

微量成分から見た京都盆地と近江盆地の地下水

向井 浩*

1. 緒言

1.1. 地下水

地球上の水の分布において、海水が97.5%を占め、淡水の占める割合は2.5%と非常に低い。淡水の内、氷河、氷床が約3/4であり、残り1/4の淡水の殆どが地下水である。地下水が地球上の水の分布に占める割合は0.6%で、それに対して河川水・湖沼水のそれは0.01%しかない¹⁾。このように、陸上を流れる液体の淡水の大部分を地下水が占めている。このことから、陸上から海洋への物質移動、物質循環において、表流水である河川水・湖沼水だけでなく、地下水の役割も大きなものがあることが推測される。

地下水中に溶解する微量成分には、鉄、マンガン、亜鉛などの生元素や、鉛、ヒ素などの有害元素があり、これらの表流水や海洋への供給は、生態系や人間社会に影響を及ぼす要因となることも考えられる。このため、地下水中の微量成分の分布を捉え、その特徴を把握することは、地球上の物質循環、特に、陸域から海洋への物質移動を知る上で意義のあることと思われる。

本研究では、近畿地方の京都盆地と近江盆地の地下水における微量成分について調べ、それぞれの地下水の特徴について知見を得ることを目的とした。地下水中の微量成分の分析結果と文献調査から得られた内容を報告する。

1.2. 京都盆地と近江盆地

京都盆地は、東西約10 km、南北約40 km、最深部の深さ0.7 kmの縦長の椀状の地形である。盆地の上を桂川（鴨川も合流）、宇治川、木津川の三川がそれぞれ北、東、南方向から流れ、盆地

の西側の辺縁、中央で合流（三川合流）し、淀川となって盆地の外へ流出する。地下水もこの流れに沿う形で盆地外へ流出するものと推測される。盆地北部域の多くの部分を京都市の市街地が占める。辺縁の郊外の地下水は良好な水質であるが、中心部の市街地は都市化の影響が見取れる。ハイパーダイアグラム（トリリニアダイアグラム）による主要成分の解析では、ナトリウムイオン、塩化物イオンが、カルシウムイオン、炭酸水素イオンよりも優勢になる傾向が認められた。また、一部に硝酸イオンの混入も見られた²⁻⁴⁾。

近江盆地は、北を野坂山地、湖北山地で、東を伊吹山地、鈴鹿山地で、南を甲賀丘陵、田上山地で、西を比叡山地、比良山地で囲まれ、中心部に琵琶湖を有する広大な盆地である。琵琶湖を挟んで東側（湖東）と西側（湖西）では地形に大きな違いがあり、湖東は扇状地に起因する広い平野部が広がるのに対し、湖西は山地が琵琶湖に切れ落ちる急峻な地形を成す。地下水は炭酸水素カルシウムが優勢な良好な水質を示す。湖東は溶存量が多くカルシウムイオンと炭酸水素イオンが優勢なのに対し、湖西は溶存量が少なく、相対的にケイ酸が多く含まれている⁵⁾。それぞれ、地形の違いと、後背地の石灰岩、花崗岩の影響を受けているものと推測される⁶⁾。国土交通省の水文水質データベース⁷⁾を用いて、湖東の地下水水質の経年変化を1990年から2005年の15年間で調べたところ、COD（化学的酸素要求量）を含めた経年変化は少なく、水質は一定に保たれているようであった。

2. 採水と分析の方法

京都盆地の地下水については、三川合流地点よ

*京都教育大学理学科教授

りも北側の、鴨川、桂川、宇治川流域の49試料を採水した。主に、寺社仏閣の手水舎等で供される地下水を利用した。滋賀盆地の地下水については、湖東平野の愛知川、日野川、野洲川流域から、湧水⁸⁾を中心に13試料を採水した。いずれの地下水も、0.1 mol dm⁻³硝酸槽で浸漬洗浄したポリエチレン瓶で250 mL採水した。実験室において、試料水を孔径0.2 μmのオムニポア製メンブランフィルターでろ過し、懸濁物を除いた。COD測定用の試料水を除き、ろ液は0.01 mol dm⁻³硝酸酸性にして、同じく硝酸で洗浄したポリエチレン瓶に入れ、冷暗所で保存した。

