

多摩川下流域底泥における 硫酸還元に関する研究

1992年

滝井進

東京都立大学理学部助教授

目 次

1. はじめに	1
2. 多摩川下流地点底泥堆積物における硫酸還元の季節変化とメタン生成との関係	3
3. 多摩川下流域数地点の底泥堆積物の硫酸還元速度の比較	14
4. 東京港運河部堆積物における硫酸還元とメタン生成	20
5. まとめ	28
6. 文 献	29

1. はじめに

生物による硫酸還元には異化反応と同化反応があるが、後者は植物、微生物に広くみられ、還元生成物は直接環境に放出されないで、ここでは硫酸還元はもっぱら前者を指すこととする。硫酸還元は嫌気条件下で硫酸（塩）還元（細）菌が行う嫌気呼吸の一種で、硫酸呼吸ともいい、電子受容体として硫酸イオンを用い、硫化水素を放出する。

硫化水素は強い腐卵臭のある有毒気体で、空気中に $0.002\text{mg}/\ell$ の濃度で感知され、また、人が一、二回吸気すれば、呼吸障害により数秒以内で死亡するほど毒性が強い¹⁾。硫化水素は極めて反応性に富み、種々の金属と硫化物をつくりやすく、また、酸素とすみやかに反応して元素状硫黄を生成する。

多摩川下流域では河床に大量の有機物が堆積し、微生物分解が活発に行なわれるため、溶存酸素が消失して嫌氣的になりやすく、また、硫酸塩の豊富な海水の朔上によって硫酸塩が多量に供給されるため、底泥では活発な硫酸還元が起こっていると考えられる。その結果、悪臭の発生や魚介類のへい死などの原因となりうる。汚染の著しかった1960年代前半の隅田川下流では活発な硫酸還元のため、河川水は硫化鉄によりどす黒く着色し、悪臭のほか、周辺では呼吸障害の流行や金属製品の腐食が起こり、社会問題化した²⁾。

一方、硫酸還元は有機物の無機化に重要な位置を占めることが、沿岸海域の堆積物などで近年明らかになり、注目されている。例えば、デンマークの沿岸底泥では流入する有機物の50%以上が硫酸還元によって無機化されることが明らかにされた³⁾。

硫酸還元菌は偏性嫌気性で、利用できる基質（電子供与体）は水素、乳酸、ピルビン酸など少数の簡単な化合物に限られると考えられていたが、近年、酢酸その他の短鎖、長鎖有機酸、アルコール類、芳香族カルボン酸、コリン、炭化水素などを利用する硫酸還元菌も分離されている⁴⁾。しかし、天然の複雑な高分子有機物が嫌気的環境でCO₂まで無機化されるためには、まず加水分解発酵細菌などが働き、硫酸還元菌の基質となる発酵産物が生成されなければならない。また、硫酸イオンが枯渇すれば硫酸還元は抑制され、無機化の最終段階はメタン生成細菌によって行なわれる。硫酸イオンの存在下でも、硝酸イオン、第二鉄イオンなどが豊富に存在すれば、それらを電子受容体とする嫌気呼吸が優先するため、硫酸還元は抑制される。硫酸イオン存在下の有機物の嫌氣的分解過程を図1-1に示す。

本研究では多摩川下流感潮域の一地点で底泥堆積物における硫酸還元速度の季節変化を詳細に調査し、それを支配する環境要因を明らかにすると共に、メタン生成との関係について解析する(第2章)。さらに、多摩川下流およびその付近の数地点における底泥の硫酸還元速度と環境要因を比較検討する(第3章)。また、東京都内運河の底泥堆積物でも同様の調査を行い、硫酸還元とメタン生成との関係を検討する(第4章)。

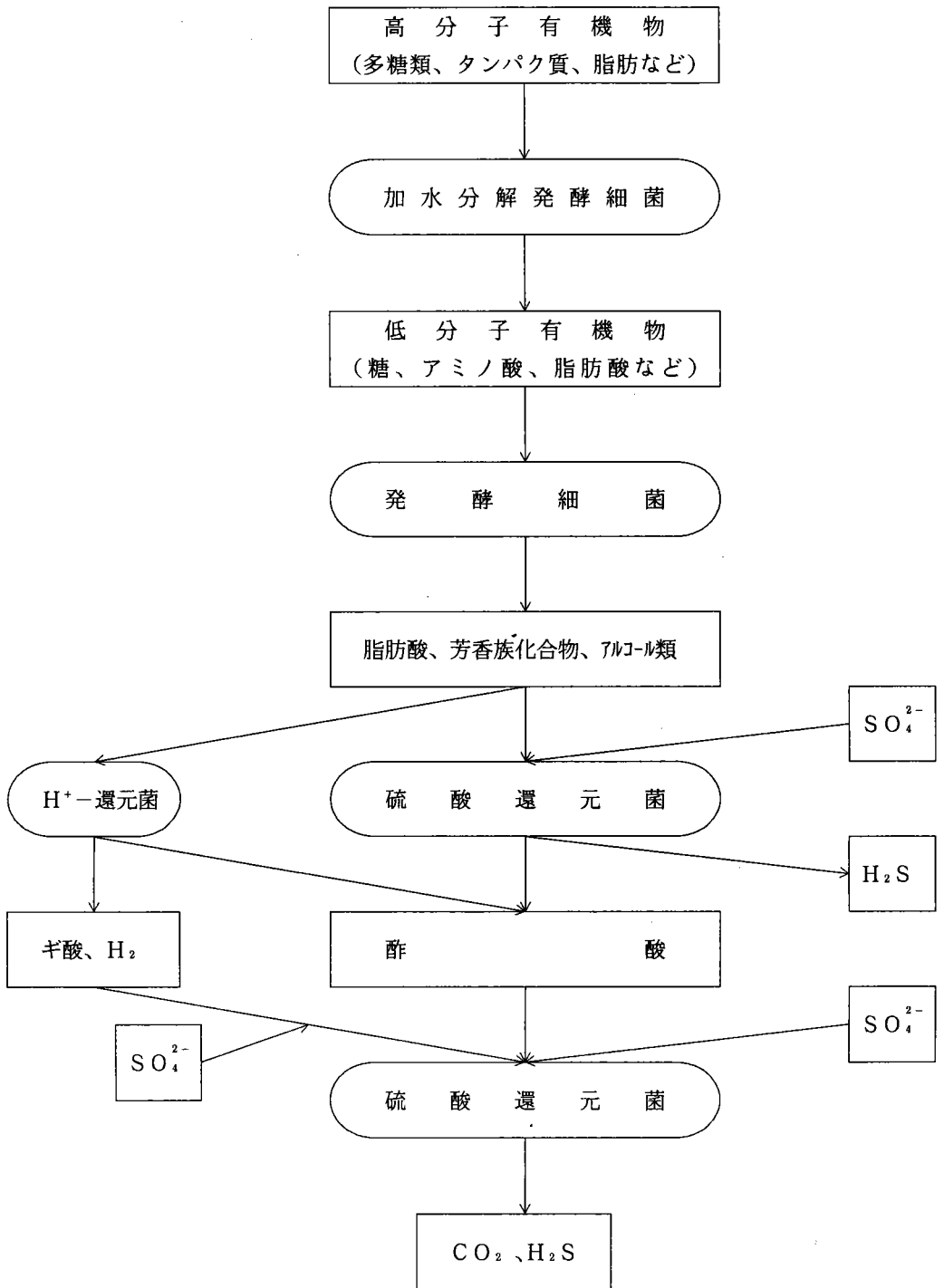


図 1 - 1 硫酸還元を含む有機物の嫌氣的分解過程

2. 多摩川下流地点底泥堆積物における硫酸還元の季節変化とメタン生成との関係

多摩川下流感潮地点の底泥堆積物における硫酸還元速度の季節変化とその支配因子を明らかにすることを目的として研究を行なった。

2-1 調査地点とサンプリング法

調査は多摩川下流大師橋（河口から約 2.5km 上流）の右岸（川崎側）、水深約 10~50cm の地点で行なった。サンプリングはほぼ大潮の干潮時に行ない、採泥地点は春の大潮干潮時にも干出しない地点を選んだ。

底泥に内径 4 cm のアクリル樹脂製のパイプを静かに差し込み、上端をゴム栓で密閉して底泥コアを採集した。現場で温度、河川水の電気伝導度を携帯用導電率計（横河 Model S C 82）で測定した。

2-2 実験方法

(1) 硫酸還元速度

硫酸還元速度の測定は放射性硫黄標識硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$) を用いるラジオトレーサー法⁵⁾ によった。先端を切除したプラスチック製注射筒 (2.5ml) を底泥コアに差し込んで、泥の構造を乱さないように採泥し、直ちにゴム栓 (Suba seal, Aldrich Chemical Co.) で密閉後、現場温度に保った。温度が平衡に達した後、 $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ 溶液 (約 0.3 μCi , 11 KBq) をシリンジで底泥に均一に分散するように注入し、現場温度で培養した。約 24 時間後、注射筒を -20°C で凍結し、反応を止めた。硫酸還元により生成された酸揮発性の放射性硫化物は次のようにして測定した。底泥を窒素気流下、図 2-1 のような三角フラスコに入れ、1 M 酢酸亜鉛 1 ml をシリンジでろ紙に浸み込ませ、(1+1) 塩酸 1 ml を底泥に注入し、室温で約 48 時間放置した。揮発した硫化物を吸収したろ紙をバイアルビンに入れてシンチゾル 500 (和光純薬) で浸し、液体シンチレーションカウンター (Beckman L S 3801) で放射能を測定した。底泥に $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ を注入後、直ちに凍結し、同様に処理したものをブランクとした。計数効率の補正は外部標準線源比法で行なった。測定は三連で行なった。

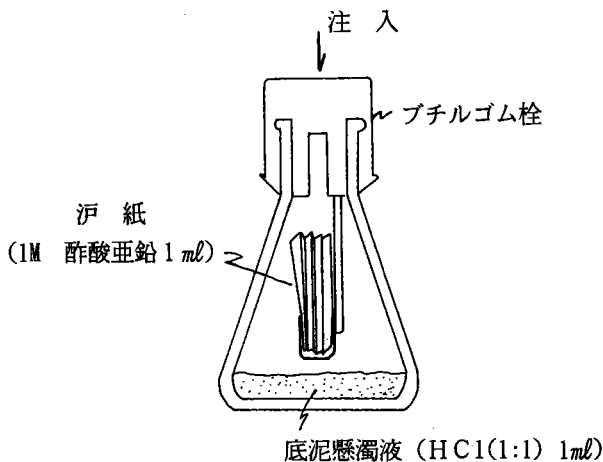


図 2-1 硫酸還元速度の測定における H_2^{35}S の捕集装置

(2) メタン生成速度

メタン生成速度は、15ml容バイアルビンにN₂ 気流下で前述のようにコアから採取した底泥を入れてダブルゴム栓で密閉し、現場温度で培養して、気相のメタンの増加速度から求めた。培養開始前にVortex ミキサー上でN₂ を噴射するガラス管で1分間よく底泥を混合し、底泥中のメタンを揮散させた。さらに、オートクレーブで滅菌した底泥を同様に処理したものをコントロールとして培養し、そのメタン生成速度を差し引いてメタン生成速度を求めた。測定は三連で行なった。

