

(25) 無機イオンの流出負荷量原単位と流出特性

SPECIFIC LOADINGS AND RUNOFF CHARACTERISTICS OF INORGANIC IONS

海老瀬 潜 一*

Senichi EBISE*

ABSTRACT ; Inorganic ions besides nitrogen and phosphorus have influence on the eutrophication of lake. The secular increase of inorganic ion loadings from a river basin by the accumulated influence of the massive fertilizer injection in agricultural land and air pollution including acid rain are forecasted. The specific loadings of inorganic ions for ten river basins were estimated on the basis of weekly observation data for one year. From the correlation analysis between specific loadings of inorganic ions and area ratios of land-use types in river basins, most of inorganic ions showed high correlation coefficients for urban and agricultural areas. But nitrate ion only become a high correlation coefficient for farmland area. In the correlation analysis among inorganic ions, those except nitrate ion have high correlation coefficients with one another. The seasonal changes in concentrations and loadings of inorganic ions were chiefly ruled by discharge and slightly by water temperature. In the period of storm runoff the concentrations of most inorganic ions did not steeply decrease and those loadings increased fairly. Particularly, the increase of potassium concentration among the cation group at the biggest peak of discharge during a storm runoff was recognized as well as nitrate and sulfate ions among the anion group.

KEYWORDS ; Inorganic ion, Specific loading, Concentration, Land-use type, Storm runoff

1. 緒 言

河川水中の無機イオン濃度は、流域内の地質や土壌、降水成分等を主に自然的な影響を反映するものであったが、近年においては、農地への大量の肥料の投入、生活系排水、産業系排水、酸性雨の土壌への影響を含む大気汚染など人為的な影響を強く反映するようになっている。無機イオンの中でも Cl が流域内の人口や工場・事業所排水量など人為的な汚濁の程度を反映することは、測定が容易でほとんど Cl に支配されている電気伝導度の値を通して知られている。また、排水処理がなされていなかったり不十分な排水を受け入れる河川では、 $\text{NH}_4\text{-N}$ や $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度が高く、これらに $\text{NO}_3\text{-N}$ や $\text{NO}_2\text{-N}$ を含めて湖沼の富栄養化との関係から注目されている。しかし、その他の無機イオンについては、定期的な1年間の観測を通して流量との関係をも把握した流出負荷量としての定量的な評価がなされていない。ただ、上水用原水として取水される地点で、浄水操作のための指標として一部の陽イオンが測定されているのみである。

湖沼等では、藻類の増殖に必要なだけの栄養塩や微量物質が必要な時期に存在するかどうか、逆に、増殖を阻害する物質の存在の有無とその程度が重要な問題である。したがって、需要側の藻類に対する供給側の流入河川の無機イオンの負荷量と流出形態を明らかにする必要がある。植物体構成元素の比率と河川や湖沼水中の元素存在比率の対応から見て、NとPのほかでは、KとSiが不足度の高い元素であり、Na, Ca, Mg, Cl, S等は前述の元素に比べて不足度が低いとされている¹⁾。元素によってその不足度に違いはあるけれども、これらの物質に他の種々の物質も加えて、流域からの流出負荷量の大きさと流出形態などの流出特性を明らかにすることは、湖沼の富栄養化対策だけでなく流域の汚濁化対策に有効である。ここでは、種々の土地利用形態を擁する流域の河川を対象に、流域の土地利用形態と流出負荷量の関係、水質項目間の関係、流出水質濃度や流出負荷量の流量との対応や季節変化特

* 国立公害研究所 水質土壌環境部 Natl. Inst. of Environ. Studies, Water & Soil Environment Div.

性などについて、毎週1回定時の1年間の定期調査や降雨時流出調査の結果に基づいて考察を行うことにする。

2. 調査の概要

調査対象の河川は何れも霞ヶ浦流入河川とその支川である。恋瀬川、山王川、園部川の高浜入に流入する3河川については1979年6月～1980年5月の1年間（年間降水量1,332 mm）に、境川、桜川、備前川、花室川、清明川、小野川、新利根川の7河川については1981年6月～1982年5月の1年間（同、1,151 mm）に毎週1回定時の流出負荷量調査を実施した²⁾。これらの河川を Figure 1 に河川名を□で囲んで示す。降雨時流出負荷量調査は、1979年から1986年までの間に恋瀬川の本川および支川、山王川、備前川において行っている。とくに、恋瀬川の支川では数多くの降雨時流出の観測を行った。

水質分析方法は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ およびClについてはオートアナライザーによる比色法、Na、K、Caおよび2価陽イオンについてはイオン電極法、CODについてはアルカリ性Mn法である。降雨時流出のデータのはほとんどは、Ca、Mgおよび SiO_2 がオートアナライザーの比色法、NaとKが蛍光光度計によっている。

3. 定期観測による河川流出負荷量とその特性

毎週1回定時の流出負荷量調査を行った各河川の流域特性は、Table 1 に示す通りである³⁾。他には、新利根川は灌漑期に他水系から大量の農業用水の導水があり、流量と流出負荷量とも1年間を通しての解析は他の河川と同様には行い難い。花室川は一部流域が下水道整備されてその排水は他水系に流出している。園部川の下流部にはし尿処理場放流水が流入している。境川では下流域に集中するハス田が水田の項に含まれている。恋瀬川流域には約7万頭の豚の飼育が行われているなどの特徴がある。各河川の流域の土地利用形態からこれら10河川を見ると、備前川と山王川が市街地河川、桜川、小野川、清明川、恋瀬川および園部川が田園地河川、境川と花室川が両者の中間的な性格の河川となっている。

Table 2 に無機イオンおよびCODの平均濃度と比流出負荷量を示した。また、Table 3 に各無機イオンにCODを含めた水質項目間の相関係数

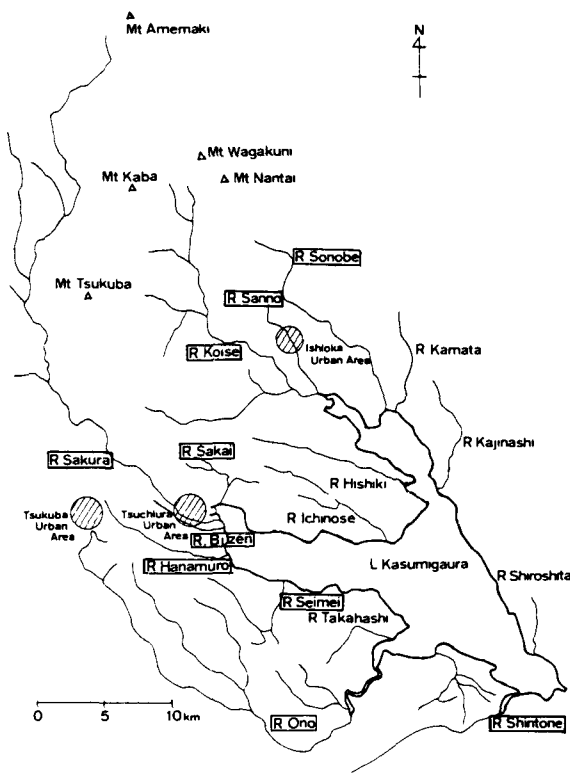


Figure 1 Influent rivers into Lake Kasumigaura

Table 1 Characteristics of watersheds of observed rivers.

