渓流河川における pH・電気伝導率の自動連続観測

Automatic Continuous Observation of pH and Electric Conductivity in a Mountain Stream

井上隆信¹⁾ 松下 拓²⁾ 山田俊郎¹⁾ 松井佳彦³⁾
Takanobu INOUE Taku MATSUSHITA Toshiro YAMADA Yoshihiko MATSUI

1) 豊橋技術科学大学建設工学系

Dept. of Architecture and Engineering, Toyohashi University of Technology

2) 岐阜大学工学部

Faculty of Engineering, Gifu University

3) 北海道大学大学院工学研究科

Graduate School of Engineering, Hokkaido University

酸性雨の影響等による水質変化を的確に捉えその現象を解明するためには、水質の連続観測データが必要となる。pH と電気伝導率 (EC) は水質の代表的な指標であるが、特に pH の連続観測は測定が難しいため行われてこなかった。本研究では、pH の連続観測手法の確立を目的に、岐阜県伊自良湖流入河川の伊自良川で、pH と EC について、2001年から4年間の長期間にわたり河川水中にセンサーを設置して連続観測を行った。連続観測による pH 値と採水した試水の pH 測定値では異なっていたが、試水の pH 測定値を用いて連続観測データを補正することで、降雨時を含めた長期間の pH の変化を連続的に観測することができた。ただし、降雨時に pH が低下した後の上昇時には、連続観測値に1時間程度の遅れが生じていた。EC は、補正することなく連続観測が可能であった。降雨時には、他の渓流河川での観測と同様に流量増加時の pH と EC の低下、流量減少時の上昇が見られ、この変化を短い時間間隔で観測することができた。融雪時には、pH の低下に対して EC が上昇する傾向も見られ、降雨時とは流出パターンが異なり、降雨時よりも複雑な反応が生じている可能性が示唆された。

キーワード : 渓流河川, pH, EC, 自動観測, 酸性雨

Automatic continuous observation of water quality in a river is necessary to find changes in water quality which are caused by acid deposition. The automatic continuous observation of pH has not been conducted because it is difficult to obtain the accurate value, although pH and electric conductivity (EC) are the major items of water quality. In this study, continuous observations of pH and EC were conducted with on-site sensors of pH and EC for 4 years since 2001 in the Ijira River, which is the main inlet of Lake Ijira located in Gifu Prefecture. Long-term pH variations including those in storm periods could be attained by correcting of the observed data by the sensor with the pH value obtained by the measurements of sampled water in the laboratory. There was about 1 hour of lag between the pH observed on site and that measured in the lab during pH recovery period after pH decrease in a storm event. Long-term continuous observation of EC could be carried out without any corrections. Decreases in pH were observed during snowmelt periods as well as during storm in the Ijira River. The value of both pH and EC decreased during storm periods while increases in EC and decrease in pH were observed during snowmelt periods, which suggested that there are some differences in runoff mechanisms.

Key words : Mountain stream, pH, EC, Automatic observation, Acid deposition

はじめに

人間活動によってもたらされた地球規模の環境汚染の一つとして酸性雨があり、その陸水環境への影響は北欧等において1970年代に既に顕在化している (Leivestad and Muniz, 1976)。わが国では、環境省

の20年間の対策調査の取りまとめとして、伊自良湖に流入する河川において、pH の長期的な低下傾向が見られると報告されている (酸性雨対策検討会, 2004)。pH 低下の原因解明には、その流出源や流域内での反応を明らかにする必要がある。短期的には降雨時 (海老瀬, 1996) や融雪時 (Haapala *et al.*,

1) 〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1 1-1 Hibarigaoka Tempaku-cho Toyohashi 441-8580, Japan

2) 社会基盤工学科 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1 1-1 Yanagido Gifu, 501-1193 Japan

3) 環境創生工学専攻 〒060-8628 札幌市北区北13条西 8 丁目 Kita 13, Nishi 8, Kita-ku Sapporo, 060-8628, Japan

1975) に pH が低下しており、この現象解明にはアウトプットである溪流河川水の pH の連続観測データが必要となる。溪流河川水のように、イオン強度の低い水の pH を小数点以下二桁まで正確に測定することは非常に難しい(佐藤, 本橋, 1987)。また、正確に測定するために、溪流河川水を長期間にわたり頻度高く採水し、実験室に持ち帰るには、多大な労力を要する。このため、現地に pH センサーを設置して連続観測することが必要であるが、センサーの出力が長期間安定しないこと、センサーのメンテナンスが必要なことから pH を直接測定した研究例(Komai *et al.*, 2002) は少ない。

