

原著論文 Original Article

# 鉄イオン溶出体によるヘドロ底泥中の揮発性硫黄化合物除去

佐々木剛<sup>1</sup>・杉本幹生<sup>2</sup>

東京海洋大学海洋政策文化学科 無有産研究所

Tsuyoshi SASAKI and Mikio SUGIMOTO: Elimination of volatile sulfur compounds in sludge by the addition of iron ion releasers “Σ Ball”

要旨：近年、閉鎖性海域において堆積したヘドロから揮発性硫黄化合物が発生し、青潮の原因を招くなど周辺環境や生物に対して負の影響を与えている。本研究ではヘドロ懸濁水とヘドロ懸濁水中に鉄イオン溶出体を投入したサンプルについて、それらに含まれる揮発性硫黄化合物4種（メチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル、硫化ジメチル）の濃度を測定し、あわせて水質の経時変化ならびに可溶性鉄含有量、全鉄含有量を計測した。計測の結果、鉄イオン溶出体を投入したサンプルは、メチルメルカプタン、硫化水素、硫化ジメチル濃度が著しく低値となった。今後、鉄イオン溶出体による効果的な揮発性硫黄化合物抑制方法について検討するため、溶解性鉄濃度と揮発性硫黄化合物抑制との相関、ヘドロ懸濁水中の細菌叢の経時変化について詳細に分析する必要がある。

**Abstract:** In enclosed coastal areas of Japan, volatile sulfur compounds generated from sludge strongly affect the ambient environment. For this study, measurements of volatile sulfur compounds (methyl mercaptan, hydrogen sulfide, methyl sulfide, methyl disulfide) consistency were conducted. Results show that methyl mercaptan, hydrogen sulfide, and methyl disulfide were decreased extreme degree by iron ion releasers “Σ Ball”. Future studies must assess the relation between the consistency of iron ion releasers and volatile sulfur compounds, and must examine changes in bacterial flora over time. Efficient reduction of volatile sulfur compounds must be investigated.

キーワード：鉄イオン溶出体、閉鎖性水域、ヘドロ、揮発性硫黄化合物

**Keywords:** iron ion releasers “Σ Ball”, enclosed coastal area, sludge, volatile sulfur compounds

## I. はじめに

近年、閉鎖性海域において堆積したヘドロから揮発性硫黄化合物が発生し、青潮の原因を招くなど周辺環境に対して著しい負の影響を与えている。また、3.11津波被害によって打ち上げられたヘドロから揮発性硫黄化合物が発生し、農作物の生育に影響

を与える等の問題が生じた。

鈴木・志賀(1953)は、水田土壌の研究において、硫酸還元によりH<sub>2</sub>Sの発生がみられる老朽水田土壌に種々の含鉄資材を添加することでH<sub>2</sub>Sを沈殿・除去し、その蓄積を長期間抑制しうることを報告した。また、金谷・菊地(2009)は、強還元状態で高濃度の硫化水素H<sub>2</sub>Sを含む底泥に対し、

<sup>1</sup> 〒108-8477 東京都港区港南4-5-7 Department of Marine Policy and Culture, Tokyo University of Marine Science and Technology, Konan 4-5-7, Minato, Tokyo 108-8477

<sup>2</sup> 山口県宇部市大字際波616 Muubu Institute, Kiwanami 616, Ube, Yamaguchi 759-0207, Japan

