

硫化物を指標にした無酸素水の酸素消費量

柿野 純

はじめに

東京湾奥部の浦安から千葉の地先では夏期に、青潮と呼んでいる貧酸素水が出現する。この現象が発生する際は発生海域が低水温、高塩分となることから、沖合底層に発生した貧酸素水が沿岸に湧昇したものであることが示されている¹⁾。

東京湾中央部の躍層下の底層には、硫化物を含んだ無酸素水^{*} がしばしば認められている²⁾。この無酸素水が上述したように沿岸に湧昇していると想定されるが、この無酸素水の湧昇過程での酸素消費量については把握されていない。そこで、水槽内で還元泥を用

いて無酸素水を作成し、硫化物を指標として、溶存酸素の消費量を測定したので報告する。

材料と方法

1. 無酸素水の作成方法

昭和55年5月28日に、エックマン型採泥器を用いて船橋地先で採取した還元泥(含泥率90%以上, COD = 48.4^{mg} · O₂ / 1g 乾泥, 全硫化物 = 0.43^{mg} · S / 1g 乾泥, IL = 11.3%) を, 同年6月6日に図1に示す円筒型的水槽(直径52cm × 深さ150cm, 容積約320ℓ)の底部に厚さ3cm程度に置き, 泥がまき上がらないように静かに海水を注水した。海水は千倉町平磯地先で採水し, アンストライトを用いて口過したものをを用いた。そして, 上下の塩分較差を大きくして上下混合を防ぐため, 水道水を海水の上に注水した。また, 水表面からの酸素の補給を防ぐために流動パラフィンで水表面をおお

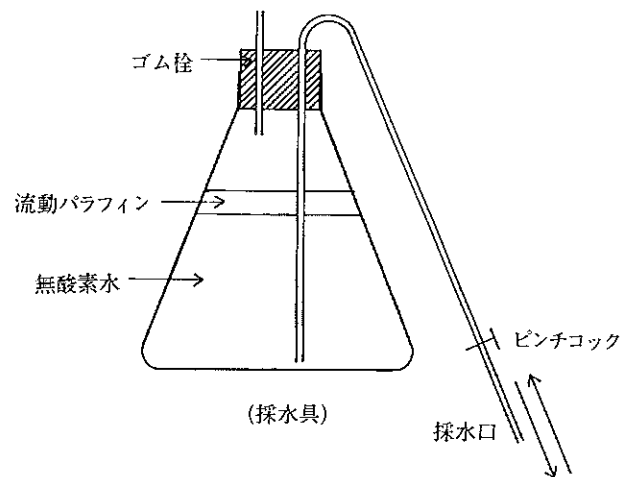
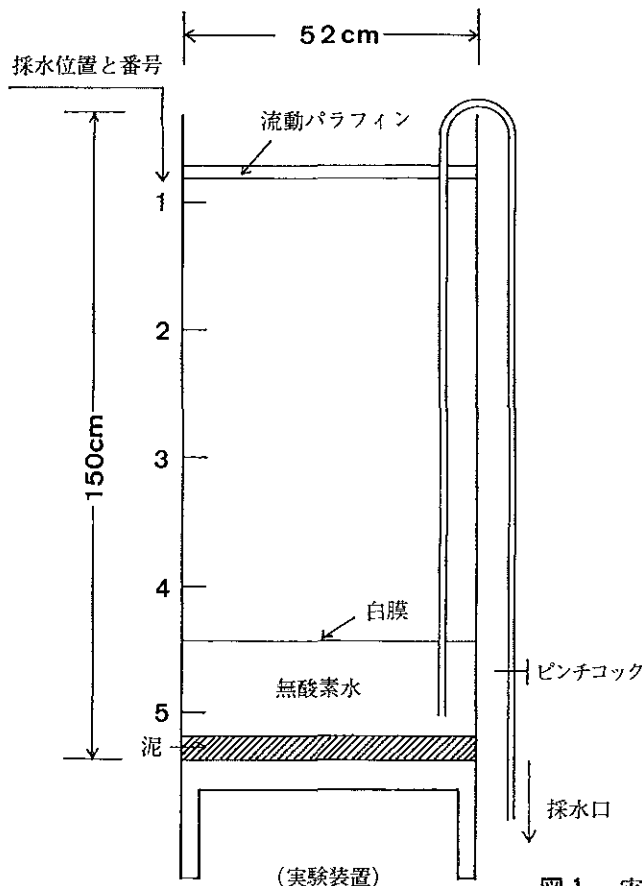


