

西丹沢における河川水の化学成分の特徴

石坂信之*、松木泰代*²

Chemical Features of River Water in West-Tanzawa

by

Nobuyuki ISHIZAKA* and Yasuyo MATSUKI*²

1. はじめに

1.1. 化学成分の表記

河川水には、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- などのイオンおよび SiO_2 が、通常は1ppm以上含まれている。これらの化学成分は、河川水の主要成分である。一方、Fe、Mn、Zn、Alなどの化学成分は、通常では1ppm未満の濃度である。これらの化学成分は微量成分である。微量成分は河川水や地下水に含まれている状態がイオンやコロイドであっても、溶存状態を議論するのではない限り、無機化学成分では元素として表記するのが簡便である。そこで、微量成分は微量元素とする。一方、主要成分は慣用によって、元素として表記せず、各イオンと SiO_2 の表記とする。

1.2. 調査の意義

自然が比較的良好に保たれている地域では、表流水や地下水は、その無機化学成分が主として降水、岩石、土壌に由来し、これらによってその水質が特徴づけられる。一般的に、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} および SiO_2 は、いわゆる化学的風化によって岩石から溶脱される。しかし、 Cl^- などは、岩石自体にはほとんど含まれないので、岩石以外の起源である(北野・中村, 1975)。岩質と陸水の化学成分との関係を調べた研究は多いが、対象としている化学成分は Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} などの主要成分に限られ、微量元素を体系的に調べた報告は余りみられない。

多くの場合、河川水や地下水の微量元素は、Cd、Cr、Asなどの汚染物質として知られている。一方、一部の微量元素は人体に有用な、必須元素としても知られている。自然界における主要成分の濃度レベルや由来は、よく調べられているが、微量元素については、濃度レベルがあまり良く判っていない。このため、汚染物質や必須元素について、自然界での濃度を明らかにすることは意義がある。

最近、我が国でも地球化学図が作成されてきた(たとえば、伊藤ほか, 1991、山本ほか, 1998など)。本来、元素の地図ともいえる地球化学図こそが、汚染物質や必須元素の

自然界での濃度や由来に最も強力な威力を発揮できると思われるが、現地調査と分析の大変な労力、または多大な費用が必要である。このため、簡便にできる河川水の無機化学成分をできるだけ多く分析することとし、一つの河川流域について、その流域内の河川や湧水、地下水の化学成分から情報を抽出していくこととした。ここでは、酒匂川流域でいくつかのアプローチをとることとした。その一環として酒匂川の支流の一部である、西丹沢の河川において主要成分と微量元素を調べ、濃度レベルを明らかにした。また、その由来について検討した。

2. 調査および分析

2.1. 調査地域の概要

神奈川県北西部に位置する西丹沢を調査地域とした。ここで言う西丹沢は、丹沢湖より上流の河川流域である。丹沢湖には、主に3つの河川が流入している。西側は世附川が、北側では中川川が、東側では玄倉川がそれぞれ丹沢湖に流入している。実際の河川の名称は、さらに支流の名前が付いているが、ここでは、丹沢湖に流入する河川の名前を使って、この西丹沢の河川を世附川水系、中川川水系、玄倉川水系の3水系(以下、特に断らない限り「水系」を付けずに河川名で各々の水系を示す)として取り扱う。

西丹沢地域は、県の北西部の末端に位置し、中川川によって丹沢山地中央部および西部に区分される。丹沢山地には、新第三紀中新世から鮮新世の丹沢層群ならびにそれに貫入する石英閃緑岩が分布する。丹沢層群は主として海底火山に由来する火山砕屑物からなる。石英閃緑岩と接する部分は、接触(熱)変成によってホルンフェルス化している。丹沢山主稜から玄倉川周辺がこれに該当する。また、調査地域の大部分となる、丹沢湖より北側は、丹沢層群が結晶変質している地域とさらに北側の石英閃緑岩の地域に二分される。世附川(大又沢)の一部と中川温泉付近には火成岩が分布する(神奈川県, 1987)。

調査地域は人口が600人余りと少なく、産業も中川温泉や丹沢湖の観光が主となるが、その観光地も都市域から離

* 神奈川県温泉地学研究所 〒250-0031 神奈川県小田原市入生田 586

*² (株)井内盛栄堂横浜支店 〒222-0033 横浜市港北区新横浜 2-2-15
報告, 神奈川県温泉地学研究所報告, 第31巻, 第2号, 99-106, 2000.

