

地下水硝酸汚染に係わる汚染源簡易判定の手順

三上 英敏 高田 雅之 三島 啓雄*

要 約

我々は、硝酸性窒素に汚染された単独浅層地下水試料の水質結果と、周辺土地利用の概略から、その汚染源を簡易的に判定する手順について整理するため、全道92地点の地下水調査と解析を行った。その結果、汚染源について、化学肥料由来か動物排泄物(家畜と人を含む)由来かを見分けるためには、既存の知見である、窒素安定同位体法とヘキサダイアグラム(特に硫酸イオン濃度の大小)を組み合わせて活用する方法が有効であることがわかった。実測データの判別分析により、硫酸イオン濃度37mg/L、窒素安定同位体比($\delta^{15}\text{N}$ 値) 8‰をおおよそ境にして、北海道における双方の判定域を概略定めることができ、この2軸の判別マトリックスを活用することによって、複合汚染の判定にも応用できた。また、浅層地下水の硫酸イオン濃度が上昇する要因は、多くの場合、硫酸塩化学肥料によるが、塩分泉や硫黄泉等の特殊な原因と区別するためには、硫酸イオン硫黄安定同位体比($\delta^{34}\text{S}$ 値)も、同時に活用することが有効であることがわかった。

Key Words: groundwater, nitrate pollution, hexa diagram, sulfate ion, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{34}\text{S}$

1. はじめに

浅層地下水の硝酸性窒素汚染については、1999年に環境庁が、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素を、要監視項目から環境基準項目とし、基準値を10mg/Lとして対策を強化してきている^{1), 2)}。その主な汚染源は、これまでの多くの知見から、生活系排水、家畜排泄物及び畑地の過剰な施肥であることがわかっている³⁾。生活に密着していることや、面的な負荷源もあることから、対策が困難であり、未だに、基準超過井戸が多数あるのが現状である。

硝酸性窒素汚染の健康影響については、メトヘモグロビン血症や発ガン性の観点から、有害であるとされている。一方、2006年には、リロンデル親子の硝酸塩の危険性について否定された訳書が出版されて、この人体的影響については、一石を投げられている⁴⁾。

しかしながら、飲料水としてだけでなく、水域生態系を育み、湿地および森林生態系を育む陸水環境にとって、過剰な硝酸性窒素負荷は、好ましいものではない。硝酸性窒素は土壌への吸着性が低く、容易に水圏環境へ移行し、その過剰な負荷は、閉鎖性水域の富栄養化による環境問題を引き起こす。窒素制限湖沼が少ない北海道においては、この硝酸性窒素の負荷増加は、閉鎖性水域の生態系を改変し、時には漁業的な影響も及ぼしていく^{5), 6)}。このような懸念を軽減するため、河川水をいづれ涵養するであろう、

浅層地下水の硝酸性窒素濃度を低レベルで維持させておくことは、健全な水循環、水域生態系および水産業にとっても非常に重要と考える。

地下水の硝酸性窒素汚染の対策を講じるためには、まず、汚染源を特定することが重要である。これまでの多くの知見から、汚染されている地域を、面的にあるいは季節的に詳細に水質変動を把握し、土地利用を調査することで、その汚染源を特定する方法が多くの地域で検討され報告されている^{1), 2), 7), 8), 9)}。

地下水の硝酸性窒素汚染における汚染源特定の手法は、具体的には、ヘキサダイアグラム、トリリニアダイアグラム、窒素安定同位体法、濃度相関マトリックスの各水質図表を、周辺土地利用と合わせて考察することによって行われるのが一般的である³⁾。近年では、それに加えて、硝酸性窒素の酸素同位体比を活用する手法¹⁰⁾や、硫安系肥料による影響の観点から、硫酸塩硫黄安定同位体比を活用する手法も行われたりしている⁹⁾。

これまでの様々な知見や調査事例を参照し、汚染されている地域の詳細調査を実施すれば、詳しい動態や汚染源を解明することができる。しかしながら、それは、調査や解析に、それなりの費用と労力がかかることも必須である。そこで、本研究では、単独の汚染井戸を調査すると同時に、概略的に周囲の土地利用を眺めるだけで、新規の調査だとしても、簡易的に汚染源をおおまかに特定する手順について整理することを試みた。単独試料による汚染源簡易判別では、たとえ精度を上げられたとしても、詳細な流域調査

*北海道工業大学

による汚染源特定レベルには至らないかもしれないが、現場レベルのおおまかな汚染源判定や、詳細調査を実施する予備段階では、非常に有効であると思われる。

具体的には、まず、統計解析のために、全道9支庁管内の92地点で地下水調査を行い、水質と土地利用概況を把握した。次に、ヘキサダイアグラムによる汚染源特定をより精度を上げて行うために、化学肥料に多く含まれる硫酸イオンについて詳細に検討し、その $\delta^{34}\text{S}$ 値も判別に活用することを試みた。また、窒素安定同位体法による汚染源特定について、実測データをもとに検討し、最終的には、道内の地下水硝酸汚染に対する汚染源簡易特定の手順を示すことを目的としている。

