

土地利用特性の河川水質に及ぼす影響 —大阪府石川流域—

平田健正¹・井伊博行²・長谷部正彦³・江種伸之⁴・坂本康⁵・桑川高德⁶・
西山幸治⁷・酒井信行⁸・岩崎宏和⁹

¹正会員 工博 和歌山大学教授 システム工学部 (〒640-8510 和歌山市栄谷930)

²正会員 博(理) 和歌山大学助教授 システム工学部 (同上)

³正会員 工博 宇都宮大学教授 大学院工学研究科 (〒321-8585 宇都宮市石井町2753)

⁴正会員 博(工) 和歌山大学助手 システム工学部 (〒640-8510 和歌山市栄谷930)

⁵正会員 工博 山梨大学助教授 環境土木工学科 (〒400-8511 甲府市武田4-3-11)

⁶正会員 工修 宇都宮工業高校 (〒320-8558 宇都宮市京町9-25)

^{7,8,9}建設省大和川工事事務所 (〒582-0009 柏原市大正2-10-8)

石川流域の森林が分布する上流部では、降水の多くは直接流出せずに、地下に浸透してから流出することが酸素同位体比から推定された。そのため、降水量が変動しても水質は大きく変化しなかった。また、和泉層群が分布する河川水の硫酸イオンは地層から供給されたことが硫黄の同位体比によって推定された。領家複合岩類が分布する河川水には、土壌中の炭酸ガスと長石の反応をとおして、カルシウムイオン、重炭酸イオンが供給されたことが推定された。水田・畑地では、肥料によって、カルシウムイオン、重炭酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオンが、住宅地では生活排水によって、塩素イオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、重炭酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオンが河川水に供給された。

Key Words : chemical composition, isotope, river water, land use, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$, headwater

1. はじめに

都市周辺の人口増加に伴い、河川の水質悪化が拡大しつつある。とりわけ、奈良県から大阪府内を流れる大和川の水質は、常に一級河川の中で最下位周辺にある¹⁾。大和川の支流で大阪府南部を流れる石川流域は宅地化が進み、人口が急激に増加している。特に、石川本流沿いにある河内長野市、富田林市では、平成元年から平成7年までの人口が1万人以上増加し、これと共に、河川水の全窒素や全リンの流出量も増加している²⁾。一方、石川支流の1つである千早川流域の千早赤坂村では、森林地域が広範囲に保存され、近年人口の増加はみられない。そこで、本研究では、石川流域の河川水質を上流から下流に調べ、河川の水質が土地利用の違いと共に地質条件、降水量などの影響によってどのように変化するのかを明らかにする。さらに酸素及び硫黄の同位体比を利用して河川水に溶けている物質の起源を推定する。

2. 現地観測

図-1に調査地域を示す。石川は、流路延長30km、流域面積220km²の南大阪最大の河川である。山地が石川流域の東側から南側にあり、北側から西側が開けているため、水は北西方向から北にかけて流れている。採水地点は石川本流と石川の流の千早川、佐備川、石見川、天見川、加賀田川流域の3箇所である。図中の数字は調査地点番で、以下番号の前にY-を付けて表示する。南側から固結した泥岩、砂岩、礫岩から成る和泉層群、崗岩類と変成岩類から成る領家複合岩類、未固結泥岩と砂岩から成る大阪層群が見られ、山地には泉層群と領家複合岩類が、平野部に大阪層群が分する。平野部には主に住宅地、水田、畑地がみられ、山地は主に針葉樹からなる森林地域となっている。近年宅地化が進んでいる河内長野市の南側は集合住宅の建設が山地周辺まで進んでいるため、内長野市の南側にある石川、加賀田川、天見川、

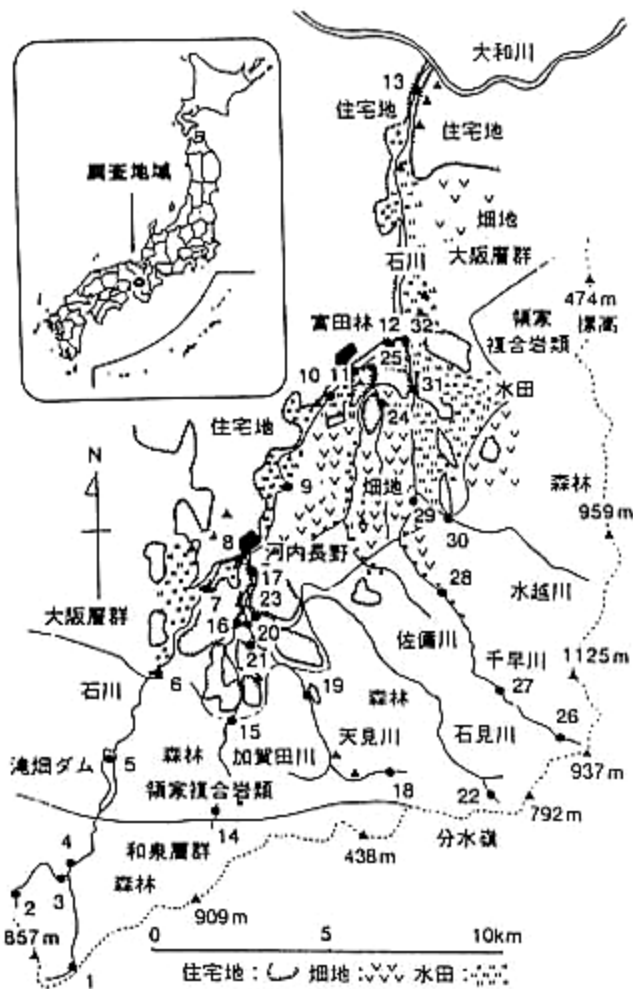


図-1 調査地点図

見川流域では、土地利用の形態は上流から下流に向かって森林から住宅地になっている。河内長野から下流では、石川の西側に広く住宅地が分布する。一方、千早川、佐備川、水越川は上流から下流に向かって森林、水田、畑地、住宅地と土地利用の形態は変化する。特に、佐備川流域には広く畑地が分布し、千早川下流には水田がみられる。石川は、東西に流れる大和川と柏原市で合流する。

図-2に1997年1月から8月までの日降水量の変化を示す。採水は降水量が少なく河川流出の安定している冬季の1997年2月26、27、28日と降水量の多い夏季の1997年7月23、24日に行った。2月の採水では、採水2か月前の先行降雨量は累積値で80mm以下であるのに対し、7月の採水では、採水2週間前の先行降雨量は累積値で100mm以上あった。この2つの調査結果から、降水量の変化による河川水質への影響を、2月と7月の河川水の水質を比較することによって調べた。なお、河川の流

