水量（■流入，□流出）

中図；全鉄量（■流入，□流出）

下図；全マンガン量（■流入，□流出）

【湖沼水中】

2009年5月～2011年12月の観測期間中の各濃度を図2-6に示した。鉄・マンガンともに春～秋の成層期の還元層にピークがみられ、最大値は全鉄 0.8mg L^{-1} 、全マンガン 3.0mg L^{-1} が観測された。成層期の酸化層や冬の循環期中の鉄・マンガンはともに $0.0\sim 0.2\text{mg L}^{-1}$ と低い濃度であった。これらの物質の存在状態を調べるため、2009年5月～12月の湖水について限外ろ過器を使用しサイズ分画をおこなった。その結果を図2-7に示す。鉄は溶存酸素が 0.1mg L^{-1} 以上の環境では $MW > 0.5\mu\text{m}$ の存在が多く、懸濁状で存在していた。 0.1mg L^{-1} を下回る環境になると $0.5\mu\text{m} > MW > 100\text{kDa}$ や $MW < 100\text{kDa}$ サイズの存在が増えており、コロイド状やコロイドに付着した状態で溶存していたり、無機遊離イオンや有機錯体のサイズで溶存していたりすることが推察された。マンガンについては、溶存酸素が 0.1mg L^{-1} を下回る環境で、ほとんどが 100kDa 以下のサイズで存在し、懸濁態やコロイド状のマンガンが少ないことが確認できた。

本湖沼の硫化物濃度について、Yagi et al.(1983)は、夏期深層水中の硫化水素濃度は $12\text{mgH}_2\text{S}\cdot\text{S L}^{-1}$ 、Nakagawa et.al.(2012)は、 $19\text{mgSO}_4\cdot\text{S L}^{-1}$ 存在していると報告しており、今回の調査においても硫化物濃度が最大 10mgS L^{-1} を観測している。これは淡水湖としては非常に高く（上野，1952；Matsuyama and Saijo, 1971・1973）、Matsuyama(1973)が報告した水月湖の硫化水素濃度 $10\sim 100\text{mgH}_2\text{S}\cdot\text{S L}^{-1}$ に準じる。還元層において鉄がマンガンと比べて懸濁化の割合が多いのは、この特徴的な硫黄の存在によるものと考えられる。つまり、鉄は硫化鉄として化学的に懸濁化したり、光合成緑色硫黄細菌（*Chlorobium sp.*）（落合 1984）によって溶存鉄が使用され（北村ら，1984）、生物学的に懸濁化したりすることが考えられた。マンガンについては硫化マンガンの溶解度が硫化鉄と比べ大きいことから溶存態として存在し、鉄のようなコロイドサイズの存在が少ないことが確認できた。

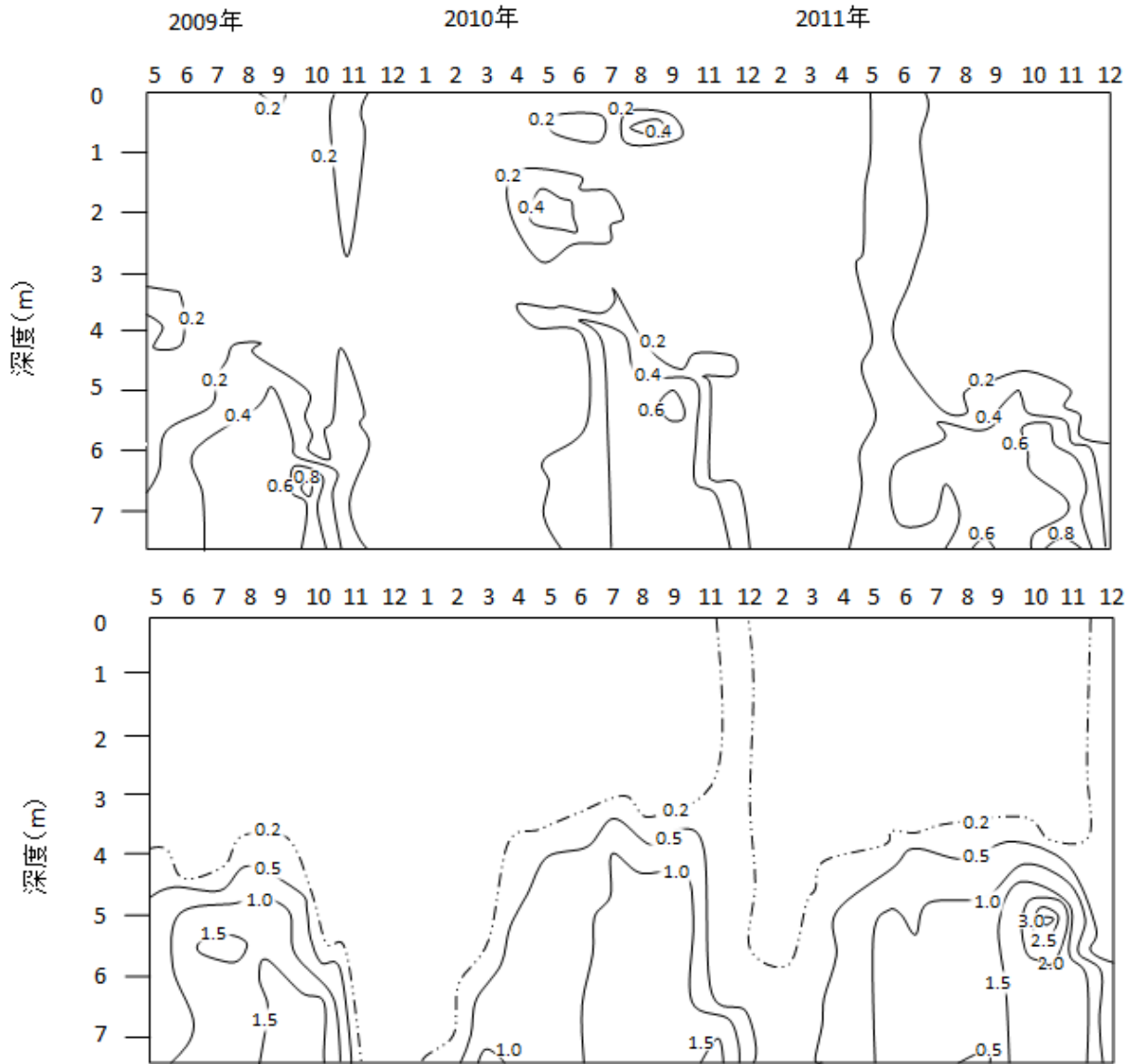


図2-6 湖水中の全鉄・全マンガン濃度

2009年5月～2011年12月の湖心における全鉄・全マンガン濃度を示す

上図；全鉄濃度 (mg L⁻¹)

下図；全マンガン濃度 (mg L⁻¹)

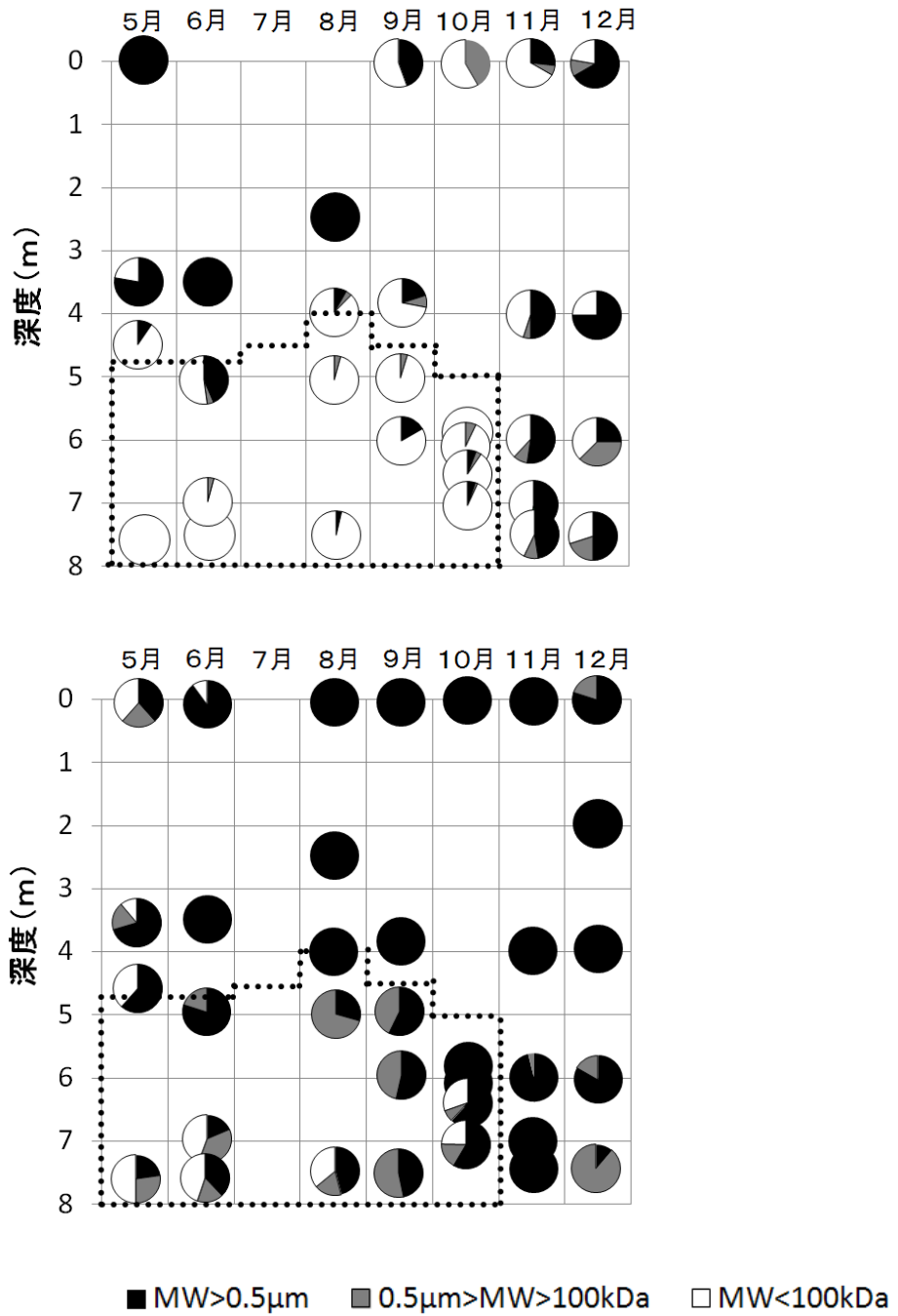


図2-7 2009年5月～12月の湖心における水中の

鉄、マンガン存在形態の比率の鉛直分布

..... 囲まれた部分は溶存酸素0.10mg L⁻¹以下を示す。

上図；鉄の存在状態

下図；マンガン存在状態

【新生沈殿物，湖底堆積物】

湖沼水中の鉄・マンガンは酸化層ではそれぞれ懸濁態として，還元層では鉄は懸濁及び溶存の形態で，マンガンはほとんどが溶存態という違いがみられた．そこで，新生沈殿物の鉄・マンガンの存在を確認し，湖水中，湖底堆積泥への影響を調べた．2011年2月～12月期間中1ヶ月ごとに水深3m，5m，7mに設置したポリビンの新生沈殿物を回収し沈殿量，それに含まれる鉄・マンガン，りんについて分析した．新生沈殿量は最大 $2.34\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ （11～12月7m），最小 $0.39\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ （2～3月5m）であり，特に11～12月は3m，5m，7mの全ての層で $1.50\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ を上回っていた（図2-8）．

鉄，マンガン，りんの新生沈殿物に占める重量割合を図2-9に示す．これら3物質を全て足しても新生沈殿物重量あたり1.5%未満と少なかった．鉄，マンガン，りんの物質そのものが沈殿物量に影響したのではなく，11～12月の循環期に新生沈殿物量が多かったこと，沈殿物が濃い緑色を呈していたことから，鉄，りんの存在が生物にとっての栄養源となり，生物起源の沈殿物が発生したことが影響したと考えられる．

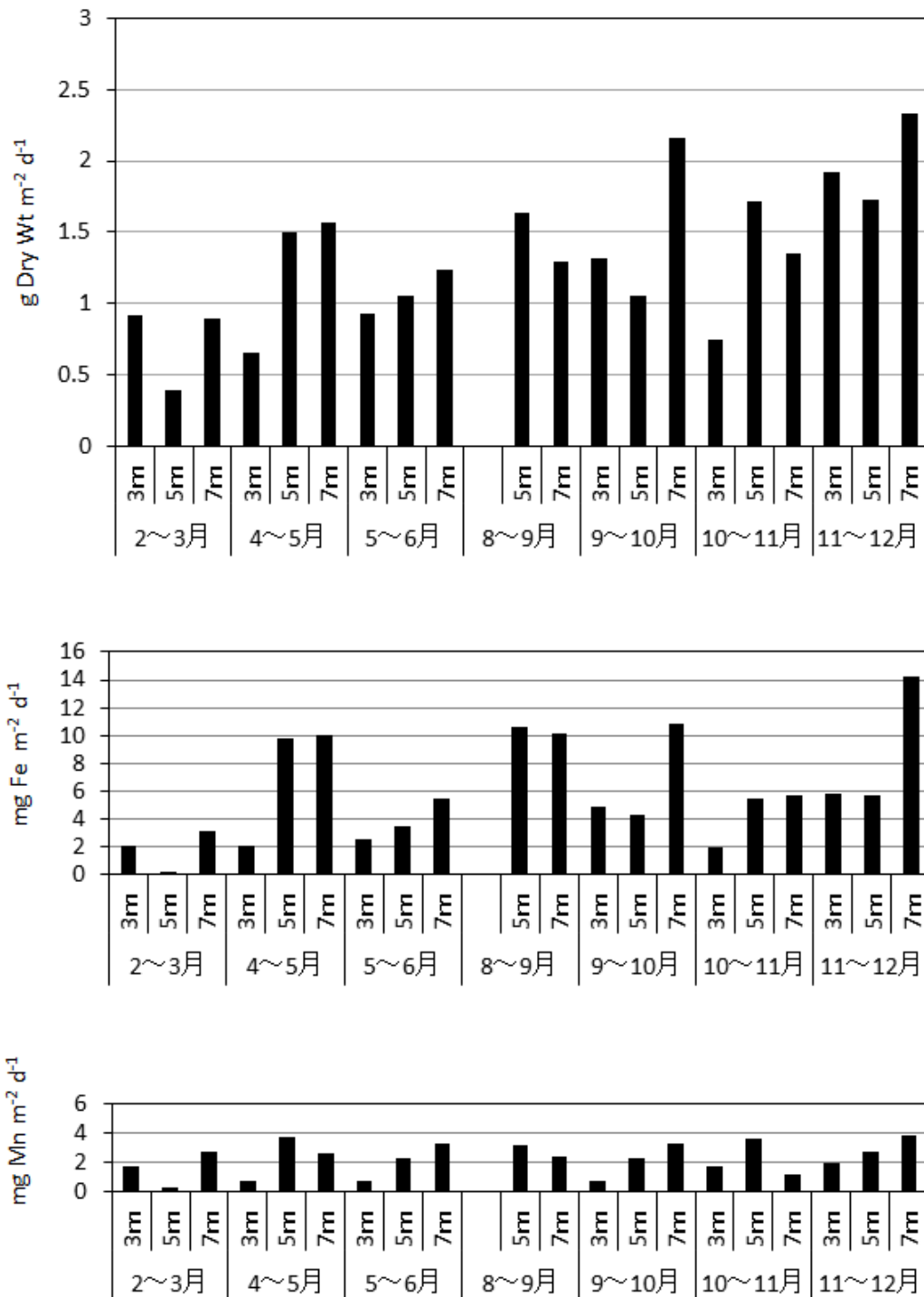


図 2-8 2011 年 2 月～12 月の新生沈殿物量（8 月～9 月の 3m は欠測）

上図；新生沈殿物量

中図；全鉄量

下図；全マンガン量

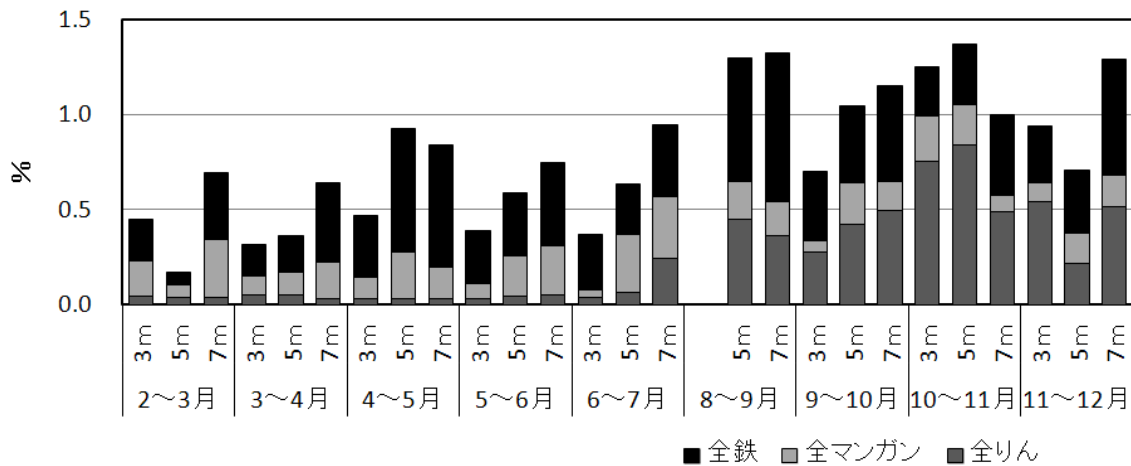


図2-9 鉄，マンガン，りんの新生沈殿物に占める重量割合

新生沈殿物及び湖底堆積物中の全鉄，全マンガン，全りんの濃度を表 2-2 に示す．鉄は堆積物中に $4.8\sim 6.0\text{ mg g}^{-1}$ 含まれており，新生沈殿物 3.8 mg g^{-1} より多かった．マンガンは，堆積物中，新生沈殿物中にそれぞれ 0.4 mg g^{-1} ， 1.7 mg g^{-1} ，りんについては， 0.7 mg g^{-1} ， 2.4 mg g^{-1} と鉄と異なり新生堆積物中に多く存在していた．つまり，鉄は新生沈殿物から湖底へ堆積していく傾向が大きく，一方，マンガンやりんは新生沈殿物や湖底堆積物中から水中へ溶解する傾向が大きいことが考えられた．

