

高濃度酸素供給によるダム貯水池底層の 重金属類の低減効果

大脇 哲生¹・星山 英一²・中田 泰輔³・村岡 和満⁴

¹非会員 八千代エンジニアリング株式会社 大阪支店環境部 (〒540-0001 大阪市中央区城見1-4-70)
E-mail:owaki@yachiyo-eng.co.jp

²正会員 八千代エンジニアリング株式会社 九州支店環境部 (〒810-0062 福岡県福岡市中央区荒戸2-1-5)
E-mail:hoshiyama@yachiyo-eng.co.jp

³非会員 八千代エンジニアリング株式会社 総合事業本部環境計画部 (〒161-8575 東京都新宿区西落合2-18-12)
E-mail:nakata@yachiyo-eng.co.jp

⁴学生会員 国土交通省 山口河川国道事務所 河川管理課 (〒747-8585 山口県防府市国衙1丁目10-20)
E-mail:muraoka-k87km@cgr.mlit.go.jp

底層の嫌気化によりヒ素等の重金属類が溶出し、年々濃度が増加していた島地川ダムにおいて、高濃度酸素溶解水を吐出する装置を導入し、酸化反応によりこれらを沈降させた。

酸素供給によって生成した水酸化鉄がヒ素を吸着・沈降するなど、ダム貯水池底層の重金属類の低減が見られた。本報告では、装置の導入に伴い生じた現象を観測し、底層水における酸素消費速度や高濃度のマンガンへの減少速度、水温の逆勾配の解消状況を検証した。鉄、ヒ素、マンガンが溶出し高濃度となったダム貯水池では、酸素供給時に酸化還元電位の低い鉄から酸化反応が進行することが確認された。また、一旦鉄イオン等を酸化・沈降させてしまえば、新たに物質が流入するまで酸素消費速度は低いままで保たれること、水温の逆勾配の解消により冬季に生じる底層部への酸素供給が復活する可能性が示唆された。

Key Words: dam reservoir, high dissolved oxygen water, arsenic, Iron(hydroxide), manganese(hydroxide)

1. はじめに

一般に、ダム貯水池の底層部では、流入水に含まれる有機物をバクテリアが分解する際に水中の酸素を消費するため、貧酸素化が進んでいることが多い¹²⁾³⁾。島地川ダムでは底層の貧酸素化に伴い自然由来の重金属(鉄、ヒ素、マンガン)が溶出するため、取水範囲には影響がないものの、水深60mのダム底層ではヒ素が環境基準(0.01mg/L)を超過して徐々に濃度が増加している状況であった。このため、山口河川国道事務所では、高濃度酸素溶解装置を2010年4月よりダム貯水池底層部に導入し、ヒ素溶出の低減及び生成した水酸化第二鉄[Fe(OH)₂]にヒ素と共沈させて水塊から取り除いている。本報告では、高濃度酸素水の供給により貯水池底層で発生した水質改善状況について検証し、今後のダム管理に資するため、得られた知見について考察を行った。

2. 事業地の概要

島地川ダムは山口県周南市大字高瀬地先に1981年に竣

工した流域面積32.0km²、総貯水容量20,600千m³の多目的ダムである。流域の土地利用は植林を主体とした山林が94%と占めており、支川沿いの谷底平野に小さな水田集落が分布する。



図-1 島地川ダム位置図

また、島地川ダム湖周辺には、土壌中の自然由来のヒ素が高い濃度で観測される箇所が存在する。

3. 事業地の水質（事業前）

島地川ダムでは、竣工5年目の1986年以降、一般的にDOが底層に供給される冬季にも底層のDOが全くない状況であった。また、島地川ダムの水質の特徴として、EL.250m以深で底部ほど水温が高くなる逆転水温層の形成があげられる（図-2）。これは、嫌気化に起因して溶出した重金属類が重く、冬季に表層で冷やされた水塊よりも密度が大きくなることが要因としてあげられる²⁾。このような場合には、自然現象により底層にDOの供給を期待することは難しい。