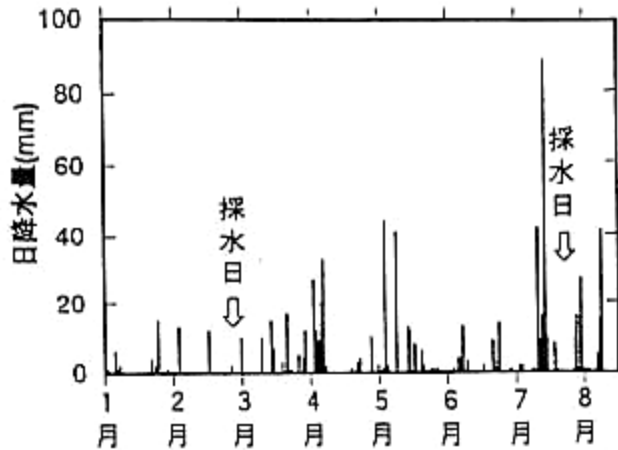


図-2 日降水量 (1997年富田林市)

量は2月に数カ所測定しており、図-3に電気伝導度値と共に表示した³⁾。

3. 調査方法

図-1に示す32地点で、溶存成分及び安定同位体分析用試水を採水した。試水は2000mlのポリ容器に入れ、分析するまでは冷暗所に保管した。また、試水に溶解している全溶存イオン濃度の指標となる電気伝導度及びpHは、携帯用分析器(HORIBA ES-14, D-14)を用いて現地で測定し、0.45μmのメンブランフィルターで濾過した後、溶存成分を分析した。試水の溶存成分の中でカルシウムイオン、ナトリウムイオンはプラズマ発光分析で、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオンはイオンクロマトグラフィで分析を行った。重炭酸イオンは滴定で行った。河川水の酸素及び硫酸イオンを構成する硫黄の同位体比は質量分析計で測定を行った。

4. 水質分析結果

水質分析結果と土地利用、地質条件との関係を調べるために、上流から下流に向かって図-1の採水地点の地質条件、土地利用図を基にして表-1のように、①最上流部の森林地帯で和泉層群が分布する地域(Y-1, 2, 3, 4, 14)、②最上流部の森林地帯で傾家複合岩類が分布する地域(Y-18, 22, 26)、③上流部の森林地帯で傾家複合岩類が分布する地域(Y-5, 15, 27, 28, 30)、④中流部の水田・畑地が分布し、大阪層群が見られる地域(Y-24, 29, 31, 32)、⑤中流部の住宅地で大阪層



図-3 石川流域の1997年2月調査時の電気伝導度と流量
($\mu\text{S}/\text{cm}$: m^3/sec)

表-1 石川流域の土地利用・地質条件と採水地点の関係

河川の位置	土地利用	採水地点	地質
最上流	森林	Y-1,2,3,4,14	和泉層群
上流		Y-5,15,27,28,30	領家複合岩類
中流	水田・畑地	Y-24,29,31,32	大阪層群
	住宅	Y-6,7,8,16,19,23	
Y-21			
下流		Y-12,13	

群が見られる地域 (Y-6, 7, 8, 16, 19, 23), ⑥下流部の住宅で, 大阪層群が見られる地域 (Y-12, 13), ⑦深井戸の水 (Y-21) に分類した。このように分類した背景は, 上流部は森林地帯で, 人為的な影響よりも地質などの自然条件の影響を受けると判断し, 地質ごとに分けた。また, 全く人為的な影響のない地域を最上流部とし, 人為的な影響のある中流部との境界地域に近いところを上流部とした。上流部と中流部は地形的にも地質的にも, 開発程度でも分けることができる。つまり山地には森林が分布し, 領家複合岩類や和泉層群がみられる。一方, 平地には住宅地や畑地・水田が分布し, 大阪層群がみられる。したがって, 上流部と中流部は, 地形によって分けたが, これは土地利用や地質の境

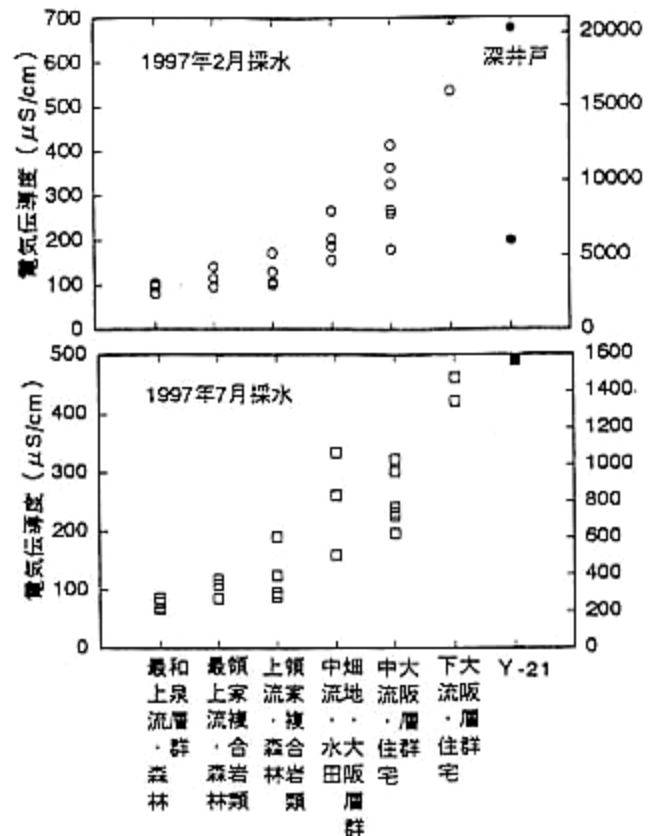


図-4 土地利用・地質条件と電気伝導度の関係
(Y-21は右側の軸)

界とも一致する。さらに, 中流部は水田・畑地が卓越する場所と住宅地が卓越する場所に分け, 大和川との合流付近を石川の下流部とした。また, 図-3の2月の電気伝導度の分布から判るように, 河内長野の南方のY-21の河川水の電気伝導度が異常に高い。これは, 後述するように深井戸の水を汲み上げていることが原因と考えられる。Y-21の河川流量は $0.07\text{m}^3/\text{sec}$ と石川下流の流量, $1.1\text{m}^3/\text{sec}$ の6.3%であるが, 電気伝導度は10倍以上ある。そのため, この水質による影響は決して小さくないことが判る。それ故, その水質についても別途検討した。さらに, Y-21の影響があまりにも大きいので, 流域の土地利用の違いによる水質への影響をみるために, 電気伝導度が異常に高いY-21の河川水が直接流れ込む下流域を除外して考えた。ただし, 石川下流部はY-21の水が必ず流れこんでいるため, 石川下流部のY-12, 13は, Y-21の水を含んでいる。