濃度 mg g^{-1} (標準偏差, サンプル数)

新生沈殿物			全鉄	全マンガン	全りん
			3.84(±1.70, 26)	1.73(±0.79, 26)	2.36(±2.51, 26)
湖底堆積物	コア深度 (分割層)	コア本数	全鉄	全マンガン	全りん
2009年 9月19日	0-51.0cm (1.0cm)	1本	4.78(±0.48, 51)	0.40(±0.04, 51)	0.88(±0.06, 51)
	12月23日 0-50.0cm (2.5cm)	1本	4.99(±0.69, 20)	0.42(±0.06, 20)	
2010年 5月 8日	0-50.0cm (2.5cm)	2本	5.08(±0.65, 40)	0.33(±0.04, 40)	0.67(±0.06, 40)
2011年12月10日	0-2.5cm (2.5cm)	2本	6.00(, 2)	0.44(, 2)	0.66(, 2)

表2-2 新生沈殿物中及び湖底堆積物中の全鉄，全マンガン，全りんの濃度

2-4 まとめ

鉄は流入の約2倍の量が、マンガンは流入の約35倍の量が湖外へ流出していた。湖水中（図2-6）及び湖底堆積物中（表2-2）の鉄・マンガン濃度に減少傾向がみられないことから、鉄・マンガンを豊富に含んだ湧水の存在が示唆された。

鉄について、河川や湧水からの流入があり、湖水中で堆積したり、河川から湖外へ流出したりする挙動がみられた。湖内では、酸化層で酸化鉄などの懸濁態が占める。還元層では、限界ろ過法によって、 $0.5\mu\text{m}\sim 100\text{kDa}$ サイズの鉄の存在が明らかとなった。これはコロイド状のサイズであり、他の物質に吸着しやすくなる。また、生物はコロイド状の鉄を利用しやすい（西岡，2006）ため、生物摂取により容易に懸濁化することが考えられる。また、 100kDa 以下の溶存態鉄は、硫化鉄となり溶解度が小さいため懸濁化しやすい。このように湖内で懸濁化した鉄は、湖底に蓄積していく傾向が大きいことが認められた。

マンガンについて、流入河川から供給されることはほとんどなく、循環期に河川から湖外へ流出する挙動がみられた。湧水により湖内への供給が豊富であることが示唆された。湖内では、酸化層で酸化マンガンなどの懸濁態が多く、還元層では 100kDa 以下の存在が多く占めていた。堆積物中には少ないことから、懸濁状態であっても、沈殿中や湖底に到達すると即分解され溶存化、湖水へ回帰する傾向が大きく、鉄と異なり堆積物に蓄積されにくいことが明らかとなった。つまり、成層期ではマンガンは沈殿物や湖底から湖水への回帰や湧水からの供給があり還元層で溶存態として溜まる。循環期にそれらが表層へ持ち上げられる。マンガンは酸化速度が遅いため、一部は酸化され沈殿するが、一部は溶存態のまま、湖外へ流出する特徴がみられた。

流入水・流出水・湖水・新生沈殿物・湖底堆積物中の鉄及びマンガンの量を求め、限外ろ過法を使用して湖水中のその形態を調べることで、硫化物を多く含む淡水湖の特殊なフィールドにおいて、鉄・マンガンの特徴的な形態変化や湖内収支を示すことが出来た。

第3章 浅海・干潟の底泥における鉄・マンガンの挙動

3-1 中部空港島周辺における海域底泥中の鉄・マンガンの

濃度分布から見た浅海域の環境

3-1-1 まえがき

日本海洋学会海洋環境問題委員会(1999)は、中部国際空港島建設に伴い、周辺浅海域は空港島と前島による潮流の遮蔽が原因となって環境の悪化が予測されると推定した。事業者が事前に行なった海水の貧酸素化に関するシミュレーションでは、空港島周辺の流れの停滞域でDOが減少することが予測され(岐阜県・愛知県・三重県・財団法人中部空港調査会, 1997), 西條ら(2008)は空港島建設後の調査結果が予測と良く合致すると報告した。また、事業者が行った恒流のシミュレーションでは、空港島水道にビル風に相当する南下流が生じ、下層水がこれに取り込まれ、空港島水道にエスチャリー循環に似た流れの場が形成されることが示されている(中部国際空港株式会社・愛知県, 1998)。このような流れの場では、下層水に含まれる多量の栄養塩が上層に回帰するので、特に夏季の小潮で潮流が停滞し成層構造が発達するような時期には、上層に強度の赤潮、底層に貧酸素が発生する(Matsukawa and Suzuki, 1985)。西條ら(2008)は周辺浅海域の貧酸素水塊は空港島と前島の遮蔽効果による潮流の減少によって形成されるようになったものと判断した。

本研究では、水域環境の酸化還元状態により存在形態が異なる鉄とマンガンの底泥および底泥間隙水中の鉛直分布について調べた。鉄とマンガンの酸化還元電位はマンガンが僅かに高いために、水中や底泥間隙水中ではMn(IV)が深度の浅い層で、先ず、懸濁態として集積し、Fe(III)はその層の下部で懸濁物として集積する(Stumm and Morgan, 1981)。どちらも硫化水素の存在する還元的環境ではFe(II), Mn(II)となって溶解あるいは硫化物となって沈殿物を形成している。そこで、底泥中の鉄・マンガン、底泥間隙水中の鉄・マンガン、間隙水を取り出した残泥(固相)の鉄・マンガンの鉛直分布を調べることにより、底泥および底泥間隙水中の酸化還元状態あるいは直上水の貧酸素化状況を求めることを目的とした。

3-1-2 方法

観測時期は 2003 年 7 月, 10 月, 2004 年 7 月, 2005 年 7 月, 2007 年 4 月, 7 月及び 2008 年 7 月の 7 回, 図 3-1 に示す 7~8 地点で定点調査を実施した. すなわち, 空港島の東側, 南側及び北側の水深 5m 前後の極浅海域を A 地点とし, A1 (水深 4m), A2 (3m), A3 (5m), A4 (7m), A5 (6m), 空港島水道の水深 10m 程度の浅海域を B 地点とし, B1 (11m), B2 (11m), B3 (13m) において観測を行った.

化学分析用の底泥柱状試料はアクリルパイプ (内径 5.0cm, 長さ 50cm) を潜水漁民が海底に押し込んで採取した. 各調査地点で 2003 年 10 月までは 3 本, その後, その 3 本の柱状試料の各深度で求められた鉄, マンガンの濃度には特に大きな差は認められなかった. 2004 年からは 3 本採取のうち 1~2 本を化学分析に供した (表 3-1).

底泥柱状試料は実験室に持ち帰って直ちに, 2003 年 10 月までは 2.5cm ごとに分割したが, 2004 年 7 月からは年代測定によって堆積速度が 0.5cm y^{-1} と明らかになった (西條ら 2008) ので, 0~5cm までは 1cm ごとに分割し化学分析に供した. 試料を 105°C で乾燥後, 試料に含まれる有機物中や錯体の鉄, マンガン化合物を分解するため, 乾燥試料 0.05g をアルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解法 (オートクレーブ 121°C , 1 時間加圧分解) で酸化分解 (日本規格協会, 1998) し, これらを水酸化物や酸化物として溶解, 沈殿 (石谷ら, 1983) させた. 中和後, 塩酸酸性で pH1 以下にし, 水酸化物, 酸化物及び硫化物中の鉄, マンガンを溶解させた. そして原子吸光分光光度計 (SHIMADZU AA-6200) (波長 Fe:248.3nm, Mn:279.5nm) で鉄, マンガンを定量した. 今回の底泥の分析方法では岩石などの一次鉱物や粘土に含まれる鉄・マンガンは検出されないと考えられ (日本分析化学会北海道支部, 1981), 底泥中の有機物, 錯体, 酸化物及び硫化物中の鉄・マンガンが定量される.

尚, 2008 年 7 月には A3, B2 及び B3 の 3 地点において同様に柱状試料を採取し, 1cm ごとに, プラスチック網目 (口径約 2mm) のついたプラスチック製遠沈管 (自作: 直径 2.6cm, 高さ 10cm) に分取して遠心分離 (3000rpm, 15 分間) を行なった. 遠沈管の下層に溜まった試料 (間隙水と少量の泥) を通常の遠沈管にてさらに遠心分離し, 間隙水と泥を完全に分離して, 間隙水をただちに硫酸酸性にし, 鉄・マンガンを原子吸光分光光度計で定量した. さらに, 間隙水を取り出した残泥 (固相) を, 底泥中の鉄・マンガンと同様に, 乾燥, オートクレーブにて加熱分解処理後塩酸酸性とし, 鉄・マンガンを定量した.

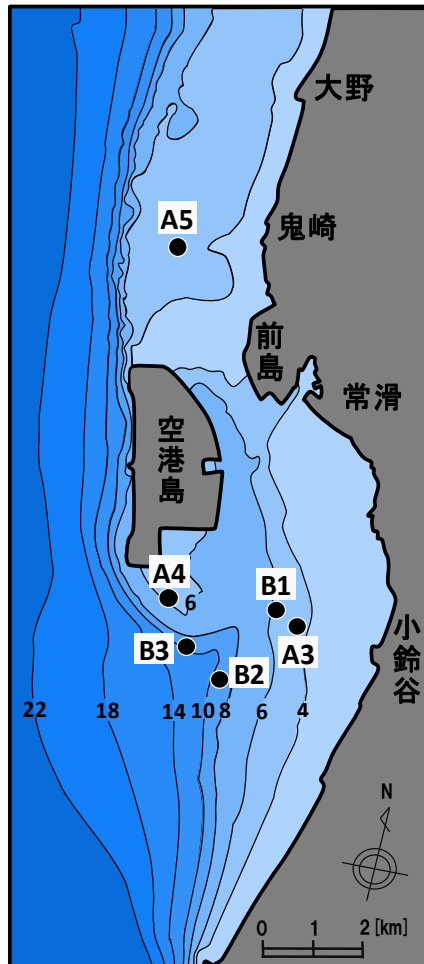


図3-1 伊勢湾の中部国際空港島周辺海域底泥の調査地点
 (A地点は浅海域で沿岸域の5m前後を, B地点は深い10m前後の海域を占める)

観測日	試料層分割層	アクリルパ 本数	採取地点
2003年7月02-67日	5 2 m5 c m	3本	A 1, A 2, A 3, A
2003年10月17日	5 2 m5 c m	3本	A 1, A 2, A 3, A
2004年7月107日	5 c m1 c m	2本	A 2, A 3, B 2
	5 - 7 c m1 c m	1本	
	7 - 1 2 c2m 5 c m	1本	
2005年7月106日	5 c m1 c m	1本	A1
	0-5cm 1cm	2本	B 1, B 2, B
	5-15cm 2.5cm	1本	
2007年4月28日	0-5cm 1cm	2本	A 1, A 3, A 4, A
	5-15cm 2.5cm	1本	
2007年7月7日	0-5cm 1cm	2本	A 3, A 4, A 5, E
	5-15cm 2.5cm	1本	
2008年7月26日	0-17cm 1cm	1本	A3
	0-15cm 1cm	1本	B2
	0-11cm 1cm	1本	B3

表3-1 化学分析に供した底泥柱状試料の状況と試料採取地点

3-1-3 結果と考察

中部国際空港建設事業の工事経緯は、空港島においては、2000年8月護岸工事着工、2001年3月に概成、2003年2月に埋立工事が概成した。また、2004年9月から空港島南側護岸工事を開始した。空港島地域開発用地は2001年8月から埋立て工事を開始、2004年12月に完了した。空港対岸部（前島）は2001年9月から埋立て工事を行っており、2004年10月に完了した（中部国際空港株式会社・愛知県 2005）。

空港島周辺の底泥堆積速度が年間0.5cmと得られているので（西條ら 2008）、表3-2に約5年分に相当する底泥表層（0～2.5cm）の鉄・マンガンのA地点群（A1～A5）とB地点群（B1～B3）における平均値（観測期間2003年7月から2007年7月の6回分）の比較を示した。尚、2004年以降のデータは1cmごとに測定したものを0～2.5cmに積算した値の平均値を用いた。但し、欠損試料のA1：2004年7月,2007年7月、A2：2005年7月,2007年4月,7月、A3：2005年7月、A4：2004年7月,2005年7月、A5：2003年7月,10月,2004年7月,2005年7月、B3：2004年7月を除いた平均値である。

底泥中の鉄・マンガンの濃度をA地点群とB地点群で比較すると、極浅海域A地点群より深度のある浅海域B地点群が観測期間を通して高い値をとることが認められた。各地点における経年変化については2003～2007年の間、増加または減少についての一定の傾向は認められなかった。梅村・八木（2008）は2003年と2007年の5年間に相当する表層0-2.5cmの強熱減量値を比較し2007年が高く、また、深度のあるB地点群が極浅海域A地点群よりも強熱減量値が高いことを示した。底泥中の有機物量が多く存在することで微生物による分解が進み還元的環境になりやすく、このような環境では鉄及びマンガンが多く存在する傾向にあるものと考えられる。

コア採取地点	サンプル数	鉄(mg g ⁻¹)	マンガン(mg g ⁻¹)
A1～A5	18	4.2±2.2	0.10±0.06
B1～B3	17	9.8±2.1	0.38±0.17

表3-2 2004年7月～2007年7月のA地点群とB地点群における
海域底泥表層(0～2.5cm)の鉄・マンガン濃度の比較

図 3-2 に各地点における観測日と底泥中の鉄・マンガンの濃度の鉛直分布を示す。底泥表層から最大 15cm までの泥中の鉄・マンガン濃度は、0~2.5cm の表層底泥と同様に A 地点群より B 地点群が高いことが確認された。底泥中のマンガン濃度は底泥の表面に蓄積する傾向が B1 の 2005 年 7 月、2007 年 4 月、B2 の 2005 年 7 月、2007 年 7 月において顕著に認められた。これは、底泥中の Mn(IV)が Mn(II)へ還元されることで間隙水中での移動拡散が可能になり、Mn(II)は底泥表層水中まで溶出し、海水中の溶存酸素によって Mn(IV)へ酸化され再び蓄積（沈積濃縮）したものと考えられる。この現象を、manganous wheel(Mayer et.al, 1982)と呼ぶ。鉄の同現象は ferrous wheel (Campbell and Torgersen, 1980) と呼ぶが、底泥中の鉄濃度の鉛直分布には表面に蓄積する顕著な傾向は見られなかった。梅村・八木 (2008) は全硫黄含量が各 B 地点においていずれも高く、0~2cm 層では底泥表層に近いほど高くなる傾向を示した。また、西条ら (2008) は 2005 年 7 月の 0~10cm 層の全硫黄含量が A1: 0.5mg g⁻¹ 以下, B3: 1~2mg g⁻¹ であったことを報告した。このことから B 地点群の底泥表層付近では、有機物の分解が特に活発で無酸素状態になり易く海水中に豊富にある硫酸イオンから硫化水素へ、Fe (III) から Fe (II) へそれぞれ還元され硫化鉄が生成し堆積していると考えられる。B1 及び B2 地点の直上水は、図 3-2 の底泥中のマンガン濃度鉛直分布勾配から示されるように酸化還元電位が低い状態、すなわち貧酸素水が形成されていると判断される。

このように、浅海域 B 地点群は極浅海域 A 地点群よりも底泥中の鉄・マンガン濃度が高い値を示し、硫化鉄が存在していることから硫酸還元に至る還元的環境であり、底泥の有機汚濁が著しいと考えられる。極浅海域の A 地点群の底泥は B 地点群でみられた様な manganous wheel 傾向は小さく、鉄の存在量も少なく、硫酸還元に至るまでの低い還元的環境までは至っていないと考えられ、汚濁の進行は比較的小さいと考えられる。

