

## C-2 酸性・汚染物質の環境-生命系に与える影響に関する研究

### (5) 集水域の酸中和能力の評価手法の改善と応用

環境庁国立環境研究所

地球環境研究グループ 酸性雨研究チーム

佐竹研一

水圏環境部 水環境工学研究室

井上隆信

北海道大学工学部

橋 治国

平成8-10年度合計予算額 12,010千円

【要旨】 現在、酸性雨に係る陸水の測定項目としては、アルカリ度が一般的に用いられているが、陸水の酸性化による陸水生態系への影響はpHが5.6程度でも現われ、アルカリ度で陸水の酸性雨による影響を評価することは難しい。このため、新たに陸水の酸中和能を評価する手法の開発を行った。まず、酸性雨の影響があらわれやすいと考えられる低導電率のpHの測定について、現在よく用いられている複合型電極と純水測定用の流通形セルの電極の比較検討を行った。その結果、流通形セルのpH計が低導電率の試水を精度よく測定できることが解った。新しい酸中和能の評価手法は、実際の河川でも降雨時に負荷される程度の酸の添加を行いpH値を測定するものであり、滴定操作がないため現地での迅速な測定が行えること、直接pHの値で示すため酸性雨によるpH低下の可能性を直接読み取ることが可能になることなど有効であることを確認した。この測定手法を、下北半島、近畿北西部、国東半島、九州中部、屋久島の河川および赤城小沼・大沼に適用した。調査を行った地域の中では、屋久島の河川や赤城小沼では陽・陰イオン当量が少なく、pHが低くなった。また、0.01Nの酸の添加でpHが4近くまで下がり、0.001Nの酸の添加でもpHは添加前に比べて0.2から0.4低下し、6.0以下になる地点が多かった。段階別酸中和能における0.001Nの酸添加でpHの値が6.0以下になる場合は酸性化の可能性が大きい河川、0.01Nの酸添加でpHが6.0以上になった場合は今のところ酸性化の可能性がない河川、この間の0.001Nの添加でpHが6.0以上、0.01Nの添加でpHが6.0以下の範囲に入る河川は酸性化の可能性のある河川として、3段階に区分し酸性化の評価を行った。酸性化の可能性があると判断された河川は、下北半島、近畿北西部、九州中部、屋久島の溪流河川にみられた。このうち、屋久島では酸性化の可能性が大きいと判断される河川も数多くみられた。また、屋久島の河川の多くはpHが6.5以下と低く、全島的に河川の酸性化が進行している可能性も否定できない結果になった。

【キーワード】 酸性化、陸水生態系、酸中和能、山地溪流河川、山地湖沼

## 1. はじめに

酸性化の可能性が高い河川や湖沼等の陸水は、集水域が塩基性の低い鉱物を主成分とする薄い土壌相で、酸濃度の高い水が多量に一挙に流出し、表面流出の比率が高くなるような状況が生じやすい地域であるといわれている。我が国においては、土壌層の緩衝能が高く陸水の酸性化は起こりづらいとされてきたため、酸性雨の陸水に及ぼす影響についての研究はあまり進んでこなかった。しかし、貴重な生態系を有する溪流河川や山地湖沼において酸性化の兆候が見られてきている。このため、我が国において、どのような溪流河川や山地湖沼が酸性化が生じやすいかを予測・評価することが重要になる。

我が国の溪流河川や山地湖沼の流域面積は小さいが、このような小さな面積単位での土壌や基盤岩石に関する情報は必ずしも十分ではない。また、土壌層の厚さも解っておらず、降水から溪流河川水までの水の移動経路も解明されていないのが現状である。このような状況のもとで、既存のデータから溪流河川の酸性化を予測・評価することは困難である。このため、溪流河川水の水質を測定することで、酸性化の予測・評価を行うことが、最も確実に適切な方法であると考えられる。しかし、陸水の酸中和能力の評価手法が確立されていないため、酸中和能力を的確に評価できる指標が求められている。本研究では、陸水の酸中和能力の評価手法の開発を行い、この手法を用いて、溪流河川や山地湖沼の酸中和能を予測・評価することを目的としている。

## 2. 研究目的

現在、酸性雨に関係する陸水の測定項目としては、pHを4.8にするのに必要な酸の当量を求めるアルカリ度が一般的に用いられている。しかし、その数値自体の意味がわかりにくいことと、陸水の酸性化による陸水生態系への影響はpHが4.8以上でも現われることから、アルカリ度で陸水の酸性雨による影響を評価することは難しい。このため、陸水の酸中和能の評価する手法の開発を行い、開発した酸中和能測定手法を陸水に適用した場合の有効性について検討を行った。また、陸水の酸中和能力が相対的に低いと考えられる山地溪流河川水は導電率が低いため、低導電率の試水のpHが正確に求められる分析手法についても検討を行った。これらの手法をもとに、日本各地の溪流河川や山地湖沼の酸中和能の測定を行い、陸水の酸性化に対する評価を行った。

## 3. 低導電率試水のpH測定手法

現在、研究室や屋外で用いられているpH計には、ガラス電極と比較電極が一本になった複合電極が使われることが多い。比較電極や複合電極の比較電極部は、液絡部で内部液がにじみ出して試水と接触するようになっており、内部液が試水に混入することになる。内部液には高濃度の塩化カリウム溶液が用いられるため、高純度の水の測定においてはpH値に影響を与える。このため、純水の測定には流通形セルを用いるのが最もよいとされている<sup>1)</sup>。流通形セルのpH計は、比較電極部が試水と直接接せず、試水をくみ上げて内部液と接触させるため、内部液が試料に混入しない構造になっている。

流通形セルのpH計（東亜電波、pH計：HM-30V、ガラス電極：HGS-2005、比較電極：FAR-201A）と複合型電極のpH計（ORION、pH計：model520、電極：ROSS標準電極）を比較するため、大気と十分に接触した純水（導電率：0.08mS/m以下）を用いて、20℃の恒温室で測定を行った。表1には、同一の試水を10回繰り返し測定した場合の平均値、最大値、最小値、標準偏差を示した。流通形

セルの方が最大値と最小値の差、標準偏差が小さく安定した測定結果となっている。また、平均値は、流通形セルの方が大気中の二酸化炭素と平衡状態に達した水のpHの理論値に近い値であり、複合型電極の平均値は流通形セルに比べて0.07高くなった。これらのことから、純水の測定では流通形セルのpH計の方が精度よく測定できると考えられる。

