

硫化水素を含む底層水への 溶存酸素供給時の水質反応

(国研) 土木研究所 寒地土木研究所 水環境保全チーム ○杉原 幸樹

青潮の原因でもある有毒物質の硫化水素を含む底層水に溶存酸素(DO)を供給して、無害化する手法を研究している。DOにより硫化水素が酸化され固体硫黄となり無毒化されることを確認した。無毒化処理した底層水の再利用を考慮すると長期的な安全性を確認する必要がある。処理水の経時的な水質変化を追跡した結果、硫化水素の再生成は確認されなかったが、硫黄を分散させた状態では嫌気化することを確認した。

キーワード：水質改善、硫化水素、溶存酸素、水質分析

1. はじめに

ダム、湖沼、海域など停滞性水域における底層貧酸素化により硫化水素が蓄積し、強風発生時に底層水が湧昇することで、水面付近で青潮として認知され、漁業や水質の面で多くの問題が起こっている。これまで底層水に直接的な溶存酸素供給による硫化水素改善に関する研究¹⁾結果から、現地スケールでは水塊移動や物質拡散により、溶存酸素供給後の水質変化の追跡が困難である問題があった。

水中の硫化水素は溶存酸素(DO)と即座に反応するため、青潮発生時には発生区域では無酸素となることが知られている²⁾。硫化水素自体に毒性があることに加え、無酸素状態を形成するために青潮発生時には水生生物の大量斃死が起こる^{3) 4)}。硫化水素は水中に含有される物質で最も還元作用が強い物質である、つまり反応性が高いためDOと即座に反応して固体硫黄となる。固体硫黄は安定物質であり、大気環境においては燃焼以外ではほぼ反応を起こさない物質である。しかし青潮発生後の硫黄の挙動についてはほぼ知見がなく、実水域においては硫黄の追跡調査自体が非常に困難であることから現地観測結果もほとんどない。

加えて硫化水素を含む底層水を処理した場合、処理水の再利用等の二次的効果を想定するならば、処理水の安全性確認および処理後の水質変化を確認することは非常に重要となる。しかし、その変化については未解明のままであり、どのような反応が進行するかを明らかにする必要があった。そこで、底層水を陸上に揚水して隔離水塊によって物質欠損が起こらないよう実験設備を建造して、水質変化を追跡できるよう⁵⁾にした。

本資料は硫化水素を含有する無酸素水に溶存酸素を供給した場合の水質変化を追跡した結果を報告する。

2. 対象水域と装置建造

対象水域は北海道北東部に位置する網走(アバシリ)湖(図-1 参照)とした。網走湖は遡上海水が湖内に滞留し、塩淡水層構造を形成する汽水湖である。また例年12月~3月まで湖面が全面結氷し、結氷前後も塩水密度が高いために塩水と淡水が混合せず循環期は存在しないため、通年で塩水層は無酸素化している。そのため塩水層には恒常的に硫化水素が蓄積し、強風時には底層水の