(3) 硫酸還元、メタン生成に対する基質、阻害剤の添加の影響

硫酸還元とメタン生成の主要な基質および両過程の相互作用を推定するため、底泥懸濁液に各種の基質、阻害剤を添加して、両過程の速度に対する影響を調べた。底泥懸濁液は底泥に等容量の脱酸素した塩類溶液 (NaCl 20 g / ℓ、MgCl₂ 3 g / ℓ) をN₂ 気流下で加え調整した。懸濁液をN₂ 気流下で三角フラスコまたはバイアルビンに分注密栓し、添加物を最終濃度が約20mMとなるようシリンジで注入した。水素の添加はH₂ + CO₂ (80 : 20) 混合ガスで気相を置換することにより行なった。

(4) 細菌数

底泥を滅菌塩類溶液 (NaCl 20 g / ℓ、MgCl₂ 3 g / ℓ) で約10倍に稀釈後、ポリトロン (スイス、Kinematica社) で1分間分散処理を行なった。硫酸還元菌数はTezuka (1979)⁶⁾ の培地によるMPN法、またはButtlin(1949)⁷⁾ のC培地による二重皿法で計数した。培養は30℃で2週間行なった。好気性従属栄養細菌は桜井 (1967)⁸⁾ の培地による平板法で、20℃2週間の培養後計数した。培地はいずれも海水の代わりに塩類溶液 (NaCl 20 g / ℓ、MgCl₂ 3 g / ℓ) で調整した。

(5) 間隙水

底泥間隙水の採取は、底に多数の小孔のある遠心管内筒にろ紙をしき、その上に底泥を入れて5℃で10,000rpm、10分間遠心することにより行なった。

(6) 分析法

硫酸イオンの分析にはイオンクロマトグラフ(ダイオネックスQ I C、カラムIonpac AS4A) を用いた。硫酸還元速度の計算に必要な硫酸イオンプールは、底泥を遠心またはグラスファイバーろ紙によるろ過で水抽出した液を分析して求めた。

硫化物の定量は、硫酸還元速度の測定と同様に、底泥コアに先端を切除した注射筒を差し込んで採取し、Suba sealで密栓してフリーザーに保存したサンプルを用いて分析した。分析法はNedwell & Takii (1988)⁹⁾ に準じた。

その他の分析法は前報¹⁾と同様である。

2-3 結果

(1) 河川水および底泥堆積物の性状

調査期間中の底泥表面の温度と河川水の電気伝導度を図2-2に示す。1988年6月～9月は雨量が平年より極めて多く、河川流量が著しく増加した。そのため、温度は真夏でも20℃程度にすぎなかった。1989年8月には27℃まで上昇した。冬期には9～10℃程度まで低下した。

電気伝導度は、河川流量の増加を反映して、1988年6月～9月には著しく低い値を示したが、その期間を除くと10～20mS/cmであった。

表層底泥堆積物は砂泥質で灰褐色を呈し、その下層は黒色泥質であるが、灰褐色層の厚さは採取時によって変化した。底泥中にはゴカイ類が生息するが、前回の調査¹⁰⁾に比べてかなり少なかった。

図2-3は底泥の深さ1cmと8cmにおける酸化還元電位の季節変化を示した。微生物活動の変

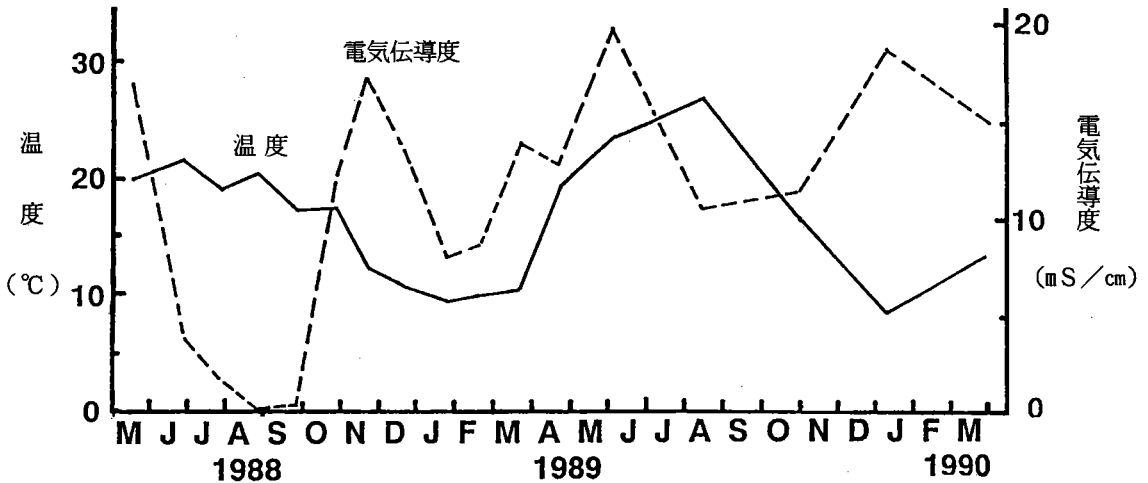


図2-2 多摩川大師橋における水温と電気伝導度の季節変化

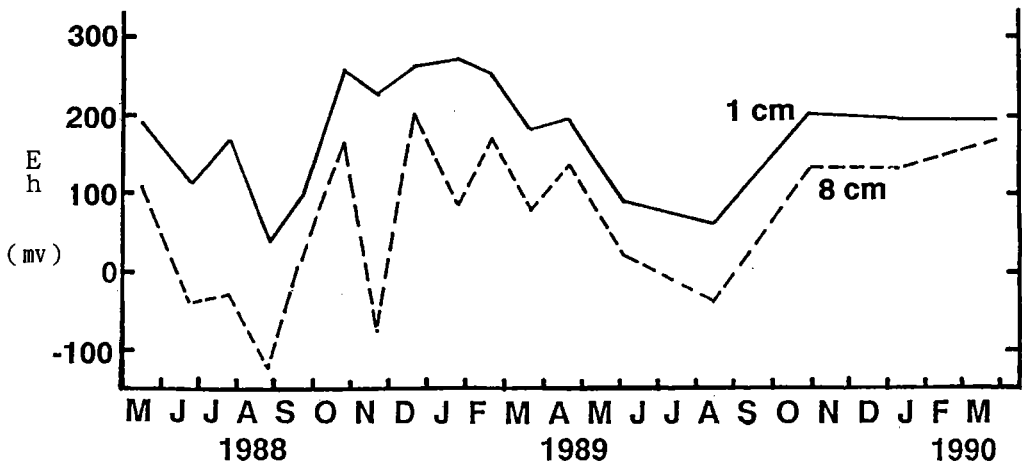


図2-3 多摩川大師橋底泥における酸化還元電位の季節変化
(実線は底泥の深さ1cm、点線は深さ8cmにおける値)

化を反映し、夏に低下してより還元的となり、冬に上昇してより酸化のようになった。表2-1に底泥の灼熱減量の値を、酸化還元電位の値とともにまとめた。灼熱減量（有機物量）は表層の灰褐色の砂泥質の方が、下層の黒色泥質層よりもやや小さい傾向がみられた。

表 2 - 1 底泥堆積物の酸化還元電位と灼熱減量

	平均	範囲
酸化還元電位 (m v)		
1 cm		+ 38 ~ +270
4 cm		- 99 ~ +247
8 cm		-126 ~ +201
灼熱減量 (%)		
0 - 3 cm	4.57±1.22	2.29 ~ 7.05
3 - 6 cm	4.71±1.74	1.95 ~ 9.67
6 - 9 cm	4.88±1.43	2.10 ~ 8.78
9 - 12cm	5.35±1.70	2.59 ~ 9.56
12 - 15cm	5.62±1.89	3.37 ~ 8.84

間隙水中の硫酸イオン濃度の分布の季節変化を図2-4に示す。ほとんどの期間は硫酸イオンは10mM以上、とくに冬期は15mMを越えるが、河川流量の多かった1988年8月には全層で5mM以下に低下した。深度による硫酸イオン濃度の変化はわずかであり、少なくとも15cmまでは水の水平移動が起こるようである。

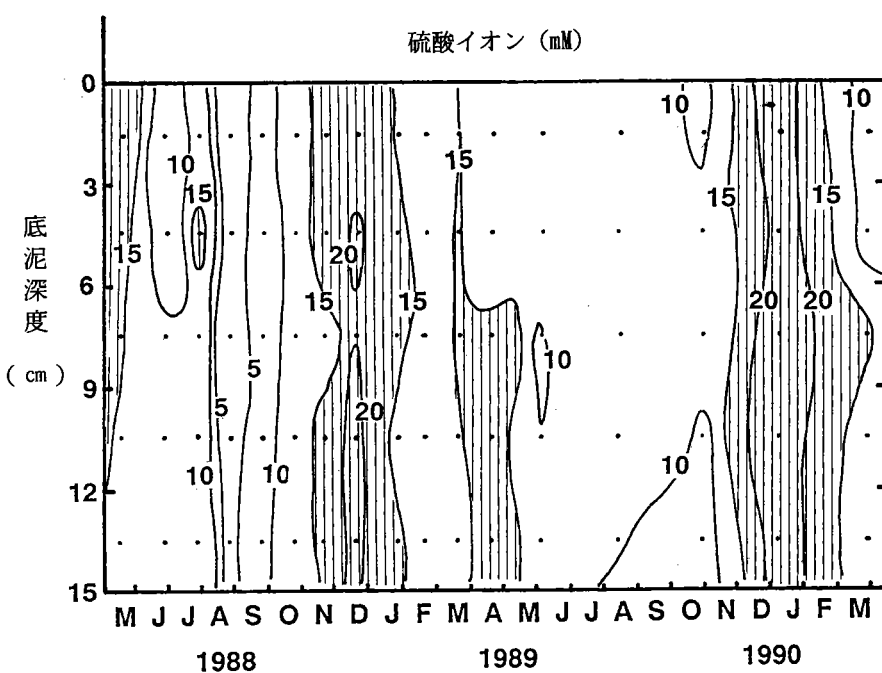


図 2 - 4 多摩川大師橋底泥における間隙水中の硫酸イオン垂直分布の季節変化

1989年2月と8月の底泥の硫化物の垂直分布を表2-2に示す。両試料とも遊離硫化水素は全硫化物硫黄の3%以下で、とくに冬に少なく、表層から下層にかけて増加し、9-12cm層で最大となり、その下層では減少した。酸揮発性硫化物は夏に上昇し、垂直分布も硫化水素と同様の傾向を示した。スズ還元性硫化物は70%以上を占め、とくに冬は全層で93%以上となった。また、3-6cm層で0-3cm層の2倍以上に増加した後、深度とともに徐々に増加した。3区分の合計の硫黄量は表層を除くと深度によって大きな差はなかった。ただし、2月の12-15cm層ではその上層よりかなり多かった。

表2-2 1989年2月と8月における底泥堆積物中の硫化物含量 ($\mu\text{gS/g}$ 湿重)

底泥深度 (cm)	遊離硫化水素	酸揮発性硫化物	スズ還元性硫化物	合計
2月 0-3	14.3	14.6	620.9	649.8
3-6	14.2	43.5	1,656.1	1,713.8
6-9	27.7	135.8	2,241.6	2,405.1
9-12	35.4	122.9	2,451.7	2,610.0
12-15	23.0	172.1	3,896.8	4,091.9
8月 0-3	18.5	82.3	613.5	714.3
3-6	35.8	327.3	1,346.0	1,709.1
6-9	31.1	436.4	1,542.4	2,009.9
9-12	41.7	550.3	1,434.9	2,026.9
12-15	20.6	104.7	1,857.7	1,983.0

