

原 著

酸素安定同位体比および主要イオン濃度を用いた 新潟県の河川水・地下水の動態評価

狩野直樹, 佐藤明史*, 今泉 洋

新潟大学工学部化学システム工学科

*新潟大学大学院自然科学研究科

950-2181 新潟県新潟市五十嵐二の町 8050 番地

2004年2月16日 受理

新潟県における近年の環境水の同位体的・化学的特徴についての知見を得ること, 更には環境水動態の新たな評価方法を確立するため, 新潟県のいくつかの河川水や地下水について, 酸素安定同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) 及び主要イオン濃度, pH, 電気伝導度の測定を行った。その結果, 以下のことが明らかになった。(1) 河川水中の $\delta^{18}\text{O}$ 値は, 概ね -11% ~ -10% の値を示す, (2) 地下水の $\delta^{18}\text{O}$ 値は, 河川水より平均 1.5% 程度高く, また年間の変動幅も $\pm 1.0\%$ 程度と小さい, (3) 河川水上流部近傍の地下水よりも河川水 downstream 近傍の地下水の方が, 年間を通して高い $\delta^{18}\text{O}$ 値及び電気伝導度を示す, (4) 大部分の主要イオンにおいて, 夏期と冬期に, その濃度が高くなり, 春期に濃度が低くなる傾向を示す, (5) 周辺地下水の主要イオン濃度の方が河川水の主要イオン濃度より全体的に高い値を示す, (6) 河川水において, 上流から下流に向かうにつれ, 主要イオン濃度は高くなる傾向を示す, (7) 河川水における $\delta^{18}\text{O}$ と電気伝導度との相関関係は, 上流部ほど (下流部に比べて) 良い (上流部ほど両者の相関係数が高い)。

Key Words: environmental assessment, oxygen stable isotopic ratio, major ion concentration, electric conductivity, river water, groundwater, Niigata Prefecture

1. 緒 言

近年, 大気汚染や水質汚染といった環境汚染が大きな問題になっており, 汚染物質の起源や循環経路を解明することは, 環境保全・汚染防護の観点から非常に重要な課題である。

先報¹⁾でも述べたように, 水試料中の酸素・水素安定同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$, δD) やトリチウム (T) 濃度は, 水の起源や循環に関する情報を得るうえで重要なトレーサとなりうるため, 地域環境水の動態を把握する手段としてとりわけ有用である。

新潟県は日本海に面しており, 大陸からの物質輸送や季節風の影響を受け, 降雪量も多いなど独特の気候を有している。更に, 本州の大陸

側に直線で約 50 km に離島の佐渡を有し, 大陸側と本州側との両方の影響を把握できるなど地理的に特異な環境にあるため, 環境動態の研究対象として関心が持たれるところである。ところが, 酸素・水素安定同位体比をトレーサとした水文学的研究は, 県内において十分に行われていないのが現状である。

先報¹⁾では, 新潟県の環境水, 特に県内各地の降水の酸素安定同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) を測定することによって, 県内の環境水の季節的特徴, 気象状況との関連などについて, いくつかの知見を得た。

$\delta^{18}\text{O}$ の特長の一つとして, 降水と融雪水のように, 電気伝導度などからでは区別するのが難しいものについても識別できるなどの利点²⁾

