

(40) 金属加水分解生成物が付着藻類の増殖に及ぼす影響

Effect of metal hydrolytic products on the growth of attached algae

佐々木貴史*, 伊藤歩**, 高橋真司*, 相澤治郎*, 海田輝之*
Atsushi SASAKI*, Ayumi ITO**, Shinji TAKAHASHI*,
Jiro AIZAWA* and Teruyuki UMITA*

ABSTRACT; The river Akagawa has been receiving the effluent from an acid mine drainage treatment plant. Intensive investigations were conducted to study the effect of the effluent on the growth of attached algae in the river Akagawa. From the results obtained by multivariate analyses of the data based on these intensive investigations, it was suggested that the metals in the sediments had an adverse effect on the growth of attached algae, and especially, Al in the sediments had the most adverse one. We carried out the investigation in the river Akagawa focusing on the Al forms classified into monomeric fraction (Al-a) and polymeric one (Al-b) by the ferron method. The result showed that the middle reaches had a high concentration of Al-b containing phytotoxic Al_{13} polycation compared with the upper and lower reaches. In batch culture experiments of attached algae, it was found that an addition of Al to the culture accelerated the decay of algae severely in the pH range from 4 to 5. From these results, there is a possibility that the low content of Chlorophyll *a* in the sediment observed in the middle reaches of the river Akagawa is caused by Al-b formed by hydrolysis.

KEYWORD; Attached algae, Sediments, Aluminum, Hydrolytic products, Acidic river

1. はじめに

鉱業活動に由来する人為的な鉱害の中で、鉱床や坑道から流出する強酸性鉱山廃水の河川への流入は、その流域の広範囲な自然環境に甚大な被害を与える^{1), 2)}。今日では、ほとんどの鉱山において中和処理等の対策がなされており、その被害は確実に軽減されている。しかしながら、現行の鉱山廃水処理は、人の健康や利水の観点から見た水質基準を満たすために行われており、水域生態系における生物やその多様性の保全及び回復に対しての有効性は十分に議論されていないのが現状である。現在、自然再生推進法の施行等により河川生態系の修復や保全の必要性が大きく注目されており、pHや金属並びにその形態等の環境因子が生態系に与える影響を詳細に把握し、環境因子と生態系の関係を明らかにすることは、今後、水環境の修復及び再生に対する目標を設定し、その成果を評価する上で非常に重要である。

岩手県と宮城県を流下する北上川の上・中流部は、かつて東洋最大の硫黄鉱山と言われた旧松尾鉱山から排出される鉱山廃水により壊滅的な被害を受けていた^{3), 4)}。その後、中和処理施設の稼働により北上川の水環境は改善されたが、北上川の上流に位置し、廃水処理水を直接受容する赤川は上流部が依然として酸性状態のままであり、その全域を通した水環境の調査はほとんど行われてこなかった。著者らは、赤川の水環境に及ぼす鉱山廃水処理水の影響を検討してきており、赤川上流部では低 pH や河川水中に存在する高濃度の金属イオンよりも、河床への金属水酸化物の堆積が付着藻類の増殖を強く制限する因子になっていること、一方、中流部では、pH は 5 程度まで上昇し、金属濃度、堆積物量が共に減少するにもかかわらず、藻類量は少

*岩手大学工学部建設環境工学科

(Department of Civil and Environmental Engineering, Iwate University)

**岩手大学大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻

(Graduate school of Frontier Materials and Functional Engineering, Iwate University)

なく、上流部に比べて河床への Al の堆積が顕著であることを報告した⁵⁾。Al イオンは植物の成長を阻害し、さらにその程度は pH に依存した Al イオンの形態によって異なることが報告されている^{6),7)}。しかしながら、この赤川中流部における付着藻類の増殖阻害が Al 等の金属が河床へ堆積することに起因しているのか、さらには、Al イオンの加水分解過程で生成される Al 重合イオンが存在し、河床に生息する付着藻類の増殖阻害の要因となっているのかという点については明らかになっていない。

以上の背景から、本研究では、酸性河川における複合的な環境因子を整理及び統合し、付着藻類の増殖に影響を与える要因を抽出するために、赤川において水質、河床堆積物及び付着藻類について 2001 年度冬季と 2002 年度夏季に現地調査を行い、これらのデータを用いて多変量解析を行った。さらに、Al 重合イオンの存在可能性と藻類の増殖に与える影響を明らかにするために、赤川における Al 加水分解生成物の分布に関する現地調査と Al を添加した付着藻類の培養実験を行った。

2. 赤川の概要と調査地点

赤川は、岩手県八幡平に源を発し、北上川に注ぐ松川と合流する流程約 35km の河川である。その源流部では旧松尾鉱山跡の中和処理施設からの処理水（流量：17～18m³/min）が流入している。調査地点は図-1 に示すように中和処理施設を基準として、約 100m 上流に処理水の影響を受けない St.1、約 100m 下流の下の橋付近に St.2、約 6km 下流の富士見橋付近に St.3、約 14km 下流の盲平橋付近に St.4、約 18km 下流の赤川橋付近に St.5、長川合流直後に St.6、約 22km 下流付近に St.7、涼川合流から約 200m 下流に St.8、約 31km 下流の東大更橋付近に St.9 を設置した。St.1～2 は山間部を流れ、周辺には人家は無く、人為的影響は少ない。St.3 からは周辺に人家や田畑が増え、その家庭排水、農業排水及びし尿処理水を受容し始め、同程度の流量を持つ支流が合流する。下流部は松川との合流地点まで稲作を中心とした農業地帯であり、St.7 付近には住居、小商店街、工場等が若干見られる。流域人口は約 6000 人である⁵⁾。

