

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2016

課題番号：24360194

研究課題名(和文) 地下水汚染フィールドを利用したトレーサー試験方法の提案と汚染メカニズムの解明

研究課題名(英文) Proposal of tracer test method in the groundwater contamination field and clarification of pollution mechanism

研究代表者

中川 啓 (NAKAGAWA, Kei)

長崎大学・水産・環境科学総合研究科(環境)・教授

研究者番号：90315135

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、トレーサーとして糞便汚染指標であるコプロスタノールを利用することについて検討を加えた。トレーサー試験は、単一観測孔を利用するポイントダイリュション法により試験データを蓄積した。この観測孔を用いた水質の鉛直分布特性や時空間分布特性を明らかにした。コプロスタノールは、通常のトレーサーとしての利用は困難であるものの、汚染原因の特定への適用可能性を見出すことができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, the use of coprostanol, the fecal contamination indicator, was examined as a groundwater tracer. Point dilution tests were performed as tracer tests in the field to investigate the vertical distribution of groundwater characteristics and spatial-temporal distribution of groundwater chemistry. The results showed that it was practically impossible to use the tracer test in the field. However, coprostanol did show potential to indicate the source of nitrate pollution in groundwater. Further research will be done to prove this method.

研究分野：環境地下水学・地盤環境工学

キーワード：硝酸性窒素 地下水汚染 トレーサー試験 コプロスタノール

## 1. 研究開始当初の背景

近年、有害物質による地下水・土壌汚染が広く報告されている。帯水層中や土壌間隙中に溶存している物質は、地下水の流れにより輸送されて地下環境中で拡がることによく知られている。汚染の現況評価や修復評価において数値シミュレーションを行う際に、現場での物質の拡がりや定義する分散長を適切に与えることが重要である。このように分散長は、帯水層における物質移行を調べる上での重要な特性値である。

この分散長は、一般に現場スケールでは、現地トレーサー試験の結果であるブレイクスルーカーブ(破過曲線)を用いて、移流分散方程式の解析解とのフィッティングにより決定される。分散長はスケールに依存することが知られており、現場のスケールや解析のスケールに応じて設定されることも多い。すなわち、分散長の決定において、トレーサー試験の実施の仕方やその評価方法が大きく影響を及ぼすことが予想される。

また、トレーサー物質として、通常よく用いられるものは、ウラニン(フルオレセインナトリウム)などの染料や電解物質である。しかしながら、このような人工的な物質をトレーサーとして環境中に投入することは、周辺住民の理解を得られにくく、さらなる汚染を引き起こす可能性も否定できない。

以上のような背景から、研究開始当初、わが国固有のトレーサー試験サイトの構築と試験方法の確立や試験データの蓄積、新たな自然起源のトレーサー物質の提案が求められ、また試験結果の地下水汚染対策への活用が必要であると考えた。

## 2. 研究の目的

前述のような背景から、本研究では、硝酸性窒素による地下水汚染が深刻である島原半島を研究対象地を選び、新規のトレーサー物質の提案、わが国固有のトレーサー試験サイトの構築、さらにそれから得られる知見を用いて、汚染の実態解明とその対策方法の検討に役立てることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 島原市の地下水汚染の現況調査

研究対象とした長崎県島原市は、名水百選(環境省)や水の郷百選(国交省)として水の豊かな地域として知られている。その一方で、硝酸性窒素による深刻な地下水汚染に悩まされていることも知られている。汚染対策を講ずるためには、その現状を把握することが重要と考え、島原市内の地下水および河川の汚染の状況を調査した。すなわち、研究の目的のうち、「汚染の実態解明とその対策方法の検討」のため、汚染の現況調査を実施した。

2011年8月から2013年6月にかけて、2カ月に1回程度、民家の井戸(RW: 12地点)、水道水源(W: 20地点)、三会小学校観測孔(0:

2地点)、河川(R: 2地点)、湧水(S: 4地点)の合計40地点で採水および現場測定を行い、実験室内でイオンクロマトグラフィーや滴定により主要溶存イオン成分の分析を行った。分析結果より、ヘキサダイアグラム、トリリニアダイアグラムをプロットし、水質特性について調べた。

