東京湾奥部底泥における硫酸還元とメタン生成

滝井 進* 田中 秀之** 相崎 守弘***

Sulfate Reduction and Methane Production in Sediments of the Inner Part of Tokyo Bay

Susumu TAKII*, Hideyuki TANAKA** and Morihiko AIZAKI***

* Department of Biological Sciences, Tokyo Metropolitan University, Minami-ohsawa 1-1, Hachioji, Tokyo 192-0397 Japan

** Environmental Research Center Co., Ltd., 210-4 Saiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0028 Japan

*** National Institute of Environmental Studies, Onogawa 16-3, Tsukuba, Ibaraki 305-0053 Japan (Present address: Department of Ecology and Environmental Science, Shimane University, Nishikawazuchou 1060, Matsue, Shimane 690-8504 Japan)

Abstract

The rates of sulfate reduction and methane production in surface sediment were surveyed with some environmental factors at four different sites in the inner part of Tokyo Bay from May to October, 1990. Dissolved oxygen in bottom water was almost depleted in August and September at the sites where the bottom has been dredged down, while at the sites of natural sea bed there was mostly more than $1 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$. The sulfate reduction rate was measured by a radiotracer method. The rate was much higher at the dredged sites compared with the sites of natural bed. The sulfate reduction rate per area at the dredged site increased from May and reached the highest rate, $4.2 \text{ mmol m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ in September. On the other hand, at the sites of natural bed the rate was nearly constant and less than $0.8 \text{ mmol m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. The relatively high rate per area of methane production was observed only at the dredged site and its seasonal change was very similar to that of sulfate reduction. These showed that sulfate reduction and methane production were active in the sediments where the bottom water was apt to be stagnant and thereby was deoxygenated.

Key words: methane production, sediment, sulfate reduction, Tokyo Bay

1. はじめに

東京湾は著しく富栄養化した、閉鎖性の高い内湾として知られており、夏期を中心に赤潮が恒常化している。発生した大量のプランクトンは浅い海底に沈殿し、その微生物分解により溶存酸素はすみやかに消費され、有機物の分解は主に嫌気性微生物によって行われると考えられる。海水には多量の硫酸イオンが含まれるため、とくに硫酸還元菌による分解が重要である。硫酸還元菌によって生成される硫化水素は強力な還元剤であり、環境をさらに還元的にする。硫化水素を含む無酸素底層水が離岸風によって湧昇し、硫化水素の酸化によって生じたイオウの粒子によって海面が青緑色を呈する現象が青潮である。無酸素の青潮水が湾奥北東部沿岸の魚介類にしばしば多大の被害を与えて社会問題となっている^{1,2)}。

東京湾奥部海底、とくに海水の停滞しやすい航路や浚渫窪地では、底層水は嫌氣的になりやすく、硫酸還元が

活発に起こっていることが予想される。さらに、風呂田¹⁾によれば、航路部など底泥の嫌気度の高い海域では干潮時に海底からのメタンによると思われる発泡現象が観察されている。底泥からの発泡は硫化水素の水中への拡散を促進するので、青潮発生を促す要因となろう。メタン生成は硫酸還元よりもエネルギー生成効率が低く、硫酸イオンの豊富な環境では一般に硫酸還元によって競争的阻害を受ける³⁾。そのため、メタン生成は、硫酸還元によって底泥の硫酸イオンが減少する底泥深部や、あるいは、硫酸還元菌の利用できない基質を用いて起こると考えられている⁴⁾。

しかし、東京湾奥部海底での硫酸還元やメタン生成の速度についての報告はほとんどみあたらない。そこで、この海域の海底地形の異なる数地点の底泥における硫酸還元とメタン生成の速度の鉛直分布を春から秋にかけて調査を行い、その動態を明らかにすることを試みた。

