

阿武隈川の支川合流による リンの除去機能について

PHOSPHORUS REMOVAL PHENOMENON CAUSED BY A TRIBUTARY FLOWS INTO THE ABUKUMA RIVER MAINSTREAM

木内豪¹・清野彩香²

Tsuyoshi KINOCHI and Ayaka SEINO

¹正会員 博(工) 東京工業大学大学院准教授 総合理工学研究科環境理工学創造専攻
(〒226-8502 横浜市緑区長津田町4259)

²非会員 学士 福島大学 共生システム理工学類 (〒960-1296 福島市金谷川1番地)

This study attempts to reveal the natural function of phosphorus removal in the Abukuma River mainstream by the inflow of a tributary stream, the Ara River, which originates from volcanic mountain regions. We conducted laboratory experiments to identify the ability of phosphorus removal by the mixture of the tributary and mainstream water. We found a significant amount of phosphate-phosphorus is removed by the suspended sediments (SS) contained in the tributary water. The reduction in phosphate-phosphorus was attributed to the adsorption to soil particles and/or flocculation. Using XRF and SEM-EDX, we identified the major component of the SS is aluminium oxides, thus indicating the SS plays important role in water quality control in the Abukuma River.

Key Words : *Phosphate, suspended sediments, flocculation, aluminium oxide, Abukuma River*

1. はじめに

阿武隈川流域は福島県中通り地方から宮城県南部に至る地域の都市活動、地域文化、自然環境の基盤を為す。本川沿いには都市が連続的に発展し、また、本川は支川流域内の活動で生じる汚濁物質も集めて流下するため、東北で最も水質の悪い一級河川の一つとなっている。これまでの調査¹⁾²⁾で、本川流下に伴い、農地やため池を抱える支川流域、下水処理水等の影響を受けて有機物や栄養塩濃度等が大きく変化する実態や、郡山市以北においては本川のリン濃度が非常に高いため藻類の内部生産による河川の濁りをもたらしめている可能性が示唆された。また、奥羽山脈側の火山性地質流域の支川である荒川の流入により本川のリン濃度・負荷量の減少が見られており、荒川合流により何らかの浄化作用が働いていると考えられた³⁾。そこで、本研究では荒川合流により本川のリンを減少させる効果がどの程度あり、何に由来しているのかについて室内実験により検討した。

2. 対象河川の概要

阿武隈川(図-1)は、その源を白河郡西郷村の旭岳(標高1,835m)に発し、釈迦堂川、大滝根川、荒川、摺上川等の支川と合流しながら福島県中通り地方を北流して宮城県を経て太平洋に注ぐ、幹川流路延長239km、流域面積5,400km²の一級河川である。本流域の西側は奥羽山脈が南北に走っており地形が急峻で、地質は火山噴出物からなるため、支川が多量の土砂を流出して、山麓地帯に扇状地を形成し、洪積層、沖積層が発達している。また、阿武隈川本川の東側は花崗岩質の阿武隈山地丘陵からなり、比較的緩勾配の支川が本川に流れ込んでいる。そのため、奥羽山脈と阿武隈山地にはさまれるように阿武隈川本川沿いの平野が存在し、都市基盤と水田・畑地等が広がる³⁾。

一方、荒川(図-1)は流路延長26.6km、流域面積178.1km²の阿武隈川左支川である。一切経山や東吾妻山、鉄山といった2,000m級の吾妻連峰の山々を水源とし、福島市西部の市街地を横切り阿武隈川に注ぐ。途中、吾妻山系の急峻な谷を駆け下り、水源から阿武隈川合流点まで高低差1,500mを東鴉川、塩の川、須川等の支川と合流し、一気に流れ下る。荒川は豪雨の度に激流が山を削り大量の土砂を流し、古くから土石流や氾濫などの被害が相次いできた日本有数の急流河川である⁴⁾。

