

神奈川県内における硝酸性窒素汚染地下水の水質、窒素安定同位体比と土地利用との関係

宮下雄次*

Relation between quality of nitrate nitrogen pollution groundwater,
stable isotope of nitrogen, and land use in Kanagawa Prefecture.

by

Yuji MIYASHITA*

Abstract

A groundwater investigation based on the Water Pollution Prevention Act was conducted by the Kanagawa Prefectural government and the government ordinance city at 639 points from 1998 to 2000. Nitrite nitrogen and nitrate nitrogen were detected at 527 points, and 52 points were found to be exceeding environmental standards.

In this investigation, the author measured the stable isotope of nitrogen at 68 points including the 52 points exceeding the environmental standards to clarify the pollution origin by nitrate nitrogen. Furthermore, the land use classification map was constructed to analyze the relation to the water quality for specifying the origin of the nitrate nitrogen.

The analysis exhibited that a positive correlation was found between concentration of nitrate nitrogen and sulfuric acid ion at farmland. This result exhibited the nitrogen pollution was derived from the chemical fertilizer, waste water from the farmland. And the analysis using a piper trilinear diagram suggested that some groundwater was influenced by denitrification,

1. はじめに

硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素は1999(平成11)年2月に要監視項目から環境基準項目に変更された。硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素は他の環境基準項目と異なり、地下水中から高い割合で検出され、環境基準値を越える地下水も広い範囲で検出されている。神奈川県は県内の各政令市とともに、1998～2001(平成10～13)年度までの4年間をかけて、県内全域を1kmメッシュに分割し、地下水のメッシュ調査を実施してきた。硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素については、4年間で計880地点で測定を行い、平成12年度までの639地点中、527地点で検出され、うち52地点で環境基準値を超過していた。同じく1998～2000(平成10～12)年度に実施された地下水定点調査においても、のべ217地点中177地点で検出され、9地点で環境基準を超過していた(神奈川県環境農政部大気水質課、1998～2001)。

硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素による地下水汚染は、これまで多く見られた事業所からの有機塩素系化合物などの点源汚染と異なり、大気や地質などの自然起源、過剰

施肥による農地起源、事業所排水や生活排水による人為起源など様々な要因による複合的な汚染であることが特徴である。

これら複合的な汚染原因を解明する調査手法として、近年、環境中の窒素安定同位体比を用いた方法が着目されている。これは、窒素供給源の種類によって窒素安定同位体比がある特定の値を示す性質を利用して地下水中の窒素の供給源を推定する方法である。

これまで神奈川県内においては、大和市全域(三村ほか、1999)や津久井郡相模湖町の茶畑地域(宮下、2002)などを対象に、窒素安定同位体比を用いた地下水汚染機構の解明調査が実施されており、硝酸性窒素濃度と窒素安定同位体比との関係から、し尿・生活排水系、自然・無機肥料系及び家畜糞尿系の三つの汚染原因に区分したり、上流の茶畑における化学肥料系による施肥の地下水への影響を解明するなど、幾つかの汚染地域における窒素安定同位体比に関わる知見が得られている。

* 神奈川県温泉地学研究所 〒250-0031 神奈川県小田原市入生田 586
論文, 神奈川県温泉地学研究所報告, 第 36 巻, 25 - 42, 2004.

そこで本研究では、平成10～12年度に神奈川県内で実施された地下水メッシュ調査における環境基準超過地点を中心に、県内の様々な地形・地質・土地利用条件下における、地下水中の窒素安定同位体比を調査し、地下水中の硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素による汚染の原因を解明するとともに、窒素安定同位体比を用いた硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素汚染原因解明調査手法を確立することを目的に研究を行った。

2. 調査概要

1998～2000(平成10～12)年度に実施された地下水メッシュ調査において、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素が環境基準を超過した地点は、1998(平成10)年度が21地点、1999(平成11)年度が24地点、そして2000(平成12)年度が16地点あり、県央部の相模原台地や高座丘陵、秦野盆地や三浦半島の宮田台地、県東部の多摩丘陵など、台地や丘陵部に多く見られた。またこれら環境基準超過地点の周辺においても、比較的濃度の高い硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素が検出されており、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素による地下水への影響が、広範囲に広がっている状況が示されている(神奈川県環境農政部大気水質課、1998～2000)。

2.1. 調査地点

本研究では、1998～2000(平成10～12)年度に神奈川県内で実施された地下水メッシュ調査における、環境基準超過地点を中心に、県内20市町における浅井戸61地点、深井戸7地点の計68地点を対象とした。

各市別の調査地点数は、横浜市1(1)地点、川崎市7(7)地点、横須賀市5(5)地点、藤沢市9(9)地点、相模原市9(9)地点、平塚市2(2)地点、小田原市5(5)地点、大和市2(2)地点、厚木市1(1)地点、綾瀬市5(5)地点、海老名市2(2)地点、寒川町1(1)地点、城山町1(1)地点、茅ヶ崎市1(1)地点、秦野市7(7)地点、真鶴町1(1)地点、三浦市6(6)地点、大磯町1(1)地点、二宮町1(1)地点、松田町1(1)地点である。なお、地点数の後ろのかっこ内の数字は、調査地点の内、1998～2000(平成10～12)年度の地下水メッシュ調査において、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素が環境基準を超過した地点数である。

なお、海老名市における1地点(地点番号N48)においては、近接する二本の井戸からそれぞれ採水を行ったため、試料数は69となった。図1に採水地点の分布を示した。図中の番号は調査地点番号であり、塗りつぶされたプロットは深井戸の調査地点を示している。

2.2. 調査時期及び現地測定項目

採水調査は2000(平成14)年2月12～15日の4日間にわたって行った。調査前5日間及び調査期間中における降水は、気象庁アメダス観測によると対象地域外の丹沢湖や箱根で数mmの降水が観測されたのみであったことから、調査地点における先行降雨の影響は無視できるものとした。

採水調査時には、現地において水温(W.T.)、pH、電気伝導度(E.C.)、酸化還元電位(ORP)、溶存酸素(DO)及び地下水位の測定を行った。地下水位については、水面計によって地表面から井戸枠などの基準点までの高さ、基準点から井戸内の水位までの深さ及び井戸底までの深さを測定し、地表面から地下水面まで及び井戸底までの深さに換算した。また併せて、井戸所有者に井戸深度や使用状況等についての聞き取りを行った。

地点番号、メッシュ番号、市町村名、地区名、現地測定結果、井戸深度区分及び水質分析結果を表1に示した。なお表中の井戸底までの深さの項目でハッチのかかっている地点については、井戸所有者への聞き取りによる井戸深度を示した。

採水調査時において、地下水位が測定できた地点は69地点中40地点、同じく井戸深度が測定できた地点は69地点中20地点であった。調査を行った井戸は、既存資料や井戸構造、聞き取りの結果等から、69地点中62地点が浅井戸に区分され、残り7地点が深井戸に区分された。測定された浅井戸の井戸深度の範囲は、0.3～21.06mであったのに対し、聞き取り及び提供された柱状図資料から判明した深井戸の井戸深度の範囲は、40～130mであった。

2.3. 分析項目

採水した試料は、JISに示された分析方法に基づき、溶存成分(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+})、アンモニウムイオン(NH_4^+)、フッ化物イオン(F^-)、塩化物イオン(Cl^-)、リン酸イオン(PO_4^{3-})、硫酸イオン(SO_4^{2-})、重炭酸イオン(HCO_3^-)、硝酸性窒素($\text{NO}_3^- - \text{N}$)、亜硝酸性窒素($\text{NO}_2^- - \text{N}$)、二酸化ケイ素(SiO_2)及び大腸菌群数の測定を行った。

硝酸イオン及び亜硝酸イオンに関しては、原則として硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素として表示し、作図や解析時の慣例上、イオン濃度としての取り扱いが適切な場合についてのみ、硝酸イオン及び亜硝酸イオン濃度を用いた。

また、採水した試料中に含まれる窒素の安定同位体比の測定を委託により行った。

表1 採水地点、現地測定結果及び水質分析結果
Table 1 Sampling points and water quality.