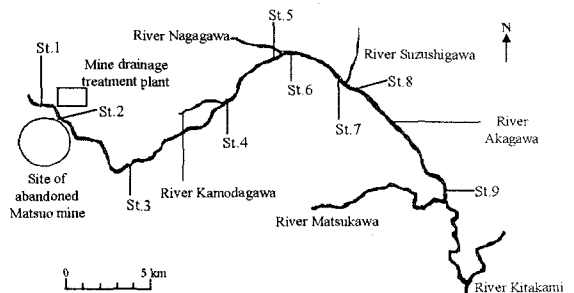


図-1 赤川の概要と調査地点

3. 赤川における水質、河床堆積物及び付着藻類に関する調査

3.1 実施期間

調査の実施期間は 2001 年 10 月 10 日から 12 月 4 日と 2002 年 8 月 28 日から 10 月 16 日までのそれぞれ 50 日間とした。堆積物と付着藻類の採取及び水温の測定を 2001 年度では、10 月 10 日、11 日、12 日、13 日、14 日、19 日、30 日、11 月 8 日、19 日、12 月 4 日の計 10 回行い、2002 年度では、8 月 28 日、9 月 3 日、18 日、23 日、10 月 3 日、16 日の計 6 回行った。河川水の採取と流量測定は平水時であった 2001 年 10 月 10 日、11 月 1 日、12 月 4 日と 2002 年 8 月 25 日、9 月 26 日、10 月 18 日のそれぞれ計 3 回行った。また、2001 年度では調査期間中、八幡平地区での合計降雨量は 110mm であり、15mm/day 以上の降雨はなかったが、2002 年度では調査開始から 35 日目に 50mm/day を超える降雨があり^{8),9)}、赤川において流量の増加に伴う堆積物の明らかな剥離が確認された。そこで後述の解析では、2002 年度の堆積物に関しては調査開始から 27 日目までのものを、2001 年度では経過日数が 2002 年度 27 日目に最も近い 30 日目をそれぞれ使用した。

3.2 調査方法

3.2.1 流量

流量は、川幅 1～2m 間隔で水深と広井式流速計を用いた 1 点法による流速の測定を行い算出した。

表-1 水質分析項目と分析方法

分析項目	分析方法
pH	ガラス電極法
SS	ガラスフィルター過法
TOC	燃焼酸化-赤外線分析法
NH ₄ -N	インドフェノール青吸光度法
NO ₂ -N	ナフチルエチレンジアミン吸光度法
NO ₃ -N	銅・カドミウム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光度法
Org-N	ケルダール窒素と NH ₄ -N の差分
T-N	各態窒素の総和
PO ₄ -P	モリブデン青吸光度法
T-P	過硫酸アンモニウムで分解後、モリブデン青吸光度法

3.2.2 水質

水質分析用の河川水は、酸で洗浄した後に蒸留水で洗浄したポリエチレン製容器に金属分析用とその他の水質分析用に分けて採取した。なお、酸による洗浄は金属分析用を硝酸、その他の水質分析用を硫酸で行った。分析項目及び分析方法を表-1に示す。

金属については、採取した河川水を孔径1 μ mのメンブレンフィルターでろ過したものを溶解性金属試料とし、ろ過しないものを全金属試料とし、硝酸による加熱分解を行った後、ICP-MS (Yokogawa Analytical Systems HP-4500) を用いてAl, As, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Znの11項目について分析を行った。なお、前処理及び分析の方法は、河川水質試験方法(案)¹⁰⁾並びに下水試験方法¹¹⁾を参考とした。

3.2.3 河床堆積物と付着藻類

付着藻類を含む河床堆積物は、河床に設置したモルタル製付着板(30cm×30cm×5cm)上の堆積物とし、乾燥重量、強熱減量、Chlorophyll *a* 量及び金属含有量を測定した^{10),11)}。付着板は、それぞれの調査地点において、水深20cm程度の早瀬に5枚ずつ設置した。堆積物の採取方法は以下の通りである。

まず、乾燥重量、強熱減量、金属含有量については付着板の上面の5cm×5cm、Chlorophyll *a* 量については10cm×10cmの範囲にそれぞれ区切ったものを1サンプルとし、各調査地点で堆積物をブラシで擦り取り、蒸留水でプラスチック製容器に流し込み採取した。なお、Chlorophyll *a* 量のみ2サンプル採取した。

また、金属の分析は、サンプルに硝酸を添加して加熱した後には王水を添加し、さらに加熱分解を行った後、ICP-MSを用いて前述の11項目について行った。

3.3 現地調査データの解析手法

現地調査から得られた水質(平均値)及び底質データを集約するために、*z*変換後に主成分分析を行った。その後、赤川の水質及び底質に由来する環境因子が河床での付着藻類の増殖に及ぼす影響を評価するために、抽出された主成分の得点を説明変数、河床堆積物中のChlorophyll *a* 量を目的変数として重回帰分析を行った。なお、全ての統計的解析にはSPSS 12.0Jを使用した。

3.4 現地調査の結果及び考察

3.4.1 流量及び水温

2001年度冬季と2002年度夏季に実施した現地調査における調査地点毎の平均水温と平均流量を図-2に示す。平均水温は堆積物採取時における2001年度10回及び2002年度6回のデータの平均値であり、平均流量は両年度共に3回のデータの平均値である。平均水温は2001年度

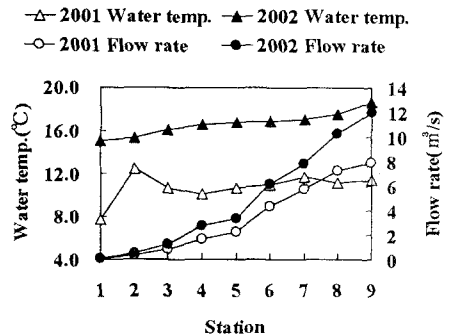


図-2 2001 及び 2002 年度の現地調査における水温と流量の流下方向変化

表-2 各調査地点の水質平均値

Station	SS	TOC	T-N	T-P
1	5.93	1.18	0.25	0.01
	(4.23)	(0.14)	(0.12)	(0.008)
2	9.07	1.21	0.29	0.02
	(7.04)	(0.42)	(0.02)	(0.007)
3	9.40	0.89	0.21	0.02
	(2.98)	(0.54)	(0.08)	(0.005)
4	16.3	1.43	0.38	0.02
	(6.1)	(0.18)	(0.07)	(0.015)
5	11.4	0.99	0.67	0.02
	(1.6)	(0.14)	(0.21)	(0.002)
6	15.1	1.08	0.84	0.11
	(1.3)	(0.15)	(0.29)	(0.02)
7	16.7	1.15	0.83	0.09
	(1.8)	(0.10)	(0.23)	(0.02)
8	18.5	1.72	1.03	0.08
	(1.0)	(0.28)	(0.31)	(0.02)
9	20.7	1.49	1.07	0.08
	(0.8)	(0.44)	(0.31)	(0.01)

