

# 海底硫化水素還元雰囲気における窒素成分の挙動について

紀本岳志\*・橋谷博†・藤永太郎‡

## 1. はじめに

湖沼や内湾などの水質環境は、気象・海象などの要因による移流・混合などの物理的パラメーター、含有化学分析の酸化還元などに基づく濃度変化、プランクトンやバクテリアの光合成・呼吸・生物分解などの生物反応に大きく左右されている。このような種々の機構が複雑にからまりあった自然環境を、正確に把握し、キャラクタライズするためには、その物理的・化学的・生物的ファクターを、四次元的（水平・鉛直・時間）に密に観測するこ

とが不可欠な要因である。

我々は、その目的のため海洋化学成分の連続観測装置の開発を行い、湖沼・内湾での観測を行ってきた<sup>1,2)</sup>。

開発した連続観測装置は、水温 (W.temp.)、塩分 (Salinity)、pH、溶存酸素 (DO)、濁度 (Tur.)、化学的酸素消費量 (COD)、リン酸態リン ( $PO_4-P$ )、全リン (TP)、アンモニア態窒素 ( $NH_4-N$ )、ケイ酸イオン (Si)、クロロフィル-a (Chl.) の11項目の成分を、採水、ろ過、洗浄なども含め無人で自動測定するものである。

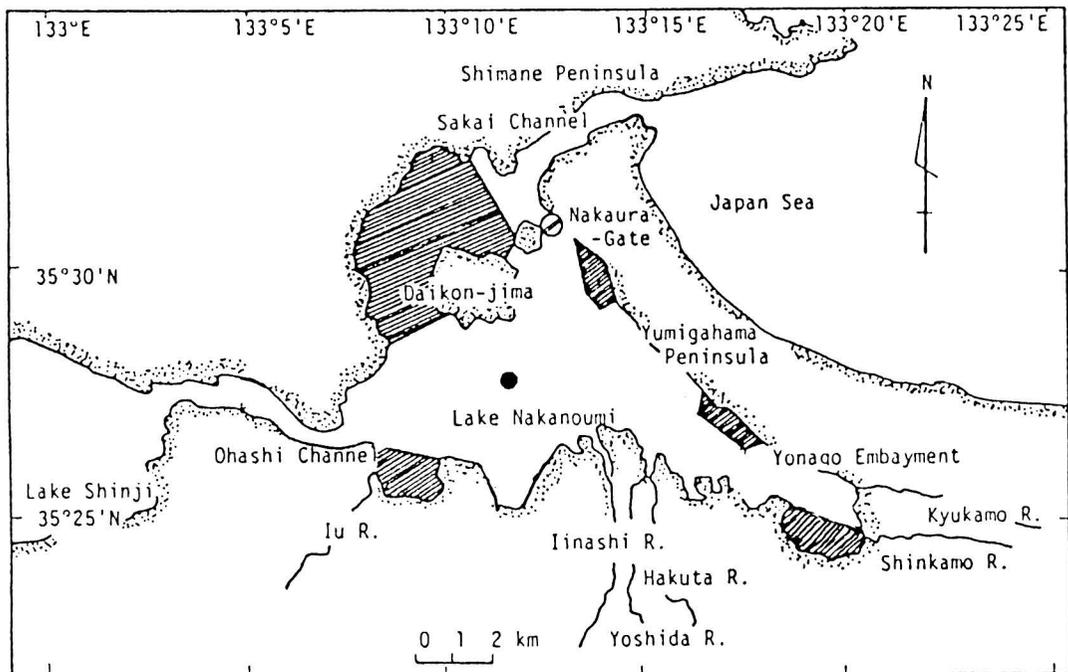


図1 中海

\* 紀本電子工業㈱ † 島根大学理学部 ‡ 奈良教育大学

この装置を用いて、日本最大の汽水湖として知られている、中海（島根県、北緯35° 30′，東経133° 10′）の動態調査を1986年10月16日－29日に行った<sup>3)</sup>。

中海は（大部分の水深は約6 m），図1に示す様に，一方は境水道を介して日本海につながっており，また他方は，大橋川を経て宍道湖へと至っている。そのため，湖汐の効果により，水深4 m程のところに，強い塩分躍層が形成されており，すなわち平均的な塩分濃度として，水深0～4 mでは約20‰（上層），4～6 mでは約30‰（下層）である<sup>4)</sup>。

上層では，生物活動が盛んであり，植物プランクトンの光合成のため，溶存酸素飽和率が100%以上となる一方，下層では，上層で繁殖したプランクトンの死滅・沈降・腐敗により，無酸素状態となる。この底泥付近での還元雰囲気は，強い塩分躍層により極めて安定であり，リン酸態リン，アンモニア態窒素，ケイ酸イオンなどが底泥から