このため、山口河川国道事務所では、新たな重金属類の溶出抑制とともに、溶出した重金属類の酸化沈降のため、貯水池底層に酸素を供給する装置を2010年4月より稼働させている。

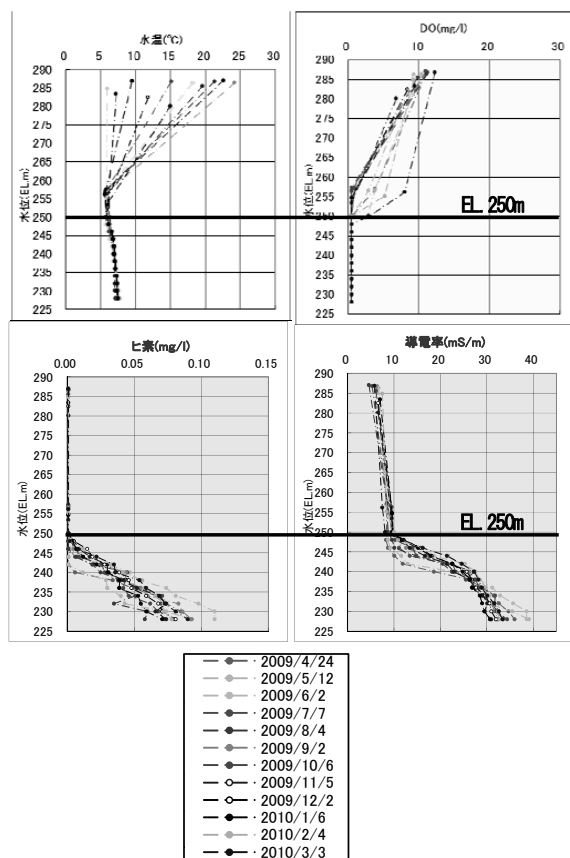


図-2 島地川ダムサイトの水質鉛直分布（2009年度）

4. 水質改善装置の概要

水質改善装置の概要を図-3に示す。導入した高濃度酸素溶解装置は、高濃度酸素水を水平方向に同心円状に吐出するため、気泡によって上層との混合を起こさない利点がある。また、空気供給では大型な装置が必要であるが、高濃度酸素の供給によりこれを小型化することができ、ワイヤーを用いて上下方向に装置を移動することが可能である（図-4）。

高濃度酸素溶解装置の仕様は表-1のとおりであり、水深60mでも吐出できるように抑制圧力が設計されている。

水質改善の対象範囲を図-5、図-6に示す。EL.250m以深では図-2に示したとおり、底層のDOが通年で0mg/Lとなっており、底質からの溶出によりヒ素や鉄が高濃度になっていた。

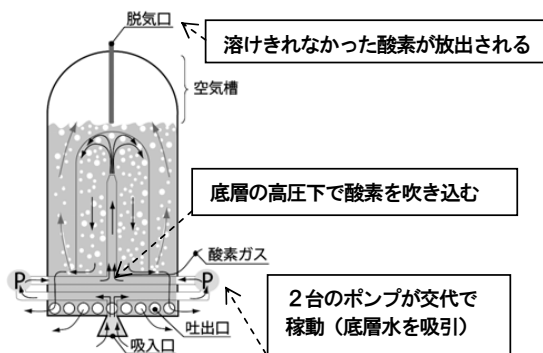


図-3 高濃度酸素溶解装置（水中部）の構造図

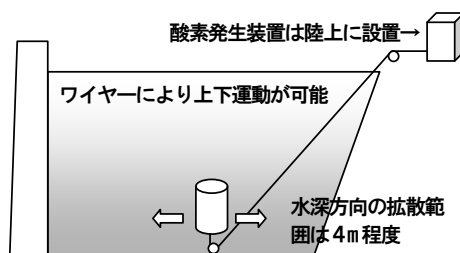


図-4 高濃度酸素溶解装置の特徴

表-1 高濃度酸素溶解装置の諸元

名称	諸元	
酸素発生装置 +コンプレッサー	吐出酸素量	6.0 (m³/h)
	定格出力	15 (kW)
	抑制圧力	0.6 (Mpa)
水中ポンプ	吐出流量	120 (m³/h)
	電動機出力	7.5 (kW)
溶解装置本体	材質	FRP

