

底泥からの硫化水素の発生の有無に関する検証 ～江戸城外濠を例にして～

中央大学理工学部	学生員	○高山 直人
中央大学大学院理工学研究科	学生員	柿沼 太貴
中央大学理工学部	正会員	大平 一典
中央大学理工学部	フェロー会員	山田 正

1. はじめに

江戸城外濠(以下、外濠)は降雨時に合流式下水道から
の下水未処理水の流入と水が長時間滞留することによ
りアオコが発生している。国の史跡にも関わらず、深
刻な汚濁状態にある。特に夏場の外濠にはカビ臭、下
水臭、腐卵臭などが混ざったような悪臭が漂っている。
また、外濠では濠の底から気泡が出る現象が見受けら
れる。この現象は他の閉鎖性水域で見られる底泥の嫌
気性分解による硫化水素の発生¹⁾のように、硫化水素の
気泡が出ているのではないかと考えた。著者らは外濠
での硫化水素の発生の有無を知るために、底泥と水質
の現地観測、底泥と底泥の間隙水の室内での測定によ
って嫌気性分解により硫化水素は発生しているのか、
検証および考察を行った。

2. 研究対象地区の概要

図-1に示すように、市ヶ谷濠、新見附濠、牛込濠(以
下A濠、B濠、C濠)へと流れ、最下流のC濠から神田
川へと流れている。各濠の水面の面積はA濠:16450m²、
B濠:28800m²、C濠:32580m²である。

3. 現地観測・室内測定

著者らは夏季(2014年8月7日)において図-2に示す
A濠、B濠、C濠の各濠2地点、計6地点において底泥
のpH、銀-塩化銀電極の酸化還元電位(以下、ORP)と
採泥地点の水温と溶存酸素濃度(以下、DO)の鉛直分布
の現地観測を行った。さらに、底泥の強熱減量と底泥
の間隙水(3000gで20分間の遠心分離をした水)の水質
の測定を行った。間隙水の水質の測定には比色法を用
いた。測定項目はカルシウムイオン、硫酸イオン、ア
ンモニウムイオン、リン酸イオンであり、St.2の間隙水
のみマンガニオン、鉄イオン、硫化物イオン、亜硝
酸態イオンを測定した。

4. 硫化水素の発生メカニズム

水域における硫化水素の最も主要な発生経路は図-3
のように示すことができる。硫黄を含んだタンパク質
(有機態硫黄)が嫌気的に分解し硫化水素となる過程、
有機物の嫌気性分解の際に硫酸イオンが硫酸還元菌に
より硫化水素に還元され硫化水素が発生する過程があ
る。本検証では後者の反応で発生する硫化水素の調査

