

玉川上流部における中和対策の効率化と pH を含む水質改善の促進（平成 25～27 年度）

玉川上流部で実施した中和実証試験の結果の検討

生魚利治 鈴木純恵

玉川上流部において、pH 目標値を設定した地点の pH を上昇させ保持する方法の検討と、中和材投入中の各調査地点で起きる水質変化の把握を目的に、中和材の連続投入を行う中和実証試験を平成 25 年度から 27 年度にかけて計 4 回実施した。その結果、pH を 5 付近まで上昇させ保持すること、及び PP 酸度を減少させることが可能であった。また、実証試験前の PP 酸度の推移とは異なり、実証試験中は PP 酸度減少量が流下に伴い小さくなる傾向が見られたことから、4 時間程度の中和材投入では、河川を流下する間に何らかの要因で河川中のアルカリ分が消費されていることが考えられた。

1. はじめに

秋田県仙北市の中程に位置する田沢湖は、電源開発と農業用水利用を目的として、昭和 15 年に強酸性の玉川温泉水が流入する玉川の水を導水したことから、酸性湖沼となった。平成元年には、玉川温泉付近に玉川酸性水中和処理施設（中和処理施設）が建設され、温泉水の大部分が中和処理されたことにより、田沢湖の pH（図 1）は改善傾向を示した。しかし、平成 14 年頃から玉川温泉水の酸度上昇等の水質変化が観測され、中和処理施設では石灰石の投入量が増加し、放流水の pH を 3.5 に維持したものの、田沢湖の pH は平成 12 年の 5.7 から低下した。近年の pH は、およそ 5.2 と水質管理基準である 6.0 は達成されていない状況にある。

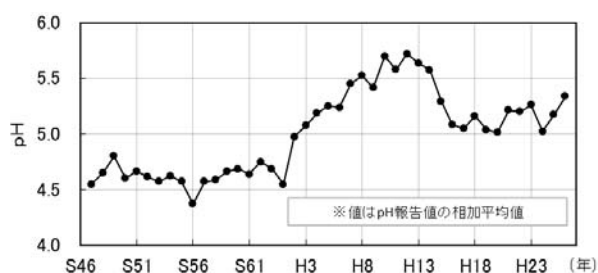


図 1 田沢湖湖心表層水の pH の経年変化

本研究では、玉川温泉水の水質変化に対する水質改善方法を検討するため、玉川上流部において追加的に中和材の連続投入を行う中和実証試験（実証試験）を、平成 25 年度から 27 年度にかけて計 4 回実施した。本報では、pH 目標設定地点において目標 pH まで上昇させ保持する方法の検討と、中和材投入中の各調査地点の水

質変化について報告する。また、溶存する鉄及びアルミニウムが流域の水質に影響を与えると考えられることから、両元素の酸性水中での挙動を把握するために室内実験を行い、この結果を踏まえて実証試験結果の考察を行った。

2. 方法

2.1 鉄及びアルミニウムの酸性水中での挙動

1mM HCl 溶液のみ、1mM HCl 溶液中の 2 価鉄、3 価鉄及びアルミニウムがそれぞれ 0.3mM となるように 4 種類の溶液を作成した。各溶液 300 mL を、フェノールフタレイン（PP）酸度と同様に pH が 8.3 となるまで 0.1M NaOH 溶液で滴定し、水酸化物イオン（OH⁻）添加量と pH の関係を調べた。

2.2 実証試験

実証試験は、玉川温泉から玉川ダム流入前までの玉川上流部（図 2）において実施した。水量への影響を考慮し、前日にまとまった降雨が無かった平成 25 年 10 月 2 日（第 1 回）、平成 25 年 10 月 23 日（第 2 回）、平成 26 年 10 月 2 日（第 3 回）及び平成 27 年 9 月 9 日（第 4 回）に行った。中和材には、乳化液状にした酸化カルシウム（CaO）を用いた。中和材の投入は、玉川温泉水の一部が中和処理施設を経由せず支川を経由して渋黒川に流入する地点の直下において、約 4 時間連続して行った。中和材投入効果の調査地点は、図 2 に示す①～⑤の 5 地点とした。試験回毎に、河川の pH 目標設定地点及び pH 目標値を設定した。pH 目標値に対応する