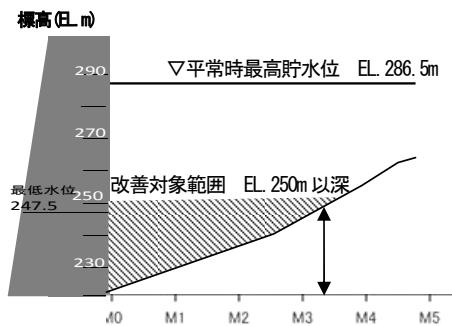


図-5 改善対象範囲（縦断面図）

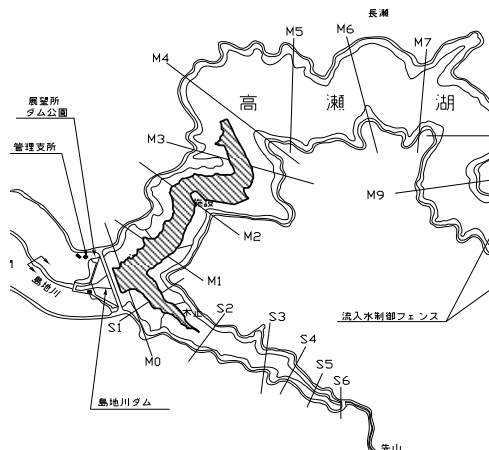
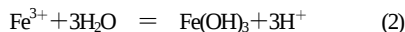
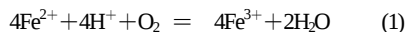


図-6 改善対象範囲（平面図）

5. 水質改善メカニズム

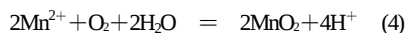
還元状態でヒ素、鉄、マンガンが溶出した底層水に対し、酸素供給時に想定される重金属類の挙動は次のとおりである。④⑤⑥⑦⑧

①酸化還元電位の低い鉄イオンが酸化され、水酸化鉄が形成する。また、亜ヒ素イオンが酸化されてヒ酸イオンになる。

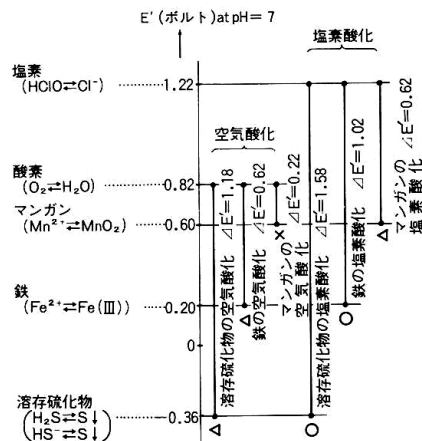


②ヒ酸イオンが水酸化鉄に吸着され、水酸化鉄コロイド $[\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{AsO}_4^{3-}]$ となって沈降する。

③マンガンイオンは、鉄が減少した後に酸化されて二酸化マンガンとなる。



実際には2価と4価のマンガン化合物が生成されたり、分子内転位による3価のマンガンが生成されるなど複雑な現象が混在する⁹⁾。



○……無触媒で容易に酸化される。
△……触媒が共存してはじめて速やかに酸化される。
×……触媒が共存してもほとんど酸化されない。

出典「用水の除鉄・除マンガン処理」（2006年：第3版，産業用水調査会）

図-7 鉄、マンガンの酸化還元のされやすさ

①～③は同時に起こる反応ではなく、酸化還元電位に応じて酸化のされやすさが異なる(図-7)。

6. 酸素供給による水質改善効果

底層への酸素供給により、まずは鉄イオンが酸化されてヒ素と共沈し、その後にマンガンイオンが酸化されて沈降すると想定される。ここでは実際に生じた現象について水質調査結果を用いて検討した。

