

東京大学大学院新領域創成科学研究科

社会文化環境学専攻

2019 年度

修 士 論 文

管路内下水浄化装置のスポンジ担体における

還元型硫黄の把握方法の開発

**Development of Grasping Method of Reduced Sulfur
in Sponge Media for In-sewer Purification System**

2019 年 7 月 12 日提出

指導教員 佐藤 弘泰 准教授

横山 誠宏

Yokoyama, Masahiro

概要

管路内下水浄化とは、下水管の底面に微生物付着スポンジ担体を設置して、下水が流下中に微生物の働きによって下水中の汚れを分解する技術である。一方で、下水管中では硫化水素の生成が問題になることがある。そこで、スポンジ担体中の還元型硫黄を調べるために、スポンジ担体中の、ORP に準ずる電位差の測定と、硫黄系成分(硫化物、元素状硫黄、硫酸イオン)の定量の方法を検討した。電位差は、ステンレス線、銀/塩化銀電極、電圧計、100MΩ抵抗を用いることで適切に測定できた。硫黄系成分は、硫化水素検知管と KOH エタノール溶液と過酸化水素による元素状硫黄の酸化、イオンクロマトグラフィーを合わせることで適切に測定できた。

目次

1. はじめに	7
1.1. 背景.....	7
1.2. 目的.....	8
1.3. 本論文の構成.....	8
2. 既往の知見.....	9
2.1. 管路内下水浄化と間欠接触酸化.....	9
2.2. 硫黄系成分	11
2.2.1. 硫黄系成分の分類.....	11
2.2.2. 硫化物の存在形態	13
2.2.3. 硫黄系成分の酸化還元及び硫酸還元菌.....	15
2.3. 下水中の硫黄系成分の挙動.....	15
2.4. 硫黄系成分の測定方法	16
2.4.1. 硫酸イオンの測定	17
2.4.2. 硫化物の測定	18

2.4.3.	元素状硫黄	20
2.4.4.	全硫黄の測定	20
2.5.	ORP(酸化還元電位).....	20
2.5.1.	ORP の原理	20
2.5.2.	ORP の測定方法.....	21
2.5.3.	ORP と硫化水素.....	22
3.	電位差測定.....	23
3.1.	ORP 測定 の原理 と 電位差測定 の手順 の概要	23
3.2.	検討項目	24
3.3.	実験.....	25
	実験 1：電位差測定における待ち時間の検討	26
	実験 2：管路内下水浄化装置のスポンジの黒変部分及び褐色部分の電位差.....	29
	実験 3：電位差測定における銀/塩化銀電極との比較.....	32
	実験 4：電位差測定と ORP の関係	35
3.4.	電位差測定に関するまとめ	40

4. 硫黄系成分の定量	41
4.1. 硫黄系成分の定量の手順の概要	41
4.2. 検討項目	42
4.3. 実験	44
実験 1：検知管法による硫化物測定回収率	44
実験 2：検知管法による硫化物測定に必要な塩酸の量	46
実験 3：元素状硫黄の酸化のための水酸化カリウムエタノール濃度の検討	49
実験 4：イオンクロマトグラフィーに塩化物が与える影響	53
実験 5：イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオンの検出下限	56
4.4. 硫黄系成分の定量に関するまとめ	58
5. 実試料への適用	62
実験 1：管路内下水浄化装置のスポンジ担体中の硫黄系成分の測定	63
実験 2：管路内下水浄化装置のスポンジ担体中の電位差の測定	66
6. まとめ	69
研究のまとめ	69

今後の展望	69
謝辞.....	70
参考文献	71
付録.....	75
電圧計の内部抵抗	75
スポンジの密度.....	76
スポンジのセル数	77
スポンジの飽和含水率.....	77

1. はじめに

本章では、本研究を行った背景と目的、及び、本論文の構成を述べる。

1.1. 背景

昨今、東日本大震災を受けての下水道の強靱化や、地球温暖化への対策が求められている [1]。

私の所属する味埜・佐藤研究室では、下水処理における省エネルギー化や災害被害の軽減を目的に、管路内下水浄化という技術を開発中である [2]。管路内下水浄化とは、下水管の中を下水が流下中に浄化する技術のことである。この技術の詳細は、「2.1 管路内下水浄化」で述べるが、簡単に説明すると、下水管の中に微生物の付着したスポンジ担体を設置し、その微生物の力によって、下水中の汚れを分解するという仕組みである。この技術は運用にエネルギーを必要としないので、下水処理の省エネルギー化が期待できる。また、災害が起きて下水処理場が使用不可になっても下水が垂れ流しにならないことから、災害の被害の軽減も期待できる。

ところで、下水管内での硫化水素の生成は、コンクリート・鉄の腐食や悪臭、作業環境の悪化を引き起こすため、避けるべきことである。管路内下水浄化でも同様である。一般的に、硫化水素は酸素の少ない嫌気的な条件、例えば下水管内では伏せ越しや段落ちなどの汚泥や下水が溜まりやすい場所で生成しやすい。管路内下水浄化でも基本的には同様であるが、一般的な下水管と比べて複雑になるため、生成の程度、生成しやすい箇所や条件はまだ十分分かっていない。

嫌気的な条件下では硫酸還元が起こって、下水中の硫酸イオンが元素状硫黄や硫化物などの還元型硫黄になり、硫化物が空気中に出て行くと硫化水素と呼ばれるようになる。従って、これら還元型硫黄を把握すれば、硫化水素が生成するポテンシャルも把握することができる。また、どこの箇所で還元型硫黄が生成しやすいかを把握することは、硫化水素の生成を避けるために重要である。

管路内下水浄化の硫酸還元に関する研究として、スポンジ担体を間欠的に下水に接触させることで下水中の硫化物が減少したという報告がある [3]。この研究の実験対象は下水であったが、下水中だけでなく、スポンジ担体中の硫化水素の挙動も知る必要がある。しかし、スポンジ担体は固体であり、酸化還元電位(ORP)計のようなセンサーを用いて測定することは困難である。また、液体ではないために硫化物等の分布は均一ではないこと、硫化物は不溶性の塩として存在することがあり、また、元素状硫黄も固体として存在することも、測定を困難なものとしている。そこで、スポンジ担体内部の還元型硫黄を把握する手法を開発することにした。

1.2. 目的

以上のことから、本研究では、管路内下水浄化に用いるスポンジ担体中の還元型硫黄を適切に把握する方法を開発することを目的とする。

1.3. 本論文の構成

本論文は以下の構成となっている。

「2 既往の知見」では、硫化水素や硫酸還元、ORP の一般的な知識や、管路内下水浄化や、硫黄系成分、ORP の測定方法に関してのこれまでの研究をまとめた。

「3 電位差測定」では、還元型硫黄を把握するために検討した方法の一つである電位差測定に関して述べた。電位差測定は、ORP 測定をスポンジ担体中に適用するために検討した方法である。

「4 硫黄系成分の定量」では、還元型硫黄を把握するために検討したもう一つの方法である硫黄系成分の定量に関して述べた。硫黄系成分とは、硫化物、元素状硫黄、硫酸イオンのことで、これらを定量する方法を検討した。

「5 実試料への適用」では、以上の実験から導き出した測定方法を管路内下水浄化装置のスポンジ担体に適用した実験に関して述べた。

「6 まとめ」では、以上の内容をまとめ、今後の展望を述べた。

2. 既往の知見

本章では、既往の知見を述べる。初めに、管路内下水浄化について知るために、2.1 では本技術で用いている下水処理方法である間欠接触酸化の原理及び管路内下水浄化についてまとめた。次に、硫化水素の生成に関連する硫黄系成分にはどのような状態があるのかを知るために、2.2 では一般的な硫黄系成分の分類や存在形態、硫酸還元についてまとめた。その中で、特に下水に関連の深いものを 2.3 でまとめた。これら硫黄系成分を定量する方法の候補を絞り込むために、2.4 ではこれまでの硫酸イオンや硫化物、硫黄の測定方法についての研究をまとめた。最後に、硫酸還元に関連の深い好気性嫌気性を調べる方法の一つとして着目した ORP(酸化還元電位)について、2.5 で一般的な知識や研究についてまとめた。

2.1. 管路内下水浄化と間欠接触酸化

初めに、管路内下水浄化について説明する。松坂らは、下水中の有機物を取り除くことができる下水管を開発した [2]。その翌年には、より簡易な構造とした改良型を開発した [4]。その構造は、図 1 に示すように、2 層に分かれており、浄化部には微生物を付着させるためのスポンジ担体が固定されている。この管内では、下水流量の変化を利用して、間欠接触酸化を行う。流量が少ないときは下水は上段の流下部を流下して、その間は微生物担体に酸素が供給される(図 1 の右)。流量が多くなると越流孔からあふれ出て微生物担体の設置された下段の浄化部に越流し、有機物が供給される(図 1 の左)。また、下水が越流して落下する際にも空気を巻き込むので酸素が得られる。従って、この管では、エネルギーを使って曝気装置などで空気を送る必要がなくなる。

本技術に関して、BOD 除去速度が $11\sim 16\text{ g/m}\cdot\text{d}$ という報告があり [5]、日本人一人当たりの BOD 排出量を 56 g/d とすると、一人当たり $4\sim 5\text{ m}$ 程度の長さの浄化管で除去できる計算になる。また、微生物の群集構造に焦点を当てた研究では、有機物除去を担う微生物の種類や嫌気性細菌の比率が減少することが報告された [6]。

管路内下水浄化を導入することの利点は、下水処理のコストを削減できることである。管路内下水浄化を導入することにより、下水の水質が良くなるので、下水処理施設を縮小することができる。また、先に述べた通り曝気が不必要なので省エネルギーである。これらによって、下水処理施設の建設にかかる費用や、下水処理に必要な電力の費用を削減することができる。従って、下水道普及率が低い、今後下水道の整備を進めようという新興国にとっては有力な下水処理方法となるであろう。

また、災害にも強い。仮に大きな災害が起きて下水処理場が機能しなくなった場合、下水は水域に直接流出せざるを得ない場合があり、衛生面に不安があるだけでなく放流先の水環境に

大きな影響を与える。しかし、管路内下水浄化を使用していれば、下水はある程度浄化されて水域に流されるので、少なくとも環境への負荷を大きく削減することができる。また、有機性汚濁物質を管路内浄化によってある程度除去しておけば塩素消毒の効果が現れやすいことが期待でき、従って、衛生面でも安心できる。

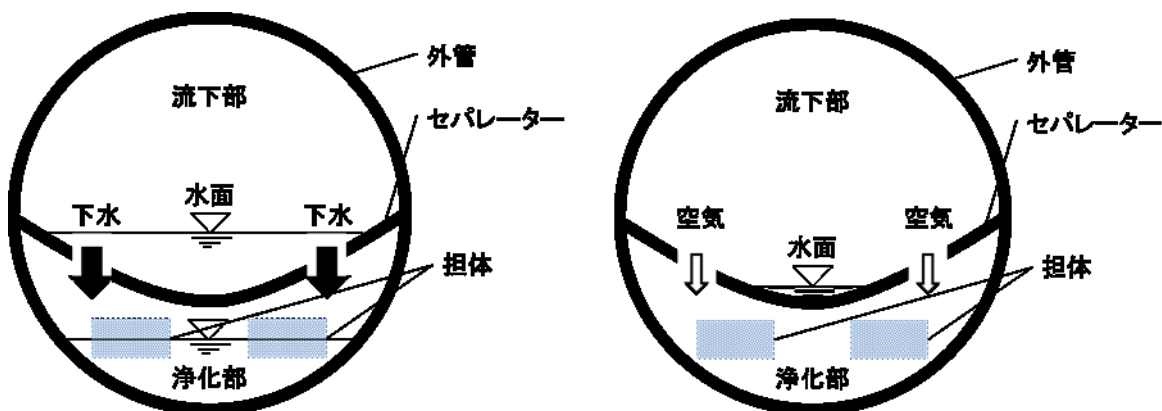


図 1 管路内下水浄化の管(左が流量が多い場合、右が流量が少ない場合)
(松坂ら [4]をもとに作成)

次に、管路内下水浄化の下水浄化の原理である、間欠接触酸化法について説明する。これは、微生物担体を有機物を含む下水と空気に交互に晒すことによって、微生物が有機物を二酸化炭素と水に酸化分解して、下水中の有機物を除去するという方法である。

図 1 の左の図のように微生物担体を下水に浸す。黒木ら [7]によると、このとき、微生物は下水中の有機物をポリヒドロキシ酪酸(PHB)などの形態として蓄積することが分かっている。

次に、図 1 の右の図のように微生物担体を空気にさらす。このとき、微生物は、周りの空気から供給される酸素を用いて、蓄えた有機物を酸化分解する。

これらを交互に繰り返し行うことによって下水中の有機物を除去する。

この方法の利点は、曝気のための動力を必要としないことである。現在多くの下水処理場で用いられている活性汚泥法は、曝気に多くのエネルギーを要するが、この方法だと動力を用いた曝気をしないのでエネルギー消費量を減らすことができる。

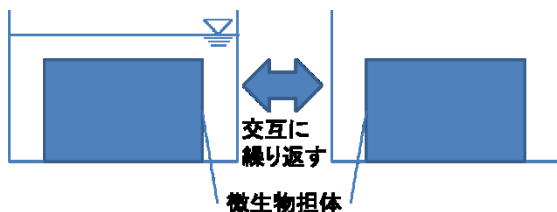


図 2 間欠接触酸化の原理

2.2. 硫黄系成分

硫黄系成分とは、硫黄元素を含む物質のことである。硫黄系成分は悪臭の原因である物質であることが多い。本節では、様々な形態の硫黄系成分の整理を行った。初めに全体的な硫黄系成分の整理を行い、その中で本研究に関係の深い硫黄系成分を整理した。その次に、硫化物の存在形態に関して整理した。最後に硫黄系成分の酸化還元に関して整理した。

2.2.1. 硫黄系成分の分類

主要な硫黄系成分は、図 3 に示すように分類される [8]。まず、無機態と有機態に分類され、無機態は酸化数によって、8 種類に分類される。それらの物質の例をその後に記した。

硫酸イオンは、酸化数が+6 で、非常に安定した物質である。強酸である硫酸や、塩である硫酸ナトリウム、水に溶けにくい硫酸バリウムが代表的である。

酸化数+2~+5 は、亜硫酸やチオ硫酸である。

元素状硫黄は、酸化数が 0 で、硫黄元素の結合の形によって 3 つに分類される。低温だと斜方硫黄になり、高温だとゴム状硫黄になる。これらの物質は、結晶では黄色透明だが、砕いて粉末にすると、黄色となる。粉末を水に懸濁させると白濁する。

$-2/n$ は、多硫化物と呼ばれ、硫黄元素が直鎖状に連結しているものである。

硫化物は酸化数が-2 で、酸化されやすいため不安定である。水に溶けやすい硫化ナトリウムや、気体である硫化水素、水に溶けにくい硫化鉄などの金属硫化物として存在する。硫化水素は下水に含まれる代表的な悪臭成分である。

有機態は代表的なものとして、メチルメルカプタンやメタンスルホン酸がある。メチルメルカプタンは硫化水素と同様に多くの悪臭の原因となる。また、タンパク質を構成する 20 種の必須アミノ酸のうち、システインとメチオニンがチオール基として硫黄を含む。

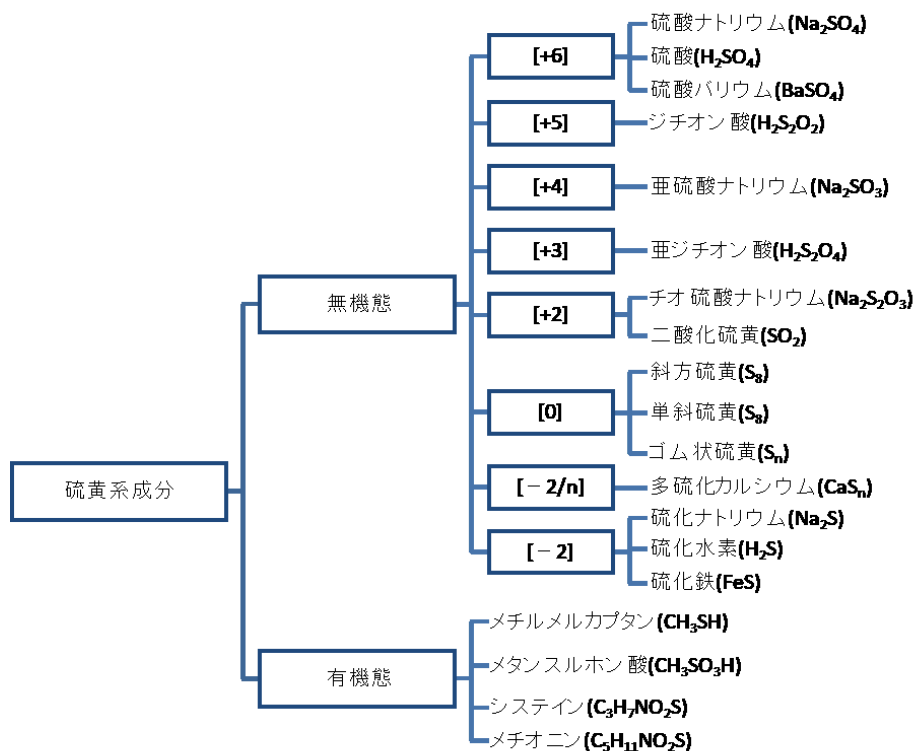


図 3 硫黄系成分の分類([8] を参考に作成)

次に、図 3 の中でも、本研究に関係の深い硫黄系成分を整理した。「2.3 下水中の硫黄系成分の挙動」で詳しく述べるが、下水中の無機態の硫黄系成分は主に図 4 の状態で存在する。

酸化数が+6 で水に溶けている硫酸イオン、酸化数が 0 で懸濁している元素状硫黄、酸化数が -2 で様々な形態で存在する硫化物に分類される。硫化物の状態は pH と温度によって決まる。また、硫化物は金属と結合することで、金属硫化物となり沈殿となる。また、硫黄元素が直鎖状になり両端がチオール基となる多硫化物も存在すると考えられるが、そうした形態は硫化水素と元素状硫黄が混在するものと捉えることもできる。

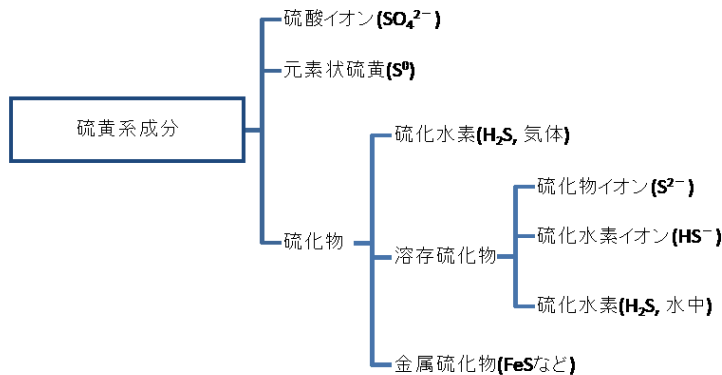
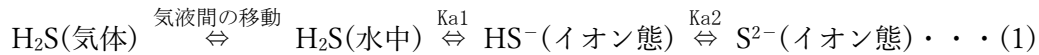


図 4 本研究に関連の深い硫黄系成分の分類

2.2.2. 硫化物の存在形態

硫化物の存在形態について整理する [9]。

硫化物の化学的な形態を以下に示す。



硫化物は、液相中では 2 種類のイオン (HS^- , S^{2-}) と硫化水素 (H_2S) で平衡となり、硫化水素は液相中と気相中で平衡となる。

液相中の形態について説明する。平衡定数 K_{a1} と K_{a2} は、平衡状態での各溶質の活量により表されるが、溶質の濃度が低い場合は活量はモル濃度 (C) で近似できる。平衡定数と体積モル濃度は次式のような関係となる。

$$K_{a1} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HS}^-}}{c_{\text{H}_2\text{S}}(\text{液体})} \cdots (2)$$

$$K_{a2} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{S}^{2-}}}{c_{\text{HS}^-}} \cdots (3)$$

硫化物イオン (S^{2-}) は、pH が 12 以上の場合にしか存在せず、下水においてはめったにそのような pH にならないので、(2) の式が重要になる。(2) から次式が得られる。

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{c_{\text{HS}^-}}{c_{\text{H}_2\text{S}}(\text{水中})} \cdots (4)$$

この式から、pH が分かれば液相中の硫化水素イオン (HS^-) と硫化水素 (水中) の比率が分かる。(4) の式及び S^{2-} と HS^- で同様に作成した式から作成した硫化水素の解離曲線を図 5 に示す。

次に、硫化水素 (H_2S) の気液平衡について説明する。揮発性化合物の気液平衡を表す単純で理論的な方法として、ヘンリーの法則が最も広く用いられている。

$$p_A = y_A P = H_A x_A \quad (\text{ヘンリーの法則}) \cdots (5)$$

p_A : 成分 A の気相中での分圧(atm)

y_A : 成分 A の気相中でのモル分率(mol/(全 mol))

P : 全圧(atm)

H_A : 成分 A のヘンリー定数(atm/(モル分率)) 温度依存性あり

x_A : 成分 A の液相中でのモル分率(mol/(全 mol))

成分 A のモル分率は、水 1 mol が 18 g であることから、

$$x_A = \frac{C_A}{1000/18} = \frac{C_A}{55.56} \quad \cdots (6)$$

と表すことができる。

気相中の硫化水素は、(5)と(6)を用いると、以下の式で求めることができる。

$$y_{H_2S}(\text{気体}) = \frac{H_{H_2S}}{P} \cdot \frac{C_{H_2S}}{55.56} \quad \cdots (7)$$

H_{H_2S} : 硫化水素のヘンリー定数(25°Cでは 563 atm/(モル分率))

このように、硫化水素の気液の分配は(4)と(7)の式で求めることができる。

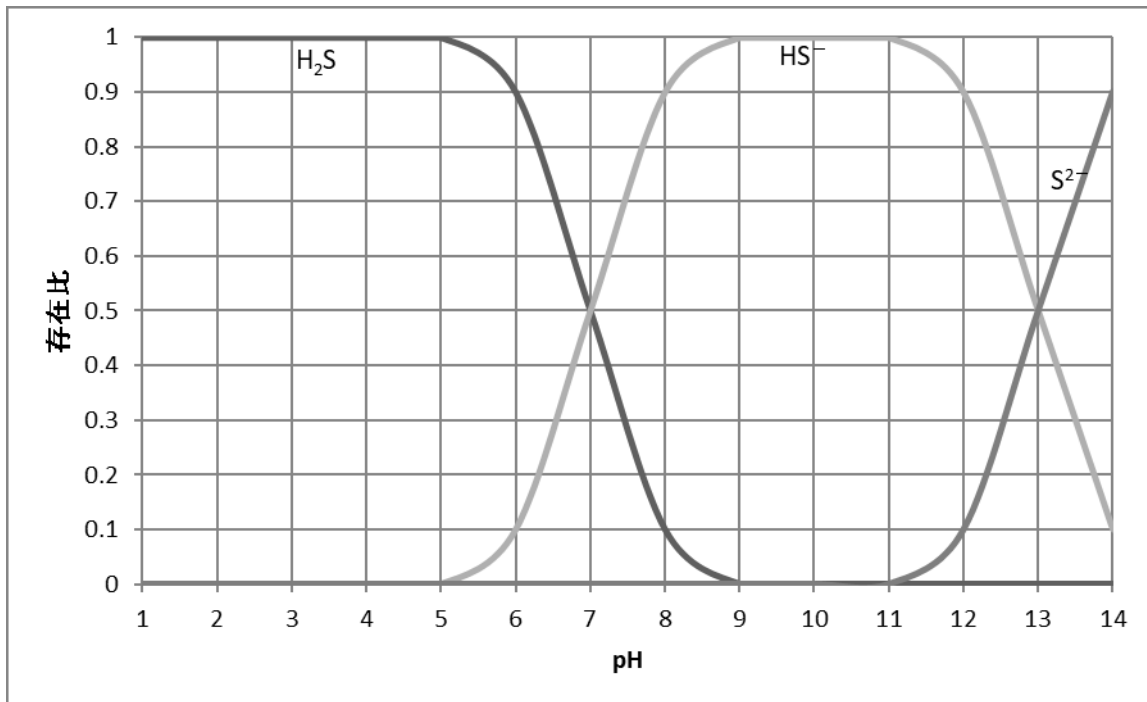


図 5 硫化水素の解離曲線 (簡単のため $pK_{a2}=13$ として描画した)

