

〔短 報〕

河北潟沿岸透明度向上技術の検討(第3報)

— 電気化学的処理による懸濁物質の除去方法の検討 —

石川県保健環境センター 環境科学部 金 曾 将 弘・中山 哲 彦(退職)・堅 田 勉
 石川県生活環境部 資源循環推進課 重 吉 祐 生・原 田 由 美 子
 佐 藤 航

〔和文要旨〕

既報で、河北潟の透明度を向上させるためにはトリプトンの除去が必要であると考えられたことを踏まえ、電気化学的処理を用いた河北潟の透明度改善方法について検討した。両極にアルミニウム電極を用いた電気化学的処理により、濁度及び色度が改善可能であるが、実水域への適用に向けてはアルミニウム濃度を低減する運用方法やアルミニウムの除去方法が課題となると考えられた。また、凝集したフロックの除去にも課題があると考えられた。

キーワード：河北潟，沿岸透明度，電気化学的処理，懸濁物質

1 はじめに

沿岸透明度が地域環境目標に設定されたことを受け、当センターでは河北潟における沿岸透明度向上技術について検討してきた。河北潟の透明度については、第二報¹⁾で示したとおり土粒子等の植物プランクトン以外の懸濁物質(トリプトン)が影響を及ぼしている可能性が高いことから、河北潟において透明度を向上させるためには、トリプトンの除去が必要であると考えられる。

懸濁物質の除去方法としてはろ過、オゾン分解、凝集沈殿などがあるが、トリプトンの除去に効果が期待されるものとして、電気化学的処理による凝集沈殿が考えられる。コロイド状懸濁物質の除去については大佐々ら(1993)の研究があり、犠牲電極を用いた電解浮上分離による方法は凝集剤を用いた方法に比べて凝集装置を必要とせず、操作も大幅に簡略化される²⁾とされているが、透明度への影響は明らかではない。

本報では、電気化学的処理による透明度の向上技術について、ビーカーを用いて極板種類、使用電力量による影響を検証(以下、「ビーカー試験」という。)した。また、縦長の水槽を用いて透明度に重要な鉛直方向の見え方について検討(以下、「水槽試験」という。)し、実水域への適用に向けた課題を得たので報告する。

2 方 法

2・1 試 料

2.3節の試験においては2021年7月に、2.4節の試験においては2022年7月(夏季)及び2023年2月(冬季)に河北潟中央(環境基準点)で採取された水を試料とした。

2・2 分析方法

分析項目及び分析方法は表1のとおりとした。試料は、採取から試験までの間は約5℃の冷蔵室にて保存した。

An Examination to Improve Water Transparency at Kahokugata Lagoon(Third Report) – A Study on the Electrochemical Process to Remove Suspended Solids – by KANESO Masahiro, NAKAYAMA Tetsuhiko(Retired), KATADA Tsutomu, SHIGEYOSHI Yuki, HARADA Yumiko(Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), and SATO Wataru(Resource Recycling Promotion Division, Living and Environment Department, Ishikawa Prefecture)

Key words : Kahokugata Lagoon, Transparency, Electrochemical Process, Suspended Solids

表 1-1 各項目の分析方法

分析項目	分析方法
pH	JIS K0102 12.1 ガラス電極法(pHメーター：HORIBA F-54)
濁度	カオリン濁度標準液を使用して、上水試験方法(2011)II-3 6.3 透過光測定法(吸光光度計：HITACHI U-2900)に準じて測定
色度	上水試験方法(2011)II-3 3.3 透過光測定法(吸光光度計：HITACHI U-2900)
浮遊物質質量(SS)	ろ紙にガラス繊維ろ紙(Millipore AP40)を用い、昭和46年環境庁告示第59号付表9に準じて測定
金属	表1-2により前処理を実施した溶液に対し、同表の波長を用いてICP発光分光法(Agilent 5110 ICP-OES)により測定
溶存態金属	SS測定後のろ液に対し、金属の測定方法により測定
懸濁態金属	金属 - 溶存態金属

注) JIS：日本産業規格

表 1-2 金属の測定方法

元素	測定波長(nm)	前処理
Al	396.152	試料 50 mL に 硝酸 2.5 mL を加え、95 °C で 420 分煮沸(SCPSCIENCE DigiPREPMS)したのち、超純水で 10 mL に定容
Cu	327.395	
Fe	238.204	
Mn	257.610	
Ni	216.555	
Zn	202.548	

