

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510004

研究課題名(和文) 地下水年代解析に基づく地下水の硝酸塩汚染の解明

研究課題名(英文) Analysis of nitrate pollution in groundwater with age dating

研究代表者

戸田 任重 (TODA, Hideshige)

信州大学・理学部・教授

研究者番号：60291382

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：不活性ガスの六フッ化イオウ(SF<sub>6</sub>)による年代解析では、調査地(長野県南部)の地下水の滞留時間は2～33年と推定された。水道水源および観測井戸(いずれも30m以上の深井戸)の地下水の硝酸態窒素濃度は、滞留時間が20年弱(1993～94年涵養)の井戸で極大を示し、15年未満(1997年以降涵養)の井戸では比較的低濃度であった。調査地では、堆肥を含む施肥量が過去40年以上にわたり減少し続けており、水道水源などの深井戸の硝酸態窒素濃度は施肥量の減少を反映している可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Groundwater age dating by using an inert gas (SF<sub>6</sub>) showed that the residence time of groundwater was 2 to 33 years in a village in southern Nagano. Nitrate concentration in wells of tap water sources and observation wells (intake depth >30m) showed maxima at around 20 years residence time (recharged in 1993 to 1994) and a declining trend in less than 15 years residence time (recharged after 1997). The amount of fertilizer including manure was consistently decreasing during the last 40 years in the village, and the nitrate concentration of deep wells might reflect this decrease in nitrogen input.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：年代解析 地下水 硝酸塩汚染 窒素安定同位体比 六フッ化イオウ

### 1. 研究開始当初の背景

化学肥料使用量増加に伴う地下水の硝酸塩汚染は、日本各地をはじめ、世界各国で観測されている。その汚染源推定には、硝酸塩の窒素安定同位体比測定が有効であり、国内でも適用事例が増えつつある。本研究で対象とする長野県南部の豊丘村においても、本研究代表者の研究室での解析により、硝酸塩の起源は、化学肥料が約 60%、有機資材(堆肥)が約 30%と推定された。しかし、豊丘村での化学肥料・堆肥使用量は、過去 40 年間にわたり減少しているにもかかわらず、水道水源用の深井戸のいくつかではその硝酸塩濃度が上昇し続けている。地下水の滞留時間が長い(数十年)ためであると考えられるが、その詳細は不明であり、地下水硝酸塩濃度の今後の動向を見通せていないのが現状である。

一方、これまでは困難であった比較的若い(滞留時間 50 年未満の)地下水の年代を、人工的に合成された不活性ガスのフロンガス(CFCs)や六フッ化イオウ(SF<sub>6</sub>)をトレーサーとして測定する技術が開発され、国内でも 2006 年頃から利用され始めた(浅井・辻村、2010)。

### 2. 研究の目的

地下水の硝酸塩汚染の解析では、窒素同位体比を用いた解析により、汚染源をある程度定量的に推定できる。しかし、その汚染がいつ起きたのかに関しては、地下水の年代を推定することが困難であったため、これまでは未解明であった。本研究では、人工的不活性ガスのクロロフルオロカーボン類(CFCs)、六フッ化イオウ(SF<sub>6</sub>)を用いた地下水年代推定を併用することで、地下水の硝酸塩汚染の解析、将来予測を行う。

### 3. 研究の方法

2004~2006 年に掛けての調査実績のある長野県豊丘村の地下水を対象とした。この地区の帯水層は、ミソベタ層と呼ばれる難透水層で上下に分断され、涵養された年代が異なると推測される地下水が存在する。さらに、この地区には個人井戸が 300 本以上、水道水源用の深井戸が 9 本あり、地下水の採取が容易である。これらの井戸を利用して、地下水を採水し、硝酸塩の窒素同位体比解析による窒素起源の推定、人工的不活性ガス(フロン類(CFCs)・六フッ化イオウ(SF<sub>6</sub>))測定に基づく地下水涵養年代測定を行った。

具体的には、2011 年 8 月と 2012 年 8 月に、長野県南部豊丘村において、水道水源井戸 8 本、観測井戸 2 本、個人井戸 10 本、湧水 1 点で採水した。水源井戸および観測井戸はいずれも取水部が 30m 以上の深井戸である。硝酸態窒素濃度は、イオンクロマトグラフィ