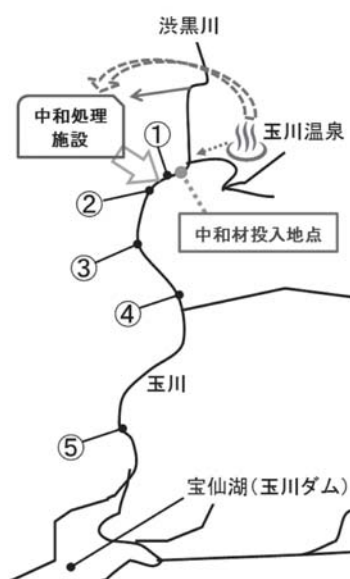


図2 玉川上流部の調査地点概略図

表1 各実証試験の目標設定地点、pH目標値、及び中和材投入量

実証試験回	第1回	第2回	第3回	第4回
実証試験日	H25.10.2	H25.10.23	H26.10.2	H27.9.9
目標設定地点	①	①	②	②
pH目標値	7±1.0	5±0.5	4.8以上	5.0
中和材投入量 (kg/min)	3.3~3.5	3.2	5.0~5.5	5.0~5.2

量の中和材を投入した(表1)。

調査項目は、pH、流量、全鉄(T-Fe)量、溶存態鉄(d-Fe)量、懸濁態鉄(p-Fe)量、全アルミニウム(T-Al)量、溶存態アルミニウム(d-Al)量、懸濁態アルミニウム(p-Al)量、PP酸度量とした。なお、第2回試験の、PP酸度量の調査は行っていない。

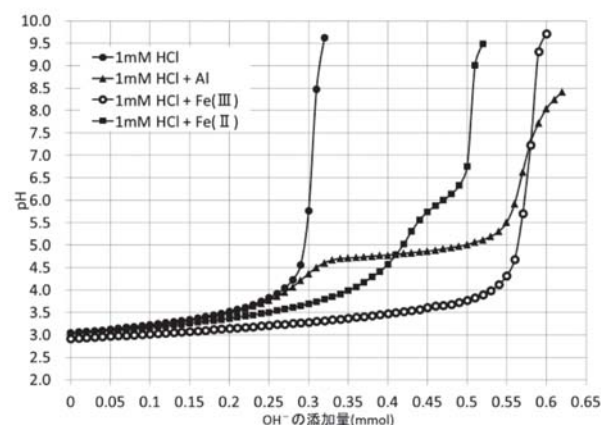
pHは、各調査地点にてメモリー機能付きポータブルpHメーター(IM-32P 東亜ディーケーケー)を用いて連続測定を行った。流量は、実証試験当日に各調査地点で2回ずつ測定し、その平均値を地点流量とした。各態の鉄量、各態のアルミニウム量及びPP酸度量は、各調査地点で採水したものを実験室に搬入し、各濃度を測定後に流量との積から算出した。採水回数は、鉄及びアルミニウムは、中和材投入前及びpH上昇開始2時間後の計2回とし、PP酸度は中和材投入前及び各地点のpH上昇開始後1, 2, 3時間の計4回とした。鉄及びアルミニウム分析用の試料は、採水直後に0.2μmメンブランフィルターによりろ過を行う試料の他に、ろ過を行わない試料の2種類を用意した。いずれも、採水直後に試料100に対し1の割合で濃塩酸を添

加した。ろ過を行わない試料の分析結果を全量態とし、ろ過試料の分析結果を溶存態とした。また、全量態と溶存態の差を懸濁態とした。鉄及びアルミニウム濃度は、JIS K 0102 (2013)に従いICP発光分析法(iCAP-6300 Thermo)を用いて測定した。PP酸度は、JIS K 0101に記されている滴定法(pH8.3)を用いて測定し、結果の表記は酸化カルシウム消費量(CaO kg/hr)換算とした。

3. 結果

3.1 鉄及びアルミニウムの酸性水中での挙動(図3)

pH8.3まで上昇させるために必要なOH⁻添加量は、1mM HCl溶液に比較し、2価鉄、3価鉄及びアルミニウムを含む溶液が大きくなった。2価及び3価の鉄を含む溶液は、OH⁻の添加開始直後からpHの上昇が緩やかであった。一方、アルミニウムを含む溶液は、pH4.0付近からpHの上昇が緩やかになり、pH4.5から5.5の間のOH⁻添加量が大きくなった。

図3 Fe及びAl溶液のOH⁻添加量とpHの関係

3.2 実証試験

3.2.1 pH(図4)