地点番号	メッシュ番号	市町村名	地区名	地下水深まで(m)	井戸深まで(m)	深度区分	W.T. (°C)	pH	E.C. (μ S/cm)	ORP (mV)	DO (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SiO ₂ (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	大腸菌群数 (個/ml)	δ ¹⁵ N (‰)
N01	1410	横浜市	農区新橋町	3.15	6.50	浅	14.0	6.50	290	370	9.01	14	0.20	24	14	<0.04	<0.1	17	<0.1	43	0.33	27	14	<0.05	1	6.4
N02	2498	川崎市	宮前区麻生	10.94	13.44	浅	9.3	7.10	188	545	6.71	5.4	0.26	14	10	0.044	<0.1	14	<0.1	1.1	0.30	32	10	<0.05	0	11.0
N03	5319	川崎市	麻生区白鳥	6.35	9.35	浅	10.3	6.45	441	542	7.15	14	1.4	40	16	<0.04	<0.1	19	<0.1	42	0.47	36	21	<0.05	0	7.8
N04	3411	川崎市	多摩区野川	2.45	5.30	浅	15.1	6.65	242	531	6.00	8.0	0.53	18	8.8	<0.04	<0.1	25	<0.1	1.3	0.18	38	12	<0.05	0	4.2
N05	3422	川崎市	多摩区野川	16.53	20.36	浅	13.6	7.11	281	505	6.75	8.0	0.50	22	12	<0.04	<0.1	20	<0.1	7.7	0.36	32	15	<0.05	0	6.0
N06	3405	川崎市	宮前区大蔵	11.5	6.44	浅	11.5	6.44	353	433	6.18	8.5	0.46	25	16	<0.04	<0.1	20	<0.1	3.1	0.33	33	18	<0.05	1	6.9
N07	2478	川崎市	宮前区野川	9.54	11.0	浅	14.2	6.24	299	450	6.10	7.9	0.21	19	16	0.064	<0.1	21	<0.1	2.0	0.48	59	15	<0.05	0	7.9
N08	2497	川崎市	宮前区麻生			浅	7.1	6.68	325	453	7.89	9.2	4.4	26	12	0.10	<0.1	23	<0.1	5.0	0.40	31	14	0.85	460	0.1
N09	6552	横濱市	須賀谷	1.2		浅	14.4	6.16	389	361	2.09	25	3.3	30	14	0.10	<0.1	29	<0.1	2.4	0.40	59	15	<0.05	0	7.2
N10	6449	横濱市	長井	0.3		浅	12.1	6.74	514	391	4.87	27	3.5	59	18	<0.04	<0.1	41	<0.1	7.8	0.94	36	15	<0.05	0	19.2
N11	6439	横濱市	長井			浅	16.4	7.73	620	267	3.10	43	1.6	71	22	0.38	<0.1	39	0.39	97	2.20	40	4	<0.05	0	5.9
N12	6533	横濱市	溝ノ口	3.55		浅	16.3	6.93	489	363	7.96	21	1.9	52	17	0.040	<0.1	32	0.10	39	0.56	52	29	<0.05	86	5.9
N13	6544	横濱市	溝ノ口	0.7	1.6	浅	11.2	7.07	439	356	7.19	37	7.8	34	12	0.16	<0.1	42	0.10	66	0.59	34	9.8	<0.05	0	7.0
N14	0383	藤沢市	用田	4.75		浅	14.1	6.51	393	365	2.31	25	5.5	25	17	0.042	<0.1	27	<0.1	32	0.59	23	19	<0.05	1	8.5
N15	0372	藤沢市	宮原			浅	15.9	6.88	428	303	2.67	10	0.85	37	15	<0.04	<0.1	22	<0.1	31	0.64	47	14	<0.05	0	8.0
N16	0374	藤沢市	宮原	5.0		浅	14.9	6.31	638	389	7.02	10	4.9	36	11	<0.04	<0.1	15	<0.1	74	0.26	27	12	<0.05	0	5.6
N17	0352	藤沢市	打尾	1.2		浅	17.1	6.37	606	355	5.05	18	1.0	54	29	<0.04	<0.1	27	<0.1	72	0.42	38	37	<0.05	4	13.5
N18	0353	藤沢市	打尾	1.2		浅	15.0	7.03	273	336	6.71	15	7.6	19	8.0	<0.04	<0.1	17	<0.1	23	0.52	43	6.3	<0.05	5	10.6
N19	0308	藤沢市	鶴沼神明	3.1		浅	13.0	7.20	329	313	4.04	27	3.1	21	9.1	<0.04	<0.1	18	0.13	22	0.70	38	9.4	<0.05	0	12.2
N20	7399	藤沢市	鶴沼神明	2.7		浅	15.9	7.20	337	289	1.31	17	3.7	14	13	<0.04	<0.1	42	<0.1	100	0.43	27	40	<0.05	0	3.5
N21	0420	藤沢市	大蔵			浅	16.0	7.20	337	289	1.31	17	3.7	14	13	<0.04	<0.1	42	<0.1	100	0.43	27	40	<0.05	0	3.5
N22	7396	藤沢市	計立			浅	7.5	7.35	474	474	6.70	15	0.84	49	15	<0.04	<0.1	22	<0.1	43	0.88	25	14	<0.05	0	10.5
N23	2248	相模原市	上郷			浅	7.8	6.80	288	761	6.90	6.2	0.64	24	12	<0.04	<0.1	15	<0.1	9.2	0.61	44	3.9	<0.05	0	7.1
N24	2326	相模原市	上郷			浅	16.3	7.11	302	464	4.94	14	4.2	26	9.1	<0.04	<0.1	10	<0.1	25	0.83	42	4	<0.05	0	6.7
N25	2298	相模原市	大田町			浅	16.3	7.11	302	464	4.94	14	4.2	26	9.1	<0.04	<0.1	10	<0.1	25	0.83	42	4	<0.05	0	6.7
N26	2276	相模原市	大田町	6.0	8.20	浅	14.7	6.67	486	477	5.45	10	0.65	36	14	<0.04	<0.1	16	<0.1	31	0.60	28	15	<0.05	0	8.1
N27	2258	相模原市	大田町			浅	14.1	7.88	233	458	7.05	10	3.4	23	4.3	<0.04	<0.1	13	0.17	18	0.47	29	5.1	<0.05	40	9.7
N28	2295	相模原市	大田町	9.43	10.31	浅	14.2	6.25	289	495	6.04	19	1.6	16	7.6	<0.04	<0.1	22	<0.1	9.8	0.18	23	16	<0.05	2	6.2
N29	2333	相模原市	西大沼	5.3	9.9	浅	14.2	6.25	289	495	6.04	19	1.6	16	7.6	<0.04	<0.1	22	<0.1	9.8	0.18	23	16	<0.05	2	6.2
N30	2257	相模原市	大田町			浅	14.2	6.60	328	384	7.02	10	4.9	36	11	<0.04	<0.1	15	<0.1	74	0.26	27	12	<0.05	0	5.6
N31	2239	相模原市	当麻			浅	16.2	6.29	328	384	7.02	10	4.9	36	11	<0.04	<0.1	15	<0.1	74	0.26	27	12	<0.05	0	5.6
N32	0206	平塚市	堀野	5.0	7.0	浅	15.7	6.51	590	479	5.80	10	0.67	44	18	<0.04	<0.1	18	<0.1	30	0.60	31	22	<0.05	1	9.6
N33	0203	平塚市	上吉沢	0.73	4.6	浅	11.8	6.26	700	384	4.73	15	4.0	60	25	<0.04	<0.1	30	<0.1	58	0.44	35	41	<0.05	0	7.1
N34	6190	小田原市	藤原			浅	13.7	6.63	243	388	6.86	7.9	3.0	20	7.9	<0.04	<0.1	16	<0.1	21	0.22	24	9.4	<0.05	0	9.2
N35	7104	小田原市	久野			浅	13.1	7.05	355	376	4.21	12	3.0	39	9.5	<0.04	<0.1	12	<0.1	35	0.83	28	6.4	<0.05	0	12.8
N36	7121	小田原市	久野			浅	16.0	7.36	474	353	4.46	34	1.6	26	11	<0.04	<0.1	28	0.82	50	1.1	46	4.4	<0.05	2	19.6
N37	7104	小田原市	久野			浅	14.2	6.65	305	362	6.54	10	0.26	17	7.6	<0.04	<0.1	8.5	<0.1	42	0.34	32	10	<0.05	3	6.7
N38	7154	小田原市	永康			浅	14.5	6.41	306	388	7.86	8	0.37	20	11	<0.04	<0.1	13	<0.1	32	0.25	35	13	<0.05	0	7.7
N39	1338	大和市	下鶴間			浅	16.2	6.29	353	373	4.70	16	0.55	20	10	<0.04	<0.1	18	<0.1	31	0.46	32	8.6	<0.05	0	8.7
N40	2307	大和市	上和田			浅	14.7	6.80	444	380	6.51	30	1.5	28	15	<0.04	<0.1	24	0.27	32	1.2	46	8.7	<0.05	0	21.7
N41	0298	厚木市	夢谷	3.10	4.6	浅	15.1	6.58	256	343	8.46	11	0.34	23	11	<0.04	<0.1	15	<0.1	14	0.40	33	15	<0.05	0	13.1
N42	1315	鎌倉市	深谷			浅	16.2	6.96	227	372	8.85	7.0	0.43	24	11	<0.04	<0.1	14	<0.1	32	0.63	46	6.1	<0.05	0	7.6
N43	1355	鎌倉市	深谷	17.75	2.2	浅	13.0	6.64	367	360	8.31	8.7	0.9	36	17	<0.04	<0.1	20	<0.1	11	0.34	43	29	<0.05	48	9.9
N44	1323	鎌倉市	深谷	0.75	5	浅	15.7	6.54	290	347	8.18	8.9	0.46	28	12	<0.04	<0.1	16	<0.1	27	0.56	38	10	<0.05	0	7.5
N45	1315	鎌倉市	深谷			浅	15.0	6.53	322	373	9.10	14	0.49	29	15	<0.04	<0.1	11	<0.1	28	0.66	36	14	<0.05	0	8.5
N46	1305	鎌倉市	深谷	8.4		浅	14.0	6.35	389	386	7.80	11	0.40	38	18	<0.04	<0.1	16	<0.1	24	0.54	40	15	<0.05	0	6.8
N47	0391	海老名市	上河内	5.2		浅	12.3	6.75	268	352	5.39	14	7.1	21	8.2	<0.04	<0.1	11	0.20	25	0.56	47	8.9	<0.05	3	11.5
N48-1	1311	海老名市	今里	0.8		浅	15.8	7.03	300	626	6.57	6.9	0.76	29	12	<0.04	<0.1	10	<0.1	20	0.66	33	6.9	<0.05	0	9.5
N48-2	0350	海老名市	宮山			浅	16.0	6.45	490	363	3.74	16	1.3	33	18	<0.04	<0.1	20	<0.1	53	0.55	31	13	<0.05	0	8.9
N49	1331	海老名市	宮山			浅	13.8	7.19	171	386	6.80	32	1.4	16	5.8	<0.04	<0.1	6.0	<0.1	10	0.46	29	5.4	<0.05	7	6.4
N50	0144	秦野市	坂西	3.35	5	浅	15.0	6.94	485	387	4.08	30	5.3	37	15	<0.04	<0.1	33	0.12	28	1.1	36	8.9	0.11	19	22.5
N51	0220	秦野市	下大槻	5.20	6.70	浅	15.0	6.94	485	387	4.08	30	5.3	37	15	<0.04	<0.1	33	0.12	28	1.1	36	8.9	0.11	19	22.5
N52	0334	秦野市	今里	17.40	18.25	浅	15.4	6.77	342	402	4.95	11	3.8	30	12	<0.04	<0.1	14	<0.1	40	0.41	31	14	<0.05	0	5.5
N53	0144	秦野市	下大槻			浅	15.5	8.12	480	313	3.85	11	0.83	47	20	<0.04	<0.1	30								

