

1. 緒言

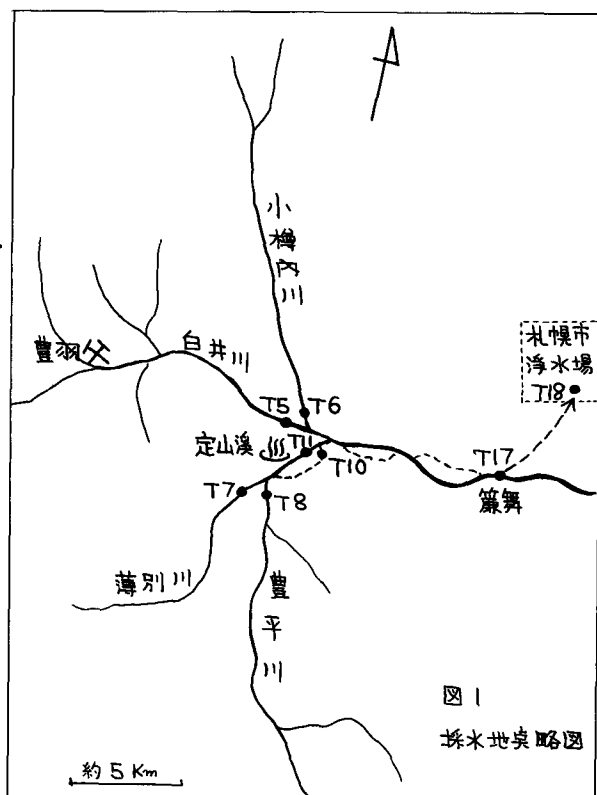
1.1. 目的

河川水、湖沼水、地下水、海水などにおける水質汚濁の問題を扱う際には、対象とする水系の種々の特徴をよく知らねばならない。河川水については、その特徴の一つとして、水質、流量などが時々刻々変化する動的性格があり、河川水の一般的な性質として、あるいはある河川水についての特定の性質として、どのような動的性格を有しているかを適確に把握する必要がある。これらのことは、たとえば水質汚濁の対策をたてる際に要求される水質と、水処理の方式、経費などと共に、河川水の動的性格に応じた排水放流基準を設定するなど、水質汚濁の問題を総合的に考えるために、また用水の取水、処理方式を最も合理的に決定するための資料としても重要である。

河川水の水質は、種々の環境要素によって支配されているが、水質変動の原因としては、a) 物質の供給源の諸性質、b) 流量変動による濃度変化、およびある系への物質の流入、混合、拡散状態の変化、c) ある環境要素の変化による水中での化学的、物理的変化の変動、などが重要なものと考えられる。そしてc)は、溶解ガス成分、チン素化合物、有機物、浮遊物質など、比較的变化を受け易い成分については重要であるが、他の普通成分については、あまり問題とならず実際にわれわれが観測できるのは、a)、b)の原因が重複した結果であることが多い。

そこで水質変動について検討する場合に、各成分の濃度がどのように変動するかというだけでなく、河川流量をも考慮に入れて、成分流出量の変動、さらに流量と成分濃度、成分流出量の関係、成分相互間の関係などをも検討することにより、水質変動の機構を知る手がかりになると考えられ、また他の水文学的諸資料と併せ検討することにより、河川水の流出解析への応用の可能性もあると思われる。

北海道、石狩川の一支流である豊平川は、上流部において硫化物鉱床よりの酸性鉱山排水、および含塩泉の温泉水による著しい汚染を受け、また積雪地の他の河川と同じく、融雪期には流量が著しく増大する。したがってこのような河川で水質の変動を



観測し、流量と併せて検討することは、水質変動の機構を解明する一つの手がかりになると考え、研究を行った。なお豊平川水系についての研究結果は、既にいくつか報告し、^{1)~6)} 今回の報告はそれらと一部重複するが、上述のような観点からまとめ直したものである。

