

# 融雪期における貯水池の水質変化

阿賀 裕英 野口 泉 坂田 康一

## 要 約

多雪地域では融雪初期に積雪中の酸性沈着物を含む溶存成分の大半が溶出するため、陸水の一時的な酸性化が懸念される。このような現象はsnowmelt acidic shockと呼ばれている。そこで1999年の融雪期に北海道の日本海側の多雪地域に位置する貯水池において水質調査を行ったところ、一時に僅かな酸性化が認められた。同時に溶存態アルミニウム(D-Al)の増加も観測された。その濃度変化が溶存態有機炭素(DOC)の濃度変化と類似していることや、アルミニウムイオンは種々の有機酸と有機錯体を形成する性質が知られていることから、このD-Alは有機錯体のものが主であると考えられる。

**Key words :**酸性沈着物、snowmelt acidic shock、酸性化、溶存態アルミニウム、溶存態有機炭素

## 1 はじめに

冬期の日本海側においては、季節風により大陸方面から大気汚染物質が越境してくるため降雪のpHが低くなっていることはよく知られている<sup>1,2)</sup>。実際、北海道の日本海側の積雪はpHが低く、量も多い<sup>3,4)</sup>。また、積雪中の酸性沈着物などの溶存成分は融雪初期にその大半が溶出するため、緩衝能の低い陸水が一時に酸性化するいわゆるsnowmelt acidic shockという現象<sup>5)</sup>が知られている。北海道のように寒冷で、厳冬期の積雪が解けずに春先までそのまま蓄積される地域では、そのような現象が特に懸念される。そこで、北海道の日本海側の多雪地域に位置し、池水のアルカリ度が0.2meq/l前後とやや低めで体積も47万m<sup>3</sup>と大きくはなく、酸性雨(雪)に対する緩衝能が比較的低いと思われる貯水池において、1999年の融雪期に重点的にモニタリング調査を行った。本報告ではそこで得られた特徴ある融雪期の水質変化について報告する。

## 2 方 法

調査期間は1999年2月22日から5月31日までとし、4月までは週1~2回、5月は月に2回のサンプリングを行った。

採水は貯水池より導水された緩速濾過池の表層水について行い、水温、EC、pHは現地測定した。持ち帰った試料について、pH 4.8アルカリ度を硫酸滴定法(HIRANUMA, COMTITE-101)、Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を濾過(ADVANTEC, DISMIC-25cs 0.20 μm)後にイオンクロマトグラフィー(DIONEX, DX-500)により測定した。現地で採水直後に濾過(Whatman, GF/F)しておいた試料について、

Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>を原子吸光法(varian,SpectrAA-30)、D-AlをICP-MS(Seiko Instruments Inc., SPQ9000)、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SiO<sub>2</sub>をそれぞれカドミウム-銅カラム法、モリブデン青法(ともにBRAN LUEBBE,AACS-II)、DOCを全有機体炭素計(SHIMADZU, TOC-5000A)により測定した。

積雪成分の経時変化についても併せて調査を行い、周囲に障害物のない貯水池近くの芝生上で採取したコアサンプルを室温で融解し、pH, EC測定のほか、Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を濾過(ADVANTEC, DISMIC-25cs 0.20 μm)後にイオンクロマトグラフィー(DIONEX, DX-500)により測定した。

## 3 結果と考察

図1に貯水池に近接した町の気温・積雪データを示す。3月14日から18日にかけてと24日から26日にかけては最低気温もプラスになるほど暖かい日が続き、積雪が顕著に減少していることから融雪が進行していると推測される。4月8日以降は急激に暖かさが増したため、融雪は急速に進んで残っていた大半の積雪は4月下旬までに融けきっている。気温や積雪の変化から、3月14日から4月8日までを融雪初期、4月8日以降を融雪後期として議論する。

図2に積雪成分濃度の経時変化を示す。全成分とも経時的な減少傾向を示している。特に初期融雪が顕著に進んだ直後の3月19日と3月30日に、ほぼ全成分の濃度が大きく減少していることは明らかで、水量としては僅かと思われる初期融雪水中に、溶存成分がかなり濃縮されて流去していることが分かる。

