

## B-36 貯水池における底質溶出の 連続測定実験方法の提案

○川上 夏美<sup>1\*</sup>・山崎 公子<sup>2</sup>・稲員 とよの<sup>2</sup>・小泉 明<sup>3</sup>

<sup>1</sup>学生会員 首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 (〒192-0372東京都八王子市南大沢1-1)

E-mail:kawakami-natsumi@ed.tmu.ac.jp

<sup>2</sup>正会員 首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 (〒192-0372東京都八王子市南大沢1-1)

<sup>3</sup>フェロー会員 首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 (〒192-0372東京都八王子市南大沢1-1)

### 1. はじめに

貯水池をはじめとする閉鎖性水域において、底質からマンガン(以下Mn)等が溶出し、水道原水中で高濃度となることが問題視されている。浄水処理の観点から貯水池内のMn濃度の空間的・時間的変化を把握することは非常に重要である。しかし、貯水池は広大な面積と深い水深を有していることが多く、その上、Mn濃度は自動水質測定器等での連続測定が出来ないことから、現状において貯水池内の挙動の把握は難しいと言える。

そこで本研究では、貯水池におけるMnの挙動を推定することを目的とし、貯水池底泥からのMnの溶出過程を推定可能な実験方法を考案する。現在提案されている溶出試験においては、溶出能力を求めることは可能であっても、途中経過を知ることが出来ず、処理施設における流入量予測につながるような挙動の把握が出来ない。そこで、本稿は現状における課題を挙げ、それを解決するための新たな実験方法を提案することを目的とする。

### 2. 現状の問題点と装置の提案

#### 2-1 現状の問題点

現在提案されている試験方法においては、単一装置の静置期間毎の溶出量を知ることしか出来ない。溶出期間の経過を把握する場合、同条件の複数の装置が必要となり、底質試料や装置が大量に必要となる。また、同時に試料を調整した場合にも、全ての装置を同じ初期条件に設定することは難しく、装置間の差が生じ、同一条件での厳密な経過観察は出来ないと言える。そのため、溶出の過程を調べるにはMn濃度の変化を同一の装置で連続的に測定することが望ましい。

連続的な測定を行う際には、一定の期間において同条件に保つため、装置内の溶存酸素濃度の管理やサンプリングの容易さ、また継続して続けるためにサンプリングによる密閉容器内の負圧対策等が要求される。

#### 2-2 基本の装置と分析方法

そこで本稿では、同一の装置より経過時間毎に採水し、Mn濃度を連続的に測定することでMnの溶出過程を推定する実験を提案する。基本とする装置は、密閉容器に蒸留水と底質試料を入れて使用する。実験環境は、底質試料を採取した貯水池底層部の水温5-6℃と同じ5℃に設定した恒温器内で行う。Mn濃度の測定は上水試験方法に従い、吸光光度法とICP発光分析法で測定する。

実験には、実際の貯水池のダム堤体前で採取した底泥を使用する。底泥サンプルは、分離している上澄み液を取り除き、2mmふるいをういてふるい分けして調整する。また、底質層厚は1-1.5cmで統一し、蒸留水は窒素による脱気で溶存酸素濃度を調整して使用する。

### 3. 連続測定を行うための実験方法の検討

#### 3-1 溶存酸素の管理

閉鎖性水域である貯水池において、水温躍層等で酸素供給が無くなることにより貯水が還元性になり、Mnが底泥から溶出する。理論上は貧酸素状態においてMn溶出が進行し、酸素が飽和状態に近づくにつれてMn溶出が抑制されると考えられる。このことから、溶存酸素濃度の水準を変化させ、Mn溶出過程の違いを比較し、理解することは非常に重要である。

連続測定するに当たっては、溶存酸素濃度を一定に維持することが必要になるため、装置には溶存酸素計を設

置する。実験では長期間静置するため、溶存酸素計は蛍光式を用いる。最初に、容積3Lの密閉容器を装置とし、装置の蓋部分に溶存酸素計を取り付けた。装置の容積が小さい場合には、装置内での差異は概ね見られないと考えられるが、実験条件の安定化を図るため、装置の容積を大きくすることを検討すると、上層と下層の間で濃度が大きく異なる可能性がある。特に、底泥付近の底層における溶存酸素濃度がMn溶出に最も影響があると考えられることから、溶存酸素計の位置を装置下方に変更し、底層部の溶存酸素濃度を管理することにした。

