4. マクロ視点より－琵琶湖集水域－

4.1　琵琶湖の流入河川の水質に与える農業活動の影響

中野孝教[1)]、陀安一郎[2)]、山田佳裕[3)]、細野高啓[1)]、井桁明丈[1)]、
兵藤不二夫[1)]、安渡敦史[1)]、田中拓弥[1)]、和田英太郎[1)※]、谷内茂雄[1)]

1）総合地球環境学研究所、2）京都大学生態学研究センター、3）香川大学農学部
※（現所属）海洋研究開発機構地球環境フロンティア研究センター

要旨

水資源としても学術的にも貴重な琵琶湖の水環境に与えている自然環境と人間活動の影響を明らかにするため、同湖に流入する主要な41河川について、27元素の濃度および硫黄（S）とストロンチウム（Sr）の安定同位体組成を測定し、循環期における湖水の値と比較した。流入河川のS-Sr同位体組成および溶存成分組成の多くは、季節的な変化に比べて、各流域の環境の相違を反映した地域的な変化のほうがはるかに大きい。主成分分析によれば、湖に近い下流地点の河川に溶存している成分はグループ1（HCO_3, SO_4, NO_3, Ca, Mg, Sr）およびグループ2（Cl, Br, Na, K, Ba, Rb, Cs）に大別される。流域の大部分が山地で構成され人口密度が低い北部地域と西部地域の河川水は、両グループの溶存成分に乏しいが、そのいっぽうで、δ^{34}S値（-8.0～10.6‰）や^{87}Sr/^{86}Sr（0.7092～0.7175）は流域を構成する地質（花こう岩、砂岩-頁岩、石灰岩）に対応した大きな変化を示す。これに対して、都市化や郊外化が進み人口密度が高い南部地域の河川と、平野が広がり農業活動が盛んな東部地域の河川は、北部-西部の河川に比べてグループ1の元素に富んでおり、とくに農業地域の河川で高い。いっぽう、南東部の河川はグループ2の成分が特徴的に高く、農業活動に加え工業活動によってもたらされた可能性が示唆される。

本地域の河川水に溶存するSO_4のδ^{34}S値は、SO_4濃度の増加、また流域に石灰岩が広く分布する地域を除けば、HCO_3の増加と共に0±2‰に収束する。とくに、流域の大部分が新第三紀～第四紀の堆積物で構成され、稲作が盛んな東部地域の中小河川は、δ^{34}S値（0±2‰）と共に^{87}Sr/^{86}Sr（0.7117±0.0005）も比較的狭い範囲に入っている。琵琶湖流域における農業肥料のδ^{34}S値の多くは0±1‰、いっぽう湖東平野の土壌交換性成分の^{87}Sr/^{86}Srは0.711±0.001であり、東部の中小河川の値と良い一致を示す。これらの事実は、グループ1の溶存成分に富み、δ^{34}S値と^{87}Sr/^{86}Srが比較的均一な湖東平野の中小河川の特徴は、農業活動に伴い肥料やイネの分解などによって発生した硫酸、硝酸、重炭酸により、平野部の土壌や堆積物に吸着されているアルカリ土類元素が選択的に溶脱した、あるいはMgやSrに富むCa炭酸塩が溶解した、というモデルで説明できることを示している。

硝酸やマンガンなどを除くと、琵琶湖湖水の溶存成分組成およびSr-S同位体組成は、流入河川の単純混合によって近似できる。このことは、生物活動や酸化還元などによる影響を受けにくい溶存成分やS-Sr安定同位体は、流入河川と湖水との関係を評価する指標として有効なことを示している。

1. はじめに

琵琶湖は275億m^3の容積をもつ日本最大の淡水湖であり、京阪神地域に住む1400万の人々の貴重な水源になっている。いっぽう、琵琶湖は50万年の歴史を持つ古代湖であり、多くの固有種が知られ学術的にも高い価値を有している。琵琶湖流域の人口は戦後増加を続け、この50年の間に70万人から130万人とほぼ倍増している。琵琶湖流域の環境変化に伴い、湖水の富栄養化が進行し生物種にも大きな変化が生じている。湖水の水質を改善するため、下水道が整備されてきた。下水道の普及率は1975年の1.7％から2004年には78.2％と上昇し、処理施設における窒素やリンの除去率も向上している[1)]。その結果、湖水のBODや全リン濃度は減少し、赤潮の発生も小さくなっている。しかしながら、様々な対策がなされてきたにもかかわらず、湖水表層のCOD、NO_3、PO_4などの濃度は思ったように回復しておらず、底層では広範囲に

わたって酸素濃度の低下が報告されている（例えば、滋賀県琵琶湖研究所記念誌[2)]）。

湖水の水質が改善されない原因として、生活排水などのような点源負荷に比べて、面源負荷が予想以上に大きいことが指摘されている。とくに農業活動によって発生する窒素やリンが、琵琶湖の富栄養化に大きな影響を与えていると考えている研究者も多い[3~5)]。しかしながら、農業活動と湖水富栄養化との因果関係は明らかでなく、負荷の定量的評価は難しい[6, 7)]。琵琶湖の水質を理解するためには、流入河川の水質に及ぼす人間活動の影響を評価すると同時に、河川水と湖水との物質的な関係を明らかにしなければならない。そのためには、窒素やリンのように湖内での生物生産によって濃度が大きく変化する成分だけでなく、様々な溶存成分を用いて流入河川の水質の特徴を明らかにする必要がある。

琵琶湖には100余りの流入河川が知られている（図1）。中野ら[8)]は、主要な41河川について硫黄（S）およびストロンチウム（Sr）の安定同位体組成を測定し、すでに報告されている北湖に生息する1年魚（イサザ）の過去40年にわたるこれら同位体組成の経年変化パターン[9, 10)]と比較検討した。その結果、湖東平野の河川水が北湖の水質を大きく変化させたことを報告し、農業活動が河川や湖に溶存する元素組成に大きな影響を与えていることを指摘した。最近の研究によれば、河川のアルカリ度は農業活動に伴って増加し、大気中のCO_2のシンクとして機能する役割も指摘されている[11)]。同研究では、アルカリ度と共にCaやMgの濃度の増加も報告されているが、研究事例は少なく、またこれら溶存成分の発生源やそれらの因果関係についても明らかでない。

琵琶湖の水質に対する人間活動、とくに農業活動の影響を評価するためには、流入河川の水質の特徴や水質形成のプロセスを解明する必要がある。これらの点を明らかにするため、本研究では、中野ら[8)]が報告した41河川および循環期の北湖の

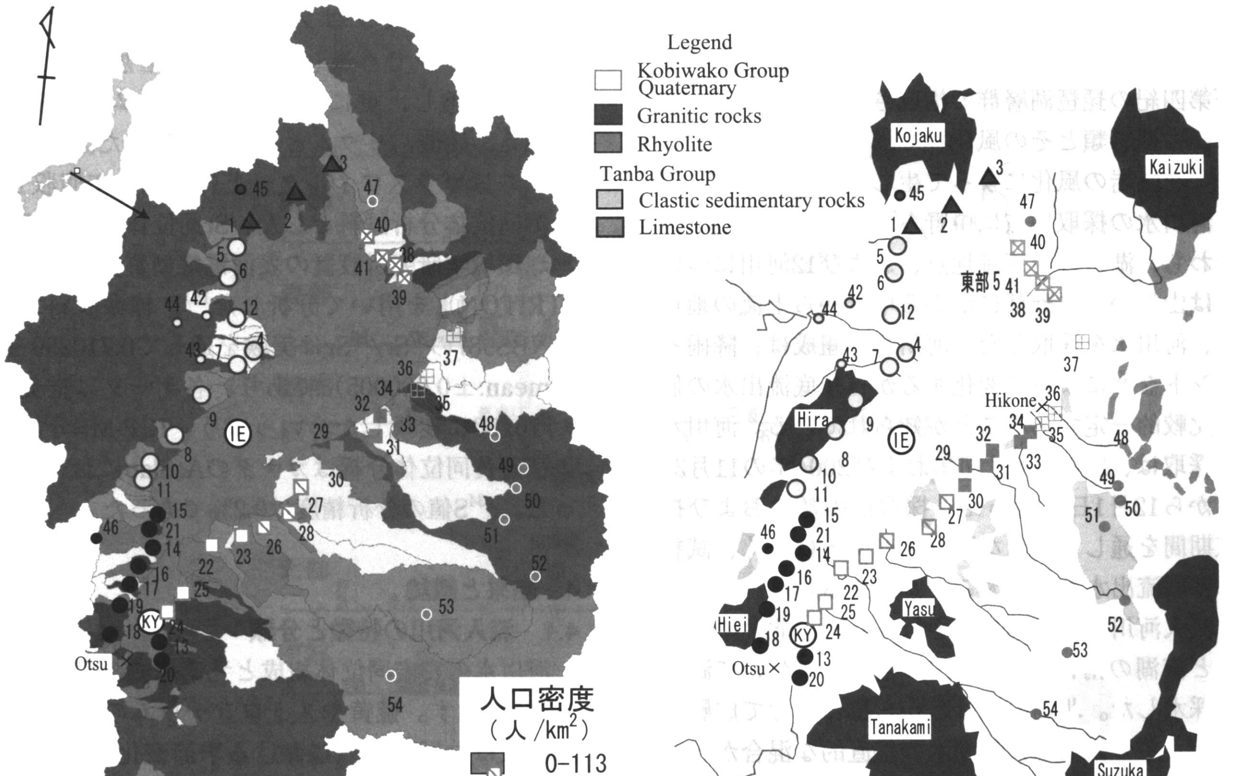


図1　琵琶湖と流入する河川の試料採取地点と琵琶湖流域の人口密度（a）および流域の地質（b）。番号は試料採取地点を示し、表1と同じ。（口絵参照）

湖水について、S-Sr同位体に加えて主要元素および微量元素を分析した。

2. 流域の概略と試料

琵琶湖の流域面積は3580km^2、流域の自然環境や人間活動は地域によって大きく異なる。中野ら[8]は、琵琶湖の流入河川を、下流地点におけるSO_4とSrの濃度と同位体組成を基に、北部、西部、南部、東部の4地域（図1a）に分類し、それらが流域の人間活動と地質の違いを反映していると報告した。北部や西部は、安曇川周辺を除けば湖岸近くまで山地が迫り、平野部が少なく人口密度も低い。これに対して、東部は平野が広がり稲作を主とする農業が盛んである。南部は南湖周辺の地域であり、市街化が進み人口密度が高い。

本地域の山地は、段丘堆積物を除けば、三畳紀～ジュラ紀の丹波層群と白亜紀の花崗岩および流紋岩で構成されている（図1b）[12, 13]。丹波層群は砂岩頁岩を主とし塩基性岩や石灰岩を伴う。石灰岩は東部に広く分布する。花崗岩は流域の山地全体に分布しているのに対して、流紋岩の分布は湖東地域に集中している。これら古期岩類に対して、台地や平野は鮮新世～更新世の古琵琶湖層群および第四紀の琵琶湖層群で構成されている。両層群は、古期岩類とその風化物で構成されており、とくに花崗岩の風化によって生じた真砂に富む。

河川水の採取地点は中野ら[8]と同一である。すなわち、湖に近い下流地点、および12河川については山地から平野部にかかる中流から上流の地点で、河川水を採取した。河川水の組成は、降雨イベントなどによって変化するが、基底流出水の値は比較的一定であることが知られている。河川水の採取は、2003年6月初旬および2004年の11月30日から12月1日に行った。採取前の数日および採取期間を通して大きな降雨イベントはなく、試料は基底流出水とみなすことが出来る。

流入河川と湖水の比較を行うため、北湖のIE地点と南湖の南にある北山田（図1）において湖水を採水した。北湖の水は春から夏にかけて成層するが、冬の循環期には湖水の垂直的な混合が行われる[12]。垂直混合がもっとも活発な2月にIE地点において4つの深度（0m、20m、50m、73m）で採水した。IE地点は、流入する河川の影響が少なく、北湖の全体的な環境を示す地点の一つと考えられ、深度は73mである[14]。IE地点の採水は、京都大学生態学研究センターの船上で行った。

3. 化学分析

河川水および北山田の湖水試料は現地で0.2ミクロンのセルロースナイトレートdisposableフィルターを用いてろ過し、2種類の50ccポリ容器および100ccポリ容器に採水した。IE地点の湖水は、ポリバケツを用いて採水した後、実験室に持ち帰り、同じ日にろ過を行った。50ccの水試料については、イオンクロマトグラフィー装置を用いて主要溶存成分（Cl, NO_3, SO_4, Ca, Mg, Na, K）を定量した。HCO_3は陰イオン陽イオンの差として求めた。残りの50ccの水試料のうち、2003年の試料については高純度の硝酸を、2004年の試料については酢酸を1cc加え、ICP-MSを用いて主要陽イオンおよび微量元素を分析した。イオンクロマトグラフィー装置とICP-MSによる主要陽イオン組成の違いは5%以内であった。

Sr同位体分析は、100ccのボトルの水を蒸発させ1mlまで濃縮した試料について、液体クロマトグラフィー法によりSrを分離・濃縮した。硫黄同位体分析試料は2リットルのポリ容器に採水した水試料を、0.2ミクロンのセルロースナイトレートフィルターでろ過した後、塩酸を加えてｐH3程度に調整し、更に10%塩化バリウム溶液30mlを加え、硫酸バリウムとして沈殿させた。硫酸バリウムはガラスフィルター上にろ過して回収し、硫黄同位体分析試料とした。Sr同位体分析は総合地球環境学研究所設置の表面電離型質量分析装置（TRITON）を用いて分析した[15]。標準試料であるNBS987の$^{87}Sr/^{86}Sr$は実験を通して0.710259（2σ mean:±0.000005）であり、各データは推奨値0.710250に変換した。いっぽう、ICP-MS分析および硫黄同位体分析はカナダのActilabにおいて行った。$\delta^{34}S$値の分析精度は0.2‰であった。