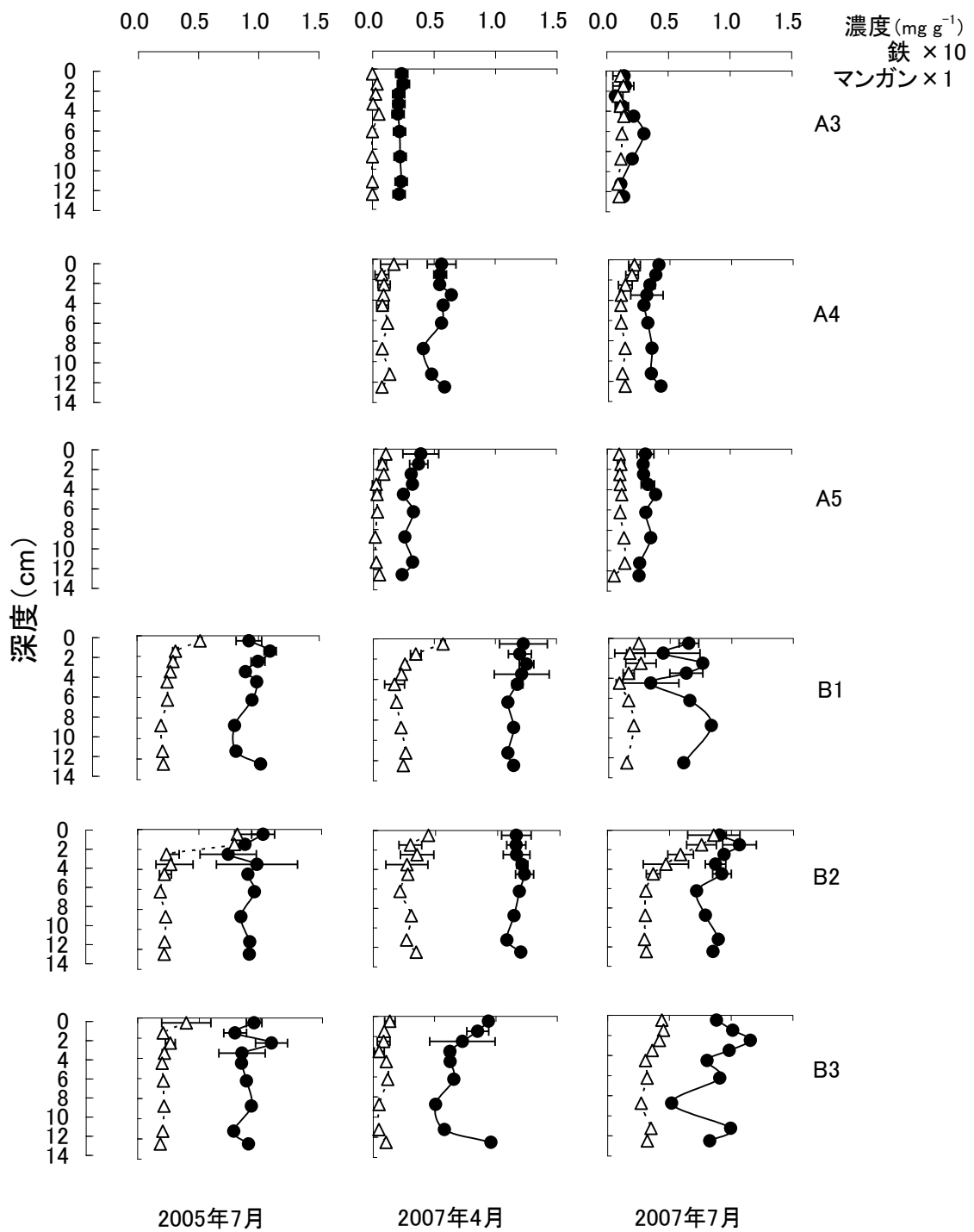


図3-2 各地点の海域底泥中の鉄・マンガン濃度鉛直分布。
 (2004年7月～2007年7月の各地点における海域底泥の鉄・マンガン濃度の鉛直分布を示し、図中の記号は
 ●— 底泥中铁 ---△ 底泥中マンガン を示す)

2008年7月には酸化還元状況をよりよく知るために、底泥間隙水について測定を行った。図3-3にA3, B2, B3地点の底泥間隙水中の鉄・マンガン濃度、間隙水採取後の残泥(固相)の鉄・マンガン濃度の鉛直分布を示した。間隙水中のマンガン濃度はA3では 0.2 mg g^{-1} を下回りほとんど認められなかったが、B2, B3地点の深度0~4cm層には最大値B2: 5.3 mg L^{-1} , B3: 1.0 mg L^{-1} とマンガンの存在が明瞭に確認された。底泥中のMn(IV)がMn(II)へ還元され、間隙水中で表層付近へ移動している様子が確認できた。図3-3の鉛直分布及びB2, B3地点の底泥中に硫化水素臭があったことからB地点の底泥には硫化鉄が存在し、底泥の汚濁状況は硫酸還元をいたるまでの還元状態であったことが考えられる。

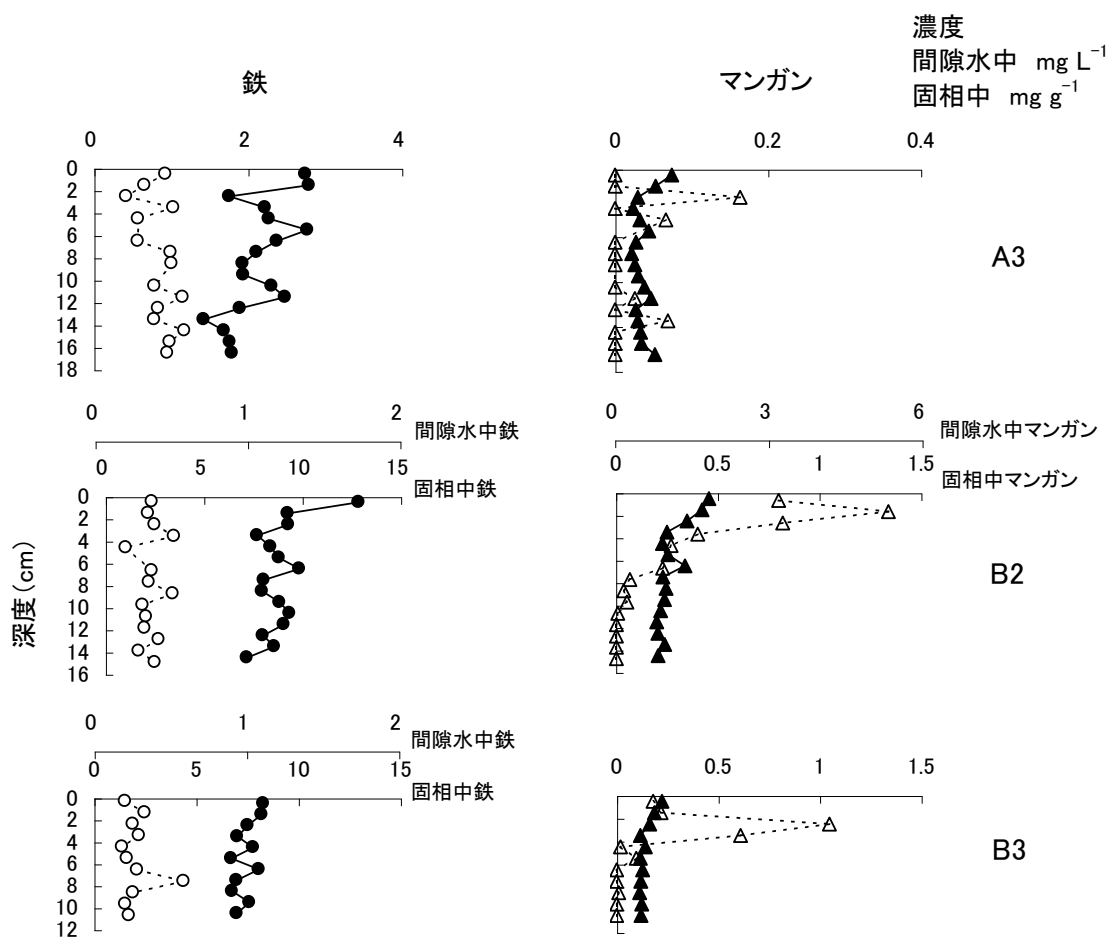


図3-3 2008年7月の地点A3, B2, B3の

海域底泥の間隙水中と固相中の鉄・マンガン濃度の鉛直分布

(図中の記号は ---○--- 間隙水中鉄 ●--- 固相中鉄 ---△--- 間隙水中マンガン
 ▲--- 固相中マンガン を示す)

3-1-4 まとめ

中部国際空港島が伊勢湾東部の浅海域に建設され、2000年8月から護岸工事が始まり、2005年2月に中部国際空港セントレアが開港となった。この周辺海域底泥の酸化還元状態を確認する一つの方法として底泥中の鉄・マンガンの濃度分布を測定したところ、一定の経年変化は認められなかった。採取地点ごとでは浅海域底泥が極浅海域底泥よりこれらを多く保持していたことが確認された。浅海域底泥に硫化水素臭と硫化鉄の存在が確認されたことから硫酸還元に至る還元的環境が形成されていることが考えられた。極浅海域では干潟のように攪乱があるので底泥汚濁は浅海域ほど進行していないことが示唆された。

3-2 藤前干潟底泥における鉄・マンガンの分布と

室内実験による底泥からの鉄・マンガンの溶出

3-2-1 まえがき

干潟は、潮汐によって干出と冠水を規則的に繰り返す海洋の堆積物の場であり、海に向かって緩やかに傾斜している場所である (Raise, 2000). 陸からは豊富な栄養塩が流入し、浅い水域のために一次生産が活発に行われる場所であり、この高い生産力が多種多様な生物の生育を支えて豊かな生態系を作り出している (日本陸水学会東海支部会, 2010).

干潟は浅瀬であり埋め立てる際の費用が安く済むことや、河口付近などの交易の要所に形成されていることが多いことから、近年、全国各地の干潟が埋め立てられてきた。花輪 (2006) は、1945年以前は82,621haの干潟が存在、1992年の現存干潟の面積は51,443ha、2005年の現存干潟は49,501haと、1945年から2005年間の60年間の干潟の消滅率は40%になると報告した。

藤前干潟 (北緯35° 04' , 東経136° 50') は、愛知県名古屋市港区に位置し、伊勢湾に流れ込む庄内川、新川、日光川の河口に広がる砂・泥から成る干潟である (図3-4). 1994年に名古屋市のごみ処理処分場として46.5haを埋め立てる環境影響評価の手続きが開始された。しかし、根強い住民運動 (松浦, 1999) や鳥類についてはシギ・チドリなどの渡り鳥の飛来地として重要な拠点であることや、水質浄化の観点 (寺井・八木, 1996) から藤前干潟の存在意義が明確にされたため (名古屋市環境影響評価審査委員会 答申, 1998), 1999年に名古屋市は埋め立てを断念した。そして、藤前干潟一帯 (面積323ha ; うち藤前干潟90ha) は2002年11月にラムサール条約に登録された。

藤前干潟の区域における水深は0~4m、潮汐の変化は平均水位で+1.21~-1.36mである。毎日約6時間ごとに満干を繰り返し1日0~1回干出する。底泥に日光が良く当たり、かつ、酸素が溶け込むエアレーション効果をもたらす。底泥付着藻類の一次生産能力が高く (八木ら, 2001a) 底泥への酸素供給に貢献している。八木ら (2001b) は、干潟間隙水中の鉄・マンガンの存在状態を調べ、干上がることにより堆積物中に酸素が入ることを確認した。また、新川や庄内川からの有機汚濁の強い水の影響を受けており (八木ら, 2001a ; 梅村ら, 2005), 底泥では有機物分解が活発に行われている (広木ら, 2003). 八木ら (1996) は、底生生物が多く生息しているために、表層付近では酸素が行き渡りやすく、酸化還元境界層は底泥堆積物の約20cm深度と報告し、酸化・還元作用、さらには有機物分解が活

発に生じていると報告した。

「藤前干潟の干潮と満潮時における海水・間隙水中の塩素イオン (Cl⁻) 濃度変動による水交換 (八木ら, 1999)」、 「藤前干潟間隙水中の溶存有機態炭素分子量分画とその変動 (八木, 2001c)」、 「藤前干潟底泥間隙水中のマンガン・鉄の動態と分子量分画による溶存有機体マンガンの挙動 (八木, 2001d)」など、底泥間隙水中の水質変化から干潟の浄化を評価する研究がある。

本研究は、本来干上がる藤前干潟の底泥を、実験室にて海水で満たし空気に接触させず、底泥堆積物と海水との物質の出入りを経日的に求めた (コアインキュベーション)。酸化還元電位の違いによって差が生じる (Stumm and Morgan, 1981 ; 八木, 1995) 鉄・マンガンが、どのような状態で海水中や底泥中に存在するか、また、これに伴うりん挙動を同時に調べ、堆積物中の化学的、生物化学的な酸素消失・嫌気的環境下における底泥堆積物と海水との物質の出入りを明確にすることを目的とした。



図 3-4 藤前干潟の調査地点 (斜線部は藤前干潟を示す)

3-2-2 方法

調査は、2009年5月、6月、7月、8月、11月に、藤前干潟の新川よりの堤防から南へ200mまでの範囲内で実施した。新川寄りの St1 (砂質)、干潟中央部の St2 (砂質)、護岸寄りの St3 (泥質) の3地点とした。現地にて干潮時にアクリルパイプ (直径 5.5cm, 高さ 33cm) を底泥に約 10cm 押し込んで底泥のみを採取し、各地点 3 本, 合計 9 本×分析日数分実験室に持ち帰った (表 3-3)。

調査日	時間帯	最大干潮時	分析日	分析期間中の アクリルパイプ内 水温
5月24日	昼間	11:42	0,3,6,10,15,22日目	21.0~22.5°C
6月21日	昼間	10:39	0,3,6,10,15,22日目	24.0~25.0°C
7月25日	昼間	14:15	0,4,10,12,14,18日目	25.5~26.5°C
8月20日	昼間	11:56	0,20日目	28.0°C
11月6日	夜間	1:36	0,2,4,7,22,24日目	16.0~18.0°C

表3-3 調査日と分析日

(分析日のアクリルパイプ内の水温を示す)

実験室にて泥を入れたアクリルパイプに現地にて採取した海水を入れ、ゴム栓で密閉し分析日まで室温、暗所で保管した。海水について、水温、DO は投入式溶存酸素メーターOM-14 (K.K 堀場製作所) を用い測定した。マンガンは、アクリルパイプ内の海水を全マンガン、加圧式でろ過したろ液 (テフロンろ紙 PTFE, 孔径 0.45 μm ; DESMIC) を溶解性マンガンとし、塩酸酸性にして原子吸光分光光度計 (SHIMADZU AA-6200, 波長 279.5nm) で定量した。鉄は、アクリルパイプ内の海水を全鉄、加圧式でろ過したろ液 (テフロンろ紙 PTFE, 孔径 0.45 μm ; DESMIC) を溶解性鉄とし、1,10-フェナントロリン法 (日本分析化学会北海道支部, 2005) で定量した。全りんは試水 40mL にアルカリ性過流酸カリウムを加えた後、オートクレイブで分解後、モリブデンブルー法 (Murphy and Riley, 1962) で定量した。

底泥中の強熱減量 (IL) は分析後の泥を西条と三田村 (2000) に従って測定した。8月は 2cm ごと、11月は 1cm ごとに分取して測定した。

6月と8月の底泥試料を105°Cで乾燥後、試料に含まれる有機物や錯体の鉄・マンガン
を分解するため、乾燥試料0.05gをアルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解法（オート
クレイブ121°C、1時間加圧分解）で分解（日本規格協会、1998）し、これらの水酸化物
や酸化物として溶解、沈殿（石谷ら、1983）させた。中和後、全りんについては、前途の
モリブデンブルー法により定量した。鉄、マンガンについては、塩酸酸性でpH1以下に
し、水酸化物、酸化物および硫化物中の鉄、マンガンを溶解させ、原子吸光分光光度計
（SHIMADZU AA-6200、波長 Fe:248.3nm, Mn : 279.5nm）にて定量した。今回の
アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解法では岩石などの一次鉱物や粘土に含まれる
鉄・マンガンは検出されないと考えられ（日本分析化学会北海道支部、1981）、底泥中の
有機物、錯体、酸化物および硫化物に含まれる物質を定量した。

3-2-3 結果と考察

【干潟内各地点の底泥土壌】

岡村 (2001)は、今回の観測地点の St1, St2 付近は細粒砂 (ϕ 0.05-0.25mm) が 75.5%, 中粒砂 (ϕ 0.25-0.5mm) が 21.1%と砂粒が大きい砂質の土壌であり, St3 付近は細粒砂が 50.2%, シルト粘土 (ϕ 0.05mm 以下) が 49.4%含まれ, 細かい砂粒で占められている泥質の組成であったと報告した. また, 八木ら (2009) は, St1, 2 付近は細粒砂 (ϕ 0.125-0.25mm) が約 40%, 中粒砂 (ϕ 0.25-0.5mm) が約 34%, St3 付近は細粒砂がおおむね 25%, シルト粘土 (ϕ 0.75mm 以下) が 45%含まれ, St3 は St1,2 に比べ泥質の傾向があると報告した. 底泥中の I.L.や 6 月での鉄及びりんの濃度は全て St1,2 に比べ St.3 が高く, シルト粘土の存在が多い地点であった. マンガンについては, 底泥での存在が少なかった (図 3-5, 図 3-6, 表 3-4).