	桜川	小野川	清明川	境川	花室川	備前川	新利根川	恋瀬川	山王川	園部川
流域面積 (km ²)	330.0	120.6	24.5	17.6	34.4	6.5	34.0	151.0	12.4	72.8
人口密度 (人/km ²)	281	554	541	902	1,068	1,939	1,668	365	1,807	346
林地面積 (%)	37	29	29	21	20	20	(9)	46	15	30
水田面積 (%)	25	20	22	16	14	21	(66)	20	12	19
畑地面積 (%)	23	32	32	30	27	10	(7)	24	34	38
市街地面積 (%)	13	17	16	33	37	44	(13)	9	38	12
平均流量 (m ³ /s)	3.21	1.25	0.36	0.24	0.79	0.086	2.52	2.38	0.47	1.65

Table 2 Mean values of concentrations and specific loadings of inorganic ions.

		桜 川	小野川	清明川	境 川	花室川	備前川	新利根川	恋瀬川	山王川	園部川
COD	平均濃度 (mg / l)	4 3	4 8	8 3	13.0	5.7	16 7	9 1	5.2	8 6	8.1
	比流出負荷量 (t / km ² / y)	1.33	1 54	3 94	4 92	4 39	6 87	21 41	2.45	10.58	5.48
NH ₄ - N	平均濃度 (mg / l)	0 40	0 22	1.08	1.69	0.48	3 47	0 52	0 46	1 00	2.29
	比流出負荷量 (t / km ² / y)	0.10	0 07	0 47	0 64	0 32	1 45	0 78	0 22	1.10	1.36
NO ₂ - N	平均濃度 (mg / l)	0 08	0 10	0 20	0 20	0 17	0.40	0.08	0.07	0 31	0.70
	比流出負荷量 (t / km ² / y)	0 02	0 03	0 09	0 09	0 12	0 16	0 21	0 03	0 37	0.42
NO ₃ - N	平均濃度 (mg / l)	1.46	1 82	2 43	0 98	2 75	0 56	0 58	1.52	1.18	2.37
	比流出負荷量 (t / km ² / y)	0.47	0.68	0.60	0 41	1 84	0 24	0.33	0.88	1 51	1.86
PO ₄ - P	平均濃度 (mg / l)	0 04	0 05	0 16	0 31	0 18	0 64	0 06	0 09	0 35	0 26
	比流出負荷量 (t / km ² / y)	0 01	0 02	0 07	0 12	0 13	0 26	0 03	0 05	0 38	0 14
Cl	平均濃度 (mg / l)	21.8	28 2	30 5	29 6	32 3	44 0	58.4	14.9	26.0	22 7
	比流出負荷量 (t / km ² / y)	6 2	9.1	13 7	12.6	23 0	18 0	78.7	6 7	29 5	15 2
K	平均濃度 (mg / l)	6 2	6.8	9.2	9 7	9.4	15 0	18 7			
	比流出負荷量 (t / km ² / y)	1.9	2 2	4.2	4 5	7.0	6 3	28.9			
Na	平均濃度 (mg / l)	8.5	10.9	14 4	14.4	14 8	26 0	41.9			
	比流出負荷量 (t / km ² / y)	3 0	3 4	6 5	6.5	10.8	10.5	53 1			
Ca	平均濃度 (mg / l)	11.8	12.4	14 1	10.5	19.3	14.7	12 5			
	比流出負荷量 (t / km ² / y)	3 7	4 0	6.3	4 9	13.7	6.1	30.6			
2 価陽 イオン	平均濃度 (mg / l)	20.6	22 1	23 8	18.8	32 8	26.1	24.9			
	比流出負荷量 (t / km ² / y)	59.2	7 2	10 5	8 0	23 1	10 7	54.9			

Table 3 Correlation coefficients among water quality indicators.

	COD	NH ₄ - N	NO ₂ - N	NO ₃ - N	PO ₄ - P	Cl	Na	K	Ca	2 価陽
COD										
NH ₄ - N	0.789									
NO ₂ - N	0.775	0.814								
NO ₃ - N	0.342	0.206	0.649							
PO ₄ - P	0.984	0.774	0.720	0.294						
Cl	0.883	0.560	0.667	0.555	0.876					
Na	0.862	0.673	0.938	0.407	0.860	0.965				
K	0.844	0.617	0.912	0.462	0.823	0.976	0.994			
Ca	0.352	0.031	0.497	0.896	0.331	0.886	0.759	0.796		
2 価陽	0.365	0.050	0.513	0.892	0.352	0.897	0.772	0.808	0.998	

を示した。

Clは人為的な汚濁の程度を示す指標としての COD と相関が高いほか、PO₄-P、Na、K、Ca および 2 価陽イオンとの相関が高い。Na と K の相関は高く、両者とも COD、PO₄-P、Cl など人為的な汚濁を反映する因子との相関は高く、Ca や 2 価陽イオンとの相関も高い。NH₄-N と NO₃-N の他の水質項目との相関の高低が逆の傾向で現われている。NO₂-N は低濃度かつ低流出負荷量であるが、Ca と 2 価陽イオン以外の水質項目との相関がいずれも高い。1 価の陽イオンの Na と K の他の水質項目との相関の程度がよく似た値となっている。2 価の陽イオンの主たる構成イオンは Ca と Mg であるため、2 価陽イオンと Ca の他の水質項目との相関がほぼ同程度であることは容易に理解できる。

Table 4 は、比流出負荷量と人口密度や流域内での各土地利用面積比率との相関を示したものである。COD、PO₄-P、Cl、Na および K は、人口密度や市街地面積比率との相関が高く、林地や水田の面積比率と負の相関が高い傾向にある。Ca は水田面積比率との負の相関が高いこと、2 価陽イオンは林地面積比率との相関が高く、土地利用形態との相関では Ca と 2 価陽イオンの傾向は異なった結果となった。NH₄-N は人口密度と相関があるが、他の因子との相関はあまり明確ではない。NO₂-N はいずれの因子とも相関は低かった。

当然のことながら、人口密度や市街地面積比率は人為的な汚濁を反映する因子として認められるが、林地面積比率は 2 価陽イオンを除いた水質項目とは負の相関が高くなる傾向が見られた。また、水田面積比率も林地面積比率

Table 4 Correlation coefficients between land-use types and specific loadings.

