

## (67) 伊自良川における降雨時の水質変化特性

高橋 慎也<sup>1</sup>・井上 隆信<sup>2\*</sup>・対馬 孝治<sup>3</sup>・崎岡 聖導<sup>1</sup>・松永 武<sup>4</sup>

<sup>1</sup>豊橋技術科学大学大学院 工学研究科 建設工学専攻 (〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町蟹雀ヶ丘1-1)

<sup>2</sup>豊橋技術科学大学 建設工学系 (〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町蟹雀ヶ丘1-1)

<sup>3</sup>日本大学 生物資源科学部 生物環境工学科 (〒252-8510 神奈川県藤沢市龟井野1866)

<sup>4</sup>日本原子力研究開発機構 東海研究所 環境動態研究Gr. (〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4)

\* E-mail : inoue@utrp.tut.ac.jp

岐阜県伊自良川上流の溪流を対象として、降雨時の水質変化とその要因を、主要イオン濃度・pH・電気伝導度・流量観測・水の水素安定同位体比分析を用いた流量の成分分離により解析した。対象河川では、降雨による流量増加時に、ほとんどの主要イオン濃度、pH、電気伝導度が低下し、pH および電気伝導度の変化量は降雨量と負の相関関係にあった。水の水素安定同位体比測定を用いた流量の成分分離の結果、降水流出成分比率は降雨量によって全く異なり、降雨量が多い場合は降水流出成分の寄与が大きくなることが示された。成分分離結果を基にして、平水時河川水と降雨の主要イオン濃度から算出した降雨時のイオン濃度の変化から、対象河川における水質変化の主な要因は降水流出成分の寄与であることが示された。

*Key Words : acid deposition, pH, electric conductivity, δD, hydrograph separation*

### 1. はじめに

地球規模の大気汚染問題の一つとして、酸性雨が知られている。酸性雨は、SO<sub>x</sub> や NO<sub>x</sub> 等の酸性物質が沈着物として地表に到達することである。沈着物の形態には、雨や雪等の降水時に酸が沈着する湿性沈着と、晴天時に大気から地表へ沈着する乾性沈着がある<sup>1)</sup>。

酸性雨による陸水環境への影響として、森林域における植生の成長阻害や、湖沼における魚類等の死滅などが挙げられる<sup>2)</sup>。こうした被害は、北欧や北米で特に顕著であったが、現在は回復段階にある。一方日本では土壌の酸緩衝能力が高いため、酸性雨による広域的な被害は報告されていない<sup>3)</sup>。しかし近年の東アジアの著しい発展に伴い、今後、酸性物質の越境輸送が増大する懸念がある。

このような背景から、酸性雨に対する取り組みとして、平成13年に東アジアの10カ国が参加した東アジア酸性雨モニタリングネットワークが本格稼働し、湖沼として岐阜県伊自良湖が指定された<sup>3)</sup>。また、1988年度から2003年度までに行われたこの流域の調査の結果、伊自良湖や流入主要河川の水質は大きな変化を示しており、1996年から2002年に至るまで酸性化が進行していると報告された<sup>4)</sup>。

上流集水域の酸性化は、下流域の生態系や経済活動に影響を与える懸念があるため、将来の水質変化の動向予測は重要である。これは伊自良湖流域においても当てはまり、これまでに長期的モニタリング調査による経年の水質変化の解析、評価がされてきた<sup>5), 6)</sup>。しかしながら、降雨時における水質の変化特性については充分な解析がなされていなかった。そこで本研究では、伊自良湖に流入する主要河川の降雨時における水質変化特性を解析することを目的とした。流量増加時の水質変化を定量的に把握するために、解析には水の水素安定同位体比を用いた流量の成分分離を利用した。

### 2. 研究方法

#### (1) 調査地概要

岐阜県山県市の伊自良湖に流入する河川のうち、主要河川である伊自良川を調査対象とした。流域面積は 0.92 km<sup>2</sup>で、最大標高は釜ヶ谷山の 696 m である。集水域の地質は、ジュラ紀-白亜紀最前期の美濃帯堆積岩コンプレックスに属する根尾メランジのチャートに分類される。植生は、スギ・ヒノキ・サワラ植林の地域が最も多い。

