

中部山岳地域上流域における河川・湖沼pHの経年的低下と
酸性雨の関係について——過去30年間のpHの低下

栗田秀實*・植田洋匡**

Longterm Decrease of pH of River and Lake Water in Mountainous
Region in Central Japan and its Relation to Acid Rain
——Decrease of pH in Past 30 Years

Hidemi KURITA* and Hiromasa UEDA**

* 長野女子短期大学 〒380-0803 長野市三輪9丁目11番29号

** 京都大学防災研究所 〒611-0011 宇治市五ヶ庄

中部山岳地域における酸性雨の陸水への影響を検討するため、人為的な汚染の影響が小さい上流域の河川、湖沼の24地点（15河川20地点、4湖沼4地点）について、1972～2001年度の30年間の公共用水域における水質モニタリングデータを用いて、pHの経年変化を解析し、降水のpHとの関係について検討した。降下ばいじん調査データおよび酸性雨調査データによると、1972～2001年度の30年間における長野県下の降水のpHは5.0前後で、ほぼ横ばいであったと推定された。降水のpHの年平均値は、アジア大陸や東京湾沿岸地域からの酸性物質の輸送の影響を受けやすい長野県北部および東部で低く、一方、これらの影響を受けにくい長野県中部、南部で高い傾向を示した。河川・湖沼のpHは、解析を行った24地点のうち12地点で有意な経年的な低下を示した（危険率5%）。酸性岩を集水域の基盤とする中綱湖、青木湖、木崎湖、高瀬川、姫川、梓川において、前報（栗田ら、1990、1993）同様、pHは有意な低下傾向を示し、過去30年間のpHの低下量は0.2～1.1と推定された。また、前報で報告した河川以外の、夜間瀬川、中津川、神川、釜無川においてもpHの有意な低下がみられ、過去30年間のpHの低下量は0.3～0.7と推定された。pHの経年的な低下が見られた河川のなかには、アルカリ度（ HCO_3^- 濃度）の低い河川があり酸性雨の影響が示唆された。pHが有意な経年的な低下を示した12地点のうちで、2001年度のpH（回帰式による推定値）が最も低いのは夜間瀬川の6.5、これについて低いのは、中綱湖、中津川、青木湖、高瀬川の6.7～6.8であった。温泉水の流入により HCO_3^- 濃度が低く、酸性雨の中和能が小さい夜間瀬川の場合には、融雪初期に顕著なpHの低下がみられた。これらのことから、中部山岳地域上流域の、酸性雨に対する緩衝能の小さい河川・湖沼の一部において、pHが経年的に低下しつつあり、pHが有意な低下を示す地域は、酸性岩を基盤とする地域以外にも次第に拡大していることが示唆された。

1. はじめに

わが国において、酸性雨による陸水の顕著な酸性化は、現在のところ認められていない（例えば、Hara, 1993；宮永・池田, 1994）が、環境庁の第3次酸性雨対策調査結果では、日本の降水のpHは4.7～4.9（年平均値の全国平均）で、これまで森林、湖沼等の被害が報告されている欧米とほぼ同程度であり、酸性雨による影響が生じている可能性がある湖沼が確認されたことが報告されている（環境庁, 1999）。

第4次酸性雨対策調査結果では、これらの湖沼について、特に顕著な特徴は見られなかったことが報告されており（環境庁, 2002）、また、現状においては、わが国の複雑な地質の多様性に配慮した研究は乏しく、陸水酸性化と地質の関係についての明確な情報は得られていない（佐竹, 1999）が、1990年頃から日本においても酸性雨の陸水への長期的ある

いは短期的影響についての報告が次第に見受けられるようになってきている。

日本における、酸性雨の陸水への長期的な影響については、著者ら（1990, 1993）により、本州中央部に位置する中部山岳地域の、酸性雨中和能が小さい酸性岩を基盤とする上流域の河川・湖沼において、pHの経年的な低下が見られることが報告されている。また、岐阜県の酸性岩地帯の河川等においてもpHの経年的な低下傾向が認められる（加藤, 1991）ことや、中部山岳地域の乗鞍岳山頂付近の、酸性物質に対する緩衝能に乏しい高山湖において、酸性雨の影響によるpHの低下がみられる（川上, 1993）ことが報告されている。1986年から開始された酸性雨調査データ（長野県, 1987～2002）によると、長野県下の降水の平均的なpHは5.0前後と推定され、これらの地域は長期間にわたり継続的に酸性雨の影響を受けていると考えられる。

一方、酸性雨の陸水への短期的な影響については、

北欧では、高イオン濃度、高酸性度の融雪水が、魚類に影響を及ぼしていることが報告されている (Leivestad and Muniz, 1976)。日本においても、北海道の美瑛市郊外の沢における融雪前期から中期にかけてのアリカリ度の低下、 NO_3^- 濃度の上昇 (青井, 1989) およびpHの低下 (河合, 1993)、多雪地における融雪初期のイオン濃度の高い融雪水の流出 (例えば、石川県衛生公害研究所, 1991; 飯田・上木, 1993)、北海道・東北・北陸の河川における融雪期のpHの低下傾向 (宮永・池田, 1994) などが報告されている。

また、融雪期以外についても、筑波山の溪流河川 (海老瀬, 1991)、花崗岩に覆われた屋久島の溪流河川 (海老瀬, 1996)、長野県西南部の花崗岩地帯の平谷川 (鹿角ら, 1998) などにおいて、降雨による流量ピーク時のpHの低下が報告されている。

これらのことから、日本においても、酸性雨の陸水への短期的および長期的な影響が顕在化しつつあると考えられ、中部山岳地域の酸性岩を集水域の基盤とする河川・湖沼におけるpHの経年的な低下がさらに進行していることが懸念される。本報では、中部山岳地域における酸性雨調査データや公共用水域における水質モニタリングデータ等を用いて、降水のpHおよび人為的汚染の影響が小さい上流域の河川・湖沼のpHについて、過去30年にわたる経年変化等を調べた。さらに、人為的汚染の影響をある程度受ける中流域についても、河川・湖沼のpHの経年変化を調べ、上流域と比較した。

2. 解析データおよび測定方法

2.1 解析地域および測定方法

Fig. 1 に解析をおこなった地域の概要および解析に用いたデータの測定地点を示す。Fig. 1 (a) の地点における降下ばいじん調査および酸性雨調査データ (長野県, 1973~2002) を用いて降水のpHの経年変化等を解析した。また、Fig. 1 (b) の地点における水質モニタリングデータ (長野県, 1973~2002) を用いて、降水および河川・湖沼のpHの経年変化等を解析した。

降下ばいじんおよび酸性雨調査における降水の採取期間は1カ月、河川・湖沼の水質モニタリング測定頻度は月1~3回である。降水および河川、湖沼水のpHはpHメータ (ガラス電極法) による測定値である。河川、湖沼水のpHは採水後直ちに現地において測定された。pHの年平均値は、降下ばいじん調査および水質モニタリングデータの場合には各月のpH測定値の算術平均、酸性雨調査データの場合には各月の H^+ 降下量の算術平均 (降水量の加重平均) からの計算値である。

2.2 降水のpHデータ

前報で有意なpHの低下が見られた高瀬川、姫川上流域近傍の大町市における降水のpHの長期的な変化を、降下ばいじん調査データ (長野県, 1973~1995) を用いて1972~1994年度の23年間について解析した。また、長野県下の降水のpHの長期的な変化の状況について、軽井沢町、上田市、諏訪市、松本市、長野市における酸性雨調査データ (長野県, 1987~2002) を用いて、1986~2001年度の16年間について解析した。

また、これらのデータと、佐久市、伊那市、飯田市、木曾福島町、大町市、中野市、信濃町、白馬村、武石村、富士見町、長谷村、浪合村、開田村、本城村、山ノ内町における1993~1997年度の5年間の酸性雨調査データを用いて、長野県下20地点における降水のpHの季節変化およびその地域分布について検討した。

2.3 河川・湖沼のpHデータ

長野県、国土交通省北陸地方整備局、中部地方整備局および長野市による公共用水域における水質モニタリングデータ (長野県, 1973~2002) を用い、中部山岳地域の上、中流域の河川・湖沼について、1972~2001年度の30年間のpHの経年変化・経月変化等について解析した。

前報とおなじく、河川・湖沼の人為的汚染を示す指標としてBOD濃度 (湖沼の場合はCOD濃度) を用い、BOD濃度の年平均値 (4月~翌年3月の平

均値、以下同様)が1 mg/l以下の地点を人為的汚染の影響が少ない上流域に、それ以外の地点を人為的汚染の影響を受ける中流域に分類した。水質モニタリング測定地点のなかから上流域の地点として次の19地点、