第1回試験(目標: 地点①, pH 7±1.0)は、経時的な変動が大きくpH 5.0~8.9の範囲であった。第2回試験(目標: 地点①, pH 5±0.5)は、pH 4.3~6.0の範囲であり、瞬間的に目標値の範囲を超えることはあったが、概ねpH 5.2で推移した。第3回試験(目標: 地点②, pH 4.8以上)は、試験開始直後に瞬間的に目標値の範囲を超えたが、概ねpH 4.0~4.6で推移した。第4回試験(目標: 地点②, pH 5)は、概ねpH 5.0で推移した。

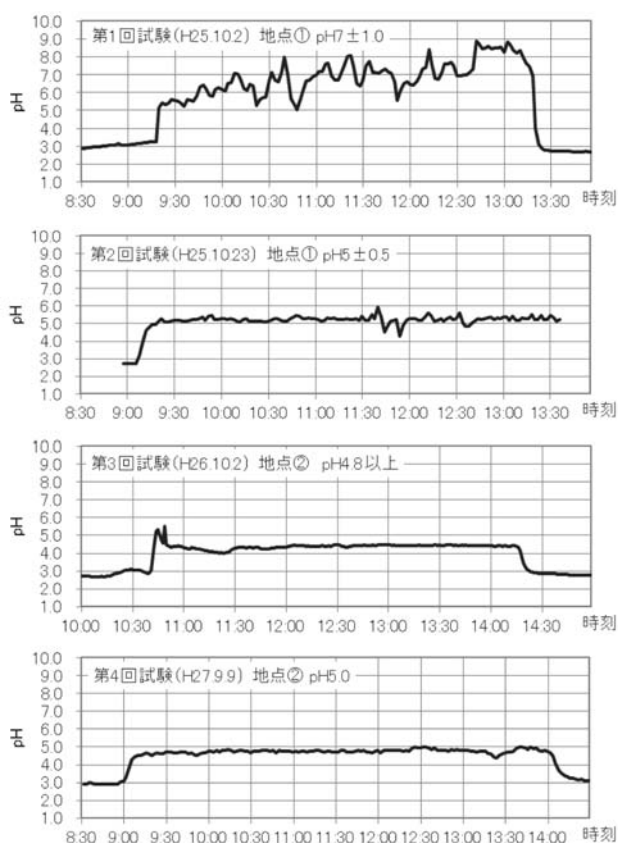


図4 各回の目標設定地点の pH の経時変化

表2 各地点における試験開始前及び3h後の pH 及び pH の上昇幅

地点No.	第1回試験 (H25.10.2)			第2回試験 (H25.10.23)			第3回試験 (H26.10.2)			第4回試験 (H27.9.9)		
	開始前	3h後	上昇幅	開始前	3h後	上昇幅	開始前	3h後	上昇幅	開始前	3h後	上昇幅
①	2.7	7.6	4.9	2.7	5.4	2.7	2.4	10.0	7.6	2.4	5.7	3.3
②	2.9	4.5	1.6	3.0	4.2	1.2	2.6	4.6	2.0	2.8	4.9	2.1
③	3.1	3.5	0.4	3.1	3.5	0.4	2.7	3.0	0.3	2.9	3.9	1.0
④	3.4	3.6	0.2	3.4	3.8	0.4	3.0	3.1	0.1	3.1	3.7	0.6
⑤	3.7	4.1	0.4	3.8	4.1	0.3	3.5	3.8	0.3	3.9	4.6	0.7

また、各地点における実証試験開始前及び開始後3時間の pH 及び pH の上昇幅を表2に示す。いずれの試験においても下流の地点ほど pH の上昇幅が小さくなる傾向が見られた。

3.2.2 PP 酸度量 (図5)

PP 酸度量は、いずれの地点においても実証試験開始前に比較して減少した。また、各地点における実証試験中の3回の測定結果は、ほぼ同様の値を示した。

3.2.3 鉄量 (図6)

実証試験開始前の T-Fe 量に占める各態の鉄の割合は、各地点とも d-Fe 量が大きく、それに比較し p-Fe 量は小さかった。各回の 2h 後の鉄量は、実証試験開始前に比較し地点①及び②において、T-Fe 量に大きな変化は見られないが、