1.2. 方法

豊平川水系の全般的な水質概況を知るための通常の水質調査の結果などから、上流部における水質を支配する主要要素を含んだ結果が観測できる地点として、図1に示したT17篠舞を選び、1961年より1965年まで毎週1回採水した約250の試料について水質分析を行った。そしてこれらの資料と、北海道電力株式会社が観測されている篠舞での河川流量の資料とを用いて、成分濃度、成分流出量の変動、それらと流量との関係、成分相互間の関係などを検討した。なおT17篠舞の地点から札幌市水道用水に取水されているが、T17とT18札幌市藻岩山場着水池の地点とでは、化学成分については、肉題とする変化は認められなかったため、採水の便宜上T18で採水した試料を用いることとした。

分析項目は、水温、pH、濁度、T-Re, Susp., Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , a3BX (アルカリ度), SiO_2 , $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, COD, および溶解性のFe, Mn, Znであり、これらのほかに、 Li^+ , Br, Fについても一部の試料について分析した。

分析法は、著者らの研究室で常用している方法であるが、詳しくは文献⁷⁾⁸⁾と参照されたい。

1.3. 豊平川上流部の概況

豊平川は、図1に概略を示したように、上流部の定山溪付近で、主要な三つの支流が合流し、その後は大きな支流の合流はなく中流部の篠舞に達している。白井川上流部に、阿基鉍鉱、方鉍鉱、黄鉍鉱を主成分鉱物とし、菱マンガン鉱、黄銅鉱などが伴われている鉍床と有する豊羽鉍山があり、多量の硫酸イオン、鉄、アルミニウム、マンガン、亜鉛を含む酸性の坑内水が大量に湧出しており、石灰処理をした後、白井川に排出している。また定山溪においては、蒸気沈留物 約300、の食塩泉の温泉水が多量に流入し、温泉街の下水も流入しているため、細菌汚染も著しい。

豊平川上流部での化学成分の供給源の概略をみるため、各支流からの化学成分供給量がどのような割合であるかを、各地点での試料の分析値と、流量とより算出した例を表1に示す。この表で、T9は、薄別川が豊平川に合流後の、定山溪より上流の地点であり、小樽内川T6と共に、この周辺での自然状態での川水の例とみることが出来る。また豊平川はT9地点より、発電用水としてとり入れられ、T11地点より下流で再び本流に戻っているため、T11地点での流量はきわめて少なく、したがって、T11地点での成分流出量は、ほとんど温泉に由来するものとみられる。これら成分供給量の割合は、同程度の流量時の他の観測においても、ほぼ同じであった。河川流量が大きく変れば、これらの割合も変るであろうが、流量が増大した時にこれらの各支流で流量観測を正確に行うのは困難である。そこで平常流量時には、このような割合であることと考へに入れて、T18地点での水質の変動の測定値から、推定することによるをければならない。

表1. 各支流よりの流出量 (1959年8月11日の測定値)

項 目 支流	流量 m ³ /sec, (%)	Cl ⁻ %	SO ₄ ²⁻ %	43Bx. %	Na ⁺ +K ⁺ %	Ca ²⁺ +Mg ²⁺ %	Mn ²⁺ %	Zn ²⁺ %
白井川 T5	1.08 (17)	2	37	4	3	26	90	96
小樽内川 T6	1.32 (21)	2	6	18	3	17	2	1.4
豊平川 T9	3.38	3	29	39	15	39	5	24
(荒山溪温泉) T11	0.43 } (62)	93	27	39	79	19	4	0.3
		371	184	346	317	96	60	7.3
		g/sec	g/sec	mg/sec	g/sec	g/sec	g/sec	g/sec

2. 水質の変動

2.1. 成分濃度の変動

T18観測点で1961年から1965年までに採水した約250試料の分析値果について、各成分の濃度範囲、算術平均値、標準偏差および変動率を示すと表2のようである。また表3に各年ごとの値をCl⁻, SO₄²⁻, SiO₂について示した。各成分ともかなりの濃度範囲にわたって変動しており、表2に示した新田⁹⁾による多摩川丸子橋での結果と比較すると、豊平川の変動が大きいことがわかる。

図2にニ、三の成分濃度および流量のヒン度分布を示したが、成分濃度の分布の型を確率紙を用いて検定すると、Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, 43Bx, SO₄²⁻, SiO₂などは正規分布と、COD, 流量は対数正規分布としていると認められる。Cl⁻, Mn²⁺, Zn²⁺はどちらかといえば対数正規分布に近似しているように思われる。この傾向は、新田⁹⁾が多摩川などについて得た結果とも似ており、一般に次のようなことが言えると思われる。