図3(a), (b)に貯水池の水質経時変化を示す。ECは融雪初期に増大しており、溶存成分が濃縮された初期融雪

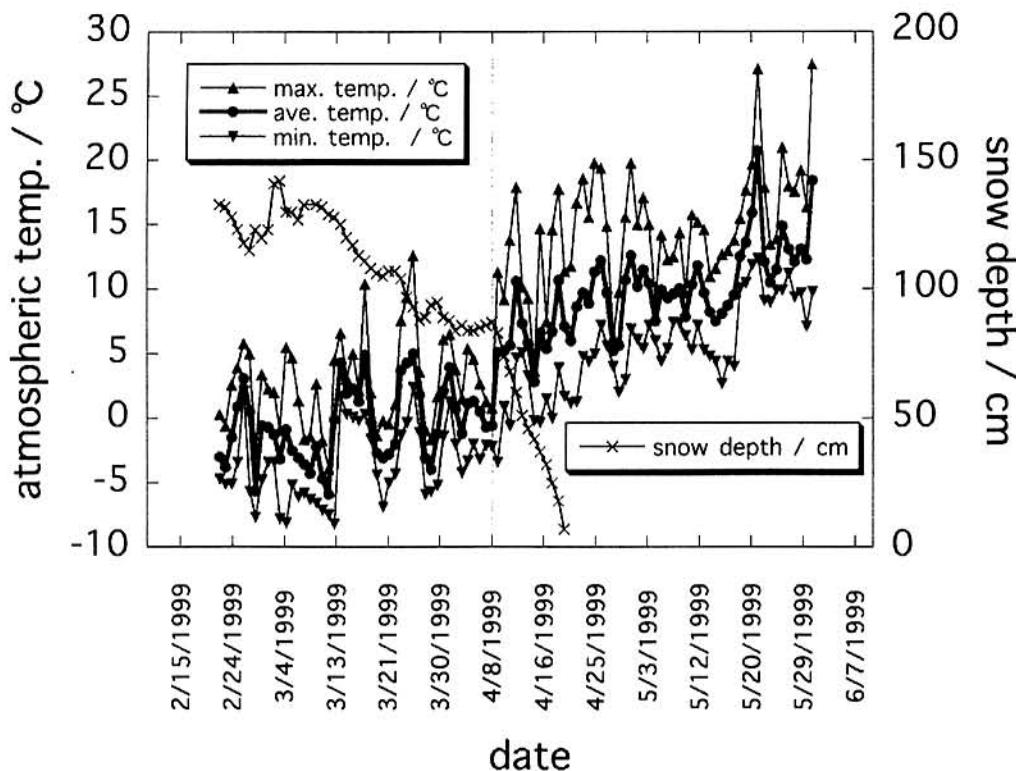


図1 貯水池に近接した町の気温・積雪データ

2、3月：北海道の気象 第43巻 第2号、第3号

日本気象協会北海道本部

4、5月：北海道気象月報 平成11年4月、5月

札幌管区気象台

水の影響が顕著に現れている。pHやアルカリ度はECの増加から一週間ほど遅れて僅かに低下した。変化が少し遅れたのは、初期融雪水の最初の部分は土壤による中和作用を十分に受けたためと考えられる。 $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ は融雪初期に濃度が顕著に増加している。このうち $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ については積雪中濃度が池水中濃度に匹敵するため、溶存成分が濃縮された初期融雪水の影響が大きく現れたと考えられる。一方、 $\text{Ca}^{2+}$ については積雪中濃度が池水中濃度に比べて著しく低いことから、土壤中に豊富な交換性カルシウムの流出が主因と考えられる。 $\text{SO}_4^{2-}$ は融雪初期においても池水中濃度が減少している。これは、 $\text{SO}_4^{2-}$ の積雪中濃度が池水中濃度に比べてかなり低いうえ、 $\text{SO}_4^{2-}$ は土壤の吸着中和作用を受けやすい<sup>6, 7)</sup>ことが原因と考えられる。しかし融雪初期と融雪後期の境界前後は若干濃度が増加しており、土壤の吸着中和作用をそれまでより十分に受けられなかったと思われる。この時期は池水中  $\text{NO}_3^-$  濃度のピークにもなっており、これがpHやアルカリ度の低下と概ね一致していることから、この時の僅かな酸性化には $\text{NO}_3^-$ のほか、土壤の吸着中和作用を受けきれなかった $\text{SO}_4^{2-}$ が寄与していたと考えられる。

