

報 告

酸性雨の陸水影響に関する研究 (その3)
—無降雨時期の河川水質の変動特性について—

安 藤 晴 夫 山 崎 正 夫 曾 田 京 三

1 はじめに

奥多摩源流部の一之瀬川は、これまでの調査で、河水のアルカリ度が比較的小さく、奥多摩地域の中では酸性雨の影響を受けやすい水域であることが明らかになった¹⁾。こうした結果に基づき、一之瀬川では水質の現状を把握するための通年調査とともに、降雨に伴う河川水質の変動特性調査を行っている。その一環として、平成4年度には、晴天日の続いた時期に河川水質の通日調査を実施し、無降雨時の河川ではどの程度pHの値が変動しているのか、またその変動要因は何かについて検討した。本報では、この通日調査結果について報告する。

2 調査方法



図1 水質調査地点

1992年9月7日～11日に、奥多摩上流域の一之瀬川しゃくなげキャンプ場付近(図1)で約90時間の連続水質調査を行なった。調査項目のうち、水温、pH、DO、EC(電気伝導率)は、メモリー式水質測定器YSI-3800を用い、10分間隔で計測した。その他の項目は、2時間間隔で河川水を採取したのち、アルカリ度は、現場で直ちにMR混合指示薬(変色点pH約4.8)を用いて滴定した。イオン成分については、採水後直ちにミリポアHAフィルター(孔径0.45 μ m)でろ過し、冷暗所保存した試料について、後日分析を行なった。Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺は

原子吸光度計 SAS760(セイコー電子社製)で、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻はイオンクロマトグラフModel-4000(DIONEX社製)で定量した。

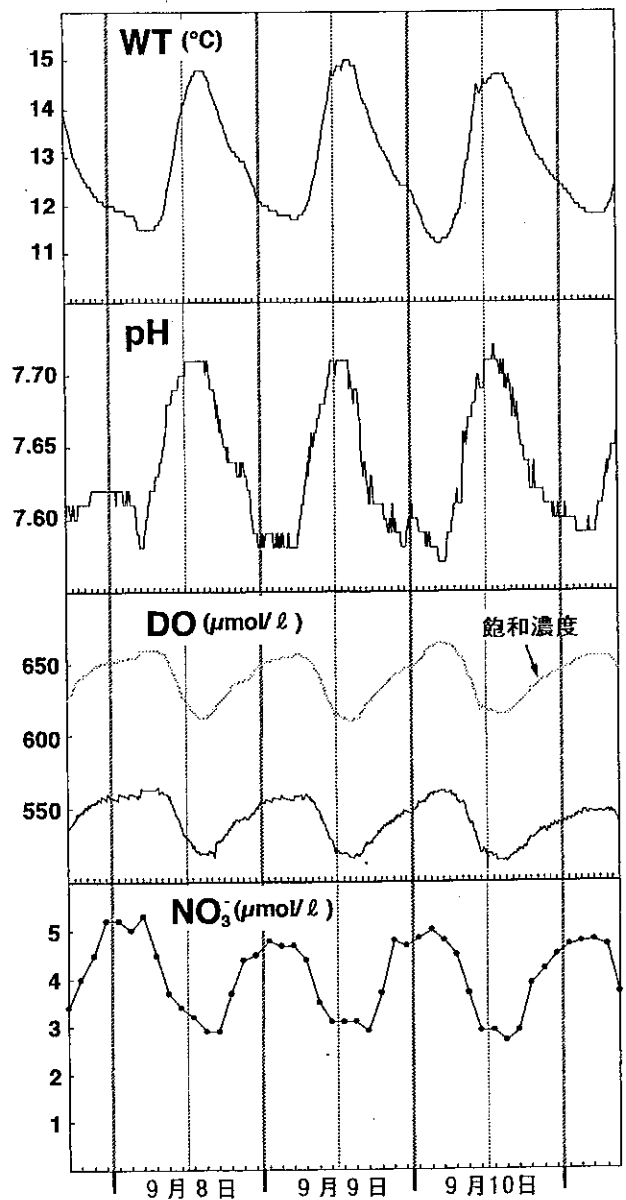


図2 河川水質の時系列変化
(1992年一之瀬川)

3 結果と考察

(1) 調査時の状況

調査地点周辺は、川幅約5m、水深は深い所で30cm程度のいわゆる溪流で、その上流部には所々に小さな落差があり、河川水はよく曝気されている。河川内には、花崗岩質の玉石が多く、また、流れの緩やかな場所には、金雲母を含む砂が堆積している。

気象状況に関しては、本調査の約1週間前(8月30日)に約40mmの降雨を記録²⁾した後、調査終了時点まで降雨はなかった。調査期間中は、曇り空に時々日が射す天候であった。