	人口密度	市街地	畑地	水田	耕地	林地
COD	0.809	0.686	0.078	-0.677	-0.276	-0.741
NH ₄ -N	0.601	0.474	-0.082	-0.270	-0.230	-0.518
NO ₂ -N	0.353	0.230	0.428	-0.495	0.193	-0.458
NO ₃ -N	-0.011	0.007	0.569	-0.606	0.284	-0.192
PO ₄ -P	0.882	0.745	-0.066	-0.647	-0.412	-0.736
Cl	0.775	0.746	0.140	-0.794	-0.272	-0.831
Na	0.827	0.884	-0.479	-0.575	-0.756	-0.850
K	0.783	0.877	-0.395	-0.648	-0.708	-0.873
Ca	0.316	0.507	-0.004	-0.692	-0.337	-0.563
2価陽イオン	-0.431	-0.395	-0.175	0.484	0.058	0.764

と同様の傾向となったが、その相関係数の値は林地に比べて小さくなった。この他、工場・事業所排水量や牛・豚の飼育頭数などの人為的な汚濁要因との相関分析も必要であろうが、土地利用形態と無機イオンの比流出負荷量との関係の強さは明らかとなった。

Table 2 の比流出負荷量は、面積当りの1年間の流出負荷量原単位であるが、市街地河川、田園地河川およびその中間的な性格の河川の3つ河川タイプに分け

Table 5 Ranges of specific loading of inorganic ions

	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	PO ₄ -P	Cl	K	Na	Ca	2価陽
流域面積当りの原単位 (t/km ² /y)	0.07~1.5	0.02~0.4	0.2~1.9	0.01~0.6	6~30	2~7	3~11	4~14	7~59
流域人口当りの原単位 (kg/人/y)	0.1~3.3	0.06~1.2	0.7~5.4	0.04~0.41	9~25	3.2~7.7	5~12	3~13	6~22

られるような値となっている。ほとんど全ての無機イオンが市街地河川、中間的な性格の河川、田園地河川の順に原単位の値が小さくなる傾向にあるが、NO₃-Nは他の無機イオンとは違って、上述の順で逆になくなる傾向にある。これら10河川の定期調査から得られた流出負荷量原単位は、Table 5 の上段に示す範囲となる。

かつては、地質や土壌、降水成分など自然的な要因に支配されていた無機イオンの流出負荷量は、近年では工場・事業所排水や家庭雑排水のほか、肥料等の投入に伴う土壌層からの溶脱や大気降下物の増加も強く反映していると考えられる。したがって、各無機イオンと土地利用形態、とくに市街地面積比率や人口密度との相関の高さからも明らかなように、面源負荷を背景として人為的な汚濁としての点源負荷の影響も大きく寄与していると判断できる。しかも定期調査は週1回の頻度であり、年間平均でおよそ4日に一度の頻度で一回16mm前後の降雨時流出の影響を十分反映しているとは言い難く、晴天時流出を主たる対象とした解析結果となっている。それゆえ、流域面積当りの流出負荷量原単位では市街地河川の値がかなり大きな値となっているが、流域人口当りの流出負荷量原単位は、一部例外はあるものの、田園地河川でも市街地河川でも余り変わらない値となり、Table 5 の下段のようにより狭い範囲に入ることになる。NO₃-Nは他の無機イオンと異って畑地面積との相関が見られるため、畑地面積当りの流出負荷量原単位として表示すると、1.4~6.8 ton/畑地面積km²/yとなるが、全ての負荷量を畑地面積に押しつけた形となっている⁴⁾。

これらの統計値は、毎週1回の調査頻度のため、流域面積が小さく流程が短い中小規模の河川では降雨時流出の影響も短く、その影響を十分反映しているわけではない。一般に、面源からの汚濁負荷は降雨を介して河川に排出されるため、懸濁物質だけでなく溶存物質においても降雨時流出による流出負荷量が晴天時流出の流出負荷量より大きくなる。これは、降雨時流出の流量増加時に流量の増加比率に対して無機イオンをはじめとする溶存物質濃度の減少比率が相対的に小さいため、その流出負荷量が晴天時流出の場合より大きくなるからである。実際、降雨時流出の流量ピーク時に濃度が増大する陰イオン物質もあり、流量ピーク時に溶存物質の流出負荷量はピークを呈することが多い⁵⁾。降雨時流出の流量の最大ピーク時前後で濃度ピークが見られるものはNO₃-N、SO₄および溶存ケイ酸の陰イオン物質だけでなく、後述するようにKをはじめとする陽イオンにもその傾向が見られるようになった。

このような無機イオンの降雨時流出特性は、降雨時流出を十分ではないが一部その影響を捉えている毎週1回の定期調査にも、高流量時の高流出負荷量として現われている。すなわち、毎週1回定時の52回の定期調査において、水質濃度の算術平均値(Σ濃度測定値/測定数)が流量加重平均濃度値(Σ流出負荷量/Σ流量)より小さくなる水質項目が多い⁶⁾。溶存物質については、溶存態のCOD(D-COD)が10河川で、D-Nが4河川で、NO₂-Nが3

河川で、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が7河川で、 $\text{PO}_4\text{-P}$ が2河川で、Kが5河川で、NaとCaが3河川で流量加重平均濃度が算術平均濃度を上回った。D-P、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、Clおよび2価イオンではいずれの河川でも算術平均濃度が流量加重平均濃度を上回っていた。なお、D-N、D-PおよびD-CODについては7河川のデータのみでの結果である。恋瀬川、山王川および園部川については、1979～1980年の前年の1978年6月～1979年5月にも同様の定期調査を実施していたが、この1年間の降水量が1092mmと少く、1978～1979年の年間流出負荷量が1332mmの降水量の1979～1980年の年間流出負荷量より小さくなる水質項目がほとんどであった⁷⁾。さらに、1978～1979年の定期調査では、降水量の少さもあって流量加重平均濃度が算術平均濃度を上回る水質項目や河川数が少ないという結果であった。

