

都市河川汽水域における 青潮の発生機構に関する調査と解析

RESEARCH AND ANALYSES ON GENERATION MECHANISM OF BLUE-TIDE
IN URBAN RIVER ESTUARY

三浦 心¹・堀田 哲夫²・根岸 均³・鶴田 泰士⁴

Shin MIURA , Tetsuo HOTTA , Hitoshi NEGISHI , Yasushi TSURUTA

¹正会員 工修 株式会社 建設技術研究所 北海道支社 (〒060-0003 北海道札幌市中央区北3条西3丁目1-6)

²正会員 工博 株式会社 建設技術研究所 東京本社 (〒103-8430 東京都中央区日本橋浜町3-21-1)

³非会員 工修 株式会社 建設技術研究所 東京本社 (〒103-8430 東京都中央区日本橋浜町3-21-1)

⁴正会員 工博 株式会社 建設技術研究所 東京本社 (〒330-0071 埼玉県さいたま市浦和区上木崎1-14-6)

Blue-tide is a phenomenon of white turbidity caused by sulfur colloid, which is generated when sulfide in flowing water is oxidized. Blue-tide occurs not only in the sea or brackish lakes but also in estuaries. It has become a water quality problem as it causes odor and dying of aquatic organisms. In determining prevention measures for the blue tide, it is necessary to understand the characteristics of sulfide which is the causative agent.

In this research, a water quality investigation was conducted in an urban river estuary, focusing on the characteristics of sulfide. Moreover, a water quality model was developed to simulate sulfide behavior. The verification results confirmed that the model is applicable in urban river estuary. As a result, it became possible to track changing sulfide behavior caused by flow and purification measures by modeling the characteristic of sulfide.

Key Words : blue-tide, odor, urban river , estuary, sulfide, sulfur colloid, water quality model

1. はじめに

(1) 背景

市街地を流れる都市河川では、1960～1970年代を中心として、未処理下水の流入によるヘドロの堆積など著しく有機汚濁が進行した時代もあったが、近年では下水道整備やヘドロ浚渫などの浄化対策によって水質汚濁は概ね解消されてきた。しかしながら、合流式下水道からの雨天時汚水の流入などにより依然としてヘドロの堆積が見られる場合もある。そのような都市域の閉鎖性汽水域では、春から秋にかけて底層部を中心に嫌気化することが多い。この嫌気化が原因となって、硫化水素ガスなどによる悪臭、水面が白濁化する青潮(写真-1)、酸欠による魚の大量斃死や光合成硫黄細菌の増殖などの現象が発生し、生物の生息空間や住民の親水空間としての都市河川の価値を大きく低下させている。

これらの水質問題を解消するためには、現象の発生メカニズムを明らかにし、適切な浄化対策を施すことが必要である。

(2) 都市河川における青潮

一般に青潮とは、海域や汽水湖の底層部に存在する硫化物を含む無酸素水塊が、湧昇流などの流れに伴って上昇し、水面付近で白濁化する現象のことである。青潮の発生は東京湾や網走湖における大規模なものが広く知られている。しかし、それだけではなく目黒川のような中小河川の汽水域でも、停滞部で形成された硫化物を含む無酸素水塊が、図-1に示すように潮汐流によって湧昇し、青潮が発生することがある¹⁾。



写真-1 都市河川における青潮の発生状況
(目黒川 河口から4.0km付近 2006/3/20)

(3) 既往の研究

青潮の湧昇現象を対象とした研究は多数あるが、その原因物質である水中の硫化物の生化学的な反応について取り扱った報告は非常に少ない。

硫化物の生化学的な反応を考慮した研究としては、田中らは東京湾において硫化物の生成速度を仮定した生化学反応モデルを構築し、青潮発生再現を試みている²⁾。しかし、広大な海域では定量的なデータを得ることが難しく、硫化物や硫黄の挙動について簡略化して取り扱ったものであり、現象を正確に捉えているとはいえない。