2.2.3. 硫黄系成分の酸化還元及び硫酸還元菌

硫黄系成分は、**図 6**のように、酸化還元される。還元剤や硫酸還元菌によって、硫酸イオンが還元されると主に硫化物イオンとなる。この硫酸還元菌は、酸素の多い場所では生きることができない偏性嫌気性菌である。一方で、好気的な環境での静置や酸化剤の添加、硫黄酸化細菌の働きによって、硫化物イオンが酸化されると元素状硫黄や硫酸イオンとなる。

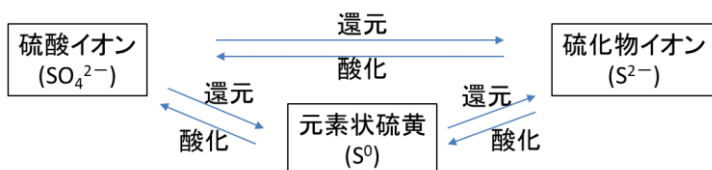


図 6 硫黄系成分の酸化還元

次に、硫酸還元菌によって硫化水素が発生する原理を説明する [10]。硫酸還元菌とは、硫酸イオンを電子受容体として嫌気呼吸を行う細菌の総称である。

そもそも呼吸とは、有機物を酸化することによって、水と二酸化炭素に分解し、エネルギーの放出・貯蔵などに関係するアデノシン三リン酸(ATP)を生成することである。利用される酸化剤(電子受容体)の種類によって、呼吸の種類は分類される。例えば、人間の場合は酸素を利用するので酸素呼吸である。

そして、硫酸還元菌の多くは、酸素の多い環境では生きられず酸素のない環境を好む偏性嫌気性菌である。硫酸還元菌は、嫌気条件のもとで、硫酸イオンを利用して有機物を酸化する。このとき、硫酸イオンは還元されて硫化水素が発生する。例えば、酢酸塩を酸化する場合は、



となり、この反応の自由エネルギー変化は、硫酸塩 1 mol あたり、 -57.6 kJ/mol である。

2.3. 下水中の硫黄系成分の挙動

硫黄系成分は、下水道管渠内では**図 7**のような挙動をする [9]。

まず、下水中に含まれる硫酸塩が有機物存在下で嫌気的なときに還元されて硫化物となる。好気的な環境になり硫化物が再び酸化されれば元素状硫黄及び硫酸イオンに戻る。硫化物が金属と結合すれば金属硫化物として沈殿する。また、下水中の硫化物は気相と接することで硫化水素として気相中に放散される。その硫化水素は下水管の内壁に吸着されると酸化されて硫酸

となる。この硫酸がコンクリートの腐食の原因である。硫化水素が下水管から外に出て都市の大気に広がると悪臭となる。

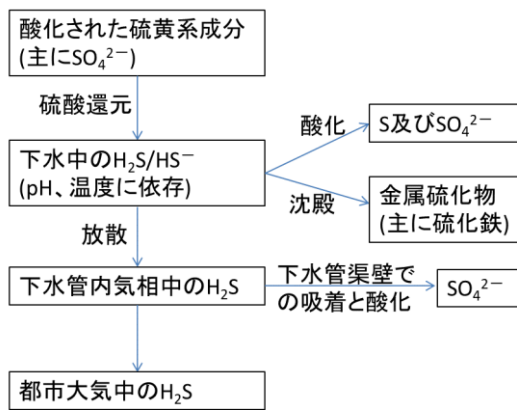


図 7 下水道管路内での硫黄系成分の挙動

下水道管路内での硫化水素によるコンクリートの腐食原理については以下のようにまとめられている [11]。

下水道管路内底部で嫌気性硫酸還元菌が活動して下水中の硫酸塩を還元し、硫化物(硫化水素)を生成させる ($\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$)。この硫化水素は、流れの過程で管内の気相部に移動し、管路頂部に到達すると、そこに存在する硫黄酸化細菌により酸化されて硫酸になる ($\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$)。ここで生成した硫酸は時間経過とともに濃縮されて濃度が増し、管内壁のコンクリートを侵食したり鉄を腐食させる。

2.4. 硫黄系成分の測定方法

硫黄系成分の測定方法としては、これまで様々な方法が考案されてきた。本節では、測定手法を硫酸イオン、硫化物、元素状硫黄の順に整理していく。測定方法を図 8 にまとめる。

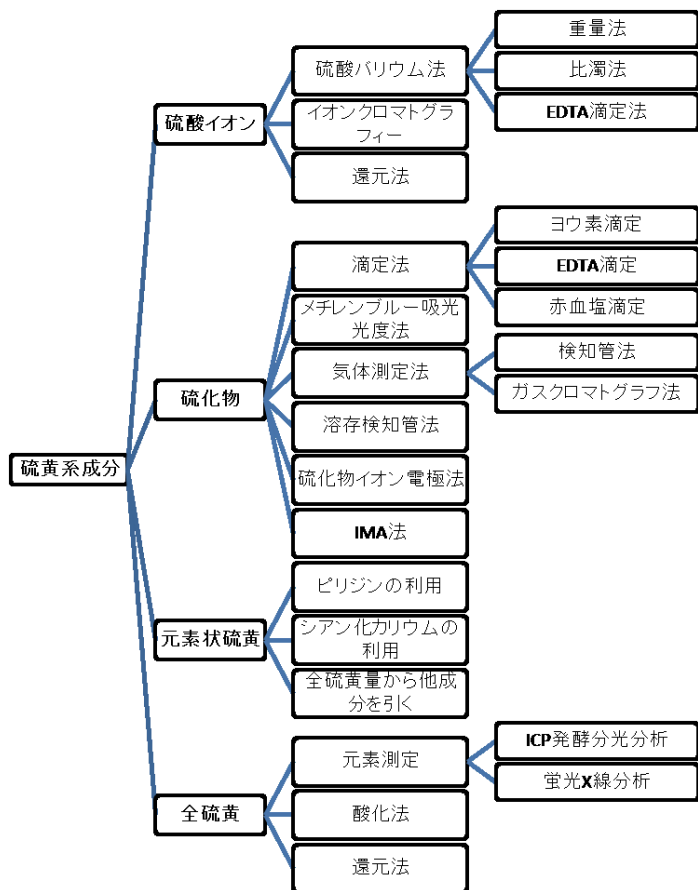


図 8 硫黄系成分の測定方法のまとめ

2.4.1. 硫酸イオンの測定

硫酸イオンを測定する方法としては、硫酸バリウムを生成させる方法、イオンクロマトグラフィー、還元して硫化物として定量する方法がある。

・硫酸バリウム法

古くから用いられてきた方法であり、硫酸イオンがバリウムと結合して白色沈殿を作る性質を利用する。試料液に塩化バリウムを混合して、その重量から硫酸イオン濃度を求める重量法 [12] や、硫酸バリウム懸濁液の濁り具合を調べる比濁法 [13] がある。その他に、過剰のバリウムを EDTA で滴定する方法もある [14]。

・イオンクロマトグラフ法

イオンクロマトグラフィーは 1980 年代頃から使用され出した手法であり、容易に高精度で

硫酸イオンを検出することができる [15]。この手法の応用例として、多硫化物硫黄をシアン化物イオンで分解してチオシアン酸イオンを生成し、電気伝導度検出器及び紫外線吸収検出器を用いたイオンクロマトグラフで無機硫黄化学種を分離定量($S_2^{2-x} + xCN^- \rightarrow xSCN^- + S_2^{2-}$)し、溶液中の硫化物イオン(S^{2-})、多硫化物硫黄(S_n)、亜硫酸イオン、チオ硫酸イオンおよび硫酸イオンを定量した研究 [16]や、イオン交換分離-電量検出法を基本とした液体クロマトグラフィーにより亜硫酸塩・硫化物・チオ硫酸塩・多硫化物を分離定量した研究がある [17]。

・還元法

硫酸イオンを還元して硫化物として測定する方法である。古くは硫化物の測定の方が簡便にできたため、この方法が用いられることも多かった。現在は容易に硫酸イオンを測定できるようになったため、用いられることはほとんど無い。

硫酸イオンを還元する方法として、スズ-強リン酸を用いた方法などが挙げられる [18]。

2.4.2. 硫化物の測定

硫化物は、空気中にあるとすぐに酸化されたり硫化水素となって空気中に出て行くなど、不安定な物質である。そのため、採取後はすぐに測定するか、硫酸イオンに酸化するか、嫌気的な環境で保存する。

硫化物の定量方法としては、ヨウ素滴定法やメチレンブルー吸光光度法などがある。ただし、これらの方法は、共存物質の影響を減らすために、一度硫化水素として追い出してアルカリ性溶液や酢酸鉛に吸収させて測定することが通常である。追い出す方法としては、塩酸や硫酸などの強酸を添加することが多い。他に、水蒸気蒸留法 [19]や、吸引法(遊離硫化水素は 35°C 700cc/mm の通気吸引を 15 分間行うとガスとして発生することを利用) [20] もある。

・滴定法

滴定法として、硫化物測定の代表的なものにヨウ素滴定法がある。その他に、EDTA 滴定、赤血塩滴定などもある。

ヨウ素滴定法は、酸を添加するなどして追い出した硫化水素をヨウ素液に吸収し($H_2S + I_2 \rightarrow S + 2H^+ + 2I^-$)、消費されたヨウ素の量をチオ硫酸ソーダで滴定($Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$)する方法である [21] [22] [23]。

EDTA 滴定法は、金属イオンをキレートにする性質を持つ EDTA(エチレンジアミン四酢酸)を用いる。試料に銅イオンを過剰に加え、残った銅イオンを EDTA により滴定する [24]。

赤血塩滴定は、試料に水酸化ナトリウムを加えてアルカリ性にし、ニトロプルシドナトリウムを数滴加えると赤紫色($Fe(CN)_5NOS$)を呈し、これを赤血塩($K_3[Fe(CN)_6]$):フェリシアン化カ

リウム)標準液で滴定する [25]

・メチレンブルー吸光光度法

硫化水素と N,N'-ジメチル-p-フェニレンジアミンを反応させてメチレンブルーを生成させ、光度定量を行う方法である [18] [26]。本法の反応式は、図 9 で表される。

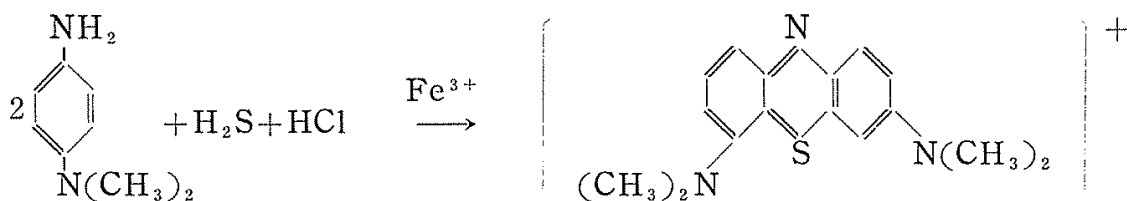


図 9 メチレンブルー法の反応式 [27]

・気体測定法

試料に強酸を添加して硫化水素を追い出し、その成分を、採取してガスクロマトグラフィーで測定する方法 [28] [29]、および、硫化水素を測定する場合は検知管で測定する方法がある [30]。これらの手法は、一般的に気体中の硫化水素の測定に用いられるが、酸を添加して追い出した硫化水素を採取することで溶存硫化物も測定できる。「4 硫黄系成分の定量」で述べるように、本研究では、硫化物の測定にこの検知管を用いる方法を採用した。

・溶存検知管法

酢酸鉛を吸着させたシリカゲルを充填したガラス管を試料に漬けると、毛細管現象によって自然に検知剤層の上端まで浸漬させる。このとき、硫化物濃度に応じて着色の長さが異なるので、その長さを読み取れば硫化物濃度が分かる [31]。

近年では、溶存硫化物用検知管が販売されており、手軽に測定できるようになった [32]。

・硫化物イオン電極法

硫化水素を吸収した試料溶液に既知濃度の硫化物イオン溶液を添加し、このとき生ずる電位変化から硫化水素を定量する方法 [33]や、硫化物を溶かしたアルカリ性溶液を硫化物イオン電極を用いて塩酸で電位差滴定する方法がある [34] [35]。

・IMA(イオンマイクロアナライザ)法

溶液中の硫化物硫黄を微小銀電極上に硫化銀として電着させた後、イオンマイクロアナライザー(表面や薄膜などにあるイオンを分析する機械)により定量する方法 [36]。

2.4.3. 元素状硫黄

元素状硫黄を求める方法としては、n-ヘキサンに抽出してシアノリシス化を利用する方法 [37]やピリジンに溶解させる方法 [38]もあるが、全硫黄量から他の硫黄系成分量を引くことも多い。

2.4.4. 全硫黄の測定

全硫黄の測定方法としては、大きく分類すると3つあり、硫黄元素の定量、酸化して硫酸イオンとして定量、還元して硫化物として測定する方法がある。

・元素測定

硫黄元素を測定する方法としては、ICP 発光分光分析装置や蛍光 X 線分析法がある。

・酸化法

硫黄成分を酸化することによって測定する方法。硫黄をピリジンに溶解して酸化還元滴定をする方法 [38]や、過酸化水素などで酸化して硫酸イオンとして定量する方法 [39] [40] [41]がある。

・還元法

試料をスズ(II)-強リン酸と加熱して硫黄を還元し、発生した硫化水素を定量する方法 [42]がある。

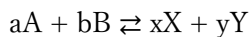
2.5. ORP(酸化還元電位)

酸化還元電位(Oxidation-Reduction Potential)とは、酸化還元の状態を把握する指標である。以下、ORP と呼ぶ。この項では、ORP の原理について述べた後、測定方法、硫化水素との関連について述べる。

2.5.1. ORP の原理

ORP とは、水中に含まれる成分の酸化力と還元力の差を表す指標である [43]。この値が高いほど酸化力が大きく、低いほど酸化力が小さい。

この値は、次のネルンストの式に従う。



$$\Delta E = \Delta E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_X^x \cdot a_Y^y}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

ΔE ：起電力, ΔE_0 ：標準起電力(活量が全て1のときの起電力), R：気体定数, T：温度, n：移動電子数, F：ファラデー定数, a：活量

この式を水素イオン濃度を用いて ORP にあてはめると次の式になる [44]。

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$$

E_h ：水素電極基準電位(mV), E_0 ：その系における標準酸化還元電位(mV), R：気体定数(8314C・mV/mol/K), T：絶対温度[K], n：反応にあずかる電子の数, [Ox]：水中物質の酸化型活量, [Red]：水中物質の還元型活量, F：ファラデー定数(96485C/mol), $[H^+]$ ：水素イオン濃度(mol/L)

この式から、ORP は酸化還元型の活量だけでなく、温度と pH にも影響を受けることが分かる。

ORP は、2.5.3 で詳しく述べる硫化水素の指標として利用されている以外に、次の指標としても幅広く利用されている。土壌 [45]、温泉水 [46]、窒素除去やりん除去のための制御 [47] やヒ素の検出 [48]などに用いられる。

2.5.2. ORP の測定方法

ここでは、ORP 測定の変遷と研究について述べる。

ORP の測定は、1900 年代初期から行われている [49]。カロメル電極や塩化カリウムの寒天橋を用いて測定されていた。その後しばらくは、Michaelis 瓶の中に試料を入れて、白金電極と、参照電極として飽和塩化カリウムの寒天橋を用いたカロメル電極の電位差を測定、というように行っていた [50]。その後、次第にガラス電極法が用いられるようになり [51]、現在ではこちらが主流になっている。その測定の模式図を図 10 に示す。基準電極には銀/塩化銀電極を使用して 3.3 mol/L 塩化カリウム溶液に浸す。作用電極には白金電極を使用している。電極に関してはこれまでとほぼ同じだが、ガラス電極法では先端を溶液に浸すだけで測定できるため、簡便に測定できるという利点がある。

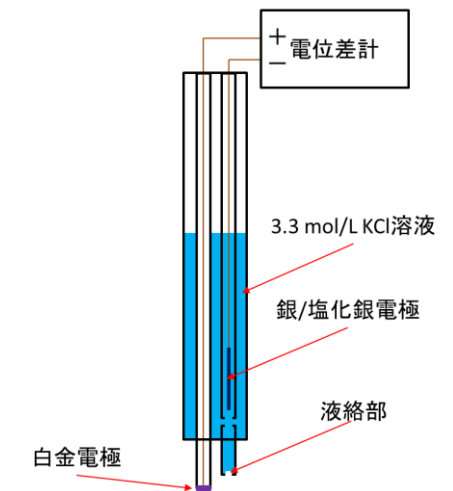


図 10 ガラス電極法の模式図(PST-2729C、東亜 DKK、東京)

2.5.3. ORP と硫化水素

2.2.3 で述べたように、硫化水素は還元的な環境で生成される。従って、ORP が低いほど生成しやすい。

ORP と硫化水素の関連性を調べたものとして、温泉水の硫化水素の量と酸化還元電位を調べた研究 [46]や、硫化物の存在状態と電位-pH 図の関係を示した研究 [52]、ORP が -180 mV 程度で硫化水素が発生したと報告 [13]などがあり、数多くの研究で、硫化物と共に ORP が測定されている。

3. 電位差測定

本章では、スポンジ担体内部の酸化還元性を調べるために考案した電位差測定についての説明とその方法を確立するための実験について述べる。3.1 では ORP 測定の原理と本研究での電位差測定方法の手順の概要を述べる。3.2 では電位差測定の方法を確立するに当たって検討すべき項目を挙げる。3.3 では、検討すべき項目の中で必要だった実験の結果を示す。3.4 では、まとめとして、最終的に決定した、スポンジ担体中の電位差を測定する手順を示す。

3.1. ORP 測定の原理と電位差測定の手順の概要

一般的に、反応に関与しうる電子の活量を表す指標として、酸化還元電位(ORP : Oxidation-Redaction Potential)を測定する。近年では、ORP は ORP 計を用いて測定することが多い。しかし、本研究では ORP 計を使用することが困難である。なぜなら、測定対象が液体ではなく、図 11 のような固体のスポンジの内部なので、直径が数ミリメートルもある ORP 電極を用いたのでは表面の電位しか測定できないからである。そこで、ORP の測定原理に立ち返って、金属の電極を使用して測定する方法を考案した。

まず、ORP 計(PST-2729C、東亜 DKK、東京)は大まかには図 10 に示すような構造をしている。作用電極として白金電極を使用している。参照電極として銀/塩化銀電極が高濃度の塩化カリウム溶液に浸されたものを使用している。参照電極の電極電位は変動しないため、基準の電位となる。参照電極で発生する基準の電位と作用電極で発生する電位の差を測定し、これを ORP としている。

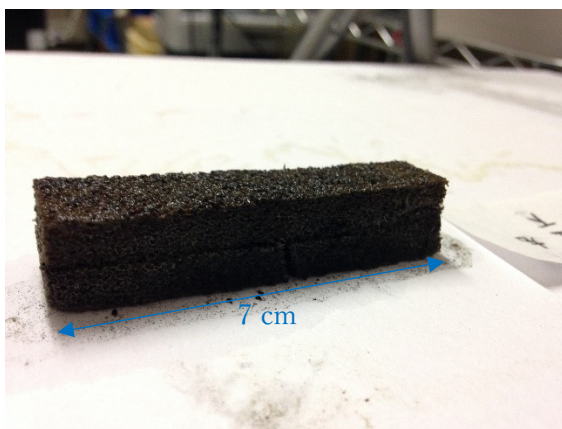


図 11 測定対象

次に、ORP のように、スポンジ担体内部の酸化還元性を調べるために考案した、電位差測定の手順の概要を図 12 に示す。

作用電極として、細いステンレス線(SM400-5, 直径 0.5 mm, ステンレス光, 山口)を使用し、スポンジに刺せるようにした。そのステンレス線は、先端の一方は試料を測定するために 0.5 mm 程度露出したままで、もう一方は回路につなげるために 2 cm 程度露出したままにし、これら先端部以外に絶縁塗料(サンデーペイント, 大阪)を塗った。参照電極は、銀/塩化銀電極のように一定の電位を返す電極を使用する。作用電極を測定したい箇所に先端が来るように設置し、参照電極はその付近のスポンジ上に置き、作用電極と参照電極が液体を通して繋がるようにする。それらの電位差を測定することで、ORP に似た測定ができると考えた。

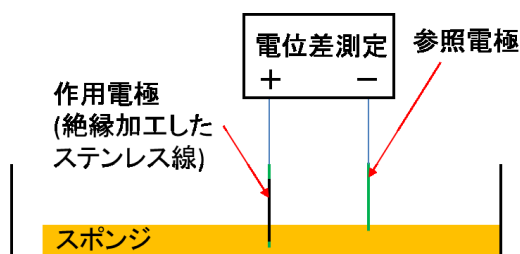


図 12 考案したスポンジ担体内部の電位差測定の様式図

3.2. 検討項目

スポンジ担体中の電位差測定で注意することは、

- ・測定対象が空気中の酸素によって変化、電位差が微弱などの点で不安定
- ・ -500 mV 程度の電位差であること

であり、これらを考慮しつつ以下について検討した。

(ア)測定時の待ち時間

回路をつなげてから安定するまでに時間がかかる。回路をつなげてから指示値を読み取るまでの時間を「実験 1：電位差測定における待ち時間の検討」で調べた。

(イ)電位差の測定に使用する機器

電位差を測定する機器としては、理想的には測定系からの電流を流さない電位差系を用いるのが良いが、研究室には電圧計しかなかった。それら電圧計は、Arduino や簡易な電圧データロガー、比較的大きな内部抵抗を持つデジタルマルチメーター(73203, YOKOGAWA, 東京)である。

Arduino も電圧データロガーも自動で測定・記録できる一方で、簡易な電圧データロガーは微少な電位差を検出できず、また、Arduino は $-$ 電位を検出できないという欠点があった。Arduino に関しては、オペアンプを用いて反転増幅回路による測定を試みたが適切に検出できなかった。以上のことから、これら二つの電圧計は用いないこととした。

