

3. 硝酸性窒素汚染要因の判定法

(1) 目的

地下水の硝酸性窒素汚染の対策を講じるためには、まず、汚染要因を判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、面的にあるいは時系列的に、詳細な水質変動を把握し、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), 3), 4), 5)}。

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、窒素安定同位体比、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⁶⁾。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⁷⁾や、硫酸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⁵⁾。

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、詳細な流域調査による汚染源特定の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) 方法

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I-3-1）。

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°C 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⁸⁾。 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 SpectraAA 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 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。それらを乳鉢で細粒化し、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°C 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

① 全道データの水質の特徴

a. 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^{9),10),11)}(図I-3-2)。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。

b. 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I-3-1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していると思われる。

② 主な汚染源の水質特性

a. 化学肥料の成分

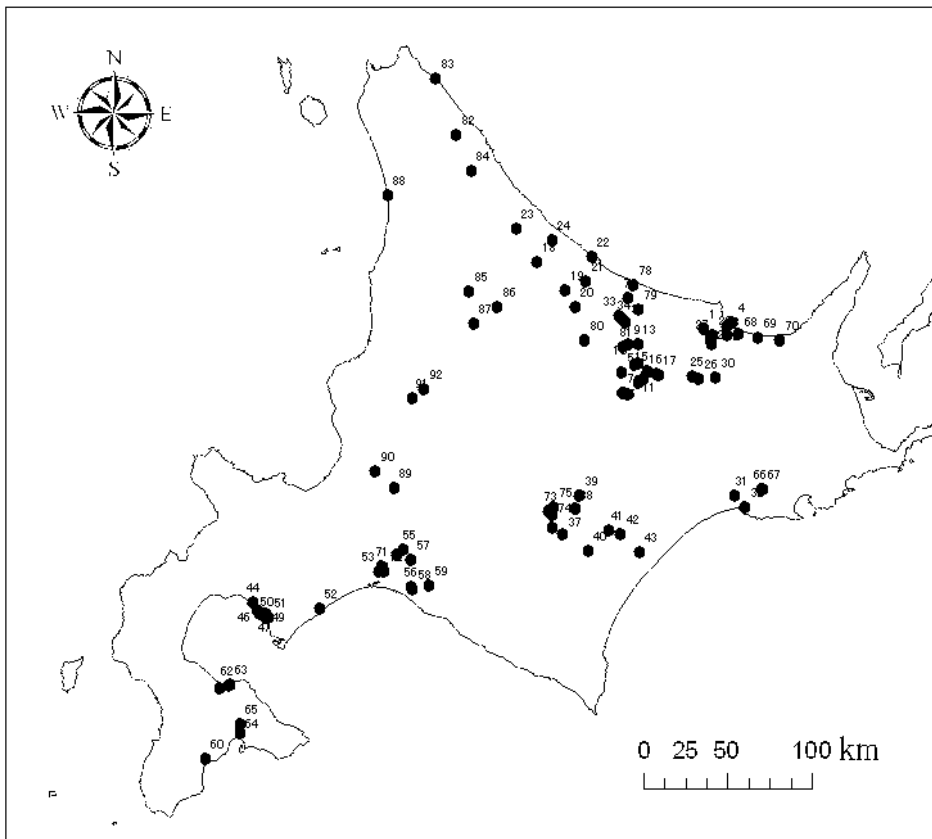
化学肥料溶解試験の結果を、表I-3-2に示した。全てにおいてほとんど Cl^- が溶出してこないこと、肥料④(硝酸カルシウム)以外、 SO_4^{2-} の溶出割合が高いことがわかった。 $\delta^{15}\text{N}$ 値は $-1.2\sim 2.4$ (平均 0.5‰)と低く、 $\delta^{34}\text{S}$ 値は $-1.8\sim 9.2\text{‰}$ (平均 2.2‰)であった。

b. 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I-3-3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^+ 等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 $12.0\sim 21.9\text{‰}$ (平均 17.0‰)と高く、 $\delta^{34}\text{S}$ 値は $2.8\sim 7.5\text{‰}$ (平均 5.2‰)であった。

c. 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⁶⁾。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I-3-4の様になる。



図I-3-1
調査地点

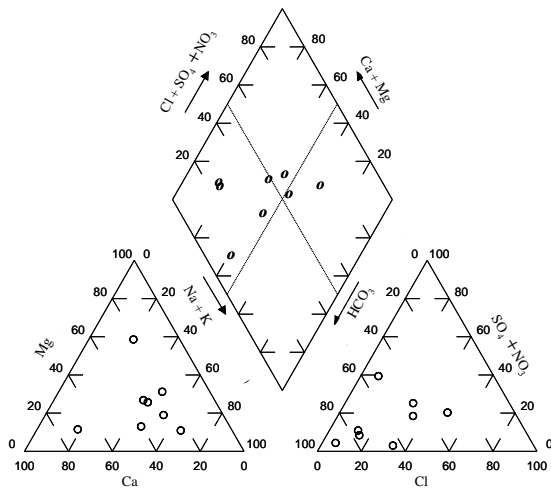
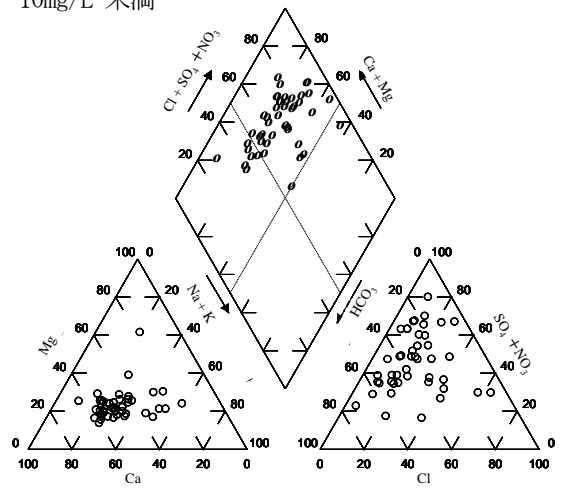
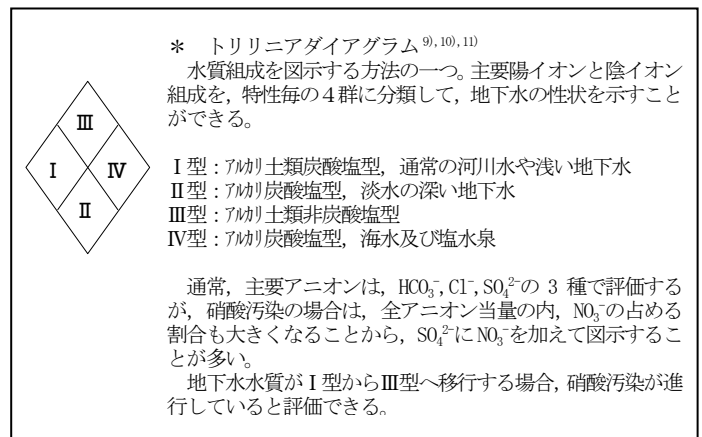
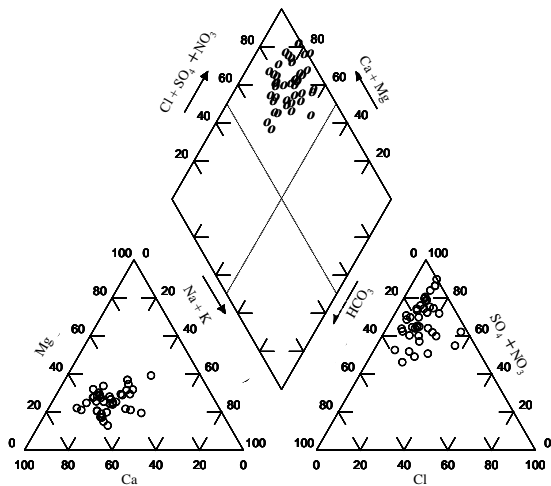
(a) NO₃-N: 1mg/L 未満(b) NO₃-N: 1mg/L 以上
10mg/L 未満(c) NO₃-N: 10mg/L 以上