* 東京都立大学大学院理学研究科生物科学専攻 〒192-0397 八王子市南大沢1-1

** (株)環境研究センター 〒305-0028 つくば市妻木210-4

*** 国立環境研究所 〒305-0053 つくば市小野川16-3 (現在: 島根大学生物資源科学部生態環境科学科 〒690-8504 松江市西川津町1060)

2. 調査地点

調査地点を Fig. 1 に示す。A 地点は水深 5 m の海底を 7 m 程度掘り下げた航路内で、最大水深は約 12m、B 地点は羽田と千葉港のほぼ中間に位置する湾奥中央部の自然海底で、水深約 17m、C 地点は A 地点の南約 5 km の水深約 11m の自然海底、さらに D 地点は、千葉市茜浜先の土砂採取跡の窪地で、水深は約 16m であった。底泥は、内径 4 cm のアクリルチューブを装着した重力式コアサンプラーで採取し、そのまま氷冷して実験室に持ち帰り、実験に供した。

調査地点では、自動水質測定器（鶴見製作所製）により水深別の温度、溶存酸素濃度、pH、塩分濃度などを測定した。調査は 1990 年 5 月から 10 月にわたって行われたが、この間、A 地点では 6 回、B 地点は 6 月を除く 4 回、C 地点は 5 回、D 地点は 9 月 11 日の 1 回のみ実施した。

3. 実験方法

硫酸還元速度は放射性硫黄で標識した硫酸塩 ($\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$) を用いるラジオトレーサー法によって測定した。底泥コアに先端を切除したプラスチック注射筒 (2.5ml) を 1 cm ないし 2 cm の深さまで差し込んで、構造をこわさないように底泥を採取し、直ちにダブルゴム栓 (Suba seal, Aldrich Chemical Co.) で密栓した。現場温度と平衡に達した後、 $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ 溶液 (約 $3.7\text{MBq} \cdot \text{ml}^{-1}$) $20\mu\text{l}$ をマイクロ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⁵⁾。約 24 時間後、凍結により反応を止めた。硫酸還元により生成された酸揮発性硫化物の放射線量を次のようにして測定した⁶⁾。注射筒中の凍結底泥を窒素気流下、無酸素水 1.5ml の入った 30ml の三角フラスコに入れてブチル栓で密封した。ブチル栓に取り付けた小カップ中のろ紙に 1 M 酢酸亜鉛溶液 1 ml をシリンジでしみこませた後、(1 + 1) 塩酸 1 ml を底泥懸濁液に注入し、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、その放射線量を液体シンチレーションカウンター (Beckman LS 7500) で測定した。底泥に $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ 溶液を注入後、直ちに凍結し、同様に処理したものをブランクとした。測定は 3 連で行い、Jørgensen の式⁷⁾により硫酸還元速度を求めた。

メタン生成速度は、前報⁸⁾と同様に、底泥試料を窒素気流下で 15ml のバイアルビンに入れ、窒素ガスを噴射し

ながら激しく攪拌して底泥のメタンを追い出した後、現場温度で約 24 時間培養し、その間の気相メタン濃度の増加速度から生成速度を求めた。メタン濃度は FID 付ガスクロマトグラフ (Simazdu, GC8A) により測定した。

底泥中の硫酸還元菌数は最確数 (MPN) 法により計数した。底泥を滅菌塩類溶液 (NaCl , $20\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$; MgCl_2 , $3\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) で 10 倍に希釈し、ポリトロン (Kinematica Co.) で 1 分間分散処理を行った後、10 倍ずつ無菌的に希釈した。硫酸還元菌計数培地の組成⁹⁾は以下の通りである。酵母エキス, $1.0\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$; ペプトン, $2.0\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$; 乳酸ナトリウム (70%), $5.0\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$; 硫酸ナトリウム, $1.5\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$; リン酸水素二カリ, $0.2\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$; 硫酸マグネシウム (7 水和物), $2.0\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$; 硫酸第二鉄 (7 水和物), $0.2\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$; 塩化マグネシウム, $3.0\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$; 塩化ナトリウム, $20\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$; 寒天末, $3\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 。培地を 121°C で滅菌後、別に滅菌した 2% アスコルビン酸溶液を培地 1 l に 10ml の割合で加えた後、小試験管に 4 ml ずつ分注した。溶解した培地を約 42°C に保温し、同一希釈試料を 1 ml ずつ 5 本の培地に接種した後、すばやく冷水中で培地を固化させ、さらに 2% 寒天溶液を重層した。 30°C で約 2 週間培養し、黒変した試験管数から MPN 表によって硫酸還元菌数を計数した。

