原著

河川の水質を制御する環境要因

—— 取水堰下流で再生した石手川の場合 ——

森 雅佳・香川 尚徳

摘 要

愛媛県下を流れる石手川上流部では、出水時を除いて取水堰で河川水が全て取り去られており、堰の下流では地下水の湧き出しによって河川が再生している。この堰下流で、河川の水質を制御する環境要因を検討するために、堰の下流 2.4 km 地点で1992年1月から1997年12月まで毎月1回10時から14時までの間に水質調査を行った。平水時の51試料について因子分析を行った結果、河川水中の溶存物質は主として4つの因子によって制御されていた。第1因子は全変動の22.4%を説明しており、 Ca^{2+} 及び Mg^{2+} の濃度と $\text{C}_B - \text{C}_A$ 、すなわち強塩基イオン濃度の和から強酸イオン濃度の和を減じた値 (HCO_3^- 濃度の指標) と正の相関を持った。第1因子の因子得点は流量と負の関係を示し ($r = -0.618$, $p < 0.001$)、 Ca^{2+} 及び Mg^{2+} の濃度は流量によって制御されていた。第2因子は $\text{C}_B - \text{C}_A$ 、 Na^+ 濃度、 K^+ 濃度と正の相関を持ち、全変動の17.4%、第3因子は SO_4^{2-} 及び Cl^- の濃度と正の相関を持ち、全変動の15.4%、そして第4因子は pH と正、 NO_3^- 濃度と負の相関を持ち、全変動の13.3%を説明した。

次に、 Ca^{2+} と Mg^{2+} の挙動の差異について重回帰分析で検討した結果、両イオンの濃度がともに流量と負の相関を持つとともに、水温が Ca^{2+} 濃度に対して正に Mg^{2+} 濃度に対して負に作用し、結果として、 Ca/Mg 比が水温と正の関係を持つことが認められた。

キーワード：因子分析，河川，カルシウム，マグネシウム，制御要因

はじめに

地上に降った雨は表面流去水や地下水などを経て河川水を形成するが、この過程で接触する岩石や土壌などから様々な物質を溶かし込む (Likens, 1984)。そのため、河川水中の物質は降水量や集水域の土壌組成、植生、集水域の土地利用状況などによって大きく異なる (Meybeck, 1983; Likens, 1984; Smart et al., 1985)。さらに、河川水中で、溶存物質や懸濁物質が吸着や化学変化により、あるいは水生動植物に吸収利用されることにより、取り除かれたり形態を変えたりする (Hall, 1972; Fisher and Likens, 1973; Paul and Duthie, 1989; Webb and Walling, 1992)。

河川水中の溶存物質の濃度は様々な要因によって変動するが、いくつかの物質は発生源が同じであったり、あるいは同じ因子によって制御されていて、変動パターンが類似するものがある。たとえば、カルシウムやマグネシウムは主として岩石の化学的風化作用によって溶出し、

その含量が炭酸水素イオン濃度と正相関を持つことが知られているし (竹村, 1985)、河川水中でカルシウムイオンは炭酸イオン濃度の増減によって炭酸カルシウムとして沈殿したり溶解したりする (Smith, 1985; Guasch et al., 1998)。比較的海に近い場所ではナトリウムと塩化物イオンは降雨中に多量に含まれていたり、エアロゾルとして海から運ばれてくる (Edmonds et al., 1991)。また、降雨や雪解け水によって流量が増加したときには河川水は希釈されたり、出水によって土壌表面の物質が多量に運び込まれたりする (Reid et al., 1981)。このように、河川水中の物質の変動はいくつかの環境因子によって制御されており、それらの関係する因子を統計的に推定する方法の一つとして、因子分析が用いられている。しかし、その報告例は Reid et al. (1981) や Kagawa (1992)、Cameron (1996) にみられるが、全体としての数は少ない。

愛媛県下を流れる石手川上流部では発電用の取水堰があり、通常河川水がすべて取り去られている。河川は堰

の下流側で地下水の湧き出しと支川の流入によって再生していて、石手川の堰の上流と下流で水質に差が生じる (Kagawa, 1992)。本研究では、このような再生した河川で長期間に渡って水質調査を行い、水質の変動要因について因子分析より検討を行った。また、堰下流 2.4 km 地点で、筆者ら (森・香川, 2000) は、付着藻類の光合成による溶存酸素の発生が溶存態の Ca と Mg のモル濃度の比 (Ca/Mg 比) と正の相関を示すことを認めたので、溶存態の Ca/Mg 比の変動要因についても、合わせて検討を行った。

方 法

調査地点

調査は、愛媛県松山市を流れる一級河川重信川の支川の石手川で行った。調査地点は石手川の比較的上流部で、発電用取水堰の下流 2.4 km にあたる、石手川ダム湖直上の標高 214 m 地点に設置した (Sta. M)。調査地点の概要と地図は既報に記した (森・香川, 1999)。