元素分析には、SPECTRO社製誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)装置SPECTRO BLUEを用いた。CODは、過マンガン酸カリウム滴定法を用いて測定した⁹⁾。炭酸水素イオン濃度は、硫酸による中和滴定法を用いたMアルカリ度の測定により求めた⁹⁾。

3. 結果と考察

3.1. 京都盆地北部域の地下水

ICP-AES装置で測定可能な74元素について定性分析を行い、測定可能な元素を見積もった。1族、2族、d-ブロック元素、ランタノイド元素、典型元素(金属)、典型元素(非金属)の中から計32元素の測定が可能と推測された。これらの内から、主要元素5元素(Na, K, Mg, Ca, Si)、微量元素8元素(Li, Sr, Ba, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn)の

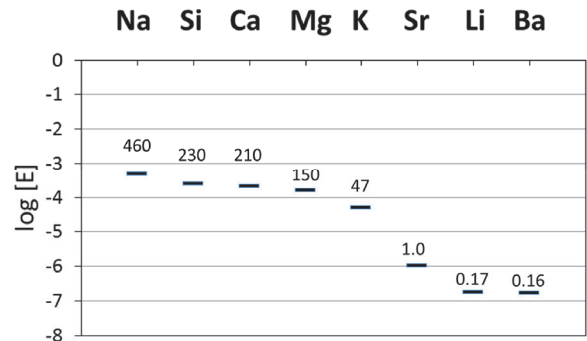


図1. 京都盆地北部域の地下水中の成分の平均濃度 [E]: 成分Eの濃度の幾何平均値 [mol dm⁻³], 図中の数値の単位: μmol dm⁻³.

計13元素を検量線法により定量分析した。

主要元素5元素と1族と2族の微量元素3元素(Li, Sr, Ba)の計8元素の平均濃度を図1に示す。各元素の濃度分布は対数正規分布に近い形を取るため、平均値は幾何平均値を採用した。1族の濃度の大小関係はNa > K > Li, 2族のそれはCa ≥ Mg > Sr > Baとなった。Caに対してNaやMgが高い傾向が認められた。市街地の地下水も多く含むため、地質の影響の他に、人為的影響を受けている可能性も考慮に入れる必要があると思われる。

d-ブロック元素の濃度を比較すると、Zn ≥ Cu > Niの傾向が見て取れた。また、マンガンと鉄を比較すると、Mn ≥ Feとなる傾向が見られた。

特にマンガンにおいて、10 μmol dm⁻³前後の高い濃度の地下水が複数存在した。マンガン濃度の高い地下水は、京都盆地の辺縁部に位置している。盆地の辺縁部は盆地の基盤岩が迫り上がり沖積層

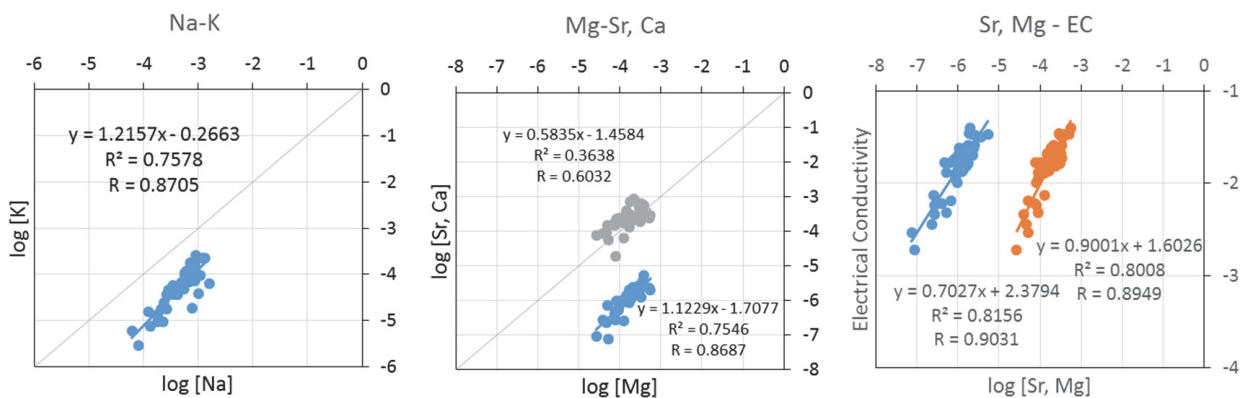


図2. 京都盆地北部域の地下水中の成分の相関関係
EC: 導電率 [Sm⁻¹], 濃度 [Na, K, Mg, Ca, Sr] の単位: mol dm⁻³, 斜線: 等濃度線。