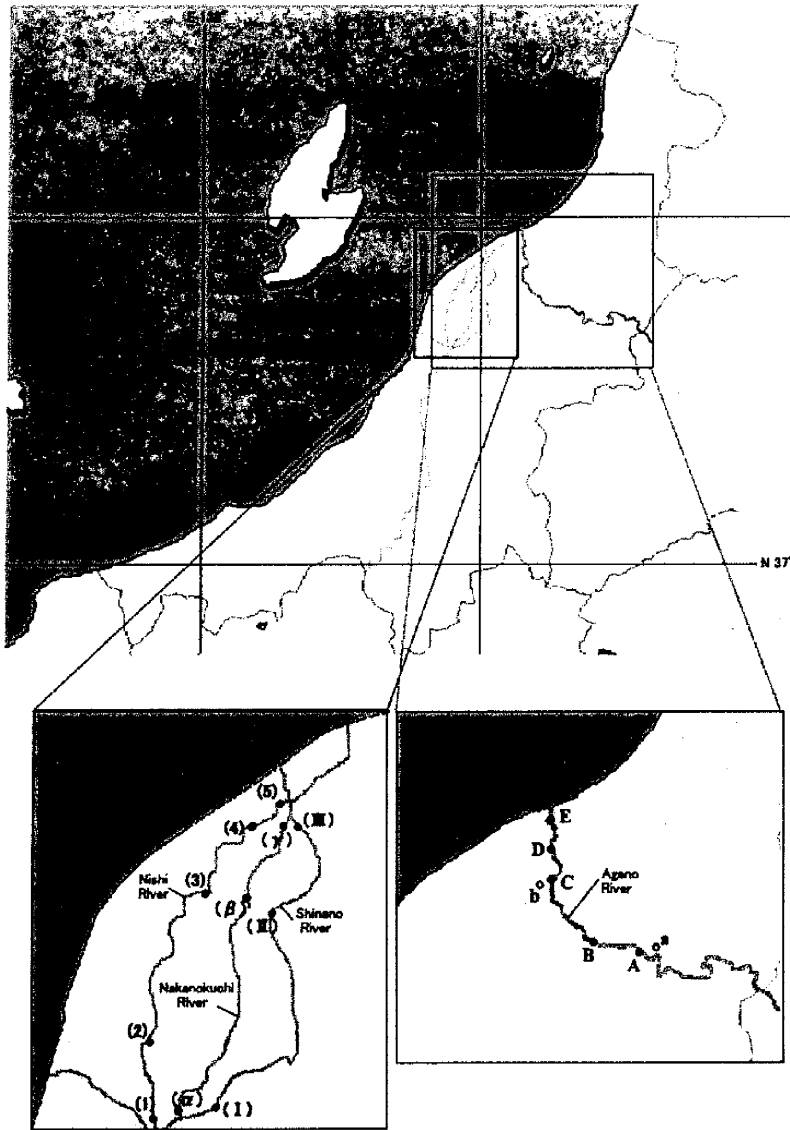


Fig. 1 Location of sampling points in some river waters in Niigata Prefecture. (1) : Kouen Bridge, Bunsui Town ; (2) : Kounin Bridge, Yahiko Village ; (3) : Koake Bridge, Niigata City ; (4) : Hodou Bridge, Niigata City ; (5) : Namikiri Bridge, Niigata City ; (α) : Hachioji Bridge, Tsubame City ; (β) : Ajikata Bridge, Ajikata Village ; (γ) : Shinanogawa Bridge, Niigata City ; (I) : Zuiun Bridge, Sanjo City ; (II) : Usui Bridge, Shirone City ; (III) : Shinanogawa Bridge, Niigata City ; (A) : Tsurihama Bridge, Mikawa Village ; (B) : Yasuda Bridge, Gosen City ; (C) : Oun Bridge, Yokogoshi Town ; (D) : Taihei Bridge, Niigata City ; (E) : Matuhama Bridge, Niigata City)

を持つ。更に、溶存化学成分の場合は、周囲の物質との化学反応によっては水と異なる挙動をとることがあるのに対して、重い同位体 (^{18}O

や ^3H) を含んだ水分子の場合は、化学的には水と同一と見なせるため、水の挙動を示す指標として優れている³⁾。一方、地下水と降水との

識別においては、 $\delta^{18}\text{O}$ 値よりも、電気伝導度の方がより有効な場合があるとの報告²⁾もある。

こうした背景に基づき、新潟県内の環境水として、本論文では、河川水と地下水に焦点を絞り、 $\delta^{18}\text{O}$ に加え、主要イオン濃度・pH・電気伝導度のデータからの情報も組み合わせることにより、新潟県における近年の環境水の同位体的・化学的特徴についての知見を得ること、更には環境水動態の新たな評価方法を確立することを目的とした。

2. 実験

2.1 試料

本研究で研究対象とした河川は、信濃川、中ノ口川及び西川（以上、信濃川水系）並びに阿賀野川である。採水地点は、Fig. 1の黒丸(●)で示すように、信濃川水系3河川11地点と阿賀野川5地点、更に白丸(○)で示した阿賀野川の周辺地下水2地点である。

各河川において、それぞれ1年程度の試行的期間を経て、信濃川水系では2000年5月から、阿賀野川では2001年4月から本格的に毎月1回の採水を行った。

採水は、降水の影響を極力少なくするために、晴れた日を中心に平水時（可能な限り晴天が3日以上続いた翌日）に行った。試料水は、橋の中央部から、ポリバケツを使って、流心部付近の表面水を採取し、直ちに水温、pH、電気伝導度を測定後、試料水で共液洗浄したポリびんに移し、研究室に持ち帰った。なお、pH/電気伝導度の測定には携帯型pHメータ（HORIBA D-24SE）を用いた。

2.2 測定方法

酸素安定同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) の測定は、本学積雪地域災害研究センターの安定同位体比測定用質量分析装置（英国Micromass社、PRISM）を用いて行った。前処理の概略は、先報¹⁾と同様、渡部らの方法⁶⁾に基づいて行った。また、主要イオン成分 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- ,

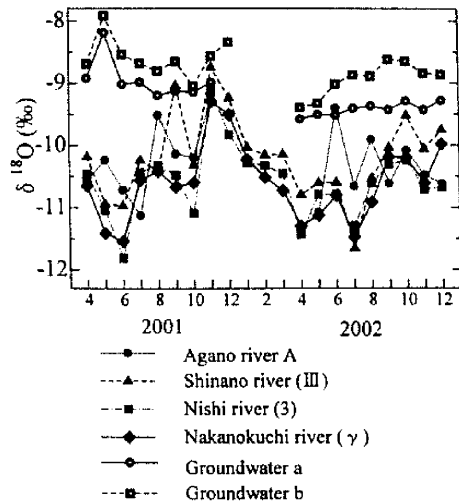


Fig. 2 Monthly variation of $\delta^{18}\text{O}$ in river water and groundwater samples.

NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-)のうち、 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} については原子吸光分析計⁵⁾（HITACHI, Z-5000）により、 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} についてはイオンクロマトグラフィー⁶⁾（DIONEX, DX-100）により定量した。また HCO_3^- については、塩酸との中和滴定によるアルカリ度^{7)~9)}から換算することにより定量した。

3. 結果と考察

3.1 新潟県における河川水の酸素安定同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) の概観

2001年4月～2002年12月における新潟県の河川水及び地下水中の酸素安定同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) の月変動を、河川水4地点（各河川1地点を代表として示す）及び地下水2地点についてFig. 2に示す（阿賀野川については、一部、試料欠損のため、測定結果の欠落がある）。

各河川において、Fig. 1の黒丸(●)で示した他の採取地点においても、それぞれ概ね上記の地点と似た月変動を示した。またTable 1に阿賀野川の例を示すように、大部分の月においては、上流と下流間での明瞭な差は認められなかった。なお、この表に示した測定値の繰り返

Table 1 $\delta^{18}\text{O}$ values in Agano River and the groundwater near Agano River

Sampling Month	Sampling points					$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	
	A	B	C	D	E	a	b
2001.4	-10.56	-10.54	-10.60	-10.49	-10.36	-8.92	-8.69
2001.5	-10.23	-9.94	-10.00	-9.84	-10.01	-8.19	-7.91
2001.6	-10.71	-10.28	-10.81	-10.80	-10.73	-9.02	-8.54
2001.7	-11.12	-11.02	-12.05	-10.91	-10.50	-8.98	-8.68
2001.8	-9.51	-8.58	-9.93	-9.75	-10.45	-9.20	-8.81
2001.9	-10.14	-10.30	-10.23	-10.03	-10.10	-9.13	-8.81
2001.10	-10.20	-10.35	-10.23	-10.36	-10.37	-9.15	-9.05
2001.11	-9.20	-9.08	-8.97	-9.04	-9.03	-8.99	-8.57
2001.12	—	—	-10.08	-9.95	-10.00	—	-8.34

