

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) 集水域の酸中和能力の評価に関する研究

環境省国立環境研究所

地球環境研究グループ 酸性雨研究チーム

佐竹研一

弘前大学理工学部

鶴見 実

平成11-12年度合計予算額 8,104 千円
(うち平成12年度予算額 3,956 千円)

[要旨] 現在、酸性雨に関す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、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とから、11年度までに陸水の酸中和能を評価する手法の開発を行い、この手法を用いた溪流河川の酸性化の予測手法について検討を行った。11年度と12年度は、引き続きpH、酸中和能の低い屋久島において調査を継続するとともに、水質自動観測装置を用いた水質の連続観測を、屋久島の鯛の川上流右支川と半山川で開始した。測定項目は、pH、電気伝導率、水温、水位、降水量である。鯛の川上流部は標高約1350mに位置し、冬季に装置自体が雪の中に埋まっていたと考えられるが、連続観測は可能であった。しかし、pHについては現時点では連続観測は非常に難しいことがわかった。また、酸性雨の陸水への影響を考えた場合、最初に溪流水のpHが低下すると考えられるが、その水質についてはほとんど調査がなされていない。長期間に渡って徐々に進行する現象の解明には過去のデータが貴重なものになる。この観点から面的な溪流水の水質調査をおこなうこととし、11年度に兵庫県と鳥取県の県境に位置する氷ノ山の周囲で、合計109の溪流河川の調査を行った。その結果、前年度に示した評価基準で、酸性化の可能性があると判断される河川は4河川のみであり、他の105河川は今のところ酸性化の可能性がない河川に分類された。

[キーワード] 酸性化、酸中和能、pH、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壤相で、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、土壤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おり、酸負荷に伴う陸水のpH低下を予測する必要がある。本研究では、陸水の酸中和能を評価する手法の開発を行い、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・評価することを最終目的としている。

2. 研究目的

現在、酸性雨に関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5.6程度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、陸水の酸中和能を評価する手法について検討を行ってきた。また、屋久島等での調査を継続するとともに、雨水時や融雪時も含めた水質の連続測定の可能性についても検討を行った。

さらに、酸性雨の陸水への影響を考えた場合、最初にpHが低下するのは、溪流水であると考えられる。長期間に渡って徐々に進行する酸性雨の陸水影響のような現象の解明には、過去のデータは貴重なものとなるが、溪流水の水質に関する調査研究はほとんど実施されていない。調査を行っている屋久島において河川水のpHは低いが、いつから低下したのか、低下傾向にあるかを判断するための過去のデータが見当たらない。このため、現在の溪流水の水質を面的に把握する調査も行った。

3. 屋久島の溪流河川の酸中和能

屋久島においては、1999年10月に5回目の調査、2000年9月に6回目の調査を行った。調査地点数は各調査で異なっているが、6回とも調査を実施した9地点について、1999年度と2000年度のpHと酸中和能の値を前4回（1997年3月、1998年3月、1998年7月、1999年3月）の最小値、最大値とともに表1に示した。酸中和能は、試水100mLに酸を1.0mL添加した場合のpHの値¹⁾で表している。pH、酸中和能とも1999年と2000年の調査では、前4回とほぼ同程度か若干高めであった。6回の調査のうち、5回は流量安定時であり、1回が降雨後の流量増大時であった。流量増大時を除いた5回のpHの変動の幅は少なく、屋久島の溪流河川は、ほぼ一年を通して安定した水質だと考えられる。また、調査を実施したこの4年間では、pH、酸中和能の減少傾向は確認できていないが、依然として