ーにより、硝酸塩の窒素安定同位体比は、2011 年は濃縮・凍結乾燥後、元素分析計(Thermo Fisher Scientific: Flush EA 1112)を直結した質量分析計(Thermo Fisher Scientific: Delta V Advantage)で計測した。2012 年は、脱窒菌法により、硝酸イオンを亜硝酸に変換してから質量分析計で測定した。

人工不活性ガス(CFCs と SF<sub>6</sub>)は、試水 400ml を用いて、純窒素によるパージ、冷却トラップ捕集後、ECD 付きガスクロマトグラフ(Shimadzu GC-8A)で測定した。トリチウム(<sup>3</sup>H)は、試水を蒸留精製し、Fe-Ni 電極を用いた電気分解で濃縮後、液体シンチレーションカウンター(Aloka model LB5)でβ線を計測した。

各窒素源の寄与率の算定には、中西ら(1995)の算定方法を用いた。窒素同位体比には、現地での実測値に基づいて(齊藤、2007)、化学肥料: -0.6±0.8‰、畜産堆肥: +17.2±4.2‰、非汚染土壌: +0.4‰(0.2 mgN/L)を適用した。なお、豊丘村では、生活排水や下水等の地下水への流入は極めて小さい。

### 地下水年代測定の原理

温室効果ガスとして知られる通称フロン類(CFCs)や六フッ化イオウ(SF<sub>6</sub>)は、生産量の増加にともなって過去数十年で大気中の濃度が急速に上昇している(年増加率 3%程度)。これらの化学的に不活性な溶存ガス濃度を測定することで、その地下水の涵養年代を測定することが可能になる。CFCs は 10~50 年、SF<sub>6</sub> は 0~30 年の年代(滞留時間)解析に適している。

SF<sub>6</sub>(六フッ化硫黄)は、変圧器の絶縁ガスなどに使用されている気体で、化学的に非常に安定な性質を持つ(大気中での寿命: 約 3200 年)。図 1 は大気中の SF<sub>6</sub> 濃度の変遷を示したものであり、工業的な使用量の増加にともなって、1970 年代から現在まで濃度が急速に上昇し続けている(現在の年上昇率: 約 6%)。SF<sub>6</sub> による地下水年代推定法は、この過去 40 年間の大気中の SF<sub>6</sub> 濃度の急激な上昇を利用した方法で、トリチウムや CFCs では年代推定が難しい滞留時間 10 年未満の非常に若い地下水の年代推定も可能なことが最大の利点である。

実際の手順としては、

- a) 地下水の採水(大気の混入防止)
- b) 地下水の SF<sub>6</sub> 濃度の測定(Purge and Trap-GC-ECD 法)
- c) ヘンリーの溶解平衡式によって測定値を地下水涵養時の大気濃度に変換。
- d) 変換された値を過去の大気中の SF<sub>6</sub> 濃度と対比
- e) ピストン流モデル(非混合を想定)を適用しての年代解析

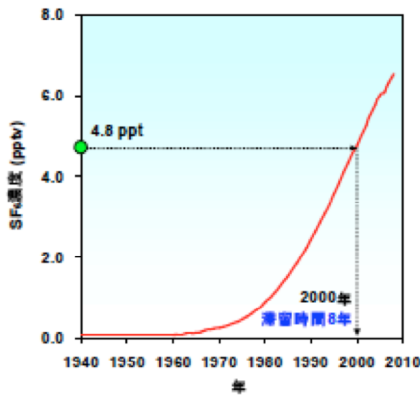


図1 大気中のSF<sub>6</sub>濃度の変遷と年代推定例 (地球科学研究所資料より)

#### 4. 研究成果

##### (1) 窒素同位体比による汚染源の解析

調査した井戸水の硝酸態窒素濃度は、水道水源で2.2~8.7 mgN/L、観測井戸で14.0~17.7 mgN/L、個人井戸で4.4~25.1 mgN/L、窒素安定同位体比 ( $\delta^{15}\text{N}$ ) は、水道水源で+2.7~+7.1‰、観測井戸で+4.3~+5.8‰、個人井戸で+6.0~+9.4‰であった (表1)。汚染源として化学肥料由来窒素が水道水源で48~79%、観測井戸で63~71%、個人井戸で40~62%、堆肥由来窒素が水道水源で18~43%、観測井戸で28~36%、個人井戸で37~56%と推定された。

