

VII-47

酸性河川長瀬川のりん除去機構に関する一考察

日本大学大学院 学生員 ○黒沢 幸二

日本大学工学部 正 員 中村 玄正

1. はじめに 猪苗代湖は、面積108.0km²、総貯水量386万m³の酸栄養湖である。しかし、猪苗代湖では栄養塩類である窒素(T-N=0.2mg/L)はある程度存在しているが、りん酸態りん(以下りんとする)(T-P=0.004mg/L)は極めて低い。霞ヶ浦、琵琶湖などの湖沼、酸性湖である屈斜路湖、洞爺湖では富栄養化が進行している。猪苗代湖では藻類による内部生産は低く、富栄養化は進行していない。本研究では猪苗代湖の酸栄養化の源となっている長瀬川を調査対象とし、長瀬川の上流及び下流よりそれぞれ河川水、河床砂を採取し、りんを基質として入れ回分実験を行い、長瀬川における現場でのりん除去機構を検討したものである。

2. 調査地点の概要 長瀬川は裏磐梯湖沼群より流れているため、上流地点でのpHは7付近の中性河川であるが、強酸酸性の温泉水及び旧硫黄鉱山の坑内水などが流入する酸川と合流した地点でのpHは4~5と低下し、猪苗代湖に流入する。また、酸川では鉱山排水の影響によりFe、Alなどの金属イオンを多く含むと推測される。この金属イオンはりんと反応し、フロックとなって流れの緩やかな河床または猪苗代湖内に沈積されているものと考えられる。酸川上流でのりん濃度は、0.06~0.17mg/Lと高い傾向を示している。これは人為的汚濁が認められない酸川支川の硫黄川では、りん濃度は0.12mg/Lであることより、自然汚濁に起因するものと考えられる。流下するに従いりん濃度は低下し、長瀬川合流直後では、0.036~0.462mg/Lの範囲であり、長瀬川下流においては0.007~0.029mg/Lの範囲になり上流と比較して1/10程度となっている。これらを負荷量に換算すると酸川上流では15.0~33.0kg/day、長瀬川合流直後では21.5~219.0kg/dayの範囲であり、長瀬川下流では、60.2~63.9kg/dayであった。今後は家庭排水、畜産排水、水田等のりんの汚濁発生負荷量を考慮した上でりんの除去能力を検討することが必要である。本実験では、図-1に示す酸川上流地点(St1)と長瀬川合流地点後(St2)で河川水と河床砂を採取し、K₂HPO₄を基質として河川水と河床砂との混合液にH₂SO₄及びNaOHを加え、pHを3~7に調整し曝気の有無を比較検討した。

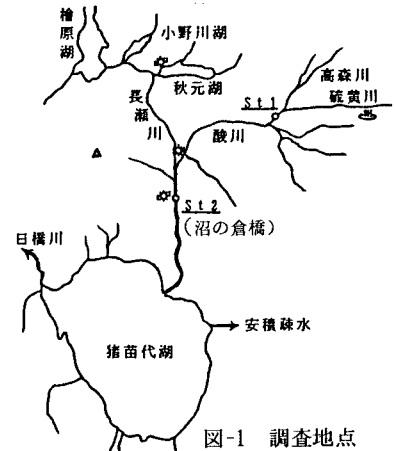


図-1 調査地点

3. 実験方法 酸川上流地点(St1)では金属イオンを多く含む。長瀬川合流地点後(St2)では、河床砂は赤色、流れの緩やかな河床上において石と石との間にフロックを確認した。この組成はVSS/SS=0.25、全鉄=140mg/g・RSSであった。このことを考慮し、酸川、長瀬川表流水と流れの緩やかな河床より砂を採取した。また中性河川である阿武隈川中流部において、河川水と河床砂を採取し実験室に持ち帰り、河川水500mL、河床砂30g(粒径=2mm篩いを通す)を1Lビーカーに入れ、りん濃度が5mg/LとなるようにK₂HPO₄を濃縮基質として添加した。次にH₂SO₄及びNaOHによりpHをpH=3、4、5、6、7、無調整とし、曝気の有無を比較検討し、りん濃度の時間的変化を追った。また、蒸留水に河床砂(赤砂)を1Lビーカーに入れ、曝気有無状態における全鉄の時間的変化を追った。この時の曝気は平均2.5L/minとした。砂の表面上にフロックが存在していたので、検水は上澄液を採取した。りん酸イオンは上水試験法に準じて測定した。

4. 実験結果及び考察 図-2に酸川上流、曝気した状態でのりん濃度の経時変化を示す。全体的にpH値に関係なくりん濃度は1hrで急激に低下し、その後緩やかに低下している。このことから、りん濃度は、化学的な現象より除去されているものと考えられる。pH=3、無調整は、同様に急激に低下し1hrで2mg/Lになり、24hrでは0.2mg/L前後を示した。pH=4以上では、砂の表面に沈殿物が見られた。酸川下流ではpHの変動により河床

砂が赤色となっていることから、現場と同様の現象が室内実験で確認された。したがって、pH値が4以上では、 $Fe(OH)_3$ は安定した水酸化物となっていることが推測されることから、りんはあまり除去されないものと考えられる。図-3に酸川上流、曝気のない状態でのりん濃度の経時変化を示す。pH=3, 無調整では、4mg/Lまで低下し、その後は一定となっている。

pH=4以上では、初期基質濃度（5 mg/L）からほとんど低下しなかった。このことから河床砂は、pHの変動だけではりんの除去にあまり影響しないが、曝気をすることにより影響があるものと考えられる。図-4, 5に酸川下流、曝気有無状態でのりん濃度の経時変化を示す。図よりりんはpHに関係なく除去され、特に曝気ありの状態では24hrで 5mg/L除去された。また曝気するほうがりんは除去されることがわかった。図-6, 7に阿武隈川中流における、曝気有無状態でのりん濃度の経時変化を示す。曝気した状態では、pH=3のときりんは24hrで約1mg/L低下したのに対し、pH=4以上、無調整ではほとんど低下しなかった。

曝気なしの状態では、pHに関係なくりんは低下しなかった。このことから阿武隈川中流部においてはりん除去にpHの変動、曝気の有無は関係ないことがわかった。図-7に（蒸留水+赤砂）での曝気有無状態における全鉄の経時変化を示す。一般に鉄イオン(Fe^{2+} ・ Fe^{3+})には、りんを凝集沈殿することが言われている。反応式を次式に示す。 $Fe_2(SO_4)_3 + 2PO_4^{3-} \rightarrow 2FePO_4 \downarrow + 3SO_4^{2-}$

上式から求めた理論値はFe:P=1.8:1でりんが除去されると考えられる。図より曝気した状態では、全鉄は0.5hrで最大12.32mg/Lとなり、その後低下していった。これは実験後河床砂の間に水酸化鉄と思われる沈殿物を確認したので、溶出した鉄が水酸化鉄となって沈殿したためだと考えられる。曝気のない状態では、6hrで最大10.53mg/Lとなり、その後低下していった。このことよりりんの除去には鉄が関与しているものと推測される。また曝気することにより鉄が溶出しやすい状態になることがわかった。今回の実験では蒸留水(pH=5前後)を用いたので、pHが2~3付近では全鉄は12mg/L以上溶出してくるものと考えられる。

5. おわりに 本実験では、酸川の上流地点、下流地点の砂の粒径及び酸川河川水等の性状が多少異なることが考えられるが、全体的に曝気を行うことにより、りん酸イオン濃度が低下する傾向にあった。

本研究は松本順一郎博士(元日本大学教授、東北大学名誉教授)との共同研究である。

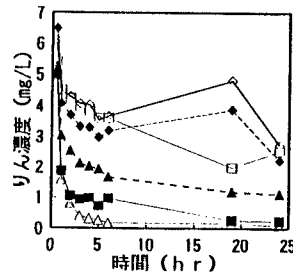


図-2 酸川上流、曝気した状態でのりん濃度の経時変化

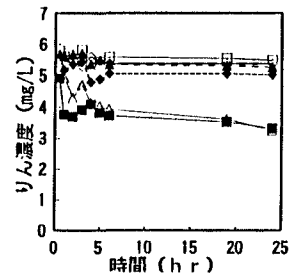


図-3 酸川上流、曝気なし状態でのりん濃度の経時変化

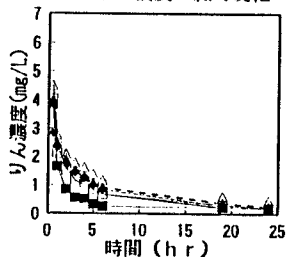


図-4 酸川下流、曝気した状態でのりん濃度の経時変化

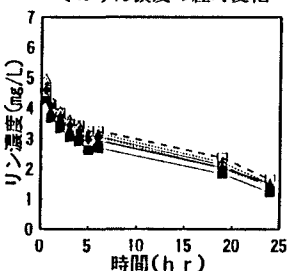


図-5 酸川下流、曝気なし状態でのりん濃度の経時変化

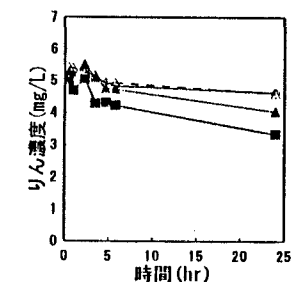


図-6 阿武隈川中流、曝気あり状態でのりん濃度の経時変化

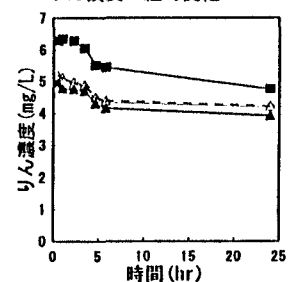


図-7 阿武隈川中流、曝気なし状態でのりん濃度の経時変化

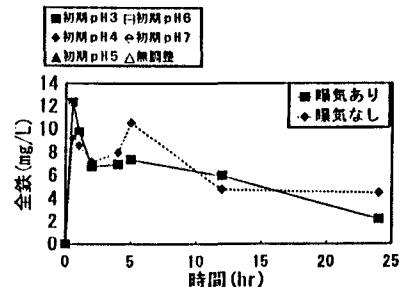


図-8 蒸留水+河床砂(赤砂)、曝気有無状態での全鉄の経時変化