また、硫化水素ガスの発生を取り扱った研究として、有機汚濁した水域からの硫化水素ガスの発生と大気中への放出機構について1950年代から現在にかけてテムズ川、隅田川や沿岸域で調査・研究が進められてきた^{3),4),5),6)}。特に、村上らは底泥中の硫化物生成について詳細な実験を行い、硫化物の生成には嫌気状態で硫酸イオンと有機物の存在が生化学的に必要であることを定量的に示している⁴⁾。また、堀田らは東京湾運河部における現地調査を踏まえ、硫化水素ガス発生機構をシミュレーションモデルにより表現している^{7),8)}。これらの研究は、当時社会問題化していた硫化水素ガスによる悪臭発生を取り扱ったものであり、青潮現象へ適用したものではない。

(4) 本調査の目的と内容

本調査は、都市河川汽水域における青潮の防止対策を検討する上で重要となる硫化物の生成・変化過程を解明することを目的に、現地調査および実験を行ったものである。さらに、それらの結果や既往の知見を踏まえ、硫化物の生化学反応を組み込み青潮現象のモデル化を試みた。

(5) 対象河川と調査の概要

本調査で対象とした目黒川は、川幅約25m、感潮域の延長約5km、河床勾配はほぼフラット、水深3m～5mの2

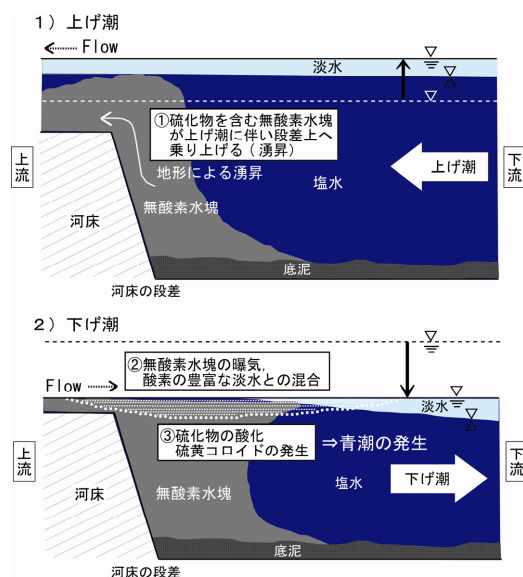


図-1 目黒川における青潮発生機構¹⁾

級河川である。

2006年8月から2008年3月にかけて7～8地点(概ね600mピッチ)において計13回の現地水質調査を実施した。調査項目は水温、pH、塩分、DO、ORP、濁度で自動水質測定器(HORIBA W-23XD)を用い、鉛直方向に50cmピッチ、干潮時と満潮時に観測を行った。また、2007年6月からの調査では3地点でCOD_{Mn}(JIS K 0102 17)や硫化物(JIS K 0102 39.2)などの水質分析も実施した。さらに、2007年8月30日に現地3地点で採泥・採水を行い、酸素消費速度実験と併せて硫化物生成速度実験を実施した。(分析方法は河川水質試験方法(案)⁹⁾および底質調査方法¹⁰⁾を参照した)

調査結果から図-2に目黒川における夏季の典型的水質鉛直分布を示す。停滞性の強い上流部(市場橋:河口から3.4km)について、塩分をみると表層(水深0.5mより上)に薄い淡水層があり、塩淡成層を成している。ま

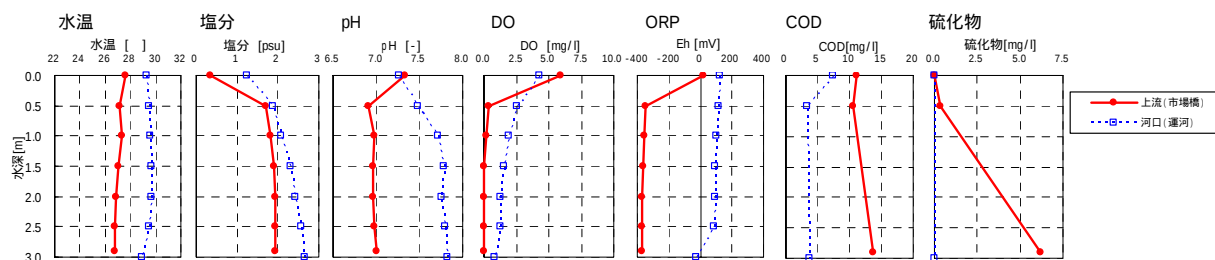


図-2 目黒川の典型的な水質鉛直分布(2007/8/13 干潮時)

