

釧路川の硫酸イオン $\delta^{34}\text{S}$ 値について

三上 英敏 五十嵐 聖貴 上野 洋一

要 約

上流部の各種温泉のために硫酸イオン濃度の高い釧路川について、本流流下過程を中心に、主要イオン組成の変遷と硫酸イオン硫黄安定同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$) について調査を実施した。釧路川屈斜路湖流出口での $\delta^{34}\text{S}$ 値は、14.3 ~ 14.7‰と安定的で、各温泉郡の混合的な値を示していた。釧路川の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、流下に伴って徐々に減少する傾向が見られ、また、降雨影響によっても減少し、下流部の釧路湿原内（二本松橋）では、10.4 ~ 12.8‰を示した。

Key Words: Kushiro River, sulfate ion, $\delta^{34}\text{S}$

1. はじめに

釧路川は、弟子屈町屈斜路湖から流出する1級河川であり、弟子屈町、標茶町、釧路町、釧路市の順に流下し、太平洋に注ぐ。標茶町五十石橋から下流部では、オソベツ、ヌマオロ、久著路、雪裡といった支流群が、右岸側から合流するが、釧路川本流とそれら右岸支流群の周囲で、釧路湿原が広大に発達している。まさに、その釧路川が釧路湿原内を蛇行しながら流下する状況は、展望台からの美しい景観となって、多くの観光客を魅了している。その蛇行する釧路川下流部は、勾配が緩いため、上流部の降雨によって、水位が上昇し増水した際、塘路湖等の釧路湿原東部湖沼群に逆流したりすることから^{1), 2)}、それら湖沼群におけ

る水域生態系環境悪影響問題の要因の一つとして懸念されている。

釧路川は、その上流部に硫酸イオン (SO_4^{2-}) を豊富に含む数種の温泉³⁾ (川湯温泉、砂湯、池の湯、屈斜路温泉) の存在があり、通常の河川に比べて、 SO_4^{2-} 濃度が高くなっている (表1)。

我々は、増水による釧路川河川水の釧路湿原湖沼群への逆水影響を判断する手段として、その釧路川の特徴である SO_4^{2-} 濃度とその硫黄安定同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$) に着目している。そこで、本研究では、その予備段階として、釧路川全体の SO_4^{2-} 特性を把握し、釧路川ラベル値として $\delta^{34}\text{S}$ 値を明らかにすることを目的としている。

表1 北海道の主な河川の硫酸イオン (SO_4^{2-}) 濃度とその他主要イオン

河川名	地点名	緯度[N度 分]経度[E度 分]	採水日時	アニオン				カチオン			
				SO_4^{2-} mg/l	Cl^- meq/L	SO_4^{2-} meq/L	HCO_3^- meq/L	Na^+ meq/L	K^+ meq/L	Ca^{2+} meq/L	Mg^{2+} meq/L
釧路川	二本松橋	N43 09.813 E144 28.771	2001/8/7	24.6	0.490	0.513	0.697	0.789	0.048	0.460	0.227
湧別川	いわみ橋	N44 02.675 E143 30.611	2007/8/21	7.1	0.079	0.148	0.521	0.244	0.043	0.394	0.148
風蓮川	上風連橋	N43 19.159 E144 50.573	1999/7/27	1.6	0.178	0.033	0.885	0.309	0.041	0.569	0.189
渚滑川	記念橋	N44 14.777 E143 15.300	2008/7/15	8.2	0.078	0.171	0.487	0.200	0.019	0.427	0.144
宇津内川	宇津内橋	N44 22.371 E142 08.893	2008/8/4	5.6	0.353	0.116	0.389	0.396	0.028	0.280	0.185
ブトカマベツ川	母子里橋	N44 22.474 E142 13.170	2008/8/4	1.4	0.176	0.030	0.444	0.261	0.020	0.247	0.148
徳志別川	徳志別橋	N44 39.021 E142 30.811	2008/8/21	3.0	0.112	0.062	0.309	0.173	0.019	0.198	0.086
鶴川	ホロトマム川合流前	N43 03.520 E142 31.891	2008/8/30	4.7	0.097	0.097	0.349	0.185	0.020	0.272	0.086
豊似川	上豊似上流	N42 22.843 E143 03.536	2008/8/30	2.6	0.038	0.054	0.111	0.078	0.015	0.093	0.030
常呂川	峰映橋	N43 36.354 E143 20.372	2008/9/30	9.5	0.056	0.199	0.509	0.191	0.025	0.485	0.100
網走川	砕石の沢橋	N43 30.605 E143 59.174	2008/9/30	2.6	0.067	0.054	0.544	0.189	0.042	0.329	0.146
別寒辺牛川	別寒橋	N43 16.843 E144 43.130	2008/10/2	1.5	0.078	0.030	0.471	0.231	0.037	0.242	0.121

2. 方 法

2.1 調査地点

調査地点について、図1と表2に示した。基本調査地点は、釧路川本流で、「眺湖橋」、「万翠橋」、「トウ別川合流後」、「南弟子屈橋」、「開発橋」、「瀬文平橋」、「二本松橋」、「釧路湿原大橋」、支流で「トウ別川（下トウ別橋）」、そして屈斜路湖への流入である「湯川（湯川河口）」の10点である。また、調査時の状況に応じて、補足地点として、釧路川本

流で、「美登里橋」、「札友内橋」、「開運橋」、「五十石橋」、「シラルトロ合流前」、支流で「磯分内川（磯分内橋）」、「オソベツ川（下オソベツ橋）」、「ヌマオロ川（ヌマホロ橋）」を設けた。

さらに、釧路川水系の $\delta^{34}\text{S}$ 値の起源解析用として、 SO_4^{2-} 濃度の高い「川湯温泉」、「砂湯」、「池の湯」、「屈斜路温泉」の4温泉水と、釧路沿岸の「海水（弁天ヶ浜）」の計5種の試料採取を行った。

