

新堀川上流部における悪臭発生原因に関する調査

山守 英朋, 中島 寛則, 榊原 靖, 岡村 祐里子

Investigation on Cause of Odor in Upstream Area of Shin-Horikawa

Hidetomo Yamamori, Hironori Nakashima, Yasushi Sakakibara, Yuriko Okamura

名古屋市内を流れる新堀川上流部で悪臭や白濁が頻発しており, その原因調査を実施し, 現場で多項目水質計による水質調査, 大気採取による硫化水素調査, 実験室でカラムによる硫化物の生成速度の測定を行った. その結果, 現場の川面から硫化水素を検出するとともに, 河川底層水中には溶存酸素が存在せず, 酸化還元電位も強い還元性を示した. 更に, 硫化物生成速度実験では, 底質を入れた試料においてのみ硫化物は生成しており, 鶉橋, 記念橋, 舞鶴橋の順に大きな値となった.

はじめに

新堀川は名古屋市のほぼ中央の堀留水処理センターを上流端として, 内田橋下流付近で堀川と合流している, 延長 5.95 km, 流域面積 22.77 km² の一級河川である. 1983 年度より河床の掘削が行われ, 上流端まで感潮河川となっている. 晴天時の流入水は, 3 箇所の水処理センターの放流水のみで, 降雨時には, 流域のポンプ所や下水道の雨水吐から雨水が流入している¹⁾.

2016 年頃, 上流部の舞鶴橋付近で悪臭が頻発し, 行政としての対応を求められていた. 以前, 本調査センターにおいても, この周辺の白濁現象について取り組んでおり, 硫黄バクテリアの存在と, 単体硫黄の生成, 青潮現象が起こっていることを報告していた²⁾.

そこで今回の悪臭についても, 同様な要因により引き起こされていると考え, 現場での水質・大気調査および実験室でのカラム実験等を行い, その原因調査を行った.

調査概要

1. 調査実施日および調査日の天候等

調査は 2016 年 10 月 11 日に実施した. 調査月の名古屋地方気象台における気象データ³⁾, および調査日における名古屋港での潮位変動³⁾は以下のとおりであった.