表1 調査した井戸の硝酸態窒素濃度、窒素同位体比、各窒素源の寄与率

地下水源	NO <sub>3</sub> -N (mg/L)	$\delta^{15}\text{N}$ (per mil)	化学肥料 (%)	堆肥 (%)	土壌 (%)
水道水源1	6.9	2.7	78.7	18.4	2.9
水道水源2	3.2	7.0	51.5	42.1	6.3
水道水源3	4.0	6.9	53.2	41.9	4.9
水道水源4	8.7	6.4	58.2	39.5	2.3
水道水源5	3.6	7.5	49.3	45.2	5.5
水道水源6	5.5	6.3	57.8	38.6	3.6
水道水源7	2.9	6.6	53.0	40.1	6.9
水道水源8	2.2	7.1	48.3	42.8	8.9
観測井1	14.0	4.3	70.9	27.6	1.4
観測井2	17.7	5.8	63.0	35.8	1.1
個人井戸1	5.1	7.5	51.0	45.1	3.9
個人井戸2	4.4	6.5	55.6	39.9	4.5
個人井戸3	11.9	6.0	61.5	36.9	1.7
個人井戸4	4.9	9.4	40.0	56.0	4.1
個人井戸5	7.2	8.6	45.7	51.5	2.8
個人井戸6	9.5	8.1	49.1	48.8	2.1
個人井戸7	9.1	8.5	46.8	51.0	2.2
個人井戸8	25.1	7.6	53.2	46.0	0.8
個人井戸9	10.3	6.0	61.1	37.0	1.9
個人井戸10	17.7	6.3	60.3	38.5	1.1
神社湧水	21.9	6.9	57.0	42.1	0.9

##### (2) クロロフルオロカーボン類 (CFCs) による年代解析

井戸水のCFCs濃度は、一部の井戸を除き、過去の大气濃度よりも数倍高く、地下水の涵養・流動過程で、大气以外の地域的な汚染が起きたことが示された。CFCsは過去に様々な用途 (冷却材・断熱材・冷媒・クリーニング・半導体洗浄など) で大量に利用された経緯

があり、日本国内の都市域や工業地帯の地下水では、これらの影響によって地下水の濃度が上昇し、年代推定が適用できない場合が多いことが指摘されている。豊丘村は比較的人為的活動度の小さい地域でありCFCsによる年代解析が可能と思われたが、今回はCFCsによる年代解析は適用できなかった。

##### (3) 六フッ化イオウ (SF<sub>6</sub>) による年代解析

井戸水のSF<sub>6</sub>濃度は0.28~2.64 f mol/kgで、概ね大気溶解平衡濃度の範囲内であった (表2)。SF<sub>6</sub>による年代解析では、地下水の滞留時間 (2012年現在) は、水道水源で5~33年、観測井戸で18~19年、個人井戸で2~23年と推定された。

表2 調査した井戸の六フッ化イオウ (SF<sub>6</sub>) 濃度、滞留時間、涵養年代、トリチウム濃度

地下水源	SF <sub>6</sub> 濃度 (f mol/kg)	滞留時間* (年)	涵養年代 (年)	トリチウム (T.U.)
水道水源1	0.90	22	1990	3.0
水道水源2	1.65	12	2000	1.2
水道水源3	2.18	5	2007	2.5
水道水源4	0.28	33	1979	2.9
水道水源5	2.53	5	2007	
水道水源6	1.70	14	1998	
水道水源7	1.92	11	2001	
水道水源8	1.08	21	1991	
観測井1	1.25	18	1994	3.2
観測井2	1.17	19	1993	
個人井戸1	2.64	2	2010	
個人井戸2	1.07	20	1992	
個人井戸3	2.52	2	2010	
個人井戸4	1.81	13	1999	
個人井戸5	1.57	16	1996	
個人井戸6	1.08	21	1991	
個人井戸7	2.16	9	2003	
個人井戸8	1.04	22	1990	
個人井戸9	0.91	23	1989	
神社湧水	2.23	8	2004	

