

VII 報 文

鳥海山および白神山地における降水特性について

高 嶋 司

大 畑 博 正

要 旨

森林地帯の酸性降下物の特性を把握するため、鳥海山について降水、霧の調査を実施するとともに、白神山地についても平成6年度から8年度に実施した調査に引き続き降水の調査を実施した。

降水の pH は鳥海山が白神山地や都市部の秋田よりやや低い値を示し、季節的にみると、降水の pH は各地点とも冬季に低く、秋にやや高くなる傾向が見られた。また、降水の p_{Ai} および $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ においても各地点とも冬季に低下する傾向が見られた。

イオン沈着量では、降水中のイオン成分濃度が低い鳥海山が、降水量が多いことから、汚染度の高い都市部の秋田より高い値となることがわかった。

鳥海山の標高 1100 m 付近で霧の調査を実施したが、調査期間の pH の平均値は 4.73、最低値が 4.07 で、酸性度の高い霧は観測されなかった。霧水のイオン成分濃度について経時変化を調べたが、霧が大量に発生している時よりも霧が消え始める時に pH が低下し、イオン成分濃度が大幅に高くなる傾向が見られた。

1. はじめに

環境庁が実施した第2次酸性雨対策調査結果によると、欧米並みの酸性雨が広く観測されるが、酸性雨による陸水、土壌、植生などの生態系への影響については明確な兆候は見られていない。しかし、このような酸性雨が継続した場合、将来的には生態系への影響が顕在化することが懸念されるとしている¹⁾。

こうした中で、秋田県内の森林地帯について、平成6年度から8年度にかけて同一地域における高度差、同一標高における地域差や季節変化等の降水特性を把握するために、白神山地、田沢湖駒ヶ岳など県中北部の9地点で降水の調査を、また、白神山地で霧の調査を実施したところである。²⁾

その結果、森林地帯の降水の pH の平均値は都市部よりやや高く、標高が高くなるにつれてイオン成分の濃度が低くなる傾向にあること、イオン沈着量は、標高が高い地点で市街地と同等またはそれ以上の値を示すこと、また、白神山地での霧の調査では、降水に比較すると pH はほぼ同様な値であったが、成分濃度は高い値を示すことが観測された。

このようなことから、先に実施した調査結果を踏まえて、本県の森林地帯への酸性降下物の特性をさ

らに把握するため、県南部の日本海側に位置する鳥海山について降水、霧の調査を実施するとともに、白神山地については前調査に引き続き降水の調査を実施したので報告する。

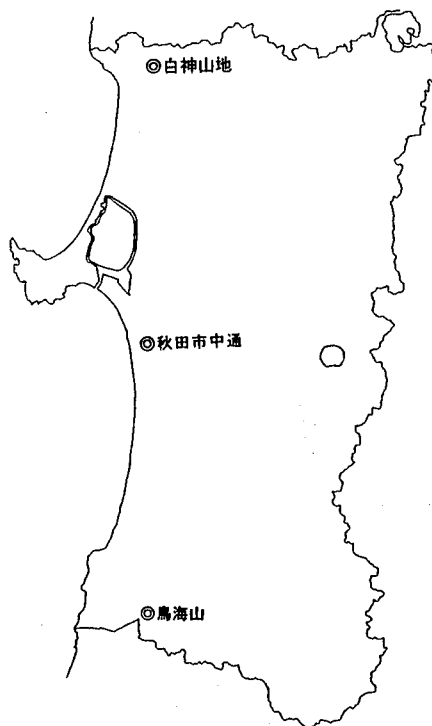


図1 調査地点

2. 調査方法

2.1 調査地点

調査地点を図1および表1に示した。

表1 調査地点および概要

種別	調査地点名称	概要
降水	鳥海NO.1	象潟町霊峰公園付近 標高 600m
	鳥海NO.2	象潟町鉾立 登山道沿い貯水槽付近 標高 1150m (降雪時は鳥海ブルーラインの大半が閉鎖されるため、No.1を標高約450m付近に変更)
	白神NO.1	八森町三十釜 ぶなっこランド敷地内 標高 50m
	白神NO.2	同 白神山地青秋林道終点付近 標高 1000m (降雪時は青秋林道通行不能のため、白神NO.1のみ設置)
	秋田	秋田市中通 秋田市保健所屋上
	霧	鳥海山 平成9年6月 鉾立山荘周辺 平成9年10月以降 TDK東雲荘周辺

2.2 調査期間

(1)降水調査

平成9年度および10年度の6月、8月、10月および2月の各1か月間とした。

なお、白神NO.2については、平成10年度のみ調査を実施した。

(2)霧水調査

平成9年7月および10月

平成10年6、7月および10月

2.3 採取方法

降水は、ろ過式降水採取器(0.8μmメンブランフィルターでろ過)を現地に設置し、おおむね10

日後に採取し1検体とした。なお、冬季は雪採取装置を設置し、採取した試料を上記フィルターでろ過し1検体とした。

霧水は、現地にテフロン細線を用いたアクティブ型細線式霧水採取装置(臼井工業研究所製)を設置し、霧が発生した時に採取した。採取した試料は上記フィルターでろ過し、1検体とした。各装置の略図を図2に示す。

2.4 分析項目および分析方法

pHは[JIS K0102.12.1]、電気伝導率(EC)は[JIS K0102.13]、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ はイオンクロマトグラフ法で分析した。

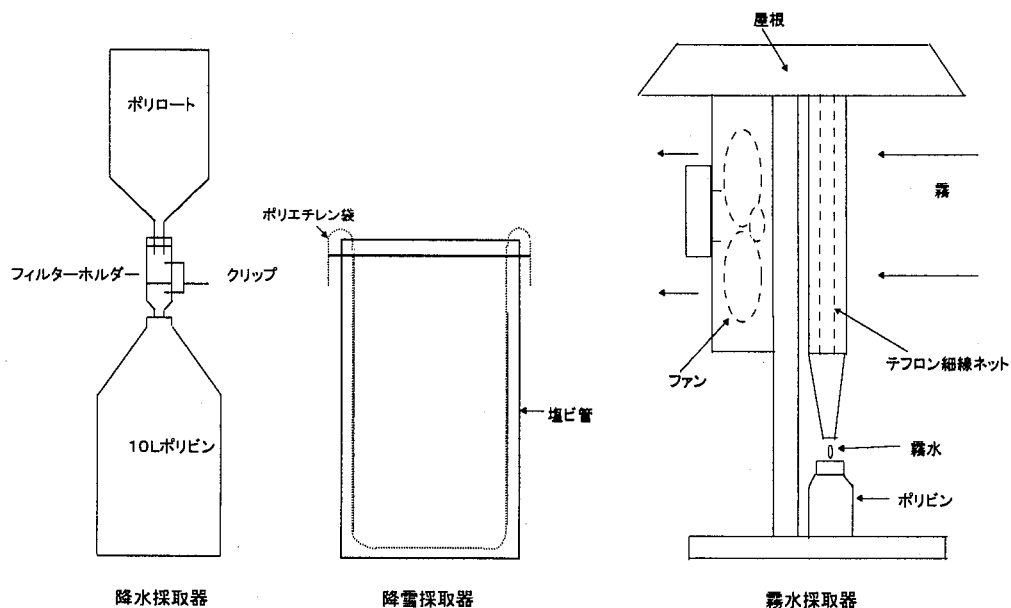


図2 採取装置

3. 調査結果および考察

3. 1 鳥海山及び白神山地の降水について

調査期間における各地点の pH, EC およびイオン成分濃度は表 2 のとおりである。

なお、これらの数値は降水量で重み付けしして加

重平均して算出した値であり、イオン成分濃度は当量濃度で表している。

表 2 各地点の降水の成分濃度

H9											
		降水量	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
鳥海NO.1	Jun.	285.1	4.84	12.1	26.3	9.7	24.4	21.7	1.6	2.9	6.0
	Aug.	212.2	4.94	14.0	26.9	15.4	33.2	29.9	2.6	4.5	7.7
	Oct.	282.9	4.85	31.6	53.4	20.8	128.1	104.7	5.5	17.7	26.5
	Feb.	143.5	4.43	62.2	80.6	24.5	281.3	248.7	8.0	20.9	56.9
鳥海NO.2	Jun.	396.4	5.06	6.0	11.7	5.5	6.6	5.5	1.1	1.7	2.2
	Aug.	250.4	4.84	14.7	24.0	12.9	37.3	31.1	1.4	3.5	8.3
	Oct.	437.1	4.87	27.4	45.0	16.7	120.6	96.6	4.3	11.7	23.7
	Feb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
白神NO.1	Jun.	139.6	4.87	17.3	32.6	19.6	28.4	25.5	2.9	4.7	6.1
	Aug.	146.8	5.07	14.7	41.2	18.8	115.8	97.9	4.9	8.5	24.2
	Oct.	242.4	5.34	22.2	45.2	21.4	90.4	79.8	7.3	9.5	21.7
	Feb.	101.6	4.56	70.4	88.8	19.6	321.7	288.9	8.3	19.7	65.8
秋田	Jun.	145.4	4.92	13.4	37.6	15.8	13.9	9.5	2.7	8.6	3.3
	Aug.	85.5	5.26	21.2	48.1	22.4	73.1	74.4	4.7	17.6	16.7
	Oct.	282.8	4.72	42.5	68.3	20.0	192.2	161.9	6.1	18.7	37.2
	Feb.	72.5	4.62	71.6	107.4	21.1	363.1	319.9	14.6	46.9	74.8
注)平成9年度の白神NO.2は調査未実施											
H10											
		降水量	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
鳥海NO.1	Jun.	479.2	5.04	8.0	11.1	6.9	19.0	17.9	1.0	2.8	4.2
	Aug.	533.4	4.81	10.8	17.8	10.0	19.9	18.0	0.7	2.4	4.1
	Oct.	330.8	5.03	14.4	23.2	7.9	59.7	54.1	3.3	6.0	13.7
	Feb.	274.0	4.68	124.5	144.3	26.1	761.1	727.1	20.7	55.0	155.6
鳥海NO.2	Jun.	783.5	5.30	5.9	8.5	4.8	14.1	12.6	1.6	2.3	3.2
	Aug.	730.6	4.78	11.0	18.9	8.7	16.0	14.1	0.6	1.6	3.2
	Oct.	428.5	4.98	14.8	23.8	9.0	57.2	50.4	2.4	7.4	12.0
	Feb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
白神NO.1	Jun.	316.7	5.12	13.8	17.8	10.3	47.9	43.9	2.1	3.6	9.8
	Aug.	306.6	5.12	9.2	23.1	11.6	17.7	17.4	4.1	3.3	4.2
	Oct.	248.3	5.20	13.3	17.2	6.3	61.9	53.0	2.0	4.2	11.6
	Feb.	145.8	4.56	77.4	95.0	21.5	409.9	372.8	10.0	31.0	86.3
白神NO.2	Jun.	584.2	5.27	6.1	7.9	4.4	19.1	19.5	1.7	2.3	5.1
	Aug.	499.4	5.02	8.4	18.8	7.7	11.5	11.0	2.2	3.5	3.2
	Oct.	326.1	5.27	28.1	35.0	10.0	133.3	114.0	23.7	9.2	25.4
	Feb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
秋田	Jun.	279.5	5.24	10.8	29.7	8.6	20.3	18.1	6.2	5.2	4.2
	Aug.	403.9	5.20	8.3	16.2	7.9	17.4	15.5	1.6	5.3	3.9
	Oct.	311.5	5.01	14.3	24.1	8.0	49.5	45.6	1.6	6.6	10.7
	Feb.	125.2	4.72	91.0	105.7	28.3	410.7	362.6	10.7	35.9	85.9

単位: 降水量: mm/月, EC: μ s/cm, イオン成分濃度: μ eq/l

3. 1. 1 降水量, pH および EC について

降水量の推移を図 3 に示す。年度別にみると、平成 9 年度より 10 年度が調査期間中において降水量が多く、特に鳥海 NO.2 において平成 10 年 6 月と 8 月が 700mm 以上と格段に多かった。鳥海 NO.1 と白神 NO.1 の降雪期である 2 月の降水量は他の季節と比べ意外に少ない結果であった。

調査期間中の降水の pH は鳥海山が 4.86 (4.43 ~ 5.30), 白神山地が 5.02 (4.56 ~ 5.34), 秋田が 4.90 (4.62 ~ 5.26) となっており、鳥海山が白神山地や都市部の秋田よりやや低い値を示した。

平成 5 年度から 9 年度に実施した第 3 次全国酸性雨対策調査³⁾における全国平均値は 4.79 となつて

おり、各地点の平均値はやや高い値となっている。これは全国酸性雨対策調査において捕集装置に降水時開放型を採用しており、本調査に使用しているろ過式採取装置を使用すると、降水時開放型より pH は 0.1 ~ 0.2 高くなるといわれている³⁾。

このことを勘案すれば、全国平均値とほぼ同じレベルであるといえる。

各地点における降水の pH の推移を図 5 に示す。降雪期の 2 月に pH が低く、秋季の 10 月にやや高くなる傾向がみられた。今回の調査では標高差による pH の差はほとんど現れなかった。

EC については冬季に高くなる傾向がみられ、特に

平成 10 年度の鳥海 NO.1 の冬季は他の季節の約 10 倍程度高い値となっている。これは冬季に北西風が

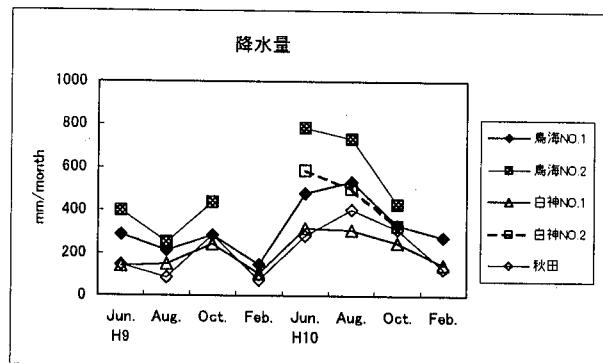


図3 各地点の降水量の推移

3. 1. 2 イオン成分濃度について

白神 NO.1, 鳥海 NO.1 および秋田ともに、降雪期の 2 月に Na^+ , Cl^- の成分濃度が他の時期より大幅に高くなっている。EC で述べたように、季節風による海塩粒子量の増加が起因しているものと考えられる。鳥海 NO.1 において Cl^- について各年度の 2 月の成分濃度をみると、平成 9 年度が $281.3 \mu\text{eq/l}$ 、平成 10 年度が $761.1 \mu\text{eq/l}$ と大きな開きがある。

角皆らは、日本海側の雪には海塩と大陸起源の物質が濃縮されており、年間の沈着量は暴風に大きく依存することを示している⁴⁾。秋田県気象月報によると⁵⁾、平成 11 年 2 月 13 日に強い寒気団が日本に張り出して暴風雪となっていることから、この影響により平成 11 年 2 月分の成分濃度が大幅に高くなったものと考えられる。逆に、鳥海 NO.1, 鳥海 NO.2 および白神 NO.2 の 6 月と 8 月は全体的にイオン成分濃度が低いことから、北西の季節風の影響が少なく降水量の多い月はイオン成分濃度は低くなると考えられる。

各地点とも降水中に海塩の影響が強くていてので、人為的影響をみるため、海塩の指標である Na^+ を用いて、 SO_4^{2-} , Ca^{2+} などについて非海塩成分 (non-seasalt - nss) 濃度を求め、種々の指標⁷⁾ を用いて各地点の降水の成分濃度を評価することにした。各地点の非海塩濃度および指標の推移を表 3 および図 5、図 6 および図 7 に示す。

また、第 3 次酸性雨対策調査の調査結果と、全ての季節で調査を実施した鳥海 NO.1, 白神 NO.1 および秋田について比較検討した。

(1) pAi ($-\log(\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$)

この指標は nss-SO_4^{2-} と NO_3^- の当量濃度の総和から、降水中に中和成分が含まれていないと仮定し

卓越し、海塩由来粒子量が増えるためと考えられる。

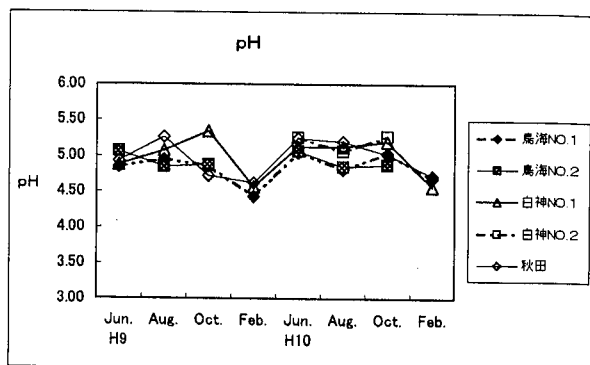


図4 各地点の pH の推移

た場合、降水の pH がどこまで低くなるかを示す指標である。各地点の pAi の推移を図 6 に示す。

地点別にみると、秋田に比べて pAi は鳥海、白神がやや高い傾向がみられ、このことから鳥海、白神では地域的汚染が少ないことがわかる。季節別にみると降雪期の 2 月に pAi は低下し、6 月にやや高くなる傾向がみられた。

pAi の調査期間の平均値は白神 NO.1, 鳥海 NO.1 がともに 4.4, 秋田が 4.3 で、第 3 次全国酸性雨調査結果の平均値の 4.3 とほぼ同じ値であった。

(2) $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$

降水の pH 低下を促す主な陰イオンは硫酸イオン、硝酸イオンであり、人為的由来の nss-SO_4^{2-} に対する NO_3^- の当量濃度比は、降水の酸性化にどちらのイオンの寄与が大きいかを示す指標である。各地点の $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ の推移を図 7 に示す。

各地点とも 0.3 ~ 0.7 の範囲にあり、両イオンが同じ寄与を示す 1 よりも低く硫酸イオンの寄与が高くなっている。特徴的な点は降雪期に全地域で nss-SO_4^{2-} の寄与が高くなっていることである。

環境庁は、第 1 次および第 2 次酸性雨対策調査結果から、酸性雨原因物質等が季節風に乗って大陸から運ばれてきている可能性を示唆した¹⁾ が、本調査においても同様な結果が得られた。

また、平成 10 年の 6 月に秋田を除く全ての地点で NO_3^- の寄与が大幅に高くなっているが、これは、この月に NO_3^- の成分濃度が他の時期より高くなったわけではなく、 nss-SO_4^{2-} の成分濃度が低下したことによるものである。

$\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ の調査期間の平均値は、鳥海 NO.1 が 0.55, 白神 NO.1 が 0.58, 秋田が 0.43 で、

第3次全国酸性雨調査の平均値の0.48と比較すると、鳥海、白神がやや高めの結果となった。

(3) $\text{nss-Ca}^{2+}/\text{NH}_4^+$

降水中の中和を促す主な陽イオンは、アンモニウムイオンとカルシウムイオンであり、人為的由来の nss-Ca^{2+} に対する NH_4^+ の当量濃度比は、降水の中和にどちらのイオンの寄与が大きいかを示す指標である。

平成10年6月の秋田を除き各地点とも0.1～0.7となっており、両イオンが同じ寄与を示す1よりも低くアンモニウムイオンの寄与が高くなっている。

$\text{nss-Ca}^{2+}/\text{NH}_4^+$ の平均値は、鳥海 NO.1 が0.29、白神 NO.1 が0.21、秋田が0.44で、第3次全国酸性雨調査³⁾の平均値の0.56と比較すると各地域とも低めの結果となった。

