

猪苗代湖周辺表流水のリン，鉄，アルミニウムの挙動

Actions of PO_4^{3-} , Fe^{2+} and Al^{3+} of surface water in the region of the Inawashiro Lake

岡田啓¹・井伊博行²・長林久夫³・山田章子⁴

Satoshi OKADA, Hiroyuki II, Hisao NAGABAYASHI and Syouko YAMADA

¹学生会員 和歌山大学大学院 システム工学研究科 (〒640-8510 和歌山市栄谷930)

²正会員 博(理) 和歌山大学教授 システム工学部(同上)

³正会員 日本大学教授 工学部 (〒963-8642 福島県郡山市田村町徳定字中河原1)

⁴学生会員 日本大学大学院 工学専攻科 (同上)

Hot spring in the Inawashiro lake catchment contained high concentrations of Fe and Al ions and carried them down the stream. Fe and Al ions reached 40 and 55 mg/l respectively. However, most of Fe and Al ions were gradually precipitated with oxidation and increase of pH. As the same time, PO_4^{3-} in the river and the lake was thought to be precipitated as Fe and Al phosphates. In particular, Fe ions in the Nagase River were thought to be precipitated as $\text{Fe}(\text{OH})_3$ down the stream and then the deposit contained phosphorus. When the Nagase River flowed into the Inawashiro lake, Al ions change to $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ was thought to be precipitated with phosphorus in the lake. Therefore, PO_4^{3-} concentration was thought to be very low in the Inawashiro lake although the catchment was contaminated by fertilizer from rice field, orchard and house sewage.

Key Words: Hot spring water, Fe^{2+} , Al^{3+} , PO_4^{3-} , Lake Inawashiro

1. はじめに

私たちの身の回りの水の汚染には，一次汚染として有機物汚染，重金属汚染，化学物質汚染，細菌汚染，二次汚染として富栄養化などがある．一次汚染は，廃水処理施設や下水道の普及によりかなり減少してきているが，一次汚染が原因となって引き起こされる二次汚染としての富栄養化が依然として続いており，各地で問題を引き起こしていることから，窒素やリンの環境基準も強化されてきている．その原因物質の窒素やリンは，雨水，都市，山林や農地からの流出水に含まれ，低濃度ではあるが，総水量が多いのが特徴である¹⁾．

図-1に示す福島県の猪苗代湖は，環境庁の公共用水域水質測定結果(COD値)で，平成14年度(0.6mg/l)，平成15年度(0.5mg/l)，平成16年度(0.6mg/l)と三年連続で日本一有機物の少ない湖に選ばれた²⁾．また，透明度は摩周湖，田沢湖の次いで3位である．猪苗代湖は猪苗代町，会津若松市，郡山市に属し，この地域の飲み水として利用されている．また自然探勝や保養、キャンプ、釣り等の観光レクリエーションの場としても利用されている．この猪苗代湖に注ぐ最大の河川“長瀬川”には，中流で酸性の“酸川”が合流している．酸川上流部は硫

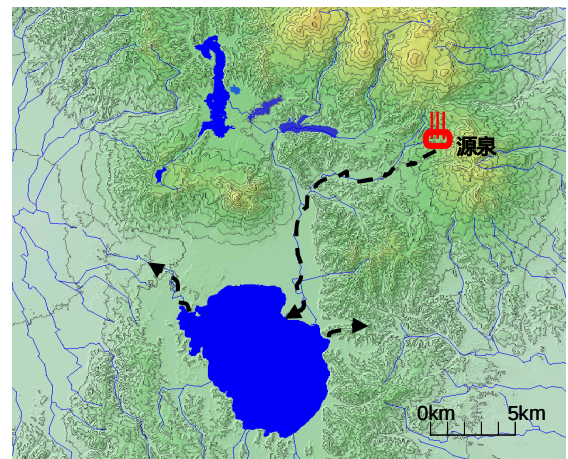


図-1 調査地域の地形図

黄鉱山跡で，強酸性の温泉源泉が湧出している．この温泉水は高濃度の硫酸イオン，塩化物イオン，アルミニウムイオン，鉄イオンなどが含まれているにもかかわらず，温泉水が流入する猪苗代湖の水は，この地域の飲み水として利用されている．

本研究では，なぜこのような硫黄鉱山跡から酸性湧水の流入があるにもかかわらず，猪苗代湖の水は飲み水として利用されるほど有機物の少ない水質となっているのかを，リン，鉄，アルミニウムに着目して猪苗代湖の流