表1 屋久島の河川水のpHと酸中和能

| 地点名 | PH | | | +0.001N | | | +0.01N | | |
|-------------|------|------|-----------|---------|------|-----------|--------|------|-----------|
| | 1999 | 2000 | 1997-1998 | 1999 | 2000 | 1997-1998 | 1999 | 2000 | 1997-1998 |
| 宮之浦川湯川橋 | 6.6 | 6.5 | 6.2-6.5 | 6.4 | 6.3 | 5.7-6.2 | 4.3 | 4.4 | 4.1-4.4 |
| 宮之浦川ビーナンクボ* | 6.4 | 6.3 | 6.0-6.5 | 6.0 | 6.1 | 5.4-6.3 | 4.2 | 4.3 | 4.1-4.3 |
| 白谷川 | 6.5 | 6.5 | 5.8-6.5 | 6.2 | 6.2 | 5.2-6.2 | 4.2 | 4.3 | 4.1-4.4 |
| 半山川 | 6.2 | 6.3 | 6.0-6.3 | 6.0 | 6.0 | 5.6-6.1 | 4.2 | 4.2 | 4.1-4.2 |
| 瀬切川 | 6.5 | 6.4 | 6.3-6.5 | 6.2 | 6.1 | 6.1-6.2 | 4.2 | 4.3 | 4.2-4.3 |
| 小楊子川 | 6.7 | 6.4 | 6.3-6.6 | 6.5 | 6.2 | 6.1-6.4 | 4.3 | 4.4 | 4.2-4.4 |
| 鯛の川 | 6.3 | 6.2 | 5.7-6.6 | 5.8 | 6.0 | 5.5-6.4 | 4.1 | 4.2 | 4.1-4.3 |
| 鯛の川上流左支川 | 6.2 | 6.1 | 5.9-6.2 | 5.7 | 5.7 | 5.3-5.9 | 4.2 | 4.2 | 4.1-4.2 |
| 鯛の川上流右支川 | 6.2 | 6.2 | 6.0-6.1 | 5.8 | 5.8 | 5.4-5.9 | 4.1 | 4.2 | 4.1-4.3 |

1997-1998は、最小と最大

pHも6.2~6.7と低く、酸中和能も小さな値であり、今後、pHが急激に低下する可能性は否定できない。

4. 屋久島における水質の連続観測

今までの調査において、pHと酸中和能の最小値のほとんどは1999年の3月の調査であった。この時は、降雨に伴う流量増加時であり、その影響と考えられる。降雨に伴う流量増大時のpH減少は、海老瀬が屋久島宮之浦川における降雨時調査において観測している²⁾。しかし、降雨時の連続観測は、多大な労力がいることと、溪流河川においては危険な場合もあることから水質自動観測装置を用いた水質の連続観測が行えるかどうかについての検討を鯛の川上流の右支川と半山川において開始した。

装置は、電源供給部、制御・記憶部、測定センサーから成り立っている。電源供給部は、無電源地帯であるため、太陽電池パネルを用い、制御・記録部のバッテリーに充電する構造になっている。制御・記録部にはCampbell社のCR10Xを用い、各水質を1時間間隔で、降水があった場合は10分間隔で記録するように設定した。測定センサーは、河川水中にpH、電気伝導率（導電率）、水温、水位の4種類のセンサーを入れた。このうち、電気伝導率は、屋久島では非常に低く、2mS/m以下の河川が多い。このため、0~20mS/mが0~1Vの出力になる変換器内蔵型電気伝導率計（東亜電波、ECA-1001H）を用いた。また、降水量測定のための雨量計も同時に設置しCR10Xに記録されるようにした。

連続観測装置は、1999年10月に設置し、2000年9月末にデータの回収を行った。設置地点の鯛の川上流は標高約1350mで、冬季にはかなりの積雪になり、制御・記録部も雪の中に埋まってしまったと考えられるが、制御・記録部および電源供給部は正常に作動していた。しかし、予想していた以上に水位が上昇した結果と考えられるが、2000年9月の回収時にセンサー固定部が壊れてしまっていた。このため、水位の正確な観測はできていない。また、2000年7月31日の降雨に伴う流量増大時に水温とpHのセンサーも壊れてしまい、以後のデータは回収できていない。

