

最上川上流域における溶存金属種の緩衝作用について

機器分析技術室 佐々木 貴史

研究の背景と目的 近年、日本では従来の環境基準項目に亜鉛が追加される等、水域生態系に対する有害な金属類の規制および水圏環境の監視が重要視されている。最上川上流域に位置し山形県米沢市を流下する松川は、その上流部に位置する旧西吾妻鉱山からの鉱山廃水処理水を受容する酸性河川である (Fig.1)。浸透枡地点 (St.3) にて鉱山廃水をボーリング坑に導入し地下へ浸透させる浸透中和処理が行われている。本研究では、今後の環境改善および保全手法の方向性を明らかにすることを目的として、水環境調査および実験室内におけるモデル実験を行い、それらデータの解析に基づいて酸性化河川の水質変動に影響をおよぼす環境因子について検討した。

調査方法 松川および掘立川の各調査地点 (Fig.1 および 2) において採取した試料を孔径 0.45 μm のろ紙でろ過した。重金属類は酸を加えて加熱し 10 倍に濃縮して ICP-MS, ICP-AES および原子吸光度計を用いて測定した。Cl⁻, NO₃⁻, NO₂⁻ および SO₄²⁻ 測定はイオンクロマトグラフィーを使用した。pH, 水温および導電率は現地にて測定した。

調査結果 鉱山廃水には硫酸イオン, Fe, Al が高濃度で含有されている。地下浸透処理により, St.3~St.4 および 5 間において硫酸イオンは 592ppm から 240ppm に, Fe は 31.9ppm から 0.08ppm に, Al は 10.6ppm から 8.7ppm に減少し, pH は 2.5 から 4.3 程度に上昇する。その後, 流下に伴う支流等の流入による流量増加のため硫酸イオン, Al は減少するが, pH は 4.3~5.1 の範囲にとどまり, Al がほとんど検出されなくなる地点で pH6 以上に大きく上昇した。掘立川においても, Al がほとんど検出されなくなると同時に pH が 5 付近から 6 以上へ上昇することが確認された (Fig.4)。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に伴う溶存 Fe および Al の加水分解により Fe 濃度および Al 濃度が減少することに起因すると考えられる。従って, 実験室内にて Al 含有試料水の滴定実験を行い pH と Al 濃度の関係についてさらなる検討を行った。

Al 含有試料水の滴定における実験方法 Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O と硫酸を用いて pH3.6 程度に調整した Al³⁺溶液を作成し, NaOH 溶液で滴定した。Al³⁺溶液中に河川水中に含まれる Ca²⁺および珪酸イオンをそれぞれ共存させた条件についても滴定を行った。またすべての実験は空気中の CO₂ の影響を防ぐため, 窒素雰囲気で行った。



