室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

湖沼の化学的研究(第1報)：春採湖(北海道釧路市)水の特異性：化学組成とくに硫化水素含有量について

メタデータ	言語: jpn
	出版者: 室蘭工業大学
	公開日: 2014-06-04
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 下田, 信男
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3265

湖沼の化学的研究（第1報）

春採湖（北海道釧路市）水の特異性
化学組成とくに硫化水素含有量について

下田信男

Studies on the Chemical Constituents in Lake Water. (I)

On the Contents of Hydrogen sulfide and Other Constituents in Lake Harutori

Nobuo Shimoda

Abstract

The variation of the content of hydrogen sulfide and other constituents in lake water and of the chemical composition of the bottom sediments from June, 1960, to February, 1963 was studied.

In 1936, the content of hydrogen sulfide in the bottom water in lake Harutori was 670 mg/ℓ, and this content was the highest in the world.

It may be concluded from the results of this study that,

1. The hydrogen sulfide content in the bottom water in lake Harutori increases year after year, and within a year it increases from spring to autumr. This time, the content of hydrogen sulfide in the bottom water is 307 mg/ℓ.

2. The water of lake Harutori is the mixed solution of the sea water, the natural water and the fossil water from Taiheiyo Coal Mine. The fossil water is the mixed solution of sodium chloride and calcium chloride. Accordingly, judging from the reduction of sulfate ion by ratio of sulfate ion to magnesium in like water, it is reasonable to assume that the reduction of sulfate ion to hydrogen sulfide is performed by the sulfate-reducing bacteria.

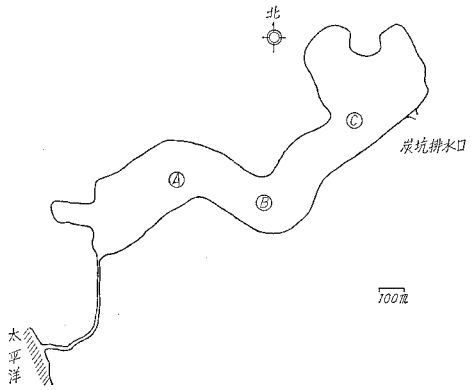
3. Within this period, the iron content in the bottom sediment is almost constant. Accordingly, it may be concluded that the existence of iron dose not have the large influence on the reduction of sulfate ion to hydrogen sulfide by the sulfate-reducing bacteria.

I. 緒　　言

春採湖水は硫化水素を含み，その量は極めて多く世界第一とされていた[1]。この調査は昭和11年におこなわれ，すでに30年を経過しており，その間に水深が変化し，また水質の変化していることが考えられたので，著者は昭和35年から昭和38年にわたって湖水の化学分析をおこない，硫化水素含有量，その他の化学成分含有量を知り，春採湖水の特異な性格——硫化水素含有量について経季，経年の周期的変化がある——を知ることが出来，これによって春採湖の過去——天然記念物のヒブナが棲息していた——や将来の水質について推定することが出来る見通しを得たので報告する。

春採湖は，釧路市東南の郊外にあり，長経約 2,000 m，幅 200～400 m の細長い湖で，面積 0.49 km^2，最大の深度は 6.0 m を有する。湖は周囲海抜 50 m 位の丘陵にかこまれ，南西部のみ開けて海岸までの距離は 400 m 程である。以前は海と連絡する十分の水路は存在しなかったが現在では海岸への水路が開かれているが，水門がもうけられ，清水の注入による湖水の増水量は調節されるようになっている。表層水が流出するので，深度および深度にともなう化学成分の変化はことなることがある。

春採湖は 1,500～2,000 年前海水が閉じこめられてできた湖，海跡湖と云われている[2]。上層水は海面上にあって，排出したり，注入する清水によってうすめられたが最下層は重い密度のために，湖水の循環がなく，当時の海水は濃度はことなっているが保存されていると考えられる。また，本湖の東北端に太平洋炭鉱があり，その鉱内湧水ならびに洗炭排水が湖水に流入しており，これとともに有機物も多量に流入している。本湖周縁はズリ炭やこうした有機物のために浅くなっており，湖の形態は次第に変化しつつある。湖の略図を 図-1 に示す。



図—1 春 採 湖

春採湖の生物については，かってヒブナの棲息地とされていたが，現在はほとんど棲息していないようである。湖水の周辺の水草の生えていた硫化水素の存在しない場所に，小魚を多数みることができる。

