

(7) 屋久島西部溪流河川における硝酸イオンの流出特性と酸性化

藤瀬 絵理¹・川上 智規^{1*}・永淵 修²・手塚 賢至/田津子³

¹富山県立大学短期大学部環境システム工学専攻科 (〒939-0398富山県射水市黒河5180)

²滋賀県立大学環境科学部環境生態学科 (〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町2500)

³NPO 屋久島・ヤクタネゴヨウ調査隊 (〒891-4203鹿児島県熊毛郡屋久島町一湊2418-38)

* E-mail: kawakami@pu-toyama.ac.jp

本研究では、屋久島西部溪流河川の窒素飽和と硝酸イオン流出による酸性化を検証した。サンプリングは主に溪流水中の硝酸イオン濃度の高い屋久島の西側で実施し、pH、主要イオン成分、Acid Neutralizing Capacity (ANC)を測定した。ANCに関しては屋久島の溪流水は値が低いため、Gran's Plot法による高精度測定を行った。西部溪流水の硝酸イオン濃度は、夏に低く、冬は高いという季節変化が見られた。Stoddardが溪流水中の硝酸イオン濃度の季節変化から定義した窒素飽和のステージでは、屋久島西部溪流水の窒素飽和はStage-1だと考えられる。また、西部溪流河川のひとつである川原2号沢において、硝酸イオン濃度とANCとの関係を比較したところ、負の相関がみられた。これまで、屋久島の溪流水では硫酸イオンによる酸性化が報告されていたが、一部の河川では硝酸イオンがANCを左右し、酸性化に大きく寄与していることが明らかになった。

Key Words : Yakushima island, ANC, nitrate, acidification, sulfate

1. はじめに

北米やヨーロッパでは、1970年代に酸性雨による陸水の酸性化が深刻な問題となった¹⁾。この時、酸性化に寄与したのは主に硫酸であったが、近年、硝酸による酸性化も顕在化しつつあり²⁾、窒素飽和現象との関連からの研究も進められている^{3,4,5)}。我国では、広域的な陸水の酸性化は生じていないとされているが、山岳地の湖沼⁶⁾や、本研究で対象とする屋久島の溪流水⁷⁾などの一部の地域においては酸性化が確認されている。これらの地域は、共通して土壌層が薄いうえ、屋久島では、母岩が酸中和能の低い花崗岩であることから酸性降下物に対する酸中和能が低く、硫酸イオンの流出による酸性化を起こしたと考えられている⁷⁾。

本研究では、屋久島の溪流水を対象として、これまであまり注目されてこなかった硝酸イオンの流出による酸性化と窒素飽和との関連性を調べることを目的とした。

(1) 屋久島

屋久島は鹿児島県の南にある、1周132km、面積503km²の小さな島である。九州最高峰の宮之浦岳(1,935m)をはじめとして標高1,000m以上の山が45座も連なる急峻な島である。このような山岳島は6,000万年前

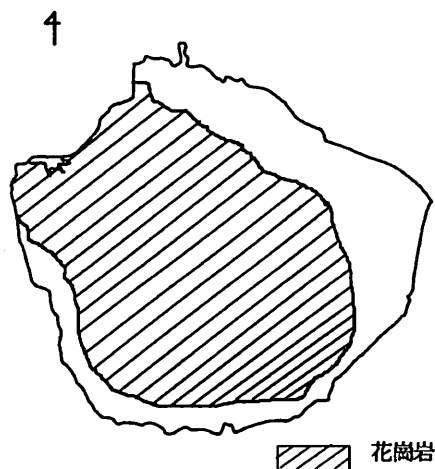


図-1 屋久島の地質図



図-2 屋久島の地理的位置

には存在しなかったが、約1,400万年前、ユーラシアプレートの下に太平洋プレート(フィリピン海プレート)が侵入、熊毛層群に地殻変動が生じて地下のマグマが上昇、固化と共に隆起し、表層の熊毛層群が侵食風化して現在の屋久島が誕生した。図-1に屋久島の地質を示すが、島の全域でマグマが固化した花崗岩が見られる⁸⁾。このように母岩が花崗岩である場合には、酸性降水物に対する酸中和能力が小さく酸性化を引き起こしやすいとされている⁹⁾。また、屋久島の周囲には黒潮が流れ、この暖かい海水の蒸発と急峻な山岳のため降雨量が非常に多く、1971年から2000年の平年値は4,359mmであった。この豊富な降水のため屋久島には溪流河川が非常に多く、大小合わせると140余りになる。

