

# 最上川源流部における溶存態および不溶存態金属種の挙動

○山形大学 工学部

須貝直樹

山形大学 工学部

佐々木 貴史

山形大学大学院 理工学研究科

曳地 和博

山形大学大学院 理工学研究科

三條 優

山形大学大学院 理工学研究科

遠藤 昌敏

## 1. 背景

河川の酸性化は、酸性降下物や酸性鉱山廃水の流入が主な原因であり、酸性化河川は一般河川に比べて酸濃度が高く、多くの金属イオンが溶解している。そのため、魚類および水生昆虫の生息、生物多様性や植物の生育不全等、水圏環境に多大な影響をおよぼしている。

最上川源流の一つである松川は山形県米沢市に位置しており、最上流部には西吾妻旧硫黄鉱山が存在し、硫酸イオンや金属イオンを含む鉱山廃水を受容する酸性化河川である。その鉱山廃水は pH3 程度と高い酸性度を示しており、地下浸透処理施設による鉱山廃水処理 (Fig. 1) が行われている。松川の上流部では河川の酸性化が発生しているため、山形大学工学部では 1977 年からその流域全体を対象として、夏季と秋季に経年水質調査を行なっている。また、2010 年から 2013 年には春季から夏季にかけての三ヶ月の期間において日ごとの定点調査を行ない融雪期および降雨時における短期の水質変動について検討を行っている。本発表では、調査地点ごとの溶存態および不溶存態金属種の挙動や pH 変化などについて現地調査およびデータ解析から得られた知見を紹介する。

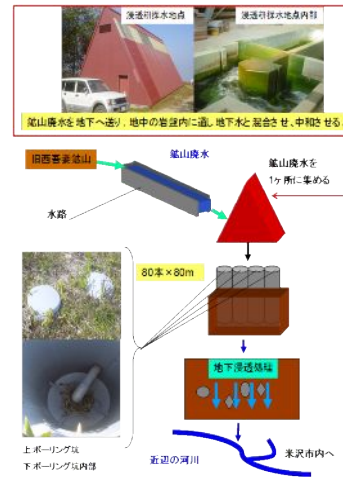


Fig.1 浸透処理施設図

## 2. 実験方法

経年水質調査は 1977 年から夏季と秋季において年 2 回実施している。採水地点は鉱山廃水の流出地点である山盛坑、および愛ノ沢、浸透処理施設のある浸透樹などの本流 10 地点、矢沢・渋川・掘立川・羽黒川の支流 4 地点、合計 14 地点で行っている (Fig. 2)。経年調査の際は現地にて pH と導電率 (EC)、水温を測定したのち 2L ポリプロピレン (PP) の瓶に空気が入らないよう河川水を満たし採水した。実験室において河川水の一部を 0.45μm メンブレンフィルターで吸引ろ過し、ろ過した試料を用いて陰イオン (塩化物イオン、硝酸イオンおよび硫酸イオン)、アンモニウムイオンおよび全有機体炭素 (TOC) をイオンクロマトグラフィー (DX-500, Nippon Dionex K. K.)、インドフェノールブルー法および全有機体炭素計 (TOC5000-A, SIMADZU) でそれぞれ測定した。また、ろ過した試料 100mL を硝酸による加熱分解を行ったのち ICP-MS (Elan DRCII, PerkinElmer) で Na, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd および Pb

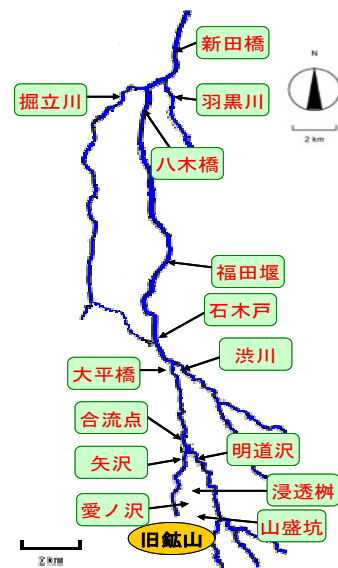


Fig.2 経年調査採水地点

の濃度を測定し、それらを溶存態金属濃度とした。また、未濾過の試料 100mL についても硝酸による加熱分解を行ったのち ICP-MS で上述の元素の測定を行い、それらを全金属濃度とした。全金属濃度から溶存態金属濃度を差し引いたものを不溶存態金属濃度とした。加えて、還元気化法による Hg 測定、および蒸発残留物の測定も行った。

