

河川流域における平水時と出水時の流出成分特性に関する分析化学的考察

ANALYSIS CHEMISTRY CONSIDERATION OF RUNOFF COMPONENT CHARACTERISTICS AT NORMAL STAGE OF WATER AND FLOOD IN RIVER BASIN

牧野育代¹・矢作裕司²・大井秀一³

Ikuyo MAKINO, Yuji Yahagi, Shuichi Oi

¹正会員 博 (工) 東北大学環境保全センター (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字)

²非会員 博 (工) 芝浦工業大学工学部 (〒135-8548 東京都江東区豊洲)

³非会員 工博 東北大学環境保全センター (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字)

In this study, the effect of flood and normal stage of water on water quality were investigated at Taba river. The relation between nitrogen or phosphoric and suspended solid was also investigated. From the survey result, the effect of particle size on flood and normal stage at the soil fraction adsorption was examined. The following results were obtained; the contribution ratio of soil fraction during flood for phosphoric acid is high flowing from forest watershed, then proportion of particle size to phosphate adsorption volume. The phosphoric acid absorbed to smallest soil fraction ($> 5 \mu\text{m}$).

Key Words: Particle size, Phosphate absorption, suspended solid, Flood- rainfall, Taba River

1. はじめに

近年の日本においては、降水量の減少に加え、降水頻度の低下、強雨日と豪雨日数（日降水量50mm以上と100mm以上）の増加傾向が確認されるようになった¹⁾。そのうち強雨・豪雨の増加は森林地帯に位置する河川への土砂流出や河床堆積物の掃流の原因となるとともに、窒素やリン等の栄養塩類の物質輸送を促進することが報告されている^{2),3)}。そのことは水道水源河川流域においては特に問題である。すなわち、日本の水資源の貯留方法においては山地上流に森林地帯が広がり下流にダム貯水池が存在するという集水域の特徴を有することが一般的であり、降水に伴う河川流況の変化は直接貯水池の水質形成にかかわるため河川から貯水池に及ぶ上水原水の水質汚濁化現象が生じる主要原因となりうる。したがって、原水の安全性の確保や減災の側面からも現在の不安定な気象環境においては平水時のみならず出水時の水質把握が重要な意味を持つ。しかしながら現行の環境基準において河川水質調査方法は採水日前に比較的晴天が続き水質が安定している

日を選ぶこととしてあり⁴⁾、結果として降水時の濁りを含む河川の水環境については把握できていないのが現状である。

これまで山地河川の出水時を対象とした研究としては汚濁物質の挙動や輸送に関する解析があり、流量の増加で浮遊性物質（SS）が増加するに伴いリン（P）濃度が上昇することが知られている^{5),6)}。さらにSSとリン濃度の関係を詳細に分析した研究ではSS粒子はリンを物理化学的に吸着することを化学実験より明らかにしている^{7),8)}。ただし、そういった出水時の研究報告は数が少なく、平水時と同様により広い手法を取り入れた成果が望まれている。

他方、水質に関する分析化学の分野においてはその測定手法や計測の定性・定量の範囲が飛躍的に向上し、物理化学的側面、成分の形態、分離・分画等を高レベルで明らかにする分析化学技術が構築されている⁹⁾。それらの分析技術と水文解析を用いることで河川水環境のより詳細な水文水質の知見が得られると期待される。

このような背景から本研究では日本の典型的な集水域の特徴を持つ水道水源河川において、出水が河川水

質に及ぼす影響を分析化学の技術を用いて把握することを第一の目的とする。本稿では、水質成分の窒素態、リン態、および土粒子（SS）を対象とした水質成分形態の区分を可能とする詳細な水質分析を試み、その結果に関して現地踏査と分析化学的解釈により明らかになったことを報告するものである。

2. 研究対象地の概要と現地踏査

本研究の対象地は東京都の水道水源の丹波川である（図-1）。その下流最終地点には奥多摩湖が位置する。河川流域の定住者人口は約800人と過疎化の進行が見られるが一方で春から秋口にかけてはキャンプや溪流釣り（村営の釣り堀）を楽しむ観光人口が増加する。その期間は浄化センター（流域下水処理場）の処理人口を6,800人とし、一時的な人口増大による河川水質汚染への対応処置が取られている。河川沿いには集落があり、温泉、民宿、キャンプ場、釣り堀などの観光施設が点在する。工場の存在はなく農地も小規模なものでそれらの河川水質への負荷は小さいと考えられるが、河川に位置する釣り堀には水質汚濁化の原因が存在することが明らかになっている¹⁰⁾。

