原 著 [Original article]

中程度に耐酸性の褐色森林土壌から流出する河川で
酸性雨が水質に及ぼす長期的影響：石手川の場合

香川尚徳^{1), 5)}・尾本龍一^{2), 6)}・芦刈美都^{2), 7)}・森 雅佳^{3), 8)}・広谷博史⁴⁾

**Long-term effects of acid rain on the water quality of a stream flowing out of
moderately acid-tolerant brown forest soil: a study of the Ishite River**

Hisanori KAGAWA^{1), 5)}, Ryuichi OMOTO^{2), 6)}, Misato ASHIKARI^{2), 7)}, Masayoshi MORI^{3), 8)} and Hiroshi HIROTANI⁴⁾

Abstract

On the upper reaches of the Ishite River, Ehime Prefecture, Japan, long-term changes in the water quality were investigated to clarify the effects of acid rain on the chemistry of streams flowing out of a moderately acid-tolerant catchment of brown forest soil over coarse-grained granodiorite. The chemical composition of bulk rainwater was determined in the catchment over two time periods, 1986–1987 and 1997–1998, in which the annual mean pH was c. 4.6. From January 1978 to December 2003, several sets of surveys were carried out at three sampling stations along the main stream, i.e., W1 (214 m a.m.s.l., 56.3 km² in the catchment area), W2 (445 m) above which there was no village or arable land, and W3 (530 m). A monthly survey of pH at W1 ($n = 312$) indicated that pH decreased gradually from c. 8.4 in 1978 to c. 7.5 in 1991, then gradually rose to c. 8.1 in 2003. Similar trends were found at W2 and W3. Another survey series that was carried out every three months from February 1985 to November 2003 at W1 ($n = 76$) indicated that among strong acid anions (SO_4^{2-} , Cl^- and NO_3^-), SO_4^{2-} concentrations decreased gradually throughout the survey period. Base cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+) and dissolved silica indicated no clear long-term increase or decrease. A similar situation was found at W3. The third survey series, i.e., a monthly survey at W1 from February 1993 to December 2003 ($n = 131$) covering HCO_3^- concentrations and the partial pressure of CO_2 gas (Pco_2) indicated that HCO_3^- and surplus base cations over strong acid anions resulted in the weakly alkaline water. A factor analysis showed that pH levels fluctuated depending on Pco_2 rather than HCO_3^- .

¹⁾ 愛媛大学農学部 〒790-8566 松山市樽味 3-5-7 Faculty of Agriculture, Ehime University, 3-5-7 Tarumi, Matsuyama 790-8566, Japan

²⁾ 愛媛大学大学院農学研究科 〒790-8566 松山市樽味 3-5-7 Graduate School of Agriculture, Ehime University, 3-5-7 Tarumi, Matsuyama 790-8566, Japan

³⁾ 愛媛大学大学院連合農学研究科 〒790-8566 松山市樽味 3-5-7 United Graduate School of Agricultural Sciences, Ehime University, 3-5-7 Tarumi, Matsuyama 790-8566, Japan

⁴⁾ 大阪教育大学教養学科 〒582-8582 柏原市旭が丘 4-698-1 Department of Arts and Sciences, Osaka Kyoiku University, 4-698-1 Asahigaoka, Kashiwara 582-8582, Japan

⁵⁾ 現連絡先 〒799-2469 松山市光洋台 5-15 5-15 Koyodai, Matsuyama 799-2469, Japan

⁶⁾ 現所属 (財) 山口県予防保健協会 〒753-0814 山口市吉敷下東 1-5-1 Yamaguchi Health & Service Association, 1-5-1 Yoshikishimohigashi, Yamaguchi 753-0814, Japan

⁷⁾ 現所属 佐賀県立鳥栖高等学校 〒841-0038 鳥栖市古野町 600-1 Tosu High School, 600-1 Furuno, Tosu 841-0038, Japan

⁸⁾ 現所属 西日本技術開発株式会社 〒810-0004 福岡市中央区渡辺通 1-1-1 電気ビルサンセルコ別館 4 階 West Japan Engineering Consultants, Inc., Sunselco Bldg. 4F, 1-1-1 Watanabedori, Chuo-ku, Fukuoka 810-0004, Japan
(連絡先 香川尚徳 ✉ kagawa_h@nifty.com)

concentrations, which were c. 10^5 times greater than H^+ concentrations. An increase or decrease in P_{CO_2} seemed to have greater effects on pH than on HCO_3^- concentrations, due to the changes in the same amount of H^+ and HCO_3^- through the dissociation of H_2CO_3 . Based on the literature, concentrations of base cations at W1 in the 1980s and 1990s were greater than those between 1949 and 1950, and were accompanied with increases in both SO_4^{2-} and NO_3^- presumably supplied by acid rain. The acid rain appeared to hasten the velocity of mineral weathering in the catchment soil. From 1950 to the 1980s – 1990s, almost no increase in HCO_3^- concentration and only a slight increase in pH were observed. In an outline, hypothetical changes in CO_2 production in the soil depending on the stand age of the forest agreed with changes in the stream pH.

Keywords: acid rain, stream, water quality, acid tolerance, CO_2

摘 要

酸性雨に対し中程度の耐性を示す褐色森林土壌地域で、河川水質に及ぼす酸性雨の影響を解明するために、石手川上流で調査を行った。1986–1987年と1997–1998年に採水したバルク降水の年間平均 pH は約 4.6 であった。標高 214 m の主調査地点で 1978–2003 年に毎月測定した河川水の pH は、当初の約 8.4 から 1991 年の約 7.5 へと漸次低下したのち、約 8.1 へと再上昇した。この傾向は森林内の補助調査地点でも見られた。1985–2003 年の 3 ヶ月ごとの詳細な河川水質調査で、 SO_4^{2-} 濃度は当初から低下傾向を示した。強酸イオン濃度より過剰な塩基イオンと HCO_3^- とが弱アルカリ性をもたらした。因子分析の結果、pH 変化が HCO_3^- 濃度でなく CO_2 ガス分圧 P_{CO_2} に依存することが分かった。 HCO_3^- が H^+ の約 10^5 倍の濃度に保たれている中で、 P_{CO_2} の増減が、 H_2CO_3 の解離を通して H^+ と HCO_3^- を同量変化させることで、pH により強く影響したと見られる。酸性雨が降る前の記録と比べて、1980–1990 年代の河川水では、塩基イオンと SO_4^{2-} 及び NO_3^- の濃度が増大したが、 HCO_3^- 濃度はほとんど変化しなかった。酸性雨は土壌中の鉱物風化速度を速めたが、河川水の pH に大きな影響はなかったと見られる。

キーワード：酸性雨，河川，水質，耐酸性， CO_2

(2010 年 3 月 8 日受付；2010 年 11 月 17 日受理)

はじめに

1960 年代から 1970 年代にかけて、北欧ならびに北米大陸東部で、化石燃料の燃焼に起因する硫酸や硝酸を含む酸性雨 (pH < 5.6) によって、地下水・河川水・湖水の急激な酸性化と生態系への影響が顕著となって、酸性雨が重大な環境問題として認識されるようになった (Almer et al., 1974; Odén, 1976; Gorham, 1976; Haines, 1981; Jacks et al., 1984; 大喜多, 1984)。

これらの陸水の酸性化は、特に pH 4.5 以下の酸性雨が、塩基を供給しにくい地質からなる集水域に降った場合に顕著であった。すなわち、陸水が酸性化した地域では、花崗岩や片麻岩 (Almer et al., 1974; Wright and Henriksen, 1978) あるいは花崗岩やグリーンストーン (Foster, 1985)、珪線石質の結晶片岩や石英モンズナイト (Palmer et al., 2004) などが基岩となって、その上を氷河

に削られて生成した漂礫土と、漂礫土を母材とする塩基に乏しい土壌が覆っていた。

また、湖底泥中に堆積した珪藻類 (Wright et al., 1986; Battarbee and Charles, 1986) や有殻の黄金色藻類 (Cumming et al., 1994) の pH 適応性の違いを指標にして、過去の湖水環境を復元することによって、各地に共通して、急激な酸性化が始まった頃の陸水の pH が 6.0 前後であると分かった。

他方、わが国では、宮永・池田 (1994) が水質年鑑の pH データを解析して、1970 年代から 1990 年にかけて、全国の河川・湖沼で、pH の低い地点が増加するような傾向はなかったと報告しているように、酸性雨の下でも陸水の酸性化はほとんど認められなかった。また、わが国では、6.0 前後の pH 値は、酸性雨によって低下したと見られる数少ない陸水の、低下後の数値として記録された (栗田ら, 1993; Nakano et al., 2001)。陸水の酸性化は、

アルカリ度が低下する第1段階と、それに続いて pH が急速に低下する第2段階からなる (Henriksen, 1979) という視点に立つと、わが国で認められた酸性化は炭酸(解離定数 $pK_a = 6.3$) による緩衝作用を脱する第1段階にあたり、欧米における典型的な酸性化はその後の急速な pH 低下にあたりと見られる。

集水域の土壌では、植物根や土壌微生物の働きで生成した CO_2 や、有機酸、腐植酸などによって、岩石・鉱物の風化が起きている。その際、斜長石からカオリナイトが生成するような各種アルミノケイ酸塩鉱物の不一致溶解は、 H^+ の消費と鉱物からの塩基イオンの放出を伴う (Garrels and MacKenzie, 1967; 一國雅巳, 1989; Sato and Takahashi, 1996; 池田・宮永, 1999)。このことに関連して、わが国で河川水が酸性化しにくい理由が述べられている (Sato and Takahashi, 1996; 佐藤, 1999; 池田・宮永, 1999)。すなわち、わが国では一般に土壌内の CO_2 生成量を上回る分解可能な鉱物が土壌・岩石層に存在するので、河川水が中性近くに保たれている。また、酸性雨が降っても、酸供給量が CO_2 生成量よりも比較的少ない。このような環境下で、酸性雨は風化の加速によって中和されるので、河川水が酸性化しにくいと見られている。

他方、河川における長期間の定点水質調査は、酸性雨によって河川水質が変化する過程を解析する有効な手段と見られる。例えば、米国東部の堆積岩からなるキャッツキル山地における 614 km^2 の集水域の河川で、アルカリ度が 1922–1945 年には減少傾向、1946–1990 年には増大傾向を示した (Stoddard, 1991)。その原因について、1945 年までは酸性雨、その後は人口増による生活排水が影響したと見られている。なお、Stoddard (1991) は pH について記載していないが、同一山地で 37 km 離れた別の河川で、1980 年代に pH が通常 6.0 以上であった (Murdoch and Stoddard, 1992)。このような、陸水の酸性化の第1段階にある河川や、酸性雨の下でも酸性化がほとんど認められない河川について、長期的調査の報告が少ない。

本研究の目的は、酸性雨の下でも酸性化しにくい河川で、水質形成過程に対する酸性雨の影響を解明することである。この目的のために、酸性雨に対する耐性が中程度と見られる褐色森林土壌が覆う愛媛県下の石手川上流域において、1978–2003 年に河川水質調査を行った。さらに、その結果を、降水が酸性化する以前の 1949–1950 年の水質記録 (小林, 1961) と比較することを試みた。

方 法

調査地点

調査地点を Fig. 1 に示した。愛媛県松山市を流れる一級河川重信川水系の支川石手川において、石手川ダム ($N33^\circ 53'$, $E132^\circ 50'$) の上流、海拔 214m 地点を主水質調査地点 (W1) とした。W1 の下流 0.6 km のダム湖上流端には、湖水を横切る導水管と重なる地点に貯砂ダムがある。調査期間中、湖水 (常時満水位：海拔 201 m, 洪水時満水位：海拔 212 m) が貯砂ダム (堤頂：海拔 205 m) を越えたことはなかった。W1 では、通常、川幅が約 4 m 、水深が約 0.2 m で、流量が $0.1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 程度である。底質は砂質で大小の礫が散在している。W1 の上流は海拔 669 m から 1217 m の山々に囲まれている。山地は花崗閃緑岩を主とする中生代の領家花崗岩類よりなり (愛媛県, 1975a; 松山地学会, 1980)、その表面を褐色森林土壌 (黄褐色系) が覆っている (愛媛県, 1975a)。なお、山地の大半はスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don.) とヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* Sieb. et Zucc.) の人工林に覆われている (環境庁, 1982)。

川沿いには若干の小集落とハウス栽培を主とする農耕地がある。水田もあって、主として福見川との合流点近くの粗粒灰色低地土壌 (愛媛県, 1975a) の上に見られる。なお、福見川との合流点より下流で、W1 の上流 2.4 km の地点に発電用の取水堰があって、 $2.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ の取水が行われるために、W1 を流れる河川水は、出水時を除くと、堰下流で地下水と支流によって復活した水である。堰上流と下流の集水域面積は、それぞれ 51.6 km^2 と 4.7 km^2 である。

また、上流に人家と農耕地が存在しない海拔 445 m 地点を W2、530 m 地点を W3 とし、補助水質調査地点とした。W3 では、大礫や巨礫が、複雑な断面形態をもった緩やかな階段状の溪流をつくっている。通常、川幅が約 1 m 、水深が約 0.2 m で、流量が $0.05 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 程度である。石手川本流は、源流部では南東から北西に流れているが、W2 地点の少し下流で北東から南西へと流れるようになる。この北東から南西への流れに沿って、国道 317 号線が石手川ダムへと続いている。なお、国道は逆方向にも延びて、トンネルで分水界を北東へ抜けている。

さらに、降水の水質を、伐採された谷の斜面に位置する P1 (海拔 770 m) と、上空が開けた谷底に位置する P2 (400 m, 愛媛大学農学部附属演習林米野々森林研究センター) とで検討した。

なお、この地域の褐色森林土壌 (黄褐色系) は、土壌

Fig. 1. Study area located on the upper reaches of the Ishite River above the Ishitegawa Dam ($N33^{\circ}53'$, $E132^{\circ}50'$). Solid circles (W1, W2 and W3) indicate sampling stations of stream water. Solid squares (P1 and P2) indicate sampling sites of bulk precipitation. Broken and dotted lines indicate watersheds and canal tunnels, respectively. The dam was constructed in 1973.

