

雨水によるイオン降下量変動と河川水への負荷の推定

渡邊 明

1. はじめに

近年、雨水の酸性化に伴う生態系への影響が大きな地球環境問題の一つになっており、特に Leivestad and Muniz(1976) による北欧での融雪期の高イオン濃度、高酸性度が一時的に河川環境を急変させ、魚類等に大きな影響を及ぼしているとの報告をはじめ、国内でも中部山岳地帯で栗田ほか(1993,2006)の河川・湖沼での pH 低下が指摘され、雨水による酸性物質の環境負荷量が無視できない状況に至っていることを指摘している。ここで河川や湖沼、土壤に及ぼす雨水酸性化の影響としてのイオン降下量をモニタリングし、その影響を見積もることを目的とする。

福島大学では 1988 年 4 月より一雨降水毎に雨水を採取し、1994 年から Dionex 社製イオンクロマトグラフを用いて一雨ごとのイオン分析を継続してきた。ここでは、これまで測定してきた 9 種のイオンの濃度の変動が降水ごとにどのような特徴を有しているか、また、その降下量がどのように変動しているのかを解明するとともに、雨水による河川水への環境負荷について検討したのでその結果を報告する。

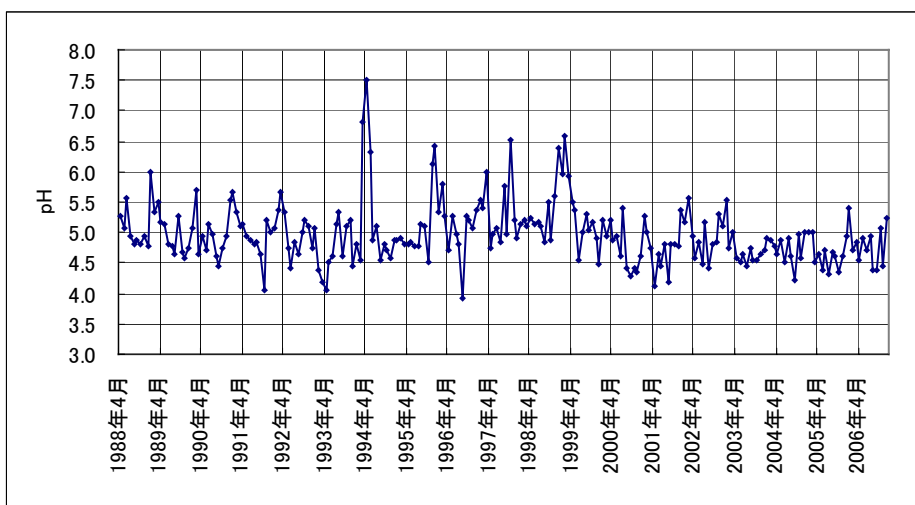
2. 分析方法

福島大学屋上では 1988 年 4 月から SHIBATA 製ろ過式バルクサンプラー(Model W-101)を用いて一雨毎採取し、化学組成を Dionex 社製イオンクロマトグラフ(1994 年から 2001 年 10 月まで MODEL-14, 2001 年 10 月から DX-320) で分析して、その変動を調べた。イオンクロマトグラフで分析したイオン種は F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ の 9 種を対象とした。

また、2005 年 10 月より国土交通省東北地方整備局摺上川ダム管理事務所気象観測露場(以下摺上川ダム)、白河地方水道用水供給企業団芝原浄水場(以下真舟)に直径 20cm、高さ 2m のアクリル製円筒型雨水採取器の上部に東洋ろ紙 No.1 をセットし、約 1 ヶ月ごとに雨水を採取した。なお、冬期は降雪を採取するためろ紙をセットせずに採取した。また、環境負荷の目安として摺上ダム下流の中茂庭の摺上川で河川水を採水すると同時に、真舟茅窪の阿武隈川で採水し、メンブランフィルターでろ過した後、大学屋上降水と同様な分析を行った。