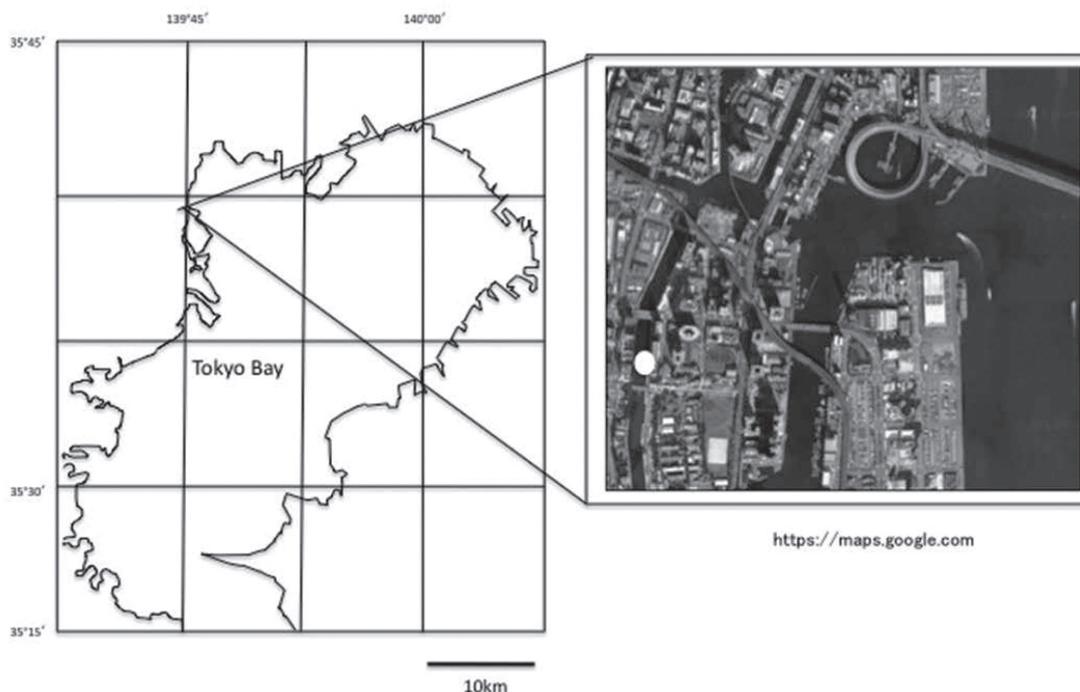


Fig 1 The sampling location and the sampling site

1L あたり 10 ないし 20g の鉄添加により  $\text{H}_2\text{S}$  の蓄積を少なくとも 20 日間にわたり抑制できることを確認した。また、松尾 (2006) は、底質中の鉄化合物や水中の鉄イオンは、硫化水素を硫化物として固相に固定することで悪臭低減に寄与するとしているとし、長谷川ほか (2009) は、硫化物を作りやすい金属が先に硫化物イオンと反応して、底質中に固定され、硫化物イオンが余剰な時には Fe などと反応し、運河のような浄化作用のないと考えられてきた場所においても浄化作用が働いている可能性があるとした。松尾 (2006) は、底質の鉄化合物や水中の鉄イオンが硫化水素と結合し悪臭低減に寄与していることを踏まえ、自然の浄化能を生かし、悪臭発生を未然に防ぐ手段を考案することが可能となるとした。

しかし、現時点で広範囲の閉鎖性水域において  $\text{H}_2\text{S}$  の発生を防ぐ安価で効果的な手法が見いだされているとは言いがたいのが現状である。

杉本ほか (2007) は、安価で手軽に製作できる「鉄イオン溶出体」(鉄炭団子または  $\Sigma$  ball) を発明し、全国各地の水圏環境浄化活動において「鉄イオン溶出体」を用いることで、悪臭が抑制され水生植物や海藻が繁茂する等水質浄化の効果が認められている (杉本, 2010)。しかし、鉄イオン溶出体が悪臭の発生するヘドロに対し、どのようなメカニズムによって

水質浄化されるのか十分に解明されていなかった。Sasaki & Sugimoto (2012) は、鉄イオン溶出体をヘドロ懸濁水に投入することにより真正細菌叢が変化し揮発性硫黄化合物を減少させる可能性があることをはじめて明らかにした。しかし、鉄イオン溶出体によって  $\text{H}_2\text{S}$  等の揮発性硫黄化合物がどの程度抑制されているのか実証的な確認はなされていなかった。

そこで本研究では、ヘドロ懸濁水のみサンプルとヘドロ懸濁水中に鉄イオン溶出体を投入したサンプルについて、それらに含まれる気体中の揮発性硫黄化合物 4 種 (メチルメルカプタン, 硫化水素, 硫化メチル, 硫化ジメチル) の濃度を測定し、あわせて間隙水の水温、水質の経月変化ならびに溶存鉄濃度、全可溶性鉄濃度を計測し、鉄イオン溶出体に揮発性硫黄化合物の抑制効果があるかどうかを確認した。

## II. 材料と方法

鉄イオン溶出体は「使い捨てカイロ」を再利用し団子状にしたもので、主成分は鉄粉と炭素粉であり、これらが接触することで電池的作用により効率的に二価鉄イオンを溶出するとされる。鉄イオン溶出体