図1には、導電率が高い河川水と低い屋久島溪流河川水を流通形セルのpH計と複合型電極のpH計で測定した場合について示した。河川水の導電率は10.3~48.6mS/m、屋久島溪流河川水の導電率は2.8~4.6mS/mの範囲であった。流通形セルと比較して複合型電極で測定したpHは、河川水では-0.16~0.2、溪流河川水では0.05~0.33の範囲になった。河川水では両者の差は小さく、高くなる場合も低くなる場合もあった。これに対して、溪流河川水の場合は、表1に示した純水の測定の場合と同様に、流通形セルと比較して複合型電極で測定したpHは高くなった。このため、今まで複合型電極で測定された導電率の低い溪流河川水のpHは、0.1から0.3程度、高い値になっていた可能性がある。これらのことから、導電率の低い溪流河川や山地湖沼のpHの測定には、流通形セルのpH計を用いるのがよいと考えられ、本研究においても流通形セルのpH計を用いてpHを測定することにした。ただし、流通型セルのpH計は、pHの測定によって試水の体積が減少するため、アルカリ度の測定には、複合型電極のpH計を用いた。

#### 4. 段階別酸中和能の測定手法の開発

##### (1) 段階別酸中和能の測定原理

酸中和能が低い陸水は、導電率の低い山地の溪流河川や湖沼が考えられる。海老瀬は、屋久島の溪流河川における洪水時には、流量増加に伴いpHが低下

表1 流通形セルと複合電極のpH計を用いた純水の測定結果(n=10)

	流通形セル	複合
平均	5.60	5.67
最大	5.61	5.73
最小	5.58	5.60
標準偏差	0.009	0.042

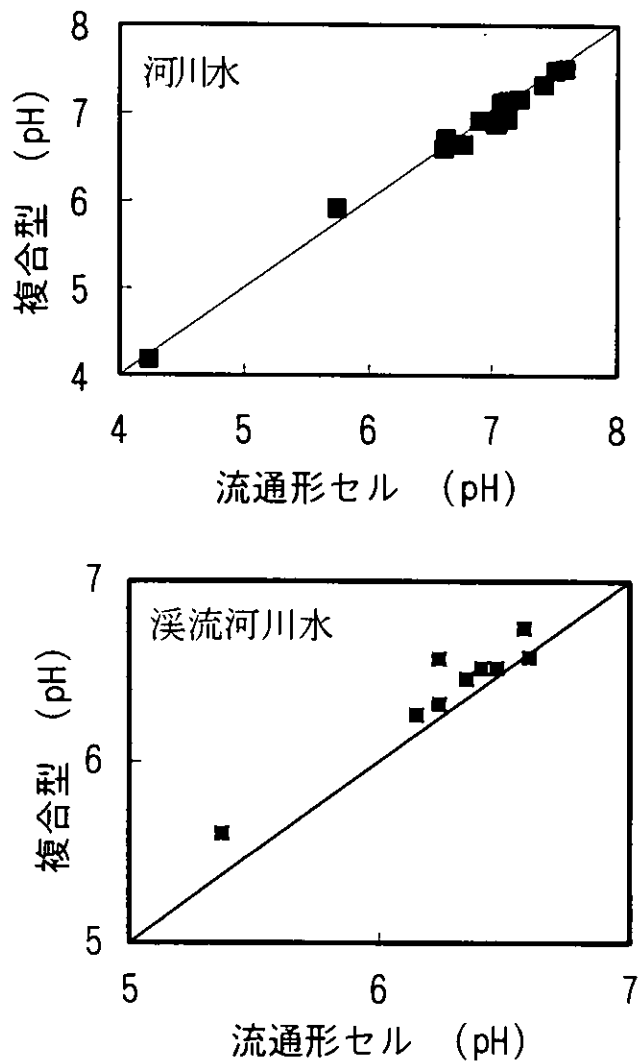


図1 流通形セル電極と複合電極を用いた河川水・溪流河川水の測定結果の比較

することを観測している<sup>2)</sup>。この原因として、降雨時には表面流出等河川に流出するまでの間の土壌との接触時間が短くなるため、土壌による緩衝作用を受けていない雨水が多量に河川に流入すること、晴天時に森林の植物や地面に沈着した乾性酸性沈着物質が降雨によって洗い出されること等が考えられる。融雪時にも同様の現象が観測されることが北欧や北米で報告されている<sup>11-1)</sup>が、我が国では、降雨量が多く降雨強度も大きいため、降雨時におけるpH低下から酸性雨による陸水への影響が現われるものと考えられる。

河川水は、表面流出・早い中間流出・遅い中間流出・地下流出成分に分けられる。晴天時には、地下流出や遅い中間流出の比率が高く、降雨時には表面流出や早い中間流出の比率が高くなる。降雨時の表面流出と地下・中間流出の比率が一定とすると、地下・中間流出成分の酸中和能力が低いほど河川水のpHは低下する。また、山地湖沼においては、降雨直後に降雨の影響が強く、その後中間・地下流出成分の流入、底質との反応、生物反応等によってpHが変化することから、晴天時の酸中和能が低いほど降雨時のpHが低下すると考えられる。山地の溪流河川や湖沼における降雨時のpHの低下は、先行晴天日数、降雨強度、降雨量、降雨継続時間等によって影響を受ける。これらの影響を排除し他地点と比較可能なデータを得るためには一地点で相当数のサンプリングが必要となるが、山地の溪流河川や湖沼では調査が容易でない。

これらのことから、酸中和能を晴天時の河川水や湖沼水を用いて評価することにし、降雨時にpHが低下することを晴天時の試水を用いて、実験室で再現するような手法とした。すなわち、晴天時の試水に降雨に相当する酸を加えた場合のpHの変化を測定することにした。アルカリ度が一定のpHになるまでの酸の当量で表わすのに対して、この段階別酸中和能はある一定の酸を加えた場合のpHの低下量・pH値であらわすものであり、測定原理そのものは同じである。しかし、段階別酸中和能の意味するところは、その試水にモデル降雨が加わった場合のpHの変化を予測することであり、実態に即した酸性雨の影響を評価できる手法と言える。

## (2)段階別酸中和能の測定手法

段階別酸中和能の測定フローを図2に示す。加える酸の種類は、保存性がよいことと、市販されていることを考慮し、アルカリ度の測定でも用いられている硫酸を用いることにした。酸の添加量は、降雨時に河川水では80%以上が表面流出水になると考えられることから、日本におけるの平均値であるpH 4.7の酸性水と試水が8:2の比率で混合する場合を目安とした。測定精度を上げることと、試薬の消費量を減らすことから、実際には試水100mlに、酸を1ml加えることにした。pH 4.7の酸とpH 7の水が8:2で混合することは、pH 7の水100mlにpH 2.8の酸を1ml加えることと等しいことになる。このため、加える酸の濃度は、市販されているpH 3.0 (0.001N硫酸)、pH 2.0 (0.01N硫酸)、pH 1.0 (0.1N硫酸)の3段階とした。1試水の測定時間は3段階の測定でもアルカリ度に比べて短く、pHが正確に測定できさえすれば、アルカリ度のような滴