融雪後期には池水のECは大幅に低下し、D-AlとDOCを除く全溶存成分において顕著な濃度低下が認められ

た。これは、溶存成分濃度の低い大量の後期融雪水による大きな希釀効果とみなされる。 $\text{SiO}_2$ は降水にはほとんど含まれず、集水域の基盤岩や土壤中の造岩鉱物の風化というその遅い生成反応のために、その濃度変化は、降水負荷量の良い指標となるが、融雪初期に比べて融雪後期のその大幅な低下からも初期融雪水量に比べて後期融雪水量がかなり多いことが推察できる。pHは5月以降、徐々に上昇回復する兆しが認められた。

土壤が酸性化すると溶出して魚類への毒性が指摘されているD-Al<sup>8, 9)</sup>は、DOCとともに融雪初期に池水中濃度が上昇したが、ピークは融雪後期に認められた。いずれも積雪中にはほとんど存在せず土壤由来とみなされるが、前述した $\text{Ca}^{2+}$ の土壤からの流入が融雪初期に集中している点が異なる。この違いは土壤の酸性化も含めた土壤からの流出条件の違いによるものと推測される。また、D-AlとDOCは良く似た濃度変化を示しており、アルミニウムイオンは有機酸などのDOC成分と有機錯体を形成する性質が知られている<sup>8, 10)</sup>ことから、貯水池に流入してくるD-Alは有機錯体のものが主である可能性が高い。D-Al濃度は最高で0.08mg/lと通常の陸水としては若干高い値を示したが、その毒性はイオン性のものに比べ有機錯体の毒性は弱いと言われている<sup>8)</sup>。

