

多摩川河口域における悪臭発生 機構に関する基礎研究

—特に底泥における硫黄起源の悪臭物質について—

1 9 9 3 年

高野 穆一郎

東京大学教養学部助教授

目 次

I 緒 言	1
II 分析法の検討	4
1. 間隙水の分析法	4
2. 堆積物の分析法	24
III 堆積環境中の硫黄化合物の分布と挙動	32
1. 試料の採取と処理	33
2. 試料の分析	36
3. 結果及び考察	37
IV 微生物の分布と活動	80
1. 調査地点及び試料の採取	80
2. 嫌気性細菌の培養、計算、単離	80
3. 結果及び考察	80
V 河口域における悪臭物質発生のプロセスと悪臭発生度評価	89
VI 今後予想される効果	93
VII 謝 辞	98
VIII 参考文献	99

I. 緒言

地球上では多くの人間が河口域に生活している。人間にとって河口域は重要な生活の場であり、河口域の重要性は、アジアの諸国はもちろん、世界中の国にとっても同じである。特に近年先進諸国では土地需要に関して大きな問題を抱えている。そのために海に面した大都市では、河口域にオフィス、住宅などをつくり、人間はますます河口域に密集して住みつくようになってきた。

しかし、河口域というのは定義がなかなか難しい。そこは川と海の接点であり、人間活動と海洋の代表的な接点でもある。つまり、その流域の人間活動や地質環境の特徴を持つ淡水である河川水と高塩分濃度の海水が混ざり合う場所であり、天然水の化学環境が最も劇的に変わる場所といえることができる。最近このような地域で何が起きているかという観点からの研究が行われてきている。その中で、特に環境への影響についても比較的注目されるようになってきている。このように広い範囲の河口域に生活している人間にとって、深い関係がある河口域の環境変化をどのように改善していくのかという問題は、極めて重要である。従って、河口域の化学環境の監視と保全は、国際的にも重要な課題となっており、そのため、国際会議は毎年開催され、その報告書も多く出版されている (Church, 1975; Burton and Liss, 1976; Olausson and Cato, 1980)。また、多分野にわたり河口域における研究が活発に行われてきている (日本地球化学会, 1983; 日本地球化学会, 1984)。その中でも、河口域の水質保全、特に堆積物からの悪臭発生の阻止は、いわゆるウォーターフロントを快適空間とする上で重要である。すなわち、悪臭発生

の主要な根源としての硫黄化合物の研究は、急を要する課題となってきたのである。

河口域では懸濁物質などが沈降しやすく、有機物を多く含む堆積物がたまり嫌気環境を形成している。その堆積環境下で海水起源の硫酸イオン、淡水に由来する硫黄化合物は、微生物あるいは化学的プロセスを経て最終的には悪臭物質の根源である硫黄化合物に変化している（日本海洋学会，1991；北野，1984）。これらの硫黄化合物が水域の水質に大きな影響を及ぼすということについてはすでにくつかの報告がある（Swider and Mackin, 1989；塩沢ら，1975）。しかし、河口域において硫黄化合物が高酸化状態から低酸化状態へ移行していくプロセスの詳細は明らかではない。現在、この分野の研究はまだ不十分な点が多く認められる。

硫黄化合物の還元は、 SO_4^{2-} から H_2S まで 8 電子の授受が必要である。しかし、通常自然界でこのような多電子の授受が一度に行われることはなく、必ず中間酸化状態の硫黄化合物を通過する。これらの中間硫黄化合物は河口域における悪臭発生プロセスの中で生成するものと思われる。しかし、これらの中間状態にある硫黄化合物に関する研究が少ない。これは、天然のような複雑な系に適応する場合、これらの硫黄化合物を測定する分析法がまだ十分に確立されていないからである。すなわち、天然における中間状態の硫黄化合物は極微量で存在するため、これらを検出し定量することが困難であるからである。しかし、最近の分析化学の急速な進歩により、分析に関する問題点はしだいに解決されつつある。実際、地表条件下で熱力学的に安定な硫化水素、単体硫黄、硫酸イオンなど 3 種類の溶存硫黄化合物のほかに、中間状態の硫黄化合物が自然界で検出さ

れ、中間酸化状態の化学種の存在が示唆されている。例えば、高速液体クロマトグラフ法によるポリチオン酸イオンの分別定量が迅速に行われるようになり (Takano and Watanuki, 1988)、天然においてポリチオン酸イオンの存在が確認された。現在、ポリチオン酸イオンの分別定量の結果は、火山噴火予知など地球化学への応用されている (Takano, 1987; Takano and Watanuki, 1990; 綿稜, 1991; 大沢, 1992)。

本研究では、このような硫黄の分析化学の進歩と新たに開発した分析法に基づき、中性付近の水系である多摩川河口域で採取した底泥試料中の様々な硫黄化合物の分析を行った。この結果に基づき、河口域における堆積環境下で硫黄化合物が地域により、また垂直方向にどのように分布しているか、硫酸イオンが硫黄還元バクテリアの作用により、どのような還元態硫黄を生成し、それらがどのように分布しているか、また硫黄化合物の循環において他の元素がどのような影響を与えるかを明らかにするものである。その結果から硫黄を含む悪臭物質の発生の有無を支配する要因を考察し、悪臭発生の危険度をモニターする簡単な二つの方法を提案する。

II. 分析法の検討

1. 間隙水の分析法

水中の硫黄化合物は、沈澱分離やマスクングなどの湿式化学分析技術を活用し、硫黄化合物イオン相互の影響を取り除いてからヨウ素滴定法などによって定量する方法が一般的に用いられている。しかし、化学分析法は操作が複雑である上に感度も悪い。特に天然水中には、溶存する中間状態硫黄化合物の量が少なく、また、その硫黄化合物は不安定で、反応性に富んでいるため地球化学的試料への古典的分析法の適応には限界がある。そこで、天然水中の極微量な中間状態硫黄化合物の挙動を正確に把握するためには、簡単で迅速な高感度定量法の開発が必要となる。

緒言で述べたように、中間状態の硫黄化合物は、硫黄のサイクルを理解する上で重要なものである。天然水中の硫黄中間体としては、亜硫酸イオン、チオ硫酸イオン、ポリチオン酸イオンなどが挙げられる。本研究で取り扱った系は中性-弱アルカリ性付近の水系（具体的にいえば、河口域堆積物中の間隙水）であるので、中間状態としての硫黄は主にチオ硫酸イオン、亜硫酸イオンと考えられる。ポリチオン酸イオンは $pH > 3$ ではほとんど生成しないが、何らかの理由で生成した場合は、四チオン酸イオンが中性領域 ($pH 7-8$) でも長時間存在することはすでに知られており（前川, 1991）、またその pH の領域では三チオン酸イオンも存在するという報告がなされている（岡部, 1965）。

ここでは、主にチオ硫酸イオンと亜硫酸イオンの妥当な分析法について検討するとともに、四チオン酸イオンと、三チオン酸イ

オンの分析法も同時に検討することにした。それ以外のイオン（硫化水素、硫酸イオン、塩化物イオン、金属イオンなど）の分析法についても検討を行った。なお、いずれの分析法も自ら新たに開発した方法については詳細な検討を記述し、それ以外の定量法については簡単に述べることとする。

①チオ硫酸イオン

天然水中の硫黄中間体としてのチオ硫酸イオンの報告はいくつかなされている（Takano and Watanuki, 1990；大沢, 1992；Kenneth and James, 1989）。本研究の予備実験によって、チオ硫酸イオンは河口域での硫黄化合物が還元を受けるプロセスのキーインディケータとして重要であることが示唆された。これまでに多くの人々によってチオ硫酸イオンの分析が試みられてきた。この中で、最近のクロマトグラフィによる方法は、チオ硫酸イオンの迅速な定量に適するという報告がみられるようになってきた（Mulik and Sawicki, 1981；小野, 1986）。これらは、地球化学的試料にも応用されている（大沢, 1992）。しかし、これらの分析法はそれぞれの系においての定量のために検討されたものである。そのために天然水中の異なった系について適応するには不十分である。天然の系では溶存成分がそれぞれ異なるため、従来分析法を別の系に応用する事はなかなか難しい。例えば、大沢（1992）により開発された逆相イオン対クロマトグラフ法による定量法は中性天然水中の亜硫酸水素イオン、硫酸イオン、チオ硫酸イオンを前処理なしで、20分以内に個別に定量する事ができるものである。しかも検出感度も1ppm程度である。これは、中性水に対して有効な分析方法であるが、河口域間隙水に

応用するにはいくつかの問題点がある。その第一は、河口域水は海水と河川水の混合水であり、多くの溶存成分が存在する。特に硫酸イオンとイオン性有機物の濃度が高く、それらはチオ硫酸イオンの定量に妨害を与える（主にピークの重なり）。そのためにチオ硫酸イオンの定量には適さない。第二に、河口域堆積物間隙水は温泉水などに比べて、チオ硫酸イオンの濃度が低く、検出感度が不十分である（これまでの研究で河口域についてのチオ硫酸イオンの存在量に関する報告は少ないが、筆者の予備研究によれば、存在しても ppb レベルであることが多い）。従って、河口域に応用するためには、新しい定量法の検討を行わなければならない。

分析法の開発における重要な点は、多量に共存する無機、有機性イオンの妨害を克服しながら感度を充分にあげることである。そこで Dionex 社製陰イオン分離用イオン交換タイプのクロマトカラム IC Ionpack AS5 と同社製 Ionpack AG5 ガードカラムを用いた分析法の検討を行った。溶離液の送液には Dionex 社イオンクロマト装置 (2000i) の内蔵ポンプを用いた。共存イオンの妨害の除去、及び検出感度の向上を行うために、通常の電気電導度検出器の代わりに紫外吸収検出器を利用した。これは、共存する塩化物イオンは紫外吸収が弱く、硫酸イオンは紫外吸収を持たないためである。また、溶離液にはイオン交換によく使われている炭酸塩系溶離液の代わりに、紫外吸収を持たないリン酸水素二ナトリウムを溶離液として使用した。なおこの方法では亜硫酸イオンも定量可能なため同時に検討することにした。ここで用いた試薬はすべて特級試薬である。チオ硫酸イオンと亜硫酸イオンの標準溶液は、それぞれチオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) と亜硫酸水素ナトリウム (NaHSO_3) を用い、超

純水に溶解して1000mg/lの保存液を調整し、それを適宜希釈して使用した。溶離液はリン酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4) を超純水に溶かし、一定の濃度および一定のpH (0.01M HCl または 0.01M NaOH で調整した) にして使用した。

測定条件は、流速 1.0ml/minに設定した。試料注入量は $50\mu\text{l}$ である。検出波長は 215nmであり測定は室温で行った。

以下にチオ硫酸イオンの分析法において検討を行った結果を示す。

a. 溶離液のpHと溶出時間及び検出感度の関係

溶離液の濃度を 5mMに設定し、pHを8.5~10.4 までの範囲に変化させて検討した。測定結果を(図1)に示す。

チオ硫酸イオンについての保持時間と感度の関係はpH9.0 以下ではほとんど変化せず、pH9.0 以上でpHが高くなるにつれて溶出時間が短くなり、感度も直線的に上昇することがわかった。(ここで感度というのは、ピークの高さである。実際には図2に示すように測定中のピークの面積はほとんど変わらないが、溶出時間が短くなると、シャープなピークが得られ、低濃度でも検出できる)。

これは定量に対しては利点である。しかし、pH9.0 以上になるとシステムピークが現れる(図3)。これはチオ硫酸イオンの定量に影響はないが、試料中に含まれる他のイオンの分析を同時に行う場合には、システムピークは分析過程に現れない方がよい。また、試料水は中性付近の水であるので、溶存イオンの正確な測定を行う上では、溶離液のpHはできるだけ試料水のpHと近い方が望ましい。

以上のことより、測定する溶離液のpHは8.5 とした。

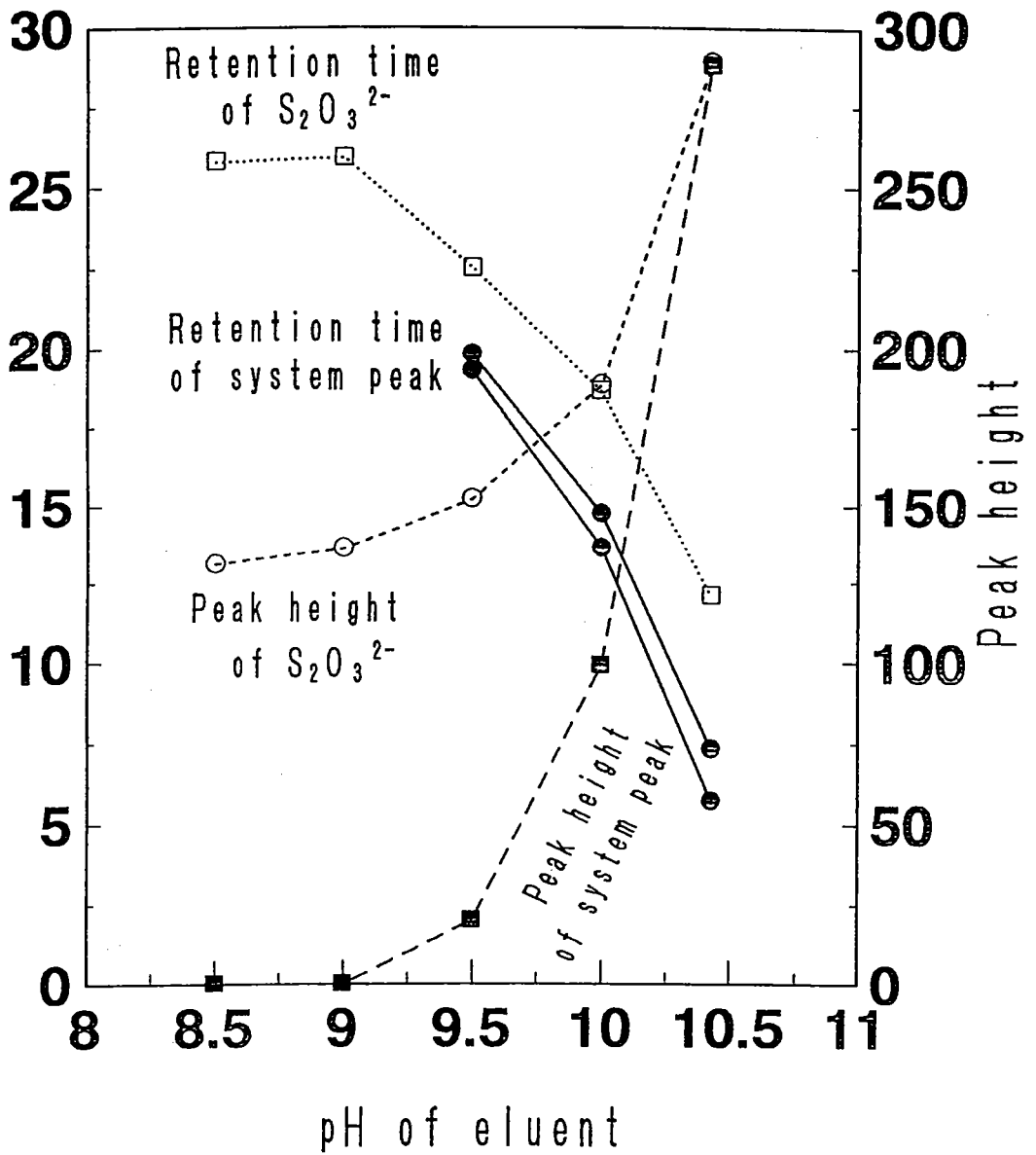


図1 溶離液のpHと $S_2O_3^{2-}$ (500ppb) の保持時間
及びピークの高さの関係 (溶離液の濃度 : 5.0mM)

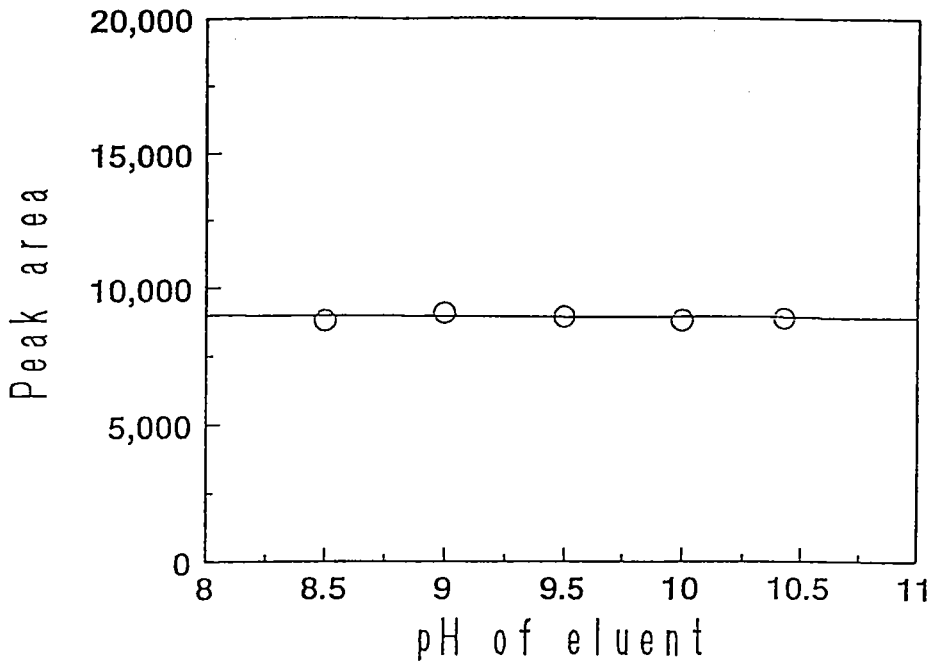


図2 溶離液のpHと $S_2O_3^{2-}$ (500ppb) のピークの面積の関係
(溶離液の濃度: 5.0mM)

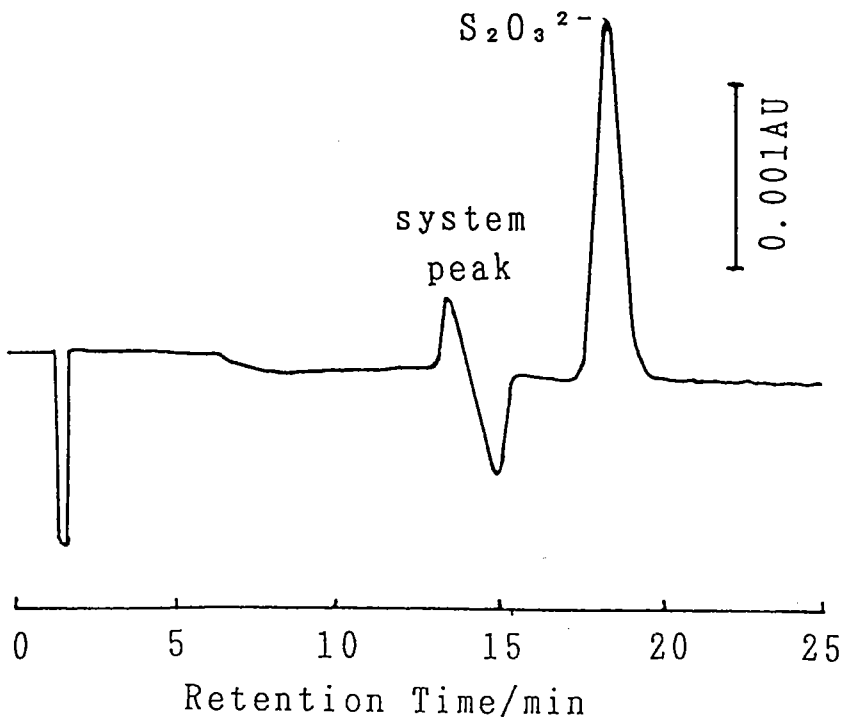


図3 クロマトグラムに現れるシステムピーク
溶離液 (Na_2HPO_4 : 5.0mM pH:10.0)

なお、この条件では亜硫酸イオンも同時に定量できることが分かった（図4）。

b. 溶離液の濃度と溶出時間および溶出感度の関係

aの結果より、溶離液のpHを変化させることにより検出感度を上げることは難しいことが分かった。そこで溶離液の濃度を変えることにより検出感度を上げる方法を検討した。

ここでは、溶離液のpHを8.5に固定し、濃度をそれぞれ5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 45mMに変化させて検討した。その結果を図5に示す。チオ硫酸イオンの溶出時間は、溶離液の濃度が濃くなるにつれて短くなり、検出感度も35mMまでは直線的に上昇する。

実試料に応用する場合には、有機物がチオ硫酸イオンの定量に妨害を与えるので、溶出時間をあまり早くすることは望ましくない。そこで溶離液の濃度を20mMが最適条件であると設定した。

aとbの結果より、チオ硫酸イオンの定量に関する最適条件を表1に示す。なおこの条件では亜硫酸イオンも同時に定量可能であるが、本研究では堆積物間隙水中に存在する有機物の妨害により測定ができなかった。図6は測定された堆積物間隙水のイオンクロマトグラムであり、点線は200ppbのチオ硫酸イオンを添加したものである。

以上のことより、表1の条件で測定する場合、有機物が共存していてもチオ硫酸イオンの検出には全く差し支えないことが判明した。

c. 検量線

検量線の検討結果を図7に示す。検量線は良好な直線性を示して

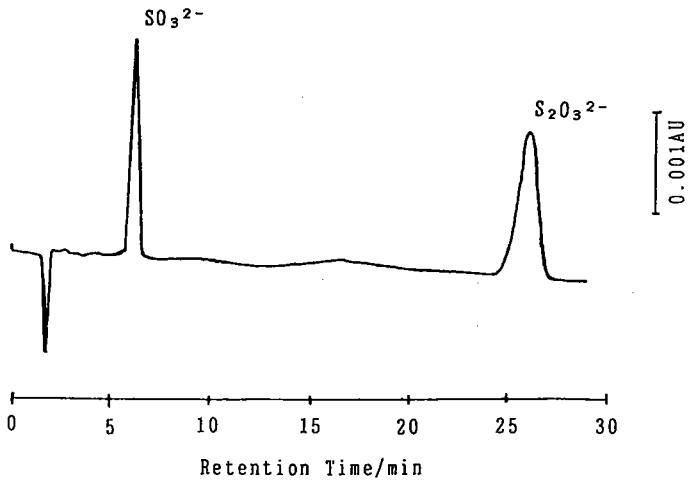


図4 チオ硫酸イオンと亜硫酸イオンのクロマトグラム
 溶離液 (Na_2HPO_4 : 5.0mM pH: 8.5)

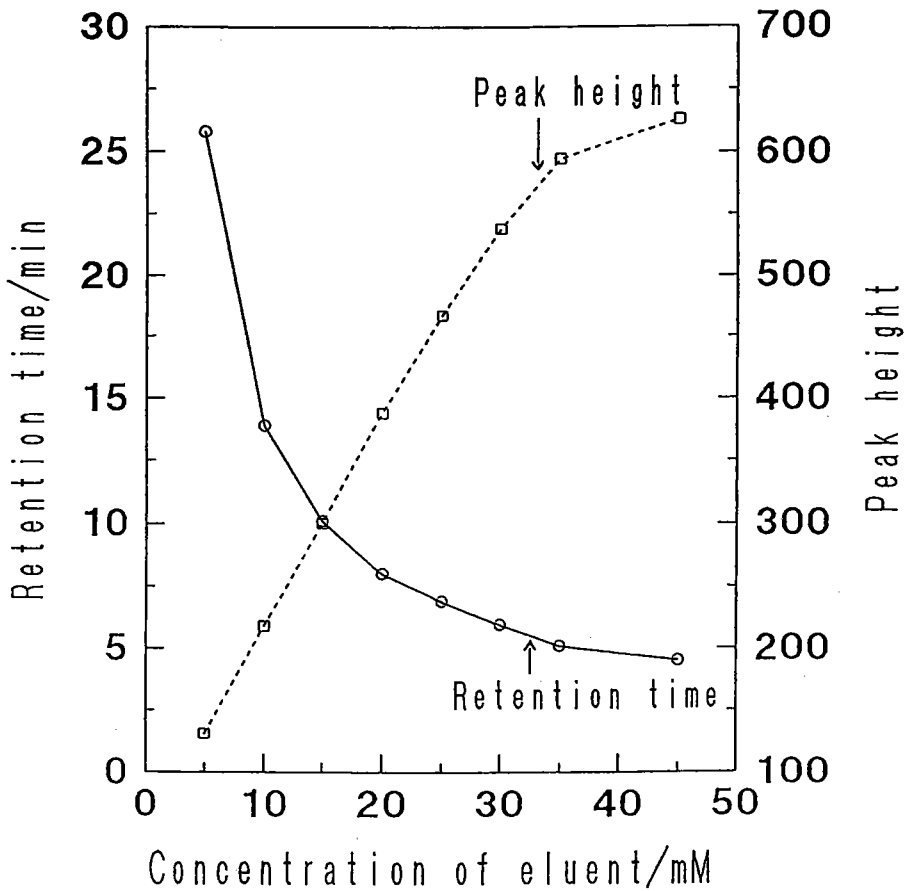


図5 溶離液濃度と $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (500ppb) の保持時間
 及びピークの高さの関係 (溶離液のpH: 8.5)



図6 間隙水のチオ硫酸イオンのクロマトグラム
(点線は $S_2O_3^{2-}$ を200ppb添加した)

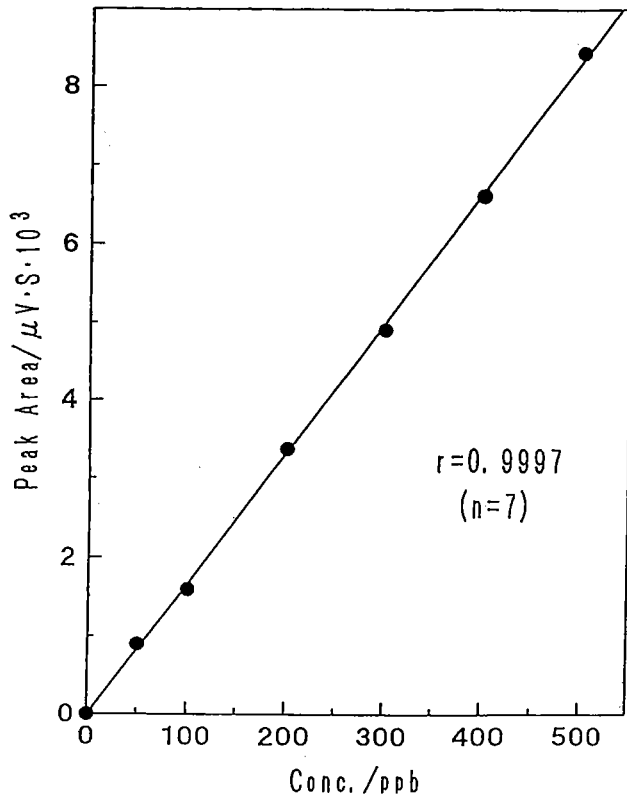


図7 $S_2O_3^{2-}$ の検量線 (Na_2HPO_4 :20mM, pH:8.5)

表1 IC法によるチオ硫酸イオンの分析条件

Eluent	: 20mM Na ₂ HPO ₄ (pH=8.5)
Column	: Dionex Ionpac AS5+AG5
Flow rate	: 1.0ml/min
Column temp.	: Room temp.
Detection	: UV absorption (215nm)
Injection volume:	50 μ l

Pump : built-in pump of Dionex 2000i

Detector: LDC analytical, Spectromonitor 3100

いる。相関係数は0.9997である。検出下限は50ppb 程度であった。

d. 分析精度

検量線の下限の濃度とそれよりも値が一桁ほど大きい濃度の2点について分析精度の検討を行った。結果を表2に示す。検出下限付近での分析精度は高いとはいえないが、チオ硫酸イオンのピークの形状がシャープであるためオーダーの議論には十分な精度を持つ。

e. 回収率の検討

チオ硫酸イオンを含む試料を用い、既知量の標準溶液を加え回収率を求めた。その結果を表3に示す。その結果、定量分析には十分利用できることが分かった。

f. 共存イオンの影響

イオンクロマトグラフィーで用いる交換樹脂は一般のイオン交換樹脂に比べ交換容量が小さい。そのために微量成分を定量するときには共存する多量のイオンが交換容量の大部分を占めてしまう。その結果、目的のイオンの一部が測定にかからず、実際より低い濃度を表示してしまうことがある。実際の研究中に以上のことがあったことが報告されている(大沢, 1992)。本法ではイオン交換容量が小さい分離カラムを用いるために共存イオンの影響について検討を行うことが必要である。

河口域試料に関して最も考慮すべきイオンは硫酸イオンと塩化物イオンである。(無論、有機物イオンも重要であるが成分が不明であるので検討外とした)。したがって、硫酸イオンと塩化物イオン

表2 イオンクロマトグラフ法におけるチオ硫酸イオンの分析精度

Species	conc. (ppb)	peak area		CV%	n
		\bar{x}	Sx		
$S_2O_3^{2-}$	53.2	887	31.3	3.5	7
	532	8530	90.4	1.1	7

