濱名湖に於ける牡蠣の斃死と底土中の硫化物含量との関係^{*1)}

清 石 禮 造^{*2)} ・ 富 山 哲 夫^{*3)}

1. 緒 言

濱名湖に於て簡易垂下式により増殖せる牡蠣は其年産額約 35 萬圓 (100 萬連) にも達する重要な水産食糧資源であるが、從來夏季より秋季にかけて多數斃死したる慘害が屢々報ぜられ、牡蠣増殖に對する不安を醸成して居る。昭和 9 年以後に於ける斃死原因と思はれるもの及び斃死區域を挙げると次の如くである。

(1) 底土の惡變によると考へられる斃死¹⁾：湖東部 (昭和 9 年 8 月)・湖奥部 (昭和 12 年 8~9 月) (2) 渦蟲類 (Stylochus sp.) の大發生に原因する喰害斃死²⁾：湖東部 (昭和 13 年 10 月)；猪鼻湖の一部 (昭和 14 年 10 月)。洪水による表層水の淡水化に原因する斃死³⁾：湖奥部全體 (昭和 13 年 6~7 月)。

之等の内で (2) 及び (3) は特殊なる條件に於て見らるゝものであるから、之等による斃死が今後屢々發生する可能性は寧ろ尠いと考へられる。然し (1) の原因による斃死は濱名湖の富栄養化が進むと共に頻發する機會も多い理である。本研究の對稱である昭和 14 年 8~9 月の湖奥部及び湖東部に於ける夥しい斃死も以下に詳報する如く底土の惡變に基くものであつた。この時の牡蠣の斃死は湖内の垂下牡蠣の 1/3 (約 30 萬連) に及び、特に灣奥部の養蠣業者には無收穫のものが多かつた程の慘害であつた。夫故に濱名湖の牡蠣生産力を高揚する爲には先づその底土の生化學的狀態或は其改良に就て最も注目さるべきであり、又この方面の研究により牡蠣斃死の豫防對策が考慮さるべきである。

濱名湖の底土に關しては主としてその硫化物含量に就て行はれた吉村・和田兩氏の興味ある豫察的研究がある。之によると濱名湖の水理狀態は深度と共に著るしく異り、底質は 0~4 m と 4~16 m との二區に大別される。即ち 0~4 m 區域に於ける底質は砂質乃至砂質骸泥、其硫化物含量は 0.4~0.5% であつて大形の底棲動物が棲息して居るに反し、4~16 m の湖北區域に於ける底質は黑色腐泥、其硫化物含量は 4~10% に達し、大形底棲動物が棲息し得ない無生物地區をなして居た。

然るに本湖に於ける養蠣場は水深約 2~3 m の範圍にあり、上記の研究によると前者に屬すべき筈であるが、屢々牡蠣の斃死が突發して居る。この斃死は將して養蠣場の底質自身の惡化によるか

*1) On the Unusual Death of the Oyster in Relation to the Sulfide-Contents in the Bottom Deposits of the Brackish Water Lake Hamanako, SIZUOKA Prefecture By Reizo Seisi and TOMIYAMA Tetuo.
九州帝大農學部水産學教室報文第 2 號

*2) 滋賀縣水産試験場 *3) 九州帝大農學部水産化學教室

或は湖心部の底層を充して居る悪水塊の移動によるものか、更に又豫防対策を如何にすべきか等を明かにする目的を以て、著者等は昭和 14 年 8~9 月の甚大なる牡蠣の斃死を見たる直後 (9~10 月) に主として養蠣場附近の底層水の酸素, pH , 並に底土の硫化物, 硫化水素の定量を行つた。主湖盆底土の分析結果は吉村・和田兩氏の結果と近似して居るが、灣入部沿岸に於ける結果は全く趣を異にし、2~3 m の浅所に於てさへ 1% 以上にも達する多量の硫化物を含有するのが一般であり、一部の養蠣場には湖心部底土の硫化物含量を凌駕する程の腐泥も存在して居た。之等の硫化物含量並に有機物含量は牡蠣の斃死率と密接なる相關を示して居る事、及び主湖盆の底層にある多量の硫化物を含む悪水が風力攪亂によつても到達し得ない灣入部に斃死が多い事より考へ、本調査時の牡蠣斃死原因は養蠣場附近に於て發生する硫化水素の毒作用に因るものである事を明かにした。⁵⁾

