現場型硫化物センサーを用いた硫化物の鉛直 分布の測定およびその分布の特徴

ON-SITE MEASUREMENT OF VERTICAL DISTRIBUTION OF HYDROGEN SULFIDE USING MICRO SENSOR AND ITS CHARACTERISTICS

岡田知也¹・吉田潤²・古川恵太¹

Tomonari OKADA, Jun YOSHIDA and Keita FURUKAWA

¹正会員 博(工学) 国土交通省国土技術政策総合研究所 沿岸海洋研究部海洋環境研究室
(〒238-0826 神奈川県横須賀市長瀬3-1-1)

²工修 国土交通省国土技術政策総合研究所 沿岸海洋研究部海洋環境研究室
(〒238-0826 神奈川県横須賀市長瀬3-1-1)

We demonstrated applicability of a sensor, which can directly measure hydrogen sulfide (H_2S) concentration on-site, to monitoring for marine environment, and characteristics of vertical distribution of H_2S from the data obtained using the sensor. Observations were carried out in Tokyo bay in 2010. The data measured by the sensor correlated with the analyzed data of sampled water, but the former were less than half the latter. Therefore, we think that we should use the sensor for quality examinations at the present time. Regarding to the vertical distribution of H_2S , the followings were shown. H_2S also existed in the bottom layer at the head of the bay. The layer was 2 m high and the concentration of H_2S was about one-tenth of the concentration in the deeply excavated site. And high concentration of H_2S existed in the bottom layer at Shibaura canal, which was only four meter deep.

Key Words: *Hydrogen sulfide, Sulfide, Anoxic water, Deeply excavated site, H_2S micro sensor*

1. はじめに

富栄養化した内湾において、青潮は象徴的な富栄養化の負の影響イベントである。青潮は、規模によっては、沿岸域の干潟や浅場の底生生物の大量へい死を招く。それにもかかわらず、現状の環境モニタリングにおいては、青潮の発生要因となる貧酸素水塊（溶存酸素濃度）は測定されているものの、青潮の形成要因である肝心の硫化物濃度や硫化水素濃度は殆ど測定されていない。そのため、湾内において、硫化物がどの範囲に分布し、硫化物量がどの程度存在しているのか、正確には把握されていないのが実状である。このことが、青潮の発生範囲および規模の的確な予測を困難なものとしている。

この硫化物のデータ不足を解消するため、著者らは、吊り下げ式で容易に硫化物濃度を測定できる現場型の溶存硫化水素測定器（H2S-100, AMT社製）の実海域での使用を試みた。本研究では、本測器の実海域における環境モニタリングへの適用性を検討すると共に、硫化物がどの水域にどの様

な鉛直分布で存在しているのかを把握することを目的として調査を行った。

2. データ

(1) 現地観測

東京湾において、湾奥の浚渫窪地（A, E）、湾奥部の平場（B, C, D）、東京港内（F）および芝浦運河（G）を調査地点とした（図-1）。調査は2010年8月17日、27日、9月17日の3回実施した。船上から溶存硫化水素測定器および多項目水質計（AAQ-RINKO, JFEアドバンテック社製）を用いて、硫化水素（ H_2S ）濃度、硫化物濃度、溶存酸素（DO）濃度、pH、酸化還元電位（ORP）、水温、塩分等を測定した。

溶存硫化水素測定器は、電極径が25 μm 以下のマイクロセンサーを用いて、 H_2S 分子の総量に関連した電流を検出し、 H_2S 濃度を測定する²⁾。

海水中の H_2S は、海水中に溶けている硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）が嫌気状態において硫酸還元細菌による硫

図-1 東京湾における観測地点図。AおよびEは駿渚窪地内。

図-2 pHに対する H_2S と HS^- の割合。水温：25℃，塩分：30。

酸還元作用によって生成される。 H_2S はpHに依存して次式の平衡を示す^{1), 2)}。

ここで HS^- は硫化水素イオンである。海水中では、pHの値から上式のみ考慮すればよく、本研究での(全)硫化物濃度は、 H_2S 濃度と HS^- 濃度の和を示す。

H_2S 濃度と HS^- 濃度の平衡バランスは、次式で与えられ

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]} = \frac{1}{10^{\text{pH} - \text{pK}'} + 1} \quad (3)$$