研究の第一段階として，H_2S 等の化学成分が春採湖の各部においてどのような変化があるか，また，硫化水素その他の成分の日変化，季節変化，年度変化を研究した。

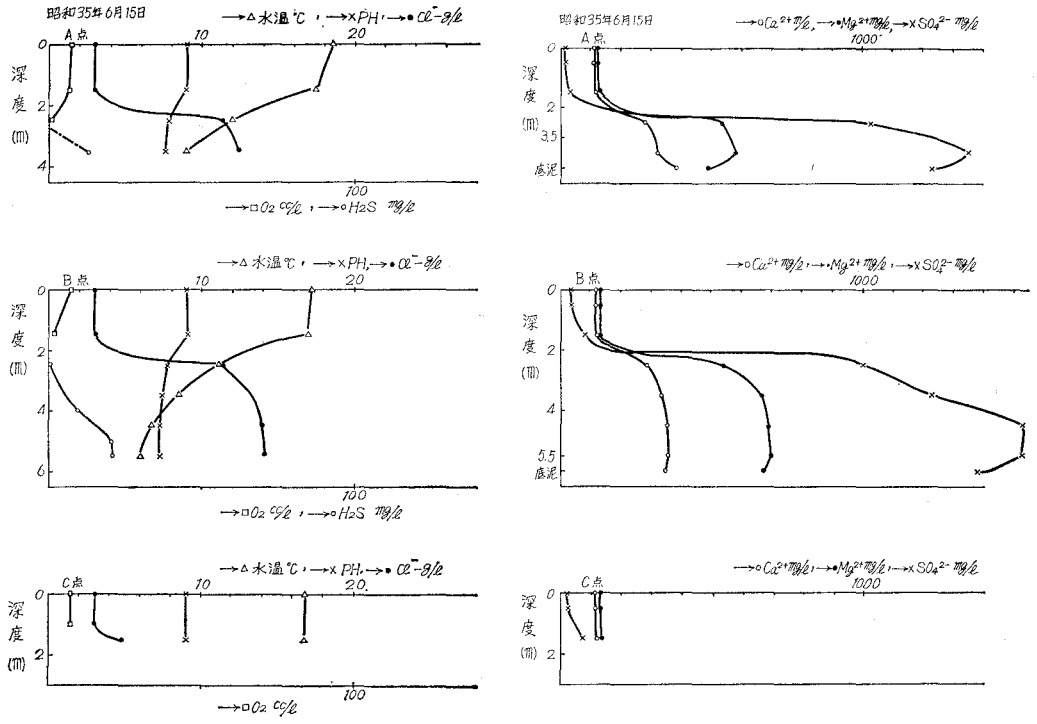
II. 実 験 方 法

採水にはエックマン転倒採水器を用いた。水温は，採水直後，水銀寒暖計を用いて測定した。pH は採水直後，比色法により，3 時間ほどして実験室で，硝子電極を用いて測定したが，両測定値の間には殆んど差はなかった。蒸発残査は 100 mℓ を蒸発乾固し，105°C で乾燥した。

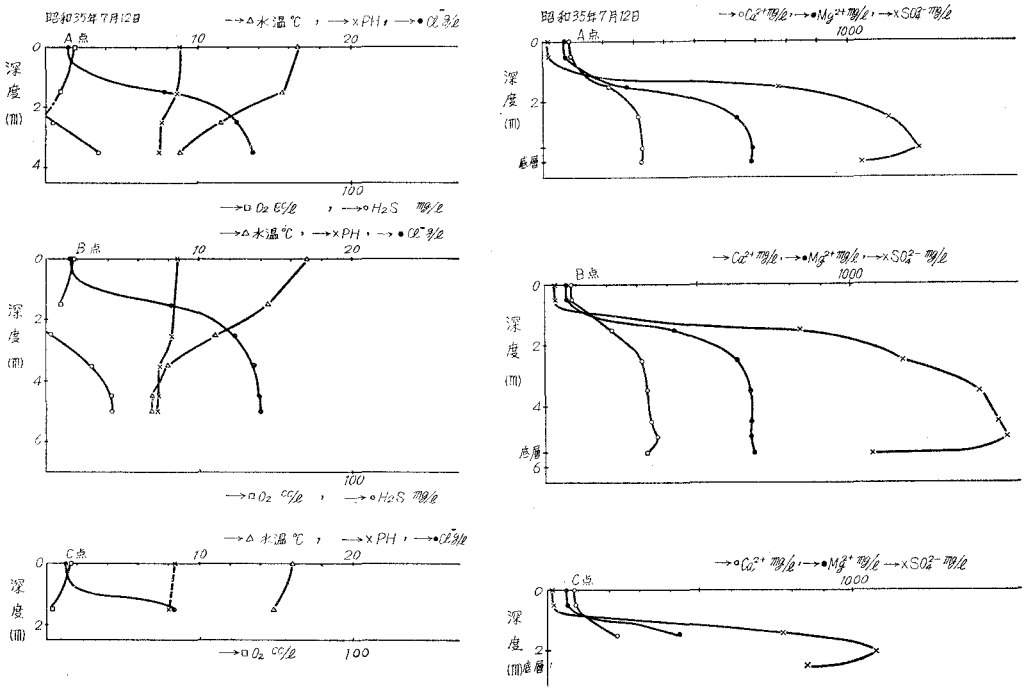
溶存酸素の測定はウインクラー法[3]を用いた。硫化水素の測定は，試水に醋酸カドミウムを加え，硫化水素を硫化カドミウムとして沈殿させたのち，沈殿をろ別，塩酸に溶解し，カドミウムをEDTA法により定量し硫化水素量を求めた[4]。塩素量はモール法により，硫酸イオンは硫酸バリウムとして沈殿させ重量法により，カルシウム，マグネシウムはEDTA法と重量法によった。モール法を適用するにあたって，試水中のH_2Sを酸化したのちおこなった。鉄の定量はロダン鉄による比色法をもちいた。

