

鉄・マンガンの酸化速度を考慮した ダム貯水池の水質モデルの構築

朝位孝二 (理工学研究科社会建設工学専攻) 大脇哲生 (八千代エンジニアリング大阪支店環境部)
村岡和満 (バングラディッシュ水開発庁計画局付) 星山英一(八千代エンジニアリング九州支店環境部)
中田泰輔 (八千代エンジニアリング総合事業本部環境計画部)

Study on water quality model for dam reservoir considering oxidation rate for iron and manganese

Koji ASAI (Civil and Environmental Engineering, Graduate school of Science and Engineering)
Tetsuo OHWAKI (Osaka Branch Office, Yachiyo Engineering Co.,LTD.)
Kazumi MURAOKA (Bangladesh Water Development Board)
Ei-ichi HOSHIYAMA (Kyushu Branch Office, Yachiyo Engineering Co.,LTD.)
Yasusuke NAKATA (Comprehensive Consulting Project Division, Yachiyo Engineering Co.,LTD.)

Abstract: In the reservoir of Shimaji Gawa Dam, heavy metals, such as iron and manganese, liquate from the bottom because of anoxic water. To improve the water quality the equipment to supply the high oxygen concentration water was introduced in the reservoir. To make a high accurate numerical model to simulate the behavior of iron and manganese the time lag between the oxidation of dissolved iron and dissolved manganese and the oxygen supplement have to be modeled.

In this study, we propose the vertical one dimensional water quality model considering the time lag of the oxidation for iron and manganese. We found that the time lag can be fairly modeled by using ORP as a parameter for the oxidation.

Key Words: iron, manganese, reservoir, water quality, oxidation rate, Shimaji Gawa Dam, numerical model

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細菌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^{1), 2), 3)}。山口県の佐波川流域の島地川ダムでも底層の貧酸素化に伴い自然由来の鉄、マンガンが溶出し、ダム底層で高濃度化していた。ここでは、底部ほど温度が高くなる水温逆転層が存在しており、これは、最深部よりも上層の傾斜面で溶出した鉄・マンガンを含んだ温かく、かつ密度の高い水が最深部に蓄積して生じたと考えられている⁴⁾。

貧酸素下で鉄・マンガンが溶出する機構の研究事例やモデル化の事例はこれまでも数多くあり、酸化・還元時の化学反応式については比較的言及されている^{5), 6)}。また、底質からの溶出速度や酸化による水塊からの低減速度については既にダム貯水池や港湾での観測事例がある^{7), 8), 9), 10)}。しかしながら、これらは複数の水質改善対策が複合したダム貯水池であったり、淡水域よりも反応機構が複雑である海域のものであったり、水圧のない実験室での結果によるものである。

山口河川国道事務所では、底層の貧酸素化抑制、溶出により高濃度化した島地川ダム貯水池(高瀬湖)の鉄・マンガン酸化・沈降させるため、高濃度酸素溶解装置を2010年4月より高瀬湖の底層部に導入している。高瀬湖は前述のとおり水温逆転層が存在するため、冬季でも底層部まで循環が生じない部分循環湖となっており、大規模な出水時にも底層部での水の混合や表層との循環は認められない。また、貧酸素化している範囲においては高濃度酸素溶解装置を用いて表層と循環が生じないように溶存酸素の高い水を静かに供給しており、純粋に酸化による変化だけを把握することができる。

筆者らはこれまでに貯水池底層で溶出した鉄やマンガンが高濃度酸素により酸化・沈降する状況を日～月のオーダーで分析し、鉄・マンガンの酸化速度を研究してきた。嫌気的な状態から溶存酸素濃度が回復して、好気的な状態になれば、酸化作用で溶解性重金属の濃度が低減していくことは良く知られている。しかしながら、溶存酸素濃度の回復(上昇)と重金属の低減には時間遅れがあり、重金属の挙動の定量的および時系列的評価は溶存酸素濃度だけでは行えない。さらに、鉄

