

# 長崎県における酸性沈着物の河川への影響

森 淳子・本多 邦隆

## Effects of Acid Precipitation on Rivers in Nagasaki Prefecture

Atsuko MORI and Kunitaka HONDA

Key Words: acid precipitation, 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<sup>1)</sup>。

平成11年度衛生公害研究事業「東アジア規模の粒子状物質研究」の一環として、長崎県における酸性沈着物の水環境へ与える影響について調査した。

### 調査方法

長崎県公共用水域水質測定計画における、健康・特殊項目測定の機会を利用し、1999年6月、8月、12月に各保健所より搬入・送付される河川水の検体及び該当月に水質科において採水した河川水の検体をあわせた各月49検体を対象とした。

アルカリ度は衛生試験法注解に定める方法によ

り、水中のアルカリ分全部を0.02N  $H_2SO_4$  で滴定し、 $CaCO_3$  の量として求めた。他の成分については原則としてJIS K0102によった。即ちpH、電気伝導率は電極法、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $Cl^-$ はイオンクロマトグラフ法、 $NH_4^+$ はインドフェノール法、Na、K、Ca、Mgはフレーム原子吸光法にて測定した。

### 結果と考察

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 $\leq 200 \mu eq/L$  やアルカリ度/(Ca + Mg) $\leq 0.2$ などが示されている<sup>2) 3)</sup>。

調査月による顕著な組成の変動がなかったため、降水量の少ない12月のデータを解析対象とした。各河川成分分析結果をアルカリ度順に表1に示す。主な河川について当量濃度で図2に示した。解析にあたって、西大川と時津川は人的汚染

