

山形大学<sup>1</sup>・山形大院理工<sup>2</sup>

○栄木浩太<sup>1</sup>、須貝直樹<sup>2</sup>、三條優<sup>2</sup>、曳地和博<sup>2</sup>、佐々木貴史<sup>1</sup>、遠藤昌敏<sup>2</sup>

### 【目的】

本学では、最上川の源流部に位置する松川において10年以上の長期にわたる水質モニタリングを行っている。東日本大震災の2011年以降、松川においてヒ素が環境基準値(0.01mg/L)をこえる濃度で検出され、流域全体においてヒ素濃度が高い状態が維持されていることが確認された。その原因は地震に伴う地下水路の変化、鉱山地帯からの溶出および火山活動の活発化などが考えられるが現在のところ原因は明らかとなっていない。また、松川以外の最上川水系における河川についてはヒ素濃度のデータ自体がほぼ存在せず、汚染状況の把握が困難な状態となっている。本研究では吾妻山系並びに蔵王山系を起源とする最上川水系の河川においてヒ素濃度や各種金属類濃度を含めた河川水質について網羅的な調査を行った。調査データを用いて各河川におけるヒ素濃度の挙動を把握すると共に各河川の水質特性およびそれらの類似性についても解析を行い、ヒ素の挙動と他の水質項目との関連性について検討を行った

### 【実験方法】

Fig. 1、2 および 3 における調査地点の現地にて pH および導電率を測定し (WM-32EP、東亜ディーディーケー)、酸洗浄したポリエチレンボトルに試料採取を行った。実験室において試料の一部を 0.2 μm MF でろ過したのち、イオンクロマトグラフィー (DX-500、Nippon Dionex K. K.) にて Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> を測定した。また、残りの試料を 0.45 μm MF でろ過し、硝酸を添加し加熱分解した後、ICP-MS (Elan DRC II、PerkinElmer) で金属イオンを測定した

### 【採水地点】

吾妻山系 (置賜地方) および蔵王山系 (山形市周辺) での採水は 6/18 および 8/4 に Fig. 1 および 2 に示される調査地点において行った。また、Fig. 3 に示される松川の 14 地点では 7/2 に採水を行った。

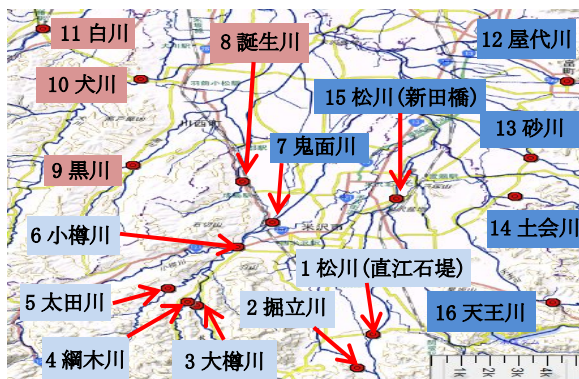


Fig. 1 吾妻山系 (置賜地方) 採水地点



Fig. 2 蔵王山系 (山形市) 採水地点



Fig. 3 夏季経年採水地点

### 【実験結果・考察】

#### ～松川における水質の経年変化～

2011年秋季より、松川本流におけるヒ素が環境基準値を上回る濃度で検出され、本年度7/2の調査においても環境基準値を上回るヒ素濃度が維持されていることが明らかとなった。また、本年度7/2の調査におけるヒ素濃度は、2011年から2014年の期間において最も低い値となった。新田橋に隣接する上新田観測所の各調査時における水位データを参照すると、2014年の調査時の水位が高い値を示しており、降雨の影響による水量の増加に伴う希釈がヒ素濃度の低下の要因となっていると考えられる。

ヒ素濃度の上昇が確認された2011年秋季以降では、浸透処理前の3地点（山盛坑、愛の沢および浸透枡）におけるヒ素と溶存鉄が高い正の相関を示した（Fig. 5）。自然界におけるヒ素の供給源は鉱物に吸着あるいは硫ヒ鉄鉱（ $\text{FeAsS}$ ）のように各種鉱物に組成として組み込まれているものが大部分である<sup>1), 2)</sup>。松川におけるヒ素と硫酸イオンおよび溶存鉄との高い正の相関は松川源流部において鉱床の主要成分である黄鉄鉱（ $\text{FeS}_2$ ）の溶解に伴ってヒ素含有鉱物も溶解していることを示している。一方、2011年以前ではヒ素と溶存鉄の明確な相関は見られなかった。従って、東日本大震災の地震による影響