III. 測定結果

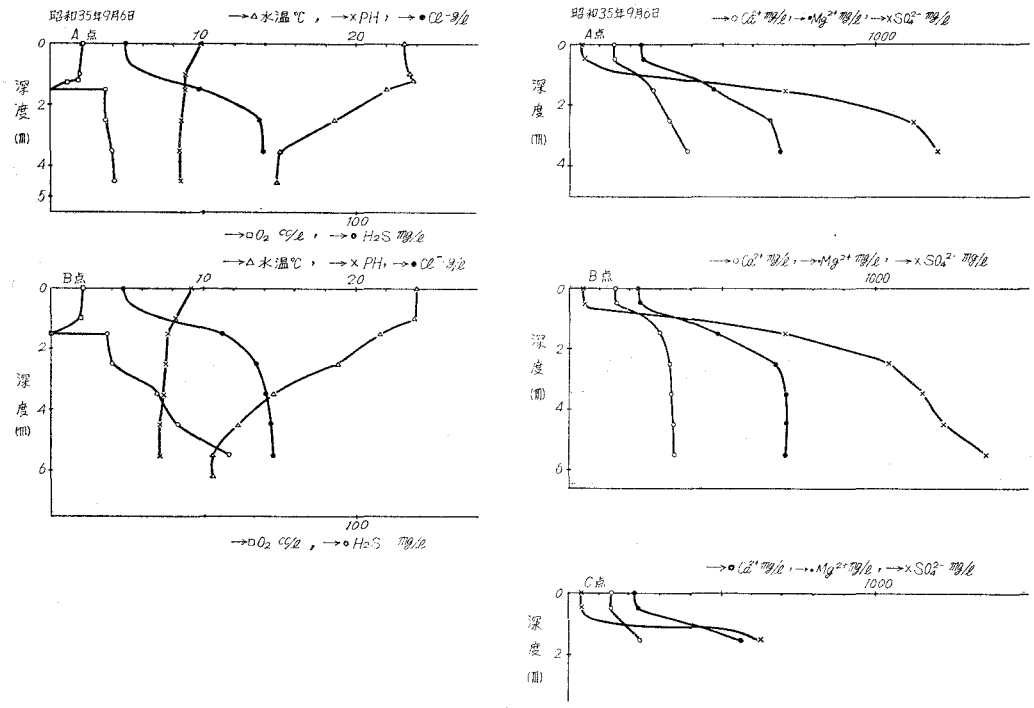
採水した個所は図-1のA，BおよびC点である。測定は昭和35年6，7，9，11月，昭和36年2，5，6，9，10月，昭和37年10，11月，昭和38年2月におこなった。また，昭和36年7，9月には，B点において日時変化を調べた。その結果を順次に図-2〜図-10に示す。