- (1) 川水中の化学成分濃度の経時変化は、正規分布に近似するものが多い。
- (2) 特定の物質供給源(汚染源)による影響が著しい場合は、正規分布よりは対数正規分布に近似する傾向にある。
- (3) COD, 濁度成分のように、地表での蓄積物が、降雨などにより、洗い流されているような成分では、対数正規分布をする。

2.2. 成分濃度と流量との関係

図3に、塩素イオン、硫酸イオン、比色ケイ酸の、濃度と流量との関係を示した。塩素イオンのように主として温泉に由来すると思われる成分では、流量の増加と共に、成分濃度は急激に減少し、双曲線的な関係にある。ナトリウムイオン、カリウムイオンは、塩素イオンと同じ傾向を示す。それに對し、ケイ酸のように主として岩石、土壌よりの溶出のような自然条件に支配されると思われるものは、流量の増加と共に濃度の成分が認められるが、減少の度合は塩素イオンよりはずっと小さい。このことは、流量の増大による単純な希釈としては説明がつかず、流量が増大するにつれ、川水中へのケイ酸の供給量もまた増大していると考えなければならぬ。硫酸イオンのように、自然条件、温泉水、鉱山排水の影響をともに考えなければならぬ成分では、前二者の場合の中間的な傾向を示して

いる。カルシウムイオン、マグネシウムイオン、アルカリ度などの成分は硫酸イオンと同じような傾向を呈す。マンガンイオン、亜鉛イオンなど、主として鉱山排水に由来するものは、濃度と流量との間には、それ程の相関が認められず、その排水方法に人為的條件が加わるためではないかと思われる。

表2 成分濃度の変動 (1961年～1965年)

項目 成分	濃度範囲	算術平均値 $\bar{x}$	標準偏差 S	変動係数 $S/\bar{x}$	多摩川丸子橋での 変動係数 $S/\bar{x}$ *
Na ⁺ mg/l	4.2 ~ 27.8	13.1	6.7	0.51	0.21
K ⁺ "	0.73 ~ 5.1	2.6	1.2	0.46	0.19
Ca ²⁺ "	4.3 ~ 15.2	10.3	3.1	0.30	0.09
Mg ²⁺ "	1.0 ~ 12.9	5.1	2.7	0.52	0.27
Cl ⁻ "	4.8 ~ 43	19.6	9.9	0.51	0.40
SO ₄ ²⁻ "	9.0 ~ 39	21.1	7.1	0.33	0.35
4.3Bx. mg/l	0.20 ~ 0.81	0.41	0.11	0.27	0.15
SiO ₂ mg/l	9.8 ~ 22	16.1	2.7	0.17	0.11
Mn "	<0.10 ~ 1.26	0.73			
Zn "	0.11 ~ 1.9	0.99			
COD, g/l	0.3 ~ 9.2	1.32			

* 新田の値を引用

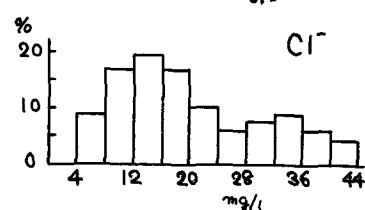
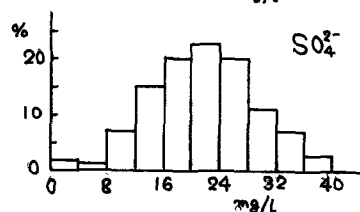
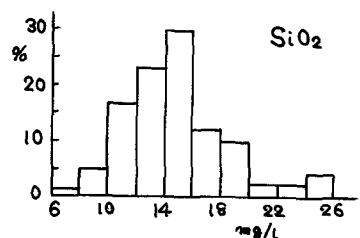