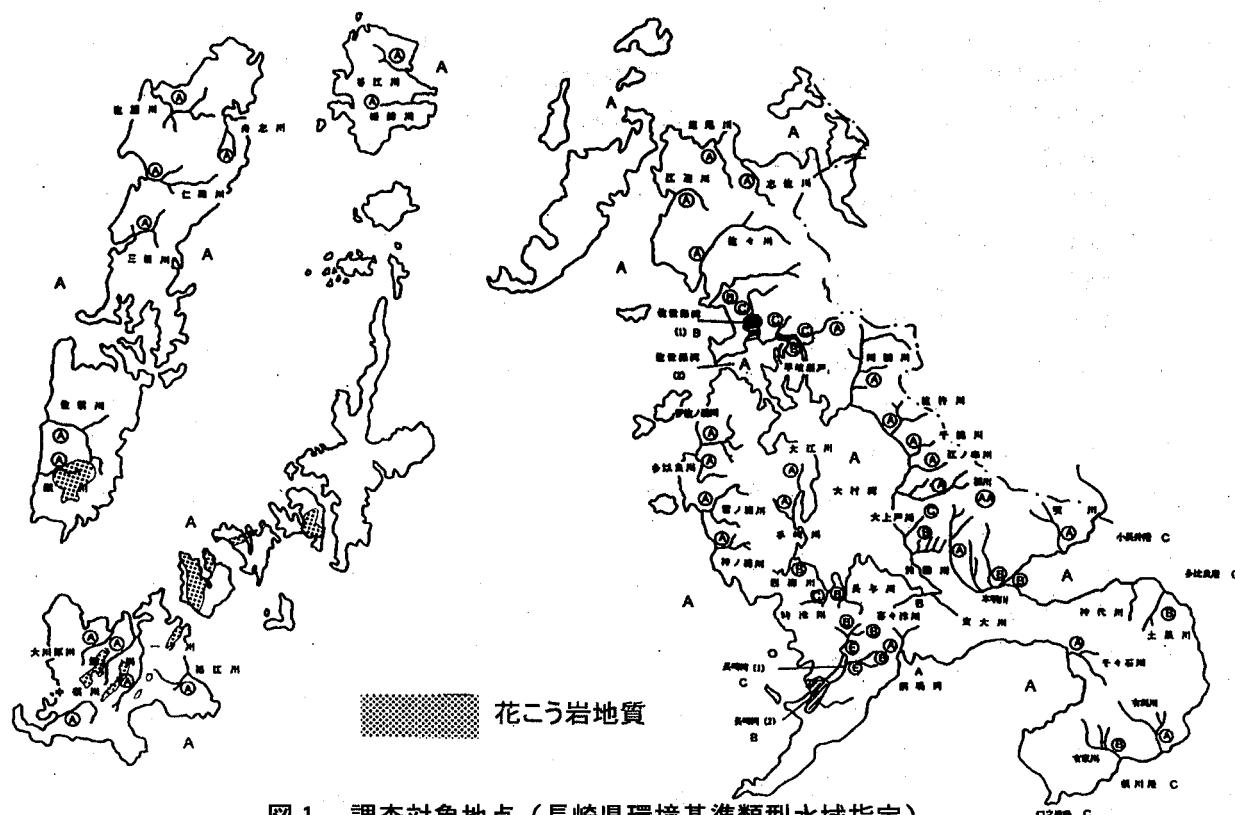
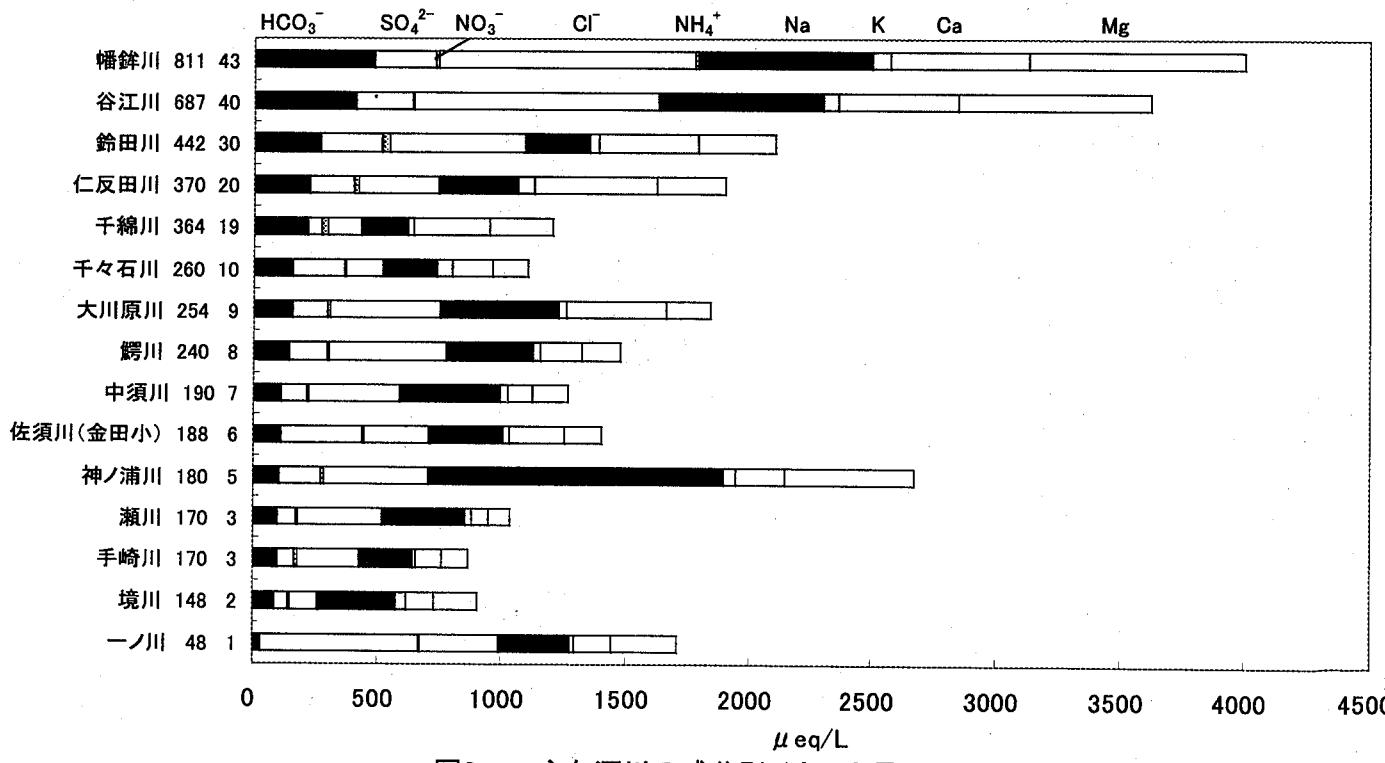