は、「使い捨てカイロ」の中身を取り出し球状に固めたもので、重さが 100g、直径が約 6cm、鉄と活性炭が 1 : 1 の割合で構成されている。

平成 24 年 11 月 10 日東京都港区港南 4 丁目高浜運河水深 2m の底層から直径 5cm × 高さ 10cm の円筒型採泥器を用いてヘドロ 200g 採取した (Fig 1)。ヘドロ 100g と塩素を除去した水道水 700cc を 1000cc の標本瓶 A,B (以下サンプル A, B とする) にそれぞれ投入し密閉した。サンプル B にのみ鉄イオン溶出体 (100g) 1 個を投入し、平成 24 年 11 月 10 日～平成 25 年 3 月 20 日にかけて東京海洋大学敷地内に設置した。実施期間の気温、水温計測ならびに水質分析は毎月第 3 水曜日午後 5 時に計測した。水質は pH, 亜硝酸濃度、硝酸濃度、COD, リン酸について共立理化学研究所社製パックテストを用いて分析した。

平成 25 年 3 月 28 日、臭気分析を行うためサンプル A, B にヘドロ懸濁水をバブラーに入れ恒温槽にて 25℃ に保ち、純空気を 1L/min で 10 分間通気した。バブラーを通過した約 10L の空気を捕集袋 (フレックサンプラー) に採取し、分析する試料とした。サンプル A については硫化水素が非常に高濃度であることから、捕集袋に採取したガスを直接ガスタイトシリンジにて 0.05 mL を採取し分析した。また、サンプル B については、環境庁「特定悪臭物質の測定の方法」に準拠して測定した。液体酸素を用いたコールドトラップ法により、通気流量 0.2 ~ 0.3L/min にて 1.006L の純空気を試料濃縮管 (U 字型ガラス管に白色珪藻土担体を酸処理した後、β,β-オキシジプロピオニトリルで 25% 被覆したものを充填) に通気、濃縮して分析した。臭気成分は、炎光光度検出器 (FPD) 付きガスクロマトグラフ法を用い 4 種の揮発性硫黄化合物濃度 (ppm) を測定した。

また、平成 25 年 4 月 12 日鉄イオン濃度を明らかにするため、サンプル A,B の間隙水に含まれる溶存性鉄濃度、全鉄濃度を計測した。臭気分析ならびに溶存性鉄濃度、全鉄濃度計測は JIS K0102 57.2 に定める方法に基づき株式会社三協熱研 (愛知県名古屋) において実施した。

### III. 結果

Table 1, Table 2 にサンプル A, B の間隙水の水温

ならびに水質の経月変化を示した。

水質分析結果から、pH, 亜硝酸態窒素、硝酸態窒素についてサンプル A, B とともに経時的な変化は認められなかったが、リン酸についてはサンプル B の 2, 3 月の値が 1 月以前に比較し大幅な減少が認められた。

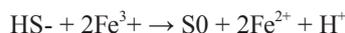
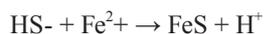
Table 3 に揮発性硫黄化合物濃度の分析結果を示した。濃度の分析結果からメチルメルカプタン、硫化水素について、サンプル A, B に著しい差が認められた。サンプル A の硫化メチル、硫化ジメチルについては、強い硫化水素臭が測定を阻み分析できなかった。Table 4 に間隙水中の溶解性鉄濃度 (D-Fe) と全鉄濃度 (T-Fe) の分析結果を示す。分析の結果、サンプル A の溶解性鉄濃度は 0.1ppm 以下であったが、サンプル B は 98ppm であった。全鉄濃度はそれぞれ、0.2ppm, 140ppm であった。

### IV. 考察

揮発性硫黄化合物濃度の分析結果から、メチルメルカプタン濃度比 (サンプル B/A), 硫化水素濃度比 (サンプル B/A) は、それぞれ  $4.7 \times 10^{-3}$ ,  $6.8 \times 10^{-6}$  となりサンプル A とサンプル B とでは濃度に著しい差が認められた。

金谷・菊地 (2009) は、強還元状態で高濃度の H<sub>2</sub>S を含む底泥 1L あたり 10 ないし 20g の鉄添加により、H<sub>2</sub>S の蓄積を少なくとも 20 日間にわたり抑制できることを確認した。今回の実験では、700cc の水と 100g のヘドロに対し 100g の鉄イオン溶出体を投入することで少なくとも 5 ヶ月間にわたり、溶解性鉄が 98ppm の高濃度で溶存し続け、硫化水素の発生を抑制していることが示唆された。