自然界の主要元素の一つである窒素(N)には質量数の異なる二つの安定同位体(^{14}N と ^{15}N)が存在し、その存在比は ^{14}N が99.634%、 ^{15}N が0.366%とほぼ一定である。窒素の同位体比は空気中の窒素の同位体比を基準に、千分率偏差($^{15}\text{N}(\text{‰})$)で次式のように表される。

$$^{15}\text{N} = (R_{\text{sample}} / R_{\text{air}} - 1) \times 1000 (\text{‰}), R = ^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$$

窒素安定同位体はその質量数の違いにより、アンモニアの揮散や硝化、脱窒、生物濃縮作用などの様々な過程を通して同位体分別が生じ、反応の基質に質量の大きい ^{15}N が濃縮され、同位体比が高くなっていく。このため、生成過程の異なる化学肥料や家畜糞尿などではそれぞれ異なった窒素安定同位体比を持ち、これらの同位体比の違いを手がかりに、地下水の窒素安定同位体比から、供給源や汚染源を推定することが出来る。

窒素供給源別の窒素安定同位体比については幾つかのレビューがあるが、降水で-8 ~ 2‰、化学肥料で-7.4 ~ -6.8‰、家畜ふん尿で10 ~ 22‰、下水処理水で8 ~ 15‰、有機肥料で1‰以上、畑地土壌が2 ~ 8‰などの値がとりまとめられている(環境省水環境部地下水・地盤環境室監修(2002)、田瀬(1996)、平田(1996)など)。

窒素安定同位体比の分析は、採水した試料をロータリエバポレーターを用いて200 μg の試料中の窒素量が、100 $\mu\text{g-N}$ 以上になるように濃縮したのち、軽元素質量分析計に導入し、分析を行った。