また、トレーサー試験サイトとして、2本の観測孔を三会小学校校内に掘削したので、その観測孔における採水を、深度方向に1m毎に同時に採水し、各成分の鉛直分布の変動特性について検討を加えた。

### (2) 多変量解析による水質特性の評価

2011年8月から2013年11月に40地点で集めた277サンプルのイオン濃度データを用いて、主成分分析や階層的クラスター分析、自己組織化マップ(Self-Organizing Map: SOM)を用いて、水質特性の分類を行った。

### (3) 現地トレーサー試験

当初予定していたトレーサー物質であるコプロスタノールは、採水試料の濃縮から分析までに時間を要するため、通常のトレーサー試験に適用するのは困難であることが分かった。そこで、塩化ナトリウム(NaCl)を用いるトレーサー試験の検討を行い、単一の観測孔を用いるポイントダイリューション試験が、研究対象地では適切であることが分かった。

深度50mの観測孔に対し、1m毎にNaClを1gずつ配置して投入し、多深度に設置した電気伝導度計による測定を行い、塩分濃度の低減曲線を得ることによって、そのブレイクスルーカーブに、解析解をフィッティングすることにより、間隙実流速、縦・横方向の分散長、透水係数を測定した。このトレーサー試験は、1か月おきに10回実施した。

### (4) コプロスタノールの適用性の検討

トレーサー物質としての適用を検討したコプロスタノールは、通常のトレーサー物質としては適用できないことが分かったため、汚染源特定の指標として利用できないかについて検討した。

硝酸イオンの窒素同位体比( $\delta^{15}\text{N}$ )と酸素同位体比( $\delta^{18}\text{O}$ )については、脱窒菌法により分析した。コプロスタノール(5-cholestan-3- $\alpha$ -ol)については、水-ジクロロメタンを用いた液-液抽出によりステロール類を抽出し、脱水、濃縮後、BSTFA誘導体試薬を用いてトリメチルシリル化しGC/MS-MSにより定量分析した。

## 4. 研究成果

### (1) 島原市の地下水汚染の現況調査

島原市における地下水中の硝酸性窒素濃度の分布は、図-1のようであり、降雨による希釈(図-2)を除けば年間変動は、あまり大きくないことが分かった。土地利用との比較

によると、硝酸性窒素濃度の高い場所は、市北部の農用地の分布と対応しており、それとの関係が示唆された。図-2 には民家の井戸 RW-8 における 2012 年から 2013 年にかけての地下水位と硝酸性窒素濃度の変化を示しているが、濃度低下の要因は降雨による希釈であると考えられる。

