

報告

酸性雨の陸水への影響について (その2)

安藤晴夫 山崎正夫 曾田京三

1 はじめに

前報¹⁾では、多摩川水系上流域の河川や沢、約30地点の水質測定結果から、水質の地域的な特徴を検討し、酸性雨の影響を受け易いと考えられる地点を選定した。

平成3～4年度は、一之瀬川ほかの地点を対象とした水質の現状調査と、降雨時の河川水質の変化を明らかにするための連続調査を行なっている。

本報告では、このうち、降雨時の河川水質連続調査結果について、概要を報告する。

2 方法

東京都では、都内20河川23地点に水質常時測定室を設け、水温、pH、溶存酸素、電気伝導度などの項目について自動測定を行なっている。水質測定結果は、テレメータ装置を通して収集され、環境情報管理システムのデータベースに保存されている。このため、各測定室における水質の現況は、端末から即座に知ることができる。また、河川水は常時、測定室内に汲み揚げられ、いくつかの測定室では水質異常時に備えて自動採水器も設置されている。本研究の目的である降雨時の採水調査では、あらかじめ時期を決めておくことが困難であるので、以上に挙げた利便性から、水質常時測定室を利用して行なった。

(1) 調査地点

多摩川上流域にあること、自動採水器が設置されていること、COD等の測定も行なわれていること、などの点から羽村水質常時測定室で調査を実施した。

(2) 採水及び分析方法

羽村の水質常時測定室の取水ピットに設置された自動採水器で、降雨時に、1時間間隔で24時間連続採水を行なった。採取した試料は、翌日回収し、以下の方法で水質を分析した。

アルカリ度は、回収後直ちにMR混合指示薬(変色点: pH約4.8)を用いて滴定した。その他の項目は、採取した河川水をアセチルセルロース製フィルター(孔径0.45 μ m)でろ過し、冷暗所に保存した試料について、後日分析した。Ca, Mg, Na, Kは原子吸光光度計SAS 760(セイコー電子社製)で、Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻は、イオンクロマトグラフ Model-4000(DIONEX社製)UV検出器875-UV(日本分光製)付で定量した。

3 結果と考察

表1は降水量及び水質測定結果の一覧である。

(1) 降雨の状況

調査地点の羽村に近い、青梅の気象庁アメダス降水量データによれば、雨は、1991年11月28日の7時頃から降り始め、14時頃まで1～6mm/hで降り続いた。それから一時的に止んだ後、再び降り出し、22時14mm/hの強い雨を記録した後、ほとんど上がった(図1)。

(2) 河川水質の変化

11月28日～29日に羽村の水質常時測定室で自動測定された各水質項目1時間値の時系列変化は図1のとおりである。なお、各水質項目の図中の棒グラフは、前述の降水量の時間的変化を示している。

図1によれば、pHの値は28, 29両日とも7.9以上の比較的高い値で変化し、28日13時に8.4、29日15時に8.6でピークを示した(昭和61年～平成2年度の羽村測定室におけるpHの年平均値は8.2～8.3と、一般の河川と比べると常時高めである)。この間のpHの値と降水量とを対比すると、両者に一定の関係は認められない。pH値の変化は、むしろDOの変化とパターンが良く一致している。