対象地は河川流域面積の約97%が森林被覆でかつ勾配が急（標高2,100m-600m）であるため台風や大雨の影響を受けやすく出水時には土砂流出が生じる。河川敷住民へのアンケートでは、「近年では、一旦、土砂が河川に流出すると、以前より（その沈殿が遅く）長く水が濁っている」、との回答を数名から得た。隣接する小菅川流域の住民からも同様の意見を得ており、土砂起源の懸濁問題は広域にわたるものと考えられ、河川への負荷源として懸念される。対象地の土地面積の約97%が森林被覆であることから判断すると土砂源は森林地帯に存在し、その河川への流出に伴う土砂浮遊の長期化は流出する土壌粒子の粒径別組成が変化した結果であることが伺える。つまり、ストークスの法則（G. G. Stokes's Laws）¹¹⁾より土砂の沈降速度の減速は土粒子の粒径がより細くなったことを示すものであり、よって、“土壌粒子の小さいサイズが多く流出するように変化した”と考えられる。

出水時の現地調査の際に丹波川の色を目視したが、河川は“白濁”していた。図-2に示すように土色の情報¹²⁾と、丹波川上流は、‘マサ土’のような風化すると粘土が少なく砂の多い母材を形成する花崗岩地質¹³⁾であることから判断すると、河川に砂質系土砂の流出が増加したものと思われる。その懸濁質問題に関しては後述するように検討・考察した。

3. 方法



図-1 調査観測対象地

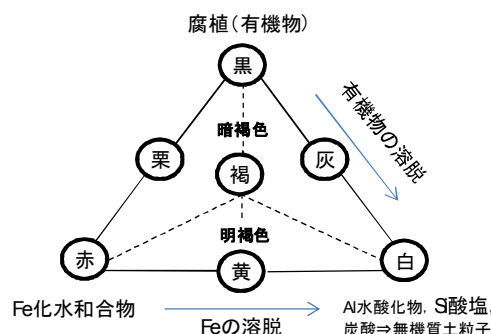


図-2 土色と濁質成分

複雑な反応系を有する土の示す色には、化学性と物理性に依存する保肥力、それに微生物性（腐植）を加えた地力、また風化（溶脱）の経過、生成（腐植性物質や水酸化物）過程などの土の性質や履歴があらわれている。土が「白っぽい」色を示すときは、そもそも鉄やアルミナ（Al）や腐植が少ない場合や、それらが溶脱した結果、あるいはコロイド皮膜の間隙形成などの状況があらわれていると考えられる。

(1) 水質調査

試水の採水地点は丹波川下流から、t1（採水地点最下流）、t2（キャンプ場下）、t3（浄化センター下）、t4（釣り堀よりわずかに下流）、t5（水源森林地帯の渓流河川）の5地点である（図-1）。試水は河川水面上層の上澄み水とし、2003年-2007年の6月-10月における平水時と降水後の出水時に行った。なお、出水時の採水は、明らかに河川の増水が認められてから実施した。試水は成分の形態変化を防ぐ目的で現地においてガラス繊維濾紙（GS-25、孔径1 μ m）で濾過した濾液と未調整の原水とに分け、それぞれポリエチレン製容器に採水して実験室に持ち帰り、直ちに化学分析するための前処理を行った。現地では、水温（℃）、濁度（度）、pH、電気伝導率（EC: μ /cm）を測定した。その他の水質項目については試水を実験室に持ち帰り以下のように化学分析をした。

(2) 化学分析

河川水等環境水質において窒素、リンはSSを含み、また可溶性・不溶性を問われない。ここでは、それらの成分を化学形態別に分画する。化学水質分析は、窒素、リン、浮遊性物質について行った。なお、特に分析方法の記述がないものは上水試験法¹⁴⁾およびJIS K 0102¹⁵⁾の分析方法に準じていて、単位はmg/lである。窒

