

筑豊の「赤水」調査 2010

坑道廃水の調査と環境に及ぼす影響、及び水の浄化に関する試み

福岡県立鞍手高等学校科学部

学校長 井藤 節郎

指導教諭 小田裕

科学部 早田亜希 瀬戸溪太 曾根裕子 永井智仁 井上薫 花田真梨子

1 はじめに

我々の暮らす福岡県筑豊地区には、「赤水」と呼ばれる湧水が多くのある場所で産出し、そこから流れ出す川底が真っ赤で植物や動物の成育も良くない川は、まさに身近な存在として郷土の風景のひとつである。2008年度より我々は、筑豊地区の赤水の現状を調査し、いくつかの調査地点を定めて鉄と硫酸イオンの濃度を中心とした成分調査を行ってきた。さらに赤水の原因が昔の炭坑の廃坑などからわき出す鉄分を多く含む廃水であることを知り、その発生のメカニズムを考えて実際に実験で検証した。さらに、赤水が環境に及ぼす影響を調べて、その改善によって身近な川の環境をよくする方法を考えた。研究3年目の本年度は、継続研究として赤水と生物の関係などに関する研究を進め、水質の浄化や環境改善に関する具体的な方策を考えて実験を行い、興味深い結果が得られたので報告する。

2 研究の目的

本年度の研究は、具体的には次のような目標をもって研究を始めた。

- 1 筑豊地区全体の赤水の実情調査から、具体的な調査地区を定めて、坑道廃水の継続的な成分の変化や川の上流から下流までの成分の変化や環境との関係を調査する。
- 2 赤水に含まれる成分に関する考察を進め、酸素や硫酸化細菌の働きなどを検証する。
- 3 鉄イオンや硫酸イオンをはじめとした赤水の成分に関して、その濃度を減少させて少しでも環境への影響を軽減する方法を考える。
- 4 赤水が植物や動物に及ぼす影響を具体的に調べ、赤水の改善や赤水と共存できる生態系を考える。

3 研究方法

2008年度からの研究結果をもとに、継続した赤水の成分調査と環境や生物に及ぼす影響について、次のような方法で研究を進めることにした。

- 1 赤水生成のメカニズムである、硫酸化細菌の働きや酸素との関係を検証し、生成の過程をさらに明確にする。
- 2 筑豊地区の赤水の中でも特にその成分が特徴的な泉水地区の赤水の成分分析を進め、下流流域の河川水の成分変化を調べて、自然界での赤水の成分の変化と環境に及ぼす影響を調べる。
- 3 赤水の主成分である鉄イオンと硫酸イオンについて、様々な方法を用いてその濃度の減少と水の浄化へ向けた取り組みを行なう。
- 4 赤水が植物や動物に及ぼす影響を具体的に調べるために、赤水とそれを様々な方法で処理した水による生育の違いなどを比較し、植物や動物が成育しやすい赤水の処理方法や、処理した赤水の活用方法を考える。

4 赤水の生成に及ぼす硫酸化細菌と酸素の働き

2009年度までの研究で、赤水の原因は石炭の採掘による黄鉄鉱の変化であるとして、黄鉄鉱から硫酸鉄(Ⅱ)が生成する次のようなメカニズムを検証した。

- ・ 石炭ができる過程で、 FeS_2 を主成分とする黄鉄鉱が生成する。
- ・ FeS_2 は空気に触れることがなければ水に溶けだすことはないが、石炭採掘の際に酸素と接することによって酸化細菌の作用を受けて硫酸が生成する。
- ・ 硫酸鉄(Ⅱ)は水に溶けやすいので、鉄イオンが多量に溶けた水が地表に産出することになる。

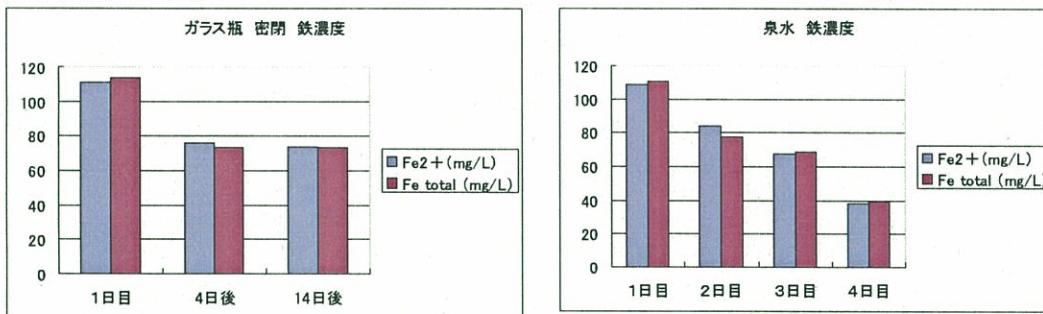
今回はその過程をさらに実証するために、実験室で実際に赤水ができる様子を再現してみた。