2002.4	-11.34	-11.43	-11.24	-11.80	-11.43	-9.58	-9.40
2002.5	-11.08	-10.99	-10.99	-11.05	-11.09	-9.51	-9.33
2002.6	-9.40	-10.64	-10.58	-10.39	-10.37	-9.52	-9.02
2002.7	-10.66	-10.40	-10.97	-10.86	-10.63	-9.41	-8.87
2002.8	-9.91	-10.10	-10.28	-10.28	-9.83	-9.37	-8.89
2002.9	-10.62	-10.02	-10.41	-10.61	-10.51	-9.43	-8.62
2002.10	-10.08	-9.64	-9.58	-9.51	-9.39	-9.29	-8.65
2002.11	-10.48	-10.42	-10.85	-10.77	-10.66	-9.43	-8.84
2002.12	-10.62	-10.76	-10.54	-10.54	-10.59	-9.28	-8.86

し測定における誤差は、いずれも 2% 以内であった。

Fig. 2 より、県内の河川水や地下水の $\delta^{18}\text{O}$ 値の特徴として、(1) 河川水中の $\delta^{18}\text{O}$ 値は、概ね $-11\text{‰} \sim -10\text{‰}$ の値を示す、(2) 地下水の $\delta^{18}\text{O}$ 値は、河川水より平均 1.5% 程度高く、また年間の変動幅も $\pm 1.0\text{‰}$ 程度と小さい、ことがわかる。更に、(3) 地下水 a よりも b の方が、年間を通して $\delta^{18}\text{O}$ 値が高い値を示す、ことがわかる。

(1)、(2) においては、先報¹⁾でも同様の傾向が得られており、県内の河川水や地下水の特徴と考えられるが、特に河川水の $\delta^{18}\text{O}$ 値の季節変動には、降水や雪解け水に起因すると考えられる影響が少なからず見られる。

(3) の理由として、以下のように考察した。地下水 a は山中から採取している湧き水に近いものであるのに対して、b は平野部の井戸から採取している。このため、b の方がより地下で滞留している時間が長いと考えられる。すなわち、地下水 b では、岩石との相互作用がより

起こりやすく、鉱物中に含まれる酸素との交換によって $\delta^{18}\text{O}$ が大きくなった¹⁰⁾と考えられる。b の方がより地下で滞留している時間が長いのは、後述するように、b の方が年間を通して高い電気伝導度を示している (Table 4-2 参照) 事実とも一致する。地下水 b の方が、 $\delta^{18}\text{O}$ 値が高い値を示す理由として、“高度効果”^{11), 12)}も考えられる。但し、上述したように、河川水においては、上流と下流とにおける $\delta^{18}\text{O}$ 値の明瞭な違いが認められなかった。一般に、地表水の“高度効果”による $\delta^{18}\text{O}$ 値の変動は、中部日本 (名古屋・高山・御岳) において 100 m につき -0.25‰ ¹²⁾程度、北海道では 100 m につき -0.24‰ ¹³⁾程度と報告されている。今回の阿賀野川での採取地点における最上流地点 (Fig. 1 の A) は、福島県との県境に位置しており、標高は約 200 m である。“高度効果”から見ると平野部 (Fig. 1 の D 及び E) に比べて小さい $\delta^{18}\text{O}$ 値をとる可能性が考えられるが、現時点では必ずしもそのような明確な傾向は見られていない。

Table 2 Analytical results of the representative river water (Nakanokuchi River (γ)) in Niigata Prefecture

Month	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	pH	cond. mS/m	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
ppm										
2000.5	-10.97	7.50	8.53	13.0	2.85	8.77	2.10	7.92	2.29	11.8
2000.6	-11.26	7.52	11.1	19.8	4.60	10.6	2.90	9.80	3.10	14.0
2000.7	-11.23	7.22	11.8	19.9	4.50	11.9	3.00	10.7	3.33	14.0
2000.8	-10.82	7.59	16.7	24.0	4.10	16.8	4.62	14.4	4.03	19.6
2000.9	-11.36	7.37	14.1	24.0	4.60	13.9	4.40	11.2	6.47	20.6
2000.10	-10.92	7.69	15.7	16.3	5.00	11.1	3.40	14.5	5.67	21.7
2000.11	-10.56	7.17	13.9	13.8	4.50	10.3	2.80	11.2	4.30	16.3
2000.12	-9.91	7.13	11.9	14.4	5.70	8.30	2.50	11.4	3.88	15.2
2001.1	-10.43	7.10	17.8	16.8	3.60	11.7	3.40	17.1	3.14	16.5
2001.2	-10.50	7.23	16.3	18.1	4.15	12.8	4.00	17.4	6.90	20.3
2001.3	-10.42	6.83	12.7	13.7	3.30	8.83	2.90	12.0	4.73	14.7
2001.4	-10.65	6.21	8.75	8.48	1.62	3.82	2.02	11.4	3.83	13.4
2001.5	-11.41	6.85	10.5	11.0	2.75	6.15	2.21	9.13	3.72	14.0
2001.6	-11.54	6.84	11.7	8.93	2.75	5.62	2.17	7.86	3.67	14.0
2001.7	-10.56	8.14	15.7	13.7	3.70	7.79	3.30	13.0	2.13	18.1
2001.8	-10.42	7.43	12.7	11.1	3.05	6.61	2.54	9.49	3.53	15.8
2001.9	-10.67	6.97	17.4	14.7	3.55	7.93	3.30	13.8	4.19	20.6
2001.10	-10.60	7.61	16.7	14.3	4.75	11.9	3.44	13.4	5.18	23.9
2001.11	-9.30	7.41	13.8	13.7	5.00	8.64	2.78	14.0	4.43	16.6
2001.12	-9.51	7.73	15.7	15.2	3.40	8.84	3.27	16.3	3.14	14.5
2002.1	-10.23	7.32	17.8	19.9	4.30	12.2	3.50	19.9	3.38	13.9
2002.2	-10.52	7.48	16.8	17.6	4.75	12.9	4.10	16.8	6.74	20.7
2002.3	-10.73	6.84	12.9	14.3	3.00	9.18	2.95	12.0	4.41	15.2
2002.4	-11.30	5.93	9.51	8.20	2.10	6.07	1.58	7.71	1.82	10.1
2002.5	-11.13	6.62	10.3	9.85	2.45	7.42	1.87	8.60	3.66	14.7
2002.6	-10.81	6.99	12.1	12.1	3.05	9.19	2.29	7.37	3.40	14.1
2002.7	-11.48	6.96	12.6	11.0	1.80	8.34	3.17	12.3	3.08	18.5
2002.8	-10.49	7.40	17.6	15.0	5.20	13.2	3.29	19.7	5.79	17.7
2002.9	-10.19	7.53	13.8	12.7	3.57	13.6	2.96	11.6	4.44	20.4
2002.10	-10.20	6.76	10.8	11.2	3.26	9.15	2.06	12.1	4.55	19.9
2002.11	-10.61	7.27	9.74	9.17	2.56	8.92	2.08	11.4	3.33	13.4
2002.12	-9.98	7.45	13.7	12.2	3.13	11.20	2.70	13.5	3.81	13.8

