

長崎県における河川の酸性化

森 淳子・近藤幸憲・竹野大志・白井玄爾
寺田悌三ⁱ・重松敏彦ⁱ・山口文春ⁱⁱ

Acidification of River in Nagasaki Prefecture

Atsuko MORI, Yukinori KONDO, Taiji TAKENO, Genji SHIRAI
Teizo TERADA, Toshihiko SHIGEMATSU and Fumihiro YAMAGUCHI

KeyWords: acid precipitaion, river, pH, alkalinity, Nagasaki

キーワード：酸性沈着物、河川、pH、アルカリ度、長崎

はじめに

酸性沈着物の陸水への影響は、1960年代頃から欧州北部や米国北東部、カナダなどで顕在化し、河川・湖沼の酸性化に伴う魚類の減少などの生態系への被害が発生している¹⁾。

環境庁第3次酸性雨対策調査結果²⁾によると、国設対馬及び五島酸性雨測定所における第3次調査期間(平成5~9年度)の平均pH値はいずれも4.8となっており、全国平均値と同じ値であった。主たる酸性成分である硫酸イオンの期間平均濃度は、それぞれ1.69mg/l、1.76mg/lとなっており、全国平均値(1.84mg/l)と同等レベルの値となっている。これは、すでに被害が報告されている欧米での値に匹敵するものであり、長崎県においても、酸性雨の地上環境への影響が懸念されている。

著者らは前報³⁾において、長崎県下河川の環境基準点において河口水の酸性沈着物に対する感受性を調査した。その結果、五島列島福江島一ノ川、中須川、鰐川、大河原川など、花崗岩類を基盤とする河川において、酸性雨に対する感受性が高いことが明らかとなった。

環境基準点は、一般に人为的な影響を反映するよう河口に近い地点に設定されているため、酸性沈着物の自然生態系への影響を見る調査地点としては望ましくない。そこで、環境基準点での調査で感受性が高いと判断された五島の河川において、溪流水を含む詳細調査を実施することとした。

今回対象とした五島列島福江島は、約1500万~1

000万年前、火山活動により隆起した五島層群に酸性火山岩である花崗岩が地層に入ることで形成された。したがって、基盤地質は花崗岩からなり、そのうえに表層地質と土壤が被覆している。花崗岩は、一部表層にも露出しており、その面積は、大河原川の集水域の約10%、鰐川の約40%、中須川の約5%、一ノ川の約20%を占めている。なお、一ノ川流域中上流に立地する五島鉱山は、花崗岩が気成~熱水交代作用を受けて形成されたろう石の採掘現場である⁴⁾。調査対象河川の流域はおおむね乾性褐色森林土壤に覆われている。乾性褐色森林土壤は、他の褐色森林土壤に比べてpHが低く、塩基の供給も期待できず緩衝能が低いとされている⁵⁾。

調査方法

現地における採水は平成12年9月18日に行った。調査地点を図1, 2に示すとおり大河原川、鰐川、中須川については、環境基準点に加え、最上流地点で採水を行った。鉱山の影響が考えられる一の川については、鉱山からの流入水の影響を考慮して、最上流と環境基準点の他に5地点で採水を行った。pHについては現地で直ちに測定し、他の項目は別途検体を衛生公害研究所に冷蔵輸送して翌日分析に供した。分析を行った項目と方法は表1のとおり。

土壤による酸性雨の中和能が発揮される際、健全な森林が存在することが重要である。そこで、福江島を対象に衛星データの解析により、森林活性度を評価した。衛星データは米国政府所有のランドサット5

