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

向 井 浩*·治 田 隆 宏*·**·田 中 里 志* (2008年3月11日受付, 2009年3月3日受理)

The analysis of the groundwater system in the urban district of the northern Kyoto Basin based on chemical components in well water samples

Hiroshi Mukai*, Takahiro Haruta*, ** and Satoshi Tanaka*

- * Faculty of Education, Kyoto University of Education 1 Fukakusa-Fujinomori-cho, Fushimi-ku, Kyoto 612-8522, Japan
- ** Present address: Miyazaki Prefectural Nobeoka Totoro School for the Deaf 5-2085 Totoro-cho, Nobeoka-shi, Miyazaki 889-0513, Japan

Twenty-nine well waters obtained from the urban district of the northern Kyoto Basin were analyzed to determine four physical and two chemical parameters, and seven major and one minor components. Correlations among the major components suggest that they were generally originated from aerosol and soil. Shallow groundwater in the urban area was polluted with nitrate mainly because of the infiltration of surface water. Based on the geochemical characteristics, such as total ion concentrations, the concentrations of chloride and nitrate, geological settings of the wells, and compositional differences in major ions, the twenty-nine well waters were classified into four categories, i.e., anthropogenically contaminated waters in the urban area, deep well waters in the urban area, waters in the hilly area, and waters in the suburb areas. Two paths of groundwater flow toward the south in the urban area were inferred, judging from the similarity in water chemistry elucidated through concentration correlation matrix and pattern recognition methods. One of the flowing paths runs along the Kamo River and the other runs in the west of the previous path. The groundwaters flowing through the two paths would be mixed in an underlying thick gravel stratum.

Key words: Groundwater, Kyoto Basin, Urban District, Chemical Component, Concentration Correlation, Nitrate Pollution

1. はじめに

京都盆地は、東西約10 km, 南北約40 km の細長い 内陸盆地である(地下水要覧編集委員会, 1988)。盆 地を囲む周辺山地は、中・古生層の堆積岩である丹波

* 京都教育大学教育学部

〒612-8522 京都府京都市伏見区深草藤森町1

** 現在, 宮崎県立延岡ととろ聴覚支援学校

〒889-0513 宮崎県延岡市土々呂町5丁目2085

帯とこれに貫入する花崗岩などから成り(山口,1980;宮島,1986),これらが盆地の底となる基盤岩を形成している。この凹地状の基盤岩の上に,第四紀更新世の湖成・海成堆積物である大阪層群(洪積層)が堆積している。大阪層群は盆地辺縁部では丘陵地を成している(宮島,1986;地下水要覧編集委員会,1988)。大阪層群を薄く覆う形で,後期更新世〜完新世の扇状地成・河川成堆積物(沖積層)が,最上部の被覆層として分布し、盆地の大部分を占める低地帯を形成して

いる(土質工学会関西支部,1992;横山,1974)。基盤岩と大阪層群の境界は、盆地中央部旧巨椋池付近の低湿地帯に位置する最深部で約700 m 地下にあると推定されている(谷口,1992)。また、大阪層群とそれを被覆する地層の境界は、厳密に引くことは容易ではないが、被覆層が最も厚く堆積した盆地中央において地下30 m 程度の深度にあり(田村ほか,1981;谷口,1992)、盆地縁辺では急激に浅くなる(池田・石田,1972;谷口,1992)。大阪層群は礫・砂・粘土層とそれらの互層からなり(土質工学会関西支部,1992;横山,1974)、被覆堆積層は泥・砂・礫層で構成されている(藤原,1982)。これらの砂・礫層は良好な帯水層となり、京都盆地の地下水盆を形成している。

京都盆地を流れる主要河川として, 北西から流下す る桂川、北東からの桂川支川である鴨川、東からの宇 治川、南からの木津川がある。これらの河川は盆地中 央部に集まり、盆地中央西端にある南北の男山と天王 山に挟まれた三川合流地点から淀川として盆地外へ流 れ出る。京都水盆の貯水量は, 隣県の琵琶湖の貯水量 27.5 km³に匹敵する21.1 km³と見積もられ(谷口, 1992), 京都水盆は豊富な水資源を有している。宇治 川より北の盆地北部域には、人口145万人超の大都市 である京都市がある。京都市では、琵琶湖疎水を利用 した上水道が整備され, 飲料水, 生活用水としての地 下水利用は殆どない。しかし, 市の北西と西部での繊 維・染色業、南東部での酒造業、および南西部の工業 地区においては、産業用として多くの地下水が利用さ れている (堀池, 1996)。また、盆地南部域の木津川 周辺においては、現在でも家庭用、工業用の上水道と して豊富な地下水を用いる場合が多い(谷口, 1992)。 京都盆地の地下水の水質を調査, 研究した例は多い とはいえない。国土交通省土地・水資源局国土調査課 (2008; 2002) は1962年以降の調査報告を公表して おり、水質上の特徴を簡潔に記している。また、京都 市環境局環境企画部環境指導課(2008)は水質汚濁 防止法に基づく常時監視の結果を公表している。盆地 中央部以南の伏見区および木津川周辺部の地下水につ いての研究報告は比較的多い。伏見区は醸造用に地下 水を利用しているため, 地下水の化学成分分析が幾度 かなされており、松原(1929a; 1929b)、堀池(1983; 1993) の報告がある。また、木津川周辺部において は、谷口(1992)がその利用状況と水質を報告して いる。一方、鴨川を中心とした京都市市街部の地下水 の水質については、上水が地下水から琵琶湖疎水へと

転換され、生活用水としての地下水利用が減少したこともあってか、沖野ほか(1933)の研究以降、堀池(1994; 1996)が名水を調べた他に研究報告が見られない。

京都盆地市街域の地下水水質の状況を把握し整理することは、市街域での地下水利用を考える上で、また、都市化による地下水の水質変化の実態や汚染物質等の残存状況を知る上で、重要性を増しているといえる。加えて、下流の京都市南部地域、さらに大阪方面へと流下する地下水系への影響を考えると、本研究対象地域の地下水系の水質を理解することは有益であると思われる。

現在、公共水道水への転換により、市街域で井戸から地下水試料を得ることは容易でない。しかし、京都市内の神社仏閣においては、名水として井水が保全され、飲用も可能な水として地下水を提供しているところも多い。こうした地下水は、管理・保全状況が良い、採水が容易である、市街中心部から山間部まで分布域が広い、浅層から深層まで多様な深度から汲み上げられているといった特徴があり、地下水の調査に適していると考えられる。本研究では、京都盆地の市街部およびその周辺に存在する計29地点の井水を採取し、これらの地下水に対して、14項目の水質分析を行なった。その結果に基づいて、京都盆地北部市街域の地下水水質の特徴を整理し、成分組成の相関関係や市街域の地下水の流動についての解析を行った。

2. 実験方法

29試料全ての採水を、1994年12月20日から25日の6日間で行った。京都市水道水を京都市伏見区内で採水し、地下水との比較のため同様の分析を行った。採水地点をFig. 1に示す。試料水にはNos. 1~30までの試料番号を付けた(Table 1)。井戸深度は、管理者への聞き取りにより調べた。

分析項目と分析方法は次の通りである。分析方法は, JIS K 0101 (日本工業標準調査会, 1991) に準拠し, 日本分析化学会北海道支部 (1994) がまとめた分析方法を参照した。

温度(ガラス製棒状温度計),pH(堀場製作所製コンパクトpHメータ B-112),および伝導率(堀場製作所製コンパクト導電率計 B-173)の3項目を,採水時に現場で測定した。pHメータはフタル酸塩pH標準液と中性りん酸塩pH標準液で校正を行った。導電率計は塩化カリウム標準液で校正を行い,25°Cにお

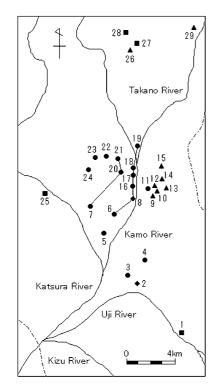


Fig. 1 Locations of sampling wells in the northern region of the Kyoto Basin. Symbols show the categories of water chemistry; ▲: type I; ●: type II; ◆: type III; ■: type IV. Attached numbers indicate the number of sample water shown in Table 1. Solid lines connect the wells giving similarity in water chemistry.

