



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	硫化水素溶存レベルの水圏の環境改善手法
Author(s)	井上, 祥一郎; 平岡, 幸子; 伊藤, 和男
Description	第3回衛生工学シンポジウム (平成7年11月9日 (木) -10日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 4 都市・水・室内等の環境 . 4-5
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 3, 198-202
Issue Date	1995-11-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/7909">https://hdl.handle.net/2115/7909</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	3-4-5_p198-202.pdf



## 4-5

## 硫化水素溶存レベルの水圏の環境改善手法

○井上 祥一郎、平岡 幸子 (株) エステム  
伊藤 和男 名古屋市環境科学研究所

## 1. 緒言

水圏の汚濁が言われて久しい。その結果水圏の生態系は環境の変化に合わせて変遷してきたのであるが、水中の生物を規定してきたものは底泥を含めた水圏の酸素の存在量である。

水圏の貧酸素化は富栄養化の結果起こるものとされており、酸素量の多少は嫌気・好気状態となって表れ、酸化還元電位でも捉えることができる。

わが国の都市に近い内湾で青潮の発生が報じられるが、これは貧酸素水塊の存在と硫黄の動態で説明されている。海域が富栄養化した結果として、赤潮の発生があることはよく知られていることであるが、青潮も赤潮と同様に魚介類など水中生物に深刻な被害を与えることが多い<sup>1)</sup>。青潮は強度の還元状態で発生し、特に汽水域では有機物供給の多い都市部で海水由来の硫黄との関連が考えられ、その結果として遊離酸素の存在しにくい水域が発現している。

今回はこのような水域での青潮の発生原因を考察した上で、青潮の発生する、すなわち硫化水素溶存レベルの水圏を改善する方法について提唱する。

## 2. 青潮の発生原因

青潮は一般的に海水が青白又は、青緑白色となる現象であるが、その白色は水中に含まれるコロイド状の硫黄粒子に起因しているといわれる。この硫黄粒子は、硫化物（硫化水素等）が存在する貧酸素状態の海水と、酸素を豊富に含む海水とが接触することによって硫化物が酸化され形成される。

酸化



一般に海域で青潮が発生しやすい条件として、以下の条件を上げることができる。

条件1、閉鎖性水域であること

条件2、底層で貧酸素水塊が形成されること

条件3、底層水に硫化物が存在すること

の3点である。これらはそれぞれが深く関わっており、そのうちの条件1が満たされれば、条件2、3が起りやすく、青潮が発生する可能性が大きい。つまり、水の交換の少ない閉鎖性水域では春から秋にかけて水温成層が形成され、底層に貧酸素水塊ができやすく、かつ、そのように水の動きの少ないところには底泥が溜まり、強度の還元状態が表れやすく硫化物が溶存した底層水となると思われる。

Fig. 1に青潮発生機構の模式図を示した。この図にあるように陸風による吹送流が起き、それに引き上げられるかたちで貧酸素水塊が湧昇し、酸素を含む表層水と接触する<sup>2)</sup>。すると貧酸素水塊中の硫化物が酸化されて元素状の硫黄粒子が形成され、硫黄粒子はコロイド状に分散する。この状態で白色を呈するが、分散した硫黄コロイドは太陽光線を乱反射させ、人間の目には青白～青緑色に見える。東京湾

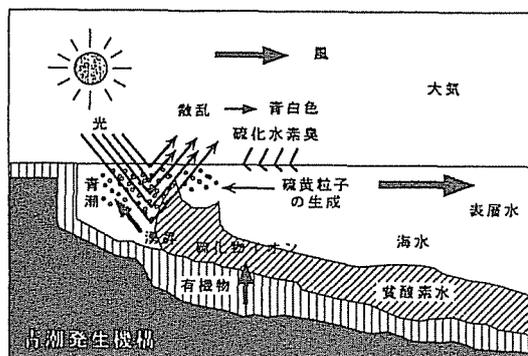


Fig. 1 青潮発生機構の模式図

船橋沖では、成層の残る晩秋に北西の陸風が数日間継続するような状況の時に発生する。ここで重要なのは、貧酸素水塊が浮上するだけではなく、その中に含まれる硫化水素が酸化されることによって表層水の酸素が消費され、水中生物が呼吸に必要とする酸素まで急激に不足することである。

以上、原因について考察すると青潮の発生レベルの水圏の改善法として、大きく分けて二通り考えられる。一つは硫化水素の元となる硫化物を減少させること、次には貧酸素水塊をつくらないことである。

