

## 【研究報告】

## 三面川溪流における酸性雨の水質影響の自動観測

A continuous water quality monitoring system to research the influence by acid rain  
in the Miomote-gawa River

生田卓司\*、小林洋康\*\*、高橋昌臣\*\*\*、佐瀬裕之\*、戸塚績\*、佐竹研一\*\*\*\*

Takuji OIDA, Hiroyasu KOBAYASHI, Akiomi TAKAHASHI, Hiroyuki SASE,  
Tsumugu TOTSUKA and Kenichi SATAKE

## 【要約】三面川溪流における酸性雨の水質影響の自動観測

無電源多雪地域の溪流河川における、水質の自動連続モニタリング手法の確立を目的として、新潟県北東部に位置する三面川水系の5地点に、内蔵バッテリー駆動、メモリ機能付自動連続水質モニタリング装置を設置し溪流河川水質の連続モニタリングを行った。

溪流河川における自動連続水質モニタリング装置を使用する上での留意点として、砂礫混入防止用のフィルター装着等の対策が必要であることがわかった。これらに留意しメモリ機能を活用することで、冬（積雪）期を含めて、年間を通じた相対的な水質の変化を捉えることができた。

なお、冬（積雪）期において複数の河川で特徴的なpHとECの変化を見ることができた。また、融雪時のアシッドショックと考えられる、pH、ECの変化を明確にかつ連続的に捉えることができ、これまで困難とされていた無電源多雪地域の溪流河川での冬期や春先の融雪期にかけての酸性雨・酸性雪の影響評価に十分応用可能であることが考えられた。

キーワード：溪流河川、アシッドショック、連続水質モニタリング、pH、電気伝導率

## 1. はじめに

酸性汚染物質の沈着（いわゆる酸性雨）による、陸水水質への影響を調査する上で、pHと電気伝導率（以下EC）の測定は、最も重要な測定項目とされている。それらの測定方法は、簡易測定器を現地に持参して測定するか、実験室に現地で採取した試料を持ち帰ってから測定することが一般的であった<sup>1) 2)</sup>。しかし、多雪地域においては、冬期や春先の積雪により現地へ行くことが困難であることから、データを取得できない場合が多かった。特に、冬期から春先にかけての融雪期には、冬の間積もった

雪の中に蓄積されていた酸性汚染物質が、融雪により大量に河川へ流入することで、pHが急激に低下する現象、いわゆるアシッドショックが起こることが知られており<sup>3)</sup>、冬期のみならず、冬期から春先にかけてのデータの取得は、酸性雨による陸水水質への影響を研究する上で大きな課題となっていた。

本研究では、新潟県北東部に位置する三面川水系を研究サイトとし、無電源多雪地域の溪流河川における連続水質モニタリング手法の確立を目的として、メモリ機能付の連続水質モニタリング装置の有効性とその応用の可能性を検討した。また、得られた連続水質モニタリングの結果から、冬期を含めた、溪流河川水質変化の解析を行った。

## 2. 実験概要

## 2.1 調査地点の概要

三面川は、新潟県北東部の岩船郡朝日村から村上市周辺に位置する。磐梯朝日国立公園の朝日岳（標高1850m）に源を発し、幹線流路延長41km、流域

\* (財)日本環境衛生センター・酸性雨研究センター  
Acid Deposition and Oxidant Research Center, JESC

\*\* 株式会社堀場製作所  
HORIBA Ltd.

