

建設省土木研究所 正員 村上 健
〇長谷川 清

1. はじめに

河床堆積物内および河川水中で発生する硫化物は硫酸イオンの還元によるものが主体であり、硫化水素による悪臭問題は大部分が汚濁した感潮域で起っている。この研究はこのような形で発生する硫化物量に対して堆積物の性質がどのような影響を持っているか、あるいは、硫黄の収支はどのような形になるかを調べるために行った。

2. 実験方法

実験装置は図-1に示すようなもので、内径25cm、高さ34cmの塩化ビニール製円筒の中に採取してきた堆積物を厚さ20cmに劈き、その上に海水($Cl^- = 17,420 \text{ mg/l}$, $SO_4^{2-} = 2,650 \text{ mg/l}$, $BOD = 1.18 \text{ PPM}$)を硫酸イオンが約 1000 mg/l になるように蒸留水で希釈したものを注水し、硫酸イオンの供給源にした。この海水は窒素ガスであらかじめ脱酸素しておいた。実験槽の上部には気相部を持たせ、この気相部には窒素ガスを入れて水および堆積物内を嫌気性に保つとともに、気相中の窒素ガスをエアーポンプで循環させて、気相中に放出される硫化水素を吸収管に吸収させるようにしてある。液相部には図のように補給ビンが接続しており、水の交換または採水によって水量がかなり減った時の補給を行なえるようにした。

実験は原則的には同一試料について2セット行ない、そのうち1セットは実験開始後75日目に開いて堆積物の分析を行ない、他の1セットは約150日後に開いて分析した。気相中に放出される硫化水素は約3日毎に測定した。また、液相部分については約3日間隔で採水し、硫化水素、硫酸イオン、塩素イオンの分析を行なった。海水中的硫酸イオンが300PPM程度に下がってくると、硫酸イオンを約1000PPMに調整した海水で水を交換し、硫酸イオンを補給した。なお、実験はすべて30℃の恒温室で行なった。実験に使用した河床堆積物は図-2に示した隅田川水系で採取したものが中心である。採取した堆積物の乾燥重量、強熱減量、硫化物等を表-1に、各種金属含有量等を表-2に示す。表-1には実験終了時の値もあわせて示してある。(但し、表面から3cmの値である)

3. 実験結果

図-1. 実験装置の概要

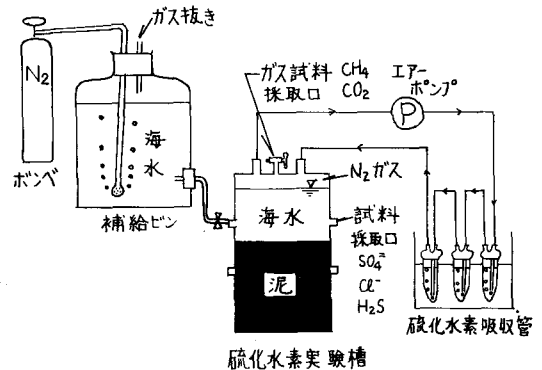


図-2. 堆積物の採取地点

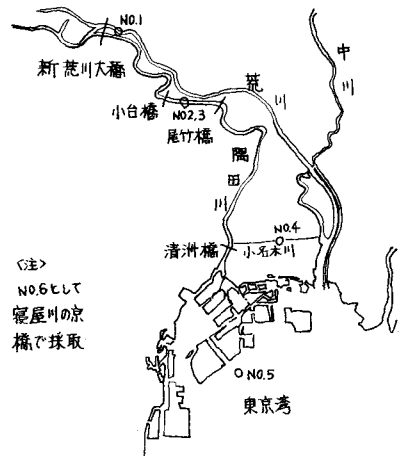


表-1. 堆積物の分析値

試料 NO.	実験開始時						第一期終了時(75日目)						第二期終了時(150日目)					
	乾重量 %	水分 %	揮発量 %	硫化物量 mg/g乾泥	Sf.	Sc.	乾重量 %	水分 %	揮発量 %	硫化物量 mg/g乾泥	Sf.	Sc.	乾重量 %	水分 %	揮発量 %	硫化物量 mg/g乾泥	Sf.	Sc.
1	51.04	48.96	9.01	0.0416	0.2427		51.0	49.0	8.50	0.194	1.037		52.4	47.6	8.76	0.3895	1.8527	
2	67.72	32.28	6.09	0.0355	0.5115		69.69	30.31	7.23	0.0216	0.2045		68.4	31.6	7.67	0.1375	1.0087	
3	47.09	52.91	10.73	0.1529	0.6431													
4	28.41	71.59	18.70	1.3090	8.2650		26.20	73.80	16.90	2.080	9.310		28.0	72.0	21.8	3.1972	8.8172	
5	54.78	45.22	6.78	0.0315	0.0570		53.20	46.80	6.70	0.1429	0.3391		54.4	45.6	7.000	1.055	0.1305	
6	57.26	42.74	6.49	0.058	0.8405													