4. 結果と議論

4.1　流入河川の特徴と分類

河川水の安定同位体組成と元素組成の分析結果を表1に示す。硫黄やストロンチウムの安定同位体組成は、同一地点における季節変化に比べて、地域的変化のほうがはるかに大きい。下流地点における河川の水質はその流域全体の自然環境と人間活動の特徴を反映している。中野ら[8]によって四地域に分類された河川の硫黄とストロンチウムの安定同位体組成を図2に示す。西部の河川水は北部の河川水に比べて$^{87}Sr/^{86}Sr$が高く、$\delta^{34}S$値は

低い傾向が見られる。両同位体の関係（図3）を見ると、(1) 北部や西部の河川水のδ^{34}S値と^{87}Sr/^{86}Srの間に負の関係が認められるいっぽう、(2) 東部-南部の河川水は北部-西部の河川水と異なる領域にプロットされている。このように東部-南部の河川は、北部や西部の河川とS-Sr同位体的に異なっている。^{87}Sr/^{86}Sr-δ^{34}S図上で、東部の河川と南部の河川は明瞭に区別できないが、前者は後者に比べて低い^{87}Sr/^{86}Srと高いδ^{34}S値を持つ傾向を示す（図2、3）。

Sr-S同位体組成と同様に、同一地点の河川に溶存する成分の二つの異なる季節での濃度の違いは、多くの元素について30%以内であった。これに対して、各元素の濃度の地域全体での変化は10倍から20倍とはるかに大きい（表1）。下流地点の河川に溶存する成分のうち、季節による変動が30%以内の13の溶存成分について主成分分析を行った結果を図4に示す。主成分分析は、NO_3を除き二期間における河川の平均組成を用いて行った。主成分1および主成分2の固有値はそれぞれ7.48と2.57、いっぽうそれらの寄与率は57.5%と19.8%（計77.3%）であり、両主成分は統計的な意味を有している。

主成分1の得点は北部-西部の河川で低く、東部-南部の河川で高い。北部-西部に分布する各河川の流域の人口密度は200人/km^{2}以下、ほとんどは100人/km^{2}以下である。これに対して東部-南部に分布する各河川の流域人口密度は、大きな河川である安曇川、姉川、愛知川を除けばすべて200人/km^{2}以上、100人/km^{2}以下は姉川の一例に過ぎない（表1）。東部地域の各河川の流域の人口密度は北から南に向かって高くなる（図1a）。主成分1の得点は人口密度の低い北東部の河川で低いが、東部中央部の農業地帯の中小河川や人口密度の高い南部の河川で高い。これらのことから、主成分1は人間活動によって増加する溶存成分の総合的な濃度を表す指標とみなすことができる。主成分2は溶存成分の種類を示したもので、グループ1（HCO_3, SO_4, NO_3, Ca, Mg, Sr）とグループ2（Cl, Br, Na, K, Ba, Rb, Cs）に大別される。

東部-南部の河川は北部-西部の河川に比べて、グループ1、2の成分に富んでいる。とくにHCO_3

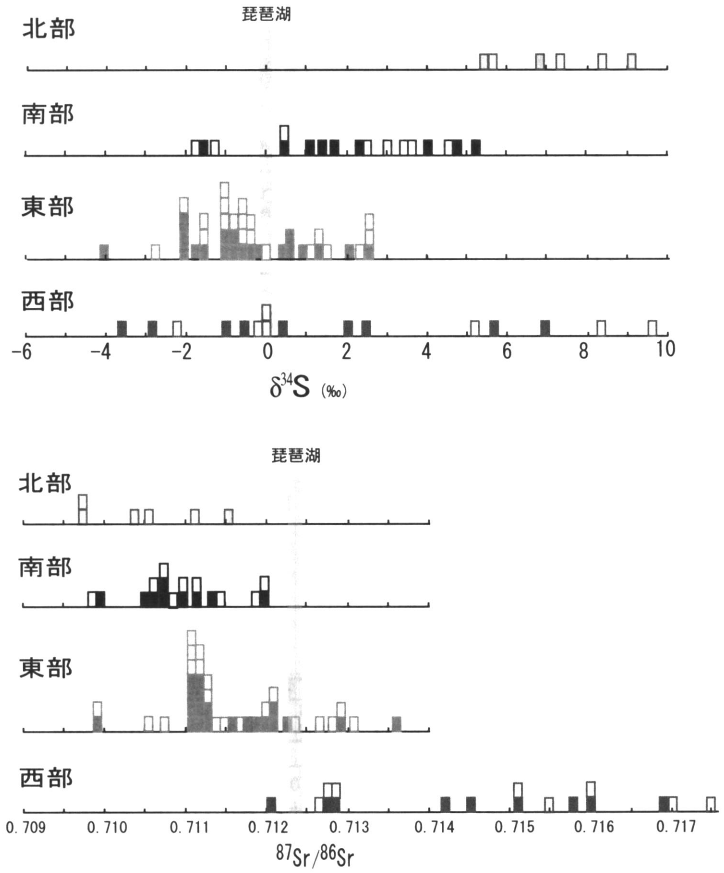


図2　河川の硫黄とストロンチウムの安定同位体組成の地域的変化

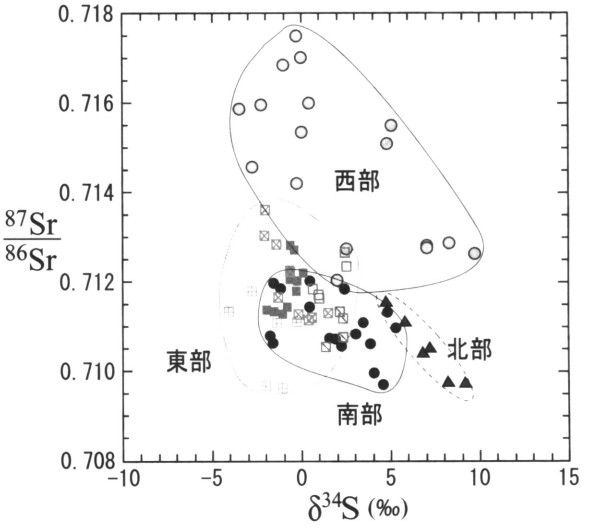
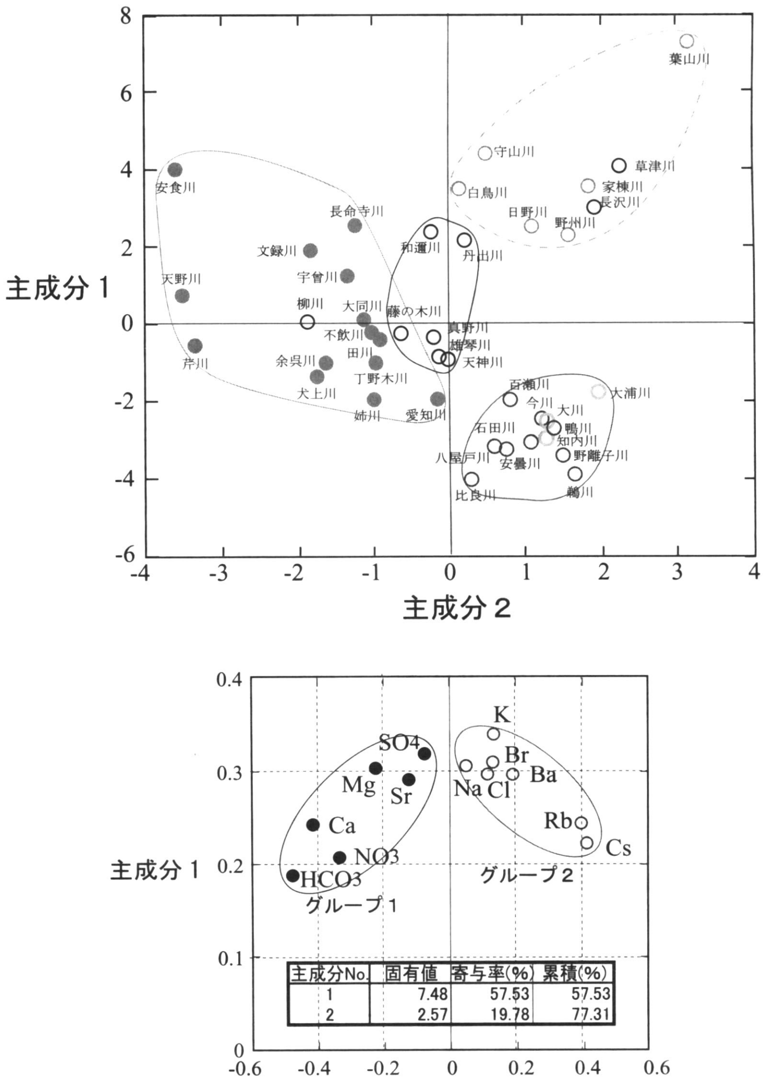


図3　河川の硫黄とストロンチウムの安定同位体組成の関係



主成分No.	固有値	寄与率(%)	累積(%)
1	7.48	57.53	57.53
2	2.57	19.78	77.31

図4　下流地点の河川に溶存する成分の主成分分析．グループ1（●：HCO_3, SO_4, NO_3, Ca, Mg, Sr）とグループ2（○：Cl, Br, Na, K, Ba, Rb, Cs）に区分される。