NH_4^+ の濃度を比較すると白神山地や鳥海山は都市部の秋田とほぼ同じか、やや高いレベルである。 NH_4^+ は植物や畜産業、化石燃料の燃焼、土壌微生物の活動などにより大気中の濃度が高くなるといわれている³⁾が、清浄地である鳥海山、白神山地において降水中の NH_4^+ の比率が高い原因については今後の検討課題としたい。

表3 各地点における主な非海塩濃度

H9									
		H^+	nssSO_4^{2-}	NO_3^-	pAi	$\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$	nssCa^{2+}	NH_4^+	$\text{nssCa}^{2+}/\text{NH}_4^+$
鳥海NO.1	Jun.	14.4	23.6	9.7	4.48	0.41	1.9	19.2	0.10
	Aug.	11.5	23.3	15.4	4.41	0.66	3.2	20.5	0.16
	Oct.	14.2	40.8	20.8	4.21	0.51	13.2	38.6	0.34
	Feb.	37.2	50.8	24.5	4.12	0.48	10.0	33.0	0.30
鳥海NO.2	Jun.	8.7	11.0	5.5	4.78	0.50	1.5	7.1	0.21
	Aug.	14.3	20.2	12.9	4.48	0.64	2.1	13.0	0.16
	Oct.	13.4	33.4	16.7	4.30	0.50	7.5	23.8	0.31
	Feb.	-	-	-	-	-	-	-	-
白神NO.1	Jun.	13.5	29.5	19.6	4.31	0.66	3.6	19.3	0.19
	Aug.	8.5	29.4	18.8	4.32	0.64	4.3	29.1	0.15
	Oct.	4.6	35.6	21.4	4.24	0.60	6.0	51.6	0.12
	Feb.	27.7	54.1	19.6	4.13	0.36	7.1	30.9	0.23
秋田	Jun.	12.0	36.5	15.8	4.28	0.43	8.2	32.3	0.25
	Aug.	5.5	39.2	22.4	4.21	0.57	14.3	40.0	0.36
	Oct.	19.2	48.9	20.0	4.16	0.41	11.6	35.9	0.32
	Feb.	24.2	68.9	21.1	4.05	0.31	33.0	49.8	0.66

H10									
		H^+	nssSO_4^{2-}	NO_3^-	pAi	$\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$	nssCa^{2+}	NH_4^+	$\text{nssCa}^{2+}/\text{NH}_4^+$
鳥海NO.1	Jun.	9.1	9.0	6.9	4.80	0.77	2.1	4.0	0.52
	Aug.	15.6	15.6	10.0	4.59	0.64	1.6	7.7	0.21
	Oct.	9.4	16.7	7.9	4.61	0.47	3.7	15.3	0.24
	Feb.	20.8	56.9	26.1	4.08	0.46	23.3	52.4	0.44
鳥海NO.2	Jun.	5.0	7.0	4.8	4.93	0.69	1.8	4.1	0.44
	Aug.	16.5	17.2	8.7	4.59	0.51	1.0	8.4	0.12
	Oct.	10.4	17.8	9.0	4.57	0.50	5.2	11.7	0.45
	Feb.	-	-	-	-	-	-	-	-
白神NO.1	Jun.	7.5	12.5	10.3	4.64	0.83	1.7	7.0	0.24
	Aug.	7.6	21.0	11.6	4.49	0.56	2.6	18.5	0.14
	Oct.	6.3	10.8	6.3	4.77	0.59	1.9	10.5	0.18
	Feb.	27.3	50.2	21.5	4.14	0.43	14.8	36.1	0.41
白神NO.2	Jun.	5.3	5.9	4.4	4.99	0.74	1.4	2.1	0.68
	Aug.	9.5	17.5	7.7	4.60	0.44	3.0	10.1	0.30
	Oct.	5.3	21.3	10.0	4.50	0.47	4.3	6.7	0.63
	Feb.	-	-	-	-	-	-	-	-
秋田	Jun.	5.8	27.6	8.6	4.44	0.31	5.8	4.4	1.31
	Aug.	6.3	14.3	7.9	4.65	0.56	1.3	4.6	0.27
	Oct.	9.7	18.6	8.0	4.57	0.43	0.6	4.6	0.13
	Feb.	19.2	83.0	33.1	3.94	0.40	4.8	26.0	0.19

単位: $\mu\text{eq/l}$

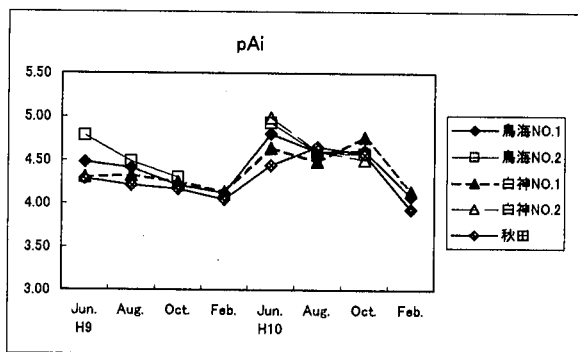


図5 pAi の推移

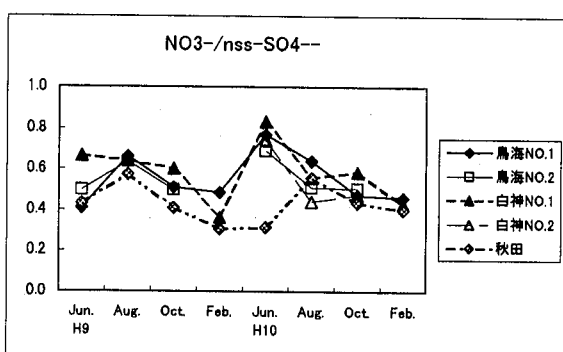


図6 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ の推移

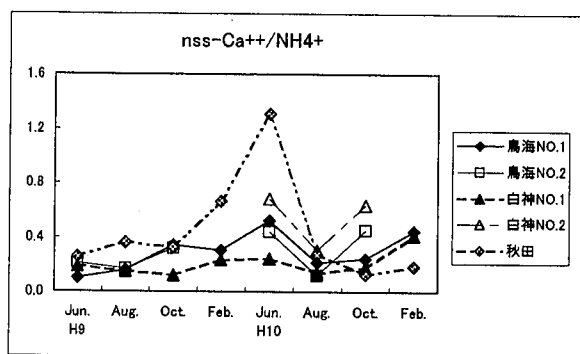


図7 $\text{nss-Ca}^{2+}/\text{NH}_4^{+}$ の推移

3. 1. 3 イオン沈着量について

イオン沈着量は、土壌や湖沼への影響のように、継続的な蓄積性を見るために重要なデータとされている⁸⁾。ここで、2月を除く平成10年度の結果から各地点のイオン沈着量およびイオン成分濃度の月間平均値を求めた。月間平均イオン沈着量およびイオン成分濃度を表4および図8に示す。

表4 各地点の月間平均イオン沈着量およびイオン成分濃度

イオン沈着量								
	H^+	nssSO_4^{2-}	NO_3^-	nssCl^-	nssK^+	nssCa^{2+}	nssMg^{2+}	NH_4^+
鳥海NO.1	5.25	6.05	3.74	0.01	0.39	1.03	0.18	3.68
鳥海NO.2	6.81	8.54	4.66	0.03	0.60	1.46	0.18	4.78
白神NO.1	2.09	4.35	2.80	0.05	0.58	0.59	0.00	3.49
白神NO.2	3.20	6.30	3.22	0.01	1.18	1.33	0.17	2.82
秋田	2.40	6.42	2.71	0.00	0.77	1.51	0.09	3.96
単位: meq/m ² /month								
イオン成分濃度								
	H^+	nssSO_4^{2-}	NO_3^-	nssCl^-	nssK^+	nssCa^{2+}	nssMg^{2+}	NH_4^+
鳥海NO.1	11.7	13.5	8.4	0.0	0.9	2.3	0.4	8.2
鳥海NO.2	10.5	13.2	7.2	0.0	0.9	2.3	0.3	7.4
白神NO.1	7.2	15.0	9.6	0.2	2.0	2.0	0.4	12.0
白神NO.2	6.8	13.4	6.9	0.9	2.5	2.8	0.8	6.0
秋田	7.2	19.4	8.2	0.0	2.3	4.6	0.3	11.9
単位: $\mu\text{eq/l}$								

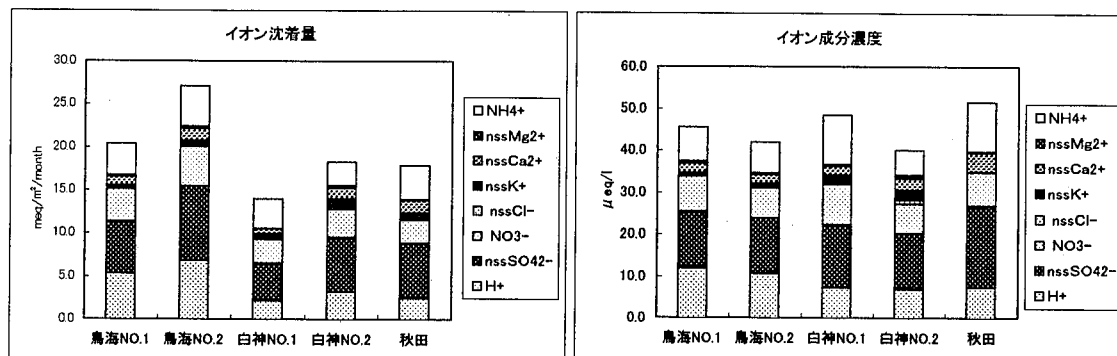


図8 各地点の月間平均イオン沈着量およびイオン成分濃度（平成10年度）

イオン沈着量は鳥海 NO.2 が最も多く、次いで鳥海 NO.1, 白神 NO.2, 秋田, 白神 NO.1 の順となっており、イオン成分濃度は、都市部の秋田が最も多く、次いで白神 NO.1, 鳥海 NO.1, 鳥海 NO.2, 白神 NO.2 の順となっている。

イオン成分濃度は低いですが、標高が高く、降水量の多い鳥海 NO.2 が、イオン沈着量において、都市部の秋田市より約 1.5 倍多くなっている。また、イオン成分濃度があまり高くなく、降水量の少ない白神 NO.1 がイオン沈着量が最も少ない結果となっている。

この調査結果は前調査と同様の傾向を示したが²⁾、降水中のイオン成分濃度が低い清浄な地域であっても、降水量が多い場合はイオン沈着量が都市部と同じか、それ以上に多くなることから、森林地帯に対する負荷という面から今後も定期的な観測が必要であると考ええる。

3. 2 島海山における霧水調査について

3. 2. 1 霧発生時の気象^{7) 8) 9) 10) 11)} および霧水の採取状況

平成9年7月の調査では、9日に梅雨前線が東北の南部に停滞し、雨後時々曇りの天候であった。午前中から雨が降り続いていたが午後になって雨は止み、午後3時頃霧が発生した。20 m先が見えない程の濃い霧であったが、次第に薄くなって、同日9時頃霧は消失し採取を終了した。

同年10月の調査では、21日にアムール河下流から延びる寒冷前線の南下に伴い昼過ぎから雨となり、降ったり止んだりの状況であった。午後4時頃に雨が止み、霧が発生したので採取を開始し、午後7時頃に霧が消え始めたので採取を終了した。

平成10年6月の調査では、25日に日本海から関東の東海上に延びている梅雨前線がゆっくり北上したことに伴い、昼過ぎから雨が降ったり止んだりの状況であった。午後8時頃に雨が止み、霧が発生し

たので採取を開始した。午後10時頃、雨が強く降り始めたので採取を終了した。

平成10年7月の調査では、9日に梅雨前線が日本海から東北地方へ延び、次第に南下し、標高の低いところでも霧又は霧雨の天候であった。現地に到着した時、既に濃霧で視界は十メートル程度であった。採取開始時の11時頃から濃霧が続いたが、午後9時頃になって霧が薄くなり、午後11時頃に霧が消え始めたので採取を終了した。

平成10年10月の調査では、8日に四国付近にあった低気圧が東北南部を通過し雨となった。現地は雨が混じった濃霧であったが、午後1時頃採取を開始した。その後も雨混じりの濃霧が続いたが、9日の午前0時頃霧が薄くなり始め、午前6時頃消失し採取を終了した。

表5 島海山における霧水のイオン成分濃度

年度	開始		終了		種類	採取量	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	
	月日	時間	月日	時間														
						ml	μ S/cm											
						μ eq/l												
H9	07/09	12:30	07/09	15:00	F	175	4.78	18.5	29.3	35.8	17.5	16.6	15.5	6.2	8.9	3.9	41.1	
	07/09	16:15	07/09	20:00	F	155	4.90	18.5	46.7	35.3	8.9	12.6	4.0	4.2	9.8	2.2	76.4	
	07/09	20:00	07/09	21:00	F	50	5.00	16.1	40.0	39.5	6.3	10.0	5.9	4.5	4.6	3.9	73.4	
	ave.					380	4.85	18.2	37.8	36.1	12.5	14.1	9.5	5.2	8.7	3.2	59.7	
	07/08	11:00	07/10	11:00	R	664	5.22	6.2	7.5	11.5	6.9	6.0	5.7	2.3	3.8	2.3	9.4	
	10/21	16:25	10/21	18:30	F	200	4.74	109.6	259.4	91.7	414.1	18.2	381.3	28.9	111.9	99.3	166.9	
10/13	11:00	10/31	11:00	R	9228	4.83	29.7	52.0	20.4	128.1	14.8	98.0	4.7	14.0	24.5	28.2		
H10	06/25	20:00	06/25	22:20	F	58	4.83	10.5	16.7	12.8	7.5	14.8	6.2	6.1	4.5	1.9	6.3	
	06/25	14:00	06/26	10:00	R	2736	5.44	2.5	3.9	2.6	2.0	3.6	1.9	0.5	0.8	0.8	1.9	
	07/09	11:50	07/09	13:15	F	250	4.83	21.8	49.6	17.4	38.1	14.8	32.8	5.3	3.2	5.8	59.2	
	07/09	13:15	07/09	15:15	F	380	4.63	22.8	59.0	17.2	17.9	23.4	14.1	1.7	0.9	2.8	62.7	
	07/09	15:15	07/09	17:15	F	280	4.52	22.8	53.8	14.9	11.9	30.2	9.0	1.5	1.0	1.0	53.3	
	07/09	17:15	07/09	19:15	F	290	4.42	25.3	56.1	17.0	12.8	38.0	10.2	2.6	2.2	2.2	42.4	
	07/09	19:15	07/09	21:15	F	330	4.43	34.5	76.4	34.7	36.3	37.2	32.0	0.3	4.6	7.4	69.7	
	07/09	21:15	07/09	23:15	F	50	4.07	107.1	328.9	166.4	138.2	85.1	127.0	16.8	39.8	42.0	300.2	
	ave.					1580	4.51	28.2	68.2	25.1	26.7	30.8	22.7	2.6	3.5	5.0	65.7	
	07/02	11:00	07/10	9:00	R	9646	4.65	13.2	26.4	13.7	13.3	22.4	11.3	0.8	1.1	1.6	17.1	
	10/08	13:40	10/08	17:15	F	58	5.46	5.1	9.4	4.5	11.8	3.5	10.6	3.1	2.0	1.6	12.7	
	10/08	17:15	10/08	20:00	F	45	5.90	6.1	7.4	3.2	23.5	1.3	20.2	1.5	1.1	4.4	11.1	
	10/08	20:00	10/09	0:15	F	56	5.26	18.7	24.5	5.0	96.8	5.5	80.9	9.7	6.0	19.3	21.2	
	10/09	0:15	10/09	6:50	F	82	4.36	53.9	86.7	36.4	176.3	43.7	146.1	6.6	11.1	35.3	56.9	
	ave.					241	4.76	25.0	38.8	15.2	89.6	17.2	74.7	5.5	5.8	17.7	29.4	
	10/08	13:20	10/09	7:00	R	40	5.24	7.1	5.6	2.6	27.7	5.8	24.4	0.8	1.0	5.4	0.6	
	F: 霧水												R: 雨					

F;霧水

R;雨

3. 2. 2 霧水のイオン成分濃度について

島海山で採取した霧水のイオン成分濃度を表5に示す。pHは霧水の平均が4.73、調査時の雨水の平

均が5.07で約0.3低い値を示した。また、イオン成分濃度においても、霧水が雨水に比べると高い値を

示した。これは霧が微小滴で滞留時間が長いこと、大気中の物質との接触面積が広いこと接触時間も長いので霧水中の多量に取り込まれイオン成分濃度が高くなるとされている¹²⁾。

pH の最低値は平成 10 年 7 月 9 日の 4.07 であるが、赤城山などで観測された pH2 から 3 前半の酸性度の高い霧¹³⁾は鳥海山では観測されなかった。

EC は霧水が $38.3 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、雨水が $11.7 \mu\text{S}/\text{cm}$ で 3 倍以上の高い値を示した。

平成 9 年 10 月 21 日の霧水が最も EC が高い値

($109.6 \mu\text{S}/\text{cm}$) となっているが、この時の気象状況をみると、寒冷前線の南下に伴って西寄りの風となり、霧水に海塩の影響が強く出たものと推測される。

ここで平成 9 年 7 月 9 日 (FogNO.1)、平成 10 年 7 月 9 日 (FogNO.2) および 10 月 7 日 (FogNO.3) に採取した霧水のイオン成分濃度の経時変化を図 10 左に示す。また、 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{NH}_4^+$ の当量濃度比および pH の経時変化を図 9 右に示す。

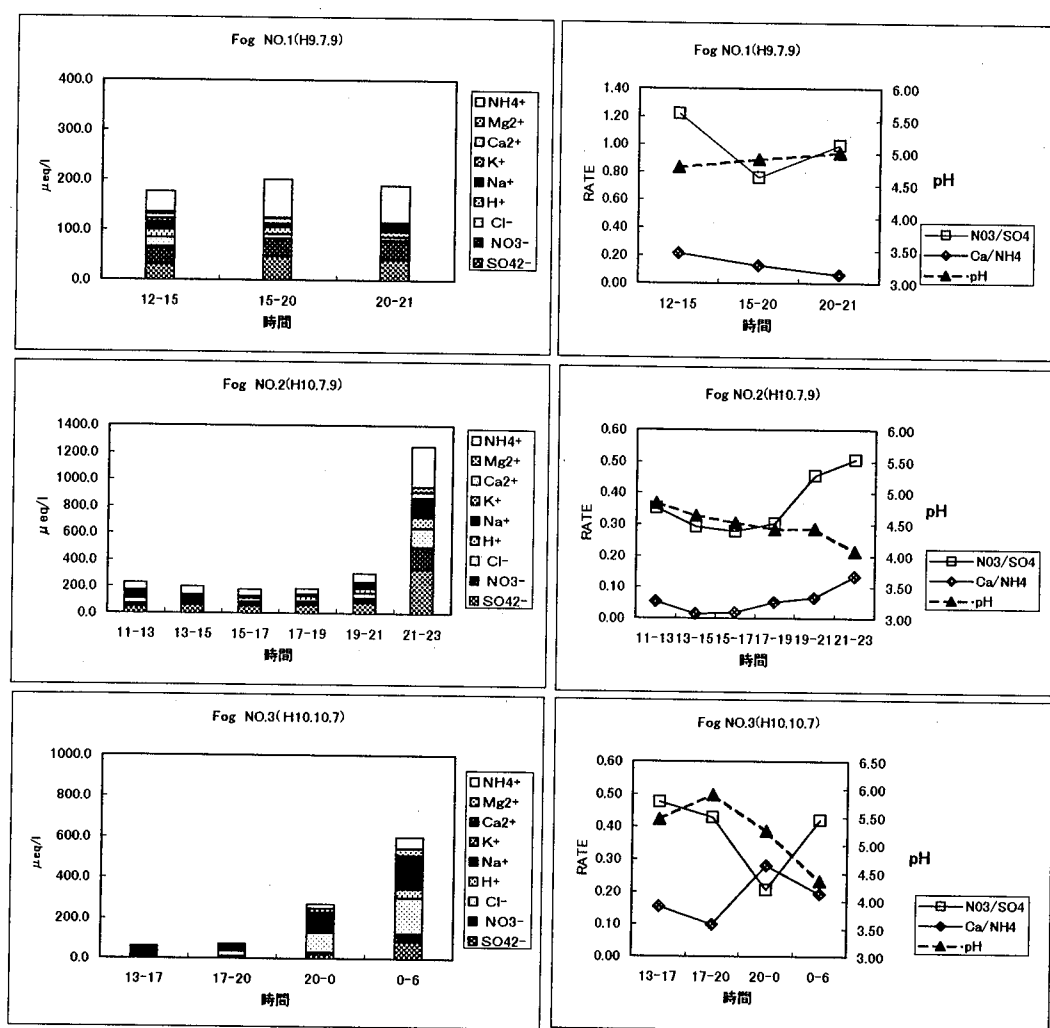


図9 鳥海山における霧水のイオン成分濃度、 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{NH}_4^+$ および pH の経時変化

