

浦の内湾における硫化水素の溶出が貧酸素化に及ぼす影響

宗 景 志 浩*・家 田 智 之**

1. はじめに

夏季の浦の内湾では、長期にわたって底層部に貧酸素水塊が形成される。貧酸素水塊の形成要因としては、①密度の成層化に伴って鉛直混合による溶存酸素(DO)補給が減少すること、②水温の上昇に伴って微生物による有機物の分解が活発化し、DO消費が増大すること、③底泥から溶出した還元物質によるDO消費が増大すること、などが挙げられる(宗景ら, 1990)。ここでは③のうち硫化水素の溶出と貧酸素化との関係を取り上げる。

硫化水素は、硫酸還元菌が嫌気的条件下で有機物を分解する過程で、海水中に多量に存在する硫酸塩から生成されるが、生物に直接有害だけでなく、DOに出会うと容易に酸化され、さらに貧酸素化を促進する。硫化水素に関しては、底泥から採取された硫酸還元菌の活性、細菌数とその分布など、微生物学的な見地からの研究は多い。しかし、海水中での硫化水素の分布や底泥からの溶出と酸化の機構に関する研究は、青潮との関連で東京湾で観測された例(柿野ら, 1987; Takedaら, 1991)や淡水域で行われた Maeda ら(1987)の研究を見るのみで、不明な点が多い。浦の内湾でも底泥の色や臭いからその存在はよく知られていたが、分析が難しいことから、海水中の硫化水素の観測は過去に行われていない。

本研究では現場観測と室内実験を行い、海水中での硫化水素の分布、溶出量、酸化量および酸化に必要な DO 量を算出し、硫化水素が貧酸素化に及ぼす影響を調べた。

2. 方 法

(1) 観 測

1991年6月5日から9月25日にかけて、硫化水素、水質、塩分、DO pH および酸化還元電位の観測を 図-1

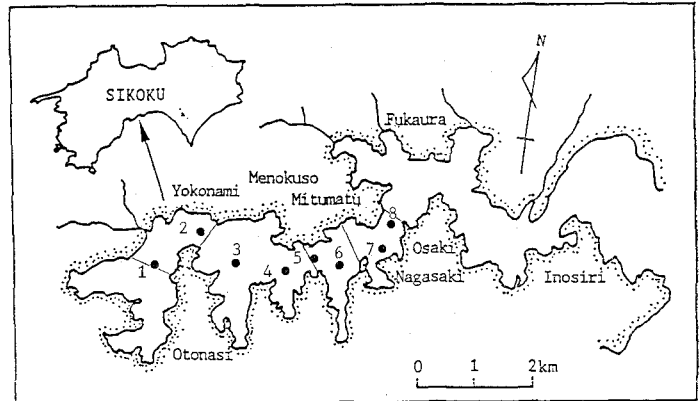


図-1 浦の内湾の地形と観測点

に示す定点で行った。硫化水素は、底泥直上から 1 m 毎に採水した試水を硫酸亜鉛で固定した後、Hach 社製 DR2000 を用いて分光分析した。その他の項目は IDIRANOUT 社製 OCEAN-SEVEN を用い、水面から底泥直上まで 1 m 間隔で自動計測した。

(2) 硫化水素溶出実験

図-2 に溶出実験装置を示す。アクリル製円形水槽(直径×高さ=30×30 cm)に均一に混ざった湾中央部の底泥と底層水を静かに入れ、エアレーションして DO 濃度を 4~5 ppm まで上昇させた後、塩ビ製の蓋をして DO の

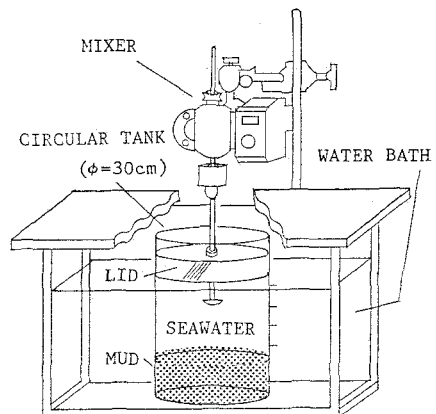


図-2 硫化水素溶出実験装置

* 正会員 農博 高知大学助教農学部生産環境工学科

** 松下精工エンジニアリング

溶入を防いだ。海水は攪拌モーターでゆっくり攪拌した。円形水槽を恒温水槽に入れ、水温を 25°C 一定に保った。実験は、底泥の厚さを 10 cm (R1) および 4 cm (R2) とした 2 ケースについて行った。底泥上 2, 7, 12, 17 cm から採水し、硫化水素を分析した。海水中の DO はセントラル社製 UC-12 を用いて計測した。