○硫酸化細菌の働きを確かめる実験

シャーレに粉末状の黄鉄鉱を敷き、水に浸しておくと数日後にはpHの値が低下し、実際に硫酸イオンの生成が確認できた。煮沸したり酸素を絶って酸化細菌の働きを弱めると、硫酸は生成しなかった。

○空気中の酸素による酸化の確認

泉水の湧水は流出口で採取した直後はpH=3.6程度、鉄イオン濃度は約100mg/L、硫酸イオン濃度は約1300mg/L程度である。これを実験室に持ち帰り、ポリエチレンの容器に保存しておくだけでも数日後には鉄イオン濃度はかなり下がる。鉄イオンが酸素で酸化されて水酸化物 $Fe(OH)_3$ として沈殿しやすくなることとその原因と考え、空気をばっきしたり水酸化物が付着しやすいペットボトルのチップなどを入れることで、鉄イオンの減少がより速く進むことはすでに報告した。比較のために、酸素と触れない条件(ガラス瓶に気体部分の内容に密封)で保存したときと、ポリエチレン容器にいれて空気に触れながら保存したときの鉄イオンの減少の様子を次に示す。



ガラス容器に密封しても鉄イオン濃度は多少減少するが、ポリエチレン容器と比べると減少しにくい。生成する水酸化物もポリエチレンのほうが付着しやすく、イオン濃度の減少に関係している。実際の川で川底が真っ赤に見えるのは、この水酸化物を主体とする複雑な化合物が生成しているものと思われる。

鉄イオンは酸性条件下で2価のままでは沈殿しにくい、酸化されて3価になり、かつpHが上がればかなり速い速度で沈殿する。硫酸化細菌の働きで $FeSO_4$ が生成しても地中で酸素に触れなければ、 $Fe(OH)_3$ は生成せず、湧水として空気に触れた段階で赤い沈殿が生じ始める。この実験で赤水の生成に酸素が不可欠であることも確認できた。

5 赤水の成分調査と実験結果

1 泉水地区の坑道排水の成分調査と下流域での成分変化

2009年1月から7月にかけて、昨年度の調査地点である泉水地区の坑道排水の成分調査を行った。

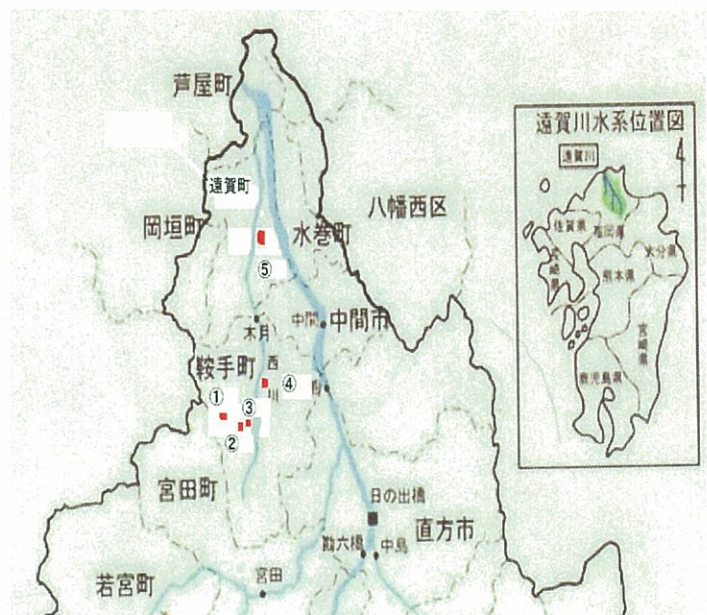
○調査方法

pH、導電率は昨年と同じくpH計と導電率計で測定した。鉄イオン濃度はフェナントロレン比色法を続け、硫酸イオンの測定に関しては、昨年度のゼラチン卵白比色法に変えて本年度よりイオンクロマトグラフィーを大学より譲り受け、より正確な濃度測定ができるようになった。