3. イオン濃度変化

福島における雨水酸性化の影響をモニタリングするため、一雨毎に採取し計測された 1988 年 4 月～2006 年 12 月までの雨量加重月平均 pH 変動を第 1 図に示す。この結果を見ると雨水採取している

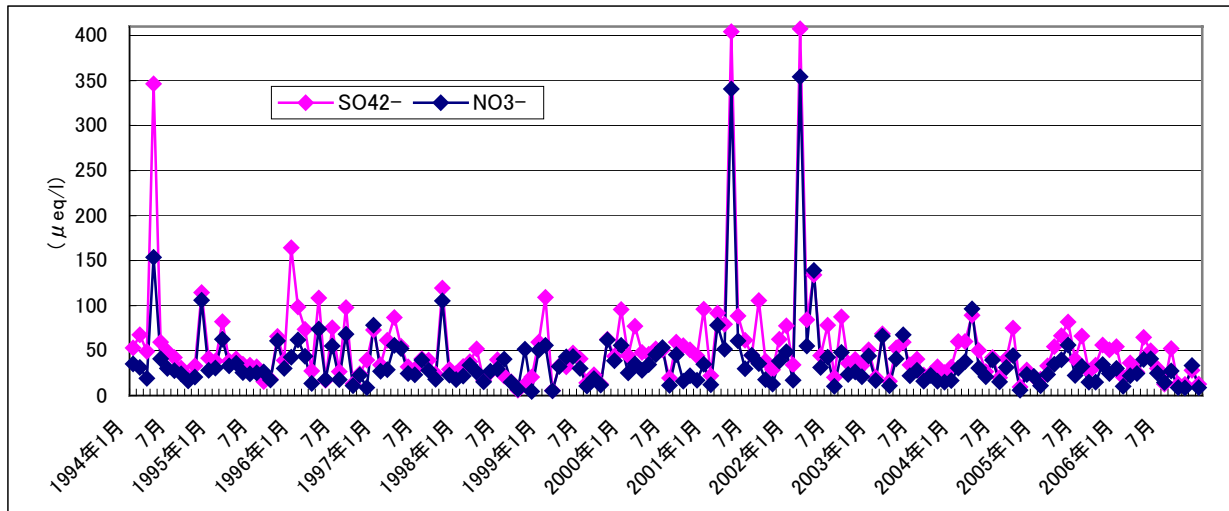


第 1 図 雨量加重月平均 pH の変動

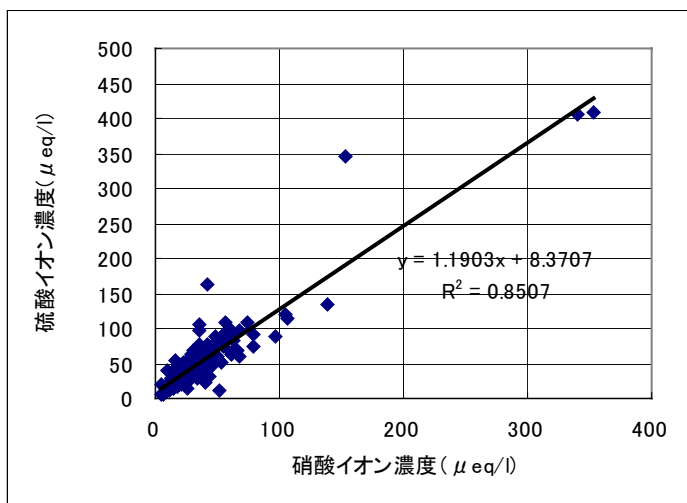
福島大学屋上降水では、1988 年の観測開始以来 1995 年まで雨水 pH は減少傾向にあったが、1996 年ごろから 2000 年頃までいったん上昇し、その後、また減少傾向が続いている。全年の雨量加重平均 pH は 4.77 となっており、2006 年の雨量加重平均 pH は 4.78 となっている。また、19 年間で最も低かった pH は 2005 年 6 月 4 日の 3.40