ここで pK' は塩分30，水温20℃の場合，6.62が与えられている³⁾。図-2は両者の平衡バランスを示したものである。このように， H_2S とpHが測定されれば，併せて硫化物濃度も求めることができる。

H_2S センサーの応答時間($t_{90\%}$)は200 ms以下であり， H_2S センサーの応答速度は非常に早い，硫化物量の算定のためには上述の様にpHの値が重要であるため，pHの安定を待つ必要がある。また，波による船の動揺によってセンサー位置が数10cm程度上下変動したりし，測定値が振動した。そこで， H_2S 濃度に関しては，pHが安定してから1分以上の連続測定(測定間隔：0.25 s)を行った。解析においては，その連続データの時間平均値を測定値とした。

H_2S センサータイプは0.01-3 mg l^{-1} と0.5-50 mg l^{-1} の2種類あり，測定層の濃度に合わせて選定した。

本測器の検証用として，3回の調査のうちで9サンプルの採水を行い，硫化水素濃度および硫化物濃度を分析した。バンドーン採水器を用いて採水された水塊は，船上にて遮光・保冷保管し，分析室においてガスクロマトグラフ法にて分析した。

図-3 実験室における分析値とセンサー値の比較(スターラー回転数(rpm)，○：無回転，□：100，△：500)。(a)センサータイプ0.01-3，(b)センサータイプ0.5-50。各プロット1分間以上連続測定の平均値であり，横バーは標準偏差を示す。

(2) 室内実験

現場におけるセンサー値の誤差要因として，センサー周りの水塊の擾乱が予測された。実験室において，ビーカ内に硫化物を含んだ駿渚窪地Aの底層水を入れ，スターラーを用いて擾乱を発生させた状態で測定を行った。表層水および底層水の採水は，2010年10月13日に実施した。底層水の H_2S 濃度はガスクロマトグラフ法で分析し，11.0 mg l^{-1} だった。その水塊を同地点の表層水(硫化物濃度0 mg l^{-1})を用いて，0.05，0.5，1.0，5.0，10.0 mg l^{-1} に調整した。スターラーの回転数は，無回転，100，500 rpmとした。

3. 結果

(1) 室内実験結果

分析値とセンサー値は，スターラー回転数100，500 rpmに対して，2つのセンサータイプ共に非常に良く一致した(図-3)。時間変動の標準偏差は，図

図-4 H₂Sの時間変化（センサータイプ0.01-3 mg l⁻¹）. 9月17日，地点：D. (a) 水深：6 m, (b) 水深：10 m, (c) 水深：14 m.

中の標準偏差が示す様に小さかった．その標準偏差が平均値の10%以上となったのは，センサータイプ50の濃度1.0 mg l⁻¹の回転数100 rpm (21.5%)，500 rpm (15.5%)，濃度5.0 mg l⁻¹の回転数100 rpm (12.8%)の3ケースのみだった．

(2) 現場測定データの時間変化

現場における測定結果の時間変動は，室内実験と比較すると大きかったが，時間平均値と比較して小さいものであった（図-4，5）．ただし，センサータイプ0.5-50，8月17日，地点A，水深14 mの値（図-5 (a)）は，大きく変動していた．この変動は，後述する鉛直分布で示す様に，水深14 mがちょうど成層界面に位置していたためであると考えられる．しかし，その下層のH₂S濃度が4 mg l⁻¹程度であるにもかかわらず，最大値が10 mg l⁻¹以上の値となっている理由は不明である．

図-5 H₂Sの時間変化（センサータイプ0.5-50 mg l⁻¹）. 8月17日，地点：A. (a) 水深：14 m, (b) 水深：22 m, (c) 水深：25 m.