表3 一年ごとの成分濃度の変動

成分 年	Cl ⁻ mg/l		SO ₄ ²⁻ mg/l		SiO ₂ mg/l	
	濃度範囲	平均値	濃度範囲	平均値	濃度範囲	平均値
1961	7.6 ~ 42	21.5	16.0 ~ 30	21.7	12.8 ~ 22	18.5
1962	7.5 ~ 43	20.5	9.0 ~ 39	20.0	12.6 ~ 18.0	15.7
1963	5.8 ~ 27	15.7	10.8 ~ 27	15.8	9.8 ~ 18.0	15.2
1964	4.8 ~ 36	18.9	11.6 ~ 29	21.5	11.1 ~ 17.8	15.4
1965	5.8 ~ 42	20.8	14.8 ~ 37	25.3	12.2 ~ 21	16.7

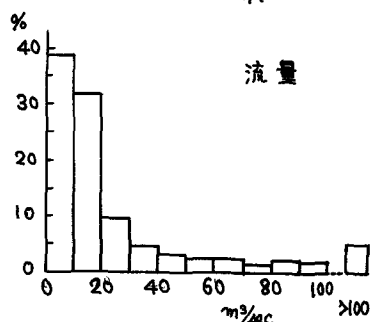


図2 ヒンズ分布

一般的に考えると、流量増大の原因となる降水あるいは融雪水の元である雪などに含まれている化学成分の含量は、河川水よりさらに小さいので、物質の供給量があまり変らないとすれば、流量が増大すると希釈の効果が強く表われるはずである。しかし実際には、物質供給源の方も、流量の増大を伴うような環境因子の変化により、供給の状態、量が変ることがあると思われる。前述の濃度と流量の関係からも、たとえば、流量が増大すると、温泉の流出量も増大すること、あるいは、流量が増大してもある程度の濃度までは、ケイ酸が速やかに供給されていることなどが考えられる。このようなことを、より明らかにするためには、成分流出量について検討することが必要である。

3. 成分流出量の変動

3.1. 成分流出量の算定方式

こゝで用いた成分流出量の算定は、次のような方法によった。

- 成分流出量は、成分濃度の分析値と流量より毎日の値を算定し、分析法のない日については、各成分濃度と流量との間にほゞ一定の関係があるので、前後の分析値を参考としながら流量より推定値を求めた。
- 各年ごとに一年間の分析結果より求めた算術平均値と、年間の総流量より、年間成分流出量を求める。
- 各年ごとに、毎日の流量のヒン度分布を検討し、最多ヒン度を示す流量範囲について、成分濃度と年間総流量より、年間成分流出量を求める。

以上のような三つの算定方式によって、年間流出量を算定し比較した例を示すと、表4のようである。

このように年間流出量の算定では、最も確からしい値が得られると思われる a) の方法に比べると、b), c) の方法では、過大な値とする可能性が大きい。またたとえば、豊平川においては、塩素イオンのように、ある特定の供給源が重要な役割を果たしており、流量が増加した場合でも、その供給量の増加率が、流量のそれよりも低いうような場合には、特に b) c) の方法による値が過大