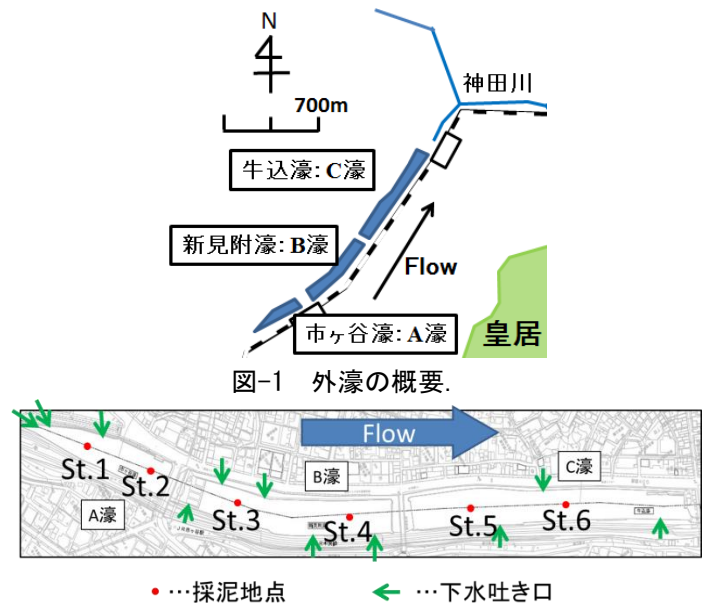


図-2 底泥・水質の観測地点。

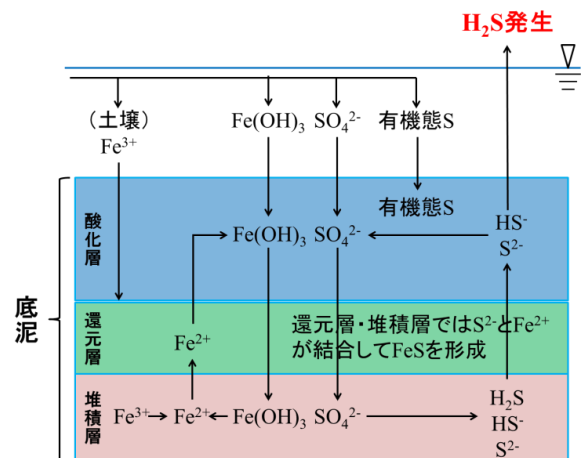


図-3 硫化物イオン、硫酸イオンと鉄イオンの底泥で
の反応と硫化水素の発生イメージ。

を行った。

5. ネルンストの式と還元反応

底泥の還元状態は底泥中のpHとORPで評価する。
ORPは酸化体と還元体の濃度によって決まり、底泥の
還元状態は以下のネルンストの式により表せる。

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{Ox}{Red} \quad (1)$$

キーワード 底泥 嫌気性分解 硫化水素 ORP

連絡先〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27 中央大学理工学部 Tel:03-3817-1807

E-mail:naoto.takayama.0821@gmail.com

ここで、 E ：電位[V]， E^0 ：標準電位電極[V]， R ：気体定数[J/K/mol]， T ：温度[K]， z ：移動電子数 Ox, Red ：還元体および酸化体の濃度[mol/L]， F ：ファラデー定数=96485[C/mol]である．底泥内有機物の分解に伴う酸化体の還元反応は主に酸素消費，マンガン還元，鉄還元，硫酸還元である．これらの反応の半反応式を(1)式に代入することによって，pH と ORP の関係を以下の式で表すことができ²⁾pH と ORP の関係を示す直線(pH-ORP 直線)が描ける．

$O_2/H_2O:ORP=1.219-0.059pH$ (2)

$\delta-MnO_x/Mn^{2+}:ORP=1.378-0.118pH$ (3)

$Fe(OH)_3/Fe^{2+}:ORP=1.352-0.177pH$ (4)

$SO_4^{2-}/H_2S:ORP=0.362-0.074pH$ (5)

6. 観測・測定結果および考察

図-4 は各地点での水温と DO の鉛直分布を示している．DO は表層では大きな値，底層では小さな値を示しており貧酸素状態となっている．図-5 の各点は観測で得た pH と銀 - 塩化銀電極の ORP を標準水素電極(S.H.E.)の ORP に変換し，ORP と pH の関係を表したものである．図中の直線は(2)～(5)の pH-ORP 直線である．この図から，底泥の還元性の評価ができる．各地点の底泥の pH と ORP は硫化水素が発生する領域には含まれていないため，6 地点の底泥内では硫化水素を発生させる有機物の嫌気性分解は行われず，硫化水素は底泥から発生していなかったと推定できる．外濠の底泥からの悪臭の要因が硫化水素ではないのであれば他の要因の検証が必要である．図-6 は各地点の底泥の強熱減量を示している．有機物は温度によって燃焼する種類が異なる．図中で 100-300℃で燃焼する有機物はどの地点の底泥でも最も大きな割合を占めている．これは不安定な有機物を示している．不安定な有機物とは分解しやすい有機物で新鮮な汚濁物，つまり，下水未処理水によるものだと考えられる．また，表-1 の間隙水の水質測定結果より底泥内にはアンモニウムイオン，硫酸イオンが多く含まれていることがわかる．臭いを放つアンモニウムイオンが他の物質に比べ多いことから，臭いの要因は堆積している下水汚濁物の臭いだと推定できる．強熱減量の測定より，St.2 の有機物の割合が多かったので測定項目を増やして間隙水の水質を測定した結果，マンガンイオン，鉄(II)イオン，硫化物イオンはほとんど検出できなかった．

