総説 [Review]

琵琶湖における塩化物イオン濃度の長期変遷とその増加要因
(1)1920 年から 2005 年までの湖水中の塩化物イオン濃度の変動

早川和秀¹⁾・藤井滋穂²⁾

Long-term trends of chloride concentrations in Lake Biwa and why they are increasing
(1) Changes in chloride concentration in lake water from 1920 to 2005

Kazuhide HAYAKAWA¹⁾ and Shigeo FUJII²⁾

Abstract

Chloride behavior in the water of Lake Biwa was analyzed to understand its long-term trends, based on the review of past studies and reports. The reports included two early monitoring surveys of water quality conducted by Osaka City municipality and that of Kyoto City since the 1920s, and two comprehensive surveys by Kyoto University and Shiga Prefectural government since the 1960s. The results from assessments of their monitoring methods and data showed that the chloride data of Osaka and Kyoto cities are in the same range in the South basin. The long-term changes in chloride concentrations of integrative data showed significant increases between the 1920s and the 1930s, and from the 1960s onward. The former increase may be due to industrial wastewater, while the latter originated from repeated industrial wastewater and several discharges due to human activities.

Keywords: chloride, long-term monitoring, water quality, human impact

摘 要

琵琶湖における塩化物イオン濃度の増加について文献をレビューするとともに、過去の水質定期観測データを収集して統合的な検討を行った。定期調査には、1920 年頃からの大阪市と京都市調査による水道水源定期調査データと 1960 年代からの京都大学や滋賀県の定期観測データがあった。それらの分析方法や誤差、琵琶湖における濃度分布などを検討したところ、大阪市や京都市の観測データは、南湖の平均的な値として読み取ってもよいことが分かった。また、ある程度の精度範囲をとることで有意な増加傾向を見ることができた。琵琶湖水における塩化物イオン濃度の増加は、1920～1930 年代と 1960 年代前半以降で確認された。1920～1930 年代は工業排水に由来する増加であると推察され、1960 年代前半以降については様々な議論があったが、文献を整理した結果、琵琶湖水における塩化物イオン濃度の増加は集水域からの人為的負荷の増加によるところが大きいと結論された。

¹⁾ 滋賀県琵琶湖環境科学研究センター, 〒520-0022 滋賀県大津市柳が崎 5-34
Lake Biwa Environmental Research Institute, 5-34 Yanagasaki, Otsu, Shiga 520-0022, Japan

²⁾ 京都大学地球環境学堂, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町
The Graduate School of Global Environmental Studies, Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501, Japan
(連絡先 早川和秀 ✉ hayakawa-k@iberi.jp)

キーワード：塩化物イオン，定期観測，水質，人為影響

(2009年9月9日受付；2010年4月1日受理)

はじめに

河川や湖沼水中の塩化物イオン（塩素イオン）を含む無機化学成分の起源は、一般に降水や大気降下物、岩石や土壌からの流出、温鉱泉、人間社会の排水に由来する（北野，1984）。特に日本では、海塩粒子が飛散して海から陸へ運ばれる塩の割合が多い。そのため、日本の河川水の平均的な化学組成データでは、河川水中の塩化物イオンに占める降水もしくは大気降下物由来の割合は53%である（菅原，1961；北野，1984）。また，Tsunogai（1975）は日本各地の河川水中の塩化物イオン濃度を調べ、人為起源の影響を除いた河川水中の塩化物イオン濃度は、各採水場所から海岸までの距離に関係があることを見出している。

一方、家庭排水や工業排水、農業排水には尿尿や工業製品の塩が含まれる。塩以外にも上水道の消毒に用いられる塩素や農地にまく肥料等に塩化物イオンの排出源がある。そのため、たいていの河川や湖沼では、家庭排水、産業排水等を由来とする塩化物イオンの割合が多くなる。例えば、半谷・安部（1981）は、多摩川の上流や過去の同地点における塩化物イオン濃度の変化を比較して、排水によって著しく塩化物イオン濃度が増加することを示している。海老瀬（1984）は、霞ヶ浦流域において塩化物イオンの流出負荷量原単位を調査して、市街地流域での塩化物イオン負荷量が山地や田園地よりも2～4倍ほど大きな値であることを報告している。すなわち都市流域の河川や湖沼では、人為起源の塩化物イオンの寄与が極めて大きい。日本国内の塩消費量は、1960～1970年代にかけて急速に増大した（橋本・村上，2003）。現在の日本では、極めて多くの工業製品や事業所排水に塩化物イオンが含まれ、塩化物イオンの排出は増えていると予想される。さらに近年は、塩化ナトリウムや塩化カルシウムなどの道路融氷雪剤を多く散布するようになり、道路融氷雪剤の使用によって河川水中の塩化物イオン濃度が上昇する現象が確認されている（小澤ら，2009）。

以上を踏まえると、日本の多くの河川や湖沼には、温鉱泉や海水の流入を除けば、海塩の降下に加えて様々な人為起源の塩化物イオンの負荷がある。日本国内は人口密度が高く、土地利用が高度に進んでいるため、人為的

な排水の影響を受けていない湖沼や河川は少ないと思われる。それゆえ、河川や湖沼における塩化物イオンを人為的な排水の影響として疑われることがなく、塩化物イオンの負荷やその起源について詳しく議論された例が少ない。また、人間活動による塩消費の増えていることが認識されず、河川や湖沼における塩化物イオン濃度の増加原因についてあいまいな議論に終始している。例えば、琵琶湖水中の塩化物イオン濃度は経年的に増加していることが知られており（Fig. 1）、その原因には集水域での家庭排水や工場排水の増加とする見方（板坂，1974；大久保ら，2007；岡村，2008）が一般的であるが、降水量の減少による濃縮効果（園・野村，1991）、道路融氷雪剤の影響（大久保ら，2007）なども挙げられ、要因が整理されていない。人為起源を含めた塩化物イオンの濃度変動やその要因を整理しておくことは、湖沼水質への人為的影響を把握する上で基本的な取組である。

琵琶湖は明治期から琵琶湖疏水や下流の淀川を通じて水道水源であったので、古くから水質調査が行われ、塩化物イオンもその一項目として測定されてきた。また琵琶湖は学術対象としても優れ、大学や研究機関により古くから研究されて水質解析の蓄積がある。1966年以降は、滋賀県と国土交通省（当時は建設省）により琵琶湖水質の定期調査が行われるようになり、水質データが蓄積されてきた。これらの調査研究を通して、琵琶湖水中の塩化物イオン濃度が経年的に増加している要因が議論され、日本の他湖沼に比べて濃度変動や起源について解析が進んでいる。そこで本研究では、過去から現在にかけての様々な定期水質調査報告や学術文献を収集して、琵琶湖の塩化物イオン濃度の分布や変動についてレビューした。さらに定期観測データを統合的に検討した上で、琵琶湖の塩化物イオン濃度の増加要因について議論した。

琵琶湖における塩化物イオン濃度増加の報告や研究

琵琶湖における塩化物イオンの測定は、水道原水調査の一項目として1920年頃より開始された。しかし、調査当初の塩化物イオンは濃度が低く、衛生項目として尿尿汚染を確認していたにすぎなかった。戦後、淀川の水質悪化を監視する動きの中で上流の琵琶湖の塩化物

Fig. 1. Changes in chloride concentrations in the surface water of Lake Biwa. Closed circles are annual means at the 0.5 m-depth at 28 stations in the North basin; open circles are annual means at the 0.5 m-depth at 19 stations in the South basin. The data were quoted from the Environmental White Paper of Shiga Prefecture.