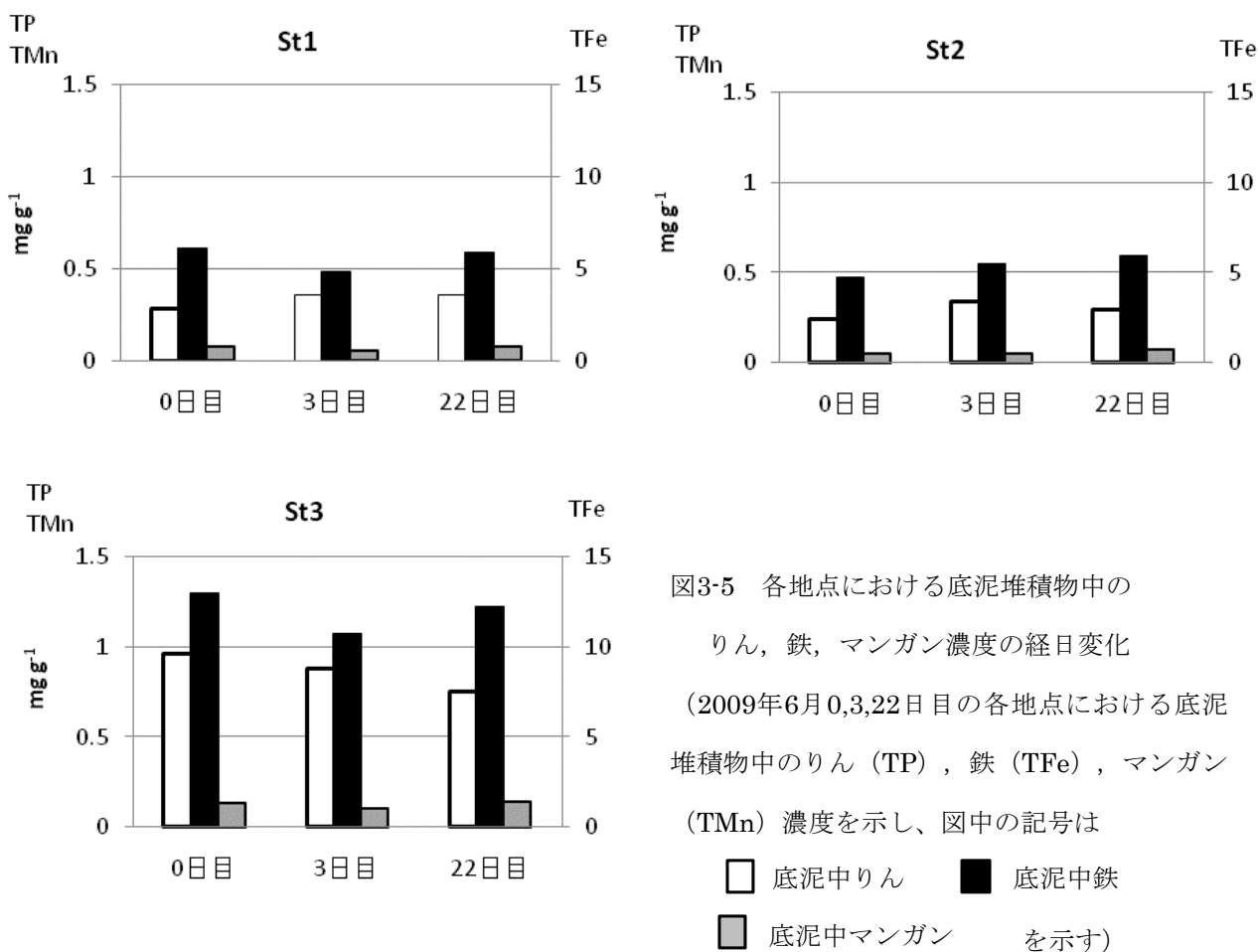


図3-5 各地点における底泥堆積物中のりん, 鉄, マンガン濃度の経日変化 (2009年6月0,3,22日目の各地点における底泥堆積物中のりん (TP), 鉄 (TFe), マンガン (TMn) 濃度を示し、図中の記号は

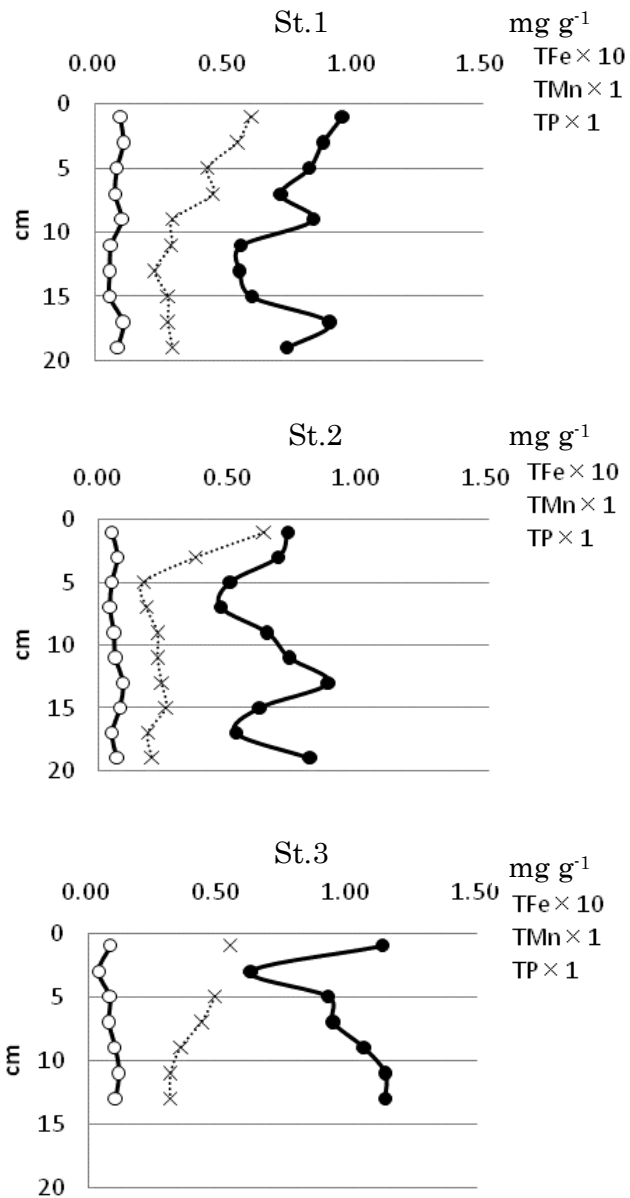


図3-6 : 2009年8月 0日目の各地点における底泥堆積物中の

りん(TP), 鉄(TFe), マンガン(TMn)濃度の鉛直分布

図中の記号は ...×... 底泥中りん

—●— 底泥中铁 —○— 底泥中マンガン を示す

調査地点	調査日		サンプル数	IL (%)
St1	5月分	(0-22日分)	15	2.69±0.53
	6月分	(0-22日分)	12	2.38±0.32
	7月分	(0-18日分)	15	2.69±0.52
	8月分	(0, 20日分) (鉛直0-22cm)	20	3.26±0.96
	11月分	(0, 20日分) (鉛直0-20cm)	20	2.50±0.61
	全体		82	2.70±0.34

調査地点	調査日		サンプル数	IL (%)
St2	5月分	(0-22日分)	15	2.72±0.45
	6月分	(0-22日分)	12	2.04±0.20
	7月分	(0-18日分)	15	2.72±0.45
	8月分	(0, 20日分) (鉛直0-20cm)	20	2.16±0.72
	11月分	(0, 20日分) (鉛直0-15cm)	15	2.39±0.29
	全体		77	2.41±0.31

調査地点	調査日		サンプル数	IL (%)
St3	5月分	(0-22日分)	15	7.01±1.08
	6月分	(0-22日分)	12	4.78±0.35
	7月分	(0-18日分)	15	7.04±1.08
	8月分	(0, 20日分) (鉛直0-14cm)	14	3.80±0.30
	11月分	(0, 20日分) (鉛直0-15cm)	14	5.34±1.69
	全体		70	5.59±1.41

表3-4：各地点における強熱減量（IL）の比較

2009年5月～11月の各地点における底泥堆積物中の

IL濃度平均値（平均値±標準偏差）を示す

(5,6,7月は分析後の泥，8,11月は泥分析用に採泥したもの分析した)

【室内実験によるコア内（コアインキュベーション）表層海水中の経日変化】

0日目の海水について、鉄は全鉄 (TFe) 1.0 mg L^{-1} 中、溶存態鉄 (DFe) が 0.0 mg L^{-1} であり、懸濁態として存在していた。マンガンは全マンガン (TMn) と溶存態マンガン (DMn) は同量 (0.13 mg L^{-1}) であり、懸濁態の存在は認められなかった。つまり、藤前干潟の海水は、鉄は酸化、マンガンは還元される酸化還元環境であることが示唆された。

鉄について、5月の St1 において、全鉄 (TFe) は6日目に 1.7 mg L^{-1} まで上昇したがその後は減少傾向にあった。St.2, 3 についても3~6日目にピークがありその後は St.1 と同様に減少した。DFe の経日変化は TFe と似た変動をしており、DFe の存在が TFe に影響している様子であった。6, 7, 11月についても DFe の増加とともに TFe も増加し、中間時期にピークを示し、後半に向けて減少していく傾向がみられた (図 3-7)。

また、マンガンについては DMn が TMn のほとんどを占めており、濃度変化は $0.10 \sim 0.35 \text{ mg L}^{-1}$ と存在量は少なく特徴的な変動はみられなかった (図 3-8)。

TP については経日とともに増加傾向を示した (図 3-9)。

DO については、5, 6, 7月の3, 4日目にはほとんど $0 \sim 1 \text{ mg L}^{-1}$ まで下がっていたが、11月では3日目 $2 \sim 4 \text{ mg L}^{-1}$ 存在した (図 3-10)。測定に用いられた藤前干潟の底泥堆積物中の IL は $2.4 \sim 5.3\%$ とかなりの有機物存在があり、また、間隙水中の DOC について Yagi and Terai (2001) は $20 \sim 100 \text{ mg L}^{-1}$ 、八木ら (2009) は $20 \sim 80 \text{ mg L}^{-1}$ 存在していると報告していることから、底泥堆積物中の微生物によって有機物分解が生じ、溶存酸素が消失したことが推測される。

りんや鉄の底泥から水中への溶出という一般的な堆積物中の微生物学的還元過程 (小山, 1980) が確認できた。また、分析中、海水や堆積物から硫化水素臭があり、梅村 (2005) は底泥堆積物中の全硫黄は、 $5.0 \sim 9.8 \text{ mg g}^{-1}$ と示していることから硫化水素が生成され、硫化鉄として沈殿したことにより、5,6,7月では全鉄の濃度が減少したと示唆される。また、11月については、アクリルパイプ内の水温が低く溶存酸素の消失に時間を要したことから、底泥堆積物中の微生物は活性が弱まり、硫酸還元に至るまでの嫌気環境の形成が遅くなったことで、溶存態鉄の存在が多くなったのではないかと考えられる。

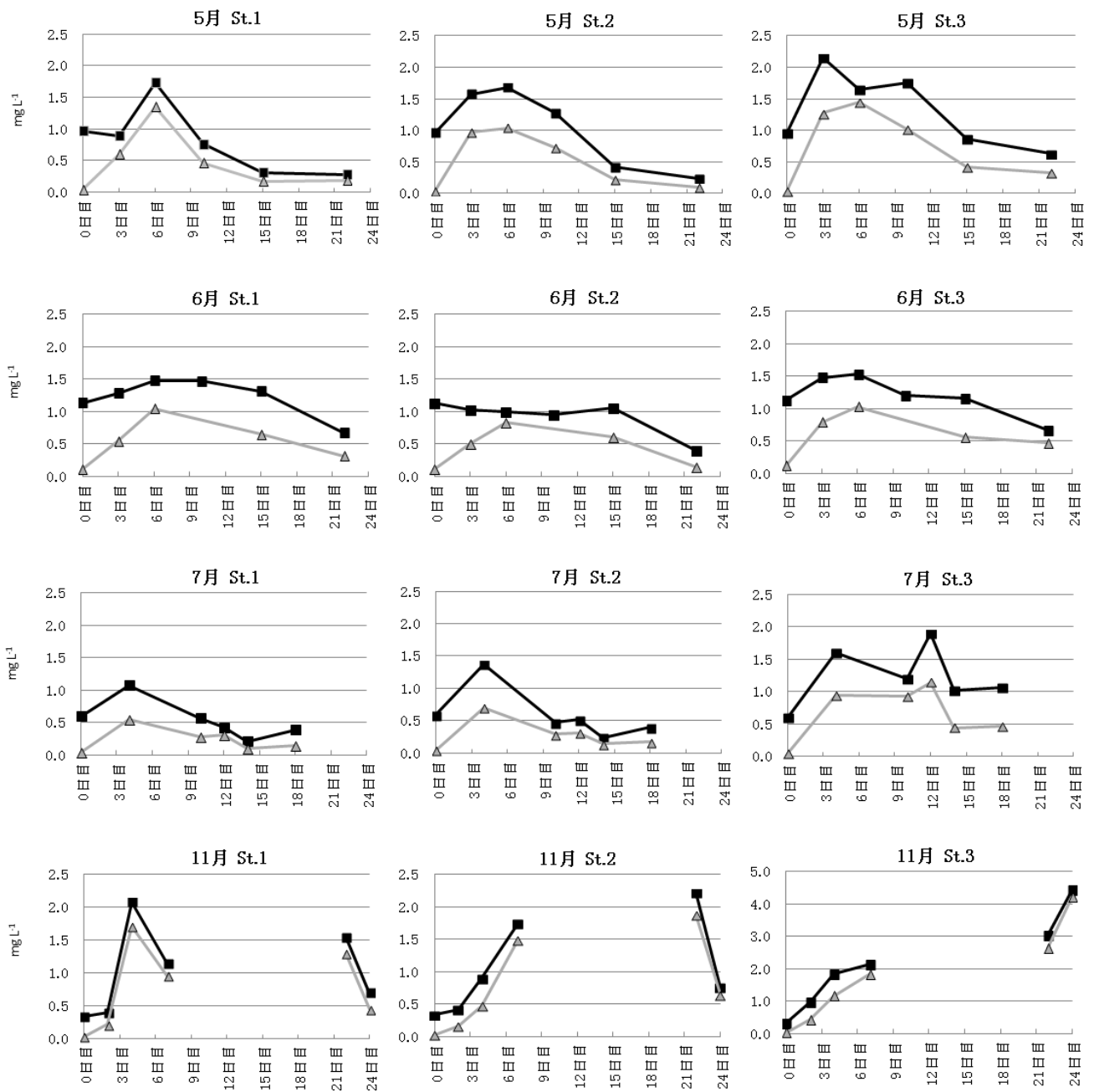


図3-7 コアインキュベーションにおける表層海水中的鉄の経日変化

(2009年5,6,7,11月の各地点における鉄濃度の経日変化を示し,

図中の記号は, TFe DFe を示す)