i 長崎県五島保健所

ii (株)扇精光

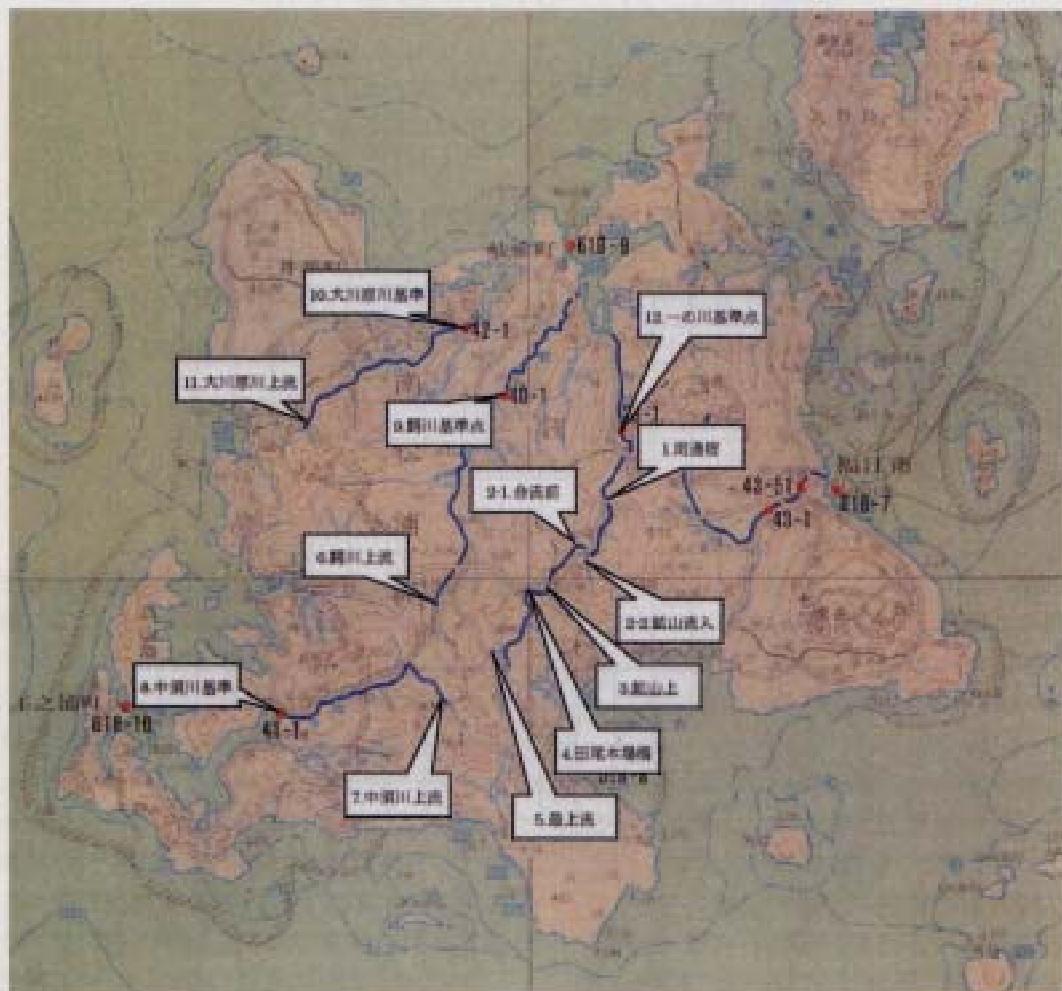


図1 五島河川調査地点

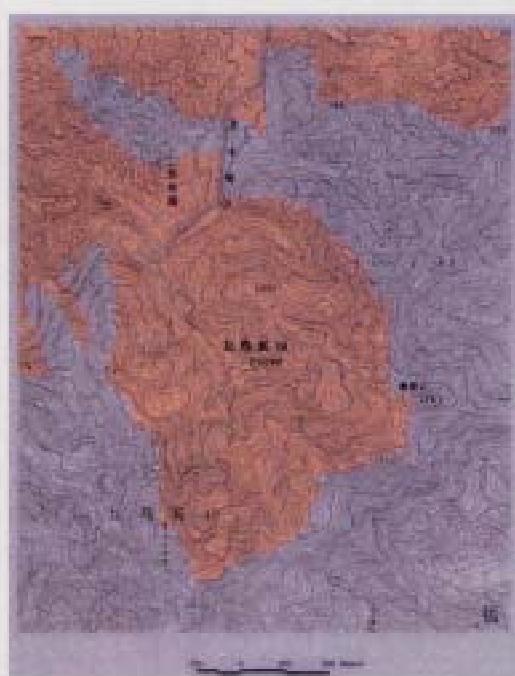


図2 五島鉛山周辺（網掛け部分は集水域を示す）

表1 分析項目と方法

項目	分析方法	
pH	JIS K0102	ガラス電極法
電気伝導度	電気伝導度計	
総アルカリ度	上水試験法	MR混合指示薬による (変色点pH4.8)
SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	JIS K0102	イオンクロマトグラフ法
NO ₂ ⁻	JIS K0102	ナフチルエチレンジアミン吸光光度法
NH ₄ ⁺	JIS K0102	インドフェノール青吸光光度法
Na,K,Ca,Mg	JIS K0102	フレーム原子吸光法
H ₂ SiO ₃	温泉試験法	モリブデン黄吸光光度法
Cd,Pb,Zn,Cu,Cr	JIS K0102	電気加熱原子吸光法

