

玉川源泉の成分変化が田沢湖の pH に及ぼす影響

成田修司 和田佳久 佐々木典子^{*1} 八柳 潤 布田 潔^{*2} 大下哲生^{*2} 佐久間昂^{*2}

平成 14 年ごろから、玉川源泉の総酸度（PP 酸度）が急激に上昇したのに伴い、下流の田沢湖において pH 低下が観測されるようになった。本研究では、同源泉下流域及び田沢湖における pH 低下の機構を解明することを目的に調査を実施した。その結果、総酸度を構成する弱酸成分の中の Fe^{2+} , Al^{3+} が加水分解することによって、それぞれの水酸化物の沈殿を生成すると共に H^+ を放出する反応が同源泉下流域において起こっていることを明らかにした。源泉付近の酸性河川中における Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化反応には、鉄酸化細菌の関与が明らかとなった。また、源泉の混入する湯川では主に強酸成分、中和放流水では Fe^{2+} , Al^{3+} の弱酸成分の酸性負荷が大きいこと、それら成分が流域環境において加水分解することにより流域及び田沢湖の pH 低下を引き起こしていると考えられる。

1. はじめに

秋田県の仙北市にある玉川源泉の大噴は、pH 約 1.2 の強酸性水を湧出している。その強酸性水は、長い間下流域の土壌や河川に多大な影響を与え、その酸性水が導入された田沢湖では pH が 4 台にまで低下した¹⁾。この酸性水対策として、平成元年には石灰中和処理施設が運転を開始し、源泉の大部分を pH 約 3.5 まで処理した

後、河川に放流することにより田沢湖の pH 改善が進んできた（図 1）¹⁻³⁾。しかし、平成 14 年ごろから源泉の総酸度（PP 酸度）が急激に上昇し¹⁻³⁾（図 2），下流の田沢湖において pH 低下が観測されるようになった³⁾。本研究では、「中和放流水の pH を約 3.5 に維持してきたにもかかわらず、なぜ、田沢湖の pH が低下するのだろうか。」という課題に対して、その機構を解明