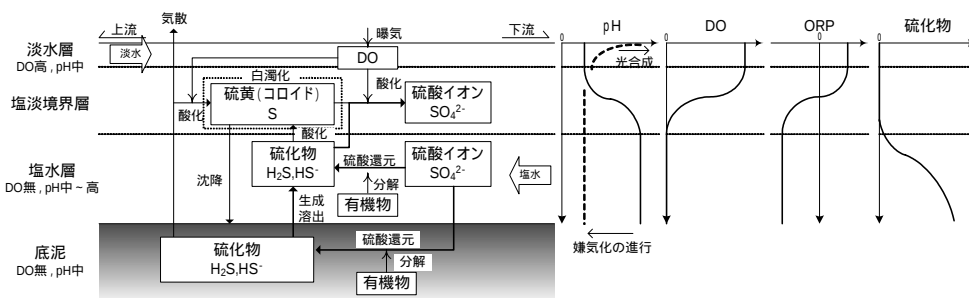


図-3 塩淡成層が形成された汽水域における硫化物の挙動

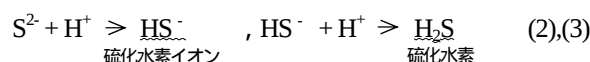
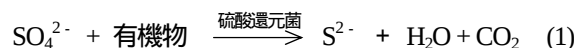
た、DOをみると下層部（塩水層）で嫌気化が進行し、底層部では無酸素状態となっている．それに伴い底層部では5mg/lを超える高濃度の硫化物が発生している．

2．硫化物の挙動

図-3は塩成層が形成された汽水域における硫化物の生成・変化に関わる過程を図示したものである．また、図-4は電位の安定関係からpHとORPを軸として硫黄の存在形態を図示したものである¹¹⁾．これらを用いて汽水域における硫化物の挙動を説明する．

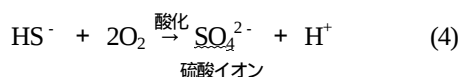
(1) 硫化物の生成

豊富な硫酸イオン（ SO_4^{2-} 、対象水域底層部では1,750～1,900mg/l）が存在する汽水域では、底層部が無酸素状態になると、嫌気性細菌である硫酸還元菌が有機物を分解する際、硫化物（主に H_2S 、 HS^- ）を生成する（図-4 → ）．生成した硫化物の多くは溶存性硫化物として底泥中および水中に蓄積する．この過程がさらに進行すると、水中の炭酸ガス（ CO_2 ）濃度が上昇し、酸性化（pHが低下）する（図-4 → ）．

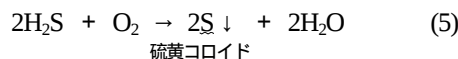


(2) 硫化物の酸化と青潮の発生

硫化物を含んだ無酸素水塊は、潮汐流などの流れに伴い酸素の豊富な表層水との混合や再曝気が起こり、硫化物が酸化される．pHが高い状態（pH8程度より上）では、硫化物は硫酸イオンへ酸化される（図-4 → ）¹¹⁾．



また、pHが低い状態（pH8程度より下）で硫化物が酸化される場合に、ORPがある領域（図-4の黄色で示す領域）にあると硫黄コロイドが発生する（図-4 → ）¹¹⁾．



この硫黄コロイドは、ほとんどの波長の光を乱反射するため、水面付近が白濁化する．これが、青潮の発生である．

3．硫化物の生成速度実験

目黒川における底泥および水中からの硫化物生成速度を把握するため、酸素消費速度実験と併せて硫化物生成速度実験を実施した．実験は、底泥2地点、底層水3地点において直径20cm×高さ1mのアクリル管（図-5）に採泥・採水し、飽和させた状態から、pH、DO、ORPの連続計測と、CODと硫化物の採水分析を実施した．底泥サンプルにおいて水質測定は水深方向に1点、採水は2点で