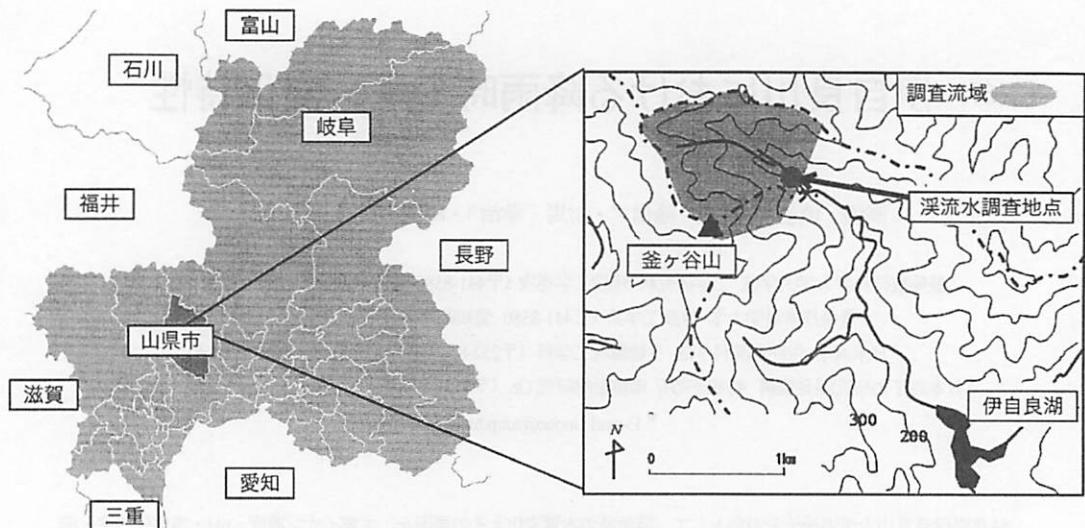


図-1 調査流域および調査地点

調査流域と河川水の調査地点を、図-1に示した。調査地点は、伊自良湖流入地点より約1.7 km上流であり、流域には民家等の人為的汚染源がない地点である。

## (2) 解析項目及び方法

調査地点に水位、水温、pH、電気伝導度を10分間隔で測定できる自動観測装置を2000年より設置した。記録・制御装置にはデータロガー(CR-10X, Campbell Scientific, Inc.)を用いた。また、この自動観測装置とともに、自動採水機(6700型, ISCO社)も設置し、2日に1回の定期採水と降雨時採水を行い、各種分析に供した。

本論文では、2006年11月19-20日と2005年11月6-7日の2降雨イベントを用いて降雨時解析を行った。また、自動観測結果を用いた解析では、2002年4月から2007年11月を対象期間とした。

### a) pH, 電気伝導度

pHは、定期採水した試料水を流通形セルのpH計(pH計: HM-30, ガラス電極: HGS-2005, 比較電極: FAR-201A, DKK-TOA)を用いたフローpH測定法<sup>6)</sup>で測定し、得られた測定値を用いて自動観測値を補正し、この補正值を解析に使用した<sup>7)</sup>。

電気伝導度については、自動観測値と室内分析の値に相違が見られなかったので、自動観測値を解析に使用した。

### b) 降雨量及び降雨間隔

対象流域における降雨量及び降雨間隔を、転倒マス雨量計とデータロガーによって観測した。設置場所には、対象流域にある登山道の脇の、上空を遮るものがない場所を選んで設置した。

### c) 主要イオン濃度

主要陽イオン濃度と主要陰イオン濃度をイオンクロマトグラフ(IC-7000RP, YOKOGAWA)を用いて測定した。陽イオンの  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  の分析には、陽イオンカラム(IONPACCS12, DIONEX)とサプレッサー(CSRS-1, DIONEX)を、陰イオンの  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  の分析には、陰イオンカラム(ICS-A13, YOKOGAWA)とサプレッサー(HPS-SAI, YOKOGAWA)を用いた。また、 $\text{NO}_3^-$  と  $\text{NO}_2^-$  の分析には検出器にUV検出器(1100, Hewlett-Packard)を用いた。 $\text{HCO}_3^-$ については、工業用水試験法で測定した4.8アルカリ度の値を用いた。

### d) 水素安定同位体比

水素安定同位体比 $\delta D$ は、 $^1\text{H}$ に対する $^2\text{H}$ の存在比を示し、次式で定義される千分率で表示する<sup>8)</sup>。

$$\delta D = \left( \frac{R_{sample} - R_{SMOW}}{R_{SMOW}} \right) \times 1000 \quad (1)$$

ここで、 $R_{sample}$ は試料水の同位体比、 $R_{SMOW}$ は標準試料の同位体比である。標準試料の同位体比として、本研究では国際原子力機関が調整した標準平均海水(VSMOW)の同位体比を用いた。

試料水は0.45 μmのフィルターでろ過し、同位体比測定用質量分析装置(MAT252, Finnigan MAT社)を用いて測定した。

### e) 流量成分分離

河川水の流量分離は、流域における物質収支評価のための供給源特定や流出機構の解明などに用いられてきた。水の安定同位体を用いた例では、山崎らが行った多雪地域の融雪期における河川水の水質形成メカニズムの解明