(2) 硫酸還元速度

図2-5は深さ3cmごとに測定した硫酸還元速度 (nmol/g 底泥乾量 \cdot 日)の垂直分布の季節変化を示したものである。夏期に表層で高く、とくに温度の高かった1989年8月は 425nmol/g 底泥乾量 \cdot 日に達した。それに次いで、1988年、1989年とも下層で $100\text{nmol/g}\cdot$ 日を越える時が夏や秋に見られたが、冬には著しく低下した。

深度別の硫酸還元速度を0-15cmまで積算し、底泥面積当りで表した硫酸還元速度 ($\text{mmol/m}^2\cdot$ 日)の季節変化をメタン生成速度とともに図2-6に示す。1988年、1989年の両年とも春から夏にかけて上昇し、秋から冬に減少を示した。夏(8月)の最大値は両年とも $13\text{mmol/m}^2\cdot$ 日、最小値は1989年1月の $0.6\text{mmol/m}^2\cdot$ 日であった。

(3) メタン生成速度

深さ3cmごとに測定したメタン生成速度 (nmol/g 底泥乾量 \cdot 日)の垂直分布の季節変化を図2-7に示す。1988年には12-15cm層で最大を示したが、1989年では0-3cm層または3-6cm層で最大を示す場合があった。最大値は1988年8月の12-15cm層で記録された $18\text{nmol/g}\cdot$ 日であり、他に $10\text{nmol/g}\cdot$ 日を越えたのは1989年6月の0-3cm、3-6cmの2層と10月の12-15cm層にすぎなかった。両年とも11月~3月にかけてメタン生成速度は低く、ほぼ全層で

1 nmol/g・日以下であった。

深度別のメタン生成速度を0-15cmまで積算し、底泥表面積当りで表したメタン生成速度 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$) の季節変化を図2-6に示した。1988年は8月に $752 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 、1989年は6月に $790 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ の最高値を記録したが、冬期は $100 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以下に低下した。

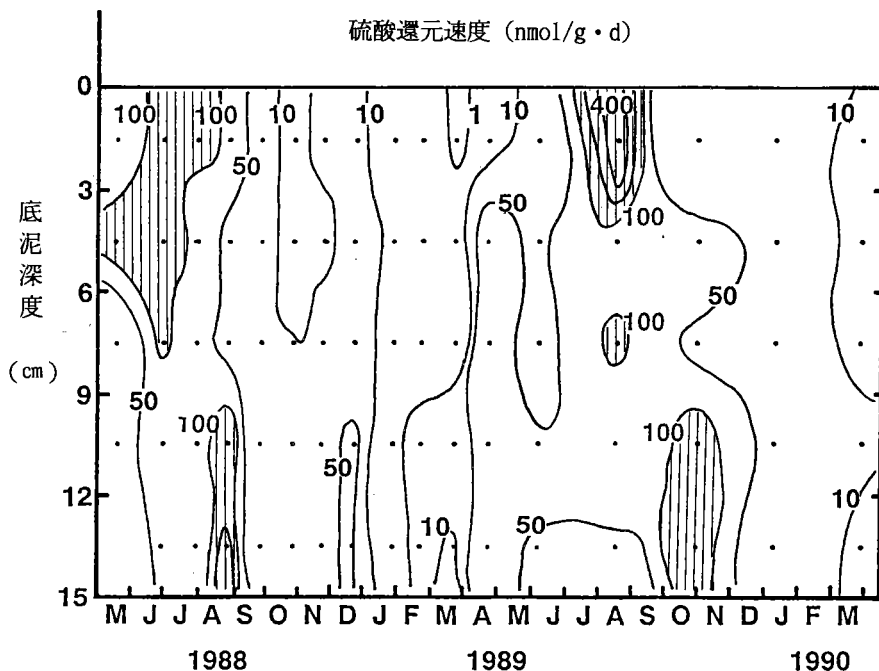


図2-5 多摩川大師橋底泥における硫酸還元速度(乾重当り)の垂直分布の季節変化

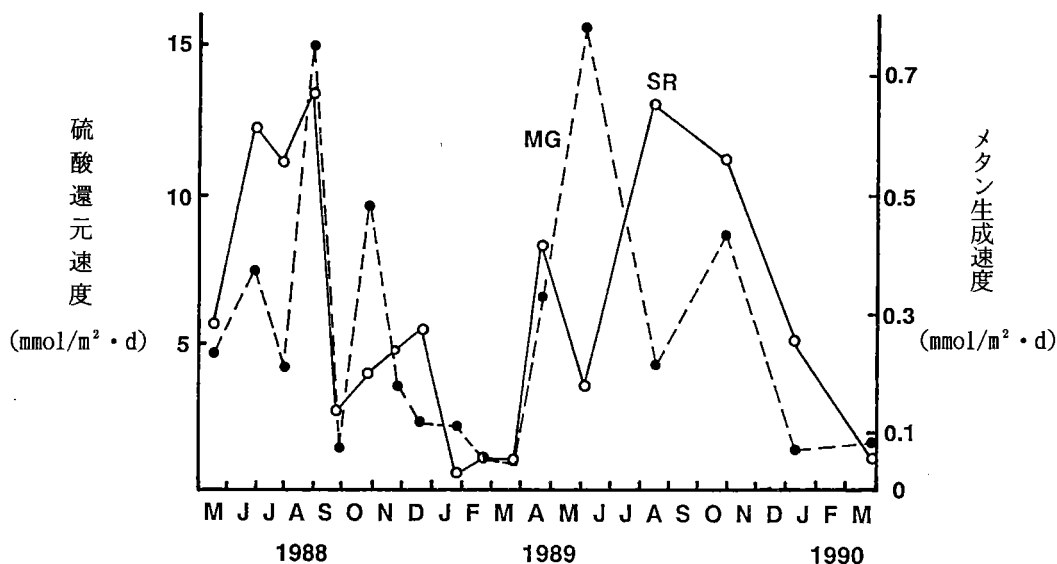


図2-6 多摩川大師橋底泥における表面積当りの硫酸還元速度(SR)とメタン生成速度(MG)の季節変化(底泥深度0-15cm)

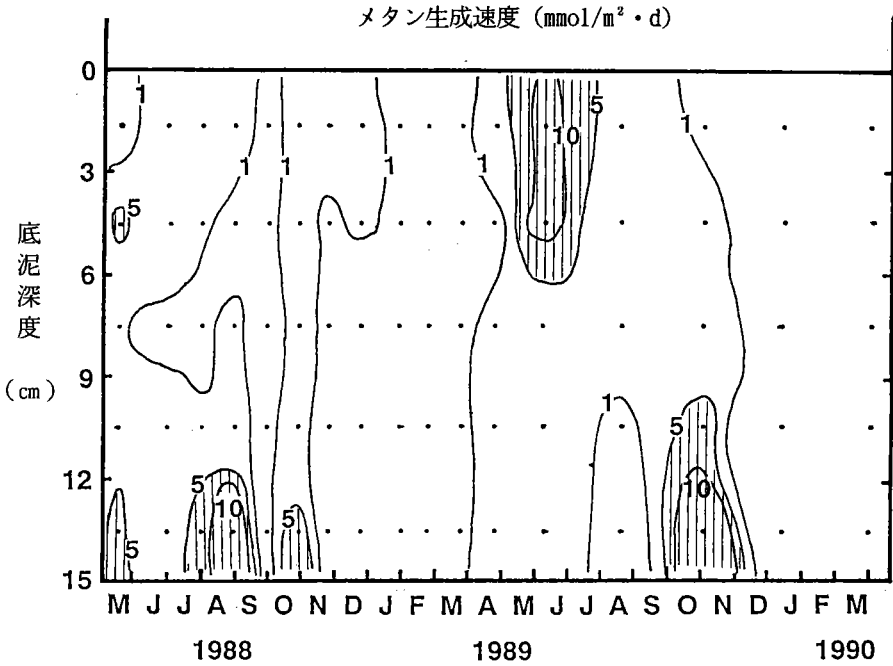


図 2-7 多摩川大師橋底泥におけるメタン生成速度(乾重当り)の垂直分布の季節変化

硫酸還元とメタン生成の季節変化は、1988年5月～10月では類似した変動を示したが、1989年6月～10月には両者は逆の変動を示した。

メタン生成と硫酸還元によるCO₂生成に対するメタン生成の寄与をみると、ほとんどの試料で5%程度、ないしそれ以下であるが、1988年10月で10%、1989年6月で20%と高かった。メタン生成の寄与率の規則的な季節変動は認められなかった。

(4) 硫酸還元とメタン生成に及ぼす基質または阻害剤の添加の影響

1989年2月と8月の表層堆積物懸濁液に種々の基質または阻害剤を添加し、硫酸還元とメタン生成に及ぼす影響を調べた。その結果を表2-3に示す。

硫酸還元は2月と8月の両試料とも乳酸により最も促進され、ついでH₂と酢酸の効果が大きかったが、両基質の差は小さかった。これらに比べてプロピオン酸の硫酸還元促進効果はかなり小さい(8月)。したがって、調査地点では硫酸還元の最も重要な基質は乳酸であり、ついでH₂と酢酸と考えられる。フルオロ酢酸の硫酸還元に対する阻害は24～37%にすぎなかった。

一方、メタン生成はH₂で最も促進され、ついでメチルアミン(8月)、酢酸の順であった。また、モリブデン酸のメタン生成に対する促進効果もかなり大きかった。これらの結果から、メタン生成の最も重要な基質はH₂であり、H₂をめぐって硫酸還元と競争関係にあり、メタン生成が抑制されていると考えられた。フルオロ酢酸のメタン生成に対する阻害は認められなかった。

表 2 - 3 硫酸還元とメタン生成に及ぼす基質、阻害剤の添加の影響

試料採取日 (培養温度)	1989年2月 (10.0°C)		1989年8月 (27.0°C)	
	硫酸還元	メタン生成	硫酸還元	メタン生成
無添加	100%	100%	100%	100%
H ₂	141	201	550	2,870
酢酸	173	128	478	962
乳酸	243	-	905	-
プロピオン酸	-	-	267	-
メチルアミン	-	146	-	1,900
モリブデン酸	-	183	9	502
フルオロ酢酸	63	164	76	140
20°C	1,062	268		
30°C	1,928	323		

無添加を100%とした相対値。

基質、阻害剤の添加最終濃度は20mM、ただし、H₂は気相をH₂:CO₂(80:20)の混合ガスで置換した。

2月の試料について、硫酸還元とメタン生成に対する温度の影響も調べた(表2-3)。硫酸還元は10°Cから20°Cへ温度が上昇すると、速度が約10倍となったが、20°Cから30°Cへの上昇では1.8倍の増加にとどまった。メタン生成では10°Cから20°Cへの温度上昇で、2.7倍の速度となったが、20°Cから30°Cでは1.2倍にすぎなかった。

(5) 細菌数

底泥表層から12cmまでの硫酸還元菌数と好気性従属栄養細菌数の季節変化を表2-4に示す。硫酸還元菌数は $10^3 \sim 10^6$ / ml 底泥の範囲にあり、表層から下層にかけて減少する 경우가多いが、下層の方が多い場合も若干みられた。好気性従属栄養細菌数は $10^4 \sim 10^7$ / ml 底泥で、表層に多く、下層で減少した。両菌数とも規則的な季節変化は認められなかった。