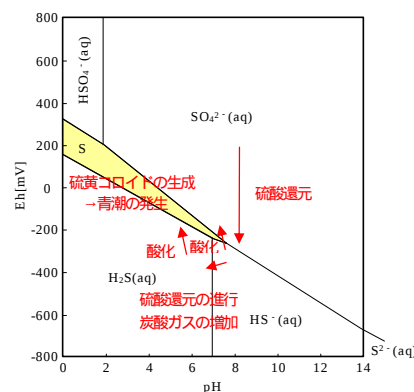


図-4 硫黄SのpH-ORP関係¹¹⁾

〔 25 °C および1気圧の条件下で、溶存硫黄 = 10^{-1} の活量をもつ水溶液における硫黄化学種の平衡な安定領域 〕

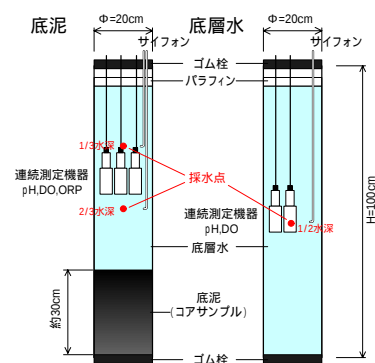


図-5 硫化物の生成速度実験

表-1 底泥と底層水の硫化物生成速度実験結果(分析)

測定条件 サンプル		底泥		底層水(直上水)							
		底泥厚 [m]	強熱減量 [%]	O-COD [mg/l]				硫化物 [mg/l]			
				DO<2mg/l	3日後	7日後	終了時	DO<2mg/l	3日後	7日後	終了時
底泥	上流	0.72	12.4	7.3	10.8	15.4	15.5	<0.02	4.88	12.43	12.80
	中流	0.13	9.7	5.4	6.0	8.3	8.7	<0.02	<0.02	1.78	2.10
底層水	上流	-	-	7.4	8.4	9.5	13.4	<0.02	<0.02	0.03	2.36
	中流	-	-	7.6	7.1	7.6	10.6	<0.02	<0.02	<0.02	1.63
河口		-	-	5.0	7.0	7.7	11.7	<0.02	<0.02	<0.02	1.72

河口部では、ヘドロの堆積がみられなかったため、底泥サンプルが無い
強熱減量は実験開始の値
底泥サンプルは平均値

行っているが、採水測定により1/3水深と2/3水深のCODの差が平均で5%であり、水中の濃度の一様性が確保されていると考えた．

実験結果を表-1、図-6に示す．図-6に示す底泥の実験結果から、以下の特徴がわかる．

- ・ DOが無くなるとすぐにORPが大きく低下し、3日後～1週間後には硫化物が検出されるようになる．このことから、無酸素状態になれば、速やかに硫酸還元反応が始まっていることがわかる．
- ・ pHをみると、酸素の消費と硫化物の生成・溶出に伴って低下している．これは、有機物の分解に伴う水中の炭酸ガスの増加によるものとみられる．
- ・ 無酸素状態となって1週間程度でORPの低下が止まり、-500mV程度で平衡状態となる．これは、pHやORPが大きく低下すると、メタン生成が支配的となり硫酸還元は抑制されるためである．（硫酸還元菌の最適ORPは-100～-300mV³⁾）

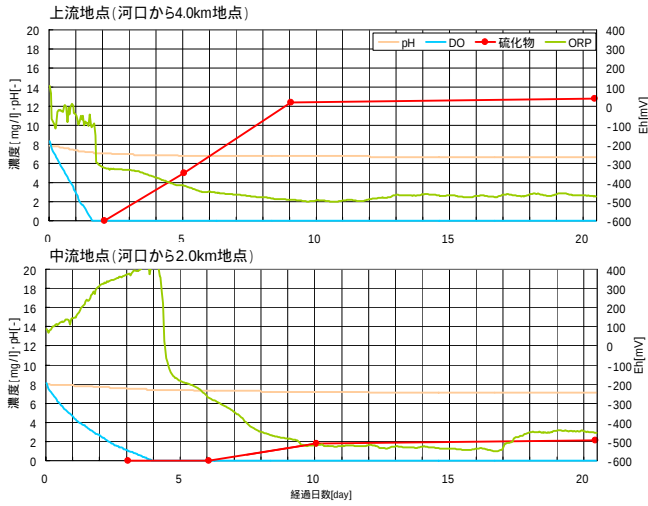


図-6 底泥の硫化物生成速度実験結果（直上水中の濃度）

4. 硫化物のモデル化

水中の硫化物の挙動について、図-3に示した硫化物の変化のうち主要なものを図-7に示すようにモデル化した。次に硫化物、硫黄とDOの収支式を示し、硫化物の生化学反応に関するパラメーターの設定方法について解説する。