図 I-3-2 硝酸性窒素濃度段階別によるトリリニアダイアグラム

表 I-3-1 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 I-3-2 化学肥料溶解試験結果

	窒素系				アニオン					カチオン				
	NO ₃ -N	NH ₄ -N	DN	δ ¹⁵ N-DN*	Cl	NO ₃ -N	SO ₄	δ ³⁴ S	HCO ₃	NH ₄ -N	Na	K	Ca	Mg
	mg-N/L	mg-N/L	mg/L	‰	meq/L	meq/L	meq/L	‰	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	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 I-3-3 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	NH ₄ -N	DN	δ ¹⁵ N-DN	Cl	NO ₃ -N	SO ₄	δ ³⁴ S	HCO ₃	NH ₄ -N	Na	K	Ca	Mg
	mg-N/L	mg-N/L	mg/L	‰	meq/L	meq/L	meq/L	‰	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	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 I-3-4 おもな窒素汚染源の水質的特徴
(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

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 I-3-3 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 (NO₃⁻+SO₄²⁻) 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、SO₄²⁻の割合が NO₃⁻ (NO₃-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 I-3-4 に示すように、SO₄²⁻の差として反映されているということである。

そこで、全92データの内、NO₃-N濃度が1mg/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 I-3-3 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、NO₃-N濃度と SO₄²⁻

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、下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た 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 I-3-4 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、地下水中に

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、たいていの場合、硫酸塩化学肥料によるものと考えることができる。

このような状況から、 SO_4^{2-} 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、 SO_4^{2-} 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。

$$Z = 1.5614 C_{\text{SO}_4} - 1.1943$$

そして、「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 82%であった。この判別関数を 0 とおいた関係式は、“ $C_{\text{SO}_4} = 0.77 \text{ meq/L}$ ” となり、ヘキサダイアグラムを描いた時、右下の SO_4^{2-} と $\text{NO}_3\text{-N}$ の部分が、 $C_{\text{SO}_4} > 0.77 \text{ meq}$ 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。

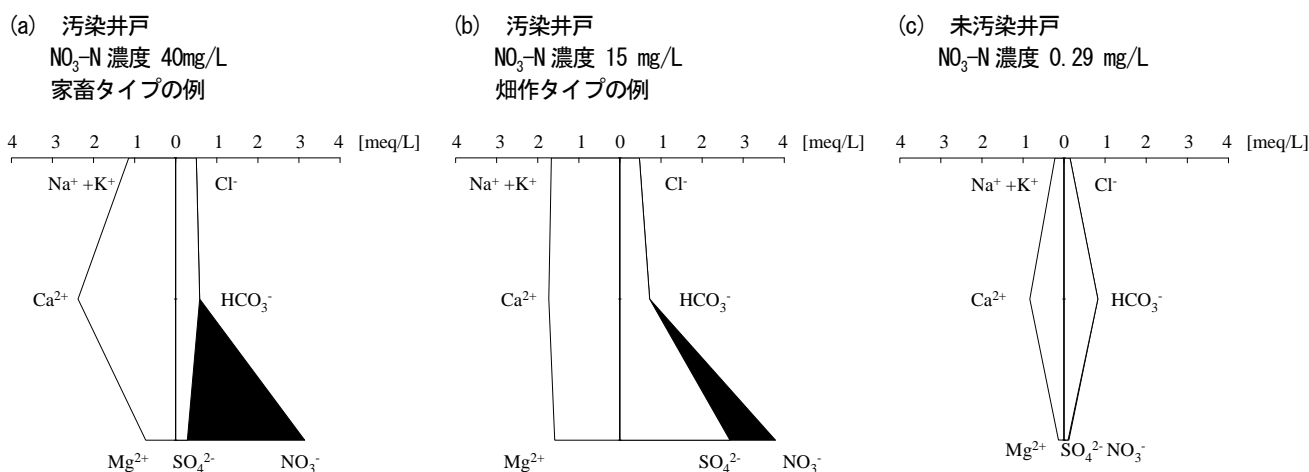
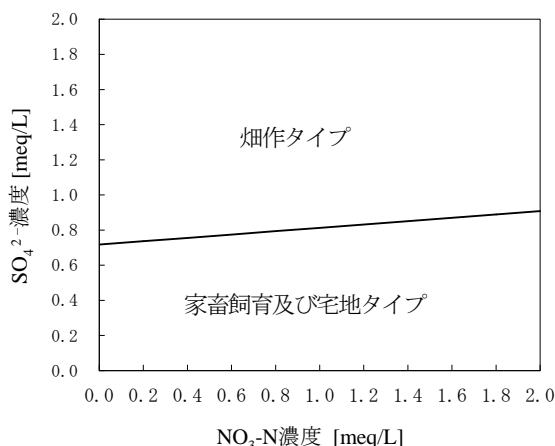


図 I-3-3 特徴的な 3 パターンのヘキサダイアグラム

図 I-3-4 判別分析から得られた、畑地タイプと家畜飼育及び宅地タイプの $\text{NO}_3\text{-N}$ と SO_4^{2-} 濃度の判別境界図



④ $\delta^{34}\text{S}$ 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 SO_4^{2-} 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、 SO_4^{2-} 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、 $\delta^{34}\text{S}$ 値を活用することを検討してみた。表 I-3-5 には、各種の $\delta^{34}\text{S}$ の実測値¹²⁾ について示した。

化学肥料の $\delta^{34}\text{S}$ の範囲は、おおよそ、 $-3\sim 9\text{‰}$ 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 $\delta^{34}\text{S}$ の調査も行っておくとう有力な判断手段となりうる。

表 I-3-5 おもな起源 SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ 実測値

試料	$\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ [‰]
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
硫黄泉 4	1.4

⑤ 窒素安定同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$) の利用

今回は、全溶存窒素 (DN) としての $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した。図 I-3-5 に、 $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した 68 検体の $\text{NO}_3\text{-N}$ 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 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度であり、測定された $\delta^{15}\text{N}$ 値は、 $\text{NO}_3\text{-N}$ のその値を示している。

$\delta^{15}\text{N}$ 値は、脱窒などに伴う同位体分別の問題も若干あるが、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 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 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度 1mg/L 以上のデータ群の内、 $\delta^{15}\text{N}$ 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 $\delta^{15}\text{N}$ 値の文献値⁶⁾ とともに、図 I-3-6 に示した。

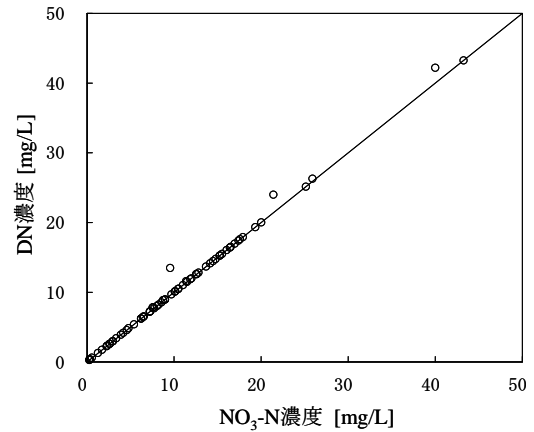
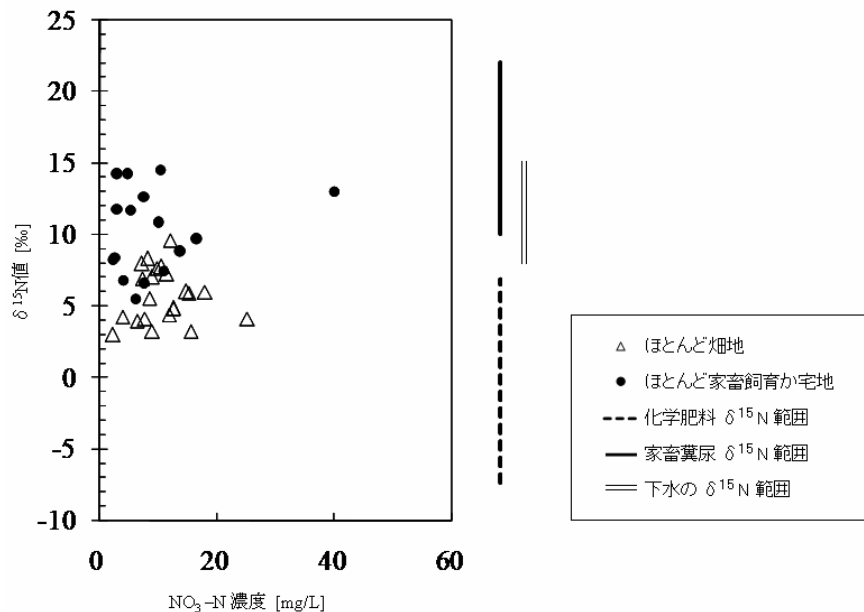