(3) 硫化水素現存量の推算

現場の硫化水素の縦断分布から、浦の内湾全体の硫化水素現存量を算定した。図-1 に示すように湾を 5 点で区切り、それぞれを底から 1 m ごとの区画 (ボックス) に分割して、各観測点の硫化水素濃度からボックスごとの体積平均濃度を求めた後、湾全体にわたって積算した。

(4) 硫化水素の溶出・酸化モデル

湾外水の差込みがなく、貧酸素化が持続して発達すると、硫化水素が溶出してくる。このような場合、底層部では水平方向の流れはなく、物質輸送は鉛直混合のみによるとし、硫化水素の減少は酸化のみによるとする。そこで、硫化水素の溶出と酸化の現象を図-3 に示す鉛直拡散モデルで表す。各層での硫化水素の酸化速度を C_n 、底泥からの溶出速度を Q とすると、各層の物質収支式は次式となる。

$$\left. \begin{aligned} H_0 \frac{dS_0}{dt} &= Q - K_0 \frac{S_0 - S_1}{H} - C_0 \\ H_n \frac{dS_n}{dt} &= K_{n-1} \frac{S_{n-1} - S_n}{H} - K_n \frac{S_n - S_{n+1}}{H} - C_n \\ H_7 \frac{dS_7}{dt} &= K_6 \frac{S_6 - S_7}{H} - C_7 \end{aligned} \right\} (1 \leq n \leq 6) \quad (1)$$

ここに、 K_n 、 S_n は各層での鉛直拡散係数と硫化水素濃

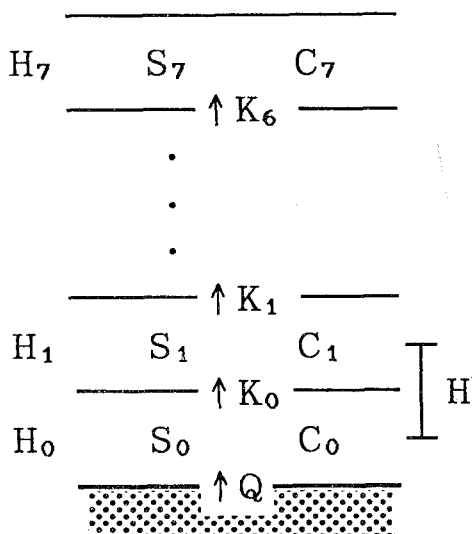


図-3 硫化水素の溶出・酸化モデル

度、 t は時間である。 H は層厚で一定 (1 m) とする。なお、海底直上は無酸素であるため $C_0=0$ とする。

円形水槽を用いた溶出実験では、DO の溶入が無いいため、式 (1) において $C_n=0$ とし、溶出量 Q と拡散係数 K_n を求める (これを CLOSED MODEL と呼ぶ)。

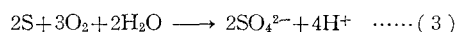
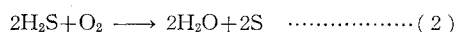
(5) 鉛直拡散係数の推算

鉛直拡散係数は水温の鉛直分布と経時変化から求める。図-3 の拡散モデルを上下逆転させ、各層での水温を S_n 、上方からの熱の供給を Q 、各層での鉛直拡散係数を K_n とする。式 (1) において $C_n=0$ 、($n=0 \sim 7$) とすることにより、拡散係数 K_n を求める。なお、最下層では海水から底泥への熱伝導は無視する。

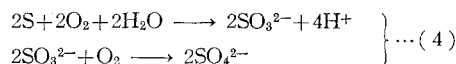
現場の拡散係数 K_n 、硫化水素の溶出速度 Q および酸化速度 C_n は、8 月 5 日、8 月 13 日、8 月 27 日および 9 月 4 日の水温と硫化水素の鉛直分布を用いて各観測点毎に推算した。

(6) 硫化水素の酸化に必要な DO 量

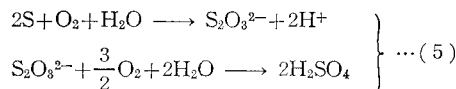
底泥から底層水中に溶出した硫化水素は、DO が存在すれば容易に酸化される。反応式は次の通りである (服部明彦, 1973)。