○調査地区

泉水地区の流出口Aから下流にかけて、右図のいくつかの地点を設定した。調査点は流出口と川(合流すると西川という名称で遠賀川と平行して北へ流れ、遠賀郡芦屋地区で周防灘に注ぐ)の以下の点である。

- 下流①: 流出口より10m下(鞍手郡泉水地区)
- 下流②: 流出口より100m下(鞍手郡泉水地区)
- 下流③: 流出口より500m下(鞍手郡鞍手町)
- 下流④: 流出口より2km下(鞍手郡鞍手町)
- 下流⑤: 流出口より10km下(遠賀郡)



○ 調査地区の様子
 泉水地区(流出口)



集落の中に大きな炭鉱の坑道跡があり、多くの湧水(約 10L/秒、年間を通して水温は15~18℃)を産出している。水は川となって流れ、川底には多量の赤土が堆積し、その量は年間に何度も掘削をして川底を下げる必要があるほどである。湧水の pH が非常に低く、酸性度の高い水として遠賀川水系の中では特に目立つ地区である。写真の流出口以外にも、地域にはいくつかの小規模な流出口があり、合流して西川と言う名称の川になる。以下、西川を下って海までの調査点の様子を②~⑤の写真で示す。

下流①(流出口より10m下)



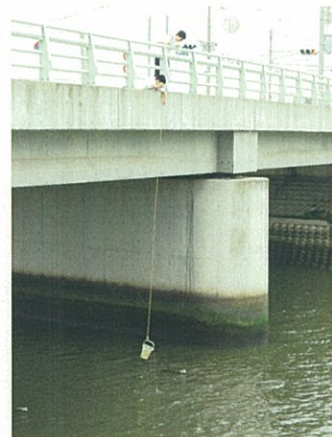
下流②(流出口より100m下) 下流③(流出口より500m下)



下流④ 西川 川幅 約5m
 (流出口より2km下)



下流⑤ 西川 川幅 約10m
 (流出口より8km下)



○成分調査の結果

流出口の水質検査の結果は飯塚市上下水道局 鯉田浄水場 水質検査室に依頼した。以前から調査している流出口 B と、50mほど離れた地点の流出口 A での厳密な水質検査の結果を次に示す。同じ場所から流れ出す赤水でも流出口の違いによってその成分が違ってくる。

流出口A

	単位	
pH	ms/cm	6.2
電気伝導度	mg/L	0.93
塩素イオン	mg/L	14.7
鉄イオン(total)	mg/L	16.9
硫酸イオン	mg/L	326
カルシウムイオン	mg/L	99.4

流出口B

	単位	
pH	ms/cm	3.83
電気伝導度	mg/L	2.39
塩素イオン	mg/L	27.2
鉄イオン(total)	mg/L	104.9
硫酸イオン	mg/L	1399.3
カルシウムイオン	mg/L	353.1

さらに、今回の5つの調査点におけるpH、導電率と、鉄イオン、硫酸イオンの濃度の結果を表に示す。

	pH	導電率 (ms/cm)	鉄(Fe ²⁺)イオン 濃度(mg/L)	硫酸イオン濃度 (mg/L)
泉水地区(流出口)	3.7	1.78	71.3	950
下流① (流出口より10m下)	3.7	1.76	65.9	880
下流② (流出口より100m下)	6.1	1.02	15.6	420
下流③ (流出口より500m下)	6.4	0.81	6.3	270
下流④ (流出口より2km下)	6.5	0.024	4.1	160
下流⑤ (流出口より10km下)	7.5	0.004	1.2	60

○調査結果に関する考察

表から、下流に流れるにつれてpHは上昇し、鉄濃度、硫酸イオン濃度が減少し続けることがわかる。泉水地区以外から流入する水が混ざるので、川の規模が大きくなるにつれて成分濃度が減少するのは当然であるが、流出口から500m下の下流③あたりまでは川底の赤さが目立つので、鉄イオンの影響はまだ大きいと考えられる。それより下流になると、川底の赤さも目立たなくなり、見た目には普通の川と変わらない。鉄イオン濃度の環境基準(排水基準10mg/L飲料水質基準0.3mg/L)を考慮すると、下流③までは排出基準を超えており、河口に近い下流⑤でも飲料水質基準は超えている。硫酸イオンに関しては、下流まで進んでも一般の河川よりはかなり高い濃度で含まれているようである。