2・3 ビーカー試験

試料 1 L を 1 L ビーカーに取り、幅 2 cm、長さ 15 cm、厚さ 1 mm の電極を 10 cm 試料に浸漬させ、マグネティックスターラ(回転数約 300 rpm)により試料を攪拌しつつ、直流電源(株エー・アンド・デイ社製 AD-8724D)を用いて 30 V の電圧を 30 分間印加した。装置の写真を図 1 に示す。電流値を約 10 分おきに読み取り、電流量の平均値から使用電力を計算した。

電圧印加後、電極を抜き取り、約 30 分間静置すると、生じたフロックが液面付近に浮上し層を形成した。その様子を図 2 に示す。実水域では風によりこれらが沈降することを想定し、ドライヤーにて冷風を送る方法により、これに衝撃を与え生じたフロックを沈殿させ、上澄み液の pH、濁度、色度、金属濃度を測定した。本実験の試料量では透明度の測定を行うことは不可能であることから、濁度、色度の変化により透明度の改善効果を比較することとした。

透明度改善が最も期待できる極板の種類を検討するため、極板の間隔を 1 cm に固定し、素材としてアルミニウム(Al)、炭素(C)、銅(Cu)、鉄(Fe)、マグネシウム(Mg)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)を使用し組み合わせを変えて試験を行った。電極を浸漬させずに攪拌、静置、送風を行ったものをコントロールとした。

また、使用電力量の影響を検討するため、最も濁度・色度が低下したアルミニウム電極について、極板間隔を 1 ~ 5 cm まで 1 cm 刻みで変更して試験を行った。

2・4 水槽試験

試料約 90 L を 30 cm(縦) × 30 cm(横) × 100 cm(高

さ)のアクリル樹脂製水槽に取り、攪拌して均一に懸濁させた。2.3 節で用いたものと同じ形状のアルミニウム電極を水槽の中央で電極間隔を 1 cm として 10 cm 試料に浸漬させ、2.3 節と同じ直流電源を用いて 30 V の電圧を 360 分間印加し、図 3 の①~④、⑥~⑨の位置に吊るされた透視度板の二重線が判別できる深さ(可視深さ)を経時的に観測した。装置の写真を図 4 に示す。