一方、デジタルマルチメーターは、400 mV 以下の測定では内部抵抗が 100 MΩ 以上であり、測定系から取り出す電流を十分小さくすることができるかと判断した。

以上の理由から、デジタルマルチメーターを使用することにした。ただし、このデジタルマルチメーターは 400mV 以上では内部抵抗が 10MΩ 程度となってしまう、測定系からとりだす電流が大きくなり、そのために測定値が実際の電位差と乖離してくる。そのため、400mV 以上の電位差を測定する場合、100MΩ 程度の非常に大きな抵抗を用いて分圧し、測定することが考えられる。

「実験 2：管路内下水浄化装置のスポンジの黒変部分及び褐色部分の電位差」で実際のスポンジに適用してみたところ、電圧計の最小のレンジ(400 mV)だと測定範囲を超え、次に小さいレンジ(4 V)だと内部抵抗が小さくて(11 MΩ)適切に測定できなかった。そこで、「実験 4：電位差測定と ORP の関係」では 100 MΩ の抵抗を二つ用いて分圧し測定することを試みた。

(ウ) 参照電極の種類

参照電極は、初めはステンレス線(SM400-10, 直径 1.0 mm, ステンレス光, 山口)を、図 14 のように、水道水で濡らしたティッシュをスポンジ上に敷き、それに接するように設置していた。理論的には、水道水とステンレス電極で発生する電位が返ってくる。しかし、次第にスポンジ上の成分が水道水に移動してくるため、電位差が小さくなると思った。

そこで、銀/塩化銀電極を使用することを考えた。ステンレス線を参照電極とした場合と銀/塩化銀電極(RE-2B, イーシー手順ンティア, 京都)を参照電極とした場合を「実験 3：電位差測定における銀/塩化銀電極との比較」で調べた。

3.3. 実験

実験では、3.2 で示した検討項目を調べた。

実験 1 では、回路をつなげてから値を読み取るまでの待ち時間を調べた。実験 2 では、「5 実試料への適用」で述べる、管路内下水浄化装置に設置してあるスポンジ担体に適用してみた。実験 3 では、参照電極について検討した。実験 4 では、ORP との関係性を調べた。また、実験 4 では 400mV を超える電位差を測定するための分圧の効果についても検討した。

スポンジの性質を以下に説明する。

今回使用したのは、ポリエチレンの連続気泡のスポンジ(積水化学工業、東京)である。使用していない状態での密度は、 30.1 mg/cm^3 で、セル数は 9 個/cm だった。飽和含水率(スポンジが最大で水分を含んだときのスポンジに対する水の体積比)は、0.39(スポンジ体積約 0.5 cm^3 のとき)だった。このスポンジを図 13 に示す。密度、セル数、飽和含水率の求め方に関しては論文末尾の「付録」に示す。

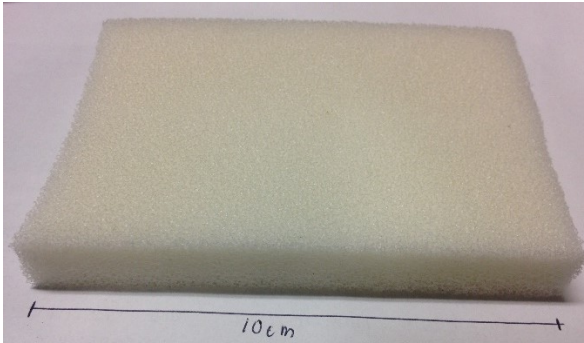


図 13 使用したスポンジ

実験では、定量値はスポンジ体積あたりに換算している。スポンジの体積は、よく洗浄し、過酸化水素水で付着した汚れを酸化分解し、十分に乾燥させ、質量を測定し、密度(30.1 mg/cm^3)で除して求めた。

実験 1：電位差測定における待ち時間の検討

(1) 目的と概要

電極を電圧計につなげてからの経過時間によって指示値は変わってくる。どれくらいの時間待つと良いのかを知るために、水道水または下水をしみこませたスポンジ担体の電位差を経時的に測定した。

(2) 実験方法

水道水に浸したスポンジ(A)(厚さ 10 mm)と微生物の付着したスポンジ(「5 実試料への適用」で詳しく述べる管路内下水浄化装置から採取して、密閉して常温で下水に 1 週間程度浸していたもの)(B)(厚さ 15 mm)を試料とした。

図 14 の回路を作成した。作用電極には 0.5 mm のステンレス線を使用し、先端以外は絶縁塗料(サンデーペイント, 大阪)を塗った。作用電極 G と参照電極には 1.0 mm のステンレス線を使用し、その先端には、水道水を含ませたティッシュを設置した。

測定手順は以下の通りである。

- ① SW1 を作用電極 G につなげる。
- ② SW1 を作用電極 G から外し、作用電極につなげる。このときを 0 分とする。
- ③ 30 秒ごとに値を読み取る。
- ④ 以上の操作を A,B 各々 3 回ずつ、計 6 回行う。

表 1 にこのときの測定の状態を示す。図 15 に電位差測定の様子を示す。赤のリード線が

電圧計のVにつなげる方で、黒のリード線がCOMにつながっている方である。

①の作業を行った理由は、すべての試行でできるだけ初期状態を同じにするためである。

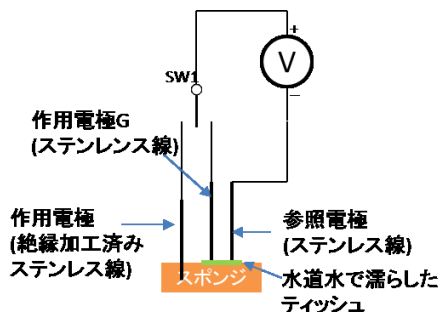


図 14 実験1での電位差測定回路

表 1 実験1の測定状態

測定対象	A(水道水に浸したスポンジ)			B(下水に浸した微生物付着スポンジ)		
厚さ	10 mm			15 mm		
回数	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目
測定順序	1	3	6	2	4	5
表面からの 深さ(mm)	8	6	6	7	8	8

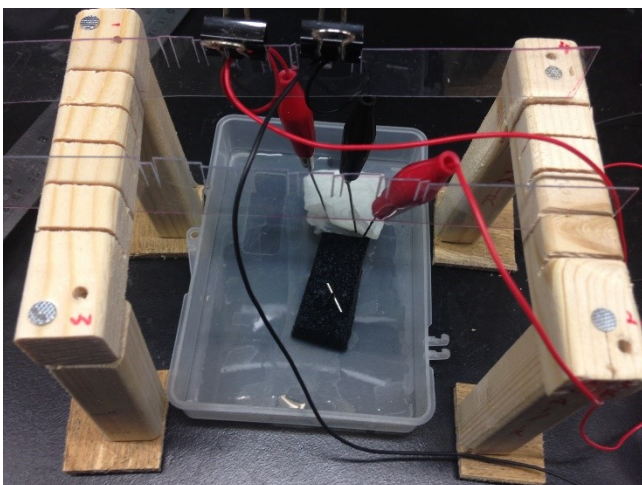


図 15 Bの電位差測定の様子

(3) 結果と考察

結果を図 16 に示す。B1 は変化が大きいが、A2,A3,B2,B3 は単調に微増した。つなげた瞬

間には水道水に浸したスポンジの電位は1回目は170 mV、2, 3回目が-40 mV程度で、下水に浸していたスポンジの電位は1回目は-100 mV、2, 3回目が-400 mV程度なので、多くの場合判別できるようだ。また、 ± 50 mV程度の誤差を許容するのであれば、つなげてから1分程度待つことで、大まかな値は出すことができる。さらに精密に調べたい場合は、経時的に測定するのが良いだろう。

その他に気付いたこととして、微増している原因として、もしかしたら参照電極が浸っている水道水が下水中の成分を吸収しているためかもしれないと考えた。参照電極が下水と触れたら参照電極の電位が作用電極のそれに近づいてしまうからである。この結果に基づいて、「実験3：電位差測定における銀/塩化銀電極との比較」では参照電極として銀/塩化銀電極を用いることを検討することとした。

A1とB1の電位差が高いという結果になった。これらの測定の共通点は、1回目に測定したことである。電極あるいは電圧計が慣れるまでに時間がかかるのかもしれない。従って、初めて使用する電極は、30分ほど安定化させる必要があるようである。

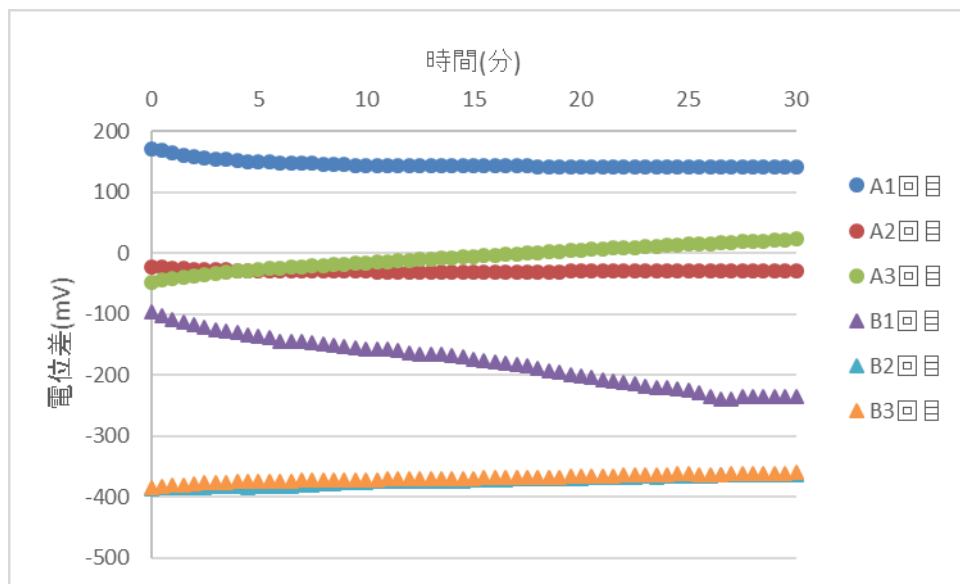


図 16 経時的な電位差の測定値

(4) 結論

± 50 mV程度の誤差を許容するのであれば、電位差測定の待ち時間(回路をつなげてから値を読み取るまでの時間)は1分とする。高い精度を求めるのであれば、経時的に測定する。

実験 2：管路内下水浄化装置のスポンジの黒変部分及び褐色部分の電位差

(1) 目的と概要

スポンジ担体には黒色部分とそうでない部分があり、黒色部分は金属硫化物による着色だと考えられるため、その部分は電位が低いと予想される。

本実験では、管路内下水浄化装置のスポンジに対して適用してみて、予想通りの結果になるかを調べることを目的とする。

管路内浄化装置に設置していたスポンジの黒色に変化している箇所と褐色のままの部分に近い箇所の試料に対して、電位差を測定した。

なお、管路内下水浄化装置に関しては、「5 実試料への適用」で詳細を記した。

(2) 実験方法

図 17 に示す箇所を測定対象とした。左から順に、1,2,3,4 とし、作用電極 1~4 をそれぞれの測定箇所の中央部分に、表面から 8 mm 程度の深さになるように刺した。なお、スポンジの厚さは 15 mm であった。電位差の測定は、作用電極 1~4 を図 14 の回路を組み、以下の方法で行った。

- ① 下水の流下が終了して 4 分待つ。その間に、スポンジに多くに水が残るものの、水路の下水は概ね排水される。
- ② SW1 を作用電極 G につなげる。
- ③ SW1 を作用電極 G から外し作用電極 1 につなげ、1 分待ち、測定値を読み取る。
- ④ ②~③を 1→4 の順番で行う。
- ⑤ 再び下水を流下させ、下水の流下が終了して 4 分待つ。
- ⑥ ②~③を 4→1 の順番で行う。

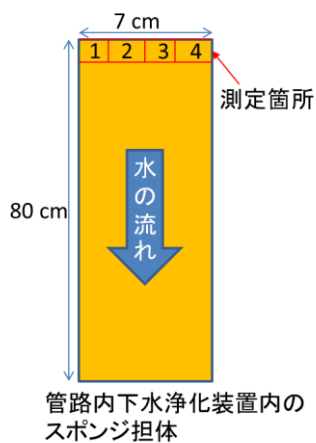


図 17 測定箇所

測定箇所の写真を図 18 に示す。ひっくり返して裏側を撮影したもので、測定対象は、スポンジ上端から約 2 cm までの部分である。真ん中である 2,3 が黒く、外側である 1,4 が黒くないことが分かる。この黒色の部分は金属硫化物だと考えられ、褐色部分よりも電位が低いと予想される。



図 18 測定箇所の裏側の写真

(3) 結果

図 19 に電位差測定の結果を示す。-430 mV を示しているデータは、測定上限である -430 mV を超えたことを示す。2 と 3 は同程度の電位差で、1 と 4 はそれらよりも低かった。すなわち、黒変部分よりもそうでない部分に近い方が電位が低く、還元的であった。

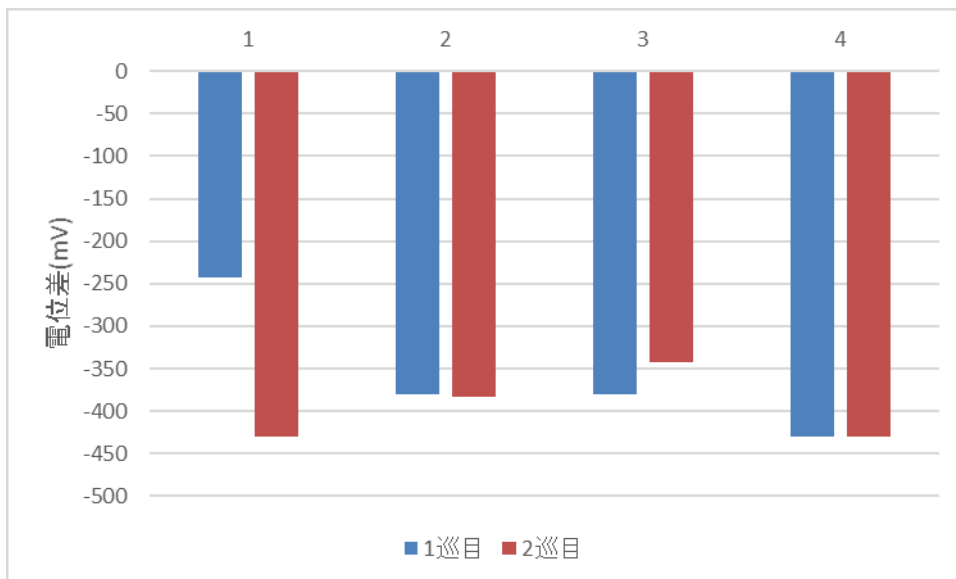


図 19 電位差測定の結果

* 値が-430 mV は、測定範囲を超えたことを示す。

(4) 考察

予想に反して、試料 2,3 よりも試料 1,4 の方が電位が低い結果になった理由として、以下が考えられる。

- ①試料 1,4 は、スポンジの中心部を測定しており、図 18 では分からないが、すでに十分硫酸還元が起こっている黒変部分を測定した。
- ②試料 2,3 の黒変部分に電極が届いていなかった。
- ③黒変部分ではあっても、それは現在の酸化還元状態を示しているとは限らない。
- ④誤差。

図 20 は、試料 1 と試料 2 を切り出したものの見た目である。試料 1 の左側面を見ると、右下の部分が黒くなっている。電極の先端は黒変部分とそうでない部分の境目より下にあったと思われるので、①の可能性はある。試料 2 の左側面を見ると、下 8 分が黒くなっている。従って、②はないだろう。また、-430 mV を超えるまでは比較的安定して指示値が変動していたので指示値の読み取りによる誤差はないだろう。ただし、電極の多少の位置の違いによって測定値が数十 mV 異なることもあるので、そのような誤差が原因かもしれない。以上のことから、①、③、④が原因の可能性が高い。

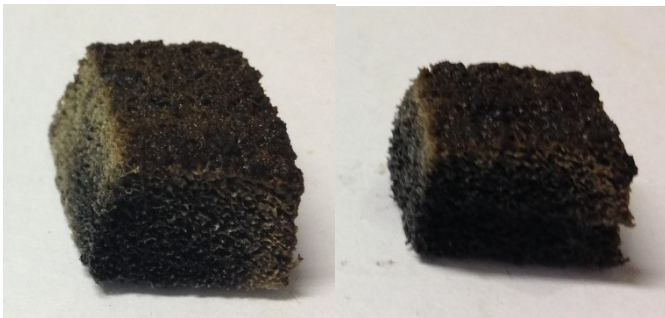


図 20 左図が試料 1、右図が試料 2 の見た目（写真の上がスポンジの表面）

*左側面が下流側の面で、上面がスポンジ表面。

なお、電位差測定に関して、 -430 mV を超えると、レンジが切り替わり、デジタルマルチメーターの内部抵抗が小さくなることによって測定系から電流が流れ、見た目の電位差が減少する。これを防ぐために何らかの対策が必要である。この議論は、「実験 4：電位差測定と ORP の関係」に持ち越す。

(5) 結論

電位差測定と、目視による観察の結果、黒色が少ない部分の方が、電位が低い、すなわち還元であるという、予想と逆の結果になった。この原因としては、どの試料も十分還元的な状態にあったこと、色と電位はその瞬間に直接的な関係があるわけではないこと、誤差の範囲と考えられる。

電位差測定に関しては、 -430 mV を超えるとレンジが切り替わるために正しい電位差を出せなくなる。これを防ぐために何らかの対策が必要。この議論は、「実験 4：電位差測定と ORP の関係」に持ち越す。

実験 3：電位差測定における銀/塩化銀電極との比較

(1) 目的と概要

ステンレス線と水道水の電位を基準とする方法では、他の研究結果や文献との比較がしにくい。そこで、ステンレス棒と水道水から生じる電位と銀/塩化銀電極から生じる電位を比較することで、考案した電位差測定の方法で得られた結果を一般的な結果と比較できるようにすることを目的とする。また、「実験 1：電位差測定における待ち時間の検討」で述べたように、ステンレス線を参照電極とした場合に微増していることについても考察した。

本実験では、試料として水道水を含ませたスポンジ及び下水に浸しておいたスポンジを使用し、(ア)銀/塩化銀電極-ステンレス線の電位差と作用電極 G(水道水で濡らしたティッシュに接触させたステンレス線)-ステンレス線の電位差の比較、(イ)銀/塩化銀電極と作用電極 G の

電位差の測定を行った。

(2) 実験方法

測定対象は、水道水を含ませたスポンジと下水に浸しておいたスポンジ(3週間ほど前に採取して、常温で密閉して下水に浸しておいたもの)を使用した。

(ア) 銀/塩化銀電極-ステンレス線の電位差と作用電極 G-ステンレス線の電位差の比較

測定は、図 21 の回路で行った。銀/塩化銀電極または作用電極 G(水道水で濡らしたティッシュに接触させたステンレス線)を基準とし、作用電極としてステンレス線を用いた。それぞれ3回ずつ行った。

測定手順は以下の通りである。

- ① SW1 を作用電極 G につなげる。
- ② SW1 を作用電極 G から外し作用電極につなげ、1分待ち、値を読み取る。
- ③ 以上の操作を電極 G と銀/塩化銀電極に対して各々3回ずつ、計6回行う。

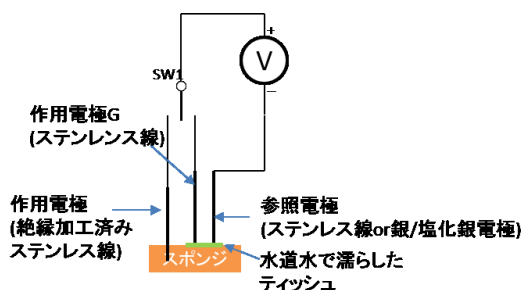


図 21 実験 3 での電位差測定の回路

(イ) 銀/塩化銀電極と水道水の電位差

測定方法は、(ア)の方法に準じる。ただし、基準は銀/塩化銀電極または作用電極 G とし、対極にはその逆をつなげた。それぞれ3回ずつ、計6回行った。

(3) 結果と考察

(ア) 銀/塩化銀電極-ステンレス線の電位差と作用電極 G-ステンレス線の電位差の比較

それぞれの測定値を図 22 に示す。試料が水道水の場合、作用電極 G は概ね+60 mV、銀/塩化銀電極は+90 mV であった。従って、作用電極 G の方が 30 mV 電位が高い。試料が下水の場合は、作用電極 G は-180 mV、銀/塩化銀電極は-170 mV であった。従って、作用電極 G の方が 10 mV 電位が高い。

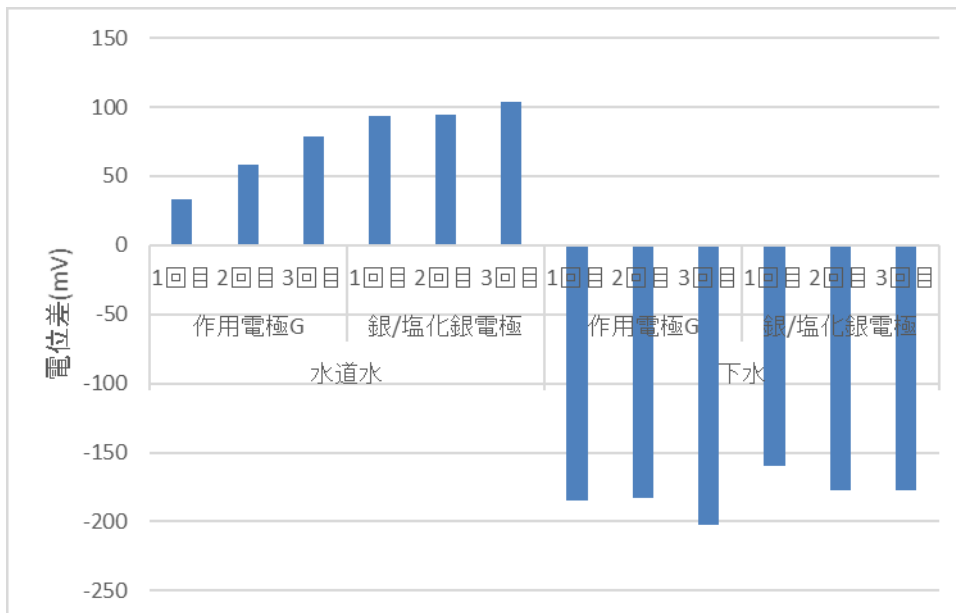


図 22 銀/塩化銀電極-ステンレス線の電位差と、作用電極 G-ステンレス線の電位差

(イ) 銀/塩化銀電極と水道水の電位差

図 23 に作用電極 G と銀/塩化銀電極の電位差を測定した結果から得られた電位の関係を示す。銀/塩化銀電極の電位は変わらないとすると、作用電極 G は測定対象の種類によって多少電位が変化する。また、(ア)では、試料がどちらでも作用電極 G の方が電位が高いという結果だったので、この実験の結果と矛盾する。ただ、今回の電位差測定の場合、測定精度自体があまり良くなく数十 mV 程度の誤差はあるので、それほど気にすることではないかもしれない。