7. まとめ

- 1)夏季での江戸城外濠の観測地点の底泥内では嫌気性分解による硫化水素の発生はみられなかった．
- 2)不安定な有機物が底泥として多くある．これは外濠に流入する下水未処理水によるものだと考えられる．
- 3)アンモニウムイオンが他の物質に比べ多いことから，臭いの要因は堆積した下水汚濁物の臭いと推定できる．

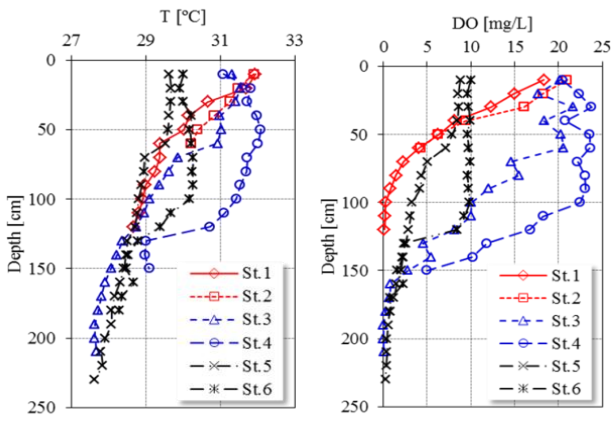


図-4 各地点の水温と溶存酸素濃度の鉛直分布．

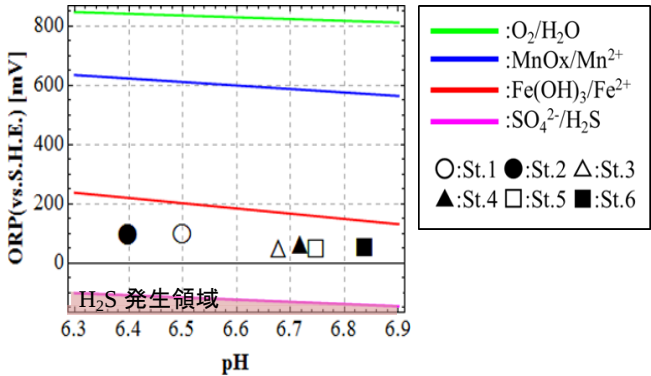


図-5 pH-ORP 直線と各地点の底泥の pH と ORP．

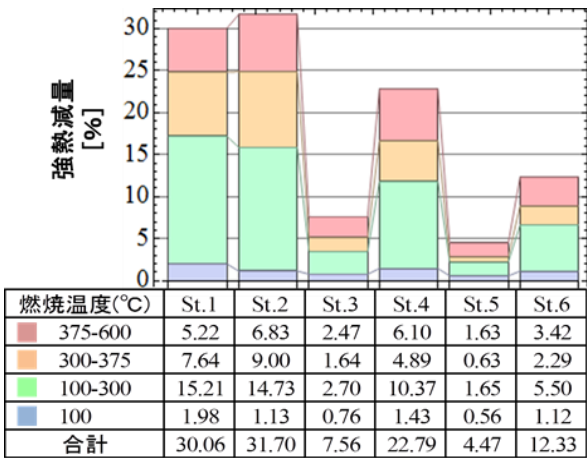


図-6 各地点の底泥の強熱減量(%)．

表-1 各地点の底泥中の間隙水の水質測定結果．

St.	Ca [mg/L]	SO ₄ [mg/L]	NH ₄ [mg/L]	PO ₄ [mg/L]	Mn [mg/L]	Fe [mg/L]	Fe ²⁺ [mg/L]	S [mg/L]	NO ₂ [mg/L]
St.1	111	192	145	3.1	—	—	—	—	—
St.2	101	34	293	1.1	<0.5	0.31	<0.05	<0.05	0.237
St.3	195	29	74	2.0	—	—	—	—	—
St.4	101	95	103	1.7	—	—	—	—	—
St.5	122	28	63	0.9	—	—	—	—	—
St.6	75	105	29	1.6	—	—	—	—	—

・参考文献

1)堀田哲夫，天野光歩，山下芳浩，陳飛勇，東海林光：停滯性沿岸部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，土木学会，pp.1101-1105
2) C. J. Matocha, (2005) : Oxidation-Reduction of contaminants, Soil in the Environment, Vol. 3, pp. 133-140