電圧印加後、電極を抜き取り、水槽の中央付近の位置で、水面下約 10 cm(表層)の水約 1 L をアスピレーター



図 1 電気化学的処理試験装置

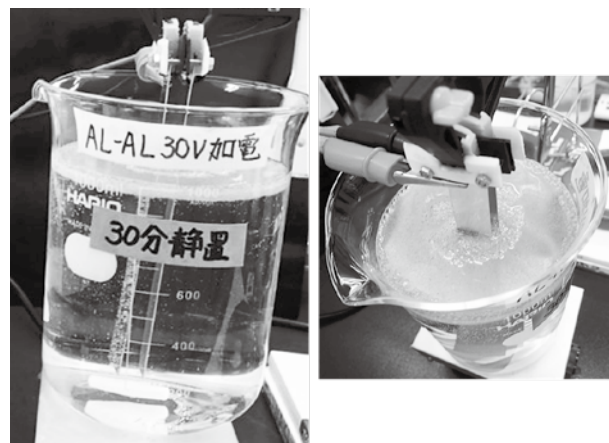


図 2 電気化学的処理によるフロック形成の例

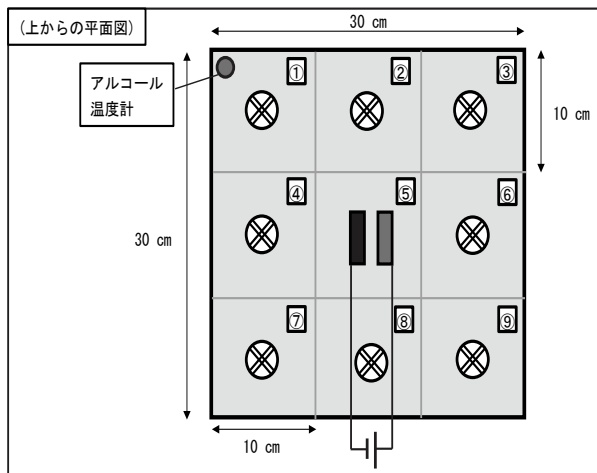


図3 水槽試験模式図

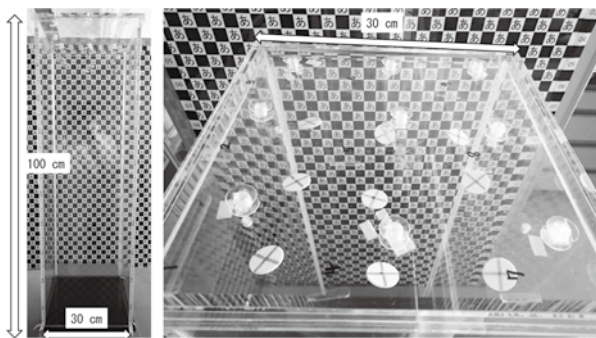


図4 水槽試験装置

表2 同一極板を用いたときの電気化学的処理による水質の変動

極板種類	pH	濁度(度)	色度(度)
原水	8.5	19	70
コントロール	7.5	13	41
Al-Al	7.7	1.0	3.4
C-C	7.0	12	43
Cu-Cu	9.5	11	55
Fe-Fe	—	—	—
Mg-Mg	10.7	6.8	31
Ni-Ni	9.2	17	84
Zn-Zn	8.8	17	57

注) 原水は採水当日の値
 注) 網掛けは浮遊物が存在するため参考値
 注) Fe-Feについては、処理後の溶液が強く着色したため測定を中止した

表3 陽極又は陰極にアルミニウム極板を用いたときの電気化学的処理による水質の変動

極板種類	pH	濁度(度)	色度(度)
原水	8.5	19	70
コントロール	7.5	13	41
Al-Al	7.7	1.0	3.4
Al-C	7.7	3.3	14
Al-Cu	7.9	1.6	6.6
Al-Fe	8.1	4.2	18
Al-Mg	7.7	2.0	9.1
Al-Ni	7.8	2.3	9.8
Al-Zn	7.7	3.2	11

注) 原水は採水当日の値
 注) 網掛けは浮遊物が存在するため参考値

を用いて表層に生成したフロックを避けて採取し、SSを測定した。

電極の浸漬及び電圧の印加を行わずに同様の操作を行い、コントロールとした。コントロールにおいては電極のあった位置(⑤)においても可視深さを観測した。

3 結果と考察

3.1 ビーカー試験

(1) 極板種類

両極に同一の素材を使用した場合の水質変動を表2に示す。陽極、陰極ともにアルミニウムを使用した場合(以下、Al-Alのように(陽極)-(陰極)の形で表す。)に濁度、色度が最も低下した。岸本³⁾は、「Al³⁺やFe³⁺などの多価陽イオンは負に帯電した水中粒子や気泡の表面に付着し、その表面電荷を中和する作用がある」としており、アルミニウム電極から溶出したAl³⁺イオンが他のイオンに比べて価数が大きく、粒子を引き付ける力が強いいため、濁度、色度が他の電極に比べて低下したと考えられる。印加によりイオンが発生しないC-Cの場合には、濁度・色度ともにコントロールと同程度であった。

Ni-Ni, Zn-Znでは濁度がコントロールに比べて高かった。この原因としては生成したフロックが凝集せず溶液中に分散した可能性がある。また、Cu-Cu, Ni-Ni, Zn-Znでは色度が高かったが、この原因としては溶出した金属イオンによる着色の可能性がある。

また、Mg-Mgについては、濁度、色度がコントロールに比べて低い値となったが、pHがアルカリ側に大きく変動した。これは水酸化マグネシウムの生成によるものと推定される。

次に、陽極と陰極で異なる素材の極板を使用した場合について検討した。同一極板で濁度・色度が最も低下したアルミニウムを陽極又は陰極に固定して実験を行った結果を表3に示す。Al-Alよりも濁度及び色度が低下した組み合わせはなかった。アルミニウムを陰極に用いたときに比べ、陽極に用いたときに濁度、色度が大きく低下した。電気化学的処理により金属イオンが溶出するのは陽極であることから、陽極の影響が大きいことを反

極板種類	pH	濁度(度)	色度(度)
原水	8.5	19	70
コントロール	7.5	13	41
Al-Al	7.7	1.0	3.4
C-Al	6.7	11	35
Cu-Al	9.0	9.8	31
Fe-Al	7.6	20	190
Mg-Al	10.6	4.8	23
Ni-Al	8.4	24	130
Zn-Al	8.7	4.0	15

映していると考えられる。一方、表 2 と表 3 を比較すると、ニッケルを除く炭素、銅、マグネシウム、亜鉛では、同一種類の極板から陰極をアルミニウムに変更すると処理水の濁度、色度が低くなった。陰極にアルミニウムを使用した場合にも陽極に使用した場合と同様、原水と比べてアルミニウム濃度の上昇が確認されたことから、陰極からも Al^{3+} が溶出し凝集効果が発揮されたと考えられる。