また、試料が水道水と下水の場合の作用電極 G の電位を見ると、下水によって電位が 23.7 mV 下がっていることが分かる。これは、下水の成分がティッシュに含まれる水道水に移ったことが原因であると考えられる。このことから、作用電極 G を参照電極とすると、1 分間の測定で 23.7 mV の電位の変動がみられるため、できるだけ精確に測定するためには銀/塩化銀電極を用いるのが良いだろう。

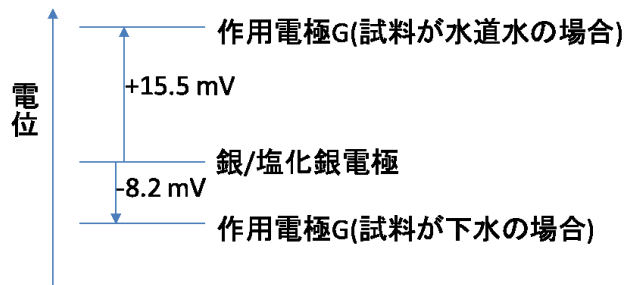


図 23 作用電極 G と銀/塩化銀電極の電位の関係

(4) 結論

これらの実験から、電極 G と銀/塩化銀電極の電位の差は見られたものの、測定精度の誤差よりも小さいので、ほとんど同一と考えて良いだろう。

ただ、銀/塩化銀電極を参照電極とした方が参照電極の電位の変動は抑えられると考えられるので、参照電極は、銀/塩化銀電極の先端を水道水で濡らしたティッシュに接触させたものとする。

実験 4： 電位差測定と ORP の関係

(1) 目的と概要

本研究で用いている電位差測定は、理論的には概ね ORP と同様の方法で測定していることになるが、一般的な ORP 測定とどの程度同一の結果が得られるのかを調べた。また、本実験では 2 つの 100 MΩ の抵抗を用いての測定を試みた。

試料として、ORP 標準液、様々な濃度の亜硫酸ナトリウム水溶液、下水及び下水の希釈液を用いて、電位差と ORP を同時に測定した。

(2) 方法

ORP は「2.5.2 ORP の測定方法」に述べたように ORP 計を用いて測定した。この ORP 計の電極は銀/塩化銀電極を使用した場合の電位差での測定値を示す。

参照電極として銀/塩化銀電極を用いた電位差は、「実験 2：管路内下水浄化装置のスポンジの黒変部分及び褐色部分の電位差」での問題を解決するために、図 24 のように、100 MΩ の抵抗を 2 つ用いて分圧し、電圧計の 400 mV レンジで測定した。なお、デジタルマルチメーターの内部抵抗は「付録」に述べるように概ね 1000 MΩ と見積もられた。電圧計の示す値を E_x とすると、試料の電位差 E_s は、

$$E_s = 2.1 E_x$$

と求められる。

100 MΩの抵抗を使用した理由は、7.5 MΩのような抵抗の小さい抵抗で分圧使用とすると、電流が多く流れてしまうせいか、適切に測定できなかつたからである。

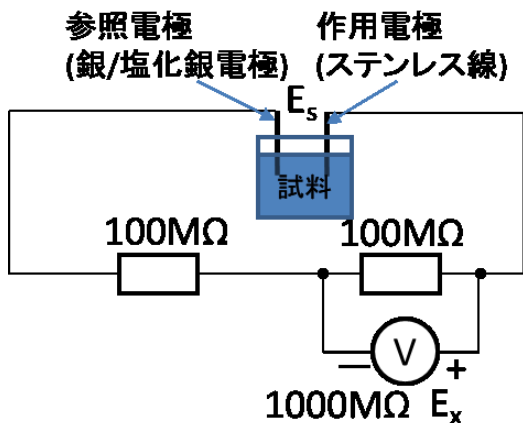
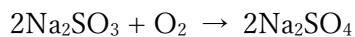


図 24 電位差測定回路

その他に、DO と温度を測定した。DO は、ORP と密接な関係にあるからであり、温度は、ORP から水素電極を用いたときの電位に換算するときに必要なからである。DO は DO 計(Seven Go Pro, Mettler Toledo, グリフェンゼ)で測定した。、温度は ORP 計に付属する温度計で測定した。

試料は、ORP 標準液(フタル酸塩 pH 標準液 100 mL にキンヒドロソ粉末 0.8 g を溶かしたもの)、種々の濃度の亜硫酸ナトリウム水溶液(亜硫酸ナトリウムと塩化コバルト(II)6 水和物 1 mg を Milli-Q 水で溶かして 100 mL にした水溶液)、冷蔵庫で保存していた下水 1 及び下水 1 を Milli-Q 水で希釈したもの、常温で微生物付着スポンジを浸漬させていた下水 2 を用いた。試薬は、ORP 標準液は、RS-154012(東亜 DKK, 東京)、亜硫酸ナトリウムと塩化コバルト(II)6 水和物は特級(WAKO, 大阪)を使用した。

亜硫酸ナトリウムは、溶存酸素と以下のように反応するので故意に ORP を変化させられると考え、採用した。

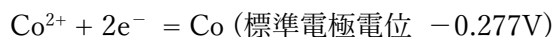
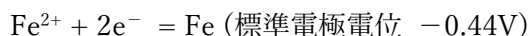


ORP 計と本法の違いは、図 10 と図 24 を見比べると分かるが、電位差測定の方法と作用電極の種類である。ORP 計の電位差測定の方法は詳しく分からなかつたが、本法の電位差測定の方法は電圧計を使用しておりわずかではあるが電流が発生するので、電位差計と比べると多少精度が落ちる。また、ORP 計は作用電極として白金電極を使用しているのでイオンになって電位が発生することはないが、本法では鉄を主成分とするクロムとの合金であるステンレスを用いており、試料によってはこれらの金属がイオン化し、電位が発生することがある。

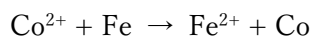
(3) 結果と考察

図 25 に ORP 標準液を測定した時の結果を示す。ほとんど違いは見られなかった。

図 26 に亜硫酸ナトリウム水溶液の結果を示す。DO は亜硫酸ナトリウム濃度が高くなるほど減少し、97.2 mg/L 以上の濃度では DO は 0 になった。DO の減少に伴い、ORP も電位差も低下した。しかし、ORP は - にならなかった一方で、電位差は -150 mV 程度まで低下した。この結果から、ORP と電位差は概ね正の相関はあるが、同じとは言えない。この原因として考えられるのが、亜硫酸イオンと酸素の反応を触媒するために添加したコバルトイオンによる妨害である。すなわち、鉄はコバルトよりもイオン化傾向が大きいいため、コバルトイオンを含む溶液に鉄を入れると、コバルトイオンが析出し、鉄がイオン化する。標準電極電位は以下のとおりである [53]。



従って、以下の反応が起きる。



となる。「2.5.1ORP の原理」で示した下式より、

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+]$$

Ox(酸化体)である Co^{2+} が減少するので、 E_h (酸化還元電位)も減少する。従って、測定値も減少する。白金は、コバルトイオンよりもイオン化傾向が小さいので、このような析出は生じないので、白金を使用している ORP よりも鉄を使用している本法の方が小さい値を示したと考えられる。

図 27 に下水の測定結果を示す。下水では、ORP と電位差のどちらも負の値を示し、亜硫酸ナトリウム水溶液の結果よりも、ORP と電位差の値が一致したが、ORP の方が電位差よりも低い傾向にあった。

図 28 に以上の結果の ORP と電位差でプロットしたグラフを示す。ORP と電位差が完全に一致していれば、中央の直線状に乗るはずである。ORP 標準液ではほぼ直線状に乗っていて、亜硫酸ナトリウム水溶液では大きく下にずれており、下水では上にずれている。実際の測定対象であるスポンジ担体中は、下水の性質に近いと考えられる。下水の結果は多少ずれているものの、電位差はほとんど ORP を示していると言えるだろう。

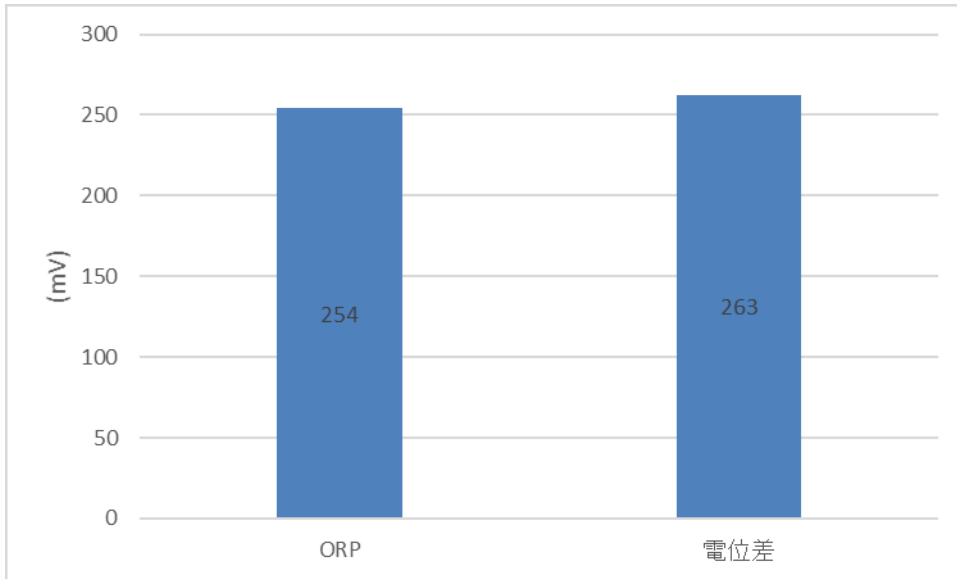


図 25 ORP 標準液の ORP と電位差

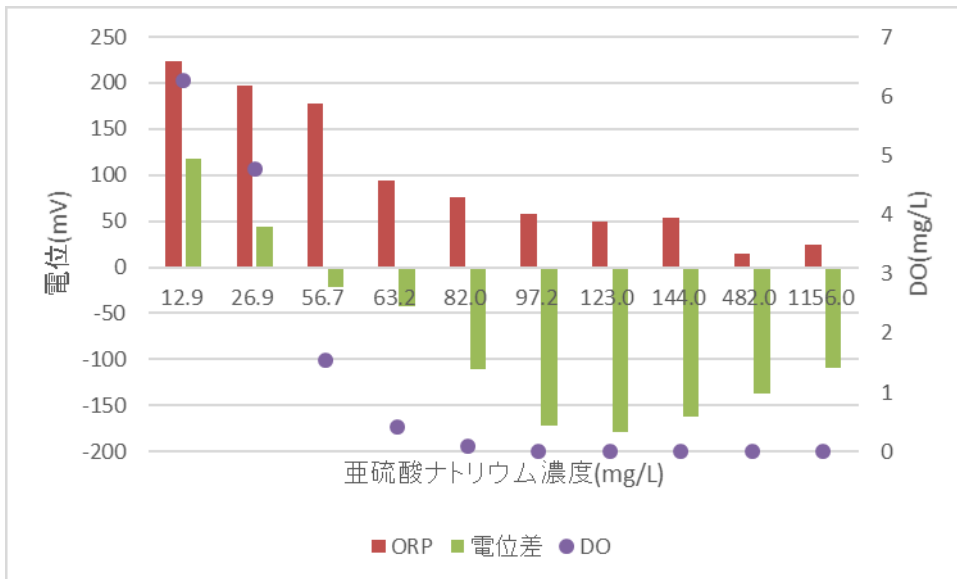


図 26 亜硫酸ナトリウム水溶液の ORP、電位差、DO

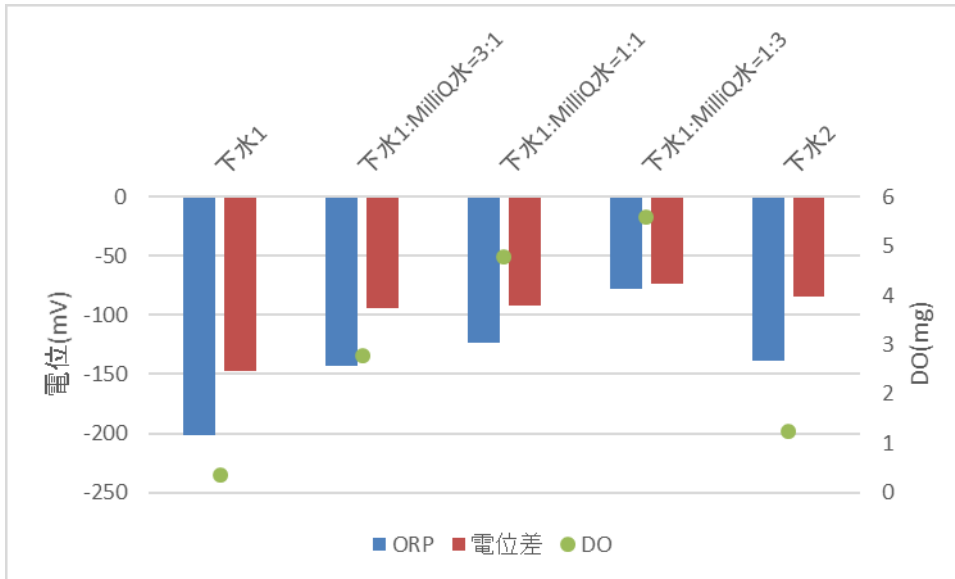


図 27 下水とその希釈液の ORP、電位差、DO

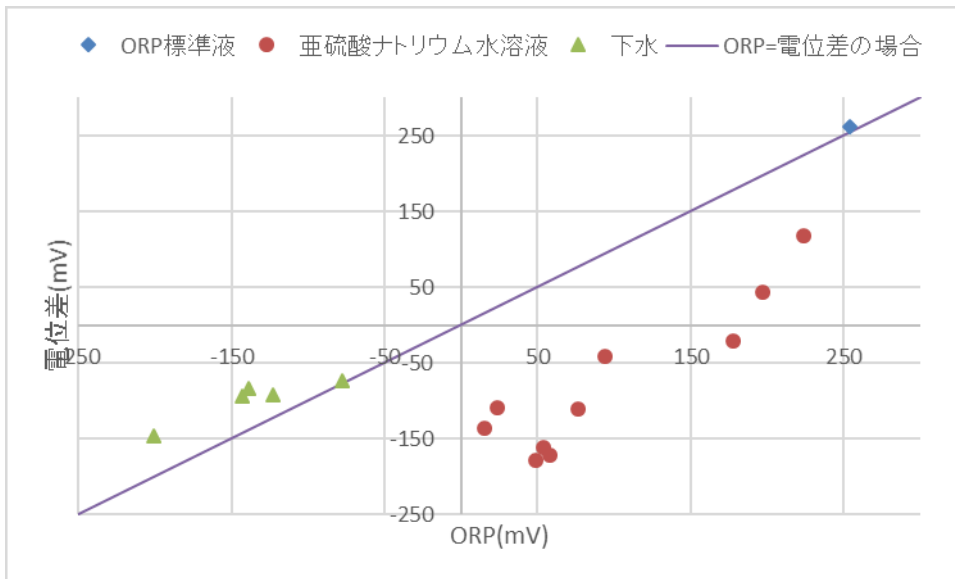


図 28 ORP と電位差の関係

(4)結論

本電位差の測定値は、下水に近い性質の試料の場合、ORP に準じた値になることが分かった。

3.4. 電位差測定に関するまとめ

この節では、模擬管路内下水浄化装置のスポンジ担体中の電位差を測定する方法について様々な検討を行った。これにより、以下の方法で測定するのが良いと分かった。

作用電極として先端以外を絶縁加工したステンレス線、参照電極として銀/塩化銀電極を使用する。図 29 のように、測定したい箇所に作用電極の先端が来るように設置し、その近辺のスポンジ上に水道水で濡らしたティッシュを置き、それに参照電極の液絡部が接するように設置する。100 M Ω の抵抗を2個使用して分圧する回路を作成して400 mVレンジの電圧計で電位差を測定する。大まかなデータを取りたい場合は、回路を作成してから1分後の値を読み取る。詳細なデータを取りたい場合は、経時的に測定する。それらの測定値を E_x とすると、試料の電位差 E_s は、

$$E_s = 2.1 E_x$$

となる。

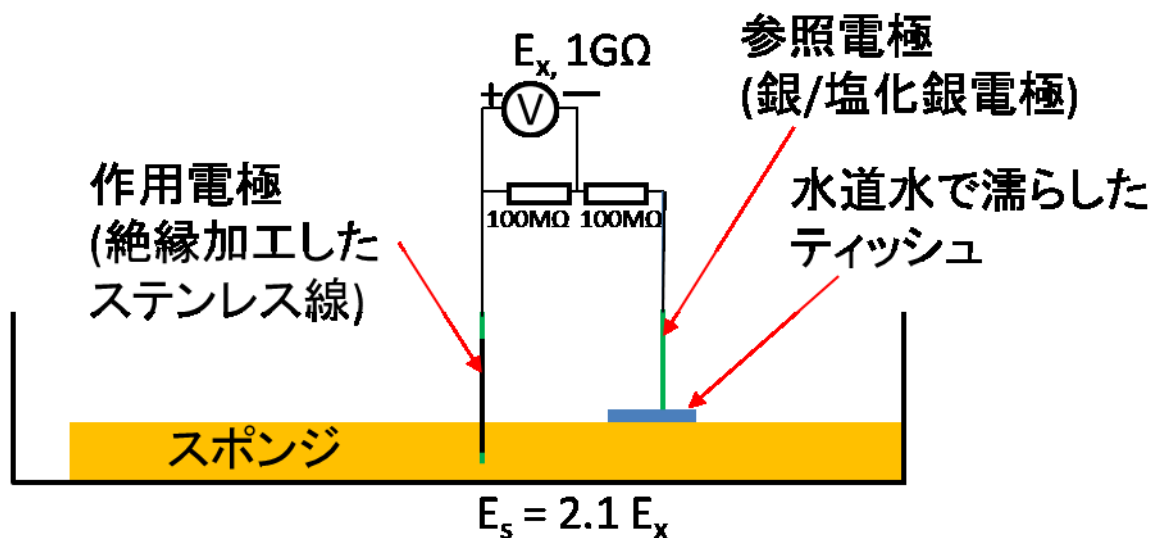


図 29 管路内下水浄化装置のスポンジ担体中の電位差測定の様式図

4. 硫黄系成分の定量

本章では、スポンジ担体に含まれる硫黄系成分の定量について検討したことを述べる。4.1 では測定の大まかな手順を説明し、4.2 ではその手順に関する具体的な検討項目を列挙し、4.3 では、検討項目の中で必要となる実験について述べ、4.4 では以上のことから導き出した硫黄系成分の詳細かつ最終的に決定した測定手順を示した。

4.1. 硫黄系成分の定量の手順の概要

2.2 で挙げたように、硫黄系成分の定量には多くの方法が存在する。それらも参考にしながら、管路内下水浄化装置のスポンジ担体を測定するために適した方法を見つける。

方法を考えるに当たって考慮したことは、以下の点である。

- ・測定対象は、硫化物(固体及び溶存態)、元素状硫黄(固体)、硫酸イオン(イオン態)の3種類に分類。
- ・試料は固体なので分割するのが困難。
- ・硫化物は不安定な物質なので、試料採取後迅速に測定するか、固定する必要がある。
- ・定量する対象には固体と溶存態が混在する。

以上のことから、図 30 の手順で測定することにした。

まず、管路内下水装置のスポンジ担体の中で、測定したい箇所のスポンジを切り出す。強酸を加えることでそのスポンジにある硫化物を硫化水素として全量追い出して素早く検知管法で測定する。残った試料の内、液相部を採取して硫酸イオン量をイオンクロマトグラフィーで測定する。更に、液相とスポンジに付着したままの元素状硫黄を酸化することで硫酸イオンとし、その量をイオンクロマトグラフィーで測定する。元素状硫黄の量はこれらの差となる。

硫化物の測定に検知管法を選んだ理由は、硫化物を迅速に測定するためには管路内下水浄化装置のある現場で簡便に測定できるからである。硫化物は不安定で、試料を採取して時間が経つと酸化されたり空気中に出て行くため、試料採取後すぐに測定することが望ましい。本研究では、実下水を用いた管路内下水浄化装置から採取した試料を測定することを想定しているため、持ち運びが不便なものはできるだけ避けたい。例えば滴定法は、滴定装置が運搬しにくいので不適である。また、試料は完全な液体ではなくスポンジに付着した物質も含むこと、及び、共存物質の影響の抑制から、溶液中の硫化物を測定する方法では一度空気中に追い出してアルカリ性溶液に吸収させる必要があり、この作業をするためには窒素ガスなども必要で、更に運搬が困難である。以上のことから、酸で追い出した硫化水素を直接定量でき、運搬も用意である気体検知管を用いる方法を採用した。ただし、本法でも、硫化水素が壁面に付着する、硫化水素の系外への漏洩、検知管の読み取り誤差などによって、10%程度の誤差が出ることは留意

しておくべき点である。

硫酸イオンの測定にイオンクロマトグラフィーを選んだ理由は、他の方法に比べて簡便で精確だからである。硫酸イオンは安定な物質なので、現場で即座に測定する必要はない。

元素状硫黄の測定に酸化法を選んだのは、硫化物にするよりも硫酸イオンにする方が容易で安定だからである。また、他の方法としては、ICP 発光分光分析装置などもあるが、それらの装置は所有していないため、検討しなかった。

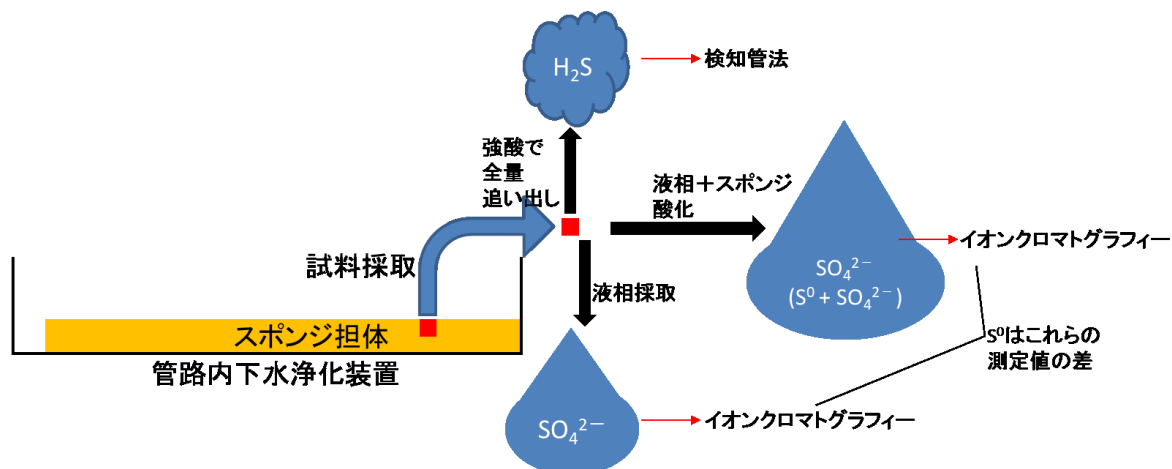


図 30 硫黄系成分の測定の分析手順の概要

4.2. 検討項目

硫化物の測定、元素状硫黄の測定、イオンクロマトグラフィーの3つに分けて検討した。

(ア) 硫化物の測定

硫化物の測定では、硫化物を含む試料に強酸を添加して発生した硫化水素を全量気体検知管で採取して定量する方法を用いることとした。検討項目としては、以下がある。

・強酸の種類

一般的には塩酸か硫酸が用いられることが多いが、硫化物の測定後に硫酸イオンを測定するので、塩酸を用いることにした。

・回収率

本法でどのくらい適切に測定できるかを調べるために、試料として、硫化ナトリウム水溶液及び硫化鉄懸濁液を用いて、回収率を「実験 1：検知管法による硫化物測定の回収率」で求めた。

