

VII-13

琵琶湖集水域森林河川水中のイオン構成特性

京都大学大学院工学研究科 正会員 ○藤井滋穂 正会員 宗宮 功
日本上下水道設計（株） 芹沢佐和子

1. はじめに 富栄養化の面源対策の観点より、森林からの流出に注目されている。本報告では、多地点で実施した森林河川調査よりイオン類の挙動特性に注目し知見を得たので報告する。

2. 調査方法 予備調査を1998年6～8月の間に数河川づつ31流域、一斉調査を10月5,6両日中に28流域、合計32の琵琶湖集水域森林河川（2度実施は27）で流量と約50水質の測定をした。これらは基本的に晴天時で調査流域とその地域特性は既報1)に示す通りである。

3. 結果及び考察 まず結果の概要として表1に主要イオン種の全平均および標準偏差値を一覧とする。なお、これらの内、TC, ICはTOC計で、N, P各態は比色法で、Cl⁻, SO₄²⁻, F⁻はイオンクロマトで、Ca以下はろ過試料の直接ICP測定で得た。表より主要無機元素がC, S, Si, Ca, Mg, Naでかつこれらは平均値に匹敵する標準偏差を持ち、場所等によって大きく変動することがわかる。K, N(NO₃), Fはこれらにつく濃度であり、他は100μg/L以下の低濃度であった。

水中全ミネラル分がこれらで説明できるかを検討するため、表1に付記する価数を想定して、陽イオン、陰イオンごとに総量を積算した。無機炭素ICはHCO₃⁻とCO₃²⁻の2形態、Siでは、SiO₂, SiO₃²⁻, SiO₄⁴⁻の3形態が想定でき、その影響が無視できないので、表2に示す各種計算方法を設定し、その良否を検討した。方法1は、HCO₃⁻とSiO₃²⁻のみと仮定したが、図1に示すように相関係数Rが0.95、両イオンの差の二乗平均平方根が200μeq/Lとややばつつきが大きい。その他方法2,3も必ずしも高い相関が得られていない。そこで両イオン差の2乗値最小を条件にSi、ICの価数を推定すると、表2に示すようにICは-1.3、Siは-0.03が最適値となった。これは、ICでは7割がHCO₃⁻、残りがCO₃²⁻、SiではSiO₂の形態で存在することを示唆し、この場合、誤差は方法1の2/3となる。なお河川水pH値より、CO₃²⁻はより遊離ではなくCaCO₃などの微細な結晶で存在すると判断される。この結果より、森林河川水は表1のイオンを主成分とすることが示されたので、図2にイオンバランスを平均値で示した。陰イオンでは炭酸、重炭酸、塩素および硫酸根が、陽イオンではCa, Mg, Naが主要で、それらで全体の約95%が説明可能であった。

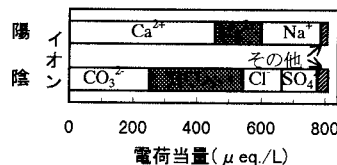


図2 河川水中の各イオン寄与

表1 主要水中イオンと採水日影響

項目	価数	濃度範囲*	平均±SD	採水日間	R	比
比流量		7.1 ± 9.1		0.131	0.67	
pH		6.3 ± 0.4		-0.131	1.02	
TN		572 ± 307		0.882	1.03	
NO ₂	-1	11 ± 6		0.173	0.71	
NO ₃	-1	394 ± 309		0.945	1.11	
NH ₄ ⁺	+1	7 ± 8		0.670	2.59	
TP		33 ± 60		0.273	1.22	
PO ₄ ³⁻	-2	10 ± 9		0.817	0.85	
TC	-1	6,990 ± 5,680		0.973	1.00	
IC	注	5,030 ± 4,550		0.936	1.06	
Cl	-1	4,260 ± 1,590		0.911	1.02	
SO ₄ ²⁻	-2	5,330 ± 3,160		0.978	1.09	
F ⁻	-1	107 ± 174		0.989	1.09	
Si	注	2,690 ± 817		0.856	1.32	
Ca	+2	9,160 ± 9,340		0.977	0.91	
Mg	+2	1,770 ± 1,360		0.979	1.48	
Na	+1	4,230 ± 1,660		0.940	0.93	
K	+1	743 ± 480		0.890	1.01	
Mn	+2	14 ± 38		0.118	1.58	
Fe	+3	12 ± 30		0.444	0.37	
Pb	+2	37 ± 25		0.025	3.30	
Cu	+2	1 ± 3		—	—	

*(比流量:mm/d, pH:-, 他:μg元素/L), SD:標準偏差、注:表2を参照のこと

表2 水中イオンバランスの計算法

		イオン価		陰イオン/陽イオン		
		IC	Si	R	差*	比\$
計算方法最適値	1	-1.00	-2.00	0.954	203	1.084
	2	-1.00	0.00	0.968	212	0.848
	3	-2.00	0.00	0.967	423	1.366
	4	-1.30	0.00	0.969	137	1.003
		-1.29	-0.03	0.969	137	0.996