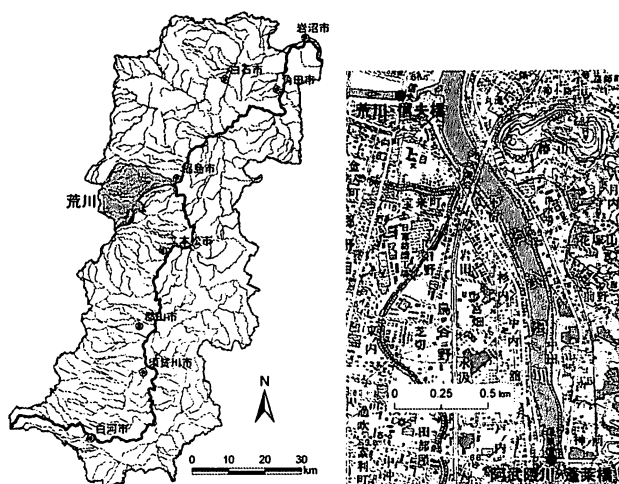


図-1 阿武隈川と荒川流域(左)及び本研究の調査地点(右)

3. 混合実験によるリン除去機能の効果検証

阿武隈川本川(蓬萊橋地点)と荒川(信夫橋地点)の試料(河川水)を各2L採水して持ち帰り、実験室にて阿武隈川本川と荒川の試料を様々な割合で混合・攪拌し、混合前後における試料中のリン酸態リンの減少量の比較を行い、本川と荒川の合流によるリン酸態リン減少(除去)効果を定量化した。また、リン除去機能が何に由来するのかを明らかにするため、阿武隈川本川と荒川の試料をそれぞれ濾過した場合と濾過しない場合で混合実験を行い、混合前後のリン酸態リン濃度等を調べた。試料を採取した地点を図-1に示す。

(1) 混合実験の概要

混合実験は2008年7月～2009年1月にかけて、合計10回実施した(表-1)。いずれも平水時に採水地点に行き、表層水をバケツで採水し、直ちに大学へ持ち帰り各種分析を行った。2008/8/21と2008/11/11の実験では、河川水の濾過の有無により混合後のリン酸態リン量にどの程度違いがあるか調べた。2008/11/20からの実験では試料中のSS量とVSS量(強熱減量)の計測を行ったが、これ以前の実験ではこれらの量は計測しなかった。

(2) 水質分析

採取した試料及び混合・攪拌した試料について、それぞれのリン酸態リン濃度やそれ以外の各種イオン濃度、SS、強熱減量等を計測した。

リン酸態リンについては、8月21日まではイオンクロマトグラフ法(日本ダイオネクス社製ICS-2000を使用)を、11月11日以降はモリブデン青法による自動分析(BLTEC社製オートアナライザー-QuAAtro2-HRを使用)の2種類の方法で測定した。いずれも低濃度の濃度既知の試液により測定誤差が小さいことを確認した。他に、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等(以上、

表-1 混合実験の試料採水日一覧

採水日	備考
2008/7/24	本川・荒川共に濾過無
2008/7/31	本川と荒川の混合割合1:1, 2:1, 3:1, 4:1
2008/8/21	本川濾過無+荒川濾過有無
2008/11/11	本川濾過有・無+荒川濾過有・無
2008/11/20	本川濾過無+荒川濾過無 SS, VSSの計測実施 本川400mLに対して支川10mL～1.6L混合
2008/11/27	
2008/12/8	
2008/12/11	
2008/12/15	
2009/1/14	

ICS-2000及びICS-1000使用)、全リン(QuAAtro2-HR使用)、pH(JFEアレック社製AAQ1183)を計測した。

SSは約600mLの試料を孔径1μmのガラス繊維濾紙(ワットマンGF/B, φ47mm)でろ過し、乾燥質量を測定して求めた。強熱減量は、高熱炉を用いてSSを500℃±10℃でおおよそ4時間強熱し、その後乾燥重量を電子天秤にて計測して求めた。他に、粒径分布(日機装製MT3300 II)も測定した。

(3) 可視化と組成分析

SSについて、蛍光X線分析装置(XRF, リガク製蛍光X線分析装置RIX1000)を用いた組成分析と走査型電子顕微鏡(SEM, 日本電子製JSM-6390LA, EDXエネルギー分散型X線分析装置内蔵)によるSSの形状等の可視化を行った。なお、XRFによる測定ではケイ酸も測定するため、濾紙にアドバンテック製セルロース混合エステルタイプメンブレンフィルター(φ47mm)の孔径1.0μmと0.2μmの二種類を使用し、濾過装置にアドバンテック製の47mmポリサルホンホルダーを使用した。

