

(40) 滴定曲線の計算手法を用いた 猪苗代湖のpH上昇要因に関する定量的考察

酢谷 大輔^{1*}・加藤 善盛²・杉浦 則夫³

¹株式会社 日水コン (〒163-1122東京都新宿区西新宿6-22-1新宿スクエアタワー)

²財団法人 有機質資源再生センター・資源循環システム研究所 (〒160-0004 東京都新宿区四谷1-21 斉健ビル5階B号室)

³筑波大学生命環境科学研究所 (〒305-8573 茨城県つくば市天王台1-1-1)

* E-mail: sutani_d@nissuicon.co.jp

猪苗代湖湖心のpHは1980年度には4.8であったが、2009年度時点で6.8まで上昇し中性化が進んでいる。pH上昇の要因としては流域での水収支の変化、長瀬川を通じて供給される酸の減少、その他河川水のアルカリ度の上昇等の外部要因と湖内における一次生産量の増加の内部要因があるが、各々の要因がどの程度pH上昇に寄与しているのか定量的な分析を行った事例はこれまでにない。本研究では、流域から供給される酸性水に強アルカリ、河川水等を添加した場合の滴定曲線を把握し、滴定曲線の計算手法の検証を行ったうえで、その手法を用いて各々の外部要因が猪苗代湖のpH上昇にどの程度寄与しているか、また湖内の一次生産量の増加がpH上昇にどの程度寄与しているか定量的評価を試みた。

Key Words : titration curve, pH ,charge balance, Lake Inawasiro, acidity, alkalinity

1. はじめに

(1) 本研究の目的

元来から酸性であった屈斜路湖や猪苗代湖においてpHが上昇する中性化現象¹⁾²⁾が見られている。吉村は、酸栄養型の湖水は必ずしもN、Pの貧型ではなく、従って非調和型湖沼の生産力の小さい原因は有害物質が多量に溶存する為であると考えられる³⁾と報告している。酸栄養型の湖沼で中性化が進行すれば生産力が高まり、富栄養化が急激に進む可能性が考えられることから、酸栄養型の湖沼ではpHは重要な因子といえる。

猪苗代湖のpHは1980年度には4.8であったが、1996年以降徐々に上昇し、2009年にはpHは6.8に達している。菊地・佐藤は、猪苗代湖の無機イオンや金属イオンの溶存成分濃度が低下することによりpH上昇が生じており、溶存成分濃度の低下の原因として供給量の減少と希釈の2つの可能性が考えられる⁴⁾としている。また、pH上昇に伴いプランクトンの種類と量が増加してきており、その理由として中性化によってアルミニウムイオンなどの阻害要因が低下したこと、これまでの強い炭酸制限が解き放たれたこと⁴⁾をあげている。この報告を踏

まえば、流域での水収支の変化、長瀬川を通じて供給される酸の減少、その他河川水のアルカリ度の上昇といった外部要因によってpHが上昇し、これが湖内における一次生産量の増加を促進してさらなるpH上昇が生じている可能性が考えられる。しかし、各々の要因がどの程度pH上昇に寄与しているのか定量的な分析を行った事例はこれまでにない。

本研究では、猪苗代湖流域から供給される酸性水に強アルカリ、河川水等を添加した場合の滴定曲線を把握し、電気的中性則に基づいた滴定曲線の計算手法の検証を行ったうえで、検証された計算手法を用いて外部要因が猪苗代湖のpH上昇にどの程度寄与しているか、さらに、外部要因を考慮したpH計算値と実測pHとの差から内部要因の寄与を推定し、一次生産量の増加がどの程度pH上昇に寄与しているか定量的評価を試みた。

(2) 猪苗代湖と流入する酸性水の概要

猪苗代湖は湖面積103.3 km²、有効貯水量3,859 百万m³、流域面積8202 km²であり、年間300 万人が訪れる磐梯朝日国立公園の中核的な役割を担っている。猪苗代湖の湖面降雨量を含めた全流入水量は平均36.2 m³/s⁵⁾、滞留年数

は約3.8年である。猪苗代湖には酸性河川である長瀬川が流入しており、その酸性水の起源は2つある。1つは旧沼尻鉱山の坑内水から供給される酸性水であり、もう1つは安達太良山沼の平西側から湧出する温泉水である。温泉水の多くはパイプラインで沼尻温泉、中ノ沢温泉へ輸送され酸川に流入している。旧鉱山から流出する酸性水は硫黄川、高森川を流下し、酸川との合流地点において温泉水が含まれる酸性水と合流している。(図-1)

まず、流域から供給される酸性水の水質の傾向について表-1に示した。1980～1982年と2003～2009年のデータ⁶⁾を比較すると、温泉水が流入する高森川合流前(酸川)において硫酸イオンや鉄イオンの濃度が顕著に減少している。温泉水、廃坑水の2つの酸性水が合流した酸川野では1980年頃のデータ数が少なく平均的な水質は不明であるが、2003～2009年のデータ⁷⁾では酸川野の流量

平均値は4.2 m³/s、pH平均値2.99、硫酸イオンは185 mg/lである。

図-2は湖心のpHと硫酸イオン濃度の推移を示したものであり、猪苗代湖ではpH上昇に伴い硫酸イオン濃度が35 mg/l(1980～1982年)から27 mg/l(2009年)へと約8 mg/l低下している。猪苗代湖の全流入水量を乗じて負荷量に換算すると硫酸イオンが約25 t/日減少している計算となり、流域から供給される酸の減少を反映していると考えられる。この負荷量の減少量から酸川野地点の当時の硫酸イオン濃度を推定すると253 mg/lとなる。流域から供給される酸性水を含めた流域の水収支については、既往の報告によると猪苗代湖の全流入水量と酸川野流量の比率(希釈倍率)は1978～2005年度で8.7～10.2倍⁸⁾と年度によって変動している。経年的に希釈倍率が増加するという傾向は見られていない⁹⁾。