河川 (17地点) : 千曲川、依田川、夜間瀬川、

梓川-1、梓川-2、奈良井川、高瀬川-1、裾花川、小渋川、松川、木曾川-1、木曾川-2、木曾川-3、釜無川、姫川-1、姫川-2、中津川

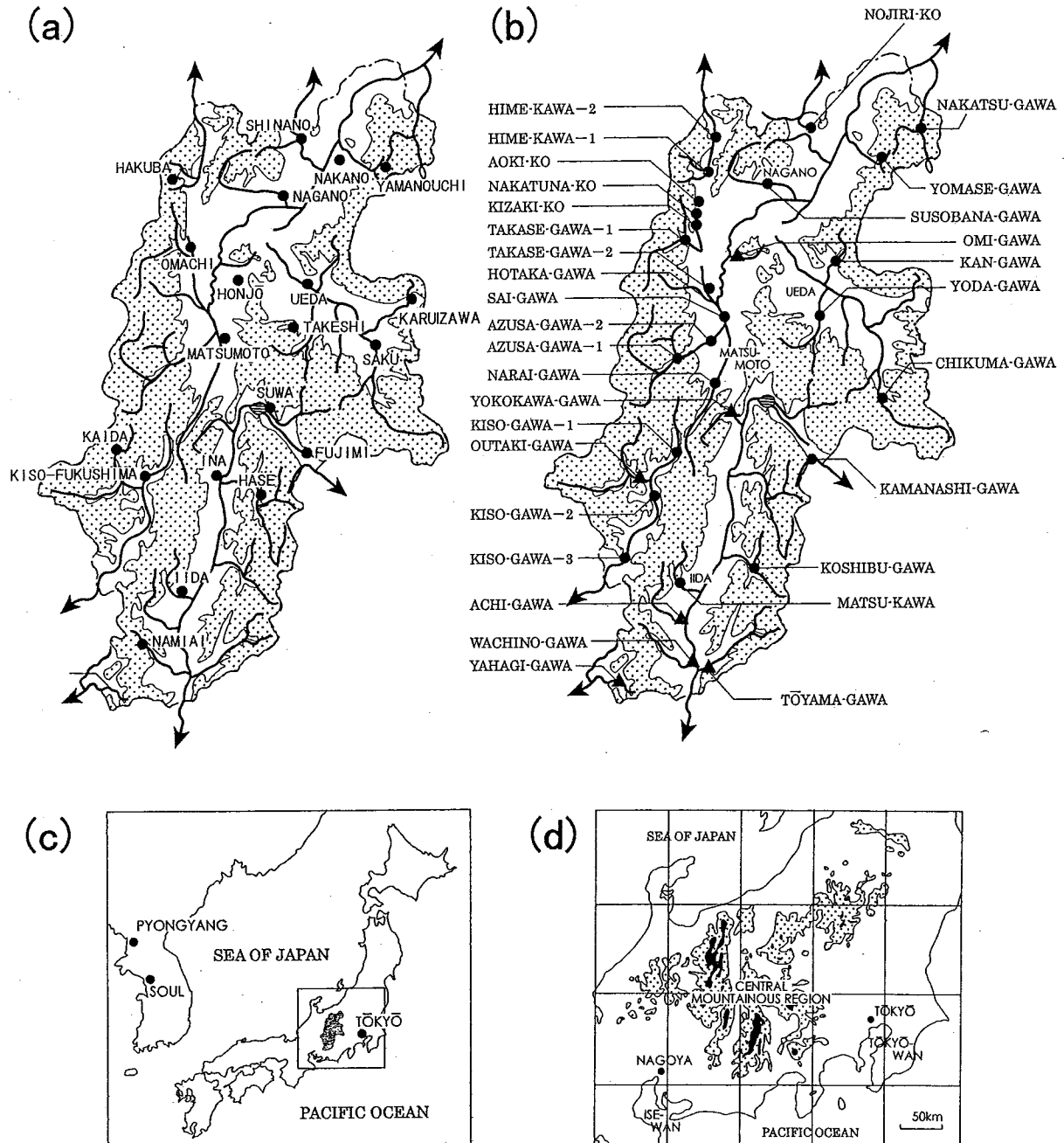


Fig. 1. Location of (a) sampling sites of air pollution denoted by black circles (dotted areas represent land higher than 1000m MSL), (b) water quality monitoring points (black circles denote long-term monitoring points and black triangles denote short-term monitoring points), (c) region where water pH was analyzed. (d) Geographical features of the region: dotted areas and black areas represent land higher than 1000m and 2000m MSL respectively.

湖沼（2地点）：青木湖、中綱湖

中流域の地点として次の5地点、

河川（3地点）：神川、犀川、高瀬川-2

湖沼（2地点）：木崎湖、野尻湖

の計24地点（15河川、4湖沼）を選定した。

また、pHの経年変化の状況をより広い範囲について把握するため、1995年以降に水質モニタリング測定が開始された上流域の8河川（穂高川、麻績川、和知野川、矢作川、阿智川、王滝川、遠山川、横川川）についても検討を行った。

3. 結果と考察

3.1 降水のpHの経年変化

長野県下6地点における降水のpHの経年変化をFig. 2に示す。1986、1987年度には6地点ともに、前後の年に比べ大幅にpHが上昇する傾向がみられた。1986年度には諏訪市、松本市、上田市において、1987年度には上田市、松本市、大町市においてpHが5.6を越え、顕著な上昇を示した。その他の期間のpHはおおむね横ばいであったが、諏訪市の場合には、pHの経年変化が大きい傾向がみられた。1986、1987年度にみられた降水のpHの上昇、および諏訪市におけるpHの経年変化が大きい理由については、今後の検討が必要である。

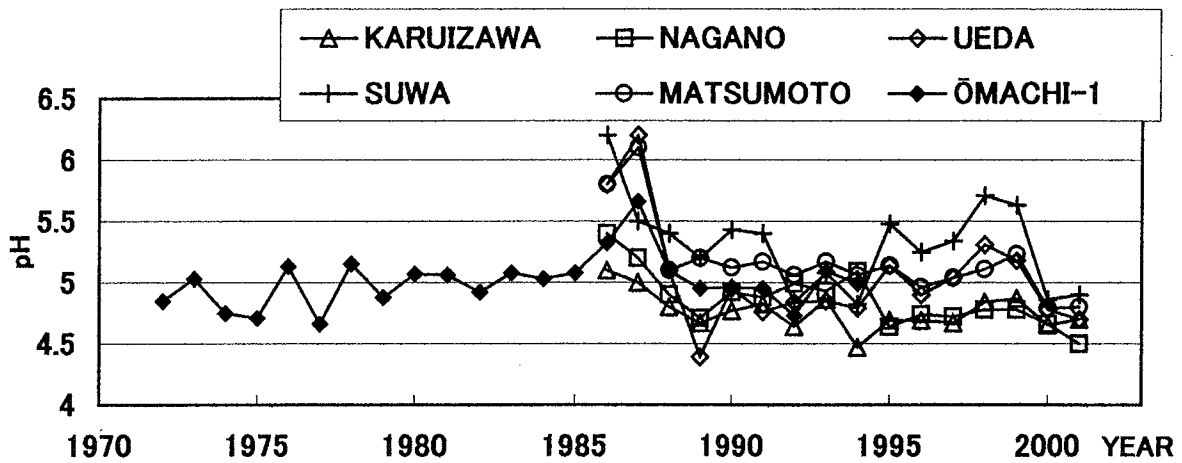


Fig. 2. Changes of annual mean pH of precipitation in the mountainous region in central Japan.

Table 1. Regression analysis of annual mean pH values of precipitation.

Location	Regression line	Regression coefficient lower confidence limits*1	Regression coefficient higher confidence limits*1	Correlation coefficient	Period	n
Matsumoto	$y = 5.83 - 0.048x$	-0.077	-0.02 *2	0.7	'86-'01	16
Nagano	$y = 5.35 - 0.036x$	-0.054	-0.017	0.75	'86-'01	16
Karuizawa	$y = 4.96 - 0.015x$	-0.031	0.002	0.45	'86-'01	16
Suwa	$y = 5.76 - 0.03x$	-0.07	0.007	0.43	'86-'01	16
Ueda	$y = 5.51 - 0.035x$	-0.084	0.014	0.38	'86-'01	16
Omachi-1	$y = 4.97 + 0.005x$	-0.005	0.014	0.21	'72-'94	23

y: pH, x: year - 1980

*1 confidence coefficient: 95%

*2 Decrease of pH is significant (level of significant: 0.05)

この6地点における降水のpHの経年変化を、年平均値について回帰分析した結果をTable 1に示す。前報で河川のpHに長期的な低下傾向がみられた姫川、高瀬川の近傍の大町市における降水のpH（降下ばいじん調査データ）は、1972～1994年度の23年間に有意な経年変化を示さず（危険率5%）、23年間の平均値は5.01であった。その他の5地点における降水のpH（酸性雨調査データ）は、1986～2001年度の16年間に、松本市および長野市では有意な経年的な低下を示したが、上田市、諏訪市、軽井沢町では有意な低下がみられなかった。16年間の平均値は、松本市5.18、長野市4.86、上田市5.05、諏訪市5.32、軽井沢町4.77であった。

降下ばいじん調査と酸性雨調査では、サンプリング方法等が異なるため、値を直接に比較することはできないが、これらのデータの経年変化を総合すると、1972～2001年度の30年間に於いて、長野県下の降水のpHは5.0前後で、ほぼ横ばいであったと推定される。