・塩酸の量

イオンクロマトグラフィーにかける際に高濃度の塩化物含有溶液を注入することは避けなければならない。そこで、最低限必要な塩酸の量を「実験 2：検知管法による硫化物測定に必要な

塩酸の量」で調べた。ただし、実験 1 のように純粋な溶液は塩酸の量が少なくて済むので、試料として硫化物を増やしたスポンジを用いた。

(イ) 元素状硫黄の測定

・酸化の方法

当初は、元素状硫黄は過酸化水素のみで酸化できると考えていた。その理由は、溶存硫化物は、過酸化水素によって酸化されて硫酸イオンとなったからである。しかし、検討の過程で、元素状硫黄は過酸化水素のみで酸化するのは難しいと分かった。そこで、中村ら [39] の文献を参考に、元素状硫黄を含む試料に水酸化カリウムエタノール溶液と過酸化水素水を加えて加熱する方法を採用した。

・水酸化カリウムの濃度及び加熱時間と温度

必要最低限の水酸化カリウム濃度と十分な加熱時間と温度を「実験 3: 元素状硫黄の酸化の」で調べた。

(ウ) イオンクロマトグラフィー

図 30 の分析手順では、酸やアルカリを試料に添加して反応させ、また、イオンクロマトグラフに注入する前に中和する必要がある。こうした操作の結果として、試料中の塩濃度が高くなるをええないが、場合によってはイオンクロマトカラムの分離能に影響を及ぼすほどの濃度となることを経験した。それも踏まえて、以下の検討を行った。

・塩化物の除去

塩化物の除去方法として、一般的には銀イオンと反応させて塩化銀として除去する。その方法として、①硝酸銀を添加する、②銀イオンカートリッジを使用することが考えられる。①に関しては、塩化物と同量の硝酸イオンが増えるので意味はない。硝酸イオンを除去しようと還元剤を加えて脱窒しようとするすると測定対象である硫酸イオンも還元される恐れがある。従って、①は却下した。②に関しては、市販のカートリッジを検討したが、結局、許容塩化物濃度以下の量しか除去できないとの見積もりが得られ、採用しなかった。

・許容塩化物濃度

イオンクロマトグラフィーに悪影響を与えない塩化物濃度を「実験 4: イオンクロマトグラフィーに塩化物が与える影響」で調べた。

・硫酸イオンの検出下限

注入する試料を希釈すれば塩化物濃度は下げられる。しかし、肝心の硫酸イオンが測定できなければ意味はない。そこで、硫酸イオンの検出下限を「実験 5: イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオンの検出下限」で調べ、希釈が可能な程度を検討した。

4.3. 実験

実験 1 では、この手順で適切に硫化物を測定できるか知るために回収率を求め、実験 2 では塩化物濃度を減らすために塩酸の量を変えて硫化物を測定した。実験 3 では、元素状硫黄を酸化するための条件を調べた。実験 4 ではイオンクロマトグラフィーが許容できる塩化物濃度の上限を調べ、実験 5 ではイオンクロマトグラフィーが検出できる硫酸イオン濃度を調べた。

塩酸は容量分析用(Wako, 大阪)、エタノールと塩化ナトリウムは特級(Wako, 大阪)水酸化カリウムと塩化鉄(II)は特級(キシダ, 大阪)、粉末硫黄(関東化学, 東京)、炭酸水素ナトリウムと硫酸ナトリウムは鹿 1 級(関東化学, 東京)を使用した。

実験 1：検知管法による硫化物測定回収率

(1) 目的と概要

検知管法で大きな問題点がないことを確認するため、標準物質(硫化ナトリウム水溶液及び硫化鉄懸濁液)を添加し、硫化物の回収率を測定した。

なお、硫化鉄懸濁液は塩化鉄と硫化ナトリウムを混合して調整した。

(2) 方法

硫化物の測定には、図 31 に示す装置を用い、以下の手順で行い、測定値/添加量から回収率を求めた。

- ① ゴム栓のついた管にストッパーをつけておき、その管の先端に気体検知管(4HM, GASTEC, 神奈川)と気体採取器(GV-100, GASTEC, 神奈川)を取り付けておく。
- ② 試料を瓶に入れて、0.1 mol/L 塩酸を 1 mL 添加して、ゴム栓をして密閉する。
- ③ 試料をよく混ぜる。
- ④ ストッパーを開き、気体採取器のハンドルを引いて気体を採取し始め、空気導入口をふさぐ。
- ⑤ 気体を採取しなくなったら、空気導入口を開閉して、気体採取器のハンドルが元の位置に近くなるまで戻す。
- ⑥ ④～⑤を気体検知管の値が変わらなくなるまで繰り返す。
- ⑦ ストッパーを閉じる。
- ⑧ ③～⑦を気体検知管の値が変わらなくなるまで繰り返す。
- ⑨ 硫化水素検知管の指示値を読み取り、以下の式で試料中の硫化物量を求める。

$$(S^{2-}[\mu\text{gS}/\text{cm}^3]) = \frac{(\text{検知管の指示値 } q_2[\text{ppm}]) \times 100 \text{ mL} \times 10^{-3} \times 32 \text{ g/mol}}{(\text{モル体積}[\text{L/mol}])}$$

ただし、モル体積は、理想気体と単純化し、気圧を一定として、次のように計算した。

$$(\text{モル体積[L/mol]}) = 22.4 \text{ L/mol} \frac{273+(\text{気温}[\text{°C}])}{273}$$

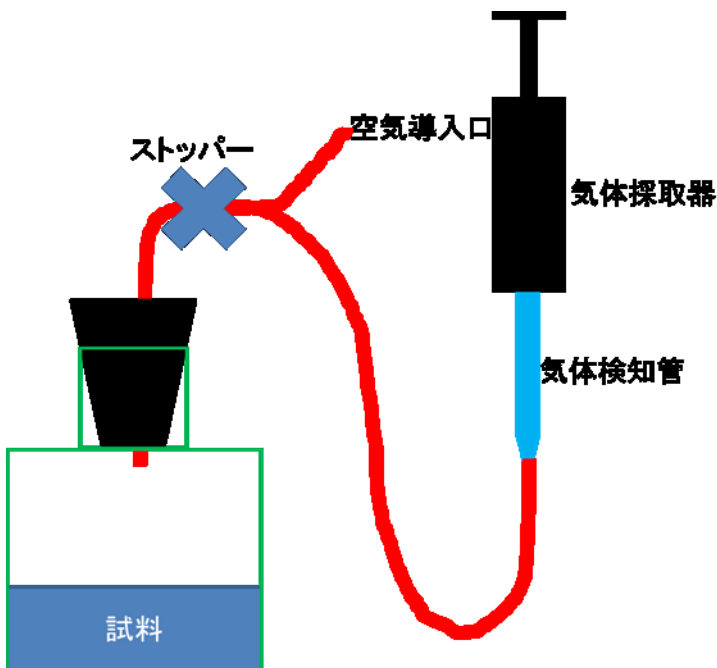
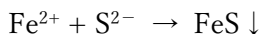


図 31 検知管法による硫化物測定装置

試料として、以下の 2 種類を使用し、それぞれ 3 回測定した。

- ・ 10^{-4} mol/L 硫化ナトリウム水溶液 1 mL…硫化ナトリウム 9 水和物を水に溶かして調整した。

- ・ 10^{-4} mol/L 硫化鉄懸濁液 1 mL・・・塩化鉄(II)4 水和物の水溶液と硫化ナトリウム 9 水和物の水溶液を混合して作成した。この時の反応は、



(3) 結果と考察

図 32 に結果を示す。硫化ナトリウム水溶液の回収率の平均は 104%で、硫化鉄懸濁液の回収率の平均は 73%であった。硫化ナトリウム水溶液は、添加量とほとんど同じ量の測定結果となった。しかし、硫化鉄懸濁液は 7 割程度しか回収できなかった。

この原因として、第一鉄が試料の作成や測定中に溶存酸素によって酸化されたと考えた。しかし、塩化鉄を水に溶かした時、溶液の色が緑に近かったことから第一鉄が主要成分である可能性が高く、また、硫化第二鉄に塩酸を加えると 2/3 が硫化水素となり 1/3 が元素状硫黄とな

ることから、可能性は低いだろう。

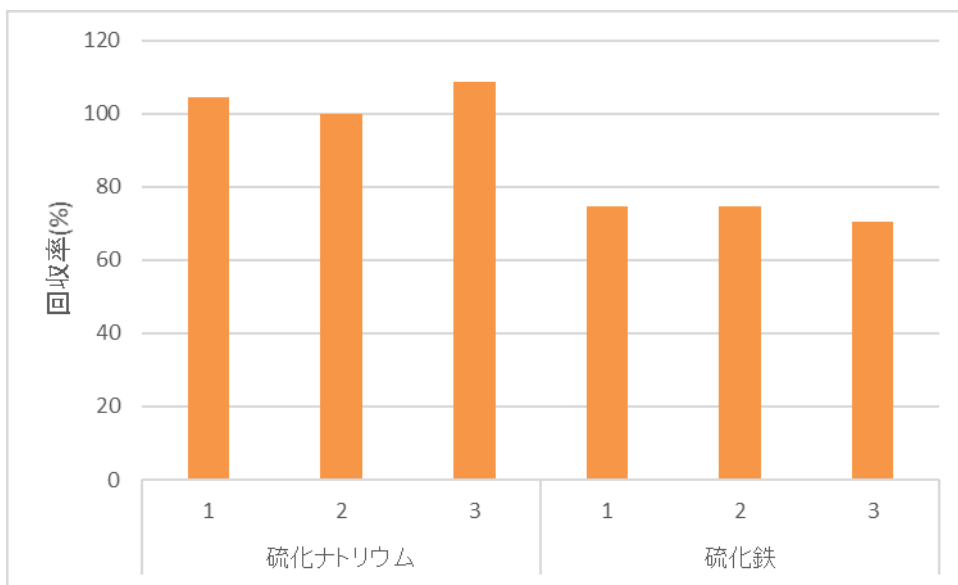


図 32 検出管法による硫化物測定回収率

(4) 結論

検出管法では、硫化ナトリウム水溶液の硫化物量は適切に測定できた。硫化鉄懸濁液も概ね測定できているが、30%ほど減少する理由は定かでない。ここではさらなる改善を検討するのではなく、70%程度の回収率でも十分だと考えることとした。

実験 2：検出管法による硫化物測定に必要な塩酸の量

(1) 目的と概要

硫化物測定に使用した試料は、後タイオンクロマトグラフィーにも注入する。その際、塩化物濃度が高濃度だと、イオンクロマトグラフィーに悪影響を与える。従って、硫化物の測定時にはできるだけ塩酸の添加量を抑える必要がある。そこで、硫化物測定に必要な塩酸の量を調べることにした。

試料は硫化物を増加させたスポンジを用い、様々な量の塩酸を添加して、測定される硫化物量を比較した。

(2) 方法

試料は、管路内下水浄化装置で使用していたスポンジを下水に浸して密閉し、常温で 2 週間

程度保存していたものを使用した。この操作により、下水中は嫌氣的になり、硫黄系成分はほとんどが硫化物となるため、ほぼ同一の状態のスポンジ試料を複数作成することができる。スポンジの体積は全て約 0.5 cm³ だった。これらスポンジは、水切りはほとんどせずに用いた。

硫化物の測定方法は、「実験 1：検知管法による硫化物測定の回収率」の方法に準じた。ただし、②の塩酸の量は適宜変更した。pH は、pH 試験紙(ADVANTEC UNIVERSAL, Toyo Roshi Kaisha Ltd, 東京)で測定した。

塩酸の量は、試料が中性と仮定すれば、理論的には図 5 の解離曲線より pH = 3 以下であればほとんどの硫化物は硫化水素となる。「実験 1：検知管法による硫化物測定の回収率」で使用したような純粋な水溶液では、pH = 3 以下になるように塩酸を添加してやれば十分に硫化水素を追い出すことができた。しかし、これまでの経験から、様々な成分が含まれる実試料だと、pH = 3 では不十分であった。

塩酸の量として、以下のように添加した。

(ア)0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1 mol/L を 5 mL

(イ)表 2 に示す量

表 2 塩酸濃度と添加量

番号	塩酸濃度(mol/L)	塩酸量(mL)
1	1	5
2	0.5	1
3	0.1	5
4	1	1

(3) 結果と考察

(ア)の結果を図 33 に示す。

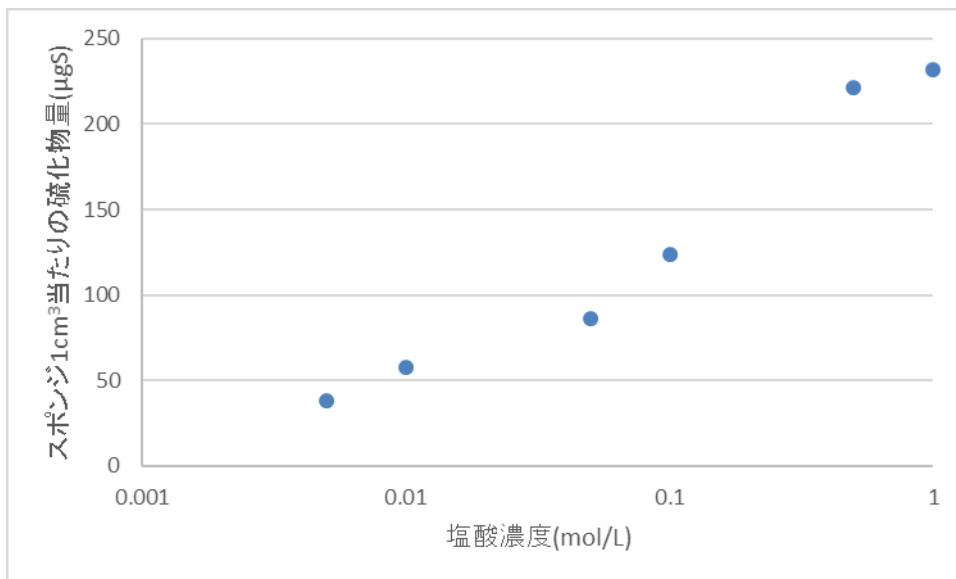


図 33 塩酸濃度と硫化物の測定値の関係

図 33 より、塩酸濃度が高いほど、硫化物の測定値は大きくなる。塩酸濃度が 0.5 mol/L と 1 mol/L はあまり変わらない。pH は、0.1 mol/L より高い濃度ではほぼ 1 であった。また、0.1 mol/L だとまだスポンジに黒色が残っているが、0.5 mol/L だとほとんど消えていた。

pH は、0.005 mol/L のときは 3 程度、0.01 mol/L のときは 2 程度、0.05 mol/L のときは 1~2、0.1~1 mol/L のときは 1 程度であった。従って、0.01 mol/L より濃い濃度であれば、理論的には硫化水素を全て追い出すことができる環境にはある。

以上のことから、塩酸濃度は 0.5 mol/L 以上にするのが良いだろう。

(イ)の結果を図 34 に結果を示す。濃度が 0.1 mol/L のときは検出された硫化物が少ないが、他の 2,3 は 1 とそれほど違いはないので、適切に測定できたと言える。

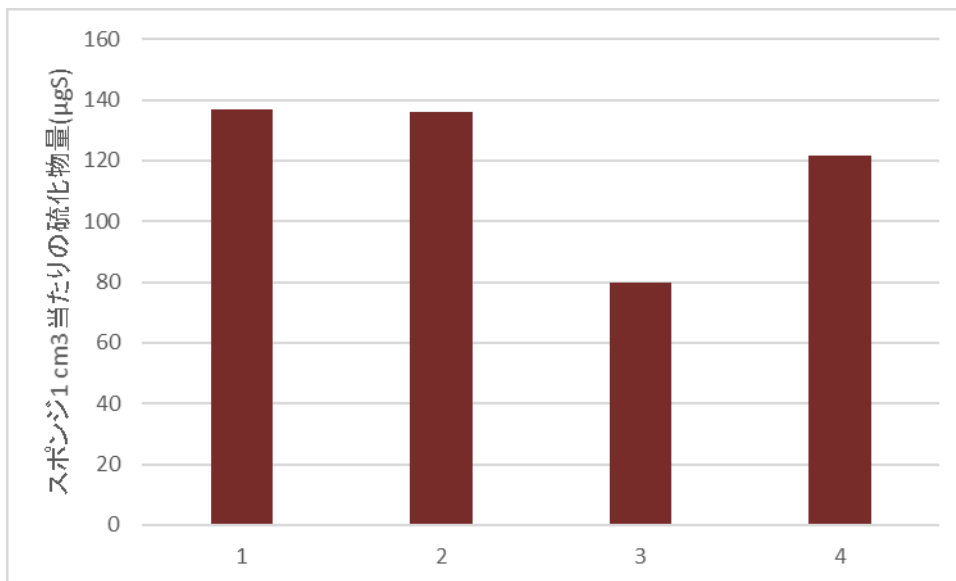


図 34 塩酸濃度と添加量を変化させたときの硫化物量

この結果から、0.5 mol/L で 1 mL 添加で適切に測定できているため、この方法で硫化物は測定することにする。

ただし、今回の測定では、0.6 cm³ のスポンジと小さめだったが、実際は 1 cm³ になる場合もあり得るので、注意が必要である。

(4) 結論

水を含んだスポンジ約 0.5 cm³ に対して、0.5 mol/L の塩酸を 1 mL 添加することにする。

実験 3：元素状硫黄の酸化のための水酸化カリウムエタノール濃度の検討

(1) 目的と概要

元素状硫黄を酸化する方法として、水酸化カリウムエタノール溶液と過酸化水素を添加して加熱する方法を採用した。中村ら [39] は、硫黄粉末に 10% の水酸化カリウムエタノールと 3% 過酸化水素水を 3:5 で添加して加熱することで、元素状硫黄を酸化し、イオンクロマトグラフィーで硫酸イオンを測定した。

しかし、イオンクロマトグラフィーで測定時の pH は約 12 と高アルカリ性の溶液であった。中村らは、この pH でも特に問題はなかったと報告していたが、イオンクロマトグラフィーのカラムの説明書には極端なアルカリ性や酸性の溶液は中和するように書かれているため、高アルカリ性の溶液を測定することは故障の原因になる可能性がある。そこで、塩酸で中和することにした。

しかし、中和することによって今度は塩化物濃度が高くなる。高濃度の塩化物を含む溶液を測定することも避けるようにカラムの取り扱い説明書には書かれている。

以上のことから、中和に必要な塩酸の量を極力少なくするために、元素状硫黄を十分に酸化するために必要な水酸化カリウムエタノール溶液の濃度(エタノール中の水酸化カリウムの濃度)を調べた。

(2) 方法

実験は、基本的に以下の手順で行った。なお、加熱には DTU-1C(TAITEC, 埼玉)、イオンクロマトグラフは ICS-3000(DIONEX, カリフォルニア)、カラムは IonPac AS12A(DIONEX, カリフォルニア)、陰イオン標準液は 019-24011(Wako, 東京)、溶離液としては 2.7 mmol/L Na_2CO_3 + 0.3 mmol/L NaHCO_3 の水溶液を用い、1.5 mL/min で流した。カラムの温度は 40°C で、注入量は 20 μL とした。ろ過には DISMIC-25CS(Toyo Roshi : Kaisha Ltd, 東京)を用いた。

- ① 硫黄粉末約 1 mg を秤量し、10 mL スクリューキャップガラス試験管に入れる。秤量にあたっては、分解能 0.01mg の精密電子天秤 (XS105、メトラートレド、東京) を用い、秤量値を記録した。
- ② 試料に KOH エタノール溶液と過酸化水素水を添加する。
- ③ しっかりと蓋をし、恒温槽(DTY-1C, タイテック, 埼玉)で加熱する。
- ④ 塩酸で中性付近になるように中和する。
- ⑤ 懸濁物質がある場合はろ過する。
- ⑥ Milli-Q 水で 10 倍に希釈する。
- ⑦ イオンクロマトグラフィーで測定する。
- ⑧ 測定値/硫黄添加量で回収率を求める。100%に近いほど適切な測定だったと言える。

KOH エタノール溶液と過酸化水素水の濃度と量、加熱温度と時間を適宜変えて測定した。

また、添加した試料・試薬の体積の合計は 4 mL であるが、水とエタノールの混合や加熱によって体積が減少する。目視で確認したところ、加熱後はおよそ 0.3 mL 体積が減少していたので、体積の減少を考慮して濃度を補正することとした。

②について、実験(ア)では、KOH エタノール溶液の濃度を 0.1, 0.2, 1, 2, 3.3, 6.7, 10% を 1.5 mL、過酸化水素水は 3% を 2.5 mL 添加し、③で加熱を 80°C で 1 時間行った。

実験(ア)では濃度の幅が広がったので、実験(イ)ではさらに詳細に調べることにした。実験(イ)では②について、KOH エタノール溶液の濃度を 0.5, 0.67, 1, 1.3, 1.7, 2, 2.5, 2.7% を 1.5 mL、過酸化水素水は 3% を 2.5 mL 添加し、③で加熱を 80°C で 1 時間行った。

実験(ウ)では、加熱温度と時間を増やすことで、回収率を上げられると考え、それらを変え

て行った。②では 0.5% KOH エタノール溶液 1.5 mL、3% 過酸化水素水 2.5 mL を添加し、③では加熱を 80, 100°C で 30, 60, 90, 120 分を行った。

実験(エ)では、試料として下水を使用して、KOH エタノール溶液の濃度と加熱時間を変えて回収率を求めた。下水には緩衝作用があり、「実験 2：検知管法による硫化物測定に必要な塩酸の量」で述べたように、純粋な試料と異なる挙動を示す場合があるため、本測定でも扱うことにした。下水は、菅野終末処理場の着水井に入ってきたものを採取し、冷蔵庫で二週間程度保存していたものを使用した。手順①、②について、試料として、Milli-Q 水あるいは下水 2 mL も添加し、10, 1, 0.5% KOH エタノール溶液 1.5 mL、30% 過酸化水素水 0.5 mL を添加し、また、手順③について、加熱を 100°C で 60~120 分を行った。

