

(21) 汚濁水域底泥における硫化水素および硫化物生成 — 茨戸湖と小樽運河を例として —

Mechanism of Sulfide Formation in Polluted Mud
— cases of Lake Barato and Otaru Canal, Hokkaido, Japan —

橘 治 国 *

Harukuni TACHIBANA *

ABSTRACT; The concentration of sulfide in the mud of many polluted water basins in Japan practically exceeds 0.2 mg/g dry mud, the fishery standard.

In this research on Lake Barato (fresh water, partially brackish water) in the suburbs of Sapporo city and on Otaru Canal (sea water) of Otaru city which is connected to the Bay of Ishikari, I comprehended the actual condition of sulfide in the mud measuring its concentration and the number of sulfate reducing bacteria which form it, and I made its formation mechanism clear by laboratory work.

The results of this research are as follows:

- (1) Sulfide in the mud of these water basins (especially sea water basin) polluted by the urban waste water exists in proportion to organic content and exceeds far beyond the standard.
- (2) Sulfide as iron sulfide accumulates more in sea water than in fresh water.
- (3) The sulfide formation rate is influenced by temperature but not by concentration of sulfate nor the number of sulfate reducing bacteria.

KEY WORDS; Sulfide, Sulfate reducing bacteria, Polluted mud.

1. 緒言

底泥からの硫化水素あるいは硫化物の生成は、主に偏性嫌気性細菌である硫酸塩還元細菌 (*Desulfovibrio*) によることは周知の事実である。それらが多量に存在することは嫌気的な劣悪な水環境であることを意味している。もちろん硫化水素や硫化物の存在が、悪臭や金属の腐蝕、魚類斃死にみられるような直接的な被害を生ずる原因となる。水産用水基準¹⁾では、硫化物として0.2mg/g乾泥存在すれば、生物的影響があるとしている。硫化水素や硫化物の生成発生防止が、自然環境を保全する有効な対策である。

本研究は、上述のことを念頭に、札幌・小樽周辺の汚濁した水域の底泥を対象として、硫化水素および硫化水素および硫化物の存在量とこれらを生成する硫酸塩還元細菌数を測定しフィールドにおける実態を把握するとともに、室内実験によってフィールド調査で推定した硫化水素や硫化物の存在状態や生成機構について検証したものである。

底泥中の硫化物生成については、木俣・門田・畑・田島らのグループ¹⁻⁶⁾による硫酸塩還元細菌の生理活性をも含めた一連の基礎研究がある。畑⁷⁾の海底堆積物中における硫化物生成に関する研究や、菅原ら⁸⁾のリン酸溶出と関連づけた研究も注目される。また高井⁹⁾や志賀¹⁰⁾の水田土壌を対象とした研究も本研究テーマと関連して意義がある。しかし、淡水域を含め汚濁水域を対象とした調査研究例は、あまり多くないのが実情である。本研究の特徴は、上記の研究を基礎に、我々の生活圏、特に都市排水で汚濁した水域の底泥を対象に、総合的に調査・解析したところといえる。なお、本研究の実施に際しては、破壊されてゆく北海道の自然環境の現況を明らかにし、その保護対策を考えるための基礎資料収集という意図も加えた。

* 北海道大学工学部衛生工学科 Department of Sanitary Engineering, Hokkaido University.

2. 研究方法

本研究は、有機汚濁の著しい淡水域から海水域を対象としたフィールド調査と、対象としたフィールドにおける底泥の環境条件と対応させた室内実験から成り立っている。フィールド調査は、1968年6月から12月にかけて実施した。

2.1 対象水域について

淡水域がかなりの部分を占めるが一部海水の流入によって塩分濃度の高い札幌市郊外の茨戸湖および小樽港内の小樽運河の2ヶ所を調査対象とした。いずれの水域も、都市排水の流入によって有機物濃度が高い。両水域の概況および水質の特徴について述べる。水質分析法については、2.3で記す。

(A) 茨戸湖：茨戸湖の現況と調査地点をFigure 1に示す。本湖は、昭和6年洪水調節のため切断された石狩川の古川である。上部、中部、下部の三湖盆からなりそれぞれ小水路で連絡されている。石狩湾に近いため、石狩川の水位が低下する夏に北部の生振運河を通じて石狩川を遡上した海水が流入し、下部湖盆St.7, 6, 5にかけて下層に停滞するため塩分濃度が高くなる。一方南部からは札幌の都市排水が創成川、伏古川を通じて多量に流れ込み、有機汚濁が進行している。Table 1に9月16日と30日の水質調査分析結果の一例(8月頃の海水混入の影響が残っている)を示した。St.5, St.7など生振運河に近づくにつれ、電気導度(Cond.)や塩素イオン(Cl^-)、硫酸イオン(SO_4^{2-})濃度が高くなり、海水混入の影響が認められる。CODは7~15 $\text{O}_2 \text{ mg}/\ell$ の範囲で、停滞性の強い中部湖盆で高い傾向にある。溶存酸素(DO)はSt.3下層で8%と低かったが、その他は48%以上でSt.1では過飽和となった。硫化水素は検出しなかった。細菌試験はSt.3について行ったが(Table 2)、従属栄養細菌は $10^3 \sim 10^4 \text{ n/ml}$ の範囲で淡水性が海水性に対し10倍、好気性が通性嫌気性に対し10倍程度多い。硫酸塩還元菌数は、淡水性が $10^2 \sim 10^3 \text{ n/ml}$ に対し海水性はほとんど存在しない。細菌学的にはSt.3では海水混入の影響は認められず、淡水の有機汚濁が進行しているといえる。

(B) 小樽運河(小樽市色内町)：小樽運河は、荷物運搬を目的として、大正12年に完成したものである。埋め立て式運河で、巾40m、延長134m、水深2.4mである。並行する小樽港とは、3本の水路で連結されている。調査は、中央部にある都市排水流入口付近と中央部岸壁から約20mの地点(運河中心部)および東部に