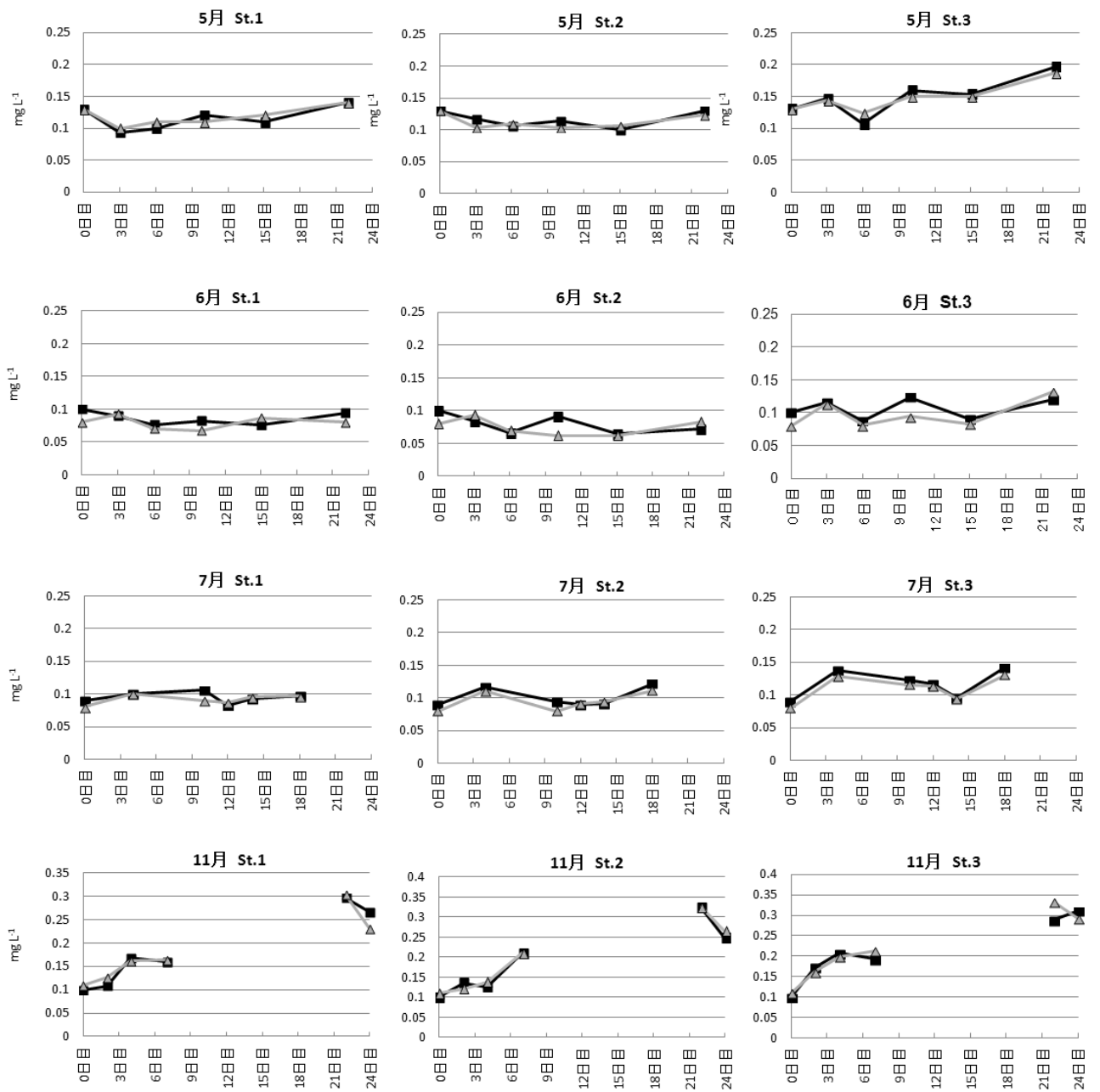


図3-8 コアインキュベーションにおける表層海水中のマンガンの経日変化

(2009年5,6,7,11月の各地点におけるマンガン濃度の経日変化を示し，

図中の記号は，  TMn  DMn を示す)

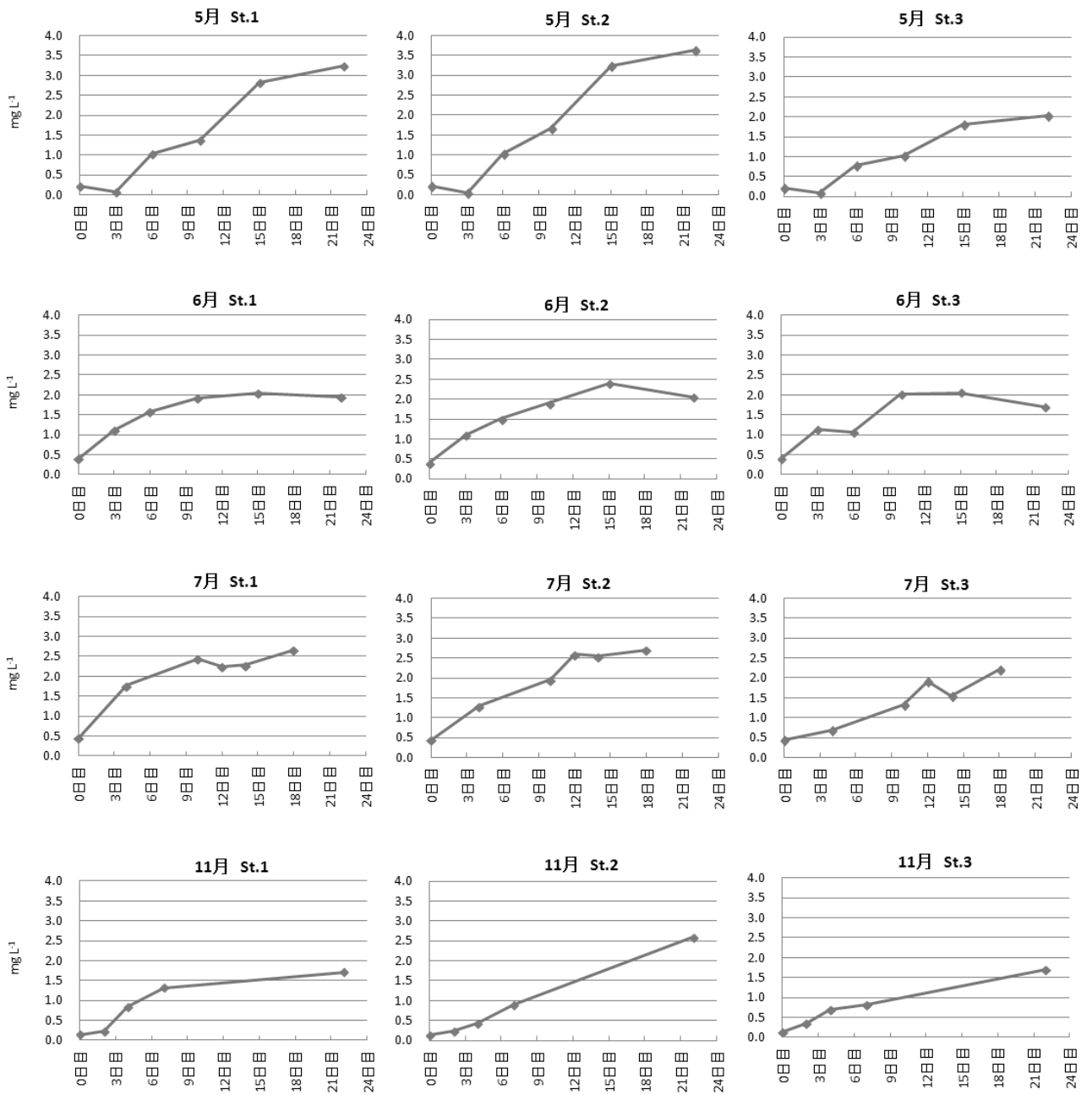



図3-9 コアインキュベーションにおける表層海水中のりの経日変化
 (2009年5,6,7,11月の各地点におけるりん濃度の経日変化を示し、
 図中の記号は、  TP を示す)

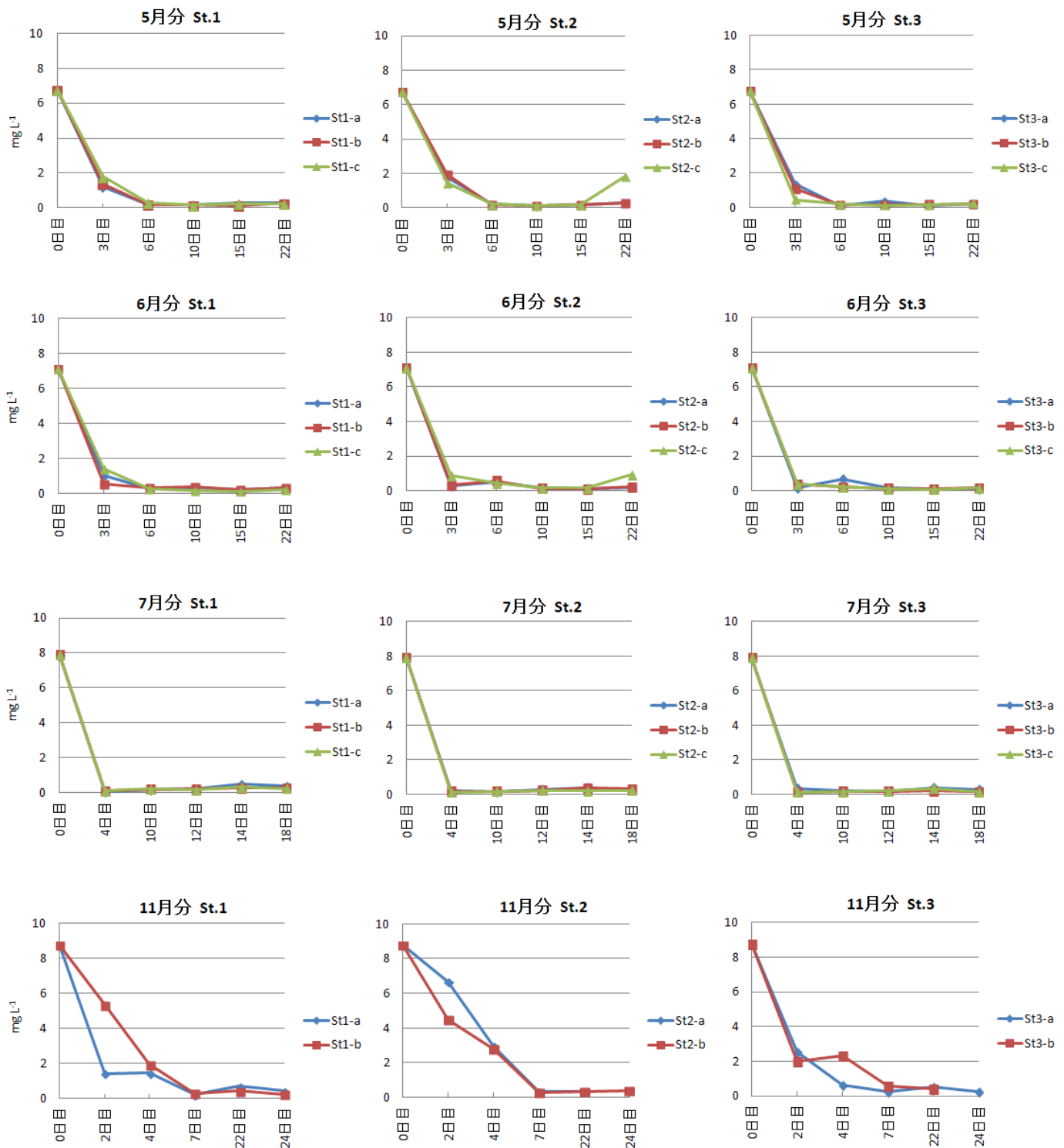


図3-10 コアーインキュベーションにおける表層海水中のDOの経日変化

(2009年5,6,7,11月の各地点におけるDO濃度の経日変化を示す)

3-2-4 まとめ

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、りんの栄養塩類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 尾瀬ヶ原に現れるアカシボと鉄酸化細菌

4-1 まえがき

尾瀬ヶ原では例年5月の融雪時、雪の表面が赤褐色化する現象が起こる。これを地元の人々は“アカシボ”と呼んでいる。尾瀬ヶ原に発生するアカシボ現象は、ほぼ毎年同じ場所で水の流れに沿って発生し、アカシボの形成は融雪水の流れと関係していると推定している(山本ほか, 2006)。また、雪が着色する現象は尾瀬ヶ原だけでなく、東北地方の湿原や水田でも融雪時に見られる(山本ほか, 2004; 大高ほか, 2008)。アカシボの原因として、小林・福島(1952)は、湿原の露出した地表に多い赤色の鉄分が毛細現象によりその上を覆う雪中に上昇して鉄錆色によるとした。Fukuhara et al. (2002)は、酸化鉄を付着させた緑藻類の一種(*Hemitoma* sp.)の休眠胞子が赤褐色粒子の原因とした。また、山本ほか(2006)は、雪の中に存在する赤褐色粒子と全鉄濃度のとの間に高い相関があることを報告した。これらからアカシボ現象について鉄の存在が重要であることは明らかである。

自然環境中において鉄分を多く含む水中(地下水, 井戸水, 湖水, 鉱山排水等)に鉄酸化細菌の存在が認められ、日本では主に、地下水, 鉱山排水から *Gallionera ferruginea*, *Thiobacillus ferrooxidans*, *Sphaerotilus natans*, *Leptothrix* sp.が報告されている(渡辺ほか, 1965; 加村ほか, 1986; 坂崎ほか, 2002)。鉄酸化細菌とは水中に溶存するⅡ価の溶存態鉄(第一鉄)を酸化しⅢ価の懸濁態鉄(第二鉄)として菌体内外に蓄積する能力をもった一群の細菌の総称である。また、一部の鉄酸化細菌は溶存するマンガン(Ⅱ)を酸化する能力を有するものもいる(Boogerd and Vrind, 1987)。

鉄酸化細菌は、炭素源として二酸化炭素を利用し同時に鉄を酸化してエネルギーを獲得する独立栄養細菌(*G. ferruginea*, *T. ferrooxidans* 等)と、炭素源として有機物を利用すると同時に鉄を酸化する従属栄養細菌(*S. natans*, *Leptothrix* sp., *Crenothrix* sp., *Clonothrix* sp. 等)に生理学的に二分される(Ghiorse, 1984)。

尾瀬ヶ原は泥炭質で有機物を多く含んでおり、鉄の存在も多いことから、鉄酸化細菌の存在が考えられた。そこで、アカシボ雪やアカシボ残存物から、従属栄養性、鉄入りの培地にて細菌を分離、培養し、アカシボ現象を微生物(従属栄養性鉄酸化細菌)の面から解明することを目的とした。

4-2 方法

【観測日と地点】

尾瀬アカシボ研究グループにより提供を受けた群馬県尾瀬ヶ原の冷凍のアカシボ雪（1999年5月8日採取）とアカシボ残存物（10月30日採取；5月の最盛期にアカシボ生成されていた部分の泥①，②），及び2000年5月27日に山の鼻植物研究見本園（以下見本園）の各地点，St.1，St.2，St.3，St.4（図4-1），見本園から約1.5km北東にある牛首池塘（U1）のアカシボ雪を採取しそれらを試料とした。

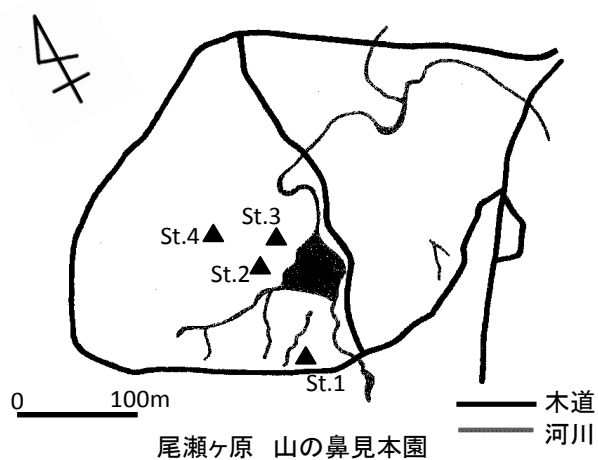


図4-1 尾瀬ヶ原 山の鼻植物研究見本園

（写真 尾瀬ヶ原湿原に発生したアカシボ，2000年5月撮影）

【アカシボ雪の有機物量の測定】

アカシボ雪を溶解後乾燥し，強熱減量（IL）にて定量した．

【アカシボ雪・残存物の培養】

培養方法

Rouf and Stokes (1964) の培養法に準じて調整した液体培地（表 4-1）を用いた．培地に各試料を 100 μ l l⁻¹ となるよう添加し培養した．培養温度 20℃及び 4℃については A 培地を使用した．0℃培養については A 培地では鉄酸化細菌の培養が顕著に認められなかったため，栄養を少なくし、鉄の量を多くした B 培地や C 培地を用いた．また，自然水の中性 pH では化学的鉄酸化が迅速なため(Widdel et al., 1993)，pH5.4～5.8 において，Blank 実験を同時に行った．

	A 培地	B 培地	C 培地
	2gCl ⁻¹	0.2gCl ⁻¹	0.2gCl ⁻¹
Pepton	0.5g	0.05g	0.05g
Agar	1.2g	1.2g	—
MgSO ₄ ·7H ₂ O	5mg	5mg	5mg
CaCl ₂	5mg	5mg	5mg
FeSO ₄ ·7H ₂ O	2mg	10mg	4mg
Mn(CH ₃ COO) ₂	1.8mg	1.8mg	1.8mg

表 4-1 培地 (Rouf and Stokes, 1964) (蒸留水 100mL)

液体培地は Agar を含まない

培養温度

1999 年 5 月と 10 月の試料については，一般に水圏細菌は 20℃付近において菌の増殖が活発であること，アカシボは融雪時に出現することから 20℃および 4℃で培養した．

2000 年 5 月の試料は，雪の表面を覆っているアカシボは冰雪中の 0℃付近（地表温度 0.4℃；福原ほか，2006）で増殖可能な酸化能力を持つものと考えられたので，0℃で培養した．

培養液中の鉄・マンガン測定

溶存態鉄 (DFe)・溶存態マンガン (DMn) は、培養液 5ml を GF/F(Whatman 25mm) でろ過したろ液に C-HCl を 1~2 滴加え、原子吸光分析法にて測定した。懸濁態鉄 (PFe)・懸濁態マンガン (PMn) は、ろ過した際に用いたろ紙上の沈殿物をろ紙ごとバイアル瓶に入れ蒸留水 5ml を加え更に C-HCl を 1~2 滴加えた後、オートクレイブ (121°C, 1 時間) により加熱分解後、原子吸光分析法にて測定した。

培養液中の細菌の増殖率

細菌の増殖率変化を調べるため吸光度 (O.D. ; 660nm) を測定し、同時に溶存態有機炭素 (DOC) 消費量も測定した。

【分離菌の培養】

分離方法

1999 年 5 月のアカシボ雪を 20°C で固体培地 (A 培地 ; 表 4-1) により分離した鉄酸化細菌 (4 種類 ; A1, A2, A3, A4 とする) について、液体 A 培地を用いて 20°C, 4°C にて実験を行った。この時、菌の増殖率変化は吸光度 (O.D. ; 660nm) のほか平面培地によってコロニー数 (CFU) を計測して求めた。

