

## 富栄養化内湾堆積物における硫化水素溶出抑制機構： 長距離細胞外電子伝達が機能している可能性

### Prevention Mechanism of Hydrogen Sulfide Release in Eutrophicated Coastal Marine Sediment: Possible Role of Extracellular Electron Transfer

左 山 幹 雄

MIKIO SAYAMA

産業技術総合研究所環境管理技術研究部門 〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-1

TEL: 029-861-8353

E-mail: m.sayama@aist.go.jp

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1 Onogawa,  
Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

キーワード：青潮，硫化水素，堆積物，長距離細胞外電子伝達

Key words: dead zone, sulfide, sediment, extracellular electron transfer

(原稿受付 2011年10月22日/原稿受理 2011年11月18日)

#### 1. はじめに

富栄養化が進行している東京湾等の半閉鎖性内湾では、底層水の貧酸素化は広範囲にわたり慢性化しており、青潮の頻繁な発生が依然として続いている。青潮の原因は堆積物からの硫化水素 ( $\Sigma\text{H}_2\text{S}=\text{H}_2\text{S}+\text{HS}^-+\text{S}^{2-}$ , 本稿では  $\Sigma\text{H}_2\text{S}$  を簡略化して  $\text{H}_2\text{S}$  と記す) の溶出であり、 $\text{H}_2\text{S}$  は毒性が極めて強く、水産養殖や漁業へ深刻な被害を与えているばかりでなく、干潟生態系に対して回復不能な壊滅的な損傷を与え、内湾生態系全体の自然浄化能力を著しく低下させている。

堆積物における  $\text{H}_2\text{S}$  の動態 (生成・蓄積・溶出) は、硫酸還元反応による  $\text{H}_2\text{S}$  生成と、化学的及び微生物学的過程による  $\text{H}_2\text{S}$  酸化 (固定化) とのバランスにより調節されており、 $\text{H}_2\text{S}$  酸化過程は堆積物からの  $\text{H}_2\text{S}$  溶出抑制に対して重要な役割を担っている。 $\text{H}_2\text{S}$  生成過程 (硫酸還元反応) については多くの知見が蓄積されており、その調節要因は第一義的には堆積物への有機物負荷・蓄積量である<sup>1)</sup>。しかし  $\text{H}_2\text{S}$  酸化過程については実態の把握が不十分であり、その機構及び調節要因は解明されていない<sup>2)</sup>。本稿では、東京湾等の富栄養化内湾堆積物における  $\text{H}_2\text{S}$  酸化過程について、現場調査及び室内実験をもとに検討した結果を紹介する。

#### 2. 富栄養化内湾堆積物における生物地球化学的物質循環過程

まず始めに、富栄養化内湾堆積物における生物地球化学的物質循環過程についてのこれまでの概念について説

明する (図1)。水深の浅い沿岸域では、河川より流入した、あるいは有光層で植物プランクトンの光合成により生産された粒子態有機物のかなりの部分 (25-50%) はそのまま堆積物表層に沈降・堆積している<sup>3)</sup>。したがってそのような環境では、堆積物表層の粒子態有機物には多量の易分解性有機物が含まれており (80-95%)、微生物群集を主体とする生物地球化学的物質循環過程により活発に分解・無機化されている<sup>3)</sup>。堆積物中の粒子態 (高分子) 有機物は、まず最初に細胞外酵素により溶存態 (低分子) 有機物に加水分解される (図1)。低分子化された有機物の一部は、同化的代謝 (生合成) により生体構成成分として再利用される。しかし大部分は、一連の異化的代謝 (エネルギー生産) 過程を経て分解され、最終的には二酸化炭素等にまで無機化されている。異化的代謝過程は段階的に進行する酸化・還元反応で構成されており、反応が進行するためには酸化反応と共役して直接電子を受取り還元される物質 (電子受容体) が必要である。細胞内の一連の酸化・還元反応において最終的に電子を受け取る物質は、最終電子受容体と呼ばれる。堆積物における有機物の無機化過程で用いられている主要な最終電子受容体は、酸素 ( $\text{O}_2$ , 酸素呼吸), 硝酸塩 ( $\text{NO}_3^-$ , 脱窒・異化的硝酸還元), 酸化マンガン ( $\text{Mn(IV)}$ , 異化的マンガン還元), 酸化鉄 ( $\text{Fe(III)}$ , 異化的鉄還元), 有機物 (発酵), 硫酸塩 ( $\text{SO}_4^{2-}$ , 硫酸還元), 炭酸塩 ( $\text{CO}_2$ , メタン生成) である。異なる最終電子受容体を同時に利用することは熱力学的に不可能であり、最もエネルギー効率の高い酸素呼吸から極めてエネルギー効率の低いメタン生成まで、堆積物における一連の異化的代謝過程は時空間的に分化しており、順次段