(3) 結果

(ア) KOH エタノール溶液の濃度の影響 I

結果を図 35 に示す。2%以上であれば概ね全て酸化できることが分かった。

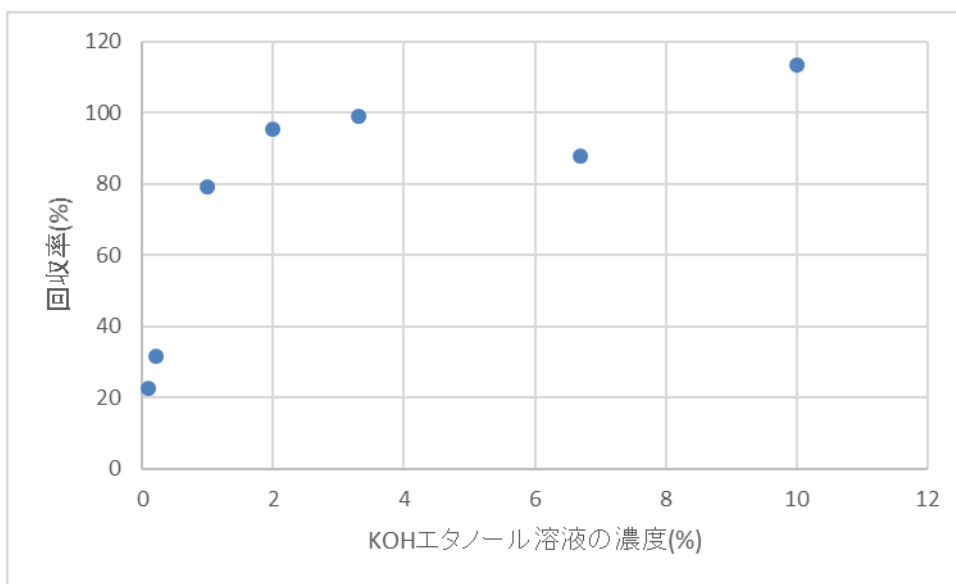


図 35 KOH エタノール溶液の濃度と回収率 I

(イ) KOH エタノール溶液の濃度の影響 II

結果を図 36 に示す。1%以上であれば全て酸化できることが分かった。

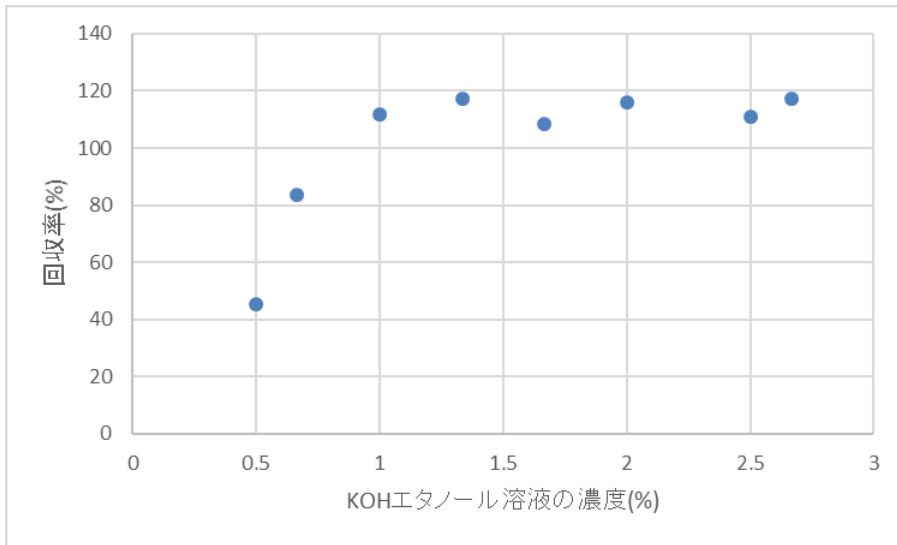


図 36 KOH エタノール溶液の濃度と回収率 II

(ウ) 加熱温度と時間

結果を図 37 に示す。加熱時間は、90 分以降は増加がみられないので、90 分あれば充分であった。加熱温度は、100°Cの方が回収率が高かったため、温度が高いほど酸化が起りやすいと言える。

以上の結果から、以後 100°Cで実験を行った。

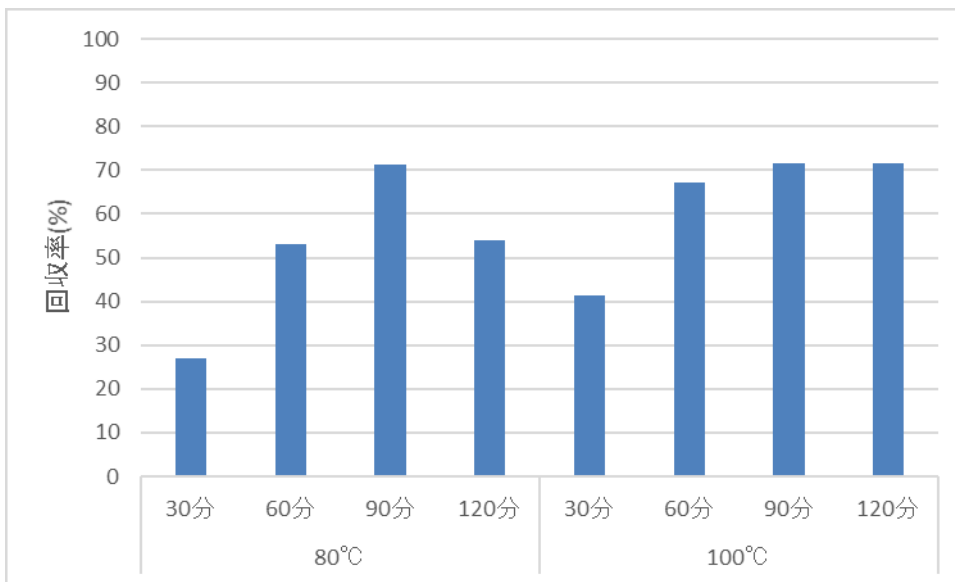


図 37 加熱温度と時間と回収率

(エ) 下水を使用した場合の KOH エタノール溶液の濃度と加熱時間

結果を図 38 に示す。1%60 分の試料は、硫黄粉末を 2 回入れてしまった可能性があるため除外する。下水中の硫黄系成分は、硫黄粉末を入れた試料の 100 分の 1 程度しかなかったため無視した。

Milli-Q 水で 10%KOH エタノール溶液を用いて 90 分加熱したものは十分に酸化できているとすると、10%90 分、1%120 分、0.5%90 分、0.5%105 分、0.5%120 分は概ね回収できていると言える。

ただし、(ウ)の結果のように 0.5%の濃度だと上手くいかないこともあったので、KOH エタノールの濃度は 1%とする。加熱は、100°C120 分とする。

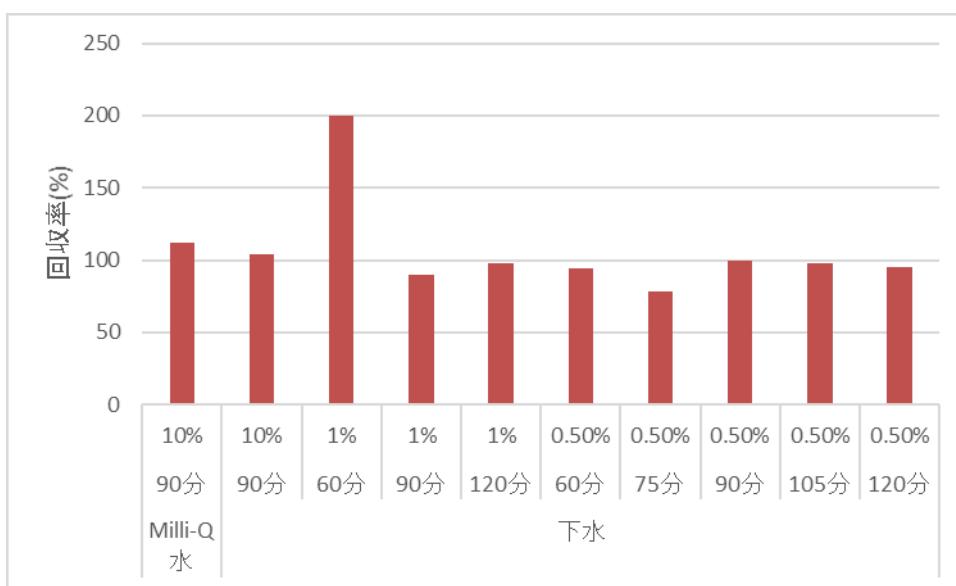


図 38 下水を使用した場合の KOH エタノール溶液の濃度と加熱時間

(4) 結論

以上の結果とスポンジ試料に適用する際は 0.1 mol/L 塩酸がすでに入っていることを考慮して、0.2 mmol の塩酸を含んだ硫化水素除去後の試料について、2%KOH エタノール溶液を 1.5 mL 添加し、100°Cで 2 時間加熱することとする。

実験 4：イオンクロマトグラフィーに塩化物が与える影響

(1) 目的と概要

高濃度の塩化物イオンはイオンクロマトグラフィーに悪影響を与える。どれくらいの濃度か

ら影響を与え始めるのかを調べた。

標準液を3回測定し、ある濃度の塩化ナトリウム溶液を測定し、再び標準液を3回測定する。標準液のピーク幅や理論段数に有意差があるかt検定で評価する。これを低濃度から順に繰り返した。

(2) 方法

はじめに、以下の試料を準備する。

- ・4倍希釈陰イオン標準液3本
- ・塩化ナトリウム溶液(1, 5, 10, 50, 100 mmol/L)

標準液3本、1 mmol/L 塩化ナトリウム溶液、標準液3本、5 mmol/L 塩化ナトリウム溶液・・・というように、標準液3本の間、低濃度の塩化ナトリウム溶液から順番に測定していく。

標準液のピーク幅と理論段数を測定し、3本の平均値を求める。各濃度の塩化ナトリウム溶液前後の標準液のピーク幅と理論段数をt検定で有意差があるか調べる。

なお、ピーク幅と理論段数とは、

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2$$

(N：理論段数、 t_R ：保持時間、 t_0 ：ホールドアップタイム、 t_R' ：空間補正保持時間、W：ピーク幅（ベースラインでのピークの幅）、 $W_{1/2}$ ：半値幅（ピーク高さ1/2でのピークの幅）、h：ピーク高さ、 $h_{1/2}$ ：ピーク高さの1/2)

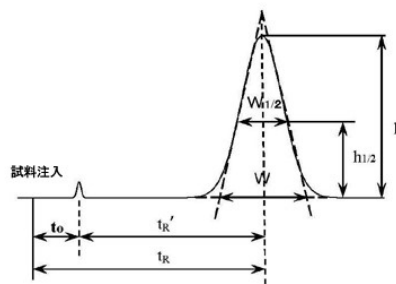


図 39 イオンクロマトグラフ [8]

のことであり、ピーク幅が小さいほど、あるいは理論段数が大きいほど、性能が良いカラムであると言える。

t検定は、ExcelのTTEST関数を用いて、片側、対応ありで検定を行い、有意水準は5%とした。

(3) 結果

図40に平均値、図41にp値を示す。

図40より、100 mmol/Lの後では、ピーク幅が増加、理論段数が減少しているため、イオンクロマトグラフィーに悪影響を与えていることが疑われる。

図41より、100 mmol/Lの前後では、ピーク幅と理論段数のp値が有意水準の5%よりも低

い。従って、その前後で有意水準があると言える。

以上の結果から、100 mmol/L 以上の塩化物濃度だと、イオンクロマトグラフィーに悪影響を与えていることが分かった。

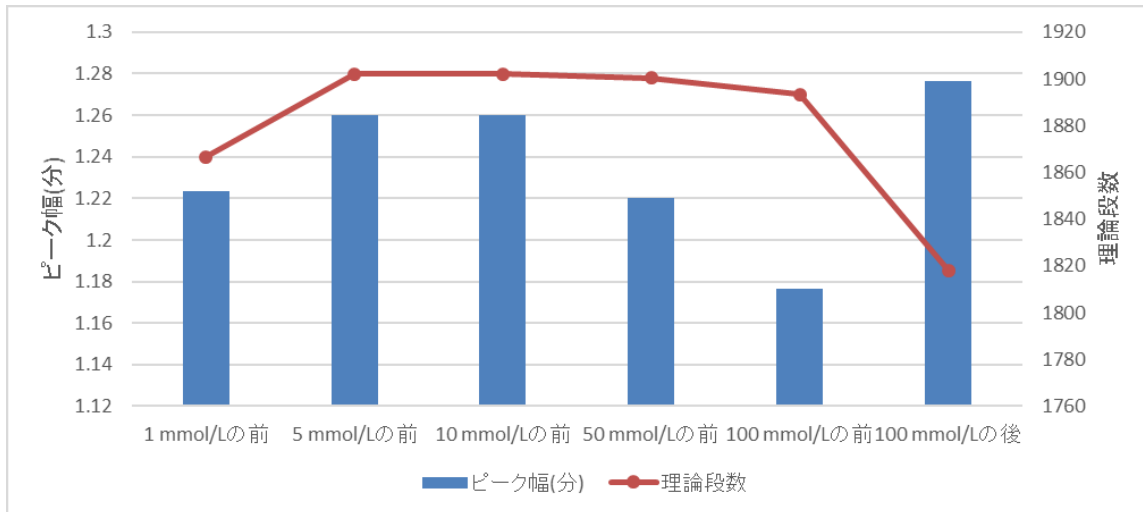


図 40 ピーク幅と理論段数の平均値

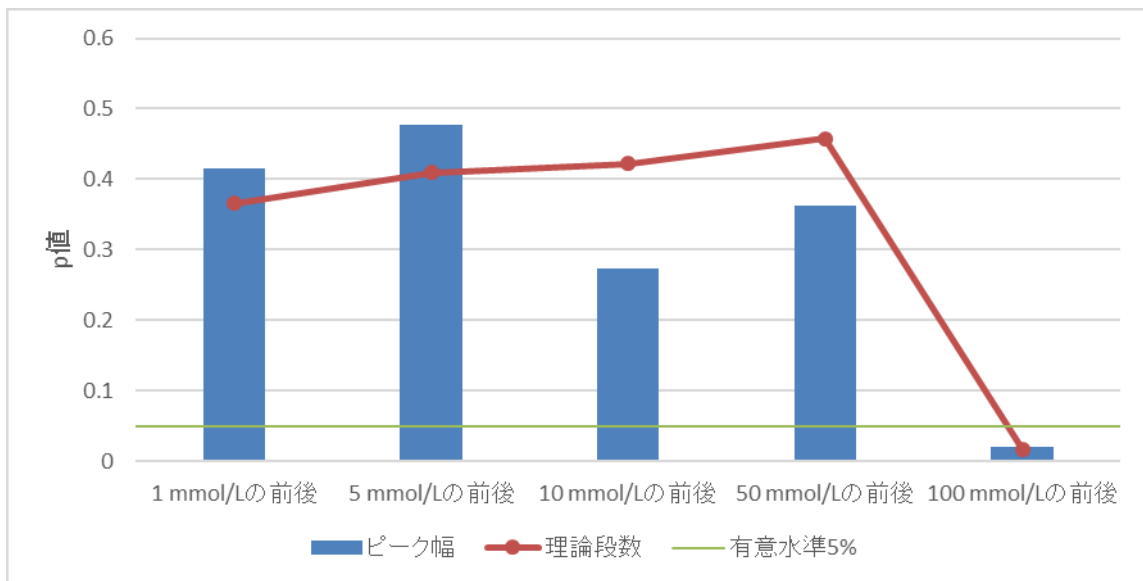


図 41 ピーク幅と理論段数の p 値

(4) 結論

塩化物濃度は 50 mmol/L 以下にするのが望ましい。

実験5：イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオンの検出下限

(1) 目的と概要

塩化物濃度を下げるために、測定する試料を希釈する方法もある。しかし、希釈倍率を上げすぎると今度は測定したい硫酸イオンを検出できなくなる。希釈倍率をどこまで上げられるかを知るために、イオンクロマトグラフィーで硫酸イオンを測定する際の硫酸イオン濃度の下限を調べた。

(2) 方法

検量線作成に用いる標準列(硫酸イオン濃度 0, 25, 50 mg/L)とは別に、様々な濃度の硫酸ナトリウム溶液を用意して、イオンクロマトグラフィーで硫酸イオンを測定する。ここでは硫酸イオン濃度として 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10 mg/L の硫酸ナトリウム溶液を調整した。

また、結果の分析に関しては、イオンクロマトグラフィーの機械が自動で導き出すものだけでなく、ピークが自動で出なくても明らかにピークがあると判断できる場合は手動でピークを設定した。

以上の方法で硫酸イオン濃度を測定し、その測定値と実際の濃度(調合した濃度)の差の割合を求める。実際の濃度との差の割合は、

$$(\text{実際の濃度と測定値の差の割合}) = \frac{(\text{測定値}) - (\text{実際の濃度})}{(\text{実際の濃度})}$$

で求めた。

(3) 結果

図 42 に実際の濃度と測定値の結果、図 43 に実際の濃度と測定値の差の割合を示す。

図 42 より、硫酸ナトリウム濃度が 1 mg/L すなわち、硫酸イオン濃度が 0.67ppm 以上なら、測定することができた。しかし、1 mg/L の場合、ノイズとピークの区別も辛うじてつく程度であり、図 43 を見ると、大きくずれたものは 30%ほどずれていた。3 回の測定値もずれがあった。このあたりが測定下限だろう。

以上の結果から、0.7 ppm を検出下限とする。

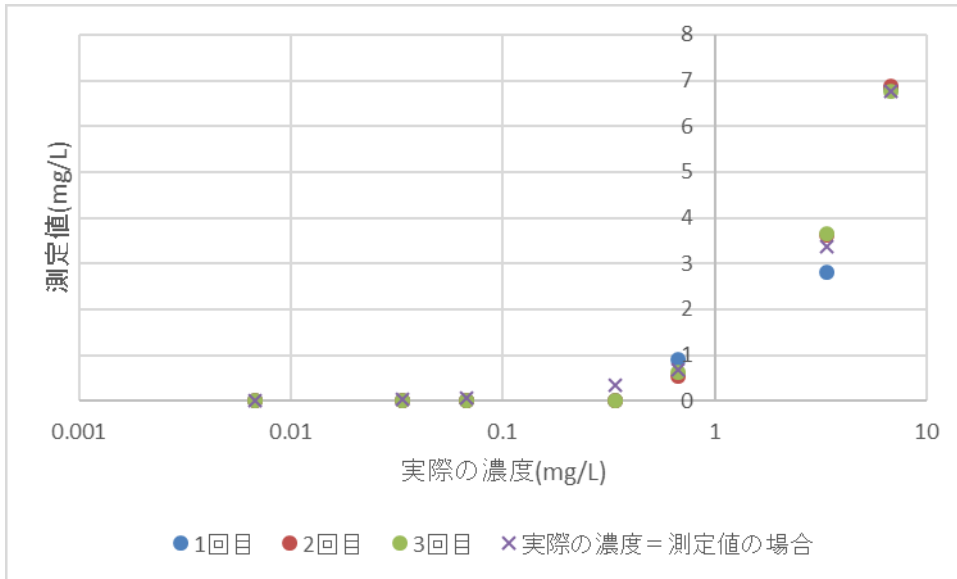


図 42 実際の濃度と測定値

*0.5 mg/L 以下では、イオンクロマトグラフにおいてピークとノイズが区別できなかったため、検出できなかった。

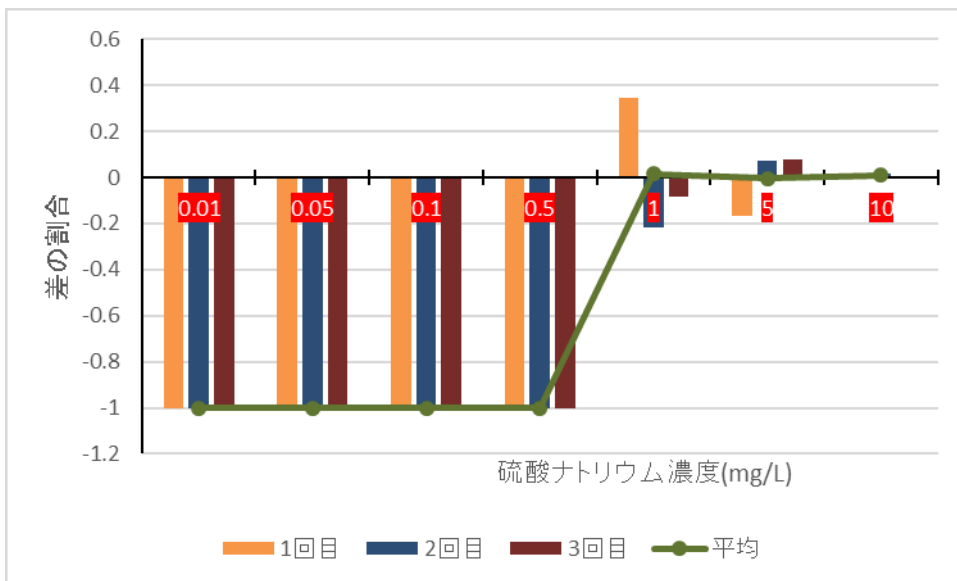


図 43 実際の濃度と測定値のズレ

$$* (\text{実際の濃度と測定値の差の割合}) = \frac{(\text{測定値}) - (\text{実際の濃度})}{(\text{実際の濃度})}$$

(4) 結論

以上の結果から、イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオン濃度の検出下限は 0.7 ppm であった。

4.4. 硫黄系成分の定量に関するまとめ

以上の結果から、図 44 の手順で硫黄系成分を測定することにした。なお、q2 などの記号の意味は、q は量、0,2,6 の数字は硫黄系成分の酸化数、l,s は液体中,固体中を示す。

おおまかには、初めに採取したスポンジ担体に塩酸を添加して発生する硫化水素を気体検知管で全量採取して硫化物量を測定する(q2)。次に、残った試料溶液から 1 mL 採取して硫酸イオン量を測定する(q6)。また、残った溶液から 2 mL 採取して酸化して硫酸イオンを測定することで液相中の硫酸イオン+元素状硫黄が分かる(q60l)。残ったスポンジに含まれる成分を酸化して硫酸イオンを測定することで液相中+スポンジに付着したままの硫酸イオン+元素状硫黄が分かる(q60s)。これらの結果から、硫化物、元素状硫黄、硫酸イオンをそれぞれ求めることができる。