### 3. 硫黄・鉄および酸素量

硫黄は水中に酸素が充分であれば硫酸イオンの形で溶解しており問題は生じないが、嫌気状態になると硫酸還元菌の働きで硫化水素が発生する。水圏では有機物濃度が高いため底泥が先に嫌気化するが、発生した硫化水素中の硫黄は還元状の底泥内で硫化鉄の形で安定する。硫化水素が発生するような還元状態でも鉄が十分に存在すれば硫化水素は発生しない。鉄が反応できる以上の硫黄が存在すると硫化水素が発生し問題が生じてくる。そこで底泥内の硫化鉄を酸化すると、鉄は不溶性の水酸化第二鉄になって処理底泥中に残り、硫酸イオン化した硫黄は水中に溶解するが、そのように変化するのに必要な酸素量を推算してみた。硫化鉄を酸化したときの化学式は詳しくは報告されていない。そこで次のような化学式を仮定した。



この式に従って体積 0.1m<sup>3</sup>の底泥について推算する。この底泥の灼熱減量を15%、比重 1.2と仮定すると乾重量は 102kgとなる。Feの存在率を 5%<sup>3)</sup>としその全てが硫化鉄であったと仮定すると硫化鉄は 91.4mol存在し、その硫化鉄を酸化するには 205.7mol-O<sub>2</sub>が必要である。これは20℃、1atmの条件下で4.9m<sup>3</sup>-O<sub>2</sub>となる。生成された不溶性の水酸化第二鉄には137molのO<sub>2</sub>が保持されており、これを水底に撒き戻すと一種の酸素ポンベとなり、水中への酸素供給源になる可能性がある。

### 4. 小山・岸B L法—硫化水素溶存レベルの水圏改善法

以上のことを踏まえて今回提唱するのは、Fig. 2に示した方法である。演者らはこれを小山・岸B L法と仮称することにした。この方法は、主に回分式底泥改善法と光合成硫黄細菌を利用した脱硫黄法の組合せで、汚濁が進み、強度の還元状態下で硫化水素の発生するレベルの閉

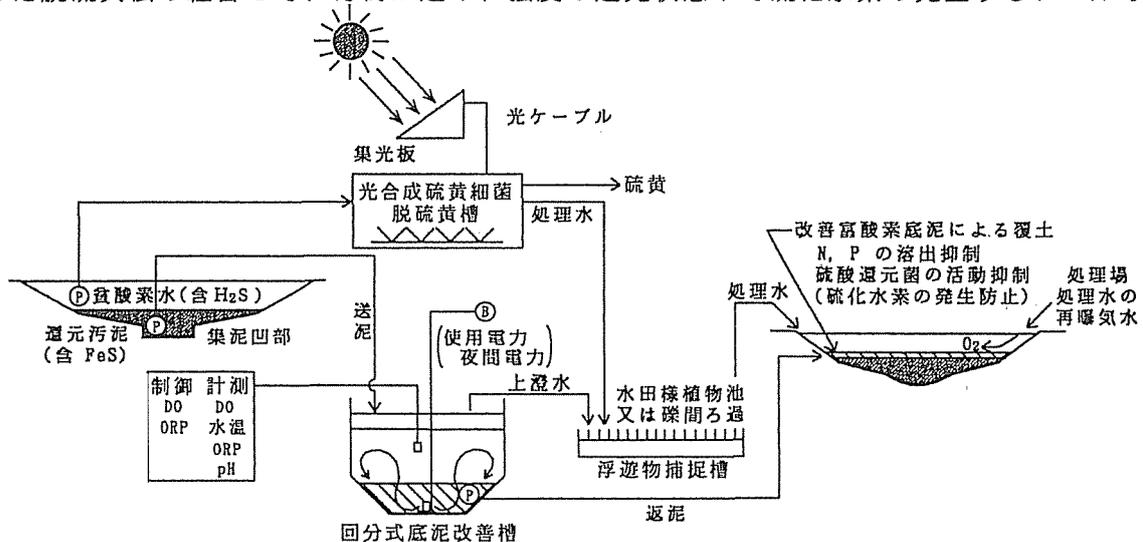


Fig. 2 小山・岸B L法

鎖性水域を改善の対象としている。フローとしてはまず、底泥を集泥凹部から特殊な集泥船やポンプで揚泥し、回分式底泥改善法で改善する。これとは別に硫化水素が溶存している還元状態の水を脱硫酸法で処理する。このとき回分式底泥改善法では図中に示した項目について計測制御を行うことによって、再現性、省力化、省エネ化が図られる。また、経済性から夜間電力を曝気用出力に利用することも考慮している。