で、最も高い pH は 1999 年 5 月 5 日の 7.60 となっている。月加重平均では最も低い pH は 1996 年 8 月 で 3.91 となっている。pH 変動は冬季から春季にかけて高く、夏季に低下する年変動をしており、本来酸性化の原因と考えられる化石燃料消費が北半球では冬季に多いことを考えると、pH 変動のみで酸性負荷量を議論することはできないことがわかる。また、月加重平均 pH 値の変動を見ると 2000 年以降 pH4.5 以下の値が多く出現しており、雨水による環境負荷を正しく見積もることが重要な課題となっていることが分かる。

第 2 図は、特に雨水酸性化に寄与していると考えられる硫酸イオンと硝酸イオンの雨量加重月平均



第 2 図 硝酸、硫酸イオンの雨量加重月平均値の変動



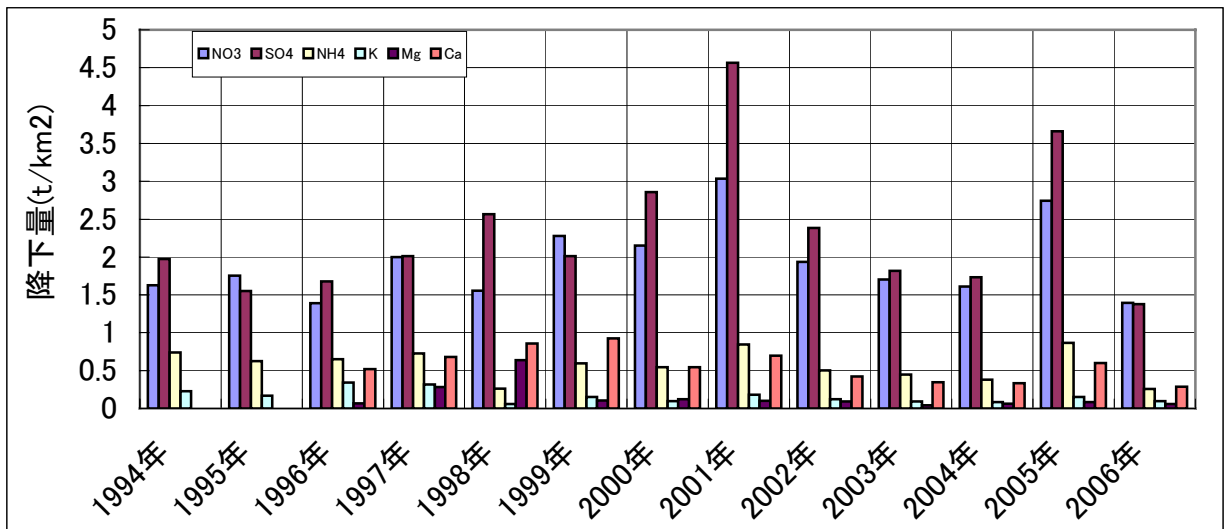
第 3 図 硫酸イオンと硝酸イオンの相関

いる。すなわち、硫酸イオン、硝酸イオンの発生が化石燃料消費などのように同時に両者を発生するものが原因となって変動していると考えられる。

4. イオン降下量変動

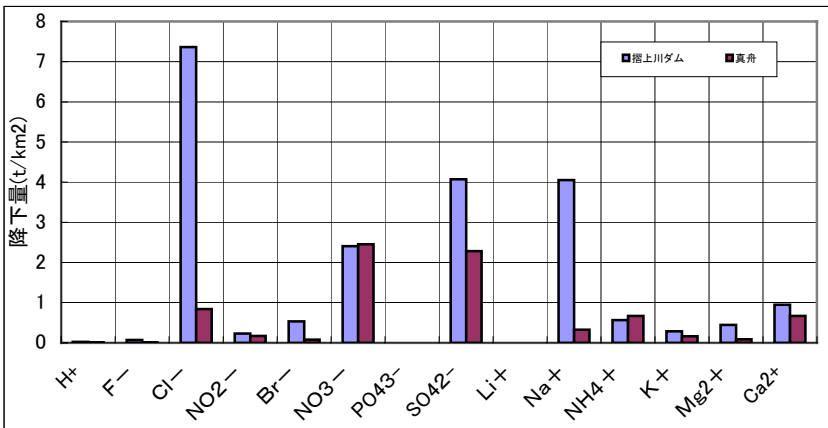
具体的な環境負荷量を見積もるために、分析された濃度から各種イオン降下量を求めた。第 4 図に Dionex 社製イオンクロマトグラフが導入された、1999 年 1 月～から 2006 年 12 月までの NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の 6 種のイオン降下量を示す。pH 変動に対する各種イオン濃度の重回帰分析をすると、pH 低下に寄与するイオン種として最も寄与の大きいのが SO_4^{2-} で、次いで NO_3^- である。これは前述したイオン種濃度の差異でも明らかなことである。また、中和することで、pH を上昇さ