また、電気伝導率(EC)は、大まかに水中の溶存イオン量を表す水質項目であり、測定が容易なことから連続観測は実施されている。しかし、pH と EC は異なった水質項目であり、EC から pH を推定することはできず、pH の変化を見るためには、pH の連続観測が必要になる。

本研究では、溪流河川に pH センサー、EC センサー等を設置して、直接溪流河川水を連続観測し、そのデータの有効性と、得られた結果について検討を行った。

・研究方法

1. 調査対象地点の概要

岐阜県の南部に位置する伊自良湖の流入河川を調査対象とした。調査地点の概要を図-1に示す。伊自良湖は、東アジア酸性雨モニタリングネットワー

図-1 調査地点の概要。

Fig. 1 Map of studied area.

クにおいて、我が国のモニタリング地点として、鳥根県の蟠竜湖とともに指定されている。伊自良湖には、伊自良川と孝洞川の2河川が流入しているが、孝洞川は晴天時に水が涸れるため、主要河川である伊自良川を調査対象とした。酸性雨モニタリングネットワークの調査地点は、伊自良湖流入直前の地点であるが、その上流に向かって、伊自良青少年の家、森林学習展示館、キャンプ場、コテージ等が点在している。また、砂防ダムも存在する。このため、本研究における調査地点は、上流に人為汚染源や砂防ダムのない地点とし、水位センサー設置地点で流量観測が可能であること、データロガー等が洪水時にも流されないように設置できる場所があることを条件として選定し、伊自良湖流入地点から約1.7 km 上流とした。調査地点の流域面積は、0.92 km² 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(脇田, 1991)。植生は、スギ・ヒノキ・サワラ植林の地域が最も多く、モモツツジ・アカマツ群集、コナラ群落も存在している(環境庁, 1999)。ほぼ集水域に沿ってハイキングコースが整備されているが、トイレもなく人為的汚染源はない。

2. 調査方法

調査地点に、水位、水温、電気伝導率(EC)、pH を自動観測できる装置を2000年11月初旬に設置し、自動測定を開始した。記録・制御装置(CR-10X, Campbell Scientific, Inc.)は、10秒間隔の瞬間値の10分間平均値を記録するように設定した。各センサーのマニュアルでは、pH センサー(CSIM11, Campbell)は±pH 0.2以下、ドリフトは一週間2 mV 以下の精度、EC・水温センサー(247W-L25, Campbell)はECが±10%以下、水温が±0.4°C以下、水位(PDCR-940, Drag)センサーは±0.1%以下の精度である。pH センサー、EC・水温センサー、水位センサーは、水が滞留しないように先端をメッシュ状にした塩ビ管を岸から河川内に延ばし、その中に入れた。また、pH センサーは校正が必要のため、塩ビ管からセンサーの出し入れが簡単にできる構造とした。電力源は、ソーラーパネルと12Vの自動車用バッテリーを用いて稼働させた。調査地点には自動観測装置とともに自動採水器(6700, ISCO)を設置した。自動採水器の運用は調査途中で変更し、

2001年は1日1回の採水, 2004年は2日に1回の採水を行った。また, 2002年と2003年は主に降雨時採水に用いた。

現地調査は原則として週1回(2001~2003年), または2週間に1回(2004年)を行い, データと自動採水器内のサンプルの回収, 流量観測, ECの測定, 標準溶液を用いたpHセンサーの測定値の確認を行った。大幅にpHがずれた場合には, センサーの出力である電位差をpHに変換する係数を変更して校正を行った。2001年から2004年の測定期間中, 2002年7月15~19日には, 観測地点に最も近い岐阜県平井のアメダス観測所で総降雨量215 mm, 最大1時間降雨量53 mmが観測された降雨(岐阜地方気象台, 2002)があり, センサーが流されたため2ヶ月程度データが欠測となった。また, 2003年にもpH電極の破損, データ取り込みプログラムの設定ミス等がありデータを取れなかった期間があった。2001年と2004年は, 1年間連続して観測ができた。