(1) 水質改善装置の運用状況

水質改善装置は2010年4月に稼動した。当初の1年間には重金属濃度の低い中層において酸素供給を開始し、濃度の高い底層水の巻き上げが生じて取水高さに影響しないように努めた。速やかに鉄・ヒ素が沈降したことが確認されたため、2年目以降、最深部まで対象範囲として運用を行った(図-8)。

(2) 水質変化の状況

酸素供給開始前後3カ年のダムサイトにおける水質鉛直分布を図-9に示す。鉄とヒ素は1年目に順調に低減し、マンガンは2年目に低減が確認された。

2012年3月現在で、鉄とヒ素は底層水塊からほとんどなくなっており、マンガンについては底層の直上のみが高濃度化している状況であった。底層のヒ素は環境基準値0.01mg/Lを満足しており、装置の主目的であるヒ素の低減は達成している(図-10)。

しかしながら、底層の水温逆勾配が依然として残っていること、導電率(EC)も値が半分程度にまで低減したが、下の層ほど濃度が高い傾向は残っており、冬季の循環流

が底層まで到達していないことがわかる。

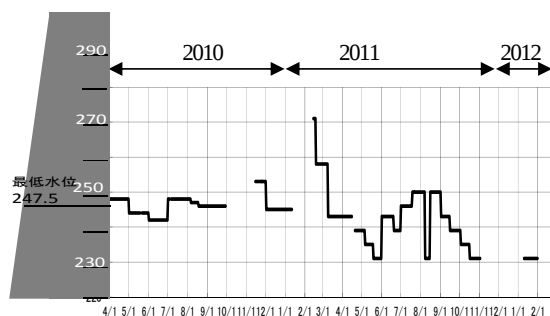


図-8 高濃度酸素水吐出高さ

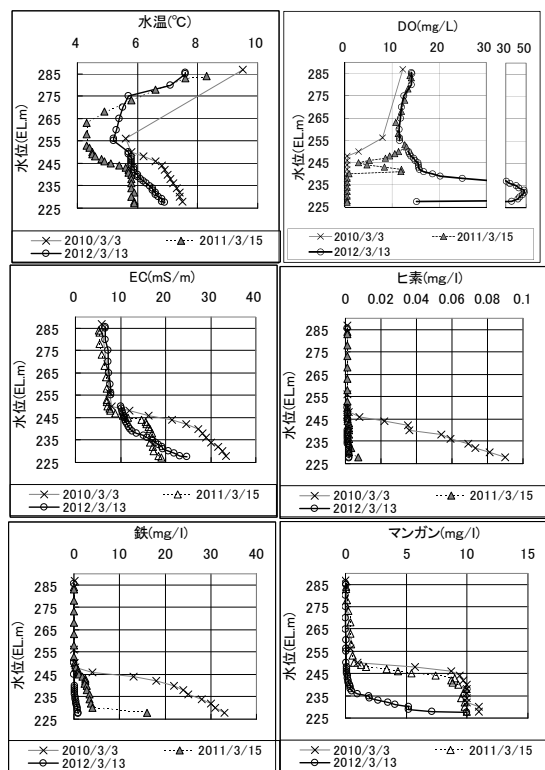


図-9 島地川ダムサイトの鉛直水質の変化

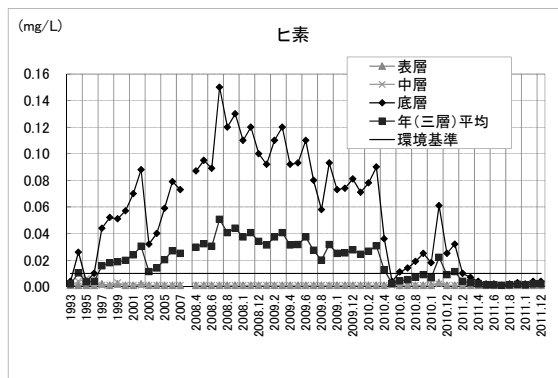


図-10 島地川ダムサイトのヒ素の経年変化

(3) 底質変化の状況

底層水から除去された鉄やヒ素，マンガンは沈降して底泥に堆積したと考えられる。酸素供給開始から1年6ヶ月後の2011年11月の底質調査の結果，底質からは硫化水素臭が消えており，茶褐色の物体が表層に数mm附着していた。底質に含有する金属等の調査結果を図-11に示す。鉄・マンガンのいずれも酸素供給後にダム直上流では酸素供給効果のない黒川橋（図-1参照，ダムサイト上流2km）に比べて上昇している。ただし，この上昇の程度は過去10年間の変動範囲内であり，当初の想定よりも小さい変化であった。この理由としては，採泥時に船上からエクマンバージ型採泥器を用いており，沈降物質の付着した表層だけを採取できず，物質変化のない範囲の底質と混合したことが考えられる。