に、水の酸素安定同位体比 $\delta^{18}\text{O}$ が利用された<sup>9</sup>。また、John Spoelstra らはカナダのターキー湖流域における硝酸流出機構の解明に、硝酸の窒素及び酸素の安定同位体を用いた解析を行い、河川水流量の分離には水の酸素安定同位体比 $\delta^{18}\text{O}$ を用いた<sup>10</sup>。これらの研究では解析に2成分混合モデルが用いられたが、この他にもエンドメンバーパーク析に基づく3成分混合モデルによる流量分離を行った研究もある<sup>11</sup>。

本研究では、降雨に伴う流量増加時の河川水を、水の安定同位体比を用いて成分分離を行った。成分分離には、対象河川は降水が河川を涵養する単純な系であることが示唆された<sup>12</sup>ことから、2成分混合モデルを用いた<sup>13,14</sup>。これは、降水前から存在している河川水を涵養している地下水等(深層地下水、浅層地下水、土壤水)の成分と、降雨イベントの降水が流出する成分の混合により降水時の河川水が成り立っているという考えに基づくもので、河川水の同位体比は次式で与えられる。

$$C_r(t) = f_1(t) \cdot C_1 + (1 - f_1(t)) \cdot C_2 \quad (2)$$

ここで、 $C_r(t)$ は時間 $t$ における河川水の同位体比、 $C_1$ は降水流成分の同位体比、 $C_2$ は地下水流出成分の同位体比、 $f_1(t)$ は時間 $t$ における降水流出成分比率( $0 \leq f_1 \leq 1$ )である。すなわち、 $C_r(t)$ 、 $C_1$ 、 $C_2$ を測定することで流量の成分比率を算出できる。測定に供した水試料は、 $C_r(t)$ には自動採水機によって採取した降雨時河川水、 $C_1$ には簡易型雨水採取器(AR-8II、堀場製作所)によって採取した降水、 $C_2$ には、平水時の河川水は地下水由来であるとみなし、降雨直前の河川水を用いた。

### 3. 結果及び考察

#### (1) 降雨時の水質変化

図-2に、対象河川の降雨時における主要イオン濃度、pH、電気伝導度、水素安定同位体比、流量の変化を示す。図-2において、左図が2006年11月19-20日の一雨降雨量46.5 mmのイベント、右図が2005年11月6-7日の一雨降雨量108.0 mmのイベントである。いずれの結果についても流量ピーク後に主要イオン濃度と水素安定同位体比には欠測期間があるが、これは自動採水機が一度に採水できる本数が最高で24本まであり、試料の回収及びボトル交換が24本目の採水から時間が開いてしまったために生じたものである。

表-1には、降水の一例として2006年9月18日に採取した林外雨及び樹幹流と、2006年11月24日に採取した土壤水での主要イオン濃度とpHの分析結果を示した。また、土壤水試料においては $\text{HCO}_3^-$ とpHが欠測となっているが、これは採取できた試料量が少なかったために測定

できなかつた項目である。

対象河川においては、流量増加時に $\text{K}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ が上昇、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、pH、電気伝導度が低下し、流量減少期に徐々に平水時の値に回復していく挙動を示した。また、右図のイベントでは、平水時や左図のイベントでは検出されなかつた $\text{NH}_4^+$ が検出された。 $\text{NO}_2^-$ については、2イベントともに検出限界以下であった。

これらの項目は、上昇・低下に関わらず、その変化量は降雨量の多寡によって異なり、それらの変化量は、降雨量が多いときは降雨量が少ない場合と比べて大きくなつた。降雨時の河川は、地下水流出に加え、降水による表面流出によって流量が増加する。この降水流出成分は地下水流出成分と水質が大きく異なるので、これによつて河川水の水質変化が生じると考えられる。降水流出成分の性質として、pH値が低い、無機イオン濃度が低いなどが挙げられるが、これは降水の性質によるものであり、表-1の林内雨の値がそれを示している。降雨量が多いときは降水流出成分の寄与率が大きいとすると、図-2で示された水質変化の要因として妥当である。また、表-1で示したように樹幹流と土壤水の $\text{K}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ の濃度が高く、表面流出による乾性沈着の洗い出しや、土壤中で高濃度化した中間流出の流入によって $\text{K}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ が上昇することが示唆されている。