図1. 石手川におけるダム ($N33^{\circ}53'$, $E132^{\circ}50'$) 上流の調査地域. 黒丸 (W1, W2, W3) は河川水の採取地点を示す. 黒四角 (P1, P2) はバルク降水の採取地点を示す. 破線と点線は、それぞれ、分水界と導水管を示す. ダムは1973年に竣工した.

の酸性雨に対する耐性, すなわち, 緩衝能を, 既存の諸知識に基づいて区分した1:2,000,000の地図(日本土壤肥料学会, 1983)において, 6段階中4番目の中～弱に評価されている。ただし, 1:50,000の土壤図(愛媛県, 1975a)で3統に分類されるこの地域の褐色森林土壌の中で, 中～弱の評価に対応する乾性褐色森林土壌(竜門山1統)は尾根筋に分布するのみである。山腹斜面の弱乾～滴潤性(竜門山2統)や谷筋の滴潤～弱湿性(竜門山3統)の褐色森林土壌の評価(日本土壤肥料学会, 1983)は3番目の中である。

他方, ボットを用いた人工酸性雨処理実験によって, 土壌の耐性は, 緩衝能が強いほうから, 交換性のCaとMgの和($Ca + Mg$)が(A) $5 \text{ meq } 100\text{-g}^{-1}$ 以上, (B) $2.5 - 5 \text{ meq } 100\text{-g}^{-1}$, (C) $2.5 \text{ meq } 100\text{-g}^{-1}$ 以下で交換性Alが多い土壌, の3段階に区分できることが認められている

(金野, 1990)。この地域の褐色森林土壌に関しては, 辻田ら(1986)によって, 1984–1985年に, P1地点(Fig. 1)近くの標高750 mから860 mのモミ・ツガ天然生林の斜面で, 11地点について, 土色, 土性, 全炭素量, CEC等の層位別調査が行われている。全体として, A1層におけるpH(土壌1:純水2.5)が4.49–5.90, 平均5.22で, $Ca + Mg$ が $1.27 - 5.79 \text{ meq } 100\text{-g}^{-1}$, 平均 $4.39 \text{ meq } 100\text{-g}^{-1}$ であった。金野(1990)の耐酸性評価が表土0–25 cmを対象にしているので, 辻田ら(1986)のデータについて, A2層やB層も含めて0–25 cmまでの $Ca + Mg$ を計算したところ, 斜面中下部のやや乾いた滴潤性から滴潤性の褐色森林土壌5点は, $2.52 - 3.54 \text{ meq } 100\text{-g}^{-1}$, 平均 $2.95 \text{ meq } 100\text{-g}^{-1}$ で, B段階に該当した。斜面上部の乾性からやや乾いた滴潤性の褐色森林土壌6点では, $0.77 - 1.59 \text{ meq } 100\text{-g}^{-1}$, 平均 $1.31 \text{ meq } 100\text{-g}^{-1}$ で, C段階相当と見

られた。

本研究が対象とする集水域全体を網羅する Ca + Mg のデータは得られていないが、河川水質に対しては、斜面上部よりも下部の影響が大きいと見て、本研究では、この地域の土壌の耐酸性を、全体として、3段階区分における中と見なした。なお、福見川との合流点近くの灰色低地土壌の酸性雨に対する耐性は強と評価されるが（日本土壌肥料学会, 1983）、石手川上流域での分布面積が褐色森林土壌に比べて極めて小さいので、全体の評価を変えるものとは見なさなかった。

私どもも、本研究に際して、1998–2001年に、W3地点やP1地点（Fig. 1）の近くで、谷底に近い杉の造林地（560 m と 760 m）、天然生林の斜面（780 m）、尾根上の裸地（810 m）の4箇所で行った。A1層のpHが4.65–6.00で平均5.45、Ca + Mgが2.31–8.23 meq 100-g⁻¹で、平均が4.52 meq 100-g⁻¹であった。辻田ら（1986）と共通して、pHならびにCa + Mgが斜面下部で高くなる傾向が見られた。なお、辻田ら（1986）と私どもの調査とは、調査地点が異なり、地点数も少ないので、比較が困難であるが、約15年の間に土壌の酸性化が進行したとは認められなかった。

調査及び試料採取の方法

降水の調査：1986年6月から1987年5月までと1997年6月から1998年5月までの2回、前者はP1地点で、後者はP2地点で、口径30cmのデポジットゲージ（柴田科学器械製）を用いて、林外の地上1.2 mでパルク降水を採取して化学分析に供した。降水量を見ながら月に1度以上貯留びんを交換した。なお、P1への冬季の往来が積雪で困難なために、1987年1月から3月までは、P1のデポジットゲージをP2に移設して採水した。また、1997–1998年の採水は最初からP2で行った。

河川水の調査：W1地点で1978年1月から2003年12月まで、流況を選ばずに毎月1度、水素イオン指数（pH）と水温（WT）とを測定した。1985年1月以降は流量（FLOW）も測定した。また、1985–1992年には、年4回、2, 5, 8, 11月に、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺の各陽イオンと、SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻、NO₂⁻の各陰イオン、ならびに、溶存ケイ酸（DSi）の濃度も測定した。1993年2月以降は、これらの水質項目に全無機態炭素（TIC）濃度を加えて、毎月1度の頻度で測定した。なお、別に、1986年1月から1987年12月にかけて、約10日に1度、合計70回、アルカリ度を加えて、TIC以外の上記全項目の水質調査を行った。この1986–1987年の調査結果の詳細につい

ては、既に発表したの（Kagawa, 1992）、本論文では関連部分の記述にとどめる。

W2地点では、1978年7月から1980年12月まで毎月1度、1984年1月から1987年12月まで毎月1度、1990年7月から1994年4月まで年4回、1, 4, 7, 10月に、さらに、2003年に毎月1度、pHを測定した。

W3地点では、1986年1月から1987年12月にかけて、約10日に1度、合計70回、W1地点と同一日に同様の水質調査を行った。また、1990年7月から1994年4月まで年4回、W2地点と同一日にpHを測定した。さらに、2003年に毎月1度、W1と同一日に同様の調査を行った。

調査の際には、基準温度計で補正したアルコール温度計を用いてWTを測定するとともに、流れの断面積の測定と電磁流速計（東邦電探TK-103D、のち、TK-105X）による流速測定を行い、両者の積からFLOWを求めた。

各調査日には、10時から14時までの間に現地での測定を行ったのち、化学分析用の試料水を、直接またはひしゃくを用いて、ポリエチレン製容器に汲み取り、満水・密栓して、W1地点では1時間以内に、W2とW3地点では2時間以内に実験室に持ち帰った。TIC分析用の試料水は、密栓可能なガラス製容器で直接採水して、氷冷して運んだ。

試料の分析方法

降水の水質：貯留びんの重量から水量を求めたのち、次に述べる河川水質に準じて化学分析を行った。pHが4.8以上になることが極めてまれだったので、アルカリ度やTICの測定を省略した。

河川水の水質：実験室に持ち帰った全試料水について、ガラス電極pH計（1985年7月までは東亜電波HM-5B、8月以降HM-18E、のち、IM-40S）を用いて、pHを測定した。陸水のpHは一般に現地で測定されるが、本研究では、現地と室内で測定値に大差がなかったこと（Kagawa, 1992）に加えて、pH計の精度などを考慮して、室内測定を採用した。W1地点とW3地点における1986–1987年の70回の調査の際は、pH 4.8を終点とするアルカリ度（日本分析化学会北海道支部, 1981）を測定した。また、W1とW3における1993年2月以降の調査ではTICを、全有機態炭素計（島津TOC-5000）を用いて非分散型赤外線ガス分析法で定量した。これら以外の下記の化学分析では、0.45 μm孔径のメンブランフィルターを通したろ過試料水を用いた。

Ca²⁺とMg²⁺については、ろ過試料水に干渉抑制剤として塩化ストロンチウムを加えて、原子吸光分光光度計

(日立 208, のち, Jarrell-Ash AA-845) を用いて, 波長 422.7 nm と 285.2 nm とで原子吸光光度法で定量し, また, Na^+ と K^+ については, 原子吸光分光光度計を用いて, 波長 589.0 nm と 766.5 nm とで炎光光度法で定量した(厚生省環境衛生局水道環境部, 1978)。 K^+ の定量にさいしては過剰の塩化ナトリウムを添加した。なお, これらの溶存イオンについては, 厳密にはイオンのみを定量しているとは限らないが, 本報告ではイオンとして取り扱った。 NH_4^+ については, インドフェノール法で発色させて (Koroleff, 1983), 分光光度計 (日立 101, のち, 日本分光 UV-240, UV-1600) を用いて 630 nm で定量した。 SO_4^{2-} と Cl^- については, 高速液体クロマトグラフィー (日本分光 Tri Rotar, のち, PU-980) に陰イオン分離用カラム (Wescan Anion Column, のち, 昭和電工 IC I-524A) と電気伝導度検出器 (Wescan 213A, のち, 日本分光 CD-5) を接続して, 高速液体クロマトグラフ法で定量した。 NO_3^- についてはカドミウム・銅カラム法で NO_2^- に還元したのち, 生成した NO_2^- を GR 法で発色させて 520 nm で定量した(厚生省環境衛生局水道環境部, 1978)。別に GR 法で定量した NO_2^- 濃度との差を NO_3^- 濃度とした。DSi はモリブデン黄法で発色させて, 410 nm で定量した(日本分析化学会北海道支部, 1981)。

なお, 本研究では, ごく一部を除いて, 統計処理に (有) オーハのコンピュータソフト, StatPartner/V4.5 フルパック for Excel を用いた。

結 果

降水の性質

Table 1 に, 1986 年 6 月から 1987 年 5 月までと, 1997 年 6 月から 1998 年 5 月までの 2 年間, 石手川上流域の林外で採取したバルク降水中の主要溶存成分濃度を示し

た。それぞれ, 1 年間の降水を 14 回に分けて採取・分析して, 水量加重平均を得た。

表には, デポジットゲージで 1 年間に採取した水量を, 降水量 1449mm (1986–1987 年) と 2282mm (1997–1998 年) として示した。同じ期間に P2 地点の愛媛大学農学部附属演習林米野々森林研究センターで測定された降水量は 1506mm (河野ら, 1987, 1988) と 2246mm (小林ら, 2002) であった。私どもの降水量との差は, 測定場所を異にする 1986–1987 年で 4% 以内, 同じ場所の 1997–1998 年では 2% 以内で, 大きな違いはなかった。降水の年間平均 pH は 4.66 (1986–1987 年) と 4.57 (1997–1998 年) とであった。pH 4.6 は, 1989–1995 年度に日本全国 28 箇所以上で測定された降水 pH の年度ごとの全国平均値, 4.8–4.9 (環境庁酸性雨対策検討会, 1997) よりも少し低い値であった。

なお, 石手川流域にあって, P1 と P2 両地点よりも下流の松山市中心部において, 県の研究機関が降水量とその成分濃度の測定を行っている。1982 年から 1989 年までは, 梅雨期 (6–7 月) と秋雨期 (9–10 月) に一雨全量採取法で採水して, 1990 年度 (4 月から翌年 3 月)以降は, 年間を通してろ過式採取装置を用いて, バルク降水を採水して, pH と SO_4^{2-} 及び NO_3^- の濃度を測定している (愛媛県, 2005)。1989 年までは雨期だけの記録であるが, 降水の pH は 4.2 から 5.2, 平均 4.6 を示した。また, 津野田 (2001) は, 1990 年度から 2001 年度までの愛媛県の調査に関して, 塩基イオンも含めて, 主要成分濃度と沈着量について解析を行い, 降水量で重みづけをした H^+ 濃度の年平均値が, この 12 年間に有意な減少傾向を示すことを認めた ($r = -0.799, p < 0.01$)。これらは pH 表示においても有意な上昇傾向を示した。年平均 pH の 12 年間での最低値は 1991 年度の 4.3 で, 1990, 1992 の両年度も 4.4 の低い値であった。最高値は 2000 年度の 5.0 であった。また, 12 年間を通した pH の降水

Table 1. Annual precipitations and volume-weighted means of chemical species concentrations in bulk rainwater over two time periods: June 1986 to May 1987 and June 1997 to May 1998. DSi indicates dissolved silica.