表2 調査地点位置

地点名		緯度[N度 分]	経度[E度 分]
基本調査地点			
釧路川	眺湖橋	N43 33.545	E144 20.367
釧路川	万翠橋	N43 29.164	E144 27.799
釧路川	トウ別川合流後	N43 28.331	E144 28.383
釧路川	南弟子屈橋	N43 25.422	E144 30.606
釧路川	開発橋	N43 22.109	E144 32.728
釧路川	瀬文平橋	N43 20.940	E144 34.846
釧路川	二本松橋	N43 09.813	E144 28.771
釧路川	釧路湿原大橋	N43 02.455	E144 23.245
湯川	屈斜路湖流入口	N43 39.201	E144 24.919
トウ別川	下トウ別橋	N43 28.991	E144 27.789
補足地点			
釧路川	美登里橋	N43 33.303	E144 21.472
釧路川	札友内橋	N43 31.086	E144 25.400
釧路川	開運橋	N43 17.998	E144 36.108
釧路川	五十石橋	N43 15.087	E144 33.507
釧路川	シラルトロ合流前	N43 10.600	E144 28.590
磯分内川	磯分内橋	N43 23.146	E144 32.645
オソベツ川	下オソベツ橋	N43 16.248	E144 32.561
ヌマオロ川	ヌマホロ橋	N43 15.836	E144 29.636

2.2 調査日

河川水の調査は、2007年5/22-23、7/31-8/1、8/28-29、9/25-27、11/13-14の、年5回実施した。アメダス弟子屈の観測データ⁴⁾を参照して、表3に、調査開始以前から調査開始当日までの降水量に関して、3段階に分けて示した。その降雨状況や現地調査の状況から、表3に示した通り、これら5回の調査は、5月から順に、「2日以前長弱雨と融雪影響」、「降雨3日後」、「晴天時」、「わずかな降雨影響」、「降雨時」と位置づけられた。

一方、 SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ 値の起源調査は、河川水と異なり、 $\delta^{34}\text{S}$ 値が季節的に大きく変動しないと考えられたため、それぞれ1回ずつ行った。「川湯温泉」は2006年12/22、「砂湯」は2007年11/12、「池の湯」と「屈斜路温泉」は2007年10/24、「海水（弁天ヶ浜）」は2007年10/23にサンプリングを行った。

2.3 調査項目と分析方法

2.3.1 河川水調査

(1) 現地調査

採水は、ステンレス採水缶もしくは取って付きポリエチレンビーカーを使用して実施した。採水後、基本調査地点と一部の補足地点では、断面積を計測し、適切な間隔で流速を測定して、流量観測を実施した。なお、「湯川河口」では、橋も無く入川が困難であったため、3本に分かれている上流部の橋（湯川「朝霧橋」、ミソノ川「万吉橋」、跡佐川「緑1号橋」）でそれぞれ流量観測し、その合計をもって、「湯川河口」の流量とした。

なお、採水と同時に、水銀温度計、pHメータ及び電気伝導度（EC）メータを使用して、水温、pH及びECの測定を行った。



図1 調査地点図

(● 河川調査地点、▲ $\delta^{34}\text{S}$ 起源調査地点)

(2) 前処理

採水した試料水は、現場で、あらかじめ450℃で有機物を焼却したワットマンGF/Fを使用して、濾過し、濾液試料を作成した。濾液試料は冷蔵環境にて、当センターまで輸送し、分析に使用した。

(3) 化学分析

現場以外での分析項目は、主要陽イオン類 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})、主要陰イオン類 (HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-})、硝酸性窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) 及び SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ 値である。

陽イオン類は、原子吸光法にて定量した。 HCO_3^- は、N/100硫酸滴定法によってpH4.8アルカリ度を求め、水温とpH値を使用して算出した⁵⁾。 Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度は、イオンクロマトグラフ法にて求めた。 $\text{NO}_3\text{-N}$ は、ブランルーベ社製AACS-IIを用いて定量した。 $\delta^{34}\text{S}$ 値の同位体比分析は、 SO_4^{2-} を硫酸バリウムの沈殿物として捕集したものを、(株) 昭光通商に送付し、分析委託した。

2.3.2 $\delta^{34}\text{S}$ 起源調査

分析項目は、主要イオン類と SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ 値である。採水、前処理及び化学分析については、2.3.1項と同様である。

3. 結果と考察

3.1 調査結果について

河川水の調査結果を表4 (1) と (2) に、 $\delta^{34}\text{S}$ 起源調査の結果を表5に示した。次節より、本題である SO_4^{2-} を含む主要イオンと $\delta^{34}\text{S}$ 値について、それぞれの環境特性を考察した内容を記述するが、ここでは、それ以外の特記すべき結果について、簡潔に記載する。

表3 調査開始前における降雨状況

調査期間	2007年				
	5/22-23	7/31-8/1	8/28-29	9/25-27	11/13-14
調査開始日から6日前の7日間の降水量 [mm]	25	37	0	5	16
調査開始日から4日前の5日間の降水量 [mm]	7	30	0	4	14
調査開始日と前日の2日間の降水量 [mm]	0	0	0	4	13
調査の位置づけ	2日以前弱長雨と融雪影響	降雨3日後	晴天時	わずかな降雨影響	降雨時

表4 (1) 調査結果 (河川水 その1)