(1) 最上流部の森林地帯で和泉層群が分布

流域ごとの電気伝導度, 重炭酸イオン, カルシウムイオン, 塩素イオン, ナトリウムイオン, 硝酸イ

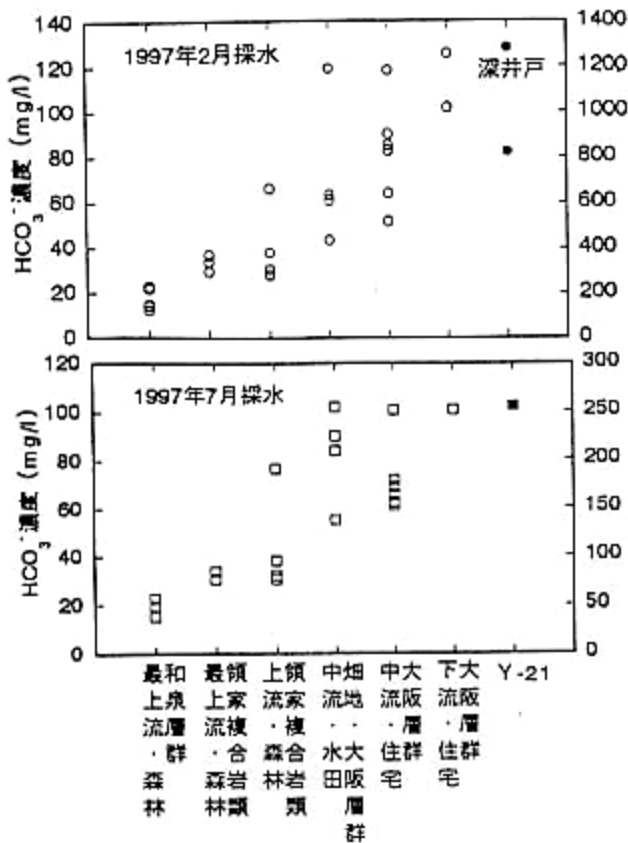


図-5 土地利用・地質条件と重碳酸イオンの関係 (Y-21は右側の軸)

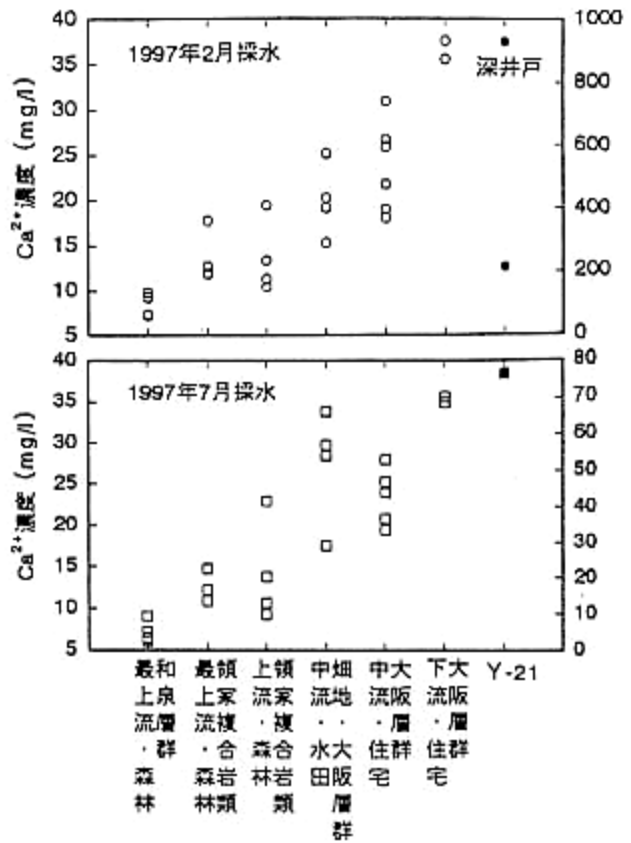


図-6 土地利用・地質条件とカルシウムイオンの関係 (Y-21は右側の軸)

オン、硫酸イオンの各イオン濃度を図-4, 5, 6, 7, 8, 9, 10に示す。

図-4に示す電気伝導度は2月で80から100, 7月で70から90 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と流域で一番低く、したがって溶存成分が一番少ないことが判る。これは、重碳酸イオン、カルシウムイオン、塩素イオン、ナトリウムイオン、硝酸イオンの各濃度が他の流域に比べて一番低いことと一致する。しかしながら、硫酸イオン濃度は8から20 mg/l と同じ森林地帯の領家複合岩類の最上流部や上流部よりも高い。また、陰イオンでは硫酸イオンや重碳酸イオンの20 mg/l 、陽イオンではカルシウムイオンの5から10 mg/l が多く、ナトリウムイオンや塩素イオンの濃度は5 mg/l 以下と少ない。硝酸イオンは常に検出され、1から4 mg/l 存在する。

2月と7月の各イオン濃度を比較すると、硫酸イオン濃度は電気伝導度と同様に2月が高い。しかしながら、他のイオン濃度は、2月と7月ではほとんど変化はみられなかった。

(2) 最上流部の森林地帯で領家複合岩類が分布
電気伝導度は100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 前後で、同じ最上流部

でも和泉層群に比べて大きい。これは、主に重碳酸イオン、カルシウムイオン濃度が、最上流部の和泉層群よりも高いことが原因である。また、溶存成分の2月と7月の変動が小さく、陽イオンではカルシウムイオンの10から15 mg/l 、陰イオンでは重碳酸イオンの30 mg/l が卓越している。一方、塩素イオン、ナトリウムイオンは5 mg/l と低い。硝酸イオンは常に検出され、1から4 mg/l 存在し、和泉層群と変わらないが、硫酸イオンは10 mg/l 以下と少ない。

(3) 上流部の森林地帯で領家複合岩類が分布

電気伝導度は2月と7月は共に100から200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ で、同じ地質条件、土地利用の最上流部に比べると、平地との境界部にある一部の地点(Y-30)で電気伝導度が高くなっているが、他の地点では、大きな違いはみられない。また、溶存成分も最上流部の森林地帯で領家複合岩類と大きな違いはみられない。したがって、一部の平地に近い地点を除くと、森林地帯で領家複合岩類の分布する地域では上流部と最上流部では水質はほとんど変化していないことが判る。流域の①, ②, ③は土地利用は同

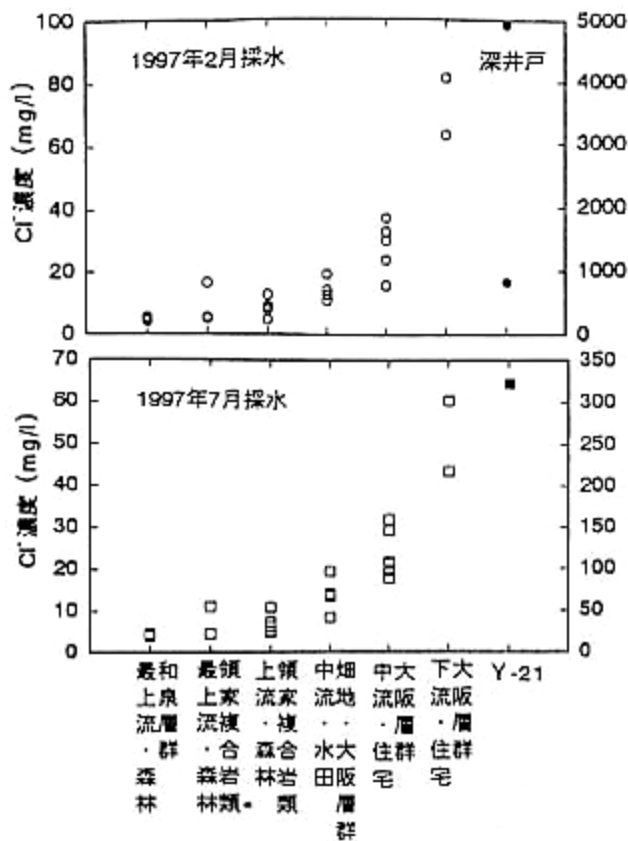


図-7 土地利用・地質条件と塩素イオンの関係 (Y-21は右側の軸)

