

河川底層から発生する硫化水素濃度測定法の検討

中島 寛則, 山守 英朋

Examination of Measuring Method of Hydrogen Sulfide Concentration Generated from the Bottom of a River

Hironori Nakashima, Hidetomo Yamamori

名古屋市内の河川から発生する硫化水素について、公定法をベースとして改良及び検討を行い、実際に山崎川において濃度測定を実施した。今回検討を行った方法で、大気中での硫化水素及び水中での硫化水素について、一定以上の濃度であれば検出が可能であることがわかった。また、山崎川での濃度測定の結果、硫化水素が発生しやすい季節や地点について一定の知見を得ることができた。

はじめに

名古屋市では、工場や飲食店などを原因とする悪臭についての苦情が非常に多く寄せられているが、苦情の原因となる悪臭には特定の原因物質によるものもあれば、複合した臭気によるものもある。近年は、悪臭についての苦情件数は減少傾向で推移しているが、それでもなお年間に300件程度の悪臭についての苦情が寄せられている。

また下水や生活排水による河川水質の悪化が原因と考えられる悪臭が、新堀川や山崎川で発生し、苦情が定期的に寄せられている。

そこで名古屋市では、新堀川や山崎川を対象に、悪臭原因物質の特定と対策の検討に関する調査・研究を実施してきた。その結果、河川の悪臭の原因は主に硫化水素の発生によるものであることがわかった。すなわち、川底の一部が酸素の少ない状態になり、水中の硫酸イオンが嫌気性細菌の働きによって還元され硫化水素を生じることにより、悪臭が発生する。この硫化水素が酸化されることによって硫黄が生成し、川面が白っぽくなる青潮の原因となる。図1に河川からの硫化水素及び青潮発生の仕組みを示す。

河川からの硫化水素発生を抑制する方策としては、ヘドロの除去や酸素発生装置の導入が考えられ、名古屋市でもこれらの対策を行っている。

しかし、これらの対策は恒久的に有効なものではなく、定期的に溶存酸素やCODなどの水質汚濁の指標となる項目に加えて、硫化水素の発生状況をモニタリ

ングし、再度のヘドロ除去などの対策を講じる必要がある。

硫化水素を含む硫黄化合物は特定悪臭物質であるため、対象となる工場の敷地境界での大気、工場からの排出ガスおよび工場からの排水において規制の基準となる濃度が定められており、公定法としてガスクロマトグラフを用いた方法が定められている¹⁾。

一方、河川の底層で自然発生する硫黄化合物の濃度を測定する方法は現時点では採取方法や前処理方法、測定方法についての公定法が存在しない。

そこで本研究では、苦情が寄せられた山崎川の川面の硫化水素濃度および、底層水の硫化水素濃度を測定する方法について、公定法をベースとして改良および検討を行い、実際に硫化水素濃度の測定を行ったので、その結果について報告する。

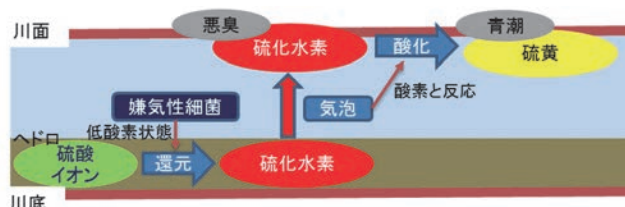


図1 硫化水素及び青潮発生の仕組み

調査方法

1. 調査日程（表1参照）

2016年度：春1日，夏3日，秋1日，冬1日

2017年度：夏1日，秋3日，冬1日

2018 年度：夏 1 日，秋 3 日，冬 1 日

2019 年度：夏 1 日，秋 3 日，冬 1 日

2. 調査地点（表 1 参照）

- ・川面の硫化水素濃度調査：山崎川の中～下流域にある 6 地点（中流側から師長小橋，落差工，山崎橋，呼続橋，青峰橋，忠治橋）
- ・底層水の硫化水素濃度調査（2017 年度～）：4 地点（中流側から山崎橋，青峰橋，忠治橋，豊生橋）

3. 川面の硫化水素濃度測定方法

(1) 試料採取法

公定法による敷地境界及び排出口における試料ガスの採取方法は，容量 5 L のポリふっ化ビニルフィルム製の試料採取袋を吸引ケースに接続し，10 L/min 以上の吸引力のあるポンプで 6 秒以上吸引し，ケース内を減圧にすることによって採取する方法である。

一方，川面の硫化水素濃度調査では，敷地境界や排出口のような短時間の試料採取では，水中で発生する硫化水素ガスが水面上に現れる瞬間をとらえることができないので，なるべく長時間の採取が必要と考え，10 L の試料採取袋を使用し，吸引ケースとミニポンプを用いて 1.0 L/min で 10 分間採取することとした。また，10 m 以上の長さのテフロン製の試料採取管を，橋の上から川面の直上 5 cm のところまで垂らし，先端に漏斗と金属製の棒をつなげて，採取管の先端が水面に平行になるようにした（図 2）。

