

秋田市における降水の水質と負荷量の季節変化について

SEASONAL CHARACTERISTICS OF WATER QUALITY OF PRECIPITATION
AND ITS POLLUTANT LOAD IN AKITA CITY

羽田 守 夫*・松本 順 一 郎**

By Morio HANEDA and Jun-ichiro MATSUMOTO

1. 緒 言

河川水は降水をその起源とし、表面流出、中間流出と地下水の3成分から成り立っている。これら各成分の水は、接触する物質が大气、地表の土壌、地下の土や岩石とそれぞれ異なり、また接触時間も異なるという性質を有している。この中で降水は、清浄なものと考えられてきたが、近年大気汚染の進行に伴いその水質が年々悪化し、さまざまな面で水域の水質や植生に影響を与えていることが知られてきた¹⁾。したがって、水域の水質変化や汚濁負荷量の推定等にあたって、降水によりもたらされる量も無視できないことが認識されつつある。

わが国には、大気汚染の著しい地域が都市を中心として存在する。このような地域では、降水はさまざまな汚染物質を吸着・溶解して濃度の増加や酸性化を招き、これが水域の酸性化¹⁾や富栄養化の進行の一因となっている可能性のあることが報告されている²⁾。一方わが国には、日本海沿岸地方を中心として秋から春にかけて北西の季節風が吹き荒れ、多量の降雪がもたらされる地域がある。降雪は水質源としては貴重であるが、融雪期には量および質の両面からさまざまなインパクトを水域に対して与えている。すなわち、この降雪は古くから風送塩³⁾として知られるように海水起源の物質を含み、この時期に負荷量として多量にもたらされて融雪期の水質変化に大きな影響を与えている⁴⁾。この現象は、日本海沿岸に特有のもので古くから知られているにもかかわらず、これまで必ずしも十分に把握されているとはいえない。したがってこの地方の河川の水質や負荷量を考察するには、降水の水質や負荷量の変動特性を把握することが必要であると思われる。

秋田市は、日本海沿岸に位置し冬期には季節風と降雪

のみられる都市の一つである。また数は少ないが火力発電所や肥料工場なども存在する。したがって秋田市の降水の水質は、これら人為および自然の2つの供給源の影響を受け、主として季節風によりもたらされる負荷量の影響を強く受けていると考えられる。また雄物川の水質にも融雪期には特異な挙動が認められ⁵⁾、風送塩などの影響を強く受けている傾向がみられる。

著者らは、雄物川の水質変動や負荷量の把握という観点から、そのための一ステップとして秋田市において降水の水質測定を行ってきた。ここでは約2年間の結果をもとに、水域の水質変化を考えるうえでの基礎的資料を得ることを目的として降水の水質の月別変化や洗浄効果、気象因子との関係、負荷量の季節変化などについて検討を行った。

2. 従来の研究

降水の水質測定は、古く1870~1920年頃おもに $\text{NH}_4\text{-N}$ や $\text{NO}_3\text{-N}$ について西欧で頻繁に行われた⁶⁾。1960年以降、アメリカでも降水の水質分析が Johnson ら⁷⁾、Frizzola ら⁸⁾、Kennedy ら⁹⁾ および Junge⁹⁾ 等により行われ、都市域ほどN濃度が高いこと、海岸に近いほど Na/Cl 比が海水の比率に近いこと、 $\text{NH}_4\text{-N}$ には季節変化がみられることなどが示された。同様の研究は、スウェーデン¹⁰⁾ やカナダ¹¹⁾ でも行われた。Lewis ら¹²⁾ はベネズエラで、Dalal¹³⁾ は Trinidad でそれぞれ降水を分析し、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$ の大部分は土壌に、 Ca^{2+} は土ほこりに、 Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 等は海にそれぞれ由来し、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 等は風速との相関が高いことを示した。また Pierstorff ら¹⁴⁾ は、雪の水質を調べている。

降水と河川水の水質の関係については、Reid ら¹⁵⁾ がイギリスで両成分の比較を行い、降水の成分の起源として海水、工場、ほこりと土の4種を挙げた。そして Na^+ 、 Cl^- 、 Mg は海水と、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 SO_4^{2-} 、 pH は工場と、 Ca^{2+} 、

* 正会員 工修 秋田工業高等専門学校助教授 土木工学科

** 正会員 工博 東北大学教授 工学部土木工学科

K^+ はほこりと、 NH_4-N は土とそれぞれ相関が高いことを示した。Siegel¹⁶⁾ と Christopherson¹⁷⁾ は、融雪が河川水質に与える影響について検討し、Cl は雪にもたらされる量が多いことを示した。また Dethier¹⁸⁾ や Beston¹⁹⁾ は、降水が河川水質の重要な供給源であり、大気汚染を少なくすることが河川の水質を改善することになると結論している。

わが国の降水の水質については、古くからの資料をまとめて小倉²⁰⁾が報告している。最近では、霞ヶ浦の水質汚濁に関連して田淵ら²¹⁾と安部ら²²⁾が、工場の多い宇部市で中西ら²³⁾がそれぞれおもに N と P について詳細な水質分析を行っている。これらの研究は、主として大気汚染に伴う汚濁負荷量の増加という観点から行われその重要性が認識されてきているが、風送塩などの自然の供給源による負荷量の増減も水質を支配する重要な因子の一つであり、しかもこの種の研究は数少ない。本研究は、一地点における調査で地点、期間とも必ずしも十分とはいえないが、降水の水質分析を年間を通して行うことにより、特に秋から春にかけての降水の水質と負荷量の変動特性を明らかにすることを試みた。

3. 採水と分析方法

降水の採水にあたっては、dry fall out の処置、貯留中の化学変化、採水器の高さと材質、採水場所と周囲の環境、鳥などによる汚染などを考慮する必要がある²³⁾。

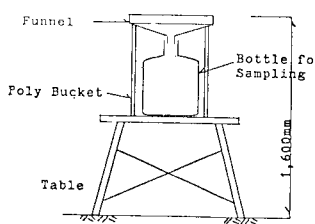


図-1 降水の採水装置

本研究では、採水器は海岸から約 3 km に位置する本校の 3 階建校舎の屋上に、高さ 1.6 m の位置にセットした。採水器は径 50 cm の塩ビ製ロートで、約 5 l の採水用細口ビン