これらを河川ごとに見ると、9つの無機イオンについて、林地や耕地が全流域に占める比率の最も大きい桜川で5項目、市街地と耕地がともに流域で大きなウェイトを占める境川で3項目、市街地河川の備前川で2項目、田園地河川の小野川で2項目、一部に下水道普及流域を有する花室川で2項目、中間的な性格の清明川で1項目、他水系から大量の導水を受ける新利根川で1項目であった。Naから2価陽イオンまでの4項目の測定のない恋瀬川、山王川、園部川では、恋瀬川が $\text{NO}_3\text{-N}$ と $\text{PO}_4\text{-P}$ の2項目、山王川と園部川では $\text{NO}_3\text{-N}$ の1項目のみであった。市街地河川については $\text{NO}_3\text{-N}$ とK、田園地河川と中間的な河川については $\text{NO}_3\text{-N}$ 、K、Na、Caで流量加重平均濃度が算術平均濃度を上回る傾向が見られた。

4. 水質濃度と流出負荷量の季節変化特性

これらの無機イオンの濃度と流出負荷量の1年間を通して変化を見てみると、降水量や流量との関係に強く支配されているものの、それ以外に水温や気温の変化や水田の灌漑期間（5～8月）などの季節的な特徴が見られる。毎週1回で年間52回の定期観測値を6～8月の夏季、9～11月の秋季、12～2月の冬季、3～5月の春季に分け、13回ごとの算術平均値で各季節の比較を行った。Na、K、CaおよびClについて季節ごとの濃度平均値をFigure 2に示す。Na、KおよびCaの3つの陽イオンはほとんどの河川で6～8月が最大で3～5月が最小となっている。2価陽イオンは平均濃度の最大値が3～5月で、最小値は9～11月と他の陽イオンとは季節変化パターンが異

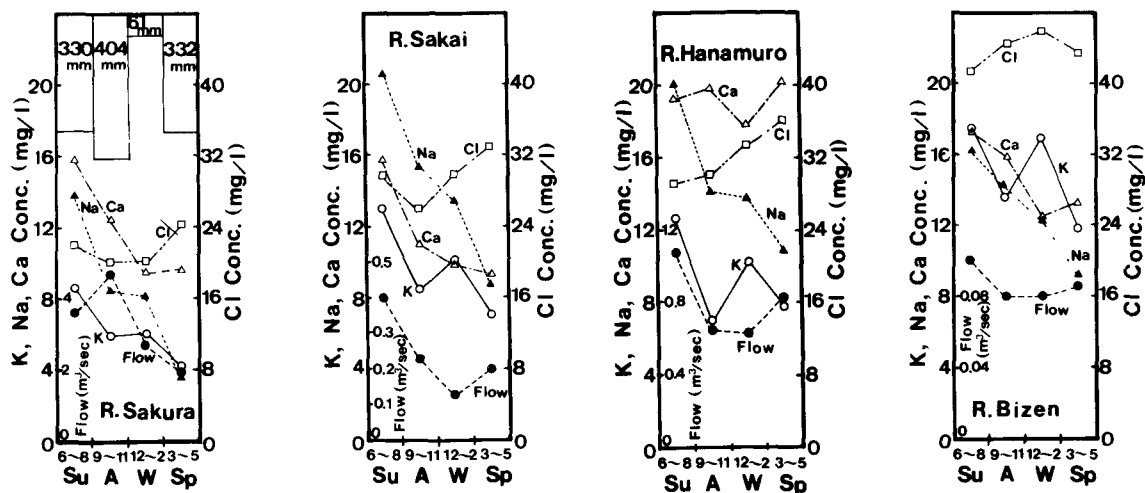


Figure 2 Characteristics of seasonal changes of inorganic ions

なっていた。陰イオンのClは最大値が3～5月あるいは12～2月、最小値が9～11月に現われる河川が多かった。

流量の季節ごとの最大値は普通なら9～11月に、最小値は12～2月あるいは3～5月となるが、実際には、他流域からの導水や地下水の汲み上げ等のある灌漑期の6～8月に最大値となる河川は7河川にもなった。水温の季節変化は、桜川を例にとれば、6～8月が最大値で24.2℃、9～11月が17.2℃、12～2月が最小値で5.7℃、3～5月が15.4℃であった。冬期の12月～2月の水温が低い時期は、降水量が極めて少く、流量が減少するために無機イオンの多くは高濃度を呈する。したがって、無機イオン濃度と水温の相関は高くなく、さらに濃度と流量の積である流出負荷量と水温との相関は見られない。