#### (2) 降雨量とpH、電気伝導度の関係

降雨時の各項目の分析結果から、降雨の多寡によって水質変化に相違が生じることが示唆された。これを検証するには、降雨量の異なるイベントでの詳細な分析が必要であるが、一回の降雨時調査・分析に要する労力を考慮すると、時間的、労力的にもその頻度には限界がある。このような点から、降雨時においても連続的に観測できる自動観測は、降雨時の水質変化の解析に非常に有効であると考えられる。そこで本論文では、自動連続観測が可能なpHと電気伝導度に着目し、イベント毎に一雨降雨量とpH及び電気伝導度の変化量とで相関をとつた。ここで、降雨直前の6時間の平均値と降雨開始後における変化のピーク値との差を変化量とし、降雨の前後での変化を検討した。図-3にその結果を示す。図-3において、上図がpHの変化量と一雨降雨量の相関、下図が電気伝導度の変化量と一雨降雨量の相関である。

##### a) pH

降雨時におけるpHの変化量と一雨降雨量の相関をとつた結果、pHの変化量と一雨降雨量には負の相関が見られ、棄却率1%で有意であった。流量に対する降水流出成分の寄与率が大きくなるに従つてpHが低下する量も大きくなることを示している。

降雨の影響を受けて低下したpHが平水時の値に回復するにはある程度の時間を要する。そのため、降雨間隔が

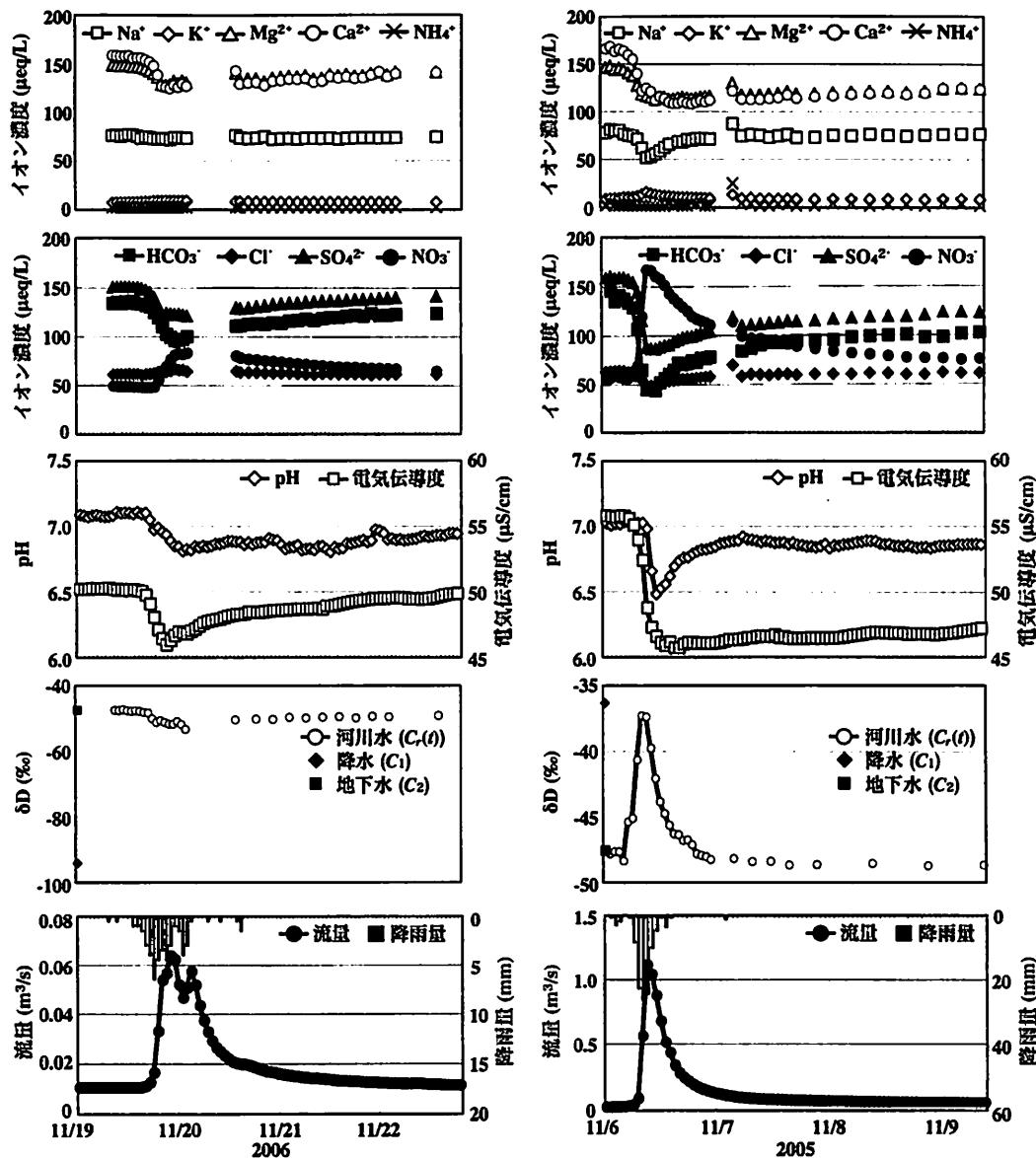


図-2 降雨時における流量と各水質項目の変化

表-1 降水、樹幹流、土壤水の分析結果

サンプル名(回収日)	イオン濃度 (μeq/L)									
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> -N	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	pH
林外雨 (2006/9/18)	0.0	36.9	33.6	16.2	37.8	13.8	8.0	4.7	20.8	5.2
樹幹流 (2006/9/18)	0.0	81.3	71.3	84.0	65.5	29.5	28.4	29.2	86.7	3.5
土壤水 (2006/11/24)										
30cm - 1	-	88.9	77.8	170.3	79.0	0.0	23.0	65.6	142.4	-
30cm - 2	-	63.8	73.1	0.0	55.8	0.0	5.2	13.4	24.0	-