\*\*\* 新潟市役所  
Niigata city office

\*\*\*\* 立正大学  
Rissho University

面積 677 km<sup>2</sup>の二級河川である。流域面積の約9割はブナ林を主体とした森林で占められている<sup>4)</sup>。岩船地域の周辺地質は花崗岩質が多く、主に塊状黒雲母花崗岩が占めている<sup>5)</sup>。

また、冬期は日本海側の気候で、多雪地域のため、山間部では数ヶ月間積雪により現場へ行けない場合がある。日照時間が短く、無電源地域の電源供給源として広く利用される太陽電池などの使用が非常に困難な地域である。

以上の背景を踏まえて、本研究の測定地点は、下記に示す三面川水系の5地点とした。それぞれの測定地点を図1に示した。

- ① 茎太川 (三面川支流)    ② 滝矢川 (三面川支流)
- ③ 水明橋 (三面川)        ④ 飯田沢 (高根川支流)
- ⑤ 平床谷 (高根川支流)

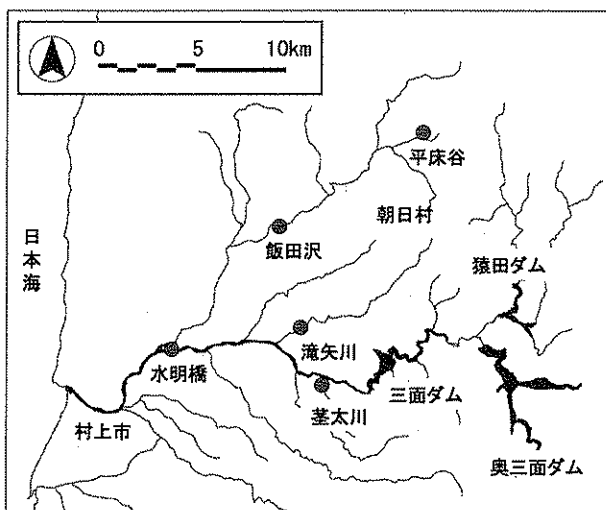


図1 測定地点

## 2.2 測定装置の概要

測定装置は、堀場製作所製マルチ水質モニタリングシステム U20/W20 型を使用した。本装置は内蔵バッテリー駆動でメモリ機能を搭載しており、外部電源が無くても長期間の連続モニタリングを行うこ

表1 測定項目と測定原理

測定項目	測定原理
pH	ガラス電極法
EC	交流4電極法
溶存酸素 (DO)	ガルバニ電池法
濁度	透過散乱法
水深	圧力法
水温	サーミスタ法

とができ、1時間間隔のデータサンプリングで最大約99日間の自動測定記録を行うことが可能である。測定項目と測定原理について表1に、装置の外観を写真1に示した。

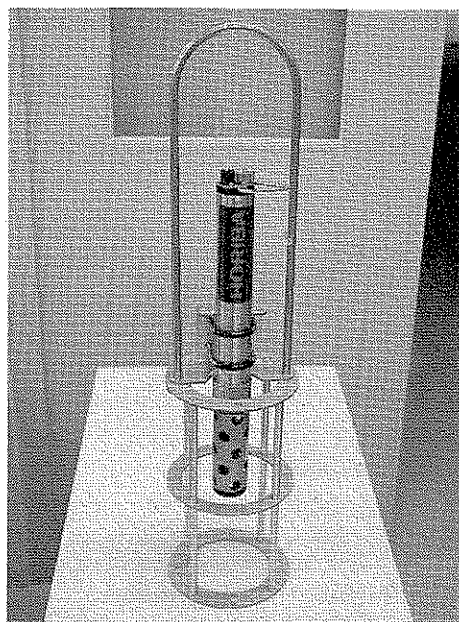


写真1 装置の外観

## 2.3 実験方法

### 2.3.1 調査期間および方法

調査期間は、2002年11月から2005年2月とした。データの取得間隔は1時間とし、冬期や春先の積雪によって現場作業ができない時期以外は、基本的に1ヶ月に1回、現地でのメモリデータの回収、電極の洗浄・交換およびセンサーの校正等を行った。また、本水系の水質の基礎データを得ることを目的として、現地で河川水を採取し、実験室に持ち帰ってからpH、EC、イオン成分およびアルカリ度を測定した。なお、イオン成分は、イオンクロマトグラフ法 (DIONEX DX-500型) で測定を行い、アルカリ度はEANET (東アジア酸性雨モニタリングネットワーク) などの陸水モニタリングの推奨測定方法とされている、pH4.8を終点とする、硫酸滴定法を用いた<sup>1), 2), 6)</sup>。