電気伝導度は、28日7時の降雨と同時に、120 μ S/cmから緩やかなカーブで下降し続けた。28日22時の強い雨

表1 降水量、河川水質測定結果一覧（多摩川羽村）

月日	時間		水質常時測定結果							採水試料測定結果							
	時刻	降水量	水温	pH	DO	TB	EC	COD	T-P	アルカ度	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO4	NO3
		mm/h															
11/28	0	0	10.1	8.0	10.5	3	117	0.9	0.01
	1	0	10.1	7.9	10.5	3	117	1.0	0.01
	2	0	10.1	7.9	10.5	3	118	0.9	0.01
	3	0	10.1	7.9	10.4	3	118	0.8	0.01
	4	0	10.2	8.0	10.5	3	117	0.8	0.01
	5	0	10.2	7.9	10.4	3	118	0.9	0.01
	6	0	10.3	7.9	10.3	3	119	0.9	0.01
	7	1	10.2	7.9	10.4	3	118	1.1	0.01
	8	1	10.3	8.0	10.6	4	118	1.0	0.01
	9	3	10.4	8.1	10.9	4	116	0.9	0.01
	10	1	10.4	8.2	11.1	4	114	1.0	0.01
	11	2	10.5	8.2	11.1	4	113	1.1	0.01
	12	4	10.7	8.3	11.2	5	114	1.2	0.01
	13	6	10.9	8.4	11.1	5	111	1.2	0.01
	14	6	11.1	8.3	10.9	8	109	1.3	0.01
	15	0	11.3	8.1	10.7	10	108	1.5	0.01
	16	2	11.4	8.1	10.6	14	107	1.7	0.02
	17	0	11.5	8.1	10.4	16	103	2.0	0.02	47.4	2.52	0.61	12.64	1.19	2.69	6.90	1.61
	18	0	11.5	8.0	10.3	14	101	2.3	0.04	47.9	2.41	0.57	12.10	1.19	2.64	6.61	2.05
	19	1	11.5	8.0	10.2	11	102	1.9	0.05	47.9	2.43	0.60	12.38	1.19	2.65	6.53	1.84
	20	4	11.5	7.9	10.1	10	103	1.8	0.05	48.1	2.37	0.58	12.21	1.19	2.62	6.77	1.91
	21	9	11.5	7.9	10.1	8	102	1.6	0.04	47.4	2.39	0.60	11.96	1.18	2.73	6.82	1.97
	22	14	11.5	7.9	10.1	8	103	1.5	0.04	47.4	2.35	0.58	12.00	1.21	2.52	6.53	1.97
23	0	11.6	7.9	10.2	29	93	1.4	0.03	47.9	2.35	0.60	12.60	1.21	2.55	6.71	2.08	
11/29	0	0	11.6	8.2	10.3	74	82	3.7	0.03	47.4	2.40	0.58	12.69	1.22	2.41	6.67	2.08
	1	0	11.6	8.2	10.2	78	86	9.8	0.13	47.2	2.33	0.60	11.92	1.19	2.46	6.68	2.49
	2	1	11.6	8.1	10.2	70	91	7.5	0.16	47.2	2.42	0.61	12.13	1.21	2.53	6.76	2.00
	3	0	11.6	8.1	10.2	49	91	6.2	0.14	47.6	2.42	0.58	12.63	1.23	2.55	6.77	2.12
	4	0	11.5	8.1	10.3	34	94	5.7	0.12	48.1	2.35	0.58	12.40	1.23	2.48	6.76	2.16
	5	0	11.4	8.1	10.4	27	97	4.4	0.09	47.6	2.39	0.60	12.64	1.23	2.62	6.76	2.24
	6	0	11.4	8.1	10.4	25	97	3.7	0.07	48.3	2.50	0.60	12.62	1.23	2.68	6.86	2.17
	7	0	11.4	8.1	10.4	31	94	3.1	0.06	48.5	2.33	0.58	12.44	1.20	2.31	6.80	2.11
	8	0	11.4	8.1	10.4	31	93	3.8	0.06	48.5	2.36	0.64	12.51	1.19	2.41	6.79	2.17
	9	0	11.5	8.2	10.5	29	94	3.4	0.07	47.4	2.28	0.64	11.90	1.17	2.40	6.72	2.07
	10	0	11.9	8.2	10.7	23	94	3.0	0.06	46.6	2.31	0.63	11.71	1.16	2.29	6.76	1.99
	11	0	12.3	8.3	10.7	19	94	3.0	0.05	45.3	2.79	0.56	11.40	1.14	3.35	6.53	2.04
	12	0	12.6	8.4	10.7	16	92	2.7	0.04	43.6	3.02	0.60	11.42	1.15	4.00	6.77	2.06
	13	0	12.9	8.4	10.6	15	90	2.4	0.04	42.0	2.98	0.55	10.72	1.11	4.04	6.28	2.16
	14	0	13.1	8.5	10.6	14	89	2.2	0.03	39.9	3.16	0.61	10.89	1.11	4.53	6.21	2.05
	15	0	13.1	8.6	10.6	12	90	2.0	0.03	38.8	3.42	0.60	10.38	1.08	5.63	6.07	2.09
	16	0	13.0	8.5	10.5	11	89	2.0	0.03	37.7	3.00	0.65	10.47	1.08	4.64	6.20	2.00
	17	0	12.6	8.3	10.3	10	87	1.7	0.02
	18	0	12.4	8.1	10.3	10	87	1.7	0.02
	19	0	12.3	8.2	10.2	10	87	1.5	0.02
	20	0	12.2	8.1	10.3	9	88	1.6	0.02
	21	0	12.2	8.1	10.3	9	89	1.5	0.02
	22	0	12.3	8.1	10.3	9	89	1.4	0.02
23	0	12.3	8.1	10.2	8	89	1.4	0.02	