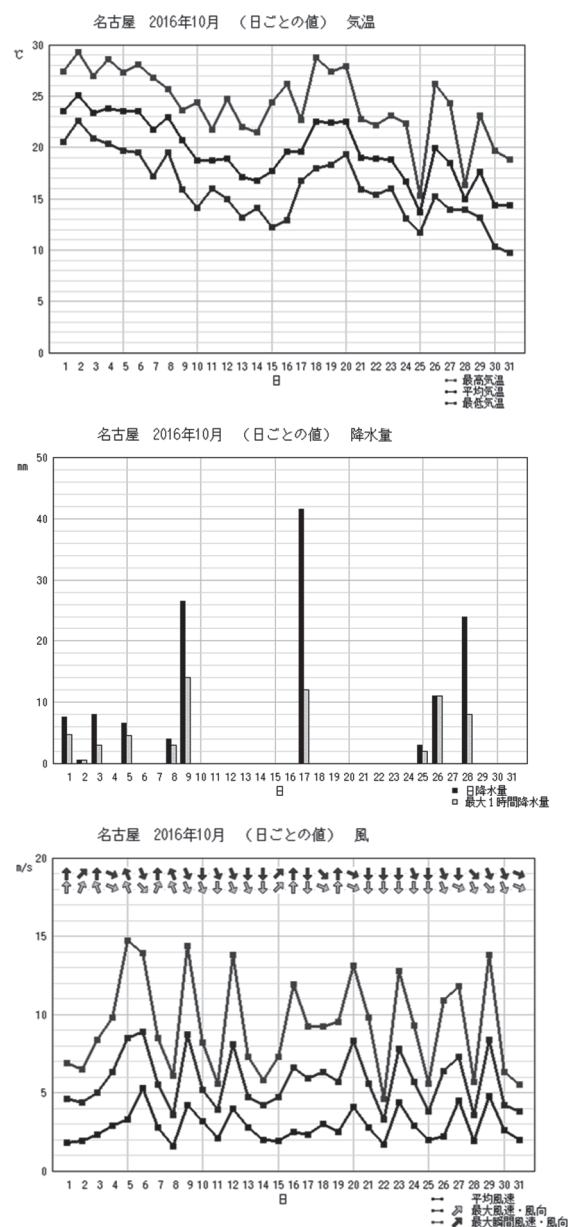


図1 調査月の気象データ

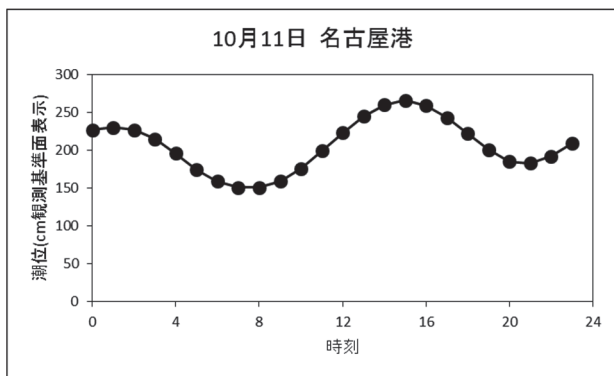


図2 調査日の潮位変動

なお、気温グラフは上から、最高気温、平均気温、最低気温を表している。降水量グラフは、黒色が日降水量、灰色が最大1時間降水量を表している。

風グラフは上から、最大瞬間風速、最大風速、平均風速を表し、矢印はその風向を表している。

2. 調査地点

調査地点を図3に示す。調査地点は上流部の、舞鶴橋、鶉橋、記念橋とした。なお、上流端の堀留水処理センターから各橋梁までの距離は、舞鶴橋は120 m、鶉橋は260 m、記念橋は430 mである。

3. 調査方法

① 大気調査

橋梁の中央付近で、先端にロータを取り付けた採気管を、川面に向かって鉛直に吊り下げ、川面の直上に固定した。その後、5 L のテドラーバッグ中に現場の大気を採取し、実験室でその一部を液体アルゴンで濃縮後、70℃で一気に加熱して GC-FPD に導入し、硫化水素ガスを定量した。

② 水質調査

橋梁より多項目水質計を吊り下げ、各測定地点における表層、中層（水面下1.5 m）、底層（水面下3.0 m、但し鶉橋は2.5 m）の、pH、水温、溶存酸素、酸化還元電位（ORP）、塩分、電気伝導率を測定した。また、同時にバンドーン採水器により水試料を採水し、硫化物イオン（ S^{2-} ）および粒子状硫黄（ S^0 ）、硫酸態硫黄（ S^{6+} ）を測定した。硫化物イオンは現場で採水後、試料水40 mL に対し、40%水酸化ナトリウム溶液を4 mL 添加し混和して実験室に持ち帰った後、イオン強度調整剤を2 g 添加し、温度を20℃に保ち、スターラーで攪拌しながら、硫化物用イオン電極を用いて定量した。粒子状硫黄は、現場で空気が入らないよう採水した試料水を実験室に持ち帰り、0.1 μm のメンブランフィルターにてろ過し、マイクロウェーブ分解容器に、ろ紙および硝酸、過酸化水素を1 mL ずつ添加し、加圧分解し

た。その後、超純水でメスアップ後、ICP 発光分光装置で硫黄を定量した。硫酸態硫黄は、ろ過後、イオンクロマトグラフ法にて定量した。

③ 底質調査

現場で、エクマンバージ型採泥器で底質を採取し、直ちに pH、ORP、泥温を測定するとともに、実験室に持ち帰り、底質調査方法⁴⁾に従い、乾燥減量、強熱減量、全硫化物、遊離硫化物、粒度分布を測定した。

④ 室内カラム実験

現場で、採水採泥した底層水および底質を用い実験を行った。底層水は硫化物を含んでいるため、実験に先立ち、濃硫酸を添加して pH3 とした後、窒素を吹き込み曝気処理を行い、硫化物を除去した。その後、40%水酸化ナトリウム溶液にて pH 7 付近とし実験に供した。この処理後の硫化物イオン濃度は、舞鶴橋 0.59 mg/L、鶉橋 0.80 mg/L、記念橋 0.27 mg/L であった。

各試料に2本ずつ2 L のメスシリンダー（開口面積 $5.0 \times 10^{-3} m^2$ ）を用意し、1本には底質を500 mL 程度添加し、もう1本には底質を添加せず、その後2.3 L まで