の堆積層が薄くなっていることが予想される。このため、その下のより古い地層の化学組成の影響を受けている可能性がある。京都盆地北部域の地層は丹波帯地層群で形成されているが、そこに層状マンガニ床が存在することが知られている¹⁰⁾。マンガンを多く含む古い地層の成分の影響を受けていることを示唆するものと思われる。

成分濃度間の相関を調べたところ、NaとKで、また、Mg, Sr, および、導電率の間で高い相関が認められた。図2にこれらの相関を示す。それぞれ1族間、2族間での相関を示しており、化学的性質の類似性により、鉱物中の組成、溶解挙動に類似性が生じた結果と推測される。

3.2. 近江盆地湖東地域の地下水

近江盆地の地下水の水質を、京都盆地のそれと比較することで考察する。

図3上に京都盆地北部域、近江盆地湖東地域それぞれの試料水の導電率の頻度分布を示す。導電率の幾何平均値を比較すると、京都盆地北部域、近江盆地湖東地域共に 0.015 S m^{-1} となり、大きな違いはなかった。イオン性の溶存物量に大差はないと考えられる。

図3下に京都盆地北部域、近江盆地湖東地域それぞれの試料水のマンガニ濃度の頻度分布を示す。幾何平均値を比較すると、京都盆地北部域で $2.1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ 、近江盆地湖東地域で $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ であった。近江盆地湖東地域でのマンガニ濃度は $1 \mu\text{mol dm}^{-3}$ より低く、京都盆地で見られたような $10 \mu\text{mol dm}^{-3}$ 程度の高い濃度の地下水は、試料水中にはなかった。

図4にマンガニと鉄の濃度の頻度分布を、京都盆地北部域と近江盆地湖東地域で比較した結果を示す。近江盆地湖東地域では、 $\text{Fe} > \text{Mn}$ となる傾向が見られた。京都盆地北部域では $\text{Mn} \geq \text{Fe}$ であったことと比較して、鉄が高い傾向がある。近江盆地湖東地域におけるマンガニと鉄それぞれの幾何平均値は、マンガニが $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ 、鉄が $7.3 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ である。京都盆地北部域

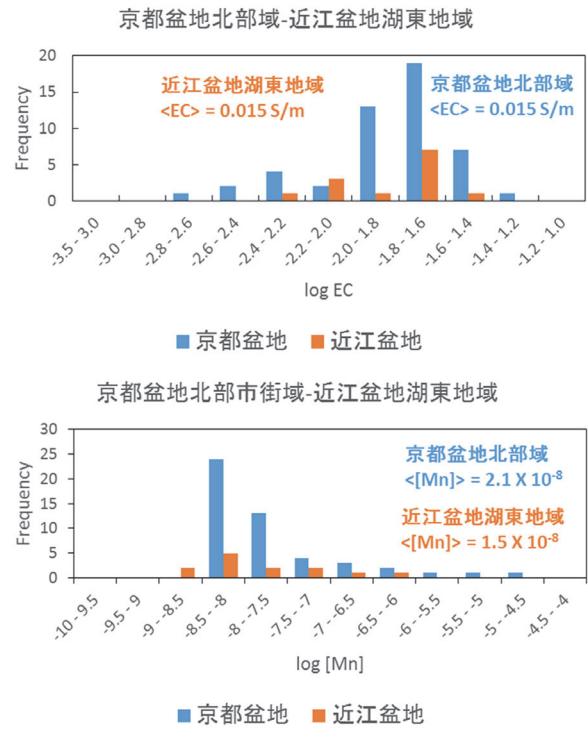


図3. 京都盆地北部域と近江盆地湖東地域の地下水における導電率とマンガニ濃度の比較
EC: 導電率 [S m^{-1}], 濃度 [Mn] の単位: mol dm^{-3} .