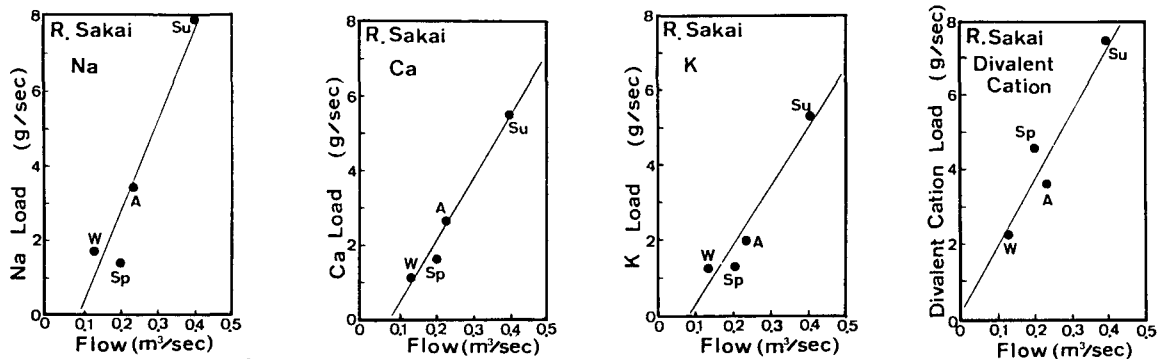


Figure 3 Relationship between inorganic ion loadings and flow of R. Sakai

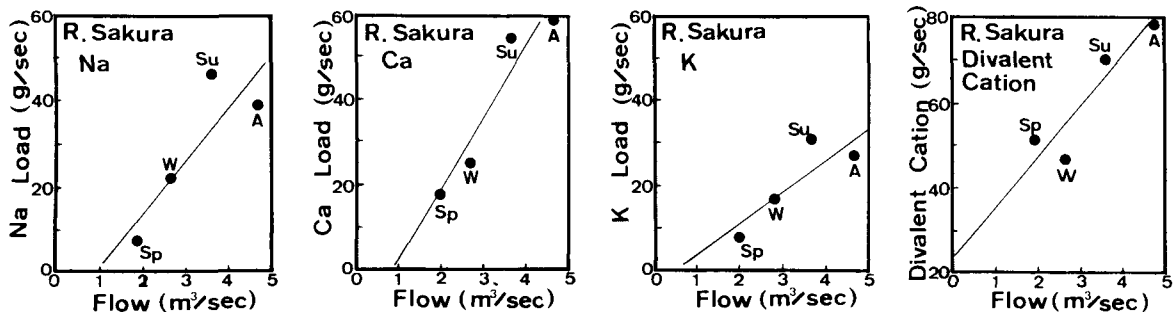


Figure 4 Relationship between inorganic ion loadings and flow of R. Sakura

流出負荷量の季節変化を流量との対応関係で捉えた2河川の例をFigure 3 と 4 に示す。これらの図より、流量の最大値に影響されて同じ季節に流出負荷量が最大値となる場合と、6～8月と9～11月の降水量に大きな差が見られないこともあって濃度の最大値に影響されて同じ季節に流出負荷量が最大値となる場合の2つに分類される。12～2月の冬季以外の各季節の降水量の差が小さかったこの1年間は、他からの導水や他の影響を見やすい条件にある。Na と K は 6～8月の濃度が最大値の季節に最大流出負荷量となることが多かった。例として示した桜川と境川のように流量の季節ごとの平均値が適当なバラツキで分布している場合は、無機イオンの流量増加に対する流出負荷量増加の傾向は明瞭に認められる。このように、無機イオンの流出負荷量の季節変化は流量の季節変化に大きく支配されており、これに降雨量と流量の対応から他水系からの導水や地下水の汲み上げによる灌漑用水の影響と、水温変化から6～8月の地温や水温の高さが表土層での有機物の分解や無機イオンの溶脱を促進する影響などが加わった結果と考えられる。一般に、灌漑期間には下流部の水田まで灌漑用水を確保するため、降水から推定できる流域の自流量を上回る流量が観測される河川も多い。しかも、灌漑期間の水田への施肥による河川水質への影響もあり⁸⁾、6～8月の無機イオンの流出の内訳についてはさらに詳細な検討が必要であろう。

5. 降雨時流出による流出特性

高流量時に流出負荷量が高くなることは先にも述べているが、高流量時に濃度上昇も起ることを、主として無機の陽イオンについて示すことにする。NO₃、SO₄、溶性ケイ酸の陰イオンが降雨による流量増加時に濃度上昇する現象については、first flush 時以外は濃度上昇することがない Cl との対比を含めて報告している⁴⁾。ここでは、茨城県の筑波山系を水源として霞ヶ浦高浜入に流入する恋瀬川の上流部支川で、互いに流域を接する3つの小河川での同一降雨の流出観測結果と、恋瀬川本川と霞ヶ浦の背水域付近で恋瀬川に合流する最も大きな支川の天の川および高浜入の入口で恋瀬川とともに霞ヶ浦に流入する3河川下流端での同一降雨の流出観測結果に分けて、無機陽イオンを中心にその流出特性を明らかにする。

(1) 河川上流部支川での流出特性

筑波山系の東南部を最上流とする小桜川(朝日橋地点、流域面積8.0 km²)、寺山沢(同6.3 km²)と大作沢(同3.1 km²)の合流直前の地点で同一降雨の同時流出観測を十数回実施している。全流域のほとんどが山地である溪流河川の大作沢、最上流部が山地で下流とともに農耕地面積のウェイトが増す寺山沢、下流部にわずかな水田部分が存在

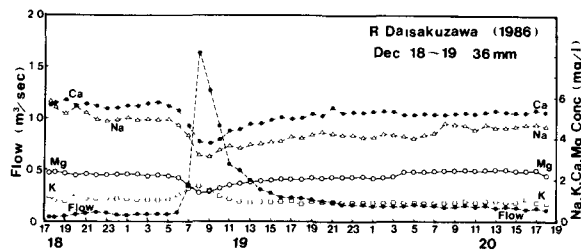


Figure 5 (a) Variations of cation concentrations during storm runoff.

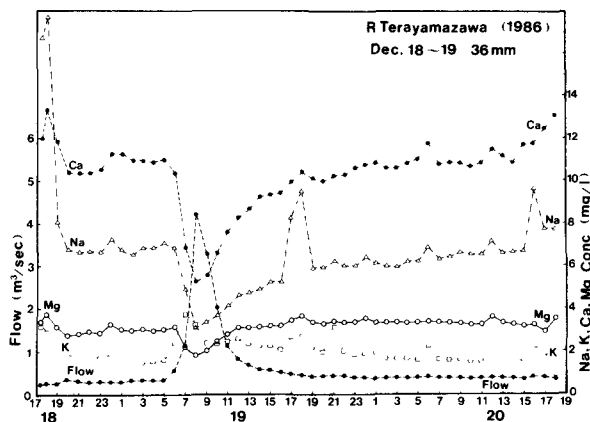


Figure 5 (b) Variations of cation concentrations during storm runoff.

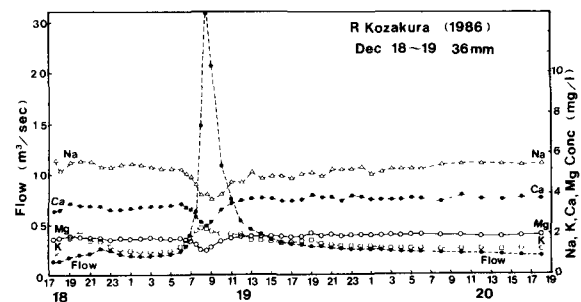


Figure 5 (c) Variations of cation concentrations during storm runoff.

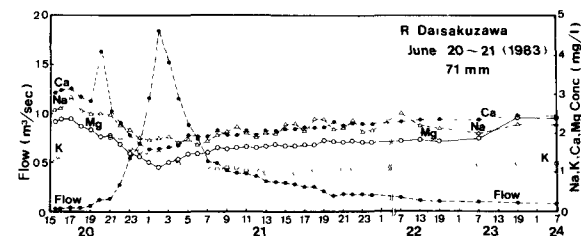


Figure 6 (a) Variations of cation concentration during storm runoff.