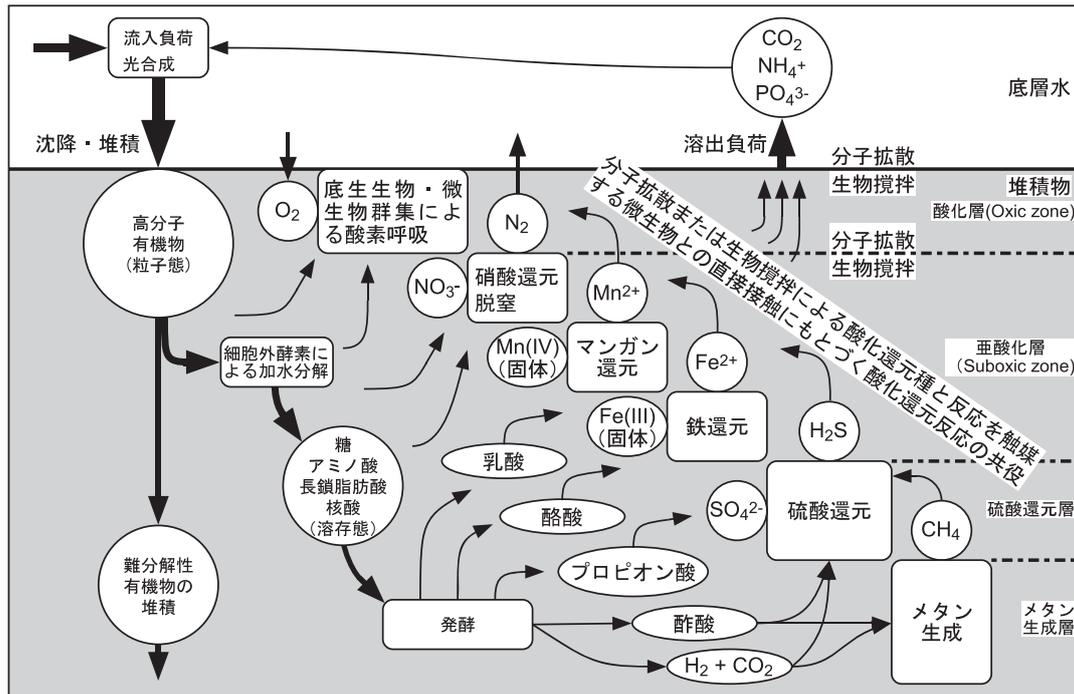


図1. 富栄養化内湾堆積物における生物地球化学的物質循環過程についてのこれまでの概念。

階的に進行していると考えられている。堆積物は海水により大気と遮断されており  $O_2$  の供給が制限されているために、酸化層 (分子状酸素が存在する層, oxic zone) の厚さは富栄養化内湾堆積物では 2~3 mm 程度しかなく、堆積物の大部分は  $O_2$  が存在しない還元層となっている。還元層では嫌氣的代謝により有機物の分解・無機化が進行しているが、海水中には非常に高濃度の  $SO_4^{2-}$  が存在しているので、嫌氣的代謝過程では硫酸還元反応が質的・量的に極めて重要な役割を果たしており、多量の  $H_2S$  が生成されている<sup>3)</sup>。還元層で生成された嫌氣的代謝産物 ( $CH_4$ ,  $H_2S$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) は、分子拡散または移流により順次上層に輸送され、最終的には酸化層において直接的または間接的に  $O_2$  と反応して酸化されている (図1)。したがって酸化層における  $O_2$  の動態は、堆積物中における有機物の無機化に関わるすべての過程 (好氣的及び嫌氣的過程) と密接に関係している。

### 3. 富栄養化内湾堆積物における硫化水素溶出抑制機構

東京湾等の富栄養化内湾堆積物では、 $H_2S$  酸化過程として以下の3つの過程が重要な役割を果たしていると考えられる。

1.  $Fe(III)$  による  $H_2S$  の化学的酸化 (固定)
2. 細胞内に  $NO_3^-$  を高濃度に蓄積する *Beggiatoa* 属のイオウ酸化細菌 (本稿では簡略化して *Beggiatoa* と記す) による  $NO_3^-$  を用いた  $H_2S$  の生物学的酸化
3. 微生物が関与する生物電気化学的過程 (長距離細胞外電子伝達) による  $H_2S$  の生物学的酸化

東京湾中央域では、 $H_2S$  溶出抑制機構としてのこれら3つの過程の重要性は時期により異なっており、これら3つの過程を調節している環境要因や調節機構は異なっ

ていると考えられる。ここでは現場調査及び室内実験結果の概略と、それらをもとに検討した  $H_2S$  酸化過程について説明する。

#### 3.1. 東京湾中央域の水一堆積物界面近傍における $O_2$ , $H_2S$ 及び pH の鉛直微細濃度プロファイル、*Beggiatoa* 菌体量及び形態別 Fe 含量の季節変化

現場調査は東京湾中央域水深 20 m 地点で行い、現場から採取した未攪乱堆積物コアを疑似現場条件下で培養し、水一堆積物界面近傍における  $O_2$ ,  $H_2S$  及び pH の鉛直微細濃度プロファイルを微小電極を用いて測定した。また同時に未攪乱堆積物コアを層別分取し、*Beggiatoa* 菌体量及び形態別 Fe 含量を測定した。形態別 Fe 含量の測定に用いた連続抽出法の概要、各段階で抽出されると想定している鉄鉱物、各鉄鉱物の  $H_2S$  に対する反応性<sup>4)</sup>、及び各鉄鉱物の電気伝導性を表1に示した。

堆積物表層の酸化層 (oxic zone) の下端の深さ、及び  $H_2S$  が有意に検出される層 (sulfidic zone) の上端の深さの季節変化を、堆積物直上の底層水中の  $O_2$  及び  $NO_3^-$  濃度の季節変化とともに図2に示した。夏 (8月) から冬 (2月) にかけての東京湾中央域の底層環境は、底層水中の  $O_2$  濃度により、嫌気環境期 (8月)、嫌気環境から微好気環境への移行期 (9~10月)、微好気環境から好気環境への移行期 (11~12月)、及び好気環境期 (1~2月) の4つに区分された (図2)。これら4つの時期における水一堆積物界面近傍における  $O_2$ ,  $H_2S$  及び pH の鉛直微細濃度プロファイルを図3~図6に示した。

夏から冬にかけては、底層水が完全に無酸素化していた8月を除いて、oxic zone の下端の深さと sulfidic zone の上端の深さは有意に異なっており、 $O_2$  と  $H_2S$  がともに存在しない層 (suboxic zone) が形成されていた。

