

# 硫化水素含有水の利活用を 目指した基礎実験

(国研) 土木研究所 寒地土木研究所 水環境保全チーム  
西網走漁業協同組合

○杉原 幸樹  
末澤 海一

硫化水素を含む底層水に溶存酸素(DO)を供給して無害化が可能となったが、高濃度栄養塩が残存する課題があった。硫化水素を処理することで、休眠細胞の発芽により植物プランクトンが発生して溶存栄養塩がバイオマスとして固定されることを実験的に確認した。水温を30℃前後に制御すると水質障害を起こさない藻類増殖を誘引出来る可能性が示唆され、安価に水質浄化しつつ、生成物や処理水を再利用出来ることが推察された。

キーワード：硫化水素、溶存酸素、水質分析、バイオマス

## 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。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<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>。硫化水素は底層水の無酸素継続期間が長いほど高濃度化する特徴がある。気候変動により底層無酸素頻度の増加が推察されており、このことは硫化水素による水質障害の発生頻度が増加する可能性が高いことを示唆している。

これまで汽水湖の硫化水素を含む無酸素底層水の浄化、再利用を目指して研究を行っており、DO供給により硫化水素を無毒化することを確認<sup>3)</sup>したが、硫化水素を処理しても栄養塩が高濃度に蓄積<sup>4)</sup>しており用水利用が困難である課題があった。

一般的な下水処理においては集約槽に薬剤投入するなど化学的な処理で栄養塩の削減を行っているが、湖のように環境水中では薬剤投入ができない。そのため、薬剤を使用せず栄養塩濃度の減少が可能な手法を開発する必要がある。長期間のバッチスケール実験<sup>5)</sup>から、硫化水素の無毒化後に、光を照射することで湖水中の休眠細胞が発芽して、植物プランクトンが増殖することが確認された。このとき栄養塩がプランクトンに固定される挙動を示した。本研究は硫化水素を含有する無酸素水を処理し、栄養塩がバイオマスとして固定される挙動を追跡した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### (1) 対象水域と実験水の調整

対象水域は網走湖(図-1)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と栄養塩が蓄積し、強風時には底層水の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こっている。

図中の取水位置の標高-9mから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、120 L/minの水中ポンプで陸上に汲み上げる陸上装置を設置した。陸上装置は1000 L水槽を4基設置し、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

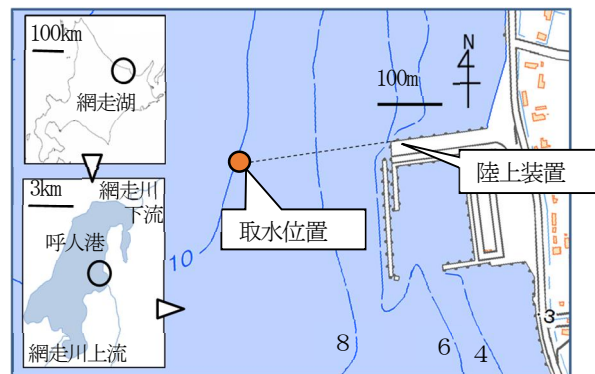


図-1 調査位置図

して併設している。酸素溶解装置は最大酸素ガス分圧 96%、処理水量は最大 30L/min とし、供給 DO 最大値は 48 mg/L (20℃) である。

陸上装置の水槽に底層水を 800 L 汲み上げて、雨水混入防止のためのビニルハウス内に設置した(図-2 中央付近円形水槽)。ビニルハウスは 28℃で自動換気する装置を設置してあり室内温度は 30℃前後が上限となるよう制御されている。これらビニルハウスは西網走漁業組合の種苗生産施設の一角を利用させていただいた。水槽上面は粉塵等の混入を防ぐため、透明ポリエチレンシートで覆った。底層水に酸素溶解装置を用いて DO を 3 時間供給して硫化水素を除去した処理水を調整した。