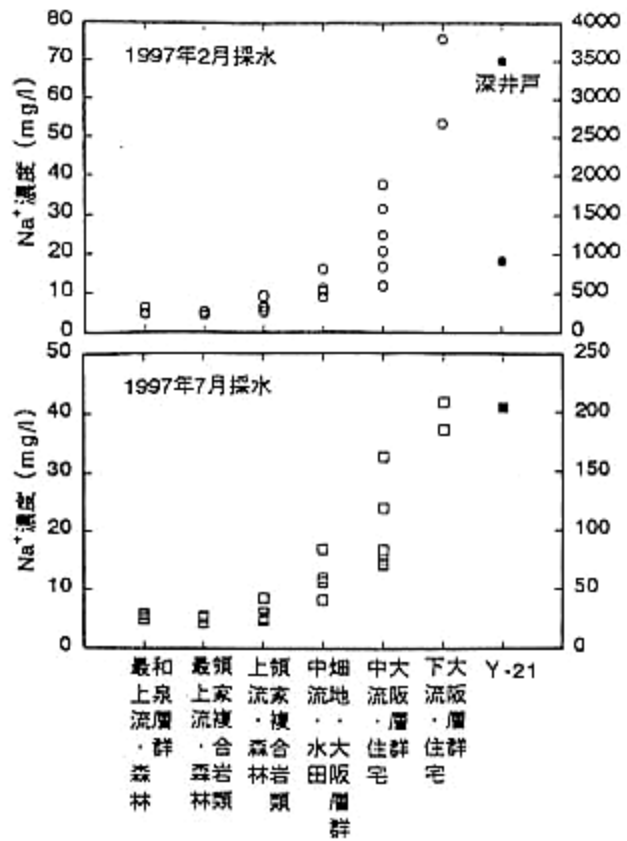


図-8 土地利用・地質条件とナトリウムイオンの関係 (Y-21は右側の軸)

一条件で、堆積岩と花崗岩といった地質条件のみが異なっており、しかも、特に、針葉樹が主体の森林地域であるので、農地や住宅地からの排水などによる人為的な影響による差が少ない場所である。したがって、この3つの地域の水質の差は地質条件を反映しているものと考えられる。したがって、和泉層群では硫酸イオン濃度が、領家複合岩類の10mg/l以下に対して8から20mg/lと高いことが、また、領家複合岩類では重炭酸イオン、カルシウムイオンが、和泉層群の20mg/l以下、5から10mg/lに対して30mg/l、10から15mg/lと高いことが特徴と考えられる。特に、流域の①、②、③は人為的な影響の少ない地域にあり、その結果、地質条件に関係なく塩素イオンやナトリウムイオン濃度は5mg/l以下と低く、最上流部から上流部に流下しても濃度は増加していない。しかしながら、硝酸イオンは常に1から5mg/lは検出された。

(4) 中流部の畑地・水田地帯で大阪層群が分布
中流部以降の流域では、農地や住宅地からの排水などの人為的な影響がみられる地域である。溶存成分量の指標となる電気伝導度は150から350μS

/cmと上流部や最上流部に比べて大きくなっている。これは溶存成分の中で、特に重炭酸イオン、カルシウムイオン、硫酸イオン、硝酸イオンの各濃度が上流部や最上流部に比べて多いことが原因と考えられる。重炭酸イオンは40から100mg/l、カルシウムイオンは20から25mg/l、硝酸イオンは3から10mg/l、硫酸イオンは10から30mg/l、塩素イオンは5から20mg/l、ナトリウムイオンは10から20mg/lと全体的に上流部に比べて多い。また、2月と7月とでは電気伝導度に大きな違いは見られず、溶存分量も変化していない。

(5) 中流部の住宅地で大阪層群が分布
電気伝導度は200から400μS/cmと上流部に比べて増加し、また、同じ中流部でも畑地・水田地帯に比べても少し高い。これは、同じ中流部の畑地・水田地帯に比べて、重炭酸イオン、カルシウムイオン、硝酸イオン、硫酸イオンはほぼ同じような値を示すが、塩素イオンは16から37mg/l、ナトリウムイオンは12から38mg/lと明らかに住宅地の方が高く、これが原因と考えられる。したがって、同じ中流部で、地質が同じ条件でも、水田・畑地と住宅地