表 1. 形態別 Fe 含量の測定に用いた連続抽出法の概要, 各段階で抽出されると想定している鉄鉱物, 各鉄鉱物の H<sub>2</sub>S に対する反応性, 及び各鉄鉱物の電気伝導性 (すべての試料処理は O<sub>2</sub> 濃度 100 ppm 以下に保った嫌気グローブボックス中で行った)

Step	Technique	Target phase	Iron mineral		Reactivity towards dissolved sulfide	Electric conductivity
1	Porewater press	Porewater dissolved Fe <sup>2+</sup>	—	—	—	—
2	CaCl <sub>2</sub> (pH 7) extraction for 24 h	Adsorbed Fe(II)	—	—	—	—
3	Ascorbic acid (pH 7.5) extraction for 24 h	Solid-phase amorphous and poorly crystalline iron oxides	Ferrihydrite	Fe <sup>III</sup> <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> · 4H <sub>2</sub> O	highly reactive	insulative
			Lepidocrocite	γ-Fe <sup>III</sup> OOH	highly reactive	semiconductive?
4	Cold 0.5 M HCl extraction for 48 h	Solid-phase amorphous iron sulfide	Iron sulfide	Fe <sup>II</sup> S	—	semiconductive
5	Oxalate (pH 3.0) extraction for 7 d	Solid-phase crystalline iron oxides	Magnetite	Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	poorly reactive	conductive
6	Dithionite (pH 4.8) extraction for 24 h	All of the solid-phase crystalline iron oxides except magnetite	Hematite	α-Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	poorly reactive	semiconductive
			Goethite	α-Fe <sup>III</sup> OOH	poorly reactive	semiconductive

Suboxic zone の形成は, H<sub>2</sub>S 溶出抑制の基本となる機構であり, oxic zone と sulfidic zone が重複していないことは, この期間は O<sub>2</sub> による H<sub>2</sub>S の直接酸化は H<sub>2</sub>S 酸化過程としては機能していないことを示していた。底層水中の O<sub>2</sub> 濃度の変化に対応して, 堆積物中では suboxic zone の厚さとともに pH の鉛直微細濃度プロファイルも著しい季節変化を示し (図 3~図 6), 各時期で異なる生物地球化学反応が進行していることを示していた。

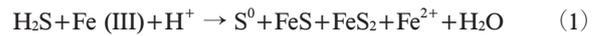
Sulfidic zone の上端の深さは好気環境期に最も深くなり, 30 mm 近くまで達した (図 2)。そこで, 堆積物 0-30 mm 層の H<sub>2</sub>S 濃度, *Beggiatoa* 菌体量, 及び形態別 Fe 含量を積算し, それらの季節変化を図 7 に示した。H<sub>2</sub>S 濃度積算値は嫌気環境期で最も高く, 微好気環境への移行に伴い急速に減少した。*Beggiatoa* 菌体量の積算値は嫌気環境から微好気環境への移行に伴い著しく増加したが, 微好気環境から好気環境への移行に伴い急速に減少した。Fe 含量積算値の季節変化は形態により異なり, magnetite は微好気環境から好気環境への移行期に急激な増加を示し, その後好気環境下ではほぼ一定していた。Hematite 及び goethite は微好気環境から好気環境への移行期にやや増加し, その後はほぼ一定していた。一方 ferrihydrite 及び lepidocrocite は嫌気環境から微好気環境の間はほぼ一定していたが, 好気環境への移行に伴い顕著な増加を示した。

H<sub>2</sub>S 酸化過程に関与している化学的・生物学的要因についての以上の現場調査結果は, 東京湾湾央域では底層水中の O<sub>2</sub> 濃度 (酸化還元環境) の変化に対応して, 各時期で異なる H<sub>2</sub>S 酸化過程が機能していることを示している。各時期における H<sub>2</sub>S 酸化過程について, 次に説明する。

### 3.2. 好気環境期 (1~2 月): Fe (III) による H<sub>2</sub>S の化学的酸化 (固定)

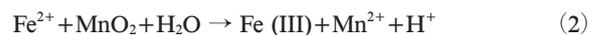
富栄養化内湾堆積物における H<sub>2</sub>S 溶出抑制機構としてこれまで最も重要であると考えられてきたのは, Fe (III) による H<sub>2</sub>S の化学的酸化である<sup>2)</sup> (図 8)。堆積物中の還元層においても, H<sub>2</sub>S との反応性が高い Fe (III) (ferrihydrite 及び lepidocrocite<sup>4)</sup>, 表 1 参照) が十分に存在して

いる場合は, H<sub>2</sub>S はそれらの Fe (III) により酸化され FeS さらに FeS<sub>2</sub> として固定されるので, suboxic zone が形成される。その反応を概念的に示すと次式になる<sup>3)</sup>。



この反応では H<sup>+</sup> が消費されるので, この反応が進行している suboxic zone の下層では pH は極大を示す。

堆積物中では Fe (III) は難溶性の固体粒子であるので, suboxic zone が安定して維持されるためには, 堆積物粒子の上下混合による Fe (III) の還元層への継続的供給が必要である。そのような上下混合過程として考えられるのは, 大型底生動物による生物攪拌及び波浪等による物理的攪乱である。堆積物粒子の上下混合が活発に行われている場合は, 還元層で生成された難溶性の固体粒子である FeS 及び FeS<sub>2</sub> は逆に上層に運ばれ, Mn(IV) により Fe (III) へ再酸化される。その反応を概念的に示すと次式になる<sup>3)</sup>。



