The Oceanographic Society of Japan (OSJ)

沿岸海洋研究ノート第7巻第2号，1969

底土中の硫化物*

畑　　幸　　彦**

内湾・河口付近など停滞水域では，底土中に硫化水素が生成され易いが，殊に産業廃水・都市下水などによって多量の有機物が供給される所ではしばしば異常に高濃度に硫化水素または金属硫化物が蓄積され，これらが水族に重大な被害を与えあるいは金属腐食の大きな原因となっている．

1. 底土中における硫化物生成の機構

水界の底土中における硫化物生成には，下の2つの経路がある．

(1) $(-SCH_2CHCOOH)_2 \rightleftarrows$

NH_2

シスチン

$HSCH_2CHCOOH \rightarrow H_2S + NH_3 + CH_3COOH$

NH_2

システイン

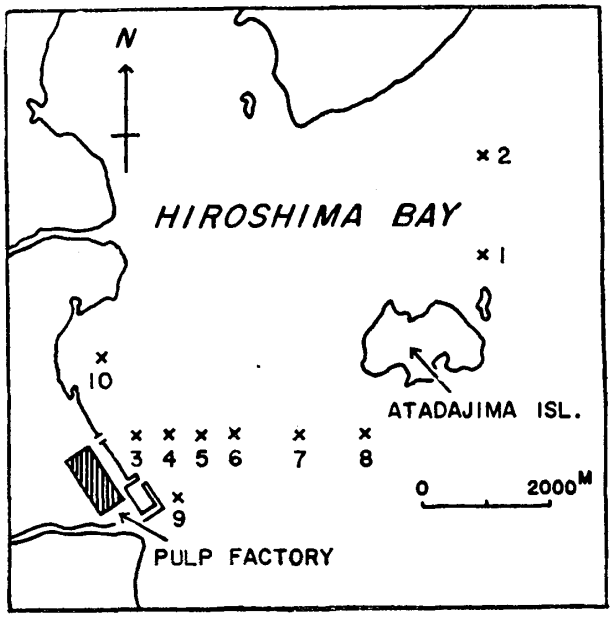
(2) $SO_4^{--} + 8H \longrightarrow H_2S + 2H_2O + 2OH^-$

前者は，シスチン，システイン，メチオニンなど有機イオウ化合物の分解による経路であるが，これに関与するのは水中，底土中に広く見出される非特異的な一般従属栄養細菌である．しかし，通常の水域では基質である有機イオウ化合物が少ないので，このような有機物分解に由来する部分は，一般には大きくないと考えられている．

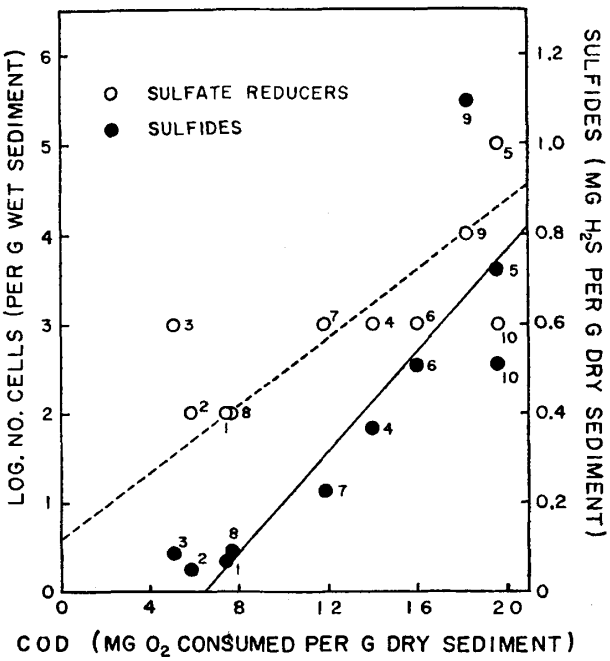
後者は，硫酸還元菌と呼ばれる嫌気性の特殊な細菌群によって，水中の硫酸塩が還元されて生ずる方法である．海洋では基質である硫酸塩が制限されることはないので，この硫酸還元による硫化物生産の経路が支配的であると信じられている．

1.1 沿岸海域における硫化物の生成

広島湾において，第1図に示す通り，パルプ工場の排水口直前の地点から湾中央部の地点にかけ



第1図　広島湾における調査地点



第2図　広島湾における底土中の硫酸還元菌数および硫化物含有量と COD との関係．数字は調査地点番号

* 1969年2月19日受理
** 高知大学農学部

NII-Electronic Library Service

The Oceanographic Society of Japan (OSJ)