3. 分析・解析方法

採取したサンプルは, 実験室に持ち帰り速やかにpHを分析した後冷蔵保存し, 他の水質項目の分析に供した。pHの測定は, 流通形セルのpH計(pH計: HM-30V, ガラス電極: HGS-2005, 比較電極: FAR-201A, 東亜電波)を用いたフローpH測定法で行った。このフローpH測定法は, イオン強度の低い渓流水のpHを精度良く安定的に測定することが可能である(松本, 2000)。

pHセンサーによる連続観測データには, 長期的にpHが低下するドリフトが見られた。また, 渓流河川水のイオン強度が低いため, 校正に用いるpH 4.01, 6.86, 9.18の標準緩衝液では正しい値を示すものの, ハンディタイプのpH計(HM-14P, 東亜電波), 実験室に持ち帰り測定したフローpH測定法での値とも異なっていた。このため, 実験室で測定したフローpH測定法の値を正しい値とし, センサー出力のドリフトが時間に対して線形に変化していると仮定し, 1週間ごとや1日1回採水した水についてフローpH測定法で測定したpHを用いて, 連続観測したpHを補正した。

水温(t °C)のときの電気伝導率 $EQ(t)$ (mS/m)と, 25°Cに換算した $EQ(EQ(25))$ (mS/m)の間には以下の関係がある。

$$EQ(t) = EQ(25) \times (1 + (t - 25))$$

この式を用いて $EQ(25)$ の値を求めた。係数 の値

図 - 2 伊自良川の電気伝導率の水温による変化。
Fig. 2 Relationships between electric conductivity and water temperature of Iijira river water.

図 - 3 測定水位と流量の関係。
Fig. 3 Relationships between water level and flow rate.

は, 図 - 2 に示すように, 採取し冷蔵保存した試水について, 温度を上昇させながら, 温度とECを測定し, その傾きとy切片の値から求めて, 0.020を採用した。

現地観測時に測定した流量と, その時の連続観測水位の関係を図 - 3 に近似曲線とともに示した。高流量時の測定回数が少ないが, 流量 Q (m³/s)は水位 h (m)の2次関数として表すことができ, この水位流量曲線を用いて, 連続観測水位から流量を求めた。ただし, 2002年7月10日の洪水の後は河床断面が変わったこと, 2004年5月からは, 流量測定地点を変更したことから, 新に同様の水位流量曲線を求めた。

・結果及び考察

1. pH 連続観測データの信頼性

1) 試水放置の影響

電力源はソーラーパネルだけであり, 電力容量の

図 - 4 当日測定と2週間後測定のpH.

Fig. 4 Relationships between pH measured 2 weeks after the sampling and pH measured on the current day of the water sampling.

問題から自動採水器で採取した試水の保存用クーラーボックスを設置することができなかった。このため、自動採水器で採取した試水は、回収するまで最長で2週間、採水器の中に放置されている。この保存期間のpHの変化がないかどうかを検証するために、調査時には採水をして持ち帰るとともに、自動採水器でも採水を行い、次の調査時に回収した。持ち帰った後すぐに測定したpHと自動採水器の中に2週間放置した後に持ち帰って測定したpHとの関係を図-4に示した。相関係数は0.76、最大で0.23の違いであり、2週間放置していることによるpHへの影響はほぼなかったといえる。汚濁した河川水であれば、藻類が増殖するとCO₂濃度が減少しpHが上昇する等変化するため、現地で測定するか、採水後直ちに測定する必要がある。観測を行った伊自良川ではそのような生物の影響が少ないため、2週間後においてもpHにさほど変化が生じなかったものと考えられる。また、生物の影響は水温の高い夏季に大きくなると考えられるが、気温の高い夏季に差が大きくなることもなかった。試水の性質によって見極める必要があるが、今回の調査対象とした伊自良川では、自動採水器で採水した試水でも、正確なpHを測定することができた。

2) pH センサーの応答性

連続観測センサーのpHの変化に対する応答性については、降雨時に1時間に1度自動採水器により採水したデータを用いて検証を行った。図-5には、降雨時の連続観測によるpHの変化と、1時間に1回採水した試水について実験室で測定したpHについて、2002年6月30日から7月3日の降雨時観測時

図 - 5 連続観測センサーのpH応答性.

Fig. 5 Characteristics of pH response of the continuously observed sensor.