現地測定と採水の方法

Sta. M において、1992年1月から1997年12月までの72ヶ月間、毎月1回、10時から14時までの間に、河川水質の経月的調査を行った。

水温 (WT) は基準温度計で補正したアルコール温度計を使用して測定した。流量 (Flow) は、流れの断面積の測定と電磁流速計 (Tohodentan TK-103D型) による流速測定を行い、両者の積から求めた。化学分析用の試料水はポリエチレン製容器に直接採取し、1時間以内に研究室に持ち帰った。別に、1993年2月からは、試料水を密栓可能なガラス瓶に直接採取し、氷冷して持ち帰り、全無機態炭素 (TIC) 濃度の測定に供した。

降水量については、愛媛大学農学部附属演習林の米野々森林研究センターから、同センターに降った雨量データの提供を受けた (尾上ら, 1993, 1995; 尾上・河野, 1995, 1996; 尾上, 私信; 小林, 私信)。米野々森林研究センターは Sta. M から 8.2 km 上流の石手川沿いに位置する。

化学分析の方法

pH, TIC 濃度及び硝酸イオン (NO_3^-) 濃度の測定方法は既報に示した (森・香川, 1999, 2000)。カルシウムイオン (Ca^{2+}), マグネシウムイオン (Mg^{2+}), ナトリウムイオン (Na^+), カリウムイオン (K^+), 硫酸イ

オン (SO_4^{2-}), 塩化物イオン (Cl^-), 溶存ケイ酸 (DSi) の各濃度は、試料水を $0.45 \mu\text{m}$ 孔径のメンブランフィルター (Advantec, 硝酸セルロース製) でろ過したのち、次の方法で測定した。 Ca^{2+} と Mg^{2+} は干渉抑制剤として塩化ストロンチウムを加えて、原子吸光光度計 (Jarrell Ash AA-845型) を用いて、波長 422.7 nm 及び 285.2 nm でそれぞれ定量した (厚生省環境衛生局水道環境部, 1978)。原子吸光分析法による測定では、厳密にはイオンのみを測定しているとは限らないが、本報告では溶存態の Ca と Mg をイオンとして記述した。 Na^+ と K^+ はそれぞれ 589.0 nm と 766.5 nm で原子吸光光度計 (Jarrell Ash AA-845型) を用いて炎光分析法で定量した。なお、 K^+ 濃度の分析では過剰の Na^+ を添加した (厚生省環境衛生局水道環境部, 1978)。 SO_4^{2-} と Cl^- は高速液体クロマトグラフィー (Jasco PU-980) に陰イオン分離用カラム (Shodex I-524A) と電気伝導度検出器 (Shodex CD-5) を接続して高速液体クロマトグラフ法で定量した。DSi はモリブデン黄法によって発色させ、410 nm で比色定量した (日本分析化学会北海道支部, 1981)。

なお、測定方法の感度と精度を考慮して、本研究では測定値を有効数字3桁、最小桁 $0.001 \text{ mmol L}^{-1}$ で表示した。

結果と考察

降水量と流量の経月変動

集水域に降った雨は表面流去水や地下水など様々な経路を経て河川水となる。この過程で雨水は土壤中に存在する物質を溶解するが、降水量の増大に伴って、逆に河川水を希釈したりすることもあるため、河川の水質は水の流入経路や降水量と密接な関係がある (Likens, 1984)。

はじめに Sta. M における月1回の調査時の流量と降水量の経日変化を Fig. 1 に示した。降水量は夏季に多く、年間降水量のほとんどは6月から9月に集中していて、多いときには1日の降水量が 100 mm を越えることもあった。冬季の降水量は少なく、積雪もほとんどなかった。調査期間中の年間降水量は、最も少なかった1992年に 1567 mm で、最も多かった1993年に 2674 mm であった。

流量は、通常 $0.1 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$ 程度の安定した値であったが、降雨によって上流の流量が増大したときには河川水が発電用の堰を越えて流下した。この場合 Sta. M の流量は $0.2 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$ 以上になり、水質も著しく異なった (Kagawa, 1992)。流量が $0.2 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$ 以上のときを出水

Fig. 1. Monthly changes in flow-rate at Sta. M and daily precipitation at the Komenono Forest Research Center (1992 ~ 1997). Open circles show the samples with flow-rate higher than $0.2 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$ under flood conditions, and closed circles show the samples under base-flow conditions. Solid bars show the precipitation.

Table 1. Correlation coefficients (r) between precipitations in various periods before sampling versus flow-rate and NO_3^- concentrations under base-flow conditions (1992 ~ 1997, $n=51$).

