

号、20号の本州への接近に伴ってもたらされたもので、10月7日から8日16時までの総降水量は43mmに達する。

現地の観測では、10月5、6日は曇天であったが、10月7日の朝から小雨が降り始め、10月8日16時までの総降水量は39mmであった。

今回の水質調査では、10月7日から雨が降り始め、その前後の水質変化を観測することができた。しかし、調査直前の10月3～4日にも降雨があったことから、10月5、6日の水質も降雨の影響を受けていた可能性が高い。

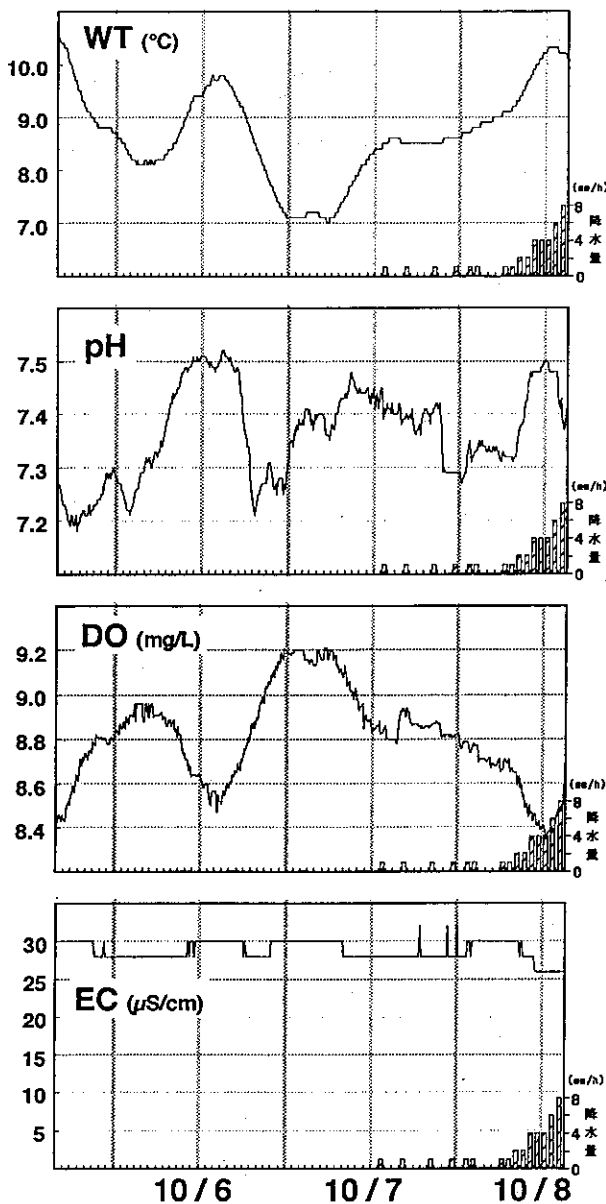


図3 一之瀬川水質連続測定結果 (1993.10.5~10.8)

い。

(2) 河川水質の時系列変動

図3は、水温、pH、DO、ECの10分間隔の測定結果と、大菩薩における時間降水量を示したものである。

通常、晴天時には、水温は、昼間上昇し夜間低下する日周変動を示すが、雨が降り始めた10月7日の夜間には、こうした低下の傾向が認められなかった。

DOの変動は、降雨に関係なく水温変化に良く対応していた。すなわち、DOは水温と非常に高い負の相関($r = -0.99$)を示し、水温の上昇に伴いDOが低下する傾向が認められた。

ECは比較的变化が小さく、また特別な周期性は認められなかったが、降雨が最も激しくなった10月8日午後にはわずかに低下した。

pHは、昼間上昇し、夜間低下するという日周性を示し、雨が降り始めた10月7日以後は、日変動幅が小さくなったが、降雨に伴うpHの低下は認められなかった。前報¹⁾では、降雨の影響を受けていない時期の一之瀬川のpH変動が、水温変化に伴う河川水中への二酸化炭素の溶解度の変化で説明できることを示した。すなわち、pHと水温の関係は式(1)で表される。

$$pH = pK_H + pK_1 + \text{Log}(P_{CO_2} / [HCO_3^-]) \quad (1)$$

- K_H : 炭酸の溶解平衡定数(水温の関数)
- K_1 : 炭酸の第一解離平衡定数(水温の関数)
- P_{CO_2} : 大気中の CO_2 の分圧($\sim 3 \times 10^{-4}$)
- $[HCO_3^-]$: 水中の炭酸水素イオン濃度(～アルカリ度)

この式(1)に、今回の調査期間中の水温、アルカリ度等の測定値を代入して計算すると、pH値は、7.6～7.7の範囲を変動する。これに対してpHの実測値は7.2～7.5の範囲で、計算値より変動域が低く、変動幅も大きい。したがって、今回のpH変動は、水温の変化では説明できない。