図1. 琵琶湖表層水中の塩化物イオン濃度の経年変動。●は北湖28地点0.5 m深データの各年度平均値の地点間平均、○は南湖19地点0.5 m深データの各年度平均値の地点間平均を示す。滋賀県環境白書（滋賀県，1975～2007）よりデータ引用

イオンが引用されることはあった（阪本，1962）が，琵琶湖水中での濃度増加を認識されることはなかった。根来（1957）は，1953年に自らが行った水質調査に加え，1920年からその当時までに文献で報告された琵琶湖の水質についてまとめており，その中で塩化物イオンを取り上げた。根来は，大阪市，京都市，神戸海洋気象台，吉村，滋賀県水産試験場など複数の調査結果を引用したが，それらの報告値には幅があり，データの相互比較にとどまった。

琵琶湖の塩化物イオン濃度が経年的に増加していることを最初に示したのは，板坂（1974）と Fujinaga et al.（1977）であった。藤永（Fujinaga）らは，琵琶湖生物資源調査（1962～1964）で琵琶湖水質の測定を担当して以来，独自の調査を続け，1962年から1976年までの調査結果より湖水中の塩化物イオン濃度の増加を指摘した。また，板坂は，藤永らが示した琵琶湖生物資源調査の塩化物イオンデータと自らの観測結果を比較し，1967年で既に塩化物イオン濃度の増加があることを指摘した。しかし，当時の行政機関（滋賀県，大阪市）による定期水質観測では塩化物イオン濃度に顕著な増加傾向が見られなかったことから，板坂や藤永らの発見は広く認知されなかった。三田村・西条（1978）は，琵琶湖水質の総説において塩化物イオン濃度の経年変化は横ばいであるとした。

その後，琵琶湖において塩化物イオン濃度の増加が認識されるようになったのは，1990年頃からであった。

國松の研究グループは，琵琶湖大橋や瀬田川での水質観測結果から塩化物イオン濃度の増加を見出した（北野ら，1990；中村ら，1991）。滋賀県衛生環境センターも，滋賀県・国土交通省の水質観測の長期変化を解析して，塩化物イオン濃度の増加を明言するようになった。（園・野村，1991；野村ら，1993）。

琵琶湖の塩化物イオンの多くが生活排水や工業排水などの集水域からの負荷によることは，増加が見出された当時から定性的に指摘されていた（板坂，1974）。さらに進んで，地球化学的な視点から琵琶湖への塩化物イオン流入量を推定する研究も行われた（小林ら，1977；吉岡，1985）。吉岡（1985）は，1978年の流入河川や降水の観測結果と半谷・安部（1981）による一人あたりの塩化物イオン排出量から琵琶湖集水域からの塩化物イオン負荷の割合を推定し，降水起源41%，人為起源55%，地質由来4%と算出した。小林ら（1977）も降水の観測結果に，瀬田川流出量および同様の人為起源推定から，負荷割合を降水起源47%，人為起源50%，地質由来3%とした。これらの推定からみても人為起源の塩化物イオンが琵琶湖水中に占める割合の大きいことは明らかであった。

ところが，琵琶湖水の塩化物イオン濃度の増加が人為起源の塩化物イオン負荷量の増加によるものだけでなく，長期の降水量の減少による湖内での濃縮効果を指摘する報告がなされた（園・野村，1991）。園・野村は，滋賀県調査で1980年以前の塩化物イオン濃度が一定で

あったことを根拠として、塩化物イオン流入量を一定とする条件で湖水のタンクモデルを用いて琵琶湖水質のシミュレーションを行った。その結果、長期の降水量の減少による「濃縮」によって、湖水中の塩化物イオン濃度が増加するとした。「濃縮」という表現は正しいといえないが、水収支の変化による塩化物イオン濃度の変動は起こりうる現象である。塩化物イオンの流入負荷量を一定として、降水の減少もしくは蒸発散が増えて湖からの流出水量が減少する状態をタンクモデル等で考えると、湖内の塩化物イオン濃度が上昇することを理解できる。ただし、その上昇は塩化物イオン流出量と流入量が等しくなるまでの遷移過程に起こる現象であり、琵琶湖では15年程度の期間で起こりうる。タンクモデルを用いた解析の詳細は、別報にて報告する。実際に、琵琶湖への流出水量は1960年代半ばより減少傾向にあるとされ(国土交通省琵琶湖河川事務所, 2005), これにより塩化物イオン濃度が増加する可能性がある。園・野村(1991)は、水収支の変化によって 1 mg L^{-1} 程度増加したと計算した。しかし、これだけでは約30年間で 3 mg L^{-1} 以上増加している北湖や南湖の塩化物イオン濃度変化を説明できないことや、表層水の平均値から計算していることなどから、塩化物イオン濃度の増加原因としては疑問がもたれていた。

最近のAotaとRimmerらの研究では、水収支を考慮した上で北湖を2層に分けたモデルを考えて、その疑問に答える成果が得られた(Aota et al., 2003; Rimmer et al., 2005, 2006)。琵琶湖北湖では成層期に表水層と深水層が水温躍層によって分けられる。多量の降水があるとき、河川水は深水層に流入することなく表水層を流れるため、表水層の塩化物イオン濃度は希釈される(Aota et al., 2003)。また、琵琶湖では北湖の表層水が南湖を通過して流出する構造になっていて、成層期には深水層の水は外部との交換がほとんどないので、深水層に含まれる物質は蓄積されやすい(Rimmer et al., 2005)。しかし、このような概念を含む琵琶湖の数値モデルを動かしても、湖水の塩化物イオン濃度増加を再現するには水循環や水収支の変化だけでは不十分であり、流入する塩化物イオン濃度の増加が必須であった(Rimmer et al., 2006)。よって、塩化物イオン濃度の増加は、集水域からの負荷増加によるところが大きいと結論された(Aota et al., 2003; Rimmer et al., 2006)。

また、大久保ら(2007)は、1990年以降の塩化物イオン濃度の増加が道路融雪剤の使用によるところが大きいと主張した。スパイクタイヤの禁止によって、滋賀県

では1990年ごろからの道路融雪剤の使用量が増加したことから、流入負荷における融雪剤の割合が増加したとしている。

集水域からの負荷量推定には河川流入を考えるが、琵琶湖へ流入する河川の塩化物イオン濃度についてはあまり文献がない。吉岡(1985)などの地球化学的な視点での調査報告はあるものの、長期変遷の観点からの報告がない。河川の水質観測は1977年から滋賀県によって生活環境にかかる環境基準の類型指定された28河川で開始されている。これらのデータを解析した報告がないのは、データが月1回の主に平水時のものであることや琵琶湖へ流入する河川が一級河川だけでも115ある中でデータが一部の河川でしかないことによって解析の意味づけが難しいためと思われる。滋賀県地域環境アトラス(滋賀県琵琶湖研究所, 1986)の河川水収支に基づくと、水質観測されている河川のうちの25河川で琵琶湖へ流入する全河川水量の82.8%を占める。そこで概算ながら、北湖と南湖の河川水中の塩化物イオンの平均濃度について、滋賀県地域環境アトラスに記載される流量を重み付けした加重平均濃度を求めて経年変動を図示した(Fig. 2)。南湖流入河川の塩化物イオン濃度は、変動が大きいけれども過去25年間でおおそ横ばい、北湖流入河川の塩化物イオン濃度は増加傾向にある。全湖の加重平均濃度は、北湖流入河川が南湖に比べ流入量が極めて多いため、北湖流入河川の変動とほぼ同じである。

琵琶湖には流入河川が非常に多く、流入水量および負荷量を正確に実測することが難しい。塩化物イオン負荷量を実測値で算定することが困難なことから、人為起源の塩化物イオンを含めた流入負荷量の推定には、モデルによる水質シミュレーションが有効である(園・野村, 1991)。しかし、モデルシミュレーションは、モデルの前提となる条件が十分に検討されないまま計算が行われても結果に現実性がないことや、モデル計算で得られた結果を検証するために様々な角度からの実測値が必要なことなど、問題をすべて解決できるわけではない。モデルシミュレーションを有効に活用するためには、計算だけでなく様々な実測値を収集整理して解析する作業が必要である。園・野村(1991)やAota et al. (2003), Rimmer et al. (2006)のモデル計算は、1966年以降の滋賀県・国土交通省による水質定期調査のデータを用いていた。それ以前の調査は十分に認知されていなかったためであるが、人為的な排水の影響が小さな時代の琵琶湖の状況をふまえていない点で前提条件に誤りがあるかもしれない。以上のことから、琵琶湖での塩化物イオン測

Fig. 2. Changes in flowrate-weighted averages of chloride concentrations in the rivers flowing into Lake Biwa. Closed circles are those in 18 rivers flowing into the North basin; open circles are those in 7 rivers flowing into the South basin. The time-series of chloride concentrations in the North basin shows an increased trend statistically proven by the Mann-Kendal rank test at a significant level of $p < 0.05$, whereas those in the South basin show no such trend. The data were quoted from the Environmental White Paper of Shiga Prefecture.