なお，ヒ素については，土壤の環境基準が含有量ではなく溶出量で設定されていることから，島地川ダムでも溶出量が調査されている。現地分析室ではダム貯水池底層部との水圧・DOの違いによる溶出状況の差異が生じるため，ここでは比較対象外とした。

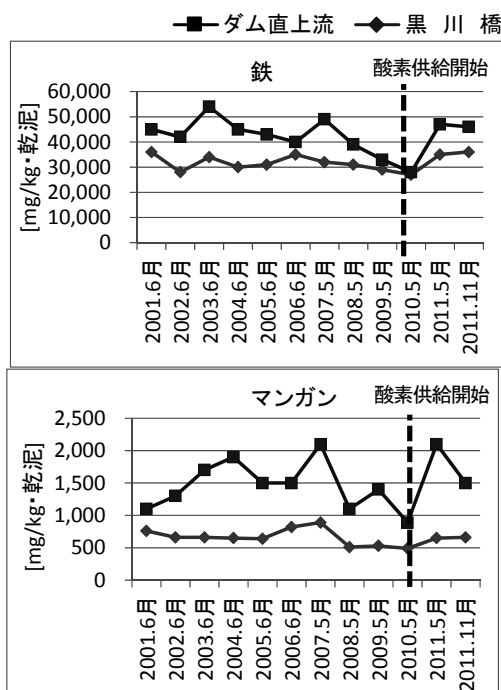


図-11 島地川ダムにおける底質の経年変化

7. 酸素供給により得られた知見

(1)酸素消費速度の変化

島地川ダムの底層水は、竣工してから5年目の1986年以降、DOが供給されていない状況であり、酸素供給開始当初は大きな酸素消費速度を示すと考えられた。一方、酸素供給を継続し、酸素消費物質が酸化された後には、酸素の供給が不要になると想定された。このため、2010年4月以降の酸素供給に伴う酸素消費速度の変化を算出した。

酸素消費速度は、対象とする範囲において、深さ1mごとのDO(mg/L)と貯水池容量(m³)を乗じて積分し、算出期間前後の差を貯水池容量で割り戻すことで求めた。

なお、CASE1(酸素供給中)の酸素消費速度は以下の誤差が生じるため、参考値として取り扱う。

●酸素供給中の酸素消費速度を算出する場合の誤差要因

- ①陸上部からの酸素供給量が正確ではない(気体の90%以上と性能規定されているが一定ではない)。
- ②溶解しきれずに気泡となって空气中に消失した酸素量が正確に計測できない。

- ③移流して減少した酸素と消費された酸素の区別がつかない。

②③については、この時点では表層に泡があまり見られなかったこと、吐出部から400m上流に位置するM-3では底層で酸素が検出されなかったことから、陸上から水中に送った酸素はほとんどが吐出口付近で溶けており、誤差は小さいと考えられる。

CASE1：2010年6月(酸素供給中)