表3 イオンクロマトグラフ法におけるチオ硫酸イオンの回収率

Species	Sample	Added (ppb)	Found (ppb)	Recovery (%)
$S_2O_3^{2-}$	S ₁ , 21-24cm	266.6	276.4	104

をチオ硫酸の標準溶液に添加し、影響の有無を検討した。結果を図8に示す。硫酸イオンと塩化物イオンがそれぞれ1000ppm程共存してもチオ硫酸イオンのピーク面積は変化せず、チオ硫酸イオンの定量には全くさしつかえないことが判明した。

以上のことから、本法により、従来は検出と定量が困難であった複雑成分を溶存する河口域堆積物間隙水中の微量のチオ硫酸を前処理なしで8分以内に定量することができた。特別に有機物をあまり含んでいない天然水場合の亜硫酸イオン、チオ硫酸イオンの個別定量も可能である。また、本研究では除外したポリチオン酸の定量にも利用できる可能性がある。

② 亜硫酸イオン

①で検討したように亜硫酸イオンの定量も原理的には可能であるが、実際には有機物の妨害があるためできなかった。前処理として、日本ミリポア社製分画分子量10,000の有機物除去のフィルターを用い有機物の妨害を抑えることを試みたが、全く変わらなかった。これは試料が多種類の有機物を含んでいるためであろう。したがって、亜硫酸イオンの分析には条件の再検討が必要である。

①の実験結果より、リン酸二ナトリウム溶離液のpHは8.5に固定し、濃度を5mMとしたときに、亜硫酸イオンが検出できた。また、この条件下で亜硫酸イオンが試料中の有機物とよく分離するかどうかを調べてみた。結果を図9に示す。

その結果は、亜硫酸イオンの検出には全く差し支えない。このことから、亜硫酸イオンの分析条件を表4のとおりにした。検量線と分析精度の検討結果をそれぞれ図10、表5に示す。検出下限は、

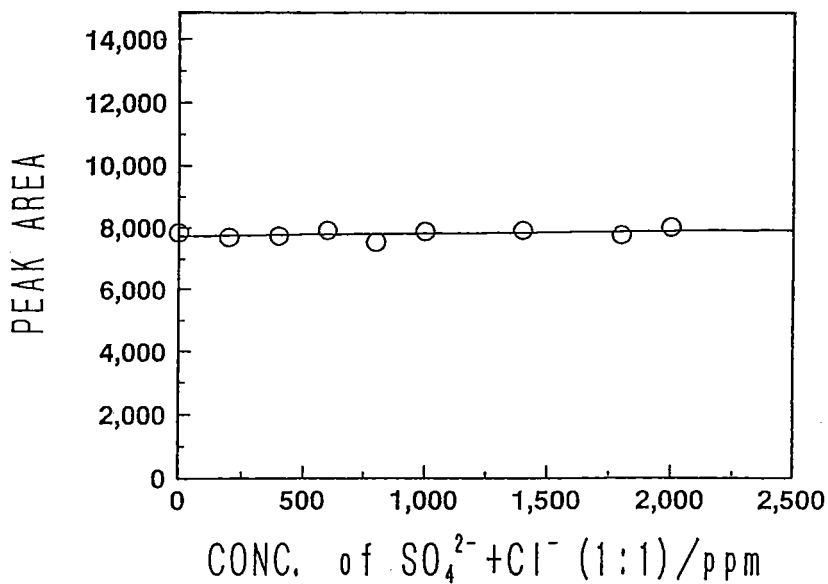


図8 チオ硫酸イオンのクロマトピークに対する
硫酸イオンと塩化物イオンの影響

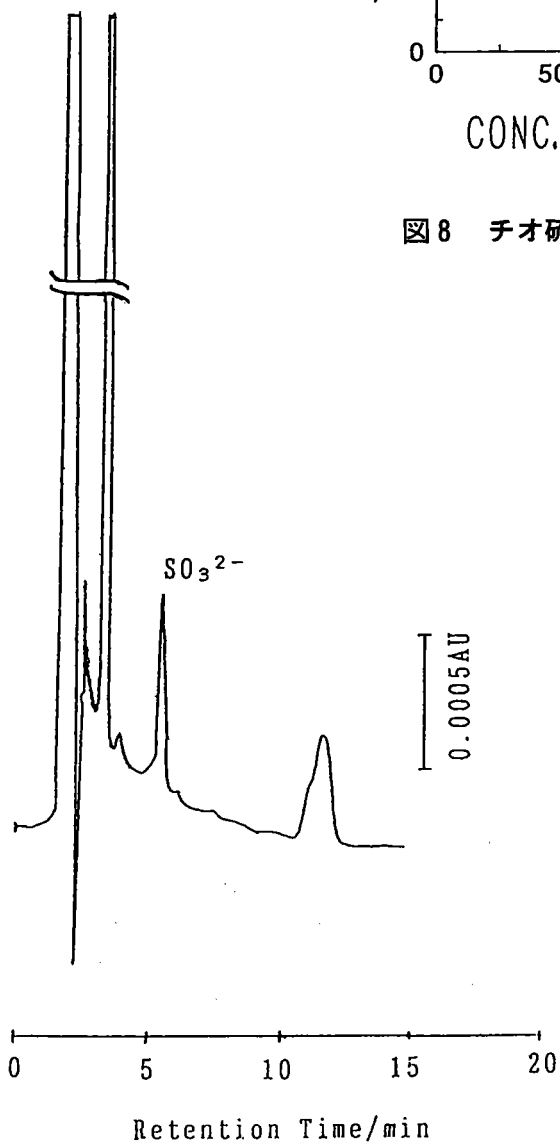


図9 間隙水中に添加した亜硫酸イオン (300ppb) のクロマトグラム

表4 IC法による亜硫酸イオンの分析条件

Eluent : 5.0mM Na₂HPO₄ (pH=8.5)

Column : Dionex Ionpac AS5+AG5

Flow rate : 1.0ml/min

Column temp. : Room temp.

Detection : UV absorption (215nm)

Injection volume: 50 μl

Pump : built-in pump of Dionex 2000i

Detector: LDC analytical, Spectromonitor 3100

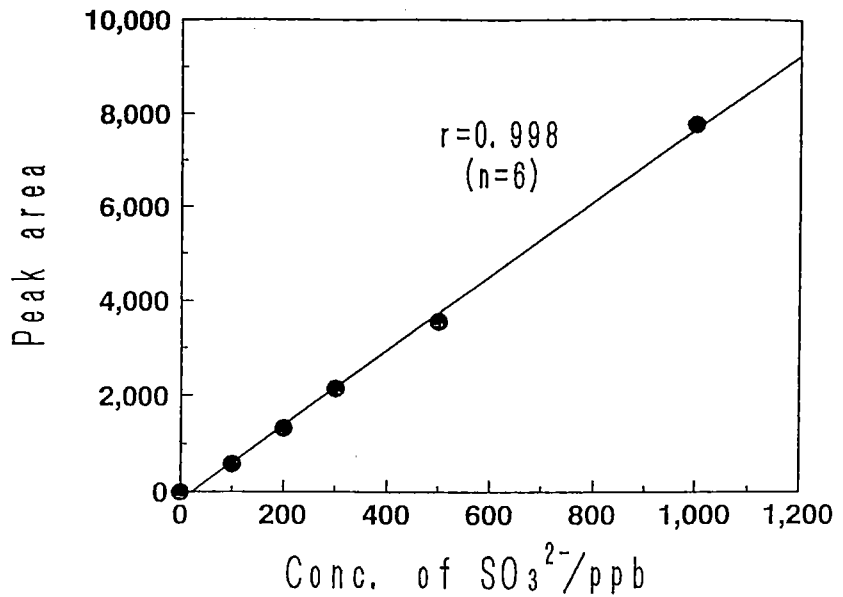


図10 亜硫酸の検量線

表5 イオンクロマトグラフ法における亜硫酸イオンの分析精度

Species	conc. (ppb)	peak area		CV%	n
		\bar{x}	Sx		
S ₂ O ₃ ²⁻	106	564	36.2	6.4	6

100ppb程度であった。回収率については亜硫酸イオンを含む試料が得られなかったので検討はできなかった。共存イオンの影響は①で検討したので行わなかった。

③三チオン酸イオン

三チオン酸イオンの分析は表1の条件で試みた。用いた三チオン酸イオンの標準試料は $K_2S_3O_6$ 固体を超純水に溶かし、適当な濃度に調整した。結果は1.0ppmの三チオン酸イオンのピークはクロマトグラム上に現れず、反対に、亜硫酸イオンとチオ硫酸イオンが現れた。特に、これらのイオンのピークは時間とともに（注入回数から判定）むしろ増大する。このことから、三チオン酸イオンはその溶離液のpH条件下では不安定で、加水分解した可能性がある。これについては今後検討する必要がある。

④四チオン酸

四チオン酸の分析には Takano and Watanuki(1988)により開発された高速液体クロマトグラフ法による定量法を利用した。この方法では四チオン酸イオンの定量下限は1ppm程度である。分析条件は表6の通りである。

⑤硫酸イオンと塩化物イオン

硫酸イオンと塩化物イオンはDionex社により開発されたイオンクロマトグラフ分析法により定量した。分析条件は表7の通りである。

⑥溶存硫化水素

表6 高速液体クロマトグラフ法による

ポリチオン酸イオンの分析条件

Column	: Spherisorb ODS 3um
Eluent	: 0.1M KH ₂ PO ₄ +H ₃ PO ₄ + 0.1%TBAOH +25% CH ₃ CN, pH=3.5
Flow rate	: 25ul/min.
Column temp.	: 40°C by thermostat
Detection	: UV absorption (210nm, range; 0.05AU)
Pump	: LDC/Milton Roy, Micrometric Metering Pump
Detector	: LDC/Milton Roy, Spectromonitor III

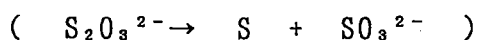
表7 硫酸イオン, 塩化物イオンの分析条件

Elutant	: 1.80mM Na ₂ CO ₃ + 1.70mM Na ₂ HCO ₃
Column	: Dionex AG4A + AS4A with AMMS (0.025M H ₂ SO ₄)
Detection	: CD
Injection Volume	: 50 μ l
Pump	: built-in pump of Dionex 2000i

水中の溶存硫化水素の定量法としては、ヨウ素滴定法、メチレンブルー比色法などが挙げられるが、検出感度および共存成分の妨害などの問題点がある。天然水を扱う場合、溶存硫化水素は水中から外部へ散逸する傾向があるので、分析精度を多少犠牲にしても試料採取後ただちに分析する必要がある。そのために間隙水中の溶存硫化水素の定量は、大沢（1992）により開発された改良ガス検知管法で行った。

この方法は、梅野と落合（1987）によって開発された北川式ガス検知管法を改良したものであり、二酸化硫黄分析用の検知管と硫化水素分析用の検知管の2つの検知管を連結することによって水中から追いだしたガスをそれぞれ測定するものである。大沢（1992）が分析条件について詳細な検討を行っているが、本研究では実際に得られた試料が少量であるためにガス発生瓶に関しては500mlの代わりに100mlのものを使用し、瓶中溶液の最終体積を5.0ml（試料水4ml、20%硫酸1.0ml）にした。

この条件において検出感度が向上することが期待されたが、実際には検出感度の向上はなかった。検出感度は大沢と同様100ppb程度であった。また大沢（1992）によると水中にチオ硫酸イオンが存在すると硫酸を加えた際、分解して二酸化硫黄が発生する。



発生した二酸化硫黄は強酸性条件下で（硫酸を加えたため溶液は強酸性である）存在している硫化水素と反応して、ポリチオン酸イオンや単体硫黄を発生させる。その場合、硫化水素の正確な定量値を得ることはできないということが示唆されている。

そこで、本実験時間内で上述の反応により硫化水素の定量値に影

響を及ぼすかということについて検討を行った。その検討では、天然水に近い状態にするため、硫化水素は500ppb程度にし、増加したチオ硫酸イオンは 0-10ppmまでとした。標準溶液は、それぞれNaHS \cdot H $_2$ O、Na $_2$ S $_2$ O $_3$ \cdot 5H $_2$ Oを超純水に溶解して作成した。結果は表8に示す。

この結果実験時間内でチオ硫酸イオンが存在しても硫化水素の定量には全く差し支えないことが判明した。

⑦ 水中の2価および3価の鉄イオンの分別定量

水中の鉄イオンの定量にはオルトフェナントロリン法（日本分析化学か北海道支部，1971）を利用した。なお、2価と3価の鉄を分別定量するために試料水を2つに分け、一方は塩酸ヒドロキシルアミン塩酸塩を還元剤として加え、3価の鉄イオンを2価の鉄イオンに変化させ、全鉄イオンとして定量した。もう一方は、還元剤を加えず、溶液中に存在する2価の鉄イオンのみを定量し、全鉄イオン量からの差によって試料中に存在する3価の鉄イオンの濃度を求めた。

⑧ ICP発光分析法による金属イオンの定量

試料水を2MのHClでpH 1にし、東京大学海洋研究所所有のSEIKO JY48P-1 ICP発光測定装置を用い、Mg、Ca、Ba、Mn、Fe、Si、B、Sr、Alを定量した。

表8 改良ガス検知管法における硫化水素の定量に
 対するチオ硫酸イオンの影響

Conc. of H ₂ S(aq) (ppb)	Addition of S ₂ O ₃ ²⁻ (ppm)	Reading of gas tube	Relative recovery (%)
497.4	0	6.7	100.0
497.4	1.0	6.5	97.0
497.4	3.0	6.9	102.9
497.4	5.0	6.7	100.0
497.4	10.0	6.9	102.9

Gas test tube No. (H₂S:4LL SO₂:4M)

2. 堆積物の分析法

① 堆積物に含まれる硫化物の定量

堆積物中に固定されている硫化物は2種類存在している。一方は酸化能を持たない酸を添加することにより硫化水素を発生する硫化物である。この硫化物は主に FeS であると考えられる。もう一方は酸（硫酸、塩酸）を加えても硫化水素を発生しない硫化物である。この硫化物は FeS_2 であると考えられる（土壤養分測定法委員会, 1973）。

本研究において堆積物中に生成した硫化物を定量するには、両者の硫化物を個別定量する事が望ましい。しかし、堆積物中の硫化物の定量法についての報告はあまり多くない。そこで、これらの硫化物の定量は、いままでよく使われている硫化物を硫化水素ガスに変える駆出定量法と王水による酸化法を利用した。具体的には、次の通りである。

a. 酸可溶硫化物の定量

装置を図11に示す。発生した硫化水素を完全に吸収させるため吸収液を3つ連結して行った。まず、一定量の試料を硫化水素発生用容器にとる。次に酸化能を持たない酸として塩酸(1:1) 20mlを容器に注ぎ、窒素ガスの通気を開始する。さらに、テフロン製のマグネットで攪拌しながら加熱煮沸し、発生した硫化水素を窒素ガスにより追い出して酢酸亜鉛溶液(2.5%, 30ml)に吸収させる。最後に吸収した硫化水素をヨウ素滴定法で定量する。上述の実験により生成した残存液をろ過し、0.1Mの HCl で数回洗浄する。そのろ過液と洗浄液を合わせて、純水で定容とし、 Fe と SO_4^{2-} イオンの測定用溶液

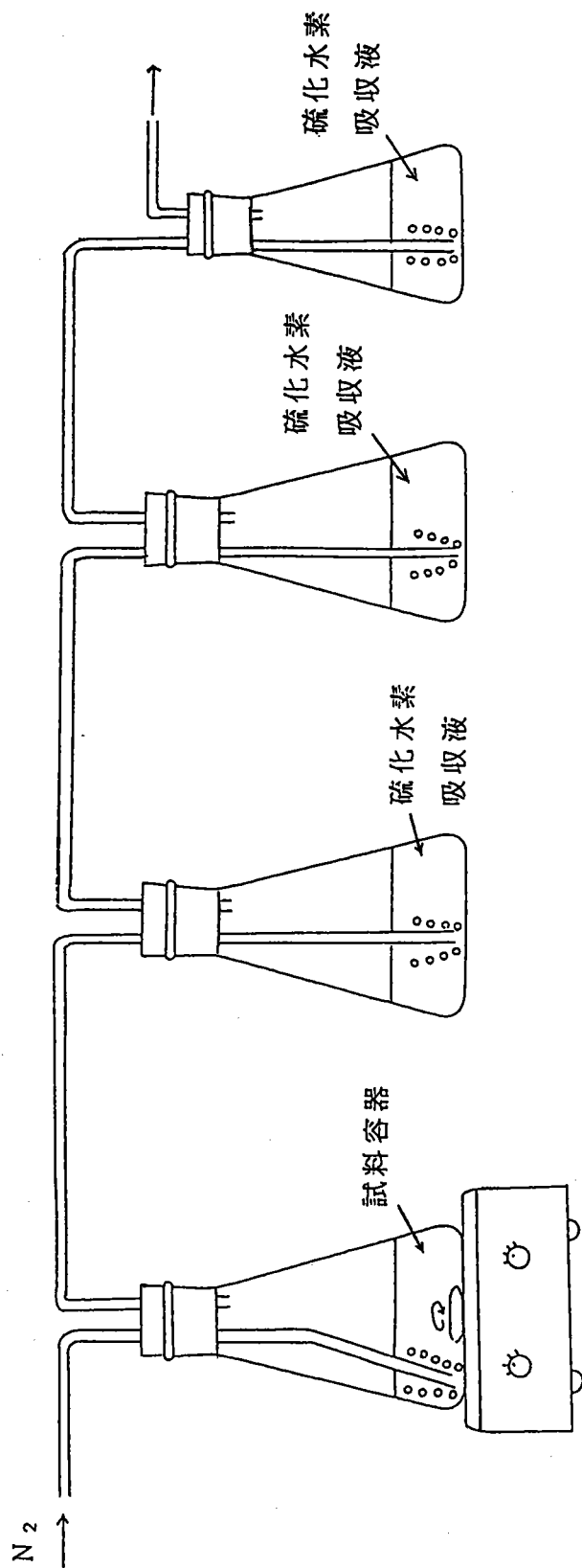


图11 硫化水素驅出装置

として保存する。残存不溶物は酸に不溶の硫化物の定量に使用する。

b. 酸に不溶硫化物の定量

a から得られた残存不溶物を再度 1M HCl でろ過法により洗浄する。洗浄した残存不溶物に王水を加えて加熱し、酸に不溶硫化物を硫酸イオンに酸化させ、蒸発乾固して硝酸イオンと塩化物イオンを追い出す。蒸発乾固物を冷やした後 0.1M の HCl で溶解してろ過、洗浄する。その後、ろ液と洗浄液を合わせて定容とし、硫酸イオンの測定から硫黄の量を計算する。また、この溶液も Fe の測定用とする。なお、硫酸イオンの測定は、イオンクロマトグラフィによる測定であるので、硝酸イオンと塩化物イオンが大量に存在するとピークの妨害がある。

② 硫酸イオンの定量

溶出液試料の一定量を分取し、陽イオン交換樹脂で鉄などの金属イオンを取り除いてからイオンクロマトグラフ法により定量した。

③ 鉄の定量

溶出した鉄が大量存在するため、通常使用されている比色法は適さない。そこでキレート滴定法を用いたが、この方法を堆積物試料に応用する場合、酸で処理したとき同時に溶出した他の金属イオンが Fe^{3+} の定量に妨害することを留意しなければならない。この場合、 Fe^{3+} は pH 2-3 で滴定されるので、堆積物試料の溶出成分のうち妨害イオンとして予想されるのは Al^{3+} のみである。そのために比色法ではなく、 Fe^{3+} と Al^{3+} の分別定量可能なキレート滴定法（上野，

1967) を使用し、Feの定量を行った。

本研究では得られた堆積物溶出液は酸性が強く、直接に緩衝液を使用して溶液のpHを滴定領域に調整することは難しい。また Fe^{3+} とともに Fe^{2+} も共存しているので、分析の時には以下のような操作によるFeの定量を行った。まず試料溶液の一定量を分取し、過剰の酸化剤 H_2O_2 を加えて試料中の Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化した。次に煮沸した水中で20分程度加熱し、過剰の酸化剤を完全に分解する。続いて、それを冷やしたのち超純水を加えて約100mlに希釈する。希釈した溶液にアンモニア水を滴下し、わずかに水酸化物を生成させる。その後、 $HCl(1:1)$ 数滴を加えよくふりませ、液を透明にしたのち塩酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH2.2-2.5)を5ml加えると、溶液のpHは2.2-2.5になる。最後に、バリアミンブルーB指示薬希釈粉末を加え、EDTA標準液で滴定した。

④鉄と硫黄の結合状態の測定

堆積物中に含まれる硫化物は、主に鉄と結合していると考えられる。そこで、鉄を含む固体試料について非破壊で状態分析を行うことが可能な ^{57}Fe メスバウアー分光法を用いて、鉄と硫黄の結合状態の検討を行った。

a. メスバウアー分光法の原理と特徴

メスバウアー分光法は原子核の基底準位と励起準位の間で起こる γ 線の無反跳共鳴吸収の現象(メスバウアー効果)を用いた分光法である。鉄やスズなど多くの元素についてメスバウアー効果が知られており(佐野, 1972)、それらの元素を含む固体試料について非

破壊で状態分析を行うことができる。試料中の酸化状態の異なる成分を分析する際に、酸を用いた湿式化学分析に比べて試料の酸化状態を変えずに行えることが、メスバウアー分光法の利点である。また、固相分析に用いられる X 線解析と比べて、X 線解析では検出できない非晶質の相もメスバウアー分光法では検出することができる。

メスバウアー分光法では、 γ 線源にドップラー速度を与えることにより、 γ 線のエネルギーを連続的に変え、共鳴位置を探ることにより、定性分析、またその吸収強度（吸収面積）から定量分析ができる。図 1 2 に測定概念図を示す。試料は粉末や低温固相化したものを吸収体としてセットする。 γ 線の検出器としては Xe- CO_2 ガスを密封した比例計数管がよく用いられ、試料を透過した γ 線を測定することにより、メスバウアー吸収スペクトルが得られる。

b. メスバウアースペクトルの解析

得られた吸収スペクトルは、横軸がエネルギーに比例した量であるドップラー速度、縦軸はピークの相対強度である。吸収ピーク的位置から得られるメスバウアーパラメーターは異性体シフト (δ)、四極分裂 (ΔE_q)、内部磁場 (H_i) などである。

メスバウアー分光法の化学への応用では、測定されるメスバウアースペクトルの形状やメスバウアーパラメーターから、目的元素の化学状態（酸化数、スピン状態、磁性、配位状態）に関する情報が利用されている。また、試料中のピークの相対面積から含まれている化学状態の異なる成分の存在比を求めるなどの定量分析も行える。

^{57}Fe のメスバウアースペクトルの一般的な例を図 1 3 に示す。

2 本ピーク（ダブルット）は常磁性の鉄を示し、異性体シフト（あ

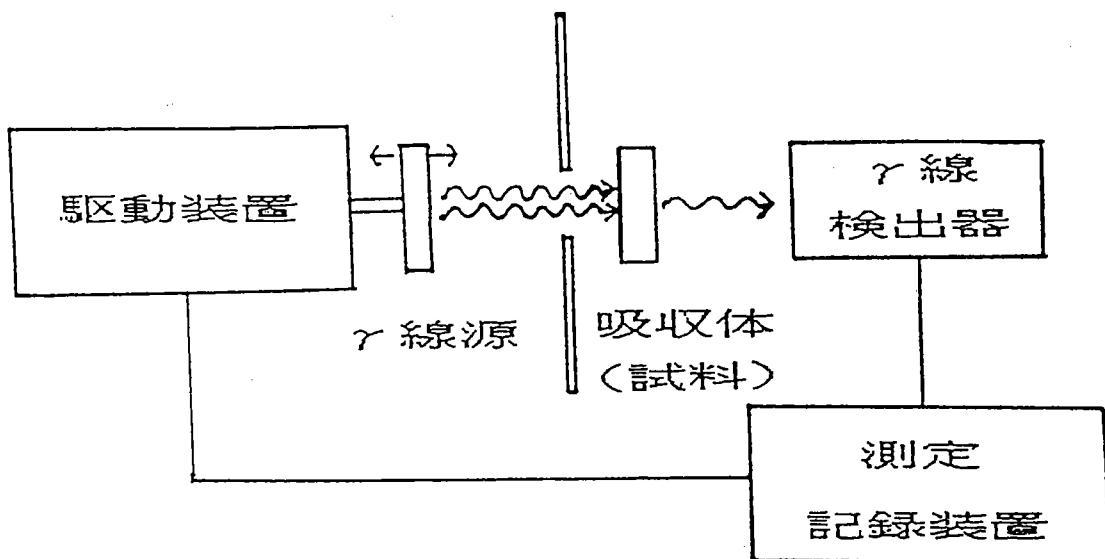


図12 メスバウアースペクトルの測定法 (吸収法)

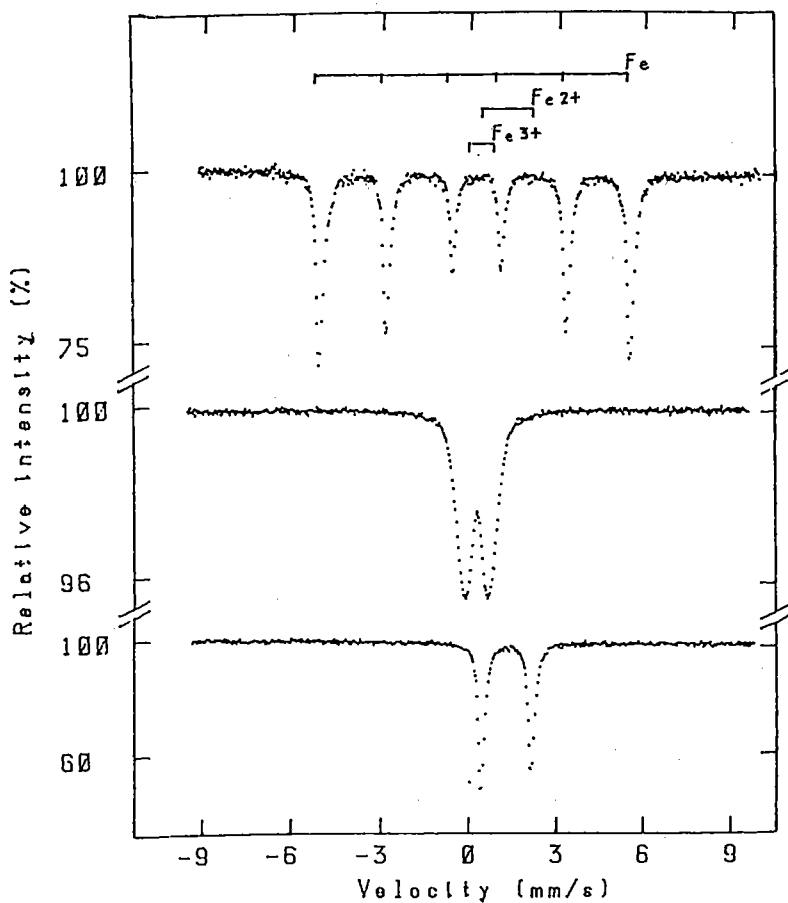


図13 メスバウアースペクトルの例

る成分のピークの中心の、金属鉄の中心に対するずれ)や、四極分裂(分裂したピーク間の間隔)から、 Fe^{2+} や Fe^{3+} など酸化状態を推定できる。また、6本ピーク(セクステット)は、磁気(分裂)成分と呼ばれ、酸化鉄や金属鉄などに相当する。

c. 測定

間隙水を遠心分離した後、残った堆積物は湿った状態のまま、メスバウアースペクトル測定用しんちゅう製ホルダー(内径16mm)にマウントした。測定試料の量は、約250mgとした。

メスバウアースペクトルは、AUSTIN SCIENCE S-600型スペクトロメーターに、1.1GBqの $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ 線源を用いて、室温において測定した。スペクトルの解析は、個々のピークの形状をローレンツ型として、その線形結合によるカーブフィッティングをパーソナルコンピュータ(NEC PC9801-FA2)によって行った。また、吸収ピーク的位置を各成分ごとにまとめ、最上段にガイドラインで示した。ドップラー速度軸(メスバウアースペクトルの横軸:エネルギーに対応)の校正は、 $\alpha\text{-Fe}$ 箔を用いて行った。これらの解析により、堆積物試料中の鉄の各成分の相対面積を求めた。