号のTMセンサーデータを宇宙開発事業団を通じて購入し、衛星データ解析アプリケーションER Mapper 5.0を用いて処理した。ランドサット5号のTMセンサーデータは青色から短波長赤外まで7つの波長帯バンドから構成されるが、バンド3(赤色)とバンド4(近赤外)を用いて、次式により正規化植物活性指標(NDVI)を求めることができる。

$$\text{NDVI} = \frac{\text{band}4 - \text{band}3}{\text{band}4 + \text{band}3}$$

調査結果

1 衛星データの解析

衛星データは、1985年から2000年までの撮影されたものから、撮影時快晴であり五島列島付近に雲等の影響のない良好な画像を30枚購入した。これらについてNDVIによって分類し、疑似カラー表示した。この中からできるだけ新しくかつ四季を代表する画像を4枚選び、図3に示した。これらの画像では、暖色に

分類された画素が、植物活性が高いことを示す。逆に寒色系画素は水域や都市部や裸地等の植物活性が低いことを表す。図中円内は五島鉱山を示す。裸地である鉱山は四季を通じ青く表示され、植物活性が低いことが示されている。

2 現地調査結果

現地調査結果を表2に示す。

今回の調査では、一ノ川「合流前」「鉱山流入水」「雨通宿」「一ノ川環境基準点」の4地点で環境基準(pH6.5~8.5)の低限を下回るpH値が観測された。「鉱山流入水」は五島鉱山が立地する山から本流に流入する河川水であり、付近の河川水は青色に着色して見えた。「合流前」はこの鉱山流入水との合流直前の地点であるが、pHが5.9まで低下していることから、鉱山が立地する集水域の影響を受けているものと推測される。これより上流地点である「最上流」「田尾

表2 現地調査結果

地点名	地図番号	採水年月日	時刻	気温 ℃	水温 ℃	pH
一ノ川最上流	5	H12.9.18.	11:10	25.5	17.5	6.6
田尾木場橋	4	H12.9.18.	10:55	23.5	21.7	6.6
鉱山上	3	H12.9.18.	10:50	23.5	20.5	6.5
合流前	2-1	H12.9.18.	10:30	25.5	20.3	5.9
鉱山流入水	2-2	H12.9.18.	10:30	28.0	20.3	4.0
雨通宿	1	H12.9.18.	10:10	25.0	19.5	5.6
環境基準点	12	H12.9.18.	13:05	23.5	21.0	6.2
鰐川上流	6	H12.9.18.	11:00	26.5	19.7	6.6
環境基準点	9	H12.9.18.	12:40	24.5	22.5	7.7
中須川上流	7	H12.9.18.	11:30	23.0	18.5	6.6
環境基準点	8	H12.9.18.	12:00	26.5	21.0	6.9
大川原川上流	11	H12.9.18.	11:45	24.5	18.5	6.6
環境基準点	10	H12.9.18.	12:10	23.5	21.6	6.7