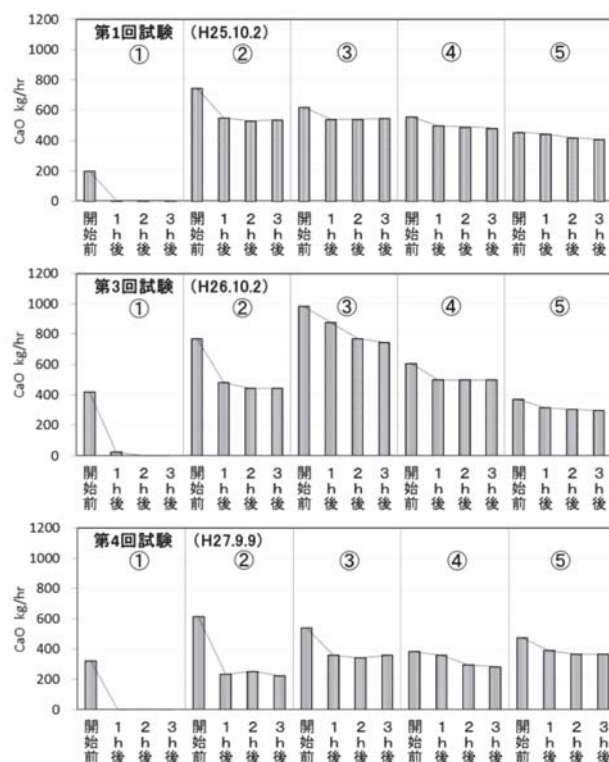


図5 各地点の PP 酸度量の変化

d-Fe 量が減少し p-Fe 量が増加する傾向が見られた。特に第1, 3及び4回試験では、地点①でほぼ全量が p-Fe となった。また、各回において地点③以降では、T-Fe 量が減少し、各態鉄の割合は d-Fe 量が減少し p-Fe 量が増加する傾向が見られた。

3.2.4 アルミニウム量 (図7)

実証試験開始前の T-Al 量に占める各態のアルミニウムの割合は、各地点とも d-Al 量が占め、p-Al 量はほぼ存在しなかった。各回の 2h 後の各態のアルミニウム量では、実証試験開始前に比較し地点①及び②において、T-Al 量に大きな変化はみられないが、d-Al 量が減少し p-Al 量が増加する傾向が見られた。しかし、地点③より下流の調査地点では T-Al 量、d-Al 量及び p-Al 量のいずれにも大きな変化は見られなかった。