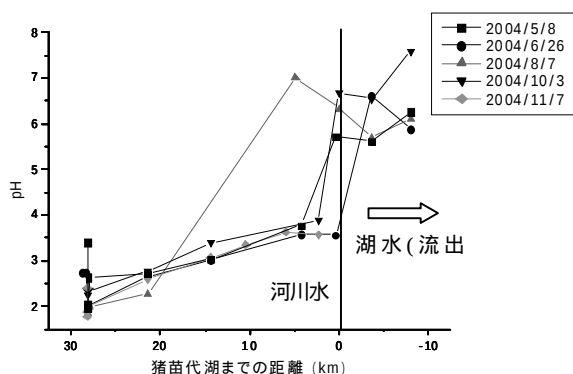


図-2 pHの流下変化

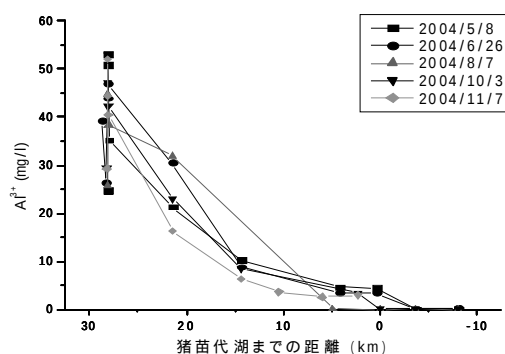


図-4 アルミニウムイオン濃度の流下変化

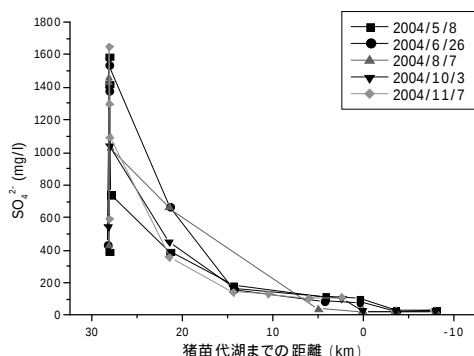


図-3 硫酸イオン濃度の流下変化

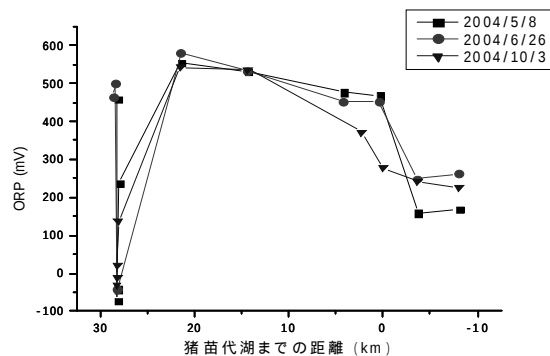


図-5 酸化還元電位の流下変化

入水，湖水，流出水から考察する．

2．現地概要と分析手法

本研究の調査地域である猪苗代湖周辺の地形図を，図-1に示す．図-1の中央下の湖が猪苗代湖で，猪苗代湖に向かう点線が硫黄川～酸川～長瀬川である．硫黄鉱山跡に隣接している硫黄川には，酸性の源泉湧水が流入しており，酸川～長瀬川を経て猪苗代湖に流入している．猪苗代湖は貯水量38.6億 m^3 ，最大水深約94m，湖周55.3km，面積108.0 km^2 であり，その最大の水源は長瀬川である³⁾．採水は2004年5月7日，6月26日，8月6日，10月2日，11月7日の計5回にわたり，図-1の～の長瀬川流域と，の猪苗代湖流出口で行った．ただし流量観測は行っていない．8月6についてはのサンプルが不足しており，のサンプルは本来よりも約1.0km上流の地点になった．10月2日のサンプルは本来よりも約1.5km下流の地点になった．また猪苗代湖に流入する8つの河川水を2004年5月7日から2005年6月3日までの間で計13回採水した．猪苗代湖周辺には，水田が多く分布しており，農排水は長瀬川にも流れ込んでいる．

現地ではポータブル計測機（HORIBA D-24）を用いて，水温，pH，EC，ORPを測定した．現地で採水したサンプルを実験室で0.45 μm のシリジフィルターで濾過後，DIONEX社のサプレッサ式イオンクロマトグラフを用いて， Ca^{2+} ， Mg^{2+} ， K^+ ， Na^+ ， NO_3^- ， SO_4^{2-} ， PO_4^{3-} ， Cl^-