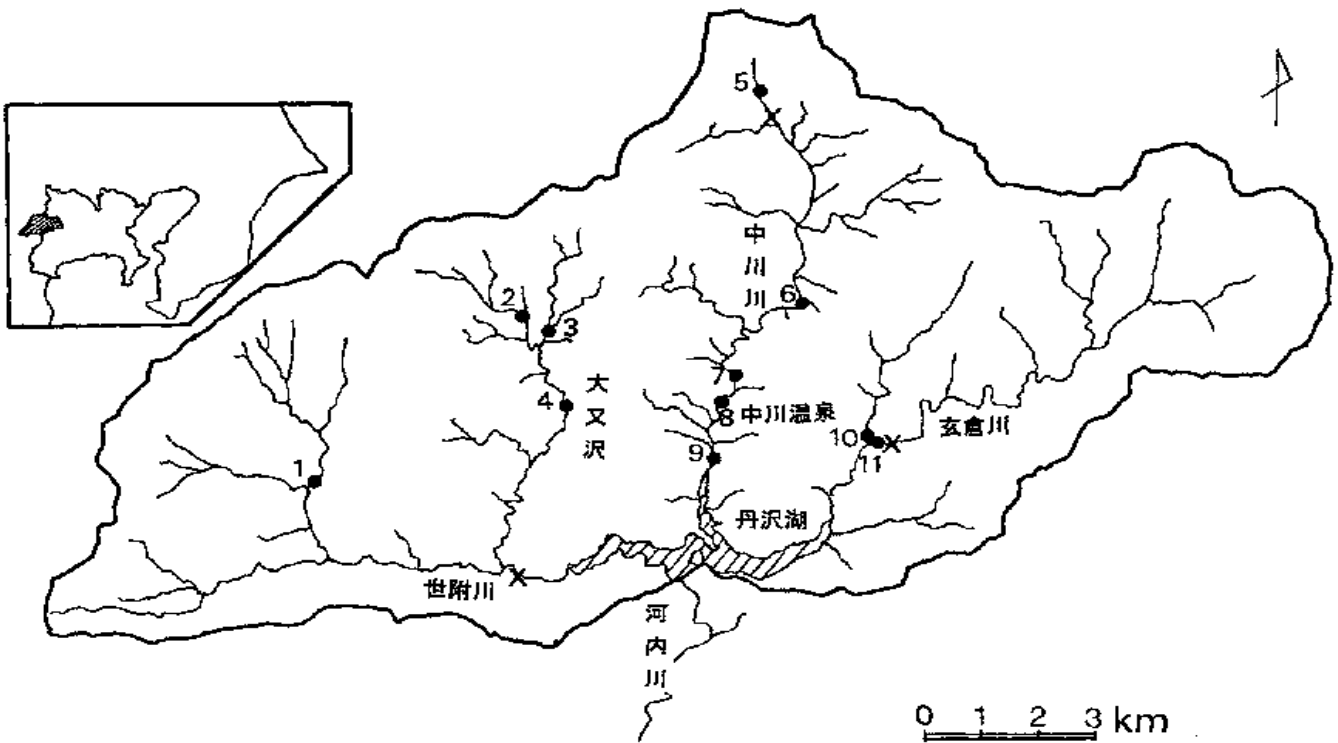


図1 調査地域と河川水採取地点
数字は採水地点No.、Xは自動車乗り入れ禁止地点

れているので余り知られていない。世附川、玄倉川の大部分および中川川の北部では、自動車の乗り入れも禁止（制限）されている。自動車の乗り入れ禁止地域では、人家もない。この地域では、歩いて入る釣り人が時おり、見うけられるだけである。このような状況から、世附川や玄倉川の大部分は人為的な汚染が大変少ないと察せられる。また、丹沢湖は水源として重要な酒匂川の上流地域にあたるので、家庭排水などの流入もほとんどない。このため、西丹沢は、神奈川県の中では人工的な汚染が最も少ない地域の一つである。このように、人為的な汚染が大変少ない西丹沢では、河川水の化学成分を調べることによって、岩石、鉱物に由来する化学成分を明らかにすることができるかもしれない。あるいは、汚染が激しい地域では複合汚染として現れるため、単純な解析が困難であっても、この地域では汚染の影響も複雑化せず、単純化されて見いだすことができるかもしれない。調査地域は、この観点から選定された。

2.2. 調査および分析の概要

世附川、中川川、玄倉川において 11 地点で河川水を採取し、持ち帰って、化学成分等を分析した。調査地域と河川水の採取地点を図1に示した。

採水時には、気温、水温、pHを測定し、予め、酸洗浄処

理をしたポリプロピレン製びんに採水した。持ち帰った河川水は、分析室で孔径 0.45 μm のテフロンフィルターでろ過後、微量元素用の試料は硝酸（電子工業用硝酸、関東化学）を加えて pH1 以下とした。HCO₃⁻と SiO₂は、採水日に分析した。他の主要成分、微量元素などは後日に分析した。調査項目と化学成分の分析方法を表1に示した。

分析には、Milli-RX12Plus および Milli-QSP-TOC で精製された純水を使用した。試薬は、原子吸光グレードがあるものはそれを使用し、高純度試薬がないものは特級

表1 河川水の調査項目と化学成分の分析法

調査項目	分析法
水温、気温	白金測温抵抗体式デジタル温度計による
pH 電気伝導率 蒸発残留物	pH計（ガラス電極法）による 電気伝導度計（JIS K0101）による 溶解性蒸発残留物（JIS K0101）
HCO ₃ ⁻	自動滴定装置によるアルカリ度測定
SiO ₂	モリブデンブルー吸光光度法
SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺	イオンクロマトグラフ法
Fe, Sr, B, Al, V, Mo, Zn, Ba, Mn, Rb, Cd, Ni, As, Li, Co, W, Pb, Sb, U, Cs	ICP質量分析法