4. 実験結果

(1) 実験結果の整理方法

本研究ではリン酸態リンの除去に着目していることから、混合による除去効果は混合前後におけるリン酸態リンの増減により評価する。

リン酸態リン総量(本川と荒川の試料中のリン酸態リン量の合計)を F_b (mg-P)、混合後のリン酸態リンの総量を F_a (mg-P)とすると、

$$F_b = C_m V_m + C_i V_i \quad (1)$$

$$F_a = C(V_m + V_i) \quad (2)$$

と表される。ここで、 C_m :混合前の本川試料に含まれているリン酸態リン濃度(mg-P/L)、 C_i :混合前の荒川試料に含まれているリン酸態リン濃度(mg-P/L)、 V_m :混合する本川試料の水量(L)、 V_i :混合する荒川試料の水量(L)、 C :両試料を混合した後の濃度(mg-P/L)である。

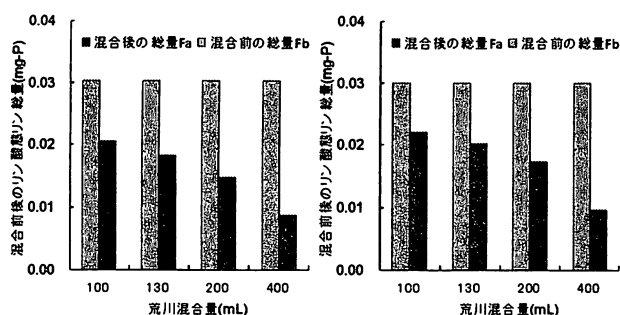


図-2 混合前後のリン酸態リン総量 (左:7/24, 右:7/31実施)

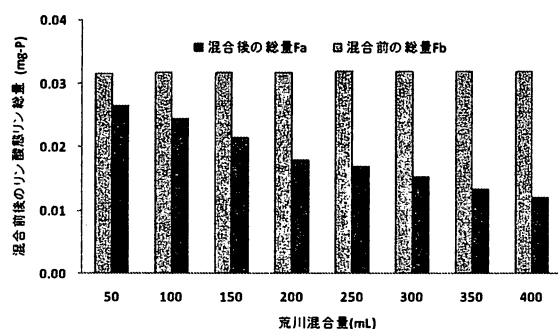


図-3 混合前後のリン酸態リン総量 (11/20実施)

(2) 混合実験結果 (濾過無し)

2008年7月24日, 7月31日, 11月20日に行なった混合実験の結果を図-2, 図-3に示す。図中, 横軸は荒川試料の混合量を表しており, いずれの場合も本川試料の混合量は400mLで一定である。また, 7月24日, 7月31日, 11月20日における本川のリン酸態リン濃度は, それぞれ0.076, 0.075, 0.079(mg-P/L), 荒川のリン酸態リン濃度は, それぞれ0.0, 0.0, 0.001(mg-P/L)であった。

いずれの実験でも, 混合前のリン酸態リン総量に比べ混合後の総量が減少し, 減少量は荒川試料の混合量に依存していることがわかる。このことは, 阿武隈川本川に荒川が合流することによって本川リン酸態リンが減少する現象が実際に生じている可能性が高いことを示唆する。

11月20日の実験では荒川混合量が200mLから400mLまで(本川と荒川の混合割合が2:1から1:1まで)は混合量に比例するように混合前に対する混合後の総量の減少量が增大するが, 荒川混合量が少ない場合(50, 100, 150mL)には比例的な減少量の増大傾向からややずれることが見て取れる。

混合によりリン酸態リンが減少する原因として, 荒川に含まれる鉄やアルミニウムのイオンとリンが反応した可能性が考えられる。しかし, 過去に荒川で測定したアルミニウムイオンの濃度は測定限界以下の値であったため, リン酸イオン減少を引き起こす大きな要因ではないと考えられる。また, 今回実施した鉄(III)イオンの測定結果からは, 混合による鉄(III)イオン量にほとんど変化がなかった(10%程度の増加)。カルシウムイオンやマグネシウムイオンといった陽イオンについても混合前後で総量に変化がほとんどみられなかった。以上の結果か