河川名	地点名	採水日 2007年	時刻	流量 m ³ /sec	水温 °C	pH	NO ₃ -N mg/L	HCO ₃ ⁻ meq/L	Cl ⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/l	δ ³⁴ S- SO ₄ ‰	Na ⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	Ca ²⁺ mg/L	Mg ²⁺ mg/L
湯川	屈斜路湖河口	5/23	9:30	0.69	15.0	2.49	1.31	0.000	266	530	17.8	146	19.2	48.4	19.0
釧路川	眺湖橋	5/23	11:30	14.5	10.3	7.28	0.00	0.412	29.6	74.5	14.3	41.3	3.23	11.8	5.0
釧路川	万翠橋	5/22	17:40	19.7	11.6	7.32	0.15	0.520	24.1	53.2		33.5	2.70	10.4	4.5
トウ別川	下トウ別橋	5/22	16:50	10.4	13.7	7.25	0.42	0.474	3.4	7.9		5.7	0.54	6.0	2.7
釧路川	トウ別川合流後	5/22	16:30		12.6	7.50	0.28	0.512	16.1	35.2		23.4	1.92	10.0	3.8
釧路川	南弟子屈橋	5/22	15:30	30.2	12.8	7.40	0.32	0.522	15.7	34.3		22.8	1.92	9.2	3.8
磯分内川	磯分内橋	5/23	14:00	0.56	17.2	7.35	0.46	0.615	4.9	4.2		6.2	1.68	8.5	3.0
釧路川	開発橋	5/22	14:40	34.1	12.9	7.33	0.35	0.534	15.1	32.0		22.2	1.88	10.0	3.8
釧路川	瀬文平橋	5/22	13:30	39.1	14.2	7.34	0.38	0.550	14.8	31.2		21.5	1.87	9.6	4.2
釧路川	二本松橋	5/22	11:30	64.9	11.6	7.25	0.37	0.552	13.1	20.6	11.8	17.4	1.79	7.8	3.3
釧路川	釧路湿原大橋	5/22	10:00	116	12.8	7.12	0.22	0.486	9.8	12.7		12.1	1.74	5.6	3.0
湯川	屈斜路湖河口	8/1	9:40	0.80	17.2	2.22	1.08	0.000	330	680		166	20.4	48.0	20.9
釧路川	眺湖橋	8/1	10:20	10.8	18.0	7.62	0.02	0.399	31.2	72.2		39.8	3.29	10.2	4.0
釧路川	札友内橋	8/1	12:00	18.7	17.2	7.51	0.12	0.531	26.0	61.9		35.4	2.87	10.6	3.9
釧路川	万翠橋	7/31	16:30	12.6	16.2	7.57	0.19	0.576	25.0	56.7		34.1	2.69	10.8	3.9
トウ別川	下トウ別橋	7/31	16:00	4.23	15.6	7.60	0.53	0.686	4.5	10.2		8.5	0.84	10.0	2.3
釧路川	トウ別川合流後	7/31	17:00		15.7	7.70	0.29	0.597	20.0	45.9		28.2	2.29	10.7	3.6
釧路川	南弟子屈橋	7/31	15:20	16.2	16.3	7.66	0.33	0.617	18.6	41.8		26.2	2.20	10.5	3.4
磯分内川	磯分内橋	8/1	13:30	0.51	18.6	7.54	0.48	0.661	4.7	3.7		6.5	1.81	8.5	2.0
釧路川	開発橋	7/31	14:50	20.5	16.9	7.49	0.36	0.630	17.7	38.6		24.9	2.20	10.3	3.3
釧路川	瀬文平橋	7/31	14:30	24.3	17.4	7.49	0.39	0.643	17.5	38.3		25.0	2.19	10.6	3.4
釧路川	開運橋	7/31	12:50	31.9	15.9	7.30	0.48	0.658	15.8	34.0		22.5	2.14	10.4	3.3
釧路川	五十石橋	7/31	13:50		17.1	7.44	0.49	0.662	15.8	33.2		22.5	2.15	10.3	3.2
オソベツ川	下オソベツ橋	8/1	14:30	3.65	19.3	7.58	0.43	0.642	3.6	2.4		6.4	1.67	7.4	2.1
ヌマオロ川	ヌマホロ橋	8/1	15:10	1.17	19.0	7.60	0.66	0.640	3.8	2.8		6.2	1.85	7.7	2.2
釧路川	シラトロ合流前	7/31	11:20		14.8	7.31	0.49	0.675	14.5	25.6		19.7	2.06	10.2	3.1
釧路川	二本松橋	7/31	11:05	42.3	15.4	7.27	0.42	0.660	15.5	23.9		20.2	1.98	10.0	2.9
釧路川	釧路湿原大橋	7/31	10:00	66.3	16.7	7.09	0.33	0.636	11.4	13.1		14.7	1.93	8.5	2.5
湯川	屈斜路湖河口	8/29	9:42	0.64	19.1	2.38		0.000	399	834	18.2	202	24.6	60.0	25.1
釧路川	眺湖橋	8/28	17:24	7.45	23.9	8.01	0.00	0.396	32.1	72.7	14.7	40.3	3.40	11.8	4.1
釧路川	美登里橋	8/28	17:10	8.55	24.0	7.62									
釧路川	札友内橋	8/28	15:55	10.5	21.6	7.54	0.10	0.549	26.5	61.9		35.4	2.94	11.4	4.0
釧路川	万翠橋	8/28	15:32	13.8	20.3	7.65	0.20	0.601	24.8	56.6		33.9	2.78	12.2	3.9
トウ別川	下トウ別橋	8/28	15:02	4.84	18.8	7.74	0.54	0.739	4.9	11.3		9.5	0.80	11.8	2.5
釧路川	トウ別川合流後	8/28	14:55		20.0	7.75	0.27	0.637	20.8	46.4		29.1	2.37	11.8	3.6
釧路川	南弟子屈橋	8/29	10:52	9.16	20.2	7.73	0.31	0.648	19.5	42.6	12.9	27.2	2.26	11.7	3.4
磯分内川	磯分内橋	8/29	11:50		16.5	7.62	0.35	0.677	4.1	3.2		6.6	1.48	9.0	2.0
釧路川	開発橋	8/29	11:37	15.4	19.6	7.69	0.31	0.660	18.3	39.4		25.5	2.20	11.3	3.5
釧路川	瀬文平橋	8/29	12:18	18.3	20.1	7.67	0.35	0.674	17.9	38.4	12.6	25.2	2.21	11.5	3.5
釧路川	開運橋	8/29	13:16	23.4	21.0	7.62	0.40	0.688	16.1	33.9		23.1	2.13	11.4	3.4
釧路川	五十石橋	8/29	13:30		20.7	7.63	0.42	0.695	16.2	33.4		23.0	2.14	11.3	3.3
オソベツ川	下オソベツ橋	8/29	13:46	2.95	21.7	7.55	0.52	0.683	3.9	2.6		6.8	1.64	8.5	2.3
ヌマオロ川	ヌマホロ橋	8/29	14:21	1.22	21.8	7.79	0.64	0.666	4.0	2.6		6.4	1.83	8.6	2.3
釧路川	シラトロ合流前	8/29	15:05		19.5	7.67	0.42	0.694	15.3	25.8	12.2	20.8	2.11	10.8	3.1
釧路川	二本松橋	8/29	15:17	30.8	19.0	7.68	0.42	0.695	16.6	25.6	12.4	21.5	2.09	10.6	3.1
釧路川	釧路湿原大橋	8/29	16:15	36.4	20.3	7.42	0.33	0.704	14.5	18.9		18.2	2.06	10.0	2.8

表4 (2) 調査結果 (河川水 その2)