図 I-3-5 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度と DN 濃度の関係

図 I-3-6 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 $\delta^{15}\text{N}$ 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¹³⁾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。

⑥ 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I-3-6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。

表 I-3-6 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)

SO_4^{2-} 濃度 $\delta^{15}\text{N}$	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。

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I-3-7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I-3-6)

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I-3-8)。

- 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。

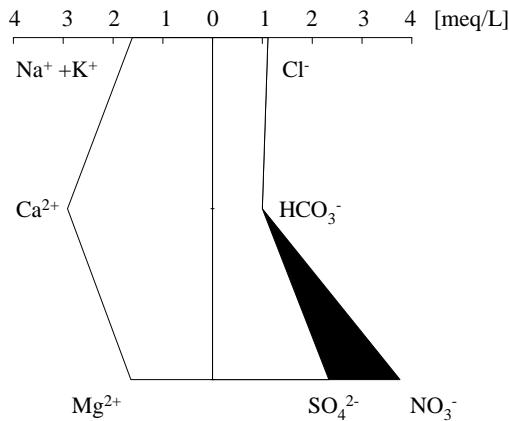


図 I-3-7 事例のヘキサダイアグラム

(4) 要約

我々は、NO₃-N 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 SO₄²⁻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、SO₄²⁻濃度 0.77meq/L (37mg/L)、窒素安定同位体比（δ¹⁵N 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 SO₄²⁻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、SO₄²⁻硫黄安定同位体比（δ³⁴S 値）も、同時に活用することが有効であることがわかった。

(5) 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。

(6) 引用文献

1) 田瀬則雄. “硝酸性窒素による地下水汚染”. 地下水技術. **48**, 31-44 (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”. 水と排水. **42**, 403-412,

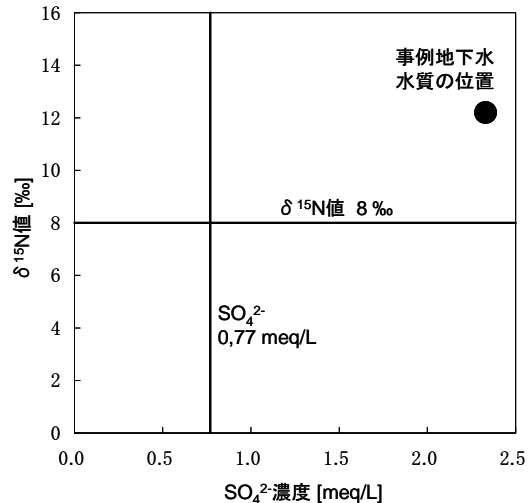


図 I-3-8 判別マトリックス上の位置

2000.

3) 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 δ¹⁵N 値”. 日本土壌肥科学雑誌. **66**, 18-26 (1995).
 4) 中西康博, 山本洋司, 朴光来, 加藤茂, 熊澤喜久雄. “δ¹⁵N 値利用による地下水硝酸起源推定法の考案と検証”. 日本土壌肥科学雑誌. **66**, 544-551 (1995).
 5) 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).
 6) 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”. 2002. 359p.
 7) 南川雅男, 吉岡崇仁. “生物地球化学 (地球化学講座 5)”. 培風館. 2006. P. 128-131.
 8) Stumm, W., Morgan, J. J. “Aquatic chemistry 3rd edition”. Wiley-Interscience. 1995. p. 148-205.
 9) 日本陸水学会. “陸水の辞典”. 講談社. 2006. p. 363.
 10) 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)” 1996. p. 211-214.
 11) 山本荘毅 “地下水学用語辞典”. 古今書院. 1986. p. 83.
 12) 三上英敏, 五十嵐聖貴, 上野洋一. “釧路川の硫酸イオン δ³⁴S 値について”. 北海道環境科学研究センター所報. **35**. (2009). (印刷中)
 13) 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. **19**. 950-955 (1996).

(三上英敏)

4. 小流域における窒素動態と影響要因

目的

市街地や農地を含む河川小流域において、地下水中の硝酸性窒素濃度の面的な変動を経時的に調査するとともに、その影響要因を解析した。

1) 小流域 A の概要

本地区は、河川沿いの低地に位置し、河川の右岸に耕作地が広がり、一部に市街地が形成されている。低地の両側は比高 100~200m の丘陵~山地となっている(図 I-4-1)。

調査地域周辺には、不透水性の水理地質的基盤岩類(先第三系)の上に河川堆積物が分布する。河川の流れに直交する方向の断面を概念図として図 I-4-2 に示した。河川堆積物は、砂・礫・シルトおよび粘土からなり、厚さは数m程度である。

本地区ではこの堆積物中の不圧地下水が地下水開発の対象となっており、井戸深度不明の調査井も含め、調査井はすべて同一の帯水層から採水していると考えられる。

気象の状況は、ここ 30 年間の平均値で、年間降水量 770mm、平均気温 6℃であり、北海道の中では降水量の少ない地区である。

土地利用の状況は、一部が市街地(A3地区とA4地区の境界付近)となっているが、大部分は畑により占められており、地域的な差は比較的小さい。

地下水の流動状況を把握するために、地下水位の一斉測水を 2002 年 8 月~2008 年 5 月の間に 40 回行った。その一例として、2007 年 4 月の地下水面図を示した(図 I-4-3)。地下水位は河川の流下方向とほぼ並行する方向に流動しており、その方向に大きな季節変化は見られず、比較的安定した流動状況を示す。

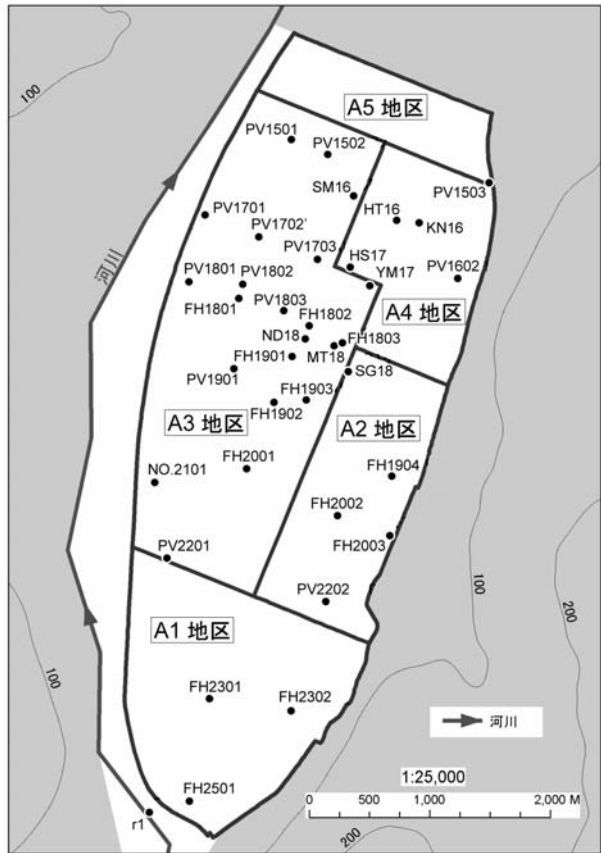


図 I-4-1 小流域 A の概要

また、本地域の年間降水量は 770mm であることから、I. 1 で明らかになったように地下水中硝酸性窒素が基準超過する危険性が高く、また I. 2 で得られた DRASTIC を用いた潜在的リスク要因評価においても、リスク高に区分された。