6 赤水の成分の経日変化(鉄、硫酸イオン減少の試み)

○実験装置と実験方法(鉄、硫酸イオン減少の試み)

「赤水」に最も多く含まれている成分は、鉄イオンと硫酸イオンであり、この2つのイオンの減少させる様々な方法を試みた。2008年度は2Lのペットボトルを改造して実験器具を作ったが、本年度は実験の規模を大きくし、20Lの貯水タンクを使って図のような装置を作り、PH、導電率、鉄イオン濃度、硫酸イオン濃度の変化を調べた。

泉水地区の流出口より採取した水を上のタンクに入れ、調整弁を使って、下の貯水槽に一定の割合で水が流れ出るような装置を作成した。上のタンクには泉水地区で採水した原水を入れ、下のタンクには、ペットボトルのチップ500g、石灰岩3kg、スラグ2kg、枯れ葉(落葉樹の葉)などを入れて、時間を追って成分の変化を記録した。水の流出速度は、実際の流出口での流出量(約 10L/秒)と下流地点での溜め池を作る場合を設定して、1日に2L程度とした。この装置を使って2009年1月から約半年間、泉水地区の湧水の成分の経日変化と、これに様々なものを入れて各成分イオンが減少していく様子を観察した。



ペットボトルのチップ (P)



石灰石 (石)

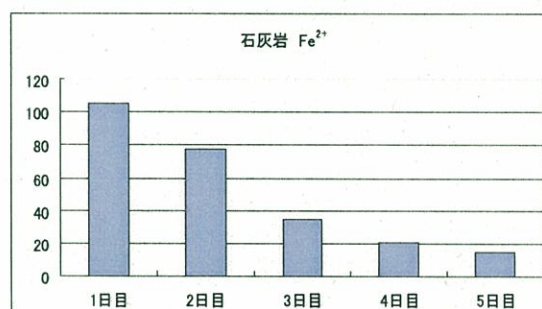
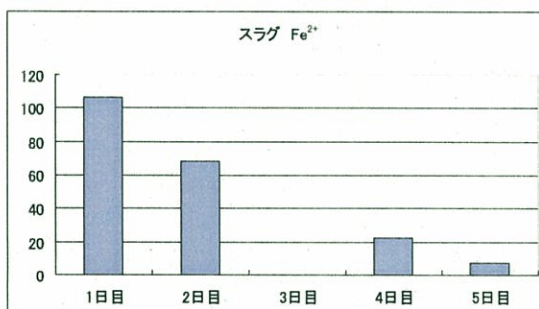
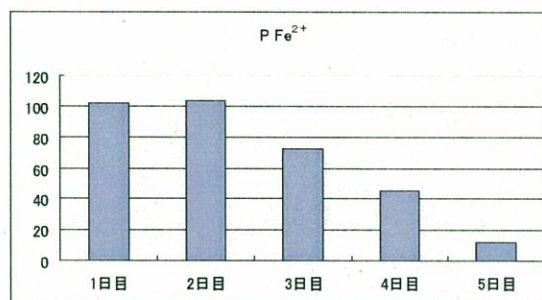
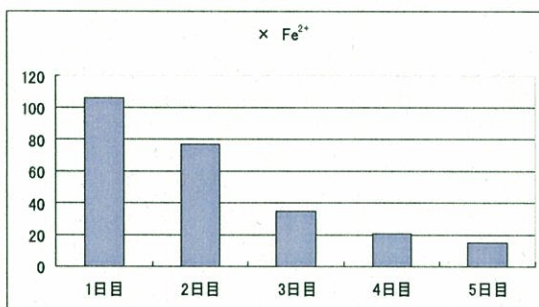


