えびの長江川の河床堆積物に含まれるヒ素等金属の形態

熊本大学工学部　学生会員　○平山　拓実
熊本大学　正会員　濱　武英
熊本大学　学生会員　春田　蒼

1.　研究背景と目的

2018 年 4 月 19 日，鹿児島県と宮崎県の県境にまたがる硫黄山で噴火した噴泥等がえびの高原付近に水源を持つ長江川水系に流出し，その中に含まれる多量のヒ素によって河川全体が汚染される状況となった．その結果，長江川上流では環境基準値の約 200 倍ものヒ素が検出された．またヒ素だけでなく河川の強い酸化性の原因ともなる Al や Fe などの重金属類も流出し，下流部では pH が 2.1~3.6 と強い酸性を示した．

ヒ素の環境基準として検液 1L に対して 0.01mg 以下，水田においては土壌 1kg につき 15mg 未満と規定が設けられている．またヒ素の特性として宮本ら[1]は Al, Fe 化合物によるヒ素の除去性があるとしている．

長江川の現状としては上流部に河川の酸性化を中和する石灰浄化槽が設置されており，長江川流域の水質は改善の方向に向かっている．しかし，水質の改善については把握できているが，河床堆積物におけるヒ素等の重金属の有無が未知であること，河床堆積物中に沈殿した重金属の潜在的溶出性が把握できていないことが問題点として挙げられる．

研究目的としては河床堆積物中の重金属の潜在的溶出性，移動性を解明するため土壌中の重金属を定量的に評価する．

2.　研究方法

2-1. 研究対象

長江川上流から下流に向かって，上流側からサンプル番号を付けて 8 ヶ所にて河床堆積物を採取した．えびの高原，大原橋，浜川原橋，長江橋，柳ヶ本橋 5 地点，また途中の大原橋，浜川原橋，長江橋は一地点で 2 ヶ所それぞれ土壌を採取した．(サンプル番号 1:えびの高原，2,2’：大原橋，3,3’：浜川原橋，4,4’：長江橋，5：柳ヶ本橋)

図 1 は土壌採取場所の河川断面図である．1 ヶ所のみ採取した地点では河川中心部の水深 10～50cm の表層土壌を採取，2 ヶ所採取した地点については増水時に浸水する場所の土壌を採取した．

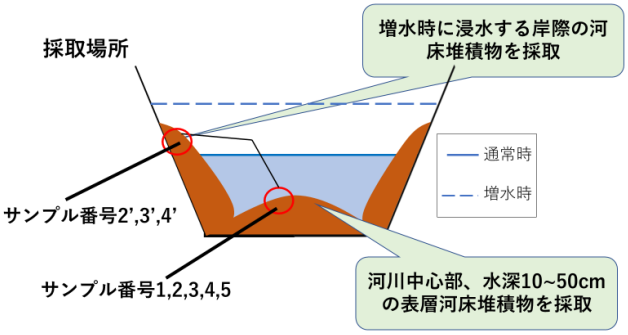

図-1　河床堆積物の土壌採取　河川断面図

2-2.　研究手順

採取土壌で 2mm ふるいに通過した土壌を対象に 250μm のふるいにかけ，ふるい通過率を算出し，その後重金属の逐次抽出法の一つである「改良 BCR 法」を適用した．逐次抽出法とは，試料に対して抽出液を加え，振盪抽出を行った後遠心分離し，この残渣に対して新たな抽出液を加え順次抽出する方法である．抽出液中の重金属の分析には ICP-MS を用いた．今回採用した改良 BCR 法[2]のフローを図 2 に示す．

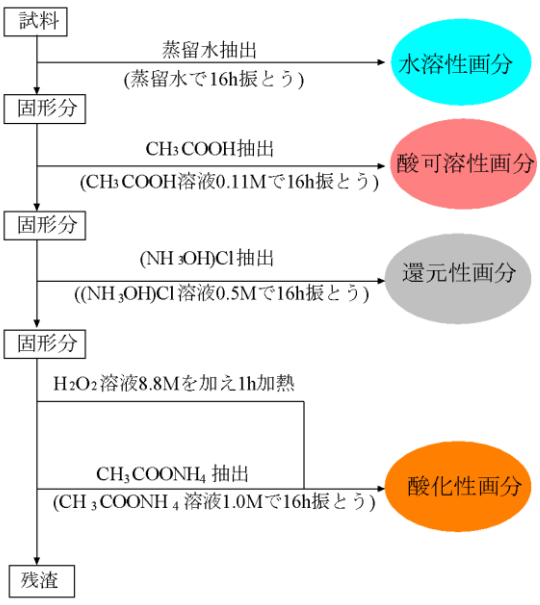

図-2　改良 BCR 法の手順

図 2 の水溶性画分は土壌表面に吸着している重金属の吸着量を把握している．酸可用性画分は酸化物に結合している重金属の吸着量を把握している．還元性画分はより酸化数が大きい酸化物に結合している重金属の吸着量を把握している．酸化性画分は硫化物などに主に結合している重金属の吸着量を把握する．水溶性画分と酸可溶性画分はそれぞれ河川水で溶出可能性のある画分，酸性雨などで酸性が強くなった場合，溶出可能性のある画分である．図 2 の下のフローにいくにつれて，河川中に溶出しにくい画分となる．また，図 3 に本研究の抽出手順を示す．