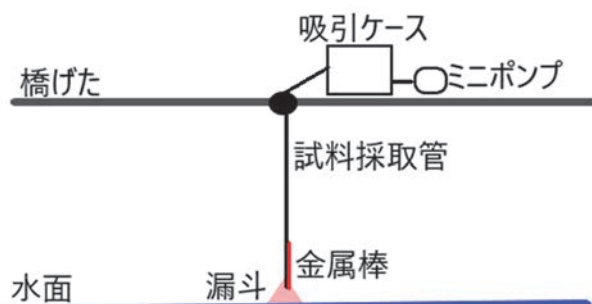


図 2 試料ガス採取法

(2) 前処理法および測定法

前処理法及び測定法は，公定法と同様の方法で行った。すなわち，試料ガス採取後 12 時間以内に，試料採取袋を液化アルゴンで約 -170℃ に冷却したヒーター付き試料濃縮管に接続し，約 3.0 L を吸引することにより，試料ガスを試料濃縮管に捕集した。試料濃縮管を液化アルゴンで冷却した状態でガスクロマトグラフ

に接続し，試料濃縮管にキャリアーガスを流し，その流量が安定し，かつ，検出器の応答が十分に安定していることを確認した後，試料濃縮管の温度を 70℃ 程度まで約 2 分間で加熱昇温させ，被検成分をガスクロマトグラフに導入して測定した。

得られたピークの高さからあらかじめ作成した検量線より試料ガス中濃度を求めた。

4. 底層水の硫化水素濃度測定方法

(1) 試料採取法

河川中の硫化水素については，主に底層の無酸素水塊で発生すると考えられることから，底層の濃度が高くなると考え，原則として 9 時～15 時まで，時間ごとの底層水を 100 mL フラン瓶に満水まで採取し密栓して，分析時まで冷蔵保管した。

この方法は公定法における排出水の採取方法とほぼ同じである。

(2) 前処理法および測定法

公定法では，排出水 50 mL をバイアルに取り，pH 3.0～4.0 にするのに必要な塩酸を加え，バイアルにふたをしてよく振り混ぜ，30℃ の恒温槽で 30 分間静置後に，気相をガスタイトシリンジで，約 0.2～1 mL をガスクロマトグラフに直接注入して測定する。得られたピークの高さからあらかじめ作成した検量線より空气中濃度を求めるという方法である。

底層水での測定法もおおむね公定法に則って行った。100 mL の試料水のうち 70 mL をバイアルにいれてふたをし，30℃ の恒温槽で 30 分間静置した。

またこの時，残った 30 mL の試料水のおいをかぎ，硫化水素臭がするか確認した。同時にニオイセンサ（XP-329Ⅲ：新コスモス電機（株）製）の先端を差し込み，数値を確認した。この時，においもせず，かつニオイセンサの数値が 100 未満であれば，ガスタイトシリンジを用いて，バイアルのヘッドスペースから 25 mL をヒーター付き試料濃縮管に注入した。逆に，においがするか，またはニオイセンサの数値が 100 以上であれば，数値の大きさに応じて，0.5～10 mL 注入した。

ニオイセンサの数値を用いることで，以前の報告のとおり²⁾，ある程度硫化水素濃度を推定することができ，試料濃縮管への注入量を調節することによって，ピーク高さが検量線の範囲に収まるようにすることができた。その後川面での試料ガスの測定法と同様に，ガスクロマトグラフ法で試料水中硫化水素濃度を求めた。

調 査 結 果 及 び 考 察

1. 山崎川の川面における硫化水素濃度調査結果

山崎川における、2016 年度～2019 年度の川面の硫化水素濃度の調査結果を表 1 に示す。

この結果もっとも上流の師長小橋では、2017 年度までに一度も検出されなかった。また、2017 年度以降は落差工、山崎橋、呼続橋といった比較的水深の浅い橋で検出されることが多かった。逆に水深の深い青峰橋

および忠治橋ではほとんど検出されなかった。以上より、川面で硫化水素が検出されるのは、水深が浅い落差工から呼続橋付近であることがわかった。

検出された濃度は、2017 年 6 月 5 日の落差工が最大で 0.84 ppm であった。これは硫化水素の敷地境界線における環境基準である 0.02 ppm の 42 倍という値であった。季節別では夏季及び秋季に検出される場合が多かったが、冬季にも一部の地点で検出される場合があった。

表 1 川面の硫化水素濃度測定結果（単位：ppm）

川面の硫化水素濃度測定結果	2016年度						2017年度					2018年度					2019年度				
	5月30日	6月28日	7月28日	8月26日	10月21日	1月20日	6月5日	10月2日	10月19日	10月30日	1月12日	6月26日	10月5日	10月19日	11月19日	1月17日	7月29日	9月26日	10月9日	11月8日	2月6日
師長小橋	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定
落差工	未測定	未測定	未測定	ND	ND	ND	0.84	0.58	0.032	ND	ND	0.061	0.0014	ND	ND	ND	ND	ND	0.035	ND	0.14
山崎橋	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.11	0.12	ND	ND	ND	0.050	0.0024	ND	0.044	ND	ND	ND	ND	ND	ND
呼続橋	ND	ND	ND	ND	ND	0.0030	0.034	0.46	0.084	ND	ND	0.015	0.0024	ND	ND	ND	0.050	ND	ND	ND	ND
青峰橋	0.004	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.12	ND	ND	0.0022	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
忠治橋	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	ND	0.18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