FogNO.2、FogNO.3 では、霧が大量に発生している時にイオン成分濃度は低くなる状態が続き、霧が消え始める時に濃度が大幅に高くなる傾向が見られた。特に FogNO.2 は霧消失時に濃霧の時と比べて濃度が約 6 倍高い値となった。また、pH もイオン成分濃度と同様な変化が見られ霧の消失時に急激に低下した。これは霧の生成時と消失時に大気中の霧

水の量が少なくなり、希釈効果が少なくなるため霧水中のイオン成分濃度が高くなるとされている¹²⁾。

また、目視ではあるが、濃霧が発生している時と比べて霧が消失する間際になると、濃霧の時よりも霧の粒が細かくなることが観測された。霧の粒径とイオン成分濃度の関係については今後の研究課題としたい。

FogNO.1 は 霧の発生時と消失時のイオン成分濃度はほとんど変化がなかったが、これは FogNO.1 の測定場所が FogNO.2, FogNO.3 と異なり、風の通りの良い場所であること、また、調査時に風が吹いており、霧が停滞する時間が少なかったことがその理由ではないかと思われる。

次に $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ の当量比をみると、FogNO.2, FogNO.3 は SO_4^{2-} の割合が高く、FogNO.1 は NO_3^- の割合がやや高くなっている。これは FogNO.1 の測定地点が駐車場の近くであったことが FogNO.1 の NO_3^- 濃度に局所的影響を与えたのではないかと推測される。

また、 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ の経時変化をみると、濃霧が発生している時に当量比がやや下降傾向となり、消失時に上昇する傾向がみられる。これは大気中の HNO_3 が液相に溶解しやすいことが霧消失時に NO_3^- 濃度を高くする原因のひとつではないかと思われる。

$\text{Ca}^{2+}/\text{NH}_4^+$ の当量比をみると、 NH_4^+ の割合が高く、ほとんどが 0.2 以下で推移しており、降水の NH_4^+ 濃度に比べて高い値を示している。これは植物や土壤微生物の活動など地域的な影響が大きいのではないかと考えられる。

本調査に使用した採取装置は霧発生時に手でスイッチを入れて作動させるタイプで、常時、人が張り付く必要があること、また、調査地点が当センターから遠距離にあることから、限られたサンプル数しか採取できず、霧生成から消失までの長時間にわたる経時変化を完全に追うことができなかった。霧の特性やメカニズムを把握するためには霧水のサンプルを数多く採取する必要がある、これに対処するためには霧感知センサー付き自動捕集装置の使用が最適であると考ええる。

しかしながら、自動採取装置は高価であることから、今後同様な調査を実施する場合は現有施設の改良を含め、サンプル数を増やす方法を種々検討する必要があると考える。

霧は雨よりも植物体への直接影響の度合いが大きいといわれている。前調査において実施した白神山地、今回実施した鳥海山の調査では酸性度の強い霧は観測されなかったが、霧水は雨よりもイオン成分濃度が高く、霧の消失時に pH が低下し、成分濃度が大幅に高くなることがわかった。本県の豊かな森林資源を保全するために、今後も定期的な霧の調査が必要であると考ええる。

4. まとめ

平成 6～8 年度に実施した調査結果を踏まえて、本県の森林地帯への酸性降水物の特性をさらに把握するため、鳥海山および白神山地について降水、霧の調査を実施し、次の知見が得られた。

(1) 降水の pH の平均値は、鳥海山が 4.86、白神山地が 5.02、都市部の秋田が 4.90 で、鳥海山が他の調査地点よりやや低い値を示したが、各地点とも全国平均値とほぼ同じかやや高いレベルであった。また、降水の pH を季節的にみると、各地点とも冬季に低く、秋にやや高くなる傾向がみられた。今回の調査では標高差による pH の差はほとんど見られなかった。

(2) 降水の pAi および $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ は、各地点とも冬季に低下する傾向を示した。

(3) イオン成分濃度は低い、標高が高く降水量の多い鳥海 NO.2 が、イオン沈着量において、都市部の秋田市より高い値となった。

降水中のイオン成分濃度が低く清浄な地域であっても、降水量が多い場合はイオン沈着量が都市部と同じか、それ以上に高くなることから、今後も注意深く観測する必要がある。

(4) 鳥海山で採取した霧水の pH の平均値は 4.73 で、調査時期の雨水より 0.3 低い値を示した。調査期間中の pH の最低値は 4.07 で、pH2 から 3 前半の酸性度の高い霧は鳥海山では観測されなかった。

(5) 霧が大量に発生している時よりも霧が消え始める時に pH が低下し、イオン成分濃度が大幅に高くなる傾向が見られた。今後も霧の特性やメカニズムを把握するため、定期的な霧の調査が必要であると考える。

参考文献

- 1) 環境庁資料：「第 2 次酸性雨対策調査結果について」(1994)
- 2) 湯川幸郎・高嶋司・児玉仁：秋田県の森林地帯における酸性雨・酸性霧について 秋田県環境技術センター No.24 56～68(1996)
- 3) (株)数理計画：酸性雨実態把握調査報告書（環境庁委託業務結果報告書），1～30，1998
- 4) 角皆静夫，品川高儀：冬季モンスーンによって輸送される化学成分，地球化学，11，1～8(1977)

- 5)秋田地方気象台：秋田県気象月報(平成 11 年 2 月)
- 6)村野健太郎：酸性雨と酸性霧，p4，裳華房(1993)

- 7)秋田地方気象台：秋田県気象月報(平成 9 年 6 月)
- 8)秋田地方気象台：秋田県気象月報(平成 9 年 10 月)
- 9)秋田地方気象台：秋田県気象月報(平成 10 年 6 月)
- 10)秋田地方気象台：秋田県気象月報(平成 10 年 7 月)
- 11)秋田地方気象台：秋田県気象月報(平成 10 年 10 月)
- 12)村野健太郎：酸性雨と酸性霧，p133，裳華房(1993)
- 13)井川学・補伽栄一・細野哲也・岩瀬光司・長嶋律：酸性霧の化学組成と洗浄効果 日本化学会誌 ,No.5, 702(1991)

秋田県における大気環境中の揮発性有機化合物(9化合物)の モニタリング濃度レベルとその評価

和田 佳久・斉藤 勝美

要 旨

白神山地の世界遺産登録地域での測定データをバックグラウンドレベルとして、秋田県における大気環境中の揮発性有機化合物(9化合物)のモニタリング測定データを評価した。バックグラウンドレベルに比べて明らかに濃度が高く、環境基準値や各種参考基準値付近で検出されたのはベンゼン、1,3-ブタジエンおよびアクリロニトリルの3化合物であった。また、ベンゼンと1,3-ブタジエンは、自動車排気ガスとの関連が大きいと考えられた。トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンおよびジクロロメタンの3化合物はバックグラウンドレベルに比べて数倍から十倍程度濃度が高かったが、各種基準値よりはかなり低いレベルであった。塩化ビニルモノマー、クロロホルムおよび1,2-ジクロロエタンの3化合物はバックグラウンドとほぼ同じ濃度レベルであった。

1. はじめに

近年、大気中から微量ながら発ガン性等の有害性が問題とされる物質が種々検出され、その長期暴露による人の健康への影響が懸念される状況に至っていることから、平成8年5月に大気汚染防止法の一部改正が行われ、有害大気汚染物質対策に関する各種の規定が法律に盛り込まれた。これにより、地方公共団体においては、有害大気汚染物質による大気汚染の状況を把握することが義務づけられ、継続してモニタリングを実施していくこととなった。本県では平成9年10月から優先取組22物質のうち、揮発性有機化合物(VOCs)9物質についてモニタリングを開始し、平成10年4月からは米国での有害VOCsの分析法TO-14¹⁾に定められている物質も加えた計44VOCsについての測定を行っている。

モニタリングでのVOCsの濃度レベルおよび濃度変動の状態の評価には、清浄地域での濃度レベル(バックグラウンドレベル)との比較が重要であり、それによって発生源からの影響の有無や影響の程度について言及できることとなる。そこで、世界遺産登録地域である白神山地での測定データをバックグラウンドレベルとし、モニタリングでの測定結果のうち、優先取組物質に指定されている9VOCsについて評価を行った。

2. 方法

評価の対象に用いたVOCsモニタリングデータ

は、平成10年4月から11年3月にかけてFig.1に示したモニタリング4地点で毎月1回ずつ測定したもので、バックグラウンドとした白神山地での測定は、平成10年5月19日、7月27日、10月6日の3回である。

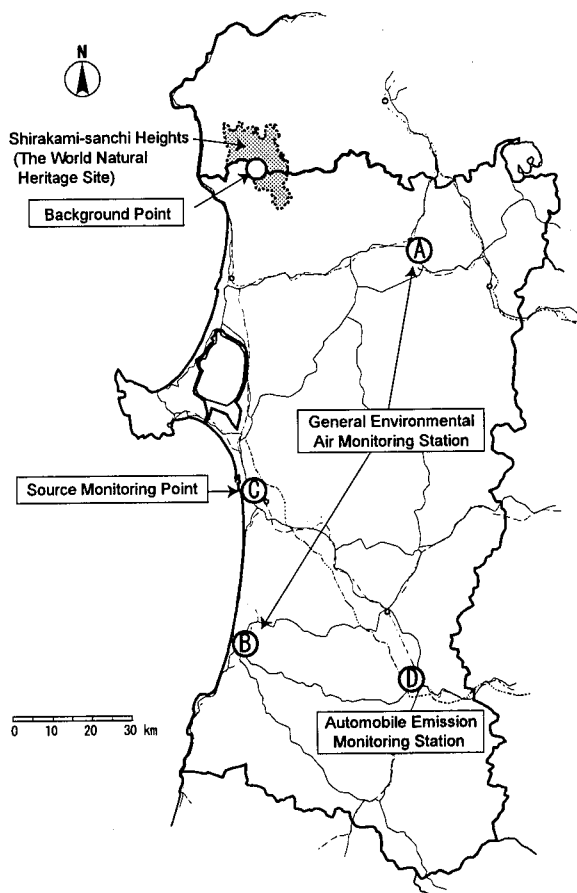


Fig. 1 Sampling location.

モニタリング地点は、(A) および (B) はそれぞれ大館市内および本荘市内の一般環境大気測定局、(C) は秋田市土崎公民館で、石油加工施設等の工業地帯に近接した固定発生源周辺の地点、(D) は横手自動車排ガス測定局で、国道 13 号の沿道の地点である。バックグラウンドに選定した白神山地は、世界最大級のブナの原生林が世界自然遺産に登録されており、サンプリング地点は登録地域内のニッ森山頂（標高 1,086.2 m）である。

VOCs の試料採取は、モニタリング 4 地点については、加圧ポンプとマスフローコントローラを用いて、高真空にしたキャニスターに大気試料を 24 時間一定流量で採取する加圧採取法、バックグラウンドとした白神山地については、キャニスターに短時間で採取するGrabサンプリング法である。

分析は GC/MS (SIM モード) 法で、大気試料濃縮装置は Tekmar-Dohrmann 社製の AUTOCAN、GC/MS は(株)島津製作所製の GCMS-QP5050A である。分析システムの概念図を Fig. 2 に示した。測定は、キャニスターを大気試料濃縮装置に接続し、大気試料中の VOCs を液体窒素で冷却した濃縮トラップ (Tenax 樹脂充填) に吸着させて濃縮した後、加熱脱着して GC/MS に導入して行われている。試料の濃縮条件を Table 1 に、GC/MS の測定条件を Table 2 に示した。また、定量値の算出は、TO-14¹⁾ に示されているレスポンスファクター法に準じている。

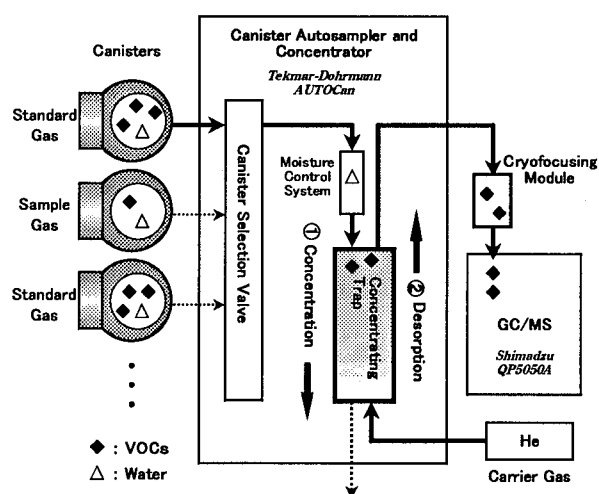


Fig. 2 Analytical system for VOCs in ambient air.

Table 1 Operating conditions for sample concentrator.

Sample concentrator : AUTOCAN (Tekmar-Dohrmann)	
Trap cool temperature	: -100 °C
Sample transfer flow	: 65 mL/min
Sample volume	: 400 mL
Internal standard volume	: 100 mL
Drypurge flow	: 20 mL/min
Drypurge temperature	: -20 °C
Drypurge time	: 3 min
Cryo cool temperature	: -185 °C
Trap desorb temperature	: 200 °C
Trap desorb time	: 6 min
MCS temperature	: 40 °C
Cryo inject temperature	: 200 °C
Cryo inject time	: 2 min
MCS bake temperature	: 250 °C
Trap bake temperature	: 220 °C
Trap bake time	: 20 min
MFC standby flow	: 5 mL/min

Table 2 Operating conditions for GC/MS.

GC/MS: GC-17A/GCMS-QP5050A (Shimadzu)		
Column	: AQUATIC (60 m x 0.25 mm I.D. Df = 1.0 µm)	
Oven temperature	: 40 °C → 3.5 °C/min → 80 °C (4 min hold) → 6 °C/min → 120 °C → 15 °C/min → 200 °C (10 min hold)	
Carrier gas	: He (120 kPa)	
Injection mode	: Direct injection	
Ionization method	: EI (70 eV)	
Interface temperature	: 230 °C	
SCAN condition		
Mass Range	: 35 - 300	
Scan interval	: 0.5 sec	
Scanning speed	: 500 a.m.u./sec	
Detector gain	: -1.20 kV	
SIM condition		
SIM interval	: 0.2 sec	
Detector gain	: -1.30 kV	
Compound	Quantitative monitor ion	Referential monitor ion
Vinyl chloride	62	64
1,3-Butadiene	54	53
Dichloromethane	84	86
Acrylonitrile	53	52
Chloroform	85	83
1,2-Dichloroethane	62	64
Benzene	78	77
Trichloroethylene	130	95
Toluene-d ₈ (Internal standard)	98	100
Tetrachloroethylene	66	129

3. 結果および考察

VOCs 9 化合物の年間の濃度変化をバックグラウンドレベルと合わせて Fig. 3 に示した。バックグラウンドレベルとしての値は、白神山地での 3 回の測定値の平均値ではなく、最小値と最大値の範囲とした。各 VOCs についてバックグラウンドレベルと比較したところ、(1) バックグラウンドレベルに比べて明らかに濃度が高く、かつ、環境基準値等各種基準値付近の濃度で検出されたもの（ベンゼン、1,3-ブタジエン、アクリロニトリル）、(2) バックグラウンドレベルに比べて明らかに濃度が高いが、各種基準値を大幅に下回っていたもの（トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン）、(3) バックグラウンドとほぼ同じ濃度レベルのもの（塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン）の 3 つに大別することができた。

3.1 ベンゼン、1,3-ブタジエン、アクリロニトリル

ベンゼンは、(A)、(B) の一般環境および (C) の固定発生源周辺では年平均値が 0.5 ppbv であり、バックグラウンド (0.2 ppbv 前後) よりも 0.3 ppbv 高かった。また、(D) の沿道では、年平均値が 0.8 ppbv でバックグラウンドよりも 0.6 ppbv 高かった。いずれのモニタリング地点も年平均値では環境基準値 (20 °C において 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、これを ppbv に換算すれば 0.92) を満たしていた。季節的には、夏に低く、秋に高くなる傾向がみられ、(D) 地点は秋だけでなく冬も高い濃度であった。

1,3-ブタジエンは、(A)、(B) および (C) 地点では年平均値が 0.06 ~ 0.08 ppbv、(D) 地点では 0.1 ppbv で、バックグラウンド (0.005 ppbv 未満) よりも著しく高い濃度レベルであった。1,3-ブタジエンには環境基準値が設定されていないが、参考値として米国 EPA の発ガン性 10^{-5} リスク濃度 (0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ すなわち 0.018 ppbv) を用いると、いずれのモニタリング地点も年平均値でこの値を大きく超えていた。季節的には、ベンゼンと同様に夏に低く、秋に高くなる傾向がみられ、沿道の地点では秋だけでなく冬も高い濃度であった。

アクリロニトリルは、(A)、(B) および (C) 地点では年平均値が 0.02 ppbv、(D) 地点では 0.04 ppbv で、バックグラウンド (0.005 ppbv 付近) よりも高い濃度レベルであった。アクリロニトリルには環境基準値が設定されていないが、参考値として米国 EPA の発ガン性 10^{-5} リスク濃度 (0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ す