値の変動を示したものである。これによれば全観測期間を通して硫酸イオンの方の濃度が高く、雨水酸性化に寄与していることがわかる。また、全体的傾向として、硫酸イオン、硝酸イオンは減少傾向にあり、硫酸イオンは 10 年で 0.11eq/l の割合で、硝酸は 0.06 $\mu\text{eq/l}$ の割合で減少している。むしろ濃度的には雨水酸性化の環境は改善されつつあると考えられる。しかも、両者の変動が非常に類似していることが分かる。第 3 図は硫酸イオンと硝酸イオンの相関を示したものである。前述の通り濃度差はあるが、両者の相関係数は 0.93 と非常に高い値を示して

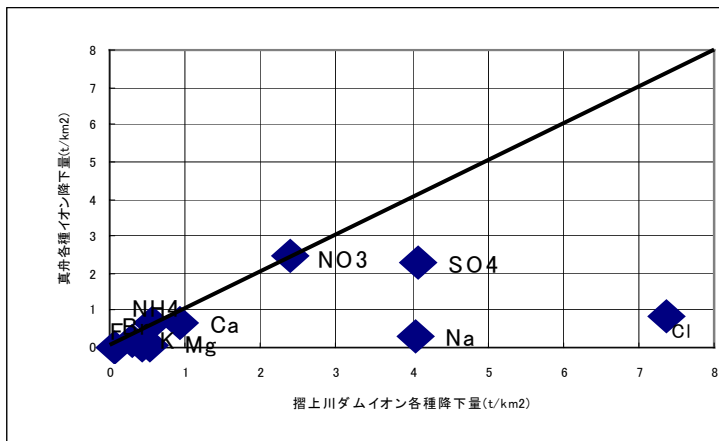


第4図 各種イオン降下量の年変動

せるイオン種として最も大きく寄与しているのが Ca^{2+} で、ついで K^+ 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ となっている。濃度でも明らかなように酸性化に寄与しているイオンでは、硫酸イオンの降下量が最も多く、特に三宅島雄山の火山噴火が発生した年で年間 $4.6\text{t}/\text{km}^2$ となっている。一方、過去13年間で最も降下量が少なかったのは2006年で $1.37\text{t}/\text{km}^2$ となっている。また、13年間で3回硫酸イオン降下量より、硝酸イオン降下量が多くなっている年があるが、2006年もその一つである。特に、酸性化で問題になる硝酸イオンは2005年に比べて1/2、硫酸イオンは2005年の1/3と少なくなっている。また、長距離