上記の如き原因に基く水産資源生産力の減耗は本邦の他の地方に於ても屢々起るものであり、沿岸増殖上緊要なる問題である。斯かる區域を積極的にトラクター或はドレッヂ様の機械により反轉酸化を行つて斯かる斃死を未然に防止すると共に、底土の含む栄養成分を水界の天然餌料に補給して増産を計り、或は又同様の原因により荒廢せる漁場を更新する等の計劃に對し、本研究はその基礎をなすものと思惟されるので、茲に結果の概要を報告する。

本研究を實施するに當り絶大なる御援助と御注意とを與へられたる静岡県水産試験場濱名湖分場長稻葉俊技師に深謝の意を表する。又試料の採集と分析の一部とは西野隆、望月喜平兩君に負ふ處が多い、記して御助力を謝す。又本研究の一部は文部省科學研究費の補助により遂行した、茲に深謝する次第である。

2. 研究方法及び觀測點

採水には北原式 B 號採水器を用ひ、採泥には Ekman-Birge 式採泥器を以てした。採取した底土は直ちに其溫度を測定したる後、200 cc 容の廣口瓶に充し、尙底層水を加へて空氣を完全に排除し、翌日の定量迄冷蔵庫に貯藏し、以て變化を可及的に防いだ。

湖水の分析は常法に従ひ、底土の硫化水素及び硫化物の定量は富山・神崎の微量法によつた。⁶⁾ 即ち 0.200~1.00 g の供試濕泥をマイクロ窒素蒸溜器により、遊離硫化水素の場合は直ちに水蒸氣蒸溜し、全硫化物の場合には 2 cc 10% HCl を加へて後蒸溜を、5~8 分間續ける。蒸溜液は 5 cc 飽和醋酸亞鉛中に捕集し、生成せる硫化亞鉛に一定量の沃度液及び 2 cc 10% HCl を加へ、殘存する沃度を逆滴定し、消費沃度量より H_2S を計算し、別に水分を定量して乾物泥 1 kg 中の H_2S の瓦數即ち % を以て現はした。底土の有機物量の概數を求めるには乾泥の灼熱減量を以てした。この方

* 泥土中の硫化水素量は泥の pH により支配されるから、之を正しく定量する方法は未だない。富山・神崎法による硫化水素の値もこの意味に於て近似値である點は分析結果の檢討に當り注意を要する。

法による有機物量は炭酸鹽の分解により過多となり又低原子價の鐵，マンガンの酸化により過少と

第 1 圖 調査地點及び底土中の硫化物の分布

なる缺點があるが、簡單の爲にこの方法によつた。泥土の pH 測定は供試泥保存瓶の上澄水の pH を比色法にて測定する方法に依つた。然し一般に泥土の pH は採泥の時に混入する上層水の pH に影響され、特に深所の泥の pH 値にはこの誤差が多く含まれる。

牡蠣の斃死率は 2~5 連の觀察の平均をとることとした。觀察點としては第 1 圖に示せる如き 22 點を選んだ。

3. 濱名湖底土の硫化水素、硫化物及び有機物含量と牡蠣斃死率との関係

昭和 14 年夏季は例年より氣溫高く(第 2 圖)，又降雨量も異常に少かつた。牡蠣の斃死を見た 8

第 2 圖

昭和 14 年夏季氣溫と平均氣溫との比較

月下旬より 9 月上旬に於ける湖心部上層の水溫は第 1 表の如く 27~29° であつたので、養鰻場のある瀕岸部は恐らくそれ以上に昇つたものと想像される。これが底土の腐敗を異常に促進し斃死を招いた第一義的原因と見られる。一般に水溫が最も高い 8~9 月頃に於て、無風状態で且強烈な日射が続く時に牡蠣の斃死が起る事からも明かである。かゝる條件に於ては泥土の細菌は活潑に有機物を分解し、泥土中の酸素は勿論、底層水の酸素をも消費し盡し、更に泥土中の硫酸根の酸素をも利用する爲に猛毒なる硫化水素を副成し同時に CO , CO_2 の如き毒物をも生成するので、之等が水中に擴散して生物の生存を制約するものと考へられる。