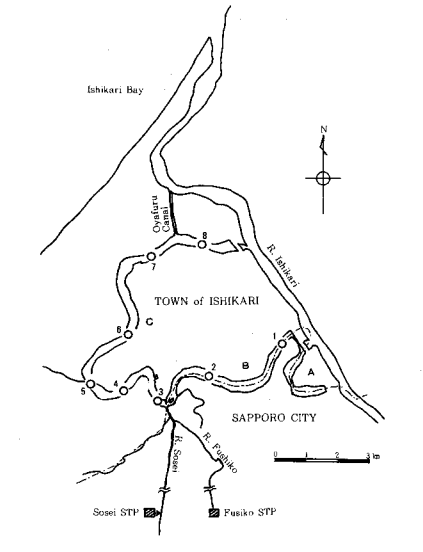


Figure 1 Sampling stations in Lake Barato

	Upper basin (A)	Middle basin (B)	Lower basin (C)
Length (km)	2.6	5.4	11.5
Water surface area (km ²)	0.61	1.23	2.53

Table 1 Results of chemical examination of samples of water from Lake Barato (part)

Date	St.	L. Barato					9/30/68		
		9/16/68	1	2	3	5	7		
Time		11:20	12:30		13:00	13:00	10:45		
Depth	m	1.8	4.9		7.0	9.0	6.0		
Samp. Depth	m	0.2	0	4.5	0.2	6.6	0.2	5.6	
Ta	°C	27.5	22.3	22.3	20.2	20.2	16.3	18.0	18.0
Tw	°C	20.4	20.5	18.0	19.7	18.2	17.5	18.5	18.0
pH		8.4	8.4	7.0	7.1	7.1	7.0	7.6	7.6
Cond. (25°C)	$\mu\text{S}/\text{cm}$	418	415	415	397	411	413	2190	3720
DO	$\text{O}_2 \text{ mg}/\ell$	12.6	14.9	7.10	8.80	0.70	6.30	4.50	8.70
%	mg/ℓ	142	171	77.0	99.0	8.0	63.0	48.0	94.0
Cl^-	mg/ℓ	68.0	66.6	57.8	59.2	52.3	63.0	588.2	1057
SO_4^{2-}	mg/ℓ	20.4	23.0	26.0	22.6	30.0	29.8	95.0	165.0
Fe	mg/ℓ	0.72	0.64	0.54	0.47	0.82	0.21	0.55	0.26
COD	$\text{O}_2 \text{ mg}/\ell$	16.3	10.7	10.6	13.3	13.3	10.4	9.02	7.62
H_2S	$\text{S mg}/\ell$	ND	ND	ND	ND	ND			

ある小樽港貯木場で実施した。Table 3 に水質分析結果の一例を示したが、いずれの地点も Cl^- 、 SO_4^{2-} 濃度が高く、運河中心部は海水といってよい。CODは、運河中央部で $20 \text{ O}_2 \text{ mg} / \ell$ 以上で、都市排水によって相当汚濁が進んでいることがわかる。貯木場ではCODが $9.1 \text{ O}_2 \text{ mg} / \ell$ と運河中央部ほど汚濁していない。運河中心部下層では、DOはなく、一方 H_2S が $7.1 \text{ S mg} / \ell$ 検出され、嫌気条件下で硫酸イオンの還元が著しく進行していることが認められる。細菌学的には、従属栄養細菌と硫酸塩還元細菌がともに海水性のもので多く、海水域としての特徴が明らかである。都市排水流入口付近は、海水性の通性嫌気性従属栄養細菌数が少ないが、 Cl^- 濃度が低いことやDOが27%認められることと関連していると思われる。中心部下層では、上層に比較し多くの細菌群が減少するなかで、海水性の硫酸塩還元細菌が約10倍増加し、化学分析で認められた活発な H_2S 生成を裏付けている。

2. 2 室内実験について

供試泥は、フィールド調査の結果と対応させるため、茨戸湖で採取したものを用いた。茨戸湖泥の組成は、灼熱減量 (IL) が8.6~9.5%で、ILに対し炭素 (C) 約31%、窒素 (N) 約2.6%である。実験装置は、Figure 2

に示すように1ℓのガラス製広口びんに硫化水素吸収トラップ(10%酢酸亜鉛溶液)をとりつけたもので、内部には厚さ3cm(風乾泥として200g)の泥と1ℓの水を入れた。装置は必要個数恒温水槽に入れ、一定時間経過後取り出し分析に供した。風乾泥を用いた場合の細菌の種付けは、淡水条件で茨戸湖泥1%、汽水条件で茨戸泥と小樽運河を各0.5%、海水条件では小樽運河泥を1%添加した。実験期間中の含水率(WC)は40.2%~47.3%でフィールドの状態より若干低かった。

実験条件として種々のケースが考えられるが、本研究では次のように設定し、目的に応じて組み合わせた。

- ・泥の性状(開始時) : (1) 風乾泥, 湿泥(採取したものを実験開始時まで冷暗所で保存)
- ・底泥上の水(「水」と略す。)の塩類濃度 : (1) 海水(石狩湾より採水), (2) 汽水(海水と淡水を等量ずつ混合), (3) 淡水(豊平川より採水)

Table 2 Results of bacteriological examination of samples of water from Lake Barato (part)

		L. Barato	
St.		3	
Date		9/16/68	
Time		12:00	
Depth	m	7.0	
Samp. Depth	m	0.2	6.6
Total aerobes (F.type)	n/ml	5.6×10^4	2.5×10^5
Total anaerobes (F.type)	n/ml	2.4×10^3	3.1×10^3
Total aerobes (S.type)	n/ml	2.6×10^3	2.9×10^4
Total anaerobes (S.type)	n/ml	4.9×10^2	1.8×10^3
Sulfate reducers (F.type)	n/ml	4.0×10^2	2.9×10^2
Sulfate reducers (S.type)	n/ml	0	2.0×10^{-1}