表2 西丹沢の河川水の化学成分

項目	W-area 記号	単位	世附川水系				中川川水系					玄倉川水系		統計値															
			1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		世附川	中川川	玄倉川	西丹沢全域	
			point	date	水の橋	白水橋	富士見橋	ちどり橋	白石沢上	霧沢	中川上	中川下	丹沢湖上	中沢	玄倉分枝	平均	平均	平均	AV	σ	csd								
水温	W-temp	°C	15.5	12.9	13.0	14.0	13.8	16.0	17.9	19.9	19.8	16.2	18.2	13.9	17.5	17.2	16.1 ± 1.72	2.56	0.16										
気温	A-temp	°C	20.3	17.9	17.9	20.1	20.1	20.7	20.7	23.0	23.0	23.0	23.0	19.1	21.0	23.0	20.7 ± 1.21	1.80	0.09										
pH	pH	-	8.1	7.4	7.7	7.9	8.2	8.0	8.4	8.9	8.5	8.1	8.1	7.8	8.4	8.1	8.1 ± 0.27	0.40	0.05										
電気伝導率	EC	ms/m	13.9	9.98	8.14	10.2	9.54	8.09	9.86	11.6	12.9	9.81	12.4	10.6	10.4	11.1	10.6 ± 1.27	1.89	0.02										
蒸発残留物	ER	mg/l	40.6	63.5	41.1	70.2	61.1	45.5	54.7	66.1	67.8	58.2	80.2	53.9	59.0	69.2	59.0 ± 8.47	12.6	0.21										
カルシウムイオン	Ca ²⁺	mg/l	17.4	10.8	9.50	11.9	13.4	8.82	10.4	12.0	13.9	12.0	13.2	12.4	11.7	12.6	12.1 ± 1.59	2.36	0.19										
ナトリウムイオン	Na ⁺	mg/l	3.35	3.50	2.94	3.29	2.22	3.94	5.69	7.48	7.89	3.66	5.79	3.27	5.44	4.73	4.52 ± 1.27	1.89	0.42										
マグネシウムイオン	Mg ²⁺	mg/l	3.43	1.95	1.64	1.98	1.29	1.43	1.80	2.01	2.30	1.65	2.10	2.25	1.77	1.88	1.96 ± 0.38	0.57	0.29										
カリウムイオン	K ⁺	mg/l	0.75	0.64	0.88	0.69	1.17	0.59	0.71	0.81	0.76	1.50	1.40	0.74	0.81	1.45	0.90 ± 0.21	0.31	0.35										
炭酸水素イオン	HCO ₃ ⁻	mg/l	51.5	16.8	27.9	28.7	41.9	31.7	40.1	43.6	45.6	37.9	35.9	31.2	40.8	36.9	36.6 ± 6.61	9.84	0.27										
硫酸イオン	SO ₄ ²⁻	mg/l	15.3	24.7	8.72	17.5	5.43	5.99	7.31	10.3	12.7	7.22	20.2	16.6	8.35	13.7	12.3 ± 4.29	6.38	0.52										
硝酸イオン	NO ₃ ⁻	mg/l	2.37	1.31	1.62	1.63	2.10	2.29	2.52	2.54	3.08	3.26	2.34	1.73	2.51	2.80	2.28 ± 0.40	0.60	0.26										
塩化物イオン	Cl ⁻	mg/l	1.68	1.48	1.57	1.58	1.53	1.83	2.05	2.60	3.35	1.78	1.81	1.58	2.27	1.80	1.93 ± 0.38	0.57	0.29										
二酸化ケイ素	SiO ₂	mg/l	21.3	18.8	21.5	16.7	14.1	15.5	17.5	17.3	18.4	14.3	16.8	19.6	16.6	15.6	17.5 ± 1.64	2.45	0.14										
鉄	Fe	μg/l	28.5	20.7	14.5	19.9	22.1	19.5	24.9	22.8	25.7	21.1	22.9	20.9	23.0	22.0	22.1 ± 2.47	3.68	0.17										
ストロンチウム	Sr	μg/l	30.8	28.2	17.7	22.7	9.96	7.62	7.46	9.88	13.1	7.60	10.8	24.9	9.60	8.20	15.1 ± 5.74	8.54	0.57										
ボロン	B	μg/l	13.7	11.5	11.7	13.8	13.6	11.6	9.09	18.4	19.8	11.2	14.3	12.7	14.50	12.75	13.5 ± 2.13	3.16	0.23										
アルミニウム	Al	μg/l	6.36	35.3	8.14	10.9	5.27	3.91	4.68	6.76	7.34	5.23	6.23	15.2	5.59	5.73	9.10 ± 5.98	8.89	0.98										
バナジウム	V	μg/l	8.71	1.45	2.81	2.54	3.21	4.59	4.85	5.04	5.24	5.47	4.67	3.88	4.59	5.07	4.42 ± 1.30	1.93	0.44										
モリブデン	Mo	μg/l	0.511	0.888	0.638	0.900	0.319	2.29	2.16	2.39	2.22	1.98	3.41	0.734	1.88	2.70	1.51 ± 0.67	1.00	0.62										
亜鉛	Zn	μg/l	0.416	0.569	0.655	0.254	0.135	9.43	0.008	0.249	1.40	0.228	0.157	0.474	2.24	0.193	1.23 ± 1.85	2.75	2.24										
バリウム	Ba	μg/l	1.14	1.17	1.35	1.01	0.527	0.536	0.568	0.753	0.884	1.05	0.858	1.17	0.654	0.954	0.895 ± 0.187	0.278	0.31										
マンガン	Mn	μg/l	0.083	4.35	0.354	0.818	0.070	0.186	0.589	0.258	0.476	0.288	0.271	1.40	0.316	0.280	0.704 ± 0.826	1.23	1.75										
ルビジウム	Rb	μg/l	0.722	0.542	0.305	0.413	0.563	0.371	0.571	0.588	0.612	0.555	0.961	0.496	0.543	0.758	0.565 ± 0.119	0.177	0.31										
カドミウム	Cd	μg/l	0.004	0.028	0.012	0.008	0.001	0.003	0.003	0.003	0.016	0.09	0.006	0.013	0.005	3.05	0.561 ± 1.232	1.834	3.27										
ニッケル	Ni	μg/l	0.144	0.176	0.049	0.058	0.012	0.939	0.022	0.048	0.158	0.033	0.058	0.107	0.236	0.046	0.154 ± 0.179	0.266	1.73										
ヒ素	As	μg/l	0.137	0.059	0.161	0.129	0.090	0.161	0.175	0.159	0.156	0.168	0.166	0.122	0.148	0.167	0.142 ± 0.025	0.037	0.26										
リチウム	Li	μg/l	0.042	0.023	0.023	0.016	0.029	0.151	0.100	0.118	0.110	0.146	0.110	0.026	0.102	0.128	0.079 ± 0.035	0.053	0.67										
コバルト	Co	μg/l	0.012	0.124	0.026	0.015	0.008	0.340	0.009	0.016	0.054	0.011	0.016	0.044	0.085	0.014	0.057 ± 0.067	0.100	1.74										
タングステン	W	μg/l	0.009	0.009	0.004	0.015	0.007	0.029	0.037	0.050	0.051	0.015	0.049	0.009	0.035	0.032	0.025 ± 0.013	0.019	0.75										
鉛	Pb	μg/l	0.017	0.011	0.012	0.018	0.017	0.005	0.009	0.011	0.021	0.034	0.013	0.015	0.013	0.024	0.015 ± 0.005	0.008	0.50										
アンチモン	Sb	μg/l	0.014	0.006	0.007	0.007	0.012	0.015	0.022	0.024	0.025	0.015	0.014	0.009	0.020	0.015	0.015 ± 0.004	0.007	0.46										
ウラン	U	μg/l	0.004	0.000	0.003	0.001	0.014	0.005	0.006	0.007	0.006	0.020	0.017	0.002	0.008	0.019	0.008 ± 0.004	0.007	0.87										
セシウム	Cs	μg/l	0.020	0.005	0.002	0.004	0.003	0.004	0.005	0.005	0.005	0.004	0.008	0.008	0.004	0.006	0.006 ± 0.003	0.005	0.83										