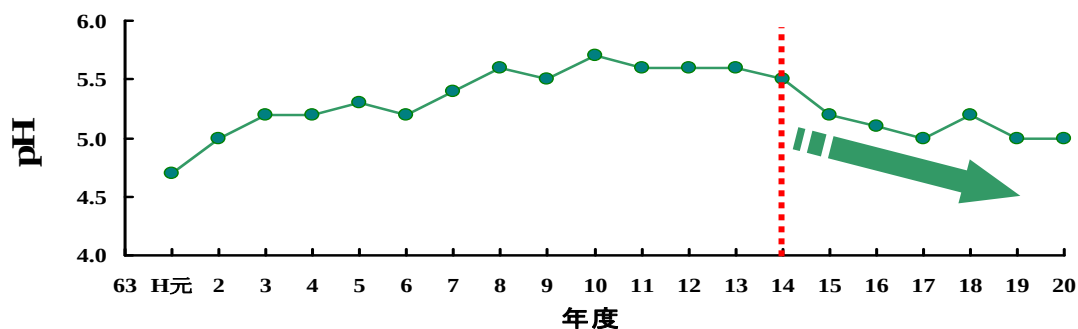


図1 田沢湖(表層, 湖心)のpHの経年変化

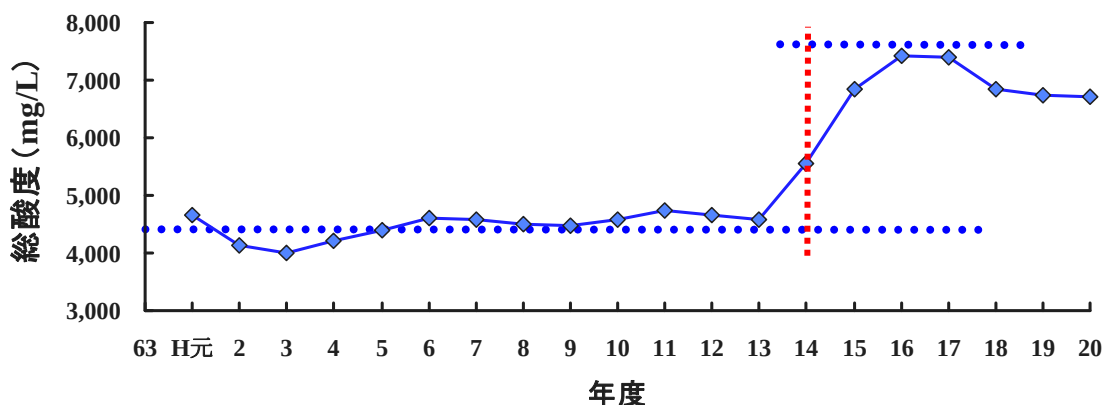


図2 玉川源泉大噴の総酸度の上昇

^{*1} 秋田県生活環境部温暖化対策課, ^{*2} 秋田大学工学資源学部

することを目的に調査を実施した。ここでは、この調査結果をまとめると共に、その結果から導き出された上記の pH 低下に関する対策のねらいについて報告する。

2. 調査方法

源泉及び流域の pH・酸度に関わる成分の実態を調べるため、平成 20 年 5 月に、図 3 に示す中和処理施設周辺の地点 A: 渋黒川(湯川合流前)、B: 湯川末端、C: 中和希釈水、D: 源泉(中和処理導入口)、E: 渋黒川(湯川合流後、中和放流水合流前)、F: 中和放流口、G: 渋黒川(中和放流水合流後)の計 7 地点で調査を実施した。各地点で試料水を採取するとともに、pH、全 Fe (T-Fe) 及び Fe^{2+} 濃度を測定し、T-Fe と Fe^{2+} との差から Fe^{3+} 濃度を算出した。採取した試料水を 9K 培地⁴⁾を用いて 30℃で 20 日間培養した後、MPN 法により鉄酸化細菌数を算出した。

また、玉川酸性水調査でこれまで蓄積された、玉川源泉から田沢湖に至る流域の、主要地点における水質データをまとめ、流域の pH 低下について考察した。

3. 結果と考察

3.1 源泉及び流域 pH・酸度に関わる成分の実態

3.1.1 中和処理施設周辺の pH の実態

中和処理施設周辺の酸性水及び河川水のの流れを図 3 に示す。流量が約 20000 L/min の湯川(地点 B)は、源泉が混入するため、酸性が強いことは昔から知られていた。しかしながら、

渋黒川との合流後(地点 E)及びその合流水が流下して中和処理放流水と合流後(地点 G)の pH やその流量についての調査は、これまでほとんど行われてこなかった。これら調査を本研究では、平成 20 年の 5 月に実施し、地点 A~G の pH 及び実測及び水収支より算出した流量(L/min)の結果を表 1 に示す。源泉の大噴は、9000 L/min の湧出量を有している。中和処理施設では、そのうちの 7000 L/min (地点 D)を直接導入し、石灰石を用いて中和処理を行い、酸性を弱めて(pH 約 3.5)放流(地点 F)している。その処理過程で、石灰石への鉄の水酸化物の沈着を防止するため、酸度をほぼ一定に保つことを目的として渋黒川より希釈水を約 5000 L/min 導入し、中和処理を円滑に行っている。このような流れの中で、渋黒川(地点 A)の pH は 4.21、見積もられた流量は 53000 L/min であった。湯川の酸性水と合流した後の地点 E では pH が 3.06 と低下し、見積もられた流量は 73000 L/min であった。その後、中和処理放流水(pH=3.50)と合流し、pH=3.11、流量 85000 L/min の流れ(地点 G)となって流下する。この中和放流水よりも、地点 G における pH が低下する現象について、前述の pH 及び流量の値を用いて、地点 G における pH の値を H^+ の収支により、算出したところ(式 a) $x=-3.1$ となり、地点 G の pH は 3.1 と導き出され、実測値 pH=3.11 と良く一致していた。つまり、上記の pH が低下する現象は、湯川から流入する酸性水が流入・合流後、混合することにより、生じた現象である