を測定し， Al^{3+} ， Fe^{2+} はSeiko Instruments社の高感度ICP発光分光分析装置で測定した．沈殿物を溶かした溶液の PO_4^{3-} は分光光度計（DR/2500，ハック社製）で測定した．

3．調査結果

(1) 河川流下による水質変化

図-2にpH，図-3に硫酸イオン濃度，図-4にアルミニウムイオン濃度，図-5に酸化還元電位，それぞれの流下変化のグラフを示す．グラフの横軸は猪苗代湖までの距離を表しており，0km地点は猪苗代湖流入点である．グラフの-3.6km地点と-8.0km地点は，図-1で示す地点と地点である．グラフの28.2km地点（最上流点）は源泉上流で，図-1で示す地点である．グラフの28.1km地点が源泉であり，図-1で示すである．図-2より，上流ではpH2程度酸性であるが，流下に伴いpHは上昇し，猪苗代湖流入直前（図-1で示す地点）ではpH3～4程度である．そして猪苗代湖流入後はpH5.5～7程度まで大幅に上昇する．図-3より，硫酸イオン濃度は源泉で最も高く，調査期間である5月～11月の間では，約1400～1600 mg/l と異常に高濃度で変動している．そして源泉から約10km流下した地点で，約400～600 mg/l まで減少しており，猪苗代湖流入直前には，約100 mg/l まで減少している．アルミニウムイオン濃度は，図-4より源泉で最も高く，調査期間である5月～11月の間では約35～55 mg/l で変動している．そ

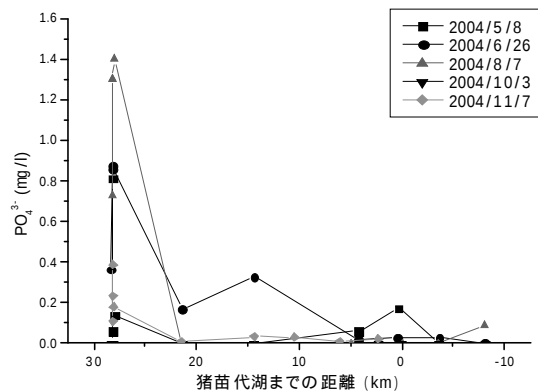


図-6 リン酸イオン濃度の流下変化

して源泉から約10km流下した地点（図-1で示す 地点）では、約20mg/lまで減少しており、猪苗代湖流入直前には、約4mg/lまで減少している。猪苗代湖に流入すると、ほぼ0mg/lになっている。長瀬川流域全体の傾向として、溶存イオン濃度は上流で高く、流下にともない減少している。源泉付近では、鉄イオン濃度が異常に高い湧水（Fe 88.9mg/l）が存在した。図-5より酸化還元電位は、源泉では非常に低く、還元的な状態である。源泉から流下後、大幅に増加し、600mv近くまで上昇する。その後徐々に減少し、猪苗代湖に流入すると同時に200～300mvまで減少する。図-6にリン酸イオン濃度の流下変化を示す。リン酸イオンは月によって大きく濃度が異なり、源泉で1.4～0.0mg/lまで変動する。リン酸イオン濃度は、図-6のように中流から下流で、増加することがあるが、これらは農排水や生活排水によって供給されるためだと考えられる。しかし増加する地点は月によって異なり、5月では猪苗代湖流入直前に約0.2mg/lまで増加、6月では猪苗代湖までの距離約15km地点で、0.3mg/lまで増加している。

4. 解析

(1) 河川流下過程の鉄の状態

鉄イオンの溶解度は、pH、ORP（酸化還元電位）によって大きく変化する。そこで流下過程において鉄イオンの濃度がpH、ORPと、どのような関係で変化しているかを解析した。採水したサンプルに含まれる溶存態鉄イオンと浮遊態の鉄をあわせた全鉄濃度を高感度ICP発光分光分析装置で測定した。現地でも測定したpHとORPを以下の鉄化学種の安定関係を示す式(1)、(2)式⁴⁾にあてはめて、溶解可能な鉄イオン濃度を求め、流下過程の溶解可能な鉄イオン濃度の変化を図-7に示した。全鉄濃度は源泉よりも、その下流である湯川橋地点で最も高濃度になっている。源泉よりも下流側の鉄イオン濃度が異常に高い幾つかの湧水の混入が原因と考えられる。湯川橋地点の場所は図-1で示す 地点である。この湯川橋地点を境