図1 調査対象地点（長崎県環境基準類型水域指定）

表1 成分分析結果

試料名	採取日	pH			cond.	アルカリ度	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NH}_4^+$	Na	K	Ca	Mg	
		無添加	0.001N硫酸添加	0.01N硫酸添加											
一ノ川	1 11.12.2	6.32	5.88	4.01	2.93	10.27	4.8	30.8	0.93	11.18	<0.05	6.6	0.8	3.0	3.2
境川	2 11.8.4.	7.29	7.29	6.57	3.53	6.21	14.8	2.57	2.13	4.00	<0.05	7.2	1.7	2.2	2.1
手崎川	3 11.12.1	7.5	7.26	6.07	2.88	7.00	17.0	3.28	3.14	8.67	<0.05	5.0	0.6	2.0	1.3
瀬川	4 11.12.9	7.2	7.13	6.46	3.04	8.25	17.0	3.49	0.66	12.20	<0.05	7.7	1.0	1.3	1.1
神ノ浦川	5 11.12.8	7.47	7.25	6.38	3	11.59	18.0	7.93	2.57	14.99	0.08	27.3	1.9	4.0	6.4
佐須川(金田小)	6 11.12.9	7.15	7.09	6.3	3.19	10.61	18.8	15.61	1.82	9.34	0.06	6.7	1.1	4.4	1.8
中須川	7 11.12.2	7.37	7.08	6.38	3.22	9.08	19.0	5.01	1.11	12.99	<0.05	9.3	1.1	2.0	1.7
鰐川	8 11.12.2	7.34	7.23	6.51	2.99	11.20	24.0	7.42	2.04	16.63	<0.05	8.0	1.1	3.4	1.9
大川原川	9 11.12.2	7.06	6.99	6.46	3.01	11.73	25.4	7.08	2.39	15.67	<0.05	10.9	1.2	8.1	2.2
千々石川	10 11.12.1	7.27	7.21	6.71	3.01	9.88	26.0	9.98	2.70	5.33	<0.05	4.9	2.4	3.3	1.7
小江	11 11.8.4.	7.79	7.67	6.71	3.59	7.77	26.6	3.17	4.12	4.37	<0.05	5.5	1.6	5.2	2.1
土黒川	12 11.12.1	7.39	7.29	6.88	3.24	14.81	26.8	9.11	14.08	8.19	<0.05	6.3	4.3	6.7	3.5
有家川	13 11.12.1	7.37	7.27	7.25	3.09	12.50	27.0	20.40	8.33	5.69	<0.05	6.1	3.3	4.9	3.0
深海	14 11.8.4.	7.95	7.8	6.76	3.04	8.24	30.0	3.20	2.92	4.39	<0.05	5.3	1.5	5.7	2.3
郡川(元城井堀)	15 11.12.15.	7.33	7.24	6.77	3.02	9.29	30.4	2.61	3.90	4.51	<0.05	4.2	1.0	6.8	2.4
彼杵川	16 11.12.15.	8.87	8.76	7.25	3.18	12.70	33.6	6.89	14.53	5.78	<0.05	5.4	1.4	9.7	3.4
山田	17 11.8.4.	7.86	7.71	6.95	3.07	10.63	34.2	3.75	7.44	5.70	<0.05	6.2	3.2	5.9	2.9
東大川	18 11.12.1	8.29	7.95	7.07	3.13	13.72	35.2	9.62	2.79	10.33	0.16	8.7	2.7	6.4	2.9
千綿川	19 11.12.15.	7.95	7.74	7.17	3.21	9.86	36.4	2.72	5.62	4.82	<0.05	4.4	0.9	6.1	3.1
仁反田川	20 11.8.4.	8.08	7.89	6.92	3.09	13.74	37.0	8.60	5.62	11.38	<0.05	7.3	2.6	10.0	3.4
土井川	21 11.8.4.	7.76	7.63	6.98	3.09	11.89	37.0	6.21	6.60	7.32	0.06	7.3	3.4	7.0	3.1
本明	22 11.8.4.	8.11	7.99	6.95	3.13	12.29	38.8	4.89	4.43	9.64	0.10	9.7	3.1	6.9	3.3