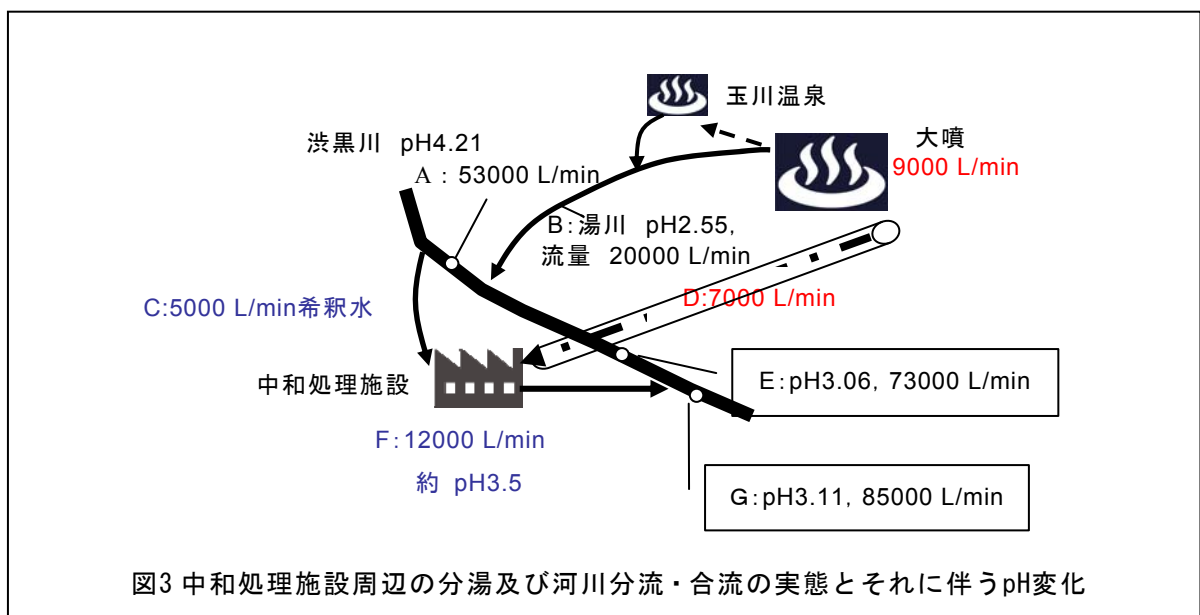


表1 地点A～GのpH及び流量

項目 地点	pH (－)	流量 (L/min)
A	4.21	53000
B	2.55	20000
C	4.21	5000
D	1.2	7000
E	3.06	73000
F	3.5	12000
G	3.11	85000

地点 E、G の流量：水収支により算出

ことが、本調査により明らかとなった。

流量 $E \times 10^{(-pH_E)} + \text{流量 } F \times 10^{(-pH_F)}$

$= (\text{流量 } E + \text{流量 } F) \times 10^{(-x)}$ (式 a)

しかしながら、中和処理施設は湯川酸性水の影響を考慮に入れて設計されており、その結果として、玉川ダムでは平成 13 年まで、田沢湖では平成 14 年まで pH は改善傾向にあった。pH の低下が確認され始めた時に、著しく変化した項目は源泉の酸度である。次節ではこの酸度変化について検討した。

3.1.2 源泉の総酸度及びその構成成分の変化

平成 13 年頃までは、4600 mg/L 程度と安定に推移していた総酸度であるが、平成 14 年頃から急激に上昇し、平成 15 年以降は 7000～8000 mg/L で推移している（図 2）。この総酸度は、強酸成分と弱酸成分により構成されている。強

酸成分については、中和処理施設の石灰中和で処理が可能であるが、弱酸成分については、中和処理施設で処理することが困難であり、同施設を透過している現状である。当センターでは、この弱酸成分の中に存在する Fe^{2+} 、 Al^{3+} （以降、潜在的酸性成分と記述する。）に着目し、それらが、流域に及ぼす影響を検討した。総酸度の上昇に伴う、潜在的酸性成分である鉄とアルミニウムの近年の濃度変化を図 4、5 にそれぞれ示す。鉄は平成 11 年頃まで約 50 mg/L 前後で安定して推移していたが、平成 11～14 年頃まで、80～100 mg/L にゆるやかに上昇後、平成 17 年にかけて約 230 mg/L まで急激に上昇し、現在の濃度は、平成 11 年頃までの約 3 倍の 160 mg/L で推移している。また、アルミニウムも類似の挙動を示し、平成 14 年頃まで約 100 mg/L の濃度で推移していたが、その後、平成 18 年にかけて 300 mg/L まで急激に上昇し、現在は平成 14 年頃の濃度の約 2.5 倍の 250 mg/L 付近を変動している。このような、潜在的酸性成分の変化は、源泉を直接導入する中和処理施設及び源泉が混入する湯川に直接影響を与えると考えられるため、それらから未処理のまま流下する酸度を構成する成分の負荷量の算出結果を図 6 に示す。