式 (2) の反応は無機反応で、式 (3) は普遍的に存在する酸化細菌によるものである。しかし S が SO_3^{2-} を経て SO_4^{2-} に酸化される場合は、式 (3) は次の反応式となる。



これら 2 つの反応系では、硫化水素の 2 倍の DO が消費される。また、 S が $S_2O_3^{2-}$ に酸化される場合は、式 (3) は次の反応式となる。



この反応系では硫化水素の 1.75 倍の DO が消費される。一方、底泥中では、生成された硫化水素のうち 70% が $S_2O_3^{2-}$ に酸化され、20% が式 (2) および式 (3) の反応式に従う (Jørgensen, 1990)。この場合は、硫化水素の約 1.84 倍の DO が消費されることになる。

硫化水素の酸化に必要な DO 量を確かめるために実験を行った。図-2 に示す円形水槽に硫化水素濃度 9 ppm の海水と DO 濃度 6 ppm の海水を種々の割合で混合し、両者の濃度の経時変化を測定した。その結果、海水中の DO に対する硫化水素の割合が大きいと、DO 消費速度が大きくなり、硫化水素の酸化に必要な DO は 1.8~2.2 倍となった。そこで、海水中では硫化水素の約 2 倍の DO が消費されることとした。

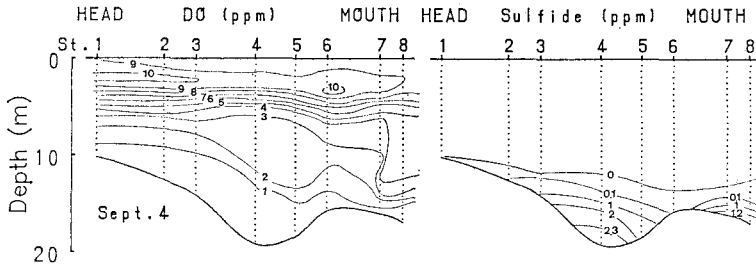


図-4 溶存酸素 (DO) および硫化水素分布 (1991.9.4)

3. 結果と考察

(1) DO および硫化水素の分布

9月4日の DO と硫化水素の縦断分布を図-4 に示す。7月下旬から底層部が貧酸素化し始め、DO 濃度が 1 ppm 以下になった8月初旬から硫化水素が観測された。底層部の貧酸素化は、その後強度を増しながら9月4日までの1ヶ月間にわたって続き、最深部の硫化水素濃度は最高 2.3 ppm まで増加した。この値は東京湾(柿野ら, 1987)の観測値の1/2程度であった。その後9月7日から11日にかけて、湾中央から湾奥付近にまで達する大規模な差込みが生じて、それまで底層部に蓄積されていた硫化水素は全て失われた。

(2) 硫化水素現存量と酸化に必要な DO 量

硫化水素分布を湾内全域で積算し、現存量と酸化に必要な DO 量を求めた。現存量は8月5日に 95.5 kg であった。8月13日には一旦 8.7 kg まで減少したが、8

月27日に 250.2 kg, 9月4日には 762.9 kg と増加した。酸化に必要な DO 消費量は9月4日には最大 1.5 ton と推算された(図-13 (B))。

(3) 水温鉛直分布と鉛直拡散係数

8月5, 13, 27日および9月4日の St. 5の底層部の水温鉛直分布を図-5 に示す。水温はこの間に徐々に上昇しているが、海底直上の水温急上昇や逆転(宗景ら, 1991)が見られない。従って、湾外水の差込みに伴う水平的な流れは無視できる。そこでこれを用いて計算した鉛直拡散係数を図-6 に示す。鉛直拡散係数は 10^{-2} ~ 10^0 cm^2/sec 程度で、海底に近づくほど小さかった。