ける伝導率の値に換算した。

その他11項目の分析を、2Lポリエチレン瓶に採水した試料を用いて、実験室で行った。試料の前処理としての酸の添加やろ過は行わず、採水した試料をそのまま分析に用いた。

全蒸発残留物 (TS) は、試料水200 mL を105°C で蒸発乾固させ、残留物を秤量することで求めた。カルシウムイオン (Ca²+)、マグネシウムイオン (Mg²+)をフレーム原子吸光法 (日立製作所製308形デジタル2波長原子吸光光度計)で、ナトリウムイオン (Na+)、カリウムイオン (K+)をフレーム光度法 (同原子吸光光度計)で、いずれも検量線法により定量した。カルシウムイオンとマグネシウムイオンの定量においては、ケイ酸、アルミニウムによる化学的干渉を抑制するため酸化ランタンを添加して測定した。全硬度を、フレーム原子吸光法で得られたカルシウムイオンとマグネシウムイオンの容量モル濃度の和を炭酸

カルシウム濃度に換算して得た。炭酸水素イオン (HCO_3^-) を、 10 mmol L^-1 硫酸による滴定で得られた酸消費量 (pH 4.8) を炭酸水素イオンの濃度に換算して求めた。遊離炭酸 (CO_2) を、炭酸水素イオン濃度とpHから平衡計算で算出した。塩化物イオン (CI^-) と硫酸イオン (SO_4^{2-}) を、それぞれチオシアン酸水銀 (II) 法とクロム酸バリウム法を用いた吸光光度法(島津製作所製紫外可視分光光度計 UV-160 A)により定量した。硝酸イオン (NO_3^-) の定量には、 $Aoki\ et\ al.\ (1997)$ の気相化学発光検出によるフローインジェクション分析法を用いた。

3. 結果

3.1 分析値の検証

分析を行った8種類のイオン(ナトリウムイオン, カリウムイオン,マグネシウムイオン,カルシウムイ オン,炭酸水素イオン,硫酸イオン,塩化物イオン, および硝酸イオン)の当量濃度を用いて,分析値 (Table 1)の妥当性について検討した。

まず、水溶液の電気的中性則に基づき、正負イオンの電荷均衡を調べた。イオバランスを示す% difference を次式により算出し、この値に基づく検定(American Public Health Association *et al.*, 2005)を行った。

% difference =
$$100 \times \frac{\sum [Cation] - \sum [Anion]}{\sum [Cation] + \sum [Anion]}$$

ここで、 Σ [Cation] は陽イオンの当量濃度の総和、 Σ [Anion] は陰イオンのそれを示す。イオンバラン スの許容範囲は、 Σ [Anion] が $0\sim3.0$ meg L^{-1} で、 Σ [Cation] と Σ [Anion] の差(Σ [Cation] - Σ [Anion]) $\sharp \pm 0.2 \text{ meq L}^{-1}, \quad \Sigma \text{ [Anion]} \quad \sharp 3.0 \sim 10.0 \text{ meq}$ L⁻¹で、% difference が±2%である。この許容範囲 を超えたのは、Nos. 5, 26の2つであった。これら2試 料の大きな誤差は硫酸イオン濃度の定量誤差が原因と 考えた。クロム酸イオンの吸光度を用いる硫酸イオン の定量方法は、沈殿として除かれるべきクロム酸バリ ウムの溶解度が十分に小さくない上に, 硫酸イオンと クロム酸イオンを定量的に交換させることが大変難し く、正確に定量するには大きな困難を伴うことが知ら れている (三宅・北野、1976)。よって、Nos. 5, 26 の硫酸イオンの分析値は結果から除外した。陽イオン と陰イオンの当量濃度の総和 (Σ [Cation] と Σ [Anion]) の相関図を Fig. 2に示す。

Table 1 Analytical results of well water samples obtained in the northern region of the Kyoto Basin.