図1に回収したデータを示す。屋久島は降水量が多く、特に内陸部では年平均8000mm以上の降水量があるといわれている。降水量の観測結果は、1999年10月28日から2000年9月28日の11ヶ月間で7957mmであった。降水量については、ほぼ正確に観測がなされたものと考えられる。水位については、水位センサーが固定されておらず、移動できる状態になっていた。そのため、4月末から6月上旬のように基準水位が変わってしまっているが、相対的な水位変動は観測できていると考えられる。降雨により最大で約80cmの水位上昇を観測した。水温センサーについても固定されない状態になっており、必ずしも水温を測定していたとはいえないが、冬季に低下し、その後上昇している傾向を観測することができた。電気伝導率については、センサーに損傷がなかったことから正しい値が観測できていると考えられる。なお、ここで示した値は水温による補正を行っていない。11月から3月初旬にかけては、降水に伴う水位増加時に電気伝導率の低下が見られていない。この時期は積雪があり、そのことが影響しているものと考えられる。3月中旬以降は、降雨に伴う水位上昇時に電気伝導率の低下、および、無降雨期間の電気伝導率の上昇が顕著に見られた。降雨時には電気伝導率が $10 \mu\text{S/cm}$ 以下になることも多く、他の河川と比べても非常に低い値となっている。pHについては値は観測できたが、正しい値とは考えられず、図示することは省略した。他の河川においても連続観測を実施しているが、pHに関しては週1回程度のメンテナンスを行わ