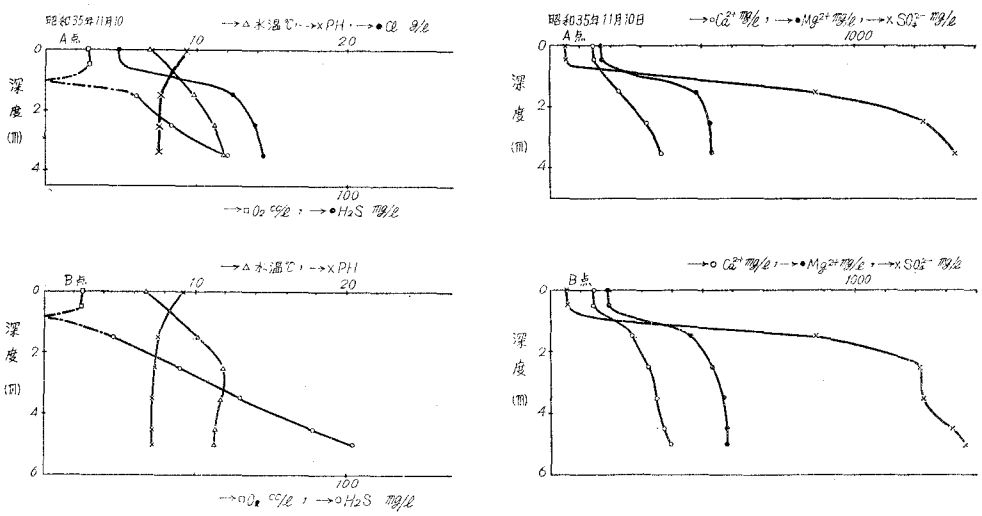
図—2　春採湖水の水温，pHおよび化学成分



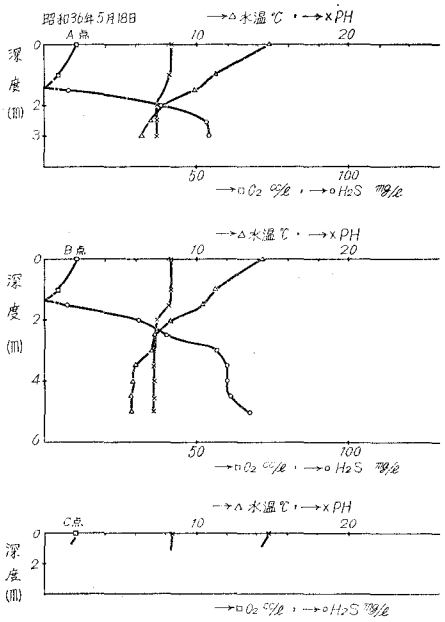
図—3　春採湖水の水温，pH および化学成分



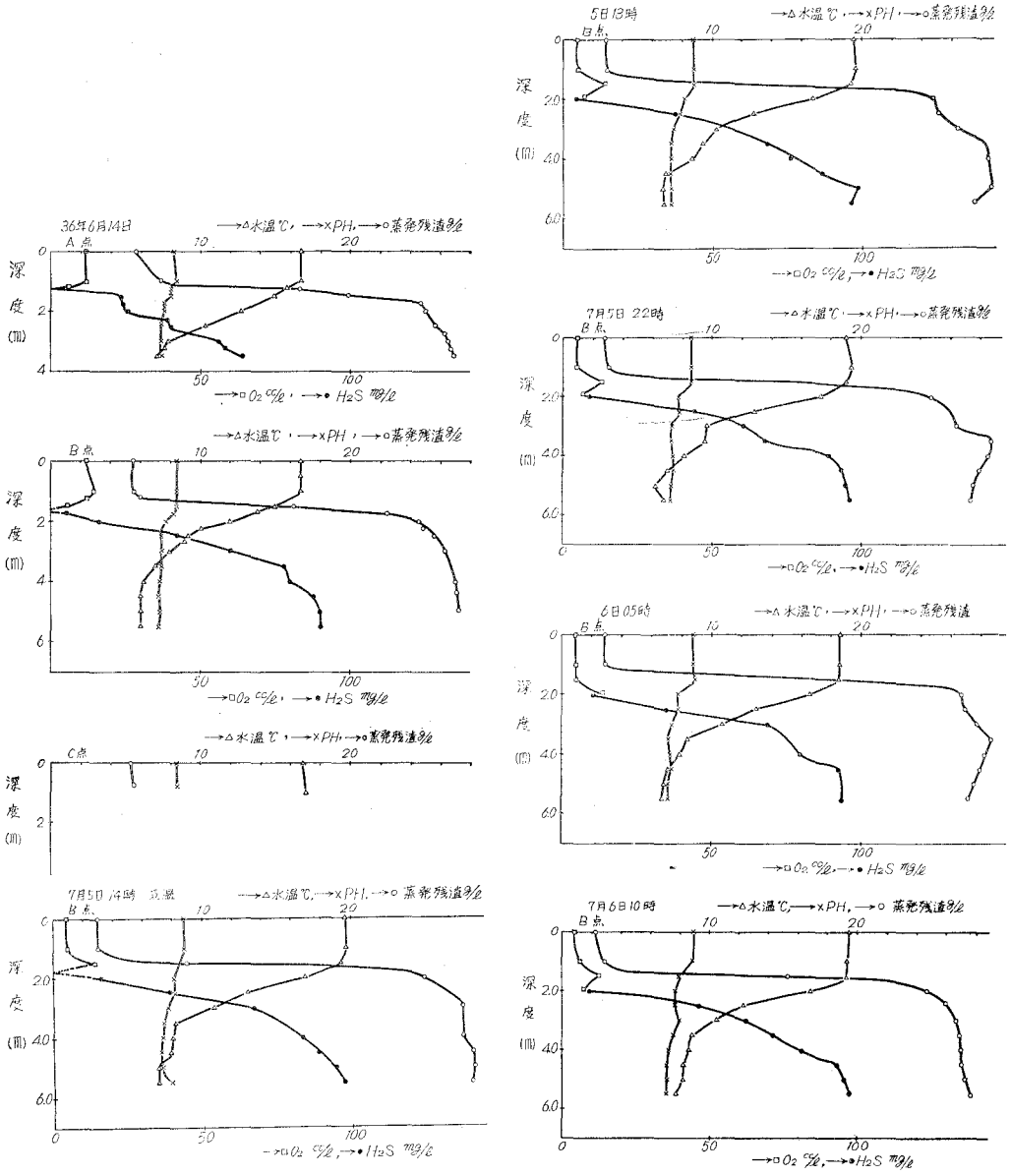
図—4　春採湖水の水温，pH および化学成分



図—5 春採湖水の水温，pH および化学成分



図—6 春採湖水の水温，pH および化学成分



図—7 春採湖水の水温，pH および化学成分

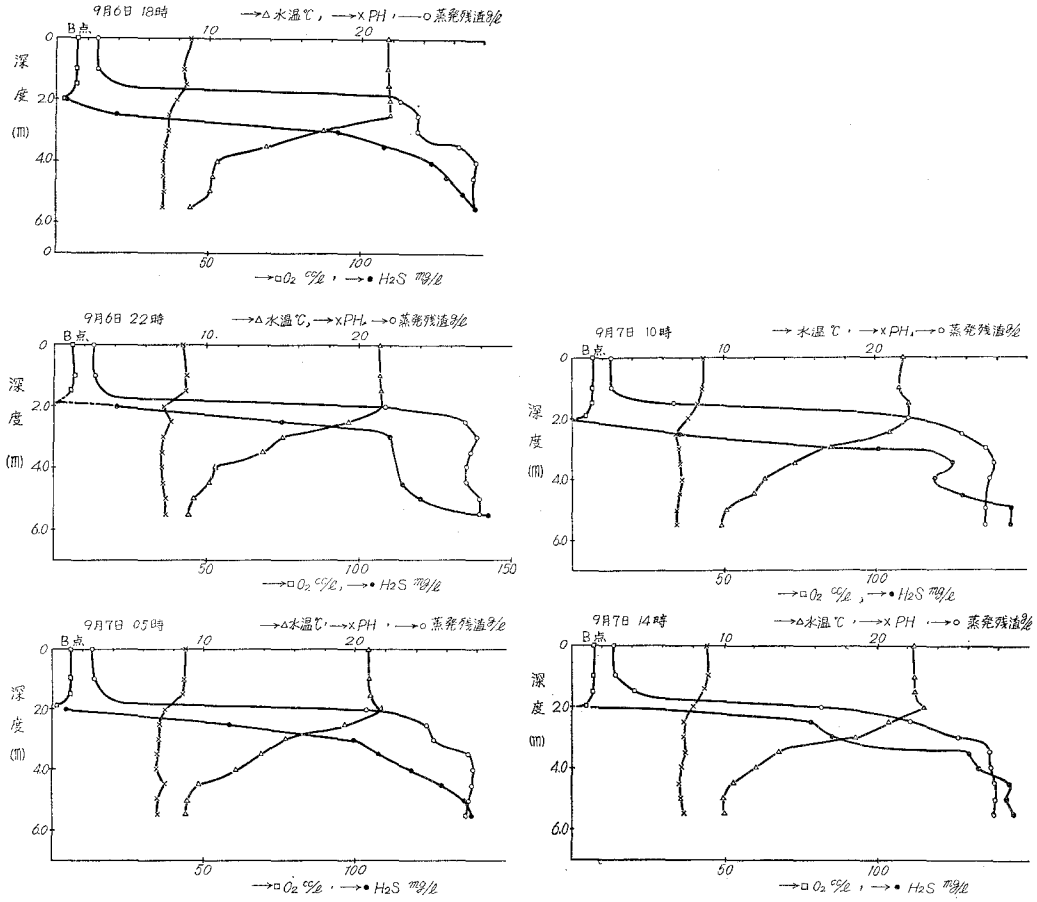
IV. 考　　察

本湖水の化学成分含有量は場所によってことなるが，それは深度と密接に関係しているので，もっとも深いB点を代表として考察をすすめることとする。

1. 水温，pH，蒸発残渣について

水温は，春，夏，秋いずれも底層にゆくにしたがい漸減している。冬に近くなって気温が低下するにしたがい表面水温は低下するが，底層の温度はやや高く維持されいいる。冬期，氷が湖面をおおうときの底層の温度はかなり高い。1年を通じて，湖水は停滞し，表層と底層の循環はおこなわれていないと推測される。