Continue with the continue w	No.	Name of water	Temp.	Hd	×	SI	CO_2	Hardness	Ca^{2+}	${ m Mg}^{2+}$	Na+	K^{+}	HCO3-	CI	$\mathrm{SO_4}^{2-}$	NO ₃	Σ[Cation]	$\Sigma[Anion]$	Depth
Conference 12 4.7 1.8 4.9 1.2 4.9 1.2 4.9 1.2 4.9 1.2 4.9 1.2 4.9 1.2 4.9 1.2 4.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1			ပ		mSm ⁻¹	${ m mg}{ m L}^{\text{-1}}$	mg L-1	mg L ⁻¹	${\rm mgL^{-1}}$	mg L-1	${\rm mg}{\rm L}^{\text{-1}}$	${ m mg}{ m L}^{\text{-1}}$	${\rm mg}{\rm L}^{\text{-1}}$	${ m mg}{ m L}^{\text{-1}}$	${ m mgL^{-1}}$	${\rm mgL^{-1}}$	meq L-1	${ m meq}{ m L}^{-1}$	ш
Sumanicasani 151 64 382 120 175 748 287 978 187 187 187 187 187 187 187 187 187 1	П	Kirihara-sui	12.0	7.3	14.7	70	3.3	44.9	12.3	3.49	7.31	1.93	41.2	10.8	9.63	0.527	1.268	1.189	1
Simplication: I 12 64 282 220 175 748 208 535 185 540 275 676 275 686 286 846 282 2430 Edgingly-spin like in the interpretation of t	2	Goko-sui	14.1	6.9	16.8	130	9.5	38.7	9.38	3.72	12.7	3.29	47.4	4.65	19.1	1.65	1.411	1.332	150
Projection of the standard subgrammental problems of the standard subgrammental problems and subgrammental	3	Shiragiku-sui	15.2	6.4	28.2	220	17.5	74.8	20.8	5.58	18.5	5.02	27.5	9.69	8.60	7.88	2.430	2.438	58
Misunica-minolanisati 9, 2, 2, 2, 12, 10, 26, 2, 41, 51, 41, 51, 41, 51, 51, 51, 51, 51, 51, 51, 51, 51, 5	4	Fuji-no-mizu	11.9	6.3		140	13.5	40.3	10.0	3.74	14.9	3.88	16.8	17.6	5.14	37.7	1.554	1.486	80
Mythamulak-tamiyesaii 90 7.3 - 6 10. 173 4.0 124 18. 18. 18. 18. 18. 18. 18. 18. 18. 18.	5	Suzuri-no-mizu	9.2	6.2	22.8	170	26.2	65.7	17.9	5.12	18.5	4.43	26.0	15.6		14.1	2.233	1	40
Assilication-injugacing and includency of the control of t	9	Mitsunaka-tanjo-sui	0.6	7.3		160	4.7	75.4	18.6	7.03	15.6	1.24	58.0	15.0	20.7	17.8	2.217	2.092	40
Owner-orbitisti 144 62 - 80 36 58 98 98 61 63 88 98 64 67 98 30 89 10 60 63 48 60	7	Nyakuichi-jinjya-jingusui	14.1	6.5	23.6	100	17.8	44.6	12.2	3.46	13.5	6.23	35.1	14.2	27.0	5.27	1.640	1.623	20
Octoon-notationic land language languag	8	Amenomana-i	14.4	6.2		80	30.8	36.2	9.58	3.00	8.90	1.67	30.5	9.65	13.3	1.77	1.155	1.078	100
Assignmentation 8.0 6.7 6.0 6.4 6.0 6.4 1.18 7.2 6.9 1.7 6.0 6.4 6.0 6.4 1.10 1.0	6	Otowa-no-taki	12.2	8.9	2.8	20	8.0	5.10	0.53	0.92	2.16	0.50	3.1	2.83	4.38	2.09	0.209	0.256	•
Cion-shinani 75 6.2 15.0 11.0 6.0 6.9 6.9 6.0 <	10	kagami-sui	8.0	6.7	5.0	90	4.4	90.9	0.48	1.18	7.22	0.94	13.7	4.51	2.49	0.023	0.459	0.404	•
Vositi-nition 10 6.8 3.1 3.0 1.5 5.74 0.73 0.0 4.8 4.1 4.0 6.7 4.0	11	Gion-shinsui	7.5	6.2	15.0	110	17.0	29.6	5.99	3.58	15.1	3.01	16.8	18.5	11.1	15.9	1.327	1.285	06
Asahirsent 60 64 57 47 40 15 42 62 62 62 63 64 65 65 62 64 65 62 62 64 64 65 64 64 65 64 64 64 64 64 64 64 64 64 64 64 64 64	12	Yoshi-mizu	10.0	8.9	3.1	30	1.5	5.74	0.73	0.95	3.01	0.43	6.1	4.30	4.49	0.775	0.257	0.327	•
Natzaraj-ino-shinani 5.1 70 5.4 6.0 1.7 11.8 2.4 1.6 6.8 1.8 6.8 6.8 10.7 4.4 19.1 4.1 1.8 1.8 0.50 Reage-sui 14.9 5.7 4.7 4.0 19.5 8.6 0.9 15.1 1.8 2.4 1.6 0.8 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0	13	Asahi-sen	0.9	6.9	3.7	40	1.5	4.26	0.23	06.0	4.56	0.40	7.6	2.72	3.14	0.527	0.294	0.275	
Ronge-suit 149 5.7 4.7 40 165 6.4 140 6.4 160 6.4 160 6.4 160 6.4 160 6.4 160 6.4 160 6.4 160 160 172 160 886 6.0 17.1 180 17.2 100 886 15.2 17.2 180 160 17.2 180 17.2 17.2 180 17.2 180 18.4 9.0 11.2 3.4 36.7 18.4 9.0 11.1 18.4 9.0 11.2 18.4 18.4 18.4 9.0 11.2 18.4 36.7 18.4 36.7 18.4 36.7 18.4 36.7 18.4 36.7 18.4 36.7 18.4 36.7 18.4 36.7 18.4 36.7 18.4 36.7 18.4 36.7 18.4 36.7 18.4 36.7 18.4 36.7 18.4 36.7 18.4 36.7 36.7 36.8 36.2	14	Nanzen-ji-no-shinsui	5.1	7.0	5.4	09	1.7	11.8	2.48	1.36	5.68	0.88	10.7	4.41	9.14	1.84	0.505	0.520	
Nishiki-no-mizu 168 60 172 100 586 509 151 320 120 282 367 151 184 970 1611 Shimogory-kosui 171 68 178 178 110 93 579 178 328 115 344 367 167 199 167 174 Shimogory-kosui 171 68 178 178 180 180 180 180 180 180 180 180 180 18	15	Renge-sui	14.9	5.7	4.7	40	19.5	7.65	0.77	1.40	5.49	1.62	6.1	7.04	1.08	1.47	0.434	0.345	
Some-indicationary (a) (a) (a) (a) (a) (a) (a) (a) (a) (b) (b) (a) (a) (a) (a) (a) (a) (a) (a) (a) (a	16	Nishiki-no-mizu	16.8	0.9	17.2	100	58.6	6.05	15.1	3.20	12.0	2.82	36.7	15.1	18.4	9.70	1.611	1.567	33
Mitarai-sui [6.7] 6.9 16.6 12.9 13.0 8.0 5.0.7 15.3 5.08 10.5 3.1 5.0 1.5 1.5 5.0 1.5 1.5 1.5 1.5 1.5 1.5 1.5 1.5 1.5 1.5	17	Shimogoryo-kosui	17.1	8.9	17.8	110	9.3	57.9	17.8	3.25	11.5	3.44	36.7	16.7	19.9	10.1	1.744	1.650	∞
Mitarai-sui 16.7 6,6 22.9 130 18.4 70.0 20.4 4.64 14.1 3.45 45.8 16.4 24.8 19.6 21.0 2.10 Shigeno-i 13.8 6,9 27.1 150 8.6 67.7 18.5 5.2 18.8 7.2 42.8 15.0 42.8 18.9 2.3 2.3 2.3 2.3 2.3 2.3 2.3 2.3 2.3 2.3	18	Some-i	16.1	6.9	16.6	120	8.0	50.7	15.3	3.08	10.5	3.12	39.7	16.2	16.8	66.9	1.553	1.570	20
Shigeno-i 13.8 6.9 27.1 150 8.6 67.7 18.5 5.22 18.8 7.23 4.28 21.8 23.7 3.58 2.35 2.35 2.35 2.35 2.35 2.35 2.35 2.35	19	Mitarai-sui	16.7	9.9	22.9	130	18.4	70.0	20.4	4.64	14.1	3.45	45.8	16.4	24.8	19.6	2.101	2.046	15
Asuka-i 19.0 6.6 26.9 120 19.6 59.4 16.5 4.1 25.9 6.88 48.9 22.0 28.3 19.3 2.489 Somedono-i 15.8 5.9 35.9 220 95.4 78.7 21.9 5.87 28.8 15.6 47.4 35.9 27.0 28.3 19.3 2.489 Tenman-gu-no-ido 17.9 5.8 22.8 130 65.8 32.6 10.2 17.3 23.7 7.31 26.0 28.3 15.7 24.6 1869 Matsuo-no-Kame-no-i 11.1 6.5 17.6 12.0 35.5 75.7 17.6 77.8 17.8 17.8 17.8 27.0 27.9 27.9 17.9 17.9 Ikitsugi-no-mizu 12.8 4.0 30 0.3 16.4 17.8 18.0 17.8 17.8 17.8 17.8 17.8 17.8 17.8 17.8	20	Shigeno-i	13.8	6.9	27.1	150	9.8	67.7	18.5	5.22	18.8	7.23	42.8	21.8	23.7	32.8	2.355	2.338	09
Somedono-i 15.8 5.9 5.5 220 95.4 78.7 21.9 5.87 28.8 15.6 47.4 55.9 34.7 35.8 3.28 3.28 3.28 Temman-gu-no-ido 17.9 5.8 22.8 130 65.8 32.6 10.2 1.73 23.7 7.31 26.0 28.3 15.7 24.6 1.869 1.869 Temman-gu-no-ido 17.9 5.8 22.8 130 65.8 13.6 65.3 13.4 7.78 14.7 2.60 53.5 29.0 9.19 10.4 2.015 21.8 21.8 21.8 21.8 21.8 21.8 21.8 21.8	21	Asuka-i	19.0	9.9	26.9	120	19.6	59.4	16.5	4.41	25.9	88.9	48.9	22.0	28.3	19.3	2.489	2.322	30
Temman-gu-no-ido 17.9 5.8 22.8 130 65.8 32.6 10.2 17.3 23.7 7.31 26.0 28.3 15.7 24.6 1869 Itoku-sui 12.2 6.8 22.8 150 13.6 65.3 13.4 7.78 14.7 2.60 53.5 29.0 9.19 10.4 2.015 Matsuo-no-Kame-no-i 11.1 6.5 17.6 120 35.5 75.7 17.6 7.78 14.7 2.60 53.5 29.0 9.19 10.4 2.015 Inochi-no-mizu 12.8 7.8 4.0 30 0.3 16.4 3.59 1.82 1.75 0.34 12.2 2.79 2.70 0.35 1.779 Kibune-jinjya-shinsui 11.8 8.8 21.3 150 0.3 10.8 40.0 1.85 4.71 0.63 10.69 3.16 14.9 12.6 2.30 Odoro-no-Shinizu 10.0 6.4 3.6 - 4.9 12.6 3.26 1.29 2.35 1.11 7.6 1.24 18.6 1.24 18.6 1.38 13.7	22	Somedono-i	15.8	5.9	35.9	220	95.4	78.7	21.9	5.87	28.8	15.6	47.4	35.9	34.7	36.8	3.228	3.106	
Itokususui 12.2 6.8 23 15.0 13.6 65.3 13.4 7.78 14.7 2.60 53.5 29.0 9.19 10.4 2015 Matsuc-no-Kame-no-indexino-mizu 11.1 6.5 17.6 12.7 17.6 7.76 5.84 0.32 70.3 2.72 2.06 0.153 1.79 Innochi-no-mizu 12.8 4.0 30 0.3 16.4 3.58 1.17 2.11 65.7 4.68 5.52 3.03 1.79 Kibume-jinjya-shinsui 11.8 8.8 21.3 150 0.3 10.8 4.0 1.85 4.17 2.11 65.7 4.68 5.52 3.03 1.478 Oboro-no-Shimizu 10.0 6.4 3.6 2.6 1.09 2.37 1.11 7.6 5.37 2.43 0.004 0.384 Oboro-no-Shimizu 10.0 6.4 3.6 1.2 1.2 1.11 7.6 5.37 2.43 0.004 0.384	23	Tenman-gu-no-ido	17.9	5.8	22.8	130	8:59	32.6	10.2	1.73	23.7	7.31	26.0	28.3	15.7	24.6	1.869	1.948	20
Matsuc-no-Kame-no-i 11.1 6.5 17.6 12.0 5.84 0.35 7.7 7.76 5.84 0.32 7.3 2.72 2.75 0.153 1.779 Incochi-no-mizu 12.8 7.8 4.0 3.5 16.4 3.59 1.82 1.75 0.34 12.2 2.79 - 0.004 0.414 Ribune-jiniya-shinsui 11.8 8.8 21.3 150 0.3 1.85 4.71 0.63 1.81 4.71 1.81 7.6 5.37 1.49 1.26 2.36 Oboro-no-Shimizu 10.0 6.4 3.6 - 4.9 1.26 1.79 2.37 1.11 7.6 5.37 2.43 0.004 0.384 City water in Kyoto 7.8 7.8 1.29 2.35 2.37 1.11 7.6 5.37 1.86 1.08 1.38	24	Itoku-sui	12.2	8.9	23	150	13.6	65.3	13.4	7.78	14.7	2.60	53.5	29.0	9.19	10.4	2.015	2.054	
Incohino-mizu 12.8 7.8 4.0 30 0.3 1.81 1.82 1.75 0.34 12.2 2.79 - 0.004 0.414 Ikitsugi-no-mizu 7.0 8.3 14.2 90 0.5 62.1 19.0 3.58 4.17 2.11 65.7 4.68 5.52 3.03 1.478 Kibune-jiniya-shinsui 11.8 8.8 21.3 150 0.3 10.8 40.0 1.85 4.71 0.63 10.9 3.16 14.9 1.26 2.36 1.11 7.6 5.37 2.43 0.004 0.384 Oboro-no-Shimizu 10.0 6.4 3.6 - 4.9 12.6 1.29 2.37 1.11 7.6 5.37 2.43 0.004 0.384 City water in Kyoto 7.8 14.4 90 0.8 42.1 12.9 2.33 2.35 12.4 18.6 1.08 1.337	25	Matsuo-no-Kame-no-i	11.1	6.5	17.6	120	35.5	75.7	17.6	7.76	5.84	0.32	70.3	2.72	22.6	0.153	1.779	1.702	
Ikibune-jiniya-shimizu 1.0 8.3 1.4 90 0.5 62.1 1.9 3.58 4.17 2.11 65.7 4.68 5.52 3.03 1.478 Kibune-jiniya-shimizu 11.8 8.8 21.3 150 0.3 108 4.0 1.85 4.71 0.63 106.9 3.16 14.9 1.26 3.26 1.09 2.37 1.11 7.6 5.37 2.43 0.004 0.384 City water in Kyoto 7.8 7.8 14.4 90 0.8 42.1 12.9 2.43 9.93 2.38 32.1 12.4 18.6 1.08 1.337	26	Inochi-no-mizu	12.8	7.8	4.0	30	0.3	16.4	3.59	1.82	1.75	0.34	12.2	2.79		0.004	0.414	1	٠
Kibune-jiniya-shinsui 11.8 8.8 21.3 150 0.3 108 40.0 1.85 4.71 0.63 106.9 3.16 14.9 1.26 2.369 Oboro-no-Shimizu 10.0 6.4 3.6 - 4.9 12.6 3.26 1.09 2.37 1.11 7.6 5.37 2.43 0.004 0.384 City water in Kyoto 7.8 7.8 14.4 90 0.8 42.1 12.9 2.43 9.93 2.38 32.1 12.4 18.6 1.08 1.337	27	Ikitsugi-no-mizu	7.0	8.3	14.2	06	0.5	62.1	19.0	3.58	4.17	2.11	65.7	4.68	5.52	3.03	1.478	1.373	1
Oboro-no-Shimizu 10.0 6.4 3.6 - 4.9 12.6 3.26 1.09 2.37 1.11 7.6 5.37 2.43 0.004 City water in Kyoto 7.8 7.8 14.4 90 0.8 42.1 12.9 2.43 9.93 2.38 32.1 12.4 18.6 1.08	28	Kibune-jinjya-shinsui	11.8	8.8	21.3	150	0.3	108	40.0	1.85	4.71	0.63	106.9	3.16	14.9	1.26	2.369	2.172	•
City water in Kyoto 7.8 7.8 14.4 90 0.8 42.1 12.9 2.43 9.93 2.38 32.1 12.4 18.6 1.08	29	Oboro-no-Shimizu	10.0	6.4	3.6		4.9	12.6	3.26	1.09	2.37	1.11	9.7	5.37	2.43	0.004	0.384	0.327	1
	30	City water in Kyoto	7.8	7.8	14.4	06	8.0	42.1	12.9	2.43	9.93	2.38	32.1	12.4	18.6	1.08	1.337	1.281	