する小桜川は上流部で互いに流域を接している。

Figure 5 (a), (b), (c)は12月18～19日の36mmの降雨時流出の観測例である。この36mmの降雨のうちの32mmが6～9時の2時間強の間に集中した降雨であり、通常は降水量が極めて少い12月でありながら、この4日前の14～15日に37mmの先行降雨があった。流量の最大ピーク時付近でKのみが濃度ピークを呈し、Na, Ca, Mgは濃度減少を示し、その後、降雨直前の濃度レベルに徐々に戻って行く変化となっている。また、小桜川においては、流量ピーク後の11時以降にCaとMgがわずかながら降雨直前の濃度を上回る状態が持続している。寺山沢でもMgについて同様の傾向が見られた。Figure 6の(a),(b)(c)の6月20～21日の71mmの場合は、降雨による流量増加とともにK濃度が上昇し、流量ピークより先に濃度ピークに達し、流量ピークの後半まで降雨以前より高い濃度レベルを維持した後、ほぼ降雨直前の濃度レベルで推移する。また、Caは流量ピーク後の流量減減状態の後半より濃度上昇を始め、その後も降雨直前より高いレベルを維持しているのが小桜川で確認できる。MgもCaと同様の傾向にあるが、流量減減状態での降雨以前の濃度をわずかに上回る程度であった。6月20～21日の先行降雨としては、12～13日に40mm、17日に1mm、18日に3mmという状態であった。Figure 7は11月2日の12mmという小降雨量の降雨時流出で、Figure 5の小桜川の朝日橋より下流で大作沢と寺山沢が合流した川又川に小桜川が合流する直前の小桜橋（流域面積17.6km²）での観測例である。上流部の朝日橋に比べて水田と畑地の農耕地面積の全流域面積に占めるウェイトがかなり大きくなっている。KやCaのほかにNaも流量ピーク時付近で濃度上昇を示している。12mmというもっとも降雨量の大きな降雨時流出のfirst flushに近い降雨条件であるが、小桜川の最下流ではゆっくりとした流量ピークに対して、Na, K, Caの無機イオンの濃度増加が認められた例である。

このようにKはほとんどの降雨時流出において流量ピーク前後での濃度上昇が見られ、CaとMgは降雨量の少い、したがって流量ピークの小さな降雨時流出に濃度増加が認められる。Naの降雨時流出の流量増大時に濃度上昇を示

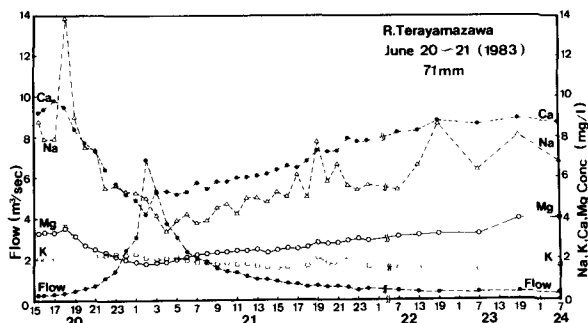


Figure 6 (b) Variations of cation concentrations during storm runoff.

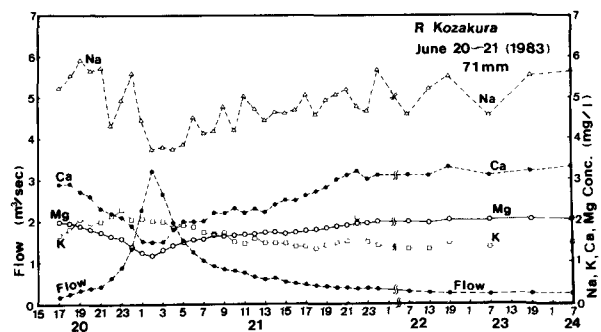


Figure 6 (c) Variations of cation concentrations during storm runoff.

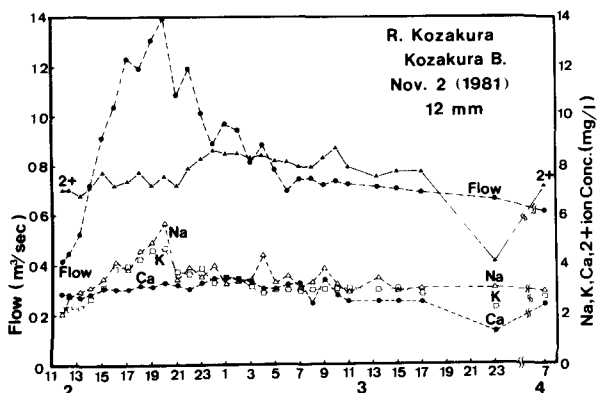


Figure 7 Variations of cation concentrations during storm runoff.

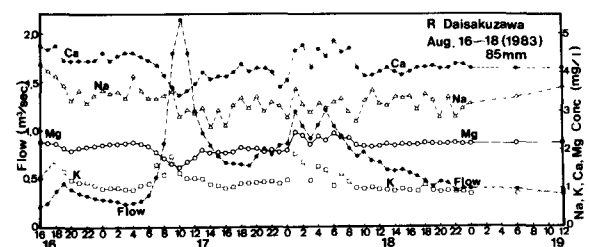


Figure 8 Variations of cation concentrations during storm runoff.

すことは稀であり、降雨時流出の初期の first flush 時に他の無機イオンとともに小さな短い濃度ピークを呈することは多い。これらは、その降雨時流出の降雨条件に大きく左右されているだけでなく、降雨直前の無機イオンの濃度レベルを支配している先行降雨の条件や季節的な要因も影響していると考えられる。例えば、小さな流量ピークがいくつか出現した後に大きな流量ピークが存在するような降雨時流出の場合は、Figure 8 のように K 以外は最初の小さな流量ピークや次の最大の流量ピーク前後では濃度減少するものの、後半 2 つの小さな流量ピークは濃度上昇を示している。これは、降雨強度と降雨量がともに大きな降雨時流出の場合、降雨の表面流出成分が流量の大部分を占めることになり、土壌層などから河川への無機イオンの供給量のウェイトが減少し、河川水中の無機イオン濃度が一時的に減少するからである⁹⁾。ちなみに、降水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ や $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度は小降雨量の場合高く、大降雨量の場合低くなり、平均で $\text{NH}_4\text{-N}$ は 0.43 mg/l 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は 0.31 mg/l 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ は 0.006 mg/l 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ は 0.002 mg/l であった。Na, K, Ca, Mg および SiO_2 の降水中の濃度はほぼ 0 に近い濃度である。また、Cl は平均で 1.5 mg/l 、 SO_4 は 2.0 mg/l であった。

むろん、降雨時流出において、降雨による流量の増加割合に比して無機イオン濃度が減少してもその減少割合が小さいため、その流出負荷量は降雨直前や晴天時流出の場合より大きくなることがほとんどである。Figure 9 は 7 月 30 ~ 31 日の 63 mm の降雨時流出における流量と無機イオンの流出負荷量変化であるが、いかに無機陽イオンの流出負荷量が流量変化に追隨して変化するかを示している。また、K は多くの陽イオンの中でも降雨時流出の流量ピーク時に濃度上昇する例が多く、次いで Ca や Mg となり、Na ではあまり見られなかったという事実は、毎週 1 回 1 年間の定期調査における流量加重平均濃度が算術平均濃度を上回った河川数が K で最も多く、次いで Ca と Na であったことと符合する。

(2) 河川下流部での流出特性

霞ヶ浦高浜入に流入する恋瀬川本川（流域面

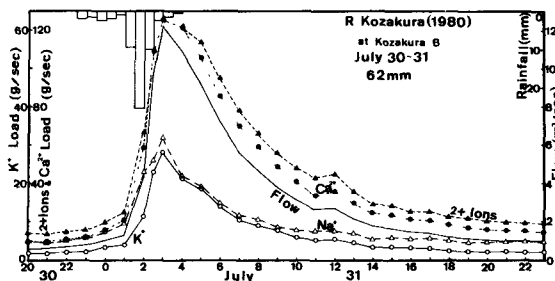


Figure 9 Variations of cation loadings during storm runoff.

