

融雪および降雨に伴う酸性化河川の水質挙動について

山形大学 工学部 正会員 ○ 佐々木 貴史
山形大学 工学部 曳地 和博
山形大学大学院 理工学研究科 原 瑛
山形大学大学院 理工学研究科 玉木 優作
山形大学大学院 理工学研究科 吉川 栄史
山形大学大学院 理工学研究科 正会員 遠藤 昌敏

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硫黄鉱山が存在している。その鉱廃水は 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廃水処理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鉱廃水由来の各種イオンが流下に伴い周辺の水環境にどのような影響を及ぼし、またそれらの影響の経年的な変化を把握するために 1977 年より流域全体を網羅した経年水質調査を継続している。現在までの結果から、大量の降雨および融雪等の降水イベントによって水質が短期的に大きく変動することが確認されており、それらの降水イベントが水質に及ぼす影響を評価する必要性が高まった。したがって、本研究では経年水質調査に加え数ヶ月スパンの日ごとの定点観測を春季および秋季に実施し、降水イベントに伴う水質挙動について検討を行った。

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。採水地点は鉱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浸透樹などの本流 11 地点、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。また、定点観測は 2011 年春夏季（4/20~6/30）、そして 2011 年秋冬季（9/27~11/30）に行った。採水地点は経年水質調査の結果から、水質が大きく変動する地点である福田堰を選択した。

測定項目は pH と導電率（EC）、水温、河川水中溶解性金属濃度（Na, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd, および Pb）、陰イオン濃度（ Cl^- , SO_4^{2-} および NO_3^- ）、 NH_4^+ 、総水銀および蒸発残留物とした。

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、水位については調査地点 10 福田堰付近の相生観測所（山形県置賜総合支庁河川砂防課管轄）の水位データ²⁾を使用した。

結果および考察：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算出した結果、鉱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、有害重金属も高濃度で存在している

(Pb: 82.1 $\mu\text{g/L}$, As: 187 $\mu\text{g/L}$, Zn: 57.2 $\mu\text{g/L}$)。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、有害金属類も環境基準値以下を示すことを確認している (Pb: 2.6 $\mu\text{g/L}$, As: 1.3 $\mu\text{g/L}$, および Zn: 22.3 $\mu\text{g/L}$)。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といえる。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 とほぼ中性の値を示している。

Fig2 に松川本流における pH とイオン当量濃度の変化を示す。地点 10 福田堰において Al イオンが大きく減少するとともに pH が著しく上昇することが明らかとなった。合流点 - 石木戸間において総イオン当量濃度が大きく減少しているにもかかわらず、pH は 4.5 以下であるのに対して、Al が 0.99 から 0.06mg/L まで急激に減少する福田堰 - 八木橋の間において 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を形成する際に水中のアルカリ分 (OH^-) を消費する。



Fig. 1 松川調査地点

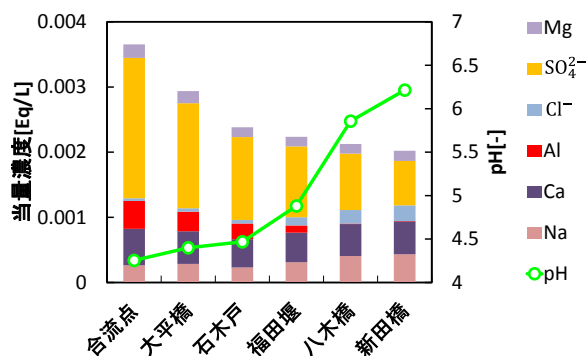


Fig.2 松川本流における pH とイオン当量濃度

キーワード 酸性化河川 水質モニタリング 有害金属

連絡先 992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16 山形大学 工学部 機器分析技術室

電話番号 0238-26-3383 E-mail : atsushi@yz.yamagata-u.ac.jp

Nordstrom 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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⁾。