### 2.3.2 連続モニタリングを行う上での改良内容

#### 1) EC計電極部への砂礫混入の防止

EC計は、一定の距離をもった電極間の水の電気抵抗を測定する原理<sup>7)</sup>であるため、電極間に異物が混入することは、指示の変動につながる。今回、河

底の砂礫が EC 電極間へ混入することにより、指示変動が起こるといった問題があった。この対策として、EC 電極の周囲にメッシュフィルター（ポリプロピレン製、20 メッシュ）の装着による改善を試みた。

## 2) 校正前後における pH 計ドリフト量の測定

無電源地域の溪流河川ということで、短い間隔での pH 計の校正ができないため、連続モニタリング後のドリフト量を確認する必要がある。メンテナンス時に pH 標準液 (pH7, 4) を測定することで、連続測定後のドリフト量の定期的な確認を行った。(2004 年 5 月に校正を行った後、6 月から 12 月まで実施した)

## 3. 結果と考察

### 3.1 調査地点の基礎データ

#### 3.1.1 調査地点の水質データ

調査期間中において、メンテナンス時に採水した河川水の pH, EC, アルカリ度およびイオン成分濃度を分析した結果を表 2 に示す。全河川の平均値としては、pH は 7 付近、EC は 5~8mS/m の範囲内であった。またアルカリ度については、飯田沢で 0.099meq/L と最も低い値を示しており、その他の河川については、0.21~0.31meq/L の範囲内であった。平成 16 年 6 月に公表された、酸性雨対策調査総合とりまとめ報告書では、EC が 5mS/m、アルカリ度が 0.2meq/L 以下の湖沼や河川は酸性雨に対して感受性が高いとされている<sup>8)</sup>。また、中部山岳地域の花崗岩地帯を流れる河川では pH の低下が報告されるなど、表層地質が花崗岩地質であるところは、酸緩衝能力が小さく酸性雨に対する感受性が高いことが知られている<sup>9)</sup>。よって、花崗岩地質が多く占めている三面川水系は、酸性雨に対する感受性

表 2 調査地点の水質データ

	基太川	滝矢川	水明橋	飯田沢	平床谷
pH	7.19	7.18	6.97	6.71	7.25
EC(mS/m)	7.93	6.04	6.02	6.04	5.77
Alkalinity(meq/L)	0.309	0.239	0.219	0.099	0.263
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	8.46	6.99	6.03	9.03	6.13
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	3.52	1.94	1.53	2.60	0.79
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	4.79	3.61	3.72	3.20	3.05
Na <sup>+</sup> (mg/L)	6.46	5.36	4.54	7.16	4.89
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
K <sup>+</sup> (mg/L)	0.51	0.60	0.55	0.73	0.40
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	2.41	1.49	1.19	1.03	1.32
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	4.96	3.69	4.45	1.33	4.28

が比較的高い水系であると考えられた。

#### 3.1.2 三面川水系の EC とアルカリ度の関係

三面川水系 5 地点の EC とアルカリ度の関係を図 2 に示した。前述の酸性雨対策調査総合とりまとめ報告書では、EC とアルカリ度は一般的に相関関係が認められ、EC の低い水系はアルカリ度も低い傾向があると報告されている<sup>8)</sup>。三面川水系においても同様の傾向が見られた。EC については、5mS/m 以下の時期もあり、アルカリ度と同様に比較的低く、酸性雨に対する感受性が高いことが考えられた<sup>8)</sup>。