とマンガンでは酸化反応速度が異なる。この評価には酸化還元電位(ORP)が有効であると考えられるが、重金属の挙動と ORP の挙動を定量的に評価した研究は著者らが知るかぎり見あたらない。本研究では、高濃度酸素水の供給により、鉄とマンガンの酸化に要する時間や酸化の順番に関するモデルを構築し、鉄、マンガンと ORP の関係性を評価した。このモデルはダムの水質管理に資するので本論文で報告する。

2. 対象貯水池と水質改善装置の概要

2-1. 対象貯水池

本研究の対象貯水池はである島地川ダムは、一級河川の佐波川の支川である島地川上流部に 1981 年に竣工した総貯水容量 20,600 千 m³ の多目的ダムである。Figure 1 にその位置を示す。水質改善(貧酸素水塊の解消)を必要とする領域は EL.250m 以深の範囲である。その範囲を図-1 右図のハッチで示している。また Figure 2 に水質改善領域の縦断図を示している。

2-2. 水質改善措置の概要

水質改善装置の概要を Figure 3, Figure 4 に示す。導入した水質改善装置は陸上に高濃度の酸素発生装置を設置し、水中部に設置した溶解装置に高濃度の酸素を送り込む。低層に設置しているため、溶解装置内で水圧は非常に高くなっている。これを利用して酸素を高濃度に溶解させて高濃度酸素水を生成し、水平方向に同

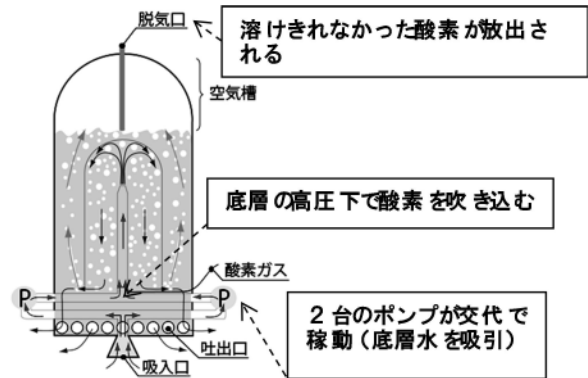


Figure 3. The high concentration DO water devise

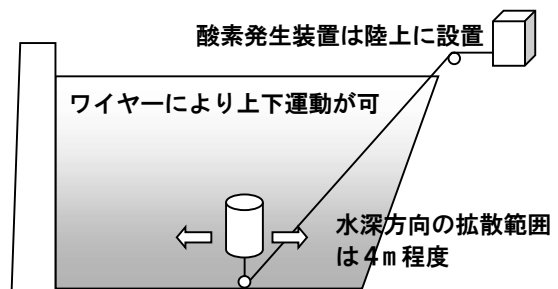


Figure 4. Uniqueness of the high concentration DO water devise

心円状に吐出する。気泡を湖水に送り込むタイプではないため、上層との混合を起こさない利点がある。水中部の装置は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。

3. 水質予測モデル

3-1. 水質予測モデルの概要

本研究対象にした島地川ダムの底層は、前述のとおり冬季でも底層部まで循環が生じない部分循環湖となっており、水質の濃度分布は水平方向に一樣であることが既往の水質調査で確認されている。このため、建設省土木研究所環境計画研究室(当時)が開発した「一次元富栄養化モデル」をベースに金属類を加えて一部改良を加えたモデルを適用した。

金属類は今回の検討対象である溶解性鉄・粒子性鉄溶解性マンガン・粒子性マンガンに加え、底層水の密度を高め、水温逆転層の形成要因になっているシリカやカルシウム等を一括して「その他の物質」とし、蒸発残留物を参考に濃度を設定した。「その他の物質」は酸化還元反応から除外した。

また、酸化還元反応の進行度合いは ORP を項目として追加することでモデルに組み入れた。

島地川ダムの底層では自然由来のヒ素が存在しているが、これについては、濃度が鉄・マンガンに比べて相対的に小さいこと、水温逆転層の形成や DO 消費にほとんど関与していないこと、底層から溶出したヒ素は酸化により鉄と共沈するため鉄濃度からある程度の