図2. 琵琶湖流入25河川の加重平均濃度の経年変動。●は北湖流入18河川の水量重み付け加重平均。○は南湖流入7河川の水量重み付け加重平均。Mann-Kendal順位検定では、北湖は5%有意水準で有意に増加、南湖は有意な長期増減傾向はない。水量は滋賀県琵琶湖研究所(1986)より、河川水中の塩化物イオン濃度は滋賀県(1975～2007)よりデータ引用

定報告を振り返り、各調査での分析精度の検討や濃度の比較を行い、古い時代からの塩化物イオン濃度および季節変動や経年的な増加を詳しく検討する必要がある。そこで本研究では、古くからの琵琶湖水質定期調査データを収集して塩化物イオン濃度の変動について解析を行った。

収集した定期観測資料

本研究で収集した古くからの琵琶湖水質に関する定期的な調査資料について紹介する。

国土交通省と滋賀県による琵琶湖の水質定期調査は1966年から開始された(滋賀県, 1973)。1966年当時の建設省近畿地方建設局の委託で滋賀県の衛生環境部局により琵琶湖水質定期調査が始められた。当初は、数か所で年2～4回程度の季節間で観測が行われた。1979年からは滋賀県と建設省、水資源開発公団(現 水資源機構)との共同による月1回の定期調査が行われるようになり、測点数も北湖28地点、南湖19地点に拡張された。定期調査は、現在も月1～2回の観測が行われている。データは滋賀県環境白書(滋賀県, 1975～2007)および琵琶湖水質調査報告書(滋賀県ほか, 1972～2006)により報告されている。以下、この定期調査を滋賀県調査と呼ぶ。この定期調査は、琵琶湖調査の中でも最大規模で測点数が多く、水平分布や時系列分布などの特徴を

とらえるのに有効である。これ以外にも滋賀県では、定期調査に先立つ先駆的な調査として1961～1963年に滋賀県立衛生研究所による水質調査があった(今井ら, 1967)が、南湖沿岸が主であり、本研究では引用しなかった。

京都市は、第一、第二琵琶湖疏水とその周辺(北岬、南岬、熊野川など)で1919年(大正8年)より毎月の水質調査を開始した(京都市衛生試験所, 1920)。京都市が発電に利用していた琵琶湖疏水を水道に利用して供給を始めたのは1912年(明治45年)であり、公衆衛生の面から水道水源の水質調査を行うことが必要とされたためであった。京都市衛生試験所が調査および水質試験を担当し、試験結果を京都市衛生試験所報告に1919年から1941年まで報告した。その後、1942年から1947年までは報告資料が見つからない。また、京都市衛生試験所は、年1回、南湖および北湖の一部でも水質調査を実施していた。1948年(昭和23年)からは京都市水道局が同様の観測点で毎月調査を再開し、試験結果を京都市上水道水質試験成績書(後に水質試験報告書)に報告した(京都市水道局, 1948～1952, 1953～2006)。年を経て観測点の減数があるものの、第二疏水取水口の調査は続けられ現在に至っている。ただし、1967, 68, 70, 71年に疏水改修にともなう数か月の運用停止期間があり、同期間中には水質測定が行われなかった。以下、この京都市水道原水調査を京都市調査と呼ぶ。

大阪市は大阪市立衛生試験所にて、古くから水道原水の検査（調査）を琵琶湖や瀬田川で定期的に行っていた。大阪市が近代水道を開設したのは1895年（明治28年）であり、水道原水を琵琶湖下流の淀川で取水している。淀川上流の河川水質調査の一環として、瀬田川で1904年（明治37年）から春秋年2回の水質調査の記録がある（大阪市立衛生試験所, 1933）。琵琶湖での水質調査は、1927年（昭和2年）から定期調査が開始された（大阪市立衛生試験所, 1927～1946）。ただし一部の水域では、大阪市の疏水建設計画のための水道源水調査（大阪市水道部, 1923a, 1923b）や臨時の上流河川水源調査（大阪市立衛生試験所, 1927）が定期調査以前にも行われたので、1922年よりデータが存在する。大阪市立衛生試験所は、三井寺沖や石山寺沖などで年1～2回の春秋調査と、膳所沖、唐橋などで毎月調査を1929年から1943年にかけて行った（大阪市立衛生試験所, 1927～1946）。

調査結果は大阪市立衛生試験所事業成績概要に報告された。戦時中、報告は一度途切れたものの、三井寺沖、石山寺沖、唐橋では定期調査が続けられ、戦後に衛生試験所事業成績概要（大阪市立衛生試験所, 1946）、大阪市水道局水道事業年報（大阪市水道局, 1948）で報告された。1949年（昭和24年）からは大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績により毎年の結果が報告されている（大阪市水道局, 1950～2006）。以下、この水道原水調査を大阪市調査と呼ぶ。大阪市調査で昭和初期より琵琶湖における観測場所を継続している調査地点は三井寺沖のみである（Fig. 3）。

琵琶湖生物資源調査は、1962年、当時の建設省が琵琶湖の水資源利用のための学術調査を大学研究者へ委託して実施された（建設省近畿地方建設局, 1966）。調査期間は1962年から1964年にかけて、琵琶湖の物理、化学、生物の様々なことについて調べられた。京都大学理

Fig. 3. Locations of monitoring stations by the Environmental Agency of Shiga Prefecture and waterworks bureaus of Kyoto City and Osaka City. Crosses in the left map denote stations along Shiga Prefecture. Stars in the right map denote those by Kyoto and Osaka cities. Gray area in the right map denotes areas reclaimed after 1925, as indicated by Otsu City (1983) and comparison with contemporary and old maps.

図3. 滋賀県による水質定期観測地点（左図十字印）および京都市水道局と大阪市水道局による水道原水調査地点（三井寺沖と琵琶湖第二疏水取水口、右図の星印）。右図中のグレーの斜線部は昭和初期から現在までの埋立地域を示す。埋立地域は、大津市（1983）からの引用及び古地図（古地図研究会, 1983）との比較より推定

学部藤永研究室では、1962年に琵琶湖生物資源調査の中で水質測定を担当して、塩化物イオンの測定を行った。生物資源調査終了後も、水質定期観測の観点から断続的に観測が行われた。その結果は書籍にまとめられ(藤永・堀, 1982)、1982年までのデータを入手することができる。以下、この調査を京都大学調査と呼ぶ。

定期観測における観測地点と分析方法の検討

過去からのデータを比較するためには、各調査における調査地点や分析方法を確認しておく必要がある。

観測地点

滋賀県調査の調査地点は開始時期より一部を除いて変更はない。ただし、現在は全地球測位システム (GPS) で割り出すことができる採水地点も、かつては湖の周囲景観より位置を決めていたことから、観測位置にゆらぎがあるだろう。それはデータから判別できない。京都市や大阪市調査の採水地点は古くから同じであるが、周囲の疏水取水口付近の地形は長い年月の間に変更があった (Fig. 3)。1937～1942年に北側の尾花川地区などが埋め立てられた (大津市, 1983) が、南北岬は今でも形状を残している。戦後、1949年から現在の浜大津付近の埋立が行われた (大津市, 1983)。それ以後も埋立や湖底の浚渫時には水質への影響もあった (例えば、京都市水道局, 1961) が、疏水流出量は昔も今もさほど変わらないことから、水の交換は十分であり、地形の変更による水質への影響は考えにくい。琵琶湖疏水の水質は、瀬田川洗堰で流量が少ないときには、浜大津付近からの逆流の影響がある (京都市水道局水質管理センター 中村満氏, 私信) ということもあり、流動には注意を要する。

京都大学調査における定点はいくつかあったが、継続して行われた点は北湖北小松沖の Ie-1 点と南湖坂本沖の Nb-5 点であった。それらの観測点は京都大学臨湖実験所の観測定点であった。

分析方法

京都市と大阪市の衛生試験所と水道局の古い時代の報告書では、塩化物イオンの分析方法について詳しく記述されていなかった。ただし、京都市と大阪市は全国上水道協議会の委員であった (京都市衛生試験所報告, 1934) ことから、両市ともに上水道協議会が作成した「協定上水試験法」に基づいた分析がなされたものと推察される。また、大阪市大水道計画調査報告書には、塩化物イオンの測定方法について硝酸銀法と記述されている (大阪市水道部, 1923b)。1974年頃から京都市および大阪市水道局の水質結果の報告書に塩化物イオン測定方法が記載されるようになった (Table 1)。

1974年以前の試験方法は、協定上水試験法 (相沢, 1939) および上水試験方法 (日本水道協会, 1950, 1961, 1972) に基づくものと思われる。上水試験法の明治期からの変遷は、安藤ら (1999) によって詳しく紹介されている。これによると、1904年に日本水道協会の前身とされる上水協議会において、近代水道の水質試験方法の項目や方法の統一のために「協定上水試験法」が作成された。ちなみに戦前の水質試験方法には、日本薬局方「常水」、日本水道協会「上水試験法」、日本薬学会「飲料水検査法」の3法が併存していたとされる (安藤ら, 1999)。塩化物イオンの測定方法には、1904年の協定上水試験法で硝酸銀法 (モール法) による滴定法が採用されていた (安藤ら, 1999)。戦後、1950年に制定された上水試験法においてもモール法が採用された。その後、

Table 1. Analytical methods of chlorides by waterwork bureaus of Kyoto and Osaka cities

表 1. 京都市、大阪市水道局における塩化物イオン試験方法

Year	Kyoto City	Osaka City
1974-1988		Mercury(II) nitrate titration
1983-1988	Silver nitrate titration	Mercury(II) nitrate titration
1989-1992	Silver nitrate titration	Mercury(II) nitrate titration Ion chromatography
1993-2004	Silver nitrate titration	Silver nitrate titration Ion chromatography
2005-	Ion chromatography	Ion chromatography

