

酸性河川長瀬川のリン除去機構について

日本大学大学院 学生員○黒澤幸二

日本大学工学部 正員 中村玄正

**1. はじめに** 猪苗代湖は、わが国では最大の酸栄養湖であり、面積108.0km<sup>2</sup>、総貯水量386万m<sup>3</sup>、最大水深102.0m、水理学的滞留時間(HRT)3.5年である。湖内においては栄養塩類である窒素は0.2mg/l前後であるが、リン酸態リン(以下リンとする)は0.004mg/l前後と非常に低いので、このために藻類による内部生産は抑制され富栄養化は進行していないものと考えられる。猪苗代湖に流入する唯一の酸性河川である長瀬川は、猪苗代湖総流入河川水量の50%程度を占めるので、長瀬川の水質が猪苗代湖に与える影響は多分にあるものと推測される。また長瀬川は金属イオン(Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>)を多く含まれているために現場において、リンと凝集沈殿作用が行われているものと推測される。本研究では酸性河川である長瀬川を調査対象とし、酸性河川固有の自浄作用の一つである金属イオンとリンとの流下に伴う水質特性を把握することを目的とした。

**2. 調査地点の概況** 猪苗代湖に流入する長瀬川と強酸性の源となる酸川を調査対象とした。長瀬川は総河川延長25.5km、流域面積(酸川との合流前まで)291km<sup>2</sup>の二級河川である。酸川は総河川延長約11km程度、流域面積77km<sup>2</sup>の二級河川である。酸川は鉱山排水による強酸性の影響によりFe, Alなどの金属イオンが礫から溶出するために旧硫黄鉱山廃坑においてFe, Alはそれぞれ1200mg/l、800mg/l程度河川水中に含まれる。また酸川上流部においてpHは2程度と低く河床礫の色は白色を呈しているが、流下するに伴い他支川と合流し希釈され、pHは4~5程度と高くなり河床礫の色は赤褐色を呈している。この赤褐色は河床礫に水酸化鉄が付着したことによるものと考えられる。調査地点は図-1に示すように旧硫黄鉱山廃坑から3.39kmに位置する地点1より長瀬川河口までの15地点であり、1996年5月に調査を行った。

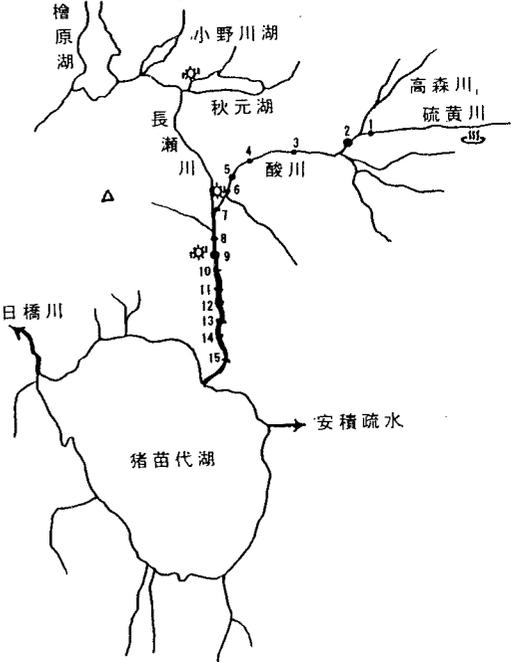


図-1 調査採水地点

図-2にアンモニア性窒素、リンの流程変化を示す、アンモニア性窒素濃度は、流下するに伴い支川の流入から濃度は変動するのに対し、リン濃度は、酸川上流で0.36mg/lと高い傾向を示しているが、流下するに伴いリン濃度は低下し、長瀬川下流では0.024mg/lであった。また酸川上流地点でリン濃度が高いのは、硫黄川上流で人為的汚濁が認められないことから自然汚濁に起因するものと考えられる。