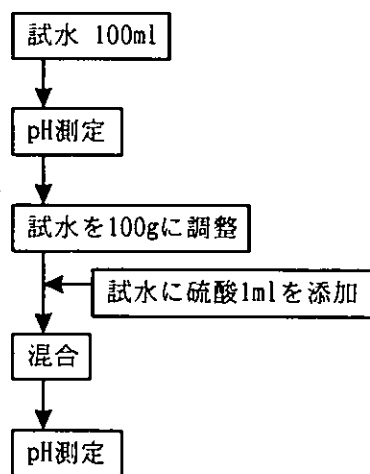


図2 段階別酸中和能の測定フロー

定操作がないため測定に熟練を要しない。

### (3) 酸中和能測定手法の有効性の検討

ここで提案している段階別酸中和能は、河川水や湖沼水の酸中和能を晴天時の試水を用いて評価するもので、降雨時に酸性雨が流入・混合することによって河川水や湖沼水のpHが低下することを実験室で

再現するような手法である。図3には、試水としてpH7.0の純水と我が国における酸性雨の平均値であるpH4.7の酸性水の混交比率によるpHの変化を示した。試水に酸性水が20%混合した場合にはpHは5.4、80%の場合には4.8になる。また、試水100mlに酸を1ml加える場合に、20、40、60、80%の各混合比率に相当する酸のpH値も図中に示した。50%の混合比率と試水100mlにpH3.0の酸1mlを加えることが同等となり、溪流河川においてはこのような状況が降雨時に生じていることは十分考えられる。図4には、こ

ここで提案している段階別酸中和能が、純水の場合には、どのような酸との混合比率になるかについて示した。試水100mlにpH3.0の酸1ml添加することは、pH4.3の酸が20%混合することと同等であり、さらに、pH4.7の酸が50%、pH4.9の酸が80%混合することと同等になる。屋久島で観測した降水のpHの年平均値は4.3であり、試水100mlにpH3.0の酸が1ml加わるような状況が実際に生じてい

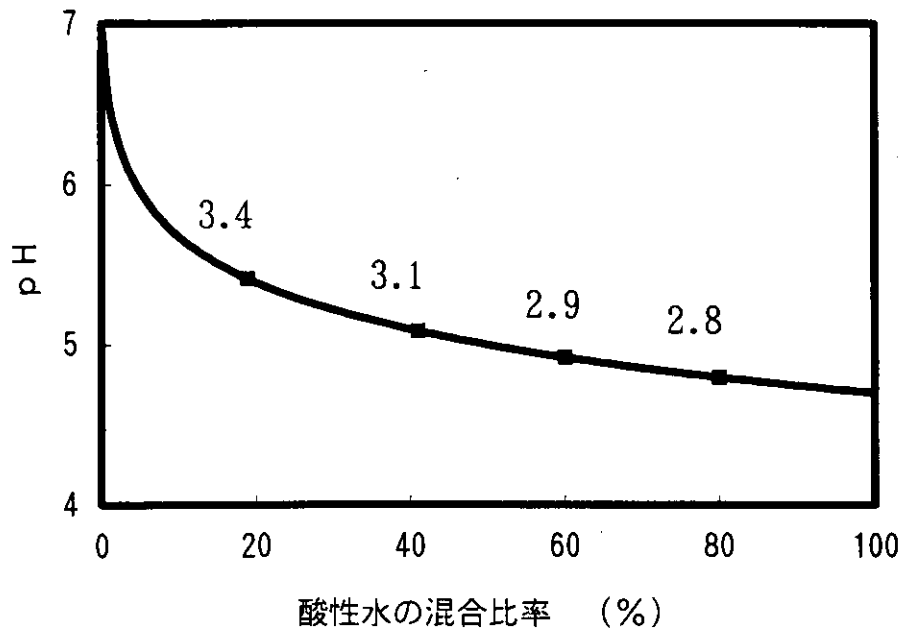


図3 pH7.0の試水にpH4.7の酸性水が混合した場合のpHの変化  
(図中の数字は試水100mlに酸を1ml加える場合に、20、40、60、80%の混合比率に相当する酸のpH値)

pH 7.0 (pure water) 100ml + pH 3.0 (0.001N) 1ml  
= pH 4.3 20% = pH 4.7 50% = pH 4.9 80%  
= pH 5.0

pH 7.0 (pure water) 100ml + pH 2.0 (0.001N) 1ml  
= pH 3.3 20% = pH 3.7 50% = pH 3.9 80%  
= pH 4.0

pH 7.0 (pure water) 100ml + pH 1.0 (0.001N) 1ml  
= pH 2.3 20% = pH 2.7 50% = pH 2.9 80%  
= pH 3.0

図4 段階別酸中和能と純水と酸との混合比率の関係

ることは、十分考えられる。試水100mlにpH2.0の酸を1ml添加することは、同様に、pH3.3の酸が20%、pH3.7の酸が50%、pH3.9の酸が80%混合することと同等である。このような状況は、我が国においては降水による酸負荷からだけでは生じていないが、晴天時に沈着した乾性酸性沈着物質が降雨時に洗い出されることを考慮した場合には、河川水や湖沼水において、この程度の酸の負荷が生じている可能性もあると考えら

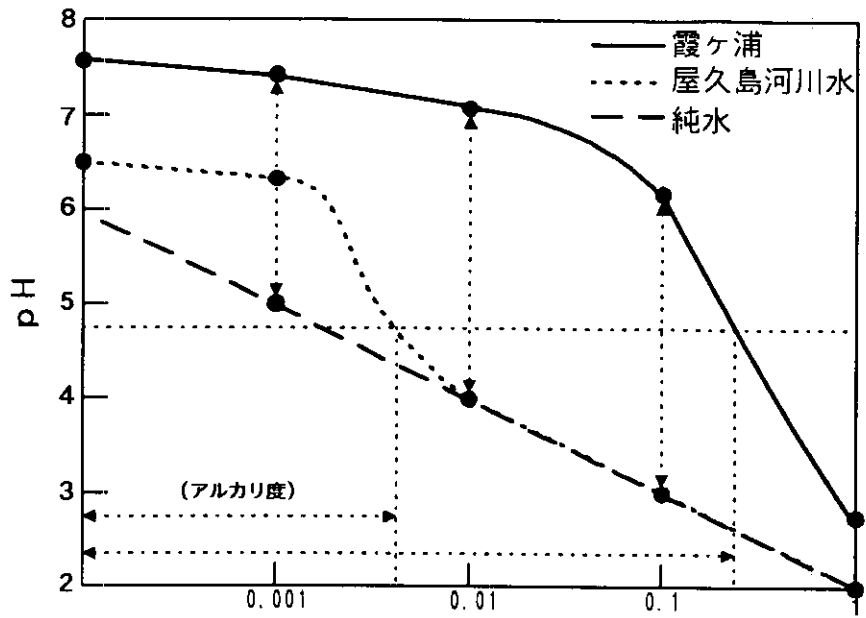


図5 試水100mlに酸を1ml添加した場合のpHの変化

れる。また、試水100mlにpH1.0の酸を1ml添加することは、pH2.3の酸が20%、pH2.7の酸が50%、pH2.9の酸が80%混合することと同等になる。このような酸の負荷は生じてはいないと考えられるが、酸添加のベースとして測定を行った。本研究の段階別酸中和能の測定における酸の濃度は、pH3.0、pH2.0、pH1.0を用いたが、目的によって、加える酸の負荷量を変えることで、酸の負荷があった場合、どのようなpH値になるかを評価することが可能になる。