表1　2003年6月および2004年12月基底流出時における琵琶湖流入河川のSr同位体組成、硫黄同位体組成、元素組成（mgL^{-1}）

	河川名	人口	密度	面積	面割	$^{87}Sr/^{86}Sr$		$\delta^{34}S$ (‰)		Cl		NO_3	SO_4		Ca		Na		Mg		K		Br		Sr		Ba	
番号	下流地点	(人)	人/km^2	km^2		04	03	04	03	04	03	04	04	03	04	03	04	03	04	03	04	03	04	03	04	03	04	03
北部																												
1	知内川	2257	44	51.33	1.93	0.71110	0.71155	5.8	4.7	6371	6882	532	3182	4043	5784	5790	5891	5646	1390	1230	710	808	25	30	19	20	2	3
2	大浦川	3828	98	39.21	1.48	0.70976	0.70975	8.2	9.2	7793	10749	338	3240	4383	6030	7670	7394	8370	1640	2040	960	1610	23	43	17	22	3	6
3	大川	1111	55	20.24	0.76	0.71055	0.71044	7.2	6.8	10255	10610	501	3506	4069	5804	6840	7568	8750	1300	1530	840	885	24	32	22	27	3	4
西部																												
4	安曇川	8185	27	306.12	11.52	0.71597	0.71585	−2.2	−3.5	5318	5440	190	4465	4524	5101	5080	4483	4512	1810	1580	790	616	20	23	38	41	4	6
5	石田川	5023	84	59.93	2.25	0.71704	0.71690	0.0	−1.0	6289	6271	563	5183	5250	4919	4640	4938	4513	1650	1390	640	574	27	29	32	32	3	3
6	百瀬川	851	65	13.14	0.49	0.71750	0.71604	−0.3	0.4	6701	8202	880	6755	6551	9048	8380	5673	6104	2050	1770	850	1130	27	36	51	42	3	4
12	今川	281	90	3.13	0.12	0.71264	0.71207	9.7	2.0	7256	10651	238	2245	6745	5463	5590	5485	6762	2120	2140	890	1890	25	33	19	30	6	10
7	鴨川	4149	89	46.53	1.75	0.71550	0.71512	5.1	4.8	5375	6396	275	2979	3776	5140	7560	5188	5208	1190	1410	1040	1350	21	29	25	32	4	6
8	比良川	937	97	9.68	0.36	0.71284	0.71281	7.0	7.0	3530	3517	601	2606	2607	5360	5630	4699	4690	372	323	710	630	13	15	17	17	1	1
9	鵜川	465	66	7.03	0.26	0.71289	0.71275	8.3	2.5	4312	4601	165	2272	2332	3458	2190	6293	5870	422	384	690	477	16	17	10	8	1	1
10	八屋戸川	664	170	3.90	0.15	0.71536	0.71421	0.0	−0.3	2712	4433	163	3878	5780	6917	10700	3683	4620	1030	1200	840	963	13	23	32	44	3	5
11	野離子川	685	183	3.74	0.14		0.71458		−2.8		3990			4300		5270		4210		955		727		17		24		5
東部																												
	東部-1																											
22	野州川	126122	324	391.18	14.72	0.71168	0.71187	1.0	0.6	36255	33560	840	18040	19630	14686	15900	25139	20200	3180	3490	2680	2830	28	37	63	78	19	21
23	家棟川	35935	859	41.84	1.57	0.71152	0.71161	−1.0	−1.1	34905	51454	565	46414	33178	14252	17500	37526	28100	2360	3710	2420	3335	36	48	47	70	19	25
24	葉山川	68910	2048	33.65	1.27	0.71199	0.71172	−0.3	1.0	40978	36905	713	42430	22024	19994	18600	34568	21300	5010	4260	5400	3990	71	62	107	96	134	25
25	守山川	14426	2540	5.68	0.21	0.71266	0.71235	2.4	2.5	26223	36300	736	29256	24252	21084	19100	19295	19400	5730	5010	3220	3500	43	47	154	123	27	29
	東部-2																											
26	日野川	76360	338	225.85	8.50	0.71120	0.71135	2.2	2.1	15147	23374	661	15037	15773	14852	17400	12601	14600	4000	4660	3750	4630	36	64	57	67	27	33
27	長命寺川	69867	644	108.41	4.08	0.71078	0.71116	2.3	0.4	24062	25140	1527	25284	23971	21205	16500	15697	13700	5580	4890	2700	2570	47	59	82	73	15	17
28	白鳥川	23545	704	33.42	1.26	0.71057	0.71122	1.3	1.3	32848	27091	2112	34315	16209	18746	15400	28293	15200	5700	4360	3560	3190	44	49	67	59	19	19
	東部-3																											
29	愛知川	22957	110	211.14	7.94	0.71276	0.71285	−0.5	−0.7	4232	6979	357	8091	13385	12580	14400	4750	7590	1680	2310	1000	1430	17	29	40	56	3	4
30	大同川	27233	876	31.08	1.17	0.71230	0.71211	−0.7	−0.7	7994	9182	858	31747	24968	16241	15700	17365	14900	3410	3560	1500	1810	21	29	55	57	6	7
31	不飲川	5465	758	7.21	0.27	0.71224	0.71209	0.0	−0.4	8076	10534	909	13610	16018	17870	17000	7960	9410	3670	4400	1700	1820	24	34	58	66	6	8
32	文録川	8323	595	13.98	0.53	0.71184	0.71150	−0.4	−0.9	16499	19327	1323	18500	16233	23362	20100	15383	15200	5040	5620	2250	2410	36	56	71	74	5	9
33	宇曾川	34452	411	83.74	3.15	0.71116	0.71142	−0.4	−2.0	17080	12789	1431	25546	20123	20691	16600	18788	13400	4090	2960	1980	1940	32	36	74	59	18	16
34	安食川	14870	1002	14.85	0.56	0.71132	0.71139	−1.1	−1.6	15614	17544	1846	64980	32146	35254	32300	27750	16500	5250	4610	1800	2660	45	47	88	79	13	16
	東部-4																											
35	犬上川	11066	109	101.63	3.82	0.71183	0.71140	−2.8	−4.1	5594	9686	518	7454	13523	17272	25500	7110	11400	1760	2360	860	1070	14	23	38	50	6	10
36	芹川	34039	462	73.86	2.78	0.70967	0.70973	−1.1	−2.0	8476	14038	944	7056	9314	26712	38700	5691	8440	3130	3120	720	1060	15	23	50	55	8	11
37	天野川	24994	226	110.93	4.17	0.71121	0.71115	−0.3	−1.4	12042	18358	1131	10077	11856	32423	36300	8361	10300	3930	4030	1310	1700	22	35	62	67	12	15
	東部-5																											
38	姉川	22516	61	372.26	14.01	0.71306	0.71361	−2.1	−2.0	5144	5596	440	7074	8128	13529	18400	4586	4930	2660	2750	740	1000	14	20	44	54	9	12
39	田川	10853	301	36.02	1.36	0.71285	0.71221	−1.4	−0.6	10007	15468	614	12146	14782	15896	17500	9930	11500	3490	3610	1180	2050	23	45	52	56	12	17
40	余呉川	21958	281	78.12	2.94	0.71132	0.71129	1.5	−0.2	9204	10611	721	8125	9318	14813	14600	7012	7435	4750	4730	940	1325	20	31	48	54	11	11
41	丁野木川	4219	412	10.23	0.39	0.71166	0.71121	−1.3	0.6	7423	12805	602	7224	10142	13404	14000	6329	8130	4160	4300	850	1790	18	35	47	50	16	19
南部																												
13	草津川	16614	433	38.34	1.44	0.71145	0.71128	0.4	1.1	14384	18109	924	23860	18110	18640	19300	12913	14000	3690	4110	3480	3640	38	97	87	87	35	35
14	真野川	24305	1048	23.18	0.87	0.71061	0.71058	3.8	2.2	6666	11023	364	8921	14003	14178	18800	7493	8440	2770	3430	1380	2210	21	39	64	86	11	19
15	和邇川	3203	186	17.17	0.65	0.71200	0.71134	−1.5	4.8	5903	15757	186	31156	24717	20238	27900	5878	12700	3820	4940	1760	2700	38	89	102	130	12	18
16	天神川	2609	1364	9.77	0.37	0.71083	0.71071	3.0	1.9	6031	11739	440	8064	16415	12441	16900	6783	8040	2330	2970	1270	2150	22	41	60	80	6	10
17	雄琴川	4699	741	6.34	0.24	0.71187	0.71203	2.4	0.5	6754	10914	443	16271	12277	16679	12850	7324	8255	3390	2600	1750	1670	22	30	76	51	15	9
18	柳川	8736	2118	4.12	0.16	0.70973	0.70997	4.6	4.0	6054	8746	1432	13500	17546	20082	22000	8315	10800	2440	2520	2050	2200	21	27	95	104	13	15
19	藤の木川	7116	1805	3.94	0.15	0.71112	0.71074	3.5	1.5	5702	11382	1149	7678	19421	11509	17800	6773	10400	1850	3500	1540	2500	23	35	69	115	5	9
20	長沢川	11728	3174	3.69	0.14	0.71080	0.71064	−1.8	−1.6	10185	11489	734	26875	28214	19169	20400	9052	10600	3260	3630	3090	2650	39	41	63	83	36	47
21	丹出川	8622	4353	1.98	0.07	0.71186	0.71097	−1.2	5.2	8866	14612	302	35480	22026	22672	21000	8626	10500	3990	4250	1870	2810	42	75	106	111	14	20
	上流・中流地点																											
42	今川					0.713145	0.71308	10.6	10.5	5783	5578	266	1504	1187	2418	2580	4866	4922	1600	1380	690	587	22	25	14	14	7	7
43	鴨川					0.715570	0.71518	5.9	4.7	4109	4834	170	2552	2979	3759	4550	4594	4350	683	671	760	736	18	21	18	19	2	3
44	安曇川					0.716043	0.71557	−2.7	−3.7	5047	5781	166	4611	5926	5188	6260	4311	4703	1740	1990	750	1410	18	32	39	48	4	8
45	知内川					0.711609	0.71167	6.8	7.1	5778	6110	399	2455	2463	2576	2390	5295	5317	724	655	590	499	25	27	11	12	2	3
46	真野川					0.710682	0.71061	2.5	1.4	4917	7777	377	7990	13104	12385	19800	5843	6410	2110	3000	1140	1750	19	42	59	86	9	16
47	余呉川					0.711014	0.71106	−0.6	1.8	12382	15778	595	7744	9274	14019	15100	8352	9350	4370	4450	1240	1930	23	39	50	54	15	18
48	芹川					0.709117	0.70923	−0.8	−2.2	3852	3611	719	5306	5027	32393	32000	2552	2440	3130	2820	280	278	12	15	45	44	6	7
49	犬上川					0.710801	0.71101	−6.6	−8.0	3763	3403	789	7815	8301	25659	28700	2600	2670	2730	2600	370	388	11	14	47	47	5	6
50	犬上川					0.710733	0.71288	−5.5	−4.6	3862	3952	749	7813	7091	29800	13500	2742	3650	2750	1610	400	560	11	15	46	41	5	5
51	宇曾川					0.711374	0.71139	5.3	4.3	4048	3565	309	4319	3893	7349	6610	4663	4530	512	445	790	787	13	14	36	32	9	9
52	愛知川					0.712859	0.71210	−0.9	0.4	3642	3302	363	5968	4758	15557	10900	3212	3940	1400	711	690	609	21	14	41	39	4	4
53	日野川					0.713619	0.71371	−1.6	−1.5	6685	6049	737	18409	19183	14202	15800	5394	5540	2660	3050	1670	1970	18	26	53	61	10	15
54	野洲川						0.71277	2.5	0.9	5286	4653	881	15055	15131	10843	11400	5904	5990	2260	2160	1400	1490	20	23	54	56	4	6