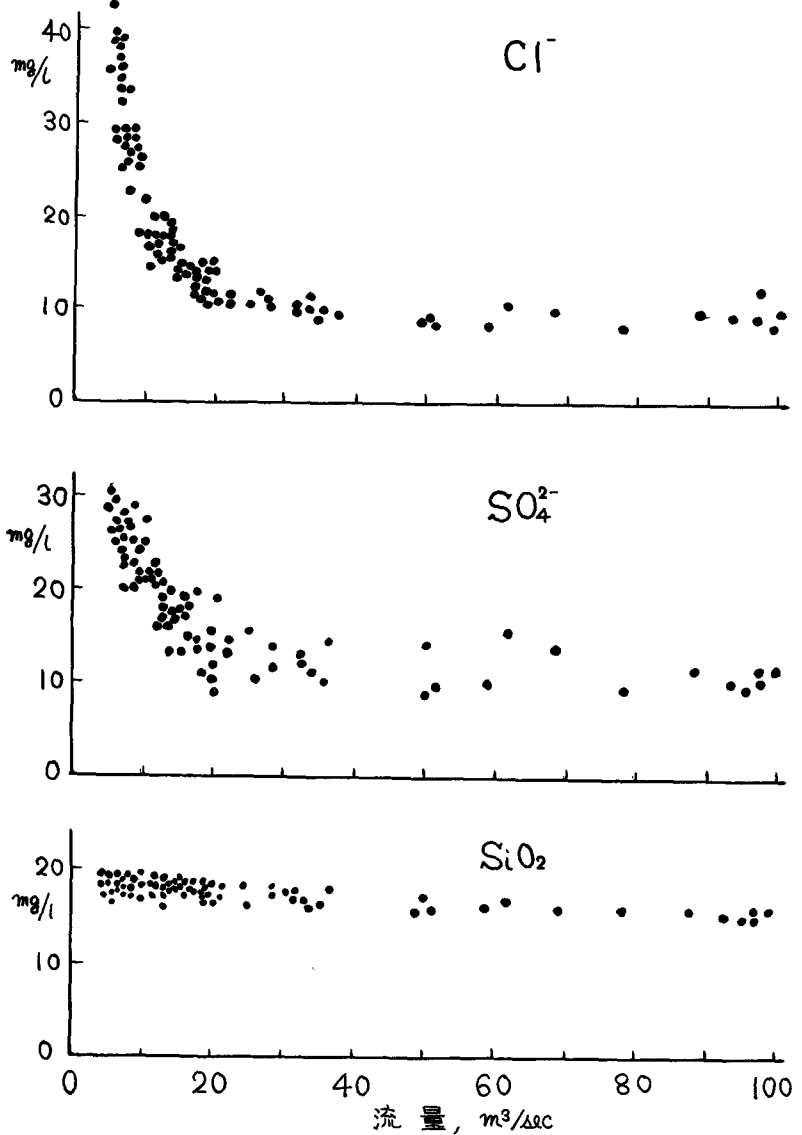


図3. 成分濃度と流量との関係 (1962, 1963年の資料)

表4 豊平川上流部の成分流出量 (1962年)

成分 算出法	Cl ⁻ 10 ³ ton/year	SO ₄ ²⁻ 10 ³ ton/year	SiO ₂ 10 ³ ton/year
(a)	10.4	12.9	11.7
(b)	16.9	16.5	13.0
(c)	14.5~36	16.3~32	12.9~21

(流量: $7.6 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{year}$)

となる可能性が強い。これに対して、ケイ酸のように主として岩石、土壌からの溶出というような自然条件に支配され、流量が変動しても濃度がそれ程変らないものは、いずれの方法によっても、それ程の差はでないことになる。

3.2. 年間の成分流出量

年間の成分流出量が、年によってどの位異なるかを、a) の算定方式による結果についてみると、表5のようになる。このように各成分によって多少異なるが、年によってかなりの差がみられることに注意すべきであろう。また、豊平川の流出量を石狩川と比較してみると、豊平川の年間の総流量、硫酸イオン、ケイ酸およびアルカリ度の流出量は、石狩川の約 $1/20$ であるが、塩素イオンは、約 $1/10$ となっている。

表5 年間の流出量の変動

項目 年	流量 $m^3/year$	Cl ⁻ $ton/year$	SO ₄ ²⁻ $ton/year$	SiO ₂ (比色) $ton/year$	43BX $ug/year$
1961	7.6×10^8	10.3×10^3	15.5×10^3	12.7×10^3	2.3×10^8
1962	8.3 "	10.4 "	12.9 "	11.7 "	3.5 "
1963	7.1 "	8.2 "	10.1 "	9.8 "	3.3 "
1964	6.4 "	7.5 "	11.3 "	9.2 "	2.5 "
1965	8.7 "	9.7 "	15.5 "	12.4 "	3.1 "

3.3. 成分流出量の季節的変動と融雪期の成分流出量

1961年から1965年までの資料から、流量、塩素イオン、硫酸イオン、ケイ酸(比色)の各項目について、

1ヶ月ごとの流出量を計算すると、図4のようになる。

この図からわかるように各年とも、流出量は積雪期に最

小となり、融雪期に急激に増大し、夏から秋にかけては、

多量の降雨による増大が時にみられるほかは、次第に減

少してゆく傾向が認められる。そして各成分とも、流量

との間に比例関係があるようにみられる。また融雪期の流出量が非常に多く、その年間流出量に対する割合を計算すると、表6のようになる。このことは、積雪期の河川の特徴として注目すべきであり、