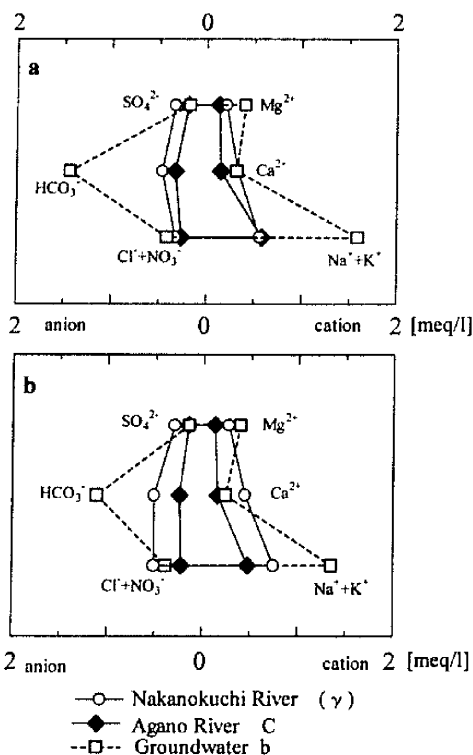


Fig. 3 Hexadiagram of major ions in each river water (or groundwater) in Niigata Prefecture. (a: August 2001, b: December 2001)

3.2 新潟県における河川水の主要イオン濃度

新潟県の河川水中の2000年5月～2002年12月における主要イオン濃度の月変動を中ノ口川 (γ) 地点を例にとり、 $\delta^{18}\text{O}$ 値とともに Table 2 に示す。なお、Table 2 に示した各測定値における誤差は、いずれも 3% 以内である。

中ノ口川の他の採取地点や他の河川水においても概ね似た月変動を示した。

次に、水質の特徴を大局的に把握するため、代表的な河川水 2 か所 (Fig. 1 の (γ), C) 及び地下水 1 か所 (Fig. 1 の b) について、主要イオン 8 成分 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) の濃度をもとに、ヘキサダイアグラム^{9,10)}を作成した結果を Fig. 3 に示す (a: 2001 年 8 月, b: 2001 年 12 月)。これは、グラフの右側に各陽イオン、左側に各陰イ

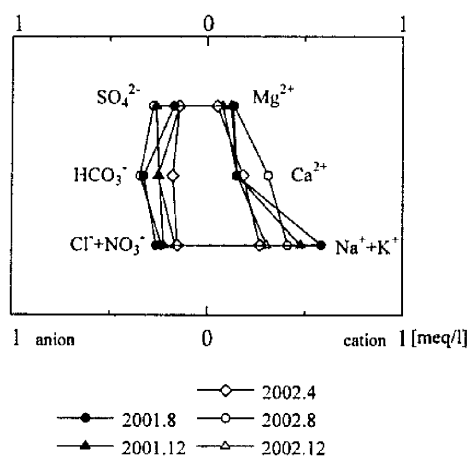


Fig. 4 Seasonal variation of hexadiagram of major ions in Agano River (C).

オンの当量濃度をプロットして各点を線で結んだものであり、中央からの距離が各成分の当量濃度の大きさを表している。

更に、主要イオン濃度の季節変動を検討するため、同地点 (Fig. 1 の C) における 2001 年 8 月～2002 年 12 月までの変遷を表すヘキサダイアグラムを Fig. 4 に示す。

また、同一河川間における上流と下流との比較、更には河川水と周辺地下水との相互比較のため、対象となる河川水や地下水における pH の季節変動を Table 3 (西川: Table 3-1, 阿賀野川及び周辺地下水: Table 3-2) に、電気伝導度の季節変動を Table 4 (西川: Table 4-1, 阿賀野川及び周辺地下水: Table 4-2) に示す。なお、Table 3, 4 に示した各測定値における誤差は、いずれも 3% 以内である。

Table 2, Fig. 3, 4 より、大部分の主要イオン成分において、(1) 夏期と冬期に、その濃度が高くなり、春期に濃度が低くなる傾向を示す、(2) 河川水よりも周辺地下水の方が全体的に高い値を示す、ことがわかる。