他方、湖心部 (St. G) に於ける湖水の惡變と水溫との關係を見るに、第 1 表に明かなる如く、9 月 4 日には 9 m 層以下が無酸素状態であり、硫化物は 10 m 層より檢出されるに對し、10 月 3 日には既に水溫が低下し始めたに關らず 5 m 層以下が無酸素層となり、硫化物は 8 m 層より檢出された。即ち水質の惡變は寧ろ放熱期にある 10 月の方が顯著であつて、この状態は斃死の時期とは一致して居ないのが判る。しかも主湖盆の惡變水が風力による攪亂によつて到達し得ないと思

第 1 表 湖心部(G 點)の水質の垂直的變化

Depth in meter	Water temp. °C			pH			Salinity δ_{15}			Oxygen cc/l			H_2S mg/l			Air temp. °C		
	Sept. 4	Oct. 3	Oct. 30	Sept. 4	Oct. 3	Oct. 30	Sept. 4	Oct. 3	Oct. 30	Sept. 4	Oct. 3	Oct. 30	Sept. 4	Oct. 3	Oct. 30	Sept. 4	Oct. 3	Oct. 30
0	27.9	23.7	19.8	8.3	8.5	8.3	13.82	13.88	12.01	5.84	5.55	7.17				27.7	21.7	23.0
1	28.0	22.9	19.6	8.3	8.5	8.3	—	13.43	14.40	5.74	5.63	7.55				Transparency		
2	28.0	22.8	19.5	8.3	8.5	8.3	—	13.70	14.34	5.76	5.54	7.11						
3	27.8	22.8	19.5	8.3	8.5	8.3	—	13.85	14.42	5.83	5.54	6.12				Sept. 4	Oct. 3	Oct. 30
4	27.7	23.0	19.4	8.3	8.5	8.3	—	14.05	13.96	6.88	6.75	5.71				4.8m	—	2.1m
5	27.8	23.3	21.2	8.3	8.3	7.5	—	14.57	15.98	5.66	6.51	1.01						
6	27.6	23.5	22.5	8.3	8.3	7.5	—	15.59	17.44	4.96	3.41	0.11						
7	27.2	24.4	22.6	7.9	8.1	7.7	—	16.76	18.25	3.44	1.50	0.00	0.00	0.00	0.28			
8	27.5	25.1	22.4	8.1	7.7	7.7	16.76	17.19	17.89	4.47	0.00	0.00	0.00	1.60	0.55			
9	27.6	25.4	22.0	8.3	7.7	7.5	15.82	18.18	18.60	5.61	0.00	0.00	0.00	2.27	0.00			
10	25.4	25.3	21.4	7.7	7.7	7.5	18.38	18.65	20.51	0.00	0.00	0.00	1.11	3.03	0.00			
11.2 bottom	25.5	24.6	21.4	7.9	7.7	7.5	17.97	19.66	19.75	0.00	0.00	0.00	2.02	3.11	0.59

第 3 圖 底土の全硫化物量と深度との關係
 A: Total sulfide-depth curve for the littoral region. Sept. and Oct., 1939.
 B: Total sulfide-depth curve for the main basin. Nov., 1937, YOSHIMURA and WADA.
 C: Total sulfide-depth curve for the main basin. Sept. and Oct., 1939.