(4) 硫化水素の溶出および酸化速度と DO 消費速度

a) 溶出実験

円形水槽中の硫化水素の濃度分布から溶出量を積算し、経時変化を図-7 に、その勾配から求めた溶出速度を図-8 に示す。また溶出モデル(CLOSED MODEL)による解析結果も同図にあわせて示した。硫化水素は DO が 0 ppm になると同時に溶出し始め、その後濃度は直線的に増加した。溶出量と単位面積当たりの溶出速度で R1 は R2 の約 2.5 倍であった。また湿泥 1 g 当たり換算すると、ほぼ同じ値(0.0012 mg/g-Wet Mud/day)となった。これらより R1 と R2 の溶出量は泥量に比例していたことが分かる。硫酸還元菌は、海の自然条件下では泥のごく表面に存在し、深くなるとほとんど認められない。実験では泥を均一に混ぜたため菌が泥全体に分布し、溶出量も多くなったと考えられる。図-8 に示すように溶出モデル(CLOSED MODEL)による推

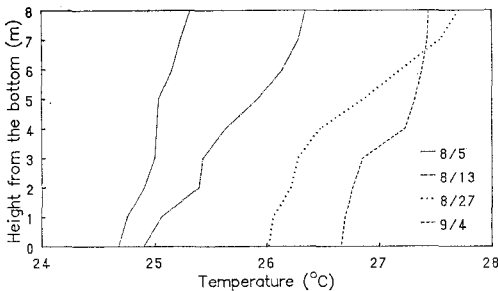


図-5 底層部の水温鉛直分布 (St. 5)

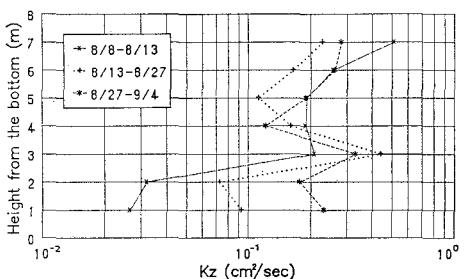


図-6 底層部の鉛直拡散係数 (St. 5)

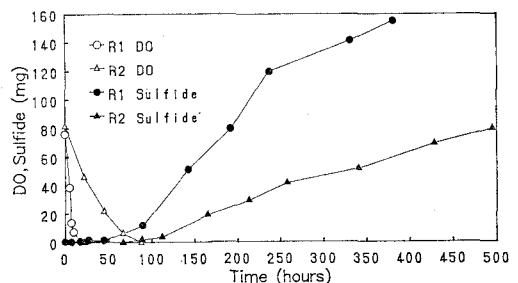


図-7 溶出実験結果

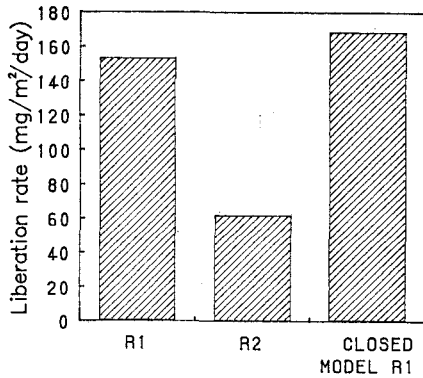


図-8 硫化水素溶出速度 (溶出実験)

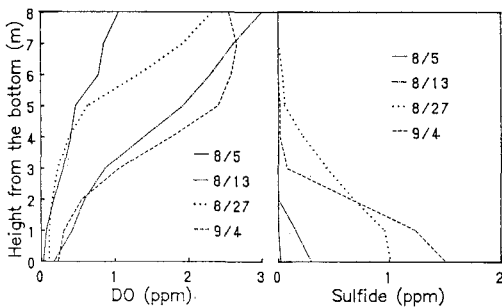


図-9 DO および硫化水素鉛直分布 (St. 5)

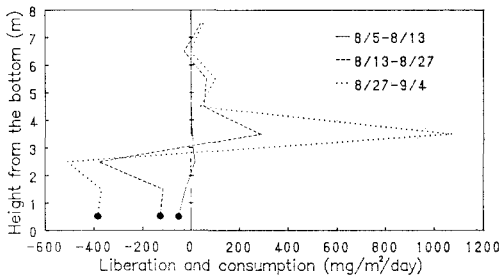


図-10 硫化水素溶出量 (●) および酸化量 (St. 5)

算値と実測値 (R1) の溶出速度はほぼ一致した。これより溶出モデルが妥当であると考えられる。

b) 現場観測

St. 5 における DO と硫化水素の鉛直分布を図-9 に、溶出モデルによる硫化水素溶出速度 (●) と酸化速度を図-10に示す。図-10の横軸の正は硫化水素の酸化、負は供給を表す。7月下旬に貧酸素水塊が形成された後、嫌気の状態が持続するにつれて溶出速度も酸化速度も徐々に増加している。酸化速度の最大値は、底泥上3~4m層にみられ、その上下で減少している。図-9では、この層より上層では硫化水素が、下層ではDOが減少している。これは上層から運ばれるDOと、底泥から溶出した後上層に運ばれる硫化水素とが、底泥上3~4m付近