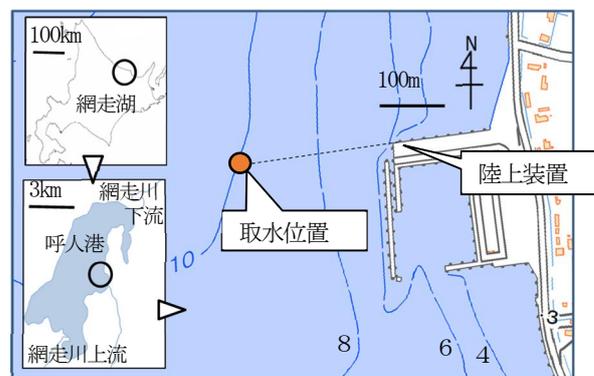


図-1 調査位置図

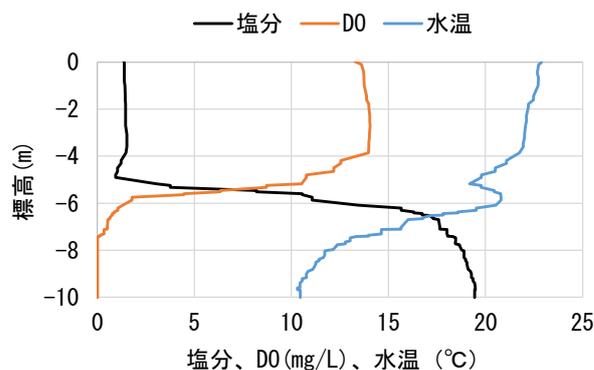


図-2 取水位置鉛直水質分布1

湧昇により青潮が発生して水生生物の斃死被害が度々起きている。

図-2 に 2022 年 9 月 1 日の取水位置 (図-1 参照、呼人 (ヨビト) 港岸壁から 170m 沖で河床標高-10m 地点) での鉛直水質分布を投げ込み式水質計 (環境システム、HACH Hydrolab Datasonde 5X) で観測した結果を示す。観測項目は水温、塩分、DO である。標高-5.5m に塩淡水境界が存在し、塩水層では無酸素化している。DO、塩分を見ると、標高-5.5m ~ -7m で塩水と淡水が混合している挙動が確認された。標高-7m 以下の塩水層ではいずれの項目もほぼ一様に分布していた。無酸素塩水環境が局在化している、標高-9m より底層水の原水を引き込むこととした。

取水位置の河床から 1m 立ち上げた標高-9m に取水口を設置し、φ50 のサクシオンホースを岸壁まで延長して、河床に沿わせて敷設した。さらに逆流防止弁を接続して陸上に汲み上げるように 120 L/min の水中ポンプと接続した。陸上部に 1000 L 水槽を 4 基設置し、汲み上げホースを接続して陸上装置とした。陸上装置の全景を図-3 に示す。大きさは 5m 四方で高さは 4m となる。配電盤などは網走湖の既往最大水位である、標高 2.4m 以上になるよう調整し、冠水しないよう建造している。汲み上げた無酸素塩水を水槽に貯水し、適時水槽より採水して化学分析を行うこととした。また酸素ガス発生装置 (株) IBS、ICX-005HP) とアクアミキサー (株) 松江土建、V6S5T-030L) に揚水ポンプ (株) ニクニ、PC3-25NPD) を接続させた酸素溶解装置を作成した。最大酸素ガス分圧は 96%、処理水量は最大 30 L/min とした。選定機種のパフォーマンス上 DO 最大値は 48 mg/L (20°C) である。

3. 実験方法

2023 年 10 月 23 日から 10 月 27 日の期間において、各水槽に底層水を 700 L ずつ汲み上げて、以下に示す処理を行い、その後の経時的な水質変化を追跡した。実験は無処理 (DO 供給を行わない) のケース、実験開始時に 1 時間 DO 供給を行うケース、実験開始時に 2 時間 DO 供給を行うケース、DO 供給を断続的に行うケースの 4 槽を準備 (表-1 参照) した。各ケースについて経時的な水質変化を追跡した。DO 供給開始時を 0 時として、4 時間後、24 時間後、48 時間後、72 時間後、96 時間後を目安とし、各水槽の水面下 1m から採水して化学分析を行った。このとき各水槽は簡易的に遮光シートで覆い、降雨混入のみを抑制した (強風時には隙間から大気混入およびアンモニアや硫化水素の揮発気体散逸の可能性はある)。分析項目は溶存硫化水素態硫黄 (H_2S-S)、硫酸態硫黄 (SO_4-S)、アンモニウム態窒素 (NH_4-N)、オルトリン酸態リン (PO_4-P)、全有機体炭素 (TOC) とした。各項目の分析は日本工業規格に準拠した手法とした。なお、溶存硫化水素については大気非接触で酢酸亜鉛を



図-3 陸上装置全景

表-1 実験ケース一覧

ケース	DO条件
A	無処理
B	1時間
C	2時間
D	断続

表-2 分析項目一覧

	項目	単位	JIS規格 K-0102 文献
1	溶存硫化水素態硫黄 (H_2S-S)	mg-S/L	6)
2	硫酸態硫黄 (SO_4-S)	mg-S/L	41.3
3	アンモニウム態窒素 (NH_4-N)	mg-N/L	42.2
4	オルトリン酸態リン (PO_4-P)	mg-P/L	46.1
5	総有機態炭素 (TOC)	mg-C/L	22.2

用いて固定する管原⁶⁾の手法を用いた。全ての項目は分子中の元素質量濃度として取り纏めた。一覧を表-2 にまとめる。

加えて各水槽に水質計 (環境システム、InSitu AquaTroll600) を設置し、10 分間隔で連続的に計測を行った。計測項目は DO、pH、水温とした。これら実験は表-1 に示すケース記号で取り纏めることとする。

ここで、酸素溶解装置で供給できる DO は 1 時間稼働の場合は (平均濃度 43 mg/L x 30 L/min x 60 min =) 77.4g、2 時間の場合は 154.8 g である。水槽中の硫化水素濃度を 165 mg/L と仮定すると、水槽中の硫化水素質量は (165 mg/L x 700 L) 115.5 g となる。既往の研究結果¹⁾ から硫化水素と DO は同質量で反応することがわかっている。これより B ケースでは硫化水素が残存し、C ケースでは硫化水素が全量完全酸化されると想定され、硫化水素が残存する場合の水質影響についても確認できる計画となっている。つまり硫化水素濃度と DO をパラメーターとして、どのような水質挙動が発現するかを実験するものである。