2-4 考 察

本調査の硫酸還元速度を前報¹⁰⁾の8月と2月の値と比較すると、とくに8月では今回の値の方がやや高かった。その一因として、硫酸還元速度の測定に今回は小コア注入法を用いたことが考えられる。Jørgensen (1978)⁵⁾によれば、デンマーク沿岸堆積物のラジオトレーサー法による硫酸還元の測定において、底泥コアにNa₂³⁵SO₄を注入する方法は、底泥懸濁液に注入する方法よりも8時間培養ではかなり高い値を与えた。

硫酸イオンプールは、硫酸還元速度測定に用いた同じコアから底泥を採取し、水で抽出して測定した。塩酸を加えて抽出すると、水抽出の約10倍の硫酸イオンが抽出された。その例を表2-5に示す。しかし、塩酸抽出による硫酸イオンが全て硫酸還元の電子受容体として利用可能とは考えにくいので、水抽出による方法を用いた。Nedwell & Blackburn (1987)¹¹⁾によれば、オーストラリ

表 2 - 4 底泥 4 層の硫酸還元菌数及び好気性従属栄養細菌数の季節変化

試料 採取日	硫酸還元菌数 ($\times 10^4$)				好気性従属栄養細菌数 ($\times 10^5$)			
	0-3	3-6	6-9	9-12cm	0-3	3-6	6-9	9-12cm
1988年 4.18	6.3	11	10	13				
8.26	9.0	3.5	3.2	4.2				
9.26	13	16	2.6	6.8	4.8	16	4.6	4.5
10.25	2.9	1.1	1.0	0.69	77	66	12	59
12.20	0.74	0.94	0.70	0.65	91	130	25	7.2
1989年 1.25	3.7	2.5	2.2	2.4	0.38	0.38	0.37	0.63
2.10	0.67	0.54	0.54	0.84	37	26	19	8.6
3.20	39	31	11	13	62	12	4.2	4.6
4.20	6.8	34	9.8	1.6	140	67	20	61
6.5	8.1	6.4	31	7.2	100	66	61	27
8.15	100	14	2.7	7.4	17	120	2.4	120
10.30	7.7	1.0	0.60	0.62	55	5.0	5.3	6.1
1990年 1.9	1.5	0.64	0.29	0.30	4.6	2.6	2.3	2.0
3.27	1.9	4.9	6.4	9.6	34	11	9.5	6.6

表 2 - 5 底泥堆積物中の硫酸イオン含量の抽出法による差

(単位: $\mu\text{mol SO}_4^{2-}/\text{g}$ 湿泥、1989年4月20日採取試料)

底泥深度 (cm)	水抽出	塩酸添加抽出
0-3	5.08	76.9
3-6	5.69	61.0
6-9	6.56	54.6
9-12	5.94	58.7
12-15	5.80	60.1

ア、Great Barrier Reef の炭酸塩堆積物を酸処理すると、間隙水中の溶存硫酸イオン濃度の10倍以上の硫酸イオンが測定されるが、添加した $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ は間隙水中に回収された。したがって、彼らは溶存態と沈澱態の硫酸プール間の交換はないと考え、硫酸還元速度の計算には溶存硫酸イオン濃度を用いた。本調査の底泥中にも、炭酸塩堆積物と同様に、多量の酸可溶性硫酸塩が含まれていたことは注目される。

今まで報告されている海域堆積物の硫酸還元速度のいくつかを表 2 - 6 にまとめた。この外に多くの値が報告されているが、ここでは底泥表面積当りの値に限った。多摩川大師橋での値は 0.61 (1989年1月) ~ $13.42\text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ (1988年8月) の範囲にあり、夏期の値を比べても比較的低い部類に入るようである。これは調査地点の底泥有機物含量が比較的小さく、また、水深も小さいため還元的になりにくいと考えられる。その他の原因として、硫酸還元速度の測定法の問題が

表2-6 海域堆積物における底泥表面積当りの硫酸還元速度

場 所	底泥深度	温 度	硫酸還元速度	方 法	文 献
	C (cm)	(°C)	(mmol/m ² ·d)		
Colne Point 塩沼地 (イギリス)	0-20	18-24	10-15	AVS*	Nedwell & Abram(1978) ¹²⁾
Limfjorden (デンマーク)	0-15	14	11.8 9.5	CRS** AVS	Howarth & Jørgensen(1984) ¹³⁾
Eastern Scheldt (オランダ)	0-<30	17-20 3	68 7	{ CRS SO ₄ ²⁻ 減少***	Oenema(1990) ¹⁴⁾
Cape Lookout Bight (アメリカ, N. C.)	0-35	11-26	24-106	SO ₄ ²⁻ 減少	Crill & Martens(1983) ¹⁵⁾
Cape Cod 塩沢地 (アメリカ, Mass.)	0-10		51	CRS	Howes et. al.(1984) ¹⁶⁾
マングローブ湿地 (タイ)	0-10	29	28-50	CRS	Kristensen et.al.(1991) ¹⁷⁾
多摩川大師橋	0-15	8.6-27	0.6-13.4	AVS	本研究(2)
多摩川・呑川下流	0-≦9 0-≦6	23 20	0.6-108 8.0-15.8	AVS	“(3) 1989年7月 “(4) 1990年7月
都内勝島運河	0-10	11.5-28.5	2.8-121	AVS	“(4)

* AVS : 酸揮発性硫化物のみによるラジオトレーサー法

** CRS : クロム還元法によりパイライト、元素状硫黄の³⁵Sを含めたラジオトレーサー法

*** SO₄²⁻の減少速度による方法

ある。近年、ラジオトレーサー法による硫酸還元の測定において、酸揮発性硫化物のみ放射能測定によって求めた値は過少評価になることが指摘されている。すなわち、比較的短時間の培養によっ

でも還元された³⁵Sがパイライト (FeS₂) や元素状硫黄に取り込まれてしまうため、それら酸不揮発性硫化物をクロムまたはスズで還元し、その硫化物を補集して放射能を測定する方法が提出されている^{9, 18, 19)}。実際、北アメリカの塩沢地底泥では、還元された³⁵Sのうち、パイライトや元素状硫黄中の³⁵Sは70~95%を占めることが報告されている¹⁸⁾。著者らのイギリスの塩沢地の例⁹⁾では、前述の比率よりは小さいが、還元された³⁵Sのうち酸不揮発性 (スズ還元性) 硫化物中の³⁵Sは遊離硫化水素の多い池底泥で25%程度であるが、遊離鉄の多い水路底泥では61%に達した。

硫酸還元速度を支配する環境要因を明らかにするため、硫酸還元速度と調査した環境要因との相関係数を求めた。その結果を表2-7に示す。硫酸還元速度は温度と0.5%の危険率で正の相関が、また深さ2cmの酸化還元電位と5%の危険率で負の相関が認められた。しかし、河川水電気伝導度底泥有機物含量 (灼熱減量)、間隙水硫酸イオンとの相関は認められなかった。

硫酸還元の支配因子としての温度の重要性は種々の場でしばしば指摘されている⁴⁾。例えば、イギリスの塩沢地堆積物では、温度が最も強く硫酸還元に影響を与え、ついで電子供与体 (乳酸) 濃度であるが、硫酸イオンの変化はほとんど影響を与えなかった²⁰⁾。海域堆積物における硫酸還元速度のQ₁₀値は2.0~3.9の範囲であると報告されている⁴⁾。すなわち、最適温度以下では10℃の温度上昇によって、硫酸還元速度が2.0~3.9倍に増加する。表2-3の結果から、本調査地点でも20℃から30℃に温度が上昇すると、硫酸還元速度は約2倍となるが、10℃から20℃では10倍と極めて大きな増加を示した。

硫酸還元とEhとの負の相関は、硫酸還元菌が低いEhを要求することと一致するが、硫酸還元自身が硫化水素の生成によってEhを低下させるので必ずしも支配因子とは云えないであろう。ま

表2-7 硫酸還元速度、メタン生成速度と環境因子の相関マトリックス

	メタン生成	温度	電導度	灼熱減量	硫酸イオン	Eh(2 cm)
硫酸還元 ¹⁾	0.469	0.674***	-0.422	0.242	-0.392	-0.604*
メタン生成 ¹⁾		0.622**	-0.062	0.311	-0.569*	-0.500*
温度			-0.221	0.226	-0.554*	-0.791****
灼熱減量				-0.048	0.644**	0.091
電導度					-0.099	0.309
Eh(2 cm) ²⁾						0.677**

1)底泥表面積当りの速度、2)底泥深度2cmの酸化還元電位

- * 危険率5%で有意
- ** 危険率10%で有意
- *** 危険率0.5%で有意
- **** 危険率0.1%で有意

た、E hは温度と強い相関があるので、E hに対する温度の影響が間接的に硫酸還元とE hとの相関を高めたとも考えられる。

一方、メタン生成は温度と1%の危険率で正の相関、間隙水硫酸イオンおよび深さ2cmの酸化還元電位と5%の危険率で負の相関が認められた。メタン生成が硫酸還元よりも温度との相関が小さいのは、表2-3で10℃から20℃と、20℃から30℃の温度上昇によるメタン生成の増加がそれぞれ2.7倍、1.2倍にすぎないことと一致する。ただし、一般に報告されているメタン生成の Q_{10} は $2.5 \sim 3.5^{21)}$ で、硫酸還元と同程度である。メタン生成の方が低温に対する影響を受けにくいとすれば、両過程の競争的關係は季節的に変化し、冬期には有機物分解に対するメタン生成の寄与が高くなる可能性が考えられるが、そのような傾向は認められなかった。メタン生成は間隙水硫酸イオンと弱い負の相関があり、硫酸イオンの低下が硫酸還元を低下させ、そのためメタン生成が増加するとの解釈は、硫酸還元と硫酸イオンとの相関が認められないので、考えにくい。むしろ、温度と硫酸イオンの相関の間接的な影響かもしれない。メタン生成とE hとの負の相関も同様に温度の間接的影響が大きいであろう。

種々の基質または阻害剤の添加が硫酸還元とメタン生成に及ぼす影響について調べた結果(表2-3)、本調査地点の硫酸還元の主要な基質は乳酸であり、次いで H_2 、酢酸と考えられた。海域堆積物では硫酸還元の主な基質は酢酸であるとの報告^{22~26)}が多い。硫酸還元の基質が何であるかについては、より直接的な手法で検討されねばならないが、この相異について、硫酸還元菌の種類組成の比較を含めて今後の研究が必要であろう。

メタン生成の最も重要な基質は水素と考えられる。今までの報告^{25, 27, 28)}でも、海域堆積物では、淡水域とは異なり、酢酸よりも水素がメタン生成の主要な基質となるようである。また、メタン生成は硫酸還元の特異的阻害剤であるモリブデン酸によりかなりの促進が認められた(表2-3)ことから、 H_2 をめぐって硫酸還元と競争関係にあり、低く抑えられているものと考えられる。

調査地点は間隙水硫酸イオンが0~15cmの平均で10mM以上存在することが多く、このような場では有機物の嫌氣的分解の最終段階は常に硫酸還元の寄与が大部分を占めるものと考えられる。