は日光の照射を避けてポリバケツの中に設置した。これら装置の概要を 図-1 に示した。本研究では、大気から水域にもたらされる成分の中で dry fall out を除き降水によるものだけを測定することとし、採水器は降水の直前にセットしできる限り降水終了まで採水を続けた。採水量は原則として約 1 l 以上としたが、これは約 5 mm の降水に相当する。冬期間の雪のサンプリングも同様に行った。採水は月に 1~5 回の割合で任意に行った。年間の採水回数は約 33 回程度であり、これは年間の降水回数および降水量のともに約 50% くらいであった。

水質分析は採取後ただちに行った。分析項目と分析方法は、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 NH_4-N 、 NO_2-N 、 NO_3-N については

角階の方法²⁴⁾、 PO_4-P 、 $T-P$ については米国環境保護庁水質試験方法、pH、DS、SS、TS、COD (溶解性、浮遊性) については上水試験方法をそれぞれ用いた。また Cl イオンについてはイオンメーターも併用した。

4. 水質と気象因子との関係

(1) 降水量と風向、風速

降水は、レインアウトやウォッシュアウトを通して地上に至るまでの間にさまざまな成分を吸着・溶解する。この中でウォッシュアウトは、いわゆる洗浄効果で降水の成分の濃度に大きな影響を与えるといわれる²⁴⁾。大気中には、海洋および大陸起源の微小粒子エアロゾルのほかに、人間活動による排出物質もかなり存在している。そしてこれらが、風向や風速、降雨強度、無降雨日数などの気象因子に影響されて地上にもたらされていると考えられる。したがって、まず秋田市における気象因子の特性から検討する必要があると思われる。

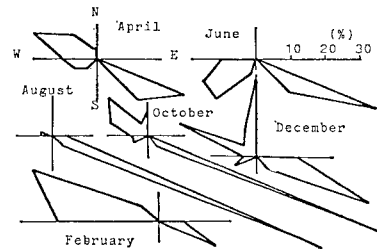


図-2 最多風向の月変化

調査期間中の月別の最多風向の割合を 図-2 に、1980 年 4 月~81 年 3 月の 1 年間の結果を例として示した。年間降水量は 1980 年が 1610 mm で、8 月に最大 243 mm、1 月に最小 64 mm を記録するなど夏期と 12 月に降水量が多く、冬期と 9 月に少ない傾向がみられた。平均風速については、夏期は 2~3 m/s と小さいが秋から冬にかけて徐々に大きくなり、1 月には最大 4.6 m/s を記録し、この強い風は 3 月頃まで続く。風向は、春は北西の季節風の影響が残っているがしだいに南東に変化し、夏はほぼ南東だけになる。そして秋から北西の季節風が増加し、2 月には北西と西の風がほとんどを占めるようになる。このように秋田市においては、夏期に降水量が多いことと冬期に北西の季節風の影響が強いことが特徴といえる。

(2) 降水の濃度と頻度分布

図-3(1)~(3) に、降水の測定ごとの濃度変化を 1980 年と 81 年の両年度について DS、 NH_4-N 、 NO_3-N についてそれぞれ示した。これによると、降水の水質は季

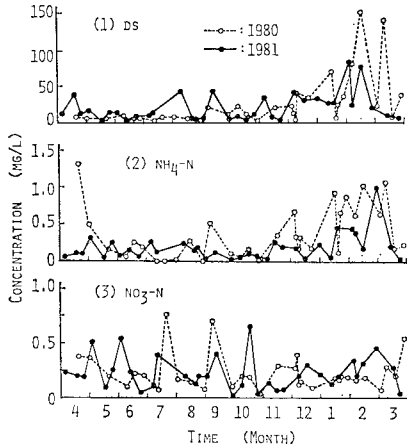


図-3 降水中の DS, NH₄-N および NO₃-N の濃度の月変化

節変化が比較的明瞭に認められるものと、1回ごとの濃度変化が大きく傾向が明らかではないものとに分けられることがわかる。前者は DS, Cl⁻ などが代表的な水質で、冬期に増加することからその起源は自然的なものと思われる。後者は人為的な影響の強い水質と思われ、NO₃-N や pH などが代表的な水質である。このほかに前者に近い水質として COD や NH₄-N があるが、これは本校の周辺に位置する人為的な排出源の影響も入っている可能性があると思われる。両年度同じような濃度変化を示す水質が大部分であったが、降水量や雪などの影響のためかなり違った傾向を示す水質もあった。

次に濃度の頻度分布の例を図-4(1)~(6)に、Cl⁻, COD, NH₄-N, NO₃-N, T-IN, T-P についてそれぞれ示した。これによると、降水の水質は濃度分布のばらつ

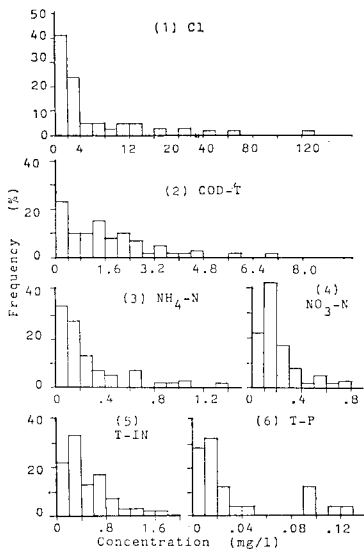


図-4 降水中の水質成分の濃度の頻度分布

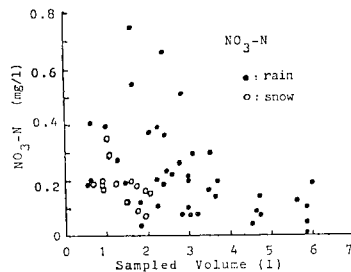


図-5 NO₃-N 濃度と採水量との関係

きの大きいものと小さいものとに大別できる。前者の例として DS, Cl⁻, COD などがあり NH₄-N もこれに入る。後者には NO₂-N, NO₃-N などが含まれる。一般に降水の濃度は、清浄であれば低濃度で最多頻度を示すが、何らかの供給を受けると高濃度がしばしば出現し、濃度分布が大きくなる傾向がみられる。これは、特に冬期に雪によりもたらされる成分に関する項目に多くみられた。このように降水の濃度の頻度分布は、河川等と比べて低濃度から高濃度まで幅広い分布を示すのが特徴といえ、秋田市においては季節や風向などの気象因子の影響を強く受けていると思われる。