- ・算出対象範囲：EL.240m～EL.244m

→0.63(mg/L/日)と算出された。

なお、供給した酸素については以下の仮定とした。

- ・酸素濃度は90% (仕様上の設定値)
- ・水中で溶解する酸素量は94% (水深40mで事前に実施した実証実験値)

CASE2：2010年9月30日～11月15日(酸素供給停止中)

- ・算出対象範囲：EL.244m～EL.250m

→0.137(mg/L/日)

CASE3：2011年11月14日～12月21日(酸素供給停止中)

- ・算出対象範囲：EL.240m～EL.250m

→0.02(mg/L/日)

(2)マンガンの減少速度

酸素供給2年目において、ようやくマンガン濃度の減少がみられた(図-13)。

同一地点・同一高さで毎月マンガン濃度計測した結果を用いて、30日当たりの変化量を求めた。この結果、マンガンの減少速度はマンガン濃度にはほぼ比例する分布となった(図-14)。

酸素供給後のマンガン減少は、過大評価とならないように安全側で見た場合、式(5)に示す関係があると考えられる。

マンガンの減少速度(g/L/30日)

$$= 0.6167 \times \text{マンガン濃度 (mg/L)} + 0.124 \quad (5)$$

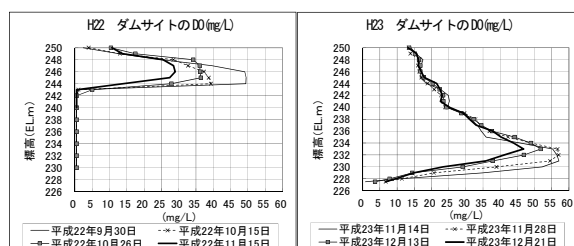


図-12 装置停止時のDO変化

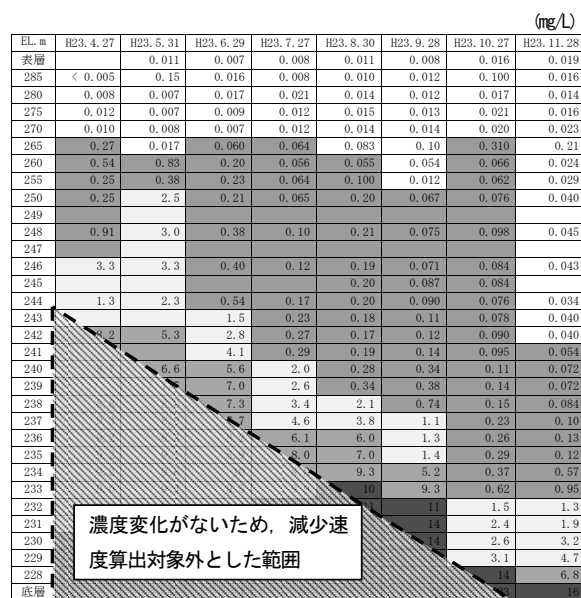


図-13 全マンガン濃度の経月変化

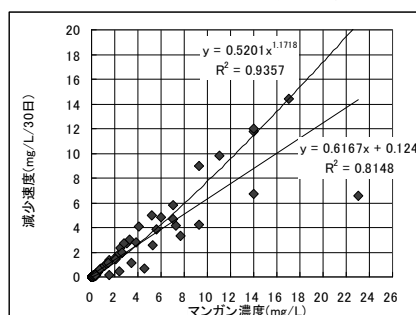


図-14 マンガンの減少速度

なお、本相関は鉄イオンがなくなった後に確認されたものであること、減少速度は14.4(mg/L/30日)が観測上限であるなど、限られた条件での関係である。

(3)本結果の活用の際の留意事項

島地川ダムの底層水は、ECが下層ほど高いこと、水温逆勾配が形成されていることからわかるように、冬季であっても上層との混合はない状況であった。図-5に示した範囲が閉ざされた水塊となっており、酸素供給の効果がわかりやすい状況であったと考える。しかしながら、上層との混合がある貯水池や底部放流があるダム貯水池であれば、新たに流入する水塊により酸素消費速度及びマンガン消費速度は変化する。本論の結果を他のダム貯水池に活用する際には、対象とする範囲の季節的な流動にも注意を払う必要がある。