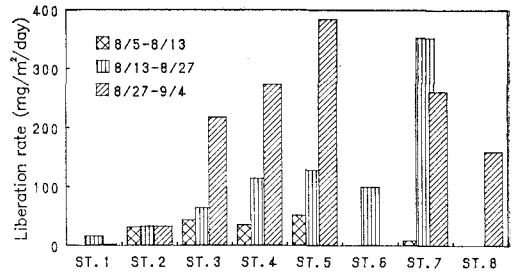


図-11 各定点の硫化水素溶出量

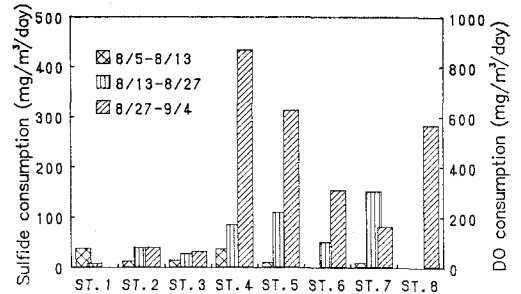


図-12 各定点の硫化水素酸化量と DO 消費量

で結合し (酸化され)、両者が失われるためと考えられる。

ところで、底泥上2~3m層では硫化水素の供給が底泥からの溶出を上回る結果となった。底泥直上層での硫酸還元が底泥のそれより大きくならないのであれば、これは St. 5 が最深部であるため、周辺の浅い水域から硫化水素が水平方向の輸送で運ばれたこと、あるいは硫化水素が高濃度となった場合に、拡散による輸送よりも硫化水素分子の浮上速度が大きかった (拡散による輸送をしていない) こと、底泥直上での拡散係数が適正でないこと、などの理由によると考えられる。

溶出モデルによる解析を全ての定点において行い、硫化水素の溶出速度を図-11に、酸化速度を図-12に示した。最深部の St. 4 や 5 の溶出速度は、他と比べて著しく大きい。これは、この海域が鉛直混合や差込みの影響が少ないため貧酸素状態が継続し易く、かつ養殖が盛んに行われているため底泥の有機物濃度が高いことなどが原因と考えられる。実験による溶出速度と比較すると、実験値 (R1) が 56~154 mg/m²/day であるのに対し、溶出モデルによる現場の結果は 3~385 mg/m²/day である。現場の溶出速度に高い値がある。その原因として、現場では貧酸素状態の期間が実験時間よりかなり長かったこと、溶出実験での鉛直拡散係数が $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であるのに対し、現場では $10^{-2} \sim 10^0 \text{ cm}^2/\text{sec}$ とかなり大きいことなどが考えられる。酸化速度も、溶出速度と同じような傾向がみられた。すなわち、最深部の St. 4, 5 で大きく、硫化水素の溶出が増加すると、その酸化速

度も増大した。

DO 消費速度は図-12の右縦軸に示した。暗ビン法による微生物の DO 消費速度は $50 \sim 700 \text{ mg/m}^3/\text{day}$ であるから、硫化水素の酸化による DO 消費はこれに匹敵する。

ところで、暗ビン法による DO 消費速度は、貧酸素化すれば減少し、差込みによって DO が供給され、かつ底泥還元物質が巻き上げられると増大する。一方硫化水素による DO 消費は、この逆で貧酸素化の発達期には増加し、これが消失すれば激減する。従って貧酸素化した底層水の DO 消費速度は硫化水素による DO 消費を考慮する必要がある。

(5) 硫化水素酸化量と DO 消費量

図-12の酸化速度 (DO 消費速度) と各定点の占める海水の体積から、定点ごとの硫化水素の酸化量と DO 消費量を求め、さらに湾全体で積算し、結果を図-13(A) に示した。