ら, 混合によりリン酸態リンの減少をもたらす要因としては, 荒川試料中の溶存成分ではなく, 懸濁成分(SS)ではないかと考えられた。

(3) 混合実験結果 (濾過有り)

(2)の結果からリン酸態リンの除去機能はSSに由来しているものと推察されたことから, 試料の濾過有無による違いを調べた。11/11に実施した濾過有無の違いに関する混合実験結果を図-4～図-6に示す。この実験では試料を孔径1.0μmのセルロース系濾紙とプラスチック製の濾過器で濾過した。本川濾過の有・無と荒川濾過の有・無の組み合わせ計4ケースについて, 各試料400mLを混合した。また, 本川濾過無しの場合については荒川濾過の有無の影響を荒川の混合量100mL～400mLの4ケースについて調べた(本川試料は400mLの一定量を使用)。なお, 濾過前の本川・荒川試料のSSはそれぞれ0.2mg/L及び8.8mg/Lであった。

図-4は混合前後におけるリン酸態リン総量に及ぼす荒川試料の濾過有無の影響を示したものである。なお, 混合前の総量は濾過無しの場合のものである(リン酸態リンについては濾過有りの場合も同じ総量となった)。濾過無しの場合, 混合前よりも総量が減少し, 減少量は荒川試料の混合量を増やすに連れて大きくなる。一方, 濾過した場合はリン酸リン総量の減少は荒川混合量400mLのケースを除きほとんど見られない。8月21日の結果でもこのような濾過の有無による違いが見られた。これより, 阿武隈川のリン酸態リンの減少の大部分は, 荒川の懸濁成分によるものであることが考えられる。

全リン総量の結果(図-5)によると, 混合前と混合後(荒川濾過無し)はほとんど同じ値であることから, 混合時に減少したリン酸態リンは懸濁成分に変わったものと考えられる。混合後(荒川濾過有り)で混合前より若干減少するのは, 混合前の値が荒川濾過無しの時の全リン濃度に基づいて計算されているからである。阿武隈川と荒川が合流しても全リンの総量は変化しないのであれば水質浄化には効果がないということではなく, リン酸態リンの減少がSSへのリンの固定によって生じているとするならば, リンの不溶化や懸濁態としての沈降により実質的には水質浄化に寄与していると見ることができる。また, 本川の濾過の有無による混合後のリン酸態リン量への影響はなかったことから, 本川のSSには荒川との混合によってリン酸態リンを減少させる働きはないと考えられた(図-6)。ただし, 後述するXRFの結果とあわせて考えると, リン酸態リン濃度の低い本川上流域のSSであれば荒川と同様なリン固定の能力を有する可能性はあるのではないかと考える。

(4) 組成分析と可視化の結果

(2)(3)より, リン酸態リンの減少はSSによるリンの固定によるものであると考えられたことから, SSの組成成分

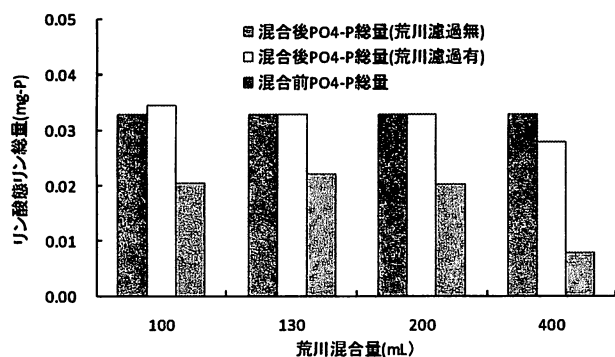


図-4 混合前後におけるリン酸態リン総量に及ぼす荒川試料の濾過有無の影響(11/11実施)