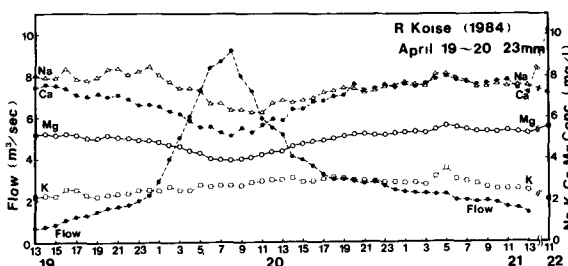


Figure 10 (a) Variations of cation concentrations during storm runoff.

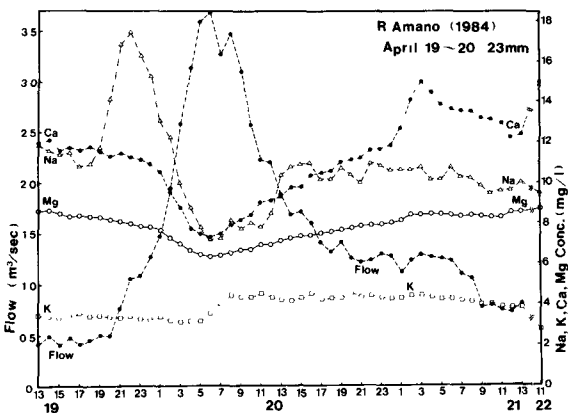


Figure 10 (b) Variations of cation concentrations during storm runoff.

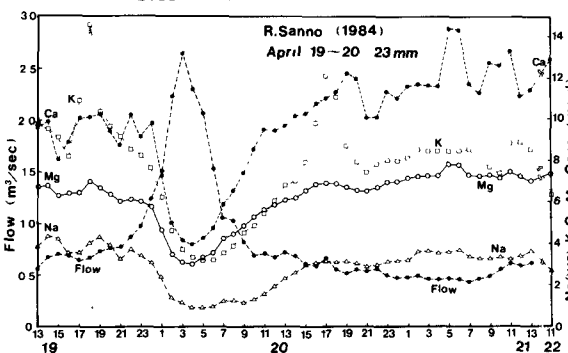


Figure 10 (c) Variations of cation concentrations during storm runoff.

積 151.4 km^3), 筑波山系の南西側を流下して高浜入近くの背水域付近で恋瀬川本川と合流する田園地河川の天の川 (同 54.4 km^3), 石岡市街地を流下して高浜入に流入する市街地小河川の山王川 (同 13.4 km^3) において, 4月19~20日の23 mmの降雨時流出の同時観測を行った。Figure 10 (a), (b), (c)に3河川の流量と無機陽イオン濃度の経時変化を示す。この降雨時流出の先行降雨は4月5日の17mm, 4月16日の2mmと, 比較的降雨量の少い時期であった。天の川では, 流量ピーク時に降にK濃度が増加し, そのままおよそ1日半の間増加したままの状態が続き, 2日後には降雨直前の濃度レベルに戻った。恋瀬川本川では, 流量増加に伴ってK濃度が徐々に増加して, 約2日後には降雨直前の濃度レベルに戻るというゆっくりした増加から減少への変化が見られた。山王川では, 流域内の屋根・道路等の不浸透性地表面積比率が高く, かつ, 人為的な汚濁によりその濃度レベルが高くてその変動範囲内での変化となり, Na, K, Ca および Mg の濃度の流量ピーク前後での上昇は認められなかった。また, 流量変化に対する $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ および $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度変化を, 天の川について示したのが Figure 11 である。この23 mm程度の流量ピークに対しては, $\text{NO}_2\text{-N}$ はほとんど濃度変化を示さず, $\text{PO}_4\text{-P}$ は人為的な汚濁排出の影響も受けながら幾分か濃度上昇も示し, $\text{NH}_4\text{-N}$ はCODのように人為的な汚濁排出を背景にしてかなりの濃度ピークを呈することが多い。このように人為的な汚濁がある程度以上存在する流域では, 降雨強度があまり大きくなく, 降雨による流量の最大ピークが降雨直前の流量の数倍程度にしか達しない場合は, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ および $\text{PO}_4\text{-P}$ の小さな濃度ピークが流量ピーク時に出現することがある。河川や水路とその付近の流出し易い場所で抑留や貯留されていた $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ および $\text{PO}_4\text{-P}$ が降雨による流量増加に伴い流出して来ると考えられる。これらは, 大きな降雨強度で, かつ, 大きな降雨量の降雨時流出の流量の最大ピーク前後ではこれらは濃度減少することがほとんどであり, その面源的な流出の要因は小さいと考えられる。

大きな流域の河川では, 流達時間や土地利用

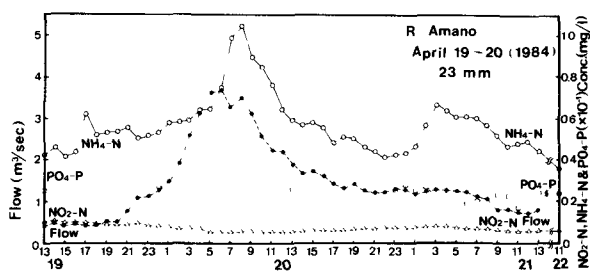


Figure 11 Variations of inorganic ion concentrations during storm runoff.