はれる灣入部及び湖東部 (St. I, M, K, T, S) の淺所にも牡蠣の斃死が起る點を併せ考へると、斃死の主因は主湖盆に於ける惡變水の移動によるものでなく、養蠔場附近の泥土の惡變に基くとするのが妥當である。

前記の 22 地點に就て昭和 14 年 9 月より 10 月に互り著者等の研究調査したる水質、底質及び牡蠣斃死率の詳細は第 2 表に示せる如くであつた。本研究の結果を昭和 12 年 8 月に實施せる吉村・和田兩氏の調査結果と比較すると、可成りの相違が認められる。昭和 14 年秋季 (10 月 30 日) には既に秋冬期の北西の季節風の影響で湖水は幾分攪拌されて居る爲か昭和 12 年 8 月に比し硫化物量が尠かつた。* 又泥土の硫化物に就ても同様に吉村氏等の調査結果より少量であつた。即ち主湖盆に於ける泥土の硫化水素及び硫化物量の最大値は St. I. に見られ、吉村氏の得たる之等の

* 例年著しく發生する紅色硫黃バクテリア, *Chromatium* sp. による着色は認められなかつた。又吉村氏等の定量法は 1 時間に互り蒸溜せる硫化水素を直接沃度にて捕集するので、其間に沃度の揮發が起ると考へられ、硫化物の結果は過大に出る傾向がある。特に逆流冷却管が充分に作用しない時はこの誤差が著るしい事を著者の一人 (富山) は注意した (未發表)。

第 2 表 調査地點に於ける水質、底質及び牡蠣斃死率

Station	Date	Depth <i>m</i>	Lake Water				Lake Bottom Deposits						Died Oyster %		
			Surface temp.	Oxygen Saturation %		pH		Salinity ‰	Property	Temp.	pH	Free H ₂ S pro Mille Dry Mud		Total Sulfide pro Mille Dry Mud	Loss on ignition
				Surface	Bottom	Surface	Bottom								
A	Sept. 22	2.5	25.5	105	92	8.5	8.5	18.90	sand	25.5	7.6	0.046	0.333	5.83	0
B	Sept. 22	2.6	26.8	111	94	8.5	8.5	16.50	sandy	26.7	7.5	0.079	0.122	2.30	0
C	Oct. 31		19.1	118	116	8.3	8.3	13.07	mud	20.3	7.3	0.046	0.290	3.28	
	Sept. 22	3.5	26.0	97	57	8.5	8.5	12.11	♂	26.5	7.3	0.038	0.272	2.05	
D	Oct. 31		19.5	122	107	8.3	8.3	12.95	♂	19.5	7.3	0.014	0.245	2.19	
	Sept. 22	4.3	27.1	131	47	8.9	7.9	10.62	♂	26.3	7.5	0.017	0.063	1.83	
E	Oct. 31		19.8	123	127	8.3	8.3	13.41		19.9	7.4	0.017	0.060	1.86	
	Sept. 22	3.2	26.5	132	53	8.3	8.3	13.96	black mud	20.5	7.3	0.072	1.44	20.1	85
F	Oct. 31		19.6	116	127	8.3	8.3	13.88	♂	24.4	7.5	0.573	3.03	18.8	
	Oct. 3	9.5	23.7			8.5				21.9	7.6	0.449	4.29	20.4	
G	Oct. 30														
	Oct. 3	11.0	23.7			8.5		13.88	♂	24.0	7.4	0.353	2.79	18.0	
H	Oct. 30		19.8			8.3		12.91		22.5	7.5	0.555	4.41	18.4	
	Oct. 5	12.0	22.6			8.5			♂	24.5	7.7	0.966	4.86	15.4	
I	Oct. 30									22.5	7.3	0.771	4.84	18.0	
	Oct. 5	6.5	21.5			8.5		11.68	♂	25.7	7.4	0.359	3.08	17.9	85
J	Oct. 30		18.5			8.3		10.08		22.0	7.4	0.363	2.19	18.1	
	Oct. 13	7.1	22.1			7.9		13.80	♂	24.4	7.7	0.391	2.35	12.3	
K	Oct. 30		19.8			8.3		6.12		22.5	7.5	0.555	4.41	12.3	
	Oct. 13	3.2	23.5			8.1			♂	23.4	7.1	0.655	6.19	17.5	70
L	Oct. 13	4.8	23.5			8.3		14.93	♂	23.8	7.3	0.473	6.76	19.6	45
M	Oct. 13	2.7	23.6			8.3			♂	23.6	7.4	0.790	4.65	16.3	80
N	Oct. 13	2.0	23.5	143	130	8.3	8.3	13.97	♂	23.8	7.5	0.656	3.81	11.3	80
O	Oct. 13	2.4	24.8	136	126	8.3	8.3	13.50	♂	23.9	7.5	0.180	1.26	10.9	50
P	Oct. 13	2.0	23.6	122	117	8.3	8.5	13.07	♂	24.0	7.5	0.222	2.54	13.8	75
Q	Oct. 30									20.5	7.5	0.351	1.76	12.8	
	Sept. 22	1.2	26.1	111	76	8.5	8.3	13.96	sandy mud	26.1	7.4	0.008	0.042	1.49	0
R															
S	Sept. 19	1.1	26.0	113	68	8.5	8.5	18.11	♂		7.0	0.150	0.210	2.25	50
	Sept. 19	1.8	27.1	92	86	8.5	8.4	16.19	gray	27.6	7.3	0.051	0.407	9.31	55
T	Oct. 30		18.4	103	105	8.3	8.3	13.80	mud	19.3		0.101	1.42	9.27	
	Sept. 19	1.9	26.9	156	114	8.3	8.3	17.34	♂	26.5	7.3	0.077	0.212	13.2	60
U	Oct. 30		19.4	90	96	8.3	8.2	17.37		20.0	7.5	0.218	2.83	13.8	
	Sept. 19	1.8	27.9	103	31	8.4	7.7	16.52	♂	27.2	7.3	0.025	0.048	13.5	100
V	Oct. 30		19.3	114	43	8.3	7.9	13.90		21.0	7.2	0.089	0.723	14.9	
	Sept. 19	2.8	28.8	128	42	8.3	8.3	16.74	♂	27.3	7.2	0.016	0.142	14.42	100
	Oct. 30		18.9	116	56	8.3	7.9	13.47		20.7	7.3	0.097	1.36	16.4	

