

土木学会論文集B1(水工学)

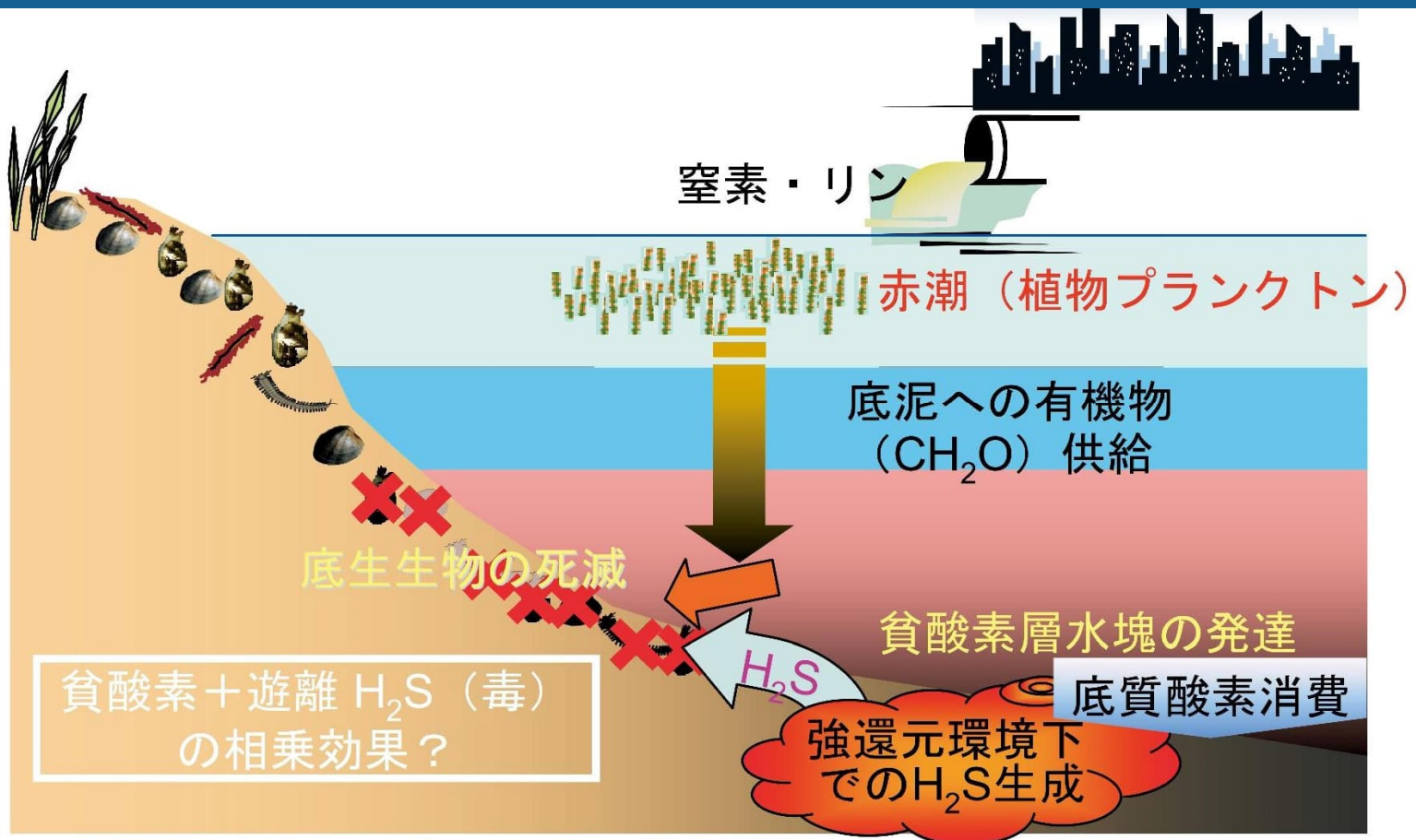
堆積物中における溶存硫化物簡易測定 のための間隙水採取法

山本千裕、小塩和輝、野口寛、山崎惟義
2022年78巻1号p.1-6

受付日: 2021/05/13

受理日: 2022/01/17

J-STAGE公開日: 2022/03/20



貧酸素・嫌気条件下の底泥中では・・

硫化水素形成 (硫酸還元菌の作用)



図1 都市沿岸海域における富栄養化に伴う貧酸素水塊発生と底質中の硫化水素蓄積とその底生生物生息におよぼす影響概念図

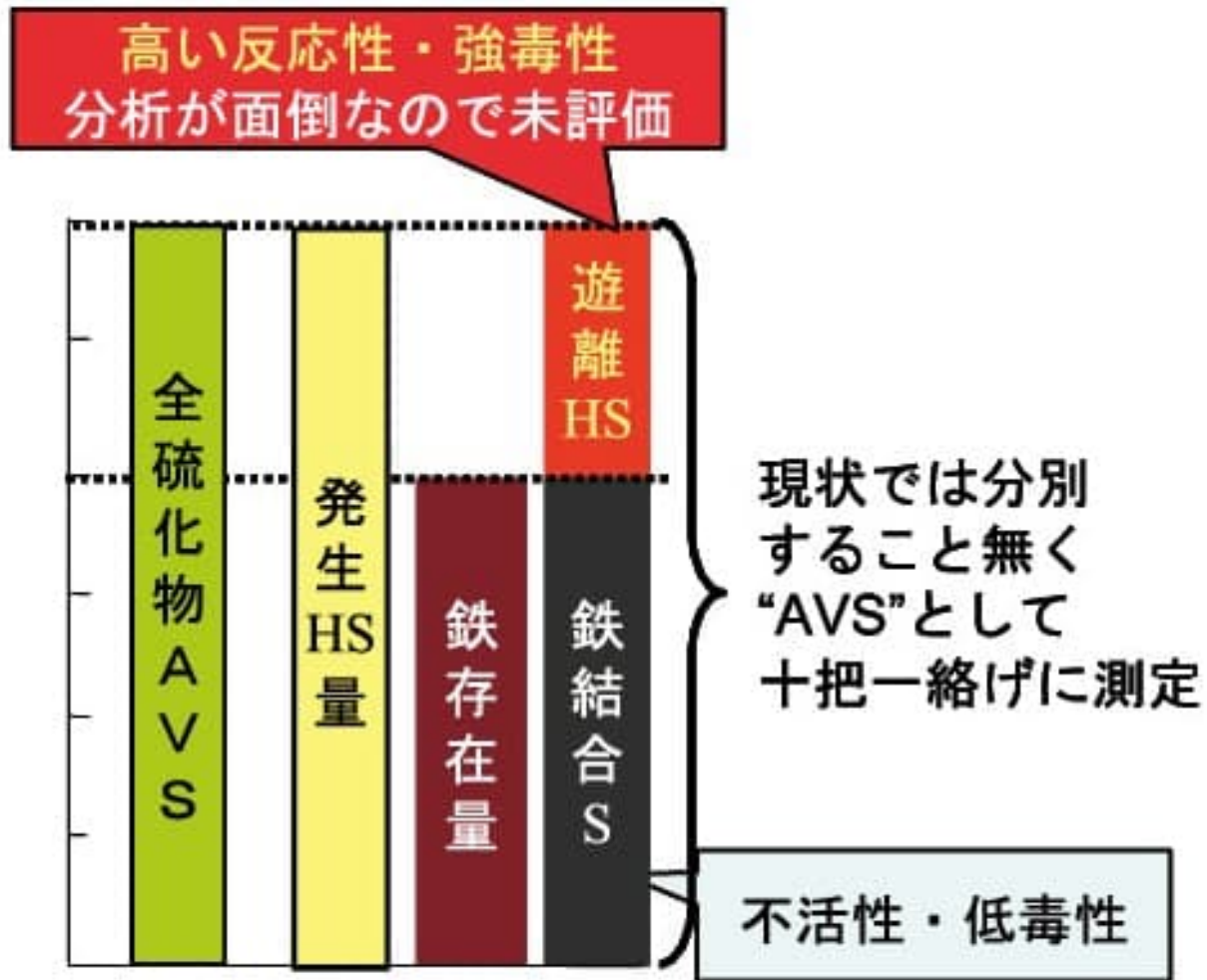
都市沿岸海域の底質環境劣化の機構とその底生生物影響評価に関する研究 (環境省 特別研究) より引用

底泥中の硫化物は、生物の生息に悪影響を与える、悪臭を放つ、構造物の腐蝕を促進させる等大きな問題となっている

底泥中の硫化物には溶存硫化物と結合硫化物の二つが存在する

1. 結合硫化物：硫化鉄など固形物
2. 溶存硫化物：硫化物イオンや硫化水素 ($\Sigma\text{H}_2\text{S}$)