河川名	地点名	採水日 2007年	時刻	流量 m ³ /sec	水温 °C	pH	NO ₃ -N mg/L	HCO ₃ ⁻ meq/L	Cl ⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/l	δ ³⁴ S-		Na ⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	Ca ²⁺ mg/L	Mg ²⁺ mg/L
											SO ₄	‰				
湯川	屈斜路湖河口	9/26	9:40	0.38		2.32	0.84	0.000	336	699	18.2	185	23.0	55.0	23.3	
釧路川	眺湖橋	9/25	14:40	8.18	19.0	7.70	0.00	0.394	29.7	67.8	14.7	40.3	3.31	11.0	4.3	
釧路川	美登里橋	9/25	15:11	9.81	18.6	7.55	0.03	0.407	29.3	66.4	14.5	39.4	3.26	11.2	4.3	
釧路川	札友内橋	9/25	15:45	16.4	17.2	7.44	0.13	0.541	24.2	56.5	14.0	35.6	2.84	11.1	4.2	
釧路川	万翠橋	9/25	16:16	14.1	16.3	7.50	0.21	0.590	23.1	51.3	13.9	33.7	2.67	11.4	4.1	
トウ別川	下トウ別橋	9/25	16:48	3.88	12.9	7.59	0.47	0.626	4.37	9.42	6.5	7.8	0.85	9.8	2.2	
釧路川	トウ別川合流後	9/25	17:20		15.1	7.52	0.31	0.616	17.3	38.3	13.6	26.0	2.15	11.1	3.6	
釧路川	南弟子屈橋	9/26	10:58	11.9	13.1	7.26	0.34	0.628	17.4	37.3	13.7	25.8	2.14	11.1	3.7	
磯分内川	磯分内橋	9/26	11:35	0.52	12.1	7.47	0.43	0.644	5.09	3.83		6.3	2.38	9.0	2.1	
釧路川	開発橋	9/26	12:00	20.1	14.1	7.45	0.36	0.643	16.0	33.6	12.6	24.2	2.14	11.1	3.6	
釧路川	瀬文平橋	9/26	12:38	19.2	14.2	7.42	0.39	0.650	15.9	33.2	13.4	23.7	2.12	11.1	3.6	
釧路川	開運橋	9/26	13:30	24.5	14.5	7.32		0.670	14.4	29.5	13.3	21.7	2.13	11.0	3.6	
釧路川	五十石橋	9/26	13:45		13.9	7.29		0.678	14.3	28.8	13.1	21.8	2.14	11.0	3.5	
オソベツ川	下オソベツ橋	9/26	14:30	4.02	14.0	7.33	0.54	0.673	4.61	3.31		6.7	2.13	8.5	2.4	
ヌマオロ川	ヌマホロ橋	9/26	14:53	1.42	12.6	7.37	0.46	0.610	4.24	3.05		5.9	2.15	7.8	2.2	
釧路川	シラトロ合流前	9/26	15:30		13.9	7.31		0.655	13.4	21.1	12.9	18.5	2.20	10.0	3.2	
釧路川	二本松橋	9/26	15:50	37.6	13.9	7.28	0.41	0.654	14.4	20.4	12.8	18.9	2.23	9.9	3.0	
釧路川	釧路湿原大橋	9/27	9:25	58.8	13.4	7.39	0.33	0.646	12.6	16.2	11.7	16.7	2.13	9.3	2.8	
湯川	屈斜路湖河口	11/12	15:15	0.51	15.8	2.20	0.71	0.000	360	713	18.5	193	23.4	55.0	24.1	
釧路川	眺湖橋	11/13	9:00	5.77	8.6	7.16	0.00	0.425	31.2	68.6	14.6	41.2	3.40	11.1	4.4	
釧路川	美登里橋	11/13	9:25	5.88	8.6	7.24	0.03	0.445	30.7	67.4	14.6	40.4	3.31	11.2	4.3	
釧路川	札友内橋	11/13	9:50	12.3	8.5	7.32	0.16	0.610	24.0	54.1	13.5	34.7	2.76	11.2	4.1	
釧路川	万翠橋	11/13	10:15	10.4	8.8	7.61	0.23	0.657	22.0	49.2	13.6	32.6	2.55	11.4	4.0	
トウ別川	下トウ別橋	11/13	10:35	5.41	7.4	7.70	0.53	0.633	5.2	9.5	7.1	8.2	0.74	10.2	2.3	
釧路川	トウ別川合流後	11/13	10:52		8.4	7.65	0.36	0.661	17.9	36.5	13.0	25.7	2.03	11.2	3.5	
釧路川	南弟子屈橋	11/13	12:00	12.7	8.4	7.60	0.41	0.671	16.6	33.3	12.0	24.3	2.00	11.2	3.5	
磯分内川	磯分内橋	11/13	12:20	0.43	7.5	7.64	0.45	0.656	6.1	3.7		6.7	2.52	9.2	2.1	
釧路川	開発橋	11/13	12:40	20.1	8.5	7.60	0.48	0.679	15.6	30.0	11.8	22.8	2.04	11.2	3.4	
釧路川	瀬文平橋	11/13	13:05	15.8	8.8	7.64	0.46	0.683	15.3	29.8	11.5	22.0	1.95	11.1	3.3	
釧路川	開運橋	11/13	13:30	18.6	8.6	7.23		0.694	13.4	25.3	11.2	19.7	2.02	11.0	3.3	
釧路川	五十石橋	11/13	14:05		8.5	7.60		0.695	13.6	25.0	11.4	19.6	2.07	11.1	3.3	
オソベツ川	下オソベツ橋	11/13	14:15	4.22	7.4	7.56	0.50	0.594	5.2	3.3		6.2	2.07	7.9	2.2	
ヌマオロ川	ヌマホロ橋	11/13	14:30	1.65	7.0	7.72	0.50	0.554	5.3	3.1		5.8	2.06	7.7	2.1	
釧路川	シラトロ合流前	11/13	14:58		7.7	7.49		0.636	13.5	17.6	10.2	16.3	2.20	9.6	2.8	
釧路川	二本松橋	11/13	15:12	40.8	7.4	7.52	0.49	0.637	14.0	17.4	10.4	16.7	2.20	9.7	2.8	
釧路川	釧路湿原大橋	11/14	10:30	61.1	6.8	7.45	0.39	0.612	12.4	12.5	9.9	14.5	2.09	8.6	2.5	

表5 調査結果 (δ³⁴S起源)