* F.type: Fresh water type
S.type: Salt water type

Table 3 Results of chemical and bacteriological examination of samples of water from Otaru Canal (part)

Date		8/7/68	8/28/68	8/28/68	
St.		Wood	Near waste-	Center	Center
		reserver	water outlet		
Time		10:30	10:30	10:00	
Depth	m	1.5		2.0	
Samp. Depth	m	1.3		0.12	1.7
Ta	°C	31.0	24.5	27.5	27.5
Tw	°C	26.0	19.4	19.6	19.8
pH		7.3	7.0	7.4	7.7
DO	O ₂ mg / l	3.8	2.4	0.61	0
%		66.1	27.0	6.8	0
Cl ⁻	mg / l	7090	9653	15250	18190
SO ₄ ²⁻	mg / l	1500	1240	2220	2460
Fe	mg / l		0.13	0.03	0.45
COD	O ₂ mg / ml	9.1	25.8	25.3	17.3
H ₂ S	S mg / ml		ND	< 0.2	7.11
Total aerobes (F.type)	n / ml		2.3 × 10 ⁶	3.5 × 10 ⁶	4.9 × 10 ⁴
Total anaerobes (F.type)	n / ml		1.1 × 10 ⁶	1.3 × 10 ⁴	5.0 × 10 ³
Total aerobes (S.type)	n / ml		5.5 × 10 ⁶	1.7 × 10 ⁶	1.5 × 10 ⁵
Total anaerobes (S.type)	n / ml		< 10 ²	5.0 × 10 ³	6.0 × 10 ³
Sulfate reducers (F.type)	n / ml		1.3 × 10 ⁴	4.9 × 10 ³	7.9 × 10 ²
Sulfate reducers (S.type)	n / ml		1.3 × 10 ³	2.3 × 10 ²	4.9 × 10 ³

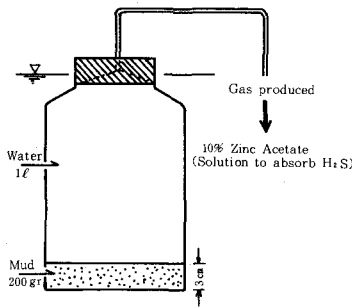


Figure 2 Apparatus used in this experiment

。温度条件：(1)30℃，(2)20℃，(3)5℃，(4)室温

。実験期間：(1)約1ヶ月，(2)約3ヶ月

2・3 分析項目および方法

一部の分析項目と方法の説明は省略した。

(A) 化学試験

〔水〕に対して：pH〔電極法〕，電気伝導度(Cond.，25℃)，酸化還元電位(ORP)〔標準水素電極に対する電位差として測定〕，溶存酸素(DO)，COD〔アルカリ性過マンガン酸カリウム法〕，塩素イオン(Cl⁻)〔チオンアン酸第二水銀比色法と硫酸第二水銀適定法を併用〕，硫酸イオン(SO₄²⁻)〔硫酸バリウムを用いた比濁法と重量法を併用〕，酸可溶性鉄(Fe)〔前処理後¹¹⁾，O-フェナントロリン法で比色分析〕，硫化水素(H₂S)〔現場での炭酸カドミウムによる固定後分析〕

〔泥〕に対して：pH，ORP〔白金電極投入後2時間で測定〕，含水量(WC)，灼熱減量(IL)，硫化水素(H₂S)および硫化物(Sulfide)〔富山¹²⁾，志賀¹⁰⁾らの方法に準じ，水蒸気蒸留後(硫化物の場合塩酸添加)によって酢酸亜鉛溶液で捕集後，生成した硫化亜鉛をヨウ素滴定法で硫黄として定量〕，二価鉄イオン(Fe²⁺)〔内径2～3mmのガラス管に泥を詰め，適当に切断したものをメスフラスコに入れ，ただちにO-フェナントロリン法で比色分析〕，0.2N硫酸可溶性鉄(0.2NH₂SO₄Fe)および3N硫酸可溶性鉄(3NH₂SO₄Fe)〔高井¹³⁾，小山¹⁴⁾の土壌および堆積物中の鉄の定量法に準じた。0.2Nあるいは3N硫酸中に一定量の泥を入れ，沸騰水浴中で1時間加温後，溶出した鉄をO-フェナントロリン法で定量，二価鉄のみを測定した場合をFe²⁺として表示した。0.2N硫酸で，硫化鉄(FeS)はほぼ安定して分解する。^{10) 13)} 3N硫酸では，湖底の新生堆積物中の鉄の多くが溶解する。¹⁴⁾〕，元素(C，H，N)組成〔柳本MT-2型CHNコーダーによった。〕

〔発生した硫化水素ガス(室内実験)〕〔酢酸亜鉛溶液中に発生したガスを通じ，生成した硫化亜鉛を硫化物の定量法と同様に分析に供する。〕

(B) 細菌試験

〔水〕，〔泥〕に対し同じ方法を用いた。従属栄養細菌〔淡水性として桜井¹⁵⁾培地，海水性としてZoBeLLら¹⁶⁾による培地を用いた。平板法で，培養温度30℃，培養期間4日とした。通性嫌気性については窒素ガスを満した容器内で培養した。〕，硫酸塩還元細菌〔淡水性として木保¹⁷⁾の培地(Table 4)，海水性として畑¹⁸⁾の培地(Table 5)を用い，MPN法で測定した。培養温度20℃，培養期間20日とし，硫化鉄の生成をみたものを陽性とした。嫌気状態を保つため，培地上にパラフィンを流し込んだ。〕

