

## 廃棄物処分場排水に関する調査研究

片野 登 加藤 潤 組谷 均\*<sup>1</sup>  
高橋 浩\*<sup>2</sup> 久米 均\*<sup>3</sup>

### 1 目的

廃棄物は現在、その量の増加に処理施設が追いつかず、近い将来において既存の施設が飽和状態になることが予想され、大きな社会問題となっている。また、IC産業、新素材関連産業、バイオ関連産業等高度な先端技術を応用した産業の発達に伴い、廃棄物の質的な変化も予想されるところである。

本調査は、各廃棄物処分場に設置されている排水処理施設の処理前・後の排水を調査分析することにより、排水の中に含まれる有害物質やトリクロロエチレン等未規制の有機塩素化合物の実態を把握するとともに、各処分場における排水処理設備の特質を把握し、今後の廃棄物処理施設設置の際の資料とすることを目的として調査を行ったので、その結果について報告する。

なお、平成3年7月、水質汚濁防止法施行

令の一部改正に伴い、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンは有害物質として指定された。

### 2 調査期間

調査は、平成元年7月から平成4年2月まで年4回、計12回行った。

### 3 調査した廃棄物処分場及び分析方法

調査した廃棄物処分場及び排水の処理方式の概要を表1に示す。調査は県内の一般廃棄物処分場3カ所、産業廃棄物処分場2カ所を選んで行った。

試料は2ℓポリ容器及びガラス瓶に採取し、実験室に持ち帰って、表2に示す分析方法に従って分析を行った。

表1 各廃棄物処分場の概要

| 種 類               | 処分場 | 排水の処理方式     | 年間埋立量 (t) |
|-------------------|-----|-------------|-----------|
| 一 般<br>廃棄物<br>処分場 | A   | 活性汚泥法       | 約4万ト      |
|                   | B   | 活性汚泥法+凝集沈殿法 | 約4万ト      |
|                   | C   | 回転円板法+凝集沈殿法 | 約7千ト      |
| 産 業<br>廃棄物<br>処分場 | D   | 活性汚泥法       | 約8万ト      |
|                   | E   | 接触ばっき法      | 約1.7万ト    |

\* 1 現秋田保健所

\* 2 現環境保全課

\* 3 現大気担当

表2 水質の分析方法

| 項 目                              | 分 析 方 法                             |
|----------------------------------|-------------------------------------|
| 電気伝導率                            | JIS K 0102 13                       |
| pH                               | ガラス電極法 (JIS K 0102 12.1)            |
| SS                               | 環境庁告示59付表 6                         |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N  | オートアナライザー法 (上水試験方法20.2.1に準拠)        |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N  | オートアナライザー法 (JIS K0102 43.1.1に準拠)    |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N  | オートアナライザー法 (JIS K 0102 43.2.3に準拠)   |
| T-N                              | オートアナライザー法 (JIS K 0102 45.4に準拠)     |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P | オートアナライザー法 (JIS K 0102 46.1.2に準拠)   |
| T-P                              | オートアナライザー法 (JIS K 0102 46.3.1に準拠)   |
| 塩化物イオン                           | イオンクロマト法                            |
| ※ カドミウム                          | 原子吸光法 (JIS K 0102 55.2)             |
| ※ シアン                            | ピリジン-ピラゾロン吸光光度法 (JIS K 0102 38.2)   |
| ※ 有機リン                           | ガスクロマトグラフ法 (JIS K 0102 31.1.4)      |
| ※ 鉛                              | 原子吸光法 (JIS K 0102 54.2)             |
| ※ 6価クロム                          | ジフェニルカルバジド吸光光度法 (JIS K 0102 65.2.1) |
| ※ ヒ素                             | 原子吸光法 (JIS K 0102 61.2)             |
| ※ 総水銀                            | 還元気化原子吸光法 (環境庁告示59付表 3)             |
| ※ アルキル水銀                         | ガスクロマトグラフ法 (環境庁告示59付表 4)            |
| ※ PCB                            | ガスクロマトグラフ法 (環境庁告示59付表 5)            |
| クロロホルム                           | ガスクロマトグラフ法 (JIS K 0125 5)           |
| 1,1,1-トリクロロエタン                   | ガスクロマトグラフ法 (JIS K 0125 5)           |
| 四塩化炭素                            | ガスクロマトグラフ法 (JIS K 0125 5)           |
| ※トリクロロエチレン                       | ガスクロマトグラフ法 (JIS K 0125 5)           |
| ※テトラクロロエチレン                      | ガスクロマトグラフ法 (JIS K 0125 5)           |

※ 有害物質

## 4 結果及び考察

### 4.1 有害物質及び有機塩素化合物

カドミウム、シアン、有機リン、鉛、六価クロム、砒素、水銀、PCB等の有害物質については、鉛を除いて、いずれの処分場からも検出されなかった。

鉛については、A処分場の処理前排水で2回0.05mg/l、B処分場の処理前排水で7回0.05mg/l、処理後排水で6回0.05mg/l、C処分場の処理前排水で7回0.05~0.07mg/l、処理後排水で7回0.05~0.06mg/l 検出された。これらはいずれも排水基準の許容限度内にあるものの、現在、水質環境基準の健康項目である鉛の基準が、0.1mg/l から0.01mg/l へ10倍厳しくするよう平成5年1月に中央公害対策審議会から環境庁長官へ答申されていることから、排水基準についても見直しが予想され、今後とも排水中の有害物質については注意を払う必要がある。今回の調査でも、B、C処分場では凝集沈殿を行っているにもかかわらず、鉛に関しては十分な処理効果が表れていないことから、処理前排水の鉛の濃度が更に高くなった場合には、その処理について検討が必要になると思われる。

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素等の有機塩素化合物については、D処分場の処理前排水で1,1,1-トリクロロエタンが1度0.0013mg/l 検出された。このことは、有機塩素化合物が多少なりとも搬入されていることを示すものであるが、水質汚濁防止法施行令の一部改正により、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンが有害物質に指定されたことから、今後とも有機塩素化合物については十分注意していく必要がある。この時の処理後の排水では、処理過程で

大気中に放出されたものか、あるいは微生物によって分解されたかは明かではないが、1,1,1-トリクロロエタンは検出されなかった。

この例を除いては、調査した排水からこれらの有機塩素化合物は、検出されなかった。

### 4.2 BOD (生物化学的酸素要求量)

排水処理においても最も重要な項目の1つであると思われるが、いずれの処分場においても処理前排水の濃度が低く、従って各施設の処理能力を検討するためには、十分な資料が得られなかったと思われる。

各処分場の処理前・後の排水のBODの平均濃度を図1に示す。活性汚泥法において、処理水質が良好な場合の例としてBOD6~13mg/l という濃度が示されている<sup>1)</sup>が、今回調査を行った各処分場のBOD処理は、概ね良好な状態で行われていると考えられる。

除去率をみると、B、C処分場では処理後のBODの減少が大きく、それぞれ72.1%、92.4%の除去率を示している。D処分場では処理後の濃度の減少は比較的小さい。

調査を行った中で、処理前排水のBOD濃度が最も高かった日の処理前・後の濃度を図2に示すが、処理後の濃度の減少は平均濃度の場合に比べて更に大きく、B処分場で95.5%、C処分場で89.3%、A処分場で75.0%の除去率を示した。B、C処分場とも排水の処理方法として、生物処理法に凝集沈殿法を組み合わせて行っており、これらが高い除去率を示したことは注目される。

また、この結果を見る限り、処理前排水の濃度が高い場合に、施設の処理能力が十分に発揮されているように思われる。

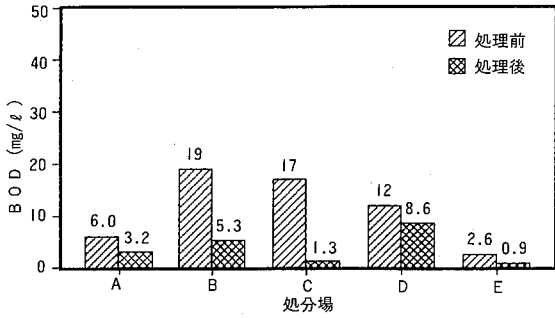


図1 BODの平均濃度

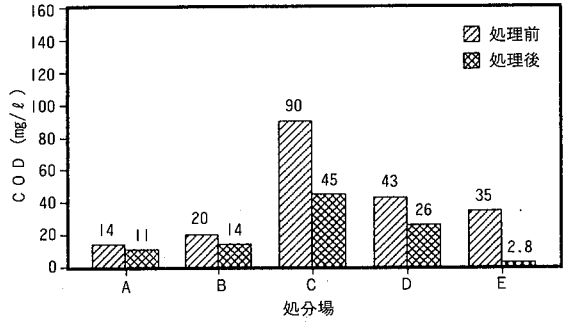


図3 CODの平均濃度

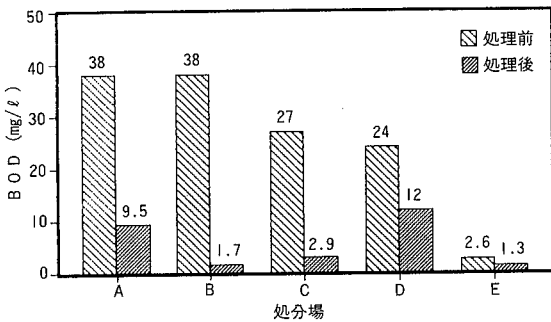


図2 BODが最も高かった日の濃度

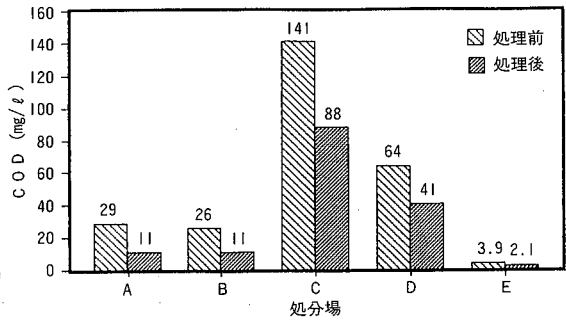


図4 CODが最も高かった日の濃度

#### 4.3 COD (化学的酸素要求量)

各処分場の処理前・後の排水のCODの平均濃度を図3に示す。BODの場合と同様、処理前排水の濃度が低いので、施設の処理能力について言及するには難しいと思われるが、A、B、D処理場では処理後のCODの除去率が比較的小さい。C処分場の処理後のCODの除去率が50%、E処分場では92%に達している。

調査した中で、処理前の濃度が最も高かった日の処理前・後の濃度を図4に示す。各処分場のCODの除去率は62.1%から35.9%の範囲にあり、除去率はBODの場合程大きくはなく、生物難分解性物質の処理が難しい様に思われる。

#### 4.4 SS

処理前・後の排水SSの平均濃度を図5に示す。除去率は85.7%から0%の範囲にあるが、濃度が高い日の除去率は97.0%から4.3%の範囲にあって(図6)、いずれの処分場でもかなり低濃度までSSを減少できるように思われる。