pHについて，垂直変化では，普通の湖と同様に表層は弱塩基性であるが，底層に向いしだいに中性にむかう傾向を示す。石炭等の有機物が分解しているためと考えられる。日変化は



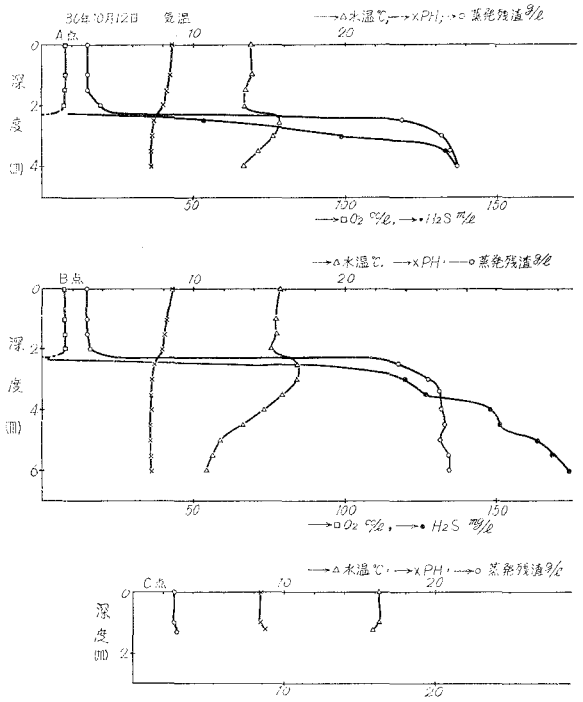
図—8　春採湖水の水温，pHおよび化学成分の日変化

夏と秋に測定したが，日中は増加し，夜間は減少することは一般の傾向と同じであるが，その差は大きいものではない。また，年変化もやはり一般の傾向と同じで秋期には他の季節より塩基性となる。底層の pH が年間を通じて殆んど一定して中性を示しているので，硫化水素の発生しやすい環境を示している。

蒸発残渣の量は表面から底層に向って増加するが，1.5～2.0 m からの増加はとくに著しい。表層においてもその量は普通の湖にみられないくらい多いが，底層におけるその量は海水のそれに近ずいている。蒸発残渣の組成としては，かって海水の流入したことから，海水のそれに類似しているよに思われるが，付近の太平洋炭鉱の高濃度の塩類を含む湧水（塩化ナトリウムと塩化カルシウムの混合溶液）の流入[5]のために，特異な組成をもっていると推測される。この点については後報に記載する。