図1 実験装置と採水具

*本報では溶存酸素が検出されない水について調べたので, 言葉の定義を明確に無酸素水として扱うこととした。

た。1日放置後に実験を開始したが、この時の各採水位置(図1)での水質を表1に示した。

水温は東邦電探(株)製ET-5型電気水温計、塩分はE・I・Lサリノメーター、溶存酸素はYSI・DOメーター、CODはアルカリ法、硫化物は公害分析指針³⁾記載の方法で測定した。また前記した泥のCODは水質汚濁調査指針⁴⁾、全硫化物は検知管法、ILは水質汚濁調査指針(ただし450℃で加熱)⁴⁾に基づいて測定した。

表1 実験開始時の水質

採水位置	水温(℃)	塩分(%)	溶存酸素(ppm)	COD(ppm)	硫化物(ppm)
1	22.2	28.7	4.6	1.48	ND
2	21.9	29.9	4.6	1.47	ND
3	21.8	31.9	4.6	1.44	ND
4	21.8	33.17	4.0	1.45	ND
5	21.8	33.19	4.0	1.44	ND

ND: 検出限界以下の値

図2に採水位置NO.1, 4, 5の溶存酸素の変化およびNO.5の硫化物の変化を示した。なお、NO.1~4では実験期間中、硫化物を検出しなかった。NO.5では4日目から硫化物が検出されたが、この濃度は次第に上昇し、15日目には8 ppmに達した。実験中には

5日目から底泥上10~15cmに白膜が形成され、白膜の上側では若干の白濁が認められた。無酸素水のpHを随時測定したが、7.8前後であった。

2. 溶存酸素消費量の測定方法

1. で述べたアンスラサイトで口過した海水をワットマンGF・Cで口過し、溶存酸素濃度を測定し、図3に示す1ℓメスシリンダーを用いた装置に一定量に移した。つぎに円筒形水槽の採水位置NO.5から図1に示した採水器具を用いて採水した無酸素水を加え、全量を1ℓにした。この混合海水はマグネチックスターラーで攪拌し、すみやかに暗所に静置し、経時的に溶存酸素濃度をウィンクラー・アジ化ナトリウム変法で、硫化物濃度を前述の方法で測定した。混合海水のpHは7.8~8.1の範囲であった。

結 果

溶存酸素消費量の測定試験は3回行なった。第1回試験では無酸素水と通常海水を5段階に混合した。第2回試験では同じく4段階、第3回試験では同じく3段階に混合した。これらの混合比率(%), 溶存酸素と硫化物の経時的な濃度変化、および溶存酸素と硫化物の減少量の比率($\frac{O_2, -ppm}{S, -ppm}$)を表2~表4に示した。両者ともに十分に含まれているのは、5~6時間までであった。この間は、両者ともに減少す