50cm - 1	-	20.6	111.8	3.6	37.3	0.0	2.3	26.4	33.0	-
50cm - 2	-	26.6	102.9	0.0	38.1	0.0	5.1	19.1	50.8	-
50cm - 3	-	47.9	107.0	0.0	52.6	0.0	1.7	12.3	29.6	-

- : 欠測データ

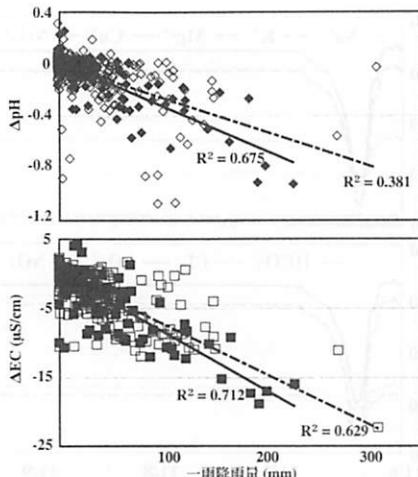


図-3 一雨降雨量と pH, 電気伝導度の変化量の相関  
 ◇と□が先行晴天日数 3 日未満, ◆と■が先行晴天日数 3 日以上でのプロット. 破線が全データ, 実線が先行晴天日数 3 日以上での一次近似直線.

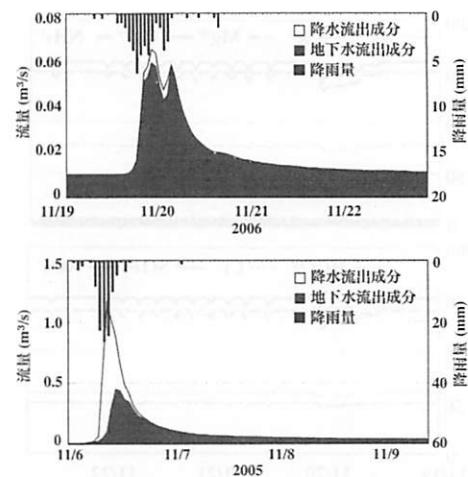


図-4 降雨時流量の成分分離結果

短いと, 前回の降雨の影響によって平水時の値に回復しておらず, 変化量にはばらつきが現れる懸念がある. そこで, 対象流域における平均先行晴天日数である 3 日を境界としてデータを区別したところ, 平均先行晴天日数が 3 日以上のデータは, 全データのものよりも強い負の相関を示した.

#### b) 電気伝導度

降雨時における電気伝導度の変化量と一雨降雨量の相関をとった結果, pH と同様に負の相関が見られ, 棄却率 1%で有意であった. 無機イオン濃度の低い降水流出成分の寄与率が増大することで河川水が希釈され, 電気伝導度が低下することが伺える.

また, 先行晴天日数 3 日を境界としてデータを区別したところ, pH と同様に平均先行晴天日数が 3 日以上のデータは, 全データのものよりも強い相関を示した. このことから, 降雨間隔が短い場合では pH, 電気伝導度とともに, その変化量は前回の降雨の影響を受けてばらつきが現れるようである. 相関の一次近似直線の傾きを見ると, 全データのものよりも平均先行晴天日数が 3 日以上の場合で大きくなることから, 降雨間隔が短いと変化量は過小に現れると考えられる.

以上より, pH 及び電気伝導度の変化量は, 一雨降雨量と負の相関関係にあることが分かった. 相関の要因として, 降雨量が多いと大きくなると思われる降水流出成分の寄与が考えられ, 他の水質項目における降雨時の変化も, この降水流出成分が大きな要因となっていると考えられる.