表 1. 2 調査期間, 1986 年 6 月から 1987 年 5 月までと, 1997 年 6 月から 1998 年 5 月までにおける, 年降水量とバルク降水中の化学種の水量加重平均濃度。DSi は溶存ケイ酸を示す。

Sampling period and site in parentheses	Precipitation (mm yr ⁻¹)	pH	Cations (meq L ⁻¹)				Anions (meq L ⁻¹)				DSi (mmol-Si L ⁻¹)
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	
1986–1987 (P1) ^a	1449	4.66	0.011	0.005	0.022	0.005	0.016	0.043	0.023	0.015	0.001
1997–1998 (P2)	2282	4.57	0.008	0.005	0.021	0.001	0.012	0.034	0.029	0.016	0.001

^a Sampling was carried out at P2 from January 1987 to March 1987. Access to P1 was too difficult due to snowfall.

量加重平均値は4.6で、この値は私どもの2度の測定値 (Table 1) とほとんど同じであった。なお、2002年度と2003年度のpHは4.7と4.8であった (愛媛県, 2005)。以上の事実は、本研究が河川水質調査の対象とする、1978年から2003年までの期間に、石手川上流域に酸性雨が降っていたことを示すと見られる。

また、Table 1において、酸性の原因となる陰イオンの中で、 SO_4^{2-} 濃度、すなわち、 0.043 meq L^{-1} (1986–1987年) と 0.034 meq L^{-1} (1997–1998年) とが最も高く、 Cl^- がそれに続いた。 Cl^- については Na^+ とほぼ同濃度であり、海塩起源のものが大半を占めると見られる。 NO_3^- 濃度は、 0.015 meq L^{-1} (1986–1987年) と 0.016 meq L^{-1} (1997–1998年) とで、 SO_4^{2-} 濃度の1/3から1/2であった。

Na^+ を海塩起源の指標にして、角皆 (1972) に準じて SO_4^{2-} 濃度中の海塩起源濃度を計算したところ、 0.003 meq L^{-1} (1986–1987年) と 0.003 meq L^{-1} (1997–1998年) とであった。よって、 SO_4^{2-} 濃度の90%以上は非海塩起源、すなわち、大気汚染起源であると考えられる。なお、酸性雨をもたらす大気汚染物質には、化石燃料の燃焼産物のような人為的起源以外に、火山ガスや植物が発生するガスのような自然起源のものがある (Gorham, 1976)。本研究では、酸性雨の着地後の挙動を対象とするので、酸性雨の原因には言及しないで、一括して、大気汚染起源と表現した。厳密には、上記の SO_4^{2-} の中には、人為的起源以外に、海草が大気中に放出するジメチルサルファイド (DMS) (Edmonds and Blew, 1997; Yang et al., 2006) に由来するものが含まれている可能性などを否定できない。

なお、陽イオン濃度については、海塩起源と見られる Na^+ の次に NH_4^+ が高かった。 NH_4^+ については、一般に、土壌中で動物の尿等の有機物が分解して生成した NH_3 ガスに由来すると考えられている (Reid et al., 1981; Meybeck, 1983)。

愛媛県による1990年度以降の降水成分の分析では、 SO_4^{2-} と NO_3^- の濃度及び沈着量については、pHと異なり、有意な長期的変化が認められていないが、 NH_4^+ の濃度と沈着量に、1995年以降、上昇傾向が認められている (津野田, 2001)。

1982年度以前については、降水の成分濃度に関する記録が見あたらないが、県の研究機関による大気中の硫黄酸化物濃度の測定記録が存在する。松山市内外4箇所における溶液導電率法による硫黄酸化物濃度の平均値が、二酸化硫黄として、1971–1975年度に 0.020 ppm

前後であった (愛媛県, 1973, 1974, 1975b, 1976)。その後、1978年度に 0.016 ppm (愛媛県, 1979)、1980年度に 0.013 ppm (愛媛県, 1981) へと低下したのち、1982年度以降2000年度まで 0.008 ppm 前後を維持した (愛媛県, 1986, 1994, 2005)。2001年度以降は再び低下傾向に入って、2003年度には 0.006 ppm となっている (愛媛県, 2005)。以上の事実より、降水に関する記録が見あたらない1970年代にも酸性雨が降っていたこと、また、そのpHが1980–1990年代よりも低かったことが推定される。なお、他県の例で、三重県四日市市で1960年頃から、熊本県熊本市で1970年頃から酸性雨が記録されているので (大喜多, 1984)、この推定は妥当と見られる。

河川水中のpHの長期的変化

Fig. 2に、W1地点における1978年1月から2003年12月までの26年間、312ヶ月におよぶ、毎月1回のpH測定の結果を示した。pH計の精度の関係で、1985年7月までの測定値は、小数点以下1位までを用いた。最高値が1982年4月の9.4、最低値が1991年12月の6.52、平均値が7.89で、月ごとの変動が激しかったが、長期的に見ると、pHが1978年の約8.4から1991年の約7.5へと低下傾向を示した前半部分と、約7.5から2003年の約8.1へと上昇傾向を示した後半部分とが認められた。12ヶ月移動平均を取ったところ、1991年3月から1992年2月までの平均値を最小値として、低下傾向から上昇傾向へと転換したので、Fig. 2で、1991年を重複使用して、前半と後半の2本の回帰直線を得た。なお、暦年月については、平均値や分散などが得られないノンパラメトリックな数値 (Clarke, 1976) なので、本研究では、1978年1月をNo. 1、2003年12月をNo. 312とする連続番号を付して、パラメトリックな数値として取り扱った。この取り扱いによって、pHと暦年月との間に、1978–1991年では決定係数 $R^2 = 0.231$ ($p < 0.001$, $n = 168$)、1991–2003年では $R^2 = 0.224$ ($p < 0.001$, $n = 156$) という、有意な相関が認められた。

また、W1地点の水質には農耕地や人家の影響があるので、Fig. 2には、これらの影響がないW2とW3の両地点におけるpHも示した。両地点の値には差がなく、W1よりも少し低めで、月間の変動幅も小さかった。なお、W2とW3の測定月は連続していないので、W2では4つの測定群、W3では3つの測定群として、Table 2に、各群におけるpHの平均値と標準偏差とを示した。Table 2より、W2のpHが1978–1980年から1990年頃にか

Fig. 2. Changes in the stream pH at stations W1 (solid circles), W2 (open circles) and W3 (open triangles). Monthly surveys were undertaken at W1 from January 1978 to December 2003 ($n = 312$). At W2 and W3, surveys were carried out during four and three separate periods, respectively (Table 2). The earliest record from each month at W3 in 1986–1987 was plotted on this figure ($n = 24$) among 70 records at intervals of about ten days. Two straight lines indicate significant linear regressions at W1.

図 2. W1 (黒丸), W2 (白丸), W3 (白三角) 地点における河川水の pH 変化. W1 では 1978 年 1 月から 2003 年 12 月まで毎月 1 度調査した ($n = 312$). W2 と W3 では, それぞれ, 4 期間と 3 期間 (Table 2) だけを調査対象とした. 1986-1987 年の W3 では, 約 10 日間隔で測定した 70 の記録の中で, 各月の最初の記録のみ ($n = 24$) を図示した. 2 直線は W1 における有意な単回帰を示す.

Table 2. Arithmetic mean of pH and standard deviation (SD) during each period surveyed at stations W2 and W3 (Fig. 2).

表 2. W2, W3 両地点における各調査期間 (Fig. 2) の算術平均 pH と標準偏差 (SD).

Station W2			
Period	n	Mean	SD
Jul 1978 – Dec 1980	30	7.72 ^a	0.19
Jan 1984 – Dec 1987	48	7.44 ^b	0.31
Jul 1990 – Apr 1994	16	7.57 ^c	0.31
Jan 2003 – Dec 2003	12	7.83 ^d	0.08
Station W3			
Period	n	Mean	SD
Jan 1986 – Dec 1987	70	7.14 ^e	0.36
Jul 1990 – Apr 1994	16	7.43 ^f	0.33
Jan 2003 – Dec 2003	12	7.81 ^g	0.10

Note: Differences, a – b, b – d, c – d, e – g, e – f and f – g are significant ($p < 0.01$).

て低下したのち、2003 年にかけて上昇したこと、W3 の pH が 1986–1987 年から 2003 年にかけて上昇したことが認められた。すなわち、W1 における長期的 pH 変化の傾向が、農耕地や人家の影響がない上流の W2 と W3 でも認められた。以上より、石手川上流域では、酸性雨が酸性土壌を浸透・流出した河川水の pH が、主として弱アルカリ性領域で変動すること、時系列的には、1980 年代には低下傾向を示し、1980 年代末から 1990 年代初めに上昇に転じたことが認められた。

河川水中の主要溶存成分濃度の長期的変化

Fig. 3 に、W1 地点における 1985 年から 2003 年までの河川水中の主要溶存成分濃度を示した。19 年間を通して全ての成分について同じ調査頻度で比較できるデータとして、年 4 回 (2, 5, 8, 11 月) の測定結果を用いた。陽イオンを Fig. 3 の A に示した。Ca²⁺ 濃度については、最高値が 1.301 meq L⁻¹、最低値が 0.563 meq L⁻¹ で、最も高濃度の陽イオンであるとともに、濃度の変動も激しかった。Na⁺ 濃度は最高値が 0.503 meq L⁻¹、最低値が 0.221 meq L⁻¹ で、Ca²⁺ に次ぐ濃度であった。Mg²⁺ 濃度は最高値が 0.254 meq L⁻¹、最低値が 0.121 meq L⁻¹ であった。また、最も濃度が低い K⁺ 濃度の最高値は 0.053 meq L⁻¹ で、最低値は 0.020 meq L⁻¹ であった。これらの 4 イオンに共通して、濃度と暦月の通し番号との間に有意な相関は認められなかった。

次に、陰イオンを Fig. 3 の B に示した。SO₄²⁻ 濃度については、19 年間の最高値が 0.326 meq L⁻¹、最低値が 0.161 meq L⁻¹ であった。期間を通して低下傾向が認められた ($R^2 = 0.352, p < 0.001, n = 76$)。Cl⁻ 濃度については、期間の最高値が 0.334 meq L⁻¹、最低値が 0.100 meq L⁻¹ であった。最高値 (1987 年 2 月) を含めて冬季、特に 2 月に著しい高濃度が見られることがあったが、その一因として、川沿いの国道に散布された凍結防止剤の塩化カルシウムの混入が考えられる。1986–1987 年と 2003 年には、国道から離れた W3 地点でも主要溶存成分濃度を測定したが、W1 で 1987 年と 2003 年の 2 月に見られた Cl⁻ 濃度のピークが W3 では認められなかった。NO₃⁻ 濃度については、最高値が 0.108 meq L⁻¹、最低値が 0.031 meq L⁻¹ で、3 種類の陰イオンの中で濃度が最も低かった。また、Cl⁻ と NO₃⁻ とに共通して、濃度と暦月の通し番号との間に有意な相関は認められなかった。

さらに、主要 4 陽イオン (塩基イオン)、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺ の濃度の和を C_B として、主要 3 陰イオン (強酸イオン)、SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻ の濃度の和を C_A として、1985