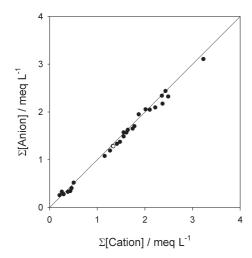


Fig. 2 Relationship between sums of total equivalent concentration of cations and anions. An open circle shows supplied water by Kyoto City.

その他に、イオンの当量濃度から得られる伝導率の理論値(κ_{calc})と実測の伝導率(κ)の比(κ_{calc}/κ)が、 $0.8 \sim 1.2$ の範囲を超えた κ の分析値(Nos. 4, 6, 8)を、結果から除外した(鶴巻、1998)。また、イオンの濃度の総和と全蒸発残留物(TS)の値が大きく矛盾した、No. 29の TS の分析値も、結果から除外した。

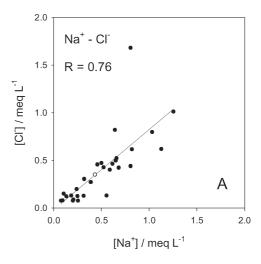
3.2 成分間の相関とトリリニアダイアグラム

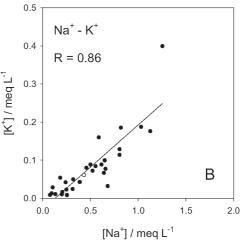
2つの測定項目間の相関係数を全ての項目間で算出し、相関関係を調べた。相関関係の有無の判定では、母相関係数に関する検定を行った。相関関係を認めたいずれの場合でも、危険率0.002のもとで相関関係が有意であることを確認した。

Fig. 3に示されるように、ナトリウムイオン-塩化物イオンとナトリウムイオン-カリウムイオンの相関係数はそれぞれ0.76と0.86で、カリウムイオン-塩化物イオンの相関係数は0.66であった。これら3種類のイオンの濃度間に、明確な相関関係が認められることから、これらのイオン濃度には平均的な一定の比があると考えられる。個々の試料について当量濃度の比を求め、その幾何平均値を算出した結果、次の当量濃度の比を得た。

 $[Na^+]:[K^+]:[Cl^-]=1:0.13:0.72$

カルシウムイオン-炭酸水素イオンの相関係数は, 0.88であった。当量濃度比の幾何平均値として次の値 が得られた。





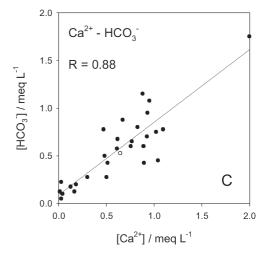
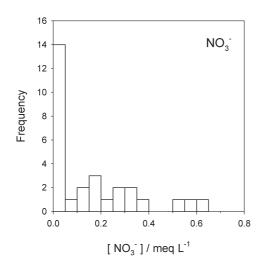


Fig. 3 Correlations between chemical components;
A: equivalent concentrations of sodium and chloride ions; B: equivalent concentrations of sodium and potassium ions; C: equivalent concentrations of calcium and bicarbonate ions. Open circles show supplied water by Kyoto City.

 $[Ca^{2+}]:[HCO_3^{-}]=1:1.15$

硝酸イオンの頻度分布と、硝酸イオンと塩化物イオンの濃度相関を Fig. 4に示す。硝酸イオンと塩化物イオンは、いずれも人為的影響により濃度が高くなる成分である。頻度分布グラフから、硝酸イオン濃度の低い井水は29試料の半数程度で、硝酸イオン濃度の高い井水も多く存在していることがわかる。永井(1991)、鶴巻(1992)により、農村地帯で施肥等の影響による硝酸態窒素の、浅層地下水への無機汚染が報告されている。本研究では、下水道の整備された都市域の地下水においても硝酸塩が多いことが確認された。ただし、いずれの試料も水道法の基準値である10 $mg-NL^{-1}$ (0.71 $meqL^{-1}$) 未満であった。



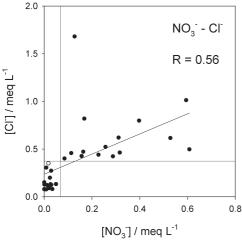


Fig. 4 Histogram of nitrate concentrations (above) and relationship between concentrations of nitrate and chloride ions (below). An open circle shows supplied water by Kyoto City.

硝酸イオン-塩化物イオンの相関係数は0.56で,Fig. 4の濃度相関図に見られるように,弱い相関関係が認められた。また,濃度相関図から見て取れるように,硝酸イオンと塩化物イオンが共に少ない試料($[NO_3^-]$ $< 0.06 \,\mathrm{meq}\,\mathrm{L}^{-1}$, $[Cl^-]$ $< 0.4 \,\mathrm{meq}\,\mathrm{L}^{-1}$)と共に多い試料($[NO_3^-]$ $> 0.06 \,\mathrm{meq}\,\mathrm{L}^{-1}$, $[Cl^-]$ $> 0.4 \,\mathrm{meq}\,\mathrm{L}^{-1}$)の2つに区分された。

塩化物イオンと硝酸イオンの濃度が共に高い井水 は,15試料 (Nos. 3, 4, 5, 6, 7, 11, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24) であった。これら濃度の高い試 料はいずれも、京都市中心部および伏見区の市街部に 位置する井戸深度100 m 以浅の井水である。これら15 試料の内, 硫酸イオン濃度の分析値がない No.5を除 いた14試料を対象にして、陰イオンの当量濃度の総 和に占める各陰イオンの当量濃度の割合を算出し、そ の相加平均値を求めて比較した。主要陰イオンについ τlt , $[HCO_3^-]/\Sigma[Anion]$, $[Cl^-]/\Sigma[Anion]$, $[SO_4^{2^-}]$ /Σ[Anion] の相加平均値は、それぞれ32%、33%、 20%であった。一方、硝酸イオンについては、 $[NO_3^-]$ Σ [Anion] の相加平均値は15%であった。このよう に,これら市街部に位置する井水の硝酸イオンは,も はや主要成分の1つと言えるほど、濃度が高くなって いる。

一方,硝酸イオンと塩化物イオンの濃度が共に低い試料($[NO_3^-]$ $< 0.06 \ meq \ L^{-1}$, $[Cl^-]$ $< 0.4 \ meq \ L^{-1}$ は,14試料であった。

これら14試料の内,市街部に位置する井水が2試料 (Nos. 2,8) あった。これらの井戸の深度は約100 m 以上と比較的深く,深井戸である点が2井水の共通点である。

硝酸イオンと塩化物イオンの濃度が共に低い14試料の内、8試料は、Fig. 2に示された溶存イオンの総濃度に共通点が認められた。Fig. 2に見られるように、試料は、イオンの当量濃度の総和が低いもの(Σ [Cation]、 Σ [Anion] < 0.6 meq L^{-1})と高いもの(Σ [Cation]、 Σ [Anion] > 1 meq L^{-1})に二分された。伝導率も同様に、低いもの(κ < 6 mS m^{-1})と高いもの(κ > 12 mS m^{-1})に二分された。イオンの当量濃度の総和と伝導率が低い試料は、北山および東山丘陵地の山間部の井水8試料(Nos. 9, 10, 12, 13, 14, 15, 26, 29)である。これらは、全蒸発残留物の値も低い傾向がある。また、水温も相対的に低い傾向が見られ、採水時の冬期の低い地温の影響を受けていることを示唆する。これらの8試料は全て、硝酸イオンと塩

化物イオンの濃度が共に低い14試料の中に含まれた。

一方,イオンの当量濃度の総和と伝導率が高い井水は21試料であった。この内の15試料(Nos. 3, 4, 5, 6, 7, 11, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24)は、市街部に属する井水で、硝酸イオンと塩化物イオンの濃度が共に高いとされた15試料と同じ試料である。また、2試料(Nos. 2, 8)は、市街部の井戸深度100m以深の井水で、硝酸イオンと塩化物イオンの濃度が共に低いとされた試料である。