この反応では H<sup>+</sup> が生成されるので, この反応が進行している suboxic zone の上層では pH は極小を示す。

水深の浅い東京湾湾央域では, 底層にまで十分に O<sub>2</sub> が供給されるようになる好気環境期には, 大型底生動物の活動も回復し堆積物粒子も活発に上下混合されていると考えられる。そして好気環境期には, H<sub>2</sub>S との反応性が高い Fe (III) (ferrihydrite 及び lepidocrocite<sup>4)</sup>, 表 1 参照) 含量が顕著な増加を示し (図 7), pH の鉛直微細濃度プロファイルも suboxic zone の上層で極小, 下層で極大を示していた (図 6)。これらの現場調査結果は, 好気環境期 (1~2 月) の H<sub>2</sub>S 溶出抑制機構は, Fe (III) による H<sub>2</sub>S の化学的酸化 (図 8) であることを明瞭に示している。

### 3.3. 嫌気環境から微好気環境への移行期 (9~10 月): *Beggiatoa* による NO<sub>3</sub><sup>-</sup> を用いた H<sub>2</sub>S の生物学的酸化

イオウ酸化細菌による H<sub>2</sub>S の生物学的酸化は, 堆積物からの H<sub>2</sub>S 溶出抑制機構としては重要ではないと考

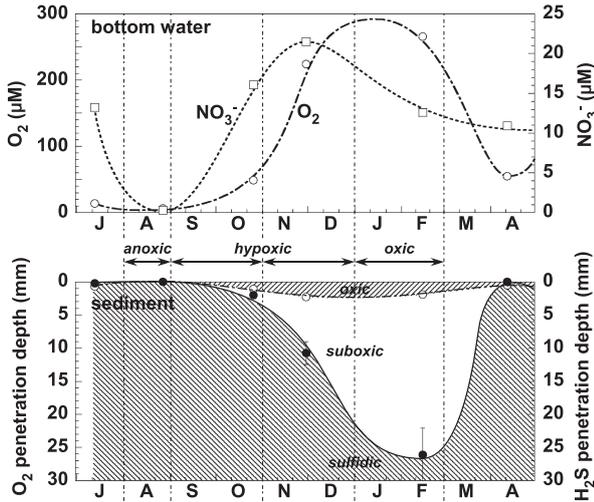


図2. 東京湾湾央域における堆積物直上の底層水中の O<sub>2</sub> 及び NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度の季節変化 (上図), 及び堆積物表層の酸化層 (oxic zone) の下端の深さ (O<sub>2</sub> penetration depth), 及び H<sub>2</sub>S が有意に検出される層 (sulfidic zone) の上端の深さ (H<sub>2</sub>S penetration depth) の季節変化 (下図)。2008年7月から2009年4月までの現場調査結果を示した。

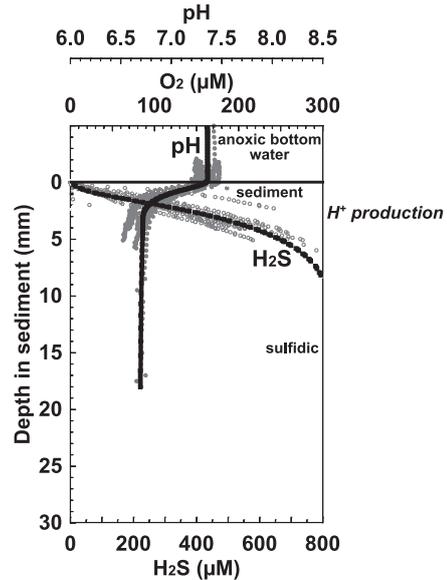


図3. 東京湾湾央域の嫌気環境期 (8月) における水-堆積物界面近傍の O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 及び pH の鉛直微細濃度プロファイル (2008年8月27日測定)。

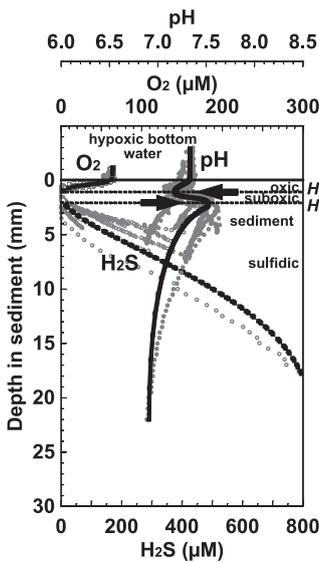


図4. 東京湾湾央域の嫌気環境から好気環境への移行期 (9~10月) における水-堆積物界面近傍の O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 及び pH の鉛直微細濃度プロファイル (2008年10月26日測定)。

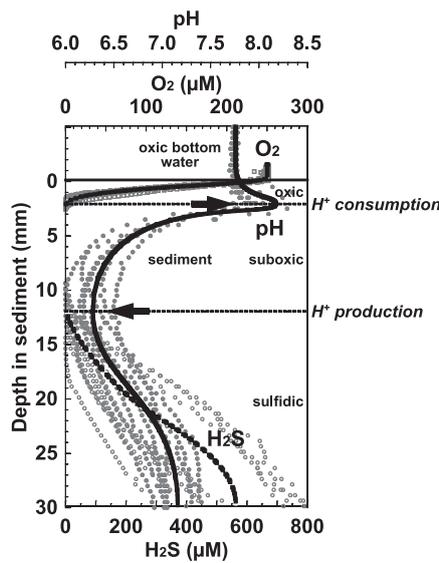


図5. 東京湾湾央域の好気環境から嫌気環境への移行期 (11~12月) における水-堆積物界面近傍の O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 及び pH の鉛直微細濃度プロファイル (2008年11月30日測定)。