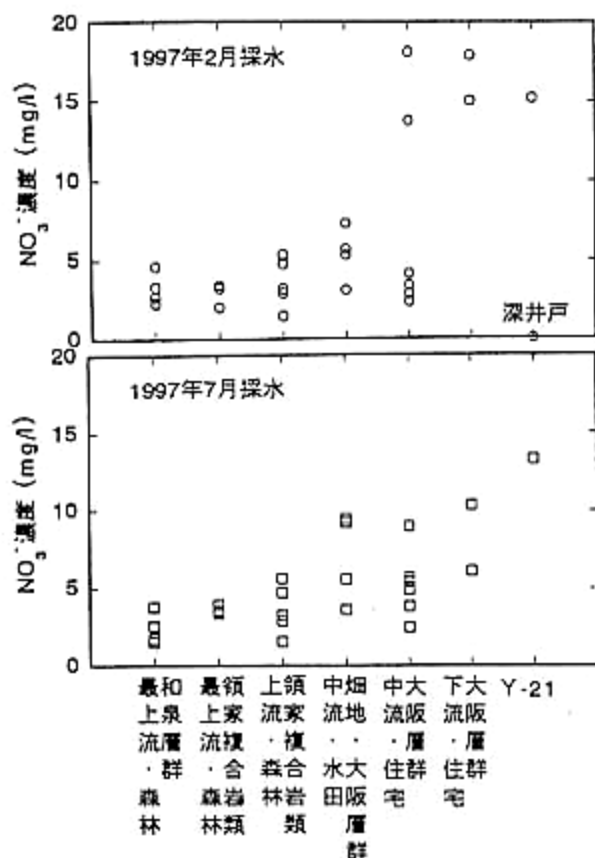


図-9 土地利用・地質条件と硝酸イオンの関係

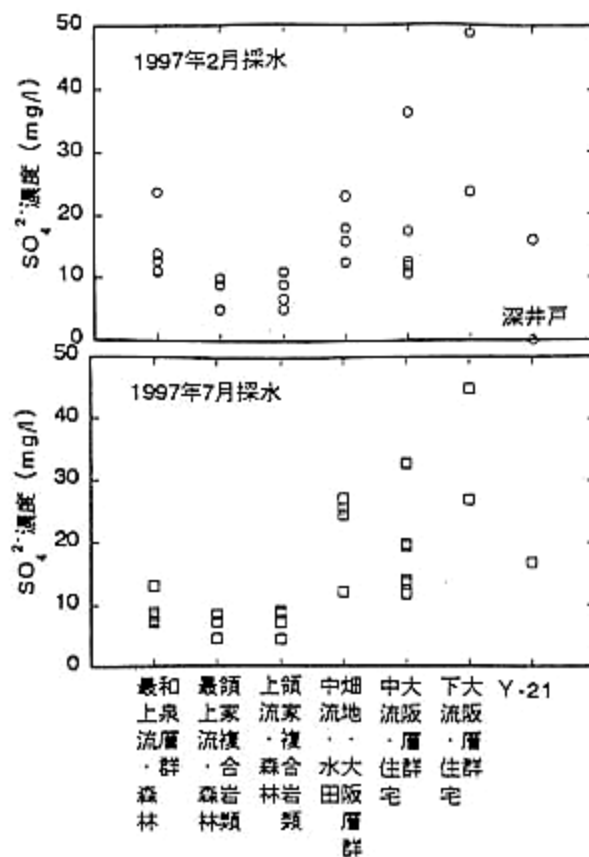


図-10 土地利用・地質条件と硫酸イオンの関係

を比べると、塩素イオン、ナトリウムイオン濃度は住宅地の方が高い傾向にある。また、中流部は、平地で住宅地や農地が分布する地域で、上流部や最上流部のように河道に直接露出していた地層はコンクリート構造物や堆積物によって遮られている。また、雨水や農業・生活排水も排水溝などを通じて、地層に触れることなく、直接河川に流れている。そのため、中流部では、主に地質条件よりも生活排水や農業排水の影響が大きいものと考えられる。したがって、最上流部と上流部に比べて、中流部の溶存イオン濃度が高くなったのは、森林から住宅地や農地へと土地利用の形態が変化することが原因と考えられる。以上から、住宅地の排水には、水田・畑地よりも塩素イオン、ナトリウムイオン濃度が高くなる傾向があるものと考えられる。また、2月と7月とでは電気伝導度に大きな違いは見られず、溶存成分量も変化していない。

(6) 下流部の住宅地で大阪層群が分布

下流部の電気伝導度は400から700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と高くなり、これに伴って、溶存イオンも著しく増加している。特に、⑤の住宅地の特徴である塩素イオン、

ナトリウムイオン濃度の増加が著しい。しかしながら、この流域は、石川の下流部であるとともにY-21の河川水が流入している地域でもある。Y-21の河川水の流量は、2月の測定では石川本流の6.3%であるが、2月の塩素イオン、ナトリウムイオン濃度が、中流部の最大値よりも10倍以上も高いので、中流部から下流部にかけての増加の一部はY-21の流入も十分に考えられる。同様に、2月の重炭酸イオン、カルシウムイオンについても、中流部から下流部にかけて濃度が増加傾向にあるが、Y-21の濃度も6倍以上高く、ここでも増加の一部はY-21の流入も十分に考えられる。一方、硫酸イオン、硝酸イオンはY-21では低いので、中流部から下流部にかけての硫酸イオン、硝酸イオン濃度の増加は、住宅地からの排水の影響であろう。また、電気伝導度や各溶存成分は2月に高く、7月に低い。これも、Y-21の河川水の変化と一致している。

(7) Y-21と深井戸の水

Y-21の河川水は電気伝導度が高い水である。その50m以上の上流には数ヶ所の深井戸（深さ数100mから汲み上げた地下水に含まれる炭酸ガスを抽出

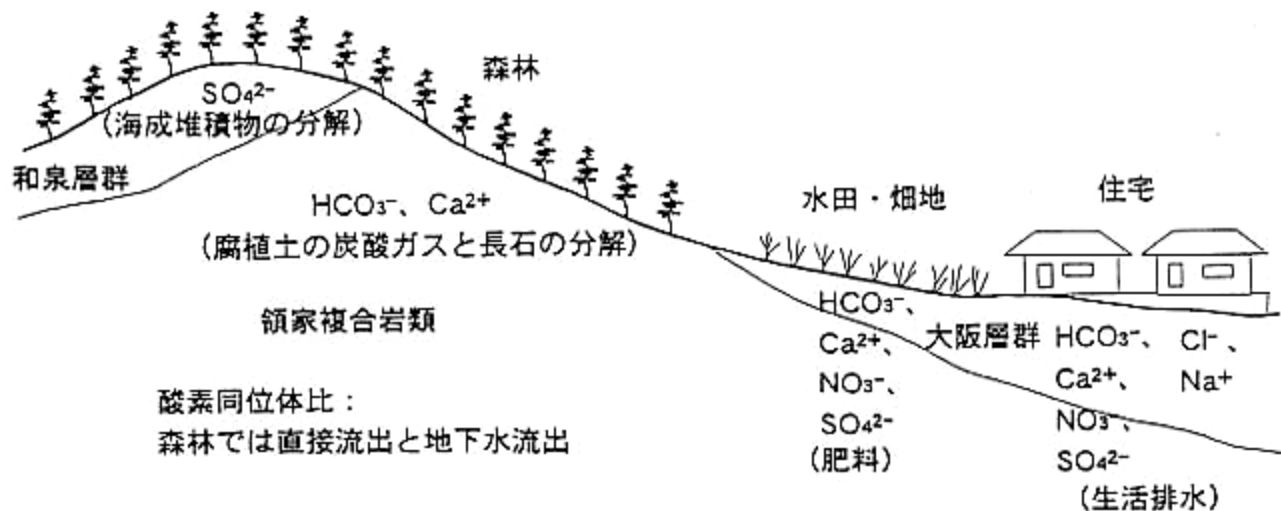


図-11 石川の水質と土地利用・地質条件との関係

し、残りの地下水を排水)があり、そこからは電気伝導度が異常に高い地下水が排水されていた。その地下水の電気伝導度は20300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に達し、これが直接流れ込んだY-21の河川水の電気伝導度が1500から6000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になったと推測される。なお、図-4, 5, 6, 7, 8, 9, 10に掲載した深井戸の水は、1998年の1月に別途採水したものである。また、深井戸の水やY-21の河川水の溶存イオン濃度が異常に高いため、硫酸イオンと硝酸イオンを除いて、その表示には右側の軸を用いた。深井戸の水の重炭酸イオン、カルシウムイオン、塩素イオン、ナトリウムイオン濃度は、1300, 900, 4900, 3500 mg/l と異常に高く、深井戸の水が流れ込んでいない中流部の河川水の最大値の10から100倍を越えている。そのため、深井戸の水が直接流れているY-21の重炭酸イオン、カルシウムイオン、塩素イオン、ナトリウムイオン濃度も高い。しかしながら、硫酸イオンや硝酸イオンは全く検出されず、この水が深層地下水で還元状態にあったことが推測される⁴⁾。また、電気伝導度や各溶存成分は2月に高く、7月に低い。