Fig.1 松川調査地点

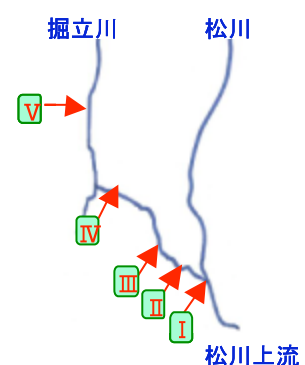


Fig.2 掘立川調査地点

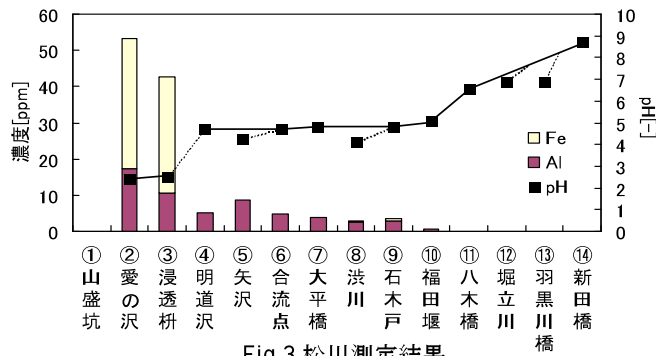


Fig.3 松川測定結果

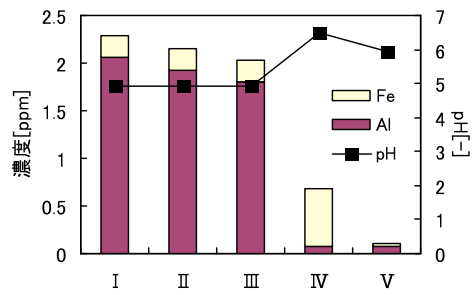


Fig.4 掘立川測定結果

実験結果および考察 各 Al^{3+} 濃度の異なる溶液を滴定した際、 $pH4.7\sim5.3$ において pH の緩衝作用が認められ、 Al^{3+} 濃度が増加するにつれ緩衝幅は長くなり、緩衝の始まる pH は低下した。また、 $1ppm$ の Al^{3+} 濃度溶液の滴定において溶存 Al^{3+} 濃度を測定したところ、緩衝前は $0.96ppm$ 、緩衝中は $0.75ppm$ 、緩衝後は $0.39ppm$ と減少した。これは $Al^{3+}+3H_2O\rightarrow Al(OH)_3+3H^+$ の反応によるものであり、 Al^{3+} が $Al(OH)_3$ となり沈殿することによって、緩衝作用も弱くなり pH が上昇しやすくなると考えられる。

現地調査における浸透処理後の Al^{3+} 量 $7ppm(2.6\times 10^{-4}mol/l)$ を基準に、 Ca^{2+} をモル比 $Al^{3+}:Ca^{2+}=1:1,(Ca^{2+}10ppm)$ で共存させて滴定したところ滴定曲線はあまり変化せず、モル比 $1:2$ の場合では過剰の $NaOH$ 溶液を要した。モル比 $1:3$ では $1:2$ の場合と同様であった。珪酸イオンを松川の濃度平均値 にほど近い $10ppm$ (モル比 Al^{3+} :珪酸イオン= $1:1.4$) で共存させた場合においても緩衝域が高滴定側へ移動した。実際の河川水に Ca^{2+} はモル比 $Al^{3+}:Ca^{2+}=1:1$ 以上で含まれるため、 Al^{3+} と Ca^{2+} ,珪酸イオン等をそれぞれ共存させ河川水に近い溶液にすると、 Al^{3+} と複合的に反応し緩衝効果を強めるのではないかと考えられる。

まとめ

- 松川および掘立川における 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に伴う溶存 Fe および Al の加水分解により Fe 濃度および Al 濃度が減少することに起因することが示唆された。
- Al^{3+} は $pH4.3\sim5.1$ の酸性環境下における緩衝の主な原因であり、 Ca^{2+} ,珪酸イオン等の共存下においてその Al^{3+} による緩衝効果は強まることが明らかになった。

《参考文献》

- 日本土壤肥料学会編：低 pH 土壌と植物,博友社,1994.
- 木村優 中島理一郎 共著：分析化学の基礎,堂華房,1996.
- Takushi Yokoyama, Sachihiro Taguchi：The effect of aluminium on the biodeposition of silica in hot spring water:Chemical state of aluminium in siliceous deposits collected along the hot spring water stream of Steep Cone hot spring in Yellowstone National Park,USA, *Chemical Geology* 212 329-337, 2004.

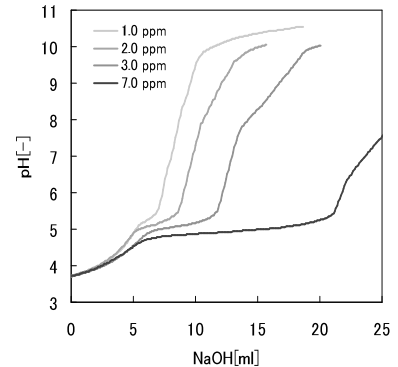


Fig.5 各Al濃度の滴定結果

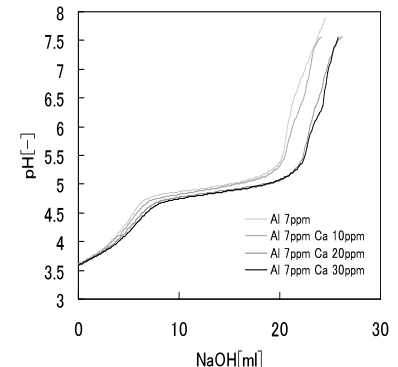


Fig.6 Al+Ca溶液の滴定結果

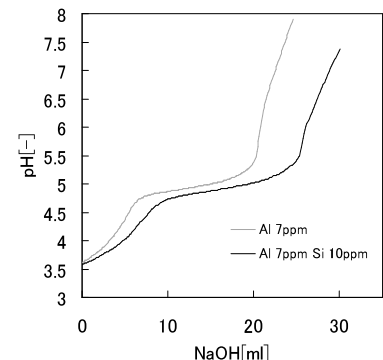


Fig.7 Al+Si溶液の滴定結果