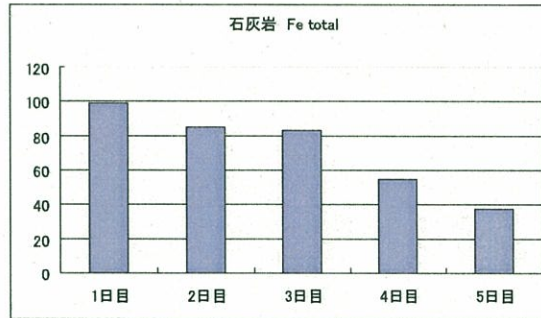
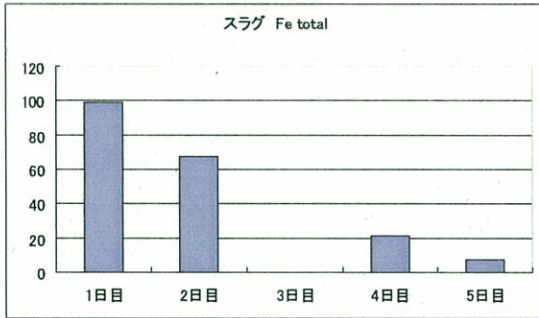
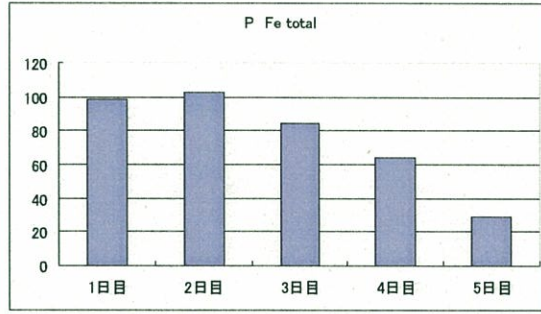
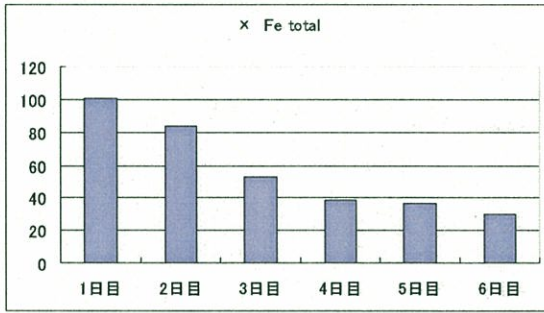
枯れ葉 (葉)



スラグ (ス)

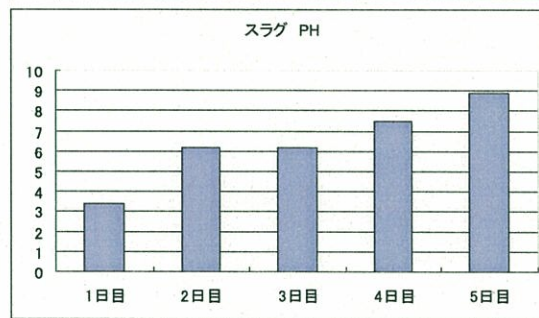
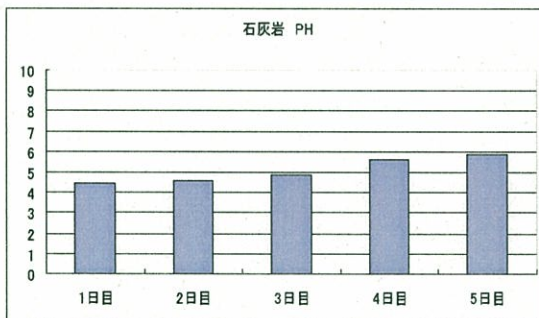
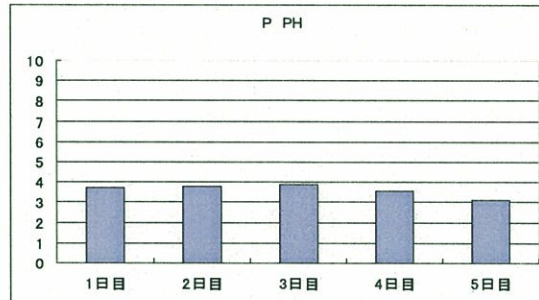
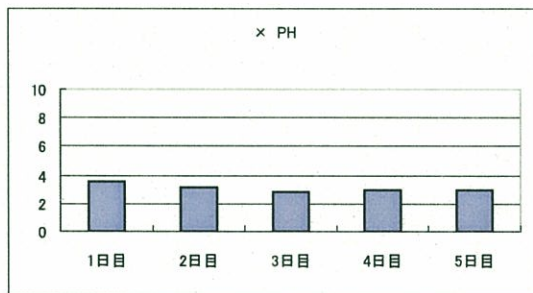
○鉄イオン濃度の変化





