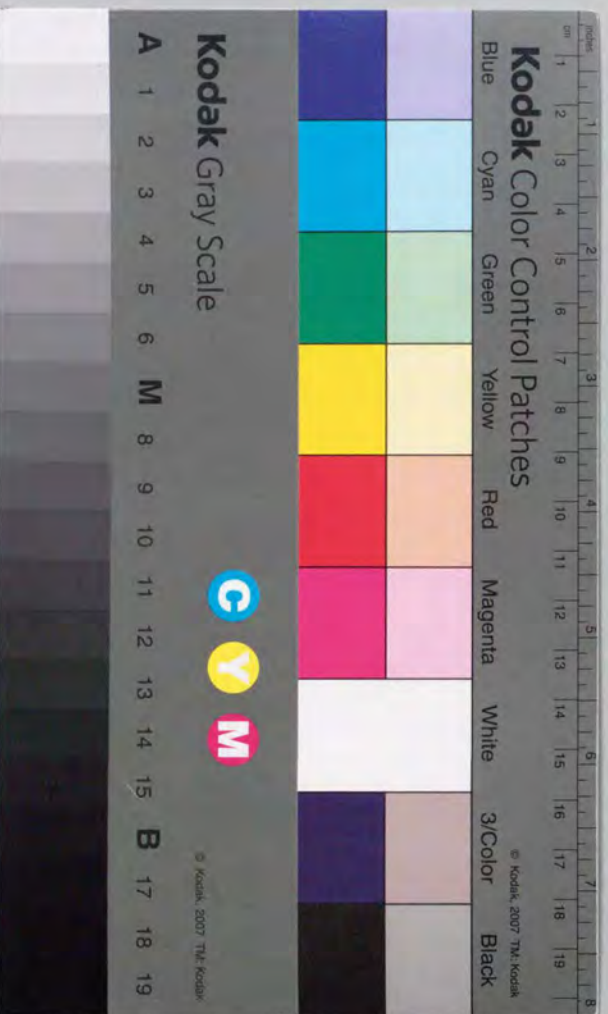


高野謙吉としての業績と高野謙吉に  
関する歴史的研究の提供と中絶  
あるものに消費機能に関する研究

河上 賢 規



①

高山湖沼としての乗鞍岳湖沼群における酸性物質の供給と中和ならびに消費機構に関する研究

1996年3月

川上 智規

## 論文目次

1 序論	1
1-1 研究の背景	1
1-2 これまでの知見と課題	1
1-3 本研究の意義と目的	2
参考文献	7
2 乗鞍岳湖沼群における水質	11
2-1 緒論	11
2-2 調査対象湖沼	12
2-3 調査方法	13
2-4 降雨の水質	14
2-5 各湖沼の水温	16
2-6 各湖沼の pH の経年変化	17
2-7 各湖沼の溶存イオン	17
2-8 第1次酸性雨対策調査結果との比較	19
2-8-1 pH	19
2-8-2 アルカリ度	20
2-8-3 pH とアルカリ度の関係	21
2-8-4 腐植質の影響	21
2-9 結論	23
参考文献	24
APPENDIX 乗鞍岳山頂付近の降雨の水質	26
3 酸性化予測モデルに関する既往の研究	30
3-1 緒論	30
3-2 湖沼の酸性化予測モデルのフレーム	30
3-3 水質予測モデル	32
3-3-1 Henriksen の経験的モデル	32
3-3-2 ステップワイズモデル	34
3-3-3 Birkenes における2段タンクモデル	35
3-3-4 ILWAS モデル	38
3-3-5 MAGIC モデル	41
3-4 高山湖沼へのモデルの適用	42
3-5 結論	43
参考文献	45

4 集水域土壌と底泥による酸性物質の中和ならびに消費機構	48	6 酸性物質の供給機構	88
4-1 緒論	48	6-1 緒論	88
4-2 既往の研究	48	6-2 雪粒子によるイオン成分の濃縮機構	88
4-2-1 中和プロセス	48	6-2-1 従来の知見と問題点	88
4-2-2 各プロセスの寄与	50	6-2-2 雪粒子の粗大化	89
4-3 陽イオン交換能力	51	6-2-3 実験方法	90
4-3-1 対象とした湖沼	51	6-2-4 雪粒子から水へのイオン成分の移行	91
4-3-2 分析方法	51	6-2-5 雪粒子径と雪粒子中のイオン濃度の関係	92
4-3-3 結果	52	6-2-6 乗鞍岳湖沼群における融雪の影響	94
4-4 <i>microcosms</i> を用いた酸性物質の中和能力と消費能力の推定	53	6-3 湖水に浸った雪からのイオン成分の放出	95
4-4-1 実験方法	53	6-4 鶴ヶ池におけるスノージャムからのイオン成分の放出	95
4-4-2 水素イオン濃度の経時変化	54	6-5 結論	97
4-4-3 溶存イオンの濃度変化	54	参考文献	98
4-4-4 脱窒速度と硫酸還元速度	56	7 総括	101
4-4-5 寄与率	58	7-1 本研究で得られた成果	101
4-5 底泥による酸性物質の中和能力と消費能力の推定	60	7-2 今後の課題	103
4-5-1 底泥間隙水サンプラー	61	本論文に関係のある報告	105
4-5-2 実験方法	61	謝辞	106
4-5-3 水素イオン濃度の分布	62		
4-5-4 陽イオン濃度の分布	63		
4-5-5 陰イオンの濃度分布	63		
4-5-6 脱窒速度	65		
4-5-7 硫酸還元	67		
4-6 結論	67		
参考文献	69		
5 高山湖沼としての乗鞍岳鶴ヶ池における水質予測モデル	72		
5-1 緒論	72		
5-2 基本フレーム	72		
5-3 水理モデル	73		
5-4 水質予測モデル	78		
5-5 考察	83		
5-6 結論	84		
参考文献	86		

## 1 序論

### 1-1 研究の背景

今日欧米における酸性雨は、広域的な森林被害、湖沼の酸性化に伴う魚類の死滅などの被害、歴史的建造物の被害などをもたらし、1972年の「ストックホルム国連人間環境会議」以降、酸性雨は単に大気汚染の一現象ではなく、地球的規模の環境問題のひとつとして認識されるようになってきた。わが国においても環境庁により昭和58年より5ヶ年計画で第1次酸性雨対策調査が実施され、全国29地点で酸性雨の成分分析を行った結果、全国的に多くの地点で年平均のpHが4台の降水及び欧米並かそれ以上の酸性物質沈着量が観測された<sup>1</sup>。生態系への広域的な影響は調査時点においては顕在化していないと判断されたが、その後群馬県などの北関東に多く見られるスギの枯損が酸性雨によるものである可能性が指摘された<sup>2,3</sup>ことをきっかけに、環境庁により緊急実態調査が行われ、その結果スギの衰退が関東周辺部に拡大していることが明らかとなった<sup>4</sup>。また、陸水の酸性化に関して第1次酸性雨対策調査は酸性雨による被害は顕在化していないとしたが、山岳地の小河川において近年pHの低下が報告される<sup>5</sup>など、酸性雨の影響は否定できない。酸性雨による陸水、土壌および植生に対する長期的影響は不明な点が多く、被害が顕在化した時には既に手遅れとなっている可能性があるうえ、今後酸性物質沈着量が増大することも予想されている<sup>6,7,8</sup>ため、酸性雨による影響に対して対策が後手にまわることのないよう、適切な現状評価と将来予測が行えるように調査研究を実施していく必要がある。

### 1-2 これまでの知見と課題

湖沼の酸性化問題において最も重要な課題は次の2点である。すなわち、湖沼の酸性化は、①いつ、②どこから始まるのかあるいは始まらないのかという問題である。湖沼の酸性化に対する緩衝能を示す指標として、一般にアルカリ度が用いられている。アルカリ度は現時点の湖沼の水質が酸性雨に対してどの程度の耐性を有しているのかという指標にはなるが、将来において湖沼の酸性化が始まるのかあるいは始まらないのかという観点からは指標とはならない<sup>9,10</sup>。湖沼の酸性化が始まるのかあるいは始まらないのかということは、現時点におけるアルカリ度ではなく、酸性物質の供給量と消費量あるいは塩基性物質の供給による酸の中和量のバランスによって決定されるからである<sup>11</sup>。従って、酸性降下物に対する湖沼の耐性を評価するためにはアルカリ度自体ではなく、アルカリ度を生産するメカニズムならびに消費するメカニズムを正しく評価する必要がある<sup>12,13,14</sup>。湖沼に供給される酸性物質は降雨と降

雪に含まれる硫酸イオンや硝酸イオンであり、これらはアルカリ度を消費し、湖沼を酸性化に導く。一方、アルカリ度を生産するプロセスとしては、集水域土壌や底泥による陽イオン交換や集水域内の母岩の風化に伴う塩基性物質の供給<sup>15</sup>、硝酸イオンや硫酸イオンといった酸性物質の生物学的な消費などが考えられており<sup>11</sup>、これらは湖沼の酸性化を妨げる。しかしながらこれらのプロセスを定量的に調査した例は少ない。

環境庁による第1次酸性雨対策調査<sup>14</sup>においても全国29地点で実施された降雨や降雪のモニタリングの他、全国15道県133湖沼を対象に、pH、アルカリ度が調査された。しかしながら、この調査における調査項目はpHとアルカリ度であり、前述の酸性物質の供給量と消費量あるいは塩基性物質の供給による酸中和量のバランスを考慮したものではない。また降雨や降雪の採取地点は地理的特性とは無関係に選ばれており、その地域を代表するものとは言い難く<sup>16</sup>、第1次酸性雨対策調査結果から湖沼の酸性化が始まるのかあるいは始まらないのかという解答を導き出すことは困難である。

これまでの知見に関する問題点は次の通りである。

1) どこからという問題が未解決であること

研究対象となる湖沼が、その湖沼が有する地理的な特性などの検討結果から、酸性雨に対する感受性が高い湖沼として選択されたものではなく、ランダムに選ばれている報告がほとんどであり、どこからという問題に対して明確な結論が得られていない。

2) いつからという問題が未解決であること

いつからという問題の解答を得るためには湖沼に対する酸性雨の影響を評価し、酸性化を予測することのできるモデルが必要となる。モデルの構築には対象となる湖沼に関する酸性物質の供給量と消費量ならびに塩基性物質による酸中和量が定量的に得られるような総合的な湖沼調査が必要であるが報告例は少ない。

### 1-3 本研究の意義と目的

湖沼の酸性化が、いつ、どこから始まるのかあるいは始まらないのかという問題を扱うにおいては、まず酸性雨に対する緩衝能力に乏しい湖沼が存在する地域の地理的特性を把握し、対象をそのような地域の湖沼に絞り込む必要がある。酸性雨に対する緩衝能力に乏しい湖沼の存在する地域の地理的特性を把握するためには、逆に現在の日本で河川や湖沼の酸性化被害が顕在化していない理由を考えるとわかりやすい。酸性雨に対する緩衝能力は塩基性物質による酸中和能力と酸性物質消費能力の総和として求められる<sup>17</sup>。塩基性物質による酸中和能力は、主に陽イオン交換による中和能力と母岩の風化に伴う塩基性物質の放出による酸中和能力で示される。一方、酸性物質消費能力は微生物による硫酸イオンと硝酸イオンの消費能

力で示される。このような緩衝能力という観点から現在日本で河川や湖沼の酸性化被害が顕在化していない理由を求めてみると次のようなことが挙げられる。

塩基性物質による酸中和能力に関しては、

- ①塩基性の強い安山岩に覆われている地域が広く分布する。
- ②活発な地殻活動による母岩の破壊などにより深層風化が進みやすい。
- ③気候変化の大きい温帯にあって雨量も多く、風化が活発である。
- ④急流によって比較的粒径の大きい多量の土砂が下流に運搬され透水性の良い土壌層を形成している。
- ⑤山地は樹木に覆われ、土壌層が保持され保水性も良い。

酸性物質消費能力に関しては、

- ①日本では温暖で湿潤な気候であることから生物活性は高く保たれ、集水域土壌や湖沼内において硫酸還元や脱窒が活発に行われている。

これらのことから集水域内の塩基性の厚い土壌層が塩基性物質を供給することによって酸の中和が行われるうえ、生物学的な酸性物質の消費が効率良く行われているため、酸性雨に対する緩衝能力を大きくしているものと考えられる<sup>11, 18, 19</sup>。逆に次のような地理的特性を有する地域は緩衝能力が小さく、酸性雨に対して最も脆弱であるものと考えられる。

塩基性物質による酸中和能力の観点から

- ①土壌が酸性である
- ②母岩の風化速度が遅い
- ③沖積土壌を有しない
- ④植生に乏しい

酸性物質消費能力の観点から

- ①寒冷地である

実際にこれまで深刻な酸性化被害の報告されている湖沼は、スカンジナビア地方<sup>20, 21</sup>、アメリカ東北部地方<sup>22, 23, 24</sup>、カナダオンタリオ州<sup>25, 26, 27</sup>などに存在する湖沼であり、いずれも日本より高緯度の寒冷な地域である。また、それらの地域はpre-Cambrian bed rockと呼ばれる花崗岩質の母岩の上を薄いポドソル土壌が覆っている地域である<sup>28, 29, 30</sup>。花崗岩質の母岩は塩基性が低く<sup>31, 32, 33</sup>、また、ポドソル土壌は寒冷で湿潤な針葉樹林帯に良く発達し、寒冷であるため有機物の分解が充分に行われずに酸性腐植が地表に蓄積し、土壌中の塩基の溶脱が進行しているため、土壌自体が酸性を示し、中和作用に乏しい土壌である<sup>34, 35, 36</sup>。また、同一地域の湖沼では、標高が高いほどアルカリ度が小さくなる傾向も指摘されており<sup>37</sup>、高山湖

沼が酸性雨に対して感受性が高いという認識が定着しつつある<sup>20,36,38,39</sup>。従って、日本において酸性雨の影響を受けやすい湖沼や河川は、集水域の母岩が塩基性の低い花崗岩質であり、土壌層が薄く未発達であり、植生に乏しく、気温や水温が低く、生物活性が低い標高の高い山岳地に存在する可能性が最も高いと考えられる。実際に北アルプスの山岳中ではアルカリ度が極めて少なく、酸性雨に対する緩衝能に乏しい高山湖沼が存在していることも知られている<sup>40</sup>。従って本研究では、湖沼の酸性化はどこで始まるのかという問題に対して、標高の高い山岳地に存在する湖沼が酸性雨に対する緩衝能が乏しく、酸性雨に対して最弱であるという観点に立ち、このような高山湖沼に属する乗鞍岳山頂付近の湖沼群を対象とした。また、いつ酸性化が始まるのかという問題に対しては、酸性物質の供給と、酸中和能力ならびに酸性物質消費能力の各プロセスを定量的に扱うことのできる水質予測モデルを構築し、酸性雨が湖沼に及ぼす影響を評価した。

乗鞍岳山頂付近の湖沼群では10月中旬から5月中旬の期間は湖水面が凍結し、さらにその上を積雪が厚く覆うため採水が不可能となる。また交通が遮断されるため、冬期の降雪の採取も困難であり、降雪に関しては量と質のいずれもデータが皆無である。従って、本研究では対象期間を夏期に限定せざるをえない。しかしながら、冬期におけるデータが入手できない状況においても、酸性物質の供給と消費、塩基性物質による酸の中和の各プロセスを夏期におけるデータを用いて定量的に示し、湖沼が酸性雨に対してどのような応答をするのか調べることで、対象とする湖沼が酸性化の過程の中でどのような位置におかれているのか評価することは可能である。

本研究で高山湖沼を対象として酸性物質の供給と消費、塩基性物質による酸中和の各プロセスを示す意義は次のように要約される。

- 1) 酸性雨の影響が最も現れやすいと予想される高山湖沼を対象とすることにより、降雨と湖水の水質との関係が明瞭に捉えることができ、酸性物質の供給と消費、塩基性物質による酸の中和の各プロセスを定量的に示すことが可能である。
- 2) 陸水に対する酸性雨の影響評価が急がれているなかにおいて、酸性物質の供給と消費、塩基性物質による酸の中和の各プロセスを量的に示すことによって、その湖沼が酸性化の過程の中で現在どのような位置にあるのかという現状評価と、将来の湖沼の酸性化の予測を可能とする。

以下にこれらの意義にもとづいた研究の目的と各章の位置付けを述べる。また図1-1に本論文の主な構成を示す。

第2章では乗鞍岳の山頂付近に点在する高山湖沼を対象として4年間にわたる降雨と湖水の水質を中心とした調査を行い、それらの湖沼の過去のデータとの比較、国内におけるその

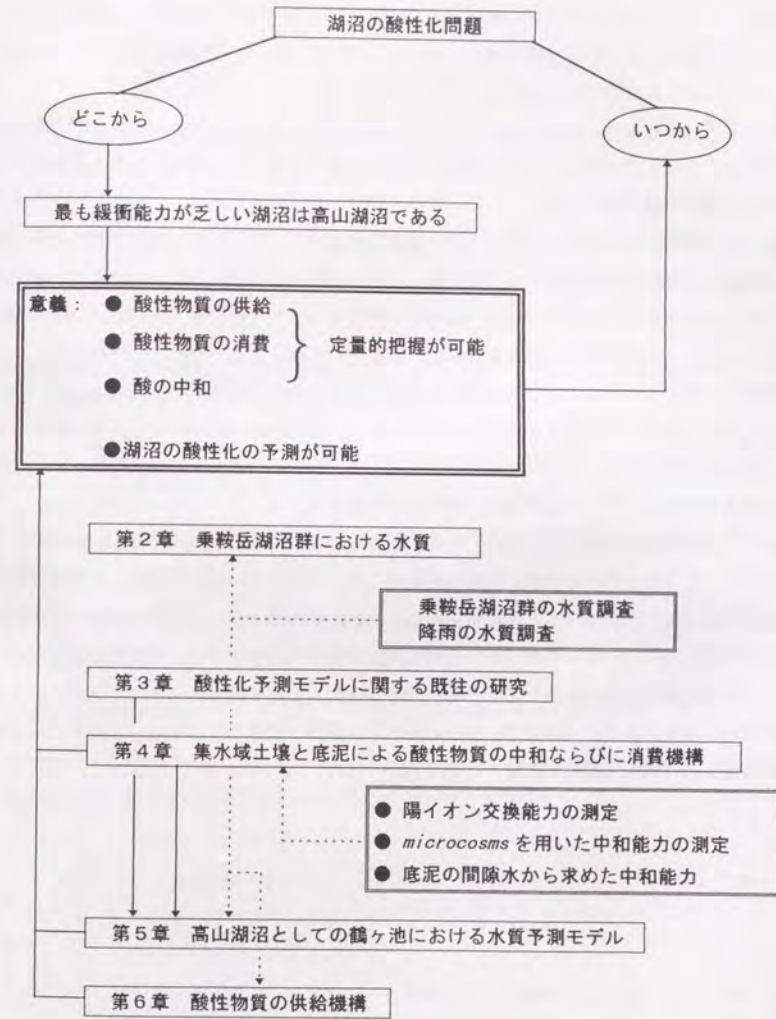


図1-1 本論文の構成

他の多くの湖沼との比較ならびに既に湖水が酸性化したとの報告のある海外の湖沼との比較を行い、乗鞍岳の湖沼群の水質が湖水の酸性化に対してどのような特徴を有し、多くの湖沼の中でどのような位置付けにあるのか考察する。

第3章ではこれまでに提案されたいくつかの酸性雨の陸水影響予測モデルについて文献調査を行い、本研究の対象とする高山湖沼における水質予測モデルの構築に必要な基本的フレームについて検討を加える。

第4章では酸性雨が湖水の水質に及ぼす影響を評価する上で必要な、酸性物質の消費と塩基性物質による酸中和を定量的に評価することを目的とし、以下の3種の実験を行い検討を加える。①乗鞍岳の4湖沼をはじめ、湖沼型の異なるものも含む合計12の湖沼において集水域土壌と底泥の交換性陽イオン量を測定し、陽イオン交換による中和能力の比較を行う。②実験室内において乗鞍岳の鶴ヶ池をはじめ3湖沼の湖沼環境を再現した *microcosms* を作成し、酸を添加した後の中和のプロセスについて検討する。③乗鞍岳の鶴ヶ池をはじめ3湖沼において底泥の間隙水に含まれるイオン成分の鉛直分布を測定し、底泥から湖水へのイオン成分の拡散速度の解析を行い、脱窒速度や硫酸還元速度を求めらる。

第5章では乗鞍岳の鶴ヶ池を対象として、第3章において検討を加えた基本的なフレームに即して、第2章で得た降雨による酸性物質の供給と、第4章において検討した酸性物質消費能力を考慮した水質予測モデルを構築する。モデルは水理モデルと水質モデルに分かれており、それぞれについて4年間にわたる現地調査結果との比較を行い、妥当性を検討する。

第6章では融雪初期の段階における酸性物質の融雪水中への濃縮のメカニズムについて検討を行い、高山にあって冬期積雪が多く酸性物質の濃縮の影響を受けやすいと考えられる乗鞍岳の鶴ヶ池の水質に与える影響を評価する。

## 参考文献

- 1 環境庁大気保全局：環境庁水質保全局，第1次酸性雨対策調査結果について，1989
- 2 関口恭一ら：関東地方における酸性降下物とスギ枯れについて，第26回大気汚染学会講演要旨集，pp.349，1985
- 3 高橋啓二ら：関東地方におけるスギの衰退と酸性降下物による可能性，森林立地，28，pp.11-17，1986
- 4 環境庁大気保全局，環境庁水質保全局，農林水産庁林野局：昭和60年度関東地方におけるスギ林の衰退と酸性降下物の影響に関する緊急実態調査報告書，1986
- 5 栗田秀寛，堀順一ら：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，pp.308-315，1993
- 6 村尾直人，太田幸夫ら：日本各地の硫酸化物沈着量に対する各種発生源の寄与，第30回環境工学研究フォーラム講演集，pp.112-114，1993
- 7 溝口次夫：東アジア地域の酸性雨原因物質の制御技術に関する研究，資源環境対策，Vol.31，No.3，pp.225-229，1995
- 8 環境庁国立環境研究所：平成2年度地球環境研究検討会報告書，pp.47-49，1991
- 9 THOMAS C. YOUNG: A Method to Lake Responsiveness to Future Acid Inputs Using Recent Synoptic Water Column Chemistry, WATER RESOURCES RESEARCH, Vol.27, No.3, pp.317-326, 1991
- 10 C. T. Driscoll and J. J. Bisogni: Weak acid/base systems in dilute acidified lakes and streams of the Adirondack region of New York State, in Modeling of Total Acid Precipitation Impacts, pp.53-72, 1984
- 11 (社)golファーの緑化促進協力会：酸性雨-生態系に与える影響-, pp.169-192, 1990
- 12 D. A. Wentz, W. J. Rose, K. E. Webster: Long-term hydrologic and biogeochemical responses of a soft water seepage lake in north central Wisconsin, WATER RESOURCES RESEARCH, Vol.31, No.1, pp.199-212, 1995
- 13 C. A. Kelly, J. W. M. Rudd, R. H. Hesslein: Microbial consumption of nitric and sulfuric acids



- in acidified north temperate lakes, *Limnology and oceanography*, 31, pp.1267-1280, 1986
- 14 J. N. Galloway, C. L. Schofield, N. E. Peters, G. R. Hendry, and E. R. Altwick: Effect of atmospheric sulfur on the composition of three Adirondack lakes, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 40, pp. 799-806, 1983
- 15 吉田稔, 川畑洋子: 酸性雨の土壌による中和機構, *日本土壌肥科学雑誌*, Vol. 59, No. 4, pp. 413-415, 1988
- 16 川上智規: 市街地から山間地にかけての降雪中の化学成分の分布, *土木学会第49回年次学術講演会*, pp. 928-929, 1994
- 17 金野隆光: 酸性雨と土壌緩衝能, 公害研究対策センター, *酸性雨 土壌・植生への影響*, pp. 19-30, 1990
- 18 河合崇欣: 酸性雨の川や湖への影響, *現代化学*, No. 138, pp. 44-50, 1991
- 19 環境庁: 平成2年度地球環境推進費研究成果報告, pp. 590-595, 1991
- 20 S. Oden: THE ACIDITY PROBLEM-AN OUTLINE OF CONCEPTS, *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 6, pp. 137-166, 1976
- 21 Wright, R. F., and E. Snekvik: Acid precipitation: Chemistry and fish populations in 700 lakes in southernmost Norway, *Verh. Int. Ver. Limnol.*, 20, pp. 765-775, 1978
- 22 Charles T. Driscoll, Robert M. Newton: Chemical characteristics of Adirondack lakes, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 11, pp. 1018-1024, 1985
- 23 J. P. BAKER, W. J. WARREN-HICKS, J. GALLAGHER, AND S. CHRISTENSEN: Fish Population Losses From Adirondack Lakes: The Role of Surface Water Acidity and Acidification, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 29, No. 4, pp. 861-874, 1993
- 24 PETER S. MURDOCH, JOHN L. STODDARD: The Role of Nitrate in the Acidification of Streams in the Catskill Mountains of New York, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 28, No. 10, pp. 2707-2720, 1992
- 25 R. J. Beamish, H. H. Harvey: Acidification of the La Cloche Mountain Lakes, Ontario, and Resulting Fish Mortalities, *Journal Fisheries Research Board of Canada*, Vol. 29, No. 8, pp. 1131-1143, 1972
- 26 P. J. DILLON, N. D. YAN, W. A. SCHEIDER, N. CONROY: Acidic lakes in Ontario, Canada: characterization, extent and responses to base and nutrient additions, *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.*, 13, pp. 317-336, 1979
- 27 B. G. OLIVER, J. R. M. KELSO: A ROLL FOR SEDIMENTS IN RETARDING THE ACIDIFICATION OF HEADWATER LAKES, *Water, Air, and Soil Pollution*, 20, pp. 379-389, 1983
- 28 B. Almer, W. Dickson, C. Ekstrom, E. Hornstrom, U. Miller: Effects of Acidification on Swedish Lakes, *AMBIO*, Vol. 3, pp. 30-36, 1974
- 29 A. Henriksen: A simple approach for identifying and measuring acidification of fresh water, *Nature*, Vol. 278, pp. 542-544, 1979
- 30 CARL L. SCHOFIELD: Acid Precipitation: Effects on Fish, *AMBIO*, Vol. 5, No. 5-6, pp. 228-230, 1976
- 31 通商産業省環境立地局: 環境総覧 1994, 通産資料調査会, pp. 142-152, 1993
- 32 (社) ゴルファーの緑化促進協会の: 酸性雨-生態系に与える影響-, pp. 146-168, 1990
- 33 宇都宮彬ら: 山岳地域自然林の土壌特性と酸性降水物, *大気汚染学会誌*, 第28巻, 第3号, pp. 159-167, 1993
- 34 日本化学会編: 土の化学, 学会出版センター
- 35 袴田共之: 酸性雨の土壌影響予測, 公害研究対策センター, *酸性雨 土壌・植生への影響*, pp. 31-43, 1990
- 36 E. C. Krug and Charles R. Frink: Acid Rain on Acid Soil: A New Perspective, *SCIENCE*, VOL. 221, pp. 520-525, 1983
- 37 J. T. TURK, D. B. ADAMS: Sensitivity to Acidification of lakes in the Flat Tops Wilderness Area, Colorado, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 19, No. 2, pp. 346-350, 1983
- 38 P. J. Wigington, T. D. Davies, M. Tranter, K. N. Eshleman: Episodic Acidification of surface Waters Due to Acidic Deposition, *NAPAP REPORT 12*, 1990
- 39 D. H. CAMPBELL, J. T. TURK, AND N. E. SPAHR: Response of Ned Wilson Lake Watershed, Colorado, to Changes in Atmospheric Deposition of Sulfate, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 27, No. 8, pp. 2047-2060, 1991

## 2 乗鞍岳湖沼群における水質

### 2-1 結論

現在のところ日本においては酸性雨の影響による湖沼の酸性化被害は顕在化していないとされている。しかしながら、日本においても酸性雨の影響を受けやすい湖沼や河川は、集水域土壌による酸中和能力が不十分であり、気温や水温が低く生物活性が低いと酸性物質消費能力が不十分であると考えられる、標高の高い山岳地に存在する可能性が最も高い。実際に標高の高い山岳地における湖沼のなかには低 pH、低アルカリ度を示す湖沼が多い<sup>1,2,3</sup>。図2-1はアメリカコロラド州の Flat Tops Area における湖沼の標高とアルカリ度の関係を示したものである<sup>1</sup>。これらの湖沼はいずれも同一の玄武岩と花崗岩の母岩上にあり地質的に差異の無い地域に分布している湖沼群である。図2-1に示されているように、標高が高くなるに従って、アルカリ度が小さくなる傾向がある。一方、環境庁による第1次酸性雨対策調査において調査された

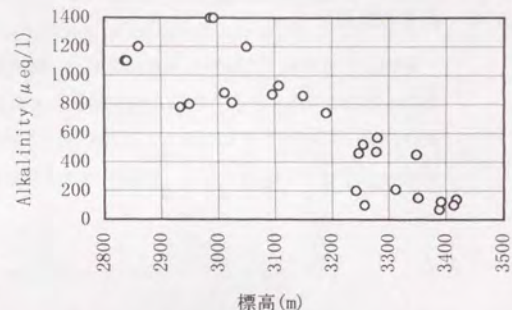


図2-1 Flat Tops Area における湖沼の標高とアルカリ度の関係

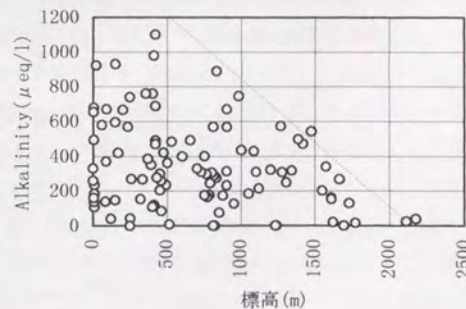


図2-2 全国の湖沼の水面標高とアルカリ度の関係

全国15道県の133湖沼に関して同様に標高とアルカリ度の関係を図2-2に示す<sup>4</sup>。両者の間にはFlat Tops Areaにおけるほど明瞭な関係はみられないが、同一地域にある湖沼ではなく、成因や地質も多岐にわたる湖沼を対象としたためであろう。しかしながら、図2-2に点線で示すように、各標高に対してアルカリ度の上限值があるようであり、また、標高が1,800mを

超えるとアルカリ度が  $50 \mu \text{ eq/l}$  以上を示す湖沼は存在しなくなり、やはり標高が高い位置に存在する湖沼は酸性雨の影響を受けやすい湖沼である確率が高い。本章ではこのように高山に位置する湖沼は酸性雨の影響を最も受けやすいという観点に立ち、標高約 2,700m 付近に点在する乗鞍岳山頂付近の湖沼群を対象とし、酸性雨による湖沼の水質に対する影響を評価する目的で 4 年間にわたり、湖沼のイオン成分を中心とした調査を行った結果について検討する。

## 2-2 調査対象湖沼

乗鞍岳は岐阜県と長野県の県境に位置し、標高 3,026m の剣ヶ峰を主峰とする南北約 5km に連なる火山体である。山頂付近には乗鞍岳の火山活動にともなって形成されたいくつかの湖沼が存在しており<sup>5</sup>、今回対象とした鶴ヶ池、不消池、五ノ池および権現池は標高 2,690~2,810m に位置する湖沼である。乗鞍岳湖沼群の位置を図 2-3 に示す。

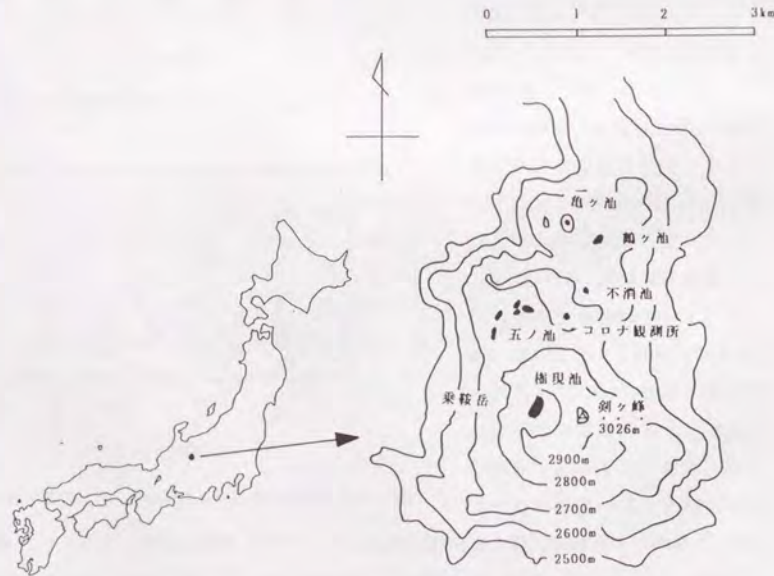


図 2-3 乗鞍岳湖沼群の位置

またこれらの湖沼の諸元を表 2-1 に示す<sup>6</sup>。五ノ池は点在する五湖沼の総称であるが、最も東に位置するものを対象とした。これらの湖沼の湖岸の植生は乏しく、わずかにハイマツが生育している程度である。湖水は無色透明で湖底の腐植質は見あたらない。成因は様々であるが、湖沼型はいずれも貧栄養湖である。溶存酸素は各湖沼において表層から最深部までほぼ 100% である<sup>5</sup>。湖面は 10 月から 5 月にわたって凍結しており、魚類の生息は無い。いずれの湖沼も中部山岳国立公園内の特別地域あるいは特別保護地区に指定されており、湖岸付近は鶴ヶ池の一部を除いて立入禁止となっており直接的な人為汚染は無い。利水状況は五ノ池および鶴ヶ池での利水はなく、権現池および不消池は飲用に用いられているが、ゴムホースによる引水であり湖水に与える影響は極めて小さいものと思われる。