21試料の内の残り4試料(Nos. 1, 25, 27, 28)を 採取した井戸は、京都市左京区の北山と西京区・宇治 市の郊外部に位置し、市街部周辺の郊外に属する地下 水である。これらの試料の主要成分は、陽イオンでは カルシウムイオン、陰イオンでは炭酸水素イオンであ る。これは、Ca-HCO₃型で典型的な汚染のない浅層 地下水であることを示す。これらの4試料は全て、塩 化物イオンと硝酸イオンが共に少ない14試料の中に 含まれた。

主要7成分(ナトリウムイオン,カリウムイオン, マグネシウムイオン, カルシウムイオン, 炭酸水素イ オン, 硫酸イオン, および塩化物イオン) に硝酸イオ ンを加えた8成分を用いて、Piperのトリリニアダイ アグラムを作成した (Fig. 5)。ただし、硫酸イオン 濃度の分析値のない Nos. 5, 26はグラフ中に含まれて いない。トリリニアダイアグラムに硝酸イオンを加え たのは、試料によっては、硝酸イオンが無視できない ほどの高い割合で含まれているものがあったからであ る。硝酸イオンを塩化物イオンと同様に人為的影響を 受けやすい成分として捉え, 硝酸イオンを塩化物イオ ンと同じ軸上に含めて、トリリニアダイアグラムを作 成した。相関係数を見ても、硝酸イオン-塩化物イオ ンは相関関係が認められたが、硫酸イオン-硝酸イオ ンと炭酸水素イオン-硝酸イオンの相関係数はそれぞ れ0.47と0.10で、相関関係は認められない。

存在比の高いイオンの種類から水質の類型化を行った。Fig. 5の中央菱形のキーダイアグラムを50%の線で4分割した、水質の4類型で区分した。本稿では、水質の4類型を、キーダイアグラムの上部から時計回りに、Ca-Cl型、Na-Cl型、Na-HCO。型、およびCa-HCO。型と呼称することとする。

トリリニアダイアグラム上にプロットされた27試料の内,約5分の1にあたる5試料が,上記4類型の内の Ca-HCO₃型に分類された。Ca-HCO₃型は,汚染の

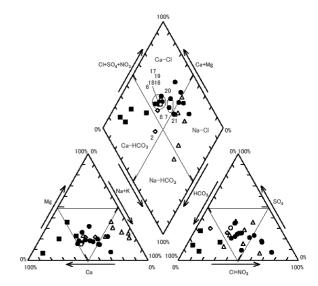


Fig. 5 Modified Piper trilinear diagram. Equivalent concentrations of nitrate ion were added to those of chloride. Symbols show the categories of water chemistry; △: type I; ●: type II; ◇: type III; ■: type IV; ○: supplied water.

ない浅層地下水の典型である。これらの5試料は、郊外部の井水4試料(Nos. 1, 25, 27, 28)全てと市街部の深井戸の井水1試料(No. 2)である。市街部の深井戸の井水の残り1試料(No. 8)は、Ca-HCO₃型にかなり近いものの、Ca-Cl型に分類された。郊外部の井水4試料と市街部の深井戸の井水2試料を比較すると、市街部の深井戸の井水2試料は相対的に、Ca+Mgの含有率が低下し、Na+Kが高くなっている。

27試料の内、約8割にあたる21試料が、Ca-Cl型またはNa-Cl型に分類された。Ca-Cl型には、硝酸イオンと塩化物イオンの濃度が共に高い市街部の井水15試料の内の10試料、溶存イオンが少ない山地や丘陵地に位置する井水8試料の内の1試料、および市街部の深井戸の井水1試料、計12試料が含まれる。Na-Cl型には、溶存イオンが少ない山地や丘陵地に位置する井水8試料の内の5試料と、硝酸イオンと塩化物イオンの濃度が共に高い市街部の井水15試料の内の4試料、計9試料が含まれる。

Na-HCO₃型に分類されたのは、溶存イオンが少ない山地や丘陵地に位置する井水8試料の内の1試料のみで、これは Na-Cl 型にもかなり近い水質である。

トリリニアダイアグラムの左右の三角形部分に示される陽イオンと陰イオンそれぞれのプロットについては、次のような特徴が見られた。陽イオンでは、マグ

ネシウムイオンの割合はカルシウムイオン・ナトリウムイオンに比べ相対的に低く、陰イオンでは、硫酸イオンが炭酸水素イオン・塩化物イオンに比べ低い傾向がある。グラフ上にプロットされた点の分布は水平方向に横へ広がり、陽イオンではカルシウムイオンーナトリウムイオン間で、陰イオンでは炭酸水素イオン塩化物イオン間で、存在比の高いイオン種が変化している様子が見て取れる。

3.3 水質の類似性

主要成分である7種類のイオン(ナトリウムイオン,カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、炭酸水素イオン、硫酸イオン、および塩化物イオン)の当量濃度を用いて、濃度相関マトリックス法とパターン認識法の2法により水質の類似性を調べた。これらの解析から、地下水の水源の同一性や地下水流動についての情報を得ることを目的とした。硝酸イオンを高い割合で含む試料もあるが、本解析においては硝酸イオン濃度を用いなかった。その理由は、硝酸の混入は人為的汚染による局所的な現象であることが予想され、解析を誤らせる可能性があると判断したためである。

濃度相関マトリックス法では、2種類の試料水において各成分の濃度比を相互に比較し、これを成分とした行列を作成する。濃度相関マトリックス法は、この行列の成分の値から類似性の指標である相関数を算出し、この値に基づいて類似性を判定する方法である(木羽・松本、1978)。行列と相関数は次式で示される。相関数が1に近いほど、水質の類似性は高い。

$$(m_{i,j})_{A,B} = \begin{bmatrix} \frac{a_1/a_1}{b_1/b_1} & \frac{a_1/a_2}{b_1/b_2} & \frac{a_1/a_3}{b_1/b_2} & \frac{a_1/a_4}{b_1/b_3} & \frac{a_1/a_5}{b_1/b_5} & \frac{a_1/a_6}{b_1/b_5} & \frac{a_1/a_7}{b_1/b_6} & \frac{a_1/a_7}{b_1/b_7} \\ \frac{a_2/a_1}{b_2/b_1} & \frac{a_2/a_2}{b_2/b_2} & \frac{a_2/a_3}{b_2/b_3} & \frac{a_2/a_4}{b_2/b_4} & \frac{a_2/a_5}{b_2/b_5} & \frac{a_2/a_7}{b_2/b_6} & \frac{a_2/a_7}{b_2/b_7} \\ \frac{a_3/a_1}{b_3/b_1} & \frac{a_3/a_2}{b_3/b_2} & \frac{a_3/a_3}{b_3/b_3} & \frac{a_3/a_4}{b_3/b_4} & \frac{a_3/a_5}{b_3/b_5} & \frac{a_3/a_6}{b_3/b_6} & \frac{a_3/a_7}{b_3/b_7} \\ \frac{a_3/a_1}{b_4/b_1} & \frac{a_4/a_2}{b_4/b_2} & \frac{a_4/a_3}{b_4/b_3} & \frac{a_4/a_4}{b_3/b_4} & \frac{a_4/a_5}{b_3/b_5} & \frac{a_4/a_6}{b_4/b_6} & \frac{a_4/a_7}{b_4/b_7} \\ \frac{a_3/a_1}{b_5/b_1} & \frac{a_5/a_2}{b_5/b_2} & \frac{a_5/a_3}{b_5/b_3} & \frac{a_5/a_4}{b_5/b_4} & \frac{a_5/a_5}{b_5/b_5} & \frac{a_5/a_6}{b_5/b_7} & \frac{a_5/a_7}{b_6/b_7} \\ \frac{a_3/a_1}{b_6/b_1} & \frac{a_6/a_2}{b_6/b_2} & \frac{a_6/a_3}{b_6/b_3} & \frac{a_6/a_4}{b_6/b_4} & \frac{a_6/a_5}{b_6/b_5} & \frac{a_6/a_7}{b_6/b_7} \\ \frac{a_7/a_1}{b_7/b_1} & \frac{a_7/a_2}{b_7/b_2} & \frac{a_7/a_3}{b_7/b_3} & \frac{a_7/a_4}{b_7/b_4} & \frac{a_7/a_5}{b_7/b_5} & \frac{a_7/a_6}{b_7/b_7} & \frac{a_7/a_7}{b_7/b_7} \\ \frac{a_7/a_1}{b_7/b_5} & \frac{a_7/a_2}{b_7/b_3} & \frac{a_7/a_4}{b_7/b_4} & \frac{a_7/a_5}{b_7/b_5} & \frac{a_7/a_6}{b_7/b_7} & \frac{a_7/a_7}{b_7/b_7} \\ \frac{a_7/a_1}{b_7/b_5} & \frac{a_7/a_2}{b_7/b_3} & \frac{a_7/a_4}{b_7/b_4} & \frac{a_7/a_5}{b_7/b_5} & \frac{a_7/a_7}{b_7/b_5} & \frac{a_7/a_7}{b_7/b_7} \\ \frac{a_7/a_7}{b_7/b_7} & \frac{a_7/a_7}{b_7/b_7} & \frac{a_7/a_7}{b_7/b_7} & \frac{a_7/a_7}{b_7/b_7} & \frac{a_7/a_7}{b_7/b_7} & \frac{a_7/a_7}{b_7/b_7} \\ \frac{a_7/a_7}{b_7/b_7} & \frac{a_7/a_7}{b_7/b_7} \\ \frac{a_7/a_7}{b_7/b_7} & \frac{a_7/a_7}{b_7/b_7} &$$