(3) 採水量と濃度

降水の濃度は、一般に降水量と逆相関の関係がある。降水の濃度が一雨ごとに変化するのはこの影響も大きいと思われ検討を行った。図-5 に、濃度と降水試料の採水量との関係を NO₃-N について示した。これによると、採水量が少ないと降水の濃度は大きく、多くなると小さくなる傾向が一般的に認められ、降水の洗浄効果を示していると思われる。このほか大部分の水質が同様の傾向を示した。雪については、一般に濃度がかなり大きいことが認められた。雨水の DS や NH₄-N については、採水量が増すと濃度が減少する傾向は明瞭には認められなかった。これには、雨と雪との降る季節の違いや洗浄効果の相違等が関係していると予想される。また NO₂-N は、雨と雪との相違も小さく採水量とは無関係にほぼ一定の濃度を示した。これは特殊な例で、NO₂-N が変化しやすい性質をもつことによると考えられる。

次に降水を時間経過に伴って連続採水し、この関係をもう少し詳しく検討した。すなわち 15 mm 以上の降水に際し、5 mm ごとに 3 回採水し濃度変化を調べた。結果の一例を図-6 に示した。これによると、一雨ごとの変化はあるが降り始めの濃度が一番大きく、しだいに濃度が減少する降水が多いことが認められる。これは、大気中に蓄えられた物質が降り始めに降下して濃度を高

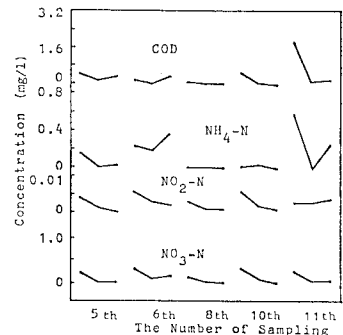


図-6 降水中の水質成分の濃度の時間経過に伴う変化

くしていることを示している。そしてその後の変化は、濃度はそのままやや上昇することが多かった。夏期だけの資料であるがこれらの濃度変化をパターン化すると、前述の降水が約 3/4 を占めている。が、その他の降水も約 1/4 あり、そのときの気象条件に影響されて変化する傾向も認められる。

(4) 風向、風速と濃度

秋から春にかけて北西の季節風を強く受ける日本海沿岸地方は、海水起源のエロゾルの供給という面からも風向や風速が重要な因子と思われる。そこで得られたデータを風向別に分類し、濃度の最大値や平均値を求めこれを図示して検討を行った。この例として図-7 に NO₃-N について、図-8 (1)~(4) に pH, Ca²⁺, NH₄-N, DS についてパターン化してそれぞれ示した。

前述のように、秋田市においては冬の北西と夏の南東の風の占める割合が大きく、また北東の風は少ないので全方向での比較はできないが、一般的に傾向を把握することは可能と思われる。まず DS は、北西の風向のとき最大濃度を示すとともに他の風向よりも全体としてもかなり高い濃度を示すなど季節風の影響を強く受けていることが認められ、Cl⁻ なども同様のパターンを示す。NH₄-N も同様に北西方向で高い濃度がみられるが、東

南東でも高濃度を示すなど DS 等とはやや異なる傾向がみられる。これに対し pH は、あらゆる風向でほぼ均等な濃度分布がみられ、平均値も 4~5 の酸性を示すなど風向だけで供給源を推定することは困難で、さまざまな要因の影響を受けている様子が認められた。NO₃-N についても、pH ほどではないが比較的風向によらない様子がみられる。また Ca²⁺ は、北西や南東のみでなく南西の風向でも高濃度を示し、Dalal⁽²³⁾ や Reid⁽²⁴⁾ が指摘しているように土ほこり等が大きな供給源になっている可能性が伺われる。図-9 には、月平均風速と Ca²⁺ 濃度との関係を示したが、ばらつきは大きい。雨、雪にかかわらず風速が大きくなると濃度もやや増大する傾向が認められる。が、他の水質については風速との明瞭な関係は認められなかった。以上秋田市においては、冬期の北西の季節風が降水の濃度に大きく影響している傾向が認められた。

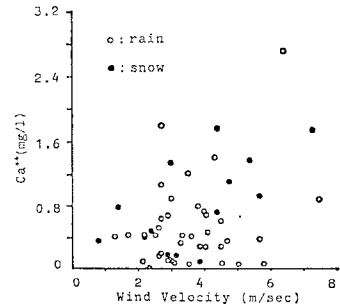


図-9 Ca²⁺ 濃度と風速との関係

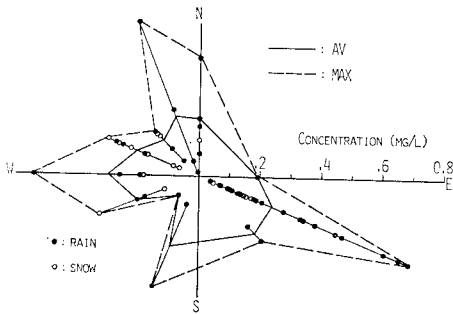


図-7 NO₃-N 濃度の風向別分布

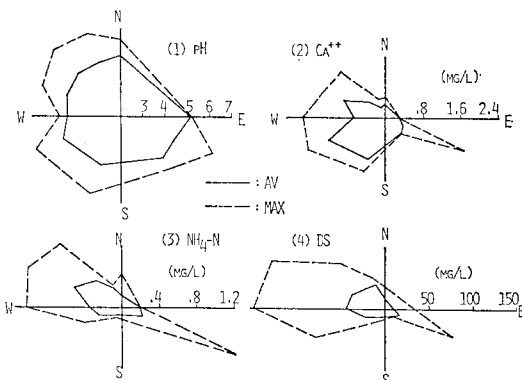


図-8 pH および Ca²⁺, NH₄-N, DS の濃度の風向別分布

5. 主成分分析

(1) 水質相互の関係

主成分分析法は、河川の水質環境の把握^{(25), (27)} や湖の水質構造の研究⁽²⁶⁾ などに応用され、成果をあげている手法の一つである。ここでは、降水について測定を行った全項目を対象として主成分分析を行い、どのような主成分が含まれているか、主成分でどの程度の説明が可能か、季節変化がどのように表わされるかなどについて検討を行った。用いた資料は、2年間の水質と水文因子の資料である。主成分分析は、一般に用いる特性値の数により解釈がかなり変化するといわれる。ここでは、14 項目の水質分析を行った 1980 年の場合と 80, 81 年両年度共通の 9 項目を用いる場合の 2 つのケースについて、それらに 4 項目の水文因子をそれぞれ加えて検討を行った。前者をケース A、後者をケース B とそれぞれよぶことにする。

