

(14) 酸性河川における水質と堆積物が付着藻類の増殖に与える影響
—岩手県赤川を対象として—

Influence of water quality and sediment on the growth of attached algae in the river Akagawa receiving effluent from an acid mine drainage treatment plant

佐々木貴史*, 刈屋宏章**, 伊藤歩*, 川口博*, 相澤治郎*, 海田輝之*
Atsushi SASAKI*, Hiroaki KARIYA**, Ayumi ITO*, Hiroshi KAWAGUCHI*,
Jiro AIZAWA and Teruyuki UMITA

ABSTRACT; Influence of water quality and sediment on the growth of attached algae was investigated using artificial substrates at nine stations in the whole area of the river Akagawa which receives the effluent from a mine drainage treatment plant. In the upper reaches, the pH value was about 3.5 and the concentrations of metals were comparatively high. The deposition of Fe, As and Pb was significant at the station receiving the effluent. In the middle reaches, the pH value ranged between 4.6 and 6.8 and the amount of Al precipitated on the riverbed was high compared with those in the upper and lower reaches. Although the value of pH was increased and the concentration of metals was decreased in the middle reaches, the chlorophyll *a* content of the sediment was low compared with that in the upper reaches. This would be due to the inhibition of the growth of attached algae by the remarked precipitation of Al with an increase in pH.

Furthermore, the batch culture was carried out using water sample taken in the upper reaches to investigate the effect of the water quality on the growth of attached algae. It was confirmed that the amount of chlorophyll *a* finally became abundant even in low pH and high concentrations of metals. However, the algae assemblage was almost dominated by the acid tolerant algae.

From these results, it is concluded that the continuous precipitation of metals contained in the effluent would have an adverse influence on the growth of attached algae in the whole area of the river Akagawa.

KEYWORD; attached algae, mine drainage, heavy metals, sediment, water quality

1.はじめに

鉱山に由来する坑内水や鉱床からの浸透水は、一般に多量の酸と有害金属類を含み、鉱業活動が中止されたとしても継続的に発生する。鉱山廃水の流入による河川の酸性化は、水産業や農業、工業、水道事業等への水利用に弊害をもたらす。また、金属イオンの一部や過度の酸は、魚類の生体膜の安定性や透過性を変化させることによりその代謝活動を阻害することが確認されており¹⁾、水生生物相に悪影響を及ぼすことが国内・外において報告されている^{2), 3)}。酸性河川の水環境の改善や管理を考える上で、人の健康や利水のみならず、水生生物の保全の観点から、酸性河川に含まれる種々の金属類が水環境中でどのような挙動を示し、水生生物相にどの程度の影響を及ぼすのかを詳細に把握することは非常に重要である。

一方、国内における鉱山廃水による被害に目を向けると、岩手県と宮城県を流下する北上川の中・上流部において、かつて東洋最大の硫黄鉱山と言われた旧松尾鉱山から排出される鉱山廃水により河川水が赤茶色に濁り、魚類も生息出来ないほどの状況であった^{4), 5)}。その後、昭和47年から開始された旧建設省の暫定中和

*岩手大学工学部建設環境工学科

(Department of Civil and Environmental Engineering, Iwate University)

**国土交通省東北地方整備局

(The Tohoku Regional Bureau, Ministry of Land, Infrastructure and Transport)

処理や昭和 56 年に完成した中和処理施設の稼働により北上川の水環境は改善された。北上川の上流に位置し、廃水処理水を直接受容する赤川は、上流部が依然として酸性状態のままであるが、その全域を通した水環境の調査はほとんど行われてこなかった。そこで、著者ら⁹⁾は、赤川の水環境に及ぼす鉱山廃水処理水の影響を把握するために、水質と水生昆虫相に関する野外調査を実施した。その結果、上流部は pH が 3~4 程度であり、Al, Ca, Pb 等の金属濃度が比較的高く、水生昆虫の種数と個体数が非常に少なく、そのほとんどが耐酸性であり、一方、中・下流部は pH が上昇し、金属濃度が低下するにもかかわらず、水生昆虫の多様性や個体数の回復には至っていないことが分かった。しかしながら、その要因を明らかにするためには、水質や水生昆虫相に加えて、河川水中の金属の存在形態、河床堆積物、並びに水生昆虫の餌資源となる付着藻類についても調査する必要があると考えられる。

以上の背景から、本研究では、酸性河川における水質と堆積物が付着藻類の増殖に与える影響を明らかにするために、赤川において水質と河床堆積物について現地調査を行い、さらに、赤川の河川水を用いた種々の水質条件下で藻類の室内培養実験を行い検討した。

2. 赤川の概要と調査方法

2.1 赤川の概要と調査地点

赤川は、岩手県八幡平に源を発し、北上川に注ぐ松川と合流する流程約 35km の河川である。その源流部では旧松尾鉱山跡の中和処理施設からの処理水を受容している。調査地点は Fig.1 に示すように中和処理施設を基準として、約 100m 上流に処理水の影響を受けない St.1、約 100m 下流の下橋付近に St.2、約 6km 下流の富士見橋付近に St.3、約 14km 下流の盲平橋付近に St.4、約 18km 下流の赤川橋付近に St.5、長川合流直後に St.6、約 22km 下流付近に St.7、涼川合流から約 200m 下流に St.8、約 31km 下流の東大更橋付近に St.9 を設置した。なお、処理水の影響がない対照河川として Fig.1 の St.7 の下流で赤川に流入する涼川の最下流部も調査対象とした。St.1~2 は山間部を流れ、周辺には人家は無く、人為的影響は少ない。St.3 から周辺に人家や田畑が増え、その家庭排水や農業排水を受容し始め、また、上記のような同程度の流量を持つ支流が合流する。下流部は、松川との合流地点まで稲作を中心とした農業地域であり、St.7 付近には住居、小商店街、工場等が若干見られる。流域人口は約 6000 人である。

2.2 調査期間

調査期間は 2001 年 10 月 10 日から 2001 年 12 月 4 日までの 50 日間とした。堆積物の採取は 10 月 10 日、11 日、12 日、13 日、14 日、19 日、30 日、11 月 8 日、19 日、29 日の計 10 回行った。河川水の採取と流量測定は 10 月 10 日、11 月 1 日、12 月 4 日の合計 3 回行った。また、調査期間中、八幡平地区での合計降雨量は 110mm であり、1 日 15mm 以上の降雨はなかった⁷⁾。