4. 溶存酸素供給時の水質変化

経時的な水質分析結果を図-4に $PO_4\text{-P}$ 、図-5に $NH_4\text{-N}$ を示す。なお、図中縦軸は変化を確認しやすくするため、必ずしも原点を含めていない。両項目ともに実験期間中にはほぼ変化無く、一定値で推移していた。このことは栄養塩が消費されることなく、光合成など光化学反応が起きていないことを示している。そもそも生物影響を最小限にすることを想定して遮光シートで覆っており、植物プランクトンなど光代謝の影響がすくない結果であることを示している。次に図-6に $H_2S\text{-S}$ 変化、図-7に $SO_4\text{-S}$ 変化を示す。図-6よりAケースでは経時的に減少傾向を示すが、実験期間中は 50 mg/L 以上の高濃度を維持していた。Bケースは想定どおりに硫化水素を残存させつつ、硫黄と混在する状況を調整出来ていることが確認された。C、Dケースでは4時間後には硫化水素が完全に酸化され、その後も硫化水素は生成されないことを確認した。図-7をみるとCケースでは48~72時間後から硫酸態の増加が確認され、他のケースではほぼ変化がみられなかった。次に図-8にTOC変化を示す。Cケースでは48~72時間後から有機炭素の増加が確認され、他のケースではほぼ変化がみられなかった。この結果から有機炭素の増加と硫酸態の増加が連動しており、光を必要としない菌類などの微生物が増殖して、硫黄を酸化しているものと推察される。

次に自記式水質計の結果を図-9に水温、図-10にDO、図-11にpHの結果を示す。図-9より酸素溶解装置の連続稼働によりポンプが発熱するため、断続的に装置稼働させたDケースでは他のケースに比べ 2°C ほど高い水温を示している。しかし日周期の水温差が 5°C 程度あることから、水温差による反応への影響は小さいと考えられる。本実験では水温はおおよそ $10\sim 15^\circ\text{C}$ の間で変動していた。図-10のDO変化から、硫化水素が残存するA、BケースではDOを供給しても、即座に消費されてその後はゼロを維持していた。Dケースは断続的にDO供給を行い、 30 mg/L を維持するよう調整している。Cケースでは硫化水素の全量酸化後、DOが過剰のために6時間後以降は 8 mg/L を維持していた。しかし56時間後に急激にDOが消費されて、その後はゼロを維持していた。無酸素となった後は図-7、図-8に示すように硫酸態の増加、有機炭素の増加が確認されている。ここで硫酸態の増加量を考慮すると、DOの減少量以上の酸素が必要である。有機炭素が増加することからも、炭酸を利用した同化反応が進行していると推察される。図-11のpH変化をみると、全てのケースでDO供給時にアルカリ化し、経時的には増加挙動を示した。DO供給時には硫化水素の酸化反応によって水酸化物イオンが生成していることが推察され⁹⁾、経時的な傾向は水中と大気中二酸化炭素との平衡によるものと推察される。Cケースは0~24時間まで