Rb		Fe		Mn		Al		Ti		V		Cu		Zn		As		Mo		Sb		Cs		Co		Sc		Y		La		Ce	
04	03	04	03	04	03	04	03	04	03	04	03	04	03	04	03	04	03	04	03	04	03	04	03	04	03	04	03	04	03	04	03	04	03
1.2	1.4	50	52	20	9	7	12	0.7	1.3	0.4	0.5	1.40	0.52	0.70	0.00	1.23	0.60	0.40	0.54	0.04	0.06	0.012	0.017	0.04	0.03	3.00	2.10	0.047	0.064	0.022	0.026	0.019	0.035
1.9	2.5	220	230	83	191	8	13	1.1	1.7	0.5	0.1	0.60	1.11	2.40	0.00	0.89	0.52	0.80	1.09	0.03	0.05	0.018	0.031	0.11	0.28	3.00	2.72	0.133	0.207	0.042	0.065	0.068	0.130
1.6	1.8	50	60	11	27	15	12	0.9	1.6	0.5	0.2	0.40	0.38	1.50	0.00	1.30	0.42	0.60	0.86	0.03	0.06	0.012	0.013	0.02	0.04	3.00	2.90	0.059	0.069	0.028	0.029	0.038	0.047
0.7	0.8	10	10	7	3	5	8	0.6	0.9	0.2	0.0	0.50	0.29	< 0.5	0.00	1.27	0.53	0.20	0.14	0.06	0.04	0.006	0.009	0.03	0.02	2.00	1.39	< 0.003	0.010	0.003	0.004	0.005	0.006
0.8	1.0	20	21	12	12	4	10	0.6	0.7	<0.1	0.0	1.20	0.00	< 0.5	0.00	0.99	0.45	< 0.1	0.00	0.04	0.03	0.009	0.014	0.02	0.05	2.00	1.24	0.004	0.012	0.006	0.008	0.008	0.013
1.2	1.6	70	131	43	55	< 2	11	0.7	1.3	0.2	0.5	1.90	1.43	1.60	0.00	1.33	1.20	0.20	0.37	0.08	0.12	0.013	0.019	0.07	0.12	3.00	1.88	0.015	0.078	0.008	0.037	0.010	0.077
1.3	2.1	260	253	138	104	7	13	1.1	0.9	0.1	0.2	< 0.2	0.76	< 0.5	−0.50	1.54	0.72	< 0.1	0.31	0.03	0.13	0.005	0.009	0.21	0.17	3.00	1.29	0.051	0.052	0.022	0.024	0.048	0.055
1.9	2.3	90	134	77	123	8	6	1.3	1.3	0.2	0.3	1.30	0.53	< 0.5	0.00	1.68	0.84	0.20	0.30	0.03	0.06	0.009	0.012	0.13	0.15	3.00	2.29	0.284	0.169	0.049	0.028	0.053	0.045
0.6	0.6	10	0	1	0	3	7	0.7	1.6	0.1	0.0	1.40	0.00	< 0.5	0.00	1.36	0.52	< 0.1	0.15	0.01	0.00	0.004	0.003	0.005	0.00	3.00	2.54	0.171	0.119	0.092	0.043	0.016	0.010
1.9	2.0	< 10	0	1	0	13	13	0.9	1.5	<0.1	0.0	< 0.2	1.16	0.70	0.00	2.58	0.25	1.30	0.55	0.03	0.00	0.010	0.008	0.005	0.00	3.00	2.66	0.438	0.416	0.063	0.055	0.028	0.022
1.1	1.8	20	21	3	12	20	55	0.6	1.1	0.8	1.1	0.40	0.29	2.80	0.00	3.13	0.99	0.80	1.49	0.06	0.08	0.005	0.008	0.01	0.05	3.00	1.96	0.011	0.013	0.010	0.009	0.011	0.011
	1.2		0		0		4		0.8		0.0		0.00		0.00		0.43		0.44		0.07		0.016		0.00		1.47		0.008		0.003		0.003
2.6	3.3	120	54	54	32	8	9	1.0	0.9	0.3	0.3	0.90	0.81	1.20	0.00	1.88	0.77	0.50	0.80	0.11	0.18	0.017	0.030	0.09	0.07	3.00	1.55	0.055	0.056	0.033	0.013	0.043	0.017
2.6	3.4	260	134	94	193	10	9	1.3	1.3	0.3	0.3	2.00	1.50	7.60	0.11	1.21	0.99	1.80	2.33	0.10	0.18	0.014	0.024	0.12	0.24	3.00	2.03	0.105	0.082	0.048	0.032	0.072	0.053
5.2	4.1	50	104	342	173	5	11	1.3	1.4	0.6	1.2	2.70	2.51	77.00	3.30	2.37	1.34	1.20	1.30	0.26	0.27	0.024	0.046	1.01	0.33	3.00	1.96	0.055	0.073	0.012	0.032	0.017	0.056
2.7	3.3	610	140	285	286	< 2	3	1.5	1.5	0.2	0.0	1.10	1.18	11.20	3.47	1.51	0.83	0.60	0.89	0.06	0.27	0.017	0.030	0.13	0.33	4.00	2.74	0.031	0.046	0.004	0.012	0.006	0.017
2.9	3.8	280	53	89	104	4	6	1.0	0.9	0.3	0.3	1.10	2.36	2.60	0.00	1.41	1.05	0.60	1.21	0.10	0.20	0.010	0.020	0.15	0.15	3.00	1.15	0.185	0.137	0.025	0.016	0.030	0.024
1.5	1.8	90	23	9	25	10	6	0.9	1.5	0.7	0.6	0.90	0.50	0.60	0.00	1.37	0.89	0.40	0.39	0.13	0.17	0.006	0.009	0.03	0.03	3.00	2.58	0.026	0.028	0.017	0.010	0.040	0.018
3.0	2.7	220	80	64	97	5	11	1.3	1.3	0.3	0.5	1.40	1.92	4.10	0.00	1.15	0.94	0.80	0.89	0.09	0.19	0.019	0.017	0.17	0.23	4.00	1.85	0.029	0.046	0.018	0.024	0.052	0.055
1.0	1.6	40	36	8	42	7	16	0.3	1.2	0.5	0.2	0.50	0.49	< 0.5	0.00	2.16	1.37	0.40	0.60	0.38	0.30	0.009	0.010	0.04	0.06	2.00	1.41	0.053	0.073	0.005	0.012	0.006	0.019
0.9	1.3	150	69	30	28	6	16	1.1	1.5	1.0	1.2	0.90	1.09	3.10	0.00	1.44	0.93	0.30	0.48	0.22	0.33	0.008	0.011	0.06	0.14	3.00	1.94	0.030	0.045	0.016	0.021	0.028	0.042
1.5	1.5	180	252	27	111	5	2	0.9	1.4	0.3	0.0	0.70	0.72	1.90	0.00	1.86	1.06	0.30	0.44	0.22	0.22	0.008	0.010	0.05	0.12	3.00	2.59	0.056	0.084	0.007	0.007	0.012	0.013
1.5	1.6	130	115	18	121	11	13	1.2	1.7	0.4	1.1	0.90	1.21	1.10	0.00	2.73	2.31	0.50	0.98	0.61	0.53	0.010	0.010	0.04	0.14	3.00	2.81	0.037	0.067	0.003	0.017	0.005	0.032
1.5	1.6	120	78	32	46	5	8	1.3	1.4	0.5	1.3	1.30	0.97	2.00	0.00	1.73	1.13	0.30	0.39	0.31	0.92	0.008	0.010	0.03	0.06	3.00	2.07	0.027	0.035	0.017	0.021	0.017	0.030
1.1	1.4	100	57	52	116	7	9	1.5	1.7	0.4	0.8	1.10	1.41	2.70	0.00	1.17	1.02	0.40	0.59	0.13	0.17	0.008	0.011	0.04	0.11	3.00	2.44	0.004	0.020	0.001	0.007	0.003	0.011
0.7	0.7	40	13	2	4	12	3	0.8	0.9	0.5	0.5	0.90	0.99	1.80	0.00	1.45	0.41	0.20	0.21	0.11	0.10	0.008	0.007	0.02	0.01	2.00	1.47	0.056	0.189	0.006	0.003	0.009	0.003
0.4	0.7	90	21	2	5	4	3	0.7	0.9	0.6	0.8	0.70	0.74	< 0.5	0.00	1.46	0.61	0.20	0.29	0.08	0.08	0.004	0.005	0.01	0.00	2.00	1.26	0.012	0.023	0.002	0.002	0.003	0.002
0.6	0.8	80	29	3	7	< 2	4	0.9	1.0	0.5	0.9	0.50	1.00	< 0.5	0.00	1.68	0.91	0.30	0.38	0.60	0.61	0.005	0.004	0.01	0.01	2.00	1.38	0.011	0.027	0.003	0.006	0.003	0.007
0.7	0.9	40	19	3	4	12	7	0.9	1.1	0.3	0.4	0.50	0.46	< 0.5	0.00	1.12	0.68	0.20	0.19	0.08	0.10	0.008	0.008	0.01	0.01	2.00	1.66	0.008	0.011	0.006	0.005	0.010	0.008
0.7	1.1	130	74	22	89	4	5	0.7	1.0	0.3	0.4	3.60	2.79	0.90	0.00	1.70	1.23	0.20	0.63	0.07	0.13	0.005	0.006	0.02	0.10	3.00	1.59	< 0.003	0.019	0.003	0.010	0.004	0.016
0.4	0.6	70	51	14	21	2	7	1.0	1.4	0.5	0.5	0.60	0.90	1.80	0.00	0.66	0.52	< 0.1	0.19	0.06	0.11	0.003	0.003	0.02	0.04	3.00	2.20	0.005	0.022	0.004	0.010	0.006	0.019
0.5	1.0	90	67	27	119	< 2	5	0.7	0.9	0.3	0.1	0.70	1.17	1.50	0.00	1.23	0.93	0.20	0.34	0.10	0.16	0.003	0.004	0.02	0.10	3.00	1.24	< 0.003	0.020	0.002	0.007	0.004	0.015
4.7	4.9	200	109	188	278	4	5	1.0	0.9	0.2	0.1	1.10	1.45	17.10	0.77	1.89	1.54	0.80	1.72	0.16	0.27	0.031	0.039	0.52	0.63	3.00	1.68	0.089	0.089	0.025	0.029	0.029	0.049
1.3	2.6	170	83	77	131	4	11	1.0	1.6	0.3	0.2	0.60	0.87	< 0.5	0.00	3.26	0.98	0.40	0.55	0.05	0.10	0.007	0.012	0.08	0.12	3.00	2.61	0.031	0.028	0.023	0.010	0.027	0.016
1.3	2.7	160	114	155	80	5	16	0.8	1.9	0.5	0.5	0.60	0.94	< 0.5	0.00	1.40	0.82	1.10	0.82	0.10	0.11	0.015	0.027	0.16	0.13	3.00	3.62	0.015	0.028	0.009	0.011	0.009	0.013
1.1	2.3	160	72	50	53	2	16	0.8	1.2	0.5	0.4	0.70	1.06	1.30	0.00	2.28	1.31	0.50	0.77	0.21	0.11	0.005	0.012	0.05	0.10	3.00	2.01	0.024	0.025	0.024	0.010	0.021	0.014
1.5	1.6	100	26	250	41	5	9	0.8	0.4	0.2	0.0	0.80	0.57	3.80	0.00	2.11	0.82	0.80	0.65	0.08	0.16	0.010	0.007	0.34	0.05	3.00	0.00	0.038	0.013	0.028	0.005	0.052	0.008
1.0	1.3	50	17	4	7	15	12	1.4	1.9	0.9	0.7	0.80	0.96	1.30	0.00	3.49	1.56	0.40	0.59	0.10	0.11	0.003	0.003	0.01	0.01	4.00	3.26	0.140	0.172	0.104	0.015	0.073	0.008
0.9	0.9	40	25	12	29	6	9	1.5	2.9	0.7	0.3	0.90	5.02	2.60	0.00	0.83	0.38	0.60	0.66	0.04	0.05	0.009	0.019	0.03	0.06	4.00	4.88	0.028	0.057	0.025	0.029	0.013	0.017
5.1	5.7	150	80	126	90	7	3	0.8	1.6	<0.1	0.0	1.70	1.43	11.90	3.21	0.78	0.27	0.30	0.38	0.12	0.11	0.029	0.030	0.28	0.15	3.00	2.83	0.048	0.030	0.036	0.008	0.037	0.010
1.5	2.8	280	180	170	211	7	61	1.0	4.6	0.5	0.2	2.10	0.89	1.40	0.00	1.51	0.95	1.10	0.67	0.11	0.09	0.015	0.027	0.17	0.24	3.00	2.86	0.029	0.107	0.021	0.059	0.023	0.103
0.9	1.1	180	126	118	47	8	8	1.1	1.5	0.2	0.0	< 0.2	0.49	< 0.5	0.0	1.94	0.55	< 0.1	0.00	0.04	0.03	0.003	0.002	0.35	0.11	3.00	2.4	0.09	0.056	0.04	0.019	0.08	0.040
1.8	1.9	10	10	4	6	13	16	1.1	1.4	0.3	0.5	< 0.2	0.00	0.7	0.0	1.23	0.62	0.30	0.35	0.03	0.02	0.013	0.013	0.01	0.01	3.00	2.2	0.40	0.335	0.06	0.048	0.03	0.034
0.7	2.1	20	254	9	23	5	17	0.7	0.8	0.1	0.7	< 0.2	1.90	< 0.5	0.0	1.37	2.33	0.20	0.77	0.07	0.28	0.008	0.029	0.02	0.09	2.00	1.1	0.00	0.038	0.00	0.020	0.00	0.030
1.4	1.5	20	9	6	2	12	28	0.6	1.1	0.2	0.0	0.3	0.34	1.1	0.0	1.53	0.51	0.80	1.00	0.03	0.03	0.011	0.011	0.01	0.01	3.00	2.0	0.17	0.103	0.07	0.039	0.04	0.026
1.3	2.4	140	68	42	59	9	10	1.0	1.4	0.4	0.3	0.5	1.06	0.9	0.0	1.87	0.81	0.40	0.50	0.05	0.08	0.010	0.018	0.05	0.07	3.00	2.5	0.03	0.027	0.04	0.016	0.04	0.022
0.8	1.3	220	218	77	113	< 2	4	0.7	1.0	0.3	0.2	0.5	0.99	1.3	0.0	1.05	0.88	0.20	0.37	0.08	0.14	0.010	0.010	0.06	0.13	3.00	1.6	0.01	0.032	0.00	0.013	0.01	0.027
0.3	0.3	80	16	0	1	6	3	0.8	0.7	0.5	0.6	< 0.2	0.00	< 0.5	0.0	1.61	0.60	0.20	0.21	0.05	0.06	0.006	0.006	0.005	0.00	2.00	1.2	0.00	0.008	<0.001	0.002	<0.001	<0.001
0.4	0.4	70	10	0	1	12	6	0.6	0.8	0.5	0.5	< 0.2	0.00	< 0.5	0.0	1.17	0.43	0.30	0.30	0.10	0.07	0.012	0.012	0.005	0.00	2.00	1.2	0.01	0.009	0.00	0.024	0.00	0.050
0.4	0.8	70	8	1	2	12	4	0.8	1.0	0.5	0.2	< 0.2	0.00	< 0.5	0.0	1.14	0.70	0.30	0.18	0.10	0.09	0.012	0.015	0.005	0.00	2.00	1.8	0.01	0.011	0.00	0.005	0.00	0.002
1.2	1.1	30	0	29	1	11	10	1.0	1.6	<0.1	0.1	< 0.2	0.00	< 0.5	0.0	1.41	0.51	0.20	0.15	0.05	0.05	0.019	0.017	0.01	0.00	3.00	2.5	0.05	0.043	0.04	0.030	0.05	0.018
1.6	0.9	120	10	408	4	25	8	1.3	1.2	0.4	0.2	0.6	0.00	< 0.5	0.0	8.95	1.14	0.40	0.31	0.40	0.06	0.027	0.017	0.35	0.00	3.00	2.0	0.03	0.026	0.03	0.015	0.05	0.010
1.9	2.5	80	50	9	25	6	8	1.2	0.5	0.4	0.3	1.3	0.42	1.2	0.0	5.00	1.57	0.20	0.34	0.10	0.09	0.008	0.005	0.03	0.11	3.00	0.0	0.03	0.027	0.02	0.017	0.02	0.030
2.1	2.5	20	7	1	4	5	11	0.9	1.4	0.2	0.2	0.4	0.32	< 0.5	0.0	1.75	0.81	0.30	0.41	0.06	0.06	0.012	0.014	0.01	0.01	3.00	2.4	0.02	0.027	0.02	0.014	0.00	0.008

(40mgL^{-1})、SO_4 (7mgL^{-1})、Ca (11mgL^{-1}) の濃度は、両地域の河川で明瞭に異なっている(図5a)。MgおよびSrも、一部重複するものの、それぞれ2.0mgL^{-1}および45μgL^{-1}辺りを境界値として、東部-南部の河川と北部-西部の河川を区別できる(図5a)。これらの傾向は、北部-西部地域と東部-南部地域の河川が、Sr-SO_4図上で識別できるという中野ら[8]の報告とも調和的である。このように、グループ1の成分は人口密度の違い、すなわち人間活動の程度を良く表現している。東部の河川の元素組成は、Sr-S同位体組成と同じように南部の河川と明瞭に区別できないものの、前者は後者に比べてSr/MgやSr/Caが低い傾向を示す (図5a)。

東部地域は流域も広く、河川は各種溶存成分の組成を基に5地域 (東部-1, -2, -3, -4, -5) に細分される。東部-1地域に分布する野洲川とその周辺の河川は、グループ2の元素が特徴的に高い(図5b)。南部地域の河川でも、東部-1地域の南に分布する草津川と長沢川は、グループ2の成分に富んでいる。東部-3地域は、湖東平野中央部の愛知川と宇曽川の間に分布する河川である。同地域は、滋賀県で最も農業が盛んな地域である。土地の60%は水田として利用されており、グループ1の元素に富む河川が卓越する (図5a)。とくに、流域面積が狭い中小河川でその傾向が強い。東部-2地域は日野川を中心とする河川で、グループ2の成分に富んでいるが、東部-1地域と東部-3地域の河川の中間的な水質を示す (図5)。東部-1, 2の地域においても、流域で農業活動の割合が高い中小河川 (白鳥川、家棟川、長命寺川) は、グループ1の成分に富む。東部-4地域は、東部のなかでは平野部の少ない彦根周辺の河川で、高いCa濃度 (>30mgL^{-1}) とCa/Sr比 (>500) を示す (図5a)。東部-5地域は、姉川とその周辺の農業を主とする地域であるが人口密度が低い。同地域の河川は、水質的には南部地域の河川に似ている。