なわち 0.045 ppbv) を用いると、いずれのモニタリング地点も年平均値ではこの値を下回っていた。

東京都環境科学研究所が行った都内の有害大気汚染物質の実態調査²⁾では、ガソリンの主成分の一つである 3-メチルペンタンとベンゼンおよび 1,3-ブタジエンの相互の相関が高いことや、これらの化合物が沿道では非常に高い値を示したことなどから、ベンゼンおよび 1,3-ブタジエンは自動車为主要な発生源となっていると指摘している。本モニタリングでもベンゼンと 1,3-ブタジエンが似かよった濃度変化のパターンを示し、沿道でのこれらの化合物の濃度はそれ以外の地点よりも高くなっていた。また、沿道において自動車が主要な発生源とされているものに一酸化窒素 (NO) および一酸化炭素 (CO) がある^{3,4)}。Fig. 4 は (D) 地点の横手自動車排ガス測定局におけるベンゼンと NO および CO の相関、Fig. 5 は同地点での 1,3-ブタジエンと NO および CO の相関であるが、ベンゼンおよび 1,3-ブタジエンは NO や CO と強い相関 (相関係数 0.87 ~ 0.89) を示している。これらのことから、沿道におけるベンゼンおよび 1,3-ブタジエンは自動車排気ガスとの関連が大きいと考えられる。アクリロニトリルについては、ベンゼンや 1,3-ブタジエンと同様に沿道地点での濃度がそれ以外の地点よりも高かったが、ベンゼンや 1,3-ブタジエンとは異なる濃度変化のパターンを示しており、自動車排気ガスとの関連ははっきりしなかった。

3.2 トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン

トリクロロエチレンは、各モニタリング地点では年平均値が 0.01 ~ 0.03 ppbv であり、バックグラウンド (0.01 ppbv 未満) よりも濃度が高かった。環境基準値 (20 °C において 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ すなわち 37 ppbv) との比較では、1/1000 以下の濃度レベルであった。

テトラクロロエチレンは、(A) ~ (D) 地点の順に年平均値が 0.01, 0.03, 0.02, 0.05 ppbv であり、バックグラウンド (0.005 ppbv 前後) に比べて二〜十倍高かった。沿道の (D) 地点が最も高かったが、この地点は商業地域になっており、発生源としてはクリーニング所等当該化合物を溶剤として使用する事業所が考えられる。環境基準値 (20 °C において 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ すなわち 29 ppbv) との比較では、1/1000 前後の濃度レベルであった。

ジクロロメタンは、(A) ~ (D) 地点の順に年平

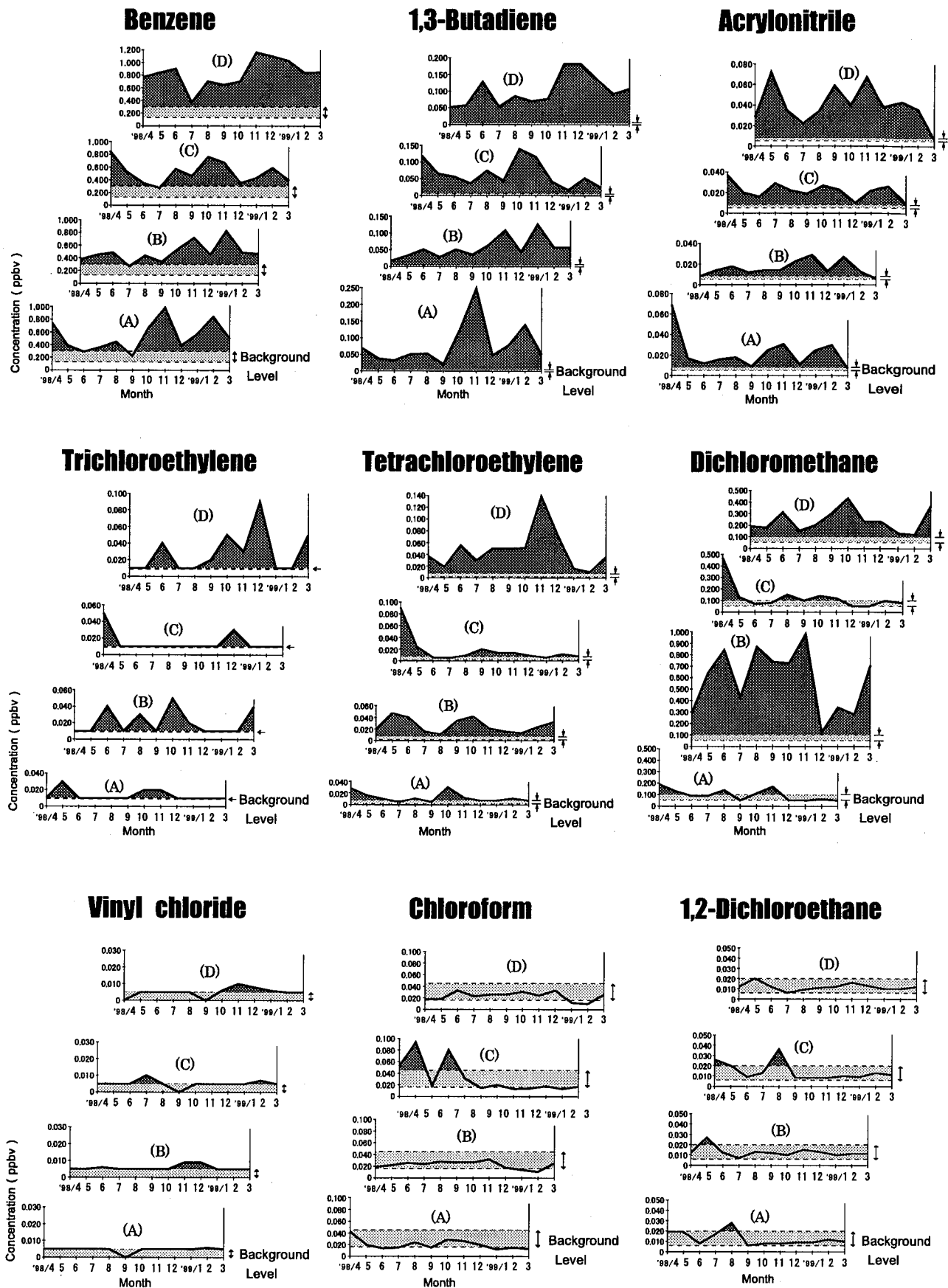


Fig. 3 Concentration of VOCs in Akita Prefecture. (A) and (B): General environmental air monitoring station; (C): source monitoring point; (D): automobile emission monitoring station.

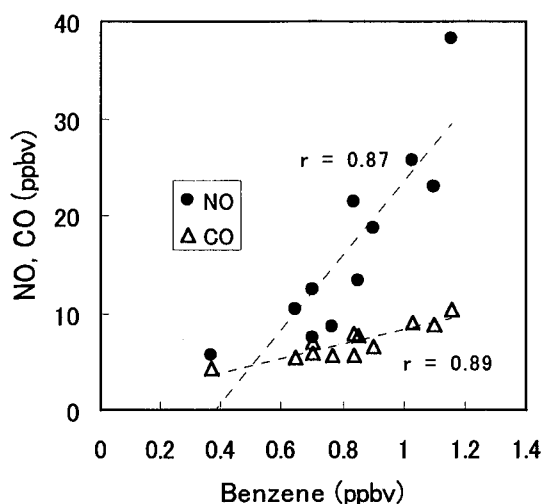


Fig. 4 Comparison of Benzene to NO and CO. Testing was performed at the Yokote automobile emission monitoring station, was during the period from April, 1998 to March, 1999.

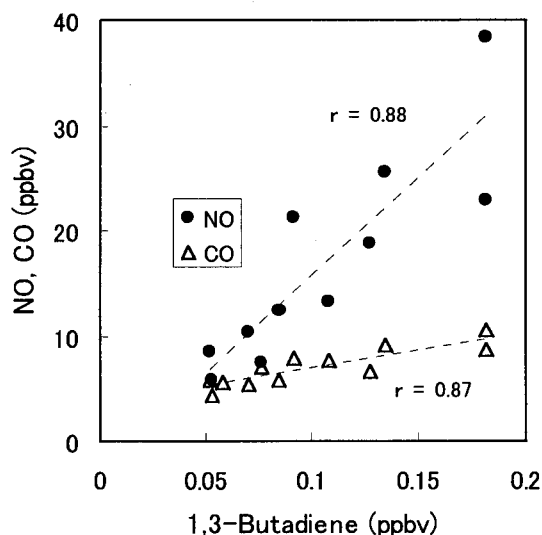


Fig. 5 Comparison of 1,3-Butadiene to NO and CO. Testing was performed at the Yokote automobile emission monitoring station, was during the period from April, 1998 to March, 1999.

均値が 0.1, 0.6, 0.1, 0.2 ppbv とバックグラウンド (0.07 ppbv 前後) よりも濃度が高く、特に (B) 地点の濃度が突出していて変動も大きかった。ジクロロメタンは溶剤、洗浄剤等の用途があるので、(B) 地点の周辺には使用事業所等の発生源が存在するものと考えられる。ジクロロメタンには環境基準値が設定されていないが、参考値として米国 EPA の発ガン性 10^{-5} リスク濃度 ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ すなわち 5.7 ppbv) と比較すると、各モニタリング地点の年平均値は 1/60 ~ 1/10 程度であり、健康リスク的には低い濃

度レベルであった。

3.3 塩化ビニルモノマー、クロロホルム、 1,2-ジクロロエタン

塩化ビニルモノマーは、各モニタリング地点では年平均値が 0.005 ppbv 付近であり、バックグラウンド (0.005 ppbv 未満) とほぼ同じであった。塩化ビニルモノマーには環境基準値が設定されていないが、参考値としてオランダ大気環境目標濃度 ($1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ すなわち 0.38 ppbv) と比較すると、各モニタリング地点の年平均値は 1/80 程度であった。

クロロホルムは、各モニタリング地点では年平均値が 0.02 ~ 0.03 ppbv であり、バックグラウンド (0.02 ~ 0.04 ppbv) とほぼ同じ濃度レベルであった。クロロホルムには環境基準値が設定されていないが、参考値として米国 EPA の発ガン性 10^{-5} リスク濃度 ($0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ すなわち 0.08 ppbv) と比較すると、各モニタリング地点の年平均値は 1/4 ~ 1/3 程度であった。

1,2-ジクロロエタンは、各モニタリング地点では年平均値が 0.01 ppbv 付近であり、バックグラウンド (0.006 ~ 0.02 ppbv) とほぼ同じ濃度レベルであった。1,2-ジクロロエタンには環境基準値が設定されていないが、参考値として米国 EPA の発ガン性 10^{-5} リスク濃度 ($0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ すなわち 0.10 ppbv) と比較すると、各モニタリング地点の年平均値は 1/10 程度であった。

4. まとめ

白神山地の世界遺産登録地域での測定データをバックグラウンドレベルとして、秋田県における大気環境中の揮発性有機化合物 (9 化合物) のモニタリング測定データを評価した。その結果は以下のとおりであった。

- 1) ベンゼン、1,3-ブタジエンおよびアクリロニトリルの 3 化合物は、バックグラウンドレベルに比べて明らかに濃度が高く、環境基準値や各種参考基準値付近で検出された。また、ベンゼンと 1,3-ブタジエンは、自動車排気ガスとの関連が大きいと考えられた。
- 2) トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンおよびジクロロメタンの 3 化合物はバックグラウンドレベルに比べて数倍から十倍程度濃度が高かったが、各種基準値よりはかなり低いレベルであった。

- 3) 塩化ビニルモノマー、クロロホルムおよび 1,2-ジクロロエタンの 3 化合物は、バックグラウンドとほぼ同じ濃度レベルであった。

モニタリングでの測定データをバックグラウンドレベルと比較することによって、発生源からの影響の有無や影響の程度について評価を行うことができた。発生源からの影響のみられた化合物については、今後もモニタリングデータの推移に注意するとともに、発生源の分布と排出実態を把握し、環境中での挙動の解明や、排出抑制に向けての一層の取り組みが必要と考える。

なお、本報告は、第 40 回大気環境学会年会（1999 年、津市）において発表した内容をまとめたものである。

文 献

- 1) U. S. EPA: Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using SUMMA passivated canister sampling and gas chromatographic analysis. (TO-14), 1988.
- 2) 星純也，泉川碩雄：東京都における有害大気汚染物質の実態調査（その 1），東京都環境科学研究所年報 1997，65-73, 1997.
- 3) 和田攻，奥田典夫：環境汚染物質の生体への影響－窒素酸化物－，東京化学同人，pp. 18-24, 1979.
- 4) 鈴木庄亮，兜真徳：環境汚染物質の生体への影響－酸化炭素－，東京化学同人，pp. 28-30, 1979.

能代産業廃棄物処理センター浸出水のPb除去方法の検討について

泰良幸男・渡辺 寿

要 旨

能代市には、能代石炭火力発電所があり、産業廃棄物として石炭灰が多量に排出されるため、石炭灰の有効利用の研究がなされており、これまで土質改良材、土壌等の固化剤、無機凝集剤及び水処理剤等が開発されている。特に水処理剤については、増田町にある吉乃鉱山において、これまで水酸化マグネシウム－キレート樹脂方式による坑廃水処理を行ってきたが、これに替わる処理方式として開発され、単独処理で維持管理が容易であり、低コストでかつ澱物処理においても天日乾燥により減量化した汚泥をトラック等で搬出が可能であり、全ての面で優れた効果を発揮している。

今回の能代産業廃棄物処理センターの鉛を含む浸出水の処理においては、従来から行っている水硫化ソーダ及び高分子重金属捕集剤に加えて石炭灰についての検討をおこなった結果、石炭灰による処理に優れた効果が得られた。

1. はじめに

能代市浅内の能代産業廃棄物処理センターでは、汚水を敷地外に流出させないという地元住民との約束事項に基づき、埋立処分場からの浸出水等の汚水を、これまで焼却炉により蒸発散処理してきたが、倒産によりその機能が停止し処理が不可能となった。

このため、緊急措置として、県が行政代執行により汚水等の処理を行うこととなり、浸出水については、地元能代市との協議により、処分場内の水処理設備で前処理を行った後、同市の公共下水道に導入することとなった。

しかし、この浸出水から排水基準を超える鉛が検出されたため、現場内の予備の凝集沈澱設備（処理量100t/日）等での前処理の実施にあたり、廃棄物対策室から当センターに対し、水硫化ソーダ及び金属キレート剤の使用による効果的な鉛の除去方法について検討を行ってほしい旨の依頼があり、浸出水の性状調査とあわせ次の3方法により室内での予備試験を行い、その結果を本報告書としてとりまとめたものである。

①水硫化ソーダにより硫化鉛（PbS）の不溶物を生成させ除去する方法

②エポフロックL-1（高分子重金属捕集剤）により、鉛をキレート結合させ不溶性塩として除去する方法

③FA-MICS（石炭灰）中性タイプにより、浮遊物質を除去することにより鉛も除去する方法

（注）FA=MICS（石炭灰）酸性タイプについては、増田町にある旧吉乃鉱山の抗廃水処理に新しい技術として平成9年度から導入され、成果をあげているものである^{1) 2)}。

2. 浸出水の性状

鉛の除去試験の実施にあたり浸出水の性状実態を把握するため、平成10年12月8日、平成11年1月5日及び1月20日の各採水検体について、pH、EC、Pb、Feの成分分析を実施したが、その結果は次表のとおりである。

採 水 日	ろ過状況	pH	EC(mS/cm)	Pb(mg/l)	Fe(mg/l)
H.10.12. 8	未ろ過	7.8	12.6	0.70	9.4
H.11. 1. 5	未ろ過	7.9	11.7	0.36	3.6
	ろ 過	8.0	11.3	0.12	1.1
H.11. 1.20	未ろ過	7.8	4.0	0.08	1.6
	ろ 過	7.8	3.9	0.04	0.4

（注1）Pb, Feの分析：硝酸＋過塩素酸分解，原子吸光光度法

（注2）ろ過用ろ紙：GS25《孔径約1μm》（SS用）

浸出水の性状は、蛍光を発する黒ずんだ緑色（バスクリン様の色）状態で、浮遊物質が多量に存在しており、不快な臭気があった。

また、試料の成分濃度は、降雪等の影響で採水の都度大きく変動しており、鉛濃度については、12月8日の検体との比較で、1月5日採水のものが約1/2、1月20日採水のもので約1/10と大幅に減少している。

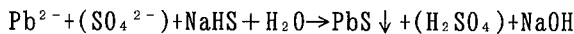
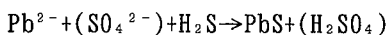
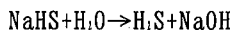
未ろ過とろ過の比較では、ろ過した場合に鉛の量が1/2～1/3に減少しており、このことから、浮遊物質を除去することによりある程度の処理が可能と想われた。

3. 鉛の除去試験方法

(1) 水硫化ソーダ (NaHS) による方法

水硫化ソーダは、工場、事業場等からの廃液や排水などの比較的高濃度の重金属除去に使用されている。

水硫化ソーダによる硫化鉛の生成反応は次のとおりであるが、同法については平成11年1月5日採水の検体について以下の条件で除去率試験を実施した。



上式より、平成11年1月5日の未ろ過検体の鉛濃度(0.36mg/l)に対するNaHS使用量は0.116mg/l(1.2当量相当)となるが、同値を基準として、各試験試料1000mlにそれぞれ2倍量、20倍量、200倍量、2000倍量、6000倍量相当の水硫化ソーダを加え、3分間攪拌した後、高分子凝集剤(0.1%)1mlを加えて1分間攪拌し、一昼夜放置後、その上澄み液を分析した。

(2) エポフロックL-1 (金属キレート剤) による方法

4. 試験結果及び考察

(1) 水硫化ソーダ (NaHS) を使用した場合

使用量	pH	EC(ms/cm)	Pb(mg/l)	除去率(%)	Fe(mg/l)
2倍	7.9	11.4	0.18	50	2.2
20倍	7.9	11.4	0.21	42	3.4
200倍	8.0	11.5	0.18	50	3.8
2000倍	8.1	11.6	0.23	37	2.6
6000倍	8.3	11.7	0.13	64	1.1
原 水	7.9	11.7	0.36		3.6

エポフロックL-1は水溶性の高分子(平均分子量8～12万)にジチオカルバミン酸基(-NH-CS₂Na)とチオール基(-SNa)をキレート形成基として持つ高分子捕集剤で、排水中の重金属除去に使用されている。

試験検体に対するエポフロックL-1の添加量は次式によって求められ、鉛濃度0.36mg/lに対する必要添加量は0.57mg/lとなる。

除去率試験は同値を基準に平成11年1月20日採水の各試験試料1000mlにそれぞれ1倍量、10倍量、100倍量、1000倍量相当のエポフロックL-1を加えて10分間攪拌した後、高分子凝集剤(0.1%)1mlを加えて2分間攪拌し、2時間放置後、その上澄みを分析した。

エポフロックL-1添加量(g)=

試料中の重金属イオン量(g)

$165 \times \frac{\text{試料中の重金属イオン量(g)}}{\text{重金属の1当量}} \times (0.9 \sim 1.2)$ 当量

重金属の1当量

[重金属イオンの1当量=原子量(g)/電荷数]

(3) FA-MICS中性タイプ (石炭灰) による方法

FA=MICSは、能代火力発電所から排出される石炭灰を有効利用するため、水処理剤として開発されたものである。酸性タイプは、主に鉱山排水の処理用として開発されたものであり、中性タイプは、河川等の浮遊物質の除去用として使用されている。

鉛の除去試験は、平成11年1月5日(1回目)及び1月20日(2回目)の採水検体について、各試験試料1lにそれぞれFA-MICSを50mg単位で100～300mgの範囲で加えて3分間攪拌後、高分子凝集剤(0.1%)1mlを加えて1分間攪拌し、30分間静置後、その上澄み液を分析した。