出典：大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績 (1950～2006)、
京都市水道局水質試験年報 (1953～2006)

1960年に硝酸第二水銀法の滴定法が追加された。さらに近年は機器分析が発達し、1993年の改定でイオンクロマトグラフ法による機器分析法が導入された(安藤ら, 1999)。これにともない硝酸第二水銀法は削除され、イオンクロマトグラフ法とモール法が塩化物イオンの試験方法となった。

京都市調査では、モール法が大正期より平成期まで用いられたと考えられる。大阪市調査では当初モール法が用いられたが、ある時期より硝酸第二水銀法に切り替えられ、硝酸第二水銀法が試験法からはずされるとイオンクロマトグラフ法になったと推察される。大阪市では新たな試験方法をいち早く取り入れる慣習があった(元大阪市水道局員 梶野勝司氏, 私信)。試験法改定前にイオンクロマトグラフ法が採用されたのもその一例と見られるが、硝酸第二水銀法も1960年以前に採用したようだが、いつから採用したかは不明である(梶野, 私信)。

滋賀県調査では、1966年から上水試験法に準じた分析が行われていたので、硝酸銀法が用いられたと考えられる。1972年以降の報告資料には分析方法は硝酸銀法と記述されている(滋賀県, 1973)。1979年から毎月調査が始まったときに、分析方法はJIS法のチオシアン酸第二水銀による吸光光度法に変更された。生物資源調査および京都大学藤永研調査の塩化物イオン分析は、硝酸第二水銀法により測定された(藤永・堀, 1982)。

データの精度

モール法は、クロム酸カリウム溶液を指示薬として、硝酸銀溶液で滴定して求める方法であるが、塩化銀の白色沈殿とクロム酸カリウムの黄色の中でクロム酸銀の赤色沈殿を見分けるため、終点が明瞭でない欠点がある(日本工業用水協会, 1984)。1 mg L⁻¹以上の塩化物イオン濃度で定量が可能であるが、精度よく測るには数 mg L⁻¹が必要であり、日本工業用水協会では2.5 mg L⁻¹以上としている(日本工業用水協会, 1984)。昭和初期の琵琶湖水の塩化物イオン濃度は4～8 mg L⁻¹程度であった(根来, 1957)ことから、検出下限に近いところで測定されていたと考えられる。現在の上水試験法のモール法では、4 mg L⁻¹の塩化物イオン濃度の試験水100 mLを測定する際の理論的な滴定量は、1.1 mL程度である。戦前の衛生試験法や1950年時の上水試験方法では、試験水量が現法の半分の50 mLであった(小山, 1939; 日本水道協会, 1950)ことから、現在の方法以上に滴定量は少なかった。大阪市水道局での分析経験者によれば、モール法の滴定は数滴で終点になるため、終点の判定は職人技

だったという(梶野, 私信)。また、滴定法には目視誤差があるほか、古い時代には試薬の純度が低い、器具の精度が低いなどの用品の制約もあったであろう。これらのことから、古い時代には誤差が大きかったと推察される。ビュレットの最小目盛単位から液量±0.2 mLの誤差が生じる場合、塩化物イオン濃度5 mg L⁻¹の水溶液を測定すると±0.7 mg L⁻¹の誤差になる可能性がある。吉村(1934)は当時のモール法による塩化物イオンの測定で、5 mg L⁻¹以下の試験水では1 mg L⁻¹程度の精度だと記述している。したがって、昔の塩化物イオンデータを見る上で±1 mg L⁻¹程度が誤差の目安であろう。

加えて、モール法にはクロム酸カリウムが硝酸銀と反応して赤色沈殿を生ずるために避けられない理論的な滴定誤差がある(大沼・富田, 2002)。現代の方法では、その誤差を除くために試料の滴定値からブランク(精製水による空試験)滴定値を差し引くことになっているが、古い時代の試験方法ではそれが明記されていない(小山, 1939; 日本水道協会, 1950)。ブランク値が差し引かれない場合、クロム酸カリウムの沈殿に要する硝酸銀量が過大評価となる。大沼・富田(2002)によれば、塩化物イオン7.1 mg L⁻¹の試水における理論誤差は27.5%であり、それは濃度2.0 mg L⁻¹に相当する。古い方法では、塩化物イオンが低濃度の試料には試験水を蒸発濃縮する方法や既知量塩化ナトリウムを添加する方法を記載している(小山, 1939; 日本水道協会, 1950, 1972)。しかし、それらを採用するかどうかは分析者の裁量に任せられ、必ず行われたわけではない。本件に関して大阪市、京都市の担当者に話を聞いた限りでは、それぞれの機関で蒸発濃縮や塩化ナトリウム添加が行われたことはなかった。ただし、京都市では滴定をやりやすくするため、正規の方法より硝酸銀濃度を低濃度にしていた(中村, 私信)。これは、後述するが分析精度を上げた可能性がある。

硝酸第二水銀法は、沈殿をとまわず呈色も紫色であることから、モール法より感度がよく、0.2 mg L⁻¹より分析が可能である(日本工業用水協会, 1984)。それゆえ、モール法に比べ、精度よく分析できていた可能性が高い。大阪市では、モール法の分析個人差が大きいため、硝酸第二水銀法を早く導入した(梶野, 私信)。チオシアン酸第二水銀による吸光光度法は、硝酸第二水銀より感度はよいが検出範囲が狭い。京都大学の報告によれば、チオシアン酸第二水銀による吸光光度法は硝酸第二水銀による滴定法に比べ過大評価になったと報告している(藤永・堀, 1982)が理由は不明である。

塩化物イオン濃度の水平分布、時系列、季節変動

塩化物イオン濃度の長期変動を解析する前に、琵琶湖における水平分布や季節変動を確認しておく必要がある。特に大阪市や京都市の観測地点は南湖の西南に位置するため、全湖の主流から外れている懸念から確認を要する。滋賀県調査による琵琶湖定期観測 1979 年～2006 年の 27 年間の表層 0.5 m 深のデータ（滋賀県，1975～2007）について、北湖 28 地点と南湖の栗津沖中央と浜大津沖中央を除く 17 地点のデータを、地点、年、季節（月毎）の 3 要素から 3 元配置分散分析を行った。データのうち 1981 年度と 1985 年度は欠測値があるため解析から除いた。また、杉江沖は 1989 年より新杉江港沖に置き換えた。分散分析の結果（Table 2）は、北湖と南湖ともに塩化物イオン濃度は、地点、年、季節（月）のいずれにおいても平均値に有意に違いが見られた。しかし、北湖 28 地点では、年間の分散（分散比 $F_0=2342$ ）がとても大きく、地点間の分散（分散比 $F_0=98$ ）は季節間の分散（分散比 $F_0=146$ ）に比べても小さかった。したがって、北湖の塩化物イオン濃度の水平分布は経年変動や季節変動に比して小さいといえる。南湖でも、年間の分散（分散比 $F_0=87$ ）が大きかったが、地点間の分散（分散比 $F_0=57$ ）が次に大きかった。南湖 19 地点の分散を箱ヒゲ図でみると（Fig. 4）、7C、5C、6C、8C'、8C 地点の南湖東岸で塩化物イオン濃度が特に高く、これらの地点が南湖西岸や中央水域から値が外れるとともに、南湖全体の平均を押し上げている。南湖東岸の塩化物イオン濃度が高くなる理由としては、東岸集水域には人口が多く、流入河川からの塩化物イオン濃度が高いことが挙げられるが、その他にも東岸側は西岸や中央に比べ、水深が浅く湖水の流動が悪いことも挙げられる。南湖の湖

水流動シミュレーションの報告によれば、南湖は北湖から瀬田川に向かって大きな流れがあり、この流れは中央から西岸寄りに流れることが多い（平山ら，1992）。南湖の中央から西岸にかけては北湖水が流入しやすく、塩化物イオン濃度は均一になりやすい。実際に、1979 年～2006 年にかけての南湖 19 地点の塩化物イオン濃度の分散は、東岸を除くと 1 mg L^{-1} の範囲内にあって小さい（Fig. 4）。東岸を除いた 12 点による 3 元配置分散分析を行ったところ、経年変動や季節変動に比して地点間の変動は小さかった（データの表示なし）。以上のことから、南湖の西岸に位置する京都市や大阪市調査データも南湖の平均に近いといえる。

琵琶湖水中の塩化物イオン濃度の季節変動に明確な季節性は見えにくい。塩化物イオンの排出源に人為起源由来が多いとすれば、季節性がないことは調和的である。1979 年から 2006 年までの北湖今津沖中央、南湖唐崎沖中央の水深 0.5 m での塩化物イオン濃度について年平均に対する偏差をとって箱ヒゲ図を作成すると（Fig. 5）、夏季から秋季にかけて年平均に対して 5 % ほど下がる傾向にある。この周期的な減少傾向は、夏季から秋季にかけて多い降水量と鏡像の関係にあることから、降水による希釈効果とみられる。塩化物イオン濃度の季節変動は、その程度に小さい。