3. 水質分析結果

2002(平成14)年2月12 ~ 15日に採水した地下水試料の水質分析結果を表1に示した。現地採水時に測定された地下水の水温は、最高はN18(藤沢市打戻)の17.1、最低はN08(川崎市宮前区馬絹)の7.1、平均は14.1であった。なお、N23(相模原市田名)の地点では、井戸構造上貯水タンクに一時的に貯留された水を測定及び採水したため、採水時の気温の影響を受けて水温が低下していたものと考えられる。地下水温を浅井戸と深井戸で比較した場合、浅井戸62地点の平均水温は14.0であったのに対し、貯水タンクにおいて気温の影響を受けたと考えられるN23の地点を除外した深井戸6地点の平均は15.8と、1.8の差が見られた。一般的に、深井戸では地下水温は年間を通してほぼ一定であると考えられることから、採水調査を行った2月においては、浅井戸における浅層地下水は、気温の季節変化の影響により、地下水温が平均よりも低くなっている可能性が推察された。

地下水中のpHは、最高はN57(秦野市東田原)の8.12、

最低はN54(秦野市下大槻)の5.94、平均は6.78であった。また浅井戸62地点の平均は6.76であったのに対し、深井戸7地点の平均は7.00と、どちらもほぼ中性の同様の値であった。

地下水中の電気伝導度は、最高はN34(平塚市上吉沢)の700 $\mu\text{S/cm}$ 、最低はN53(秦野市堀西)の171 $\mu\text{S/cm}$ 、平均は384 $\mu\text{S/cm}$ であった。また浅井戸と深井戸との間に明瞭な差は認められなかった。

地下水中の溶存物質の酸化還元状態の指標であり、相対的に値が低いほど還元的環境下にあることを示す酸化還元電位は、最高はN24(相模原市上鶴間)の761mV、最低はN11(横須賀市長井)の267mV、平均は407mVであった。また浅井戸と深井戸では明瞭な差は認められなかった。

地下水中に溶解している遊離の酸素量を示す溶存酸素量は、最高はN48-1(海老名市上河内)の9.10mg/L、最低はN22(藤沢市辻堂)の1.31mg/L、平均は6.25mg/Lであった。また浅井戸と深井戸では明瞭な差は認められなかった。

一方、分析結果を示した表1より、地下水中の硝酸性窒素濃度が10mg/Lを超えた地点は、69地点中44地点あり、最高はN16(藤沢市菖蒲沢)の46mg/L、最低はN11(横須賀市長井)の1.4mg/L、全地点の平均は15mg/Lであった。一方、亜硝酸性窒素は69地点中4地点で検出されたのみであり、最高はN57(秦野市東田原)の1.2mg/Lであった。また、アンモニウムイオンについては69地点中10地点で検出され、最高はN11(横須賀市長井)の0.38mg/Lであった。

採水した69地点の地下水で大腸菌群数が検出された地点数は、定量限界値以上では4地点、定量限界値以下まで含めると24地点であり、最高はN09(横須賀市須軽谷)の460(個/mL)であった。

地下水に含まれる窒素安定同位体比は、最高はN54(秦野市下大槻)の22.5‰、最低はN21(藤沢市大鋸)の3.5‰、全地点の平均は9.1‰であった。

地下水中の主要溶存成分をパターンダイヤグラムで示したものを図2に示す。パターンダイヤグラムは、水中に溶存する主要8成分(陽イオン4成分: Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及び陰イオン4成分: Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-)の各濃度を当量で表し、中心より左右に3本の水平軸上にプロットし、各点を直線で結んで図形を形作ったものである。パターンダイヤグラムは、溶存濃度を図形の大きさで、溶存成分を図形の形で直感的に捕らえることが出来るため、地下水や河川水等の水質の表示に多く用いられる表示方法である。なお、ハッチがけのパターンダイヤグラムで示した地点は深井戸における水質を表している。

図2より、ほとんどの地点では、 CaSO_4 型もしくは

CaNO₃型の水質を示し、硝酸イオン濃度が高い地点ではパターンダイヤグラムの面積が大きくなる傾向が認められた。また、陰イオン成分濃度を表す図形右側のプロットは、中央の重炭酸イオン濃度が低く、両端の塩化物イオンと硫酸及び硝酸イオン濃度が高い形を示している地点が多く認められたが、三浦市や秦野市など、隣接したメッシュにおける地下水においても、パターンダイヤグラムの形が異なる地点も見受けられた。

これらのことから、硝酸性窒素などの陰イオン成分の水質については、広域的な要因と地域的な要因が複雑に絡み合っており、形成されていると推察された。一方、陽イオン成分については、カルシウムイオンが卓越する水質が多く認められたことから、水質形成機構にこの成分が関係することが推察された。

地下水中の主要溶存成分をトリリニヤダイヤグラムで示したものを図3に示した。トリリニヤダイヤグラムは、陽イオン(Na⁺ + K⁺とCa²⁺ + Mg²⁺)と陰イオン(Cl⁻ + SO₄²⁻ + NO₃⁻とHCO₃⁻)の当量百分率を菱形の各辺の軸にプロットした、キーダイヤグラムと、陽イオン(Na⁺ + K⁺とCa²⁺ + Mg²⁺)及び陰イオン(Cl⁻とSO₄²⁻ + NO₃⁻とHCO₃⁻)の当量百分率を三角形の各辺の軸にプロットした

二つの三角ダイヤグラムを組み合わせたものである。

この図では直接的に濃度を表示することは出来ない反面、プロットの位置で水質型や地下水のグループ分け、異なる水質を示す地下水との混合などを容易に知ることが出来る。また菱形のキーダイヤグラムはⅠ～Ⅴの領域に区分でき、それぞれ、Ⅰ：アルカリ土類重炭酸塩(Ca(HCO₃)₂型)、Ⅱ：アルカリ重炭酸塩(NaHCO₃型)、Ⅳ：アルカリ土類非炭酸塩(CaSO₄又はCaCl₂型)、Ⅲ：アルカリ非炭酸塩(Na₂SO₄又はNaCl型)、及びⅤ：中間的組成としている。

一般的に、浅井戸などにおける自由地下水はⅠの領域に分布し、深井戸などの被圧地下水では、Ⅱの領域に分布することが知られている。一方、火山性の地下水や汚染された地下水などは、Ⅲの領域にプロットされ、海水などはⅣの領域にプロットされることが知られている。なお、この水質区分については、陰イオン成分について硝酸イオンを含まない組成比(Cl⁻ + SO₄²⁻とHCO₃⁻)におけるものであるが、本報告では、硝酸イオンを含めた場合においても、同様の区分ができるとした。