2.　硫酸イオンについて

湖水の硫酸イオンは常に底層に向って増加していくが，最深部では減少している。蒸発残渣およびマグネシウム含有量は最深部まで増加しており，海水の濃度は最深部で最も大であることを示している。したがって，硫酸イオンもマグネシウム含有量と併行して増加しているはずである。しかるに，硫酸イオンは最深部ではマグネシウムの増加にもかかわらず減少している。このことは，春採湖水の硫化水素の発生が硫酸イオンの還元によるという説を支持するも

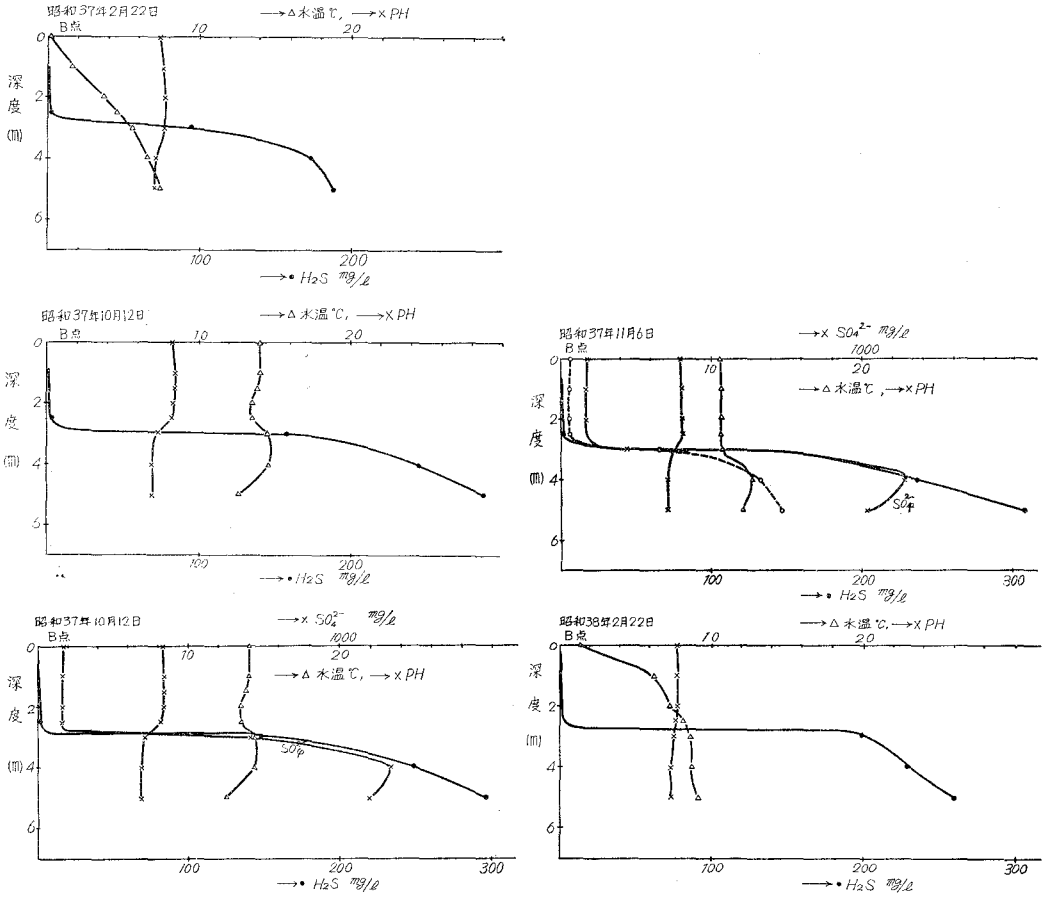


図—9　春採湖水の水温，pH および化学成分

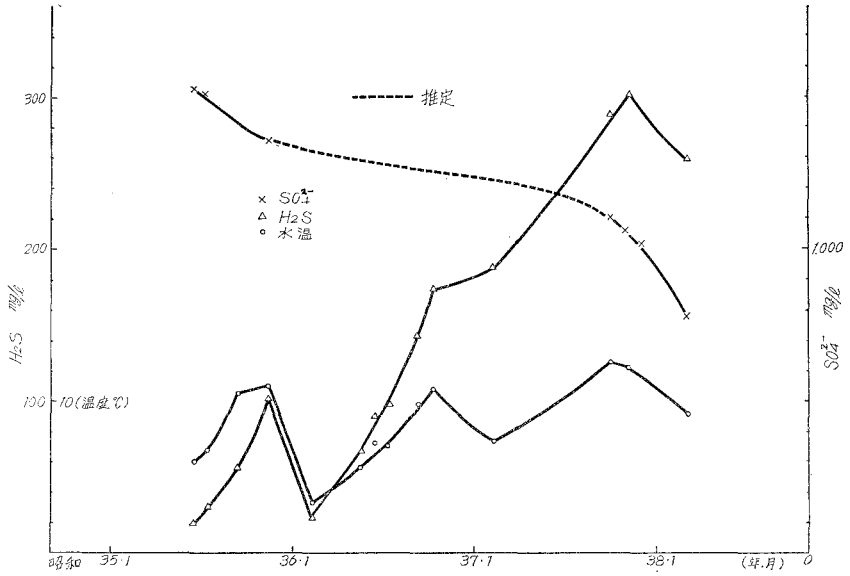
のである。前報告[1]では，硫化水素含有量は底層で670 mg/ℓ であり，底層では硫酸イオンは全く消失していることが述べられ，硫化水素が硫酸イオンの還元によって発生するという説をとっている。さらに，底層における湖水の硫化水素の含有量の経年変化——次第に増加していく——と硫酸イオン含有量の経年変化とは逆の関係にある。この関係を図-11に示す。このことからも硫化水素の発生は硫酸イオンの還元によることはあきらかである。残存している硫酸イオンの量から硫化水素の発生量を了測することが可能であろう。しかし，硫酸イオンの減少しているさいに硫化水素が増大していることは，何か硫酸イオンと硫化水素の間に中間生成物を考慮する必要があると推定されるが，チオ硫酸イオンのような中間体の存在はないらしいといわれている[6]。