アルカリ度、イオン成分濃度、現場で観測した積算降水量を(図4)に示す。

アルカリ度は、ほぼ $240 \mu\text{eq}/\text{l}$ ($12 \text{mgCaCO}_3/\text{l}$) で推移し、降雨が激しくなってきた10月8日の調査終了時点で $228 \mu\text{eq}/\text{l}$ に約5%低下した(図4)。アルカリ度の滴定誤差を考慮すると、この結果は、降雨により河

川が増水し、かなり河川水が濁った状態になっても、

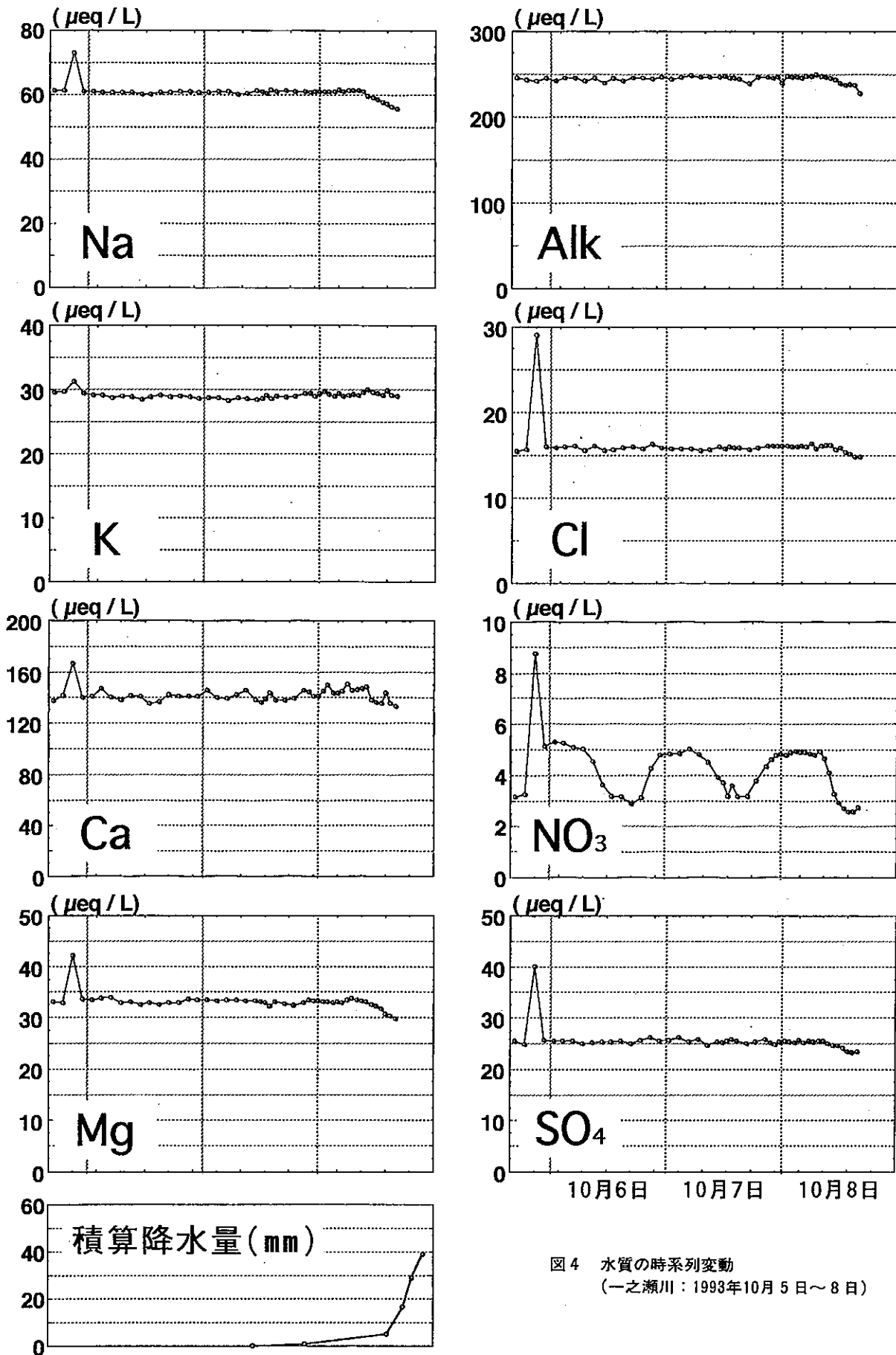


図4 水質の時系列変動
(一之瀬川：1993年10月5日～8日)

アルカリ度は、ほとんど低下しなかったことを示している。

イオン成分については、NO₃ 以外の濃度は、全期間を通じて、ほぼ一定の値で推移し、調査終了間際の降雨が最も激しくなった時点でわずかに低下の傾向が認められた。一方、NO₃濃度は、降雨に関係なく、規則的な周期変動を示した。