今回、濁度・色度が最も低下した Al-Al では、アルミニウム濃度が原水の 1.3 mg/L(うち溶存態濃度 0.05 mg/L)から 2.9 mg/Lに上昇した。アルミニウムによる魚類への毒性については、急性毒性で 0.01 mg/L という報告⁴⁾や、西村(1997)による「Al は地球上に広く、多量に存在し、pH が酸性になると水中に溶出し、動植物に毒性を示すようになる。魚類への影響は植物への影響よりはるかに強く、植物では数 ppm で毒性がでるといわれるが、魚ではその 1/10 から 1/100 の濃度、数百 ppb から数十 ppb で毒性が出る。」という報告⁵⁾がある。電圧の印加によりアルミニウム濃度が原水に比べ上昇していることから、Al-Al を実水域に適用する場合には、アルミニウム濃度を低減する運用方法やアルミニウムの除去方法が課題となると考えられた。なお、河北潟において過去に行われた調査⁶⁾ではイトヨやウグイ、ギンブナ、コイなどの複数の魚が観察されていることから、個々の魚類についてアルミニウム毒性を検討する必要がある。

アルミニウム極板の次に濁度・色度が低下したのは Mg-Mg であったが、pH がアルカリ側に大きく変動しており、中和処理等が必要であると考えられる。このため、次節の水槽試験においては、印加後のアルミニウム濃度に課題はあるものの、濁度・色度が最も低下した Al-Al を用いることにした。

最後に、電気化学的処理により河北潟の透明度の影響要因であるトリプトンの除去が可能か確認した。処理後の無機態 SS の測定は水量の関係で困難であったことから、金属イオンの変動により推定した。表 4 に Al-Al による電気化学的処理前後の金属の濃度を示す。表 4 か

表 4 電気化学的処理後の金属濃度

	(mg/L)				
	Al	Fe	Mg	Mn	Zn
原水	1.3	1.1	2.8	0.11	0.005
原水溶存態	0.05	0.12	2.7	0.001	—
原水懸濁態	1.3	1.0	0.11	0.11	—
コントロール	0.56	0.61	2.8	0.060	0.003
電気化学的処理 (Al-Al 電極)	2.9	0.028	2.1	0.005	<0.001

注) 原水の溶存態の亜鉛については、ろ過による汚染の影響により測定ができていない。

ら原水において懸濁態での存在比率が高い鉄、マンガンの濃度がコントロールに比べて低下する傾向が確認でき、電気化学的処理がトリプトンの除去に有効であることが示唆される。