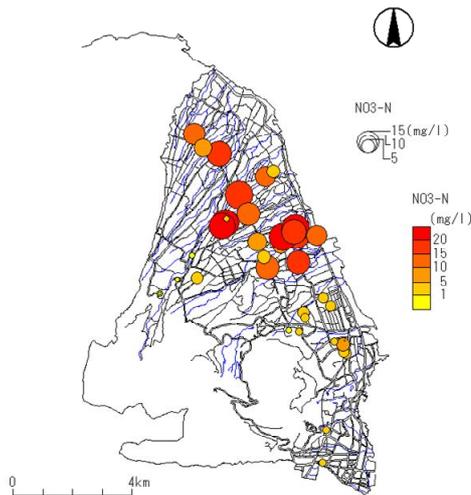


図-1 地下水中の硝酸性窒素濃度の分布

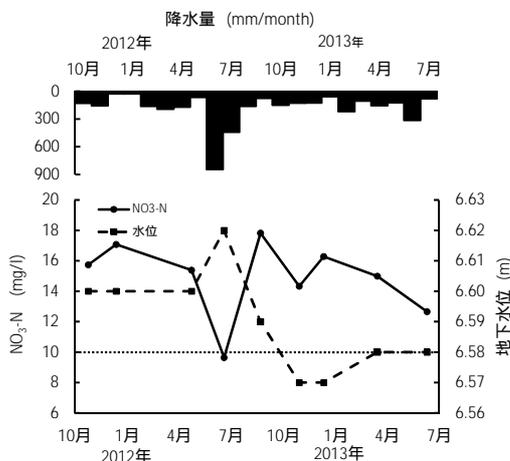


図-2 RW-8 における地下水位と硝酸性窒素濃度の変化

水質組成については、硝酸性窒素が基準値を超過するような採水地点は  $\text{Ca}-(\text{SO}_4+\text{NO}_3)$  型に分類され、そうでない地点は  $\text{Ca}-\text{HCO}_3$  型に分類された。標高 300-400m に位置する採水地点の溶存イオン濃度は、低い値を示し、標高が低くなるにつれ溶存イオン濃度は上昇する傾向が認められ、黒雲母や角閃石、斜長石、かんらん石の溶解が、 $\text{K}^+$  や  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  濃度の増加に寄与している可能性が示唆された。

## (2) 多変量解析による水質特性の評価

主成分分析 (PCA) と階層的クラスター分析 (HCA) による分類については、まず、主要溶存イオン 8 成分の濃度に基づき PCA を実行し、得られた第 1、第 2 主成分得点 (2 次元 277 ベクトル) を入力データとして HCA を実行して、分類した。PCA は相関係数行列を用いて実行し、第 1、第 2 主成分の寄与率は

それぞれ 59.7 %、26.8 % で、累積寄与率は 86.5% である。

最近、自己組織化マップ (SOM) を利用した水質特性のパターン分類が報告されるようになってきた。SOM では多次元データの関連性を 2 次元マップ上で表現することができ、イオンの関連性が視覚的に明らかにできるなどの利点を持つ解析方法である。ここでは初めに、主要溶存イオン 8 成分の濃度に基づき SOM を作成した後、得られた 84 の参照ベクトル (8 次元 84 ベクトル) を入力データとして HCA を実行し、分類した。これによると、5 つのクラスターに分類され、それらは大まかには汚染の影響を受けたクラスター (4, 5) とそうでないクラスター (1, 2, 3) に分けられた。PCA と HCA による分類との違いは、僅かであった。イオン成分ごとのマップを図-3 に示す。これによると、 $\text{Cl}^-$  と  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Mg}^{2+}$  の SOM のパターンが類似しており、これらのイオンの相関の高さが窺える。

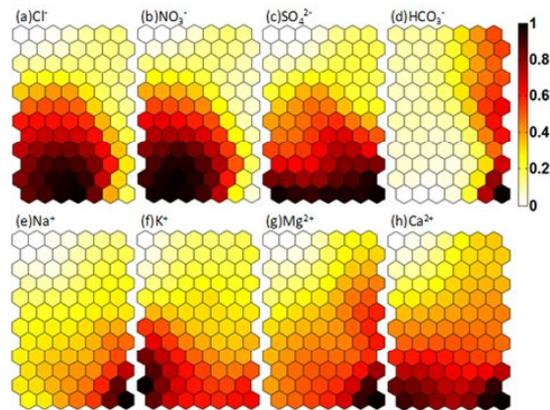


図-3 イオン成分ごとのマップ

## (3) 現地トレーサー試験

小学校敷地内に設置した深度 50m のフルスクリーンの観測孔を用いた。地下水位は、地表面から平均 3.7m であった。この観測孔周辺は、主に農地であり、一部を休閑地および住宅が占め、近くに河川 (西川) が流れる。西川と観測孔の水位差は、観測孔が 3.4m (2015 年 12 月 27 日測定) 高かった。ポイントダイリュション法による単孔式トレーサー試験は、2015 年に 6 回実施した。まず、トレーサーとして  $\text{NaCl}$  50g を投入した。その後、多深度でトレーサーの希釈曲線を得るため、電気伝導度計を接続したケーブルを投入し静置した。各深度で得られた希釈曲線を、Fujinawa (1983) の解析解に、最小二乗法によりフィッティングすることにより間隙実流速と縦方向・横方向分散係数を同定した。ただし、間隙実流速の初期値は、希釈曲線の対数をとって、Pitrak et al. (2007) の式により求めた。また横方向分散係数に対する縦方向分散係数を 1/10 とした。透水係数を求めるために、間隙実流速から有効間隙率を用いてダルシー流速を求めた。この時、有効間隙率を著者らの研究より 0.227 とした。ま