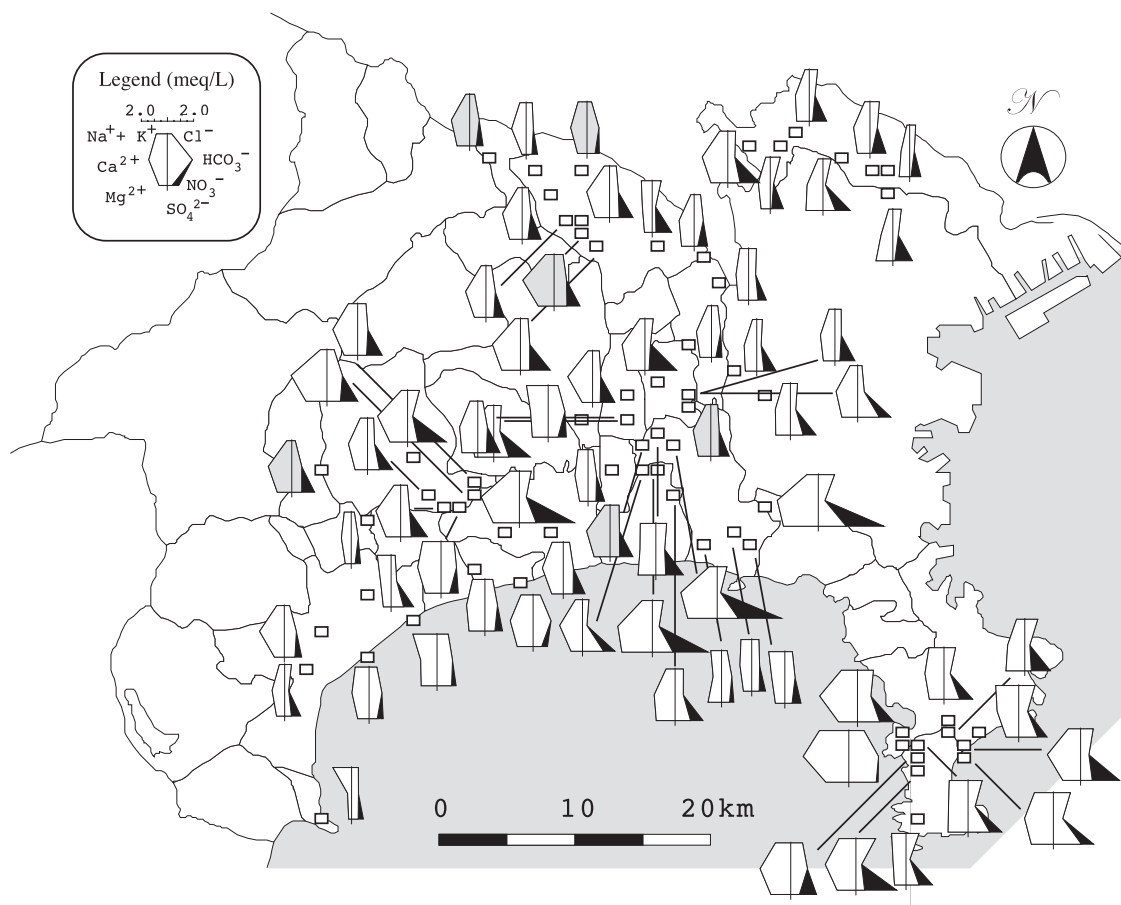


図2 地下水のパターンダイヤグラム
Fig.2 A distribution of pattern diagrams of the groundwater

キーダイアグラムから、本調査地点では、一般的な地下水であるⅠ～Ⅱの水質区分を示す地点が無かった一方、1地点を除く地点で、全陰イオンに占める $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ 比率が50%を越える、及びⅡの領域の、人為的な影響を強く受けていると思われる水質に区分された。また、N60(真鶴町真鶴)の地点では、陽イオン組成比が大きく異なり、Ⅱの領域に区分されていることから、海水や風送塩類の影響があることが推察された。

地下水中の硝酸性窒素濃度及び窒素安定同位体比の分布を図4に示した。各地点のプロットの形は浅層地下水(印)及び深層地下水(印)を表し、各プロットの大きさは5 mg/Lごとの硝酸性窒素濃度(凡例1)を、各プロットのハッチパターンは、2.5‰間隔の窒素安定同位体比を表している(凡例2)。また、図5に硝酸性窒素濃度と窒素安定同位体比のヒストグラムを示した。

各階級ごとの地点数では、硝酸性窒素濃度では、10～15 mg/Lの濃度の地点が最も多い21地点、以下5～10 mg/Lの17地点、15～20 mg/Lの14地点と続いており、5～15 mg/Lの範囲の値を示す地点が、全体の約75%を占めていた。

硝酸性窒素濃度は、相模原台地や高座丘陵、宮田台地など、環境基準を超過した地点が多い、即ちプロットが集中している地域に、高濃度地点が多く検出される傾向が見られた。

また一方、平野部などの低地においては、高濃度を示す地点が散在していることから、硝酸性窒素による地下水汚染はいくつかの局所的な地域で発生しているものと推察された。

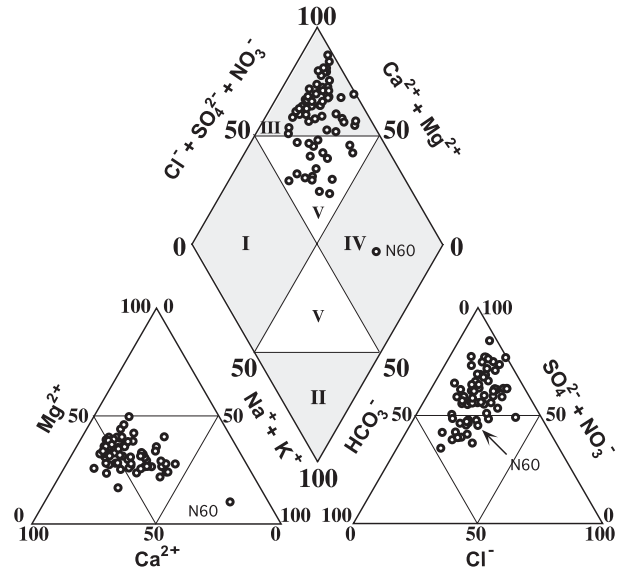


図3 地下水のトリリニアダイアグラム
Fig.3 Trilinear diagram on groundwater

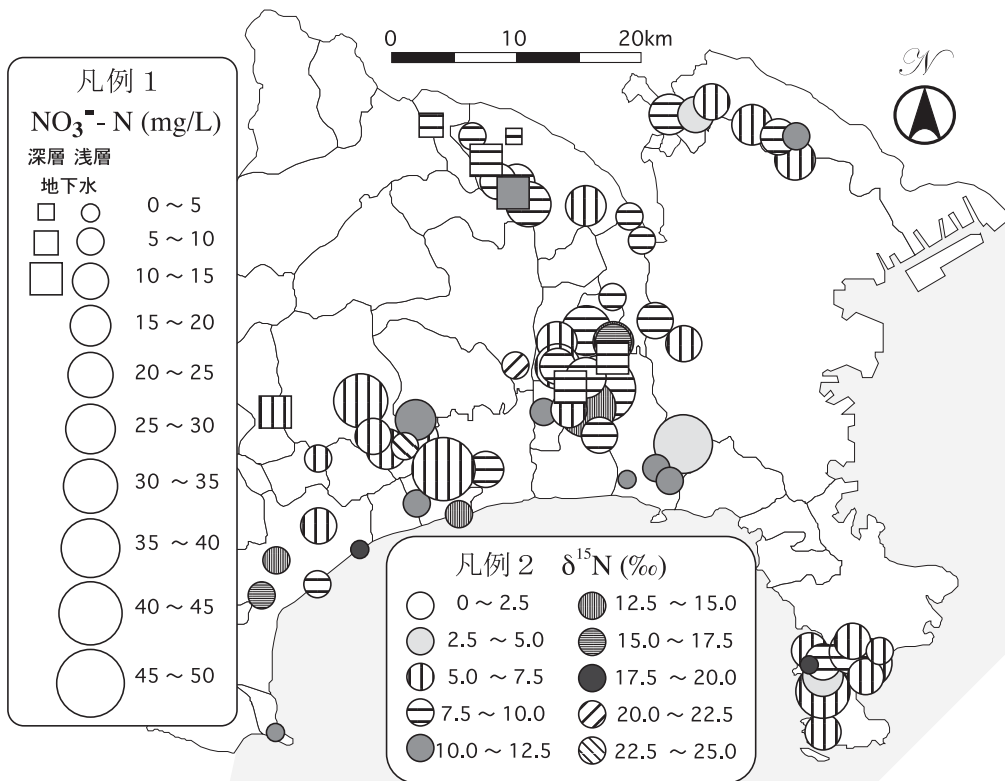


図4 硝酸性窒素濃度及び窒素安定同位体比分布
Fig.4 Distribution of concentration of nitrate nitrogen and rate of stable isotope of nitrogen