$$\text{硫化物: } \frac{\partial C_{\text{Sulf}}}{\partial t} = \underbrace{\alpha_s \theta_s^{T-20} e^{-\gamma_{DO} C_{DO}} \frac{A}{V}}_{\text{底泥での生成}} + \underbrace{\alpha'_s C_{\text{COD}}}_{\text{水中での生成}} - \underbrace{K_s C_{\text{Sulf}}}_{\text{酸化}} \quad (6)$$

$$\text{硫黄: } \frac{\partial C_s}{\partial t} = \underbrace{K_s C_{\text{Sulf}}}_{\text{酸化による生成}} - \underbrace{D_s C_s}_{\text{沈降・酸化などによる減少}} \quad (7)$$

$$\text{DO: } \frac{\partial C_{DO}}{\partial t} = \underbrace{R_{RA} \theta_{RA}^{T-20} (C_{SO} - C_{DO}) \frac{A}{V}}_{\text{再曝気(表層のみ)}} - \underbrace{R_{KC} \theta_{KC}^{T-20} C_{COD} \frac{C_{DO}}{C_{DO0} + C_{DO}}}_{\text{有機物によるDO消費}} - \underbrace{\frac{1}{2} K_s C_{\text{sulf}}}_{\text{硫化物酸化}} - \underbrace{R_{KB} \theta_{KB}^{T-20} \frac{A}{V} \frac{C_{DO}}{C_{DO0} + C_{DO}}}_{\text{底泥酸素消費(底層のみ)}} \quad (8)$$

C_{Sulf} : 硫化物濃度(mg/l)

C_s : 硫黄コロイド濃度(mg/l)

C_{DO} : 溶存酸素濃度(mg/l)

C_{COD} : 水中COD濃度(mg/l)

C_{SO} : 飽和溶存酸素濃度(mg/l)

C_{DO0} : 反応速度が半減するDO値(mg/l)

T : 水温()

A : メッシュ表面積 (m²)

V : メッシュ体積 (m³)

α_s : 底泥での硫化物の生成速度(g/m²/day)

α'_s : 水中での硫化物の生成速度(g/m³/day/mg-COD)

K_s : 硫化物の酸化反応速度(day⁻¹)

D_s : 硫黄コロイドの減少速度(day⁻¹)

R_{RA} : 再曝気係数(day⁻¹)

R_{KC} : COD物質による溶存酸素消費速度(mg-O₂/mg-COD/day)

R_{KB} : 底泥による溶存酸素消費速度(mg-O₂/m²/day)