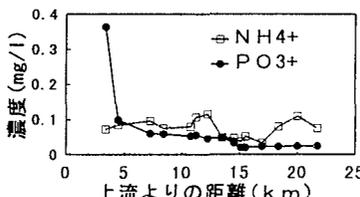


図-2 NH<sub>4</sub>-N, PO<sub>4</sub>-P濃度の流程変化

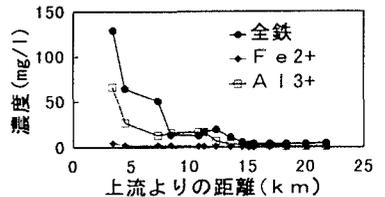


図-3 全鉄, Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>濃度の流程変化

図-3に全鉄、Fe<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>の流下変化を示す。全鉄は旧硫黄鉱山排水により地点1で128.91mg/lと高く、流下するに伴い濃度は減少し地点9では5.99mg/l、地点15では4.48mg/lであった。Al<sup>3+</sup>については地点1で66.04mg/l、地点15では1.54mg/lであった。

**3. 実験方法** 酸川上流地点(地点2)では金属イオンを多く含む。長瀬川合流地点後(地点9)では、河床礫は赤褐色を呈している。また、流れの緩やかなよどみ部河床において石と石の間にフロックを確認した。このフロックは3個の水酸化鉄であると推測される。またフロック粒子径は1μmより大きい<sup>1)</sup>ことからフロックをSSと表す。図-4に各地点の流下に伴うSS負荷量を示す。ただし初日のSS濃度は全て0mg/lである。上流地点では0.24ton/dayであるが、流下するに伴い負荷量は増加し長瀬川下流地点で最高値51.65ton/dayであった。また長瀬川下流地点SS負荷量=51652kg/day、フロック組成(VSS/SS=0.25, Fe<sup>3+</sup>=140mg/g-RSS)より年沈降量を算出す

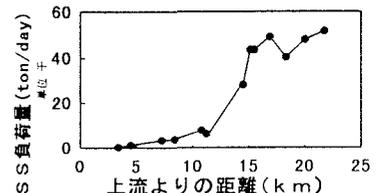


図-4 流下に伴うSS負荷量

ると年間沈降量=1979.56ton/年という結果が得られ、千葉ら<sup>2)</sup>による結果と、ほぼ同一の値が得られた。このことを考慮し酸川、長瀬川表流水および流れの緩やかな河床より礫を採取し実験室に持ち帰り、河川水500ml、河床礫30g(1~2mmふるいを通したものを)を1000mlビーカーに入れ、りん濃度を80mg/lとなるように $K_2HPO_4$ を濃縮基質として添加し、 $H_2SO_4$ 及び $NaOH$ により $pH=2, 4$ に調整した。次に曝気を行い、一定時間ごとに溶液を採取し、 $1\mu m$ フィルターでろ過し、ろ液中のりん、全鉄濃度のそれぞれの時間的変化を検討した。りん、全鉄は上水試験法に準じて測定した。

#### 4. 実験結果及び考察

図-5に上流におけるりん濃度の経過時間を示す。りん濃度は1hourで急激に低下し、その後緩やかに低下する傾向が見られた。pHに関しては4のほうが1時間後におけるりん除去速度が大きいことがわかる。pHが4におけるビーカー内では鉄フロックが形成され、曝気により混合されている。また $1\mu m$ フィルターを用いずりん濃度を分析するとりん濃度は一定であることから、りんはフロックにより除去されていることがわかった。