湯川及び中和放流水の酸性成分を総酸度（PP 酸度）に等量換算した負荷量（kg CaCO_3 /分）は、それぞれ 6（kg CaCO_3 /分）前後とほぼ同量であるが、総酸度を構成する成分の割合はかなり異なっていた。湯川は全負荷量、約 6（kg CaCO_3 /分）の約 1（kg CaCO_3 /分）を Al^{3+} 及び Fe^{2+} が占

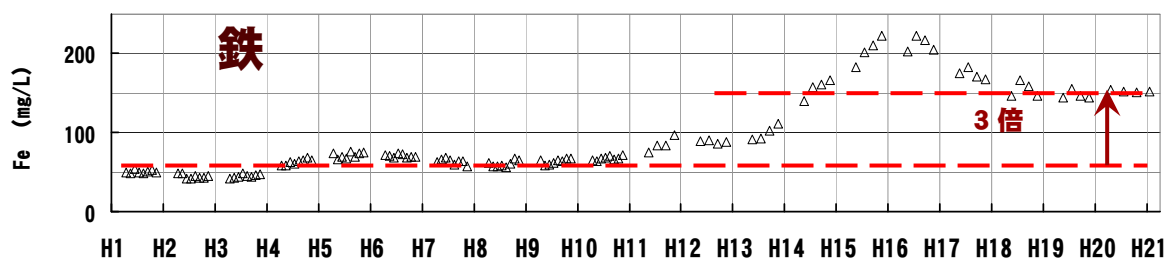


図4 源泉中の潜在的酸性成分である鉄の濃度上昇

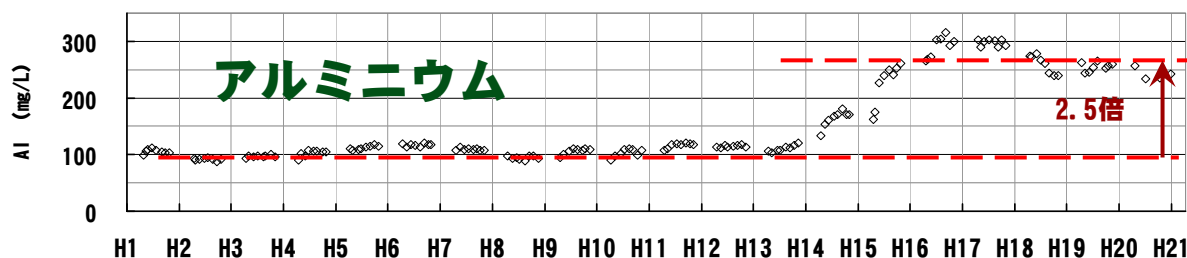


図5 源泉中の潜在的酸性成分であるアルミニウムの濃度上昇

め、残りの約 5 (kg CaCO₃/分) は未処理の強酸成分が占有すると見積もられた。一方、中和放流水では、Al³⁺及び Fe²⁺の和が全負荷量の 2/3 を占め、その中の Al³⁺は Fe²⁺の 4 倍の負荷量を占めていた。また、強酸成分は 1/3 程度と計算上見積もられるが、その中には石灰石中和の処理過程で溶解した炭酸イオン (CO₃²⁻) が含まれて

いると考えられる。これら中和処理施設で処理できない、あるいは同施設を経由しない成分の割合を図 7 の円グラフに示す。その結果から、おおよそ 4 割が湯川の強酸成分で、また約 5 割が Al³⁺と Fe²⁺からなる潜在的酸性成分であり、それらが未処理のまま流下することによって、下流域において pH を低下させる可能性が高い。