平均値の後にある±を付した数字は、信頼区間(95%)を示す。

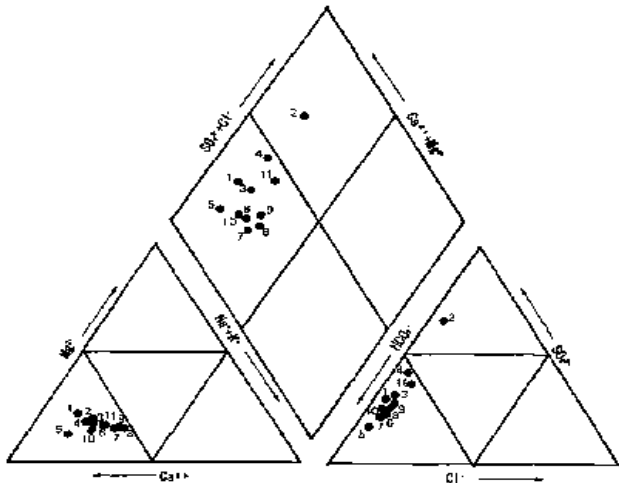


図2 陽イオン、陰イオンのトリリニアダイアグラム(ミリ等量)
No.2はSO₄²⁻が多いが、他は、Ca²⁺-HCO₃⁻型である。

試薬を用いた。微量元素の標準には、1000mg/1の原子吸光用標準試薬(関東化学)または、1000mg/1のICP-MS用標準試薬(SPEX)を用いた。

3. 結果

3.1. 化学成分の分析結果

a 西丹沢の河川水の特徴

調査結果を表2に示した。西丹沢の河川水の電気伝導率および蒸発残留物は、最大値であっても電気伝導率が13.9mS/m、蒸発残留物が80.2mg/1であり、この値は、一般の河川水から比べるときわめて小さい。pHは、7.4~8.9の範囲にあり、大半は、pH8以上のアルカリ性の河川水である。溶存成分が少なく、アルカリ性の水であるという2点が西丹沢の河川水の特徴である。

Na⁺, Ca²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻などの主要成分のうち、卓越成分は、Ca²⁺とHCO₃⁻である。この卓越成分を対(ペア)で表わし、Ca²⁺-HCO₃⁻型の水と呼ぶ。図2に陽イオン、陰イオンのトリリニアダイアグラムを示した。西丹沢は、No.2地点の、Ca²⁺-SO₄²⁻型の水を除くと、全てがCa²⁺-HCO₃⁻型の水である。

表2は、微量元素が平均値の大きさ順に示されている。西丹沢では、Fe, Sr, Bが10ppb~100ppb、Al, V, Mo, Znが1~10ppb、Ba, Mn, Rb, Cd, Ni, As, Li, Co, W, Pb, Sb, U, Csが1ppb未満であった。変動係数はZn, Mn, Cd, Ni, Coが1以上であり、変動が大きい。Niは低濃度と高濃度の地点があったが、他のZn, Mn, Cd, Coは、局所的に高濃度の地点があり、変動係数を大きくしている。

b 水系毎の特徴

世附川、中川川、玄倉川の3水系毎の電気伝導率および蒸発残留物の平均値を相互に比較すると、大きな違いはな

表3 西丹沢全体の平均値からはずれる3水系別の化学成分

	世附川水系	中川川水系	玄倉川水系
平均値より濃度が大	SiO ₂ Sr Al Ba		K ⁺ Cd NO ₃ ⁻ Li Mo Pb Rb U
平均値より濃度が小	HCO ₃ ⁻ W NO ₃ ⁻ Sb Mo V Li	Ba	SiO ₂ Sr