一般に、底土中で生成した H<sub>2</sub>S は底土中の鉄と速やかに反応し、難溶性の硫化物 (硫化鉄 FeS 等) や原子状硫黄 (S<sub>0</sub>) となり沈殿・無毒化される (Canfield 1989; Howarth & Stewart 1992; Giordani et al. 1996)。



このような反応が、サンプル B 中で起こり硫化水素が減少した可能性がある。

今回対象とした鉄イオン溶出体は、コントロール (サンプル A) に比較し H<sub>2</sub>S の濃度比を  $6.8 \times 10^{-6}$  に抑制する効果があることをはじめて確認した。鉄粉

Table 1 Environmental conditions of Sample A

	Air temperature	Water temperature	Salinity(%)	pH	NO <sup>2-</sup>	NO <sup>3-</sup>	COD	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
November	7.6	13.1	0.7	6.7	0.005	0.2	100	10
December	4.9	9.9	0.6	6.9	0.005	0.2	100	10
January	4.3	6.5	0.5	6.9	0.005	0.2	100	5
February	N.D.	N.D.	N.D.	6.9	0.005	0.2	100	10
March	15	19.3	0.8	6.7	0.005	0.2	20	10

Table 2 Environmental conditions of Sample B

	Air temperature	Water temperature	Salinity(%)	pH	NO <sup>2-</sup>	NO <sup>3-</sup>	COD	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
November	7.6	13.3	0.7	6.8	0.005	0.2	100	10
December	4.9	10.1	0.6	6.8	0.005	0.2	50	5
January	4.3	6.6	0.6	6.9	0.005	0.2	50	5
February	N.D.	N.D.	N.D.	6.8	0.005	0.2	50	0.5
March	15	19	1.1	6.6	0.005	0.2	13	0.2

Table 3 The results of sulfide analysis

	Sample A Sludge Only	Sample B Sludge with ΣBall
Methyl mercaptan (ppm)	1.1	0.0052
Hydrogen sulfide (ppm)	250	0.017
Methyl sulfide (ppm)	Unmeasurable level	0.10
Methyl disulfide (ppm)	Unmeasurable level	0.0003>

Table 4 Consistency of D-Fe, T-Fe in each sample

Consistency	Sample A Sludge Only	Sample B Sludge with ΣBall
D-Fe (ppm)	0.1>	98
T-Fe (ppm)	0.2>	140

を用いた金谷・菊地 (2009) の実験では、コントロールと比較し 20<sup>1</sup> 程度の減少に止まった。今回の実験と金谷・菊地 (2009) の実験条件は、フィールドと標本瓶という実験環境の相違、H<sub>2</sub>S と鉄添加量の比率の相違により一概に比較することはできない。しかし、鉄イオン溶出体は、鉄と炭と接触することによる生じる電池の作用により二価鉄イオンが長期的に定常的に供給され、H<sub>2</sub>S の蓄積を著しく抑制することが示唆された。

さらに、鉄イオン溶出体は、メチルメルカプタンも硫化水素と同様に抑制効果があることが初めて明らかになった。また、硫化ジメチルに関しては、サンプル A との比較はできないがメチルメルカプタンと同様低値を示した。硫化ジメチルやメチルメル

カプタンはともにごく少量でも悪臭を放つため、日本の悪臭防止法ならびに同施行令により特定悪臭物質に指定されている (悪臭法令研究会, 2001)。Sasaki&Sugimoto (2012) は、真正細菌解析の結果、ヘドロのみの水槽から *Holophaga* 属に近縁なクローンが高頻度に検出するのに対し、ヘドロに鉄イオン溶出体を投入した水槽から *Magnetobacterium* 属に近縁なクローンが高頻度に検出されるとともに *Holophaga* 属の減少を確認した。

*Holophaga* 属には *Holopaga forotida* が知られ含硫化合物の硫化ジメチルやメチルメルカプタンを発生させる (Liesack et al. 1994)。 *Magnetobacterium* 属は磁性細菌で、Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, FeS<sub>2</sub>, Fe<sub>1-x</sub>S を細胞内にマグネトソームとして蓄積し (Pósfai et al,1998), 脱

窒経路の酵素群も発現する(福森 1995)。本実験においても細菌叢に変化が生じたとすれば、鉄イオン溶出体による *Holophaga* 属の抑制と *Magnetobacterium* 属の出現により、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化ジメチル等の揮発性硫化化合物が減少した可能性が高い。