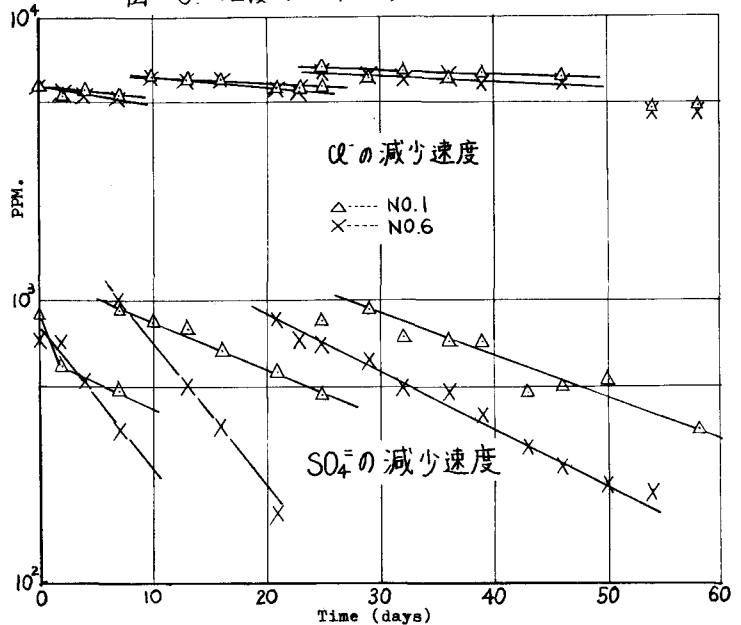
3.1. 硫酸イオンの減少量

実験に使用した堆積物は感潮域のいろいろな場所で採取したものであるから、堆積物中の初期硫酸イオン濃度と液相中の硫酸イオン濃度とは必ずしも一致していない。したがって、液相中の硫酸イオン濃度の減少量をそのまま硫化物発生量とみなすことはできず、液相中と堆積物中の濃度の均一化の影響を補正しなければならない。この補正を厳密に行なうことは非常に困難なので、便宜的に、液相中の塩素イオン濃度の変化を用いて補正することとし、硫酸イオンの減少速度から塩素イオンの減少速度を差引いたものを硫化物に還元される速度とした。一例として、NO.1とNO.6の試料を用いた実験での硫酸イオンと塩素イオンの減少状況を図-3に示す。

表-2. 堆積物中の含有金属量 (mg/g乾泥)

	NO.1	NO.2	NO.3	NO.4	NO.5	NO.6
Fe	34.99	26.075	36.41	44.55	38.75	25.00
Cu	0.179	0.065	0.286	0.594	0.042	0.212
Zn	0.553	0.439	0.899	2.716	0.119	0.543
Cr	0.227	0.033	0.270	0.730	0.057	0.200
Cd	0.006	0.001	0.007	0.017	0.001	0.003
T-N	4.31	5.45	6.03	7.11	2.64	3.25

図-3. 堆積物への硫酸、塩素イオンの吸収



3.2. 気相中に放散する硫化水素量

気相中に放散した硫化水素は吸収管で酢酸亜鉛溶液中に吸収させて測定した。累加発生量を図-4に示す。試料NO.1, 2, 4, 5については同一試料について2セットの実験を行なったが、特に試料NO.4の実験では同一試料でありながら放散される硫化水素量がかなり異なっているため各々の値を

示しておい

た。これは、
NO.4-1の試
料では実験
開始後30日
目に泥にみ
だれを与え
たため、気
相中の硫化
物量が急激
に増加した
ためである。

有機物の
少ないNO.
1, 2, 3

5の試料では発生量は非常に少なく、ほとん
ど分析誤差の範囲であった。試料NO. 4, 6で
は比較的多かったが、硫酸イオンの減少量か
らみれば極めて少ない。

3.3. 液相中での硫化水素量

液相中の硫化水素は約3日間隔で水を引き
抜いて分析し、水を交換する直前に存在して
いた硫化水素量を累積して求めた。結果を図
-5に示す。実験装置に多少の不備があり、
液相中にいくらか溶解酸素が存在していたこ
ともあったためか、液相中の硫化物量は気相
中に放散される硫化水素量よりもいくらか多い程度に過ぎなかった。