3. 多摩川下流域数地点の底泥堆積物の硫酸還元速度の比較

3-1 はじめに

多摩川大師橋の岸に近い、砂泥質の底泥における硫酸還元速度は前述のように比較的低い値であった。この値を多摩川下流の他地点と比較するため、1989年7月と1990年7月の2回、河川中心部の数地点について調査を行なった。この調査は大田区都市環境部公害課の定期調査に便乗して行なったもので、心よく便宜を計っていただき、また水質データの引用を許可された同課水質係の大内享氏をはじめ調査に協力していただいた公害課職員の方々に厚く感謝する。

3-2 方法

調査地点は図3-1に示した六郷橋 (T-2)、大師橋 (T-4)、海老取川合流点 (St.1)、河口 (St.2)および呑川河口 (St.9)の5地点のいずれも河川中央部である。底泥堆積物は、1989年はエクマンバース採泥器により採泥し、直ちにアクリル樹脂製パイプを差し込んでコア状に採取し、密栓して実験室に持ち帰った。1990年には無攪乱柱状採泥器 (離合社) により採泥し、同様にして柱状試料を得た。また、1989年10月にT-2地点のみで調査を行なったが、その際は内径4cmのコアサンプラーを用いた。

1989年7月の試料では、硫酸還元速度はT-2で表層9cmまでの3層、T-4で2.5cm、St.1で4cmまでの各1層およびSt.9で4cmまでの2層について前述の方法で測定した。メタン生成速度はT-2とSt.9の2地点のみで各2層について測定した。1989年10月のT-2地点の調査では、硫酸還元、メタン生成とも6cmまでの2層について測定した。1990年7月の試料では、硫酸還元はT-2とSt.9で4cmまで、T-4とSt.2で6cmまでのいずれも2層について測定し、メタン生成速度はT-2、T-4、St.9の3地点で硫酸還元速度の測定と同じ深度の2層について測定した。

水温、塩分濃度、溶存酸素の垂直分布は調査時に大田区公害課が測定した。その他の方法は、硫酸還元菌のMPN用培地を除き、全て前述と同様である。硫酸還元菌の培地は畑 (1985)²⁹⁾の培地Aの海水の代わりにNaCl 20g、MgCl₂ 1g、Na₂SO₄ 1.5gを添加したものをを用いた。

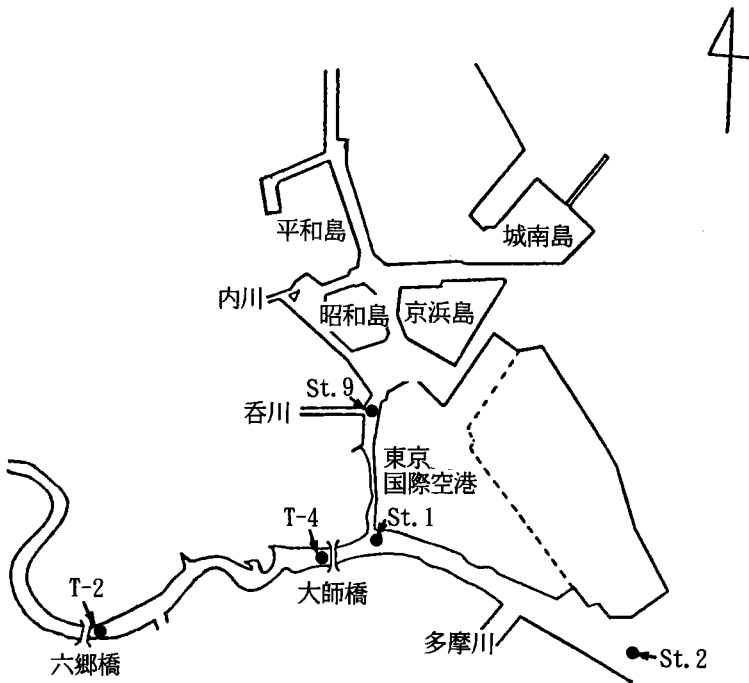


図3-1 調査地点

3-3 結果と考察

採取した底泥堆積物の外観は以下の通りであった。1989年7月の試料では、T-2は黒色のヘドロ状で硫化水素臭があり、3 cm以深で灰色の粘土が混入していた。T-4は砂質、St.1は砂泥質で、表層2 cmまで灰褐色、その下層は黒色であった。St.9はT-2と同様の黒色ヘドロ状で硫化水素臭が最も強かった。1990年の試料はT-2とSt.9が前年と同じく黒色ヘドロであったが、T-4は砂泥質で表層2.5 cmまで褐色、それ以深では黒色であった。St.1も表層近くまで黒色～黒褐色であった。

表3-1に水温、塩分、溶存酸素の垂直分布³⁰⁾をまとめた。T-2では、1989年7月は水深2 mまで、1990年7月は0.5 m以浅までの表層の塩分濃度が低く、それ以深とは大きく異なっている。表層は河川水、下層は海水と二層に分かれていることを示している。1989年では、T-2の下層の塩分濃度は下流のT-4よりはるかに高く、T-2の河床がその下流よりも深くなっているため、下層の海水は交換が悪く、停滞していたようである。St.2の塩分濃度も1989年では1 mと2 mの間の差が大きかったが、1990年では差は認められなかった。

表3-2と3-3に、それぞれ1989年7月と1990年7月の底泥の性状、硫酸還元速度、メタン生成速度および硫酸還元菌数(1990年のみ)をまとめた。底泥の灼熱減量はT-2、St.9で著しく高く、両年で差は小さかったが、T-4では1989年が2.8%と小さいが、1990年には9.2%を示し、変動が大きい。1990年の底層水の硫酸イオン濃度は全地点で15 mM以上存在したが(1989年は未測定)、間隙水ではT-2、St.9で硫酸イオンのかなりの減少を示した。

硫酸還元速度は両年ともT-2で最も高く、1989年の0-9 cmでは $107.7 \text{ mmol/m}^2 \cdot \text{d}$ に達し、前述の大師橋岸よりの地点の最高値 $13.42 \text{ mmol/m}^2 \cdot \text{d}$ (0-15 cm、1988年8月)の8倍となった。しかし、1990年では0-4 cmで $15.8 \text{ mmol/m}^2 \cdot \text{d}$ まで減少した。他の地点の硫酸還元速度はT-2よりも低い、1989年よりも1990年の方が高く、T-2とは逆の傾向を示した。

T-2地点のみ1989年10月にも調査を行なった(表3-4)が、このときのヘドロ層の厚さは約3 cmで、それ以深は砂質であった。また、直上水で溶存酸素は不検出、硫酸イオンは8.86 mMと少なかった。硫酸還元速度は1989年7月と同程度の高い値を示した。

硫酸還元と若干の環境因子との関係を見ると、硫酸還元速度は底層水の溶存酸素が低く、灼熱減量の高い堆積物で大きい傾向があるが、硫酸還元菌数との相関は認められなかった。メタン生成速度もT-2で最も高く、とくに1989年7月、10月の値は淡水域でも高い方の範囲に入る。表層の間隙水は4 mM以上の硫酸イオンが存在するので、一般的にはメタン生成は硫酸還元によって競争的に阻害され、低く抑えられるはずであるが、硫酸還元に匹敵する高いメタン生成活性を示した点は興味深い。メタン生成に用いられる基質が、 H_2 や酢酸など硫酸還元と競合するものなのか、あるいは硫酸還元を利用されないメチルアミン類などの非競争的基質なのか。前者ならば、なぜメタン生成菌が硫酸還元菌と競争して高い活性を維持できるのか。これらの課題の解決は両過程の相互作用

表 3-1 a 1989年 7月18日調査の水質垂直分布 (大田区公害課調査) 30)

調査地点 (水深)		T-2 (5.8m)			T-4 (2.7m)			S.T. 1 (3.4m)			S.T. 2 (6.0m)			S.T. 9 (4.0m)		
深 度 (m)	水温 (°C)	塩分 (‰)	溶存酸素 (mg/l)	水温 (°C)	塩分 (‰)	溶存酸素 (mg/l)	水温 (°C)	塩分 (‰)	溶存酸素 (mg/l)	水温 (°C)	塩分 (‰)	溶存酸素 (mg/l)	水温 (°C)	塩分 (‰)	溶存酸素 (mg/l)	
0	22.0	2.4	5.66	23.0	6.2	4.86	23.4	7.2	4.81	23.9	14.0	4.43	24.0	8.5	4.73	
0.5	21.6	2.8	5.51	22.5	7.0	4.58	23.0	7.9	4.60	23.9	14.1	4.42	24.0	8.8	4.65	
1	21.4	3.0	5.35	22.4	7.7	4.40	22.9	10.8	3.88	23.7	14.9	3.87	24.0	10.7	4.05	
2	21.5	5.2	4.46	22.1	8.1	4.13	23.0	15.5	2.60	23.1	21.5	4.87	24.0	14.1	2.88	
3	22.1	12.0	2.19				23.0	19.5	1.56	22.8	26.1	4.64				
4	22.9	17.9	0.85							22.1	27.1	4.28				
5	23.0	20.6	0.18							22.0	27.1	4.21				

表 3-1 b 1990年 7月17日調査の水質垂直分布 (大田区公害課調査) 30)

調査地点 (水深)		T-2 (6.5m)			T-4 (2.9m)			S.T. 2 (10 m)			S.T. 9 (4.5m)		
深 度 (m)	水温 (°C)	塩分 (‰)	溶存酸素 (mg/l)	水温 (°C)	塩分 (‰)	溶存酸素 (mg/l)	水温 (°C)	塩分 (‰)	溶存酸素 (mg/l)	水温 (°C)	塩分 (‰)	溶存酸素 (mg/l)	
0	27.9	6.0	8.58	27.5	13.5	8.47	24.2	23.0	8.84	27.0	13.8	7.36	
0.5	26.0	17.5	12.5	27.0	17.8	8.10	24.2	27.8	8.96	26.5	16.6	8.09	
1	25.5	21.2	5.28	25.5	-	5.77	24.0	28.0	9.03	26.8	20.0	8.17	
2	25.0	23.5	2.70	24.5	26.5	3.61	23.2	29.0	7.78	25.0	22.5	4.68	
3	24.8	25.0	1.97	24.5	27.5	3.22	23.0	28.9	6.79	24.0	23.8	2.82	
4	24.8	25.3	1.54				23.1	29.0	6.69	23.9	23.8	1.88	
5	26.0	25.8	1.44				22.9	29.2	6.55				
6	24.8	25.8	1.48				22.8	29.2	5.78				
7							22.5	29.5	5.47				
8							22.2	29.6	5.17				
9							22.2	29.6	4.87				
10							22.2	29.6	4.85				

表 3 - 2 1989年 7 月18日の調査結果

調査地点	底泥深度 (cm)	灼熱減量 (%)	間隙水硫酸イオン (mM)	硫酸還元速度		メタン生成速度	
				底泥乾重当り ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{d}$)	面積当り ($\text{mmol}/\text{m}^2\cdot\text{d}$)	底泥乾重当り ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{d}$)	面積当り ($\text{mmol}/\text{m}^2\cdot\text{d}$)
T-2	0-3	13.68	4.07	6.55 ± 1.08	43.97	4.724 ± 1.07	37.85
	3-6	15.28	4.33	3.08 ± 0.33		—	
	6-9	15.24	4.53	2.25 ± 0.20		6.69 ± 0.79	
	0-6				67.40		
	0-9				107.72		149.24 *
T-4	0-2.5	2.81	12.01	0.0730 ± 0.0302	0.619	—	
St.1	0-4	8.23	14.97	0.276 ± 0.044	7.036	—	
St.2	0-3	9.00	17.73	0.133 ± 0.018	3.130	—	
St.9	0-3	12.59	11.08	0.515 ± 0.014	3.16	0.00222	0.0395
	3-6	10.76	10.20	0.214 ± 0.090		0	
	0-6				4.88		0.0395