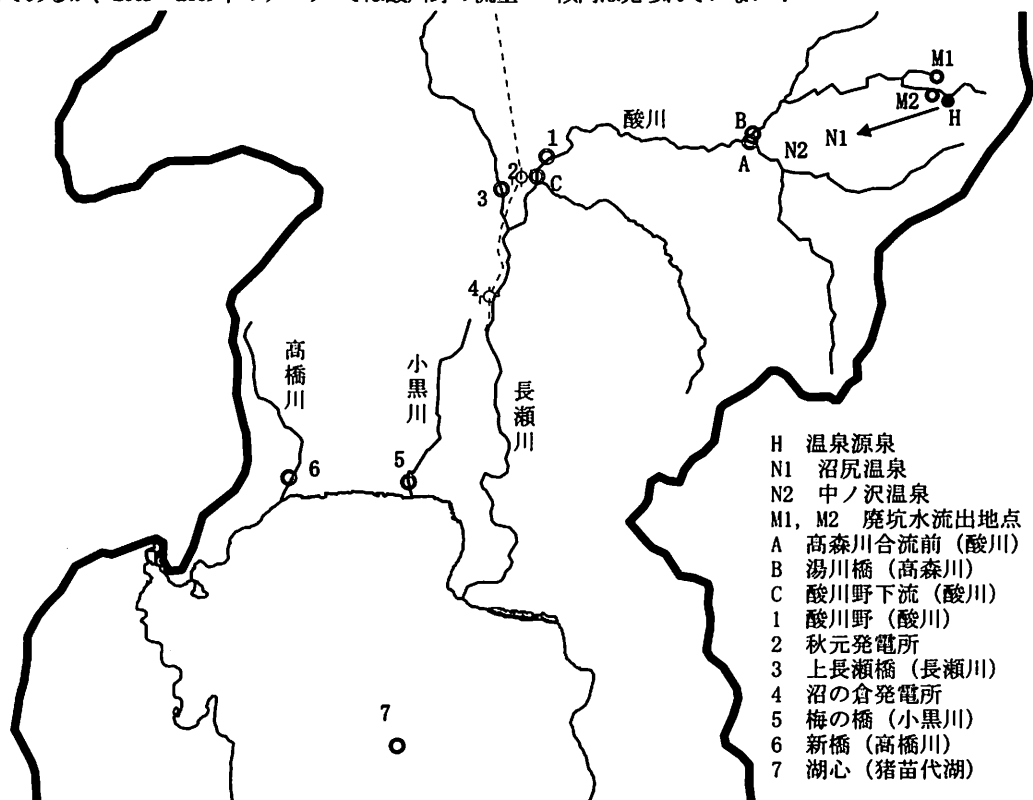


図-1 猪苗代湖に流入する酸性河川長瀬川と本研究で取り扱う水質調査地点

表-1 温泉水が流入する酸川(A地点)と主に廃坑水が流入する高森川(B地点)の水質⁶⁾

項目	単位	A. 高森川合流前(酸川)						B. 湯川橋(高森川)					
		1980～1982			2003～2009			1980～1982			2003～2009		
		n	平均値	標準偏差	n	平均値	標準偏差	n	平均値	標準偏差	n	平均値	標準偏差
流量	m ³ /s	12	1.56	0.83	23	1.44	1.02	10	1.17	0.32	22	1.10	0.87
pH	-	12	3.02	0.25	23	3.28	0.26	12	2.53	0.08	23	2.59	0.13
Fe ²⁺ + Fe ³⁺	mg/l	12	3.2	3.1	23	0.77	0.31	12	39.1	9.6	23	33.5	9.5
Al ³⁺	mg/l	12	7.9	5.3	23	6.1	2.7	12	41.9	11.9	23	31.8	9.8
SO ₄ ²⁻	mg/l	12	166	78	23	106	38	12	491	152	23	464	147

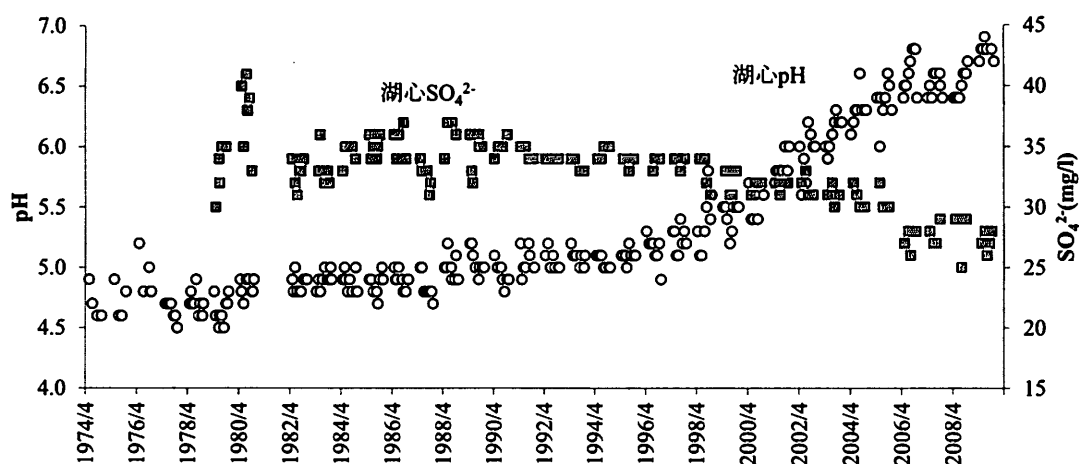


図2 湖心表層におけるpHと硫酸イオン濃度の推移⁹⁾

2. 滴定曲線の計算手法を用いたpH上昇要因の定量的評価方法

(1) 滴定曲線計算手法の検証

a) 強アルカリによる滴定曲線の把握と計算手法の検証
高森川合流前（酸川）、湯川橋（高森川）、酸川野下流（酸川）の3地点で2007年8月から10月にかけて4回採水を行い、流量測定、採水、水質分析、滴定曲線の把握を行った⁹⁾。水質分析は河川水を試験室に持ち帰りWattman社のGF/Bのろ紙でろ過を行った後、第一鉄イオン(Fe^{2+})、第二鉄イオン(Fe^{3+})、アルミニウムイオン(Al^{3+})、硫酸イオン(SO_4^{2-})等の分析を行った。滴定曲線は試水100 mlをビーカーに採取し、マグネットスターラーで攪拌しながらビュレットから0.02 mol/lの水酸化ナトリウム溶液を滴下して測定し、電気的中性則(Charge Balance)に基づく収支式から計算した滴定曲線と比較することにより計算方法の検証を行った。なお、強アルカリによる滴定曲線の計算手法は付録(1)に示した。

また、外部要因の湖水pHへの影響の程度を確認するため、猪苗代湖流域の16の河川水を同日に採取し、酸川野下流の河川水100 mlに河川流量の比率で混合してpHがどの程度上昇するかビーカーで実験を行った⁹⁾。

b) 河川水による滴定曲線の把握と計算手法の検証

2004年4月と8月に、新橋（高橋川）、梅の橋（小黒川）、上長瀬橋（長瀬川）、蒸留水200 mlに酸川野の酸性水200 mlを滴下し、その際のpHを把握する調査が実施⁷⁾されている。電気的中性則(Charge Balance)に基づく収支式から滴定曲線を計算し実測結果と比較することにより滴定曲線の計算方法の検証を行った。なお、河川水等による滴定曲線の計算手法は付録(2)に示した。

(2) 猪苗代湖pH上昇要因の評価方法

猪苗代湖のpH上昇要因については、これまでいくつかの仮説⁹⁾が示されており、以下の1)~4)に示すとおりである。本研究ではpH上昇要因のうち流域から流入する河川水の変化（外部要因）に着目し、上記(1)で滴定曲線計算手法の検証を行ったうえで、検証された計算手法を用いて1)流域の水収支の変化、2)酸性水の酸濃度の変化、3)融雪剤散布等による河川水のアルカリ度の増加、の3つの外部要因が猪苗代湖のpH上昇にどの程度寄与しているか定量的な評価を試みた。4)の要因については湖内での生物反応による全炭酸の消費を考慮する必要があり、滴定曲線計算手法ではその影響を評価できないが、滴定曲線計算手法によって1)~3)の外部要因によるpH上昇の影響を計算し、次に計算されたpHと実測pHとの差から内部要因の影響の大きさを推定した。