溶出する。

## 2. 連続観測結果（1986年10月）

連続観測は，図1に黒点で示した中海中央部（水深約6 m）の地点に，表層下1 m（水深1 m）および底泥上1 m（水深5 m）の深度に採水口を設け，上記11成分について，2時間に1回の観測を行った。また，連続観測と並行して，期間中6日間にわたり，水深0.1から6 mまでの1 m間隔で，水温，塩分，流向・流速，溶存酸素，リン酸態リンの現場計測を行うと同時に，内180試料について採水後ただちに冷凍して持ち帰り，硝酸・亜硝酸態窒素（NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>）および全窒素の定量を行った。尚，全期間にわたり，水位，風向・風速，気圧の計測も同時に行った。

表1に，表層下1 m（水深1 m），底泥上1 m（水深5 m）の2地点における連続観測結果から得た，各水質項目の相関係数を，また表2に，観測項目の日平均値を示す。

表1 水質項目の相関係数

Upper Layer (1m depth from water surface)											
	W.Temp.	Salinity	pH	DO	PO <sub>4</sub> -P	T-P	NH <sub>4</sub> -N	Si	Chl.	COD	Tur.
W.Temp.	-	0.42	-0.08	-0.52	<u>0.85</u>	<u>0.71</u>	-0.01	0.51	0.17	-0.19	-0.31
Salinity	-0.02	-	0.01	-0.41	0.32	0.29	0.02	-0.06	0.36	-0.04	-0.28
pH	-0.53	0.04	-	0.53	-0.42	-0.33	0.09	-0.19	-0.19	0.13	-0.39
DO	<u>-0.73</u>	-0.34	0.64	-	-0.60	-0.52	0.22	-0.50	-0.15	0.46	0.14
PO <sub>4</sub> -P	<u>0.77</u>	0.09	<u>-0.72</u>	<u>-0.85</u>	-	<u>0.80</u>	-0.05	0.64	0.22	-0.20	-0.13
T-P	<u>0.75</u>	-0.09	<u>-0.73</u>	<u>-0.76</u>	<u>0.96</u>	-	-0.04	0.51	0.31	-0.15	-0.09
NH <sub>4</sub> -N	0.56	0.30	-0.46	<u>-0.70</u>	<u>0.77</u>	0.69	-	-0.17	0.07	0.25	0.08
Si	<u>0.82</u>	-0.08	-0.65	<u>-0.82</u>	<u>0.90</u>	<u>0.91</u>	0.65	-	-0.12	-0.38	-0.15
Chl.	-0.10	<u>-0.74</u>	0.00	0.36	-0.11	0.11	-0.36	0.04	-	0.29	0.20
COD	-0.20	-0.44	0.14	0.42	-0.25	-0.08	-0.34	-0.17	0.56	-	0.24
Tur.	0.31	-0.05	-0.61	-0.45	0.66	<u>0.71</u>	0.60	0.49	0.10	-0.05	-

Bottom Layer (1m upwards bottom)