* 3-6 cmのメタン生成速度を0-3 cmと6-9 cmの平均と仮定して求めた。
23.0℃培養

表 3 - 3 1990年 7 月17日の調査結果

調査地点	底泥深度 (cm)	灼熱減量 (%)	間隙水 硫酸イオン (mM)	硫酸還元速度		メタン生成速度		硫酸還元菌数 (MPN/ml)
				底泥乾重当り ($\mu\text{mmol/g}\cdot\text{d}$)	面積当り ($\text{mmol}/\text{m}^2\cdot\text{d}$)	底泥乾重当り ($\mu\text{mmol/g}\cdot\text{d}$)	面積当り ($\text{mmol}/\text{m}^2\cdot\text{d}$)	
T-2	底層水		15.21					
	0-2	15.09	6.70	1.37	6.49	0.0723	0.367	2.7×10^5
	2-4	14.98	1.12	1.75		0.0407		6.1×10^4
T-4	0-4				15.78		0.490	
	底層水		14.93					
	0-3	9.17	17.37	0.228	1.46	0.00227	0.0326	5.1×10^4
	3-6	10.68	15.87	0.342		0.000544		1.2×10^5
St.2	0-6				8.84		0.0419	
	底層水		19.68					
	0-3	9.30	19.11	0.500	2.79			4.1×10^4
St.9	3-6	9.52	21.43	0.758				4.9×10^4
	0-6				8.03			
	底層水		21.95					
St.9	0-2	14.03	18.02	1.34	5.23	0.00816	0.0472	1.9×10^4
	2-4	13.62	8.19	1.11		0.00765		5.6×10^4
	0-4				10.04		0.0935	

20.0℃培養

表 3 - 4 T - 2 地点の1989年10月27日の調査結果

底泥深度 (cm)	灼熱減量 (%)	間 隙 水 硫酸イオン (mM)	硫酸還元速度		メタン生成速度		硫酸還元菌数	好気性従属 栄養細菌数
			底泥乾重当り ($\mu\text{mol/g. d}$)	面積当り ($\text{mmol/m}^2. \text{d}$)	底泥乾重当り ($\mu\text{mol/g. d}$)	面積当り ($\text{mmol/m}^2. \text{d}$)		
0 - 3	13.84	6.12	4.54	48.67	5.78 ±1.99	51.79	$7.5 \times 10^5 / \text{ml}$	$8.1 \times 10^7 / \text{ml}$
3 - 6	4.44	0.80	1.53 ± 0.16		0.678 ± 0.395		$1.0 \times 10^5 / \text{ml}$	$2.4 \times 10^9 / \text{ml}$
0 - 6					91.26			66.18

19.0°C培養

表 3 - 5 多摩川下流域 4 地点の底泥硫化物含量 (1990年 7 月採泥、S mg / g 湿重)

調査地点	底泥深度 (cm)	硫化水素	酸揮発性硫化物	スズ還元性硫化物	合 計
T - 2	0 - 2	0.039	1.744	0.869	2.652
		(1.5)	(65.8)	(32.8)	
T - 4	0 - 2	0.058	0.710	1.417	2.185
		(2.7)	(32.5)	(64.9)	
	2 - 4	0.113	1.204	1.854	3.171
		(3.6)	(38.0)	(58.5)	
St. 2	0 - 2	0.040	0.237	0.968	1.245
		(3.2)	(19.0)	(77.8)	
	2 - 4	0.043	0.593	0.870	1.506
		(2.9)	(39.4)	(57.8)	
St. 9	0 - 2	0.068	1.430	2.444	3.942
		(1.7)	(36.3)	(62.0)	
	2 - 4	0.282	1.060	2.456	3.798
		(7.4)	(27.9)	(64.7)	

カッコ内は合計を 100%としたときの割合 (%)

用に新たな知見を与えるものと期待されよう。一方、1990年7月ではメタン生成速度は、海域で一般に見られるように、硫酸還元速度に比べて著しく小さかった。表層堆積物の灼熱減量、硫酸イオン濃度は1989年とほとんど差がないので、メタン生成速度の大きな差の理由は不明であるが、底層水の塩分、停滞の度合いなどが影響するのかもしれない。

1990年7月の試料の硫化物の分析結果を表3-5に示す。硫化水素臭の最も強かったSt.9でその

含量は最も高かったが、硫化水素と酸揮発性硫化物（FeSなど）の合計は、硫酸還元速度が最大のT-2が最も多く、硫酸還元速度と相関があるようである。硫化物3成分の合計はSt.9で最も多く、次いでT-2、T-4、St.2の順であるが、T-2以外ではスズ還元性硫化物（FeS₂、S⁰など）がほぼ60%以上を占めたが、T-2では33%にすぎなかった点が注目される。

4. 東京港運河部堆積物における硫酸還元とメタン生成

東京港運河部は、近年の下水道の整備にもかかわらず、大量のヘドロが滞積しており、夏期を中心に硫化水素を主因とした悪臭公害が起きている⁸⁾¹⁾。とくに、最近のウォーターフロント開発によって多くの人が運河部周辺に居住、あるいは就労するようになり、ますます早期の解決が望まれている。

運河部で実際にどの程度の硫酸還元が起きているのか、その支配要因は何かについては今までほとんど調査されていないようである。また、底泥でメタン生成が活発に起これば、メタンの気泡とともに硫化水素も空中に放出されるため、一層悪臭が強くなると考えられる。

運河部のように硫酸イオンと有機物が極めて豊富な環境において、通常、豊富な硫酸イオンの存在下で硫酸還元によって競争的に阻害されるメタン生成がどのような挙動を示すのかは微生物生態学的にも極めて興味深い問題である。そこで、都内運河部でも最もヘドロの堆積している地点の一つである品川区勝島運河立会川河口で硫酸還元とメタン生成について調査を行なった。

4-1 調査地点と実験方法

調査地点は品川区勝島運河立会川河口の東京都下水道局浜川ポンプ場排水口横の岸壁近くで、春の大潮の干潮時にも干出ししない地点を選んだ。採泥は岸壁から竹竿に取近けた内径4cmのアクリル樹脂製パイプにより行なった。

実験方法は全て前述の通りである。

4-2 結 果

(1) 底泥堆積物の性状

勝島運河の底泥堆積物は常に表層からまっ黒のヘドロ状で、硫化水素臭が強かった。酸化還元電位は表4-1に示すように、冬（1990年2月19日）でも表層で負の値を示し、他の時期では-100mV以下であった。pHは7.0-7.7の場合が多いが、1988年9月5日の3cm以深と1990年5月10日の1-3cmは7.0より若干低かった。灼熱減量（表4-2）は表層（0-2cm）で15~21%と大きく、深度と共に徐々に低下した。1989年3月31日の試料では4cm以深で大きく減少したが、これは粘土層のためであり、たまたまヘドロ層の堆積の少ない場所をサンプリングしたためである。

底泥硫化物含量の分析結果を表4-3に示す。硫化物合計量は8月、2月とも上層より下層が多いが、8月の4-6cmを除き、酸揮発性硫化物が52%以上を占めた。この点は多摩川ではT-

表 4 - 1 勝島運河底泥堆積物の酸化還元電位 (Eh) と pH

採泥日	1988.9.5	1988.11.7	1989.3.31	1989.8.7	1989.11.29	1990.2.19	1990.5.10	1990.7.24
深度 (cm)	Eh (mV)							
0	-136	-111	-103	-155	-144	-74	-161	-103
1	-169	-152	-151	-192	-156	-158	-181	-145
2	-173	-158	-191	-207	-164	-159	-189	-154
4	-186	-166	-192	-216	-171	-164	-193	-162
6	-203	-180	-163	-227	-181	-166	-195	-178
8	-218	-194	-152	-251	-186	-176	-201	
10	-228	-196		-246		-170		
	pH							
直上水	7.76	7.61	7.72	7.10	7.68	7.50	8.28	
0	7.49	7.57	7.72	7.09	7.57	7.43	8.03	
1	7.28	7.27	7.50	7.04	7.21	7.30	6.90	
2	7.00	7.28	7.30	7.08	7.10	7.23	6.87	
3	6.93	7.12	7.25	7.09	7.07	7.20	6.97	
4	6.90	7.24	7.28	7.12	7.03	7.13	7.02	
6	6.89	7.25	7.24	7.10	7.05	7.14	7.03	
8	6.89	7.28	7.23	7.23	7.10	7.28	7.08	
10				7.25		7.33		
12				7.34				

表 4 - 2 勝島運河底泥堆積物の灼熱減量 (%)

採泥日	1988.9.5	1988.11.7	1989.3.31	1989.8.7	1989.11.29	1990.2.19	1990.5.10	1990.7.24	平均
深度 (cm)									
0 - 2	17.25	20.38	15.26	20.97	18.16	19.16	18.95	16.66	18.35±1.91
2 - 4	18.71	18.20	10.14	14.60	15.32	19.70	16.08	10.33	15.39±3.62
4 - 6	18.04	17.93	4.81	16.26	15.91	17.13	13.76	18.49	15.12±4.24
6 - 8	17.45	17.52	3.61	20.83	16.00	16.27	14.35	11.17	14.68±5.25
8 - 10	12.01	15.57	4.61	12.71	14.86	18.73	17.54	13.84	13.73±4.33
10 - 12				11.99	13.11	17.32	12.92	9.53	12.97±2.82
12 - 14	12.24	8.46	6.37	14.07					10.29±3.50

2以外スズ還元性硫化物が最も割合が大きかった結果(表2-2、3-5)と異なる。6cm以浅の遊離硫化水素は、大師橋の結果(表2-2)と同様、夏に高く、冬に低いが、酸揮発性硫化物は2-4cmを除き、冬の方が高かった。

表 4 - 3 勝島運河における底泥硫化物含量

(mg S/g 湿泥、カッコ内は合計を100%とした%)

試料採取日	底泥深度(cm)	遊離硫化水素	酸揮発性硫化物	スズ還元性硫化物	合計
1989. 8. 8	0 - 2	0.0373 (1.1)	1.8396 (52.1)	1.6524 (46.8)	3.5293
	2 - 4	0.0338 (0.7)	3.3480 (64.6)	1.7970 (34.7)	5.1788
	4 - 6	0.0608 (1.8)	1.3627 (40.8)	1.9138 (57.4)	3.3373
	8 - 10	0.0269 (0.6)	2.8547 (63.1)	1.6407 (36.3)	4.5223
	12 - 14	0.0343 (0.6)	3.0300 (51.7)	2.8006 (47.8)	5.8649
1990. 2. 19	0 - 2	0.0211 (0.5)	2.9029 (66.3)	1.4557 (33.2)	4.3797
	2 - 4	0.0203 (0.4)	2.8129 (60.6)	1.8065 (38.9)	4.6397
	4 - 6	0.0475 (0.9)	3.0129 (58.2)	2.1196 (40.9)	5.1800
	6 - 8	0.0513 (0.9)	3.2328 (56.7)	2.4192 (42.4)	5.7033
	8 - 10	0.0460 (0.8)	3.7133 (64.5)	1.9969 (34.7)	5.7562