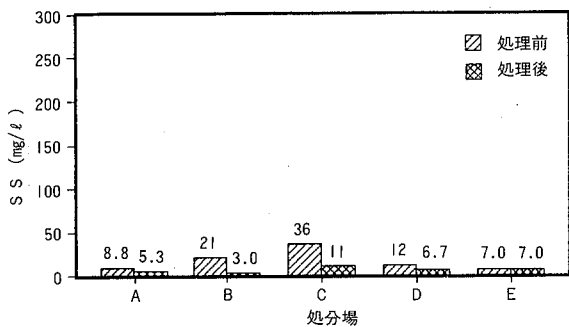


図5 SSの平均濃度

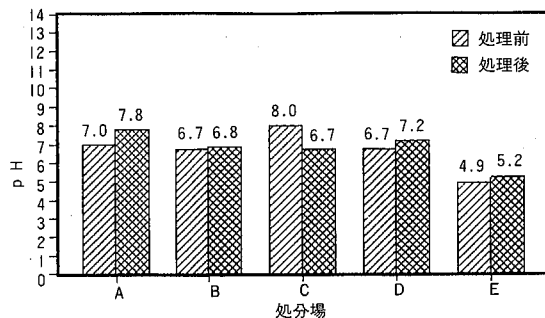


図7 pHの平均値

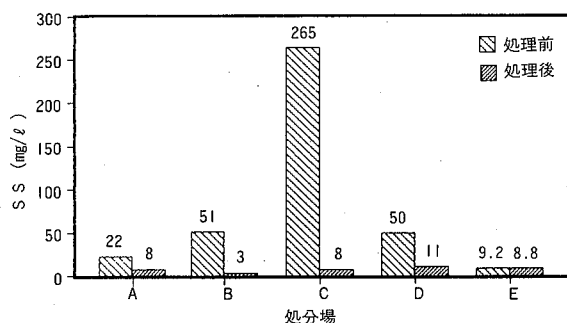


図6 SSが最も高かった日の濃度

#### 4.5 pH

pHについては、E処分場を除いて各処分場とも7付近の値を示している(図7)。E処分場については、平成元年度の処理前の排水のpH値が低く、処理後においても回復は著しくなかった。2年度、3年度については、処理前排水のpH値も上昇し7近くになっているが処理後排水の試料が得られなかったので、図7については、平成元年度分についての結果を示している。

元年度のpHの低下は、廃棄物等の影響による一時的なものと思われるが、処理後のpH5.2は排水基準の許容限度を超えており、今後も低pHの排水が出るようであれば、排水の処理に対策を加える必要がある。

#### 4.6 窒素

処理前・後の排水の各態窒素の平均濃度を図8に、また処理前排水の全窒素の濃度が最も高かった日の処理前・後の濃度を図9に示す。

いずれの処分場排水においても、処理前はアンモニア態窒素の含有量が高く、B処分場では、平均濃度でアンモニア態窒素の全窒素に占める割合が77%、D処分場では66%、他の処分場でも40~50%前後になっている。また、全窒素の濃度の最も高かった日については、この傾向が一層著しく、B処分場では全窒素の80%、D処分場では96%をアンモニア態窒素が占めている。

処理前の排水で次ぎに大きな割合を占めるのが有機態窒素で、平均濃度が全窒素の22~47%を占めている。

一方、処理後の排水については、アンモニア態窒素が減少し、硝酸態窒素が増加する。特にC処分場では著しく、アンモニア態窒素は平均濃度で16mg/lが0.2mg/lと98.8%減少し、硝酸態窒素は4.4mg/lが17.1mg/lと約4倍に増加している。B処分場ではアンモニア態窒素が平均濃度で38.4mg/lから21.4mg/lへと44%減少し、硝酸態窒素は0.6mg/lから11.7mg/lと約20倍に増加している。

全窒素の除去率は、D、E処分場でそれぞれ52%、81%と比較的高いが、A、B、C処分場で5.4~18%と低いのは、処理後において硝酸態窒素の濃度が増加することによる。

須藤<sup>2)</sup>は、処理工程で好気・嫌気を繰り返すことにより、あるいはばっ気槽の通気を間欠運転にして好気・嫌気を繰り返し、脱窒を行うことにより、60~70%の窒素除去率が期待できると報告している。

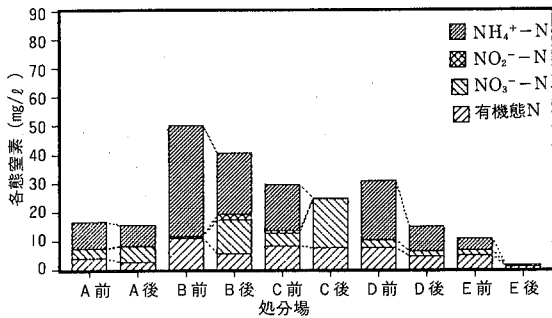


図8 各態窒素の平均濃度

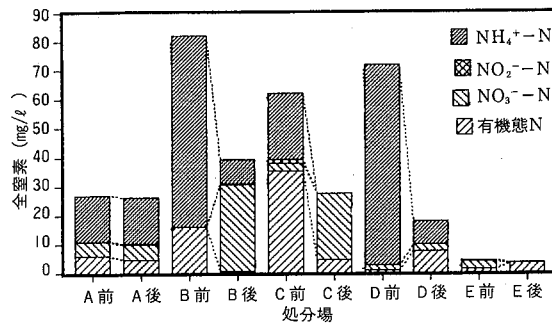


図9 全窒素が最も高かった日の濃度

#### 4.7 全リン

処理前・後の排水の平均濃度を図10に、最も全リン濃度の高かった日の濃度を図11に示す。処理前排水の平均濃度は、極めて低い。平均濃度からみた全リンの除去率は0~95%で、B、C処分場は除去率が高い。また、処理前排水の濃度が比較的高い日でも、B及びC処分場では高い除去率を示している。薬剤

添加による凝集沈殿法は、リン除去技術の中でも一般的に用いられている方法であり<sup>3)</sup>、B、C処分場においては、その効果が現れていると思われる。

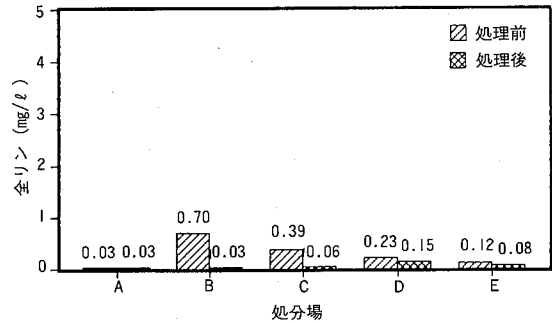


図10 全リンの平均濃度

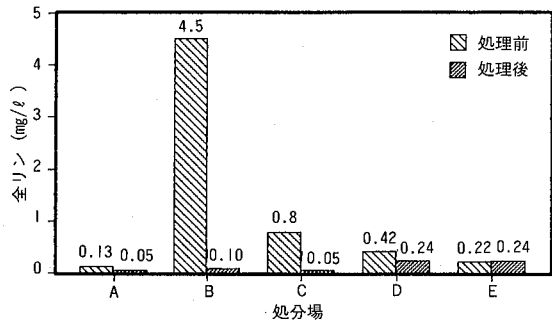


図11 全リンが最も高かった日の濃度

#### 4.8 除去率

それぞれの処分場におけるBOD、COD、SS、全窒素、全リンの除去率を処理前・後の排水の平均濃度から求め、除去率が50%以上であるものを++、5~49.9%であるものを+、5%未満であるものを±として表3に示した。前述したように、今回の調査では、各処分場の処理前排水の濃度が低かったことから、それぞれの処分場の処理施設の能力を十分検討することはできなかったと考えるが、今回得られた結果からいえば、B、C、E処分場で比較的高い除去率が見られた。た

表3 平均値からみた除去率

| 項目 \ 処分場 | A | B  | C  | D  | E  |
|----------|---|----|----|----|----|
| BOD      | + | ++ | ++ | +  | ++ |
| COD      | + | +  | ++ | +  | ++ |
| SS       | + | ++ | ++ | +  | ±  |
| T-N      | + | +  | +  | ++ | ++ |
| T-P      | ± | ++ | ++ | +  | +  |

++ : 50%以上    + : 5 ~ 49.9%    ± : 5%未満

だ、E処分場については、処理前の排水の濃度が比較的低いこと、例数が少ないことからこの判定をそのまま受取がたい所があるが、B、C処分場では生物処理法に凝集沈殿法を合わせて処理していることが、比較的高い除去率に結びついているものと思われる。

## 5 まとめ

廃棄物処分場の排水について、有害物質、未規制の有機塩素化合物の実態及び処理施設の特質を把握する目的で水質調査を行った。

- 1) 有害物質については、鉛がA処分場の処理前排水、B、C処分場の処理前・後の排水で検出されたが、いずれも排水基準の許容限度内にあった。

鉛については、排水基準の見直しが予想されることから、今後も排水中の濃度について注意する必要がある。

- 2) 未規制の有機塩素化合物については、D処分場の処理前排水で1,1,1-トリクロロエタンが1度0.0013mg/l 検出された。水質汚濁防止法施行令の一部改正により、有機塩素化合物のトリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンが有害物質として指定されたことから、今後とも有機塩素化合物については十分注意してい

く必要がある。

- 3) BOD、COD、SSについては、処理前排水の濃度が比較的高い場合に、施設の処理能力が十分に発揮されているように思われる。
- 4) 窒素成分としては、処理前排水にはアンモニア態窒素、有機態窒素が高い割合で入っているが、処理後排水ではこれらが減少し、硝酸態窒素が増加する。
- 5) 各項目の除去率を比較した場合、B、C、E処分場で比較的高い除去率が得られた。特にB、C処分場では、生物処理法と凝集沈殿法を組み合わせるっており、このことが除去率に結びついているように思われる。
- 6) 今回の調査では、各処分場の処理前排水について、各項目の濃度が比較的低く、従って各施設の処理能力を十分検討することはできなかった。

## 参 考 文 献

- 1) 須藤隆一：生物処理の管理59, 水, Vol.27, No.371, pp.84-85 (1985)
- 2) 須藤隆一：生物処理の管理41, 水, Vol.25, No.348, pp.24-25 (1983)
- 3) 小川雄比古：し尿の高度処理と資源化26, 水, Vol.23, No.317, pp.66-72 (1981)

水田地帯を流下する河川水中の除草剤について（第3報）  
 一八郎湖流入河川及び子吉川水系におけるジフェニルエーテル系除草剤濃度一

鈴木 雄二 山田 雅春 神馬 諭

1 はじめに

近年、農薬等の微量有機化学物質による環境汚染が問題となっている。秋田県内の水田稲作地帯では、農業生産の安定化、省力化のため農薬を多用しており、水田から流出する農薬の河川への与える影響が心配される。このため、県内で多用されている除草剤の一つであるジフェニルエーテル系除草剤の濃度について、水田地帯を流下する河川を対象に平成元年度から汚染実態の調査を行っている。前報<sup>1)2)</sup>では、県南部や北部を流れる雄物川水系、米代川水系について報告した。今回は、八郎湖に流入する中小河川と本荘平野を流下する子吉川水系の河川における調査結果について報告する。

2 調査方法

2.1 調査期間

八郎湖流入河川

平成元年5月から平成2年10月

子吉川水系の河川

平成3年5月から7月

2.2 調査河川及び調査地点

2.2.1 八郎湖流入河川

調査河川と調査地点を図1に示した。八郎湖には、中小21河川が流入しているが、湖東地区を流れ、流域での散布量が多い馬場目川、井川、豊川、馬踏川の4河川を調査対象とした。これら河川流域の経営耕地面積は、秋田市を含めると約12千ha<sup>3)</sup>で、水田がその約94