定点観測は 2010, 2011, 2012 および 2013 年 (4/6-6/30) に行っている。採水地点は山岳および農業地帯から市街地へ移行し、水質が大きく変動する地点である福田堰を選択した。また、データ解析の際の河川の水位は調査地点福田堰 2km 下流に位置する相生観測所(山形河川国道事務所管轄)の水位データを使用した。※6/1 以降の水位データは水位が水位計の測定下限以下に達したため、白抜きで示した (Fig.6)。

### 3. 結果および考察

Fig. 3 (採水日時を表示する) より松川においては、鉱廃水の集合地点である浸透楯では pH が 2.5 程度と高い酸性度を示した。また、硫酸イオン濃度および Fe イオン濃度が 366mg/L および 47.3mg/L と非常に高い値を示した (Fig 3, Table 1)。また、As, Pb および Cr などの有害重金属が高い濃度で存在している (As: 874μg/L, Pb: 55μg/L および Cr: 15μg/L)。地下浸透処理施設による鉱廃水処理後の採水地点である合流点では、pH が 4.43 まで上昇し、鉄などの金属イオン濃度が大幅に減少しており、有害金属類も As 以外は環境基準値以下を示している。しかしながら、合流点から中流部の石木戸までは支流の流入による希釈などがあるものの、明確な pH 上昇が見られず弱酸性 (pH4.5 付近) の状態が維持されており、石木戸以降において pH が急激に上昇することが確認された。合流点ではアルミニウムは高い濃度で残存

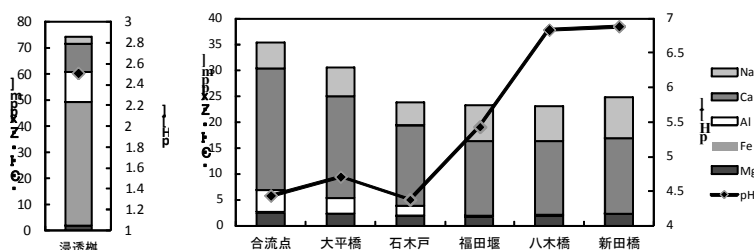
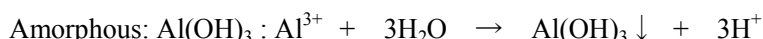


Fig.3 2013 年夏季における各調査地点での pH と主要な陽イオン

Table 1 2013 年夏季の各調査地点における陰イオンおよび陽イオン濃度

		浸透楯	合流点	大平橋	石木戸	福田堰	八木橋	新田橋
pH	[-]	2.51	4.43	4.71	4.38	5.43	6.83	6.88
EC	[mS/cm]	1790	225	203	171	155	154	156
Cl <sup>-</sup>		1.24	1.31	1.83	1.80	7.27	7.59	8.59
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		0.01	0.44	0.63	0.66	1.53	4.57	2.15
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		366	81.6	70.7	70.1	50.7	40.0	20.5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		0.052	0.007	0.017	0.024	0.216	0.162	0.088
Na		2.86	4.96	5.56	4.33	6.80	6.64	7.76
K		1.35	1.38	1.28	1.03	1.21	1.37	1.48
Ca		10.7	23.5	19.5	15.5	14.5	14.4	14.6
Mg		2.06	2.51	2.25	1.85	1.69	1.97	2.23
Fe	[mg/L]	47.3	0.129	0.118	0.170	0.080	0.038	0.084
Al		11.6	4.25	3.06	1.87	0.19	0.025	0.033
Zn		0.031	0.007	0.006	0.006	0.004	0.003	0.003
Cu		0.015	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001
Mn		0.202	0.142	0.121	0.107	0.077	0.046	0.052
Pb		0.055	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Cd		0.001	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Cr		0.015	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Hg		<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
As		0.874	0.084	0.078	0.066	0.048	0.032	0.024

しており、(Al: 11.6mg/L) このアルミニウムは加水分解反応において、Al(OH)<sub>3</sub> および Basaluminite 等の不溶性加水分解生成物を形成する際に水中のアルカリ分 (OH<sup>-</sup>) を消費する。



岩手県北部に位置する酸性河川赤川においても上述のような Al 濃度の減少に伴う pH の上昇が確認されている。また、発表者らは松川の水質データをを用いた溶存 Al 種の溶解度平衡モデルの検討を行い、硫酸塩濃度がリッチな酸性環境下において Al イオン濃度の低下が Basaluminite ( $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) の溶解度変化におおむね一致することを報告している<sup>2)</sup>。合流点から石木戸までの区間は支流からの流入に伴う希釈やアルカリ源の供給によるアルミニウムの溶解度変化に伴い、アルミニウムの加水分解反応が進むため水中のアルカリ成分が消費された結果 pH が均衡し、石木戸以降では反応する Al イオン濃度の低下とともに、消費されるアルカリ成分が減少するため pH が上昇しているといえる。

