

# $^{15}\text{N}$ による地下水中の硝酸塩の起源の同定について —沼田段丘の事例—

## Identification of Nitrate Sources by Natural $^{15}\text{N}$ Abundance —A Case Study of Numata Terrace—

並木 則和\*・田瀬 則雄\*\*・米山 忠克\*\*\*・  
榎根 勇\*\*・古藤田一雄\*\*

Norikazu NAMIKI, Norio TASE, Tadakatu YONEYAMA,  
Isamu KAYANE, and Kazuo KOTODA

### I はじめに

近年日本においても、トリクロロエチレン等をはじめとして、地下水汚染が深刻な問題となってきた(田瀬, 1988)。注目されていないが、窒素による汚染はかなり深刻である。人間活動により排出された窒素は、浅層の地下水中にはほとんど硝酸イオンの形で存在する。地下水中の硝酸イオン濃度の上昇は、人間の健康を脅かし、湖沼の富栄養化などの原因となる。そのため硝酸イオン中の窒素の供給源およびその挙動を知ることは、これらの問題を解決する上で、非常に重要になってくる。

硝酸イオン中の窒素の供給源を同定する方法の一つとして、 $^{15}\text{N}$ 安定同位体を用いる方法が挙げられる。窒素には $^{14}\text{N}$ と $^{15}\text{N}$ の二つの安定同位体が存在する。その大気中での存在比は99.635%と0.365%であるが、物質によりその存在比は変化する。二つの安定同位体の比は、大気中の窒素の同位体比を基準として次の式のように‰で定義され、 $\delta^{15}\text{N}$ 値と呼ばれている。

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = [(R_{\text{SAMPLE}}/R_{\text{AIR}}) - 1] \times 1,000$$

ここで、 $R = ^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ である。

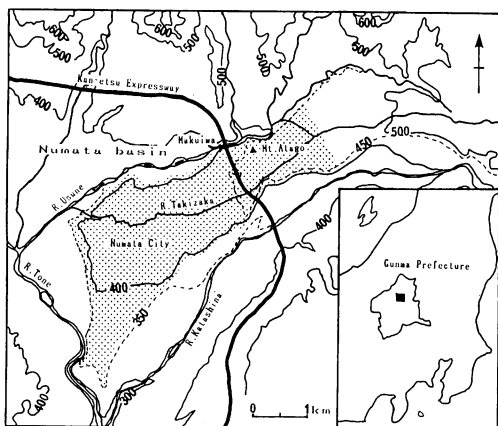
この $\delta^{15}\text{N}$ 値は、化学肥料や家畜舎の排水、家庭排水などの窒素の供給源においてほぼ一定な値をとると考えられ、供給源の同定が可能になる。

$\delta^{15}\text{N}$ 値を用いた河川水や地下水中の窒素の供給源に関する研究は、Kohl et al. (1971) により初めて行われ、以後主にアメリカ、フランス、南アフリカなどで数多くの研究がなされている。日本では、小倉・宇田川 (1978)、小倉ほか (1981) など数例の報告があるに過ぎず、ある地域のまとまった $\delta^{15}\text{N}$ 値の測定は、ほとんど行われていないのが現状である。本研究では、地下水中の硝酸イオン濃度が高い群馬県の沼田段丘を例として、 $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定し、外国の研究の結果と比較しながら、硝酸イオンの供給源を同定を試みた。

### II 地域の概略

研究対象とした沼田段丘は、第1図に示すように群馬県北部の利根川上流域の沼田盆地にあり、東西9 km、南北最大幅2.5 kmの舌状の河成段丘である。ハッチの入った段丘の西半分7.36 km<sup>2</sup>を対象とした。

\*筑波大学・院・地球科学研究科 (現: ㈱トーヨーコ) \*\*筑波大学地球科学系 \*\*\*農林水産省農業研究センター



第1図 研究対象地域

本地域の地質は、新第三系の石英安山岩質の凝灰岩と、本地域北方の武尊火山の噴出物である複輝石英安山岩が基盤となっている。この上に古沼田湖の堆積物である沼田湖成層がのり、その上に土石流堆積物と考えられている厚さ20~100mに及ぶ沼田礫層が存在する。最上部には、6~7mの厚さで関東ローム層が旧地形面に一様に分布している。