8. まとめ

高濃度酸素の供給により貯水池底層で発生した水質改善状況について検証し、得られた知見について考察を行った。その結果、以下の結論が得られた。

- ・ DO不足により鉄・マンガン・ヒ素が溶出した底層水への酸素供給で、これらを沈降除去できる。
- ・ 酸化還元電位の低い物質ほど酸化がしやすいため⁵⁾、鉄イオンの存在下ではマンガンはあまり酸化しない。
- ・ 酸素消費速度は酸素水の供給を継続により徐々に減少し、供給2年後には当初の30分の1にまで低下しほとんど酸素が減少しない状況となった。
- ・ 酸化によるマンガンの減少速度はマンガンの濃度が高いほど大きく、相関性が見られた。
- ・ 高濃度酸素水の供給は水温成層を破壊せずに重金属類の改善が可能である。

今後、冬季の全層循環が生じるようになれば貯水池水質にさらなる改善効果が生じる可能性がある。貯水池水質の挙動について、さらに検討を加えていきたい。

本研究の実施にあたり、山口大学名誉教授中西弘先生をはじめ島地川ダム水質改善検討委員会（計7回開催）の委員の方々にはたくさんの有益なご助言をいただきました。記して深甚の謝意を表します。

参考文献

- 1) 道奥康治ら：底部に逆転水温層を有する部分循環貯水池の水質構成に関する研究,土木学会論文集 No.572,pp.33-48,1997
- 2) 松本治彦ら：異常水温成層を形成するダム貯水池の水の挙動と指標物質,水環境学会誌 第16巻 第10号,pp.696-703,1993
- 3) 久岡夏樹ら：ダム湖への高濃度酸素水の供給と金属濃度の低減効果学会誌「EICA」第15巻第2・3合併号,2010
- 4) 株式会社クボタ：URBAN KUBOTA23・海成粘土と硫化物, pp.9-29, 1984
- 5) 青山勲：水圏環境における鉄・マンガンの挙動, 土壌の物理性 第67号,pp.11~18, 土壌物理学会論文,1993
- 6) 柴山敦ら：水酸化鉄化合物を用いた廃水中に含まれるヒ素の吸着除去,環境資源工学会誌 51,pp.181-188,2004
- 7) 富岡祐一ら：硫ヒ鉄鉱からのAs溶出に及ぼす液組成の影響-酸性環境下での硫ヒ鉄鉱溶解に関する研究(第1報)- 資源と素材 Vol.121,pp.399-406,2005
- 8) 原田加奈子ら：貯水池底層部における鉄とリンの挙動について 水環境学会誌 Vol.29 pp.327-332,2006
- 9) 高井雄, 中西弘：用水の除鉄・除マンガン処理, pp.217-20,pp.258-259,pp.300-301,産業用水調査会

(2012.7.18 受付)

The reduction effect of heavy-metals under the condition of the high concentration dissolved oxygen water supplied into the bottom layer in the dam reservoir

Tetsuo OHWAKI, Eiichi HOSHIYAMA Yasusuke NAKATA and Kazumitsu MURAOKA

The heavy metals of natural origin were eluting due to the condition of the low dissolved oxygen water in Shimazigawa-dam reservoir. When dissolved oxygen water was supplied into the bottom layer in the dam reservoir, iron was oxidized to ferric hydroxide and coprecipitated with arsenic. After supplying oxygen for two years, it was confirmed that iron decreased first, then manganese decreased one year later as its oxidation-reduction potential is higher than that of iron.

In the second year, the oxygen consumption rate decreased to 1/30 of the beginning. Once the iron ion was oxidized and decreased, the oxygen consumption rate is maintained in the low state if no additional substance enter into the bottom layer in the dam reservoir.