値を 100 とすると、今回の調査では夫々約 30, 47 に過ぎなかつた。斯く量的の相異はあるが、主湖盆各所に於ける底土の硫化物含量と深度との関係は昭和 12 年の結果と略一致して居る (第 3 圖)。然るに吉村氏等の調査洩れとなつて居る灣入部或は瀕岸部の 4 m 以浅に於ては硫化物含量は深度と寧ろ無関係と見做され、吉村氏等の結果と全く趣を異にして居る。しかも主湖盆の深部底土の硫化物に劣らない程の多量さへ含む泥土が水深 2~3 m 附近に見られる (第 3 圖 A)。

底土の有機物と深度との関係は第 4 圖に見られる如く硫化物の場合と類似し比較的水の疎通のよい St. B, C, D, Q, R には少量で 4% 以下、水深約 2~3 m の範圍では有機物が急激に増加し 10~19% に達し、3~13 m 範圍は殆ど一定で 16~20% を含有して居る。

第 4 圖 底土の有機物量と深度との関係

第 5 圖 底土の硫化物量と有機物量との関係

硫化物及び有機物との関係は第 5 圖により明かなる如く、概ね正の相関が認められる。夫故に陸より運ばれた有機物及び繁殖した蚌が先づ堆積し、次で微生物の増殖、硫酸鹽の還元等の階段を経て次に示す如くして硫化物が生成したものであるのは明瞭である。

斯様に多量の有機物及び硫化物を含む腐泥が瀕岸部の養蠔場に常に存在する點は牡蠣の斃死と不可分の関係にある筈である。昭和 14 年 8~9 月に於ける牡蠣の斃死率と養蠔場底土の有機物量並に硫化物量との関係は、第 6 圖及び第 7 圖に見らるゝ如く明かなる相関が認められる。St. R を除くと、有機物を 8% 以上含有する泥土が養蠔場に存在すれば増殖は危険と見做される。又 St. E, U, L, R の例外を除くと一般に全硫化物として泥土中に 1% 以上存在すれば牡蠣の生存は危険と