●降水量：気象庁提供アメダス要素別ファイル（観測地点：青梅）より

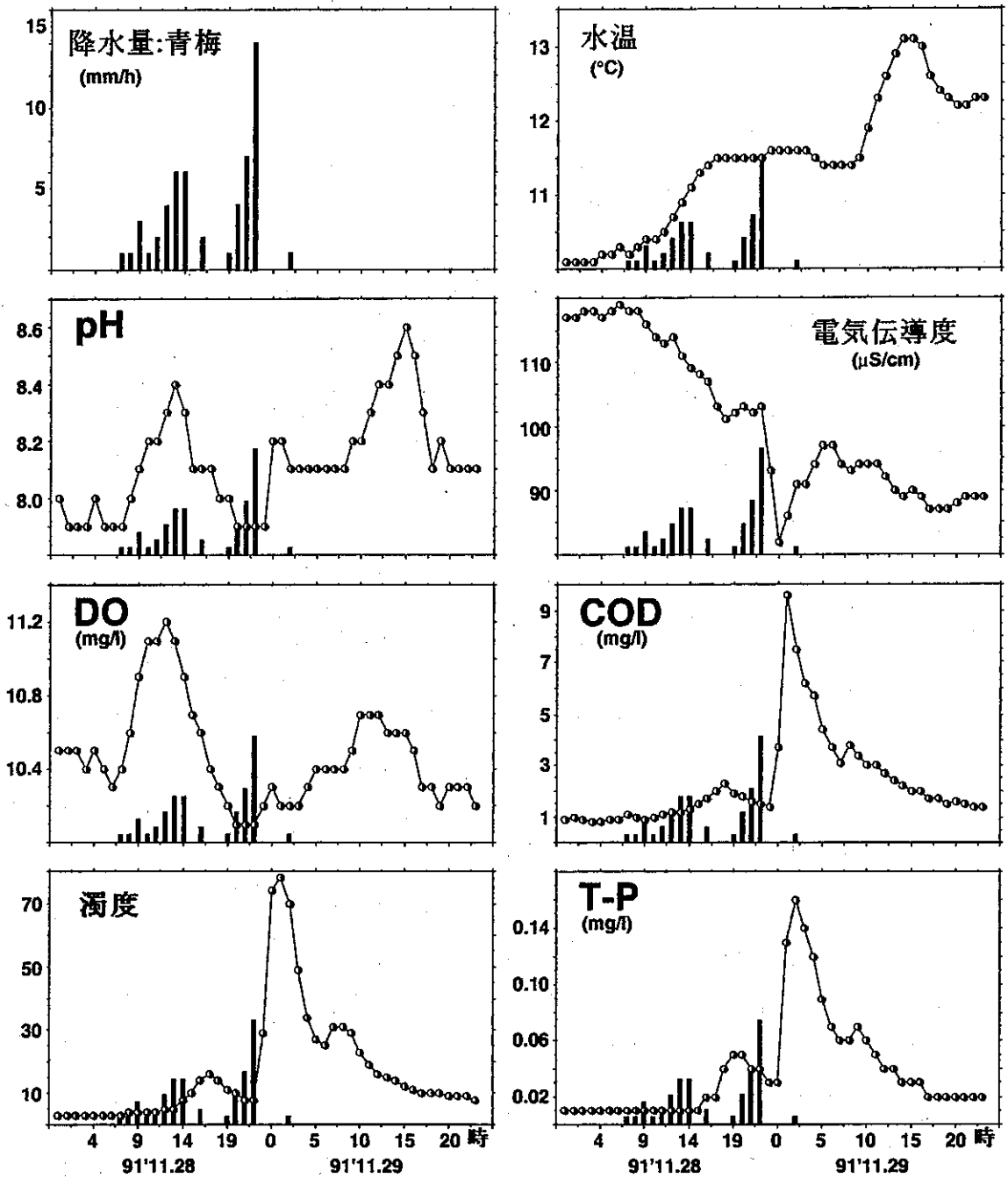


図1 降水量と水質常時測定結果 (1時間値)