貯水槽中の鉄イオン濃度の変化を上に示す。どの項目においても鉄イオン濃度は少しずつ減少する。ペットボトルのチップ、石灰岩、スラグ、枯れ葉(落葉樹の葉)では、スラグを入れた時に最も大きな鉄イオンの減少が見られた。これは、スラグに含まれる塩基性物質のために、鉄イオンが沈殿しやすいからだと考えられる。

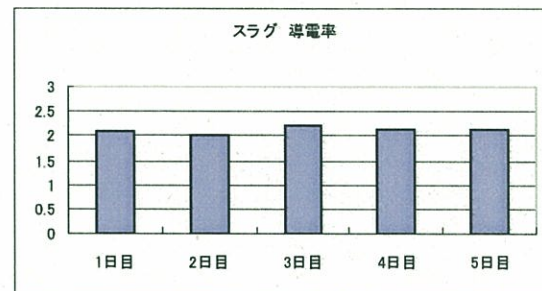
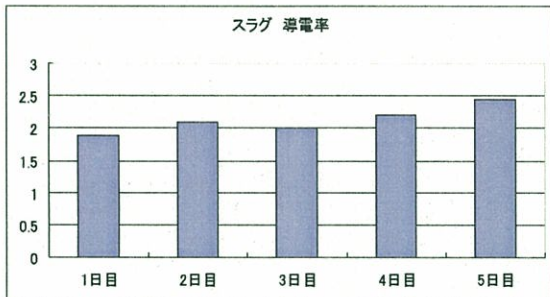
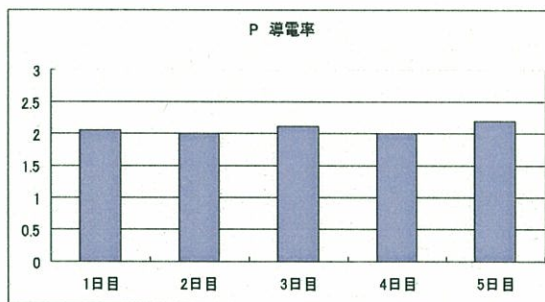
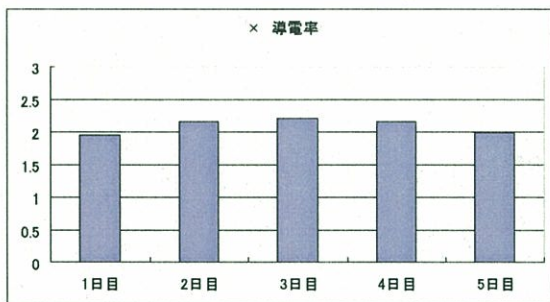
○ pH の変化



pHの値は、ペットボトルのチップ、枯れ葉(落葉樹の葉)、に関しては、大きな変化はなかったが、石灰岩やスラグを入れた場合はpHの値は高くなった。石灰岩では溶けて生じる炭酸イオンが加水分解してpHの値が上昇し、スラグでは含まれる塩基性物質で中和反応が進んだと考えられる。

○ 導電率の変化

導電率に関しては、どの項目に関しても大きな変化は見られなかった。様々な反応が進んでも、溶液中の総イオン濃度に大きな変化がないことがわかる。



○硫酸イオンの変化

硫酸イオン濃度については、日にちを経てもいずれも大きな変化は見られない。5日間の平均の濃度を次に示す。

検量線より算出した硫酸イオン濃度の値を表に示す。

	単位	硫酸イオン濃度
×	mg/L	105
石灰石	mg/L	115
P	mg/L	110
スラグ	mg/L	100

石灰石は、pHが低い泉水の湧水に入れると少しずつ溶けていくのが観察され、硫酸イオンの増加もこのことと関係があると考えられる。ペットボトルのチップ、石灰石、スラグ、枯れ葉(落葉樹の葉)においては、どの場合においても硫酸イオンが大幅に変化することはなく、減少することもなかった。石灰岩を入れると硫酸イオンが増加してしまうので、硫酸イオンを増加させずに鉄イオンを減少させるという意味ではペットボトルのチップは有効であると考えられる。鉄イオンが沈殿してその濃度が減少しても硫酸イオン濃度に変化がないことは、硫酸鉄(Ⅱ)の代わりに硫酸が生成していることを意味する。

7 赤水が動物、植物に及ぼす影響

○実験方法

赤水が動物に及ぼす影響を調べるために、石灰岩を入れて1週間以上たった水を処理水とし、赤水の原液と処理水にミジンコ、カプトエビをシャーレに入れ、原液、処理水で様子を観察した。処理水の水質検査の結果を表に示す。