表 2-1 乗鞍岳湖沼群の諸元

	成因	湖沼型	水面標高 (m)	湖水面積 (km <sup>2</sup> )	最大水深 (m)	平均水深 (m)
鶴ヶ池	カルデラ	貧栄養湖	2700	0.01153	4.0	1.51
不消池	火口湖	貧栄養湖	2730	0.00529	2.8	1.82
五ノ池	堰止湖	貧栄養湖	2690	0.00596	1.9	0.88
権現池	火口湖	貧栄養湖	2810	0.04026	5.0	3.25

## 2-3 調査方法

鶴ヶ池、不消池では 1992 年~1995 年の夏期に、権現池、五ノ池では 1993 年~1994 年の夏期に約 1 週間毎に経時的に採水を行った。採水時刻は午前 11~12 時頃に統一した。各湖沼により融雪時期が異なり、湖面の出現時期が異なるため、採水の開始時期は各湖沼により異なる。降雨はポリプロピレン製の容器の上部に直径 17.5cm のポリエチレン製のロートを接続した構造の採取装置を鶴ヶ池付近に設置し、鶴ヶ池の採水時に回収した。昆虫などの侵入を防ぐためにロートはステンレス製のメッシュで覆い、また、降水の変質を避けるため、十分に洗浄したポリプロピレン製のスポンジを用いてロート部でろ過を行う様にし、ポリプロピレン製の容器には光を通さないものを用いた。分析方法と分析器機は表 2-2 に示す通りである<sup>7,8</sup>。繰返し精度は、 $0.5 \text{ mg/l}$  の標準試料で 10 回繰返した結果はイオンクロマトグラフ法では各イオンについて変動係数で 1% 以内、原子吸光光度法ではカルシウムイオンは 3% 以内、マグネシウムイオンは 1% 以内であった。また鶴ヶ池の試料を用いた時にはイオンクロマトグラフ法では各イオンについて変動係数で 2% 以内、原子吸光光度法ではカルシウムイオンは 5% 以内、マグネシウムイオンは 2% 以内であった。pH および電気伝導度は現地測定し、その他の項目はサンプルを実験室に持帰り、直ちに  $0.45 \mu \text{ m}$  のメンブランフィルターによりろ過した後、分析に供した。湖水のアルカリ度は硫酸による滴定値から得られる測定値より次の式を用いて、水自体の pH を 4.8 まで低下させるために必要な酸の量を補正した。

$$ALK(net) = ALK(obs.) - (10^{-4.8} - 10^{-pH}) \quad (2-1)$$

ALK(net) : アルカリ度補正值

ALK(obs.) : アルカリ度測定値

pH : 試料の滴定前の pH

表 2-2 分析方法と分析機器

pH	ガラス電極法 BECKMAN PHI-32 + 低イオン強度用電極	分解能 : 0.01pH
電気伝導度	導電率計 HORIBA ES-12	分解能 : 0.1 $\mu$ S/cm
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	サブレッサ式 イオンクロマトグラフ法 横川電気 IC-7000	検出限界 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : 0.3 $\mu$ eq/l NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : 0.3 $\mu$ eq/l Cl <sup>-</sup> : 0.2 $\mu$ eq/l Na <sup>+</sup> : 0.3 $\mu$ eq/l K <sup>+</sup> : 0.2 $\mu$ eq/l NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : 0.6 $\mu$ eq/l
Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	偏向ゼーマン原子吸光度法 (フレーム法) 日立 Z6100	検出限界 Ca <sup>2+</sup> : 0.3 $\mu$ eq/l Mg <sup>2+</sup> : 0.3 $\mu$ eq/l
アルカリ度	自動滴定装置による0.005Nまたは0.1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> を用いた中和滴定 (終点:pH=4.8) 平沼 COMTITE-500	最小滴下量: 0.3 $\mu$ l

## 2-4 降雨の水質

降雨の採取は1992年～1995年に行い、採取時期は各年度ごとにそれぞれ、8月2日～10月2日、5月31日～10月2日、6月5日～10月4日、6月14日～10月3日であった。乗鞍岳の夏期における降雨の平均組成を表2-3に示す。また、約1週間ごとの各採取期間における降雨の水質は章末のAPPENDIXに詳細を示す。1992年は降雨採取装置に虫が侵入したことがあったためデータが不連続となっている。また、1995年の6月28日から7月7日の間に集中豪雨があり、降雨が降雨採取装置をオーバーフローした。その間の降雨量も得られていないが、第5章で構築した鶴ヶ池における水理モデルを用い、湖水量の変化から降雨量を推算した結果、降雨量は510mmと求められた。降雨採取装置は450mm以上でオーバーフローするため、

オーバーフローした量は60mmとなり、全降雨量の3.5%に相当するものと考えられる。表2-3に示す平均組成は、その間の組成として降雨採取装置に補足された450mmまでの降雨を用い、降雨量には510mmを用いて推算している。

表 2-3 乗鞍岳の夏期における降雨の平均組成

年度	pH	EC ( $\mu$ S/cm)	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
			( $\mu$ eq/l )							
1992	6.0	8.7	12	3.8	5.4	40	17	10	8.7	17
1993	5.6	3.9	2.1	1.1	3.4	14	1.7	1.4	4.6	10
1994	5.3	7.0	2.9	1.8	8.5	22	1.8	3.1	8.0	20
1995	5.5	5.3	1.9	1.4	5.7	16	1.5	1.6	6.1	14
東京	5.1	-	35	1.9	50	63	19	59	38	71
全国平均	4.7	-	85	4.7	22	26	21	107	15	55

pHが4台の降雨も期間によっては観測されたが、各年度の平均のpHは酸性雨の定義が「pHが5.6以下の降雨」であることと比較すると、極端に酸性であるということはない。しかしながら、降雨中のアンモニウムイオンは降雨のpHを上昇させる中和成分ではあるが、酸性雨の陸水に対する影響を評価する場合には生物による摂取が速いために、必ずしも陸水のpHを上昇させる中和成分とならないことが指摘されている<sup>9,10,11</sup>ことから、降雨のpHのみで酸性雨の影響を評価することはできない。また、表2-3には環境庁による第1次酸性雨対策調査において1986年4月から1988年3月の期間に、東京江東区ならびに全国29地点で得られた降雨の組成の平均値<sup>4,12</sup>を併記した。これらのデータはろ過式降雨採取装置により得られたものであり、乗鞍岳に設置した降雨採取装置により得られたデータと直接比較が可能なのである。ほとんどの成分に関して、乗鞍岳の降雨は東京や全国の平均値に比較して濃度が低く、相対的に清浄である。

一方、観測期間内の各イオン成分の沈着量を表2-4に示す。沈着量の計算をはじめ本論文中で用いる降雨量には、基本的には岐阜県気象月報記載の乗鞍岳観測所の降雨量を用いた。ただし、周辺地域の降雨量と比較して明らかに値が正しくないと考えられる場合、あるいは欠測の場合には降雨採取装置で得られた降雨量を用いた。そのような場合以外では、乗鞍岳観測所の降雨量と降雨採取装置で得られた降雨量はほぼ一致した。乗鞍岳の降雨はイオン成分濃度で比較した場合には清浄であったが、沈着量で比較すると海塩粒子に由来するナトリウムイオンと塩素イオン以外の各成分は、1993年や1995年では東京や全国平均の沈着量に匹敵している。乗鞍岳では降雨量が非常に多いため沈着量が大きくなっている。乗鞍岳の6月～9月の平均降雨量(1968年～1989年)は1715mmであり<sup>6</sup>、1995年の降雨量は半年並みであるため、例年この程度の各イオン成分の沈着量があるものと考えられる。

表2-4 乗鞍岳の夏期における各イオン成分の沈着量

年度	降雨量 (mm)	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> (meq/m <sup>2</sup> /day)	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1993	2863*	0.06	0.05	0.03	0.08	0.33	0.04	0.03	0.11	0.24
1994	802*	0.03	0.02	0.01	0.06	0.15	0.01	0.02	0.05	0.13
1995	1713*	0.05	0.03	0.02	0.09	0.25	0.02	0.03	0.09	0.22
東京	1199**	0.03	0.12	0.01	0.16	0.21	0.06	0.19	0.13	0.23
全国平均	1755**	0.09	0.41	0.02	0.10	0.12	0.10	0.52	0.07	0.26

\* 観測期間内の降雨量

\*\* 年間降雨量

### 2-5 各湖沼の水温

乗鞍岳の各湖沼の水温の変化を1993年と1994年のそれぞれについて図2-4ならびに図2-5に示す。最も融雪が早い鶴ヶ池では5月中旬には湖水面が出現するものの、水温が上昇しはじめるのは6月になってからである。不消池は6月上旬には湖水面の一部が出現するが雪渓の末端に位置しており、8月上旬頃まで雪渓から融雪水の供給を受けるため水温の上昇は遅い。不消池では5月中旬に飲料水を採水するためのピットが掘られるため湖水面が出現してなくても採水が可能である。融雪の遅い五ノ池や権現池では湖水面は7月上旬頃まで積雪に埋もれて現れず、7月中旬

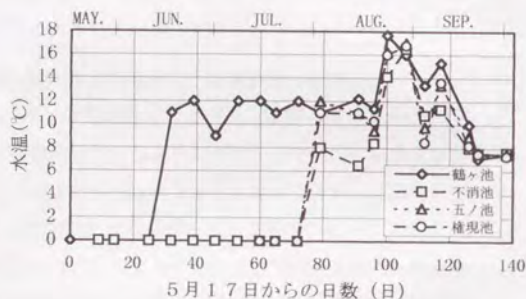


図2-4 各湖沼における水温の変化(1993年)

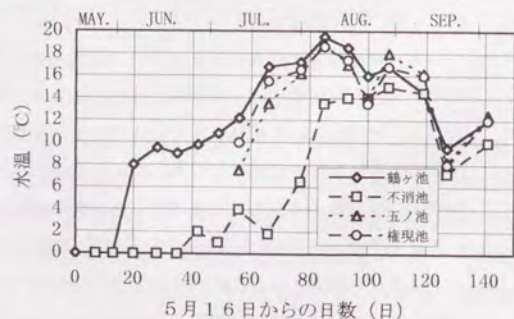


図2-5 各湖沼における水温の変化(1994年)

頃からようやく水温が上昇しはじめる。各湖沼とも8月には最も水温が上昇するが、20°Cを超えることはなかった。9月になると水温は急激に低下し、10月上旬には各湖沼の湖水面は凍結を始める。このように各湖沼とも寒冷な高山に位置していることを反映して、水温が上昇する期間は極めて短い期間に限定されている。

### 2-6 各湖沼のpHの経年変化

酸性雨の陸水生態系への影響を知る上でpHは重要な指標となる。pHの低下に伴う生態影響としては、以下のようなことが指摘されている<sup>13)</sup>。

- ① pHの低下により、魚類の体内からナトリウムイオンが溶脱したり、淡水性甲殻類の脱皮直後のカルシウム吸収が阻害されて甲殻が柔らかくなる。また、マス類では卵の殻が固くなり孵化率が下がることも知られている<sup>14,15)</sup>。
- ② pHの低下により、水中の鉄やアルミニウムとリン酸が結合して生物が利用出来ない形となり、リンの循環が阻害される<sup>16,11)</sup>。
- ③ pHの低下により、水中に溶け出した毒性の強いアルミニウムが生物に対し直接的に害を与える<sup>17,18,19)</sup>。

いずれの場合も、pHの低下が直接引き起こす化学反応による生態影響であり、pHが低下するとその生態影響は避けることが出来ない。

乗鞍岳湖沼群の1985年、および1992年～1995年における鶴ヶ池、不消池、五ノ池および権現池のpHの経年変化を図2-6に示す。1992年以外は7月の同時期の比較である。1985年の調査結果<sup>5)</sup>と比較し、近年各湖沼でのpHの低下が顕著であり、酸性化の進行が懸念される。

### 2-7 各湖沼の溶存イオン

乗鞍岳湖沼群の1994年の夏期におけるイオン成分の平均値と、カナダのオンタリオ州の実験湖沼群(Experimental Lake Area, ELA)やアメリカの

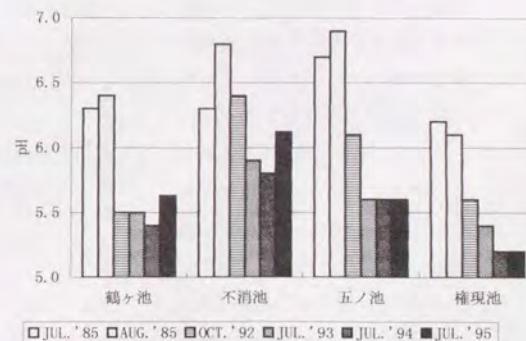


図2-6 乗鞍岳湖沼におけるpHの経年変化

ニューヨーク州の Adirondack Mountains の湖沼群のイオン成分<sup>18,20</sup>との比較を表 2-5 に示す。乗鞍岳の湖沼群では各イオン濃度とも非常に低い点が共通した特徴であり、アルカリ度も極めて小さい。ELA や Adirondack の湖沼群の一部では既に酸性化被害が顕在化しているが、乗鞍岳湖沼群のアルカリ度はそれらの湖沼よりさらに低く、酸性雨に対しては感受性が極めて高い環境にあるものと考えられる。

表 2-5 乗鞍岳湖沼群(1994 年平均値)と ELA、Adirondack の湖沼群との水質の比較

	pH	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Na <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq}/\text{l}$ )	K <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq}/\text{l}$ )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq}/\text{l}$ )	Ca <sup>2+</sup> ( $\mu\text{eq}/\text{l}$ )	Mg <sup>2+</sup> ( $\mu\text{eq}/\text{l}$ )	Cl <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq}/\text{l}$ )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq}/\text{l}$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\mu\text{eq}/\text{l}$ )	Alkalinity ( $\mu\text{eq}/\text{l}$ )
鶴ヶ池	5.5	5.6	7.9	3.1	2.7	18	3.1	5.2	6.5	20	4
不消池	5.9	4.2	6.9	2.6	2.4	16	3.4	4.1	3.5	11	12
五ノ池	5.6	3.0	5.7	1.5	1.2	8.6	1.8	4.3	1.6	9.4	5
権現池	5.3	4.0	4.1	1.4	1.7	8.1	1.5	3.2	4.6	9.6	4
ELA	5.6-6.7	19	39	10	-	80	74	39	-	62	62
Adirondack	5.6	29	-	-	-	120	49	20	24	119	82

次に鶴ヶ池、不消池、五ノ池および権現池の 1993 年度における pH、カルシウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、アルカリ度の経時変化を図 2-7~図 2-10 に示す。pH は各湖沼とも年間を通じて大きく変動しないが鶴ヶ池は融雪初期の 5 月にはやや低く融雪が進行するにつれ上昇する傾向にある。鶴ヶ池や不消池のカルシウムイオンおよび硫酸イオン濃度は融雪初期の 5 月には濃度が高く、融雪が終わる 7 月上旬頃まで次第に濃度が低下した。その後 7 月から 10 月までは各湖沼においてカルシウムイオンおよび硫酸イオン濃度は上昇傾向にある。これらの点は 1992 年や 1994 年も同様の傾向であった。融雪初期に鶴ヶ池で pH が低く、鶴ヶ池や不消池でカルシウムイオンや硫酸

イオン濃度が高い現象は積雪は融雪初期にイオン成分を濃縮した形で放出する性質を有することが原因であると考えられるが<sup>21</sup>、この現象に関しては第 6 章において検討を加える。また、不消池において 25 日目の 6 月 11 日に pH が急に低下し、硫酸イオン濃度が急に上昇するという現象があった。これは降雪が湖水の

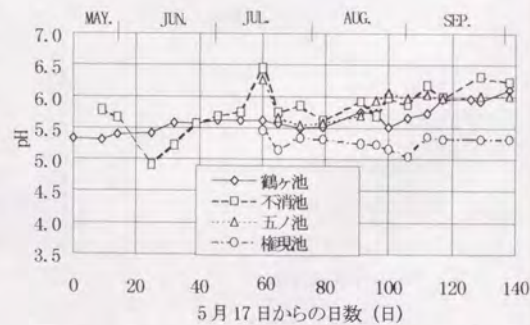


図 2-7 各湖沼における pH の変化 (1993 年)

表面近くに留まり、雪粒子からイオン成分が放出されたために湖水の表面近くの硫酸イオン濃度が上昇したものであり<sup>22</sup>、このイオン放出のメカニズムについても第 6 章において検討を加える。また各湖沼間では権現池を除き、pH、カルシウムイオン、硫酸イオン濃度と同じような変化がみられ、これらのイオン成分の供給源や消費のプロセスが同一であることを示唆している。

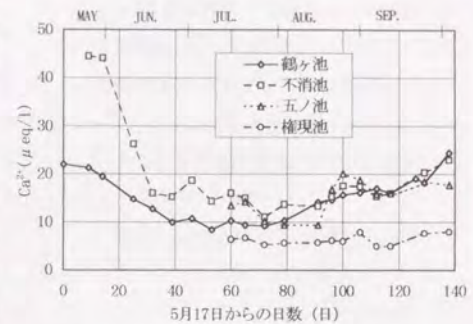


図 2-8 各湖沼におけるカルシウムイオン濃度の変化 (1993 年)

## 2-8 第 1 次酸性雨対策調査結果との比較

前節で述べたように乗鞍岳山頂付近の湖沼群は pH が酸性側に偏っており、アルカリ度や各イオン成分濃度が極めて小さい水質を形成している。これらの湖沼の水質がその他の湖沼と比較してどのような位置にあるのか検討するため、環境庁による第 1

次酸性雨対策調査結果<sup>4</sup>との比較を行った。第 1 次酸性雨対策調査における陸水影響調査は、全国 15 道県 133 湖沼を対象に pH、アルカリ度を測定し、湖沼水質の現状について調査したものである。

### 2-8-1 pH

第 1 次酸性雨対策調査結果と乗鞍岳湖沼群の pH の頻度分布を

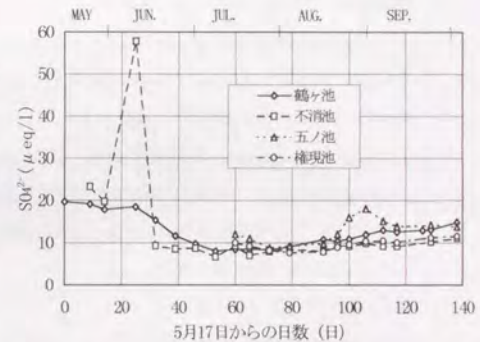


図 2-9 各湖沼における硫酸イオン濃度の変化 (1993 年)

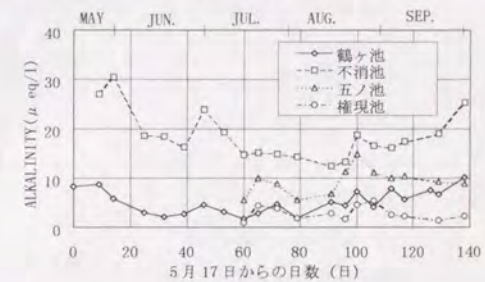


図 2-10 各湖沼におけるアルカリ度の変化 (1993 年)

図2-11に示す。ほとんどの湖沼のpHは7付近にあるが、乗鞍岳湖沼群を含めて、いくつかの湖沼はpHが酸性側に偏っている。第1次酸性雨対策調査結果のうちpHが5.5以下の湖沼は15湖沼あったがこれらの湖沼は以下の要因でいずれも既に酸性化していたものと考えられている。

- ①火山の影響によるもの：10湖沼
- ②鉱山の影響によるもの：2湖沼
- ③腐植質の影響によるもの：3湖沼

一方乗鞍岳湖沼群の低pHの原因については、乗鞍岳自体が約1万年前～7千年前に完成した比較的新しい火山であり<sup>6</sup>、また乗鞍岳の北13kmの位置には活火山の焼岳があるため、乗鞍岳湖沼群も火山の影響を受け酸性化しているという懸念がある。しかしながら、乗鞍岳周辺では近年特に火山活動が活発であるという証拠はないにもかかわらず、経年的にpHの低下がみられることや、湖水のイオン成分濃度が極めて低いことから、火山の影響による酸性化ではないものと考えられる。また、湖水が無色透明であることから腐植質の影響もないものと考えられる。腐植質の影響については2-8-4項でさらに検討を加える。

### 2-8-2 アルカリ度

第1次酸性雨対策調査結果と乗鞍岳湖沼群のアルカリ度の頻度分布を図2-12に示す。アルカリ度は100～350  $\mu\text{eq/l}$ の範囲に61湖沼と約半数が存在しているが、50  $\mu\text{eq/l}$ 以下の湖沼も第1次酸性雨対策調査では17湖沼存在した。それらのうち

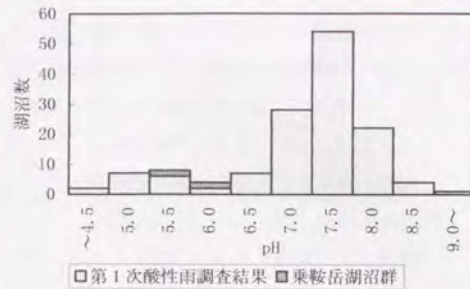


図2-11 第1次酸性雨対策調査により調査された133湖沼と乗鞍岳4湖沼のpHの分布

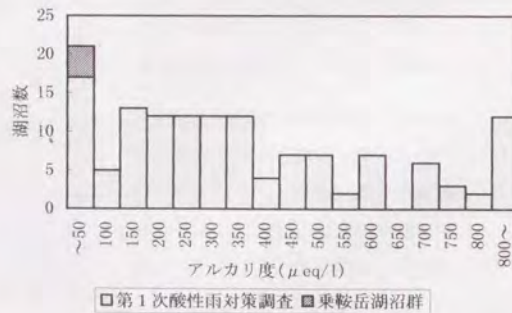


図2-12 第1次酸性雨対策調査により調査された133湖沼と乗鞍岳4湖沼のアルカリ度の分布

14湖沼がpHが5.5以下の湖沼であり、これらは前項で述べた通り酸性雨以外の原因でアルカリ度が低下したものと考えられる。また、pHが5.5以上でアルカリ度が50  $\mu\text{eq/l}$ 以下のものも3湖沼あったがこれらの湖沼はいずれも腐植質湖沼に属している。腐植質湖沼はイオン濃度が低く、電気伝導度が小さいという特徴を有するとされており<sup>23</sup>、腐植質湖沼における低アルカリ度の要因は腐植質によるものであると考えられる。第1次酸性雨対策調査において低アルカリ度を示す17湖沼の要因は次の通りであった。

- ①火山の影響によるもの：9湖沼
- ②鉱山の影響によるもの：2湖沼
- ③腐植質の影響によるもの：6湖沼

乗鞍岳湖沼群のアルカリ度も50  $\mu\text{eq/l}$ 以下であるが、前項で述べたように火山や腐植質の影響ではないものと考えられる。

### 2-8-3 pHとアルカリ度の関係

第1次酸性雨対策調査結果と乗鞍岳湖沼群のpHとアルカリ度の関係を図2-13に示す。アルカリ度が50  $\mu\text{eq/l}$ 以上の湖沼ではpHはあまり変化しないが、逆にアルカリ度が50  $\mu\text{eq/l}$ を下回ると急激にpHが低下する。従って、生態系への影響をpHの低下を尺度として測る場合には、アルカリ度が50  $\mu\text{eq/l}$ を下回る湖沼は生態系への影響を受けやすい湖沼と考えられる。しかしながらアルカリ度が50  $\mu\text{eq/l}$ を下回る湖沼は上述のように火山や鉱山の影響を受けていたり、腐植質の影響を受けていたりする湖沼が多い。

### 2-8-4 腐植質の影響

火山や鉱山の影響を受けている湖沼は特定のイオン成分が高濃度に検出される<sup>24</sup>ため、区別することは比較的容易である。しかしながら腐植質湖沼ではイオン濃度が低く、電気伝導度が小さいという特徴を有するとされており<sup>23,25</sup>、これらはまたELAや乗鞍岳山頂付近の湖沼群などの酸性雨に対して感受性の高い湖沼の水質

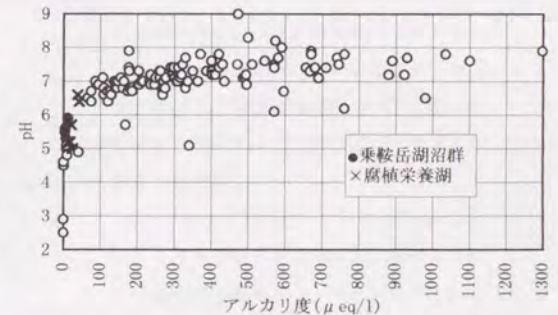


図2-13 pHとアルカリ度の関係

特性である。乗鞍岳湖沼群、ELA、Adirondack Mountains の湖沼群と腐植栄養湖のイオン成分を中心とした水質の比較を表2-6に示す。白池、双六池、刈込池、牛留池は腐植栄養湖であり、それぞれ新潟県糸魚川市、岐阜県神岡町、福井県大町市白山国立公園、長野県安曇村乗鞍岳山麓に存在する湖沼である。これらの腐植栄養湖はいずれもイオン濃度が低く、アルカリ度も  $50 \mu\text{eq/l}$  以下と小さく、乗鞍岳湖沼群や ELA、Adirondack Mountains の湖沼群との差異は明確ではなく両者の区別を pH やアルカリ度や溶存イオン成分濃度で判断することは困難である。

表2-6 乗鞍岳湖沼群、ELA、Adirondack の湖沼群と腐植栄養湖のイオン成分を中心とした水質の比較

	pH	EC ( $\mu\text{S/cm}$ )	Na <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	K <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Ca <sup>2+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Mg <sup>2+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Cl <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Alkalinity ( $\mu\text{eq/l}$ )
乗鞍湖沼平均	5.5	4.2	6.1	2.1	2.0	13	2.4	4.2	4.0	13	6
ELA	5.6-6.7	19	39	10	-	80	74	39	-	62	62
Adirondack	5.6	29	-	-	-	120	49	20	24	119	82
白池	5.5	8.3	21	1.1	1.9	19	9.2	20	0.0	13	5
双六池	5.4	9.2	6.7	20	34	13	2.4	5.7	4.5	38	4
刈込池	6.4	9.9	29	8.8	1.5	38	12	35	0.5	17	30
牛留池	5.4	9.3	8.4	6.1	0.1	65	9.5	9.0	0.0	16	20

そこで表2-6に示された陰イオンと陽イオンの総和を比較してみる。図2-14は乗鞍岳湖沼群と上記の腐植栄養湖に関して陰イオンと陽イオンの総和を比較したものであるが、乗鞍岳山頂付近の湖沼群においては両者がバランスしているのに対し、腐植栄養湖では陽イオンの方が過多であることがわかる。すなわち腐植栄養湖では表2-6に示されたイオン種以外の陰イオンが含まれていることを示唆しており、それが pH 低下の原因になっている。その陰イオンは腐植質に起因するものだと考えられるため、このようにイオンバランスをとることによって、腐植質に起因して pH が低下している湖沼とそうでない湖沼を明確に区別することができる。イオンバランスのとれている乗鞍岳湖沼群では腐植質の影響を受けておらず、pH の低下の原因は酸性雨の影響が最も大きいと推定される。

## 2-9 結論

4年間にわたる乗鞍岳山頂付近の湖沼群の水質調査の結果ならびに文献調査の結果得られた知見を以下にまとめる。

1. 夏期における乗鞍岳山頂付近の降雨は極端に pH が低いものではないが、降雨によるイオン成分の沈着量は、環境庁による第1次酸性雨対策調査における東京江東区や全国の調査地点の平均値に匹敵する量であった。
2. 乗鞍岳山頂付近の湖沼群では近年 pH の低下がみられる。
3. 乗鞍岳山頂付近の湖沼群では各イオン濃度が極めて低く、酸性雨に対する感受性が極めて高い可能性がある。
4. 鶴ヶ池や不消池では融雪初期に湖水のイオン濃度が高いという特性を有する。
5. 環境庁による第1次酸性雨対策調査の結果、乗鞍岳山頂付近の湖沼群同様に低 pH、低アルカリ度の湖沼が存在することが明らかになったが、いずれも火山、鉱山あるいは腐植質の影響を受けた結果であった。
6. 低 pH、低アルカリ度を示す湖沼が腐植質の影響によるものかどうかは、陰イオンと陽イオンの総和を比較することにより判断できる。
7. 乗鞍岳山頂付近の湖沼群は火山、鉱山あるいは腐植質のいずれの影響でもなく、低 pH、低アルカリ度の水質を形成しており、近年 pH の低下がみられるのは酸性雨の影響が最も大きいと推定される。

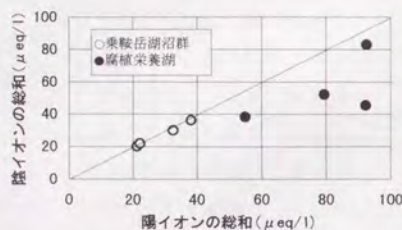


図2-14 乗鞍岳湖沼群と腐植栄養湖における陽イオンの総和と陰イオンの総和の比較



参考文献

- 1 TURK, J. T. & ADAMS D. B.: Sensitivity to Acidification of Lakes in the Flat Tops Wilderness Area, Colorado. *Water Resources Research*, Vol. 19, No. 2, pp. 346-350, 1983
- 2 D. H. CAMPBELL, J. T. TURK, AND N. E. SPAHR: Response of Ned Wilson Lake Watershed, Colorado, to Changes in Atmospheric Deposition of Sulfate, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 27, No. 8, pp. 2047-2060, 1991
- 3 M. W. WILLIAMS AND J. M. MELACK: Solute Chemistry of Snowmelt and Runoff in an Alpine Basin, Sierra Nevada, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 27, No. 7, pp. 1575-1588, 1991
- 4 環境庁大気保全局: 環境庁水質保全局, 第1次酸性雨対策調査結果について, 1989
- 5 環境庁: 第3回自然環境保全基礎調査, 湖沼調査報告書 東海・近畿版, pp. (21-1)-(21-46), 1987
- 6 清水建美: 乗鞍の自然, 信濃毎日新聞社
- 7 偏向ゼーマン原子吸光分光光度計 (フレイム法) の分析法解説書
- 8 Model IC7000 シリーズイオンクロマトアナライザ Instruction Manual
- 9 P. G. Brewer, J. C. Goldman: Alkalinity changes generated by phytoplankton growth, *Limnology and oceanography*, Vol. 21(1), pp. 108-117, 1976
- 10 J. C. GOLDMAN, P. G. BREWER: Effect of nitrogen source and growth rate on phytoplankton-mediated changes in alkalinity, *Limnology and oceanography*, Vol. 25, No. 2, pp. 352-357, 1980
- 11 S. Oden: THE ACIDITY PROBLEM-AN OUTLINE OF CONCEPTS, *Water, Air, and soil Pollution*, Vol. 6, pp. 137-166, 1976
- 12 玉置元則, 小山功: 地上から見た日本の酸性雨, *大気汚染学会誌*, 第26巻, 第1号, pp. 1-22, 1991
- 13 ゴルファーの緑化推進協会編: 酸性雨 - 生態系に与える影響 -, pp. 1-26, 1990
- 14 H. Leivestad, I. P. Muniz: Fish kill at low pH in a Norwegian river, *Nature*, 1976, Vol. 259, pp. 391-392, 1976
- 15 R. J. Beamish, H. H. Harvey: Acidification of the La Cloche Mountain Lakes, Ontario, and Resulting Fish Mortalities, *Journal Fisheries Research Board of Canada*, Vol. 29, No. 8, pp. 1131-1143, 1972
- 16 O. Grahn, H. Hultberg, and L. Landner: Oligotrophication—a Self-Accelerating Process in Lakes Subjected to Excessive Supply of Acid Substances, *AMBIO*, Vol. 3, No. 2, pp. 93-94, 1974
- 17 R. B. Davis, D. S. Anderson, F. Berge: Palaeolimnological evidence that lake acidification is accompanied by loss of organic matter, *NATURE*, Vol. 316, 1, pp. 436-438, 1985
- 18 Charles T. Driscoll, Robert M. Newton: Chemical characteristics of Adirondack lakes, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 11, pp. 1018-1024, 1985
- 19 Peter J. Dillon, Norman D. Yan, Harold H. Harvey: ACIDIC DEPOSITION: EFFECTS ON AQUATIC ECOSYSTEMS, *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, Vol. 13, Issue 3, pp. 167-194, 1985
- 20 F. A. J. ARMSTRONG AND D. W. SCHINDLER: Preliminary Chemical Characterization of Waters in the Experimental Lakes Area, Northwestern Ontario, *Journal Fisheries Research Board of Canada*, Vol. 28, No. 2, pp. 171-187, 1971
- 21 川上智規: 乗鞍岳湖沼群の水質に対する降雨の影響, *土木学会環境工学研究論文集*, 第30巻, pp. 73-80, 1993
- 22 川上智規: 乗鞍岳湖沼群における酸の供給と消費機構, *土木学会環境工学研究論文集*, 第31巻, pp. 81-89, 1994
- 23 吉村信吉: 湖沼学, 生産技術センター, 1979
- 24 佐竹研一: 日本の無機酸性湖研究, *Jap. J. Limnol.*, Vol. 41, No. 1, pp. 41-50, 1980
- 25 安田郁子, 荒井優美, 井山洋子: 志賀高原における腐植栄養湖のプランクトンと一次生産, *日本水処理生物誌*, Vol. 14, No. 2, pp. 30-40, 1978