(1) において、まず夏期に高くなった理由として、農業廃水による影響の増加や気温上昇によって生じる河川水の蒸発によるイオン成分の

Table 3-1 pH in Nishi River

Sampling Month	Sampling points				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
2000.5	7.40	7.54	6.96	6.87	7.01
2000.6	7.48	7.64	7.56	7.12	7.06
2000.7	7.20	7.15	6.78	6.92	6.84
2000.8	7.95	7.94	7.66	7.38	7.26
2000.9	7.24	7.21	7.28	7.56	7.97
2000.10	7.95	8.01	8.13	8.08	7.57
2000.11	6.94	7.25	7.24	7.20	6.97
2000.12	7.08	7.21	7.37	7.22	7.17
2001.1	7.31	7.42	7.32	7.50	7.00
2001.2	7.81	7.80	8.11	7.91	7.39
2001.3	6.80	6.88	7.02	7.17	6.64
2001.4	6.35	6.33	6.58	6.70	6.68
2001.5	6.64	6.67	6.59	6.95	6.96
2001.6	6.72	6.86	6.89	6.79	6.64
2001.7	8.41	7.22	6.51	6.97	6.69
2001.8	7.59	7.52	7.47	7.19	7.14
2001.9	7.03	7.20	7.32	7.16	6.92
2001.10	7.98	7.48	7.50	7.85	7.35
2001.11	6.98	7.35	7.40	7.50	7.04
2001.12	6.96	7.24	7.52	7.52	7.67
2002.1	7.15	7.25	7.09	7.06	6.98
2002.2	7.36	7.41	7.68	7.55	7.38
2002.3	6.98	6.96	7.01	7.02	6.83
2002.4	6.88	5.95	6.30	6.61	6.14
2002.5	6.74	6.67	6.59	6.53	6.57
2002.6	7.00	7.02	6.92	6.86	6.59
2002.7	6.69	6.50	6.99	6.75	6.85
2002.8	7.62	7.53	7.27	6.99	7.19
2002.9	6.86	7.32	7.87	7.70	7.28
2002.10	7.02	6.96	7.14	7.38	6.98
2002.11	6.81	7.03	6.96	7.08	6.83
2002.12	6.88	7.21	7.15	7.30	7.04

Table 4-1 Conductivity (mS/m) in Nishi River

Sampling Month	Sampling points				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
2000.5	7.43	8.23	10.2	36.2	49.9
2000.6	12.7	13.0	13.0	20.6	43.2
2000.7	13.7	13.4	13.6	49.8	92.1
2000.8	16.8	15.8	17.0	160	95.4
2000.9	15.0	15.1	14.1	15.0	186
2000.10	14.8	14.8	15.2	19.7	113
2000.11	14.9	13.1	13.7	13.5	137
2000.12	17.6	12.1	11.7	13.1	72.8
2001.1	23.7	20.1	17.6	17.1	47.2
2001.2	18.9	17.1	14.8	15.5	62.7
2001.3	13.6	13.7	12.4	15.4	115
2001.4	8.65	7.79	8.51	38.0	8.31
2001.5	11.1	11.2	11.6	15.6	51.0
2001.6	12.8	10.5	10.7	57.6	97.8
2001.7	15.5	14.4	16.4	21.8	62.1
2001.8	14.2	14.4	12.3	100	92.6
2001.9	14.0	15.6	14.8	15.7	105
2001.10	17.2	15.1	16.5	17.1	78.4
2001.11	18.0	12.5	12.3	12.3	42.9
2001.12	18.2	14.7	14.5	15.7	30.5
2002.1	19.4	20.9	19.7	18.8	35.6
2002.2	16.5	16.1	15.5	17.1	41.1
2002.3	9.30	11.1	9.61	16.9	47.9
2002.4	7.44	9.49	4.51	10.4	10.9
2002.5	9.96	9.90	11.7	14.1	33.8
2002.6	12.6	12.4	13.1	30.4	112
2002.7	12.9	14.3	14.4	80.2	62.7
2002.8	15.3	15.5	17.6	36.6	17.0
2002.9	15.9	13.8	14.6	15.5	170
2002.10	7.88	9.99	15.8	16.1	107
2002.11	13.8	10.0	9.11	10.6	88.8
2002.12	12.2	11.3	8.36	13.4	57.5

Table 3-2 pH in Agano River and the groundwater near Agano River

Sampling Month	Sampling points						
	A	B	C	D	E	a	b
2001.4	7.31	7.29	7.60	7.77	7.38	6.30	5.96
2001.5	7.53	7.28	7.47	7.43	7.32	6.67	6.34
2001.6	8.40	8.06	7.97	7.05	6.99	6.30	5.72
2001.7	7.14	6.93	6.43	7.18	7.01	6.31	6.30
2001.8	7.78	7.29	7.54	7.75	7.70	6.68	6.45
2001.9	7.44	6.65	6.67	6.69	6.74	6.32	6.28
2001.10	9.13	8.80	7.72	7.60	7.46	7.15	6.99
2001.11	6.30	6.34	6.21	7.56	6.82	6.61	6.42
2001.12	—	—	7.41	7.21	7.65	—	6.49
2002.4	5.77	5.84	5.96	5.99	5.82	5.43	6.04
2002.5	7.01	7.04	7.03	6.98	6.89	6.15	6.34
2002.6	—	6.75	6.99	6.83	6.65	6.52	6.25
2002.7	6.61	6.88	7.56	7.13	6.78	6.32	6.22
2002.8	7.06	7.25	7.15	7.02	7.07	7.17	6.59
2002.9	6.32	6.35	6.49	6.50	6.55	6.48	6.17
2002.10	7.40	7.32	7.35	7.47	7.53	6.09	6.34
2002.11	6.41	6.60	6.84	6.82	6.71	6.39	6.39
2002.12	6.75	6.78	6.79	6.62	6.79	6.22	6.27

Table 4-2 Conductivity (mS/m) in Agano River and the groundwater near Agano River