2.3 調査方法

2.3.1 水質

水質分析用の河川水は、酸で洗浄した後に蒸留水で洗浄したポリエチレン製容器に金属分析用とその他の水質分析用に分けて採取した。なお、酸による洗浄は金属分析用を硝酸、その他の水質分析用を硫酸で行った。分析項目及び分析方法を Table 1 に示す。

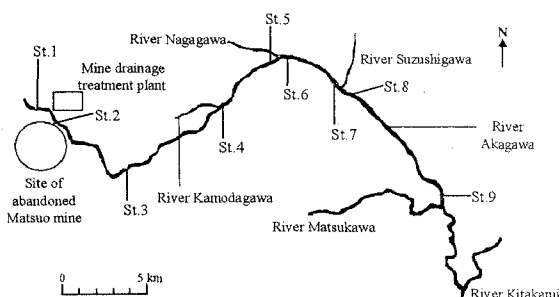


Fig. 1 赤川の概要と調査地点

Table 1 分析項目と分析方法

Analyzed parameters	Analytical methods
pH	ガラス電極法
SS	ガラスフィルターろ過法
TOC	燃焼酸化-赤外線分析法
NH ₄ -N	インドフェノール青吸光度法
NO ₂ -N	ナフチルエチレンジアミン吸光度法
NO ₃ -N	銅・カドミウム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光度法
Kj-N	ケルダール法で分解後、インドフェノール青吸光度法
T-N	各態窒素の総和
PO ₄ -P	モリブデン青吸光度法
T-P	過流硫酸アンモニウムで分解後、モリブデン青吸光度法

金属については、採取した河川水を孔径 $1\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過したものを溶解性金属試料とし、ろ過しないものを全金属試料とし、前処理を行った後、ICP-MS (Yokogawa Analytical Systems HP-4500) を用いて Al, As, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn の 11 項目について分析を行った。なお、前処理及び分析の方法は、河川水質試験方法 (案)⁸⁾ 並びに下水試験方法⁹⁾ を参考とした。

2.3.2 流量

流量は、川幅 1~2m 間隔で水深と広井式流速計を用いた 1 点法による流速の測定を行い算出した。

2.3.3 河床堆積物

河床堆積物は、Fig.2 に示すように、河床に設置したモルタル製付着板 (30cm×30cm×5cm) 上の堆積物とし、乾燥重量、強熱減量、Chl-*a* 含有量、及び金属含有量を測定した。付着板は、それぞれの調査地点において、2001 年 10 月 10 日に水深 20cm 程度の早瀬に 5 枚ずつ設置した。堆積物の採取方法は以下の通りである。

まず、乾燥重量、強熱減量、金属含有量については付着板の上面の 5cm×5cm、Chl-*a* 量については 10cm×10cm の範囲にそれぞれ区切ったものを 1 サンプルとし、各調査地点で堆積物をブラシで擦り取り、蒸留水でプラスチック製容器に流し込み採取した。なお、Chl-*a* 量のみ 2 サンプル採取した。また、藻類の検鏡用サンプルとして、付着板上面の 10cm×10cm の範囲内の堆積物をそれぞれの調査地点において 1 サンプルずつ採取した。

各項目の分析方法は、河川水質試験方法 (案) 並びに下水試験方法を参考とした。また、金属の分析は、サンプルに硝酸を添加して加熱した後に王水を添加し、さらに加熱分解を行った後、ICP-MS を用いて前述の 11 項目について行った。

2.3.4 顕微鏡による藻類の観察

藻類の顕微鏡による観察方法は以下の通りである。まず、採取した堆積物のプレパラートを作成し、位相差顕微鏡 (OLYMPUS model BH-PC-PA) を用いて観察した^{10), 11)}。大量の金属沈殿物や有機物等の堆積物により藻類の確認が困難な場合は、NaOH, NaClO, 界面活性剤を含んだアルカリ性の排水パイプ洗浄剤を用いてクリーニング処理¹²⁾を行った。なお、このクリーニング処理は試料から有機物等を取り除き、珪藻の珪酸質の殻のみを残すので、この処理を行った試料については珪藻以外の藻類は観察されていない。

3. 現地調査の結果及び考察

3.1 流量と水温

調査期間中における各調査地点でのサンプリング時の水温の平均値と平均流量を Table 2 に示す。St.2 の平均水温が 12.5℃と他の地点に比べて高くなっている。これは季節に影響されずほぼ一定温度の鉱山廃水処理水が St.2 に流入するためである¹³⁾。また、流量は調査期間中において、大きな変動は見られなかった。

Table 2 各調査地点における
平均水温と平均流量

Station	Water temperature(°C)	Flow rate(m ³ /s)
1	7.7	0.05
2	12.5	0.33
3	10.6	0.84
4	10.1	1.70
5	10.7	2.29
6	10.9	4.34
7	11.8	5.77
8	11.1	7.26
9	11.4	7.89
River Suzusigawa	11.2	1.54

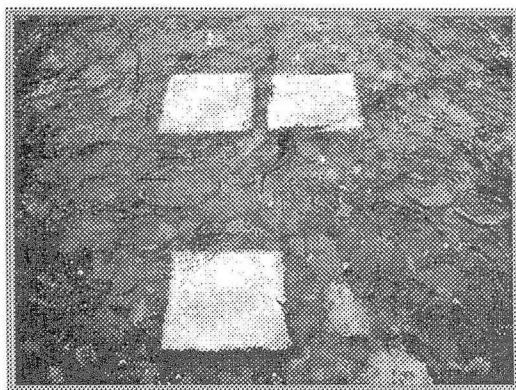


Fig. 2 付着板設置状況

3.2 対象河川の水質

水質は、3回のデータ間ではあまり目立った相違はなく、流下に伴う変化も類似した傾向を示していた。そこで、St.1と涼川における水質の結果について12月4日を例にとりて Table 3 にそれぞれ示す。また、St.1 の値を基準とした SS, TOC, 各態窒素及び各態リンの相対濃度の流下方向変化を Fig.3 に示す。SS, 窒素, リンの濃度は、上流部で低く、流下に伴い上昇する傾向にあり、特に、リン濃度は St.5~St.6 にかけて顕著に増加している。これは中流以降の家庭排水や農業排水の流入の影響であると考えられる。