4.2　人間活動の影響の少ない河川の水質

4.2.1　降水起源の塩素

河川の主成分元素に見られる地域的特徴は、ヘキサダイヤグラム (図6) に良くあらわれている。本地域に分布する多くの河川はCa-HCO_3型であるが、北部や西部の河川にはNa-HCO_3型、東部-1, 2地域にはNa-Cl型が認められる。人間活動による直接的な物質の寄与がない場合、河川水に含まれている溶存イオンは、降水および岩石にその起源がある。とくに河川水の塩素は、岩石中の塩素濃度が無視できるほど低いこと、また塩素はコンサーバティブな元素であることから、降水に起源があると考えられている[16~18]。本地域の河川水のCl濃度は2.7 mgL^{-1}から51.5 mgL^{-1}まで大きく変化している。河川に含まれているClのうち、降水に由来する割合を評価するためには、降水のCl濃度について検討する必要がある。

島弧や沿岸域の降水に含まれている塩素は主に海塩粒子成分に由来し、その濃度は海岸からの距離と共に減少する[19]。日本の降水に含まれている海塩粒子成分の割合は日本海側で大きく、太平洋側で小さい傾向を示す[17]。日本の降水のデータ集[20]によれば、滋賀県周辺地域における降水の塩素濃度の年間平均値は、日本海側の2地点では5.36 mgL^{-1}および7.23mgL^{-1}であるのに対し、京阪神地域や岐阜～名古屋では1.0mgL^{-1}以下である(図7)。Taniguchi[21]は、琵琶湖流域の11地点における1996年から1998年の降水中の塩素イオンの加重平均濃度を求め、北部 (4 mgL^{-1}) から南部(2 mgL^{-1}) に向かって減少することを報告している (図7)。この傾向は、琵琶湖流域の5地点における1983年から1985年までの降水組成の報告[22]とも一致する。すなわち東部地域の北にある高月では、雨の年平均塩素濃度は3.0 mgL^{-1}、これに対して南部地域周辺では1.17～2.42 mgL^{-1}であった。このように、降水の塩素濃度は日本海側に面した北部から南部の地域に向けて減少する傾向が見られる。

本地域の河川のうち、人間活動による直接的な影響の小さい北部と西部地域の河川水、また上流に人家がほとんどなく人為影響を無視できる東部地域の上流地点の河川水のCl濃度は2.7 mgL^{-1}から11 mgL^{-1}程度であるが、これらの変化には地域性が認められる。すなわち、降水のCl濃度が4 mgL^{-1}以上と推定される北部地域の河川水や西部地域でも北部に分布する河川水は、6mgL^{-1}以上のCl濃度を示す。これに対して西部地域でも南部に分布する3河川 (安曇川、鴨川、鵜川) のCl濃度は4～6 mgL^{-1}であり、さらにその南部に分布する3河川 (鵜川、比良川、八屋戸川) はより低いCl濃度 (3.5～4.6 mgL^{-1}) を示す。東部地域においても山地域の河川水のCl濃度は3.3～4.0 mgL^{-1}であり、今回調べた河川の中ではもっとも低濃度である (図7)。このように、本地域の河川の塩素濃度には、降水の塩素濃度と同じように北から南

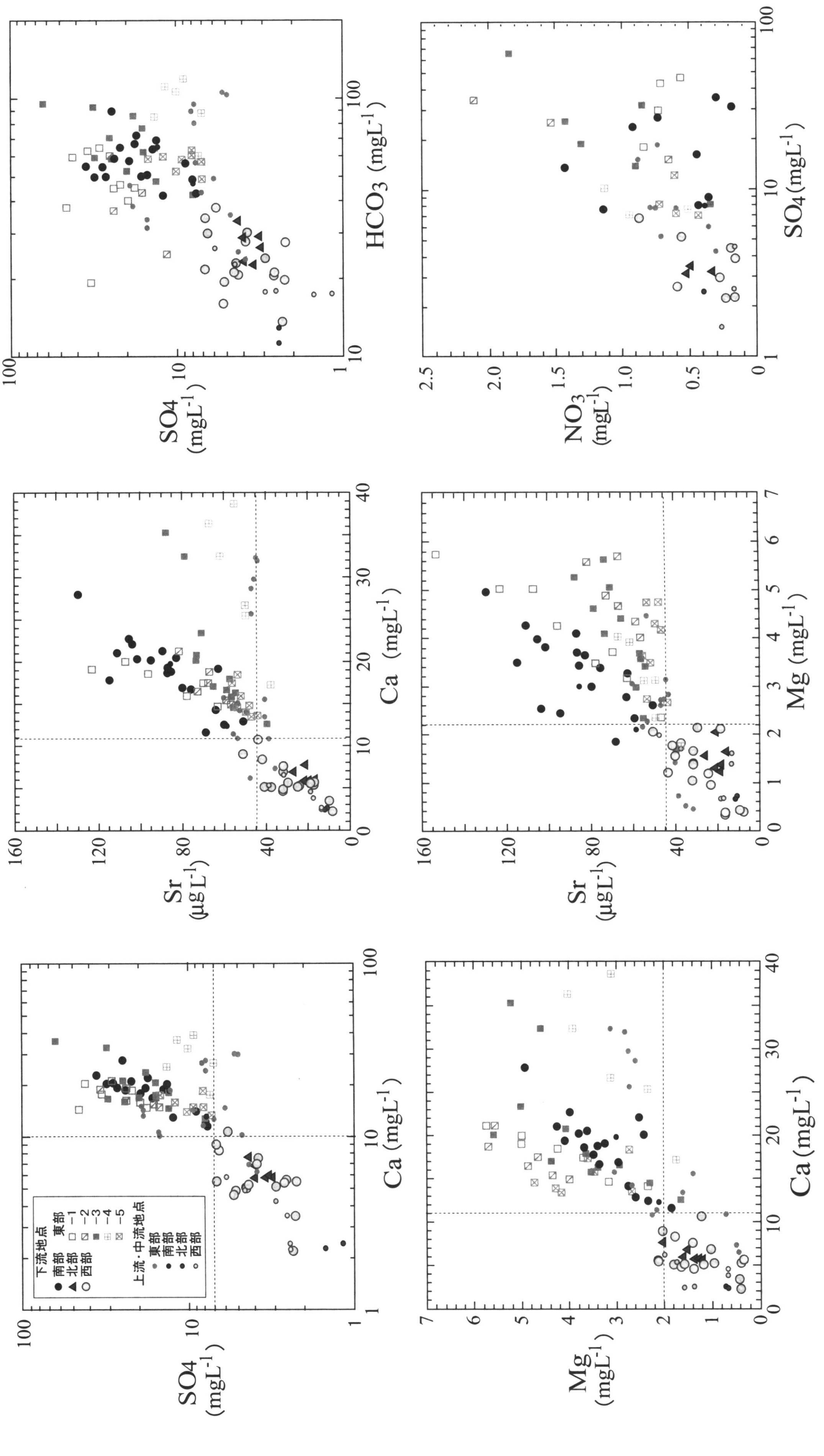


図5a　河川水に溶存するグループ1の成分の関係

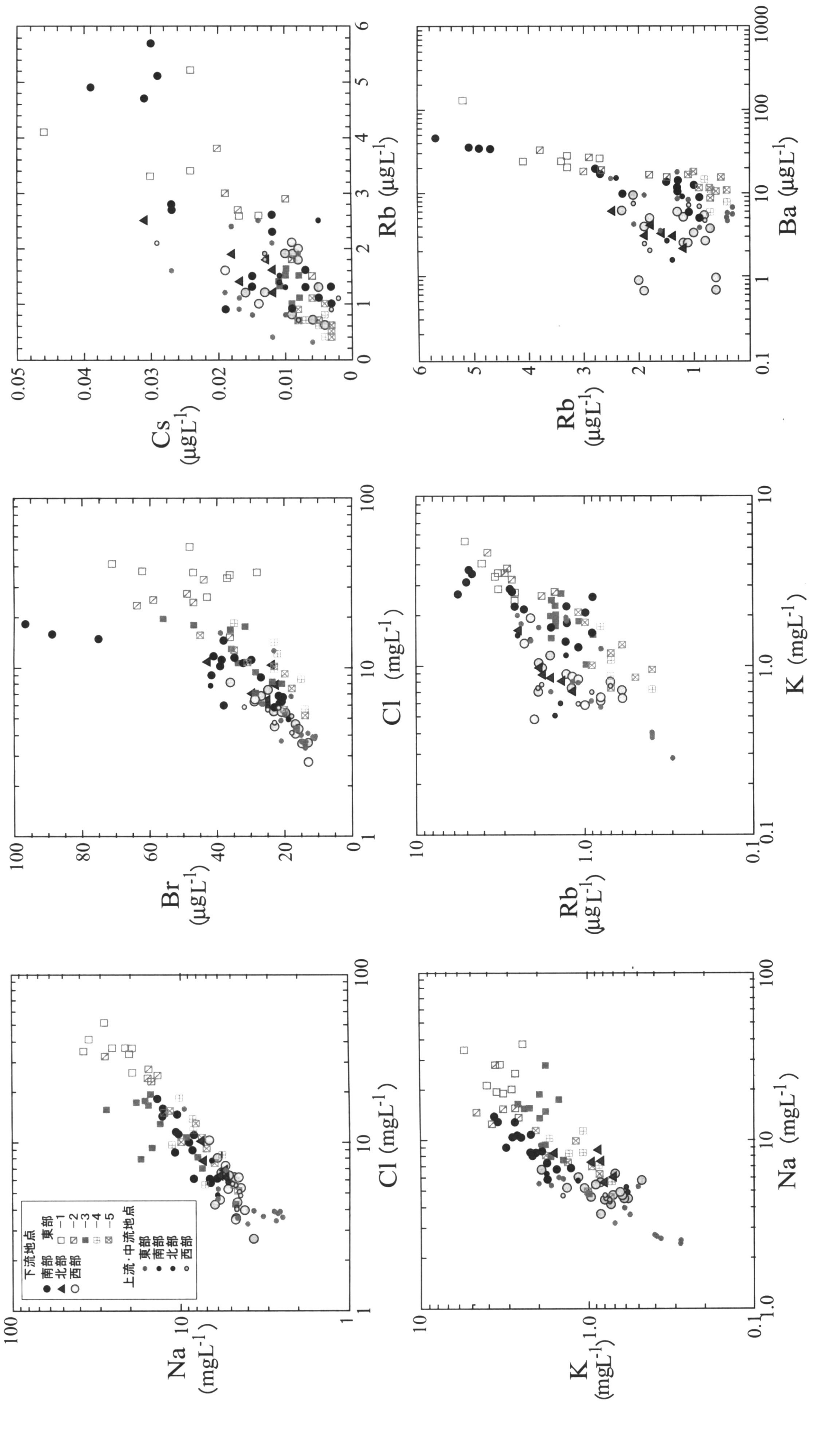


図5b　河川水に溶存するグループ2の成分の関係

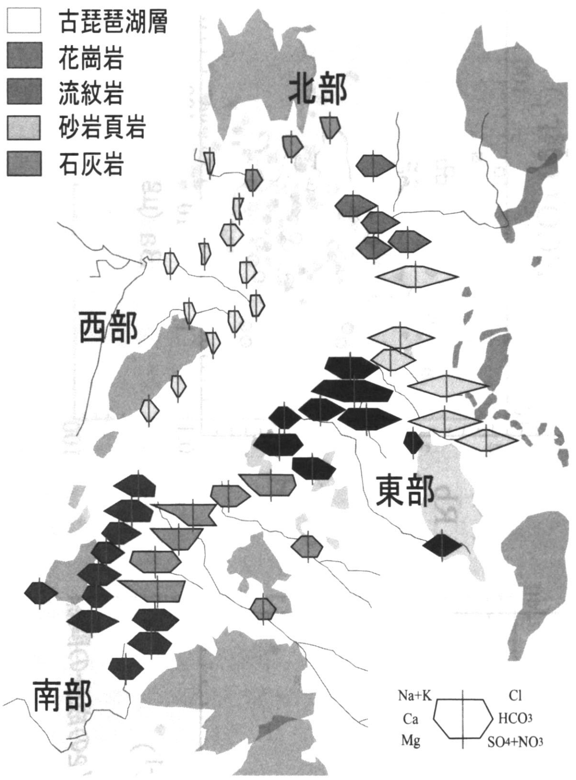


図6　河川水のヘキサダイヤグラム

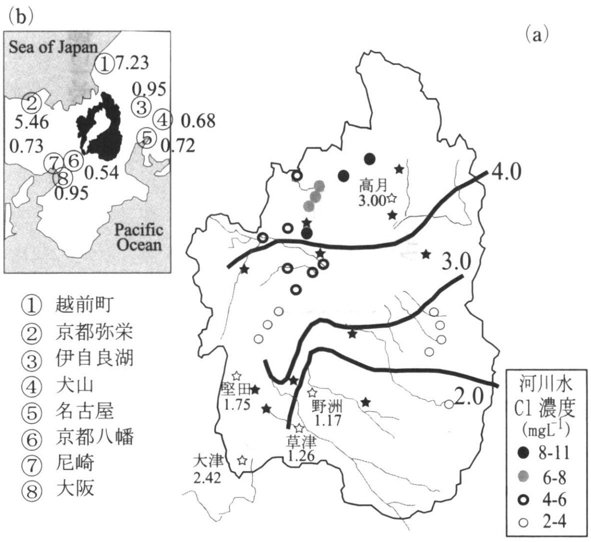


図7　降水量と降水に含まれている塩素濃度（mgL^{-1}）の年平均値の地理的変化

(a)：Taniguchi[21] による滋賀県内の降水の塩素濃度の等値線と試料採取地点（★）。4地点（☆）のデータは田中･市木[22] より引用。

(b)：滋賀県周辺地域の降水の塩素濃度データは、財団法人日本環境衛生センター酸性雨研究センター[20] より引用。河川水の塩素濃度は、北部地域および西部地域の河川の下流地点と上流に人家がほとんどない河川の上流地点における値を表示。