### 3-2 試料の採取

実験期間中、一定の条件を維持するには、装置の密閉を維持しつつサンプリングをする必要がある。そこで、サンプリングの容易さという観点から採水口にセプタムを取り付け、シリンジによって採水する。セプタムはニードルを穿刺してもゴムの弾性で孔がふさがり、内部試料を外部から遮断する。まず、容器蓋部分に1か所採水口を設置したが、深さ方向の濃度変化を把握するため、装置側面に4か所採水口を設置出来るよう変更した。

改良した装置は、容積を6Lと大きくした。採水による装置内水量の変化の抑制対策として採水を1か所のみとするため、スターラーによる攪拌を行い内部のMn濃度の均一化を図り、側面1番上の採水口より採水した。実験の結果、底層部を含め装置内の溶存酸素濃度が上昇した。これは装置蓋部から酸素が溶解し、攪拌により底層まで酸素が送られたことが原因と考えられる。この結果を受け、スターラーによる攪拌ありと攪拌なしの装置を用意し、溶存酸素濃度の変化を比較した結果、攪拌ありの装置では約50時間後開始時の2.61mg/Lから約2倍の5.69mg/Lになり、開始から約90時間後の実験終了時には9.56mg/Lにまで上昇した。その一方で攪拌なしにおいては、実験終了時には攪拌ありの約2分の1である4.19mg/Lと、実験開始時の2.91mg/Lから約1.3mg/Lの上昇にとどまった。この結果より、貧酸素状態における実験については溶存

酸素濃度の上昇を防ぐため攪拌は行わないことにする。これに対して、酸素飽和状態における実験では攪拌することで底層を酸素飽和状態に維持出来ると考えられる。

攪拌をなくすために深さ方向でMn濃度に差が生じると予想されることから、側面4か所全ての採水口より採水し、階層毎のMn濃度変化を調べたが、装置内で深さ方向でMn濃度に大きな違いが見られず、1か所の採水で代表値とすることにした。

### 3-3 採水による装置内の負圧対策

密閉容器から採水を続けるとすると、試料の減少により装置内の圧力が下がり、負圧状態となってしまう。この圧力低下は容器の破損や採水時に空いた採水口の孔からの空気の侵入を招くことから負圧対策の設備が必要となる。この設備は負圧防止の他に、装置内の溶存酸素濃度上昇を防ぐことも同時に要求される。

最初に、装置の蓋に負圧対策かつ貧酸素状態の維持のために、チューブを取り付け窒素を常時送り込んだ。この方法により実験期間中貧酸素状態を維持出来たが、掃除に実験に使用した装置全てに窒素が平等に行き渡らず、同条件に出来なかった。酸素が装置内に侵入することを防止するための窒素供給量の調製も難しいことから、窒素の送り込みをせずに、装置内を貧酸素状態に保つ方法を考案した。

改良した装置は、装置内に気体採取用の袋を取り付け、採水して装置内の圧力が下がると袋が膨らみ、負圧を防ぐようにする。この結果、改良した装置では窒素の供給がないため、溶存酸素濃度が上昇してしまった。そこで、装置外部に窒素を充てんした気体採取用の袋を取り付け、採水の度に装置内に窒素が供給されるように改良したところ、溶存酸素濃度が上昇しにくくなり、この方法を導入することにした。

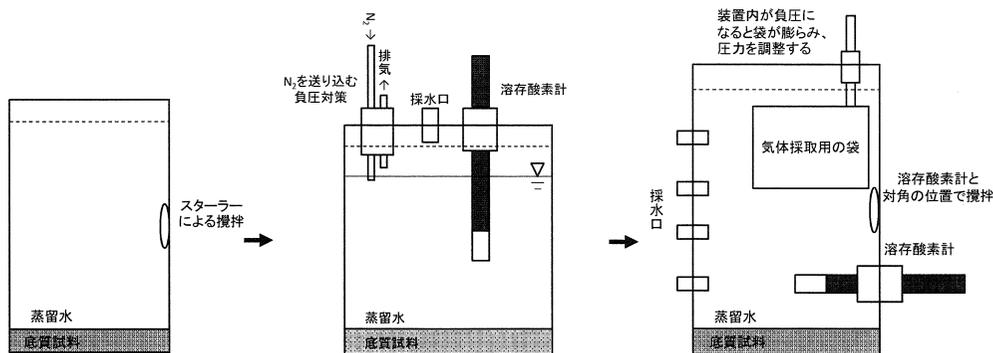


図-1 装置の改良過程(左:既存の溶出実験装置, 中:連続実験装置①, 右:連続実験装置②)

### 3-4 実験継続期間

最初の装置でのMn測定の結果より、貧酸素状態においては、実験開始直後にMn濃度の増加が速く、徐々に一定値に近づき、開始より約100時間後に平衡状態となった。次に酸素供給があるように上部を開放して、酸素飽和状態におけるMn濃度変化を測定した結果、実験開始から約100時間で平衡濃度に達した。