相関数 = 1/1.3~1.3の範囲にある成分の数 ÷全成分の数

ここで、A. B は2つの試料水を表し、a., b. はそれぞ

れの試料水中に含まれる各イオンの濃度を示す。 $(m_{i,j})_{A,B}$ は、A、Bの比較から作成される行列を表す。相関数の算出式の分母は、本研究のように主要7成分を用いた解析では、49である。Table 2に、得られた相関数を示す。相関数が0.63以上と大きい試料の組み合わせは15種類あり、9試料がこれに関わっている。水質に類似性の認められたこれら9試料は、Nos. 6、7、8、16、17、18、19、20、21で、いずれも鴨川流域および鴨川西部に位置する市街部の井水である。

パターン認識法によっても、水質の類似性を調べた。パターン認識法は、1つの試料を7つの主要イオンの濃度を成分として持つ7次元ベクトルと見なし、2つの試料間の類似性を2つのベクトルのなす角度で表現するものである(田村、1978)。この角度が小さいほど、2つのベクトルは似た方向に向くため、水質の類似性が高いと判断される。2つのベクトルのなす角度 θ の余弦関数 $\cos\theta$ を、パターン類似率 S とする。これは次式から得ることができる。S が1に近いほど、水質の類似性は高い。

$$S\left(A,B\right) = \cos\theta_{A,B} = \frac{\left(A,B\right)}{|A| \cdot |B|} = \frac{\sum_{i} a_{i}b_{i}}{\sqrt{\sum_{i} a_{i}^{2} \times \sqrt{\sum_{i} b_{i}^{2}}}}$$

$$=\frac{(a_1b_1+a_2b_2+a_3b_3+a_4b_4+a_5b_5+a_6b_6+a_7b_7)}{\sqrt{a_1^2+a_2^2+a_3^2+a_4^2+a_5^2+a_6^2+a_7^2}\times}\\ \sqrt{b_1^2+b_2^2+b_3^2+b_4^2+b_5^2+b_6^2+b_7^2}$$

ここで、A, B はベクトルで表現した2つの試料水を表す。 a_i , b_i は、それぞれの試料水の成分濃度で、ベクトルの成分でもある。濃度相関マトリックス法で高い類似性が認められた15種類の試料の組み合わせに対するS の値は、 $0.9982\sim0.9814$ ($\theta=3.4\sim11°$)であった。よって、この方法においても高い類似性が確認された。特に、No.16と Nos.17, 18, 19, および No.6と No.8の組み合わせで、S は0.9965以上($\theta<4.8°$)と大きく、鴨川沿いに南北に並ぶ井水の類似性が高いことが強く示唆された。

4. 考察

4.1 成分間の相関から見た成分の由来

Fig. 3に示された成分間の相関関係から、 $[Na^+]$: $[K^+]$: $[Cl^-]$ の比として、1: 0.13: 0.72が得られた。この値は、日本の各都道府県から集めた雨の年間平均成分濃度の比、1: 0.14: 0.64(西村、1991)に近い。このことから、全井水に共通する、これら3種類のイ

Table 2 Correlation numbers in the concentration correlation matrix of well water samples.

	4	6 '	٠,	٥,	٥,	7		~	٥,		٥,	_	٥,	~	~	_	~			16	16	_	~	٥,	~	C '	~	1
30	0.27	0.22	0.22	0.22	0.22	0.47	0.31	0.18	0.22	0.31	0.22	0.20	0.22	0.18	0.43	0.39	0.39	0.31	0.31	0.55	0.35	0.39	0.18	0.22	0.39	0.22	0.18	
29	0.43	0.35	0.39	0.39	0.43	0.39	0.31	0.31	0.39	0.35	0.27	0.22	0.31	0.27	0.39	0.39	0.39	0.31	0.47	0.43	0.51	0.31	0.35	0.20	0.27	0.27		
28	0.27	0.18	0.18	0.18	0.27	0.22	0.27	0.22	0.27	0.22	0.22	0.18	0.31	0.22	0.22	0.22	0.22	0.27	0.18	0.27	0.18	0.27	0.22	0.27	0.22			
27	0.27	0.22	0.18	0.18	0.31	0.31	0.35	0.22	0.18	0.22	0.27	0.18	0.27	0.18	0.31	0.27	0.27	0.31	0.31	0.27	0.39	0.31	0.18	0.18				
25	0.22	0.31	0.18	0.18	0.39	0.18	0.27	0.14	0.18	0.18	0.18	0.35	0.27	0.18	0.22	0.22	0.18	0.22	0.22	0.18	0.22	0.18	0.18					
24	0.39	0.27	0.27	0.27	0.35	0.27	0.43	0.22	0.22	0.31	0.31	0.31	0.39	0.18	0.27	0.27	0.27	0.27	0.35	0.22	0.22	0.22						
23	0.27	0.22	0.27	0.27	0.22	0.31	0.27	0.22	0.31	0.55	0.27	0.18	0.22	0.43	0.35	0.39	0.35	0.39	0.39	0.35	0.43							
22	0.31	0.31	0.27	0.27	0.27	0.47	0.35	0.31	0.27	0.39	0.51	0.31	0.39	0.35	0.43	0.35	0.35	0.35	0.47	0.55								
21	0.39	0.39	0.31	0.31	0.31	0.67	0.39	0.27	0.27	0.43	0.31	0.31	0.35	0.27	0.51	0.43	0.47	0.43	0.71									
20	0.31	0.31	0.31	0.31	0.39	0.63	0.63	0.27	0.27	0.47	0.47	0.22	0.43	0.35	0.63	0.55	0.55	0.51										
19	0.51	0.51	0.35	0.27	0.43	0.55	92.0	0.51	0.39	0.39	0.39	0.31	0.47	0.35	96.0	0.92	0.71											
18	0.57	0.55	0.35	0.35	0.39	0.47	0.63	0.35	0.35	0.39	0.43	0.27	0.39	0.43	1.00	1.00												
17	0.47	0.47	0.31	0.43	0.35	0.47	0.55	0.37	0.22	0.39	0.35	0.22	0.39	0.43	1.00													
16	0.43	0.55	0.39	0.39	0.43	0.47	0.76	0.35	0.39	0.43	0.43	0.35	0.39	0.39														
15	0.27	0.22	0.35	0.55	0.18	0.27	0.22	0.39	0.31	0.39	0.31	0.27	0.22															
14	0.35	0.35	0.22	0.31	0.27	0.47	0.39	0.35	0.47	0.39	0.43	0.35																
13	0.39	0.18	0.18	0.18	0.35	0.27	0.55	0.35	0.47	0.31	0.27																	
12	0.31	0.31	0.27	0.27	0.27	0.35	0.35	0.43	0.35	0.31																		
11	0.31	0.29	0.35	0.51	0.27	0.51	0.31	0.39	0.27																			
10	0.35	0.27	0.22	0.31	0.18	0.27	0.35	0.22																				
6	0.39	0.27	0.27	0.35	0.22	0.31	0.51																					
∞	0.59	0.47	0.27		0.63	0.47																						
7	0.31	0.31	0.31	0.27	0.27																							
9	0.39		0.27	0.27																								
4	0.27	0.39		Ū																								
3	2	0.31)																									
2	0.31 0	J																										
	0																											
No.	1	2	3	4	9	7	∞	6	10	11	12	13	14	15	16	17	81	61	30	21	32	33	34	35	Li	38	66	30
			•		-	•			1	1	1	_	_	_	_	1		1	(4	(1	(1	(1	(1	(1	(1	(1	(1	.,

Values on the diagonal line of the table and at the left side of it are omitted.

Fifteen large values of correlation numbers are shadowed.

オンの主な起源は、雨水、すなわち、海塩粒子や岩石 風化物などのエアロゾルであることが推察された。た だし、これらを高い濃度で含む地下水の場合は、生活 排水などの人為的起源も考慮すべきと考える。こうし た地下水は、市街中心部の比較的浅い地下水に多く見 られ、河川水などの地表水を介して流入すると思われ る。

カルシウムイオンと炭酸水素イオンについては、カルシウムイオンと炭酸水素イオンの当量濃度比が1に近いことがわかった。このことから、カルシウムイオンの起源として次のことを推察した。降水や地下水に溶け込んだ空気中の二酸化炭素や、土壌中の好気性微生物による有機物の分解で生じた二酸化炭素が、土壌中のカルシウム塩を溶解し、地下水中で炭酸水素カルシウムとして溶存する。言い換えると、大気中の、あるいは有機物の分解により生じた二酸化炭素が岩石成分により中和される風化過程によって、土壌から地下水にカルシウムイオンが供給されたことを示唆する。