- 1)流域の水収支の変化（酸性水の希釈倍率の変化）
- 2)酸性水の酸の減少（緩衝能の低下）
- 3)融雪剤（塩化ナトリウム）散布等による河川水のアルカリ度の増加（緩衝能の増加）
- 4)湖内での一次生産

3. 結果と考察

(1) 滴定曲線の計算手法の検証結果

a) 滴定曲線計算のためのパラメータΔの設定

溶存物質濃度を変数として滴定曲線を計算するにあたり、まず、滴定量 $V_f=0$ の時にpHの計算値と実測値が一致するようにパラメータΔを設定した。設定値は表-2のとおりである。表-2のパラメータΔと各種イオン濃度との相関分析を行ったところ、硫酸イオン濃度との

表-2 滴定曲線計算時のパラメータΔの設定値

	2007.8.6	2007.8.29	2007.9.25	2007.10.23
高森川合流前（酸川）	0.86	1.17	0.79	1.07
湯川橋（高森川）	2.30	3.40	2.70	3.50
酸川野下流（酸川）	1.25	2.20	1.22	1.80

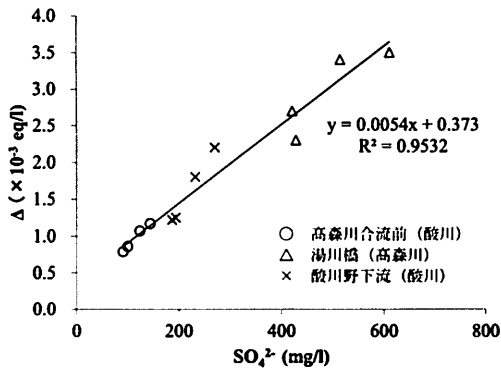


図-3 硫酸イオン濃度とパラメータΔの関係

相関が最も高く、回帰式は図-3のとおりであった。硫酸イオン濃度が高いほど Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 以外の陽イオン濃度が高くなる傾向がみられた。

b) 共沈効果について

表-2のパラメータを用いて滴定曲線を計算したところ、図-4に示すように、計算結果は実測よりも少ない滴定量でpHが4.2程度に達し、その後、pH上昇の傾きが再び大きくなる点までpH上昇傾向が緩やかになった。実測よりも少ない滴定量でpHが4.2程度に達した理由としては、pHが4.2よりも低い領域で第二鉄イオン(Fe^{3+})が水酸化物として沈殿する際に、アルミニウムイオンの共沈が生じている可能性が考えられた。そこで、第二鉄イオンの沈殿量 $\Delta[\text{Fe}^{3+}]$ に比例して、アルミニウムイオン(Al^{3+})の共沈が生じると仮定して滴定曲線を計算した。共沈係数 α は実際のpH滴定曲線に一致するように表-3のように設定した。その結果、図-4に示すように、pHが4.5程度に達する滴定量は大きくなり、実際の傾向を再現することができた。

$$\Delta[\text{Al}^{3+}] = \alpha \cdot \Delta[\text{Fe}^{3+}] \quad (1)$$

c) 強アルカリによる滴定曲線計算手法の検証

実測によって得られた滴定曲線を図-5に示す。また、表-2、表-3のパラメータを用いて滴定曲線を計算し、図-5に併せて示した。一定のpHとするために必要となるアルカリ量を比較すると、湯川橋（高森川）の酸性水が最も大きく、高森川合流前（酸川）の酸性水が最

表-3 滴定曲線計算時のパラメータαの設定値

	2007.8.6	2007.8.29	2007.9.25	2007.10.23
高森川合流前（酸川）	0.0	0.0	0.0	0.0
湯川橋（高森川）	0.7	0.7	0.7	0.5
酸川野下流（酸川）	1.0	0.7	0.7	0.7

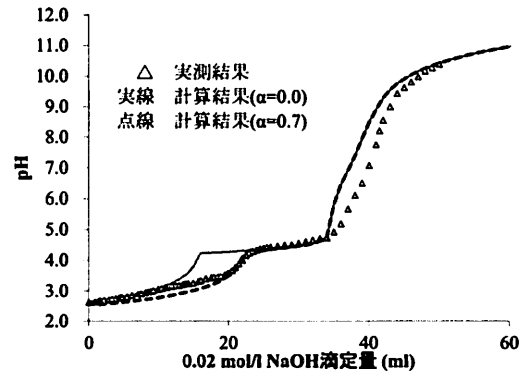


図-4 共沈効果を見込んだ場合の滴定曲線計算結果

も小さかった。また、温泉水が含まれる高森川合流前（酸川）と主に廃坑水が含まれる湯川橋（高森川）の水が混合した酸川野下流（酸川）の滴定曲線は、高森川合流前（酸川）と湯川橋（高森川）の中間に位置した。いずれの滴定曲線もpH4～5の間に、滴定曲線の傾きが緩くなっている領域があるが、これはアルミニウムイオンの水酸化物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の析出によるものである。表-2、表-3に示したパラメータ値を用いて計算した滴定曲線は、実際の滴定曲線を概ね再現できることが確認された。

本計算方法を用いて図-6に溶存物質濃度の違いによる滴定曲線の違いを示した。図-6より、硫酸イオンのみの場合、滴定量がある一定量を超えるとpHは急激に上昇し、その後横ばいで推移する。アルミニウムイオン(Al^{3+})を考慮した場合は、少ない滴定量でpHが4.2程度に達し、その後しばらくの間はpHが概ね横ばいで推移し、その後再びpHが上昇する結果となっている。全炭酸の増加を考慮した場合は、pH 4.8～8.3の間の上昇の傾きが緩やかになる。さらに硫酸イオン濃度を1980年頃の濃度として想定される253 mg/lとした場合には、水酸化ナトリウム滴定前のpHは2.9と低くなり、滴定曲線は大きく右側へシフトする。これらの結果から、酸川野下流の滴定曲線には硫酸イオン(SO_4^{2-})、アルミニウムイオン(Al^{3+})、第二鉄イオン(Fe^{3+})、全炭酸(DIC)の3つの溶存物質が大きく影響していると考えられた。