堆積物の分析手順はまとめて図14にフローチャートで表現する。

遠心分離した堆積物 →メスバウアー測定

↓ 6M HCl加熱

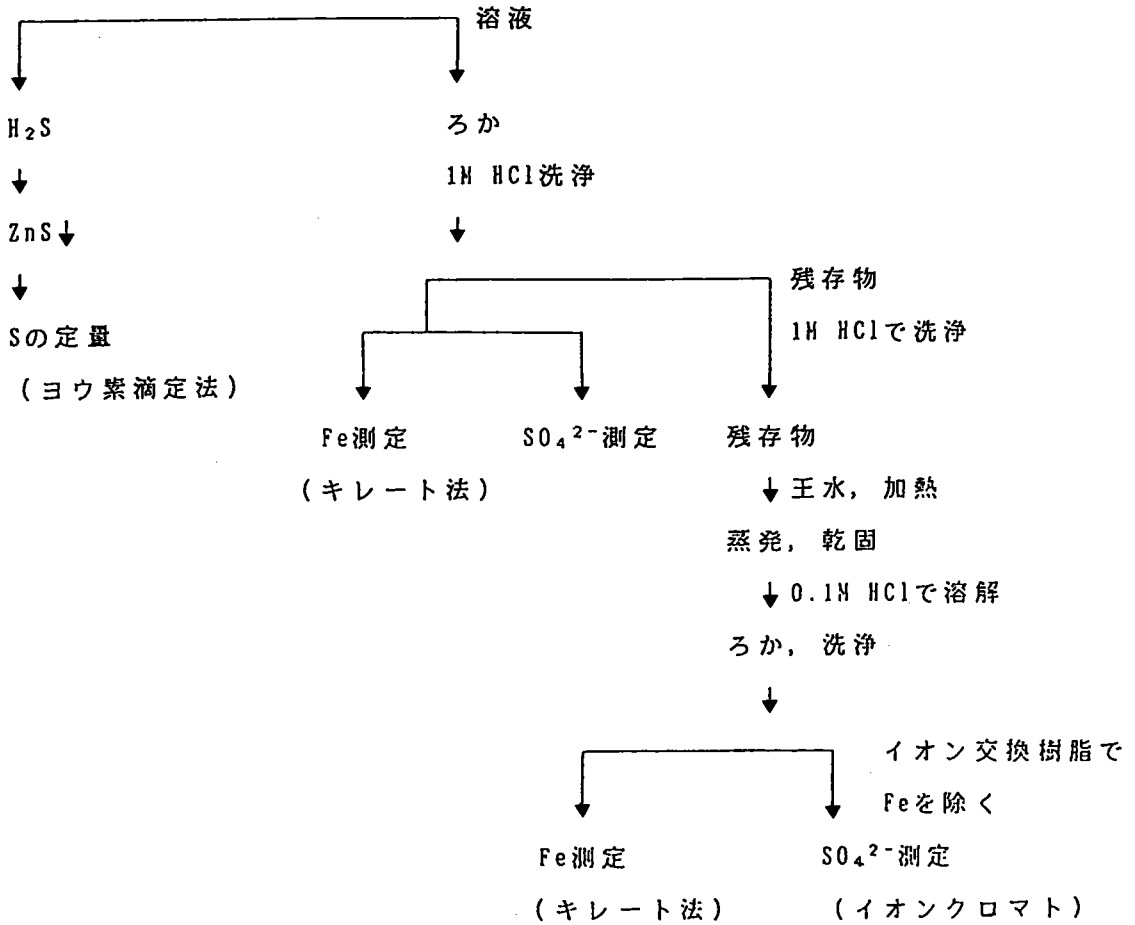


図14 堆積物の分析

Ⅲ. 堆積環境中の硫黄化合物の分布と挙動

堆積環境下では、硫黄化合物の存在状態は、主に次の二つの形に大別される。第一は堆積物中に固定された硫黄化合物で、第二は間隙水中に溶存している硫黄化合物である。

本研究の目的としての中間硫黄化合物であるチオ硫酸イオン、亜硫酸イオンはいずれも溶存状態として存在することから、ここでは主に堆積物間隙水中に存在する硫黄化学種を検討した。

間隙水は、さまざまな起源をもつ微細粒子の混合物である堆積物粒子の間に取り込まれた河川の底層水に由来する。一般に堆積後、堆積物中で何ら化学変化が起こらなければ、間隙水の化学組成は底層水の化学組成から変化しないはずである。もし変化していれば、それは堆積物中での化学的変化の結果である（日本海洋学会，1991）。

従って、堆積物中に含まれる間隙水の化学組成は堆積物中で起こった地球化学的諸過程を鋭敏に反映する指標として利用することができる。しかし場合によっては、形成した間隙水は底層水との間で交換を起こし、濃度が大きく変わる可能性もありうる。そのために間隙水の化学的性質を用いて地球化学的解明をするときには、間隙水と底層水との間に交換があるのか、否かを調べておく必要がある。従って、間隙水中の各成分を検討するとともにこのことも一緒に検討する。なお、本研究では間隙水中の硫黄化合物の挙動を解明するために、堆積物についても必要な実験と考察を行った。

1. 試料の採取と処理

試料採取は1992年 7月17日, 1992年 9月 9日, 1992年11月 6日の三度にわたり、多摩川河口域において行った。採取地点は図15に示してあるように、上流から下流の順でS₁、S₂、S₃、S₄である。試料の採取と処理方法は以下の通りである。

①柱状堆積物と間隙水

広島環境センターが開発したHR型底層しめ式非攪乱柱状採泥器(L=max 50cm; φ11cm)を使用し、手で押しながら筒を差し込んで、深さ 0~数10cmまでの柱状堆積物を4地点より10コア(S₄点は1992年11月6日のみ)採取した。得られた柱状試料は現地ですみやかに3cm間隔にカットし、空気の混入を防ぐためにその堆積物をあらかじめ準備したパウチ袋に窒素ガスとともに封入して、研究室に持ち帰った。堆積物採取方法については図16に示す。

その試料を+5℃以下に保たれた冷蔵庫内に保存し、処理の時一つづつ取り出して、室温で毎分3000回15分間遠心分離した。その後、上澄み液をテフロン系のメンブランフィルター(0.45μ)でろ過し、間隙水試料として分析した(深さによるが通常15-30cm³程度の間隙水を得る)。間隙水を抽出したものは堆積物分析用の試料とした。

②表層水の試料

堆積物試料を採取した場所と同地点で、ポリエチレン瓶に空気を入れないようにして表層水を採取した。表層水の水質データは表9に示したが、サンプリングの時には各採取地点において試料の採取は同時進行ではなく、下流から上流の順で S₄ → S₃ → S₂ →

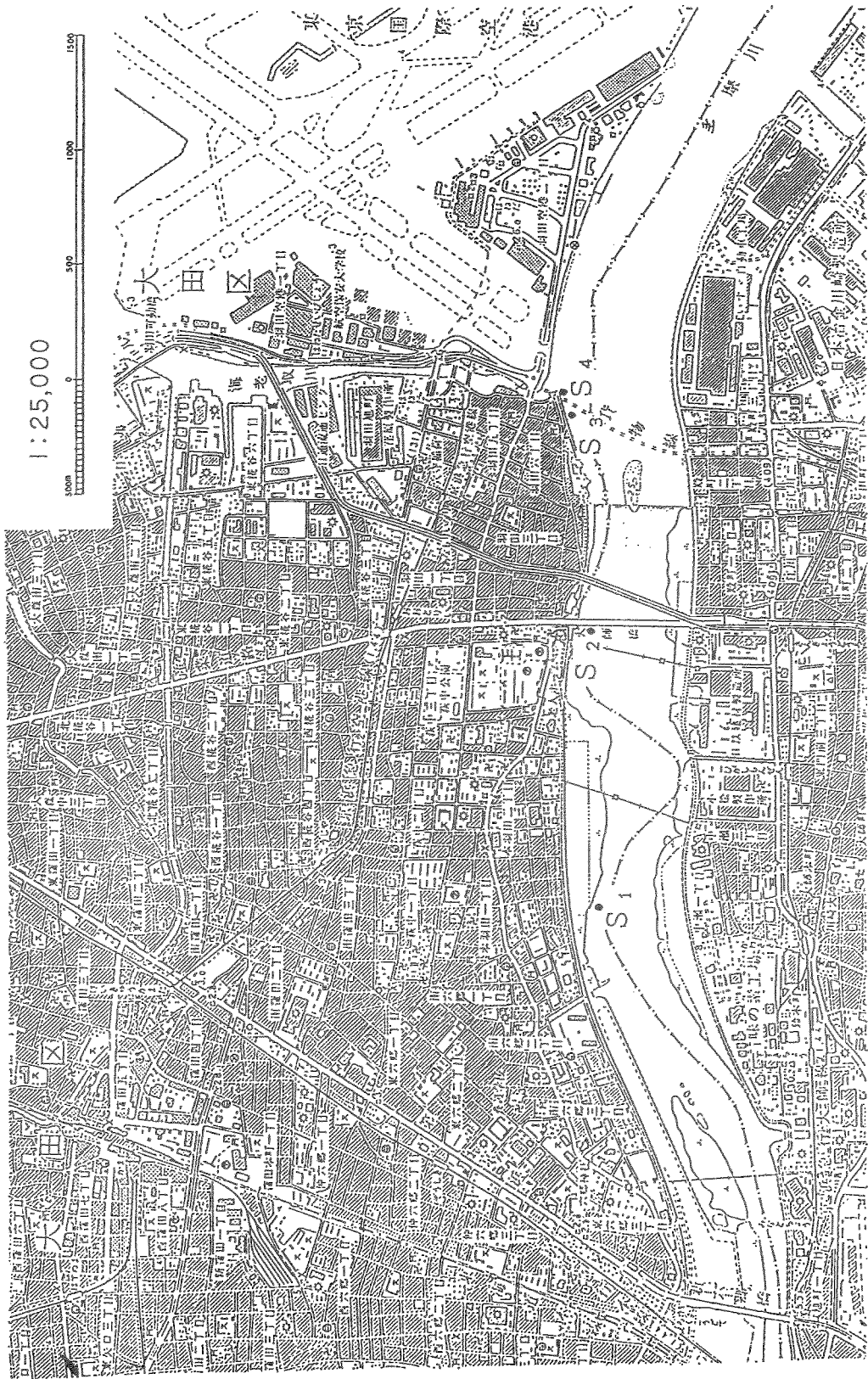


図15 試料採取地点

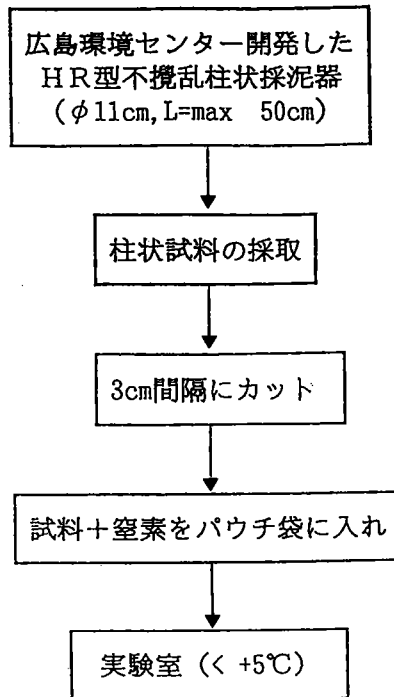


図16 試料採取方法

表9 サンプルング地点の表層水データ

Sampling Date (1992)	Sampling Time	Sampling Point	pH	Atmosphere Temp. (°C)	Water Temp. (°C)	Salinity (%)	Dissoved O ₂ (mg/l)
7.17	10:20	S ₃	7.15	23.0	22.0	0.20	6.2
	12.35	S ₂	6.86	23.2	21.4	0.10	7.4
	15.40	S ₁	6.70	22.7	21.6	0.04	7.3
9.9	11:00	S ₃	7.25	27.1	27.1	0.86	5.3
	13:30	S ₂	7.36	26.9	26.3	0.93	4.1
	19:00	S ₁	7.85	20.0	26.1	1.06	6.8
11.6	9:00	S ₄	8.26	17.2	17.0	1.05	6.2
	10:40	S ₃	8.49	17.7	18.0	1.62	6.7
	11:30	S ₂	8.42	17.0	17.3	0.58	6.5
	12:50	S ₁	8.30	17.1	16.9	0.56	6.9

S₁の順で採取したため、時間の流れとともに潮流として東京湾から海水が上流に進入してきた。

従って、表の中のいくつかの塩分などに下流よりも上流の方が高いことがあった。このことからそのデータの表層水質に対しての議論は意味がない。ここでは海水が採取地点のまでは入っていることを示すだけに止める。

2. 試料の分析

分析用試薬はすべて特級試薬を用いた。その中でS₂O₃²⁻、SO₃²⁻、S²⁻イオンの標準溶液はヨウ素による標定後使用した。

①間隙水試料

チオ硫酸イオン、亜硫酸イオン、四チオン酸イオン、硫酸イオン、塩化物イオンはイオンクロマトグラフで定量し、鉄イオンは0-フェナントロリン比色法で、金属イオンはICP発光分析法で、硫化水素は改良ガス検地管法で定量した。pHはORION SA 720で測定した。なお、金属イオンのICP測定は1992年11月6日採取したS₁地点の全コアとS₂、S₃、S₄地点の適当な深さの試料のみである。

②堆積物

間隙水を抽出した堆積物湿土（1992年11月6日採取したS₁地点の全コア試料とS₂、S₃、S₄地点の適当な深さの試料のみ）をよく混合してから四分法で一定量を分取し、6M HCl, 王水の順で処理し、発生した硫化水素をヨウ素滴定法で定量した。溶出した鉄、硫酸イオンはそれぞれキレート滴定法、イオンクロマトグラフ法で定量し

た。鉄と硫黄の結合状態はメスバウアー分光法により検討した（1992年11月6日採取した S₁地点の異なる深度の5試料のみ）。

③表層水の試料

チオ硫酸イオン、亜硫酸イオン、四チオン酸イオン、硫酸イオン、塩化物イオンはイオンクロマトグラフで定量した。鉄イオンは現地で採水の直後に先端にテフロン系のメンブランフィルター(0.45 μ)をつける注射筒を用い、ろ過したのち、0-フェナントロリン比色法の操作により試料水の発色を行った。それを持ち帰り、研究室で比色定量した。

分析法の詳細は分析法の検討に記載した。

3. 結果および考察

堆積物間隙水、表層水および堆積物の分析結果をまとめて表10～24に示す。チオ硫酸の濃度は検出限界以下でもオーダーの議論として使用できるために、表の中に記述することにした。

それらの結果から次のようなことが明らかになった。

①間隙水中に存在する硫黄化学種とその分布

a. 存在する硫黄化学種

今回の測定では、10コア試料とも堆積物間隙水中に存在している硫黄化学種は硫酸イオンとチオ硫酸イオンであった。中性水中にも存在すると思われる硫化水素（あるいは HS⁻）、亜硫酸イオン、四チオン酸イオンはすべての試料で検出限界以下で、検出されなかった。硫化水素が検出されなかったのはサンプリングしたときの試

表10 多摩川河口域におけるS₁地点の堆積物間隙水の分析結果 (1992.7.17日採取)

Depth cm	pH	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	S ₂ O ₃ ²⁻ μg/l	Fe ²⁺ mg/l	Fe ³⁺ mg/l
S.W.	6.70	54.0	22.0	n.d	n.d	n.d
0-3	7.97	905	37.0	20.4	1.15	0.08
3-6	8.07	840	54.0	36.9	0.80	0.05
6-9	8.13	937	86.1	44.5	0.25	0.05
9-12	7.99	1290	136	53.2	0.43	n.d
12-15	7.89	1690	190	203.0	0.45	0.55
15-18	7.81	2040	177	353.0	0.30	0.03
18-21	8.10	1970	101	1394	0.52	0.53
21-24	8.21	1560	31.8	2315	0.13	n.d
24-27	8.24	1210	5.0	1532	0.13	0.03
27-30	8.18	930	5.0	9020	0.10	0.05
30-33	8.21	748	2.4	3844	0.15	0.03
33-36	8.25	656	3.5	9240	0.10	0.03
36-39	8.14	624	6.1	10480	0.13	n.d

S.W.:表層水

H₂S, SO₃²⁻, S₄O₆²⁻は検出限界以下

表11 多摩川河口域におけるS₂地点の堆積物間隙水の分析結果 (1992.7.17日採取)

Depth cm	pH	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	S ₂ O ₃ ²⁻ ug/l	Fe ²⁺ mg/l	Fe ³⁺ mg/l
S.W.	6.86	266	53.0	n.d	n.d	n.d
0-3	8.10	2060	206	13.9	1.00	0.38
3-6	7.90	3090	401	n.d	1.88	0.38
6-9	7.97	3890	486	22.7	1.23	0.03
9-12	8.10	3430	396	n.d	1.38	0.08
12-15	8.16	3110	428	n.d	0.83	0.50
15-18	8.42	3180	400	32.6	0.83	0.75
18-21	8.11	5360	539	52.9	1.63	0.15
21-24	8.02	7420	593	64.8	0.65	0.03
24-27	8.03	7780	477	77.9	0.80	0.03
27-30	8.06	9820	202	180.0	0.45	0.10

S.W.:表層水

H₂S, SO₃²⁻, S₄O₆²⁻は検出限界以下

表12 多摩川河口域におけるS₃地点の堆積物間隙水の分析結果 (1992. 7. 17日採取)

Depth cm	pH	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	S ₂ O ₃ ²⁻ ug/l	Fe ²⁺ mg/l	Fe ³⁺ mg/l
S.W.	7.15	864	137	n.d	n.d	n.d
0-3	7.95	5140	589	16.1	4.11	0.62
3-6	7.76	7150	796	22.9	2.30	0.30
6-9	7.91	7290	797	32.0	0.85	0.21
9-12	8.00	7040	716	27.1	0.15	0.10
12-15	7.77	8010	740	38.0	2.12	0.09
15-18	7.92	8180	767	34.4	1.90	0.10
18-21	7.92	9080	862	46.0	0.95	n.d.
21-24	8.09	9520	922	112	0.15	0.19
24-27	8.37	9850	1070	1540	n.d.	n.d.

S.W.:表層水

H₂S, SO₃²⁻, S₄O₆²⁻は検出限界以下

表13 多摩川河口域におけるS₁地点の堆積物間隙水の分析結果 (1992. 9. 9日採取)

Depth cm	pH	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	S ₂ O ₃ ²⁻ ug/l	Fe ²⁺ mg/l	Fe ³⁺ mg/l
S.W.	7.85	5470	699	n.d	n.d	n.d
0-3	7.41	5130	721	n.d	2.60	0.45
3-6	7.56	5580	681	n.d	0.91	n.d
6-9	7.51	6110	813	n.d	1.65	0.31
9-12	7.55	5900	800	n.d	1.09	0.25
12-15	7.64	5240	682	n.d	0.42	0.15
15-18	7.59	4640	582	31.2	0.63	0.09
18-21	7.61	4190	449	41.3	0.67	0.14
21-24	7.63	3690	279	238.5	0.61	0.21
24-27	7.73	2760	107	598.9	0.33	0.15
27-30	7.88	1680	21.7	2027	0.17	0.10
30-33	7.77	1080	12.9	1688	0.17	0.10
33-36	7.83	827	29.7	654	0.20	0.16
36-39	7.77	707	44.0	2538	0.23	0.13

S.W.:表層水

H₂S, SO₃²⁻, S₄O₆²⁻は検出限界以下

表14 多摩川河口域におけるS₂地点の堆積物間隙水の分析結果 (1992.9.9日採取)

Depth cm	pH	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	S ₂ O ₃ ²⁻ ug/l	Fe ²⁺ mg/l	Fe ³⁺ mg/l
S.W	7.36	4510	616	n.d	n.d	n.d
0-3	7.47	5280	715	n.d	3.10	0.15
3-6	7.43	5130	646	n.d	4.70	0.23
6-9	7.35	5350	649	n.d	6.10	1.10
9-12	7.31	5410	610	n.d	5.33	1.50
12-15	7.35	5400	670	26.8	3.60	1.10
15-18	7.33	2720	717	26.3	4.55	0.50
18-21	7.18	5660	661	34.1	8.45	0.50
21-24	7.20	5710	713	n.d	8.53	0.32
24-27	7.35	5850	753	26.4	3.35	0.25
27-30	7.38	6070	671	26.9	2.63	0.55
30-33	7.40	6580	724	36.9	2.65	0.53
33-36	7.46	6260	639	87.0	1.35	0.13
36-39	7.61	6350	471	220.5	0.87	0.41
39-42	7.89	6490	270	255.6	0.08	0.05
42-45	7.97	6950	195	439.8	0.08	0.05

S.W.:表層水

H₂S, SO₃²⁻, S₄O₆²⁻は検出限界以下

表15 多摩川河口域におけるS₃地点の堆積物間隙水の分析結果 (1992.9.9日採取)

Depth cm	pH	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	S ₂ O ₃ ²⁻ ug/l	Fe ²⁺ mg/l	Fe ³⁺ mg/l
S.W	7.25	4880	580	n.d	n.d	n.d
0-3	7.93	8050	903	22.4	2.87	0.12
3-6	7.71	8420	1040	41.1	3.65	0.39
6-9	7.99	8560	980	22.3	3.56	0.01
9-12	7.92	8800	895	30.9	3.73	0.12
12-15	7.99	8620	682	29.1	3.47	0.23
15-18	8.10	8510	330	42.4	1.60	0.15
18-21	8.14	8340	283	76.1	0.65	0.07
21-24	8.25	8900	418	309.3	0.08	0.06
24-27	8.44	9260	518	1512	n.d	n.d
27-30	8.74	9750	675	1879	n.d	n.d
30-33	8.32	8250	737	278.2	0.08	0.11

S.W.:表層水

H₂S, SO₃²⁻, S₄O₆²⁻は検出限界以下

表16 多摩川河口域におけるS₁地点の堆積物間隙水の分析結果 (1992.11.6日採取)

Depth cm	pH	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	S ₂ O ₃ ²⁻ ug/l	Fe ²⁺ mg/l	Fe ³⁺ mg/l
S.W	8.30	2780	383	n.d	n.d	n.d
0-3	7.59	2840	448	n.d	1.12	0.08
3-6	7.55	3600	547	n.d	0.96	0.03
6-9	7.52	3820	622	n.d	0.19	0.03
9-12	7.63	4000	652	23.5	0.06	0.03
12-15	7.68	3990	604	21.2	0.05	0.03
15-18	7.62	3930	704	46.1	0.25	0.08
18-21	7.46	3790	799	297.4	0.54	0.05
21-24	7.56	3780	639	379.0	0.32	0.05
24-27	7.93	3440	300	2510	0.06	0.05
27-30	7.75	3030	103	6860	n.d	n.d
30-33	8.06	2480	21.0	1315	n.d	n.d
33-36	8.26	2280	6.0	1394	n.d	n.d
36-39	8.24	1920	3.3	1420	n.d	n.d
39-42	8.23	1600	2.8	1124	n.d	n.d
42-45	8.15	1350	3.6	663	n.d	n.d
45-48	8.11	1170	41.9	8620	n.d	n.d

S.W.:表層水

H₂S, SO₃²⁻, S₄O₆²⁻は検出限界以下

表17 多摩川河口域におけるS₂地点の堆積物間隙水の分析結果 (1992.11.6日採取)

Depth cm	pH	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	S ₂ O ₃ ²⁻ ug/l	Fe ²⁺ mg/l	Fe ³⁺ mg/l
S.W	8.42	4660	649	n.d	n.d	n.d
0-3	7.33	3990	612	n.d	0.72	0.05
3-6	7.36	3780	574	n.d	1.58	0.04
6-9	7.49	3950	652	n.d	1.60	0.06
9-12	7.37	4140	701	13.3	2.94	0.03
12-15	7.29	4500	708	17.0	4.83	0.03
15-18	7.23	4410	631	17.5	6.36	0.10
18-21	7.39	4580	630	25.6	4.82	n.d
21-24	7.39	5040	746	18.2	4.42	0.03
24-27	7.40	5850	757	24.7	4.18	0.03
27-30	7.39	6270	863	29.5	3.11	0.04
30-33	7.45	6760	769	33.5	1.87	0.09
33-36	7.55	6690	798	29.7	1.07	0.09
36-39	7.68	7050	645	37.7	1.15	0.01
39-42	7.84	7470	379	298.0	0.24	0.02

S.W.:表層水

H₂S, SO₃²⁻, S₄O₆²⁻は検出限界以下

表18 多摩川河口域におけるS₃地点の堆積物間隙水の分析結果 (1992.11.6日採取)

Depth cm	pH	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	S ₂ O ₃ ²⁻ ug/l	Fe ²⁺ mg/l	Fe ³⁺ mg/l
S.W	8.49	3800	527	n.d	n.d	n.d
0-3	7.45	10300	1300	n.d	4.22	0.21
3-6	7.60	10300	1020	n.d	1.61	0.07
6-9	7.69	9470	584	21.2	0.63	0.04
9-12	7.67	9110	386	24.4	1.04	0.05
12-15	7.72	9140	267	34.0	0.39	0.09
15-18	7.78	9250	218	69.8	0.19	0.03
18-21	7.90	9310	279	411.8	0.08	n.d
21-24	7.42	9340	452	2100	0.08	n.d
24-27	8.03	9580	582	649	n.d	n.d

S.W.:表層水

H₂S, SO₃²⁻, S₄O₆²⁻は検出限界以下

表19 多摩川河口域におけるS₄地点の堆積物間隙水の分析結果 (1992.11.6日採取)

Depth cm	pH	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	S ₂ O ₃ ²⁻ ug/l	Fe ²⁺ mg/l	Fe ³⁺ mg/l
S.W	8.26	5430	783	n.d	n.d	n.d
0-3	7.57	6570	892	n.d	0.06	n.d
3-6	7.48	7390	989	n.d	n.d	0.09
6-9	7.56	7210	962	n.d	0.37	n.d
9-12	7.64	6940	897	n.d	0.25	0.09
12-15	7.62	7540	974	n.d	0.30	0.04
15-18	7.49	8330	1070	73.6	0.86	0.10
18-21	7.54	8650	1120	821	0.49	n.d
21-24	7.69	8840	1070	3377	0.14	0.04
24-27	7.93	8890	983	4475	n.d	0.07
27-30	7.98	8750	995	4226	n.d	n.d
30-33	8.04	8990	966	10610	n.d	n.d
33-36	8.02	8800	983	2770	n.d	n.d

S.W.:表層水

H₂S, SO₃²⁻, S₄O₆²⁻は検出限界以下

表20 ICP による多摩川河口域における堆積物間隙水中の金属の分析結果(1)
(1992.11.6 採取)

Station	Depth (cm)	Mg mg/l	Ca mg/l	Ba mg/l	Mn mg/l	Fe mg/l	Si mg/l	B mg/l	Sr mg/l	Al mg/l
S ₁	0-3	284	107	0.81	0.31	1.31	8.3	2.3	1.5	1.5
	3-6	349	135	0.73	0.35	1.11	8.4	2.6	1.9	1.6
	6-9	351	136	0.67	0.26	0.37	7.7	2.5	2.0	1.5
	9-12	365	140	1.13	0.23	0.21	8.2	3.4	2.0	2.0
	12-15	387	155	0.82	0.22	0.15	7.8	2.8	2.3	1.6
	15-18	361	138	1.38	0.24	0.45	9.5	4.0	2.1	2.1
	18-21	358	135	0.92	0.27	0.71	8.9	3.8	2.1	1.8
	21-24	354	126	0.70	0.22	0.47	7.1	2.9	1.8	1.5
	24-27	280	92	0.90	0.19	0.20	7.7	2.9	1.3	1.6
	27-30	232	74	1.01	0.18	0.13	7.3	2.7	1.0	1.6
	30-33	212	72	1.42	0.24	0.13	9.9	4.0	1.0	2.1
	33-36	200	72	1.04	0.27	0.15	9.3	3.0	1.0	1.5
	36-39	191	71	1.11	0.30	0.14	9.0	3.1	0.9	1.7
	39-42	172	68	1.38	0.33	0.22	10.8	4.0	0.9	2.1
	42-45	165	67	1.30	0.37	0.19	11.4	3.7	0.9	1.9
45-48	146	60	1.18	0.34	0.18	10.2	3.5	0.8	1.7	

表21 ICP による多摩川河口域における堆積物間隙水中の金属の分析結果(2)
(1992.11.6 採取)

Station	Depth (cm)	Mg mg/l	Ca mg/l	Ba mg/l	Mn mg/l	Fe mg/l	Si mg/l	B mg/l	Sr mg/l	Al mg/l
S ₂	0-3	344	112	0.74	0.31	0.95	7.6	2.8	1.7	1.6
	12-15	359	120	0.72	0.33	5.08	8.2	2.8	1.8	1.4
	27-30	437	166	0.68	0.52	3.15	7.6	2.9	2.6	1.3
	39-42	525	168	1.05	0.25	0.32	8.4	3.9	2.7	1.6
S ₃	0-3	716	248	0.51	0.48	4.15	7.1	3.5	4.3	1.4
	9-12	627	203	0.80	0.50	1.14	8.7	3.1	3.3	1.3
	21-24	615	199	0.84	0.20	0.10	9.5	4.7	3.4	1.8
S ₄	0-3	528	170	0.60	0.26	0.08	6.6	3.6	2.9	1.6
	12-15	596	201	0.95	0.47	1.02	7.1	3.6	3.4	1.6
	21-24	606	210	1.33	0.12	0.09	8.5	4.5	3.4	2.0
	30-33	588	203	0.87	0.06	0.10	7.6	3.9	3.3	1.7