Fig. 4に示されたように、地下水中の硝酸イオンの 増加と, 硝酸イオンと塩化物イオンとの相関関係が観 察された。硝酸イオン増加の一つの原因として、地表 水の混入が考えられる。京都盆地の表層堆積物である 完新世の地層は、泥・砂・礫層で構成され、その分布 の特徴は、盆地の北部ほど粗粒な礫・砂層が卓越し、 旧巨椋池を含む中央部へ南下するほど細粒な泥・砂層 が厚く堆積するというものである (藤原, 1982)。こ のため,盆地北部域に位置する京都市中央部の鴨川扇 状地帯では,表層付近の浅い地層中に透水性の高い帯 水層を形成している。また, 京都盆地の浅層不圧地下 水の水位は夏に高く冬に低い値を示し, 河川水の変動 とよく対応している(地下水要覧編集委員会, 1988; 宮島、1986)。これらの事実から、京都盆地北部市街 域の地下水は、降雨と河川水の影響を受けやすいこと が示唆される。よって、硝酸イオンや塩化物イオンを 多く含む地表水が地下へ浸透、拡散したことなどが推 測される。盆地北東部に位置する, 鴨川と合流する高 野川下流部 (No. 19付近) での硝酸イオン濃度の年平 均値は0.07 meg L⁻¹ (京都市環境局環境企画部環境指 導課, 2008) である。一方, 盆地中央部付近を流れ る鴨川における塩化物イオン濃度は不明ではあるが、 盆地西部の桂川で約0.3 meq L⁻¹ (京都市環境局環境 企画部環境指導課,2008),琵琶湖疏水を原水とする 水道水 (No. 30) で0.35 meq L⁻¹であることから,同 程度の濃度と推測される。Fig. 4に見られる、硝酸イ

オンと塩化物イオンが共に多い15試料は、いずれも 鴨川・桂川周辺の市街部に位置する, 井戸深度100 m 以浅の井水である。これらの15試料は、[NO₃-]> 0.06 meq L⁻¹, [Cl⁻] > 0.4 meq L⁻¹の濃度を示す。河 川水と市街部の井水での, 硝酸イオンと塩化物イオン の濃度の比較から、地表水は地下水への硝酸イオンと 塩化物イオンの供給源になり得ると思われる。しか し、塩化物イオンと硝酸イオンの2成分間の相関性は それほど高くなく, 硝酸イオン濃度に幅があることか ら,他の要因も考慮すべきであると思われる。硝酸イ オン濃度が特に高い試料 Nos. 4, 22, 20については, 特定の涵養地点やその流動域で人間活動の影響を強く 受けていることも予想される。例えば No. 4は, その 東側の丘陵地にある畑地での施肥が大きな原因と考え られる。No. 22のような井戸のある神社仏閣は、市街 地の中に緑地帯を形成しており、施肥の影響を受ける 可能性がある。またこの他に、No. 20が位置する市街 中心部の鴨川周辺には,交通量の多い道路が縦横に 走っており, 交通集中等により発生する大気汚染物質 の影響も考慮すべきであろう。

4.2 水質による地下水の分類

通常,地下水の水質は主に降水涵養地点から採水地点までの地質,地域環境や時間的経過により決定される。水質の違いからこれらの要因との関係を検討し,地下水試料をいくつかに分類することを試みた。

結果で記述したように、本調査地域の29試料を4つの型に分類した。すなわち、溶存イオンの少ないタイプ I (山地丘陵地型、8試料: Nos. 9, 10, 12, 13, 14, 15, 26, 29)、硝酸イオン・塩化物イオンの多いタイプ II (市街部地表水涵養型、15試料: Nos. 3, 4, 5, 6, 7, 11, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24)、市街部でも地表水の影響をあまり受けていないタイプ III (市街部深井戸型、2試料: Nos. 2, 8)、および郊外に位置して Ca-HCO₃を主成分とするタイプ IV (郊外型、4試料: Nos. 1, 25, 27, 28) である。Figs. 1, 5に、I~IV の井水のタイプを、4種類の異なる記号で示した。

タイプ I (山地丘陵地型) の井水は、山地や丘陵地に位置し、溶存イオンが少ないことから、降水が山地や丘陵地の斜面の比較的浅い地層を浸透、流下した後、比較的短い滞留時間で地表面に汲み出された、涵養地点の近い、浅い地下水であると推測できる。このような地下水は、降水量の違いなどによる季節的な水位変動が大きく、地下水面近傍の土壌水が季節により

異なり、これの混合が地下水の水質変化に影響を与えることが予想される。

タイプ II (市街部地表水涵養型) の井水は, 硝酸イオンと塩化物イオンの濃度が共に高いことから, 水質が地表水による涵養の影響を受けていると考えられる。

タイプ III(市街部深井戸型)の井水は、井戸深度が $100\,\mathrm{m}$ 以深であるため、礫・砂・粘土層とそれらの互層からなる大阪層群中の帯水層から採水している。この採水層上部に難透水層である粘土層が存在し、井戸周辺の地表水の涵養の影響が比較的小さく抑えられているものと考えられる。ただし、深層の地下水にもかかわらず、硝酸イオンが $2\,\mathrm{mg}\,\mathrm{L}^{-1}$ ($0.03\,\mathrm{meq}\,\mathrm{L}^{-1}$)近く存在することから、表層水や浅所の地下水が井戸内に漏水している可能性があると思われる。

タイプ IV (郊外型) の井水は、都市化の影響の小さい郊外部の井水である。典型的な汚染のない浅層地下水である Ca-HCO3型の水質で、採水地点の環境が良好で、水質的にも優良であることを示している。

タイプ I~IV の地下水の分類に基づいて、トリリニアダイアグラムの解釈を試みた。

タイプ IV (郊外型) の4試料全てとタイプ III (市 街部深井戸型)1試料(No.2)が、4類型の内のCa-HCO₃型に分類された。タイプ III(市街部深井戸型) の残り1試料 (No. 8) は、Ca-Cl 型に分類されたもの の、Ca-HCO₃型にかなり近かった。No. 8は No. 2と 同様の深井戸のため、人為的汚染の影響が少ない Ca-HCO₃型の水質に近いが、塩化物イオン・硝酸イオン を含む地表水混入の影響を受けて、Ca-Cl 型になった ものと思われる。タイプ IV (郊外型) とタイプ III (市 街部深井戸型)では、井戸の位置と深さにより、人為 的な汚染が比較的避けられていると考えられる。タイ プ III (市街部深井戸型) は、タイプ IV (郊外型) に 比べ相対的に、Ca+Mgの含有率が低下し、Na+K が高くなった。これは、タイプ III の深層地下水で は、地下深層への浸透に伴って土壌粒子と地下水の間 でイオン交換が進行し、カルシウムイオン・マグネシ ウムイオンが吸着され、ナトリウムイオン・カリウム イオンが溶脱したことが影響していると考えられる。 **4.1**でナトリウムイオン・カリウムイオンの主な起源 として海塩粒子や岩石風化物などから成るエアロゾル を推定した。タイプ III (市街部深井戸型) では、こ れに土壌からの溶脱が加わるため、当量濃度の比 [Na⁺]/[Cl⁻] は大きくなると推測される。[Na⁺]/ [Cl⁻] は、No. 2で4.2、No. 8で1.4で、その他の28試料の幾何平均値1.3よりも大きく、推測と矛盾しない結果が得られている。

タイプI(山地丘陵地型)8試料の内の、半数以上にあたる5試料がNa-Cl型であり、Ca-Cl型またはNa-HCO₃型はあるものの、Ca-HCO₃型にあたる試料は1つもなかった。これは、地殻成分の溶出量が少なく、むしろ降水中のエアロゾル起源の成分の影響を強く受けるため、ナトリウムイオンや塩化物イオンが優勢な溶存種となるからであると考えられる。

タイプ II(市街部地表水涵養型)の15試料の内の, 3分の2にあたる10試料が Ca-Cl 型で, 残りは Na-Cl 型であり, いずれも塩化物イオンが優勢な溶存種であ る。人為的汚染が少なければ本来 Ca-HCO₃型である 浅層地下水に, 降水や人間活動の影響が強い市街地の 地表水が混入して, 陰イオン中で塩化物イオンが優勢 になったものと考えられる。

陽イオンと陰イオンそれぞれのプロットについては、陽イオンではカルシウムイオン-ナトリウムイオン間で、陰イオンでは炭酸水素イオン-塩化物イオン間で、存在比の高いイオン種が変化している様子が見て取れた。タイプ IV(郊外型)の Ca-HCO。型の地下水に、市街部の地表水が混入して、タイプ II(市街部地表水涵養型)の Ca-Cl 型または Na-Cl 型へと水質が推移している様子を示すものと思われる。

4.3 地下水流動の解析

濃度相関マトリックス法とパターン認識法による水 質の類似性に関する解析結果から、鴨川沿いに並ぶ、 Nos. 19, 18, 17, 16, 8, 6と, その西部のNos. 21, 20,7で高い類似性が認められた。Fig. 1上に,これら 類似性の高い試料を実線で結び示した。鴨川と桂川に 挟まれた鴨川扇状地帯の地表面は、北東部から南西部 に向かって一様に標高が低下する傾斜面となってい る。このため、地下の地層面も同様な傾斜を有すると 考えられる。鴨川沿いに並ぶ Nos. 19, 18, 17, 16, 8,6と,鴨川西部のNos.21,20,7では,この順序 で、傾斜面に沿った地下水の流動があると思われる。 地下水位の観測からも、鴨川および桂川周辺部の浅層 不圧地下水については, 北から南へ向かう流動が顕著 であることが指摘されている(地下水要覧編集委員 会, 1988)。この地下水の北から南へ動きが、水質の 類似性の理由であると推測された。

