

硫酸酸性河川におけるイオン種の挙動について

山形大学 工学部

山形大学 工学部

山形大学大学院 理工学研究科

山形大学大学院 理工学研究科

山形大学大学院 理工学研究科

山形大学大学院 理工学研究科

正会員

○ 佐々木 貴史

三條 優

曳地 和博

原 瑛

吉川 栄史

遠藤 昌敏

正会員

背景および目的：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る。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、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。山形県米沢市を流下する松川は、最上川源流の一つであり、上流部には旧西吾妻硫黄鉱山が存在している (Fig.1)。山形大学工学部ではその流域全体を対象として夏季と秋季に経年的な水質調査を行っている。本研究では、酸性河川において支流や農業および生活排水などの流入による流下に伴う水質変動および大量の降雨や融雪などの降水イベントによる水質の短期変動を詳細に把握するため、春季および秋季における経年水質調査に加え数ヶ月スパンの短期における日ごとの定点観測を行った。

調査方法：経年水質調査は 1977 年から夏季と秋季において年 2 回実施した。採水地点は現在、Fig.1 に示される合計 16 地点である。Fig.1 中の 3 に示した浸透枡には地下浸透処理施設が設けられており、中和処理を行った後、下流に放出している。測定項目は pH と導電率 (EC)、水温、金属イオン濃度 (Na, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd, および Pb)、陰イオン濃度 (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)、蒸発残留物である。また、今回は河川の底質を採取し、酸分解の後、金属イオン濃度を測定した。定点観測は 2012 年 (4/12-6/30) に行った。採水地点は、水質が大きく変動する地点である福田堰を選択した。測定方法は経年調査と同様である。データ解析の際は降水量について気象庁の米沢観測所のアメダスデータ¹⁾を、流量については福田堰付近の相生観測所の水位データ²⁾を使用した。

結果および考察：松川における鉱山廃水は 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が行われているものの松川の上流部では河川の酸性化が発生している。地下浸透処理後の河川水では溶解する鉄やアルミニウム等の金属イオン濃度がある程度低下し (Fig.2)、有害金属類も環境基準値

以下を示し、pH が 4-4.5 付近まで上昇することを確認している (Pb : 3 μ g/L, および Zn : 14 μ g/L)。松川における浸透処理が有効に機能しており、水質改善に寄与しているといえる。しかしながら、合流点から中流部の福田堰までは pH の明確な上昇は見られず、弱酸性 (pH4.5 付近) の状態が維持されることが確認されている。福田堰以降の調査地点では、Cl⁻と NO₃⁻濃度が大きく上昇する傾向を示した。この福田堰以降は市街地に位置しており、生活排水の流入が Cl⁻および NO₃⁻濃度上昇の主な原因と考えられる。また、溶解性 Al 濃度が 1.8mg/l 程度から 0.24mg/l 程度まで減少し、八木橋地点では pH が中性である 7 付近まで上昇した。アルミニウムはその加水分解過程において Al(OH)₃ 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⁻) を消費する。従って、この pH の上昇は支流の流入による希釈効果とアンモニア等のアルカリ源の供給のみならず、溶存 Al の加水分解にも起因すると考えられ、溶存金属イオンの加水分解が松川における pH の挙動に影響をおよぼしている可能性が高いことが示唆された。岩手県北部に位置する酸性河川赤川にお

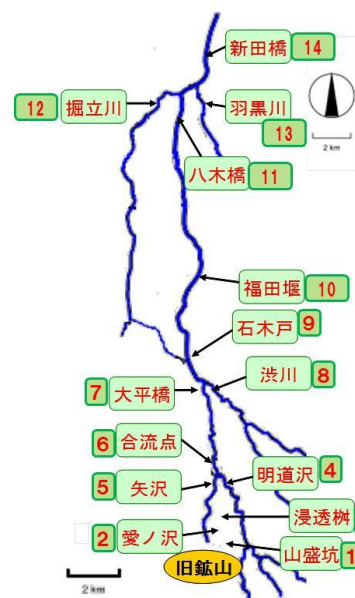


Fig. 1 経年調査採水地点

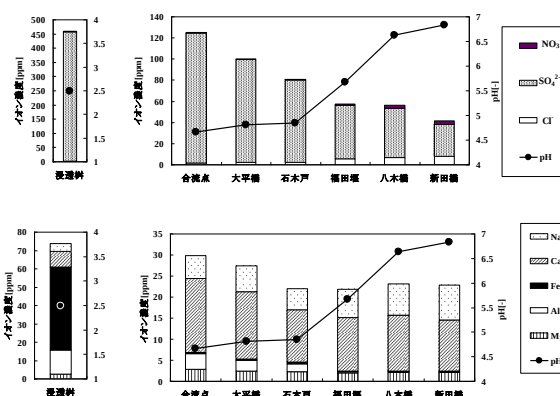


Fig.2 採水地点および本流の pH と溶存イオン濃度

キーワード 酸性化河川 水質モニタリング 有害金属

連絡先 992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16 山形大学 工学部 機器分析技術室

電話番号 0238-26-3383 E-mail : atsushi@yz.yamagata-u.ac.jp

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³⁾。Nordstrom D. K. らはカリフォルニア州の酸性河川において流下に伴う溶存 Al 濃度の低下が非結晶の $\text{Al}(\text{OH})_3$ の溶解度曲線に概ね一致することを報告している⁴⁾。