表22 多摩川河口域における堆積物中の硫黄、鉄の分析結果(1) (1992.11.6 採取)

単位: $\mu\text{mol/g dry sediment}$

Station	Depth (cm)	A			B	
		$\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$	$\text{H}_2\text{S-S}$	Fe	S	Fe
S ₁	0-3	19	1	408		
	3-6	18	0	383	32	26
	6-9	9	2	375	13	22
	9-12	9	1	391	17	31
	12-15	9	0	412	14	14
	15-18	14	3	449	50	43
	18-21	37	1	444	135	92
	21-24	35	15	502	145	100
	24-27	36	55	545	254	140
	27-30	38	79	638	290	161
	30-33	40	91	660	322	165
	33-36	43	97	695	345	179
	36-39	39	144	683	307	151
	39-42	33	123	623	328	176
	42-45	32	107	736	320	177
	45-48	30	88	607	286	143

A: 6HClで処理したもの

B: 王水で処理したもの

表23 多摩川河口域における堆積物中の硫黄、鉄の分析結果(2) (1992.11.6 採取)

単位: $\mu\text{mol/g dry sediment}$

Station	Depth (cm)	A			B	
		$\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ ($\mu\text{mol/g}$)	$\text{H}_2\text{S-S}$ ($\mu\text{mol/g}$)	Fe ($\mu\text{mol/g}$)	S ($\mu\text{mol/g}$)	Fe ($\mu\text{mol/g}$)
S ₂	0-3		0	586	33	24
	12-15		1	448	40	49
	27-30		2	494	60	41
	39-42		9	358	135	96
S ₃	0-3		10	359	68	9
	9-12		7	414	91	60
	21-24		3	325	121	83
S ₄	3-6		1	366	48	49
	15-18		1	352	144	10
	24-27		24	484	426	210
	33-36		7	345	280	132

A: 6M HCl で処理したもの

B: 王水で処理したもの

$\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$: 溶出した SO_4^{2-} 中の S

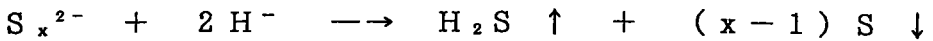
$\text{H}_2\text{S-S}$: 発生した H_2S 気体中の S

表24 メスバウアー分光法による
鉄の化学状態の測定結果

Sampling Point	Depth (cm)	FeS_2 pyrite (%)	Fe^{3+} high spin (%)	Fe^{2+} high spin (%)	Fe^{3+} magnetic (%)
S ₁	0-3	0	24.9	29.7	45.4
	12-15	0	27.7	34.4	37.9
	18-21	10.9	35.4	32.6	21.1
	27-30	18.4	43.4	26.0	12.2
	45-48	14.4	45.8	29.3	10.4

* 1992年11月 6日採取

料の観察と一致している。実際に人間の臭覚は機器分析あるいは化学分析の手法よりも硫化水素を鋭敏に反映する。すなわち、現場で柱状コア試料の分取の時に硫化水素臭を全く感じなかった。また、間隙水試料に酸を加えても硫化水素が発生しなかったことから試料中には硫黄化合物としての多硫化物イオンも存在しないことを示唆する。多硫化物イオンは下記の式に示すように、



酸を加えると硫化水素が発生するので硫化水素臭がしなければ存在量が無視できる程度であるといえる。

なお、中性水中に存在すると報告されている三チオン酸イオンの定量を行っていないが、河口域のpH条件下では、IIで考察したように不安定で存在しないものと考えられる。

b. 分布

チオ硫酸イオンは図17～20に示すようにそれぞれの堆積物コアにおいて0～15cmの表層ではほとんど存在しないが、これ以深では深さとともに増加する傾向がある。特に20cm以深から急激に増加をはじめめる。最大値は10ppm程度に達した(1992.7.17に採取したS₁コアの36～39cm、1992.11.6に採取したS₄コアの30～33cm)。

硫酸イオンについては図21～24に示すように、場所によって鉛直分布が全く異なっている。上流のS₁点では深さとともに減少する傾向があり、S₂地点では表層から増減を繰り返し、深層から急激に減少する。S₃地点では、表層に高濃度を持つが15cmほどで

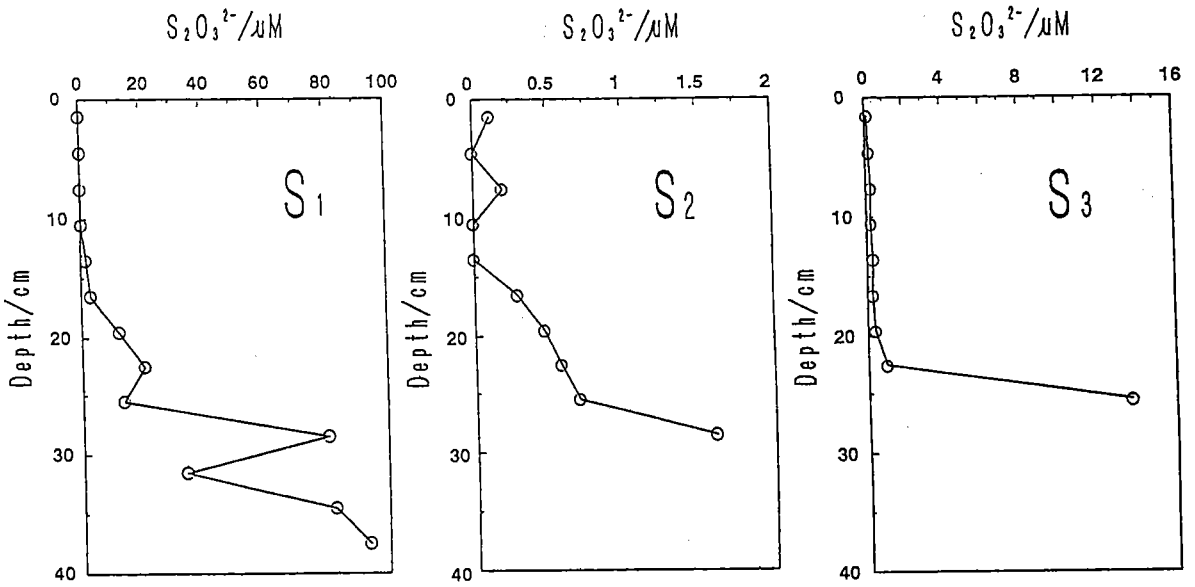


図17 間隙水中チオ硫酸イオンの鉛直分布
(1992. 7. 17 採取)

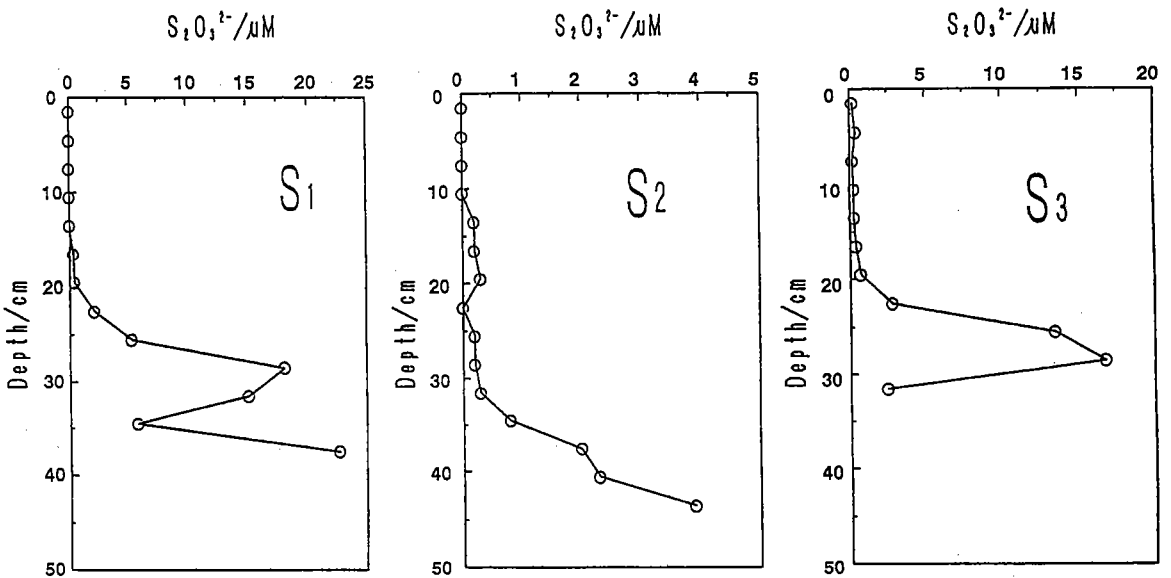


図18 間隙水中チオ硫酸イオンの鉛直分布
(1992. 9. 9 採取)

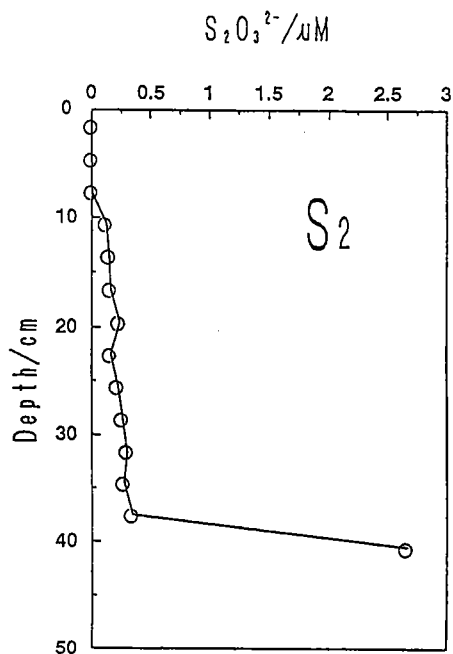
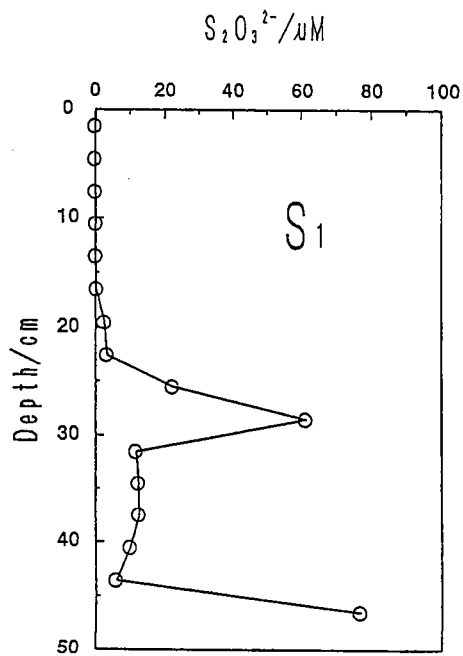


図19 間隙水中チオ硫酸イオンの鉛直分布
(1992.11.6 採取)

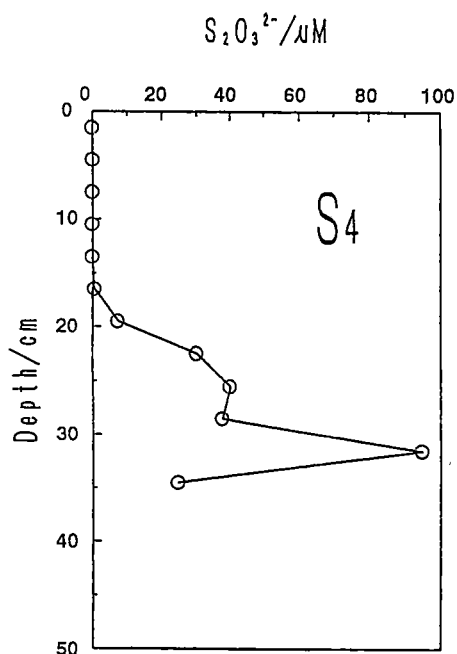
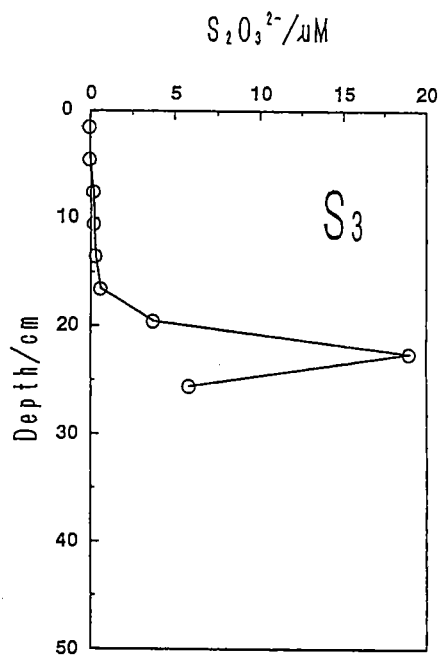


図20 間隙水中チオ硫酸イオンの鉛直分布
(1992.11.6 採取)

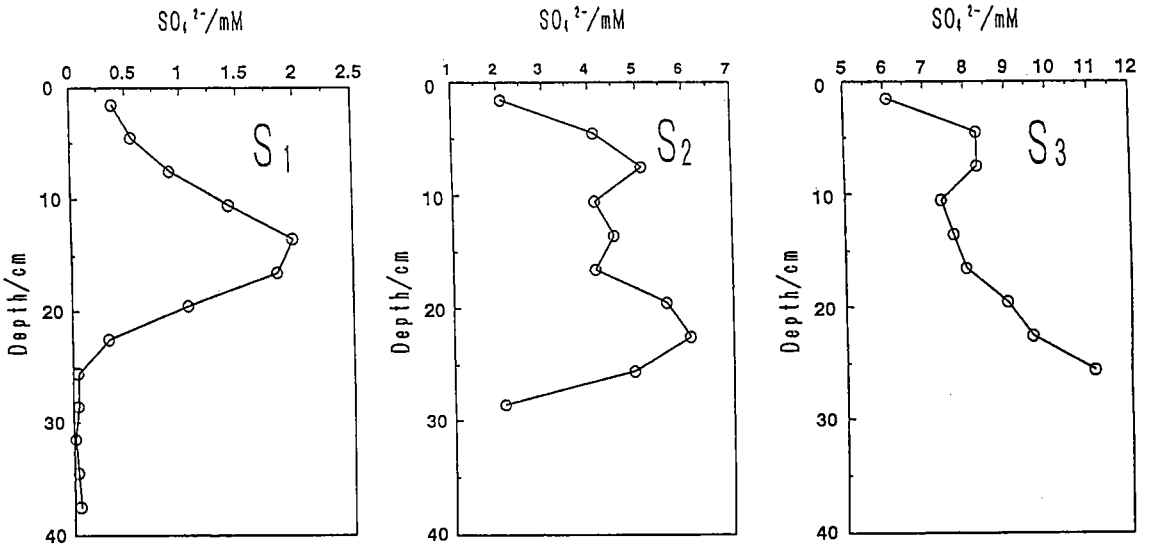


図21 間隙水中硫酸イオンの鉛直分布
(1992. 7. 17 採取)

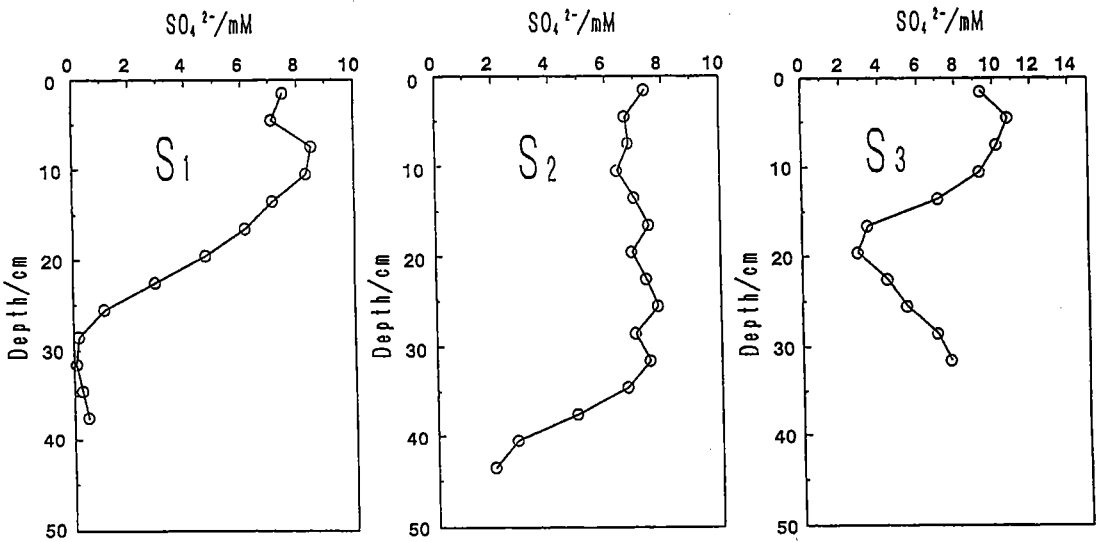


図22 間隙水中硫酸イオンの鉛直分布
(1992. 9. 9 採取)

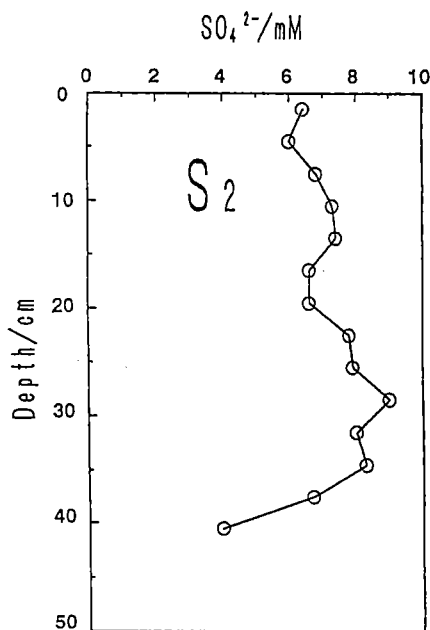
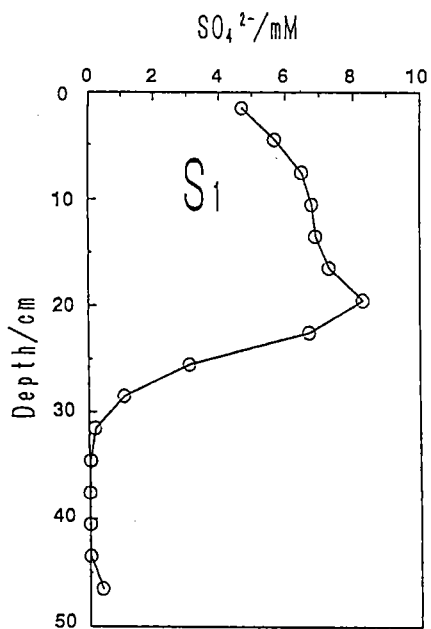


図23 間隙水中硫酸イオンの鉛直分布
(1992.11.6 採取)

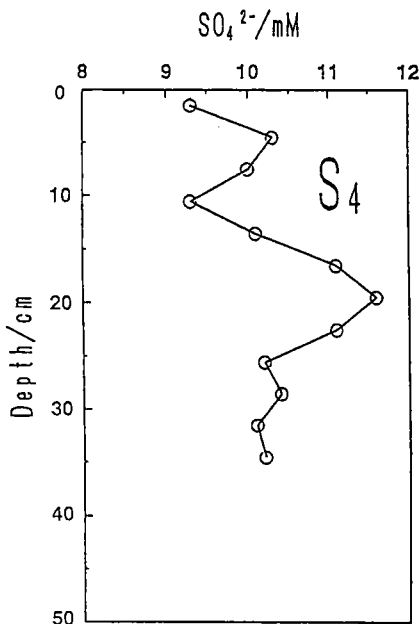
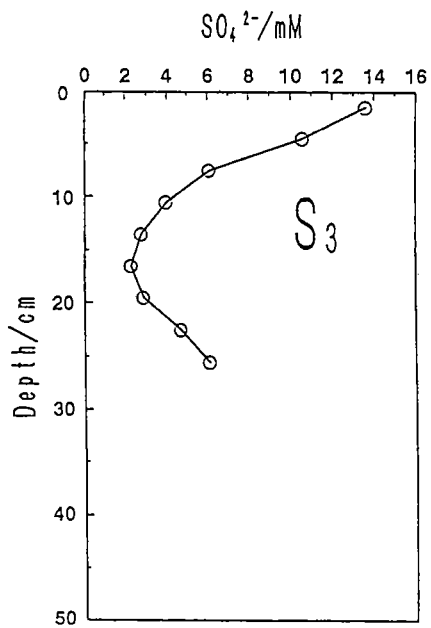


図24 間隙水中硫酸イオンの鉛直分布
(1992.11.6 採取)

最小値をとり、それ以深はむしろ増加する傾向にある。S₄では、表層から増減し、15~18cmで最大値をとり、それ以深で急激に減少する。24cm以深ではほぼ一定値となっている。硫酸イオンの存在量から全体を見ると鉛直分布がかなり不規則であった。このことは間隙水中の硫酸イオンが自らの起源と深い関係があることを示唆するが詳細は後述する。

一方、水平方向では上流よりも下流の方で硫酸イオンの含有量が多い傾向を示した。具体的にいえば硫酸イオンの存在量はS₄ > S₃ > S₂ > S₁である。チオ硫酸イオンは各採取点において表層では存在していなかった。深層の存在量の様子を見ると、上流のS₁地点では存在量が相対的に多かったが、下流のS₃、S₄についてもかなりの量が存在していた。

また季節により、コア中のチオ硫酸イオン、硫酸イオンの絶対含有量は多少の変動があるがそれらの鉛直分布と水平分布パターンに影響するほどの変動ではない。今回行った三回のサンプリングでは全て同じパターンで分布している。

② 間隙水中の硫酸イオンの起源

河口域では海水と淡水とが混合しているが、間隙水中の硫酸イオンの主な供給源は海水であると考えられる。しかし、廃水と岩石の風化に由来する可能性もある。

堆積物間隙水中に含まれている硫酸イオンの起源を検討するにあたって、塩化物イオンの分布を利用することによって、硫酸イオンの起源を推定することができる。塩化物イオンは岩石中にはわずしかし含まれず、岩石の風化過程で間隙水に寄与する量は極めて少な

い。廃水に由来する異常を除けば、間隙水中の塩化物イオンは海水に由来すると考えられる。図 2 5 ~ 3 4 に示すのは硫酸イオンと塩化物イオンの鉛直分布である。いずれも表層では同じパターンで変化する。底層での分布傾向が違うのは硫酸イオンが還元されているためと考えられる。このことは後で詳しく検討する。

また、1992年11月 6日に採取した S₁ 点の金属測定結果から海水に大量に含まれる Mg、Caと微量の Srも硫酸イオンと全く同様の分布をもっている。これらの鉛直分布は図 3 5 に示す。

これらを総合してみると、硫酸イオンは海水起源と思われる。これを確認するため、硫酸イオンと塩化物イオンの比を計算して検討した。図 3 6 ~ 3 9 はそれらの比の鉛直分布である。その比は、採取地点と採取時期によって多少の変動があるが、全体的に見ると硫酸イオンが還元されるため減少する層より上層部においてはほとんど一定の値をもち、その値は海水の硫酸イオンと塩化物イオンの比（モル比）に近い。

このことから、間隙水中の硫酸イオンは主として海水起源であると推定できる。他の起源はないとはいえないが、海水に由来するものに対して割合は少なく、無視できるものと思われる。なお、間隙水中の Cl⁻、SO₄²⁻の濃度からみると間隙水は海水と淡水からできている。ところが間隙水中に含まれている海水起源の硫酸イオンについては間隙水を形成したときに含んだものであるか、間隙水を形成したあと海水の侵入により追加したものであるかは不明である。具体的にいえば、形成した間隙水は海水とすばやく入れ替わるかどうかということである。しかし、この問題の解明には化学的、堆積学的あるいは海洋学的な総合条件が必要である。現時点で筆者が得た

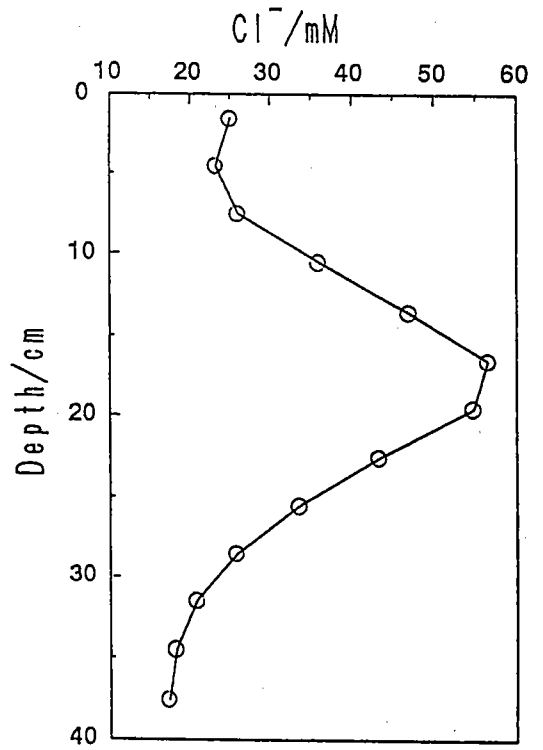
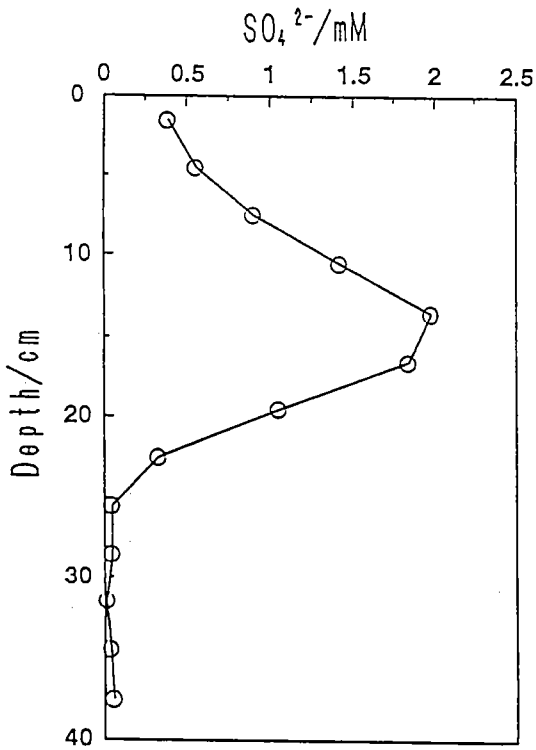


図25 間隙水中硫酸イオンと塩化物イオンの鉛直分布 (S₁, 1992.7.17)

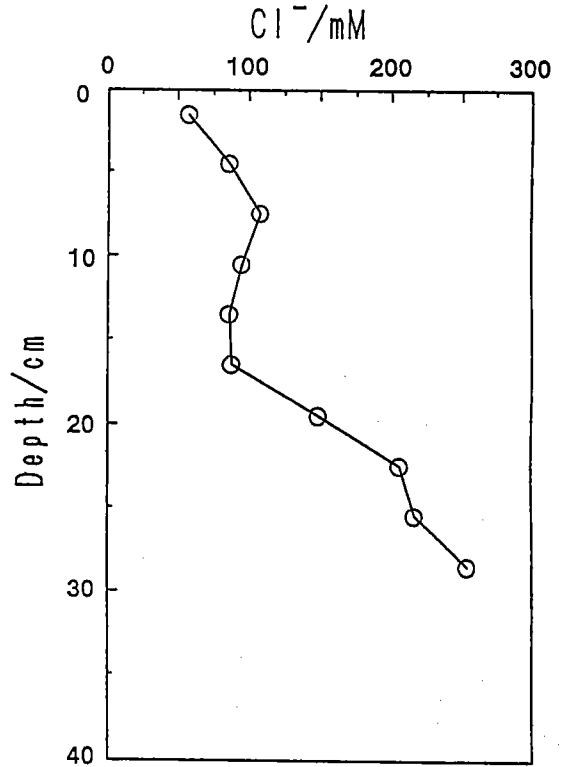
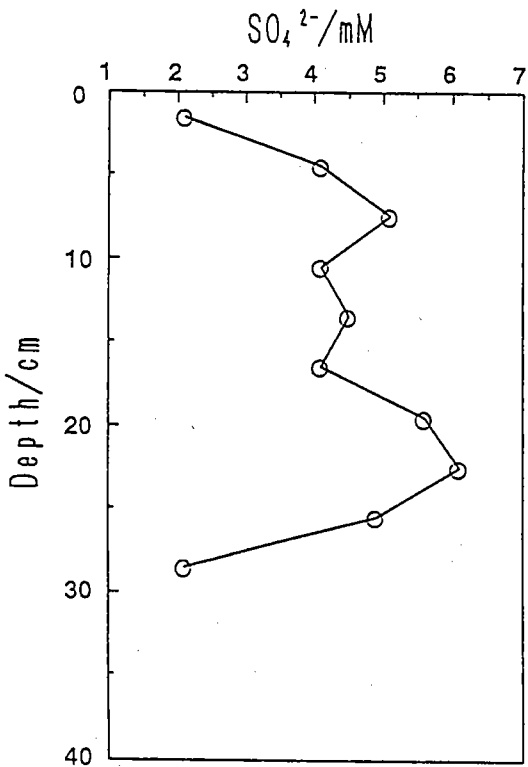