	採水日	時刻	水温 °C	pH	伝導度 μ S/cm 25°C値	HCO ₃ ⁻ meq/L	Cl ⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/l	δ ³⁴ S-		Na ⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	Ca ²⁺ mg/L	Mg ²⁺ mg/L
									SO ₄	‰				
屈斜路湖流域														
川湯温泉	足湯	2006/12/22	15:25	47.5	1.81	16040				21.2				
砂湯	売店内飲用	2007/11/12	14:30	56.0	6.93	15150	11.38	56.7	108	4.4	294	13.0	24.4	18.7
池の湯	露天風呂内湧出	2007/10/24	14:00	39.6	6.80	1288	8.65	37.7	175	1.4	235	10.5	25.3	24.8
屈斜路温泉	源泉 1000m	2007/10/24	14:30	41.4	6.63	9190	11.07	1600	2310	18.5	1510	131	604	107
釧路沿岸海水														
弁天ヶ浜		2007/10/23	16:00	12.5	7.92	46400	2.020	17590	2540	20.6	9810	349	370	1150

釧路川は屈斜路湖流出口である眺湖橋からしばらくは、透明感が大きく清澄である。その後、流下にもなって徐々に懸濁物質も多くなるせいか、透明感は徐々に薄れてゆくが、五十石橋を最後に、シラルトロ口前からは大きく見目がかわる。シラルトロ口前から下流部では、湿原特有の腐植物質の影響によって、河川水の色彩は褐色に変化していた。

流量について、場所によっては、測定誤差のためか、上流側と下流側とで流量値が逆転している部分も少しあったが、基本的には、釧路川流下に伴って、徐々に流量が大きくなる。ただし、札友内橋の流量と万翠橋の流量とでは、上流側の札友内橋のそれの方が大きくなることが多いことから、その区間においては、水収支的にそれを説明する何らかの要因があるかもしれない。また、釧路川 SO_4^{2-} の主な供給源と考えられる屈斜路湖において、その流出口である眺湖橋の流量は、下流部である釧路湿原大橋流量の14%（平均）、釧路湿原二本松橋流量の22%（平均）を占める程度であった。

pHについて、屈斜路湖に流入直前の湯川は、2.2～2.5と酸性を示していたが、屈斜路湖流出口である眺湖橋では、7.2～8.1と中性になっていた。かつて酸性湖沼であった屈斜路湖は、1980年代後半頃から中性化し始めており⁶⁾、現在では通常の生物代謝が行われていると推察される。

$\text{NO}_3\text{-N}$ について、屈斜路湖に流入直前の湯川では、0.71～1.31 mg/Lと、河川としては比較的高い傾向が見られ、その流域の影響を受けていると思われた。しかしながら、屈斜路湖流出口の眺湖橋では、ほとんど検出されず、他の屈斜路湖流入河川による希釈や屈斜路湖内における生物代謝によって消費されているものと思われた。

眺湖橋以降、釧路川流下にもなって、その $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は徐々に上昇し、瀬文平橋から釧路湿原内の二本松橋付近で、極大となっていた。同様な流域特性を有する風蓮川の知見から、それは釧路川流域一帯に広がる酪農による影響が大きいと推察された⁷⁾。釧路湿原湖沼の植物プランクトン増殖に影響を及ぼす栄養塩環境について、溶存無機態リンは欠乏することなく、溶存無機態窒素が欠乏しやすいことがわかっている（窒素制限湖沼）。そのため、釧路川逆流によるこの $\text{NO}_3\text{-N}$ の負荷影響は、富栄養化による生態系構造の改変が問題視されている釧路湿原湖沼に対して、悪影響因子となりうる。

トリリニアダイアグラム^{8), 9), 10)}による主要イオン解析では、通常アニオンでは、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} の3種が主体であり、硝酸汚染された地下水などでは、 NO_3^- のウェイトも大きくなっている。 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 及び NO_3^- の4種の総アニオン当量に対する NO_3^- の当量の割合は、全データの3.7%以下、釧路川本流のみのデータでは1.2%以下と、小さかった。そのため、次節の主要イオン解析にお

いては、アニオンは HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} の3種で行うこととした。

3.2 主要イオン類

トリリニアダイアグラム（パイパーダイアグラム）を用いると、それら主要イオン類の組成が視覚的に理解できると同時に、混合関係や水質変遷等における解析に非常に有効である^{8), 9), 10)}。

図2に、釧路川眺湖橋における主要イオン組成の起源解析のためのトリリニアダイアグラムを示した。屈斜路湖集水域には、多数の温泉が存在しているが、今回サンプリングした、「川湯温泉」とそこを下流する湯川「湯川河口」や、「屈斜路温泉」、「砂湯」及び「池の湯」は、特に SO_4^{2-} 濃度が高い。なお、図2には、参考として、湯川以外の屈斜路湖流入河川（エントコマップ川及びオサッペ川）について、2009年3月の未発表調査データを使用して示し、サンプリングを行っていない屈斜路湖周囲の他の温泉水（和琴温泉と仁伏温泉）についても、文献¹⁾を参考に示した。

まず、眺湖橋（C）は、海水や塩水泉の影響を受けている水質区分である「IV型」に位置し、一般的な河川水水質である「I型」とは異なる性状を示す。その眺湖橋（C）の主要イオン類の水質を決定しているのは、 HCO_3^- が全くない湯川（Y）やその割合が低い屈斜路温泉（P）に代表される硫酸系温泉群と、 HCO_3^- 濃度の高い（アルカリ度の大きな）砂湯（S）、池の湯（L）、仁伏温泉（B）、和琴温泉（W）の温泉群、そして一般流入河川（E及びO）との混合によって成り立っていると思われる。湯川のpHは、約2と強い酸性を示しているが、アルカリ度の大きな温泉群によって中和されていると考えられる。

次に、図3に釧路川の主要イオン類の水質変遷について、晴天時（8/28-29）と降雨影響時（11/13-14）に分けて、トリリニアダイアグラムを示した。

気象に関係ない傾向として、まず、眺湖橋（C）から下流に進むにつれて、徐々に「I型」に近づいていく様子がわかる。これは、支流群（T、I、O、N）が一般的な水質傾向である「I型」に位置し、これらによる混合影響を受けていることによる。

釧路川本流の SO_4^{2-} 濃度は、「眺湖橋」で約70mg/Lという高濃度であったが、流下するに従って徐々に低下し、釧路湿原区域内である「二本松橋」では、20mg/L前後になる。しかしながら、この20mg/Lという値も、通常の河川水のレベルに比べると、明らかに高い値であった（表1）。

一方、晴天時と降雨時の相違点について、注意して見ると、降雨時には、支流群で HCO_3^- の割合が低くなる方向、本流で逆に HCO_3^- の割合が高くなる方向にシフトしていた。本流は、 Cl^- や SO_4^{2-} 濃度割合が高いが、降雨流出水による希釈効果が働くと推察される。