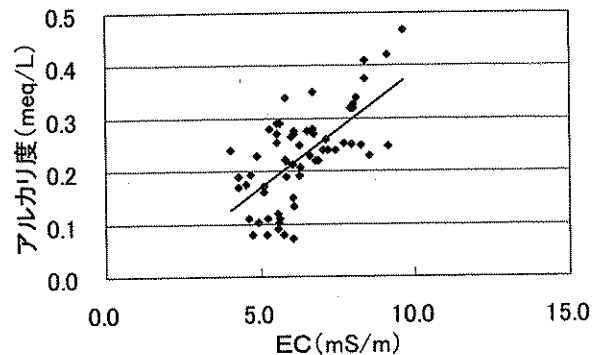


図 2 EC とアルカリ度の関係

#### 3.1.3 三面川におけるアルカリ度の季節的な傾向

研究期間中における、アルカリ度の経時変化を図 3 に示した。夏期に高く、冬期に低くなるという季節的な変化が見られた。冬期は、酸緩衝能力が低くなり、酸性雨・雪などに対する感受性が高くなっている状態であることが考えられた。しかしながら、これらのアルカリ度が低い時期の EC は必ずしも図 2 に示すような、低下傾向を見せたわけではなく、アルカリ度が低い時期に EC も低いという関係はあまり明確ではなかった。

後述するように、積雪期における河川への流入経路の変化が示唆された。

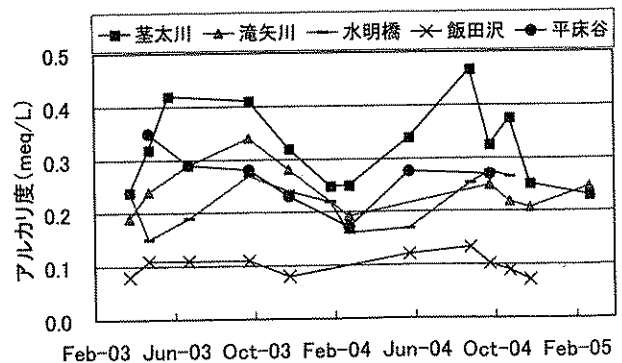


図 3 アルカリ度の経時変化

### 3.2 自動連続水質モニタリング装置の評価

#### 1) EC計電極部への砂礫混入防止対策の効果

EC電極周囲へのメッシュフィルター装着の効果について、図4に示した。メッシュフィルターを装着することで、指示変動は改善された。EC電極部への砂礫混入が防止できたと考えられた。今後、本装置を用いる上で、メッシュフィルターの有効性が確認された。

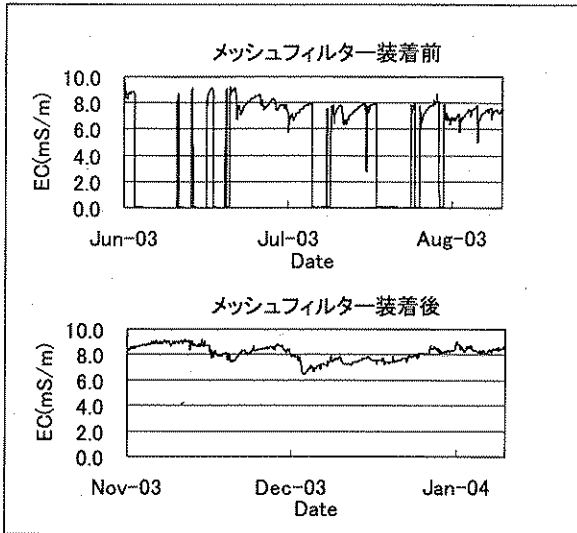


図4 砂礫混入防止用メッシュフィルター装着の効果(荃太川)

#### 2) 校正前後におけるpH計ドリフト量の測定結果

1~2ヶ月間未校正でのpH計のドリフト量の結果を図5に示した。一部荃太川において、pH4の標準液で、pH値に対して、±0.5を超える場合があったが、それ以外は±0.5以内に入っていた。特に、実際の測定値に近いpH7付近では、±0.3以内に入っていた。このように、長期間の連続測定においても、精度良く測定できていることがわかり、相対的な評価としては、十分使用できることがわかった。