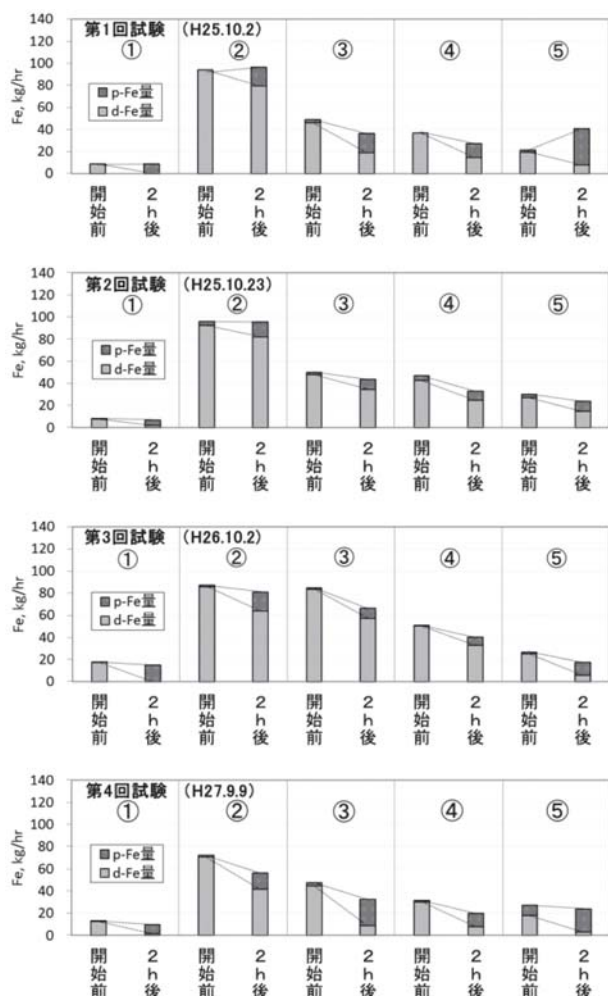


図6 各回各地点の各態鉄量の変化

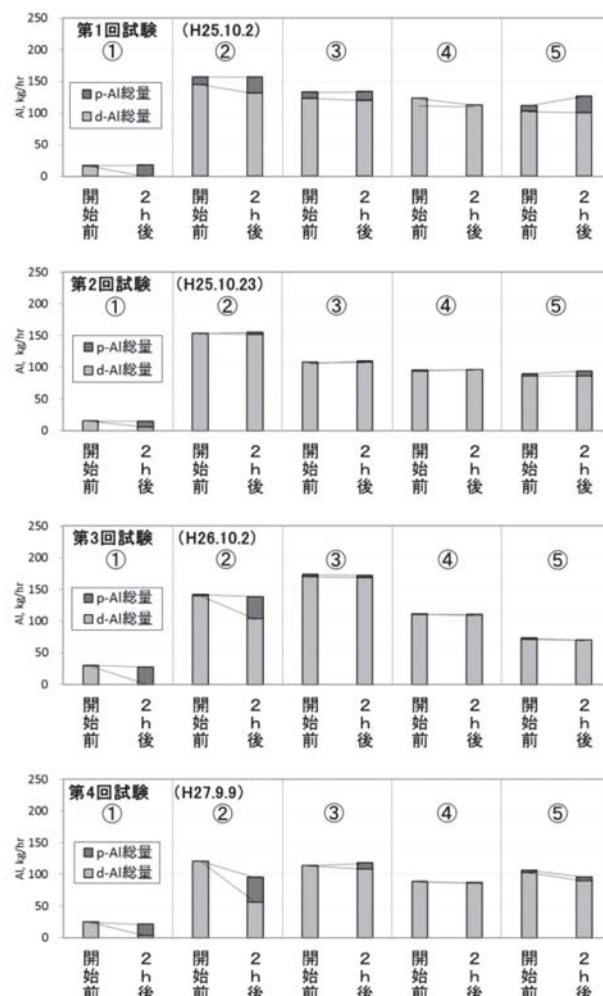


図7 各地点の各態アルミニウム量の変化

4. 考察

4.1 鉄及びアルミニウムの酸性条件下での挙動

水酸化鉄及び水酸化アルミニウムは、その溶解度積が求められており、pHによって飽和濃度が決定される。本報では、次式¹⁾に示す溶解度積を用いて検証を行った。なお、温度による溶解度積の変化は考慮に入っていない。

$$\text{Fe}(\text{OH})_2 \quad K_{sp} = 1.6 \times 10^{-14}$$

$$\text{Fe}(\text{OH})_3 \quad K_{sp} = 1.1 \times 10^{-36}$$

$$\text{Al}(\text{OH})_3 \quad K_{sp} = 1.92 \times 10^{-32}$$

実験により得られた OH^- 添加量とpHの関係(図3)では、鉄及びアルミニウムのいずれかを含む溶液が、1mM HClのみの溶液に比較しpHの上昇を抑制している。また、3価鉄を含む溶液のpHは、添加開始時から他の溶液に比較し低い。これは、3価鉄が添加開始時点において、すでに飽和濃度に達しており、 OH^- を消費しpHを低下させていたと考えられる。2価鉄を含む溶液では、溶解度積から算出した2価鉄の

0.3mMが飽和となるpHはおよそ8.4であり、このpH8.4までは1mM HClのみの溶液と同様の挙動になると考えられたが、実際にはpHの上昇が抑えられていた。これは、滴定中に2価鉄の一部が酸化され3価鉄となり OH^- を消費したためであると考えられる。また、アルミニウムは、pH4.0から5.5の間の上昇が抑制されている。これは、溶解度積から算出したアルミニウム0.3mMが飽和となるpHはおよそ4.3であり、99%以上が水酸化アルミニウムとなるpHはおよそ5.3であることを、反映したものであると考えられる。

4.2 実証試験

4.2.1 pHの経時変化について

第1回試験のpH目標地点①でのpH経時変化は、変動が大きくなったが、この地点の鉄及びアルミニウムは、ほぼ全量が懸濁態となった(図6, 7)。これは、pH目標値の 7.0 ± 1.0 が、鉄及