塩化物イオン濃度の時系列変動と降水量の関係を詳しく見ると、降水量が多いときに塩化物イオン濃度の減少する現象が見られた（Fig. 6）。Aota et al. (2003) は、多量の降雨の流入により表層水の塩化物イオン濃度は希釈されると報告している。Fig. 6a) に示した同地点の 0.5 m 深と 80 m 深の塩化物イオン濃度を比較すると、0.5 m 深で希釈されている様子が分かる。おおよそ月に 200 mm を越す降雨があると、グラフ上で濃度低下と判断で

Table 2. Three-factor ANOVA for chloride concentrations in Lake Biwa from 1979 to 2006

表 2. 1979 年から 2006 年までの琵琶湖水中の塩化物イオン濃度データの 3 元配置分散分析

Source of Variation	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F_0	Least Significant difference	Source of Variation	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F_0	Least Significant difference
North basin						South basin					
Year	5834	25	233.37	2342.02	1.51	Year	5429	25	217.15	86.71	1.51
Sampling station	264	27	9.77	98.06	1.49	Sampling station	2301	16	143.83	57.43	1.65
Seasonality (month)	160	11	14.54	145.95	1.79	Seasonality (month)	381	11	34.60	13.82	1.79
Year * Station	314	675	0.47	4.67	1.10	Year * Station	2121	400	5.30	2.12	1.12
Station * Seasonality	159	297	0.53	5.36	1.14	Station * Seasonality	798	176	4.54	1.81	1.19
Seasonality * Year	327	275	1.19	11.93	1.15	Seasonality * Year	1280	275	4.66	1.86	1.15
Error	740	7425	0.10			Error	11019	4400	2.50		
Total	7797	8735				Total	23330	5303			

データ出典： 滋賀県環境白書（1979-2007）

Fig. 4. Box plot diagram of chloride concentrations at the 19 stations in the South basin from 1979 to 2006. Horizontal lines of the box show first quartile, median, and third quartile from below. Error bars denote 10 and 90 percentiles. Data were from the Environmental White Paper of Shiga Prefecture.

図4. 1979年～2006年までの南湖19地点における塩化物イオン濃度の箱ヒゲ図。グラフ上の箱上部は1979年～2006年までのデータの25%値、中央線は中央値、箱下部は75%値、誤差線上部は90%値、誤差線下部は10%を示す。滋賀県（1975～2007）よりデータ引用

Fig. 5. Box plot diagrams of annual deviation of chloride concentrations each month at station 17B in the North basin and station 6B in the South basin from 1979 to 2006. See Fig. 3 captions for box plot explanations. Data were from the Environmental White Paper of Shiga Prefecture.

図5. 1979年～2006年までの北湖17B地点（今津沖中央）と南湖6B地点（唐崎沖中央）における年度平均値に対する各月の偏差（%）の箱ヒゲ図。箱ヒゲ図の説明はFig. 2に同じ。滋賀県（1975-2007）よりデータ引用

きる 0.5 mg L^{-1} の低下が見られた。琵琶湖へ流入する河川水は、低温である冬季を除けば表層付近に流入することから、成層期の降雨は希釈効果をもたらす。琵琶湖で水深15 mまでの容積は、おおよそ90億トンであり（水深地形より推定）、集水域に124 mmの降水があ

ると、表層0～15 mまでの湖水を5%希釈する量に相当する。したがって、その規模以上のまとまった降水があれば、湖水中の塩化物イオン濃度は低下する。ただし、Fig. 6a)の1989年には降水量が多くなくとも塩化物イオン濃度が減少する様子が見られたことから、必ずしも気

象条件だけに変動が支配されているわけではない。塩化物イオン濃度の変動は降水量だけでは説明できず、別の要因を考える必要がある。

定期観測における塩化物イオン濃度の長期変動

滋賀県と国土交通省調査、大阪市立衛生試験所および水道局、京都市衛生試験所および水道局、琵琶湖生物資源調査および京都大学藤永研究室の塩化物イオンの観測データを Fig. 7～9 に示した。いずれも水深 0～1 m 以内のデータを用いた。滋賀県データでは、北湖、南湖いずれにおいても 1980 年頃より塩化物イオン濃度の増加が見られた (Fig. 7)。1980 年から 2006 年までの増加率は、17B 地点で $0.115 \text{ mg L}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ($r=0.80, p<0.05$)、6B 地点で $0.122 \text{ mg L}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ($r=0.96, p<0.05$) であった。しかし、1966 年から 1980 年までの年数回の観測データを概観す

るとほぼ横ばいとなっていた。

大阪市と京都市調査のデータでは 1920 年代からの年平均値を図示した (Fig. 8)。大阪市調査の三井寺沖では、1970 年頃から塩化物イオン濃度の増加を見てとれる。1940 年代から 1960 年代にかけては、測定にモール法と硝酸第二水銀法が用いられていたもので、 $\pm 1 \text{ mg L}^{-1}$ の誤差をみて横ばいといえる。さらに年をさかのぼり 1920 年代から 1940 年代のデータについては $\pm 1 \text{ mg L}^{-1}$ の誤差を考慮しても増加があったと見られる。京都市調査の第二疏水口では、1960 年頃から塩化物イオン濃度の増加が見られる。1920 年代から 1930 年代にかけては若干の濃度の増加が見られるが、1930 年代から 1950 年代にかけては横ばいであった。大阪市と京都市の 1980 年から 2006 年の観測データでは、塩化物イオン濃度の増加率は、大阪市調査の三井寺沖で $0.082 \text{ mg L}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ 京都市調査で $0.113 \text{ mg L}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ であった。京都大学調査でも、

Fig. 6. a) Changes in chloride concentrations at depths of 0.5 m (solid line) and 80 m (gray line) each month from 1985 to 1995 at station 17B in the North basin. b) Changes in chloride concentrations at a depth of 0.5 m each month from 1985 to 1995 at station 6B in the South basin. Data were from the Environmental White Paper of Shiga Prefecture. c) Integrated precipitation each month at Hikone meteorological observatory from 1985 to 1995. Data were from Japan Meteorological Agency.

図 6. 1985 年～1995 年までの a) 北湖 17B 地点と b) 南湖 6B 地点の 0.5 m 深における塩化物イオン濃度の変動。a) の灰色線は 80 m 深における塩化物イオン濃度の変動。滋賀県 (1975～2007) よりデータ引用。c) 1985 年～1995 年までの彦根地方気象台における降水量の月別積算値。気象庁 (1985～1995) よりデータ引用

Fig. 7. Changes in chloride concentrations at stations 17B and 6B monitored by Shiga Prefecture from 1967 to 2006. Data were from the Environmental White Paper of Shiga Prefecture.

図7. 1967年～2006年までの北湖17B地点と南湖6B地点における塩化物イオン濃度の変動。滋賀県環境白書（滋賀県，1975～2007），琵琶湖水質調査報告書（滋賀県ほか，1972～2007）よりデータ引用

Fig. 8. Changes in annual average chloride concentrations at Mii-dera station monitored by the waterworks bureau of Osaka City and at the 2nd Sosui-shusuihou station monitored by the waterworks bureau of Kyoto City.

図8. 三井寺沖（大阪市水道原水調査定点）と琵琶湖疏水取水口（京都市水道原水調査定点）における塩化物イオン濃度の年平均値の変動。大阪市立衛生試験所（1927～1946），大阪市水道局（1950～2006），京都市衛生試験所（1920～1943），京都市水道局（1948～1952，1953～2006）よりデータ引用

Fig. 9. Changes in chloride concentrations at station Ie-1 in the North basin and station Nb-5 in the South basin monitored by Kyoto University. A solid line indicates regression line. Data were from Fujinaga and Hori (1982).

図9. 北湖小松沖 Ie-1 地点と南湖坂本沖 Nb-5 地点における塩化物イオン濃度の変動. 藤永・堀 (1982) よりデータ引用. グラフ中の破線は, それぞれのデータの回帰直線を示す. 両データとも Mann-Kendal 検定により有意水準 5 % で有意に増加.

1962 年から 1982 年まで北湖, 南湖ともに塩化物イオン濃度が増加傾向にあったことが見てとれる. 増加率は Ie-1 で $0.151 \text{ mg L}^{-1} \text{ yr}^{-1}$, Nb-5 で $0.161 \text{ mg L}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ であった.