一方、窒素安定同位体比の各階級ごとの地点数は、7.5 ~ 10.0‰の地点が 24 地点、5.0 ~ 7.5‰が 23 地点、10.0 ~ 12.5‰が 9 地点であり、5.0 ~ 12.5‰の範囲の値を示す地点が、全体の約 81%を占めていた。また、深井戸における地下水中の窒素安定同位体比は 5.3 ~ 10.5‰であり、浅井戸における窒素安定同位体比の値の範囲内に分布していた。

地下水中の窒素安定同位体比は、生活排水や化学肥料など、個々の窒素供給源がもつ固有の範囲の同位体比を反映しているものと考えられる。一方で、供給された窒素は、水循環の過程において硝化や脱窒等の反応により変化し、窒素安定同位体の分別や濃縮による同位体比の変化が起きていることが考えられる。

今回の調査で得られた 3.5 ~ 22.5‰という窒素安定同位体比の値は、文献等による窒素供給源別の同位体比の範囲と比較した場合、化学肥料(-7.4 ~ 6.8‰)から畑地土壌(2 ~ 8‰)、下水処理水(8 ~ 15‰)、有機肥料(10‰以上)、家畜糞尿(10 ~ 22‰)までに至る、降水(-8 ~ 2‰)を除く人為的及び農業的起源の範囲に相当している。これは、今回の調査が、主に硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素濃度が高い地域を中心に調査を行った為、自然起源と考えられる降水が持つ窒素安定同位体比の影響が現れにくかったものと考えられる。

硝酸性窒素濃度と窒素安定同位体比の関係を図 6 に示した。図の右側には、窒素供給源別の同位体比の範囲を示した。また図中の □印は浅井戸における地下水を、●印は深井戸における地下水を、図中の数字は地点番号をそれぞれ示している。

図 6 によれば、本調査においては、硝酸性窒素濃度が低い地下水の中に、相対的に高い窒素安定同位体比を示す地点が分布している一方、硝酸性窒素濃度が 20 mg/L を超えるような、環境基準を大幅に超過するような地下水では、相対的に低い窒素安定同位体比を示すとともに、その分布にはばらつきが見られた。

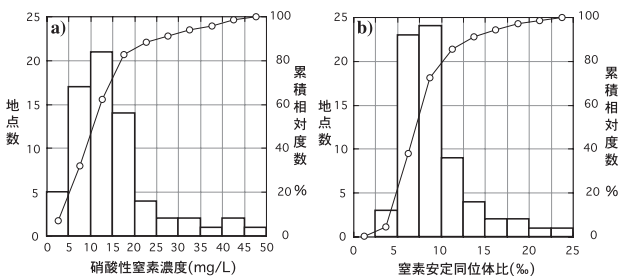


図 5 硝酸性窒素濃度 (a) 及び窒素安定同位体比 (b) のヒストグラム
Fig.5 Histogram on concentration of nitrate nitrogen (a) and rate of stable isotope of nitrogen(b)

図 6 において、窒素安定同位体比 6‰と硝酸性窒素濃度 20 mg/L に描かれた太線は、神奈川県大和市を対象地域として行われた、地下水中の硝酸性窒素と窒素安定同位体比の調査(三村ほか、1999)に報告されている、窒素起源についての分類である。

三村ほか(1999)によると、地下水を採水した地域の土地利用と水質組成などから、硝酸性窒素濃度が 20 mg/L、窒素安定同位体比が +6‰を境界として、汚染原因をそれぞれ

- し尿・生活排水系 : $\text{NO}_3^- - \text{N} < 20 \text{ mg/L}$, $^{15}\text{N} > 6\text{‰}$
 - 自然・無機肥料系 : $\text{NO}_3^- - \text{N} < 20 \text{ mg/L}$, $^{15}\text{N} < 6\text{‰}$
 - 家畜糞尿系 : $\text{NO}_3^- - \text{N} > 20 \text{ mg/L}$, $^{15}\text{N} > 6\text{‰}$
- と分類できると報告されている。

本調査で得られた地下水中の硝酸性窒素濃度と窒素安定同位体比との関係は、三村ほか(1999)と概ね同様の結果であった。

三村ほか(1999)の調査においては、代表的な土地利用ごとに調査地域を設定し、各地域ごとに 5 ~ 8 地点で行った地下水調査結果を比較することで、窒素起源についての考察がなされている。

これに対し、本調査では、調査対象地域が神奈川県全域と三村ほか(1999)に比べて広範囲であり、環境基準を超過した地点を中心に、土地利用や地域に関係なく、調査地点を選定した結果、地形や地質、水文条件や土地利用が地点ごとに大きく異なっているため、硝酸性窒素濃度と窒素安定同位体比の関係にばらつきが見られたものと考えられる。

そこで、各調査地点の土地利用と地下水の水質や窒素起源等との関係について考察を行うため、次章において各調査地点ごとに土地利用についての解析を行った。

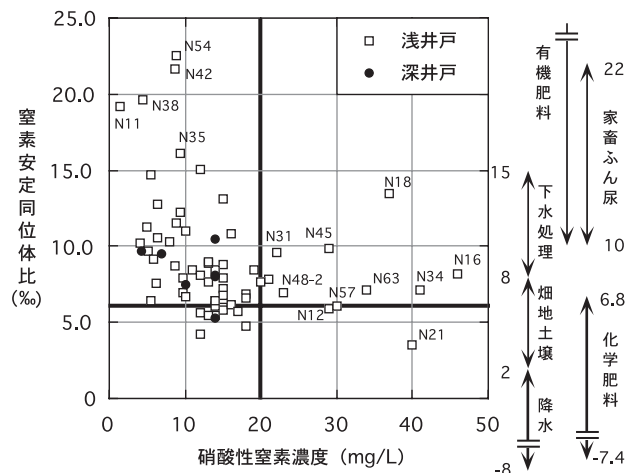


図 6 硝酸性窒素濃度と窒素安定同位体比との関係
Fig.6 Relationship between nitrate nitrogen and stable isotope of nitrogen