d) 河川水等による滴定曲線計算手法の検証

2004年8月の調査ではアルカリ度が24.2 mg/l、17.9 mg/l

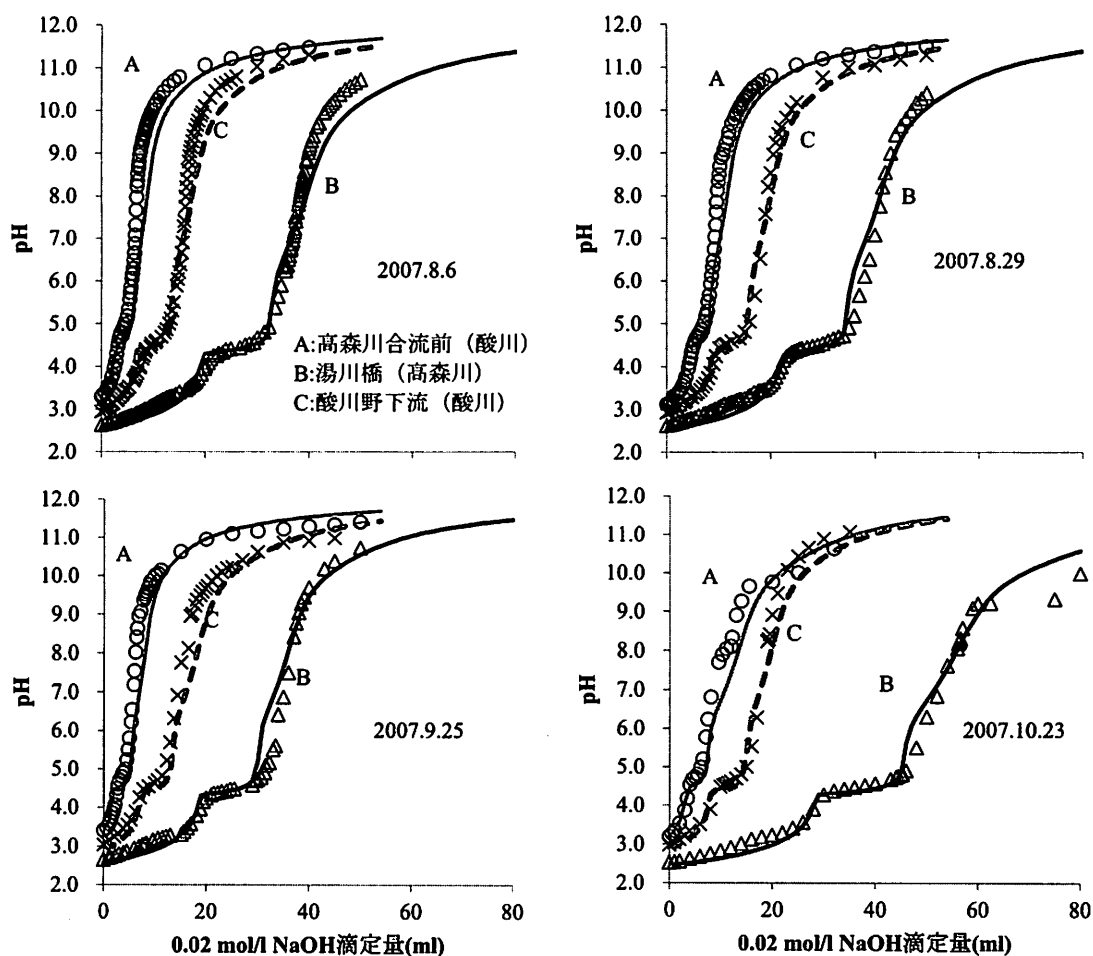


図-5 滴定曲線の測定結果⁹⁾と計算結果

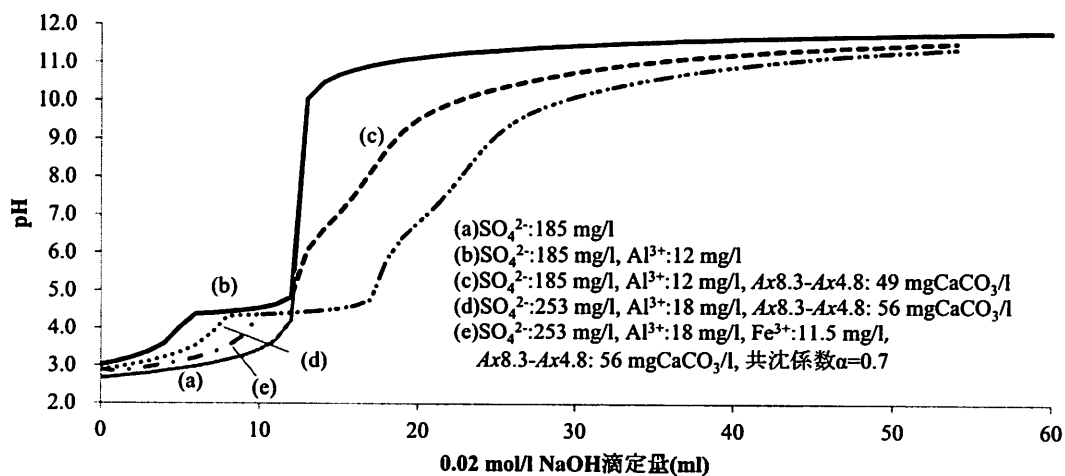


図-6 溶存物質濃度の違いによる滴定曲線の違い

と比較的高い猪苗代湖の北岸水域に流入する高橋川（新橋、 $\text{pH}=7.42$ ）、小黒川（梅の橋、 $\text{pH}=7.35$ ）、アルカリ度が 11.3 mg/l と比較的低い長瀬川（上長瀬橋、 $\text{pH}=7.41$ ）、蒸留水（ $\text{pH}=5.79$ ）の4種類の試水に対して滴定曲線の調査が実施⁷⁾されている。（地点については図-1を参照。）この時の酸川野の水質は、 pH が2.92、 SO_4^{2-} が 197 mg/l 、 Fe^{2+} が 1.31 mg/l 、 Fe^{3+} が 11.20 mg/l 、 Al^{3+} が 14.23 mg/l であった⁷⁾と報告されている。図-7は河川水に酸性水を混合した際の滴定曲線を計算により求め、実測結果と比較したものである。混合する水のアルカリ度の違いによって、滴定曲線が変化の様子が再現できている。これらの結果から、酸川野地点の水質（ SO_4^{2-} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 $\text{Ax}8.3\text{-Ax}4.8$ ）と混合する水の水質（ pH 、アルカリ度）がわかれば、これらを混合した際の pH が計算可能であることが示された。

(2) 河川水の混合による pH 上昇実験結果

酸川野下流の河川水（ pH は2.9～3.0）に16の猪苗代湖流域の河川水を河川流量の比率で混合したところ、表-4に示すように混合後の pH は5.1～5.9という結果が得られた⁹⁾。4回の実験で得られた pH はいずれも湖水 pH よりも低く、湖内での一次生産が猪苗代湖の pH に一定程度寄与しており、無視することができないことを示している。