(2) 使用電力量

極板間隔と使用電力量との関係を図 5 に示す。極板間隔が小さくなるほど、水の電気抵抗が小さくなり使用電

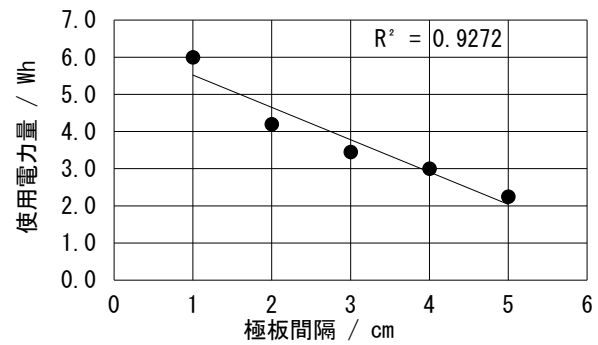


図 5 極板間隔と使用電力量の関係

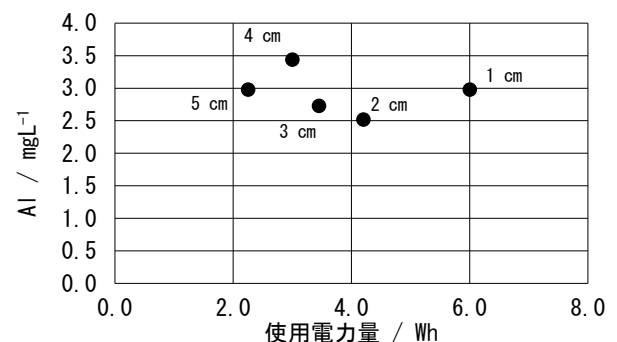
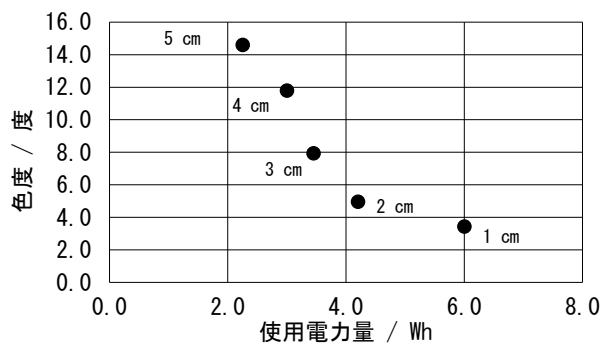
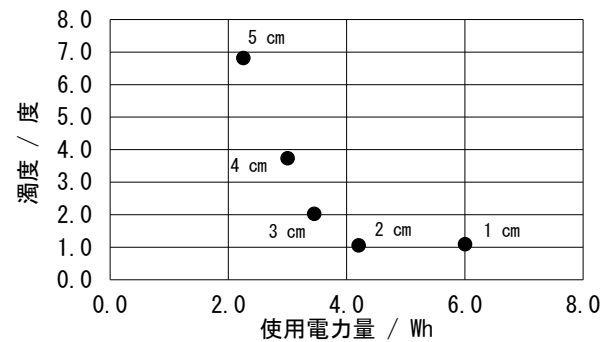


図 6 使用電力量と処理後の水質の関係

力量が増加した。

使用電力量と、処理後の濁度、色度、アルミニウム濃度の関係を図6に示す。使用電力量が多くなるほど(極板間隔が小さくなるほど)、濁度・色度が低下する傾向がみられた。使用電力量の増大により、 Al^{3+} イオンが多く発生して凝集効果が高くなった可能性があるが、印加後のアルミニウム濃度は極板間隔や使用電力量との相関は認められなかった。

また、濁度は使用電力量が概ね4 Wh から6 Wh に変化した時にはほぼ変化はなかったが、色度はなおも低下を示した。

3・2 水槽試験

(1) 可視深さの変化

夏季試料における各地点別の可視深さの経時変化を図7に示す。コントロールでは自然沈降のみの影響、印加

を行った場合には自然沈降及び印加による影響により可視深さが変化する。全ての地点・時間帯において、電圧の印加を行わないコントロールの方が可視深さは深かった。印加を行った方では水面にフロックが形成しており(図8)、これにより光の散乱・減衰が生じた可能性が考えられる。実水域においては風や波の衝撃によるフロックの沈降が期待されるが、それらが十分強くない場合には同様に水面にフロックが形成することによる光の散乱・減衰が起こる可能性が高い。

次に、冬季試料における各地点別の可視深さの経時変化を図9に示す。図10に示される360分後の写真のとおりに、夏季と同様水面にフロックが形成したが、可視深さの経時変化については印加を行った場合とコントロールの場合で大きな違いはなかった。

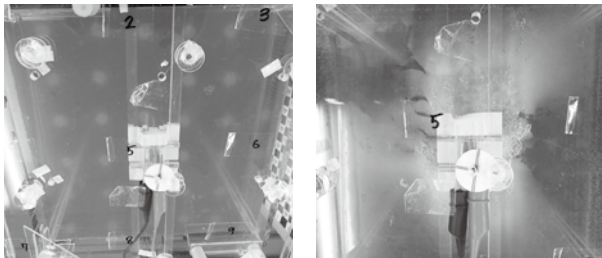


図8-1 印加試料における0分後(左)と360分後(右)の水槽の様子(夏季・鉛直方向)

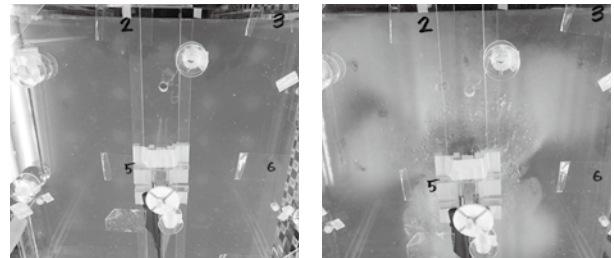


図10-1 印加試料における0分後(左)と360分後(右)の水槽の様子(冬季・鉛直方向)