APPENDIX 乗鞍岳山頂付近の降雨の水質

表2-1 A 1 降雨の水質(1992年)

降雨採取期間	降雨量 (mm)	pH	EC ( $\mu\text{S/cm}$ )	H <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Na <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	K <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Ca <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Mg <sup>2+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Cl <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )
8月2日 ~ 8月9日	136	5.9	5.5	1.3	13	4.5	4.2	19	3.9	12	1.8	3.0
8月24日 ~ 8月26日	47	6.2	3.5	0.6	6.4	1.2	1.7	19	1.8	1.8	4.1	6.0
8月26日 ~ 9月1日	17	6.0	12	1.0	11	4.8	11	64	12	11	23	43
9月1日 ~ 9月5日	32	5.8	17	1.6	14	5.1	3.4	92	33	14	16	34
9月11日 ~ 9月28日	87	6.1	13	0.8	16	4.2	11	61	35	14	17	37
9月28日 ~ 10月2日	44	5.9	8.2	1.3	8.1	2.6	1.8	35	26	7.0	8.1	12
平均		6.0	8.7	1.1	12	3.8	5.4	40	17	10	8.7	17
合計	363											

表2-1 A 2 降雨の水質(1993年)

降雨採取期間	降雨量 (mm)	pH	EC ( $\mu\text{S/cm}$ )	H <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Na <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	K <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Ca <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Mg <sup>2+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Cl <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )
5月31日 ~ 6月11日	90	5.0	15.2	9.8	15	4.6	27	26	6.0	11	20	49
6月11日 ~ 6月18日	94	5.8	4.7	1.6	2.1	0.7	6.9	22	5.3	2.4	4.9	9.9
6月18日 ~ 6月25日	160	5.8	2.9	1.7	1.2	0.6	3.0	15	1.3	0.5	3.9	6.0
6月25日 ~ 7月2日	205	5.9	3.0	1.3	1.0	0.9	3.8	13	1.7	0.6	4.2	7.1
7月2日 ~ 7月9日	115	6.1	1.9	0.8	0.7	0.5	0.4	11	0.7	0.8	2.3	2.5
7月9日 ~ 7月16日	446	5.4	3.8	4.5	1.0	0.7	4.4	10	1.6	1.2	4.9	11
7月16日 ~ 7月21日	68	5.3	3.7	5.4	0.9	0.9	2.9	8.3	1.0	1.2	5.1	6.4
7月21日 ~ 7月28日	49	5.9	2.7	1.3	1.0	0.7	2.0	13	0.9	1.0	3.7	5.2
7月28日 ~ 8月4日	102	5.6	3.7	2.4	1.3	0.9	4.2	14	1.5	0.8	5.1	10
8月4日 ~ 8月16日	315	5.6	4.4	2.6	2.4	1.4	3.1	18	1.4	1.2	4.6	13
8月16日 ~ 8月21日	510	5.5	4.0	2.9	3.5	1.9	1.8	15	1.8	1.5	4.6	11
8月21日 ~ 8月25日	47	5.5	3.6	3.0	1.5	1.1	2.4	14	0.9	1.2	4.7	12
8月25日 ~ 8月31日	24	5.7	5.1	2.2	3.0	2.3	2.4	26	3.0	2.0	4.2	17
8月31日 ~ 9月6日	101	5.7	3.6	2.1	1.6	1.0	1.8	16	1.3	1.5	3.4	12
9月6日 ~ 9月11日	206	5.7	2.5	1.9	0.5	0.5	0.2	12	0.7	0.8	2.7	6.9
9月11日 ~ 9月20日	201	5.7	2.8	2.1	1.0	0.6	1.3	13	1.8	0.7	3.5	7.5
9月20日 ~ 9月23日	23	6.0	2.2	1.0	0.6	0.6	0.6	14	1.0	0.5	2.1	3.5
9月23日 ~ 10月2日	107	6.2	2.8	0.6	1.5	0.6	1.3	19	1.6	1.1	2.3	4.0
平均		5.6	3.9	2.8	2.1	1.1	3.4	14	1.7	1.4	4.6	10
合計	2863											
沈着量 (meq/m <sup>2</sup> /day)				0.06	0.05	0.03	0.08	0.33	0.04	0.03	0.11	0.24

表2 A-3 降雨の水質(1994年)

降雨採取期間	降雨量 (mm)	pH	EC ( $\mu\text{S/cm}$ )	H <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Na <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	K <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Ca <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Mg <sup>2+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Cl <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )
6月5日 ~ 6月13日	10	5.0	11	10	3.0	3.5	18	32	3.0	4.0	19	30
6月13日 ~ 6月20日	116	5.5	5.5	3.1	1.8	1.8	5.2	13	1.2	1.3	6.0	7.2
6月20日 ~ 6月27日	41	5.1	6.1	8.5	1.7	1.8	13	14	1.4	1.8	9.0	15
6月27日 ~ 7月4日	86	5.6	5.7	2.6	2.8	1.6	13	20	1.9	3.4	6.9	15
7月4日 ~ 7月11日	15	6.2	12	0.7	4.9	3.7	27	43	4.9	11	15	40
7月11日 ~ 7月21日	7	5.1	12	8.7	5.1	4.9	20	42	3.5	6.3	12	32
7月21日 ~ 8月1日	65	5.5	5.5	3.0	1.9	1.6	7.9	21	1.3	2.1	9.1	18
8月1日 ~ 8月9日	5	5.2	61*	6.3	54	17	110	215	30	61	90	245
8月9日 ~ 8月17日	5	5.9	13*	1.1	9.8	5.3	16	60	6.7	14	23	44
8月17日 ~ 8月24日	55	5.2	9.2	6.6	5.8	2.9	8.0	32	1.4	7.1	8.6	27
8月24日 ~ 8月31日	11	4.6	18	25	9.6	4.6	30	48	6.6	9.3	24	52
8月31日 ~ 9月12日	29	4.6	19	27	4.2	2.5	18	28	2.9	4.9	19	49
9月12日 ~ 9月20日	104	5.8	4.9	1.5	1.6	0.8	2.1	29	0.7	0.9	2.4	22
9月20日 ~ 10月4日	253	5.3	5.4	5.2	1.9	1.1	4.8	16	1.6	1.9	6.1	15
平均		5.3	7.0	5.3	2.9	1.8	8.5	22	1.8	3.1	8.0	20
合計	802											
沈着量 (meq/m <sup>2</sup> /day)				0.03	0.02	0.01	0.06	0.15	0.01	0.02	0.05	0.13

\* サンプル量不足のため未測定。イオン成分濃度からの計算値を示す。

表2 A-4 降雨の水質(1995年)

降雨採取期間	降雨量 (mm)	pH	EC ( $\mu\text{S/cm}$ )	H <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Na <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	K <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Ca <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Mg <sup>2+</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	Cl <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\mu\text{eq/l}$ )
6月14日 ~ 6月21日	56	5.8	5.8	1.8	2.0	2.8	19	15	1.9	1.8	8.7	19
6月21日 ~ 6月28日	48	5.0	7.6	9.1	1.7	2.1	9.2	17	2.1	2.4	13	14
6月28日 ~ 7月7日	510*	6.0**	2.5**	1.0**	1.2**	1.2**	1.6**	12**	1.7**	0.6**	3.0**	3.5**
7月7日 ~ 7月15日	275	5.8	3.6	1.7	1.9	1.4	4.3	13	1.4	1.4	4.5	8.9
7月15日 ~ 7月25日	233	5.6	4.5	2.5	2.2	1.6	9.7	13	1.5	1.3	6.1	13
7月25日 ~ 8月2日	7	5.3	15	5.2	5.0	2.9	33	43	6.5	6.5	20	67
8月2日 ~ 8月9日	8	4.3	39	49	7.1	3.0	36	35	4.4	12	57	62
8月9日 ~ 8月17日	45	5.3	9.0	4.6	4.6	2.8	21	17	2.6	3.9	12	35
8月17日 ~ 8月30日	95	5.4	7.5	4.4	2.3	2.2	8.5	26	1.1	4.2	7.0	32
8月30日 ~ 9月8日	171	5.6	8.7	2.3	1.7	0.9	4.6	25	1.2	1.7	10	19
9月8日 ~ 9月16日	127	4.9	9.6	14	3.3	1.4	4.8	15	0.9	3.6	10	25
9月16日 ~ 9月25日	65	5.5	4.7	3.4	1.3	0.8	1.4	20	0.3	0.9	0.8	20
9月25日 ~ 10月3日	53	5.2	7.9	6.9	1.7	0.9	3.2	26	0.7	1.3	4.3	30
平均		5.5	5.3	3.5	1.9	1.4	5.7	16	1.5	1.6	6.1	14
合計	1713											
沈着量 (meq/m <sup>2</sup> /day)				0.05	0.03	0.02	0.09	0.25	0.02	0.03	0.09	0.22

\* 気象月報は欠測かつ降雨採取装置がオーバーフローしたため湖水の水位からの推定値を示す。

\*\* 降雨採取装置がオーバーフローしたため概略値。

### 3 酸性化予測モデルに関する既往の研究

#### 3-1 結論

湖沼の酸性化は被害が顕在化してからでは手遅れになる可能性があるため、酸性化がいつどこからどのようにして始まるのかという酸性雨の陸水に対する影響予測は非常に重要である。酸性雨による湖水の酸性化の進行が著しい欧米諸国では1970年代の初めから環境影響についての実態調査が数多く実施されている<sup>1,2,3,4</sup>。ノルウェーではSNSFプロジェクトが1972年に発足し、酸性雨が森林や魚類に及ぼす影響について多くの研究成果が報告されている<sup>5</sup>。またアメリカは1977年には酸性雨問題の評価のための国家計画を10年計画で発足させており、予測モデルを含め多くの成果が報告されつつある<sup>6</sup>。本章ではこれらの諸外国の例を参照しつつ高山湖沼としての乗鞍岳湖沼群に適用可能な水質予測モデルの基本フレームを検討する。

#### 3-2 湖沼の酸性化予測モデルのフレーム

湖沼の一般的な水収支モデルにおける水理学的フローを図3-1に示す<sup>7</sup>。降雨、降雪が森林、土壌、河川水を通じて湖沼に流入する過程における基本的な要素が網羅されている。

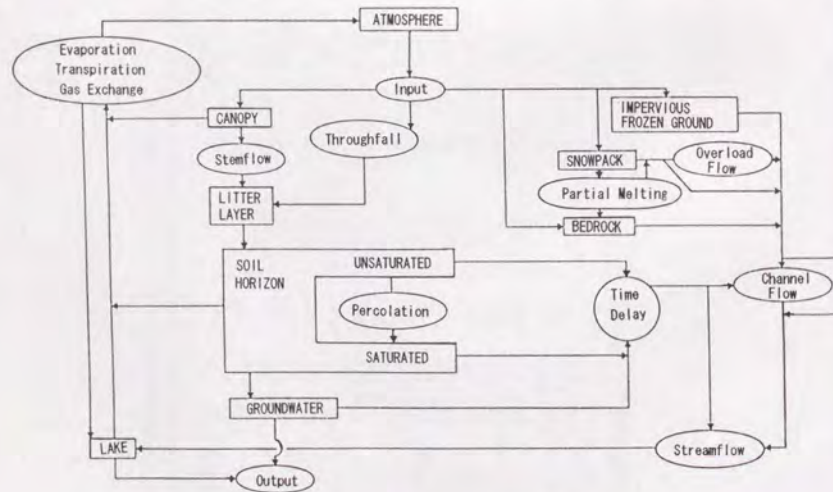


図3-1 酸性雨の陸水影響にかかわる水理学的フロー

降雨の水質は集水域に沈着してから湖沼に到達するまでの間に、物理化学的反応あるいは生物学的反応などにより様々な変化を受けるため、酸性雨が湖沼の水質に及ぼす影響を評価するためのモデルではこのような一般的な水収支モデルに加え、イオン成分を中心とした物質収支モデルが必要となる。集水域土壌が湖沼の水質に与える影響を図3-2に示す<sup>8</sup>。降雨が土壌の表面を流れて湖沼に流入する場合はあまり組成に変化を起すことなく湖沼に付加される。土壌の表層にある有機層を降雨が通過する場合は有機酸が加わり酸性度が若干上昇する可能性があるが、生態系に有害なアルミニウムイオンは溶出しなるとされている。このような湖沼には、集水域土壌に厚い有機層を有しpHが酸性を示す酸性腐植栄養湖が該当するであろう<sup>9,10</sup>。土壌の表層にある有機層の下に薄い無機層がある場合にはこの層での滞留時間が短いため陽イオン交換や母岩の風化による中和はおこなわれず、有害なアルミニウムイオンが溶出する。特に元来土壌の持つ陽イオン交換能力に乏しく、風化しやすい鉱物の含有量の少ない地質の地域では顕著である。欧米諸国の酸性化被害の顕著な地域はpre-Cambrian bed rockと呼ばれる塩基性の低い花崗岩質の母岩の上を薄いボドソル土壌が覆っている場合が多く、まさにこの様な状況にある湖沼であると考えられる<sup>11,12,13</sup>。また厚い無機層を通過する場合には陽イオン交換と母岩の風化による中和が行われ、水素イオンは湖水にはたどり着かないうへ、 $\text{HCO}_3^-$ が付加されアルカリ度が增加する。このように集水域土壌ではその土壌

の特性によって降雨の水質に対する反応が異なるため、湖沼の酸性化予測モデルの構築には湖沼に到達した降雨が通過してきた経路が重要となってくる。従って、まず対象とする湖沼に特有の地理的地質的特性に従って流路ごとの水量収支モデルを構築することが必要となる。

また、集水域土

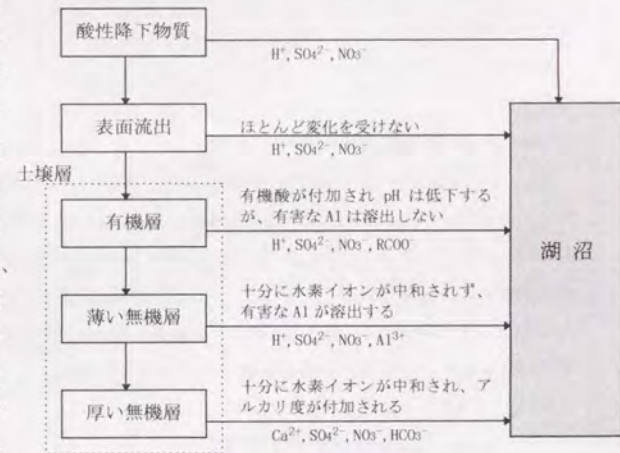


図3-2 集水域土壌が湖沼の水質に及ぼす影響

壊だけでなく、湖沼の内部における酸性物質の消費が主要なプロセスであるという報告も多い<sup>14, 15, 16, 17</sup>。湖沼内部では硫酸還元菌による硫酸イオンの還元や脱窒菌による硝酸イオンの脱窒などの反応により酸性物質の消費が起きる。個々のプロセスに関しては第4章で議論する。

このように、湖沼の酸性化の予測モデルにおいては直接的な酸性物質の流入負荷の算定以外に、集水域土壌や湖沼内部における生物学的な酸性物質消費のプロセスや、塩基性物質による酸中和のプロセスを定量的に扱うことが可能であるような、各々のプロセスに基づいたモデルを構築していく必要がある。

### 3-3 水質予測モデル

これまでのところ、酸性雨の湖沼の水質に与える影響を予測するモデルはあまり多くの報告例が無い。前節で述べた各プロセスを定量的に把握できるような総合的な湖沼調査例が少なく、データが十分に蓄積されていないことが原因と考えられる<sup>18</sup>。現在までに報告されている主なモデルは、

- 1) Henriksen の経験的モデル
- 2) ステップワイズモデル
- 3) Birkenes における2段タンクモデル
- 4) ILWAS モデル
- 5) MAGIC モデル

などがある。

#### 3-3-1 Henriksen の経験的モデル

Henriksen の経験的モデルは<sup>19</sup>、降雨の pH と、現在の湖水中のカルシウムイオン濃度とマグネシウムイオン濃度から湖沼の pH を推算することができる簡単なモデルである。

Henriksen はノルウェーにおける719湖沼の湖水と降雨の分析結果から、降雨の pH から湖水中の硫酸イオン濃度を推定し、さらに、その湖水中の硫酸イオン濃度の推定値と、(カルシウムイオン+マグネシウムイオン)の濃度との差から湖水の pH を求めることができた。すなわち水素イオン濃度が次式で表現できるものとしている。

$$[H^+] = [SO_4^{2-}] - ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]) \quad (3-1)$$

[ ] : イオン成分の当量濃度

このモデルは河川水にも適用可能であり、ノルウェーの20の河川に適用した例を図3-3に示す。この例では pH の推算値と実測値が良く合致したが、同じモデルをカナダの Newfoundland 島の79湖沼に適用した例では pH の推算値が実測値を上回り、合致しなかった

<sup>20</sup>。Thompson は(3-1)式に含まれていないイオン成分の影響が大きいのと考え、Henriksen のモデルでは考慮されていなかったナトリウムとカリウムイオンをモデルに加える改良を行い、降雨中の硫酸イオン濃度から河川水の pH を推算するモデルをカナダの Newfoundland 島とその近郊の河川に適用した結果、pH の経年変化を再現するのに成功している<sup>21</sup>。Henriksen のモデルでは、降雨の pH から湖水中の硫酸イオン濃度を推算する過程で、酸の供給量と消費量がメカニズムの如何によらず多くの湖沼の平均値として考慮される結果となっている。しかしながら将来予測に際しては、pH の低下に伴い、陽イオン交換による陽イオン濃度の上昇することが指摘されているにもかかわらず<sup>22, 23</sup>、これらのモデルでは、酸の中和量、すなわち陽イオン濃度は現時点における実測値に基づいており、将来にわたってもその濃度が一定であると仮定しているため、陽イオン交換による酸中和能力の推算に疑問が残る。

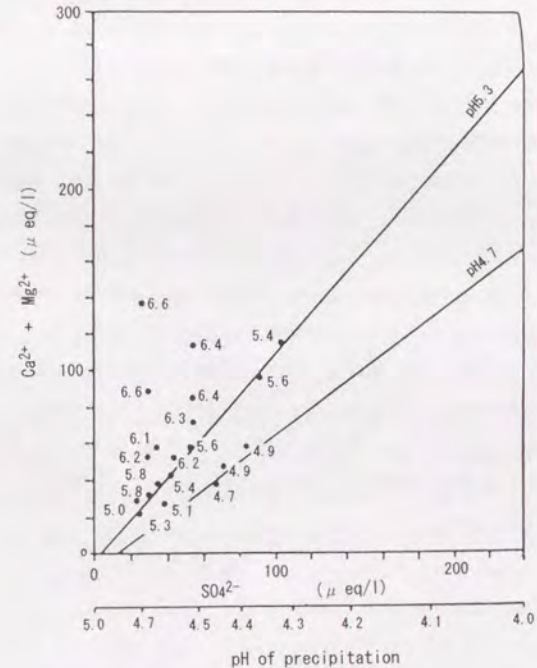


図3-3 Henriksen の経験的モデルの河川水への適用例

### 3-3-2 ステップワイズモデル

ステップワイズモデルはGlassらの提唱したモデルで<sup>24</sup>、ある程度広い地域において降雨中に含まれる各イオン成分の平均濃度から、降雨の蒸発による濃縮倍率と生物学的な酸性物質の消費を考慮し、その地域の湖沼の平均水質を求めようとするものである。Glassらはアメリカ合衆国北部(Northern Great Lakes States)のミシガン州、ウィスコンシン州、ミネソタ州のアルカリ度の小さい湖沼を対象としてモデルの検証を行っている。まず地域ごとに蒸発による降水の各イオン成分の濃縮倍率を推定している。これらの地域では蒸発散量が多く各イオン成分はそれぞれの地域で2.4、2.9、3.0倍に濃縮されるものとした。さらに微生物によるアンモニウムイオンや硝酸イオンの減少量を考慮し、各地域の湖沼の平均水質を求めている。降雨中のイオン成分濃度から湖水の濃度を推算する過程と、その結果得られた各地域の湖沼における推算値と実測値の比較を図3-4に示す。上段がミシガン州、中段がウィスコンシン州、下段がミネソタ州の湖沼に対して推算した結果である。硫酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンの濃度は、推算値と実測値が良い一致を示しており、イオン成分によっては降雨の水質から湖沼の水質を予測することが可能なモデルとなっている。しかしながら酸性物質の消費を考慮する際に、アンモニウムイオン濃度が実測値に合致するように、硝酸イオンとともに等量ずつ差し引くという手法を用いており、実際の湖沼における反応を再現しているとは言い難い。また、陽イオン交換などによる塩基性物質の供給による酸の中和が考慮されていないため、カルシウムイオンやマグネシウムイオンには推算値と実測値の間に大きなずれが生じている。従って、ステップワイズモデルでは厳密には酸性物質消費能力も酸中和能力もそのメカニズムが考慮されておらず、長期にわたる水質の予測には用いることが出来ないものと考えられる。また、短期的な水質予測に用いるとしても、実際の湖沼における硝酸イオンとアンモニウムイオンの濃度はいずれの地域も $5 \mu \text{eq/l}$ 以下と非常に低く、全体のイオンバランスに影響を及ぼさないレベルであるため、湖水のpHに影響を及ぼす主要なイオン種の中では硫酸イオンのみの推算が成功したに留まっており、精度にも問題があるものと思われる。

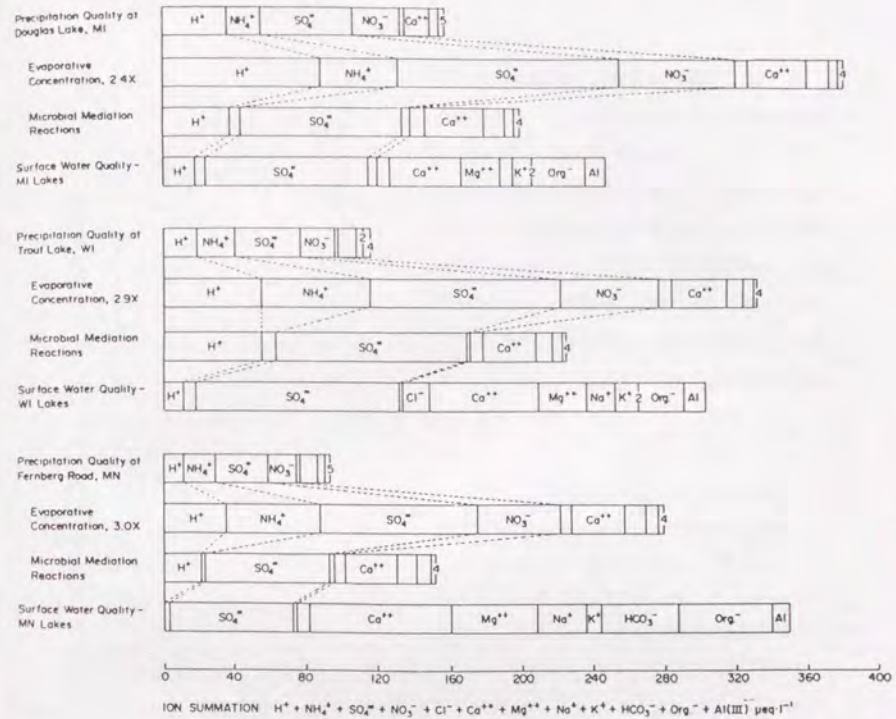


図3-4 ステップワイズモデルの結果

### 3-3-3 Birkenes における 2 段タンクモデル

Christophersenらはノルウェー南部の既に酸性化している小河川の集水域のひとつであるBirkenes地区を対象にいくつかのイオン成分濃度の推算を行っている<sup>20, 25, 26</sup>。このモデルは水理モデルと水質モデルから構成されており、降雨量と降雨中の硫酸イオン濃度から河川の水量とイオン成分濃度の日変化を予測可能なモデルである。水理モデルには2段タンクモデルを用いており、降雨が河川に到達する流路を推算することができる。また水質モデルは、水素イオン、アルミニウムイオン、硫酸イオン、(カルシウム+マグネシウム)イオンを扱い、各成分毎にモジュール化されている。2段タンクモデルと水質モデルに用いられている物理化学プロセスを図3-5ならびに表3-1に示す。水質モデルでは各イオン成分に関する物理化学プロセスが上部タンクと下部タンクそれぞれにおいて考慮されている。アルミニウムイオン濃度の推定には上部・下部タンクともギブサイト( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )の溶解平衡を用いている。硫酸イオンは降雨と二酸化硫黄ガスと硫酸エアロゾルの沈着によって上部タンクに供給される

ものとし、二酸化硫黄ガスと硫酸エアロゾルの沈着速度を仮定することによって沈着量を推定している。下部タンクでは、その時の硫酸イオン濃度に比例した速度で土壌との間で硫酸イオンの吸脱着が行われるとしている。陽イオン交換に伴う(カルシウム+マグネシウム)イオンの放出は、上部タンクにおいてはGapon equationに従うとし、水素イオン濃度から次式を用いて推算している。

$$Kg = \frac{[H^+]}{[M^{2+}]^{1/2}} = \text{const.} \quad (3-2)$$

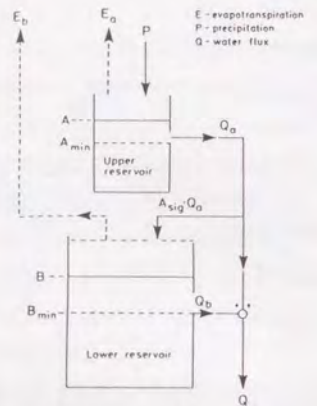
Kg: Gapon equation constant

$M^{2+}$ : (カルシウムイオン+マグネシウムイオン)濃度

一方、下部タンクにおいては水素イオン濃度が指数関数的に減少するものと仮定し、減少した水素イオンに対応する(カルシウム+マグネシウム)イオンの増加があると仮定した。このモデルによる流量と各イオン成分濃度の実測値と推算値の比較を図3-6に示すが、両者は良く一致している。このモデルは現状をよく再現しているものの、上部タンクあるいは下部タンクにおける硫酸イオンの吸脱着は、モデルによる推算結果が実測値と合致するように導入された概念であり、実証されたプロセスではない。

表3-1 水質モデルに用いられている物理化学プロセス

	Processes	
	Upper Reservoir	Lower Reservoir
H <sub>2</sub> O	Precipitation, evapotranspiration, infiltration to lower reservoir, discharge to stream	infiltration, evapotranspiration, discharge to stream
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Wet + dry deposition, adsorption/desorption, mineralization	adsorption/desorption
Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup>	Ion-exchange	release by weathering, adsorption/desorption
H <sup>+</sup>	Ion exchange and equilibrium with gibbsite	Consumption by weathering, adsorption/desorption, equilibrium with gibbsite
Al <sup>3+</sup>	Equilibrium with gibbsite	Equilibrium with gibbsite, adsorption/desorption



$A_{sig}$  routing parameter.  
 $Q_u = A(A - A_{min}), A = 0.8 \text{ day}^{-1}, A_{min} = 13 \text{ mm}$   
 $Q_l = B(B - B_{min}), B = 0.045 \text{ day}^{-1}, B_{min} = 40 \text{ mm}$

図3-5 Birkenes における2段タンクモデル

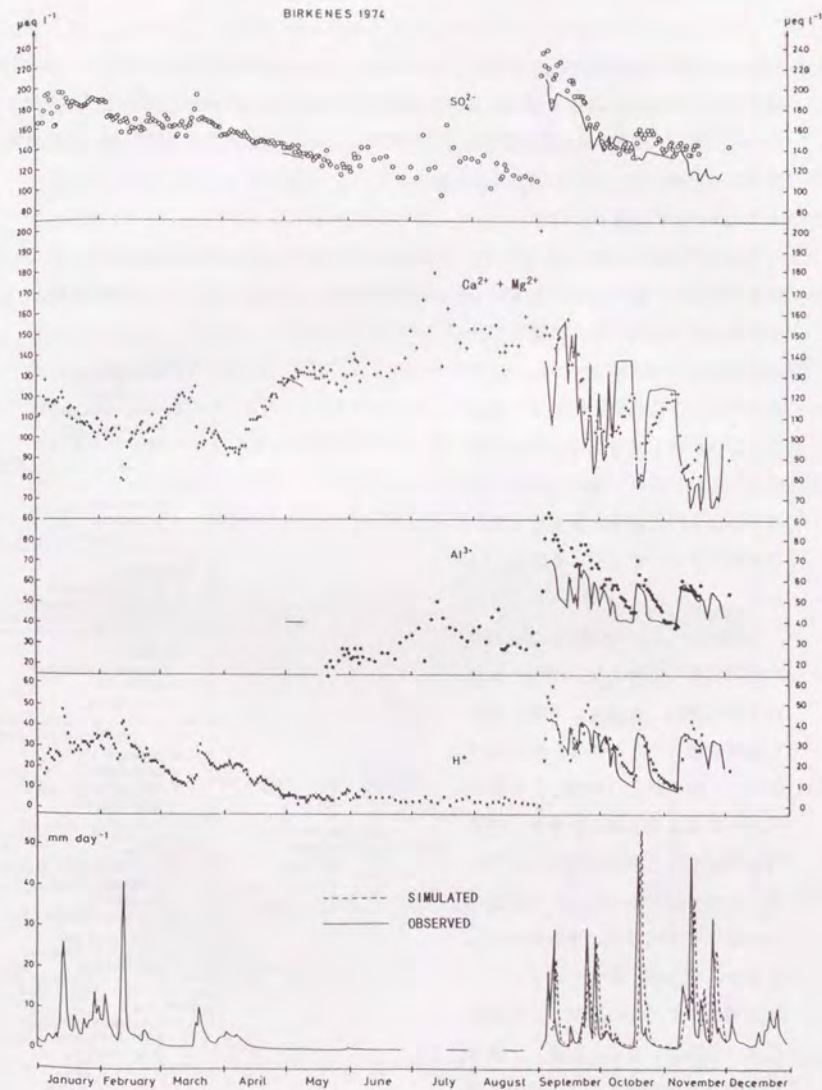


図3-6 Birkenes における実測値とモデルの推算値の比較

生物学的な酸性物質消費能力も考慮されていない。また、中和能力としての陽イオン交換に関しては、Gapon equation constantが、 $\text{pH}=4.30\sim 4.52$ という限られた範囲の実測値から求められており、より広い $\text{pH}$ の変動幅を示す可能性のある、酸性化の進行しつつある水系で適用可能であるかどうかは不明である。

### 3-3-4 ILWAS モデル

Chenらによる ILWAS(Integrated Lake-Watershed Acidification Study)モデル<sup>27,28</sup>は酸性物質の供給と、湖沼とその集水域で起きる物理化学的な中和のメカニズムや生物学的な酸性物質消費のメカニズムを網羅した、湖沼の水質をリアルタイムに予測することのできるモデルであり、水理学、森林化学、融雪化学、土壌化学、河川湖沼の水質の5個のモジュールから構成される非常に複雑なモデルである。フローチャートを図3-7に示す。

水理モジュールは植生による降雨の貯留効果や蒸散効果、積雪と融雪、地下水の移動、表流水、土壌の凍結や融解を扱うことができ、集水域内をいくつかの部分に分割した各部分における流量や土壌の含水率、積雪深を予測することが可能となっている。このモジュールにおいて必要とされるデータは非常に多岐にわたっており、集水域の特性データとして、集水域をいくつかに分割した各部分における面積、方位、斜度、土壌層の厚さなどが必要であり、気候に関するデータとして、降雨量、気温、湿度などが必要である。さらに、植