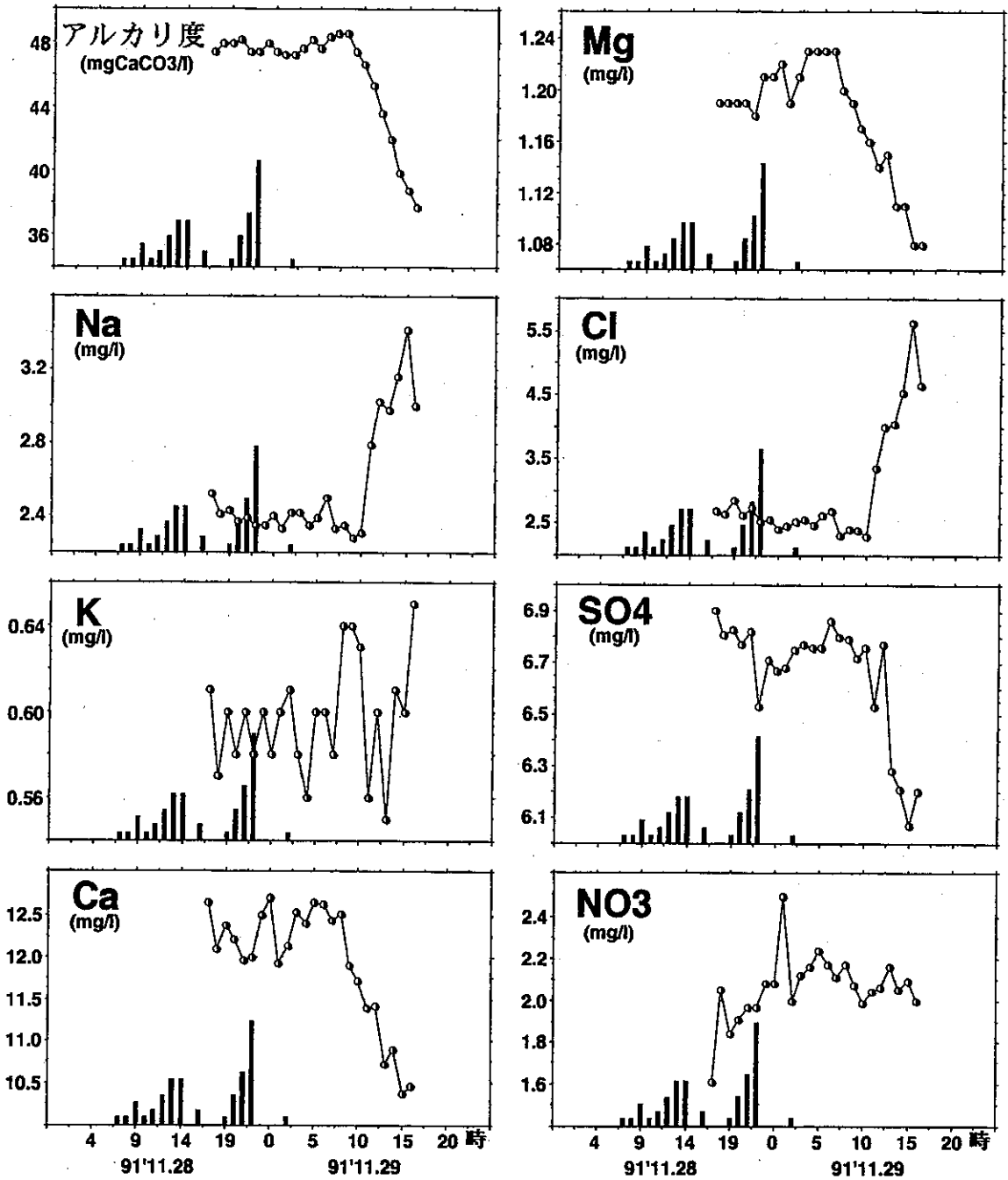


図2 イオン濃度の時間的变化

表2 水質項目の相関行列

Name	pH	DO	TB	EC	COD	T-P	Alkl	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO4	NO3
pH	1.00													
DO	0.79	1.00												
TB	-0.05	-0.26	1.00											
EC	-0.64	-0.36	-0.63	1.00										
COD	0.01	-0.19	0.84	-0.46	1.00									
T-P	-0.18	-0.31	0.67	-0.21	0.90	1.00								
Alkl	-0.87	-0.58	0.32	0.42	0.27	0.36	1.00							
Na	0.86	0.63	-0.37	-0.34	-0.30	-0.40	-0.92	1.00						
K	0.18	0.17	-0.02	-0.10	-0.03	-0.07	-0.19	0.00	1.00					
Ca	-0.80	-0.59	0.37	0.33	0.25	0.32	0.93	-0.85	-0.11	1.00				
Mg	-0.80	-0.65	0.44	0.28	0.38	0.48	0.91	-0.84	-0.23	0.95	1.00			
Cl	0.83	0.55	-0.41	-0.31	-0.33	-0.40	-0.95	0.98	0.07	-0.88	-0.87	1.00		
SO4	-0.76	-0.44	0.23	0.45	0.23	0.32	0.91	-0.82	-0.02	0.88	0.82	-0.86	1.00	
NO3	0.19	0.05	0.50	-0.57	0.62	0.47	0.01	-0.04	-0.12	-0.05	0.10	-0.03	-0.13	1.00

〈注〉 TB：濁度，EC：電気伝導度，Alkl：アルカリ度

表3 雨水と河川水の成分比較

水質項目	雨水	河川水	河川水/雨水
EC (μS/cm)	18.80	103.00	5.5
pH	4.67	8.10	1.7
Na (mg/L)	0.47	2.52	5.4
K (mg/L)	0.17	0.61	3.6
Ca (mg/L)	0.25	12.64	50.6
Mg (mg/L)	0.07	1.19	17.0
CL (mg/L)	0.64	2.69	4.2
SO4 (mg/L)	1.81	6.90	3.8
NO3 (mg/L)	1.17	1.61	1.4