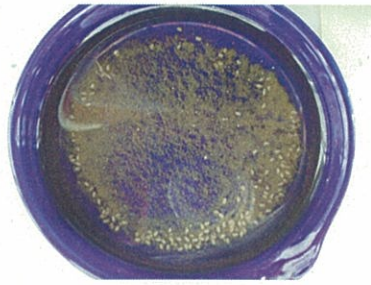
	単位	検査結果
pH	—	7.6
電気伝導度	ms/cm	2.73
塩素イオン	mg/L	31.4
鉄イオン(total)	mg/L	0.093
硫酸イオン	mg/L	1741
カルシウムイオン	mg/L	547.5

1 動物に及ぼす影響

○実験結果



カブトエビ(死亡)



ミジンコ(死亡)



ミジンコ、カブトエビのいずれも水を入れ、約 30 秒で動きが鈍くなり、約 5 分後には半分が死んでしまった。

メダカを赤水と赤水を石灰岩またはスラグで処理した処理水に入れた結果は、右の写真のようになり、赤水に入れたメダカは約5時間で死んでしまったが、処理水に入れたメダカは3日経過しても生き続け、動きは元気な様子であった。

2 植物に及ぼす影響

赤水が植物の生育にどのような影響を与えるのかを調べるために、次のような実験を行った。観察する植物として、シソの苗を市販の培養土を使ってプランターに植え、市販の水道水、赤水の原液、赤水にアンモニアを加えてpHを調整した水(アンモニア処理水)を与え続け、生育の様子を観察した。

○実験結果(しそ)

水を与え続けた結果、次のようになった。左より水道水、赤水、アンモニア処理水である。



1 週間後



1 カ月後

赤水の原液を与えたものは葉がちぢみぎみであり、1ヶ月後には葉の一部が枯れかけている。アンモニア処理水を加えた水を与えたものは、最初は生育が遅れぎみであるが、葉の緑色が濃く、日にちがたつにつれてしっかりと育ち、枯れにくいのが観察された。

アンモニア処理水を使った理由は、赤水に含まれている硫酸イオンとアンモニアによって硫酸アンモニウムができ、これが化学肥料として働かないかと考えたからである。実験結果からアンモニア処理水が肥料成分としての働きがあることは実証できた。

○実験結果(オオカナダモ)

水生植物として知られるオオカナダモを水道水と赤水に入れ、どのような変化が見られるのか観察した。



水に入れて2日後



8 水に入れて2ヶ月

観察した結果、日を追うごとに赤水にいたオオカナダモは赤みを増し、枯れてしまった。これは、赤水の鉄イオンや硫酸イオン、PHの低さが原因だと考えられる。

8 水生昆虫調査

赤水が流れる河川の生物の生態をより詳しく調べるために、関係河川流域の水性昆虫調査を行った。調査は2010年1月、3月、5月、8月の季節を変えて行い、水生昆虫や魚類を中心に生物の採集を行い、採取した生物を分類した。

調査した地域は、前述の調査点③の場所を選び、「赤水」が流れている川と、比較対象のために赤水の影響を受けておらず、かつ地域的に近い川を選んだ。以下、「赤水」が流れている川をA、「赤水」が流れていない川をBとして調査結果を次に示す。



○川の様子

調査地点Aは川底の赤いいわゆる「赤水」の流れる川である。調査地点Bは泥水の影響で濁って見えるが、通常は赤い川底の調査地点Aとは大きく景観の違う通常の川である。

○水質状況

調査場所	水温(°C)	PH	導電率(ms/cm)
A	24.6	3.1	1.28
B	31.0	6.5	0.20

○採取した生物

調査地点A

水生昆虫は、どの季節の調査でもほとんど採取できなかった。

調査地点B

魚類

No.	目名	科名	粒名	学名	採取数
1	コイ	コイ	カゼトゲタナゴ	Rhodeus atremius atremius	1
2	コイ	コイ	ヌマムツ	Nipponocypris sieboldii	4
3	ダツ	メダカ	メダカ	Oryzias latipes	2
4	スズキ	ドンコ	ドンコ	Odontobutis obscura	3
5	スズキ	ハゼ	トウヨシノボリ(縞鱗型)	R. sp. OR	2