今まで用いられているアルカリ度は、4.8等ある一定のpHになるまでに加えた酸の当量で表わす指標であるのに対して、ここで用いた酸中和能の測定手法は、見方を変えてある一定の酸を加えた場合のpHの低下量・pH値で表わしたものである。酸中和能の意味するところは、その試水にモデル降雨が加わった場合のpHの変化を予測することであり、実態に即した酸性雨の影響を評価できる手法と言える。図5には、酸中和能が高い例として霞ヶ浦の湖水、低い例として屋久島の溪流河川、および、純水に酸を添加した場合の変化を模式的に示した。試水によって滴定曲線のパターンが異なり、屋久島溪流河川では霞ヶ浦に比べて酸の負荷が少ないところでpHが著しく低下する。ある酸を加えた場合に試水と純水とのpHの差がその試水の酸中和能になり、屋久島河川水では0.01N以上の酸の負荷で酸中和能がなくなって純水とほぼ同じpHになる。霞ヶ浦の場合は、1Nの酸を1ml添加した場合でも酸中和能がなくなっておらず、酸中和能が非常に高い試水だと言える。この図において、試水のpHが4.8になるまでの酸の負荷量がアルカリ度に相当することになる。陸水生態系への影響は、例えば魚類の忌避行動がpHが4.8より高い場合にも見られたり貝類の死滅が見られることが明らかにされている。また、産卵行動への影響はpHが6.0以上でも見られる。しかし、滴定曲線のパターンが試水によって異なることから、アルカリ度からではpHが5.5や6.0になるまでの酸中和能を求めることはできない。これに対して、ここで示した測定手法は、添加前のpHを含めて4点の測定を行うため、酸滴定曲線の概略を簡単な操作で求めることもでき、あるpHに

なるまでの酸中和能を推定することが可能になる。また、アルカリ度測定に必要な滴定操作がないため現地での迅速な測定も可能で調査地域の陸水についての多くのデータを得ることができる。さらに、酸中和能は直接pHの値で示すため、アルカリ度と比較して、酸性雨によるpH低下の可能性を直接読み取ることも可能になる。

## 5. 陸水の酸中和能

### (1) 調査地点の酸中和能

陸水の酸中和能の調査は、下北半島の19河川、近畿北西部では由良川の75支川と円山川の21支川、国東半島の19河川、九州中部では五カ瀬川流域の60支川、市房山周辺の19河川、及び、屋久島の溪流河川で実施した。屋久島では、1997年から1999年の春季3回と、1998年の夏季の合計4回の調査を行った。また、赤城小沼・大沼においても調査を実施した。

調査河川の例として、下北半島のpHと段階別酸中和能を図6に示した。調査は各河川の末流で1996年6月24日に半島の南部から時計回りで実施した。河川のpHは、南部から西部で低く最低は宿野部川の6.6であった。東部のpHは高く、最高は目滝川のpH7.7であった。段階別酸中和能は、西部の福浦川や滝ノ沢で小さくなり、必ずしもpHが低い河川で酸中和能も

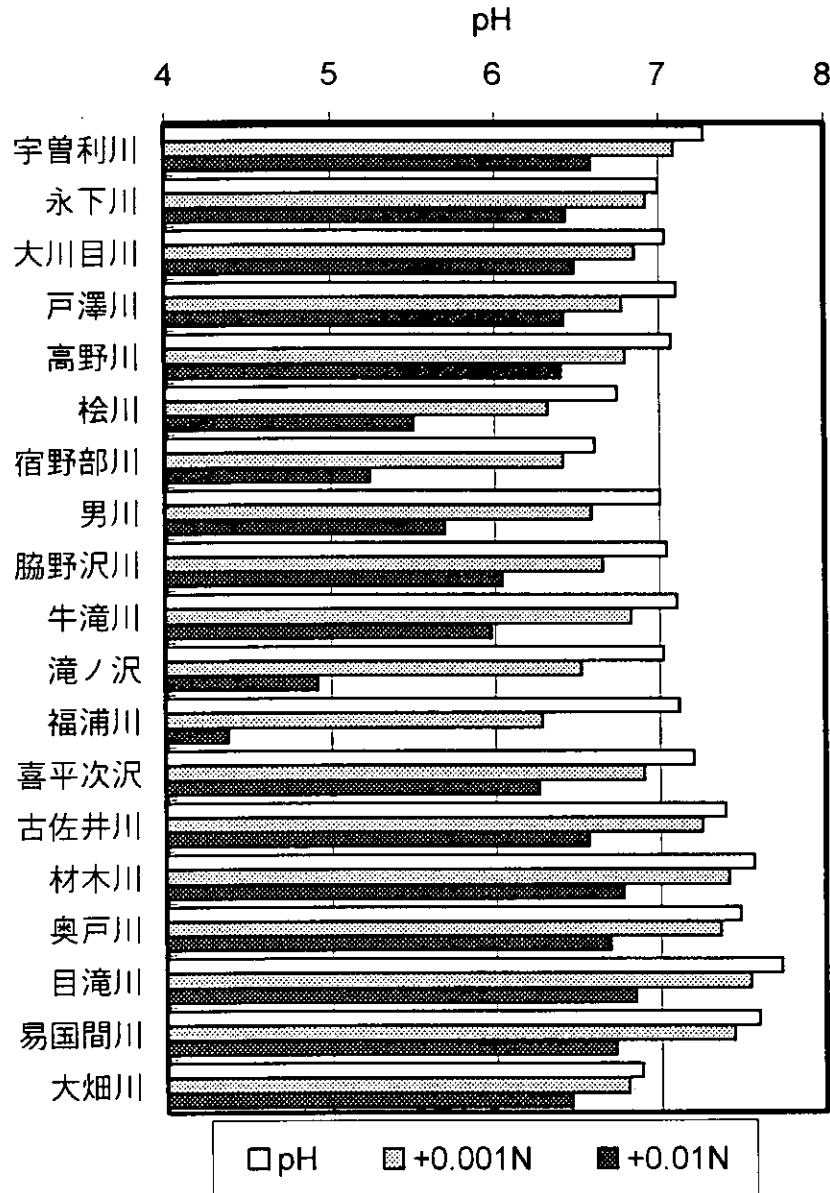


図6 下北半島の河川のpHと段階別酸中和能

小さくなっていない。  
 段階別酸中和能は、  
 試水100mlに0.001N  
 の酸を1ml添加した  
 場合のpHは6.3~7.6、  
 0.01Nの酸の添加で  
 は4.4~6.9であった。  
 福浦川や滝ノ沢には、  
 地質が花崗岩の流域  
 が存在しているため、  
 酸中和能が小さくな  
 っていたものと考え  
 られる。