(3) 猪苗代湖 pH 上昇要因の評価

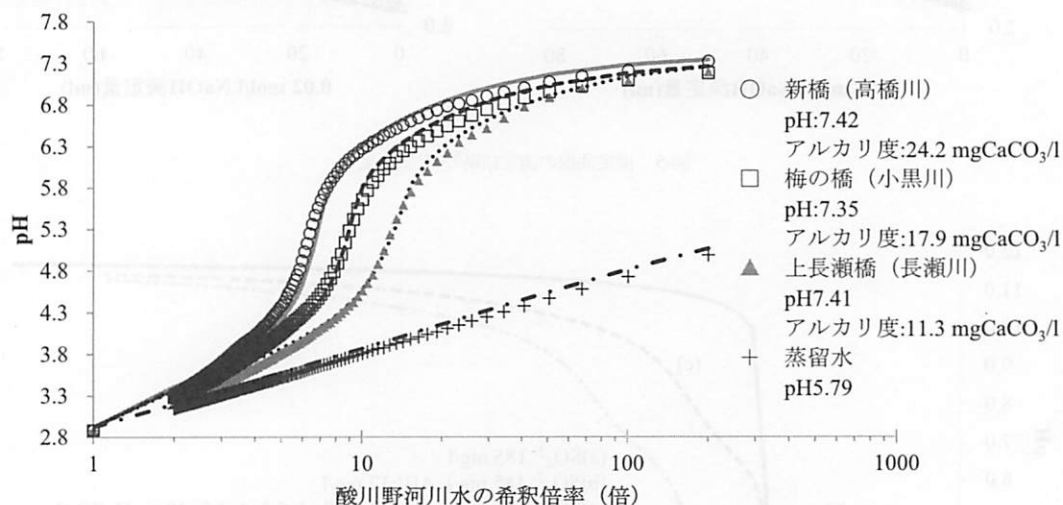


図-7 河川水および純水200mlに酸川野河川水200mlを添加した場合の滴定曲線(2004年8月)⁷⁾と計算結果

表-4 酸川野下流（100ml）への流域河川水（712ml）の混合による pH 上昇実験結果⁹⁾

採水日	酸川野下流	16河川混合後
2007.8.6	2.9	5.3
2007.8.29	2.9	5.1
2007.9.25	3.0	5.9
2007.10.23	2.9	5.8

a) pH 上昇要因についての条件設定

流域の水収支の変化については、酸川野河川水の希釈倍率が8.7～10.2倍⁹⁾となっていることを踏まえ、希釈倍率を9倍、10倍とした場合について計算を行い、水収支の変化によって pH がどの程度変化するかを分析した。酸性水の酸の減少については2003年～2009年の調査結果⁷⁾から酸川野の硫酸イオンを 185 mg/l ($n=44$)と設定した場合、1980年頃の濃度と推定される 253 mg/l の場合で pH がどの程度変化するかを分析した。河川水等のアルカリ度の増加についてはデータが少なく1980年頃と比較してアルカリ度が増加しているか否かは明確ではないが、後述するように、流入河川水のアルカリ度平均値は $15\sim19 \text{ mg/L}$ の範囲にあると考えられたことから、その範囲でアルカリ度が変化した場合に pH がどの程度変化するかを分析した。なお、滴定曲線の計算手法によって混合時の pH を計算するに当たり、酸川以外の流入河川水の pH 平均値は調査結果⁷⁾より7.3と設定した。

千葉らの報告¹⁰⁾によると、1980～1981年の4回の調査結果から算定された流入河川水のアルカリ度（流域面積比を用いた加重平均値）は $13.9 \text{ mgCaCO}_3/\text{l}$ と報告されており、酸性河川の酸川を除いた流入河川水のアルカリ度は $15.4 \text{ mgCaCO}_3/\text{l}$ 、湖面降雨を除いた場合には $16.3 \text{ mgCaCO}_3/\text{l}$ と計算される。2008年、2009年の流入河川水水質調査結果⁷⁾によると、流量比を乗じたアルカリ度の

加重平均値は2008年度が11.6 mgCaCO₃/l、2009年度が12.5 mgCaCO₃/lと報告されている。報告をもとに長瀬川以外の流入河川水（沼の倉発電所の放流水を含み、湖面降雨を含まない）のアルカリ度を計算すると2008年度は17.0 mgCaCO₃/l、2009年度は19.0 mgCaCO₃/lとなる。この値は千葉らの報告値¹⁰から計算した16.3 mg CaCO₃/lと比べると0.7~2.7 mgCaCO₃/l大きい値である。

b) 酸性水の溶存物質濃度の設定

2007年8月～2007年10月の酸川野下流の水質測定結果⁹から以下の回帰式が得られた。この回帰式を用いて酸性水の溶存物質濃度を設定した。

$$\text{Fe}^{3+} = 0.0767 \times \text{SO}_4^{2-} - 7.9245 \quad (R^2=0.9154)$$

$$\text{Fe}^{2+} = 0.0031 \times \text{SO}_4^{2-} + 0.2786 \quad (R^2=0.586)$$

$$\text{Al}^{3+} = 0.0661 \times \text{SO}_4^{2-} - 0.0802 \quad (R^2=0.9902)$$

$$\text{Ax8.3-Ax4.8} = 0.1074 \times \text{SO}_4^{2-} + 29.112 \quad (R^2=0.6162)$$

c) 水収支の変化、アルカリ度上昇によるpHへの影響

図-8には硫酸イオン濃度を1980年当時の濃度と想定される253 mg/lとして、希釈倍率、流入河川水アルカリ度が変化した場合のpH計算値を示した。流入河川水（沼の倉発電放流水を含み、長瀬川を除く）のアルカリ度の平均値は16 mgCaCO₃/l程度であることから、アルカリ度が16 mg/lの時のpH計算値をみると、希釈倍率9倍と10倍でのpHの差は0.1程度と小さく、流域の水収支の変化によるpH上昇への影響は小さいと考えられた。同様にアルカリ度の違いによるpHの違いは0.3~0.4であり、河川水のアルカリ度の増加による影響も小さいと考えられた。

d) 酸の減少によるpHへの影響

図-9に希釈倍率を9倍として、硫酸イオン濃度が低下したときのpH計算値を示した。硫酸イオン濃度が253 mg/lから185 mg/lへと低下すると、河川水のアルカリ度が16 mgCaCO₃/lの場合はpHが4.3から5.1へと0.8上昇する。この結果から水収支の変化、酸の供給量の減少、アルカリ度の変化の3つの外部要因のうち、酸の供給量の減少が最もpH上昇に影響していると考えられた。

e) 内部要因・外部要因のpH上昇への寄与の推定

滴定曲線の計算手法により計算されたpHはどのケースでも猪苗代湖のpHよりも低く、猪苗代湖のpHには湖面における大気との炭酸ガス交換や湖内での生物反応による全炭酸の消費が大きく影響している可能性が示唆された。そこで、実測pHと滴定曲線計算手法によるpH計算値との差を湖内の内部要因による寄与と見積もり、猪苗代湖のpH上昇に対する外部要因、内部要因の寄与を