に向けて減少する傾向が認められる。このことは、人間活動が小さい地域の河川に含まれているClの大半は降水に由来する、という考えを支持している。

降水に含まれている成分は、蒸発や乾性降下物の影響を受けて濃縮する。草津川の源流域では、10年間にわたる水文観測が実施され、年降水量が1800mm以上になると、蒸発散量は780～790mmと比較的一定になることが報告されている[23]。本地域の年間降水量は、1950年の2100mmから2000年の1800mmと減少傾向にあるが、2000年以降の降水量は、平野部では1600～1900mm、山間部では2000～2400mmであり[2]、蒸発散量は福島･鈴木[23] と同じように780～790mm程度と仮定できる。したがって、降水中の塩素の蒸発散に伴って生ずる濃縮は、山地域では1.49～1.65倍、平野部では2.0～2.3倍程度と見積もられる。降水の塩素濃度を2mgL^{-1}から5mgL^{-1}と仮定すると、その蒸発散に伴って生ずるCl濃度は、3mgL^{-1}から11.5mgL^{-1}程度となる。北部および上流部における河川のCl濃度は、10mgL^{-1}のCl濃度をもつ琵琶湖の水で涵養されている余呉川を除けば、2.7mgL^{-1}から10.6mgL^{-1}である。このことは、河川に含まれている塩素は基本的に降水起源として説明できることを示している。すなわち、河川水に含まれているClのうち、降水起源のCl濃度の最大値は10mgL^{-1}程度であり、これ以上のClを含む河川は人為起源の影響を受けていると結論できる。

4.2.2　地質起源のアルカリ土類元素

人間活動による直接的な物質の負荷を受けていない河川に溶存している成分の起源は、降水と流域の地質に求められる。とくに陽イオンは、流域の岩石の風化による寄与が大きい。Sr同位体を用いたこれまでの研究によれば、河川水の$^{87}Sr/^{86}Sr$は流域の地質に応じて変化しており、溶存するSrは主に岩石の風化に由来すると考えられている[24]。本地域の河川水の$^{87}Sr/^{86}Sr$と流域の地質環境の関係も、このような考えを支持している[8]。

すなわち西部地域の河川（百瀬川、石田川、安曇川）の高い$^{87}Sr/^{86}Sr$（0.716～0.717）は丹波層群の砂岩頁岩の値（0.721～0.754）と、いっぽう北部地域の河川の低い$^{87}Sr/^{86}Sr$（0.7105±0.0010）や西部地域の南に分布する河川（比良川、鵜川）のやや高い$^{87}Sr/^{86}Sr$（0.712～0.713）は、それぞれの流域に分布する花こう岩の値（0.710:北部、

0.72～0.73：西部）[13] と調和的な変化を示す。いっぽう、東部-4地域の河川（芹川、犬上川、天野川）に見られる比較的低い$^{87}Sr/^{86}Sr$（0.709～0.711）は、後背地の二畳紀石灰岩の値（～0.708）[25] を反映していると考えられる。これら河川は、下流および上流地点において高いCa濃度（>17mgL^{-1}）とCa/Sr比（>500）を示しており、山地域に分布する高いCa/Sr比（～1000）をもつ石灰岩[26] に求められるという考え[27] と調和的である。

東部の中小河川の$^{87}Sr/^{86}Sr$（0.7115±0.0008）は狭い範囲に入っている（表1、図2）。これら河川の主な流域である平野部の堆積物は、山地を構成する上流域の岩石からもたらされる。東部地域の中部には流紋岩が広く分布しており、それらの風化物も堆積物に多く含まれている。流紋岩の$^{87}Sr/^{86}Sr$（0.711～0.712）[13] は、中小河川の値と比較的近い。琵琶湖流域の花崗岩は75～100Maに形成したもので、75Maの$^{87}Sr/^{86}Sr$は0.711～0.712である[13]。この値は、化学風化に弱く、初生値に近い$^{87}Sr/^{86}Sr$をもつ斜長石の値を反映していると考えられる。これらのことは、平野部の中小河川には、流紋岩や花崗岩の斜長石の風化に由来するSrが多く溶存していることを示唆している。

SrはCa（r＝0.63）やMg（0.76）と良い相関を示す（図5a）。高いCa/Srをもつ石灰岩の寄与を受けている東部-4地域の河川を除くと、琵琶湖流域の河川水のSrとCaの相関係数は0.79と高くなる。こうしたSr、Ca、Mgの間に見られる高い相関は、河川水のCaやMgがSrと同じように岩石にその主な起源があることを示している。流紋岩や花崗岩の風化によって放出された元素は、堆積物に吸着されたり、生物殻を構成したり堆積物の粒子間を充填するCa炭酸塩として存在する。浅層地下水の陽イオンは、堆積物と交換していることが知られている（例えば、Yamanaka et al.[28]）。平野部の河川に溶存するアルカリ土類元素は、堆積物の吸着体あるいは炭酸塩として存在している可能性が高い。

4.2.3　降水と地質に由来する硫黄

河川水に溶存しているSO_4の一部は大気からもたらされる。雨のSO_4濃度は、上記したCl濃度と同じ様に地域的な変化が大きい。わが国の雨に含まれている硫黄は、日本海側では60％以上が、いっぽう都市部では90％以上が人為起源の硫黄である[8]。田中・市木[22] によると、滋賀県の4地点における降水のSO_4の平均濃度は1.88 mgL^{-1}であった（図7）。Clと同じように蒸発散による濃縮（1.5倍から2.3倍）を考慮すると、河川に含まれている降水起源のSO_4濃度は、2.8～4.7 mgL^{-1}程度と見積もられる。この値は、北部-西部地域の河川や上流の山地域の河川のSO_4濃度の多くが5 mgL^{-1}以下であることと調和的である。

本地域の河川水のSO_4濃度と$\delta^{34}S$値の関係を図8に示す。同図上で、北部や西部の河川および山地域の河川は低いSO_4濃度（＜8 mgL^{-1}以下）を示すにもかかわらず、$\delta^{34}S$値は－8.0‰～10.6‰まで大きく変化している。注目すべき点の一つは、SO_4濃度と$\delta^{34}S$値の間に負の相関が認められることである。同図において、流域が主に花こう岩で占められている地域の河川は正の$\delta^{34}S$値を、いっぽう丹波層群が分布する地域の河川は負の$\delta^{34}S$値を示す傾向が見られる。わが国の降水のSO_4の$\delta^{34}S$値は、季節的にも広域的にも大きく変化するが、その多くは0～15‰の範囲に入り、負の$\delta^{34}S$を示す降水は少ない[29, 30]。新潟県長岡では、降水のSO_4の平均$\delta^{34}S$値は7‰程度である[29]。本地域の花崗岩はイルメナイト系であり、硫黄をほとんど含んでいないため[31]、その流域の河川に含まれている硫黄は大気に由来すると考えられる。花崗岩流域の河川水が正の$\delta^{34}S$値を示すことは、溶存する硫黄が降水起源であることを示している。今川の上流地点は、最も低いSO_4濃度（1.5 mgL^{-1}）と最も高い$\delta^{34}S$値（10.5‰）を示しており、降水の寄与を最も強く受けた溶存硫黄である可能性が高い。この河川の流域は琵琶湖層群で構成されている。同層は後背地を構成する岩石が風化して生じたもので、ミネラル成分に乏しく硫化物をほとんど含んでいないと考えられ、溶存硫黄が降水に由来するという考えと調和的である。これに対して、丹波層群は砂岩や頁岩などの海生堆積物で構成されており、硫化物を含んでいる。これらの硫化物硫黄が河川水の硫黄の主なソースである可能性が高い。

4.3　人間活動の影響の大きい河川水の水質

4.3.1　高塩素濃度を示す河川

琵琶湖の塩素濃度は、測定が開始された1978年の7.3 mgL^{-1}から2001年の10.0 mgL^{-1}まで年々増加している[32]。上記したように、本流域の河川水に含まれている塩素のうち、大気降下物に由来する

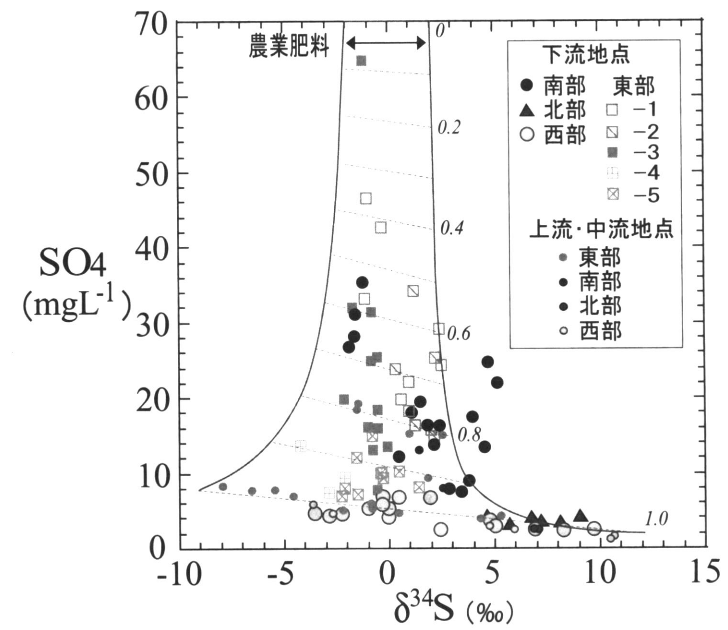


図8　河川水のSO_4濃度とδ^{34}S値の関係。曲線はSO_4濃度とδ^{34}S値がそれぞれ70 mgL^{-1}、-2‰と8 mgL^{-1}、-9‰の二端成分の混合ライン、および70 mgL^{-1}、2‰と2 mgL^{-1}、12‰の二端成分の混合ライン。

塩素は最大でも10 mgL^{-1}程度であり、これ以上のCl濃度を示す河川は、人為起源の塩素を含んでいるとみなすことができる。Aota et al.[32] は、流域面積が大きい河川のなかでも、野洲川や日野川が高い塩素濃度を示すことから、両河川が湖水の塩素濃度を増加させている有力な発生源であるとしている。両河川を含む東部-1地域および東部-2地域の河川はグループ2の成分が特徴的に高い。ClはNaと高い相関（0.9）を示し、濃度が高くなると共にNaとClの割合は1：1に近づく（図5b）。

琵琶湖流域で利用されている水は、用途により3種類（生活用、農業用、工業用）に大別される。東部-1地域の下流域は、農業用地が36.5%、原野が38.2%、住宅地+工業地が18.6%、道路が16.6%であり、滋賀県でもっとも都市化が進んだ地域である[33]。同地域における生活排水の一部は合併浄化槽などで処理されているが、その大半は広域下水道を通して湖南の浄化センターで処理されている。このため、同流域の河川の水質に生活排水による影響は現れにくい。いっぽう東部-1地域における工業用水の使用量（3750万トン/年）は、上水と同程度（3800万トン/年）、いっぽう農業用水の使用量は工業用水あるいは上水の4倍程度（13700万トン/年）である[33]。工業用水は流域の河川に、いっぽう農業用水は地下に浸透したのち河川へと流出する。これらの事実は、東部-1、-2地域の河川や、さらにその南部にある草津川や長沢川に見られる高いCl、Na濃度が、生活排水ではなく農業活動あるいは工業活動に起因することを強く示唆している。

琵琶湖流域では、K-Cl-SO_4に富んだ農業肥料が利用されている（Hosono et al., 準備中）。こうした含塩素肥料の影響を受けた河川は、塩素濃度が上昇する。しかしながら、東部-3地域の河川は農業用地が60%以上に及んでいるにもかかわらず、塩素濃度は東部-1，2地域に比べて少ない。したがって、東部-1、2地域の河川に見られる高いNaやCl濃度を農業活動だけに求めることはできない。上記したように、東部-1地域は琵琶湖流域において工場などがもっとも多い地域である。野洲川の支流の思川は、他の河川に比べてCl（107 mgL^{-1}）とNa（67 mgL^{-1}）が非常に高く、その上流にはガラス工場などが存在している（中野ら、準備中）。したがって、同地域の河川を特徴づける高いNaとClは工業活動に求められる可能性が強い。NaやClほどではないが、思川はK（3.111 mgL^{-1}），Br（114 μgL^{-1}），Ba（24.3 μgL^{-1}），Cs（0.020 μgL^{-1}）についても高濃度である。野洲川の水は、灌漑水だけでなく守山川など周辺の河川に取水されている[33]。東部-1地域の河川を特徴づける高濃度なグループ2成分の原因は、野洲川に求められるかも知れない。今後の課題の一つであ