Figure 1. Location of Shimaji Gwawa Dam and water quality purification area

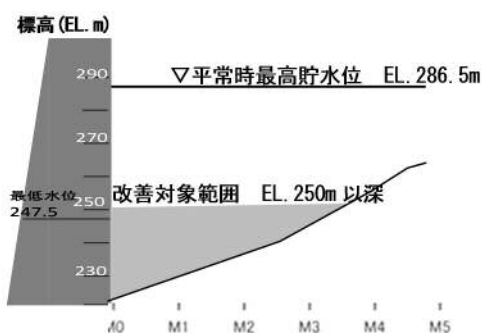


Figure 2. Water quality purification area (vertical section)

Table 1. Input data for the predicted model

入力データ	入力方法
貯水池形状	島地川ダム貯水位容量配分表から水質調査の最小間隔である 1m ピッチで平面積および貯水池長を求めた。
貯水池運用	流入量・放流量：日データ 貯水位：計算開始日の標高を与え、以降は流入量および放流量から貯水位-容量の関係を用いて算出した。
気象データ	島地川ダムでの観測値(ただし雲量は広島観測所と下関観測所を比較し、日射量の相関が高い下関を使用した)
流入河川水質	既往の流入地点における気温、水温および流入量と水質の関係から算出した。
解析対象期間	2009年(事業前), 2010年(事業開始), 2011年(事業中)とした。
初期水質	島地川ダムの2009年1月の実測値を用いた。
各種モデルパラメータ	対象期間を再現して決定した。

Table 2. The model conditions for the predicted model

- 吐き出された酸素は既往の調査結果を元に水深方向4mの範囲に供給した。
- 金属の沈降速度は粒子性鉄・粒子性マンガンに与えた。
- ORPは島地川ダムにおける既往の観測値を元に上限値を300mV、下限値を-300mVとした。
- DOが0であってもNO³⁻の存在によりORPが正の値を示す事例がある^{1), 3), 7)}ため、無機体窒素もORP上昇に関与させることとした。

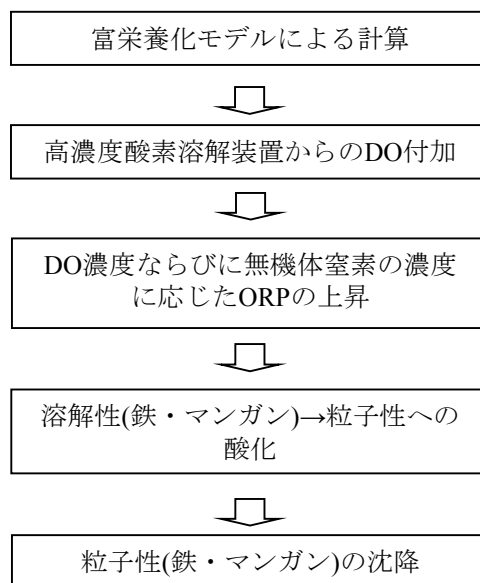
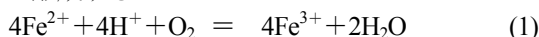


Figure 5. Flow of the predicted model

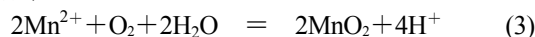
濃度が推測できること、より今回のモデル化の対象外とした。

還元状態で鉄、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¹¹⁾。

- 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。



- ② 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。



②の反応について、実際は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たりするなど複雑な現象が混在する¹²⁾が、ここでは(3)式に示す単純化したモデルを採用する。

①と②は同時に起こる反応ではなく、それぞれORPに応じて酸化のされやすさが異なる。マンガンの酸化が始まるORPは鉄のそれよりも大きい。

本研究で用いた予測計算の流れおよび貯水池内の水質収支を Figure 5, Figure 6 に示す。また、計算条件、データ入力条件を table 1, table 2 に示す。