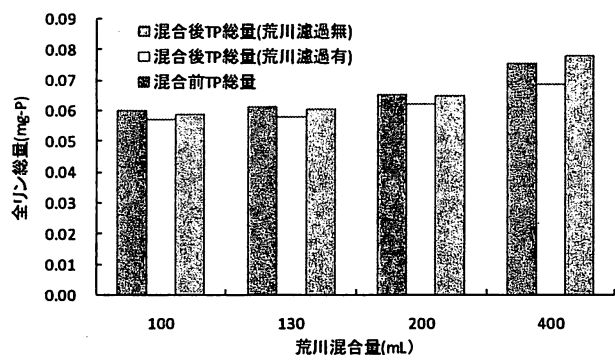


図-5 混合前後における全リン総量に及ぼす荒川試料の濾過有無の影響(11/11実施)

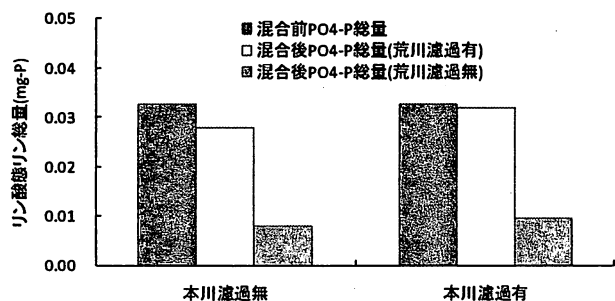


図-6 混合前後におけるリン酸態リン総量に及ぼす本川試料の濾過有無の影響(11/11実施)

析と可視化により、SS中のどのような物質が関係しているのかを調べた。

表-2はXRFで測定されたSS中の酸化物成分の組成である(各SS試料の説明は表の下段に記載)。荒川Aと荒川Bを比べると、ほとんどの項目で大きな違いは見られないが、 Al_2O_3 だけは荒川Aで約41%であるのに対し、荒川Bでは10%ほどに減少する。リンは土粒子(粘土鉱物)やイオンなどと直接物理・化学反応を起こして、水に溶けにくい形態に変わることが知られている。この現象がリンの固定であり、そのメカニズムにはアロフェンなどへの交換反応・吸着とカルシウム、アルミニウム、鉄イオンとの化学的沈殿反応による固定の二種類が知られている⁵⁾⁶⁾。しかし、過去の荒川の水質データや水質調査で鉄や

表-2 XRFによる分析結果(単位は質量%)

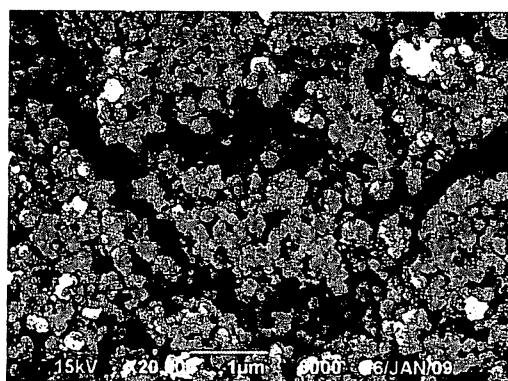
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	SO ₃
本川	63.5	24.7	2.7	1.97	2.22	1.15	1.20	1.03	0.91
荒川A	50.7	41.4	1.1	0.00	1.99	0.83	0.67	0.48	2.60
荒川B	48.3	9.7	0.0	2.43	2.55	1.30	3.31	1.59	4.76
混合A	57.0	32.0	1.8	1.19	2.90	1.33	1.13	0.82	1.17
混合B	62.8	24.8	2.6	2.52	2.41	1.14	1.09	1.03	0.88

本川および荒川A: 孔径0.2 μ mの濾紙で捕集された物質
荒川B: 孔径1.0 μ mの濾紙通過後、孔径0.2 μ mの濾紙で捕集された物質
混合A: 本川と荒川を1:1で混合・攪拌した試料を孔径0.2 μ mの濾紙で濾過し捕集された物質
混合B: 本川と荒川を1:1で混合・攪拌した試料を孔径1.0 μ mの濾紙で濾過した後、孔径0.2 μ mの濾紙に捕集された物質