$\Sigma\text{H}_2\text{S}$ とはpH や温度 によって変化する硫化物の総称 H_2S HS^- S^{2-}



底泥中の硫化物の形態

AVS : 酸揮発性硫化物 *Acid Volatile Sulfide*

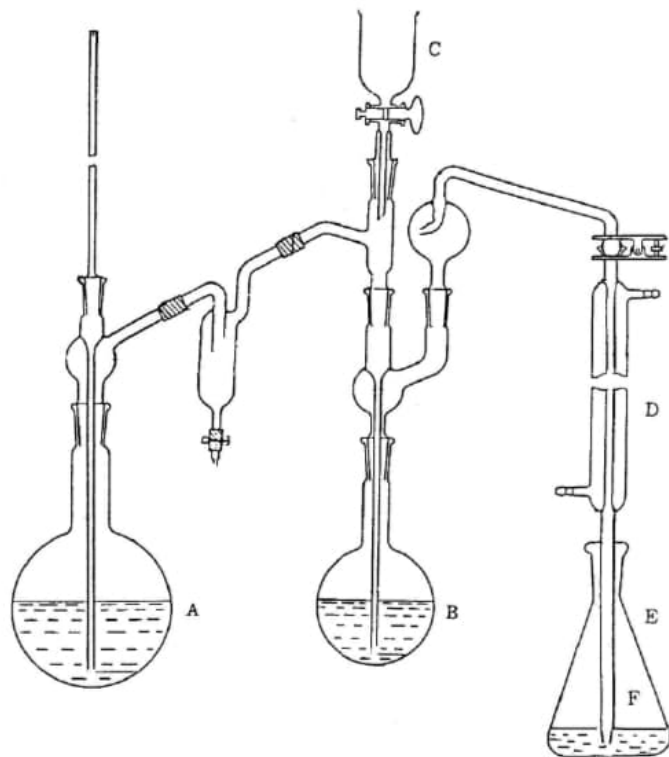
図2 底質中の硫化物の形態とその分析に関する模式図

都市沿岸海域の底質環境劣化の機構とその底生生物影響評価に関する研究（環境省 特別研究）より

溶存硫化物測定的重要性は多くの研究者から指摘されているものの、測定の難しさから測定例は多くない。

都市沿岸海域の底質環境劣化の機構と その底生生物影響評価に関する研究（環境省 特別研究）（2012）より

AVSについては Rickard 他（2005）によるもっと過激な指摘もある。



- A : 水蒸気発生フラスコ 1L
- B : 蒸留フラスコ 300mL (または 500mL)
- C : 注入ロート
- D : 冷却器
- E : 三角フラスコ 200mL
- F : ガラス管

JIS K0102 に準拠する方法
(環境省底質調査法)

操作が複雑で多数のサンプルを処理するのは不向き
低濃度サンプルにも不向き



測定範囲 0.32ppm～

測定条件がpHが13以上のアルカリ性

電極が高価で短寿命

参照電極が別なので現場では使いづらい

硫化イオン電極法

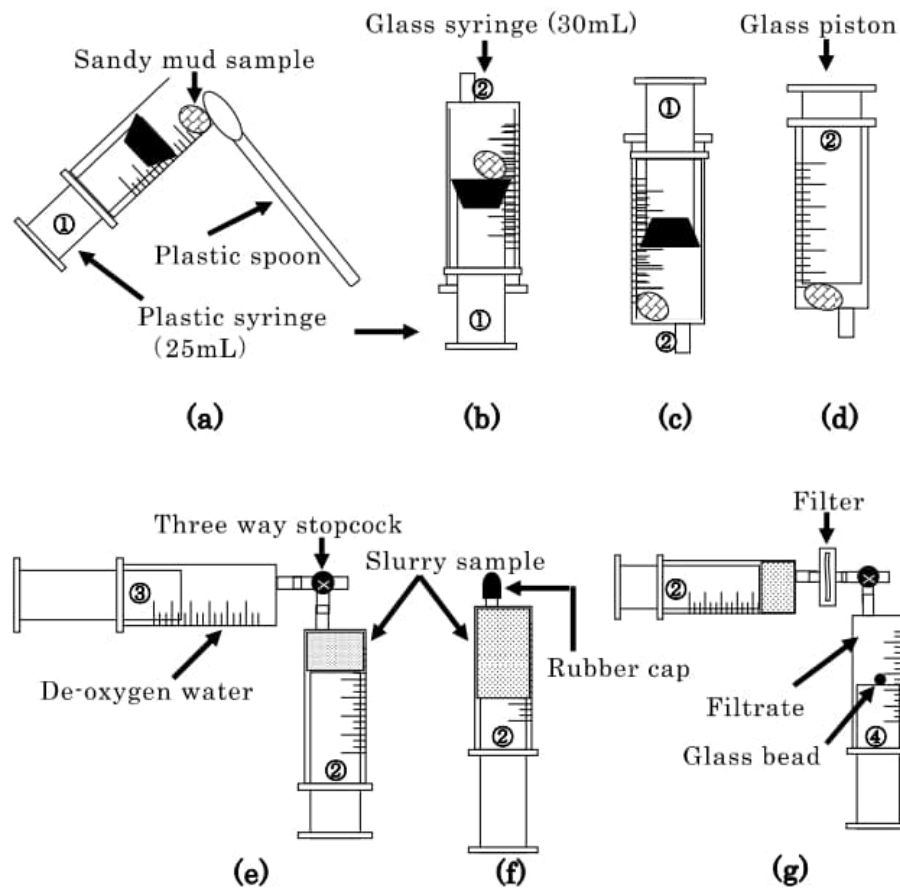
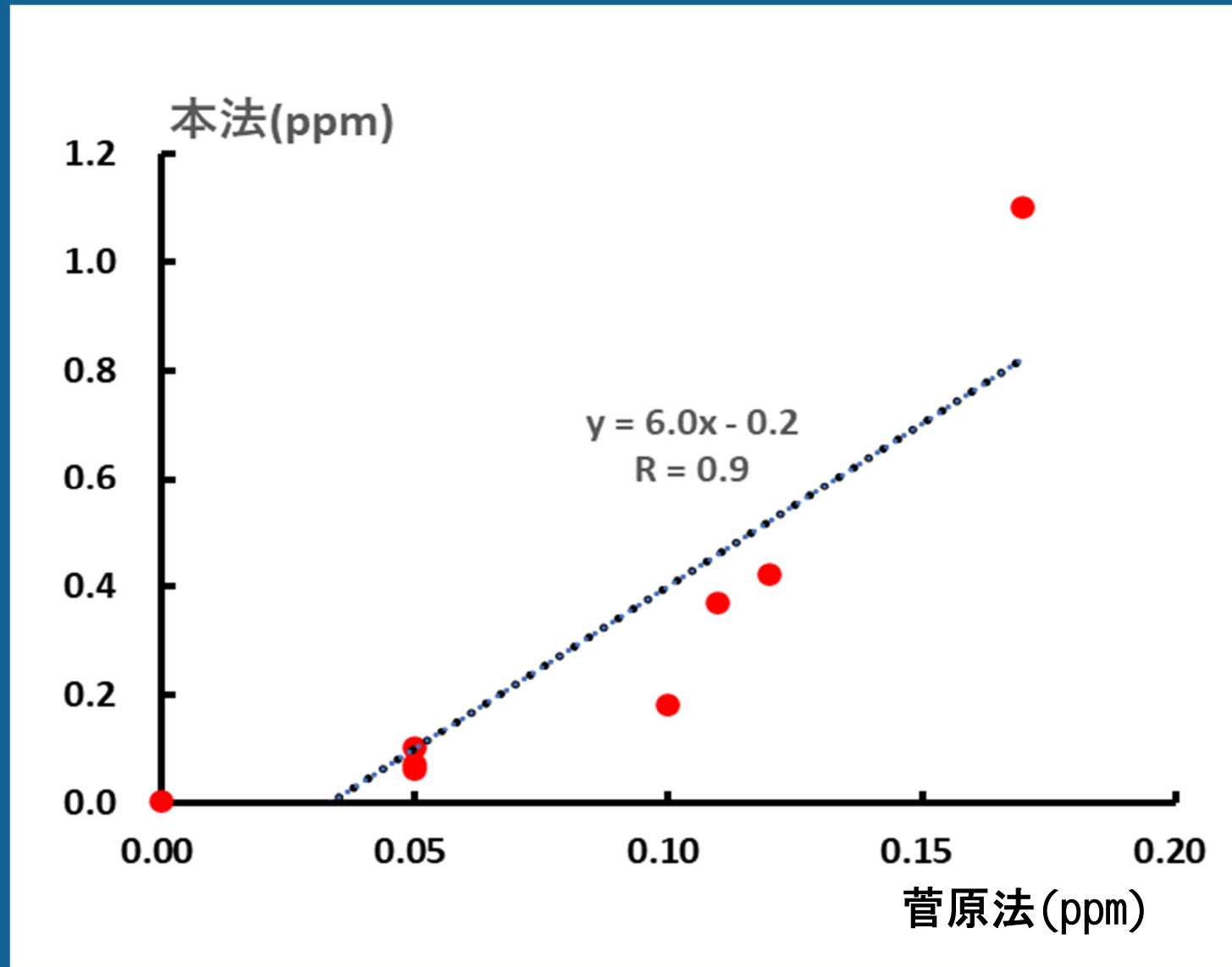


Fig. 1 Analytical procedure for determination of dissolved sulfide (H_2S , HS^- , S^{2-}) in sandy mud sediments

①: 25 mL plastic syringe ; ②: 30 mL glass syringe ; ③: 50 mL glass syringe ; ④: 20 mL glass syringe

菅原庄吾, 坂本達也, 鮎川和泰, 木元克則, 千賀有紀子, 奥村稔, 清家泰: 砂泥堆積物中溶存硫化物の簡便な現場抽出/吸光光度定量及びその有明海北東部堆積物への応用, 分析化学, Vol.59, No.12, pp.1155-1161, 2010.