表-1 に、各水質と水文因子の相互の相関係数をまとめて示した。これによると、pH を除く全項目が採水量と負の比較的高い相関を示しており、前述の洗浄効果が裏付けられている。各項目間では、Cl⁻ と Ca²⁺ が TS, DS との間に、COD は SS や T-IN との間に、NO₃-

表-1 相 関 係 数

	風速	採水量	pH	SS	DS	TS	Cl ⁻	COD-F	COD-T	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	T-IN	Ca ²⁺	T-P	PO ₄ -P
風速	1.0	.065	-.027	.020	.273	.233	.108	-.189	-.138	-.126	-.124	-.150	-.195	.003	.110	.064
採水量		1.0	.019	-.531	-.449	-.511	-.501	-.504	-.442	-.323	-.315	-.545	-.632	-.641	-.187	-.288
pH			1.0	-.118	.082	.082	-.066	-.339	-.309	-.124	.620	-.354	-.270	.025	-.081	-.372
SS				1.0	.551	.718	.607	.571	.718	.447	.483	.528	.526	.601	.218	.376
DS					1.0	.977	.872	.331	.310	.099	.510	.211	.281	.704	-.174	-.055
TS						1.0	.885	.423	.445	.198	.550	.261	.371	.742	-.088	.052
Cl ⁻							1.0	.393	.357	.186	.454	.227	.326	.642	-.064	-.004
COD-F								1.0	.915	.310	.268	.548	.622	.440	.037	.467
COD-T									1.0	.327	.276	.492	.585	.457	.164	.520
NH ₄ -N										1.0	.282	.104	.555	.291	.227	-.102
NO ₂ -N											1.0	.007	.253	.481	-.205	-.101
NO ₃ -N												1.0	.877	.304	.256	.587
T-IN													1.0	.438	.286	.431
Ca ²⁺														1.0	.108	.112
T-P															1.0	.306
PO ₄ -P																1.0

N は PO₄-P との間などにそれぞれ比較的高い相関がみられる。これらから、たとえば DS の中で約 35% は Cl⁻ が占めることなどが認められた。逆に、相関のほとんどない項目として NH₄-N と T-P とがあり、これらは 1 回ごとの濃度変動も大きく、一定の傾向を把握することは困難であった。

(2) 結果と考察

まず初めにデータ数 34 のケース A について、各主成分の固有値と寄与率、因子負荷量の検討を行った。これによると第 1 主成分は TS と Ca²⁺ との相関が最も高いが、他のほとんどの項目ともかなり高い正の相関をもつ成分で、採水量とは負の相関をもっており、結局濃度の大きさを表わす成分と考えられる。この寄与率は約 36% であった。第 2 主成分は pH とは負の、NO₃-N とは正の比較的高い相関をそれぞれもつが、他の項目との相関は小さく、酸性の度合を示す成分と考えられる。第 3 主成分は、NO₂-N と正の、風速と負の比較的高い相関をもち、NO₂-N の濃度または気象状態を表わす成分と思われる。そして第 4 主成分は、気温および T-P と高い相関をもち、季節または T-P 濃度を表わす成分と考えられる。このほかに固有値が 1.0 以上の主成分が 2 つあったが、明確な意味を見出すことはできなかった。以上 4 つの主成分の累積寄与率は約 67% であったが、約 1/3 はこれらだけでは説明できないことを示している。これは降水の水質がさまざまな因子に影響されて変化することを示していると思われる。

第 1 主成分 z₁ と第 2 主成分 z₂ との累積寄与率は約 48% にすぎないが、この 2 つの主成分の因子負荷量の関係を項目別に 図-10 に示した。これによると水質をいくつかのグループに分けることが可能である。一般にこの図上で、半径 1 の円周に近い位置を占める項目は、z₁ と z₂ だけでその変動のもつ情報のほとんどすべて

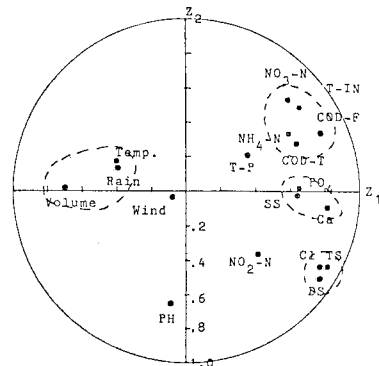


図-10 主成分 z₁ と z₂ に対する各水質項目の因子負荷量

が説明される特性値を示す²⁹⁾が、これに含まれる項目としてまず DS, TS, Cl⁻, 次いで COD-F, Ca²⁺, T-IN, NO₃-N などが挙げられる。これらに近いものも含め、DS, TS, Cl⁻ が一つのグループ、Ca²⁺, PO₄-P, SS が一つのグループそして NH₄-N, NO₃-N, COD などが一つのグループをそれぞれ形成していると思われる。最初のグループは、Cl⁻ などから海水や季節風の影響を強く受ける水質、最後のグループは NO₃-N や COD などから大気汚染に係る水質そして 2 番目のグループはこれらの中間に位置し、SS や Ca²⁺ などから土ほこりなどに関係する水質とそれぞれ考えることができる。これに対し T-P, NO₂-N と pH は、これらのグループとは異なる場所にそれぞれ位置し、これら以外の要因の影響も受けている水質と考えられる。