本解析で対象とした水質項目は、植物プランクトン、動物プランクトン、溶存酸素、無機態窒素、有機態窒素、無機態リン、有機体リン、濁質濃度、溶存態マン

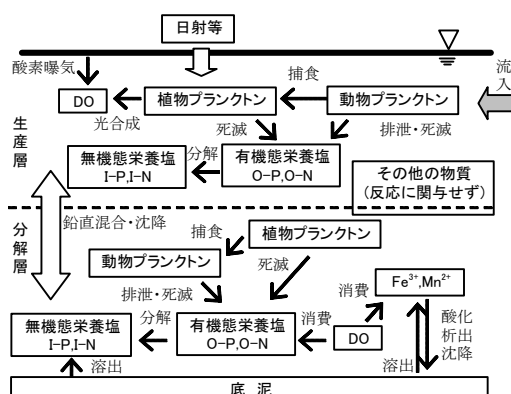


Figure 6. Water quality balance in reservoir

ガン、懸濁態マンガン、溶存態鉄、懸濁態鉄、酸化還元反応に関与しないその他の物質の13項目である。

3-1. 鉄・マンガンの酸化に関する仮定

高濃度酸素水による鉄・マンガンの酸化に関して再現計算を行った結果、本研究では以下の仮定を導入する。

- ① ORPはDO濃度によって増減するが、一定以上DO濃度が高くなってもORPの上昇速度は変化しない。
- ② 溶存態鉄はORPが正の時に酸化が進み、酸化速度はORPに比例する。
- ③ 溶存態マンガンは溶存態鉄よりも酸化が生じにくく、ORPが100mV以上の時に酸化が進み、酸化速度はORPの高さに関係する。
- ④ 溶存態鉄が酸化する量はその現存量に比例する。溶存態マンガンにおいても同様である。

Figure 7は①をグラフにしたものである。DOが1mg/l以上であればORPの増分(Δ ORP)は0.5mV/dayであり、1mg/l未満であれば Δ ORPは-0.5mV/dayである。