#### (3) 流量成分分離

図-4 に, 対象河川の降雨時における流量を水の水素安定同位体比  $\delta D$  を用いて成分分離を行った結果を示す. 上図が 2006 年 11 月 19-20 日の一雨降雨量 46.5 mm のイベント, 下図が 2005 年 11 月 6-7 日の一雨降雨量 108.0 mm のイベントである. 対象とした 2 降雨は, 上図では 76 時間, 下図では 68 時間の無降雨期間の後の降雨であった. また, 流量の時間変化からも, これらのイベントの直前は平水時の状態であったと言える. また, 図-2 に示した  $\delta D$  の測定結果を見ると, 降雨直前の河川水の  $\delta D$  の値は上図では -47.3‰, 下図では -47.6‰ を示し, 対象河川の平水時における河川水の水素安定同位体比はほぼ一定であると考えられた. これらのことから, 平水時の河川水は水素安定同位体比がほぼ一定な地下水流出成分によって構成されていることが示唆された. このため,  $C_2$  として降雨直前の河川水の水素安定同位体比を用いた.

流出成分は, 降雨量によって大きく異なるという結果が得られた. 降雨量が少ない場合では地下水流出成分が支配的であり, 上図で示したイベントにおいては, 流量ピーク時の降水流出成分の寄与率は 9 % に止まった. これに対して降雨量が多い場合では降水流出成分が支配的であり, 下図で示したイベントにおいては, 流量ピーク時の降水流出成分の寄与率は 94 % であった. このことから, 降雨量が多くなると降水流出成分比率も大きくなると考えられる.

表-1 によって, 降水流出成分は pH が非常に低く, 無機イオン濃度も低いことが示された. そのため, 降水流

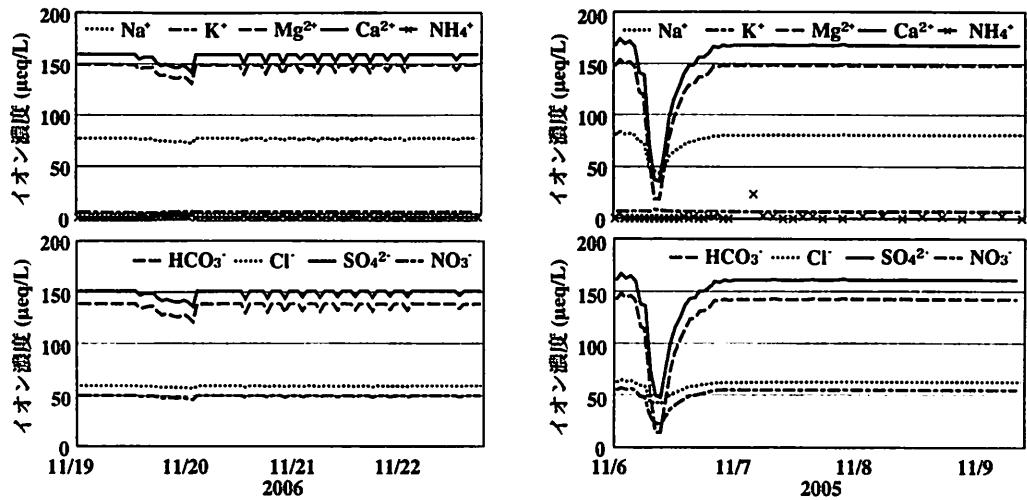


図-5 流量の成分分離から算出した降雨時における主要イオン濃度の変化

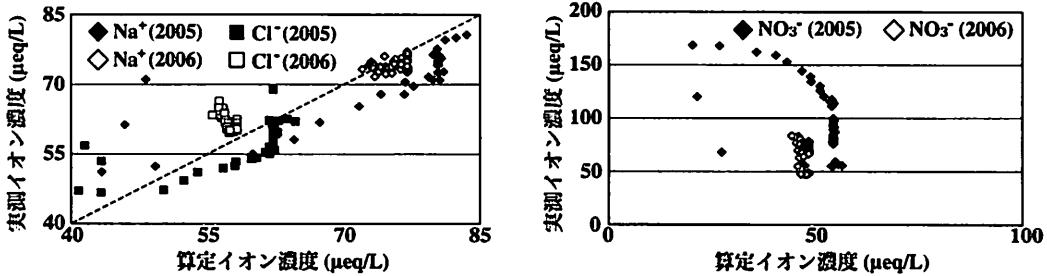


図-6 算定したイオン濃度と実測値の相関

出成分の寄与率の増加は河川水の水質を変化させる大きな要因として作用すると考えられる。このことと図-4の成分分離の結果から、対象河川における水質の変化は、降水流出成分の寄与が大きく関係しており、本研究で扱った2イベント以外においても、降雨量によって異なる流出成分の寄与が、水質変化の大きな要因として働くと考えられる。