#### 3) 長期連続測定結果

上記1)の改善および2)のドリフト量を把握した上で、長期連続測定を行った。pH, EC, DOおよび水温については、前記メンテナンス周期で、連続測定を行うことができ、十分評価できるデータを得ることができた。ただし、一部EC計については、メッシュフィルターによる砂礫対策を行ったものの、メッシュ径以下の砂礫の混入により、指示変動が時々生じることもあった。また、濁度および水深

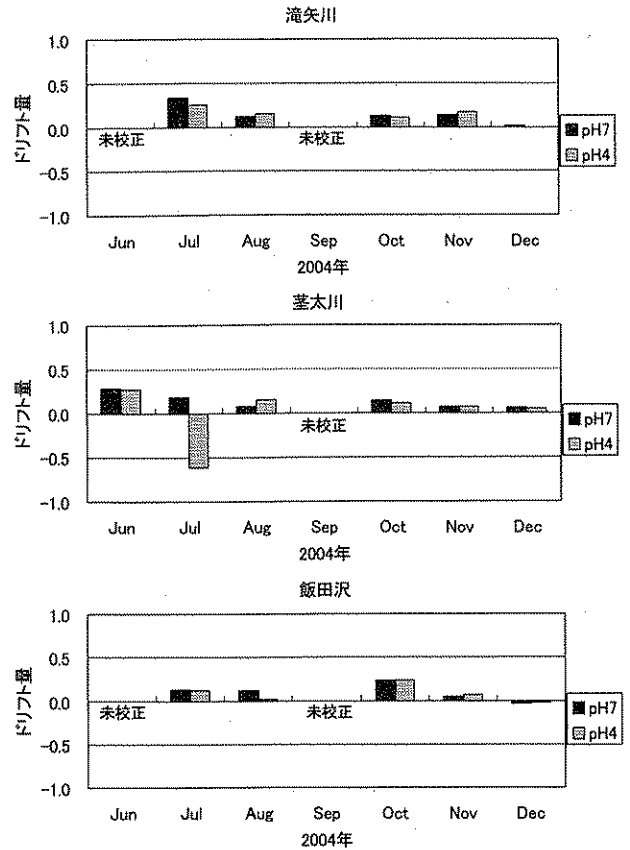


図5 pH計のドリフトデータ

については、センサーの汚れによる濁度センサーのドリフトや、溪流河川のため全体的に水深が浅かったことで精度を確保することができないこともあり、場合によっては長期連続測定が困難であることがわかった。

#### 4) その他

溪流河川では、全体的に水深が浅く、水位の変動も年間を通じて大きいため、増水時にセンサーが移動し、平水時に戻った際に、センサーが水面から出てしまうという問題が本研究においても見られた。水面からセンサーが出た場合、EC計の電極間がオープンとなり、値が0となるため、水位の変動が少ない場所の選定及び、センサーが移動しないように装置を固定することが必要であった。

### 3.3 自動連続水質モニタリング装置で捉えた溪流河川水質の変化

#### 1) pHとECの変化の季節的な特徴

本研究で得られた連続測定から、pHとECの変化に季節的な特徴が見られた。

① 冬期以外の pH と EC の動き

冬期以外（春期～秋期まで）における代表的な pH と EC の動きを図 6 に示した。pH が大きく低下する時は、EC の低下が同時に起こっていた。pH と EC の低下の時期は、降雨の時期と一致しており<sup>10)</sup>、岐阜県伊自良川の溪流河川水質の連続観測などでも降雨時の河川の流量増加時に pH と EC が低下し、酸緩衝能力が低下することが報告されている<sup>11)</sup>。同様の傾向が三面川水系においても確認された。