*:差2乗平均の平方根(μeq/L), \$:平均の比

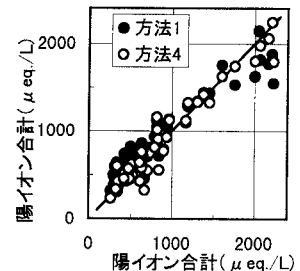


図1 森林河川水イオンバランス

キーワード：森林、河川、イオン、地質、植生、琵琶湖

〒606-8501 京都市左京区吉田本町 Tel075-753-5165、Fax (075-753-5784)

つぎに各イオン濃度間で相関係数 R を求め、その関連性を調べた。その結果、IC と Ca での $R=0.95$ や Na と Cl の $R=0.83$ をはじめ多くの組合で高い相関が見られた。図3には、その主な関係を示した。相関の高いものはモル濃度で 1:1 やその整数倍の比率となり、特定化合物が解離したようなパターンであった。イオン間での関係を明確化するため、図4に示す 18 元素（イオン）間の関係をクラスター分析で検討した。まず各イオン濃度をその平均と標準偏差で正規化し、その値での差の二乗平均を 2 元素（イオン）間の類似度と考え、これを最長距離法でクラスター化した。図に示すようにかなり明瞭な関係がまとめられ、 SO_4^{2-} から Cl までの人為生活の影響の強いグループや、Ca, IC, Mg など石灰岩等地質影響が反映される成分等に区分され、水中イオンがいくつかの因子で決定されていることが示唆された。

一方、図5ではこの濃度変化が場所、時間いずれによるものかを検討するため、両（予備・一齐）調査間での濃度関係を図化した。一齐調査は2日以内のため各河川で降雨条件がほとんど同じだが、予備調査は降雨条件が異なり流況も大きく異なる。この結果、図に示すように比流量は正の相関はあるものの、採水日の影響がきわめて強い。TP でもこの傾向が強くみられるが、TN では若干差は小さくなる。これに対してイオン類はきわめて地域特性がつよく、流量等採水日で大きく異なるにも関わらず、ほぼ 1:1 の直線周りであり、2回の調査でほぼ同じ値を示している。

以上、図3、5より森林河川水のイオン類は、多イオン種と一定比率や関連をもって流出し、その濃度はその場所によって固有で採水日や流量では変化しにくい種であることが分かった。そこで、主要イオンについて流域特性と関連を検討した。流域特性として各種の情報を得ているがそれらの内、Ca, Na, Si それぞれと特に相関の高かったものの一例を図6に示す。Ca では流域中石灰岩地盤割合との関連がきわめて強く、石灰岩の Ca の溶脱の影響と考えられる。一方、Na は流域の標高が低いほど高く、流域内への人為寄与の差によると予想される。一方、Si ではばらつきは大きいがヤブツバキクラス代償植生の場所が多いほど高くなる傾向があり、植生による土壌の風化促進の差等が影響している可能性が示唆された。

4. まとめ 本報告では森林流出水のイオン特性を検討し、①Ca, IC など7種が主要イオン、②Si は無電荷、IC は重炭酸と炭酸の両形態で存在、③イオン種間で相関の高い数グループでイオン構成が説明可、④イオン類は日時より場所の影響が強く、それには地質、地勢、植生が大きく関与などの成果を得た。なお本研究実施では一部「緑と水の森林基金」の資金援助を受けたことを記し、関係各位に謝意を表す。

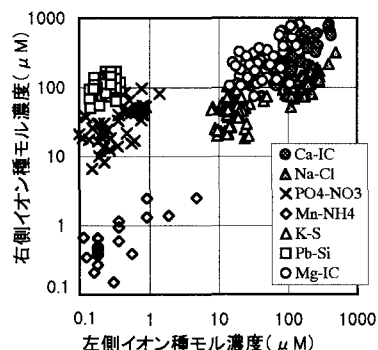


図3 森林河川水のイオン種間の関連性

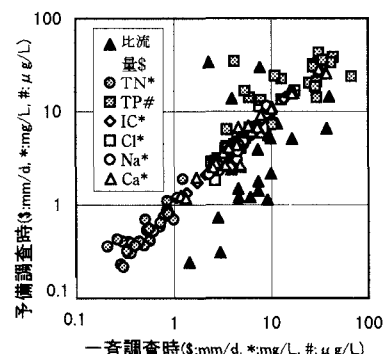


図5 森林河川水質等の恒常性比較

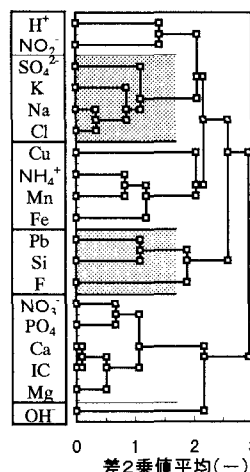


図4 イオンの濃度類似性検討

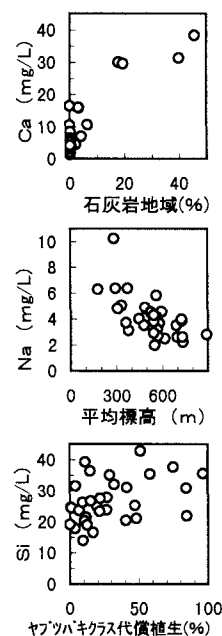


図6 流域特性と水質