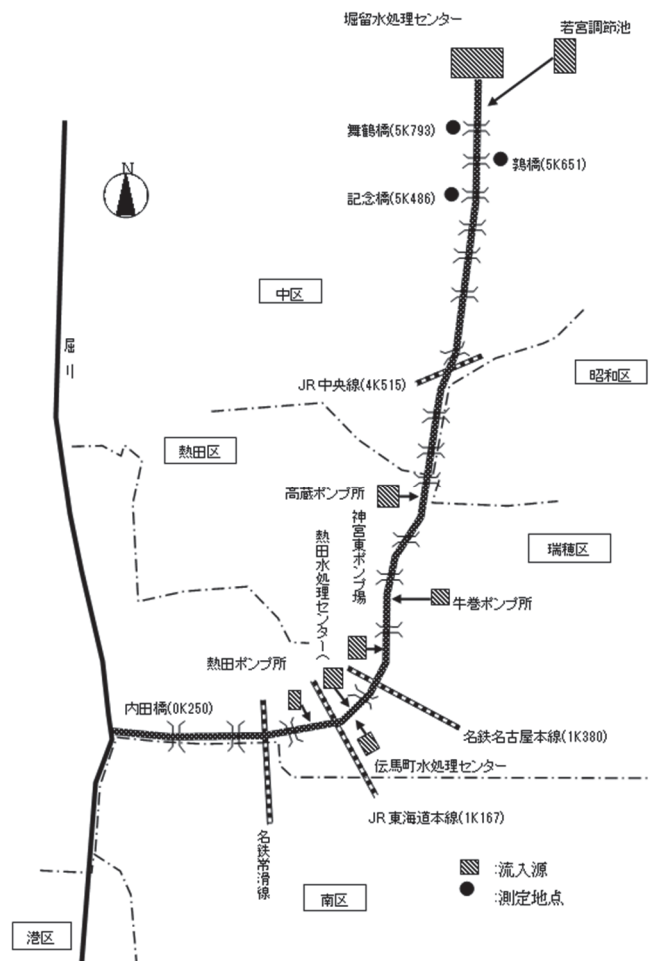


図3 調査地点の概要

静かに底層水を入れた。さらにその上に 2 cm ほど流動パラフィンを積層し、上部開口部からの酸素を遮断した。

分析試料採取用に、メスシリンダーの開口部に U 字ガラス管を入れて、サンプリング口を底質の直上に設置し、サイホンの原理で、試料水を測定日毎に一定量採取することとした。なお、ガラス管内に留まっている水試料は 25 mL 程度あるため、採取時には初流の 25 mL は廃棄し、その後、分析試料として約 100 mL を採取した。

採取した分析試料は、硫化物イオン、硫酸態硫黄、pH、溶存酸素、酸化還元電位、電気伝導率を測定した。

硫化物イオンはイオン電極法、硫酸態硫黄はイオンクロマトグラフ法、pH、ORP、電気伝導率は電極法、溶存酸素は蛍光法にて定量した。

結果および考察

1. 大気調査結果

表 1 に現場の川面直上で採取した硫化水素ガス濃度の測定結果を示す。記念橋 > 鶉橋 > 舞鶴橋の順に小さくなった。悪臭防止法の敷地境界基準 (0.02 ppm) と比較しても、比較的高濃度で検出された。同時に橋梁上で官能試験を実施したが、全ての地点で「におう」レベルであった。従って、調査日当日、河川周辺では硫化水素が十分に存在していたことがわかる。

表 1 現場の川面での硫化水素ガス濃度

地点	川面の硫化水素(ppm)	官能試験
舞鶴橋	0.018	3
鶉橋	0.022	3
記念橋	0.052	3

2. 水質調査結果

表 2 に多項目水質計および現場で採取した水質試料中の各態硫黄濃度を示す。

多項目水質計のデータより、全ての地点で表層水は、堀留水処理センターの放流水の影響から、塩分濃度および電気伝導率が低い値となっており、溶存酸素も存在し、水処理センターから離れるにしたがって減少していた。一方、中層・底層水では、塩分、電気伝導率ともに高く、溶存酸素は存在せず、ORP も -300 mV を下回っていた。また、塩分と電気伝導率は、中層より底層が高く、同深度では、下流側の記念橋の方が、上流部の鶉橋や舞鶴橋より高い値となっていることから、下流の底層部より、海水が遡上してきていることが分かる。