では次に、このフローのそれぞれの処理方式、役割、その処理方式を用いることによる利点について述べる。

#### 4.1 回分式底泥改善法

この回分式底泥改善法では、Fig. 3に示した一般に複合ラグーンという名称で知られている低負荷回分式自動制御方式<sup>4)</sup>を用いている。この回分式底泥改善法については、演者の別の報文<sup>5)</sup>に詳しいのでここでは省略するが、特性を二、三上げるならば、改善した後の底泥は臭いもなくなり、黒色から茶色に変化すること、微生物相が嫌気性細菌から通性嫌気性細菌に変化すること、そしてその変化を経た処理後の底泥を元の閉鎖性水域に戻すことができ、今までの浚渫という方法では問題となっていた処理後の底泥の処理に悩まされることがない。むしろ処理後の底泥を戻すことが重要で、酸素を多く含んだ好気性生物の存在可能な底泥を底層に覆土することによって底層からの窒素、リンの溶出が抑制できる<sup>6)</sup>。同時に生態系の回復と本来閉鎖性水域に備わっていた小山が報告した地球化学的な自浄作用<sup>7)</sup>を再現することができる。

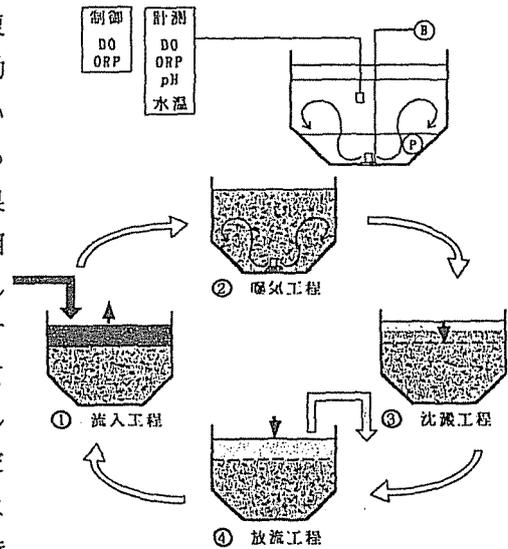


Fig. 3 低負荷回分式自動制御方式

Fig. 4に小山が示唆した夜間でも水中に酸素が十分存在していた頃の自浄作用機構の概念を示す。また対照として富栄養化が進行して貧酸素水塊が出現している場合の内部生産作用機構を示す。

水圏の改善法として従来は水中への酸素供給に主眼が置かれてきた。本技法では還元性の底質を物理化学的に好気条件に置くことにより、底質中の鉄、マンガン等に酸素を添加し、それらを酸素キャリアーとして利用するとした。このように考えるとこの方法は小山が示した地球化学的自浄作用の再現技術、あるいは補完技術との位置付けができる。これらのことから本手法を小山・岸法と仮称することにする。

表-1<sup>8)</sup>に示すような水中の溶存酸素濃度と底面の酸素消費量の関係から、水中よりはむしろ底質に酸素を供給する方が効果的であることは明らかであろう。

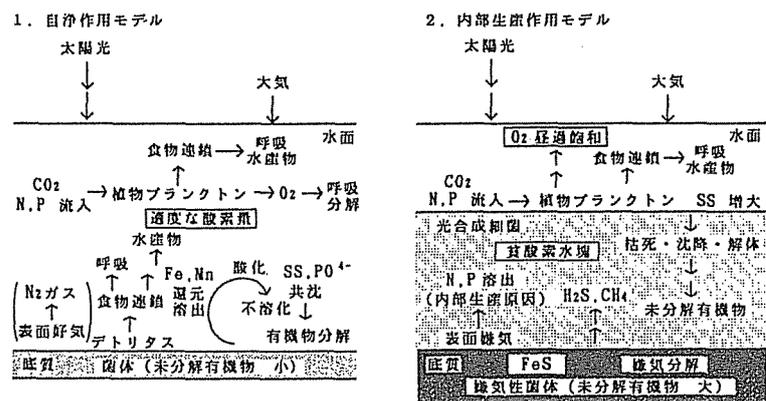


Fig. 4 自浄作用モデルと内部生産モデル

以上のことからこの方法で底質から酸素供給ができ貧酸素水塊の発現を抑制することができるものと考えられる。

#### 4. 2 光合成硫黄細菌を利用した脱硫黄法

底泥は前述のように改善することができるが、底泥とは別にその上層水中の硫化水素を除去、削減する必要がある。すなわち水中に硫化水素が多く存在すると、改善後の底泥に含まれた酸素、水中の酸素が硫黄

表-1 例-ハマチ養殖漁場(8月)の酸素の状態

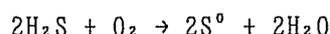
	水温(°C)	DO(mg/l)
表層水	27.6	7.8
底面	21.3	0.4
水深	20m	
底面酸素消費速度	1,584mg/m <sup>2</sup> ・時	