近畿北西部におけ  
 る河川調査は、1998  
 年11月16~19日に実  
 施した。由良川の支  
 川ではpHの値は6.1  
 ~7.9、円山川の支  
 川では7.1~7.7であ  
 った。段階別酸中和能  
 では、0.001Nの酸を  
 添加した場合、由良  
 川支川では5.6~7.9、  
 円山川支川では7.0  
 ~7.6、0.01Nを添加  
 した場合はそれぞれ

4.2~7.4、6.2~7.1であった。由良川の支川には数地点酸中和能の低い支川が存在したが、円山川では酸中和能の低い支川はみられなかった。

国東半島は、97年11月30日に実施した。pHは7.0~7.6、0.001Nの酸を添加した場合は6.9~7.6、0.01Nを添加した場合は6.3~7.1になった。国東半島の土壌は、酸性雨に対する耐性評価で中から弱と今回調査を実施した地点の中では土壌の耐性がない地域であった<sup>9)</sup>。しかし、河川水の酸中和能は他の地域と比べて高いものになり、土壌の酸性雨に対する耐性と河川水の酸中和能は必ずしも関係はないことが明らかになった。

九州中部の調査は1997年12月1~3日に実施した。五カ瀬川流域のpHは5.2~8.0、市房山周辺では6.6~7.6、段階別酸中和能は0.001Nの添加で五カ瀬川流域で4.9~8.0、市房山周辺で6.3~7.6、0.01Nの添加ではそれぞれ4.0~7.4、4.2~7.0になり、pHや酸中和能の低い河川が多数あった。

屋久島については、4回の調査を実施し、その結果は後述するが、図7には、調査を実施した地域のpHと段階別酸中和能の平均値と最小値と最大値の範囲を示した。屋久島を除いてpHの平均

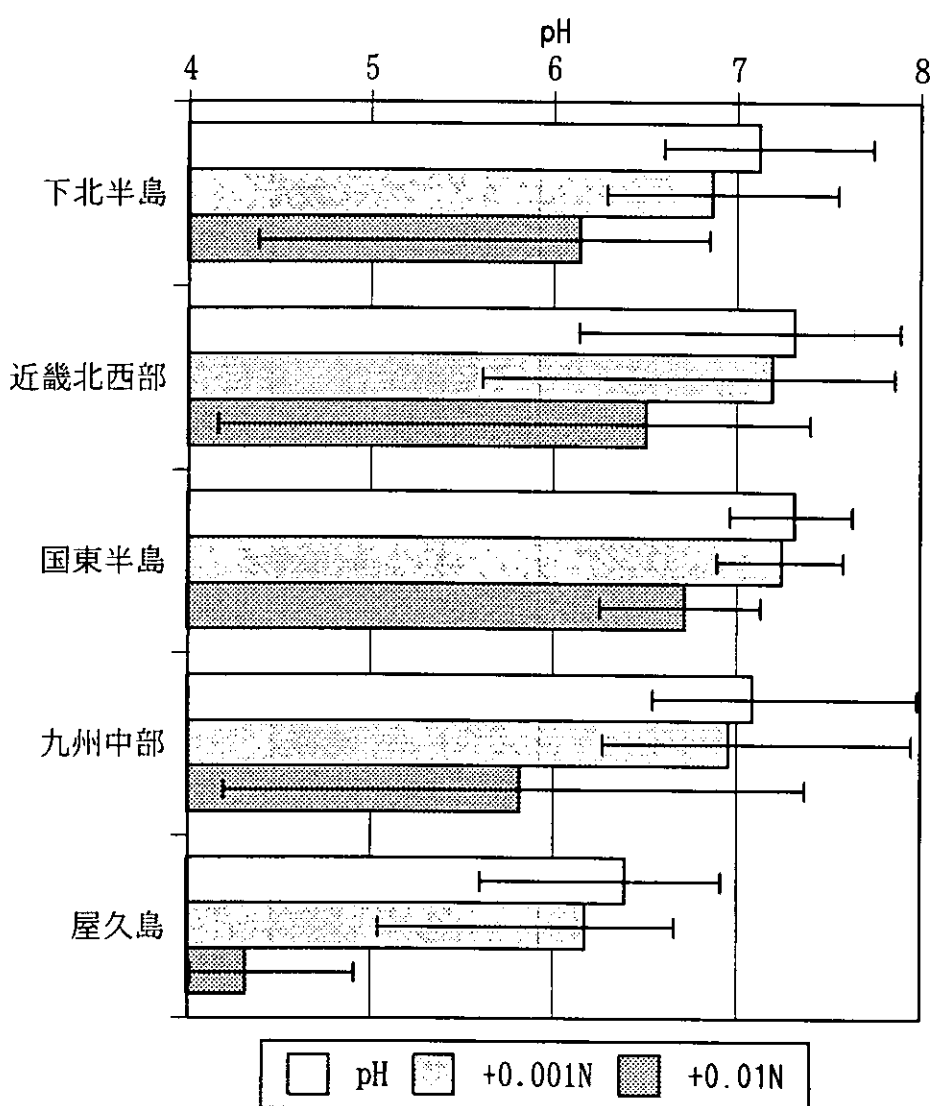


図7 調査流域のpHと段階別酸中和能



値は7前後であった。これに対して、屋久島のpHは低くなっている。平均値でみると酸中和能の高い地域は国東半島で続いて近畿北西部、下北半島、九州中部、屋久島の順になる。ただし、どの地域においても最小値と最大値の差は大きく、各地域ではなく個々の河川について酸性雨の陸水への評価を行う必要がある。

表2 屋久島の河川水のpHと酸中和能

地点名	pH	+0.001N	+0.01N
宮之浦川湯川橋	6.4(6.2-6.5)	6.0(5.7-6.2)	4.2(4.1-4.4)
宮之浦川比ワツカガ	6.3(6.0-6.5)	5.9(5.4-6.3)	4.2(4.1-4.3)
白谷川	6.3(5.8-6.5)	5.9(5.2-6.2)	4.2(4.1-4.4)
半山川	6.2(6.0-6.3)	5.9(5.6-6.1)	4.2(4.1-4.2)
瀬切川	6.4(6.3-6.5)	6.1(6.1-6.2)	4.3(4.2-4.3)
小楊子川	6.5(6.3-6.6)	6.2(6.1-6.4)	4.3(4.2-4.4)
鯛の川	6.2(5.7-6.6)	5.8(5.5-6.4)	4.2(4.1-4.3)
淀川	6.2(5.8-6.5)	5.9(5.2-6.5)	4.2(4.1-4.4)
鯛の川左支川	6.1(5.9-6.2)	5.6(5.3-5.9)	4.2(4.1-4.2)
鯛の川右支川	6.1(6.0-6.1)	5.6(5.4-5.9)	4.1(4.1-4.3)