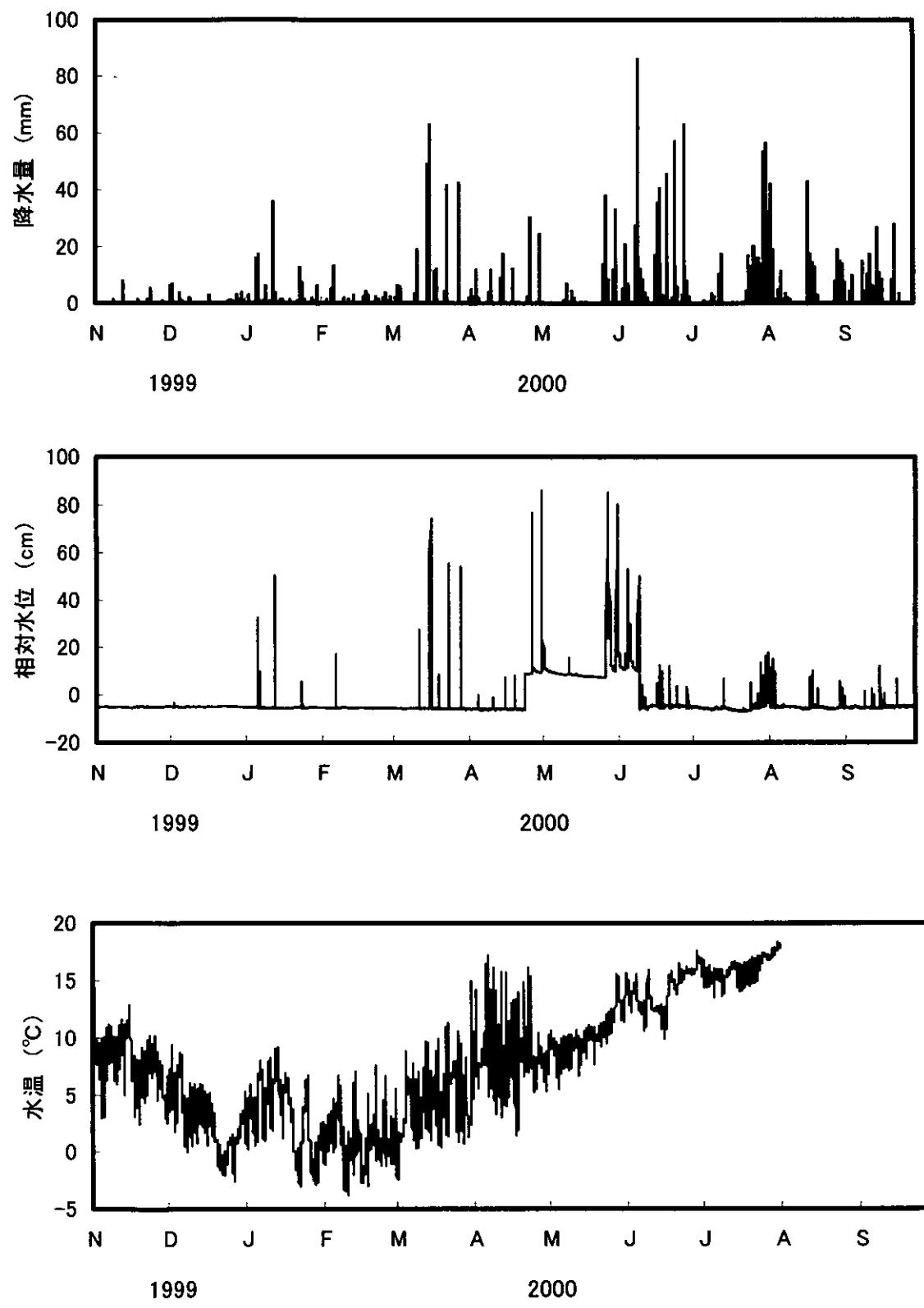


図1 鮎の川での連続観測結果 (降水量、水温、水位)

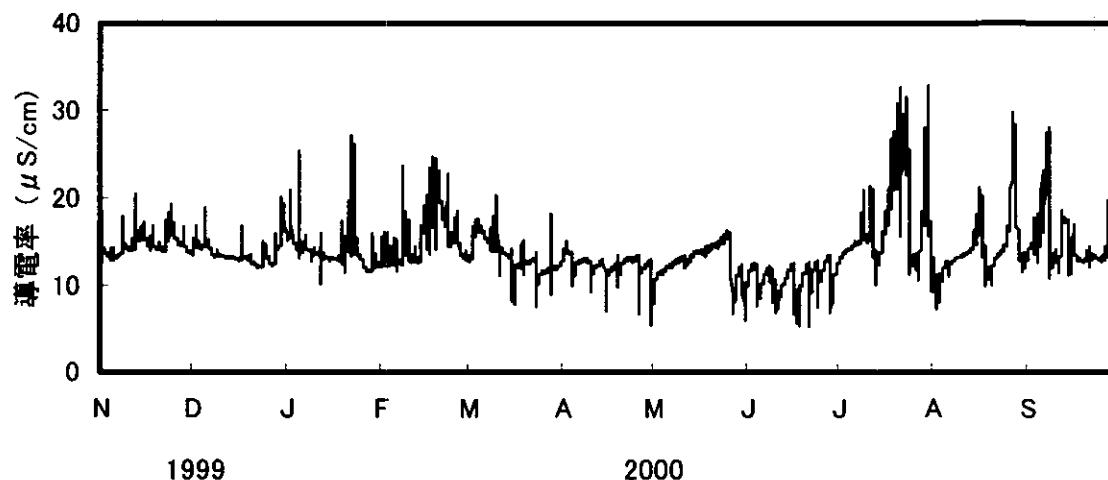


図1 鯛の川での連続観測結果 続き（導電率）

ないと正確な値は観測できない。電気伝導率とpHには相関関係が見られ、電気伝導率が低いときにはpHも低下することから、降水に伴う導電率低下時には、pHの値も下がっていたと推察される。