W.Temp.: Water Temperature, Chl.: Chlorophyll, Tur.: Turbidity

表2 観測項目の日平均値

日付	風速 m/s	風向 <sup>a)</sup>	流速 <sup>b)</sup> cm/s	水位 cm	濁度 ppm	水温 ℃	塩分 ‰	pH	DO <sup>c)</sup> ppm	PO <sub>4</sub> -P ppb	T-P ppb	NH <sub>4</sub> -N ppb	Si ppm	CHL ppb	COD ppm
10/16	6.0	WSW	6.53	28	4.5	19.2	20.0	8.04	8.3	29	66	9	0.76	15	3.9
17	7.2	ENE	9.03	26	4.3	21.8	29.2	7.71	2.0	88	98	104	1.11	6	1.6
18	4.6	WSW	5.66	17	4.8	20.9	27.3	7.66	3.1	74	94	48	0.95	11	2.6
19	5.5	ENE	7.04	17	5.1	17.6	20.2	7.83	8.1	27	66	1	0.62	16	4.1
20	3.7	WSW	5.99	11	5.8	21.4	28.4	7.48	2.0	95	113	85	1.16	8	2.1
21	4.2	ESE	5.53	27	5.2	16.9	19.6	7.85	8.4	19	59	0	0.55	17	4.2
22	7.0	EAE	4.54	34	5.0	20.4	27.0	7.61	3.8	61	83	15	0.84	13	2.6
23	3.3	WSW	4.27	13	4.7	16.8	19.7	7.89	8.0	16	57	0	0.65	17	3.8
24	3.1	WSW	5.61	24	5.7	20.7	27.8	7.58	2.2	78	98	57	1.05	11	2.1
25	2.4	ENE	2.26	24	4.6	17.2	19.8	8.00	8.1	13	50	0	0.58	15	3.9
26	3.0	WSW	3.34	30	3.7	20.0	28.1	7.74	3.8	48	64	20	0.71	9	2.1
27	4.4	WSW	2.65	26	4.7	16.9	20.4	7.96	8.0	11	52	0	0.52	16	4.3
28	2.8	WSW	2.61	28	4.4	20.2	28.7	7.68	3.4	50	68	23	0.79	8	2.3
29	4.5	V	3.29	23	5.2	16.4	19.1	7.94	8.2	14	54	0	0.65	16	4.1
					4.2	20.2	28.8	7.70	3.4	48	68	16	0.77	10	2.3
					5.3	15.5	18.7	7.97	9.1	10	52	0	0.63	16	4.2
					3.6	19.2	28.3	7.75	4.5	39	54	4	0.55	7	1.9
					4.9	15.6	19.3	8.02	9.0	6	47	0	0.57	13	3.7
					3.3	19.4	29.1	7.75	3.9	36	48	24	0.52	5	1.5
					5.0	16.1	18.8	8.02	9.7	4	46	1	0.48	13	4.4
					4.6	19.7	29.7	7.65	2.9	62	73	35	0.64	5	1.8
					4.8	16.2	19.1	8.00	9.5	4	45	3	0.40	14	1.0
					6.2	19.9	29.7	7.65	2.9	68	81	55	0.70	5	1.4
					5.2	16.1	18.9	8.03	10.0	6	48	2	0.41	15	4.7
					3.7	19.5	29.4	7.69	3.2	47	59	9	0.58	5	2.2
					4.9	15.7	19.5	8.13	10.6	7	49	4	0.41	16	4.9
					3.1	19.5	29.6	7.86	3.5	45	57	26	0.62	4	2.7

a) 最多風向を示す    b) 底泥上1mに固定して測定    c) 手分析値により補正した値

表1に示した底泥上1m(水深5m)の相関係数を見れば、底泥からの溶出が供給源と推定される、リン酸態リン(全リン濃度とほぼ一致する)、アンモニア態窒素、ケイ酸イオンは、溶存酸素と逆相関関係にあり、貧酸素になる程、溶出が促進

される事を示している。しかし、ここで、リン酸態リンとケイ酸イオンとの相関は、0.90ときわめて高いのに対し、アンモニア態窒素との相関は、いずれも0.78(vs. PO<sub>4</sub>-P), 0.66(vs. Si)と悪くなっている。これは、アンモニア態窒素濃度が、鉛直方向に、大きく減少する傾向のためであると推察される。また期間中の平均的な窒素成分の鉛直分布を表わしたものを図2に示す。

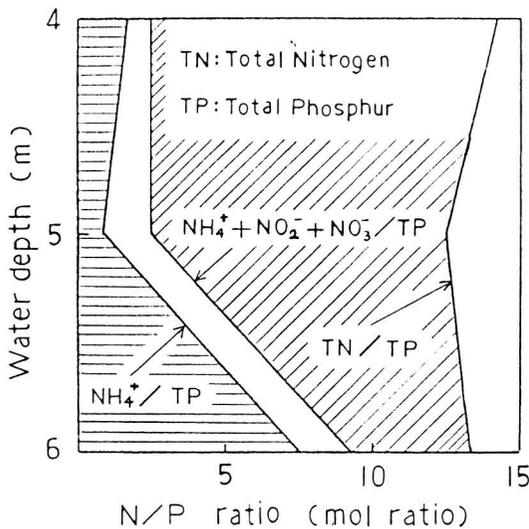


図2 窒素成分の鉛直分布

図2では、移流などの要因による濃度変化を相殺して化学・生物的要因による変化のみを示すため、全リン濃度により規格化している。

この図から、水深6m(底泥直上)から5mの間で、アンモニア態窒素濃度が急激に減少しているが、硝酸・亜硝酸態窒素や全窒素濃度は、あまり変化していない事がわかる。従来、アンモニア態窒素は、バクテリアの作用により、硝化・脱窒を受ける<sup>5)</sup>