素については、アンモニウムイオン (NH_4^+)、亜硝酸イオン (NO_2^-)、硝酸イオン (NO_3^-)、をイオンクロマトグラフィー法で測定した値からそれぞれの無機態窒素濃度を算出した。有機態窒素 (ON) はケルダール窒素 (KN, ケルダール法) の値からアンモニア性窒素の値を引いて求めた。さらに、ガラス繊維濾紙 (GS-25, 孔径 $1\mu\text{m}$) で濾過した濾液についてペルオキシ二硫酸カリウム分解法を用いて溶解性有機態窒素 (DON) を測定し、次に、有機性窒素値から溶解性有機態窒素値を引いて、粒子性有機態窒素 (PON) を求めた。総窒素 (TN) はペルオキシ二硫酸カリウム分解法より測定した。リンについては、無機態リン (IP) のうち粒子性のものをWilliamsら¹⁶⁾のリン分画定量法より次の3形態における測定値の合計とした。まず、Watabaneら¹⁷⁾の方法でクエン酸抽出リン (CDB-P: 鉄(Fe)-P) を定量した。そして、水酸化ナトリウム抽出リン (NaOH-P: アルミニウム(Al)-P) と、塩酸抽出リン (HCl-P: カルシウム(Ca)-P) は、アスコルビン酸還元モリブデンブルー法を用いて定量した。また、全リン (TP) も同様の分析方法により定量した。その他の無機態リンはオルトリン酸態リン酸 ($\text{PO}_4\text{-P}$) を測定した。有機態リン (OP) は、全リン値から無機態リンの合計値を差し引いた値である。さらに、窒素と同様にガラス繊維濾紙で濾過した濾液の全リン値から無機態リン値を差し引いて溶解性有機態リン (DOP) 量とし、同濾液の有機態リン値から溶解性有機態リン値を差し引いて粒子性有機態リン (POP) を、さらには溶解性無機態リン ($\text{PPO}_4\text{-P}$) を分析した。浮遊性物質は、SS全量、溶解性物質と不溶性物質を強熱残留物 (IR)、強熱減量 (IL) の分析より求めた。また一部の試水についてはレーザー回折散乱法を用いて粒度分布(μm)を求めた。

4. 結果と考察

(1) 採水時の流量測定結果

表-1に試水採水時の浮子観測による流量測定結果を示す。測定結果は3回計測した平均である。計測地点は、既存資料の流量と比較するため採水地点t1で行った。平水時は年による変化は小さくほぼ安定した流量を保ち、出水時ではわずかに変動はあるものの、降水後の流量はほぼ同じとみなせる。なお、採水の前日に河川上流域で土砂崩れの発生は報告されていない。そのため、採水時には平水時ごとあるいは出水時ごとで、流量の差により水質成分の流出量に大きな差は生じないものと考えた。

(2) 水質分析結果

表-2と表-3に、平水時と出水時に分けた窒素とリンの化学分析値の統計を示す。図-3に平水時試水におけるリンの分析結果を示す。どの採水地点の試水もリンにおいて多くを占めているのは $\text{PO}_4\text{-P}$ の形態である。図-4に出水時試水におけるリンの分析結果を示す。図-3と比べると、TPは増加し $\text{PO}_4\text{-P}$ はほぼ変わらないため、TPと $\text{PO}_4\text{-P}$ の差は広がっている。その差分に対して $\text{PPO}_4\text{-P}$, DOP, POPの全てを足してもTPには不足が生じる。この結果は、リンについての通常の水質分析では測定困難な形態が存在することを示唆するものである。定量的に観測地点との関係を見ると、森林沿いの河川(t5)で低い傾向が、また、釣り堀下(t4)で高い傾向が表れた。

図-5に平水時試水における窒素の分析結果を示す。窒素の多くはDINで、そのDINの構形成態のほとんどは $\text{NO}_3\text{-N}$ が占めている。 $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ はほとんど含まれていない。また、TN以外は森林沿いの河川(t5)で最も低く、