〈注〉 雨水：1989年多摩のデータ²⁾

の後には、約100μ S/cmから80μ S/cmへと、それまでに比べて急激に低下し、またすぐに上昇して、最初の下降カーブに沿って変化した。

濁度、COD、T-Pは、非常に類似の変動パターンを示した。すなわち、これらの水質項目は、28日22時の降雨の直後（電気伝導度が急激に低下した時点）に、濁度：8→78、COD：1→9mg/ℓ、T-P：0.04→0.16mg/ℓと急激に上昇してピークを示した。

つぎに、自動採水した河川水の分析結果を図2に示す。図2によれば、アルカリ度、Ca、Mg、Na、Cl、SO₄は、29日の9時頃になってようやく変化の兆候が現

われ、降雨との時間的ズレが大きかった。

酸に対する緩衝能を示す指標であるアルカリ度は、29日8時頃まで48mg CaCO₃/ℓ前後で推移した後、低下し始め、調査終了時の29日16時には、37.7mg CaCO₃/ℓと約20%減少した。

Ca、Mg、SO₄は、アルカリ度と同様に29日8時頃から濃度が下がり始め、Ca：12.5→10.4 mg/ℓ、Mg：1.23→1.08 mg/ℓ、SO₄：6.86→6.07 mg/ℓとそれぞれ17%、12%、12%低下した。

これに対してNaとClは、逆に29日10時頃から濃度が上昇し、15時のピーク時には、Na：2.3→3.4 mg/ℓ、Cl：2.3→5.6 mg/ℓにそれぞれ48%、143%高くなった。

水質項目間相互の類似性を検討するために相関係数を計算した（表2）。表1から水質項目は、相互に相関の高い3つのグループ（①Ca、Mg、SO₄、アルカリ度、②Na、Cl、pH、③COD、TB、T-P）と、その他の項目（K、NO₃、電気伝導度）に分けられた。また、①と②の項目は互いに高い逆相関があり、一方の濃度が低下したとき他方が上昇するという対称的な濃度変化傾向を示している。③と電気伝導度についても同様な関係が認められた。図1、2によれば、①は降雨にともなって濃度が低下した項目、②は上昇した項目、③は強雨直後

11月28日17時～11月29日16時

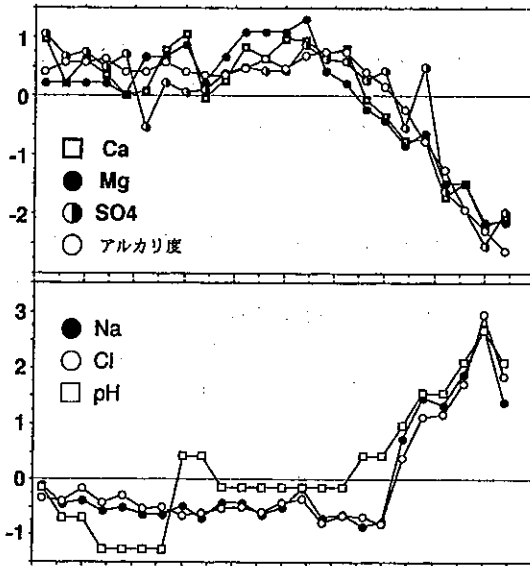


図3 水質時系変動の比較
(各測定値を基準化)

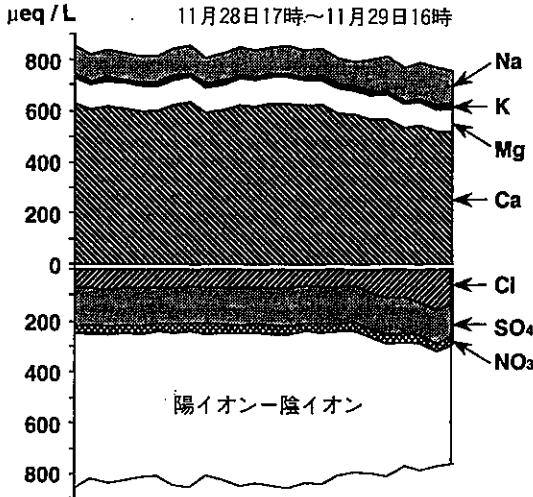


図4 各イオン濃度の時間的変化

に濃度がピークを示した項目である。①と②の水質項目について、各測定値を規準化して図示し、時系列変動傾向を比較した(図3)。図3によれば、①、②とも、グループ内の項目はほぼ等しい水質変動を示している。