Figure 8はORPと鉄の酸化に関するパラメータ $Fe\alpha$ の

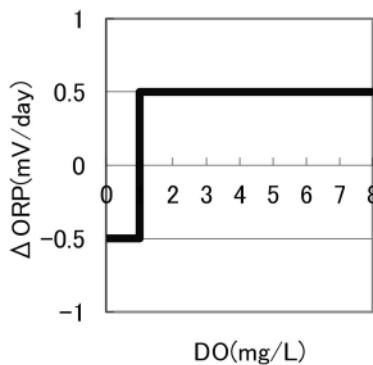


Figure 7. Relationship between DO and Δ ORP

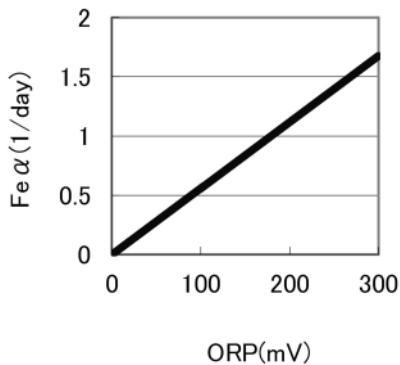


Figure 8. Relationship between ORP and $Fe\alpha$

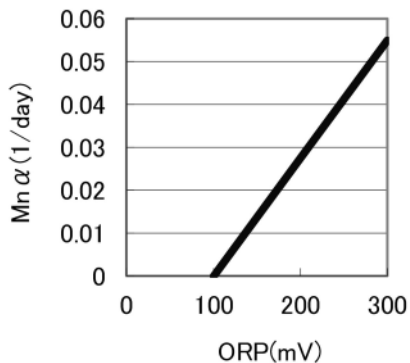


Figure 9. Relationship between ORP and $Mn\alpha$

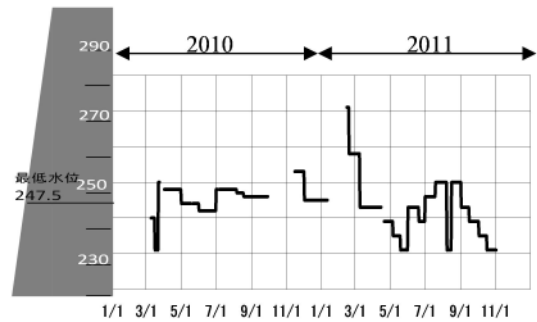


Figure 10. Height of high concentration DO water supplement

関係を、Figure 9はORPとマンガンの酸化に関するパラメータ $Mn\alpha$ の関係を示したものである。これらパラメータを溶存態鉄濃度、溶存態マンガン濃度に乗じることによって、1日当たり酸化される溶解性鉄および溶解性マンガンの量が算出される。

4. 結果と考察

山口河川国道事務所では、貯水池底層に酸素を供給する装置を2010年4月より稼働させた。当初の1年間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、2011年以降、最深部まで対象範囲として運用を行った。この時、底層付近から水質を改善するのではなく、高い位置から低い位置へと徐々に水質を改善するような運転方法を採用した (Figure 10 参照)。底層に供給した酸素量は $120\text{m}^3/\text{h}$ (陸上部からの送気量であり、90%を酸素が占める) である。

再現計算は酸素供給装置稼働前の2009年1月1日から開始し、2011年12月31日まで行った。Figure 11に水温、全鉄、全マンガンの鉛直分布の計算結果を示す。また、観測値も併記している。

水温の観測値を見ると、全ての年において水位260m以深で水温の鉛直分布に観測月による変化は見られない。また、湖底で水温が高くなる逆転成層現象が見られ、計算結果は良好に観測値を再現している。一方、水位260m以浅では観測結果の不一致が見られる。これは、日射量として下関観測所のデータを用いたことが影響していると考えられる。総体的には水温の再現性は良いものと判断できる。

DOについては、酸素供給装置稼働前である2009年は観測値、計算値ともに水位260m以深でDOがほぼ0であり、2010年、2011年では水位250~245mで酸素供給による高DO値が見られるが、総体的にはDO鉛直分布を概ね再現している。誤差の要因として、前述の日射量の誤差に加え、日平均データを使用しているために最低気温がモデルに表現されず、表層での循環範囲が実際よりも狭まっていると想定される。ここには改善の余地がある。