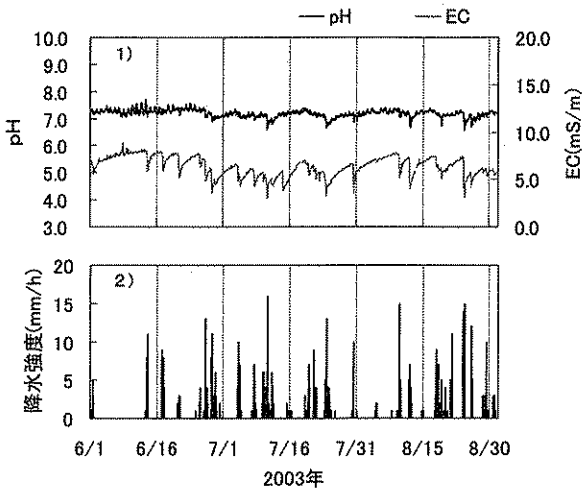


図 6 冬期以外における  
1) pH と EC の変化 (平床谷) と  
2) 降水強度

② 冬（積雪）期の pH と EC の動き

冬（積雪）期については、春～秋期とは異なり、複数の河川で同時期に pH が低下し、EC が上昇するという特徴的な現象が見られた（図 7）。EC の上昇を伴う、pH の低下は、融雪による高濃度の酸性

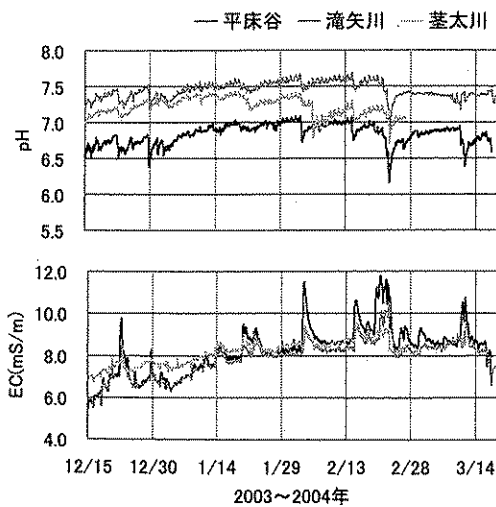


図 7 冬（積雪）期の pH と EC の変化

汚染物質<sup>12)</sup>が河川に混入したと考えられた。融雪期を含めた、冬期・積雪期には雪が介在することにより、河川への酸性汚染物質の流入経路が冬期以外の時期と異なることで<sup>11)</sup>、水質変化の動向が異なっていることが考えられた。積雪地域特有の現象であると考えられた。

③ 融雪時の水質の変化

前記、冬（積雪）期のデータにおいて、2004 年 3 月 10 日から 12 日の前後を含めた、平床谷の pH、EC、降水強度、気温、水温<sup>10)</sup> のデータを重ねたグラフを図 8 に示し、気象データを含めて、融雪時の水質の変化を以下に考察した。

3 月 10 日の午前から午後にかけての気温上昇に伴い、pH が低下し、同時に EC の上昇が見られた。これは、気温上昇による融雪により、雪中に蓄積されていた酸性汚染物質が徐々に河川へ流入したことが考えられた。夜間に気温が低下し、pH は横ばい状態にあったが、3 月 11 日の午前中に再度気温が上昇し、pH の低下が継続した。更に、午前から午後にかけて降雨が見られており、それに伴い、更なる pH の低下と EC の上昇が見られた。水温も低下していることから、融雪水が降雨により大量に河川へ混入したことが考えられた。融雪中の溶存成分濃度の変化については、融雪初期に高いことが報告されており<sup>12)</sup>これにより、気温上昇の融雪時に pH の低下と EC の上昇をもたらしたものであると考えられた。なお、その後 pH は元に戻っているが、今後酸性雨により河川の酸緩衝能力の低下が続くと一時的な変化ではなく、長期間に渡って pH が低下する状態になることが想定される。このように本測定システムで、アシッドショックと考えられる融雪時の水質の変化を、連続的かつ明確に捉えることができた。