江ノ串川	23 11.12.15.	7.76	7.56	6.92	3.15	8.60	39.6	2.45	5.18	4.40	<0.05	3.9	0.9	5.0	2.4
龍尾川	24 11.12.9	7.76	7.65	6.99	3.24	14.62	39.6	8.58	5.00	12.28	0.19	7.6	1.3	5.4	5.0
多以良川	25 11.12.8	7.94	7.68	7.00	3.22	16.22	41.0	7.78	3.50	14.45	0.16	23.5	2.0	7.3	6.4
仁田川	26 11.12.9	7.20	7.11	6.97	3.16	13.37	41.0	7.99	2.75	9.71	0.11	7.7	1.1	4.6	4.9
福江川(大正橋)	27 11.12.2	7.49	7.41	6.81	3.13	17.67	41.0	11.78	5.45	15.35	0.08	10.1	1.5	11.4	4.3
佐護川(井口橋)	28 11.12.9	7.79	7.55	7.31	3.22	14.59	41.8	8.81	2.75	13.23	0.11	8.7	1.4	5.1	5.0
川棚川	29 11.12.15.	8.51	8.27	7.17	3.24	16.36	43.2	16.99	2.48	9.74	<0.05	9.0	1.5	13.3	3.4
鈴田川	30 11.12.15.	8.13	7.98	7.23	3.23	12.72	44.2	11.95	9.21	19.17	0.06	6.0	1.4	8.1	3.8
有馬川	31 11.12.1	7.58	7.51	7.00	3.15	14.88	44.8	11.81	8.64	9.05	<0.05	6.5	3.2	7.4	4.3
千鳥川	32 11.8.4.	7.78	7.65	7.03	3.17	16.50	45.0	7.54	17.76	12.13	0.06	9.0	4.6	10.0	5.3
神代川	33 11.12.1	7.67	7.63	7.13	3.07	33.30	46.0	13.30	15.50	63.90	<0.05	29.1	4.6	6.7	7.1
志佐川	34 11.12.9	7.95	7.75	7.23	3.38	13.77	46.4	8.40	3.10	11.16	0.13	7.9	1.2	5.5	4.7
西海川	35 11.12.1	7.47	7.35	6.98	3.17	24.40	47.2	29.60	6.47	22.53	<0.05	12.3	1.8	8.2	5.9
三根川	36 11.12.9	7.32	7.22	7.21	3.19	15.89	48.6	11.26	1.15	11.90	0.05	7.9	0.9	6.7	5.8
大上戸川	37 11.12.15.	8.37	8.24	7.29	3.23	20.40	53.0	5.23	2.70	6.02	<0.05	10.6	1.4	13.3	5.5
喜々津川	38 11.12.1	7.74	7.66	7.29	3.38	22.60	55.8	25.41	7.48	16.69	0.17	16.0	3.1	10.8	5.9
長与川	39 11.12.1	7.76	7.69	7.09	3.40	27.00	61.2	59.29	4.34	11.79	<0.05	10.4	1.9	16.1	8.2
谷江川	40 11.12.9	8.37	8.24	7.17	4.81	25.40	68.8	10.75	1.55	35.13	0.06	15.2	2.5	9.7	9.4
江迎川	41 11.12.9	7.97	7.86	7.13	3.85	27.30	72.8	39.11	2.83	18.15	0.12	18.3	1.9	12.1	7.9
佐々川(藤田井堀)	42 11.12.9	8.15	8.08	7.34	4.03	24.50	76.0	35.89	3.59	9.02	0.13	13.2	1.6	11.6	8.1
幡鉢川	43 11.12.9	8.02	7.91	7.20	4.76	28.70	81.2	11.75	3.68	36.77	0.15	16.3	2.9	11.2	10.5
西大川	44 11.12.1	7.84	7.84	7.24	6.15	274.00	132.0	283.90	50.49	670.20	7.90	85.3	7.9	62.0	8.1
時津川	45 11.12.1	7.91	7.91	7.40	6.08	145.90	137.4	93.90	6.07	344.50	<0.05	122.2	9.6	24.3	30.2