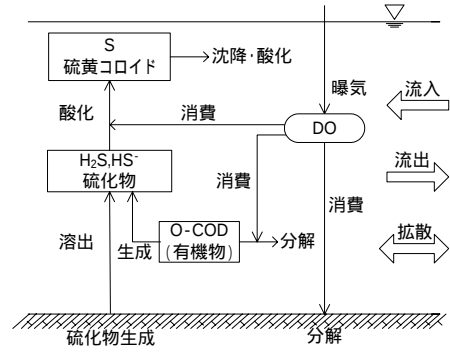


図-7 硫化水素とDOを中心とした収支模式図

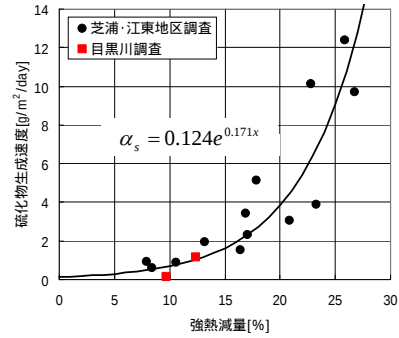


図-8 強熱減量と硫化物生成速度の関係

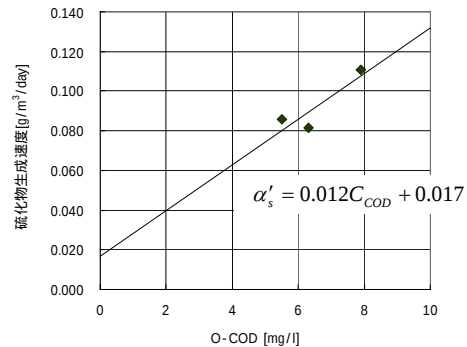


図-9 水中のCODと硫化物生成速度の関係

θ_s : 硫化物溶出速度の水温補正係数

θ_{RA} : 再曝気係数に係わる温度補正係数

θ_{KB} : 底泥による溶存酸素消費速度温度補正係数

θ_{KC} : COD物質(有機物)による溶存酸素消費速度温度補正係数

γ_{DO} : DOによる溶出速度増加定数

(1) 底泥での硫化物生成速度 α_s

2地点の硫化物生成速度実験から、水中が嫌気状態になってから7日後までの硫化物生成量から硫化物生成速度を算出した。定式化にあたっては、図-8に示すように硫化物の生成速度を底泥の強熱減量の関数として取り扱った。なお、測定を行った地点が2地点と少ないため、同様の実験を実施した東京湾運河における実験結果⁷⁾を併せて用い、次の回帰式を導いた。

$$\alpha_s = 0.124 e^{0.171x} \quad (9)$$

x : 強熱減量 (%)

なお、対象水域のORPは低くても-400mV程度のため、強還元化に伴う硫化物の生成阻害は考慮しなかった。

(2) 水中での硫化物生成速度 α_s'

水中の硫化物生成速度実験から、水中での生成速度を求めた。モデル化にあたっては、硫化物の生成が有機物量に依存することを考慮し、図-9に示すように水中のCOD濃度の関数とした。

$$\alpha_s' = 0.012C_{COD} + 0.017 \quad (10)$$

(3) 硫化物の酸化反応速度 K_s

硫化物の酸化速度は、DO、硫化物、水温、pHおよび塩分濃度などの条件によって異なり、特にDOと水温が硫化物の酸化速度に影響を及ぼす。

硫化物の酸化による減少速度は、DOと硫化物の減少係数の調査結果⁷⁾からDOの関数として、次のように設定した。

$$K_s = 1.470C_{DO} 1.068^{T-20} \quad (11)$$

なお、硫化物は酸化によって全て単体の硫黄（硫黄コロイド）に変化するものとし、2molの硫化物に対し、1molの酸素が消費されること考慮してDO収支式の硫化物酸化項に1/2を乗じている。

(4) 硫黄コロイドの減少速度 D_s

写真-1に示すような青潮が発生した場合でも、1潮汐の間に無くなることが確認できている。このことから、硫黄コロイドの減少速度を2.0day⁻¹と仮定した。

5. 水質予測モデルの現地への適用

(1) 水質予測モデルの構築

水質予測モデル構築にあたっては硫化物の生成・変化過程を一次元多層不定流拡散モデルに組み込むこととした。水質予測モデルの概要を表-2に示す。また、設定パラメータを表-3にまとめた。

(2) 水質予測モデルの検証

調査の前日に大きな出水が生じ、対象水域で硫化物が検出されなかった2008年7月31日を初期条件として、2008年8月13日までの半月間（無降雨期間）を対象に計算を行い、現地調査結果と比較した。モデルの検証条件を表-4に示す。

計算結果として硫化物の縦断変化を図-10に示す。2週間後をみると河床が掘削されている太鼓橋・市場橋付近は停滞性が強いいため硫化物が蓄積している。各調査点における硫化物濃度の観測値と計算値の比較を図-11に示す。図-11から、流れによる変化の大きい太鼓橋上層、山本橋底層の計算値が小さく出ているが、その他の地点では同程度の値となっている。また、このときの調査ではうっすらと白い濁りが確認されたが、その範囲と解析結果の硫黄濃度0.25mg/l以上の範囲が概ね一致している。

表-2 水質予測モデルの概要

項目	内容
モデル	一次元多層不定流拡散モデル
メッシュサイズ	100m×20cm（縦断方向×鉛直方向）
メッシュ数	54×40 mesh（縦断方向×鉛直方向）
流動パラメータ	水理模型実験結果との整合
水質パラメータ	試験値や既往文献から設定（表-3参照）
底質パラメータ	実験値等から設定（表-3参照）