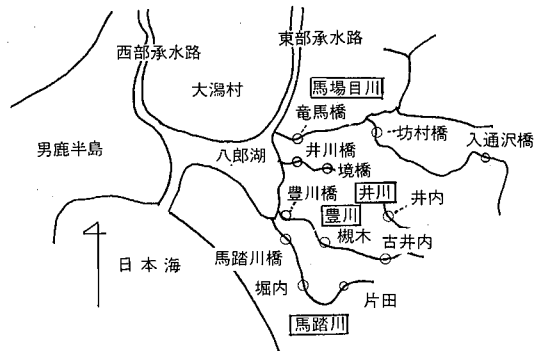
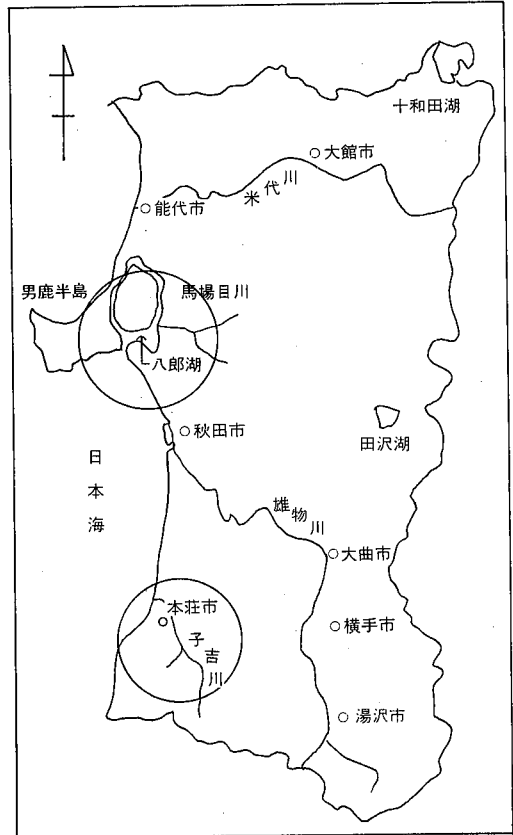


図1 調査河川と調査地点（八郎湖流入河川）





### 2.3 試料の採取と調査項目

八郎湖流入河川の馬場目川や井川では、平成元年に、除草剤の散布時期である5月17日と散布後の6月8日、9月22日の合計3回、また、豊川や馬踏川では、平成2年に散布時期の5月11日と散布後の6月29日、7月31日、10月15日の合計4回、各調査地点で、表層水を採取して試料とした。調査項目は、CNP、クロメトキシニル、ピフェノックスの3物質と河川流量とした。

また、子吉川水系の各調査地点では、平成3年に散布時期の5月9日、散布後の6月21日、7月29日の合計3回、河川や水路等の表層水を採取し、CNP、クロメトキシニル、ピフェノックスの3物質を調べた。

### 2.4 分析方法

前報<sup>1)</sup>で報告した分析方法により行った。

## 3 ジフェニルエーテル系除草剤の使用状況

ジフェニルエーテル系除草剤は、田植え前後の水田に散布する薬剤であり、八郎湖流入河川や子吉川水系の流域では主に田植え前の

代かき直後に散布されている。八郎湖東部地区の田植え期間は、平成2年が5月8日から5月20日で最盛期は5月13日となっており<sup>2)</sup>、平成元年の田植え期間もほぼ同じ時期である。また、平成3年の子吉川水系流域における田植え期間は、5月6日から5月21日にかけて行われており、最盛期は5月11日となっている<sup>3)</sup>。このことから散布時調査は、平成元年の馬場目川や井川では散布時期の後半、平成2年の豊川、馬踏川や平成3年の子吉川水系では除草剤の散布直後と考えられる。

各河川流域の水田における除草剤の使用量は不明であるが、これを河川流域の市町村における除草剤の販売量からみると、八郎湖東部地区ではおおむね表1<sup>4)</sup>のとおりである。

平成元年の馬場目川や井川流域は、MOやショウロンMRのCNP剤の販売が主で、クロメトキシニル、ピフェノックスの順となっており、流域面積の広い馬場目川流域では販売量も多い。平成2年の豊川、馬踏川流域は、CNP剤のMOの販売割合が多く、ピフェノックスは販売されていない。

子吉川流域における除草剤販売量は、おお

表1 除草剤の販売量（八郎湖流入河川）

単位：t

| 河川流域   | 年度    | 除草剤      |                     |                 |                 |
|--------|-------|----------|---------------------|-----------------|-----------------|
|        |       | MO (CNP) | ショウロンMR (CNP,ダイムロン) | X-52 (クロメトキシニル) | モーダウン (ピフェノックス) |
| 馬場目川   | 平成元年度 | 10.1     | 15.2                | 6.0             | 2.4             |
|        | 2年度   | 24.2     | 2.8                 | 0               | 0               |
| 井川     | 平成元年度 | 2.4      | 3.7                 | 4.2             | 1.2             |
|        | 2年度   | 4.6      | 1.2                 | 1.4             | 0               |
| 豊川・馬踏川 | 平成元年度 | 1.9      | 3.8                 | 3.5             | 2.0             |
|        | 2年度   | 7.9      | 1.6                 | 2.9             | 0               |

表2 除草剤の販売量（子吉川水系）

単位：t

| 河川流域 | 年度  | 除草剤      |                     |                 |                 |
|------|-----|----------|---------------------|-----------------|-----------------|
|      |     | MO (CNP) | ショウロンMR (CNP,ダイムロン) | X-52 (クロメトキシニル) | モーダウン (ピフェノックス) |
| 子吉川  | 3年度 | 49.0     | 15.0                | 8.6             | 2.4             |
| 鮎川   | 〃   | 8.8      | 10.8                | 0.1             | 0               |

むね表2<sup>9)</sup>のとおりである。子吉川流域でも、MO剤やショウロンMRのCNP含有剤の販売が主で、クロメトキシニルやピフェノックス含有剤の販売量が少なく、クロメトキシニルは上流部と下流部、ピフェノックスは上流部と地域的に偏っている。子吉川中流部に合流する鮎川では、CNP剤の販売が主で、クロメトキシニルの販売量は少なく、ピフェノックスは販売されていない。

八郎湖流入河川や子吉川水系の河川流域では、代かき後に除草剤を水田に散布している。水田では田植え前に水の入れかえを行うが、田植え後には温度管理のための給水が主で、7月上旬の中干し時期まで降雨時期を除き落水は少ない。調査時期の降雨量を調査前1週間の合計雨量<sup>7)</sup>でみると、平成元年の五城目町で5月の調査時に16mm、6月に21mm、9月に49mmであり、平成2年は5月の調査時に32mm、6月に51mm、7月に27mm、10月に13mmである。また、平成3年の本荘市では、5月の調査時には10mm、6月では10mm、7月では38mmである。

## 4 結果及び考察

### 4.1 八郎湖流入河川

#### 4.1.1 CNP

馬場目川、井川と豊川、馬踏川における除草剤濃度を表3及び表4に示した。馬場目川、井川では、CNPが散布時期の5月の調査や散布後の6月の調査時に各調査地点で検出され、馬場目川では、6月に下流部の竜馬橋で $0.29\mu\text{g}/\text{l}$ 、井川では、5月に中流部の境橋で $0.23\mu\text{g}/\text{l}$ と最大値を示した。しかし、9月の調査では馬場目川の竜馬橋で $0.010\mu\text{g}/\text{l}$ と微量ながら検出されるが、他の地点では定量下限値未満となっている。豊川、馬踏川は、

散布時の5月から散布後の7月の調査時まで、全調査地点でCNPが検出されており、10月の調査時には豊川上流部の古井内で定量下限値未満となったが、他の地点ではまだ検出されている。両河川の最大値は、ともに5月の調査時にみられ、豊川では、下流部の豊川橋で $1.8\mu\text{g}/\text{l}$ 、馬踏川では、中流部の堀内で $3.6\mu\text{g}/\text{l}$ である。平成2年の豊川、馬踏川では、平成元年の馬場目川、井川と比べ濃度が高く、検出される期間も長い。

八郎湖流入河川や農業水路におけるCNPの濃度について、著者ら<sup>9)</sup>は、昭和63年に馬場目川(竜馬橋)で $3.5\mu\text{g}/\text{l}$ 、大潟村の農業水路で $1.4\sim 2.2\mu\text{g}/\text{l}$ と5月の散布時期に最大値がみられ、6月には濃度が低下したと報告した。このほか、本県の河川については、雄物川水系及び米代川水系でも最大値はいつれも5月の散布時期に検出されている<sup>1-2)</sup>。本調査における馬場目川や井川のCNP濃度は、昭和63年の馬場目川と比べると濃度は低く、平成元年度に調査した雄物川流域の水田地帯を流下する中小河川の丸子川や大戸川と同じ濃度レベルにある。しかし、米代川水系の河川や雄物川本流より高い濃度となっている。また、豊川や馬踏川は、昭和63年の馬場目川や大潟村の農業水路と同じ濃度レベルにあるものの、これまでの調査で最も濃度が高い。

CNPの残留について、前報<sup>1-2)</sup>の米代川水系の河川では、9月の調査時に各調査地点で定量下限値未満となっている。雄物川水系の丸子川や雄物川では、9月の調査時でも、下流部の地点で検出された。本調査のCNPが検出される期間は、井川が米代川水系の河川、馬場目川が丸子川や雄物川とほぼ同じであり、豊川と馬踏川は、10月の調査でもCNPが検出され、これらに比較して検出される期

表3 馬場目川、井川の除草剤濃度

単位:  $\mu\text{g}/\ell$ 

| 河川   | 調査地点名 | 調査年月日    | CNP   | クロメトキシニル | ビフェノックス |
|------|-------|----------|-------|----------|---------|
| 馬場目川 | 入通沢橋  | H 1.5.17 | 0.17  | nd       | nd      |
|      |       | H 1.6.8  | 0.024 | 0.030    | nd      |
|      |       | H 1.9.22 | nd    | nd       | nd      |
|      | 坊村橋   | H 1.5.17 | 0.20  | 0.072    | 0.018   |
|      |       | H 1.6.8  | 0.043 | 0.038    | nd      |
|      |       | H 1.9.22 | nd    | nd       | nd      |
|      | 竜馬橋   | H 1.5.17 | 0.25  | 0.084    | 0.024   |
|      |       | H 1.6.8  | 0.29  | nd       | 0.20    |
|      |       | H 1.9.22 | 0.010 | nd       | nd      |
| 井川   | 井内    | H 1.5.17 | 0.065 | 0.038    | 0.008   |
|      |       | H 1.6.8  | 0.079 | 0.076    | 0.025   |
|      |       | H 1.9.22 | nd    | nd       | nd      |
|      | 境橋    | H 1.5.17 | 0.23  | 0.14     | 0.062   |
|      |       | H 1.6.8  | 0.077 | nd       | 0.021   |
|      |       | H 1.9.22 | nd    | nd       | nd      |
|      | 井川橋   | H 1.5.17 | 0.20  | 0.24     | 0.14    |
|      |       | H 1.6.8  | 0.085 | nd       | 0.10    |
|      |       | H 1.9.22 | nd    | nd       | nd      |

nd : 0.002未満 nd : 0.004未満 nd : 0.004未満

表4 豊川、馬踏川の除草剤濃度

単位:  $\mu\text{g}/\ell$ 

| 河川  | 調査地点名 | 調査年月日     | CNP   | クロメトキシニル | ビフェノックス |
|-----|-------|-----------|-------|----------|---------|
| 豊川  | 古井内   | H 2.5.11  | 0.62  | 0.15     | nd      |
|     |       | H 2.6.29  | 0.038 | nd       | nd      |
|     |       | H 2.7.31  | 0.015 | nd       | nd      |
|     |       | H 2.10.15 | nd    | nd       | nd      |
|     | 槻木    | H 2.5.11  | 3.2   | 0.81     | nd      |
|     |       | H 2.6.29  | 0.085 | nd       | nd      |
|     |       | H 2.7.31  | 0.063 | nd       | nd      |
|     |       | H 2.10.15 | 0.058 | nd       | nd      |
|     | 豊川橋   | H 2.5.11  | 1.8   | 1.0      | nd      |
|     |       | H 2.6.29  | 0.036 | nd       | nd      |
|     |       | H 2.7.31  | 0.10  | nd       | nd      |
|     |       | H 2.10.15 | 0.053 | nd       | nd      |
| 馬踏川 | 片田    | H 2.5.11  | 3.5   | 0.28     | nd      |
|     |       | H 2.6.29  | 0.045 | nd       | nd      |
|     |       | H 2.7.31  | 0.040 | nd       | nd      |
|     |       | H 2.10.15 | 0.008 | nd       | nd      |
|     | 堀内    | H 2.5.11  | 3.6   | 0.88     | nd      |
|     |       | H 2.6.29  | 0.051 | nd       | nd      |
|     |       | H 2.7.31  | 0.048 | nd       | nd      |
|     |       | H 2.10.15 | 0.011 | nd       | nd      |
|     | 馬踏川橋  | H 2.5.11  | 2.8   | 1.7      | nd      |
|     |       | H 2.6.29  | 0.11  | nd       | nd      |
|     |       | H 2.7.31  | 0.048 | nd       | nd      |
|     |       | H 2.10.15 | 0.008 | nd       | nd      |

nd : 0.002未満 nd : 0.004未満 nd : 0.004未満

間は長く、雄物川水系の大戸川と類似している。

各河川におけるCNPの濃度変化を図3に示した。5月の散布時期には、馬場目川や井川では、上流部の濃度レベルが低く、中、下流で濃度が微増する傾向がみられる。一方、豊川は、中流部で濃度が上昇し、下流部で濃度が低下しており、流下過程の濃度変化は大きい。馬踏川は、中、下流部より水田面積の少ない上流部で濃度レベルが高く、中流部で微増し、下流部で濃度が低下しているが、濃度変化は少なく、高濃度のまま八郎湖に流入している。散布後の6月の調査では、馬場目川が、下流部で濃度が高くなったが、他の河川では、上流から下流部までほぼ同じ濃度レベルであり変化は小さい。