3.2 降水のpHの地域分布および季節変化

長野県下20地点における、1993～1997年度の5年間の酸性雨調査データ（長野県、1994～1998）から降水のpHの地域分布および季節変化を求めた。

降水のpHは、測定地点により異なった季節変化をするため、その地域的な分布も季節によって異なる

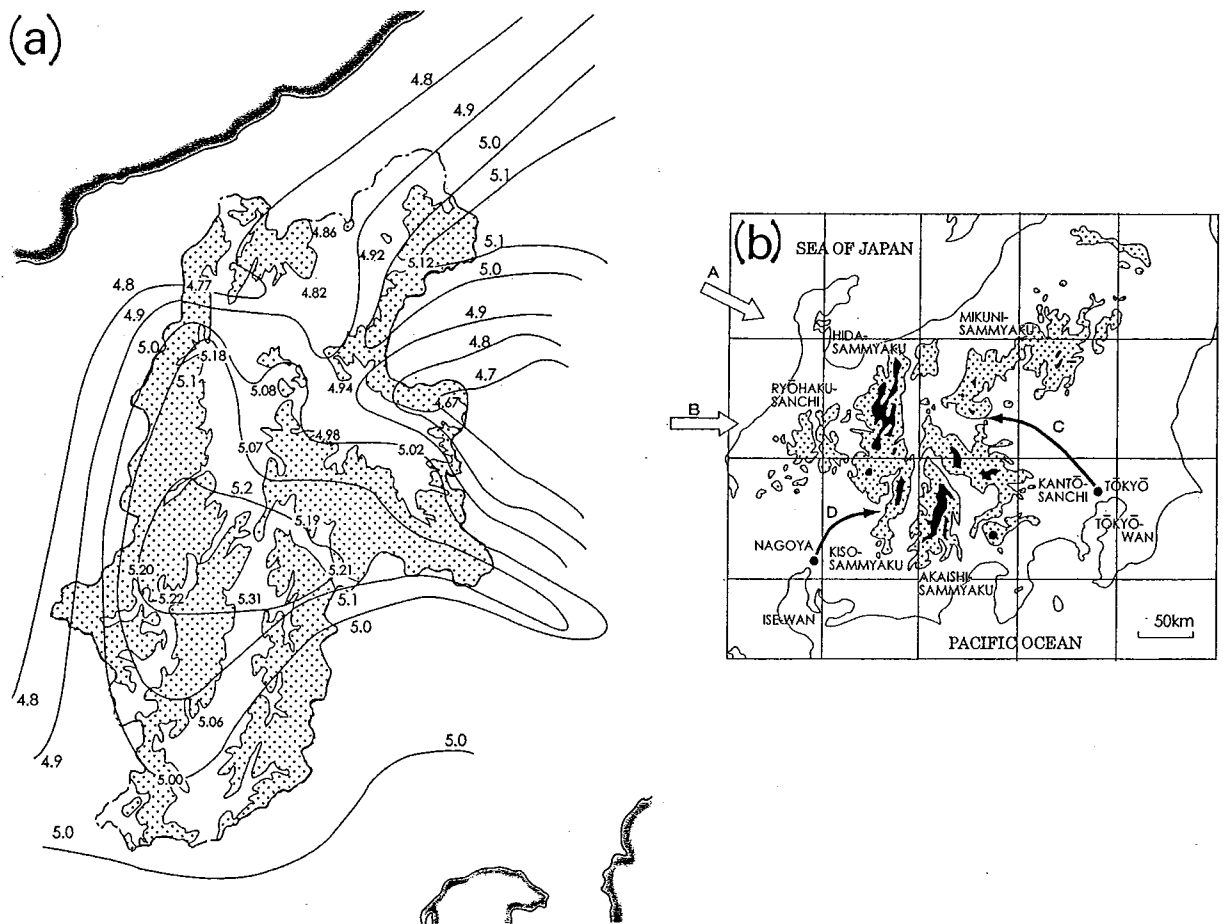


Fig. 3. (a) Distribution of mean precipitation pH averaged over 1993 to 1997 in the mountainous region in central Japan, (b) Long-range transport routes of acidic pollutants to the central mountainous region. A: acidic pollutants from the Asian Continent, B: Kosa (the Asian dust) from the Asian Continent, C: acidic pollutants from the Tokyo metropolitan area, D: acidic pollutants from the Ise-Bay area.

るが、1993～1997年度の5年間の平均値から全般的な傾向をみると、Fig. 3に示すように、長野県下20地点の降水のpHは最低が軽井沢町の4.7、最高が伊那市の5.3で、全地点の平均は5.0であった。

長野県内において降水のpHが低いのは、長野県東部および北部の地点であった。このうち長野県東部の地点ではFig. 4 (a)に示すように、暖候期にpHが著しく低下する傾向がみられた。その理由としては、関東地方に隣接しているため、暖候期に東京湾沿岸地域からこの地域への大気汚染物質の広域的な輸送がしばしば発生することが考えられる(栗田・植田, 1985, 1986; Kurita et al., 1985; Kurita and Ueda, 1990; Chang et al., 1990)。

長野県北部の地点ではFig. 4 (b)に示すように、暖候期および冬季にpHが低下する傾向がみられた。その理由としては、暖候期における東京湾沿岸地域からの大気汚染物質の広域的な輸送、冬季における大陸からの酸性物質の飛来(大泉ら, 1991; 鳥山ら, 1991; Yamaguchi et al., 1991; 北村ら, 1993)が考えられる。

Fig. 4 (b)の白馬村、信濃町は、清浄な地点と考えられるが、暖候期に降水のpHが4.6程度まで低下し、酸性雨調査データ(長野県)によると SO_4^{2-} および NO_3^- の降水量も増加する傾向がみられた。白馬村および信濃町は、暖候期に発生する東京湾沿岸地域から長野県東北部への大気汚染物質の長距離輸送経路の最先端、または最先端よりも日本海よりの地点であり、その影響は小さいと考えられる。しかし、大規模発生源地域から中部山岳地域への酸性物質の移流としては、東京湾沿岸地域から長野県東北部への移流の他に伊勢湾沿岸地域から長野県南部への移流(栗田ら, 1986; Kitada et al., 1986)もあり、白馬村、信濃町の場合には、この影響を大きく受けている可能性が考えられる。しかし、輸送経路上の地点に比べこれらの地点の降水のpHが低いことを考慮すると、従来報告されている大気汚染物質の長距離輸送メカニズム(栗田・植田, 1985, 1986; Kurita et al., 1985; Kurita and Ueda, 1990)により、この現象が説明できるかに

については、今後の検討が必要である。

一方、pHが比較的高いのは、長野県中部、南部の地点、および都市部から離れた高原地域等に位置する地点(開田村、木曾福島町、富士見町、山ノ内町)であった。このうち長野県中部および南部の地点ではFig. 4 (c)に示すように、長野県北部と類似の季節変化を示したが、降水のpHは長野県北部より0.5程度高い値を示した。これらの地点でpHが比較的高い理由としては、冬季における大陸からの酸性物質の飛来の影響が小さく、地形的にみて暖候期における大規模発生源地域からの酸性物質の流入の可能性も少ないことが考えられる。

降水のpHが比較的高いもう一つのグループである、都市部から離れた高原地域等に位置する地点の

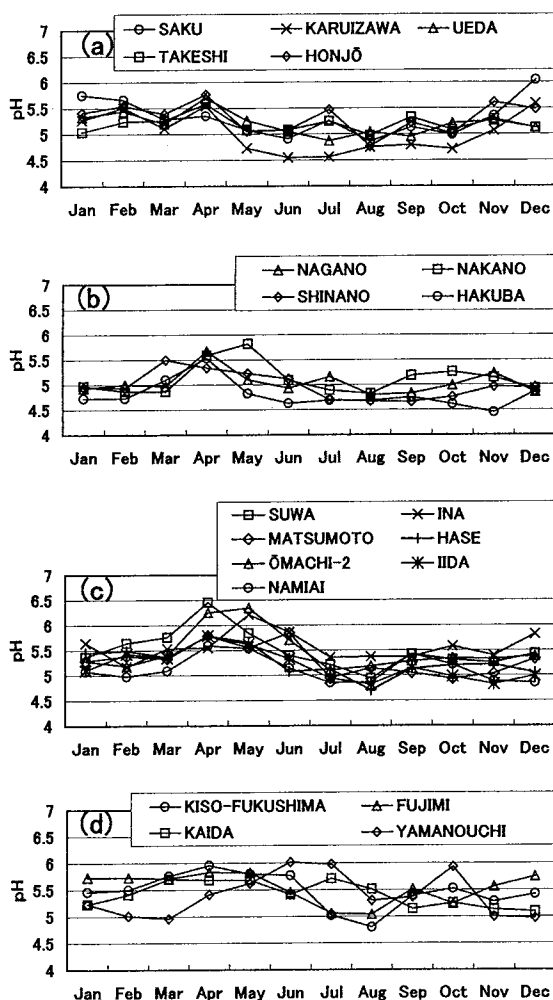


Fig.4. Seasonal changes of precipitation pH in the mountainous region in central Japan.