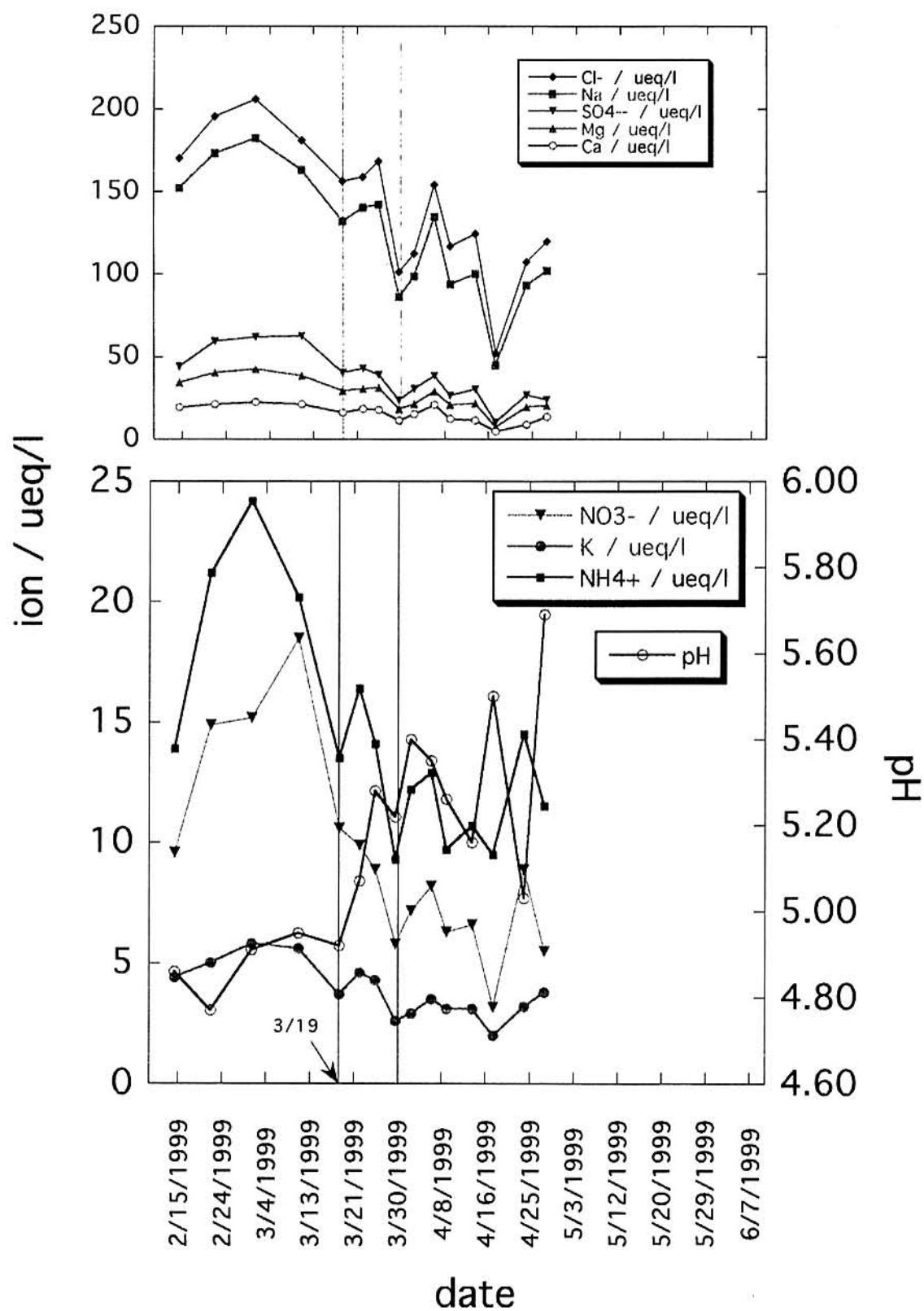


図2 積雪成分濃度の経時変化

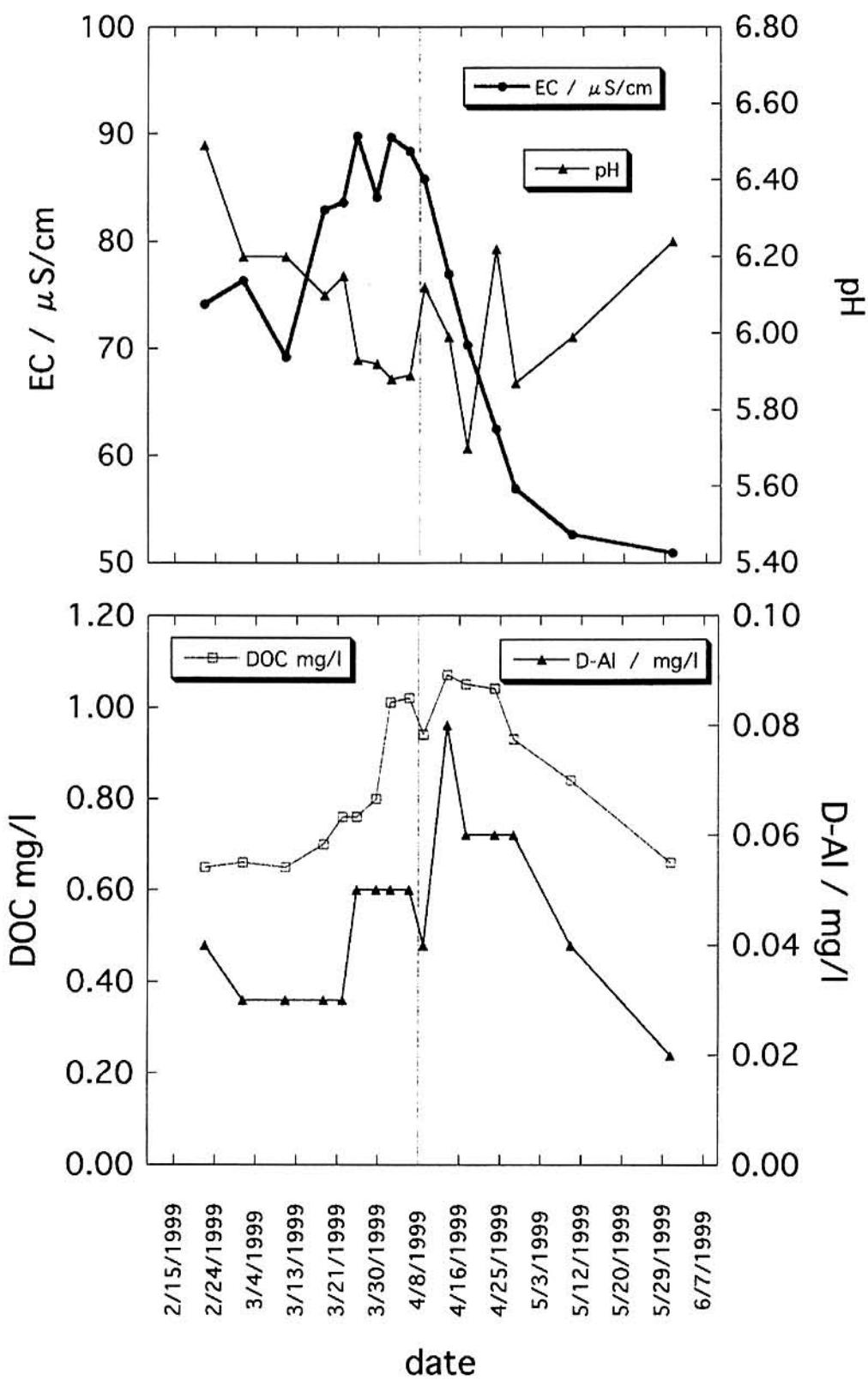