各調査における塩化物イオン濃度のレベルについて, 1980 年以降はどの調査においても北湖で $8 \sim 11 \text{ mg L}^{-1}$, 南湖で $8 \sim 12 \text{ mg L}^{-1}$ と同じ範囲に入るが, 1980 年以前は異なった. 1970 ~ 1979 年の南湖で比較すると, 滋賀県調査の南湖 6B では平均値 8.2 mg L^{-1} ($\sigma = 0.62$, $n=40$), 大阪市調査の三井寺沖では平均値 7.8 mg L^{-1} ($\sigma = 0.82$, $n=10$, ただし年平均値集合), 京都市調査の第二疏水口では平均値 7.2 mg L^{-1} ($\sigma = 0.78$, $n=99$), 京都大学調査の Nb-5 では平均値 7.8 mg L^{-1} ($\sigma = 0.95$, $n=21$) であった. 京都市と滋賀県調査では 1 mg L^{-1} 近く異なった (平均値の差は有意水準 5 % で有意). 1960 年代になると, 滋賀県調査は十分な数がないが, 大阪市調査の三井寺沖では平均値 7.0 mg L^{-1} ($\sigma = 0.52$, $n=10$, ただし年平均値集合), 京都市調査の第二疏水口では平均値 6.0 mg L^{-1} ($\sigma = 0.47$, $n=113$), 京都大学調査の Nb-5 では中央値 6.2 mg L^{-1} ($\sigma = 0.63$, $n=15$) であった. 大阪市と比較して京都市, 京都大学のデータは有意に低かった (平均値の差は有意水準 5 % で有意).

まず, 1970 年代で 4 機関のデータを比較した場合,

滋賀県のデータは他の機関に比べて値が高かった. 各機関の分析方法について, 大阪市水道局, 京都大学は硝酸第二水銀法を用い, 滋賀県はモール法をそのまま用い, 京都市水道局はモール法だが滴定する硝酸銀濃度を低濃度にしていた. 上水試験方法の 1970 年版 (日本水道協会, 1972) では, 分析方法にブランク試験が明記されていないことから, 当時のモール法を琵琶湖のような低濃度にそのまま適用すると測定値が実際より高くなる可能性がある. 滋賀県の測定値が高い原因はそれにあると推察される. 1960 年代で比べると, 測定方法の異なる京都市と京都大学の平均値がおおよそ同じになる一方で, 測定方法が同じである大阪市と京都大学の値は大きく異なった. この解釈は難しいが, 京都市の測定値がモール法を用いながらも硝酸第二水銀法の測定値に比べて低かったのには以下のようなことが考えられる. 京都市では, 滴定量を調整するために正規の方法より薄い硝酸銀溶液を使っていた. この方法では呈色のクロム酸銀の生成のため, さらに硝酸銀滴定量が多くなる. それゆえ, 正規の方法と結果を合わせるためには, ブランク試験が欠かせなかったと推察される. 京都市がいつから薄い硝酸銀を用いたかは不明だが, 多めの滴定量で精度を上げたことと, ブランク試験を行っていたことが比較的安定した測

定結果につながったと推察される。以上をまとめると、1970年代は、大阪市、京都市、京都大学調査データで類似性があり信頼できる。1960年代は、大阪市調査データが京都市、京都大学より値が高く、どちらが正しいとはいえないが、京都市と京都大学では測定方法が異なるにもかかわらず同様の値であることは注目すべき点である。

さらに古い時代については、京都市調査と大阪市調査でのモール法の分析操作が異なっていた可能性がある。1920年代を通しての京都市調査における塩化物イオン平均濃度は 5.0 mg L^{-1} ($\sigma = 0.67$, $n=118$), 大阪市調査における塩化物イオン平均濃度は 6.1 mg L^{-1} ($\sigma = 0.49$, $n=15$) であった。1922年から1923年にかけて大水道計画調査の一環として琵琶湖疏水の水質を調査した(大阪市水道部 1923b)ので、京都市調査と大阪市調査を直接比較できる。大阪市調査は9か月間行われたが、疏水の塩化物イオン平均濃度は 6.08 mg L^{-1} ($\sigma = 0.68$, $n=9$) であったのに対して、同月の京都市調査では平均値 4.43 mg L^{-1} ($\sigma = 0.09$, $n=9$) であった。両者の分析結果の差は明瞭であり、滴定終点の決め方など分析操作に違いがあったと思われる。しかし、根拠となる資料や談話はなく、違いの理由は不明である。仮に京都市が古くから硝酸銀を低濃度で用いてブランク試験を行っていて、大阪市がモール法で当時の試験法に準じてブランク試験を行っていなかったとするなら上の違いを説明しうるが、資料がなく推定の域をでない。当時は試験方法も統一されていなかったから(安藤ら, 1999), 単に分析方法の違いの可能性もある。

さて、塩化物イオン濃度の長期変遷をみると、1920年から1940年にかけては、京都市、大阪市それぞれのデータで 1 mg L^{-1} を越える濃度増加があったことから、南湖では塩化物イオン濃度の有意な増加があったと判断される。1920年代の平均値は京都市調査で 5.0 mg L^{-1} であった。1940年前後から1950年にかけては、京都市と大阪市のデータの変動の様子が異なるため判断が難しい。ただし、大阪市データでは、同試料の過マンガン酸カリウム消費量も同様に上昇したことから、何らかの排水による増加の可能性もある。1950年から1960年にかけて、塩化物イオン濃度は横ばいであった。1950年代の平均値は京都市調査で 5.5 mg L^{-1} であった。1960年以降のある時期から塩化物イオン濃度は増加した。増加が始まる時期はそれぞれの機関で異なるが、上述のデータの信頼性を加味すると、京都市と京都大学調査にみられるように、1960年代前半からの増加が始まったとみる

のが妥当と考えられる。

塩化物イオン濃度の増加原因

塩化物イオン濃度の増加があったといえる1920～1940年代と1960年代前半以降について、増加原因につながる社会背景を整理して原因の推定を試みた。原因解明には、塩化物イオンの起源毎の負荷量を算出する必要があるが、古いデータでそれらを見積もることは困難であることから、本稿では社会背景からの推定にとどめた。

1920年代から1930年代にかけて、滋賀県の人口はゆるやかな増加傾向にあった(Fig. 10a)。それに加えて工業用塩の消費が進んだ時期でもあった。1920年頃、すなわち大正期から昭和初期にかけては、琵琶湖の周囲で近代工場が進出した時期に相当する。南湖集水域では1919年(大正8年)に石山に旭人絹、1926年(昭和元年)に瀬田に東洋レーヨン、坂本に鐘淵紡績、1928年(昭和3年)に堅田に東洋紡績が工場生産を開始した(大津市, 1983)。北湖集水域では、1919年(大正8年)に彦根で近江絹糸が創業したのを皮切りに鐘紡や西川繊維など繊維工業が1921年(昭和10年)頃までに始業した。大阪市立衛生試験所では、旭人絹と東洋レーヨン工場の排水について水質試験成績を報告している(大阪市立衛生試験所, 1933)。これによると、当時の工場排水は十分な処理をされず排出され、塩化物イオンについても相当量が流出していた(Table 3)。工場排水量は2つの工場で合わせて $48,000 \text{ t day}^{-1}$ に達し、瀬田川の塩化物イオン平均濃度は、工場建設前に比べ、 5.9 mg L^{-1} から 9.4 mg L^{-1} に増加したと報告した(大阪市立衛生試験所, 1933)。同報告に掲載されている工場排水の塩化物イオンの平均濃度からはそのような増加は見出されないの、工場排水が十分混合されない下流域での測定、もしくは高濃度排水時の結果だと思われる。旭人絹、東洋レーヨンの排水口は琵琶湖の下流にあり、琵琶湖への水質には直接の影響はない。けれども、南湖周辺には、当時、計16の紡績、製綿、製紙工場があった(大阪市立衛生試験所, 1933)ことから考えて、湖水中の塩化物イオン濃度に及ぼす工場排水の影響は無視できない。仮に南湖周辺で工場排水が $10,000 \text{ t day}^{-1}$ あり、その塩化物イオン濃度が平均 55 mg L^{-1} あれば、南湖の塩化物イオン濃度は 1 mg L^{-1} 上がると計算される。瀬田川の人絹工場の例から見て、当時の工場排水で数十 mg L^{-1} の塩化物イオン濃度はありうる数値である。

京都市衛生研究所では、年1回、琵琶湖沿岸を一周す

Fig. 10. a) Five-year changes in the residential population of Otsu City from 1920 to 2005. Data were from the Statistical yearbook of Shiga Prefecture.; b) five-year changes in the total shipments of manufacturing industry in Shiga Prefecture and Otsu City from 1948 to 2005. Data were from the Industrial Statistics of Shiga Prefecture.