■ 環境基準不適合

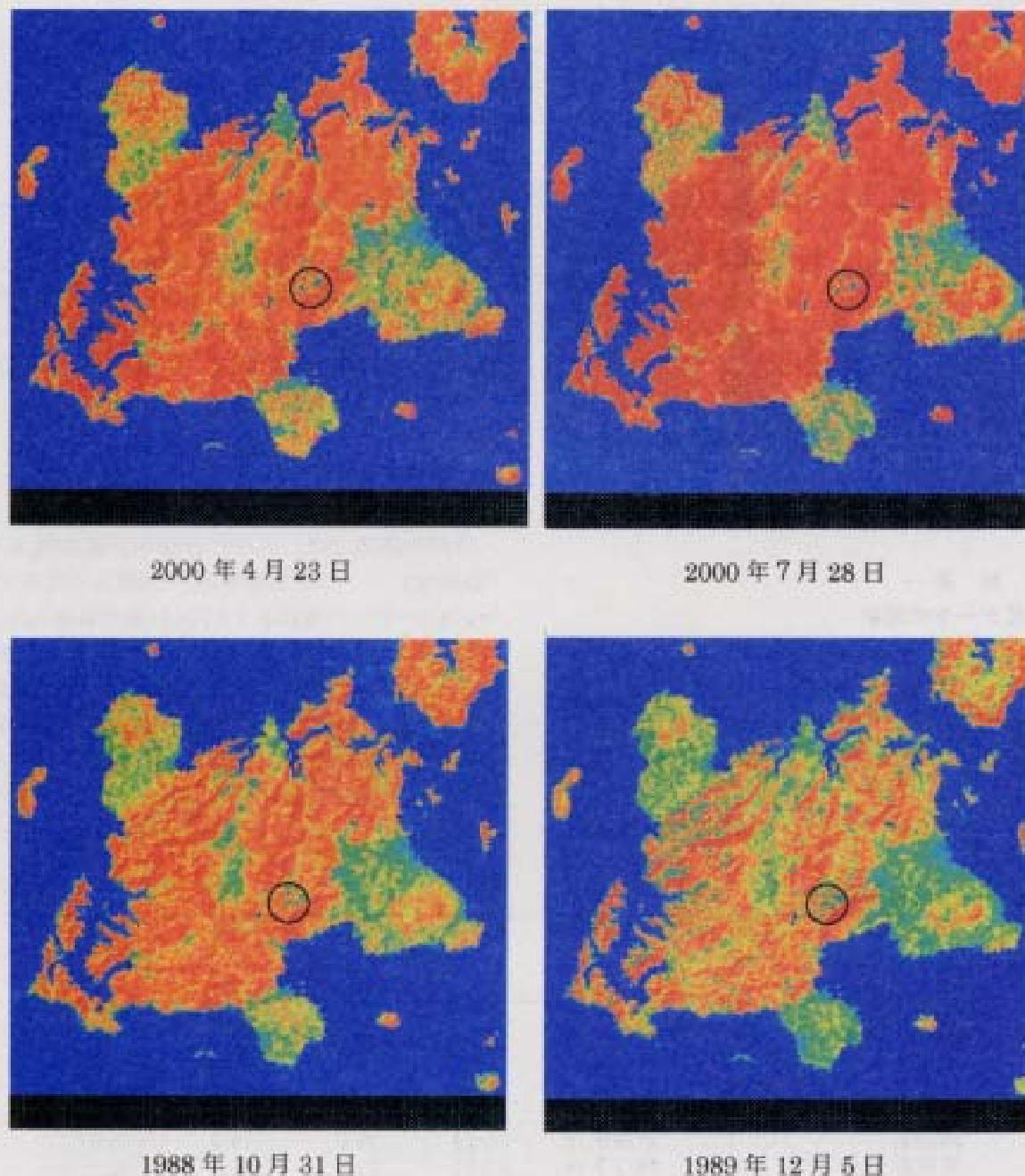


図3 福江島の植物活性度
【衛星データ所有:米国政府、衛星データ提供:Space Imaging EOSAT/宇宙開発事業団】

木場橋」「鉱山上」地点では、pHはやや低めながら環境基準の範囲内であり、多数のハヤなどの小魚、ハゼ、カワニナ、トビケラの巣などが認められた。「田尾木場橋」地点は蛍の生息地として知られている。鉱山水流入後、1.7km下流の「雨通宿」でpH5.6、4.7km下流の「環境基準点」でpH6.2を観測した。鉱山流入水の影響を受けたと思われる地点では、若干のトビケラが生息するのみであった。

3 主要成分分析結果

表3に主要成分の分析結果を示す。また、図4には、主要成分の組成を当量濃度で示した。

鰐川、中須川、大川原川では、上流と環境基準点

において、 Ca^{2+} 等、若干の濃度差があるものの、他の項目では上流と環境基準点において濃度の差がなかった。一ノ川では合流前と、「雨通宿」の各成分の当量濃度総和は上流水の約1.5倍、鉱山流入水では約4倍以上であった。「鉱山上」地点より上流の地点では SO_4^{2-} 濃度は3~4mg/lであったのに対し、鉱山の流域にかかる合流前では17.9mg/lまで上昇し、鉱山流入水では、94.7mg/lに上った。その下流の「雨通宿」で22mg/l、環境基準点でも18.8mg/lで、上流域の濃度には回復していない。他の陰イオンの濃度上昇がないことから、鉱山流域からの SO_4^{2-} の流れ込みがpH低下の原因であると推定される。