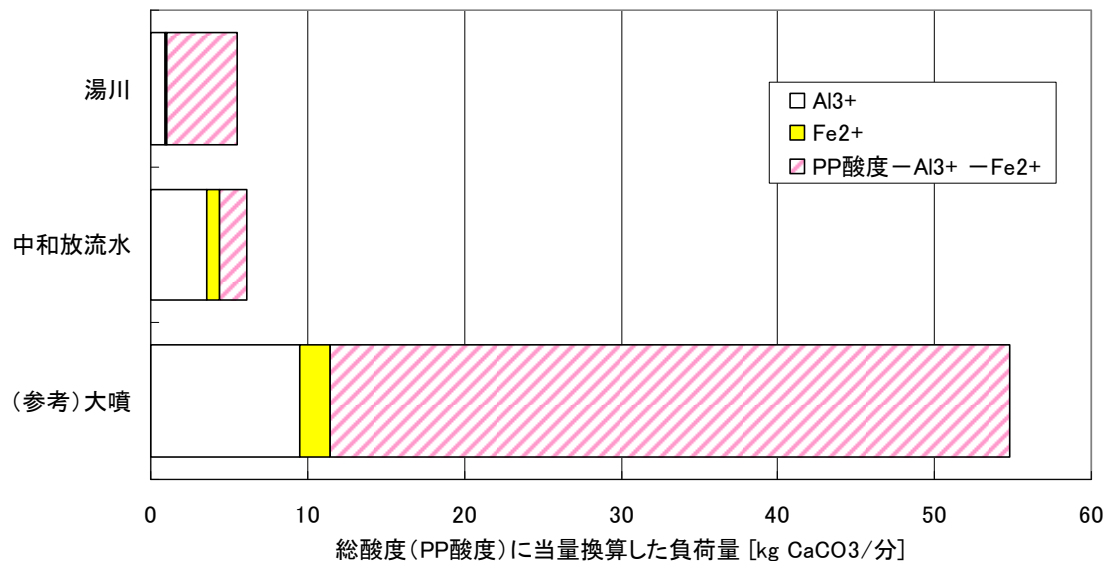


図 6 総酸度 (PP 酸度) に当量換算した未処理酸性成分の負荷量
(平成 21 年 7 月の調査データから算出)

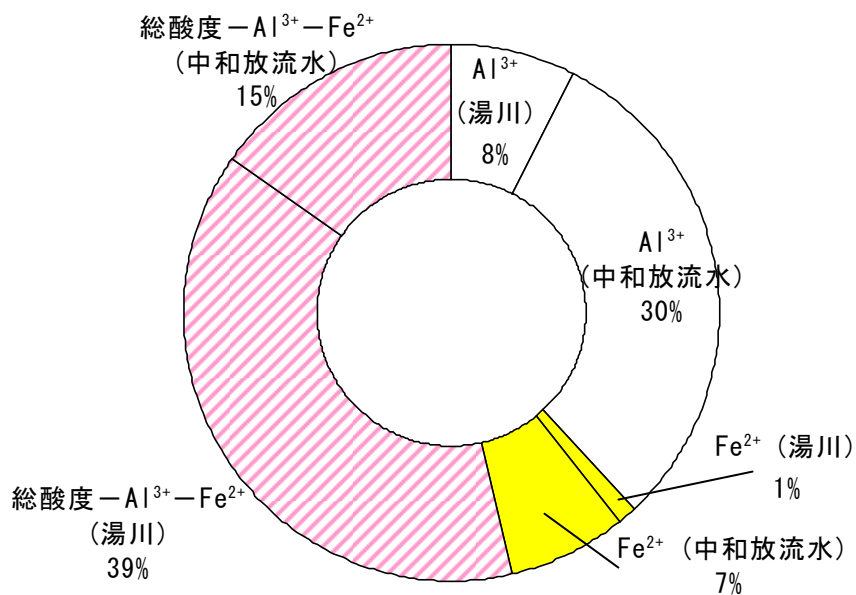
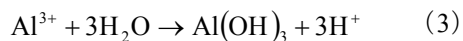
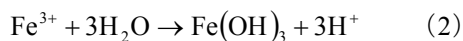
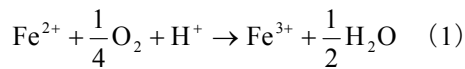


図 7 湯川及び中和放流水における酸性成分の負荷割合
(平成 21 年 7 月の調査データから算出)

3.2 潜在的酸性成分が関与する pH 低下の反応機構

本節では、3.1.2 に記述した潜在的酸性成分が関与する pH 低下の可能性を検討し、考察を行った。その結果、同成分が下流域において、水素イオン (H^+) を放出し、pH を低下させる反応機構（以下、反応式 (1) ～ (3)）を明らかにした。



Fe^{2+} は式 (1) ～ (2) の2段階反応によって H^+ を放出すると考えられる。1段階目の反応は溶存酸素による、 Fe^{3+} への酸化である。2段階目は Fe^{3+} の加水分解による鉄の水酸化物の生成と H^+ の放出である。一方、アルミニウムは両性金属であることから、式 (3) の加水分解による H^+ の放出は pH5～7 の中性付近で生じる反応である。