(8) 河川水質と土地利用・地質条件の関係

以上に述べた水質分析結果から石川の水質と土地利用・地質条件との関係を図-11に示す。森林地域の和泉層群の河川水は、領家複合岩類に比べて溶存イオン濃度は低い、硫酸イオン濃度が高く、一方、同じ森林地域の領家複合岩類の河川水は、重炭酸イオン、カルシウムイオン濃度が高いことが特徴的であった。上流部に比べて中流部の水田・畑地では、重炭酸イオン、カルシウムイオン、硝酸イオン、硫酸イオン濃度が増加し、中流部の住宅地では、さらに塩素イオン、ナトリウムイオンの増加も

みられた。畑地・水田では、肥料中に窒素や硫黄が含まれており、また、肥料が酸性を呈する場合に中和剤として石灰などが土壌に施用されるため、農地からの排水には、重炭酸イオン、カルシウムイオン、硝酸イオン、硫酸イオンに富んでいることが知られている⁵⁾。また、生活排水には、様々な有機物や無機物が含まれている。したがって、中流部の水田・畑地では、肥料による影響で、中流部の住宅地では生活排水の影響で、これらのイオンが河川水で増えたものと考えられる。また、下流部については、溶存イオンの多い深井戸の水の汲み上げによって、塩素イオン、ナトリウムイオン、重炭酸イオン、カルシウムイオン濃度の増加が起こったことが推定される。また、降水量の変化による2月と7月の河川水の水質の明瞭な変化はみられなかった。

5. 考察

(1) 濃縮係数

降水や塩素イオン濃度の高い水の塩素イオンの起源として海水の飛沫や海水の直接的な影響が考えられる⁴⁾。濃縮係数は、試料中の溶存イオンMと塩素イオン濃度の等量比を求め、海水中の溶存イオンMと塩素イオンの等量比で除した値である。これは、試料中の塩素イオンが海水起源と仮定した時に、試料中の溶存イオンMが海水に比べてどの程度濃縮されているかを判断する指標である⁴⁾。その物質が海水起源であると、濃縮係数は1に近い値になる。濃縮係数が1から離れれば離れるほど海水以外の影響が大きいことを示す。

$$\text{イオンMの濃縮係数} = \frac{(M/C1)_{\text{sample}}}{(M/C1)_{\text{sea water}}} \quad (1)$$

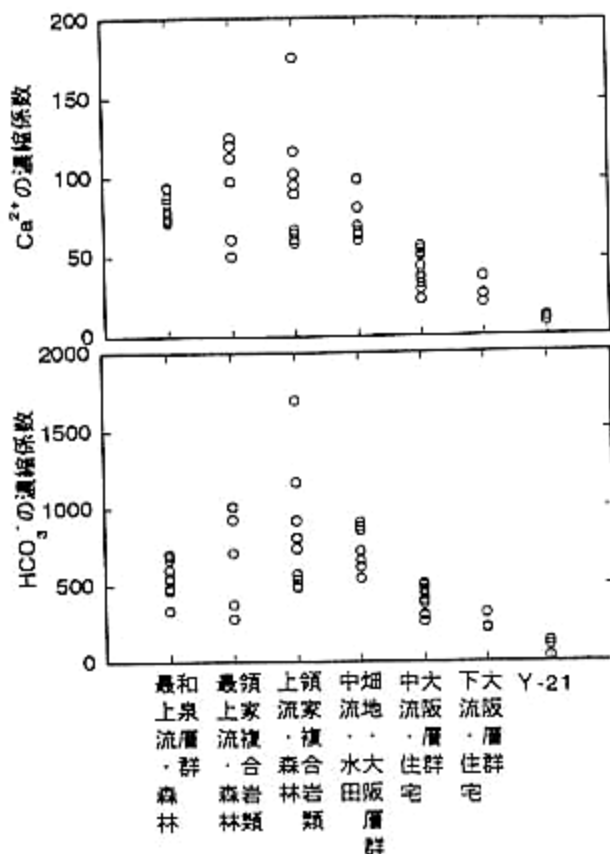


図-1 2 カルシウム・重炭酸イオンの濃縮係数

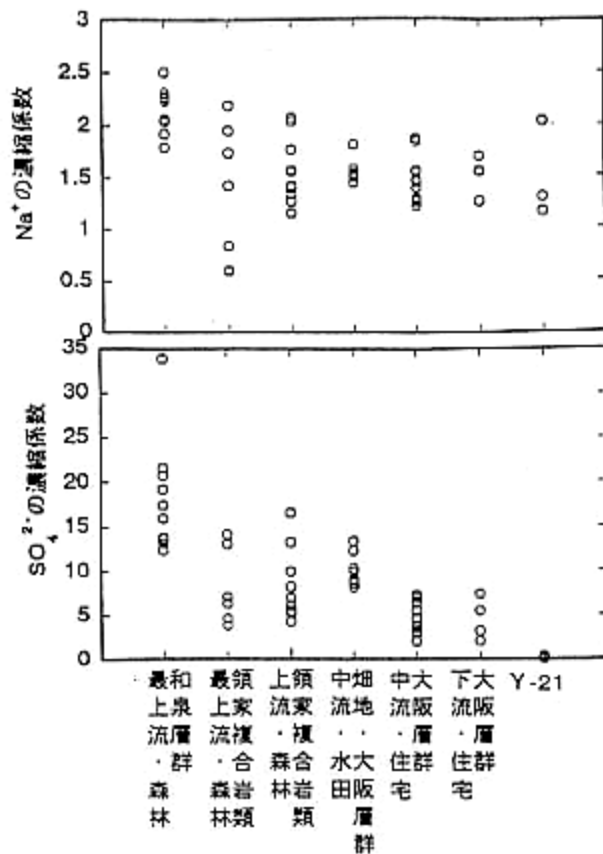


図-1 3 ナトリウム・硫酸イオンの濃縮係数

ここで、(M/C I) sampleは試料中のイオンMと塩素イオンの等量比、(M/C I) sea waterは海水中のイオンMと塩素イオンの等量比である。

図-12にカルシウムイオン、重炭酸イオンの濃縮係数を、図-13にナトリウムイオン、硫酸イオンの濃縮係数を示す。カルシウムイオン、重炭酸イオンの濃縮係数は、森林地域では下流ほど増加し、領家複合岩類の河川水の方が和泉層群よりも高い。中流から下流の住宅地ではカルシウムイオン、重炭酸イオンの濃縮係数は小さくなる。ナトリウムの濃縮係数は上流から下流に向かって僅かに減少しているものの、0.5から2.5と他のイオンに比べて変動幅が極めて小さい。硫酸イオンの濃縮係数は、最上流部の和泉層群の河川水で高く、全体としては下流ほど小さくなっているが、中流部の水田・畑地でわずかに高くなっている地域もある。