表6に、釧路湿原区域内の「二本松橋」 SO_4^{2-} 負荷量に対する、その「眺湖橋」負荷量の割合について示した。「二本松橋」負荷量に対する、「眺湖橋」負荷量の割合は、55.9%～80.8%であり、釧路湿原区域内を流下する釧路川

の SO_4^{2-} の半量以上(平均で71%)は、屈斜路湖に由来する。また、その割合は降雨状況であった11/13調査時において低下しており、それは、降雨流出による負荷寄与分が増すためである。

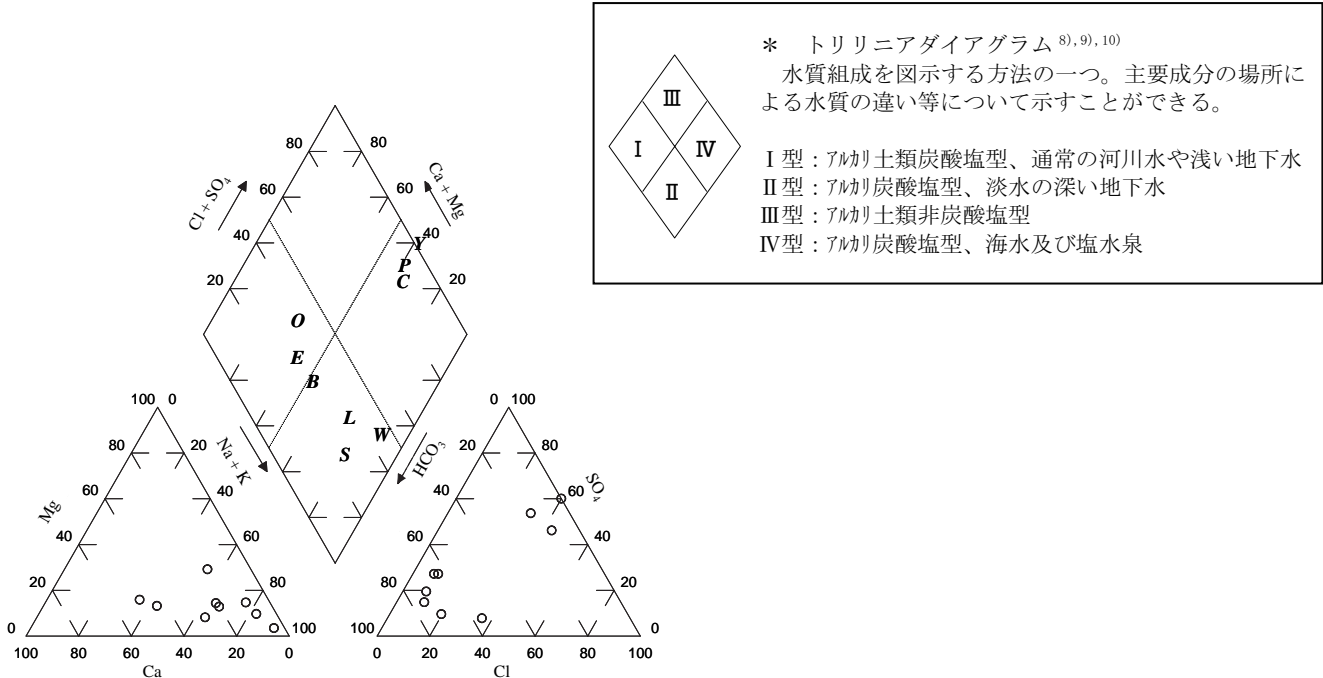


図2 眺湖橋における起源解析

地点記号

- 最上流 Y：湯川屈斜路湖流入口（全調査算術平均値）
- 本流 C：眺湖橋（全調査算術平均値）
- 起源 S：砂湯、L：池の湯、P：屈斜路温泉（起源調査結果）
B：仁伏温泉、W：和琴温泉（文献値³¹⁾）
- 屈斜路湖流入河川 E：エントコマップ川、O：オサッペ川（未発表データ・2009年3/11調査）

3.3 $\delta^{34}\text{S}$ 値

釧路川の $\delta^{34}\text{S}$ 値の調査は、4回（5/22-23、8/28-29、9/25-27、11/13-14）実施した。それらの結果について、各起源の値と共に図4に示した。

川湯温泉街を流下する湯川の、屈斜路湖に流入する直前である「湯川河口」における SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、17.8～18.5%であった。川湯温泉「足湯」の21.2%と比較して妥当な値であった。

屈斜路湖周囲の中でも、 SO_4^{2-} 濃度の高い温泉の内、屈斜路温泉の $\delta^{34}\text{S}$ 値は18.5%と、湯川と同様な値を示していた。一方、砂湯と池の湯は、その値が低く、それぞれ、4.4%と1.4%であった。

屈斜路湖流出口である、釧路川「眺湖橋」の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、

14.3～14.7%であり、各温泉の混合状態を良く反映していた。

釧路川流下過程において、 $\delta^{34}\text{S}$ 値は徐々に低下する傾向を示し、釧路湿原区域内である「二本松橋」の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、10.4～12.8%であった。海水試料である、「弁天ヶ浜」の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、20.6%であり、世界的標準値と類似した¹¹⁾。釧路川下流部の「釧路湿原大橋」のその値は、海水の値と大きく異なっており、釧路湿原区域内の $\delta^{34}\text{S}$ 値として、海水起源の硫酸塩は考慮しなくて良いと判断された。

通常、河川水への SO_4^{2-} の起源として、温泉や塩分泉の影響が無いとすれば、降水起源や農地で施用される化学肥料起源が主に考えられる。北海道内で測定された、種々の $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ 値として、降水7.4%（未発表データ）、化学肥

料 -3.2 ~ 9.2‰) がある。釧路川「二本松橋」のSO₄²⁻ 負荷量に対する「眺湖橋」の寄与割合は大きい、支流からの10%以下のSO₄²⁻を含む河川水が少しずつ加わること

によって、本流流下過程において、徐々にδ³⁴S値が低下していくものと考えられた。

(a) 晴天時 (2007年8月28-29日)

(b) 降雨時 (2007年11月13-14日)