びアルミニウムが OH^- を消費する範囲の外 (図 3) にあったことから、中和材投入量の少量の変化でも pH の変動が大きくなったと考えられる。一方、第 2～4 回調査における pH 経時変化は、概ね安定した pH 推移を示した。これは、図 7 が示すように pH 目標設定地点とした第 2 回調査の地点①、第 3 及び第 4 回調査の地点②において、実証試験開始前に T-Al 量のほぼ全量を占めていた d-Al が、試験中は全量ではなく一部のみに p-Al となっており、溶存するアルミニウムによって pH 上昇が抑制される範囲に入っていたため、中和材投入量の少量の変化が pH の変化に反映され難かったと考えられる。

以上のことから、目標 pH が 5.0 付近の場合は、pH を安定して保持することは可能であったが、溶存するアルミニウムの作用によると考えられたことから、実際に中和が安定して行えているかの判断は、pH では困難であると考えられた。このため、PP 酸度を用いた検証を行った。

4. 2. 2 PP 酸度による投入効果の検証

PP 酸度は、実証試験開始前に比較して各回各地点とも減少し、実証試験中の 3 回の測定結果は、ほぼ同様の値を示した (図 5)。この結果から、投入時間中は安定して河川中の PP 酸度を減少させることが可能であったと考えられる。この中和材投入による PP 酸度の減少効果を把握するため、中和材の投入量と PP 酸度減少量の比較を行った (図 8)。PP 酸度減少量の算出は、試験開始前の PP 酸度量から試験中 3 回 PP 酸度量の平均値を減算し求めた。各回の試験中の PP 酸度減少量は、投入地点付近の地点①及び②では、投入した中和材の量の 1 時間値とほぼ同一の値を示し、投入した中和材のほぼ全量が PP 酸度を減少させる働きをすることが明らかとなった。しかし、この中和材投入量に応じた PP 酸度減少量は、流下しても変わらないと考えられたが、結果は下流の地点ほど小さくなる傾向を示した。また、各地点における pH の上昇幅 (表 2) でも同様に下流の地点ほど小さくなる傾向を示した。一方、各回の試験開始前、すなわち中和処理施設のみが稼働する平常時の PP 酸度量は、下流の地点ほど小さい値となる (図 5)。このことから、中和処理施設から恒常的に供給されるアルカリは、流下に

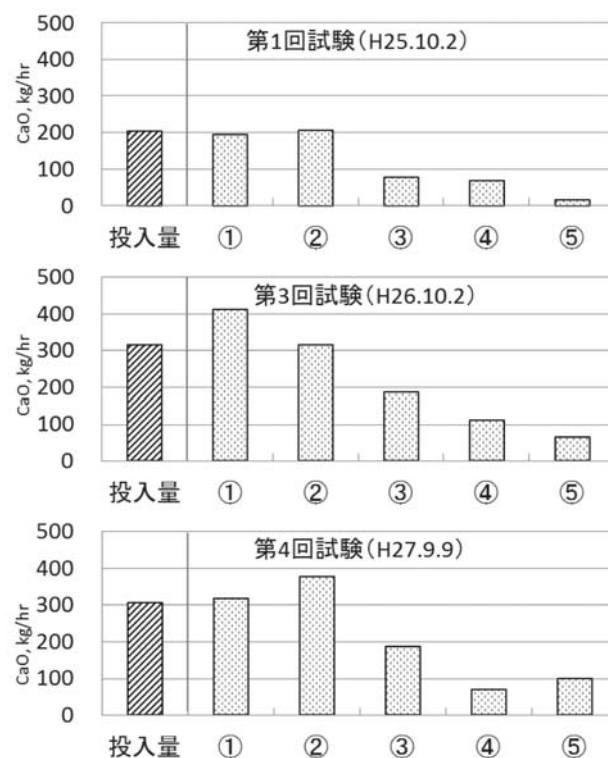


図 8 中和材投入量と各地点 PP 酸度減少量

に伴い消費されることはない。実証試験の PP 酸度減少量が下流の地点ほど小さくなる傾向は、中和材投入が 4 時間程度では短いため、何らかの要因によってアルカリ分が消費されていることが考えられる。この要因には、実証試験中の河川水と河床の間に pH 及び酸度の勾配が発生し、平衡化のために河床が河川中のアルカリを消費することなどが推測されるが、解明は今後の課題である。