次に z₁ と z₂ のスコアをデータごとに求め、月別変化として 図-11 に示した。これを大局的にみると、冬の 1, 2 月は z₁ のスコアが大きく、春になると徐々に z₂ のスコアが増えて初夏までこの傾向が続く。夏から秋にかけては z₂ のスコアが正から負へと変化し、秋は

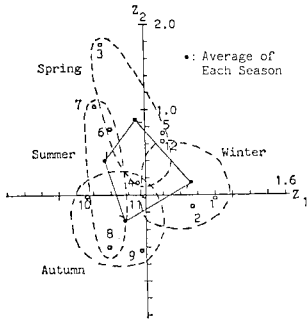


図-11 主成分 z_1 と z_2 のスコアの季節変化

z_1, z_2 ともに小さくなりまた冬に戻るといふ全体として反時計回りの季節変化が認められた。これは、春から秋にかけては降水の酸性の割合に変化が生じていることと、冬には特に濃度が增大することを意味しており、秋田市における降水の全体としての季節変化を示していると思われる。

ケースBについても、第1主成分は濃度の大きさ、第2主成分は $\text{NO}_3\text{-N}$ または気象状態、第3主成分は酸性の割合そして第4主成分は季節をそれぞれ表わす成分が得られ、ケースAとほぼ同じ主成分が抽出できた。したがって秋田市においては、これら4つの成分が降水の水質変化に全体として寄与していることを確認することができた。

6. 水質と負荷量の季節変化

(1) 水質の季節変化

a) 月平均水質

各水質ごとの月別平均値を、1980年度についてまとめて表-2に示した。まず pH は、3.80~5.36 の間にあり、1980, 81 両年度の平均値がそれぞれ 4.96, 4.34 の酸性を示した。大気中の CO_2 と平衡状態にある純水の pH は理論的に 5.6 くらいといわれ^{31,30)}、酸性の判断はこの値をもとに決められるが、本研究における pH 値は大半が酸性を示した。Barrett ら³¹⁾は、冬に酸性が最大になり春の終わりに最小になる季節変化があり、こ

れは冬期の暖房と風向によることを報告している。が、秋田市においては pH についてはそのような明瞭な季節変化は認められなかった。

次に DS は、春から夏の間は 10 mg/l 前後と比較的小さいが、秋から冬にかけて徐々に大きくなり、数十 mg/l を記録するなど明瞭な季節変化が認められた。同じ傾向は Cl^- についてもみられ、雪の場合には 100 mg/l を越える濃度を記録することもあった。これは、北西の季節風に運ばれてくる海塩粒子に大きく影響されているためと思われる。

窒素関係の水質では、 $\text{NH}_4\text{-N}$ について DS ほどではないが冬に濃度がやや大きくなる傾向がみられ、これは冬期に降水量が少ないことや後述の雨と雪との違いによる影響が大きいと考えられる。これに対し $\text{NO}_3\text{-N}$ は、月ごとの濃度変化は小さく比較的一定の値を示している。したがって $\text{NH}_4\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N}$ の比率も、夏は小さく冬は大きくなる変化がみられ、1980, 81 両年度の平均値がそれぞれ 1.60 と 0.83 であった。81年度の比率が小さいのは、降水量が多く $\text{NH}_4\text{-N}$ の濃度が特に小さくなったためで、後述するが $\text{NH}_4\text{-N}$ 負荷量には両年度の差はほとんど認められなかった。

このほか T-P は、濃度が小さくかつ一雨ごとに変動が大きい特徴をもち、平均値は約 0.03 mg/l であった。本研究では認められなかったが Nicholls ら³²⁾は冬に P の濃度が小さくなる傾向を報告している。秋田市におけるこれらの濃度は、渡辺³³⁾によると他の山林地域よりはやや大きいが都市域等と比べて小さく、わが国の中で比較的人為的汚濁の少ない地域であると思われる。

b) 雨と雪の水質

わが国の日本海側の地方は豪雪地帯として知られる。秋田市における冬期の横なぐりの雪もこの地方の気候的特性といえ、これを水質の面から検討することも重要と思われる。

1981年の降水の水質データを雨と雪に分け、それぞ

表-2 降水中の水質成分の月平均濃度

年月	pH	SS	DS	TS	Cl^-	Ca^{++}	T-P	$\text{PO}_4\text{-P}$	COD-F	COD-P	COD-T	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	T-IN	E220	E250
81. 4	4.40	—	20.7	—	4.76	0.89	—	—	2.29	1.19	3.48	0.093	0.007	0.206	0.306	—	—
5	4.13	8.83	10.2	19.0	2.01	0.24	0.048	0.016	1.55	1.07	2.62	0.207	0.019	0.287	0.512	0.501	0.129
6	4.26	1.83	7.97	9.80	1.36	0.06	0.014	0.011	1.68	0.64	2.32	0.096	0.002	0.273	0.371	0.350	0.149
7	3.80	1.70	11.0	12.7	2.44	0.38	0.011	0.002	1.54	0.16	1.70	0.193	0.006	0.247	0.446	0.493	0.031
8	5.08	3.40	14.9	18.3	4.50	0.33	0.054	0.002	0.841	0.39	1.23	0.158	0.037	0.176	0.371	0.400	0.235
9	4.41	7.25	24.1	31.4	0.98	0.36	0.034	0.009	0.940	0.43	1.37	0.078	0.012	0.208	0.297	0.429	0.085
10	4.52	0.83	7.50	8.33	0.97	0.21	0.036	0.014	0.277	0.27	0.551	0.111	0.004	0.271	0.350	0.168	0.015
11	4.32	1.57	14.3	15.9	3.38	0.18	0.008	0.004	0.563	0.10	0.659	0.168	0.006	0.097	0.270	0.193	0.036
12	4.45	2.43	35.0	37.4	11.1	0.52	0.014	0.004	1.09	0.28	1.37	0.146	0.010	0.237	0.393	0.415	0.074
82. 1	4.34	4.07	45.3	49.4	12.3	0.71	0.055	0.051	2.00	0.16	2.16	0.309	0.014	0.219	0.542	0.589	0.177
2	4.16	2.85	50.3	53.1	12.9	0.61	0.020	0.013	2.43	0.21	2.64	0.303	0.008	0.278	0.589	0.656	0.141
3	4.20	3.33	8.33	11.7	3.03	0.39	0.026	0.005	1.49	0.15	1.64	0.430	0.019	0.274	0.723	0.489	0.090
平均	4.34	3.46	20.8	24.3	4.97	0.41	0.029	0.012	1.39	0.42	1.81	0.191	0.011	0.231	0.433	0.426	0.106