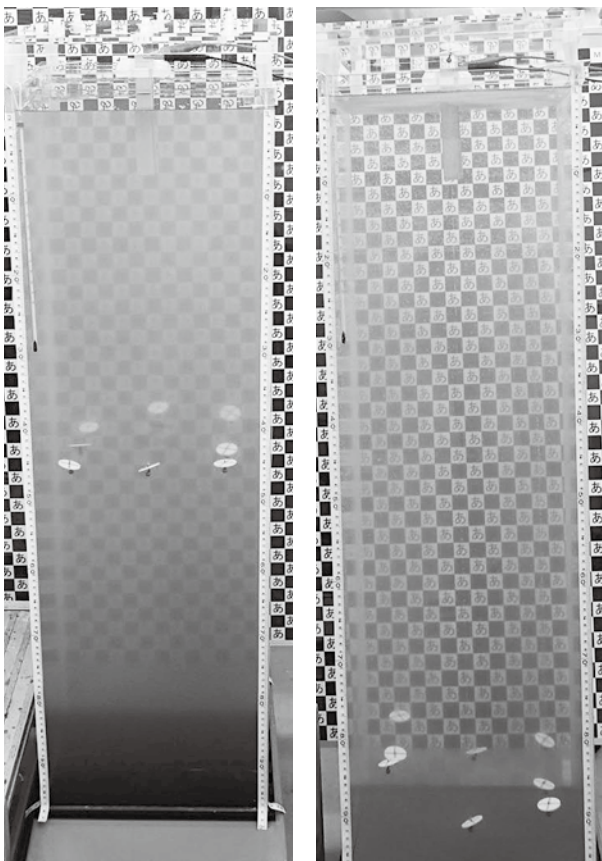


図8-2 印加試料における0分後(左)と360分後(右)の水槽の様子(夏季・水平方向)

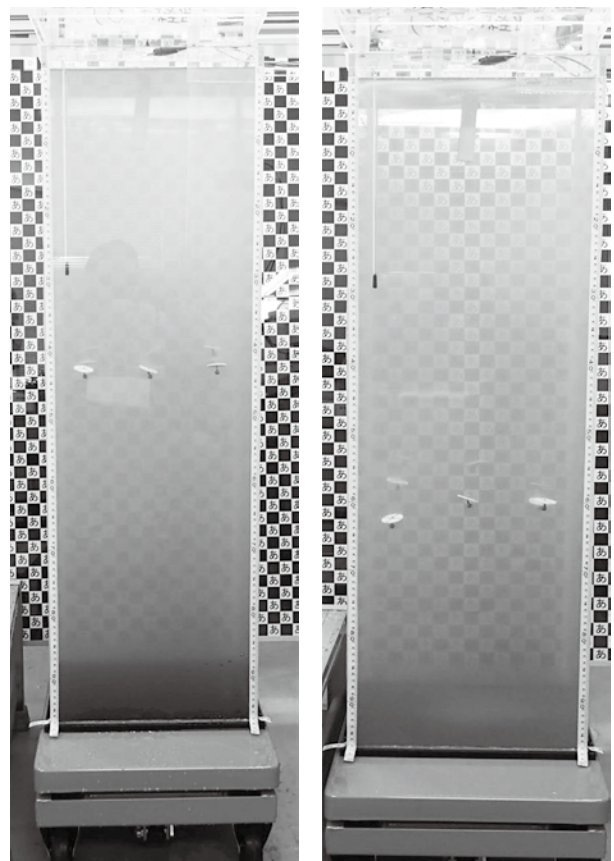


図10-2 印加試料における0分後(左)と360分後(右)の水槽の様子(冬季・水平方向)