のデータを例に示した。この降雨時観測では、毎日自動採水器で採水した試水を回収に行き、途中2時間の欠測があるが合計で69サンプルを採水した。この連続観測のpHは、自動採水器による1時間間隔の採水の開始時の6月30日16時と終了時の7月3日15時に採水した試水のフロー式pH測定法での値を用いて補正した。pHが最も低下したときでその差が最大になり、現地観測データは6.49、実験室での測定値は6.63と差が0.14であった。pH低下時は、現地観測データと実験室の測定値とで時間差はなかったが、pH上昇時には、1時間程度、現地観測データに遅れが生じていた。厳密には、現地観測データの3時の値は、2時50分から3時までの平均値であり、ここでも5分の時間差は生じている。採水間隔が1時間であったため、それより短い時間ではわからないが、長期間の連続観測データとみれば、無視しうる程度の時間遅れと考えられる。ただし、降雨時の他の水質項目との関係や流量との関係を見るときなどには注意が必要である。

これらのことから、伊自良川の観測地点においては、溪流河川水中にセンサーを設置して測定し、採水した試水を測定した値で補正することで、pHの変化を連続的に観測することができた。この手法は、他の溪流河川にも応用可能と考えられる。

2. 溪流河川のpH・ECの変化

図-6には、1年間の連続観測ができた2001年と

図 - 6 pH と電気伝導率の年変化 (2001年 (上段) 2004年 (下段))。

Fig. 6 Variations in pH and electric conductivity in 2001 (upper) and 2004 (lower)

2004年の pH と EC の変化を示した。ここで示した値は、10分間隔のデータ 6 個を単純平均して、1 時間の値にしてある。

観測した伊自良川の pH は、ほぼ 7 程度であるが、降雨に伴う流量増大時に低下している。降雨前に比べて、最大低下時には、pH が 1.0 程度低下した。2001 年は、後で詳述するが、1 月から 3 月にかけて pH が低くなっていた。しかし、2004 年はそのような傾向は見られなかった。2001 年には前年末に降った雪がなかなか解けず、3 月初旬まで積雪があった。これに対して 2004 年は雪がほとんど降らず、積雪期間も短かった。2001 年は融雪により、pH が低下していたものと考えられる。特に、2 月末からは気温も上がり、流量も増えていたことから、このときの pH の低下は融雪によるといえる。

伊自良川の EC は、降雨時に急激に低下し、その後緩やかに上昇することを繰り返している。降雨の

間隔が短くなると、EC は降雨前に回復する前に次の降雨により低下するため、2001 年の 5 月～6 月や 2004 年の 4 月のように長期的低下傾向が見られる。降雨がない期間に EC は上昇しているが、定常状態になる前に次の降雨により低下した。2001 年は pH と同様に 1 月から 3 月に EC も低下していたが、2004 年はそのような傾向は見られなかった。

pH の単純平均値は、2001 年が 6.83、2004 年が 6.79 であった。2002 年と 2003 年は欠測データがあるため単純には比較できないが、どちらも 6.80 であった。2001 年から 2004 年で pH が 0.04 低下しているが、図 - 6 に示したように降雨時には pH が 1 程度低下し、積雪が多ければ、その期間の pH は低くなるため、酸性雨検討委員会の報告にあるように pH が長期的に低下しているかどうかを見極めるためには、さらに長期間の観測が必要である。

EC の単純平均値は、2001 年が 3.99 mS/m、2004 年が 4.21 mS/m であった。また、欠測データがあるが、2002 年は 4.06 mS/m、2003 年は 4.43 mS/m であった。図 - 6 に示したように、無降雨期間には EC の上昇が見られるため、降雨量、降雨頻度、積雪量等により年平均値は変化する。2001 年は 2004 年に比べて、1 月から 3 月にかけて低かったことに起因して、EC の年平均値が低くなったものと考えられる。

3. 降雨時の変化

降雨時の pH、EC と流量の関係について、2001 年 6 月 30 日 6 時から 7 月 1 日 24 時の降雨時の変化を図 - 7 に示した。近くのアメダス観測所では 6 月 30 日の 6 時から 7 月 1 日の 1 時までに 67 mm の降雨を観測している (岐阜地方気象台)。降雨前の pH は 6.95 であったが、流量の増加とともに低下し、最低値は最大流量時の 6.56 であり、0.39 低下した。その後流量の減少とともに pH は上昇した。流量減少時は、増加時に比べて同じ流量での pH は低くなり、ヒステリシスを描いた。EC は、同様に降雨前の 3.72 mS/m から流量の増加に伴い低下し、最大流量時には 3.01 mS/m の最低値になった。その後、流量の減少に伴い上昇したが、流量増加時と減少時を比べると、同じ流量のときにはほぼ同じ EC の値になった。溪流河川において降雨時に pH と EC が低下する現象は、屋久島の宮之浦川 (海老瀬, 1996) 等でも観測されているが、伊自良川における連続観測期間中の降雨時には、ほぼ同様の変化が見られる。

図 - 7 降雨時の流量と pH, 電気伝導率との関係 .
Fig.7 Relationships between pH and flow rate (upper) and between EC and flow rate (lower) during a storm period.