図26 間隙水中硫酸イオンと塩化物イオンの鉛直分布 (S₂, 1992.7.17)

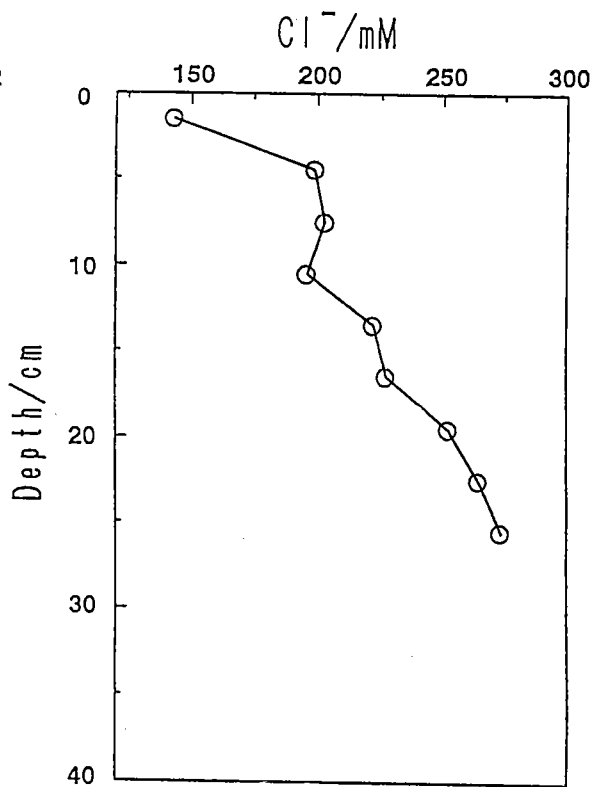
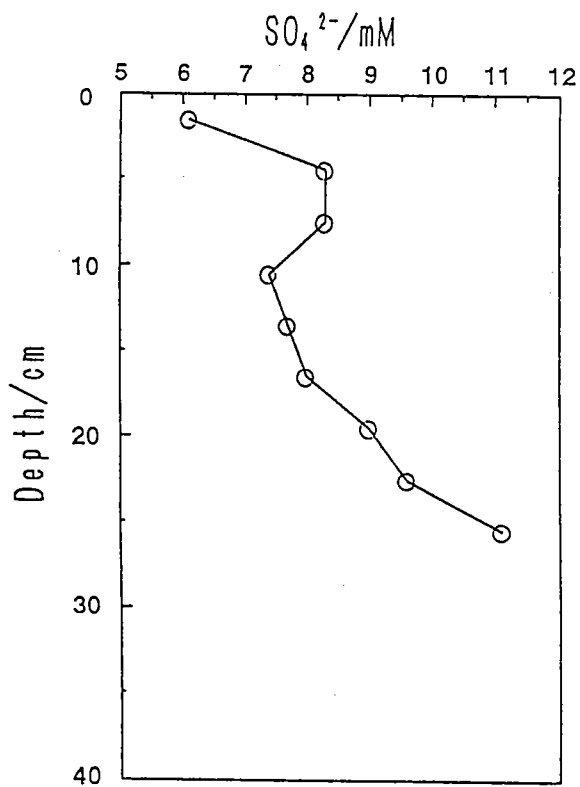


図27 間隙水中硫酸イオンと塩化物イオンの鉛直分布 (S₃, 1992. 7. 17)

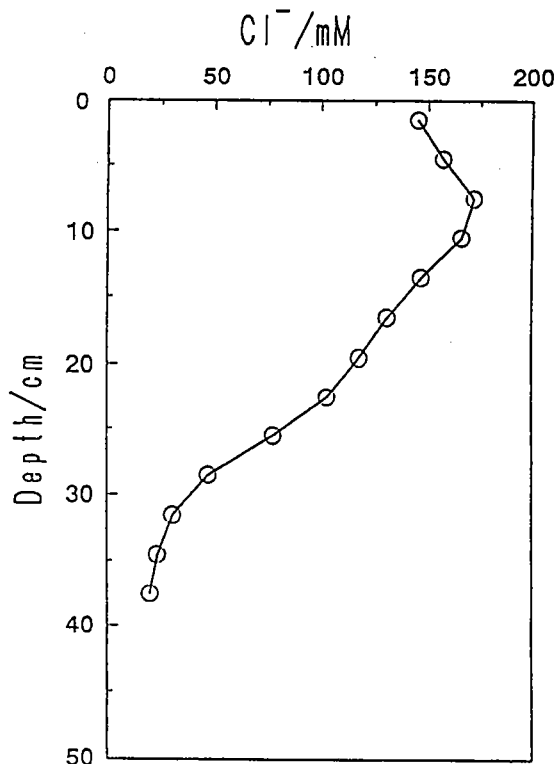
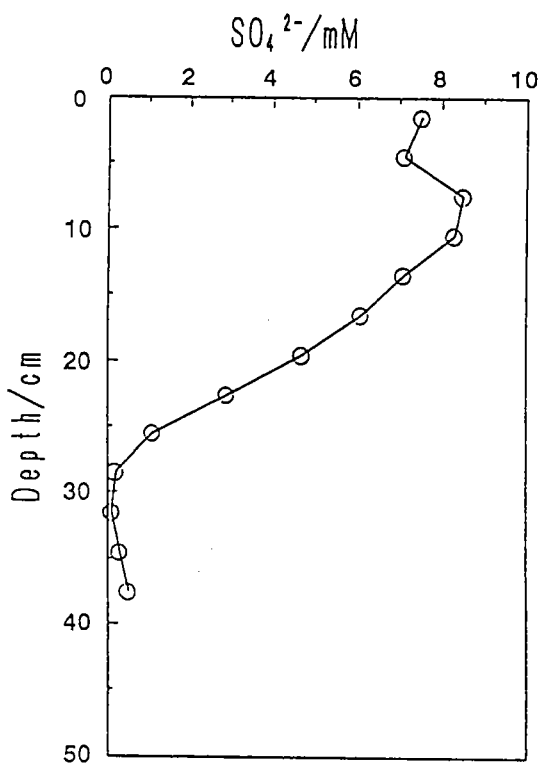


図28 間隙水中硫酸イオンと塩化物イオンの鉛直分布 (S₁, 1992. 9. 9)

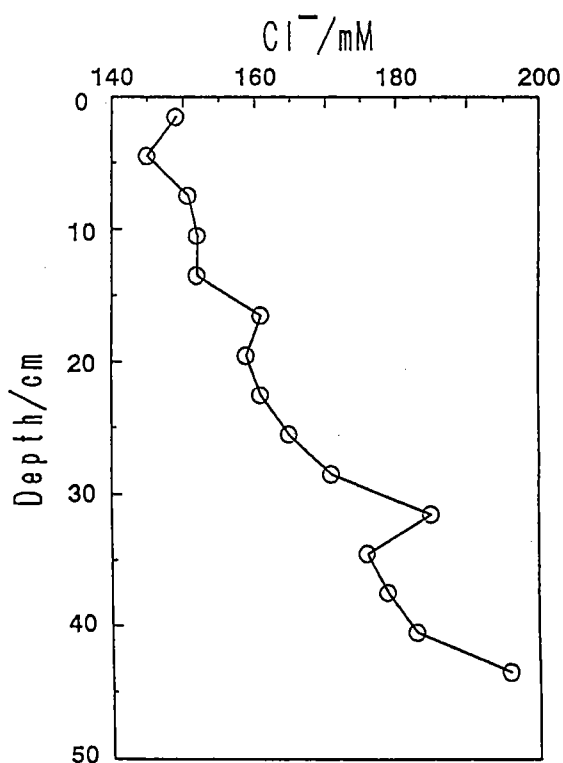
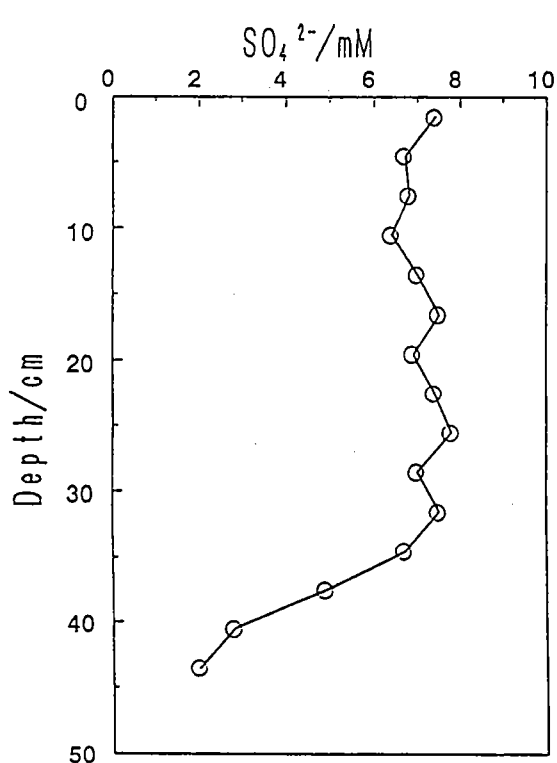


図29 間隙水中硫酸イオンと塩化物イオンの鉛直分布 (S₂, 1992.9.9)

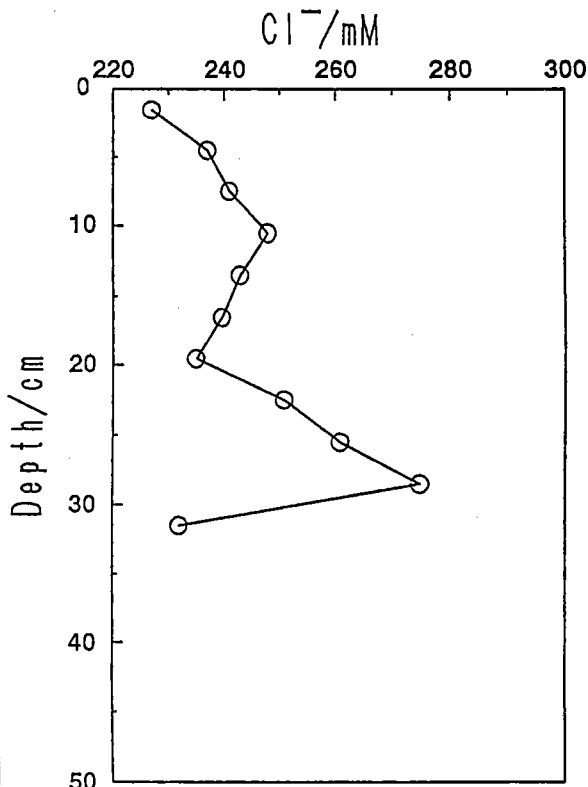
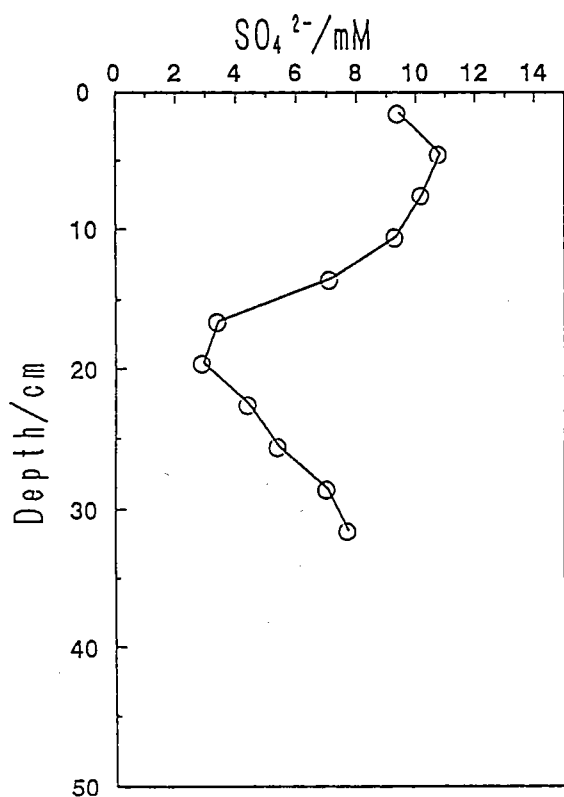


図30 間隙水中硫酸イオンと塩化物イオンの鉛直分布 (S₃, 1992.9.9)

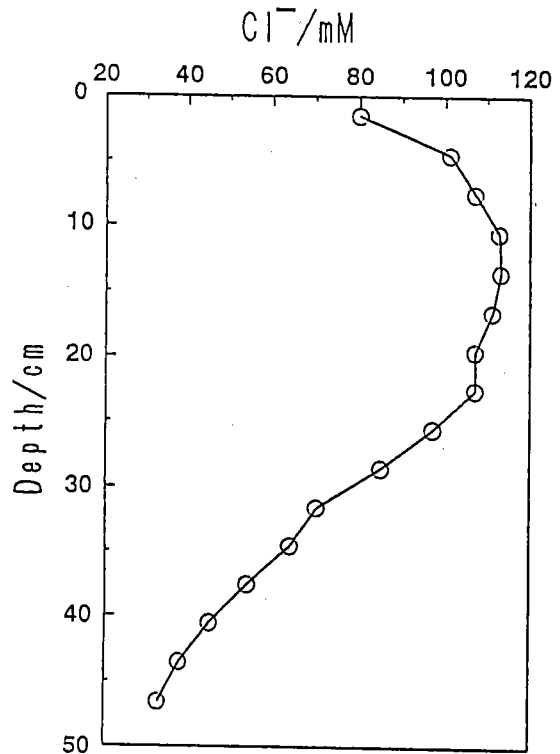
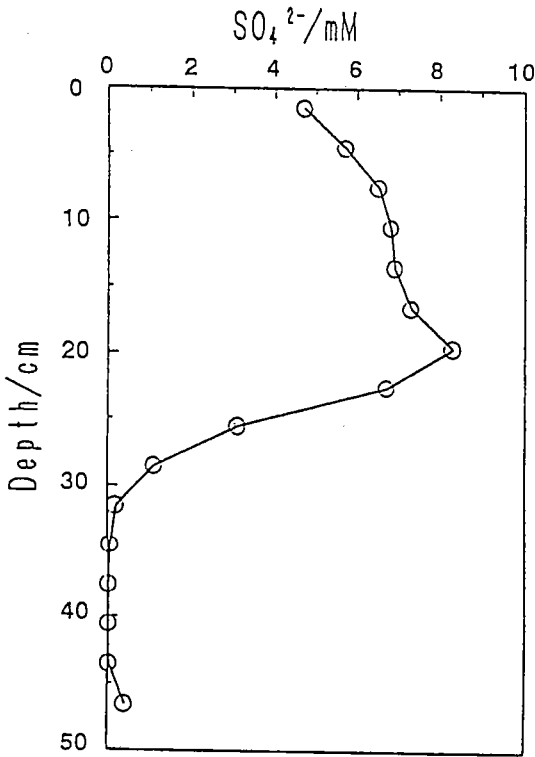


図31 間隙水中硫酸イオンと塩化物イオンの鉛直分布 (S₁, 1992.11.6)

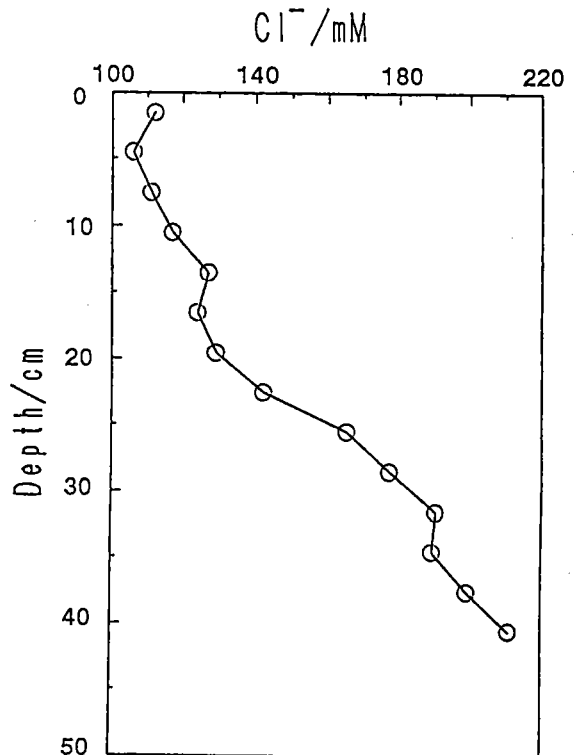
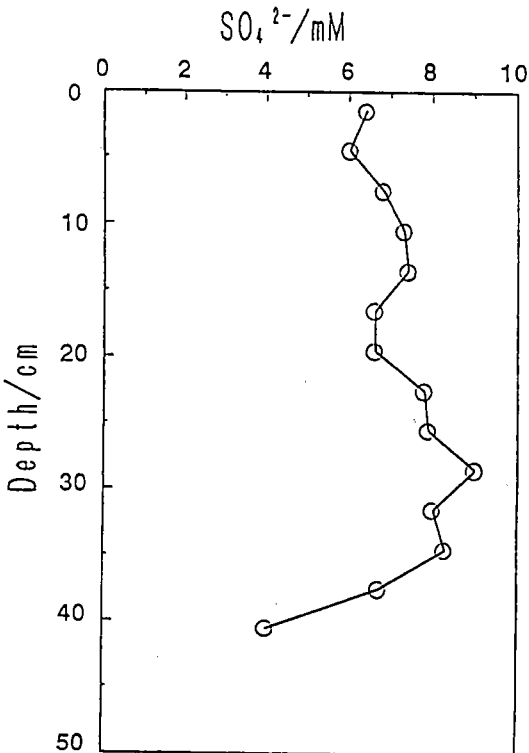


図32 間隙水中硫酸イオンと塩化物イオンの鉛直分布 (S₂, 1992.11.6)

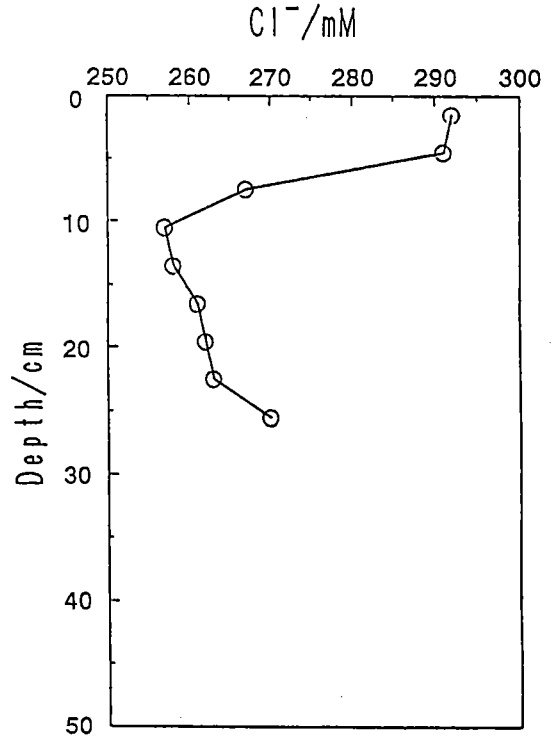
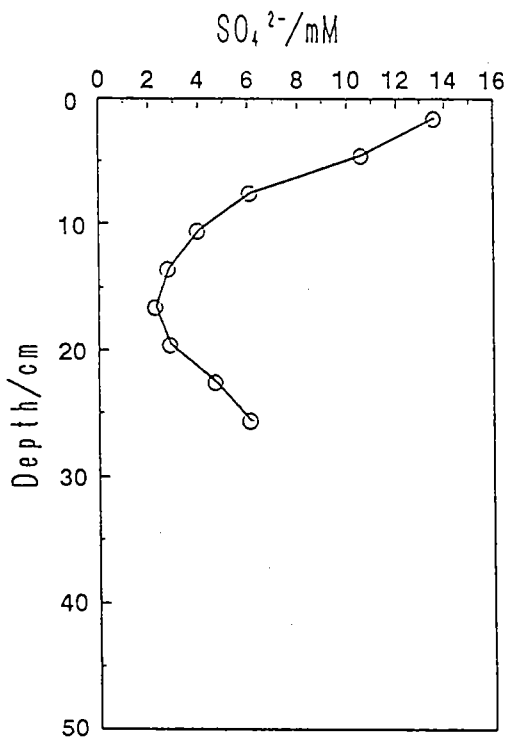


図33 間隙水中硫酸イオンと塩化物イオンの鉛直分布 (S₃, 1992.11.6)

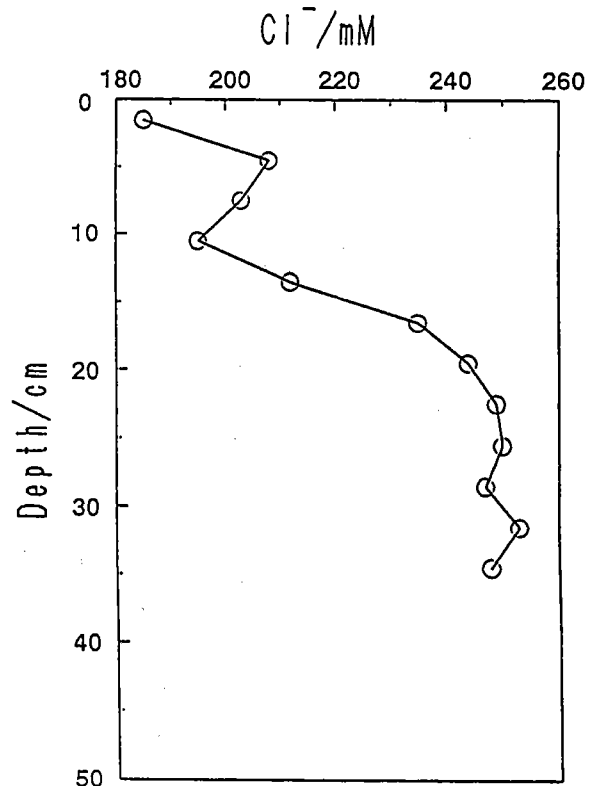
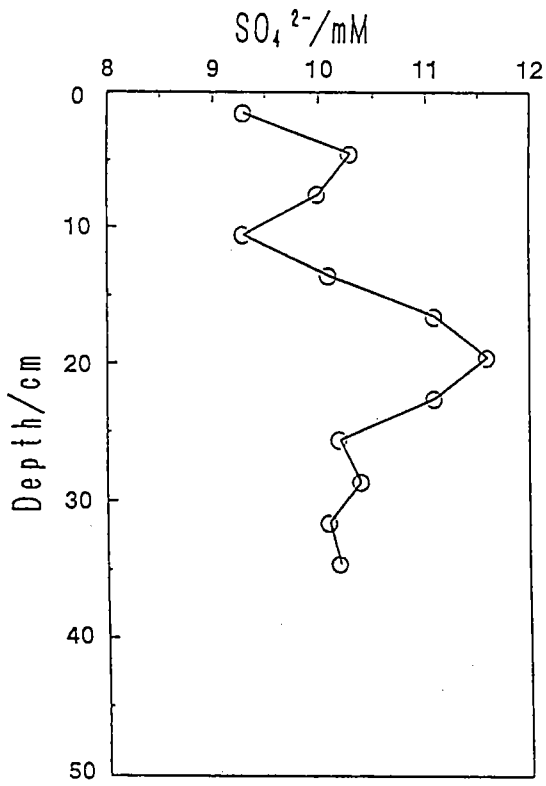


図34 間隙水中硫酸イオンと塩化物イオンの鉛直分布 (S₄, 1992.11.6)

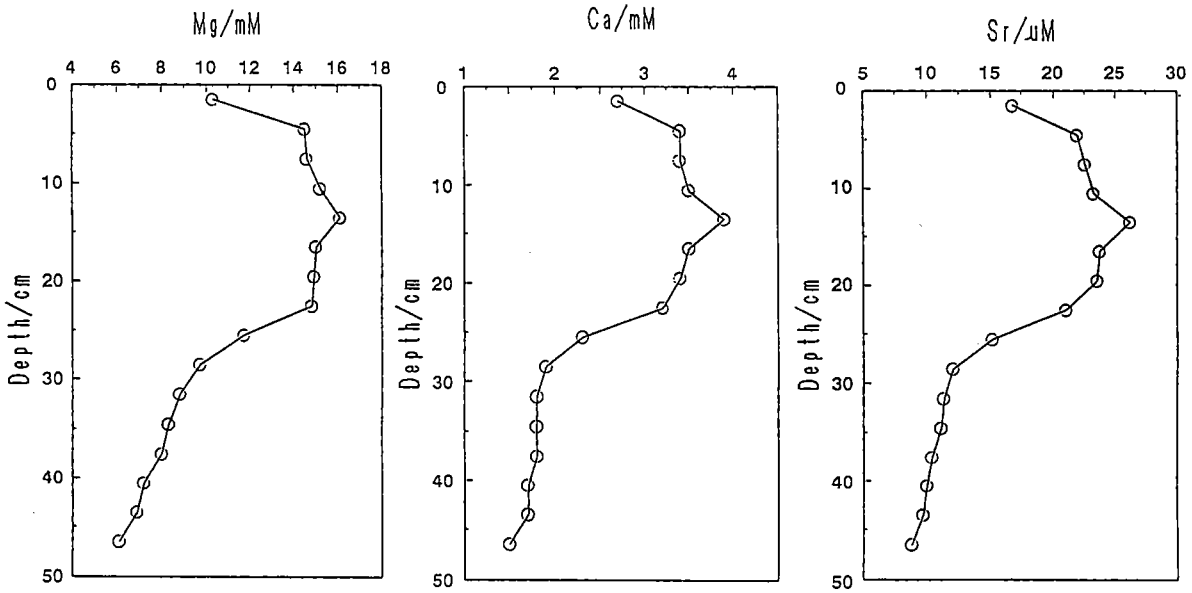


図35 間隙水中のMg, Ca, Srの鉛直分布 (S₁, 1992.11.6)

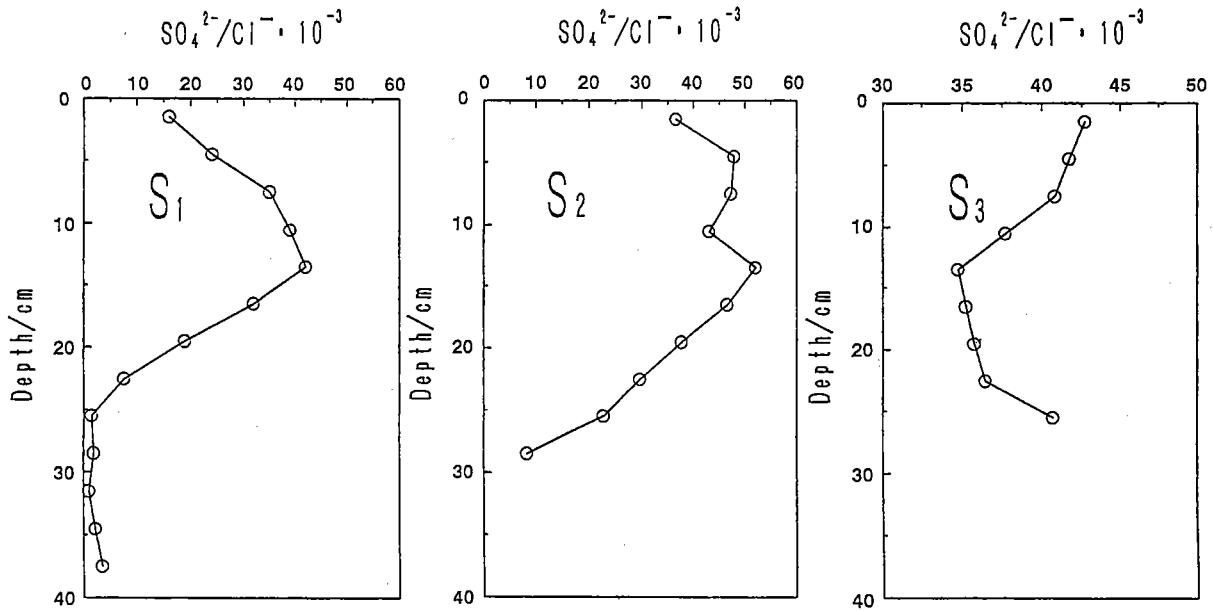


図36 間隙水中 SO_4^{2-}/Cl^- の鉛直分布 (1992.7.17 採取)