場合には、降水のpHはFig. 4 (d) に示すように、夏季または冬季にpHが多少低下する経過が見られるが、その他の季節には炭酸ガスで飽和された清浄な降水のpHに近い5.6前後の値を示し、人為的な汚染の影響が少ないことが示唆された。その理由としては、これらの地点は大気汚染物質の地元や近接地域からの排出が少なく、地形的に大規模発生源地域からの影響も受けにくいことが考えられる。

このように、中部山岳地域においては、冬季における大陸からの酸性物質の飛来、および暖候期に発生する東京湾沿岸地域からの酸性物質の流入の影響が地域により異なるため、降水のpHの季節変化に特徴的な違いが見られる。一方、Fig. 4 に示すように、春季にほとんどの地点でみられるpHの上昇の理由としては、この時期にCa²⁺降下量の著しい増加がみられる（酸性雨調査データ、長野県）ことから、酸性物質に対して中和作用を有する黄砂（井上・吉田, 1990）の影響が考えられる。

中部山岳地域における降水のpHを支配する主要な要因としては、Table 2 に示す5つの要因が考えられるが、このうちpHの低下要因である酸性物質のなかで大きな割合を占める硫黄化合物については、日本国内と大陸の人間活動の影響がそれぞれ40%、国内の火山活動の影響が約20%と推定されている（Ichikawa et al., 1998）。また、アジア大陸内陸部の乾燥・半乾燥地域からわが国へ輸送される広域

風成塵の近年の堆積速度は5~10 g/m²・年と推定され（Inoue and Naruse, 1987 ; 井上・溝田, 1988）、黄砂による酸性物質の中和量は、日本における降水中の硝酸の約10%にあたと推定されている（金森ほか, 1991）。

環境庁の第3次酸性雨対策調査（環境庁, 1999）により報告されている、日本の降水の年平均値の4.8~4.9に比べると、長野県下の降水のpHは多少高めの傾向を示している。その理由として、大規模発生源地域から遠いことおよび長野県中部、南部の地域では風上側の飛驒山脈（北アルプス）等の山岳での沈着によって大陸からの酸性物質の影響が緩和されることが考えられる。

3.3 河川・湖沼のpHの経年変化および地質構造との関係

河川・湖沼のpHの年平均値の経年変化をFig. 5 (a) に示す。また、年平均値について、標準残差が3以上のデータを外れ値として除外して、経年変化を回帰分析した結果をTable 3 に示す。人為的な汚濁の影響が比較的大きく、BOD、SS濃度等がある程度高い中流域の場合には、植物プランクトンが増殖する暖候期に、光合成反応の進行に伴ってpHが上昇し、酸性雨の影響によるpHの変化が不明瞭になることが考えられる（例えば、後出Fig. 7 (a) の木崎湖の場合）。人為的汚染の河川pHへの

Table 2. Causes for seasonal changes of precipitation pH in the central mountainous region.

	Cause of the seasonal change of precipitation pH	Influence to precipitation pH
I	Emission of acidic pollutants in local and neighboring area	Decrease of pH through a year
II	Transportation of acidic pollutants from large scale domestic emission	Decrease of pH in warm season
III	Transportation of acidic pollutants in continental outflow	Decrease of pH in the wintertime
IV	Release of acidic pollutants from a volcano	Decrease of pH at the time released in large quantities
V	Transportation of Kosa (Asian dust) in continental outflow	Increase of pH in the springtime

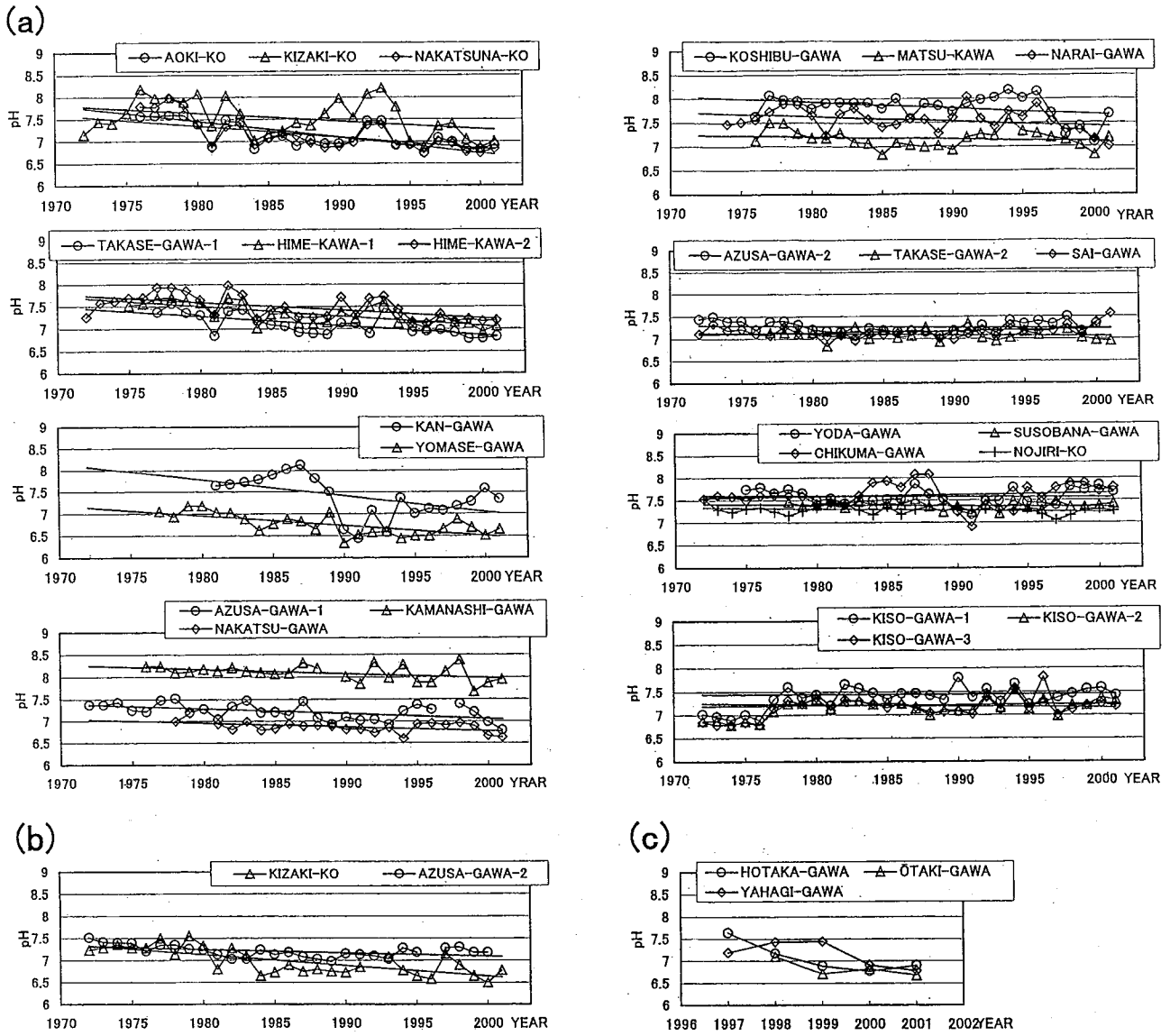


Fig. 5. Changes of mean pH of river and lake water in the mountainous region in central Japan: (a) annual mean, (b) mean over winter months (from December to March), and (c) annual mean at the points where monitoring started in 1997.

影響について、清野・石川 (1985) は、建設省および環境庁による水質モニタリングデータを用いて日本の主要河川のpHの経年変化を調べ、比較的下流に位置している測定地点の場合には、藻類の一次生産の影響を受けるためアルカリ化の傾向がみられることを報告している。このような光合成反応の影響を排除してpHの経年変化をみるため、植物プランクトンの増殖が少ない12~3月の平均値についても、同様に回帰分析を行った (Table 4)。

回帰分析を行った24地点のうちで、年平均値ある

いは12~3月の平均値に有意な経年的な低下 (危険率5%) がみられたのは12地点であった。このうち11地点では年平均値に有意な低下がみられたが、1地点 (梓川-2) については年平均値には有意な低下みられず、12~3月の平均値を用いた場合にのみ有意な低下を示した。有意な低下がみられた12地点はFig. 6 に黒丸で示した長野県北西部の6地点 (中綱湖、青木湖、木崎湖、高瀬川-1、姫川-1、姫川-2)、長野県北東部の2地点 (夜間瀬川、中津川)、長野県中部の3地点 (梓川-1、梓川-2、

Table 3. Regression analysis of annual mean pH values of river and lake water.