図2に2000年1月12日の降雨時の10分間隔の連続観測データの値を示す。降水の増加に伴う水位の上昇を観測できている。pHの値は、1999年10月以降に校正を行っていないため必ずしも正しくはないが、この降雨時にpHが約0.5低下している。表1に示したように鯛の川右支川の流量安定時のpHは6.2程度であり、降雨時には5.5近くにまで低下する可能性のあることを示している。ま

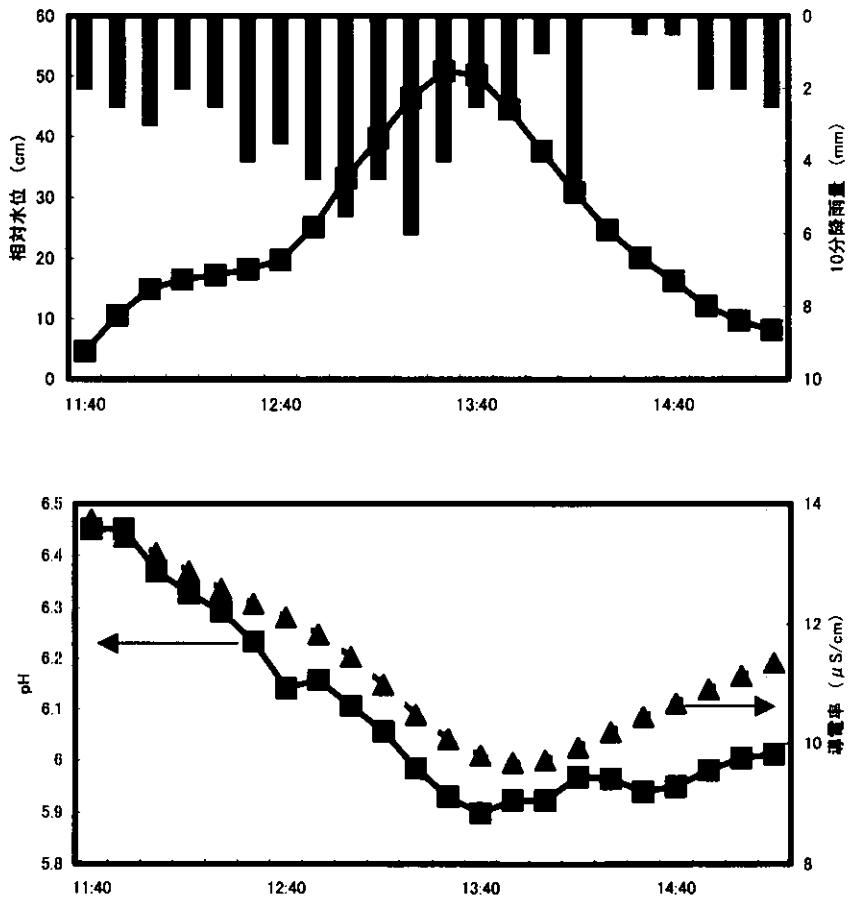


図2 鯛の川での降雨時の水質変化

た、電気伝導率も $4\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度低下し、最低で $9.7\mu\text{S}/\text{cm}$ になった。

ここでは、鯛の川上流に設置した連続観測装置の観測データをもとにして、水質の連続観測の可能性について検討を行った。半山川においても同様に連続観測データが得られている。電源供給部、制御・記憶部に関しては、無電源の場所においてメンテナンスを行わなくても十分使用に耐え得ることができた。また、水位、導電率、水温については、センサーの設置を適切に行えば、連続観測が可能であることがわかった。しかし、pHについては、メンテナンスフリーでの観測は非常に難しくセンサーの開発から取り組む必要がある。しかし、水温、水位、電気伝導率のデータだけでも、降雨時の水質変化も含めて貴重な情報を得ることは可能であり、アクセスの悪い山地溪流河川のモニタリングには、連続観測装置は有効であると考えられる。