## (2) 自記計観測と化学分析

水槽には自記式水質計(環境システム(株)、AquaTroll800)をセンサー位置が底面から 20 cm(初期水面から 50 cm)となるように係留し、1 時間間隔でデータを取得した。観測項目は水温、DO、クロロフィル a(Chl-a)、濁度である。水質計を設置して水槽の調整を終えた時点をも 0 日目とした。所定時間毎に各水槽の底面から 20 cm よりサイフォンにより採水して化学分析を行った。分析は 0 日、6 日後、13 日後、6 日後、21 日後、26 日後、35 日後とした。化学分析項目はアンモニウム態窒素( $\text{NH}_4\text{-N}$ )、オルトリン酸態リン( $\text{PO}_4\text{-P}$ )、全炭酸( $\text{CO}_3\text{-C}$ )とした。結果については注目元素の質量に換算した質量濃度として取り纏めた。実験期間は 2024 年 7 月 3 日から 8 月 7 日までの 35 日間である。

## (3) 検鏡法によるプランクトン分析

河川水辺の国政調査、基本調査マニュアル【ダム湖版】の V.動植物プランクトン調査編に従い、発生プランクトンを検鏡法により同定および計数を行った。実験開始から 13 日目、16 日目と 35 日目に水面から 30 cm の位置で柄杓を用いて 2 L 採水して、ホルマリン固定した後、静置沈殿法で濃縮して正立顕微鏡下の計数法で行った。なお、一部プランクトンについては静置沈殿法では濃縮しきれないため、上澄みの計数結果も加えた値を採用している。

## 3. 実験結果

### (1) 水質変化

実験期間中の水温は  $28\pm 3^\circ\text{C}$  でほぼ一定で推移し、塩分も 19 でほぼ一定値を示していた。また硫化水素は DO 供給処理により定量下限値以下となっている。

図-3 に Chl-a と  $\text{NH}_4\text{-N}$  の変化を示す。6 日目から Chl-a が急増して、その後は一定値を示していた。このときセンサーの計測上限が 4000  $\mu\text{g/L}$  であることから、実験時の Chl-a は計測上限を超過するほど高濃度であった。

$\text{NH}_4\text{-N}$  は 6 日目から漸減する挙動を示した。初期値

19.4mg/L から 35 日目の 4.9mg/L まで減少を続け、減少率は 75%に達していた。

次に図-4 に DO と  $\text{PO}_4\text{-P}$  の変化を示す。DO は DO 供給により 30mg/L を初期値としたが、2 日後に急減した後に 6 日目に増加挙動を示した。この挙動はこれまでも観測されていた<sup>45)</sup>が、その要因については解明できていな



図-2 実験準備状況外観

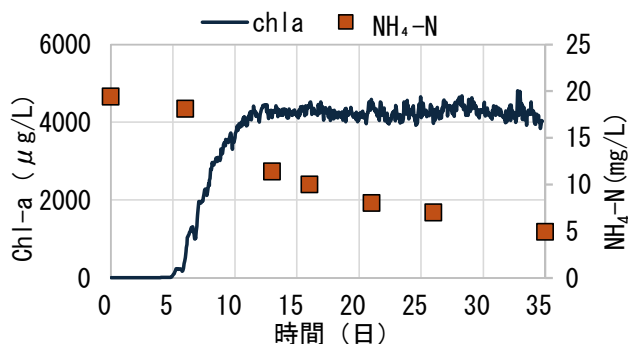


図-3 Chl-a と  $\text{NH}_4\text{-N}$  の変化

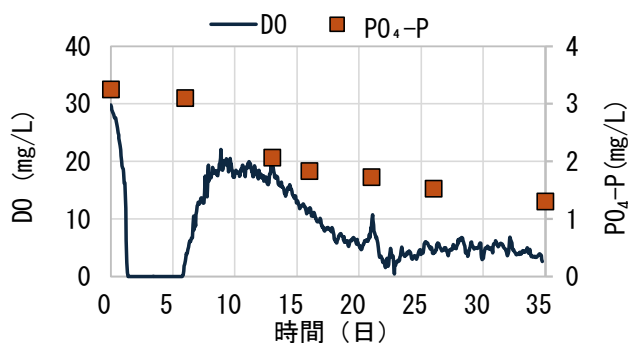


図-4 DO と  $\text{PO}_4\text{-P}$  の変化

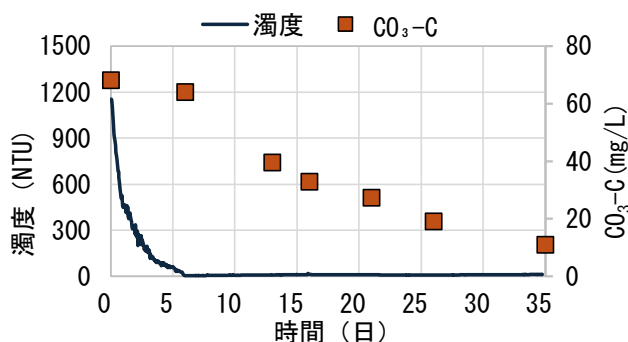


図-5 濁度と  $\text{CO}_3\text{-C}$  の変化

い。6日目以降は22日目までは過飽和状態であったが、22日以降は水温に依存した飽和濃度で推移していた。

PO<sub>4</sub>-Pは6日目から漸減する挙動を示した。初期値3.24 mg/Lから35日目の1.31 mg/Lまで減少を続け、減少率は60%に達していた。

次に図-5に濁度とCO<sub>3</sub>-Cの変化を示す。濁度は初期値が1200NTUほどであった。これはDO供給によりs硫化水素が固体硫黄に酸化され、個体硫黄が水中に分散することで濁度が増加する<sup>34)</sup>、その後は沈降するため時間とともに濁度は減少して、6日目以降は10NTU以下で推移していた。

CO<sub>3</sub>-Cは6日目以降から漸減する挙動となり、初期値68.2 mg/Lから35日目の10.9 mg/Lまで減少して減少率は84%に達していた。

## (2) 検鏡法によるプランクトン分析

表-1にプランクトンの同定、計測結果をまとめる。クロレラが圧倒的に優占する結果となった。次いでニッチアが多く観察され、ウロネマ等の動物プランクトンは非常に少なかった。またクロレラの個体数は他の種に比べ桁違いに多く、細胞数が20日間以上維持されていることから、世代交代しながら細胞数を維持していると推察される。珪藻類の挙動は単世代の増殖挙動が示唆されるが、DO供給処理した場合には、栄養塩が有る限り、クロレラが継代増殖していることが推察される。一方、15°Cで行ったバッチスケール実験<sup>9)</sup>では緑藻のクラミドモナスが優占した。本実験では塩水中で約30°Cの水温で優占種がクロレラおよびニッチアとなり、至適水温が高い種が優占したと考えられる。異なる2時期での実験も行ったが、水温が同程度であったことから発生プランクトン種がほぼ同じ結果となった。このことは温度や塩分制御を行うことで、再現性よくプランクトン種を選択できる可能性を示唆している。

## (3) 水質変化

各観測結果から水質挙動をまとめる。底層原水にDO供給して硫化水素を完全酸化させる処理を行うのみで、自然光条件で湖水中プランクトンの休眠細胞が発芽して、栄養塩のバイオマスへの固定と光合成によるDO増加が

起こることが確認された。本実験条件では6日目にはプランクトン増殖が起こり、細胞数が多く、かつ継代増殖することが確認された。また、発生するプランクトンもクロレラが優占し、アオコや有毒藻類などの水質障害の原因となる種は発生しなかった。クロレラは水産養殖などで餌として利用されている種でもあり、今後はバイオマスの利活用についても検討を行うことで、原水の水質浄化と栄養物質循環が可能となると思われる。

## 4. 考察

植物プランクトンに固定される元素量を解析した。バイオマスの元素組成は図-3～図-5の無機態の減少量から行う。分析値は質量濃度であるので、物質濃度(モル濃度)変換して、0日目からの変化量をまとめる。

図-6にPO<sub>4</sub>-P変化量に対するNH<sub>4</sub>-Nの変化量をプロットした。分布から最小二乗法による直線近似から求めた近似式を図中に追記している。なお、近似式は決定係数が0.99であった。この結果からN/P比は16.5であった。

次にPO<sub>4</sub>-P変化量に対するCO<sub>3</sub>-Cの変化量をプロットして図-7にまとめる。同様に最小二乗法による近似式を図中に追記している。なお、決定係数は0.98であった。この結果からC/P比は75.2となった。CNP比はいずれも高い決定係数を示し、クロレラが大部分を占めることから相関関係が非常に強いことを示している。なお、Wuら<sup>9)</sup>は本実験のクロレラとは種が異なるものの、クロレラのN/P比を16と報告しており、本実験結果とほぼ一致していた。一方でクロレラは栄養塩欠乏などのストレスにより細胞内に脂肪酸を蓄積<sup>7)</sup>することが知られており、C/N比は4.6～90と大きく変動することが報告されている。本実験結果のC/N比は4.6となり脂肪酸蓄積がほぼない例と一致していた。

本実験結果から水中のCO<sub>3</sub>-Cが84%、NH<sub>4</sub>-Nが75%、PO<sub>4</sub>-Pが60%の削減となり、バイオマスに固定される結果であった。水中の削減率より、仮に35日以上の実験を継続した場合はPO<sub>4</sub>-Pが0.63 mg/L残存(削減率81%相当)することになる。CO<sub>3</sub>-Cが最速で枯渇し、次いでNH<sub>4</sub>-Nが枯渇し、PO<sub>4</sub>-Pが残存することが示唆された。本実験での底層水を利用して溶存成分をプランクトンとしてバイオマスに変換する場合は窒素制限になることが

表-1 プランクトン分析結果

(個体数/mL)				13日目	16日目	35日目
植物	緑藻綱	クロレラ目	クロレラ spp.	12,350,800	10,670,000	11,869,000
	珪藻綱	クサリ珪藻目	ニッチア spp.	10,137	4,604	63
		トゲカサ珪藻目	キクロテラ spp.	424	1,496	218
		ハンカ珪藻目	アンフォラ sp.	0	0	7
動物	小膜綱	スクーティカ繊毛虫目	ウロネマ sp.	44	11	0

示唆される。

ここで本実験での約1ヶ月の運用では $\text{NH}_4\text{-N}$ の最終濃度が4.9 mg/L、 $\text{PO}_4\text{-P}$ が1.3 mg/L 残存することになる。原水は全窒素の全てが $\text{NH}_4\text{-N}$ 、全リンの全てが $\text{PO}_4\text{-P}$ のため、処理水自体の利用を考慮してプランクトンを分離したと仮定すると、残存する無機栄養塩濃度は全窒素、全リン濃度と等しくなるため、環境基準と比較する。V 類型では全窒素1 mg/L 以下、全リン0.1 mg/L 以下が基準値となっており、処理水を水産用水や環境用水として利用するには、更なる栄養塩の削減が必要である。一方で一般排水基準では日 50 m<sup>3</sup> 以上の事業場での規制値は全窒素日平均60mg/L、全リン日平均8mg/Lであり、DO 処理およびバイオマス除去した水の環境放流は行える。本実験結果から炭素源と窒素源を供給することで $\text{PO}_4\text{-P}$ のさらなるバイオマスへの変換も可能と考えられ、同時に二酸化炭素の削減にも活用できると期待される。このことから藻類バイオマスを分離することで、バイオマス自体の活用と処理水の湖水環流が可能であることが示唆された。