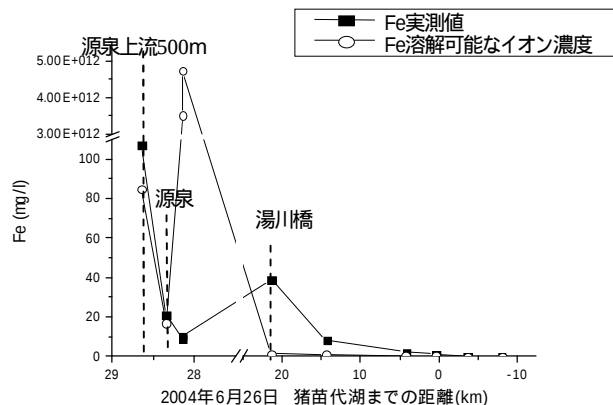


図-7 全鉄濃度と溶解可能な鉄イオン濃度の流下変化

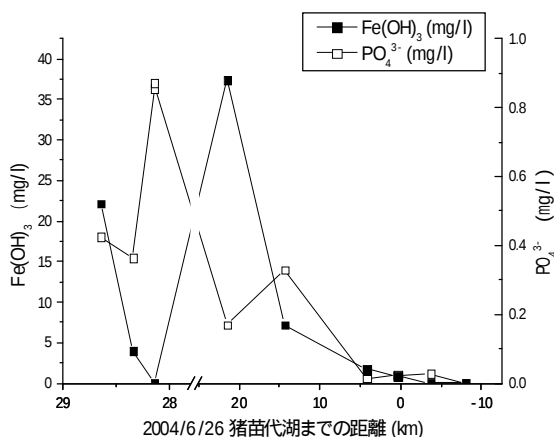
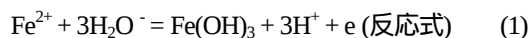


図-8 Fe(OH)₃とPO₄³⁻の流下変化

にして全鉄濃度が減少しており、猪苗代湖内ではほぼ0mg/lである。図-8は水酸化鉄()濃度とリン酸イオン濃度の源泉からの流下変化を比べたグラフである。図-7、図-8は2004年6月の値であるが、他の月も2004年6月と同様であった。鉄化学種の安定関係を示す式は、以下の通りである。



$$E = 1.06 - 0.177\text{pH} - 0.059\log[\text{Fe}^{2+}] \text{ (電位-pH式)} \quad (2)$$

図-7では、源泉上流500mから源泉までの溶解可能な鉄イオン濃度より河川的全鉄濃度のほうが高く、約20mg/lの鉄（河川中の鉄の約2割）は、水酸化鉄()、もしくはその他の浮遊態の鉄に変化すると考えられる。また湯川橋地点より下流側でも、溶解可能な鉄イオン濃度より河川的全鉄濃度のほうが高く、湯川橋地点以降では溶解可能な鉄イオン濃度はほぼ0mg/lであるので、約35mg/lの鉄（河川中の鉄の約10割）は湯川橋地点以降で、水酸化鉄()に変化すると考えられる。

その際の反応式は(1)式で示される。鉄イオンは、流下に伴い空気中の酸素の供給を受けて酸化し、水酸化鉄()を沈殿させる。(1)式ように鉄イオンが、水酸化鉄()

に変化する際リン酸イオンが存在すると、水酸化鉄(Ⅲ)のコロイドと共沈、もしくは次に示す(3)式により、ストレンジャイト($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)として沈殿すると考えられる⁵⁾。その影響と考えられるものに、河川流下過程で図-7の湯川橋地点を過ぎた辺りから河川の石が赤褐色に変化していたことが挙げられる。

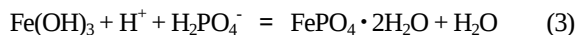


図-7の河川の全鉄濃度から溶解可能な鉄イオン濃度を引いた濃度を水酸化鉄(Ⅲ)濃度と仮定して図-8に示した。図-8の20.1km地点は、水酸化鉄(Ⅲ)濃度が急上昇する地点であるが、この地点においてリン酸イオン濃度は急激に減少している。この傾向は調査期間中常に起こっていた。このことより水酸化鉄(Ⅲ)がリン酸イオンを減少させている可能性がある。そこで次の方法で実験を行った。