エビ・貝類

No.	目名	科名	粒名	学名	採取数
1	ニナ	カワニナ	カワニナ	Semisulcospira libertina	4
2	中腹足	リンゴガイ	スクミリンゴガイ	Pomacea canaliculata	5
3	マルスダレガイ	シジミ	マシジミ	Corbicula leana	1
4	エビ	ヌマエビ	ミナミヌマエビ	Neocaridina denticulata denticulata	3

○考察

比較対象とした一般河川(調査地点B)では、季節によって特有な多様な生態系が見られる。これに対して「赤水」が流れている川では、ほとんど水生昆虫が採取されなかった。距離にして数10mしか離れていない2地点の生物調査の結果の違いから、上流から流れてくる「赤水」の影響は、生物の生息に過酷な状況であることは実証できた。

9 全体考察と今後の課題

- (1) 昨年度の年度の研究に引き続き、本年度は特に成分に特徴のある泉水地区の湧水に関して研究を進めた。泉水地区から流れる川が西川という名称になり、海に注ぐまでいくつかの地区で水質調査をすることで、おおまかではあるが赤水が地域全体に及ぼす影響の範囲などを認識することができた。地図を見ると、この地区はすぐ近くを一級河川である遠賀川が流れている。西川が遠賀川と合流することなくわずかな距離を保ちながら周防灘に注ぐまで並行して流れていることに、成分に特徴のある川の水を大きな川に混ぜることなく海まで流そうとする環境への配慮を感じた。
- (2) 鉄イオンが環境時排出基準を超える範囲だけでも、その影響を軽減するために泉水地区に貯水池を作ること提唱したい。鉄イオンが環境排出基準を超えている500m下流あたりまでに、プールの大きさ程度(25×20m)の貯水池のようなものを作り、スラグや石灰岩、ペットボトルのチップのようなものを入れ、数日間処理した後に川へ流すことで、「赤水」の影響を軽減して流すことができると考えられる。
- (3) 石灰岩は筑豊地区では多く産出する身近な岩石であり、貯水池に多量に入れることは簡単である。スラグも新日鉄をはじめとする工業地帯で産業廃棄物として多く産出するので、活用できれば地域に根ざした環境改善につながると考えられる。ペットボトルもそのリサイクルなどが問題になっているものであるから、これも水質改善のために活用することは大きな意味がある。ミジンコ、カブトエビやメダカのような動物と、シソ、二十日大根、オオカナダモのような植物の実験結果より、「赤水」を貯水池で処理した後なら、ある程度の生物は生息でき、よりよい環境ができるのではないかと考えられる。貯水池でできる処理水は、生物にとってより生育しやすいものであることは、いくつかの実験で検証できた。
- (4) 「赤水」が流れている河川では水生昆虫を採取できなかったが、流れていない川では多くの種類の水生昆虫を採取することができた。このことから「赤水」が、筑豊の河川の豊かな生態系に少なからず悪影響を及ぼしていることは実証できた。
- (5) 石灰岩による処理水は依然として高い濃度の硫酸イオンやカルシウムイオンを含む。「永久硬水」の状態になっているこの処理水のイオン濃度をこれ以上減少させることは難しいと考えられるが、その活用にはまだ可能性が残っている。アンモニアを加えた処理水は、かなりの濃度の硫酸アンモニウムを含むと考えられ、これは高校の教科書にも掲載されている化学肥料である。実際に、アンモニア処理水を与えた植物の生育はよく、肥料としての活用が期待できる。

今回の研究課題について、以下に示す。

- (1) 筑豊地区には赤水の改善について研究している他機関もあり、このような機関と連携を持つことにより、現地での浄化方法を検討して具体的な環境改善の方策を進めたい。
- (2) 石灰岩やスラグといった物質で赤水の成分が改善できることを確認できたことには大きな意味があったので、さらに身近で安価な物質を活用した水の浄化方法に関する研究を進めてみたい。
- (3) 「永久硬水」の活用方法は課題として残っている。環境に悪影響を及ぼすと思われる物質を、肥料等を始めとして、社会に役立つ物質に変える方法に関する研究を、今後とも続けていきたい。

9 参考文献など

- 「遠賀川水系の水質に及ぼす旧炭鉱坑道から出る坑内水の影響」 坂本栄治・他
第13回環境地質学シンポジウム論文集 2003年
「旧産炭地における坑内水からの析出物による脱リン」 大石徹・他
第15回環境地質学シンポジウム論文集 2005年
環境科学 化学実験テキスト研究会編 産業図書