表3 主要成分分析結果

地点名	電気伝導率 mS/m	アルカリ度 mg/l	SO_4^{2-} mg/l	NO_3^- mg/l	NO_2 mg/l	Cl mg/l	NH_4^+ mg/l	Na^+ mg/l	K mg/l	Ca^{2+} mg/l	Mg^{2+} mg/l
一ノ川最上流	6.19	10.0	3.10	0.53	<0.005	9.65	<0.01	6.1	1.5	3.4	1.3
田尾木場橋	6.31	10.8	3.43	0.31	<0.005	9.10	<0.01	6.0	1.6	4.7	1.6
鉱山上	6.60	10.0	4.00	0.44	<0.005	9.36	<0.01	4.5	1.5	4.0	1.4
合流前	8.58	2.4	17.94	0.84	<0.005	9.53	<0.01	7.5	1.8	5.7	2.8
鉱山流入水	25.90	0.0	94.76	0.80	<0.005	9.55	<0.01	7.4	2.0	16.2	9.4
雨通宿	9.30	2.0	22.25	0.97	<0.005	9.66	<0.01	8.4	2.0	5.6	2.7
環境基準点	8.81	4.0	18.83	0.75	<0.005	8.98	<0.01	6.3	1.4	4.6	2.3
鰐川上流	7.32	12.4	3.92	0.35	<0.005	11.14	<0.01	6.8	1.6	3.8	1.2
環境基準点	8.90	16.0	5.34	0.89	<0.005	12.97	<0.01	9.8	1.9	6.4	1.8
中須川上流	8.30	14.0	5.69	0.40	<0.005	11.61	<0.01	7.2	1.5	4.2	1.7
環境基準点	8.03	13.8	4.12	0.53	<0.005	12.45	<0.01	9.7	1.6	5.3	1.8
大川原川上流	8.24	6.4	5.91	0.27	<0.005	16.70	<0.01	8.7	1.5	3.0	1.7
環境基準点	9.33	16.0	5.61	1.15	<0.005	14.10	<0.01	8.0	1.7	6.1	1.8

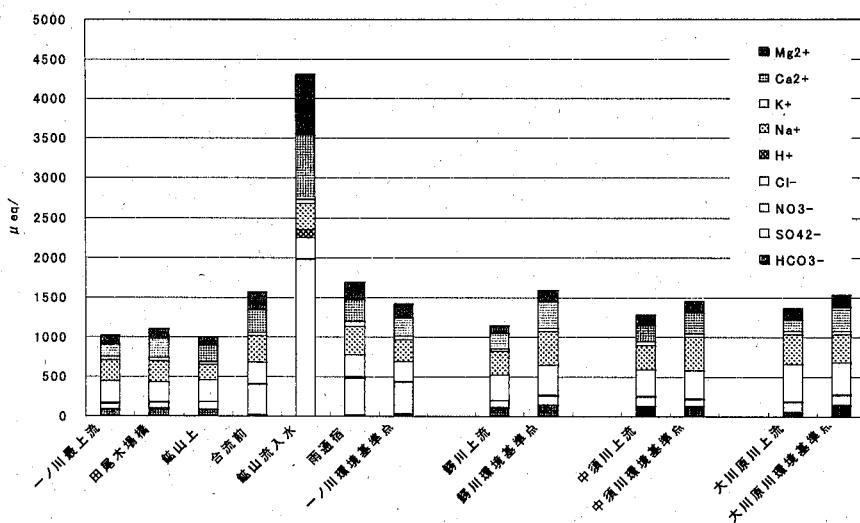


図4 河川水中の主要成分当量濃度組成

4 酸性沈着物中和能

米国では、酸性沈着物の影響を受けやすい陸水の条件として、アルカリ度 $\leq 200 \mu\text{eq/l}$ やアルカリ度/ $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \leq 0.2$ などが示されている^{6,7)}。今回の結果

をこれらの評価基準に照らしてみると、表4に示すとおり、アルカリ度では全地点、アルカリ度/ $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ の指標では、一ノ川の「合流前」「鉱山流入水」「雨通宿」「環境基準点」が感受性を受けやすい地点と判断

された。

Satakeら⁸⁾による酸中和能力評価方法を用い、検査した結果を図5に示した。上記4地点以外の検体では検体100mlに対し0.001N硫酸1mlの添加(pH7の中性水にpH4.7の酸性水を1:1混合した状態の再現)でも緩衝能力を示し、pHの環境基準を下回ることはなかった。それに対し、一ノ川の「合流前」「鉱山流入水」「雨通宿」「環境基準点」は、pH6を下回る低い値を示した。