Days before sampling	1 ~ 10	11 ~ 20	21 ~ 30	31 ~ 40	41 ~ 50	51 ~ 60
Vs. flow-rate	0.235	0.054	0.408**	0.439**	0.352**	0.193
Vs. NO_3^- concentration	0.318*	0.233	-0.019	0.089	0.149	0.087

*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$

時、 $0.2 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$ 未満のときを平水時として両者を区別して、本研究では平水時の試料を対象にして水質変動の検討を行った。1994年10月から1995年4月までの期間は出水時となっているが、この期間は異常渇水のために発電用の取水が行われず、上流の河川水が流下してきていた。平水時の流量は最小値が $0.021 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$ 、最大値が $0.155 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$ であった。

平水時といっても、上記の区分による場合、降雨が表面流去水となって河川に流入する場合も考えられる。そこで、はじめに先行降雨がSta. Mの平水時の流量変動

に及ぼす影響について検討を行った。

調査日以前に降った雨について、調査日前の10日間の降水量及び11 ~ 20日前、21 ~ 30日前、31 ~ 40日前、41 ~ 50日前、51 ~ 60日前の降水量を計算し、Sta. Mの流量との関係を調べた (Table 1)。その結果、平水時のSta. Mの流量は危険率1%未満の水準で21 ~ 30日前、31 ~ 40日前、41 ~ 50日前の降水量と有意な正の相関を示した。このことから、Sta. Mの河川水は集水域に降った雨がいったん地下水となったのち、およそ20 ~ 50日後に河川に流出したものが主であるとみられる。

Fig.2. Monthly changes in water temperature (WT), pH value, and concentrations of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} , SO_4^{2-} , Cl^{-} , NO_3^{-} , C_B-C_A and dissolved silicate (DSi). C_B-C_A indicates surplus strong base concentration, i.e., the sum of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} and K^{+} concentrations (C_B : meq L^{-1}) minus the sum of SO_4^{2-} , Cl^{-} and NO_3^{-} concentrations (C_A : meq L^{-1}). Closed circles show the samples under base-flow conditions and open circles show those under flood conditions.

Table 2. Correlation matrix (r) among pH value, concentrations of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , C_B-C_A and DSi, Ca/Mg ratio, flow-rate and WT under base flow conditions (1992-1997, $n=51$).

	pH	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	C_B-C_A	DSi	Ca/Mg	Flow	WT
pH	1	0.100	-0.194	0.254	0.174	-0.300*	-0.116	-0.502***	0.289*	-0.327*	0.408**	-0.009	0.207
Ca^{2+}	—	1	0.738***	0.285*	0.355*	0.243	0.290*	-0.180	0.791***	0.056	0.297*	-0.570***	0.073
Mg^{2+}	—	—	1	0.153	-0.055	0.205	0.285*	0.009	0.570***	0.123	-0.425**	-0.630***	-0.334*
Na^+	—	—	—	1	0.502***	-0.199	-0.086	-0.179	0.639***	0.104	0.144	-0.157	0.209
K^+	—	—	—	—	1	-0.012	-0.216	-0.162	0.509***	0.268	0.521***	0.114	0.745***
SO_4^{2-}	—	—	—	—	—	1	0.388**	0.351*	-0.223	-0.130	0.033	-0.235	-0.126
Cl^-	—	—	—	—	—	—	1	0.251	-0.158	-0.199	-0.010	-0.145	-0.241
NO_3^-	—	—	—	—	—	—	—	1	-0.484***	0.153	-0.264	0.055	-0.280*
C_B-C_A	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0.152	0.246	-0.443**	0.224
DSi	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	-0.110	0.336*	0.485***
Ca/Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0.128	0.550***
Flow	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0.430**
WT	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1

*: $p < 0.05$, **: $p < 0.01$, ***: $p < 0.001$

水質の経月変動

次に, Sta. M の水質について検討するために, 水温, pH と Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- の各濃度, C_B-C_A , 及び DSi の濃度について, 1992年1月から1997年12月までの72ヶ月間の経月変化を Fig. 2に示した。 C_B-C_A は強塩基イオンの和 (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ と K^+ の総量; meq L^{-1}) から強酸イオンの和 (SO_4^{2-} , Cl^- と NO_3^- の総量; meq L^{-1}) を減じたもので, アルカリ度にあたる (Morel, 1983)。pH の最低値は1992年1月の6.53, 最高値は1997年4月の8.95で, 平均値は7.78であった。石手川の pH は年間を通して弱アルカリ性であったが, 明白な季節変動は認められなかった。水温は 2.5 $^{\circ}\text{C}$ から 26.0 $^{\circ}\text{C}$ の間で変動したが, 最低値を記録した1996年2月は出水時であり, 平水時での最低値は1996年1月の3.4 $^{\circ}\text{C}$ であった。 Ca^{2+} 濃度は 0.257 mmol L^{-1} から 0.658 mmol L^{-1} の間で変動し, Mg^{2+} 濃度は 0.059 mmol L^{-1} から 0.128 mmol L^{-1} の間で変動した。 Ca^{2+} と Mg^{2+} の濃度の経月変化は一見類似したパターンを示した。陽イオンの中では Ca^{2+} が最も豊富に存在するイオンで, 以下, Na^+ , Mg^{2+} , K^+ の順で減少し, 陰イオンについては, SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- の順で減少した。 Cl^- 濃度は通常は 0.2 mmol L^{-1} 以下の濃度であるが, 1997年1月の濃度が著しく高い値となった。これは, 調査日前に積雪があり, 河川沿いにある道路 (国道317号) に凍結防止剤として塩化カルシウムがまかれた影響によるものとみられる。このときは Ca^{2+} 濃度も 0.658 mmol L^{-1} の最高値を示した。そこで本研究においては, 水質が著しく異なる出水時の20試料と塩化カルシウムの影響があるとみられる1997年1月の試料を除き, 平水時の51試料を対象にして解析を