(丸谷 薫, 高清水康博)

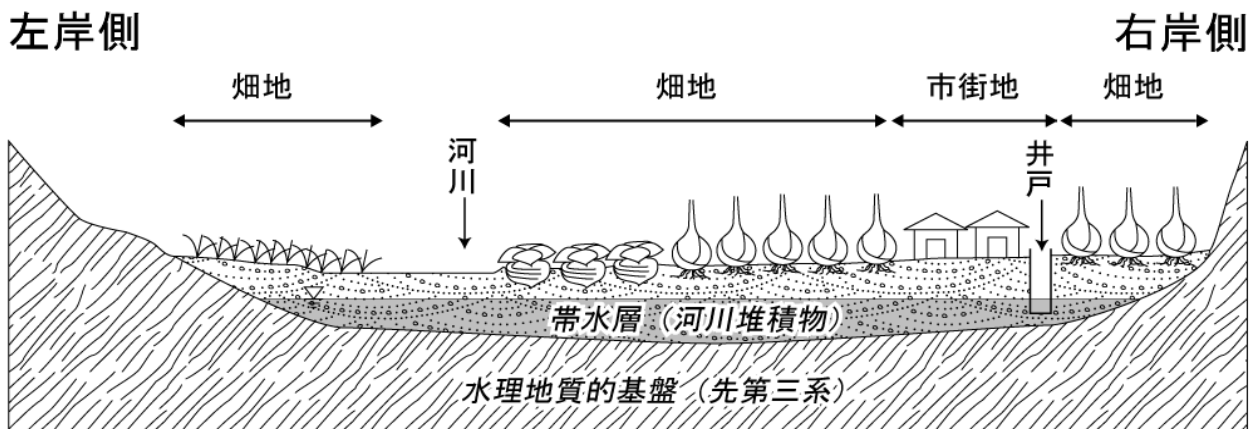


図 I-4-2 小流域の水理地質概念図



図 I-4-3 地下水面図
 地下水面の等高線は 1m ごと。
 ●は水位の測定箇所

2) 農業由来の窒素負荷

(1) 調査方法

平成16～20年までの作付け面積，肥培管理は地区 J A の栽培履歴簿によった。土壌分析値は地区農業改良普及センターに提供して頂いた。土壌の礫分布は地力保全調査事業結果を基本に，現地圃場を目視観察して調査した。

(2) 結果

①土壌の実態

当該地区の土壌は中粒質の低地土であるが，河川沿いの地域(特に A 3 地区)では礫が浅くから出現した。土壌の分析結果にみると，熱水抽出性窒素含量は地域平均が 7.2mg/100g と高く，加里，苦土，トルオーグリン酸も高いなど，全般に土壌肥沃度は高かった(表 I-4-1)。

②作付け作物

小流域 A の耕地面積約 1,100ha の内，たまねぎは 40%，てんさいは 24%，秋まき小麦は 18% で，これら 3

表 I-4-1 地区別の作土土壌分析値

地区名	pH	塩基置換容量 me/100g	交換性塩基(mg/100g)			トルオーグリン酸 mg/100g	磷酸吸収 係数	腐植 %	熱水抽出 性窒素 mg/100g	仮比重 kg/L
			加里	苦土	石灰					
A 1	6.2	18.3	63.8	45.2	286	105	486	3.1	6.8	1.03
A 2	6.2	20.8	48.4	42.5	303	85	622	4.0	6.6	1.02
A 3	5.9	18.3	65.2	46.5	281	87	486	3.1	6.8	0.86
A 4	6.1	20.0	68.9	45.9	305	104	443	4.6	8.1	0.99
A 5	5.9	18.9	53.0	41.5	287	99	523	3.1	7.7	1.03
平均	6.1	19.3	59.9	44.3	292	96	512	3.6	7.2	0.99

作物で全体の約82%を占める。その他、ばれいしょ、野菜などが栽培されていた（図 I-4-4）。

主要3作物（たまねぎ、てんさい、秋まき小麦）の作付け割合を地区別に見ると、A 1、A 2、A 4、A 5 地区ではたまねぎの割合が40%を超え、一方、A 3 地区ではてんさいと秋まき小麦の割合が高かった（表 I-4-2）。

③肥培管理の状況

主要3作物に対する有機物を含めた総窒素施用量 (kg/10a) は、たまねぎ：16.6、てんさい：20.6、秋まき小麦：11.7であった（表 I-4-3）。なお、てんさいでは約2割の農家で堆肥等の有機物を施用しており、たまねぎ栽培では約8割の農家で何らかの有機物を施用していた。

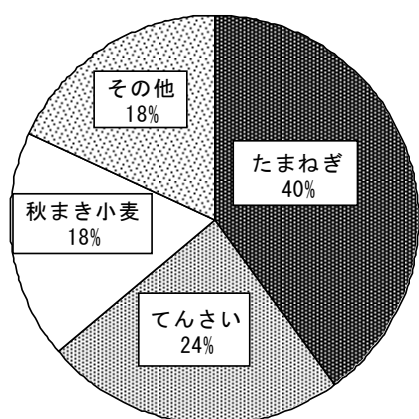


図 I-4-4 小流域 A における主要作物の作付け比率

これらの施肥実態と施肥ガイドで提示されている熱水抽出性窒素含量に対応した施肥適量とを比較すると、てんさいでは熱水抽出性窒素が7.2mg/100gの場合の施肥適量は12kg/10aであることから施肥実態は8.6kg/10a超過、たまねぎでは施肥適量は12kg/10aであることから施肥実態は4.6kg/10a超過と算出される。また、地域の特徴として、A 3 地区でてんさいが24.8kg/10a、小麦が14.4kg/10aと他の地区よりも多かったが、この要因として、前述のように A 3 地区で表層に礫が出現することから、多肥傾向になったものと推測される。

このように小流域 A 全体に多肥傾向であるため、地下水の硝酸性窒素汚染を引き起こしている可能性があるが、この点については I-4-4 および 5 で詳しく検討する。また、III-2 では現状の窒素負荷量と改善シナリオについても検討した。

④作物の窒素施肥反応の状況

10a 当たりの総窒素施用量とてんさい収量との関係を見ると、いずれの年次においても明瞭な関係は認められなかった（図 I-4-5）。たまねぎ、秋まき小麦については図示しなかったが、やはり窒素施用量と収量との関係は判然としなかった。この要因として表 I-4-1 で示したように熱水抽出性窒素が比較的高いことと、表 I-4-2 で示したように、施肥レベルが全体に高いことが影響していると考えられた。このように、現地では全体に多肥傾向であるが、それが収量にあまり反映されていないことが明らかとなった。

（中村隆一）

表 I-4-2 地区別の主要3作物の作付け比率

地区名	3作物作付面積 (ha)	主要3作物中の比率 (%)		
		たまねぎ	てんさい	秋まき小麦
A 1	159	53	25	22
A 2	234	67	16	17
A 3	208	28	42	30
A 4	61	46	29	25
A 5	242	61	23	16

表 I-4-3 窒素施肥実態

地区名	窒素施用量 (kg/10a)		
	たまねぎ	てんさい	秋まき小麦
A 1	15.9	18.5	10.2
A 2	16.8	18.7	10.9
A 3	16.5	24.8	14.4
A 4	17.5	19.7	12.2
A 5	16.5	21.4	10.6