3. 酸素含有量について

湖水中では，大気中の酸素の湖水中への溶解，緑色植物による光同化作用による酸素の放



図—10 春採湖水の水温，pH および化学成分



図—11 春採湖水の硫化水素含有量（最高値）の経年（季）変化

出による酸素の供給とその酸素を消費する変化がある。酸素の消費の変化としては，動物の呼吸，有機物の酸化，ときには，Fe^{++}, Mn^{++} などの低原子価の溶存イオンの高原子価への酸化によって消費される。しかし，硫化水素の多量に発生する春採湖では，硫化水素の酸化に伴う酸素の消費量にくらべると，上記の消費は極めて少くないと考えられる。こうして，湖水中では，酸素の供給，消費の変化がおこなわれているが，春採湖では赤い層よりも上の表層においては供給が多く，ここでは酸素の集積がおこなわれている。これに反して赤い層よりも下の部分では，酸素が硫化水素の酸化に消費されるために，酸素がみとめられない結果になる。

このように春採湖においては，湖心の部分では表面から2m位までしか酸素はなく，それよりも下の層では硫化水素の存在のため，魚類は殆んどみられないが小魚（5cm位の通称ドンコという魚）が湖岸の表層の藻の繁殖している場所にみられる。

溶存酸素の年変化をみると，春には約1〜1.5m，夏から秋にかけては約2mまでが含酸素層となっている。冬期，湖面が氷におおわれたとき，含酸素層は消滅していて，生物にとって極めて有害な環境になっている。溶存量は5月から7月まで徐々に増加し，7月から9月にかけて極大を示し（1961年7月に飽和度300%がみられた）以後減少している。日時変化においては，1961年9月の測定に例をとると，18時，22時と減少し，翌朝の5時には最小値を示し，それからは漸次増加し，14時には最大値を示す。このような傾向は普通の湖水の場合と同様である。

4. 硫化水素含有量について

硫化水素は酸素の説明の中で述べたように約1.5mから2mまでの赤色の層よりも下の層

に多量に存在する。その量は深さとときに増大し，底泥付近で最大となる。

まず，日時変化をみると，上層においては酸素の含有量変化とともに変化している。すなわち，9月の測定を例にとると，酸素の生成が少なくなりはじめる18時頃には，硫化水素は酸化されつくせないで，2mあたりで硫化水素の酸素が共存し，22時頃になると，2m層では酸素がないので18時頃よりも多量の硫化水素がみられる。そして，酸素の生成が活潑化し始める朝5時頃になると再び2m層で，硫化水素と酸素が共存し，酸素の生成が活潑になる10時頃になると，硫化水素は2.5m層あたりまでしかみとめられなくなる。このように，硫化水素層は，日変化において，上昇と下降をおこなっている。

年変化をみると，硫化水素層の上部は春から秋に向って上昇し，下層の部分の硫化水素含有量は増加する傾向している。冬季には硫化水素は湖水面に達することがある表-1に日時，水温，最大値（底層の硫化水素含有量）を示す。この表から，硫化水素含有量は，1960年6月から1963年2月まで，冬期に停滞しながらも，次第に増加していることがわかる。

表—1 春採湖の底層水中の硫化水素含有量の変化

年月日	1960. 6. 15	1960. 7. 12	1960. 9. 6	1960. 11. 10		
水温 ℃	6.0	6.8	10.5	11.0		
H_2S mg/ℓ	20.32	30.21	56.81	101.00		
年月日	1961. 2. 9	1961. 5. 18	1961. 6. 14	1961. 7. 5	1961. 9. 7	1961. 10. 12
水温 ℃	3.4	5.7	7.2	7.0	9.9	10.9
H_2S mg/ℓ	23.51	67.22	89.45	97.72	144.69	174.39
年月日	1962. 2. 7	1962. 10. 12	1962. 11. 6			
水温 ℃	7.4	12.5	12.1			
H_2S mg/ℓ	187.90	288.14	307.48			
年月日	1963. 2. 22					
水温 ℃	9.1					
H_2S mg/ℓ	259.90					

このような硫化水素はどのようにして発生するか。硫化水素生成の原因としては，

1. 硫化水素を多量に含む湧水があること
2. 蛋白質の還元： 生物体を構成する蛋白質が分解されるときに硫化水素を生成する。
3. 水中に溶存する硫酸塩の還元

などが考えられる[1]が，硫化水素含有量の年変化，硫酸イオンの深さにともなう変化，また，本湖には生物が少ないことから，これだけ多量の硫化水素を発生する原因としては，第3の因