行った。なお, 平水時の Ca^{2+} 濃度の平均値は 0.518 mmol L^{-1} で Mg^{2+} 濃度の平均値の 0.112 mmol L^{-1} に対して約4.6倍高い濃度であった。

溶存物質濃度を支配する環境要因の解析

水質の変動要因を解析するために, はじめに流量と Fig. 2に示した11項目にカルシウムとマグネシウムのモル濃度の比 (Ca/Mg 比)を加えて, 13項目について相関分析を行った (Table 2)。相関マトリックスにおいて, Ca^{2+} と Mg^{2+} の濃度が $r=0.738$, Na^+ 濃度と K^+ 濃度が $r=0.502$ で危険率0.1%未満の, SO_4^{2-} と Cl^- の濃度が $r=0.388$ で危険率1%未満の有意な正の相関を示した。ただし, Ca^{2+} 濃度と Na^+ 及び K^+ の濃度との間には有意な正の相関が得られたものの, Mg^{2+} 濃度と Na^+ 及び K^+ の濃度との間に有意な関係は得られなかった。 C_B-C_A は Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ の濃度と正の相関を ($r=0.971$; $r=0.570$; $r=0.639$; $r=0.509$), NO_3^- 濃度, 流量と負の有意な相関を示した ($r=-0.484$; $r=-0.443$)。Ca/Mg 比は水温との間に有意な相関 ($r=0.550$) が得られたが, 流量との間では有意な関係が認められなかった。また, pH では NO_3^- 濃度と負の, 水温では K^+ と DSi の濃度との間で正の有意な相関が, 危険率0.1%未満の水準で得られた。

次に, 流量と水温と Ca/Mg 比を除く10種類の化学的項目について因子分析を行った。なお, 因子分析は, 共通性の推定値に重相関係数の2乗を用いる手法 (SMC法) で, 因子軸の回転をバリマックス法を用いて行った (Table 3)。それぞれの因子が全変動のうち説明している割合を示す因子寄与率は, 因子寄与を変数の数で割っ

Table 3. Rotated factor loadings* of 10 chemical species analysed under base-flow conditions (1992 ~ 1997, $n=51$).

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Ca ²⁺	0.876			
Mg ²⁺	0.863			
C _B -C _A	0.766	0.551		
Na ⁺		0.817		
K ⁺		0.740		
SO ₄ ²⁻			0.761	
Cl ⁻			0.749	
NO ₃ ⁻				-0.678
pH				0.675
DSi				
Factor contribution	2.237	1.743	1.538	1.331
Factor contribution rate (%)	22.4	17.4	15.4	13.3

*For clarity loadings less than 0.500 have been omitted.

て求めた (古谷野, 1988)。その結果, 全変動のおよそ 69% を 4 つの因子で説明することができた。第 1 因子は Ca²⁺ 濃度, Mg²⁺ 濃度, C_B-C_A と正の関係をもち, 全体の 22.4% を説明した。第 2 因子は C_B-C_A, Na⁺ 濃度, K⁺ 濃度と正の関係をもち, 全体の 17.4%, 第 3 因子は SO₄²⁻ 濃度及び Cl⁻ 濃度と正の関係をもち, 全体の 15.4% を, そして, 第 4 因子は pH と正, NO₃⁻ 濃度と負の関係をもち, 全体の 13.3% を説明した。DSi 濃度については, これら 4 つの主要因子と因子負荷量が 0.500 を越える関係は得られなかった。Kagawa (1992) が同じ石手川の Sta. M で 1986 年から 1987 年の 2 年間に月 3 回の頻度で調査した際には, 第 1 因子として, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, C_B-C_A, SO₄²⁻, Cl⁻ の各濃度と正の関係を持つ因子が認められ, この因子は土壤微生物や植物根の呼吸によって生じた HCO₃⁻ と降雨に由来する SO₄²⁻ や Cl⁻ による集水域土壤からの陽イオンの溶脱に関係すると説明された。今回筆者らが行った調査は毎月 1 回の頻度であるが 6 年間の長期間に渡ったために, Kagawa (1992) の報告で第 1 因子と相関を持った化学種がさらに細分化され, 新第 1, 第 2, 第 3 の 3 因子に分かれたとみられる。