(2) 硫酸還元

硫酸還元速度は1988年9月から1990年7月まで8回調査を行なった。硫酸還元速度の垂直分布は、間隙水硫酸イオン濃度、メタン生成速度の垂直分布とともに図4-1に示す。

底泥乾燥重量当りの硫酸還元速度は表層(0-2cm層)で最大を示し、深度とともに減少した。例外は1989年3月31日の場合で、表層から10cmまで深度による差が小さく、最大は8-10cm層であったが、0-2cm層との差は極めて小さかった。最高値は1990年5月10日の8.4 μ mol/g・日であった。

表層での活発な硫酸還元を反映して、間隙水中の硫酸イオン濃度は深度と共に急激に減少するが、1989年3月31日では比較的低い硫酸還元速度のため、その減少はゆるやかで、12-14cm層でも6mMの硫酸イオンが存在した。

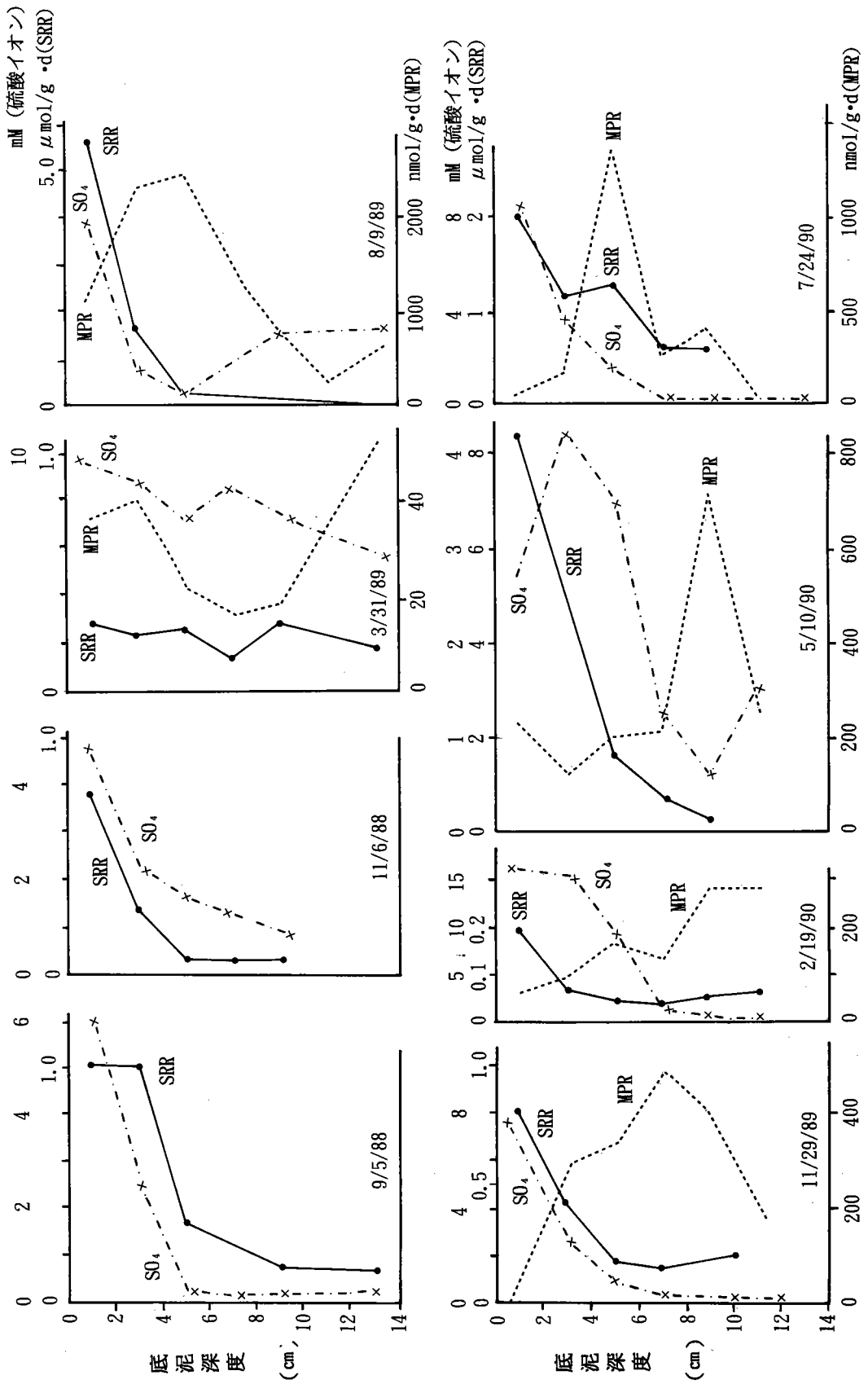


図 4-1 勝島運河底泥における硫酸イオン(SO_4)、硫酸還元速度(SRR)およびメタン生成速度(MPR)の垂直分布(速度は乾重当り)

表 4 - 4 勝島運河における底泥表面積当りの硫酸還元速度とメタン生成速度

試料採取日 (年)	9.5(88)	11.6(88)	3.31(89)	8.7(89)	11.29(89)	2.19(90)	5.10(90)	7.24(90)
硫酸還元速度 (SRR)								
0-10cm	48.3	3.5	15.1	44.0	12.7	2.8	121.4	38.5
0-12cm						3.2		
0-14cm	52.1		21.0	44.7				
メタン生成速度 (MPR)								
0-10cm			1.1	60.4	10.9	5.5	7.6	16.4
0-12cm					12.5	7.7	10.1	18.8
0-14cm			2.3	64.9				
SRR/SRR+MPR* (0-10cm)			0.94	0.43	0.54	0.33	0.94	0.70

*底泥深度 0-10cm の硫酸還元速度とメタン生成速度の合計に対する硫酸還元速度の比率

底泥表面積当りの硫酸還元速度 (表 4-4) は 2.76 (1990年 2月 19日) ~ 121.43 (1990年 5月 10日) $\text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ の範囲で変動したが、最大値は他の値に比べて倍以上高かった。この最大値を示した日の 3 日前、1990年 5月 7日には夜半まで大雨があり、翌日の運河はし尿臭が漂い、水は茶色に濁っていた。おそらく、ポンプ場の吐水口より下水管に堆積していた汚泥が大量に運河に流入し、その有機物の発酵産物によって硫酸還元が活発化したと考えられる。

(3) メタン生成

メタン生成速度は 1989年 3月から 1990年 7月まで 6回調査を行なった。図 4-1に見られるように、メタン生成速度は表層で低く、中層 (4 cm 以深) で最大となり、深層で再び減少した。この垂直分布は、深層を別にすれば、間隙水硫酸イオンの垂直分布と鏡像に近い関係にあり、メタン生成速度が最大を示す層では 1989年 3月 31日の場合を除き、硫酸イオン濃度は 1 mM 以下であった。しかし、硫酸還元の活発な表層でもかなりのメタン生成が認められる場合が多く、両活性の空間的な明確な分離は見られなかった。なお、5月 10日の表層のメタン生成は培養 20時間以降急増したため、約 8 時間培養より速度を求めた。おそらく、活発な硫酸還元のため、硫酸イオンが培養中に枯渇し、硫酸還元による阻害が減少したため、メタン生成が促進されたものと想像される。

表層から 10cm まで積算した底泥表面積当りのメタン生成速度 (表 4-4) は 1.1 (1989年 3月 31日) ~ 60.4 (1989年 8月 7日) $\text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ と大きく変動し、硫酸還元速度より小さい場合が多い。しかし、1989年 8月 7日と 1990年 2月 19日の場合にはメタン生成の方が硫酸還元よりも大きな速度を示した。硫酸還元とメタン生成の速度の合計に対する硫酸還元速度の比は 0.33~0.94

平均0.65であった。

(4) 硫酸還元、メタン生成に対する基質、阻害剤の添加の影響

硫酸還元とメタン生成の主要な基質と両過程の相互作用を明らかにする一手段として、各種の基質および硫酸還元の特異的阻害剤であるモリブデン酸ナトリウムと酢酸代謝の阻害剤であるモノフルオロ酢酸ナトリウムの添加が硫酸還元とメタン生成の速度に及ぼす影響を調べた。底泥は等容量の塩類溶液 (NaCl 20 g/l、 MgCl_2 3 g/l および Na_2SO_4 0~5 mM) でスラリーとして、 N_2 気相下でガラス容器に分注、密栓し、添加物をシリンジで注入後、現場温度で培養し、硫酸還元、メタン生成の速度を測定した。その結果を表4-5に示す。

硫酸還元を最も促進する基質は酢酸と水素の場合が最も多く(8試料中3試料ずつ)、ついで乳酸(2試料)であった。モノフルオロ酢酸塩による阻害は90%以上(1989年3月31日)からほとんど0%近く(1989年11月29日、0~2 cm)まで大きく変化した。これらの結果から、この底泥の硫酸還元の主要な基質は酢酸と水素と考えられる。

一方、メタン生成は水素が最も促進効果が大きく、1989年11月29日の6~10 cm層と1990年2月19日の0~4 cm層を除くと、他の基質に比べてその効果は圧倒的に大きかった。酢酸は2試料で水素より効果が大きかった。メチルアミンによる促進が認められたのは5試料中2試料にすぎなかった。フルオロ酢酸塩による阻害は最高70%で20%以下の場合が多かった。したがって、この底泥でのメタン生成の基質として水素が最も重要と考えられる。

モリブデン酸塩の添加によるメタン生成の促進は1990年2月19日の試料を除いて認められるが、とくに高温時に効果が大きいようである。2月19日の試料でも30°Cで培養した場合は、モリブデン酸塩の無添加の10倍(0~4 cm)および2.5倍(8~12 cm)の促進が認められた。

表層と下層を比較した1989年11月29日と1990年2月19日の場合、硫酸還元はともに表層で酢酸が最も促進効果が大きいのにに対し、下層では水素の方が大きかった。しかし、メタン生成は11月29日では表層で H_2 、下層で酢酸が最も促進したが、2月19日では表層で酢酸、下層で水素と逆の結果となった。モリブデン酸塩によるメタン生成の促進効果は11月29日の試料では硫酸イオン濃度の高い表層が下層より高く、硫酸還元の活発な表層でメタン生成が競争的阻害を受けていることが示唆された。

(5) 考 察

勝島運河立会川河口における底泥表面積当りの硫酸還元速度は、0~10 cmで最大 $121 \text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ (1990年5月10日)で、六郷橋の最高値 ($107 \text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ (1989年7月18日))より高かった。この値は同地点の2番目の高い値よりも2.8倍と著しく高く、大雨による多量の有機物の流入が影響したものと考えられる。夏期の3回の平均値は $44 \text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であり、これまでの文献値(表2-6)の中でも高い方であった。

文献値の高い硫酸還元速度は $^{35}\text{S O}_4^{2-}$ を用いたトレーサー法で酸不揮発性 ^{35}S -硫化物を

表4-5 底泥懸濁液の硫酸還元(SR)とメタン生成(MP)に及ぼす基質
または阻害剤添加の影響(無添加を100%とする相対値)