考へて差支へない。厳密には牡蠣の棲息に不適當なる條件は猛毒なる硫化水素によると考へられるから、全硫化物量により上記の如く決定するのは當を得たものと考へ難いが、後述する如く硫化水素は可溶性硫化物と密接なる関係があり、兩者の量は pH により左右されるから、不溶性硫化物が大部分を占めない限り又底土の pH が著るしく異ならない限り、硫化水素は全硫化物と正比例すべき

第 6 圖 底土の全硫化物量と牡蠣の斃死率との関係

第 7 圖 底土の有機物量と牡蠣の斃死率との関係

である。実際に本研究の範囲では硫化水素と全硫化物とは第 8 圖の如く略々正比例する関係を示して居るから、定量誤差の多い硫化水素の代りに全硫化物を以て現はした方が安全である。

斃死率と底土の硫化物含量との関係に於て例外をなして居る地點に就て検討するに、St E 及び R の泥土中には夫々 0.7~1.4%, 0.21% の硫

第 8 圖 底土の全硫化物と遊離硫化水素との関係

化物を含むに過ぎないが、之等の泥土の pH は最も低く (pH 7.0~7.1)、從て遊離硫化水素量が比較的多い事及び底層水の酸素量が少い事より考へ斃死原因は同様に硫化水素によるものと考へられる。^{*} 又 St. U 及び V に於ては牡蠣が全滅したに拘らず、泥土中の硫化物が夫々 0.5~0.7%, 0.1~1.4% に過ぎなかつたが、更に詳細に検討するに、之等の兩地點の底土には多量の有機物が含まれ、底層水の酸素飽和度及び pH が低い事より考へると腐敗分解が可成り激しかつた事は明であるから、發生した硫化水素の固定能^{**}がこの地點の泥土に少く逐次水界に擴散したか、或は硫化水素の外に一酸化炭素の如き有毒瓦斯による被害かとも想像される。

以上の検討により牡蠣の斃死の直接原因は養蠣場附近に於て發生せる硫化水素による被害である

^{*}) St E, R は採泥した場所が養蠣場から少し離れて居たのと、之等兩場所は潮汐、風向、風力等の關係で一時的に著るしく泥土が悪變し易い爲に他の地點と同一に論じ難い。底土は著るしく多量の有機物を含み、硫化物其他の有毒物發生の好適條件をなして居り、クロダヒ、カレイ、ハゼ等の魚類が斃死した例があり、其時の底土の硫化物は 1% に達して居た。

^{**}) 不溶性硫化物を形成する鐵の含量にも支配されるが、同時に土壤の酸性度により變化する。濱名湖一帯は三方ヶ原酸性土壤より成るので一般に硫化水素の固定能は弱いものと考へられる。

事が明かにされたが、 pH 7.0~8.3 の範囲にある養蠔場の水及び泥の中にどの程度の硫化水素が存在し得るかは重要な鍵であるから、次に理論的考察を試み又その実験的検証も行つた。

硫化水素の第一及び第二解離恒数は次の如き値* であるから、泥土の pH が 7.0~7.7 の場合に就て考へると、下式 (1) にこの値を代入して $[HS']/[H_2S]$ の比を求め、全可溶性硫化物*に對する

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS' \quad K_1 = \frac{[H^+][HS']}{[H_2S]} = 9.1 \times 10^{-8} \text{ at } 18^\circ$$

$$pH = 7.04 + \log \frac{[HS']}{[H_2S]} \dots\dots\dots (1)$$

$$HS' \rightleftharpoons H^+ + S'' \quad K_2 = \frac{[H^+][S'']}{[HS']} = 1.2 \times 10^{-15} \text{ at } 18^\circ$$

$$pH = 14.92 + \log \frac{[S'']}{[HS']} \dots\dots\dots (2)$$

割合を略算すると、次の如く 52.2~18% だけが猛毒なる硫化水素として遊離に存在し得る。同様

pH	7.0	7.7	8.3
$\frac{[HS']}{[H_2S]}$	0.91	4.56	18.2
$\frac{[HS'] + [S'']}{[H_2S]}$	1.00	1.00	1.00
全可溶性硫化物中の $H_2S\%$	52.2	18.0	5.2