12月4日のデータを例にとりて、涼川と St.1 における河川水中の金属濃度を Table 4 に、St.1 を基準とした金属の相対濃度と pH の流下方向変化を Fig.4 に示す。pH は、処理施設の上流に位置する St.1 で 3.25 と最も低く、St.2 で処理水 (pH=4) が流入することにより一旦上昇している。しかしながら、St.3 で再び低下し、その後、支流の流入等により流下に伴い上昇し、St.9 では 6.8 とほぼ中性となっている。河川水中の金属濃度は Fe, Mn, Cu を除いて処理水の流入地点の下流に位置する St.2 で増加した。これは処理水に残留する金属によるものである。

St.3 以降では、流下に伴って各項目ともに減少する傾向を示した。この減少は、支流の流入による希釈と pH の上昇に伴う溶解度の低下による沈殿から生じていると考えられる⁶⁾。

3.3 河床堆積物

河床堆積物の乾燥重量と強

熱減量の経日変化を Fig.5 に示す。乾燥重量と強熱減量は、全ての地点において時間の経過に伴い増加し、上流部の St.2 と St.3 では、他の地点に比べて明らかに多いことが分かった。一方、20 日目以降では、ほとんどの地点において乾燥重量と強熱減量の増加速度は小さくなる傾向を示した。

金属堆積量の経日変化の例として Al, Fe, As を Fig.6 に示す。Al について見ると、St.6, 7 において堆積量が時間の経過に伴い顕著に増加した。しかしながら、St.6 では 30 日目以降、St.7 では 40 日目以降においてその増加が見られなくなった。Fe については、St.1~4 において堆積量が著しく増加したが、30 日目以降は増加速度が低下した。処理水を受容する St.2 において Fe 堆積量は他の地点よりも明らかに多かった。赤川

Table 3 St.1 と涼川の水質

Water quality (mg/l)	St.1	River Suzusigawa
SS	4.2	4.6
TOC	1.79	0.84
T-N	0.229	0.708
NH ₄ ⁺ -N	0.031	0.032
NO ₂ ⁻ -N	0.003	0.006
NO ₃ ⁻ -N	0.113	0.438
Org-N	0.082	0.233
T-P	0.032	0.026
PO ₄ ³⁻ -P	0.013	0.010

Table 4 涼川と St.1 における河川水中の全金属濃度

Metal concentration	St.1	River Suzusigawa
Al(mg/l)	22.2	0.26
Ca(mg/l)	31	9.58
Cr(μg/l)	5.28	0.67
Mn(mg/l)	1.38	0.041
Fe(mg/l)	11.4	0.628
Ni(μg/l)	26.4	0.393
Cu(μg/l)	10.6	1.45
Zn(μg/l)	18.7	2.79
As(μg/l)	9.98	8.32
Cd(μg/l)	0.733	0.017
Pb(μg/l)	2.77	0.71

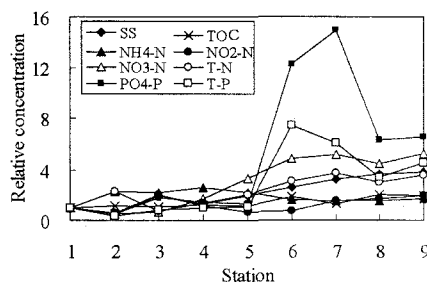


Fig. 3 St.1 を基準とした各水質の相対濃度

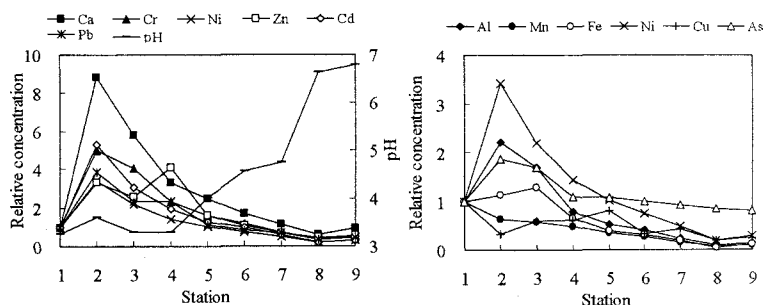


Fig. 4 pH と St.1 を基準とした金属相対濃度の変化

上流部の St.1～4 における乾燥重量中の Fe 含有率は、St.2 で最大 50%、St.3 で最大 35%、St.1、4 で最大 20% 程度であり、最大でも 10% 以下である他の地点に比べて非常に高かった。従って、赤川上流部における大量の堆積物は、河床が赤褐色であることから水酸化第二鉄のような Fe の沈殿物によるところが大きいと言える。また、As 堆積量の増加パターンは、Fe と類似しており、As の河床への堆積は Fe との共沈に依存しているものと推察される。全体的に見て、乾燥重量、強熱減量、各金属の含有量は、調査地点によって程度は異なるが、時間の経過に伴い増加し、その増加速度は St.2 の Fe 以外で 20 または 30 日目以降において次第に減衰するという傾向にあった。金属堆積量は、沈降量と河床表面からの剥離量との差に依存しているが、本研究の調査期間中では水質の大きな変動や大雨が無く、調査後期において付着板上の堆積物が固くなり、その表面の凸凹がなくなることが観察されたため、その表面に達した金属が付着しにくくなったものと考えられる。なお、Fig.5 に示した強熱減量が上流部 (St.2, St.3) において多いことは、Fe が沈殿する際にフルボ

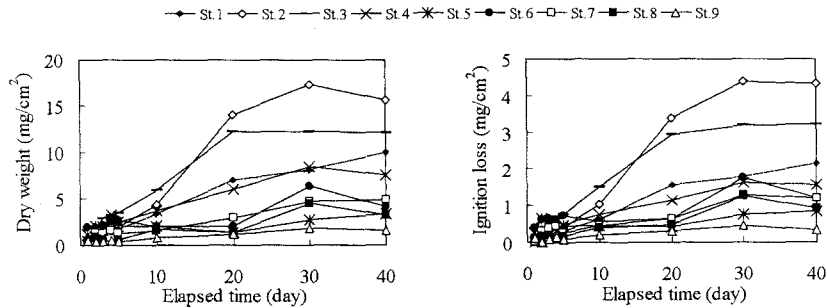


Fig. 5 河床堆積物の乾燥重量、強熱減量の経時変化

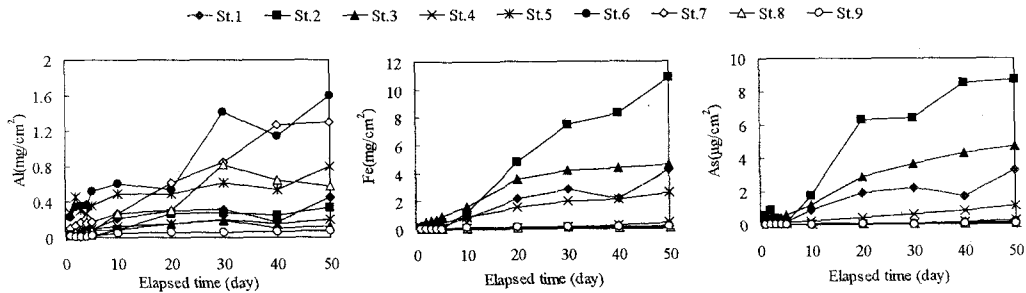


Fig. 6 金属堆積量の変化 (Al, Fe, As)