間隙水は底泥を 4°C で $12000\times g$, 10 分間遠心して得た。硫酸イオンの分析にはイオンクロマトグラフ (Dionex QIC, カラム Ionpac AS4A) を用いた。硫酸還元速度の測定に必要な硫酸イオンプールは、底泥を遠心またはガ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。底泥の灼熱減量は乾燥試料を電気炉で 550°C , 1 時間灼熱し、重量減少から求めた。底泥中の硫化物の定量は Nedwell & Takii⁵⁾によった。

4. 結果と考察

4.1 現場環境と堆積物の性状

水温の鉛直変化をみると、いずれの地点でも調査期間を通じて、表層と底層の水温の差は小さく、B 地点でのみ 8 月に明らかな水温躍層がみられた。底層水温は、A 地点で 17.7°C から 25.0°C , C 地点では 18.0°C から 25.0°C の範囲で変動し、ともに 9 月に最高となったが、水深の大きい B 地点では 16.0°C から 22.6°C で、10 月に最高であった。

溶存酸素の鉛直分布を Fig. 2 に示す。水温と異なり、溶存酸素は、3 地点で全期間とも、深度とともに大きな低下がみられた。A 地点では、底層水の溶存酸素は 8 月以降 $1\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下の低い値であったが、とくに 8 月の調査時には表層でも $2.3\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と低く、5 m 以深では $0.1\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ にすぎなかった。これは、調査日の前日にこの地点を含む海域で観察された青潮¹⁰⁾の影響であろう。9 月 11 日に 1 回だけ調査した土砂採取跡窪地の D 地点でも 10m 以深は $0.2\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であり、自然海底の B, C 地点に比べ、海底が掘り下げられた地点で海水が停滞しやすく、無酸素底層水が生じやすいこと^{1,10)}が確認された。

底泥表層の水分含量、灼熱含量および間隙水硫酸イオン濃度の平均を Table 1 にまとめた。平均値では、水分、灼熱減量 (有機物量) とともに B 地点表層で最も高く、D 地点で最低であった。水分、灼熱減量はいずれの地点でも深度とともに減少した。松尾ら¹¹⁾は本調査の D 地点に近い花見川河口沖の浚渫窪地と近傍の自然海底の底質環境

Fig. 1 Map showing the sampling sites in the inner part of Tokyo Bay.

Fig. 2 Vertical profiles of dissolved oxygen in water columns at sites A, B, C and D. Symbols of sampling date: ■, 25 May; ●, 22 June; ▲, 6 August; ◆, 11 September; ▼, 25 September; ○, 17 October.

Table 1 Comparison of some qualities of surface sediments (≥ 2 cm) between four sites in Tokyo Bay

Site	A	B	C	D
Water content(%)	65.0 (9.5)*	81.4 (0.6)	71.4 (4.2)	63.5
Ignition loss(%)	7.7 (1.6)	13.4 (0.9)	10.4 (1.9)	6.6
Sulfate ion (mM) in bottom water	24.9 (2.4)	21.3 (3.4)	22.7 (3.2)	18.2
in pore water	9.8 (4.1)	21.0 (4.1)	21.7 (3.9)	14.2

*Figures in parentheses are standard deviation

を調査し、浚渫窪地の底泥は、自然海底に比べ、水分が多く、灼熱減量が高いことを示した。この結果は本調査の結果 (Table 1) とは異なるが、B 地点は A, D 地点とかなり離れており、水深も大きいいためかもしれない。底層水の硫酸イオン濃度は D 地点だけが他に比べて低く、底層水の交換がより起こりにくいことを示唆している。表層間隙水の硫酸イオンは B, C 地点では底層水とあまり差がないが、A, D 地点では低く、3-5 cm 層では、A 地点で、5 月を除き、5 mM 以下であったが、B, C 地点は 10 mM 以上と高かった (Fig. 3)。この結果は、A, D 地点の活発な硫酸還元を示唆している。