注: 西丹沢全体の平均値の信頼区間よりその地域の平均値が大(あるいは小)となる化学成分を示した。

いが、pHは中川川で大きい。前項では、水質の型がCa²⁺-HCO₃⁻であるとしたが、詳しく検討すると、世附川は、中川川、玄倉川と比べ、SO₄²⁻が多い。

3つの水系における化学成分濃度の大きさを比較するため、まず、西丹沢全体の平均値を算出し、その信頼区間(95%値)を求めた。次に各水系における平均値が、この平均値の信頼区間より大きい(または小さい)値をとるかどうかを調べた(表2には、西丹沢全体の平均値と信頼区間および3水系毎の平均値を示した)。その結果を表3に示した。中川川ではBaが小であるが、この元素以外は地域的な大小がなく、3水系の中で化学成分濃度が最も平均的である。ただし、3つの水系の中で中川川のデータ数が最も多いので、平均的な傾向を示すという点も否定はできない。中川川と反対に、世附川では4成分が大で、7成分が小であり、11成分もの化学成分の濃度が平均からはずれている。世附川は、化学成分の濃度が種類毎に大きく異なり、人になぞらえると「個性が豊か」と言える。玄倉川では、8成分が大で2成分が小となっている。世附川、中川川、玄倉川の順に大となる化学成分は、MoとLiであり、SiO₂とSrは、この逆で世附川、中川川、玄倉川の順に小となる。Baは世附川で大で、中川川で小となっている。

c 地点による濃度順(地域パターン)

化学成分によっては、地点によって濃度の順位(地域パターン)が決まっているものがある。世附川では、No.1の濃度が大でNo.3が小であり、No.2とNo.4がこの中間の濃度である化学成分は、Ca²⁺, Mg²⁺, Fe, Sr, Rb, Csである。中川川では、2つの地域パターンが見いだせた。1番目は、中川川のNo.5, 6, 7, 8, 9の順に(つまり、上流から下流にかけて)濃度が大きくなるパターン(これを中川川パターンIとする)で化学成分は、Na⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, V, Ba, W, Sbである。2番目は中川川のNo.5, 6の順に濃度が小さくなり、6, 7, 8, 9の順に濃度が大となるパターン(これを中川川パターンIIとす

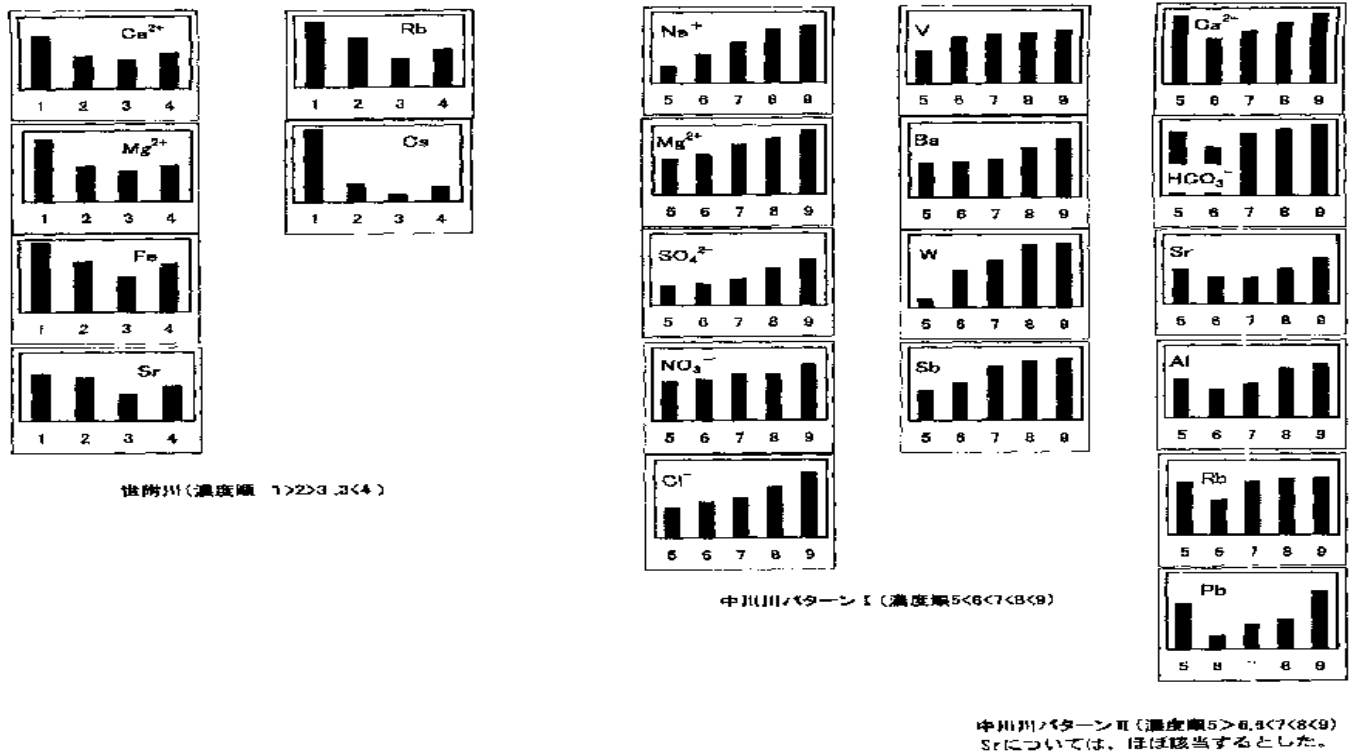


図3 各化学成分の採取地点ごとの濃度 (たて軸は相対濃度、よこ軸は地点No.)