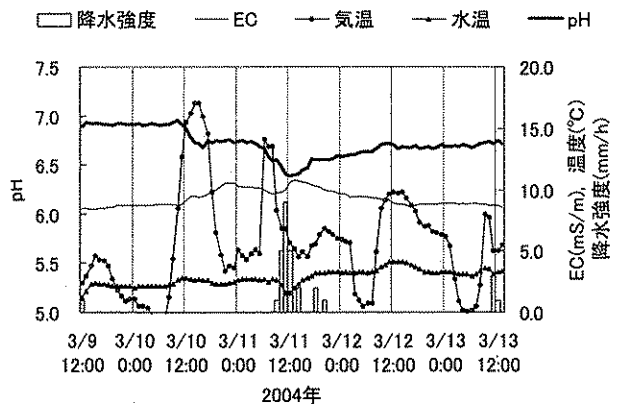


図 8 融雪時の水質の変化 (平床谷)

## 4. まとめ

本自動連続モニタリングシステムを用いることで、無電源多雪地域の溪流河川における、微小な水質の変化を、冬（積雪）期を含めて、長期的にかつ連続的に測定することができた。特に、冬期や春先の融雪期のデータについては、これまで取得することが非常に困難であったため、本測定システムは非常に有効な手段であると考えられる。また、今回得られた測定結果から、冬（積雪）期の特徴的な、pHとECの動きと、融雪時の水質の変化を明確に捉えることができた。融雪期のアシッドショックは水生生物への影響も危惧されているため<sup>9)</sup>、酸性雨・雪の陸水水質への影響の研究だけではなく、酸性雨の水生生物への影響を評価する上でも有効な手法が確立できたと考える。

## 謝辞

本研究を遂行するに当たり、有益なご助言を賜りました（独）国立環境研究所生物圏環境研究領域生態系機構研究室長 野原精一先生に深謝の意を表します。

また、本論文の一部は、日本陸水学会第69回大会公開シンポジウムで発表した。

## 参考文献

- 1) The Second Interim Scientific Advisory Group Meeting of Acid Deposition Monitoring Network in East Asia : Technical Documents for Monitoring on Inland Aquatic Environment in East Asia : (2000)
- 2) 環境省 地球環境局環境保全対策課・日本環境衛生センター酸性雨研究センター：陸水モニタリング手引き書（初版）：(2005)
- 3) Johannesssen, M and A. Henriksen : Water resources Research, 14, 615 : (1987)
- 4) 新潟県土木部河川管理課企画調査係：第11回新潟県二級河川流域懇親会概要：(2003)
- 5) 新潟県：新潟県地質図説明書（2000年版）：(2000)

- 6) 日本水道協会：上水試験方法 1993年版：(1993)
- 7) 堀場製作所：センサープローブ W-22XD, 23XD 取扱説明書
- 8) 酸性雨対策検討会：酸性雨対策調査総合とりまとめ報告書：(2005)
- 9) 栗田秀實, 堀順一, 浜田安雄, 植田洋匡：中部山岳地域河川上流域における河川・湖沼のpHの経年的低下と酸性雨の関係について：大気汚染学会誌, 28, 5, 308 : (1993)
- 10) 気象庁：アメダスデータ（村上・三面・高根地域）：気象庁月報：(2003,2004)
- 11) 井上隆信：溪流河川水質変化特性と降水の酸性化との関係：環境技術, 32,906-911 : (2003)
- 12) 鈴木啓介：融雪中の溶存成分濃度の日変化：雪氷 53,21-31 : (1991)
- 13) 生田卓司, 小林洋康, 高橋昌臣, 佐瀬裕之, 戸塚績：三面川溪流における酸性雨の水質影響の自動観測：日本陸水学会第69回大会新潟大会講演要旨集：(2004)

## Summary

A continuous water quality monitoring system to research the influence by acid rain in the Miomote-gawa River.

The objective of this research was to establish a continuous water monitoring system on a mountainous river in a heavy snow area, and five survey sites were selected in the watershed of the Miomote-gawa River, located in the Asahi village area in the northern east part of Niigata prefecture.

The field survey of this study clarified that a continuous water monitoring system in mountainous river areas with heavy snowfall was very useful for studying the effects of acid pollutants on the aquatic environment. In particular, a marked change of river water quality in winter and the snow melting period was observed by this monitoring system.