2・4 採泥方法

研究室で試作した柱状採泥器を用いた。深さ約100cmまでのコアを任意の間隔で採取することができる。

Table 4 Kimata's medium¹⁷⁾ for fresh water strains of sulfate reducing bacteria

Ca-lactate	3.5 g
Beef-extract	1.0 g
Peptone	2.0 g
L-ascorbic acid	0.1 g
Na ₂ SO ₄	1.5 g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	2.0 g
K ₂ HPO ₄	0.5 g
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.2 g
Agar	3.5 g
Distilled water	1,000 ml
pH 7.5	

Table 5 Hata's medium¹⁸⁾ for salt water strains of sulfate reducing bacteria

Ca-lactate	3.0 g
Beef-extract	1.0 g
Peptone	2.0 g
L-ascorbic acid	0.1 g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.2 g
K ₂ HPO ₄	0.05 g
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.2 g
EDTA-Na	0.4 g
Agar	3.0 g
Filtered sea water	1,000 ml
pH 7.5	

3. 結果および考察

3・1 フィールドにおける硫化水素および硫化物の存在量と存在状態

フィールド調査における底泥の分析結果の一例を、一般成分を含めTable 6に、また茨戸湖における硫化水素と硫化物の総量〔硫化水素・硫化物〕と硫酸塩還元菌数の分布をFigure 3に示した。茨戸湖においては、硫化水素・硫化物がSt.1からSt.7へと、また垂直方向には上層ほど、多量に含まれる傾向にある。硫化水素・硫化物量は、最低濃度のSt.3の30cm層でも0.64 S mg/g乾泥と、水産用水基準の0.2

mg/g乾泥を超過しており、淡水域でも汚濁した底泥では魚類に好ましい状態ではないことは明らかである。地域的な差は、 SO_4^{2-} 濃度差、すなわち2.1で述べたように海水の混入率と対応しており、垂直分布差は鉄含量と対応しているようである。小樽運河においては、硫化水素・硫化物8～10 mg/g乾泥と多量に存在したが、貯木場では0.84 S mg/g乾泥と少い。海水域では、有機物含量と関係しているようであるが、このことは3.2で考察する。小樽運河でも上層で幾分存在量が多いが、鉄含量には差が認められず、その含量の低いことが特徴的である。Table 7に、鉄の存在状態を整理して示した。参考に豊平川の川砂の例も示した。0.2 N H_2SO_4 Fe/3 N H_2SO_4 Feは運河底泥で茨戸湖泥より小さい。豊平川の例ではより小さいので、運河底泥には、かなり難分解性の川砂が含まれていると考えられる。3 N硫酸可溶成分で2価鉄分の割合が低いことから推測される。硫化物と関連して着目されるのは、硫化物を硫化鉄が優占的な形態と仮定した場合の2価鉄(Fe (Sulfide))と0.2 $\text{NH}_4\text{SO}_4\text{Fe}^{2+}$ の比率である。淡水の茨戸湖ではその割合が低いものの、小樽運河では60～70%に達することで、海水域では底泥中の易溶解性鉄の多くが硫化物として存在することがわかる。Figure 4は0.2 $\text{NH}_4\text{SO}_4\text{Fe}$ と硫化物量との関係を示した。茨戸湖では、両者に相関が認められる。硫化鉄としての存在割合の低いこと考えると、水深方向の硫化物の減少は、鉄の挙動と関連しているものと思われる。小樽運河でも同様な傾向が認められるほか、鉄含量が少くかつ硫化鉄としての割合の高いことから、硫化鉄の集積が生じていることが推測される。

3・2 フィールドにおける硫化水素および硫化物生成に関する細菌学的考察

Table 6 Results of chemical and bacteriological examination of samples of mud from Lake Barato and Otaru Canal (part)

St.		L. Barato		Otaru Canal		Center	Center
		3		Wood reservoir	Near wastewater outlet		
Depth	cm	10	30	10	10	10	30
Date		9/16/68		8/7/68		8/28/68	
Tm	℃	18.5	16.8			19.5	19.0
pH		6.9	6.9			7.0	7.1
W.C.	%	64.9	62.9	37.5	63.8	68.4	58.9
I.L.	%	14.3	14.4	5.33	19.3	21.1	17.8
COD	O ₂ mg/g dry mud	38.8	42.4	6.73	43.5	69.0	44.1
H ₂ S	S mg/g dry mud	0.17	0.22	0.06	0.98	1.09	1.96
Sulfide	S mg/g dry mud	0.96	0.42	0.78	5.64	8.69	6.79
0.2 N $\text{H}_2\text{SO}_4\text{Fe}^{2+}$	mg/g dry mud	35.6	33.7			20.57	19.77
Fe	mg/g dry mud	36.7	34.8			22.75	19.77
3 N $\text{H}_2\text{SO}_4\text{Fe}^{2+}$	mg/g dry mud	42.7	34.8			24.73	25.10
Fe	mg/g dry mud	43.1	37.7			29.67	31.94
C	IL %	37.8	42.1			36.8	41.7
H	IL %	7.75	8.26			6.49	6.12
N	IL %	3.95	3.27			2.11	3.02
Total aerobes (F. type)	n/g wet mud	3.3×10^4	4.9×10^4			1.6×10^4	1.3×10^4
Total anaerobes (F. type)	n/g wet mud	8.4×10^4	3.5×10^4			3.8×10^4	5.5×10^4
Total aerobes (S. type)	n/g wet mud	1.5×10^4	4.9×10^4			4.1×10^4	1.6×10^4
Total anaerobes (S. type)	n/g wet mud	5.4×10^4	3.3×10^4			5.4×10^4	2.5×10^4
Sulfate reducers (F. type)	n/g wet mud	2.2×10^4	1.3×10^4			1.7×10^4	3.3×10^4
Sulfate reducers (S. type)	n/g wet mud	3.3×10^4	7.9×10^4			2.3×10^4	2.9×10^4