菅原法との比較

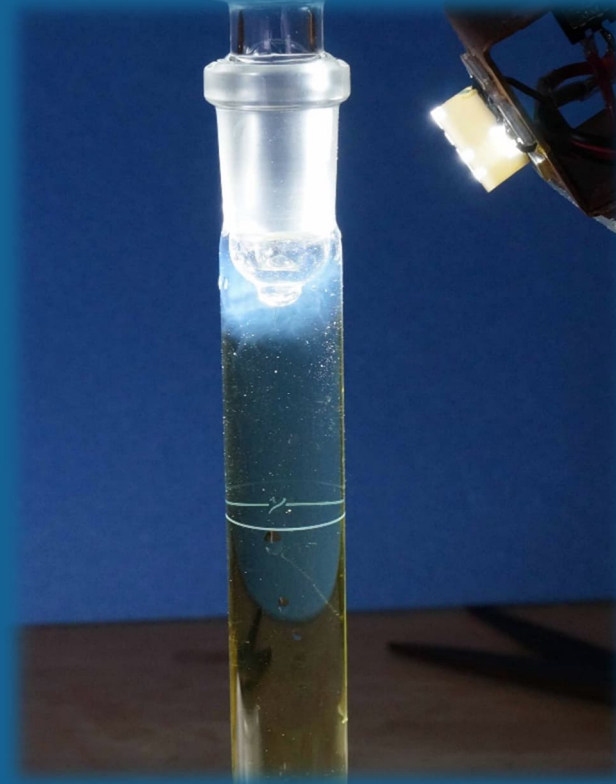


福岡市東区和白干潟底泥における同一サンプルの分析結果 (n = 8)

溶存態硫化物測定の問題点 (容易に酸化される)



酸素を含んだ水に硫化物を入れると速やかに酸化され硫黄が析出

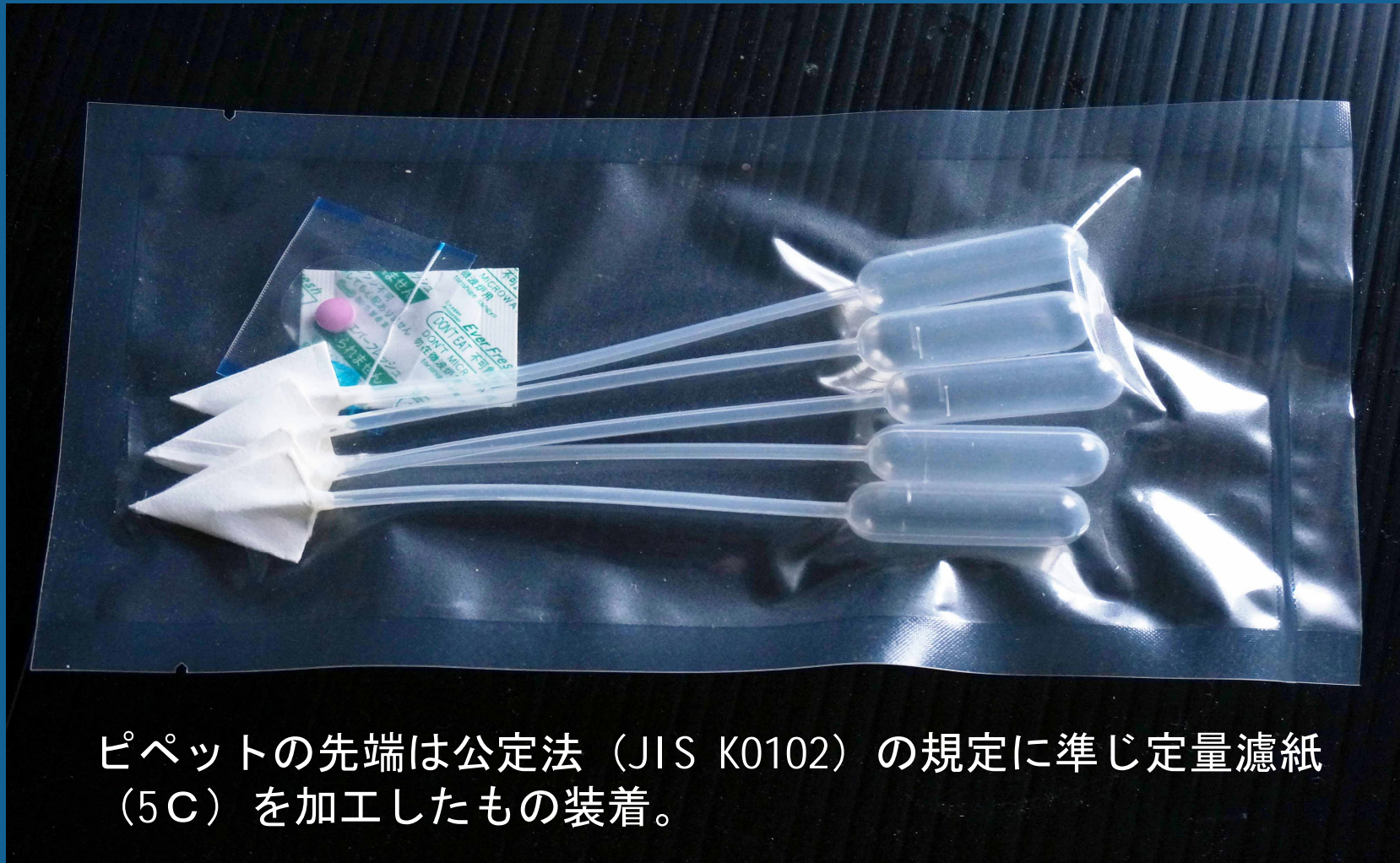


脱酸素水でも活栓の隙間から酸素が侵入して硫黄が析出

間隙水の採取は酸素を遮断して行う必要あり

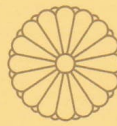
これが意外に面倒！

間隙水採水ピペット (名称検討中) 特許第6467577号



ピペットの先端は公定法 (JIS K0102) の規定に準じ定量濾紙 (5C) を加工したものの装着。

ピペットは脱酸素剤とともにガスバリア袋に窒素ガス置換封入。ピンクの小粒は酸素検知剤、0.1%以上の酸素濃度で青色に変色する。
注意：開封後は速やかに測定に供する。



特許証
(CERTIFICATE OF PATENT)

特許第6467577号
(PATENT NUMBER)

発明の名称
(TITLE OF THE INVENTION)

土壌間隙水の採取装置、土壌間隙水の硫化物測定装置及び土壌間隙水の溶存イオン測定装置

特許権者
(PATENTEE)

福岡県福岡市中央区大名1丁目2-15

特定非営利活動法人 日本環境監視協会

発明者
(INVENTOR)

山本 千裕

出願番号
(APPLICATION NUMBER)

特願2015-245599

出願日
(FILING DATE)

平成27年12月16日(December 16, 2015)

登録日
(REGISTRATION DATE)

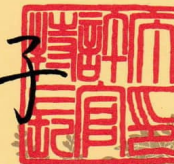
平成31年 1月25日(January 25, 2019)

この発明は、特許するものと確定し、特許原簿に登録されたことを証する。
(THIS IS TO CERTIFY THAT THE PATENT IS REGISTERED ON THE REGISTER OF THE JAPAN PATENT OFFICE.)

平成31年 1月25日(January 25, 2019)

特許庁長官
(COMMISSIONER, JAPAN PATENT OFFICE)

宗像直子





水中でも使用可能、ただし浮力によって抜けやすくなるので注意。

間隙水採取は通常の干潟底質で5分～10分程度で完了する。



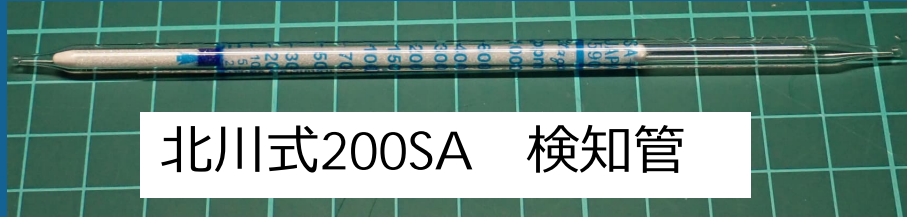
博多湾のヘドロ。間隙水を吸い取られた泥が団子状にろ紙にへばりついている。

採取した間隙水 $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ の簡易分析方法

商品名	方式	測定範囲 ppm	海水の測定	サンプル量
ガステック211H	検知管法 (浸漬法)	10~1000	不可	5ml以上
ガステック211LL	検知管法 (浸漬法)	0.5~20	不可	5ml以上
北川式200SA	検知管法 (浸漬法)	2~1000	可	5ml以上
北川式200SB	検知管法 (浸漬法)	0.5~10	*可	5ml以上
パックテスト WAK-S	メチレンブルー法	0.1~5 **0.05~1	可	1.5ml

注 それぞれの記載は各メーカーの取扱説明書による。北川式200SBはメーカーの記載から海水不可と判断した。*取説上は推奨されない。**吸光光度計を用いる場合は0.05~1ppmとなる（機種に依存）。