3.4. 堆積物中に蓄積される硫化物量

硫化物が堆積物中に蓄積される形態として、間隙水に溶解する遊離の硫化物(S_f)と、重金属と
結合した結合硫(S_c)とが考えられる。各試料について硫化物濃度と堆積物の表面からの深さに対し
てプロットすれば図-6のようになる。図において白抜きの実線は実験開始後75日の値であり、黒く塗
りつぶした実線は150日後の値である。これらの値から初期の硫化物量(深さ方向に一樣な濃度)を差
引いたものが実験期間中で堆積物内に蓄積された量になる。図-6において、NO.4, 5の試料は比較
的硫酸イオン濃度の高い場所で採取した試料であり、堆積物中の濃度は日数が経過するにつれて一樣
に増大する傾向であるが、NO.1, 2の試料は感潮域の上流端附近の硫酸イオンの低い場所で採取した
ため、実験開始後表面から硫化物の生成が行なわれていく状態になっている。したがって、硫化物の

図-4. 気相に放散する硫化水素

(S-mg/0.0314m²)

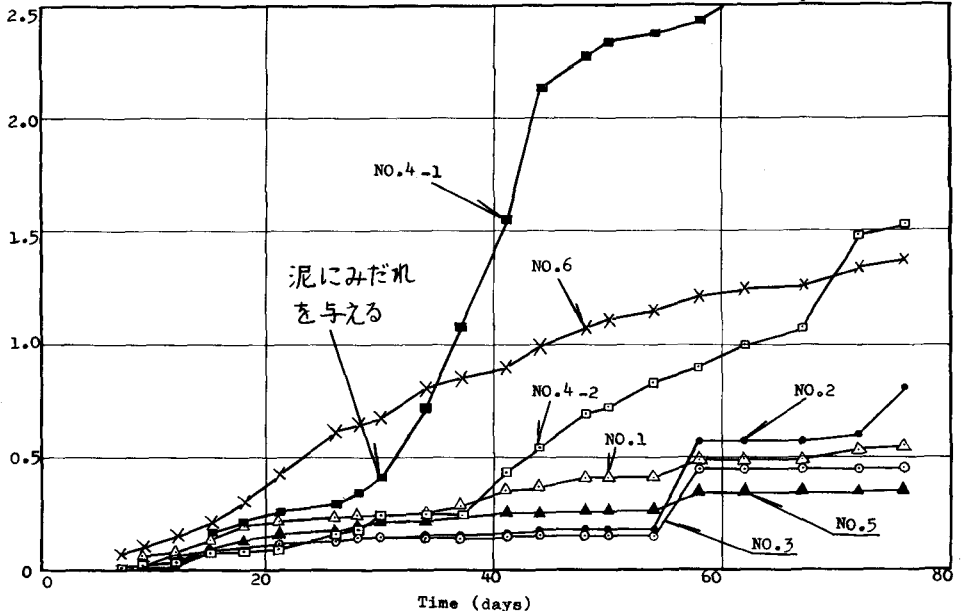
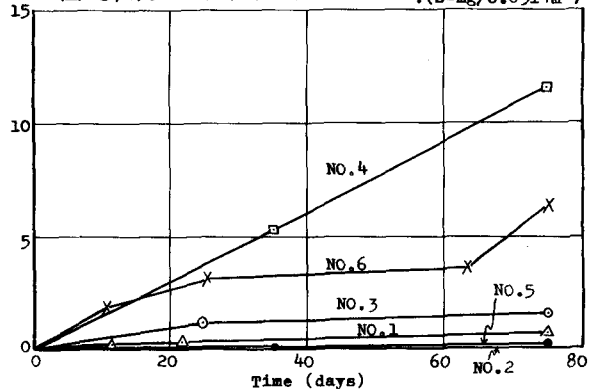
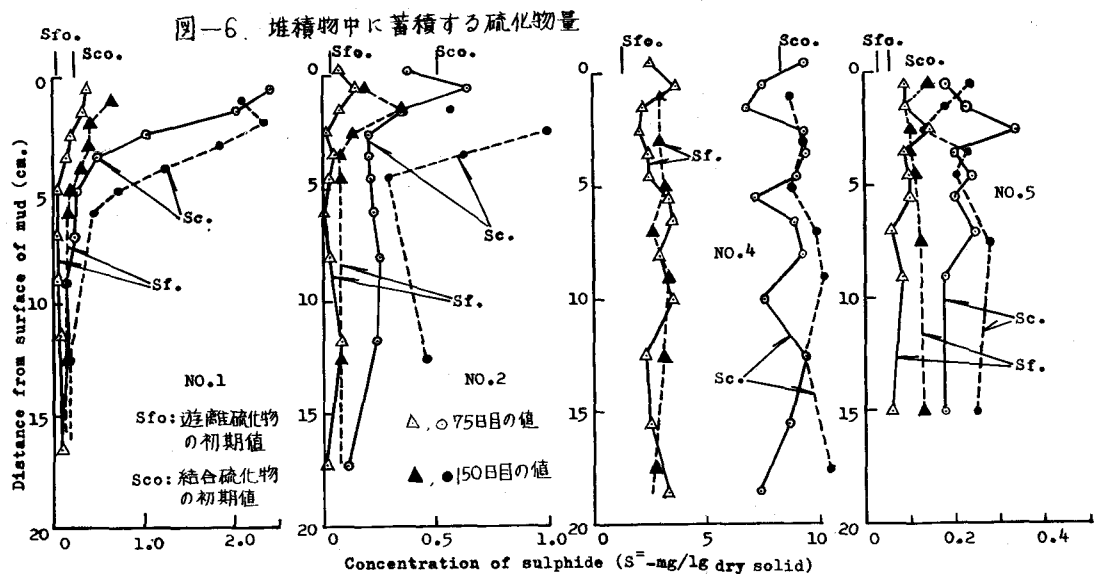