Sampling Month	Sampling points						
	A	B	C	D	E	a	b
2001.4	4.65	5.59	4.75	4.75	4.76	4.20	20.5
2001.5	8.08	7.31	6.10	6.04	9.23	6.74	19.4
2001.6	6.44	6.70	6.63	6.54	9.07	4.71	22.4
2001.7	7.14	7.81	7.23	7.95	15.2	5.96	20.5
2001.8	8.74	8.43	7.49	9.75	13.0	5.01	19.1
2001.9	8.70	7.53	7.83	8.44	9.41	6.35	18.9
2001.10	9.29	9.61	8.71	9.67	29.3	4.54	21.8
2001.11	6.41	6.75	6.26	6.59	6.63	4.44	18.8
2001.12	—	—	7.19	8.17	7.85	—	21.1
2002.4	4.95	3.15	5.67	5.89	5.73	2.48	21.5
2002.5	5.64	6.06	6.52	5.92	6.53	4.66	19.5
2002.6	—	8.66	8.52	24.2	82.1	4.99	24.1
2002.7	7.61	7.59	7.21	11.3	42.3	4.31	20.8
2002.8	9.13	8.86	9.49	41.5	141	5.33	24.9
2002.9	6.50	8.91	10.1	31.3	90.2	6.93	21.2
2002.10	6.30	6.82	6.32	6.88	8.40	5.09	24.0
2002.11	6.30	6.82	6.77	6.46	6.62	4.49	10.6
2002.12	6.61	6.41	6.22	6.87	6.85	6.93	20.2

濃縮などが考えられる。また (2) の事実を考え合わせると、渇水期であるため、周辺地下水の寄与が相対的に大きくなり、高いイオン濃度を示したことも考えられる。次に、冬期に高くなる理由としては、降水の時と同様に海塩粒子

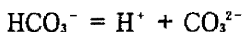
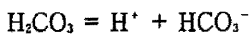
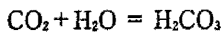
による影響が最も大きいと考えられる。冬の降水には、Na⁺、Mg²⁺、Cl⁻などの海塩由来成分濃度（特にCl⁻濃度）の上昇が顕著である¹⁵⁾ため、冬期における河川水にも、大気中の海塩粒子や、それを核とする降水の影響を強く受け

ていると推定される。更に春期に低くなる理由としては、 $\delta^{18}\text{O}$ 値の変動の箇所でも触れたように、雪解け水の河川や地下への流入が考えられる。降水中の化学成分は、大気中のエアロゾル（特に海塩粒子）の影響を受けると考えられている¹⁶⁾が、海塩粒子は内陸に行くほど少くなる傾向が見られる¹⁷⁾ことから、山岳地帯における降雪中の主要イオン濃度は、一般に河川水よりも小さいと考えられる。このため、春期の河川水では、特に Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- など海塩起源による成分の濃度が小さくなると推察される。

中ノ口川 (Table 2) や西川の各地点 (Table 3-1) において、毎年春期 (特に 4 月) の pH の低下が見られることも、雪解け水における "acid shock" 現象によると考えられ、この時期における雪解け水の寄与の大きさを裏付ける結果となっている (Table 3-2 の阿賀野川においても、2002 年 4 月は pH の低下が見られている)。

(2) の要因として、地下水は河川水に比べ地下に滞留している期間が長いので、岩石土壌と接する時間が長くなり、ものを溶かし込む機会が多いことが考えられる。このため、総じてイオン濃度が高くなると考えられるが、特に HCO_3^- と Na^+ の濃度が顕著に高かった。

大気と遮断された地下環境では、生物の呼吸作用や細菌による地中有機物の分解などによって生成した二酸化炭素は地下水中に溶解していく¹⁸⁾。また、地表より高い圧力のもとにある地下水では、それへの溶解は更に容易となり、溶存 CO_2 を増加させる¹⁹⁾。

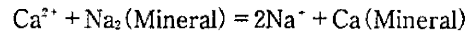


このために、地下水の HCO_3^- は河川水に比べて高濃度で溶存していたと考えられる。

一方、地下水において Na^+ 濃度が大きくなった理由としては、以下のように推察される。

分布係数 K_d の大きさの順: $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ ²⁰⁾ の順序に基づき、①地下水に

溶存する陽イオンと岩石とのイオン交換、②風化によって形成された粘土鉱物と地下水中の Ca^{2+} とのイオン交換



などの過程を通して、岩石土壌と接する時間が長い地下水では、河川水に比べて相対的に Mg^{2+} や Ca^{2+} 濃度が小さく、 Na^+ 濃度が大きくなったことが考えられる。

上記 (1)、(2) の特徴の他に、河川水の主要イオン濃度に関する主な特徴として、(3) 上流から下流に向かうにつれ高い値を示す傾向が見られる (西川の 5 地点 (Table 4-1) や阿賀野川の 5 地点 (Table 4-2) における電気伝導度の測定においても、夏期には、特に顕著にその傾向が見られる)、(4) Na^+ 及び Cl^- 濃度の季節変動は、ほとんど相関的であるが、夏期においては若干異なる傾向を示す (阿賀野川の 5 地点の 2001 年度の季節変動を示した Fig. 5 参照) を挙げる事ができる。なお、Fig. 5 における阿賀野川 E 地点において、7 月や 10 月に

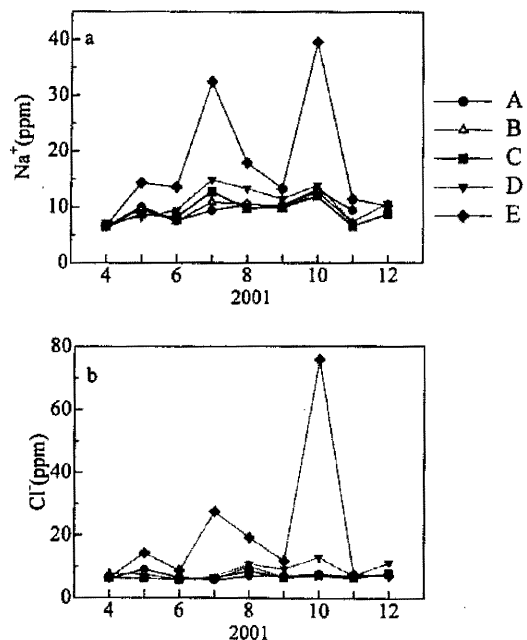


Fig. 5 Monthly variation of Na^+ and Cl^- concentrations in Agano River.