る)である。この化学成分は Ca^{2+} , HCO_3^- , (Sr), Al, Rb, Pb である。図3では、これらの3つの地域パターンが判別できる。これらの特徴は、その化学元素の由来を暗示しているものがあると考えられる。

4. 考察

4.1. 化学成分毎の濃度の相関

多種類の化学成分を統計解析するには、多変量解析という有用な手段がある。しかし、この調査では、11地点のデータなのでデータ数が少ない。また、一つの化学元素データに2種類以上の要因がある可能性もある。一つの化学元素データに2種類以上の要因、という点は、特異に濃度が大きい(あるいは小さい)であったりする時は、一般的な要因以外に何らかの、たとえば、その地点の岩石の影響を強く受けたり、多量の沢水などで希釈されたりして濃度が局所的に小となることなどを指す。この局所的な影響を除いて検討するには、単純に2項目の相関(化学成分毎の濃度の相関)を使うのが便利である。2項目の相関では、検討する成分毎にデータを除去したり、戻したりすることが簡単にできる。一方、多変量解析では、成分毎にデータを除去すると、全項目が揃うデータ数は、極端に少なくなる。化学成分毎に2種類以上の要因があるのに、全体のデータ数が少ない場合は、多変量解析は

可能であっても、結果の解釈が困難になるおそれがある。このため、2項目の相関を検討した。

全項目について2項目の相関係数を求めるとともに、その有意性(無相関の棄却の有意水準を5%($p=0.05$)とした)を調べた。有意のものについては、相関係数と検定のp値だけに頼らず、散布図を検討し、相関の有無を判断した。これは、1,2の特異的なデータによって、相関係数が大きく算定されたり、p値で有意とされたりする場合があり、このような擬似的な相関を排除するためである。散布図から11地点のデータのうち特異な1~2地点のデータを検出し、除外した時の相関を、相関係数とp値の算出および散布図による検討によって調べた。図4には、2種の化学成分の濃度の散布図と相関の判定例を示した。図4-1は $p<0.05$ になっていない。図4-2は散布図によって、相関無しと判定した。図4-3は相関有りと判定した例である。図4-4は特異データにより、相関があるように見えるが、特異データを省いた図4-5では相関がないことが判る。このようにして、相関関係があると判断した化学成分の対(ペア)を表4に示す。

表4の中で、 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$, $\text{Na}^+ - \text{W}$, $\text{Na}^+ - \text{Sb}$, $\text{Cl}^- - \text{W}$, $\text{Cl}^- - \text{Sb}$ については、一つのグループを示している。これを $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ グループとする。また、 $\text{Zn} - \text{Ni}$, $\text{Zn} - \text{Co}$, $\text{Ni} - \text{Co}$ についても同様に、一つのグループを示し

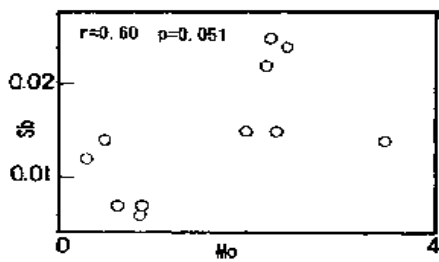


図4-1 Mo vs. Sb : 相関無し

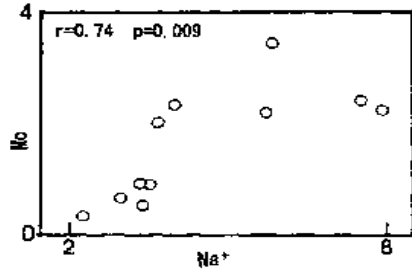


図4-2 Na⁺ vs. Mo : 相関無し

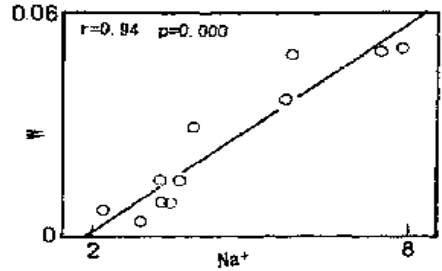


図4-3 Na⁺ vs. W : 相関有り

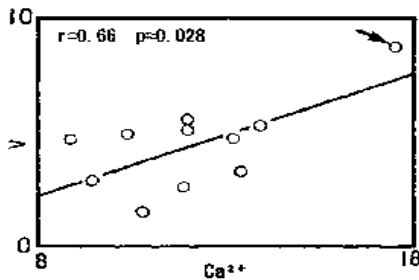


図4-4 Ca²⁺ vs. V (特異データ除去前) : 相関有り?

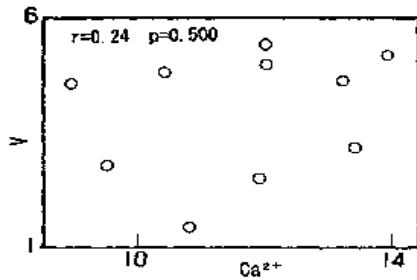


図4-5 Ca²⁺ vs. V (特異データ除去後) : 相関無し

図4 化学成分の濃度の散布図と相関の判定例

ている。これを Zn グループとする。このほか、相関があったのは、K⁺ - U、Fe - Rb および HCO₃⁻ - V である。

Zn グループは、調査地点 No.6 と No.9 で高濃度になっている。この地点だけが特異的に高濃度であり、局所的な要因があると考えて良い。恐らく、Zn、Ni、Co を比較的多く含む岩石、鉱物が存在すると推定される。K⁺ と U および Fe と Rb についても、同様に、K⁺/U 比、Fe/Rb 比が一定な岩石、鉱物の存在が推定される。西丹沢を構成する石英閃緑岩等の微量元素に由来すると思われるが、微量元素の分析データは知られていないので、これ以上のことは不明である。

4.2 西丹沢の湿性大気汚染データからの検討

県環境科学センターでは、西丹沢で湿性大気汚染の測定（国設丹沢酸性雨測定所:山北町中川、標高 920m）を実施している。平成9年度の湿性降水物の月別測定結果（表5、環境庁1998）によると、NH₄⁺以外の Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻の濃度は、西丹沢の河川の濃度より小