に pH 8.3 の海水の場合には全可溶性硫化物の 5.2% の遊離硫化水素が理論上存在する筈である。

次に実験的に之等理論値を確

第 9 圖 遊離硫化水素量と pH との関係

證する目的を以て次の如き実験を行つた。先づ硫化ソーダ溶液に指示薬を加へ、0.1 n HCl を以て種々の pH に調節したる後、直ちに水素を通じ、約 pH 1 だけづれる迄即ち約 5 分間續け揮發する硫化物を定量して見た。其結果は第 9 圖に示せる如くで、實驗値は理論値よりも殆ど皆過少であつた。然し一般に水素による硫化水素の完全なる驅逐には約 30 分間を要する點を考慮すれば、5 分間の如き不充分的な通氣に原因する過少値であるから、上記の理論を検證するには充分なる結果と考へられる。

第 9 圖に見られる如く、 $\frac{\Delta[H_2S]}{\Delta pH}$ の値は pH の値により著るしく異り、 pH 7 附近に於ける pH 値の一定の變化

*) 硫化物は次の如き形にて存在する。

は pH 6 以下或は pH 8 以上に於けるそれよりも著しく硫化水素の存在量を變化せしめる。この関係は次式により明瞭であり、 $\frac{\Delta[H_2S]}{\Delta pH}$ の最大値は pH 7.03 にあるのが判る。

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = \frac{[H^+][1-H_2S]}{[H_2S]}$$

$$\text{従て} \quad [H_2S] = \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]} = \frac{10^{-pH}}{K_1 + 10^{-pH}}$$

$$\frac{d[H_2S]}{dpH} = \frac{-K_1 \times 10^{-pH}}{(K_1 + 10^{-pH})^2}$$

$$\frac{d^2[H_2S]}{dpH^2} = \frac{K_1 \times 10^{-pH}(K_1 - 10^{-pH})}{(K_1 + 10^{-pH})^3}$$

曲線の彎曲點は $\frac{d^2[H_2S]}{dpH^2} = 0$ の點、即ち $pK_1 = pH$ 、換言すれば pH 7.03 の點であつて、この附近に於ては pH の一定變化に對する $[H_2S]$ の變化量は最大である。

以上の検討によつて pH 7 より大なる微アルカリ性の底土及び海水に於ても常に硫化水素が平衡状態に存在する事、又 pH 7 附近に於ける pH 値の一定變異は他の pH 範圍に於ける一定變異よりも硫化水素の存在量を著しく左右する事も解明された。

他方、硫化水素の毒性は猛烈であつて鯉に對する試験によると、* 0.5 mg/l H_2S の存在では約 30 時間で斃死する。夫故に遊離硫化水素による中毒は pH 7.7~8.3 附近の養蠔場の水中に於ても起る事が了解出来る。

4. 牡蠣斃死に對する防止對策

一般に養蠔場は入江或は内灣にあるから榮養度高く、天然餌料の豊富なる事及び風波の難の少き事等の有利なる條件を有するが、他方又前記の如き惡條件をも形成し易い要因をも包含して居る。この惡化せしめる根本的要因に就て考察すると、(1) 淺所である爲に泥温が上昇する事、(2) 富榮養化せる地域であるから有機質が堆積し腐敗状態に向ふ事、(3) 牡蠣を垂下する爲に潮流を妨げ泥土の酸化を不完全となす事等である。