本調査において, 第 1 因子と第 2 因子はともに C_B-C_A と正の有意な相関があったが, C_B-C_A はアルカリ度であり, 主として HCO₃⁻ 濃度を反映するとみられることから, 土壤中の HCO₃⁻ による陽イオンの溶脱に関係していると考えられる。そして, 第 1 因子が 2 価, 第 2 因子が 1 価の陽イオンに関係していた。土壤中に酸が供給されるとイオン交換が起こるが, このとき 1 価のイオンと 2 価のイオンでイオン交換のされ易さに差があるために (日本土壤肥料学会, 1981), 石手川での本調査においては因子に違いが生じたものと考えられる。

第 3 因子は陰イオンである Cl⁻ 及び SO₄²⁻ の濃度と正の相関を持った。これらのイオンは降雨中に多く含まれることが知られており (Edmonds et al., 1991), 第 3 因子は大気由来の強酸イオンの挙動を反映するとみられる。なお, Cl⁻ と同様に Na⁺ が海塩由来のイオンとして知られており, Cameron (1996) の報告でも Cl⁻ 濃度が Na⁺ 濃度と同じ因子によって制御されている。しかし, 石手川においては Na⁺ 濃度は第 2 因子によって制御されており, Cl⁻ 濃度とは有意な相関は得られなかった。この点については, Na⁺ 濃度が Cl⁻ 濃度より 2 倍程度高いことを考慮すると, 大気から供給される Na⁺ よりも集水域土壤から溶脱される Na⁺ が濃度の変動により多くの影響を及ぼしていることを示すと考えられる。

第 4 因子は pH と正に NO₃⁻ 濃度と負の相関を持った。pH の変動については主として二酸化炭素分圧の変動に基づくことをすでに報告した (森・香川, 1999)。森林の土壤表面では落ち葉などの有機物が豊富に存在し, この有機物が好気的な微生物によって分解されるときに呼吸によって CO₂ が排出されるとともに, 同時に有機物中の窒素は NH₄⁺ に分解され, 最終的に硝化細菌によって NO₃⁻ に酸化される (Webb and Walling, 1992)。これらの土壤表層に蓄積した CO₂ や NO₃⁻ が溶脱して, 河川に流入した時に pH が低下したものと考えられる。また, NO₃⁻ 濃度と先行する降水量との関係を求めた結果 (Table 1), NO₃⁻ 濃度は 1 ~ 10 日前の比較的調査日に近い降水量と有意な正の相関が得られた ($r=0.318$, $p<0.05$)。このことは, 降雨によって表面流去水や浅い中間流出水が発生した場合には, NO₃⁻ 濃度が上昇しやすいことを示すとみられる。なお, 石手川の pH は, 河川水が流下する過程で付着藻類の光合成によって CO₂ が減

Fig. 3. Correlations between scores of Factor 1 and flow-rates under base-flow conditions ($r = -0.618$, $p < 0.001$, $n = 51$).

少ししたときに上昇する (森・香川, 1999)。以上のことから第4因子は Kagawa (1992) の第2因子にあたるもので、微生物による集水域内での有機物分解と高等植物の根による呼吸、ならびに、河川水中での光合成に関係した生物的因子と考えられる。最後に、堰で流量が制御されていない自然の河川における Reid et al. (1981) の報告では、pH は Ca や Mg, HCO_3^- と同一因子に支配さ

れており、筆者らの分析結果と異なっている。すなわち、筆者らの第4因子は地下水による河川の再生という特殊環境において認められたと考えられる。

カルシウムとマグネシウムの濃度を制御する環境要因

因子分析の結果 (Table 3), 1992年から1997年までの最近6年間に、 Ca^{2+} 濃度と Mg^{2+} 濃度が基本的には同じ第1因子によって制御されていることが確かめられた。また、Table 2において Ca^{2+} 濃度、 Mg^{2+} 濃度、 $\text{C}_B - \text{C}_A$ が流量と負の相関を持っていることから、第1因子に流量が関与していると考えられる。そこで第1因子の因子得点と流量の関係を求めたところ、危険率0.1%未満で $r = -0.618$ の有意な負の相関が得られた (Fig. 3)。このことから、 Ca^{2+} と Mg^{2+} の濃度は第1因子を通して、流量によって制御されていることが認められた。すなわち、Table 1の先行降雨と流量の関係を考慮すると、流量の効果は、20 ~ 50日前に降った雨が地下水を経て河川水になる過程で、 Ca^{2+} と Mg^{2+} を岩石や土壌から溶解、溶脱すること (第1因子) を強めるよりも、希釈によって弱めることにあるとみられる。しかし、Ca/Mg 比については流量と有意な相関が得られていない (Table 2)。そこで、次に、流量以外に Ca^{2+} と Mg^{2+} の濃度に影響を及ぼして、Ca/Mg 比を変動させる要因の検討を行った。