年から 2003 年までの 19 年間における C_B、C_A、C_B - C_A の濃度変化を Fig. 3 の C に示した。C_B 濃度については、最高値が 1.888 meq L⁻¹、最低値が 0.956 meq L⁻¹ で、濃度変動が激しく、濃度と暦月の通し番号との間に有意な相関が認められなかった。他方、C_A については、最高値が 0.722 meq L⁻¹、最低値が 0.348 meq L⁻¹ で、不規則な濃度変動があるものの、19 年間を通して濃度の低下する傾向が認められた ($R^2 = 0.128, p < 0.01, n = 76$)。なお、C_B - C_A 濃度については、最高値が 1.460 meq L⁻¹、最低値が 0.561 meq L⁻¹ で、常に C_A 濃度よりも高く、かつ、その変動の形が C_B と類似していた。また、暦月の通し番号との間に有意な相関は認められなかった。河川水の pH が、多くの場合に弱アルカリ性を示したことを考慮すると (Fig. 2)、C_B - C_A の大部分が弱酸イオン、主として HCO₃⁻ から成ると見られる。

また、主として非解離状態で存在する DSi の濃度変化も Fig. 3 の C に示した。最高値と最低値が 0.275 mmol-Si L⁻¹ と 0.169 mmol-Si L⁻¹ で、濃度と暦月の通し番号との間に有意な相関は認められなかった。

なお、NH₄⁺ と NO₂⁻ の濃度変化については、前者で最高値が 0.003 meq L⁻¹、平均値が 0.001 meq L⁻¹、後者で最高値が 0.001 meq L⁻¹ 未満という低濃度であったので、考察対象から除外した。

他方、河川水の溶存成分の濃度変化には、さまざまな要因が関与すると見られる。その中でも温度と流量という 2 つの物理的要因の影響を時間的な変化から除くために、暦月の通し番号 (TIME)、水温 (WT) ならびに流量 (FLOW) を説明変数として、溶存成分濃度を目的変数として、重回帰分析を試みた。流量については、既往の調査で、Ca²⁺ や HCO₃⁻ などの主要イオンの濃度が流量の対数と相関を示すことを認めたので (Kagawa, 1992)、対数値 (logFLOW) を用いた。濃度と暦月の通し番号との間に有意な相関が認められた上記の 4 つの場合、すなわち、pH で 2 件 (Fig. 2)、SO₄²⁻ と C_A でそれぞれ 1 件 (Fig. 3) について、重回帰分析を試みた。

その結果、Table 3 に示すように、4 つの場合のすべてにおいて、WT と FLOW の影響を独立させた重回帰式でも、濃度と TIME との間に有意な相関が認められた。特に、1985–2003 年の SO₄²⁻ の重回帰式では、0.616 の高い R^2 (説明変数全体の寄与率) の中で、TIME が 0.284 の比較的高い寄与率、すなわち、標準回帰係数と相関係数の積 (小谷野, 1988) を示した。

なお、土地利用に伴う人為的な汚染がほとんどない河川における水質変化を検討するために、最上流部の W3

Fig. 3. Nineteen years of change in chemical concentrations at station W1. (A) Four cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+). (B) Three anions (SO_4^{2-} , Cl^- and NO_3^-). (C) The sum of four cation concentrations (C_B) and the sum of three anion concentrations (C_A), and $C_B - C_A$, along with dissolved silica (DSi). Surveys were carried out every three months from February 1985 to November 2003 ($n = 76$). Straight lines indicate significant linear regressions.

図 3. W1 地点における 19 年間に渡る化学種の濃度変化. (A) 4 陽イオン (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+). (B) 3 陰イオン (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-). (C) 4 陽イオン濃度の和 (C_B) と 3 陰イオン濃度の和 (C_A), ならびに, $C_B - C_A$ 及び溶存ケイ酸 (DSi). 調査は 1985 年 2 月から 2003 年 11 月まで, 3 ヶ月ごとに行った ($n = 76$). 直線は有意な単回帰を示す.

Table 3. Regression equations corresponding to straight lines at station W1 in Figs. 2 and 3, which used pH, SO_4^{2-} concentration (Cso_4 : meq L^{-1}) and the sum of SO_4^{2-} , Cl^- and NO_3^- concentrations (C_A : meq L^{-1}) as response variables, and a serial number substituted for calendar months (TIME) as an explanatory variable. The first number, 1, was given to January 1978, and the last, 312, to December 2003. Multiple regression equations are also shown. They were obtained by backward elimination procedure using water temperature (WT: $^{\circ}\text{C}$) and flow-rate ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) in a logarithm (logFLOW) in addition to TIME as explanatory variables.

表3. Figs. 2, 3内のW1地点の直線に対応する回帰式。式では、目的変数としてpH, SO_4^{2-} 濃度(Cso_4 : meq L^{-1}), ならびに SO_4^{2-} と Cl^- , NO_3^- の濃度の和(C_A : meq L^{-1})を, 説明変数として暦月の代わりの連続番号(TIME)を用いた。最初の数, 1を1978年1月に, 最後の数, 312を2003年12月に付した。変数減少法で得た重回帰式も示した。ここでは, 説明変数として, TIMEに加えて, 水温(WT: $^{\circ}\text{C}$)と流量($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)の対数(logFLOW)を用いた。

Period	n	Regression equation	R^2	Contribution by TIME
1978 – 1991	168	$\text{pH} = -0.0055***\text{TIME} + 8.40***$	0.231***	0.231
1978 – 1991 ^a	168	$\text{pH} = -0.0051***\text{TIME} + 0.031***\text{WT} + 7.89***$	0.367***	0.215
1985 – 1991	84	$\text{pH} = -0.0088***\text{TIME} + 0.044***\text{WT} + 8.19***$	0.426***	0.162
1991 – 2003	156	$\text{pH} = 0.0042***\text{TIME} + 6.80***$	0.224***	0.224
1991 – 2003	156	$\text{pH} = 0.0041***\text{TIME} + 0.012***\text{WT} - 0.120***\log\text{FLOW} + 6.57***$	0.291***	0.215
1985 – 2003	76	$\text{Cso}_4 = -0.00029***\text{TIME} + 0.292***$	0.352***	0.352
1985 – 2003	76	$\text{Cso}_4 = -0.00023***\text{TIME} - 0.026***\log\text{FLOW} + 0.260***$	0.616***	0.284
1985 – 2003	76	$\text{C}_A = -0.00033***\text{TIME} + 0.501***$	0.128**	0.128
1985 – 2003	76	$\text{C}_A = -0.00022***\text{TIME} - 0.0023***\text{WT} - 0.051***\log\text{FLOW} + 0.473***$	0.450***	0.085

* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$.

^a Flow-rate was not determined in 1978–1984.

地点において, 1986–1987年 ($n = 70$) と2003年 ($n = 12$) の主要溶存成分濃度の平均値を比較した。

その結果, SO_4^{2-} 濃度において, 2003年の平均値 0.126 meq L^{-1} (標準偏差 $\text{SD } 0.008 \text{ meq L}^{-1}$) が1986–1987年の平均値 0.156 meq L^{-1} ($\text{SD } 0.016 \text{ meq L}^{-1}$) よりも低いことが認められた ($p < 0.001$)。 C_A においても, 2003年の平均値 0.272 meq L^{-1} ($\text{SD } 0.023 \text{ meq L}^{-1}$) は1986–1987年の平均値 0.309 meq L^{-1} ($\text{SD } 0.026 \text{ meq L}^{-1}$) よりも低かった ($p < 0.001$)。これらの事実は, 主調査地点のW1で認められた1980年代から続く SO_4^{2-} 濃度の低下傾向が源流部でも生じていたことを示すと見られる。

本研究では, 濃度の長期的変化の証拠として時系列的データを重視する立場から, W1地点で時系列的データが存在し, かつ, W2地点やW3地点でも同じ変動傾向を取る現象, 特に, pHと SO_4^{2-} の濃度変化に着目することとした。

考 察

河川水質の形成要因

降水から河川水が形成されるまでに, 水質は, 植生との接触, 土壌表面に集積した有機質層(O層)から風化・破砕された岩石・鉱物の層(C層)に至る不飽和水帯での浸透, さらに, 飽和水帯での移動, 地上への流出など,

各段階で変化する(大類ら, 1995; Ohte et al., 1995; 大手・徳地, 1997)。さらに, 表流水になってからも, 流下の過程で水質は変化する(西村ら, 1998)。

河川水質の時系列的变化の原因を解明するためには, 水質を形成する要因を知ることが重要である。そこで, 水質形成要因を, SMC法とバリマックス回転を用いて, 因子分析で検討した。試料として, 最も多数の水質項目を測定したW1地点における1993年2月から2003年12月までの131試料を用いた。各水質項目における最低値, 平均値, 標準偏差, 最高値, ならびに, 中央値をTable 4に示した。水質に関係する水温(WT)や流量(FLOW)なども項目に加えた。 HCO_3^- 濃度及び溶存する炭酸と平衡状態にある CO_2 ガス分圧(Pco_2)については, Loewenthal and Marais (1976)を参考にして, 森・香川(1999)と同様にして, TICとpH及びWTから計算した。なお, 他の陸水との比較から(香川・新保, 1981), 石手川のイオン濃度程度では活動度係数を無視できると考えて, 活動度の代わりにモル濃度を用いて計算した。 NH_4^+ , NO_2^- などの低濃度の項目は因子分析の対象外にして, Table 4への記載からも除外した。

因子分析には, pHと Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- の各イオン濃度, 溶存ケイ酸(DSi)濃度に加えて, Pco_2 及びWTとFLOW, さらに, 暦月の連続番号(TIME)を用いた。 Pco_2 とFLOWについては, 前者

Table 4. Minimum, mean, standard deviation (SD), maximum and median in the water quality variables at station W1 from February 1993 to December 2003 ($n = 131$). DSi indicates dissolved silica. P_{CO_2} indicates the partial pressure of CO_2 gas in equilibrium with H_2CO_3 in the water. C_B indicates the sum of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+ concentrations. C_A indicates the sum of SO_4^{2-} , Cl^- and NO_3^- concentrations. WT and FLOW indicate water temperature and flow-rate, respectively.

表 4. W1 地点における 1993 年 2 月から 2003 年 12 月まで ($n = 131$) の、水質項目の最低値、平均値、標準偏差 (SD)、最高値と中央値。DSi は溶存ケイ酸を示す。Pco₂ は水中の H₂CO₃ と平衡な CO₂ ガスの分圧を示す。C_B は Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ の濃度の和を示す。C_A は SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ の濃度の和を示す。WT と FLOW は、それぞれ、水温と流量を示す。

Variable	Minimum	Mean	SD	Maximum	Median
pH	6.88	7.89	0.32	8.97	7.89
Ca ²⁺ (meq L ⁻¹)	0.513	0.953	0.161	1.315	1.001
Mg ²⁺ (meq L ⁻¹)	0.106	0.199	0.033	0.256	0.206
Na ⁺ (meq L ⁻¹)	0.189	0.333	0.054	0.448	0.337
K ⁺ (meq L ⁻¹)	0.021	0.037	0.007	0.060	0.037
HCO ₃ ^{-a} (meq L ⁻¹)	0.326	0.984	0.198	1.286	1.038
SO ₄ ²⁻ (meq L ⁻¹)	0.161	0.224	0.024	0.302	0.224
Cl ⁻ (meq L ⁻¹)	0.102	0.140	0.034	0.453	0.136
NO ₃ ⁻ (meq L ⁻¹)	0.028	0.063	0.015	0.109	0.061
DSi (mmol-Si L ⁻¹)	0.190	0.236	0.023	0.288	0.236
Pco ₂ ^a ($\times 10^{-3}$ atm)	0.06	0.91	0.87	7.14	0.70
C _B (meq L ⁻¹)	0.867	1.522	0.231	2.001	1.571
C _A (meq L ⁻¹)	0.327	0.427	0.054	0.772	0.428
C _B - C _A (meq L ⁻¹)	0.459	1.095	0.211	1.445	1.143
WT (°C)	2.5	14.5	6.7	26.8	15.9
FLOW (m ³ s ⁻¹)	0.02	0.70	1.75	11.71	0.10

^a HCO₃⁻ and Pco₂ were determined by calculation with total inorganic carbon concentration and pH (Mori and Kagawa, 1999).