図-2に屋久島の地理的位置を示す。このように屋久島は、大陸との間に東シナ海を挟んでいるだけで距離的にも上海まで800km、ソウルまで1,000km、北京まで1,500kmとわが国では大陸の汚染源に最も近い地域のひとつである。

(2) 窒素飽和と硝酸イオン

窒素飽和とは、降雨などによって大気から過剰の窒素が森林に供給され続ける状態とされている¹⁰⁾。森林集水域が窒素飽和状態になると硝酸イオン(NO_3^-)が渓流水に流出することによって富栄養化や酸性化の可能性が指摘されている¹¹⁾。第4次酸性雨対策調査のデータ

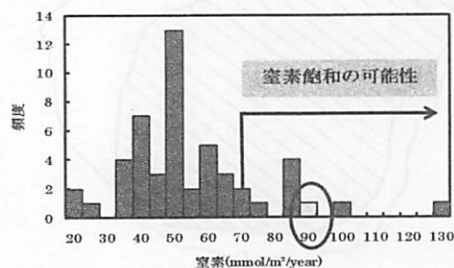
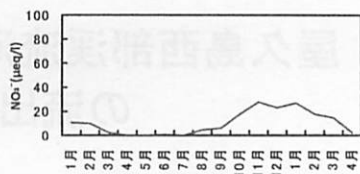
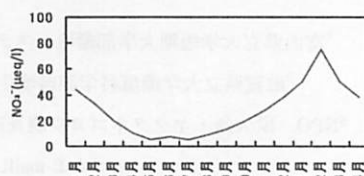


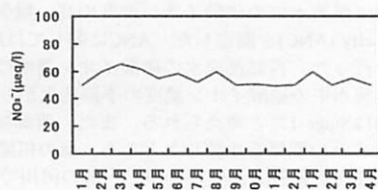
図-3 降水の窒素沈着量(第4次酸性雨対策調査)