実験1

試験管を4本用意し、源泉上流500mのサンプル、源泉のサンプル、湯川橋地点のサンプル、超純水をそれぞれ試験管に入れた。そして試験管を一直線に並べ、4本の試験管を通過するように、横からレーザーを当てた。

実験2

実験1のサンプルに HNO_3 を入れ1%溶液にし、リン酸イオン濃度を測定した。

実験3

湯川橋地点以降の赤褐色に変化した河川の石の表面(赤褐色沈殿)を削り取り、削り取った表面を HCl で溶かした。溶かした溶液のリン酸イオン濃度、鉄イオン濃度、アルミニウムイオン濃度を測定した。

図-9は実験1を図示したものである。そのときの写真が写真-1である。写真-1より、源泉上流地点と湯川橋地点のサンプルにだけ、チンダル現象が見られた。よって源泉上流500m地点と湯川橋地点のサンプルにはコロイドが存在する。このコロイドは図-8の結果から水酸化鉄(Ⅲ)であると考えられる。超純水と源泉のサンプルに、チンダル現象はみられなかった。

図-10は実験2の前後のリン酸イオン濃度を比べたグラフである。 HNO_3 を入れる事でpHを下げ、水酸化鉄(Ⅲ)のコロイドを溶かした。図-2より源泉上流500m地点と源泉のサンプルは HNO_3 を入れる前後で、リン酸イオン濃度は変化しなかった。よって源泉上流500m地点のサンプルの水酸化鉄(Ⅲ)のコロイドにはリンが含まれていない。湯川橋地点のサンプルは HNO_3 を入れることで、リン酸イオン濃度が上昇した。よって湯川橋地点のサンプルの水酸化鉄(Ⅲ)のコロイドにはリンが含まれており、コロイド生成により、リン濃度が低下していると考えられる。

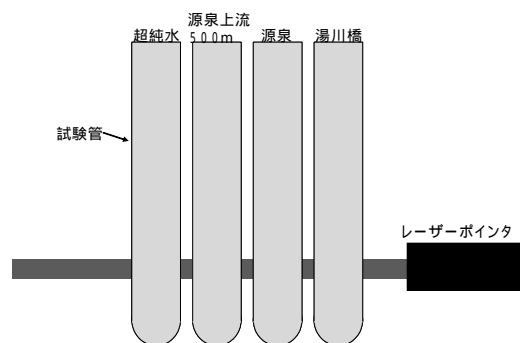


図-9 実験方法

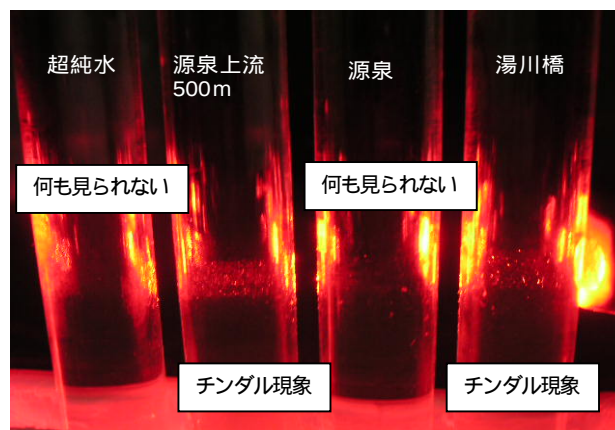


写真-1 チンダル現象

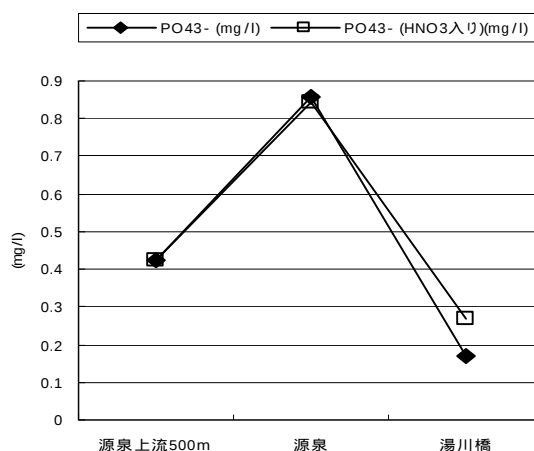


図-10 実験2の前後のリン酸イオン濃度

実験3で使用した石は図-1の 地点付近で採取したものである。図-11は赤褐色沈殿を溶かした溶液の成分(リン酸イオン、鉄イオン、アルミニウムイオン)の割合を示す。図-11のリン酸イオンは0.0062%、鉄イオンは35%、アルミニウムイオンは0.13%である。図-11に示すように赤褐色沈殿物からリンが鉄と共に検出された。鉄とリンは図-8で示したように、pHとORPの変動により水酸化鉄(Ⅲ)濃度が急激に増加する20.1km地点で、リン酸イオン濃度が減少する。リン酸イオンは鉄と相関を持って河川水中から沈殿物として除かれると考えられる。しかし沈殿物中のリンの割合は低く、鉄が圧倒的に高い割合で沈