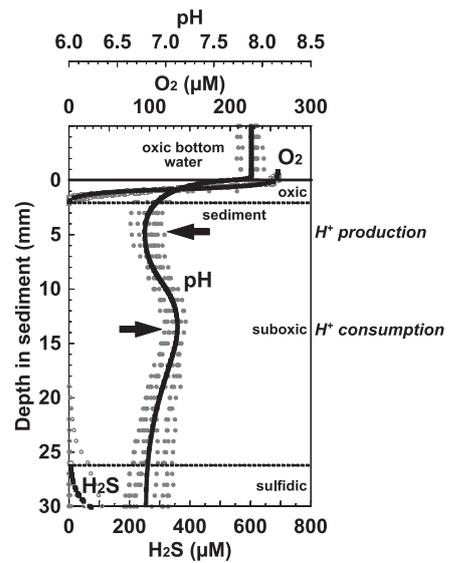
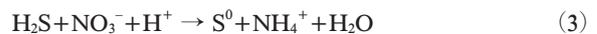


図6. 東京湾湾央域の好気環境期 (1~2月) における水-堆積物界面近傍の O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 及び pH の鉛直微細濃度プロファイル (2009年2月15日測定)。

えられてきた<sup>2)</sup>。これは、通常イオウ酸化細菌は O<sub>2</sub> を用いて H<sub>2</sub>S を酸化しているため、O<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>S が共存している界面にしか生息することができず、また H<sub>2</sub>S の溶出が問題となる貧酸素環境下では O<sub>2</sub> による H<sub>2</sub>S の直接酸化は量的には重要ではないと考えられたからである。近年、富栄養化が進行している内湾堆積物表層には、細胞内に NO<sub>3</sub><sup>-</sup> を高濃度に蓄積する *Beggiatoa* 属のイオウ酸化細菌が、広範囲にわたり高密度に生息していることが発見された<sup>2,6)</sup> (図9)。*Beggiatoa* は、低濃度の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (~1 μM) を効率良く細胞内に取込み高濃度 (~1 M) に濃縮して蓄積し、滑走運動により sulfidic zone

に移動して NO<sub>3</sub><sup>-</sup> を用いて H<sub>2</sub>S を酸化し、suboxic zone を形成することができる<sup>7)</sup> (図10)。その反応を概念的に示すと次式になる<sup>5,7)</sup>。



この反応では H<sup>+</sup> が消費されるので、この反応が進行している suboxic zone と sulfidic zone の界面では pH は極大を示す。この反応で生成された S<sup>0</sup> (イオウ顆粒) は *Beggiatoa* の菌体内に保持され、*Beggiatoa* の滑走運動により oxic zone へ運ばれ、O<sub>2</sub> により酸化される。その反応を概念的に示すと次式になる<sup>5,7)</sup>。

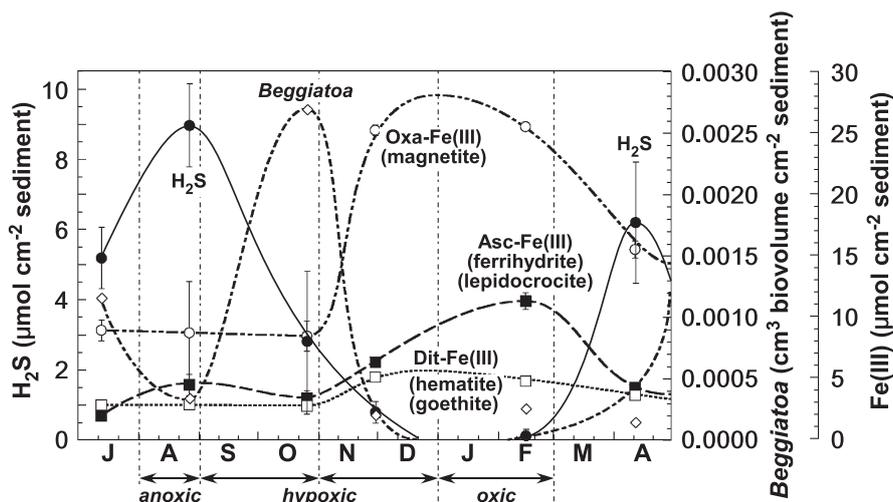


図7. 東京湾湾中央域の堆積物 0-30 mm 層における H<sub>2</sub>S 濃度, *Beggiatoa* 菌体量, 及び形態別 Fe 含量の積算値の季節変化。

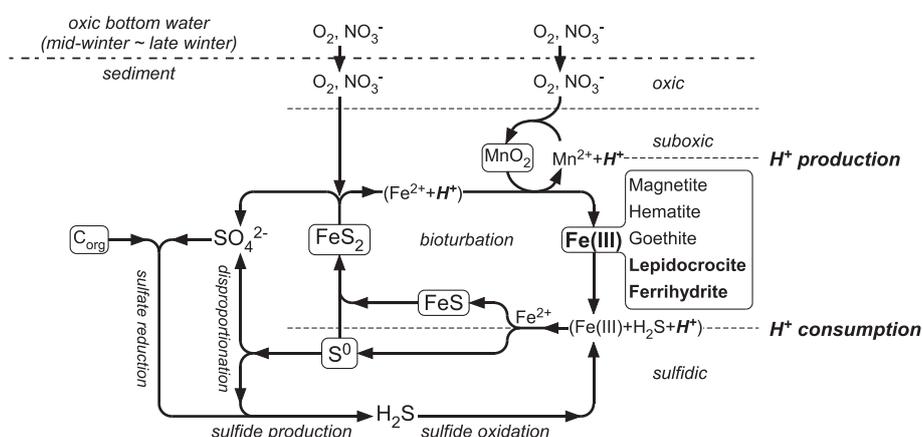


図8. 富栄養化内湾堆積物における H<sub>2</sub>S 溶出抑制機構 (Fe (III) による H<sub>2</sub>S の化学的酸化 (固定))



この反応では H<sup>+</sup> が生成されるので、この反応が進行している oxic zone と suboxic zone の界面では pH は極小を示す。