一般的に (1) の反応は玉川上流部のような酸性溶液中では、極めて遅い反応、すなわち、起こりにくい反応であることが知られている。しかしながら、酸性水が流れる渋黒川上流部では現実に鉄の水酸化物の沈殿が生成し、赤褐色の沈殿として観察されている。そこで、著者らは酸性河川中において (1) の酸化反応に触媒的な関与を疑った。この触媒的に作用するものとして、我々が導いた仮説は、酸性河川中において酸化の反応速度を著しく増大させることが知られている鉄酸化細菌（図8）の関与によるものである。その仮説を確かめるために、酸性水の混入する湯川及び中和処理施設周辺の渋黒川上流部から約5 km 下流にかけて、鉄酸化細菌の生息状況及び流域の鉄の存在形態について調べた結果を図9に示す。

中和放流水が合流前の地点 A, B, E の鉄酸化細菌数はそれぞれ 33, 350, 350[MPN/100ml]であった。源泉には鉄酸化細菌は生息していないことを確認していることから、わずか数百メートルの湯川流域において、同細菌が発生、増殖している可能性が高い。また、図10に示した pH vs ORP の関係より、地点 B の鉄は2価で安定な領域にあり、3価は存在しないはずであるが、上記細菌数の結果と呼応するように3価の割合が全体の1/4を占

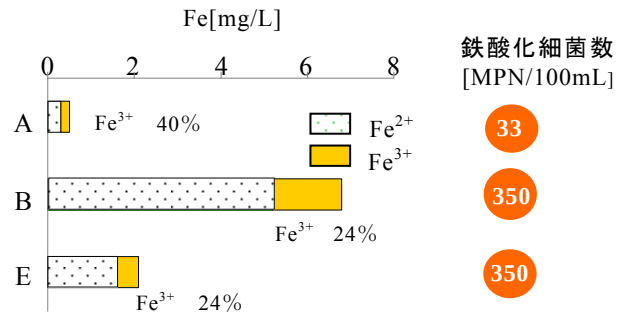


図9 調査地点A, B, Eにおける鉄の存在形態と鉄酸化細菌数



図8 鉄酸化細菌の電子顕微鏡写真

<http://www.okayama-u.ac.jp/user/agr/nougaku0107.htm> (アクセス日 2010/11/11)

めていた。つまり、前述の (1) 式において、鉄酸化細菌の触媒的な関与によって鉄の2価～3価への反応を促進させ、酸性水中においても (2) の反応が生じ、下流域において pH 低下を引き起こすと考えられる。今回の調査では、さらに下流の全調査地点において鉄酸化細菌の存在が確認された。

3.3 潜在的酸性成分の流下の実態とそれら成分が流域及び田沢湖の pH へ及ぼす影響

湯川及び中和放流水に含まれる潜在的酸性成分が上流部から流下に伴って変化する実態を図11に示す。

中和処理施設から約5 km 下流の渋黒川五十曲では、平成14年頃まで、鉄及びアルミニウムの濃度がそれぞれ約5 mg/L、約10 mg/Lと推移していたが、平成14年を境に鉄で10～15 mg/L、アルミニウムで約20 mg/Lに上昇していた。玉川ダムは、pHが4後半であることから、鉄はほぼ沈殿し、低い濃度で推移していた。しかし、アルミニウムの濃度は平成15年頃から急激に上昇し、約2～3 mg/Lで推移していた。