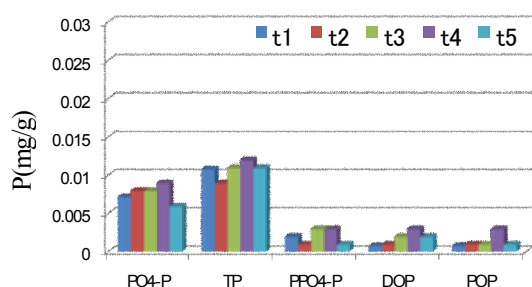


図-3 平水時におけるリン分析結果

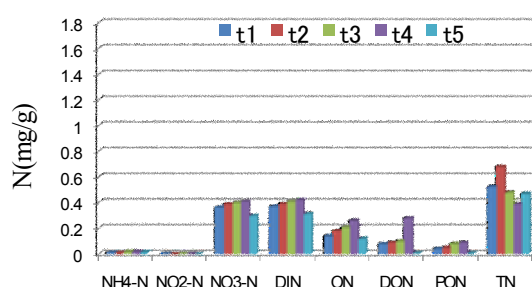


図-5 平水時における窒素分析結果

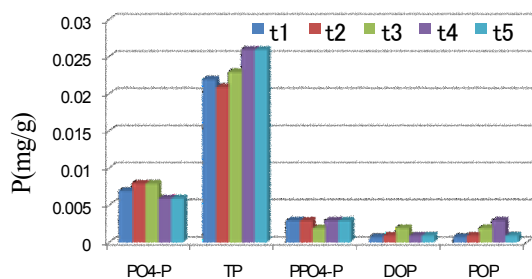


図-4 出水時におけるリン分析結果

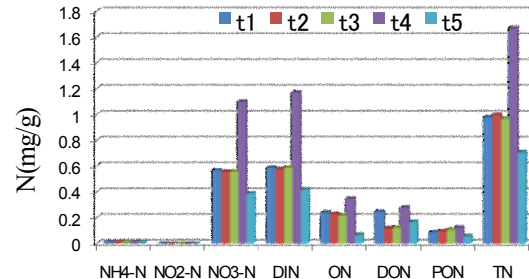


図-6 出水時における窒素分析結果

[illegible]

ることがわかる。特に、Fe-PとOPは粒径5>に含まれる量が多い。一般的に、粒径が小さいほど表面積が広くなる。つまり広くなった分、リンはより多く吸着したと推察されるが、全ての結合種において粒径が小さくなるほど吸着量が高くなるわけではなかった。Fe-P、Al-P、Ca-Pのうち、Ca-Pは日本の自然界にはほとんど存在しないリン鉱石、またはリン酸塩の変化生成物の肥料として用いられる。そのため、Ca-Pは吸着性の高低よりも、そもそも存在する量が少ないため粒径との関係が明確にならなかったと推測される。Al-PはFe-Pと同様に土壌成分に吸着する。また地殻中におけるAlの存在量は金属元素としては鉄をしのいで第1位である。しかしながら土壌の種類によってはAl（アルミナ）よりもFe（酸化鉄）の含有が多い場合がある。一次鉱物、粘土鉱物中の各種アルミのケイ酸塩および風化産物としての種々の含水酸化物が主要な存在形態であり、その含有量は多くの場合10%～20%である。ただし砂質な土壌では含有量が1%近くまで低下する。出水時の河川におけるSSの大部分は砂質であると現地踏査により推定された（2および図-2参照）。よって、分析結果ではAl-Pの含有は非常に少ない結果となったと考えられる。

(5) 粒径とリン吸着量の関係

図-8と図-9に、平水時と出水時の森林地帯(t4)、釣り堀(t3)、最下流(t1)の調査地点に基づく土地利用形態で分別した粒径と吸着リンの関係を示す。なお、吸着リンは、Fe-P、Al-P、Ca-Pの合計量である。平水時（図-8）は、図-7の粒径の小さいものの吸着性リンを含有するという結果とは異なり、粒径と吸着性リンとの明確な関係は示されなかった。この原因としては、降水では一般的に粒子の小さなものから流出するが、平水時ではそうとは限らず、細かい粒子の存在が河川中に少なかったからだと考えられる。

図-9の出水時では森林被覆において右下がりのきれいな分布を示し、出水時のリンは細かい粒子（<5）が起源となって森林土壌からの河川への流出することがわかる。釣り堀においては粒径と吸着リンの含有量の関係が前後する場合もあるものの全体的にみて、粒径が小さいものの吸着性リンの含有量が高いことがわかる。最下流地点についてもきれいな右下がりの傾向を示したが最大粒径（<351）において再び増加した。

図-10に粒径と全リン（TP）の関係、図-11に全窒素との関係を示す。TPはどの土地利用形態においても粒径と含有量との関係がほぼ一致した。すなわち、粒径が小さいほどリンの含有が多い。一方、TNについては明確な関係が表れない。窒素は吸着性が低いことが知られている。これらのことは、リンと窒素の吸着形態は粒径で差異が生じている可能性を示すものであり、粒径ごとに吸着する有機物の形態や種類、粒子の形態が異なること、あるいは脱着作用が生じていることが