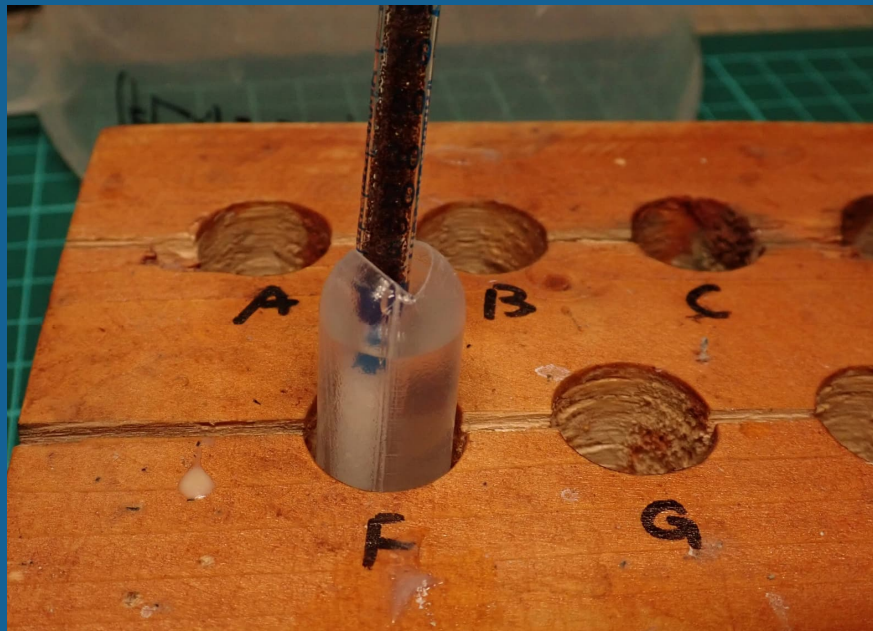
検知管による測定



北川式200SA 検知管



低濃度付近の目盛りは少し粗い

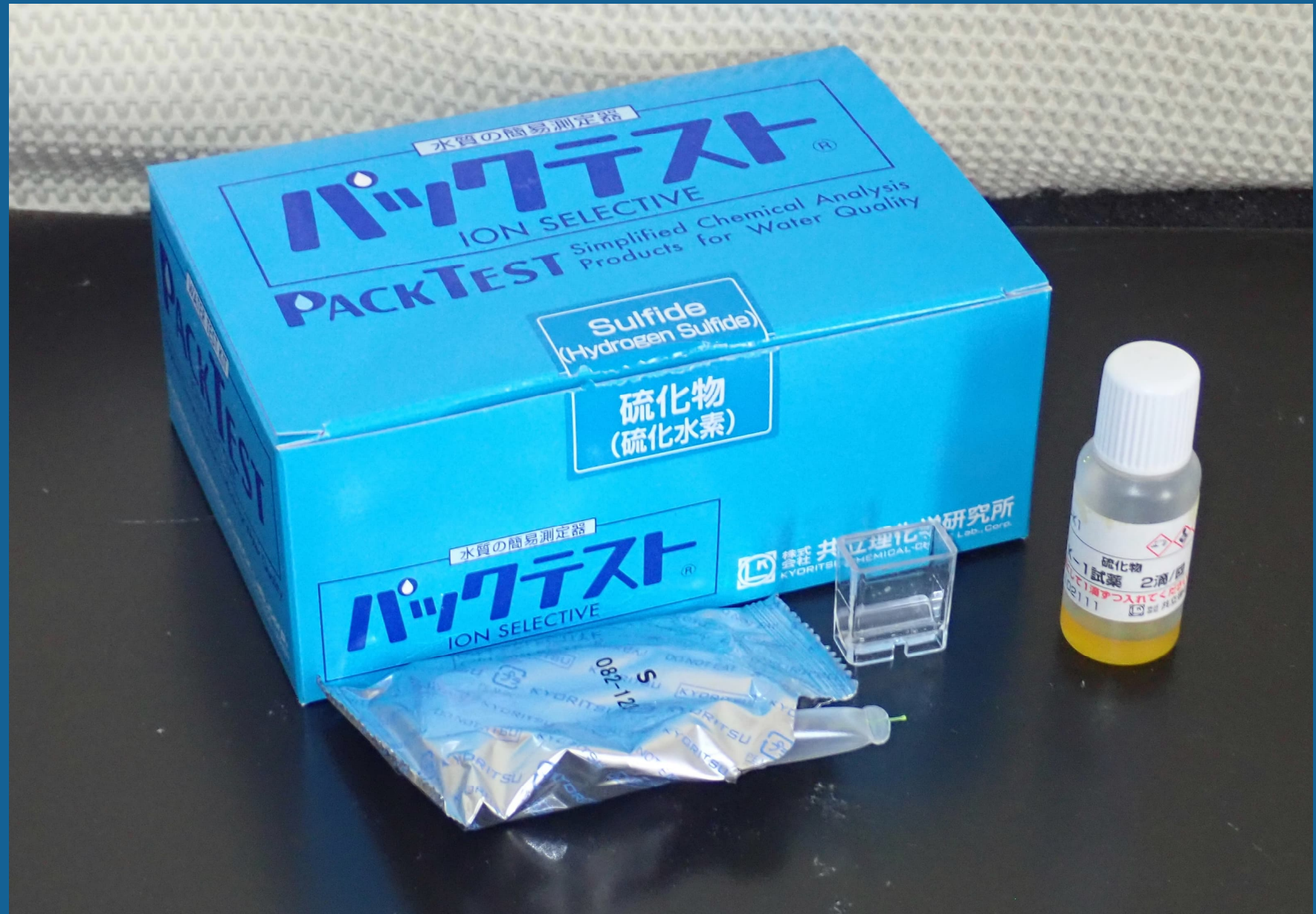


使い方はいたってシンプル。検知管の両端を折り取ってサンプルに浸すだけ



博多湾の底泥間隙水測定例 30ppmを示している

パックテストによる測定

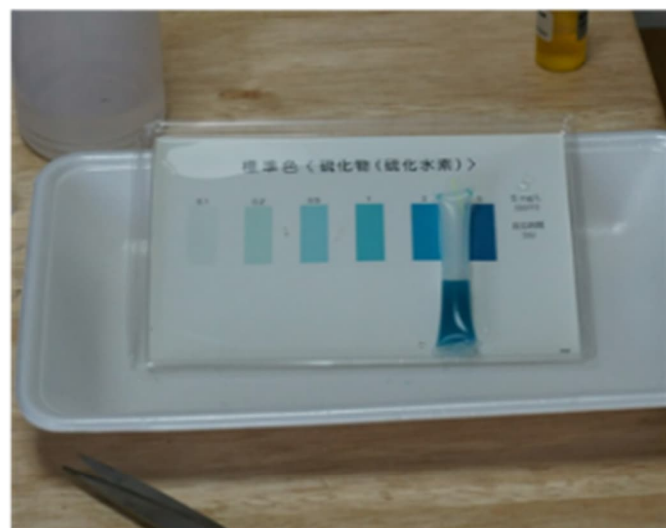




手早く試料をサンプルカップに移し、マニュアルに従いK1試薬を滴下（2滴）



3分間待つ

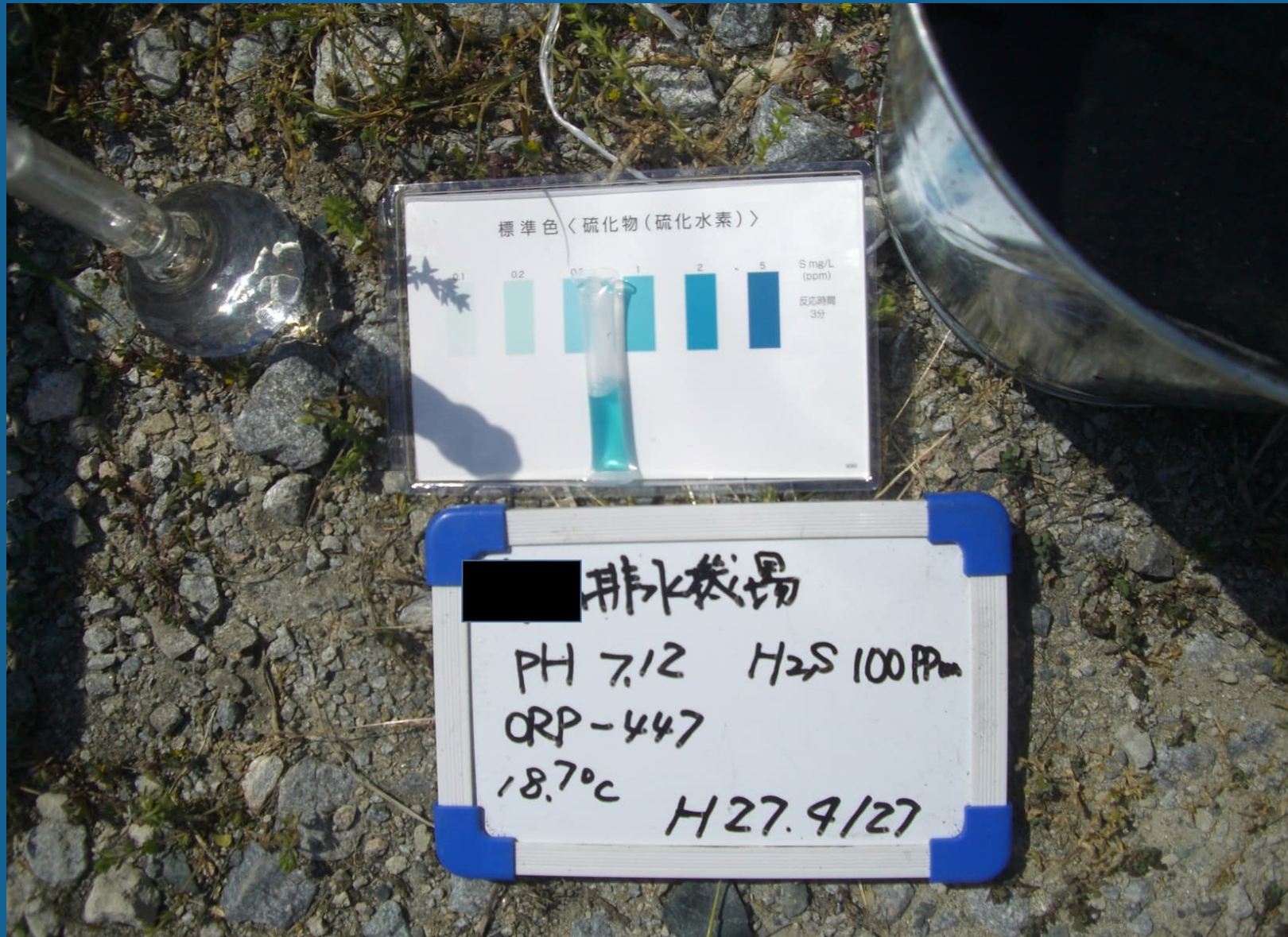


比色判定または吸光度計へ

攪拌せず直ちに、パックテストに吸引する。

高濃度サンプルの測定はサンプルを酸素を含まない水で定量的に希釈する。





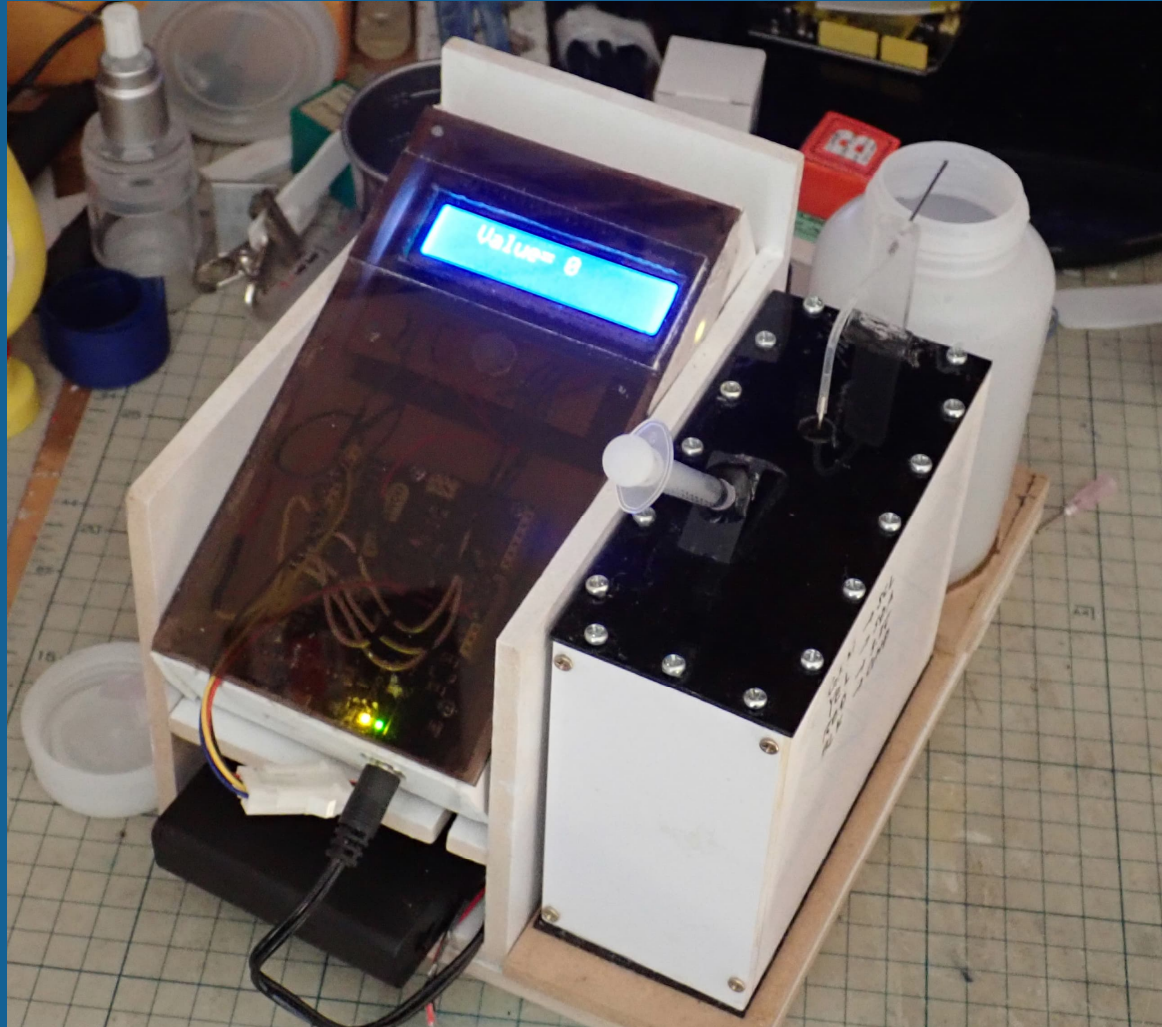
希釈測定の場合 汚染の進んだ底泥を測定。全量ピペット1mlとメスフラスコ100mlを用い100倍希釈で1ppmと測定されたので100を乗じて100ppmと記録した。