(-)

(mg/l)

(-)

表—3 雨水および雪水中の水質成分の平均濃度

	n	SS	DS	TS	Cl ⁻	Ca ⁺⁺	COD-F	COD-P	COD-T	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	T-IN	PO ₄ -P	T-P	pH	E220	E250
雨	28	3.39	14.4	17.8	3.88	0.287	1.33	0.37	1.70	0.165	0.014	0.227	0.406	0.008	0.030	4.36	0.378	0.099
雪	6	3.27	46.4	49.7	12.4	0.674	1.96	0.22	2.18	0.287	0.012	0.235	0.534	0.023	0.036	4.44	0.569	0.146

(mg/l) (-)

れの平均値を求めて表—3に示した。これによると、雪の水質は一部を除き雨よりもかなり濃度が大きいことが認められる。特にDSとCl⁻についてはそれぞれ約3.2倍雪の方が濃度が大きく、またCaは約2.3倍、NH₄-Nは約1.7倍、紫外吸光度も約1.5倍の大きさであった。これに対しT-PやNO₂-Nについては大きな相違は認められなかった。また1980年のデータからも全体として同じような傾向が認められた。これらの濃度差は、海水起源のエロゾル量の増加や洗浄効果の相違、風向などに関係していると思われ、日本海側の地方では特に冬期に大きな負荷量を受けていることが推察できた。

雪の化学成分については、新潟県での結果を小倉²⁰⁾が示しているが、それによるとNH₄-NやT-INの値は小さいがCl⁻やKMnO₄消費量は大きいことが認められる。また田淵²¹⁾は、NH₄-NやCODは山岳地では小さいが市街地では数倍大きくなり、大気汚染の影響の強いことを示している。このように雪は、海水起源のエロゾルや大気中の汚染物質を、季節の影響もあって雨よりも多量に含んでいる可能性があり、水域での融雪時の水質的な影響については今後十分検討する必要があると考えられる。

(2) 降水による負荷量の推定

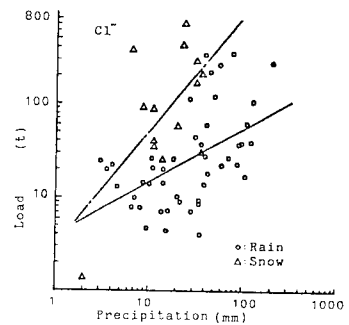
a) 一雨降水量と負荷量との関係

これまでの結果から、秋田市における降水の水質は季節変化のみられる水質が多いことや項目によっては河川などの表面水の水質よりも大きいものもみられ、水域への負荷量の供給源として無視できないことも予想された。そこでここでは、2年間の実測データをもとに、降水によりもたらされる負荷量を推定することを試みた。

降水による負荷量は、一般に降水量の絶対値に左右されるが、降水の水質は大気の大気汚染の程度を反映し、降水量の少ないときは濃度が大きく、多くなれば小さくなる性質も持っている。また雨と雪の水質は一般に濃度が異なり、負荷量も区別して考慮の方がよいことも考えられる。このように降水量と負荷量との関係は必ずしも明瞭でない面もあるが、ここでは基本的に一雨による負荷量は降水量に比例すると考え、両者を両対数紙上にプロットして降水量から負荷量を推定することを試みた。

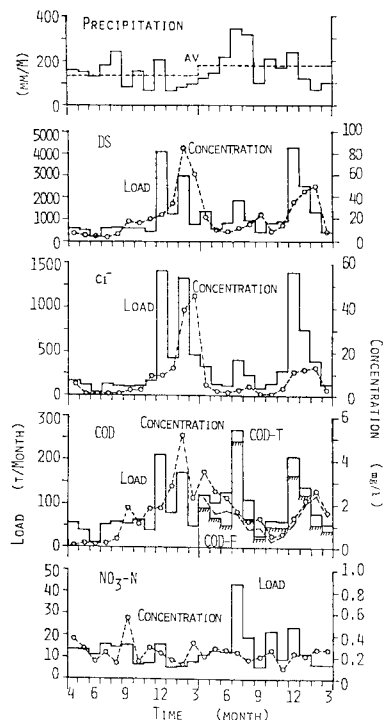
図—12には、一雨降水量と負荷量との関係を、一例としてCl⁻について示した。これによると、負荷量は

降水量が増すと増大する傾向が認められるが、一雨ごとの変動も大きく必ずしも直線的関係を示さないものもみられる。また雨と雪に分けると、同じ降水量でも一般に雪の方が負荷量が大きい傾向も認められる。



図—12 塩素イオン負荷量と降水量との関係

そこで雨と雪との区別の判定は、 $y = a \cdot x^b$ 型の回帰式の係数 a, b の95%信頼区間をそれぞれについて求め、各係数値が重複するかどうかによって行った。その結果同一の回帰式を用いて推定を行ったのは、資料数も少なかったSS, T-P, PO₄-P, Ca²⁺の4項目で、その他の項目については雨と雪とでそれぞれの回帰式を用いて推定を行った。



図—13 降水量および各水質成分の平均濃度と負荷量の月変化

b) 月間負荷量

月間負荷量は、一つの比較の目安として秋田市の面積、降水量と水質との積を一雨ごとに計算し、これを月ごとに総和することにより求めた。この際水質測定を行わなかった降水については前述の回帰式を用いた。図—13に、降水量とDS, Cl⁻, COD, NO₃-Nの月間負荷量と月平均水質の変化を1980年4月～1982年3月の2年間について例として示した。