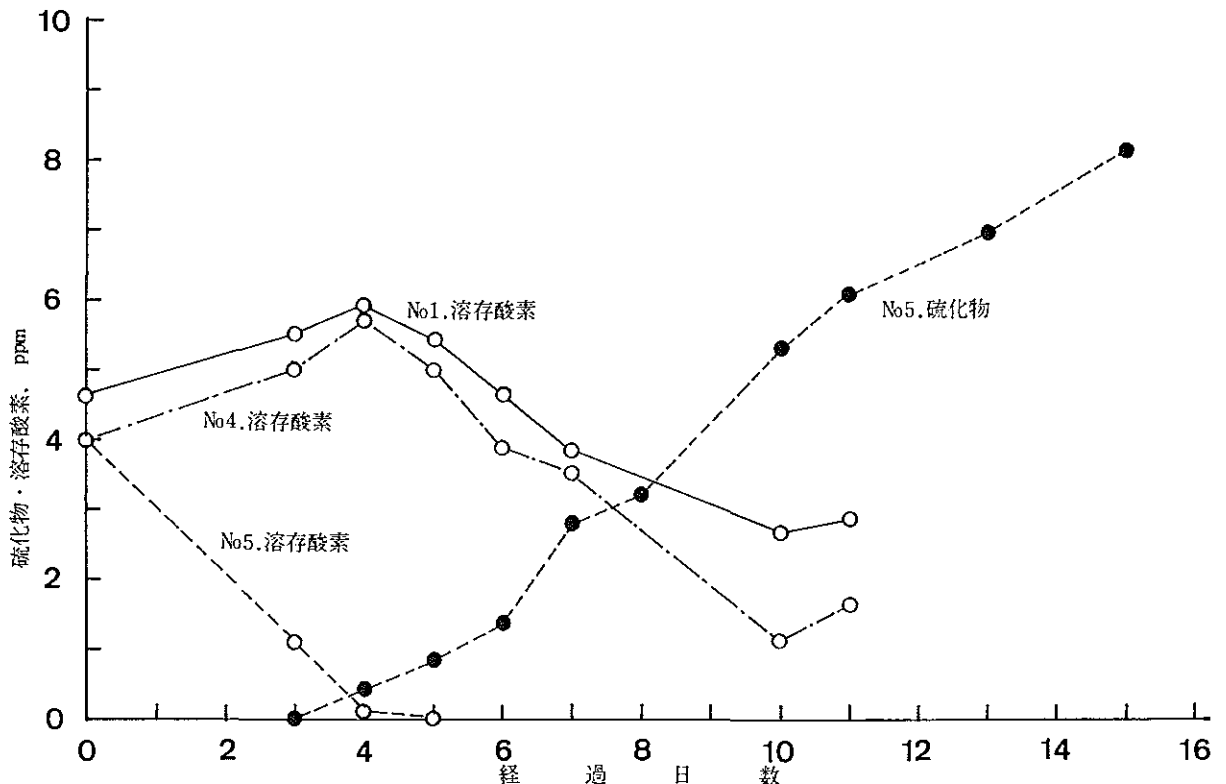


図2 水槽水の溶存酸素および硫化物濃度の変化

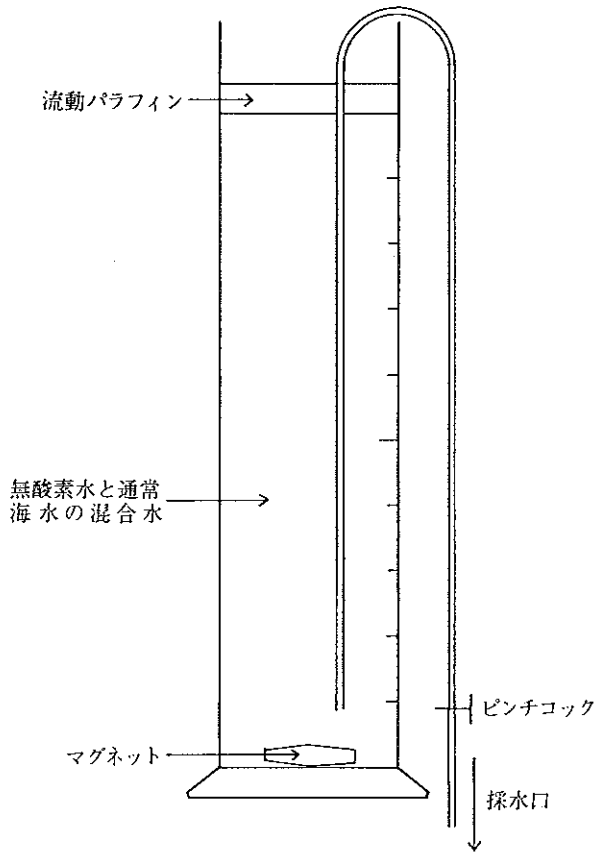


図3 無酸素水の酸素消費実験装置

るが、どちらかが検出限界に近くなると、もう一方の減少もおそくなり、両者が密接な関係にあることがわかる。

そこで表2～表4に示した O_2 、 $-\text{ppm} / \text{s}$ 、 $-\text{ppm}$ の値を経過時間ごとにまとめて、図4に示した。混合当初は溶存酸素の減少量が硫化物に比較して大きくみえるが、2時間以上経過すると、両者が検出限界以上に含まれていれば、1.3～1.6(平均値1.5)の範囲となり、ほぼ一定の値となった。

また、酸素ガスの侵入を防ぐために、混合水の上に流動パラフィンを加えたが、この流動パラフィンと混合水との境界に若干の白濁が認められた。従って、図3に示した実験装置では、流動パラフィンを酸素ガスが通過し、水中の硫化物と反応していることが懸念されたが、表2の試験区5に示すように、硫化物の当初濃度(S換算)5.72ppmだったものが、2時間後に5.50ppm、19時間後に3.76ppmとなり、減少程度は約 $0.1 \text{ ppm} / \text{hr}$ (当初濃度に対して約 $2\% / \text{hr}$)であった。また、通常海水のみをこの装置に入れて、溶存酸素の変化を調べた結果を表2の試験区1に示したが、溶存酸素の当初濃度7.67ppmだったものが、2時間後に7.50ppm、19時間後に7.19ppmと若干の減少を示したのみであった。この結果から、実験期間中では装置に