更に、2000 年 5 月の St.1, St.2, 牛首池塘地点(U1)の試水を 0°C で固体培地 (B 培地 ; 表 4-1) により得られた分離菌 (純粹分離せず混合培養) について液体 C 培地で培養を行い、菌の増殖に対応した鉄酸化の経日変化を調べた。

【位相差顕微鏡】

2000 年 5 月の各地点の試料について位相差顕微鏡 (OLYMPUS PM-20) 写真を撮影した。

4-3 結果と考察

【アカシボ雪の有機物量】

1999年5月と2000年5月のアカシボのI.L.はそれぞれ67.2%，79.8%と有機物の割合が高かった。尾瀬ヶ原の表層は泥炭地であり（阪口，1989），豊富な有機物を含んでいる。一般に微生物が植物を分解する中で生成した種々雑多な有機化合物よりなる高分子化合物をフミン質あるいは腐食物質と称されたり，フミン酸，フルボ酸に大別されたりしている（日本水道協会，2001；石渡ほか，2008）。水中では，フミン質が存在すると鉄とフミン物質は錯化能力が強く，この錯体は沈殿せずに溶存状態を保つ。また，錯体の形成は金属の溶解度を飛躍的に増大させる。例えば，水中に天然由来のフミン物質が存在する場合，鉄を109倍溶け易くする（日本水道協会，2001；日本分析化学会北海道支部，1981）。尾瀬ヶ原において，錯体形成や嫌気環境によって溶存態の鉄が多く含まれていると推測される。

【顕微鏡写真】

2000年5月の各地点の試料について位相差顕微鏡を用いて検鏡した。St.1付近のアカシボ雪や牛首地点から *Gallionera* sp.や *Leptothrix* sp.の鉄酸化細菌が確認できた（図4-2）。

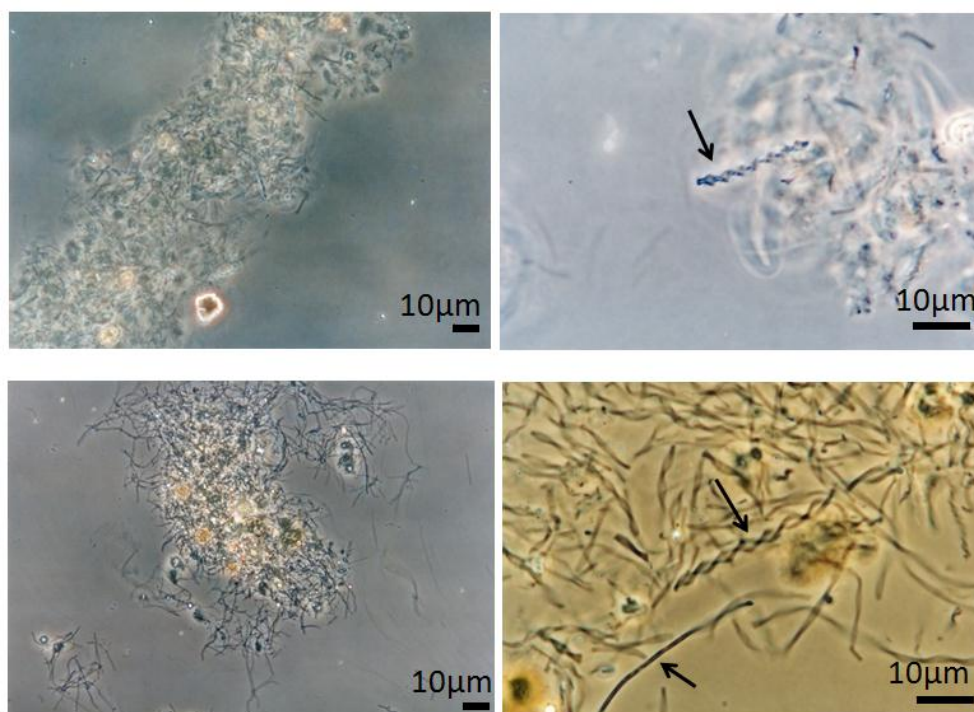


図4-2: 上図；牛首池塘試料の顕微鏡写真 矢印；*Gallionera* sp.

下図；St.1付近の試料の顕微鏡写真 上矢印；*Gallionera* sp.，下矢印；*Leptothrix* sp.

【アカシボ試水の温度条件の異なる培養実験】

(1999年5月アカシボ雪, 10月アカシボ残存物①, ②)

1999年5月アカシボ本体, 10月アカシボ残存物①, ②のそれぞれの試水を20°C, 4°C下にて液体A培地を用いて21日間培養し, DFe・DMn, PFe・PMn, 細菌数について経日変化を求めた(図4-3, 図4-4). 20°C培養では, いずれの試料も5日目から細菌によるPFe生成が認められた. PMnも8日目以降から生成した. またDOCは5日目以降から急激な減少があり, 同時に細菌増殖(吸光度; O.D.)の値は高くなった. この現象についてYagi(1986, 1996), Yagi et al.(1991)及び八木(1997)が報告しているように従属栄養細菌によってDOCが消費され, その際にDFeがPFeへと微生物過程に伴う変化があったと考えられた. 4°C培養では, いずれの試水も20°C培養の結果よりややゆっくりではあるが培養8日目以降, 鉄・マンガン酸化が認められた. 同時にDOC消費と細菌増殖(O.D.)の増加も認められた. このことから4°C以下の低温においてもアカシボ雪や残存物中の細菌が鉄・マンガンを酸化し, 増殖したことが確認できた.

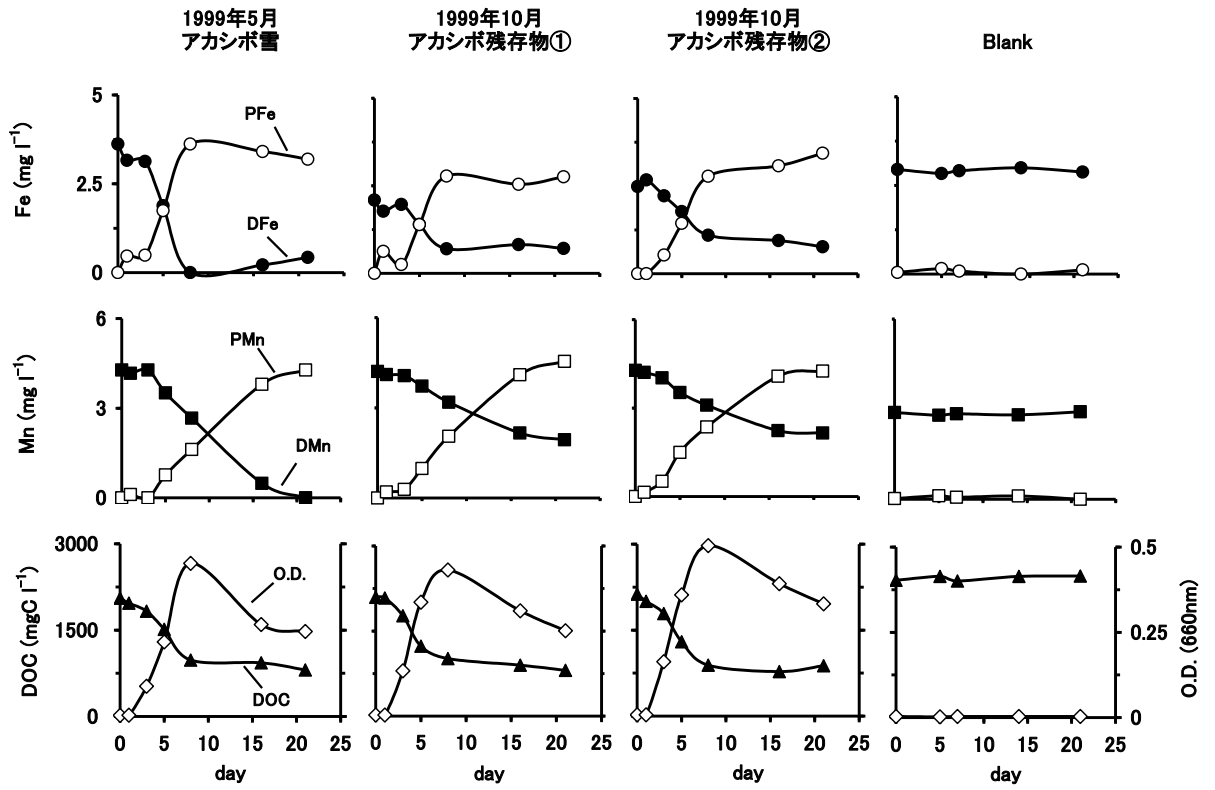


図 4-3 1999年5月,10月試料の20℃培養における
 溶存態鉄(DFe)・マンガン (DMn), 懸濁態鉄(TFe)・マンガン(TMn),
 溶解性有機物 (DOC) 及び従属栄養細菌 (O.D.) の経日変化を示す

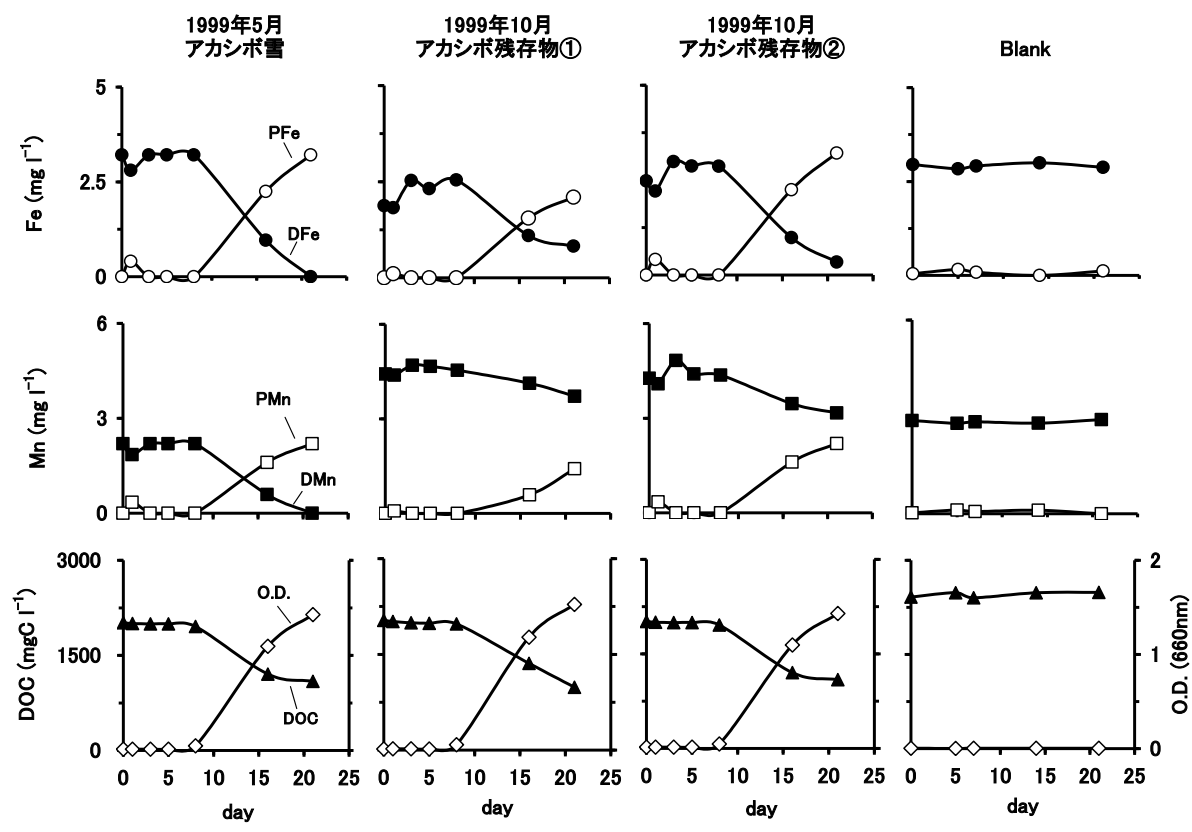


図 4-4 1999 年 5 月, 10 月試料の 4℃培養における
 溶存態鉄(DFe)・マンガン (DMn), 懸濁態鉄(TFe)・マンガン(TMn),
 溶解性有機物 (DOC) 及び従属栄養細菌 (O.D.) の経日変化を示す

【分離菌の温度条件の異なる培養実験】

(1999年5月試水を20℃培養し分離した鉄酸化細菌 A1,A2,A3,A4)

1999年5月試水を液体A培地で20℃14日間培養した外観(図4-5)からA1~A4の細菌は種類の異なるものと考えられた。

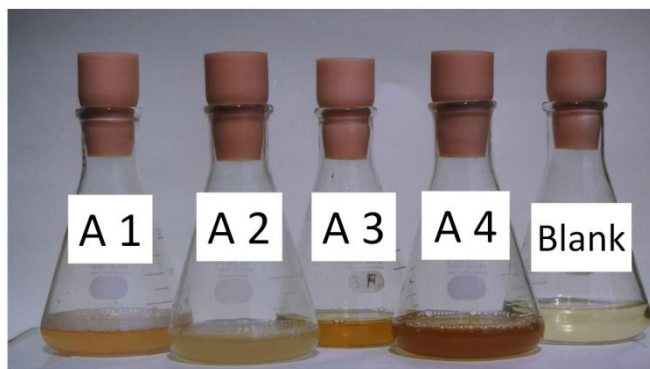


図 4-5 1999年5月試料を20℃培養にて分離した
A1~A4細菌の20℃における液体培地の写真

分離した細菌 A1~A4 及び Blank について、液体 A 培地を用いて 20℃で 14 日間、4℃で 38 日間それぞれ培養し、吸光度のほかコロニー数 (CFU) を数え、菌の増殖を求めた。それらの結果を図 4-6, 図 4-7 に示す。

分離菌 A4 は 20℃, 4℃培養ともに DFe・DMn 減少, PFe・PMn 増加, DOC 減少, 細菌数増加がみられた。4℃培養は 20℃培養と比べ PFe・PMn 生成速度は遅いが、低温でも十分に鉄・マンガンを酸化し増殖する細菌であることが示唆された。

分離菌 A1 は鉄酸化が 20℃培養では顕著であったが 4℃培養ではほとんどみられなかった。また、マンガンについても 20℃では若干酸化がみられたが、4℃では酸化がみられなかった。4℃の低温下では鉄の酸化能力が低下する細菌であった。

分離菌 A2, A3 は鉄・マンガンの変動が小さく、20℃培養でも鉄・マンガン酸化能力が低い細菌であると考えられた。

渡辺ほか(1965)は、鉱山の坑内水中の鉄酸化細菌は 20~30℃が最適増殖温度であり 15℃ないし 7℃になると増殖が著しく抑えられるとしているが、今回、アカシボ雪から分離した細菌の中には、分離菌 A4 のように低温でも活発に鉄を酸化し増殖する細菌の存在が確認できた。

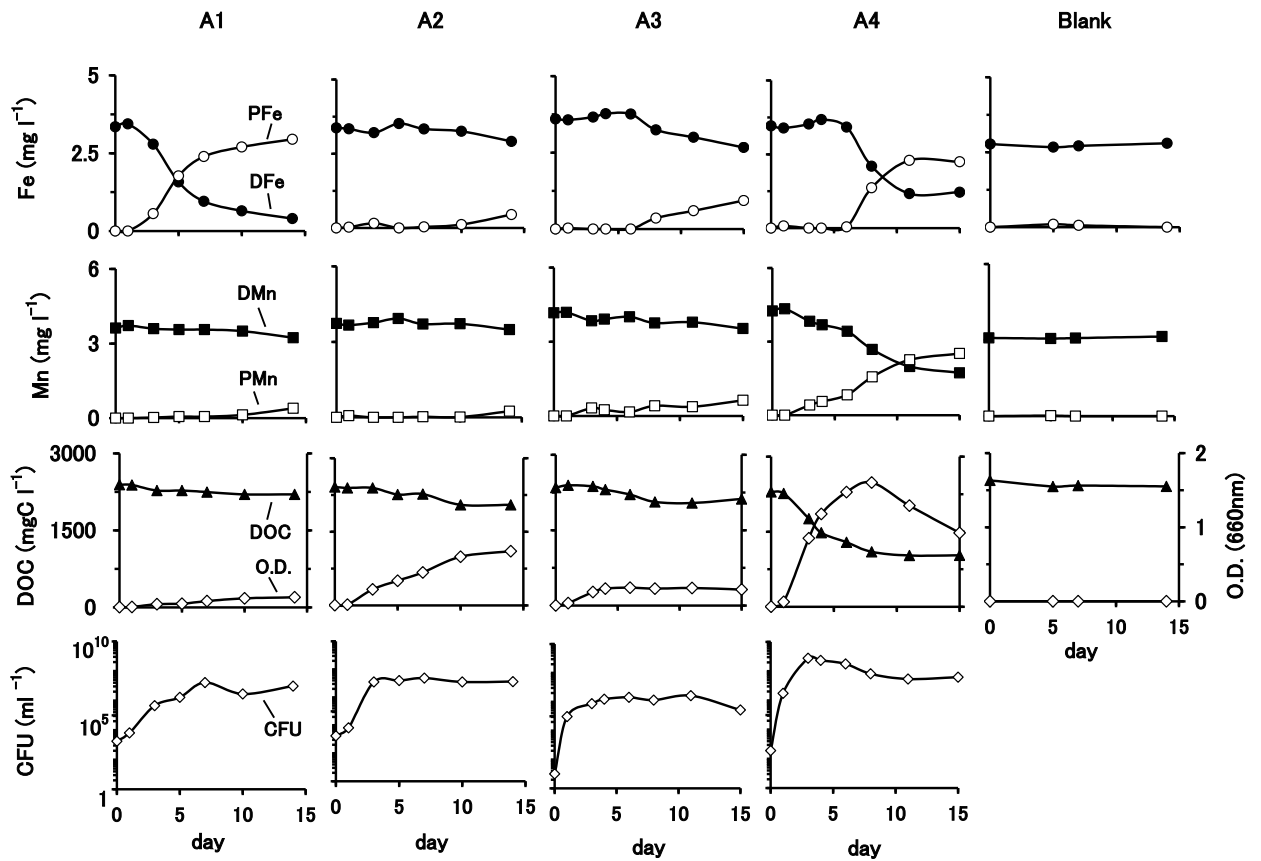


図 4-6 1999 年 5 月試料を 20°C 培養にて分離した A1~A4 細菌の 20°C における
 溶存態鉄(DFe)・マンガン (DMn)、懸濁態鉄(TFe)・マンガン(TMn)、
 溶解性有機物 (DOC) 及び従属栄養細菌 (O.D., CFU) の経日変化を示す