底泥硫化物の分析結果を Table 2 にまとめた。6 月から 10 月までの A 地点 5 回、B, C 地点は 3 回の分析の平均値である。遊離硫化水素、酸揮発性硫化物とも A 地点

表層で最も高く、C 地点で最低であった。青潮の発生する三河湾でも、土砂採取跡地や航路等で底泥の COD や硫化物量が高いとの報告がある¹²⁾。季節的には 8 月が最高で、10 月には減少した。鉛直的には、遊離硫化水素は 3 地点とも深度とともに減少したが、酸揮発性硫化物は深度による差は少なかった。スズ還元性イオウ (元素状イオウ+パイライト) は硫化物イオウの 84% 以上を占め、A, B 地点では表層でやや少ないが、C 地点では深度によってあまり変化しなかった。3 種の硫化物イオウ合計では B 地点が最低であった。この鉛直分布の傾向は塩沼地池塘底泥⁵⁾と、また、硫化水素を除き、東京都内勝島運河と同様であったが、遊離硫化水素は運河に比べ、表層では 3 地点とも高かった¹³⁾。

3 地点の硫酸還元菌数の平均の鉛直分布を Table 3 に示す。表層の平均硫酸還元菌数は、A 地点が明らかに B, C 地点より多かった。いずれの地点でも表層で最も高く、底泥深度とともに減少する場合がほとんどであった。前述の松尾らの報告¹¹⁾では、本調査結果と同様に、硫酸還元菌数は浚渫窪地の方が、自然海底よりも多く、表層でそれぞれ $10^4 \cdot \text{g}^{-1} \text{wet sediment}$ と $10^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{wet sediment}$ のオーダーで、本調査結果の値とほぼ一致した。著者らの調査⁸⁾によれば、多摩川下流大師橋岸底泥表層の硫酸還元菌数はほとんど 10^5 から $10^6 \cdot \text{ml}^{-1}$ の範囲で変動したので、本調査の値より 1 桁高い。また、デンマークのカテガット海峡の底泥表層でも $10^6 \cdot \text{cm}^{-3}$ の値が報告¹⁴⁾されており、東京湾奥部底泥の硫酸還元菌数は沿岸海域底泥

Fig. 3 Vertical distribution of sulfate ion in interstitial water of sediments at sites A, B, C and D. Symbols of sampling date are same to those in Fig. 2.

Table 2 Distribution of sulfides in sediments at three sites of Tokyo Bay ($\mu\text{gS}\cdot\text{g}^{-1}$ wet sediment)

Site	A			B			C		
Depth	0-1 cm	1-3 cm	3-5 cm	0-1 cm	1-3 cm	3-5 cm	0-1 cm	1-3 cm	3-5 cm
Free H_2S	81.2 (37.2)	35.9 (3.5)	29.7 (6.5)	67.8 (33.4)	38.3 (9.3)	23.6 (2.0)	51.8 (35.9)	31.5 (16.1)	25.4 (1.9)
AVS*	266.5 (44.9)	207.9 (109.3)	313.4 (169.8)	105.1 (24.2)	77.6 (14.9)	49.3 (26.8)	73.8 (44.3)	74.7 (44.3)	52.8 (36)
TRS**	1823.9 (282.5)	3092.9 (1006)	2874.7 (652.3)	1388.3 (631.8)	1812.7 (70.7)	1819.1 (186.7)	2322.3 (221.6)	2499.2 (221.6)	2242.9 (428.3)

*Acid-volatile sulfide, **Tin-reducible sulfide. Figures in parentheses are standard deviation (A, n=5; B, C, n=3).

Table 3 Number of sulfate-reducing bacteria in sediments

Site	A	B	C
Depth			
0-1 cm	2.8×10^4 (4.1×10^4)	8.4×10^3 (4.9×10^3)	8.3×10^3 (5.3×10^3)
1-3 cm	1.4×10^4 (1.2×10^4)	6.2×10^3 (6.2×10^3)	3.4×10^3 (4.4×10^3)
3-5 cm	2.5×10^3 (3.1×10^3)	4.6×10^3 (6.4×10^3)	1.4×10^3 (5.8×10^2)

MPN ml^{-1} sediment. The figures in parentheses express standard deviation.