地下水は、主に関東ローム層中、沼田礫層中、沼田湖成層の礫層中にそれぞれ存在するが、今回は前二者を対象として、以後それぞれを浅層地下水、深層地下水と呼ぶことにする。段丘の末端では、湖成層中の粘土層の上部から地下水が湧水として湧き出している。また、一部を除いて関東ローム層下部からの湧出が見られないことから、浅層地下水は、いったん深層地下水に浸透するものと考えられる。

表流水は、400年前に人工的に開削された滝坂川が存在するのみである。また、この滝坂川は一部関東ローム層を切って沼田礫層にまで掘り込んでおり、深層地下水を涵養しているものと考えられる。

年降水量は約1,000mmで冬季に100mm前後の降雪がある。年平均気温は約11°Cである。

市街地は、段丘の西部に偏っている。また、段丘の南西部及び東部では耕作地（主に畑地）が広く分布し、畜産・養豚農家が散在している。本地域は、上水道は完備されているのに対し、下水道はこの数年で整備が開始された状態で、依然として家庭排水の地下浸透や滝坂川への放流が行われているのが現

状である。

当地域の地下水の水質については、並木（1988）により詳しく調査されている。それによると、当地域の地下水の水質は、人為的活動に大きく影響されており、硝酸イオンや塩化物イオンにより特徴付けられる。

### III 研究方法

$\delta^{15}\text{N}$ 値測定用として計21地点（湧水9地点、河川水2地点、浅層地下水5地点、深層地下水5地点）について、1989年1月2日に採水を行った。硝酸イオン濃度は、筑波大学分析センター所有のイオンクロマトグラフィーで測定を行った。 $\delta^{15}\text{N}$ 値測定に関しては、ケルダール法により前処理を行い、農林水産省農業研究センター所有の質量分析計（FINIGAN社製MAT251）により測定を行った。 $\delta^{15}\text{N}$ 値の精度は、 $\pm 0.2\%$ である。

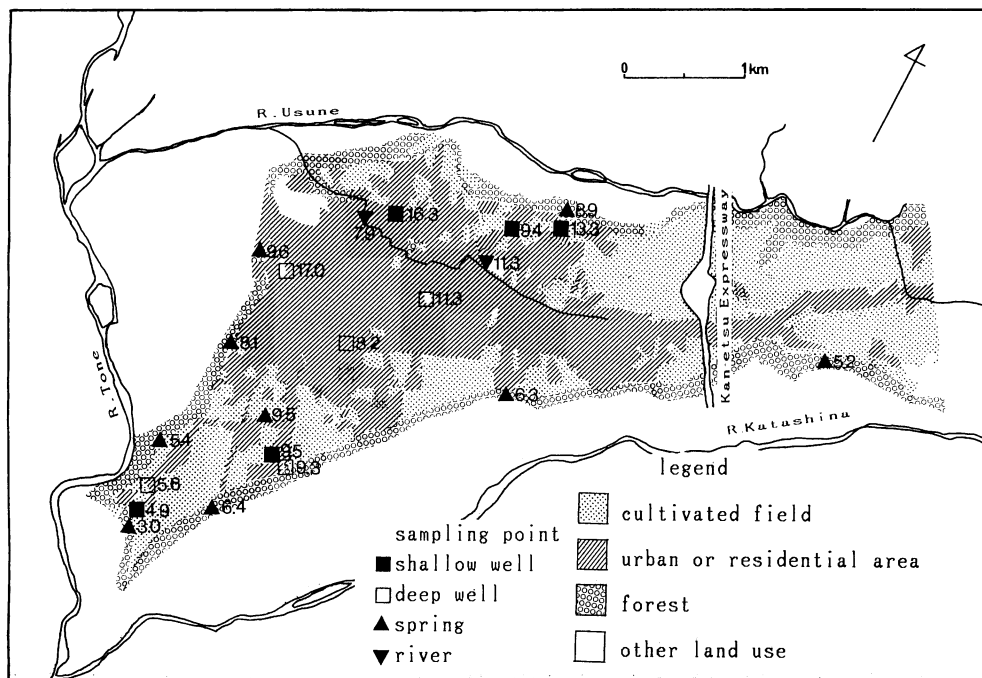
なお、参考として一般水質も測定した。

### IV 結果及び考察

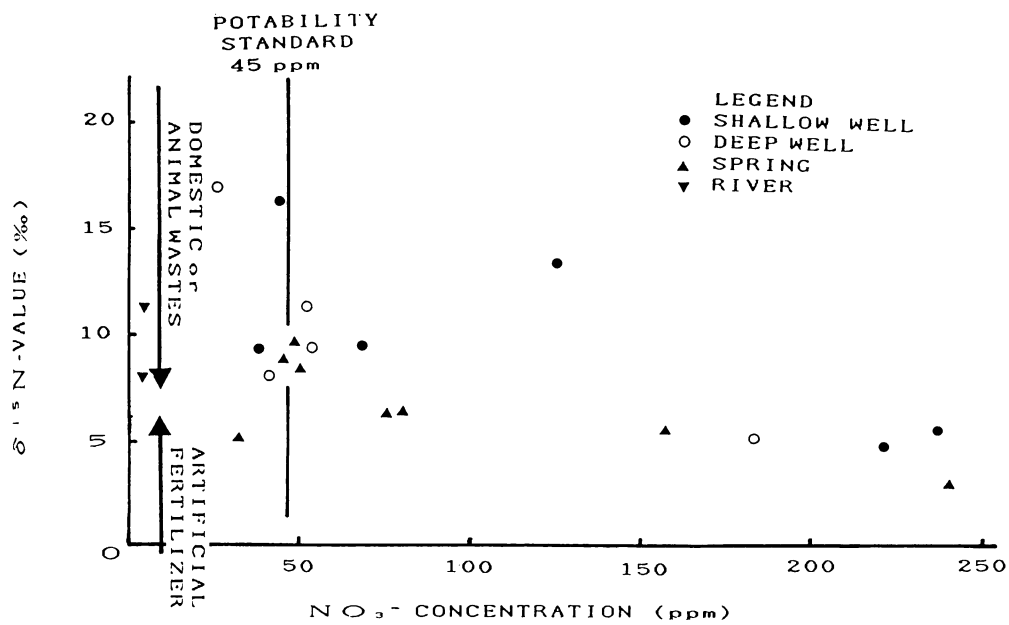
当地域の地下水はかなりの溶存物質を含んでいる。今回の分析でも、電気伝導率は170~900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、塩化物イオンは11.0~104.5 $\text{mg}/\ell$ 、硝酸イオンは2.6~240.5 $\text{mg}/\ell$ 、硫酸イオンは9.8~148.5 $\text{mg}/\ell$ 、カルシウムイオンは13.2~103.8 $\text{mg}/\ell$ と一般の地下水に比べて、非常に高い値を示す。

分析した $\delta^{15}\text{N}$ 値の分布を第2図に示す。 $\delta^{15}\text{N}$ 値は市街地及び住宅地において高く、郊外の耕作地が広がる地域で低いという傾向が見られる。家庭排水及び家畜舎の排水起源の地下水の $\delta^{15}\text{N}$ 値は10%以上の高い値をとるのに対し、耕作地のそれは2~8%の値をとるという報告がされている（Kreitler, 1979）。化学肥料を長年使用しても、多くの場合土壤中の全窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値を変えるほどの影響はないとされる（Shearer et al., 1978）。しかし、現在の化学肥料の使用の現状から考えて、耕作地の土壌からの窒素は、土壌が固有に持っているものではなく、化学肥料が起源であると考えられる。

第3図に硝酸イオンと $\delta^{15}\text{N}$ 値の関係を示した。両者の関係には、反比例の関係がみられ、水体別に切



第2図 地下水中の $\delta^{15}\text{N}$ 値の分布と土地利用



第3図 地下水中の硝酸イオン濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値の関係

片や勾配に若干の差がみられるが、サンプル数が少ないので詳しい検討は今後の課題としたい。本地域においては、ほぼ5%前後と9%前後に分布が集中しており、明らかに起源の違いを反映している。これは、外国の他の研究とほぼ同様の傾向である。採水地点に偏りはあるが、第3図から本地域全体では、化学肥料起源の窒素の方が、家庭雑排水のそれに比べて寄与が大きいと思われる。この点は、硝酸イオンと塩化物イオン、硝酸イオンとカルシウムイオン、硝酸イオンと硫酸イオンなどの相関関係がよい点などからも支持できるものと考えられる。

しかし、個々の地点での値を詳細に検討するためには、さらに考慮しなければならない点がある。すなわち、アンモニア態から硝酸態、あるいは脱窒というような窒素の形態変化が起きる場合に、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が変化する、つまり同位体分別を起こすことである。第3図においても、2地点で目立って $\delta^{15}\text{N}$ 値の高い値が存在する。恐らく、これは脱窒作用などによって同位体分別が生じている可能性が考えられ、安定同位体を使って窒素の起源を同定する場合は、窒素の形態変化により生じる同位体分別を考慮に入れる必要がある。最近では、Mariotti et al. (1988)をはじめとして地下水中の脱窒作用の効果を判定する等の研究も行われている。このように、土壌水帯、地下水帯での窒素の形態変化による分別の効果を考慮した上で、供給源の同定を行わなければ、寄与率の算定といった定量化は不可能であり、今後の大きな研究課題と考えられる。

## V おわりに

本研究では、窒素の安定同位体を用いて、地下水中の汚染物質である硝酸イオンの起源の同定を試みた。硝酸イオンの供給源を示す $\delta^{15}\text{N}$ 値の傾向は、土地利用によく対応している。本地域全体としては、化学肥料を起源とする窒素の方が、相対的に寄与が大きいことが定性的ながら判明した。

今後は生活排水系起源である合成洗剤などを同時

に分析することにより、起源を明確にし、起源別の $\delta^{15}\text{N}$ 値の存在範囲を明確にして行きたいと考えている。さらに同位体分別効果の評価へと結び付け、窒素の形態変化や浄化プロセスの研究に結びつけたと考えている。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、筑波大学地球科学系の水文学分野の諸先生方に有益なご助言を頂きました。記してお礼を申し上げます。なお、本研究は筑波大学学内プロジェクト研究「湿地の環境保全に関する研究」(代表：古藤田一雄)の成果の一部である。

## 文 献

- 小倉紀雄・宇田川隆雄 (1978) : 青柳段丘の浅層地下水質一特に硝酸塩について一。水道協会雑誌, **52**, 32-41.
- 田瀬則雄 (1988) : 日本における地下水汚染の発生状況。ハイドロロジー (日本水文科学会誌), **18**, 1-13.
- 並木則和 (1988) : 沼田段丘における地下水汚染。昭和62年度筑波大学自然学類卒業論文 (未発表), 62p.
- 吉田和広・石野 哲・丹下 勲 (1981) : 多摩丘陵表面流出中の硝酸塩の起源。環境科学研究報告集「森林の環境調節作用」**1**, 23-28.
- Kohl, D.H., Shearer, G.B. and Commoner, B. (1971): Fertilizer nitrogen: Contribution to nitrate in surface water in a Corn Belt watershed. *Science*, **174**, 1331-1334.
- Kreitler, C.W. (1979): Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifer in Texas. *Jour. Hydrol.*, **42**, 147-170.
- Mariotti, A., Landreau, A. and Simon, B. (1988):  $^{15}\text{N}$  isotope biogeochemistry and denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1869-1878.
- Shearer, G., Kohl, D.H. and Chien, S.H. (1978): Nitrogen-15 abundance in a wide variety of soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**, 899-902.