(3) 浚渫地Aにおける鉛直分布

H₂S濃度は3回の調査共に検出された（図-6）．8月17日と8月27日には大きな差は無かったが，9月27日の値は，それらと比べて大きく，最深部で最大値約17 mg l⁻¹に達していた．硫化物濃度に換算すると，約40 mg l⁻¹に相当し，この値は市岡ら⁴⁾が2007年に実施した採水による分析値と一致していた．

周辺の平場の水深は約10 mであるが，躍層は8月17日には水深約14 m，8月27日には水深約10 mに形成されていた．9月17日には明確な躍層は無かった．DO濃度は水深10 m以深で0となり，ORPは水深10 m以深でマイナスとなっていたが，顕著な硫化物が検出されたのは水深14 m以深だった．

水深14 m以深においては，硫化物濃度がに伴い増大する傾向が測定された．8月27日のデータの標準偏差は他の2回の調査と比較して大きいですが，水深に伴う増大傾向は，標準偏差を考慮しても有意な傾向だった．

図-6 浚渫窪地 A における各指標の鉛直分布. ●: 8月17日, □: 8月27日, △: 9月17日. 黒太線: 8月17日, グレー太線: 8月27日, 黒細線: 9月17日. (a) H_2S 濃度, (b) 硫化物濃度, (c) pH, (d) ORP, (e) 塩分, (f) 水温, (g) シグマ T, (h) 溶存酸素濃度. 水深10 m付近の破線は浚渫窪地の上面水深. (a) から (d) における各プロットは時間平均値, バーは標準偏差を示す.

図-7 地点 C における硫化物濃度 (●) と溶存酸素濃度 (実線) の鉛直分布. (a) 8月17日, (b) 8月27日, (c) 9月17日.

日には 1 mg l^{-1} 以下の低濃度の値だった.

(4) 平場における鉛直分布

湾奥の平場である地点 C においても, 底層で硫化物が検出された (図-7). その層厚は, 無酸素層の層厚に依存し, 8月17日および9月17日においては2 m程だった. 8月27日においては, 無酸素層は底層1 m程であり, 硫化物が検出された層も底面1 mだった.

その硫化物濃度は, 8月17日には 4 mg l^{-1} 程度の比較的高濃度の値だったが, 8月27日および9月17

(5) 東京港内における鉛直分布

東京湾内の地点 F においては, 8月17日には無酸素層が底層4 mに形成され, その無酸素層で硫化物が検出された (図-8). 硫化物濃度は底層ほど高く, 底面付近では約 4 mg l^{-1} の比較的高濃度の値だった. 8月27日には, 無酸素層は底層2 mに形成され, その無酸素層で硫化物が検出された. 硫化物濃度は約 4 mg l^{-1} の比較的高濃度だった. 9月17日には, 無

図-8 地点Fにおける硫化物濃度（●）と溶存酸素濃度（実線）の鉛直分布. (a)8月17日, (b)8月27日, (c)9月17日.

図-9 地点Gにおける硫化物濃度（●）と溶存酸素濃度（実線）の鉛直分布. (a)8月17日, (b)8月27日, (c)9月17日.

酸素層は水深4 m以深に形成され、硫化物は底層ではなくその無酸素層の上部（水深4-8 m）に存在していた。

水深が4 mしかない運河部の地点Gにおいても、硫化物は検出された（図-9）。8月17日には無酸素層は底層1 mに形成され、硫化物濃度は底面直上において2 mg l⁻¹程度だった。8月27日には無酸素層が形成されていなかったため硫化物は検出されなかったが、9月17日には無酸素層が底層2 mに形成され、4 mg l⁻¹程度の比較的高濃度の硫化物が水深3 m層にピークを持つ分布で存在していた。

(6) 分析値との比較

本定器で測定された値と分析値を比較した（図-10）。図中の最小二乗法で求めた直線は、水塊中にH₂Sが存在しない場合はセンサー値は0を取るよう各調査前に調整しているため、原点を通る様に求めた。8月17日に対しては、R²が0.91であったが、センサー値が低い1以下のところで大きな差異があった。9月17日に対しては、R²が0.97と高く、また0から20のレンジに対して比較的良く一致していた。ただ、それでもセンサー値と分析値は倍程

度異なっていた。

傾きに関しては、8月17日に対しては3.97だったのに対して、9月17日に対しては2.22だった。両者をまとめたデータに関しては、R²は0.94だった。

4. 考察およびまとめ

現場におけるセンサー値と分析値には倍程度の差があり、現場における本測器の絶対値の信頼度は現段階では低いと言わざるを得ない（図-10）。しかし、図-3が示したように、本センサーは実験室内では非常に良く一致しており、この誤差は、現場特有の何かが影響していると考えられる。当初考えられたのは、センサー周りの水塊の擾乱の影響および現場海域に溶存している何らかの物質の影響だったが、現場底層水を用いた擾乱実験の結果（図-3）が示す様に、両者は顕著な誤差要因とは考え難い。

各調査地点における硫化物濃度の鉛直分布の形状は、無秩序にバラついておらず、系統的に分布していることから推察すると、センサー値は相対

図-10 H₂S濃度に対するセンサー値と分析の関係. (a)8月17日, (b)9月17日, (c)8月17日&9月17日.

的には妥当な値を示していると考えられる. そのことは, 分析値とセンサー値の相関が高いことから支持される.

それにもかかわらず両者の絶対値が一致しないことを考えると, 分析値の結果を疑う必要性もある. まず最初に疑われるのは, 採水直後から分析までの試料の保管方法等である. しかし, 保管方法に不備があった場合, 硫化物は揮発・酸化する傾向があるので, 本来の値よりも小さい値になると考えられるが, 今回の結果では, 分析値の方が大きな値を示しており, 保管過程に大きな不備があったことが主要因であるとは考え難い.

また, 調査日によって分析値とセンサー値の比率が異なることから, 調査日間におけるセンサーの劣化等も考えられるが, 両日共に新品のセンサーを使用したので, この可能性はないだろう.

分析試料保管および分析過程をもう一度精査することを含め, 本センサーの誤差要因に関して引き続き検討したい.

上述の様に, 現段階において本センサー絶対値には問題があるものの, 今回のデータを用いて定性的な関係を議論することは可能であると考えられる.

例えば, 東京湾湾奥の平場において, 濃度は浚渫窪地内の濃度と比較すると1/10以下だったが, 層厚が2 m程度の硫化物が底層に存在することが示された(図-7). この様な硫化物の底層付近の鉛直分布測定を空間的に多地点で実施すれば, 硫化物層の空間的な分布範囲の特定が可能になる. また, 絶対値の信頼度が高まれば, 湾内の硫化物量の量の評価も可能になる. これらの情報は, 発生するかもしれない青潮の範囲および規模を予め推測するリスク管理の点で極めて重要な情報となり得るだろう.

一方, 青潮が殆ど発生しない東京港内および芝浦運河内においても比較的高濃度の硫化物が存在し, 青潮のポテンシャルはあることが示された(図-8, 9). 東京港内および芝浦運河内では, これ

まで青潮は殆ど発生していないが, これは河川からの淡水流入によって形成される強い成層によって, 底層水の湧昇が抑えられているためと考えられる. 何らかの事業(エアレーション等の水質改善策も含む)によって, その成層構造を局所的でも変化させる可能性がある場合には, 青潮発生の危険性を留意しておくべきである.

芝浦運河内では, 青潮は発生していないにしても, 水深3 m当たりでも比較的高い硫化物濃度が存在することは見逃せない. 芝浦運河内では水深3 m以深には貧酸素水塊が発生することは指摘されていたが⁹⁾, 硫化物があるか否かの差は生物の生息条件としては大きな違いである.

沿岸域の自然再生で今後益々重要視されるであろう運河域の様な水際において, 例え青潮が発生しない場所であっても, 生物生息場の選定および創造する際には, 硫化物の存在の可能性を念頭におく必要があるだろう.

参考文献

- 1) 日向野純也: 貧酸素・硫化水素・浮泥等の環境要因がアサリに及ぼす影響, 水産総合研究センター研究報告, 別冊第3号, pp.27-33, 2005.
- 2) AMT, Amperometric H₂S micro-sensor, Determination of H₂S and total sulphide in aqueous solutions, <http://www.amt-gmbh.com/>, (2011年4月時点).
- 3) American Public Health Association, Standard methods for the examination of water & wastewater, 21st Edition, 4, pp.179-181, 2005.
- 4) 市岡志保, 佐々木淳, 吉岡侑矢, 松坂省一, 有路隆一, 諸星一信: 東京湾奥部の浚渫窪地における硫化物量の簡易推定手法の提案, 海洋開発論文集, Vol.24, pp.669-674, 2008.
- 5) 岡田知也, 古川恵太, 運河部の貧酸素水塊に及ぼす内湾部の貧酸素水塊の影響, 海洋開発論文集, Vol.26, pp.663-668, 2010.