て，底土中の硫酸還元菌，硫化物，有機物などの分布状態を観察した．汚濁を受けない対照水域として，阿多田島北方の2点を選んだ．

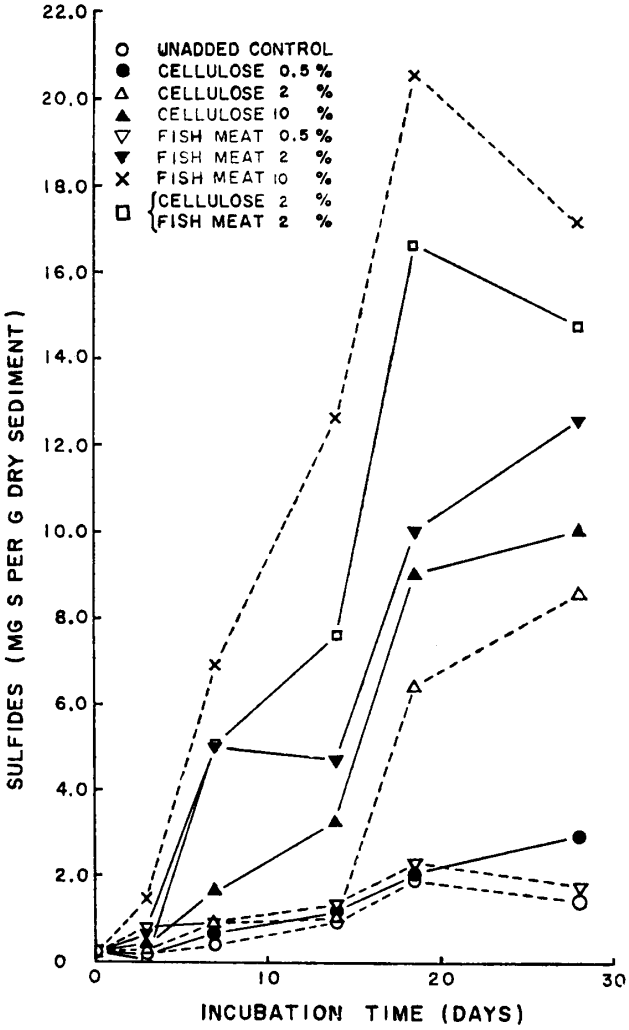
その結果，底土中の硫酸還元菌数と硫化物濃度は第2図に示す通り，排水口に近づくほど大きくなり，かつ両者は互によく相関することが認められた．また，これら硫酸還元菌数と硫化物濃度の分布状態は，COD であらわされる有機物濃度の分布と密接に相関した．以上のことから，このような環境では，硫化物は主として硫酸還元菌によって生産され，その硫化物生産活性はおもに有機物濃度によって支配されると考えられる．

さらに，底土中の硫酸還元菌数および硫化物濃度は，一般に全有機物濃度の尺度とみられる灼熱減量とは相関せず，易分解性有機物量をあらわす COD と密接に相関したことから，硫酸還元菌の分布と活性は，有機物の総量よりも有機物の易分解性の大小に，より大きく依存すると思われる．

硫酸還元菌が増殖および硫化物生産に際してエネルギー源として利用できる有機物の種類は，純粋培養では，乳酸塩，ピルビン酸塩，ギ酸塩などに限られるが，他の細菌が共存する粗培養では，単糖類から多糖類，有機酸，アミノ酸などに至る極めて広範囲にわたる化合物が利用される．これは，共存する細菌が有機物をある程度分解して，硫酸還元菌の可利用形態に変換する結果と思われる．天然では，各種の微生物が共存するから，殆どあらゆる種類の有機物は，このようにして直接的に，あるいは間接的に硫酸還元菌の活性を高めるものと考えられる．

硫酸還元菌の増殖と活性におよぼす有機物の量と質の影響をくわしく調べるため，有機物の少ない海底土に，せんい素粉末または魚肉を各種濃度に加え，海水を満たして実験室内で保温した．その結果，第3図に示す通り，これら有機物の増大と平行して，硫酸還元菌の増殖と硫化物生産が高まった．このことは，魚肉のような易分解性有機物に限らず，せんい素のような比較的難分解性の物質でさえも，天然の海底環境では硫化物生産を著しく促進することを示すものである．