3.1. で述べた成分流出量の算定方式 b) を用いる場合には、融雪期をど増水時の値をどのように扱うかが、結果に大きな影響を与えることを示している。

表6. 融雪期の流量と流出量 (%)

項目 年	流量	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂
1961	47	33	45	43
1962	46	35	47	41
1963	38	26	30	32
1964	44	25	37	39
1965	49	31	42	44

3.4. 成分流出量と流量との関係

3.4. 成分流出量と流量との関係

前項に述べた一月ごとの流量と成分流出量の間の関係を図に示すと、図5のようになる。各成分とも流量と成分流出量との間に正の相関関係がみられるが、詳しくみるとそれぞれ特徴がある。すなわちケイ酸は、流量が増大すると、流出量も増大するが、流量の大きい部分では流出量の増大がいくら

か小さくなるような傾向があり、また原点を通る曲線関係を示している。このことは、流量が増大して、ある程度の濃度まではケイ酸が容易に溶出してくるが、流量が著しく多くなってくると、希釈の効果があらわれてくることを示すものであり興味深い。

塩素イオンは、やはり正の相関を示すが、その曲線は原点を通らず、流量0で成分流出量は、約400 ton/month となる。実際には河川流量0ということはないであろうが、これは温泉水よりの塩素イオンの供給量の最低量とみなすことができる。また温泉水の影響を受けない河川水の塩素イオン含量は、5 mg/l 程度であり、流量が増大した場合にはこの値は、3 mg/l 以下になるから、これらの値から自然条件下で供給される塩素イオンの最大量を推定できる。この関係と図5に示される関係とを併せて検討すると、温泉水よりの塩素イオン供給量は、河川流量とともに増大するとしなければ説明がつかず、増水時においても 3/5 程度の塩素イオンは温泉水より供給されていると認められる。このことは後の項で述べるナトリウムイオン、リチウムイオン等との関係からも確かめられる。また一方、定山溪温泉の温泉の濃度は、豊平川の水位との間にある関係を持つ変動を示すことが知られているが、最大値/最小値が 1.2 程度であり、前述のことは、温泉水の湧出量が増大するとしなければならぬ。また温泉水の組成比の変動も問題とする程ではないから、塩素イオンの供給量が推定できれば、他の成分の温泉水よりの供給量も推定できる。

硫酸イオンについては、塩素イオン程顕著ではないが、やはり流量0の点で成分流出量が0とならない傾向が認められる。これは、温泉水、鉱山排水に由来するものが、かなりの割合を占めていることを示すものであろう。