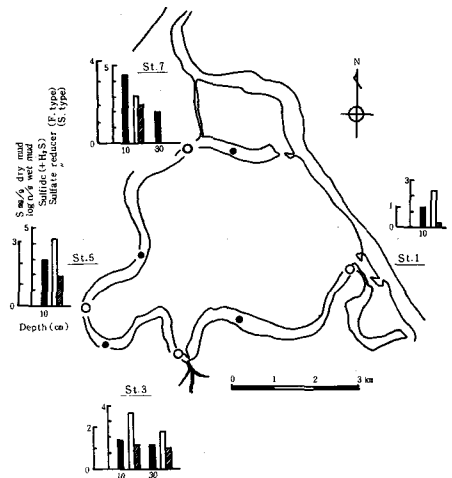


Figure 3 Distribution of sulfate reducing bacteria in mud of Lake Barato (12/5/68)

Table 7 Characteristics of iron in mud

St.	L. Barato 3	Otaru Canal Center	R. Toyohira
Date	9/16/68	8/28/68	8/21/68
Depth (cm)	10 30	10 30	
0.2 N H_2SO_4 Fe/3 N H_2SO_4 Fe	0.85 0.89	0.78 0.62	0.31
0.2 N H_2SO_4 Fe ²⁺ /0.2 N H_2SO_4 Fe	0.97 0.97	0.90 1.00	0.53
3 N H_2SO_4 Fe ²⁺ /3 N H_2SO_4 Fe	0.99 0.89	0.83 0.79	0.23
Fe (Sulfide)/0.2 N H_2SO_4 Fe ²⁺	0.046 0.022	0.73 0.60	0.41

硫酸塩還元細菌 (Desulfovibrio) は、有機物をエネルギー源とする従属栄養細菌²⁾であるため、3.1で述べたように水域の有機汚濁の程度と密接な関連があると思われる。Figure 5 に、底泥のILと硫化水素・硫化物量の関係を示した。茨戸湖については、汽水条件を示すことが多い下部湖盆のSt.7を白マルで囲んである。これらの地点は海水の混入が認められる、いわゆる汽水域である。マクロ的には、小樽運河と白マルで囲んだ茨戸湖下部湖盆で、ILとともに硫化水素・硫化物量の増加することがわかる。茨戸湖の他の地点では明瞭な関係は認められない。海水・汽水域では底泥中の硫化水素・硫化物量は水の SO_4^{2-} 濃度よりも、底泥中の有機物量に支配されていることが明らかである。一方淡水域では、水産基準の 0.2 mg/g 乾泥を上廻る量が存在するが、有機物量との関係は認められない。この原因については、今回の調査結果では明らかにならない。

Figure 6 は、淡水、海水性それぞれの硫酸塩還元菌数と硫化水素・硫化物量との関係を示した。海水性で両者の関係は認められるが、淡水性では認めにくい。Figure 7 は、淡水性、海水性それぞれについて硫酸塩還元菌数と通性嫌気性菌数の関係を示した。淡水性については小樽運河の1点を除くと両細菌群に対応が認められ生息状況が似ていることがわかるが、海水性については硫酸塩還元菌数の変動が大きく特異的である。以上の結果から細菌学的に総合判断すると、淡水性硫酸塩還元細菌は他の通性嫌気性菌と同様広範に分布するが、その数は硫化水素・硫化物含量の指標とならず、その活性が環境条件によって変化すると考えられる。多量の硫化水素・硫化物の生成は、海水・汽水各条件下で有機物量に支配された海洋性硫酸塩還元菌によって生成されるといってよい。

3.3 室内実験による検証

フィールド調査に基づく硫化水素および硫化物の存在状態あるいは生成機構に関する推論を、室内実験によって検証した。

(A) 硫化水素および硫化物の生成量と存在状態

茨戸湖風乾泥を用い、「水」を淡水、汽水、海水とし、 30°C で培養した場合の硫化水素・硫化物生成量の経時変化をFigure 8、水と底泥のpHとORPについてはFigure 9に示した。硫化水素含量は最大0.24

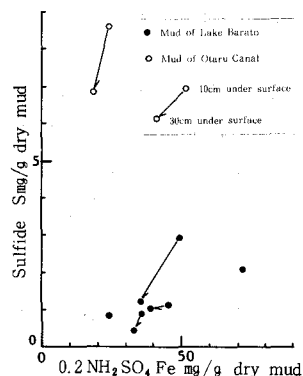


Figure 4 Relationship between concentrations of Fe (solved in $0.2 \text{ NH}_4\text{SO}_4$) and sulfide

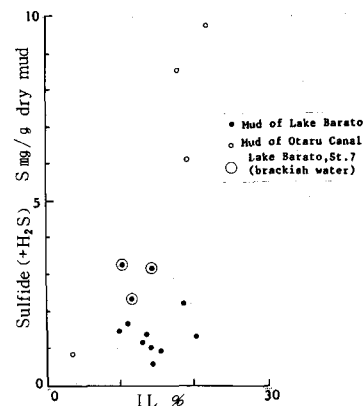


Figure 5 Relationship between IL and Concentration of sulfide containing free H_2S

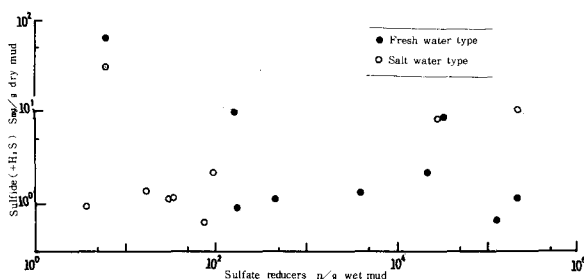


Figure 6 Relationship between number of sulfate reducing bacteria and concentration of sulfide containing free H_2S