Location	Regression line	Regression coefficient lower confidence limit*1	Regression coefficient higher confidence limit*1	Decrease of pH in thirty years	Regression estimate of pH at 2001	Correlation coefficient	Period	n
Nakatsuna-ko	$y = 7.46 - 0.036x$	-0.049	-0.023*2	1.08	6.70	0.75	'76-'01	26
Aoki-ko	$y = 7.35 - 0.025x$	-0.037	-0.013	0.75	6.83	0.66	'76-'01	26
Hime-kawa-1	$y = 7.51 - 0.022x$	-0.031	-0.013	0.66	7.05	0.71	'75-'01	27
Yomase-gawa	$y = 6.96 - 0.023x$	-0.033	-0.012	0.69	6.48	0.69	'77-'01	25
Takase-gawa-1	$y = 7.28 - 0.021x$	-0.032	-0.010	0.63	6.84	0.64	'77-'01	25
Hime-kawa-2	$y = 7.60 - 0.018x$	-0.027	-0.008	0.54	7.22	0.58	'72-'01	30
Kan-gawa	$y = 7.79 - 0.037x$	-0.069	-0.005	-*3	7.01	0.49	'81-'01	21
Azusa-gawa-1	$y = 7.29 - 0.011x$	-0.018	-0.004	0.33	7.06	0.51	'72-'01	29
Nakatsu-gawa	$y = 6.96 - 0.009x$	-0.017	-0.002	0.27	6.77	0.49	'78-'01	23
Kizaki-ko	$y = 7.64 - 0.018x$	-0.035	-0.001	0.54	7.26	0.38	'72-'01	30
Kamanashi-gawa	$y = 8.18 - 0.010x$	-0.018	-0.001	0.30	7.97	0.43	'76-'01	25
Koshibu-gawa	$y = 7.93 - 0.013x$	-0.026	0.000			0.38	'76-'01	26
Nojiri-ko	$y = 7.31 - 0.004x$	-0.008	0.000			0.33	'72-'01	30
Narai-gawa	$y = 7.63 - 0.010x$	-0.021	0.001			0.34	'74-'01	28
Susobana-gawa	$y = 7.40 - 0.002x$	-0.007	0.003			0.19	'78-'01	24
Takase-gawa-2	$y = 7.12 - 0.003x$	-0.010	0.004			0.17	'77-'01	24
Azusa-gawa-2	$y = 7.28 - 0.002x$	-0.008	0.004			0.14	'72-'01	29
Matsu-kawa	$y = 7.21 - 0.005x$	-0.015	0.005			0.19	'76-'01	26
Kiso-gawa-3	$y = 7.23 - 0.003x$	-0.011	0.005			0.17	'77-'01	24
Yoda-gawa	$y = 7.59 - 0.001x$	-0.010	0.008			0.06	'75-'01	27
Kiso-gawa-1	$y = 7.45 + 0.000x$	-0.008	0.009			0.02	'77-'01	25
Sai-gawa	$y = 7.13 + 0.004x$	-0.001	0.009			0.30	'72-'01	30
Kiso-gawa-2	$y = 7.20 + 0.002x$	-0.006	0.010			0.11	'77-'01	25
Chikuma-gawa	$y = 7.58 + 0.004x$	-0.007	0.015			0.13	'72-'01	30

y: pH, x: year - 1980

*1 confidence coefficient: 95%

*2 Decrease of pH is significant (level of significance: 0.05)

*3 Not calculated because of large influence caused by fertilizer outflow from vegetable-producing highlands (Miyajima et al., 1996).

Table 4. Regression analysis of mean pH values of river and lake water in winter months (from December to March).

Location	Regression line	Regression coefficient lower confidence limit*1	Regression coefficient higher confidence limit*1	Decrease of pH in thirty years	Regression estimate of pH at 2001	Correlation coefficient	Period	n
Kizaki-ko	$y = 7.13 - 0.024x$	-0.033	-0.015*2	0.72	6.63	0.73	'72-'01	29
Azusa-gawa-2	$y = 7.25 - 0.008x$	-0.013	-0.002	0.24	7.08	0.47	'72-'01	28

y: pH, x: year - 1980

*1 confidence coefficient: 95%

*2 Decrease of pH is significant (level of significance: 0.05)

釜無川) および長野県東部の1地点(神川)である。木崎湖および梓川-2の場合には、Table 4、Fig. 5 (b) に示すように、12~3月の平均値を用いる

ことにより、pHの低下傾向がより明瞭となった。

Fig. 6 に示すように、pHが有意な低下を示した河川・湖沼のうちで高瀬川、姫川の上流の集水域は、

花崗岩、流紋岩等の酸性雨中和能の低い酸性岩が基盤となっている。また、梓川、中津川、神川の場合にも、上流の集水域の一部に酸性岩が分布している。これに対し、夜間瀬川と釜無川の集水域には酸性岩の分布が見られないが、夜間瀬川の場合には、後述するように、低アルカリ度の温泉水の流入により、

酸性雨に対する中和能が弱いと考えられる。

有意なpHの低下がみられた梓川-1、梓川-2、高瀬川-1の下流に位置する犀川、高瀬川-2の場合には、有意なpHの低下を示さなかったが、その理由としては、これらの地点は上流の梓川-1、梓川-2、高瀬川-1に比べ人為的な汚濁の影響を受

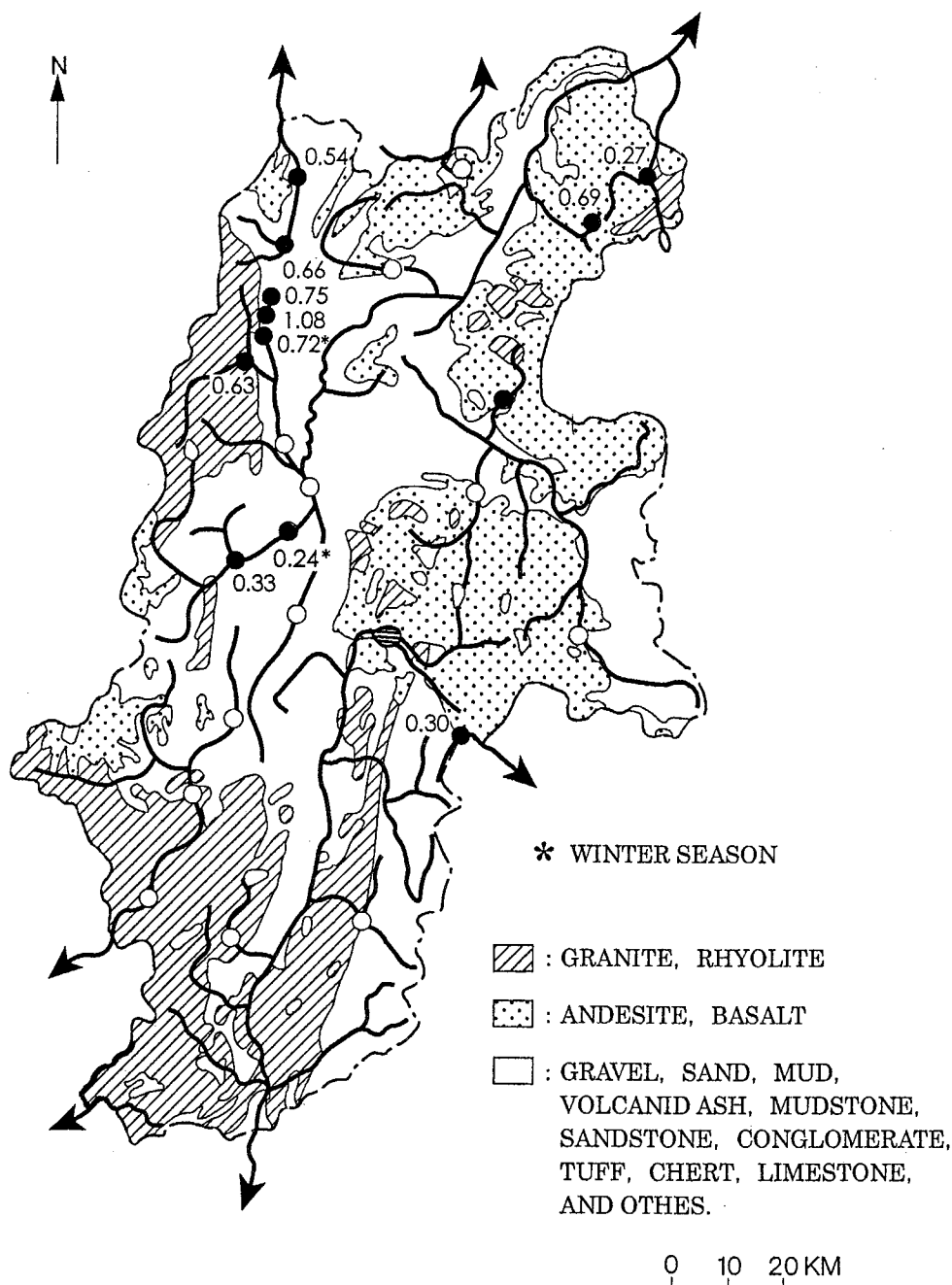


Fig. 6. Geological map (Geological Survey of Japan, 1987) of Nagano Prefecture and decrease of pH of river and lake water in the 30 years. Black circles denote points where the decrease of pH was significant, and open circles denote points where the decrease of pH was insignificant (level of significance: 0.05). Numbers denote decrease of pH in the 30 years.