なお、図4では、10月5日の調査開始4時間後に、すべてのイオン成分に特異なピークが認められた。この原因については、実際の河川水でこのような変化が起こったのか、分析過程での汚染によるものかは、明らかではない。しかし、特定のイオンのみの濃度上昇ではないため、分析操作に伴う汚染とは考えにくい。

(3) 降雨の影響を受けていない時期の水質との比較
筆者らは、1992年9月に同じ地点で水質調査を行った。その時は、調査の9日前から調査終了時まで雨が降らず、河川水質は降雨の影響を全く受けていないと考えられた。一方、今回の河川水質の調査結果は、前述のように、降雨のなかった前半も含めて降雨の影響を受けていると考えられる。そこで、降雨の影響の有無による水質の違いを比較するために、今回と、1992年9月の平均水質を表1に示した。

表1 1992年度調査結果との比較

項目名	1993年10月5-8日		1992年9月7-11日	
	平均値	範囲	平均値	範囲
水温	8.7	7.0-10.5	12.9	11.2-15.0
pH	7.36	7.18-7.52	7.63	7.50-7.72
DO	8.81	8.36-9.21	8.67	8.13-9.03
EC	29	26-32	32	30-34

項目名	平均値	CV%	平均値	CV%
Alk	245	1.6	260	1.2
Na	61	2.2	56	2.3
K	29	1.3	28	2.7
Ca	142	2.9	179	2.9
Mg	33	2.5	46	1.8
CL	16	2.0	17	2.8
SO4	25	2.5	24	2.0
NO3	4	21.2	4	25.2

(注) 平均値の単位: ueq/L

表1から、降雨の影響を受けていない河川水質と比較して今回の測定結果には以下の特徴が認められる。

- ① 水温は、実施時期が約1ヶ月遅いため、約4℃低い。
- ② pHの平均値は、7.36で約0.3低く、また、変動幅も

大きい。

③ ECの平均値は、29 μS/cmで3 μS/cm低く、イオン総量が低いことを示唆している。

④ アルカリ度の平均値は、245 μeq/lで約5%低い。

⑤ イオン成分については、Ca²⁺、Mg²⁺濃度が、それぞれ約20%、30%低い。しかし、それ以外のNa⁺、K⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃濃度は、ほぼ同じレベルで差がない。

以上の点から、一之瀬川では、河川水質が非常に安定していて、降雨による変化は小さいことが分かった。

(3) 雨水、地表流出水、湧水の水質

降雨の一部は、直接水面上に落下し河川に流入する。しかし、その大部分は、流域の地表面に落下し、土壌との短時間・長時間の接触を経て、河川に流入する。この時の土壌の酸緩衝能により、酸性雨による陸水の酸性化が抑制されると考えられている。

こうした土壌との接触による水質の変化を検討するために、雨水、地表流出水、湧水の水質についても測定した。

雨水は、10月7日夕方までに降った約1mmの初期降水と、調査期間を通じて得られた約40mmの全降水とに分けて分析した。

地表流出水は、川に面した崖を伝わって流れ落ちる雨水を採取したもので、土壌と短時間接触した雨水と考えられる。

湧水は、河川の調査地点から約100m下流の左岸にあり、量的には少ないが常時そこから水が流れ出している。この水の土壌中との接触時間は明らかではないが、地表流出水に比べてはるかに長時間であると考えられる。

表2 降雨時の水質比較

項目名	河川水	湧水	地表流出水	初期降水	全降水
pH	7.42	6.68	7.40	5.65	5.62
EC	26	54	26	22	2
Alk	228	449	281	-	17
Na	56	106	11	-	2
K	29	30	12	-	0
Ca	133	299	258	-	3
Mg	30	63	7	-	1
CL	15	31	2	94	4
SO4	23	32	4	20	0
NO3	3	24	0	13	0

(注) * 河川水以外のpHは、実験室に持ち帰った後に測定

* 単位: EC(μS/cm)、その他(ueq/L)

以上の各試水と河川水の水質測定結果を表2に示す。なお、表2で、河川水以外のpH、ECは実験室に持ち帰ってから測定した値である。また河川水質は、降雨が最も激しくなった調査終了時点の測定結果を示した。