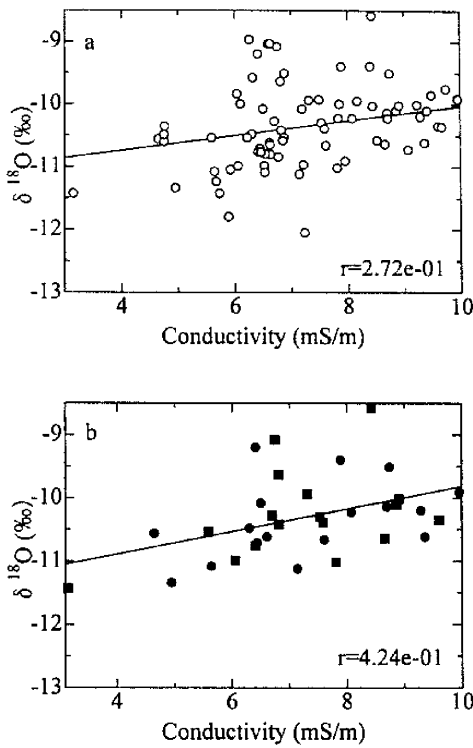


Fig.6 Relationship between the conductivity and $\delta^{18}\text{O}$ values in Agano River. (a: for all 5 spots, b: for "A(●)" spot and "B(■)" spot)

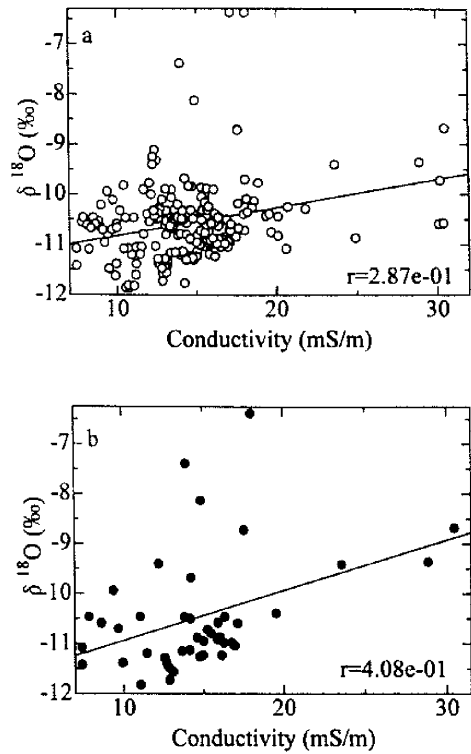


Fig.7 Relationship between the conductivity and $\delta^{18}\text{O}$ values in Nishi River. (a: for all 5 spots, b: for "A" spot)

Na^+ 及び Cl^- 濃度が大きい値を示したのは、E地点は海に近いので、塩水くさびが時刻によって上下するのに伴い、採取時刻によって海水の影響を受けたことによると推定される。

(3)については、生活廃水、工業廃水、農業廃水の流れ込みの影響によると考えられる。また(4)については、 Na^+ 及び Cl^- ともに、海塩粒子の主成分であるが、 Na^+ は更に土壌粒子や岩石の成分でもある²¹⁾ため、夏期の河川水においては、岩石の風化等の影響を受けた可能性が大きい。

3.3 酸素安定同位体比と電気伝導度との相互関係

新潟県内の河川水の動態評価法の一環として、酸素安定同位体比と溶存成分濃度との相互関係を見るため、今回測定した阿賀野川の全5地点

(A～E)の試料について、 $\delta^{18}\text{O}$ に対して電気伝導度をプロットしたものをFig.6aに示す。この図より、両者には明瞭な相互関係は見られず、相関係数は0.272であった。ところが、上記の5地点のうち、上流部のA、B地点についてのみ取り出し、同様にプロットしたところ、Fig.6bに示すように、 $\delta^{18}\text{O}$ と電気伝導度との間には相関関係が見られ、相関係数は0.424と増加した(A地点のみでは0.435、B地点のみでは0.421と上流の2地点間には、それほど大きな差は見られなかった)。

この傾向は、西川においても同様に見られ、(1)～(5)の全5地点について、 $\delta^{18}\text{O}$ に対して電気伝導度をプロットしたFig.7aではあまり相互関係が見られない(相関係数:0.287)ものの、一番上流部の採水地点(1)だけをプロットしたFig.7bでは両者の相関係数は

0.408と増加した。

自然界における天然水の“蒸発過程”(Rayleighの蒸留モデル²²⁾に基づく蒸発に伴う軽い同位体の減少、すなわち $\delta^{18}\text{O}$ の増加)と“土壌や表層堆積物との相互作用”の影響から、一般に、下流部は、上流部に比べて、 $\delta^{18}\text{O}$ 値が大きくなる傾向にあると考えられる。一方、前述したように、下流部は、上流部に比べて、生活廃水、工業廃水、農業廃水等の流れ込みの影響が大きいため、溶存成分濃度(すなわち電気伝導度)は大きくなる傾向が見られる。

したがって、今回、県内の河川水の上流部において見られた「 $\delta^{18}\text{O}$ と電気伝導度との正の相関関係」は、この裏付けとも考えられ、今後の河川水の動態評価の手法の一つになる可能性がある。“上流部ほど下流部に比べて両者の間の相関関係がより顕著になった”原因については更なる検討の余地があるものの、上流部では下流部に比べて、人間活動の影響が小さいため、 $\delta^{18}\text{O}$ と電気伝導度との正の相関を乱すような要因が少なく、相対的に両者の相関関係が現れやすかったものと推測される。