採泥日	1988.9.5	1988.11.6	1989.3.31	1989.8.7	1989.11.29	1990.2.19
培養温度(°C)	25.5	20.4	13.9	28.5	17.0	11.5
底泥深度(cm)	0-10	0-10	0-8	0-6	0-2	0-4
添加硫酸塩(mM)	3	3	0.3	0	5	10
無添加	SR 100 MP 100	SR 100 MP 100	SR 100 MP 100	SR 100 MP 100	SR 100 MP 100	SR 100 MP 100
乳酸	SR 245 MP 678	SR 266 MP 110	SR 123 MP 103	SR 122 MP 1,731	SR 554 MP 358	SR 221 MP 349
酢酸	SR 286 MP 776	SR 158 MP 2,466	SR 125 MP 116	SR 101 MP 8,859	SR 995 MP 2,394	SR 650 MP 189
水素	SR 321 MP 3,877	SR 361 MP 361	SR 94 MP 94	SR 111 MP 254	SR 423 MP 404	SR 224 MP 80
メタノール	SR 55.5 MP 5,918	SR 33.3 MP 124	SR 38 MP 38	SR 0.6 MP 165	SR 1.3 MP 196	SR 9.6 MP 91
メチルアミン	SR 21.1 MP 40.0	SR 85 MP 29.5	SR 8.9 MP 94	SR 11.5 MP 170	SR 98.9 MP 119	SR 56.1 MP 80
モノフルオロ酢酸		SR 85 MP 2.4		SR 147 MP 147	SR 101 MP 101	SR 35 MP 90
硫酸						
					6-10	8-12
					0.15	4

添加量は最終濃度20mM、ただし、水素は水素80%、窒素20%の混合ガスで気相を置換

含めて得られたものである。本調査地点の試料でも、酸不揮発性硫化物を含めればさらに高い硫酸還元速度が得られよう。しかし、当地点のように硫酸還元が活発で酸揮発性硫化物の多い堆積物では酸揮発性硫化物のみの分析による値との差は小さいと考えられる⁹⁾。

底泥表面積当りのメタン生成速度は最大 $60.4\text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ (1989年8月7日)で、海域の値としては今までの報告値よりも大きく、淡水富栄養湖底泥の値^{32, 33)}に匹敵するが、多摩川¹⁰⁾、Saal川^{34, 35, 36)}の底泥の値には及ばない。このときの間隙水硫酸イオン濃度が2~4cmで約1mMと低く、下記のように硫酸還元による競争的阻害の程度が小さかったためと考えられる。最小値の $1.1\text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ (1989年3月31日)を示したときには、間隙水の硫酸イオンは8~10cmで7mM存在していた。

硫酸還元とメタン生成の垂直分布を比較すると、硫酸還元はほとんど常に間隙水硫酸イオンの最も多い表層で最大速度を示し、深度と共に減少するが、メタン生成は表層で小さく、間隙水硫酸イオンが1mM以下に低下する中層で最大となる。これはよく知られているように³⁷⁾、硫酸イオンが豊富な表層では活発な硫酸還元によってメタン生成と共通な基質である水素、酢酸などが消費されてしまうため、メタン生成が阻害されるためと考えられる。このような底泥にモリブデン酸塩を添加して硫酸還元を阻害するとメタン生成が促進されること(表4-5)からも説明される。

硫酸還元の直接の基質を明らかにするため、モリブデン酸塩添加により硫酸還元による消費が阻害される基質の蓄積速度から、海域堆積物では酢酸が最も重要であり^{22, 23, 26)}、汚染の著しい場所では乳酸が酢酸よりも大きな割合を占める例²⁶⁾も報告されている。添加実験から、勝島運河では酢酸、 H_2 、ついで乳酸が主要な基質のようである。

一方、メタン生成の直接の基質は、海域では、とくに硫酸イオンの枯渇した底泥では水素が主であり、酢酸が70%程度を占める淡水堆積物とは異なることが、 ^{14}C -基質を用いた実験から明らかにされている²⁷⁻²⁹⁾。勝島運河底泥のメタン生成も基質添加による促進効果から酢酸よりも水素が主要な基質といえよう。また、硫酸イオンの豊富な場では、硫酸還元菌に利用されない(非競争的)基質であるメチルアミン類、メタノールがメタン生成の主要な基質となる例が報告されている³⁸⁻⁴⁰⁾。しかし、本地点の底泥ではメチルアミンの添加によるメタン生成の促進効果は顕著ではないので、それらは主要な基質とはなっていないようである。したがって、ここでは硫酸還元とメタン生成が水素、酢酸を共通の基質として利用しており、両者は競争関係にあると考えられる。

しかし、硫酸還元の活発な表層でもかなりのメタン生成が認められる場合が多く、北米Cape Lookout Bightで報告されているような硫酸還元とメタン生成の完全な垂直的分離⁹⁾は認められない。このときの硫酸還元とメタン生成の直接の基質について、より直接的方法(例えば ^{14}C -基質による $^{14}\text{CH}_4$ 、 $^{14}\text{CO}_2$ の生成)で確認する必要がある。

5. ま と め

多摩川下流沿岸部（大師橋）底泥の硫酸還元速度は夏期でも最大 $13\text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 程度で比較的lowく、悪臭や生物に対する影響はほとんどみられないようである。しかし、河川中央部、とくに低層水の停滞しやすい場所（六郷橋）の底泥では極めて活発な硫酸還元が起きている。もし、このような低層水が何からの原因で上昇してくれば、魚類などのへい死や悪臭をもたらすことは十分起こり得るであろう。

有機物の豊富な勝島運河の底泥でも活発な硫酸還元が起っており、また同時にメタン生成も活発なため、干潮時を中心にメタンガスの発泡とともに硫化水素を大気に放出し、悪臭公害を引き起こしているものと考えられる。

硫酸還元を支配する最も重要な環境因子は温度であることが認められたが、有機物の過剰な供給があれば著しく促進される可能性も勝島運河で明らかとなった。

硫酸還元の直接の基質は、基質添加による促進効果からみると、大師橋では乳酸が最も主要で、次いで水素、酢酸と推定されるが、勝島運河では酢酸と水素が最も主要なようである。地点によるこのような差が、有機物供給など環境因子によるのか、硫酸還元菌の種類組成によるのか興味深い。

硫酸還元と競争的關係にあるメタン生成は、大師橋、勝島運河とも硫酸還元によって抑制されていることがわかったが、両過程は必ずしも垂直的に明確に分離されているわけではなく、とくに有機物の豊富な勝島運河では硫酸還元の活発な表層でもかなりのメタン生成が認められた点は注目される。このような場における詳細な研究によって両過程の關係に新たな知見が加えられる可能性があるであろう。

おわりに、本学微生物生態学研究室の諸氏、とくに福井 学、岡村朗夫、楠岡 泰、末広誠一の諸君にはサンプリング、菌数測定、統計処理などで助力を得た。記して感謝する。

文 献

1. Strecher, P. G. (ed.) (1968) "The Merck Index, 8th ed." (Merck & Co., Inc.) pp.545-546.
2. 手塚泰彦 (1974) "河川の汚染" (築地書館) pp.87-90.
3. Jørgensen, B. B. (1982) *Nature*, 296 : 643-645.
4. Widdel, F. (1988) "Biology of Anaerobic Microorganisms" (ed. by A. J. B. Zehnder) (John Wiley & Sons) pp.469-585.
5. Jørgensen, B. B. (1978) *Geomicrobiol. J.*, 1 : 11-27.
6. Tezuka, Y. (1979) *Jpn. J. Ecol.*, 29 : 95-102.
7. Buttlin, K. R., M. E. Adams & M. Thomas (1949) *J. gen. Microbiol.*, 3 : 46-59.
8. 桜井善雄 (1967) 日本水処理生物学会誌、2 : 21-27.
9. Nedwell, D. B. & S. Takii (1988) *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 26 : 599-606.
10. 滝井 進 (1986) 助成集報 Vol.13 (とうきゅう環境浄化財団)
11. Nedwell, D. B. & T. H. Blackburn (1987) *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 25 : 347-353.
12. Nedwell, D. B. & J. W. Abram (1978) *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 6 : 341-351.
13. Howarth, R. W. & B. B. Jørgensen (1984) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48 : 1807-1818.
14. Oenema, O. (1990) *Biogeochemistry*, 9 : 53-74.
15. Crill, P. M. & C. S. Martens (1983) *Limnol. Oceanogr.*, 28 : 1117-1130.
16. Howes, B. L., J. W. H. Dacey & G. M. King (1984) *Limnol. Oceanogr.*, 29 : 1037-1051.
17. Kristensen, E., M. Holmer & N. Bussarawit (1991) *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 73 : 93-103.
18. Howarth, R. W. & S. Merkel (1984) *Limnol. Oceanogr.*, 29 : 598-608.
19. Fossing, H. & B. B. Jørgensen (1989) *Biogeochemistry*, 8 : 205-222.
20. Abdollahi, H. & D. B. Nedwell (1979) *Microbial Ecol.*, 5 : 73-79.
21. Conrad, R., H. Schütz & M. Babel (1987) *FEMS Microbiol. Ecol.* 45 : 281-289.

22. Sϕrgensen, J., D. Christensen & B. B. Jϕrgensen (1981)
Appl. Environ. Microbiol., 42 : 5-11.
23. Christensen, D. (1984) Limnol. Oceanogr., 29 : 189-192.
24. Winfrey, M. R. & D. G. Ward (1983) Appl. Environ. Microbiol., 45 : 193-199.
25. Banat, I. M., E. B. Lindstrom, D. B. Nedwell & M. T. Balba (1981)
Appl. Environ. Microbiol., 42 : 985-992.
26. Parkes, R. J., G. R. Gibson, I. Mueller-Harvey, M. J. Buckingham &
R. A. Herbert (1989) J. gen. Microbiol., 135 : 175-187.
27. Crill, P. M. & C. C. Martens (1986) Geochim. Cosmochim. Acta, 50 : 2089-2097.
28. Kuivila, K. M., J. W. Murray & A. H. Devol (1990)
Geochim. Cosmochim. Acta, 54 : 403-411.
29. 畑 幸彦 (1985) “海洋微生物研究法” (門田 元、多賀信夫編)
(学会出版センター) pp.117-127.
30. 東京都大田区都市環境部公害課 (1989、1990) “水質調査報告書 (平成元年度、平成2年度)”
31. 東京都港湾局、新日本気象海洋株式会社 (1991) “平成2年度東京港運河部污泥堆積特性調査”
32. Strayer, R. F. & J. M. Tiedje (1978) Limnol. Oceanogr., 23 : 1201-1206.
33. 滝井 進・福井 学 (1988) 文部省「環境科学」特別研究「閉鎖性水域の浄化容量」
研究班“閉鎖性水域の浄化容量” pp.38-65.
34. Zeiss, U., M. Blass & H. Kaltwasser (1979) Deutsche
Gewässerkundliche Mitteilungen 23 : 1-6.
35. Zeiss, U., P. Winter & H. Kaltwasser (1982)
Z. allg. Mikrobiol., 22 : 139-148.
36. Berger, U. & J. Heyer (1989) J. Basic Microbiol., 29 : 195-213.
37. Ward, P. M. & M. R. Winfrey (1985) Adv. Aquatic Microbiol., 3 : 141-179.
38. Oremland, R. S., L. M. Marsh & S. Polcin (1982) Nature, 296 : 143-145.
39. King, G. M., M. J. Klug & D. R. Lovley (1983)
Appl. Environ. Microbiol., 45 : 1848-1853.
40. Marty, D., G. Esnault, P. Caumette, E. Ranaivoson-Rambeloarisoa &
J. -C. Bertrand (1990) Oceanologica Acta, 13 : 199-210.