まず降水量は81年の方が約34%増大したが、これは81年6～8月に月間最大約350mmを記録するなど降水量が多かったため、負荷量にも大きな影響を与えた。

DSの月間負荷量には、夏期に小さく冬期にはその数倍の大きさになるという明瞭な季節変化が認められた。たとえば12～2月の3か月間の負荷量は約8000～8300tで、他の時期の2～5倍の大きさである。Cl⁻負荷量にも同じ季節変化がDS以上に明瞭に認められ、冬期間の負荷量は他の時期の3～11倍の大きさを示した。DS負荷量に占めるCl⁻負荷の割合は、春から夏にかけては20%前後であるが、冬期には30～40%まで増大している。年間負荷量は、80年、81年についてDSがそれぞれ13100t, 15900tと81年の方が約20%増大したが、Cl⁻については両年とも4500t前後と変化なく、降水量の増加に対応しなかった。またこの値は、東京におけるCl⁻負荷量²⁰⁾に比べ3.7～8.7倍の大きさであった。このような傾向は、DSやCl⁻が日本海沿岸地方に冬期に北西の季節風により大量にもたらされており、Cl⁻の方がよりその起源を海水に依存していることを示していると考えられる。

次にCOD負荷量は、DSと同じように冬期に大きくなる季節変化を示したが、81年の春から夏にかけては80年よりもかなり大きくなり、年間負荷量も50%以上

増大したのが特徴である。この変動の原因は明らかではないが、人為的な排出源も影響していると思われる。また全COD中の溶解性CODの割合は平均で約73%の値を示した。NH₄-N負荷量もCODと類似した、冬期の負荷量増大が認められたが、これはDSほどの増大ではなく、NO₃-NやT-INなどと同様に年間を通して比較的一定した負荷量を示すことが特徴といえる。T-INの年間負荷量は、80年、81年がそれぞれ309, 361tであり、この中で春から秋にかけてはNO₃-Nの、冬はNH₄-Nの負荷量がそれぞれ大きい傾向が認められた。

c) 考 察

表—4には、80, 81年度の年間負荷量を単位面積当たり直してそれぞれ示した。また表—5には、窒素項目の負荷量について日本各地のデータと比較して示した。これらによると、本研究で得られた値は、窒素項目については霞ヶ浦や琵琶湖²¹⁾、筑波²²⁾における濃度よりも全体としてやや小さく、これは降水量が多いことやNH₄-Nの割合がやや小さいことに起因していると思われる。が負荷量は、筑波よりはやや小さいが東京²⁰⁾とほぼ同様の値を示し、また年度ごとの変化も少なかった。T-P負荷量については、日本各地で0.60～1.78g/ha/日と報告されている²¹⁾が本研究でも1.53g/ha/日とほぼ同じ値が得られた。工場の多い宇部市では同じく10.8g/ha/日と報告されており²¹⁾、これにも人為汚濁が大きな影響を与えていると思われる。

全体としてみると秋田市における降水による負荷量は、風送塩の影響でCl⁻負荷などはかなり大きくまた明瞭な季節変化をもっているのが特徴といえ、この上に比較的一定した、他の地域と同程度の人為汚濁による負荷量に加えられてもたらされていると考えることができる。

表—4 単位負荷量の年度別推定値

年	SS	DS	TS	Cl ⁻	Ca ⁺⁺	COD-T	COD-F	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	T-IN	T-P	PO ₄ -P	SO ₄ ⁻⁻	降水量
1980	—	28.5	—	10.0	0.730	1.94	—	0.370	0.0118	0.290	0.672	—	—	—	1610 mm
1981	4.60	34.6	39.2	9.67	0.691	2.99	2.24	0.364	0.0167	0.410	0.787	0.0558	0.0153	3.92	2161 mm
平均	—	31.6	—	9.84	0.711	2.47	—	0.367	0.0143	0.350	0.730	—	—	—	1886 mm

(t/km²・Year)

表—5 無機態窒素の濃度と負荷量^{20)～22)}

測定地および測定者	年	濃 度 (mg/L)				負 荷 量 (kgN/km ² ・Year)			
		NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	T-IN	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	T-IN
東 京 三 宅	1948	0.183	0.005	0.061	0.249	—	—	—	—
小 倉	1975～1978	0.204～0.347	0.001～0.003	0.146～0.255	0.351～0.605	340～430	1.8～3.6	240～340	582～844
霞 ヶ 浦	1974～1976	0.48	—	0.20	0.69	—	—	—	—
琵琶湖	1976	0.39	—	0.25	0.64	—	—	—	—
滋賀県	1977～1978	0.54	0.02	0.24	0.80	618	35	257	910
筑波	1929	0.16	0.012	0.047	0.219	282	20.2	80.6	383
秋田県大曲市	1980～1981	0.303	0.010	0.245	0.558	367	14.3	350	731

地上に降下した降水は、大地を流れて水域に至るが、この途中で大地や植物は物質の吸収や追加機能を持ちさまざまな水質変化を与える。たとえば田淵ら³²⁾は、山は物質の吸収機能を持ち沢水の COD, N, P の濃度は雨水よりも小さくなることや、農地からの流出水は雨水より濃度が大きいことなどを述べている。このように降水の濃度や負荷量は水域の水質汚濁にストレートに結びつくわけではなく、この間の変化についてはさらに詳細な研究が必要である。

7. 結 言

2年間にわたり降水の水質分析を行い、水質と負荷量の季節変化等について検討を行った。採水点や方法について改善すべき点は多々あるが、水域の水質変化を考えるうえで降水のもつ重要性を確認することができた。結果を要約すると次のとおりである。

(1) 降水の水質は、一雨ごとに濃度変化が大きい。一般に降り始めの濃度が一番高く、しだいに減少する傾向をもち、大気洗浄効果を反映していると思われる。

(2) 降水の濃度は大気汚染状態、降水量と季節に依存している。排出源の位置によっては風向にも関係し、特に冬期には DS, Cl⁻, COD, NH₄-N などの濃度が高くなる傾向がみられ、自然および人為汚濁相方の影響が考えられる。

(3) 雪の水質と冬期のその負荷量は雨水に比べて一般に大きく、融雪期の水域の水質変化に大きな影響を与えている可能性のあることが確認できた。

(4) 主成分分析の結果、降水の水質から濃度の大きさ、酸性の度合、気象や季節を表わす成分などを抽出することができた。また水質を、海水、大気、土ほこり等に関するグループにそれぞれ分けることも可能であった。