けやすいためと考えられる。

集水域の基盤に酸性岩が分布する地点のうちで、長野県南部の4地点（松川、木曾川-1、木曾川-2、木曾川-3）では有意なpHの低下がみられなかったが、その理由としては、これらの地域の降水のpHが長野県北部および東部に比べ高いことが考えられる。また、酸性雨中和能が比較的高い安山岩、玄武岩等の中性岩、塩基性岩あるいは堆積岩によって集水域の基盤が構成されている長野県北部の野尻湖、裾花川、東部の依田川、千曲川、中部の奈良井川、南部の小渋川においても、pHの有意な低下はみられなかった。

測定期間が短い穂高川、麻績川、和知野川、矢作川、阿智川、王滝川、遠山川、横川川の8河川について、1995～2001年度のデータを用いて、同様にpHの経年変化を解析した。これらの河川については危険率5%で有意なpHの低下はみられなかったが、集水域が酸性岩を基盤とする穂高川、王滝川、矢作川においては、Fig. 5 (c) に示すようにpHが低下傾向にあると推測された。

河川・湖沼のpHの低下がもっとも顕著にみられたのは高瀬川、姫川の上流域であるが、その理由としては、この地域が、酸性雨中和能の低い酸性岩地域であることに加え、3.2で述べたように長野県内において降水のpHが低い地域であり、この2つの要因がともに満たされているためと考えられる。しかし、前述したように、酸性岩を基盤とする地域以外においても、pHが有意な低下を示す河川がみられたことから、今後、この2つの要因を満たしていない地域においても、河川・湖沼のpHの低下が進行する可能性が考えられる。そのような地域としては、降水のpHが低い長野県北部および東部の上流域、および酸性雨中和能の低い花崗岩が広範囲に分布している長野県南部の赤石山脈（南アルプス）、木曾山脈（中央アルプス）等の上流域が考えられる。

3.4 河川・湖沼のpHの過去30年間の低下量

pHの年平均値または12～3月の平均値が有意な低下を示した12地点について、Table 3、4 に示し

た回帰式から、過去30年間のpHの低下量を計算した。なお、神川については、高原野菜の生産地から流失する肥料の影響により NO_3^- 濃度が高いなど（宮島ら、1996）、酸性雨以外の要因の影響が大きいと考えられるため、pHの低下量の計算からは除外した。Table 3、4 およびFig. 5 に示すように、過去30年間におけるpHの低下量は、長野県北西部の中綱湖、青木湖、木崎湖、高瀬川-1、姫川-1、姫川-2でもっとも大きく、0.5～1.1と推定され、長野県北東部の夜間瀬川、中津川では0.3～0.7、長野県中部の梓川-1、梓川-2、釜無川では0.2～0.3と推定された。

同様に、pHが有意な経年的な低下を示した河川・湖沼について、2001年度のpHの年平均値を回帰式から推定した。2001年度のpH推定値が最も低いのは夜間瀬川の6.5、これについて低いのは、中綱湖の6.7、中津川、青木湖、高瀬川の6.8であった。

中部山岳地域の乗鞍岳山頂付近の湖沼群において、近年、pHの低下がみられることが川上（1993）により報告されているが、上述した夜間瀬川、中綱湖、中津川、青木湖、高瀬川にみられるpHの経年的な低下は、次節に示すように、アルカリ度が極めて低く、酸性物質に対する緩衝能に乏しい山岳地の高山湖のみならず、ある程度大きな集水域を有し、土壌や生物による緩衝作用を受ける河川・湖沼においても、通年的な微酸性化がはじまっていることを示すものと考えられる。木崎湖の場合には、人為的な汚染の影響が少ない寒候期（12～3月）におけるpHの平均値が、2001年度には6.6と推定され、植物プランクトンの光合成反応の影響がない時期には、酸性雨の影響による微酸性化が生じていると考えられる。

3.5 河川・湖沼のpHの低下とアルカリ度の関係

河川の酸性雨に対する感受性はアルカリ度により表され、Hendrey et al. (1980) は、米国における調査データを基に、アルカリ度が $0.2\text{meq}/\ell$ 以下の湖を酸性降下物に対して感受性があるとしている。長野県内の河川・湖沼のアルカリ度またはアル

カリ度の主成分である HCO_3^- 濃度の広域的な状況については、宮島ら（1996）による上流域の19河川における HCO_3^- 濃度の調査があるのみで、利用できる知見は少ない。ここでは、宮島ら（1996）により報告されている HCO_3^- 濃度のデータを用いて、アルカリ度と河川のpHの経年的な低下との関係を検討した。

Table 5 に示すように、pHの経年的な低下がみられた前述の河川のうちで HCO_3^- 濃度が酸性雨に対する感受性の指標と考えられる 0.2meq/l を下回っているのは、温泉水が流入している夜間瀬川と中津川であった。高瀬川-1、梓川-1の場合にも、 HCO_3^- 濃度は比較的lowく 0.30 、 0.33meq/l であり、また、高瀬川-1の場合には、降水量の多い時期に 0.2meq/l を下回ることもあることが報告されている（宮島ら，1996）。

これらのことから、全般的には降水のpHが低い地域の、 HCO_3^- 濃度が低い河川において、河川のpHの経年的な低下が大きい傾向がみられたが、姫川-1、神川、釜無川のように HCO_3^- 濃度が 0.5meq/l 以上あり、pHの低下が酸性雨の影響によるとは考えにくい河川も見られた。このようなpHの低下と HCO_3^- 濃度のデータとの間に不整合がみられた理由としては、pHと HCO_3^- 濃度の測定時期、測定頻度が異なることや、酸性物質に対する集水域および河川の物理化学的および生物学的な中和プロセス（例えば、川上，1998；池田・宮永，1999）が関係している可能性も考えられるため、今後、河川・湖沼のアルカリ度や酸性化に関係のあるイオン濃度のデータを蓄積し、さらに検討することが必要と思われる。

Table 5. Relation among decrease of pH of river water, pH of precipitation, and alkalinity of river water (HCO_3^- concentration, inflow of hot spring water and outflow of chemical fertilizer are quoted from Miyajima et al.(1996)).

Location	Decrease of pH in thirty years	pH of precipitation	HCO_3^- meq/l	Geologic composition *2	Inflow of hot spring water	Outflow of fertilizer
Hime-kawa-1	0.66	4.8	0.81	A	×	×
Yomase-gawa	0.69	5.0	0.11	D	○	×
Takase-gawa-1*1	0.63	4.8	0.30	A	×	×
Kan-gawa	- *3	4.9	0.76	D	×	○
Azusa-gawa-1	0.33	5.2	0.33	A	×	×
Nakatsu-gawa	0.27	5.1	0.12	D	○	×
Kamanashi-gawa	0.30	5.2	1.64	D	×	×
Koshibu-gawa		5.1	1.26	D	×	×
Narai-gawa		5.2	0.42	D	×	×
Susobana-gawa		4.8	0.38	D	×	×
Matsu-kawa		5.0	0.25	A	×	×
Yoda-gawa		5.0	0.38	D	×	×
Kiso-gawa-1		5.2	0.40	A	×	×
Kiso-gawa-2		5.1	0.29	A	×	×
Chikuma-gawa		5.1	0.45	D	×	○

*1 The concentration of HCO_3^- became less than 0.2meq/l occurred in cases of large precipitation amount.

*2 A: Acidic rock, D: Other than acidic rock

*3 Not calculated because of large influence caused by fertilizer outflow from vegetable-producing highlands (Miyajima et al., 1996).

3.6 河川・湖沼のpHの経月変化

北海道や東北、北陸地方などの多雪地の河川において、融雪初期にpHが著しく低下することが報告（例えば、飯田・上木, 1993）されているが、今回解析した地点のうちで、pHの経月変化にこのような融雪初期のpHの低下（acid shock）がみられたのはFig. 7（b）に示す夜間瀬川のみであった（中津川については測定期間が5～11月のため不明）。

夜間瀬川の場合には、年によって2～4月に顕著なpHの低下がみられることがあり、1988年以前では、1984年にpHが6程度まで低下したのみであったが、1989年以降には、ほぼ毎年pHの低下がみられた。特に、1991、1993、1997年にはpHが5程度まで低下した。このように、近年、夜間瀬川におい

て、融雪初期のpHの低下が発生しやすくなり、また、pHの低下量も大きくなってきていることは、この流域における酸性雨に対する緩衝能が次第に低下してきていることを示すものと考えられる。夜間瀬川の場合に、融雪初期における顕著なpHの低下が生じやすい理由としては、前述したように温泉水の流入により HCO_3^- 濃度が低いことが考えられる。

青木湖と中綱湖、姫川-1と姫川-2、あるいは木曾川-1、木曾川-2、木曾川-3などのように、同一河川の測定地点においては、Fig. 7（a）に示すように、極めて類似したpHの経月変化がみられた。特に、1993年3月～5月には、長野県北西部の青木湖、木崎湖、中綱湖、姫川-1、姫川-2、高瀬川の6地点において顕著なpHの上昇がみられ