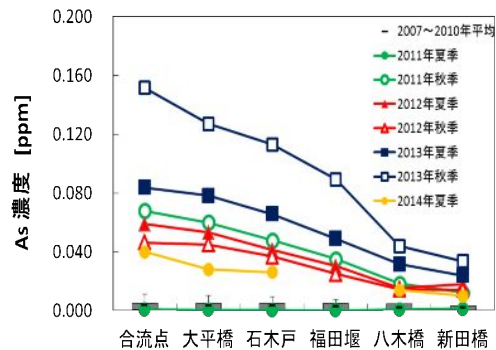


Fig. 4 近年の松川本流におけるヒ素濃度

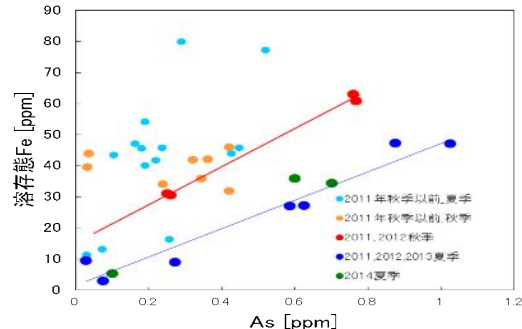


Fig. 5 浸透処理前の3地点（山盛坑、愛の沢および浸透枡）におけるヒ素と溶存鉄濃度の関係

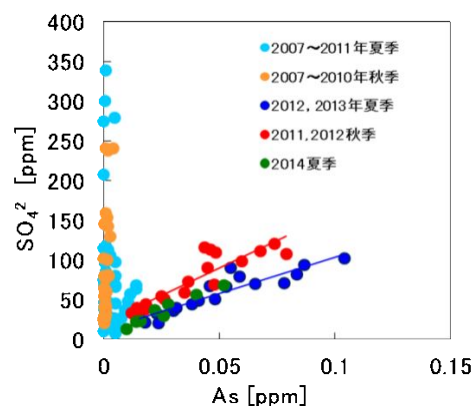


Fig. 6 合流点以降の松川本流におけるヒ素と硫酸イオン濃度の関係

で2011年以降、旧鉾山や周辺の地下岩盤において地下水位・水脈が変化し、高いヒ素含有量を有する鉾床が新たに大気や水に接触しAsが溶出する環境が形成された可能性があるといえる。高濃度にヒ素を含む定山溪温泉からの廃水を受容する北海道・石狩川水系の豊平川では、河川水中に存在する総ヒ素の大部分が3価もしくは5価の無機溶存態として存在していることが報告されている<sup>3)</sup>。また、開水路で大気と平衡しており、酸化還元電位（ORP）が+数百mVと高い河川環境においては $H_2AsO_4^-$ 、 $HAsO_4^{2-}$ および $H_3AsO_3$ で存在していると考えられる。Fig. 6において合流点以降ではヒ素と硫酸イオン濃度が高い正の相関を示している。酸性化した河川環境において多量に存在し、比較的安定な硫酸イオンは他のイオンとの共沈や吸着で系外へ排出されることなく支流および雨水の流入に伴う希釈によって変動していると考えられる。したがって、このFig. 6におけるヒ素と硫酸イオン濃度が高い正の相関は松川合流点以降においてヒ素のほとんどが共沈や吸着などで減少することなく溶存態として支流および雨水の流入に伴う希釈によって変動していることを示唆しているといえる。

～吾妻山系ならびに蔵王山系を起源とする河川水質～

Table 1 6/18 吾妻山系(置賜地方) 結果

番号	測定地点名	6月18日		[ppm]												
		pH	[mS/cm]	Na	Mg	Ca	K	Fe	Al	Mn	Cu	Zn	As	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1	松川(直江石堤)	4.91	14.11	3.87	1.72	8.21	1.03	0.19	1.118	0.097	0.001	0.006	0.005	2.0	0.7	50.7
2	掘立川	5.13	13.05	3.93	1.89	10.6	1.13	0.23	0.724	0.099	0.001	0.007	0.004	2.3	1.1	46.9
3	大樽川	6.74	9.76	3.99	1.19	8.67	0.74	0.12	0.383	0.007	<0.001	0.003	0.001	3.4	0.5	16.1
4	綱木川	6.75	8.72	3.00	1.40	7.12	0.60	0.08	0.011	0.008	0.001	0.003	0.001	2.2	0.1	10.1
5	太田川	6.9	10.82	4.75	2.54	8.61	0.80	0.17	0.026	0.034	0.002	0.031	0.001	3.2	0.5	11.2
6	小樽川	6.95	10.51	3.26	1.35	9.37	0.70	0.11	0.009	0.015	<0.001	0.006	0.002	2.8	0.3	20.6
7	鬼面川	7.65	12.21	6.63	1.34	8.93	0.84	0.13	0.036	0.011	0.001	0.003	0.002	10.3	0.3	15.3
8	誕生川	7.32	11.86	6.82	1.34	8.25	1.05	0.19	0.042	0.018	0.001	0.003	0.002	10.9	0.4	12.9
9	黒川	7.19	6.70	4.21	1.52	4.92	1.29	0.15	0.015	0.060	0.001	0.002	0.011	5.5	0.4	4.6
10	犬川	7.08	10.84	9.61	1.77	5.72	2.21	0.23	0.018	0.047	0.001	0.001	0.012	6.5	0.4	8.2
11	白川	7.17	5.83	3.96	1.17	2.50	0.92	0.11	0.012	0.005	<0.001	0.001	0.007	3.8	0.3	5.7
12	屋代川	6.93	9.68	5.30	2.11	6.27	1.49	0.07	0.009	0.006	0.002	0.003	0.012	6.4	2.7	8.3
13	砂川	6.83	7.00	4.45	1.22	4.44	1.04	0.13	0.039	0.014	0.001	0.001	0.008	5.3	1.5	6.1
14	土会川	6.82	5.66	4.00	0.84	2.60	0.94	0.11	0.273	0.006	<0.001	0.001	0.006	5.2	1.1	4.8
15	松川(新田橋)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	天王川	6.96	4.66	2.92	0.60	2.47	0.61	0.05	0.015	0.004	<0.001	0.001	0.007	3.8	0.4	3.9

Table 2 8/4 吾妻山系(置賜地方) 結果

番号	測定地点名	8月4日		[ppm]												
		pH	[mS/cm]	Na	Mg	Ca	K	Fe	Al	Mn	Cu	Zn	As	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1	松川(直江石堤)	4.86	15.53	5.30	2.49	16.80	1.80	0.130	0.746	0.112	0.001	0.007	0.043	1.7	1.1	52.9
2	掘立川	5.51	13.80	5.20	2.50	14.90	1.60	0.129	0.142	0.103	0.001	0.005	0.042	2.2	1.0	47.3
3	大樽川	6.89	9.95	4.70	1.50	12.40	0.80	0.035	0.028	0.006	<0.001	0.002	0.023	3.0	0.3	15.9
4	綱木川	6.99	7.42	3.10	1.50	9.00	0.60	0.032	0.016	0.003	0.001	0.002	0.016	1.7	0.3	9.2
5	太田川	7.25	12.18	6.10	3.38	13.50	1.00	0.160	0.013	0.015	0.001	0.020	0.024	2.9	0.4	12.6
6	小樽川	7.89	13.29	9.90	1.50	11.90	1.30	0.042	0.030	0.005	0.001	0.002	0.024	15.2	0.3	12.4
7	鬼面川	8.64	11.67	6.90	1.57	12.10	1.10	0.036	0.043	0.004	<0.001	0.001	0.023	8.4	0.1	15.3
8	誕生川	8.42	11.71	7.70	1.50	11.00	1.20	0.102	0.030	0.007	0.001	0.002	0.022	9.8	0.3	13.5
9	黒川	7.29	4.24	3.40	0.90	2.00	1.00	0.177	0.035	0.008	0.001	0.002	0.005	4.1	0.2	2.5
10	犬川	7.24	10.18	9.40	2.20	5.90	2.60	0.134	0.008	0.001	0.001	0.001	0.013	6.3	0.0	8.9
11	白川	7.37	7.88	6.40	1.70	4.68	1.49	0.089	0.032	0.001	0.001	0.002	0.010	4.1	0.0	8.1
12	屋代川	9.33	10.15	7.30	2.20	7.20	2.40	0.052	0.049	0.004	0.002	0.003	0.015	6.2	0.5	8.2
13	砂川	7.88	8.52	5.60	1.50	6.00	1.30	0.085	0.009	0.013	<0.001	0.001	0.012	5.4	1.4	7.2
14	土会川	7.18	6.11	4.70	1.03	3.80	1.10	0.029	0.017	0.008	<0.001	0.001	0.008	4.6	1.5	5.9
15	松川(新田橋)	6.98	16.22	10.10	2.60	13.40	1.90	0.086	0.029	0.027	0.001	0.003	0.027	7.5	3.1	31.3
16	天王川	7.17	5.51	4.00	0.80	4.90	0.70	0.026	0.015	0.004	<0.001	0.001	0.010	3.7	0.3	5.1

6/18、8/4における吾妻山系(置賜地方)の調査結果をTable 1、2に示す。pHは、酸性河川である松川である1松川(直江石堤)と、松川の支流の2掘立川以外は中性付近である。また、松川の最下流部に位置する15松川(新田橋)は、他の支流や生活排水の流入により希釈されているためpHは6.98と中性である。1松川(直江石堤)および2掘立川では上流部より流入する鉾廃水の影響により各金属および硫酸イオン濃度は高めになっているが、カドミウムや鉛などの有害金属は環境基準値を下回っていることが確認された。調査したすべての河川においてヒ素以外の項目について環境基準超過は見られなかった。ヒ素が、6/18

では3か所、8/4では13か所において基準値をこえて検出された。

6月18日		[-] [mS/cm]		[ppm]														
番号	測定地点名	pH	導電率	Na	Mg	Ca	K	Table 3	6/18	蔵王山系	結果	Cu	Zn	As	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>
17	須川(山形、合流前)	7.02	21.50	13.72	2.69	9.03	2.18	0.183	0.014	0.017	0.001	0.003	0.031	19.7	3.5	27.1	<0.1	
18	蔵王川	3.22	55.00	6.34	3.25	10.80	1.78	6.057	8.508	0.170	0.004	0.016	0.087	4.8	1.5	169.9	<0.1	
19	酢川(山形)	2.46	255.00	20.47	26.46	29.25	6.43	7.804	35.038	0.879	0.004	0.047	0.100	100.0	0.7	573.4	0.8	
20	須川(山形、合流後)	3.3	61.20	12.71	7.45	14.03	2.92	2.633	8.693	0.221	0.003	0.015	0.095	28.1	3.3	161.7	0.2	

8月4日		[-] [mS/cm]		[ppm]														
番号	測定地点名	pH	導電率	Na	Mg	Ca	K	Table 4	8/4	蔵王山系	結果	Cu	Zn	As	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>
17	須川(山形、合流前)	7.41	22.00	17.30	3.45	16.20	2.90	0.102	0.024	0.020	0.001	0.002	0.034	20.5	3.8	28.5	0.1	
18	蔵王川	3.47	45.20	7.20	3.70	18.40	2.30	0.990	8.100	0.174	0.003	0.015	0.090	5.7	1.6	139.5	<0.1	
19	酢川(山形)	2.44	305.00	25.70	34.00	65.00	9.50	8.160	46.300	1.270	0.006	0.064	0.170	133.4	0.6	725.6	4.3	
20	須川(山形、合流後)	3.5	61.00	18.90	8.90	27.00	4.70	1.280	8.700	0.298	0.005	0.020	0.083	37.1	3.7	158.5	0.4	

6/18 および 8/17 の蔵王山系の調査結果を Table 3 および 4 に示す。蔵王川および山形酢川は温泉水を受容するため pH が 2.4~3.4 程度と低く、アルミニウム、鉄および硫酸イオン等の温泉に起因する成分の濃度が高いことが確認された。カドミウムや鉛等は環境基準値を満たしているが、ヒ素は蔵王川および酢川において最大で 0.090 および 0.170ppm の高濃度で検出された。山形須川(合流前)において pH は中性付近であるがヒ素濃度は、6/18 および 8/17 において 0.031 および 0.034 と環境基準を超過していることが確認された。硫酸イオン濃度は 27ppm 以上と比較的高い値を示し、蔵王川および須川合流前や須川源流部においても硫酸酸性河川および廃水が流入しており、ヒ素濃度が上昇している可能性があるといえる。蔵王川および酢川合流後の山形須川(合流後)では pH が 3.3 および 3.5 と低下し、ヒ素濃度も大幅に上昇していることが確認された。

現在までの調査によって吾妻山系および蔵王山系を起源とする最上川水系の河川におけるヒ素濃度の現状が明らかとなってきた。今後も調査データの蓄積を行い、ヒ素濃度の季節的、経時的変化およびヒ素の供給源についてさらに知見を収集したいと考えている。

#### <参考文献>

- 1) 島田允堯、自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質：ヒ素、応用地質技術年報、29、32-59、2009。
- 2) 荒尾知人、加藤英考、牧野知之、赤羽幾子、鈴木克拓、天知誠吾、山口紀子、高橋嘉夫、石川覚、川崎晃、松本真悟、前島勇治、村上政治、門脇雅史、堀田博、水田土壤及び水稲における化学形態別ヒ素の動態に関する最近の研究動向(総説)、農環研報、26、91-103、2009。
- 3) 神和夫、小林智、武内伸治、辰巳健一、三浦勝巳および成田隆広、HPLC-ICPMS 法による豊平川河川水中のヒ素(三価、五価)の定量及び藍藻のヒ素化合物の同定神和夫ら、道衛研所報 Rep. Hokkaido Inst. Pub. Health、62、35-41、2012。