また、本年度行った不溶存態金属濃度の測定結果を Fig.4 に示す。溶存態 Al 濃度はその加水分解反応の進行に伴い、合流点から福田堰にかけて急激に減少している。一方、不溶存態 Al 濃度は溶存態 Al の加水分解の進行に伴い、合流点から大平橋間で一旦上昇するものの、八木橋にかけて減少に転じている。大平橋以降の調査地点では、生成した不溶存態 Al の河床への沈着および支流の流入による希釈に起因して不溶存態 Al 濃度が減少しているものと推察される。加えて、掘立川は、石木戸付近から分水された松川の支流であり溶存態ならびに不溶存態 Al 濃度が本流より高く、その掘立川合流後の新田橋では不溶存 Al 濃度が上昇していることが確認された。

また、2011年の秋季松川経年観測以降、環境基準値 (0.01 mg/L) を超えるヒ素を検出されている (Fig.5, Table 1)。地殻中に多く存在しているヒ素は、地下水および鉱廃水中において高濃度で検出される場合がある。岩手県の旧松尾鉱山においても、その鉱廃水中においてヒ素が高濃度で存在していることが報告されている<sup>3)</sup>。鉱廃水の集合地点である浸透柵における2013年度夏季のヒ素濃度は 0.874 mg/L と非常に高い値を示した。浸透処理後の調査地点である合流点におけるヒ素は 0.084mg/L であり、大幅に減少しているものの、依然として環境基準値の約 8 倍の濃度となっている。ヒ素の濃度は流

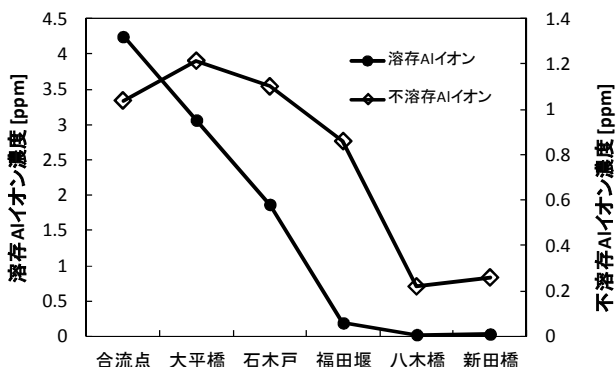


Fig.4 2013年夏季における松川本流での溶存態および不溶存態 Al 濃度

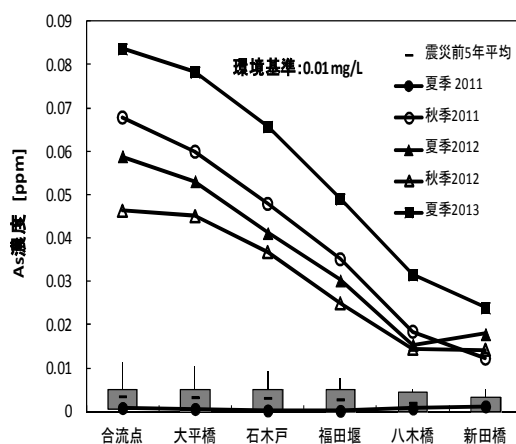


Fig.5 震災前5年間（2006～2010年）とそれ以降（2011～2013年）の松川本流におけるヒ素濃度の比較

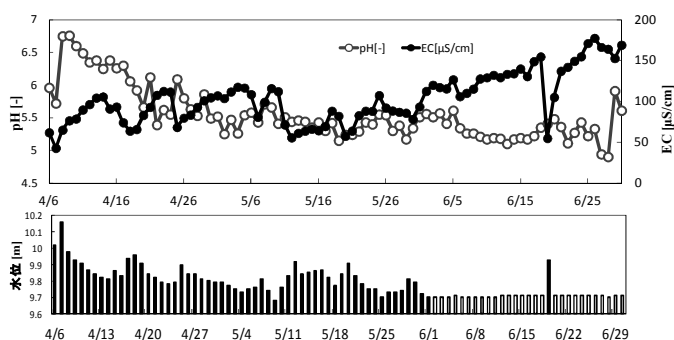


Fig.6 2013年4/6～6/30におけるpH、ECおよび水位の挙動

下に伴う希釈により減少し、福田堰以降の市街地では、基準値の約2~3倍の濃度で存在している。増加の要因については現段階では明らかになっていないが、2011年3月11日に発生した東日本大震災の影響により、火山活動の活発化やヒ素を含む火山性ガスの増加または、地下水および温泉水脈の変動などが要因として考えられる。気象庁でも震災以降の吾妻山の火山性微動、傾斜変動が観測されたと報告しており、関連性があると推察している。