携帯型吸光光度計

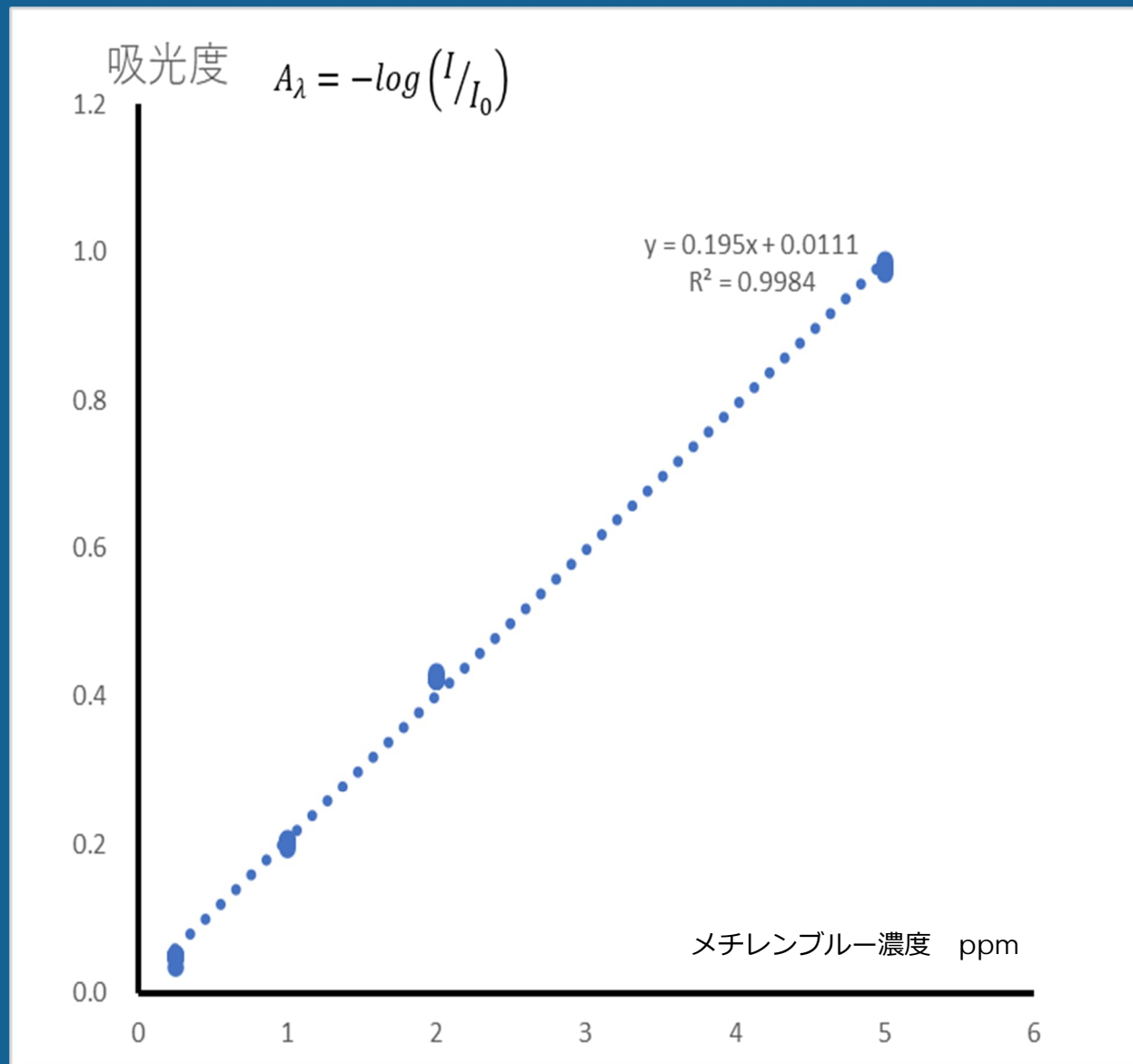


吸光光度計で測定する場合は 1ppm以下の発色濃度になるようにサンプルを希釈する。

当法人開発の携帯型吸光光度計（メチレンブルーに特化）

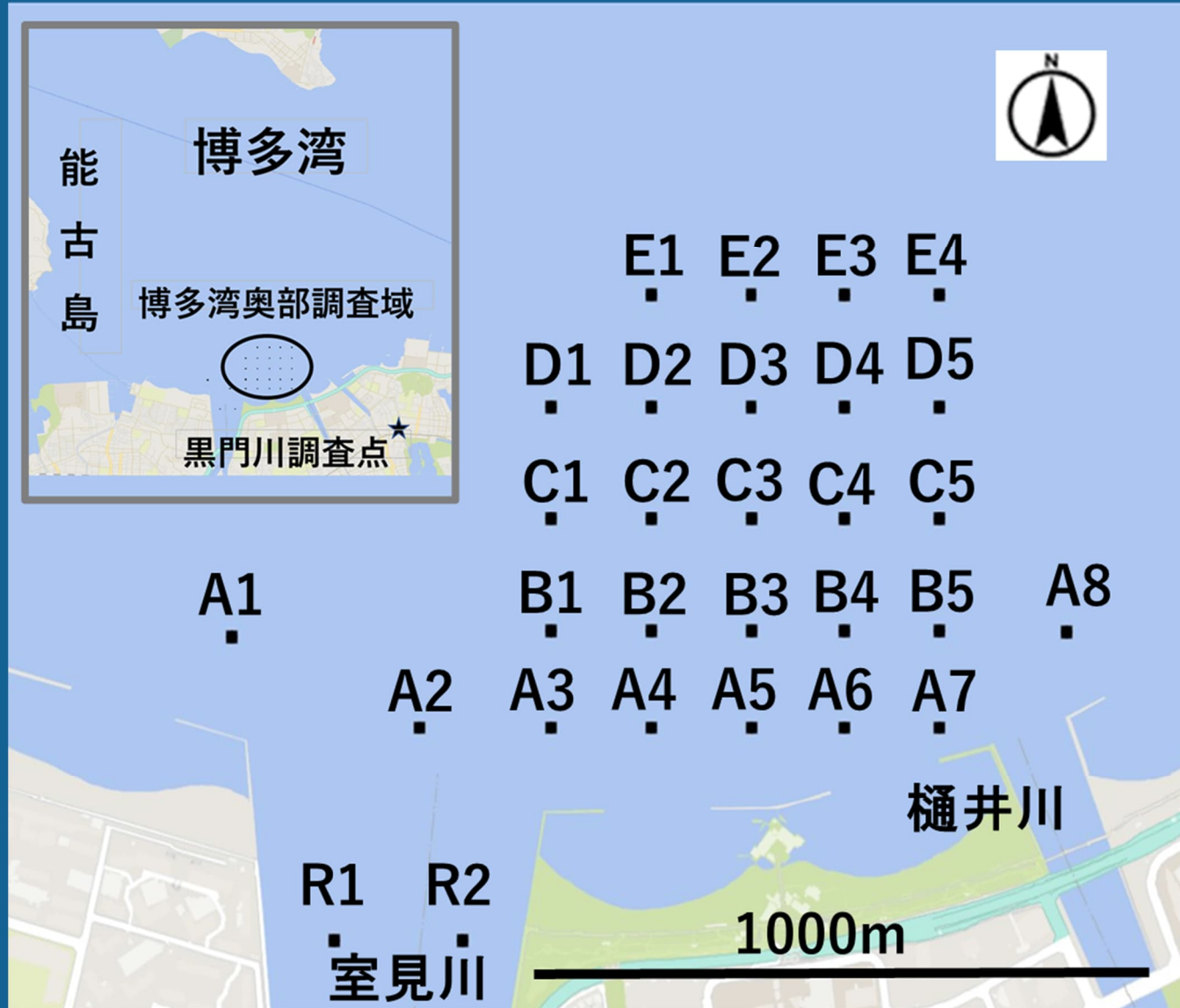


前述の携帯型の装置は現場での操作性に問題があるので高精度のフローセル方式携帯型吸光光度計を自作した。サンプルはパックテストチューブ上部を切り取って直接1mlシリンジで吸引し、そのまま吸光光度計へ注入し値を読み取る。次にフローセルの洗浄を兼ねて充分量の蒸留水を注入しブランクの値を読む。この操作を交互に行う。



前述の高精度現場型吸光度計の繰り返し試験。それぞれの点は20回測定を繰り返した点をそのままプロットしている。2ppmの点が直線からやや外れているのはメチレンブルーの希釈時のミスだと考えられる。ラボ用の機種に匹敵する繰り返し再現性が得られた。

博多湾での測定

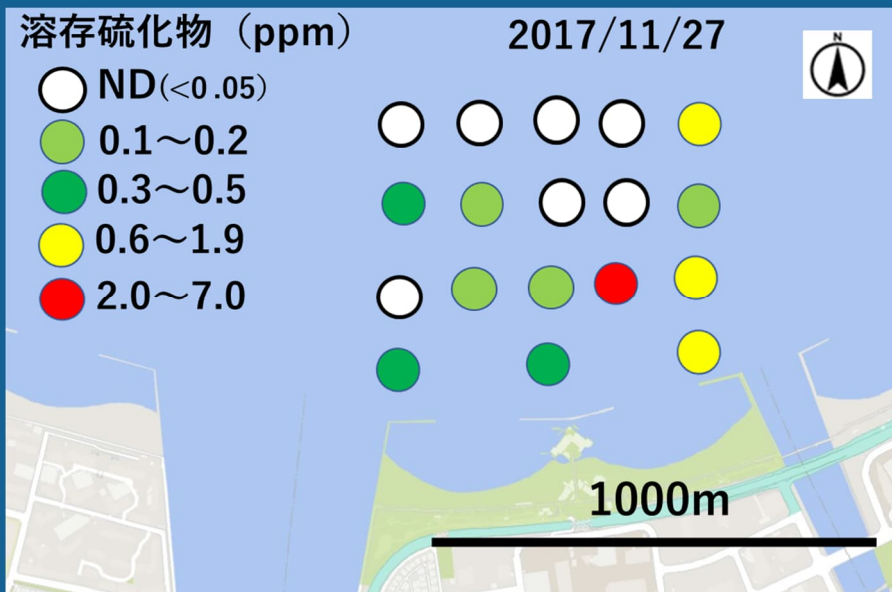


2017年11月27日

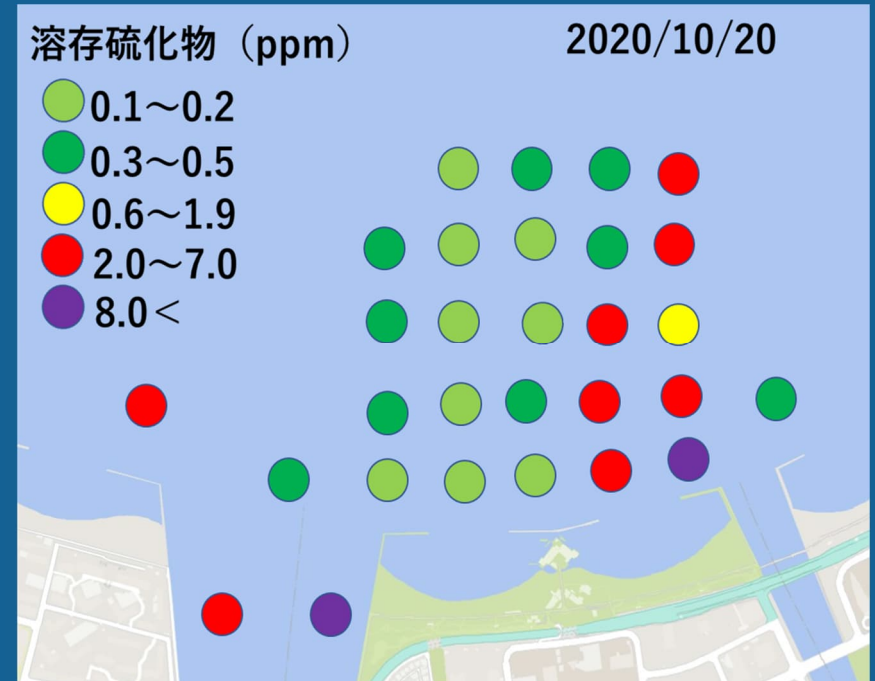
2019年10月15日

2020年10月20日

地点名	2017/11/27			2019/10/15			2020/10/20			
	間隙水 硫化物 ppm	AVS mg/g- dry	泥温 °C	間隙水 硫化物 ppm	AVS mg/g- dry	泥温 °C	間隙水 硫化物 ppm	AVS mg/g- dry	全鉄 mg/g- dry	泥温 °C
A1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.7	42.7	21.7
A2	-	-	-	0.3	0.8	21.9	0.5	0.8	36.2	21.8
A3	0.5	1.6	15.8	10.0	1.5	21.9	0.1	0.7	40.9	21.9
A4	-	-	-	0.5	0.6	21.9	0.1	0.4	39.5	21.3
A5	0.5	0.5	15.5	0.2	0.5	22.1	0.1	0.2	28.1	21.2
A6	-	-	-	2.5	0.7	21.9	4.0	0.6	39.8	21.3