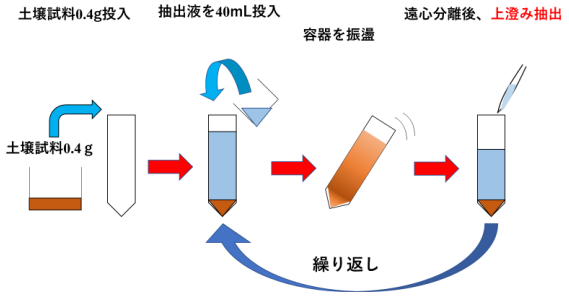

図-3　抽出手順

3.　研究結果

ヒ素の水溶性画分と酸可溶性画分の分析結果を図 4 に，還元性画分と酸化性画分の分析結果を図 5 に示す．

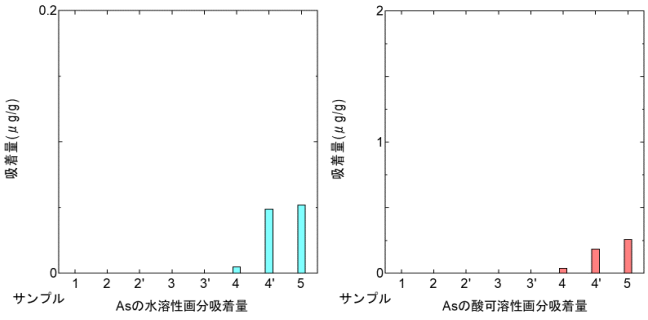

図-4　ヒ素の水溶性画分，酸可溶性画分

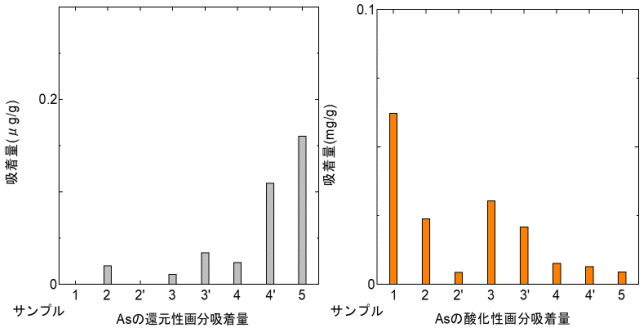

図-5　ヒ素の還元性画分，酸化性画分

図 4 の分析結果から水溶性画分，酸可溶性画分双方とも，硫黄山に近い調査地の河床堆積物ほどヒ素吸着量は多いと予想したが，逆に下流部の調査土壌の方がヒ素吸着量が多い結果となった．また図 5 の分析結果では硫化物等に結合しているヒ素，すなわち酸化性画分では，上流部ほど硫化物に結合する溶出性の低いヒ素の吸着があった．またヒ素の還元性画分と酸化性画分を比較すると，画分量の増減が逆となった．この結果から，ヒ素の吸着形態の存在割合が違う可能性があり，ヒ素は化学形態ごとに吸着性も異なる可能性がある．

次に図 6 に Fe と Al の還元性画分と酸化性画分を一つのグラフにて示す．

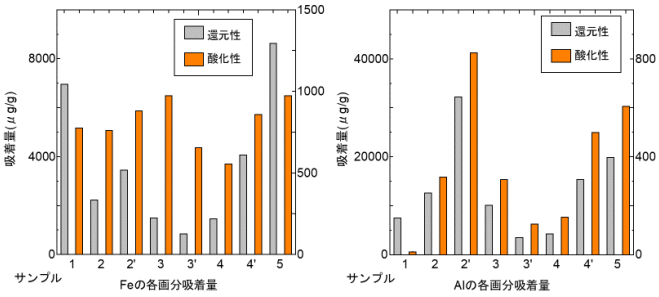

図-6　Fe と Al の還元性画分と酸化性画分

図 6 の分析結果より　Al，Fe 双方とも吸着量が多く，特に Al は還元性，酸化性画分も同様の増減傾向が見られた．

4. まとめ・考察

全体的に調査河床堆積物には特筆したヒ素吸着がみられないため，化学物理的作用で土壌から溶出した可能性が考えられる．また上流部に吸着しているヒ素は溶出性より吸着性の方が支配的であり，これは硫化物とヒ素の結合が大部分を占めていることを示唆している．最後に増水時で浸水する河床堆積物中にヒ素は通常時と比べて少量であったのは河川水によって新たにヒ素が運搬されていないためと考えられる．

【参考文献】

1)　宮本ら：廃水中のヒ素の除去に関する基礎的研究（第 1 報）UDC 622.793:549.24

2)　貫上佳則ら：改良 BCR 逐次抽出法による汚染土壌中の重金属の形態と溶出特性の評価　土木学会論文集 G Vol.64 No.4, 304-313, 2008.12