5 ケイ酸分析結果

酸性沈着物の中和反応には、大きく分けて土壤中の陽イオン交換反応によるものと、鉱物の化学的風化によるものがあると考えられている。たとえば、長石は水素イオンと水と反応して、アルカリ金属類、カ

表4 酸性雨緩衝能計算結果

地点名	アルカリ度 ($\mu\text{eq/l}$)	アルカリ度 (Ca+Mg)
一ノ川最上流	125.0	0.46
田尾木場橋	135.0	0.37
鉱山上	125.0	0.40
合流前	30.0	0.06
鉱山流入水	0.0	0.00
雨通宿	25.0	0.05
環境基準点	50.0	0.12
鰐川上流	155.0	0.53
環境基準点	200.0	0.43
中須川上流	175.0	0.50
環境基準点	172.5	0.42
大川原川上流	80.0	0.27
環境基準点	200.0	0.44

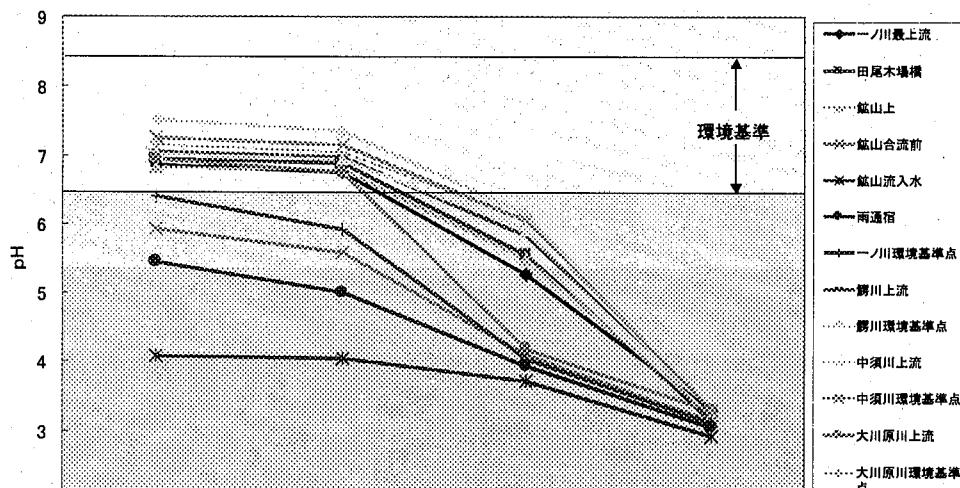


図5 試水100mlに硫酸を1ml添加した場合のpHの変化(2000年9月19日)

オリナイト及びオルトケイ酸を生成する。このように、ケイ酸は、陽イオン交換によっては供給されず、風化に対して極めて安定である石英を除く鉱物の風化によってのみ供給されるので、風化速度を評価する上で有効な指標である。

表5にケイ酸分析結果を示す。検水中のSiO₂をモリブデン法により比色定量し、メタケイ酸として換算した。比較対照として、比較的風化に対し不安定とされる輝石安山岩を基盤とする長崎県多良見町伊木力川の測定結果を併せて示した。五島の河川は、伊木力川と比較し、メタケイ酸濃度が約5~6割であった。

基盤地質の鉱物による酸性沈着物の中和反応は、土壤の中和反応に比べ、弱い酸性雨を半永久的に中和できるとされている。今後、県下河川水のケイ

酸の測定を実施すれば、基盤地質の風化に対する不安定度すなわち酸に対する中和作用の強さを評価する上で有効な指標となると考えられる。

6 重金属

一般に、河川水が酸性に傾く要因としては、地質、腐植酸、温泉、鉱山、酸性雨の影響が考えられる。欧米では、石炭や硫化物の採掘跡のイオウが自然酸化し、強酸性でかつ重金属を含んだ水がしみ出し、深刻な環境問題を起こしている。

今回低いpHを観測した一ノ川流域の試料について重金属を測定した結果を表6に示す。すべて長崎県で定める報告下限値未満であった。

表5 メタケイ酸分析結果

地点名	H ₂ SiO ₃ mg/l
一ノ川最上流	19.95
田尾木場橋	12.68
鉱山上	13.70
合流前	13.78
鉱山流入水	16.95
雨通宿	14.80
環境基準点	16.20
鰐川上流	22.45
環境基準点	18.40
中須川上流	18.27
環境基準点	20.32
大川原川上流	10.05
環境基準点	12.22
伊木力川 St.1	26.50
St.2	26.31
St.A	25.97
St.B	30.15
St.C	27.33