8月初旬から9月初旬まで貧酸素状態が継続し、硫化水素の溶出が増大した。それに伴い湾内の硫化水素現存量も増加したが、これ以外に多量の硫化水素の酸化とそれに伴う DO 消費がある。8月5日から9月4日までの一ヶ月間の DO 消費量は 13.8 ton (硫化水素酸化量 6.9 ton) となる。この値を硫化水素の存在した底層の体積 $V = 4.3 \times 10^6 \text{ m}^3$ で割ると 3.2 ppm に、底泥上 8 m 以深の体積 $V = 9.4 \times 10^6 \text{ m}^3$ で割ると 1.5 ppm になる。つまり硫化水素の存在した一ヶ月間に底層の DO 濃度を約 2.4 ppm 低下させたことに相当する。これは、貧酸素化を促す要因として極めて大きな割合を占めると思われる。また、硫化水素現存量とその DO 消費量に比較しても桁外れに大きい。

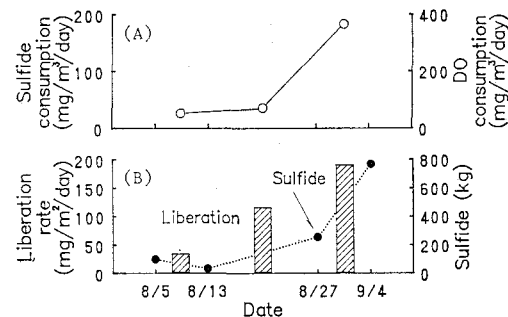


図-13 硫化水素溶出量、現存量、酸化量、DO 消費量

4. 結 論

浦の内湾の底層水の硫化水素の観測と溶出実験により、その溶出量、現存量、酸化量および DO 消費量を推算し、以下の結果を得た。

(1) 現場観測では、①硫化水素は貧酸素化に伴って増加し、湾外水の差込みに伴う DO 補給により消失した。硫化水素の溶出は8月初旬から増加し始め、9月初旬には最高濃度 2.3 ppm 、最大現存量 763 kg に達した。拡散モデルによれば、②この期間に硫化水素の溶出速度は $191 \text{ mg/m}^2/\text{day}$ まで増加し、これにより DO 消費速度は $364 \text{ mg/m}^3/\text{day}$ まで増大した。この値は暗ビン法から求めた微生物による DO 消費速度に匹敵する値となった。そして、この間に硫化水素の酸化に使われた DO は湾全体で約 14 ton と見積もられるが、これは底層の DO 濃度を約 2.4 ppm 低下させることに相当する。

(2) 溶出実験では、③溶出速度は $56 \sim 154 \text{ mg/m}^2/\text{day}$ となり、拡散モデルによる推算値とほぼ一致した。

(3) 酸化実験では、④海水中の DO に対する硫化水素の割合が大きいと、DO 消費速度が大きくなり、硫化水素の酸化に必要な DO は硫化水素の約2倍となった。

以上の結果、還元状態が続くと多量の硫化水素が溶出し、これによる DO 消費が加わるため底層部の貧酸素化はさらに促進されると考えられる。

最後に、本研究の一部は文部省化学研究費 (一般 C, NO. 04650465) の補助を受けたことを記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 柿野 純・松村 阜・佐藤善徳・加藤信明 (1987): 風による流れと青潮との関係, 日水誌, 53 巻, 8 号, pp. 1475-1481.
- 服部明彦 (1973): 海洋生化学, 海洋学講座 7, 服部明彦編, 東大出版会, pp. 39-43.
- 宗景志浩・木村晴保 (1990): 差込み現象が浦の内湾の海洋環境に及ぼす影響, 海岸工学論文集, 37 巻, pp. 779-783.
- 宗景志浩・木村晴保・村田 宏・森山貴光・田島健司 (1991): 浦の内湾における湾外水の差込み現象と貧酸素水塊の消長について, 日水誌, 57 巻, 9 号, pp. 1635-1643.
- Jørgensen, B. B. (1990): A thiosulfate shunt in the sulfur cycle of marine sediments, SCIENCE, Vol. 249, pp. 152-154.
- Maeda, H., M. Kumatani, Y. Oonishi, H. Kitada and A. Kawai (1987): Change in the qualities of water and bottom sediment with the development of anoxic layer in a stratified lake, Nippon Suisan Gakkaishi, Vol. 53, No. 7, pp. 1281-1288.
- Takeda, S., Y. Nimura and R. Hirano (1991): Optical, biological, and chemical properties of aoshio, hypoxic milky blue-green water, observed at the head of Tokyo Bay, J. Oceanogr. Soc. Japan, Vol. 47, pp. 126-137.