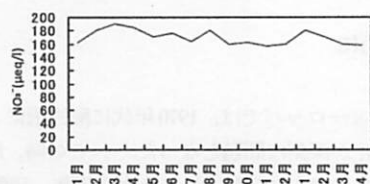
Stage-0



Stage-1



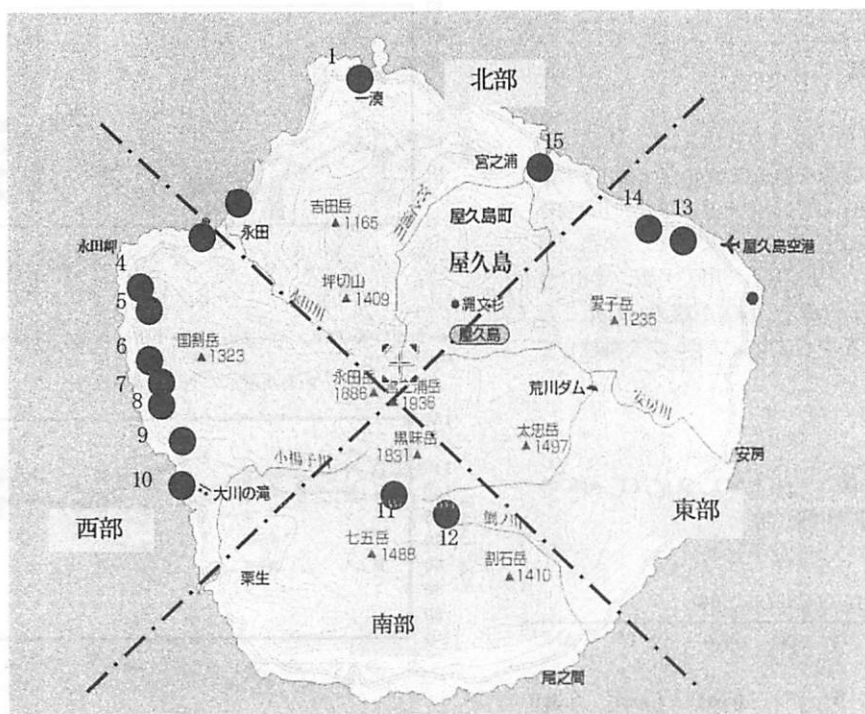
Stage-2



Stage-3

図-4 Stoddardによる窒素飽和のステージと河川水中の硝酸イオン濃度の季節変化

をもとに、アンモニウムイオンと硝酸イオンの沈着量を合計した、全国の窒素沈着量のヒストグラムを図-3に示す¹²⁾。屋久島の窒素沈着量は89.9($\text{mmol/m}^2/\text{year}$)であり、全国50ヶ所の調査地点中3番目に多かった。窒素沈着量が約70($\text{mmol/m}^2/\text{year}$)以上で窒素飽和の可能性が指摘されていることから³⁾、屋久島の河川では窒素飽和となる可能性が高い。Stoddard¹¹⁾は、Aber¹⁰⁾が窒素飽和の進行に応じて設定した4段階のステージと同様に、集水域の窒素飽和のステージを4段階に分類した。そのステージは河川水中の NO_3^- 濃度の季節変化から判断できるとした(図-4)¹¹⁾。Stage-0からStage-3に向かって窒素



1一湊川, 2永田川, 3岳之川, 4半山1号沢, 5半山4号沢, 6川原1号沢, 7川原2号沢, 8川原3号沢, 9瀬切川, 10大川滝, 11淀川, 12鯛ノ川, 13女川, 14男川, 15宮之浦川

図-5 屋久島におけるサンプリング場所

飽和のレベルが上がる。Stage-0は健全な渓流水で、 NO_3 濃度が夏に低く、冬に少し高くなる。Stage-1では、濃度が0になる期間が短くなり、冬季の NO_3 濃度も上がる。Stage-2になると季節変化がなくなり、Stage-3ではさらに NO_3 濃度が上がり、降水の濃度よりも高くなるとされている。

2. 調査方法

図-5に屋久島のサンプリング地点を示す。また、宮之浦岳を中心に島全体を4方向に分割し、北部、西部、南部、東部と区分した。サンプリング日は、2008年1月10～12日、2月2日、2月23日、4月1日、4月21日、5月12日、6月14日、7月28日、8月30日、9月16日、10月22日、11月15日、12月12日の13回である。このうち1月のサンプリングは図-5の15ヶ所について実施し、その他の月には西部を中心にサンプリングを実施した。

また、渓流水中の硫酸イオン(SO_4^{2-})に関しては、塩化物イオン濃度を用いて海塩由来の SO_4^{2-} を差し引いたものを、非海塩由来の硫酸イオン(nss-SO_4^{2-})とした。

サンプルは渓流水をシリンジで直接採取した後、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のフィルター(ADVANTEC DISMIC-25AS)で濾過した後、ポリエチレン製のボトルに入れて研究室に持ち帰り、速やかに分析に供した。pHはガラス電極法、主要イオン成分はイオンクロマトグラフにより測定した。イオンクロマトグラフは陽イオン用としてDionex ICS1500 (溶離液: 20mmol/l メタンサルホン酸, 分離カラム: IonPac CS-12, サプレッサー: CSRS-ULTRAI)を用いた。陰イオン用としてはDionex ICS2000 (溶離液: 23mmol/l～40mmol/l KOH, 分離カラム: IonPac AS-18, サプレッサー: ASRS-ULTRAI)を用いた。Acid Neutralizing Capacity(ANC)の測定にはGran's Plot法を用いた¹³⁾。Gran's Plot法の滴定には、柴田メトローム製MET-809型自動滴定装置に、BECKMAN製の高速応答型電極511070を取り付けたものを用いた。

ANCは一般の陸水では

$$\text{ANC} = [\text{HCO}_3^-] - [\text{H}^+]$$

と表現される。一般的にANCが負の値をとるときを酸性化と定義する場合が多い¹⁴⁾。また、ANCが $50\mu\text{eq/l}$ 以下の場合に酸性雨に対して脆弱であるとされている¹⁵⁾。

3. 結果と考察

(1) 屋久島溪流水の水質

2008年1月10日～1月12日までの3日間にサンプリングした屋久島の溪流水の水質を表-2に示す。一湊川と半山4号沢以外ではANCが $50\mu\text{eq/l}$ 以下であり、また、川原2号沢と淀川ではANCが0未満と酸性化していた。また、西部の溪流の川原1号沢、川原2号沢、川原3号沢、半山1号沢、半山4号沢で $10\mu\text{eq/l}$ を超える NO_3^- が認められたことから西部地域の溪流水を中心にサンプリングを継続して実施した。