(5) 降水による負荷量は、DS や Cl⁻ などの明瞭な季節変化を示すものと、T-IN などの年間を通して比較的一定なものに分けられる。前者は風送塩の影響と思われる、冬期間の負荷量は他の時期の 3~11 倍の大きさを示した。

(6) N や P の負荷量は、日本の他の地域と比べて、工業都市を除けばほぼ等しい値を示した。

おわりに、本研究に関し多大なご協力をいただいた卒業生に対し心から感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) Likens, G.E. : Acid precipitation, Chemical and Engineering News, Nov. 22, pp. 29~44, 1976.
- 2) 中西 弘・浮田正夫・宇野良治・河合泰治 : N, P および水域における有機物生産よりみた負荷量等調査, 水質変化予測基本調査報告書, 土木学会, 1975.
- 3) 小林 純 : 水健康診断, 岩波新書, pp. 58~59, 1971.
- 4) 羽田守夫 : 雄物川の水質の変動特性とそのモデル化, 土木学会論文報告集, No. 265, pp. 73~81, 1977.
- 5) Eriksson, E. : Composition of Atmospheric Precipitation, Tellus, Vol. 4, pp. 215~232, 1952.
- 6) Johnson, A.H. and R.C. Reynolds, Jr. : Chemical Character of Head Water Streams in Vermont and New Hampshire, Water Resources Research, Vol. 13, No. 2, pp. 469~473, 1977.
- 7) Frizzola, J.H. and J.H. Baier : Contaminants in Rainwater and Their Relation to Water Quality, Water and Sewage Works, August, pp. 72~75, 1975.
- 8) Kennedy, V.C., G.W. Zellweger and R.J. Avanzino : Variation of Rain Chemistry During Storms at Two Sites in Northern California, Water Resources Research, Vol. 15, No. 3, pp. 687~702, 1979.
- 9) Junge, C.E. : The Distribution of Ammonia and Nitrate in Rain Water over the United States, Transactions of American Geophysical Union, Vol. 39, No. 2, pp. 241~248, 1958.
- 10) Angstrom, A. and L. Hogberg : On the Content of Nitrogen in Atmospheric Precipitation in Sweden, 2., Tellus, Vol. 4, No. 4, pp. 271~279, 1952.
- 11) Nicholls, K.H. and C.M. Cox : Atmospheric Nitrogen and Phosphorus Loading to Harp Lake, Ontario, Canada, Water Resources Research, Vol. 14, No. 4, pp. 589~592, 1978.
- 12) Lewis, W.M. Jr. : Precipitation Chemistry and Nutrient Loading by Precipitation in a Tropical Watershed, Water Resources Research, Vol. 17, No. 1, pp. 169~181, 1981.
- 13) Dalal, R.C. : Compositions of Trinidad Rainfall, Water Resources Research, Vol. 15, No. 5, pp. 1217~1223, 1979.
- 14) Pierstorff, B.W. and P.L. Bishop : Water Pollution from Snow Removal Operations, ASCE, Vol. 106, No. EE 2, April, pp. 377~388, 1980.
- 15) Reid, J.M., D.A. Macleod and M.S. Cresser : Factors Affecting the Chemistry of Precipitation and River Water in an Upland Catchment, Journal of Hydrology, Vol. 50, pp. 129~145, 1981.
- 16) Siegel, D.I. : The Effect of Snowmelt on the Water Quality of Filson Creek and Omaday Lake, Northeastern Minnesota, Water Resources Research, Vol. 17, No. 1, pp. 238~242, 1981.
- 17) Christophersen, N. and R.F. Wright : Sulfate Budget and a Model for Sulfate Concentrations in Stream Water at Birkenes, A Small Forested Catchment in Southernmost Norway, Water Resources Research, Vol. 17, No. 2, pp. 377~389, 1981.
- 18) Dethier, D.P. : Atmospheric Contributions to Stream Water Chemistry in the North Cascade Range, Washington, Water Resources Research, Vol. 15, No. 4, pp. 787~794, 1979.
- 19) Beston, R.P. : Bulk Precipitation and Streamflow Quality Relationships in an Urban Area, Water Resources Research, Vol. 14, No. 6, pp. 1165~1169, 1978.
- 20) 小倉紀雄 : 都市近郊の降水成分とその変化, 大気から海洋への汚染物質の移動研究報告, pp. 47~54, 1980.
- 21) 田淵俊雄・高村義親・鈴木誠治 : 雨と雪の中の窒素とリン, 水温の研究, Vol. 23, No. 1, pp. 13~22, 1979.
- 22) 安部喜也・横内陽子・大槻 晃 : 大気降下物中の栄養塩

- 量について，国立公害研究所研究報告，No. 6，pp. 79～83，1979.
- 23) Lewis, M.L. Jr. and M.C. Grant : Sampling and Chemical Interpretation of Precipitation for Mass Balance Studies, Water Resources Research, Vol. 14, No. 6, pp. 1098～1104, 1978.
- 24) 角階静男：雨水の分析，講談社，1972.
- 25) 羽田守夫：秋田市における降水の水質と負荷量について，第36回土木学会年次学術講演会講演概要集第2部，pp. 161～162，1981.
- 26) 安田正志・加藤善盛・白潟良一・高橋邦夫・向井松正：河川における水質環境の評価に関する研究，第13回衛生工学研究討論会講演論文集，pp. 13～19，1977.
- 27) 端 憲二：水質時系列の相関構造，農業土木学会論文集，第94号，pp. 23～31，1981.
- 28) 海老瀬潜一・勝部利之：多変量解析法による貯水池水質の評価，土木学会論文報告集，No. 269，pp. 81～94，1978.
- 29) 奥野忠一・久米 均・芳賀敏郎・吉澤 正：多変量解析法，日科技連，1971.
- 30) Barrett, E. and G. Brodin : The Acidity of Scandinavian Precipitation, Tellus, Vol. 7, pp. 251～257, 1955.
- 31) 渡辺義人：降雨の窒素，りん濃度と陸水域への負荷，環境創造，Vol. 9, No. 6, pp. 21～27, 1979.
- 32) 田淵俊雄・高村義親・久保田治夫・鈴木誠治：霞ヶ浦へ流入する栄養塩類の負荷と濃度，農業土木学会論文集，第66号，pp. 10～20，1976.

(1983.5.23・受付)