酸等の溶存有機物質を吸着したこと¹⁴⁾も一因と考えられる。

調査開始後 40 日目における St.1 での値 (Table 5) を基準とした各金属の相対堆積量の流下に伴う変化を Fig.7 に示す。St.2 では Fe, As, Cr, Pb, St.5～St.8 では Al と Ca が顕著に堆積しており、その堆積量が相対的に高くなる地点は金属によって異なっている。これは、pH が流下に伴い上昇することから、各金属水酸化物の pH に対する溶解度に依存していると考えられる。

Table 5 St.1 の金属堆積量

Al($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	174	Ni($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.111
Ca($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	57.1	Cu($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.658
Cr($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.926	Zn($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	5.66
Mn($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	3.93	As($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	1.68
Fe(mg/cm^2)	2.12	Pb($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.229
Cd($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.017		

3.4 付着藻類

Fig. 8に各調査地点における河床堆積物中のChl-*a*量の経日変化を示す。調査開始からChl-*a*量の明確な増加を示すまでの期間は、St.9で約20日、St.2とSt.4で約30日、St.5で約40日であり、調査地点によって異なっていた。なお、St.2、St.4、St.5では30日以降からChl-*a*量が急激に増加する傾向を示した。調査期間中における各地点ごとのChl-*a*の最大量は、中流部のSt.5で $0.14\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と最も高く、次いで下流部のSt.9で $0.13\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、St.2とSt.4で $0.09\mu\text{g}/\text{cm}^2$ となった。最上流部のSt.1とSt.6~St.8ではChl-*a*量は50日目でも $0.02\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度しか増加しなかった。

鉱廃水の負荷を受けていない赤川の支流（涼川）では、Chl-*a*量の最大値が $69.7\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、また、滋賀県大津市の相模川において本調査とほぼ同様の採取方法によって調査した例¹⁵⁾では、Chl-*a*量の最大値は $17\mu\text{g}/\text{cm}^2\sim 55\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度であったと報告されている。従って、赤川はその全域で付着藻類量が極めて少ないと言える。

調査期間中に確認された藻類種をTable 6に示す。なお、St.9以外の地点では金属沈殿物等が大量に付着しており、藻類の観察が非常に困難なサンプルでは上述のクリーニング処理を行った。よって、St.1~8の地点では、Table 6に示す珪藻以外の藻類も存在していた可能性がある。

pHの低い上流部では*Eunotia*属、*Pinnularia*属、*Cymbella*属といった耐酸性の藻類が多く確認された。St.6~8の中・下流部では*Nitzschia*属のみが確認された。

また、St.5とクリーニング処理を行っていないSt.9では、他の地点に比べて多様な藻類が存在していた。しかしながら、涼川においては、赤川流域では見られなかった緑藻類、藍藻類、珪藻類が多数確認されていることから、赤川は特異的な付着藻類相を形成していると言える。

3.5 考察

pH、窒素、リンの水質項目とChl-*a*量の流下方向変化を対比してみると、上流部のSt.2やSt.4ではpHと窒素及びリン濃度がともに低いにも関わらず、Chl-*a*量の最大値が $0.09\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であったのに対して、一方、中流以降のSt.6~8ではpHが上昇し、窒素、リン共に上流に比べて濃度が高くなるにもかかわらず、Chl-*a*量の最大値は $0.02\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であった。