(2) 西部溪流水の水質

西部地域の溪流水に関してpHと NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、ANCの経時変化をそれぞれ図-6～図-10に示す。

表-2 屋久島溪流水の水質

採水日	地点	地点 番号	pH	NO_3^- ($\mu\text{eq/l}$)	SO_4^{2-} ($\mu\text{eq/l}$)	ANC ($\mu\text{eq/l}$)
1/10	川原1号沢	6	5.8	16	144	11
1/10	川原2号沢	7	5.3	29	112	-2
1/10	川原3号沢	8	6.1	34	130	20
1/10	半山1号沢	4	6.0	18	110	11
1/10	半山4号沢	5	6.6	15	135	62
1/11	宮之浦川	15	6.3	10	60	33
1/11	一湊川	1	6.6	10	71	55
1/11	永田川	2	6.4	9	69	31
1/12	鯛ノ川	12	5.6	2	39	2
1/12	淀川	11	5.0	4	49	-10
1/12	大川滝	10	6.1	9	70	20

地点番号は図-5のサンプリング場所に対応している

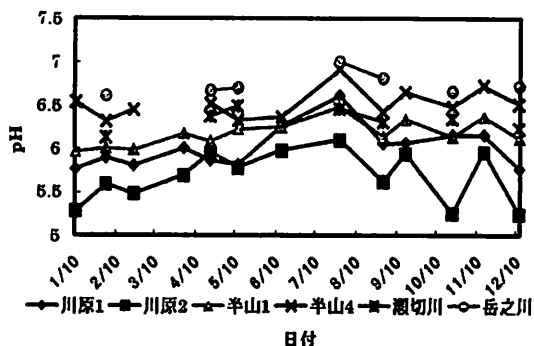


図-6 西部溪流水のpHの経時変化

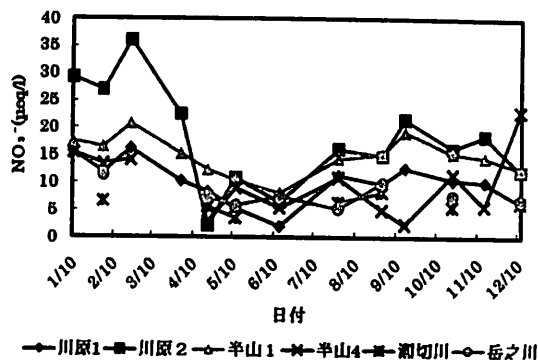


図-7 西部溪流水の NO_3^- の経時変化

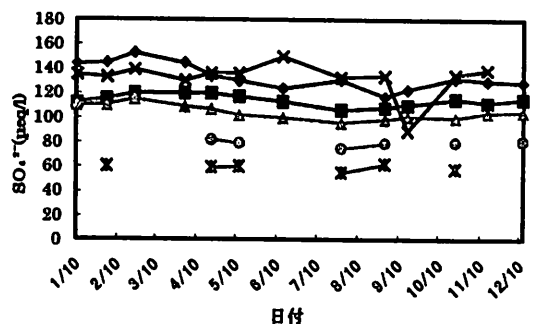


図-8 西部溪流水の SO_4^{2-} の経時変化

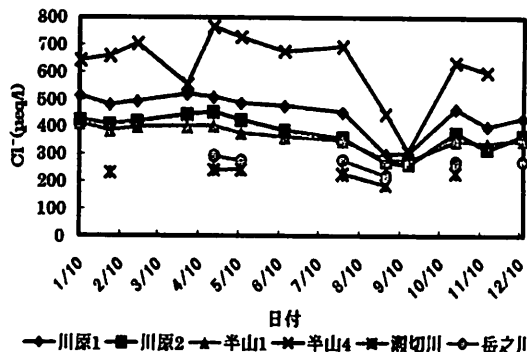


図-9 西部溪流水の Cl^- の経時変化

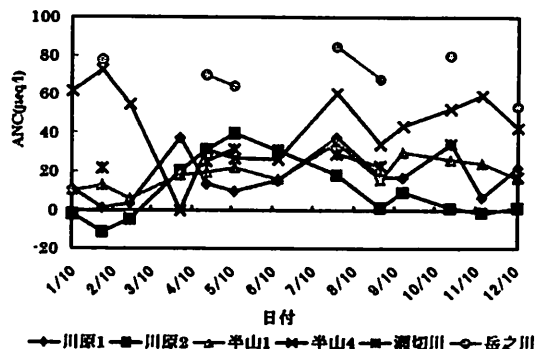


図-10 西部溪流水のANCの経時変化

pHは西部渓流水では年間を通して低くpH6付近であった。pHが5未満では大部分の魚類の生息は困難であるとされているが¹⁶⁾、川原2ではpHが5.3まで低下することがあった。pHは夏に高く、冬に低いという傾向を見せたが、ANCも同様であった。川原2号沢では冬季にANCが負となり、酸性化が生じていた。