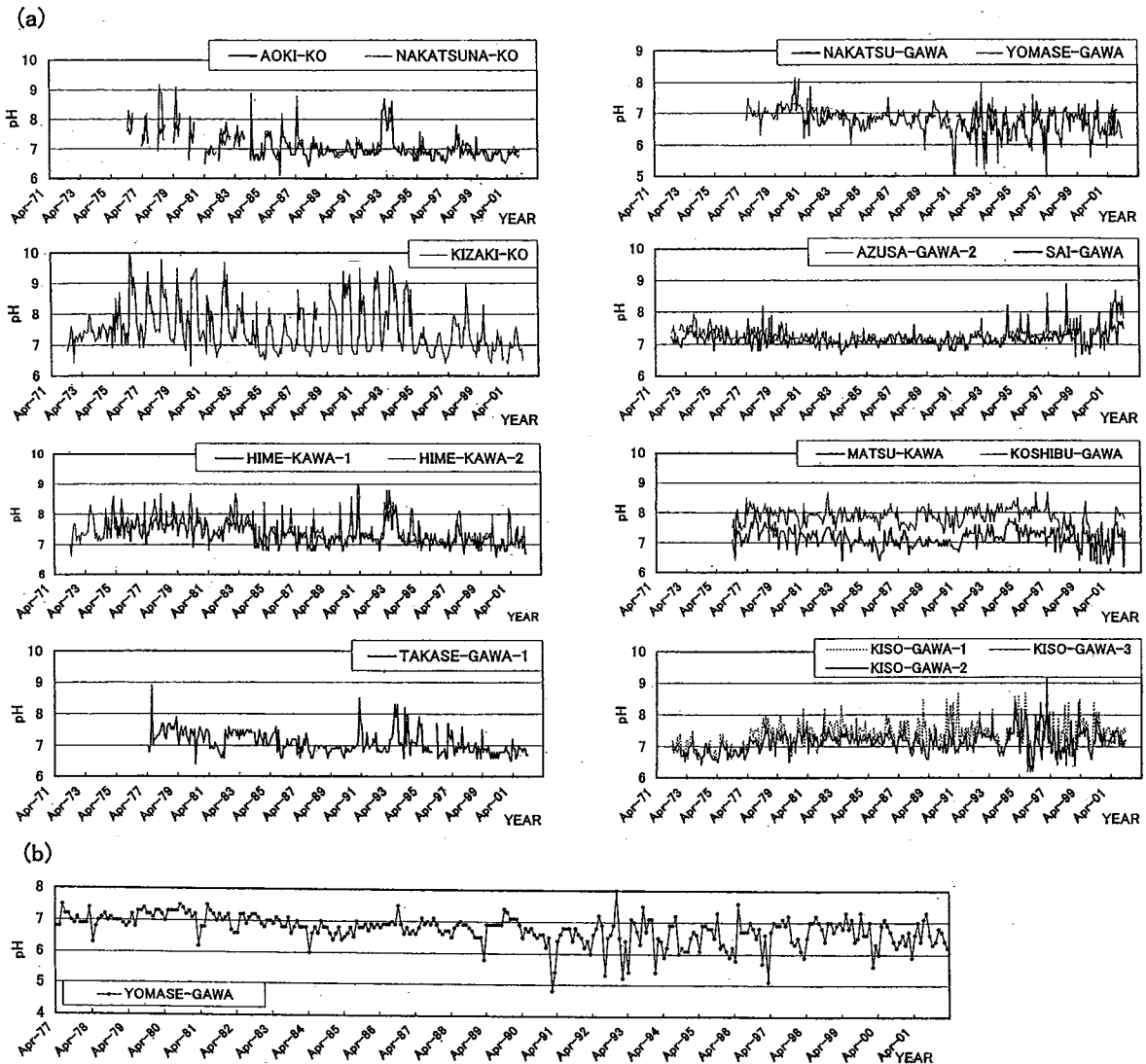


Fig. 7. Change of monthly pH of river and lake water in the mountainous region in central Japan.

た。このように同一河川あるいは集水域が隣接した幾つかの河川・湖沼においてpHが類似の経年変化を示す理由としては、大気質や降水の地域的な状況（ガス状および粒子状物質の濃度、降水強度、降水の化学的な特性等）、流域の地質、植生等の状況などが考えられるが、詳細については、今後の検討が必要である。

4. まとめ

前報（1993）に引き続き、中部山岳地域の上、中流域の河川・湖沼のpHおよび降水のpHの経年変化等を調べ、これらの地域における酸性雨の陸水への影響について検討した。得られた結果は、以下のとおりである。

- (1) 1971～2001年度の31年間に、長野県下の降水のpHは5.0前後で、ほぼ横ばいであったと推定された。
- (2) 長野県下20地点の1993～1997年度の5年間に、降水のpHの平均値は4.7～5.3、全地点の平均値は5.0で、全国の平均値に比べ高めであった。降水のpHの年平均値は、東京湾沿岸地域および大陸からの酸性物質の影響を受けやすい長野県北部、東京湾沿岸地域からの酸性物質の影響を受けやすい長野県東部で低く、これらの影響を受けにくい長野県中部および南部で高い傾向を示した。
- (3) 降水のpHは、長野県北部では東京湾沿岸地域および大陸からの酸性物質の飛来により、暖候期および冬季に低下する傾向を示し、長野県東部では東京湾沿岸地域からの酸性物質の輸送により、夏季にpHが低下する傾向を示した。長野県中部および南部では、降水のpHは長野県北部と類似の季節変化を示したが、長野県北部に比べ0.5程度高い値を示した。また、ほとんどの地点で春季に黄砂によると考えられるpHの上昇がみられた。
- (4) 1972～2001年度の30年間に、解析を行った24地点（15河川20地点、4湖沼4地点）のうち12地点で河川、湖沼水のpHに有意な経年的な低下がみられた（危険率5％）。
- (5) 前に速報（栗田ら、1993）した中綱湖、青木湖、

木崎湖および高瀬川、姫川、梓川に加え、夜間瀬川、中津川、神川、釜無川においてもpHの経年的な低下が続いており、pHの低下傾向は酸性雨中和能の低い酸性岩を基盤とする地域以外にも拡大していることが示唆された。

- (6) 降水のpHが低く、河川のアルカリ度（ HCO_3^- 濃度）が低い場合に、河川のpHの低下が大きい傾向がみられたが、 HCO_3^- 濃度が0.5meq/l以上あり、pHの経年的な低下が酸性雨の影響によるとは考えにくい河川も見られた。
 - (7) 長野県北西部の中綱湖、青木湖、木崎湖、高瀬川、姫川における過去30年間のpHの低下量は0.5～1.1と推定された。長野県北部の夜間瀬川、中津川における低下量は0.3～0.7、長野県中南部の梓川、釜無川の低下量は0.2～0.3と推定された。
 - (8) pHが有意な経年的な低下を示した12地点のうちで、2001年度のpH（回帰式から推定した年平均値）が最も低いのは夜間瀬川の6.5、これについて低いのは、中綱湖、中津川、青木湖、高瀬川の6.7～6.8であった。
 - (9) 酸性雨中和能が比較的高い安山岩、玄武岩等の中性岩、塩基性岩あるいは堆積岩が集水域の基盤となっている、千曲川、依田川、裾花川、奈良井川、小渋川および野尻湖ではpHの低下が明瞭でなかった。
 - (10) 1995年度以降に測定が開始された8河川について解析した結果、酸性岩を集水域の基盤とする穂高川、王滝川、矢作川においてpHが低下傾向にあると推測された。
 - (11) 温泉水の流入により HCO_3^- 濃度が低い夜間瀬川においては、1989年以降には、ほぼ毎年、2～4月に顕著なpHの低下がみられ、pHが5程度まで低下した年もあった。
- 以上のことから、中部山岳地域上流域においては、長期間にわたる酸性雨の影響によって、酸性雨に対する緩衝能の小さい河川・湖沼において、pHが経年的に低下しつつあり、酸性岩を基盤とする地域以外にもpHの低下が次第に拡大していることが示唆された。しかし、pHの経年的な低下がみられた河

川のなかにはアルカリ度 (HCO_3^- 濃度) が高く、酸性雨の影響が考えにくい河川もあるため、今後、アルカリ度のデータを蓄積するとともに、他の物理化学的、生物学的データを加えて酸性雨とpHの低下の関係について、さらに検討が必要と考えられる。