A7	0.7	1.0	16.2	0.5	1.0	22.3	10.0	0.9	37.6	21.3
A8	-	-	-	-	-	-	0.3	0.5	18.9	20.9
B1	ND	0.1	13.5	0.3	0.5	22.2	0.3	0.2	35.9	21.4
B2	0.2	0.6	13.5	2.5	0.5	22.5	0.2	0.5	42.5	21.1
B3	0.1	0.2	14.2	4.0	0.6	22.7	0.3	0.8	44.6	20.9
B4	5.0	0.1	14.2	20.0	1.4	22.5	3.0	0.9	42.5	20.9
B5	1.5	0.8	14.0	2.5	0.6	22.4	2.5	0.7	31.5	20.9
C1	0.3	0.1	15.3	0.4	0.5	22.1	0.3	0.3	37.2	21.5
C2	0.1	0.3	15.2	0.1	0.3	22.2	0.2	0.6	42.4	21.3
C3	ND	0.3	14.8	4.0	0.7	22.5	0.2	0.3	41.5	21.2
C4	ND	0.3	14.6	0.1	0.3	22.4	2.0	0.5	28.6	21.1
C5	0.1	0.2	14.7	0.2	0.6	22.4	1.5	0.8	35.7	20.9
D1	ND	0.1	15.7	0.2	0.2	22.2	0.3	0.2	36.1	20.9
D2	ND	0.3	16.0	0.2	0.3	21.5	0.1	0.3	34.0	20.5
D3	ND	0.9	15.5	0.2	0.4	21.8	0.1	0.2	28.9	20.6
D4	ND	0.5	15.9	0.1	0.5	22.1	0.4	0.6	41.9	21.1
D5	1.3	0.3	15.4	0.2	0.5	21.8	2.5	0.5	42.1	21.2
E1	-	-	-	0.5	0.4	22.1	0.2	0.2	39.9	20.9
E2	-	-	-	0.2	0.4	22.1	0.5	0.3	38.0	20.9
E3	-	-	-	0.1	0.2	22.1	0.5	0.4	38.4	21.2
E4	-	-	-	1.5	0.2	21.9	2.0	0.5	44.9	20.6
R1	-	-	-	5.0	1.6	21.7	7.0	2.0	39.9	21.9
R2	-	-	-	1.0	1.5	22.3	10.0	2.8	38.0	21.8