5. 氷ノ山周辺の溪流水調査

面的に溪流水の水質を評価するための調査を、1999年度は氷ノ山周囲の溪流水について、実施した。調査は、原則として、秋季の平水時に行うこととし、1999年10月19日から22日に実施した。調査地点は、5万分の1の地形図をもとに支流を選定し、上流に人家、田畠等人为的汚濁源がない地点までさかのぼり、調査地点とした。調査場所は、図3に示したように、兵庫県と鳥取県の県境に位置する氷ノ山（標高1510m）とその北側にある扇ノ山（標高1310m）の周囲であり、合計109の溪流河川でサンプリングを行った。現地では、水温、導電率を導電率計で測定とともに採水を行った。分析は、フローpH測定法によるpH、段階別酸緩衝能、イオンクロマトグラフによる陽イオン・陰イオン、アルカリ度等について行った。

調査河川のpHは6.8から8.1の範囲であり、すでに酸性化した溪流河川はなかった。段階別酸緩衝能で、酸性化の可能性がある河川とされる試水100mlに対して0.1Nの酸1mlの添加でpHが6.0以下になった河川は4河川のみであった。残りの105河川は、今のところ酸性化の可能性のない河川と判断され、酸性化の可能性の大きな河川ではなく、この地域の溪流水は酸性化の可能性が少ないとされた。