また、亜硝酸態窒素濃度、硝酸態窒素濃度、pH には大きな違いは見られなかったが、サンプル B の水溶液中のリン酸濃度が 2, 3 月に大幅に減少した。福田ほか(2013) は、リン酸濃度 0.28mg/L の池の水が入った 70L 水槽に、鉄イオン溶出体を 322 g 投入したところ、6 日間で 0.05mg/L に減少したという。本実験では、11 月に 10mg/L だった数値が 2 月には 0.5mg/L に減少した。鉄イオン溶出体によって二価鉄イオンが長期的に定常的に供給され、リン酸と結合しリン酸鉄となることで高濃度のリン酸の蓄積を抑制したものと考えられる。鉄イオンは、リン酸によって消費されると考えられるが、鉄イオン濃度や揮発性有機硫黄化合物の生成濃度から、本鉄イオン溶出体は十分な鉄イオンの供給が可能であることが示唆された。

今後、鉄イオン濃度と揮発性硫黄化合物抑制との相関、ヘドロ懸濁水中の細菌叢の経時変化について分析し、鉄イオン溶出体による効率的な揮発性硫黄化合物除去方法について検討したい。

## 謝辞

本研究におけるヘドロ採集ならびに水質計測において、本庄市役所職員荒井大樹氏(東京海洋大学大学院生)、ならびに同大大学院の学生諸氏にご協力を頂いた。ここに感謝の意を表す。

## 引用文献

悪臭法令研究会(2001) ハンドブック悪臭防止法 四訂版. ぎょうせい, 東京.

Canfield, D.E. (1989) Reactive iron in marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 53: 619-632.

Giordani, G. Bartoli, M. Cattadori, M. Viaroli, P(1996) Sulphide release from anoxic sediments in relation to iron availability and organic matter recalcitrance and its effects on inorganic phosphorus recycling. *Hydrobiologia* 329: 211-222.

Howarth, R.W. Stewart, J.W.B. (1992) The interactions of sulphur with other element cycles in ecosystems. *Sulphur Cycling on the Continents*. SCOPE 48 (Howarth, R.W, Stewart, J.W.B. Ivanov, M.V. eds.), 67- 84. *John Wiley and Sons*. New York.

福田直三, 杉本幹生, 西本秀憲, 青山勇一(2013) 二価鉄イオンによる富栄養池の水質改善水槽実験. 土木学会西部支部研究発表会 223-224.

金谷弦・菊地永祐(2009) 鉄添加により遊離硫化水素を汽水域底泥から除去する実験的手法の検討. 東北アジア研究 13, 17-28.

福森義宏(1995) 磁性細菌の生化学. 蛋白質・核酸・酵素 40: 919-925.

長谷川篤・田中美穂・久野章仁・松尾基之(2009) 谷津干潟および芝浦運河の底質中における水質浄化作用の働き. 分析化学 58 (2) :87-94.

Liesack, W. Bak, F. Kreft, J.U. Stackebrandt, E. (1994) *Holophaga foetida* gen. nov., sp. nov., a new, homoacetogenic bacterium degrading methoxylated aromatic compounds. *Arch Microbiology* 162: 85-90.

松尾基之(2006) 多摩川底泥中の硫酸還元菌による硫化鉄化合物生成と悪臭低減に関する研究. pp128. 東急環境浄化財団.

Pósfai, M. Buseck, P.R. Bazylinski, D.A. Frankel, R.B. (1998) Reaction Sequence of Iron Sulfide Minerals in Bacteria and Their Use. *Biomarkers. Science* 280: 880-883.

鈴木新一・志賀一(1953) 湛水土壤中における硫化水素の行動に関する研究第 3 報種々の形態の含鉄材並びに客土材添加による遊離硫化水素発生の抑制について. 中国農業試験場報告 2: 73-90.

杉本幹生・杉本至健・杉本慧子・杉本由起江(2006) 鉄イオン溶出体. 特開. 2007-268511.

杉本幹生(2010) 二価鉄イオン(Fe<sup>2+</sup>) が地球を救う. グローバルネット, 地球・人間境フォーラム 238.

Tsuyoshi, S. Mikio, S. (2012) Change in eubacteria in sludge by the addition of iron ion releasers. *Journal of Aquatic Mari. Envi. Res.* 5:45-49.

受付日 2013 年 4 月 22 日

受理日 2013 年 9 月 13 日