日本の降水には、海水の飛沫が含まれ、これが降水の塩素イオンの起源となっている⁴⁾。また、日本の降水のカルシウムイオンの濃縮係数が40であると報告されている⁴⁾ので、上流部の河川水のカルシウムイオンの濃縮係数が高い理由は、降雨後、河川に流れるまでにカルシウムイオンが付加されたと考えられる。

Y-21と深井戸の水のナトリウムイオン、硫酸イ

オン、カルシウムイオン、重炭酸イオンの濃縮係数は、非常に低く、塩素イオン濃度は海水に比べて深井戸の水で1/10と低いものの、塩素イオンに対しての各イオンの割合は海水に近い。また、深井戸の水の硫酸イオン濃度は検出されなかったため、その濃縮係数は0であり、深井戸の水は地下で岩石と長期間接触し、還元環境での硫酸イオンの分解、炭酸塩鉱物や珪酸塩鉱物の分解により重炭酸イオン、カルシウムイオンの溶解が起こるような深層地下水と考えられる⁴⁾。したがって、深井戸の水の汲み上げが石川本流の水質に影響を与えていたと考えられる。

(2) 同位体比

一般に物質は、同じ元素であっても質量の異なる同位体で構成されている。酸素と硫黄には、重さの異なる¹⁸Oと¹⁶O、³⁴Sと³²Sの同位体が存在し、その割合($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$)は、次式のように示される⁴⁾。

$$\delta^{18}\text{O}, \delta^{34}\text{S} = \left[\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (2)$$

ここで、Rは¹⁸Oと¹⁶O、³⁴Sと³²Sの比であり、

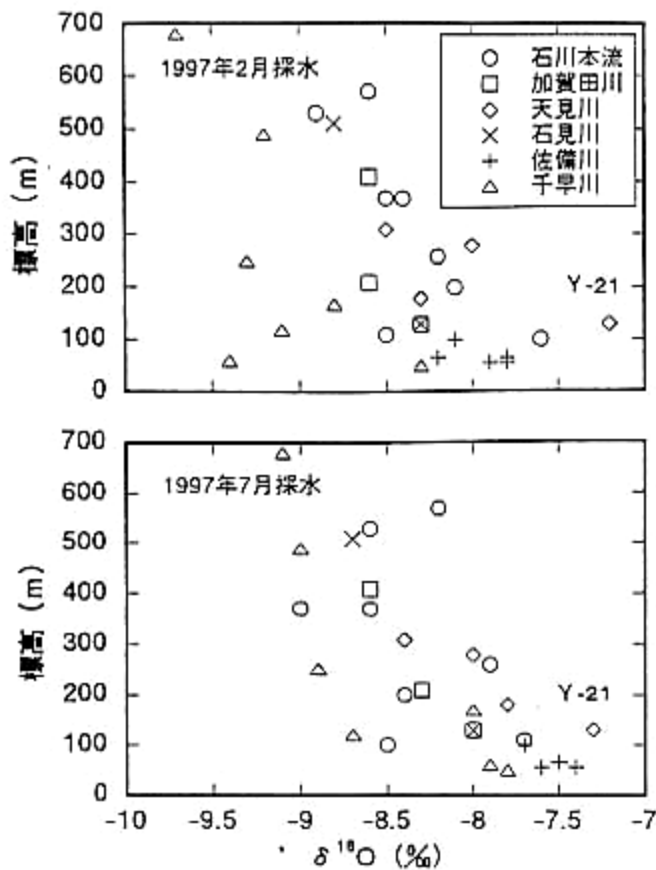


図-14 採水地点の標高と酸素同位体比

R_{sample} は対象試水、 R_{standard} は標準物質の同位体比である。

a) 酸素

降水中の酸素同位体比は降水温度によって変化する。一般に降水時の温度が 0.5°C 変化すると、酸素同位体比が1%変化する⁶⁾。また、降水温度は標高と共に変化するのので、河川水の酸素同位体比と採水地点の標高の関係を図-14に示した。同図より各河川で、採水地点の標高が低くなると、酸素同位体比は大きくなる。Y-21は、標高に比べて酸素同位体比が高く、水質と同様に他の河川水と異なっていることが判る。そこで、図中には、Y-21の水が流れ込む河川水は掲載しなかった。酸素の標準物質は海水なので、海水や海水起源の地下水の酸素同位体比は約0%である。水は同位体比が軽いものほど蒸発し易い性質がある。そのため、降水は海水に比べて軽い同位体を多く含み、酸素同位体比は低い。それ故、酸素同位体比が周辺の河川水よりも高いY-21は酸素同位体比から海水の影響を受けていることが考えられる。

酸素同位体比は、2月では標高700mの -9.5% から標高100mの -8% 、7月では標高700mの

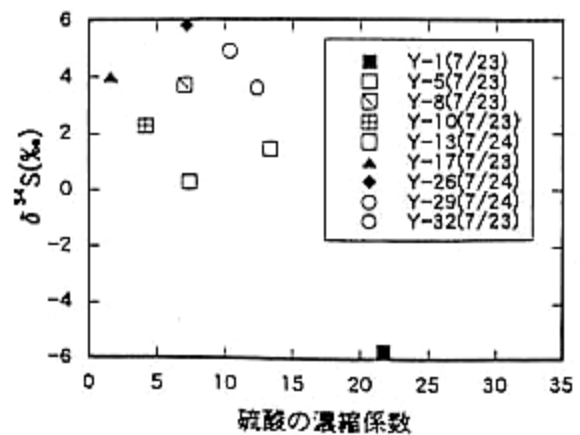
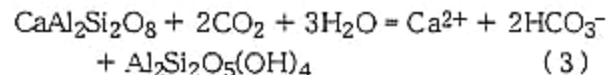


図-15 硫酸の濃縮係数と硫黄同位体比

9%から標高100mの -7.5% であった。このため、標高700mと100mのいずれの地点でも2月と7月の季節変化は 0.5% 、標高差600mの違いによる酸素同位体比の差も 1.5% しかなかった。2月と7月の気温差は 20°C 以上⁷⁾もあり、温度 20°C の差は降水の同位体比の変化では40%に相当する。流域全体に他の水源の水が流れていないことから、基本的に河川水は、降水が起源である。それ故、河川水の季節変化が僅か 0.5% であることは、降水が直接流出せず地下に浸透し、季節変化がなくなるように酸素同位体比が平滑化した水が流出していることを示唆している。降水量が変化しても水質変化が少ない現象は、一度地下に浸透した水が河川に流出していることでも説明される。また、上流部の重碳酸イオン、カルシウムイオンの濃縮係数が高いことから、降水が地下に浸透した際に、カルシウムイオンや重碳酸イオンが付加されたと考えられる。上流部にある傾家複合岩類の花崗岩や和泉層群の堆積岩に含まれるカルシウム長石の風化は次のような式で表される⁴⁾。