子があずかっているとするのが適当と思う。すなわち，春採湖の硫化水素の発生は，硫酸還元菌による硫酸イオンの還元によると考えるのが至当であろう。この説は，最も賛成をうけている説である。しかし，昭和11年9月4日吉村[1]氏の調査したさいの硫化水素670 mg/ℓ，硫酸イオンの皆無という結果と著者の今回の調査での硫化水素が当時の約1/2，硫酸イオンはかり存在するという結果，さらにかって670 mg/ℓ という多量の硫化水素の発生が一度は相当不活潑になったが，再び発生が活潑してきたという事実を考えるとき，春採湖水における硫酸イオンの還元機構は更にいろいろな因子が影響していると考えられる。

硫酸イオンの還元の進行のためには鉄の存在を必要とするという[7]。鉄は生成した $S^{=}$ を不溶性の FeS として系外に分離し，これによって硫酸イオンの還元を促進継続させる。春採湖水中の鉄含有量は分析結果の示すように，上層から下層に向って増加しており，底泥は真黒で硫化鉄の生成を示している。また，上層泥の方が下層泥よりも鉄に富んでいることは硫化鉄が沈積しつつあることを示している。

表-2に底質の灼熱残渣についての分析結果を示したが，1960年6月から1962年11月まで，主成分についての著しい変化はない。この期間中に，底層における硫化水素含有量は著しく増加した。このことを考え合わせると，鉄の存在は，硫化水素の発生について，大きな影響は持っていないと考えられる。春採湖水の硫化水素の発生の機構の解明は更に詳細な水質ならびに底質の調査を必要とする。

表—2 春採湖底質の化学組成 (%) (105°C で乾燥したもの)

採取年月 (昭和)	灼熱減量	灼熱残渣の化学組成					
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	
35年6月	33.0	62.0	23.6	4.4	4.4	0.5	
7月	29.7	61.0	27.0	4.2	4.0	0.5	
9月	33.0	60.3	26.4	4.1	3.8	0.4	
11月	29.5	60.0	23.6	5.6	4.6	5.4	
36年2月	32.2	58.5	25.6	5.3	5.5	0.5	
5月	27.2	55.8	24.8	4.2	3.5	0.5	
6月	31.0	59.9	25.1	5.0	3.6	0.4	
9月	28.2	61.0	25.4	3.4	3.8	0.4	
11月	24.9	59.5	24.7	4.7	3.6	0.4	
37年11月	29.0	65.3	22.0	5.0	3.4	0.4	上層泥
〃	24.2	56.3	22.8	3.8	3.2	0.4	下層泥

V. 結　　言

春採湖の硫化水素含有量は昭和7年10月と昭和11年9月に測定され，最底層において，夫々380 mg/ℓ，670 mg/ℓ を記録し，後者の値は世界第一位であった。著者は昭和35年から38

年まで，春採湖の硫化水素とその成分ならびに底質の化学分析をおこない，次の結果をえた。

1. 春採湖水の最底層の硫化水素含有量は年々増加し，その年内では春から秋にむかって増加する。昭和35年の6月の20 mg/ℓ から昭和38年2月まで，冬季には減少又は停滞しながらも年々増加しており，昭和37年10月には307 mg/ℓ を示した。

2. 前報告では，硫化水素の生因を混入海水の硫酸塩の硫酸還元菌によるとし，塩素イオン含有量から硫酸イオン含有量を推定し，実測値と比較し，その減量を硫化水素に換算し，その説を確認した。本報告では，太平洋炭鉱からの坑内湧水が塩化ナトリウムと塩化カルシウムの濃厚溶液であることから，マグネシウム含有量によって混入海水の硫酸イオンの含有量を推定し，深度にともなう硫酸イオン含有量変化から，そしてまた最底層水中の硫化水素と硫酸イオンの含有量の増加，減少の経年変化が逆になっていることから，この説を確認した。

3. 硫酸還元菌による硫酸イオンの還元のさい，鉄の存在がその反応を促進すると云われているが，底質の組成と硫化水素の含有量の経年変化から，春採湖における硫化水素の発生の増加傾向にかんし鉄の存在は著しい影響をしていないと思われる。

4. 春採湖にかって魚類が多く棲息していたことについては，生物に有害な硫化水素が非常に低濃度か，または消滅した期間に考えることが出来よう。この点については将来の研究にまちたい。

(昭和41年4月3日，日本化学会第19年会において発表) (昭和41年4月30日受理)

文　献

1) 吉村信吉： 湖沼学，三省堂 (1942).
2) 岡崎由夫： 釧路市立郷土博物館館報，**6**，104 (1964).
3) 西条八束： 湖沼調査法，古今書院 (1960).
4) 南　英一・綿技邦彦： 分析化学，**6**，958 (1960).
5) 佐藤　進： 日本鉱業会誌，**73**，277 (1957).
6) G. E. Hutchinson： Treatice on Limnology, 1957, p. 786.
7) 菅原　健： 岩波講座，地球化学，岩波書店 (1956), p. 81.