(2) 屋久島の溪流河川の酸中和能

屋久島における4回の調査において、調査地点は各調査で異なっているが、4回とも調査を行った10地点のpHおよび酸中和能の平均値および最小値、最大値を表2に、主要な陽イオンと陰イオン濃度の平均値を図8に示した。10地点のうち、白谷川、淀川と鯛の川の上流2地点は内陸部の支川であり、他の6地点は下流域で採水を行った。屋久島の河川ではpHの値が6.5以下になる河川が多く、6.0以下になることも数多く観測されている。段階別酸中和能の測定では、試水100mlに、0.01Nの酸を1ml添加した場合、平均値で4.1から4.3になり、純水に添加した場合の理論値の4.0に近い値になり、このような負荷があった場合は河川水の酸中和能はなくなるという結果になった。

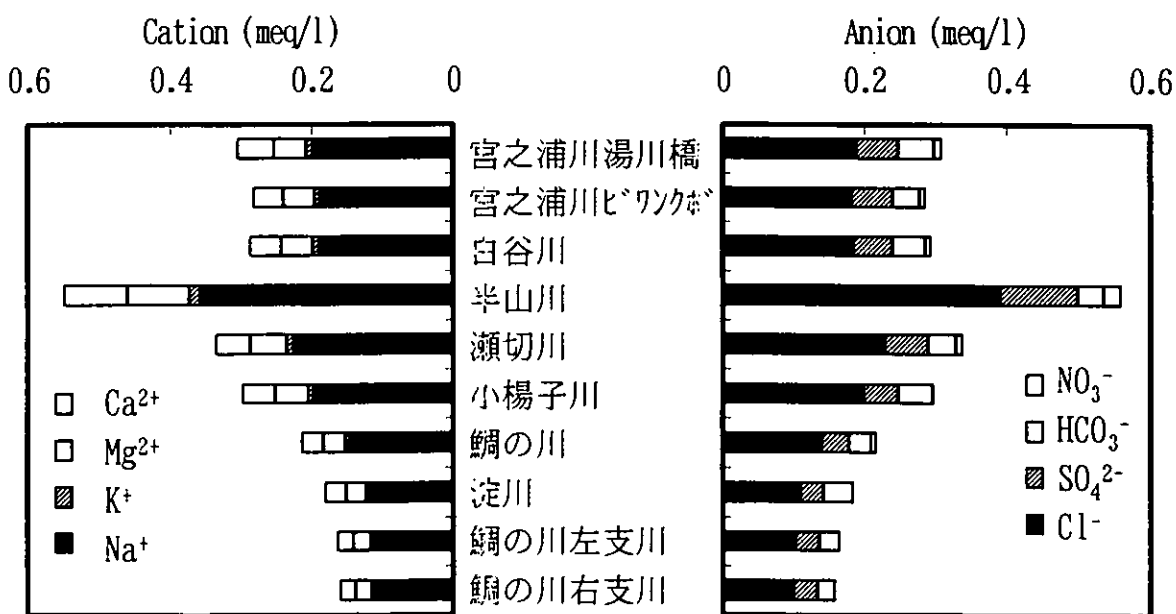


図8 屋久島の河川水の主要陽・陰イオン濃度 (平均値)

0.001Nの添加ではpHの値が平均値で5.6から6.2になり、純水に添加した場合の理論値の5.0よりは高いものの、低い値になっている。試水100mlに0.001Nの酸を1ml添加することは、試水にpH4.7の酸が50%混合することと同等となる。屋久島における降雨のpHの平均値が4.7であることから、降雨時にこのような現象が生じることが十分考えられる。実際、屋久島においても降雨時の

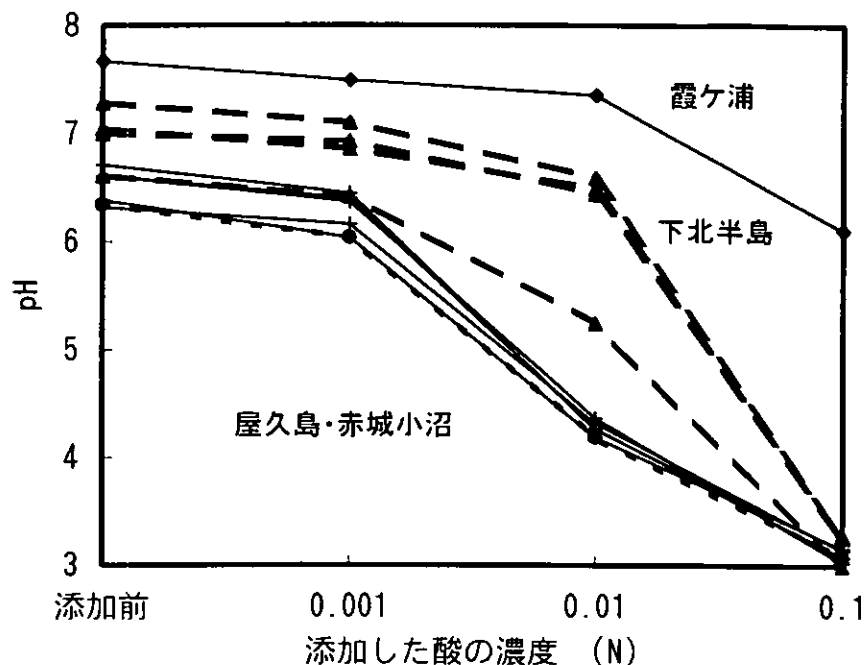


図9 試水の酸中和能（下北半島の河川、屋久島の河川、赤城小沼、霞ヶ浦）

pHの低下が観測されている。4回の調査のうち、1999年の3月には、降雨に伴う増水時に白谷川や宮之浦川で採水をしたが、pHは他の3回の調査時よりは低く、5.8~6.2の範囲であった。また、他の地点でも採水時の流量は多く、4回の観測の中でpHは最小値になり、高くても6.3であった。このことから、屋久島の河川では、降雨時にはpH6.0以下になることが多くの河川で頻繁に生じているものと考えられる。0.001Nを添加した場合のpHの値は、上流域にある白谷川、淀川、鯛の川上流で低い値になった。図8に示したように、陽イオン、陰イオンの濃度は低く、しかも、主要な陽イオンはナトリウムイオン、陰イオンは塩素イオンの海塩由来成分が大部分を占めている。これは海からの距離が近いためであり、島の北西部に位置する半山川でイオン濃度は高くなっている。陽イオンではカリウムイオンの濃度が低いことが特徴であり、陰イオン濃度では、炭酸水素イオンや硝酸イオンの濃度も低くなっている。また、上流域の淀川や鯛の川の上流ではイオン濃度が低くなっている。このため、陽イオンや陰イオン濃度とpHの間には明確な関係はみられなかった。