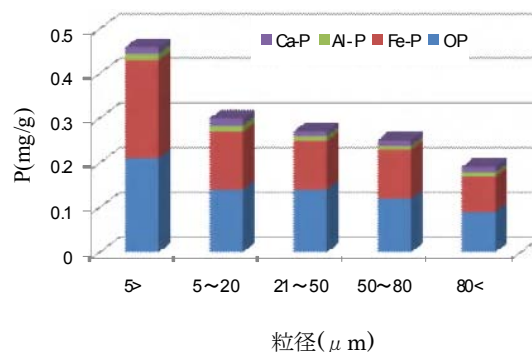


図-7 粒径と吸着性リンの分布

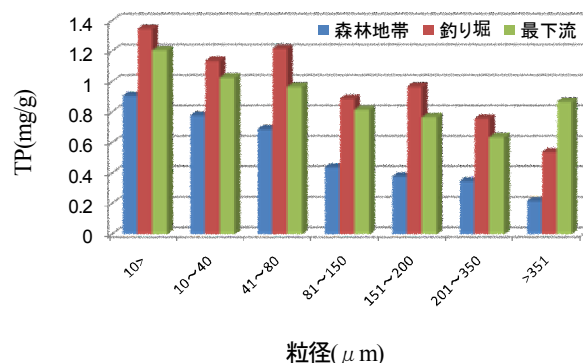


図-8 平水時におけるリン分析結果

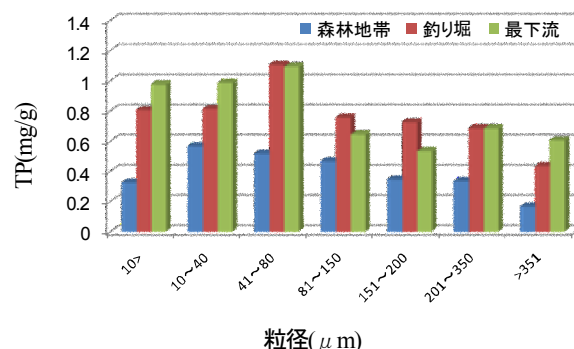


図-9 出水時におけるリン分析結果

考えられる。

NO₃⁻は降水によって容易に下層土（土壌溶液）への流亡が起こる¹⁹⁾。一方、PO₄³⁻は陰イオンと電荷平均を維持するために、固相の吸着サイトに存在する陽イオン（Ca, Mg, Na, Al, Cd, K 等）とともに難溶性リン酸塩の状態ですら土壌溶液に放出される。つまり、土壌溶液中の濃度を律するのは溶存する陰イオン量であるといえる。ここで土壌溶液を河川水と置き換えれば、河川水のイオン濃度を律するのは陰イオンである。それは研究の対象である水道水源河川のような人為的影響の非常に少ない上、常に“流れ”があり酸素の十分に行き渡る酸化性雰囲気下の水域については次に挙げる主要陰イオンの性質がみられる。(1) PO₄³⁻はすでに金属と選択的結合状態にありほとんど河川に流出しない。(2) HCO₃⁻は鉱物との反応後の副生物でありす

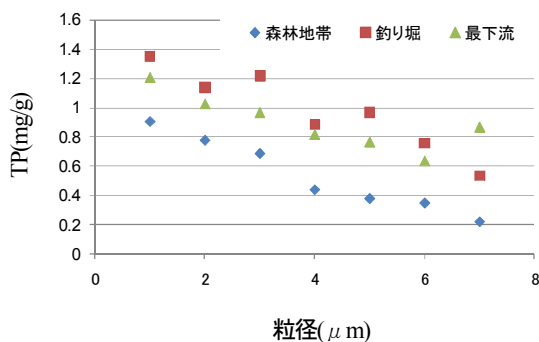


図-10 全リンと粒径の関係

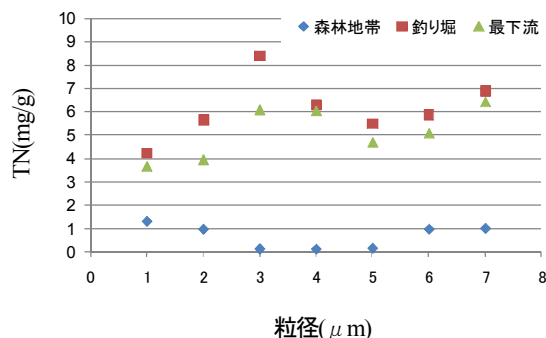


図-11 全窒素と粒径の関係

でに化学的に安定状態である。(3) SO_4^{2-} は還元型の鉱物 (FeS_2 など) における微生物の活動に基づく酸化生成物であり元環境に無い限りは化学的に安定状態にある。