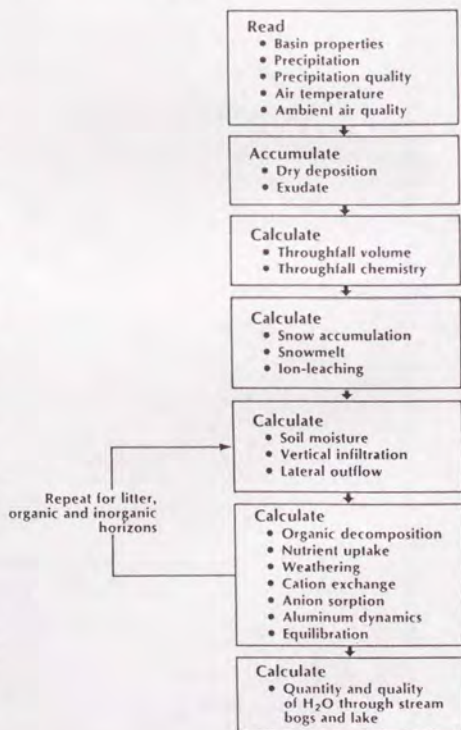


図3-7 ILWASモデルのフレーム

生に関するデータ、土壌層の透水に関するデータなども必要となってくる。このモデルをニューヨーク州のAdirondack Mountainsに存在するWoods湖とPanther湖に適用した結果が報告されている。両湖沼は湖水面積、集水面積、水面標高や周囲の植生に大きな差がなく、距離も30kmほどしか離れていないため、酸性降下物の負荷もほぼ同一であると考えられるにもかかわらず、Panther湖では $\text{pH}$ とアルカリ度がそれぞれ $4.8\sim 7.2$ 、 $100\sim 220\ \mu\text{eq/l}$ であるのに対し、Woods湖では $4.4\sim 5.9$ 、 $-20\sim 35\ \mu\text{eq/l}$ と酸性化が進行している。ILWASモデルをPanther湖に適用した結果を図3-8と図3-9に示すが、流出水量は実測値とモデルによる推算値がよく一致している。Woods湖においても同様により一致を得ており、流出解析は成功しているようである。またその流出解析では両湖沼間の水理学的な差異はWoods湖では降雨が土壌の表面近くの層を流出してくるのに対し、Panther湖では土壌の深部の層を浸透し流出してくる水量が多いという結果であった。従って、両湖沼の酸性化の差異はPanther湖では降雨や融雪水が土壌層の深部を通過する際に中和が行われたことによるとしている。しかしながら、流出解析の結果のうち実測値との比較が検証されているのは各湖沼からの流出水量のみであり、土壌各層を浸透する水量は実測されておらず、検証されていない。

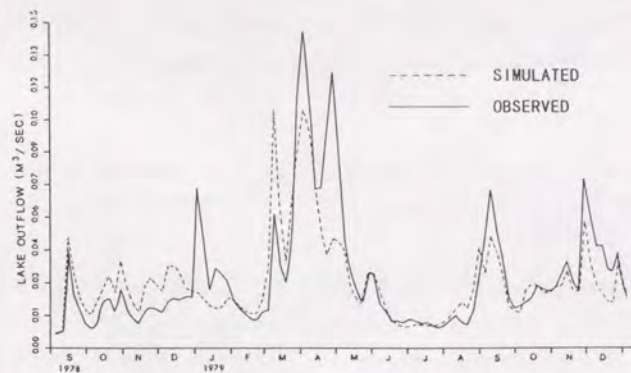


図3-8 Panther湖からの流出水量の実測値とILWASモデルによる推算値の比較



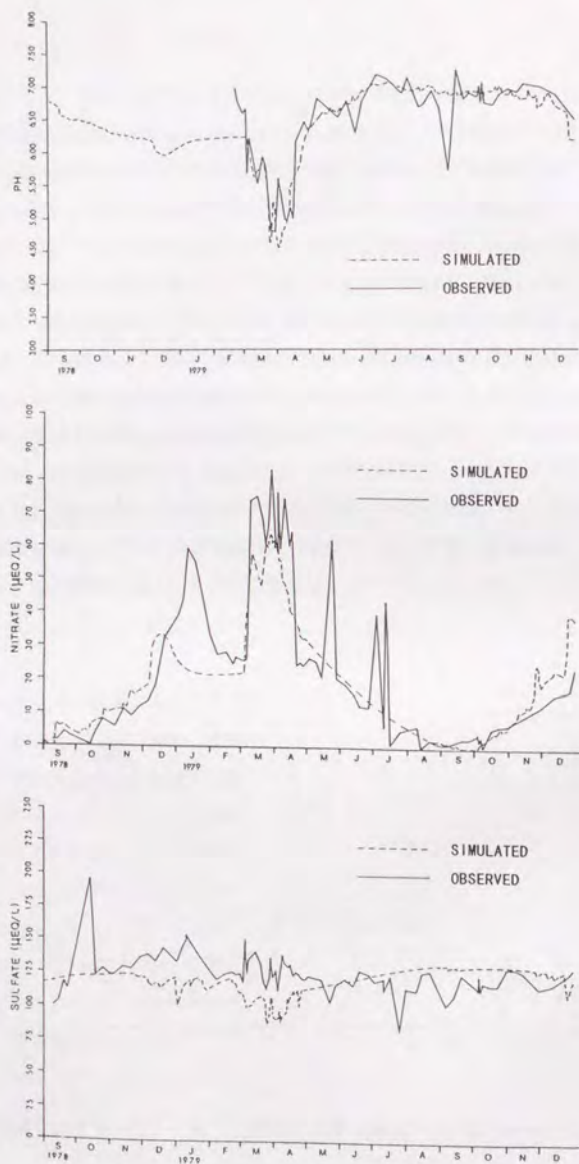


図3-9 Panther湖からの流出水のpH、硫酸イオン濃度、硝酸イオン濃度の  
実測値とILWASモデルによる推算値の比較

河川湖沼の水質モジュールによる結果は、期間を通しての全体的な傾向や、融雪期におけるpHや硝酸イオン濃度の特徴的な変化をよく表現している。

ILWASモデルはあらゆる湖沼に関して適用できる可能性がある反面、入力すべきデータを数多く必要とする<sup>29,30</sup>。水理モジュールでは土壌層の厚さなども入力データとして必要であり、実際にはボーリング調査が必要となるなど、従来の調査結果のみでは適用できない湖沼がほとんどであり<sup>31,32</sup>、ILWASモデルを適用可能な湖沼は限られてくるであろう。

### 3-3-5 MAGICモデル

MAGIC(Model of Acidification of Groundwater in Catchment)モデル<sup>22,23,33</sup>は河川を対象としたモデルであるが、流域の土壌と地下水の寄与を中和のメカニズムの中心に置いたモデルである。このモデルはアメリカのShenandoah国立公園内のWhite Oak Runとよばれる地域の調査結果を基礎にして、アルカリ度の供給は小さいが急激な酸性化は起こらず、土壌の硫酸イオン吸着能も中庸であるという仮想流域を設定したうえで、降雨にいくつかの酸性化レベルを想定して、280年間という非常に長期間にわたる降雨の影響をシミュレートしているのが特徴である。最初の20年間は酸性雨ではないバックグラウンドレベルの降雨があったとし、次の120年間はpH=4.3の降雨が継続し、そして再び酸性雨ではない降雨が140年間継続した場合を想定している。この設定に対して、図3-10に示すように中和のメカニズムが7段階に変化し、河川水の酸性化が起きたり、アルカリ度が回復したりするとしている。

#### ステージ1

バックグラウンドレベルの降雨を受け、河川水のpH=6.3、土壌のpH=5.1で恒常状態を保っている。

#### ステージ2

酸性降下物量が急激に増加してから土壌の硫酸イオン吸着能が飽和に至るまでの時期であり、河川水の硫酸イオン濃度は次第に上昇する。それに伴い陽イオン交換能が働き、河川水中の陽イオン濃度が上昇するため、それほど急激なpHの低下は起きないが、50年の時点で陽イオン交換能力は失われ、少し遅れて硫酸イオン吸着能も飽和状態となり、急激なpHの低下が引き起こされる。

#### ステージ3

陽イオン交換能力は失われ、硫酸イオン吸着能も飽和状態となり、急激なpHの低下が起き、140年の時点で河川のpHは4.6にまで低下する。

#### ステージ4

増加した酸性降下物質と母岩の風化によるアルカリ成分の供給が平衡状態となる時期であるが、140年の時点でようやく出現している。

#### ステージ5

再びバックグラウンドレベルの降雨を受けるが、土壤に吸着した硫酸イオンが再放出され

るため河川水のpHの回復には時間がかかる。約100年間かかり河川中の硫酸イオン濃度は回復するが、陽イオン交換にかかわる土壤中の塩基飽和度の回復にはさらに時間がかかる。

#### ステージ6

土壤に吸着した硫酸イオンの再放出が終了し、土壤中の塩基飽和度が回復する期間であり、そのためにはさらに40年間が必要とされている。

#### ステージ7

ステージ6が終了して初めてステージ1の段階に回復したことになる。

このモデルは仮定の流域を設定しているため水理学的モデルを有しておらず、酸の供給量自体を仮定してシミュレーションを行っていることから非常にモデル自体が簡単であり、酸性化の長期的な定性的シミュレーションには有効であると考えられる。また、酸中和能力としての集水域土壤による陽イオン交換能力が、酸性化あるいは回復の各段階においてダイナミックに変化していく過程を塩基飽和度あるいは母岩の風化速度から予測しており興味深い。しかしながら、酸性物質消費能力としての生物学的な脱窒や硫酸還元概念が取り入れられておらず、現実の河川に適用可能であるかどうか不明である。

### 3-4 高山湖沼へのモデルの適用

河川や湖沼の酸性化に関する既存のモデルは、最も単純な経験的モデルから ILWAS モデルのように非常に複雑なモデルまで様々である。これらの多くのモデルに共通のフレームは、水理モデルを中心として、集水域内や湖沼内の物理化学的反応あるいは生物学的反応などを

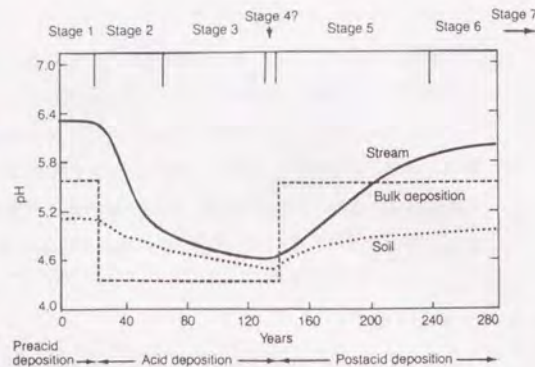


図3-10 MAGICモデルのシミュレーション結果

考慮した水質モデルから構成されている。本研究の目的は高山湖沼における酸性物質の供給と消費、塩基性物質の供給による酸中和のプロセスを量的に示すことによって現状評価と将来予測を行うことであり、それらのプロセスを定量的に扱うことのできるモデルが必要である。酸性物質の供給はそれぞれの水理モデルによる降雨の流入量と降雨の水質から推算しているものが多い。Birkenesにおける2段タンクモデルとILWASモデルの水理モデルには、降雨が河川や湖沼に流入する経路を推定するルーチンが設けられている。生物学的な酸性物質の消費を考慮したモデルはILWASモデルのみである。陽イオン交換による塩基性物質の供給は、Birkenesにおける2段タンクモデル、ILWASモデル、MAGICモデルで考慮されている。さらにILWASモデルとMAGICモデルでは母岩の風化による塩基性物質の供給も考慮している。また、湖沼の現状を評価するためには、酸性物質が湖沼に負荷された時の各中和のプロセスの応答と、湖沼の水質が受ける短期間の影響を知る必要がある。従って、モデルの時間的スケールは、MAGICモデルのように長期にわたる変化を予測するものではなく、降雨毎にその影響を評価できるようなモデルが適していると考えられる。これらの点からはILWASモデルは本研究の目的に合致するモデルということになるが、ILWASモデルは非常に複雑であり、高山湖沼では必要とされる入力データが十分に得られない。従って、本研究では対象を乗鞍岳の高山湖沼に限定することにより、水理モデルと水質モデルを簡略化した水質予測モデルを構築することを試みる。

### 3-5 結論

河川や湖沼の酸性化に関する既存のいくつかのモデルを検討した。本研究の、酸性物質の供給と消費、塩基性物質の供給による酸中和のプロセスを量的に示すことによって現状評価と将来予測を行うという目的から、これらのモデルを直接高山湖沼に適用することは困難である。しかしながら、これらの多くのモデルに共通のフレームは、水理モデルを中心として、酸性物質の供給と消費、塩基性物質の供給による酸中和のプロセスの全部または一部を考慮した水質モデルから構成されている点である。本研究においてもモデルに必要な基本的フレームとしては、水量収支を扱う水理モデルと、酸性物質の供給と消費、塩基性物質の供給による酸中和の各プロセスを定量的に扱うことのできる可能な水質モデルで構成する。これらを定量的に扱うためには表3-2に示すような要素とデータが必要となる。これらのうち、酸性物質の供給に関する降雨の水質は第2章で検討した。酸性物質の消費速度、塩基性物質の供給による酸中和速度に関しては第4章で検討を加える。また、流入経路に関しては、第5章の水理モデルの結果から検討を加える。

表3-2 水質予測モデルに必要な要素と基本データ

	要素	基本データ
湖沼の水量収支	流入経路を考慮した流入水量の推算	● 降雨量 ● 湖沼の水量の経時変化
湖沼の物質収支	酸性物質供給のメカニズムと供給量	● イオン成分を中心とした降雨の水質 ● 湖沼への流入経路
	酸中和のメカニズムと中和速度	● 交換性陽イオン量 ● 母岩による風化速度
	酸性物質消費のメカニズムと消費速度	● 脱窒速度 ● 硫酸還元速度

参考文献

- 1 R. J. Beamish, H. H. Harvey: Acidification of the La Cloche Mountain Lakes, Ontario, and Resulting Fish Mortalities, Journal Fisheries Research Board of Canada, Vol. 29, No. 8, pp. 1131-1143, 1972
- 2 F. A. J. ARMSTRONG AND D. W. SCHINDLER: Preliminary Chemical Characterization of Waters in the Experimental Lakes Area, Northwestern Ontario, Journal Fisheries Research Board of Canada, Vol. 28, No. 2, pp. 171-187, 1971
- 3 ARNE HAGEN, ARNFINN LANGELAND: POLLUTED SNOW IN SOUTHERN NORWAY AND THE EFFECT OF THE MELTWATER ON FRESHWATER AND AQUATIC ORGANISMS, Environmental Pollution, 5, pp. 45-57, 1973
- 4 S. Oden: THE ACIDITY PROBLEM-AN OUTLINE OF CONCEPTS, Water, Air and soil Pollution, Vol. 6, pp. 137-166, 1976
- 5 D. Drablos and A. Tollan: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE ECOLOGICAL IMPACT OF ACID PRECIPITATION, 1980
- 6 青井孝夫: 酸性降下物の陸水影響予測モデルについて, 公害と対策, Vol. 23, No. 3, pp. 249-255, 1989
- 7 P. J. Dillon and H. H. Harvey: Acidic deposition: Effects on aquatic ecosystem, CRC Critical Reviews in Environmental Control, 13, pp. 167-194, 1985
- 8 C. T. Driscoll, R. M. Newton: Chemical characteristics of Adirondack lakes, Environ. Sci. Technol., Vol. 19, No. 11, 1985
- 9 H. F. HEMOND: BIOGEOCHEMISTRY OF THOREAU'S BOG, CONCORD, MASSACHUSETTS, ECOLOGICAL MONOGRAPHS, Vol. 50, No. 4, pp. 507-526, 1980
- 10 E. C. Krug, C. R. Frink: Acid Rain On Acid Soil: A New Perspective, SCIENCE, Vol. 221, pp. 520-525, 1983
- 11 B. Almer, W. Dickson, C. Ekstrom, E. Hornstrom, U. Miller: Effects of Acidification on Swedish Lakes, AMBIO, Vol. 3, pp. 30-36, 1974
- 12 A. Henriksen: A simple approach for identifying and measuring acidification of fresh

- water, *Nature*, Vol. 278, pp. 542-544, 1979
- 13 CARL L. SCHOFIELD: Acid Precipitation: Effects on Fish, *AMBIO*, Vol. 5, No. 5-6, pp. 228-230, 1976
- 14 C. A. Kelly, J. W. M. RUDD: Epilimnetic sulfate reduction and its relationship to lake acidification, *Biogeochemistry*, pp. 63-77, 1984
- 15 D. W. Schindler, M. A. Turner, M. P. Stainton, G. A. Linsey: Natural Sources of Acid Neutralizing Capacity in Low Alkalinity Lakes of the Precambrian Shield, *SCIENCE*, Vol. 232, pp. 844-847, 1986
- 16 R. B. Cook, C. A. Kelly, D. W. Schindler, M. A. Turner: Mechanisms of hydrogen ion neutralization in an experimentally acidified lake, *Limnology and oceanography*, 31, pp. 134-148, 1986
- 17 L. A. BAKER, E. S. EDGERTON, R. W. OGBURN: SEDIMENT ACID NEUTRALIZATION IN SOFTWATER LAKES, *Water, Air and soil Pollution*, 25, pp. 215-230, 1985
- 18 P. J. Wigington, T. D. Davies, M. Tranter, K. N. Eshleman: Episodic Acidification of surface Waters Due to Acidic Deposition, *NAPAP SOS/T REPORT 12, SECTION 7*, pp. 169-170, 1990
- 19 A. Henriksen: ACIDIFICATION OF FRESHWATERS-A LARGE SCALE TITRATION, *PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE ECOLOGICAL IMPACT OF ACID PRECIPITATION*, pp. 68, 1980
- 20 Richard F. Wright: Norwegian Models for Surface Water Chemistry: An Overview, *Modelling of Total Precipitation Impacts, Acid Precipitation Series*, Vol. 9, pp. 73-87, 1984
- 21 MARY E. THOMPSON: THE CATION DENUDATION RATE AS A QUANTITATIVE INDEX OF SENSITIVITY OF EASTERN CANADIAN RIVERS TO ACIDIC ATMOSPHERIC PRECIPITATION, *Water, Air, and soil Pollution*, Vol. 18, pp. 215-226, 1982
- 22 B. J. Cosby et al.: Time scales of catchment acidification, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 12, pp. 1144-1149, 1985
- 23 Ames N. Galloway, Stephen A. Norton, M. Robbins Church: Freshwater acidification from atmospheric deposition of sulfuric acid: A conceptual model, *J. Environ. Sci. Technol.*, Vol. 17, No. 11, pp. 541-545, 1983
- 24 G. E. Glass, O. L. Loucks: Implications of Gradient in Acid and Ion Deposition across the Northern Great Lakes States, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 20, No. 1, 1986
- 25 N. Christophersen, R. F. Wright: Sulfate Budget and a Model for Sulfate Concentrations in Stream Water at Birkenes, a Small Forested Catchment in Southernmost Norway, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 17, No. 2, pp. 377-389, 1981
- 26 N. Christophersen, H. M. Seip, R. F. Wright: A Model for Streamwater Chemistry at Birkenes, Norway, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 18, No. 4, pp. 977-996, 1982
- 27 C. W. Chen, M. ASCE, J. David Dean, S. A. Gherini: Acid Rain Model: Hydrologic Module, *ASCE*, Vol. 108, No. EE3, pp. 455-472, 1982
- 28 C. W. Chen, S. A. Gherini, J. D. Dean, R. J. M. Hudson, R. A. Goldstein: Development and Calibration of the Integrated Lake-Watershed Acidification Study Model, *Modelling of Total Precipitation Impacts*, CHAPTER 8, pp. 175-203, 1984
- 29 K. A. ROSE, A. L. BRENKERT, R. B. COOK, AND R. H. GARDNER: Systematic Comparison of ILWAS, MAGIC, and ETD Watershed Acidification Models 1. Mapping Among Model Inputs and Deterministic Results, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 27, No. 10, pp. 2577-2589, 1991
- 30 K. A. ROSE, A. L. BRENKERT, R. B. COOK, AND R. H. GARDNER: Systematic Comparison of ILWAS, MAGIC, and ETD Watershed Acidification Models 2. Monte Carlo Analysis Under Regional Variability, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 27, No. 10, pp. 2591-2603, 1991
- 31 B. J. COSBY, G. M. HORNBERGER AND J. N. GALLOWAY: Modeling the Effects of Acid Deposition: Assessment of a Lumped Parameter Model of Soil Water and Streamwater Chemistry, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 21, No. 1, pp. 51-63, 1985
- 32 D. A. Wentz and W. J. Rose: Interrelationships among Hydrologic-Budget Components of a Northern Wisconsin Seepage Lake and Implications for Acid-Deposition Modeling, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 18, pp. 147-155, 1989
- 33 B. J. COSBY, R. F. WRIGHT, G. M. HORNBERGER AND J. N. GALLOWAY: Modeling the Effects of Acid Deposition: Estimation of Long-Term Water Quality Responses in a Forested Catchment, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 21, No. 11, pp. 1591-1601, 1985

## 4 集水域土壌と底泥による酸性物質の中和ならびに消費機構

### 4-1 結論

第3章では高山湖沼としての乗鞍岳湖沼群に適用可能な水質予測モデルの基本的フレームについて検討を行い、湖沼に対する酸性物質の供給プロセスや、集水域土壌や湖沼内における塩基性物質の供給による酸の中和、あるいは生物学的な酸性物質の消費プロセスの重要性について論じた。乗鞍岳湖沼群は、酸の供給プロセスにおいては、集水域面積が小さく湖面に直接沈着する降雨の割合が多いという特徴を有し、このような湖沼では集水域土壌の有する酸に対する緩衝作用を受けにくく、酸性雨に対して感受性が高いと考えられている<sup>1,2</sup>。また、これらの湖沼では水面標高が2,700mと高いことから気温が低く、集水域における植生が乏しいなど高山湖沼特有の性質を有していることから土壌層が薄く、塩基性物質の供給による酸の中和プロセスが有効に機能していない可能性が高く、第2章で論じたように極めてイオン濃度が低く、低アルカリ度、低pHの水質を形成しているものと予想される。一方、生物学的な酸性物質の消費プロセスは、物理化学的なプロセスがその中和容量に限界が存在するのに対し、生物学的反応に必要な基質が供給される限り継続可能なプロセスであるため、酸性雨によって酸性物質が長期的に供給され続ける事を想定して湖沼の酸性化の有無を論じる際には極めて重要なプロセスである<sup>3</sup>。しかしながら乗鞍岳湖沼群では水温が低いため生物活性が低く、生物学的な酸性物質の消費プロセスも有効に機能していないことが予想される。

本章においては、このように酸性雨に対して極めて感受性が高いと考えられる乗鞍岳湖沼群における集水域土壌あるいは湖沼内における酸性雨に対する緩衝能力を評価することを目的として、まず、物理化学的な塩基性物質の供給による酸の中和能力の指標となる集水域土壌ならびに湖沼の底泥の陽イオン交換能力を測定した。また、塩基性物質の供給による酸の中和プロセスや生物学的な酸性物質の消費プロセスによる湖沼内の酸に対する総合的な緩衝能力を評価する目的で *microcosms* を作成し、酸を添加した後の各プロセスの中和能力を測定した。さらに、実際の湖沼において底泥中における各プロセスの中和能力を評価する目的で、底泥中の間隙水に含まれるイオン成分を深度方向別に測定した。

### 4-2 既往の研究

#### 4-2-1 中和プロセス

酸性雨により集水域土壌や湖沼に負荷される酸性物質を中和するプロセスとしては

- 1) 集水域土壌や底泥による陽イオン交換

- 2) 集水域内の母岩の風化に伴う塩基性物質の供給

- 3) 生物学的な酸性物質の消費

などが考えられており、各プロセスについて反応を表4-1にまとめた<sup>4</sup>。

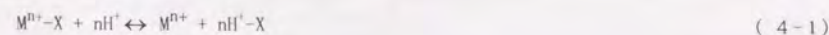
集水域土壌や底泥による陽イオン交換は表4-1の(4-1)式の反応により水素イオンが除去されるプロセスであり、可逆反応である。陽イオン交換能力は土壌や底泥粒子表面上の交換性陽イオン量によって決定され、容量に限界がある。

集水域内の母岩の風化のプロセスをナトリウム長石がカオリナイトに風化する反応を例に(4-2)式に示す。風化に伴い水素イオンが消費され、等量のナトリウムイオンが放出される。母岩の量は極めて大きく容量の制限は無いと考えられ、母岩の風化による酸性物質の中和の寄与は風化速度により決定づけられる。

生物学的な酸性物質の消費は硝酸イオンの同化、脱窒、硫酸イオンの還元が主なプロセスと考えられている。降雨によりもたらされた硝酸イオンは光合成により(4-3)式の反応により有機物として生体内に同化されたり、(4-4)式の脱窒反応により窒素ガスに変換され、結果的に硝酸イオンと等量の水素イオンを消費する。一方、降雨によりもたらされた硫酸イオンは(4-5)式の反応により還元されて、硫化水素を生成し大気に放出されたり、あるいは

表4-1 湖沼の集水域土壌や底泥による酸の中和プロセス

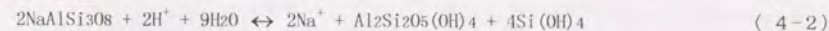
#### 陽イオン交換



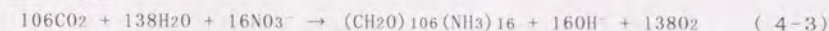
$M^{n+}$ : n 価の交換性陽イオン

X: 底泥あるいは土壌鉱物

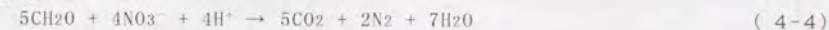
#### 母岩の風化



#### 硝酸の同化

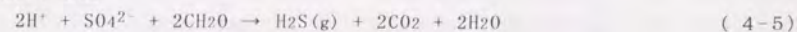


#### 脱窒

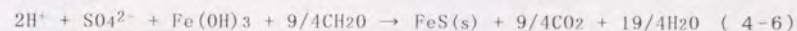


#### 硫酸還元

H<sub>2</sub>S の生成



FeS の沈殿



(4-6)式の反応により硫化鉄を生成したり、有機硫黄化合物となることによって結果的に硫酸イオンが湖水から除去される<sup>5,6</sup>。これらの生物学的中和プロセスは生物反応に必要な基質が供給され続ける限り継続可能であることから、酸性雨による長期的な影響を論じる際には極めて重要なプロセスである。

#### 4-2-2 各プロセスの寄与

降雨によりもたらされる酸性物質の中和に関わる各プロセスの寄与を把握することは湖沼の酸性化を予測する上で重要である。これまでも湖沼内における各プロセスの寄与を実験室内あるいは実際のいくつかの湖沼中において推定した例が報告されており、主要な結果について表4-2にまとめた。

表4-2 既存の研究による中和プロセス

調査者	対象湖沼	実験方法	主要な中和プロセス
Baker et al. <sup>4</sup>	McCloud lake, Florida	microcosms, 硫酸添加	Ca/Mg 陽イオン交換 60% 硫酸還元 25-40%
Cook et al. <sup>5</sup>	ELA223	フィールド、硫酸添加	Ca/Mg 陽イオン交換 19% 硫酸還元 85%
Schindler et al. <sup>7</sup>	ELA239	フィールド、酸添加無し	陽イオン交換 39% 硫酸還元 53% 脱窒 26%
Oliver and Kelso <sup>8</sup>	Headwater lakes, Ontario	実験室内、硫酸添加	陽イオン交換
Rudd et al. <sup>6</sup>	Southern Norway Adirondack Lakes, New York ELA302S	フィールド、酸添加無し フィールド、酸添加無し フィールド、硫酸添加	硫酸還元
Kerry and Rudd <sup>9</sup>	ELA114 ELA223 ELA302N, ELA302S	実験室内、硫酸添加 フィールド、硫酸添加	硫酸還元
D. A. Bruns et al. <sup>10</sup>	Rocky Mountain Lake	microcosms, 硫酸添加	陽イオン交換 32-91% 硫酸還元 0-15% 脱窒 56%-61%

表4-2に示されている様に中和プロセスは生物学的な脱窒や硫酸還元が主体であるという結果と、陽イオン交換が主体であるという両方の結果が得られており、対象湖沼毎に異なっている。酸の添加の有無や実験方法などの差異が原因のひとつであると考えられるが、この

中のいくつかの湖沼は乗鞍岳湖沼群のような貧栄養湖ではなく腐植栄養湖であるとの指摘もあり、各湖沼の湖沼型による差異も大きいものと考えられる<sup>11,12</sup>。ただし、母岩の風化による中和が主体である場合はみられず、湖沼内部においては風化による中和作用は寄与が少ないものと考えられる。従って本章では、乗鞍岳湖沼群やその他のいくつかの湖沼型の異なる湖沼を対象として、湖沼内の母岩の風化を除く陽イオン交換を中心とした塩基性物質の供給による酸の中和プロセスと、生物学的な酸性物質消費プロセスを評価した。

#### 4-3 陽イオン交換能力

##### 4-3-1 対象とした湖沼

集水域土壌や湖沼の底泥による陽イオン交換能力を評価するために、湖沼の底泥と集水域内の表面土壌を採取し、交換性陽イオン量を測定した。対象とした湖沼の諸元を表4-3に示す。乗鞍岳山頂付近の湖沼群では鶴ヶ池、五ノ池、不消池、権現池を対象とし、また、それらと同様に高山に位置する貧栄養湖として、長野県の鷺羽池、白馬大池、富山県のみくりが池も対象とした。通常の湖沼としては中栄養湖の縄ヶ池、腐植栄養湖としては、乗鞍山麓の牛留池、新潟県の白池、福井県の刈込池、高山地にある腐植栄養湖としては岐阜県の双六池を対象とした。

##### 4-3-2 分析方法

各湖沼の集水域より土壌試料、ならびに湖底より底泥を採取し、交換性陽イオン量を分析した。土壌試料の採取は乗鞍岳山頂付近の湖沼群や鷺羽池、白馬大池、みくりが池、双六池では植生の無い任意の一地点を選び表層土を採取した。縄ヶ池、牛留池、白池、刈込池においては任意の一地点の表層の落葉を除いた下層の土壌を採取した。分析方法

表4-3 調査対象とした湖沼の諸元

湖沼名	湖沼型	所在地	水面標高	湖水 pH
鶴ヶ池	貧栄養湖	岐阜県乗鞍岳	2,700	5.3-5.7
不消池	貧栄養湖	岐阜県乗鞍岳	2,730	5.7-6.1
五ノ池	貧栄養湖	岐阜県乗鞍岳	2,690	5.5-5.8
権現池	貧栄養湖	岐阜県乗鞍岳	2,810	5.0-5.6
鷺羽池	貧栄養湖	長野県鷺羽岳	2,730	5.2
白馬大池	貧栄養湖	長野県白馬岳	2,379	5.2
みくりが池	貧栄養湖	富山県中新川郡立山町	2,404	5.2
縄ヶ池	中栄養湖	富山県城端町	800	7.1
牛留池	腐植栄養湖	岐阜県乗鞍岳山麓	1,590	5.4
白池	腐植栄養湖	新潟県糸魚川市	1,085	5.8-5.9
刈込池	腐植栄養湖	福井県大野市白山山麓	1,140	6.4
双六池	腐植栄養湖	岐阜県神岡町双六岳	2,530	4.9-5.4

は土壤標準分析・測定法<sup>13</sup>に従い、semimicro-schollenberger法を用いた。

### 4-3-3 結果

結果を表4-4に示す。高山湖沼に属する貧栄養湖は乗鞍岳山頂付近の湖沼群をはじめとし、いずれも集水域土壌と底泥の交換性陽イオン量が小さく、交換性カルシウムを通常の湖沼である縄ヶ池と比較すると百分の一あるいはそれ以下である。また、それらの湖沼の集水域土壌と底泥を比較すると鷺羽池を除き集水域土壌の交換性陽イオン量の方が小さく溶脱が進行している事がわかる。また、semimicro-schollenberger法による交換性陽イオン量はその土壌あるいは底泥の持つ最大の陽イオン交換能力を示すものであり、実際にはこれらの湖沼ではpHが酸性側に偏っていることから陽イオン交換は有効に機能していないものと考えられる。一方、腐植栄養湖である牛留池、白池、刈込池においては表2-6に示したように湖水中のイオン濃度は乗鞍岳山頂付近の湖沼群程度に小さかったが、交換性陽イオン量は比較的大きな値を示した。ただし、双六池は腐植栄養湖であるが交換性陽イオン量は極めて少なく、高山湖沼の特質を有している。水面標高と交換性陽イオン量の関係を調べてみると図4-1に示すように、水面標高が2,500m以上の湖沼では交換性陽イオン量が極めて

表4-4 各湖沼の集水域土壌と底泥の交換性陽イオン量

湖沼名	サンプル名	(μeq/100g)			
		Na	K	Ca	Mg
鶴ヶ池	集水域土壌	7	34	91	8
	底泥	9	39	160	19
不消池	集水域土壌	3	61	39	23
	底泥	11	42	220	34
五ノ池	集水域土壌	2	17	10	0
	底泥	6	36	52	12
権現池	集水域土壌	29	100	50	5
	底泥	12	58	80	6
鷺羽池	集水域土壌	3	39	48	20
	底泥	3	22	26	10
白馬大池	集水域土壌	5	51	72	33
	底泥	8	56	80	54
みくりが池	集水域土壌	5	35	25	6
	底泥	15	99	119	21
縄ヶ池	集水域土壌	270	840	16000	5200
	底泥	300	320	22000	3900
牛留池	集水域土壌	3	459	11000	1400
	底泥	64	151	3600	210
白池	集水域土壌	45	382	5366	5911
	底泥	34	88	1067	229
刈込池	集水域土壌	57	635	958	762
	底泥	102	233	9459	1584
双六池	集水域土壌	9	63	33	36
	底泥	5	24	20	13