図4に陽イオンと陰イオ



図3 氷ノ山周辺溪流河川調査地点

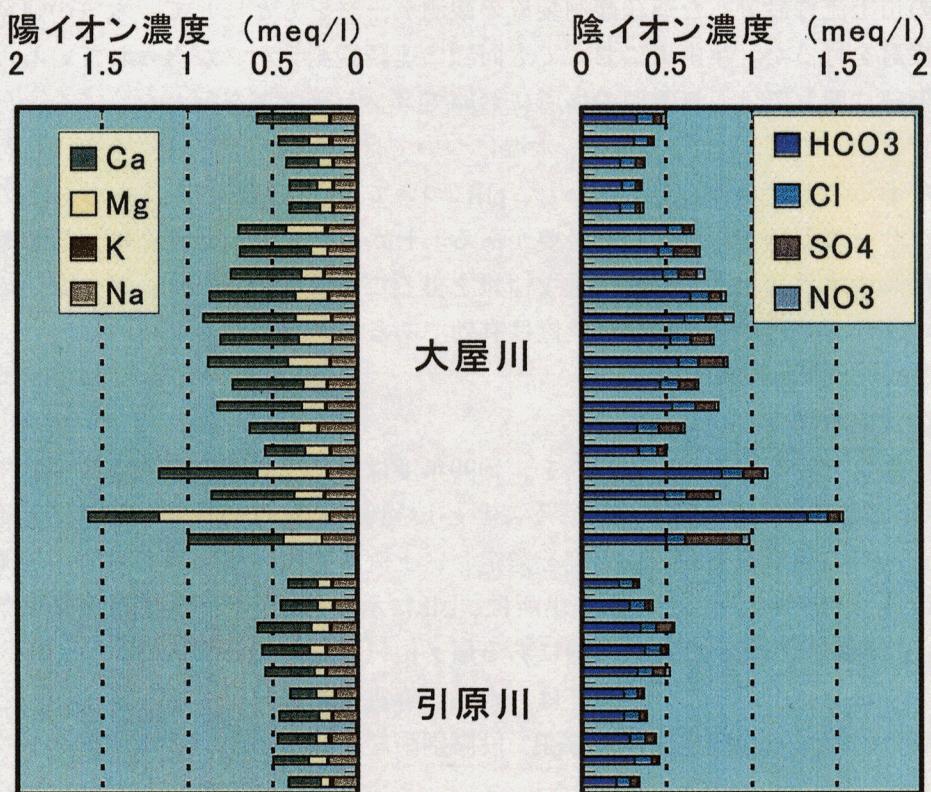


図4 陽イオンと隣イオンの濃度

ンの値の一例として、調査地点南東部の大家川水系と引原川水系について示した。調査河川の全イオン当量は、 $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/L}$ の範囲であった。陽イオンでは、 Ca^{2+} の占める割合の大きな溪流河水が多く、次いで Na^+ 、 Mg^{2+} であり、 K^+ の割合は小さかった。一部の溪流水では、 Mg^{2+} が、 Ca^{2+} と同程度の濃度を示していた。隣イオンについては、 HCO_3^- の占める割合が大きく、次いで SO_4^{2-} または Cl^- であり、 NO_3^- の濃度は低かった。図5には調査を行った溪流水のハイパーダイヤグラムを示した。陽イオンに占める $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ の合計の比率は51%から90%であった。一方、隣イオンに占める HCO_3^- の（アルカリ度）の比率は12%から87%と広い範囲に分布し、 HCO_3^- の比率の低い地点は、 HCO_3^- の濃度も低く、酸緩衝能も小さかった。また、多くの溪流水では、 Ca^{2+} と Mg^{2+} は HCO_3^- によってバランスされていた。

このような、人為的な汚染のない地点での面的な

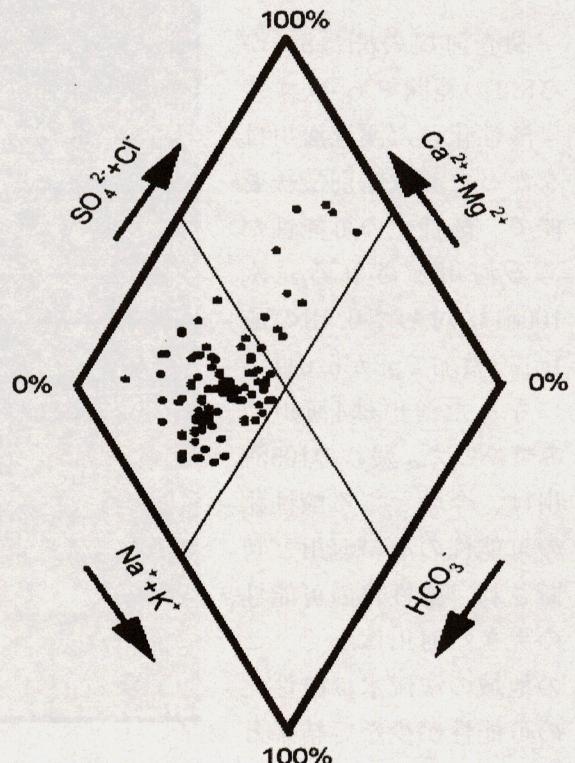


図5 水ノ山周辺溪流水のハイパーダイヤグラム

溪流水の調査により、現時点でのバックグラウンドとしての溪流水の水質が把握できるとともに、酸性雨による陸水への影響が現れやすい溪流水を発見することが可能になる。

6. 引用文献

- 1) 佐竹研一編：酸性雨研究と環境試料分析－環境試料の採取・前処理・分析の実際－（2000），
井上隆信、佐竹研一：陸水の酸緩衝能測定，81-91
- 2) 海老瀬潜一（1996）：屋久島溪流河川の晴天時・洪水時水質への酸性雨の影響，環境科学会誌，9，377-391

[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 佐竹研一編：酸性雨研究と環境資料分析－環境試料の採取・前処理・分析の実際－（2000），
291ページ，愛智出版
佐竹研一：酸性雨研究と環境分析化学，1-8
井上隆信、佐竹研一：陸水の酸緩衝能測定，81-91

(2) 口頭発表

- ① 佐竹研一：第64回日本陸水学会（1999）「酸汚染と湖沼の酸性化」
- ② 井上隆信、佐竹研一：第64回日本陸水学会（1999）「酸性降下物の溪流水への影響」
- ③ 井上隆信、駒井幸雄：第65回日本陸水学会（2000）「氷ノ山周辺の溪流水の水質特性」

(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