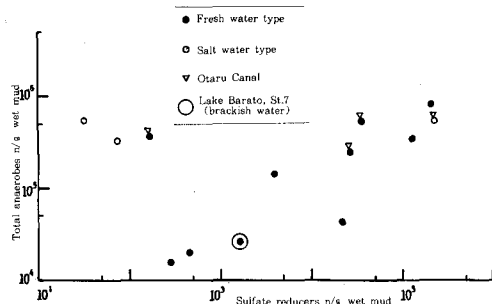


Figure 7 Relationship between number of sulfate reducing bacteria and total anaerobic bacteria

S mg/g 乾泥と少く、また条件による差は認められなかった。硫化水素・硫化物としての生成は、実験開始直後より始まり、1ヶ月後の生成量は淡水、汽水、海水条件の順に大きくなった。この生成量の変化は、ORPの低下の傾向とはほぼ対応しており、還元状態の差が影響しているものと考えられる。しかし実験開始初期では条件の差は少く、生成速度約 0.05 mg/g 乾泥・日である。 SO_4^{2-} への S^{2-} への還元は、ORP (Eh) が 0 ~ -190mV¹⁹⁾ とされているが、実験開始時より硫化水素・硫化物の生成が認められるので、底泥の部分的還元部位より始まるものといえる。なおpHは淡水の場合に幾分高いが、その範囲は6~7で、硫酸塩還元細菌の至適pH範囲(6.5~7.5)をほぼ満足している。「水」の SO_4^{2-} 濃度の経時変化をFigure 10に示したが、淡水条件で15日で消失し、海水・汽水条件でも硫化水素・硫化物生成量と対応して減少し、いずれの条件でも、 SO_4^{2-} への還元力の大きいことがわかる。図中には、湿泥淡水条件の例も示したが数日後に消失し、実際のフィールドでも SO_4^{2-} への還元力に大差ないことがわかる。Table 8は、各条件における33日後の SO_4^{2-} -S 減少量と硫化物生成量を整理したが、硫化水素・硫化物の生成量が前述のとおり海水条件で活発なこと、いずれの条件も実験開始時から底泥に硫酸塩が 75~100 mg S/g 乾泥 (硫化物生成量 - SO_4^{2-} 減少量) 含有されていたものと推定されるが、水中の SO_4^{2-} の拡散の寄与の大きいことがわかる。このことは、海水域での多量の硫化物の蓄積と対応するが、淡水域でも上層水は交換するので、その存在量の少いことを説明できない。このことは後述する。

硫化水素と硫化物の存在量や存在状態との密接な係わりあいを持つ鉄の濃度変化を水と底泥についてFigure 11に示した。水中への溶脱量は33日経過後明らかに海水条件で多く、汽水条件と淡水条件の差も33日以降前者で多くなる傾向にあり、硫化物の生成量と対応するようである。この事実は長期間汚濁した海水域底泥では硫化鉄の集積が進行することを意味しており、鉄の多くが硫化鉄であるというフィールドの調査結果を検証することになる。一方淡水域底泥についても、前述の SO_4^{2-} の底泥への拡散と還元の速度を考えると硫化鉄としての集積も考えられてよい。しかしこの現象が実際には認められないことは、フィールドの特殊条件すなわち水の循環による酸化や硫化鉄を含む鉄溶脱等が関与しているためと考えられる。底泥中の鉄含量については、溶脱した鉄全量はその一部にすぎず、両者の量的関連の把握は困難で、また分析誤差も大きいと思われる

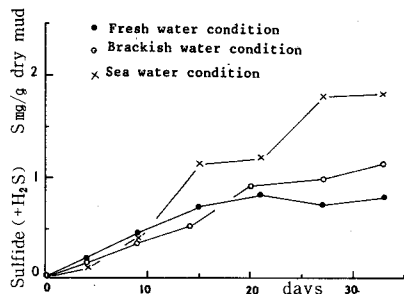


Figure 8 Production of sulfide containing free H_2S in mud.

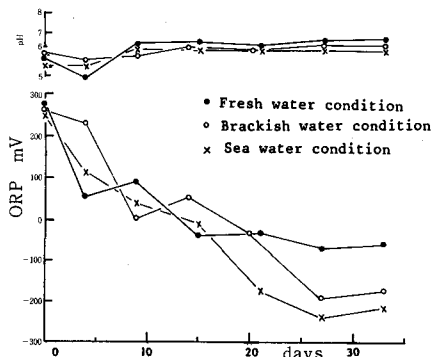


Figure 9 Variation with time of pH, ORP in mud.

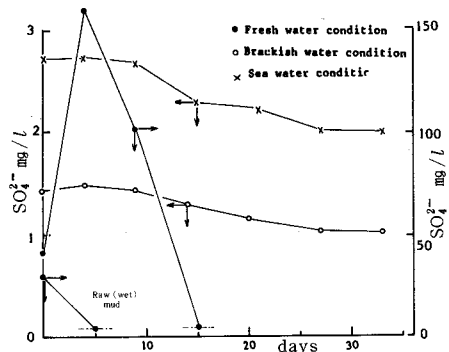


Figure10 Variation with time of concentration of sulfate.

Table 8 Reduction of sulfate in overlying water and production of sulfide containing free H_2S in mud

	Reduction of sulfate	Production of sulfide (containing free H_2S)
Fresh water condition(33days)	54	158
Brackish water condition(")	130	224
Sea water condition (")	255	320

unit S mg

ので、その形態や含量変化の解析がむずかしい。しかし溶脱量あるいはフィールド調査結果に対応して易溶解性といえる $0.2\text{NH}_2\text{SO}_4\text{Fe}$ は実験期間中60~70%, 33日経過後の2価鉄の割合は0.2N硫酸可溶分で90~100%, 3N分70~80%と、実験に用いた茨戸湖に近いプロフィールであった。

(B) 硫酸塩還元細菌と硫化水素・硫化物の生成

(A) で説明した同じ条件における水、底泥中の硫酸塩還元細菌数と従属栄養細菌(好気性)数の経時変化をFigure 12に示した。淡水条件では淡水性種を、海水条件下で海水性種を、汽水条件で両者を測定した。水、底泥とも従属栄養細菌の減少とともに硫酸塩還元細菌が増加し、その傾向が海水条件下で著しいことが認められる。このことは還元状態の発達の差すなわち硫化水素・硫化物の生成量の差の原因になるといえる。また汽水条件の淡水性と海水性の硫酸塩還元菌数に比較するとその差が少く、フィールド調査結果と同様、淡水性は広塩性であることがわかる。細菌数をフィールドの場合と比較すると、従属栄養細菌が水中で少く、また硫酸塩還元細菌は水、底泥でともに多い。フィールドでは水が完全に嫌氣的でないこと、室内実験の20日以降硫酸塩還元細菌が減少傾向にあるように泥の安定度が異なること等が原因と考えられる。

室内実験では、温度条件を変え、硫化水素・硫化物生成量と硫酸塩還元細菌数との関係についても調べた。温度は、 30°C 、 20°C 、 5°C に設定し、「水」として海水を用いた。Figure 13は底泥のpH, ORP, Figure 14は硫化水素・硫化物の生成量, Figure 15は硫酸塩還元菌数の経時変化を示した。「水」中の化学成分濃度や細菌数も測定したが、底泥の変化パターンに近いので省略した。硫化水素・硫化物量および省略した硫酸イオン減少量は、33日経過後 30°C 条件が 20°C 条件の2倍以上となったが、実験開始時にその差が大きい。硫酸塩還元細菌数には大差なかったことは、硫化水素や硫化物の生成が、細菌数ばかりでなくその活性に、特に嫌気安定化への遷移過程において支配されることが認められる。なお、 20°C と 30°C でpH, ORPの経時変化に大きな相違がなかったが、これは他の微生物に対し硫酸塩還元細菌の活性が温度に特異的であると考えられる。木俣³⁾が純粋種(*Desulfovibrio aestuarii* VAN DELEN)を用い 35°C で最大の生成速度となるが、 20°C では著しくその速度の低下することを指摘しており、現場泥を用いた実験でも同様な生理状況が観察されたものと思われる。

(C) 室温条件における硫化水素と硫化物の生成

これまでの実験は恒温室のもので、自然条件とはかなり異なると思われる。Table 9は、自然の状態に近い室温条件($9.5\sim 21.5^\circ\text{C}$)で100日間培養した場合の結果である。淡水条件35日目まで底泥からの SO_4^{2-} の溶出が認められるが、硫化水素・硫化物生成量は、淡水、海水条件下で差がなく、100日経過後も約 1mg/g 乾泥である。このことは、実際の水域での硫化水素や硫化物の生成は極めてゆっくり進行しているものと推測される。海水条件下で、鉄の溶出量が 30°C 条件より大きいのは、これは硫化鉄として補足されないためと考えられる。今後自然水域での硫化水素や硫化物の生成を考える場合、複雑なシステムの一つ一つを解きほぐし、個々の影響因子を明らかにしながら全体像を把握してゆく必要がある。

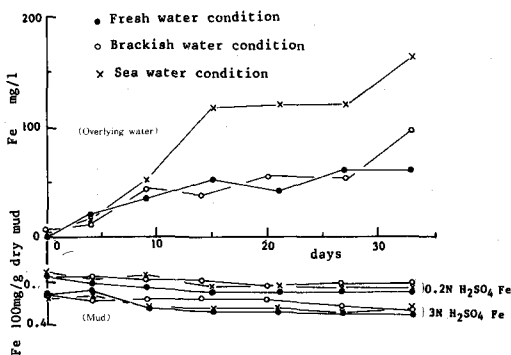


Figure 11 Variation with time of concentration of iron in overlying water and mud.

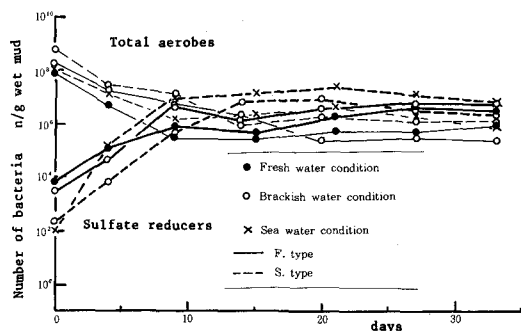


Figure12 Growth of bacteria in mud

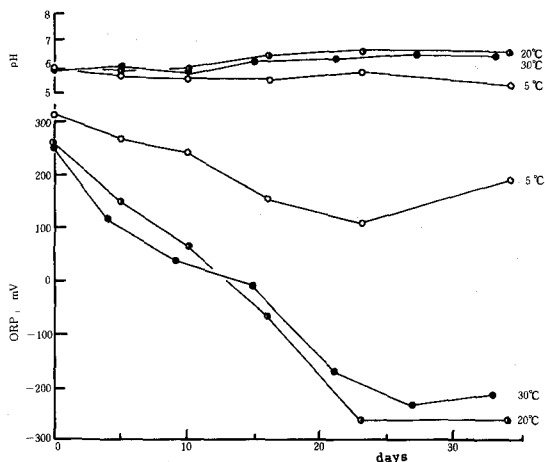


Figure13 Influence of temperature on pH and ORP in mud under sea water condition

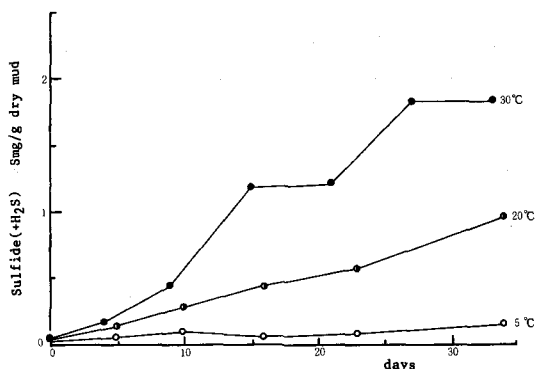


Figure14 Influence of temperature on production of sulfide containing free H_2S in mud under sea water condition.