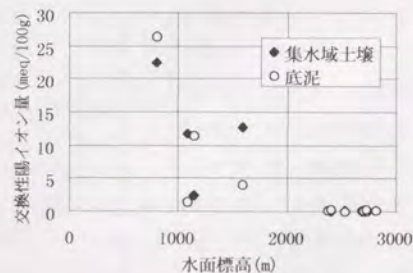


図4-1 水面標高と交換性陽イオン量の関係

少なくなっており、この様な寒冷地では風化速度が遅く新たな塩基性物質が供給されないため、交換性陽イオンが溶脱してしまったものと考えられる。

### 4-4 *microcosms* を用いた酸性物質の中和能力と消費能力の推定

湖沼内に負荷された酸性物質に対する中和能力あるいは消費能力の寄与を評価し、酸性雨に対する耐性を比較することを目的とし、実験室内で湖沼型の異なる3種類の湖沼について *microcosms* を作成し、酸を添加した上でその中和に関わるイオン成分の変化を経時的に調べた。

#### 4-4-1 実験方法

対象とした湖沼は、高山に位置する貧栄養湖としては乗鞍岳の鶴ヶ池、酸性腐植栄養湖としては福井県の刈込池、通常の中栄養湖としては富山県の縄ヶ池の3湖沼であり、諸元を表4-5に示す<sup>14, 15, 16</sup>。

表4-5 *microcosms* を作成した各湖沼の諸元

湖沼名	鶴ヶ池	刈込池	縄ヶ池
湖沼型	貧栄養湖	腐植栄養湖	中栄養湖
位置	岐阜県乗鞍岳	福井県大野市 白山国立公園	富山県城端町
標高(m)	2,700	1,140	800
pH	5.3-5.7	6.4	7.1
EC(μ S/cm)	4.5-6.9	13	59
アルカリ度(μ eq/l)	1-7	30	410
表層水のDO(mg/l)	9.4 (8月)	8.2 (10月)	8.3 (8月)
底泥の交換性 (Ca+Mg) (μ eq/100g)	179	11,000	25,900

*microcosms* は各湖沼につき酸のみを添加するものと、生物活性を抑制するためのクロロホルム<sup>4</sup>と酸の両方を添加するもの2種類を作成した。

鶴ヶ池と縄ヶ池に関する *microcosms* では各湖沼から採取した底泥を湿重量で1kgずつ、刈込池に関する *microcosms* では0.5kgずつの底泥を5Lの容量のポリエチレン製広口ビン2個に入れ、各湖沼から採水した湖水を4Lずつ加えた。一方の *microcosms* にはのみクロロホルムを添加し、濁度成分が沈殿するまで1昼夜放置した後、それぞれの *microcosms* に酸を投入して実験を開始した。*microcosms* は20℃に保ち、白色蛍光灯を用い、水面位置での照度3,500lxにて12時間の明条件、12時間の暗条件を繰り返して約3週間培養した。*microcosms* の口は大気開放とし、一日数回テフロン棒で底泥を巻き上げない様に表層水を攪拌することにより好氣的条件を保つようにした。

投入した酸は硫酸と硝酸で、当量比を日本の降雨の平均的な組成である2:1<sup>17</sup>とし、酸の総量は *microcosms* のpHが4.5となるように調整した。酸添加後約1週間でpHが回復したため、さらに酸を添加することを合計3回繰返し、回復過程における各イオン成分の濃度変化

を調べた。培養開始後の酸投入のスケジュールと酸の添加量を表4-6に示す。

表4-6 培養開始後の酸添加のスケジュールと酸添加量 ●: 酸の添加 △: 培養の終了

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
microcosms	(DAYS)																											
鶴ヶ池	●(40)																											
刈込池	●(51)																											
縄ヶ池	●(550)																											

( ): 投入した酸の microcosms 中の濃度 (μ eq/l)

#### 4-4-2 水素イオン濃度の経時変化

鶴ヶ池、刈込池ならびに縄ヶ池に関して、それぞれ酸のみを添加した microcosms と酸とクロロホルムを添加した microcosms の両者について pH の測定値より求めた水素イオン濃度の経時変化を図4-2～図4-4に示す。図中の NOR は酸のみを添加した microcosms の意であり、CHL は酸とクロロホルムを添加した

microcosms の意である。酸の添加に伴い水素イオン濃度が増加したが、その後徐々に中和が行われ、表4-6のスケジュールに示した様に1週間後には2回目の酸を投入し、さらに1週間後に3回目の酸を投入した。縄ヶ池の酸のみを添加した microcosms においては3回目の酸添加時に酸が過剰に入ったため、pH が4.0まで低下し、水素イオン濃度としては100 μ eq/lに達したが、1週間後にはやはり完全に回復した。このように各 microcosms において約1週間程度で中和が行われたが、特に刈込池で顕著に見られるように、クロロホルムを添加した microcosms では酸のみを添加した microcosms に比較して水素イオン濃度の減少が遅く、中和が抑制されていた。

#### 4-4-3 溶存イオンの濃度変化

また、各 microcosms のカルシウムイオン、

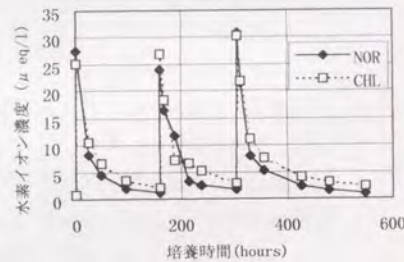


図4-2 鶴ヶ池における水素イオン濃度の変化

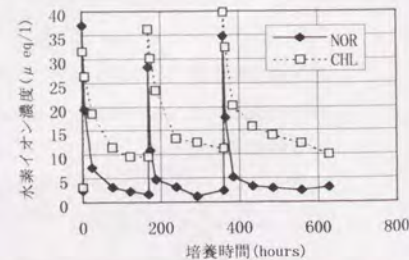


図4-3 刈込池における水素イオン濃度の変化

硝酸イオンおよび硫酸イオン濃度の変化を図4-5～図4-7に示す。すべての

microcosms において、酸添加1時間後の硫酸イオンおよび硝酸イオンの増加量は、硫酸や硝酸を添加した量と等しく、硫酸イオンおよび硝酸イオンの底泥への吸着や陰イオン交換はみられなかった。

鶴ヶ池においては硫酸イオン濃度の経時的変化は少なく、また、

クロロホルム添加の有無による差異もほとんどみられなかったことから、生物学的な硫酸還元は起きていなかったと考えられる。硝酸イオン濃度は酸のみを添加した

microcosms においては次第に減少するが、クロロホルムを添加した microcosms では減少しなかったことから、酸のみを添加した microcosms においては生物学的な脱窒が起きたが、クロロホルムを添加した

microcosms では生物

活動が抑制され、脱窒が起きなかったものと考えられる。microcosms の湖水部分は好氣的条件を保っていたが、湖水が好氣的条件下にあっても、生物学的な脱窒あるいは硫酸還元は底泥中では容易に起きる

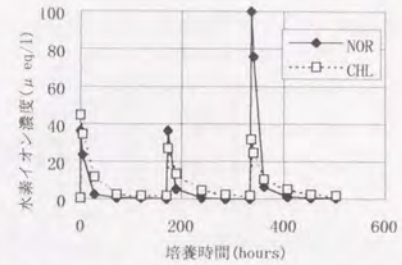


図4-4 縄ヶ池における水素イオン濃度の変化

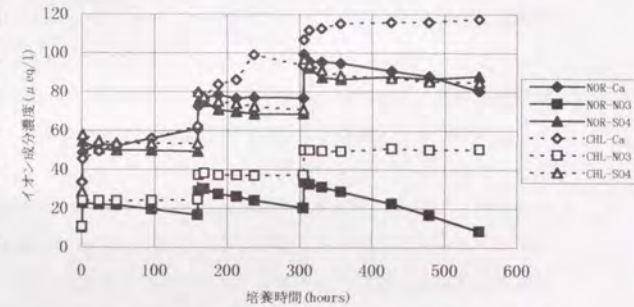


図4-5 鶴ヶ池 microcosms のイオン成分濃度の変化

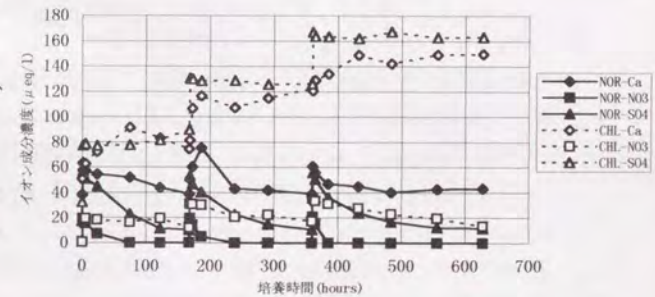


図4-6 刈込池 microcosms のイオン成分濃度の変化



ことが示されてお  
り<sup>9,18,19</sup>、本実験に  
おいても底泥中で脱  
窒が起きていたもの  
と考えられる。カル  
シウムイオンはクロ  
ロホルムを添加した  
*microcosms* では次第  
に増加し、陽イオン  
交換による中和を  
行っているのに対し、

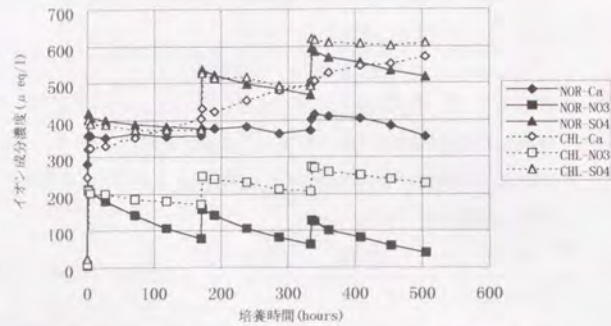


図4-7 縄ヶ池 *microcosms* のイオン成分濃度の変化

酸のみを添加した *microcosms* においては酸を添加した直後に増加するが、その後はむしろ減少する傾向にあり、脱窒による酸性物質消費プロセスが陽イオン交換による酸中和プロセスにとってかわっているように見える。

刈込池では酸のみを添加した *microcosms* においては硫酸イオンと硝酸イオンの減少が顕著であったが、クロロホルムを添加するとそれらのイオンの減少が抑制されていることから、生物学的な脱窒と硫酸還元が起きていたことがわかる。カルシウムイオンは縄ヶ池同様にクロロホルムを添加した *microcosms* では次第に増加し、陽イオン交換による中和を行っているのに対し、酸のみを添加した *microcosms* においては硫酸イオンや硝酸イオンの減少に伴いカルシウムイオンも減少し、脱窒や硫酸還元による酸性物質消費プロセスが陽イオン交換による中和プロセスにとってかわっている。

縄ヶ池においては湖水のアルカリ度が大きく、1回目に添加した酸の量は、他の2湖沼に比較して10倍以上必要であったため、硫酸イオンと硝酸イオン濃度が高いレベルとなっているが、酸のみを添加した *microcosms* においては脱窒と硫酸還元により徐々に濃度は低下した。一方、クロロホルムを添加した *microcosms* では硫酸イオンと硝酸イオンの減少が抑制された。カルシウムイオンはクロロホルムを添加した *microcosms* では次第に増加し、陽イオン交換による中和を行っているのに対し、酸のみを添加した *microcosms* においては酸を添加した直後には増加したが、その後はむしろ減少する傾向にあり、脱窒や硫酸還元による酸性物質消費プロセスが陽イオン交換による中和プロセスにとってかわっている。

#### 4-4-4 脱窒速度と硫酸還元速度

酸のみを添加した各 *microcosms* においては生物学的な脱窒や硫酸還元による酸性物質の消

費が起きていたが、各湖沼毎の脱窒や硫酸還元能力を比較する目的で、単位湖底面積当りの脱窒速度  $DV_n$  および硫酸還元速度  $DV_s$  を求めた。結果を表4-7に示す。値は各実験期間を通じての平均値であるが、刈込池の脱窒速度に関しては酸投入後約24時間で硝酸イオン

表4-7 *microcosms* における脱窒速度硫酸還元速度の比較

湖沼名	脱窒速度 $DV_n$ ( $\mu$ eq/ $m^2$ /day)	硫酸還元速度 $DV_s$ ( $\mu$ eq/ $m^2$ /day)
縄ヶ池	270	—
刈込池	3,100	240
縄ヶ池	2,700	1,500

濃度がほぼ0にまで低下したため、酸添加後約24時間までの平均速度を示している。縄ヶ池の脱窒速度は他の2湖沼に比較して1/10程度である。刈込池は溶存イオン成分に乏しくアルカリ度も小さな湖沼であるが、脱窒による酸性物質消費能力は縄ヶ池と同程度であった。硫酸還元速度は縄ヶ池では刈込池の6倍ほどの速度であった。

一方、実際の縄ヶ池では流入河川と流出河川が存在し、地下水の流入や湖底からの流出はほとんど無いものと考えられており<sup>20</sup>、また、湖面に直接沈着する降雨量は無視できる程度である<sup>16</sup>ことから、次式により脱窒量  $D_n$  や硫酸還元量  $D_s$  を直接求めることが出来る。

$$D = Fin \cdot Cin - Fout \cdot Cout \quad (4-7)$$

$D$ : 脱窒、硫酸還元量

$Fin$ : 流入水量

$Fout$ : 流出水量

$Cin$ : 流入水中の硝酸、硫酸イオン濃度

$Cout$ : 流出水中の硝酸、硫酸イオン濃度

また水温  $10^\circ\text{C}$  の上昇につき反応速度が2倍に上昇するものとする<sup>21</sup>、*microcosms* の培養温度の  $20^\circ\text{C}$  に水温換算した脱窒量  $D_n(20^\circ\text{C})$  や硫酸還元量  $D_s(20^\circ\text{C})$  は次式で得ることができる。

$$D(20^\circ\text{C}) = D \cdot 2^{(20-t)/10} \quad (4-8)$$

$t$ : 湖底の水温

縄ヶ池では流入水量と流出水量が均衡しており、 $Fin=Fout=0.03\text{m}^3/\text{sec}$  であり<sup>16</sup>、 $Cin, Cout$  に1992年8月から1994年11月の間に行った5回の調査の平均値を用いると縄ヶ池では

$$D_n(20^\circ\text{C}) = 72 \text{ eq/day}$$

$$D_s(20^\circ\text{C}) = 31 \text{ eq/day}$$

これを湖底面積  $21,700\text{m}^2$  を用いて<sup>20</sup>単位面積あたりの脱窒速度  $DV_n(20^\circ\text{C})$ 、硫酸還元速度  $DV_s(20^\circ\text{C})$  に換算すると

$$DV_n(20^\circ\text{C}) = 3,300 \mu \text{ eq}/\text{l}/\text{m}^2/\text{day}$$

$$DV_s(20^\circ\text{C}) = 1,400 \mu \text{ eq}/\text{l}/\text{m}^2/\text{day}$$

が得られ、*microcosms* による結果とほぼ一致した。

鶴ヶ池に関しては4-5節で検討を行うが、底泥間隙水中の硝酸イオン濃度の深度方向の濃度勾配から水温が14.5℃の時に  $DV_n=230 \mu \text{ eq/m}^2/\text{day}$  が得られており、20℃に水温換算を行うと  $DV_n(20^\circ\text{C})=340 \mu \text{ eq/m}^2/\text{day}$  となり、*microcosms* による結果とほぼ一致した。

#### 4-4-5 寄与率

*microcosms* を用いた本実験においても、底泥による陽イオン交換や生物学的な脱窒や硫酸還元によって酸の中和が行われていたが、それらのプロセスの中和に対する寄与が、各湖沼毎に異なり、また同一湖沼でも酸を添加してからの時間により変化することが判明した。そこで、これらの中和プロセスの寄与をより明確にするために、各イオン成分の増減が酸の中和に寄与した割合を示す寄与率を定義した。

陽イオンの寄与率は、添加した酸の量に対する各イオン濃度の増加量、陰イオンの寄与率は添加した酸の量に対する各イオン濃度の減少量として定義した。従って、各陽イオン成分ならびに各陰イオン成分の寄与率  $B_c$  および  $B_a$  は以下の式で表わされる。

$$B_{ci} = \Delta C_{ci} / A \times 100 \quad (4-9)$$

$$B_{aj} = \Delta C_{aj} / A \times 100 \quad (4-10)$$

$B_{ci}$ : 陽イオン成分  $i$  の寄与率 (%)

$B_{aj}$ : 陰イオン成分  $j$  の寄与率 (%)

$\Delta C_{ci}$ : 酸を添加する直前の濃度と比較した陽イオン成分  $i$  の濃度増加量 ( $\mu \text{ eq/l}$ )

$\Delta C_{aj}$ : 酸を添加した直後の濃度と比較した陰イオン成分  $j$  の濃度減少量 ( $\mu \text{ eq/l}$ )

$A$ : 添加した酸の *microcosms* 中の濃度 ( $\mu \text{ eq/l}$ )

以下にそれぞれの *microcosms* に関し、寄与率を解析した。

鶴ヶ池、刈込池および縄ヶ池に関してカルシウムイオン、硝酸イオンならびに硫酸イオンの寄与率の経時変化を図4-8～図4-10に示す。カルシウムイオンによる酸の中和に対する寄与率は陽イオン交換による寄与を示し、硝酸イオンならびに硫酸イオンによる寄与率は生物学的な脱窒ならびに硫酸還元による寄与を示す。鶴ヶ池では3回の酸添加直後はカルシウムによる陽イオン交換が行われるが、時間の経過とともに脱窒による寄与が大きくなっていく。特に3

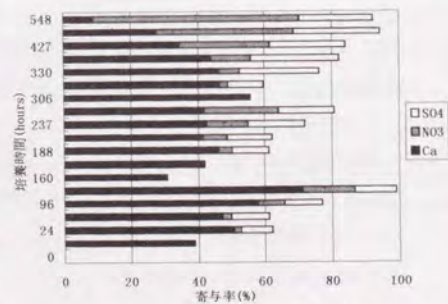


図4-8 鶴ヶ池寄与率の変化

回目の酸を添加した後では脱窒による寄与が急速に増加している。これは図4-5にも示されているように、3回目に添加した硝酸イオンのみならず、3回目の酸を添加する直前まで残存していた硝酸イオンも脱窒されたため、寄与率が大きくなったものである。一方、カルシウムによる寄与率は脱窒による寄与率が増加するのに伴って減少しており、これは脱窒による酸性物質消費プロセスが酸添加直後に中和の大部分を占めていた陽イオン交換にとつかわったことを示している。

刈込池は酸投入直後から脱窒が開始され、ほぼ24時間で *microcosms* 中の硝酸イオンは0に近くなる。添加した酸は硫酸：硝酸=2:1であったので脱窒の寄与率は最大値としては33%であり、その値で留まっている。実際の湖水中でも1994年10月25日の硝酸イオンは  $0.5 \mu \text{ eq/l}$  と非常に低い濃度であった。硫酸還元も酸添加直後より起きており、特に硝酸イオン濃度が0になった後には硫酸還元による寄与率の増加が著しい。一方、カルシウムによる陽イオン交換の寄与率は減少し、脱窒や硫酸還元がそれにとつかわっている。なお、100%を超える寄与率を示しているのは硫酸還元が添加した硫酸イオン量以上に行われ、*microcosms* の湖水中の硫酸イオン濃度が酸添加以前から湖水に含まれていた濃度以下になったことを示している。

縄ヶ池は湖水中のアルカリ度が大きく1回目に添加した酸の量は他の10倍以上であった。従って中和能力としては非常に大きいものの、各プロセスの寄与率は低い水準で推移している。2回目の酸投入以降において脱窒の寄与率が33%を超える場合が見られるが、これは酸投入1回目にpHを4.5まで低下させるために2回目、3回目に比較して多量の酸を添加したため、2回目の酸投入時点までに硝酸イオン濃度が0にまで低下しなかった。従ってその残存した硝酸イオンの脱窒が2回目、3回目に酸を添加した後も継続したためである。硫酸還元の寄

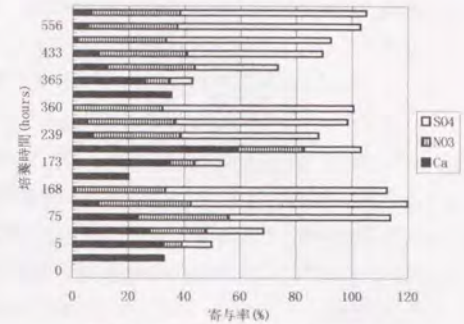


図4-9 刈込池寄与率の変化

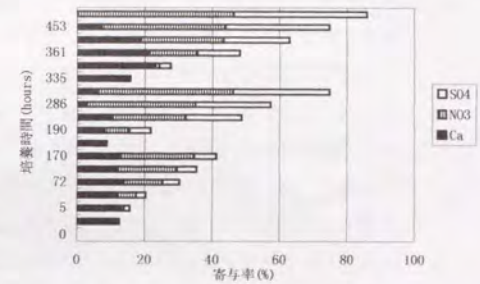


図4-10 縄ヶ池寄与率の変化

与率は酸を添加して1週間後で5~40%程度であった。縄ヶ池においても脱窒や硫酸還元がカルシウムによる陽イオン交換にとってかわる現象がみられる。

このように酸性物質の中和に関する寄与率を定義し、各中和プロセスの寄与率の経時的な変化を示すことにより、各湖沼で見られた脱窒あるいは硫酸還元がカルシウムによる陽イオン交換にとってかわる現象がより明確になった。すなわちこの現象は、各湖沼に急激な酸性物質の負荷があった場合に、まず反応速度の速い物理化学的な中和プロセスである陽イオン交換が底泥との間で行われ水素イオンを消費しpHを回復するが、その後生物学的なプロセスである脱窒や硫酸還元が徐々に行われ酸性物質が消費されると、底泥との陽イオン交換により溶出していたカルシウムイオンなどの陽イオンは底泥の水素イオンと再びイオン交換を行い、底泥の陽イオン交換能力を再生するという、物理化学的な中和プロセスと生物学的な中和プロセスがリンクした巧妙な中和プロセスであり、またそれぞれのプロセスの寄与が時々刻々と変化するダイナミックなプロセスである<sup>22</sup>。

湖沼型の違いによる酸性物質の中和プロセスの差異は次の様にまとめることができる。鶴ヶ池のように高山に位置する貧栄養湖では、生物学的な脱窒や硫酸還元が遅く陽イオン交換が中和の主役となるが、底泥の陽イオン交換能力は絶対量に乏しく、酸性雨に対しては極めて弱い湖沼であるものと考えられる。刈込池のような腐植栄養湖では湖水のアルカリ度は小さいものの、陽イオン交換能力や生物学的な酸性物質消費能力が大きく、急激なpHの低下には陽イオン交換で対処し、その後生物学的な中和プロセスによって酸性物質を消費し、陽イオン交換能力を再生するというプロセスが機能しており、酸性雨に対しては比較的耐性大きいものと考えられる。縄ヶ池のような通常の湖沼では、腐植栄養湖のようなプロセスに加え、湖水のアルカリ度(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)がpHの低下を妨げるため、酸性雨に対しては非常に耐性大きいものと考えられる。

これらのことから表4-2に示された既存の研究による中和プロセスが対象湖沼毎に異なっている原因として、中和プロセスは生物学的な酸性物質消費プロセスと物理化学的な中和プロセスの寄与が時々刻々と変化するダイナミックなプロセスであるという視点と、湖沼型による各中和プロセスの能力の差異が大きいという視点の欠如があげられる。

#### 4-5 底泥による酸性物質の中和能力と消費能力の推定

前節までは集水域土壌や底泥の持つ陽イオン交換能力ならびに *microcosms* を用いた培養実験を通して、各湖沼の中和プロセスの能力や寄与について論じてきた。本節では実際の湖沼において、底泥中における陽イオン交換や生物学的な酸性物質消費プロセスが湖水の水質に

与える影響を評価することを目的とし、底泥中の間隙水中に含まれるイオン成分の深度方向の分布を求め、拡散によるイオン成分の移動について解析を行う。

#### 4-5-1 底泥間隙水サンプラー

底泥中の間隙水を底泥の深度別に採取し、イオン成分の分布を解析することによって、各中和プロセスが底泥中のどの深度で起きているかを明らかにし、また、イオン成分の底泥の深度方向の濃度勾配より底泥中から湖水への拡散量を推算することによって、湖水の水質に与える影響を評価することが可能になる。底泥中の間隙水を底泥の深度別に採取するためにはHessleinの提唱した<sup>23</sup>間隙水サンプラーに類似のサンプラーを用いた。間隙水サンプラーの構造を図4-1-1に示す。内部は10の部屋に分割されており、その各部屋の側面には3mmφの穴をあけたプレート2枚を重ねて設置、その間にメンブランフィルターを挟みこんだ構造になっている。

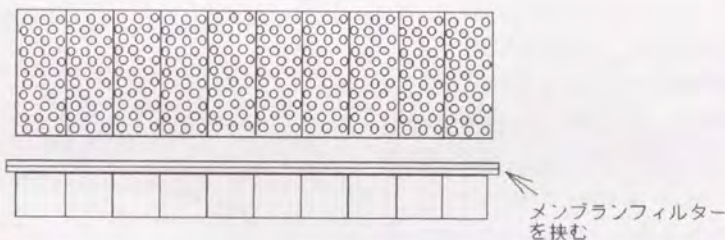


図4-1-1 底泥間隙水サンプラーの構造

これを湖沼の底泥中に挿入すると、メンブランフィルターを通じて外部のイオン成分がサンプラー内部の無酸素水中に拡散し、一定の時間が経過した後はサンプラー内外のイオン成分濃度が平衡に達する。その後、サンプラーの回収を行い内部に拡散してきたイオン成分を分析することで底泥中の間隙水のイオン成分が深度別に得られるものである。大きさは60mm(W)\*200mm(L)\*10mm(H)であり、深度方向に2cm刻みでサンプルが得られるようになっている。サンプラーはアクリル樹脂で製作することによりサンプラー自体からのイオン成分の溶出が無いように配慮した。

#### 4-5-2 実験方法

対象とした湖沼は、乗鞍岳山頂付近の湖沼群の鶴ヶ池、ならびに権現池、通常の中栄養湖の縄ヶ池であり、実験期間と水温を表4-8に示した。底泥間隙水サンプラーを図4-1-2に

示すように各湖沼の底泥中に挿入し、底泥の間隙水とサンプラー内部のイオン交換水との間でイオン交換を行わせるために約1週間放置した後回収し、各部屋のイオン成分を分析した。底泥中の嫌気状態に影響を与えないようにするため底泥に挿入前のサンプラー内部の溶存酸素を以下の方法により極力排除した。

サンプラー内部には高純度窒素で脱気を行ったイオン交換水を満たし、メンブランフィルターを挟んだ後、サンプラー全体を高純度窒素で脱気を行ったイオン交換水を満たした容器中に沈め、さらにその容器の上部気体部分に高純度窒素を通じ、酸素分圧を極力小さく保った状態で3日間放置した。サンプラーを湖底に設置する際には前述の容器にサンプラーを封入したまま運搬を行った上、湖底近くの湖水中で容器を開封しサンプラーを取り出し、直ちに底泥に挿入した。

#### 4-5-3 水素イオン濃度の分布

鶴ヶ池ならびに権現池の水素イオンの濃度分布を図4-13ならびに図4-14に示す。深度の座標は湖底面を0とし、湖水面方向すなわち上方を正にとった。いずれの湖沼でも水素イオン濃度は底泥中の比較的浅い領域での減少が顕著であり、その部位で酸の中和が起きていることを示している。鶴ヶ池に関しては湖水も底泥の間隙水もいずれもpHは7以上で水素イオン濃度としては0.1

表4-8 底泥間隙水サンプラーの設置時期と水温

湖沼名	湖沼型	実験期間 (1994年)	水温
鶴ヶ池	貧栄養湖	9月12日 - 9月20日	15°C-14°C
権現池	貧栄養湖	9月12日 - 9月20日	16°C-8°C
縄ヶ池	中栄養湖	11月24日 - 1月21日	8°C

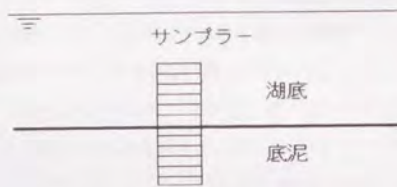


図4-12 底泥間隙水サンプラーの設置方法

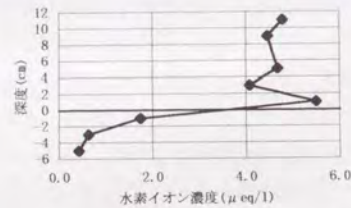


図4-13 鶴ヶ池の水素イオン濃度分布

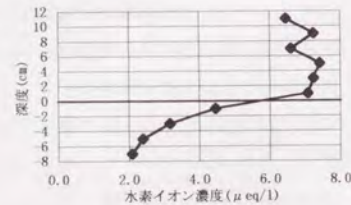


図4-14 権現池の水素イオン濃度分布

$\mu$  eq/l 以下であった。

#### 4-5-4 陽イオン濃度の分布

鶴ヶ池、権現池ならびに縄ヶ池の陽イオンの濃度分布をそれぞれ図4-15~図4-17に示す。鶴ヶ池や権現池ではアンモニウムイオン以外の各陽イオン成分が底泥の間隙水中で増加しており、底泥中で陽イオン交

換または鉱物の風化が起きていることを示している。またこれらのイオンの増加は前述の水素イオン濃度の減少に対応している。一方、縄ヶ池ではカルシウムイオンとマグネシウムイオンの増加が著しく、-9cmの位置ではそれぞれ2,100  $\mu$  eq/l、660  $\mu$  eq/lに達した。また両イオンの濃度勾配は湖水側においてもみられ、湖水にこれらのイオンを供給しているものと考えられる。

#### 4-5-5 陰イオンの濃度分布

鶴ヶ池、権現池ならびに縄ヶ池の陰イオンの濃度分布を図4-18~図4-20に示す。ただしアルカリ度は直接に測定した値ではなく、陽イオンと陰イオンのバランスから(4-11)式を用いて算出した値を用いたが、各湖沼とも2-8-4項で述べたように各湖沼の湖水のイオンバランスはとれており、腐植質の影響を受けていないため十分な精度を有しているものと考えられる。

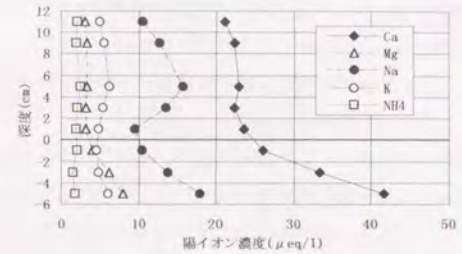


図4-15 鶴ヶ池の陽イオン濃度分布

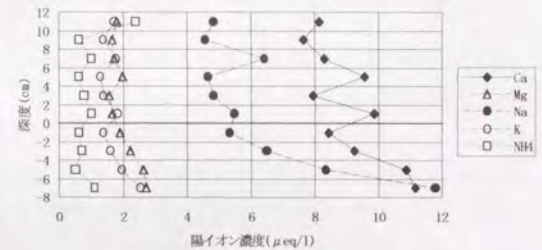


図4-16 権現池の陽イオン濃度分布

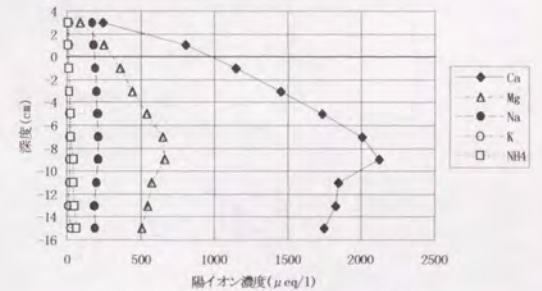


図4-17 縄ヶ池の陽イオン濃度分布

$$ALK = \sum \text{Cations} - \sum \text{Anions}$$

ALK : アルカリ度

Cations :  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$

Anions :  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$

( 4-1 1 )

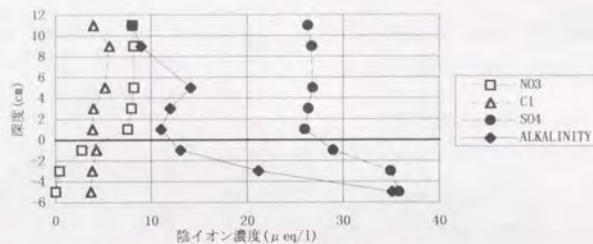


図 4-1 8 鶴ヶ池の陰イオン濃度分布

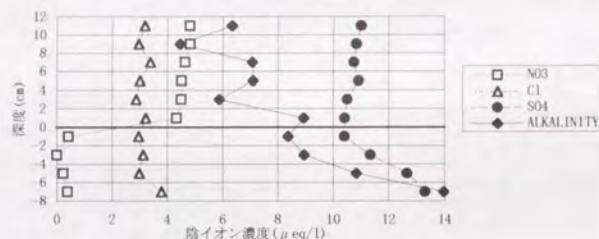


図 4-1 9 権現池の陰イオン濃度分布

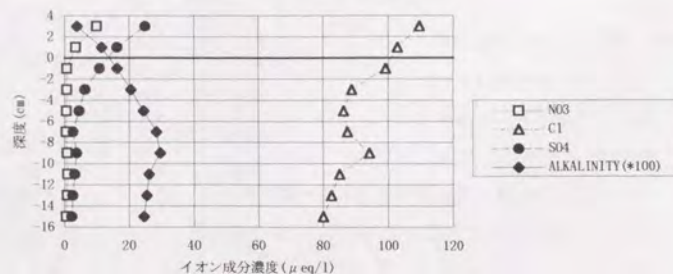


図 4-2 0 鶴ヶ池の陰イオン濃度分布

いずれの湖沼でも+1cmから-3cmの深度で硝酸イオン濃度がほぼ0になり、底泥中で脱窒が起きていることを示している。縄ヶ池は湖底付近の湖水中の溶存酸素が0に近く<sup>20</sup>嫌気状態であることから湖底での脱窒は容易に起きるものと考えられるが、鶴ヶ池や権現池では湖底まで溶存酸素はほぼ飽和状態にある<sup>14</sup>にもかかわらず脱窒は底泥中の極めて深度の浅い部位で起きている。硫酸イオンは縄ヶ池では底泥中での減少が見られるが、鶴ヶ池や権現池では逆に若干増加しており、硫酸還元は縄ヶ池のみで起きていた。アルカリ度は縄ヶ池で底泥の間隙水中で増加が著しく-9cmで2,900  $\mu$  eq/lにも達し、カルシウムイオンやマグネシウムイオンの増加によってアルカリ度が生産された形になっている。鶴ヶ池や権現池でも陽イオンの増加や脱窒による硝酸イオンの減少に伴い、底泥の間隙水中ではアルカリ度が増加している。