・()内のデータはSDを示す, n=6

表-3 各調査地点のpHと全金属濃度の平均値

Station	pH	Al mg/l	Ca mg/l	Cr µg/l	Mn mg/l	Fe mg/l	Ni µg/l	Cu µg/l	Zn µg/l	As µg/l	Cd µg/l	Pb µg/l
1	3.5	20.6	18.6	8.64	1.03	15.7	36.3	11.0	33.9	16.3	0.477	3.22
	(0.07)	(6.3)	(1.7)	(2.48)	(0.20)	(3.9)	(4.29)	(0.7)	(10.2)	(2.7)	(0.095)	(0.90)
2	3.7	38.8	214	17.3	0.736	18.8	171	8.10	58.4	15.5	3.12	9.73
	(0.14)	(10.5)	(41.4)	(2.5)	(0.13)	(1.5)	(26.2)	(0.69)	(1.2)	(1.4)	(0.67)	(1.18)
3	3.6	17.0	81.8	9.49	0.500	7.01	78.1	15.5	21.1	9.48	1.10	3.59
	(0.16)	(3.69)	(17.9)	(2.69)	(0.05)	(3.09)	(11.2)	(15.3)	(24.5)	(3.82)	(0.21)	(1.03)
4	3.6	14.7	72.7	8.28	0.523	7.17	59.5	7.35	27.2	9.31	1.02	3.04
	(0.17)	(3.56)	(17.5)	(0.92)	(0.07)	(0.76)	(10.9)	(1.43)	(8.8)	(4.39)	(0.12)	(0.55)
5	4.6	6.94	37.0	5.65	0.251	2.12	33.6	4.22	10.4	7.01	0.431	1.62
	(0.12)	(1.08)	(7.3)	(0.63)	(0.04)	(1.56)	(5.5)	(1.26)	(10.3)	(2.86)	(0.095)	(0.65)
6	4.8	5.07	28.2	2.96	0.187	1.42	25.6	4.04	9.97	6.93	0.325	1.62
	(0.06)	(0.66)	(4.5)	(1.54)	(0.01)	(1.06)	(3.3)	(1.80)	(6.45)	(3.05)	(0.056)	(0.31)
7	5.2	3.50	20.9	2.36	0.137	1.39	18.4	3.68	6.58	5.95	0.218	1.08
	(0.22)	(0.30)	(4.3)	(0.40)	(0.01)	(0.92)	(2.3)	(0.48)	(2.37)	(3.72)	(0.059)	(0.46)
8	6.2	2.25	16.1	1.59	0.092	1.07	12.3	4.85	7.04	7.20	0.148	1.30
	(0.59)	(0.81)	(2.9)	(0.69)	(0.03)	(0.54)	(2.8)	(0.96)	(6.31)	(2.419)	(0.058)	(0.15)
9	6.8	2.10	16.2	2.17	0.102	0.532	13.7	4.05	6.70	7.01	0.114	0.651
	(0.29)	(0.24)	(3.8)	(0.28)	(0.01)	(0.73)	(1.4)	(0.58)	(3.46)	(2.59)	(0.031)	(1.80)

・()内のデータはSDを示す, n=6

冬季, 2002 年度夏季でそれぞれ 7.7~13℃, 15~19℃を推移していた。水温の流下方向変化は 2002 年度夏季では上流から下流に向かって徐々に上昇しているが, 2001 年度冬季では St.2 で急激に上昇している。これは, 水温が季節によらずほぼ一定を保っている処理水が St.2 直上で流入するためである。流量は 2002 年度夏季の方が 2001 年度冬季に比べて高い値を示した。

3.4.2 水質

流下に伴う水質の変化は, 2001, 2002 年度の調査を通して類似した傾向を示した。2002 年度夏季に実施した 3 回の水質調査の平均値を表-2 に示す。SS, 窒素及びリンの濃度は上流部で低く, 流下に伴い上昇する傾向にあり, 特に, リンは St.6 から急激に値が高くなった。これは中流以降で多くみられる農業排水, 家庭排水及びし尿処理水の流入による影響が大きいものと考えられる。赤川において存在する窒素はほとんどが $\text{NO}_3\text{-N}$ と有機態窒素から構成されており, リンは全リンの半分程度が $\text{PO}_4\text{-P}$ として存在していた。

表-3 に 2002 年度夏季に実施した 3 回の水質調査における河川水の pH と全金属濃度の平均値を示す。pH は St.1 で最も低く, St.2 で中和処理水の流入により一旦上昇するが, St.3 で再度低下することが特徴として挙げられる。殆どの金属の濃度は, 処理水の流入を受ける St.2 で上昇した。中流部以降では, 流下に伴って各金属とも相対的に減少している。金属濃度の低下は, 支流の流入による希釈と, それに伴う pH の上昇による沈殿とに対応しているものと考えられる。