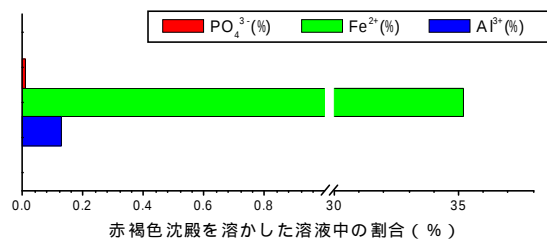


図-11 赤褐色沈殿を溶かした溶液の成分割合

表-1 河川水と赤褐色沈殿物のリン比率

サンプル	$\text{PO}_4^{3-}/\text{Fe}^{2+}$
湯川橋地点の河川水	0.00088
酸川野地点の河川水	0.01034
中の目橋地点の河川水	0.00639
小金橋地点の河川水	0.01277
赤褐色沈殿を溶かした溶液	0.00018

殿している。図-7で述べたように、鉄は溶解可能な量を超えて河川水中に存在するため、沈殿物となって大量に河川から除かれるためである。表-1は河川水と赤褐色沈殿物を溶かした溶液のリン比率を示す。サンプル名の～は図-1に示す地点と対応している。表-1の $\text{PO}_4^{3-}/\text{Fe}^{2+}$ より、赤褐色沈殿を溶かした溶液のリン比率は、～の河川水のリン比率に比べて低いが、赤褐色沈殿物にリンが含まれており、赤褐色沈殿により河川水のリン酸イオン濃度が低下することがわかる。沈殿物の成分比率より、河川水中の鉄イオンが1.0mg沈殿するときリン酸イオンが0.00018mg取り除かれる。

(2)猪苗代湖流入による濃度変化

猪苗代湖に流入する河川は長瀬川以外にも多数あり、長瀬川の河川水は猪苗代湖流入とともに湖水に希釈されている。猪苗代湖流入により温泉湧水が入っている長瀬川の水はどれほど希釈されているのかを求めた。

図-12は猪苗代湖の集水域内にある気象観測所の位置を示し、～の面積の色分けは各流域の集水域を示している。表-2は図-12に示した気象観測所の過去10年間の平均データである。

図-13は表-2を標高-降水量のグラフにしたものである。図-13より猪苗代湖集水域では標高と降水量の間に相関関係がみられる。降水量の標高依存性は様々な研究で確認されており⁶⁾、本研究対象地域においても降水量の標高依存性がみられるため、気象観測所データを元に各流域の降水量を推定した。表-3は各土地利用による流出係数である⁷⁾⁸⁾。表-4に～の各流域集水域の河川流量比を示す。表-4の流出係数は各流域の土地利用⁹⁾から求めた流域の平均値である。表-4より長瀬川の河川流量比は51.6%である。

図-14は表-4で示す各河川の流量比から計算した猪苗代湖水の塩化物イオン濃度、鉄イオン濃度、アルミニウムイオン濃度、リン酸イオン濃度、pH、と実際の猪苗代

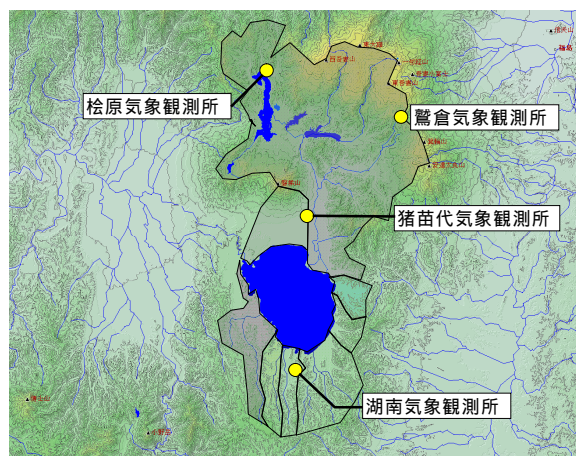


図-12 猪苗代湖集水域内の気象観測所

表-2 気象観測所データ

気象観測所	標高(m)	年間降水量(1996～2005年)(mm)
桧原	824	1923.2
鷺倉	1220	2244
猪苗代	522	1311.2
湖南	536	1437.9