とされているが、この様な反応では、硝酸・亜硝酸態窒素濃度の増加や全窒素濃度の減少を伴うはずであり、今回観測した結果を説明し得ない。

そこで、この現象をより詳細に検討するため、1987年9月2日から12日にわたり、特に底泥付近の観測を行った。

### 3. 連続観測結果（1987年9月）

1987年の観測では、底泥直上10cm, 25cm, 50cm, 1 m, 1.5m, 2 mの鉛直方向6点にて、日中9:00, 11:30, 14:00, 16:30の4回採水を行い、現地にて各水質項目の測定を行った。また、底泥コアサンプルを採取し、間隙水中のアンモニア態窒素、リン酸態リン、ケイ酸イオンの測定を行った。さらに、採水したサンプルを凍結し、研究室へ持ち帰り、アミノ酸分析を行った。

この観測で特徴とすべき点は、底泥直上10cmから50cmまでに、溶存酸素飽和率0%の水塊が存在した事、底泥付近で、強い硫化水素臭が確認

された事が掲げられる。

図3に、間隙水および底泥付近のリン酸態リン、アンモニア態窒素、ケイ酸イオンの鉛直濃度分布を示す。

(x軸は、対数目盛、ケイ酸イオンのみ1桁ずらしている。y軸は、底泥界面を0cmとした時の水深)

この図から明らかな様に、間隙水中では、上記3項目の濃度傾向が似通っているのに対し、底泥直上10cmでアンモニア態窒素のみが急減するという。前回の観測と同様の結果が得られた。(間隙水中の $\text{NH}_4\text{-N}/\text{PO}_4\text{-P}$ 比は平均20であるのに対し、底泥付近の水中では、その比が平均2であった)

### 4. アミノ酸分析結果

持ち帰った試料を解冻し、a). 濾過(0.2 $\mu\text{m}$ ヌクレオポアフィルター) b). 濾過後、加水分解(試料1mlに12N塩酸1mlを加え、真空脱気後105°Cで24時間加熱) c). 濾過せずに、懸濁態を

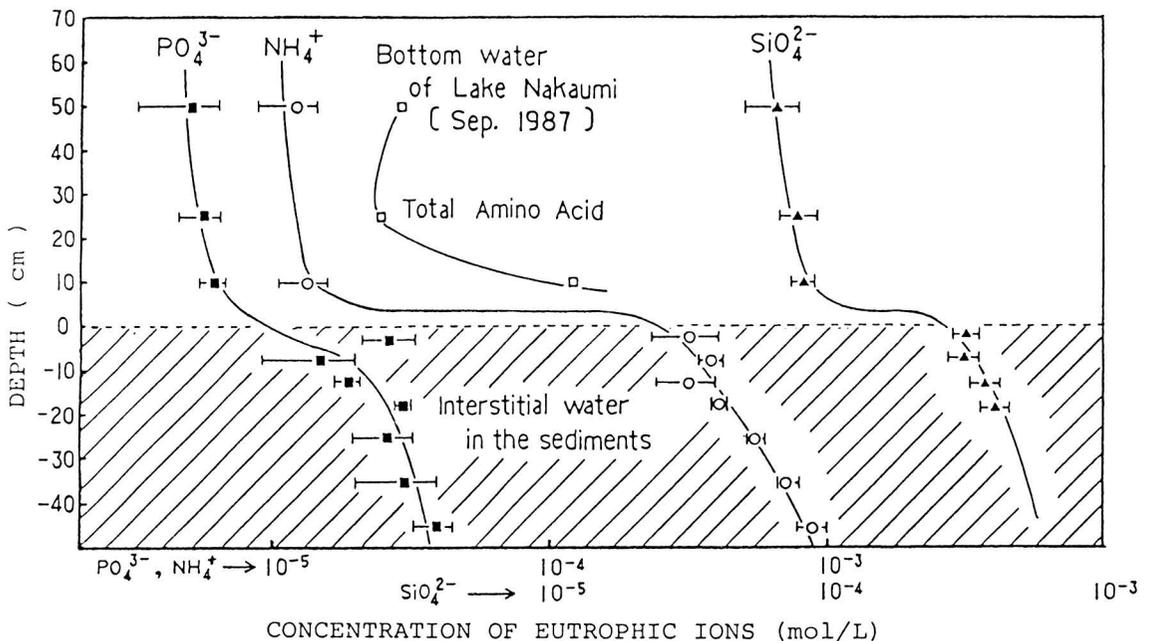


図3 栄養塩およびアミノ酸濃度の鉛直分布

を含んだまま加水分解以上の3種類の前処理法に対して処理した試料中のアミノ酸成分分析を、オルトフタルアルデヒドとN-アセチル-L-システインを反応試薬とした、高速液体クロマトグラフィ-蛍光検出法により測定した<sup>6),7)</sup>。その結果、a). b). の方法で前処理した試料からは、アミノ酸が検出されず、c). のみアミノ酸が検出された。(本法での検出限界は、各々のアミノ酸に対して0.2-0.5  $\mu\text{M}$ である)