図-5. 液相に存在する硫化水素

(S-mg/0.0314m²)





発生は硫酸イオンの還元によるものが主体であることがわかる。

3.5. 硫黄の収支

この実験の硫黄の収支をまとめると表-3のようになる。表-3において各欄の上段の値は75日間の収支であり、下段の値は150日間の収支である。合計欄は硫化物に還元されたとと思われる硫酸イオン(asS)から、発生した硫化物総量(asS)を差引いた値である。合計欄が0にならないのは、分析誤差の他に堆積物中の間隙水に含まれている硫酸イオンの

表-3. 硫黄の収支表

単位:mg

	NO.1	NO.2	NO.4	NO.5
硫酸イオンの減少 SO_4-S	1726.42 (2110.42)	610.25 (988.73)	1069.55 (1430.00)	-295.35 (-143.30)
気相へ放出 H_2S-S	0.5471 (1.7935)	0.5925 (1.2907)	1.5261 (3.2199)	0.2215 (0.4689)
海水中の硫化物 H_2S-S	0.7000 (1.092)	0.1897 (0.3795)	11.5584 (86.0512)	0.960 (1.240)
泥中の硫化物	Sf.	311.510 (881.970)	185.390 (498.120)	338.623 (3589.610)
	Sc.	1002.163 (1534.55)	49.662 (290.57)	1158.027 (3127.41)
合計	+411.50 (-308.91)	+374.416 (+198.370)	-3440.187 (-5376.291)	-1001.945 (-1582.017)

()内の値は実験期間が150日の場合である。

の変化を考慮しなかったことにも一因があろう。表-3によると発生した硫化物は殆んど堆積物中に蓄積されており、空気中に収散される硫化水素は発生量のほんの一部にすぎず、0.1~0.2%程度であった。硫化水素が堆積物中から空気中へ放散される過程は拡散によるものとガスの気泡発生によって出てくるものと2通りが考えられるが、実際河川においては、この実験で設定した状態よりも拡散は大きく、また、気泡についても干渉による圧力変化が誘因になって堆積物中から気泡が出てくる可能性が大きいと思われるので、実際河川では空気中に収散される割合がより大きい可能性はある。なお当然のことながら表-3の収支表と表-1の強熱減量を比較すると、有機物の多い方が泥中に形成される硫化物量もまた、気相へ放出される硫化物量も多くなっている。

最後に、泥の採取につきましては、東京都の御快力を得ましたことを深く感謝いたします。