図 10. a) 1920 年～2005 年まで 5 年毎の滋賀県と大津市の総人口の推移。滋賀県統計書（滋賀県，1948～2005）よりデータ引用。 b) 1948 年～2005 年まで 5 年毎の滋賀県と大津市の工業製品出荷額の推移。工業統計調査結果報告書（滋賀県企画部，1967～2007）よりデータ引用

Table 3 Chloride concentrations (mg L^{-1}) of industrial wastewaters surveyed by Osaka City Institute of Public Health in the 1930s

表 3 大阪市衛生試験所による旭ベンベルグ絹絲，東洋レーヨン工場排水試験成績における塩化物イオン濃度 (mg L^{-1})

Year	Factory - A			Factory - B		
	Average	Minimum	Maximum	Average	Minimum	Maximum
1930	4.0	1.5	75	35	7.5	68
1931	26	8.9	43	19	5.0	44
1932	21	4.0	52	19	6.0	63

データ出典：大阪市立衛生試験所（1933）

る水質調査を実施していた (Fig. 11)。観測地点は，南湖周囲に加え，安曇川や竹生島，彦根沖まで及んでいた。全てのデータをグラフ上で概観すると，北湖，南湖ともに 1920 年代から 1930 年代に塩化物イオン濃度の増加がみられたので，南湖周辺だけにとどまらない全湖的な要因を考えなければならない。ただし，北湖の調査が河口域に近い沿岸で行われていたことから，これらのデータ

が北湖全体での塩化物イオン濃度の上昇を示唆するものではなく，人為起源の排水が流れ込みやすい水域に限ったものと見るべきであろう。例えば，南湖の 1930 年代の観測では，時に 8 mg L^{-1} という当時としては高い値が観測されていた (Fig. 11)。これらが分析誤差でない値だとするならば，疏水で観測されない高濃度の水が，時折，観測されていたことになる。それには工場排水が流入して湖水と十分に混合していない状態などが考えられる。

1960 年代前半からの塩化物イオン濃度の増加については，2 章で述べたように過去の琵琶湖における塩化物イオンの研究の結果，集水域からの塩化物イオン濃度増加が主原因とされる (Aota et al., 2003; Rimmer et al., 2006)。発生起源については，尿尿，生活排水，工業排水，道路融雪剤などが挙げられるが，個々の負荷割合については別報で詳細に検討することとして本稿では触れない。ただし，長期的な視野から見て，1960 年以降の塩化物イオン濃度の増加は，滋賀県内の人口増加，産業発展と強い関係にある。Fig. 10 に示したように滋賀県の人口は 1965 年を境に顕著に増加した。滋賀県では 1965 年以降に交通網の整備とともに産業が発展したこ

Fig. 11. Temporal variations in chloride concentrations in the coastal areas of the North and South basins surveyed by the Kyoto City Institute of Public Health from 1921 to 1941.

図 11. 京都市衛生試験所による 1921 年～1941 年までの北湖および南湖沿岸における塩化物イオン濃度の分布。京都市衛生試験所報告よりデータ引用。観測地点は以下の通り。北湖：海津沖、姉川沖、竹生島姉川間、多景島、多景島竹生島間、竹生島、竹生島沖、彦根沖、犬上川、犬上川沖、愛知川、愛知川沖、仁保川（野洲川と日野川間）、本野田沖、野洲川沖、野洲川北支流沖、野洲川南支流、野洲川尻、北野洲川沖、南野洲川沖、真野沖、和邇川、和邇川沖、雄松沖、雄松崎、近江舞子沖、明神崎沖、明神崎、白髭沖、大溝沖、安曇川、安曇川沖、安曇川竹生島間、今津沖、南湖：木濱沖、玉津沖、志那沖、草津沖、草津川沖、新浜大津沖、膳所沖、石場沖、大津沖、第二疏水取入口、取入口、取入口沖、取入口北一丁、柳崎沖、唐崎、唐崎沖、新唐崎沖、坂本沖、坂本鐘紡沖、大宮川沖、雄琴沖、堅田、堅田港、堅田人絹沖、堅田沖、堅田木濱中間、堅田玉津中間、真野玉津中間（地点名は報告書のまま記載）

とから、工業生産出荷額も 1965 年を境に急増した (Fig. 10)。このような人口増加や経済発展と時を同じくして湖水中の塩化物イオン濃度が増加した点は、定性的に見て社会的状況とは切り離せないと考えられる。

菅原 (1961) が塩化物イオンの排出起源割合を推定した当時、河川水中の塩化物イオンには降雨起源が最も多かったが、小林ら (1977) や吉岡 (1985) が推定した 1970 年代終わり頃には、人為起源の塩化物イオンの割合が最も大きくなった。人為起源の塩化物イオンの負荷は、現在ではさらに拡大していると考えられる。日本国内での塩消費量は増加の一途にあり、水道用の消毒塩素、化学肥料や道路融雪剤などにとどまらず、食品加工、染料・顔料、化学薬品、合成ゴム、皮革、プラスチックなど様々な製品生産で塩もしくは塩化物が用いられるようになった (橋本・村上, 2003)。環境中への塩化物イオン放出の機会が高まっているといえる。樋口 (1997) は

日本国内の工業塩収支を計算しているが、これによれば日本国内での工業塩の消費量増大の結果、国内における塩の蓄積量が増加していると警告している。一部は一般廃棄物として蓄積していて、廃棄物の埋立地が多い内陸水面では塩化物イオン濃度の上昇が懸念される (樋口, 1997)。

淡水環境における塩化物イオン濃度の増加例は、琵琶湖だけに限らない。海外では、アメリカ五大湖でも過去 100 年間にわたる塩化物イオン濃度の増加 (Beeton, 1965; Chapra et al., 2009)、ヨーロッパのライン川での塩化物イオン濃度の増加 (Bernauer, 1996) が報告されている。五大湖における塩化物イオン濃度の増加も人為的な起源によるもので、集水域に大きな人口を抱える淡水湖沼には、塩化物イオン濃度の増加は共通に見られる現象である。

まとめ

本研究では、琵琶湖における塩化物イオン濃度の増加について、文献をレビューするとともに、過去の定期調査データを収集して、統合的な検討を行った。大阪市と京都市調査による1920年からの琵琶湖水中の塩化物イオン濃度データがあることが確認され、それらのデータから有意な増加傾向を見ることができた。それらのデータは、南湖の平均的な値として読み取ってもよいことが分かった。琵琶湖水における塩化物イオン濃度の増加について、1920～1930年代と1960年代前半以降で確認された。1920～1930年代は工業排水に由来する増加であると推察された。1960年代前半以降については、様々な議論があったが、文献を整理すると集水域からの人為的負荷の増加によるところが大きいと結論された。現在の琵琶湖の塩化物イオン濃度は、 $10 \sim 12 \text{ mg L}^{-1}$ となっていて、頭打ちになる気配がまだ見られない。1920年代には琵琶湖の塩化物イオン濃度が $4 \sim 5 \text{ mg L}^{-1}$ （京都市調査）であったことを顧みるなら、人為的な塩化物イオンの負荷の結果、自然負荷に比べ2～3倍の負荷を琵琶湖に与えている。淡水の湖沼において、塩化物イオンは人為的影響を示す指標である。現代社会は湖沼や河川に負荷を与えているという認識に立ち、塩化物イオンについて今後も注視していく必要がある。

謝 辞

本研究でのデータや情報の収集にあたり、以下の方々にご協力をいただいたことについて深く謝意を表す。京都市衛生公害研究所、京都市水道局水質管理センター、同 中村満課長、東レテクノ株式会社、滋賀県琵琶湖環境部琵琶湖再生課、滋賀県琵琶湖環境科学研究センター環境監視部門、元滋賀県職員 上田一好氏、国土交通省近畿地方整備局琵琶湖河川事務所、水道事業活性化懇話会 元大阪市職員 梶野勝司氏、淀川水質汚濁防止連絡協議会 鶴川昌弘氏。本研究の遂行にあたり、以下の方々には有意義な討論と情報をいただいたことに謝意を表す。総合地球環境学研究所と京都大学 中西正己名誉教授、滋賀県立大学環境科学部 三田村緒佐武教授、滋賀大学教育学部 川嶋宗継教授、滋賀県立琵琶湖博物館 芳賀裕樹専門学芸員、滋賀県琵琶湖環境科学研究センター 大久保卓也総括研究員、その他滋賀県琵琶湖環境科学研究センター職員。

本研究は、滋賀県琵琶湖再生調査「流入負荷および湖

内水質の管理に関する研究」および滋賀県琵琶湖環境科学研究センター「内部負荷による湖内水質変動の解析および生態系保全に向けた水質管理に関する政策課題」の研究の一環として行われた。