#### 4-5-6 脱窒速度

*microcosms* を用いた実験結果から鶴ヶ池の単位湖底面積当りの脱窒速度は水温 20℃において 270  $\mu$  eq/m<sup>2</sup>/day が得られた。しかしながら、5-3節において鶴ヶ池の水量収支の検討を行うが、その結果、鶴ヶ池の湖水は湖底からの浸透流出速度が年間の平均で 4.2cm/day と速いため、脱窒により底泥間隙水中の硝酸イオン濃度が減少した場合においてもその一部は湖底より浸透流出してしまい、湖水中の硝酸イオンの減少とはならない可能性がある。そこで、湖水中の硝酸イオンの減少速度を湖水に対する脱窒速度  $DL_n$  と定義し、また、湖底より浸透した流出水中の硝酸イオンの減少速度を流出水に対する脱窒速度  $DP_n$  と定義すると、全脱窒速度  $DV_n$  は  $DL_n$  と  $DP_n$  の合計で表わされる。

$$DV_n = DP_n + DL_n \quad (4-12)$$

$DV_n$  : 全脱窒速度

$DL_n$  : 湖水に対する脱窒速度

$DP_n$  : 湖底より浸透した流出水に対する脱窒速度

*microcosms* から求めた脱窒速度は全脱窒速度に相当することになるが、酸性雨に対する湖沼の脱窒能力は湖水中の硝酸イオンの減少で評価されるため、湖水に対する脱窒速度  $DL_n$  が重要となる。底泥間隙水中の硝酸イオンの深度方向の濃度勾配は、湖水が湖底から浸透流出している状態における硝酸イオンの移動を表わしているため、この濃度勾配による拡散状態を解析することにより、湖水に対する脱窒速度  $DL_n$  と湖底より浸透した流出水に対する脱窒速度  $DP_n$  をそれぞれ求めることができる。以下にその手順を示す。また(4-12)式で求めた実際の鶴ヶ池における全脱窒速度と *microcosms* から求めた脱窒速度を比較する。

湖水に対する脱窒は、底泥中の脱窒が起きている部位と湖水中の硝酸イオン濃度の差により生じる濃度勾配により湖水から底泥に硝酸イオンが拡散することにより生じる。この減

少速度、すなわち湖水の硝酸イオンの拡散速度は底泥の間隙水中の濃度勾配ならびに底泥間隙水中の拡散係数により求めることができ、これを Rudd<sup>24</sup>らの方法を用い次式により推算した。

$$DLn = DNO_3 \cdot P_0 \cdot \frac{dc}{dx} \quad (4-13)$$

$DNO_3$  : 硝酸イオンの拡散係数

$P_0$  : 底泥の空隙率

$dc/dx$  : 底泥間隙水中の硝酸イオンの深度方向の濃度勾配

ここで、湖底面での硝酸イオン濃度を+1cmの位置における濃度に等しいと仮定すると、湖底面から-1cmに至るまでに約 4.8  $\mu$  eq/l の硝酸イオン濃度が減少している。この間の硝酸イオン濃度が直線的に減少したものとすると、

$$dc/dx = 4.8 \mu \text{ eq/l/cm}$$

が得られ、また、底泥の空隙率は 0.4 であったことから

$$P_0 = 0.4$$

さらに、

$$DNO_3 = 1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

を用いると、

$$DLn = 27 \mu \text{ eq/m}^2/\text{day}$$

が得られる。

一方、湖底より浸透した流出水に対する脱窒速度  $DPn$  は、湖底からの浸透速度  $Vp$  を用いて次式で与えられる。

$$DPn = \int Vp \cdot \frac{dc}{dx} \quad (4-14)$$

$Vp$  : 浸透速度

鶴ヶ池の浸透速度は年間の平均で 4.2cm/day であることから

$$Vp = 4.2 \text{ cm/day}$$

とすると湖底面から-1cmの深度までの脱窒速度は

$$DPn = \int_0^1 Vp \cdot \frac{dc}{dx} dx$$

$$= 202 \mu \text{ eq/m}^2/\text{day}$$

が得られる。すなわち、全脱窒速度  $DVn$  は

$$DVn = 229 \mu \text{ eq/m}^2/\text{day}$$

と求められる。この期間の平均水温は 14.5°C であったので 20°C に換算すると、

$$DVn(20^\circ\text{C}) = 340 \mu \text{ eq/m}^2/\text{day}$$

となり、*microcosms* の実験結果から求めた 270  $\mu$  eq/m<sup>2</sup>/day に近い値が得られた。

権現池においては  $dc/dx = 3.9 \mu$  eq/l/cm、 $P_0 = 0.46$  を用いると、

$$DLn = 25 \mu \text{ eq/m}^2/\text{day}$$

となり、鶴ヶ池とほぼ同じレベルであった。

これらの結果から鶴ヶ池や権現池では脱窒反応は底泥の極めて浅い部位において機能しているにもかかわらず湖水に対する影響は必ずしも大きくなく、鶴ヶ池では湖水に対する脱窒速度は全脱窒速度の 12% に留まっていた。

縄ヶ池においては +3cm から +1cm にかけての湖水中における硝酸イオン濃度の減少が大きくこの実験から脱窒速度を求めることはできなかったが、前節では *microcosms* による実験結果から  $DVn(20^\circ\text{C}) = 2,700 \mu$  eq/m<sup>2</sup>/day、縄ヶ池の硝酸イオン収支から  $DVn(20^\circ\text{C}) = 3,300 \mu$  eq/m<sup>2</sup>/day が得られている。縄ヶ池では湖底からの湖水の流出はほとんど無い<sup>20</sup>ため、湖水に対する脱窒速度は全脱窒速度に等しいものと考えられ、 $DLn = DVn$  であることから湖水に対する脱窒速度、すなわち、湖水中の硝酸イオン減少速度は鶴ヶ池や権現池に比較して、約 100 倍大きい。

#### 4-5-7 硫酸還元

生物学的な硫酸還元は酸性物質消費の主要なプロセスのひとつである。しかもこれまで酸性雨による酸性化被害の発生した湖沼が硫酸イオンの沈着によるものであった<sup>25,26</sup>ことや、日本においても降雨中の硝酸と硫酸の当量比は 1:2 といわれている<sup>13</sup>ことから、湖沼の酸性化という観点からは重要なプロセスである。しかしながら、鶴ヶ池や権現池では底泥中の硫酸イオン濃度は減少しておらず、硫酸還元はみられなかった。このことは鶴ヶ池に関しては *microcosms* による結果と一致した。縄ヶ池においては +3cm から +1cm にかけての湖水中における硫酸イオン濃度の減少が大きく、この実験による結果と *microcosms* による実験結果や縄ヶ池のイオン収支との比較はできなかったが、底泥中の硫酸イオン濃度は深度方向に徐々に減少しており、底泥中の比較的浅い部位において生物学的な硫酸還元が起きていることを示している。

#### 4-6 結論

本章では集水域土壌や底泥の陽イオン交換能力の調査、*microcosms* を用いた実験および実際の湖沼の底泥中の間隙水の水質調査を通じて湖沼の酸性物質の中和プロセスについて検討を行い、以下のような結論が得られた。

1. 陽イオン交換能力は乗鞍岳山頂付近の湖沼群をはじめとする水面標高が2,500mを超えるような湖沼では極めて少なくなっている。
2. 鶴ヶ池、刈込池および縄ヶ池に関する *microcosms* による実験では陽イオン交換や生物学的な脱窒は3湖沼すべてで見られたが、硫酸還元のプロセスは鶴ヶ池では見られなかった。
3. *microcosms* による実験では、酸の中和に対する寄与率は酸投入直後は陽イオン交換によるものが大きかったが、その後、脱窒や硫酸還元が陽イオン交換にとってかわり、陽イオン交換能力を再生するというように、物理化学のプロセスと生物学的プロセスがリンクした中和プロセスが見られた。
4. 湖沼型の差異による中和能力は、中栄養湖>腐植栄養湖>高山湖沼としての貧栄養湖の順であった。
5. 底泥中の間隙水を調べることにより、脱窒や硫酸還元といった酸性物質消費プロセスは湖底表面から底泥中の深度数 cm の間の比較的深度の浅い部位で起きていることが判明した。
6. 底泥中の間隙水サンプラーを用いて求めた底泥間隙水中の深度方向のイオン濃度勾配から、実際の湖沼中の脱窒速度を推定することができた。
7. 鶴ヶ池や権現池における湖水に対する脱窒速度は縄ヶ池の約 1/100 であった。

## 参考文献

- 1 S. Oden: The Acidity Problem - An Outline Of Concepts, Water, Air, and soil Pollution, Vol. 6, pp. 137-166, 1976
- 2 Charles T. Driscoll, Robert M. Newton: Chemical characteristics of Adirondack lakes, Environ. Sci. Technol., Vol. 19, No. 11, pp. 1018-1024, 1985
- 3 C. A. Kelly, J. W. M. RUDD, R. H. Hesslein: Microbial consumption of nitric and sulfuric acids in acidified north temperate lakes, Limnology and oceanography, 31, pp. 1267-1280, 1986
- 4 L. A. BAKER, E. S. EDGERTON, R. W. OGBURN: SEDIMENT ACID NEUTRALIZATION IN SOFTWATER LAKES, Water Air and soil Pollution, 25, pp. 215-230, 1985
- 5 R. B. Cook, C. A. Kelly, D. W. Schindler, M. A. Turner: Mechanisms of hydrogen ion neutralization in an experimentally acidified lake, Limnology and oceanography, 31, pp. 134-148, 1986
- 6 J. W. M. Rudd, C. A. Kelly, A. Furutani: The role of sulfate reduction in long term accumulation of organic and inorganic sulfur in lake sediments, Limnology and oceanography, Vol. 31, No. 6, pp. 1281-1291, 1986
- 7 D. W. Schindler, M. A. Turner, M. P. Stainton, G. A. Linsey: Natural Sources of Acid Neutralizing Capacity in Low Alkalinity Lakes of the Precambrian Shield, SCIENCE, VOL. 232, pp. 844-847, 1986
- 8 B. G. OLIVER, J. R. M. KELSO: A ROLE FOR SEDIMENTS IN RETARDING THE ACIDIFICATION OF HEADWATER LAKES, Water Air and soil Pollution, 20, pp. 379-389, 1983
- 9 C. A. KELLY, J. W. M. RUDD: Epilimnetic sulfate reduction and its relationship to lake acidification, Biogeochemistry, 1, pp. 63-77, 1984
- 10 D. A. BRUNS, T. P. O'ROURKE and G. B. WIERSMA: ACID NEUTRALIZATION IN LABORATORY SEDIMENT-WATER MICROCOSMS FROM A ROCKY MOUNTAIN SUBALPINE LAKE (USA), Environmental Toxicology and Chemistry, VOL. 9, pp. 197-203, 1990
- 11 E. C. Krug and Charles R. Frink: Acid Rain on Acid Soil: A New Perspective, SCIENCE, VOL. 221, pp. 520-525, 1983

- 12 B. G. OLIVER, E. M. THURMAN, R. L. MALCOLM, The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 47, pp. 2031-2035, 1983
- 13 日本土壤肥科学会監修: 土壤標準分析・測定法, 博友社
- 14 環境庁: 第3回自然環境保全基礎調査, 湖沼調査報告書 東海・近畿版, pp. (21.1)-(21.46), 1987
- 15 高田敏夫、山口慎一、日吉三郎、田川專照: 陸水環境に及ぼす酸性雨の影響に関する研究第2報, 福井県公害センター年報, 第16巻, , 1986
- 16 富山県公害センター: 富山県内主要湖沼等の水質と水生生物に関する研究(縄ヶ池), 1993
- 17 玉置元則: 我が国の雨水の化学的性状, 環境技術, 14, pp. 132-146, 1985
- 18 Jan Sorensen, Bo Barker Jorgensen: A Comparison of Oxygen, Nitrate, and Sulfate Respiration in Coastal Marine Sediments, *Microbial Ecology*, vol. 5, pp. 105-115, 1979
- 19 C. T. Driscoll & G. C. Schafran: Short term changes in the base neutralizing capacity of an acid Adirondack lake, New York, *NATURE*, Vol. 310, 26, pp. 308-310, 1984
- 20 高倉盛安、安田郁子: 富山県内における天然湖沼の水質とプランクトン, 富山県立技術短期大学研究報告, 第22巻, pp. 26-41, 1988
- 21 M. S. BARTLETT, L. C. BROWN, N. B. HANES, AND N. H. NICKERSON: Denitrification in Freshwater Wetland Soil, *J. ENVIRON. QUAL.*, VOL. 8, NO. 4, 1979
- 22 川上智規, 山下久美子, 黒川ひさ子, 前口久美子: microcosmsを用いた湖沼内の酸性物質の中和作用に関する研究, 土木学会環境工学研究論文集, 第32巻, pp. 191-199, 1995
- 23 Raymond H. Hesslein: An in situ sampler for close interval pore water studies, *Limnology and oceanography*, 21, pp. 912-914, 1976
- 24 C. A. Kelly, J. W. M. RUDD, R. H. Hesslein: Microbial consumption of nitric and sulfuric acids in acidified north temperate lakes, *Limnology and oceanography*, 31, pp. 1267-1280, 1986
- 25 R. J. Beamish, H. H. Harvey: Acidification of the La Cloche Mountain Lakes, Ontario, and Resulting Fish Mortalities, *Journal Fisheries Research Board of Canada*, Vol. 29, No. 8, pp. 1131-1143, 1972

- 26 A. T. HERLIHY, P. R. KAUFMANN, M. R. CHURCH, P. J. WIGINGTON: The Effects of Acidic Deposition on Stream in the Appalachian Mountain and Piedmont Region of the Mid-Atlantic United States, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 29, No. 8, pp. 2687-2703, 1993



## 5 高山湖沼としての乗鞍岳鶴ヶ池における水質予測モデル

### 5-1 結論

我国の湖沼の酸性化問題におけるいつ、どこから酸性化が始まるのかという問題に対し、第2章では標高の高い山岳地にある湖沼が最も酸性雨の影響を受けやすいという観点から高山湖沼としての乗鞍岳山頂付近の湖沼群の水質調査を実施し、その結果、これらの湖沼では近年 pH の低下が著しく、その原因としては酸性雨の影響である可能性が最も高いことが判明した。本章ではこの乗鞍岳の湖沼群のひとつである鶴ヶ池を対象として、第4章で論じた酸性物質の供給と消費あるいは塩基性物質の供給による中和の各プロセスを定量的に扱うことのできる水質予測モデルを構築することによって、降雨が湖水の水質に及ぼす影響を評価し、鶴ヶ池が湖沼の酸性化の過程の中でどのような位置にあるのか検討を行う。

### 5-2 基本フレーム

第3章では既往の研究をもとに湖沼の酸性化に関わる水質予測モデルを構築するために必要な基本的フレームに関して検討を行った。水質予測モデルの基本的フレームを図5-1に示す。水量に関するフローを実線で、また水質に関するフローを点線で示している。基本的フレームとしては湖沼の水収支にかかわる水理モデルを中心とし、その水理モデルに水質モデル、すなわち降雨中に含まれていたイオン成分が湖沼に至る過程においてあるいは湖沼中において、集水域土壌や底泥による物理化学的な中和プロセスあるいは生物学的な脱窒や硫酸還元による酸性物質消費のプロセスによって変化する過程を定量的

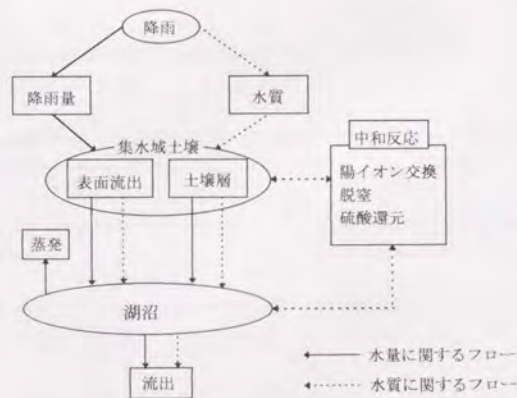


図5-1 水質予測モデルの基本フレーム

に扱うことの出来るモデルを付加することにより、湖水のイオン成分に関する水質を予測し、湖水の水質に及ぼす降雨の影響を定量的に評価することの可能なモデルとなる。一方、本モデルに要求される時間スケールは、本モデルが湖水の水質に及ぼす降雨の影響を定量的に評価することを目的とした水質予測モデルであり、また乗鞍岳山頂付近の湖沼群が現在酸性化しつつある状況にあることを考慮すると、第3章で論じた MAGIC モデル<sup>1,2,3</sup>のように年単位の時間ステップで長期間にわたる変化を予測するものではなく、Birkenes における2段タンクモデル<sup>4,5,6</sup>や ILWAS モデル<sup>7,8</sup>のように降雨が河川や湖水の水質に及ぼす影響を約1週間単位程度の比較的短期間の時間ステップでシミュレートするモデルが適しているものと思われる。

水理モデルは1992年～1995年の4年間にわたる降雨量と湖水容積の変化にかかわる現地調査結果に基づき、鶴ヶ池の流入水量と湖底からの浸透流出量の推算を行い、降雨量から湖水容積の変化を予測するためのモデルを検討した。水質モデルは第4章で検討した結果をモデルに組み込み、各中和プロセスを定量的に扱うことのできるものとした。

### 5-3 水理モデル

乗鞍岳の鶴ヶ池における水理モデルは、降雨による湖水の容積の変化を推算する水量収支モデルである。鶴ヶ池の集水域を図5-2に示す。鶴ヶ池の周囲には鶴ヶ池の水面標高の2,700mを上回る山が少なく、集水域面積は0.16km<sup>2</sup>と小さい。しかも鶴ヶ池の北側には側溝のある道路が通じており、斜線を付けた北側集水域の表面流は道路を横切ることは無い。北側の道路と南側の登山道に囲まれた部分がカルデラであり、面積は0.058km<sup>2</sup>である。鶴ヶ池の湖盆形状<sup>9</sup>を図5-3に示す。鶴ヶ池は例年5月から10月にかけての水位の減少

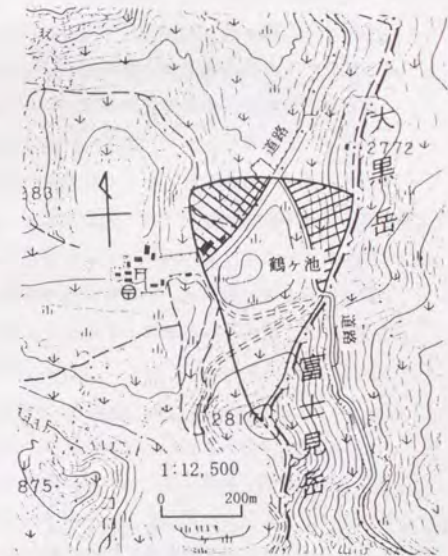


図5-2 鶴ヶ池の集水域

が2m以上あるが、鶴ヶ池には流出河川が存在しないことから、水位の減少は湖底からの浸透流出によるものである。また鶴ヶ池には流入河川も存在しない。従ってモデルの構築には降

雨による流入水量と湖底からの浸透流出量を精度良く推算することが必要である。本モデルにおいては直接湖水面に沈着する降雨量と、集水域に沈着した降雨のうち一定の割合が湖沼に到達するものと仮定し、それらの合計を流入水量とした。一方、湖底からの浸透流出量は底泥の状況などにより湖底の各部位によって異なっているが、湖水面積に応じた浸透係数を仮定することによって湖底の各部位における浸透量の差異を単純化した。

降雨による鶴ヶ池への流入水量と湖底からの浸透流出量の推算の手順を以下に示す。

鶴ヶ池の容積変化の実測値は1992年～1995年の夏期に約1週間に1度の頻度で現地調査を行うことにより得た。一方、推算値は鶴ヶ池への流入水量ならびに湖底からの浸透流出量に関わるパラメータを設定した上で各期間中の降雨量を用いて湖水容積を推算し、推算値が実測値に合致するようなパラメータ値を決定することによって求めた。また、降雨量は2-4節で述べた方法により求めた。

鶴ヶ池の容積の推算は、各期間の湖水容積の変化を推算し、その値をその期間の鶴ヶ池の容積に加え、次の期間の容積を求めることを繰り返す逐次計算によった。

$$V(t+\Delta t) = V(t) + \Delta V \quad (5-1)$$

$V(t)$  : ある時点  $t$  における鶴ヶ池の容積

$\Delta V$  : ある期間  $\Delta t$  における湖水容積の変化

湖面からの蒸発を無視すると  $\Delta V$  は、降雨による流入水量  $V_r$  と湖底からの浸透流出量  $V_p$  の差によって求めることができる。降雨は湖水面に直接沈着するものと湖水面以外に直接沈着するものに分け、湖水面以外に直接沈着するものに関しては集水面積  $S_w$  を定め、集水面積に沈着した降雨のうち一定の割合が鶴ヶ池に流入するものと仮定した。その一定の割合を流入率に関するパラメータ  $a$  とすると、湖水容積の変化  $\Delta V$  は、湖水面積  $S_l$ 、湖底からの単位面積当りの浸透流出量  $D$  を用いて次式で与えられる。

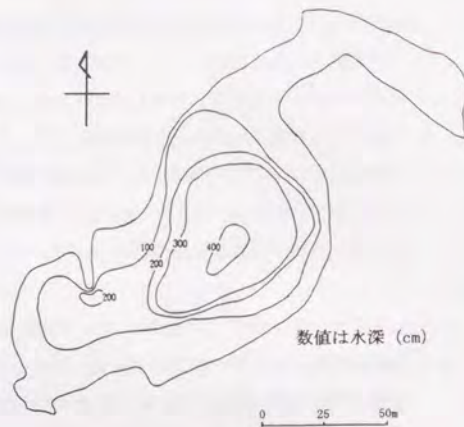


図5-3 鶴ヶ池の湖盆形状

$$\Delta V = V_r - V_p \quad (5-2)$$

$$V_p = D \cdot S_l \quad (5-3)$$

$$V_r = (S_l + a \cdot (S_w - S_l)) \cdot P \quad (5-4)$$

$V_r$  : 降雨による流入水量

$V_p$  : 湖底からの浸透流出量

$D$  : 湖底の単位面積当りの湖底からの浸透流出量

$S_l$  : 湖水面積

$a$  : 流入率に関するパラメータ  $< 1.0$

$S_w$  : 集水面積

$P$  : 降雨量

集水面積  $S_w$  は、表面流出が集水域北側の道路を超えることはなく、また南側の登山道を横切る表面流も調査を行った4年間には観測されなかったことから、図5-2に示した集水域面積全体とはせずカルデラの面積とした。

浸透流出量に関しては湖水面積が大きい時には水位の低下が大きいという定性的結果が得られており<sup>10, 11</sup>、湖心部分には浸透係数の小さな有機物を含む泥が堆積しているものと思われる<sup>12</sup>。そこで湖底からの単位面積当りの浸透流出量  $D$  は湖水面積  $S_l$  の1次関数であると仮定すると、一次式の係数  $b, c$  を流出率に関するパラメータとして設定することにより、次式で表わすことができる。

$$D = b \cdot S_l + c \quad (5-5)$$

$b, c$  : 流出率に関するパラメータ

また湖水面積  $S_l$  は湖水容積  $V$  が決まると一義的に決定する。環境庁の第3回自然環境保全基礎調査 湖沼調査報告書<sup>9</sup>記載の湖盆形態と現地における測量結果より  $V$  と  $S_l$  の関係を求めた。すなわち

$$S_l = f(V) \quad (5-6)$$

である。

また、湖水面積  $S_l$  には時刻  $t$  における  $S_l(t)$  と時刻  $(t+\Delta t)$  における  $S_l(t+\Delta t)$  の平均値を用いたため、 $S_l$  を求めるために、(5-1)式から(5-5)式までの収束計算を行った。これらの手順を図5-4にまとめた。このようにして求めた  $\Delta V$  を初期値  $V(0)$  に逐次加算することで湖水容積の期間変動を推定し、湖水容積の期間変動の実測値と合致するようにパラメータ  $a, b, c$  を決定した。すなわちある時刻  $t$  における湖水容積の実測値を  $V_{act}(t)$  湖水容積の計算値を  $V_{calc}(t)$  とすると、パラメータ  $a, b, c$  を変化させ

$$\sum_i (V_{act}(t) - V_{calc}(t))^2 \rightarrow \min. \quad (5-7)$$

となるようにパラメータ a, b, c を決定した。まず各調査年度毎にパラメータ a, b, c を求めると、1992年と1994年ではほぼ同一の値が得られたので、両年度を通じて再計算を行い、共通のパラメータ値を求めた。1993年度では6月18日から7月21日の期間は1992年と1994年と同一のb, cの値を用い、aを0.5にすると実測値と良く一致した。しかしながら、その後はa, b, c いずれも再計算する必要があり、湖底からの浸透による流出に変化があったものと考えられる。1992年、1993年ならびに1994年に関してパラメータ a, b, c を表5-1に示す。このようにパラメータ a, b, c に関しては、1993年7月21日以降急に大きな変化があった。1993年の夏期は各地で降雨量が非常に多く記録的な冷夏となった年であったが、乗鞍

岳においても、平年の6月から9月にかけての降雨量が1715mmである<sup>13)</sup>に対し、1993年では2863mmの降雨があった。そのため、浸透水の流出経路に変化が

あった可能性が考えられるが、1994年には再び1992年の状態に復帰しているため、将来予測に際しては1992年ならびに1994年のパラメータ値を用いれば良いものと考えられる。

このようにして得られた湖水容積の実測値と推算値の比較を1992年、1993年ならびに1994年に関して図5-5～図5-7に示す。湖水容積の初期値には1992年では調査を開始した7月17日、1993年と1994年ではカルデラ内の積雪がほぼ融解した時点の6月18日ならびに6月5日の実測値を用いた。また、1992年ならびに1994年のパラメータ値を用いてモデルを1995年に適用した。1995年は6月28日～7月7日の間に集中豪雨があり、降雨量の実測値が得られなかったため7月7日から計算を開始した。結果を図5-8に示すが、実測値と推算値は良く一致した。

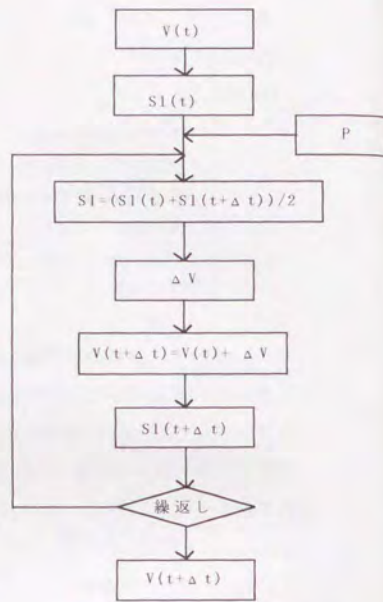


図5-4 湖水容積の推算方法

表5-1 各年度における各パラメータの値

	a	b	c
1992年	0.25	0.036	219
1993年	0.50/0.18	0.036/0.077	219/170
1994年	0.25	0.036	219

本モデルでは蒸発量は考慮しなかったが、水量収支が実測値と良く一致している点や、2-5節で述べたように湖水の水温が期間中に大きく変動しているにもかかわらず、夏期に実測値が推算値を下回るというような季節的な傾向が見られないことから蒸発量は無視できる程度であることがわかる。乗鞍岳は標高が高く、1982年～1989年の平均では、気温が最も高い8月においても11℃と低く、晴の日の割合は7月と8月中の午前中には35%、気温の上昇する午後には晴の割合が14%と非常に低く湿度が高い<sup>13)</sup>ことが原因であると考えられる。

また水理モデルの推算結果より鶴ヶ池に流入する降水のうち湖水面に直接沈着した割合は18%～60%と大きいことがわかった。変動幅が大きいのは湖水面積の変動が大きいためである。一方、鶴ヶ池に流入する降水のうち湖水面以外に沈着した降水が流入してくる割合は82%～40%であり、水量収支においては大きな要素である。本水理モデルでは土

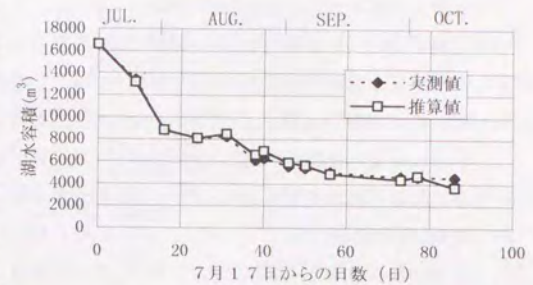


図5-5 鶴ヶ池の湖水容積の実測値と推算値の比較 (1992)

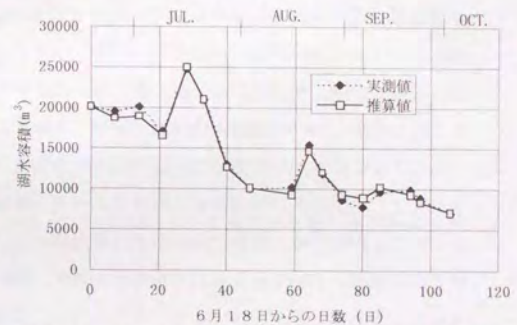


図5-6 鶴ヶ池の湖水容積の実測値と推算値の比較 (1993)

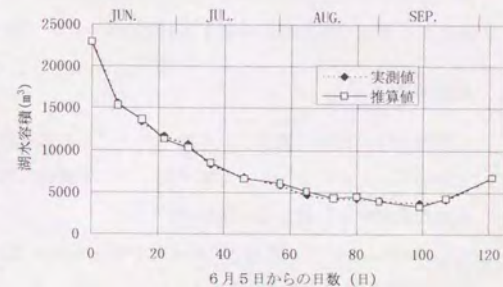


図5-7 鶴ヶ池の湖水容積の実測値と推算値の比較 (1994)

壤中を浸透することによる時間遅れは考慮しなかったが水量収支が実測値と良く一致し、カルデラ内に沈着した降水は速やかに鶴ヶ池に到達し時間遅れはなかったことがわかる。すなわちカルデラ内に沈着した降水は土壤中を浸透することなく表面流として鶴ヶ池に流入したものと考えられ

る。このことは、表面流が鶴ヶ池に達しないカルデラの外の面積を集水面積  $S_w$  に含めなかったことと矛盾しない。表面流出率はパラメータ  $a$  で与えられており、 $0.18 \sim 0.50$  であった。

このように鶴ヶ池における湖水量の変化を降雨量から推定する簡単なモデルを構築することができた。蒸発量が無視できる程度である点と降雨による湖水量の増加に時間遅れが無かったことがモデルの簡略化にかかわる要因である。湖水量の変化に時間遅れがない点は、他の高山湖沼においても見られる現象であり<sup>14</sup>、周囲に植生が乏しく、表面の土壌層が薄く保水能力に乏しいことが原因であると考えられる。蒸発量が無視できる程度であることや、周囲に植生が乏しく表面の土壌層が薄く保水能力に乏しい点は、鶴ヶ池が高山に位置することが原因となっているため、これらは高山湖沼に共通の特質であると考えられ、多くの高山湖沼では必ずしも ILWAS モデル<sup>15</sup>のような複雑なモデルでなくともこのような簡単なモデルで水量収支を表現できるものと考えられる。

#### 5-4 水質予測モデル

本節では、前節で構築した水理モデルによる水量収支を用い各イオン成分毎の水質モデルを付加することによって、水質予測モデルを構築し検証を行う。モデルの簡略化のため次の条件を設定する。設定した条件は、

- 1) 降雨によってもたらされたイオン成分は鶴ヶ池に流入するまでの間に変化を受けない。
- 2) 降雨と湖水は完全混合する。
- 3) 湖面からの蒸発は無視できる。

の3点である。1)の条件の設定の根拠としては直接湖水面に沈着する降雨に関しては当然で

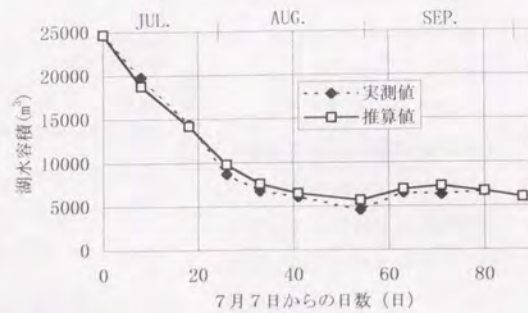


図5-8 鶴ヶ池の湖水容積の実測値と推算値の比較 (1995)  
 $a=0.25$ ,  $b=0.036$ ,  $c=219$

あるが、湖水面以外に沈着した降雨も土壌層への浸透がみられず、表面流として速やかに鶴ヶ池に到達していること、第4章で論じたように集水域土壌の陽イオン交換能力が極めて乏しいことがあげられる。2)の条件に関しては、鶴ヶ池は水深が浅く成層しない<sup>9</sup>こと、平均水深が数mの浅い湖沼においては拡散が数時間で完了する<sup>16</sup>ことがあげられる。3)の条件に関しては水理モデルの結果から蒸発は無視できる程度であったことがあげられる。