### (3) 酸中和能の評価

図9には、段階別酸中和能について、調査を行った河川のうち下北半島の河川のうち酸中和能が小さい氷下川、大川目川、宇曾利川、宿野部川、赤城小沼、屋久島の鯛の川、小楊子川、瀬切川、淀川を酸中和能の高い霞ヶ浦とともに示した。ここでは、それぞれの酸を添加したときのpHの値を直線で結んでいるが、おおよその酸の滴定曲線を推定することが可能になる。霞ヶ浦では、0.001Nや0.01Nの添加ではほとんど低下せず、0.1Nの酸の添加でpHが1程度低下するが、それでも6以上になっている。それに対して、屋久島の河川や赤城小沼では、0.001Nの添加でpHが少し低下

し、0.01Nの添加でpHが2以上低下している。また、下北半島の河川では0.1Nの添加でpHの低下が見られた。また、少ない酸の添加でpHが低下する試水は、添加前のpHも低い傾向が見られたが、逆転する場合もあった。

今まで、実施してきた全国各地の溪流河川調査における段階別酸中和能とアルカリ度の関係を、すべての場合とアルカリ度0.5meq/l以下の場合について、試水のpHとともに図10に示す。アルカリ度と段階別酸中和能は、測定原理はもともと同一のため、両者の関係は曲線で近似することも可能である。0.001Nと0.01Nのどちらを添加した場合も、pH6.

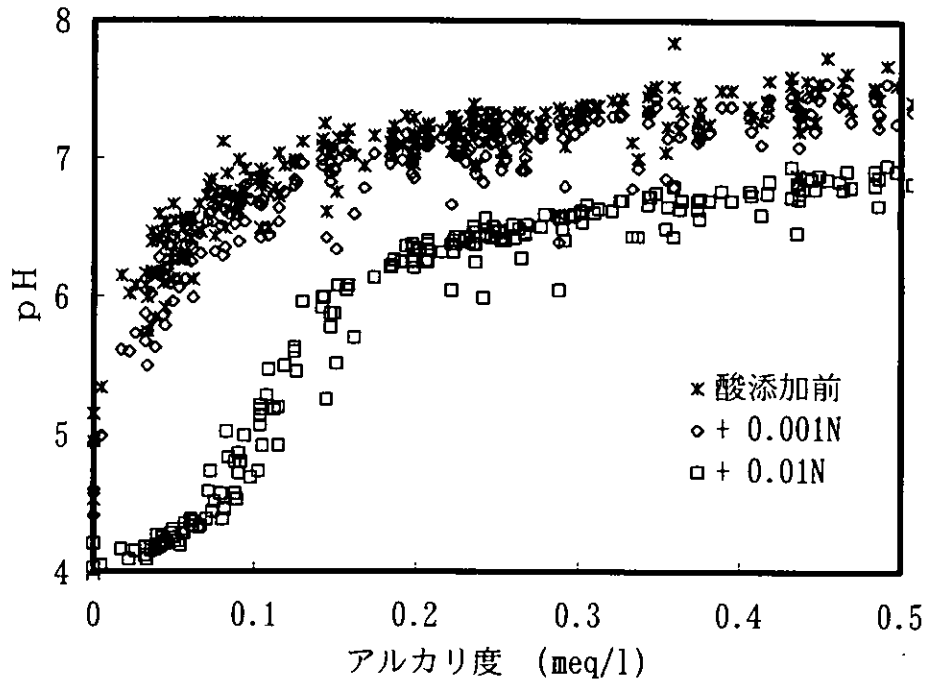
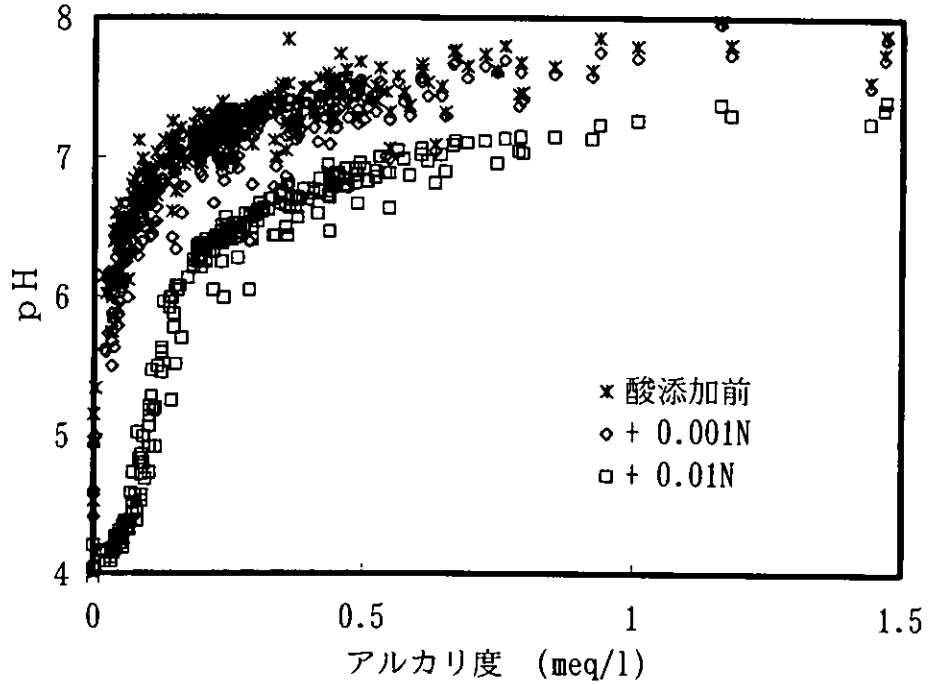


図10 アルカリ度と段階別酸中和能との関係

0以下になるとアルカリ度の減少に伴い急激にpHが低下している。このことは、アルカリ度が低い領域では、アルカリ度の少しの低下で、酸が負荷された場合の試水のpHが大きく低下することを示している。アルカリ度から酸中和能への変換も可能であるが、pH6.0以下の領域においてはアル

カリ度の少しの低下でpHが大きく減少すること、アルカリ度が同じ場合でもpHの値は1程度異なっていることから、このような領域ではアルカリ度から酸中和能の推定は難しい。特に、陸水生態系への影響は、アルカリ度の減少ではなくpHの低下によってもたらされること、pH 5～6の範囲では、pHが0.1程度違うと生態系への影響が大きく異なることから、陸水のpHがどの程度低下する可能性があるかの評価が重要になる。ここで示している段階別酸中和能は、降雨時等にpHがどの程度まで低下する可能性があるかを示すものであり、アルカリ度より陸水の酸性化の予測にはより適した手法だと言える。