前報<sup>1~2)</sup>の雄物川水系や米代川水系の河川では、除草剤の散布時期にCNP濃度が河川の中、下流部で上昇する傾向がみられ、本調査の馬場目川、井川、豊川でも同様な傾向がみられるが、馬踏川は異なった傾向にある。河川の下流方向の変化については、飯塚<sup>9)</sup>は、洪田川の調査で上流、下流間ではっきりとした濃度差はみられないと報告している。また、飯田<sup>10)</sup>や井上<sup>11)</sup>は、下流で濃度が減少する傾向を報告している。これらのことから流下過程の濃度変化は、流域の除草剤散布状況や利水等の地域条件により大きく影響を受け、河川により異なるものと考えられる。各調査地点におけるCNP濃度の季節的な変化は、馬場目川や井川では除草剤の散布時と散布後においてもあまりみられない。しかし、

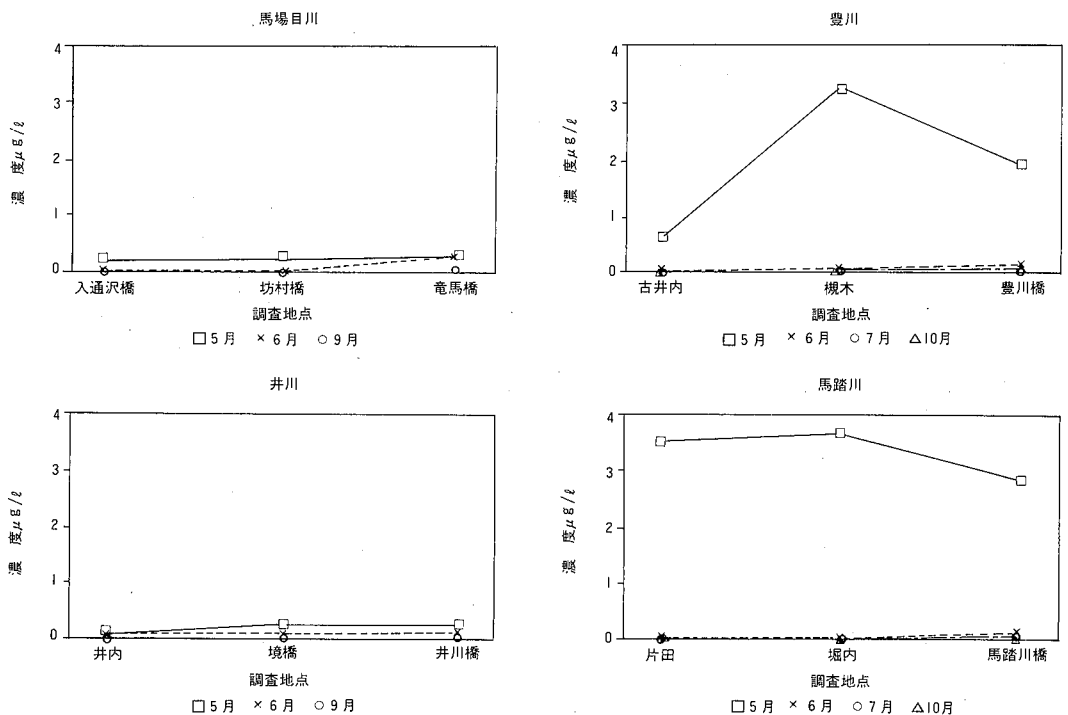


図3 八郎湖流入河川のCNP濃度変化

散布時に濃度レベルが高い豊川や馬踏川では、散布時期と散布後の濃度差が各調査地点で著しく、散布後の6月の調査ではCNP濃度が急激に減少し、馬場目川や井川と同じ濃度レベルまで低下している。散布後の各調査では、調査時期による濃度差は小さく、散布時期にみられた高い濃度は一時的なものと考えられる。

CNPの季節変化について、雄物川水系や米代川水系の河川では、農業水路の影響を受けたと考えられる丸子川（北川目橋）を除く各河川で散布時期と散布後の濃度変化が小さく、本調査における馬場目川や井川の濃度変化はこれに近い。しかし、豊川や馬踏川の濃度変化は、散布時期の調査で最も高い値を示し、その後急速に減少する傾向を示している。本県の昭和63年の馬場目川や大潟村の農業排

水路の調査でもこの傾向がみられる。

各河川における河川流量と濃度から算出したCNP流出負荷量を図4に示した。八郎湖では、5月～7月の灌漑期に防潮水門の開閉により湖水の調整を行うため、流入河川では、河川水が河口や下流部に滞留している。このため、下流部におけるCNP流出負荷量は不明である。散布時期における上流部のCNP流出負荷量は、馬場目川55g/日、井川0.3g/日、豊川3.1g/日、馬踏川22g/日で、馬場目川や馬踏川は井川や豊川に比べ流出負荷量が多い。河川規模の大きい馬場目川は、上流部の水田面積も他の河川より多く、水田からの流出も多い。しかし、上流部におけるCNP濃度は低く、調査地点の上流に流入する発電所排水により希釈を受けているものと考えられる。また、馬踏川上流部は、井川や豊川に比

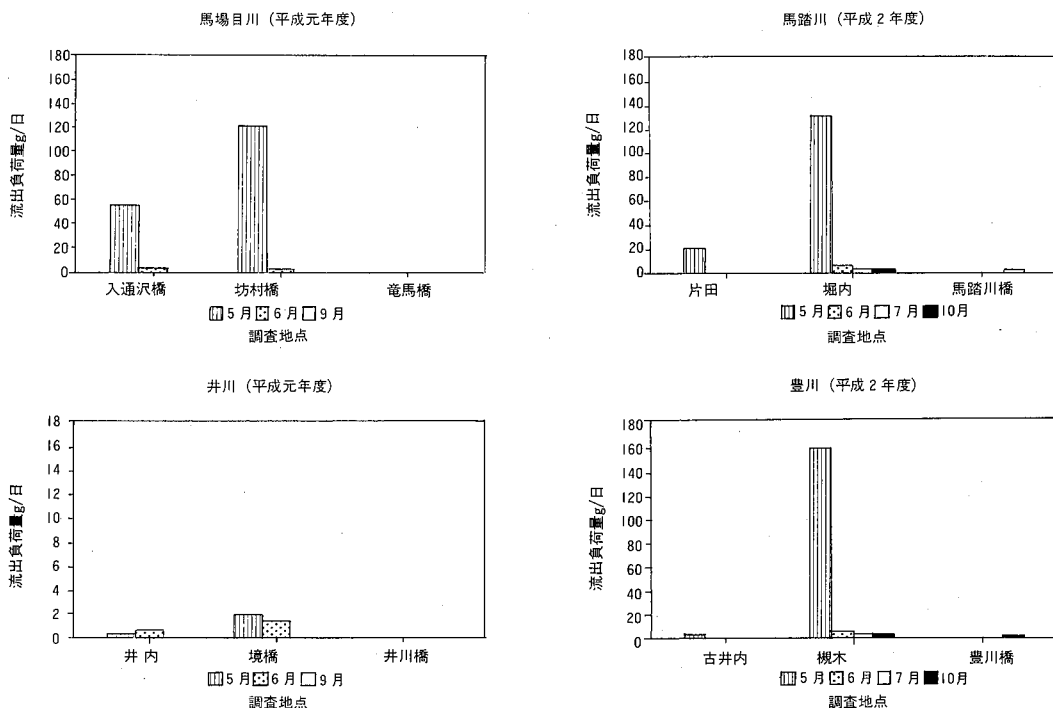


図4 八郎湖流入河川のCNP流出負荷量

べて水田面積の割合が多く、流出負荷量の多い原因となっており、CNP濃度も高いことから、水田や農業水路の影響を大きく受けている。各河川の流出負荷量は上流部より中流部での流出負荷量が多く、中流部でCNP濃度が増加した豊川と上、中流部の濃度変化が小さい馬踏川は、ともに中流部での流出負荷量が急増しており、水田から多量のCNPが流入している。中流部のCNP流出負荷量は、井川では1.9g/日、同じ規模の流路延長を持つ馬踏川や豊川では132g/日、161g/日と井川に比べ著しく負荷量が多く、河川規模の大きい馬場目川121g/日と大差がない。また、馬場目川、豊川、馬踏川の流出負荷量は、散布時期に多く、散布後の6月の調査では大きく減少しているが、井川では散布時期と散布後の流出負荷量に大きな差がみられない。

井川におけるCNP濃度や流出負荷量は、同じ規模の河川である豊川や馬踏川と傾向を異にしている。八郎湖流入河川流域の田植え時期は、平成元年は平成2年と同じ時期に行われており、散布時調査における降雨量は、平成元年の調査1週間前の合計降雨量で16mm、平成2年は32mmで、ともに調査前日には降雨量がない。また、井川、豊川、馬踏川流域の水田面積やCNPの販売量に大きな差はみられない。各河川では農業用水が複雑に出入りしているが、豊川や馬踏川の河川流量は灌漑期と非灌漑期に大きな差がみられない。しかし、井川の上、中流部の河川流量は灌漑期の5月、6月に少なく、非灌漑期の9月にはこれらの約1桁多い流量となっており、農業用水の利用形態が豊川や馬踏川と異なっている。CNPの河川への流出は、地域における利水等の条件により大きく影響を受けるものと考えられる。また、平成元年の調査は、

平成2年より遅く、田植え時期の後半にあたり、調査時期の相違もこれらの一因になっていると考えられる。

八郎湖流入河川における河川水の利用は、主に農業用水であるが、馬場目川の中、下流部や八郎湖では、水道水源とし利用している。松尾ら<sup>12)</sup>は、河川水を水源としている施設では、原水と給水栓水とでのCNP濃度にはあまり濃度差がないと報告している。また、高橋ら<sup>13)</sup>は、通常の浄水処理過程では除去されないことを報告している。本調査でも水道水源に近い坊村橋や竜馬橋では、散布時期の5月や散布後の6月に、CNPが0.043~0.34  $\mu\text{g}/\ell$  の濃度範囲で除草剤が検出されている。しかし、CNPのADI<sup>14)</sup>は0.002mg/kg/dayであり、本調査のCNP濃度はいまのところ特に問題となる濃度レベルにない。