文 献

- 相沢金吾 (1939) : 水道叢書第3編. 上水試験法注解. 水道協会, 東京.
- 安藤正典・赤澤寛・梶野勝司・小泉清・市川久浩・矢野洋 (1999) : 上水試験方法における水質測定項目設定の背景と試験方法の変遷. 水道協会雑誌, 68: 2-24.
- Aota, Y., M. Kumagai, K. Ishikawa (2003) : Over twenty years trend of chloride ion concentration in Lake Biwa. *Journal of Limnology*, 62(Suppl.1): 42-48.
- Beeton, A.M. (1965): Eutrophication of the St. Lawrence Great Lakes. *Limnology and Oceanography*, 10: 240-254.
- Bernauer, T. (1996): Protecting the Rhine river against chloride pollution. Keohane, R.O., M. A. Marc Levy (eds): *Institutions for Environmental Aid: Pitfalls and Promise. Promise*, MIT Press, Cambridge, MA, USA. 201–233.
- Chapra, S. C., A. Dove, D.C. Rockwell (2009): Great Lakes Chloride Trends: Long-Term Mass Balance and Loading Analysis. *Journal of Great Lakes Research*, 35: 272-284.
- 海老瀬潜一 (1984) : 6. 流域内土地利用形態別流出負荷量原単位の解析. 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (I) 霞ヶ浦流入負荷量の算定とその評価. 国立公害研究所研究報告, 50: 89-102.
- 藤永太一郎・堀智孝 (1982) : 琵琶湖の環境化学. 日本学術振興会, 東京.
- Fujinaga, T., M. Koyama, T. Hori (1977): Characterization of water quality of Lake Biwa. 1 Variation of chloride concentration during the period of 1963-1976, *IARC Reports*, 3: 27-32.
- 半谷高久・安部喜也 (1981) : 社会地球化学. 紀伊国屋書店, 東京.
- 橋本寿夫・村上正祥 (2003) : 塩の科学 (シリーズ・食品の科学). 朝倉書店, 東京.
- 樋口壯太郎 (1997) : 日本における塩収支と問題点. 廃棄物学会誌, 8: 486-492.
- 平山彰彦・中西正己・宮島利宏・中野伸一・熊谷道夫 (1992) : 短期的水質モデルパラメータのキャリブレーション. 海岸工学論文集, 39: 976-980.

- 今井正彦・堤正雄・藤田富雄・西村秀作（1967）：びわ湖の水質について（第1報）．滋賀県立衛生研究所報，7: 54-74.
- 板坂修（1974）：びわ湖の水質．びわ湖1．滋賀大学湖沼研究所，195-144.
- 建設省近畿地方建設局（編）（1966）：びわ湖生物資源調査団 - 中間報告（一般調査の部），建設省近畿地方建設局，大阪．
- 気象庁（編）（1985-1995）：アメダス観測年報（時日別値）昭和60年～平成7年．気象業務支援センター，東京．
- 北野康（1984）：地球環境の化学．裳華房，東京．
- 北野亮・須戸幹・国松孝男（1990）：琵琶湖水と流出水の経年変化．1990年環境科学シンポジウム講演要旨集，7.
- 小林慈信・安福義雄・横山政晴（1977）：琵琶湖集水域における風送塩調査．LBI研究報告8 琵琶湖問題研究機構，琵琶湖問題研究機構，大津．
- 国土交通省琵琶湖河川事務所（2005）：琵琶湖の現状と変遷整理シート．琵琶湖河川事務所所管「水陸移行帯ワーキンググループ会議」第5回会議（平成17年3月15日開催）報告資料．国土交通省近畿地方整備局琵琶湖河川事務所 Web，<http://www.biwakokasen.go.jp/others/genjou/pdf/base.pdf>
- 古地図研究会（1983）：明治大正日本五万分の一地図集成．陸軍参謀本部陸地測量部作製一複製．学生社，東京
- 小山哉（編）（1939）：衛生試験法 前編 改正増補第18版．南江堂，東京．
- 京都市衛生試験所（1920～1943）：京都市衛生試験所報告 1～21（16，17は欠号）．京都市衛生試験所，京都
- 京都市水道局（1948～1952）：京都市上水道水質試験成績ならびに調査報告書 昭和25年～昭和27年度．京都市水道局，京都．
- 京都市水道局（1953～2006）：京都市水質試験年報 昭和28年～平成18年度．京都市水道局，京都．
- 三田村緒佐武・西条八束（1978）：びわ湖の水質．びわ湖とその集水域の環境動態 - 研究の現状と文献・資料集．「環境科学」研究報告集，29-45.
- 中村真弓・国松孝男・須戸幹（1991）：琵琶湖の水質保全と物質の流出解析に関する研究（12）琵琶湖の水質変動（2）．農業土木学会大会講演会講演要旨集，376-377.
- 根来健一郎（1957）：琵琶湖の水質．陸水学雑誌，19: 1-22
- 日本工業用水協会（編）（1984）：水質試験法改訂版．日本工業用水協会，東京．
- 日本専売公社（1950～1983）：専売統計年報 昭和25年度～昭和58年度．日本専売公社，東京．
- 日本水道協会（1950）：飲料水の判定標準とその試験方法．日本水道協会，東京．
- 日本水道協会（1961）：上水試験方法1960年版．日本水道協会，東京．
- 日本水道協会（1972）：上水試験方法1970年版．日本水道協会，東京．
- 野村潔・矢田稔・山中直・内藤幹滋・川部浩市・前畑佳代・園正（1993）：鉛直方向からみた琵琶湖〔北湖〕水質の現況について．滋賀県立衛生環境センター所報，28：105-110.
- 岡村貴志（2008）：琵琶湖の水質および水象の長期変動．滋賀県水産試験場研究報告，52: 33-40.
- 大久保卓也・藤井滋穂・今井章雄（2007）：琵琶湖における水質動向と水環境保全の新たな方向性．用水と廃水，49: 582-592.
- 大沼章子・富田伴一（2002）：塩素イオン測定におけるモール法の誤差について．水道協会雑誌 71: 27-30.
- 大阪市立衛生試験所（1933）：大阪市立衛生試験所業績抄録集 上下水之部．大阪市立衛生試験所，大阪．
- 大阪市立衛生試験所（1927～1946）：大阪市立衛生試験所事業成績ノ概要 大正15年～昭和20年度．大阪市立衛生試験所，大阪．
- 大阪市水道部（1923a）：大水道計画調査報告書（第1回）．大阪市水道部，大阪．
- 大阪市水道部（1923b）：大水道計画調査報告書（第2回）．大阪市水道部，大阪．
- 大阪市水道局（1948）：大阪市水道事業年報．大阪市水道局，大阪
- 大阪市水道局（1950～2006）：大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績1～57．大阪市水道局工務部水質試験所，大阪．
- 大津市（編）（1983）：新修大津市史6 現代．大津市，大津．
- 小澤秀明・中込和徳・川村實・佐々木一敏（2009）：凍結防止剤の河川表流水への流出調査．第43回日本水環境学会年会講演要旨集，197.
- Rimmer, A., Y. Aota, M. Kumagai, W. Eckert（2005）：Chemical stratification in thermally stratified lakes: A chloride mass balance model. Limnology and oceanography, 50: 147-157.

- Rimmer, A., M. Boger, Y. Aota, M. Kumagai, (2006): A lake as a natural integrator of linear processes: Application to Lake Kinneret (Israel) and Lake Biwa (Japan). *Journal of Hydrology*, 319: 163-175.
- 阪本茂(1962): 淀川水質の流域別汚染状況. *水処理技術*, 3: 1-13.
- 滋賀県 (1948 ~ 2005) : 滋賀県統計書 昭和 23 年度 ~ 平成 17 年度. 滋賀県, 大津.
- 滋賀県 (1973) : 滋賀県公害白書 昭和 48 年度. 滋賀県, 大津.
- 滋賀県 (1975 ~ 2007) : 滋賀県環境白書 昭和 50 年 ~ 平成 18 年度. 滋賀県, 大津.
- 滋賀県・建設省近畿地方建設局琵琶湖工事事務所・水資源開発公団・滋賀県立衛生環境センター (1972 ~ 2006) : 琵琶湖水質調査報告書 昭和 41 年度 ~ 平成 18 年度. 滋賀県, 大津.
- 滋賀県琵琶湖研究所 (1986) : 滋賀県地域環境アトラス. 滋賀県琵琶湖研究所, 大津.
- 滋賀県企画部 (1967 ~ 2007) : 工業統計調査結果報告書 昭和 41 年 ~ 平成 17 年度. 滋賀県, 大津.
- 園正・野村潔 (1991) : 琵琶湖生態系モデルに関する研究 (2) 琵琶湖の水収支と水質との関係. 滋賀県立衛生環境センター所報, 26: 46-61.
- 菅原健 (1961) : 陸水の Na, Cl 及び Na/Cl に就て. *陸水学雑誌*, 22 : 49-65.
- Tsunogai (1975): Sea salt particles transported to the land. *Tellus*, 27: 51-58.
- 吉村信吉 (1934) : 日本の湖水の化学成分 3 塩化物. *陸水学雑誌*, 3 : 71-82.
- 吉岡竜馬 (1985) : びわ湖流入河川の水質に関する地球化学的研究. 水資源研究センター研究報告, 5: 33-61.