(4) Cl^- はそもそもほとんど存在しない。

上記のいずれにおいても河川に流出する過程である森林土壌において化学反応を示しており、その時点で流出量がほぼ決まると考えられる。それに対して NO_3^- については、N含有鉱物は日本にほぼ皆無であり化学反応を生じるツールが存在しない。このことを理由にして、対象地のような山地土流に森林地帯が広がる上流河川の水質は、 NO_3^- 濃度が律しているといえるかもしれない。すなわち、河川の水質形成を決定するのは窒素である可能性が伺える。以上の検討・考察より窒素の濃度は、粒径を基準として測れるものではなく、流域と河川との複合的特性に沿った現地調査の結果と本研究で用いた方法とは異なる化学分析方法に基づき明らかにできると思われた。

6. おわりに

現行の環境基準では、河川水質調査方法において、採水日前に比較的晴天が続き水質が安定している日を選ぶこととしてあり、結果として降水時の濁りを含む河川の水環境については把握できていないのが現状である。本研究ではまず、森林地帯に囲まれた水道水源河川において、出水が水質に及ぼす影響を分析化学の技術を用いて把握することを第一の目的とした。その結果、リンについては、出水時に多く流出する森林起

源の粒径の極めて小さな土粒子 ($> 5 \mu\text{m}$) による輸送が顕著に示された。また、窒素については、粒子への吸着量に一定の傾向は現れなかったことから、化学分析法の開拓と河川流域特性との把握が窒素の挙動を明らかにする重要な条件であると考えられた。

謝辞：本研究の施行にあたり東京都水道局水源管理事務所及び出張所の皆さまには多大な便宜をはかっていただきました。なお、本研究の一部はとうきゅう環境浄化財団、および河川環境整備財団の研究助成により施行しました。ここに感謝の意を深く示します。

参考文献

- 1) 国土交通省：平成17年度版「日本の水資源」, pp9-14, 2006.
- 2) 渡辺康玄・新目竜一・斎藤大作・玉川 尊：鵜川1998年融雪出水時の物質輸送に関する現地調査, 水工学論文集, 第43巻, pp. 1999.
- 3) 長林久夫・小川裕正・真野 明：出水時の阿武隈川における栄養塩不可と輸送に関するモデル化の検討, 河川技術論文集第11巻, pp.41-46, 2005.
- 4) 水質調査方法：昭和46年9月30日付け環水管第30号環境庁水質保全局長通達
- 5) 山田俊郎, 清水達雄, 井上隆信, 橘治国：降雨時における森林集水域からの水質成分負荷流出特性, 環境工学研究論文集, Vol.36, pp.217-224, 1999.
- 6) 泉 典洋, ピライラーシタン, 田中 仁：河床上における存在量を考慮した浮遊微細粒子輸送モデル, 水工学論文集, 第49巻, pp.907-912, 2005年.
- 7) 山崎 真一, 渡邊康玄, 山下俊彦：海域に供給される河川のSSに含まれるリンの形態別含有量に関する調査, 水工学論文集, 第47巻, pp.251-256, 2003年.
- 8) 木内豪, 清野彩香：阿武隈川の支川合流によるリンの除去機能について, 河川技術論文集 第15巻, pp.309-314 2009.
- 9) 岡 正太郎編：分析化学のあゆみ, 機器分析の進歩と共に, ぶんせき, 3, pp160-166., 2006.
- 10) 牧野有代・寶 馨：多変量解析を用いた丹波川流域における水質形成に関する研究, 水工学論文集, 52巻, pp.1141-1146, 2008.
- 11) 土木学会編：水理公式集, 387P., 1999.
- 12) F.J. Stevenson, "Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions", John Wiley, New York, 443 P., 1982.
- 13) 山梨県：丹波・三峰, 土地分類基本調査, 国土調査, pp.15-33, 1991.
- 14) 日本水道協会：上水試験方法・解説2001年版, 2001.
- 15) 日本工業標準調査会：日本工業規格 (JIS) 工場排水試験方法, 2008.
- 16) J.D.H. Williams, T. Mayer, J.O. Nriagu, *Soil. Sci. Am. J.* 44, 462, 1980.
- 17) J.W. Stumm, J.I. Morgan, "Aquatic Chemistry", 3rd ed, Wiley Interscience, John Wiley Sons, Inc. pp516-613., 1992.
- 18) M. Nanzyo, Proc. Int. Soil Classification Properties, Classification, and Utilization of Andisols and Paddy Soils, 1989.
- 19) 黒ボク土下層の酸性がムギ類の施肥窒素吸収と生育 収量におよぼす影響：三枝彦彦, 庄子貞雄, 酒井 博, 土肥誌, 54, 460-466, 1983.

(2009年9月30日受付)