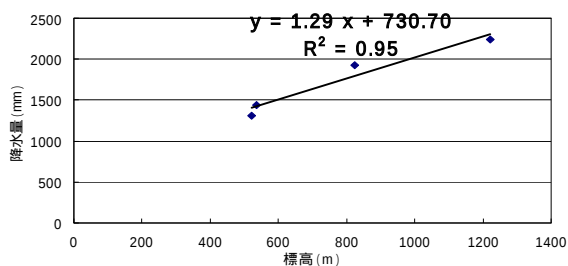


図-13 猪苗代湖集水域内の標高-降水量グラフ

表-3 流出係数

土地分類	流出係数
田	0.75
その他農用地	0.20
森林	0.30
荒地	0.20
建物用地	0.75
幹線交通用地	0.85
河川地及び湖沼	1.00
その他の用地	0.50

表-4 各流域集水域の河川流量比

	流域面積(km ²)	平均標高(km)	予測降水量(mm/年)	流出係数	河川流量比
長瀬川流域	450.5	1.044	2074.1	0.36	51.6%
前川流域	18.5	0.680	1606.3	0.36	1.6%
愛宕川流域	15.9	0.800	1760.7	0.30	1.1%
丹津川流域	74.8	0.658	1577.6	0.35	6.5%
菅川流域	23.9	0.638	1551.5	0.39	2.4%
常夏川流域	24.4	0.679	1605.4	0.38	1.9%
原川流域	43.5	0.682	1609.2	0.37	4.6%
高橋川流域	61.8	0.740	1683.3	0.48	6.2%
猪苗代湖	108.0	0.513	1391.1	1.00	24.0%
合計	821.3			0.45	100.0%

湖の調査期間平均の各濃度を比較したグラフである。図-14の流量比による予測値とは、各河川の各イオンが猪苗代湖に流れ込み、化学変化を起こさずに混合した場合の濃度である。

塩化物イオンは自然水中で分解されたり沈殿したりすることなく水中にとどまるので、廃水の混合や希釈度の

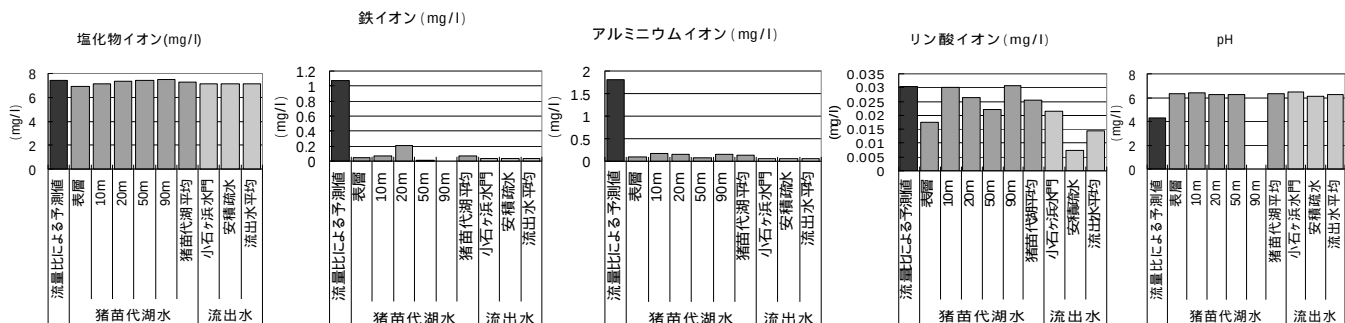
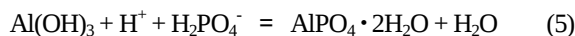


図-14 各河川の流量比から計算した猪苗代湖水の Cl^- 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 PO_4^{3-} 濃度、pHと実際の濃度の比較