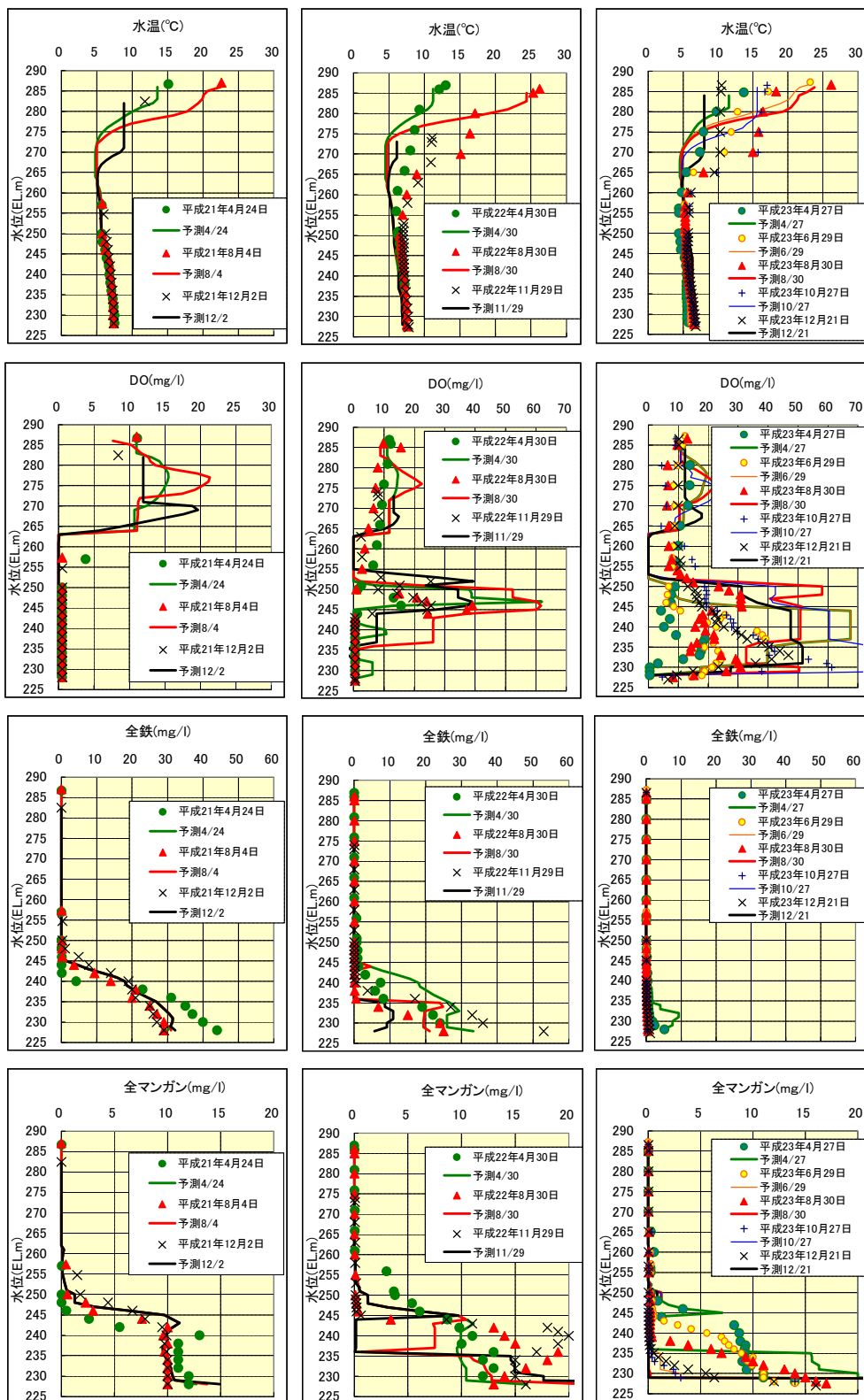


Figure 11. Comparison between the numerical results of the predicted model and the observation data

鉄とマンガンについては観測値が懸濁態と溶存態を合わせた全鉄と全マンガンであったため、計算値もそれらで表示する。2009年は全鉄、全マンガンともに水位240m以深における4月24日の実測値を過小評価しているが、概ね良好に実測値を再現している。嫌氣的

な状態であるため、溶存態が支配的と思われる。2010年の全鉄は水位240mから水深方向に濃度が上昇している。4月30日と8月30日の観測値を比較的良く再現しているが、11月29日は観測値を過小評価している。マンガンについては4月30日の水位240m以深の

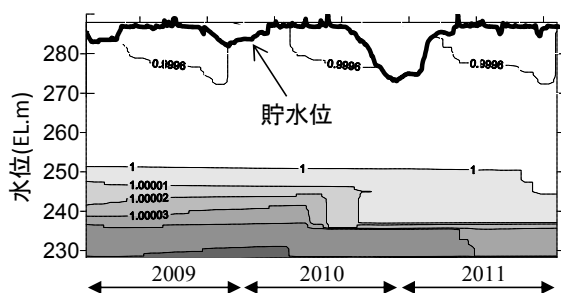


Figure 12. Isoline of the water density

観測値は再現している。8月30日と11月29日は水位235~240m間での適合性が悪いが、底層近傍では適合している。2011年では全鉄の観測値は全水深で0に近い値である。計算値も同様の結果を示している。全マンガンについては2010年と同様水位235~240m間での適合性が悪い。この区間はDOを過大評価しているため、懸濁態マンガンが過大評価してしまい、マンガンが沈降してしまったためと考えられる。