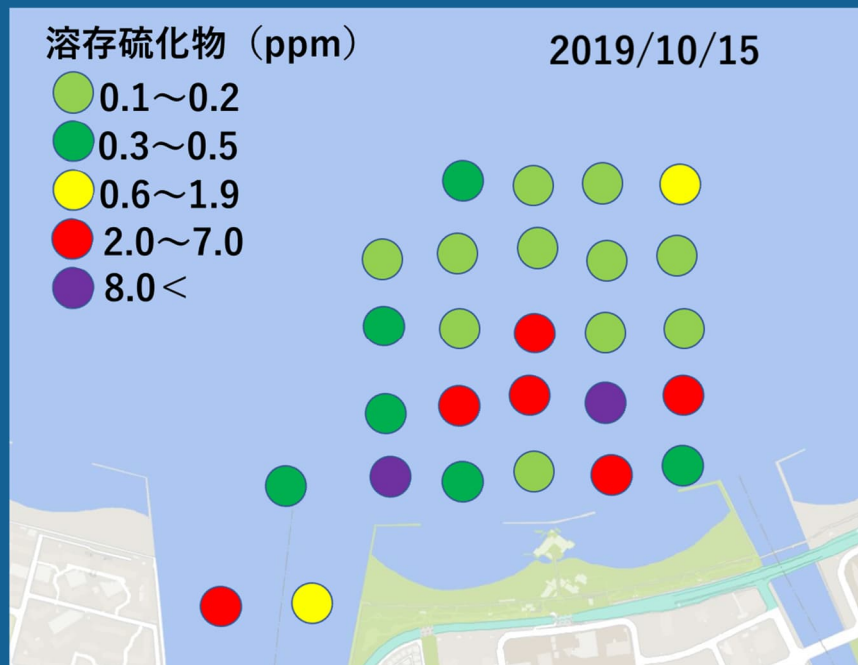


平均泥温15.0℃

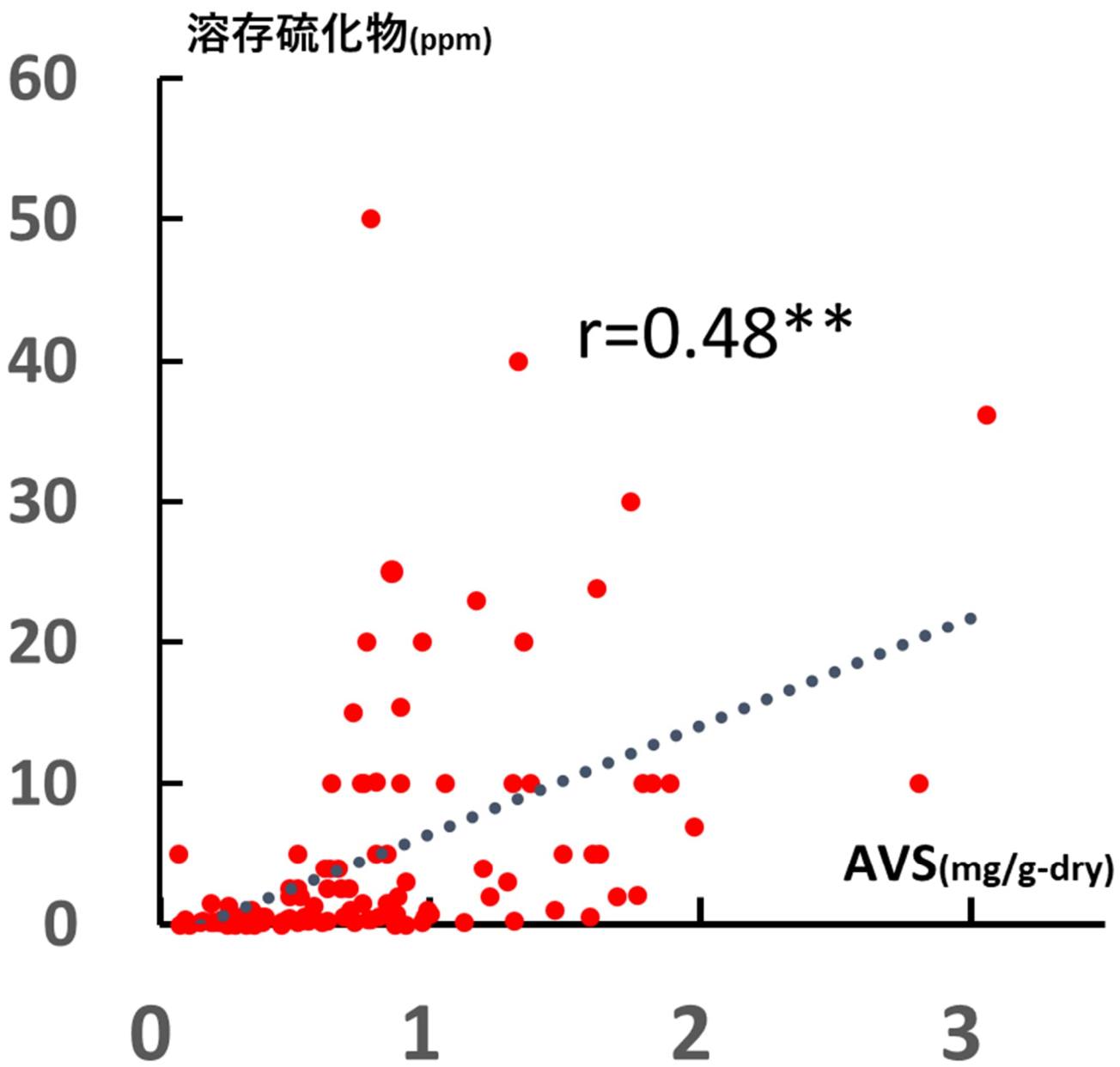


平均泥温21.2℃

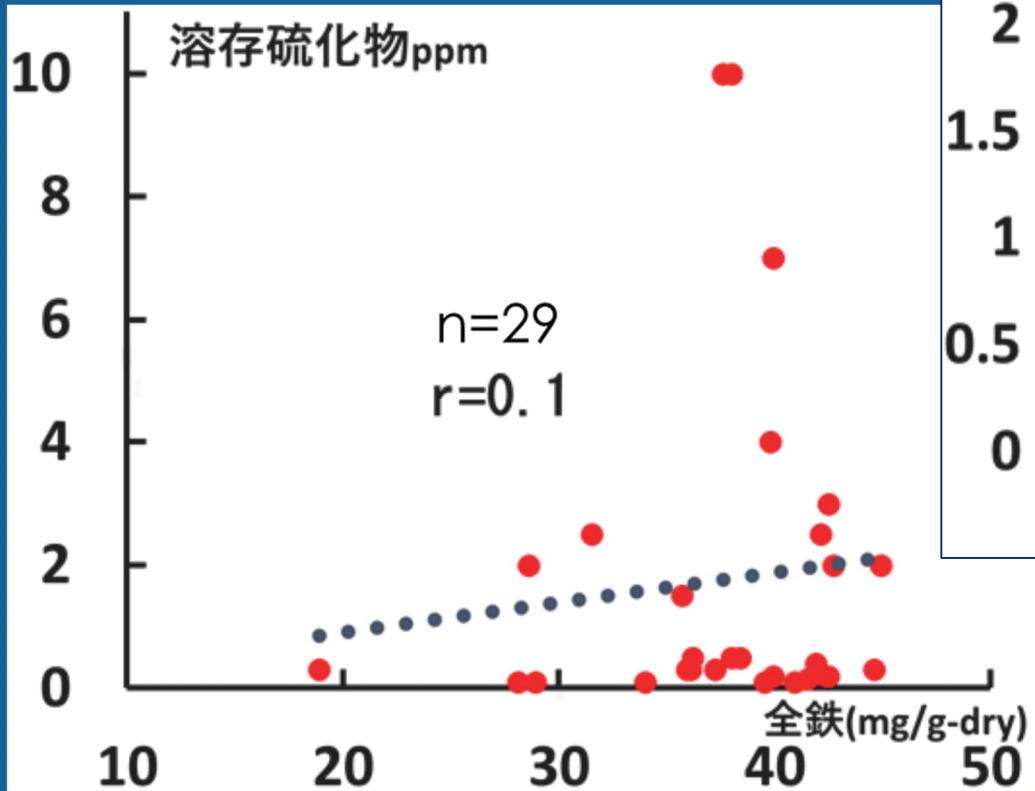
河川の影響が強い地点で溶存硫化物が多く分布していることが示された。



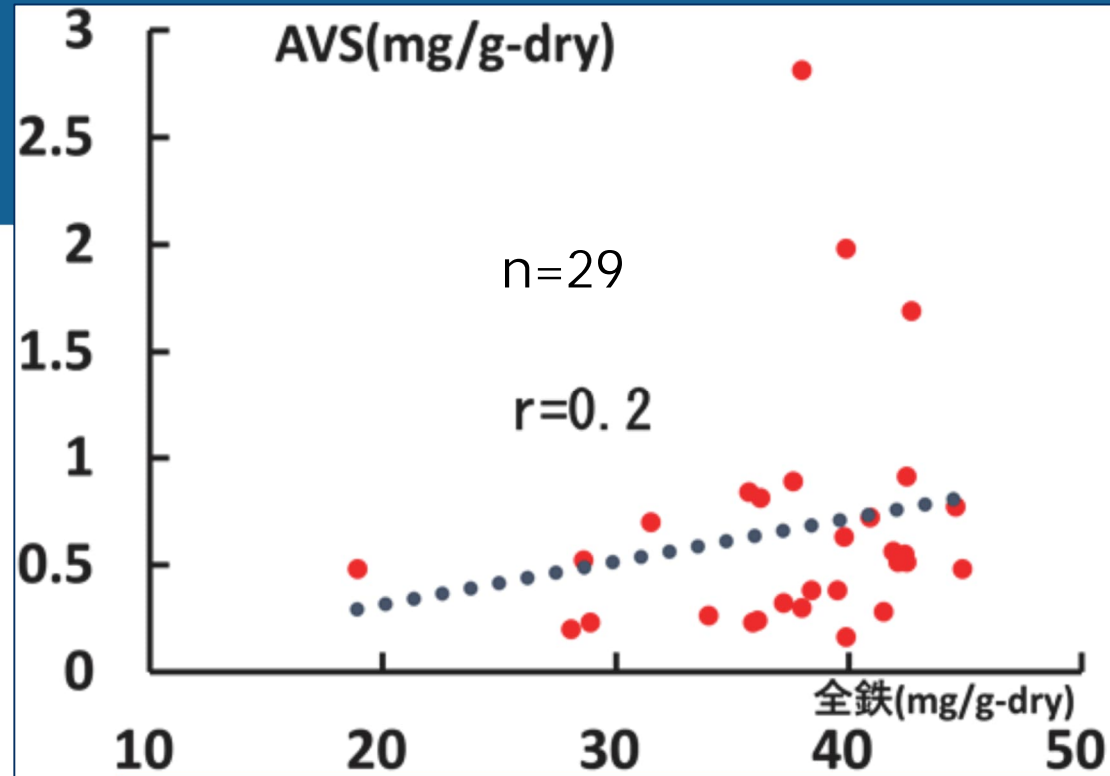
平均泥温22.1℃



鉄分との関係



溶存硫化物と鉄の関係



AVSと鉄の関係

AVSに寄与している鉄は約3%
にすぎないと推定される

いずれも相関性は認められなかった。

鉄濃度と硫化物に相関がみられなかったのは大部分が希硫酸を加えても硫化水素を発生しない鉄化合物(酸化鉄や二硫化鉄など) であると考えられるため

AVSで抽出される鉄硫化物は 硫化鉄(FeS)と磁硫化鉄(Fe_2S_3)に限られる。磁硫化鉄は存在量自体が極めて少ないのでほぼAVSの由来は硫化鉄と考えてよい。

*硫化鉄は自然界で二硫化鉄(FeS_2)に変化するため硫化鉄の蓄積量は限界があると考えられる。二硫化鉄は**難溶性のためAVSに用いる希硫酸には溶けない(硫化水素は発生しない)。

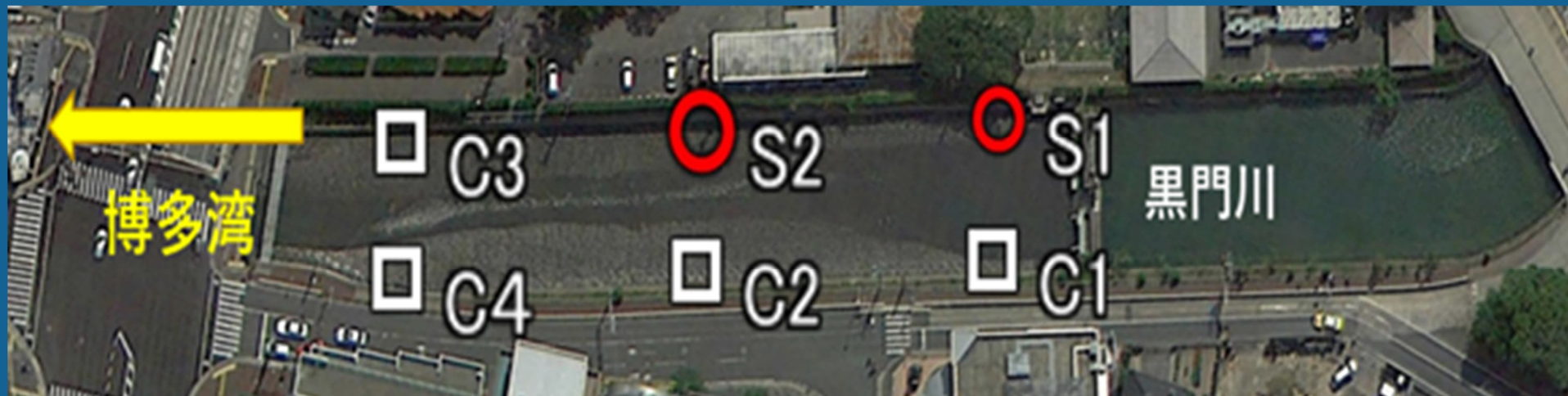
*松尾 (2005) , 浅岡他 (2012) **松本 (2002)