た観測孔を横切る地下水の流れが、河川（西川）へ向かうとして、観測孔と西川間で動水勾配を求めた。得られた結果を図-4 に示す。最も速い間隙実流速（ $4.5 \times 10^{-3} \text{cm/s}$ ）が最深部（深度 41m）で得られた。それよりも浅い深度においては、深度 18m と 36m において比較的大きい間隙実流速が得られた。よってこれらの 3 深度が主な地下水流動の深度であると考えられる。推定された透水係数の範囲は、 $2.64 \times 10^{-2} \text{cm/s}$  から  $1.36 \times 10^{-1} \text{cm/s}$  となり、これは砂や礫の範囲内であり、概ね妥当な結果が得られたと考えられる。

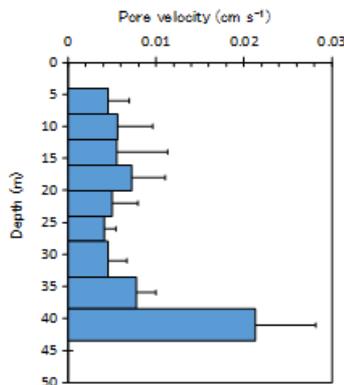


図-4 間隙実流速の鉛直分布

#### (4) コプロスタノールの適用性の検討

まず Kendall (1998) の提案している、硝酸イオンの酸素同位体比と窒素同位体比の関係をプロットしたところ、脱窒の影響を受けたと考えられる地点を除き、化学肥料起源と家畜排せつ物起源と考えられる部分が重複する中央部分に集中してプロットされ、汚染源の判別は困難であった。そこで、硝酸性窒素濃度とコプロスタノール濃度の関係をプロットした（図-5）。硝酸性窒素濃度は、平均値を、コプロスタノール濃度は、検出されたときだけの平均値を用いた（以下同様の扱いとする）。図中には、主要イオンの濃度を用いた階層的クラスター分析により得られた結果を、グループ1から4として示している。硝酸性窒素濃度が 10mg/L を超えており、汚染クラスターとされたグループ4に分類された地点には、コプロスタノール濃度の低い地点（ $<200 \text{ng/L}$ ）も含まれている。これらの地点は、どちらかという化学肥料が汚染源としての可能性が高いと考えられる。

このようなことから、硝酸性窒素濃度による汚染源推定に、コプロスタノールの利用可能性があると考えられる。従来の同位体比のみによるダイアグラムからは判別できないようなケースにおいて、コプロスタノール濃度を利用すれば判別可能になると考えられる。ただし、今回同位体比とコプロスタノール濃度を分析したサンプルは、必ずしも対応していない。そのため、コプロスタノール濃度の利用可能性については、今後、さらに検討を続ける必要があると考えている。

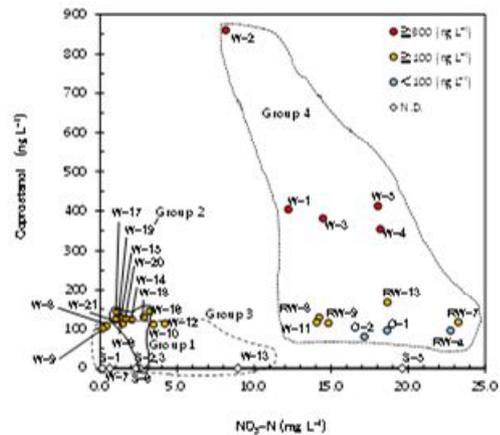


図-5 硝酸性窒素とコプロスタノールの関係

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 7 件）

天野弘基, 中川 啓, 長崎県島原市における地下水水質形成機構についての一考察, 土木学会論文集 B1(水工学), 73(4), 1\_73-1\_78, 2017 (査読有).