表-3 水質・底質パラメータの設定値

	設定値	単位	設定根拠
α_s	(9)式により設定	g/m ³ /day	硫化物生成速度実験により設定
α_s'	(10)式により設定	g/m ³ /day/mg-COD	硫化物生成速度実験により設定
K_s	(11)式により設定	day ⁻¹	文献 ⁷⁾ から設定
D_s	2.0	day ⁻¹	現地調査から推定
R_{SA}	0.05	day ⁻¹	一般値より設定
R_{SC}	$0.10C_{COD} + 2.09$	mg-O ₂ /mg-COD/day	酸素消費速度試験により設定
R_{SO}	2.82 ~ 6.96	mg-O ₂ /m ² /day	酸素消費速度試験により設定
θ_c	1.05	-	CODと同じとした
θ_{SA}	1.05	-	一般値より設定
θ_{SC}	1.05	-	一般値より設定
θ_{SO}	1.05	-	一般値より設定
γ_{DO}	2.0	mg/l	モデル検証により設定

表-4 モデルの検証条件

項目	内容
上流端条件	平常時の流入量・水質
下流端条件	2007年8月13日の調査結果の水深 毎平均
初期条件	現地調査結果を内挿補間 降雨後河川内の硫化物が観測され なった7月31日の観測値
気象条件	羽田のアメダス観測データ
計算期間	半月間(2007年7月31日～8月13日)

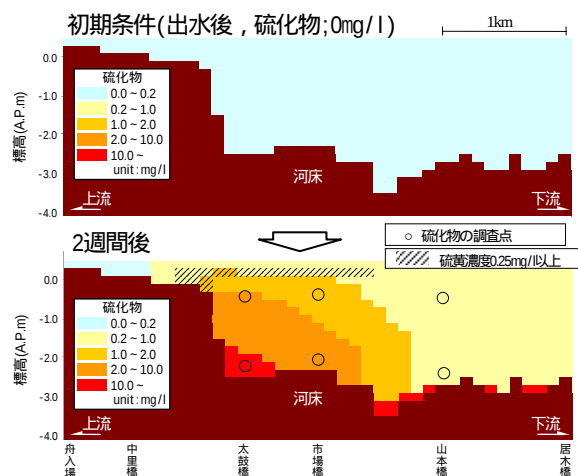


図-10 硫化物の縦断変化(解析結果)

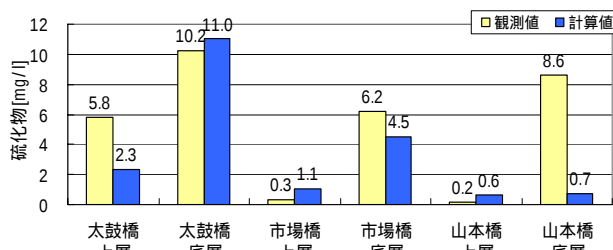


図-11 観測値と計算値の比較（2週間後）

これらの検証結果から、構築した水質予測モデルによって目黒川における硫化物の発生・変化過程と青潮の発生を概ね再現できていることを確認した。

(3) 浄化対策検討への適用

構築した水質予測モデルを使用して、目黒川における各種浄化対策の検証を実施した。先進的な浄化対策として、東京都品川区では、立会川において高濃度酸素水供給（図-12）による浄化実験を行い、硫化物の発生を大幅に抑制するなどの効果を確認している。この高濃度酸素水を目黒川へ導水することを検討した一例を紹介する。

図-13は高濃度酸素水を導水した場合の計算結果である（水量：100m³/h×4地点、DO：40mg/l、計算条件は表-5参照）。ここで、現地調査で確認された範囲と同じ硫黄濃度0.25mg/lを青潮発生の閾値とした。対策なしと対策ありを比較すると、対策なしでは底層のDOは0mg/lのままで大潮期の前半に青潮が発生しているが、対策ありでは下層のDOが回復し、表層の硫黄濃度が大幅に抑制できている。ここで、DOが大潮期において大きく上昇しているのは、大潮期には流動が大きく、広範囲にDOの供給が及ぶためである。また、計算初期に表層の硫黄濃度が高くなっているが、これは底層部の硫化物が酸化に時間がかかるため、短期間には浄化効果が現れなかったためである。

6. おわりに

都市河川汽水域における硫化物の挙動について、既往の研究や現地調査、実験などから現象を大きく支配する重要な因子を抽出し、それらを定式化した。その結果、水質モデルにより水中の硫化物の発生・変化過程と青潮の発生を表現することが可能となった。本調査の手法は、感潮河川だけではなく汽水湖や海域にも広く適用できると考えている。