\*:2012年までの滞留時間

個人井戸10は加圧タンク設置のため計測できず

水道水源および観測井戸 (いずれも30m以上の深井戸) の地下水の硝酸態窒素濃度は、滞留時間が20年弱 (1993~94年涵養) の井戸で極大を示し、15年未満 (1997年以降涵養) の井戸では比較的低濃度であった (図2)。調査した豊丘村では、堆肥を含む施肥量が過去40年以上にわたり減少し続けており、水道水源などの深井戸の硝酸態窒素濃度は施肥量の減少を反映している可能性がある。個人井戸は浅井戸が多く、硝酸態窒素濃度と滞留時間とは明瞭な関係は認められなかった。浅井戸では局地的汚染の影響を受け易いためであろう。

調査地域の施肥量に関して、横ばい、ないし低下傾向が続けば、水道水源用井戸の硝酸態窒素濃度は減少に転ずることが予想される。

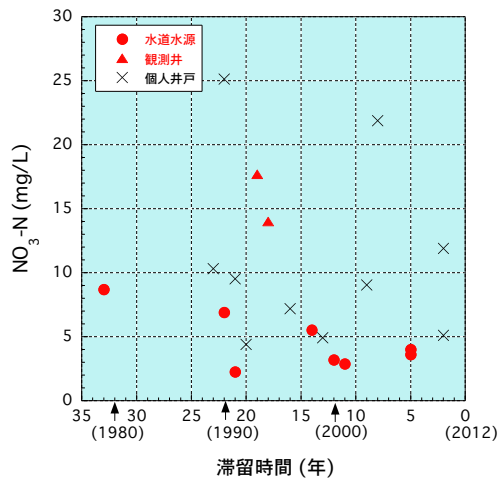


図2 井戸水の硝酸態窒素濃度と滞留時間との関係

#### (4) トリチウムによる年代解析

水道水源井戸 (4本) および観測井 (1本) については、トリチウム (<sup>3</sup>H) 濃度も測定した。これらの井戸水の <sup>3</sup>H 濃度は 1.2~3.2TU であり (表2)、いずれの地下水も 1953 年の大気核実験開始以降の降水に由来していることを示し、SF<sub>6</sub>による年代解析の妥当性を裏付けた。水道水源2はトリチウム濃度が最も低く (1.2TU)、1953年以前の古い地下水の混入の可能性も考えられた。ちなみに、1953年以前の降水なら <sup>3</sup>H 濃度は 0.3TU 以下である。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

1. Sumi, H., Kunito, T., Ishikawa, Y., Nagaoka, K., Toda, H., and Aikawa, Y. Effects of adding alkaline material on the heavy metal chemical fractions in soil under flooded and non-flooded conditions. Soil Sediment Contam. Soil and Sediment Contamination, 23:899-916, 2014 (査読有) DOI: 10.1080/15320383.2014.890169

2. 宮原裕一・木下悠史、長野県諏訪地域における地下水の水質. 信州大学環境科学年報, 36: 16-28. 2014 (査読なし)

[http://www.shinshu-u.ac.jp/group/env-sci/Vol136/V36\\_2014.htm](http://www.shinshu-u.ac.jp/group/env-sci/Vol136/V36_2014.htm)

3. 中島 裕・戸田任重、霧ヶ峰踊場湿原における火入れ延焼が湿原の水質に及ぼす影響、信州大学環境科学年報 36: 50-53. 2014 (査読なし)

[http://www.shinshu-u.ac.jp/group/env-sci/Vol136/V36\\_2014.htm](http://www.shinshu-u.ac.jp/group/env-sci/Vol136/V36_2014.htm)

[学会発表] (計 3 件)

1. 戸田任重・浅井和由・宮原裕一 (2013) 年代解析を併用した地下水の硝酸塩汚染の

解析 (2)、日本陸水学会第 78 回大会、2013. 9. 12 (大津)

2. 木下悠史・宮原裕一・浅井和由 (2013) 長野県諏訪地域における地下水の水質と資源量の推定. 第 22 回環境化学討論会、2013. 7. 31-8. 2 (府中)

3. 戸田任重・浅井和由・宮原裕一 (2012) 年代解析を併用した地下水の硝酸塩汚染の解析、日本陸水学会第 77 回大会、2012. 9. 17 (名古屋)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

戸田 任重 (TODA, Hideshige)

信州大学・理学部・教授

研究者番号: 60291382

##### (2) 研究分担者

宮原 裕一 (MIYABARA, Yuichi)

信州大学・山岳科学総合研究所・准教授

研究者番号: 80311330

##### (3) 研究協力者

浅井 和由 (ASAI, Kazuyoshi)

(株) 地球科学研究所・理学博士