3.4.3 河床堆積物と付着藻類

図-3 に調査開始から 2001 年度の 30 日目と 2002 年度の 27 日目の河床堆積物の乾燥重量中における強熱減量と Fe, Al, Ca の含有量をあわせて示す。図中の Others は, 上記の物質以外の無機物量を示す。なお, それぞれの地点における Fe, Al, Ca 以外の分析を行った金属の含有量の乾燥重量に占める割合は 1.4%未満であった。赤川の河床堆積物は, 河川水中に高濃度で存在する金属から構成されていた。堆積物中の金属種に注目すると, 両調査年度ともに上流部の St.1~St.4 において Fe の堆積量が非常に多く, 中流部の St.5~St.8 は Ca と Al の堆積量が増え, 特に Al の増加が顕著であった。この流下に伴う金属堆積量の変化は, pH の上昇に伴う金属の溶解度の低下によるものと考えられる。また, 赤川では pH の季節的, 経年的変動が小さい¹²⁾ことから考えて, 各金属が顕著に堆積する地点は季節等の影響を受けずほとんど変化しないといえる。

図-4 に調査開始から 2001 年度の 30 日目と 2002 年度の 27 日目の河床堆積物中の Chlorophyll a 量を示す。各調査地点における 2001 年度と 2002 年度の Chlorophyll a 量は, 2002 年度の方が明らかに高い値となった。これは図-2 に示したように季節による水温

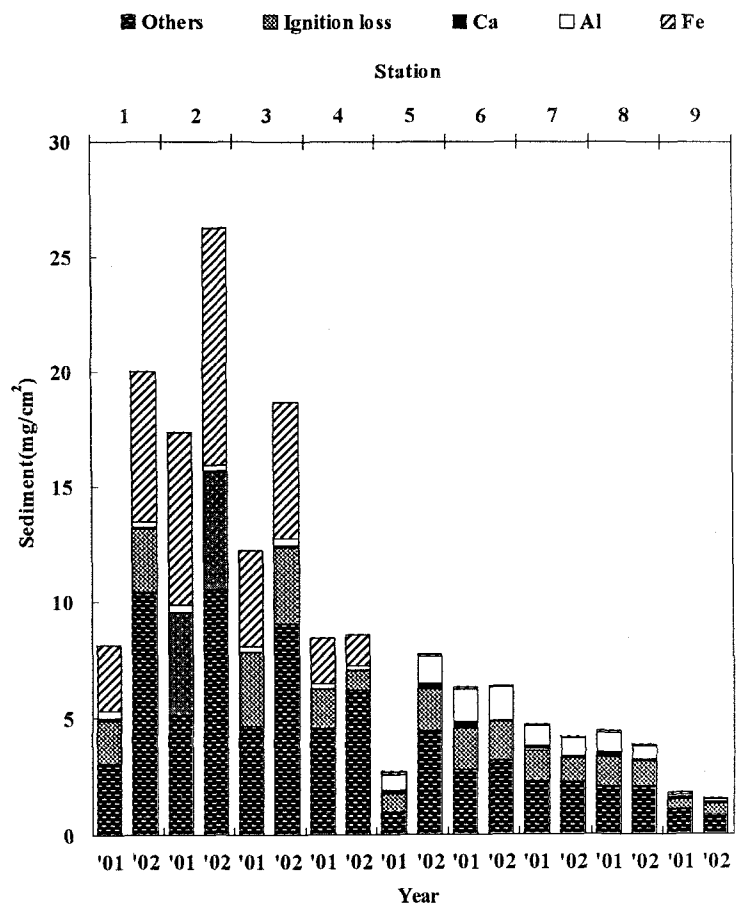


図-3 河床堆積物乾燥重量中の各金属含有量

の違いが大きく影響しているものと考えられる。流下方向に沿った Chlorophyll *a* 量の変化をみると、水温が最も低く Cu 濃度が高い 2001 年度の St.1 では Chlorophyll *a* 量が他の地点に比べて最も低かった。2001 年度の St.2 で Chlorophyll *a* 量の上昇が確認できるが、これは上述のように冬季であるにもかかわらず、定常的な処理水の流入により、水温が高く維持されたためといえる。また、2001 年度、2002 年度の双方において Chlorophyll *a* 量は、支流が流入する St.4 で一度上昇するものの、中流部以降の St.5 と St.6 で再度低下し、St.9 で急激に高くなる傾向を示した。

以上より、St.2 において上述した鉱山廃水処理水の水温の影響がみられるものの、pH が低く、河川水の金属濃度が高く堆積物量が多い他の上流地点では、付着藻類の増殖が大きく制限されており、また、赤川中流部以降の St.5 と St.6 では、pH が上昇し、河川水の金属濃度と堆積物量が低下し、窒素、リン濃度が増加するにもかかわらず、付着藻類の増殖が阻害されていることが明らかとなった。

3.4.4 現地調査データの統計的解析と考察

赤川のような酸性河川において付着藻類の増殖に影響を及ぼす環境因子は、水温や流速等の物理的な環境因子の他に、河川水の水質に関連する環境因子や金属水酸化物等の堆積物に関連した環境因子等が考えられる。これらの環境因子の中で赤川における付着藻類の増殖を阻害する要因を明らかにするために、以前、著者らは赤川の河川水を様々な pH 条件に調整した溶液を作成し、その溶液で藻類を培養する室内実験を行った⁵⁾。その結果、赤川上流部のような低 pH で重金属濃度が高い水質条件では、付着藻類相は耐酸性の藻類数種のみから構成されており貧弱であるが、中性付近の pH で溶解性金属をほとんど含まない環境よりもむしろ Chlorophyll *a* 量が増加することを示した。この増加は、上述の現地調査の結果と大きく異なっていた。これは、上流部では Fe 等の金属が河床に堆積するためであり、河床への金属水酸化物等の連続的な堆積が付着藻類の増殖を強く制限する要因になっていることが推察される。そこで、複合的環境因子が付着藻類の増殖に及ぼす影響を明らかにするために、2001 年度及び 2002 年度の現地調査データについて、堆積物中の各金属含有量、pH、総リン及び総窒素の変量を整理、統合するために主成分分析を行った。解析の対象としては、2001、2002 年度のデータの中で、降雨等による河床堆積物の剥離が無く、調査開始から経過時間になるべく長く、かつ各年の経過時間がほぼ等しい、2001 年度の 30 日目と 2002 年度の 27 日目