2. 山崎川の底層水における硫化水素濃度調査結果及び川面との比較

山崎川における 2017 年度～2019 年度における、各時間を 1 日あたりで平均した底層水中の硫化水素濃度調査結果を表 2 に示す。この結果、底層水では、硫化水素が検出される場合は非常に高濃度で検出され、ヘッドスペース中の濃度であるため、正確な底層水中濃度とは言えないものの、最も高濃度となったのは、2019 年 7 月 29 日の忠治橋で約 1900 ppm であった。

川面ではほとんど検出されなかった忠治橋で、底層水では検出される場合がしばしば認められたことから、より下流で水深の深い忠治橋では、底層水

中で発生した硫化水素が水面まで到達する前に、大部分が酸化によって粒子状の硫黄となっていることが示唆される。また、季節別では川面と同様に夏季及び秋季に高濃度で検出された日もあった。

次に図 3 に、3 年間測定を行った水深の浅い山崎橋と、水深の深い忠治橋で、川面と底層水の同日同時刻に採取した際の硫化水素濃度を比較した結果を示す。この結果、山崎橋では底層水の濃度が高い場合、しばしば川面でも検出されたが、忠治橋ではそのような傾向は認められなかった。

今後は水質の状況等との比較を行い、川面で硫化水素が検出される条件について解明していきたい。

表 2 底層水の硫化水素濃度測定結果（単位：ppm）

底層水の硫化水素濃度測定結果	2017年度					2018年度					2019年度				
	6月5日	10月2日	10月19日	10月30日	1月12日	6月26日	10月5日	10月19日	11月19日	1月17日	7月29日	9月26日	10月9日	11月8日	2月6日
山崎橋	69.9	531.1	47.8	1.5	ND	ND	18.8	ND	54.7	ND	554.9	ND	943.2	ND	116.7
青峰橋	96.9	807.5	0.6	0.4	ND	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定
忠治橋	ND	1.8	136.8	ND	ND	225.7	44.7	9.0	ND	ND	1928.6	9.4	333.4	ND	1.6
豊生橋	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	5.5	ND	ND	ND	73.0	ND	66.1	ND	ND

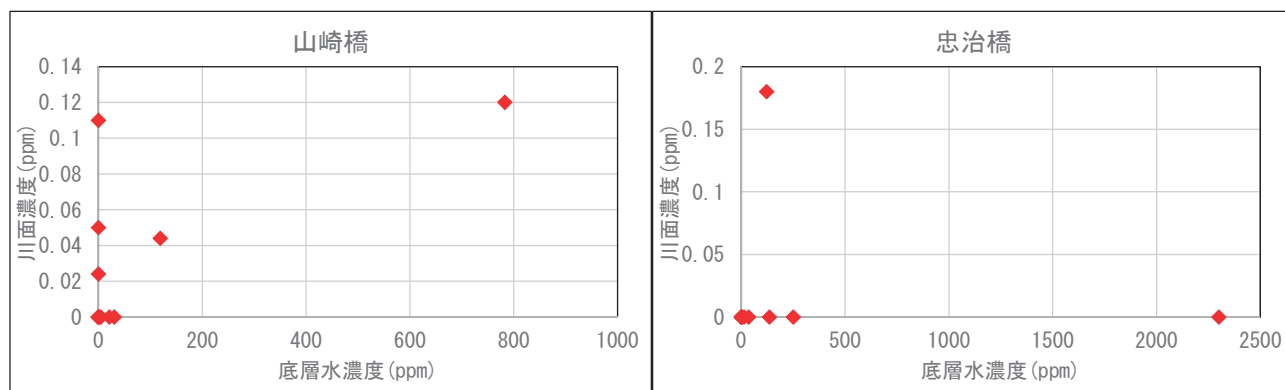


図3 川面濃度と底層水濃度の比較

ま と め

川面及び底層水の硫化水素濃度を測定するため、採取方法、前処理法及び測定法について検討した。

いずれの方法でも、一定程度以上の濃度があれば、硫化水素の検出が可能であり、測定時にニオイセンサの数値も考慮することが、より精度の高い測定に有効であることがわかった。

これらの方法を用いて、山崎川の6つの橋及び落差工で硫化水素濃度の調査を行った結果、硫化水素が発生しやすい地点や季節について一定の知見を得ることが出来た。

川面では検出されないが、底層水では高濃度で検出される場合もあり、水深が深い場合には、底層水中では高濃度で検出されたとしても、川面では検出されにくくなる傾向が認められた。

文 献

- 1) 環境庁：特定悪臭物質の測定の方法（環境庁告示第9号別表第2）
- 2) 中島寛則：ニオイセンサを用いた悪臭物質簡易定量法に関する一考察，名古屋市環境科学調査センター年報，7，19-22（2018）