Ca^{2+} と Mg^{2+} の濃度及び $\text{C}_B - \text{C}_A$ はお互いに正の相関をもち (Table 2), 第1因子に制御されるとみられた (Table 3)。 $\text{C}_B - \text{C}_A$ はアルカリ度であり、石手川における pH の変動範囲ではそのほとんどが HCO_3^- 濃度に対

Fig. 4. Correlations between HCO_3^- and Ca^{2+} concentrations (a: $r = 0.736$, $p < 0.001$, $n = 38$), and between HCO_3^- and Mg^{2+} concentrations (b: $r = 0.348$, $p < 0.05$, $n = 38$).

Table 4. Multiple regression equations for Ca^{2+} , HCO_3^- , and Mg^{2+} under base-flow conditions (Feb. 1993 ~ Dec. 1997, $n=38$).

$\text{Ca}^{2+} = -0.736^{***} \text{Flow} + 0.00175^* \text{WT} + 0.541$ ($R^2=0.452^{***}$)	(1)
$\text{HCO}_3^- = -2.06^{***} \text{Flow} + 0.00844^{**} \text{WT} + 1.091$ ($R^2=0.372^{***}$)	(2)
$\text{Mg}^{2+} = -0.159^{***} \text{Flow} - 0.000294^* \text{WT} + 0.121^{**} \text{DSi} + 0.100$ ($R^2=0.589^{***}$)	(3)

*: $p<0.05$, **: $p<0.01$, ***: $p<0.001$ Units: Ca^{2+} , HCO_3^- , Mg^{2+} and DSi in mmol L^{-1} , Flow in $\text{m}^3 \text{sec}^{-1}$, and WT in $^{\circ}\text{C}$.

応すると考えられる。そこで、TIC 濃度を測定し、TIC 濃度と pH、水温とを用いてヘンリーの法則と炭酸の解離平衡に関する関係式とから HCO_3^- 濃度を計算した。1993年2月から1997年12月までの平水時の38試料について、 HCO_3^- 濃度と Ca^{2+} 及び Mg^{2+} の濃度との関係を、Fig. 4に示した。なお、計算に用いた関係式は既報に示した(森・香川, 1999)。その結果、 Ca^{2+} 濃度については HCO_3^- 濃度と高い有意な正の相関が得られたが ($r=0.736$, $p<0.001$)、 Mg^{2+} 濃度は HCO_3^- 濃度と有意な正の相関が得られたものの ($r=0.348$, $p<0.05$)、 Ca^{2+} 濃度ほど高い相関係数は得られなかった。この事実は Ca^{2+} と Mg^{2+} の土壌からの溶脱がともに HCO_3^- の影響を受けているが、特に Ca^{2+} が強い影響を受けていることを示すとみられる。

さらに、 Ca^{2+} と Mg^{2+} の挙動の違いに影響を及ぼす要因を明らかにするために、危険率を0.05として変数増加法で重回帰分析を行った。その結果、 Ca^{2+} と HCO_3^- の濃度については、流量が負に、水温が正に作用する、Table 4の式(1)と式(2)とが得られた。各説明変数の相関係数と標準偏回帰係数との積によって各説明変数の寄与率を計算し(古谷野, 1988)、全変動に作用する割合を計算した結果、流量が Ca^{2+} 濃度と HCO_3^- 濃度とに及ぼす寄与率、すなわち、41%と22%よりは小さいが、水温は Ca^{2+} 濃度の変動の4%を、 HCO_3^- 濃度の変動の15%を説明していた。

Sta. M の河川水は地下水の湧き出しと支川の流入によって再生しているが、本研究では出水時の試料を除いて検討を行っているために、表面流去水の影響よりも、湧き出してきた地下水の影響を強く受けている。集水域の土壌では植物の根と微生物の呼吸によって CO_2 濃度が高められる(Lefohn and Klock, 1985)。発電用の堰直下の湧水の CO_2 分圧は大気中の約10倍と高く(森・香川, 1999)、石手川の集水域土壌についても土壌微生物や植物根の呼吸によって CO_2 濃度が高められている。温度が上昇すると呼吸活性が高まって、その結果、土壌浸透水及び地下水に溶存する HCO_3^- 濃度が高まり、土壌や岩石から Ca を溶かしたのち、河川水になると考えられる。