NO_3^- 濃度は図-7に示すように夏に低下し、冬に高かった。 NO_3^- 濃度は河川の流量により変化することが知られているため¹⁴⁾、流量変動による NO_3^- 濃度への影響を見るために、図-11には NO_3^- 濃度の変化と、気象庁による屋久島町安房における日降水量を重ねて表示した。6月初旬には日降水量303.5mm、9月中旬には352.5mmを観測した。4月の日降水量の多い時期では、 NO_3^- 濃度が下がっているのに対して、9月の日降水量の多い時期には、 NO_3^- 濃度が高くなっている。このように NO_3^- 濃度と流量との関連性は大きくないものと推定される。従って、 NO_3^- 濃度が図-7のように変動するのは、植物の成長による窒素吸収量の季節変動と関係がより大きいと考えられる¹⁷⁾。国内の渓流水では夏期に流量が多く、硝化活性が高い時期と重なるため NO_3^- 濃度の変化が現れにくいことからStoddardの基準は当てはまらないとの議論もある^{18), 19)}。しかしながら、一方で夏期に流量が少ない日本海側にあり、窒素の流出が沈着量を上回ることから窒素飽和と考えられている集水域においても、硝酸イオン濃度の季節変化が見られず、Stoddardの基準が該当するという報告もある²⁰⁾。また2008年の屋久島では図-11のように7月に雨量が少なかったにもかかわらず、渓流水の硝酸イオン濃度は上昇に転じている。従って、日本の河川では夏期に流量が多くStoddardの基準が該当しないとする根拠は屋久島においては乏しい。仮にStoddardの基準が該当するとすれば、硝酸イオン濃度に季節変化が見られ、窒素飽和のステージとしては、Stage-I相当であると考えられる。

図-8は河川水中の SO_4^{2-} 濃度を示したものであるが、大きな季節変化は見られない。次に川原2号沢におけるANCと nsf-SO_4^{2-} 濃度との関係を図-12に示す。両者の間には相関が見られず、 SO_4^{2-} がANCの変化に大きく寄与しているのではないと考えられる。一方、 NO_3^- 濃度とANCとの関係を図-13に示す。 r^2 が0.48の負の相関がみられた。特に NO_3^- 濃度は2月から4月にかけて約 $34\mu\text{eq/l}$ の大きな変動があった。表-3に2008年2月23日と2008年4月21日の2つのサンプルについてANCと非海塩由来の各イオン濃度を比較した。ANCと NO_3^- 濃度以外のイオン成分濃度の変化は小さく、 NO_3^- 濃度の減少はANCの増加に結びついていることがわかる。これらのことから、2008年の川原2号沢のANCは、 SO_4^{2-} ではなく NO_3^- 濃度の変化することによって変動し、酸性化が左右されることが明らかになってきた。