4. 2. 3 鉄及びアルミニウムの流下に伴う挙動について

各回の実証試験中に地点①及び②で観測された d-Al から p-Al への変化は、地点③以降ではほとんど観測されていない (図 7)。また、T-Al 量は、ほとんどの地点において実証試験前と実証試験中で大きな差異が見られないことから、地点①及び②で OH^- と結合し p-Al となった後に、地点②以降の流域で再溶解していると考えられる。このアルミニウムが再溶解する要因は、河川の pH が低下し、その時点でのアルミニウムの飽和濃度を下回ったことによると考えられる。この河川 pH が低下する要因には、次の 2 つの要因が考えられる。一つは、前述の流下中にアルカリ分が消費されることであり、もう一

つは、流下中の鉄の2価から3価へ酸化である。鉄は、ほぼ全量が2価鉄の形態で玉川温泉から湧出²⁾する。この2価鉄の形態では、その溶解度積の関係から、玉川上流部のpHでは OH^- を消費しない。しかし2価鉄は、化学酸化や玉川上流部において生息が確認されている鉄酸化細菌³⁾の活動によって、流域内で2価から3価へと酸化される。3価鉄は、玉川上流部のpHでも OH^- を消費し水酸化鉄を生成するため、玉川のpHが低下する。このような機構によるpH低下のため、水酸化アルミニウムは再溶解すると考えられる。

また、実証試験開始前のd-Fe量及びd-Al量は、各地点間で比較すると、下流の地点ほど低い値を示す。河川中のd-Feの一部は、pHの上昇とともに OH^- を消費し、水酸化鉄の沈殿物の形成等により玉川河川中から流出・減少すると考えられる。一方、d-Alは、玉川上流部のpH領域では、溶解度積との関係から水酸化物の沈殿物としては流出しない。このため、実証試験開始前のd-Al量が下流の地点ほど低い値を示すことは、水中の OH^- を消費する水酸化アルミニウムの生成とは別の機構によるものと考えられる。また、PP酸度量の中には、図3が示すようにd-Fe量及びd-Al量が消費する分の OH^- 量が含まれる。前述した、恒常的な中和処理時を反映する実証試験開始前のPP酸度量が下流の地点ほど小さくなる傾向には、d-Al量が水酸化アルミニウムの生成とは別の機構によって減少したことによって、d-Al量分が消費する OH^- 量も減少することが関与すると考えられる。

このことから、より効率的に玉川上流部のPP酸度量を減少させるためには、流域内において、水酸化アルミニウムの生成とは別の機構によるd-Al量の減少を促進させる方法が1つとして考えられる。このために必要な河川中の条件の把握については、今後の課題である。

5. まとめ

田沢湖を含む玉川上流部の水質改善方法を検討するため、玉川上流部において追加的に中和材の連続投入を行う中和実証試験を実施した。この結果、pH目標値を設定した地点におけるpHを上昇させ保持する技術の確立については、目標としたpHが5.0付近であれば保持すること

は可能であったが、溶存するアルミニウムが関与することから、中和効果の判断をする項目は、pHではなくPP酸度量で行う必要があることが明らかとなった。

各地点のPP酸度量は、いずれも中和開始前に比較し減少し、実証試験中は安定してPP酸度量を減少させることが可能であったと考えられた。また、投入した中和材の量と試験中地点①及び②のPP酸度減少量がほぼ同一の値を示し、投入した中和材量のほぼ全量がPP酸度の減少に寄与することが明らかになった。このPP酸度減少量は、下流の地点ほど投入量よりも小さくなる傾向を示したが、これは、4時間程度の中和材投入では、河川を流下する間に何らかの要因で河川中のアルカリ分が消費されていることが考えられた。また、実証試験開始前の流域では、d-Al量は下流の地点ほど低い値を示し、このことは、水酸化アルミニウムの生成とは別の機構による減少と考えられた。より効率的に玉川上流部のPP酸度量を減少させるためには、流域内において、d-Al量の水酸化アルミニウム生成以外の減少を促進させることが、方法の1つとして考えられた。

今後、玉川上流域及び田沢湖において、追加的な中和材投入によって水質改善を考える場合には、減少させなければならないPP酸度量を把握することが課題となる。

参考文献

- 1) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀明 (編): 化学事典, 東京化学同人, 1994.
- 2) 後藤達夫: 世界的にみて最も大規模な火山性強塩酸酸性泉の玉川温泉の水質特徴ならびに玉川の水質改善効果について(1), 水, **45**, 13, 2003, 61-68.
- 3) 大原典子, 和田佳久, 成田修司, 八柳潤, 布田潔: 玉川温泉下流域における鉄酸化細菌の生息分布, 水環境学会誌, **32**, 1, 2009, 29-32.