第5図 摺上川ダムと真舟浄水所場での各種イオン降下量



第6図 摺上川ダムと真舟浄水所場とのイオン降下量の関係

輸送の問題の一つであったアンモニウムイオンも2005年急増したものの、2006年は2005年の1/4程度に急減している。

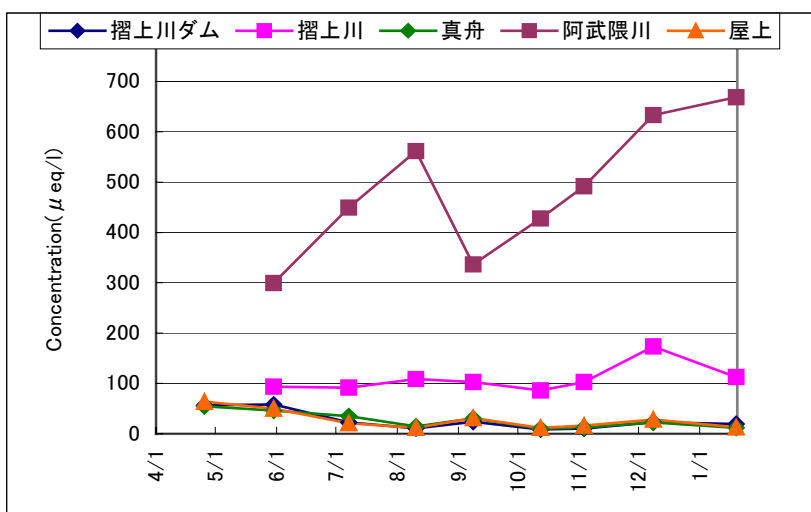
こうした降下量の空間的代表性を検討するため、2005年10月より摺上川ダムと真舟浄水場でも約1ヶ月毎に雨水を採取し、降下量を測定した。第5図は両地点の降下量をイオンごとに示し、第6図に摺上川ダムと真舟の各種イオン降下量の関係を示した。

硝酸イオンについてはほとんど降下量に差がなく空間的代表性が大きいものと考えられるが、硫酸イオンやナトリウムイオン、塩素イオンでは大きな差が生じており、特に、摺上川ダムでの降水には塩素イオンが多く含まれている。一般に塩素イオンはナトリウムイオンとバランスし、海塩由来のものと考えられているが、ナトリウムイオン全てが海塩由来と仮定して、非海塩由来の塩素イオンを推定すると、非海塩由来の塩素イオンは、おおよそ

海塩由来の塩素イオンの倍の量になっている。

5. 河川環境への影響

降水による各種イオン負荷量がどの程度河川環境に影響するのかを推定するため、摺上川ダムおよびダム下流の中茂庭の摺上川、



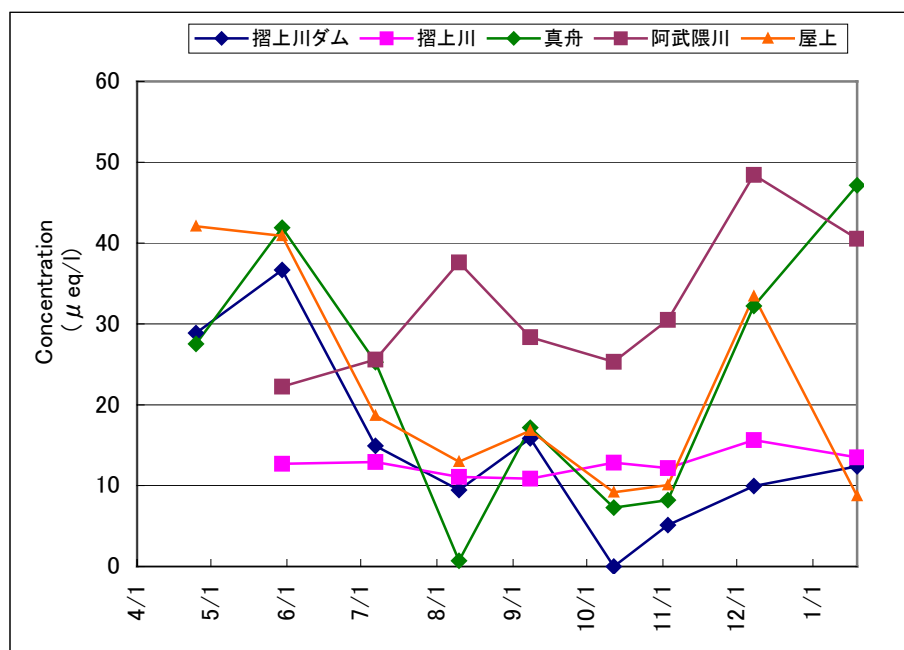
真舟浄水場およびその近くの阿武隈川で同日に採取して降水と河川水を分析し、各種イオンの濃度を比較した。第7図に2006年4月から2007年1月までの福島大学屋上降水を含めた5地点の硫酸イオン濃度のデータを示す。3地点の降水中濃度はほとんど同じ濃度、変化傾向を示し、硫酸イオン濃度は比較的空間代表性が大きいことを示している。降下量での差異が生じていたのは、降水量の空間代表性が小さいために発生して