の中では必ずしも高くはないようである。

4.2 硫酸還元速度の鉛直分布と季節変化

Fig. 4 は各調査日における 4 地点の底泥湿重量当たりの硫酸還元速度の鉛直分布を示したものである。A 地点の 10 月を除き、全地点とも表層で最大速度を示し、深

度とともに減少した。表層の速度は A 地点で高く、最高は 8月 の $90 \text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{wet sediment}\cdot\text{d}^{-1}$ であったが、B 地点は $18 \text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{wet sediment}\cdot\text{d}^{-1}$ 、C 地点では $28 \text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{wet sediment}\cdot\text{d}^{-1}$ 以下にすぎなかった。季節的には、A, B 地点では春から夏にかけて増加し、10 月には減少した。一方、C 地点では 10 月に最大となった。

底泥深度 7 cm までの硫酸還元速度を積算した底泥面積当たりの硫酸還元速度の季節変化を A 地点のメタン生成速度と共に Fig. 5 に示す。A 地点では春から夏にかけて上昇し、9 月中旬に最大値 $4.2 \text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ に達し、その後低下した。また、浚渫地 D 地点でも $1.6 \text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ と比較的高かった。しかし、B, C 地点では $0.2\sim 0.8 \text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ の低い速度にとどまった。これらの結果から、自然海底の B, C 地点に比べ、A, D 地点のような航路や浚渫地などの底層水が停滞しやすく、溶存酸素が低下する地点で硫酸還元速度が大きいこ

Fig. 4 Vertical distribution of sulfate reduction rate in sediments at sites A, B, C and D. Symbols of sampling date are same to those in Fig. 2. Horizontal bars show standard deviation.

Fig. 5 Seasonal changes in rates of sulfate reduction and methane production on area bases in sediments at sites A, B and C. Symbols: ■, sulfate reduction rate at site A; ◆, methane production rate at site A; ●, sulfate reduction rate at site B; ▲, sulfate reduction rate at site C.

とが明らかになった。これらの地点における底泥の高い硫化水素濃度や低い硫酸イオン濃度と合致する。しかし、各地点の硫酸還元速度と温度、底層水の溶存酸素濃度、硫酸イオン濃度、硫酸還元菌数のいずれとも相関は認められなかった。

東京湾底泥の硫酸還元速度についての文献は見当たらないが、報告されている海域底泥堆積物における海底面

積当たりの硫酸還元速度と本調査の結果を測定法とともに Table 4 にまとめた。本調査による東京湾奥部底泥の硫酸還元速度は文献値^{13,15-19)}に比べてかなり低い方であった。考えられる理由の一つに測定法の違いがある。Na₂³⁵SO₄によるラジオトレーサー法で、本調査では酸揮発性硫化物のみの放射線量によって硫酸還元速度を求めているが、近年、硫酸還元によって還元された放射性イオウ(³⁵S)は、一部がパイライト(FeS₂)や元素状イオウに速やかに移行するため、それらを含めた放射線量をクロムまたはスズ還元法によって測定しないと硫酸還元速度は過小評価になると指摘されている。例えば、北アメリカの塩沼地底泥では、還元された³⁵Sのうち、パイライトや元素状イオウ中の³⁵Sは70-95%を占めることが報告されている²⁰⁾。イギリスの塩沼地⁹⁾では、前述の比率よりかなり小さく、遊離硫化水素の多い池塘底泥で還元された³⁵Sのうち酸不揮発性(スズ還元性)硫化物中の³⁵Sは25%程度で、北海南部では20%以下と報告¹⁸⁾されている。本調査と全く同じ方法で測定した多摩川河口や都内運河の値¹³⁾は、文献値の中でも極めて高かった。したがって、東京湾奥部底泥の硫酸還元速度は富栄養域にしてはかなり低いと云えよう。この傾向は、硫酸還元菌数の比較とも一致する。A地点の表層における硫酸還元菌数当たりの硫酸還元速度は平均13pmol·cell⁻¹·d⁻¹(範囲0.9~40pmol·cell⁻¹·d⁻¹)と計算される。この値は、Jørgensen²¹⁾の表層泥での値の範囲(10⁻¹²-10⁻¹¹mol SO₄²⁻·col-