図 3 (a) 貯水池の水質経時変化 (1)

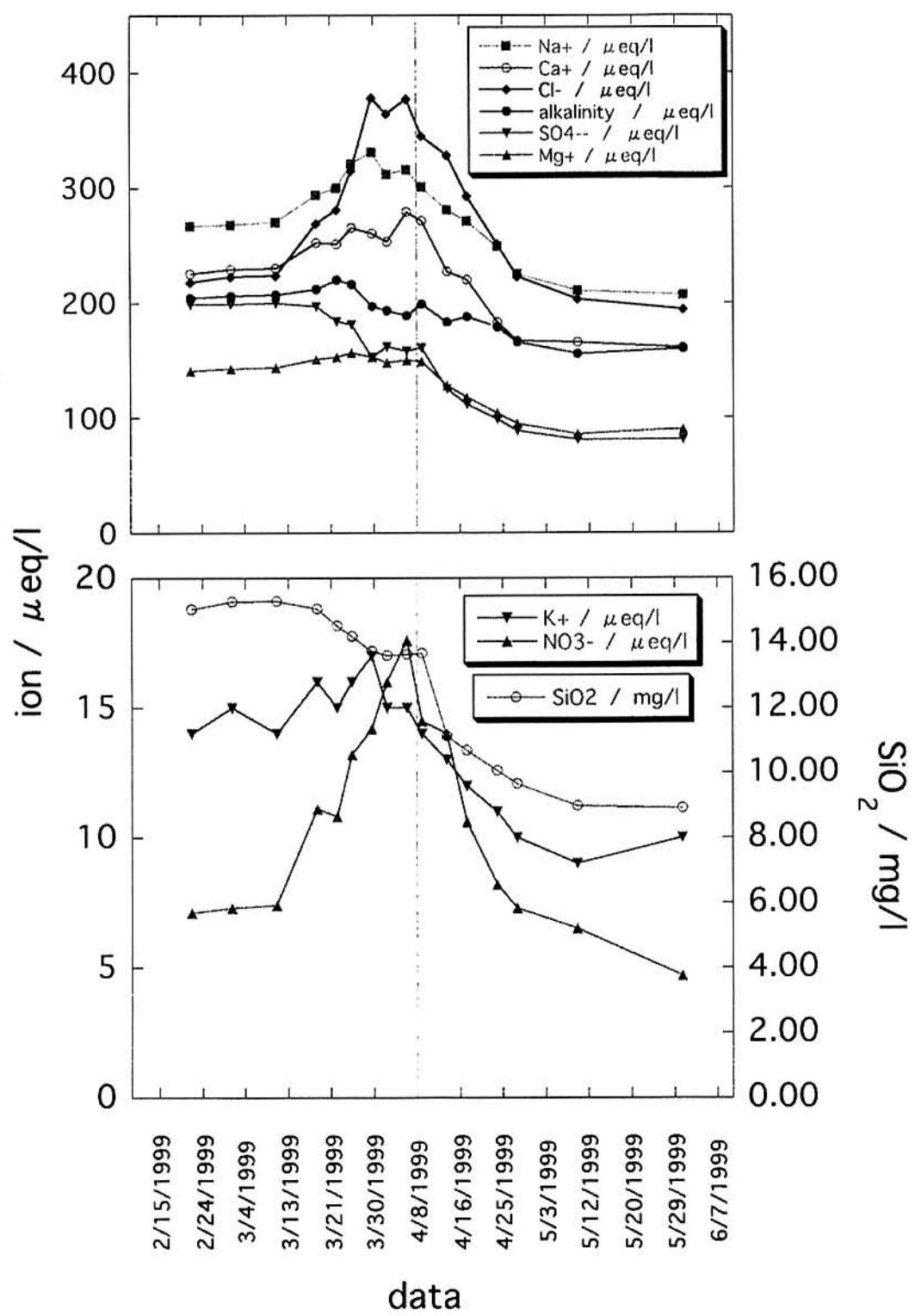


図3(b) 貯水池の水質経時変化(2)