細胞内に NO<sub>3</sub><sup>-</sup> を蓄積し、それを用いて H<sub>2</sub>S を酸化し suboxic zone を形成することができるという *Beggiatoa* の機能は、*Beggiatoa* が堆積物からの H<sub>2</sub>S 溶出抑制機構として量的にも重要な役割を果たしていることを示している<sup>7)</sup>。東京湾湾中央域では、底層水中の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度が上昇し始める嫌気環境から微好気環境への移行期には H<sub>2</sub>S 濃度が急速に減少したが (図4, 図7), どの形態の Fe (III) 含量もこの時期には有意な変化を示さず、嫌気環境期とほぼ同程度であった (図7)。しかし *Beggiatoa* 菌体量はこの時期に著しい増加を示し (図7), 堆積物表面には *Beggiatoa* の白い高密度な微生物膜が形成されていた (図9)。また pH の鉛直微細濃度プロファイルも、oxic zone と suboxic zone の界面で極小を示し、suboxic zone と sulfidic zone の界面で極大を示していた (図4)。これらの現場調査結果は、嫌気環境から微好気環境への移行期 (9~10月) の H<sub>2</sub>S 溶出抑制機構は、*Beggiatoa*

による NO<sub>3</sub><sup>-</sup> を用いた H<sub>2</sub>S の生物学的酸化 (図10) であることを明瞭に示している。

### 3.4. 微好気環境から好気環境への移行期 (11~12月): 微生物が関与する生物電気化学的過程 (長距離細胞外電子伝達) による H<sub>2</sub>S の生物学的酸化

堆積物における生物地球化学的物質循環過程についてのこれまでの概念では、酸化・還元反応の共役 (酸化・還元種間の電子の授受) には酸化・還元種とその反応を触媒する微生物との直接接触が必須であり、透水性の低い富栄養化内湾堆積物では、その主要な物理過程は酸化・還元種の濃度勾配に応じた分子拡散または大型底生動物の生物攪拌による移流であると考えられてきた (図1)。しかしある種の微生物 (*Geobacter*, *Shewanella* 等) は、固体導電体 (鉄鉱物, 腐植物質等), 溶存電子運搬体及び導電性微生物ナノワイヤー等により構成される長距離細胞外電子伝達系 (extracellular electron transfer, EET) を通じて、細胞外の酸化・還元種と電子の授受を行えることが明らかにされ<sup>8,9)</sup>, 空間的に隔たって存在している異種微生物間の酸化・還元反応の EET による共役の可能性が指摘されるようになった<sup>10)</sup>。ここではまず

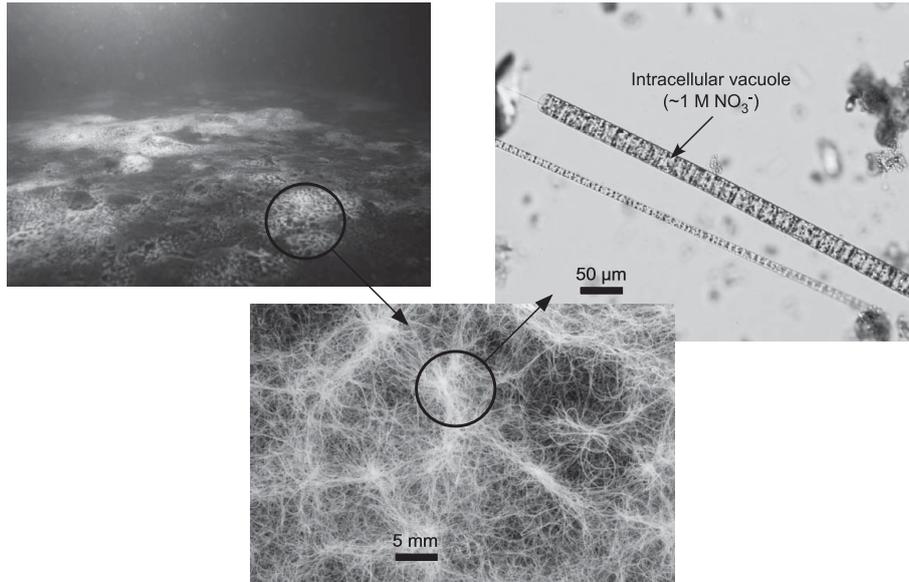


図9. 細胞内に  $\text{NO}_3^-$  を高濃度に蓄積するイオウ酸化細菌 (*Beggiatoa*)

東京湾湾央域では、3月中旬から11月下旬までの約9ヶ月間、底層水は貧酸素～無酸素化している。この期間、湾央域の堆積物表面は白い膜で斑状に覆われており、未攪乱堆積物コアを採取しその表面を観察すると、白い膜は糸状性のイオウ酸化細菌 (*Beggiatoa*) から構成されている微生物膜であることが分かる。*Beggiatoa* は、多数の細胞が糸状 (filament) に連なった構造をしており、個々の細胞の中央部には大きな液胞が存在している。この液胞中には  $\text{NO}_3^-$  が、最高で1 M程度まで濃縮されて蓄積されている。*Beggiatoa* は、滑走運動により移動することができ、堆積物の表面ばかりではなく、深さ約30 mmまで生息している。