各態硫黄の測定結果においては、硫化物イオンおよび硫酸態硫黄は、いずれの地点でも、底層水で最大となり、表層に近づくにしたがって減少した。また、粒子状硫黄は、全ての地点で中層水において最大となり、特に舞鶴橋で顕著であった。このことから、硫酸態硫黄が海水の遡上に伴い供給されていること、それに伴って、無酸素状態の底層において、硫化物イオンに変化していること、堀留水処理センターの放流水の影響を受けて、中層付近では、硫化物イオンと溶存酸素が反応して、粒子状硫黄が生成していることが示唆された。

3. 底質調査結果

表 3 に底質調査結果を示す。全ての地点で ORP が -400 mV を下回り強い還元性を示した。

乾燥減量および粒度分布結果から、舞鶴橋は比較的砂質が多い底質であり、底質に占める水分含有量も比較的少なかった。

表 2 水質調査結果

地点	水深 (m)	時刻	pH	水温 (°C)	溶存酸素 (mg/L)	ORP (mV)	塩分 (PSU)	電気伝導率 (μS/cm)	硫化物 (mg/L)	粒子状硫黄 (mg/L)	硫酸態硫黄 (mg/L)
舞鶴橋 気温:21.8°C 水深:3.7m 水色:灰緑色	0	9:43	6.34	26.13	3.30	-210	4.28	8.03	1.41	1.02	94
	1.5	9:50	6.61	27.50	<0.5	-308	22.71	36.77	1.24	17.22	343
	3.0	10:02	6.66	27.72	<0.5	-346	24.97	39.31	11.7	1.42	549
鶉橋 気温:21.6°C 水深:4.0m 水色:灰緑色	0	10:33	6.40	26.12	1.48	-218	4.52	8.15	1.2	0.85	101
	1.5	10:38	6.60	27.41	<0.5	-309	23.01	36.34	6.1	4.70	513
	2.5	10:47	6.66	27.74	0.67	-326	25.10	39.49	10.2	2.11	562
記念橋 気温:24.5°C 水深:4.4m 水色:灰緑色+白色	0	11:17	6.43	26.08	0.81	-226	4.56	8.12	0.4	0.71	104
	1.5	11:23	6.61	27.39	<0.5	-312	23.03	36.63	9.5	2.88	535
	3.0	11:28	6.75	27.78	<0.5	-325	25.52	40.09	7.1	2.03	574

表3 底質調査結果

調査地点	気温 (℃)	泥温 (℃)	強熱減量 (%)	乾燥減量 (%)	ORP (mV)	粒度分布			pH	全硫化物 (AVS) (mg/g)	遊離 硫化物 (mg/g)
						礫 (2mmメッシュ以上) (%)	砂質 (63μmメッシュ以上) (%)	泥質 (%)			
舞鶴橋	21.8	25.0	4.07	35.5	-402	5.5	87.5	7.0	8.00	1.19	0.25
鶉橋	21.6	24.5	25.1	81.8	-417	0.1	47.2	52.7	7.39	8.57	2.26
記念橋	24.5	25.0	20.8	78.3	-411	0.0	42.8	57.2	7.63	5.89	1.84

一方、鶉橋および記念橋の底質は、泥質分が非常に多く、底質に占める水分含有量も非常に多く、「ふかふか」の底質であった。また、これら地点の底質は、未分解の有機物と思われる小さい粒状のものが多数観察され、「もろみ味噌状」の底質であった。

強熱減量データにおいても、舞鶴橋は鶉橋および記念橋のそれとは大きく異なっており、舞鶴橋が4%あるのに対し、鶉橋と記念橋では20%を超過していた。一般に強熱減量は、有機物含有量も示す指標であるため、鶉橋および記念橋では未分解の有機物を多量に含む底質であると思われる。

全硫化物および遊離硫化物の測定結果から、全ての地点で、底質中に非常に多くの硫化物が存在していること、そのうち水中に移行しやすい形の遊離硫化物は、20~30%存在していることが明らかとなった。また、硫化物の存在量は、鶉橋で最も大きく、以下、記念橋、舞鶴橋の順で小さくなった。

4. 室内カラム実験結果

水中の硫化物イオン濃度は底層 > 中層 > 表層の順で小さくなっていること、底質中にも遊離硫化物が存在し、水中に供給されることが考えられることから、室内カラム実験で、底質の有無による硫化水素の生成速度を確認した。