図4には、各イオンの当量濃度の時間的変化を示した。図4によれば、陽イオン濃度中に占めるCa濃度の割合

は、約75%である。

(3) 河川水質に対する降雨の影響

表3は1989年度の大気測定点(多摩市)における降水成分濃度と、今回の調査で自動採水を開始した時点の河川水の成分濃度を比較したものである。表3によれば、雨水のpHは4.67で、酸性化している。また、河川水中のCa、Mg濃度は、雨水中に比べてそれぞれ51倍、17倍高い。他の項目は、約3～5倍で、NO₃濃度は1.4倍と最も低い。このように、表3で比較したイオン成分は、雨水中の濃度が河川水中よりもはるかに低い。したがって、Ca、Mg、SO₄濃度の低下は、雨水による河川水の希釈が原因であると考えられる。

酸性雨の陸水影響を見るうえで、最も重要な水質項目は、pHとアルカリ度である。前者からは、測定時点における河川水の酸性化の状況が、後者からは、河川水の酸中和能の大きさが分かる。

前述のように、多摩地域の雨水は酸性で、そのため雨水が河川水に混入した場合には、河川水のpH値は低下すると考えられる。しかし今回の調査では、pH値の変化はDOの濃度変化とよく対応していることから、河川水中の藻類等の光合成による影響が支配的で、降雨による影響は認められなかった。

pHの値が7～8程度の河川水のアルカリ度は、そこに含まれるHCO₃⁻イオン濃度にほぼ対応している。このような河川水に酸性化した雨水が負荷された場合、酸性物質によるHCO₃⁻イオンの消費と、希釈とによってアルカリ度が減少すると考えられる。今回の調査で認められたアルカリ度の低下の原因は、pHの値が降雨により低下していないこと、河川水中のCa等の濃度がアルカリ度とほぼ同じ挙動を示していることから、雨水の希釈効果のみで説明が可能である。

一方、Na、Clについても、雨水中より河川水中の濃度が高いことから希釈による濃度低下が予想されるが、実際には逆に、降雨後に濃度が上昇した。このことは、雨水以外の起源からの偶発的な負荷があったと考えるべきであろう。

COD、T-Pは、濁度の変化と良く一致することから、降雨による河床堆積物の巻き上げが原因で濃度が上昇したと考えられる。

4 ま と め

(1) pH 測定値の変動には、降雨の影響は明らかには認められなかった。

(2) アルカリ度は、降雨後に約20%低下したが、その主な原因はCa等と同様に、河川水が雨水により希釈されたためであると考えられた。

(3) 電気伝導度の値は降雨の状況によく対応した変化を示し、降雨の前後で約20%低下した。

(4) Ca, Mg, SO_4 は、降雨後濃度が低下した。雨水と河川水の濃度比から、雨水による希釈がその原因と考えられた。

(5) Na, Clは、降雨後濃度が上昇した。しかし、雨

水及び河川水中のNa, Cl濃度から考えて、雨水以外の起源から偶発的の負荷があったと推定した。

(6) 自動採水試料の分析結果の変化は、降水量の変化や水質常時測定結果の変化とかなり時間的なズレがあったが、その原因については、明らかでなかった。

参 考 文 献

- 1) 安藤晴夫ら：酸性雨の陸水影響について（その1）
—多摩川水系上流域の河川水質の現状—，東京都環境科学研究所年報1991-2, p.203-207.
- 2) 関東地方公害対策推進本部大気汚染部会：平成元年度湿性大気汚染調査報告書, p.17 (1989).