第7図 硫酸イオン濃度の変動

いたものと考えられる。従って、逆に、降水量に差があるのに硝酸イオンなどで降下量が比較的同じ量を示すのは、濃度としての空間代表性がないことを意味している。

雨水の硫酸イオン濃度は阿武隈川の濃度の1/10程度を示し、摺上川でも1/2倍程度の濃度を示している。これは基本的に温泉排水や土壌中で硫酸イオンが増加して流出しているものと考えられる。従って、雨水がそのまま河川に流出しているとすると、その負荷量は阿武隈川で10%程度、摺上川では大きい時には50%程度の影響があり、さらに、地表や土壌中を通過する段階で90%から50%程度付加されて流出していると考えられる。

さらに、第8図に摺上川ダム、摺上川、真舟、阿武隈川、大学屋上の2006年4月から2007年1月までの硝酸イオン濃度変化を示す。



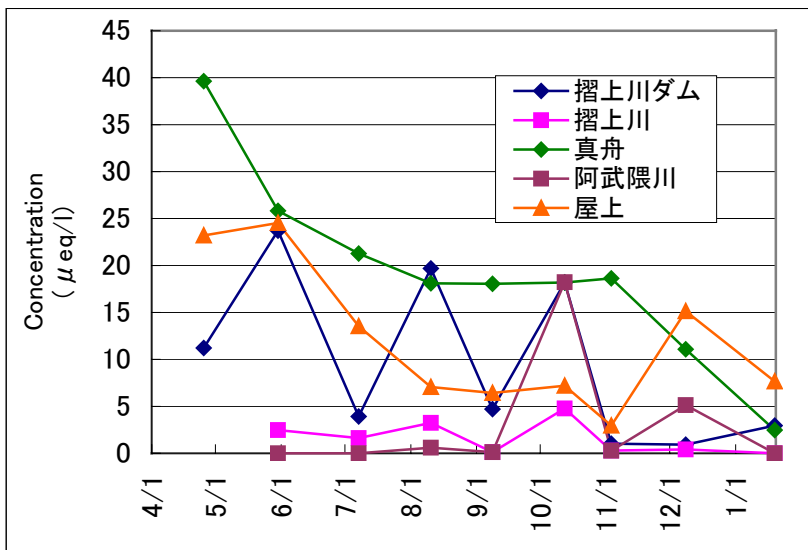
第8図 硝酸イオン濃度の変動

平均的に雨水は阿武隈川河川水の1/2程度の濃度になっている。また、冬季から春季にかけては雨水濃度の方が大きい時も出現している。一方、摺上川ダムと摺上川でも、ほぼ同様な濃度を有しながら、雨水の硝酸イオン濃度は大きく変動するが、河川水の硝酸イオン濃度は大きな変動しない状態で推移していることがわかる。雨水が表層流として河川に移流入して、河

川水の濃度に影響したと考えると、硝酸イオンの場合は約50%程度の影響を有していることになり、雨水の影響は無視できない量であることがわかる。もちろん雨水の方が高濃度を示していたりするこ