1.2 河口水域における硫化物の生成



第3図　底土に有機物を各種濃度に加えた場合の硫化物の生成（30°C に保温）

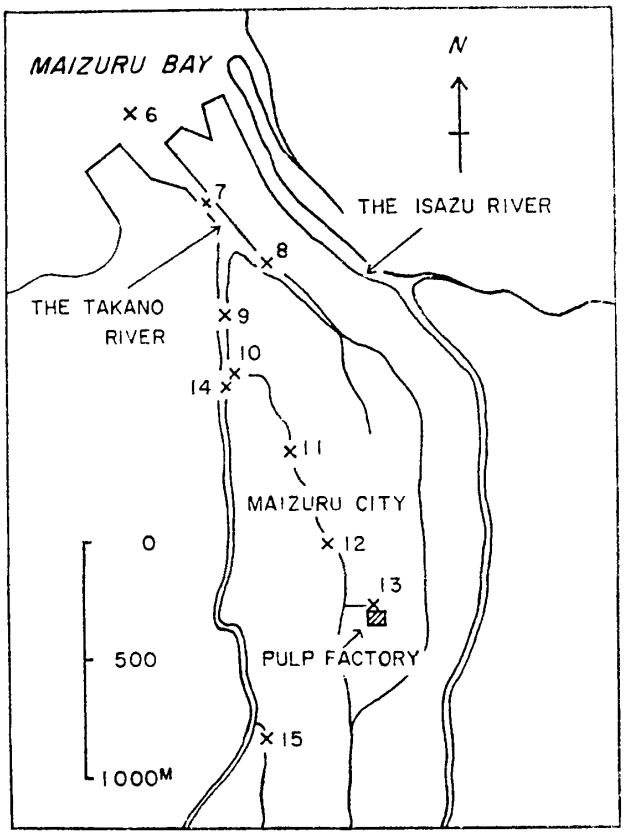
河口水域の底土中における硫化物生成の機構を明らかにするため，第4図に示す舞鶴湾の高野川において調査を行なった．この川には，上流のパルプ工場および舞鶴市街から多量の有機廃水が流入する．そして塩分濃度において，上流から淡水域，半鹹水域および海水域に区別される．

底土中の硫酸還元菌の分布状態は，第5図に示す通り，好塩性種は海水域から半鹹水域にかけて多く淡水域には少なく，一方，非好塩性種は淡水域から半鹹水域にほぼ平等に多く海水域には少なかった．しかし，これら両者を合わせての総数は塩分濃度の相違に拘らず全水域を通じてほぼ同程度に多数分布した．

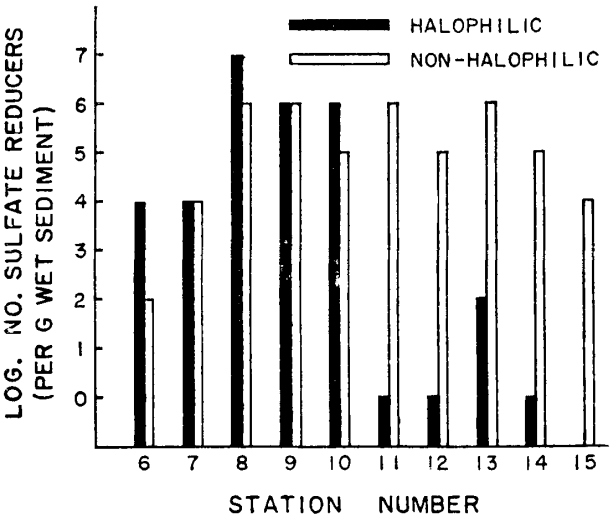
底土の COD は第6図に示すように地点による

NII-Electronic Library Service

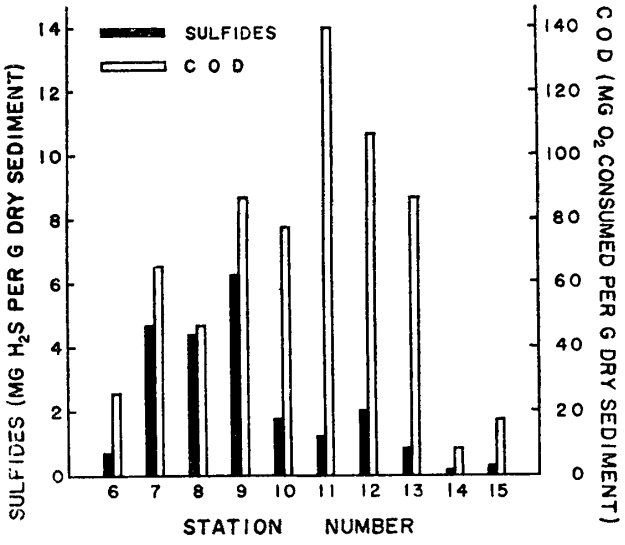
The Oceanographic Society of Japan (OSJ)