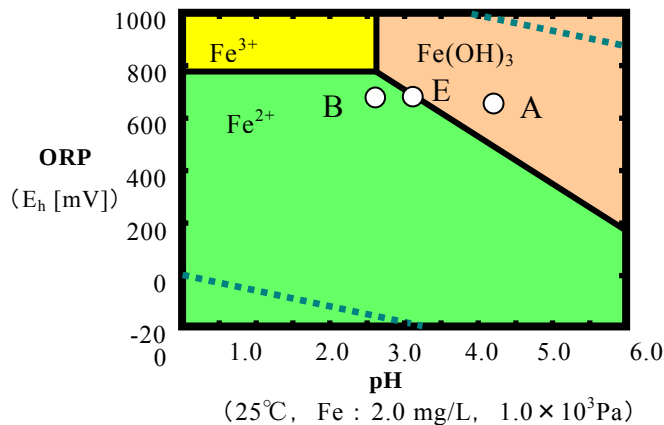


図10 pH及び酸化還元電位(ORP)で決定する鉄の形態

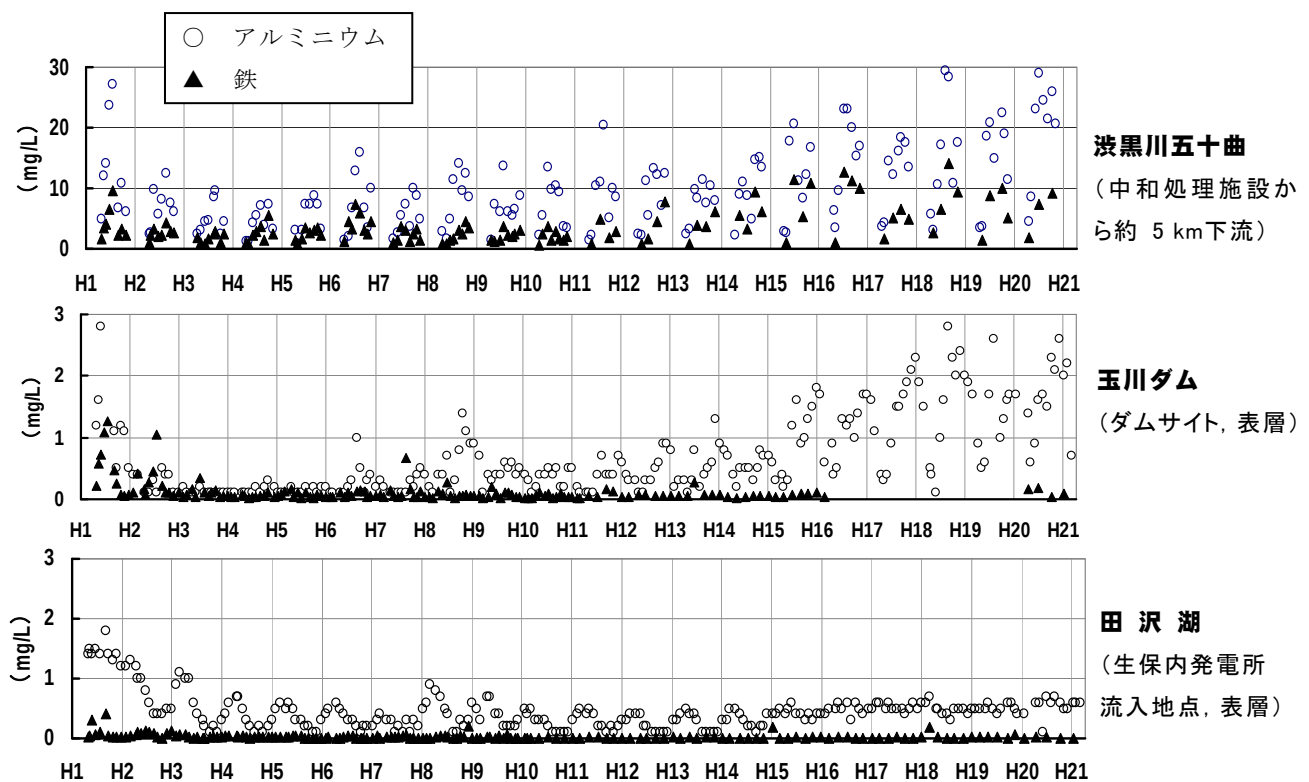
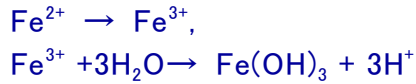


図11 中和処理施設を経由しない、または、同施設で処理できない鉄及びアルミニウムの流下の実態

一方、pH 約 5 の田沢湖の鉄については、玉川ダムと同様に低濃度で観測されていたが、アルミニウムについては、平成 15 年頃から約 0.6 mg/L の濃度でほぼ一定となり、それ以前の季節的な濃度の変動は見られなくなった。この現象は、過剰に供給される Al^{3+} が pH 約 5 の田沢湖内で加水分解し、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成と H^+ が放出する反応式 (3) が進行し、田沢湖内では Al^{3+} の溶解と $\text{Al}(\text{OH})_3$