#### 4・1・2 クロメトキシニル

クロメトキシニルは、馬場目川、井川では散布時期の5月の調査時に馬場目川の入通沢橋を除く各調査地点で検出され、河川が流下するに従い濃度が高くなる傾向がみられた。散布後の6月の調査では、上流部の入通沢橋、井内や中流部の坊村橋で検出されているが、9月の調査では、各調査地点で定量下限値未満となっている。両河川の最大値は5月の調査時にみられ、馬場目川の竜馬橋で0.084  $\mu\text{g}/\ell$ 、井川の井川橋で0.24  $\mu\text{g}/\ell$ であった。平成2年の豊川、馬踏川では、散布時期の5月の調査時に全調査地点で検出され、馬場目川や井川と同様に河川が流下するに従い、濃度が高くなる傾向がみられた。最大値は5月の調査時にみられ、豊川の豊川橋で1.0  $\mu\text{g}/\ell$ 、馬踏川の馬踏川橋で1.7  $\mu\text{g}/\ell$ と馬場目川や井川に比べ高い濃度であったが、散布後の6月の調査から全調査地点で定量下限値未満とな

り、検出される期間は、馬場目川や井川より短い。また、クロメトキシニル濃度を販売量の多いCNPの濃度と比較すると、井川ではCNP濃度とほぼ同じレベルにあるが、馬場目川、豊川、馬踏川では濃度が低い傾向にあり、豊川や馬踏川では検出される期間もCNPより短くなっている。

本県の河川におけるクロメトキシニル濃度は、前報<sup>1)2)</sup>の米代川水系や雄物川水系の河川では、最大値が0.060~0.070 $\mu\text{g}/\ell$ 、0.028~0.63 $\mu\text{g}/\ell$ であり、クロメトキシニルが検出される期間は、米代川水系では5月の散布時期、雄物川水系では5月、6月となっている。本調査では馬場目川がこれらと同じ濃度レベルにあるが、他の河川は濃度レベルが高く、特に、豊川と馬踏川では著しい。この原因については、CNPのところで述べた。また、検出される期間は、馬場目川、井川は雄物川水系と、豊川、馬踏川は米代川水系と類似している。

散布時期における八郎湖流入河川の中流部におけるクロメトキシニルの流出負荷量を表5に示した。井川では1.2g/日と他の河川と比べ流出負荷量は少ないが、馬場目川、豊川、馬踏川では31.9~43.2g/日と負荷量が多い。クロメトキシニルはCNPと比べ負荷量が少ないが、これら河川ではかなりの流出負荷量となっている。

クロメトキシニルやCNPの河川への流出率について、飯塚<sup>3)</sup>はCNP0.1~0.2%、中村ら<sup>15)</sup>は、CNP2.0~2.3%、クロメトキシニル

1.7~2.5%と推計しており、流出率は、ベンチオカーブやシメトリンの除草剤、ダイアジノンやフェニトロチオンの殺虫剤よりも小さいとしている。しかし、本調査の豊川や馬踏川では、散布時期の5月には、CNPやクロメトキシニルの負荷量が多く、かなり流出しているものと考えられる。

#### 4.1.3 ビフェノックス

ビフェノックスは、散布時期の5月や散布後の6月の調査時に、馬場目川では一部の地点、井川では全地点で検出された。両河川の最大値は、6月に馬場目川の竜馬橋で0.20 $\mu\text{g}/\ell$ 、5月に井川の井川橋で0.14 $\mu\text{g}/\ell$ であったが、9月の調査では全地点とも定量下限値未満となっている。平成2年の豊川、馬踏川では流域での販売がみられず、調査期間を通じ全地点で検出されなかった。

#### 4.2 子吉川水系

##### 4.2.1 CNP

子吉川水系の各調査地点における除草剤濃度を表6に示した。子吉川や鮎川では、散布時期の5月と散布後の6月の調査で、CNPが全調査地点から検出されている。子吉川では中流部の森子橋で0.98 $\mu\text{g}/\ell$ 、鮎川では下流部の鮎川橋で1.2 $\mu\text{g}/\ell$ と、散布時期に最大値がみられた。7月の調査では、平石橋で定量下限値未満となったが、他の調査地点で0.009~0.016 $\mu\text{g}/\ell$ とまだ微量ながら検出されている。また、除草剤が直接散布された鮎川水系の水田では、散布時期に7.8 $\mu\text{g}/\ell$ 、農業水路では3.6~7.6 $\mu\text{g}/\ell$ 、農業水路Cでは

表5 八郎湖流入河川のクロメトキシニル流出負荷量 単位g/日

| 河川                | 馬場目川 | 井川  | 豊川   | 馬踏川  |
|-------------------|------|-----|------|------|
| クロメトキシニル<br>流出負荷量 | 43.2 | 1.2 | 40.5 | 31.9 |



表6 子吉川水系の除草剤濃度

単位： $\mu\text{g}/\ell$

| 河川      | 調査地点  | 調査年月日   | CNP   | クロメトキシニル | ビフェノックス |
|---------|-------|---------|-------|----------|---------|
| 子吉川     | 長泥橋   | H3.5.9  | 0.024 | nd       | nd      |
|         |       | H3.6.21 | 0.007 | nd       | nd      |
|         |       | H3.7.29 | 0.015 | nd       | nd      |
|         | 森子橋   | H3.5.9  | 0.98  | 0.046    | nd      |
|         |       | H3.6.21 | 0.010 | nd       | nd      |
|         |       | H3.7.29 | 0.014 | nd       | nd      |
|         | 二十六木橋 | H3.5.9  | 0.16  | 0.25     | nd      |
|         |       | H3.6.21 | 0.027 | nd       | nd      |
|         |       | H3.7.29 | 0.012 | nd       | nd      |
| 鮎川      | 下屋敷橋  | H3.5.9  | 0.080 | nd       | nd      |
|         |       | H3.6.21 | 0.031 | nd       | nd      |
|         |       | H3.7.29 | 0.009 | nd       | nd      |
|         | 平石橋   | H3.5.9  | 0.32  | nd       | nd      |
|         |       | H3.6.21 | 0.019 | nd       | nd      |
|         |       | H3.7.29 | nd    | nd       | nd      |
|         | 鮎川橋   | H3.5.9  | 1.2   | 0.048    | nd      |
|         |       | H3.6.21 | 0.020 | nd       | nd      |
|         |       | H3.7.29 | 0.016 | nd       | nd      |
| 水田・農業水路 | 水田    | H3.5.9  | 7.8   | nd       | nd      |
|         |       | H3.6.21 | 0.39  | nd       | nd      |
|         |       | H3.7.29 | —     | nd       | nd      |
|         | 農業水路A | H3.5.9  | 4.0   | 0.15     | nd      |
|         |       | H3.6.21 | 0.20  | 0.014    | nd      |
|         |       | H3.7.29 | 0.035 | nd       | nd      |
|         | 農業水路B | H3.5.9  | 3.6   | 0.026    | nd      |
|         |       | H3.6.21 | 0.047 | nd       | nd      |
|         |       | H3.7.29 | 0.022 | nd       | nd      |
|         | 農業水路C | H3.5.9  | 7.6   | 1.2      | nd      |
|         |       | H3.6.21 | 0.33  | nd       | nd      |
|         |       | H3.7.29 | 0.040 | nd       | nd      |

nd : 0.002未満 nd : 0.004未満 nd : 0.004未満

ほぼ水田と同じ濃度である。散布後の6月には、各地点で濃度が急激に減少しているが、7月でも $0.022\sim 0.044\mu\text{g}/\ell$ と検出されており、同時期の河川水と比べると濃度は高い。本調査の河川における散布時のCNP濃度

は、八郎湖流入河川の豊川や馬踏川より低い。前報<sup>1-2)</sup>の米代川水系や雄物川水系の河川と比べると濃度が高い傾向にある。また、農業水路のCNP濃度について、著者ら<sup>3)</sup>は大潟村の農業水路について調査を行っている

が、本調査の農業水路は、これらに比べ濃度が高い。

使用量の最も多いCNPの農業水路と河川における濃度の変化を図5、図6に示した。

5月の散布時期における農業水路では、水田から流出したCNPは、一旦農業水路で希釈されるが、途中で流入してくる農業水路の影

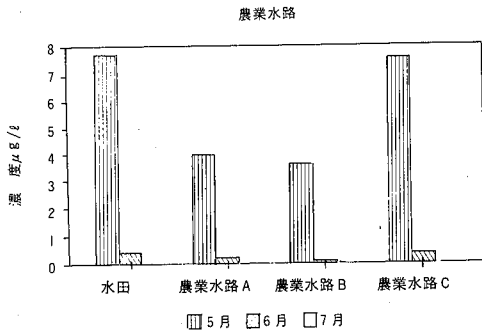


図5 農業水路におけるCNP濃度変化

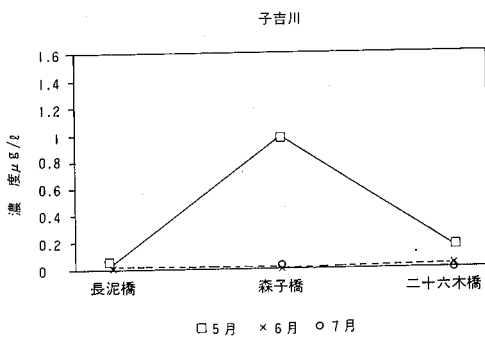
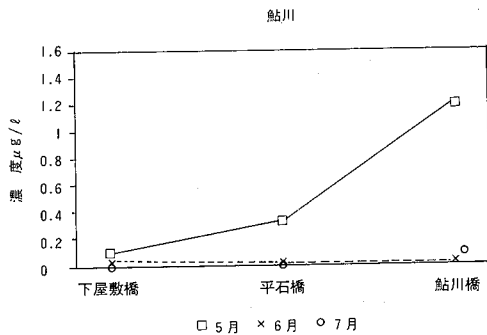


図6 子吉川水系河川のCNP濃度変化

響を受け、濃度は再び高くなっており、流下過程で希釈や汚濁を受けている。また、農業水路の各地点では、5月から7月の各調査で濃度が指数的に減少している。

子吉川の濃度変化は、散布時期に中流で濃度が急激に上昇しており、中流部の森子橋では下流部の二十六木橋より濃度が高くなっている。しかし、散布後の6月や7月には上流から下流部まで、ほぼ同じ濃度レベルにあり変化は小さい。また、各調査地点のCNP季節変動は、上流部の長泥橋では調査期間を通して大きな濃度変化はみられなかったが、中、下流部では散布時期と散布後の濃度の差が大きい。しかし、散布後の6月と7月では中、下流部で濃度差はほとんどみられない。子吉川の中流部には、農業水路や中小河川が流入しており、下流部では石沢川や農業水路が流入している。このため、散布時期には支流河川や農業水路により希釈や汚濁を受け、CNP濃度は大きく変動したものと考えられる。また、長泥橋は、山間部に接し寒冷地であること、上流部で比較的散布割合の多いクロメトキシニルが検出されていないことから、上流部における除草剤の散布時期は、農作業の遅れにより中、下流部の散布時期から遅れているものと考えられる。

鮎川の濃度変化は、散布時期の5月に、河川が流下するに従い濃度が高くなるが、散布後の6月や7月には子吉川同様、流下過程での濃度変化はみられなかった。また、調査時期における濃度レベルの比較では、散布時期が最も高く、調査時期によって、各地点で濃度差がみられた。特に中、下流部での濃度差が大きい。鮎川は山間部の平坦地を流れる中小河川であり、流域の水田面積は小さいが、中、下流部では各地で河川水を灌漑用水とし

て利用している。灌漑用水は水田で汚染され、農業排水としてまた河川に戻されるが、中、下流部では、これらの流入により河川濃度が高くなったものと考えられる。

子吉川水系では河川水が、主に農業用水や水力発電に利用されているが、子吉川の中、下流部では水道水源として河川水を取水している。松尾ら<sup>12)</sup>は、子吉川の水道水源(原水)において、5月にCNPが $0.077\mu\text{g}/\ell$ 、その後9月までCNPが検出されると報告しており、原水と給水栓水には余り濃度差がみられないとしている。本調査でも水道水源に近い森子橋では、散布時期の5月にCNPが高い濃度で検出されており、7月の調査でもCNPがまだ検出されている。

#### 4.2.2 クロメトキシニル

クロメトキシニルは、河川では5月に一部の調査地点から検出されたが、6月や7月の調査では、全地点で定量下限値未満となっている。クロメトキシニルの濃度変化は、散布時期に河川が流下するに従い濃度が高くなる傾向がみられ、子吉川の二十六木橋で $0.25\mu\text{g}/\ell$ 、鮎川の鮎川橋で $0.048\mu\text{g}/\ell$ といずれも下流部で最大値がみられた。調査水田にはクロメトキシニル剤が散布されておらず、水田水からクロメトキシニルは検出されなかった。しかし、農業水路Aは、散布時に周辺の水田や水路からの流入によりクロメトキシニルが検出され、末端の農業水路Cは、流下途中の農業水路の流入により濃度は $1.2\mu\text{g}/\ell$ と最大値を示した。6月の調査では農業水路Aで微量検出されたものの、他の調査地点では検出されず、7月の調査では全調査地点で定量下限値未満となっている。散布量の少ないクロメトキシニルは、散布量の多いCNPと比べると濃度が低く、検出される期間も短

い。本県の農業水路におけるクロメトキシニル濃度について、著者ら<sup>8)</sup>は、大潟村の農業水路で最大値が $2.5\sim 2.7\mu\text{g}/\ell$ としており、本調査の農業水路は、これらとほぼ同じ濃度レベルにある。本調査の河川における散布時のクロメトキシニル濃度は、子吉川では雄物川水系、米代川水系の河川より濃度が高いが、八郎湖流入河川の豊川や馬踏川より濃度は低い。

#### 4.2.3 ビフェノックス

使用量が最も少ないビフェノックスは、子吉川水系の全調査期間を通じ、河川や農業水路の全調査地点で検出されなかった。

### 5 まとめ

八郎湖流入河川と子吉川水系の河川や農業水路を調査した結果、散布量の多いCNPやクロメトキシニルは、全調査河川で検出されたがビフェノックスは、馬場目川や井川で検出されたのみで、他の河川では検出されなかった。

農業水路のCNP、クロメトキシニル濃度は散布時に最大値を示し、その後急速に減少した。農業水路では水田や水路からの流入により汚濁や希釈を受けるが、河川水よりも濃度は高い。

河川水のCNPは、子吉川、鮎川、豊川、馬踏川、また、クロメトキシニルは、子吉川、豊川、馬踏川でこれまで調査した雄物川水系や米代川水系の河川より濃度が高い。特に豊川と馬踏川ではCNPとクロメトキシニルが高い濃度レベルにある。これらの河川では農業水路と同様に5月の散布時に最大値を示したが、散布後の6月には濃度が急激に減少している。

水田除草剤の河川への流出は、流域におけ

る除草剤の散布状況や利水等の条件により異なっているが、水田地帯を流下する河川では、散布時期を中心にCNPやクロメトキシニルが流出している。このため、河川水を水道水源に利用するにあたっては、十分注意を払う必要がある。

#### 参 考 文 献

- 1) 鈴木雄二ほか：水田地帯を流下する河川水中の除草剤について(第1報)，秋田県環境技術センター年報，第18号，115 (1990)
- 2) 鈴木雄二ほか：水田地帯を流下する河川水中の除草剤について(第2報)，秋田県環境技術センター年報，第18号，123 (1990)
- 3) 秋田県：秋田県勢要覧，平成2年版
- 4) 秋田県：河川・海岸調書，平成3年4月12日
- 5) 秋田県経済農業協同組合連合会から聞き取り
- 6) 秋田県昭和農業改良普及所，秋田県本荘農業改良普及所から聞き取り
- 7) 秋田地方気象台：秋田県気象月報，平成元年5月から9月，平成2年5月から10月，平成3年5月から7月
- 8) 鈴木雄二ほか：水田除草剤の八郎湖水質等への影響について，秋田県環境技術センター年報，第17号，130 (1989)
- 9) 飯塚宏栄：水田除草剤の水系における動態，農業環境技術研究所報告，第6号，1 (1989)
- 10) 飯田勝彦ほか：酒匂川水系における水田除草剤CNPの消長，神奈川県公害センター研究報告，第5号，39 (1983)
- 11) 井上隆信ほか：農薬の河川流下過程における変化，第23回水質汚濁学会講演集，291-292
- 12) 松尾無子ほか：水道水に係わるCNP濃度について(第1報)，秋田県衛生科学研究所年報，29，85 (1985)
- 13) 高橋政教ほか：青森県における水道水中の有機ハロゲン化合物について(第3報)，青森県衛生研究所報，23，14 (1986)
- 14) 植村振作ほか：農薬毒性の事典，三省堂
- 15) 中村又善ほか：環境における農薬に関する研究(第2報)，全国公害研会誌，9(1)，35 (1984)

# 秋田県の酸性河川に関する調査研究

## —高松川水系—

山田雅春 久米 均\* 小野左紀子

### 1 はじめに

高松川は、県南東部に位置する標高1,348mの高松岳に源を発する、流路延長約22km<sup>1)</sup>の河川で、秋田県の最大河川である雄物川の右支流河川である。

高松川は、三途の川地点で強酸性の湯尻沢と合流し、酸性河川となる。その後、桑の沢、小安沢等の沢水や、宇留院内川を合わせて湯沢市の相川地区で雄物川に合流している。高松川は、末端でもpHは3.5前後で酸性が強く、湯尻沢と合流した後の高松川の水は全く利用されていない<sup>2)</sup>。このため、高松川下流部242haの水田の農業用水は、雄物川の伏流水を揚水ポンプで汲み上げ、この地区に送水しているのが現状である<sup>3)</sup>。

高松川の酸性化は、湯尻沢上流部にある川原毛鉾山跡付近から湧出している温泉水と、蓬菜高松鉾山付近に源を発するわさび沢が原因である。

当センターでは、酸性河川、高松川の実態を把握するため調査を実施したので、その結果について報告する。

### 2 調査期間

平成元年度～平成4年度（年2回）

### 3 調査地点及び水質の分析方法

高松川の位置を図1に、調査地点を図2に示した。また、水質の分析項目及び分析方法を表1に示した。

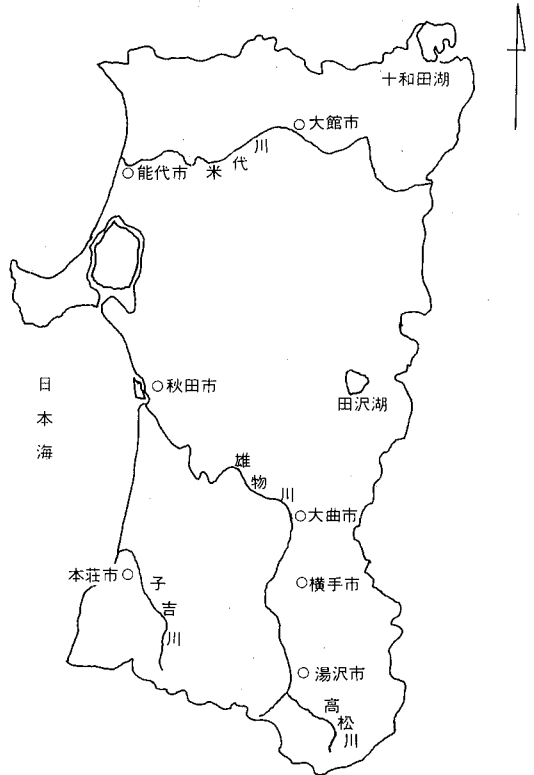


図1 高松川の位置

\* 現大気担当

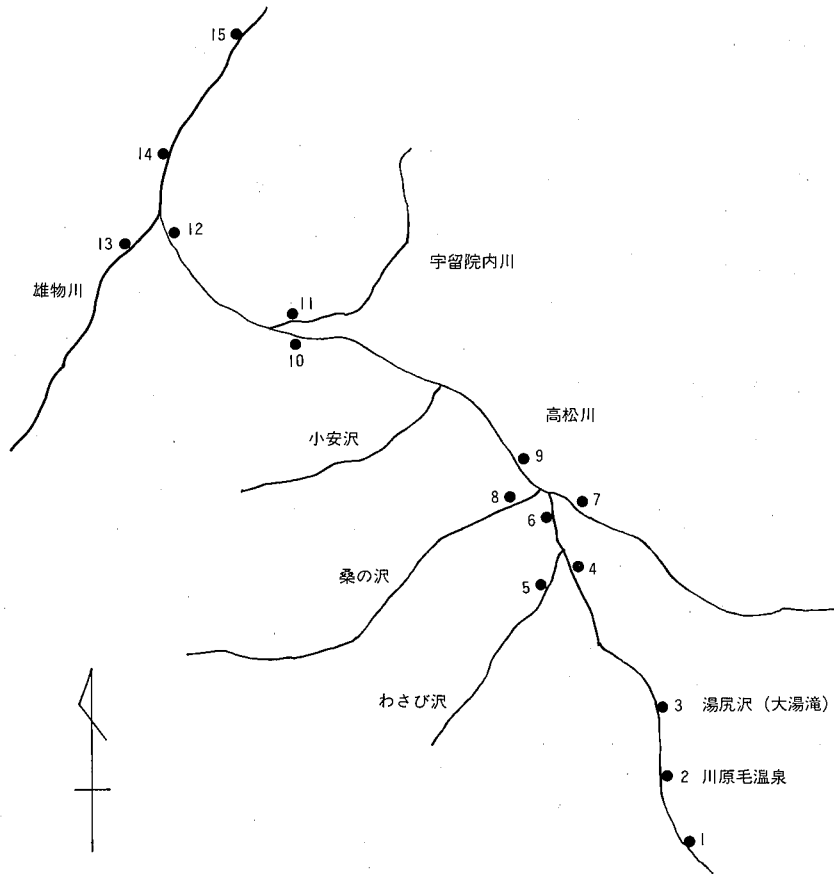


図2 調査地点

表1 水質の分析方法

| 項目                            | 分析方法                   |
|-------------------------------|------------------------|
| pH                            | JIS K 0102.12.1        |
| T-Fe                          | JIS K 0102.57.2(原子吸光法) |
| Al <sup>3+</sup>              | JIS K 0102.58.2(原子吸光法) |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | イオンクロマト法               |
| Cl <sup>-</sup>               | イオンクロマト法               |
| Na <sup>+</sup>               | 環境測定法註解 43.2(原子吸光法)    |
| K <sup>+</sup>                | 環境測定法註解 44.2(原子吸光法)    |
| Ca <sup>2+</sup>              | 上水試験方法 45.2(原子吸光法)     |
| Mg <sup>2+</sup>              | 上水試験方法 42.2(原子吸光法)     |

#### 4 調査結果及び考察

各調査地点の水質調査結果は、表2に示したとおりである。なお、調査結果は、平成元年度から4年度までの平均値である。

##### 4.1 川原毛温泉の水質

###### 4.1.1 pH

平成元年度から4年度までの経年変化を、図3に示した。pHは1.43から1.66の範囲にあり、平均で1.51であるが、元年度を除くと、1.43から1.49の範囲にありほぼ一定している。

###### 4.1.2 全鉄(T-Fe)、アルミニウムイオン(Al<sup>3+</sup>)

T-FeとAl<sup>3+</sup>の含量の経年変化を、図4に示した。T-Fe濃度は45mg/ℓから65mg/ℓの範囲にあり、平均55.8mg/ℓである。また、Al<sup>3+</sup>濃度は67mg/ℓから120mg/ℓの範囲にあり、平均95.0mg/ℓである。T-Fe、Al<sup>3+</sup>とも平成2年度からわずかに増加する傾向が認められる。

###### 4.1.3 硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とCl<sup>-</sup>の含量の経年変化を、図5に示した。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は1,400mg/ℓから1,750mg/ℓの範囲にあり、平均1,560mg/ℓである。経年的に増加する傾向が認められる。また、Cl<sup>-</sup>濃度は1,500mg/ℓから2,000mg/ℓの範囲にあり、平均1,770mg/ℓである。平成2年度は若干含量の減少がみられるが、大局的には、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>同様増加の傾向が認められる。

川原毛温泉は、現在使用されていないが、温泉水が流入する湯沢沢から約0.5km下流には大湯滝があり、水温が約40度の露天風呂として湯沢市の観光名所の一つになっており、たくさんの観光客が訪れている。川原毛温泉は、成分から判断すると、酸性・含Al、Fe-塩化物・硫酸塩泉である。一般的に酸性温泉のCl<sup>-</sup>負荷量とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>負荷量の関係では、蔵王

や草津温泉等はCl<sup>-</sup>負荷量にたいしてSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>負荷量が多いが、本県の玉川温泉および川原毛温泉は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>負荷量に対してCl<sup>-</sup>負荷量が多いと報告されている<sup>4)</sup>が、我々の調査結果でもそのことが裏付けされている。

###### 4.1.4 ナトリウムイオン(Na<sup>+</sup>)、カリウムイオン(K<sup>+</sup>)、カルシウムイオン(Ca<sup>2+</sup>)、マグネシウムイオン(Mg<sup>2+</sup>)

平成3年度と4年度におけるNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>の測定結果を表2に示した。Na<sup>+</sup>濃度は44.0~53.5mg/ℓ(平均値49.6mg/ℓ)、K<sup>+</sup>濃度は41.2~51.0(44.5mg/ℓ)、Ca<sup>2+</sup>濃度は80.2~94.2mg/ℓ(89.1mg/ℓ)、Mg<sup>2+</sup>濃度は

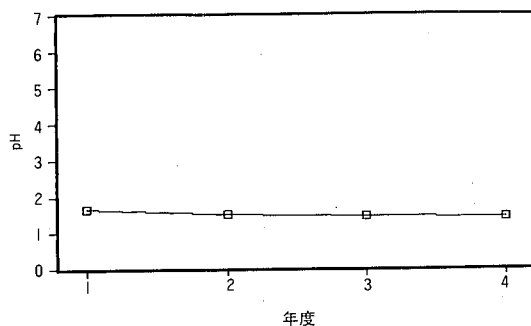


図3 川原毛温泉のpH経年変化

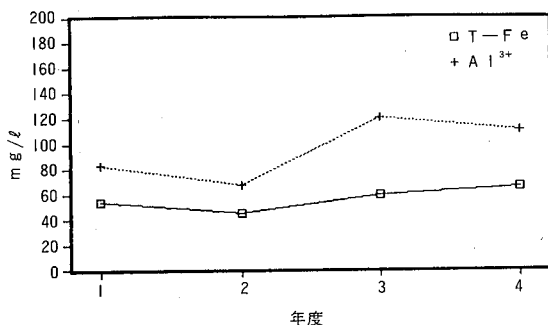


図4 川原毛温泉の全鉄、アルミニウムイオン経年変化

97.8~107mg/ℓ (103mg/ℓ) となっており、各項目とも2年間の経過をみても大きな変動はみられない。

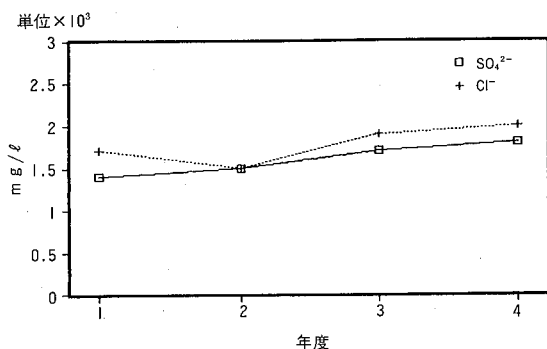


図5 川原毛温泉の硫酸イオン、塩化物イオン経年変化

#### 4.2 湯尻沢の流下に伴う地点別の水質変化

川原毛温泉水が流入した後の、湯尻沢大湯滝から、高松川が雄物川に合流した後の柳田

橋までの7地点(表2のNo.3、6、9、10、12、13、14)における各項目の濃度変化を検討した。

##### 4.2.1 pH

pHの年度別地点別変化を図6に示した。湯尻沢大湯滝では、pH1.70~2.20(平均1.87)である。流下途中わさび沢等が流入するが、わさび沢は、かつて硫化鉄を採掘していた<sup>5)</sup>蓬来高松鉱山付近に源を発するpH3.90~4.15(4.00)の酸性水であり、これらが合流した湯尻沢末端でもpH2.35~2.80(2.52)となっており、それが高松川(平均pH7.11)と合流する。湯尻沢と合流した後の高松川のpHは、2.55~3.20(2.82)となり、高松川末端の須川橋でpH3.40~3.65(3.51)でほとんど希釈されていない。その後、雄物川(平均pH7.20)と合流するが、合流後約2km下流の酒蔘橋では、pH4.95~6.30(5.80)で、河川の

表2 各調査地点の平均水質

| No | 調査地点名         | 測定回数 | pH   | T-Fe (mg/ℓ) | Al <sup>3+</sup> (mg/ℓ) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/ℓ) | Cl <sup>-</sup> (mg/ℓ) | Na <sup>+</sup> (mg/ℓ) | K <sup>+</sup> (mg/ℓ) | Ca <sup>2+</sup> (mg/ℓ) | Mg <sup>2+</sup> (mg/ℓ) |
|----|---------------|------|------|-------------|-------------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1  | 湯尻沢(川原毛温泉流入前) | 8    | 3.82 | 0.6         | 0.7                     | 47.0                                 | 13.5                   | 4.1                    | 0.9                   | 2.4                     | 0.8                     |
| 2  | 川原毛温泉         | 8    | 1.51 | 55.8        | 95.0                    | 1560                                 | 1770                   | 49.6                   | 44.5                  | 89.1                    | 103                     |
| 3  | 湯尻沢(大湯滝)      | 8    | 1.87 | 21.3        | 35.2                    | 636                                  | 703                    | 25.2                   | 14.8                  | 42.0                    | 47.5                    |
| 4  | 湯尻沢(わさび沢合流前)  | 8    | 2.11 | 12.2        | 20.6                    | 366                                  | 392                    | 16.0                   | 11.0                  | 21.7                    | 25.5                    |
| 5  | わさび沢          | 8    | 4.00 | 0.4         | 2.4                     | 46.6                                 | 5.0                    | 5.1                    | 1.3                   | 4.0                     | 1.3                     |
| 6  | 湯尻沢(末端)       | 8    | 2.52 | 5.7         | 10.1                    | 156                                  | 156                    | 9.8                    | 5.6                   | 11.2                    | 10.4                    |
| 7  | 高松川(湯尻沢合流前)   | 8    | 7.11 | 0.2         | 0.2                     | 13.2                                 | 6.0                    | 8.9                    | 1.1                   | 4.2                     | 1.5                     |
| 8  | 桑の沢           | 8    | 7.21 | <0.1        | <0.1                    | 4.8                                  | 5.3                    | 6.8                    | 0.7                   | 3.4                     | 1.1                     |
| 9  | 高松川(湯尻沢合流後)   | 8    | 2.82 | 3.4         | 6.2                     | 100                                  | 93.1                   | 9.1                    | 3.8                   | 8.3                     | 7.1                     |
| 10 | 高松川(宇留院内川合流前) | 8    | 3.16 | 2.0         | 3.7                     | 57.5                                 | 53.8                   | 9.8                    | 2.6                   | 7.0                     | 4.8                     |
| 11 | 宇留院内川         | 8    | 7.38 | 0.2         | 0.2                     | 8.6                                  | 10.1                   | 8.1                    | 1.4                   | 4.5                     | 1.4                     |
| 12 | 高松川(須川橋)      | 8    | 3.51 | 1.4         | 2.8                     | 35.2                                 | 37.7                   | 9.4                    | 2.3                   | 5.9                     | 3.4                     |
| 13 | 雄物川(高松川合流前)   | 8    | 7.20 | <0.1        | 0.2                     | 8.4                                  | 9.8                    | 8.3                    | 1.2                   | 4.9                     | 1.3                     |
| 14 | 雄物川(酒蔘橋)      | 8    | 5.81 | 0.3         | 0.6                     | 15.5                                 | 17.3                   | 8.5                    | 1.5                   | 5.5                     | 2.0                     |
| 15 | 雄物川(柳田橋)      | 5    | 6.70 | 0.1         | 0.1                     | 18.4                                 | 18.6                   | 9.5                    | 1.8                   | 6.1                     | 2.2                     |

注) Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>は平成3年度と4年度の4回の平均値



環境基準値pH6.5~8.5を満足していない。湯沢市内を流下後の柳田橋では、pH6.40~6.80 (6.65) であり環境基準値を満足できない年もある。

年度別に比較すると、元年度が高く4年度が低くなっている。春の調査は、ほとんど6月に実施しているが、元年度は5月に実施している。5月は、融雪期で水量が増加したためと思われる。また、4年度は秋の調査時が渇水期で水量が少なかったため、希釈が十分に行われなかったためと思われる。

#### 4.2.2 アルミニウムイオン

Al<sup>3+</sup>の年度別地点別濃度変化を図7に示した。湯尻沢大湯滝では、19.5~50.1mg/l、平均濃度が35.2mg/lである。湯尻沢末端では、6.5~14.0mg/l、平均濃度が10.1mg/lであり、大湯滝の平均濃度に対して(以下同じ)28.7%に減少している。高松川と合流した後は2.7~11.2mg/l平均濃度6.7mg/lであり17.6%に減少している。高松川末端の須川橋では1.7~4.8mg/l、平均濃度2.8mg/lで7.9%に減少しているがまだかなり濃度が高い。雄物川と合流した後の酒蒔橋では、0.2~1.1mg/l、平均濃度0.6mg/lで1.7%に低下している。しかし、雄物川と合流した後もAl<sup>3+</sup>が、水産用水基準(0.1mg/l)よりも高くなっている。年度別に比較すると、平成元年度が一番低く、経年的に高くなり、4年度が最も高くなっている。この原因はpHについて述べたとおり、元年の春が融雪期で増水しており、4年度の秋が渇水期で水量が少なかったことによるものと思われる。