4. 土地利用状況解析

各地点における地下水中の硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の起源と土地利用との関係について考察するため、国土地理院発行の細密数値情報(10mメッシュ土地利用)首都圏1994年版を用いて、各採水地点の土地利用について解析を行った。このデータは、住宅利用動向調査をもとに作成された土地利用に関する数値情報であり、10mメッシュで空中写真から判読した土地利用情報を15種類の土地利用分類にコード化し、平面直角座標系(第IX系)のもと、3km×4kmを1ファイルとしたテキスト形式で、首都圏整備法に基づく既成市街地及び近郊整備地域を中心とする、首都圏の主要部8256km²について整備されている。なお、神奈川県内の範囲については、山北町、箱根町、真鶴町、湯河原町、清川村、津久井町、相模湖町及び藤野町を除く、19市10町の範囲が含まれており、本調査対象地点では、地点番号N60(真鶴町真鶴)1地点のみが範囲外であった。

地下水メッシュ調査は、標準地域メッシュ第3次地域区画(基準メッシュ)に1地点の割合で、調査地点を設定している。1基準メッシュにあたる緯度方向30°・経度方向45°の長さが、それぞれ約1kmであることから、各調査地点を中心とした101×101メッシュ(=1010m×1010m)の範囲を対象として、土地利用の解析を行った。

図7は、各調査地点を中心とした1.01×1.01km範囲の土地利用分類図である。なお、N60(真鶴町真鶴)の地点については、10mメッシュ土地利用データの対象範囲外であったため、神奈川県土地利用現況図(平成7年度都市計画基礎調査:神奈川県都市部都市政策課、1998)を用いた。

一般的に地下水に含まれる陽イオン成分は、土壌中における陽イオン交換反応や地質からの溶出等の影響により、水質が形成されている。これに対し、陰イオン成分のうち塩化物イオンや窒素化合物などは、地下水が涵養された場所における人間活動や農業活動など土地利用の影響を大きく受けていると考えられる。

一方、ある地点で涵養された地下水は、地下水流動系に従ってその位置と深さを変え、それとともに水質組成や濃度も徐々に変化していくことが知られている。さらに、通常ある地点で涵養された地下水は、一般的には他の地点で涵養された地下水と混じり合うことなく、ピストン流的に帯水層中を流動しているものと考えられるが、実際には、帯水層中において、地下水中の溶存成分濃度が拡散によって均質化していくことや、採水を行う井戸孔内においては、異なる深さからの地下水が孔内に取水・混合されること等により、採水された地下水の涵養域は、ある程度の広がりを持った範囲となることが予想される。

これらのことから、ある地点で採水された地下水の水質は、その地下水が涵養された場所における土地利用や、流動してきた経路における地質等の影響を反映するが、地下水の流動経路や涵養域の位置、影響を及ぼしている範囲については、地点ごとに異なっているものと推察される。

また、図7に示した土地利用分類図を見た場合、各調査地点における土地利用は、形や面積の異なる単一土地利用によって占められる区画が、モザイク状に配置されているものとみなすことができ、土地利用を集計する範囲が僅かに変わっただけでも、集計範囲に占める各土地利用の比率は大きく変化することが予想される。

そこで本調査では、ある不特定な範囲を代表する土地利用を決定する方法として、101×101メッシュ(1.01×1.01km)の範囲内で、採水地点を中心とした1×1、3×3、5×5、7×7、9×9、13×13、17×17、25×25、35×35、51×51、71×71、及び101×101メッシュの範囲ごとに、各土地利用分類の比率を算出し、各集計範囲ごとに最も高い比率を示した土地利用をその集計範囲を代表する土地利用と定義し、さらに1×1メッシュから101×101メッシュまで、計12ある各集計範囲を代表する土地利用の比較から、各地点で涵養する地下水の水質に影響を与えていると考えられる土地利用を決定した。

ここで、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素による環境基準を超過する地点の多くが、台地や丘陵部などの涵養域に見られたことから、本調査における地下水は全てその場所で涵養されたものと仮定した。

各採水地点を中心とした、1×1メッシュから101×101メッシュまでの12集計範囲における土地利用分類の一覧を表2に、各集計範囲ごとに算出された、主要土地利用分類数を図8にそれぞれ示した。なお、図8では横軸に集計範囲の面積を対数でとり、集計範囲のグリット数については、一般低層住宅地の折れ線グラフ上に記した。

表2から、67地点中11地点では、1×1メッシュから101×101メッシュまでの12の集計範囲全てにおいて、同一の土地利用(1:山林・荒地が1地点(N69)、3:畑・その他の農地が1地点(N18)、6:工業用地が2地点(N25、N26)、及び7:一般低層住宅地が7地点(N04、N22、N29、N41、N53、N67、N68))によって分類された。

しかし、他の56地点では、2~5種類の土地利用によって分類され、67地点全体では、集計範囲を変えることで、1地点あたり約2.3種類の土地利用によって分類された。

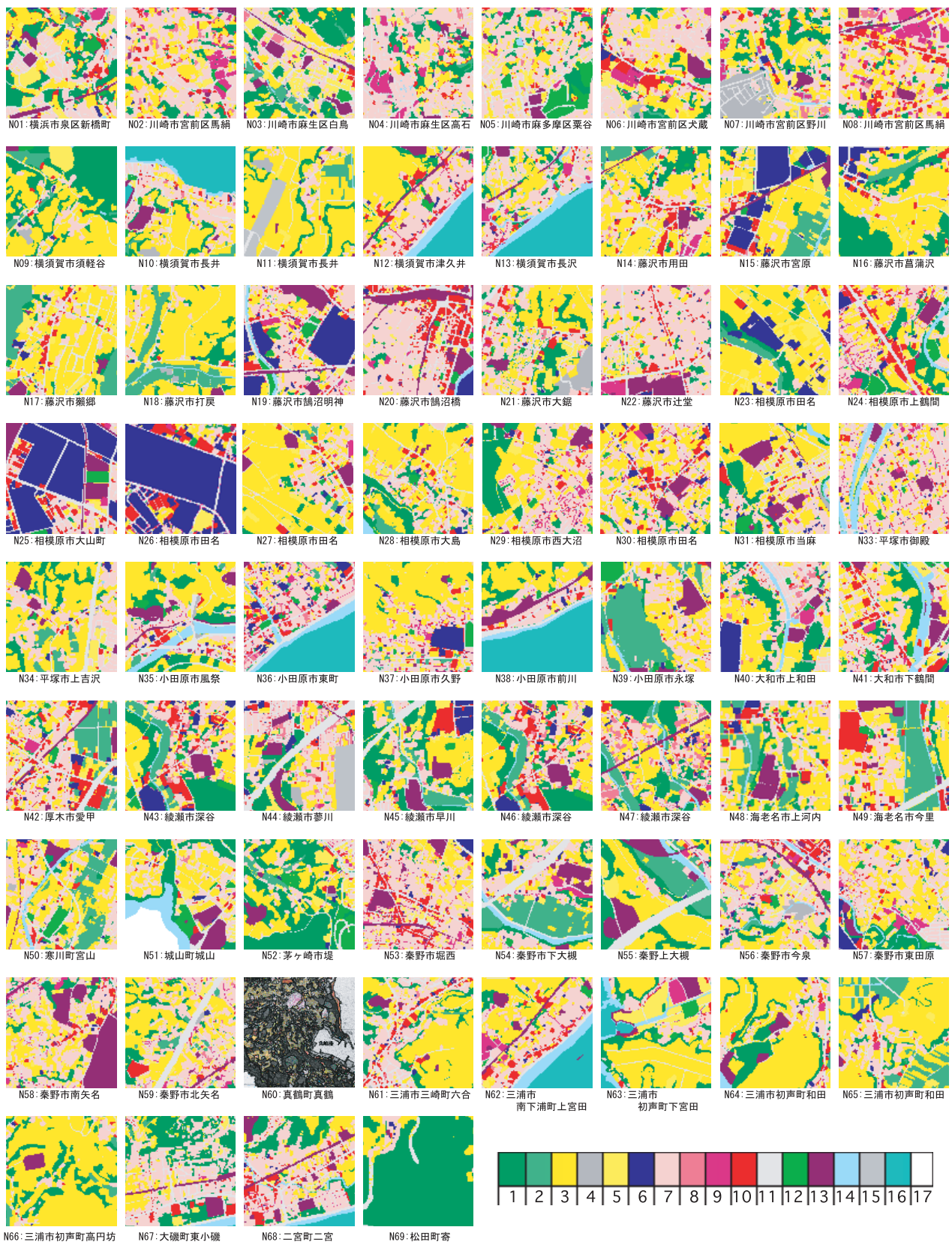


図7 各採水地点における土地利用分類図(1.01km × 1.01km 範囲)