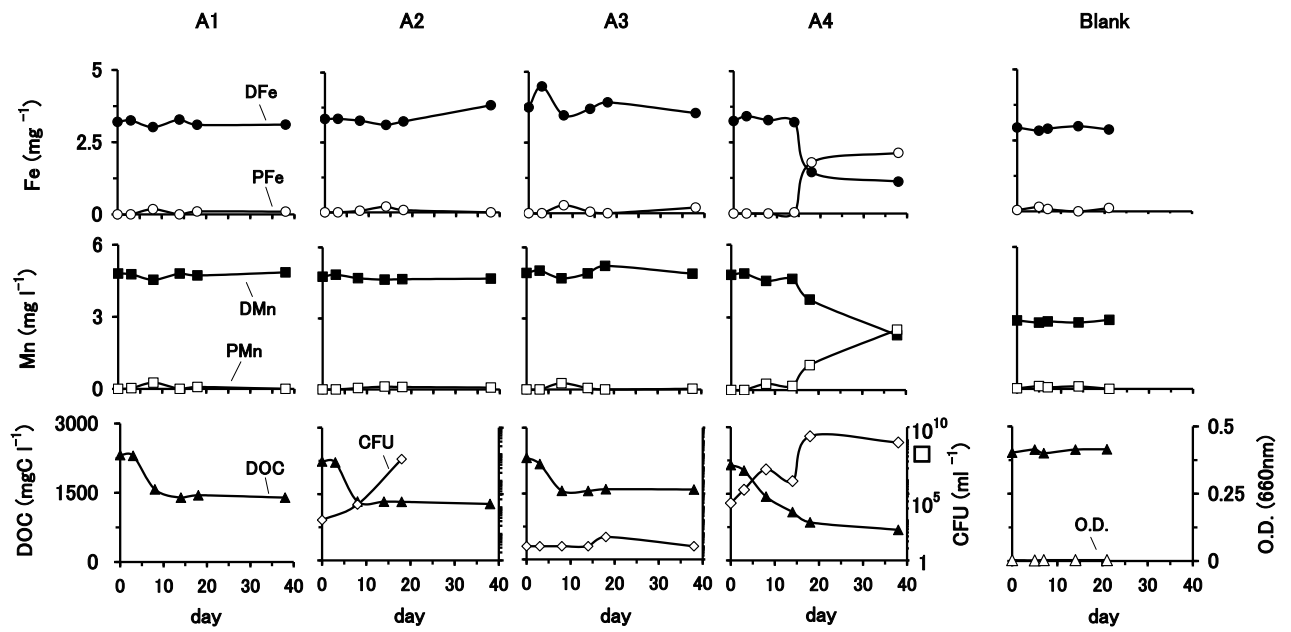


図 4-7 1999 年 5 月試料を 20°C 培養にて分離した A1~A4 細菌の 4°C における
 溶存態鉄(DFe)・マンガン (DMn)、懸濁態鉄(TFe)・マンガン(TMn)、
 溶解性有機物 (DOC) 及び従属栄養細菌 (O.D., CFU) の経日変化を示す

【2000年5月試水を用いた温度条件 0°Cでの培養実験】

St.1~4試水と Blank を0°C, 液体B培地で培養し48日間の経日変化を求めた(図4-8).
 いずれの試水も PFe 生成とともに DOC の消費に対応し, O.D. の増加が明瞭に認められた.
 このことから鉄酸化細菌によって酸化鉄の生成があったことは明らかである.

PMn は今回の培地を用いた 0°C培養, 48 日間ではどの試水においても, 生成が認められずマンガン酸化を確認することができなかった.

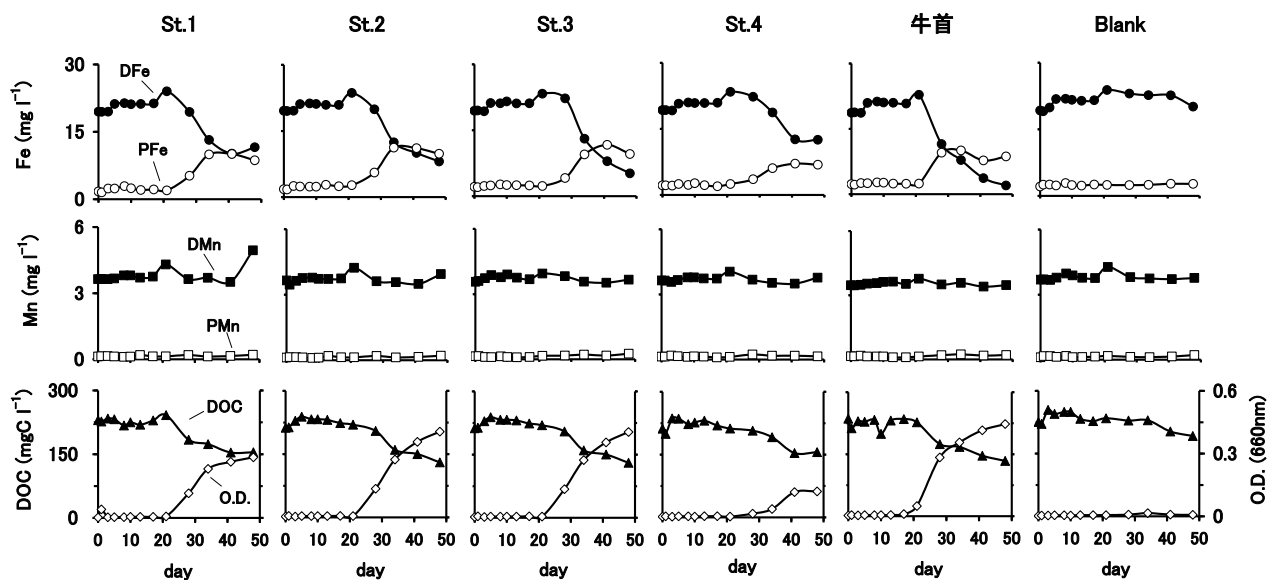


図 4-8 2000年5月地点 St.1~4, 牛首の試料の 0°C培養における

溶存態鉄(DFe)・マンガン (DMn)、懸濁態鉄(TFe)・マンガン(TMn)、
 溶解性有機物 (DOC) 及び従属栄養細菌 (O.D.) の経日変化を示す

【2000年5月試水の0°Cでの分離菌の0°C培養実験】

2000年5月の各地点(St.1~4, U1)の試水を固体B培地で0°Cにおいて培養した結果、St.1, St.2, 牛首池塘(U1)の試水から細菌が培養できた。これら3地点の細菌群をそれぞれS1, S2, U1とした。そして液体C培地を用いて0°C下37日間培養し経日変化を求めた(図4-9)。なおここでの細菌は純粋培養ではなく混合培養とした。

S1は培養8日目以降顕著な鉄酸化が見られた。同時にDOCもゆっくりではあるが消費されO.D.によって鉄酸化細菌の増殖も確認できた。S2においては培養12日目以降に顕著な鉄酸化がみられ、DOC消費、O.D.による菌の増加はゆっくりではあるが培養22日目以降にみる事ができた。U1は培養8日目以降O.D.による菌の増殖が顕著にみられ、22日目以降にPFe生成が少量あった。B及びC培地で適応した分離菌の混合培養によって、0°Cにおいても鉄を活発に酸化し増殖する細菌の存在が確認できた。

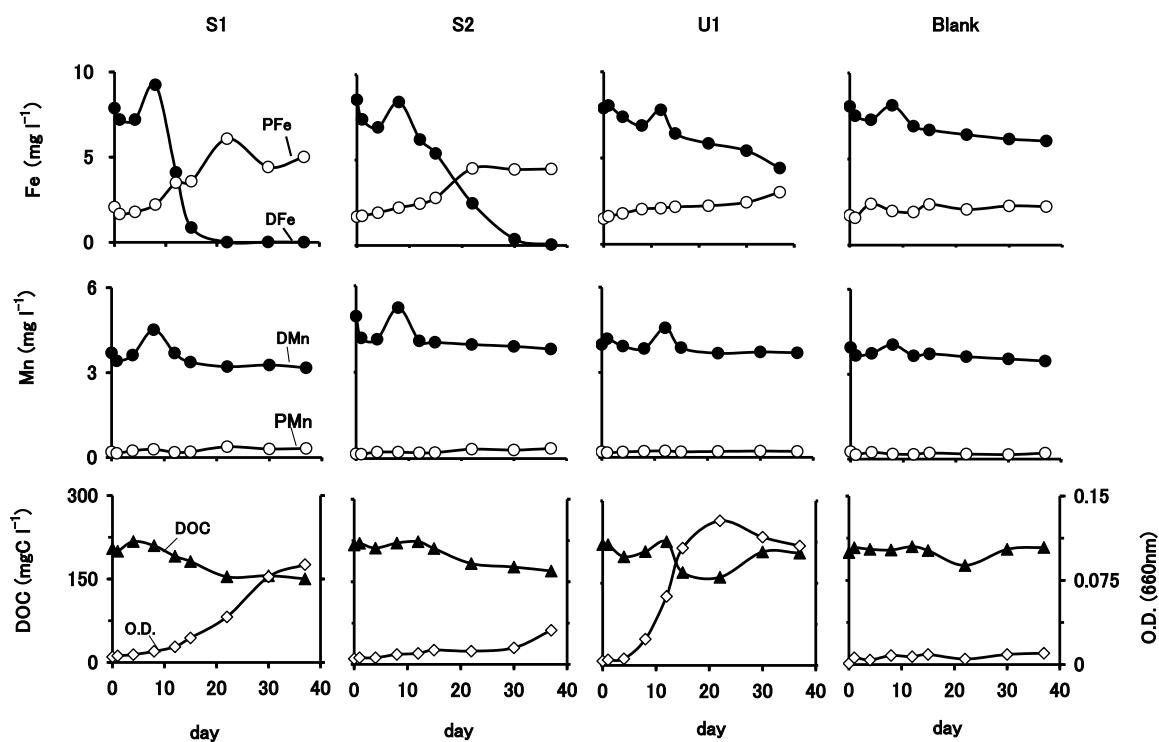


図4-9 2000年5月地点 St.1, St.2, 牛首の試料を0°C培養し分離した

S1, S2, U1 細菌の0°Cにおける溶存態鉄(DFe)・マンガン (DMn)、

懸濁態鉄(TFe)・マンガン(TMn)、溶解性有機物 (DOC)

及び従属栄養細菌 (O.D.) の経日変化を示す

4-4 まとめ

アカシボ雪に有機物が多く存在した。尾瀬ヶ原は泥炭質であることから、有機物分解により嫌気環境になりやすく鉄は二価鉄 (Fe^{2+}) として存在したり、難分解性のフミン質などと錯体を形成し溶存態鉄として存在したりしていると考えられる。

顕微鏡でアカシボ雪の中に代表的な鉄酸化細菌である *Gallionera sp.* や *Leptothrix sp.* が観察され、鉄酸化細菌の存在を確認できた。

試水中の細菌や分離菌の培養実験において、低温 (0°C , 4°C) 環境下でも鉄の酸化と細菌の増殖が可能であることがわかった。マンガン酸化は低温環境下ではほとんど認められなかった。今回用いた培地では、低温環境下でのマンガン酸化を確認することはできなかった。

融雪時には水量が増えるため地下水や融雪水が積雪中に押し上げられる。低温環境下においても活発に鉄を酸化することができる鉄酸化細菌が、地下水中に溶け込んでいる鉄や有機物を栄養源とし、雪中の酸素を使って増殖する。鉄酸化細菌によって酸化鉄が増加し雪を赤褐色に呈色することがアカシボ現象の一つの要因と考えられた。

第5章 結論

本論文は、自然界での水中に存在する鉄に注目し、湖沼、閉鎖海域、高原湿地での鉄の形態について研究した。また、鉄と化学的性質が類似しており、自然界においてもよく似た挙動を示すマンガンについて調べることで詳細な酸化還元状態を把握できることから、マンガンについても調べた。本論文は全5章からなり、対象水域は富栄養湖深見池、閉鎖水域中部国際空港島周辺海域底泥、藤前干潟及び尾瀬ヶ原湿原で、生元素である鉄・マンガンの存在形態を調べ、得られた成果について述べる。

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（微生物過程）は、酸素還元から始まり、脱窒作用、酸化マンガン還元、硝酸や亜硝酸のアンモニアへの還元、酸化マンガンの還元、酸化鉄の還元、硫化水素の発生、メタン生成、そして最終に水素発生まで至る。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±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^{2+} イオンが存在すれば、その下流でも酸化されず、 Mn^{2+} 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。

本研究の目的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把握する手法に寄与することであり、また、鉄を利用する事業（例えば下水処理施設での鉄利用により鉄を含む処理水の公共水域へ排水、海域への鉄散布したのちの影響）の検討材料となることである。

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・マンガンの存在状態の特徴について述べた。

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

ついで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、つまり湖内の鉄・マンガンは湖内の環境変化（成層期や循環期）にのみ反応することが明らかとなった。また、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富栄養湖の基礎的な知見を示すことができた。

第3章では、伊勢湾の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。

伊勢湾北部に位置する藤前干潟では、海底泥及び間隙水中での鉄のミクロ的鉛直分布と本来干上がる藤前干潟の底泥を室内実験で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。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循環が認められた。富栄養湖である深見池や中部国際空港周辺の有機物堆積が多い浅海域地点での底泥堆積物中から鉄やりの水中への回帰の様子を再現し、確認することができた。一方、藤前干潟は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、日本最大の高原湿地である尾瀬ヶ原で、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(図

1)でもその存在が確認されている。鉄酸化菌は水中に溶解する鉄（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に対応して細菌数増加が明瞭に認められた。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。

引用文献

- Boogerd, F. C., J. P. M. De Vrind(1987) : Manganese oxidation by *Leptothrix discophora*. J. Bacteriol., 169, 489-494.
- Campbell, P. and T. Torgersen (1980) : Maintenance of iron meromixis by iron redeposition in a rapidly flushed monimolimnion. Can. J. Fish. Aqua. Sci., 37, 1303-1313.
- 土木学会 (1971) : 水理公式集. 昭和 46 年改訂版, 108-112. 技報堂, 東京.
- Fukuhara, H., Ohtaka, A., Kimura, N., Fukui, M., Kikuchi, Y., Nohara, S., Ochiai, M., Yamamoto, Y., Oze Akashibo Research Group(2002) : Spring red snow phenomenon 'Akashibo' in the Ozegahara mire, Central Japan, with special reference to the distribution of invertebrates in red snow. Verh. Internat. Verein. Limnol., 28, 1645-1652.
- 福原晴夫, 大高明史, 木村直哉, 菊池義昭, 山本鎔子, 落合正広, 福井学, 野原精一, 尾瀬アカシボ研究グループ (2006) : 尾瀬ヶ原のアカシボ現象に関する研究 - 尾瀬ヶ原のアカシボにみられる無脊椎動物 -. 陸水学雑誌, 67, 81 - 93.
- Ghiorse, W. C. (1984) : Biology of iron- and manganese-depositing bacteria. Ann. Rev. Microbiol., 38, 515 - 550.
- 岐阜県, 愛知県, 三重県, 財団法人中部国際空港調査会 (1997) : 中部国際空港に関する漁業影響調査結果.
- 花輪伸一 (2006) : 日本の干潟の現状と未来. 地球環境, 11, 235-244.
- 広木幹也, 矢部徹, 野原精一, 宇田川弘勝, 佐竹潔, 古賀庸憲, 上野隆平, 河地正伸, 渡辺伸 (2003) : 加水分解酵素活性を用いた日本各地の干潟底泥の有機物分解機能評価. 陸水学雑誌, 64, 113-120.
- 石谷寿, 大川和伸, 久下芳生, 中本雅雄 (1983) : アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解・紫外吸光度測定法による水試料中の全窒素の測定. 水質汚濁研究, 6, 51-58.
- 石渡良志, 米林甲陽, 宮島徹 (2008) : 環境中の腐食物質—その特徴と研究法, 4-7, 三井出版, 東京.
- 加村崇雄, 大源正明 (1986) : 希釈頻度法による鉄細菌の計数. 日本土壤肥料学雑誌, 57, 248-251.