大きな周日変化は認められなかった。しかし、Figure 10 の山王川の例では、降雨時流出の影響が小さくなった4月20～21日の無機陽イオンの濃度変化は、人為的な汚濁の排出パターンに従った周日変化が見られる。このように、Naをはじめとする無機陽イオンの濃度や流出負荷量の周日変化は、一般に田園地河川では小さいが、市街地河川では人為的な汚濁を反映する水質項目と同様の増減を示すことが多い。

$\text{NO}_3\text{-N}$ 、 SO_4 および SiO_2 の陰イオンが降雨時流出の流量増大時に濃度上昇するという事実は、降雨時流出においても pH がほぼ中性の安定した状態を維持しているため、イオンバランスの観点から陽イオンでも流量増大時に濃度上昇するものの存在を暗示していた。農耕地が主たる土地利用形態の流域河川では、林地のそれと比べて SO_4 や $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度レベルが高いため、その降雨時流出の濃度上昇も高く、これに対応して無機陽イオンの濃度上昇もかなり明確に認めることができた。無機陽イオンの主たるものは、Na, K, Ca, Mgであるが、FeやMnの2価の陽イオンもオートアナライザーの比色法で何とか測定でき得る程度の濃度で存在する。一般に、霞ヶ浦への流入河川では、2価の陽イオンではCaが最も高濃度で次いでMgとなり、FeやMnは1 mg/l前後かそれ以下の低濃度が多く、降雨時流出での大きな濃度変化としては捉えることはなかった。しかし、降雨時流出負荷量調査での無機イオンの流量増大時の濃度上昇やさほど濃度減少しないという事実は、結果として降雨時流出の高流出負荷量を示している。また、毎週1回1年間の定期調査において $\text{NO}_3\text{-N}$ はむしろのこと無機陽イオンにも流量加重平均濃度が算術的平均濃度を上回るものが存在することは、その高流量時の高流出負荷量を意味している。したがって、毎週1回1年間の定期調査より推定した無機イオンの流出負荷量原単位は過小評価となり、降雨時流出分の追加補正が必要となる。無機イオンの降雨時流出特性より、 $\text{NO}_3\text{-N}$ や SO_4 の陰イオンだけでなく、陽イオンでもKは確実に降雨時流出分の補正が必要であり、Ca, MgおよびNaについても同様の補正の必要性を指摘できる。

6. 結 論

毎週1回定時1年間の河川流出負荷量の定期調査結果をもとに、無機イオンの流出負荷量原単位を示すとともに、無機イオンにCODを加えた水質項目間の相関や流域内の土地利用形態との相関などにより、無機イオンと流域内の負荷発生源との関係や、晴天時流出を中心とした無機イオン間の流出特性を明らかにした。無機陽イオンについては、流域内の土地利用形態との関係から人為的な汚濁による影響を強く反映しており、定期調査結果には面源的な汚濁要因のみならず、点源的な汚濁要因の寄与が大きいたことが明らかになった。 $\text{NO}_3\text{-N}$ のほか、定期調査による流量加重平均濃度が算術平均濃度を上回る無機陽イオン(K, CaおよびNa)の存在が明らかになった。

降雨時流出においても河川水のpHはほぼ中性で安定した状態を維持しており、イオンバランスの観点から $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 SO_4 および溶存 SiO_2 等の陰イオンの濃度上昇に対応した無機陽イオンの濃度上昇も予想できた。実際、降雨時調査において、流量ピーク前後のKの濃度上昇が数多くの観測例で明瞭に認められたが、Ca, MgおよびNaの同様の濃度上昇はさほど大きくない流量ピーク時前後に見られることが多かった。無機イオンの多くは、降雨時流出の流量増大時に濃度上昇しなくても、濃度減少の比率が流量の増加比率より小さいために、結果的には高流量時の高流出負荷量となる。したがって、毎週1回の頻度程度の定期調査では降雨時流出を十分捉えているとは言えないので、その調査に基いた無機イオンの流出負荷量原単位の算定は過小評価となる。

形態の異なる多くの支流を擁していることが多く、流量や水質濃度の変化が平滑化されるためKをはじめとする無機イオン濃度の流量ピーク付近での顕著な変化は認め難いのかも知れない。霞ヶ浦流入河川で最も流域規模の大きな桜川下流部での1982年2月の晴天時24時間流出負荷量調査や、桜川下流部から揚水される土浦用水(農業用水路)での1983, 1985, 1986年のいずれも7月における晴天時24時間流出負荷量調査から、桜川では流量の周日変化はほとんどなく、無機イオン濃度は小さな変動は見られるものの

近年は農耕地への肥料の投入や大気降下物などの面源的な汚濁負荷発生源だけでなく、家庭雑排水や工場・事業所排水等の点源的な汚濁負荷発生源も含めて、無機イオンの人為的な汚濁も進行している。さらに最近では、降水の酸性化も進行しており、酸性的な日本の土壌でもその蓄積的な影響によって無機陽イオンの溶脱を顕在化させ、河川水質に影響が現われることも十分考えられる。 $\text{NO}_3\text{-N}$ や SO_4 の陰イオンに、K、CaおよびNaの陽イオンの降雨時流出の高流量時の濃度上昇は、農耕地への肥料等の大量投入や大気降下物等の流域への汚濁入力の蓄積的な影響として現われた現象と考えられる。このように、徐々にではあるが次第に重大になる可能性のある陽イオンを含めた無機イオン物質の流出の監視や流域からの流出管理を怠ることはできない。

ここに示した調査や検討結果は、全て霞ヶ浦流入河川についてのものであり、年間1300~1400 mmの降雨量、表土層が関東ロームに広く覆われている、畑地の農耕地としてのウエイトが高いなどの流域特性があるけれども、他の流域でもその数値の大小はあっても認められるものであろう。現に、降雨時流出における流量ピーク前後の流量増大時の $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 SO_4 および溶存 SiO_2 の濃度上昇は他の流域でも認められている。ただ、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の流出負荷量原単位はその調査年度のものであり、合成洗剤の無リン化の進行に伴って、現在ではもう少し小さな値となっていることが予想される。

引用文献

- 1) John R. Vallentyne (1974): The Algal Bowl-Lakes and Man (Miscellaneous Special Publication 22, Canada Department of Fisheries and Environment, Ottawa).
- 2) 海老瀬潜一 (1984): 霞ヶ浦流入河川による総流入負荷量の評価, 国立公害研究所研究報告, 第50号, pp. 41-58.
- 3) 茨城県委託(地域開発コンサルタント) (1982): 汚濁負荷削減計画策定調査報告書.
- 4) 海老瀬潜一 (1985): 降雨による土壌層から河川への NO_3 の排出, 衛生工学研究論文集, Vol.21, pp.57-68.
- 5) 海老瀬潜一 (1986): 陰イオン物質流出動態の土地利用形態による相違, 第30回水理講演会論文集, pp.37-42.
- 6) 海老瀬潜一 (1984): 降雨流出による溶存物質負荷量の増加, 日本陸水学会第49回講演要旨集, p.88.
- 7) 海老瀬潜一 (1981): 霞ヶ浦流入河川の流出負荷量変化とその評価, 国立公害研究所研究報告, 第21号, p.130.
- 8) 海老瀬潜一 (1982): 面源負荷としての水田群の河川流出負荷量への影響, 土木学会第37回年次学術講演会講演概要集第2部, pp.151-152.
- 9) 海老瀬潜一・村岡浩爾・佐藤達也 (1984): 降雨流出解析における水質水文学的アプローチ, 第28回水理講演会論文集, pp.547-552.