図4に各地点における、底質の有無による、pH、電気伝導率、溶存酸素、ORP、硫化物イオン、硫酸態硫黄の経日変化結果を示す。

舞鶴橋、鶉橋、記念橋の全ての地点で、底質が存在している試料のみで、硫化物の生成と硫酸態硫黄の減少が観察された。底質が存在していない試料では、新たな硫化物の生成は認められず、硫酸態硫黄の減少も認められなかった。

実験期間中全地点で、電気伝導率が大きく増加することはなく、底質から何かが溶出していることもなく、

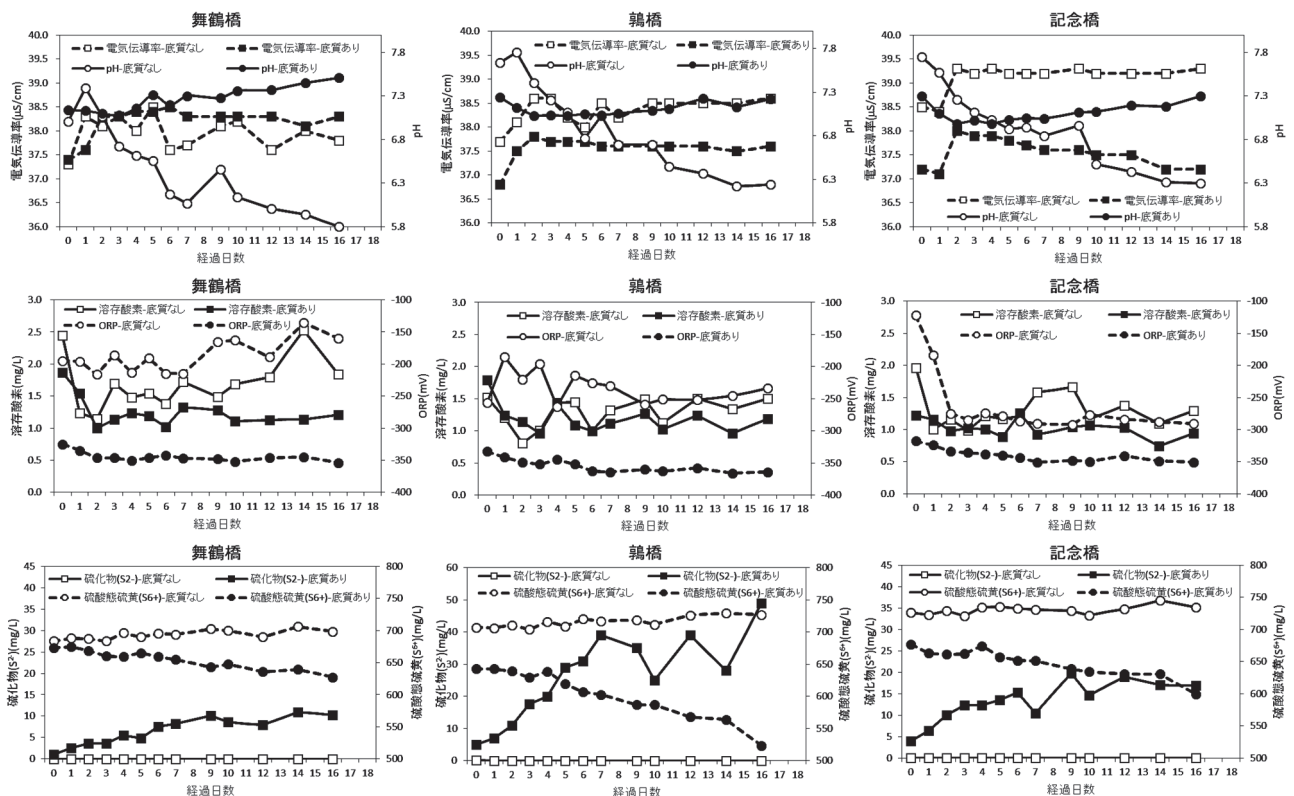


図4 室内カラム実験の経日測定結果

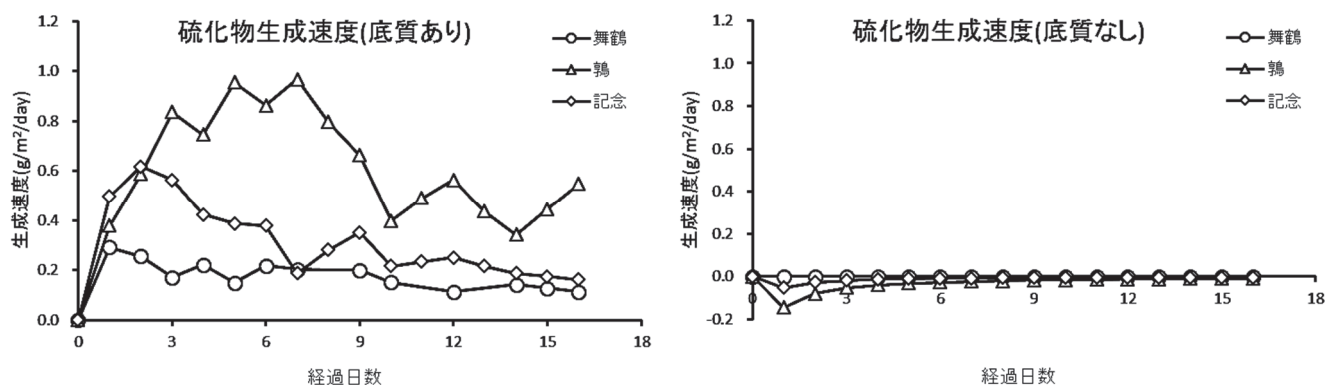


図 5 各地点の硫化物生成速度

溶存酸素、ORP も大きな変化は認められず、嫌気・還元状態が維持されていることが確認された。

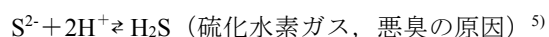
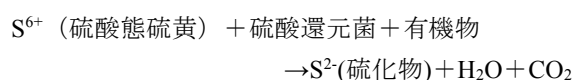
溶存酸素は 1 mg/L を上回っている結果も認められるが、外部の酸素を遮断することなく測定していることや、蛍光法で測定するこの値であるが、同時にウインクラ法で定量した場合には 0 mg/L となることから、測定の限界である可能性も考えられる。

以上の結果から、これらのカラムにおける硫化物生成速度を求めた。その結果を図 5 に示す。底質が存在しないものでは、生成速度がプラスとはならず、新たな硫化物は生成していなかった。一方、底質が存在している試料では、3 日目まで直線的に増加し、以後 7 日目あたりまで増加し、最大値を示した後、減少している。しかし、16 日間の測定期間中、常時プラスのままであったため、硫化物が減少することなく常に増加していた。

本カラム実験結果から、現場環境では、硫酸態硫黄を起源として、底質中で硫化物が生成していることが確認できた。