- 北村博, 森田茂廣, 山下仁平 (1984) : 光合成細菌. 70-72, 学会出版センター, 東京.
- 小林義雄, 福島博(1952) : 日本に於ける赤雪と緑雪に就いて I. 植物学雑誌, 65, 77-85.
- 小林純 (1960) : 日本の河川の平均水質とその特徴に関する研究. 農学研究, 48, 63-106.
- 小林節子, 西村肇 (1988) : 富栄養湖の金属錯化容量. 水質汚濁研究, 11, 647-653.
- 国立天文台 (1990) : 理科年表 平成3年. 726-727, 丸善, 東京.
- 小山忠四郎 (1980) : 生物地球科学—環境科学への基礎と応用. 98-102, 東海大学出版.
- Matsukawa, Y. and T. Suzuki (1985): Box model analysis of hydrography and behaviour of nitrogen and phosphorus in an eutrophic estuary Japan. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 41, 407-426.
- 松浦さと子 (1999) : そして, 干潟は残った—インターネットとNPO. リベルタ出版.
- Matsuyama, M. and Y. Saijo (1971): Studies on biological metabolism in meromictic Lake Suigetsu. *Japan. J. Oceanogr. Soc. Japan*, 27, 197-206.
- Matsuyama, M. and Y. Saijo (1973): Limnological studies of the Mikata Lake group. *Jan. J. Limnol.*, 34, 165-182.
- Matsuyama, M. (1973): Organic substances in sediment and settling matter during spring in meromictic Lake Suigetsu. *Japan. J. Oceanogr. Soc. Japan*, 29, 53-60.
- Mayer, L., P. F. Liotta and S. A. Norton (1982) : Hypolimnetic redox and phosphorus cycling in hypereutrophic Lake Seabasticook, *Marine. Water Res.*, 16, 1189-1196.
- Murphy, J. and J. P. Riley (1962): A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters, *Anal. Chim. Acta*, 27, 31-36.
- 名古屋市環境影響評価審査委員会 (1998) : 名古屋市港区藤前地先における公有水面埋立及び廃棄物最終処分場設置事業に係わる環境影響評価準備書について(答申). P.1-13, 環境保全局総務課.
- Nakagawa M., Y. Ueno, S. Hattori, M. Umemura, A. Yagi, K. Takai, K. Koba, Y. Sasaki, A. Makabe, and N. Yoshida (2012) : Seasonal change in microbial sulfur cycling in monomictic Lake Fukami-ike, Japan. *Limnology and Oceanography*, 57, 974-988.
- 日本海洋学会海洋環境問題委員会 (1999): 閉鎖性水域の環境影響評価に関する見解—中部国際空港人工島建設の場合. *海の研究*, 8(5), 349-357.

- 日本規格協会 (1998) : JIS K0102 工場排水試験方法 (2003年確認), 167,179. 日本規格協会, 東京.
- 日本水道協会(2001) : 上水試験方法-解説編- 2001年版. 867-870, 日本水道協会, 東京.
- 日本水道協会(2001) : 上水試験方法 解説編 2001年版, 172-174. 日本水道協会, 東京.
- 日本分析化学会北海道支部(1981) : 水の分析 (第3版). 化学同人, 京都.
- 日本分析化学会北海道支部(2005) : 水の分析 (第5版), 化学同人, 京都.
- 日本陸水学会東海支部会 (2010) : 身近な水の環境科学—源流から干潟まで—. 123-137, 朝倉書店, 東京.
- 西岡純 (2006) : 北太平洋における鉄の存在状態と鉄が生物生産におよぼす影響に関する研究. 海の研究, 15, 19-36.
- 岡村理恵子 (2001) : 藤前干潟における底泥間隙水中の明暗による有機物浄化作用の差異. 平成13年度名古屋女子大学学位論文.
- 大高明史, 山崎千恵子, 野原精一, 尾瀬アカシボ研究グループ (2008) : 青森県のアカシボ発生地域における雪中の無脊椎動物. 陸水学雑誌, 69, 107-119.
- 大八木英夫 (2005) : 涌池における湖水の理化学的特性とその形成機構. 日本水文学会, 35, 65-80.
- 落合照雄 (1984) : 信州の湖沼, 235-241, 信濃教育会出版部, 長野.
- Reise, K. (2000) : 干潟の実験生態学. 倉田博訳, 生物研究社, 東京, 1-18.
- Rouf, M. A., J. L. Stokes(1964) : Morphology, nutrition and physiology of *Spaerotilus discophorus*. Arch. Microbiol., 49, 132 - 149.
- 西条八束, 杉村行勇, 半谷高久 (1956) : 本邦湖底堆積物中の鉄, マンガンおよび燐について. 地理学評論, 29, 44-50.
- 西条八束, 三田村緒佐武 (2000) : 新編湖沼調査法. 講談社サイエンティフィック, 東京.
- 西條八束, 寺井久慈, 永野真理子, 鮎川和泰, 八木明彦, 梅村麻希, 加藤義久, 川瀬基弘, 佐々木克之, 松川康夫(2008): 中部空港島建設による水質, 底質, 底生物群集の劣化. 海の研究, 17, 281-295.
- 阪口豊 (1989) 尾瀬ヶ原の自然史. 中央公論社, 東京.
- 坂崎京子, 八木明彦, 横井時秀, 寺井久慈 (2002) : 井戸水中の従属栄養性鉄酸化菌による懸濁態鉄の生成と溶存有機炭素の消費. 陸水学雑誌, 63, 45-57.
- 下伊那教育会陸水委員会(2009) : 下伊那誌 陸水編 : 342-343. 下伊那誌編纂会, 飯田市.

- Stumm, W. and J. J. Morgan (1981): *Aquatic Chemistry*. 2nd ed., Wiley-Interscience, New York.
- 高井雄, 中西弘 (1987) : 用水の除鉄・除マンガン処理. 195-200, 産業用水調査会, 東京.
- 武田重信 (2007) : 鉄による海洋一次生産の制御機構. 日本水産学会誌, 73, 429-432.
- 寺井久慈, 八木明彦 (1996) : 干潟間隙水中のDOCの挙動と底泥の有機物分解活性. 陸水学会誌, 57, 83-84.
- 津田敦, 武田重信 (2005) : 北太平洋における鉄散布実験プロジェクトの立ち上げと成果一. 日本生態学会誌, 55, 514-519.
- 中部国際空港株式会社, 愛知県(1998) : 中部国際空港建設事業及び空港島地域開発用地埋立造成事業に関する環境影響評価準備書(要約書).
- 中部国際空港株式会社, 愛知県(2005) : 中部国際空港建設事業及び空港島地域開発用地埋立造成事業並びに空港対岸部埋立造成事業に係わる平成16年度環境監視結果年報.
- 上野益三 (1952) : 長野県下伊那郡深見池. 下伊那教育会, 飯田市.
- 梅村麻希, 寺井久慈, 八木明彦 (2005) : 藤前干潟における地球温室効果ガスの発生ーメタン生成とその挙動ー. 水処理技術, 46, 565-574.
- 梅村麻希, 八木明彦 (2008) : 空港島建設による底質環境の変化. 第16回地球環境シンポジウム講演集, 土木学学会, 131-136.
- 渡辺庄美, 内田武司, 古谷進 (1965) : 金属鉱山坑内水中の鉄, 硫黄酸化バクテリアの同定および鉄酸化バクテリアの特性について (第1報). 陸水学雑誌, 26, 152 - 164.
- Wen, L. S., M. C. Stordal, D. Tang, G. A. Gill, and P. H. Santschi(1996) : An ultraclean cross-flow ultrafiltration technique for the study of trace metal phase speciation in seawater. *Mar. Chem.*, 55, 129-152.
- Widdle, F., S. Schnell, S. Heising, A. Ehrenreich, B. Assnus, B. Schink (1993) : Ferrous iron oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria. *Nature*, 362, 834 - 836.
- Wu, J. and G. W. Lutter III(1994) : Size-fractionated iron concentrations in the water column of the western North Atlantic Ocean. *Limnol. Oceanogr.*, 39, 1119-1129.
- Wu, J. and G. W. Lutter III(1996) : Spatial and temporal distribution of iron in the surface water of the north-western Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. acta*, 50, 2729-2741.

- Yagi,A.,I.Shimodaira,H.Terai and Y.Saijo(1983):Seasonal change of chlorophyll-a and Bacteriochlorophyll in Lake Fukami-ike. *Jan. J. Limnol.*,44, 283-292.
- Yagi, A. (1986) : Dissolved organic carbon and manganese in the boundary of the oxic and anoxic layers in lake Fukami-ike and Suigetsu-ko. *Jan. J. Limnol.*, 47, 291 - 298.
- Yagi,A.and I.Shimodaira(1986): Seasonal change of Iron and Manganeses in Lake Fukami-ike -Occurrence of Turbid Manganese Layer-. *Jan. J. Limnol.*,47, 279-289.
- Yagi, A., Miyachi, S., Terai, H. (1991) : Vertical distribution of purple nonsulphur bacteria and their utilization of dissolved organic carbon in Lake Fukami-ike. *Arch. Hydrobiologie.*, 121, 307-317.
- Yagi,A.(1993):Manganese cycle in Lake Fukami-ike. *Verhandlungen des internationalen Verens Limnologie*,25,193-199.
- 八木明彦, 長谷成子, 山田久美子 (1995) : 深見池の成層期における溶存態鉄, 懸濁態鉄の存在状態-特に溶存態有機鉄について-. *名古屋女子大学紀要*, 41, 14-154.
- 八木明彦 (1995) : 湖沼におけるマンガンの存在状態と微生物学的マンガン還元. *水処理技術*, 36, 161-171.
- Yagi, A. (1996) : Manganese flux associated with dissolved and suspended manganese forms in lake Fukami-ike. *Wat. Res.*, 30, 1823-1832.
- 八木明彦, 山田久美子, 岡一郎, 寺井久慈 (1996) : 藤前干潟内の一次生産量と栄養塩類の挙動. *陸水学雑誌*, 57, 81-82.
- 八木明彦 (1997) : 湖沼の酸化還元境界層としての化学躍層におけるマンガンの特徴. *水処理技術*, 38. 171-183.
- Yagi,A.(1997):Dissolved organic carbon consumption associated with microbial manganese reduction and the purple non-sulphur bacteria *Rhodopseudomonas palustris* in Lake Fukami-ike. *Verhandlungen des internationalen Verein Limnologie*,26,645-657.
- 八木明彦, 鈴木洋子, 坂崎京子, 練木和美 (1999) : 藤前干潟の干潮時における海水・間隙水の塩素イオン (Cl⁻) 濃度変動による水交換. *名古屋女子大学紀要 (家政・自然編)*, 45, 183-188)

- Yagi A. and Terai H. (2001): Primary production and water purification in the Fujimae Tidal Flat, Verhandlungen der international Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie, 27, 3394-3403.
- 八木明彦, 岡一郎, 寺井久慈 (2001a) : 藤前干潟の一次生産. 水処理技術, 42, 311-318.
- 八木明彦, 加藤理恵子, 黒田伸郎 (2001b) : 藤前干潟底泥間隙水中の無機態窒素と各態鉄・マンガンの挙動. 水処理技術, 42, 367-279.
- 八木明彦 (2001c) : 藤前干潟底泥間隙水中の溶存有機態炭素分子量分画とその変動. 水処理技術, 42, 419-426.
- 八木明彦 (2001d) : 藤前干潟底泥間隙水中のマンガン・鉄の動態と分子量分画による溶存有機態マンガンの挙動. 水処理技術, 42, 473-485.
- 八木明彦, 梅村麻希, 川瀬基弘 (2009) : 藤前干潟の潮だまり・底泥間隙水における浄化機能. 平成 20 年度第 11 回助成研究成果論文集, 11, 62-82, 財団法人日比科学技術振興財団, 愛知県.
- 山本鎔子, 大高明史, 林卓志, 福原晴夫, 野原精一, 落合正広, 尾瀬アカシボ研究グループ (2004) : 東北地方の赤雪. 陸水学雑誌, 65, 181-191.
- 山本鎔子, 林卓志, 落合正広, 福原晴夫, 大高明史, 野原精一, 福井学, 菊池義昭, 尾瀬アカシボ研究グループ (2006) : 尾瀬ヶ原のアカシボ現象に関する研究 - 赤雪の垂直分布と藻類との関わり -. 陸水学雑誌, 67, 209-217.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、指導教授の八木明彦教授には、観測や分析、資料提供など多岐にわたり熱心なご指導並びにご助言をいただき、心からお礼を申し上げ、感謝の意を表します。また、本論文の査読にあたり、愛知工業大学都市環境学科四俵正俊教授、正木利明教授、内田臣一教授には、貴重なご助言を賜り、深くお礼を申し上げます。更に、土木工学専攻の諸先生方には、貴重なご指導を賜りました。

また、愛知工業大学非常勤講師の大八木麻希さんには、研究のご助言やご協力をして頂きました。東京工業大学吉田尚宏教授研究室の大学院生中川麻悠子さん、名古屋女子大学卒業生の小林由加子さん、滝玲加さんには貴重な資料の提供をして頂きました。深見池における観測は、長野県下伊那郡阿南町役場と故下平勇先生に便宜を図っていただいて設置された観測小屋によって敏速にサンプル処理をおこなうことができました。

中部国際空港島周辺の調査を遂行するにあたり、2002年からはプロ・ナトゥーラ・ファンド第13期研究助成（代表西条八束教授）を、2006年からは住友財団の研究助成（代表八木明彦教授）を、それぞれ受けることができました。日間賀島漁業組合と同組合潜水漁民、野間・小鈴谷漁業組合および知多半島周辺漁業組合の皆様には多大な協力、援助、助言を頂きました。

尾瀬アカシボ研究グループ(代表福原晴夫教授)の皆様には、貴重な資料の提供をして頂きました。さらに、研究グループの諸先生方、明治大学農学部、東京都立大学理学部、新潟大学教育人間科学部の学生、院生の皆様には、積雪期における困難な調査にご協力と機会を与えてくださいました。以上の皆様に心より感謝申し上げます。

本研究に関する業績

論文題目	公表の方法及び時期	著者
<p>I 学位申請に関する論文</p> <p>査読あり</p> <p>(1) 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の分布から見た浅海域の環境変化</p> <p>(2) 尾瀬ヶ原に現れるアカシボと鉄・マンガン酸化細菌</p> <p>(3) Changes in bottom sediment caused by construction of the Airport Island in Ise Bay, Japan</p> <p>(4) 深見池における鉄・マンガンの流入・流出、湖水中の存在状態</p>	<p>陸の水, 43号, pp.45-49, 2010年</p> <p>低温科学, 70号, pp.67-73, 2012年</p> <p>International Journal of GEOMAT, Vol.3, pp.314-317, 2012</p> <p>陸の水, 55号, 2013年3月発行 (受理: 2013年1月22日)</p>	<p>横山亜希子, 梅村麻希, 八木明彦</p> <p>横山亜希子, 滝玲加, 大鐘由加子, 八木明彦</p> <p>Maki Oyagi, Motohiro Kawase <u>Akiko Yokoyama</u>, Akihiko Yagi</p> <p>横山亜希子, 大八木麻希, 中川麻悠子, 八木明彦</p>

<p>II 国際会議</p> <p>(1) Mechanism of seasonal change in dissolved and bubbled methane in Lake Youngrang and Hwajinpo, Korea</p> <p>(2) Dynamics of dissolved and bubbled methane in Lake Youngrang and Hwajinpo, Korea</p> <p>(3) Vertical distribution of Iron and its speciation in Lake Fukami-ike</p>	<p>The 13th International Symposium of river and lake environment, G3-5, October 2007 (Jeju in Korea)</p> <p>The 14th International Symposium of river and lake environment, III B-1, August 2009 (Ueda in Japan)</p> <p>SIL 31st Congress of the International Limnological Society P37, August 2010 (Cape town in South Africa)</p>	<p>Maki Umemura, <u>Akiko Yokoyama</u>, Tetsuji Akatsuka, Hisayuki Azumi, Hyun-seon Shin, Noriko Ishida, Jun-Kil Choi, Yasushi Seike, Akihiko Yagi, Osamu Mitamura,</p> <p>Maki Umemura, <u>Akiko Yokoyama</u>, Mariko Nagano, Akihiko Yagi, Tetsuji Akatsuka, Hisayuki Azumi, Osamu Mitamura, Kazuhiro Ayukawa, Yasushi Seike, Jun-Kil Choi</p> <p><u>Akiko Yokoyama</u>, Akihiko Yagi</p>
---	---	---