水硫化ソーダの処理における適正pH値は6～8の範囲内であるが、試験試料のpHが同値内にあることから、特に調整等は行わなかった。

水硫化ソーダの添加量が多くなるにつれて原水の色が緑色から深緑色に変化した。フロック形成については目視での変化は見られなかった。

また、一昼夜放置後は、ビーカーの底に黒い沈殿物がみられたが、色の変化等はなかった。

水硫化ソーダによる除去効果については、2000倍量で除去率の低下が見られたが、6000倍相当でPb、Feとも原水の1/3程度になっていることから、これ以上の量添加が必要と考えられる。

なお、水硫化ソーダの使用に当たっては、薬剤そのものに硫黄臭があり、試料への添加後、硫化水素臭の発生があるほか、酸性状態で急激に硫化水素が発生する性質があるので、取り扱いには十分注意する必要がある。

(2) エポフロックL-1を使用した場合

使用量	pH	EC(mS/cm)	Pb(mg/l)	除去率(%)	Fe(mg/l)
1倍	7.8	3.9	0.08	0	2.1
10倍	7.9	3.9	0.08	0	1.8
100倍	8.1	3.9	0.04	50	0.7
1000倍	8.5	4.1	0.08	0	1.9
原 水	7.8	4.0	0.08		1.6

エポフロックL-1処理における適正pH値は、水硫化ソーダと同様6～8の範囲であることから、特にpH調整や前処理は行わなかった。

また、エポフロックL-1処理においては塩化第二鉄や硫酸バンドなどの補助薬剤を使用する場合もあるが、本除去試験ではこれらの薬剤使用効果の検討は行わなかった。

試験結果では、添加量100倍当量でようやくフロックができたが、それ以外の濃度ではフロックの形成

はみられず、鉛濃度についても変化はみられなかった。

特に、今回のようにサンプリングの都度濃度が変動する水質では、適正使用量を常に求めながら使用する必要がある。現場での適正な管理は極めて困難と考えられる。

また、エポフロックL-1は、水硫化ソーダと同様な硫黄臭があり、多量に使用する場合は取り扱いに注意が必要である。

(3) FA-MICS中性タイプを使用した場合

(1回目)

使用量(mg/l)	pH	EC(mS/cm)	Pb(mg/l)	除去率(%)	Fe(mg/l)
100	7.9	11.7	0.21	42	2.8
150	7.9	11.5	0.13	64	1.2
200	7.9	11.6	0.10	73	1.1
250	8.0	11.6	0.07	81	0.7
300	8.0	11.7	0.05	86	0.4
原 水	7.9	11.7	0.36		3.6

(2回目)

使用量(mg/l)	pH	EC(mS/cm)	Pb(mg/l)	除去率(%)	Fe(mg/l)
200	8.0	4.0	0.02	75	0.4
250	8.1	4.0	0.02	75	0.2
300	8.2	4.0	0.01	87	0.2
原 水	7.8	4.0	0.08		1.6

1回目の試験原水に対するFA-MICS処理では、150mg以上の添加でフロックの形成がみられ、添加量の増加に伴い形成フロックも大きくしっかりしたものとなり、処理水中の鉛濃度も大幅に低下した。

形成フロックは沈降速度が速く、上澄み液も非常にきれいなものとなったが、色や臭気までの除去はできなかった。

試験原水に対するFA-MICS使用量は、フロックの形成状況や鉛の排水基準（0.1mg/l）に対する処理後の各濃度から判断し、1000ml当たり250mg程度が適正量と思われる。

2回目の試験原水については、1回目に比べ水質が著しく変化し、非常にきれいな状態になっていたことから、低濃度域での処理が可能かどうかの再試験を行なった。この結果、200mg以上で1回目と同様にフロックが形成され、水質が変化しても十分対応できることがわかった。

4. まとめ

① 水酸化ソーダ及びエポフロックL-1は、工場、事業所等からの廃液や排水等の比較的高濃度の重金属の除去に使用されているもので、成分が分かっている濃度がある程度安定したものには有効である。

しかし、今回の処理対象となった浸出水は、ECが4.0～11.7ms/cmと非常に高く、様々な塩類が溶け込んでいることが予想され、水酸化ソーダやエポフロックL-1のように、化学反応により鉛の不溶物や不溶性塩を生成し除去する薬剤では、このような水質の場合、必要以上に薬剤が消費され不経済であるほか、処理対象となる水質の鉛濃度の変動が激しいため、効率的な処理は極めてむずかしいと思われる。

② 水酸化ソーダ及びエポフロックL-1の様に、硫酸が含まれている処理剤では、多量に使用した場合、未反応の処理剤等により硫化水素が発生し、下水道施設の下水管や生物処理に悪影響を及ぼすことが懸念される³⁾。

③ 処理対象の浸出水の水質は、鉛の量に対して鉄が約10倍量であるが、FA-MICSによる処理では、処理水についてもこの比率は変わらなかった。また、水酸化ソーダによる処理でも、鉛が減少した6000倍量で鉄の減少が見られ、エポフロックL-1でもフロックが形成された100倍量で同様の傾向がみられることから、鉄の量を測定することにより処理状況をよりの確に把握できるものと思われる。

④ 浸出水の前処理用として使用が予定されている

現場内の予備凝集沈澱装置は、1日100tの処理能力を有するが、薬品混和槽及びフロック形成槽の滞留時間がそれぞれ15分、凝集沈澱槽の滞留時間が8時間であり、連続運転をする場合の時間としては、極めて短い時間である。

FA-MICSによる処理では、反応速度が速く沈降性がよいため、1日最大処理量100tの処理が十分可能と思われる。

また、水質の変化に対しても、薬剤の使用量に変動がなく、フロックの形成等の有無や凝集沈澱槽の目視により浄化の判断が可能なことから、管理が容易にできるものと思われる。

⑤ FA-MICSによる一日100t当たりの廃水の処理経費を試算してみると、FA-MICS（40円/kg）を25kg及び高分子凝集剤（750円/kg）を0.1kg使用するものとして、1,075円となるが、水酸化ソーダ及びエポフロックL-1による処理経費に比べ安価である。

なお、FA-MICSは粉体状態で使用するため、同処理剤の使用にあたっては処理装置に計量フィーダーを設置（改良費約3百万円）する必要がある。

⑥ FA-MICS処理により発生する澱物については、試料の量が少なく今回は十分な検討ができなかったが、圧密性及び水切れが良いため、天日乾燥により水分を除去し、体積の減量化及び固形化を図ることにより、トラック等による搬出が可能になると思われる。

なお、旧吉乃鉾山では、FA-MICS（酸性タイプ）の発生澱物を、天日乾燥により処理し、成果をあげている²⁾。

⑦ FA-MICSの中性タイプは、河川等の浮遊物質除去用に開発されたものであるが、鉛等の重金属の除去用として使用した場合の澱物については、産業廃棄物の溶出試験等のデータがないことから、澱物の埋立処分等にあたっては事前に重金属の再溶出状況について検討しておく必要がある。

参考文献

- 1) (財) 秋田県資源技術開発機構：平成8年度吉乃鉾山坑廃水処理方法検討事業施設見直し調査設計業務（平成9年2月）
- 2) (財) 秋田県資源技術開発機構：平成9年度吉乃鉾山坑廃水処理施設見直しに係る実証試験業務委託（平成9年9月）
- 3) 菅 雅春、白幡 俊和（秋田県中央流域下水道事務所）：管渠における硫化水素対策について（平成11年2月）

秋田県の酸性河川に関する調査について

－白雪川水系と朱の又川・子吉川水系－

渡辺 寿 泰良幸男 山田雅春* 武藤公二 斎藤 弥 加藤 潤 片野 登**
大畑博正 藤田 将充*** 高橋佐紀子****

要 旨

白雪川水系の酸性化の原因となっている湧水については、pHに大きな変化はみられないが、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度は減少する傾向にある。また、朱の又川・子吉川水系の酸性化の原因となっている朱の又川の支流にある湧水についてもpHに変化はみられないが、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度に変化がみられる。また、これら湧水の下流域でも同様の傾向がみられ、各イオン濃度の変化は湧水そのものの生成・湧出機構に変化があらわれてきたことによるものではないかと推察される。

白雪川水系及び朱の又川・子吉川水系の酸性化流域の水質は、酸性化の原因である各湧水の水質等により多少の違いはみられるが、硫酸イオン濃度とpH、アルミニウムイオン濃度、塩化物イオン濃度との間にいずれも相関関係が成立することから、両水系とも河川の酸性化に硫酸イオン濃度が大きく影響していることがわかる。

白雪川水系末端の白雪橋ではpHは回復してきているが、依然として酸性河川の影響がみられる。一方、朱の又川・子吉川水系の長泥橋では、上流域で水量が豊富ないくつかの河川水が流入するため、その希釈効果により酸性河川の影響はみられない。

1. はじめに

白雪川と子吉川水系朱の又川は、秋田・山形両県の県境に位置する標高2,236mの鳥海山から流れてくる河川である(図1参照)。昭和49年3月の鳥海山噴火後、昭和51年6月に子吉川水系の中流部において、また同年9月には白雪川水系において、それぞれ養殖鯉がへい死する事故が発生し、子吉川の下流域ではアユ漁ができなくなるなどの問題が発生した。

このため、これらの原因を究明するため、県が源泉調査及び水質調査を実施したところ、子吉川においては、支流の朱の又川上流に位置する本沢湧水群が、白雪川においては支流の岩股川上流の獅子ヶ鼻地区及び赤川中流からの湧水が、それぞれ影響を及ぼしていることが判明した。その後、県では、昭和53年から昭和56年にかけて、酸性水湧出機構の解明調査、酸性水中和試験、農業、漁業に及ぼす影響調査を実施した¹⁻³⁾。

当センターでは、昭和53年から河川の酸性化原因となっている湧水と、河川水等の水質調査を継続的に行ってきた。昭和63年までの調査結果につい

ては菅ら⁴⁾が、平成4年までの白雪川水系の調査結果については、山田ら⁵⁾がそれぞれ報告しているので、本報では平成5年から平成10年までの間の経年水質変化について報告する。

2. 河川の概略

2. 1 白雪川水系

白雪川は、流路延長20.1Km⁶⁾の河川である。白雪川水系の河川水は、発電のほか、農業用水や水道水源として利用されているが、特に発電利用のため、河川水は複雑な経路で流下している。白雪川自体は、酸性河川ではないが、支流である赤川、岩股川及び鳥越川の影響を受け、酸性を呈している。赤川の酸性化の原因は、赤川上流部から湧出している赤川湧水と涵沢湧水によるものである。これらの湧水が赤川に合流した後、一部は赤川導水路を経てヘナソ川、白雪川と合流し、さらに堰堤を経て大濁ため池に導水され、発電、農業用水として利用された後、再び白雪川に流入している。

*現秋田県中央流域下水道事務所

**現秋田県立大学

***現秋田県本荘保健所

****現秋田県環境保全課

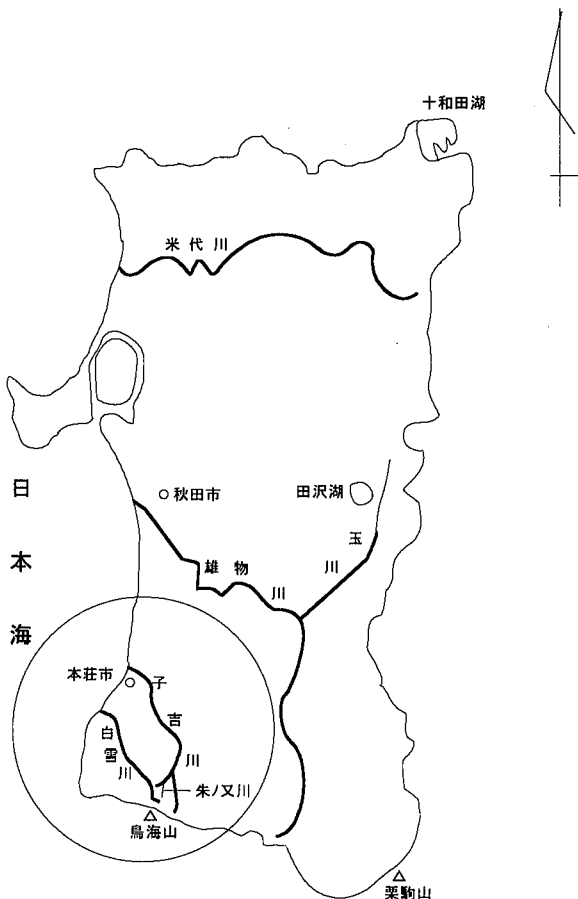


図1 白雪川と朱の又川・子吉川の位置図

岩股川は、酸性の獅子ヶ鼻湿原の獅子ヶ鼻湧水と岩股湧水を源流としているが、これらの湧水のほとんどは、岩股川上流端の堰堤から岩股導水路を経て、鳥越湧水の影響により酸性化している鳥越川と合流する。

さらに、ここで集められた河川水は、鳥越導水路を経て、横岡第2発電所及び横岡第1発電所の発電に利用され後、鳥越川下流に放流され、白雪川に合流する。また一部は温水路と称する農業用水路に導水され、農業用水として利用された後、白雪川や赤石川に流入している(図2参照)。

2.2 朱の又川・子吉川水系

朱の又川は、流路延長2.0km⁷⁾の河川で、河川水は下玉田川に合流し一級河川である子吉川に流入する。朱の又川支流の本沢には多数の湧水が点在し、これらが酸性化の主原因になっているが、本沢合流前の朱の又川もその上流支流の湧水により、酸性化しており、本沢が流入することで、より一層酸性化が強まっている。さらに赤沢流入後、河川水は、発電用

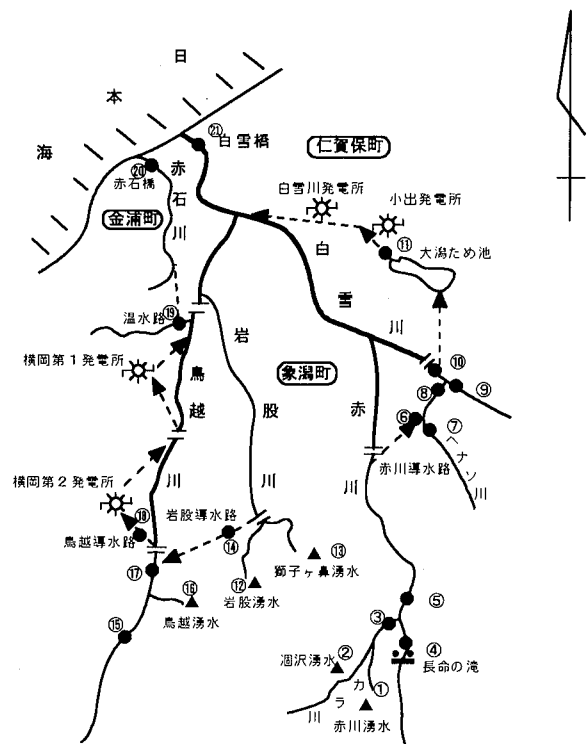


図2 白雪川水系の調査地点

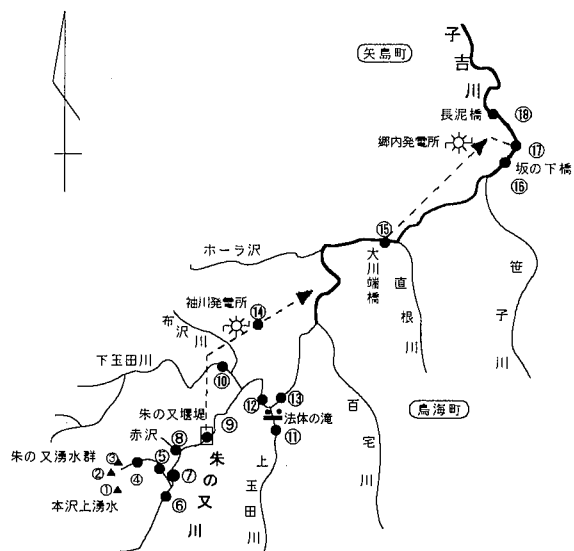


図3 朱の又川・子吉川水系の調査地点

取水堰堤の朱の又堰堤で取水され、他の河川水と共に袖川発電所で利用された後、子吉川に放流される。一方、朱の又堰堤で取水されなかった河川水は下玉田川に合流し、子吉川へ流入する。子吉川には多くの中小河川が流入しているが、直根川が合流する前

の大川端橋でも、発電用として取水され、郷内発電所で利用された後、再び子吉川に放流される(図3参照)。

3. 調査方法

3.1 調査期間

平成5年～平成10年(春・秋の年2回)

3.2 調査地点

白雪川及び朱の又川・子吉川の位置を、図1に、各河川における調査地点を図2(白雪川水系)と図3(朱の又川・子吉川水系)に示す。

3.3 調査項目及び分析方法

分析項目及び分析方法を表1に示す。

表1 分析項目と分析方法

分析項目	分析方法
水温	JIS K 0102 7.2
pH	JIS K 0102 12.1
EC	JIS K 0102 13.
T-Fe	JIS K 0102 57.2
Al ³⁺	JIS K 0102 58.2
SO ₄ ²⁻	イオンクロマトグラフ法
Cl ⁻	イオンクロマトグラフ法

4. 結果及び考察

4.1 白雪川水系

各調査地点の水質調査結果を表2に示す。

4.1.1 赤川湧水、瀬沢湧水の水質

赤川湧水及び瀬沢湧水は、白雪川の支流である赤川の酸性化の原因になっている。

赤川湧水及び瀬沢湧水のpH、アルミニウムイオン濃度(Al³⁺)、硫酸イオン濃度(SO₄²⁻)、塩化物イオン濃度(Cl⁻)の経年変化を図4、5、6に示す。なお、結果は年2回の平均値を使用した(以下同じ)。また、平成5年～平成10年の平均値(平成2年～平成4年の平均値)を表3に示す。

平成8年～平成9年の赤川湧水については、湧出がなかったため調査は行っていない。

水温は、赤川湧水が平均7.5℃、瀬沢湧水が平均6.7℃で非常に低い。pHは、赤川湧水が4.55～4.76の範囲で平均4.62、瀬沢湧水が4.46～4.73の範囲で平均4.63であり、両湧水とも大きな経年変動はなく安定している。

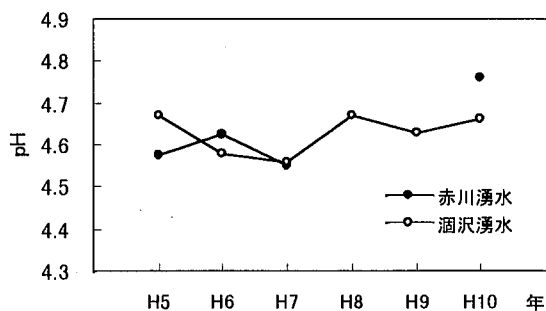


図4 赤川・瀬沢湧水のpH経年変化

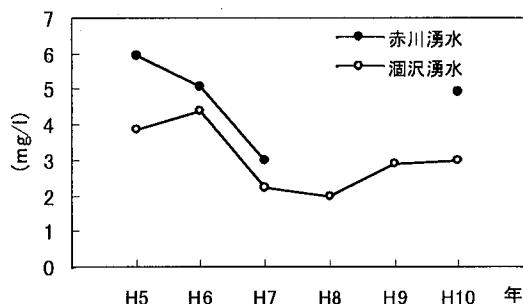


図5 赤川・瀬沢湧水のアルミニウムイオン濃度経年変化

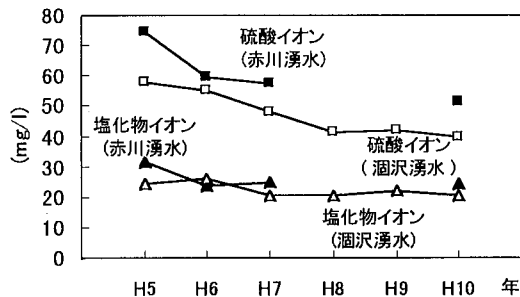


図6 赤川・瀬沢湧水の硫酸イオン・塩化物イオン濃度の経年変化

表3 赤川水系湧水の平成5年～平成10年の平均値

	赤川湧水	瀬沢湧水
pH	4.62(4.38)	4.63(4.51)
Al ³⁺ (mg/l)	4.9(9.3)	3.3(5.9)
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	62.8(88.0)	49.7(66.3)
Cl ⁻ (mg/l)	26.6(40.0)	23.0(30.7)