文 献

- 青井孝夫 (1989) 酸性降下物 (雨) の陸水影響予測について—諸外国の例を中心に—。公害と対策 25 : 249—255
- Chang, Y. S., Ravishanker, B. S., Carmichael, G. R., Kurita, H. and Ueda, H. (1990) Acid deposition in central Japan. *Atmospheric Environment* 24A : 2035—2049
- 海老瀬潜一 (1991) 酸性雨と降雨時流出河川水質。京都大学防災研究所水資源研究センター研究報告 11 : 33—44
- 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
- Hara, H. (1993) Acid deposition Chemistry in Japan. *Bull. Inst. Public Health* 42(3) : 1—12
- Hendrey, G. R., Galloway, J. N., Norton, S. A., Schofield, C. L., Shaffer, P. W. and Burns, D. A. (1980) Geological and hydrochemical sensitivity of the Eastern United States to acid precipitation. EPA—600/3—80—024
- Ichikawa, Y., Hayami, H. and Fujita, S. (1998) Long-range transport model for East Asia to estimate sulfur deposition in Japan. *J. of Applied Meteorology* 37 : 1364—1374
- 井上克弘・溝田智俊 (1988) 黒ボク土および石灰岩・玄武岩台地上の赤黄色土の2 : 1型鉱物と微細石英の風成塵起源。粘土科学 28 : 30—47
- Inoue, K. and Naruse, T. (1987) Physical, chemical and mineralogical characteristics of modern eolian dust in Japan and rate of dust deposition. *Soil Sic. Plant Nutr.* 33 : 327—345
- 井上克弘・吉田稔 (1990) 広域風成塵および土壌による酸性雨の中和機構 (酸性雨が陸域生態系におよぼす影響の事前評価とそれに基づく対策) の検討, 「人間環境系」研究報告集G028—N11—01, 218), pp.97—112.
- 飯田俊彰・上木勝司 (1993) 融雪初期における酸性汚染物質を高濃度に含む融雪水の流出現象。農業土木学会論文集No.166 : 55—61
- 池田英史・宮永洋一 (1999) 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 : 655—662
- 石川県衛生公害研究所 (1991) 平成2年度酸性雨調査結果報告書。pp.53—56.
- 環境庁酸性雨対策検討会 (1999) 第3次酸性雨対策調査とりまとめ。
- 環境省酸性雨対策検討会 (2002) 第4次酸性雨対策調査とりまとめ。
- 加藤邦夫 (1991) 酸性雨の陸水影響に関する研究 (第1報) 県内河川のpHの経年変化とその傾向。岐阜県公害研究所年報 No.19 : 32—36
- 鹿角孝雄・宮島勲・塩沢憲一 (1998) 長野県南部の花崗岩地帯における酸性雨の渓流水への短期的影響。環境科学会誌 11 : 131—138
- 河合崇欣 (1993) 酸性降下物による陸水生態系への影響について。環境と測定技術 20 : 56—66
- 川上智規 (1993) 乗鞍岳湖沼群の水質に対する降雨の影響。環境工学研究論文集 30 : 73—80
- 川上智規 (1998) 乗鞍岳鶴ヶ池における酸性雨の影響評価モデル。環境科学会誌 11 : 65—76
- Kitada, T., Igarasi, K. and Owada, M. (1986) Numerical analysis of air pollution in a combined field of land/sea breeze and mountain/valley wind. *J. of Climate and*

Applied Meteorology 25 : 767-784

北村守次 (1994) 日本の積雪と酸性融雪水の流出現象. 環境技術 23 : 608-611

清野通康・石井雄介 (1985) 日本の河川湖沼の水質現況ならびに火山性無機酸性湖研究の概要-酸性降下物影響と関連して-. 電力中央研究所・調査報告 : 484016, pp.14.

栗田秀實・堀 順一・浜田安雄・植田洋匡 (1993) 中部山岳地域河川上流域における河川・湖沼pHの経年的低下と酸性雨の関係について. 大気汚染学会誌 28 : 308-315

栗田秀實・堀 順一・望月博子・小林悦子・浜田安雄・植田洋匡 (1990) 中部山岳地域河川上流域における河川・湖沼pHの経年的低下傾向と酸性雨との関係. 第31回大気汚染学会講演要旨集 : 401

栗田秀實・植田洋匡 (1985) 傾度風が弱い場合の大気汚染物質の長距離輸送と熱的低気圧および総観気象の関係. 大気汚染学会誌 20 : 251-260

栗田秀實・植田洋匡 (1986) 沿岸地域から内陸の山岳地域への大気汚染物質の輸送および変質過程. 大気汚染学会誌 21 : 428-439

栗田秀實・内田英夫・光本茂記・植田洋匡・溝口次夫 (1986) 中部山岳地域におけるバックグラウンドオゾン濃度. 国立公害研究所研究報告 No.123 : 145-163

Kurita, H., Sasaki, K., Muroga, H., Ueda, H. and Wakamatsu, S. (1985) long-range transport of air pollution under light gradient wind conditions. *J. of Climate and Applied Meteorology* 24 : 425-434

Kurita, H. and Ueda, H. (1990) Combination of local wind system under light gradient wind conditions and its contribution to the long-range transport of air pollutants. *J. of Applied Meteorology* 29 : 331-348

Leivestad, H. and Muniz, I. P. (1976) Fish kill at low pH in a Norwegian river. *Nature*

259 : 391-392

宮島勲・鹿角孝男・武田洋一・塩沢憲一 (1996) 長野県における河川の酸性化実態調査について. 長野県衛生公害研究所研究報告 No.19 : 49-56

宮永洋一・池田英史 (1994) 酸性雨の陸水影響とその予測手法. 水環境学会誌 17 : 787-794
長野県 (1973~2002) 昭和47年度~平成13年度大気汚染測定結果.

長野県 (1973~2002) 昭和47年度~平成13年度公共用水域水質測定結果.

大泉毅・福崎紀夫・森山登・漆山佳雄・日下部実 (1991) 硫黄同位体比から見た大気降下物中硫黄の供給源-新潟県の場合-. 日本化学会誌 5 : 675-681

佐竹研一 (1999) 酸性雨研究の現状と展望. 環境科学会誌 12 : 217-225

地質調査所 (1982) 100万分の1日本地質構造図-日本地質アトラス-, 第2刷(複製).

鳥山成一・島田博之・荒川久雄・高田忠幸・藤平蔵芳光 (1991) 富山県における酸性雨の化学. 日本化学会誌 5 : 682-689

Yamaguchi, K., Tateno, T., Tanaka, F., Nakao, M. and Gomyoda M. M (1991) An analysis of precipitation chemistry measurements in Shimane, Japan. *Atmospheric Environment* 25A : 285-291

Longterm Decrease of pH of River and Lake Water in Mountainous Region in Central Japan and its Relation to Acid Rain

—Decrease of pH in Past 30 Years

Hidemi KURITA* and Hiromasa UEDA**

* Nagano Women's Junior College, Miwa, Nagano-shi, Nagano 380-0803, JAPAN

** Disaster Prevention Research Institute, Kyoto University, Gokasho, Uji-shi, Kyoto 611-0011, JAPAN

Annual changes of pH of upstream river and lake water in the mountainous region in central Japan was investigated by using 30-years (1972–2001) records. Monthly pH at 24 water quality monitoring points (20 points along 15 rivers and 4 in lakes) with negligible anthropogenic pollution effects and precipitation pH at 20 air pollution sampling sites in 1972–2001 were analyzed statistically and their characteristics of long term trend and distribution along with their relationship were investigated.

Acid rain monitoring data and atmospheric deposit gauge data indicated that precipitation pH in Nagano Prefecture was ranged in 4.8 to 5.3 in years 1972–2001. Annual mean precipitation pH were lower in the northeastern part of Nagano Prefecture, since it was easily affected by long-range transport of acidic pollutants from the Tokyo metropolitan area and the Asian Continent. The central part of Nagano Prefecture, on the other hand, was not affected so much, with the annual mean precipitation pH being higher. Seasonal changes of precipitation pH in Nagano Prefecture were attributed to emission of acidic pollutants in local and neighboring areas, transport of pollutants from extensive emission source areas in warm season, transboundary transport of acidic pollutants from the Continent in wintertime, and transport of Kosa (the Asian dust) in springtime.

In the past 30 years, pH values of upstream river and lake showed significant decrease (level of significance $\alpha = 0.05$) at 12 out of the 24 points. The pH decreasing trend of Nakathuna-ko, Aoki-ko, Kizaki-ko, Takase-gawa, Hime-kawa, and Azusa-gawa, where watershed bedrock was made of acidic rock such as granite and rhyolite, was confirmed to be $\Delta\text{pH} = 0.2\text{--}1.1$ in the 30 years, even after the previous reports (Kurita et al., 1990, 1993). In addition, Yomase-gawa, Nakatsu-gawa, Kangawa, and Kmanashi-gawa also showed decreasing pH tendency, which had not been reported in the previous papers. Estimated pH decreases of these rivers in the 30

years were 0.3–0.7. In most of these rivers the longterm decreases of pH values were closely related to alkalinity (HCO_3^- concentration) data. It suggested that the longterm pH decreases were caused by acid rain. Of the 12 points where the decreases of freshwater pH were significant, the lowest pH=6.5 in the year of 2001 was observed in Yomase-gawa. The next lowest pH points were Nakatsuna-ko, Nakatsugawa, Aoki-ko, and Takase-gawa, the pH being in the range of 6.7–6.8. In the case of Yomase-gawa, low concentration of HCO_3^- due to inflow of hot spring water reduced the acid neutralization capacity and caused remarkable decline of the river pH in early snow melting season.

These findings suggest that, in the upstream areas of the central mountainous region, pH values of a number of rivers and lakes with low acid neutralization capacity are decreasing over years, and that pH decreasing areas are extending gradually from areas over acidic bedrock to other areas.

Key words: acid rain, acidification, freshwater, river, lake, pH