(2) 河川水質の測定結果

ア pHの変動要因について

図2に、調査期間中の水温、pH、DO、硝酸イオン(NO₃⁻)濃度の経時変化を示す。これらの項目では、顕著な日周変動が認められた。

水温は、明け方頃最も下がり(11.5℃)、午後3時頃に最も上がった(15.0℃)。その変動幅は約3.5℃であった。

pH値は、水温と全く同じパターンで日変化をし、最低値は7.57、最高値は7.71であった。その変動幅は0.14とかなり小さかった。

DOは、水温、pHとは逆に、午前5時頃に最も上昇し(9.0mg/l = 562μmol/l)、午後3時頃に最も低下した(8mg/l = 513μmol/l)。

以上の結果から、pH値の変動は、水温の変化に伴う水中の二酸化炭素(CO₂)濃度の変化に起因し、生物生産(光合成)活動による影響はほとんど無視できる程度であると考えられた。その理由は次の通りである。

水中での炭酸イオンの解離平衡理論によれば、pH(水素イオン濃度)、水中のCO₂濃度、重炭酸イオン(HCO₃⁻)濃度は、互いに従属関係にあり、その内2つの値が定まれば残りの一つの値が決まる。したがってpHとHCO₃⁻濃度からCO₂濃度が計算でき、また、HCO₃⁻濃度とCO₂濃度の比からpHの値を知ることができる。pHとアルカリ度(≒HCO₃⁻)の実測値から、河川水中のCO₂濃度を計算すると、その値は、水温と大気中のCO₂分圧からHenryの法則により計算される飽和濃度とほぼ等しくなっている(図3)。このことは逆に、pHの変化が水温による飽和CO₂濃度の変化で説明できることを示している。

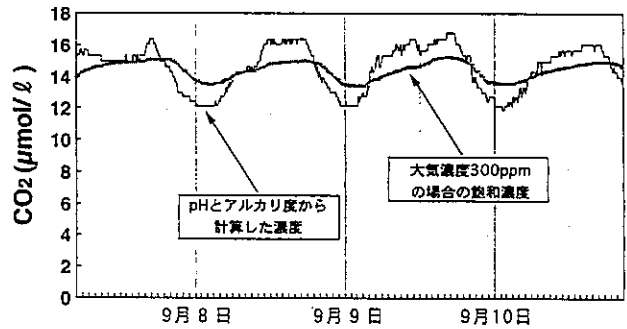


図3 河川水中の炭酸濃度の変化

さらに、DOの経時変化も、一之瀬川の河川水中で、生物生産がほとんど認められないことを示している。すなわち、DOは水温の変化に伴う飽和濃度とほぼ平行に(DO飽和度82%でほぼ一定)推移し、光合成活動の盛んになる日中に、かえって低くなっている。

ただし、NO₃⁻濃度が、日周変動(日中低下し、夜間には再び上昇する)をすることは、河川水中で何らかの生物活動が存在する可能性を示唆している。なお、NO₃⁻濃度の平均値は0.26mg/lで、多摩川羽村堰(平成3年度の年平均値はNO₃⁻-Nで0.57mg/l³⁾、NO₃⁻に換算すると2.52mg/l)の約1/10のレベルである。

イ アルカリ度について

アルカリ度は調査期間を通じ13mg CaCO₃/l (=260μeq/l)で一定であった。この値は、一般的に、湖沼で酸性化の兆候を判定するための目安とされているアルカリ度の値200μeq/l⁴⁾よりは30%高い。

ウ その他の項目について

電気伝導率(EC)は平均32μS/cm(平成3年度多摩川羽村堰の年平均値は99μS/cm)と低く、またその変動係数は3%程度で変化も小さく、周期性も認められなかった。なお、各イオン成分の当量伝導度と濃度から計算したECの値は、平均33μS/cmで、計測値と良く一致した。

NO₃⁻以外のイオン成分は、変動係数が2~3%と小さく、周期的な変動傾向も認められなかった。

(3) 河川水と降水の平均イオン組成

河川水と降水の水質を比較するために、それぞれの平均イオン組成を図4、表1に示す。河川水のデータは、今回調査した一之瀬川河川水の全データの平均値、降水のデータは、1989年に一之瀬で測定された降水量による年間の加重平均値(降水A)⁵⁾と環境庁の酸性雨対策調査により1986年4月~1988年3月に測定された全国29地