#### 4.2.3 全鉄、硫酸イオン、塩化物イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン

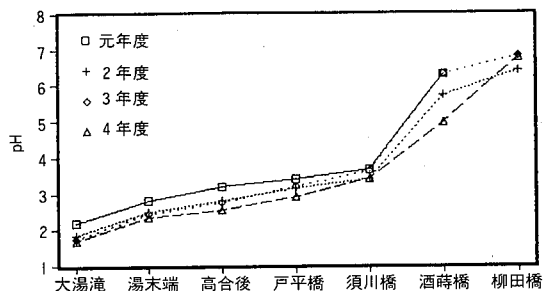


図6 地点別pH変化

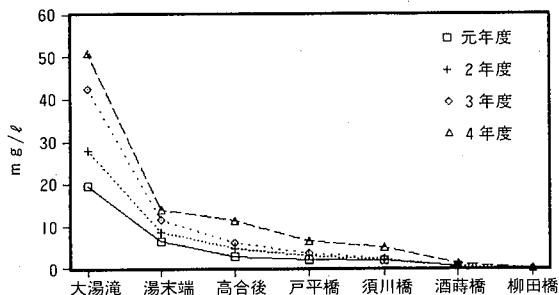


図7 地点別のアルミニウム濃度変化

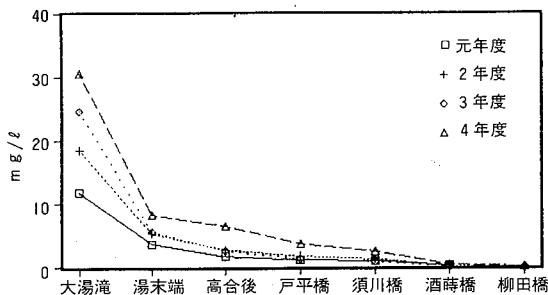


図8 地点別の全鉄濃度変化

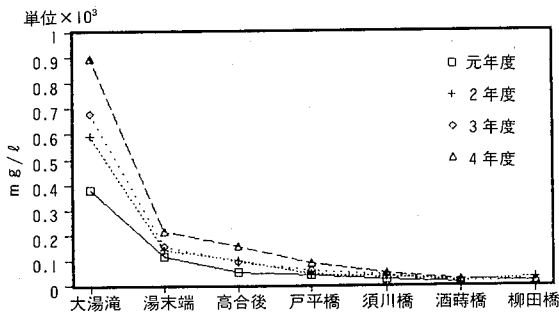


図9 地点別の硫酸イオン濃度変化

T-Fe、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ の年度別地点別濃度変化を図8～10に示した。また $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ については、平成3年度と4年度の地点別平均水質を図11に示した。大湯滝の濃度に対して、高松川合流後の各項目の濃度はT-Feで15.9%、 $\text{SO}_4^{2-}$ で15.7%、 $\text{Cl}^-$ で13.2%、 $\text{Na}^+$ で36.1%、 $\text{K}^+$ で25.7%、 $\text{Ca}^{2+}$ で19.8%、 $\text{Mg}^{2+}$ で14.9%に減少している。 $\text{Na}^+$ と $\text{K}^+$ を除くと、おおよそ15%前後に減少しており、 $\text{Al}^{3+}$ とほぼ同じ減少率を示している。また、各調査地点でも $\text{Al}^{3+}$ とほぼ同じ減少率にある。 $\text{Na}^+$ と $\text{K}^+$ の減少する割合がすくないのは、大湯滝で $\text{Na}^+$ が25.2mg/l、 $\text{K}^+$ で14.8mg/lと濃度が比較的低く、合流する高松川や、宇留院内川、雄物川上流の中性河川の濃度と大きな差がないためと思われる。また、高松川合流後の濃度に対する高松川末端の須川橋での濃度は $\text{Al}^{3+}$ で45.1%、T-Feで41.1%、 $\text{SO}_4^{2-}$ で35.2%、 $\text{Cl}^-$ で40.5%となっており、おおよそ35～45%の減少しかない。高松川は湯尻沢合流後から雄物川に流入するまで、十分な希釈がされていないことが良く認められる。雄物川に合流した後の酒時橋ではpHが5.80、 $\text{Al}^{3+}$ 濃度0.6mg/l、T-Fe濃度0.3mg/l、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度15.5mg/l、 $\text{Cl}^-$ 濃度17.3mg/l、 $\text{Na}^+$ 濃度8.5mg/l、 $\text{K}^+$ 濃度5.5mg/l、 $\text{Ca}^{2+}$ 濃度5.5mg/l、 $\text{Mg}^{2+}$ 濃度2.0mg/lとなっており、湯尻沢が流入する前の高松川や宇留院内川、雄物川上流の中性河川と比較すると、pHが低く、 $\text{Al}^{3+}$ や $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ が若干高くなっているものの、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 等の他のイオンはほぼ同じ濃度になっている。

#### 4.3 測定項目間の相関

大湯滝から高松川末端の須川橋までの6地点(表2、No.3、4、6、9、10、12)における、平成3年度と4年度の測定結果について、

pHとT-Fe、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ および $\text{Cl}^-$ の濃度の関係について一次回帰分析を行った。その結果は図12～15に示すとおり、 $\log \text{T-Fe} = 2.608 - 0.9632 \cdot \text{pH}$  ( $r = -0.961$ )、 $\log \text{Al}^{3+} = 2.804 - 0.9632 \cdot \text{pH}$  ( $r = -0.974$ )、 $\log \text{SO}_4^{2-} = 4.015 - 0.7016 \cdot \text{pH}$  ( $r = -0.981$ )、 $\log \text{Cl}^- = 4.118 - 0.7408 \cdot \text{pH}$  ( $r = -0.976$ )であった。pHとの相関は $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Al}^{3+} > \text{T-Fe}$ の順になっているが、各項目とも相関係数0.96以上であり、非常に高い相関を示している。

また、各測定項目間における相関を表3に示した。各測定項目間における相関も、 $\text{Na}^+$ を除くと相関係数が0.9以上であり高い相関を示しており、各項目は行動を共にしていることが良くわかる。

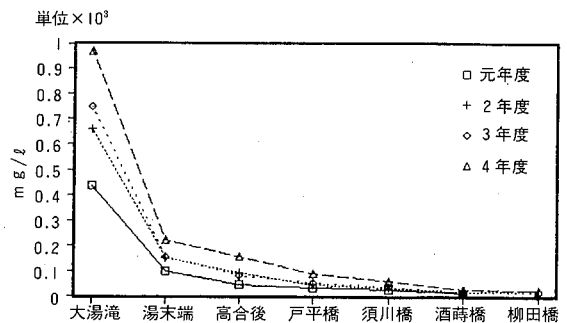


図10 地点別の塩化物イオン濃度変化

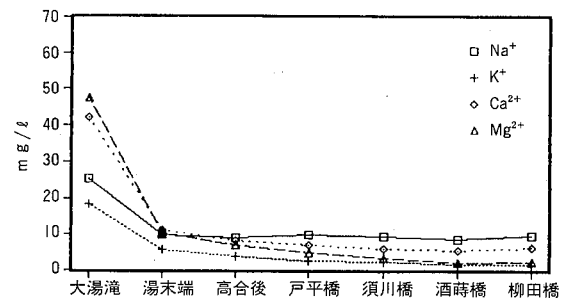


図11 地点別のナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン濃度変化(平均値)

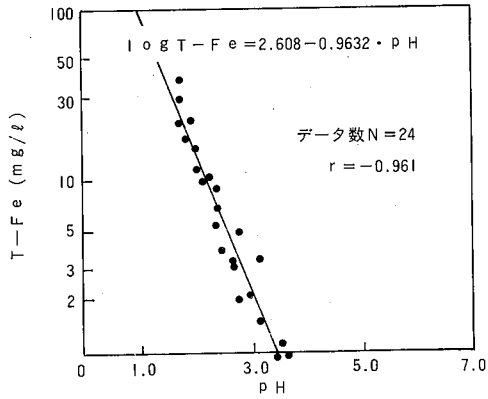


図12 pHとT-Feの関係

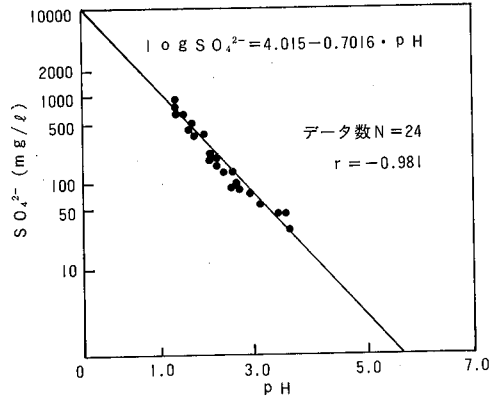


図14 pHとSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の関係

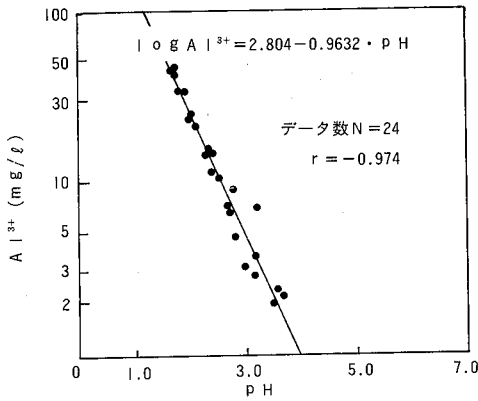


図13 pHとAl<sup>3+</sup>の関係

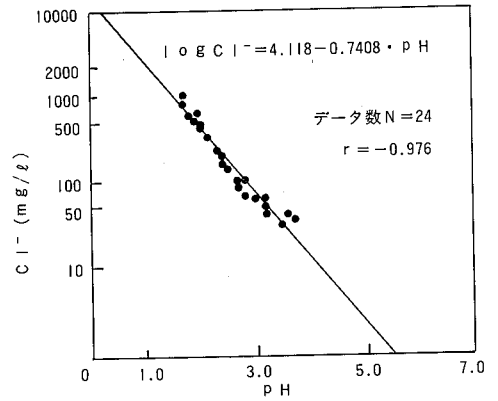


図15 pHとCl<sup>-</sup>の関係

表3 測定項目間の相関

(n=24)

| 項目                            | pH     | T-Fe  | Al <sup>3+</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Cl <sup>-</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> |
|-------------------------------|--------|-------|------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|
| pH                            | 1.000  |       |                  |                               |                 |                 |                |                  |                  |
| T-Fe                          | -0.961 | 1.000 |                  |                               |                 |                 |                |                  |                  |
| Al <sup>3+</sup>              | -0.974 | 0.989 | 1.000            |                               |                 |                 |                |                  |                  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | -0.981 | 0.944 | 0.963            | 1.000                         |                 |                 |                |                  |                  |
| Cl <sup>-</sup>               | -0.976 | 0.981 | 0.989            | 0.984                         | 1.000           |                 |                |                  |                  |
| Na <sup>+</sup>               | -0.798 | 0.868 | 0.870            | 0.852                         | 0.895           | 1.000           |                |                  |                  |
| K <sup>+</sup>                | -0.951 | 0.966 | 0.978            | 0.963                         | 0.988           | 0.917           | 1.000          |                  |                  |
| Ca <sup>2+</sup>              | -0.928 | 0.949 | 0.956            | 0.960                         | 0.977           | 0.951           | 0.980          | 1.000            |                  |
| Mg <sup>2+</sup>              | -0.968 | 0.965 | 0.978            | 0.985                         | 0.995           | 0.914           | 0.999          | 0.989            | 1.000            |

## 5 まとめ

高松川は、末端の須川橋でもpHが3.5前後である。雄物川に合流した後の酒蒔橋でも希釈は十分に行われず、酒蒔橋でのpHは環境基準値である6.5~8.5を満足しない月もあり、酸性河川高松川の影響を下流部まで強く受けている。

湯沢市では、農業用水や水道水としてこの雄物川の水を利用しているが、渇水期で雄物川の水量が不足した場合は、飲料水の基準であるpH5.8~8.6を下回ることが懸念されるため、河川におけるpHの変化に十分注意を払う必要がある。酸性河川である高松川が雄物川のpHに影響を与えており、当センターでは引き続きこの調査を実施し、高松川水系における水質の挙動を監視していく必要があると考えている。また、雄物川下流の水質環境への影響を確認できるよう、酒蒔橋より下流の調査ポイントを細かく設定し、調査を実施するつもりである。

## 参 考 文 献

- 1) 秋田県：河川・海岸調書，平成3年4月12日
- 2) 後藤達夫：火山性酸性温泉とその河川水への影響 3，水，Vol.27, No.11, 61(1986)
- 3) 秋田県：県営湯沢南部地区鉍毒対策事業概要書，昭和60年7月
- 4) 温泉科学，Vol.32, No.3, 105 (1982)
- 5) 秋田県：秋田県における休廃止鉍山，昭和51年3月