表4 濃度に相関がある河川水の化学成分

Na-Cl グループ	NO ₃ -V グループ	Zn グループ	その他グループ
Na ⁺ - Cl ⁻ (0.90)	NO ₃ ⁻ - V(0.67)	Zn - Ni(0.99)	K ⁺ - U(0.94)
Na ⁺ - W(0.94)		Zn - Co(0.95)	Fe - Rb(0.67)
Na ⁺ - Sb(0.84)		Ni - Co(0.97)	
Cl ⁻ - W(0.78)			
Cl ⁻ - Sb(0.85)			

注:相関の有無は、p 値による判定 (p < 0.05) および散布図による判断による。参考までに相関係数を () 内に示した。

さいが、同様な濃度レベルである。これらの化学成分の濃度の相関を調べると、表6に示すように Na⁺ - Cl⁻、Mg²⁺ - Cl⁻のグループと NO₃⁻ - SO₄²⁻、NH₄⁺ - SO₄²⁻、NH₄⁺ - NO₃⁻のグループに分かれる。

4.3 中川川、世附川の地域パターン、河川水の化学成分の相関および湿性降水物の化学成分の相関からの類推

西丹沢の河川水で相関を持つ化学成分では、2つのグループに着目した。それは、Na⁺ - Cl⁻グループと NO₃⁻ - V グループである。一方、湿性降水物の相関では、Na⁺ - Cl⁻を含むグループと NO₃⁻を含むグループの2つのグループがあった。河川水と湿性降水物という違いはあるが、大変類似している。さらに、これらの2種のグループは、中川川において上流から下流にかけて増加する中川川パターンの化学成分のグループ (Na⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、V、Ba、W、Sb) にそれぞれの化学成分が含まれていると考えることができる。大胆に仮定すれば、中川川パターンは、湿性降水物の影響が強いパターンである、と考えられる。

このように地域パターンや河川水の相関および湿性降水物の相関という3種の分類手段を使って、河川水の化学成分を分類整理したのが、表7である。表には、ここまでグループとして挙げた化学成分が、分類手段別に見渡せるようにした(但し、Baについては1成分が1つの分類となり、表が煩雑となるので省いた)。これを化学成分のグループ毎に以下のとおり整理した。

表5 丹沢酸性雨測定所の月別湿性降下物濃度

単位 mg/l

平成9年4月～平成10年3月

	年 月	9年4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	10年1月	2月	3月
採取日数	日	9	18	17	10	10	18	4	14	8	11	10	10
降水量	mm	207	172	356	199	64	267	29	327	74	139	127	115
導電率	mS/m	0.76	1.00	0.92	0.92	2.35	1.14	0.73	0.73	0.85	0.82	0.95	1.37
pH	-	4.92	4.89	4.95	4.82	4.40	4.76	4.97	5.15	4.92	4.92	4.79	4.78
SO ₄ ²⁻	mg/l	0.56	0.83	0.52	0.72	1.53	0.67	0.39	0.40	0.62	0.51	0.65	0.88
NO ₃ ⁻	mg/l	0.63	0.88	0.53	0.76	1.96	0.94	0.62	0.37	0.49	0.70	0.75	1.39
Cl ⁻	mg/l	0.19	0.35	0.78	0.24	0.70	0.49	0.30	0.79	0.44	0.35	0.25	0.63
NH ₄ ⁺	mg/l	0.16	0.20	0.14	0.15	0.37	0.15	0.08	0.04	0.04	0.08	0.11	0.28
Ca ²⁺	mg/l	0.05	0.09	0.04	0.04	0.09	0.04	0.03	0.05	0.06	0.08	0.05	0.14
Mg ²⁺	mg/l	0.02	0.03	0.04	0.02	0.04	0.02	0.02	0.04	0.03	0.03	0.01	0.05
K ⁺	mg/l	0.02	0.05	0.04	0.07	0.05	0.02	0.02	0.04	0.03	0.02	0.01	0.05
Na ⁺	mg/l	0.07	0.15	0.40	0.08	0.25	0.22	0.16	0.49	0.27	0.22	0.14	0.37

環境庁(1998)

(1) Na⁺, Cl⁻, W, Sb, (Mg²⁺): 中川川のパターン、河川水での相関、湿性降下物の相関で同じグループとして増減変化しているの、これらの化学物質が同じ由来、特に湿性降下物の影響が強いと推定した。汚染物質と論理的には区別できないが、Na⁺, Cl⁻を主体とした風送塩による影響を受けているのではないだろう。

(2) SO₄²⁻, NO₃⁻, V: 中川川のパターン、河川水での相関、湿性降下物の相関から、同じグループとして増減変化している。これらは湿性降下物の影響が強く、化学成分からみて、大気汚染物質による影響と推定する。

(3) Zn, Ni, Co: 河川水で相関があり、No.6 と No.9 で濃度が局所的に高い。局所的に存在する、岩石由来と推定している。

(4) Ca²⁺, Sr, Rb, (Fe): 世附川のパターン、中川川のパターンでは、Ca²⁺, Sr, Rb がグループになっている。Rb, Fe は、河川水で相関がある。これらは、湿性降下物による影響ではないことから、西丹沢に広く存在する岩石由来と推定する。

(5) その他: K⁺, U については、既に述べたように、岩石由来と考えているが、他の成分については、世附川および中川川のパターンにあらわれているだけで、その事実だけ

を示すに留めたい。

5. 結論

西丹沢の河川水の29の化学成分を含む32項目を調査し、次の点が明らかになった。

(1) 河川水の電気伝導率および蒸発残留物は小さく、pH は7.4~8.9の範囲にあり、アルカリ性の水が多い。

(2) 主成分の卓越成分は、Ca²⁺とHCO₃⁻である。水質型は、Ca²⁺-HCO₃⁻である。

(3) 世附川水系では、中川川、玄倉川水系と比較してSO₄²⁻が多い。中川川水系は、pHが高い。また、一般的に、中川川水系では、各成分濃度が平均的であるが、世附川水系では11成分、玄倉川では、10成分の濃度が西丹沢全体の平均から、はずれている。