謝辞：本調査にあたり、調査やデータ収集に多大なご協力をいただいた家壽田昌司課長をはじめ品川区下水道河川課の方々へ心からお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 三浦心，根岸均，堀田哲夫：目黒川における白濁化の発生と水質予測モデルの構築，第63回年次学術講演会講演概要集，pp.167-168，2008。
- 2) 田中昌宏，Arjen Markus，阪東浩造：青潮の生化学反応を含む数値モデルの開発，海岸工学論文集，pp.1096-1100，第44巻，1997。
- 3) 杉木昭典：感潮河川の汚濁機構，特に隅田川について，土木研究所報告，第133号の1，1968。
- 4) 村上健，長谷川清：感潮域での硫化水素発生機構，土木技術資料13-6，pp.291-296，1971。
- 5) Hansen, M.H., Ingvorsen, K. and Bovarker Jonson: Mechanisms of Hydrogen Sulfide Release from Coastal Marine Sediments to the Atmosphere, Limnology and Oceanography, No1, Vol.23, pp.68-71, 1978。

表-5 浄化対策検討条件（高濃度酸素水）

項 目	内 容
上流端条件 下流端条件 浄化対策条件 初期条件	平常時の流入量・水質 2007年8月13日の調査結果の水深毎平均 水量：100m ³ /h×4地点、DO：40mg/l 現地調査結果を内挿補間 水質が最も悪化する夏の調査結果 (2007年8月13日)
気象条件 計算期間	羽田のアメダス観測データ 1ヶ月間(2007年8月13日～2007年9月12日)

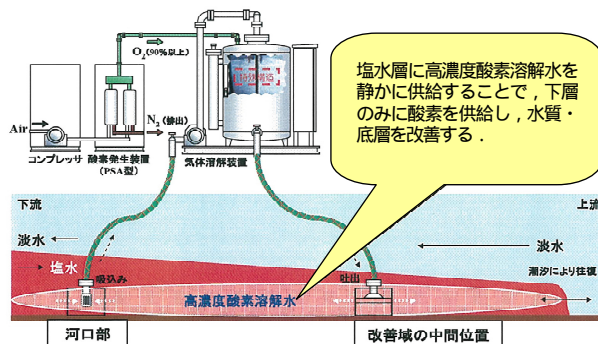


図-12 高濃度酸素溶解水供給実験の概要

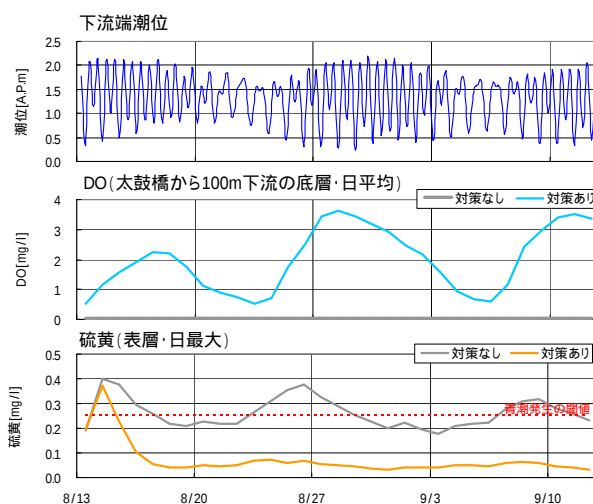


図-13 浄化対策の効果（太鼓橋地点）

- 6) 堀口孝男，堀江毅，菊池正信，小島真一：運河における悪臭発生に関する調査・研究，海洋工学論文集，pp.901-905，第38巻，1991。
- 7) 昭和53年度 芝浦・江東地区水域環境調査報告書，昭和54年3月，東京都港湾局
- 8) 堀田哲夫ら：停滞性沿岸域での悪臭ガス発生に関する調査，海岸工学論文集，第49巻，2002。
- 9) 河川水質試験方法（案）：建設省技術管理業務連絡会水質部会，1997。
- 10) 底質調査方法：環境庁水質保全局，1988。
- 11) Garrels & Christ: Solutions, Minerals, and Equilibria. Harper & Row, New York and John Weatherhill, Inc., pp.217, 1965。

（2008.9.30受付）