## 4 まとめ

1999年の融雪期調査により、本貯水池で一時的にpHが6.0を若干下回る僅かな酸性化が認められた。pHやアルカリ度の低下は初期融雪水の初期の影響より一週間ほど遅れて現れていることから、初期融雪水の最初の部分は土壤による中和作用を十分受けていたと考えられる。その後の一時的で僅かな酸性化には、ピーク濃度を示したNO<sub>3</sub><sup>-</sup>や土壤の吸着中和作用を受けきれなかったSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が寄与していたと考えられる。

D-AlとDOCは融雪後期にピーク濃度を示した。Ca<sup>2+</sup>の土壤からの流入が、融雪初期に集中していることとの違いは、土壤の酸性化も含めた土壤からの流出条件の違いによるものと推測される。また、D-AlとDOCは良く似た濃度変化を示しており、アルミニウムイオンは有機酸などのDOC成分と有機錯体を形成する性質が知られていることから、貯水池に土壤から流入してくるD-Alは有機錯体のものが主である可能性が高い。D-Al濃度は最高で0.08mg/lと通常の陸水としては若干高い値を示したが、その毒性はイオン性のものに比べ有機錯体の毒性は弱いと言われている。D-AlとDOCの関連、およびそれらの土壤からの流出条件についての詳しい検討は今後の課題である。

酸性雨(雪)の陸水への影響は徐々に悪化する可能性を持っており、酸性雨(雪)の程度が悪化するほどその可能性は大きくなる。大陸方面の国々の経済成長に伴う化石燃料、とりわけ石炭の消費量増加が今後見込まれることから、本貯水池の融雪期の僅かな酸性化は、将来より顕著になる可能性があり、今後も調査を継続して監視していく必要性がある。

## 5 謝 辞

2、3月の雪深く、寒さの厳しい条件下でのフィールド調査においては、当センターの永洞真一郎研究員、五十嵐聖貴研究員の協力を得てサンプリングを行うことができました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

## 6 参考文献

- 1) 全国公害研協議会・酸性雨調査研究部会：全国公害研会誌23(1998)186.
- 2) 村野健太郎：環境技術27(1998)771.
- 3) Izumi Noguchi et al.:Proceedings of the International Congress on Acid Snow and Rain, Niigata, Japan (1997) pp108-113.
- 4) 全国公害研協議会北海道・東北支部酸性雨調査研究専門部会：北海道・東北ブロック積雪成分合同調査結果報告書(平成9年度)
- 5) 大喜多敏一監修：新版 酸性雨－複合作用と生態系に与える影響－(博友社,1996) p190.
- 6) 大喜多敏一監修：新版 酸性雨－複合作用と生態系に与える影響－(博友社,1996) p206.
- 7) 佐藤一男、大岸弘：環境科学会誌3(1990)37.
- 8) 高津章子、角田欣一、吉村悦郎：ぶんせき10(1998)772.
- 9) 生田和正：水環境学会誌22(1999)181.
- 10) 佐藤一男：水環境学会誌22(1999)177.

## A variation in aquatic chemistry in a reservoir during thaw season.

Hirohide Aga, Izumi Noguchi, and Kouichi Sakata.

### Abstract

Episodic acidification of terrestrial aquatic system is apprehended in snowy area because much of dissolved components containing acidic deposition in snow cover elutes at the primary term of thaw season. Such a phenomenon is called snowmelt acidic shock. So the aquatic chemistry in a reservoir which locates in snowy area on the Japan Sea side of Hokkaido was investigated during the thaw season of 1999. As our result slight and brief acidification was observed slightly. In addition, dissolved aluminum increased at the same time. Since the variation in its concentration was similar to that of dissolved organic carbon and aluminum ion is known to form organic complexes with various organic acids, it is supposed that dissolved aluminum in this reservoir was mainly in organic complex forms.