推定した。なお、水収支の変化については年々希釈倍率が増加しているわけではない⁹ことから以下の検討では除外した。図-9より1980年頃の硫酸イオンを235mg/l、河川水アルカリ度を16mg/l、希釈倍率9倍のときのpHを読み取り、このpH（以下、基底pHと呼ぶ）と当時の湖水pHとの差に相当する部分を当時の内部要因の寄与として見積もると0.5となる。次に、2009年の硫酸イオンを185 mg/l、河川水アルカリ度を18 mg/l、希釈倍率9倍としたときのpHを読み取り、同様の方法で内部要因、外部要因の湖水pHへの寄与を推定すると、図-9より酸の減少によりpHは4.3から5.1まで上昇し、河川水アルカリ度の上昇によって湖水pHはさらに5.6まで上昇することから、図-10に示すように酸の減少、アルカリ度の上昇といった外部要因によって湖水pHは基底pHから1.3上昇し、内部要因である湖内の一次生産によってさらに1.2上昇していると考えられた。この結果は(2)で示した河川水混合によるpH上昇実験の結果と矛盾しない。猪苗代湖のpH上昇はまず酸の減少や河川水のアルカリ度の上昇によって生じ、これが湖内の一次生産量の増加を促進することによってさらなるpH上昇が生じているものと考えられた。なお、各要因の寄与について精度を高めるためにはアルカリ度等に関する条件の精査が必要である。

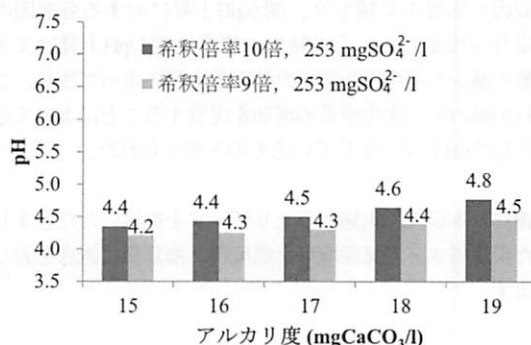


図-8 水収支の変化と河川水のアルカリ度の変化の猪苗代湖pHに対する影響

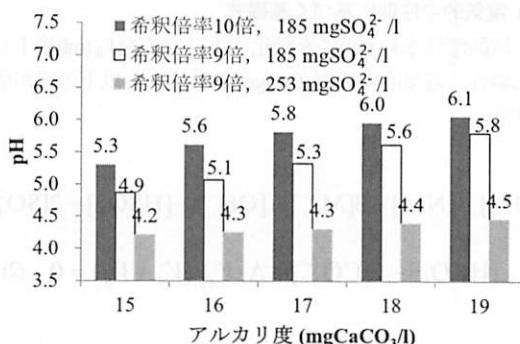


図-9 硫酸イオン濃度の低下等の猪苗代湖pHに対する影響

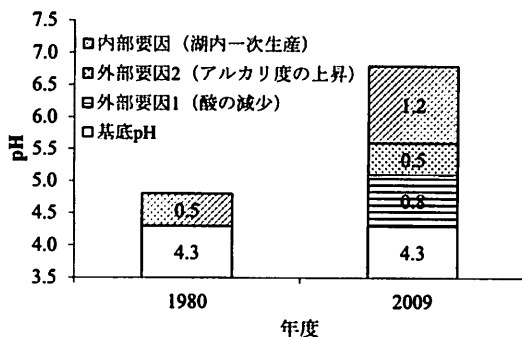


図-10 湖水のpH上昇に対する各要因の寄与の推定結果

4. おわりに

pHが上昇しつつある猪苗代湖を対象に、流域から供給される酸性水に強アルカリ、河川水等を添加した場合の滴定曲線を把握し、電気的中性則に基づく滴定曲線の計算手法の検証を行ったうえで、その手法を用いて1)流域の水収支の変化、2)酸性水の酸の減少、3)その他河川水のアルカリ度の増加の各外部要因がpH上昇にどの程度寄与しているか定量的評価を試みた。また、滴定曲線計算手法により計算されたpHと実測pHとの差から内部要因の影響を見積もり、湖水pH上昇に対する各要因の寄与を推定した。その結果、猪苗代湖のpH上昇はまず酸の減少や河川水のアルカリ度の上昇によって生じ、これが湖内の一次生産量の増加を促進することによってさらなるpH上昇が生じているものと考えられた。

謝辞：本研究の実施に当たりデータを提供いただきました環境省水・大気環境局水環境課、福島県に謝意を表します。

付録 滴定曲線計算手法

(1) 強アルカリによる滴定曲線の計算手法

a) 電気的中性則に基づく基礎式

硫酸酸性水 V_A (ml)に水酸化ナトリウムを V_B (ml)滴下した場合、電気的中性則 (Charge balance) から以下の式が成り立つ。

$$[H^+] + [Na^+] + 3[M^{3+}] - [OH^-] - [HSO_4^-] - 2[SO_4^{2-}] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] + \Delta \cdot V_A / (V_A + V_B) = 0 \quad (2)$$

なお Δ は、水素イオン $[H^+]$ 、ナトリウムイオン $[Na^+]$ 、金属イオン $[M^{3+}]$ 、水酸化物イオン $[OH^-]$ 、亜硫酸イオン

$[HSO_4^-]$ 、硫酸イオン $[SO_4^{2-}]$ 、重炭酸イオン $[HCO_3^-]$ 、炭酸イオン $[CO_3^{2-}]$ 以外の n 種類の陽イオン $[C^{a+}]$ 、 m 種類の陰イオン $[A^{b-}]$ の電荷の差引きである。 Δ は強アルカリの滴定量がゼロ ($V_B = 0$) の時のpH計算値が実測のpHと一致するように与えた。

$$\Delta = \sum_{i=1}^n a_i \cdot [C^{a+}] - \sum_{i=1}^m b_i \cdot [A^{b-}] \quad (3)$$

強酸である硫酸は2段階に解離し、2段階目の平衡定数 $K_2=1.2 \times 10^{-2}$ (25°C) である¹⁰⁾。炭酸ガス、水の平衡定数 K_1 、 K_2 、 K_w は以下のとおりである。

<硫酸の解離平衡>

$$K_a = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1.2 \times 10^{-2} \quad (4)$$

<炭酸の解離平衡>

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2O \cdot CO_2]} = 4.45 \times 10^{-7} \quad (5a)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11} \quad (5b)$$

<水の解離平衡>

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (6)$$

酸化物を生成する第二鉄イオン(Fe^{3+})、アルミニウムイオン(Al^{3+})などの3価の金属イオン (M^{3+}) は、平衡定数 K_c と溶解度積 K_{sp} を使うと以下のように表される。

$$[M(OH)_3] \leftrightarrow [M^{3+}] + 3[OH^-] \quad (7)$$

$$K_{sp} = K_c \cdot [M(OH)_3] = [M^{3+}] \cdot [OH^-]^3 \quad (8)$$

硫酸酸性水 V_A (ml)に水酸化ナトリウムを V_B (ml)滴下したときの硫酸イオン濃度 C_A 、ナトリウムイオン濃度 C_B 、金属イオン濃度 C_M は、硫酸酸性水中の初期濃度を C_a 、 C_m 、水酸化ナトリウム濃度を C_b として以下のように表される。