この福田堰-八木橋区間における pH 上昇は支流の流入に伴う希釈やアルカリ源の供給による Al の溶解度の変化に伴って Al 濃度が減少することに起因していると考えられる。またこのことから、短期の水質変動の把握を目的とした定点観測地点として Al 濃度変化が著しい福田堰地点を選択した。春季の定点観測における pH と EC の挙動を Fig.3 に示す。全期間を、雪解けの影響で水位が高い値で安定する融雪期、水位が次第に減少していく遷移期、雪解けの影響が無くなり水位が低く安定する平水時の三つの期間に分けた。また 2011 年と 2012 年と比較するにあたって、pH や水位などに共通の傾向が見られた遷移期についてのデータを用いて詳細な解析を行った。その結果を Fig.4 に示す。2011 年では、水素イオン濃度に対して Al^{3+} は高い相関関係を示したが、水位や Ca^{2+} 濃度などの各溶存イオン濃度とは相関関係が見られなかった。また、 Al^{3+} 以外の主要な溶存イオンは水位と高い負の相関を示した。このことから水位が大きく減少する融雪期において、水素イオン濃度と Al^{3+} は水量の変化にほぼ影響を受けておらず、特異的な挙動を示し

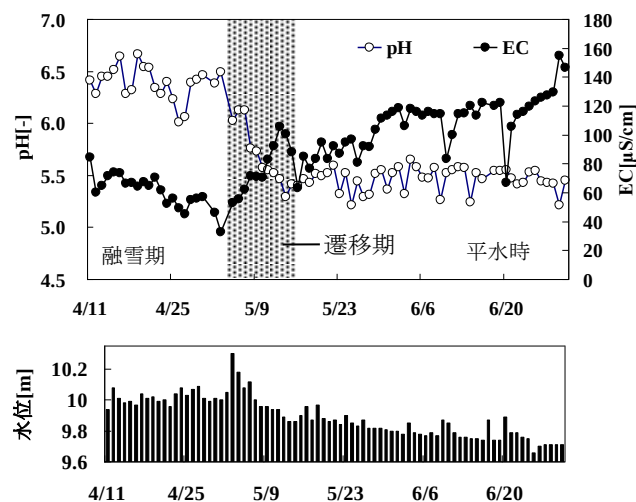


Fig.3 福田堰における pH, EC および水位の挙動 (2012 年)

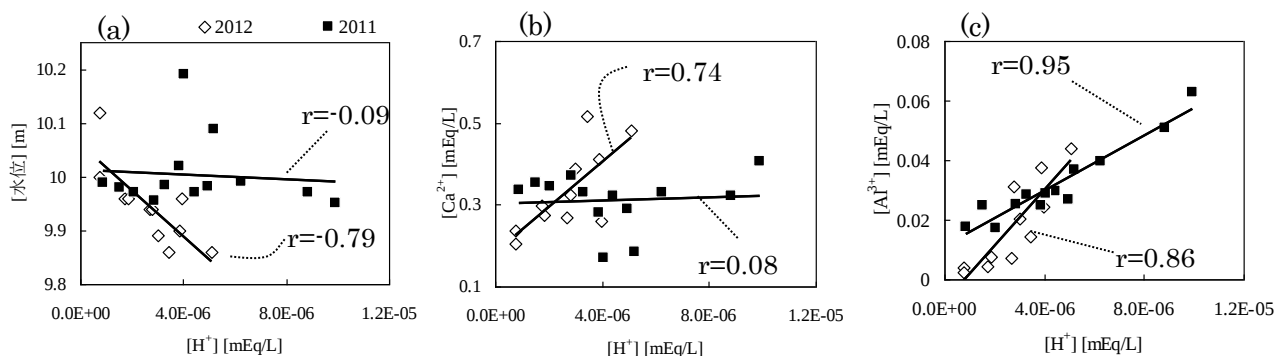


Fig.4 福田堰における水素イオン当量濃度と水位(a), Ca^{2+} (b)および Al^{3+} (c) (2011 および 2012 年)

ているといえる。前述の経年調査結果において、溶存 Al の加水分解による pH 緩衝効果が示唆されており、2011 年の定点観測における水素イオン濃度と Al^{3+} 濃度の挙動もこの pH 緩衝効果に起因すると考えられる。一方、2012 年では水素イオン濃度に対して水位が負の相関を、 Ca^{2+} および Al^{3+} 濃度がそれぞれ高い値を示した。また、2012 年においては主要なイオン全てが水位と負の相関を示した。2012 年遷移期では期間を通して Al^{3+} 濃度が 2011 年と比較して低い値で推移しており、上流部からの鉱廃水の流入量が減少していたといえる。したがって、2012 年では加水分解反応を起こす溶存 Al の減少により、pH 緩衝効果が明確には発現しなかったと考えられる。

まとめ

- pH は福田堰から八木橋の間で急激に上昇し、一方で Al の濃度が減少している。このことから、この区間において Al の加水分解による pH 緩衝効果が pH の挙動に影響を及ぼしていると言える。
- 水位や水素イオン濃度、種々のイオン濃度との相関関係を解析することにより、pH を変動させる要因として、2011 年は、Al の加水分解によるものが大きく、また 2012 年においては希釈効果によるものが大きいということが明らかとなった。

参考文献

- 1) 気象庁, 気象庁月報 2002-2011
- 2) 国土交通省 水門水質データベース (<http://www1.river.go.jp/>)
- 3) Atsushi Sasaki, Ayumi Ito, Jiro Aizawa and Teruyuki Umita, Influence of water and sediment quality on benthic biota in an acidified river, WaterResearch, Vol.39, 2517-2526, 2005.
- 4) Darrell Kirk Nordstrom and James W. Ball, The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters, science, Vol.232, 54-56, 1986