分離した流量と、それぞれの成分における主要イオン濃度から、降雨時の主要イオン濃度の変化について再現計算を行い、実測値との比較を試みた。計算には以下の式を用いた。

$$c(t) = \frac{(c_1 \cdot q_1(t)) + (c_2(t) \cdot q_2(t))}{Q(t)} \quad (3)$$

ここで、 $c(t)$ は時間  $t$  における算定イオン濃度、 $Q(t)$  は時間  $t$  における流量、 $c_1$  は地下水流出成分のイオン濃度、 $q_1(t)$  は時間  $t$  における地下水流出成分の流量、 $c_2(t)$  は時間  $t$  における降水流出成分のイオン濃度、 $q_2(t)$  は時間  $t$  における降水流出成分の流量を示している。 $Q(t)$  には実測流量、 $c_1$

には降雨直前の定期採水の河川水の分析値、 $c_2(t)$  には表-1に示した2006年9月18日に採取した林外雨降水を、対象流域における一般的な降水とみなし、この分析値を用いた。

図-5に主要イオン濃度の算出結果を示す。図-5において、左図が2006年11月19-20日のイベント、右図が2005年11月6-7日のイベントである。算定の結果、実測値をほぼ再現できた項目とそうでない項目があり、再現できたのは  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  で、再現できなかつたのは  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  であった。図-6は同時刻における算定値と実測値をプロットした結果である。ここでは、再現できたものとそうでなかつたものの代表として、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  の値を示した。図-6の左図中に示した破線は、算定値=実測値を表している。これを見ると、プロットされた点は正の相関が見られ、概ね算定値=実測値を示している。これに対し右図で示した  $\text{NO}_3^-$  は、算定値と実測値は全く異なった。実測値では流量増加時に濃度が上昇するが、算定した結果では他のイオン同様低下している。この要因として、使用した降水サンプルが林外雨だった

ために樹幹流による影響が考慮されていないことと、地下水流出成分を1つの値に固定したことが考えられる。表-1を見ると、樹幹を通ってきた水のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は高濃度であることがわかる。これは堆積した乾性沈着物と接触し、それとともに流入するためと考えられる。これが降雨時におけるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の上昇の要因の一つと考えられる。また、表面流出も、地表面と接触した場合にNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が負荷されることも考えられるため、これもNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度上昇の要因であると考えられる。さらに、本論文で使用した2成分混合モデルでは、実際には生じている土壤中での時間的な水質変化を考慮できない。表-1で示した通り、深さによって相違があるものの、土壤水ではNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は極めて高濃度化しており、この濃度や河川への負荷量は時間的に変化していると考えられる。しかし地下水流出成分のイオン濃度を降雨直前の分析値で固定してしまったため、土壤でのNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の河川への影響が考慮されず、これが算出値と実測値の相違の要因となったと考えられる。このことから、地下水流出成分の内、水量として土壤層からの寄与がどれほどかは明確でないが、水質としては河川水質に大きな影響を与えると考えられる。土壤層からの水分の多くは中間流出成分として河川に流入すると考えられるので、今後はこれを十分に考慮した混合モデルによる定量的な解析が必要である。Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>については、図-5の右図のイベントで、算定したピーク値が実測値より大きく表れた。Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>の多くは岩石や土壤に由来していると考えられる。降水が地下水流出や中間流出として河川に流入する際に岩石や土壤と接触し、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>が河川水に輸送されると考えられる。また、表-1により土壤水のCa<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>の濃度は高いことが示されており、さらに降雨時では中間流出による寄与が大きくなると考えられる。これらが実測値と算出値で見られた差の要因と考えられる。

成分分離を基に算出したイオン濃度では、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>を除き、概ね実測値を再現できた。このことから、対象河川の降雨時における水質変化の最も大きな要因は、降水流出成分の寄与であることが示された。再現できなかったNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>については、中間流出成分等を考慮する必要があると考えられる。

#### 4. 結論

伊自良川では、降雨による流量増加時に、ほとんどの主要イオン濃度、pH、電気伝導度が低下し、pH及び電気伝導度の変化量は降雨量と負の相関関係にあることが判明した。

水の水素安定同位体比測定を用いて流量の成分分離を行ったところ、分析した2イベントにおいて、一雨降雨

量が少ないイベントでは流量ピーク時の降水流出成分の寄与率は9%に止まり、一雨降雨量が多いイベントでは流量ピーク時の降水流出成分の寄与率は94%であった。このことから、降雨量が多いと表面流出の寄与が大きくなると考えられた。降水流出成分はpH、無機イオン濃度ともに低いため、これの流入が河川水の各水質項目の変化の大きな要因となっていると考えられた。流量の成分分離結果と、平水時河川水及び降雨の主要イオン濃度から、降雨時における主要イオン濃度の変化を算出したところ、その算出値はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>を除き、実測値と概ね一致した。このことから、対象河川の降雨時における水質変化の主たる要因は、降水流出成分の寄与であることが示された。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>のように、中間流出成分等による影響を強く受ける項目では、2成分混合モデルによる解析では不十分であることが示された。