この福田堰-八木橋区間における 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る。またこのことから、短期の水質変動の把握を目的とした定点観測地点として Al 濃度変化が著しい福田堰地点を選択した。春季および秋季の定点観測における pH と EC の挙動を Fig. 3 の A および B にそれぞれ示す。4/20~4/30 の期間では 10mm 以上の降雨はないものの水位が上昇し pH も高い状態が維持されていた。これ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 pH の低下が確認され、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。秋季では 5/30 や 6/23 と同様に降雨による pH の上昇および EC の低下が 11/8 に見られた。一方で 4/23 と 4/28 と類似した降雨時の pH の低下が 10/15 において観測された。降雨に伴って pH が低下する 4/23、4/28 および 10/15 では SO_4^{2-} 、Al および Ca などの鉱山廃水に由来するイオン濃度の顕著な上昇が見られ、これらの降雨に伴う pH の低下に上流部の鉱山廃水の流入が大きな影響を及ぼしていることが示唆された。上流部の鉱山跡地への降雨によって鉱山内部から酸度の高い浸出水が増加することがこれらの降雨に伴う pH の低下の要因と推察される。

また、春季および秋季における全データを対象として H イオン当量濃度と各イオン当量濃度の相関係数を算出した

ところ、春季および秋季いずれにおいて Al と水素イオン当量濃度が 0.9 と最も高い相関性を示した。このことから鉱山廃水中のイオン種において Al 濃度の変化がもっとも pH へ強く影響を及ぼすと言える。

まとめ

- ・ 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。
- ・ 流量が増加する降雨時では通常、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。しかしながら、降雨に伴い pH 低下が発現する場合があることが明らかになった。これは、上流部の鉱山跡地における降雨により、鉱山内部からの酸度の高い浸出水が増加し、これが河川に流入することに起因と推察される。短期の定点観測におけるデータ解析から特に Al イオンと水素イオン当量濃度の相関性が非常に高く、Al が pH 挙動にもっとも大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

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.

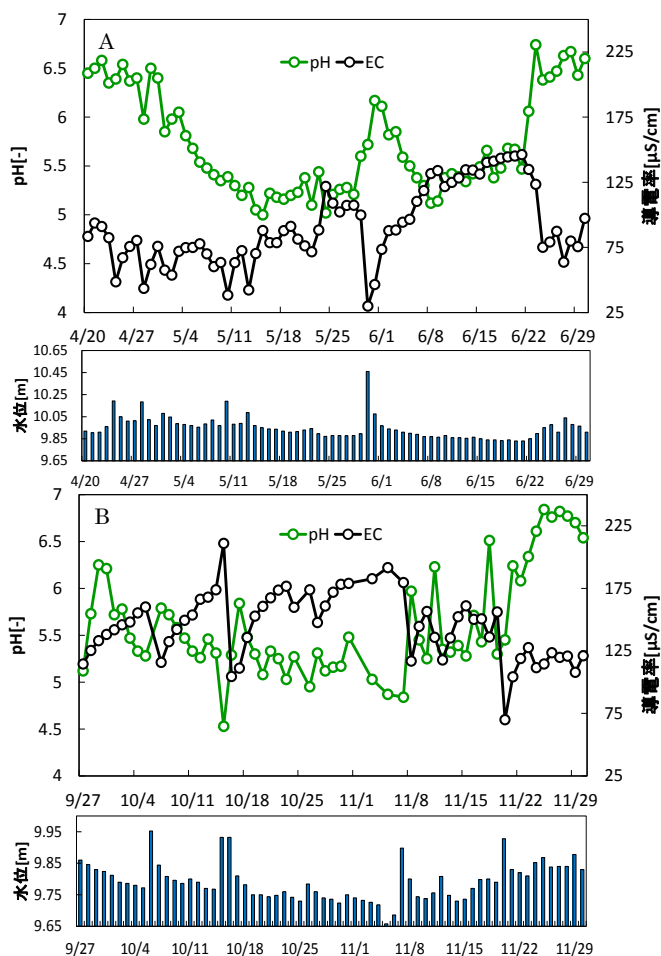


Fig.3 2011 年 4/20~6/30(A)と 2011 年 9/27~11/30(B) における pH,EC と水位