翻て濱名湖の養蠔場に於ける上述の如き惡變化を未然に防ぐ爲には大體次の如き豫防と應急の對策が考へられる。

先づ豫防對策としては冬期或は初春の酸素量多量なる時に養蠔場の腐敗泥土をドレッヂ様の機械により反轉し、酸化を行ふのが最良策と信ぜられる。この方法によると分解汚泥に含まれたる窒素、磷酸等の榮養成分が水層に供給され天然餌料の増生に役立ち、牡蠣、海苔其他水産資源の増産に有効に利用される。

次に應急策としては次の如き措置が考へられ、且昭和 15 年夏當業者の一部には之を實施の結果

* 著者の一人(富山)の流水式試験の結果で近く發表の豫定である。

斃死を免れたものがあつた。即ち夏期水温の最も上昇する 8 月より 9 月上旬の期間天候其他に就て常に注意を拂ひ、気温が高く雨量が少ない場合には、直ちに其場所の泥土の状況を検する、泥土の悪變を知るには硫化物及び硫化水素を定量するのが最もよいが、簡單の爲には泥土の硫化水素臭、色調及び pH を検するのが有効である。もし悪變を知つた場合には(1)速に牡蠣を安全なる場所に移轉避難するか、(2)垂下連をなるべく水面近くに横へて結びつける。(2)の対策は表層に酸素が多い爲に多量の硫化物は存在し得ない事を利用したもので、実際に下層程牡蠣の斃死が多く、上層は殆ど斃死しないか或は下層に比し非常に被害が少ないからである。

5. 總 括

1. 濱名湖の牡蠣の夥しい斃死が起つた昭和 14 年 8~9 月直後及び 10 月に於ける養蠣場竝に主湖盆の底層水及び底土の化學的研究を行つた。
2. 養蠣場に於ける底土の硫化物及び硫化水素含量は一般に 1% 以上のものが多い。
3. 主湖盆に於ては硫化物硫化水素及び有機物の含量は深度と密接なる關係があるが、養蠣場に於ては両者は殆ど無關係の如くである。
4. 底土の全硫化物と遊離硫化水素とは正比例する。
5. 底土の硫化物量と有機物量とは正の相関がある。
6. 牡蠣の斃死率は斃死現場の底土の硫化物竝に有機物含量と正比例する。硫化物 1% 以上或は有機物 8% 以上を含む底土が存在する養蠣場は牡蠣の棲息に危険の様である。
7. 斃死原因は硫化物を多量に含む主湖盆の底層水が移動したる爲ではなく、養蠣場の底土より發生せる硫化水素によるものと考察した。
8. 海水に存在し得る遊離硫化水素の量に就て理論的考察竝に實驗的檢證を行つた。
9. 牡蠣斃死の豫防竝に應急対策に關し檢討を行つた。

文 獻

- (1) 静岡縣水産試験場事業報告 31, 32 (1934~35)。
- (2) 清石禮造 1938: 濱名湖の牡蠣を喰害したヒラムシ (Stylochus sp.) に就いて。静岡水産時報。
- (3) 清石禮造 1938: 豪雨の被害大なりし濱名湖の養蠣。静岡水産月報。53。
- (4) 吉村信吉・和田憲夫 1938: 湖底堆積物特に汽水湖の湖底堆積中に含まれる硫化水素竝に硫化物の豫察的研究。陸水雑, 8, 2。
- (5) 川名武 1936: 三方湖群の異常現象に就きて I, II, III. 水産研究誌, 31。
- (6) 海洋氣象臺 1936: 海洋觀測法。
- (7) 富山哲夫・神崎瑞夫: 日本農藝化學會誌に近く發表。
- (8) Landolt-Börnsteins Physiko-Chemische Tabellen III Erg. Bd., s. 2102。
- (9) 清水光夫・倉茂英次郎 1933: 佐鳴湖に於ける魚類斃死の原因に就きて。氣象集誌, 12, 3。
- (10) YOSHIMURA, S. and WADA, T. 1938: Hydrogen sulfide in the bottom deposits of the brackish water, Lake Hamanako, Sizuoka Prefecture. Proc. Imp. Acad., 14, 114~119。