Fujii, H., K. Nakagawa and M. Kagabu. Decomposition approach of the nitrogen generation process: Empirical study on the Shimabara Peninsula in Japan, Environmental Science and Pollution Research, 23(22), 23249-23261, 2016 (査読有).

Amano, H., K. Nakagawa and R. Berndtsson. Groundwater geochemistry of a nitrate contaminated agricultural site, Environmental Earth Sciences, 75:1145, 2016 (査読有).

天野弘基, 中川 啓, 河村 明. 多変量解析による地下水水質の分類特性-島原市における事例-, 土木学会論文集 G(環境), 72(5), 1\_127-1\_135, 2016 (査読有).

Nakagawa, K., H. Amano, A. Kawamura and R. Berndtsson. Classification of groundwater chemistry in Shimabara, using self-organizing maps, Hydrology Research, nh20160722, 2016 (査読有).

Nakagawa, K., H. Amano, H. Asakura and R. Berndtsson. Spatial trends of nitrate pollution and groundwater chemistry in Shimabara, Nagasaki, Japan, Environmental Earth Sciences, 75:234, 2016 (査読有).

中川 啓, 渡辺貴史, 天野弘基. 島原市を対象とした地下水に対する農業由来の窒素負荷ポテンシャルマップの妥当性について, 地下水学会誌, 57, 483-493, 2015 (査読有).

[学会発表](計 25 件)

天野弘基, 中川 啓. 長崎県島原市における地下水水質形成機構についての一考察, 第 61 回水工学講演会, 九州大学(福岡県・福岡市) 2017.03.15-2017.03.17

Nakagawa, K., H. Amano, Takao, Y. and Hosono, T., Feasibility study on the use of Coprostanol to identify the source of nitrate groundwater pollution. AGU Fall meeting, Moscone Center (San Francisco, USA), 2016.12.12-2016.12.16

山本紘平, 利部 慎, 中川 啓. 雲仙岳の噴火直後および 2016 年における島原市湧水水質の比較, 日本地下水学会 2016 年秋季講演会, 長崎新聞文化ホール(長崎県・長崎市), 2016.10.20-2016.10.22

藤井秀道, 中川 啓, 利部 慎. 窒素負荷ポテンシャルの要因分解分析: 島原半島の事例研究, 日本地下水学会 2016 年秋季講演会, 長崎新聞文化ホール(長崎県・長崎市), 2016.10.20-2016.10.22

中川 啓, 渡辺貴史, 藤井秀道, 利部 慎. 文理融合アプローチによる長崎県島原半島における地下水汚染の改善に係る検討, 日本地下水学会 2016 年秋季講演会, 長崎新聞文化ホール(長崎県・長崎市), 2016.10.20-2016.10.22

天野弘基, 中川 啓. 硝酸性窒素汚染地域における鉛直地下水水質の地化学特性, 日本地下水学会 2016 年秋季講演会, 長崎新聞文化ホール(長崎県・長崎市), 2016.10.20-2016.10.22

Nakagawa, K., S. Masahiko and H. Amano. Point dilution test and numerical evaluation of the hydraulic conductivity, 43rd IAH CONGRESS, le Corum (Montpellier, France), 2016.09.25-2016.09.29

Amano H., K. Nakagawa and R. Berndtsson. Vertical characteristics of groundwater chemistry at the nitrate polluted site, 43rd IAH CONGRESS, le Corum (Montpellier, France), 2016.09.25-2016.09.29

中川 啓, 天野弘基, 高尾雄二, 細野高啓. 硝酸性窒素による地下水汚染源を推定するためにコプロスタノールを利用することの検討, 水文・水資源学会 2016 年度総会・研究発表会, コラッセふくしま(福島県・福島市), 2016.09.15-2016.09.17

天野弘基, 中川 啓. 島原市における水道水源の水質形成機構に関する考察, 水文・水資源学会 2016 年度総会・研究発表会, コラッセふくしま(福島県・福島市), 2016.09.15-2016.09.17

天野弘基, 中川 啓. 多変量解析による地下水水質の分類特性-島原市における事例-, 第 24 回地球環境シンポジウム, 首都大学東京(東京都・八王子市), 2016.08.31-2016.09.02

天野弘基, 中川 啓. 島原市における水質形成機構の推定, 日本地下水学会 2016 年春季講演会, 東京農工大学(東京都・府中市), 2016.05.14

Nakagawa, K., H. Amano. Classification characteristics of multivariate analyses for groundwater chemistry in the nitrate contaminated area, AGU Fall Meeting, Moscone Center (San Francisco, USA), 2015.12.12-2015.12.16.