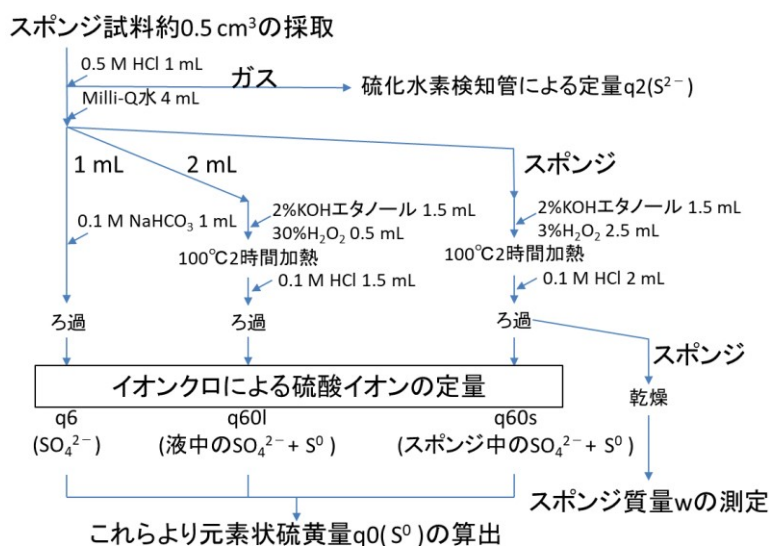


図 44 硫黄系成分の測定手順

次に、図 44 の手順で測定している対象を整理したものを表 3 に示す。なお、ここで言うスポンジ付着とは、水と混合させてもスポンジから離れずにスポンジに付着したままの物質のことである。

q2 は、すべての硫化物を対象とする。q6 は、液相中の溶存硫酸イオンを測定する。q60l は、

液相中の硫酸イオンと元素状硫黄を測定し、q6 の測定値を引くことで、液相中の元素状硫黄が分かる。q60s は、スポンジに付着したまま離れない元素状硫黄と、スポンジ含水される水中の硫酸イオンと元素状硫黄を測定し、q60l の測定値を引くことで、スポンジ付着元素状硫黄が分かる。

表 3 硫黄系成分の測定対象

		液相中	スポンジ付着
SO ₄ ²⁻	不溶解性(VaSO ₄ 等)	測定していない	測定していない
	溶解性	q6,q60l,q60s	存在しない
S ⁰	不溶解性	q60l,q60s	q60s
S ²⁻	不溶解性(FeS等)	q2	q2
	溶解性	q2	存在しない

次に、測定手順を詳細に説明する。

測定対象の箇所のスポンジ担体を切り出して、以下の手順で硫化物量を測定する。

- ① 約 0.5 cm³ のスポンジ試料を瓶に入れて 0.5 mol/L の塩酸を 1 mL 添加し、図 31 のようにストッパーを付けたゴム栓をする。その管の先端には気体検知管と気体採取器を取り付けておく。
- ② 試料をよく混ぜる。
- ③ ストッパーを開き、気体採取器のハンドルを引いて気体を採取し、空気導入口をふさぐ。
- ④ 気体採取器が気体を吸えなくなったら、空気導入口を開閉して、気体採取器のハンドルが元の位置に近くなるまで戻す。
- ⑤ ④～⑤を気体検知管の値が変わらなくなるまで繰り返す。
- ⑥ ストッパーを閉じる。
- ⑦ ③～⑦を気体検知管の値が変わらなくなるまで繰り返す。
- ⑧ 硫化水素検知管の指示値を読み取る。

次に、硫化物測定後の試料から硫酸イオン測定用に 1 mL を採取し、中和するために 0.1 mol/L 炭酸水素ナトリウム水溶液を 1 mL 添加する。

液中の元素状硫黄+硫酸イオン測定用に 2 mL を採取して 2%水酸化カリウムエタノール溶液 1.5 mL と 30%過酸化水素水 0.5 mL を添加して 100°C で 2 時間加熱し、元素状硫黄を硫酸イオンに酸化する。その後、中和用に 0.1 mol/L 塩酸を 1.5 mL 添加する。

スポンジ中の元素状硫黄+硫酸イオン測定用に水分を十分含ませたままスポンジを採取して 2%水酸化カリウムエタノール溶液 1.5 mL と 3%過酸化水素水 2.5 mL を添加して 100°C で 2 時

間加熱し、元素状硫黄を硫酸イオンに酸化する。その後、中和用に 0.1 mol/L 塩酸を 2 mL 添加する。スポンジはよく乾燥した後質量を測定する。

これら 3 つの液体をろ過し、イオンクロマトグラフィーで硫酸イオン濃度を測定し、その結果から、硫酸イオンと元素状硫黄の量を求める。

最後に、硫化物、元素状硫黄、硫酸イオンの量をそれぞれスポンジ体積で割ることによって標準化する。

最後に、それぞれの計算方法を説明する。

スポンジの体積の求め方は、

$$(\text{スポンジ体積}[\text{cm}^3]) = \frac{(\text{スポンジ質量}w[\text{mg}])}{(\text{スポンジ密度}=30.1[\text{mg}/\text{cm}^3])}$$

スポンジ密度は、30.1 mg/cm³とした。この求め方は、「付録」に示す。

スポンジ体積当たりの硫化物の求め方は、硫化水素検知管は 100 mL 吸引したときの濃度を示すので、

$$(\text{S}^{2-}[\mu\text{gS}/\text{cm}^3]) = \frac{(\text{検知管の指示値 } q_2[\text{ppm}]) \times 100 \text{ mL} \times 10^{-3} \times 32 \text{ g/mol}}{(\text{モル体積}[\text{L}/\text{mol}])} \frac{1}{(\text{スポンジ体積}[\text{cm}^3])}$$

ただし、モル体積は、理想気体と単純化し、気圧を一定として、次のように計算した。

$$(\text{モル体積}[\text{L}/\text{mol}]) = 22.4 \text{ L/mol} \frac{273 + (\text{気温}[\text{C}])}{273}$$

スポンジ体積当たりの硫酸イオンの求め方は、

$$(\text{SO}_4^{2-}[\mu\text{gS}/\text{cm}^3]) = q_6 [\text{mg}/\text{L}] \times 2 \text{ mL} \frac{5 \text{ mL} + (\text{スポンジ含水量}[\text{mL}])}{1 \text{ mL}} \frac{32 \text{ g/mol}}{96 \text{ g/mol}} \frac{1}{(\text{スポンジ体積}[\text{cm}^3])}$$

ここで言うスポンジ含水量というのは、スポンジ試料を採取したときにスポンジに含まれる水の量のことで、おおまかに、スポンジ飽和含水量(スポンジに最大で含むことができる水の量)の半分ということにした。スポンジ飽和含水量は、(スポンジ体積)×(スポンジ飽和含水率)のことで、スポンジ飽和含水率は 0.39 (スポンジ体積が約 0.5 cm³の場合)とした。この求め方は、「付録」に示す。

スポンジ体積当たりの液中元素状硫黄の求め方は、

$$(\text{S}^0[\mu\text{gS}/\text{cm}^3]) = q_{601} [\text{mg}/\text{L}] \times (5.5 \text{ mL} - 0.3 \text{ mL}) \frac{5 \text{ mL} + (\text{スポンジ含水量}[\text{mL}])}{2 \text{ mL}} \frac{32 \text{ g/mol}}{96 \text{ g/mol}} \frac{1}{(\text{スポンジ体積}[\text{cm}^3])} - (\text{SO}_4^{2-}[\mu\text{gS}/\text{cm}^3])$$

式中の、-0.3 mL というのは、加熱によって減少する液体の量である。

スポンジ体積当たりのスポンジ付着(スポンジを水中で攪拌しても水中に流れ出ずにスポンジに留まったままの物質)元素状硫黄は、(スポンジ中の硫酸イオン+元素状硫黄)から(スポンジ含水中の硫酸イオン+元素状硫黄)を引く必要があるため、求め方は、

$$(S^0_s[\mu\text{gS}/\text{cm}^3]) = q60s [\text{mg}/\text{L}] \times \{(\text{スポンジ飽和含水量}[\text{mL}]) + 6 - 0.3\}$$

$$\frac{32 \text{ g/mol}}{96 \text{ g/mol}} \frac{1}{(\text{スポンジ体積}[\text{cm}^3])} - \{(\text{SO}_4^{2-}[\mu\text{gS}/\text{cm}^3]) +$$

$$(S^0_i[\mu\text{gS}/\text{cm}^3])\} \frac{(\text{スポンジ飽和含水量}[\text{mL}])}{5 \text{ mL} + (\text{スポンジ含水量}[\text{mL}])}$$

以上の計算により、スポンジ体積当たりの硫化物、元素状硫黄、硫酸イオンの量を求めた。

5. 実試料への適用

これまでの実験で導いた測定方法を用いて、管路内下水浄化装置で使用しているスポンジ担体に適用した。

装置の模式図を図 45 に、外観を図 46 に示す。この装置は、循環水槽と水路、スポンジ、ポンプから成る。循環水槽には下水を約 2 L 溜める。この下水は、千葉県市川市の菅野終末処理場の着水井から採取した下水を沈殿処理したものである。水路は、直方体の密閉容器(90 cm×6 cm×7 cm)を用い、底にはスポンジ(約 80 cm×1.4 cm×7 cm)を敷く。下水を水路に流すときは、ポンプ(7518-10 及び 7518-20, ヤマト科学, 東京)で循環水槽から水路の上流部に流す。このときの流量は、約 300 mL/分である。

この装置の運転は、基本的に、5 分下水を循環させて 15 分循環を停止を繰り返した。下水は 10 時、14 時、18 時、22 時にそれぞれ 1 時間ほどかけて交換した。6 時 40 分から 10 時までには、運転を完全に停止した。ただし、ポンプの不調などでこの通りに行かないこともあった。

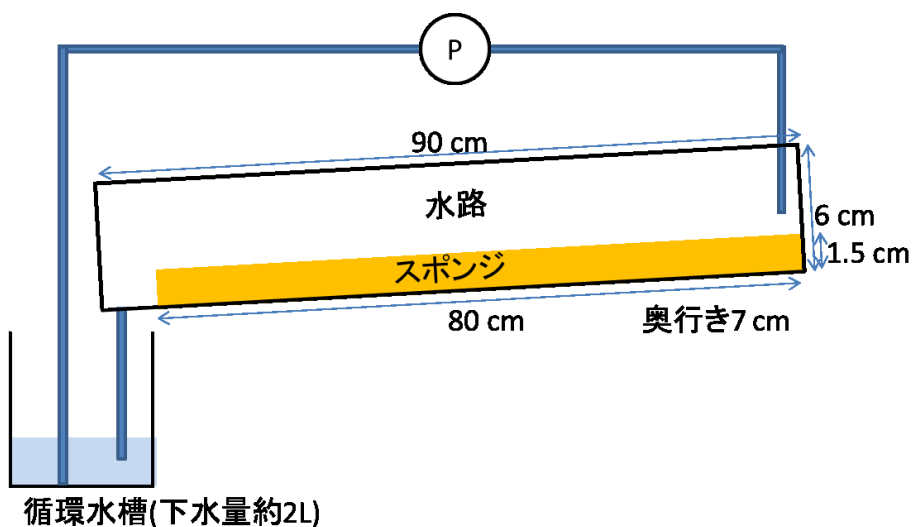


図 45 模擬管路内下水浄化装置の模式図

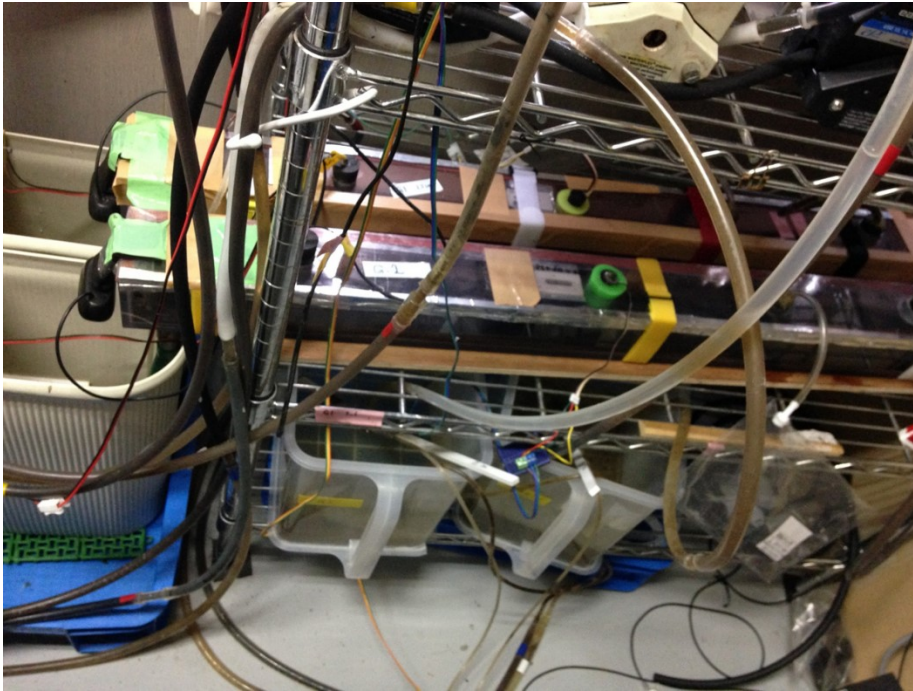


図 46 模擬管路内下水浄化装置の外観

実験 1：管路内下水浄化装置のスポンジ担体中の硫黄系成分の測定

(1) 目的と概要

「4 硫黄系成分の定量」の実験により、硫黄系成分の測定の手順を作成することができた。ここでは、管路内下水浄化装置のスポンジ担体にその手順を適用して、スポンジ担体内部の還元型硫黄の存在量について調べた。

(2) 方法

菅野の実験装置の上流から 33 cm の位置を対象とした。その断面を図 47 に示す。表面は汚泥が堆積しており黄土色で、表面のすぐ下は元素状硫黄と見られる白色の線が入っており、それより下は硫化鉄と見られる黒色になっている。このスポンジ試料を取り出し、図 48 のように番号を振った。そして、6 つに切断したスポンジ試料について、図 44 の手順で硫化物、硫酸イオン、元素状硫黄、スポンジの質量を測定した。

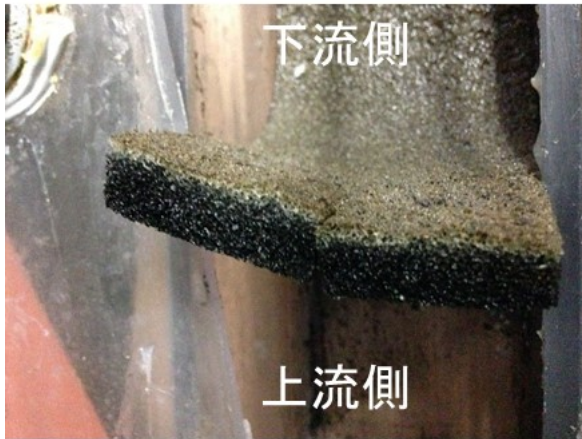


図 47 試料の断面



図 48 取り出した試料の外観と試料番号

(3) 結果と考察

結果を図 49 に示す。横軸は図 48 に示す試料番号で、1,2,3 が上部、4,5,6 が下部である。

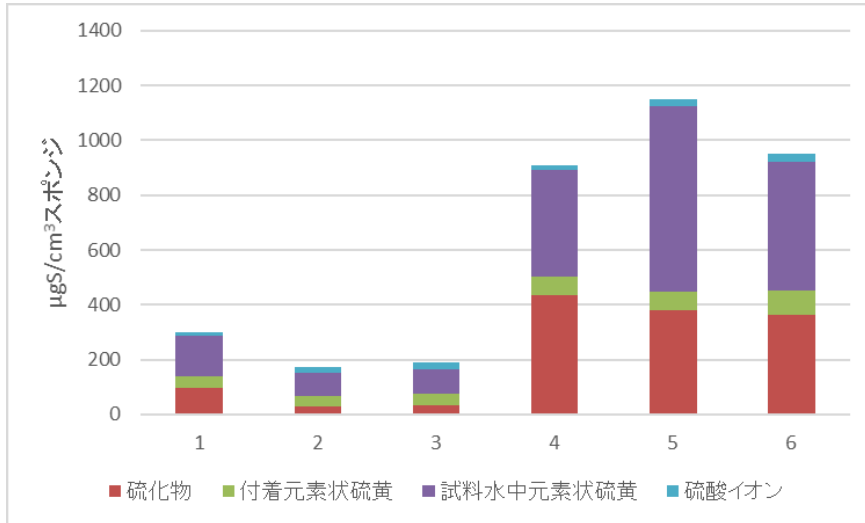


図 49 管路内下水浄化におけるスポンジ担体中の硫黄系成分量

この結果から、還元型硫黄は上側の 1~3 で少なく、下側の 4~6 で多かった。表面に近い部分の方が好氣的なため、上側では硫化物をあまり作らないと考えられる。硫黄系成分の存在量自体も上部の方が少なく、硫化物沈殿や硫黄沈殿を作りにくいためだと考えられる。

また、下側では硫化物と元素状硫黄が半々であり、上側では元素状硫黄が主であり、硫化物は少なかった。そのため、完全に嫌氣的あるいは好氣的な環境にあるわけではなく、中間生成物も生じるような環境にあることが分かった。

硫酸イオンは全体的に少なかった。その理由は、硫酸イオンはほとんど沈殿を作らないため、スポンジにトラップされないこと、下水中やスポンジ中が嫌氣的なため硫化鉄などを生成しやすい環境にあるためだと考えられる。

水平の横幅方向の違いを見てみる。上側の 1~3、及び下側の 4~6 では違いはあまり見られなかった。概ねどの位置も均等に下水が流れているため、顕著な違いが見られないのは予想通りである。

(4) 結論

以上の結果から、管路内下水浄化に用いているスポンジ担体は、水平方向はあまり違いがないが、表面部に比べて底部は硫化物及び元素状硫黄が多くたまっていることが分かった。

また、以上の結果を見るに、図 44 の手順で問題なく硫黄系成分を測定できることが分かった。

実験 2：管路内下水浄化装置のスポンジ担体中の電位差の測定

(1) 目的

「3 電位差測定」の実験により、スポンジ担体中の電位差測定の方法を導くことができた。その方法を管路内下水浄化装置に使用しているスポンジ担体に適用することで、スポンジ担体中の酸化還元の状態を調べた。

(2) 方法と結果

(ア) 場所の違いによる電位差の変化

表 4 の箇所に参照電極とステンレス電極の先端を設置し、下水が流下中に電位差を測定した。その結果も表 4 に示す。x は上流端を基準とし、y は上流を背にして右端を基準とし、z は底面を基準とした。

表 4 実験 1 における電位差の測定位置と結果

番号	x 流下方向 (cm)	y 横幅方向 (cm)	z 垂直方向 (cm)	電位差(mV)
参照	36	3.5	1.5	
1	33	1	0	-385
2	33	3	0	-452
3	33	4	0	-561
4	33	6	0	-558
5	33	6	0.7	-391
6	40	3.5	0	-384
7	47	3.5	0	-502
8	52	3.5	0	-403
9	57	3.5	0	-452

この結果から、スポンジ担体内部の電位差は、平均すると -450 mV 程度になることが分かった。水素電極の場合に換算すると、約 -250 mV となる。一般的に ORP が -200 mV 以下であれば、硫酸還元が起りやすいと言えるため、スポンジ担体内部も硫酸還元が起りやすい環境にあると言える。

番号 1~4 の結果から、y 横方向は一定の傾向は見られなかった。番号 4,5 より、z 垂直方向では、本装置でのスポンジは厚みがなくて、垂直方向のサンプルを多く取ることができなかつたため、証拠は乏しいが、上部に近いほど電位差が大きいという結果になった。番号 4,7~9 より、x 流下方向もそれほど顕著な傾向は見られなかった。

(イ) 時間と下水の流下の有無による電位差の変化

表 4 の番号 4(スポンジ底部)と番号 5(スポンジ内部)を用いて、下水の流下の有無を変えながら、経時的に電位差を測定した。番号 4 の結果を図 50 に、番号 5 の結果を図 51 に示す。

図 50 より、下水が流下していないとき、5 分までは電位差が減少しているが、それ以降は安定した。下水が流れると、電位差は上昇した。その 5 分後に下水の流下が止まり水が水路から抜けると、電位差は増加した。

図 51 より、下水が流下中は、番号 5 はしばらく安定せずに徐々に減少した。下水を止めると、減少速度は緩やかになった。再び下水を流すと、電位差は上昇した。

以上の結果から、下水を流しているときの方が電位差が高く、好気的な環境になっていることが分かった。この管路内下水浄化装置では、下水が流れる際に空気中の酸素が下水に溶解し、スポンジ内部に酸素が供給されるためだと考えられる。また、大まかな値(± 50 mV)は回路をつなげた瞬間に出るが、安定した値(± 10 mV)になるには回路をつなげて 5~10 分かかることが分かった。

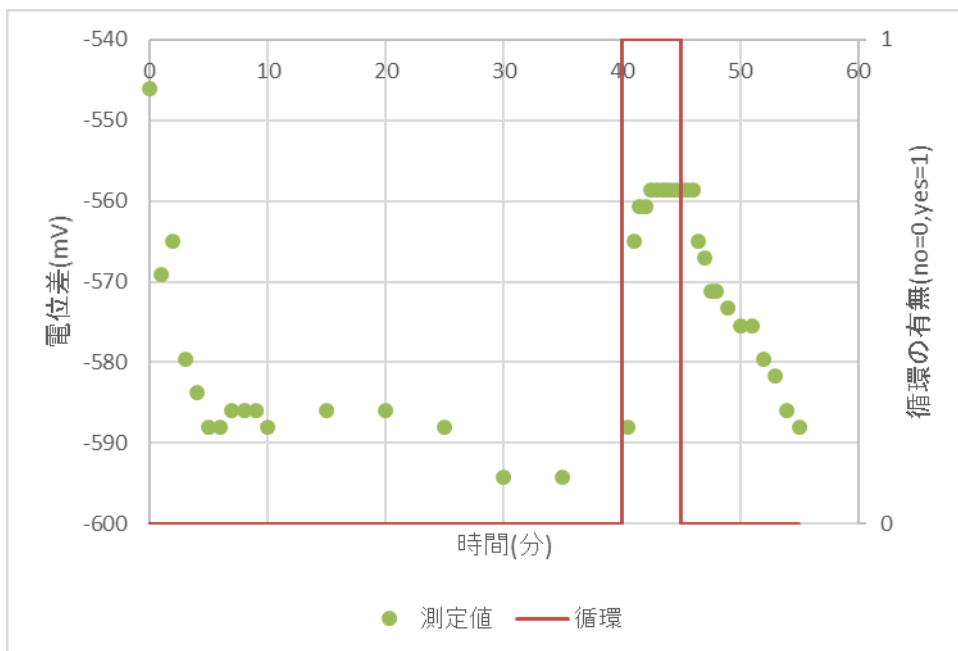


図 50 番号 4 の経時的な電位差の変化

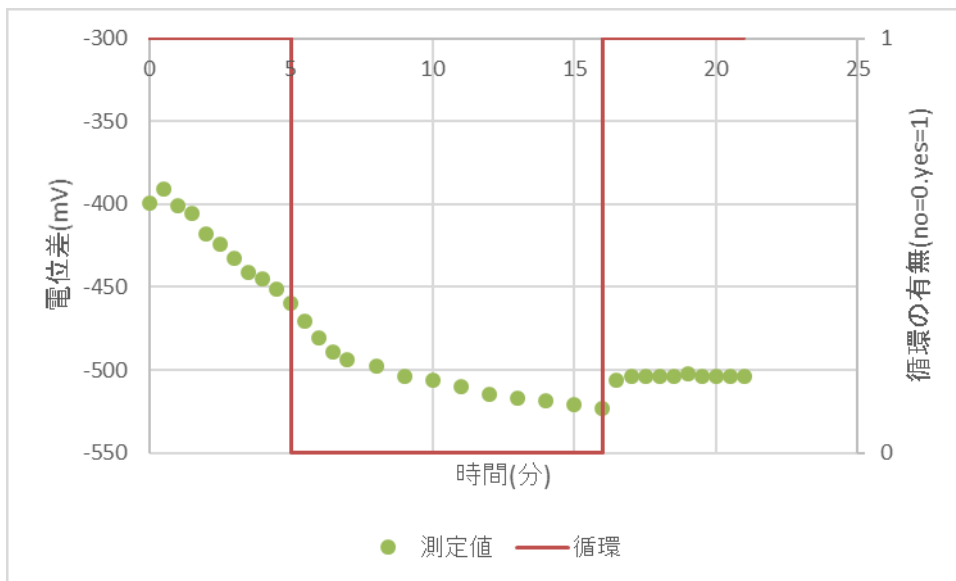


図 51 番号 5 の経時的な電位差の変化

(3) 結論

以上の実験から、以下のことが分かった。

- ・管路内下水浄化のスポンジ担体の中央部より下では硫酸還元が起りやすい環境である
- ・スポンジ担体の中央部より下では、下水が流下中は電位が上がる。すなわち、好気的な環境に近づく。
- ・大まかな値(± 50 mV)は回路をつなげて測定でき、安定した値(± 10 mV)は回路をつなげて 5～10 分かかる。
- ・図 29 の方法で、適切に測定できる。