#### (4) 段階別酸中和能による評価手法

段階別酸中和能を用いて、溪流河川の酸性化を予測する手法について検討を行った。pHの変化による魚類への影響では、pH6.4程度の微酸性領域においても、ヒメマスの繁殖行動に影響が現れること<sup>11</sup>等を考慮し、0.001Nの酸添加でpHの値が6.0以下になる場合は酸性化の可能性が大きい河川とした。このような河川においては、現時点においても降雨時等に容易にpHが6.0以下になることが予測される。また、現在、酸性化の可能性が大きいと判断される河川では、河川水のpHが経年的に低下している可能性もあり、pHの変化を継続的に調査する必要がある。さらに、0.01Nの酸添加でpHが6.0以上になった場合は、今のところ酸性化の可能性がない河川とすることにした。このような河川においては、0.001Nの酸を添加した場合のpHは6.8以上で、pHの低下量も小さくなっており、降雨時等のpHの低下は小さいものと考えられ、酸性雨による陸水生態系への影響はないと判断した。この間の、0.001Nの酸の添加でpHが6.0以上、0.01Nの酸の添加でpHが6.0以下の範囲に入る河川については、pHと陸水生態系への影響が明確には明らかになっていないため、酸性化の可能性のある河川とすることにした。段階別酸中和能の基準を用いて、酸性化の可能性の観点から河川を3段階に区分したが、今後、pHの低下による陸水生態系への影響や、pHの経年的な変化等に関する知見の集積によって、これらの判断基準をより良いものに改良し、理論的な根拠を与えていくことが重要と考えられる。

## 6. 溪流河川の酸性化の可能性の評価

段階別酸中和能による酸性化の判断基準を用いて、今まで調査を行ってきた溪流河川や山地湖沼の評価を行った。用いたデータは、下北半島、近畿北西部の由良川と円山川の流域、国東半島、九州中部の五ヶ瀬川の流域と市房山周辺、屋久島の溪流河川と赤城小沼・大沼である。

下北半島の19河川のうち、0.001Nの添加でpHが6.0以下になり、酸性化の可能性が大きい河川はなく、0.01Nの添加でpHが6.0以下になる酸性化の可能性のある河川は6河川であった。同様に、近畿北西部では、由良川の流域75地点のうち、12河川で酸性化の可能性があり、そのうち1河川で酸性化の可能性が大きいとの結果になった。円山川の流域では21河川すべてで酸性化の可能性はなかった。国東半島においても、調査を行った19河川すべてで、酸性化の可能性はなかった。九州中部では、五ヶ瀬川流域の60河川のうち25河川、市房山周辺では19河川のうち9河川で酸性化の可能性のある河川になった。屋久島では、1997年から1999年の春季と、1998年の夏季に調査を行ったが、すべての河川で酸性化の可能性があり、1997年春季は34河川中7河川、1998年春季は15河川中10河川、1998年夏季は29河川中9河川、1999年春季は25河川中20河川で酸性化の可能性が大きいと判断された。1999年春季は降雨により流量が増加していたこともあり、他の年に比べてpH

の値も低く酸中和能も小さくなっていたため、酸性化の可能性が大きいと判断された河川数が多くなった。また、赤城小沼は酸性化の可能性が大きいと判断され、赤城大沼は酸性化の可能性がないと判断された。

これまでの調査は、我が国の溪流河川のほんの一部について調査した結果であるが、酸中和能が低く、酸性化の可能性のある河川が多数存在した。これらのことから、日本各地には、酸中和能の低い溪流河川が多数存在するものと考えられる。特に、屋久島では、調査を行った他地域とは異なって全島の河川で酸性化が大きい河川と判断された。過去からの水質の変化が解らないが、ここ3年間の調査では、pHが低下してきている可能性も否定することはできず、今後のモニタリングが重要である。また、陸水のpHの変化と生態系への影響の関係についても明らかにしていく必要がある。

#### 引用文献

- 1) 佐藤弦・本橋亮一(1987)pHを測る, 丸善, 東京
- 2) 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, Vol. 9, 377-391
- 3) H.Haapala, P.Sepponen, E.Meskus(1975)Effect of spring floods on water acidity in the Kiiminkijoki area, Finland, OIKOS,26, 26-31
- 4) M.Johannessen, A.Henriksen(1978)Chemistry of snow meltwater:changes in concentration during melting, Water Resources Research,14,615-619
- 5) N.Berg(1986)Snow chemistry in the central Sierra Nevada, California, Water, Air, and Soil Pollution, 30, 1015-1021
- 6) 社) 日本土壌肥科学会 (1983) 酸性雨の土壌への影響予察図
- 7) 生田和正ら (1998) C-2酸性・汚染物質の環境-生命系に与える影響に関する研究(3)東アジア地域における陸水魚類生態系に与える酸性雨影響評価技術の開発と応用, 地球環境総合推進費平成9年度研究成果報告集(中間報告V), 75-79

#### [国際共同研究等の状況]

なし

#### [研究成果の発表状況]

##### (1) 誌上発表

- ① K. SATAKE, T. INOUE, K. KASASAKU, O. NAGAFUCHI and T. NAKANO: Environmental Pollution, (1998)  
"Monitoring of Nitrogen Compounds on Yakushima Island, A World National Heritage Site" 102, 107-113

##### (2) 口頭発表

- ① 海老瀬潜一, 石橋大二郎, 井上隆信: 日本陸水学会第61回大会(1996)  
「屋久島溪流河川の水質特性」
- ② 佐竹研一, 井上隆信, 横尾頼子, 中野孝教, 笠作欣一: 第44回日本生態学会(1997)

「酸性雨と屋久島の生態系」

③井上隆信、榑崎夕子、佐竹研一：環境科学会1997年会(1997)

「酸負荷に伴う陸水のpH低下の測定手法とその評価」

④井上隆信、榑崎夕子、佐竹研一：第32回日本水環境学会年会(1998)

「酸性雨の陸水への影響(1)-pHを指標とする新しい酸中和能の評価手法-」

⑤井上隆信、佐竹研一、永淵修、榑崎夕子：第63回日本陸水学会(1998)

「酸性雨による陸水の酸性化とその評価」

⑥Takanobu Inoue, Senichi Satake, Osamu Nagafuchi, Yuko Narasaki : 27th congress of International association of Theoretical and Applied Limnology(1998)  
“Water chemistry of typical freshwater in the Japan Islands and evaluation of pH change after acid input”

⑦井上隆信：日本化学会第11回酸性雨問題研究会シンポジウム (1998)

「酸性雨による陸水の酸性化とその評価手法」

⑧井上隆信、佐竹研一、永淵修、駒井幸雄：第46回日本生態学会(1998)

「山地溪流河川の水質と酸中和能」

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし