

最上川源流域における融雪および降雨に伴う水質変動

山形大学 工学部

○曳地 和博

山形大学 工学部

佐々木 貴史

山形大学大学院 理工学研究科

遠藤 昌敏

1. 背景および目的

最上川源流部に位置する松川の最上流部には旧西吾妻連峰には旧硫黄鉱山が存在している。その鉱山廃水は pH3 程度と高い酸性度を示しており、地下浸透処理施設による鉱山廃水処理 (Fig. 1) が行われているものの松川の上流部では河川の酸性化が発生している。山形大学工学部では 1977 年よりその流域全体を網羅した経年水質調査を継続している。2010 年以降では、この経年水質調査に加え数ヶ月スパンの短期における日ごとの定点観測を行い、融雪期および降雨時における短期の水質変動について検討を行っている。本発表では現在までの調査検討結果について報告する。

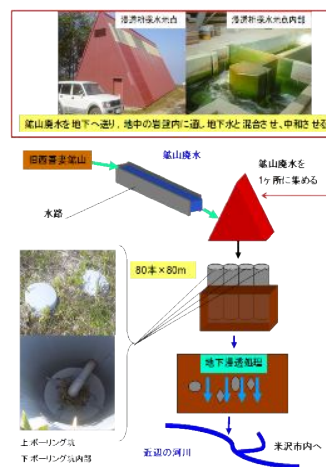


Fig. 1 浸透処理施設図

2. 調査方法

経年水質調査は 1977 年から夏季と秋季において年 2 回実施している。採水地点は必要に応じ追加し現在、鉱山廃水の流出地点である①山盛坑、および②愛ノ沢、浸透処理施設のある③浸透櫛などの本流 11 地点、立岩・矢沢・渋川・掘立川・羽黒川の支流 5 地点、合計 16 地点で行っている。うち立岩と万里橋は 2011 年より新たに採水を始めた地点である。

経年調査の際は現地にて pH と導電率 (EC) , 水温を測定したのち 2L ポリプロピレン (PP) の瓶に空気が入らないよう河川水を満たし採水した。実験室において河川水の一部を 0.45 μm のメンブレンフィルターにて吸引ろ過を行った。ろ別した試料の 100mL を用いてイオンクロマトグラフィー (IC) により

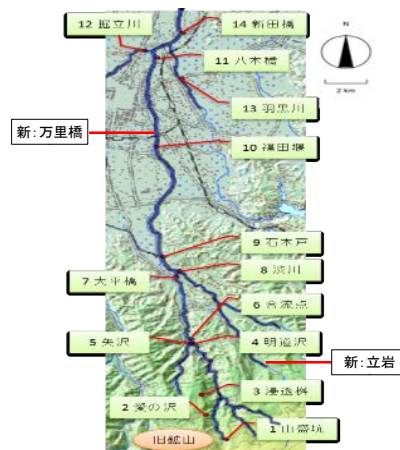


Fig. 2 経年調査採水地点

を測定し、イン

ドフェノールブルー法でアンモニウムイオンをそれぞれ測定した。また、ろ別した試料 100mL を硝酸による加熱分解を行ったのち ICP-AES と ICP-MS で Na, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn,

As, Cd, Pb の測定を行った。またろ過しなかった試料を用いて還元気化法による Hg 測定、および蒸発残留物の測定を行った。

定点観測は 2010 年 (5/7~6/7), 2011 年春夏季 (4/20~6/30), そして 2011 年秋冬季 (9/27~継続中) に行っている。採水地点は経年水質調査の結果から、山岳および農業地帯から市街地へ移行し、水質が大きく変動する地点である福田堰を選択した。

定点観測の際は 300mL 採水し、上述の手法により pH, EC, 各種金属イオンおよび陰イオンの測定を行っている。データ解析の際は降水量について気象庁の米沢観測所 (米沢アルカディア) のアメダスデータ¹⁾を、流量については調査地点 14 新田橋付近の上新田観測所 (山形河川国道事務所管轄) の水位・流量データ²⁾を使用した。

3. 結果および考察

Table.1 2002 年から 2011 年における松川本流の各測定イオン平均濃度

Station	3 浸透樹			6 合流点			7 大平橋			9 石木戸			10 福田堰			11 八木橋			14 新田橋		
	ave.	SD	n	ave.	SD	n	ave.	SD	n	ave.	SD	n	ave.	SD	n	ave.	SD	n	ave.	SD	n
pH	2.53	0.127	20	4.64	0.125	20	4.73	0.226	20	4.82	0.199	20	5.32	0.591	20	6.55	0.438	20	6.72	0.65	20
SO ₄ ²⁻	420	197	19	111	61.9	19	89.5	51.2	19	68.7	43.7	19	49.0	28.5	19	45.3	23.5	19	30.9	15.0	19
Cl ⁻	1.47	0.798	18	1.49	0.397	18	1.89	0.418	18	2.18	1.30	18	5.51	1.98	18	7.88	2.58	18	8.84	2.28	18
NO ₃ ⁻	0.854	1.43	18	0.527	0.395	18	0.632	0.325	18	0.687	0.355	18	1.05	0.749	18	3.27	1.21	17	3.47	1.27	18
NH ₄ ⁺	0.930	2.98	14	0.369	1.15	14	0.282	0.846	14	0.221	0.632	14	0.168	0.233	14	0.154	0.208	14	0.0779	0.0590	14
Na	5.10	1.08	19	6.05	1.93	19	6.50	1.91	19	5.34	1.58	19	7.28	2.29	19	9.22	3.38	19	9.93	3.67	19
Mg	2.65	1.15	9	2.85	1.61	9	2.42	1.50	9	2.40	1.84	9	2.06	1.45	9	2.18	1.02	9	2.22	0.744	9
K	2.40	5.40	19	2.42	6.60	19	2.32	6.29	19	2.10	4.69	19	2.36	5.31	19	2.32	5.44	19	2.27	5.36	19
Ca	3.76	3.89	19	12.1	1.60	19	11.3	1.41	19	9.62	1.28	19	10.4	1.13	19	11.3	0.206	19	10.5	0.0518	19
Al	14.6	12.2	15	4.22	0.232	15	3.09	0.207	15	2.31	0.213	15	0.696	0.172	15	0.113	0.191	15	0.0570	0.211	15
Fe	45.8	0.00849	19	0.231	0.00120	19	0.193	0.00120	19	0.392	0.00115	19	0.148	0.00116	19	0.127	0.00142	19	0.140	0.00157	19
Cr	16.0	0.0784	19	<1	-	19	<1	-	19	<1	-	19	<1	-	19	<1	-	19	<1	-	19
Mn	268	0.0338	19	170	0.00757	19	162	0.00661	19	144	0.00674	19	109	0.0129	19	50.3	0.00461	19	33.6	0.00527	19
Cu	24.0	0.0875	19	4.04	0.0292	19	3.18	0.00612	19	3.89	0.00665	19	4.32	0.0114	19	2.30	0.00530	19	2.55	0.00479	19
Zn	57.2	0.134	19	22.3	0.00273	19	13.9	0.00255	19	10.4	0.00232	19	12.4	0.00202	19	8.60	0.00148	19	7.40	0.00132	19
As	187	0.00200	19	1.28	0.00114	19	1.19	0.00115	19	1.06	0.00115	19	<1	-	19	<1	-	19	<1	-	19
Cd	1.56	0.0819	19	<1	-	19	<1	-	19	<1	-	19	<1	-	19	<1	-	19	<1	-	19
Pb	82.1	0.510	19	2.60	1.22	19	1.29	1.16	19	1.25	1.19	19	1.06	0.630	19	<1	-	19	<1	-	19
Hg	<0.5	-	19	<0.5	-	19	<0.5	-	19	<0.5	-	19	<0.5	-	19	<0.5	-	19	<0.5	-	19

2002 年から 2011 年までの松川本流の調査地点における水質平均濃度を Table. 1 に示す。鉢山廃水集水地点である 3 浸透樹では硫酸イオン濃度が 420mg/L, Fe 濃度が 45.8mg/L と非常に高く pH が 2.53 と強酸性を示している。また、有害重金属も高濃度で存在している (Pb82.1 μg/L, As187 μg/L, Zn57.2 μg/L)。一方、浸透処理後の地点 6 合流点では pH が 4.64 まで上昇し、硫酸イオンが 111mg/L, Fe 濃度は 0.231mg/L に低下した。また Pb, As, および Zn はそれぞれ 2.6 μg/L, 1.3 μg/L および 22.3 μg/L であり、いずれも環境基準以下に低下した。したがって松川における浸透処理が有効に機能しており、水質改善に寄与していることが確認された。合流点以降、支流の流入による希釈効果や農業・生活排水の流入によるアルカリ成分の増加によって、流下に伴い pH は上昇し、松川最下流部の新田橋において 6.72 を示した。

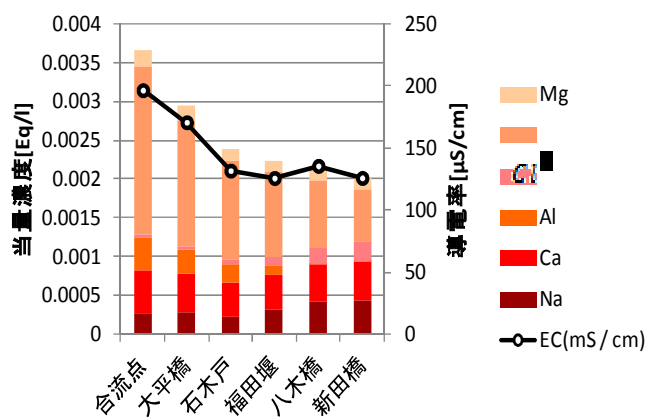


Fig.3 松川本流における導電率とイオン当量濃度

また Fig.3 に地点 6 合流点以降の松川本流における導電率とイオンの当量濃度の推移を示す。図から流下に伴いイオンの当量濃度が減少し、それに伴い EC が減少していることが確認できた。松川における主要な溶存イオンは硫酸、Ca、K、Na、Mg、Al、Cl イオンであり、鉱廃水に由来する硫酸と Al は流下に伴い減少し、対照的に下流部における生活・農業排水に由来する Na、Ca、Cl は増加の傾向を示した。硫酸イオンは各調査地点における溶存イオン量全体の 32%以上と大部分を占めており、EC の変化に決定的な影響を与えている。したがって、松川における EC は鉱廃水の流入量の変化によって決定づけられて

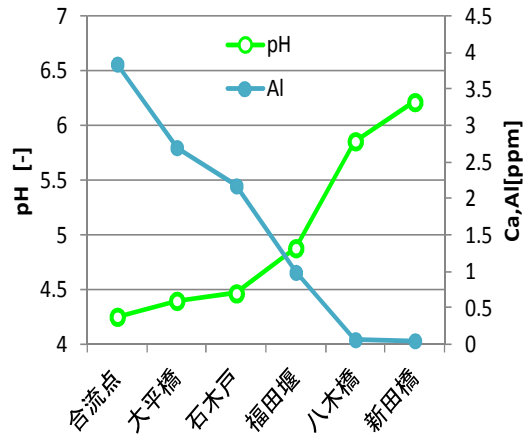
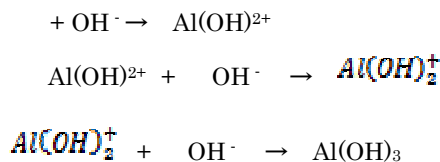


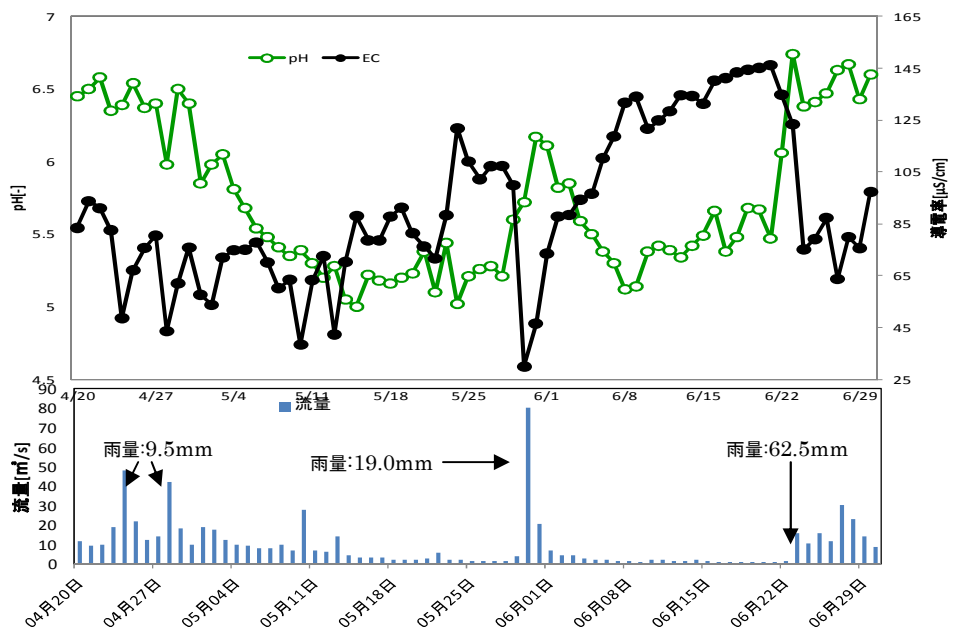
Fig.4 松川本流における pH と Al イオン濃度

ていると言える。また、地点 10 福田堰において Al イオン大きく減少していることに注目し、地点 6 合流点以降の pH と Al イオンの挙動を Fig.4 に記した。合流点 - 石木戸間において溶存イオン当量濃度が減少しているにもかかわらず (Fig.3), pH は 4.5 以下であるが、Al が 0.06mg/L まで急激に減少する福田堰 - 八木橋の間では pH は中性付近まで上昇する傾向を示している。岩手県北部に位置する酸性河川赤川においても上述のような Al 濃度の減少に伴う pH の上昇が確認されている³⁾。Al は加水分解過程において不溶性 $Al(OH)_3$ を形成し、その際に水中のアルカリ分 (OH^-) を消費する。Nordstorm D. K. らはカリフォルニア州の酸性河川において流下に伴う溶存 Al 濃度の低下が非結晶の $Al(OH)_3$ の溶解度変化におおむね一致することを報告している⁴⁾。



したがって、この区間における pH 上昇は支流の流入に伴う希釈やアルカリ源の供給による Al の溶解度の変化に伴って Al 濃度が減少することに起因していると考えられ、松川における pH 挙動に Al の加水分解による緩衝効果が影響しているものと言える。

定点観測における pH と EC の挙動および上新田観測所における流量の推移を Fig.5 に示した。4/20 から 5/3 において pH が



5.85 から 6.58 と前年度経年調査の 5.28 を上回り、また流量が以降の期間と比較して高い値を示した。この期間において 10mm 以上の降雨はなく、この流量の増加および pH の上昇は融雪水の流入に起因するものと考えられる。pH は 5/4 以降流量の減少に伴い 5.00 まで減少しその後 5 付近を維持するような挙動を示した。一方で 5/30 や 6/23 には 19.0mm および 62.5mm の降雨により流量が増加し、pH が急激に上昇するとともに EC が急激に減少することが確認された。これは降雨による流量の増加に伴う希釈効果であると考えられる。しかし融雪期である 5/4 以前において 9.5mm の降雨があった 4/23 と 4/28 では上述のような pH 上昇及び EC の低下は確認できず、むしろ pH の低下と EC の上昇が確認され、5/30 および 6/30 と比較して逆の挙動を示すことが明らかになった。融雪期の降雨に伴う pH の低下は、上流部の鉱山跡地における融雪が降雨によって促進され鉱山内部から酸度の高い浸出水の河川への流入量が増加したことに起因すると推察される。

4. まとめ

- ・ EC は溶存イオン当量濃度と高い相関を示し、溶存イオンの大部分を占める硫酸イオン濃度の変化によって EC が大きく変化している。
- ・ pH は福田堰-八木橋の間で急激に中性付近まで上昇しており、これには同区間において減少する Al イオンの加水分解による pH 緩衝作用が影響しているものと言える。
- ・ 流量が平均して高い値を示す融雪期においては pH は経年の平均値と比較して高い値を示すが、融雪期終了後は流量および pH がともに低下することが明らかになった。降雨時には流量が増加し、その希釈効果によって pH が急激に上昇するとともに EC が急激に減少する。一方、融雪期における降雨では pH の低下と EC の上昇が確認され、通常の降雨時と比較して逆の挙動を示すことが確認された。融雪期の降雨に伴う pH の低下は、上流部の鉱山跡地における融雪が降雨によって促進され鉱山内部から酸度の高い浸出水の河川への流入量が増加したことに起因すると推察される。

5. 参考文献

- 1) 気象庁, 気象庁月報 2002-2011
- 2) 国土交通省 水門水質データベース (<http://www1.river.go.jp/>)
- 3) Atsushi Sasaki, Ayumi Ito, Jiro Aizawa and Teruyuki Umita, Influence of water and sediment quality on benthic biota in an acidified river, WaterResearch, Vol.39, 2517-2526, 2005.
- 4) Darrell Kirk Nordstrom and James W. Ball, The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters, science, Vol.232, 54-56, 1986
- 5) 原瑛 卒業論文, 酸性河川の長期及び短期間における水質変動について, 2010.