の影響が顕著なことから、大江川、大上戸川、伊佐ノ浦川、雪ノ浦川は感潮していたため対象からはずした。残る 43 河川中の低アルカリ度の順位を図2にあわせて示した。上位7位、即ち一ノ川、境川、手崎川、瀬川、神ノ浦川、佐須川、中須川が  $200 \mu\text{eq/L}$  以下のアルカリ度を示した。また一ノ川は、アルカリ度 / (Ca + Mg) = 0.12 を示し、唯一 0.2 以下であった。おおむね、高いアルカリ度を示すほど電気伝導率、各イオン濃度が高い値を示す傾向にあった。

佐竹ら<sup>4)</sup>は、直接 pH の値で示す酸中和能力評価方法を提唱している。これは 100ml の河川水に pH 3, pH 2, pH 1 の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1ml を添加するもので、それぞれ pH 7 の試水に pH 4.7, pH 3.7、pH 2.7 の酸性水を 50 % 混合した状態

を再現することができる。長崎県大気環境調査結果によると、長崎で観測される降水の pH はおおむね pH 4.7 前後で推移している。

今回の調査においてこの方法を適用し、アルカリ度の低い 10 河川の結果を図3に示す。ほとんどの河川では pH 3 の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を添加しても無添加とほとんどかわらず、pH は 7 以上で、環境基準値 (pH 6.5) を下回ることはなかったが、一ノ川のみは無添加でも低い pH 値を示し、酸の添加により顕著な pH の低下を示した。

長崎県公共用水域測定結果（図4）によると、一ノ川で測定が開始された昭和 48 年から昭和 52 年までは pH 7 台で推移しているが、昭和 57 年 6 月に環境基準を下回る pH が観測されたのを皮切りに、年々環境基準達成率が悪くなる傾向にある。

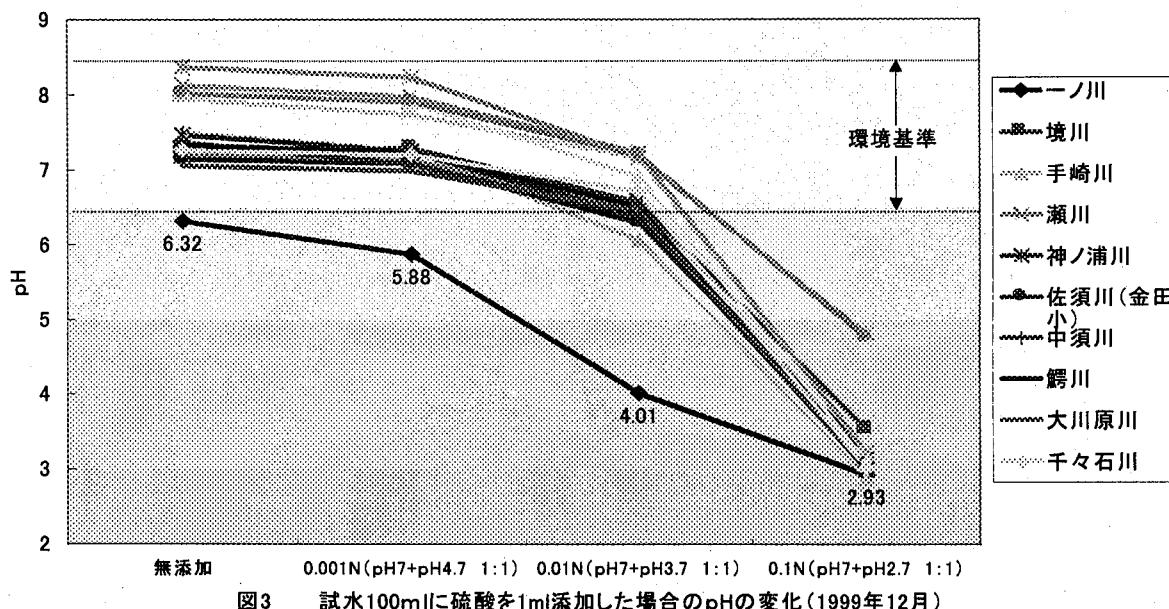


図3 試水100mlに硫酸を1ml添加した場合のpHの変化(1999年12月)