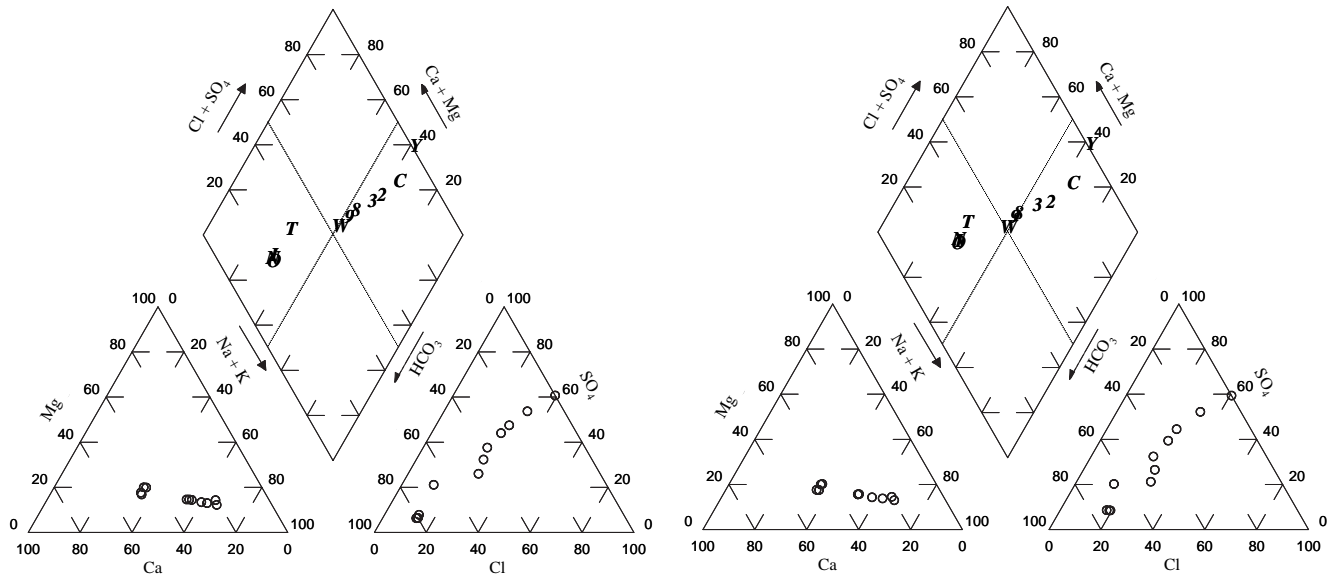


図3 釧路川水系のトリリニアダイアグラム (晴天時と降雨時)

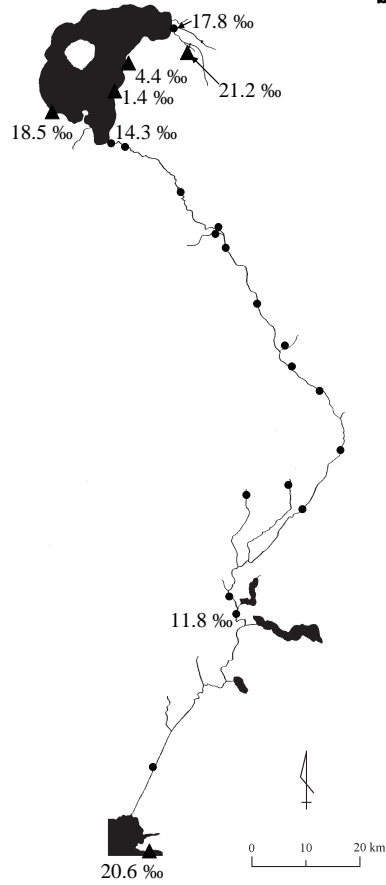
地点記号

- 最上流 Y: 湯川 (屈斜路湖流入口)
- 本流 C: 眺湖橋、2: 万翠橋、3: トウ別川合流後、8: 五十石橋、9: シラルトロ合流前、W: 釧路湿原大橋
- 支流 T: トウ別川、I: 磯分内川、O: オソベツ川、N: ヌマオロ川

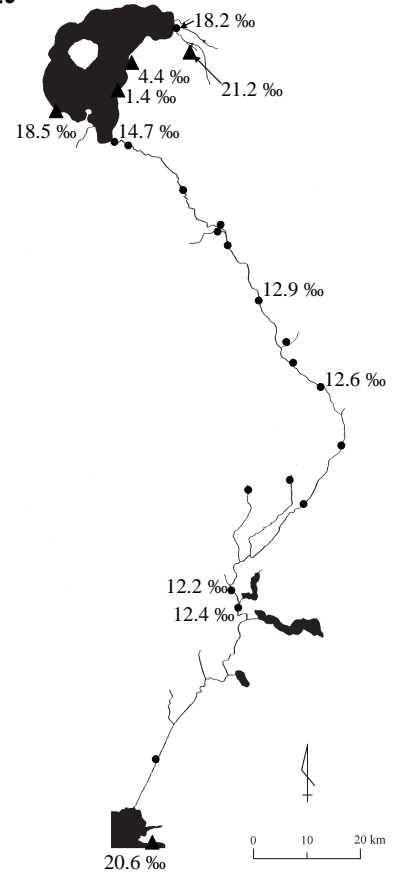
表6 「二本松橋」SO₄²⁻負荷量に対する、その「眺湖橋」負荷量の割合

	2007年				
	5/22-23	7/31-8/1	8/28-29	9/25-26	11/13
眺湖橋負荷量 [ton/day]	93	67	47	48	34
二本松橋負荷量 [ton/day]	116	87	68	66	61
眺湖橋負荷量 / 二本松橋負荷量 [%]	80.8	77.1	68.7	72.3	55.9