()内は、平成2年～平成4年の平均値

表2 白雪川水系水質調査結果(平成5年～平成10年)

調査地点	水温 (°C)	EC (μ S/cm)	pH	T-Fe (mg/l)	Al ³⁺ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)
① 赤川湧水	6.1~10.5	166~240	4.55~4.76	<0.1	3.0~6.8	51.2~88.0	18.7~35.0
② 酒沢湧水	6.5~7.1	161~220	4.46~4.73	<0.1	2.0~4.5	40.0~67.1	20.2~29.3
③ カラ川末端	6.0~7.6	168~210	4.54~4.74	<0.1	2.2~5.0	21.8~70.0	21.6~29.0
④ 赤川(長命の滝下)	6.8~11.3	66~110	5.18~6.53	<0.1~0.1	0.4~1.2	13.0~28.0	8.0~15.0
⑤ 赤川(カラ川合流後)	6.9~11.2	100~160	4.77~5.12	<0.1	1.2~3.1	22.1~52.0	13.7~23.0
⑥ 赤川導水路	7.4~11.4	79~143	4.58~6.93	<0.1~0.2	<0.1~2.3	6.3~36.0	4.2~21.0
⑦ ヘナソ川	8.4~11.5	42~65	6.92~7.39	<0.1	<0.1~0.1	5.0~7.9	6.1~11.9
⑧ 赤川(ヘナソ川合流後)	8.0~13.8	65~133	4.64~7.12	<0.1~0.4	<0.1~2.1	7.2~28.0	8.2~23.6
⑨ 白雪川(赤川・ヘナソ川合流前)	8.0~13.3	37~96	6.95~7.60	<0.1~7.4	<0.1~2.8	6.1~19.2	5.0~8.8
⑩ 白雪川(赤川・ヘナソ川合流後)	8.0~11.5	41~123	6.38~7.18	<0.1~5.4	0.4~3.7	6.0~24.6	4.4~14.4
⑪ 大湯ため池	10.5~20.0	61~105	6.72~7.32	<0.1~0.6	<0.1~1.0	11.0~21.9	7.0~12.6
⑫ 岩股湧水	6.5~8.1	177~240	4.39~4.70	<0.1	2.4~6.5	47.8~85.0	14.8~29.0
⑬ 獅子ヶ鼻湧水	6.5~10.5	227~303	4.31~4.60	<0.1	3.6~10	53.2~100	20.5~45.1
⑭ 岩股導水路(岩股川)	6.5~8.8	216~268	4.34~4.63	<0.1	3.3~9.4	42.5~94.0	24.1~37.3
⑮ 鳥越川上流	8.0~12.3	51~125	6.26~7.20	<0.1	<0.1~0.2	15.0~39.3	4.0~7.0
⑯ 鳥越湧水	6.8~9.0	148~201	4.46~4.76	<0.1~0.5	1.7~3.5	37.3~64.0	12.7~22.7
⑰ 鳥越川(岩股導水路合流前)	7.0~9.0	57~134	5.08~5.93	<0.1~0.3	0.4~2.5	12.9~38.9	5.7~10.9
⑱ 鳥越導水路	7.1~9.0	93~210	4.39~5.59	<0.1~0.1	0.6~7.4	24.7~84.0	6.5~31.9
⑲ 温水路	9.5~13.2	103~201	4.39~5.25	<0.1~0.7	1.1~4.0	22.2~71.0	7.7~23.0
⑳ 赤石川(赤石橋)	2.4~22.8	168~442	6.04~7.26	0.2~1.4	<0.1~0.9	21.0~50.0	20.3~94.8
㉑ 白雪川(白雪橋)	11.1~22.0	103~154	5.03~6.66	0.1~3.8	0.7~4.8	19.9~39.0	12.2~20.0

※ pH平均値が5.5以下の地点: ①, ②, ③, ⑤, ⑫, ⑬, ⑭, ⑯, ⑰, ⑱, ㉑

アルミニウムイオン濃度は、赤川湧水が3.0～6.8 mg/lの範囲で平均4.9mg/l、湊沢湧水が2.0～4.5 mg/lの範囲で平均3.3mg/lであり、赤川湧水の方がやや高めに推移している。湊沢湧水は、変動があるもののここ2年間は安定している。

硫酸イオン濃度は、赤川湧水が51.2～88.0mg/lの範囲で平均62.8mg/l、湊沢湧水が40.0～67.1mg/lの範囲で平均49.7mg/lであり、赤川湧水が若干高めで推移し、経年的には両湧水ともわずかではあるが減少傾向にある。

塩化物イオン濃度は、赤川湧水が18.7～35.0mg/lの範囲で平均26.6mg/l、湊沢湧水が20.2～29.3mg/lの範囲で平均23.0mg/lであり、両湧水間に大きな濃度差はなく、経年的には両湧水ともほぼ横ばいで推移している。

両湧水とも、アルミニウムイオン濃度については経年変動があるものの、全般的には大きな変動はなく、また、平成2年～平成4年の平均値との比較では、

pHはわずかに上昇しているが、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度については、いずれも減少しており、特にアルミニウムイオン濃度は約1/2に減少している。

pHの変化が少ないわりにアルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度の減少が著しいのは、湧水の生成・湧出機構⁵⁾に何らかの変化があらわれてきているのではないかと考えられる。

4. 1. 2 赤川・白雪川水系の地点別水質変化

赤川湧水及び湊沢湧水流入後のカラ川末端から赤川を経て大湯ため池まで至る流路6地点(地点番号：③，⑤，⑥，⑧，⑩，⑪)について、pH，アルミニウムイオン濃度，硫酸イオン濃度，塩化物イオン濃度の各項目別の経年変化を平成2年～平成4年の平均値と比較した。

pH，アルミニウムイオン濃度，硫酸イオン濃度，塩化物イオン濃度の地点別変化を図7，8，9に示す。
pHについては、カラ川末端での4.6が、流入河川

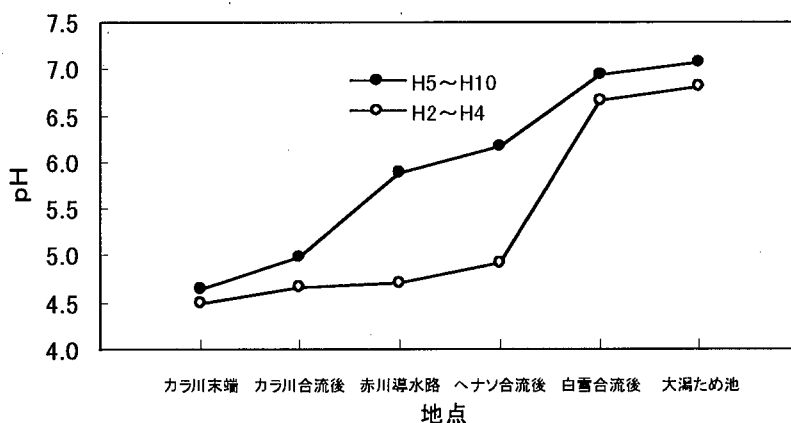


図7 赤川・白雪川水系地点別pH変化①

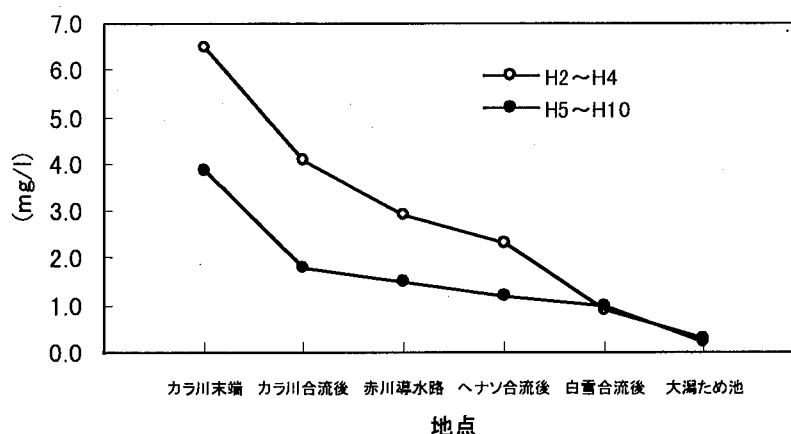


図8 赤川・白雪川水系地点別アルミニウム濃度変化

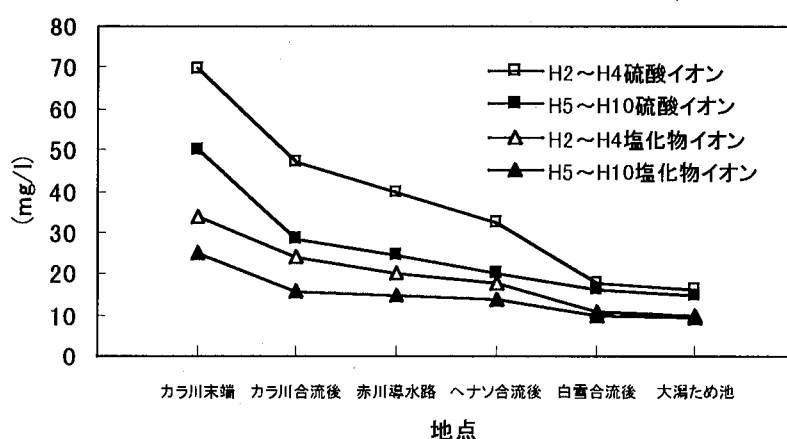


図9 赤川・白雪川水系地点別硫酸イオン・塩化物イオン濃度変化

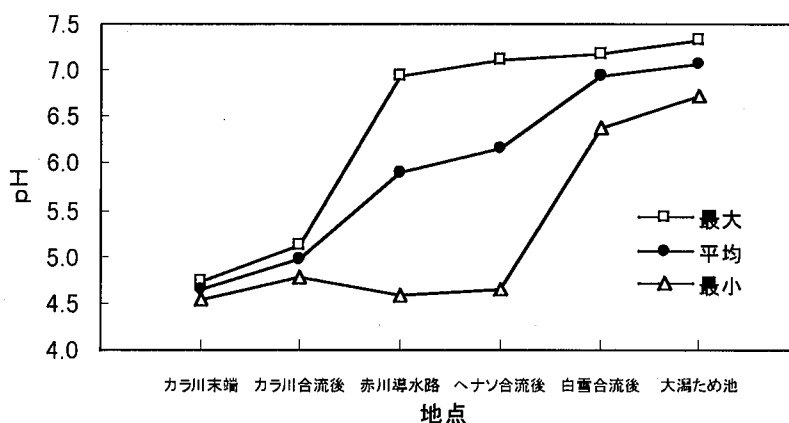


図10 赤川・白雪川水系地点別pH変化②

の希釈効果により段階的に上昇し、水量の多い白雪川の合流地点では7.0まで回復している。

図10は、平成5年～平成10年間の平均値、最大値及び最小値を示したものであるが、特に変動が著しいのは赤川導水路とヘナソ川合流後の赤川導水路で、他の地点では際だった変動はみられない。両地点での顕著な変動原因は、平成9年9月調査において、前日の雨で水量が増した赤川導水路のpHが7近くになったことによるものであり、希釈できる河川水が十分にあれば赤川導水路でも7前後に回復できる状況にあるといえる。なお、赤川導水路の平成5年～平成10年の平均値5.89に対し、平成9年9月調査分を除いた平成5年～平成10年の平均値は4.93であり、赤川導水路のpHが7近くになったことは特異なことである。

平成2年～平成4年の平均値と比較すると、カラ川末端では、両平均値ともほぼ同値を示しているが、その下流域の地点では、いずれも平成5年～平成10年の平均値は、平成2年～平成4年の平均値を上回っ

ている。

アルミニウムイオン濃度は、カラ川末端(3.8 mg/l)から減少し始め、白雪川との合流する地点では、約1.0mg/lになり、大潟ため池ではさらにその1/5程度まで減少し、pHと同様希釈される河川水の水量・水質に大きく影響されている。

平成2年～平成4年の平均値との比較では白雪川と合流する地点の下流域ではほぼ一致するが、その上流では平成2年～平成4年の平均値のほうが、約2倍高くなっている。

硫酸イオン濃度と塩化物イオン濃度は、アルミニウムイオン濃度と同様で、カラ川末端から減少し始めるが、白雪川と合流する地点より下流域では、ほぼ横ばいで推移している。

硫酸イオン濃度と塩化物イオン濃度を比較すると、硫酸イオン濃度が約2倍高くその傾向は大潟ため池まで続いている。

平成2年～平成4年の平均値との比較では、平成2年～平成4年の平均値が両イオン濃度とも高く推移

し、その差は上流部であるカラ川末端のほうが顕著であるが、白雪川との合流地点より下流域では、アルミニウムイオン濃度と同様、ほとんど差がみられない。

4. 1. 3 獅子ヶ鼻湧水、岩股湧水、鳥越湧水の水質

獅子ヶ鼻湧水、岩股湧水、鳥越湧水は、岩股川・鳥越川の酸性化の原因になっている。

3湧水のpH、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度の経年変化を図11, 12, 13, 14に示す。また、平成5年～平成10年の平均値(平成2年～平成4年の平均値)を表4に示す。

なお、平成7年～平成8年の鳥越湧水については、湧出量が少なかったため調査は行っていない。

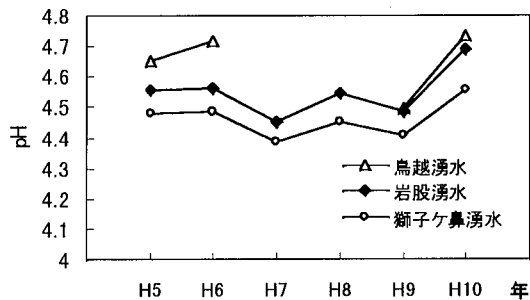


図11 鳥越川水系湧水のpH経年変化

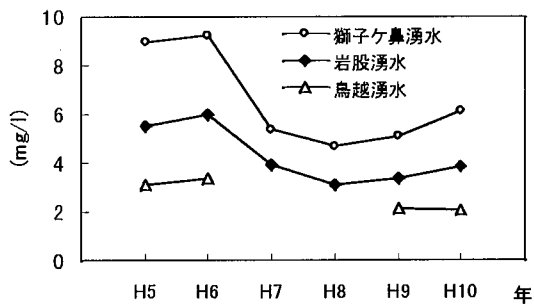


図12 鳥越川水系湧水のアルミニウムイオン濃度の経年変化

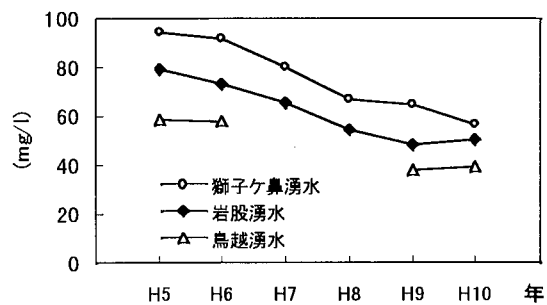


図13 鳥越川水系湧水の硫酸イオン濃度の経年変化

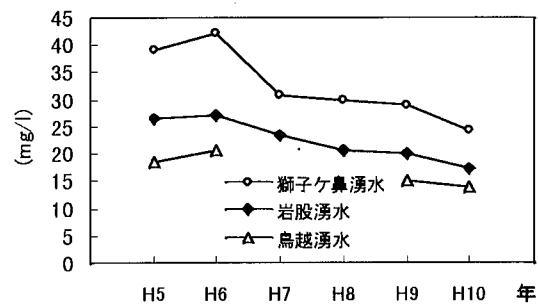


図14 鳥越川水系湧水の塩化物イオンの経年変化

水温は、平均で獅子ヶ鼻湧水7.2℃、岩股湧水7.4℃、鳥越湧水7.5℃で10.0℃以上になることは少ない。

pHは、獅子ヶ鼻湧水が4.31～4.60の範囲で平均4.47、岩股湧水が4.39～4.70の範囲で平均4.56、鳥越湧水が4.46～4.76の範囲で平均4.66であり、各湧水とも4.3～4.7の範囲で小幅な変動はあるものの、その経年変化はほぼ一致している。また、3湧水の比較では、獅子ヶ鼻湧水<岩股湧水<鳥越湧水の順で、水温と同じ結果となっている。

アルミニウムイオン濃度は、獅子ヶ鼻湧水が3.6～10mg/lの範囲で平均6.5mg/l、岩股湧水が2.4～6.5mg/lの範囲で平均4.3mg/l、鳥越湧水が1.7～3.5mg/lの範囲で平均2.6mg/lであり、変動はあるもののpH同様、その経年変化は一致している。

表4 岩股川・鳥越川3湧水の平成5年～平成10年の平均値

	獅子ヶ鼻湧水	岩股湧水	鳥越湧水
pH	4.47(4.37)	4.56(4.45)	4.66(4.56)
Al ³⁺ (mg/l)	6.5(10)	4.3(7.3)	2.6(4.6)
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	75.8(101)	62.0(82.8)	48.5(64.5)
Cl ⁻ (mg/l)	32.5(48.0)	22.5(32.2)	17.0(24.0)

()内は、平成2年～平成4年の平均値

また、3湧水の比較では、鳥越湧水<岩股湧水<獅子ヶ鼻湧水の順となっており、pHの高い湧水ほどアルミニウムイオン濃度は低い値を示している。

硫酸イオン濃度は、獅子ヶ鼻湧水が53.2~100 mg/lの範囲で平均75.8mg/l、岩股湧水が47.8~85.0 mg/lの範囲で平均62.0mg/l、鳥越湧水が37.3~64.0 mg/lの範囲で平均48.5mg/lで、経年的には年々減少する傾向にあり、その変化は3湧水とも一致している。また、3湧水の比較ではアルミニウムイオン濃度と同様、鳥越湧水<岩股湧水<獅子ヶ鼻湧水の順となっている。

塩化物イオン濃度は、獅子ヶ鼻湧水が20.5~45.1 mg/lの範囲で平均32.5mg/l、岩股湧水が14.8~29.0 mg/lの範囲で平均22.5mg/l、鳥越湧水が12.7~22.7 mg/lの範囲で平均17.0mg/lであり、平成6年以降は硫酸イオン濃度と同様、年々減少する傾向にあり、その経年変化は3湧水とも一致している。また、3湧水間の比較ではアルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度と同様、鳥越湧水<岩股湧水<獅子ヶ鼻湧水の順となっている。

以上のように3湧水のpH、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度及び塩化物イオン濃度は、いずれも経年的な増減変化が一致していることから、これらの湧水は、生成・湧出機構がほぼ同じであると考えられる³⁾。