第4図　高野川における調査地点



第5図　高野川の底土中における硫酸還元菌の分布



第6図　高野川の底土中における硫化物含有量と COD との関係

差が大きく，半鹹水域を最高として上流および下流へ向って減少した．それにも拘らず硫酸還元菌数に大差がみられなかったのは，この水域では有機物濃度が全般に高く，かつ，質においても易分解性に富んでいた事実によって説明される．

硫酸還元菌がこのように全水域を通じて多数分布していたに拘らず，これが生産する硫化物量には第6図の通り地点によって大差がみられ，半鹹水域を最高として上流および下流へ向って次第に減少した．下流へ向っての減少は底土の COD と平行したから，この水域における硫化物生産活性は主として有機物濃度によって支配されると考えられる．純粋培養実験において，この細菌の活性の最高値に要求される有機物濃度は，その増殖の最高値に必要な有機物濃度に比して遥かに高かったことが，これをうらづける．

一方，半鹹水域より上流へ向っての硫化物の減少は，COD とは平行せず，その基質である硫酸塩の欠乏によることが明らかとなった．

結局，このような河口水域における流化物生成は，海水域では可利用有機物濃度により，また淡水域では硫酸塩濃度によってそれぞれ制限され，この両者が共に豊富な半鹹水域において最高であると結論される．

2.　硫化物生成に影響をおよぼす環境要因

2.1　温　度

10～35°C の範囲内では，高温におけるほど，硫酸還元菌の増殖と硫化物生成がさかんである．

2.2　pH

pH 6.5～7.5 において硫化物生成は最高で，こ

NII-Electronic Library Service

The Oceanographic Society of Japan (OSJ)

れを遠ざかるほどその活性は小さくなる.

2.3 塩分濃度

硫酸還元菌は，生育に要求する塩分濃度の違いにより，好塩性（海洋性）および非好塩性（淡水性）の2種に分けられるが，天然には環境塩分の相違に応じて，これら両菌種のうちの何れか適したものが優勢に存在し，塩分濃度自体がこの細菌の生育と活性を制限することはない.

2.4 硫酸塩

塩分のうち硫酸塩は，硫酸還元菌のエネルギー獲得反応の基質であり，かつ硫化物の基質でもある．この細菌の生育に対しては，硫酸塩は極く微量（正常海水中の濃度の約1/100程度）でも十分であるが，硫化物生成作用は硫酸塩が豊富なほど著しく増大する.

2.5 Eh

硫酸還元菌は，低い Eh の下でのみ生育できる嫌気性菌である．しかし，天然では各種の好気性菌が共存するから，環境がはじめ好気的であっても好気性菌の酸素消費に伴ない Eh が低下するので，この細菌の増殖が可能になる．一旦増殖がはじまれば，硫化物のために Eh は一層低下し，増殖は加速度的に促進される.

2.6 重金属イオン，硫化物

硫酸還元菌の生育には，微量の Fe^{++} が必要であり，ある範囲内ではこれの濃度に比例して増殖が盛んとなる．そして，Fe^{++} はこの細菌に有害な H_2S を FeS として固定するので硫化物生成作用を著しく増進させる． Mn, Co, Zn, Cd, Pb, Sn Bi などは，多少ともこの細菌の生育と硫化物生成を阻害する.

2.7 底土の粒度組成

一般に天然では，底土が微細粒子の粘土質の場合には硫化物は高濃度に蓄積され，粗い砂質土のときは硫化物の集積が少ないが，これは底土が粘土質からなるような環境は，本来，海水の交流が悪く有機物が豊富であり，一方砂質の場合は水の交流がよく酸素に富み有機物が少ないのが普通であるから，硫化物集積にもこれが反映される結果と考えられる.

しかし，実験室内において，他の条件は等しくし粒土組成のみの異なる底土について硫化物生成を比較した場合には，粘土質でも砂質でも全硫化物量には大差はなく，むしろ砂質土では遊離 H_2S が不溶性金属硫化物として固定され難かったので，水族に与える影響は砂質土の場合の方が一層大きいこともあり得ると予想される.