が pH と (Kagawa, 1992; 森・香川, 1999), 後者が Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻ 等と (Kagawa, 1992), それぞれ、対数値にしたときに高い相関を示すので、対数を用いた。

抽出された主要な 7 因子について、log Pco₂ や logFLOW などを含めた各水質項目の因子負荷量を Table 5 に示した。7 因子で全分散の 79.7 % が説明された。

全分散の 32.1% を説明する因子 1 は、主要な陽・陰のイオン、Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻ と正の関係をもち、かつ、logFLOW と負の関係を示した。因子 1 は、土壌内で生産される CO₂ 起源の炭酸と酸性雨の主成分の硫酸による鉱物の風化及び粘土鉱物や腐植との陽イオン交換を特徴づけている。すなわち、降水量が多くなって流量が増す時期に、流出水の土壌内での滞留時間が短くなって、風化やイオン交換の進行の程度が低くなること、その結果、主要イオン濃度の低い河川水が出現することを示唆している。また、因子 1 は、河川水の pH が HCO₃⁻ 濃度とほとんど関係しないことを示している。

なお、Reid et al. (1981) は、英国の平均 pH 6.45, 平均 HCO₃⁻ 濃度 0.175 meq L⁻¹ の河川で因子分析を行って、pH と HCO₃⁻ 濃度とが、Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ の各濃度とともに、最も寄与率の大きい因子 1 と正の関係を持つことを報告している。この知見は、因子 1 に pH が見られない本研究の結果と異なっている。

pH と HCO₃⁻ 濃度との関係については、Piñol and Avila (1992) が、地質や植生等の環境の類似した平均 pH が 7.34 から 7.75 の 5 河川で調査している。彼らは HCO₃⁻ 濃度 (アルカリ度) の平均が 0.5 meq L⁻¹ より低い 1 河川で、個別測定値の集団に関して、pH と HCO₃⁻ 濃度との間に正相関を認めた。また、HCO₃⁻ 濃度の平均が 1.5 meq L⁻¹ より高い 2 河川で負相関を認めるとともに、中間の 2 河川では有意な相関を認めなかった。負相関の河川では、CaCO₃ の沈殿生成が関与すると推定された。なお、Piñol and Avila (1992) は滴定によるアルカリ度を HCO₃⁻ 濃度とみなしていた。

Table 5. Factor loadings of 14 water quality variables analyzed for 131 samples at station W1 in 1993–2003 by the SMC method with Varimax rotation. TIME indicates the serial number given to calendar months in Table 3. The other symbols among variables are explained in Table 4.

表 5. W1 地点の 1993–2003 年の 131 試料・14 水質項目に関して、バリマックス回転を伴う SMC 法による因子分析で得られた因子負荷量。TIME は Table 3 で暦月に付した連続番号を示す。水質項目中の他の記号については、Table 4 で説明している。

Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7
pH	0.301	0.924	0.136	−0.099	−0.050	0.124	−0.082
Ca ²⁺	0.931	0.006	0.060	0.066	−0.068	0.124	0.229
Mg ²⁺	0.933	0.076	−0.041	0.178	0.036	−0.148	0.155
Na ⁺	0.631	0.008	0.134	−0.191	−0.019	−0.243	0.115
K ⁺	0.551	0.060	0.783	0.055	0.028	0.104	−0.019
HCO ₃ [−]	0.929	0.191	0.153	−0.029	−0.097	0.137	−0.058
SO ₄ ^{2−}	0.419	0.081	0.102	0.225	−0.068	−0.402	0.204
Cl [−]	0.227	−0.119	−0.130	0.152	−0.090	−0.081	0.705
NO ₃ [−]	0.100	−0.142	−0.079	0.891	0.072	0.045	0.150
DSi	−0.121	−0.144	0.306	0.095	0.757	0.188	−0.101
logPco ₂	−0.004	−0.987	−0.009	0.070	0.080	−0.088	0.059
TIME	0.020	0.165	0.104	0.069	0.106	0.587	−0.024
WT	−0.053	0.110	0.823	−0.158	0.352	0.047	−0.155
logFLOW	−0.918	−0.127	−0.014	−0.159	0.087	0.040	−0.057
Factor contribution	4.490	1.991	1.494	1.023	0.759	0.703	0.703
Contribution rate (%)	32.1	14.2	10.7	7.3	5.4	5.0	5.0

Note: Factor loadings greater than 0.400 in absolute value are enclosed by broken lines.

全分散の 14.2 % を説明する因子 2 は、pH と正で logPco₂ と負の関係にあって、pH の変動に特色を与えると見られる。すなわち、CO₂ ガス分圧 Pco₂ が低くなると pH が高くなる。なお、pH の変動は、主要塩基イオン濃度や HCO₃[−] 濃度に関係する因子 1 よりも、Pco₂ に関係する因子 2 により強く影響されていると見られる。W1 地点の pH が HCO₃[−] 濃度よりも、Pco₂ に依存することは、1986–1987 年の調査 (Kagawa, 1992) ならびに昼夜の pH 変動を検討した調査 (森・香川, 1999) でも認められている。

河川水で pH と HCO₃[−] 濃度及び Pco₂ の変動を同時に取り扱った調査例は少ない。Piñol and Avila (1992) は、pH と HCO₃[−] 濃度に相関が認められない上記の 2 河川について、Pco₂ の変動によって pH が変動している可能性を図で示した。Ohte et al. (1995) は、アカマツ (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) とヒノキに覆われた花崗岩上の小集水域で、永続的な飽和水帯の地下水と湧水の pH が、比較的安定した HCO₃[−] 濃度の下で、Pco₂ の対数と負の関係で変化することを見出している。この知見は、本研究における、石手川上流の水質変化の特色と合致してい

る。大手・徳地 (1997) は、上記の花崗岩上の小集水域で、雨水が土壌内で不飽和水帯から飽和水帯へと浸透してゆく過程で、Pco₂ とともに、溶存イオン濃度、特に HCO₃[−] と Na⁺ の濃度が著しく上昇することを認めた。この Na⁺ 濃度の上昇については、イオン交換によるよりも、CO₂ の溶解と解離で生成した H⁺ による鉱物の風化によると考察している。なお、pH については、平均 4.8 の雨水が土壌内を浸透するにつれて上昇して、永続的な飽和水帯で 5.5–6.0 となり、最後に河川水になる際に CO₂ の脱気によって 6.5 へと上昇している。

全分散の 10.7 % を説明する因子 3 は K⁺ 濃度と正の関係を持ち、さらに、WT ととも正の関係を示した。K⁺ については、前述の Reid et al. (1981) の因子分析でも他の化学種とは別の独立した因子と関係づけられている。Reid et al. (1981) は、K 含有鉱物の風化に対する安定性が比較的高いこと、K⁺ がイライト結晶の層間に入ること、K⁺ が植物体に大量に含まれることなどを、この因子の存在理由にあげている。本研究で、因子 3 が水温と正の関係を示したことは、K 含有鉱物の風化溶解や植物遺体の分解に、温度依存性のあることを示唆している。

なお、全分散の 7.3 % を説明する因子 4 は NO_3^- 濃度と、5.4 % を説明する因子 5 は DSi 濃度と、5.0 % を説明する因子 7 は Cl^- 濃度と関係している。因子 4 については、土壤内に硝化や脱窒などの窒素化合物特有の形態変化過程が存在することを反映すると見られる。因子 5 と 7 とには、溶存ケイ酸がほとんど非解離で存在することや、 Cl^- が土壌粒子に吸着されにくいことなど、物質の特性が反映されている可能性がある。また、全分散の 5.0 % を説明する因子 6 は、 SO_4^{2-} 濃度と負の関係を持ち、 TIME と正の関係を示した。この因子は、Fig. 3 と Table 3 における SO_4^{2-} 濃度の時系列的減少と関連して、 SO_4^{2-} の大気からの供給や土壌による吸着などを反映すると見られる。

以上より、主要陽・陰イオン濃度が流出量さらにはその背景の降水量と負の関係で変動すること、ならびに、本研究で着目する pH が、 HCO_3^- 濃度とほとんど無関係に、 CO_2 ガス分圧と負の関係で変動することが分かった。 SO_4^{2-} 濃度が、時系列的に変化する要因に影響されることが、因子分析でも認められた。

酸性雨による石手川上流の塩基イオン濃度及び強酸イオン濃度の変化

河川水質に対する酸性雨の影響の実態を解明するためには、酸性雨が降っていない時代の水質を対照にして、比較することが重要である。この点に関して、わが国では、高度経済成長期以前（1955 年以前）の河川水質が対照になると考えられる。

石手川については、1949 年 6 月から 1 年間（12 回）の調査を行った小林（1961）の報告が、酸性雨の影響がない水質を示すと見られる。なお、過去の実測値と比較する場合には、採水場所や分析方法等の違いについて考慮する必要がある。

小林（1961）の調査地点は、松山市宿野々という地名から判断して、本研究の W1 地点より少し下流にあたると見られる。そこで、W1 地点におけるデータと小林（1961）のデータを比較することにした。ただし、小林（1961）の調査地点は、石手川本川よりも成分濃度が少し高い支川の五明川が合流した後の、現在の石手川ダム（Fig. 1）近くと見られるので、1950 年頃の W1 地点の水質は小林（1961）のデータよりも低濃度であったと考えられる。

Fig. 4 に、W1 地点における主要塩基イオンと主要強酸イオンならびに HCO_3^- イオンの、3 期間、すなわち、1949–1950 年（ $n = 12$, 小林, 1961）、1986–1987 年（ n

$= 70$, Kagawa, 1992）ならびに 1993–2003 年（ $n = 131$, Table 4）における算術平均値を示した。なお、小林（1961）と Kagawa（1992）は、 HCO_3^- 濃度として、滴定で得たアルカリ度を用いている。また、小林（1961）の調査では、 Ca^{2+} 濃度はシュウ酸カルシウムとして沈殿・分離されたのち、酸化還元滴定によって、 SO_4^{2-} 濃度はベンチデンによる容量分析法によって定量されている。その他の化学種についても、小林（1961）の用いた分析法は、現代の分析法に比べると、妨害物質の処理等の分析工程が複雑で、信頼できる値を得るまでに熟練を要したとみられる。本研究では、これらの過去の方法による分析値について、分析値全体として、電気的中性などの整合性に問題がなければ、現代の方法による分析値と同等に扱うことにした。

小林（1961）の分析値は年平均値として報告されている。 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ の 4 塩基イオンの濃度の和（ C_B ）は 1.166 meq L^{-1} で、 SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- の 3 強酸イオンの濃度の和（ C_A ） 0.209 meq L^{-1} と主要な弱酸イオンの HCO_3^- の濃度 0.925 meq L^{-1} の合計は 1.134 meq L^{-1} であった。4 種の主要な酸イオンの濃度の和は C_B の 97.3 % にあつた。この割合は 1986–1987 年（Kagawa, 1992）には 97.8 %, 1993–2003 年（Table 4）には 92.7 % であり、これらの 2 期間と比較して、1949–1950 年の小林（1961）のデータに電気的中性に関する問題はないと考えられる。なお、100% に満たない部分については、有機酸や腐植酸、さらに、pH が高い場合には、溶存ケイ酸（ DSi ）の主な存在形態と見られる H_4SiO_4 （Haines and Lloyd, 1985; Hendershot et al., 1992）の解離（ $\text{pK}_a = 9.5$ ）が関与すると考えられる。

1949–1950 年の特色は、 SO_4^{2-} と NO_3^- の濃度が他の 2 期間に比べて極めて低いことである。すなわち、1949–1950 年の SO_4^{2-} 濃度の平均値は 0.087 meq L^{-1} , NO_3^- 濃度の平均値は 0.021 meq L^{-1} で（小林, 1961）、これらの値は、正規分布と概略見なし得る 1986–1987 年（ $n = 70$, Kagawa, 1992）の SO_4^{2-} 濃度分布において、99.9 % の試料を含む領域（平均値 $\pm 3.29 \times$ 標準偏差）の下限、 0.156 meq L^{-1} より低く、 NO_3^- 濃度分布においても、99 % の試料を含む領域（平均値 $\pm 2.58 \times$ 標準偏差）の下限、 0.023 meq L^{-1} より低かった。また、濃度が時系列的に減少する傾向にある SO_4^{2-} 濃度（Fig. 3, Tables 3, 5）の 1993–2003 年（ $n = 131$, Table 4）の分布と比較しても、1949–1950 年の SO_4^{2-} 濃度の平均値は 99.9 % 領域の下限 0.145 meq L^{-1} よりも低かった。 NO_3^- 濃度についても 1949–1950 年の平均値は 1993–2003 年の 99 % 領域の

Fig. 4. The mean water quality near station W1 in 1949 – 1950 ($n = 12$, Kobayashi, 1961) without acid rain, and those in 1986 – 1987 ($n = 70$, Kagawa, 1992) and 1993 – 2003 ($n = 131$, Table 4) with acid rain. Kobayashi (1961) carried out a monthly survey from June 1949 to May 1950, presumably about 3 km below W1. Kagawa (1992) surveyed W1 at intervals of about every ten days from January 1986 to December 1987. In both surveys the alkalinity by titration was adopted as the HCO_3^- concentration. Mean pH values were 7.5, 7.67 and 7.89 in 1949 – 1950, 1986 – 1987 and 1993 – 2003, respectively.