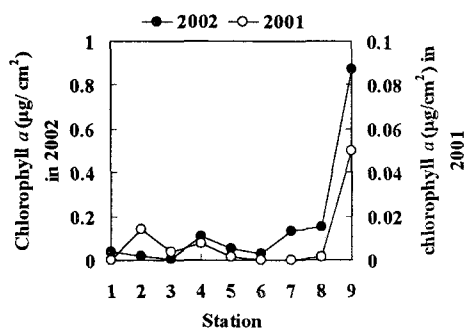


図-4 河床堆積物中における Chlorophyll *a* 量の流下方向変化

表-4 主成分分析による因子負荷量及び累積寄与率

Variable	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5
Sediment of Cd	0.962	-	-	-	-
pH	0.956	-	-	-	-
T-N	0.822	-	-	-	-
T-P	0.581	0.487	-	0.483	-
Sediment of Ni	-	0.984	-	-	-
Sediment of Cu	-	0.982	-	-	-
Sediment of Zn	-	0.938	-	-	-
Sediment of Cr	-	-	0.938	-	-
Sediment of Pb	-	-	0.814	-	-
Sediment of As	-	-	0.764	-	-
Sediment of Fe	-0.490	-	0.727	-	-
Sediment of Al	-	-	-	0.889	-
Sediment of Ca	-	-	-	0.845	-
Water temp.	-	-	0.406	-	0.827
Sediment of Mn	0.658	-	-	-	-0.676
Contribution (%)	25.8	21.8	20.7	14.7	10.2
Cumulative contribution (%)	25.8	47.6	68.3	83.0	93.2

* 表中には因子負荷量の絶対値が 0.4 を超えるもののみ表示

表-5 河床堆積物中 Chlorophyll *a* 量の主成分への回帰分析における偏回帰係数と r^2 値

Variable	Standardized partial regression coefficient
PC 1	0.492
PC 2	-0.101
PC 3	-0.268
PC 4	-0.360
PC 5	0.240
r^2	0.511

のデータを選択した。

表-4に抽出された5つの主成分に対するバリマックス回転後の因子負荷量と累積寄与率を示す。なお、累積寄与率は第五主成分までで90%以上であった。第一主成分(PC1)は主にpH、T-N及びT-Pとの関連性が高く、栄養塩類とpHに由来した成分であるといえる。第二主成分(PC2)は堆積物中のNi、Cu及びZn含有量との関連性が強く、第三主成分(PC3)は堆積物中のCr、Pb、As及びFe含有量と関連性が強い成分であるといえる。第四主成分は堆積物中のAl及びCa含有量と関連性の高い成分であり、第五主成分(PC5)では水温と堆積物中のMn含有量の因子負荷量が高い値を示しているが、特に、水温との関連性が高い成分であるといえる。

次に、抽出された5つの主成分と付着藻類の増殖との関係性を重回帰分析により評価した。表-5に上述の各主成分の得点を説明変数とし、河床堆積物中のChlorophyll α 量を目的変数とした重回帰分析から得られた標準偏回帰係数と r^2 値を示す。栄養塩類とpHに由来したPC1と水温に関連したPC5は正の値を示しており、付着藻類の増殖を促進する要因であるといえる。堆積物中のNi、Cu及びZn含有量との関連性が強いPC2、堆積物中のCr、Pb、As及びFe含有量と関連性が強いPC3及び堆積物中のAl及びCa含有量と関連性の高いPC4は、いずれも負の値を示しており、金属種によって藻類に及ぼす阻害の度合いは異なるが、付着藻類の増殖を阻害する要因であるといえ、特に、PC4は負の大きな値を示した。

金属の河床への堆積が付着藻類の増殖を阻害する原因としては、金属堆積物が付着藻類を被覆及び遮光することによって光合成等の活動を制限するといった物理的な増殖阻害が最も有力であると考えられる。しかしながら、中流部のSt.5、6では金属堆積物の全体量が減少するにもかかわらず、Chlorophyll α 量は低い値を示しており、金属堆積物による物理的な藻類の増殖阻害のみでは説明ができない。

Alはイオンの状態で植物の成長を阻害し、さらに、その程度はpHに依存したAlイオンの形態によって異なる。水中または土壌中におけるAlの存在形態は、 Al^{3+} やその水酸化物との錯イオン、 Al_3 ポリマー($AlO_4Al_2(OH)_2(H_2O)_2^{7+}$)及び固相 $Al(OH)_3$ 等に分類され、その中でも、特に重合イオンである Al_3 ポリマーが Al^{3+} 等のモノマーよりも植物の成長を強く阻害することが報告されている^{6), 7), 13)}。さらに、純粋なAl溶液ではpHを4.5~5.5の範囲に調整することで Al_3 ポリマーが生じる^{14), 15)}。赤川のSt.5、6でのpHもこの範囲内にあり、Al濃度も数mg/lで高いことからこれらの地点において Al_3 ポリマーが生成し、付着藻類の増殖を妨げている可能性が考えられる。

そこで、以下では赤川の河川水中におけるAlの存在形態と Al_3 ポリマーの存在可能性について検討を行った。

4. 赤川におけるAlの存在形態に関する現地調査

4.1 Alの形態分析

Alの形態はFerron法によって、 Al^{3+} 等の単核Al画分(Al-a)、重合核Al画分(Al-b)及び $Al(OH)_3$ 等の非反応性Al画分(Al-c)の3つの画分に分類することが可能である¹⁴⁾。Al-a及びAl-bはFerron試薬(8-hydroxy-7-iodo-quinolinesulfonic acid)と錯体を形成し、Al-bはAl-aに比べてFerron試薬と緩やかに反応する。Ferron法はこのFerron-(Al-b)錯体を吸光度によってモニターし、その反応を擬一次反応として速度論的に濃度を決定する方法である。Al-bは²⁷Al-NMR分光法によって同定された Al_3 ポリマーと等しいことがDavid R. Parkerらによって確認されている^{14), 15)}。一般的に、Alは低pH領域においてそのほとんどがAl-a、中性pH領域では大部分がAl-cとして存在する。Al-bはアルカリの添加等によるAl-aからAl-cへの加水分解反応が進行する際の間生成物として生じる。Al-bの生成量は、加水分解反応が生じる時点でのAl-a濃度に依存しており、Al-a濃度が高い場合は加水分解反応後にAl-b画分が増大することも報告されている¹⁵⁾。そこで、赤川でのAlの存在形態及び Al_3 ポリマーの存在可能性についてこのFerron法を用いて検討を行った。

4.2 調査方法及び実験方法

調査は図-1に示される9カ所の調査地点について2003年9月24日、10月10日、11月10日の3回行い、それぞれ河川水の金属濃度を含む水質分析を行った。また、この期間の最大雨量は24mm/dayであった。水質分析用の試料は、上述の方法で採水した。Alの形態分析は、水試料を遠心分離(3000×g)した後、Ferron法により分析した。

4.3 結果及び考察

2003年度の現地調査におけるpHと各全金属濃度の平均値を表-6に示す。上流部はCa、Al、Feの濃度が高く、流下に伴う金属濃度及びpHの変化も表-3に示される2002年度夏季のデータとおおむね一致した。

図-5に各調査地点での pH に対する各 Al 画分濃度を示す。データはばらついてはいるものの、pH4 以下で Al-a が高濃度で存在し、pH4~5 の間で Al-b が他の地点に比べ高い値を示す傾向にあった。得られた結果は、純粋な Al 溶液において Al-b 画分が生じる pH の範囲が 4.5~5.5 であるという報告と一致しており、赤川において Al_3 ポリマーが存在する可能性が示唆された。

図-6 に 11 月 10 日の現地調査における各 Al 画分濃度の流下方向変化を示す。Al-a 画分濃度は、廃水処理水を受容する St.2 で上昇し、支流の流入による希釈とそれに伴う pH の上昇により下流では減少している。Al-c は下流部で若干上昇する傾向が見られた。Al-b 画分濃度は、低濃度ではあるが St.5~8 において他の地点に比べ顕著に高かった。これらの地点は、上述の 2001 年度と 2002 年度に実施した付着藻類に関する現地調査において河床堆積物中の Chlorophyll *a* 量が顕著に低かった地点とほぼ一致していた。

以上の結果から、赤川中流部では、全 Al 濃度及び Al-a 画分濃度は減少するものの、 Al_3 ポリマーを含む Al-b 画分が他の地点に比べ高濃度で存在していることが明らかになった。そこで、以下では、Al 及びその存在形態が付着藻類に及ぼす影響について検討するために Al を添加した付着藻類の培養実験を行った。

表-6 赤川の現地調査における pH と各全金属濃度の平均値

Station	pH	Al	Ca (mg/l)	Fe	Cr	Cu (μ g/l)	Zn	As
1	3.7	16.3	21.2	7.58	3.78	7.88	41.2	3.07
2	3.8	44.7	221	11.3	24.8	3.44	66.2	6.02
3	3.4	29.3	145	12.0	17.3	6.19	47.4	7.91
4	3.4	26.9	134	11.4	16.4	7.90	45.8	4.44
5	4.3	11.6	68.9	2.47	6.51	4.34	28.2	3.14
6	4.6	6.25	45.2	1.53	3.42	3.20	23.1	2.68
7	4.8	4.37	38.6	1.13	3.16	4.96	22.3	2.54
8	4.9	3.59	35.0	1.03	2.18	2.81	13.1	2.56
9	6.4	1.41	26.1	0.540	1.21	2.40	9.68	2.79

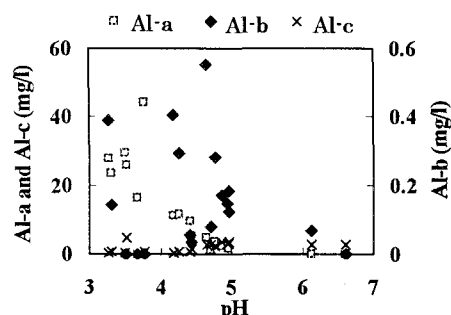


図-5 各調査地点での pH に対する各 Al 画分濃度

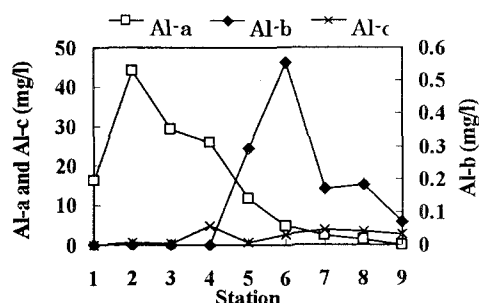


図-6 現地調査における各 Al 画分濃度の流下方向変化

5. 付着藻類の培養実験

5.1 実験材料及び実験方法

塩化アルミニウム ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) を HCl 水溶液に溶解させることによって 400mgAl/l 酸性溶液を作成した。また、この HCl 溶液は塩化アルミニウム溶解後に Al と HCl のモル比が HCl/Al = 0.5 になるように設定した。400mgAl/l 酸性溶液の pH は約 1.4 であり、この溶液中に存在する Al の形態はその全てが Al-a 画分であった。この 400mgAl/l 酸性溶液 75ml に超純水を 1000ml 添加した溶液を 5 つ作成した。この溶液を 10mol/l NaOH 溶液を用いてそれぞれ pH を 3, 4, 4.5, 5, 6 に攪拌しながら中和した後、それぞれの溶液と等しい pH の HCl 溶液を用いて 1500ml にメスアップし、20mgAl/l 加水分解溶液を作成した。その後、この Al 加水分解溶液と pH を 3, 4, 4.5, 5, 6 に調整した Gorham No.11 改変培地を同量ずつそれぞれ三角フラスコに混合して Al 濃度 10mg/l の培養液 (3 l) を作成し、各形態の Al 濃度を Ferron 法により分析した。また、それぞれの pH において Al を添加しない条件も作成した。

これらの培養液に赤川下流部 (St.9, pH : 6.6) から採取した付着藻類を含む堆積物をマグネティックスターラーで攪拌しながら同量ずつ添加した。培養条件は、室温 25℃、照度 4000lx、12/12 時間の明暗で一日数回の攪拌とした。採水はマグネティックスターラーで攪拌しながら経日的に行い、Chlorophyll *a* 濃度を測定した。実験初期において溶解性 Al 濃度と窒素、リンを測定した^{10,11)}。また、pH は毎日測定し、それぞれの

条件値に HCl あるいは NaOH 溶液を用いて調整した。

5.2 実験結果と考察

堆積物添加前の培養液中における Al-a 及び Al-b 画分濃度を表-7 に示す。ここで、Al-b は pH3 で 0.89mg/l, pH4 で 0.77mg/l, pH4.5 で 1.04mg/l, pH5 では 2.17mg/l であり, pH6 では検出されなかった。

表-8 に実験初期の溶解性 Al, $\text{PO}_4\text{-P}$ 及び $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度を示す。Gorhan No.11 改変培地は, 培地調整時において 16mg/l の $\text{PO}_4\text{-P}$ を含んでいるが, 添加した堆積物中の鉱物粒子等に $\text{PO}_4\text{-P}$ が吸着したために, 表-8 における $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は低い値を示していると考えられる。また, 添加した堆積物は赤川の河床から採取したものであるため, Al が含まれており, pH3 の条件では溶解性 Al 濃度が添加した Al 量よりも高い値を示し, pH が高くなるに伴い減少した。

次に, 図-7 に各 pH 条件における Al 添加及び無添加の場合での Chlorophyll *a* 濃度の経日変化を示す。pH6 以外の条件では, Chlorophyll *a* 濃度は実験開始直後に急激に減少したが, これは堆積物を採取した地点の pH が 6 付近であったことから, 添加した藻類が室内実験の環境に適応するために時間を要したと考えられる。また, pH6 以外の条件において, Chlorophyll *a* 濃度は一旦低下したが, 時間が経過するにつれて増加した。また, 培養液中に存在する藻類種を顕微鏡により確認した結果, 実験初期では, *Achnanthes* sp., *Ankistrodesmus* sp., *Cymbella* sp., *Gomphonema* sp., *Diatoma* sp., *Melosira* sp., *Navicula* sp., *Nitzschia* sp., *Pinnularia* sp., *Synedra* sp. 等の多数の藻類種が確認された。しかしながら, 実験終了時 15 日目の pH3, 4 の低 pH 条件では, Al 添加, 無添加の双方の場合において *Achnanthes* sp., *Cymbella* sp., *Pinnularia* sp. 等の耐酸性の藻類種のみが確認された。これは, 各 pH 条件において増殖する藻類が大きく異なることを示しており, 藻類に対する Al の阻害を評価する上で, 実験 6 日目以降に確認された藻類の増殖を評価の対象とすることは適切ではないといえる。従って, 図-7 における実験開始後の 6 日間について Chlorophyll *a* 濃度の減少速度から藻類に対する Al 阻害を評価した。

この初期 6 日間において各栄養塩がどれも制限物質となっていないと仮定し, Chlorophyll *a* 濃度の減少速度をその濃度に比例した一次反応 ($dC/dt = -kC$, C : Chlorophyll *a* 濃度, t : 経過時間, k : 速度定数) とみなした場合での減少速度定数(k)を算出し, 各 pH における Al 添加と Al 無添加について得られた値を図-8 に示す。pH6 以外のほとんどの条件において, この Chlorophyll *a* 濃度の減少は一次反応によく適合していた。pH3 では, Al 添加, 無添加の双方の場合において k 値が他の pH 条件に比べて高い値を示しており, 低 pH

表-7 堆積物添加前の培養液中の

Al-a 及び Al-b 画分濃度(mg/l)

pH	Al-a	Al-b
3	8.61	0.89
4	3.83	0.77
4.5	0.35	1.04
5	0.50	2.17
6	N.D.	N.D.

表-8 実験初期における溶解性 Al 濃度, $\text{PO}_4\text{-P}$ 及び $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度 (mg/l)

pH	dissolved Al	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	$\text{NO}_3\text{-N}$
3	13.5	1.02	141
4	5.06	0.81	96.3
4.5	0.48	2.20	85.1
5	0.08	0.29	104
6	0.01	0.95	110

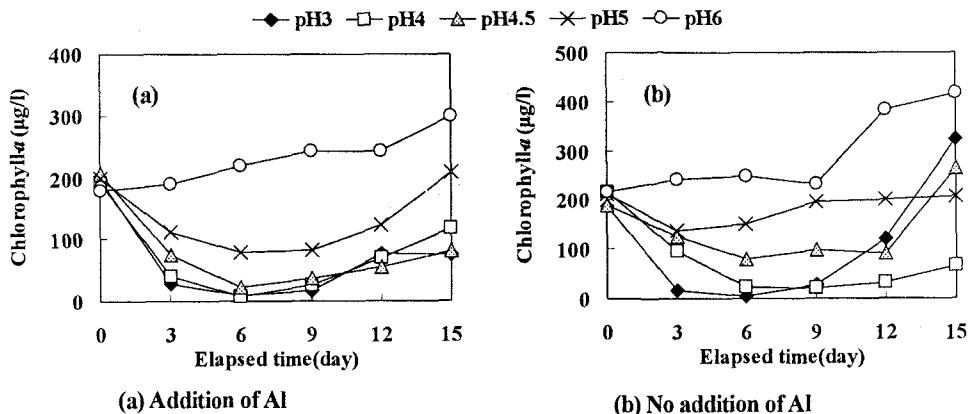


図-7 各条件における Chlorophyll *a* 量の経日変化

により藻類の増殖が制限されているものと思われる。また、 k 値は Al 無添加の方が Al 添加の条件よりも大きいことが分かる。低 pH で Al が存在する環境では、低濃度の Al イオンと H^+ が競合し、植物の根の原形質膜への低 pH 阻害が防護されるという報告がある^{7), 16)}。従って、本実験の結果も同様な拮抗作用によって生じたものと考えられる。pH4~5 では Al 添加の条件での k 値はいずれも無添加の場合より大きく、Al による明らかな藻類の増殖阻害があったといえる。特に、その k 値の差が大きかったのは、pH4.5 の条件であった。

以上より、本実験では pH4~5 において Al による明らかな藻類の増殖に対する阻害が確認された。また、上述の現地調査において、藻類の増殖阻害が確認された St.5, 6 の pH も 4.5 付近を推移しており、これらの地点における藻類の増殖阻害は鉱山廃水処理水に残留する Al イオンの加水分解生成物が影響していると推察される。

6. まとめ

赤川において河川水中の金属は、支流の流入による希釈と、それに伴う pH の上昇に対応してその形態が変化し、河床に沈殿する。この沈殿によって各金属が堆積する地点は季節等の影響を受けずほとんど変化しないといえる。河床における付着藻類の増殖量は、上流部の St.1~3 と赤川中流部以降の St.5, 6 において少なかった。現地調査のデータ解析の結果から、赤川において pH や水温、栄養塩類濃度の上昇は付着藻類の増殖を促進し、また、河床の金属堆積物は付着藻類の増殖を阻害し、特に、Al 堆積が藻類の増殖を強く阻害する要因であることが示唆された。

Ferron 法によって分画される Al の形態に関する現地調査の結果から、堆積物中の Chlorophyll *a* 量が低かった St.5, 6 において、植物の成長を強く阻害する Al_3 ポリマーが存在する Al-b 画分濃度が高いことが確認された。また、赤川から採取した付着藻類の室内実験の結果から、Al 添加と無添加での Chlorophyll *a* 濃度の減少速度定数を比較すると、Al 添加の条件の方が pH4~5 では減少速度定数が大きかった。従って、この pH 範囲に近い St.5, 6 において、Al が付着藻類の増殖を阻害している可能性が高いことが示唆された。

以上の結果から、上流部に比べ pH が上昇し、金属濃度が低下し、窒素とリン濃度が増加する中流部の St.5, 6 では、金属堆積物が付着藻類を被覆及び遮光するといった物理的な影響のみではなく Al が付着藻類の増殖を制限する要因となっているといえる。

今後は、多種の藻類を対象とした Al による増殖阻害試験を検討し、酸性河川における Al イオンの加水分解生成物が河川生態系における付着藻類の増殖に与える影響を明らかにする必要がある。

<参考文献>

- 1) Gray, N. F. : Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems, Wat. Res., Vol.32, No.7, pp.2122-2134, 1998.
- 2) 日本生態学環境問題専門委員会編：環境と生物指標 2—水界編—，共立出版，1975.
- 3) 岩手県，金属工業事業団：旧松尾鉱山坑廃水処理事業の概要，1999.
- 4) 照井皓央：理学（地学）で公害関係をどのように取り入れていくか—北上川清流化対策について—，日本私学教育研究所 紀要，No.51, No.3, pp.351-404, 1979.
- 5) 佐々木貴史，刈屋宏章，伊藤歩，川口博，相澤治郎，海田輝之：酸性河川における水質と堆積物が付着藻類の増殖に与える影響—岩手県赤川を対象として—，環境工学研究論文集，Vol.40, pp.127-138, 2003.
- 6) J.J Comin, J. Barloy, G. Bourre, F. Trolard : Differential effects of monomeric and polymeric aluminum on the root growth and on the biomass production of root and shoot of corn in solution culture, European Journal of Agronomy, Vol.11, pp.115-122, 1999.

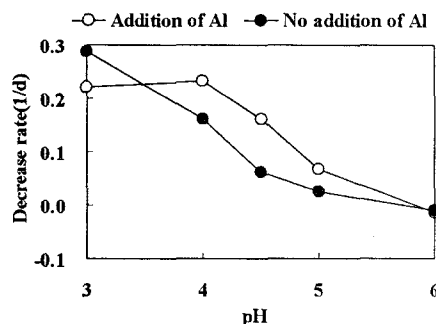


図-8 各条件における初期6日間での Chlorophyll *a* 減少速度

- 7) 日本土壤学会編：低 pH 土壤と植物，博友社，1994.
- 8) 財団法人気象業務支援センター：気象庁月報 10 月，11 月，12 月，2001.
- 9) 財団法人気象業務支援センター：気象庁月報 8 月，9 月，10 月，2002.
- 10) 建設省河川局監修：河川水質試験方法（案）－試験方法編－，技報堂出版，1997
- 11) 日本下水道協会：下水試験方法，日本下水道協会，1997.
- 12) 刈屋宏章，相澤次郎，佐々木貴史，海田輝之，伊藤歩：酸性河川の流下に伴う水環境の変化について，土木学会第 55 回年次学術講演概要，CD-ROM，VII-087，2000.
- 13) 佐藤一男：森林土壌の酸性化と Al の植物毒性，人間と環境，Vol.23，No.1，pp.16-33，1997.
- 14) David R.Parker and Paul M. Bertsch：Formation of the Tridecameric polycation under diverse synthesis condition, Environ. Sci. Technol., Vol.26, No.5, pp.914-921, 1992.
- 15) David R.Parker and Paul M. Bertsch：Identification and quantification of the "Al₁₃" Tridecameric polycation using Ferron, Environ. Sci. Technol., Vol.26, No.5, pp.908-913, 1992.
- 16) 佐藤一男：酸性雨の土壌および水環境への影響，水環境学会誌，Vol.22，No.3，pp.117-180，1999.