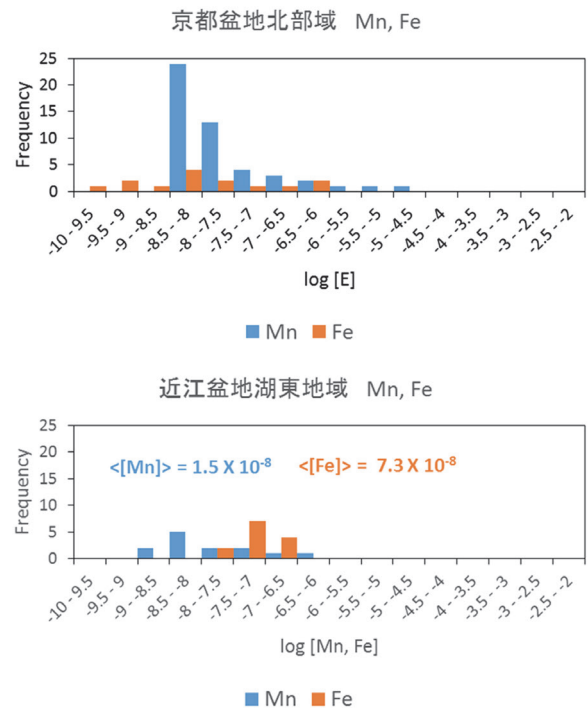


図4. 京都盆地北部域と近江盆地湖東地域の地下水におけるマンガニと鉄の濃度の比較
濃度 [Mn, Fe] の単位: mol dm^{-3} .

に比べて鉄濃度が高い傾向が見られる。

3.3. 鉄と有機物との相関

自然界の鉄元素は大気中の酸素により3価に酸化され、水に不溶な酸化物となる傾向が高い。このため、雨水や表流水が浸透した深度の浅い地下水では、鉄濃度は低く抑えられると考えられる。一方、海洋中で指摘されているように¹¹⁾、有機物との錯生成などにより、有機態の鉄化合物として可溶化されることも考えられる。

有機物量の指標の一つとしてCODが用いられる。CODは、強い酸化剤である過マンガン酸カリウムにより酸化される、還元性物質の濃度を示す。水中の鉄(II)イオンなども還元性であるため、必ずしも有機物濃度と一致するとは限らないが、一般的には有機物量を示すと捉えられる場合が多い。

近江盆地湖東地域の地下水中の鉄が有機物との錯生成による可溶化の影響を受けているかを検討するため、鉄濃度とCODの相関を調べた。図5に2成分間の濃度を対数で比較した結果を示す。図5では、CODの酸素要求量[mg O₂ dm⁻³]を有機態炭素濃度[mol C dm⁻³]に換算し、[C]として示した。この換算では、有機態炭素Cと酸素O₂が1:1で反応して二酸化炭素CO₂を生成することを仮定した。また、無機態炭素である炭酸水素イオンの濃度[HCO₃⁻]との相関について

もあわせて調べた。図中の斜線は比較した2成分の濃度が等しくなる場所を示し、点が斜線から縦横に離れる程、2成分の濃度差が大きいことを示す。図5の灰色の4点は、近江八幡市にある西の湖の南3km四方に囲まれた範囲で採水された湧水である。黄色の1点は、井戸深度約100mの深層の地下水である。これらは他の湧水や浅層の井水と区別して記した。

無機態炭素:有機態炭素:鉄の濃度比は、モル濃度の単位で、おおよそ10000:100:1であった。鉄に対して過剰に有機物が存在し、鉄を可溶化する作用を示す可能性があると思われる。有機態炭素と鉄の濃度の対数の間に、2本の直線的な関係があると推定された。どちらの直線も、有機物が多い程、鉄濃度が高くなる傾向を示す。図5の灰色の点と黄色の点が有機態炭素濃度の低濃度側で直線的な相関を示している。これらの試料水は湖岸に近い三角州地形の辺りで採水されている。琵琶湖周辺の三角州型地下水は鉄分に富むことが知られており⁵⁾、それを反映しているのではないかと推測している。一方、有機態炭素濃度の高濃度側で直線的な相関を示す試料水では、扇状地の上流側で、有機物、鉄共に濃度が高い傾向が見られた。このことから、地下水の流下に伴い有機物が分解、無機化されると同時に、鉄も酸化されて、鉄の溶存態濃度が低下するのではないかと推測している。