表2から次の点が明らかになった。

- ① 降水のpH値は、初期降水、全降水とも約5.6で、酸性雨とは言えない程度の酸性度であった。初期降水の各イオン濃度は全降水に比べてはるかに高く、測定したイオンの中ではCl⁻濃度が特に高かった。
- ② 地表流出水は全降水に比べ、アルカリ度とCa濃度が極端に高く、他の陽イオン濃度も高かった。この結果は、降水が土壌と接触すると短時間のうちに酸緩衝能が高くなることを示している。河川水と比較すると、アルカリ度とCa²⁺濃度は高いが、他のイオン濃度はむしろ低かった。
- ③ 湧水は、地表流出水と比較すると、Na⁺、Mg²⁺、陰イオンの濃度が特に高かった。河川水と比べた場合、K⁺濃度は同レベル、SO₄²⁻濃度は約1.4倍、それ以外のイオン濃度は約2倍の値であった。また、pHの値は、やや酸性側の6.68で、CO₂分圧の高い土壌中を通過してきたためであると考えられる。
- ④ アルカリ度(μeq/l)は、降水(17) < 河川水(228) < 地表流出水(281) < 湧水(449)の順に値が高かった。

(3) 微量元素濃度の変化

表3は、降雨前(10月6日)と降雨時(10月8日)に採取した河川水中の溶存態微量元素濃度を示したものである。河川水の状態は、降雨前には濁りがほとんどなかったが、降雨時の採水時点では、かなり増水し、泥濁りの状態であった。

中性子放射化分析では、原子核壊変が確率的事象であることに由来する統計誤差が各測定結果について計算される(表3では、この値をCV%で示した)。この誤差を考慮して、降雨前と降雨時の元素濃度の有意差検定を行った。

その結果、降雨により濃度が低下したZn、Ni、Crと、濃度が増加したSc、Fe、As、Al、Co、Sm、Mnで濃度に有意な差が認められた。ただし、今回の調査では、雨水中の元素濃度を測定しなかったため、濃度の増加した元素が雨水から供給されたものか、河川内の懸濁物質の巻き上げにより0.45 μm以下の分画が増加したためか

は明らかでなく、今後の課題として残っている。

表3 降雨前と降雨時の元素濃度比較

元素	降雨前(10/6)		降雨時(10/8)		濃度比 降雨時/降雨前	有意差 判定
	濃度(ppb)	CV%	濃度(ppb)	CV%		
Zn	2.00	3	0.79	6	0.40	○
Ni	0.59	5	0.34	8	0.58	○
Cr	0.081	6	0.053	7	0.65	○
Cs	0.0077	5	0.0070	6	0.91	×
Se	0.022	9	0.021	9	0.95	×
Mg	546	11	512	19	0.94	×
V	2.0	2	1.9	4	0.95	×
Sb	0.028	4	0.028	4	1.00	×
W	0.022	6	0.022	8	1.00	×
Sr	10	4	10	4	1.00	×
Rb	0.87	2	0.90	2	1.03	×
Na	1511	1	1605	3	1.06	×
Tb	0.0005	31	0.0006	22	1.20	×
Ca	3282	4	3694	9	1.13	×
Ba	1.5	10	1.7	8	1.13	×
Sc	0.0053	2	0.0062	1	1.17	○
K	414	7	506	9	1.22	×
Fe	10	5	14	5	1.40	○
As	0.058	4	0.081	4	1.40	○
Al	65	2	95	3	1.46	○
U	0.0035	26	0.0052	28	1.49	×
Eu	0.0006	17	0.0010	13	1.67	×
La	0.0078	17	0.0130	17	1.78	×
Ce	0.011	24	0.021	10	1.91	×
Co	0.040	2	0.078	2	1.95	○
Sm	0.0011	10	0.0021	8	1.91	○
Mn	0.47	12	1.40	7	2.98	○

4 まとめ

一之瀬川で降雨時に行った水質の連続測定から、次の点が明らかになった。

- ① 調査期間中の河川水のpH値は約7.2~7.5で、降雨時には日間変動幅が小さくなるが、低下の傾向は認められなかった。
- ② 降雨によるアルカリ度の低下はわずかで、ECやイオン成分の濃度変化も小さかった。
- ③ 調査時の降水のpH値は約5.6で、大気中の二酸化炭素に飽和された蒸留水程度の酸性度であった。また、初期降水中のECやイオン成分の濃度は、全降水に比べて非常に高かった。
- ④ 今回の測定結果と、降雨の影響を受けていない時期の測定結果との比較から、一之瀬川の水質は降雨によってほとんど影響を受けないことが明らかになった。
- ⑤ 降雨時のアルカリ度(μeq/l)は、降水が17、地表流出水が280、湧水が449、河川水が228であった。また、降水と地表流出水のアルカリ度の比較から、降水が土壌と接触すると短時間でアルカリ度が増加し、酸緩衝

能が高くなることが明らかになった。

⑥ 河川水中の溶存態微量元素濃度を降雨の前後で比較すると、Zn、Ni、Crは約1/2に減少し、Mn、Ho、Sm、Coでは逆に約2倍に増加していた。

参考文献

- 1) 安藤晴夫ら：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—
京都環境科学研究所年報 1993、p.270-272.
- 2) 気象庁：地域気象観測資料（大菩薩）.