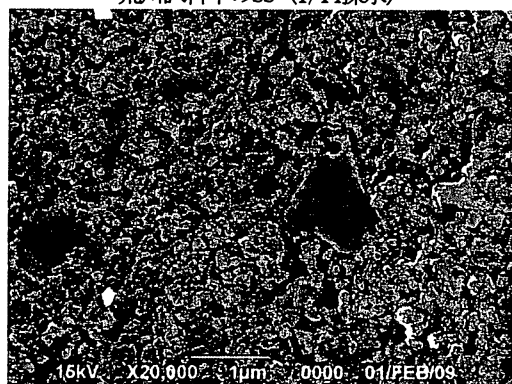
アルミニウムイオンの濃度が低く、カルシウムの混合前後での負荷量に変化があまり見られないことや、濾過実験での結果からイオンによるリンの固定は少ないと思われる。結晶性粘土鉱物の末端、水酸化鉄鉱物、水酸化アルミニウム鉱物には $Al-OH$ や $Fe-OH$ のようなOH基があり、粘土鉱物が多量に流入する場合、リン酸イオンはこれらのOH基と交換反応を起こすことによりアルミニウムや鉄と直接結合する現象が起こる。また、アロフェンは粒子が微細な凝集体を形成するため、大きな比表面積を有し、陽イオン交換容量が大きい。また、表面に多くの $[Al-OH_2]^+$ 基が露出しており、リン酸イオンを吸着する能力を持っている⁵⁾⁷⁾。このことから、阿武隈川本川に含まれるリン酸態リンは荒川のSSに含まれるアルミニウムを主体とする物質と反応していると考えられる。表-2によると本川試料中のSSにも Al_2O_3 が約25%存在しているが、本川の場合には試料採取地点に至るまでに本川流水中のリン酸イオンを既に吸着してしまっていたため、本川濾過の有無による混合前後におけるリン酸態リン総量の違いが見られなかった(図-6)ものと考えられる。

写真-1にSEMによるSSの観察結果を示す。いずれも0.2 μ mの濾紙で捕集されたSSであり、本川については1.0 μ mの濾紙(セルロース混合エステルタイプメンブレンフィルター)を通過したろ液を利用した。荒川試料中のSSは粒子状の物質が集まって大きな粒子を形成しており、粒子間の隙間が観察される。一方、荒川と本川を1:1で混合した試料中のSSでは粒子間の隙間が少なくなっている様に見えることから、荒川試料中SSの粒子間の隙間にリンやその他の物質が吸着している可能性が考えられる。なお、視野によってはこれらの状況が当てはまらない部分も見受けられた。

写真-2はSEM-EDXでSSの組成分布を可視化した結果である。白色部分は主にアルミニウム、灰色部分は主にケイ酸や鉄で占められていることを表している。XRFによる結果同様、荒川試料中のSSには全体に一樣にアルミニウムが存在していることがわかる。一方、本川試料中のSSにも見られたが相対的には少なかった。

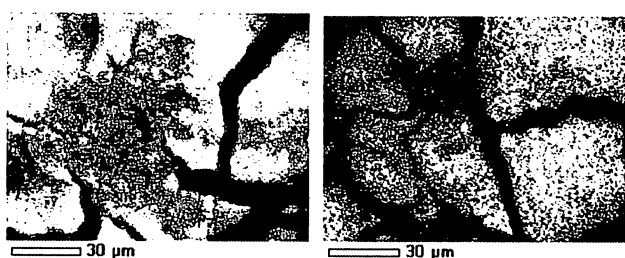


荒川試料中のSS (1/14採水)



荒川と本川の混合後試料中のSS (1/29採水)

写真-1 SS表面性状の電子顕微鏡観察結果



荒川試料 (0.2μm濾紙に捕集されたSS)

写真-2 SEM-EDXによるSSの組成分布解析画像
(黒色部分は陰影を表す)

(5) 荒川のSS量とリン酸態リン減少量の関係

混合実験から、阿武隈川本川のリン酸態リン量は荒川の試料と混合することによって減少し、その原因が荒川に含まれている懸濁成分(SS)によるものであることが示された。この要因としては、本川に含まれるリン酸態リンが土粒子(粘土鉱物)等に含まれる水酸化アルミニウム($Al-OH$)と直接反応して沈殿しているものと考えられる。したがって、混合によるリン酸態リンの減少量は混合する荒川のSS量や無機態SS量に依存するものと考えられることから、実験結果に基づき両者の関係を定量化する。