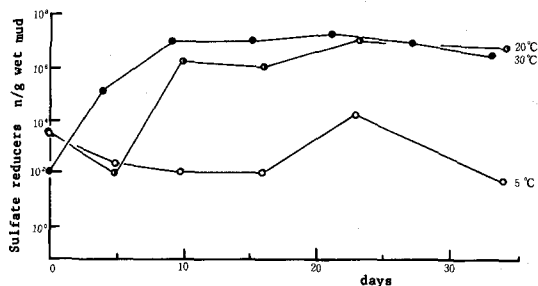


Figure15 Influence of temperature on growth of sulfate reducing bacteria in mud under sea water condition.

Table 9 Production of sulfide and free H_2S under room temperature

item days		Water					Mud						
		pH	ORP mV	SO ₄ ²⁻ mg/l	Fe mg/l	COD O ₂ mg/l	WC %	IC %	pH	ORP mV	H ₂ S S mg/g dry mud	Sulfide S mg/g dry mud	3NH ₄ SO ₄ Fe mg/g dry mud
Fresh water condition	0day	6.6	311	43.4	2.2	6.2	40.5	8.6	5.8	267	ND	ND	24.7
	35days	6.7	39	183	27.5	32.8	41.0	8.4	6.6	-145	0.12	0.55	
	73days	6.9	34	15.5	49.2	57.8	41.1	8.8	6.4	-80	0.02	0.67	
	100days	6.5	19	14.3	74.0	53.3	43.4	8.6	6.8	-65	0.13	0.90	29.6
Sea water condition	0day	7.1	280	2710	3.8	9.3	40.9	9.5	5.5	259	ND	0.05	25.7
	35days	6.1	59	2660	50.1	48.8	44.3	8.5	6.0	-75	0.04	0.53	
	73days	6.2	59	2580	133.7	57.5	43.3	8.8	6.4	-95	0.07	0.67	
	100days	6.3	19	2430	218.0	68.7	40.2	8.3	6.6	-75	0.13	0.98	32.0

4. 結論

底泥における硫化水素の発生や硫化物の生成は、近年の水の汚れとともに進行し、生態系の変化あるいは構造物の腐蝕や魚類の斃死などの直接的被害などを引き起こしている。本研究は、都市近郊の都市排水で汚濁した水域を対象に、このような硫化水素や硫化物の存在状態と生成機構を化学的・細菌学的に調査解析し、さらに室内実験によって検証しようとしたものである。

結果は以下のように要約できる。

- 海水域や汽水域においては、硫化水素および硫化物の存在量は、有機物量にはほぼ比例して存在する。

また存在量は、海水性硫酸塩還元細菌数と対応するため、本細菌が有機物をエネルギー源として増殖し硫酸イオンを還元していることが確認できた。淡水域では硫化水素や硫化物の存在量は少いが、それでも水産基準(0.2 S_{mg}/g 乾泥)をはるかにオーバーし、都市排水が底泥を含めた自然の生態系を変化させているものと推測される。

- 海水、汽水、淡水条件とも硫酸イオンが存在する間は、その硫化水素への還元速度に大差ない。自然条件では、その差はより少ないものと思われる。
- 海水域では硫化物は硫化鉄として集積する。淡水域ではこの現象は認められない。淡水域では、鉄の挙動と関連して底泥から溶脱するか、酸化分解されるものと推察される。
- 現場の底泥を用いた実験でも、木俣ら³⁾が純粹種で示したように、海水性硫酸塩還元菌が狭塩性、淡水性が広塩性であることが明らかとなった。
- 海水域での硫化物生成速度は、硫酸塩還元菌数よりも温度と対応した活性に支配される。

本研究は、著者の15年前の調査研究であるが、本テーマは今も未解決の問題となっており、またフィールドの記録としても重要な意義を持つと考えられるので、ここに報告した。当時本研究を実施するに際し、小島貞男博士ならびに東郷昭彦氏の御教示を得た。また門田元教授に貴重な資料を提供していただいた。ここに記し、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 日本水産資源保護協会, 「水産用水基準」, 1983
- 2) 木俣正夫, 門田元, 畑幸彦, 田島卓明, 日水会誌, **21**, p102, 1955
- 3) 同上, **21**, p109, 1955
- 4) 同上, **21**, p113, 1955
- 5) 木俣正夫, 門田元, 畑幸彦, 日水会誌, **21**, p229, 1955
- 6) 同上, **21**, p235, 1955
- 7) 畑幸彦, 水大研報, **14**, No.2, p37, 1965
- 8) K.Sugawara, T.Koyama, E.Kamata, J.Earth Sci., Nagoya Univ. **5**, p60, 1957
- 9) 例えば高井康雄, 小山忠四郎, 加村崇雄, 農化, **31**, p212, 1957
- 10) 志賀一一, 湛水土壤中における硫化水素の行動に関する研究, 1962
- 11) 日本分析化学会北海道支部, 水の分析, 化学同人, 1966
- 12) 富山哲男, 神崎嘉瑞夫, 日水会誌, **17**, p115, 1952
- 13) 高井康雄, 土肥誌, **26**, p467, 1956
- 14) 日本化学会, 実験化学講座14巻(地球化学), 丸善, 1959
- 15) 桜井善男, 日本水処理生物学会誌, **2**, No.2, p21, 1967
- 16) 微生物学ハンドブック編集委員会, 微生物学ハンドブック, 技報堂, 1957
- 17) M.Kimata, H.Kadota, Y.Hata, H.Miyoshi, Records of Oceanographic works in Japan (Special Number 2), p187, 1958
- 18) 畑幸彦, 農水講研報, **10**, p57, 1960
- 19) 高井康雄, 農業技術, **16**, p216, 1961