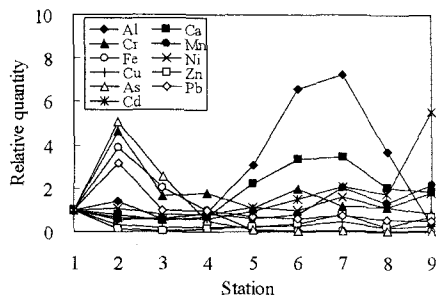


Fig.7 St.1を基準とした金属の相対堆積量

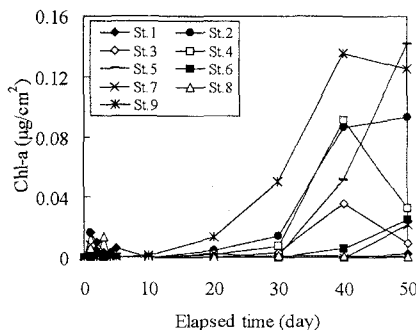


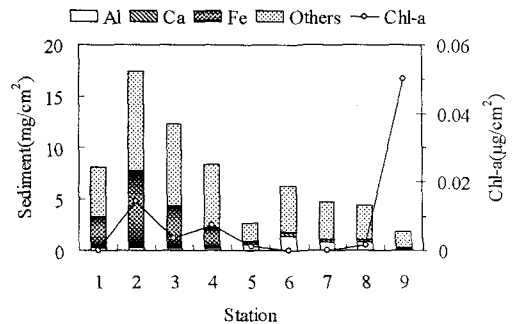
Fig. 8 各調査地点におけるChl-*a*量の経日変化

Table 6 調査期間中確認された藻類

Station	pH	Appeared algae		
1	3.4	<i>Eunotia</i> sp.	<i>Pinnularia</i> sp.	
2	3.6	<i>Eunotia</i> sp.	<i>Pinnularia</i> sp.	
3	3.4	<i>Cymbella</i> sp.		
4	3.4	<i>Eunotia</i> sp.		
5	4.3	<i>Eunotia</i> sp.	<i>Diatoma</i> sp.	<i>Navicula</i> sp.
		<i>Pinnularia</i> sp.	<i>Rhoicosphenia</i> sp.	
6	4.6	<i>Nitzschia</i> sp.		
7	4.9	<i>Nitzschia</i> sp.		
8	6.2	<i>Nitzschia</i> sp.		
9	7.0	<i>Achnanthes</i> sp.	<i>Cymbella</i> sp.	<i>Gomphonema</i> sp.
		<i>Navicula</i> sp.	<i>Nitzschia</i> sp.	<i>Surirella</i> sp.
		<i>Synedra</i> sp.		
River Suzusigawa	7.8	<i>Achnanthes</i> sp.	<i>Amphora</i> sp.	<i>Ceratoneis</i> sp.
		<i>Cymbella</i> sp.	<i>Navicula</i> sp.	<i>Nitzschia</i> sp.
		<i>Nodularia</i> sp. (藍)	<i>Phormidium</i> sp. (藍)	<i>Diatoma</i> sp.
		<i>Gomphonema</i> sp.	<i>Gonatozygon</i> sp. (緑)	<i>Melosira</i> sp.
		<i>Scenedesmus</i> sp. (緑)	<i>Stephanodiscus</i> sp.	<i>Surirella</i> sp.
		<i>Synedra</i> sp.		

※太字で表示されている藻類は酸性域での生息が確認されているものを示す^{16)~18)}

そこで、重金属類の河床への堆積と付着藻類の増殖量との関係を考察するために、調査開始から40日目の河床堆積物の乾燥重量、各金属の含有量及びChl-a含有量をFig. 9にあわせて示す。まず、上流部のSt.1~3を比較すると、上述の通りSt.2において金属堆積量が高いにもかかわらず、Chl-a含有量がその上流部St.1と下流部St.3に比べ高いことが確認できる。これはTable 2で示したように処理水の流入によりSt.2の水温が12.5℃と高く保たれていることが主要な原因であると考えられる。言い換えれば、水温が低いことはSt.1やSt.3における付着藻類の増殖を制限する大きな因子となっていると言える。



※棒グラフは全体で河床堆積物の乾燥重量を示す

Fig.9 調査開始40日目における河床堆積物の乾燥重量、各金属の含有量及びChl-a含有量

一方、中・下流部(St.6~8)では、平均水温は約11℃であり、堆積する金属量も上流部に比べて少ないが、調査期間を通してChl-a量が低い値となっており、付着藻類があまり増殖していない。これらの地点では、Fig.7に示したようにAlの堆積量が顕著に増加しており、さらに、Fig.9に示したように堆積物中のAlの含有量が他の金属に比べて高かった。Alイオンは植物への成長を阻害し、さらにその程度はpHに依存したAlイオンの形態によって異なることが報告されている¹⁹⁾。河川水中のAl濃度自体は上流部の方が高いことを考慮すると、中流部でのpHの上昇に伴うAlイオンの加水分解過程で生成されるAl重合イオンの存在²⁰⁾や、その河床への堆積が、St.6~8での付着藻類の増殖を阻害している一因と考えられる。しかしながら、この点については現段階では明らかになっておらず、今後詳細に検討する予定である。

以上の結果から、赤川の上流部では、低pH、河川水中における高濃度の重金属類の存在、大量のFe堆積物による河床の連続的な被覆等により、下流部に比べて付着藻類の増殖が抑制されていることが分かった。しかしながら、赤川上流部のように水質と底質に由来する複合的な因子がどのように付着藻類の増殖に影響を及ぼしているのかは明らかになっていない。

そこで、赤川上流部の河川水を培養液として赤川下流部から採取した付着藻類を室内において回分培養し、Chl-a濃度をモニタリングすることにより、赤川の水質が付着藻類の増殖に与える影響についてさらに検討した。

4. 藻類の室内培養実験

4.1 実験材料

本実験では、植種用の藻類として、水環境が比較的回復しているSt.9(pH:約7)の河床に設置したモルタル製付着板の堆積物を用いた。また、藻類の培養液として、旧松尾鉱山の中和処理施設から6km下流のSt.3で採水した赤川の河川水(pH:3.4)を用いた。

4.2 実験方法

本実験において藻類の培養はAGP試験を参考とした⁹⁾。藻類の増殖に及ぼすpH、溶解性金属、不溶解性金属の影響を明確にするため水温は25℃とした。

4.2.1 溶解性金属を伴う酸性条件が藻類の増殖に及ぼす影響(実験1)

実験条件をTable 7に示す。本実験ではpHを調整しない条件(Run1,2)と6に調整した条件(Run3,4)で藻類を培養し、溶解性金属を伴う酸性条件が藻類の増殖に及ぼす影響を検討した。まず、採取した河川水中の不溶解性金属を除去するために孔径1µmのメンブレンフィルターで河川水をろ過した。なお、栄養塩の

不足による藻類の増殖制限を防ぐため、Gorham No.11 改変培地⁹⁾を参考として、Table 7 に示す濃度になるように NaNO_3 、 K_2HPO_4 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれの pH 条件 (Run2 と Run4) において添加した。pH の調整は、 NaOH と H_2SO_4 を用い、Run2,4 では栄養塩類の添加の後に行った。最後にそれぞれの試料に含まれる SS 成分を除去するために、再度、ろ過 (孔径: $1\mu\text{m}$) し、ろ液 5l を三角フラスコに移して藻類の培養液とし、採取した堆積物を添加した。培養条件は、室温 25°C 、照度 4000lx 、12/12 時間の明暗で一日数回の攪拌とした。また、他の藻類や細菌等による汚染がなるべく起こらないように、培養液の採水時以外は常に綿栓をして培養した。採水は、三角フラスコの側面や底面に付着した藻類をヘラ状の棒で擦り落とし、スターラーで攪拌しながら経目的に行い、pH と Chl-*a* 濃度を分析した。その他の項目として、実験の初期と終了時に窒素、リン及び上記 11 項目の金属類の濃度を分析した。なお、分析方法については 2.3 で述べた通りである。また、培養の初期と終了時の藻類を顕微鏡で観察した。

Table 7 実験 1 の条件

	pH	Nutrient
Run1	3.4	no addition
Run2		$\text{NO}_3^- \text{-N}=82$, $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}=5.8$, $\text{Si}=3.7$ (mg/l)
Run3	6	no addition
Run4		$\text{NO}_3^- \text{-N}=82$, $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}=5.8$, $\text{Si}=3.7$ (mg/l)

4.2.2 低 pH での溶解性及び不溶解性金属が藻類の増殖に及ぼす影響 (実験 2)