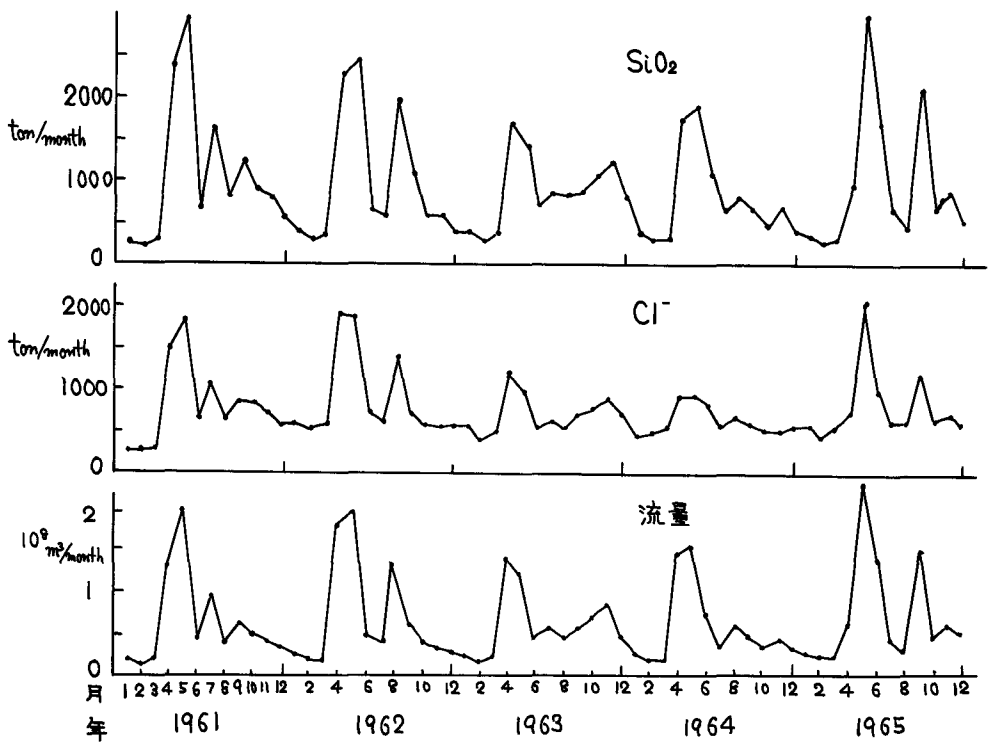


図4. 各月ごとの流出量の変動。

3.5. リチウムの分布よりみた考察

一般にある水系について、いくつかの物質供給源が考えられる場合に、主要成分とともに関連のある微量成分についても同時に検討すると、より適確な知見が得られることが多い。この場合、対象とする微量成分は、主要成分の中のいずれかと化学的性質が似ており、また水中で化学的変化を受け難いものでなければならぬ。このような観点から豊平川水系におけるリチウムについて注目して検討した。

豊平川上流部の各支流および合流後の本流でのリチウム含量、 Li/Na 含量比をみると、表7のようになり、温泉水の Li/Na は、温泉水の影響を受けていない河川水の Li/Na に比べて約1桁大きな値を示している。したがって流量の増大に伴ってナトリウムイオンの含量が変わった場合に、 Li/Na がどのように変わるかをみれば、温泉水に由来するナトリウムイオンの割合が推定できる。

表7. 豊平川上流部での Li/Na 含量比

採水点		Li/Na
小樽内川	T6	$(0.1 \sim 0.2) \times 10^{-3}$
白井川	T5	$(0.3 \sim 0.5) \times 10^{-3}$
薄別川	T7	0.4×10^{-3}
豊平川	T8	$(0.3 \sim 0.4) \times 10^{-3}$
“	T11	3.2×10^{-3}
“	T18	$(1.5 \sim 3.0) \times 10^{-3}$
定山溪温泉		$(3.7 \sim 4.0) \times 10^{-3}$

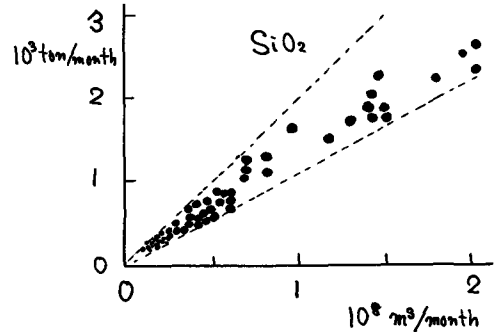
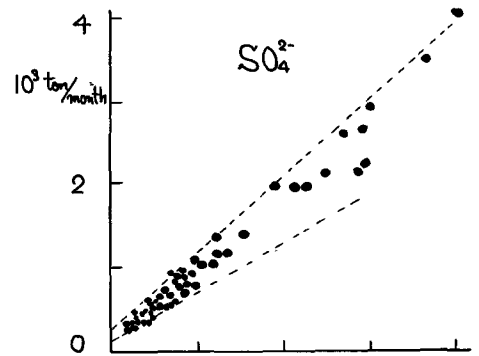
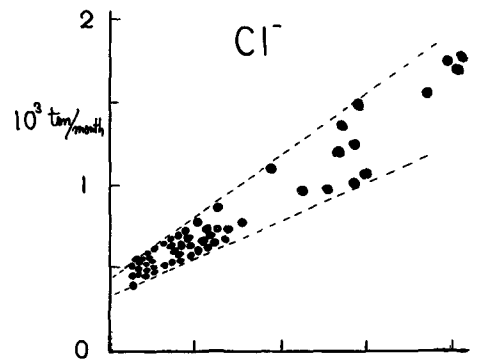