(三重県尾鷲引本湾内)

の動態の変化に伴い消費される。愛知県のN市S川の事例を例にとって考える。

この都市内河川は上流部迄全てが感潮域で最上流部が下水終末処理場であり、底質の改善を目的に意識的に処理水を再曝気し、酸素が飽和になった状態で放流している。この河川の秋季調査で放流口からおよそ125mの調査地点で既に底層では酸素が認められず、貧酸素化が確認された。更に放流口からおよそ1200mの調査地点では上層部から既に貧酸素状態であった。この間に溶存酸素が消費されたのであるが、上層部に白濁現象が認められ、その白濁物質が硫黄粒子であったことから、酸素は硫化水素の酸化に消費されたと考えられた。

最も単純な化学式でこの時の反応を次式と仮定する。



現地での分析結果で硫化水素ガスの最大溶存量は1m<sup>3</sup>あたり12gで、この1m<sup>3</sup>中の硫化水素を硫黄(S<sup>0</sup>)に酸化するのに必要な酸素量は5.6gであり、水温が20°Cのとき酸素を飽和状態にまで含んだ水が0.64m<sup>3</sup>必要になる。

硫化水素を硫酸にまで酸化する酸素の必要量をモル計算から求めると水温20°Cの飽和酸素含有水が3.19m<sup>3</sup>必要になる。水中生物の生存を考えるとそれらが消費する酸素量がこれに加えて必要となる。

以上のように水中に溶存した硫化水素は大量の溶存酸素を消費することがわかったので、硫化水素中の硫黄を除去あるいは削減する方法としてバクテリアリーチング(BL)を活用した脱硫黄法を考えた。鉄バクテリアを用いた鉄のリーチング法は既に実用化されている<sup>9)</sup>が、これまでの知見から光合成硫黄細菌を利用し、硫化水素中から硫黄を選択的に分離できる可能性がある。具体的なシステムを仮想すれば、集光板に集めた太陽光を光ケーブルで光合成硫黄細菌培養槽に導き、効率的に含硫化水素水から硫黄粒子を回収する。光合成硫黄細菌によってかつて水中より分離された硫黄粒子が堆積してできた天然の硫黄床から企業的に硫黄を生産している湖が世界中でかなり存在していると小林は述べている<sup>10)</sup>ので、その現象を生物工学的にシステム化して利用するものである。

#### 5. 結言

岸が提唱した「バイオリアクターを用いた底質改善による湖沼の直接浄化法」は小山が報告した「湖沼堆積物の物資変化の機構に関する生物地球化学的考察」の中の湖沼の自浄作用を再現するものであり、技術的な再現性が高いことは「環境技術」Vol.23 No.6(1994)で報告した。

しかし、昨年度N市から委託された調査で硫化水素臭を発する程に汚濁された感潮域では、溶存酸素に富んだ導水をして、その量が少なければ酸素は硫黄の動態の変化に吸収され、満ち潮時には還元状態で硫化水素に戻る。このような硫化水素溶存レベルの水圏を水中生物が必要とする遊離酸素量を含むまでに改善しようとすると、それに必要な曝気量は膨大なものにな

ることがわかった。

従って、このような水圏をより経済的に改善するには小山・岸法に光合成硫黄細菌を用いた硫黄バクテリアリーチング（B L）法の付加が有効との仮説を得た。今後その実証に向けて試験を行う予定である。

#### 参考文献

- 1) 村岡浩爾：青潮 水 Vol.34 No.15(1992)
- 2) 岡田桃次、永谷利光、小林利次：三河湾における汚染と浄化 平成3年度愛建技術研究発表会講演集
- 3) 元素の存在度：理科年表(1995)
- 4) 岸博：澄んだ湖が帰ってくる 同友館(1990)
- 5) 井上祥一郎、名取眞：バイオリアクターによる湖沼直接浄化技法の概念 環境技術Vol.23 No.6(1994)
- 6) T.Matumo,T.Owada,H.kishi,M.Natori：第15回 有害底質の処理処分に関する日米専門家会議（英文）(1991)
- 7) 小山忠四郎：湖沼堆積物の物質変化の機構に関する生物地球化学的考察 水処理技術 Vol.16 No.1(1975)
- 8) 佐野和生：養殖環境工学 サイエンティスト社(1991)
- 9) 小島貞男：生物をつかった除鉄・除マンガン処理 用水と廃水 Vol.14 No.6(1972)
- 10) 小林達治：光合成細菌で環境保全 農文協(1993)