の生成・沈降が平衡状態となることによって、 Al^{3+} が一定の濃度で観測されていると考えられる。つまり、田沢湖においてアルミニウムの加水分解による pH の低下が進行していることが理解される。以上の結果をまとめ、鉄、アルミニウムの潜在的酸性成分が流下に伴いその流域及び田沢湖において pH 低下を引き起こす機構について、図 12 に示す。

鉄酸化細菌の生息環境における鉄の酸化と加水分解



玉川ダムを透過した Al^{3+} が田沢湖のpH5付近で加水分解



上記の2つの反応により流域のpH低下を引き起こす。

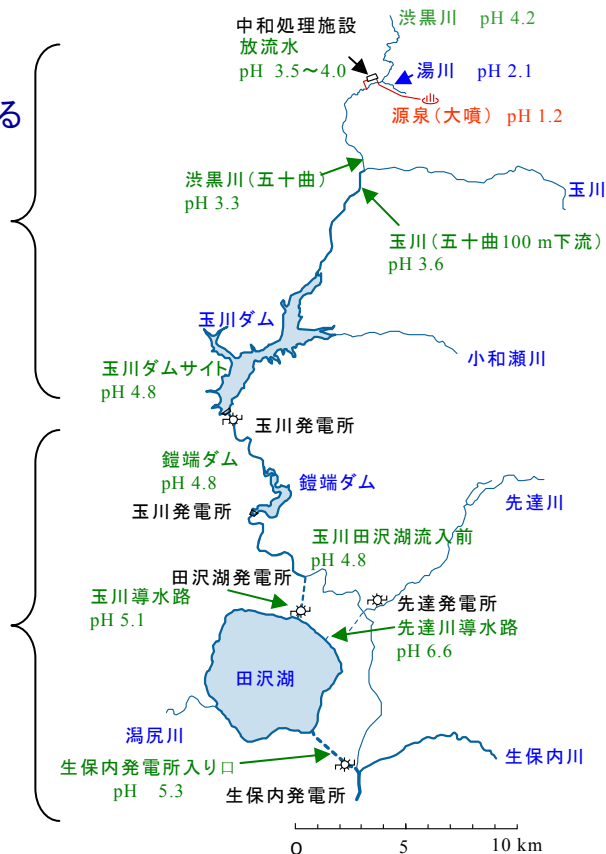


図12 潜在的酸性成分による流域及び田沢湖のpH低下の機構 (pHは20年度の平均値)

未処理の酸性水が混入する湯川及び中和処理施設で処理できない Fe^{2+} 及び Al^{3+} は玉川ダムサイトまでの間に式(1~2)の反応が進行し、 H^+ の放出により流域のpHを低下させながら、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の生成・沈降が終了すると考えられる。ダムサイトにおけるpHは約4.8であるため、もう一つの潜在的酸性成分であるアルミニウムの一部は、ダムを透過すると考えられる。透過した Al^{3+} は、pHが5~中性付近で加水分解することから、pH=5付近の田沢湖において $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成に伴い、 H^+ の放出によるpH低下を引き起こすと考えられる。

4. 湯川酸性水対策への展開

上記の結果を受け、当センターでは未処理の源泉が流入する湯川の酸性水対策に向けた取組を平成22年度から実施している。この対策のねらいを次に述べる。

1. 湯川から流入する未処理の強酸成分の酸性を弱め、渋黒川と合流させる。
2. 1で酸性を弱められた河川水が、中和放流

水と合流した後に、同放流水よりもpHが低下する逆転現象を阻止する。

3. 上記1~2のように、上流部の酸性を弱めることにより、潜在的酸性成分である Fe^{2+} が関与するpH低下(式1,2)を現在よりも上流部にシフトさせる。
4. 上記3に関連して、 Al^{3+} が関与するpH低下(式3)を玉川ダムサイトまでに終了するためにpHを5以上に改善し、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ をダムでトラップすることにより、田沢湖を含む下流域のpHを改善する。

参考文献

- 1) 後藤達夫:「続報」神秘的な田沢湖の水質改善化について(4)その1, 水, 50, 1, 2008, 33-37.
- 2) 国土交通省東北地方整備局玉川ダム管理所: 玉川中和処理の概要(平成20年度版), 2009.
- 3) 秋田県: 平成21年度版環境白書(本編), 2009, 59.
- 4) Silverman, M. P. and Lundgren, D. G.: STUDIES ON THE CHEMOAUTOTrophic IRON BACTERIUM FERROBACILLUS FERROOXIDANS, Journal of Bacteriology, 77, 1959, 642.