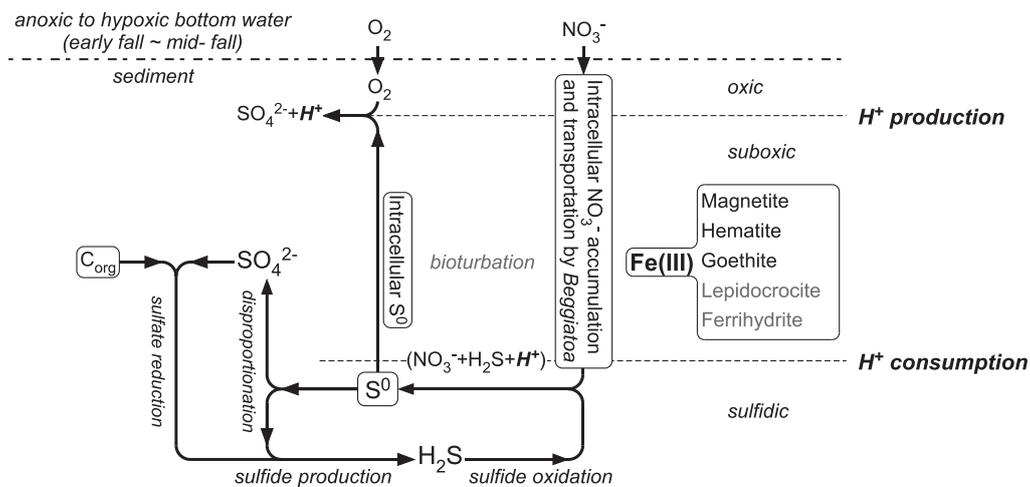


図10. 富栄養化内湾堆積物における  $\text{H}_2\text{S}$  溶出抑制機構 (*Beggiatoa* による  $\text{NO}_3^-$  を用いた  $\text{H}_2\text{S}$  の生物学的酸化)。

最初に、富栄養化内湾堆積物を用いて構築した実験堆積物コアについて、EETが  $\text{H}_2\text{S}$  溶出抑制機構として機能していることを示した室内実験の概要について説明する。

Suboxic zone が形成されるために必要な既知の要因 ( $\text{Mn(IV)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ , *Beggiatoa*, 大型底生動物, 物理的攪乱) を完全に除去して構築し好気条件下で培養した実験堆積物コアについて、 $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  及び pH の鉛直微細濃度プロファイルを測定し、以下の結果が得られた<sup>11)</sup>。

1. Suboxic zone が形成されるために必要な既知の要因を完全に除去して構築し培養した実験堆積物コアであるにもかかわらず、厚さ15–20 mmの suboxic zone が形成された。

2. pH の鉛直微細濃度プロファイルは、oxic zone と suboxic zone の界面で顕著な極大を示し、この部位で  $\text{O}_2$  と反応して  $\text{H}^+$  が活発に消費されていることを示していた。しかし内湾堆積物表層の oxic zone と suboxic zone の界面で進行していると考えられる生物地球化学反応で、 $\text{O}_2$  と反応して  $\text{H}^+$  が消費される反応はこれまで知られていない。可能性として唯一考えられる反応は、電気化学的過程による  $\text{O}_2$  の還元 ( $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ) である。

3. 実験堆積物コアの直上水中の  $\text{O}_2$  濃度を変動させると、厚さ15–20 mmの suboxic zone を隔てて、sulfidic zone の  $\text{H}_2\text{S}$  濃度が1時間以内に変動した。この結果は、堆積物間隙水中の溶存電子運搬体の分子

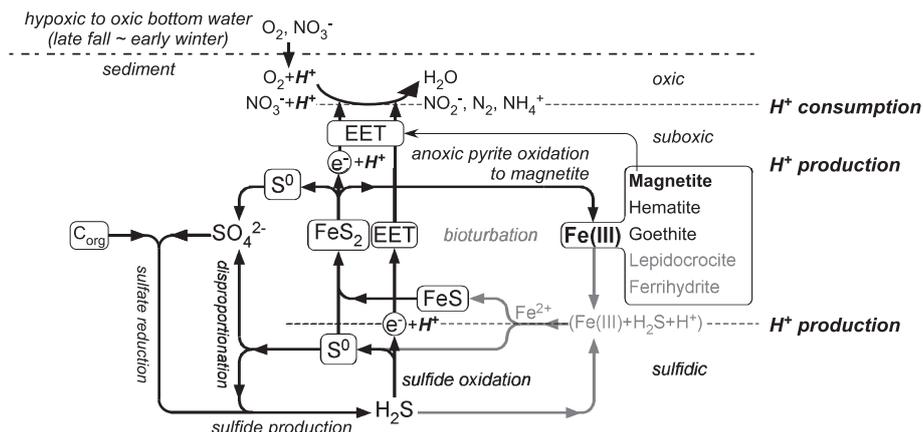


図 11. 富栄養化内湾堆積物における H<sub>2</sub>S 溶出抑制機構（微生物が関与する生物電気化学的過程（長距離細胞外電子伝達）による H<sub>2</sub>S の生物学的酸化）。

拡散では説明できず、固体導電体を主構成要素とする EET の存在を示している。

これらの実験結果は、富栄養化内湾堆積物において空間的に大きく隔たって存在している O<sub>2</sub> 還元反応と H<sub>2</sub>S 酸化反応が共役していること、そしてその機構は固体導電体を主構成要素とする EET を通じた長距離細胞外電子伝達であることを強く示している<sup>11)</sup>。

東京湾湾央域では、底層水中の O<sub>2</sub> 濃度が上昇し始める微好気環境から好気環境への移行期には H<sub>2</sub>S 濃度はさらに低下したが（図 5、図 7）、H<sub>2</sub>S との反応性が高い Fe (III) (ferrihydrite 及び lepidocrocite<sup>4)</sup>、表 1 参照) 含量の増加は小さく、また *Beggiatoa* 菌体量は急速に減少していた（図 7）。しかし電気伝導性の高い Fe (III) (magnetite<sup>4)</sup>、表 1 参照) 含量はこの時期に著しい増加を示し（図 7）、pH の鉛直微細濃度プロファイルも oxic zone と suboxic zone の界面で顕著な極大を示した（図 5）。上述した室内実験結果を踏まえると、これらの現場調査結果は、微好気環境から好気環境への移行期（11～12 月）の東京湾湾央域における H<sub>2</sub>S 溶出抑制機構は、Fe (III) (magnetite) 等の固体導電体を主構成要素とする EET を通じた長距離細胞外電子伝達による H<sub>2</sub>S の生物学的酸化（図 11）である可能性が高いことを強く示していると考えられる。