図4. 酸性雨の影響がない1949–1950年 ($n = 12$, 小林, 1961) と酸性雨が影響した1986–1987年 ($n = 70$, Kagawa, 1992) 及び1993–2003年 ($n = 131$, Table 4)に見られるW1地点近くにおける平均水質。小林(1961)は1949年6月から1950年5月まで、毎月1度、W1地点の約3 km下流と推定される地点で調査した。Kagawa (1992)は1986年1月から1987年12月に、約10日に1度の頻度で、W1で調査した。両調査において、滴定によるアルカリ度が HCO_3^- 濃度として採用された。平均pHは1949–1950年、1986–1987年、1993–2003年において、それぞれ、7.5, 7.67, 7.89であった。

下限 0.024 meq L^{-1} よりも低かった。

1949–1950年の平均濃度を1として、1986–1987年と1993–2003年の各平均濃度の割合を計算すると、 SO_4^{2-} で3.1倍と2.6倍、 NO_3^- で3.3倍と3.0倍であった。その他の主要な酸イオンについては、 Cl^- では1.4倍と

1.4倍であったが、 HCO_3^- では1.1倍と1.1倍で、差がほとんど見られなかった。また、主要塩基イオンについて同様の比較をすると、 Ca^{2+} で1.4倍と1.3倍、 Mg^{2+} で1.3倍と1.3倍、 Na^+ で1.1倍と1.2倍、 K^+ で1.5倍と1.5倍であった。経済の高度成長期を間に挟んで、強酸イオン

濃度と塩基イオン濃度の増大が認められた。

以上のように、高度経済成長期に間に挟んで、河川水中で、酸性雨の主要成分である SO_4^{2-} と NO_3^- の濃度が顕著に増大していることから、酸性雨が河川水質変化の主要因であったと見られる。すなわち、酸性雨による集水域への強酸イオンの付加に伴って、塩基イオンの溶脱が促進されたと考えられる。

溶存ケイ酸 (DSi) 濃度については、1986–1987 年の平均値 $0.225 \text{ mmol L}^{-1}$ (Kagawa, 1992) と 1993–2003 年の平均値 $0.236 \text{ mmol L}^{-1}$ (Table 4) とが 1949–1950 年の平均値 $0.273 \text{ mmol L}^{-1}$ (小林, 1961) よりも低かった。この関係は、1949–1950 年の W1 地点の成分濃度は小林 (1961) の調査地点の濃度よりも低いと見られる、という前述の地理的関係と変わらなかった。従って、DSi 濃度については、高度経済成長期の酸性雨の影響を地理的影響から区別出来なかった。

次に、本研究で分析した高度経済成長期以降の 1985–2003 年の水質を時系列的に見ると、主要塩基イオン (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) 濃度については、主要な対イオンの HCO_3^- とともに、流量変動に伴って大きく変化する中で (Table 5)、濃度の和 C_B も含めて、有意な長期的増減傾向が認められなかった (Fig. 3)。他方、主要強酸イオン (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) 濃度については、濃度の和 C_A が、 SO_4^{2-} 濃度の減少に伴って、経年的に減少したと見られる (Fig. 3)。

この河川水の SO_4^{2-} 濃度の減少については、降水中の SO_4^{2-} 濃度の年平均値が 1990 年以降に暦年と有意な相関を示さなかったことから (津野田, 2001)、大気からの供給の減少を直接反映したとは考え難い。そこで、集水域における SO_4^{2-} の挙動を Cl^- と対比して検討した。 Cl^- は集水域における蒸発散による降水の濃縮の指標 (Kilham, 1982) として用いた。河川水 (Kagawa, 1992; Table 4) と降水 (Table 1) に関する同じ 1 年間の水量加重平均濃度 (meq L^{-1}) の比を、 Cl^- と SO_4^{2-} との間で比較した。この河川水/降水の濃度比は、1986 年 6 月から 1987 年 5 月には、 Cl^- で 4.3, SO_4^{2-} で 4.4, 1997 年 6 月から 1998 年 5 月には、 Cl^- で 4.6, SO_4^{2-} で 5.5 となって、 Cl^- よりも SO_4^{2-} のほうが集水域内での濃縮が大きくなる傾向が認められた。なお、1986 年 6 月から 1987 年 5 月のデータ (Kagawa, 1992) については、凍結防止剤の影響があると見られる 2 試料を除いた 36 試料を用いた。

1980 年以前に大気汚染が激しかったと考えられること、 SO_4^{2-} が土壌中の鉄やアルミニウムの酸化物に吸着されること (Chao et al., 1965; Harward and Reisenauer,

1966) を考慮すると、 SO_4^{2-} に見られた上記の濃縮現象は、降水からの供給が減少してきた 1985 年頃から、欧米の事例 (Alewell et al, 1997; Foster and Hazlett, 2002) と同様に、過去に土壌に吸着された SO_4^{2-} が脱着に転じたことを反映すると推定される。他方, Ikeda and Harada (2001) は、火山灰起源の関東ローム上の落葉広葉樹林の小集水域において、1991–1997 年に降水と湧水との間で物質収支を検討して、 SO_4^{2-} が 7 年間一貫して集水域内に集積することを認めた。火山灰土壌では、主要粘土のアロフェンの特性 (吉田・川畑, 1988) によって、 SO_4^{2-} が土壌に吸着され続けたと見られる。

以上に述べたように、石手川上流域では、酸性雨中の硫酸と硝酸による集水域土壌からの塩基イオンの溶脱が、従来からの炭酸による比較的大量の塩基イオンの溶脱に加算される形で、長年に渡って継続した。なお、酸性雨中の硫酸濃度がピークを越えて、比較的低濃度で安定してきた 1985 年頃以降に、河川水の SO_4^{2-} 濃度が減少傾向を示すことが認められた。この現象には SO_4^{2-} の土壌からの脱着が関与すると推定された。これらの事実は石手川上流の褐色森林土壌の耐酸性の特色を示していると見られる。

酸性雨による石手川上流の pH 及び炭酸水素イオン濃度の変化

pH については、前述のように、W1 地点における 1978 年から 2003 年までの 312 ヶ月の最低値が 6.52, 最高値が 9.4, 平均値が 7.89, SD が 0.48 であった。他方、1949–1950 年の平均値は 7.5 ($n = 12$, 小林, 1961) であったが、小林 (1961) では平均値のみが記載されていて、SD が不明である。そこで、SD や変動係数を 1978–2003 年と同じであると仮定して、両期間の pH の平均値の差を検定したところ、どちらの仮定の場合にも有意差が認められた ($p < 0.01$)。すなわち、高度経済成長期を挟んで、河川水の pH は少しアルカリ側に傾いたと見られる。なお、小林 (1961) の pH 値は比色法で測定されている。この点に関しては、比色法の pH 値がガラス電極法の 102–120 % を示した例 (Boyd, 1980) のように、比色法の値が高めになると見られているので (Haines, 1981)、上記の判断には、測定法の違いは問題にならないと考えられる。そこで、次に、酸性雨が河川水のアルカリ化 (alkalization), すなわち、河川水の pH を安定的に決める HCO_3^- 濃度の増大をもたらしたか否かに着目した。

Fig. 4 において、 HCO_3^- 濃度の 1986–1987 年の平均

値と 1993–2003 年の平均値が、酸性雨が降る前の 1949–1950 年の平均値の 1.1 倍にあたった。より詳細に検討すると、1986–1987 年の平均値 (Kagawa, 1992) が 0.998 meq L^{-1} (SD 0.182 meq L^{-1} , $n = 70$) で、1993–2003 年の平均値 (Table 4) が 0.984 meq L^{-1} (SD 0.198 meq L^{-1} , $n = 131$) であったが、1949–1950 年の平均値 0.925 meq L^{-1} ($n = 12$, 小林, 1961) については SD が欠けている。そこで、1949–1950 年の SD が 1986–1987 年や 1993–2003 年と等しいと仮定して、また、1949–1950 年の変動係数が両期間と等しいと仮定して、平均値の差の検定を行ったところ、いずれの仮定でも、1949–1950 年と 1986–1987 年や 1993–2003 年の平均値との間に有意差は認められなかった ($p > 0.05$)。平均値の差については、 HCO_3^- 濃度として用いた 1949–1950 年の小林 (1961) の pH 4.3 アルカリ度よりも 1986–1987 年の Kagawa (1992) の pH 4.8 アルカリ度が低めであることや、TIC 濃度から算出した 1993–2003 年の HCO_3^- 濃度が滴定によるアルカリ度より少し低めであるという、分析方法の違いが差を縮小している可能性がある。ただし、pH 4.3 と 4.8 の終点の違いに相当する 0.034 meq L^{-1} の縮小分を HCO_3^- 濃度の平均値の差に加えても、有意差がほとんど認められなかった。以上より、高度経済成長期を挟んで河川水の安定的なアルカリ化が生じたと見ることは出来ない。

石手川上流で河川水の pH に長期的変化をもたらす要因前節までに、石手川上流の近年の河川水質に、次のような特徴が認められた。(1) Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ の主要 4 塩基イオン濃度と、 HCO_3^- 及び SO_4^{2-} の両イオン濃度とが連動して変化することが認められた (Table 5)。(2) 主要 4 塩基イオンの濃度の和 (C_b) は短期的に増減した。長期的な増大あるいは減少の一定傾向は示さなかった (Fig. 3)。なお、塩基イオンの濃度は流量と負の関係で増減した (Table 5)。(3) pH は HCO_3^- 濃度とほとんど関係しないで、 Pco_2 の対数と負の関係で変動した (Table 5)。また、酸性雨が降る以前の 1950 年頃の水質 (小林, 1961) との比較で (Fig. 4), (4) 酸性雨の影響で SO_4^{2-} と NO_3^- の濃度が増大して、塩基イオン濃度も増大することが認められた。pH も少し上昇した。 HCO_3^- 濃度については有意な増大が認められなかった。

上記 (3) の特徴から、石手川の河川水が、主として、Ohte et al. (1995) に見られるような、地下水の pH が HCO_3^- 濃度よりも Pco_2 で決まる飽和水帯から流出していることが推定される。なお、 CO_2 は集水域の土壌中

で植物根や土壌微生物の呼吸作用によって作られ、土壌の気相中での分圧は大気中の 100 倍になることもある (Lefohn and Klock, 1985; Wood et al., 1993; 浜田ら, 1996)。そのために、土壌から流出して間がない河川上流の水では、 Pco_2 が大気中の分圧 $10^{-3.5} \text{ atm}$, すなわち、 $0.32 \times 10^{-3} \text{ atm}$ よりも高くなることがある。石手川の W1 地点の 1993–2003 年の調査 (Table 4) においても、 Pco_2 の平均値が $0.91 \times 10^{-3} \text{ atm}$, 中央値が $0.70 \times 10^{-3} \text{ atm}$ を示し、両方とも大気中の分圧より高かった。

降水中の酸と土壌内で生成した酸は、粘土鉱物や腐植との陽イオン交換や鉱物の化学的風化によって、土壌粒子から間隙水に塩基イオンを溶出する。ただし、塩基を失ったイオン交換基は、植物が仲介する場合も含めて、鉱物の風化で生じた塩基で再生されるので、集水域外からの供給がない場合には、最終的には、河川に流出する塩基の全てが鉱物の風化に帰する (Schnoor and Stumm, 1985)。

石手川上流の河川水の主要 4 塩基イオンの濃度の和は、流量の変動に伴う激しい変化 (Fig. 3) があるにせよ、ある一定水準に保たれていると推定される (Fig. 4)。すなわち、石手川上流の土壌内では、酸の供給量と鉱物の粒径や温度、浸透水量などの均衡の下に、長期間の平均で見ると、鉱物が一定の速度で風化していると見られる。晴天時と雨天時における浸透水量の変動は、風化速度に復元性のある振動をもたらしていると考えられる。酸性雨の影響について見ると、概算であるが、主要 4 塩基イオンの濃度の和が、酸性雨が降る前の 1950 年頃に 1.2 meq L^{-1} であったものが、酸性雨の影響下の 1986–1987 年と 1993–2003 年には共通して 1.5 meq L^{-1} へと上昇した (Fig. 4)。すなわち、酸性雨が降る以前に比べて、酸性雨の下では塩基イオンの濃度が 0.3 meq L^{-1} 上昇した。 HCO_3^- 濃度は酸性雨が降る前後でほとんど同じなので、この塩基イオン濃度の上昇分は、主として酸性雨による強酸イオンの付加分 (1986–1987 年までに 0.3 meq L^{-1} , 1993–2003 年時点では 0.2 meq L^{-1}) にあたった。酸性雨が降るようになってからは、平均風化速度が一定量増大したと推定される。