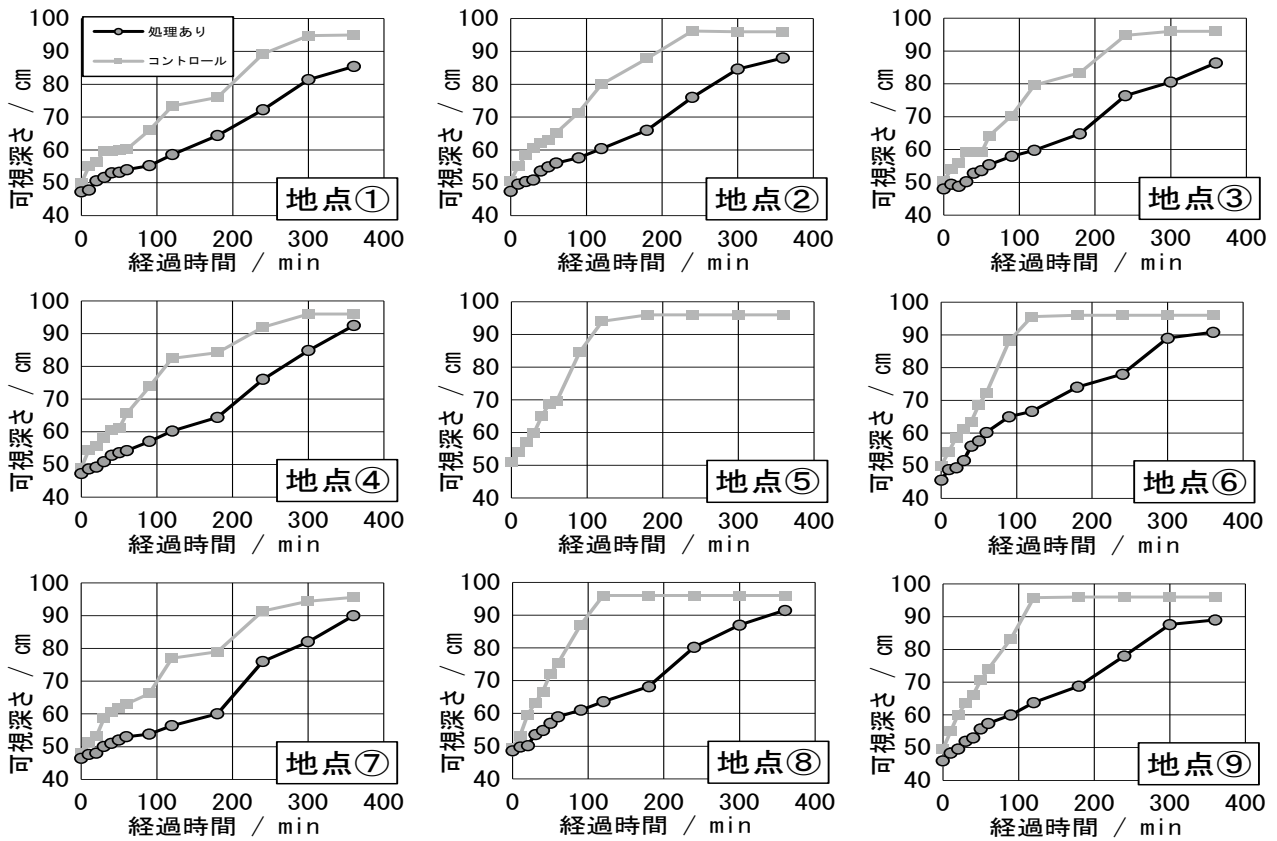


図 7 可視深さの経時変化(夏季)