3年間における貯水池内の鉛直密度をFigure 12に示した。高濃度酸素を供給したEL.250m以深において、密度が減少している。しかしながら、密度が下の層ほど濃度が高い傾向は残っており、冬季の循環流は底層まで到達していないと考えられる。

5. おわりに

高濃度酸素溶解装置の効率的な運用の判断材料とするため、鉄およびマンガンの酸化についてORPを判断基準として算出するモデルを構築した。鉄・マンガンの反応速度は、酸化が始まるORPになれば、鉄では1日につき濃度と同程度、マンガンでは1/20~1/50程度であることがわかった。また、高濃度酸素溶解装置により底層部の鉄イオン濃度が減少し、金属による密度を減少させているが、その他の物資が依然として密度を高めており水温逆転層は解消しない傾向にある。

今後、ORPの観測結果を蓄積し、予測モデルの再現性を高めることで、高濃度酸素溶解装置を停止しても問題を生じない時間が求められると考えられる。本研究では酸化が継続的に進む際（酸化方向）の調査結果を用いて結果の検証を行ったが、逆に装置停止時（還元方向）の検証を行っていない。酸化と還元では挙動が異なる可能性があるため、還元時の実測データを用いてパラメータを見直す必要がある。また、DOの評価が重要であるため、その精度を高めていくことも必要である。今後の課題としたい。

謝辞

本研究の実施にあたり、和歌山高等専門学校の鶴巻峰夫教授には有益なご助言をいただいた。また、国土交通省山口河川国道事務所には水質データの提供をいただいた。記して深甚の謝意を表します。

参考文献

- 1) 道奥康治, 神田徹, 伊藤達平, 西川孝晴, 石川勝久, 東野誠. 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, 1997, No.572, pp.33-48.
- 2) 松本治彦, 城田久岳, 羽田野袈裟義, 斉藤 隆. 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, 1993, 第16巻, 第10号, pp.696-703.
- 3) 原田加奈子, 岩崎健次, 古里栄一, 浅枝隆. 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, 2006, Vol.29, pp.327-332.
- 4) 道奥康治, 金井健史, 東野誠. 傾斜堆積面からの嫌氣的溶出により発生する化学成層流と栄養塩溶出・酸素消費の解析, 土木学会論文集, 2004, No.754, pp.75-90.
- 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, 1993, 第67号, pp.11~18, 土壌物理学学会論文.
- 6) 株式会社クボタ. URBAN KUBOTA23・海成粘土と硫化物, 1984, pp.9-29.
- 7) 牛島健, 森川一郎, 大嶋光男, 柴田敏明, 中沢重一. ダム貯水池の貧酸素深層水中における再沈殿による鉄・マンガンの拡散抑制機構, 河川技術論文集, 2010, 第16巻, pp.295-300.
- 8) 高柳淳二, 坂之井和之, 佐合純造, 他11名. 閉鎖性水域の底泥対策技術に関する研究, 土木研究所報告(209), 2008, pp.123-173.
- 9) 入江政安, 西田修三, 寺中恭介, 辻陽平, 澤充成, 藤原敏晴, 中筋みゆき. 硫化水素の発生・溶出に着目した水底質モデルによる貧酸素水塊の動態解析, 土木学会論文集, B2(海岸工学), 2010, Vol. 66, No.1, pp.1066-1070.
- 10) 遠藤徹, 重松孝昌. 貧酸素海域への酸素供給が堆積物の酸素消費と底層環境に及ぼす影響に関する室内実験, 土木学会論文集, B2(海岸工学), 2010, Vol. 66, No.1, pp.1196-1200.
- 11) 大脇哲生, 星山英一, 中田泰輔, 村岡和満. 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, 第40回土木学会環境システム研究発表会講演集, 2010, pp.251-256.
- 12) 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.

(平成27年3月10日受理)