以上の知見を考慮して、石手川上流の pH 変動 (Fig. 2) をもたらした原因を、次の事柄を前提にして、主として土壌内での CO_2 供給量の変化の視点から検討した。すなわち、石手川では、塩基イオン濃度と、鉱物の風化に寄与した HCO_3^- 濃度とが比較的高い状態にある。そして、このことによって、 Pco_2 が変化しても、 HCO_3^- 濃度がほとんど変わらないで、pH が変化する。たとえ

ば、石手川の平均的水質 (Table 4) にあたるような、 0.984 meq L^{-1} の HCO_3^- と $1.29 \times 10^{-5} \text{ meq L}^{-1}$ ($\text{pH} = 7.89$) の H^+ とが溶存している条件下で、仮に、 CO_2 の溶解と解離によって pH が 0.5 低下する場合、 $2.78 \times 10^{-5} \text{ meq L}^{-1}$ の H^+ と HCO_3^- が増加することになるが、 HCO_3^- の増分は水中の濃度にほとんど影響しないと見られる。なお、河川水が流下する過程で、 CO_2 は大気—河川間の交換と水中植物の光合成活動による消費によって、減少する可能性がある (西村ら, 1998)。pH 変動の原因の検討にあたって、この知見にも配慮した。

W1 地点上流の石手川集水域 (56.3 km^2) の大部分は森林、主としてスギやヒノキの人工林に覆われているので (環境庁, 1982)、森林土壌から供給される CO_2 量の変化が河川の Pco_2 と pH の変動の主原因である可能性が高い。森林の林齢と 1 年間の単位面積あたりの土壌中の CO_2 生産量、すなわち、植物根と土壌微生物による呼吸量の和との関係を直接示す知見は、寡聞にして確認出来ていないが、生態系が発達するにつれて、系全体の呼吸量が増大するという一般的な法則性 (オダム, 1967) に従うであろう。特に根の呼吸について、Irvine et al. (2005) は、*Pinus ponderosa* Doug. Ex Laws. の 15 年生林において、生育期間に、根圏土壌を含む植物根から排出される単位面積・1 日あたりの CO_2 量が、一次総生産力と正の関係にあることを報告している。このことは年単位の長期間になっても成立すると見て、大過ないであろう。他方、Nilsson et al. (1982) は、*Pinus nigra* var. *maritima* (Ait.) Melv. の造林地で、葉の量が最大になる林齢 20–40 年頃に、 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 等の養分吸収に伴う根からの H^+ の排出が、単位面積・1 年間あたりで最大になり、その後減少することを報告している。養分吸収が根の呼吸と正の関係にあると単純に考えると、この事実は、植物根の呼吸量に、最大値とその後の減少時期が存在することを示唆している。なお、落葉・落枝の分解量、すなわち、土壌微生物による CO_2 生産量の林齢に伴う変化については、数値的知見は得られていないが、枝打ちによる人為的な落葉・落枝を考慮すると、葉の量が最大になる頃に、年間の分解量が最大値となる可能性が高い。

本研究では、以上の知見を総合して、「森林土壌中の CO_2 生産量は林齢に伴って増大した後、最大値を経て減少に転ずる」という仮説を立てて、森林の林齢構成の経年的変化が、酸性雨の影響時期と関係しながら、河川水の pH 変化をもたらした可能性を考察する。

石手川上流域の森林面積は松山市の全森林面積 120 km^2 (松山市農林水産課, 2001) の半分近くになるので、

石手川上流域における林齢構成が松山市の森林全体での構成と大差ないとみなして、松山市全体での統計を利用した。

松山市の全森林面積の約 83 % を占める民有林の面積を、林齢 10 年生以下、11–20 年生、21–30 年生、31–40 年生、41–50 年生、51 年生以上に区分して、年度別にまとめた統計を見ると (松山市農林水産課, 1976, 1984, 1988, 1991, 1996, 2001)、10 年生以下の割合が、1965, 1975, 1983, 1987, 1990, 1995, 2000 年に、それぞれ、民有林の全面積の 47 %, 19 %, 5 %, 6 %, 3 %, 1 %, 1 % を占めた。年を追うごとに新規の造林面積が減少したと推定された。また、年を追うごとに林齢の高い林分の割合が増した。

河川水の pH の長期的変化に見られた最初の特色は、1950 年頃 ($\text{pH} 7.5$, 小林, 1961) から 1980 年頃 ($\text{pH} 8.4$, Fig. 2) にかけて、W1 地点で約 1 pH の上昇が認められたことである。この期間の森林の林齢別面積の経年的変化を見ると (松山市農林水産課, 1976)、1955–1965 年頃を中心に大規模な造林が行われている。造林が河川への CO_2 の供給量に大きく影響したと見られる。森林の成長は、前述の仮説のように、植物根や土壌微生物等による CO_2 供給量の増大をもたらすであろう。地下水や河川水で高い塩基イオン濃度と HCO_3^- 濃度が保たれている場合には、前述のように、 CO_2 供給量の増大は河川水の pH の上昇要因ではなく、降下要因となると見られる。さらに、1950 年頃から 1980 年頃までの間には、酸性雨が降りはじめた高度経済成長期が含まれている。すなわち、この約 30 年間は、集水域土壌への酸の供給の増大にもかかわらず、河川水の pH が上昇するようになった時期である。

前述のように、1950 年頃から 1980 年代への河川水質の変化には、強酸イオンの付加に相当する塩基イオン濃度の増大が見られる一方、 HCO_3^- 濃度の増大とそれに伴う塩基イオン濃度の増大がほとんど認められていない (Fig. 4)。すなわち、30 年間の水質変化の途中経過は不明であるが、始めと終りだけを見ると、酸性雨によって土壌外から供給された強酸が、鉱物風化によってほとんど定量的に中和された一方で、土壌内起源の CO_2 供給の増大は、鉱物風化をほとんど促進しなかったと考えられる。このような状況下では、河川水の pH を上昇させる要因として、表流水中で CO_2 の消費を増大させる仕組みが重要であったと見られる。

この点に関連して、1950 年頃から 1980 年頃までの間の河道の環境変化を見ると、1973 年に W1 地点の下流

で石手川ダムが造られた工事に付随して、上流に発電所用の取水堰 (Fig. 1) が造られている。W1 地点では流量が減少したので、大気中に CO_2 ガスが放出され易くなったと見られる。また、川底に藻類が生育するようになって、光合成による CO_2 の消費が進んだと見られる。その後のことであるが、森・香川 (2000) は、1985 年から 1997 年にかけて、流量が少ない時に W1 地点で川底の付着藻類による光合成活動を認めた。

1980 年代には経年的な pH 低下が認められた (Fig. 2, Table 3)。この原因に関しては、土壌内の CO_2 生産が年々増大することによって、河川水中の CO_2 分圧の増大が生じたことが推定される。このことは、林齢が増すと高等植物の根と土壌微生物の呼吸量の総量が増すという仮説によって説明が可能である。なお、この土壌内の CO_2 生産の増大には、酸性雨によって NO_3^- や NH_4^+ などの肥料成分が供給されて、植物根や土壌微生物の呼吸活動が活発になったことが寄与している可能性もある。

1990 年代に入ると、河川水の pH (Fig. 2, Table 3) が上昇に転じた。特に、この pH 上昇は W1 地点だけでなく、上流に人家や農耕地がない W2, W3 地点でも見られた。

1990 年代の pH 上昇は、林齢 30 年生以上の林分が全森林面積の 50 % を超えた頃 (松山市農林水産課, 1991) から生じた。前述の仮説が正しければ、この頃に全森林を通した植物根と土壌微生物等の単位面積あたり呼吸量が減少に転じ、 CO_2 供給量の減少に対応して、河川水の pH が上昇した可能性が考えられる。

また、森林が窒素飽和状態 (Aber et al., 1989; 大類, 1997) になって、土壌微生物等への慢性的な害作用が生じて、呼吸作用が衰えた可能性 (Burton et al., 2004) もある。なお、林内雨による $10 \text{ kg-N ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ の無機態窒素の沈着が窒素飽和となる目安と見られている (Dise and Wright, 1995; 大類, 1997)。石手川上流域では、Table 1 より、林外雨での沈着量が 1986–1987 年に $6.3 \text{ kg-N ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ 、1997–1998 年に $9.0 \text{ kg-N ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ と算出される。林内雨の沈着量が林外雨の 1.2–2 倍程度になること (Dise and Wright, 1995) を考慮すると、石手川上流域でも、長年の間に、窒素飽和状態になった可能性が考えられる。

1990 年代には降水 pH の経年的な上昇が認められている (津野田, 2001; 愛媛県, 2005)。この上昇の原因物質が分かっていない中で、少なくとも NH_4^+ 濃度の増大 (津野田, 2001) の関与が考えられる。 NH_4^+ は土壌中で硝化細菌によって NO_3^- へと変えられるので、1990 年代の降水を河川水の pH 上昇と関連づけることは難しい。な

お、1990 年代には、 SO_4^{2-} に代わって有機酸等の存在が示唆されている (Fig. 4)。その存在の実証と、弱酸として鉱物風化に関与した場合の河川水の pH 上昇との関係などの検討は、今後の課題である。

以上に述べたように、石手川上流では、集水域の森林土壌中で生成した CO_2 が、土壌水や地下水において、大気中よりも高い分圧 (Pco_2) で溶解していると見られる。その際、水の pH は、鉱物風化の産物である高い塩基イオン濃度とそれに対応した高い HCO_3^- 濃度の下で、 Pco_2 の変化に対応して変化すると推定された。この視点に立って、pH 変化の要因として、土壌水や地下水に供給される CO_2 量に着眼した。河川水の長期的 pH 変化について、林齢の増大に伴う森林の植物根と土壌微生物による CO_2 供給量の増大と減少に関する仮説を用いることによって、大筋を説明できる可能性が認められた。ただし、時代的に、酸性雨の降る前の 1950 年頃から、河川水質に酸性雨の定常的な影響が見られる 1980 年代になるまでの河川水の pH 上昇については、流況の変化に伴う CO_2 の脱気や、川底での光合成の影響が大きいと推定された。

なお、石手川上流では、酸性雨起源の強酸が付加されるようになった後、河川水中の塩基イオン濃度がほぼ定量的に上昇しているので、風化・破碎された岩石・鉱物の層を含めた集水域の土壌において、明らかに風化が促進されている。河川水質の視点から見ると、このことが、酸性雨の下でも河川水が酸性化しない原因になっている。この知見は、わが国の河川水の緩衝能の高さに関する、前述の Sato and Takahashi (1996)、佐藤 (1999)、池田・宮永 (1999) の見解を支持するものである。

謝 辞

本研究において降水の採取にご協力いただいた、愛媛大学農学部附属演習林の藤久正文氏と尾上清利氏に厚く御礼申し上げます。また、野外調査と化学分析にご協力いただいた愛媛大学農学部の環境分析化学研究室及び大講座制移行後の陸水環境管理学研究室の卒業生の皆様に御礼申し上げます。

文 献

Aber, J. D., K. J. Nadelhoffer, P. Steudler and J. M. Melillo (1989): Nitrogen saturation in northern forest ecosystems. *BioScience*, 39: 378-386.