表2 第1回試験結果

試験区	無酸素水※1の比率(%)	項目	実験開始時の濃度(ppm)	経過時間と濃度(ppm)※2		
				10分後	2時間後	19時間後
1	0	DO Sulfide	7.67 ND	7.66 ND	7.50 ND	7.19 ND
2	25	DO Sulfide	5.75 1.43	4.48 1.16 (4.7)	3.59 1.16 (1.5)	3.27 0.03 (1.5)
3	50	DO Sulfide	3.84 2.86	1.85 2.26 (3.3)	0.23 0.25 (1.3)	0.09 0.04 (1.3)
4	75	DO Sulfide	1.92 4.29	ND 3.96	ND 2.37	ND 1.51
5	100	DO Sulfide	ND 5.72	ND 5.71	ND 5.50	ND 3.76

※1：無酸素水中の硫化物濃度5.72ppm

※2：()内の数字は $\frac{\text{DOの減少量}(O_2, -\text{ppm})}{\text{Sulfideの減少量}(S, -\text{ppm})}$ 、表3、4も同様

※3：ND：検出限界以下の値、表3も同様

表3 第2回試験結果

試験区	無酸素水※の比率(%)	項目	実験開始時の濃度(ppm)	経過時間と濃度(ppm)			
				30分後	2時間40分後	4時間40分後	6時間40分後
1	15	DO Sulfide	6.51 1.04	5.42 0.79 (4.5)	5.06 0.19 (1.7)	4.99 0.06 (1.6)	4.85 0.01 (1.6)
2	30	DO Sulfide	5.36 2.08	3.41 1.38 (2.8)	2.66 0.39 (1.6)	2.52 0.09 (1.4)	2.25 0.01 (1.5)
3	45	DO Sulfide	4.21 3.12	1.54 1.92 (2.2)	0.54 0.70 (1.5)	0.27 0.34 (1.4)	0.08 0.02 (1.3)
4	60	DO Sulfide	3.06 4.16	0.31 2.82 (2.1)	ND 1.90	ND 1.72	ND 1.24

※無酸素水中の硫化物濃度6.93ppm

表4 第3回試験結果

試験区	無酸素水※ の比率 (%)	項目	実験開始時の濃度	経過時間と濃度 (ppm)		
				20分後	2時間30分後	4時間30分後
1	5	D.O. Sulfide	6.46 0.41	6.11 0.38 (11.7)	5.98 0.19 (2.2)	測定ミス 0.11
2	10	D.O. Sulfide	6.12 0.82	5.54 0.74 (7.3)	5.25 0.30 (1.7)	5.18 0.14 (1.4)
3	20	D.O. Sulfide	5.44 1.63	4.49 1.29 (2.8)	3.58 0.44 (1.6)	3.52 0.13 (1.3)

※無酸素水中の硫化物濃度8.17ppm

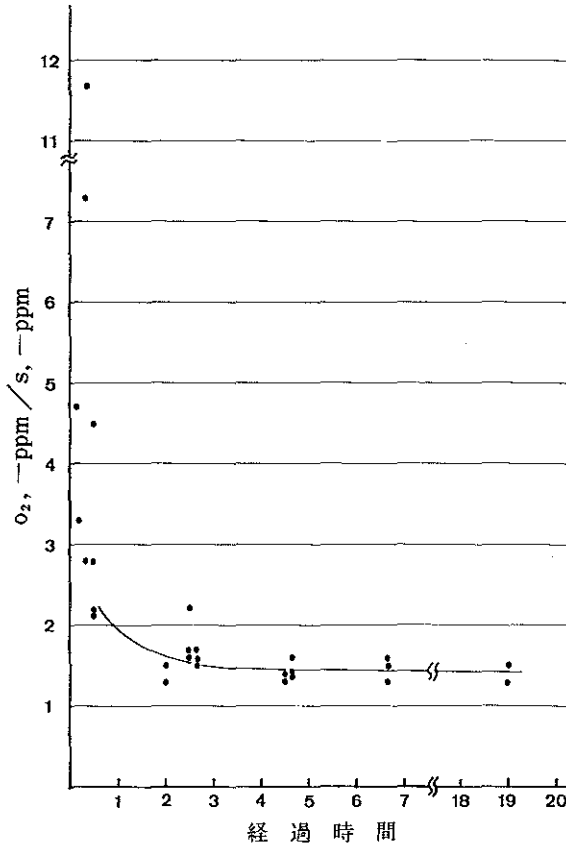


図4 経過時間による溶存酸素と硫化物の減少の関係

よる大きな影響は出ないと考えられる。

考 察

今回の実験結果から、実際の海域における無酸素水は硫化物を指標にすると、1.5倍前後の酸素を消費していると考えて、大きな誤りはないものと判断される。以下に無酸素水中の硫化物の動向について検討を加えた。

水中に溶存するイオウイオンまたは硫化物は H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} の3者がほとんど全てであろうと考えられる。この3者が水中に溶存する比率はpHによって大きく左右される(図5)⁶⁾。今回の実験に用いた無酸素水のpHはほぼ7.8、通常海水と混合しても7.8

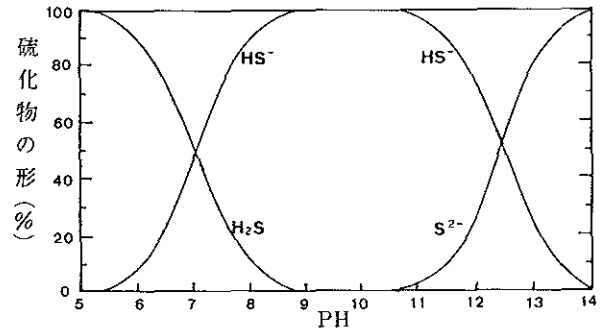


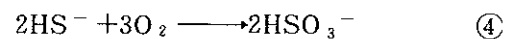
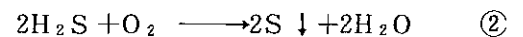
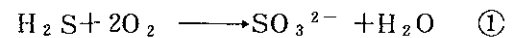
図5 PHと硫化物の形

三菱瓦斯化学(株)、過酸化水素技術資料No104(1973)から転写した。

～8.1だったので、溶存している形の大部分は HS^- であり、一部分が H_2S であったと考えられる。

今回の実験でも示されたように、無酸素水中の還元性物質の主体は硫化物、通常海水中の物質で硫化物と反応するのは溶存酸素と考えて大きな誤りはないと判断される⁶⁾。また、この反応は5～6時間程度まで徐々に進行し、反応の形もいくつかが同時に起こっていると考えられる。

以下に反応の例をいくつか示し、検討を試みた。



前記したようにpH 7.8～8.1では HS^- が大部分をしめるので、③または④の反応、即ち硫化物が硫酸イオンまたは亜硫酸イオンに変化する反応が進行していたのではないかと考えられる。実験結果では O_2 の1.5ppmとSの1ppmが比例関係を持って減少したので、このことから逆に④の反応、即ち亜硫酸イオンを生ずる反応が主体となって進行していた可能性が強い。

また図1に示した無酸素水の作成装置の還元層と酸化層の境界に白膜を生じ、白膜上部に白濁を認めたの

で、②の反応も若干は起こっているものと考えられるが、青潮水が特徴的な青白濁色を呈する原因は、この濁りに由来しているのではないかと推測される。

要 約

- 1) 東京湾奥部の浦安から千葉の地先で発生する青潮現象と関連して、水槽内で無酸素水を作成し、硫化物を指標にして、この無酸素水の酸素消費量を測定した。
- 2) 水槽内では底泥上に4日目から硫化物が発生し、15日目には8 ppmに達した。
- 3) 溶存酸素を含んだ通常海水と無酸素水を混合すると、混合当初は溶存酸素の減少比率が大きくみえるが、2～6時間経過後の範囲では両者の減少比率がほぼ一定となり、 $\frac{\text{溶存酸素, } O_2, \text{ -ppm}}{\text{硫化物, S, -ppm}} \approx 1.5$ となった。実際の海域においても、無酸素水は硫化物を指標にすると、この程度の比率で酸素を消費しているものと考えた。
- 4) 硫化物と溶存酸素の反応は、pHの値、および両者の減少比率から、亜硫酸イオンを生ずる反応が

主体になっている可能性が強いと考えた。また一部分はイオウが析出し、水が白濁する反応が起こっていると考えたが、これが青潮の青白濁色の原因になっているものと推測した。

文 献

- 1) 菅原兼男・佐藤正春 (1966) : 東京湾の赤潮, 千葉県内湾水産試験場試験調査報告書, NO 8.
- 2) 千葉県水産試験場公害研究室 (1979~1980) : 青潮調査結果 (未発表資料).
- 3) 日本分析化学会関東支部編 (1975) : 公害分析指針, 5, 水・土壌編2, pp 74~75.
- 4) 松江吉行編 (1961) : 水質汚濁調査指針, 恒星社厚生閣.
- 5) 三菱互期化学 (株) (1973) : 過酸化水素技術資料NO.104.
- 6) 河合 章・前田広人 (1984) : 琵琶湖における硫化水素生成に伴う底層水の酸素消費について, 日水誌 Vol.50, NO.1, pp 119~124.