$$C_A = V_A / (V_A + V_B) \cdot C_a \quad (9)$$

$$C_B = V_B / (V_A + V_B) \cdot C_b \quad (10)$$

水酸化物が析出する金属イオンの濃度 C_M は溶解度積を用いて以下のように表される。

$$V_A/(V_A + V_B) \cdot C_m < K_{SP} \cdot ([H^+]/K_w)^3 \text{ のとき}$$

$$C_M = V_A/(V_A + V_B) \cdot C_m \quad (11a)$$

$$V_A/(V_A + V_B) \cdot C_m > K_{SP} \cdot ([H^+]/K_w)^3 \text{ のとき}$$

$$C_M = K_{SP} \cdot ([H^+]/K_w)^3 \quad (11b)$$

ここで、

$$C_a = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] \quad (12)$$

$$C_b = [Na^+] \quad (13)$$

$$C_m = [M^{3+}] \quad (14)$$

$$DIC = [H_2O \cdot CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (15)$$

である。

式(2)(4)(5a)(5b)(6)(9)(10)(15)と式(1)の共沈効果を見込むことにより式(16)が導かれる。式(16)は V_A 、 V_B 、 C_a 、 C_b 、 C_m 、DIC、共沈係数 α が与えられれば、 $[H^+]$ を未知数とする三次方程式となり、数値計算により水素イオン濃度、すなわち pH を求めることができる。なお、水酸化物を生成する金属イオンとしては、第一鉄イオン(Fe^{2+})、第二鉄イオン(Fe^{3+})、アルミニウムイオン(Al^{3+})を考慮した。それぞれの溶解度積 K_{SP} は、第一鉄イオン(Fe^{2+})が 8×10^{-16} (25°C)¹³⁾、第二鉄イオン(Fe^{3+})が 3.16×10^{-38} (18°C)¹³⁾、アルミニウムイオン(Al^{3+})が 1.92×10^{-32} (30°C)¹³⁾ とした。

$$[H^+] + \frac{V_B \cdot C_b}{V_A + V_B} + 3C_m - \frac{K_w}{[H^+]} - \frac{[H^+] + 2K_a}{[H^+] + K_a}$$

$$\cdot \frac{V_A \cdot C_a}{V_A + V_B} - \left\{ \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{2K_1K_2}{[H^+]^2} \right\} \left/ \left\{ 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2} \right\} \right.$$

$$\cdot DIC + \Delta \cdot V_A/(V_A + V_B) - \alpha \cdot \Delta[Fe^{3+}] = 0 \quad (16)$$

b) 全炭酸の取り扱い

水中に溶存する炭酸ガス $H_2O \cdot CO_2$ はヘンリーの法則に従い、気相中の炭酸ガス $CO_2(g)$ の分圧 $p(CO_2)_w$ と気液平衡の状態にある。炭酸ガス $CO_2(g)$ のヘンリー定数 k_H は水温 $T(K)$ の関数¹⁴⁾として表され、炭酸ガス分圧 $p(CO_2)_w$ がわかればヘンリーの法則から水中の炭酸ガス $H_2O \cdot CO_2$ が計算により求められる。さらに、全炭酸 DIC、pH、アルカリ

度のうちいずれかがわかれば炭酸平衡式から残りの未知数も計算により求めることができる。炭酸ガス $H_2O \cdot CO_2$ 、重炭酸イオン HCO_3^- 、炭酸イオン CO_3^{2-} は直接測定することができないため、炭酸ガス分圧 $p(CO_2)_w$ 、全炭酸 DIC、pH、アルカリ度といった測定可能な指標のうちの2つを把握して計算によって求められる。

$$[H_2O \cdot CO_2] = k_H \cdot p(CO_2)_w \quad (17)$$

$$k_H = \exp \left(-574.70126 + \frac{21541.52}{T} - 0.000147759T^2 + 89.892Ln(T) \right) \quad (18)$$

k_H : ヘンリー定数 ($mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$)

T : 水温 (K)

$p(CO_2)_w$: 水中の炭酸ガス $H_2O \cdot CO_2$ と気液平衡にある気相中の二酸化炭素 $CO_2(g)$ の分圧 (atm)

本研究では、全炭酸濃度 DIC を pH の関数として与えることにより、pH によって変化する炭酸ガス $H_2O \cdot CO_2$ 、重炭酸イオン HCO_3^- 、炭酸イオン CO_3^{2-} の濃度を計算で求めることとした。pH<4.8 の場合については、水中の全炭酸のほとんどが炭酸ガス $H_2O \cdot CO_2$ として存在することから、 $p(CO_2)_w = 360 \mu atm$ としてヘンリーの法則から計算で求められる炭酸ガスの濃度 $[H_2O \cdot CO_2]$ を全炭酸濃度 DIC_a とした。pH>4.8 の場合には、酸性水の総酸度 (pH8.3 アルカリ消費量) と鉍酸酸度 (pH4.8 アルカリ消費量) の差 ($Ax8.3 - Ax4.8$) から全炭酸濃度 DIC_a の増加の傾きを設定し、各 pH における全炭酸濃度 DIC_a を設定することとした。設定の結果は図-11 に示すとおりである。なお、水酸化ナトリウムと混合したときの全炭酸の濃度 DIC は酸性水の全炭酸濃度 DIC_a と酸性水と水酸化ナトリウムの混合比から与えた。

pH<4.8 のとき

$$DIC_a = k_H \cdot p(CO_2)_w \quad (19)$$

pH>4.8 のとき

$$DIC_a = \frac{(Ax8.3 - Ax4.8)/50 \times 10^{-3}}{3.5} (pH - 4.8)$$

$$+ k_H \cdot p(CO_2)_w \quad (20)$$

$$DIC = V_A \cdot DIC_a / (V_A + V_B) \quad (21)$$

$Ax4.8$: 鉍酸酸度 (pH4.8 アルカリ消費量) (mgCaCO₃/l)

$Ax8.3$: 総酸度 (pH8.3 アルカリ消費量) (mgCaCO₃/l)

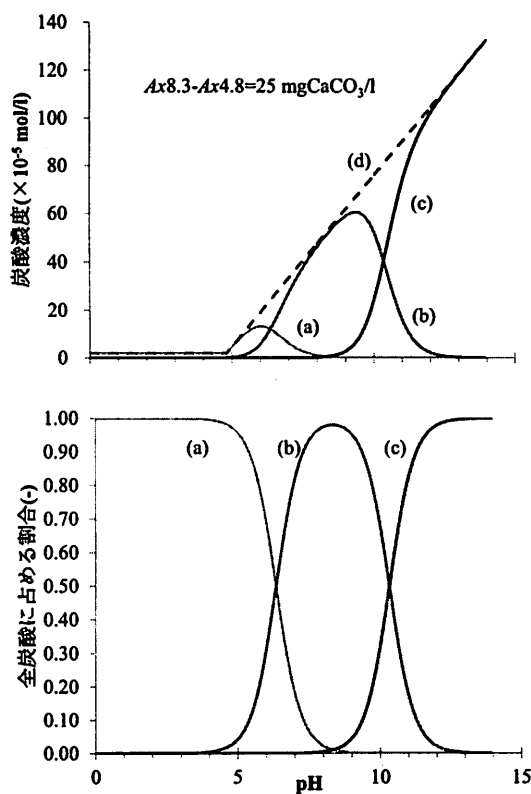


図-11 pHによる全炭酸濃度 DIC_0 の設定値
($Alk=8.3-4.8=25\text{ mg CaCO}_3/l$ の場合)