- Alewel, C., M. Bredemeier, E. Matzner and K. Blanck (1997): Soil solution response to experimentally reduced acid deposition in a forest ecosystem. *Journal of Environmental Quality* 26: 658-665.
- Almer, B., W. Dickson, C. Ekström, E. Hörmström and U. Miller (1974): Effects of acidification on Swedish lakes. *Ambio*, 3: 30-36.
- Battarbee, R. W. and D. F. Charles (1986): Diatom-based pH reconstruction studies of acid lakes in Europe and North America: a synthesis. *Water, Air and Soil Pollution*, 30: 347-354.
- Boyd, C. E. (1980): Reliability of water analysis kits. *Transactions of the American Fisheries Society*, 109: 239-243.
- Burton, A. J., K. S. Pregitzer, J. N. Crawford, G. P. Zogg and D. R. Zak (2004): Simulated chronic NO_3^- deposition reduces soil respiration in northern hardwood forests. *Global Change Biology*, 10: 1080-1091.
- Chao, T. T., M. E. Harward and S. C. Fang (1965): Exchange reactions between hydroxyl and sulfate ions in soils. *Soil Science*, 99: 104-108.
- Clarke, G. M. (1976): *Statistics and Experimental Design*. Edward Arnold, London.
- Cumming, B. F., K. A. Davey, J. P. Smol and H. J. B. Birks (1994): When did acid-sensitive Adirondack lakes (New York, USA) begin to acidify and are they still acidifying? *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 51: 1550-1568.
- Dise, N. B. and R. F. Wright (1995): Nitrogen leaching from European forests in relation to nitrogen deposition. *Forest Ecology and Management*, 71: 153-161.
- Edmonds, R. L. and R. D. Blew (1997): Trends in precipitation and stream chemistry in a pristine old-growth forest watershed, Olympic National Park, Washington. *Journal of the American Water Resources Association*, 33: 781-793.
- 愛媛県 (1973, 1974, 1975b, 1976, 1979): 愛媛の公害, 昭和 48, 49, 50, 51, 54 年版.
- 愛媛県 (1975a): 国土調査 土地分類基本調査, 表層地質図及び土壌図 松山北部, 1:50,000.
- 愛媛県 (1981, 1986, 1994, 2005): 愛媛県環境白書, 昭和 56, 61 年版, 平成 6, 17 年版.
- Foster, N. W. (1985): Acid precipitation and soil solution chemistry within a maple – birch forest in Canada. *Forest Ecology and Management*, 12: 215-231.
- Foster, N. W. and P. W. Hazlett (2002): Trends in water chemistry in a maple forest on a steep slope. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, 2: 23-36.
- Garrels, R. M. and F. T. MacKenzie (1967): Origin of the chemical compositions of some springs and lakes. In *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems (Advances in Chemistry Series No. 67)*: 222-242. American Chemical Society Publications, Washington, D.C.
- Gorham, E. (1976): Acid precipitation and its influence upon aquatic ecosystems—an overview. *Water, Air, and Soil Pollution*, 6: 457-481.
- Haines, T. A. (1981): Acidic precipitation and its consequences for aquatic ecosystems: a review. *Transactions of the American Fisheries Society*, 110: 669-707.
- Haines, T. S. and J. W. Lloyd (1985): Controls on silica in groundwater environments in the United Kingdom. *Journal of Hydrology*, 81: 277-295.
- 浜田美鈴・大手信人・小橋澄治 (1996): 森林流域における土壌 CO_2 ガス濃度の鉛直分布. *日本林学会誌*, 78: 376-383.
- Harward, M. E. and H. M. Reisenauer (1966): Reactions and movement of inorganic soil sulfur. *Soil Science*, 101: 326-335.
- Hendershot, W. H., S. Savoie and F. Courchesne (1992): Simulation of stream-water chemistry with soil solution and groundwater flow contributions. *Journal of Hydrology*, 136: 237-252.
- Henriksen, A. (1979): A simple approach for identifying and measuring acidification of freshwater. *Nature*, 278: 542-545.
- 一國雅巳 (1989): ケイ酸塩の風化とその生成物. 土の化学 (季刊 化学総説 No. 4): 6-18. 学会出版センター, 東京.
- Ikeda, Y. and T. Harada (2001): Trends of major inorganic species at the small watershed ecosystem in northern Tama Hills, the western Tokyo metropolitan area, Japan. *Water, Air, and Soil Pollution*, 130: 805-810.
- 池田英史・宮永洋一 (1999): 陸水の酸性化における地質・水文条件の影響—鉱物の化学的風化による中和作用の流域間比較—. *水環境学会誌*, 22: 655-662.
- Irvine, J., B. E. Law and M. R. Kurpius (2005): Coupling of canopy gas exchange with root and rhizosphere respiration in a semi-arid forest. *Biogeochemistry*, 73: 271-282.
- Jacks, G., G. Knutsson, L. Maxe and A. Fylkner (1984):

- Effect of acid rain on soil and groundwater in Sweden. In *Pollutants in Porous Media*, B. Yaron, G. Dagan and J. Goldshmid (ed.): 94-114. Springer-Verlag, Berlin.
- Kagawa, H. (1992): Effects of diversion on the chemistry of a stream in Japan. *Regulated Rivers: Research and Management*, 7: 291-302.
- 香川尚徳・新保建志 (1981): 土壌と接触している自然水の酸塩基的性質. *日本土壌肥料学雑誌*, 52: 317-321.
- 環境庁 (1982): 第2回自然環境保全基礎調査(植生調査), 現存植生図 松山北部, 1:50,000.
- 環境庁酸性雨対策検討会 (編) (1997): 第3次酸性雨対策調査中間取りまとめ. 酸性雨—地球環境の行方—, 環境庁地球環境部 (監修): 203-252. 中央法規出版, 東京.
- Kilham, P. (1982): Acid precipitation: its role in the alkalization of a lake in Michigan. *Limnology and Oceanography*, 27: 856-867.
- 小林 純 (1961) 日本の河川の平均水質とその特徴に関する研究. *農学研究*, 48: 63-106.
- 小林 修・河野修一・藤久正文 (2002): 愛媛大学農学部附属演習林気象報告 (XXIV) 米野々森林研究センター気象データ (1996年～2000年). 愛媛大学農学部演習林報告, 41: 21-60.
- 金野隆光 (1990): 酸性雨と土壌緩衝能. 酸性雨: 土壌・植生への影響, 環境庁水質保全局土壌農薬課 (監修), 環境庁酸性雨土壌植生影響研究会 (編): 19-30. 公害研究対策センター, 東京.
- 河野修一・尾上清利・藤久正文 (1987, 1988): 愛媛大学農学部附属演習林気象報告 (IV, VI) 米野々森林研究センターの気象データ (1986年, 1987年). 愛媛大学農学部演習林報告, 25: 215-229, 26: 183-197.
- Koroleff, F. (1983): Determination of ammonia. In *Methods of Seawater Analysis*, 2nd revised edn., K. Grasshoff, M. Ehrhardt and K. Kremling (ed.): 150-157. Verlag Chemie, Weinheim.
- 厚生省環境衛生局水道環境部 (監修), 日本水道協会 (編) (1978): 上水試験方法 1978年版. 日本水道協会, 東京.
- 小谷野 亘 (1988): 多変量解析ガイド. 川島書店, 東京.
- 栗田秀實・堀 順一・浜田安雄・植田洋匡 (1993): 中部山岳地域河川上流域における河川・湖沼 pH の経年的低下と酸性雨の関係について. *大気汚染学会誌*, 28: 308-315.
- Lefohn, A. S. and G. O. Klock (1985): The possible importance of forest soil processes in defining surface water pH depressions. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 35: 632-637.
- Loewenthal, R. E. and G. v. R. Marais (1976): *Carbonate Chemistry of Aquatic Systems: Theory & Application*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan.
- 松山地学会 (編) (1980): 松山市付近の地質図, 1:50,000. トモエヤ商事, 松山.
- 松山市農林水産課 (1976, 1984, 1988, 1991, 1996, 2001): 松山市農林水産概況 昭和51年度版, 昭和59年度版, 昭和63年度版, 平成3年度版, 平成8年度版, 平成13年度版.
- Meybeck, M. (1983): Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. In *Dissolved Loads of Rivers and Surface Water Quantity/Quality Relationships* (International Association of Hydrological Sciences Publication No. 141): 173-192. IAHS Press, Wallingford, Oxfordshire, UK.
- 宮永洋一・池田英史 (1994): 酸性雨の陸水影響とその予測手法. *水環境学会誌*, 17: 787-794.
- 森 雅佳・香川尚徳 (1999): 河川の溶存酸素濃度を変動させる環境要因—石手川の場合—. *陸水学雑誌*, 60: 335-345.
- 森 雅佳・香川尚徳 (2000): 石手川の溶存酸素濃度に及ぼすカルシウムとマグネシウムの影響. *陸水学雑誌*, 61: 11-20.
- Murdoch, P. S. and J. L. Stoddard (1992): The role of nitrate in the acidification of streams in the Catskill Mountains of New York. *Water Resources Research*, 28: 2707-2720.
- Nakano, T., M. Okumura, M. Yamanaka and K. Satake (2001): Geochemical characteristics of acidic stream water on Yakushima Island, a world natural heritage site. *Water, Air, and Soil Pollution*, 130: 869-874.
- 日本分析化学会北海道支部 (編) (1981): 水の分析 第3版. 化学同人, 京都.
- 日本土壌肥料学会 (1983): 環境庁水質保全局の委託 酸性雨の土壌への影響予察図, 1:2,000,000.
- Nilsson, S. I., H. G. Miller and J. D. Miller (1982): Forest growth as a possible cause of soil and water acidification: an examination of the concepts. *Oikos*, 39: 40-49.
- 西村典子・渡辺桂一郎・岸田 巧・岩田 徹・大滝英治 (1998): 河川水中の二酸化炭素濃度(pCO₂)の変動特性. *環境科学会誌*, 11: 297-304.
- オダム, E. P. (著) 水野寿彦 (訳) (1967): 生態学. 築

- 地書館, 東京.
- Odén, S. (1976): The acidity problem—an outline of concepts. *Water, Air, and Soil Pollution*, 6: 137-166.
- 大喜多敏一 (1984): 酸性雨. *環境情報科学*, 13 (4): 11-20.
- 大類清和 (1997): 森林生態系での "Nitrogen Saturation" —日本での現状—. *森林立地*, 39: 1-9.
- 大類清和・相場芳憲・生原喜久雄 (1995): 森林小集水域での水質変化の過程. *水文・水資源学会誌*, 8: 367-381.
- Ohte, N., N. Tokuchi and M. Suzuki (1995): Biogeochemical influences on the determination of water chemistry in a temperate forest basin: factors determining the pH value. *Water Resources Research*, 31: 2823-2834.
- 大手信人・徳地直子 (1997): 森林流域における酸緩衝機構の空間的多様性: 花崗岩小流域における緩衝過程の鉛直分布. *水文・水資源学会誌*, 10: 463-476.
- Palmer, S. M., C. T. Driscoll and C. E. Johnson (2004): Long-term trends in soil solution and stream water chemistry at the Hubbard Brook Experimental Forest: relationship with landscape position. *Biogeochemistry*, 68:51-70.
- Piñol, J. and A. Avila (1992): Streamwater pH, alkalinity, $p\text{CO}_2$ and discharge relationships in some forested Mediterranean catchments. *Journal of Hydrology*, 131: 205-225.
- Reid, J. M., D. A. MacLeod and M. S. Cresser (1981): Factors affecting the chemistry of precipitation and river water in an upland catchment. *Journal of Hydrology*, 50: 129-145.
- 佐藤一男 (1999): 酸性雨の土壌および水環境への影響. *水環境学会誌*, 22: 177-180.
- Sato, K. and A. Takahashi (1996): Acidity neutralization mechanism in a forested watershed in central Japan. *Water, Air, and Soil Pollution*, 88: 313-329.
- Schnoor, J. L. and W. Stumm (1985): Acidification of aquatic and terrestrial systems. In *Chemical Processes in Lakes*, W. Stumm (ed.): 311-338. John Wiley & Sons, New York.
- Stoddard, J. L. (1991): Trends in Catskill stream water quality: evidence from historical data. *Water Resources Research*, 27: 2855-2864.
- 辻田昭夫・二宮生夫・荻野和彦 (1986): 米野々演習林のモミ・ツガ天然生林における森林土壌の理化学性と斜面地形との関係. *愛媛大学農学部演習林報告*, 24: 97-110.
- 津野田隆敏 (2001): 愛媛県における酸性雨調査結果について (平成 2 ~ 13 年度). *愛媛県立衛生環境研究所年報* 4: 54-66.
- 角皆静男 (1972): 雨水の分析. 講談社サイエンティフィク, 東京.
- Wood, B. D., C. K. Keller and D. L. Johnstone (1993): In situ measurement of microbial activity and controls on microbial CO_2 production in the unsaturated zone. *Water Resources Research*, 29: 647-659.
- Wright, R. F. and A. Henriksen (1978): Chemistry of small Norwegian lakes, with special reference to acid precipitation. *Limnology and Oceanography*, 23: 487-498.
- Wright, R. F., B. J. Cosby, G. M. Hornberger and J. N. Galloway (1986): Comparison of paleolimnological with MAGIC model reconstructions of water acidification. *Water, Air and Soil Pollution*, 30: 367-380.
- Yang, G.-P., W.-W. Jing, L. Li, Z.-Q. Kang and G.-S. Song (2006): Distribution of dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate in the surface microlayer and subsurface water of the Yellow Sea, China during spring. *Journal of Marine Systems*, 62: 22-34.
- 吉田 稔・川畑洋子 (1988): 酸性雨の土壌による中和機構. *日本土壌肥科学雑誌*, 59: 413-415.