平成2年~平成4年の平均値との比較ではpHは、3湧水とも0.1上昇とほとんど変化がみられないが、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度は、約30%~50%減少している。pHがわずかな変化にとどまっているにも関わらず、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度が大幅に減少しているのは、赤川湧水・潤沢湧水と同様、湧水の生成・湧出機構に何らかの変化があったことによるものと考えられる。

4. 1. 4 温水路の水質

獅子ヶ鼻湧水、岩股湧水、鳥越湧水の3湧水が合流した鳥越川は、発電に利用された後、農業用水として利用されるが、河川水温が低いため、温水路により水温を上昇させている。

pH、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度の経年変化を図15、16に示す。

温水路の水温は、9.5~13.2℃の範囲で平均11.2℃であり、上流部の鳥越導水路での平均水温8.0℃と比較すると約3℃高くなっており、温水路の効果

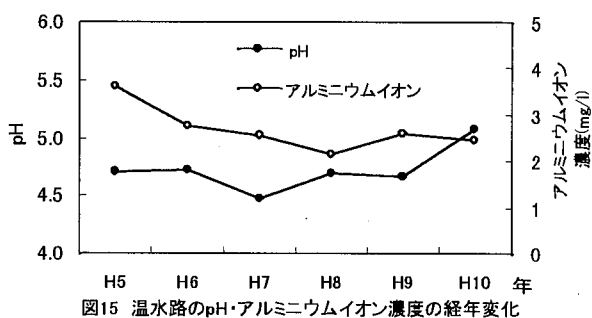


図15 温水路のpH・アルミニウムイオン濃度の経年変化

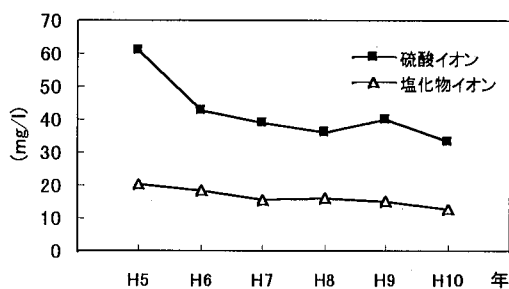


図16 温水路の硫酸イオン・塩化物イオン濃度の経年変化

があるといえる。pHは、4.39~5.25の範囲で平均4.76であり、平成9年まではほぼ横ばいで推移していたが、平成10年にはやや上昇する傾向がみられた。

アルミニウムイオン濃度は、1.1~4.0mg/lの範囲で平均2.6mg/lであり、おおむね減少する傾向にある。

硫酸イオン濃度は、22.2~71.0mg/lの範囲で平均42.1mg/l、塩化物イオン濃度は、7.7~23.0mg/lの範囲で平均16.5mg/lで、両イオン濃度とも減少傾向にあり、硫酸イオン濃度が塩化物イオン濃度より高い分だけその傾向が強い。また、硫酸イオン濃度については経年変化が、アルミニウムイオン濃度のそれと類似している。

平成2年~平成4年の平均値は、pH 5.96、アルミニウムイオン濃度 4.5mg/l、硫酸イオン濃度 57.8 mg/l、塩化物イオン濃度 23.0mg/lで、pHはほぼ1低下し、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度は、約30%~40%減少している。

pHの低下は、平成3年11月調査時に6.72と高い値を示したことによるものであり、同値を除くとほぼ同等であり、他のイオン濃度を含め、獅子ヶ鼻湧水、岩股湧水、鳥越湧水の3湧水の傾向と一致している。

温水路の水質は、経年的にはpHを除き、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度は減少する傾向にあるが、農業用水として利用されていることから、今後も調査を継続し、水質変化

を把握していく必要がある。

4. 1. 5 白雪橋と赤石橋

白雪橋と赤石橋は、白雪川及び赤石川の末端にそれぞれ位置している。赤石川は酸性河川ではないが、温水路が流入する。

白雪橋、赤石橋のpH(平成2年～平成10年)、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度の経年変化を図17, 18, 19に示す。

また、平成5年～平成10年の平均値(平成2年～平成4年の平均値)を表5に示す。

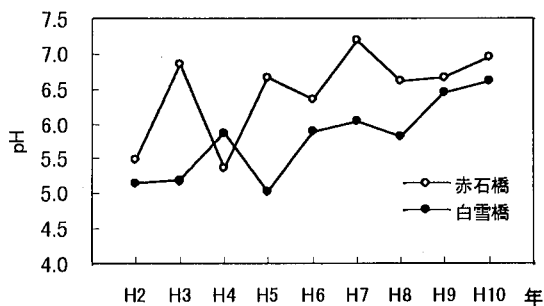


図17 白雪橋・赤石橋のpH経年変化

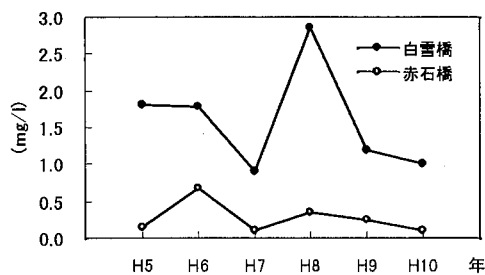


図18 白雪橋・赤石橋のアルミニウムイオン濃度の経年変化

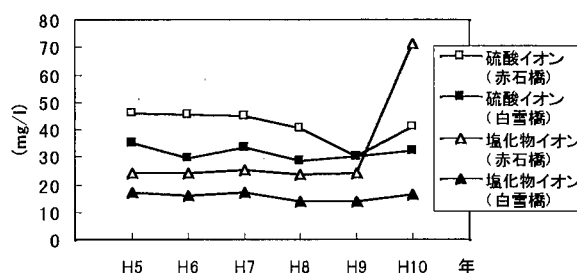


図19 白雪橋・赤石橋の硫酸イオン・塩化物イオン濃度の経年変化

表5 白雪橋、赤石橋の平成5年～平成10年の平均値

	白雪橋	赤石橋
pH	6.21(5.55)	6.82(6.42)
Al ³⁺ (mg/l)	1.5(1.4)	0.2(0.7)
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	31.6(39.3)	41.4(52.0)
Cl ⁻ (mg/l)	15.6(17.8)	32.0(26.8)

()内は、平成2年～平成4年の平均値

pHは、白雪橋が5.03～6.66の範囲で平均6.21、赤石橋が6.04～7.26の範囲で平均6.82であり、平成4年を除き赤石橋が高い値を示している。白雪橋でのpH値は平成5年に5.5以下の酸性を呈していたが、平成6年以降は、6.0前後まで上昇し、平成10年には6.5までに回復している。また、赤石橋では、平成2年と平成4年に5.48、5.35と低く、平成5年以降は、6.5前後で上昇推移している。

アルミニウムイオン濃度は、白雪橋が0.7～4.8 mg/lの範囲で平均1.5mg/l、赤石橋が0.1以下～0.9 mg/lの範囲で平均0.2mg/lであり、白雪橋のほうが高く、変動も大きい。

硫酸イオン濃度は、白雪橋が19.9～39.0mg/lの範囲で平均31.6mg/l、赤石橋が21.0～50.0mg/lの範囲

で平均41.4mg/lであり、多少の増減はあるもののほぼ一定の濃度で推移している。

塩化物イオン濃度は、白雪橋が12.2～20.0mg/lの範囲で平均15.6mg/lで、赤石橋が20.3～94.8mg/lの範囲で平均32.0mg/lであり、平成10年の赤石橋での急激な濃度上昇(原因は不明)を除くとほぼ横ばいで推移している。

平成2年～平成4年の平均値との比較では、pHが白雪橋、赤石橋とも上昇している。

アルミニウムイオン濃度は、白雪橋ではほとんど変化がないといえるが、赤石橋では、減少している。

硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度については、赤石橋の塩化物イオン濃度を除き減少しているが、大きな濃度変化はないといえる。赤石橋のアルミニ

ウムイオン濃度の減少については、温水路の水質の変化、すなわち獅子ヶ鼻湧水、岩股湧水、鳥越湧水の3湧水の変化によるものか、温水路から農業用水に使用される量の変化によるものか、赤石川の水量変化によるものかはそれとも他の要因によるものかははっきりしない。

白雪橋、赤石橋とも、pHは酸性から中性に回復してきている。白雪川に流入する酸性水は、赤石川と比較しその水量が異なるため、白雪川のpHが6までになった要因としては、上流部の湧水のpHに大きな変化がないことから、湧水の水量減少あるいは、酸性でない水の水量増加による白雪川の量的変化が考えられる。ただし、白雪橋では、アルミニウムイオン濃度が高いことから、依然湧水の影響を受けているといえる。

4. 2 朱の又川・子吉川水系

各調査地点の水質調査結果を表6に示す

4. 2. 1 本沢上湧水、上流滝右湧水、上流滝左湧水の水質

朱の又川の支流である本沢の上流には、pHの低い湧水があり、これらが酸性化の原因になっている。

各湧水のpH、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度の経年変化を図20、21、22、23に示す。なお、白雪川水系と同様、結果は年2回の平均値を使用した（以下同じ）。

また、平成5年～平成10年の平均値（平成3年～平成4年の平均値：平成2年は調査未実施）を表7に示す。

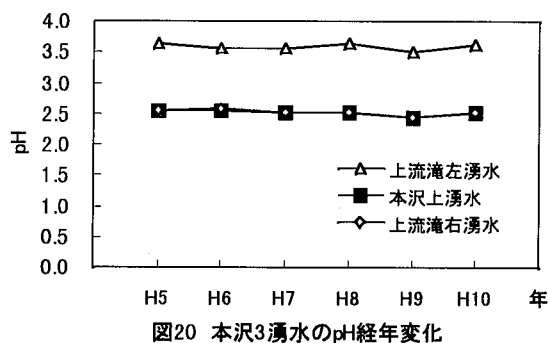


図20 本沢3湧水のpH経年変化

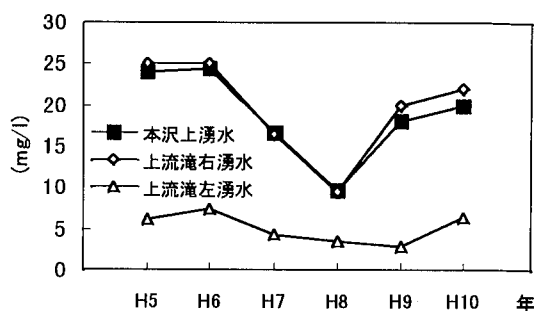


図21 本沢3湧水のアルミニウムイオン濃度の経年変化

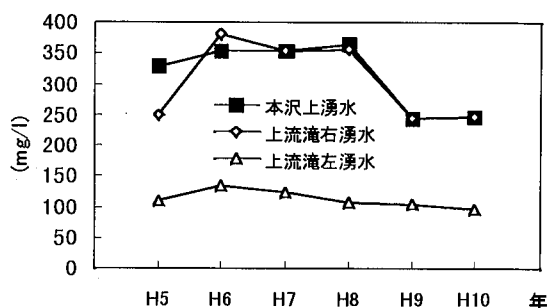


図22 本沢3湧水の硫酸イオン濃度の経年変化

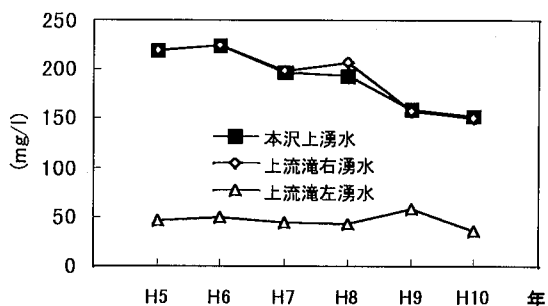


図23 本沢3湧水の塩化物イオン濃度の経年変化

水温は、本沢上湧水が平均21.3℃、上流滝右湧水が平均20.3℃、上流滝左湧水が平均12.1℃で、本沢上湧水と上流滝右湧水は、温度の高い湧水である。

pHは、本沢上湧水が2.45～2.56の範囲で平均2.52、上流滝右湧水が2.43～2.57の範囲で平均2.52、上流滝左湧水が3.52～3.65の範囲で平均3.60である。本沢上湧水と上流滝右湧水のpHは、ほぼ同等であり、経年的にも変動がなく一定である。上流滝左湧水は、2湧水と比較してpH値は高いものの、経年的には変化がなく一定である。

電気伝導率(EC)は、平均で本沢上湧水1880 μ S/cm、上流滝右湧水1911 μ S/cm、上流滝左湧水417 μ S/cmで、本沢上湧水と上流滝右湧水が、非常に高いのが

表6 朱の又・子吉川水系水質調査結果(平成5年～平成10年)

調査地点	水温 (℃)	EC (μS/cm)	pH	T-Fe (mg/l)	Al ³⁺ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)
① 本沢上湧水	19.0~23.0	1660~2040	2.45~2.56	1.5~2.2	9.7~24	243~364	152~225
② 上流滝右側湧水	15.0~22.5	1700~2040	2.43~2.57	1.5~2.3	9.5~25	245~381	151~225
③ 上流滝左側湧水	9.2~22.3	377~457	3.52~3.65	1.3~2.8	2.8~7.3	95.9~133	36.0~58.7
④ 本沢(鉾山堰堤跡)	15.2~18.3	1300~1640	2.57~2.71	1.3~2.0	8.0~17.0	175~326	111~176
⑤ 本沢末端	14.0~17.0	1230~1500	2.61~2.76	1.3~1.7	7.7~18.5	128~303	108~168
⑥ 朱の又川(本沢合流前)	9.0~11.5	280~419	3.66~3.92	0.2~1.1	4.2~6.9	73~118	31.1~48.3
⑦ 朱の又川(本沢合流後)	10.6~13.2	520~810	3.06~3.23	0.7~1.5	5.7~11.2	101~232	50.7~103
⑧ 赤沢末端	10.2~16.3	238~795	3.71~4.54	1.3~3.0	2.2~4.8	49.4~170	45.9~134
⑨ 朱の又川(朱の又堰堤)	4.5~14.1	220~761	3.16~3.98	0.2~1.8	1.7~9.8	25.9~171	13.2~86.3
⑩ 下玉田川(潜水橋)	4.0~10.5	37~170	4.60~7.01	<0.1~0.5	<0.1~2.0	5.0~33.8	5.0~24.0
⑪ 上玉田川末端	8.2~14.0	36~91	6.65~7.40	<0.1~0.4	<0.1~1.0	2.5~15.0	3.0~8.4
⑫ 下玉田川末端	7.0~13.5	66~228	4.04~5.05	<0.1~0.1	0.5~4.5	11.5~47.3	8.0~30.7
⑬ 子吉川(上・下玉田川合流後)	8.5~14.4	48~162	4.72~7.03	<0.1~0.2	0.1~1.5	8.0~36.8	7.0~21.4
⑭ 子吉川(神川堰堤下)	9.1~14.0	45~140	4.99~6.63	<0.1~0.2	0.2~1.1	7.9~27.1	6.0~18.2
⑮ 子吉川(大川端橋)	8.7~14.5	44~120	5.08~7.03	<0.1~0.2	<0.1~1.1	6.8~22.2	6.8~17.3
⑯ 子吉川(坂の下橋)	11.0~21.0	52~118	5.63~7.80	<0.1~0.3	<0.1~0.7	8.1~19.6	7.2~15.2
⑰ 郷内発電所排水	9.0~12.7	42~100	5.84~7.00	<0.1~0.4	0.2~0.8	6.4~18.0	6.0~13.6
⑱ 子吉川(長泥橋)	10.7~17.3	49~120	6.67~7.66	<0.1~0.4	0.1~0.5	7.5~20.2	7.0~15.6

※ pH平均値が5.5以下の地点:①~⑨, ⑫

表7 本沢3湧水の平成5年～平成10年の平均値

	本沢上湧水	上流滝右湧水	上流滝左湧水
pH	2.52(2.53)	2.52(2.53)	3.60(3.59)
EC (μ S/cm)	1880(1600)	1911(1700)	417(380)
T-Fe (mg/l)	1.9(1.7)	1.8(1.7)	2.2(2.4)
Al ³⁺ (mg/l)	18(24)	19(24)	5.0(6.1)
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	315(270)	305(265)	112(110)
Cl ⁻ (mg/l)	191(215)	193(215)	46.5(49.5)

()内は、平成3年～平成4年の平均値

特徴である。

鉄濃度(T-Fe)は、平均で本沢上湧水1.9mg/l，上流滝右湧水1.8mg/l，上流滝左湧水2.2mg/lであり，3湧水ともほぼ同等の値を示している。本沢湧水の下流では、かつて「秋田鉄山」と呼ばれた褐鉄鉱山において鉄の採掘が行われ，含リン量が高い相当の未採掘鉱山を残したまま閉山した経緯があり⁴⁾，この一帯が鉄分の多い地層であることが本沢3湧水の鉄の濃度を高くしている要因であると考えられる。

アルミニウムイオン濃度は，本沢上湧水が9.7～24mg/lの範囲で平均18mg/l，上流滝右湧水が9.5～25mg/lの範囲で平均19mg/l，上流滝左湧水が2.8～7.3mg/lの範囲で平均5.0mg/lである。本沢上湧水と上流滝右湧水が，上流滝左湧水に比べ濃度が高く，経年的にもほとんど同じ増減傾向を示している。平成7年～平成8年には平成5年の1/2以下に減少したが，その後再び増加している。上流滝左湧水は，経年的に多少増減があるものの，ほぼ一定の濃度で推移している。

硫酸イオン濃度は，本沢上湧水が243～364mg/lの範囲で平均315mg/l，上流滝右湧水が245～381mg/lの範囲で平均305mg/l，上流滝左湧水が95.9～133mg/lの範囲で平均112mg/lで，本沢上湧水と上流滝右湧水については，平成7年以降同じ増減傾向を示し，平成9年からは減少し，その後はほぼ一定の濃度で推移している。上流滝左湧水は，他の2湧水と比較して約1/3と低くわずかながら減少する傾向にある。

塩化物イオン濃度は，本沢上湧水が152～225mg/lの範囲で平均191mg/l，上流滝右湧水が151～225mg/lの範囲で平均193mg/l，上流滝左湧水が36.0～58.7mg/lの範囲で平均46.5mg/lで，本沢上湧水と上流滝右湧水がアルミニウムイオン濃度や硫酸イオン濃度と同様，ほとんど同じ増減傾向を示し，経年的

には減少する傾向にある。上流滝左湧水は，他の2湧水と比較して約1/4と低いが濃度変化は，ほとんどみられない。

本沢上湧水と上流滝右湧水は，pH，アルミニウムイオン・硫酸イオン・塩化物イオンの各濃度とその経年変化がほぼ一致していることから，湧出場所が近いためと考えられるが，上流滝左湧水は，これらの2湧水とは明らかに違うものと考えられる。

平成3年～平成4年の平均値との比較では3湧水ともpHに変化はみられないが，電気伝導率，硫酸イオン濃度は高く，アルミニウムイオン濃度，塩化物イオン濃度は低くなっている。pHに変化がみられず，他の濃度が変化していることは，これら湧水の湧出・生成機構¹⁾に変化があらわてきているためと考えられる。