ま と め

硫化水素の発生機構については、下記の式のように表されることがわかっている。



また、その発生条件は、①硫酸態硫黄が高濃度であること、②硫酸還元菌が存在していること、③硫酸還元菌の栄養となる炭素源となる有機物が存在すること、④嫌気性の環境にあり溶存酸素が存在しないこと、があげられる⁶⁾。

新堀川上流域では、海水の遡上に伴い、底層に高濃度の硫酸態硫黄が存在し、底質中にも有機物が存在

し、強い還元性条件下で、常在菌の硫酸還元菌が存在することで、全ての条件が揃っていると言える。

以上より、河床に存在する底質が原因で、無酸素水塊が生じ、さらに海水の遡上により水中の硫酸態硫黄が供給されることや、特に雨天時の越流による汚泥の直接的な供給により、それを原料として、底質中で硫化物が生成していることが明らかとなった。また、底質中で生成された硫化物は、容易に水中に移行し、表層中の硫化物濃度は、中層、底層中の硫化物濃度より低いことから、川面から大気中に硫化水素として放出され悪臭を引き起こしていると考えられる。

文 献

- 1) 市内河川・ため池・名古屋港の水質の変遷：名古屋市環境局・環境科学調査センター・緑政土木局編，2016 年 3 月
- 2) 伊藤和男：河口域の青潮現象の原因と考えられる硫黄バクテリアについて，名古屋市環境科学研究所報，26，43-49（1996）
- 3) 気象庁過去の気象データ検索 HP，
<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>
- 4) 環境省：底質調査方法 HP，
<http://www.env.go.jp/water/teishitsu-chousa/>
- 5) 三浦心ら：水工学論文集，53，1453-1458（2009）
- 6) 井上雄三編：国立環境研究所研究報告，第 188 号（2005）