天野弘基, 中川 啓. 主成分分析と自己組織化マップによる鉛直地下水水質の分類, 日本地下水学会 2016 年秋季講演会, 多田記念大野有終会館(福井県・大野市), 2015.10.22-10.23

天野弘基, 中川 啓, 朝倉 宏, 河村 明. 自己組織化マップと主成分分析・クラスター分析による硝酸性窒素汚染地域の水質分類の比較, 第 21 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 九州大学(福岡県・福岡市), 2015.06.18-2015.06.19

天野弘基, 中川 啓. 島原市における地下水水質の鉛直分布特性, 日本地下水学会 2015 年春季講演会, 千葉商科大学(千葉県・市川市), 2015.05.23-2015.05.23

豊島涼介, 中川 啓, 天野弘基. 島原市における降雨・蒸発散特性の解明と地下水涵養量・水質の評価, 日本地下水学会 2015 年春季講演会, 千葉商科大学(千葉県・市川市), 2015.05.23-2015.05.23

Nakagawa, K. and H. Amano. Groundwater chemistry in the nitrate contaminated

area in Shimabara, Nagasaki Prefecture, Japan, AGU Fall Meeting, Moscone Center (San Francisco, USA), 2014.12.15-2014.12.19

中川 啓, 渡辺貴史, 天野弘基. 島原市における潜在的窒素負荷量の推計と地下水汚染の要因解析への活用, 日本地下水学会 2014 年秋季講演会, くまもと県民交流館パレオ(熊本県・熊本市), 2014.11.06-2014.11.08

天野弘基, 中川 啓, 河村 明. 自己組織化マップによる島原市の地下水水質の分類, 日本地下水学会 2014 年秋季講演会, くまもと県民交流館パレオ(熊本県・熊本市), 2014.11.06-2014.11.08

21 中川 啓, 渡辺貴史. 島原市を対象とした地下水に対する窒素負荷ポテンシャルマップ作成の試み, 水文・水資源学会 2014 年度研究発表会, 宮崎グリーンズフィア壱番館(宮崎県・宮崎市), 2014.09.25-2014.09.27

22 天野弘基, 中川 啓. 硝酸性窒素による汚染地域における水質調査と多変量解析, 第 20 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 和歌山県民文化会館(和歌山県・和歌山市), 2014.06.19-2014.06.20

23 中川 啓, 天野弘基. 多変量解析による島原市の地下水水質の分類, 日本地下水学会 2014 年春季講演会, 東京大学(東京都・文京区), 2014.05.24-2014.05.24

24 中川 啓, 天野弘基. 島原市における地下水の水質特性について, 日本地下水学会 2013 年秋季講演会, 秋田県民会館(秋田県・秋田市), 2013.10.10-2013.10.12

25 中川 啓, 今村洸介. 島原市における地下水中の硝酸性窒素濃度調査, 平成 24 年度農業農村工学会九州支部大会, 長崎新聞文化ホール(長崎県・長崎市), 2012.11.01

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中川 啓 (NAKAGAWA, Kei)  
長崎大学・水産・環境科学総合研究科(環境)・教授  
研究者番号: 90315135

### (2) 研究分担者

高尾 雄二 (TAKAO, Yuji)  
長崎大学・水産・環境科学総合研究科(環境)・教授

研究者番号: 20206709

朝倉 宏 (ASAKURA, Hiroshi)  
長崎大学・水産・環境科学総合研究科(環境)・准教授  
研究者番号: 00391061

齋藤 雅彦 (SAITO, Masahiko)  
神戸大学・工学研究科・助教  
研究者番号: 40283015