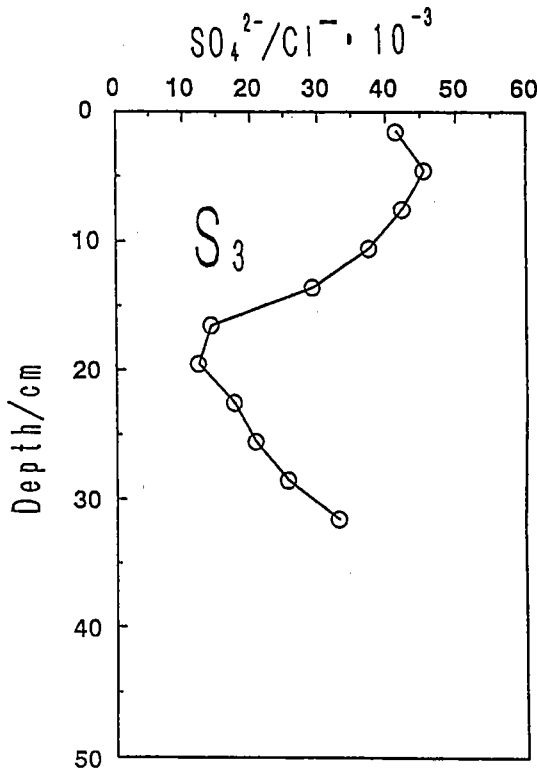
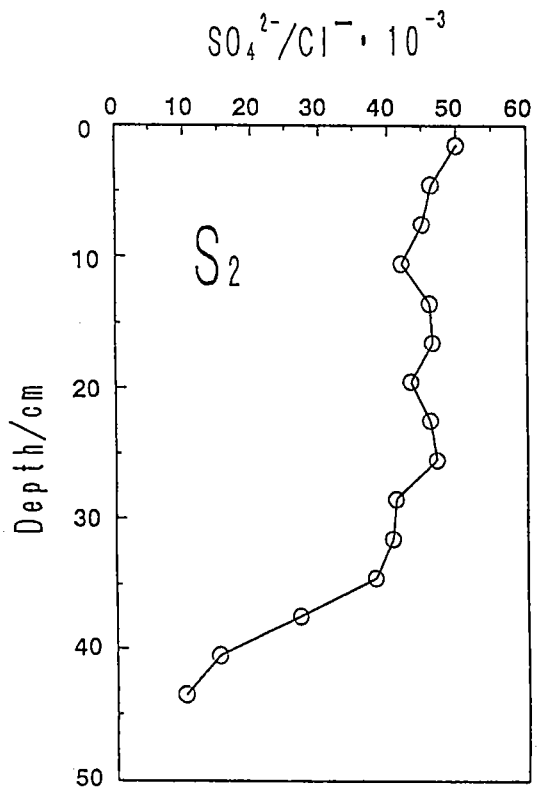
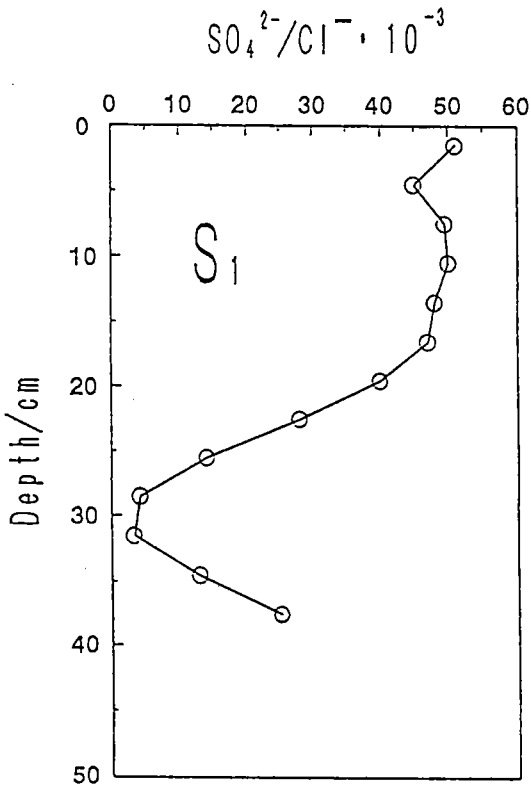


図37 間隙水中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ の鉛直分布 (1992.9.9 採取)

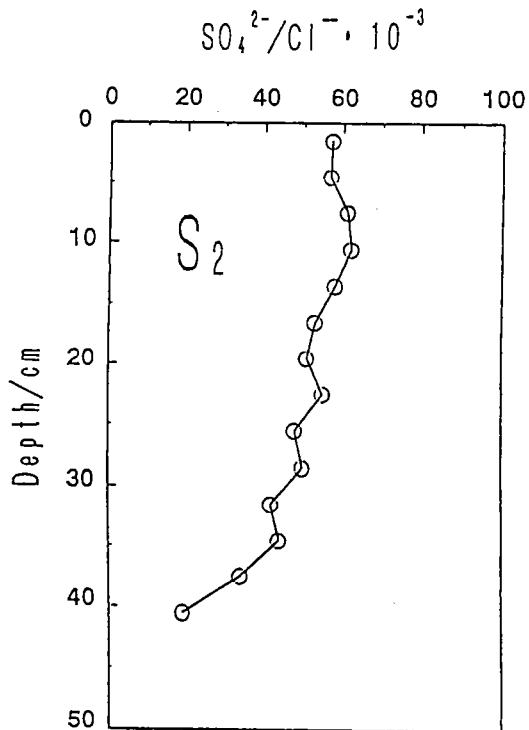
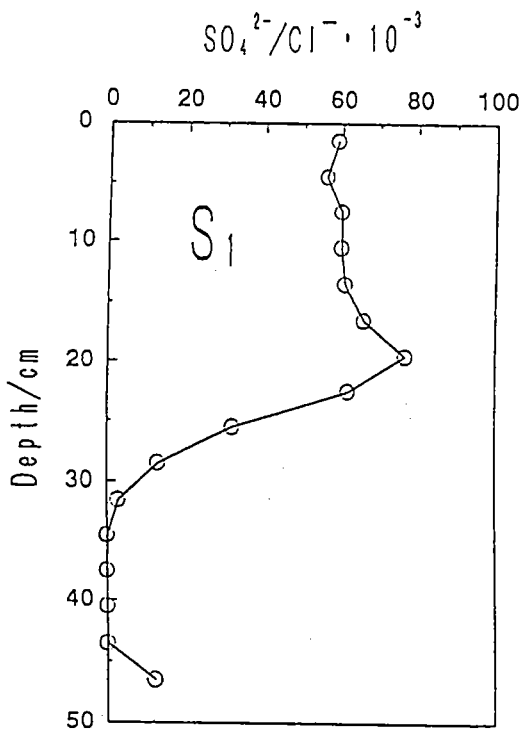


図38 間隙水中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ の鉛直分布 (1992.11.6 採取)

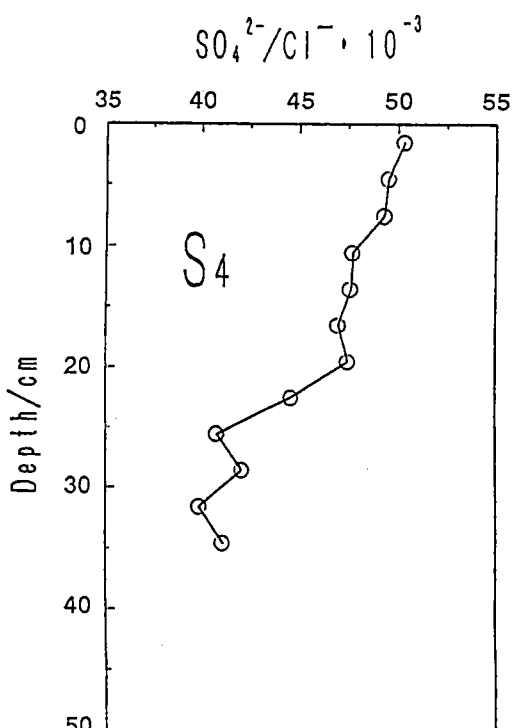
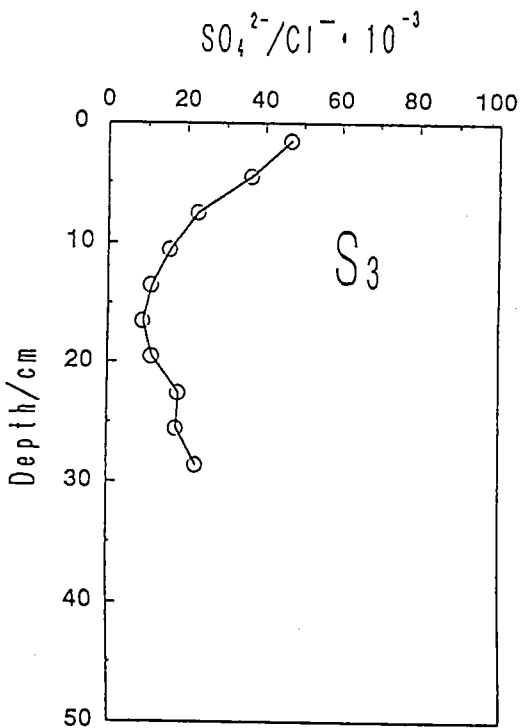


図39 間隙水中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ の鉛直分布 (1992.11.6 採取)

情報は分析により得られた化学的知見のみである。

ここで、その化学的情報から一応の推定を試みた。まず、間隙水では変化しないと考えられる塩化物イオンの鉛直分布を見ると（図25～34）、上流でも下流でも、期間によってもいずれのコアも表層から深層まで均一で分布しているわけではない。また、いずれのコアの場合にもその上に存在している水は海水の成分を含んでいる（表9）。

このことから海水はそれぞれのコアの表層水にのみ入ってきていることがわかった。もし、間隙水が海水と迅速に入れ替わると仮定すれば、数十cm程度の深さでは塩化物イオンの濃度がほぼ一定値を示すはずである。もちろん、堆積物の堆積状況によって間隙水と海水との入れ替えの可能性もある。上流のS₁地点では塩化物イオンのピークが上層であった。もし、上層よりも下層の方が堅く固結しているとしたら上層の方は海水の侵入により間隙水中の微量成分を希釈するため、微量成分は減少するか、またはなくなってしまうはずである。

S₁ コア（1992.11.6）で、岩石風化起源と思われるAl, Si, B, Baの元素は表層から深層までほぼ一定の値で分布している。希釈による変動はみられない。それらの鉛直分布は図40～41に示す。また表25に示す堆積物の含水率により、下層部は上層部より含水率が大きい。このことから下層部は表層部と比べ硬く固結しているわけではないことが分かる。S₂、S₃、S₄については深さとともに塩化物イオンの濃度が全体的に増加する傾向にある。もし、これを海水との迅速な入れ替えによって追加したものと考えれば、底層で存在する微量のチオ硫酸イオンは希釈されるため検出されなくなっ

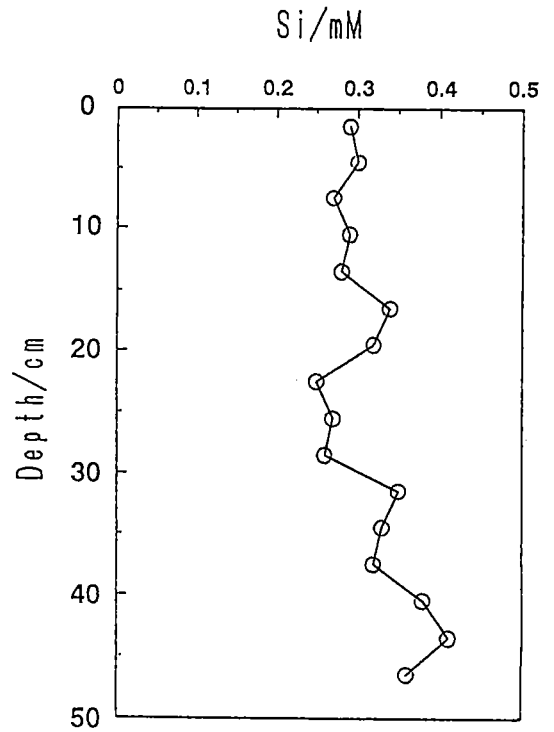
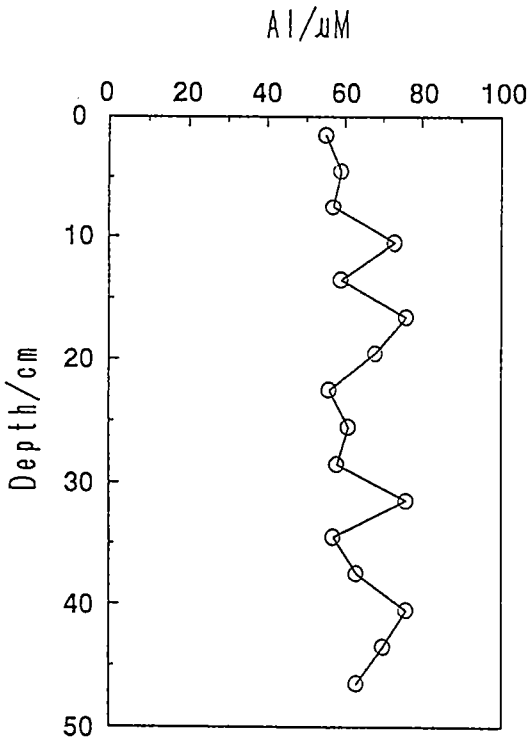


図40 間隙水中Al, Siの鉛直分布 (Si, 1992. 11. 6 採取)

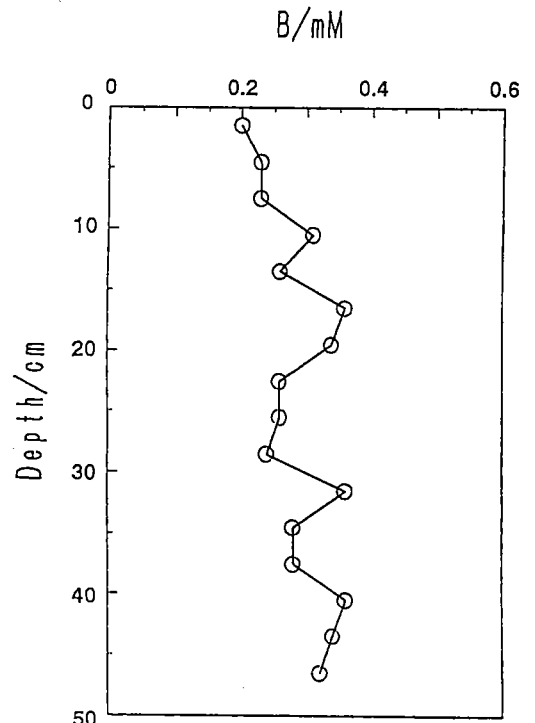
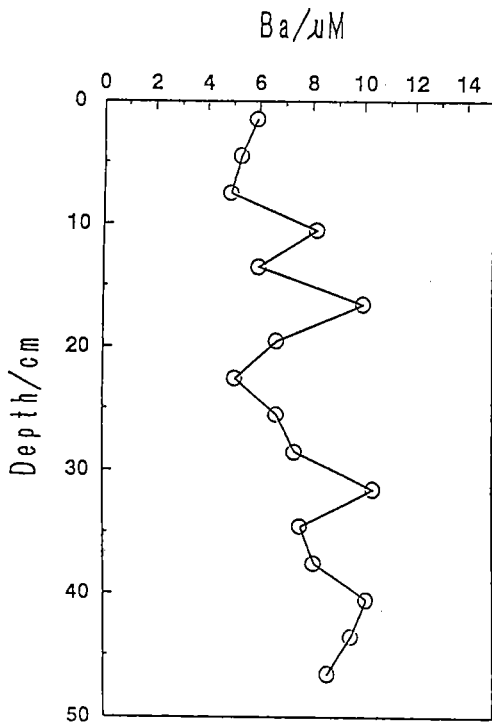


図41 間隙水中Ba, B の鉛直分布 (Si, 1992. 11. 6 採取)

表25 堆積物試料の含水率

地点	深さ (cm)	含水率 (%)
S 1	0- 3	32
	3- 6	29
	6- 9	28
	9-12	28
	12-15	27
	15-18	31
	18-21	36
	21-24	40
	24-27	43
	27-30	43
	30-33	46
	33-36	47
	36-39	47
	39-42	44
	42-45	46
45-48	43	

(1992.11.06 採取)

てしまうはずである。しかし、実際にはチオ硫酸イオンは深層部ではむしろ増加する傾向を示している（図17～20）。従って、塩化物イオン、チオ硫酸イオン、金属イオンの存在量から考えて、堆積物中に海水が入り、間隙水が入れ替わることは簡単ではなく、少なくともこの交換過程は比較的ゆっくりした過程であると考えられる。

一方、同じことから間隙水と淡水との間の関係も説明できる。このことから、間隙水は堆積したときに含んだ海水と淡水の混合水が源になっていると考えてよい。従って、一応堆積物間隙水は閉鎖水系と考えてよい。

従来、柱状堆積物間隙水を用いて行われた地球化学的研究でも間隙水はほとんど閉鎖系として考えてきたと思われる。もし、閉鎖系と考えなければ、元素などの鉛直分布はあまり意味をもたず、初期続成過程などの議論が無意味となる。閉鎖系として考える方がより現実に近い状況を示すものと思われる。閉鎖系を考えるとコアの時系列の推定が可能である。

ここでは堆積物の堆積速度の情報が得られていないので、具体的な年代については論じられないが、簡単な時系列での議論が可能である。塩化物イオンの分布からみると（図25～35）、昔は S_2 、 S_3 、 S_4 地点には海水が入っていたが、上流の S_1 には海水があまりは入ってこなかったと思われる。そのときに S_1 では淡水が支配していたが、その後下流から海水が上流の S_1 に上ってきて、現在までこの状態が続いている。しかし、どの時期でもコアの上に存在する水は海水だけではなく、海水と淡水の混合水であった。このことは、間隙水中の塩化物イオンの存在量から考えると結論づけられ

る。いずれのコアも間隙水中の塩化物イオン濃度は海水よりも低く、最も大きい濃度をもつS₃。でも海水中の塩化物イオンの含有量の50%程度を示すのみである(S₄は海に最も近いので、塩化物イオン濃度は最も高いはずであるが、S₃に比べて低かった。このことはS₄地点は海老取川河川の流出口であるから淡水の希釈混合により濃度が低くなったと考えられる)。

③間隙水中のチオ硫酸イオンの生成

海水、河川と大気と接している水系であるから硫黄化合物として安定に存在する溶存化学種は硫酸イオンのみである(Mason and Moore, 1982; Garrels and Christ, 1965)。この水系でチオ硫酸イオンは何らかの理由で一旦存在しても空気によりすぐ酸化されるため安定に存在するとは考えられない。実際にこれまで大気と接している海水および河川水中にチオ硫酸イオンの検出の報告はなされていない。したがって堆積物間隙水中に検出されたチオ硫酸イオンは海水または河川水からもともと供給されたものではなく、それは堆積環境下で硫酸イオンの還元による生成物であると考えられる。

②に述べたように、間隙水中の硫酸イオンは海水起源であるので、もし、間隙水中に何ら化学的変化が起これなければ硫酸イオンと塩化物イオンの比が一定値に保持されるはずであるが、実際にはいずれのコアも深さとともにその比が小さくなっている(図36~39)。このことは硫酸イオンが減少することを示している。それに対し、チオ硫酸イオンは増加する傾向がある(図17~20)。このことから、堆積環境では硫酸イオンが還元され、チオ硫酸イオンを生成するものと推定される。しかし、硫酸イオンと塩化物イオンの比は、

単調減少ではなく、底層で再度増加する。このことは何らかの原因（例えばこの層が砂質で有機物が少ないなど）によって硫酸還元菌の活動が底層で押さえられたことを示しているのかもしれない。

④ 間隙水中におけるチオ硫酸イオンの安定性

チオ硫酸イオンは強酸性で不安定であるが、中性領域では一定の条件下では長時間安定に存在することができる。例えば、Webster (1989)は中性の天然水試料を室温で空気を介在させずポリ袋の中に保存した場合、チオ硫酸イオンは約半月ほど安定に存在することを報告している。大沢(1992)は中性温泉水試料を空気を介在した状態で4℃に保たれた冷蔵庫内に保存し、チオ硫酸イオンは7カ月も安定に存在することを明らかにした。間隙水試料は嫌気環境の堆積物中に保存しているから空気との接触はないと考えられる。

ここではチオ硫酸イオンも安定に存在するかを考察する。それぞれの地点において異なる時期に採取したコア中のチオ硫酸イオンの存在量を図42～44に示す。同地点、同深度のチオ硫酸イオン存在量を比較すると季節により多少変動がある。しかしここで、同じ深さということはあまり現実的でない。なぜなら、同一地点といっても採取点は全く同じではないし時間も異なるからである。したがって、異なるコアのちょうど対応する深さにおける含量から化学成分の含有量の変化を討論するのは不適當である。例えば S₁点では、夏期(1992. 7.17)に採取したコアは27cm程度からチオ硫酸イオンは80μM程度存在している。しかし、秋期(1992.11. 6)のコアは27cmに60μM程度存在する。それ以深では減少するが、45cmから夏期と同じオーダーの80μM程度存在している。S₂、S₃でも同様の傾向を示し

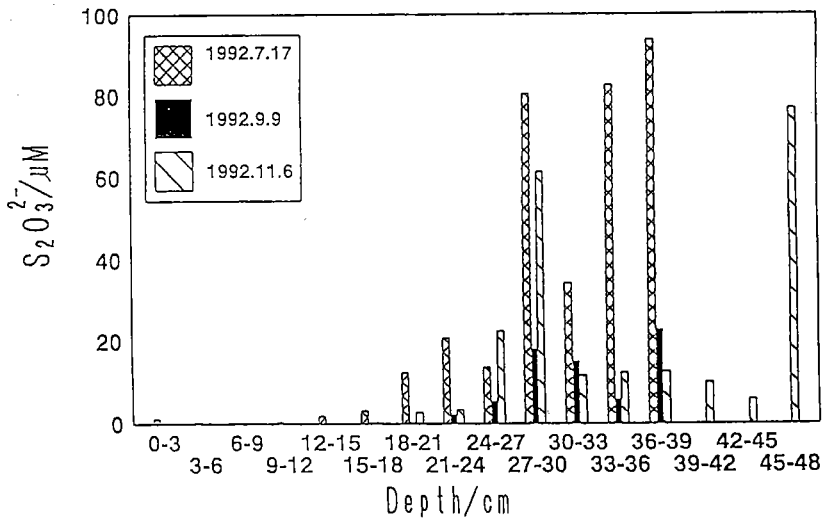


図42 S₁間隙水中のチオ硫酸イオン濃度

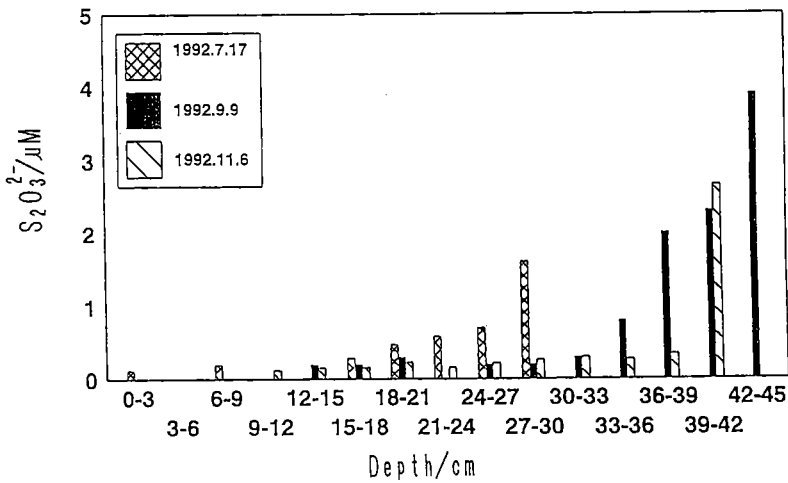


図43 S₂間隙水中のチオ硫酸イオン濃度

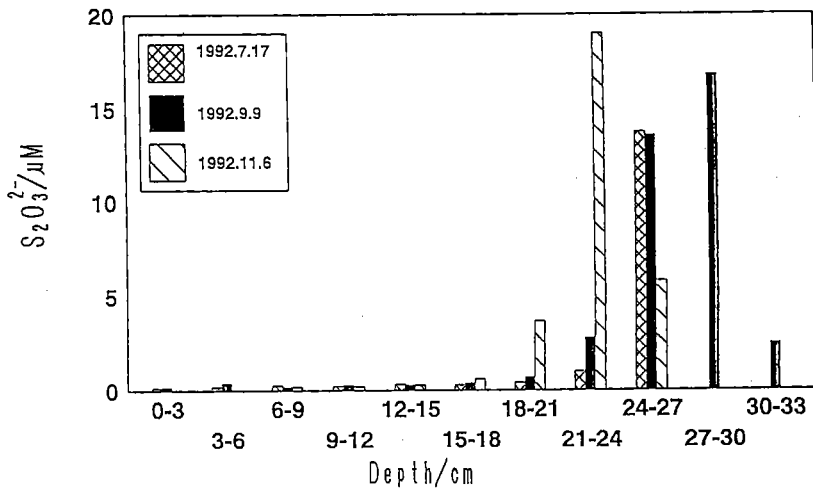


図44 S₃間隙水中のチオ硫酸イオン濃度

ている。これらを考慮すると、同一地点で得られたコアは性質が近いとして、同じ地点で採取したコアを上層，中層，下層と分けて討論すれば良いと思われる。いずれの地点においても、チオ硫酸は上層，中層，下層とも同じような濃度プロファイルを示す。S₁地点で、1992. 9. 9に採取した試料は全体的に低い値を示すのでこれは例外とした。なお、S₄地点は1992年11月6日のみのサンプリングなので比較ができないが、秋期のみ結果からでもかなりの量が存在していることを示している。このことから季節によるチオ硫酸イオンの存在量の変化は著しくないようである。しかし、生物活動は、低温の11月より高温の7月の夏期においては活発に進行するので、バクテリアによる硫酸イオンの還元にとまなうチオ硫酸イオンの生成量は夏の場合、多いはずである。しかし、間隙水中に存在するチオ硫酸イオンはあまり季節に依存していないことから考えると、低温の11月の検出された夏期と同じオーダーのチオ硫酸イオンは夏期に生成したものをそのまま保存したものと考えられる。このことからチオ硫酸イオンの堆積環境下でかなり安定に存在すると思われる。

⑤チオ硫酸イオンの除去機構

前節の結果から間隙水中に生成したチオ硫酸イオンは安定に存在すると思われるので、もし間隙水中にチオ硫酸イオンを除去するメカニズムが存在しなければ②の考察結果からその濃度は硫酸イオンの減少量に対応するはずである。しかし、実際の堆積物間隙水中に存在するチオ硫酸イオンの濃度が最も高くても硫酸イオンの減少量（塩化物イオンからの見積り）の5%程度を占めるにすぎない。硫

酸イオンの減少量に対して、チオ硫酸イオンの生成量はほぼ無視できる程度である。従って堆積物中に何らかのチオ硫酸イオンの除去メカニズムが存在することを考えねばならない。

②に述べたように間隙水は閉鎖水系として存在している。海水あるいは淡水から間隙に進入して間隙水を交換することにより、チオ硫酸イオンの除去を説明することはできない。ここで考えうるチオ硫酸イオンの除去メカニズムは金属イオンの作用である。Kenneth and James (1989)によれば硫酸イオンの還元には鉄が有効に作用している。

堆積物嫌気性環境下で溶存状態として存在する鉄は、主に二価鉄である(日本海洋学会、1991)。ここでは二価鉄について検討する。三価鉄については特に取り上げない。図45～48に二価の鉄イオンとチオ硫酸イオンの鉛直分布を示す。チオ硫酸イオンと二価の鉄イオンの存在は相補的である。二価の鉄イオンが存在するところではチオ硫酸イオンは存在しないか極めて微量である。従って間隙水中のチオ硫酸イオンは二価の鉄イオンにより分解され、硫化鉄あるいはパイライトを生成すると考えられる。またマンガン(ここで示しているのは全マンガンであるが、鉄と同様に還元環境ではほとんど二価と思われる)の挙動は二価鉄に類似することも認められる(図47左)。