また、水産用水を考慮すると網走湖ではヤマトシジミの種苗生産を行っている。餌となるプランクトンの種株購入および種株の培養が必要であり、培養水の調整およびシジミの畜養水として汽水が必要なため、外洋から海水を運搬して塩分調整して利用している。30 日間の畜養および給餌調整、曝気ポンプなどの電気料金などで1000Lあたり40万円ほど費用が必要となる。本手法では湖水を汲み上げて、初期にDO 処理を行うのみで、プランクトンが自然発生して継続的な光合成によるDO 供給が可能である。加えて塩分も20 程度あるので、外洋海水も必要ないので給餌と畜養に活用できる可能性は高い。本実験では30 日間で1000 L あたりの処理費用は陸上装置の電気料金のみであり800 円(初期設備費省く)ほどである。

## 5. まとめ

本実験で得られた成果を以下にまとめる。

- ・底層水中の硫化水素を処理することで、水温 30 °C ほどでは緑藻クロレラの増殖が優占することがわかった。CNP 比の解析から、本実験で発生したクロレラの元素組成比はC : N : P = 75.2 : 16.5 : 1 となった。
- ・植物プランクトン増殖にともなう栄養塩の生物固定により、水質浄化も可能であることがわかった。本研究における底層水の場合、約40 日間で $\text{CO}_3\text{-C}$ が枯渇し、 $\text{PO}_4\text{-P}$ が残存し、最大削減率も81%が上限となることが推察された。

本実験において溶存硫化水素を除去するのみで、屋外自然光条件においてプランクトン発芽に伴う溶存化学種のバイオマス変換が速やかに起こることを確認した。これにより溶存する毒物除去、栄養塩除去が比較的容易な処理により実施でき、発生したバイオマスを分収するこ

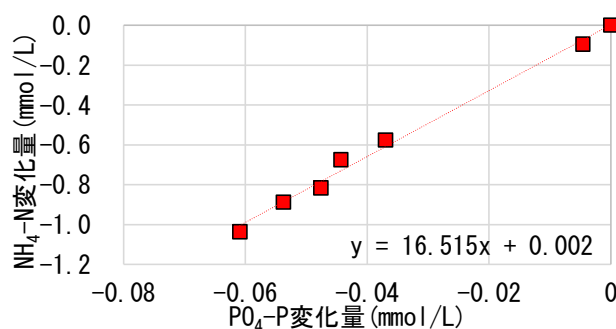


図-6  $\text{PO}_4\text{-P}$  に対する  $\text{NH}_4\text{-N}$  の変化量

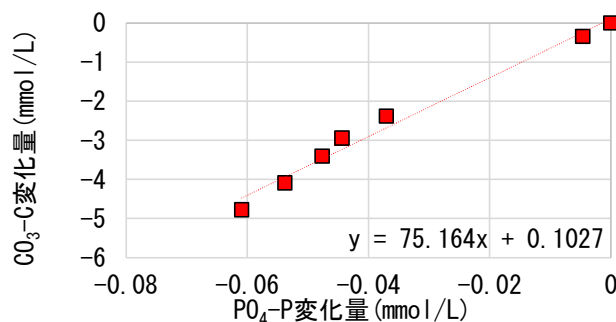


図-7  $\text{PO}_4\text{-P}$  に対する  $\text{CO}_3\text{-C}$  の変化量

とで、処理水も環境用水として利用できる可能性が高いことを確認した。今後は水産養殖などにバイオマスを活用できるか、処理水のさらなる $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去と用水利用について検討を行う。

## 参考文献

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 杉原幸樹, 管原庄吾, 増木新吾: 塩淡水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.
- 4) 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.
- 5) 杉原幸樹, 管原庄吾: 硫化水素を含む底層水の溶存酸素供給による長期水質変化追跡実験, 土木学会論文集 Vol.80, No.25, 24-25033, 2024.
- 6) Wu, J. S., Jia, R. B., Li, B., Liu, C. C : Study on the correlation of N, P nutrients and Chlorella growth, , *Applied Mechanics and Materials*, Vol.641, pp.1183-1186, 2014.
- 7) 佐藤典裕: 微細藻類のバイオ燃料化を目指した 脂質研究—油性藻クロレラでの取り組み—, *RADIOISOTOPES*, Vol. 67, pp. 571-572, 2018.