6. まとめ

研究のまとめ

管路内下水浄化とは、下水管の底面に微生物付着スポンジ担体を設置して、下水が流下中に微生物の働きによって下水中の汚れを分解する技術である。一方で、下水管中では硫化水素の生成が問題になることがある。そこで、管路内下水浄化に使用するスポンジ担体中の還元型硫黄を把握するための方法の検討を行った。

「3 電位差測定」では、電位差測定による ORP に準じた手法と、検知管法と酸化法を組み合わせた硫黄系成分の測定を試みた。

ORP の測定には一般的に ORP 計が用いられるが、測定対象がスポンジ中なので電極を入れることができない。そこで、市販のステンレス線を電極として電圧計で電位差を測定することにした。検討の結果、図 29 に示したように、作用電極としてステンレス線、参照電極として銀/塩化銀電極、それらを 2 つの 100M Ω の抵抗で分圧して電圧計で測定することで、ORP に準じた電位差を適切に測定することができた。

「4 硫黄系成分の定量」では、硫黄系成分として、硫化物、元素状硫黄、硫酸イオンを定量する方法を検討した。硫化物は検知管法、元素状硫黄は酸化して硫酸イオンとしてイオンクロマトグラフィーで測定することにした。イオンクロマトグラフィーで測定するためには高濃度の塩化物イオンを避ける必要があったため、塩化物イオンを減らすための検討などを行った。その結果、図 44 に示す測定手順を導くことができた。

以上の検討で導き出した測定方法を、管路内下水浄化装置に使用しているスポンジ担体に適用した。その結果、以下の情報が得られたとともに、適切に測定できることが確認された。

- ・表面部に比べて底部は硫化物及び元素状硫黄が多くたまっている
- ・中央部より下では硫酸還元が起りやすい環境である
- ・下水が流下中は好気的な環境に近づく

今後の展望

今回の研究では、測定するための方法までは見つけることができたが、何回も実試料に適用してみないと、実際にどのような傾向にあるのかが見えてこない。従って、今後は多くの試料を測定していく必要がある。多くの試料を測定し、硫酸還元の起りやすい場所、起りにくい場所が分かることで、担体の形状の決定や担体中での硫化物の生成のメカニズムの解明に役立てることができるだろう。あるいは、硫酸還元が起りやすい状態というのは、有機物が多い、かつ、酸素が十分供給されていない箇所でもある。従って、有機物の除去性能の考察にも役立てることができるだろう。

謝辞

この論文を作成するに当たってお世話になった方々にお礼を申し上げます。

指導教員である佐藤先生には、テーマ決めから実験方法、論文作成まで、様々なことを指導していただきました。味埜先生には、研究報告時にアドバイスをもらいました。味埜・佐藤研究室の仲間には、装置の維持管理やサンプルの採取に協力していただき、また、研究に関する相談にもものっていただきました。菅野終末処理場には、実験装置を置かしていただきました。

多くの方々のご協力により本論文を作成することができました。本当にありがとうございました

参考文献

- [1] 国土交通省水管理・国土保全局下水道部、公益社団法人日本下水道協会, “新下水道ビジョン,” 2014.
- [2] 松坂勝雄; 松原善治; 佐藤弘泰; 庄司仁, “管路内での間欠接触酸化による下水処理技術の開発,” *下水道研究発表会講演集*, 巻 51, pp. 646-648, 2014.
- [3] 横山誠宏; 佐藤弘泰; 味埜俊, “間欠接触酸化法による下水処理における有機物除去性能と硫化物の挙動,” *下水道研究発表会講演集*, 巻 54, pp. 892-894, 2017.
- [4] 松坂勝雄; 松原善治; 玉木聡史; 佐藤弘泰; 庄司仁, “管路内での間欠接触酸化による下水処理技術の開発(第2報),” *下水道研究発表会講演集*, 巻 52, pp. 566-568, 2015.
- [5] 玉木聡史; 松原善治; 松坂勝雄; 佐藤弘泰; 庄司仁, “管路内での間欠接触酸化による下水処理技術の開発(第3報),” *下水道研究発表会講演集*, 巻 53, pp. 980-982, 2016.
- [6] 庄司仁; 佐藤弘泰; 味埜俊; 須田亙; 服部正平; 玉木聡史; 松原善治; 松坂勝雄, “管路内での下水浄化における下水中の微生物群集構造の変化,” *下水道研究発表会講演集*, 巻 53, pp. 518-520, 2016.
- [7] 黒木雄介; 佐藤弘泰; 庄司仁, “間欠接触酸化法による無曝気での有機物除去機構の解析,” *日本水環境学会年会講演集*, 巻 49, p. 675, 2015.
- [8] J.D Lee; 浜口博; 菅野等, “無機化学,” 東京化学同人, 1982, pp. 238-264.
- [9] T.Hvitved-Jacobsen, 下水道管渠内反応-生物・化学的処理施設として, 技報堂出版, 2004.
- [10] 堀越弘毅 監修, 井上明 編, ベーシックマスター微生物学, オーム社, 2006.
- [11] 岩松潤吉; 西崎耕造; 片野幸雄; 堀野賢一, “硫化水素による下水管路の侵食についての一考察,” *防食技術*, 巻 5, 第 37, pp. 265-272, 1988.
- [12] Popoff S; Neuman EW “Microscopic examination of precipitates as an aid to precise analysis I - Estimation of sulfates as barium sulfate,” *INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY-ANALYTICAL EDITION*, 巻 2, pp. 45-54, 1930.
- [13] 野中資博; 但田廣次; 杉田秀雄; 森忠洋, “污水处理施設におけるコンクリート微生物腐食の階層関係,” *農業土木学会論文集*, 巻 174, pp. 15-22, 1994.
- [14] MUNGER JR; NIPPLER RW; INGOLS RS, “VOLUMETRIC DETERMINATION OF SULFATE ION - USING BARIUM ION AND A STANDARD DISODIUM DIHYDROGEN ETHYLENEDIAMINE TETRAACETATE SOLUTION, ”

ANALYTICAL CHEMISTRY, 卷 22, 第 11, pp. 1455-1457, 1950.

- [15] BOND AM; HERITAGE ID; WALLACE GG; etc, “SIMULTANEOUS DETERMINATION OF FREE SULFIDE AND CYANIDE BY ION CHROMATOGRAPHY WITH ELECTROCHEMICAL DETECTION,” *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 卷 54, 第 3, pp. 582-585, 1982.
- [16] 池田早苗; 佐竹弘; 背川浩明, “シアン分解法を利用する多硫化物溶液中硫黄化学種のイオンクロマトグラフィー,” *日本化学会誌*, 卷 9, pp. 1704-1709, 1985.
- [17] 小野昭紘, “イオン交換クロマトグラフィーによる高炉スラグ浸出液中硫黄陰イオンの形態別定量,” *分析化学*, 卷 35, 第 5, pp. 476-481, 1986.
- [18] 北川公; 柴田則夫, “メチレン青-ニトロベンゼン抽出法による微量硫黄の光度定量,” *分析化学*, 卷 7, 第 3, pp. 181-184, 1958.
- [19] 富山哲夫; 神崎嘉瑞夫, “底土に含まれる硫化物の少量定量法,” *日本水産学会誌*, 卷 17, 第 5, pp. 115-121, 1951.
- [20] 鈴木新一; 志賀一一, “湛水土壤中に於ける硫化水素の行動に関する研究 : (第一報) 土壤中に於ける硫化水素並びに Sulfide-S の定量法,” *日本土壤肥料学雑誌*, 卷 23, 第 1, p. 70, 1952.
- [21] 吉村信吉; 和田憲夫, “湖底堆積物特に汽水湖の湖底堆積物中に含まれる硫化水素並に硫化物の予察的研究,” *陸水学雑誌*, 卷 8, 第 2, pp. 68-78, 1938.
- [22] BETHGE PO, “ON THE VOLUMETRIC DETERMINATION OF HYDROGEN SULFIDE AND SOLUBLE SULFIDES,” *ANALYTICA CHIMICA ACTA*, 卷 9, 第 2, pp. 129-139, 1953.
- [23] 杉野邦雄, “水中硫化物の気化 - 吸収を利用したよう素滴定,” *分析化学*, 卷 32, 第 12, pp. 752-756, 1983.
- [24] 南英一; 綿拔邦彦, “天然水中の硫化水素の一定量法:EDTA 滴定の応用,” *分析化学*, 卷 9, 第 11, pp. 958-959, 1960.
- [25] 木ト光夫, “赤血塩による酸化滴定:硫化物の定量,” *分析化学*, 卷 6, 第 8, pp. 491-493, 1957.
- [26] CLINE JD, “SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF HYDROGEN SULFIDE IN NATURAL WATERS,” *LIMNOLOGY AND OCEANOGRAPHY*, 卷 14, 第 3, pp. 454-458, 1969.
- [27] 諸橋昭一; 根津ふみ子; 熊井俊彦, “硫化水素の比色定量に関する一、二の考察,” *山形大*

- 学紀要. 工学, 卷 11, 第 1, pp. 287-298, 1970.
- [28] 山本研三; 辻英高, “流路内ストリッピングによるヘッドスペースガスクロマトグラフィーを用いた水中硫化水素の定量,” *分析化学*, 卷 36, 第 12, pp. 830-835, 1987.
- [29] 加藤龍夫, “空気および排ガス中の硫化水素のガスクロマトグラフ分析,” *分析化学*, 卷 15, 第 9, pp. 909-912, 1966.
- [30] 小林義隆; 北川徹三, “検知管によるガス分析法の研究 (第 12~13 報) (第 12 報) 亜硫酸ガスと共存する硫化水素の迅速定量法,” *工業化学雑誌*, 卷 57, 第 9, pp. 613-614, 1954.
- [31] 小林義隆, “検知管による溶存硫化物の迅速定量法,” *工業化学雑誌*, 卷 61, 第 1, pp. 48-52, 1958.
- [32] 浅岡聡; 山本民次; 早川慎二郎, “石炭灰造粒物による硫化物イオンの除去,” *水環境学会誌*, 卷 32, 第 7, pp. 363-368, 2009.
- [33] 浅野泰一; 伊東哲, “既知濃度溶液添加法を用いた硫化物イオン電極による硫化水素定量法の検討,” *日本化学会誌*, 卷 1980, 第 10, pp. 1494-1498, 1980.
- [34] EHMAN DL, “DETERMINATION OF PARTS-PER-BILLION LEVELS OF HYDROGEN-SULFIDE IN AIR BY POTENTIOMETRIC TITRATION WITH A SULFIDE ION-SELECTIVE ELECTRODE AS AN INDICATOR,” *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 卷 48, 第 6, pp. 918-920, 1976.
- [35] 池田早苗; 佐竹弘; 背川浩明, “硫化物イオン選択性電極を用いた電位差滴定法による硫化物イオンと硫化水素イオンの逐次定量,” *分析化学*, 卷 34, 第 1, pp. 60-62, 1985.
- [36] 三輪智夫; 山村佳久; 水池敦, “イオンマイクロアナライザを用いる溶液中の極微量硫化物硫黄の定量,” *分析化学*, 卷 27, 第 4, pp. 228-232, 1978.
- [37] 樋口智一; 福森亮子; 千賀有希子; 奥村稔; 藤永薫; 清家泰, “単体硫黄の定量法の開発と湖底堆積物への適用について,” *日本陸水学会 講演要旨集*, 卷 68, 第 0, p. 128, 2003.
- [38] 吉村長蔵; 宮本清茂, “ピリジン中における過マンガン酸カリウムを用いる単体硫黄の電気伝導度滴定,” *日本化学会誌*, 卷 12, pp. 1901-1907, 1984.
- [39] 中村淳; 森川良広, “イオンクロマトグラフィーによる化粧品中の硫黄の定量,” *分析化学*, 第 卷 32, 第 4, pp. 224-228, 1983.
- [40] 湯麗君; 渡辺信久; 中西幸司, “無機硫黄系重金属固定化剤の硫化水素ガスの発生と ORP に関する実験的考察,” *廃棄物資源循環学会研究発表会講演集*, 卷 20, 第 0, pp. 263-263, 2009.
- [41] 熊井俊彦, “水酸化第二鉄と硫化水素の反応の研究(第 2 報),” *日本化学雑誌*, 卷 78, 第 8,

- pp. 1188-1196, 1957.
- [42] 蟻川芳子, “硫化物イオン電極による岩石中の硫黄の迅速定量,” 1986, 卷 8, p. 日本化学会誌, 1074-1078.
- [43] 合田健, 水質工学 基礎編, 丸善株式会社, 56-57, 1975.
- [44] 武藤暢夫; 金甲守, “酸化還元電位値に影響を及ぼす要因に関する実験的検討 -水温, 溶存酸素量, 硫化水素量, pH 値-,” 水質汚濁研究, 卷 9, 第 10, pp. 661-667, 1986.
- [45] 澁谷 紀三郎, 佐伯 秀章, 劉 建藩, “土壤の長期湛水に依る酸化還元電位の變化,” 日本農芸化学会誌, 卷 12, 第 1, pp. 62-73, 1936.
- [46] 關, 正次, “野澤泉水の電子放出の傾向 (酸化還元電位),” 日本温泉気候学会雑誌, 卷 14, 第 3, pp. 86-89, 1949.
- [47] 藤井正博, “回分式 ORP 活性汚泥処理法による下水のりん, 窒素, BOD 同時除去技術の開発,” 製鉄研究, 卷 329, pp. 66-73, 1988.
- [48] 伊藤歩; 高地敏幸; 斎藤紀子; 相澤治郎; 海田輝之, “下水汚泥からのヒ素の溶出に関する基礎的研究,” 環境工学研究論文集, 卷 38, pp. 71-79, 2001.
- [49] Hewitt LF, “Oxidation-reduction potentials of cultures of haemolytic streptococci,” *BIOCHEMICAL JOURNAL*, 卷 24, 第 2, pp. 512-524, 1930.
- [50] HONGO Motoyoshi; ISHIZAKI Ayaaki; UYEDA Masaru, “Studies on Oxidation-Reduction Potentials (ORP) of Microbial Cultures Part I:L-Glutamic Acid Fermentation,” *Agricultural and Biological Chemistry*, 卷 36, 第 1, pp. 141-145, 1972.
- [51] 深川勝之; 原田利男; 竹内正美; 河田英徳; 村上定瞭; 中西弘, “酸化還元電位を指標にした生物処理に関する研究,” 宇部工業高等専門学校研究報告, 卷 34, pp. 51-57, 1988.
- [52] 吾妻潔; 後藤佐吉; 亀谷博; 斎藤幸七; 朝倉岩三, “複雑硫化鉱の湿式処理に関する基礎的研究 (第 3 報):硫化物懸濁液の電位-pH 図,” 日本鑛業會誌, 卷 87, 第 1003, pp. 671-678, 1971.
- [53] 電気化学会, “電気化学測定マニュアル 基礎編,” 丸善出版, 2002, p. 付録 2.

付録

電圧計の内部抵抗、スポンジの密度、セル数、飽和含水率の求め方をここに記す。

電圧計の内部抵抗

電圧計の内部抵抗は、図 52 の回路で求めることができる。

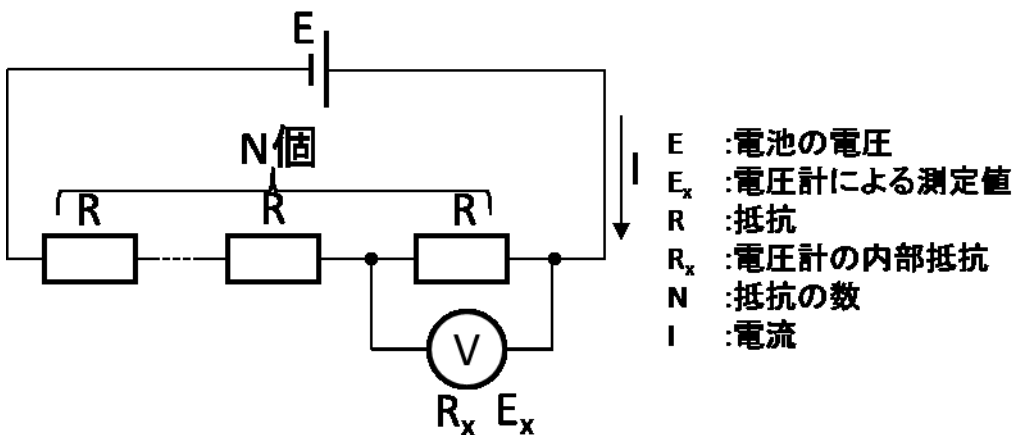


図 52 内部抵抗を求める回路

図 52 の回路図より、

$$E = \frac{R R_x}{R + R_x} I + N R I$$

$$E_x = R_x \frac{R}{R + R_x} I$$

が成り立つ。これを整理すると、

$$E_x = \frac{E}{(N-1)\frac{R}{R_x} + N} \dots \textcircled{1}$$

あるいは、

$$R_x = \frac{(N-1) R E_x}{E - N E_x} \dots \textcircled{2}$$

となる。②に E を代入し、N, R を指示値 E_x が目的のレンジに入るように変更し、指示値 E_x を読み取れば、内部抵抗 R_x を求めることができる。

この回路図と式を用いて、電池でいくつかの条件で実験を行った。

その方法と結果を以下に示す。

初めに、電池の電圧 E を決定した。単三電池の電圧をそのまま測定すると、 $E = 1.559 \text{ V}$ だった。以後、電池はこの電池を使用した。

次に、使用する抵抗の抵抗値を求めた。7.5 M Ω の抵抗をそのまま測定した。異なる抵抗を5回測定した時の平均は7.415 M Ω であった。100 M Ω の抵抗は、測定値がレンジ外だったため、そのまま100 M Ω とした。

次に、上記の式が正しいか調べるために、4 V レンジの内部抵抗を測定した。仕様書には内部抵抗は11 M Ω と記載されている。R = 100 M Ω , N = 2 で測定を行った結果、 $E_x = 0.141 \text{ V}$ であった。②式より、内部抵抗 $R_x = 11.0$ となった。従って、仕様書に記載されている通りの結果となったため、上記の式は正しいことが分かった。

最後に、400 mV レンジの内部抵抗を求めた。ちなみに、仕様書には100 M Ω 以上とだけ記載されている。100 M Ω の抵抗3~4本でも測定できるであろうが、2本しか所有していなかったため、7.5 M Ω の抵抗を使用した。N = 4, 5, 6, 7, 8 として平均を求めたところ、 $R_x = 1076 \text{ M}\Omega$ となった。これより、400 mV レンジの内部抵抗は1000 M Ω とする。

以上の実験から、400 mV レンジの電圧計の内部抵抗は1000 M Ω とした。R = 100 M Ω 、 $R_x = 1000 \text{ M}\Omega$ 、N = 2 を①式に代入し、整理すると、

$$E = E_x \left\{ (N - 1) \frac{R}{R_x} + N \right\} = 2.1 E_x \quad \dots \textcircled{3}$$

となる。

スポンジの密度

スポンジの密度は、数10 cm³の大きさをできるだけ長方形に近くなるように切り出し、その辺の長さを測定し、縦・横・高さの長さを4本の平均として出し、直方体として体積を求めた。また、質量を測定した。質量÷体積から密度を求めた。これを3回行い、平均した。結果を表5に示す。

表5 スポンジの密度

番号	体積(cm ³)	質量(mg)	密度(mg/cm ³)
1	46.8	1365.0	29.2
2	17.8	554.0	31.1
3	18.3	547.3	30.0
密度平均値			30.1

スポンジのセル数

セル数は、顕微鏡を使い、1 cm の線上にある穴の数を数えた。結果は、8, 9, 10, 8, 11 個であり、平均すると 9 個/cm だった。

スポンジの飽和含水率

飽和含水率は、次の手順で測定した。十分乾燥させたスポンジの重量を測定し、十分に水を含ませた後、もう一度重量を測定した。その測定値の差を水の重量とし、水の密度を 1 g/mL として水の体積を求めた。水の体積 ÷ スポンジ体積を飽和含水率とした。結果を図 53 に示す。体積が大きくなるほど含水率が高くなることが分かったので、実際の測定時に近い体積である、0.5 cm³ の場合の含水率を平均した結果、0.39 となった。

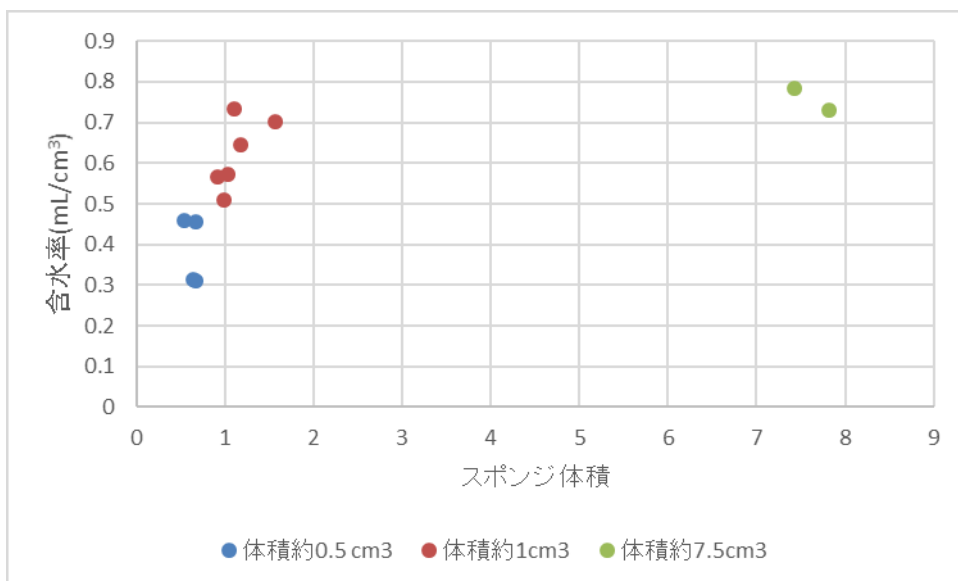


図 53 飽和含水率