

希土類元素の河川流出に関わる溶存有機物指標

Indices of dissolved organic materials in description of fluvial discharge of rare earth elements

松永 武 [1]; 都築 克紀 [1]

Takeshi Matsunaga[1]; Katsunori Tsuduki[1]

[1] 原子力機構

[1] JAEA

1. はじめに

河川水中の溶存有機物は、重金属や有機化合物のキャリアーの一つとして認識されている。そのため、土壤中での可溶性有機物と重金属との結びつき¹、融雪などの水流出にともなう有機物自体の河川への流出、河川水中溶存有機物による放射性核種の輸送²など、水移動経路に沿った現象研究が行われてきた。最近では、溶存腐植物質を対象とした錯形成モデルによるアプローチも発展してきた。我々は、アクチニドの環境中動態研究に役立てるために、類似元素である希土類元素の河川流出観測を行い、腐植物質コロイドが溶存形希土類元素の主要なキャリアーとなっていることを示した(第24回日本腐植物質学会講演会)。本報告では、この観測結果について、溶存有機物の指標としての有機炭素濃度、紫外吸光度、蛍光強度と希土類元素との関連を検討した結果について述べる。

2. 実験方法

観測地点は、北関東の一級河川、久慈川の中流域支流(小田川, 集水域 40km², 福島県)である。2008.4.17-18の総降水量 41mmの降雨時に、降雨の直前から増水がほぼ収束する同4.24の時点まで、5回の河川水採取を行った。河川水約1Lから孔径0.2μmのメンブレンフィルタで懸濁粒子を除いた後、分画分子量30k, 10k, 1kDaのフィルタで逐次的に限外濾過を行い4つのサイズ画分を得た。各画分について希土類元素の濃度をICP-MSにより測定した。また、紫外吸光スペクトルおよび三次元蛍光スペクトルを測定した。これらの測定結果すべてについて、限外濾過操作での濃縮係数を考慮して、画分ごとの元素濃度、紫外吸光度、蛍光強度を算出した。

3. 観測結果と解析

(1) 希土類元素の降雨時流出

観測時の河川の流量は降雨により1.2 m³/sから急激に増加し、最大4.2 m³/sに達した。この増水に対応して、溶存形希土類元素の河川流出量は顕著に増加した。観測地点における単位時間あたり移動量(mg/s)は、LaからYbに至るまで増水ピーク時に約20倍増加した。このとき、コロイド成分(1kDa-0.2μm)は溶存形の71-97%を占めていた。

(2) 希土類元素流出量の増加因子

流出量の増加には、河川流量の増加に加えて、濃度自体の増加が大きく働いている。この濃度の増加をもたらす因子として、溶存有機物が関与していることが既往の研究から推察される。そこで、その関与を溶存有機炭素濃度(DOC)、「規格化紫外吸光度」(SUVA)³、「蛍光指数」(F.I.)⁴という3つの有機物指標により検討した。ここで、SUVAとは254nm吸光度をDOCで除した量で、蛍光指数とは励起波長370nmにおける蛍光波長450nmでの強度の同500nmでの強度に対する比である。SUVA、F.I.は腐植物質の芳香族性に対応することが報告されている^{3,4}。DOCとの変動比較では地殻存在量で規格化した希土類元素濃度を用いた。SUVA、F.I.との比較では、両者とも「質」のパラメータであるので、対応するDOC濃度で規格化希土類元素濃度を除した量で比較した。また、30kDa-0.2μmの成分には微細な粘土粒子が含まれている可能性が見いだされたので、この成分を比較から除いた。今回の観測についての比較結果例を図1に示した。LaとDOCとの一次相関はそれほど良好ではない。特に、増水ピーク時の主要な溶存形10k-30kDaでの増加を説明できていない(図1a矢印)。一方、SUVA、F.I.はより良好な相関を示した。特にSUVAでは、分析したすべての希土類元素で相関係数0.9以上の一次相関関係が得られ、観測した流出では、希土類元素の濃度増加(反応性)についての有効な説明指標であることが分かった。

4. まとめ

河川における有害性微量元素のキャリアーとして重要な溶存有機物とモデル元素としての希土類元素の降雨時流出過程を研究した。溶存形希土類の濃度変動について、溶存有機物の「規格化紫外吸光度」ならびに「蛍光指数」が説明指標となることを明らかにした。両指標は溶存有機物の主体を成す溶存腐植物質の芳香族性に対応するので、溶存形希土類の流出には、この芳香族性に関わることが推定される。

参考文献:

1. Pedrot et al. (2008) *J. Colloid Int. Sci.*, **325**, 128-141.
2. Matsunaga et al. (2004) *Appl. Geochem.*, **19**, 1581-1599.
3. Weishaar et al. (2003) *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4702-4708.
4. McKnight et al. (2001) *Limnol. Oceanogr.*, **46**, 38-48.

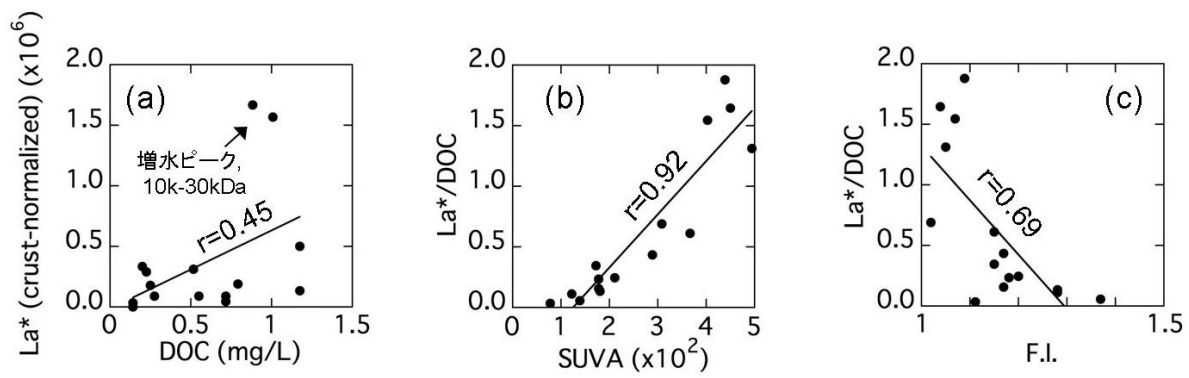


図1 河川水中の溶存La濃度と有機物指標の相関性