このことから、アミノ酸はそのほとんどが、微生物(プランクトン・バクテリア)の体内、もしくは、ポリペプチド様の懸濁物質として存在しているものと推定される。ここでは、上記の物質を「懸濁ペプチド含有物質」と呼ぶ。

図4に、底泥上10cmおよび25cmにおける、検出された各アミノ酸の濃度分布を示す。また、図3中に、総アミノ酸濃度の鉛直分布を示す。

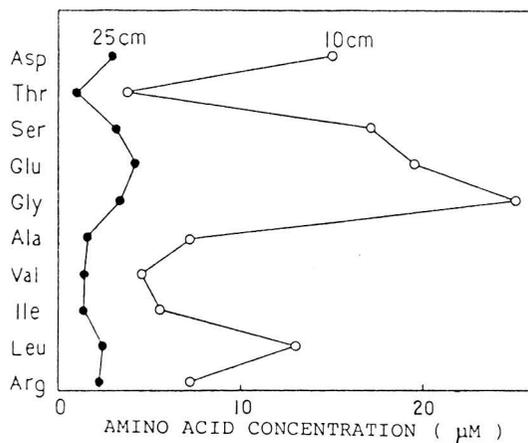


図4 底泥付近での懸濁態アミノ酸濃度

## 5. 考察

図3に示す様に、底泥上10cmアンモニア態窒素の減少に対して「懸濁ペプチド含有物質」の増加が起っており、そのアミノ酸増加量は、アンモ

ニア態窒素の減少量によく対応している。

この反応機構については、無色硫黄細菌(化学合成菌)による硫化水素をエネルギー源とした炭酸同化作用が起っている事が考えられる。これは、最近発見された海底の熱水噴出口で、多量に発見された細菌もその一種(*Thiomicrospira*など8)である。通常の光合成プランクトンでは、光をエネルギーとして炭酸同化作用(カルビンサイクル)を行い、糖、脂質、アミノ酸などの合成を行うのに対し、無色硫黄細菌では、硫化水素を体内で酸化した際に発生する還元エネルギーによって、炭酸同化作用を行うものである。

しかし、細菌による炭酸同化作用により「懸濁ペプチド含有物質」が増加したのであれば、その生物反応に伴ってリン酸態リン濃度が減少するのではないと思われる。(通常、光合成では、リン酸態リンの減少が必ず観測される)無色硫黄細菌自身が、リン酸要求を持つかどうかは明確ではないが、このアンモニア態窒素濃度の減少が細菌活動によると断定するには大いに疑問の残る点である。

その他の可能性としては、酵素反応や触媒反応による、「懸濁ペプチド含有物質」の合成が考えられる。

いずれにしても、この様な急激なアンモニア態窒素だけの濃度減少は、吸着などの要因では説明し得ず、海底硫化水素還元雰囲気において、新しい反応機構に基づく現象が起っている可能性を強く示唆した観測結果であろう。

本研究にあたり、各種の御協力をいただいた、島根大学名誉教授 伊達善夫博士、島根大学環境安全施設 近藤邦男博士、清家泰博士、島根大学理学部化学科 奥村稔博士、藤永薫博士および学生の皆様、機器を提供下さった日本アクアテック(株)、に厚く御礼申し上げる次第である。

## 引用文献

- 1) 藤永太郎・紀本岳志, 海洋化学研究,  
第1卷, 第1号, 4-20 (1986)
- 2) 日色和夫, 長尾実三, 紀本岳志, 環境技術,  
第16卷, 第10号, 671-675 (1987)
- 3) 橋谷博, 奥村稔, 藤永薫, 近藤邦男, 清家泰,  
紀本岳志, 伊達善夫, 日本陸水学会で発表  
(1987)
- 4) H. Ohtake, Y. Seike, A. Takeda,  
K. Kondo and Y. Date, Arch. Hydro-  
biol., **94**, 286-301 (1982)
- 5) Y. Seike, K. Kondo, T. Kimura and  
H. Hashitani, Abstract for International  
Symposium on New Sensors and Methods  
for Environmental Characterization  
(SMEC), S5-05, Nov.1986, Kyoto.
- 6) R.H. Buck and K. Krummen, J. Chroma-  
togr., **315**, 279-285 (1984)
- 7) N. Nimura and T. Kinoshita, J. Chromato-  
gr., **352**, 169-177 (1986)
- 8) H.W. Jannasch and M.J. Mottl, Science,  
**229**, 717-715 (1985)