2. 調査方法

2.1 全道地下水調査

全道9支庁管内（渡島、胆振、空知、上川、留萌、宗谷、十勝、釧路、網走）において、92点の地下水調査を実施し、試料を収集した（図1）。

分析項目は、硝酸性窒素（ $\text{NO}_3\text{-N}$ ）、亜硝酸性窒素（ $\text{NO}_2\text{-N}$ ）、アンモニア性窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）、硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）、塩化物イオン（ Cl^- ）、重炭酸イオン（ HCO_3^- ）、ナトリウムイオン（ Na^+ ）、カリウムイオン（ K^+ ）、カルシウムイオン（ Ca^{2+} ）、マグネシウムイオン（ Mg^{2+} ）である。また、そのうち、68検体で、全溶性性窒素（DN）とその $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した。また、14検体において、硫酸イオン $\delta^{34}\text{S}$ 値も測定した。土地利用については、すべての調査地点において、目視レベルで、地形図と照らし合わせながら、周囲の森林、畑地、家畜飼育、市街化等の状況を把握した。

採水は、散水栓の地下水をしばらく放水の後、水温や電気伝導度が安定した段階で行った。採水と同時に、水温とpHを測定した。採水直後、あらかじめ450℃で焼いて純水で洗浄したGF/Fフィルターにて、濾過し、濾液試料とした。試料は冷蔵環境にて持ち帰り、直ちに分析作業を実施した。

$\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の各濃度は、Bran+Luebbe製AACS IIにて定量し、DN濃度は、濾液試料をアルカリ性過硫酸カリウム分解法にて分解後、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度を定量して求めた。 HCO_3^- は、濾液試料を用いて、pH4.8アルカリ度を定量し、水温とpH値を用いて、 HCO_3^- 濃度を算出した¹⁾。 Cl^- と SO_4^{2-} はイオンクロマトグラフ（DIONEX DX-100）にて定量した。また、主要カチオン4種は、原子吸光光度法（Varian SpectrAA 220FS）にて分析した。 $\delta^{15}\text{N}$ は、濾液試料1Lに対して濃塩酸を2mL加えて酸性化した試料を調整し、 $\delta^{34}\text{S}$ は、硫酸イオンを硫酸バリウムの沈殿物として捕集した試料を調整し、（株）昭光通商に分析委託した。

2.2 起源物質調査

起源物質の一つである化学肥料の溶出成分を把握するために、農業改良普及センターより化学肥料6種を提供して頂いた。その化学肥料を乳鉢で細粒化し、デシケーターで十分乾燥させた後、それぞれ0.2gを分取し、2Lの蒸留水、20℃の条件で、スターラーを使用して十分攪拌溶解させることによって、溶出試験を行った。溶出後、ワットマンGF/Fにて濾過し、濾液試料として分析に用いた。

一方、別の起源物質である堆肥成分に関して、降雨直後、ある地域において、堆肥が降水によって一部溶解していた試料を採取した。その採水した茶褐色の試料は、ワットマンGF/Fにて濾過し、濾液試料として分析に用いた。

分析項目は、窒素類と主要アニオン及びカチオン、 $\delta^{15}\text{N}$ および硫酸塩 $\delta^{34}\text{S}$ である。分析方法は、地下水試料と同様である。ただし、化学肥料の $\delta^{15}\text{N}$ の分析だけ、濾液試料が不足したため、溶質である粉体試料そのものを分析に使用した。

3. 結果と考察

3.1 全道データの水質的特徴

3.1.1 トリリニアダイアグラム

全92検体のデータを $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度レベルで3段階に区分し、その段階別に、トリリニアダイアグラムプロットを行った（図2）。地下水が $\text{NO}_3\text{-N}$ で汚染されるに従って、I型からIII型へ移行する。 $\text{NO}_3\text{-N}$ に加えて SO_4^{2-} や Cl^- も増加している試料もある他、それに対応するカチオンも、 Ca^{2+} 及び Mg^{2+} の割合が高くなっているためである。

3.1.2 濃度相関マトリックス

全92検体による濃度相関マトリックスについて表1に示した。 $\text{NO}_3\text{-N}$ と最も相関が高い主要成分は、 Ca^{2+} と Mg^{2+} であった。すなわち、地下水の硝酸汚染が進行するに従って、たいていの場合、カチオンとしてこれら2種が対応してくる¹⁾。硫酸塩肥料に含まれる SO_4^{2-} は、 Ca^{2+} 等に比べると、相関係数は大きくない。これは、硫酸塩肥料以外の寄与によって硝酸汚染される場合もあることを示めていると思われる。

3.2 主な汚染源の水質特性

3.2.1 化学肥料の成分

化学肥料溶解試験の結果を、表2に示した。全てにおいてほとんど Cl^- が溶出してこないこと、肥料④（硝酸カルシウム）以外、 SO_4^{2-} の溶出割合が高いことがわかった。 $\delta^{15}\text{N}$ 値は-1.2～2.4（平均0.5‰）と低く、 $\delta^{34}\text{S}$ 値は-1.8～9.2‰（平均2.2‰）であった。