実験条件を Table 8 に示す。本実験では、pH 無調整の河川水 (Run1)、河川水から不溶解性金属をろ過 (孔径: $1\mu\text{m}$) して除去したもの (Run2)、一度 pH を 6 まで上昇させ溶解性金属を不溶化し、ろ過 (孔径: $1\mu\text{m}$) により主要な金属の大部分を除去した後に pH を Run1, 2 と同程度に低下させたもの

Table 8 実験 2 の条件

	pH	Undissolved metals	Dissolved metals	Nutrient
Run1	3.6	present	present	no addition
Run2		removed	present	
Run3		removed	removed	

(Run3) を培養液とし、それぞれに堆積物を添加して低 pH 条件での不溶解性金属が藻類の増殖に及ぼす影響を検討した。栄養塩は Run1, 2 では加えなかったが、Run3 では pH を上昇させる際に、リン酸が鉄やアルミニウムと共沈するため Run1, 2 と同程度の濃度になるように K_2HPO_4 を加えた。藻類の接種方法や測定項目、培養条件は 4.2.1 に準じた。

4.3 結果と考察

4.3.1 溶解性金属を伴う酸性条件が藻類の増殖に及ぼす影響 (実験 1)

河川水の栄養塩類濃度は、無機態窒素が 0.65mg/l (硝酸態窒素: 0.6mg/l 、アンモニア態窒素: 0.05mg/l)、リン酸態リンが 0.012mg/l であった。実験終了時での栄養塩は Run1, 3 ではほとんど存在せず、Run2, 4 では十分に残存していた。

Table 9 実験 1 の初期と終了時の重金属濃度

	Al (mg/l)		Fe (mg/l)		Cr ($\mu\text{g/l}$)		Pb ($\mu\text{g/l}$)	
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
Run1	30.0	32.6	9.7	0.3	18.6	5.6	6.1	5.3
Run2	30.2	31.1	0.8	0.9	19.1	9.2	3.3	1.8
Run3	0.5	0.0	0.4	0.2	0.5	0.6	0.6	0.9
Run4	0.1	0.0	0.2	0.2	0.7	0.7	1.1	1.0

実験初期と終了時における溶解性金属濃度の例として Al, Fe, Cr, Pb を Table 9 に示す。Fe と Al の初期濃度が、終了時に比べて高くなった場合もみられたが、これは添加した藻類を含む堆積物から金属が溶出したためと考えられる。各条件を比較すると、Run3 と Run4 では pH の上昇とその後のろ過により、各金属濃度が低下している。なお、他の重金属 (Ca, Ni, Mn, Zn, Cu, As, Cd) については、初期の段階ではそれぞれの試料において濃度差はほとんど見られず、全ての条件で濃度はほぼ等しかった。

Fig. 10 に Chl-*a* 濃度と pH の経日変化をそれぞれ示す。なお、培養液の pH を調整 (4.2.1 参照) した後に藻類を植種したために、実際の初期 (0 日目) pH は Table 7 に示される値より高く、Run1, 2, 3, 4 においてそれぞれ 3.58, 3.84, 6.76, 6.76 であった。Chl-*a* 濃度は、培養開始後に全ての条件で減少した。その後、Run3, 4 (pH6) の Chl-*a* 濃度は、Run1, 2 (pH3.4) よりも早い時期に増加し始め、18 日目において Run3 で $147\mu\text{g/l}$ 、Run4 で $168\mu\text{g/l}$ に達し、その後、Run3 では増加が見られなくなった。pH は Run3, 4 において Chl-*a*

濃度が増加するにつれて上昇した。

Run1, 2 の Chl-*a* 濃度は 8 日目から増加し始め、Run1 では 35 日目で減少するのに対し、Run2 では増加し続け、最終的には約 440 μ g/l と高い値となった。Run3, 4 が Run1, 2 に比べて Chl-*a* 濃度の増加の時期が早かったのは、Run3, 4 の初期 pH が 7 付近であり、付着藻類の植種源である堆積物を採取した地点の pH と同程度であったために、堆積物中の藻類が早く適応できたことが原因と考えられる。

実験終了時に観察された藻類を Table 10 に示す。なお、藻体のサイズが小さかったために種類の判定が困難であったものを unknown species とした。Run1, 2 では現地調査の結果と同様に酸性域で見られる *Pinnularia* 属、*Ulothrix* 属や *Cymbella* 属などが優占していた。また、実験の 31 日目以降でも Run2 の Chl-*a* 濃度は著しく増加しているが、この原因としては栄養塩が豊富なことと出現種類数が少ないために種間での競争が少なく増殖に有利であったことなどが考えられる。Run3, 4 では中性域で出現するものが見られ、種類数が Run1, 2 に比べて多かった。

以上の結果より、比較的高濃度の溶解性金属が存在し、pH が 3.5~4 程度と低い場合であっても、種類数は少ないが pH が 7 程度の条件と同程度まで Chl-*a* 量は増加し、耐酸性の藻類の増殖は十分に可能であることが示された。

4.3.2 酸性条件下での溶解性及び不溶解性金属が藻類の増殖に及ぼす影響（実験 2）

河川水の水質は、無機態窒素が 0.13mg/l（硝酸態窒素：0.05mg/l、アンモニア態窒素：0.08mg/l）、リン酸態リンが約 0.008mg/l であった。実験終了時には栄養塩はいずれの条件も非常に乏しかった。また、Table 11 に金属濃度について Al, Fe, Cr, As, Pb を例にとって示す。なお、Ca, Ni, Mn, Zn, Cu, Cd についてはそれぞれの条件で濃度に差はなく、殆どが溶解性の形態で存在していた。Fe と As については初期の段階において、Run1 では濃度が高く、Run2 との比較から不溶解性のものも含んでいた事が分かる。

Fig. 11 に Chl-*a* 濃度と pH の経日変化をそれぞれ示す。Chl-*a* 濃度は、Run1 での増加がやや遅いものの、23 日目まではすべての条件において類似した増加を示した。23 日目以降での Chl-*a* 濃度は、Run2,