4. 2. 2 朱の又堰堤の水質

朱の又堰堤は，朱の又川及びその支流である本沢，赤沢がすべて合流した地点である。河川水は，発電に利用され，残りは，下玉田川に流れている。

pH，電気伝導率，アルミニウムイオン濃度，硫酸イオン濃度，塩化物イオン濃度の経年変化を図24，25，26に示す。

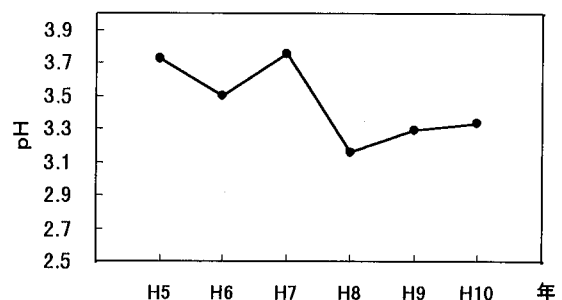


図24 朱の又堰堤のpH経年変化

水温は，4.5～14.1℃の範囲で平均10.7℃であり，

温度の高い湧水の影響はみられない。

pHは、3.16～3.98の範囲で平均3.54であり、経年的には多少、増減変動を繰り返すものの大きな変化はみられない。

アルミニウムイオン濃度は、1.7～9.8mg/lの範囲で平均6.4mg/lであり、平成6年には増加し、その後平成9年まではゆるやかに減少したが平成10年に再び増加した。

硫酸イオン濃度は、25.9～171mg/lの範囲で平均94.3mg/l、塩化物イオン濃度は、13.2～86.3mg/lの範囲で平均49.7mg/lである。両イオンとも平成8年までは増加しているが、その後減少し、平成10年には再び増加している。硫酸イオン濃度と塩化物イオン濃度の変化は類似しており、硫酸イオン濃度は塩化物イオン濃度の約1.5倍である。また、これらは、電気伝導率の変化とも類似している。

鉄濃度は、0.2～1.8mg/lの範囲で平均1.0mg/lで上流部の湧水の半分になっている。

上流の湧水と比較して、各項目とも変動が大きく、本沢3湧水以外の水の影響を受けていると思われる。

4. 2. 3 子吉川水系朱の又川の地点別水質変化

本沢上湧水が流下していく朱の又川から子吉川までに至る流路7地点(地点番号：①，⑤，⑦，⑨，⑫，⑬，⑮)における、pH，鉄濃度，アルミニウムイオン濃度，硫酸イオン濃度，塩化物イオン濃度の経年変化について、平成2年～平成4年(ただし、①，⑤，

⑦は、平成3年～平成4年)の平均値と平成5年～平成10年の平均値を比較した。

pH，鉄濃度，アルミニウムイオン濃度，硫酸イオン濃度，塩化物イオン濃度の地点別変化を図27，28，29，30に示す。

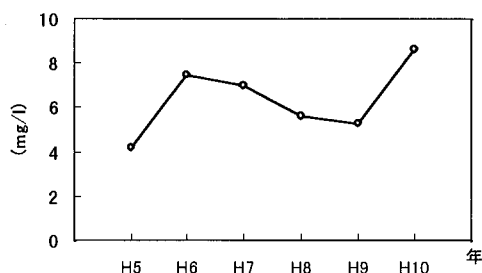


図25 朱の又堰堤のアルミニウムイオン濃度の経年変化

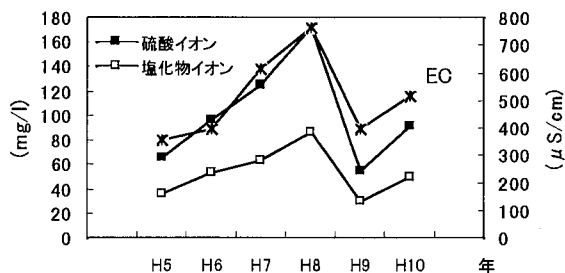


図26 朱の又堰堤の硫酸イオン・塩化物イオン濃度・ECの経年変化

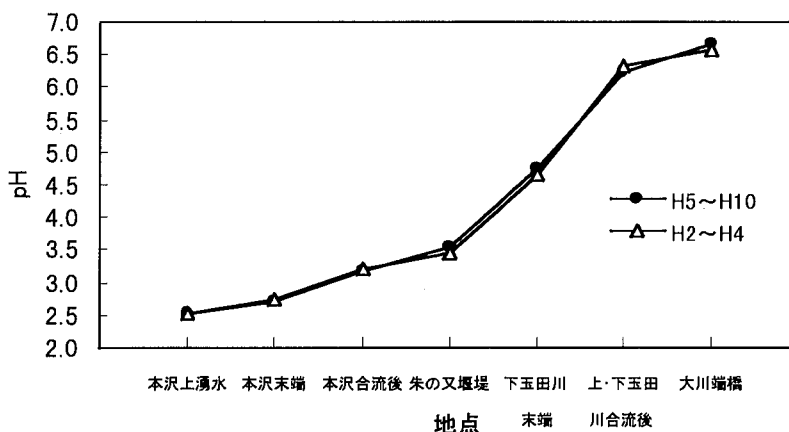


図27 朱の又・子吉川地点別pH変化

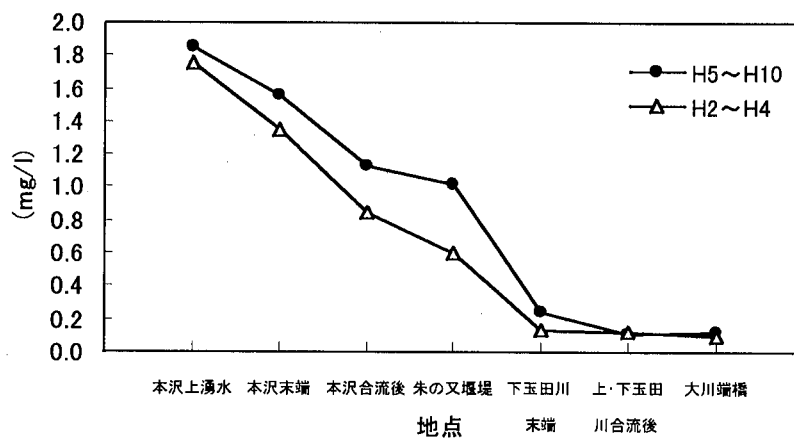


図28 朱の又・子吉川地点別鉄濃度の変化

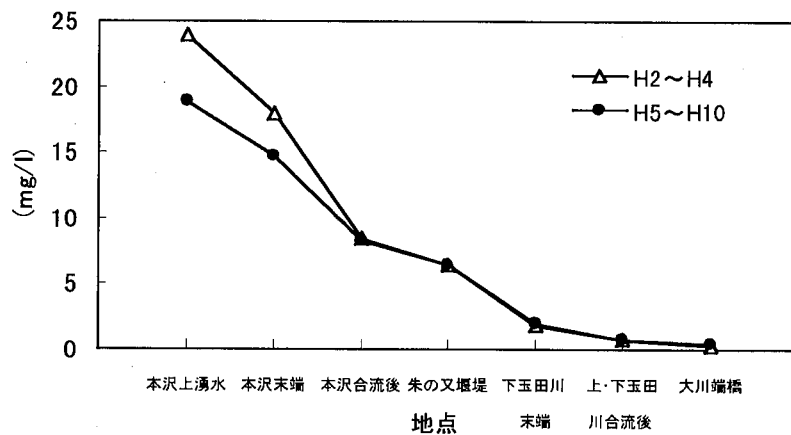


図29 朱の又・子吉川地点別アルミニウム濃度の変化

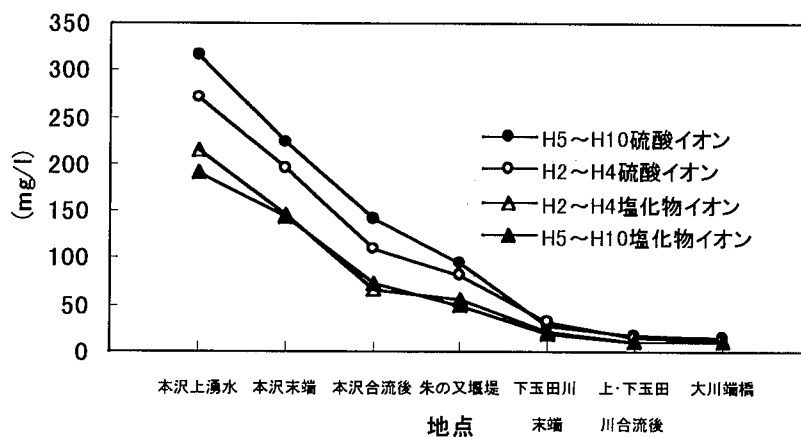


図30 朱の又・子吉川地点別硫酸イオン・塩化物イオン濃度の変化

pHは、上流部から朱の又堰堤までゆるやかに上昇し、朱の又堰堤より下流域ではその上昇度合いが増し、大川端橋では約6.5の値を示している。これは、酸性でない河川水の流入によるものであるが、平成2年～平成4年の平均値との比較では、各地点ともほ

とんど変化がみられない。

鉄濃度は、上流から下玉田川末端まで急激に減少し、上・下玉田川と合流した後は、ほぼ一定の値となっている。ただし、本沢合流後から朱の又堰堤まではその減少割合が鈍化しているが、これは、鉄濃

度が高い赤沢(平均2.2mg/l)が流入しているためである。なお、平成2年～平成4年の平均値についても、ほぼ同様の傾向を示している。

アルミニウムイオン濃度は、鉄濃度と同様、下流に向かうほど減少しており、特に下玉田川末端下流域では、1.0mg/l以下の値となっている。

平成2年～平成4年の平均値との比較では、本沢末端までは低いが、本沢合流後より下流域では、濃度はほぼ一致している。

硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度も鉄濃度、アルミニウムイオン濃度と同様に下玉田川末端まで減少し、その下流域ではほぼ一定の濃度となっている。本沢上湧水から下玉田川末端までの間は、硫酸イオン濃度が塩化物イオン濃度より高い状況にあるが、下玉田川末端下流域では、ほぼ同じ値となっている。平成2年～平成4年の平均値との比較では、硫酸イオン濃度は高いが、塩化物イオン濃度は、ほぼ一致している。

平成2年～平成4年の平均値と比較して下玉田川末端より下流域では、いずれの項目も濃度に変化がみられないが、下玉田川末端より上流域では鉄濃度、硫酸イオン濃度の増加、本沢末端の上流域ではアルミニウムイオン濃度の減少がみられ、本沢の湧水を含む朱の又堰堤の上流の変化がこれらの変化の要因になっている。

4. 2. 4 長泥橋の水質

朱の又川は、一級河川の子吉川と合流するが、合流後の環境基準点が長泥橋である。

長泥橋のpH(平成2年～平成10年)の経年変化を図31に示す。

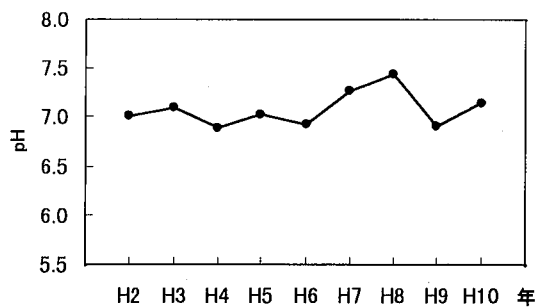


図31 長泥橋のpH経年変化

pHは、6.67～7.66の範囲で平均7.16であり、多少の変動はあるものの経年的には、ほぼ7前後で推移している。

アルミニウムイオン濃度は0.1～0.5mg/lの範囲で平均0.2mg/l、硫酸イオン濃度は、7.5～20.2mg/lの範囲で平均13.4mg/l、塩化物イオン濃度は、7.0～15.6mg/lの範囲で平均11.0mg/lである。

平成2年～平成4年の平均値は、pH 7.00、アルミニウムイオン濃度 0.3mg/l、硫酸イオン濃度 11.7mg/l、塩化物イオン濃度 10.5mg/lであり、平成5年～平成10年の平均値と比較し、各調査項目ともほとんど大きな変化はないといえる。

4. 3 白雪川水系と朱の又川・子吉川水系の特徴

平成5年～平成10年のpH平均値が5.5以下の白雪川水系11地点、朱の又川・子吉川水系10地点について、水系別の硫酸イオン濃度とpH、アルミニウムイオン濃度及び塩化物イオン濃度との各関係を図32、33、34に示した。

両水系とも各項目間に相関関係がみられ、特に硫酸イオン濃度がこの酸性水に影響を及ぼしていることがわかる。

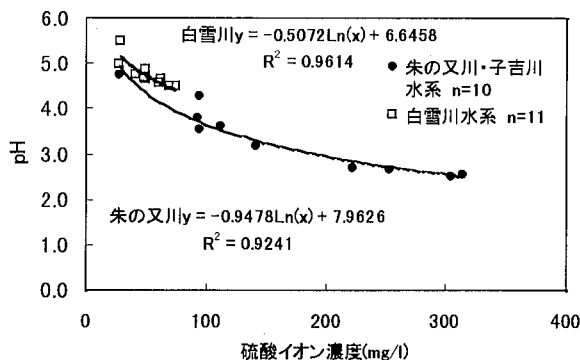


図32 白雪川と朱の又・子吉川の硫酸イオン濃度とpHとの関係

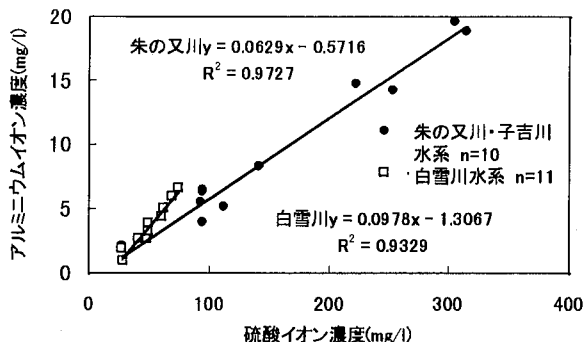


図33 白雪川と朱の又川・子吉川の硫酸イオン濃度とアルミニウムイオン濃度との関係

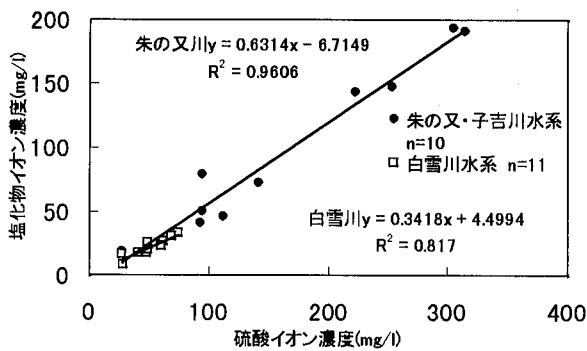


図34 白雪川と朱の又・子吉川の硫酸イオン濃度と塩化物イオン濃度との関係

硫酸イオン濃度とpHの関係については、負の対数関係が成立し、水系別では白雪川水系のほうが良い相関関係がみられた。

硫酸イオン濃度とアルミニウムイオン濃度及び塩化物イオン濃度との関係については、いずれも直線関係が成立し、朱の又川・子吉川水系のほうが良い相関関係がみられた。

5. まとめ

平成5年～平成10年までの白雪川水系と朱の又川子吉川水系の湧水及び河川水を調査した結果は、以下のとおりである。

1) 白雪川水系について

赤川の酸性化の原因になっている赤川湧水、涸沢湧水及び岩股川と鳥越川の酸性化の原因になっている獅子ヶ鼻湧水、岩股湧水、鳥越湧水は、pHについては、経年的に変動が多少あるものの大きな変化はみられなかった。アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度については、減少する傾向にある。

また、平成2年～平成4年の平均値との比較では各湧水ともpH値はわずかであるが上昇しており、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度については、すべての湧水において減少し、項目によっては約1/2になったものもある。pHが大幅に変化していないにも関わらず、これらのイオン濃度が減少した要因としては、湧水の生成・湧出機構の変化があげられる。

赤川・白雪川水系の地点別水質変化については、大量の降雨による希釈影響を受け赤川導水路及びヘナソ川合流地点ではpHに大きな変動がみられ、白雪川と合流する地点では7近くまでに上昇している。また、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、

塩化物イオン濃度については、いずれの項目とも下流域ほど低い値となっている。

平成2年～平成4年の平均値との比較では、pHは、わずかではあるが上昇しており、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度は、白雪川と合流する地点の上流で減少し、徐々に酸性化の度合いが弱まってきているといえる。

農業用水として利用されている温水路の水質は、pHを除き、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度とも、経年的に減少する傾向にあるが、農業利水の面から、今後とも調査を継続していく必要がある。

白雪橋、赤石橋とも、pHが酸性から中性に回復してきているが、白雪橋では、アルミニウムイオン濃度が高く、依然として湧水の影響がみられる。

2) 朱の又川・子吉川水系

朱の又川の支流である本沢の上流には、本沢上湧水、上流滝右湧水、上流滝左湧水などの湧水があり、3湧水のうち上流滝左湧水が他の2湧水と水質的に異なるが、これら湧水の経年変化については、pHがほとんど変化がなく一定であるのに対し、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度に変化がみられることから湧水の湧出・生成機構に変化があらわれてきているものと考えられる。

朱の又堰堤の水質は、湧水も含めその上流部と比較して各項目とも経年変動が大きく、朱の又川の水質変化を把握する上で重要な地点である。

朱の又川子吉川水系の地点別水質変化では、下流域になるにつれpHは上昇し、鉄濃度、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度は減少している。平成2年～平成4年の平均値との比較では、朱の又堰堤から上流域で鉄濃度、アルミニウムイオン濃度、硫酸イオン濃度に変化がみられるが、朱の又堰堤より下流域では、ほとんど変化がなく、特にpHは各地点間の差がほとんどみられない。このことから、朱の又川・子吉川水系の河川水は、大幅な変化はないといえる。

子吉川の環境基準点である長泥橋では、pHは7前後で推移し、他の項目からも朱の又川の影響はみられない。

3) 白雪川水系と朱の又川・子吉川水系の特徴

白雪川と朱の又川・子吉川両水系の酸性化影響流域における水質については、酸性化の原因である各湧水の水質等により多少の違いはあるが、湧水を含

め、各地点とも硫酸イオン濃度とpH、アルミニウムイオン濃度、塩化物イオン濃度間にそれぞれ相関関係が認められることから、両水系とも河川の酸性化に硫酸イオン濃度が大きく影響していることがわかる。

白雪川水系については赤川、岩股川、鳥越川といった酸性流入河川が多いこととあわせ、その流路が複雑で、希釈水量が十分でないことから、末端の白雪橋ではpHが回復してきているものの、依然酸性河川の影響がみられる。一方、朱の又川・子吉川水系については、pH2の強酸性湧水を抱えているものの、水量が豊富ないくつかの河川流入の希釈効果により、下流の長泥橋では、酸性河川の影響はみられない。

参考文献

- 1)秋田県：秋田県環境白書 昭和53年版，105-110 (1978)
- 2)秋田県：秋田県環境白書 昭和54年版，107-111 (1979)
- 3)秋田県：秋田県環境白書 昭和55年版，143-147 (1980)
- 4)菅 雅春，鈴木雄二，組谷 均，武藤公二：酸性河川調査－白雪・子吉川水系－，秋田県環境技術センター年報，第15号，89-112 (1987)
- 5)山田雅春，高橋佐紀子：秋田県の酸性河川に関する調査－白雪川水系－，秋田県環境技術センター年報，第20号，110-122 (1992)
- 6)秋田県：秋田県河川調書，平成10年12月1日，p. 47 (1998)
- 7)秋田県：秋田県河川調書，平成10年12月1日，p. 39 (1998)
- 8)鳥海町：鳥海町史，昭和60年11月1日，p.1140, (1985)