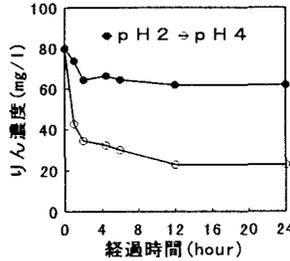


図-5 酸川上流におけるりん濃度の経時変化

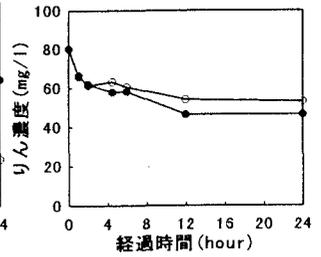


図-7 合流地点におけるりん濃度の経時変化

図-6に上流における全鉄濃度の経過時間を示す。また酸川上流河川水中に含まれる全鉄濃度は80mg/lであった。pHが2のとき、全鉄濃度はあまり変動せず24hour後64.46mg/lであったのに対し、pHが4のとき、全鉄濃度は1hourで急激に低下し0mg/lに近い値となった。これは溶解していた鉄がpHが4のときに加水分解しフロックとなったためであると推測される。また河川水中のアルミニウムはpHが4より大きいときに加水分解するので今回のフロックは鉄フロックであると推測される。

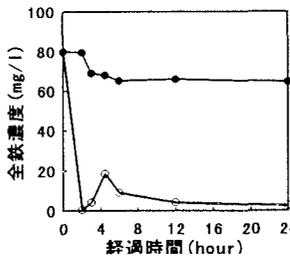


図-6 酸川上流における全鉄濃度の経時変化

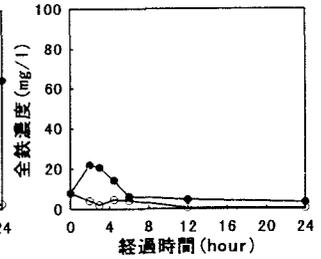


図-8 合流地点における全鉄濃度の経時変化

図-7に下流におけるりん濃度の経過時間を示す。りん濃度の経時変化の傾向は上流と同様であったが、1時間後におけるりん除去速度は小さかった。これは河川水中に含有している金属イオンが上流よりも少ないために、フロックがあまり形成されなかったためだと推測される。またpHによるりんの影響は見られなかった。

図-8に下流における全鉄濃度の経過時間を示す。また酸川下流河川水中に含まれる全鉄濃度は8mg/lであった。全鉄濃度は酸川上流と同様の傾向が得られた。

図-9に鉄添加のpH調整における8日後のSS濃度を示す。図よりpHが3より大きくなるほどSS濃度が増加することがわかった。

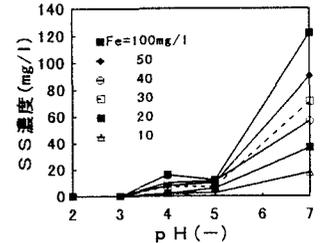


図-9 鉄添加pH調整におけるSS濃度変化

図-10にpHとりん除去量との関係を示す。上流砂、下流砂ともにpH5~6付近で最も吸着量が多かった。上流ではpHが4より低いときにはりん吸着量は減少している。これは鉄フロックはpH3~4に境界線があり、3より高くなるとフロック形成される。したがって上流ではフロックがりん除去に影響していることが推測される。下流においては河川水中に含有している金属イオンが上流よりも少ないために、フロックによる影響は顕著に見られないが、りんが除去されていることから、下流では河床礫による影響していることが推測される。またpHが6より上昇することによりりん吸着量が減少している。

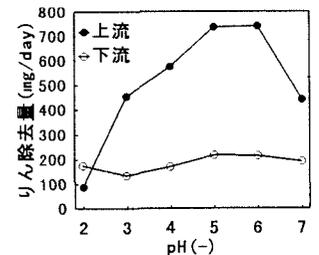


図-10 リン除去量とpHとの関係

#### 5. 結論

- ・りん吸着にはフロックが効果的であった。
- ・フロック生成pH3から4に境界線があり、pHが3より大きくなるとフロックは増加する。
- ・りん除去にはpH5から6が効果的であった。

#### 参考文献

- 1)青井透：鉄フロックを用いたMF膜の比抵抗測定試験による閉塞特性の検討、土木学会第51回年次学術講演会、pp.188~189、(1996)
- 2)千葉、木村：猪苗代湖の水質特性 [ I ]、全国公事研会誌、Vol.20、NO.3、pp.144~148、(1995)