Mg^{2+} 濃度については流量と水温が負に、DSi 濃度が正に作用する式(3)が得られた(Table 4)。 Mg^{2+} 濃度についても各説明変数の寄与率を計算して全変動に作用する割合を計算した結果、 Mg^{2+} 濃度の全変動のうち流量が46%を、水温が9%を、DSi 濃度が4%を説明していた。すなわち、 Mg^{2+} ではケイ酸塩鉱物の溶解作用も反映していると推定される。

Sta. M の水は地下水の湧き出しと支川の流入によって構成されているが、Kagawa (1992) による報告では、1987年10月15日の調査で、主要な支川のうち右岸にある最も下流側の支川で、 Mg^{2+} 濃度と DSi 濃度が他の支川や堰に近いところで湧出する地下水よりも高く、平均すると Mg^{2+} 濃度が1.48倍、DSi 濃度が1.24倍であった。同じ比較を Ca^{2+} 濃度で行うと1.15倍であった。これと同じ傾向は他の調査でも確かめられており、1987年5月26日の調査では Mg^{2+} 濃度が1.27倍、DSi 濃度が1.28倍、 Ca^{2+} 濃度が0.98倍であり、1993年5月12日の調査では Mg^{2+} 濃度が1.40倍、DSi 濃度が1.29倍、 Ca^{2+} 濃度が0.95倍、2000年10月6日の調査では Mg^{2+} 濃度が1.52倍、DSi 濃度が1.31倍、 Ca^{2+} 濃度が0.95倍であった(未発表)。Sta. M の集水域の大部分は花崗閃緑岩からなるが、堰下流の右岸には黒雲母花崗岩の貫入がみられる(松山地学会(編), 1980)。黒雲母は Mg^{2+} と Si を多く含んでいるので(山根, 1971)、この支川の流量ならびに、本川の右岸から流入する地下水の増減が Sta. M の Mg^{2+} 濃度と DSi 濃度の変動に影響を及ぼして、流入する割合が多いほど、Sta. M の Mg^{2+} と DSi の濃度が高くなると考えられる。

なお、水温が Ca^{2+} 濃度に対して正に Mg^{2+} 濃度に対して負に作用し、結果として、Ca/Mg 比が Table 2に示したような、水温と危険率0.1%未満の有意な正の相関($r=0.550$)を持ったと推定されるが、この点に関して、水温の影響の実体が各支川の流量の季節的変動である可能性があるため、今後検討する予定である。

謝 辞

本研究を行うにあたり、降水量のデータをご提供いただいた愛媛大学農学部附属演習林の小林 修博士及び尾上清利氏に厚く御礼申し上げますとともに、野外調査と化学分析にご協力いただいた愛媛大学農学部陸水環境管理学研究室内の広谷博史助教授ならびに卒業生と在學生に厚く御礼申し上げます。