AVSはイオウ循環の一つのフェーズに過ぎない。Rickard and Morse (2005)

AVSで溶存硫化物の動向を代用するのは控えるべき。菅原 (2012)

黒門川での調査

目的：季節変化を調べる



2018年7月26日

2018年8月24日

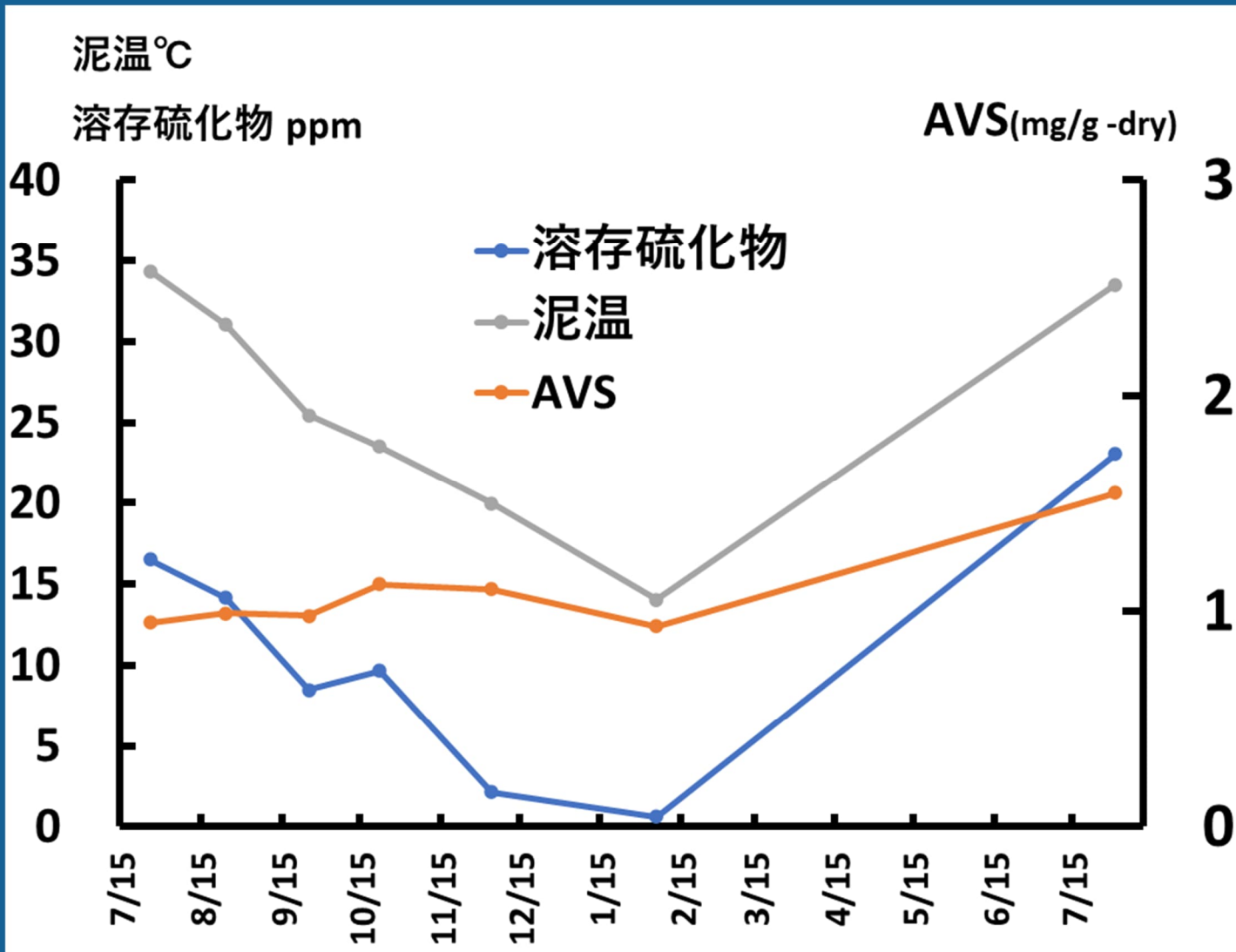
2018年9月25日

2018年10月22日

2018年12月4日

2019年2月5日

2019年7月31日



プロットの値は前記6定点の平均値

溶存硫化物はほぼ温度と連動して増減していることが判明

まとめ

1. 本手法を用いて現場で簡易に溶存硫化物の測定が可能となった。
2. 本手法を用いて測定した間隙水硫化物はAVSに比べ温度変化を鋭敏に反映していること示された。
3. 溶存硫化物はAVSと相関性が認められるが、両者は性格が異なる測定値であることが示唆された。

応用分野

1. 貧酸素水塊・青潮生成の予測手法の開発
 - ・底質悪化初期0.05~0.1ppmから検出可能
 - ・手法が簡単なので多数の点での測定が可能
2. 有明海タイラギの斃死機構解明
3. クルマエビ養魚場等の底質管理
4. 海底耕耘などの改善事業の効果判定
5. 廃棄物安定化処分場などの硫化水素事故の防止
('99年福岡県筑紫野市にて人身事故の事例)

ただいま商品化に向けて鋭意準備中
です。

おわり