阿武隈川本川と荒川の試料混合前後でのリン酸態リンの減少量 ΔF (mg-P)は、混合前のリン酸態リン総量から混合後のリン酸態リン総量を引くことにより求められる(式(3))。また、混合前後でのリン酸態リン量の減少

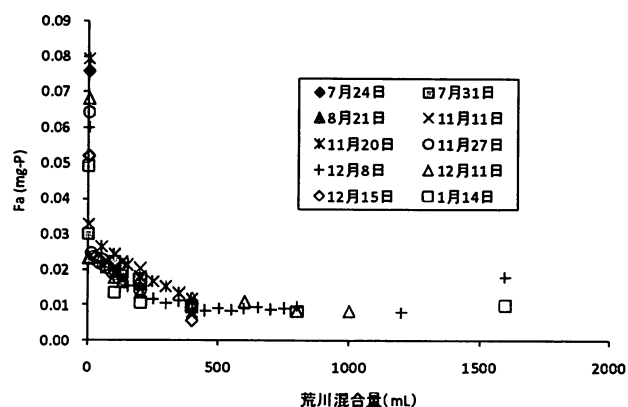


図-7 混合後のリン酸態リン総量と荒川混合量の関係

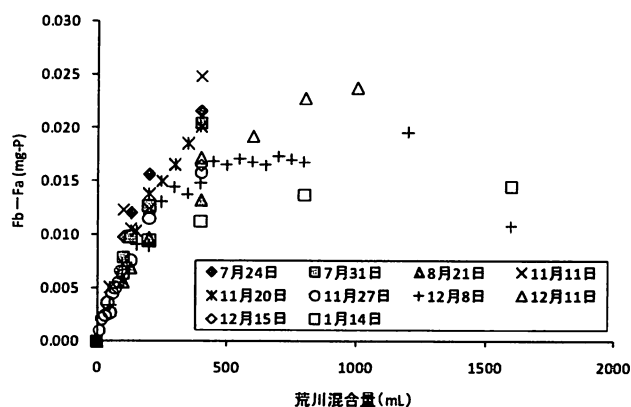


図-8 混合前後におけるリン酸態リン総量の変化

率 R を式(4)で表す。

$$\Delta F = F_b - F_a \quad (3)$$

$$R = \Delta F / F_b = 1 - F_a / F_b \quad (4)$$

図-7は、阿武隈川本川の水量400mLに対して荒川試料を所定量混合した後の試料に含まれるリン酸態リン総量と混合した荒川の水量の関係をプロットしたものである。荒川混合量が0の場合(すなわち、混合を行わない場合を意味する)、リン酸態リンの総量は最小0.023mg-P(8/21)から最大0.082mg-P(11/11)までの範囲にあり、採水日による違いが見られる。荒川の混合量が増大していくにつれて、ほとんどの日において、混合後のリン酸態リン総量は0.01mg-Pまで低減していくことがわかる。

図-8は阿武隈川の水量400mLに対して荒川試料を混合した前後でのリン酸態リンの減少量と混合した荒川の水量の関係を表す。荒川の混合量が250mL程度までは混合量の増加に伴い減少量も増えているが、250mL以上では日による違いが大きくなっている。これは、混合前の本川試料に含まれるリン酸態リンの量と荒川試料に含まれるSSの量が日によって異なるためであると解釈される。