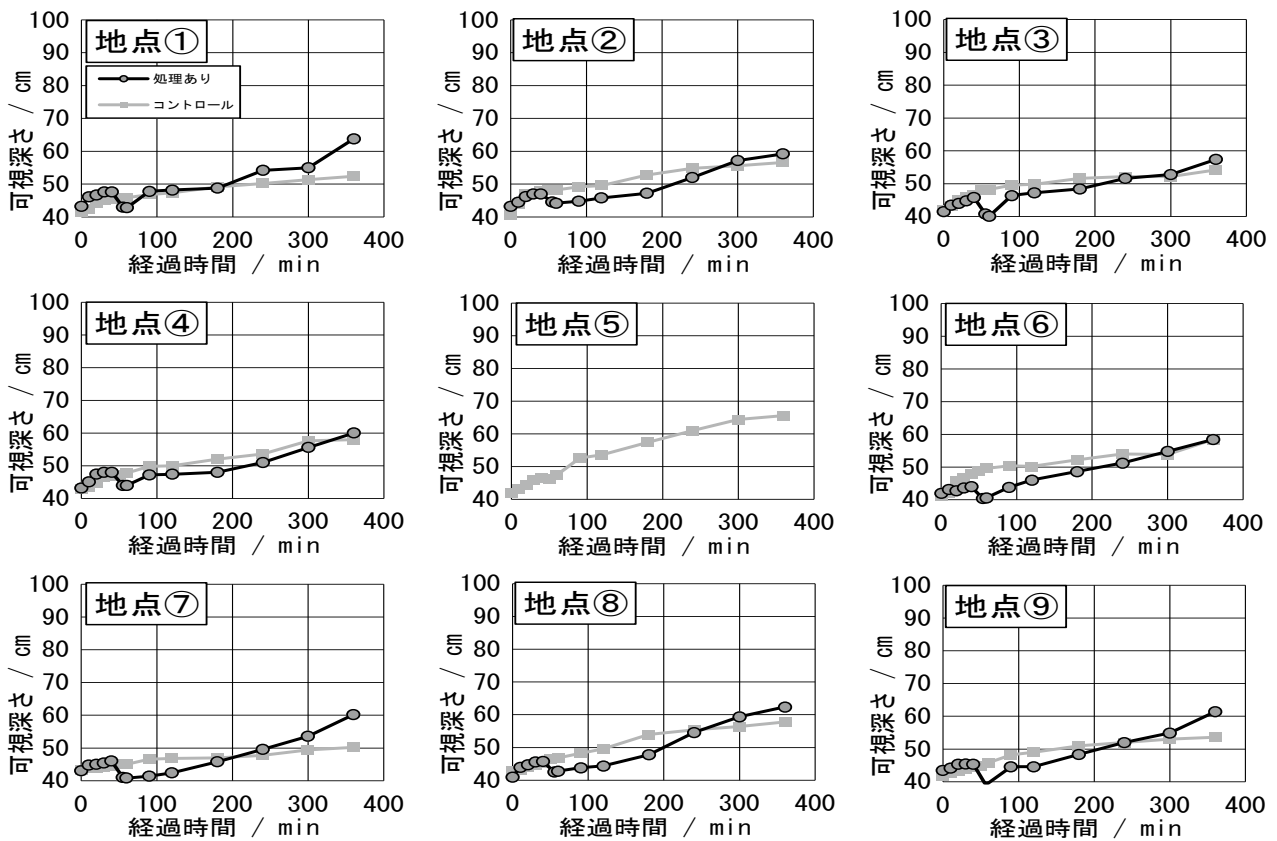


図 9 可視深さの経時変化(冬季)

また、夏季試料と冬季試料でのコントロールの場合の可視深さの変化は、夏季に比べて冬季は遅かった。第二報¹⁾で述べたとおり、粒子の沈降特性は季節により異なっており、このことが可視深さの増加速度に影響を及ぼしている可能性がある。

(2) SS の変動

夏季試料の表層 SS は、開始時に 12 mg/L であったが、360 分後には、コントロールは 4 mg/L に低下し、印加試料は 12 mg/L と変化がなかった。

一方、冬季試料の表層 SS は、開始時に 11 mg/L であったが、360 分後にはコントロールでは 4 mg/L に低下し印加試料は 30 mg/L と増大した。

夏季・冬季ともにコントロールに比べて印加試料では SS が増大しており、電気化学的処理により溶存性の物質の凝集が促進されていることが示唆された。

(3) 実水域への適用に向けての課題

(1) 及び(2)の結果より実水域への適用に向けた課題を検討した。印加した場合には凝集が起こっている一方、可視深さについては、コントロールと比較して浅い又は同程度であったことから、凝集したフロック及び SS を分離、除去することが必要であると推定される。今回の実験では静置した環境で行ったが、実際の水域では波による攪拌などの効果があることから、実水域への適用に向けては、これらの影響を含めたうえで、凝集したフロックの除去が課題となると考えられる。

4 まとめ

既報で、河北潟において透明度を向上させるためにはトリプトンの除去が必要であると考えられたことを踏まえ、電気化学的処理を用いた河北潟の透明度改善方法について検討した。

- (1) ビーカー試験の結果から、Al-Al を用いた電気化学的処理により、濁度及び色度が改善可能であるが、実水域への適用に向けてはアルミニウム濃度を低減する運用方法やアルミニウムの除去方法が課題となると考えられた。
- (2) 水槽試験の結果から、実水域への適用に向けては凝集したフロックの除去に課題があると考えられた。

文 献

- 1) 金曾将弘, 中山哲彦, 堅田勉, 佐藤航, 重吉祐生, 原田由美子, 前田空人: 河北潟沿岸透明度向上技術の検討(第2報), 石川県保健環境センター研究報告書, 60, 21-26(2023)
- 2) 大佐々邦久, 中倉英雄, 田中宏幸: 犠牲電極を用いた電解浮上分離によるコロイド状懸濁物質の処理, 化学工学論文集, 19, 2, 317-324(1993)
- 3) 公益社団法人 日本水環境学会電気化学的技術研究委員会: 環境エンジニアリングにおける電気化学的技術, 65-74(2020)
- 4) 生態系保全等に係る化学物質審査規制検討会(第1回)資料4-3(2001)
- 5) 西村定一: 淡水魚と酸性環境, 中央水研ニュース No.17(1997)
- 6) (株)国土開発センター: 川の生き物を通じた人と自然のふれあい調査業務 報告書(2011)