前節で構築した水理モデルでは湖水量の初期値を与えると、湖底からの浸透流出量  $V_p$  ならびに降雨による流入水量  $V_r$  がそれぞれ(5-3)式、(5-4)式で求めることができ、湖水量の変化の推算が流入、流出経路別に可能である。上記の条件を設定した際には湖水のイオン成分の変化は、湖水のイオン成分の初期値、降雨量、降雨中のイオン成分濃度、湖内における当該イオン成分に関わる反応速度から推定することができる。以下に手順を示す。

湖内におけるイオン成分に関わる反応を考慮しない場合には、ある時刻  $t$  から時刻  $(t+\Delta t)$  までの間の湖水全体に含まれるあるイオン成分  $i$  の量的バランスから

$$Ei(t+\Delta t) = Ei(t) + \Delta Ei \quad (5-8)$$

$Ei(t+\Delta t)$ : 時刻  $(t+\Delta t)$  における湖水全体に含まれるイオン成分  $i$  の量

$Ei(t)$ : 時刻  $t$  における湖水全体に含まれるイオン成分  $i$  の量

$\Delta Ei$ : 期間  $\Delta t$  の間に变化するイオン成分  $i$  の量

$\Delta t$  の間に变化するイオン成分  $i$  の量  $\Delta Ei$  は降雨によって流入する量と湖底から浸透によって失われる量の差で与えられるから、

$$\Delta Ei = Cri \cdot Vr - Ci \cdot Vp \quad (5-9)$$

$Cri$ : 降雨中のイオン成分  $i$  の濃度

$Ci$ : 湖水中のイオン成分  $i$  の濃度

$Vr$ : 降雨による流入水量

$Vp$ : 湖底からの流出水量

時刻  $(t+\Delta t)$  における湖水中のイオン成分  $i$  の濃度  $Ci(t+\Delta t)$  は、

$$Ci(t+\Delta t) = Ei(t+\Delta t) / V(t+\Delta t) \quad (5-10)$$

で与えられるから、結局、

$$Ci(t+\Delta t) = (Ei(t) + Cri \cdot Vr - Ci \cdot Vp) / V(t+\Delta t) \quad (5-11)$$

となる。

$Ci$  に関して期間全体を平均化するために、

$$Ci = (Ci(t+\Delta t) + Ci(t)) / 2 \quad (5-12)$$

として収束計算を行った。

湖内におけるイオン成分に関わる反応を考慮する場合には各反応の反応速度式を(5-9)式に

組込むことによって濃度変化の推算が可能である。

このようにして、各イオン成分の湖水濃度の初期値、降雨量、降雨に含まれるイオン成分濃度、ならびに湖内における反応速度から逐次計算により、湖水濃度の推算値を求めることができる。

鶴ヶ池においては 1992 年～1995 年の夏期において約 1 週間

に 1 度の頻度で水質調査を行うとともに、鶴ヶ池付近に設置した降雨採取装置を鶴ヶ池の採水と同時に回収し、降雨の水質について調査を行った。その結果を水質モデルの降雨中のイオン成分濃度  $C_{ri}$  として用いることによって、主要なイオン成分についての推算値を得た。1993 年～1995 年の硫酸イオンの推算値と実測値の比較を図 5-9～図 5-11 に示す。1992 年度は降雨採取装置内に虫が入ることが多かったため、降雨の水質データが連続的に得られておらず、モデルによる推算は行っていない。湖内における生物学的な硫酸還元による酸性物質の消費プロセスは、*microcosms* による実験の結果あるいは底泥中の間隙水の濃度勾配から硫酸還元は起

きていないと判断されるため考慮していない。

きていないと判断されるため考慮していない。

硫酸イオンは各年度共、9 月に推算値の方が低い濃度を与えるが、その期間以外では推算値と実測値が良い一致を示す。水理モデルによる湖水の水量収支ならびに水質モデルによる湖水の硫酸イオン濃度には初期値以外に実測値は使用していないにもかかわらず、長期間にわたって良く実測値を再現している。このモデルでは硫酸イオンの供給プロセスとしては降雨のみを考慮しており、また消費のプロセスは考慮していないにもかかわらず実測値を良く再現していることから、鶴ヶ池では硫酸イオンの供給源は火山や地質などの影響を受けているものではなく降雨であって、それを消費する生物学的な硫酸還元は起きておらず、結果的に鶴ヶ池の硫酸イオン濃度は

降雨そのものの濃度になっていることがわかる。

カルシウムイオンに関して推算を行った結果を、1993 年～1995 年について、図 5-12～図 5-14 に示した。1993 年と 1995 年では 7 月には実測値より推算値の方が高い値を示し、9 月には逆に実測値の方が高い値を示した。それぞれある程度の傾向は再現しているものの、硫酸イオンほど

良い一致を示さない。1994 年にはほとんどの期間で推算値の方が実測値を上回るという結果となった。1994 年は降雨量が 802mm と平年の半分以下と少なく、表 2-4 に示したようにカルシウムイオンの沈着量が

1993 年と 1995 年に比較し

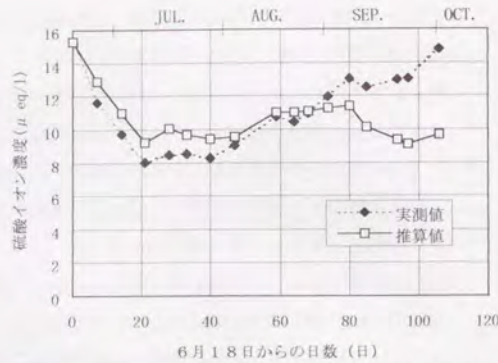


図 5-9 硫酸イオンの推算値と実測値の比較 (1993)

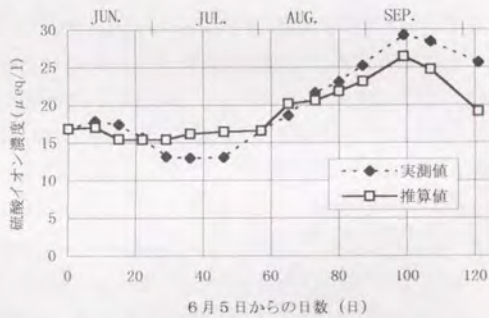


図 5-10 硫酸イオンの推算値と実測値の比較 (1994)

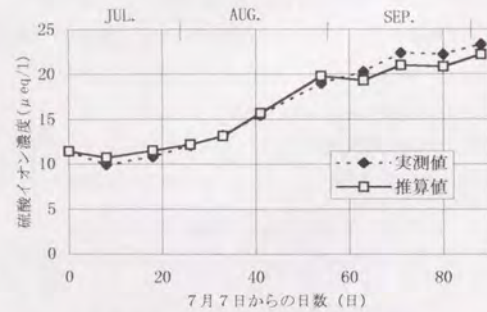


図 5-11 硫酸イオンの推算値と実測値の比較 (1995)

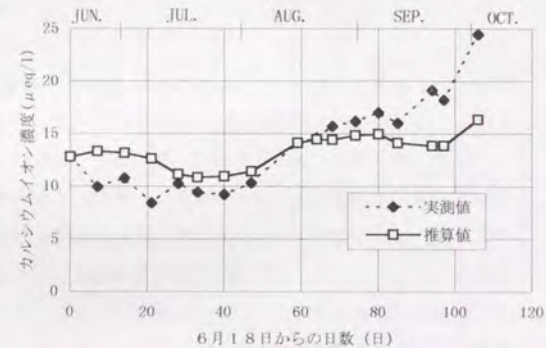


図 5-12 カルシウムイオンの推算値と実測値の比較 (1993)

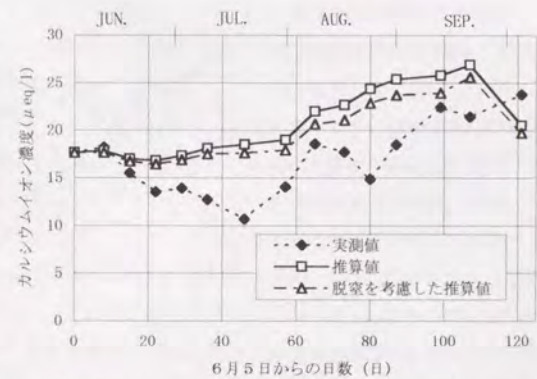


図 5-13 カルシウムイオンの推算値と実測値の比較 (1994)

て小さかったため、降雨以外の要因が相対的に大きくなり再現性を悪くしていることが原因のひとつとして考えられる。水理モデルによる推算値は実測値を良く再現していることから、水量収支は合致しているものと考えられるため、鶴ヶ池にはこのモデルが予測するカルシウムイオン量が供給

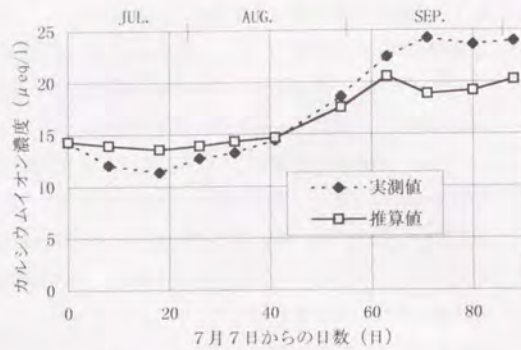


図5-14 カルシウムイオンの推算値と実測値の比較 (1995)

されているはずである。それにもかかわらず1994年は推算値の方が実測値を上回っていることは、降雨により供給されたカルシウムイオンがどこかに固定され、湖水中の濃度が低下したものと考えられる。そこで、第4章にて議論した脱窒に伴いカルシウムイオンが底泥に戻る陽イオン交換プロセスを考慮し、脱窒による硝酸イオンの減少量と等量のカルシウムイオンの減少量があるものと仮定して推算を行った結果を図5-13に「脱窒を考慮した推算値」として示した。実測値との差はやや縮まったものの依然差が大きい。脱窒に伴う陽イオン交換以外にカルシウムイオンを固定するプロセスが存在するものと考えられるが現状では不明であり今後の課題である。

硝酸イオンの推算には底泥中の間隙水の濃度勾配から得られた脱窒速度を導入し、湖底面積に従って脱窒量を推算した。脱窒速度の推算には水温による補正が必要であるが、水温に関しては実測値を用いた。硝酸イオンの推算値と実測値を脱窒を考慮しなかった場合もあわせて

1993年～1995年について図5-15～図5-17に示す。1995年は推算値と実測値が良く一致したものの

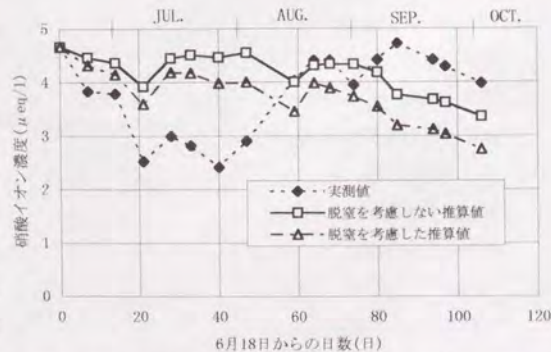


図5-15 硝酸イオンの推算値と実測値の比較 (1993)

その他の年度では必ずしも一致してはいない。ただし変化の傾向を部分的に再現しており、期間を通じての濃度レベルは良い一致を保っている。各年度で脱窒を考慮した場合には考慮しなかった場合に比較して実測値により近い推算値が得られる。しかしながら、脱窒による影響は1994年においても多くて2 μeq/l程度であり、1993年や1995年にはさらに少なく、鶴ヶ池における脱窒は主要な中和プロセスにはなっていない。

### 5-5 考察

鶴ヶ池においては降雨の水質から湖水の硫酸イオン濃度やカルシウムイオン濃度の変化をある程

度再現でき、また硝酸イオン濃度についても底泥の間隙水中における硝酸イオンの濃度勾配から脱窒速度を推定するという手法によって湖水の硝酸イオン濃度を推定する簡単な水質予測モデルを構築することができた。鶴ヶ池のように集水域土壌が未発達な高山湖沼においては陽イオン交換能力は既に失われているうえ、一次鉱物の風化速度が遅く土壌が更新されないため、陽イオンの供給が無視出来る程度に小さい点、湖水の水温が低くかつ貧栄養状態にあるため硫酸還元速度が無視できる程度に遅い点モデルの簡略化にかかわる要因である。これらの要因は高山に位置する貧栄養湖には共通する特質であると考えられるため、多くの高山湖沼において本モデルのような簡略モデルが適用できるものと考えられる。逆に、本モデルのような簡略モデルが適用できるような湖沼は塩基性物質の供給による酸の中和プロセ

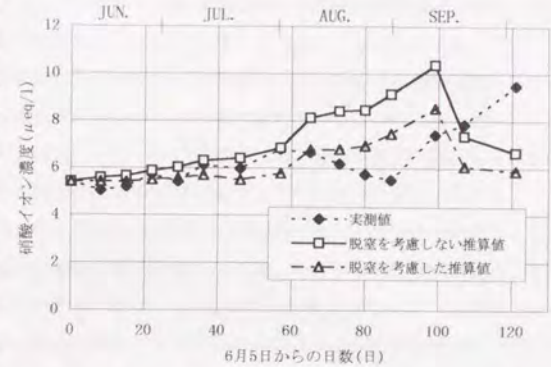


図5-16 硝酸イオンの推算値と実測値の比較 (1994)

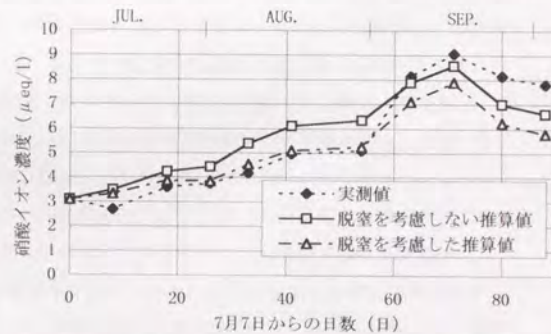


図5-17 硝酸イオンの推算値と実測値の比較 (1995)

スや酸性物質の消費プロセスが機能していない湖沼であり、酸性雨に対する感受性が極めて高いと判断される。すなわち、酸性雨に対する感受性が極めて高い湖沼の水質予測には数多くの酸の供給と中和あるいは消費のプロセスを組み込んだ複雑なモデルを必要としない。

鶴ヶ池においてはこの水質予測モデルの推算結果より、硫酸イオンは生物学的に還元されること無く降雨の影響を直接受けており、カルシウムイオンも降雨からもたらされている割合が多いと考えられるうえ、カルシウムイオンを固定し、湖水中の濃度を低下させるプロセスの存在も示唆された。硝酸イオンに関しては降雨から供給された硝酸イオンの一部が脱窒により消費されているが、湖水中の硝酸イオン濃度を大幅に低減するには至っていない。Birkenes における 2 段タンクモデル<sup>4,5,6</sup>をはじめ多くのモデルにおいて湖水や河川水の硝酸イオン濃度は無視できる程度に低いとして考慮されていないが<sup>7</sup>、鶴ヶ池においては湖水中の硝酸イオン濃度は期間全体を通じて一定のレベルを保っており無視できない。すなわち Birkenes などでは脱窒速度が降雨による供給速度を上回っているのに対し、鶴ヶ池では逆に降雨による硝酸イオンの供給が脱窒による消費を上回っている。

これらの結果から鶴ヶ池が現在おかれている状況は次のようにまとめることができる。

1. 湖水中の硫酸イオン濃度は降雨中の硫酸イオン濃度に直接影響を受けている。
2. 酸を中和する陽イオン交換反応は能力が失われており、湖水中の主要な陽イオンであるカルシウムイオンは降雨から供給されている割合が多い。
3. 酸性物質を消費するプロセスとしての生物学的な硫酸還元は起きておらず、また脱窒は反応速度が遅く降雨による供給速度を下回っている。

酸性物質を消費する生物学的なプロセスの反応速度が遅い点は、低水温と基質の供給速度が遅い点が原因であるとする鶴ヶ池の元来の特性であると考えられるため、近年の pH の低下の原因とはならない。pH の低下の原因は供給される酸性物質濃度が上昇したかあるいは陽イオン交換の能力が失われたかのどちらかあると考えられる。いずれの原因であるにしても、今後さらに降雨によりもたらされる酸性物質の沈着量が増加した場合には、鶴ヶ池は陽イオン交換による中和や生物学的な酸性物質消費のメカニズムがほとんど機能していないため、「湖水の酸性化は時間遅れを生じることなくさらに進行する」という結果は変わらない。

## 5-6 結論

乗鞍岳の鶴ヶ池を対象として湖沼の酸性化にかかわる水質予測モデルを構築することによって降雨が湖水の水質に及ぼす影響を評価した。得られた知見を以下にまとめる。

1. 水理モデルによる水量収支をベースに水質モデルを用いて酸性物質の供給と消費あるいは塩基性物質の供給による中和のプロセスを定量的に扱うことによって降雨量と降雨中

のイオン成分濃度から鶴ヶ池の湖水中の主要なイオン成分濃度を推定する簡単な水質予測モデルを提示することができた。

2. 鶴ヶ池において主要なイオンである硫酸イオン濃度やカルシウムイオン濃度は降雨に直接影響されており、集水域土壌や底泥による供給や消費は少ない。
3. 降雨から供給された硝酸イオンは一部生物学的な脱窒に消費されるが供給速度が脱窒速度を上回っており、脱窒が湖水の硝酸イオン濃度に及ぼす影響は小さい。
4. 鶴ヶ池は陽イオン交換による中和や生物学的な酸性物質消費のメカニズムがほとんど機能していないため、今後さらに降雨によりもたらされる酸性物質の沈着量が増加した場合には、湖水の酸性化はさらに進行する。

参考文献

- 1 Ames N.Galloway, Stephen A.Norton, M.Robbins Church: Freshwater acidification from atmospheric deposition of sulfuric acid: A conceptual model, *J. Environ.Sci.Technol.*, Vol.17, No.11, pp.541-545, 1983
- 2 B.J.Cosby et.al.: Time scales of catchment acidification, *Environ.Sci.Technol.*, Vol.19, No.12, pp.1144-1149, 1985
- 3 B.J.COSBY, R.F.WRIGHT, G.M.HORNBERGER AND J.N.GALLOWAY: Modeling the Effects of Acid Deposition: Estimation of Long-Term Water Quality Responses in a Forested Catchment, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol.21, No.11, pp.1591-1601, 1985
- 4 Richard F.Wright: Norwegian Models for Surface Water Chemistry: An Overview, *Modelling of Total Precipitation Impacts, Acid Precipitation Series*, Vol.9, pp.73-87, 1984
- 5 N.Christophersen, R.F.Wright: Sulfate Budget and a Model for Sulfate Concentrations in Stream Water at Birkenes, a Small Forested Catchment in Southernmost Norway, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol.17, No.2, pp.377-389, 1981
- 6 N.Christophersen, H.M.Seip, R.F.Wright: A Model for Streamwater Chemistry at Birkenes, Norway, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol.18, No.4, pp.977-996, 1982
- 7 C.W.Chen, M.ASCE, J.David Dean, S.A.Gherini: Acid Rain Model:Hydrologic Module, *ASCE*, Vol.108, No.EE3, pp.455-472, 1982
- 8 C.W.Chen, S.A.Gherini, J.D.Dean, R.J.M.Hudson, R.A.Goldstein: Development and Calibration of the Integrated Lake-Watershed Acidification Study Model, *Modelling of Total Precipitation Impacts, CHAPTER 8*, pp.175-203, 1984
- 9 環境庁:第3回自然環境保全基礎調査, 湖沼調査報告書 東海・近畿版, pp.(21-1)-(21-46), 1987
- 10 川上智規: 乗鞍岳湖沼群の水質に対する降雨の影響, *土木学会環境工学研究論文集*, 第30巻, pp.73-80, 1993
- 11 川上智規: 乗鞍岳湖沼群における酸の供給と消費機構, *土木学会環境工学研究論文集*, 第31巻, pp.81-89, 1994
- 12 C.T.Driscoll, R.M.Newton: Chemical characteristics of Adirondack lakes, *Environ.Sci.Technol.*, Vol.19, No.11, 1985
- 13 清水建美編著: 乗鞍の自然, 信濃毎日新聞社
- 14 R.P.Hooper, C.T.West, and N.E.Peters: Assessing the Response of Emerald Lake, an Alpine Watershed in Sequoia National Park, California, to Acidification during Snowmelt by Using a Simple Hydrochemical Model, *Water-Resources Investigations Report*, pp.68,1990
- 15 C.W.Chen, M.ASCE, J.David Dean, S.A.Gherini Acid Rain Model: Hydrologic Module, *ASCE*, Vol.108, No.EE3, pp.455-472, 1982
- 16 R.B.Cook, C.A.Kelly, D.W.Schindler, M.A.Turner: Mechanisms of hydrogen ion neutralization in an experimentally acidified lake, *Limnology and oceanography*, 31, pp.134-148, 1986
- 17 B.J.COSBY, G.M.HORNBERGER AND J.N.GALLOWAY: Modeling the Effects of Acid Deposition: Assessment of a Lumped Parameter Model of Soil Water and Streamwater Chemistry, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol.21, No.1, pp.51-63, 1985



## 6 酸性物質の供給機構

### 6-1 緒論

前章までは、主に降雨による酸の供給と集水域土壌や湖沼の有する中和能力に着目して高山湖沼の水質に与える降雨の影響を論じてきた。一方、降雪が積雪となった場合には酸性物質の供給のメカニズムが降雨とは多くの点で異なる。春先の融雪期の始めに河川や湖沼水のpHが一時的にかなり低下する現象は北欧では1960年代に一部の養殖業者に知られるようになっていたが、1975年にJohannessenらははじめてこのことについて報告し、この現象をSnowmelt acid shockと呼んだ<sup>1</sup>。またJohannessenらは積雪中の各イオン成分の70~80%が最初の30%の融雪水に含まれていることを示し、融雪初期に酸などのイオン成分が濃縮された形で溶け出すことを報告した<sup>2</sup>。このようにイオン成分が濃縮される融雪の開始時期は一部の魚類や両生類の産卵時期と重なることもあって、積雪による環境への影響は降雨によるものに比較して大きくなるのが指摘されたため<sup>3</sup>、北欧や北米では集中的な調査が実施され<sup>4-12</sup>、日本においてもいくつかの研究がなされている<sup>13, 14, 15, 16</sup>。

日本における高山湖沼の特徴として、冬期における降雪量が非常に多く、しかも気温が低いいため春先まで積雪として残り、融雪期に一度に融雪水が流出する点があげられる。乗鞍岳の鶴ヶ池は5月上旬までは積雪に埋もれて湖面は現れないが、それ以降は融雪により湖面が姿を現す。集水域での積雪が消失した後は1992年には8月と9月に554mmもの降雨があったにもかかわらず水位は低下する一方であった<sup>17</sup>。すなわち融雪時には降雨に比べて格段に水量負荷が大きく湖面が積雪下から現れる時期の水質は融雪水の水質の影響を強く受けているものと考えられ、実際に鶴ヶ池や不消池においては融雪初期に高い値を示した湖水のイオン成分濃度が融雪の進行にともなって次第に低下する現象が観測されている。本章ではこのような現象を引き起こす融雪に伴うイオン成分の濃縮に関するメカニズムに検討を加える。また、高山湖沼に特有の積雪から湖水へのイオン成分を放出する2種類のメカニズムについても検討を行う。

### 6-2 雪粒子によるイオン成分の濃縮機構

#### 6-2-1 従来の知見と問題点

融雪過程における酸性物質の濃縮過程は現象としては古くから知られている<sup>18</sup>にもかかわらず、そのメカニズムに関しては実証的な報告が少ない。これまでのところ図6-1に示すようなメカニズムが提唱されている<sup>5, 19, 20, 21</sup>。積雪が外気温の変化により融解し、再び凍結する場合に、イオン成分は氷の結晶格子には侵入できないため結晶の外側に排斥される。従って、

融解と凍結を繰り返すと排斥されたイオン成分が雪粒子の外側に殻を被った様な構造で蓄積し、次第に濃縮する。次にそれらが融解する際にはイオン濃度の高くなった外側の殻から融解するためイオン濃度の高い融雪水が生じるというメカニズムである。しかしながら、雪積層は空気を多く含んでいるため熱伝導率が小さく内部は断熱状態に保たれていると考えられる<sup>22, 23</sup>ことから、雪粒子の融解と凍結に必要な積雪層外部との熱の出入りが妨げられ、必ずしも融解と凍結を繰り返すとは限らない。また、Johannessenらの実験も新雪を採取し、室温を2.5~3℃に保った上で融解実験を行っている<sup>2</sup>ことから、融解や凍結を繰り返し経験したとは考えられない。

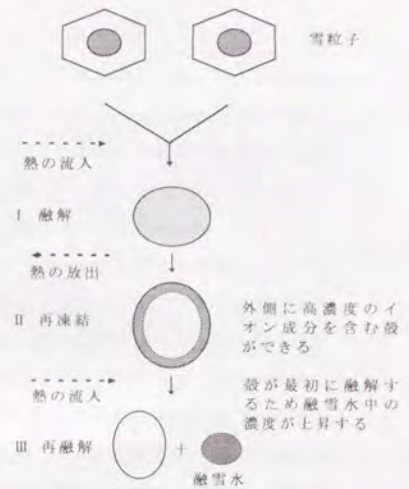


図6-1 融雪に伴うイオン成分濃縮の

#### 6-2-2 雪粒子の粗大化

積雪は降雪直後から次第にその物理的特性が変化することが知られており、その過程は次のようなものである。降雪直後の積雪は新雪とよばれるが、融雪水の浸透が無い場合には次第に微細な組織のしまり雪に変化していく。北海道や本州の山岳地帯では冬期に気温が0℃を超えることがほとんど無く、融雪水の浸透が無いため積雪層全体がしまり雪となる。しかし、融雪が開始すると、融雪水が積雪層全体に浸透し、しまり雪の粒子は急速に粗大化し、組織の粗いざらめ雪に変わる<sup>22</sup>というものである。若浜らはフィールドにおける観察結果ならびに室内実験から、雪粒子が水と接触すると雪粒子が急速に粗大化していく過程を詳細に観察し、ざらめ化には融雪水が関与していることを明らかにした<sup>24, 25, 26</sup>。一方、化学的特性においては、ざらめ雪に含まれるイオン成分濃度は極めて低く、蒸留水に近いものに変化している<sup>27, 28</sup>。新雪がしまり雪に変化する際には融解が伴わないためイオン成分の移動は考えられないが、しまり雪は水に触れると急速にざらめ雪に変化することから、イオン成分はざらめ化する際に雪粒子に接触した水に移行したものであると考えられる。また対馬は、0℃の水に浸った雪粒子の粗大化の現象は、水の存在下で小さい雪粒子が融け大きい雪粒子が成長する結果であり、外部との熱の出入りの無い断熱状態でも起き得ることを熱力学的に示した<sup>29</sup>。粗大化が、水の存在下で、小さい雪粒子が融け大きい雪粒子が成長するという物理現象によつ

て進行しているものとする、化学的には小さい雪粒子が融ける過程においては雪粒子に含まれていたイオン成分が水側に放出され、大きい雪粒子が成長する過程においては水側に放出されたイオン成分は結晶格子から排斥されるため再凍結せず、結局、図6-2に示すように小径粒子中に含まれていたイオン成分が水側に放出される可能性を示唆している。

また、粗大化は断熱状態であっても進行可能であるため、積雪層全体が0℃の場合を仮定すると、融雪水が積雪層を流下する間に水量は変化することがないため、少量の水であっても徐々に小粒子を融かし、大粒子に移行させることが可能であり、その結果小粒子中に含まれていたイオン成分を次々に水側に溶解して濃縮するメカニズムが推測される。このメカニズムの図6-1に示したメカニズムとの差異は断熱状態でも起き得るメカニズムであるという点であり、雪粒子の融解・再凍結というプロセスを仮定する必要が無い点である。従って、新雪が融解する場合にも濃縮が起き得ること、また0℃の水面上に降雪があったような場合にもイオン成分の放出が起き得ることなどを示唆している。本研究ではこのような雪粒子の粗大化に伴う雪粒子からのイオン成分の放出過程を調べることを目的とし、0℃の水に浸った雪粒子の粗大化実験を行った。

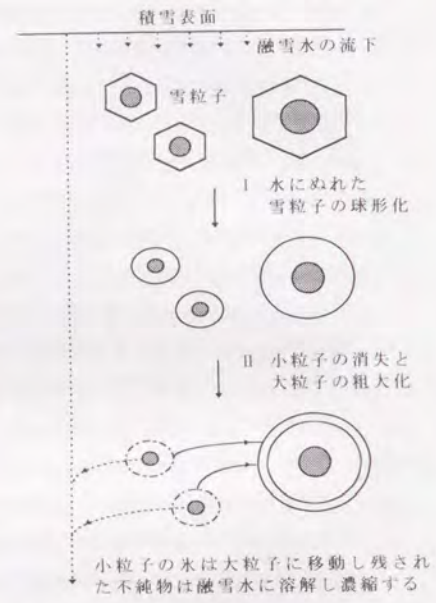


図6-2 雪粒子の粗大化過程におけるイオン成分の融雪水への排斥のメカニズム

### 6-2-3 実験方法

実験は図6-2に示すような雪粒子の粗大化の過程におけるイオン成分の融雪水への排斥のメカニズムを調査することを目的とし、以下の方法で行った。

水の存在下、断熱状態で、小さい雪粒子が融け大きい雪粒子が成長するという粗大化過程を実験室内で再現し、それに伴う雪粒子から水側へのイオン成分の移行を調べるために、雪試料を0℃に保った蒸留水中に浸し、系全体を0℃の断熱状態に保った上で、雪粒子径と雪から蒸留水中に放出されるイオン成分を経時的に測定した。実験装置を図6-3に示す。断熱材

としての発泡スチロールの容器に雪と水を入れて内部を0℃に保ち、更にその容器全体を庫内温度を0℃に保った冷蔵庫の中に入れ、恒温槽とした。500 mlの蒸留水をプラスチック容器に入れ、水温を0℃とするために恒温槽の中に一昼夜放置した。一方雪試料は、新雪を-20℃で約1ヶ月間保管した試料を、実験開始前に2日間かけて温度を-5℃まで上昇させたものを用い、急な温度勾配によるしもぎらめ雪の生成を抑制した<sup>30</sup>。雪試料の組成を表6-1に示す。

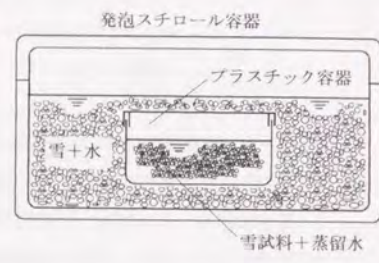


図6-3 実験装置

ナトリウムイオンと塩素イオンが非常に高濃度で含まれており、塩素イオンとナトリウムイオンの比が1.20と海水の1.17に近いことから氷結核として海塩粒子成分を多く含んだ雪であると考えられる。この雪試料を上記の0℃の蒸留水中に投入した後恒温槽内で断熱状態に保ち、雪から蒸留水中に放出されるイオン成分の経時変化を測定した。雪の粒子径に関しては対馬の方法<sup>29</sup>と同様に、雪粒子をあらかじめ0℃に冷却したシャーレにとり、0℃に冷却したガラス板を上から押し当てて単層の雪を作って顕微鏡写真に撮り、約200個の粒子のFeret径を測定した。ただし、後述するように粒子の形状はほぼ球形であった。

表6-1 実験に用いた雪試料の組成

pH	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$\text{Na}^+$ ( $\mu\text{eq}/\text{l}$ )	$\text{K}^+$ ( $\mu\text{eq}/\text{l}$ )	$\text{NH}_4^+$ ( $\mu\text{eq}/\text{l}$ )	$\text{Ca}^{2+}$ ( $\mu\text{eq}/\text{l}$ )	$\text{Mg}^{2+}$ ( $\mu\text{eq}/\text{l}$ )	$\text{Cl}^-$ ( $\mu\text{eq}/\text{l}$ )	$\text{NO}_3^-$ ( $\mu\text{eq}/\text{l}$ )	$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{eq}/\text{l}$ )
4.9	68	352	8.5	15	24	78	422	8.6	77

### 6-2-4 雪粒子から水へのイオン成分の移行

雪粒子から水側へ移行した硫酸イオンならびに塩素イオンの割合を図6-4に示す。雪の投入後10分後にはすでに、硫酸イオンで92%、塩素イオンでは66%のイオン成分が水側に放出されていた。その後も時間の経過とともに雪粒子側から水側へイオン成分が移行した。実験に用いた雪は過去に融解・凍結のサイクルを経験したことのない