表6 重金属分析結果

	Cd mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l	Cu mg/l	Cr mg/l
一ノ川最上流	<0.001	<0.005	<0.02	<0.01	<0.005
田尾木場橋	<0.001	<0.005	<0.02	<0.01	<0.005
鉱山上	<0.001	<0.005	<0.02	<0.01	<0.005
合流前	<0.001	<0.005	<0.02	<0.01	<0.005
鉱山流入水	<0.001	<0.005	<0.02	<0.01	<0.005
雨通宿	<0.001	<0.005	<0.02	<0.01	<0.005
環境基準点	<0.001	<0.005	<0.02	<0.01	<0.005

まとめ

今回対象とした4河川は、いずれも水質環境基準A類型に指定された河川である。過去10年間の水質をみると、中須川で平成9年度、鰐川で平成6年～10年度でBODの環境基準値をわずかに超過した以外は、BODの75%値は2.0mg/l以下の値で推移している。しかし、今回米国の基準や、酸を添加する方法による酸性沈着物への感受性という観点からの調査によって、対象4河川は上流から下流に至るまで、酸性沈着物に対し、感受性の高い水質を有することが明らかとなった。また、五島鉱山からの流入水は、pH4、硫酸イオン濃度94mg/lという酸性度の高い水質であることが明らかとなった。

一般に河川水が酸性化する要因としては、①地質因子(酸性岩地域からの河川水はpHが幾分低い)②腐植酸による低pH(植物の遺骸の不完全な分解によって生ずる腐植酸による。水は褐色を呈する)③無機酸性水(酸性温泉、硫化物鉱山廃水の影響)④酸性雨の影響の要因があげられる。

今回の調査結果では、五島に沈着する酸性雨の硫酸濃度に対し、鉱山流入水ははるかに高濃度であ

った。Satakeら⁹⁾が報告した日本の酸性河川はいずれも火山起源の硫酸や塩酸によるものとされている。高野ら¹⁰⁾は、長野県須坂地方では廃鉱山の硫化物の自然酸化によって、pH2～3台を示す酸性河川が存在することを報告している。またその水質分析の結果、硫酸濃度で最高930mg/lにのぼる水質を示すことを報告している¹¹⁾。

今回明らかになった酸性河川の原因については、鉱山廃水、地質の硫黄含有量を含め更に詳細な調査が必要であるが、一ノ川の環境基準点は福江市水道取水口にあたることから、覆土、緑化、土壤の改良、中和処理を含め、対策の検討が望まれる。

参考文献

- 1) 大喜多敏一(1987)酸性雨の歴史、気象研究ノート, 158, 1-6.
- 2) 酸性雨研究センター(1999), 環境庁第3次酸性雨対策調査データ集(平成5年度～平成9年度)
- 3) 森 淳子, 本多邦隆(2000)長崎県衛生公害研究所報, 45, 71-74.
- 4) 長崎県土地対策室(1981)離島新興開発地域土地分類基本調査、三井楽・福江・玉之浦・富江・男島及女島。
- 5) 環境庁水質保全局、(社)日本土壤肥料学会(1984)酸性雨の土壤への影響予察図。
- 6) Hendrey,G.R.et.al.(1980)Geological and hydrochemical sensitivity of the eastern United States to acid precipitation, USEPA-60 0/3-81-204.
- 7) Schindler,D.W.(1988)Effects of acid rain on freshwater ecosystems, *Science*, 239, 149-157.
- 8) Satake,K.,Inoue,T.,Kasasaku,K.,Nagafuchi,O. and Nakano,T.(1998)Monitoring of nitrogen compounds on Yakushima Island, a world national heritage site, *Environmental Pollution*(in press).
- 9) Satake,K.,Shibata,K. and Band,Y.(1990)*Aquatic Botany*, 36,325-341.
- 10) 高野憲一(2000)日本環境教育学会第11回大会発表要旨集, 108.
- 11) 須坂水の会(2000)(財)トヨタ財團1998年度市民活動助成事業報告書「特異的酸性水域における実態調査および鉱毒水問題の再考」, pp 88.