(a)は炭酸ガス $H_2O \cdot CO_2$ 、(b)は重炭酸イオン HCO_3^- 、(c)は炭酸イオン CO_3^{2-} 、(d)は全炭酸 DIC_0 を表す。

実水域においては、大気中の炭酸ガス分圧 $p(CO_2)_a$ と炭酸ガス分圧 $p(CO_2)_w$ の分圧差に比例して炭酸ガス交換が行われるほか、生物反応による全炭酸の消費が行われるため、上記のような方法で全炭酸濃度 DIC をpHの関数で与えることはできない。しかし、本研究では滴定曲線の計算手法を用いて外部要因のpH上昇への影響を定量的に評価し、さらに、外部要因を考慮したpH計算値と実測pHとの差から内部要因の寄与を推定し、一次生産量の増加がどの程度pH上昇に寄与しているか定量的な評価を試みることを目的であることから、前述の方法で全炭酸濃度 DIC を与えることとした。

湖沼におけるpH計算では大気との炭酸ガス交換、生物反応による全炭酸消費を考慮する必要があり、生物反応による全炭酸消費量は淡水域では正味の有機炭素生成量と等しく¹³⁾なる。

(2) 河川水による滴定曲線の計算手法

上記(1)は酸性水を水酸化ナトリウムで滴定した際の滴定曲線の計算手法であるが、同様の手法で河川水と混

合した際のpH計算も行った。式(16)を基本として、添加される塩基濃度 C_b 、全炭酸濃度 DIC 、共沈係数 α の扱いを以下のように変更した。電気的中性則 (charge balance) より、添加される河川水等の塩基濃度 C_b は式(21)のように表される。ここで、添字の0は、酸性水との混合前の河川水のイオン濃度であることを示す。また、酸性水と河川水を混合したときの全炭酸の濃度 DIC は酸性水と河川水のそれぞれの全炭酸 DIC_a 、 DIC_r の混合比から与えた。 DIC_0 は式(20)の酸性水と同様にpHの関数として設定した。

また、本研究では中性の河川水に酸川野の酸性水を滴下したときの滴定曲線を計算しており、滴下を開始したときの中性域では第二鉄イオンのみが沈殿するのではなくアルミニウムイオンも共に沈殿することから、共沈係数 α を考慮する必要がなかった。このため $\alpha=0$ として計算した。

$$C_b = [OH^-]_0 + [HCO_3^-]_0 + 2[CO_3^{2-}]_0 - [H^+]_0 \quad (22)$$

$$DIC = (V_A \cdot DIC_a + V_B \cdot DIC_r) / (V_A + V_B) \quad (23)$$

$H < 4.8$ のとき

$$DIC_r = k_H \cdot p(CO_2)_w \quad (24)$$

$pH > 4.8$ のとき

$$DIC_r = \frac{Alk / 50 \times 10^{-3}}{(pH_0 - 4.8)} (pH - 4.8) + k_H \cdot p(CO_2)_w \quad (25)$$

DIC_r : 河川水のpHが与えられた時の全炭酸濃度 (mol/l)

Alk : 河川水のMアルカリ度 (pH4.8酸消費量) (mgCaCO₃/l)

pH_0 : 河川水の混合前のpH

参考文献

- 1) 中村玄正, 藤田豊, 高橋迪夫, 田野久良, 那賀林久夫, 平山和雄, 佐藤洋一: 猪苗代湖の水質保全に関する基礎的研究—北部水域における汚濁負荷流入と pH 上昇—, 日本大学工学部紀要, vol.49, No.1, pp.33-39, 2007
- 2) 田中 敦, 濱田浩美, 五十嵐聖貴, 深澤達矢, 藤江晋: 中性化した屈斜路湖に見られる近年の水質変化, 日本陸水学会大会講演要旨集, Vol.73, pp.185, 2008
- 3) 吉村信吉: 非調和型湖水の窒素化合物及び磷酸鹽, 日本水産学会誌, Vol.3, No.4, pp.185-190, 1984
- 4) 菊地宗光, 佐藤政寿: 猪苗代湖における水質の中性化につい

- て, 全国環境研究会誌, 35 (1), pp.33-38, 2010
- 5) 猪苗代湖水環境保全対策調査報告書 平成19年3月, 福島県・株式会社 日水コン pp.167-172, 1982
 - 6) 猪苗代湖水質調査結果 昭和59年3月, 福島県保健環境部公害規制課 11) 日本化学会編 改訂3版 化学便覧 基礎編Ⅱ, 丸善, pp.177-182, 343, 1984
 - 7) 平成16年度～平成21年度 猪苗代湖水質モニタリング調査事業報告書, 福島県環境センター 12) Weiss,R.F.:Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas, Mar. Chem., Vol.2,pp.203-215,1974
 - 8) 福島県公共用水域水質測定結果, 福島県 13) 石井雅男, 吉川久幸, 松枝秀和: 電量滴定法による海水中の全炭酸濃度の高精度分析および大気中の二酸化炭素と海中の全炭酸の放射性炭素同位体比の測定, 気象研究所技術報告, 41号, pp.3, 2000
 - 9) 平成19年度環境省諸負業務結果報告書 平成19年度酸性湖沼の管理手法確立に向けた基礎調査報告書, 平成20年3月, 株式会社 日水コン (2011.5.30 受付)
 - 10) 千葉茂, 赤井由美子, 高橋勝: 猪苗代湖への流入河川の水質, 福島大学特定研究 (猪苗代湖の自然) 研究報告, No3,

Quantitative consideration on pH rising factors in The Inawashiro Lake employing calculation method of pH titration curve

Daisuke SUTANI¹, Yosimori KATO², and Norio SUGIURA³

¹Nihon Suido Consultants Co., Ltd

²Institute of Resource Recycle System, Organization for Recycling of Organic Resources

³Graduate school of Life and environmental Sciences, University of Tsukuba

The neutralization has progressed in the Inawashiro Lake since 1996. pH at the center of the lake was 4.8 in 1980 and reached to 6.8 in 2009. Although pH rising factors, such as changing of water balance at the watershed, decreased acidity provided through the Nagase River, increased alkalinity of other inflow water bodies, and primary production in the lake were identified, magnitude of the effect on pH of the lake by the factor has not been discussed and evaluated. Under the above situation, we tried quantitative analysis on pH rising effect of 1) water balance changes, 2) decrease of acid provided from the watershed, and 3) increase of alkalinity of the other rivers were conducted using the calculation method after verification of the method. the effect on pH of primary production in the lake was also estimated by comparing the calculated value by the proposed method with observed data. It was found that pH rising was firstly occurred by decrease of the acid supplied from the watershed and increase of alkalinity of the other rivers and then the pH rise was promoted by primary production in the lake.