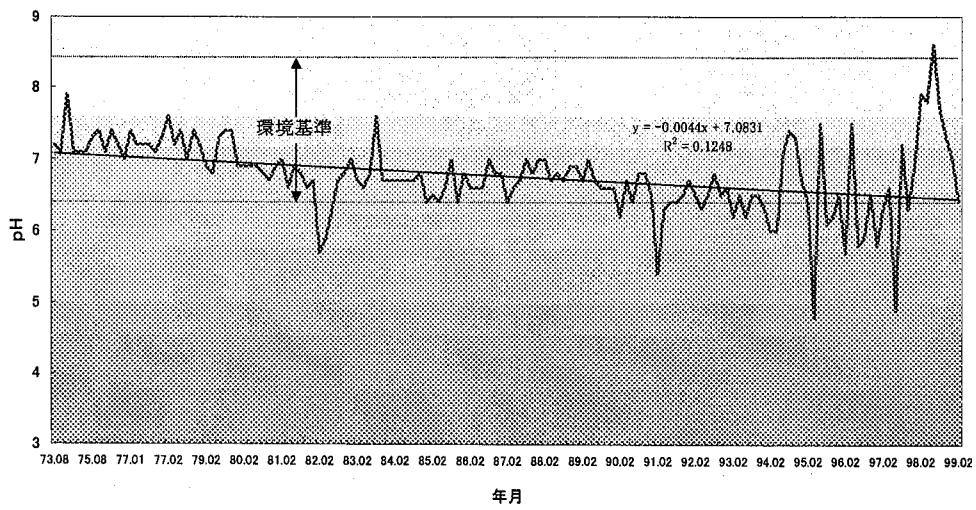


図4 一ノ川におけるpH長期変動(長崎県公共用水域測定結果)

土壤の酸中和能には数多くの反応が関与しているが、比較的反応速度の速い非生物的反応としては①炭酸塩の溶解、②沈着物中の  $H^+$ と交換性塩基 ( $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ )との陽イオン交換、③硫酸イオンの土壤吸着が知られている。これに対し土壤下層の鉱物の風化による中和反応は、陽イオン交換に比べて遅い反応であり、急激な変化には追随できないとされている。しかし、鉱物の存在量は塩基に比べると桁違いに大量であるから、弱い酸性雨を半永久的に中和する働きがあるといわれている<sup>5)</sup>。池田ら<sup>6)</sup>は酸性化の恐れのある流域の条件として、石英や白雲母などの、風化に安定な鉱物を多く含みなおかつ風化層が薄いことなどをあげている。また栗田ら<sup>7)</sup>は造岩鉱物として石英、白雲母などを含む花こう岩、流紋岩等の酸性岩を基盤とする河川においてpHの低下がみられることを報告している。

今回の調査で最も酸性沈着物に対し影響を受けやすい河川とみられた一ノ川は中新世花こう岩類および鮮新世-中新世流紋岩類が基盤となっていた。またアルカリ度による評価で低い値を示した瀬川、中須川、鰐川、大川原川の河川流域は花こう岩質であることが明らかとなった。

### ま と め

アルカリ度および酸を添加する方法によって、県下河川の酸性沈着物に対する感受性を調べた。一ノ川をはじめ、瀬川、中須川、鰐川、大川原川など花こう岩類を基盤とする河川が酸性沈着物に対し影響を受けやすい河川であることが明らかとなった。特に一ノ川は酸性沈着物に対する感受性が顕著であり、長期的にもpHが低下する傾向にあることが明らかとなった。

### 参 考 文 献

- 1) 大喜多敏一：酸性雨の歴史、気象研究ノート, 158, 1-6 (1987).
- 2) Hendrey,G.R.et.al.:Geological and hydrochemical sensitivity of the eastern United States to acid precipitation, USEPA-600/3-81-204(1980).
- 3) Schindler,D.W.:Effects of acid rain on freshwater ecosystems, Science, 239, 149-157(1988).
- 4) Satake,K.,Inoue,T.,Kasasaku,K.,Nagafuchi,O. and Nakano,T.:Monitoring of nitrogen compounds on Yakushima Island, a world national heritage site, Environmental Pollution(in press)(1998).
- 5) 佐藤一男：酸性雨の土壤および水環境への影響、水環境学会誌, 22(3), 177-180 (1999).
- 6) 池田英史, 宮永洋一：陸水の酸性化における地質・水文条件の影響—鉱物の化学的風化による中和作用の流域間比較—、水環境学会誌, 22(8), 655-662 (1999).
- 7) 栗田秀実, 堀 順一, 浜田安雄, 植田洋匡：中部山岳地域河川流域における河川・湖沼pH経年変化と酸性雨の関係について、大気汚染学会誌, 28(5), 308-315 (1993).