ここで、井戸深度、すなわち帯水層の違いについて も、検討しておく必要がある。京都市街中心部の地質

断面図(国土交通省土地・水資源局国土調査課, 2002) によれば、地表面から地下30 m 程度までは、 沖積層と洪積世・段丘堆積物の砂礫層が堆積してい る。よって、深度30m程度までは透水性が高く、不 圧地下水が優勢であると思われる。これよりも深い井 戸深度は、No.8の100 m, No.6の40 m, および No. 20の60 m である。この内の No. 20と No. 21の周辺 は、地下約30mよりも下に、洪積世・大阪層群の砂 礫層が約50mの厚さで堆積している。このため、深 度80 m 程度までかなりの透水性を有し、鉛直方向の 混合が比較的容易に起こり得ると推測される。鴨川西 部の Nos. 21, 20, 7の水質の類似性には,透水性のよ い地層が厚く堆積していることが寄与していると考え られる。一方、鴨川沿いの南に位置する Nos. 8,6周 辺の30 m 以深の地質は、洪積世・大阪層群の礫・粘 性土互層となっている。よって、井戸深度30 m 以浅 の Nos. 19, 18, 17, 16の試料群, 100 m の No. 8, お よび60 mのNo.6は、各々異なる帯水層の地下水で あることが予想される。それにも関わらず、相互に水 質の類似性が認められた。この理由の1つとして, Nos. 8, 6では、井戸の内部で浅所の地下水の漏水が あることが考えられる。前述のように, No.8では, 硝酸イオン濃度の値から、表層水や浅所の地下水が井 戸内に漏水している可能性が示唆されている。

濃度相関マトリックスの相関数を見ると、鴨川西部の No. 20は鴨川沿いの井水との類似性もあり、このあたりで、鴨川西部北の No. 21から南下する地下水と鴨川沿いに流下する地下水とが混合されていると推測される。この混合の様子は Fig. 5のトリリニアダイアグラムのキーダイアグラム上にも見出される。この図において、鴨川西部南の Nos. 20, 7は、鴨川西部北の No. 21と鴨川沿いの Nos. 19, 18, 17, 16, 8, 6の一群との中間に位置している。このことは、Nos. 20, 7の水質が、両者の混合により成立していることを示すと考えられる。水質の面から、2系統の地下水がNo. 20付近で混合されていることが示唆された。この2系統の地下水は、No. 20周辺の、地下約80 mまでの透水性のある地層を通して、地中で混合していると推測している。

鴨川の西部では水質の類似性の高い井水群が認められたが、鴨川の東部ではそのような類似性を有する井水群は認められなかった。このことは、鴨川の東1~2km程に丘陵地があることと関連すると思われる。Fig. 1に示されるように、鴨川東部の井水の殆どがタ

イプ I (山地丘陵地型) で、丘陵地から供給される溶存成分量の少ない地下水である。丘陵地の傾斜面の浅い地層を、短い滞留時間で浸透した地下水であるため、成分組成比は個々の採水地点ごとの地質や地勢を反映し、その地域に共通した一定の成分比が成立しにくいと考えられる。

5. 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。市街部では汚染された地表水の浸透による影響が大きく、硝酸イオンが多く、同時に塩化物イオンも多い傾向が見られた。しかし、郊外部および市街部の深井戸では、汚染の少ない Ca-HCO。型の水質が見られた。

地下水中の成分の由来に関し、海塩粒子や岩石風化物などのエアロゾルに含まれるナトリウム・カリウム・塩化物イオンが雨水とともに地表から浸透し、地下水中に流入したと考えられる。カルシウムイオンは、大気中の二酸化炭素や有機物の分解により生じた二酸化炭素が地下水に溶け、岩石を溶解して供給されたと推測される。

水質の類似性から、鴨川沿いに北から南方向へ地下水が流動していること、また、この流域の地下水は地表水との交流があることが明らかになった。さらに、鴨川と桂川とに挟まれた地域でも北から南の方向に地下水の流れがある。この地下水は、鴨川沿いに流動する地下水と地中で混合していると推測される。

謝辞

本研究を進めるにあたり、京都教育大学平成10年度教育研究学内特別経費の交付を受けた。元大阪府立大学工学部、現在びわこ成蹊スポーツ大学の青木豊明教授には、硝酸イオンの分析で分析装置を利用させていただき、大変お世話になった。株式会社キンキ地質センターの藤原重彦氏には、資料収集の際お世話になった。京都大学化学研究所の宗林由樹教授、大阪教育大学の小林正雄教授、総合地球環境学研究所の谷口真人教授、および匿名の査読者からは、貴重なご意見をいただいた。ここに記して感謝の意を表する。

参考文献

American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation (2005) Standard Methods for the Ex-

- amination of Water and Wastewater. American Public Health Association, pp. 1–21.
- Aoki, T., Fukuda, S., Hosoi, Y. and Mukai, H. (1997) Rapid flow injection analysis method for successive determination of ammonia, nitrite, and nitrate in water by gas-phase chemiluminescence. *Analytica Chimica Acta* **349**, 11–16.
- 地下水要覧編集委員会 (1988) 3 京都盆地. 地下水要覧編集委員会編, 地下水要覧. 山海堂, 711-720.
- 土質工学会関西支部 (1992) 4.5 京都盆地の地盤構成. 関西の大深度地盤の地質構造とその特性の研究会・地下空間の活用と技術に関する研究協議会編, 関西地盤. 淀川工技社, 78-82.
- 藤原重彦(1982)京都市の地盤について、日本応用 地質学会関西支部編,応用地質学の最近の研究. 日本応用地質学会関西支部,121-130.
- 堀池昭(1983) 京都市内の地下水水質について 市 南部地域の水質の予備調査. 京都市工業試験場研 究報告, **11**, 38-45.
- 堀池昭(1993) 京都市南部地域の地下水水質について(第2報) 水質の経年及び季節変動について. 京都市工業試験場研究報告, 21, 27-37.
- 堀池昭(1994)名水を訪ねて-26-京都・伏見の御香水と酒造り. 地下水学会誌, **36**, 315-325.
- 堀池昭(1996) 京都市内の名水とその水質評価. 京都市工業試験場研究報告, **24**, 24-31.
- 池田碩・石田志朗(1972)平安神宮神苑内の火山灰 層上・下の材と泥炭の年代―日本の第四紀層 の¹⁴C年代(75)―. 地球科学, **26**, 179-181.
- 木羽敏泰・松本健(1978)濃度相関マトリックスによる解析. 日本地球化学会編,水汚染の機構と解析—環境科学特論. 産業図書,53-83.
- 国土交通省土地・水資源局国土調査課(2002)近畿 地域地下水マップ,京都(その2).国土交通省 土地・水資源局.
- 国土交通省土地·水資源局国土調査課(2008,2,20) 水基本調査(地下水調査),近畿(1964). http://tochi.mlit.go.jp/tockok/tochimizu/F 9/text/13.doc
- 京都市環境局環境企画部環境指導課(2008,6,12)公 共用水域及び地下水の水質測定結果. http:// www.city.kyoto.lg.jp/kankyo/page/0000000182. html

- 松原厚(1929a) 伏見町の地下水に就いて. 醸造学雑誌, **6**,568-588.
- 松原厚 (1929b) 伏見町の地下水に就いて (二). 醸造学雑誌, **6**, 665-671.
- 三宅泰雄·北野康(1976)新水質化学分析法. 地人 書館, pp. 155-156.
- 宮島吉雄(1986)7 京都盆地、農業用地下水研究グループ「日本の地下水」編集委員会編,日本の地下水、地球社,555-558.
- 永井茂(1991)地下水汚染の水文化学的アプローチ 一無機汚染の実態と問題点. 地下水学会誌, 33, 145-154.
- 日本分析化学会北海道支部(1994)水の分析.化学 同人,pp. 131-235.
- 日本工業標準調査会(1991)工業用水試験方法 JIS K 0101.日本規格協会.
- 西村雅吉 (1991) 環境化学. 裳華房, p. 25.
- 沖野茂・和泉正顕・福原真介 (1933) 京都市の井戸 及び井水の衛生学的調査. 水道, 8, 417-430.
- 田村真八郎 (1978) 分析値のパターン的取り扱い. ぶんせき, 379-387.
- 田村隆・横山卓雄・石田志朗 (1981) 京都市高速鉄 道烏丸線建設にあたっての地質調査. 京都市高速 鉄道烏丸線内遺跡調査会編, 京都市高速鉄道烏丸 線内遺跡調査年報 III. 京都市高速鉄道烏丸線内 遺跡調査会, 459-487.
- 谷口敬一郎 (1992) 京都府南山城地方の地下水資源 について. 物理探査, **45**, 54-62.
- 鶴巻道二 (1992) 浅層地下水の硝酸態窒素. 地下水 学会誌, **34**, 153-162.
- 鶴巻道二(1998) 第4編第9章 地下水の水質調査. 改訂地下水ハンドブック編集委員会編,改訂地下 水ハンドブック.建設産業調査会,365-384.
- 山口省三 (1980) 日本の地下水の概要 (近畿編). 地下水と井戸とポンプ, **22**, 8-22.
- 横山卓雄(1974)京都盆地, その形成過程. 同志社 工学会報, **15**, 7-17.

(講演会発表)

- 1 平成18年3月28日(火) 日本化学会第86春季年会 (ポスター発表)
- 2 平成19年12月1日(土) (財)海洋化学研究所 第210 回京都化学者クラブ例会 (講演)