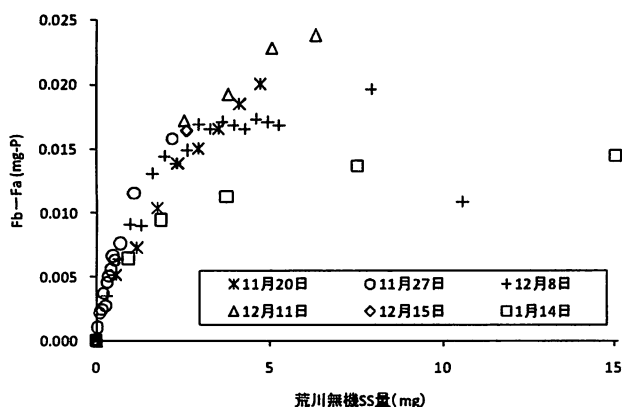


図-9 混合前後におけるリン酸態リン総量の減少量と荒川無機SS量の関係

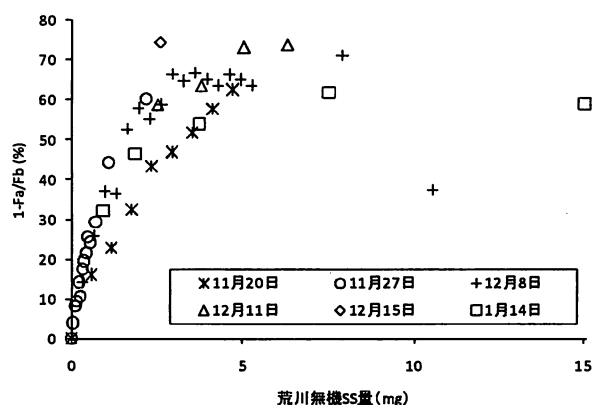


図-10 混合前後におけるリン酸態リン総量の減少率と荒川無機SS量の関係

図-8の横軸を荒川試料中の無機態のSS量（ここでは無機SS量と呼ぶ）に置き換えたものが図-9である。荒川無機SS量が2mg程度まではSS量の増加に伴って混合による減少量も比例的に増大していくが、SS量がさらに増加していくと混合による減少量の増大は抑制されてくることがわかる。同様に、荒川を混合した前後でのリン酸態リン総量の減少率と荒川試料中の無機態SS量で整理してみると（図-10），最大では、混合前の70%以上のリン酸態リンが混合によって無くなっていることがわかる。ただし、いずれの場合も混合後の負荷減少率が80%を超えることはなかった。

5. まとめ

荒川と本川の試料を混合するとリン酸態リン総量が混合前に較べて減少することが確認された。減少量は荒川の混合量やSS量が高くなるほど大きくなり、最大で混合前のリン酸態リン量の約70%以上が減少することがわかった。荒川試料のSSの濾過有無による混合実験の比較から、リン酸態リンが減少する作用の大部分は、荒川試料に含まれるSSの存在により発現することがわかった。

一方、蛍光X線分析の結果、SS中には質量で40%程度の Al_2O_3 が存在していることが判明したことから、本川試料中のリン酸態リンは荒川試料中のSSに含まれるアルミニウムと反応している可能性が高いことが示された。よって、阿武隈川では荒川の流入による浄化機能が有効に働き、阿武隈川本川の水質が改善されていると言える。

本研究で示したような河川によるリン酸態リン除去効果についての報告は他にほとんどないと思われることから、この結果はリン酸を減少させる効果があるとされている他の河川での効果検証や原因物質の究明にも役立つものと考えられる。

謝辞：福島大学理工学類・高瀬つぎ子助教には各種機器による測定・分析に際して多くのご支援・ご協力をいただいた。ここに記して深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 木内豪, 虫明功臣：阿武隈川流域における平常時の水質と栄養塩負荷の実態, 水工学論文集, Vol.51, 1177-1182, 2007.2.
- 2) 山中秀将：阿武隈川の濁りの特性と由来に関する実態調査, 福島大学共生システム理工学類卒業論文, 2009.2.
- 3) 国土交通省東北地方整備局：阿武隈川水系河川整備計画, 2007.
- 4) 国土交通省東北地方整備局福島河川国道事務所：荒川パンフレット(急流河川荒川-ふるさとの川の再生を目指して-), 2004.
- 5) 犬伏和之, 安西徹朗編：土壌学概論, 朝倉書店, 2001.
- 6) 宗宮功編著：自然の浄化機構, 技報堂出版, 1990.
- 7) 岩田進午, 喜田大三監修：土の環境圏, 造岩・粘土鉱物, 主要な粘土鉱物の荷電特性, p.45, 1997.

(2009. 4. 9受付)