#### 参考文献

- 1) 槙口次男：酸性雨の科学と対策, pp.21, pp.191-201, 日本環境測定分析協会, 1994.
- 2) 市川定夫：環境学, pp.102-103, 藤原書店, 1999.
- 3) 東アジア酸性雨モニタリングネットワーク,  
<http://www.adorc.gr.jp/jpn/>
- 4) 酸性雨対策検討会：酸性雨対策調査総合とりまとめ, pp.164, 2004.
- 5) T. Yamada, T. Inoue, H. Fukuhara, O. Nakahara, T. Izuta, R. Suda, M. Takahashi, H. Sase, A. Takahashi, H. Kobayashi, T. Ohizumi, T. Hakamata : Long-term Trends in Surface Water Quality of Five Lakes in Japan., *Water Air Soil Pollut: Focus*, 7, pp.259-266, 2007.
- 6) 佐竹研一：酸性雨研究と環境試料分析, pp.9-27, 愛智出版, 2000.
- 7) 井上隆信, 松下拓, 山田俊郎, 松井佳彦：溪流河川におけるpH・電気伝導率の自動連続観測, 水文・水資源学会誌, Vol.18, pp.681-687, 2005.
- 8) 酒井均, 松久幸敬：安定同位体地球科学, pp.29-142, 東京大学出版, 1996.
- 9) 山崎学, 石井吉之, 石川信敬:多雪山地流域の融雪期における河川水の水質形成過程, 日本国水学会誌, 37, pp.123-135, 2007.
- 10) John Spoelstra, Sherry L. Schiff, Richard J. Elgood, Ray G Semkin, Dean S. Jeffries : Tracing the Sources of Exported Nitrate in the Turkey Lakes Watershed Using <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O isotope ratios, *Ecosystems*, 4, pp.536-544, 2001.
- 11) Katsuyama, Nobuhito Ohte, Sumiji Kobashi : A three-component end-members analysis of streamwater hydrochemistry in a small Japanese forested headwater catchment, *HYDROLOGICAL PROCESSES*, 15, pp.249-260, 2001.

- 12)都築克紀, 松永武, 井上隆信 : 水素同位体比を用いた分布型水流出モデルの検証と硝酸態窒素の河川流出機構の解析, JAEA-Research, 008, 2008.
- 13)Buttle, J. M. : Isotope hydrograph separation and rapid delivery of pre-event water from drainage basins. , *Progress in Physical Geography*., 18(1), pp.16-41, 1994.
- 14)Kendall, C. , Sklash, M. G , Bullen, T. D. : Isotope tracers of water and solute sources in catchments. , *Solute Modeling in Catchment Systems*, pp.261-303, 1995.

(2009.5.22 受付)

### The Change of Water Quality during Rain Event at Ijira River

Shinya TAKAHASHI<sup>1</sup>, Takanobu INOUE<sup>2</sup>, Kouji TSUSHIMA<sup>3</sup>, Masamichi SAKIOKA<sup>1</sup>, Takeshi MATSUNAGA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Architecture and Civil Engineering, Graduate school of Engineering, Toyohashi University of Technology

<sup>2</sup>Dept. of Architecture and Civil Engineering, Toyohashi University of Technology

<sup>3</sup>Dept. of Bioenvironmental and Agricultural Engineering, Nihon University

<sup>4</sup>Japan Atomic Energy Agency, Tokai Research center, Research Group for Environmental Science

This study analyzed the changes of water quality during rain events at Ijira river, a mountain stream in Gifu Prefecture, by measured the major ion concentration, pH, electric conductivity, discharge, and hydrograph separation using δD isotope ratio of the water. During rain events, where the discharge is increase, almost all of the major ion concentration, pH and electric conductivity were decreased. We also found that the correlation of the changes of pH and the changes of electric conductivity with precipitation were negative. The result of hydrograph separation shows that the ratio of surface runoff for discharge is increased with an increased of the precipitation, and also increased in the high precipitation. We estimated the change of major ion concentration at rain events using the result of hydrograph separation, the major ion concentration of stream water at dry condition and rain sample. It was shown that the major factor of the changes of water quality in this study site is the contribution of surface runoff.