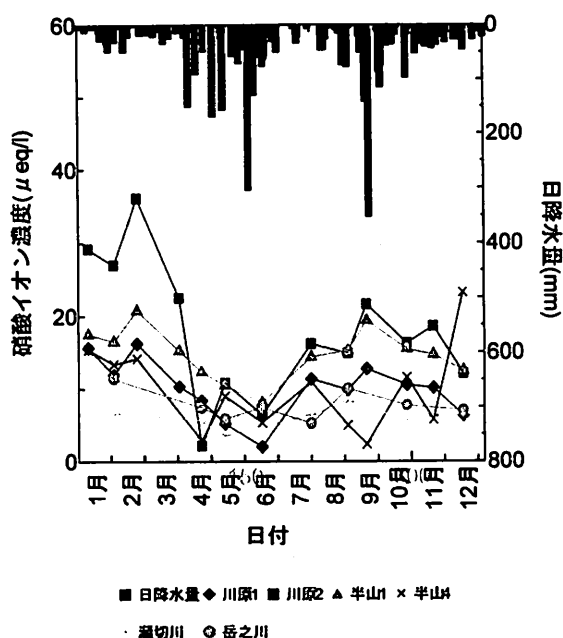


図-11 各河川中の NO_3^- 濃度と日降水量との年間経時変化

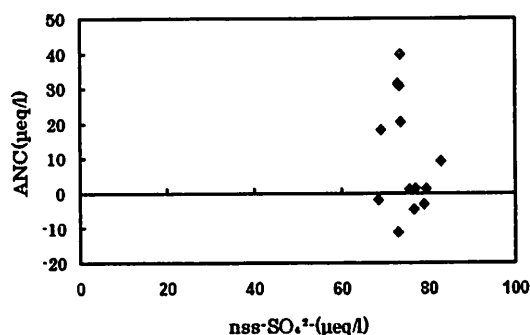


図-12 川原2号沢における nsf-SO_4^{2-} 濃度とANCとの関係

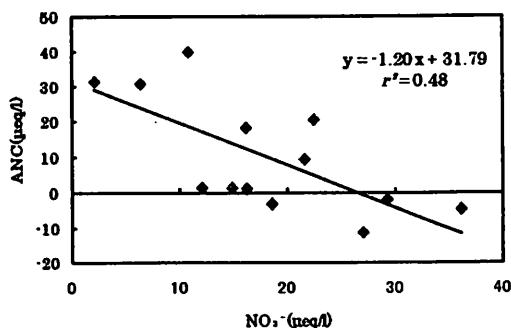


図-13 渓流水(川原2)におけるANCと NO_3^- 濃度との関係

表-3 2008年2月23日と4月21日のANCと
非海塩由来の各イオン成分濃度

ANC及びイオン成分 ($\mu\text{eq/l}$)	2月23日	4月21日	差
ANC	-5	31	-36
nss- Na^+	-5	-3	-2
nss- K^+	1	1	0
nss- Ca^{2+}	94	92	2
nss- Mg^{2+}	18	12	6
nss- Cl^-	0	0	0
NO_3^-	36	2	34
nss- SO_4^{2-}	77	74	3

4. 結論

屋久島西部溪流における NO_3^- 濃度は冬高く、夏低いという季節変化が見られた。植生による吸収によるものと考えられ、Stoddardが提唱する窒素飽和のステージとしては Stage-1 であると考えられた。

従来、屋久島は SO_4^{2-} による酸性化が示唆されてきたが、2008年の川原2号沢では NO_3^- が ANC を左右し、酸性化に大きく寄与していることが明らかになった。

謝辞:本研究は、財団法人 河川環境管理財団からの助成を受けて実施した。

参考文献

- 1) Baker, L. A., P. R. Kaufmann, A. T. Herlihy, J. M. Eilers: Current status of surface water acid-base chemistry, NAPAP Report 9, Washington, D.C., 1990.
- 2) Henriksen, A., and D. F. Brakke: Increasing contributions of nitrogen to the Acidity of surface waters in Norway, *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 42, pp. 183-201, 1988.
- 3) Dise, N. B., R. F. Wright: Nitrogen leaching from European forest in relation to nitrogen deposition, *Forest Ecology and Management*, Vol. 71, pp. 153-161, 1995.
- 4) Kawakami, T., Honoki, H. and Yasuda, H.: Acidification of a small stream on Kureha Hill caused by nitrate leached from a forested watershed, *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 130, pp. 1097-1102, 2001.
- 5) Matson P., Kathleen A. L. and Sharon J. H.: The globalization of nitrogen deposition: Consequences for terrestrial ecosystems, *Ambio*, Vol. 31, pp.113-119, No.2, 2002.
- 6) Kawakami, T.: Effects of Acidrain on Water Quality of Extremely Dilute Lakes on Mt. Norikura, Japan, *Journal of Ecotechnology Research*, Vol. 12, No. 1-2, pp. 81-85, 2006.