これらの結果より、貧酸素と酸素飽和の両状態で24時間毎の測定間隔で、実験期間は10日間ほどを確保すれば溶出傾向を概ね把握可能であると示された。

### 3-5 新たに生じた問題の改善

以上の結果から攪拌なしでも、時間の経過により溶存酸素濃度がわずかながら上昇してしまうことから、装置の蓋と下部容器が接する部分にシリコングリースを塗布し、密閉性の向上を図ったところ、実験期間中に溶存酸素濃度を低いまま一定に保つことが出来た。

また、攪拌による間隙水引き上げの可能性が生じた。間隙水による影響をなくし、溶出のみを測定するために、底泥を洗浄し、間隙水を取り換えて実験に使用することを検討する。底泥の洗浄は底泥試料1kgに対し、蒸留水5Lという割合で行い、上澄み液を捨てた底泥試料を遠心分離器にかけた後に装置に入れて貧酸素状態のMn濃度の変化を調べる。平衡濃度は全体で約0.4mg/Lと底泥洗浄なしで得られた結果の約5分の1となり、底泥を洗浄することによって間隙水の影響を小さくすることが出来た。

## 4. 実験方法の確定と実験による検討

以上の実験の結果より従来の方法に加え、以下のよう  
に実験方法を確定した。

- 1) 溶存酸素管理のため、装置底層部に溶存酸素計を設置する。
- 2) 装置に設けられた採水口1か所より採水し、全体の代表値として考える。

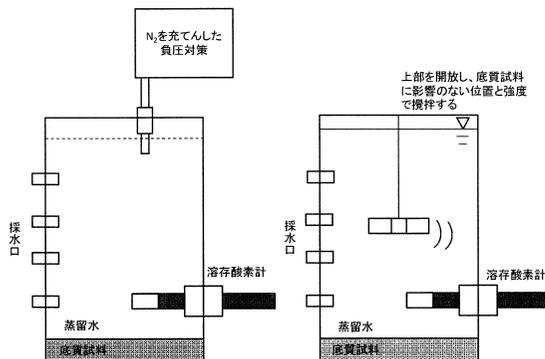


図-2 最終的に決定した装置(左:溶存酸素管理型, 右:開放型)

- 3) 負圧対策として窒素を充てんした気体採取用の袋を装置外部に取り付ける。
- 4) 調整した底質試料は、実験開始時に蒸留水によって洗浄し、遠心分離器にかけることで、間隙水を除去して使用する。
- 5) 貧酸素状態実験の装置は、実験開始時に蓋と下部容器が接する部分にシリコングリースを塗布することで気密性を確保する。
- 6) 実験期間は10日間とし、測定間隔は24時間毎にする。以上の実験方法で、貧酸素状態における実験を行った。その結果、貧酸素状態においては、時間経過とともに徐々にMn濃度が上昇する傾向が見られ、底泥からの溶出が確認された。

## 5. まとめ

本稿では従来の溶出試験を基本に、Mnの溶出過程を連続的に測定する実験方法を、溶存酸素管理、採水方法、負圧対策、実験期間の観点から検討した。その中で、密閉性の確保と間隙水の影響が問題点として明らかとなり、改良法を検討することで改善するに至った。最終的には、蒸留水ではなく、実際の貯水池の試料を用いて溶出傾向を確認することとする。本稿で提案した方法を応用して、実験開始時の溶存酸素濃度を変化させることにより、溶存酸素濃度の違いによる比較が可能になると言える。

## 参考文献

- 1) 底質調査方法, 環境省水・大気環境局, pp.6-7, p.416, 2012.
- 2) 上水試験方法2001年度版, 日本水道協会, pp.334-338, 2001.
- 3) 山崎, 小泉, 横山, 村山, 青木, 岩本: 貯水池底質表層部のマンガン含有量と粒度の関連分析, 第63回全国水道研究発表会講演集, pp.128-129, 2012.
- 4) 高井, 中西: 用水の除鉄・除マンガン処理, 産業用水調査会, pp.205-212, 2006.

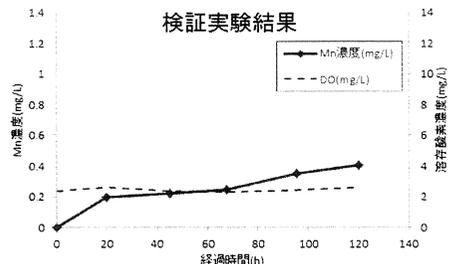


図-3 検証実験の結果