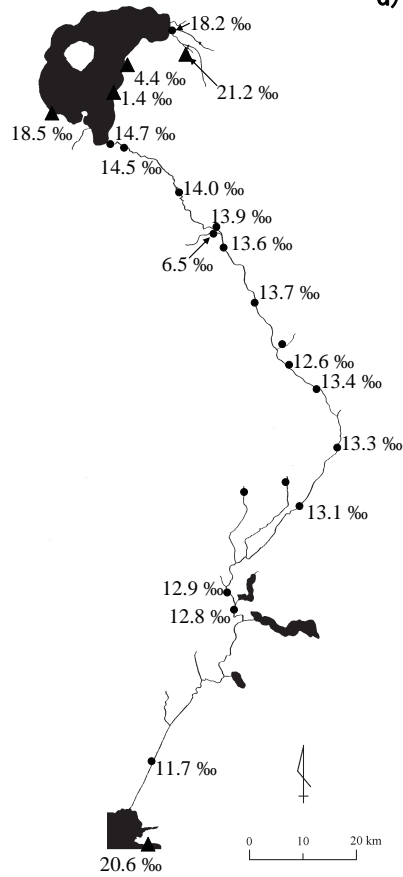
a) 5/22-23



b) 8/28-29



c) 9/25-27



d) 11/13-14

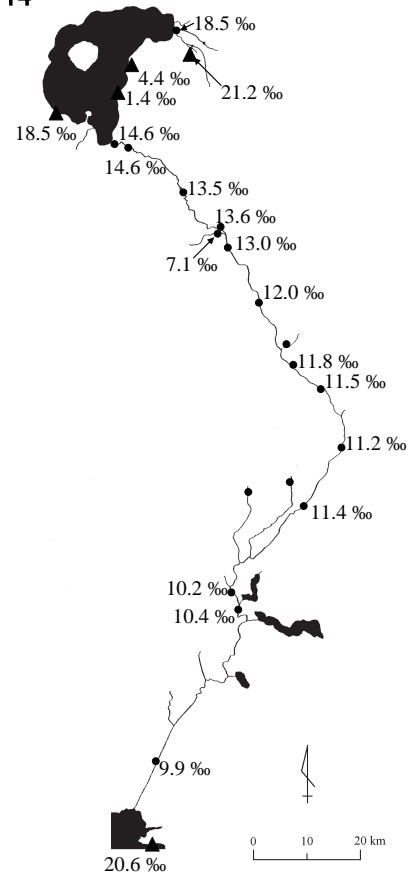


図4 起源 $\delta^{34}\text{S}$ 値と、各調査における釧路川水系の $\delta^{34}\text{S}$ 値

図5に、4回の測定を実施した、「湯川河口」、「眺湖橋」及び「二本松橋」における、 $\delta^{34}\text{S}$ 値の変動について示した。「湯川河口」と「眺湖橋」の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、大きく変動していなかった。一方の「二本松橋」においては、降雨時である11/13にその値がやや低下した。理由は、降雨によって、支流群から10%以下の SO_4^{2-} がより過剰に負荷されてくるためと思われる。

釧路湿原東部湖沼への釧路川逆水影響を検討する際の、硫酸塩 $\delta^{34}\text{S}$ の釧路川ラベル値には、降雨時の釧路川を対象とすることから、全季節的な平均値を用いるよりは、降雨時の値を用いる方が良いと思われる。具体的には、11/13降雨時の「シラルトロ合流前」や「二本松橋」の測定結果から、10～10.5%くらいの値を参考にして解析を行うと良いと思われる。

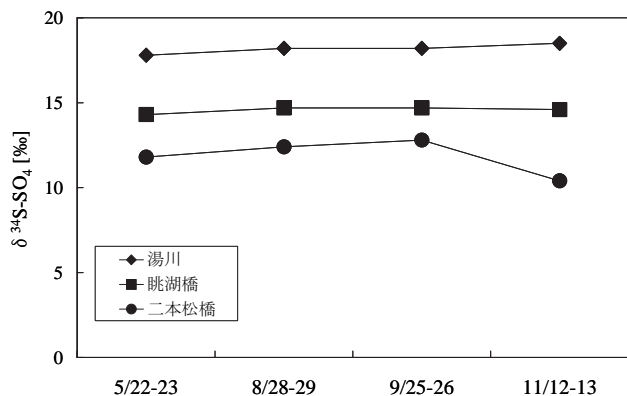


図5 「湯川河口」、「眺湖橋」及び「二本松橋」における、 $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ 値の変動

4. 謝 辞

屈斜路温泉、池の湯、並びに砂湯の各温泉試料採取に際して、弟子屈町役場企画財政課地域活性係の江口係長にお世話になりました。記して謝意を表します。

5. 引 用

- 1) 北海道環境科学研究センター，北海道立水産孵化場，北海道立衛生研究所，山形大学理学部：塘路湖における環境保全と漁獲の安定化に関する研究，平成11～13年度北海道重点領域特別研究報告書，2002.
- 2) 三上英敏，石川靖，上野洋一：達古武沼における釧路川からの逆流量の観測，北海道環境科学研究センター所報，Vol.31, p104-106, 2004.
- 3) 北海道立地下資源調査書：北海道の地熱・温泉 - (D) 北海道東部-，北海道立地下資源調査所調査研究報告，

Vol.10, p , 1980

- 4) 気象庁ホームページ，
<http://www.jma.go.jp/jma/index.html>
- 5) Stumm, W., Morgan, J. J. "Aquatic chemistry 3rd edition" , p148-205, Wiley-Interscience., 1995.
- 6) 北海道環境科学研究センター：北海道の湖沼 改訂版，p16-19, 2005.
- 7) 三上英敏，藤田隆男，坂田康一：酪農地帯、風蓮湖流域河川の水質特性，北海道環境科学研究センター所報，Vol.34, p19-40, 2008.
- 8) 日本陸水学会：陸水の辞典，p363, 2006.
- 9) 建設省河川局（監修）、(財)国土開発技術研究センター（編）：地下水調査および観測指針（案），p211-214, 1996.
- 10) 山本荘毅（編）：地下水学用語辞典，p83, 1986.
- 11) Allen, D.M.: Sources of ground water salinity on islands using 18O, 2H, and 34S, Ground Water, Vol.42, p17-31, 2004.
- 12) 三上英敏、高田雅之：地下水硝酸汚染に係わる汚染源簡易判定の手順，北海道環境科学研究センター所報，Vol.35, 2009. (掲載予定)

$\delta^{34}\text{S}$ of sulfate ion in Kushiro River

Hidetoshi Mikami, Seiki Igarashi, Yoichi Ueno

Kushiro River has a high concentration of sulfate ion from some hot springs in upstream. We observed the transitions of the major ion components and sulfur stable isotopic ratio ($\delta^{34}\text{S}$) of sulfate ion, from upstream to downstream in Kushiro River. $\delta^{34}\text{S}$ value in sulfate ion of Lake Kusshiaro outlet was ranged from 14.3 to 14.7 ‰ stably, and the value indicated mixing in some hot spring. $\delta^{34}\text{S}$ value of Kushiro River decreased with flow to downstream and also decreased in rain event, then the value of Nihonmatsu Bridge was range from 10.4 to 12.8 ‰.