本研究で測定を行ったデータでは鉄、マンガン以外の金属イオンはチオ硫酸イオンの分解に寄与することは考えられない。

⑥堆積物中の硫黄化合物

堆積物の中には硫黄化合物が存在することがわかった。その結果

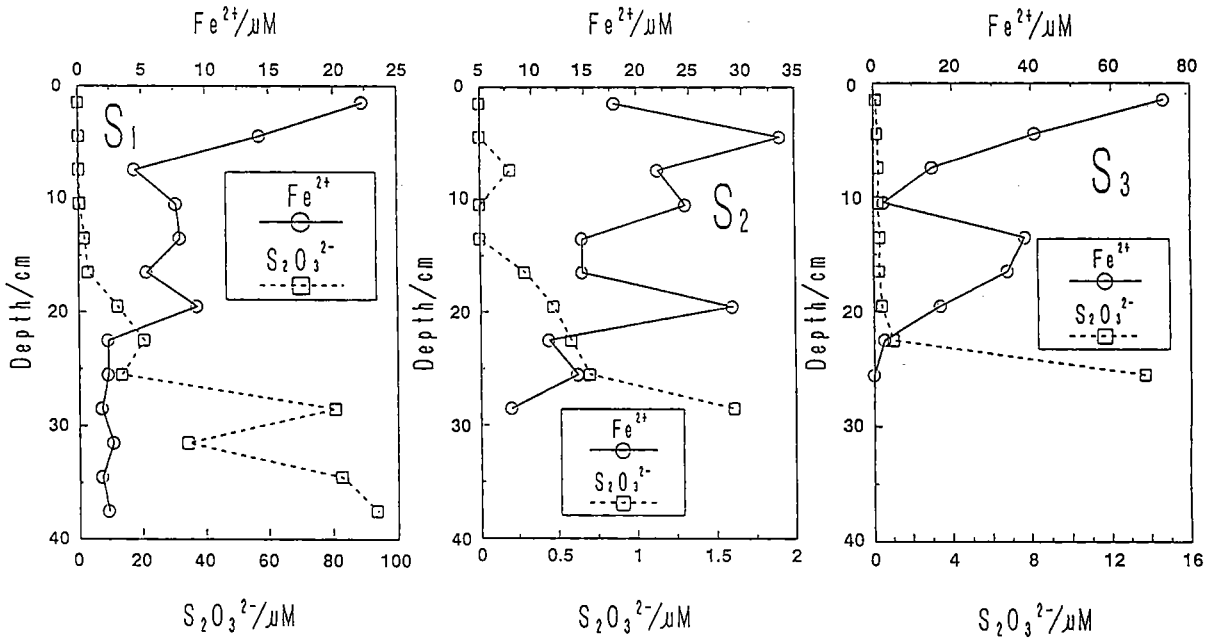


図45 間隙水中 Fe^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の鉛直分布 (1992.7.17 採取)

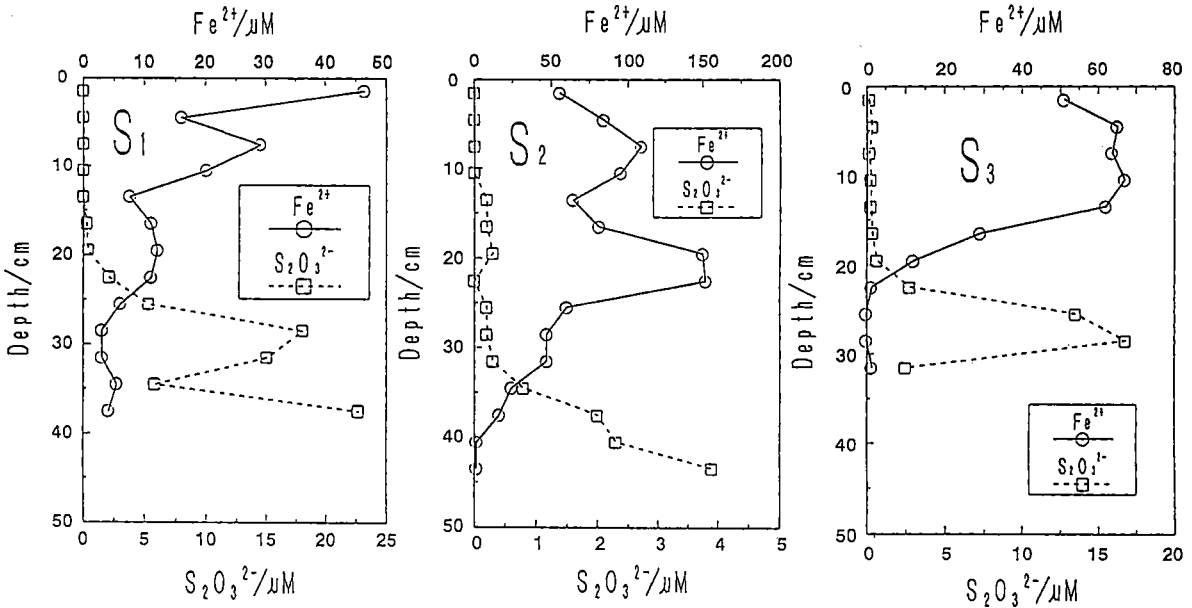


図46 間隙水中 Fe^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の鉛直分布 (1992.9.9 採取)

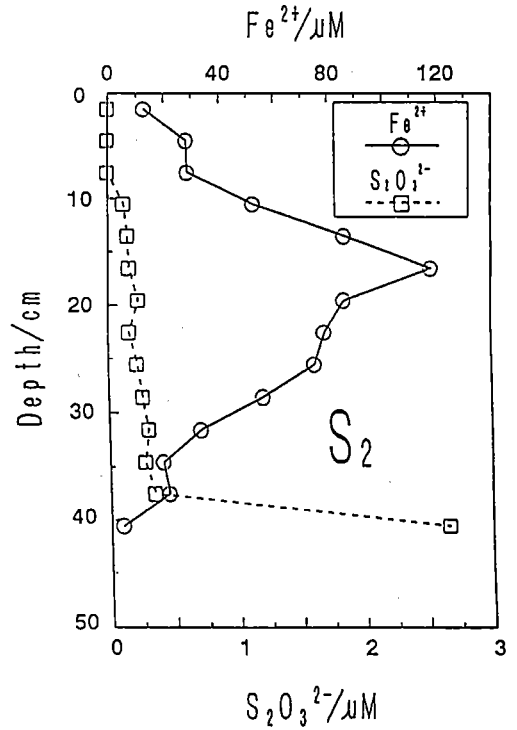
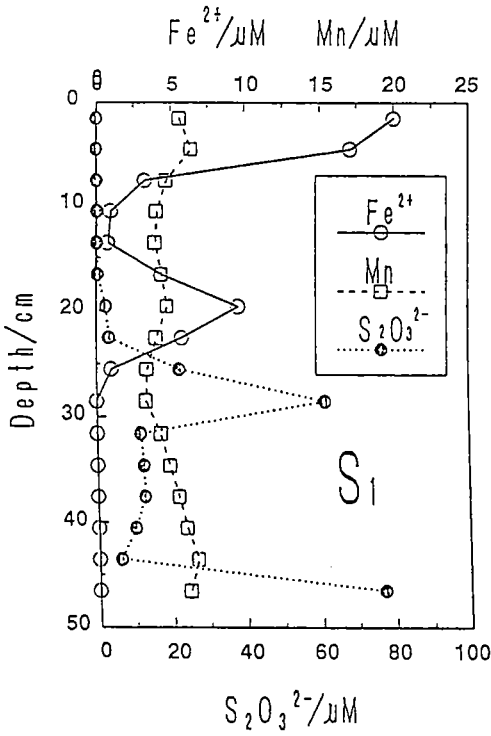


図47 間隙水中 Fe^{2+} , Mn , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の鉛直分布 (1992. 11. 6 採取)

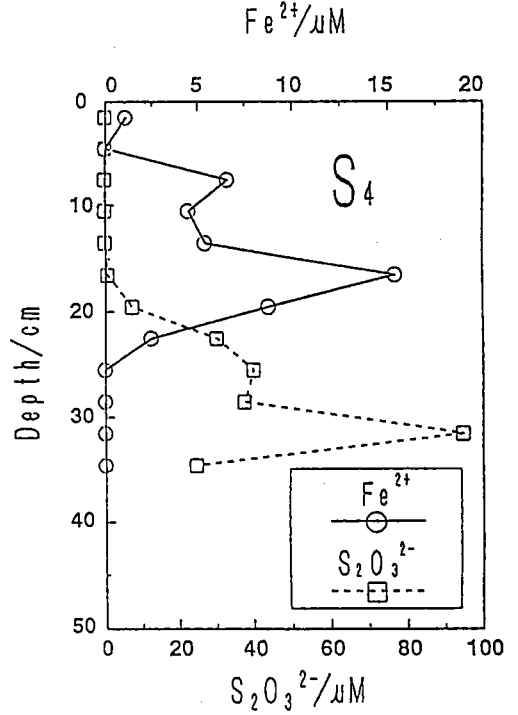
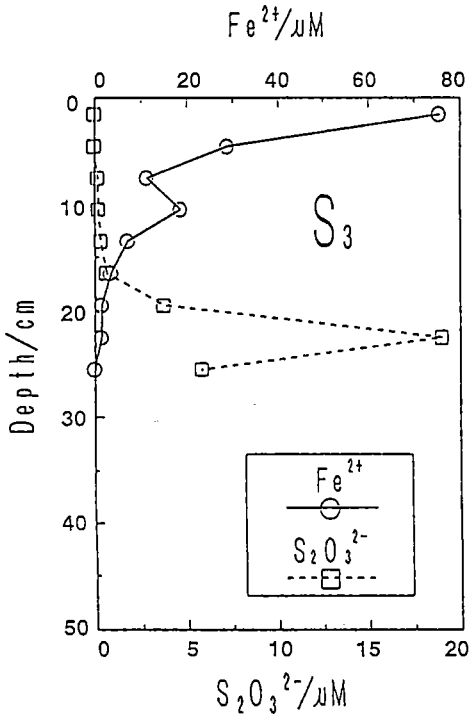


図48 間隙水中 Fe^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の鉛直分布 (1992. 11. 6 採取)

を表 2 2 ~ 2 4 に示した。6M HCl 処理により硫化水素が発生したことと採取したコアの黒色層があることから硫化鉄としての硫化物の存在が確認された (II の分析法参照)。またこの処理過程により、堆積物中の硫黄化合物は硫化鉄のほかに硫酸塩としての硫黄化学種も存在していることが示唆された。

表 2 6 に発生した硫化水素中の硫黄と残存液中に溶出した鉄のモル比を示す。いずれも 1 よりかなり小さいのは Fe は Fe S のかたちで存在する以外にほかの化学種も存在していることを示す。一方、王水で処理した堆積物から溶出した硫黄と鉄のモル比を同じ表 2 6 に示す。中層以上に HCl に不溶、王水に可溶の鉄化合物存在するかもしれないが、中層以深では硫黄と鉄の比がだいたい 2 : 1 の傾向になっており、硫黄化合物はパイライトとして存在することを示唆する。鉄と硫黄の結合状態を確認するため、メスバウアー分光法により測定を行った。室温における堆積物試料のメスバウアースペクトルを図 4 9 に示す。コンピューター解析により、このスペクトルは最上段にガイドラインで示したように 3 組のダブルットと 1 組のセクテットからなることが分かった。このうち、異性体シフトの最も小さいダブルットが $\delta = 0.315 \text{ mms}^{-1}$ 、 $\Delta E_Q = 0.612 \text{ mms}^{-1}$ より、パイライト (FeS₂: 鉄の化学状態としては低スピン二価)、高スピンの三価および二価の鉄に対応し、粘土鉱物や造岩鉱物等の岩石・土壌に由来する常磁性の鉄と推定された。また、セクステットは、Fe₂O₃ や FeOOH など酸化物やオキシ水酸化物として存在する鉄を示す。このことから堆積物中では鉄と硫黄の化合物は主にパイライト (FeS₂) として存在することが確認された。硫化鉄 (FeS) は他の化合物のピークと重なり、存在量が多くないと検出できないため、

表26 堆肥物中の硫黄と鉄のモル比

Depth (cm)	S / F e	
	A	B
0-3	0.003	
3-6	0	1.25
6-9	0.005	0.60
9-12	0.002	0.54
12-15	0.001	1.03
15-18	0.006	1.16
18-21	0.002	1.47
21-24	0.030	1.45
24-27	0.10	1.81
27-30	0.12	1.80
30-33	0.14	1.95
33-36	0.14	1.93
36-39	0.20	2.03
39-42	0.20	1.87
42-45	0.15	1.81
45-48	0.15	1.99

サンプル： 1992.11.06 に採集したS1の堆積物

A： 1:1 塩酸で処理したもの (SはH₂S-Sのみ)

B： 王水で処理したもの

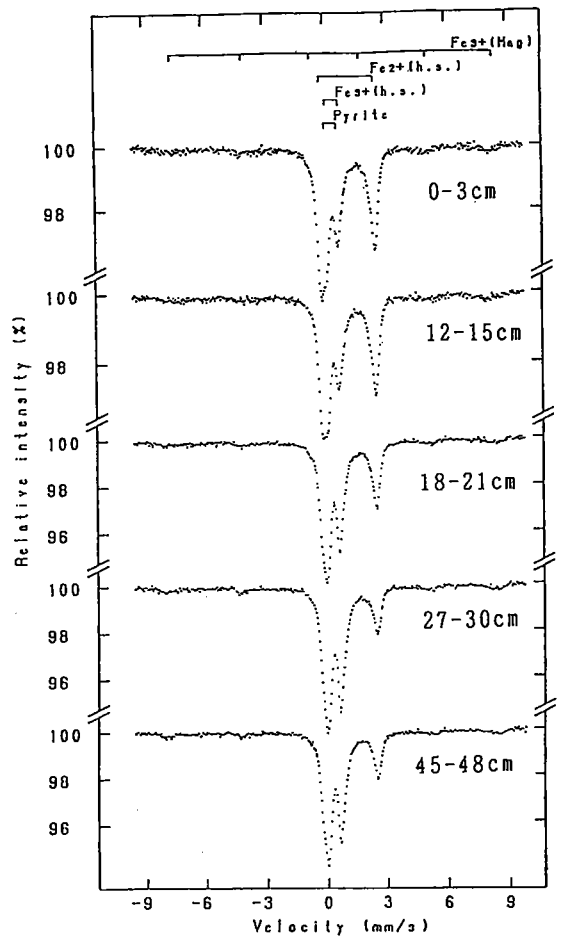


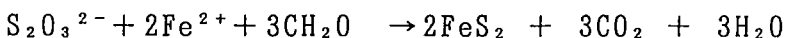
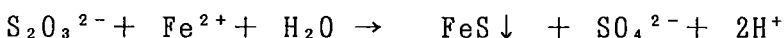
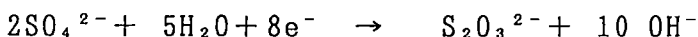
図49 S₁の堆積物のメスバウースペクトル
(1992.11.6 採取)

今回のメスバウアースペクトル中には確認できなかった。4種類の化学成分の相対量は表24に示した。このうちパイライトの相当量に注目すると、その鉛直分布は化学分析法により得られた結果とよく一致し、両方の分析法の正しさが確認された。

S₁の堆積物をそれぞれ化学的に処理した過程において得られた硫黄と鉄の鉛直分布を図50、51に示す。FeS、FeS₂ともに増加の傾向がある。S₂、S₃、S₄について、いくつかの深さのみ測定した結果はS₁と同様の結果を得ている（具体的なデータは表22、23参照）。この分布は間隙水中のチオ硫酸イオンの分布と同じパターンである。これは硫酸イオンが還元を受けてFeS、FeS₂を生成したものと考え（Swider and Mackin, 1989）従って、硫酸イオンの還元により生成したチオ硫酸イオンの一部は間隙水中の二価鉄イオンにより分解されて、FeS、FeS₂を生成することも考えられるが、堆積物中のFeS、FeS₂の存在量を見るとこれのみではないと思われる。

⑦ 間隙水中の硫酸イオンの還元プロセス

間隙水中の硫酸イオン、チオ硫酸イオン、二価鉄イオンの濃度変化と堆積物中のFeS、FeS₂の存在量から間隙水中では次のように反応が行われていると考えられる。



まず硫酸イオンは還元バクテリアの作用により還元され、中間状態のチオ硫酸イオンを生成する。間隙水中に二価鉄イオンが存在す

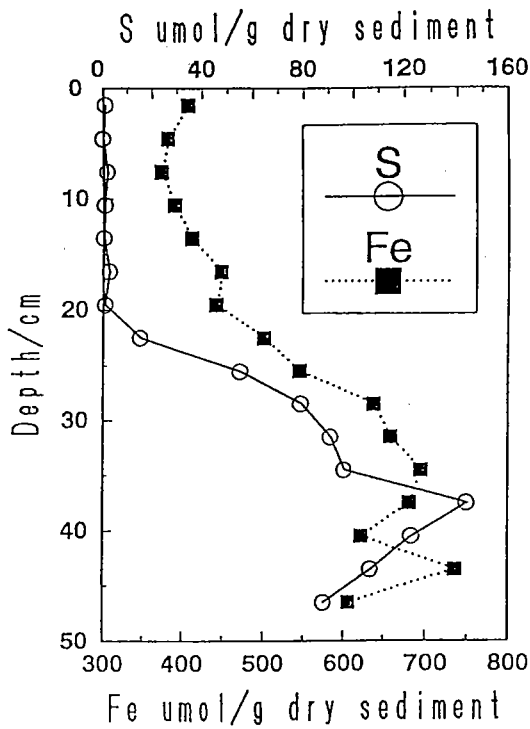


図50 堆積物中硫黄と鉄の鉛直分布 (6M塩酸溶出; S₁, 1992. 11. 6)

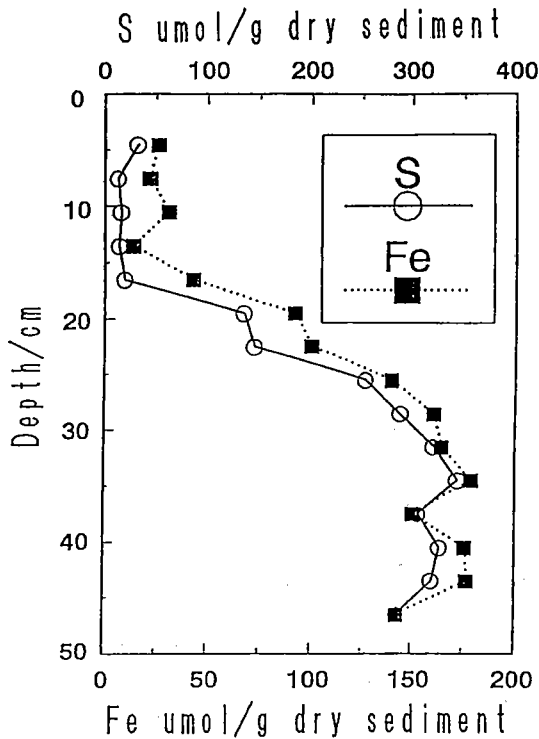


図51 堆積物中硫黄と鉄の鉛直分布 (王水溶出; S₁, 1992. 11. 6)

るためこのチオ硫酸イオンは分解し、 FeS を生成する。同時に硫酸イオンを再度間隙水中に供給する。さらに、二価の鉄イオンの存在とともに有機物が存在すると、チオ硫酸イオンは FeS_2 を生成する。

このようにして上層ではもし硫酸イオンが還元を受ければチオ硫酸イオンを生成するはずである。チオ硫酸イオンが検出されないのはチオ硫酸イオンが生成されないのではなく、生成量が少ないので存在する二価の鉄イオンと反応して FeS 、 FeS_2 に変化してしまうと推定される。本研究において、表層で FeS が検出されなかったのは分析感度が不十分であるためで、実際に筆者は表層堆積物に20%の硫酸を加え、硫化水素が発生することを確認している。

次に、深くなるにつれて還元雰囲気が強くなるためチオ硫酸イオンの生成量は増加する。生成したチオ硫酸イオンの一部分は二価鉄イオンと結合して二価鉄イオンを消費してしまうまで FeS 、 FeS_2 、硫酸イオンを生成し、残ったチオ硫酸イオンは間隙水中に保存される。もし、間隙水中に溶存する二価鉄イオン（あるいは二価のマンガンイオン）が存在しなければ、チオ硫酸イオンの濃度は非常に高くなると思われる。

⑧ 堆積物中の硫黄化合物の起源

堆積物中の FeS と FeS_2 は以上に述べたように硫酸イオンの還元の際に中間状態の硫黄化学種を経て生成するものであることが明らかになったが、堆積物中の FeS と FeS_2 の存在量からみると、間隙水中の硫酸イオンの還元から生成するものとすればその含有量に到達しない。表27に一定量の含水堆積物の各硫黄化学種中

表27 S₁点の堆積物中各硫黄化学種中に含まれる硫黄

(1992.11.6 採取)

μmol/100g wet sediments

Depth (cm)	S _a	S _b	S _c	S _d	S _e
0- 3	1292	70		166	n.d.
3- 6	1285	n.d.	2300	190	n.d.
6- 9	643	127	959	204	n.d.
9-12	647	63	1186	212	0.013
12-15	661	33	1021	184	0.010
15-18	937	200	3454	249	0.028
18-21	2353	69	8611	303	0.19
21-24	2107	920	8735	294	0.30
24-27	2055	3150	14492	134	1.92
27-30	2150	4476	16391	46	5.32
30-33	2180	4954	17560	12	1.34
33-36	2438	5133	18327	3	1.29
36-39	2059	7593	16204	2	1.20
39-42	1838	6851	18263	1	0.89
42-45	1740	5794	17413	2	0.54
45-48	1719	5049	16359	19	6.6

S_a: 6N HCl で溶出した SO₄²⁻ 中の S

S_b: 6N HCl で発生した H₂S 中の S

S_c: 王水で溶出した S

S_d: 間隙水中 SO₄²⁻ の S

に含まれる硫黄の含有量を示す。この結果は間隙水中に含まれる硫黄は堆積物中の硫黄含量に比べてほぼ無視できる程度であることを示す。堆積物間隙水は閉鎖水系として存在し、海水から堆積物への硫黄の供給（出入）を考えないならば、堆積物中の硫黄は海水以外の起源から主として供給されることを示唆している。

硫黄の起源としては、海水の硫酸イオン、岩石風化に由来するもの、および生物体から供給されるものがあると考えられる。さきに考察したように海水起源の硫黄が全量に占めることは不可能である。岩石風化に由来する堆積物が堆積物中の硫黄の起源と考えれば、これは堆積する前には酸化条件であったはずである。もし、硫黄化学種があれば最も酸化された硫酸塩の形で存在するはずである。これらは還元条件下で溶出すれば、まず硫酸イオンを間隙水中にだす。しかし、間隙水中に存在する硫酸イオンは海水起源と考えられているものが主で他の起源のものはほとんど認められない。また、もし岩石中の硫黄化合物が溶出するならば岩石中に含まれているAl、Siなどの成分も一緒に溶出するはずであるが、実際にはそれらの成分は表層から深層までほぼ一定の値で分布している（図40、41）。このことから硫黄の起源は岩石風化に由来するものとは考えられない。

堆積物の硫黄の起源を海水、岩石以外に求めると、堆積物中に存在する生物体、微生物体がバクテリアによって分解して還元状態の硫黄を供給する可能性が十分に考えられる。塩沢、木山、谷本ら(1975)は底質の有機物の還元分解から硫化水素とメタンを発生することを報告している。一般に硫黄バクテリアが硫酸を還元すると最初にFeSを生成すると考えられる。従って、生物起源の硫黄から

大量の FeS と FeS_2 を生成することが考えられる。

このように考えれば、もし二価の鉄イオンが多量に存在すれば、生物起源の硫黄と海水起源の硫黄とも二価の鉄イオンと結合して、 FeS あるいは FeS_2 を生成し、堆積物に固定される。もし、二価の鉄イオンが不足すると生物起源の硫黄が硫化水素になり、海水起源の硫酸イオンがチオ硫酸イオンの型で存在するものと思われる。

上記のような推論をするとこれまで検出された硫化水素は海水の硫酸イオン起源ではなく、生物起源と思われる。

IV. 微生物の分布と活動

多摩川において好気性細菌の生態学的な研究は多く行われているが、河口域における悪臭物質の生成と微生物の關係に着目した研究は非常に少ない。この章では主として河口底泥における硫酸還元細菌の有無とその単離と性状および深度別分布等について述べる。

1. 調査地点及び試料の採取

多摩川河口の大師橋を中心に、その上流 1.5km の地点の左岸（地点 1、水深 3.5m）、同下流 700m の中州の左岸（地点 2、水深約 3.5m）、及び同下流 4km の河口中央部（地点 3、水深約 1.2m）の三地点である（図 5 2）。これらの各地点で、水温、塩分濃度、溶存酸素、（D0）を測定したのち、表層水、底層水、底泥を採水器および採泥器で採取した。これらの試料は滅菌済み容器に入れ、密封し、研究室に持ち帰った。

2. 嫌気性細菌の培養、計数、単離

表 2 8 に示した組成の硫酸還元菌用に開発された液体培地に、10%量(V/V)の試料水（泥）を加え、嫌氣的条件下（95% N₂ + 5% C O₂）、30℃で培養した。細菌数の計測は同培地に 1.5%の寒天を加えて作成した寒天培地 10ml に、10倍希釈列の試料水（泥）0.1ml を混合し、平板とした後、前記同様嫌氣的条件下で培養した培養液の一部を画線塗抹し、前記同様嫌氣的条件下で培養した。生じたコロニーから釣菌し、前記液体培地で純培養した。

3. 結果および考察

表 2 9 に示すように、各地点の深度による水温差はほとんど認められなかった。しかし地点 2 の塩分濃度を見ると、低層部は表層部

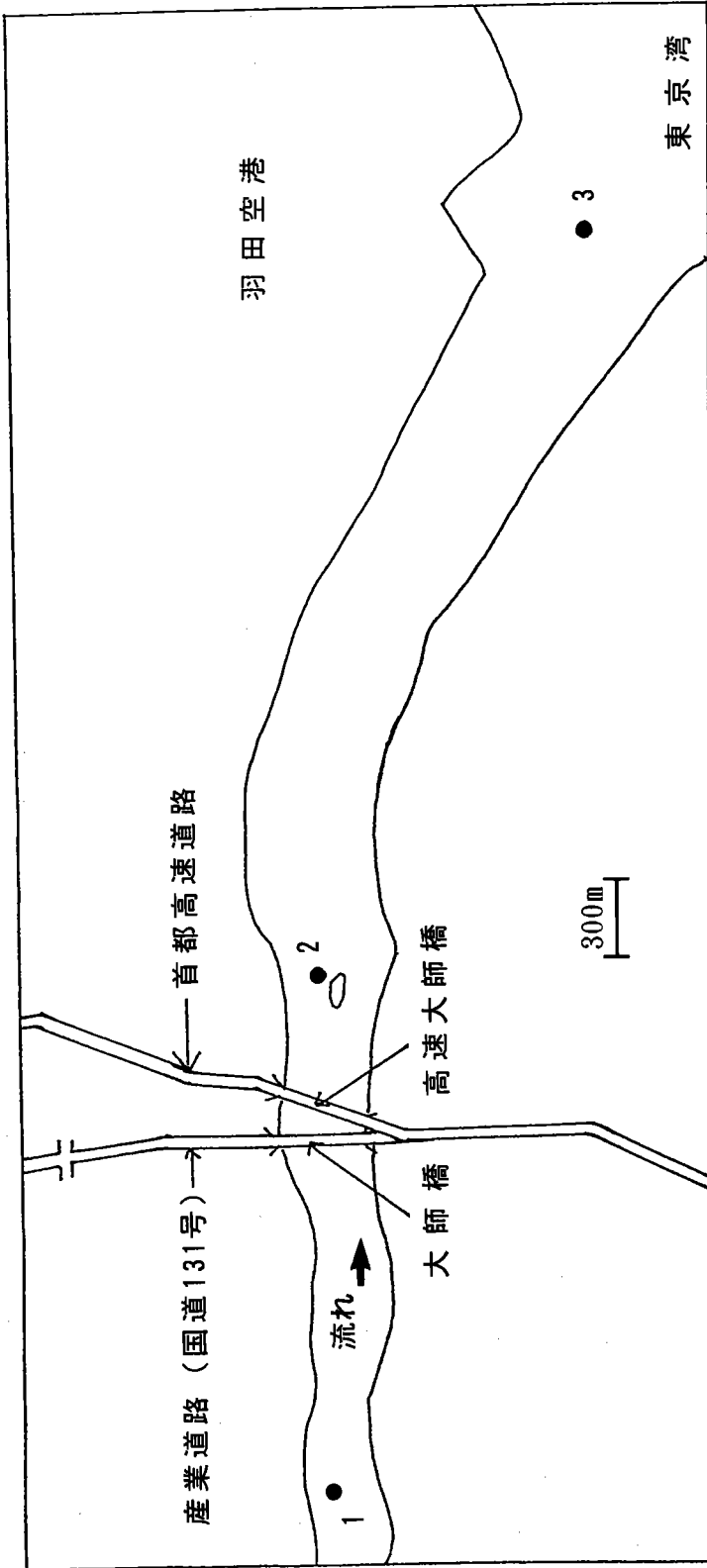


図52 多摩川の試料採取地点

表28 硫酸還元菌培養液の組成

medium 1	K ₂ HPO ₄	0.5g
	NH ₄ Cl	1.0g
	Na ₂ SO ₄	1.0g
	CaCl ₂ 2H ₂ O	0.1g
	MgSO ₄ 7H ₂ O	2.0g
	Sodium lactate	3.5g
	Yeast extract	1.0g
	Distilled Water	980 ml
	pH	7.4
medium 2	FeSO ₄ 7H ₂ O	0.2g
	Distilled water	10 ml
	pH with H ₂ SO ₄	3.0
medium 3	Sodium thioglycolate	0.1g
	Ascorbic acid	0.1g
	Distilled water	10 ml
	pH	7.4

After being autoclaved, mix the media with each other.