Table 4 Comparison of sulfate reduction rate on area basis in marine sediments

Site	Water depth m	Temperature °C	Sediment depth cm	Sulfate reduction mmol · m ⁻² · d ⁻¹	Method	Reference
Colne Point	<0.5	18-24	0-20	10-15	AVS*	15
Black Sea	2100	9	0-20	1.45, 1.29	CRS**	16
Limfjorden	10	14	0-15	11.8 9.5	CRS AVS	17
Southern North Sea	25-81	6-18	15-25	0.05-11.8	CRS	18
Signey Island	8-9	<0.5	0-5	0.2-7.8	TRS***	19
Katsushima Canal, Tokyo	<2	11.5-28.5	0-10	2.8-121	AVS	13
Daishi-basi, Tokyo	<0.5	8.6-27	0-15	0.6-13.4	AVS	13
Tokyo Bay, Site A	12	18-25	0-7	1.4-4.2	AVS	This study

*Acid-volatile sulfide, **Chromium-reducible sulfide, ***Tin-reducible sulfide.

Fig. 6 Vertical distribution of methane production rates in sediment at site A. Symbols of sampling date are same to those in Fig. 2. Horizontal bars show standard deviation.

ony⁻¹ · d⁻¹) 内の高い方に相当する。本調査地点における低い硫酸還元速度は測定法よりも他の原因があると考えられ、さらに検討が必要である。

4.3 メタン生成速度の鉛直分布と季節変化

Fig. 6 に A 地点のメタン生成速度の鉛直分布を示す。5 月、10 月は全層で活性が比較的低いが、他の時期では、表層で低く、6 cm 以深で 30nmol · g⁻¹ wet sediment · d⁻¹ 以上の比較的高い値を示し、深度とともに減少する硫酸還元速度と対照的であった。これは硫酸塩の存在する堆積物に共通して認められる現象で、硫酸還元が、メタン生成に比べ、エネルギー的に有利なため、硫酸塩の多い環境ではメタン生成と共通の基質である酢酸や水素を奪ってしまい、メタン生成が競争的阻害を受けるためと考えられている³⁾。9 月12日には 2 - 4 cm で最大のメタ

ン生成を示し、1 - 3 cm 層で硫酸還元も 70nmol · g⁻¹ wet sediment · d⁻¹ の高い値であった。この場合も間隙水の硫酸イオンが、1 - 3 cm では 7.3mM であったが、3 - 5 cm で 0.91mM と激減していたため、硫酸還元による阻害が比較的弱かったと考えられる。メタン生成速度と間隙水硫酸イオンとの間に負の相関は認められなかったが、メタン生成速度が 30nmol · g⁻¹ wet sediment · d⁻¹ 以上を示す層では硫酸イオン濃度はほとんど 2 mM 以下であった。

A 地点のメタン生成速度の最高値 (66nmol · g⁻¹ wet sediment · d⁻¹) は、有機物含量の多い沿岸底泥の Cape Lookout Bight や勝島運河 (各 262 と 403 μmol · l⁻¹ · d⁻¹) には及ばないが、海域としてはかなり高い値である²²⁾。他の 3 地点のメタン生成速度はほとんど 1 nmol · g⁻¹ wet sediment · d⁻¹ 以下の低い活性しか示さなかった。

A 地点の 10cm までの速度を積算した海底面積当たりのメタン生成速度の季節変化 (Fig. 5) をみると、5 月から増加し、9 月中旬に最大 4.6mmol · m⁻² · d⁻¹ となり、それ以後急減し、硫酸還元速度の変化に極めて類似した変動を示した。この結果から、1 モルの硫酸イオンの還元により 2 モルの CO₂ が生成され、1 モルのメタン生成により 1 モルの CO₂ が生成されるとする²³⁾ と、A 地点ではメタン生成による CO₂ 生成は硫酸還元によるもののほぼ 50% に達することになり、海域としてはその比率はかなり高いといえる²²⁾。中村らの東京湾の海水のメタン濃度の調査結果²⁴⁾ によれば、湾奥で底層水の濃度が高く、とくに浚渫窪地で高い値を示し、そのような場の底泥での活発なメタン生成を示唆した。この結果や風呂田の観察¹⁾ と A 地点の高いメタン生成速度はよい対応を示した。