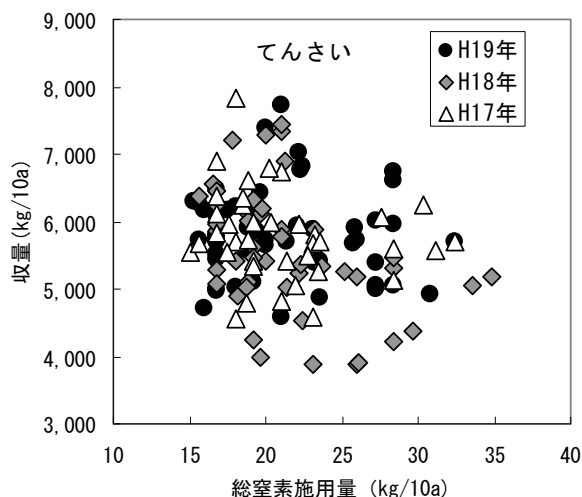


図 I-4-5 総窒素施用量とてんさい収量との関係

3) 自然起源(降水)負荷と生活排水負荷

(1) 自然起源(降水)の負荷

小流域Aにおいて、4回の降水(1回は雪を含む)を採取し、成分分析を行った。この結果、総窒素濃度の範囲は0.44~1.79 mg/L(平均0.88 mg/L)であった。当地域のアメダスの2004~2007年の平均年降水量697mmから算出して、窒素負荷量は0.61 kg/10a/年と見積もられた。

(2) 生活排水の負荷

小流域A内においても、市街地は近年、急速に下水道が普及している。そこで、生活系の窒素負荷の計算には、下水道処理区域の範囲外と範囲内で分けて算出した。

①下水道処理区域外

下水道処理区域外の家屋数は192、平均世帯人口は2.37人であった。下水道処理区域外の家屋数の内、単独浄化槽系の浄化槽申請をしている家屋比率は2%、合併浄化槽系の浄化槽申請している家屋比率は13%であった。浄化槽の申請をしていない家屋(85%)は、尿尿は汲み取りと判断し、生活排水による窒素負荷を、1.1kg/人/年と仮定した¹⁾。

単独浄化槽系家屋の原単位は、生活排水による窒素負荷を1.1kg/人/年、尿尿の浄化槽処理による窒素負荷を5.9kg/人/年¹⁾とし、合算して、7.0 kg/人/年とした。合併浄化槽系家屋の窒素負荷の原単位は、2.4 kg/人/年²⁾とした。

全ての家屋人口を平均世帯人口2.37人として、年間負荷量を家屋単位で計算した。計算されたこれらの家屋からの生活系の窒素負荷について、GIS上のポイント属性として整備し、さらに、面的な負荷量を視覚的に把握するために、主な農道単位で区切られた面単位の負荷量として積算し、単位面積あたりの生活系負荷量データを整備した。

その結果、最も大きな負荷量をもつ区画でも、0.58kg/10a/年であり、この値は降水による負荷とほぼ同程度であった。

②下水道処理区域内

下水道処理区域内において、整備率が100%であれば基本的に窒素負荷は生じないと考えられるが、整備率がこれに達しない場合は、①下水道処理区域外と同様に、浄化槽の有無や形式によって負荷量を算出する必要がある。そこで、下水道処理区域である市街地の生活系排水窒素負荷を算出すると72.7 kg/年と見積もられ、これを市街地面積で除すと、97kg/km²/年(0.10kg/10a/年)と計算される。

(3) 引用文献

- 1) 研究対策センター, (2006), 硝酸性窒素による地下水汚染対策の手引き
- 2) 日本下水道協会, (2003), 流域別下水道整備総合計画調査

(三上英敏)

4) 地下水中の硝酸性窒素濃度の季節・経年変動

(1) 目的

本節では、地下水位および電気伝導度の連続観測、水質分析などにより、長期的・季節的に変動する不飽和帯および帯水層における硝酸の分布や水・硝酸収支を解明し、土壤水分移動・窒素循環を定量的に把握することを目的としている。

(2) 方法

地下水位の連続観測・測水、および土壤水分観測により、地下水の涵養(浸透水の到達)状況を把握するとともに、地下水の水質分析・電気伝導度観測により、地下水中の硝酸性窒素濃度の推移を把握した。さらに、上記調査結果、及び施肥・作付けデータに基づき、土壤水分と硝酸性窒素の収支、動態を明らかにした。

(3) 結果と考察

①地下水位と電気伝導度の推移

FH1802で地下水位および電気伝導度の連続観測を2002年の末から実施した。また、FH1802近くの畑において土壤水分量の推移を調査した。これらのうち、2006年および2007年の結果を図I-4-6に示す。

地下水位は、例年3月下旬から上昇し、4月中旬～下旬に最高水位を示した。その後は緩やかに低下し、比較的多量の降水量に反応して水位上昇がみられた。特に2006年には8月以降に多量の降水量に反応する水位上昇が顕著に生じた。

電気伝導度もほぼ地下水位と同様に例年、3月下旬から上昇を開始、4月中旬～下旬にピークを形成した。地下水位の変動と異なるのは、6月以降にもゆるやかなピークが現れたことで、2006年と2007年は明瞭に現れている。また、2006年の10月の大雨に対しては、電気伝導度は低下し、地下水位の降雨応答期間よりも短時間で通常のレベルに回復した。土壤水分は冬期間に低下し、2月下旬頃から急激に増加し始め、4月に最大値を示した(データ省略)。

電気伝導度は、一部の地点を除き、硝酸性窒素濃度と比較的良好な相関が得られているので(図I-4-7)、これを硝酸性窒素濃度に代替して考察すると、4月中旬～下旬に融雪水による地下水位の上昇と電気伝導度のピークに対応して、浸透水が帯水層に到達するとともに、硝酸性窒素も帯水層へ相当量供給されると考えられる。このことは施肥前に生じることから、浸透水中の硝酸性窒素は前年の耕作後に残存していた窒素に由来すると考えられる。また、2006年の10月の大雨に対する応答からは「速い」浸透

が想定され、選択的な浸透機構が存在すると考えられる。

②地下水の水質分析

2003年5月～2008年6月の間に32回行った(図I-4-8および9)。例として示した2007年4月と2008年2月の硝酸性窒素等濃度線図によると、地域全体の傾向では、北側に濃度の高い部分がみられた。4月(春)には環境基準を超える領域が広がるが、2月(冬)には基準値を下回った。また、4月には地域の中央付近に高濃度のスポットが現れ、高濃度の浸透水が帯

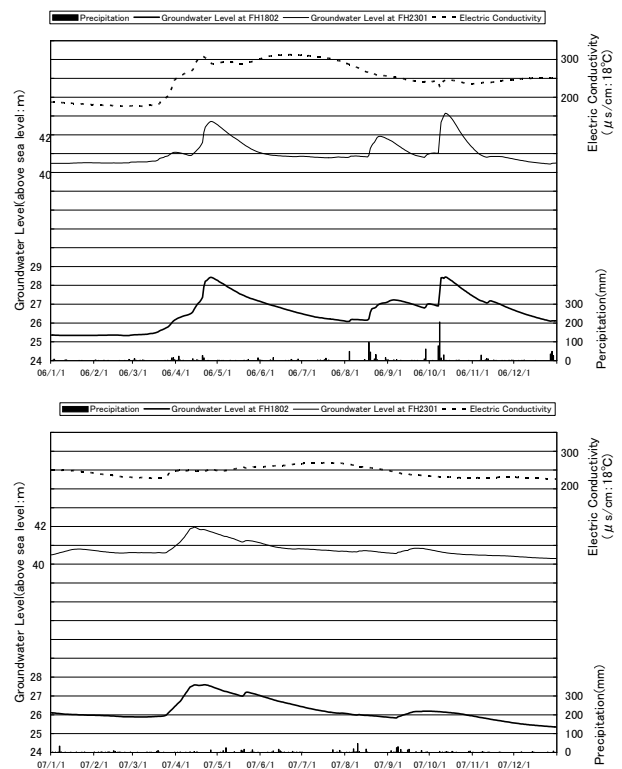


図 I-4-6 地下水位および電気伝導度の連続観測結果(2006～2007年)