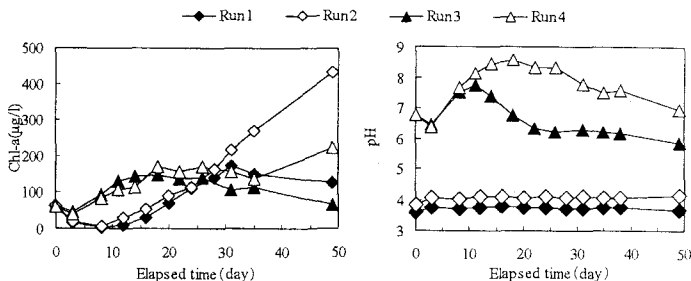


Fig.10 実験 1 の Chl-*a* 濃度と pH の経日変化

Table 10 終了時に観察された藻類（実験 1）

Run1	Run2	Run3	Run4
<i>Cymbella</i> sp.	<i>Cymbella</i> sp.	<i>Ankistrodesmus</i> sp.	<i>Ankistrodesmus</i> sp.
<i>Pinnularia</i> sp.	<i>Ulothrix</i> sp.	<i>Scenedesmus</i> sp.	<i>Kirchneriella</i> sp.
and 2 unknown species	and 4 unknown species	<i>Nitzschia</i> sp.	<i>Scenedesmus</i> sp.
		<i>Staurastrum</i> sp.	<i>Synedra</i> sp.
		<i>Synedra</i> sp.	and 7 unknown species
		and 6 unknown species	

※太字で表示されている藻類は酸性域での生息が確認されているものを示す 16)~18)

Table 11 初期、終了時における重金属濃度（実験 2）

	Al(mg/l)				Cr (µg/l)		
	Initial	Final			Initial	Final	
		Total	Dissolved			Total	Dissolved
Run1	25.4	29.6	29.6	Run1	17.5	13.9	8.8
Run2	25.5	28.6	28.8	Run2	16.9	13.9	7.9
Run3	0.2	3.9	3.8	Run3	0.5	1.7	1.0
	Fe(mg/l)				Pb(µg/l)		
	Initial	Final			Initial	Final	
		Total	Dissolved			Total	Dissolved
Run1	12.0	7.3	0.2	Run1	5.5	6.1	5.6
Run2	8.8	6.2	0.3	Run2	8.1	5.8	5.3
Run3	0.2	1.2	0.2	Run3	1.8	1.4	1.1
	As (µg/l)						
	Initial	Final					
		Total	Dissolved			Total	Dissolved
Run1	5.3	3.3	0.5				
Run2	0.5	1.0	0.5				
Run3	0.3	0.8	0.3				

3 において減少に転じるのに対し, Run1 では引き続き増加した。

実験開始時, 培養開始 23 日目, 終了時 (30 日目) において観察された藻類を Table 12 に示す。なお, 初期 (0 日目) に観察されなかった藻類が 23 日目あるいは 30 日目に出現しているが, これら全ての藻類が耐酸性であることから, 付着藻類の植種源である堆積物 (4.1 実験材料を参照) には, それらの藻類がもともと非常に少なく, 確認しきれなかったためと考えられる。藻類の種類数は, それぞれの条件で 4~7 程度であった。特徴的な藻類としては, 珪藻の *Pinnularia* 属, *Cymbella* 属, *Nitzschia* 属, 緑藻の *Ulothrix* 属等が主に観察された。Run1 では他の条件に比べ付着性の珪藻の個体数が非常に多く, Run2, 3 で見られた *Achnanthes* 属は観察されなかった。

自然環境中において重金属イオン及び水素イオンは, その環境中に共存する各種イオンとの間で競合しつつ植物に吸収される¹⁹⁾。また, 硫酸イオン, フッ素, 珪酸イオン等の無機陰イオン, 及び土壌有機物に由来するフルボ酸等の有機配位子は, これらの重金属イオンと結合し, その毒性を低下させる¹⁴⁾。従って, 低 pH で多種のイオンを含む溶液の藻類に対する毒性はそれぞれの重金属イオン及び水素イオンの濃度に直接は依存せず, 共存する各種イオン濃度のバランスに依存すると考えられる。Run2, 3 が Run1 より Chl-*a* 濃度が低くなった原因は, ろ過, 及び pH を上昇させてろ過することにより, 培養液中において上述のような共存するイオンのバランスが崩れたためであると考えられる。しかしながら, 現在のデータだけでは断定することはできないため, 今後検討する必要がある。

以上の結果から, 低 pH で各種イオンが共存するような本実験での濃度条件では, 溶解性の Al, Fe, Cr, As, Pb は, 耐酸性の藻類の増殖を阻害しないと言える。また, 低 pH で重金属が比較的高濃度でかつ不溶性金属も含む場合でも藻類が増殖できる可能性が示された。

5. 現地調査と室内実験の比較と考察

現地調査では, 低 pH である赤川上流部 (St.1~3) での Chl-*a* 量は, pH が中性付近まで回復する最下流部 (St.9) よりも低いという結果が得られた。これに対して, 室内での藻類培養実験では, 赤川上流部のような低 pH で重金属濃度が高い水質条件であっても, 中性付近の pH で溶解性金属をほとんど含まない環境よりもむしろ良好に Chl-*a* 量が増加した。現地河川で確認された藻類の結果 (Table 6) と実験 2 で観察された藻類 (Table 12) を比較すると, 現地河川においても上流部では耐酸性の藻類が確認されており, 藻類の種構成という点では類似していたと言えるが, 現地調査と室内実験における Chl-*a* 量の挙動に違いがみられた。ま

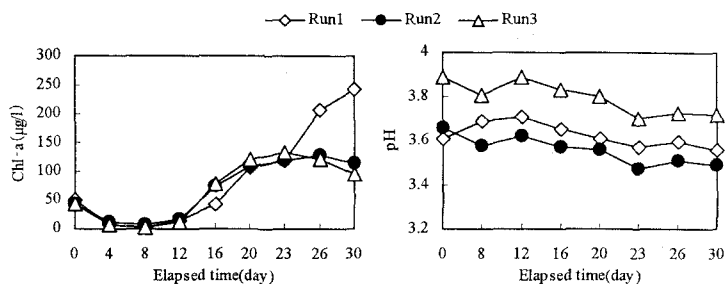


Fig.11 実験 2 の Chl-*a* 濃度と pH の経日変化

Table 12 実験 2 において確認された藻類

Initial (0day)	Run1		
	23days	Final (30days)	
<i>Achnanthes</i> sp.	<i>Nitzschia</i> sp. or	<i>Nitzschia</i> sp. or	
<i>Cymbella</i> sp.	<i>Navicula</i> sp.	<i>Navicula</i> sp.	
<i>Homoeothrix</i> sp.	<i>Pinnularia</i> sp.	<i>Pinnularia</i> sp.	
<i>Melosira</i> sp.	<i>Ulothrix</i> sp.	<i>Ulothrix</i> sp.	
and 5 unknown species	and 1 unknown species	and 3 unknown species	
Run2		Run3	
23days	Final (30days)	23days	Final (30days)
<i>Achnanthes</i> sp.	<i>Cymbella</i> sp.	<i>Achnanthes</i> sp.	<i>Achnanthes</i> sp.
<i>Cymbella</i> sp. or		<i>Cymbella</i> sp.	<i>Cymbella</i> sp.
<i>Ulothrix</i> sp.			
<i>Nitzschia</i> sp. or		<i>Nitzschia</i> sp. or	<i>Pinnularia</i> sp.
<i>Navicula</i> sp.		<i>Navicula</i> sp.	
		<i>Synedra</i> sp.	
and 3 unknown species		and 2 unknown species	and 3 unknown species