文 献

- Cameron, E.M. (1996): Hydrogeochemistry of the Fraser River, British Columbia: seasonal variation in major and minor components. *Journal of Hydrology*, 182: 209-225.
- Edmonds, R.L., T.B. Ted and J.J. Rhoeds (1991): Canopy and soil modification of precipitation chemistry in a temperate rain forest. *Soil Science Society of America Journal*, 55: 1685-1693.
- Fisher, S.G. and G.E. Likens (1973): Energy flow in Bear Brook, New Hampshire: an integrative approach to stream ecosystem metabolism. *Ecological Monographs*, 43: 421-439.
- Guasch, H., J. Armengol, E. Martí and S. Sabater (1998): Diurnal variation in dissolved oxygen and carbon dioxide in two low-order streams. *Water Research*, 32: 1067-1074.
- Hall, C.A.S. (1972): Migration and metabolism in a temperate stream ecosystem. *Ecology*, 53: 585-604.
- Kagawa, H. (1992): Effects of diversion on the chemistry of a stream in Japan. *Regulated Rivers: Research and Management*, 7: 291-302.
- 古谷野 亘 (1988): 多変量解析ガイド. 川島書店, 東京.
- 厚生省環境衛生局水道環境部 (監修) 日本水道協会 (編) (1978): 上水試験方法. 日本水道協会, 東京.
- Lefohn, A.S. and G.O. Klock (1985): The possible importance of forest soil processes in defining surface water pH depressions. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 35: 632-637.
- Likens, G.E. (1984): Beyond the shoreline: A watershed-ecosystem approach. *Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie, Verhandlungen*, 22: 1-22.
- 松山地学会 (編) (1980) 松山付近の地質図 (1:50000). トモエヤ商事, 松山.
- Meybeck, M. (1983): Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. In *Dissolved Loads of Rivers and Surface Water Quantity/Quality Relationships* (Proceedings of the Hamburg Symposium, August 1983); International Association of Hydrological Science, Publication No. 141: 173-192.
- Morel, F.M.M. (1983): Principles of Aquatic Chemistry. John Wiley and Sons, New York.
- 森 雅佳・香川尚徳 (1999): 河川の溶存酸素濃度を変動させる環境要因 — 石手川の場合 —. *陸水学雑誌*, 60: 335-345.
- 森 雅佳・香川尚徳 (2000): 石手川の溶存酸素濃度に基づきカルシウムとマグネシウムの影響. *陸水学雑誌*, 61: 13-22.
- 日本分析化学会北海道支部 (編) (1981): 水の分析. 化学同人, 京都.
- 日本土壤肥料学会 (編) (1981): 土壌の吸着現象 — 基礎と応用 —. 博友社, 東京.
- 尾上清利・河野修一 (1995): 愛媛大学農学部附属演習林気象報告 (X X) 米野々森林研究センターの気象データ (1994年). 愛媛大学農学部演習林報告, 33: 79-94.
- 尾上清利・河野修一 (1996): 愛媛大学農学部附属演習林気象報告 (X X II) 米野々森林研究センターの気象データ (1995年). 愛媛大学農学部演習林報告, 34: 149-163.
- 尾上清利・河野修一・山下陽一 (1993): 愛媛大学農学部附属演習林気象報告 (X VI) 米野々森林研究センターの気象データ (1992年). 愛媛大学農学部演習林報告, 31: 57-71.
- 尾上清利・河野修一・山下陽一 (1995): 愛媛大学農学部附属演習林気象報告 (X VIII) 米野々森林研究センターの気象データ (1993年). 愛媛大学農学部演習林報告, 32: 59-73.
- Paul, B.J. and H.C. Duthie (1989): Nutrient cycling in the epilithon of running waters. *Canadian Journal of Botany*, 67: 2302-2309.
- Reid, J.M., D.A. MacLeod and M.S. Cresser (1981): Factors affecting the chemistry of precipitation and river water in an upland catchment. *Journal of Hydrology*, 50: 129-145.
- Smart, M.M., J.R. Jones and J.L. Sebaugh (1985): Stream-watershed relations in the Missouri Ozark Plateau Province. *Journal of Environmental Quality*, 14: 77-82.
- Smith, S.V. (1985): Physical, chemical and biological characteristics of CO₂ gas flux across the air-water interface. *Plant, Cell and Environment*, 8: 387-398.
- 竹村元志 (1985): 水-岩石相互作用を通してみた長野県下伊那西部地区における河川水質 — Case Study として —. *陸水学雑誌*, 46: 128-134.
- Webb, B.W. and D.E. Walling (1992): Water quality II. Chemical characteristics. In *The Rivers Handbook*, Vol.1, P. Calow and G.E. Petts. (eds.): 73-100. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- 山根一郎 (1971): 土壌学の基礎と応用. 農山漁村文化協会, 東京.
- 森 雅佳: 〒790-8566 松山市樽味3-5-7, 愛媛大学農学部
香川尚徳: 〒790-8566 松山市樽味3-5-7, 愛媛大学農学部

(受付: 2000年3月12日; 受理: 2000年11月30日)

[Original article]

**Environmental factors regulating river water quality
: in the regenerated Ishite River below a diversion weir**

Masayoshi MORI and Hisanori KAGAWA

Faculty of Agriculture, Ehime University, 3-5-7
Tarumi, Matsuyama, Ehime 790-8566, Japan

Abstract

In an upper reach of the Ishite River, the stream water is completely diverted at a weir except under flood conditions, and is regenerated below the weir by groundwater. To investigate environmental factors regulating the water quality of the regenerated stream, a 6-year monthly survey was undertaken 2.4 km below the weir between 10:00 and 14:00 from January 1992 to December 1997. Using 51 samples under base-flow conditions, a factor analysis suggested that the water quality was mainly controlled by four factors. Factor 1 accounted for 22.4% of the total variance and correlated positively with Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations and $\text{C}_B - \text{C}_A$ (surplus strong base concentration). Since the factor 1 score correlated negatively with the flow-rate ($r = -0.618$, $p < 0.001$), Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations seemed to be controlled by the flow-rate. Factor 2 correlated positively with Na^+ and K^+ concentrations and $\text{C}_B - \text{C}_A$, and was responsible for 17.4% of the total variance. Factor 3 correlated positively with SO_4^{2-} and Cl^- concentrations, and factor 4 correlated positively with pH and negatively with NO_3^- , accounting for 15.4% and 13.3% of the total variance, respectively.

Multiple regression analyses showed that both Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations were controlled by flow-rate and water temperature. The flow-rate reduced both concentrations, but the temperature increased Ca^{2+} concentration and reduced Mg^{2+} concentration, resulting in an increase in the Ca/Mg ratio.

Key words: factor analysis, stream, calcium, magnesium, controlling factor
E-mail (M. Mori): mori@agr.ehime-u.ac.jp