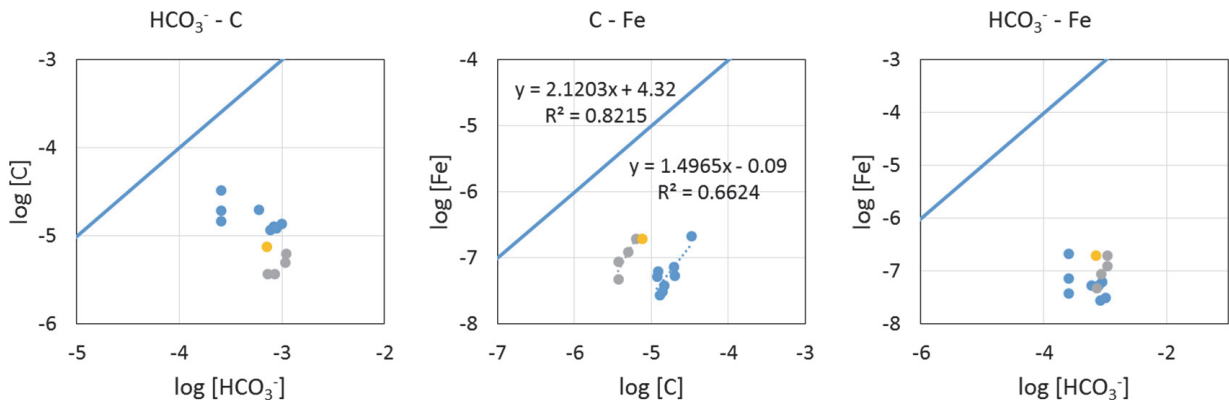


図5. 近江盆地湖東地域の地下水中の炭酸水素イオン、有機態炭素、および鉄の濃度比較
有機態炭素CはCODを換算、濃度[HCO₃⁻, C, Fe]の単位: mol dm⁻³。斜線: 等濃度線。灰色の4点: 近江八幡市にある西の湖の南3km四方に囲まれた範囲で採水された湧水、黄色の1点: 井戸深度約100mの深層の地下水。

4. まとめ

京都盆地北部域の地下水の特徴として、次のことが挙げられる。1. MgがCaと同程度存在しており、Mg濃度が高めである。2. Mg, Sr, 導電率で相互に相関が見られる。3. 盆地辺縁部にMn濃度の高い地下水があり、丹波帯の地質の影響を受けていることが示唆される。

近江盆地湖東地域の地下水の特徴として、次のことが挙げられる。1. FeがMnに比して高い傾向がある。2. FeとCODの相関が見られ、有機物によるFeの可溶化の可能性が示唆される。

謝辞

ICP-AES法での元素分析のため、京都大学化学研究所・水圏環境解析化学研究領域・宗林研究室の装置を利用させていただいた。また、実験に使用した試薬と器具に関し、令和2年度京都大学化学研究所分野選択型共同研究・現象解析分野萌芽的研究・課題番号2020-58の研究助成金の恩恵を受けた。ここに記して、感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 日本地下水学会・井田徹治, 「見えない巨大水脈 地下水の科学」, 講談社, 2009, pp. 18-36.
- 2) 向井浩, “化学成分から見た京都市街域の地下水”, 海洋化学研究, 2008, 21 (1), 15-19.
- 3) 向井浩・治田隆宏・田中里志, “井水の化学成分に基づく京都盆地北部市街域の地下水系の解析”, 地球化学, 2009, 43 (2), 45-57.
- 4) 向井浩, “京都盆地の地下水流動状況”, 環境技術, 2017, 46 (5), 20-25.
- 5) 小林正雄, “名水を訪ねて (29) 滋賀県の名水”, 地下水学会誌, 1995, 37 (2), 143-152.
- 6) 中村公人・内田明宏・勝山正則・吉岡有美・小杉賢一朗, “名水を訪ねて (110) 滋賀県の名水” 地下水学会誌, 2015, 57 (3), 345-361.
- 7) 国土交通省, 水文水質データベース, <http://www1.river.go.jp/>.
- 8) 環境省, 滋賀県の代表的な湧水, <https://www.env.go.jp/water/yusui/result/sub4-2/PRE25-4-2.html>.
- 9) 日本分析化学会北海道支部編, 「水の分析 第5版」, 2005, 化学同人, pp. 186-191, pp. 290-296.
- 10) 石田志朗, 京都府レッドデータブック 2015, http://www.pref.kyoto.jp/kankyo/rdb/geo/soil_g.html.
- 11) 西村雅吉, 「環境化学 改訂版」, 2003, 裳華房, pp. 50-52.