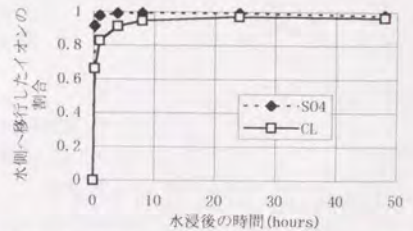


図6-4 雪粒子から水側へ移行したイオンの割合

ものであり、雪粒子側から水側へのイオン成分の移行には融解・再凍結を繰り返すという経歴が必要でないことを示している。また雪粒子の外側に高濃度のイオンを含む殻は必要が無いことがわかる。さらに、実験に用いた雪は、 $-5^{\circ}\text{C}$ のものを用いたことから、蒸留水に投入した際には雪全体としては融解ではなく、むしろ蒸留水が雪粒子の表面に凍結したものと考えられることから、イオン成分の放出には雪の外側を覆った殻の融解も必要ないことを示している。

### 6-2-5 雪粒子径と雪粒子中のイオン濃度の関係

蒸留水に浸した1時間後の雪粒子の顕微鏡写真を図6-5に示す。雪粒子は蒸留水に浸した直後より球形化が進行している。雪粒子の平均体積の経時変化を図6-6示す。時間に比例して雪粒子の体積は増加し対馬の実験結果<sup>29</sup>と一致した。雪粒子は系全体が断熱状態にあるため、全体の体積は変化しないが、平均粒子径が次第に大きくなっていくことから、水に浸した雪粒子は粒径の小さなものが消失し、それと同じ質量の水がより大きな粒子の表面に凍結していることになる。水は凍結する際には不純物を結晶格子から排斥するため、小径雪粒子の融解により水側に放出されたイオンが大径雪粒子への凍結の過程で大粒子に取込まれないものと仮定すると、その排斥速度  $Wt$  は次のようにして求めることができる。

$$Wt = Ct \cdot Ut \quad (6-1)$$

$$Ut = \frac{dNt}{dt} \cdot Vt \cdot \rho \quad (6-2)$$

- $Wt$ : 時間  $t$  における排斥速度
- $Ut$ : 時間  $t$  における雪粒子の融解凍結速度
- $Ct$ : 時間  $t$  における雪粒子中のイオン濃度
- $Nt$ : 時間  $t$  における雪粒子の個数
- $Vt$ : 時間  $t$  における雪粒子の体積
- $\rho$ : 雪粒子の密度



図6-5 水浸1時間後の雪粒子

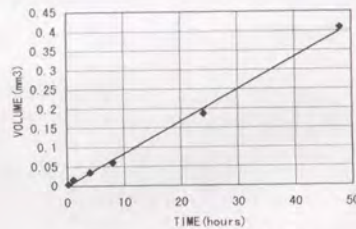


図6-6 雪粒子の平均体積

$Nt$  は雪粒子の個数であるので、

$$Nt = SV / Vt \quad (6-3)$$

$SV$ : 水に浸した雪粒子全体の体積

$SV$  は系全体が断熱状態に保たれているので定数である。

$Vt$  は雪粒子1個の体積であるが、上述のように時間に比例して直線的に増加するので

$$Vt = a \cdot t + b \quad (6-4)$$

$a, b$ : 定数

で表わすことができる。定数  $b$  は本来、水浸直後の雪粒子径であるが、水浸直後の雪粒子は形状が複雑であり、粒子径の測定が困難であるため、定数  $a, b$  は、最小二乗法を用いて決定した。ただし水浸直後の粒子径の推算精度を確保するため初期値として用いる水浸10分後の実測値と推算値が合致するように条件を付けた。

従って、(6-1)式~(6-4)式を用いて、 $Wt$  は

$$\begin{aligned} Wt &= Ct \cdot Ut \\ &= Ct \cdot \frac{dN}{dt} \cdot Vt \\ &= -a \cdot SV / (a \cdot t + b) \cdot Ct \end{aligned} \quad (6-5)$$

また、水浸後の時間  $T$  における雪粒子中のイオン成分濃度  $CT$  は

$$\begin{aligned} CT &= C_0 - \int_0^T Wt dt \\ &= C_0 - \int_0^T -a \cdot SV / (a \cdot t + b) \cdot Ct dt \end{aligned} \quad (6-6)$$

$C_0$ : 水浸前の雪粒子中のイオン成分濃度

で求められる。

こうして得られた雪粒子中のイオン成分濃度から雪粒子中に残存するイオン成分の割合を求めた結果を塩素イオンならびに硫酸イオンに関して図6-7ならびに図6-8に示す。両イオン成分とも水浸後数時間の短い範囲でのずれが大きい。しかしながら実測値と推算値の傾向は一致し、雪粒子の粗大化が主なイオン成分放出の主要なメカニズ

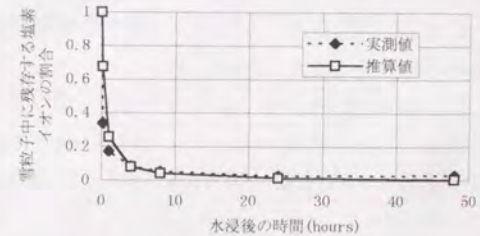


図6-7 雪粒子中の塩素イオン濃度の変化

ムであり、図6-2に示したように、春先に積雪が気温の上昇や日射によりその表面から融解を始めると、融雪水は積雪層を流下し、周辺の雪粒子の粗大化を進めながら、融雪水自身は放出されたイオン成分を取り込んで濃縮するというプロセスがあるものと考えられる<sup>31)</sup>。一方、図6-1に示すような凍結と融解が必要なプロセスではこの断熱状態におけるイオン成分の放出現象を全く説明することができない。

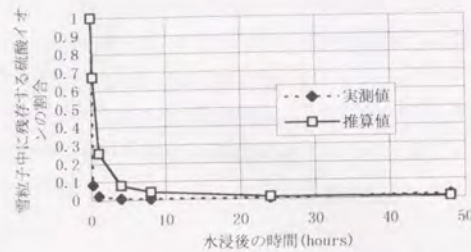


図6-8 雪粒子中の硫酸イオンの割合の変化

#### 6-2-6 乗鞍岳湖沼群における融雪の影響

乗鞍岳山頂付近の湖沼群の中でも鶴ヶ池は融雪時期が早く、5月中旬頃湖面が出現する。この時期には湖水容積は期間を通じて最も大きく、1994年5月29日には30,000m<sup>3</sup>を超えた。30,000m<sup>3</sup>の容積を維持するためには第5章の水理モデルを用いると、65mm/dayの降雨に相当する水量の流入負荷が必要であるという結果が得られるが、1994年には5月16日から20日間にわたってこの容積を維持していたことから、融雪による湖水の供給はこの間に、1,300mmの降雨相当量であったことがわかる。すなわち融雪による湖水の供給はその後の降雨によるものと比較して格段に大きい。従って、この融雪の盛んな5月～6月には湖水の水質は融雪水の影響を強く受け、Snowmelt acid shockが起きているものと考えられる。実際に1993年の5月～6月の鶴ヶ池や不消池におけるpHは図2-7に示したように次第に上昇する傾向を示しており、カルシウムイオンや硫酸イオン濃度は図2-8や図2-9に示したように次第に低下している。1994年も同様な傾向であり、融雪初期に濃縮された形で放出されたイオン成分が次第に希釈されていく現象がみられる。

また1993年5月31日における鶴ヶ池の湖水と、融雪水ならびに積雪の水質を表6-2に比

表6-2 1993年5月31日における鶴ヶ池の湖水と融雪水、積雪の水質の比較

	pH	EC ( $\mu$ S/cm)	Na <sup>+</sup> ( $\mu$ eq/l)	K <sup>+</sup> ( $\mu$ eq/l)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( $\mu$ eq/l)	Ca <sup>2+</sup> ( $\mu$ eq/l)	Mg <sup>2+</sup> ( $\mu$ eq/l)	Cl <sup>-</sup> ( $\mu$ eq/l)	NO <sub>3</sub> ( $\mu$ eq/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\mu$ eq/l)
鶴ヶ池	5.4	5.0	5.4	2.0	2.7	20	3.5	4.6	5.9	18
融雪水	5.5	2.7	2.1	2.1	2.7	8.2	1.6	3.0	2.9	5.6
積雪	5.8	1.1	0.7	0.3	1.1	4.7	0.6	0.8	0.4	0.7

較したがほとんどのイオン成分について、鶴ヶ池>融雪水>積雪となっている。鶴ヶ池が最も高濃度になっているのは、融雪初期に濃縮された形でイオン成分が放出されたものに蓄積されたためであり、融雪水が積雪に比較して高濃度であるのは、5月31日においてもさらに雪粒子から融雪水へのイオン成分の放出が継続しているためであると考えられる。

#### 6-3 湖水に浸った雪からのイオン成分の放出

水と雪粒子が接触するという状況は融雪時における積雪層内のみならず、乗鞍岳湖沼群のような高山湖沼においては湖水中でも起きる。不消池においては図2-9に見られるように6月11日に急激な硫酸イオン濃度の上昇がみられた。この時期、不消池全体はまだ2mを超える積雪に覆われており、その積雪のひび割れた間からわずかに水面が現れていたところに降雪があったが、湖水水温が0℃であったことから降雪は融解せずに湖水に浸った形で水面近くに留まった。この際、図6-2のメカニズムによりイオン成分が雪粒子から放出され、高濃度の硫酸イオンが検出されるに至ったものと考えられる。このように0℃の湖水に降雪があった場合には、雪は融解しないにもかかわらず、イオン成分の大部分を湖水に放出するため高濃度のイオンが検出される可能性があり、湖水の水質に与える影響が非常に大きいのが特徴である。HAGENらはノルウェーでの湖沼の水質調査から、水面近くの氷の層に挟まれた水と雪の混合相からサンプリングした湖水は深層水に比較してpHが低く、電気伝導度も高かったと報告している<sup>32)</sup>。水と雪の混合相の生成要因については、湖面の氷上に降雪があり、その重みで湖水が浸出してきた後その表面が凍結したものであると推定しているが、この場合、浸出してきた湖水は0℃であったと推定されることから、同様のプロセスによって積雪からイオン成分が溶出し、高濃度のイオンが検出されたものであると考えられる。

#### 6-4 鶴ヶ池におけるスノージャムからのイオン成分の放出

0℃の湖水に降雪があった場合には、雪は融解しないにもかかわらずイオン成分の大部分を放出するプロセスが存在し、乗鞍岳の湖沼群に代表されるアルカリ度や溶存イオン濃度が極めて小さく酸性雨の影響を受けやすい湖沼においては湖水の表層の水質に与える影響が非常に大きい。しかしながら図2-9にも示されている通り、表層に留まった雪が気温の上昇あるいは日射により融解した後は高濃度に濃縮されたイオンも希釈され湖水全体に拡散するため、短期的な現象と考えられる。HAGENらの場合にも融雪とともにイオンの濃縮は解消している。

一方、乗鞍岳山頂付近の湖沼群の様に積雪が多い湖沼では、結氷した湖沼の上に積もった

雪がその重みで沈降し水中に懸垂する場合があります、スノージャムと称している<sup>33,34</sup>。乗鞍岳の鶴ヶ池においてスノージャムは例年5月中旬から6月上旬に観測することができる。1993年には5月17日から5月31日までの間スノージャムが観測され、この間の湖水の水温は0℃であり、池の周辺部に積雪が約1.5mの厚さのスノージャムとして湖水面から湖底にまで達していた。さらに池の中央部には積雪により形成された島が浮遊していた。また、スノージャムに覆われた池の周辺部から中央部にかけては厚さは不明であるが、部分的に積雪が湖底に沈んでおり、湖底が白く見えた。比重が水より軽い雪粒子が、湖底に沈んでいる理由は不明である。スノージャムは湖水に浸った状態で存在するため、前述の不消池で観測された0℃の湖水に降雪があり表層に留まってイオン成分を放出するプロセスと同様に湖水中にイオン成分を放出すると考えられる。ただし、スノージャムは表層だけではなく、表層から湖底に達するまで、あるいは湖底に存在するため、長期にわたって存在し、湖水に与える影響は大きいものと考えられる。1993年5月31日にスノージャムを採取し、スノージャム中の雪粒子について平均粒子径やイオン成分について調べた結果を表6-3に示す。スノージャム中の個々の雪粒子の形状は図6-9に示すように球形に近く、平均粒子径は1.12mmとかなり大粒で、雪粒子の粗大化が進んだものと考えられる。イオン成分に関しては、カルシウムイオンは雪粒子中に一定程度残存しているが、硫酸イオンは雪粒子から完全に湖水に移行している。また、鶴ヶ池周辺部の各所でスノージャムの厚さを測定しスノージャムの量を3,000m<sup>3</sup>と推定した。雪密度は0.57g/cm<sup>3</sup>で、スノージャム内の雪粒子のしめる体積比は62vol%であった。これは尾瀬沼における藤岡らの観測<sup>35</sup>による0.58g/cm<sup>3</sup>、63vol%とほぼ同じ値であった。スノージャム内の雪粒子は1,700tonとなり、湖水全体の容積19,000m<sup>3</sup>の約9%を占める。硫酸イオンはスノージャムから湖水中に完全に放出されているため、この時期の鶴ヶ池の硫酸イオンは9%濃縮されていたことになる。この計算では池の中心部に浮遊していた雪の島や、湖底に沈んでいたスノージャムの量を考慮していないため実際にはもう少し大きな値となるであろう。また5月31日の時点では、融雪がかなり進んでおり影響は小さいが、

表6-3 スノージャムの特性

Average dia. (mm)	1.12
pH	6.3
EC(μ S/cm)	0.9
Ca <sup>2+</sup> (μ eq/l)	6.6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μ eq/l)	0.0



図6-9 球形化したスノージャムの雪粒子

量

融雪開始直後の湖水が形成される時期には、スノージャム内の雪粒子からのイオンの放出によりかなりの濃縮が考えられる。雪密度は0.57g/cm<sup>3</sup>であることからスノージャムの含水率を40wt%とすると、最大2.5倍の濃縮があり得ることになる。鶴ヶ池や不消池において、5月頃に湖水中のイオン濃度が高い値を示すのは、融雪初期の濃縮現象とスノージャム内の雪粒子からのイオンの放出により濃縮された結果であるものと思われる。

## 6-5 結論

積雪の融雪過程におけるイオン成分の濃縮現象のメカニズムを調べる目的で、雪粒子を水に浸し粗大化させる実験を行った結果、従来のメカニズムとは異なるメカニズムが提示できた。すなわち、水の存在下で、小さな雪粒子が融解し、大きな雪粒子が成長するという断熱状態における粗大化の過程において、小粒子から放出されたイオン成分が大粒子に取込まれずに水側に取り残されることによって水側のイオン成分濃度が上昇するというメカニズムである。このメカニズムでは、従来のメカニズムのように雪粒子の外側にイオン成分が高濃度に濃縮された殻の存在を想定する必要がないため、新雪が融解する場合の濃縮現象も無理なく説明できる。

また乗鞍岳山頂付近の湖沼で融雪初期に観測された3種類のイオン成分の濃縮現象についても同様のメカニズムで説明できる。3種類のイオン成分の濃縮現象は以下のようなものであった。

1. 積雪層中において融雪水と接触した雪粒子よりイオン成分が融雪水中に放出され、濃縮された状態で湖沼に流入する。
2. SNOW JAMによるイオン成分の湖水への放出による濃縮。
3. 0℃の湖水に降雪があった際の雪粒子から湖水へのイオン成分の放出による濃縮。

乗鞍岳山頂付近の湖沼群では、これらのプロセスが単独または複数同時に作用することにより融雪初期における各湖沼のイオン成分濃度は濃縮されている。従って、第5章で論じたように、降雨の影響を直接受けている鶴ヶ池などの湖沼においては、融雪初期における融雪水の生態系に与える影響が懸念される。

参考文献

- 1 Johannessen, M., T. Dale, E. T. Gjessing, A. Henriksen and R. F. Wright: Acid precipitation in Norway: the regional distribution of contaminants in snow and the chemical concentration process during snowmelt, *Internat. Ass. Hydrol. Sci. Publ.*, pp. 116-120, 1975
- 2 Johannessen, M. & A. Henriksen: Chemistry of Snow Meltwater: Changes in Concentration During Melting., *Water Resources Research*, Vol. 14, No. 4, pp. 615-619, 1978
- 3 H. Leivestad, I. P. Muniz: Fish kill at low pH in a Norwegian river, *Nature*, Vol. 259, Feb. 5, pp. 391-392, 1976
- 4 P. J. Wigington, T. D. Davies, M. Tranter, K. N. Eshleman: Episodic Acidification of surface Waters Due to Acidic Deposition, *NAPAP REPORT 12*, 1990
- 5 (社) ゴルフアーの緑化促進協力会: 酸性雨 - 生態系に与える影響 -, pp. 169-192
- 6 James N. Galloway, George R. Hendrey, Carl L. Schofield, Norman E. Peters and Arland H. Johannes: Processes and Causes of lake Acidification during Spring Snowmelt in the West-Central Adirondack Mountains, New York, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, Vol. 44, pp. 1595-1987, 1987
- 7 DOUGLAS A. SCHAEFER, CHARLES T. DRISCOLL, JR., RICHARD VAN DREASON, AND CHRISTEN P. YATSKO: The Episodic Acidification of Adirondack Lakes During Snowmelt, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 26, No. 7, pp. 1639-1647, 1990
- 8 KEITH N. ESHLEMAN: Comment on "The Episodic Acidification of Adirondack Lakes During Snowmelt" by Douglas A. Schaefer et al., *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 28, No. 10, pp. 2869-2873, 1992
- 9 DOUGLAS A. SCHAEFER AND CHARLES T. DRISCOLL: Reply, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 28, No. 10, pp. 2875-2878, 1992
- 10 KEITH N. ESHLEMAN: Predicting Regional Episodic Acidification of Surface Waters Using Empirical Models, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 24, No. 7, pp. 1118-1126, 1988
- 11 A. K. O'BRIEN, K. C. RICE, M. M. KENNEDY, AND O. P. BRICKER: Comparison of Episodic Acidification of Mid-Atlantic Upland and Coastal Plain Streams, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 29, No. 9, pp. 3029-3039, 1993
- 12 K. N. Eshleman, T. D. Davies, M. Tranter, and P. J. Wigington Jr: A two-component mixing model for predicting regional episodic acidification of surface waters during spring snowmelt periods, *WATER RESOURCES RESEARCH*, Vol. 31, No. 4, pp. 1011-1021, 1995
- 13 飯田俊彰, 上木勝司: 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* 166号, pp. 55-61, 1993
- 14 鈴木啓助: 融雪水中の溶存成分濃度の日変化, *雪氷*, Vol. 53, No. 1, pp. 21-31, 1991
- 15 Keisuke Suzuki: Chemical Changes of Snow Cover by Melting, *Jap. J. Limnol.*, Vol. 43, No. 2, pp. 102-112, 1982
- 16 鈴木啓介: 融雪水の酸素同位体組成変化と積雪の層構造, *雪氷*, 55巻4号, pp. 335-342, 1993
- 17 川上智規: 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*, 第30巻, pp. 73-80, 1993
- 18 杉浦吉雄: 融雪時における雪の化学組成の変化について, *雪氷*, 第16巻, 第6号, pp. 13, 1954
- 19 S. C. COLBECK: A Simulation of the Enrichment of Atmospheric Pollutants in Snow Cover Runoff., *Water Resources Research*, Vol. 17, No. 5, pp. 1383-1388, 1981
- 20 Hiroji FUSHIMI: ACID SNOW IN LAKE BIWA CATCHMENT AREA, JAPAN (I)-MICROSCOPIC DISTRIBUTION STRUCTURES OF ACIDIC MATERIALS-, *雪氷*, 56巻1号, pp. 19-29, 1994
- 21 河合崇欣: 酸性雨の川や湖沼への影響, *現代化学*, pp. 44-50, 1991
- 22 若浜五郎: 水を含んだ積雪の変態, *低温科学 物理編*, Vol. 23, pp. 51-66, 1965
- 23 山崎剛, 櫻岡崇, 中村亘, 近藤純正: 積雪の変成過程について: I モデル, *雪氷*, Vol. 53, No. 2, pp. 115-123, 1991
- 24 若浜五郎: 積雪内における融雪水の移動 I, *低温科学 物理編*, Vol. 21, pp. 45-74, 1963
- 25 若浜五郎, 中村勉, 遠藤八十一: 積雪内における融雪水の移動 II, *低温科学 物理編*, Vol. 26, pp. 53-76, 1968
- 26 若浜五郎: 積雪内における融雪水の移動 III -水路流下速度, 皮膜流下速度-, *低温科学 物理編*, Vol. 26, pp. 77-86, 1968

- 27 後藤光亀, 一柳淳一, 野田修二: 残雪および融雪水の水質特性に関する基礎研究, 環境工学研究論文集, 第29巻, pp. 93-101, 1992
- 28 一柳淳一, 後藤光亀: 積雪内の水質鉛直分布とその経時変化に関する研究, 環境工学研究論文集, 第30巻, pp. 81-89, 1993
- 29 対馬勝年: 水に浸った雪の粗大化, 雪氷, 第40巻, 第4号, pp. 155-165, 1978
- 30 福沢卓也, 秋田谷英次: しもざらめ雪層の急速形成過程の観測, 低温科学 物理編, Vol. 50, pp. 1-7, 1991
- 31 山下久美子, 川上智規: 水に浸った雪粒子からのイオン成分の放出過程, 土木学会第49回年次学術講演会, pp. 926-927, 1994
- 32 A. HAGEN and A. LANGELAND: POLLUTED SNOW IN SOUTHERN NORWAY AND THE EFFECT OF THE MELTWATER ON FRESHWATER AND AQUATIC ORGANISMS, Environ. Pollut., 5, pp. 45-57, 1973
- 33 河島克久, 山田知充, 若浜五郎: 大雪山ヒサゴ沼のスノージャム調査, 低温科学 物理編, Vol. 47, pp. 39-41, 1987
- 34 藤岡敏夫, 田畑忠司, 木下誠一: 尾瀬沼スノージャム調査, 低温科学 物理編, Vol. 21, pp. 95-115, 1963

## 7 総括

### 7-1 本研究で得られた成果

本研究では、酸性雨による湖沼の酸性化が、いつ、どこから始まるのかあるいは始まらないのかという問題を扱う際には、酸性雨に対して最も感受性が高い湖沼を対象として調査研究を進めるべきであるとの立場から、酸性雨に対して感受性が高い湖沼の位置する地理的条件の検討を行った結果、標高の高い山岳地の湖沼が最弱であると考え、高山湖沼としての乗鞍岳湖沼群を研究の対象として選択した。また、酸性化予測には酸性物質の供給と消費あるいは中和のバランスを考慮すべきであるとの立場から、各中和プロセスを定量的に評価する手法を提示し、その結果を反映した水質予測モデルを構築することによって、湖沼の水質に及ぼす降雨あるいは降雪の影響を評価した。また、高山湖沼に特有な積雪から湖水への特殊なイオン成分の供給メカニズムについても検討を加え新しい知見を得ることができた。

得られた主要な成果をまとめると以下のようになる。

- 1) 夏期における乗鞍岳山頂付近の降雨は極端に pH が低いものではないが、降雨によるイオン成分の沈着量は、環境庁による第1次酸性雨対策調査における東京江東区や全国の調査地点の平均値に匹敵する量であった。
- 2) 乗鞍岳山頂付近の湖沼群では近年 pH の低下がみられる。
- 3) 乗鞍岳山頂付近の湖沼群は、火山、鉱山あるいは腐植質のいずれの影響でもなく低 pH、低アルカリ度の水質を形成しており、pH の低下の原因は酸性雨である可能性が最も高い。
- 4) 高山湖沼の鶴ヶ池、腐植栄養湖の刈込池および中栄養湖の縄ヶ池に関する *microcosms* を用いた実験から次のことが明らかになった。
  1. 陽イオン交換による中和プロセスや生物学的な脱窒による酸性物質を消費するプロセスは3湖沼すべてにおいて見られたが、硫酸還元は鶴ヶ池では見られなかった。また、脱窒速度と硫酸還元速度を求めることができた。
  2. 各湖沼とも酸の中和に対する寄与率は酸投入直後は陽イオン交換によるものが大きかったが、その後脱窒や硫酸還元が陽イオン交換にとってかわり、陽イオンが底泥に戻ってイオン交換能力を再生するというように、物理化学的中和プロセスと生物学的中和プロセスがリンクした中和のプロセスが見られた。
  3. 湖沼型の差異による中和能力の大小は、中栄養湖 > 腐植栄養湖 > 高山湖沼の順であった。

5) 底泥間隙水サンプラーを用いて底泥中の間隙水に含まれるイオン成分濃度の分布を調べることに、実際の湖沼で起きている脱窒速度を推算することができた。結果は *microcosms* による実験と良く一致した。また脱窒や硫酸還元のプロセスは底泥中の深度数 cm の比較的深度の浅い部位で起きていた。

6) 鶴ヶ池の湖底からの浸透流出量と降雨による流入水量のバランスから湖水量の変化を推算する簡単な水理モデルを構築し、実測値との良い一致を確認した。水質予測モデルは水理モデルで得られた流量収支をベースに降雨からの酸性物質の供給と消費あるいは塩基性物質の供給による中和のプロセスを定量的に扱うことのできるモデルを提示することができた。その結果、降雨が湖水の水質に及ぼす影響を次のように評価することができた。

1. 鶴ヶ池における水質予測モデルの推算結果より、鶴ヶ池の湖水中の硫酸イオンやカルシウムイオンは降雨から直接もたらされているものがほとんどであり、集水域土壌や底泥からの供給や消費はほとんどなく、また脱窒も湖水の硝酸イオン濃度に大きく影響を与えるものではないことが明らかになった。
2. 酸性雨による湖沼の酸性化の過程で鶴ヶ池が現在おかれている位置は、陽イオン交換による酸の中和や生物学的な酸性物質消費のメカニズムがほとんど機能していないため、今後さらに降雨によりもたらされる酸性物質の沈着量が増加した場合には、「湖水の酸性化は時間遅れを生じることなくさらに進行する」という結果であった。

7) 積雪中のイオン成分は融雪初期に濃縮された形で融雪水中に放出されることが知られているが、そのメカニズムとして、水の存在下で、小さな雪粒子が融解し、大きな雪粒子が成長するという断熱状態における粗大化過程においてイオン成分が放出されるというメカニズムを提示することができた。このメカニズムによると、雪粒子の周囲に高濃度のイオン成分を含む殻の想定が必要な従来のメカニズムでは説明が困難であった新雪が融解する際の濃縮現象も無理なく説明できる。さらにこのメカニズムから次の3種類の濃縮プロセスが予想され、実際に乗鞍岳山頂付近の湖沼群で観測することができた。

1. 積雪層中において融雪水と接触した雪粒子よりイオン成分が融雪水中に放出され、濃縮された状態で湖沼に流入する。
2. SNOW JAM から湖水へのイオン成分の放出による濃縮。
3. 0℃の湖水に降雪があった際の雪粒子から湖水へのイオン成分の放出による濃縮。

乗鞍岳山頂付近の湖沼群では、これらのプロセスが単独または複数同時に作用することにより融雪初期における各湖沼のイオン成分濃度は濃縮されており、酸性雨の影響が拡大される結果となっていた。

本研究では主に乗鞍岳山頂付近の湖沼群を対象としたが、これらの湖沼以外にも地理的に同様な特性を有する高山湖沼が日本各地に存在することから、本研究の主要な成果が乗鞍岳湖沼群に限らず、広範囲に適用できるものであると考えられる。

また以上のような成果から、湖沼の酸性化問題における最も重要な、いつ、どこから酸性化が始まるのかという課題に対しての解答を得ることができる。すなわち、標高の高い山岳地では酸性雨の影響を受け酸性化が進行中である湖沼が既に存在する。このような湖沼では陽イオン交換による酸の中和や生物学的な酸性物質消費のメカニズムがほとんど機能していないため、今後さらに降雨によりもたらされる酸性物質の沈着量が増加した場合には、「湖水の酸性化は時間遅れを生じることなくさらに進行する」という結論が得られた。

## 7-2 今後の課題

乗鞍岳の鶴ヶ池においては湖沼の有する酸性物質消費能力あるいは中和能力の欠如が原因となり酸性化が進行中であるという結論が得られたが、高山に位置する湖沼では水温が低いことから元来生物学的な酸性物質消費能力は大きくないと考えられるため、高山湖沼の酸性雨に対する緩衝能力は集水域土壌や底泥の交換性陽イオン量によって左右される割合が大きいものと推定される。高山に位置し、集水域土壌や底泥の交換性陽イオン量が乏しいいくつかの湖沼の水質を表7-1に示す。

表7-1 標高の高い山岳地に存在する貧栄養湖の水質

湖沼名	採水日	pH	Na <sup>+</sup> (ueq/L)	K <sup>+</sup> (ueq/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ueq/L)	Ca <sup>2+</sup> (ueq/L)	Mg <sup>2+</sup> (ueq/L)	Cl <sup>-</sup> (ueq/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ueq/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ueq/L)	ALKALINITY (ueq/L)
鶴ヶ池	1994平均	5.5	7.9	3.1	2.7	18	3.1	5.2	6.5	20	4
白馬大池	7/30/94	5.2	11	2.0	2.7	10	4.4	12	6.8	14	2
鷺羽池	8/26/94	5.2	3.2	0.9	1.4	5.0	1.2	1.6	0.0	12	4
みくりが池	9/26/94	5.2	11	2.4	2.1	17	4.1	8.9	6.2	19	2

各湖沼の諸元は表4-3に示したようにいずれも水面標高が2,300mを超える貧栄養湖であり、また交換性陽イオン量は表4-4に示したようにこの中では最も多いみくりが池の底泥においても250 μeq/100gほどであり極めて小さい。これらの湖沼は鶴ヶ池と同様にpHが低く、イオン成分濃度やアルカリ度も低いという特質を有している。従って、これらの湖沼も鶴ヶ池と同様に酸性雨に対して感受性が高く、酸性雨の影響を強く受けた結果として、このような水質を形成している可能性が高いと考えられ、今後の水質の変化に注視していくとともに、これらの湖沼に対しても酸性物質の供給と消費あるいは中和のバランスを考慮した水質予測の手法を用いて降雨が湖沼の水質に与える影響を評価する必要がある。



また本研究では、酸性雨に対して最も感受性が高いと考えられる高山湖沼を対象として水質予測モデルを構築したが、酸性雨に対して感受性が高いということは、「集水域土壌や底泥による酸性物質の消費あるいは塩基性物質の供給による中和能力が乏しい」ことを意味しており、降雨が湖沼の水質に与える影響を評価するための水質予測モデルを簡略化することが可能であることを指摘した。しかしながらその反面、高山湖沼においては交通の不便さから降雨に関するデータや湖水の水質データがほとんど得られていないのが現状であり、前述の湖沼に関しても今後の酸性雨による影響の評価を行うためにはデータの不足からかなりの労力を要するものと思われる。

一方、高山湖沼以外を対象とした場合には、多くの場合水量収支を取ることさえ困難であるうえ、縄ヶ池を対象とした *microcosms* の実験結果からも読み取れるように湖沼内部の生物反応や化学反応が複雑であるため各反応を考慮した水質予測モデルの構築は困難であった。ILWAS モデルが複雑なゆえに適用可能な湖沼に限られるということと全く同質の問題が解決されないまま残った。

少なくとも対象とする湖沼が今後酸性化する可能性があるのかどうかを判断することのできる現実的な手法が求められている。

## 本論文に関係のある報告

- 1 川上智規: 乗鞍岳湖沼群の水質に対する降雨の影響, 土木学会環境工学研究論文集, 第30巻, pp. 73-80, 1993
- 2 川上智規: 乗鞍岳湖沼群における酸の供給と消費機構, 土木学会環境工学研究論文集, 第31巻, pp. 81-89, 1994
- 3 山下久美子, 川上智規: 水に浸った雪粒子からのイオン成分の放出過程, 土木学会第49回年次学術講演会, pp. 926-927, 1994
- 4 川上智規: 市街地から山間地にかけての降雪中の化学成分の分布, 土木学会第49回年次学術講演会, pp. 928-929, 1994
- 5 川上智規, 山下久美子, 黒川ひさ子, 前口久美子: *microcosms* を用いた湖沼内の酸性物質の中和作用に関する研究, 土木学会環境工学研究論文集, 第32巻, pp. 191-199, 1995

## 謝 辞

本論文をとりまとめるにあたり、終始多大なる御指導、御鞭撻を賜った東京大学工学部教授 松尾友矩先生に心から感謝の意を表します。また、論文草稿に目を通して頂き、貴重な御指摘を賜った東京大学工学部教授 大垣眞一郎先生、同助教授 戸嶋直樹先生、同 花木啓祐先生、同 味埜俊先生に深く感謝いたします。

本研究の調査・分析にあたっては富山県立大学短期大学部環境工学科教授 安田郁子先生には多くの現場に御同行頂き、貴重な助言を賜りました。また同助教授 奥川光治先生には分析に関する様々な御指導、御助言を頂きました。心からお礼申し上げます。また、当研究室の学生諸氏には山岳地や遠隔地における湖沼の調査に御同行頂き、分析・解析に関しても多くの援助を頂きました。心からお礼申し上げます。

なお、調査の実施に当たり岐阜県道路公社殿ならびに久々野高山営林署殿、神岡営林署殿には多大なる御協力を頂きました。深く感謝いたします。