また、Al濃度変化が著しい福田堰地点を対象として行った短期の水質定点観測データから、pH、導電率(EC)、溶存態および不溶存態金属濃度の関係性について検討した。pHおよびECは水位の影響を強く受け、互いに負の相関を示した。水位が増えると、河川中の金属イオン類が希釈されるためpHは上昇し、ECは溶存イオン総量と比例関係にあるため減少する。今年度は例年と比較して松川の水位が調査期間を通して低い傾向にあった。特に6/1以降は降水日が少なく、例年よりも同時期でpHが平均して約0.5程度低く、硫酸イオンなどの鉱廃水由来のイオンが高い濃度を示した。本年度は少雨に伴う支流の流量低下により、その希釈効果が例年と比較して低下しているといえる。

Fig.7に定点観測期間におけるa)溶存態AlおよびFe濃度、b)不溶存態AlおよびFe濃度およびc)水位の挙動を示した。なお、5/22以降では調査地点直上付近で建築工事の排水が流入し、水質に影響を与えたことが確認されたため、5/22以降のデータは解析から除外した。期間を通して、AlとFeどちらにおいても不溶存態濃度が溶存態濃度より高い値であることが確認された。これは、福田堰地点およびその上流においてAlおよびFeの加水分解によって不溶存態が生成されていることを示唆しているといえる。

松川の水位と不溶存態AlおよびFeが比較的高い相関関係であり(Al:  $r=0.62$  および Fe:  $r=0.74$ )、また、増水時には溶存態濃度の上昇を伴わず不溶存態濃度が増加する場合も確認された。これらの結果は、加水分解反応による不溶存加水分解種の形成のみならず、既に河床に堆積した沈殿物の巻き上げりに起因して不溶存態金属濃度が上昇することを示唆しているといえる。

#### 4. 参考文献

- 1) Atsushi Sasaki, Ayumi Ito, Jiro Aizawa and Teruyuki Umita, Influence of water and sediment quality on benthic biota in an acidified river, *WaterResearch* **39**, 2517-2526, 2005.
- 2) Masatoshi Endo, Eishi Yoshikawa, Yusaku Tamaki, Akira Hara, Kazuhiro Hikichi, Atsushi Sasaki: Variations in the Concentration of Dissolved Metal Ions and their Buffering Effect in an Acidified River Environment *Journal of Water and Environment Technology* Vol. 10, No. 4, 463-471, 2012.
- 3) 後藤達夫 硫黄鉱山廃水の鉄およびヒ素の挙動について 日本地球化学会 地球環境 55-69,1975.

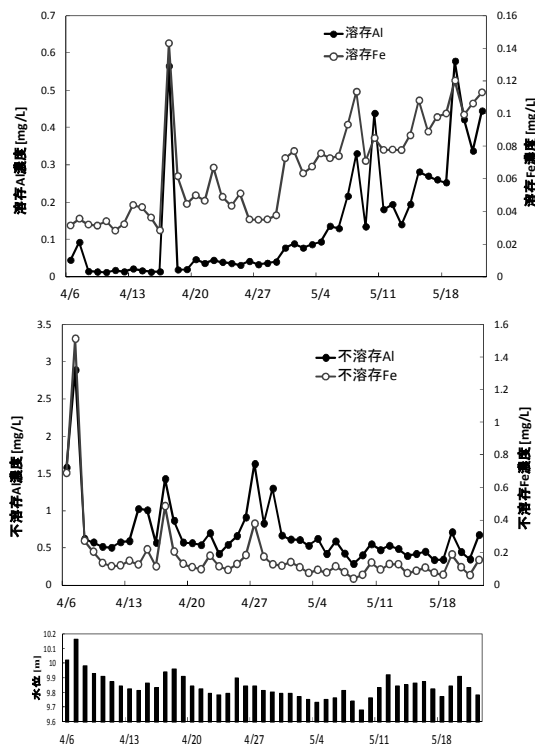


Fig.7 2013年4/6から5/22までの定点観測における a)溶存態AlおよびFe濃度、b)不溶存態AlおよびFe濃度およびc)水位の挙動