硫酸還元とメタン生成による CO₂ の生成速度²³⁾ は 5 月から 10 月までの平均で A 地点では 7.7mmol · m⁻² · d⁻¹ (92mgC · m⁻² · d⁻¹) となるが、B 地点では、メタン生成が無視できるので、硫酸還元により 0.9mmol · m⁻² · d⁻¹ (10 mgC · m⁻² · d⁻¹) と A 地点の 11% にすぎない。これから、自然海底に比べ、掘り下げられて底層水の停滞しやすい窪地では、硫酸還元やメタン生成が有機物分解に大

きな寄与をしているといえる。

5. ま と め

東京湾奥部の人為的に掘り下げられた海底（航路と土砂採取跡窪地）と自然海底の底泥における硫酸還元とメタン生成の速度を1990年5月から10月にかけて調査した。その結果、硫酸還元速度は、底層水が停滞しやすく、溶存酸素の枯渇する航路や土砂採取跡窪地では自然海底に比べて著しく高いことが明らかになった。A地点での高い遊離硫化水素含量にも示されるように、これら人為的な海底の改変が青潮発生の要因の一部と考えられる。硫酸還元速度の鉛直分布をみると、いずれの地点でも、ほとんど常に表層で最大を示し、深度とともに急減した。底泥深度7 cmまでを積算した海底面積当たりの硫酸還元速度は、航路地点では春から夏に増加し、10月には減少したが、自然海底では変化は小さかった。しかし、航路地点の最高値でも $4.2\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ であり、今まで報告されている硫酸還元速度に比べてそれほど高い値ではなかった。この速度は、最確数法で求めた硫酸還元菌数からも妥当と考えられた。赤潮がしばしば発生し、大量の有機物が供給される底泥で、なぜ硫酸還元速度が比較的低いのかは今後の検討課題である。

メタン生成速度は、航路地点で顕著であり、海底面積当たりの速度は、硫酸還元速度と極めて類似した季節変化を示し、最大値は $4.6\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ であった。したがって、この地点では有機物の無機化に対し、メタン生成は硫酸還元の約50%を占めることになり、硫酸イオンの豊富な海域としては極めて大きいことが明らかになった。メタンは水に溶けにくく、発泡が起これば硫化水素の水層への拡散を促進し、底層水の無酸素化を促進することになる。鉛直的には、メタン生成は硫酸イオンの減少する6 cm以深で高い。これは、表層では硫酸還元により共通の基質を奪われるため競争的に阻害を受けるためと考えられる。一方、自然海底ではメタン生成は極めて低いかまたは測定されなかった。

謝 辞

本調査は、9月11日を除き、千葉県環境部の調査船「きよすみ」によって行われた。便宜を与えて下さった千葉県環境部の方々、調査に協力していただいた乗組員の方々に厚く感謝する。

(原稿受付 2000年8月10日)

(原稿受理 2000年10月16日)