※太字で表示されている藻類は酸性域での生息が確認されているものを示す^{16)~18)}

た、夏季に現地で行った調査では平均水温が 15~16℃程度であり、付着板設置後 22 日目で Chl-*a* 量は St.1 で 0.03 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ あった²⁰⁾。この値は今回の調査の値よりかなり大きかった。従って、赤川上流部での藻類の増殖量が室内実験に比べ低く制限されていたことは水温や連続的な金属水酸化物等の堆積が影響していると考えられる。

以上の考察から、低 pH や河川水中に存在する高濃度の金属イオンよりも、水温や河床への金属水酸化物の堆積が赤川上流部における付着藻類の増殖を強く制限する因子になっていると考えられる。

6.まとめ

- 1) 赤川上流部は、低 pH で高濃度の重金属が存在し、大量の Fe が堆積しており、河床堆積物中の Chl-*a* 量は下流部 (St.9) に比べて少ない。処理水の流入により水温が高く保たれている St.2 では藻類が増殖している。また、赤川上流部では耐酸性の藻類が観察された。
- 2) 室内で藻類を回分培養した結果、赤川上流部のような低 pH で高濃度の重金属が存在する環境であっても、耐酸性の藻類が増殖し、中性の pH で溶解性金属をほとんど含まない環境よりもむしろ Chl-*a* 濃度が良好に増加することが分かった。
- 3) 中・下流部 (St.6~8) では、堆積物中の Al の存在率が高く、Al 水酸化物等の堆積物の定常的な堆積が確認された。また、上流部に比べて pH が高く、堆積物の乾燥重量及び金属量も少ないにもかかわらず、調査期間を通して河床堆積物中の Chl-*a* 含有量が低い値となっており、藻類があまり増殖していない事が明らかになった。
- 4) 現地調査と室内実験の結果から、赤川上流部では、低 pH や河川水中に存在する比較的高濃度の金属よりも、水温や河床への金属水酸化物の堆積が付着藻類の増殖を強く制限する因子になっていると考えられる。

<参考文献>

- 1) Gerhardt, A. : Review of impact of heavy metals on stream invertebrates with special emphasis on acid conditions, Water, Air, and Soil Pollution, Vol.66, pp.289-314, 1993.
- 2) Gray, N. F. : Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems, Wat. Res., Vol.32, No.7, pp.2122-2134, 1998.
- 3) 日本生態学環境問題専門委員会編：環境と生物指標 2—水界編一，共立出版，1975.
- 4) 岩手県，金属工業事業団：旧松尾鉱山坑廃水処理事業の概要，1999.
- 5) 照井皓央：理学（地学）で公害関係をどのように取り入れていくか—北上川清流化対策について—，日本私学教育研究所 紀要，No.51, No.3, pp.351-404, 1979.
- 6) 菊地健児，伊藤歩，北田久美子，相澤治郎，海田輝之：鉱山廃水処理水を受容する河川の水環境について—岩手県北部を流下する赤川を対象として，環境工学研究論文集，Vol.35, pp.273-284, 1998.
- 7) 財団法人気象業務支援センター：気象庁月報 10 月，11 月，12 月，2001.
- 8) 建設省河川局監修：河川水質試験方法（案）—試験方法編一，技報堂出版，1997.
- 9) 日本下水道協会：下水試験方法，日本下水道協会，1997.
- 10) 水野壽彦：日本淡水プランクトン図鑑，保育社，1977.
- 11) 日本水道協会：日本の水道生物—写真と解説一，日本水道協会，1993.
- 12) 有賀祐勝，井上勲，田中次郎，横濱康繼，吉田忠生：藻類学 実験・実習，講談社サイエンティフィック，2000.
- 13) 金属鉱業事業団：平成 13 年度 北上川清流化調査事業業務委託報告書，2001.
- 14) McKnight, D. M., Bencala, Kenneth E., Zellweger, Gary W., Alken, George R., Feder, Gerald L., and Thorn, Kevin

- A. : Sorption of dissolved organic carbon by hydrous aluminum and iron oxides occurring at the confluence of Deer Creek with the Snake River, Summit County, Colorado, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.26, No.7, pp.1388-1396, 1992.
- 15) 海老瀬潜一, 宗宮功, 大楽尚史: 市街地流達負荷量変化と河床付着生成物群 (1), *用水と廃水*, Vol.12, No.12, pp.1147-1159, 1978.
- 16) 渡辺仁治, 浅井一視: 強酸性水の中和対策と珪藻群集—秋田県玉川の場合—, *用水と廃水*, Vol.38, No.8, pp.637-646, 1996.
- 17) McKnight, D. M. and Feder, G. L. : The ecological effect of acid conditions and precipitation of hydrous metal oxides in a Rocky Mountain stream, *Hydrobiologia*, Vol.119, pp.129-138, 1984.
- 18) Niyogi, D. K., McKnight, D. M. and Lewis, W. M. Jr. : Influences of water and substrate quality for periphyton in a mountane stream affected by acid mine drainage, *Limnol. Oceanogr.*, Vol.44, No.3, part2, pp.804-809, 1999.
- 19) 佐藤一男: 酸性雨の土壌および水環境への影響, *水環境学会誌*, Vol.22, No.3, pp.117-180, 1999.
- 20) 日本土壌学会編: 低 pH 土壌と植物, 博友社, 1994.
- 21) 並木裕一, 佐々木貴史, 伊藤歩, 相澤治郎, 海田輝之: 付着藻類から見た酸性河川の水環境評価, 土木学会 平成 14 年度 東北支部技術研究発表会講演概要, pp.724-725, 2003.