はDケースと同じ挙動であったが、その後は酸性化する挙動が確認される。特に無酸素化にあわせ急激にpHが低下した後は、経時的な増加傾向も他のケースより緩や

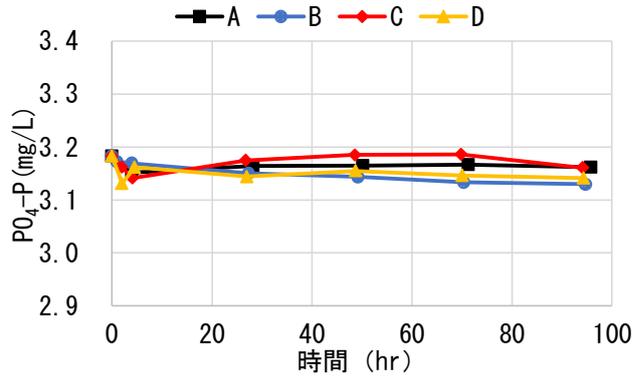


図4 $PO_4\text{-P}$ 変化

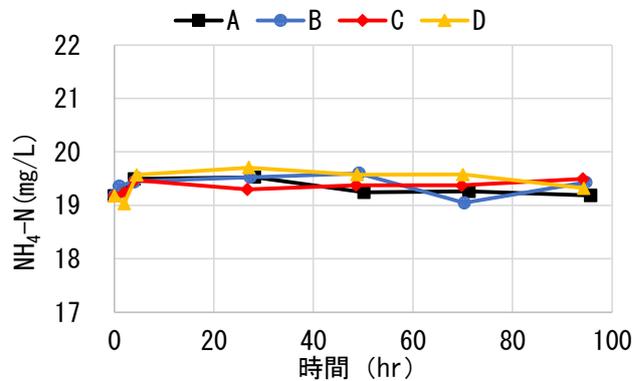


図5 $NH_4\text{-N}$ 変化

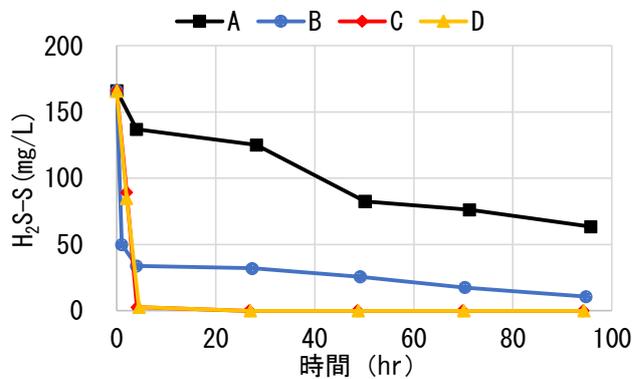


図6 $H_2S\text{-S}$ 変化

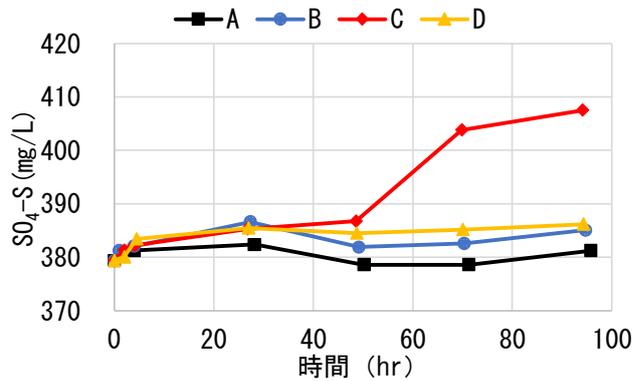


図7 $SO_4\text{-S}$ 変化

かになっている。一般的に環境水中のアルカリ化は水中二酸化炭素の減少が要因とされ、酸性化は大気中二酸化炭素の溶解として説明されている。しかし二酸化炭素を pH の要因とした場合には C ケースでの急減を説明出来ず、水酸化イオンの減少や硫酸イオンの生成などが複合的に関連していると考えられる。これらの結果から、硫化水素と固体硫黄を混在させて無酸素状態を維持しても硫酸態生成は見られない (B ケース)、硫化水素を完全酸化して、好気条件としても硫酸態生成は見られない (D ケース) ことが明らかとなった。一方で硫化水素を完全酸化した後に無酸素化することで固体硫黄の酸化が進行して、炭酸の同化と同時に起こることが確認された (C ケース)。これらは DO を十分に供給したとしても、固体硫黄の酸化もしくは硫化水素が硫酸態まで酸化される反応は起こらないことを示している。

青潮発生時の硫黄循環を考慮すると、硫化水素が残存する限り、酸化された硫化水素の一部は固体硫黄として環境中に存在しつづき、水面の白色呈色が継続することが想定される。さらに硫化水素が完全酸化されても、水面近傍のように十分な DO が供給されつづける場合も固体硫黄が酸化されないために水面の白色呈色が継続することを示唆している。一方で、硫化水素が完全にされた後に、固体硫黄が浮遊していると DO が消費されて無酸素状態が長期化することが想定されるが、固体硫黄が硫酸態へと酸化されて溶解するため、白色退色が早期化することが示唆される。また固体硫黄が沈降して海底に堆積する場合も、底面近傍の硫化水素の有無と DO の有無の組み合わせによって、固体硫黄として残存するか、硫酸態として溶解するかが変化すると推察される。

今回の実験のように硫化水素の無害化の過程で、DO 条件を制御することで、硫黄成分を硫化水素、固体硫黄、硫酸態と酸化状態の異なる分子として分別することが可能であることが示された。今後はより効率的な分子選択的な硫黄成分分収について検討を進める予定である。

参考文献

- 1) 杉原幸樹, 管原庄吾, 増木新吾: 塩淡二層汽水湖の貧酸素改善を目指した酸素溶解装置の運用検証, 土木学会論文集 G(環境), Vol. 76, No. 7, pp. III_261-III_267, 2020.
- 2) 福岡一平, 北原宏一, 和田明, 川永充人, 賀上裕二, 高野泰隆: 東京湾奥部における青潮現象の現地観測結果について, 海洋調査技術, 17号, No.1, pp.13-24, 2005.
- 3) 梶山誠: 東京湾における青潮の発生と漁業被害の状況, 千葉県水産総合研究センター研究報告, 13号, pp. 61-76, 2019.
- 4) 丸茂恵右, 横田瑞郎: 青潮と硫化水素の生物影響に関する文献調査, 海生研研報, 第15号, pp.23-40, 2012.
- 5) 杉原幸樹, 管原庄吾: 汽水湖の無酸素底層水の系外汲み上げと溶存酸素供給による硫化水素除去に関する研究, 土木学会論文集, Vol.79, No.25, 23-25021, 2023.
- 6) Sugawara, S., Kamiya, H., Suyama, Y., Senga, Y., Ayukawa, K.,

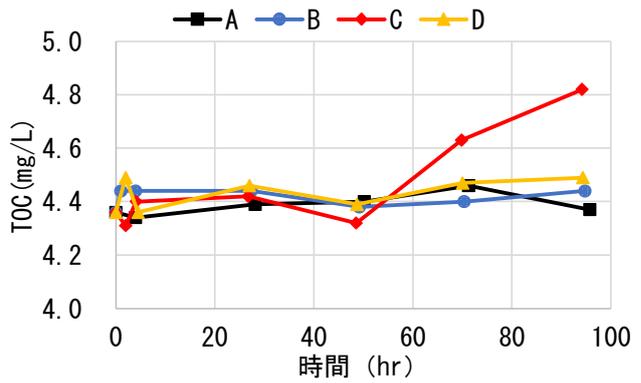


図-8 TOC変化

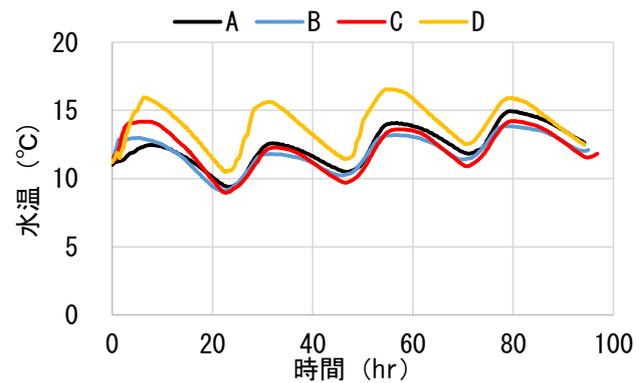


図-9 水温変化

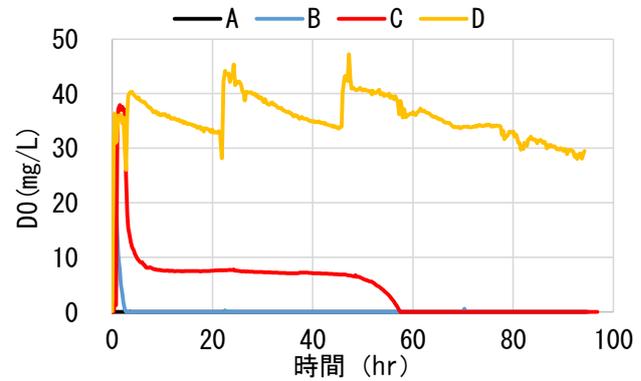


図-10 DO変化

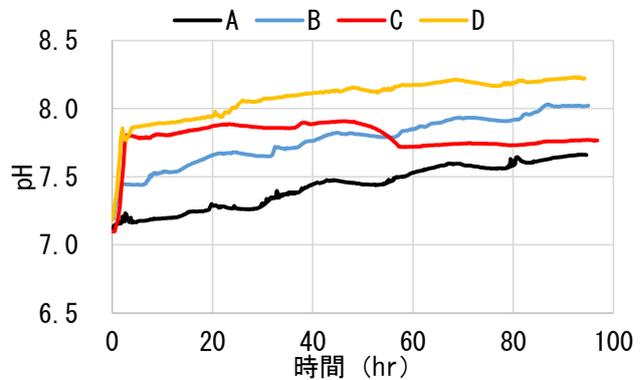


図-11 pH変化

Okumura, M., Seike, Y., :Influence of hypersaturated dissolved oxygenated water on the elution of hydrogen sulfid and methane from sedimentin the dredged area in polyhaline Lake Nakaumi, Landscape Ecol, Vol.11, pp.269-282, 2015.