表29 試料水の温度、塩分濃度および溶存酸素

		Sampling locality		
		1	2	3
Temperature (C)	surface	25.3	26.0	-
	bottom	25.3	25.3	26.1
Salinity (%)	surface	0.47	0.84	-
	bottom	-	1.7	1.2
DO (mg/l)	surface	8.89	9.40	-
	bottom	4.79	4.60	-

の約2倍の値を示している。地点3の低層部は河口部にも拘らず、前者より低濃度であった。これは地点3の低層部が比較的浅いことに関係している。また、DOは地点1と地点2において、いずれも低層部は表層部の半分で、低層部はかなり嫌気的環境であることを示している。一方、地点3の低層部のDOは比較的高い値を示していたが、これも水深が浅いことに起因すると思われる。これらの結果は多摩川の河口付近は比重の高い海水は比重の低い河川水の下部に位置し、低層部の流れの速度は上層部ほどではないことを示唆している。これは低層部が嫌気的環境を形成する要因の一つと考えられる。

次いで、表層部、低層部、低泥層の嫌気性細菌数についてみると、前二者では1ml当たりの細菌数は10-100のオーダーで大差無いが、底泥中の細菌数はその100-1000倍にも達している(表30)。この結果から、この細菌の本来の生息場所は底泥層と考えられる。地点3の底泥層の細菌数が他の地点より多少少ない傾向にあるのはその底泥中に砂の含量が多く、地点1の底泥に比べて粘性が低いこと、この地点の低層部のDOが高いこと(表29)、粘性をもたらし、酸素の流通を妨げる有機物質が少ないことと関係すると思われる。

各地点の試料より培養した嫌気性細菌、特に SO_4^{2-} から有毒悪臭物質である H_2S を産生する硫酸還元菌の分離を試みたところ、いずれの試料からも検出された。試料を硫酸還元菌用の液体培地値で培養したところ、約一週間で培養液は黒変して硫化水素臭がし、また多摩川の底泥と類似の黒い沈澱物が生成されていた(表31)。この培地が黒化する現象は硫酸還元菌が培地成分である乳酸塩やイースト

表30 試料水および底泥のバクテリア数

		Sampling locality		
		1	2	3
Number of bacteria	surface	2.2x10 ²	4.3x10 ²	<10
	bottom	3.0x10	3.0x10	2.0x10
	bottom mud	2.5x10 ⁵	6.2x10 ⁴	9.5x10 ⁴

表31 1～7日間培養した培地の性状

		Sampling locality		
		1	2	3
Turbid	surface	+	+	+
	bottom	+	+	+
	bottom mud	++	++	++
Turn to black	surface	+	+	+
	bottom	+	+	+
	bottom mud	++	++	++
Smell of H ₂ S	surface	+	+	+
	bottom	+	+	+
	bottom mud	+	+	+
Black precipitation	surface	+	+	+
	bottom	+	+	+
	bottom mud	++	++	++
Detection of sulfur reducing bacteria	surface	+	+	+
	bottom	+	+	+
	bottom mud	++	++	++

抽出物などの有機物質を代謝するとき生ずるエネルギーによって SO_4^{2-} を還元し、 H_2S を作り出す。この硫化水素はさらに Fe^{3+} を還元して黒色の硫化鉄 (FeS) を生成するためと考えられる。したがって、これらの試料水 (泥) には硫酸還元菌が存在するものと推測される。

そこで、この硫酸還元菌の存在を明らかにするために、この黒変した培養液を用いて分離培養を試みた。その結果、写真 1 に示すように、黒色のコロニーが形成された。さらにこのコロニーの一部を採ってグラム染色し、顕微鏡観察した。その結果、これはグラム陰性でピブリオ菌様の多少湾曲したかん菌であることがわかった (写真 2)。また電顕観察により、細胞の先端部に一本の極鞭毛を有し、運動性のあることが明かとなった (表 3 2)。さらにこの単離された細菌を使って、悪臭物質生成のモデル実験も可能となった。

これらの結果から、多摩川河口域における悪臭物質の発生の機序を解明するには、特にその底泥層が重要な役割を持つことが明らかになり、さらに、そこに生息する嫌気性細菌と塩分濃度の高い海水との相互作用があるものと考えられる。先に表 3 0 に示したように、硫酸還元菌の生息域は底泥層である。地点 1、2、3 の各点における泥層の各深度における硫酸還元菌の垂直分布を調べた結果を表 3 3 に示した。深度は 3 0 - 4 0 c m である。滝井 (1 9 8 9) も硫酸還元菌による SO_4^{2-} の還元速度を 1 5 c m 深度まで測定しているが、今回の測定でさらにその下部における硫酸還元菌の活動状態が明らかになった。すなわち硫酸還元菌の分布は 4 0 c m の垂直分布において 1 オーダー以下の変化しか示していない。地点 1 と 2 では 1 8 - 2 1 c m 深度においてやや菌密度が高いものの、地点 3 では逆に低くなっている。 $1 0^5 - 1 0^6$ cells/g mud の菌密度は平板培養条件

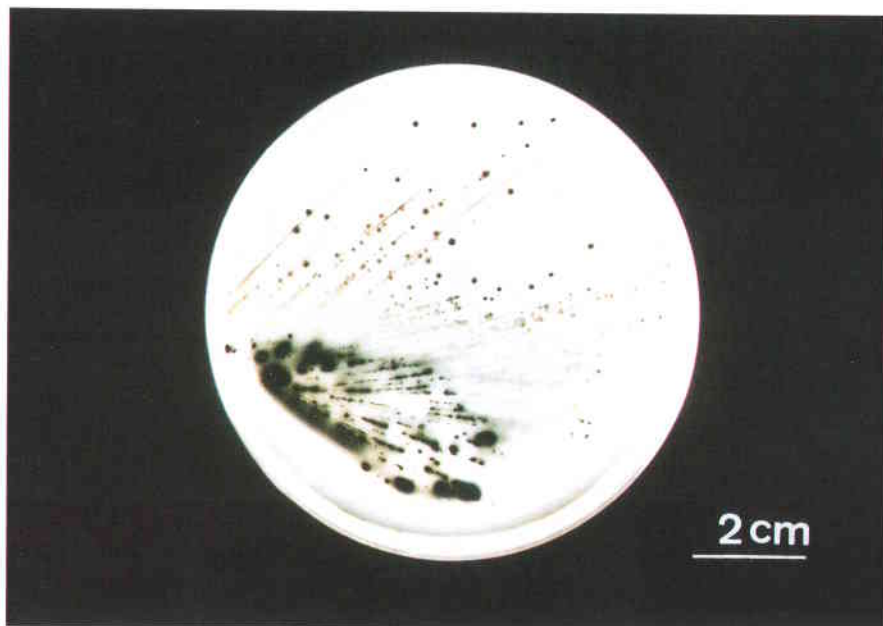


写真1 平板に形成されたコロニー

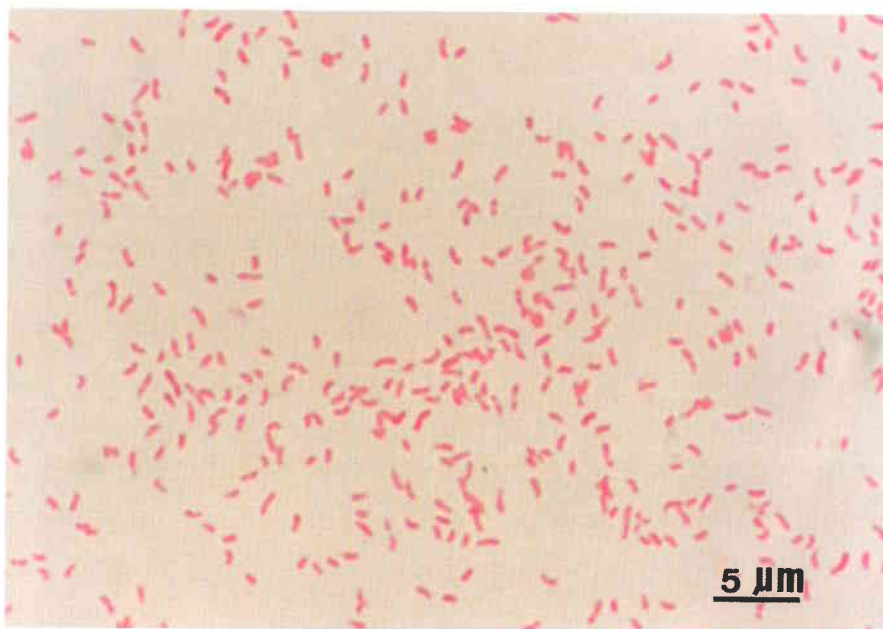


写真2 分離株のグラム染色所見

表32 分離したバクテリアの特徴 (1-BM-1)

Colony	Color	Black
	shape	circular
	size(mm)	1.0-2.0
Cell	gram stain	-
	shape	vibrio-like
	fragella	polar monotrichous
	mobility	+
	pili	-
	spore	-
Growth	temperature	30 C
	pH	7.0

表33 多摩川各地点および各深さにおける硫黄還元菌数

Sampling locality	Depth (cm)	Number of bacteria (cells/g mud)
S-1-1	0-3	5.0×10^4
S-1-2	18-21	2.4×10^5
S-1-3	33-37	5.8×10^4
S-2-1	0-3	2.8×10^5
S-2-2	18-21	1.3×10^6
S-2-3	41-43	8.2×10^4
S-3-1	0-3	1.6×10^4
S-3-2	15-18	5.0×10^3
S-3-3	27-30	2.0×10^4

Incubated at 30 C under the anaerobic conditions for 30 days.

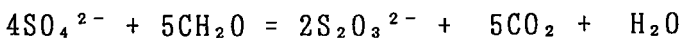
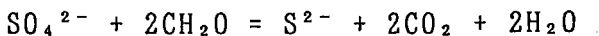
下での最大値を示すものであろう。この細菌密度下で底泥層の間隙水中の SO_4^{2-} は下部に行くにしたがって減少するが、チオ硫酸イオンは反対に増加する（表33）。滝井（1989）によれば東京湾運河部底泥層における硫酸還元速度は表層部0-2cmから急速に減少している。これは水層からの SO_4^{2-} の拡散が底泥層の粘性のため制限され、細菌によって消費されて SO_4^{2-} 濃度が急速に減少するためであろう。チオ硫酸濃度は硫酸イオンの減少とともに増加するはずであるが、堆積物中に存在する Fe^{2+} 量によっても支配される。

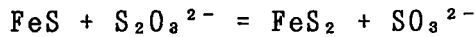
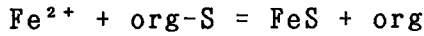
堆積物下部では硫黄と反応する鉄の量が減少している。表24に示されたように、下部ではハイスピン Fe^{3+} が増加しているが、これは恐らく Fe_2O_3 、 FeOOH のような磁性鉱物が微粒子であるため、超常磁性効果が現れ、見かけ上ハイスピン Fe^{3+} が増加したように見えているのであろう。この酸化鉄微粒子は結晶性のため、間隙水への溶出が抑えられていると思われる。

V. 河口域における悪臭物質発生のプロセスと悪臭発生度評価

西田（1987）によれば、淡水系環境下で発生する悪臭物質の80%以上は（硫化水素+硫化メチル）で占められる。また滝井（1989）によれば、多摩川感潮域では上流ほどメタン細菌、脱窒素細菌によるCO₂生産の割合が高く、丸子橋では硫酸還元菌の活動（1%以下）はほとんど無視できる。他方、下流の大師橋ではメタン細菌25%、硫酸還元菌60%、脱窒素細菌15%である。従って、淡水域の悪臭物質は主としてメタン細菌と脱窒素細菌によって生産されるものと考えられる。多摩川河口域では悪臭物質の生産菌として硫酸還元菌が最も重要で、脱窒素菌がこれに次ぐであろう。

前述したように、間隙水を含む堆積物全体の硫黄に占める、海水起源の硫黄の割合は微々たるものである（max.2%）。堆積物の粘性は極めて高く、上下への海水の拡散は無視して良い。従って、堆積物中の硫黄の大部分はそのなかの有機物に由来すると考えてよいだろう。硫酸還元菌は間隙水の中の硫酸イオンを電子の捨て場として利用し、底泥中の有機物を分解してエネルギーを得る。このとき放出される還元態硫黄が底泥に含まれるFe²⁺と反応してFeSを形成し、さらにSO₄²⁻を還元して生じたチオ硫酸イオンの作用でFeS₂を沈澱すると思われる（Shoonen and Barnes, 1991）。





以上の反応によって、還元態硫黄の発生は底泥中の Fe^{2+} によって硫化鉄やパイライトとして底泥中に固定される。この固定化反応は河口域におけるように間隙水のpHが中性付近では極めて速く、硫化水素は底泥層上部に拡散していくことはない。しかし、もし底泥に十分な Fe^{2+} が存在しない場合はどうであろうか。

表22、23、26から明らかなように、底泥中の $\Sigma \text{Fe} / \Sigma \text{S}$ モル比は底泥層上部では極めて大きく、20弱であるのに、下部にゆくにしたがって減少し、2弱となっている。しかしいずれの深さにおいても鉄が硫黄に対して過剰である。このことは還元態硫黄が底泥中に発生した場合、現状ではそのほとんどは底泥中の鉄と結合し、硫化鉄として固定され得ることを意味している。

ここで底泥中の鉄の存在状態について考察しておく必要が生じる。表24に示したように、パイライトや硫化鉄は下部にゆくほど増加するが、その含量は全鉄の高々40%である(表22より FeS および FeS_2 の量はそれぞれ150、180 $\mu\text{mol/g dry sediment}$ であり、表24からパイライトの含量は約20%であるから)。約60%に当たる残りの鉄は粘土、岩石中に含まれる、あるいは Fe_2O_3 、 FeOOH として単独に存在する鉄である。これらは究極的には還元環境下にある底泥中で二価の鉄に還元され、硫化物として固定されるはずであるが、現在は硫黄と未反応の鉄として存在している。そしてこの反応速度は人間環境的見地から考えるならば極めて遅いものとなる

であろう。

このように考えてくると、地点1に代表される河口域の底泥の還元態硫黄の固定能力は40 cm深度ではほぼ100%使い果たされていると言える。そこより浅い部分(20 cm以浅)では全硫黄分に対して圧倒的に酸化鉄あるいは FeOOH 態の鉄が多いので、1gの乾燥底泥当たり約400 μmol 、すなわち約14 mgの硫化水素を硫化鉄として固定することが出来ることになる。先にのべたように間隙水の塩化物イオン濃度は底泥層の上下で様ではないことから、その溶存成分の垂直拡散は大変小さいと考えてよい。このことは底泥層中で物質の垂直移動が小さいことを意味する。この推定が正しいならば堆積層の下部における鉄の硫黄に対する飽和は、過去における堆積環境を反映したものと考えることが出来る。すなわち40 cm層が最上部にあった時には人為汚染度が高く、大量の有機物が堆積し、この底泥中の Fe^{2+} として利用できる鉄の量をうわまわる硫黄が供給されたため、過剰の還元態硫黄分は硫化水素あるいは硫化メチルとして水中に放出されたのであろう。この頃の河口域は悪臭に満ちていたに違いない。事実、1970-1980年代には多摩川河口域は水の汚染が激しく、近隣の住民の記憶に残っている。その後、河川への污水投棄が管理されて有機物の堆積が激減した結果、20 cm以浅の堆積層に示されたように、悪臭物質の河川水への放出が押さえられたのであろう。

以上の結論は我々が採取した主として川岸よりの底泥層について得られたものである。河口水域は船舶の往来を確保するため、しばしば河川中央部よりの部分を浚渫している。このため底泥層は擾乱を受けているので、ボートで一回試料を採取したのみである。この

ときの観察では底泥層は最上部においても黒化しており、硫酸還元菌の活動が活発であるか、あるいは過去の汚染の激しかった時代の堆積層が露出していたことを示していた。多分両者の和として存在していたのであろう。この中央よりの流れは川岸より速く、水の入れ替わりは十分であるので、感潮域全体の汚染が進まない限り悪臭の顕著な発生には緊がらないであろう。

VI. 今後予想される効果

堆積環境における悪臭物質の生成はそれ自体は人為汚染の有無に拘らず、極く普通にみられる現象である。このとき種々の揮発性有機酸やアンモニア、アミン類、硫化水素、インドール、スカトール、メルカプタン、硫化ジメチル、二硫化ジメチルなどの悪臭物質が堆積層から水圏に放出される可能性がでてくる。これを抑制しているのは、

① 堆積層（底泥層）の鉄分

② 底水層の酸素濃度

である。人為汚染の少ない、あるいは全く無い河口域では、底質物に含まれる有機物の含量は小さく、相対的に岩石の風化生成物由来の鉄化合物量が多い。このような環境下では硫酸還元菌の活動による海水由来の硫酸イオンの還元によって発生する硫化水素量は、メタン生成菌や発酵細菌の活動によって生じる還元態硫黄の量に比べて、相対的に多くなるであろう。しかしこうして生じた硫黄を含む悪臭物質は堆積物（底泥）の鉄分に捕捉され、硫化鉄として固定される結果、水層にこれらの悪臭物質が拡散してくることはないか、あってもこの条件下では底水層の酸素濃度はこれらを酸化するに十分であるため、河川表面から大気に放出されることはほとんど無いと考えてよいであろう。

他方、河川に大量の有機物が放出されると、河川水の溶存酸素量は低下し、特に底水層では零になる。堆積層（底泥）は極端な還元条件下におかれ、下部ではメタン細菌、上部では硫酸還元菌や脱窒菌が活動し、圧倒的多量の有機物起源の還元態硫黄を発生する。こ

のとき、生じた還元態硫黄を捕捉するはずの鉄分は人為的に加えられない限り、不足してしまう。このため鉄に対して過剰な揮発性還元態硫黄分は水層を通過して大気に放出される。このとき河口域は悪臭発生に悩まされることになる。

此処で河口域における底泥中の鉄と硫黄の比を推定してみよう。松尾・小林（1991）によれば、多摩川河川水の懸濁物のFe/Sモル比は

$$\text{懸濁物のFe/S比} = 4$$

底泥の有機物含量は灼熱減量にほぼ等しい。滝井（1986）によれば、大師橋で採取した底泥のうち、表層10cmまでは6%、下部16cmまでは13%の有機物を含むとみてよい。Meyer(1977)のデータから推定すると

$$\text{底泥有機物の硫黄含量} = \text{約} 1\%$$

である。したがって大師橋付近の底泥の硫黄濃度は乾燥重量%で

$$\text{表層(10cmまで)} \quad 6 \times 0.01 = 0.06\%$$

$$\text{下部(10cm以深)} \quad 13 \times 0.01 = 0.13\%$$

他方、底泥の無機化学成分の鉄と硫黄の割合を推定してみよう。松尾（私信）によれば河川懸濁物は有機物に乏しい土壌類似物であるので、松尾・小林（1991）による陽イオンの分析データを用い、酸化物換算濃度を算出することができる。この結果から懸濁物の鉄と硫黄の重量濃度を計算すると、

$$\text{硫黄濃度} = 0.39\%$$

$$\text{鉄濃度} = 2.9\%$$

懸濁物の鉄、硫黄濃度は底泥のそれらに等しいと考えることが出来るであろう。ここで河口域の底泥中の無機物と有機物の中の硫黄の

濃度を比べると、

$$\text{底泥上部 (0~10 cm)} : \text{SI} / \text{S0} = 6.5$$

$$\text{底泥下部 (10 cm以深)} : \text{SI} / \text{S0} = 3.0$$

である。ここでSIおよびS0はそれぞれ無機態硫黄および有機態硫黄である。これらの値から底泥における硫黄源としては量的には無機硫黄が75~86%を占めることがわかる。

多摩川河口域の大師橋の上下流部で採取した底泥の含水率は表25に示したように30~40%である。底泥の間隙水の硫酸濃度は最大ほぼ10mMであるので、 $0.32 \text{ mg} / \text{g} = 0.032\%$ の硫黄を溶解している。乾燥底泥と間隙水の硫黄の割合を求めてみると、

$$(0.10+0.39) \times 0.65 : 0.032 \times 0.35 = 29 : 1$$

となり、底泥の硫黄源としては圧倒的に泥部分が重要である。底泥の有機物起源の硫黄だけをとってみても

$$0.10 \times 0.65 : 0.032 \times 0.35 = 5.8 : 1$$

であるため、硫黄源としては底泥の固形部分が重要であることに変わりがない。底泥中の硫酸還元細菌は泥中の有機物が発酵細菌やメタン生成菌によって酢酸などに変換されたものをエネルギー源として利用し、二酸化炭素を放出し電子を硫酸イオンに与えて硫化水素とする。還元態炭素1モルを二酸化炭素1モルに変換するのに0.5モルの硫酸が必要である。1gの湿底泥には平均0.35gの間隙水が含まれ、その中には20~30mg/lの全有機炭素が溶けている(滝井, 1986)。従って、もしこの炭素が全て硫酸還元菌によって消費されるならば、

$$(20 \sim 30) / 12 \times 0.5 = 0.83 \sim 1.25 \text{ mM}$$

の硫酸イオンが消費されるはずである。先に述べたように、間隙水中の硫酸イオン濃度は最大10 mMであるから、1 gの底泥のなかの10 x 0.35 x 2 x 12 μgの有機物を消費することになる。底泥中の有機炭素は1 g x 0.65 x 0.10 x 0.9 = 58 mg C / g底泥 であるから、1.4%の炭素が消費されるに過ぎない。またこのとき発生する硫化水素は0.11 mg / gである。これは底泥中の全硫黄の0.7~17%に過ぎない。従って、硫酸還元細菌が底泥の有機炭素を引きつづき利用するためには、継続的な硫酸イオンの供給が必要となる。泥層の垂直方向の間隙水の移動は極少ないので、底泥層下部では硫酸イオンは消費されてしまう。S₁地点の泥層下部でこの様子がみられる。

先に述べたように、底泥層の硫化物態硫黄はそのほとんどが無機態および有機態硫黄を起源とする。鉄は無機懸濁物を起源とすると、硫化鉄として堆積物中に捕捉される硫黄を供給する有機物の最大量はどの位かを求めてみる。

家庭廃水などの汚染水に含まれる有機物の硫黄の重量濃度は、海洋植物性動物性プランクトンのC, N, S, P原子比(286:27:1.7:1) (Lerman, 1979) から、

$$1.7 \times 32 \times 100 / (286 \times 12 + 27 \times 14 + 1.7 \times 32 + 31) = 1.4 \%$$

Fe Sとして沈澱するものとする、

$$(1 \times 0.029) / 55.85 : (x \times 0.014 + 1 \times 0.0039) / 32 = 1 : 1$$

これから x = 0.91、

したがって、

$$\text{懸濁物} : \text{有機物} = 1 : 0.91$$

この計算は、もし河川汚濁が進んで底泥の有機物含量が50%を越えるようになると、堆積物中の鉄はもはや還元態硫黄を捕捉することは出来ないことを示している。この状態が河口域で起こると周辺大気中に悪臭が放出されて環境の悪化を人々が感じるようになるであろう。この観点から河口域の環境を評価する一つの目安として、

① 底泥の有機物含量、もしくは灼熱減量を測定すること

また生じる還元態硫黄を固定する鉄が存在しないところには、チオ硫酸イオンがppmオーダーで存在することから、

② 底泥間隙水に多量（ppm）の $S_2O_3^{2-}$ が検出されるかどうか

も悪臭発生の危険度の目安になるであろう。

VII. 謝辞

本研究を行うにあたり、サンプリング、実験など主要な仕事を仕上げる上で働いて下さった東京大学大学院理学系研究科修士 符岩君に厚く御礼申し上げます。また、サンプリング、微生物実験、討論などさまざまな点で御協力、ご助言をいただきました東邦大学高柳進之輔博士、杉森賢司講師に御礼申し上げます。ICP発光分析器の使用を快諾された東京大学海洋研究所児玉幸雄博士に感謝いたします。

東京大学教養学部松尾基之助教授にはメスバウアースペクトルの測定を御願いたしました。また、大学院生大沢信二君にはサンプリングを手伝っていただきました。両氏に厚く御礼申し上げます。

VIII. 参考文献

- BURTON, J. D. and LISS, P. S. (eds.) (1976) *Estuarine Chemistry*.
Academic Press, p. 229.
- CHURCH, T. M. (ed.) (1975) *Marine Chemistry in the Coasted
Environmenta*. ACS Symp. Series 18, Amer. Chem. Soc.,
p. 710.
- 土壤養分測定法委員会 (1973) 土壤養分分析法. 養賢堂, p. 70.
- GARRELS, R. M. and CHRIST, C. L. (1965) *Eh-pH Diagrams*,
"Solutions, Minerals and Equilibria", chapter 7.
Freeman, Cooper & Company, pp. 172-266.
- 北野 康 (1984) 地球環境化学. 裳華房, p. 237.
- LERMAN, A. (1979) *Geochemical Processes-Water, Sediment, Environ
ments*. Wiley-Interscience, p. 23.
- 前川智範 (1991) 火山活動に由来する火口湖水中におけるポリチオ
ン酸の挙動. 東京大学修士論文.
- MASON, B. and MOORE, C. B. (1982) *Sedimentation and Sedimentary
Rocks*. "In: Principles of Geochemistry 4th ed."
Chapter 6, Wiley. N.Y., pp. 147-186.
- 松尾基之・小林孝彰 (1991) 散乱電子メスバウアー分光法による大気
腐食鉄板の表層分析. 分析化学, 40, 623-628.
- MEYER, B. (1977) *Sulfur, Energy, and Environment*. Elsevier,
pp. 259-260.
- MULIK, J. D. and SAWICKI, E. (1981) イオンクロマトグラフィーによ
る環境分析. 安部商事, vol. 2. p. 418.

- 日本分析化学会北海道支部(1971) 水の分析. 化学同人, p.277.
- 日本地球化学会(1983) 特集東京湾. 地球化学, 17, 16-81.
- 日本地球化学会(1984) 特集河口域. 地球化学, 18, 65-98.
- 日本海洋化学会(1991) 海と地球環境—海洋学の最前線.
東京大学出版会, p.181.
- 西田耕之助(1987) 呑川の悪臭対策と堆積汚泥の浄化に関する研究.
(財)とうきゅう環境浄化財団研究助成報告書 No.102. p.
25.
- 岡部泰二郎(1965) 亜硫酸の化学. 日本鉱業会誌. 81巻, 42-48.
- OLAUSSON, E. and CATO, I. (eds.) (1980) Chemistry and
Biogeochemistry of Estuaries. Wiley. p.452.
- 小野昭紘(1986) イオン交換クロマトグラフィーによる高炉スラグ
浸出液中硫黄陰イオンの形態別定量. 分析化学, vol.35,
476-481.
- 大沢信二(1992) 水溶液中における準安定硫黄化合物の挙動に関する
地球化学的研究—火山学への応用. 東京大学博士論文.
- 佐野博敏(1972) メスバウアー分光法—その化学への応用, 講談社.
- 塩沢孝之, 木山到保, 谷本照巳(1975) 汚染海域における悪臭ガス
について. 地球化学, 環境問題特別号, 103-105.
- SHOONEN, M. A. A. and BARNES, H. L. (1991) Reactions forming pyrite
and marcasite from solution:II. Via FeS precursors be-
low 100 °C. Geochim. Cosmochim. Acta, 55, 1505-1514.
- SWIDER, K. T. and MACKIN, E. M. (1989) Transformations of sulfur
compounds in marsh-flat sediments. Geochim. Cosmochim.
Acta 53, 2311-2323.

- TAKANO, B. and WATANUKI, K. (1988) Quenching and liquid chromatographic determination of polythionates in natural water. *Talanta*, vol.35, 847-854.
- TAKANO, B. (1987) Correlation of volcanic activity with Sulfur Oxyanion Speciation in a crater lake. *Science*, vol.235, 1633-1635.
- TAKANO, B. and WATANUKI, K. (1990) Monitoring of volcanic eruptions at Yugama Crater Lake by aqueous sulfur oxyanions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, vol. 40, 71-87.
- 滝井 進 (1986) 多摩川下流域における有機物の嫌氣的分解. とうきゅう環境浄化財団研究助成報告書 No.91. p.9
- TAKII, S. (1989) Methanogenesis in sediments of the polluted lower reaches of the Tama River. *陸水学雑誌* 50, 235-246.
- 梅野正・落合優江 (1987) 検知管による簡便な定量法—温泉水中に含まれる硫化物イオンの定量. *化学と教育* 35, 346-347.
- 上野景平 (1967) キレート滴定法. 南江堂, p.262.
- 綿稜邦彦 (1991) 化学分析による火山の噴火予知. *ぶんせき*, 10, 99-101.
- WEBSTER, J. G. (1989) An analytical scheme for the determination of sulphide, polysulphide, thiosulphate and polythionate concentrations in geothermal waters. Chemistry Division DSIR (New Zealand) Report No. CD2406, 18p.