2種類以上の水源を起源とする水においては、各水源の $\delta^{18}\text{O}$ と電気伝導度からの情報を併用することにより、対象となる試料水の起源と混合割合を推定するのに役立つという報告がある²³⁾。今後、県内の主要な河川水において、採水地点の増加とともに支流なども含めて、数多くの試料について継続的に両者の測定を進めるとともに、河川水の起源と考えられる降水や周辺地下水についても詳細に検討することにより、「河川の上流部ほど、 $\delta^{18}\text{O}$ と電気伝導度との相関関係が大きい」事象が得られた理由の解明を進めていき、更には新たな環境水の動態評価法につながるか検討したい。

以上述べたように、県内の主要な河川水及び地下水を対象に、酸素安定同位体比($\delta^{18}\text{O}$)をトレーサにして、主要イオン濃度やpH、電気伝導度を補助的に用いることにより、新潟県の河川水・地下水の同位体的・化学的特徴につい

て、いくつかの新たな知見を得ることができた。本研究の手法及び得られたデータは、県内(及び一般)の環境水動態把握に対して一助になりうると期待される。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、安定同位体比測定用質量分析装置の使用に際して便宜を図ってくださり、測定などに関して多くの助言を下さった本学積雪地域災害研究センター渡部直喜講師に心から感謝いたします。また、地下水の採取にあたり便宜を図ってくださった新潟県保健環境科学研究所水質科学科の関係者に深謝いたします。

この研究の一部は、「第40回理工学における同位元素・放射線研究発表会」で口頭発表されたものである。

文 献

- 1) 狩野直樹, 藍原弘行, 小島 令, 竹内香代子, 佐藤明史, 今泉 洋, *RADIOISOTOPES*, 52, 65-80(2003)
- 2) Luc Lambs, *South African Journal of Science*, 93, 371-374(1997)
- 3) 島崎英彦, 新藤静夫, 吉田鎮男, 放射性廃棄物と地質科学, pp.128-130, 東京大学出版会(1995)
- 4) 渡部直喜, 柚原雅樹, 佐藤 修, 鈴木将之, 中川 勉, 新潟大災害研年報, 20, 105-110(1998)
- 5) JIS K 0102(48.1), (49.1), (50.2), (51.2), p.188, 190, 193, 195(1998)
- 6) JIS K 0102(35.3), (41.3), (43.2.5), p.114, 141, 161(1998)
- 7) JIS K 0102(15.1), pp.36-37(1998)
- 8) 半谷高久, 小倉紀雄, 水質調査法, pp.239-245, 丸善(1995)
- 9) 天谷仁一, 岩下正人, 島村 匡, 環境化学(*Journal of Environmental Chemistry*), 8(1), 3-9(1998)
- 10) Faure, G., Principles and Applications of Geochemistry, 2nd ed., pp.313-315, John Wiley & Sons(1986)
- 11) 株式会社地球科学研究所ホームページ
http://www.geolab.co.jp/analyses_OD.htm
- 12) 早稻田 周, 中井信之, 地球化学, 17, 83-91(1983)

- 13) 池田光良, 高田 茂, 松枝大治, *RADIOISOTOPES*, 47, 812-823(1998)
- 14) 鳥野安雄, 水質の表示とその解釈, 日本地下水学会編「名水を科学する」, pp.12-22, 技報堂出版, 東京(1994)
- 15) Kano, N., Aihara, H., Kozima, R. and Imaizumi, H., *Proc. of 1st International Symposium on Isotopomers* (Yokohama), 323-330(2001)
- 16) 多賀光彦, 那須淑子, 地球の化学と環境, pp.99-102, 三共出版(1988)
- 17) Honoki, H. and Tsushima, K., *Proc. of International Congress of Acid Snow and Rain 1997* (Niigata), 243-248(1997)
- 18) 多賀光彦, 那須淑子, 地球の化学と環境, p.109, 三共出版(1988)
- 19) 島崎英彦, 新藤静夫, 吉田鎮男, 放射性廃棄物と地質科学, pp.123-128, 東京大学出版会(1995)
- 20) 本浄高治, 他, 基礎分析化学, pp.152-153, 化学同人(1998)
- 21) 日本化学会編, 陸水の化学, pp.90-91, 学会出版センター(1992)
- 22) Faure, G., *Principles of Isotope Geology*, pp.429-459, John Wiley & Sons(1986)

Abstract

Environmental Assessment of River Water and Groundwater in Niigata Prefecture by Using Oxygen Stable Isotopic Ratio and Major Ion Concentration

Naoki KANO, Akihito SATO* and Hiroshi IMAIZUMI

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University

*Graduate School of Science and Technology, Niigata University

8050 Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi, Niigata Pref. 950-2181, Japan

To reveal the characteristics of environmental water in Niigata Prefecture in recent years, and to establish a new evaluation method for the behavior of the environmental water, oxygen stable isotopic ratios (i.e., $\delta^{18}\text{O}$), concentrations of major ions, pH and EC (electric conductivity) in water samples from several rivers and those from groundwater in Niigata Prefecture were measured. Isotopic measurements were performed with a stable isotope ratio mass spectrometer (Micromass PRISM). Consequently, the following matters have been found. (1) The $\delta^{18}\text{O}$ values of river waters in Niigata Prefecture are generally -11‰ to -10‰ . (2) The $\delta^{18}\text{O}$ values of groundwater in Niigata Prefecture are generally 1.5‰ higher than that of river waters and the variation is about $\pm 1\text{‰}$ throughout the year. (3) The $\delta^{18}\text{O}$ values and the conductivity of groundwater located in the downstream area are higher than those in the upstream throughout the year. (4) The concentrations of major ions of river waters were almost higher in summer and winter than those in spring. (5) The concentrations of major ions in groundwater were higher than those in river water. (6) The concentrations of major ions in river water tend to increase with the downstream from the upstream. (7) The relationship between the conductivity and $\delta^{18}\text{O}$ values in river water was relatively close (i.e. The correlation coefficient between them is large) in the upstream area (by comparing with that in the downstream).

(Received February 16, 2004)