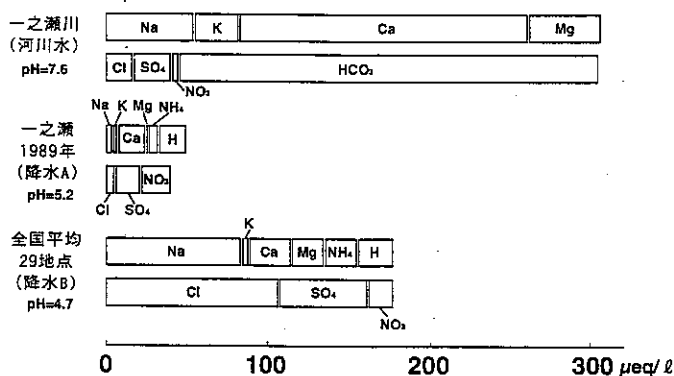


図4 河川水、降水の平均イオン組成

表1 河川水、降水の平均イオン組成と構成比

項目	河川水 一之瀬川		降水A 1989年一之瀬		降水B 全国29地点平均	
	μeq/L	%	μeq/L	%	μeq/L	%
Na+	55.9	18.1	5.7	11.2	85.7	47.8
K+	28.0	9.1	1.8	3.5	4.6	2.6
Ca++	179.0	57.9	18.5	36.5	28.0	14.5
Mg++	46.4	15.0	1.8	3.3	21.4	11.9
H+	<0.1	<0.1	6.3	12.5	20.0	11.1
NH4+	<0.1	<0.1	18.7	33.0	21.7	12.1
Cl-	17.3	5.7	5.8	13.2	107.8	60.4
SO4-	24.2	7.9	16.7	39.1	55.0	30.8
NO3-	4.0	1.3	19.4	45.4	15.5	8.7
HCO3-	260.0	85.0	1.0	2.3	0.3	0.2
OH-	0.4	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
ΣCation	309.3	100.0	50.5	100.0	179.3	100.0
ΣAnion	305.9	100.0	42.7	100.0	178.5	100.0
pH	7.6		5.2		4.7	
EC (μS/cm)	32		12			

点の降水の平均値 (降水B)⁹⁾を使用した。

なお、表1のHCO₃⁻濃度は次のように求めた。

河川水については、水素イオン濃度の平均値がpH換算で7.6であることを考慮し、アルカリ度の値をすべてHCO₃⁻に換算した。

降水A、Bについては、15℃の水に対する飽和CO₂濃度とpHの値から、HCO₃⁻濃度を計算した。

河川水の陽イオン、陰イオンの各総量を求め比較すると、その差は4μeq/l (イオン総量の約1%)で、良く一致した。

河川水、降水A、Bのイオン組成の特徴を列挙すると、次の通りである。

① 河川水では、降水に比べ、Ca²⁺、HCO₃⁻の濃度が非常に高い。また、陽、陰イオン総量に占める割合もそれぞれ58%、85%と卓越している。

② 降水A、Bでは、H⁺、NH₄⁺、NO₃⁻濃度が河川水

に比べ高い。

③ 降水AはBに比べ、陽イオン、陰イオンとも濃度が低い。NO₃⁻濃度だけは特徴的に高い。

④ 降水Bのイオン総量は降水Aの3倍以上濃度が高い。そして降水Bでは降水Aに比べ、Na⁺、Cl⁻のイオン総量に対する構成比が大きいことから、海水の影響を非常に強く受けていると考えられる。

4 まとめ

通日調査結果から、晴天時の一之瀬川の水質特性として、次の点が明らかになった。

- (1) pHは平均7.63で、変動幅は0.14と小さい。またその変動は水温変化にともなうCO₂溶解度の変化に起因すると考えられ、光合成の影響はほとんど認められない。
- (2) アルカリ度は、260μeq/lで一般的に湖沼で酸性化の兆候を判定する目安とされているアルカリ度の値200μeq/lよりは30%程度高い。
- (3) 河川水と降水の平均イオン組成を比較すると、河川水ではCa²⁺、HCO₃⁻の濃度が非常に高い。一方降水では、H⁺、NH₄⁺、NO₃⁻の濃度が高い。

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)一多摩川水系上流域の河川水質の現状一、東京都環境科学研究所年報1991-2, p.203-207.
- 2) 塩山市建設部調べ.
- 3) 環境保全局水質保全部：平成3年度公共用水域の水質測定結果 (資料編).
- 4) Rosario Mosello et al: Chemistry of Alpine Lakes in Aosta Valley (N.Italy) in Relation to Watershed Characteristics and Acid Depositon., AMBIO, 20, No1, (1991).
- 5) 東京都環境科学研究所:数字でみる環境, (1990).
- 6) 原宏:陸水の化学 8降水, 季刊化学総説 No14, p.69-78, (1992).