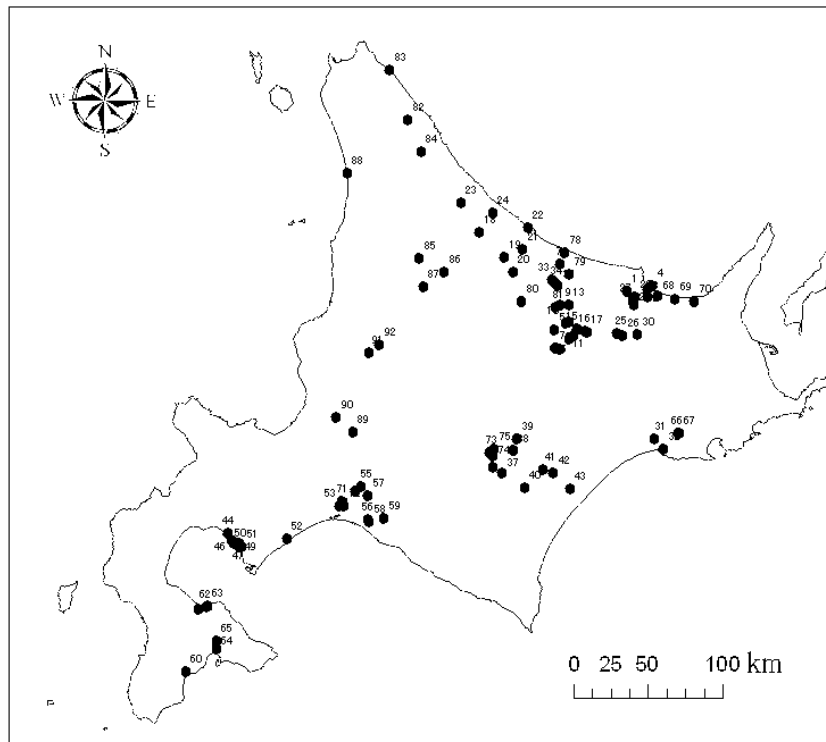
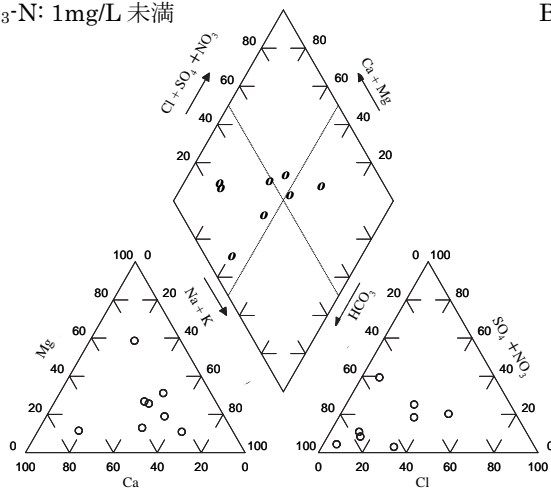
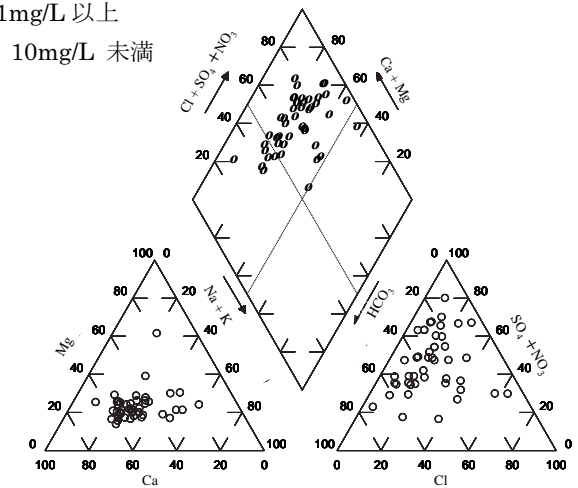


図1 調査地点

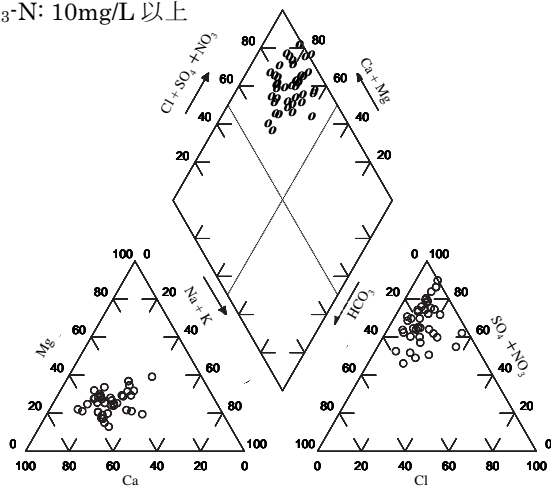
A) $\text{NO}_3\text{-N}$: 1mg/L 未満



B) $\text{NO}_3\text{-N}$: 1mg/L 以上
10mg/L 未満



C) $\text{NO}_3\text{-N}$: 10mg/L 以上



* トリリニアダイアグラム^{12), 13), 14)}
 水質組成を図示する方法の一つ。主要陽イオンと陰イオン組成を、特性毎の4群に分類して、地下水の性状を示すことができる。

- I 型：アルカリ炭酸塩型、通常の河川水や浅い地下水
- II 型：アルカリ炭酸塩型、淡水の深い地下水
- III 型：アルカリ非炭酸塩型
- IV 型：アルカリ炭酸塩型、海水及び塩水泉

通常、主要アニオンは、 HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} の3種で評価するが、硝酸汚染の場合は、全アニオン当量の内、 NO_3^- の占める割合も大きくなることから、 SO_4^{2-} に NO_3^- を加えて図示することが多い。

地下水水質が I 型から III 型へ移行する場合、硝酸汚染が進行していると評価できる。

図2 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度別のトリリニアダイアグラム

3.2.2 堆肥の溶解成分

堆肥の雨水溶出水の分析結果について、表3に示した。その結果、有機態窒素（DON）の成分割合が高いと同時に、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ などが成分割合的に高くなっており、化学肥料と異なり、 SO_4^{2-} の溶出割合は低かった。また、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は12.0～21.9‰（平均 17.0 ‰）と高く、 $\delta^{34}\text{S}$ 値は2.8～7.5 ‰（平均 5.2 ‰）であった。

3.2.3 各汚染源の特徴

硝酸性窒素汚染の主な汚染源は、生活系、畑作施肥及び家畜排泄物に由来するといわれている³⁾。ある浄化槽処理水の実測データ（未発表）、化学肥料溶解試験、堆肥浸出水の実測データから、窒素濃度以外の各水質の特徴を列記すると表4の様になる。

3.3 ヘキサダイアグラムによる汚染源解析

ヘキサダイアグラムを使用すると、主要イオンの組成が視覚的に理解でき、周辺汚染源と対比することによって、硫酸塩を含む化学肥料の汚染か、それ以外の肥料、家畜排泄物および生活系等の汚染かが、概略で判断できる。

ヘキサダイアグラムの形状は、細かく検討すると、様々な水質に分類できるため単純ではないが²⁾、代表的な例として、図3に、本調査における、汚染源が家畜排泄物タイプと化学肥料タイプに単純化できるそのヘキサダイアグラムについて、未汚染のものとともに例示した。家畜排泄物由来と化学肥料由来について、ともに右下の濃度（ $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ ）が高くなるような形になることは共通しているが、その両者の主な判別基準は、 SO_4^{2-} の割合が NO_3^- （ $\text{NO}_3\text{-N}$ ）の割合に比較してどうかという問題である。それは、簡単に考えると、それぞれの汚染源の特徴が、表4に示すように、 SO_4^{2-} の差として反映されているということである。

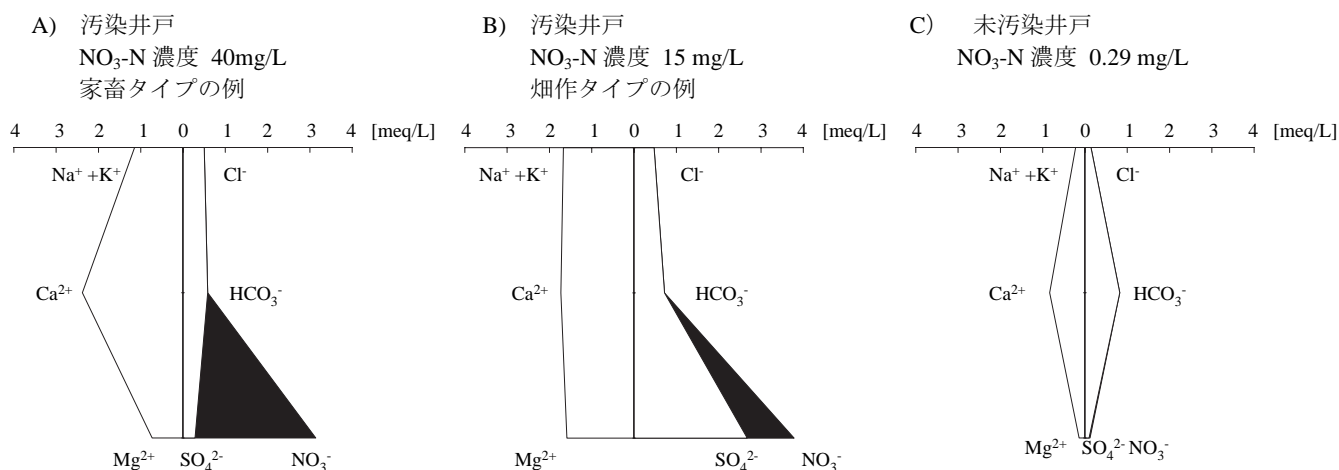


図3 特徴的な3パターンのヘキサダイアグラム

ヘキサダイアグラムを用いると主要イオンの組成が視覚的に理解できる。硝酸汚染が激しくなると、黒く塗りつぶされる部分が大きくなる。また、硫酸等の硫酸塩化学肥料を施用している畑地の影響を受ける場合は、 SO_4^{2-} 濃度が大きくなり、右下の白色部分が大きくなる。未汚染地下水はきれいな菱形が描かれる場合が多い。

そこで、全92データの内、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が1 mg/L以上の高濃度である84データを対象に、周囲の環境が、「ほとんど畑地」と「ほとんど家畜飼育もしくは宅地」である群を抽出した。その結果、前者は30データ、後者は24データ抽出された。また、化学肥料の多くは硫酸塩を含有していることから、「ほとんど畑地」では多かれ少なかれ硫酸塩を含有する化学肥料を施肥していると推定した。図3のヘキサダイアグラムのA) タイプ「ほとんど家畜飼育もしくは宅地」と、B) タイプ「ほとんど畑地」を区分する、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度と SO_4^{2-} 濃度の関係式を決めるために、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度と SO_4^{2-} 濃度を説明変数として判別分析を実施した結果、次の様な判別関数を得た。なお、明らかに塩分泉や海水により SO_4^{2-} 濃度が高くなっていると思われる2データを除いて解析を行った。

$$z = -0.1483 C_{\text{NO}_3} + 1.5991 C_{\text{SO}_4} - 1.1207$$

ただし、 C_{NO_3} と C_{SO_4} は、 $\text{NO}_3\text{-N}$ と SO_4^{2-} の濃度[meq/L]

また、「ほとんど畑地」の判別率は60%、「ほとんど家畜飼育もしくは宅地」の判別率は77%であった。

図4には、その判別関数を0と置いた、「ほとんど畑地」と「ほとんど家畜飼育もしくは宅地」を判別するときの $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度と SO_4^{2-} 濃度の関係図を示した。その図は、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度に対する SO_4^{2-} 濃度の変化は少なく、ほとんど、 SO_4^{2-} 濃度によって、判別が可能であることを示していた。すなわち、動物系排泄物の影響では、地下水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が増加しても、 SO_4^{2-} 濃度の増加にはあまり反映されず、一方で、地下水にある一定以上の SO_4^{2-} 濃度が存在する場合、動物系排泄物以外の起源が存在することを示し、たいていの

表1 全道92データによる濃度相関マトリックス

| | NO ₃ | SO ₄ | Cl | HCO ₃ | Na | K | Ca | Mg |
|------------------|-----------------|-----------------|---------|------------------|---------|---------|---------|-------------|
| NO ₃ | 1.000 | | | | | | | |
| SO ₄ | 0.384** | 1.000 | | | | | | |
| Cl | 0.163 | 0.166 | 1.000 | | | | | |
| HCO ₃ | -0.205 | -0.014 | 0.014 | 1.000 | | | | |
| Na | 0.393** | 0.492** | 0.742** | 0.092 | 1.000 | | | |
| K | 0.349** | 0.314** | 0.298** | -0.045 | 0.400** | 1.000 | | ** : P<0.01 |
| Ca | 0.616** | 0.664** | 0.337** | 0.323** | 0.456** | 0.293** | 1.000 | * : P<0.05 |
| Mg | 0.508** | 0.673** | 0.338** | 0.288** | 0.565** | 0.234* | 0.560** | 1.000 |

表2 化学肥料溶解試験結果

| | 窒素系 | | | | アニオン | | | | | カチオン | | | | |
|-----|------------------------------|------------------------------|------------|----------------------------|-------------|-----------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------|------------|-------------|-------------|
| | NO ₃ -N mg-N/L | NH ₄ -N mg-N/L | DN mg/L | δ ¹⁵ N-DN* ‰ | Cl meq/L | NO ₃ -N meq/L | SO ₄ meq/L | δ ³⁴ S ‰ | HCO ₃ meq/L | NH ₄ -N meq/L | Na meq/L | K meq/L | Ca meq/L | Mg meq/L |
| 肥料① | 4.0 | 9.6 | 13.6 | 0.5 | 0.01 | 0.28 | 0.17 | 0.6 | 0.19 | 0.69 | 0.13 | 0.24 | 0.01 | 0.06 |
| 肥料② | 2.1 | 10.0 | 12.1 | 2.4 | 0.02 | 0.15 | 0.51 | 9.2 | 0.17 | 0.71 | 0.01 | 0.24 | 0.02 | 0.19 |
| 肥料③ | 3.4 | 8.1 | 11.5 | 1.5 | 0.01 | 0.24 | 0.20 | 1.2 | 0.14 | 0.58 | 0.01 | 0.13 | 0.03 | 0.16 |
| 肥料④ | 15.9 | 1.2 | 17.1 | 0.3 | 0.00 | 1.14 | 0.00 | | 0.02 | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.96 | 0.01 |
| 肥料⑤ | 0.0 | 8.0 | 8.0 | -0.4 | 0.14 | 0.00 | 0.51 | 1.1 | 0.13 | 0.57 | 0.02 | 0.21 | 0.01 | 0.18 |
| 肥料⑥ | 0.0 | 22.0 | 22.0 | -1.2 | 0.00 | 0.00 | 1.52 | -1.8 | 0.02 | 1.57 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 |

* δ¹⁵N値だけ、肥料そのものを分析した

表3 堆肥雨水溶出水分析結果

| | 窒素系 | | | | アニオン | | | | | カチオン | | | | |
|-----|------------------------------|------------------------------|------------|----------------------------|-------------|-----------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------|------------|-------------|-------------|
| | NO ₃ -N mg-N/L | NH ₄ -N mg-N/L | DN mg/L | δ ¹⁵ N-DN* ‰ | Cl meq/L | NO ₃ -N meq/L | SO ₄ meq/L | δ ³⁴ S ‰ | HCO ₃ meq/L | NH ₄ -N meq/L | Na meq/L | K meq/L | Ca meq/L | Mg meq/L |
| 堆肥① | 0.2 | 4.0 | 26.9 | 12.0 | 8.33 | 0.01 | 0.59 | 7.5 | 10.38 | 0.29 | 4.12 | 12.58 | 1.39 | 2.53 |
| 堆肥② | 24.6 | 2.0 | 62.9 | 21.9 | 32.28 | 1.76 | 2.05 | 2.8 | 9.47 | 0.14 | 16.14 | 26.80 | 1.36 | 4.89 |

表4 おもな窒素汚染源の水質の特徴
(全イオン当量に対する割合)

| | SO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ | HCO ₃ ⁻ | Na ⁺ | K ⁺ |
|-----------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|----------------|
| 浄化槽排水 | 低 | 高 | | 高 | 低 |
| 化学肥料(硫酸塩) | 高 | 低 | | 低 | 高 |
| 堆肥・家畜排泄物 | 低 | 高 | 高 | 高 | 高 |

場合、硫酸塩化学肥料によるものと考えられる¹⁾。

このような状況から、SO₄²⁻濃度がある一定以上であれば、硫酸塩化学肥料の施肥影響を判別できる可能性を秘めていることがわかった。そこで、判別を単純化するために、SO₄²⁻濃度のみにて、再び判別分析を行った。その結果、次のような判別関数を得た。

$$z = 1.5614 C_{SO4} - 1.1943$$

そして、「ほとんど畑地」の判別率は60%、「ほとんど家

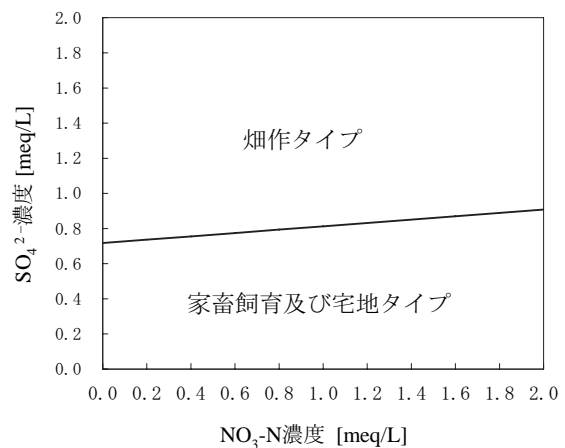


図4 判別分析から得られた、畑作タイプと家畜飼育及び宅地タイプのNO₃-NとSO₄²⁻濃度の判別境界図

畜飼育もしくは宅地」の判別率は82%であった。

この判別関数を0とおいた関係式は、「C_{SO4} = 0.77 meq/L」となり、ヘキサダイアグラムを描いた時、右下のSO₄²⁻とNO₃-Nの部分が、C_{SO4}>0.77meqとなった時、硫酸塩を含む化学肥料の影響が大きいと概略判別可能となる。

3.4 δ³⁴S値の応用

ヘキサダイアグラムを描き、土地利用を調査することによって、大方、硫酸塩化学肥料もしくはそれ以外である動物排泄物等による影響かが判断できる。しかし、地下水SO₄²⁻濃度の上昇には、まれに、海水、塩分泉、硫黄泉等の影響がある場合があり、その様な時には、その判別方法は活用できない。そこで、SO₄²⁻濃度の上昇が見られた場合、それが化学肥料由来であることを判定するために、δ³⁴S値を活用することを検討してみた。表5には、各種のδ³⁴Sの実測値について示した。

化学肥料のδ³⁴Sの範囲は、おおよそ、-3～9‰であった。また、硫黄泉の一部では、その範囲内に値を持つものもあるが、大方、海水や塩分泉、一部の硫黄泉とは区別が可能である。ヘキサダイアグラムによる水質解析をする際、同時に、硫酸塩δ³⁴Sの調査も行っておくとう有力な判断手段となりうる。

表5 各種のSO₄²⁻のδ³⁴S値^{15), 16)}

| 試料 | δ ³⁴ S-SO ₄ ²⁻ [‰] |
|--------|---|
| 化学肥料 | |
| 複合肥料 A | 0.6 |
| 複合肥料 B | 9.2 |
| 複合肥料 C | 1.2 |
| 複合肥料 D | 1.1 |
| 複合肥料 E | 2.6 |
| 複合肥料 F | -3.2 |
| 硫安 | -1.8 |
| 海水 | 21.9 |
| 塩分泉 1 | 66.4 |
| 塩分泉 2 | 24.5 |
| 硫黄泉 1 | 21.2 |
| 硫黄泉 2 | 18.5 |
| 硫黄泉 3 | 4.4 |

3.5 窒素安定同位体比 (δ¹⁵N) の利用

今回は、全溶存窒素 (DN) としてのδ¹⁵N値を測定した。図5に、δ¹⁵N値を測定した68検体のNO₃-N濃度とDN濃度の関係について、1:1の直線と共に示した。ほとんどの試料でDNのほとんどがNO₃-N濃度であり、測定されたδ¹⁵N値は、NO₃-Nのその値を示している。

δ¹⁵N値は、脱窒などに伴う同位体分別の問題も若干あるが、NO₃-N汚染の起源を大方反映する。「ほとんど畑地」と「ほとんど家畜飼育もしくは宅地」に分類されるNO₃-N濃度1 mg/L以上のデータ群の内、δ¹⁵N値の分析値がある、前者22データと後者16データにおいて、化学肥料、家畜排泄物および下水のδ¹⁵N値の文献値とともに、図6に示した。

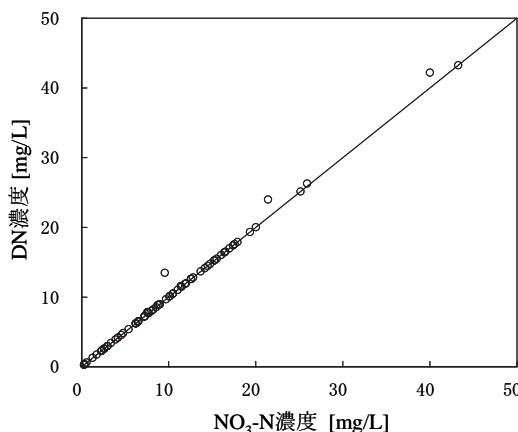
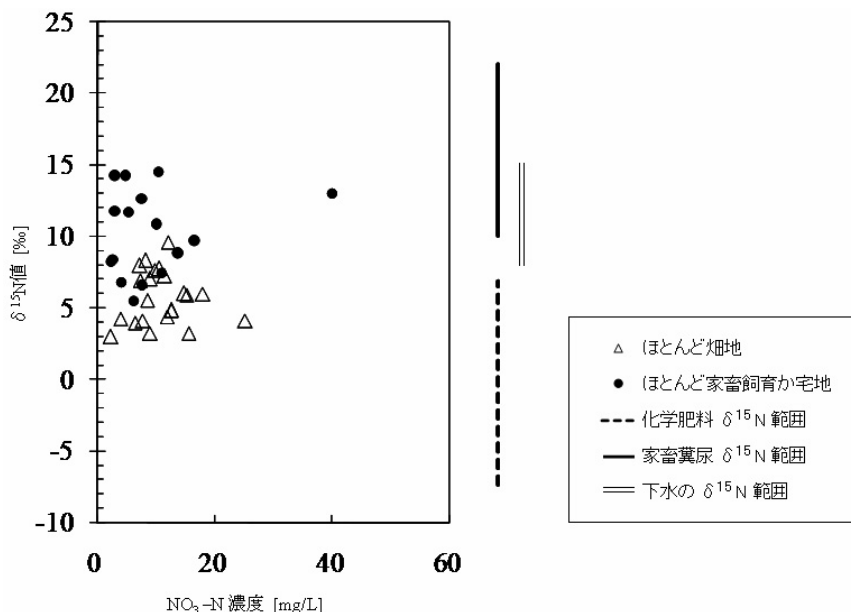


図5 NO₃-N濃度とDN濃度の関係

図6 畑作タイプと家畜飼育もしくは宅地タイプにおける地下水δ¹⁵N値の分布



その結果、地下水の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、全道レベルで、ほぼ文献値に対応し、有用な判断材料となりうるということがわかった。両者の $\delta^{15}\text{N}$ 値の境界値を決定するために、判別分析を行った。その結果、「ほとんど畑地」の判別率は91%、「ほとんど家畜飼育と宅地」の判別率は75%と高く、その境界値は、8.0%と得た。平田¹⁷⁾は、沖縄県宮古島や香川県試験地などの観測結果から、無機化学肥料施肥由来と動物排泄物由来とを分ける目安は7~8%程度であると推定しており、今回の我々の判別分析の解析とほぼ一致した。

3.6 本道における地下水硝酸汚染の汚染源特定の手順

以上の結果から、単独井戸の水質分析と土地利用概況から、簡潔な汚染源特定の手順を総括してみると、下の通りである。

- i 主要アニオン及びカチオン、 $\text{NO}_3\text{-N}$ もしくはDNの $\delta^{15}\text{N}$ (SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$) の分析をする。(依頼する。)
- ii ヘキサダイアグラムを描くとともに、表6の判別マトリックスにより、おおよその汚染源の把握を行う。
- iii 汚染井周辺の土地利用概況から、iiの検討結果と合わせて、汚染源を簡易特定する。

3.7 汚染源特定の具体例

<<道内のある地下水の事例>>

- i 主要アニオンとカチオン、 $\delta^{15}\text{N}$ 及び $\delta^{34}\text{S}$ の調査を実施。
- ii ヘキサダイアグラムは図7の通り。 SO_4^{2-} 濃度は2.33 meq/L。また、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は、12.2‰、 $\delta^{34}\text{S}$ 値は、-0.4‰。判別マトリックス(表6)より、硫酸塩肥料の影響も大きくて、家畜排泄物や浄化槽排水の影響も大きいといった情報が得られる。

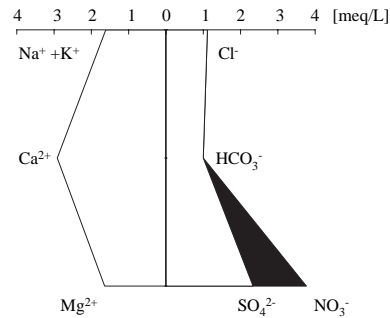


図7 事例のヘキサダイアグラム

- iii 周辺の土地利用を見てみると、畑作中心の農家であるが、自宅で乳牛を40頭飼育している。それらの双方の影響が汚染源と考えられた。

表6 水質傾向から判断できる大まかな汚染源の特定(判別マトリックス)

| $\delta^{15}\text{N}$ | SO_4^{2-} 濃度 | |
|-----------------------|---|---|
| | SO_4^{2-} 濃度が 0.77 meq/L (37mg/L) を下回る | SO_4^{2-} 濃度が 0.77 meq/L (37mg/L) を超える |
| 8 ‰を超える | <ul style="list-style-type: none"> ☆ 硫酸塩肥料の影響が少ない ☆ 堆肥、家畜排泄物、浄化槽処理水の影響が大きい。 | <ul style="list-style-type: none"> ☆ 硫酸塩肥料の影響が大きい。(ただし、$\delta^{34}\text{S}$が-3‰以下と9‰以上の場合、その限りでは無い。) ☆ 堆肥、家畜排泄物、浄化槽処理水の影響もある。 |
| 8 ‰を下回る | <ul style="list-style-type: none"> ☆ 硫酸塩肥料のウエートは大きく無いが、化学肥料全般の影響は大きい。 ☆ 堆肥、家畜排泄物、浄化槽処理水の影響は少ない。 | <ul style="list-style-type: none"> ☆ 化学肥料全般の影響が大きい。 ☆ 中でも硫酸塩肥料の影響が大きい。(ただし、$\delta^{34}\text{S}$が-3‰以下と9‰以上の場合、その限りでは無い。) ☆ 堆肥、家畜排泄物、浄化槽処理水の影響は少ない。 |

4. 謝 辞

地下水試料の採取に当たっては、各支庁地域振興部環境生活課地域環境係の皆様のご協力を頂きました。記して、謝意を表します。

5. 引 用

- 1) 田瀬則雄：硝酸性窒素による地下水汚染，地下水技術，Vol.48, p31-44, 2006.
- 2) 廣畑昌章，小笹康人，榮田智志，藤田一城，永村哲也，松下裕，松岡良三：熊本県にみられた硝酸性窒素による地下水汚染，用水と排水，Vol.42, p403-412, 2000.
- 3) 公害研究対策センター：硝酸性窒素による地下水汚染対策の手引き
- 4) J.リロンデル，J-L.リロンデル著，越野正義訳：硝酸塩は本当に危険か - 崩れた有害仮説と真実 -，(社) 農山漁村文化協会，2006.
- 5) 三上英敏，石川靖，上野洋一：達古武川上流部湿地帯における水質環境特性，陸水学雑誌，Vol.68, p65-80, 2006.
- 6) 北海道立水産孵化場，北海道環境科学研究センター：天塩パンケ沼報告書，2006.
- 7) 山本洋司，朴光来，中西康博，加藤茂，熊澤喜久雄：宮古島の地下水中の硝酸態窒素濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値，日本土壤肥科学雑誌，Vol.66, p18-26, 1995.
- 8) 中西康博，山本洋司，朴光来，加藤茂，熊澤喜久雄： $\delta^{15}\text{N}$ 値利用による地下水硝酸起源推定法の考案と検証，日本土壤肥科学雑誌，Vol.66, p544-551, 1995.
- 9) 野村佳範：窒素および硫黄の安定同位体比を用いた硝酸性窒素汚染地下水の挙動の解明，筑波大学大学院環境科学研究科，平成12年度修士論文，2001.
- 10) 南川雅男，吉岡崇仁：地球化学講座5 - 生物地球化学，培風館，p128-131, 2006.
- 11) Stumm, W., Morgan, J. J. "Aquatic chemistry 3rd edition", p148-205, Wiley-Interscience., 1995.
- 12) 日本陸水学会：陸水の辞典，p363, 2006.
- 13) 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.
- 14) 山本荘毅（編）：地下水学用語辞典，p83, 1986.
- 15) 環境省釧路自然環境事務所，(株)ズコーシャ：平成18年度釧路湿原東部湖沼自然環境調査業務報告書，2007.
- 16) 環境省釧路自然環境事務所，(株)ズコーシャ：平成19年度釧路湿原東部湖沼自然環境調査業務報告書，2008.
- 17) 平田健正：わが国における硝酸性窒素による地下水汚染の現状と問題点，水環境学会誌，Vol.19, p950-955, 1996.

Method for simple decision of the source for nitrate pollution of groundwater

Hidetoshi Mikami, Masayuki Takada

We observed and analyzed 92 groundwater samples throughout in all Hokkaido, to arrange a method for simple decision of the source for nitrate pollution of groundwater, using water qualities data of single groundwater sample and simple land-use understanding. In order to distinguish between chemical fertilizer source and animal excretion source, combining the authorized two methods those were nitrogen stable isotopic ratio ($\delta^{15}\text{N}$) and hexa diagram, especially sulfate ion concentration, was effective. We could estimate a border of sulfate ion concentration at about 37 mg/L and a border of $\delta^{15}\text{N}$ at about 8 ‰ between chemical fertilizer source and animal excretion source, based on the result of discriminant analysis of actual survey data in Hokkaido. Using the two axis factors, we applied to the decision of complex pollution from the two sources. Though the reason of high concentration of sulfate ion in shallow groundwater was almost from sulfate chemical fertilizer, to distinguish the sulfate chemical fertilizer source from particular sulfate source, such as sulfur deep spring and saline deep spring, simultaneous consideration of sulfur stable isotopic ratio ($\delta^{34}\text{S}$) was effective.