以上のことから、降水が地下に浸透して、炭酸ガス濃度の高い森林土壤中を降下浸透した際に、炭酸ガスが水に付加され、長石の風化反応を通して、風化層から重碳酸イオン、カルシウムイオンが溶出したことが考えられる。

b) 硫酸

降水には、海水起源の硫酸イオンが含まれているため、硫酸イオンが海水起源であれば、硫酸イオンの濃縮係数や硫黄の同位体比は海水の値に近くなる

はずである。そこで、濃縮係数と硫黄同位体比の関係を図-15に示す。海水の硫酸イオンの同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$) は約20%である。一方、岩石中に含まれる硫黄の同位体比は、花崗岩で0から8%、堆積岩では産地・種類によってかなり変動することが判っている⁸⁾。和泉層群の河川水は、この地域の他の水に比べて硫黄同位体比は小さく、硫酸イオンの濃縮係数は高い。また、他の水も濃縮係数が高くなると、硫黄の同位体比が小さくなる傾向がある。これは、海水の高い硫黄同位体比から出発して、他の起源の硫黄が混入するに伴い、硫黄の同位体比が小さくなった効果と考えられる。上流部の硫酸イオンの起源としては、和泉層群の河川水の硫酸イオン濃度と濃縮係数が、傾家複合岩類の河川水よりも高いことから、地層中の硫黄が河川水の硫酸イオンの起源と考えられる。和泉層群には、黒色の泥岩や泥質の砂岩と共にアンモナイトや2枚貝が含まれ、これは、現在の海底の腐食泥が固結した堆積物に相当する⁹⁾。したがって、還元環境下で海水に含まれている硫酸や腐食泥中の硫酸化物が硫黄や硫化物に固定されたことで、和泉層群の泥岩の硫黄の濃度が高くなったことが¹⁰⁾、和泉層群流域の河川水の硫酸イオン濃度を上昇させたと考えられる。また、中流部の水田・畑地の硫酸イオンの起源は、硫安などの肥料に含まれる硫黄が原因と考えられる⁵⁾。

6. まとめ

大和川の支流である大阪府南部にある石川流域では、人口の急激な増加と共に、森林地域が宅地化されつつあり、今後も水質悪化が進行することが懸念される。そこで、本研究では、地質条件、降水量の変化などを考慮して、石川流域の土地利用ごとの水質を調べた。その結果、森林が分布する上流部では、降水の多くは直接流出せずに、地下に浸透してから流出していることが酸素同位体比から推定された。2月と7月の降水量が変化しても河川の水質はほとんど変化しなかった理由の1つは地下に浸透していることが原因であろう。和泉層群の堆積岩が分布する河川水には、硫酸イオンが地層から供給されたことが硫黄の同位体比によって推定された。傾家複合岩類が分布する河川水には、土壌中の炭酸ガスと長石の反応をとおして、カルシウムイオン、重炭酸イオンが供給されたことが推定された。このように、森林が分布する地域では、河川の水質は、重炭酸イオン、カルシウムイオン、硫酸イオンに富んでいた。中流部に分布する水田・畑地では、肥料に含まれるカルシウムイオン、重炭酸イオン、硫酸イオ

ン、硝酸イオンが河川水に供給され、同様に中流部に分布する住宅地では生活排水によって、塩素イオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、重炭酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオンが供給されたと考えられた。また、深井戸の水が起源と考えられる塩素イオン、重炭酸イオン、カルシウムイオン、ナトリウムイオンに富んだ水によって石川の水質は、下流まで影響を受けていたと考えられた。

最後に、本研究は、土木学会水理委員会河川懇談会による課題「物質トレーサによる水循環調査の新たな手法の開発」の一環として、大和川流域調査結果をまとめたものである。調査に協力して頂いた建設省近畿地方建設局大和川工事事務所の皆様に謝意を表します。

参考文献

- 1) 大阪清流ルネッサンス21協議会事務局：「大阪清流ルネッサンス21」の実施状況について、pp.14-15, 1986.
- 2) 長谷部正彦, 平田健正, 井伊博行, 坂本康, 江種伸之, 桑川高徳, 西山幸治, 斎藤信彦, 生天目実一：石川流域における水循環調査について, 土木学会水工学論文集, 42, pp.307-312, 1998.
- 3) Hirata, T., Ii, H., Egusa, N., Hasebe, M., Sakamoto, Y., Kumekawa, T. And Yabu, S. : Headwater and river water chemistry in the Ishikawa basin neighboring Osaka city, Central Japan Headwater 98, IAHS proceedings volume, pp.213-217, 1998.
- 4) 多賀光彦, 那須淑子：地球の化学と環境, 三共出版, 1994.
- 5) 井伊博行, 平田健正, 松尾宏, 田瀬則雄, 西川雅高：茶畑施肥に由来する硝酸性窒素と周辺表流水に及ぼす影響, 土木学会水工学論文集, 41, pp.575-580, 1997.
- 6) International Atomic Energy Agency : Isotope Techniques in the Hydrogeological Assessment of Potential Sites for the Disposal of High-Level Radioactive Wastes, Vienna : Technical Reports Series 228., 1983.
- 7) 国立天文台編：理科年表, 丸善株式会社, 1997.
- 8) 松尾禎士：地球化学, 講談社サイエンティフィック, 1989.
- 9) 中沢圭二, 市川浩一郎, 市原実：日本の地質6, 近畿地方, 共立出版, 1987.
- 10) 佐々木昭, 石原舜三, 関陽太郎：岩波講座 地球科学14, 地球の資源/地表の開発, 岩波書店, 1979.

(1998.3.4 受付)

THE EFFECT OF LAND USE UPON RIVER WATER CHEMISTRY
—THE ISHI RIVER BASIN IN OSAKA PREFECTURE—

Tatemasa HIRATA, Hiroyuki II, Masahiko HASEBE, Nobuyuki EGUSA, Yasushi SAKAMOTO, Takanori KUMEKAWA, Koji NISHIYAMA, Nobuyuki SAKAI and Hirokazu IWASAKI

It was determined by oxygen isotopic and chemical composition analysis that most of the rainfall which fell in the upper stream of the Ishi river basin did not run off directly but rather ran off after it had infiltrated into the ground. Therefore, in the Ishi river basin upper stream, no remarkable change in water quality occurred even despite fluctuations in rainfall amounts. However water quality was changed by types of land use. The sulfur of SO_4^{2-} found in the upper stream water was estimated by sulfur isotopic ratios to have mainly come from the Izumi formation. The Ca^{2+} and HCO_3^- found in the upper stream water were thought to have come from CO_2 gas and feldspar contained within the soil of the forests during weathering. Ca^{2+} , HCO_3^- , NO_3^- and SO_4^{2-} of river water in orchards and rice fields were thought to have come from fertilizer. The Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , HCO_3^- , NO_3^- and SO_4^{2-} found in the river water of housing sites were thought to have derived from sewage.