3. 硫化物の鉛直分布および季節的変化

3.1 鉛直分布

底土の硫酸還元菌数および硫化物含有量は，水と接触する最上層数mmの酸化層を除いては，一般に上層部数cmにおいて大きく，下層ほど小さい．最上層の酸化層は，水の流動の極めて少ない強い嫌気的環境および夏季にはしばしば消失することがある.

3.2 季節変化

舞鶴湾における調査の結果では，硫酸還元菌数および硫化物含有量はともに，明らかな季節的変動は見出されない.

硫酸還元菌の増殖は高温ほど盛んであるが，高温期には死滅速度もまた大きいので，増殖と死滅との差を表わす生菌数は夏季高温期に必ずしも高くならないものと思われる.

しかし，硫化物生産活性は高温期には著しく増大すると考えられるに拘らず，底土の硫化物含有量にはリズミカルな季節的変動が見られないのは生成された硫化物が種々の環境条件に従って水層中へ遊離 H_2S として拡散し，あるいは微粒状浮泥の FeS として巻き上り，または酸化消失するなどのために，底土中に集積する部分には必ずしも顕著な季節的変動があらわれないものと考えられる．さらにまた，現地におけるこれらの不均一な分布状態が，試料採取の際の誤差を大きくすることもその一因であろう.

以上にも拘らず，現場における硫化物生成作用は，夏季高温の時期に著しいものと推測される.

質疑応答

問： 1. 酸素の消費と硫化水素発生との関係について尋ねたい． 2. 単離した硫酸還元菌は，好気的条件で増殖するかどうか．（東北大・農，松平近義）

NII-Electronic Library Service

The Oceanographic Society of Japan (OSJ)

答：1. (1)硫化物生成の先行条件として，好気性細菌により酸素が消費されて嫌気状態が発達し続いて硫酸還元菌による硫化物生成が起こる．硫化物生成反応自体は，酸素消費を伴なわない．(2)生成された硫化物により，更に酸素が消費される．2. 硫酸還元菌は嫌気性細菌であって好気的条件下では増殖しないが，それほど極端に低い Eh でなくても増殖できる．

問：1. 黒海やノールウェイのフィヨルドあるいは浜名湖などで，入口のしきい深度（sill depth）を越えて重い外洋水が入り込むときは，海洋性硫酸還元菌の入り込みと水の停滞および高温のため，硫化物量が著しく増加するのではないか 2. 浜名湖久兵衛瀬付近の停滞水域における毒アサリの原因となる鞭藻類の繁殖と，硫化物生成とは環境の点で関係があると思うが，どうか．（東海大・海洋，宇田道隆）

答：1. その通りと考える． 2. 関係があるかもしれないが，不明である．

問：1. 硫酸還元菌の最適 pH に近い7.5の値は，酸素極小層によく見出される． 2. セルロースを添加すると，どうして硫酸還元菌の活性が増大するのか．（P. Kilho Park, Oregon State Univ.）

答：セルロースが，セルロース分解菌などによって分解され，硫酸還元菌に直接利用される化合物がもたらされるからである．

問：底土中の硫化物は垂直分布において下層ほど減少しているが，その部分はどこへ行くと考えられるか．（三重県立大・水産，坂本市太郎）

答　硫化物は $FeS \rightarrow Fe(SH)_2 \rightarrow Fe(SH)(OH) \rightarrow$ Pyrite(硫化鉄鉱) と順次安定な化合物へ変化して行くが，硫化物として定量できるのは比較的不安定な前二者が主である．それ故，古い下層ほど定量できない部分が多くなると考えられる．これが主な理由であろう．

問：夏～秋の底泥の温度は，純粋培養の硫酸還元菌が最大活性を示す温度に相当するのに，この時期の硫化物蓄積量には著増がみられないとのお話である．これは，現場フロラの還元活性が抑圧されていると考えるべきか，または水・泥境界面を通しての反応・交換速度が高まっているためと考えるべきか．（広島大・水畜産，小山治行）

答：既述の通り，高温期には硫化物生成作用は著しく高まると思われるが，恐らく後者の理由により集積量には著しい増大がないと考える．

問：H_2S を最終生産物と考えずに，これを更に酸化する細菌も底土中にはかなり多数存在するから，H_2S をイオウサイクルの1つのメンバーとして考える配慮もあってよいのではないか．（京大・食糧科学研，河合章）

答：その通りと考える．

NII-Electronic Library Service