*Beggiatoa* 及び EET による H<sub>2</sub>S 溶出抑制は、堆積物粒子の上下混合を必要とせず、底層水中に O<sub>2</sub> あるいは NO<sub>3</sub><sup>-</sup> が少しでも供給されれば機能することができると考えられる。そして *Beggiatoa* 及び EET による H<sub>2</sub>S 酸化により、猛毒な H<sub>2</sub>S が存在しない底生動物の生息に好適な環境が堆積物表層に形成されると、大型底生動物による活発な生物攪拌が回復し、Fe (III) による H<sub>2</sub>S 溶出抑制機構が再度機能し始めることが可能となる。すなわち *Beggiatoa* 及び EET による H<sub>2</sub>S 酸化は、Fe (III) による H<sub>2</sub>S 溶出抑制機構が機能するためにも重要な役割を果たしていると考えられる。

#### 4. おわりに

堆積物中の微生物は群集として考えると細胞外の様々な酸化・還元種を利用（電子の授受）することが可能で

あり、個々の微生物細胞は電極と見なすことができる。そしてそれらの微生物細胞（電極）が相互に EET（導線）により結線されている状態が堆積物であるとする、自然環境下の堆積物中での生物地球化学的物質循環過程（図 1）においても、EET（導線）を通じた生物電気化学的過程による異種微生物間の電子伝達が実際に機能しており、物質代謝機構として量的にも重要な役割を担っている可能性は高いと考えられる。特に富栄養化内湾堆積物では、活発な硫酸還元反応に伴う biomineralization により導電性の高い固体硫化物（FeS 及び FeS<sub>2</sub>）が大量に蓄積されており、微生物群集の密度及び活性も高いので、EET を通じた異種微生物間の電子伝達が活発に機能しており物質代謝機構として重要な役割を担っている可能性は極めて高いと考えられる。自然環境下の堆積物中で EET が実在し機能している場合は、水一堆積物間及び堆積物中の物質循環速度や循環過程、エネルギー代謝に大きな影響を与えており、これまでの自然環境下における生物地球化学及び微生物生態学の概念を大きく書き換えることになる。

底層水中に O<sub>2</sub> が無く堆積物から溶出した H<sub>2</sub>S が蓄積している「死の海 (Dead Zone)」は世界中で拡大しており、地球規模での環境問題となっている。EET を含めて自然環境下において実際に機能している H<sub>2</sub>S 溶出抑制機構を解明することにより、より自然環境に調和した効率の良い青潮対策技術の開発が可能になると考えられる。

#### 文 献

- 1) Jørgensen, B.B. and S. Kasten. 2006. Sulfur cycling and methane oxidation, pp. 271–309. In H.D. Schulz and M. Zabel (eds.), *Marine Geochemistry*, 2nd ed. Springer, Berlin.
- 2) Jørgensen, B.B. and D.C. Nelson. 2004. Sulfide oxidation in marine sediments: Geochemistry meets microbiology, pp. 36–81. In J.P. Amend, K.J. Edwards, and T.W. Lyons (eds.), *Sulfur Biogeochemistry—Past and Present*. Geological Society of America.
- 3) Jørgensen, B.B. 2006. Bacteria and marine biogeochemistry, pp. 173–207. In H.D. Schulz and M. Zabel (eds.), *Marine Geochemistry*, 2nd ed. Springer, Berlin.
- 4) Haese, R.R. 2006. The biogeochemistry of Iron, pp. 241–270.

- In H.D. Schulz and M. Zabel (eds.), *Marine Geochemistry*, 2nd ed. Springer, Berlin.
- 5) Preisler, A., D. de Beer, A. Lichtschlag, G. Lavik, A. Boetius and B.B. Jørgensen. 2007. Biological and chemical sulfide oxidation in a Beggiatoa inhabited marine sediment. *ISME J.* 1: 341–353.
  - 6) Sayama, M. 2001. Presence of nitrate-accumulating sulfur bacteria and their influence on nitrogen cycling in a shallow coastal marine sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* 67: 3481–3487.
  - 7) Sayama, M., N. Risgaard-Petersen, L.P. Nielsen, H. Fossing and P.B. Christensen. 2005. Impact of bacterial  $\text{NO}_3^-$  transport on sediment biogeochemistry. *Appl. Environ. Microbiol.* 71: 7575–7577.
  - 8) Lovley, D.R. 2011. Reach out and touch someone: potential impact of DIET (direct interspecies energy transfer) on anaerobic biogeochemistry, bioremediation, and bioenergy. *Rev. Environ. Sci. Bio-Technol.* 10: 101–105.
  - 9) Lovley, D.R. and K.P. Nevin. 2011. A shift in the current: New applications and concepts for microbe-electrode electron exchange. *Curr. Opin. Biotechnol.* 22: 441–448.
  - 10) Rabaey, K., J. Rodriguez, L.L. Blackall, J. Keller, P. Gross, D. Batstone, W. Verstraete and K.H. Nealson. 2007. Microbial ecology meets electrochemistry: electricity-driven and driving communities. *ISME J.* 1: 9–18.
  - 11) Nielsen, L.P., N. Risgaard-Petersen, H. Fossing, P.B. Christensen and M. Sayama. 2010. Electric currents couple spatially separated biogeochemical processes in marine sediment. *Nature.* 463: 1071–1074.