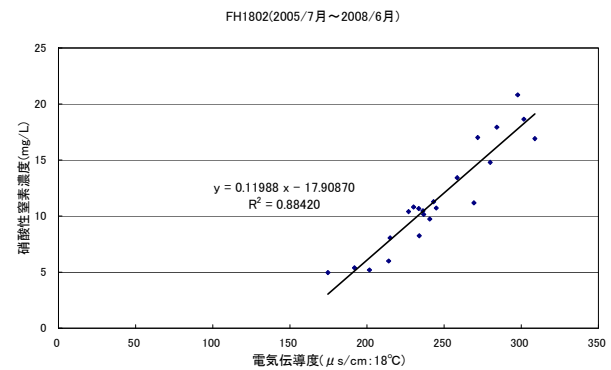


図 I-4-7 電気伝導度と硝酸性窒素濃度の関係(FH1802)

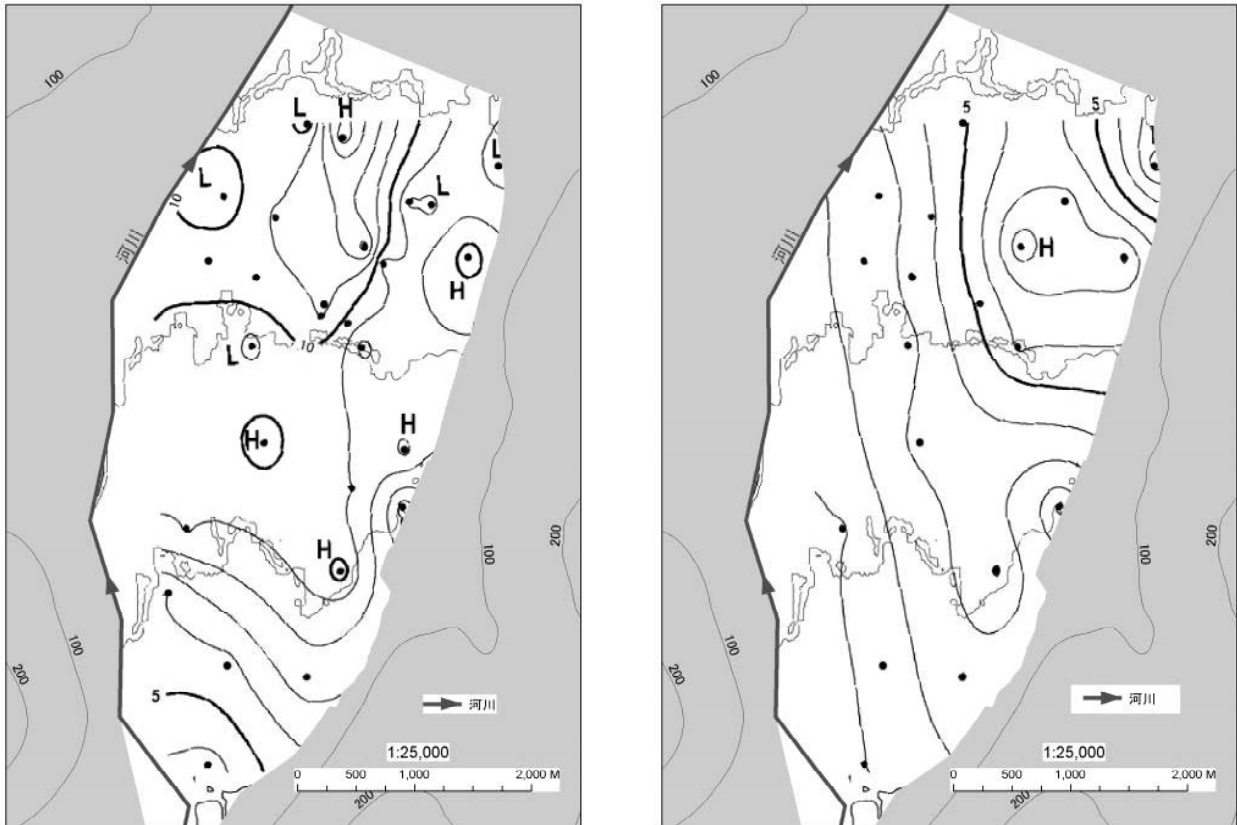


図 I-4-8 硝酸性窒素の等濃度線図 左：2007年4月(春) 右：2008年2月(冬)
 硝酸性窒素濃度の等濃度線は1mg/Lごと。「H」は周囲より高いこと、「L」は低いことを意味する

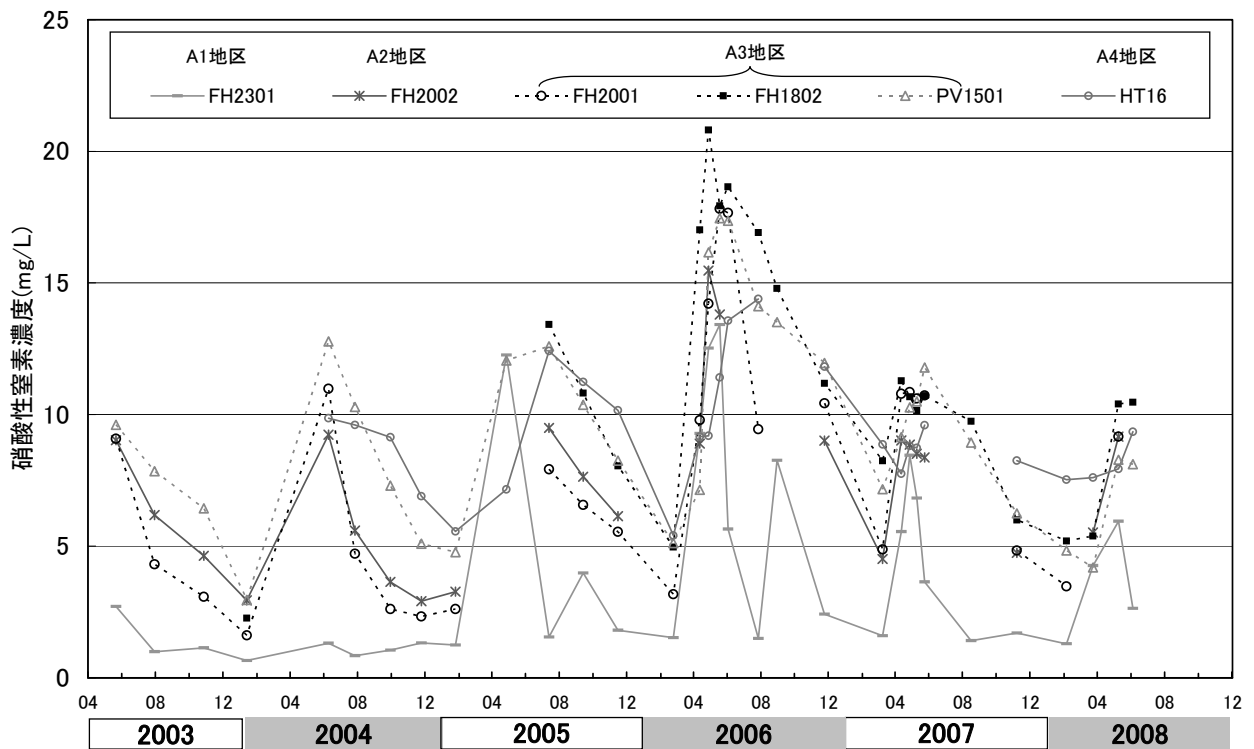


図 I-4-9 地域内の代表的な井戸における地下水中硝酸性窒素濃度の推移

水層へ供給されたと考えられる。

地下水の硝酸性窒素濃度は、4月下旬～5月にピークを示す井戸が多く、その後冬に濃度が低下した。これは電気伝導度の上昇と調和した変動である。経年的には、2006年に最も濃度レベルが高くなり、その後低下傾向にある。なお、2003年と2004年は4～5月に調査を行っていないので濃度レベルが低くみえる点に注意を要する。

③水・窒素の収支と硝酸性窒素濃度の変化

地下水の水位観測、水質調査、窒素負荷データに基づき、FH1802近くに17.5ha(南北333m×東西525m)の領域を設定して水および硝酸性窒素の収支と動態について検討した。気象データはアメダスのデータを、蒸発散量はソーンスウェイトの補正法をもちいた。帯水層の有効空隙率と透水係数は、地下水の流動状況や浸透状況に矛盾が生じないように設定し、それぞれ0.15、0.6cm/secとした。帯水層の厚さは、ボーリング資料に基づき、帯水層の下面深度を地表面下6mに設定した。領域への地下水流入量(Qin)は、領域中央を流動する地下水量をダルシー則により計算し、それから帯水層へ供給される浸透水量の1/2を差し引いた量とした。地下水流出量(Qout)は、領域中央を流動する地下水量に浸透水量の1/2を加えた量とした。

水収支式を以下に示す。

有効降水量

$$Pe = Pr(\text{降雨量}) + Pm(\text{融雪水量}) - E(\text{蒸発散量})$$

土壌水分量の変化

$$\Delta U = Pe - G(\text{帯水層へ供給される浸透水量})$$

帯水層の貯留量変化

$$\Delta S = G$$

-Qd(地下水流動により領域から失われる正味の流出水量)

$$Qd = Qout(\text{領域からの地下水流出量})$$

-Qin(領域への地下水流入量)

降水により供給される硝酸性窒素量は、降雨量と融雪水量の合計に現地で分析した降水の平均濃度0.17mg/L(2006～2008年の雨6試料、雪2試料)を乗じて計算した。耕作されている作物は、たまねぎ、てんさい、秋まき小麦で、年により構成割合が変動する。施肥の時期は、基肥・追肥を春、堆肥を秋とした。施肥量は、対象地域を58ブロックに分割して整理されたブロック単位の平均施肥量から対象領域相当分を計算した。持ち出し量もブロック単位の平均収量から対象領域相当分を計算した。

硝酸性窒素の収支式を以下に示す。

不飽和帯の硝酸性窒素量変化

$$\Delta Mu = Mp(\text{降水による供給量})$$

+Ma(施肥による供給量)

-Mh(作物として持ち出される量)

-F(浸透水により帯水層へ供給される量)

帯水層の貯留量変化

$$\Delta M = F$$

-Md(地下水流動により領域から失われる正味の硝酸性窒素量)

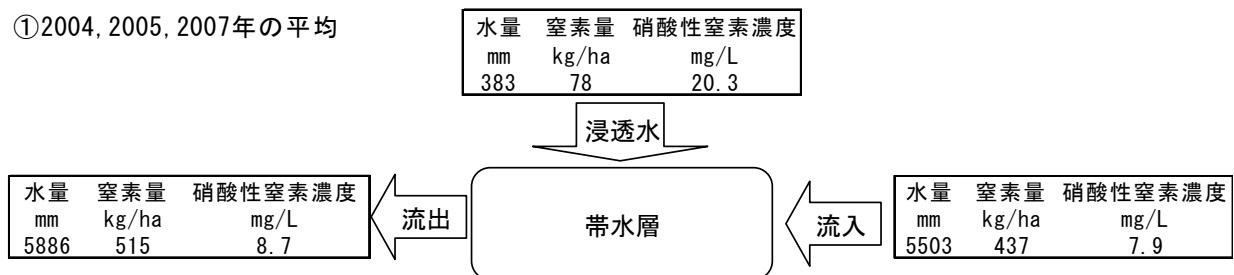
$$Md = Mout(\text{領域から地下水により流出する量})$$

-Min(領域へ地下水により流入する量)

$$= Cout(\text{流出地下水濃度}) \cdot Qout$$

$$- Cin(\text{流入地下水濃度}) \cdot Qin$$

①2004, 2005, 2007年の平均



②2006年

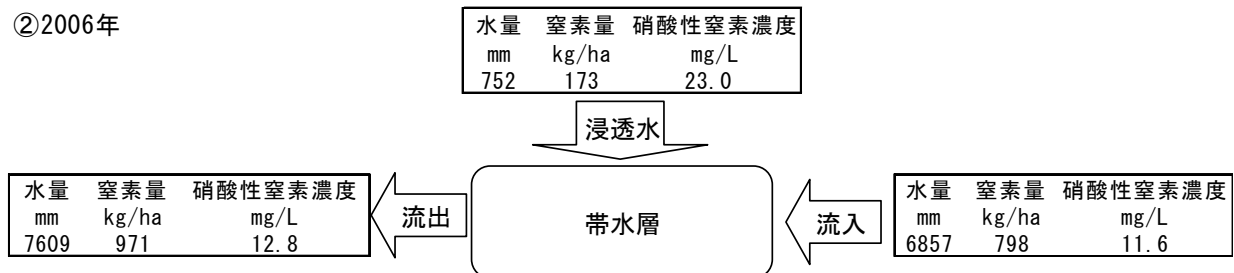


図 I-4-10 水および窒素年間収支と平均硝酸性窒素濃度
(南北333m×東西525mの領域における推定値)

以上のことから、帯水層における水・窒素の収支と硝酸性窒素濃度の変化を図 I-4-10に示した。4ヶ年の調査の内、2006年は大雨の影響を受け、他の年次とは傾向が異なったため2区分した。a. 2004, 2005, 2007年の年間平均では、浸透水量は383mm、窒素負荷量は78kg/ha、浸透水の硝酸性窒素濃度は20.3mg/Lで、対象領域を通過する地下水の硝酸性窒素濃度は流入時の7.9mg/Lが流出時には8.7mg/Lとなると推定された。b. 多雨年の2006年においては、浸透水量は752mm、窒素負荷量は173kg/haと他の年次の倍程度で、浸透水の硝酸性窒素濃度は23.0mg/Lと見積もられた。以上のように、小流域Aにおける地下水は、帯水層中での流動に際して不飽和帯からの20mg/Lを超える浸透水の負荷を合わせ、下流に向かって次第に硝酸性窒素濃度が上昇すると推定された。

(4) まとめ

- ①地下水中硝酸性窒素濃度は4月下旬から5月に環境基準を上回るレベルまで上昇し、冬期に低下する季節変動を示した。濃度上昇の要因として、前年秋に農地に残存した窒素が融雪に伴って帯水層に供給されるものと考えられた。
- ②小流域の中程に設けた領域中の年間水収支・窒素収支から、帯水層を流動する地下水に不飽和帯から硝酸性窒素濃度20mg/L前後の浸透水が供給され、流下に伴って硝酸性窒素濃度が高まると推定された。
- ③積雪地で硝酸性による地下水汚染のモニタリングを行う場合、地下水が融雪水の影響を受ける時期と冬期に調査を行い、年間変動のほぼ最高濃度と最低濃度をモニタすることが望ましい。

(丸谷 薫, 高清水康博, 高橋 良)

5) 汚染要因の検討

(1) ヘキサダイアグラム

図 I-4-11 に、小流域 A 内 10 地点における、調査 17 回分の平均値を用いたヘキサダイアグラムの分布図を示した。(地点図は、図 I-4-1 を参照)。

モデルライン最上流の FH2501 は、ダイアグラムから見ても、汚染がほとんどないと言える。動水勾配下流側に向かうに従って汚染傾向が見受けられるが、極端な硫酸塩肥料型とも、極端な動物排泄物型とも言い難い、微妙な図を描いていた。ほとんどの調査で $\delta^{15}\text{N}$ の分析を行っていないので、 $\delta^{15}\text{N}$ 値による汚染源判定はできなかった。

(2) 環境基準越えの地点

これら 10 定点の内、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が 1 回以上、環境基準を超えたことのある地点は、SG18, PV1702, HS17 及び PV1602 であった(図 I-4-12)。2007 年及び 2008 年共に、融雪後に環境基準を超過していることが多かった。

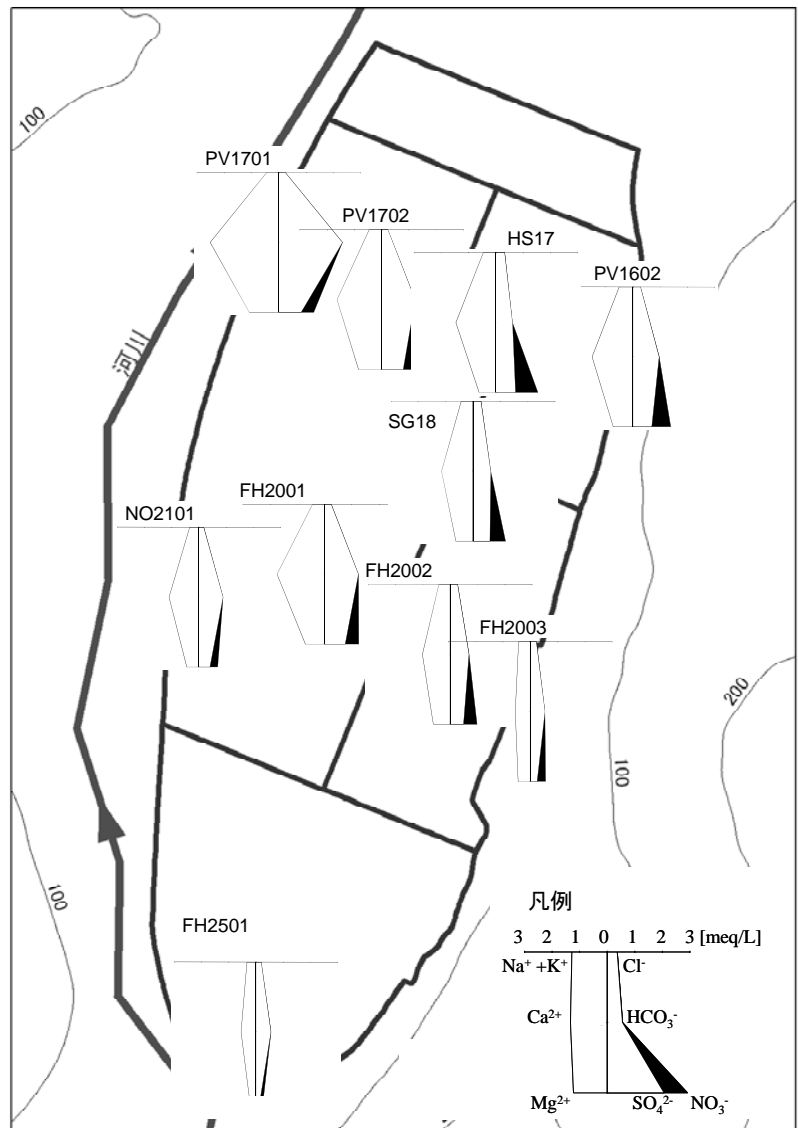


図 I-4-11 ヘキサダイアグラムの分布

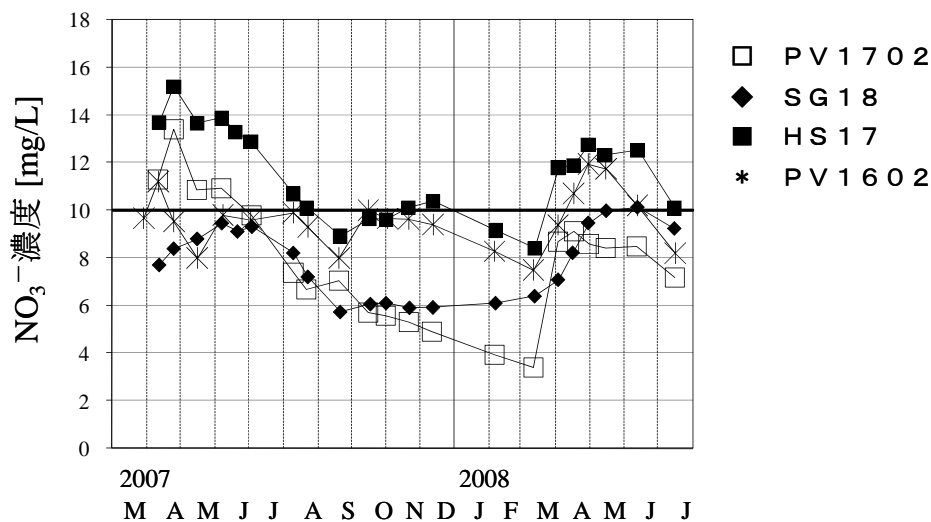
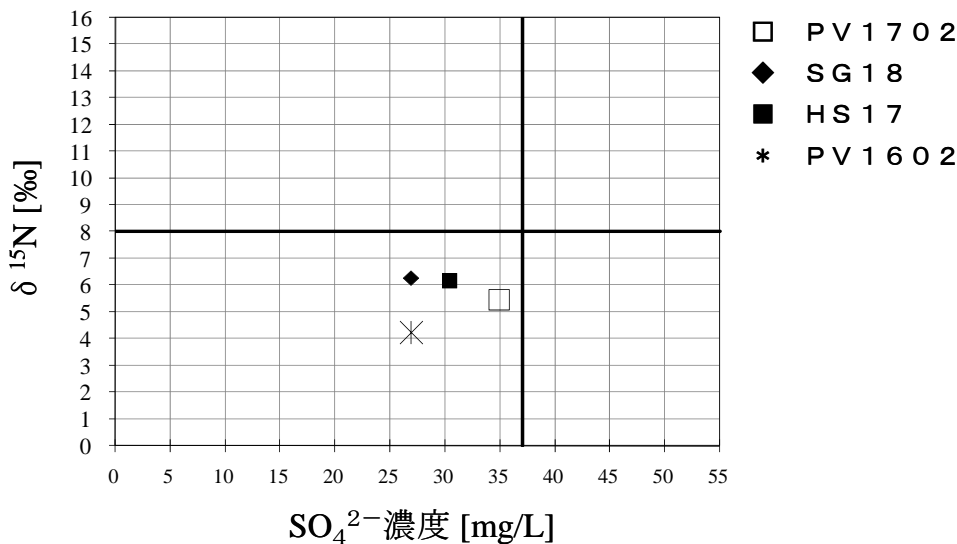


図 I-4-12 環境基準超過があった 4 地点の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度推移

2008年4月15-16日における $\delta^{15}\text{N}$ 値と SO_4^{2-} 濃度を、表I-3-6の判定値のラインと共に示した結果、4地点とも、「硫酸塩肥料のウエートは小さいが、化学肥料全般の影響は大きい。かつ、堆肥、家畜排泄物、浄化槽処理水の汚染は少ない。」といった判定領域の中へ入った。

小流域Aでは、汚染が進行するに従って、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が低下する傾向が見いだされており、硫酸塩肥料影響の大きさの大小はともかくとして、化学肥料の影響が大きいため、汚染が進行していると、概略判定できるであろう(図I-4-13)。

(三上英敏)



図I-4-13 超過4地点における SO_4^{2-} 濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値との関係

6) 要約

(1) DRASTIC を用いた潜在的リスク要因評価で高リスク地域に区分された小流域Aにおいて、窒素負荷実態、地下水中硝酸性窒素の動態を調査した。

(2) 窒素負荷要因としては、農地からの施肥によるものが大きいと推測され、生活排水負荷は降水量による負荷と同程度かそれ以下と小さかった。

(3) 地下水中硝酸性窒素濃度は4月下旬から5月に環境基準を上回るレベルまで上昇し、冬期に低下する季節変動を示した。濃度上昇の要因として、前年秋に

農地に残存した窒素が融雪に伴って帯水層に供給されるものと考えられた。

(4) 小流域Aの中程に設けた領域中の年間水収支・窒素収支から、帯水層を流動する地下水に不飽和帯から硝酸性窒素濃度20mg/L前後の浸透水が供給され、流下に伴って硝酸性窒素濃度が高まると推定された。

(5) $\delta^{15}\text{N}$ 値から、濃度上昇の原因としては、化学肥料施肥による影響が大きく、堆肥、家畜排泄物や生活排水の影響は小さいと判断された。