とを考えると、当然、土壌や河川環境中での物質収支を考える必要性がある。

さらに、陽イオンの変動で最も顕著な変動を示すアンモニウムイオンの5地点の濃度変化を第9図

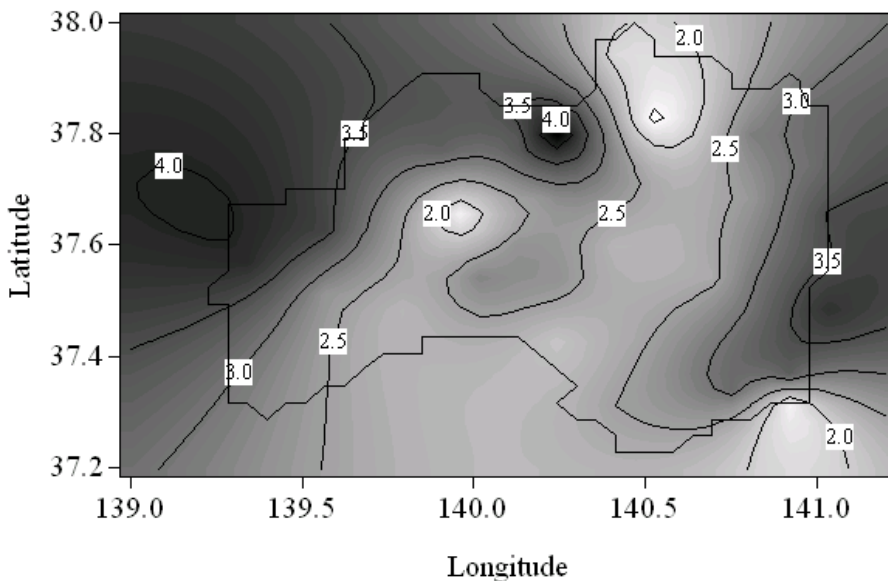


第9図 アンモニウムイオン濃度の変動

することは困難である。しかし、今回の月ごとの採水でおおよそ変動傾向がつかめるイオンもあり、時間分解のよい観測をすることによってイオン流出のパラメタ化も可能であると考えられる。今後の課題として継続的な観測を実施していく必要性がある。

5. まとめ

河川の生態系破壊の一つとして、pH低下に伴う問題が古くから指摘され、特に福島県でも融雪期に、急激なpH低下が伊南川で観測されている。河川におけるpH低下は主に硝酸イオンが原因であることを青井(1989)が指摘しているが、阿武隈流域では、硫酸イオンの方がやや多い傾向を示している。今回は融雪期のみに限らず、雨水がどの程度河川水の水質に影響しているのかを明らかにするため、比較的人口的な排水の混入しない2地点で試行観測を実施したが、表層-地下水間のイオン負荷過程をブラックボックスにしても、豪雨時を除けば同時に流出しているわけではなく、流域における滞留時間等を理解することも重要である。そのためにはより詳細なサンプリングによる雨水-河川水の計



第10図 2006年福島県内の硫酸イオン降水量分布 (t/km²)