文 献

- 1) 風呂田利夫(1987)東京湾における青潮の発生, 水質汚濁研究, **10**, 470-474.
- 2) 相崎守弘, 田中秀之, 北村博(1990)東京湾における無酸素水塊の形成と青潮, 用水と廃水, **32**(1), 41-45.
- 3) Ward, P.M. and Winfrey, M.R. (1985) Interactions between methanogenic and sulfate-reducing bacteria in sediments, *Advances in Aquatic Microbiology*, **3**, 141-179.
- 4) Capone, D.G. and Kiene, R.P. (1988) Comparison of microbial dynamics in marine and freshwater sediments: Contrasts in anaerobic carbon catabolism, *Limnology and Oceanography*, **33**, 725-749.
- 5) Nedwell, D.B. and Takii, S. (1988) Bacterial sulphate reduction in sediments of a European salt marsh: Acid-volatile and tin-reducible products, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **26**, 599-606.
- 6) Fukui, M. and Takii, S. (1990) Seasonal variations of population density and activity of sulfate-reducing bacteria in offshore and reed sediments of a hypertrophic freshwater lake, *The Japanese Journal of Limnology*, **51**, 63-71.
- 7) Jørgensen, B.B. (1978) A comparison of method for the quantification of bacterial sulfate reduction in coastal marine sediments. I. Measurement with radiotracer technique, *Geomicrobiology Journal*, **1**, 11-28.
- 8) Takii, S. (1989) Methanogenesis in sediments of the polluted lower reaches of the River Tama. *The Japanese Journal of Limnology*, **50**, 235-246.
- 9) 畑幸彦(1985)4.5 硫酸還元細菌および無色硫黄細菌「海洋微生物研究法」(門田元, 多賀信夫編) pp.117-127.
- 10) 青木浩之(1994)第2部, 1.2.5 貧酸素化と青潮「海洋環境を考える」(日本海洋学会編) pp.76-82.
- 11) 松尾信, 太田一之, 木村明, 富永衛, 寒川強, 鬼塚正光(1989)東京湾青潮発生海域における底質環境, 公害, **24**, 147-157.
- 12) 中野末行, 木全浩昭(1990)三河湾における青潮の発生について, 環境技術, **19**, 102-105.
- 13) 滝井進(1992)多摩川下流域底泥における硫酸還元に関する研究, 助成集報 **16**, (とうきゅう環境浄化財団) 1-13.
- 14) Jørgensen, B.B. and Bak, F. (1991) Pathways and microbiology of thiosulfate transformations and sulfate reduction in a marine sediment (Kattegat, Denmark). *Applied and Environmental Microbiology*, **57**, 847-856.
- 15) Nedwell, D.B. and Abram, J.W. (1978) Bacterial sulphate reduction in relation to sulphur geochemistry in two contrasting areas of saltmarsh sediment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **6**, 341-351.
- 16) Albert, D.B., Taylor, C., and Martens, C.S. (1995) Sulfate reduction rates and low molecular weight fatty acid concentrations in the water column and surficial sediments of the Black Sea, *Deep-sea Research*, **42**, 1239-1260.
- 17) Howarth, R.W. and Jørgensen B.B. (1984) Formation of ^{35}S -labelled elemental sulfur and pyrite in coastal marine sediments (Limfjorden and Kysing Fjord, Denmark) during short-term $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ reduction measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 1807-1818.
- 18) Upton, A.C.B., Nedwell, D., Parks, R.J., and Harvey, S.M. (1993) Seasonal benthic microbial activity in the southern North Sea; oxygen uptake and sulphate reduction. *Marine Ecology Progress Series*, **101**, 273-281.
- 19) Nedwell, D.B., Walker, T.R., Ellis-Evans, J.C., and Clark, A. (1993) Measurements of seasonal rates and annual budgets of organic carbon fluxes in an antarctic coastal environment at Signey Island, south Orkney Islands, suggest a broad balance between production and decomposition. *Applied and Environmental Microbiology*, **59**, 3989-3995.
- 20) Howarth, R.W. and Merkel, S. (1984) Pyrite formation and the measurements of sulfate reduction in salt marsh sediments, *Limnology and Oceanography*, **29**, 598-608.
- 21) Jørgensen, B.B. (1978) A comparison of method for the quantification of bacterial sulfate reduction in coastal marine sediments. III. Estimation from chemical and bacterial field data, *Geomicrobiology Journal*, **1**, 49-64.
- 22) 滝井進(1995)6. 水界堆積物におけるメタン生成とその支配因子「微生物のガス代謝と地球環境」(松本聡編), pp.101-122.
- 23) Aller, R.C. (1980) Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound. I. Decomposition and nutrient geochemistry (S. N. P), *Advances in Geophysics*, **22**, 237-350.
- 24) 中村武史, 野尻幸宏, 大槻晃, 橋本信哉(1994)東京湾海水中のメタン濃度とその変動, 地球化学, **28**, 47-57.