る。

4.3.2 農業地域の河川水の水質形成モデル

東部-1，2地域を除けば、東部と南部の河川は$Ca\text{-}HCO_3$型であり、MgおよびSO_4濃度も高い。琵琶湖流域における下水の普及率は年々増加し、2001年に70％を越えている[1)]。したがって東部-1以外の地域においても、流域から発生する生活排水の大部分は河川に流入していない。本地域の農業肥料としては、K-Cl-SO_4の他、硫安（$(NH_4)_2SO_4$）やドロマイト（$CaMg(CO_3)_2$）（Hosono et al., 準備中）が利用されている。したがって、Ca, Mg, SO_4などのグループ1の成分に富む湖東平野の河川は、こうした肥料の影響を受けている可能性がある。

滋賀県における水田への窒素の施肥量は、年間1haあたり80kgである。窒素の大部分は硫安であり、硫黄の施肥量に換算すると67kgとなる。本地域の降水による年間流出量を930mm[23)]とすると、1haあたりの水量は9300トンとなる。この水に含まれている肥料起源のSO_4の濃度は7.2 mgL^{-1}と計算できる。人間活動の影響を受けていない河川のSO_4濃度は4～7 mgL^{-1}程度なので、肥料起源のSO_4が加わっても11.2～14.2 mgL^{-1}に過ぎない。東部1～3地域には20 mgL^{-1}以上のSO_4濃度を示す河川が多いことは、より多くの人為起源の硫黄の負荷があったことを示している。

東部の大きな河川にはダムや多くの堰が設置され、農業や生活の水資源として利用されている。例えば東部-3地域には流域の規模や人口密度が良く似た不飲川と文録川が近接しているが、前者の河川の$^{87}Sr/^{86}Sr$（0.7121～0.7122）は、後者の$^{87}Sr/^{86}Sr$（0.7115～0.7118）に比べて高い。この相違は、不飲川には愛知川（0.7128）の水が、文録川には宇曽川（0.7112～0.7114）の水が取水されていることを反映している。宇曽川流域は中流部においても水田が多く、高いSO_4濃度（>20 mgL^{-1}）を示す（細野ら、準備中）。宇曽川の下流地点における高SO_4濃度は、こうした中流域において負荷された硫黄に求めることができる。東部-1地域の守山川や周辺の中小河川には、野洲川の水が利用されている。野洲川は、上中流域でも農業活動が盛んであり、中流地点でも15 mgL^{-1}程度のSO_4濃度を示している（表1）。このような野洲川の水を取水した水田の水のSO_4濃度は20mgL^{-1}程度になりうる。これより高い20mgL^{-1}濃度を示す中小河川の硫黄の起源としては、高硫黄農業肥料がもっとも考えやすいが、琵琶湖流域では、1970年代より硫安の使用が制限されている。したがって、東部の農業地域の中小河川に見られる高SO_4濃度は、土壌などに蓄積された硫安起源の硫黄に求められるかも知れない。

東部-南部地域の河川はSO_4濃度の増加と共に、$\delta^{34}S$値が0±2‰付近に収束する傾向を示す（図8）。北部-西部地域の河川と同じように、東部地域でも流域の人口密度が低く流域面積が広い河川は、SO_4濃度が比較的低く、$\delta^{34}S$値の変化が大きい。これに対して、農業活動の活発な東部-3地域の中小河川、人口密度が多い東部-1，2地域や南部地域の中小河川は、高いSO_4濃度と0‰前後の$\delta^{34}S$値を示す。琵琶湖地域で利用されている硫安や土壌改良剤の$\delta^{34}S$値は-5.9‰から0.9‰まで変化するが、多くは0±1‰の範囲に入っている（細野ら、準備中）。このような河川に溶存するSO_4の濃度と安定同位体組成の間に見られる関係は、高いSO_4濃度を示す河川の原因が農業肥料に求められるという考えを強く支持している。こうした傾向は、同一河川において上流から下流地点に向かうにつれ、SO_4濃度の上昇と共に$\delta^{34}S$値が0‰付近に収束する、という中野ら[8)]の報告と調和的である。

農地に施肥された後、硫安に含まれているアンモニアは硝酸に、SO_4は硫酸となる。さらにイネは、その分解に伴いフミン酸などの有機酸を発生するいっぽう、土壌中では重炭酸濃度を増加させる。重炭酸は水に溶解しアルカリ度が増加する。このように、農業活動はさまざまな酸を発生させる。農業地域の中小河川にみられる高いSO_4, HCO_3, NO_3濃度は、こうした農業活動によって生じたと考えられる。

農業活動によって生じた各種の酸は土壌や堆積岩と反応し、それらに含まれている陽イオンを溶脱する。東部地域の水田土壌の$^{87}Sr/^{86}Sr$は0.720であるのに対して、交換性成分の$^{87}Sr/^{86}Sr$は0.7108±0.0005（細野ら、準備中）であり、東部や南部の中小河川と似た値を示す。河床堆積物の$^{87}Sr/^{86}Sr$は0.720前後の値が多いのに対して、古琵琶湖層の泥岩に含まれている酢酸による溶脱成分の$^{87}Sr/^{86}Sr$は0.7109±0.003、塩酸による溶脱成分の値は0.7121であった（表2）。これらのことは、平野部を構成している堆積物に含まれている交換性成分、あるいは酸に溶解しやすい炭酸塩鉱物に含まれているSrが、河川水のSrに寄与しているこ

表2　河床堆積物および古琵琶湖層の貝および泥の酢酸（HOAC）、塩酸による溶脱成分のSr同位体組成

試料	$^{87}Sr/^{86}Sr$
河床堆積物(試料地点)	
日野川中流(53)	0.722530
鴨川上流地点(43)	0.722019
家棟川下流地点	0.717853
古琵琶湖層	
貝　30%HOAC	0.710884
貝　固体30%HOAC	0.710625
貝　固体30%HOAC	0.710858
貝　30%HOAC	0.711101
貝　HCl	0.710812
泥　LEACHING	0.712174

試料地点は表1と同じ

とを強く示唆している。

こうした、稲作を中心とする農業活動に伴って生じた各種の酸によって、堆積物-土壌に含まれている成分から、Srやそれと強い相関をもつCaやMgなどのアルカリ土類元素が溶脱したことにより、グループ1の成分に富む東部-3地域に代表される河川水が生じたものと考えられる。このことは、東部地域の中小河川が比較的均質な$\delta^{34}S$（0±2‰）と$^{87}Sr/^{86}Sr$（0.7117±0.0005）を示す中野ら[8]の報告と整合的である。アメリカのミシシッピー川で報告されたように、農業活動によるアルカリ度の増加と共にCaやMg濃度が増加するという例[11]も、こうしたモデルによって説明できるかも知れない。

4.4　河川と琵琶湖の水質との関係

琵琶湖は近江大橋を境に北湖と南湖に区分される。北湖の面積は623.3km^2、平均水深は44mであるのに対して、南湖のそれは57.9km^{2}および3.5mである。南湖の水量は北湖の0.7%に過ぎない。また北湖の水は南湖を通して、その南部の瀬田川から流出しており、南湖の水は北湖の水と余り交換しない[12]。したがって、南湖に流入する河川は南湖の水質に影響しても、北湖の水質への影響は小さいと考えられる。北湖のIE地点および南湖の北山田地点における元素組成と$^{87}Sr/^{86}Sr$、$\delta^{34}S$値を表3に示す。

中野ら[8]は、河川流量が流域面積に比例することと、また流域での降水量が地域によらないという仮定の基に、琵琶湖のSおよびSrの安定同位体組成が、流入する河川の混合によって説明できると報告している。本研究においても同様な仮定の基に、河川の混合による溶存元素組成およびS-Sr同位体組成を求めた（表3）。北湖に流入する32の河川から求めたS-Sr同位体組成は、河川全体の変動を考えればIE地点における値と良い一致を示す。同様に、NO_3やMnなどを除けば溶存成分の多くも30%程度の範囲で一致している（ケース1）。しかしながら、計算値は全体的にIE地点の値に比べて明らかに高い。

北湖に注ぐ大きな河川は、流域の農業活動や工業活動に利用されている。とくに野洲川、日野川、愛知川などの湖東平野の大河川は、その傾向が強い。安曇川や姉川、愛知川などの河川水は、農業活動に利用されても最終的には北湖に注ぐ。これに対して、野洲川の水は石部頭首工など中流域で人工的に分岐し、その一部は南湖に注いでいる。このため、野洲川の水の相当量は北湖に注いでいない。野洲川の水が全く北湖に注いでいない場合（ケース2）、および野洲川の60%が北湖に注いだとして計算した場合（ケース3）の結果も表3に示す。ケース3の計算結果は、IE地点の値と多くの溶存成分について10%以内で良く一致している。$^{87}Sr/^{86}Sr$や$\delta^{34}S$値も良い一致を示す。このことは、野洲川の北湖への寄与が小さいという、計算に用いた仮定が妥当であることを示している。

琵琶湖に注ぐ全河川について同様な計算を行って求めた溶存成分組成は、ほとんどの成分について、IE地点の湖水より高濃度になっている。また$\delta^{34}S$値はあまり変らないが$^{87}Sr/^{86}Sr$は低い（ケース4)。表3には南湖の水として、北山田地点の値を示してある。この地点の水は、IE地点に比べて多くの溶存成分の濃度が高く、$^{87}Sr/^{86}Sr$も低く、ケース4の計算値と定性的には良い一致を示す。しかしながら、北湖の水のように10%程度の範囲で計算値と一致しない。

計算値との比較から、北湖に比べて南湖が高いCl濃度を示す原因が、主に東部-1地域の河川にあることは明らかである。この結果は、琵琶湖のCl濃度の増加が野洲川や日野川など高いCl濃度をもつ河川に起因するというAotaら[32]の報告を支持している。いっぽう、東部-1，2地域や南湖周辺の生活排水は、88万人、一日に78.8万m^{3}の下水を高度処理できる大規模な下水処理場で処理された

後、南湖に放流されている[34]。この処理場の下流側では塩素など処理できない成分の濃度が増加していることが知られている[5]。処理場からの放流水は、ClだけでなくCaやNaなどの陽イオンも増加すると考えられるが、下水中のこれら成分については報告例がないため、現状では評価できない。こうした生活排水の溶存イオン成分に関する情報が不足していることも、北湖に比べて南湖の水質を再現しにくい原因の一つになっている。

このように不確実な要素が存在するものの、今回の計算結果は（1）南湖の水が北湖に余り流入していないことを示すと同時に、（2）湖水の溶存成分やS-Sr同位体組成が流入河川の単純混合として近似できることを示している。窒素やリンと異なり生物による影響を受けにくい溶存成分は、湖水と流入河川の関係を理解する指標として利用できる。

4.5　農業地域の河川と琵琶湖の水質との関係

中野ら[8]は、（1）東部-3地域に代表される中小河川が、湖東の水田地域を代表するSrおよびSの安定同位体組成を示していること、さらに（2）それら河川の琵琶湖への相対的な寄与が大きくなったと考えることにより、既に報告されている北湖に生息するイサザから得られた過去40年におよぶ湖水のSr, S, Nの安定同位体組成の経年変化を最もよく説明できることを報告した。今回の研究によれば、河川の両同位体組成は季節によって余り変化しておらず、こうした稲作地帯の河川が琵琶湖の富栄養化に大きな影響を与えているという考えを支持している。

琵琶湖富栄養化の主因である窒素やリンは、年間を通して5月連休前後の代掻き、田植え時に多く、面源負荷の大きな要因であると指摘されている[3～5, 35]。とくに、琵琶湖の生物活動はリンに律速されていることに加え[36]、懸濁態リンの大部分が生物可給態である[37]ため、リンの負荷量の見積もりは大変重要である。北湖の湖底にはリンを含むMn水酸化物が分布しているが、無酸素化が進むことにより、リンの溶出が懸念されている[38]。リンは懸濁態として存在するため、農業濁水時にはとくに負荷が大きい。滋賀県によって見積もられた琵琶湖への窒素とリンの負荷量（19.5トン/日および1.11トン/日）に占める農業系の割合（16.4%および14.7%）は、過小評価されていると指摘されている[3～5]。山田ら[39]は、濁水時における窒素とリンの詳細な観測データを実施し、1日あたりの窒素およびリンの負荷量が年間流出量の0.8～5.3%および13.5～43.5%に及ぶと試算している。しかしながら、農業濁水のようなイベント時における窒素やリンの負荷量の定量的評価は難しく、今後の検討が必要である。

河川の窒素やリンの濃度は異なるが、これら生元素は湖内での生物活動によって消費されるため、両元素を指標に用いても湖水の富栄養化に及ぼした河川の評価は難しい。農業地域の河川はグループ1の元素に富んでおり、それらはSrやSの安定同位体組成と同じように、コンサーバティブな地球化学的挙動をする。河川水や湖水に含まれるこうした成分を指標に用いることによって、琵琶湖に及ぼした人間活動の影響評価をより高精度に行うことが可能になると考えられる。