量をもとめた。第10図に2006年の硫酸イオンの降水量を、第11図にアンモニウムイオン降水量の

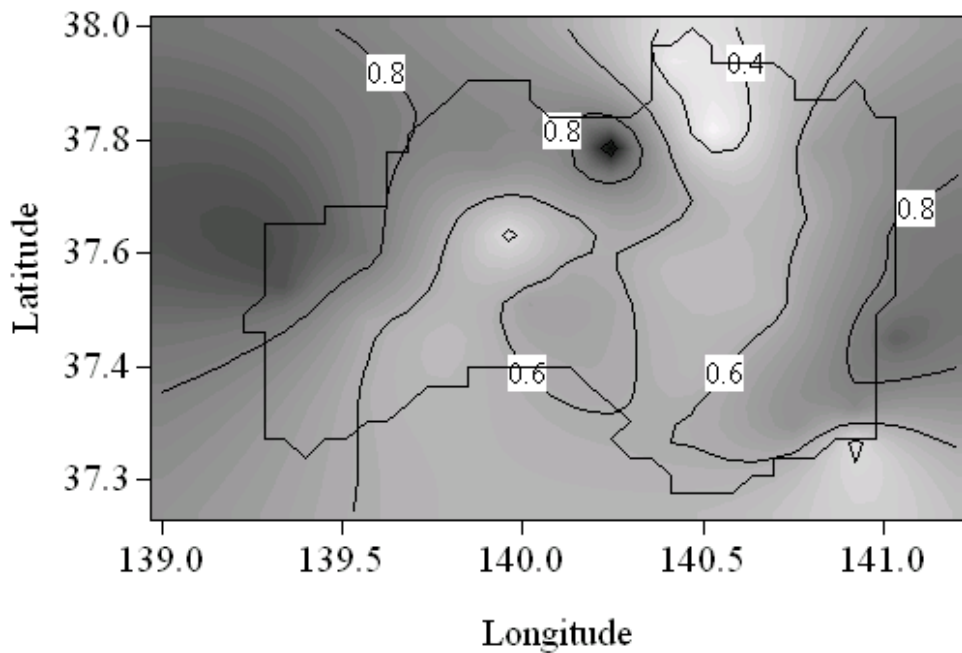
に示す。雨水より河川水の濃度の方が低くなっている。これは、基本的に、雨水で供給されるアンモニウムイオンが土壌や河床等で吸収されていることを示していると考えられる。

このように河川水のイオン濃度と雨水のイオン濃度を比較することによって、おおよそ雨水がどの程度河川水に影響を有しているのかを理解することができるが、実際に河川へ流出するまでの変質過程は複雑で土壌・表層過程をブラックボックスにして、流出イオンを推定する

測が不可欠である。また土地利用の差異毎に代表的な地点からの流入水についてもイオン分析の必要性があり、降雨による環境負荷量を具体的に見積もるには多くの課題が残されている。今後さらに調査を継続して検討したいと考えている。

前述の結果、濃度の空間代表性よりも、降水量の空間代表性が高いことが分かったが、第1次近似として平均濃度を用いて、Kriging Methodに

のより福島県内のイオン降水量



第 11 図 2006 年福島県内のアンモニウムイオン降下量分布 (t/km²)

求めているため、比較的類似した分布状態を示しているが、流域全体が相対的に少ない分布になっており、おおよそ 0.5t/km²の降下量があることがわかった。今後、降下量そのものを多くの地点で測定し、より確かな降下量の分布から流域ごとの負荷量を求めたいと考えている。

最後に、資料採取や資料提供に多大な支援を戴いた国土交通省東北地方整備局摺上川ダム管理事務所および白河地方水道用水供給企業団芝原浄水場の方々に謝意を表します。

分布を示す。今回対象とした阿武隈流域は降水量が少ないこともあり、相対的に雨水による負荷量が少ない領域になっているが、2t/km²から 2.5t/km²の負荷量が阿武隈流域全域であることが分かった。また、硝酸イオンについてもほぼ同様な降下量と空間分布をしている。

一方、アンモニウムイオンについても、平均濃度で降下量を

引用文献

青井孝夫：酸性降下物（雨）の陸水影響予測について—諸国の例を中心に—，公害と対策，Vol.25，249-255(1989)。

栗田秀實，堀純一，浜田安雄，植田洋匡：中部山岳地域河川上流域における河川・湖沼 pH の経年的低下と酸性雨の関係について，大気汚染学会誌，Vol.28，308 - 315 (1993)。

栗田秀實，植田洋匡：中部山岳地域河川上流域における陸水 pH の長期的低下，大気環境学会誌，Vol.41，45 - 64 (2006)。

Leivestad,H. and Muniz, I. P. : Fish kill at low pH in a Norwegian river, *Nature*, Vol.295, 391-392 (1976)。