図5. 各月ごとの流出量と流量との関係

図6にナトリウムイオンとリチウムイオンの関係

を示す。この図からわかるように、 Na 含量が大きくなると、 Li/Na も大きくなり、温泉水の値に近づくが、流量が増大し Na 含量が小さくなると、 Li/Na も小さくなる。しかし流量が著しく増大した場合でも、 Li/Na は約半分になる程度であり、前項で塩素イオンについて述べた、流量が増大した場合でも温泉水に由来する割合が大きいということが、ナトリウムイオンについても言えることを示している。

4. 結 語

豊平川上流部での観測を例として、水質変動についての研究では、成分濃度の変動をみるだけでな

く、流量をも考慮に入れて、成分流出量の変動を検討し、化学成分の供給の機構を知る手がかりが得られ、またリチウムなどの微量成分に注目して検討すると、さらに有力な知見が得られることを示した。ここでは述べる余裕がなかったが、このほか、陰イオンの主要三成分間の関係を三角座標を用いて検討することも、温泉水、鉱山排水の影響

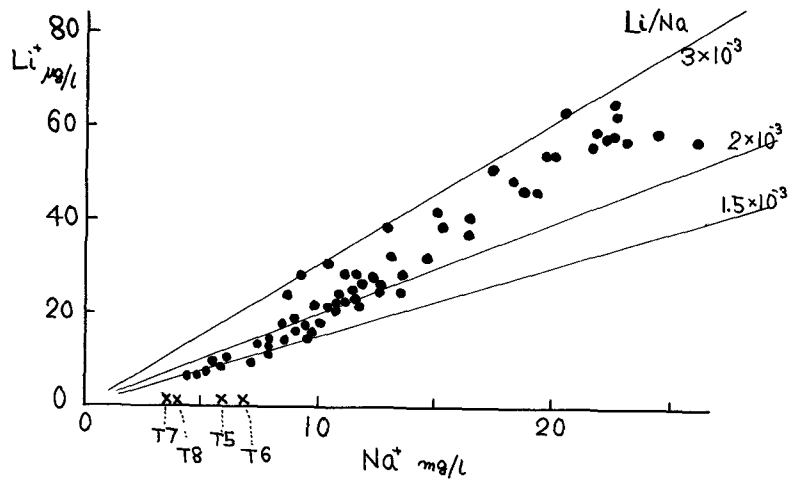


図6. Na^+ と Li^+ との関係. { ● は T18
x は他の地点

を知るのに有用であり、また他の成分間の関係を見ると、前述のようなことがさらにはつきりする。

このような考え方は、水質汚濁の問題を研究する場合に、その基礎知識として重要な、河川の動的性質を知り、成分流出の機構を解明するのに大切であると考ええる。

文 献

- 1) 桑原騎見, 那須義和, 他: 水質汚染と自浄作用についての研究—北海道豊平川水系について; 地球化学討論会講演要旨集, 98 (1960)
- 2) 那須義和, 江口静子: 豊平川水系の水質汚染についての研究; 地球化学討論会講演要旨集, 8 (1962)
- 3) 那須義和, 江口静子: 豊平川水系の水質汚染についての研究 (その2), 主として亜鉛について; 日化会16年会議講演要旨集, 150 (1963)
- 4) 那須義和: 豊平川の水質流出量の変動と汚染因子の影響; 地球化学討論会講演要旨集, 36 (1963)
- 5) 那須義和, 那須淑子: 豊平川水系におけるリチウム, 臭素の分布よりみた水質因子について; 地球化学討論会講演要旨集, 126 (1965)
- 6) 那須義和, 江口静子: 豊平川水系の化学成分流出量について; 地球化学討論会講演要旨集, 132 (1966)
- 7) 日本分析化学会北海道支部編: 解説“水の分析” (1966) 化学同人
- 8) 那須義和, 那須淑子: フレーム光度法による淡水中のリチウム, ストロニウム量の定量; 分析化学討論会講演要旨集, 53 (1967)
- 9) 新田正: 河川の水質の変動に関する研究; 東京工業大学学報 No. 20, 1 (1961)