結論

1. 琵琶湖に流入する河川の基底流出時における21の溶存イオンの組成（Cl, HCO_3, SO_4, NO_3, Br, Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Rb, Fe, Mn, Al, T, V, Cu, Zn, As, Mo, Sb, Cs, So, Sc, Y, La, Ce）、δ^{34}S、^{87}Sr/^{86}Srは、季節的な変化に比べて地域的な変化が大きい。このことは、流域の地質および人間活動が水質変化の主な要因であることを示している。人間活動は平野部の少ない北部地域と西部地域で低く、郊外化、都市化、工業化の進む南部地域および農業活動の盛んな東部地域で高い。北部地域や西部地域の河川の下流地点や上流の山間地域の河川は、（1）人口密度の高い南部地域および東部地域に比べてほとんどの元素が低濃度であり、（2）流域の地質（砂岩･頁岩、花崗岩、石灰岩）に対応した水質変化を示す。石灰岩地域の河川水は、他地域に比べてCa、HCO_3濃度が高く、Sr/Ca、δ^{34}S値、^{87}Sr/^{86}Srが低い。花崗岩地域と砂岩･頁岩地域の河川水は共に低濃度であるが、花崗岩地域の河川はNa（Ca）-HCO_3型でδ^{34}S値が高いのに対して、砂岩･頁岩の河川水は低いδ^{34}S値、高い^{87}Sr/^{86}Srで特徴づけられる。陰イオンではSO_4の割合が高くなる。
2. 南部地域および東部地域の河川水の多くはCa-HCO_3型で溶存成分の濃度が高い。南部の河川は東部の河川に比べて、K/Na比、Sr/Ca比、δ^{34}S値が高く、^{87}Sr/^{86}Srが低い傾向を示す。東部地域の人口密度は南部から北部に向けて減

表3　琵琶湖北湖IE地点（2004年2月22日）における4深度の湖水と南湖北山田港近くの湖水のストロンチウムち硫黄の安定同位体組成と溶存成分濃度（mgL^{-1}）および河川水から計算した湖水の組成

	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$\delta^{34}S$ (‰)	Cl	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ca	Na	Mg	K	Br	Sr	Ba	Rb	Fe	Mn	Al	Ti	V	Cu	Zn	As	Mo	Sb	Cs	Co	Sc	Y	La
ＩＥ地点(0m)	0.712416	0.4	10107	223	9874	12502	8272	2562	1482	21	40	6.8	1.37	50	0.6	< 2	0.30	0.10	0.80	0.6	2.12	0.30	0.17	0.007	0.01	2.00	< 0.003	< 0.001
(−20m)	0.712418	0.3	11103	224	9810	12492	8921	2670	1629	22	40	6.9	1.42	30	0.5	< 2	0.30	0.10	1.00	0.8	2.11	0.30	0.18	0.007	0.01	2.00	< 0.003	< 0.001
(−50m)	0.712412	0.0	10399	224	9876	12458	8428	2649	1535	22	41	6.9	1.38	30	0.5	< 2	0.30	0.10	2.30	0.5	2.11	0.30	0.18	0.006	< 0.005	2.00	0.00	< 0.001
(−73m)		0.5	10372	223	9855	12599	8439	2680	1545	21	39	6.7	1.30	30	0.6	< 2	0.30	0.10	2.00	< 0.5	2.12	0.30	0.17	0.007	< 0.005	2.00	< 0.003	< 0.001
(平均)	0.712416	0.3	10495	224	9854	12513	8515	2640	1548	22	40	6.8	1.37	35	0.6	—	0.30	0.10	1.53	0.6	2.12	0.30	0.18	0.007	0.01	2.00	0.00	—
北山田港	0.712212	−1.7	11023	192	11346	12750	10110	2760	2370	28	50	24.8	2.16	31	7.9	12.7	0.26	0.52	0.85	11.6	3.71	0.50	0.23	0.013	0.04	1.81	0.02	0.02
計算結果																												
(1)	0.712325	0.0	13849	1076	11877	14324	10374	2807	1639	27	50	11.9	1.50	65	31	7.3	0.92	0.36	0.81	1.1	1.08	0.42	0.16	0.011	0.05	1.97	0.05	0.013
(2)	0.712461	−0.3	8711	923	9105	12073	7038	2317	1234	23	40	8.9	1.07	52	25	6.1	0.78	0.31	0.69	0.9	0.88	0.33	0.14	0.007	0.04	1.63	0.04	0.010
(3)	0.712398	0.0	10767	984	10214	12973	8372	2513	1396	25	44	10.1	1.24	57	27	6.6	0.83	0.33	0.74	1.0	0.96	0.37	0.14	0.009	0.05	1.77	0.05	0.011
(4)	0.712237	0.1	14893	1133	13108	15371	11187	3022	1810	30	55	13.8	1.69	72	41	7.8	0.99	0.38	0.89	1.8	1.17	0.48	0.17	0.012	0.07	2.12	0.05	0.014

(1) 北湖に流入する全河川水
(2) 野洲川を除いた北湖に流入する河川水
(3) (2)において野洲川の寄与を60%とした場合
(4) 琵琶湖に流入する全河川水

少し、それと共に溶存元素濃度は減少し、水質もNa-Cl型からCa-HCO_3型へと変化する傾向を示す。中小河川は濃度が高い傾向がある。野洲川やその周辺の河川水はNa-Cl型、いっぽう水田の多い愛知川周辺の中小河川はCa-SO_4型の水質が多く、両流域の間の日野川や周辺の河川は、両者の中間タイプの水質を示す。姉川地域の河川水は低いK濃度、K/Ca比で特徴づけられる。

3. 流入河川の下流地点における溶存成分は、主成分分析の結果、グループ1（HCO_3, SO_4, NO_3, Ca, Mg, Sr）およびグループ2（Cl, Br, Na, K, Ba, Rb, Cs）に区分できる。農業地域の中小河川は、グループ1の成分にとくに富んでいる。これら河川は、肥料やイネの分解によって発生した酸が、流域を構成している土壌や岩石から、Ca, Mg, Srなどのアルカリ土類元素を選択的に溶脱あるいは溶解したという考えでモデル化できる。硫黄およびSrの安定同位体の結果も、こうしたモデルと調和的である。これに対して、野洲川や周辺の河川水はグループ2の成分に富んでおり、Na-Cl型の水質をもつ河川は工業活動によってもたらされた可能性が高い。
4. 琵琶湖湖水の元素組成やδ^{34}S値、^{87}Sr/^{86}Srは北湖と南湖で異なるものの、河川水の地域的な変化に比べるとはるかに小さい。流入する河川が完全に混合すると仮定して求めたδ^{34}S値、^{87}Sr/^{86}Sr、および生元素を除いた溶存成分の多くは、北湖および琵琶湖全体の湖水の値と良い一致を示す。こうした生物活動による影響を受けにくい成分は、流入河川に対する人間活動の影響を評価する上でも、河川と湖水の水質の関係を理解する上でも、有効な環境指標として利用できる。

参考文献

1）滋賀県環境部下水道課（2006）：http://www.pref.shiga.jp/d/gesuido/
2）滋賀県琵琶湖研究所記念誌『琵琶湖研究所所報』第22号（2005）397ｐ.
3）國松孝男・須戸　幹「琵琶湖水質の化学的特徴」『環境技術』26，480-484（1997a）
4）國松孝男・須戸　幹「森林渓流の水質と汚濁負荷流出の特徴」『琵琶湖研究所所報』14，6-15（1997b）
5）大久保卓也・東善広「集水域から琵琶湖に流入する汚濁負荷量とその水質への影響」『琵琶湖研究所所報』第22号，55-72（2005）
6）金再奎・原田茂樹・内藤正明「琵琶湖の水質保全対策の評価に関する研究—水質保全対策の効果と水田環境容量との比較—」『水環境学会雑誌』第24巻　第12号，837-843（2001a）
7）金再奎・原田茂樹・内藤正明「琵琶湖の環境基準を満たすための水質保全対策の評価に関する研究」『環境衛生工学研究』第15巻，99-102（2001b）
8）Nakano, T., Tayasu, I., Wada, E., Igeta, A., Hyodo, F., and Miura, Y., Sulfur and strontium isotope geochemistry of tributary rivers of Lake Biwa: implications for human impact on the decadal change of lake water quality. Science of The Total Environment. 345, Issues 1-3（2005）1-12.
9）Ogawa, N., Koitabashi, T., Oda, H., Nakamura, T., Ohkouchi, N. and Wada, E., Fluctuations of nitrogen isotope ratio of gobiid fish（Isaza）specimens and sediments in Lake Biwa, Japan, during the 20th century. Limnology Oceanography. 46（2001）1228-1236.
10）石井玲子・田辺和江・谷田部順・伊藤孝・中野孝教・梶原良道・西野麻知子・辻村茂男・中島拓男・成田哲也「琵琶湖の硫黄、ストロンチウム同位体地球化学」『堆積学研究』88-90（2001）
11）Raymond, P. A. and Jonathan J. C., Increase in the Export of Alkalinity from North America's Largest River. Science. 301（2003）89-91.
12）琵琶湖編集委員会編『琵琶湖　その自然と社会』サンブライト出版（1983）271ｐ.
13）沢田順弘・加賀美寛雄・松本一郎・杉井完治・中野聡志・周琵琶湖花崗岩団体研究グループ「琵琶湖南部白亜紀環状花崗岩体と湖東コールドロン」『地質学雑誌』第100巻，第3号（1994）217-233.
14）Koshikawa, M-K., Sugiyama, M, and Hori, T., Seasonal variation of dissolved aluminum concentration in harmonic-type Lake Biwa, Japan. Limnology. 3（2002）1-9.
15）Na C.-K., Nakano T., Tazawa K., Sakagawa M. and Ito T., A systematic and practical method of liquid chromatography for the determina-

tion of Sr and Nd isotopic ratios and REE concentrations in geological samples. Chemical Geology. 123（1995）225-237.
16）Meybeck, M., Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. IAHS Publication. 141（1983）173-192.
17）Nakano T., Yokoo Y. and Yamanaka M., Sr isotope constraint on the provenance of base cation in soilwater and streamwater in the Kawakami volcanic rock watershed, central Japan. Hydrological Processes. 15（2001）1859-1875.
18）Negrel, P., Petelet-Girand, E., Barbier, J. and Gautier, E., Surface water-groundwater interactions in an alluvial plain: Chemical and isotopic systematics. Journal of Hydrology. 277（2003）248-267.
19）Berner, E. K. and Berner, R. A., The Global Water Cycle. Prentice-Hall Eaglewood Cliffs.（1987）397 p. New Jersey
20）財団法人日本環境衛生センター酸性雨研究センター『環境省酸性雨対策調査総合とりまとめデータ集』CD-ROM（2002）
21）Taniguchi, M., Evaluation of the groundwater capture zone for modelling of nutrient discharge. Hydrological Processes. 15（2001）1939-1949.
22）田中靖志・市木繁和「滋賀県における降水中の成分について」『滋賀県衛生環境センター所報告』21, 156-159（1986）
23）福嶌義宏・鈴木雅一「山地流域を対象とした水循環モデルの提示と桐生流域の10年間連続日･時間記録への適用」『京都大学農学部演習林報告』57, 162-185（1986）
24）Faure, G. and Mensing, T. M., Isotopes, Principles and Applications. Third Edition. John & Wiley Sons（2005）897 p.
25）Veizer J., and 14 others, $^{87}Sr/^{86}Sr$, $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ evolution of Phanerozoic seawater. Chemical Geology. 161（1999）59-88.
26）Fujinuki, T., Trace elements in carbonate rocks. Mining Geology. 23（1973）295-306 (in Japanese with English abstract).
27）森井ふじ・松村竹子・田中好「琵琶湖流入河川の水質と水源地地質の関連」『陸水学雑誌』54, 3-10（1993）
28）Yamanaka, M., Nakano, T. and Tase, N., Hydrogeochemical evolution of confined groundwater in northeastern Osaka Basin, Japan: estimation of confined groundwater flux based on a cation exchange mass balance method. Applied Geochemistry. 20, Issue 2（2005）295-316
29）Ohizumi, T., Fukuzaki, N. and Kusakabe, M., Sulfur isotopic view on the sources of sulfur in atmospheric fallout along the coast of the Sea of Japan. Atmospheric Environment. 31（1997）1339-1349.
30）赤田尚史・柳澤文孝・本山玲美・川端明子・上田晃「日本の湿性降下物に含まれる非海塩性硫酸イオンの硫黄同位体比」『日本雪氷学会誌』64（2），173-184（2002）
31）Sasaki, A. and Ishihara, S., Sulfur isotopic composition of the magnetite-series and ilmenite-series granitoids in Japan. Contributions to Mineralogy and Petrology. 68（1979）107-115.
32）Aota, Y., Kumagai, M. and Ishikawa, K., Over twenty years trend of chloride ion concentration in Lake Biwa. Journal of Limnology. 62（2003）42-48.
33）湖南流域環境保存協議会『湖南流域水環境マップ』（2004）15 p .
34）滋賀県琵琶湖環境部『滋賀県の下水道事業』（2002）120 p .
35）大久保卓也「農業排水の琵琶湖水質および生物への影響」『琵琶湖研究所所報』第22号，75-86（2005）
36）Urabe, J. Nakanishi, M. and Kawabata, K., Contribution of metazoan plankton to the cycling of nitrogen and phosphrous in Lake Biwa. Limnology and Oceangraphy. 40（2）（1995）232-241.
37）Tezuka, Y., Is the suspended particulate phosphorous in Lake Biwa potentially bioavailable? Japan Journal Limnology. 55（2）(1994) 171-175.
38）川嶋宗継・高松武次郎「湖成マンガン塊の生成機構とそれに付随する化学反応の一般的考察」『海洋化学研究』8，92-107（1995）
39）山田佳裕・井桁明丈・中島沙知・三戸勇吾・小笠原貴子・和田彩香・大野智彦・上田篤

史・兵藤不二夫・今田美穂・谷内茂雄・陀安一郎・福原昭一・田中拓弥・和田英太郎「しろかき期の強制落水による懸濁物、窒素とリンの流出―圃場における流出実験―」『陸水学雑誌』67（2）105-112（2006）