ことが多かった。pH と EC で降雨時の変化に違いが見られたが、この解明のために、イオン組成の変化等、より詳細な観測が必要になる。

4. 融雪時の変化

2001年は、前年の末に降雪があり、その後3月初旬まで積雪があった。この4年間では、2001、2002、2003年は一度に50 cm 以上積雪があったが、2004年の積雪量は少なかった。また、気温が上昇するとすぐに解け、2001年は3月初旬まで積雪があったものの、2002年は1月初旬から2月中旬まで、2003年は2月上旬までであった。このように、積雪が観測される年とされない年があった。流量変化に伴う pH と電気伝導率の変化を2001年1月9日から13日の期間について図 - 8 に示した。融雪時には、流量の増加に伴い pH も低下し、流量の減少に伴い再び pH が上昇している。このとき pH は6.90から6.53まで

図 - 8 融雪時の流量と pH, 電気伝導率との関係 .
Fig.8 Relationships between pH and flow rate (upper) and between EC and flow rate (lower) during a snowmelt period.

0.37低下した。これに対して、電気伝導率は流量増加時には変化せず、流量最大時から減少初期に上昇し、その後の流量の減少に伴い低下する傾向がみられた。このようなループを描く EC の変化は他の融雪時にもみられた。融雪時には、流出水の流出経路や土壌との接触時間が降雨時とは異なることにより、単純に地下流水成分が降雨によって希釈されるだけではなく、より複雑な反応が生じていると考えられる。観測を行った伊自良川では、積雪期間は短く、多雪地域とは異なった現象が生じている可能性もある。

・結 論

本研究では、伊自良川に設置したセンサーを用いて長期間の pH と電気伝導率の連続観測について検討を行い、以下の知見を得た。

1) pH は、連続観測値と採水した試水をフロー

pH 測定法で測定した値とでは異なっていたが、フロー pH 測定法で測定した値で補正することで降雨時を含めた変化を観測することができた。EC は、補正することなく連続観測が可能であった。

2) 伊自良湖流入河川で長期間観測した結果、融雪期と降雨時に pH の低下がみられた。

3) 降雨時には流量の増加に伴い pH, EC とともに低下し、流量の減少時に増加する変化を短い時間間隔で観測することができた。融雪時には、pH の低下に対して EC が上昇する傾向も見られ、降雨時に比べて複雑な反応が生じている可能性が示唆された。

土壌、基盤岩石、植生が異なる他の溪流河川において、降雨時や融雪時も含めて pH を自動連続観測することで、pH 低下の原因の解明につながると考える。また、長期的な pH の変化を早期に発見することも可能である。

謝辞: 本研究を実施するにあたり、日生財団より研究助成を頂いた。また、調査及び分析には岐阜大学では舩越修爾氏、竹田祐平氏、成田健太郎氏、豊橋技術科学大学では宮田章史氏の協力を得た。記してここに感謝の意を表します。

参考文献

- 海老瀬潜一(1996): 屋久島溪流河川の晴天時・降雨時水質への酸性雨の影響, 環境科学会誌, 9, pp. 377-391.
- 岐阜地方気象台: e - 気象台 (ホームページ).
- Haapala, H., Sepponen, P. and Meskus, E. (1975): Effect of spring floods on water acidity in the Kiiminkijoki area, Finland, *OIKOS*, 26, pp. 26-31.
- 環境庁(1999): 第5回自然環境保全基礎調査植生調査
- Koami, Y., Umemoto, S. and Inoue, T. (2002): Application of an automatic sampling and measurement system to a mountainous stream investigation during rain event, *Water Science and Technology*, 45(9) pp. 213-218.
- Leivestad, H., and Muniz, I. P. (1976): Fish kill at low pH in a norwegian river, *Nature*, 259, pp. 391-392.
- 松本光弘(2000): 雨水の pH 測定法, 酸性雨研究と環境試料分析 (佐竹研一編), pp. 9-27, 愛智出版, 2000.
- 酸性雨対策検討会(2004): 酸性雨対策調査総合取りまとめ報告書.
- 佐藤弦・本橋亮一(1987): pH を測る, 丸善.
- 脇田浩二(1991): 谷汲地域の地質, 地質調査所.
- (受付: 2005年4月27日, 受理: 2005年8月19日)