- 7) 永淵 修, 阿久根 卓, 吉村 和久, 久米 篤, 海老瀬 潜一, 手塚 賢至: 屋久島西部溪流河川の水質形成に及ぼす酸性降下物の影響, 水環境学会誌, Vol. 26, No. 3, pp. 159-166, 2003.
- 8) 太田五雄 (調査執筆): 山と高原地図, 収録範囲/屋久島 宮之浦岳, 昭文社, 2008.
- 9) Wright, R. F. and A.Henriksen, Chemistry of small Norwegian lakes, with special reference to acid precipitation, *Limnology and oceanography*, Vol. 23 No. 3, pp. 487-498, 1978.
- 10) Aber, J. D., et al.: Nitrogen Saturation in Northern Forest Ecosystems, *BioScience*, Vol. 39, No. 6, pp. 378-386, 1989.
- 11) Stoddard, L. J.: ng-Term Changes in Watershed Retention of Nitrogen. In: Environmental Chemistry of Lake and Reservoirs, L. A. Baker (ed.), Adv. Chem. Ser., Vol. 237, pp. 223-284, 1994.
- 12) 環境省: 第4次酸性雨対策調査データ
- 13) 落合 志穂, 宮北 敦子, 川上 智規, Gran's plot 法による陸水の ANC の測定, 土木学会論文集, VII-20, No. 685, pp. 157-164, 2000.
- 14) Wigington, P. J., Davis, T. D., Tranter, M. and Eshleman K. N. 1990. Episodic acidification of surface water due to acidic deposition, NAPAP Report, No. 12, Washington, D.C., 1990.
- 15) Herlihy, A. T., Kaufmann, P.R., Church, M.R., Wigington, P.J., Webb, J.R. and Sale, M.J.: The Effects of Acidic Deposition on Streams in the Appalachian Mountain and Piedmont Region of the Mid-Atlantic United States, *Water Resources Research*, Vol. 29, No. 8, pp. 2687-2703, 1993.
- 16) 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.
- 17) Kenichi Satake, Takanobu Inoue, Kinichi Kasasaku, Osamu Nagafuchi and Takanori Nakano: Monitoring of nitrogen compounds on Yakushima Island, a world natural heritage site, *Environmental Pollution*, Vol. 102, S1, pp. 107-113, 1998.
- 18) Ohnui, K., and M. J. Mitchell: Nitrogen Saturation in Japanese Forested Watersheds, *Ecological Applications*, Vol. 7, No. 2, pp. 391-401, 1997.
- 19) Ohte, N., N. Tokuchi, M. Katsuyama, S. Hobara, Y. Asano and K. Koba: Episodic increases in nitrate concentrations in streamwater due to the partial dieback of a pine forest in Japan: runoff generation processes control seasonality, *Hydrological processes*, Vol. 17, pp. 237-249, 2003.
- 20) 川上智規, 稲葉綾子: 窒素飽和状態の渓流水における硝酸イオン濃度の変動特性, *Journal of Ecotechnology Research*, Vol.10, No. 1, pp. 33-39, 2004.

(2009. 5. 22 受付)

Nitrate leaching and acidification of the rivers on the western part of the Yakushima island, a world natural heritage of Japan

Eri FUJISE¹, Tomonori KAWAKAMI¹, Osamu Nagafuchi², Kenshi/Tatsuko TETSUKA³

¹Dept. of Environmental systems, Engineering, College of technology, TOYAMA prefectural University

²Dept. of Ecosystem Studies, School of Environmental Science, University of Shiga Prefecture

³NPO Yakutane-goyou chousatai in Yakushima island

Nitrogen saturation and acidification of the rivers on the western part of the Yakushima island were investigated. The water samples of the rivers on the western part of the island were intensively collected and analyzed mainly because they had the higher nitrate concentration among the rivers investigated in the island. Major ion concentrations as well as Acid Neutralizing Capacity (ANC) were determined in the laboratory.

Time series of nitrate concentrations of the rivers on the western part of the Yakushima island were found to be higher in the winter, and lower in the summer, but not depleted even in the mid summer. The stage of nitrogen-saturation cited by Stoddard was thought to be Stage-1 for the rivers on the western part of the island. A inverse correlation of ANC with nitrate concentration of the stream water of Kawara2, one of the streams on the western part of the island, indicated that acidification by nitrate was undergoing.