指標となる。図-14の塩化物イオンより、流量比による予測値と、実際の濃度がほぼ一致しているので、猪苗代湖水質からみた流量比の予測値は妥当と考えられる。

図-14の鉄イオン濃度グラフは、猪苗代湖の鉄イオン濃度が予測値よりも大幅に低い値を示した。アルミニウムイオン濃度グラフは、猪苗代湖のアルミニウムイオン濃度が予測値よりも大幅に低い値を示した。リン酸イオン濃度グラフより、猪苗代湖のリン酸イオン濃度は、予測値より0割～4割減少しており、猪苗代湖からの流出水のリン酸イオン濃度は予測値より3割～6割減少している。pHグラフは、猪苗代湖内のpHが予測値よりも約2高い値を示した。

鉄イオン濃度、アルミニウムイオン濃度、リン酸イオン濃度はそれぞれ、流量比による予測値よりも低い濃度であった。鉄イオンは長瀬川で変化した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ がそのまま沈殿、及び(3)式によって $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として沈殿することにより濃度を下げ、同時にリン酸イオン濃度を下げていると考えられる。アルミニウムイオンはpHが5以上になるとほとんど溶けない⁴⁾。猪苗代湖内のpHでは(4)式¹⁰⁾により水酸化アルミニウムとして沈殿すると考えられる。またリン酸イオンが存在すると(5)式により $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を生成することが考えられる⁵⁾これによりアルミニウムイオン濃度が減少し、同時にリン酸イオン濃度も減少していると考えられる。また $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を生成する(3)式、及び $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を生成する(5)式の反応が猪苗代湖のpHを上昇させていると考えられる。



5. まとめ

本研究の猪苗代湖に流入する河川流量比は気象観測データ、流域の流出係数をもとに推定した値であり、推定値の誤差により湖内での沈殿物の割合が変化する可能性がある。しかし大幅な推定値の変更がない限り、本研究で述べるリン、鉄、アルミニウムの挙動に影響を与えることはない。

河川流下過程では、pHの上昇とORPの上昇により多量の鉄イオンが水酸化鉄(Ⅲ)($\text{Fe}(\text{OH})_3$)となって沈殿する。

その際リン酸イオンが存在すると水酸化鉄(Ⅲ)と共沈、及びストレンジライト($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)などの鉱物として沈殿すると考えられる。

猪苗代湖流入時のpHの大幅な上昇によりアルミニウムイオンが水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)に変化し、沈殿する。その際リン酸イオンが存在すると水酸化アルミニウムと共沈、及びバリサイト($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)などの鉱物として沈殿すると考えられる。

猪苗代湖に供給されるリン酸イオンは、長瀬川から供給される鉄イオンとアルミニウムイオンにより、流下過程では主に水酸化鉄(Ⅲ)と共沈、湖に流入してからは水酸化アルミニウムと共沈することで、猪苗代湖のリン酸イオン濃度は常に低く保たれている。猪苗代湖では、生物の栄養源となるリンが低く保たれているため、生物発生が抑制され、常に有機物の少ない湖となっている。

参考文献

- 1) 楠田哲也：自然の浄化機構の強化と制御，技報堂出版株式会社，pp.1-3，1994.
- 2) 環境省 水・土壌・地盤環境の保全 公共用水域の水質測定結果，<http://www.env.go.jp/water/index.html>，2006.
- 3) 福島県喜多方建設事務所，河川砂防課，猪苗代湖総合管理計画，pp.1 - 14，2001.
- 4) 多賀光彦，那須淑子：地球の科学と環境（第2版），三共出版，pp.51-57，1998.
- 5) 編著者：G. H. Bolt， M. G. M. Bruggenwert，訳者：岩田進午，三輪春太郎，井上隆弘，陽捷行：土壌の化学，株式会社 学会出版センター，pp.132-135，1989.
- 6) 後藤大輔・井伊博行・平田健正・吉国孝成・大塚康範・金川正敏：環境同位体と流量測定によるトンネル湧水の起源推定，環境工学論文集，第41巻，pp.665-674，2004.
- 7) (社)日本道路協会，道路土工 - 排水工指針，丸善株式会社出版事業部，pp.20-21，1987.
- 8) 土木学会，水理公式集(平成11年版)，p.37，p.360，1999.
- 9) 国土交通省国土計画局，国土数値情報ダウンロードサービス，<http://nlftp.mlit.go.jp/ksj/>，2006.
- 10) 井伊博行・平田健正・田中豊和・西川雅高・中島二夫・梅原鎬一：静岡県中部地域での茶畑由来の湧水・池水・河川水の水質について，水工学論文集，第44巻，pp.1155-1160，2000.

(2006.9.30受付)