(4) 中川川では、2種類の地域パターンがある。1番目は、上流から下流にかけてNa⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, V, Ba, W, Sbの濃度が増加する地域パターンを示す。2番目のCa²⁺, HCO₃⁻, Sr, Al, Rb, Pbは、最上流部で濃度が大きであるが、その下流で、いったん濃度が最小となり、さらに下流にかけては濃度が増加する。世附川では、Ca²⁺, Mg²⁺, Fe, Sr, Rb, Csの濃度変化の地域パターンがある。

(5) 各化学成分濃度の相関を検討した結果、Na⁺-Cl⁻グループ(Na⁺-Cl⁻, Na⁺-W, Na⁺-Sb, Cl⁻-W, Cl⁻-Sbの対で相関がある)と、Znグループ(Zn-Ni, Zn-Co, Ni-Coの対で相関がある)のほか、K⁺-U, Fe-Rb, NO₃⁻-Vの各対に相関があった。

(6) 湿性降下物の相関を検討した結果、湿性降下物は、Na⁺-Cl⁻, Mg²⁺-Cl⁻のグループとNO₃⁻-SO₄²⁻, NH₄⁺-SO₄²⁻, NH₄⁺-NO₃⁻の2つのグループがあることが判った。

(7) 湿性降下物で相関がある化学成分、Na⁺, Cl⁻グループ

表6 濃度に相関がある湿性降下物の化学成分

Naグループ	NO ₃ グループ
Na ⁺ - Cl ⁻ (0.92)	NO ₃ ⁻ - SO ₄ ²⁻ (0.94)
(Mg ²⁺ - Cl ⁻ (0.82))	NO ₃ ⁻ - NH ₄ ⁺ (0.94)
	SO ₄ ²⁻ - NH ₄ ⁺ (0.90)

注: 相関の有無は、p値による判定(p=0.05)

および散布図による判断による。

参考までに相関係数を()内に示した。

Mg²⁺-Cl⁻の散布図では相関の判断は微妙である。

表7 地域パターン、相関、湿性降水物の相関を使った、西丹沢における河川水の化学成分の分類
注:Baについては、分類から除外した。Mg²⁺については、AとEにあるので、()書きとした。

	化学成分	A	B	C	D	E
		Na ⁺ , Cl ⁻ , W, Sb, (Mg ²⁺)	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , V	Zn, Ni, Co	Ca, Sr, Rb, Fe	その他: HCO ₃ ⁻ , Al, Pb, K, U, (Mg ²⁺)
a	地域パターンによるグループ (世附川)				世附川におけるパターン	
					Ca ²⁺ , Sr, Rb, Fe	Mg ²⁺ , Cs
b	地域パターンによるグループ (中川川)	中川川におけるパターン				
		Na ⁺ , Cl ⁻ , W, Sb, Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , V			
		Ca ²⁺ , Sr, Rb	HCO ₃ ⁻ , Al, Pb			
c	河川水で相関がある2成分	河川水で相関がある成分				
		Na ⁺ -Cl ⁻ , Na ⁺ -W Na ⁺ -Sb, Cl ⁻ -W, Cl ⁻ -Sb	NO ₃ ⁻ -V	Zn-Ni, Zn-CO, Ni-CO	Fe-Rb	K ⁺ -U
d	湿性降水物で相関がある2成分	湿性降水物で相関がある成分				
		Na ⁺ -Cl ⁻ , (Mg ²⁺ -Cl ⁻)	NO ₃ ⁻ -SO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ -NH ₄ ⁺ NO ₃ ⁻ -NH ₄ ⁺			

プと NO₃⁻グループは、河川水でも相関がある。また、中川川のパターン のグループでもある。これらのことからこの化学成分は、湿性降水物中の風送塩と汚染物質による影響が強いと推定した。

(8) Zn, Ni, Co は局所的な高濃度があり、その地点に存在する岩石の影響、また Ca²⁺, Sr, Rb, (Fe) は西丹沢に広く存在する岩石の影響とみた。K⁺, U については、K⁺/U が一定に含まれる岩石が分布していることを推定した。

本来なら、岩石の影響の推定では、実際に分布する岩石鉱物の風化実験などから結論を述べなければならないが、河川水の化学成分から考えられる点をまとめた。

6. 謝 辞

この論文をまとめるにあたり、県環境科学センター阿相敏明専門研究員には、湿性大気汚染データに関する有益な意見をいただいた。現地調査では、当所の粟屋徹専門研究員、板寺一洋技師、宮下雄次技師にご協力をいただいた。分析にあたっては、北里大学医療衛生学部の研究室、とり

わけ島村匡教授にご指導、ご便宜をいただいた。皆様に感謝いたします。この研究は、温泉地学研究所経常研究費によって実施された。

参考文献

- 伊藤司郎ほか(1991)地球化学アトラス - 北関東 - , 地質調査所.
 神奈川県(1990)土地分類基本調査, 秦野・山中湖, 18 - 30.
 北野康、中村誠佑(1975)日本の主要河川流域において1年間に風化変質する鉱物および生成する粘土の量 - 河川水の化学組成に基づいた推定 - , 自然災害資料解析, vol.2, 11 - 29.
 環境庁(1998)平成9年度環境庁第3次酸性雨対策データ集, (財)日環センター酸性雨研究センター編
 山本鋼志ほか(1998)愛知県豊田市北東部の領家花崗岩地域の地球化学図, 地質学雑誌, vol.104, No.10, 688 - 704.