1: 山林・荒地等、2: 田、3: 畑・その他の農地、4: 造成中地、5: 空き地、6: 工業用地、7: 一般低層住宅地、8: 密集低層住宅地、9: 中高層住宅地、10: 商業・業務用地、11: 道路用地、12: 公園・緑地等、13: その他の公共公益施設用地、14: 河川・湖沼等、15: その他、16: 海、17: 対象地域外

Fig.7 Land use classification map (1.01km × 1.01km)

表2 各調査地点における集計範囲ごとの土地利用分類結果
Table 2 Results of land use classification

集計範囲	N01	N02	N03	N04	N05	N06	N07	N08	N09	N10	N11	N12	N13	N14	N15	N16	N17	N18	N19	N20	N21	N22	N23	N24	N25	N26	N27	N28	N29	N30	N31	N33	N34	N35
101×101	7	7	1	7	7	7	7	7	3	16	3	3	16	3	3	3	3	3	7	7	3	7	3	7	6	6	3	3	7	3	3	7	3	3
71×71	7	7	5	7	7	7	3	7	3	3	3	7	7	3	3	3	3	3	7	7	3	7	3	3	6	6	3	3	7	3	3	7	3	3
51×51	7	7	5	7	7	7	3	7	1	3	3	7	7	3	6	3	3	3	7	7	3	7	6	3	6	6	3	3	7	7	3	7	3	3
35×35	7	7	7	7	7	7	3	7	3	3	3	7	7	7	3	3	3	3	7	7	7	7	6	3	6	6	7	3	7	7	5	7	3	7
25×25	7	7	5	7	7	7	1	7	3	3	3	7	7	7	3	3	3	3	7	7	7	7	6	10	6	6	3	7	7	10	5	7	3	7
17×17	7	3	5	7	7	3	1	3	3	3	3	7	7	7	3	3	3	3	7	7	7	7	6	10	6	6	7	7	10	5	7	7	7	
13×13	7	3	5	7	3,7	3	1	3	3	3	3	7	7	10	3	3	3	3	7	7	7	7	6	10	6	6	7	12	7	10	11	7	7	
9×9	7	3	7	7	3	3	1	3	3	1	1	7	7	10	3	7	3	3	10	7	7	7	6	10	6	6	7	12	7	10	10	13	7	7
7×7	7	3,8	7	7	3	3	7	3	3	1	1	7	7	10	3	7	3	3	10	7	7,11	7	6	10	6	6	7	12	7	10	10	13	7	7
5×5	7	8	7	7	3	3,7	3	1	1	1	7	7	10	3	7	7	3	10	7	3	7	6	10	6	6	7	12	7	10	10,11	13	7	7	
3×3	11	5	7	7	3	3	3	7	1	1	1	7	7	10	3	7	7	3	10	11	3	7	6	6	6	6	7	12	7	10	11	13	7	7
1×1	11	5	7	7	10	3	3	7	1	1	1	7	7	10	3	7	7	3	10	11	3	7	6	6	6	6	7	12	7	10	5	13	7	7
土地利用	7	7	7	7	7	3	3	7	3	3	3	7	7	10	3	3	3	3	7	7	3	7	6	10	6	6	7	12	7	10	3	7	7	7
備考			※								※	※		※			※		※	7	7		※	6	10	※	※		※		※※			

集計範囲	N36	N37	N38	N39	N40	N41	N42	N43	N44	N45	N46	N47	N48	N49	N50	N51	N52	N53	N54	N55	N56	N57	N58	N59	N60	N61	N62	N63	N64	N65	N66	N67	N68	N69
101×101	16	3	16	2	3	7	7	1	7	1	3	1	3	2	3	3	1	7	2	3	7	7	7	7		3	7	3	3	3	3	7	7	1
71×71	7	3	16	2	3	7	7	1	7	3	7	3	3	2	3	3	1	7	2	3	7	7	7	3		3	7	3	3	3	3	7	7	1
51×51	7	3	16	2	3	7	7	7	7	3	7	3	2	2	3	3	1	7	2	3	7	3	7	7		3	7	3	3	3	3	7	7	1
35×35	7	3	7	3	3	7	7	7	11	7	7	3	2	7	3	3	1	7	2	3	7	3	7	7		3	7	3	3	3	3	7	7	1
25×25	7	3	7	3	1	7	7	7	7	1	7	3	2	7	3	5	1	7	7	3	5	3	7	11		3	7	7	3	3	3	7	7	1
17×17	7	7	7	3	1	7	7	7	11	7	7	3	7	3	3	5	7	7	7	3	5	3	7	11		7	7	7	13	3	1	7	7	1
13×13	7	7	7	3	1	7	7	7	3	7	1	3	7	3	3	5	7	7	7	7	5	3	7	11		7	7	7	13	7	1	7	7	1
9×9	7	7	7	3	1	7	7	12	3	7	7	3	3	3	3	5	7	7	7	7	5	3	3	7		7	7	1	13	7	1	7	7	1
7×7	7	7	7	3	1	7	7	12	3	7	10	3	3	3	7	10	7	7	7	7	7	3	3	7		7	3	1	13	7	1	7	7	1
5×5	7	7	7	3	1	7	7	12	3	7	10	3	3	3	7	10	7	7	7	7	7	3	3	7		7	3	1	13	7	1	7	7	1
3×3	7	7	7	13	1	7	7	12	3	2	10	3	7	3	11	10	7	7	7,9	7	5	3	7	7		11	3	1	11	7	1	7	7	1
1×1	7	7	7	13	1	7	11	12	3	2	10	3	7	3	11	10	7	7	11	7	5	3	7	7		11	3	1	11	3	1	7	7	1
土地利用	7	7	7	3	1	7	7	7	3	7	7	3	3	3	3	3	7	7	7	3	7	3	7	7	(7)	3	7	1	3	3	1	7	7	3
備考	※				※	※					※		3	3	3	3		※		7	7		3	7	7						※	※	※	※

土地利用コード

- 1：山林・荒地等、2：田、3：畑・その他の農地、4：造成中地、5：空き地、6：工業用地、7：一般低層住宅地、8：密集低層住宅地、9：中高層住宅地、10：商業・業務用地
- 11：道路用地、12：公園・緑地等、13：その他の公共公益施設用地、14：河川・湖沼等、15：その他、16：海、17：対象地域外

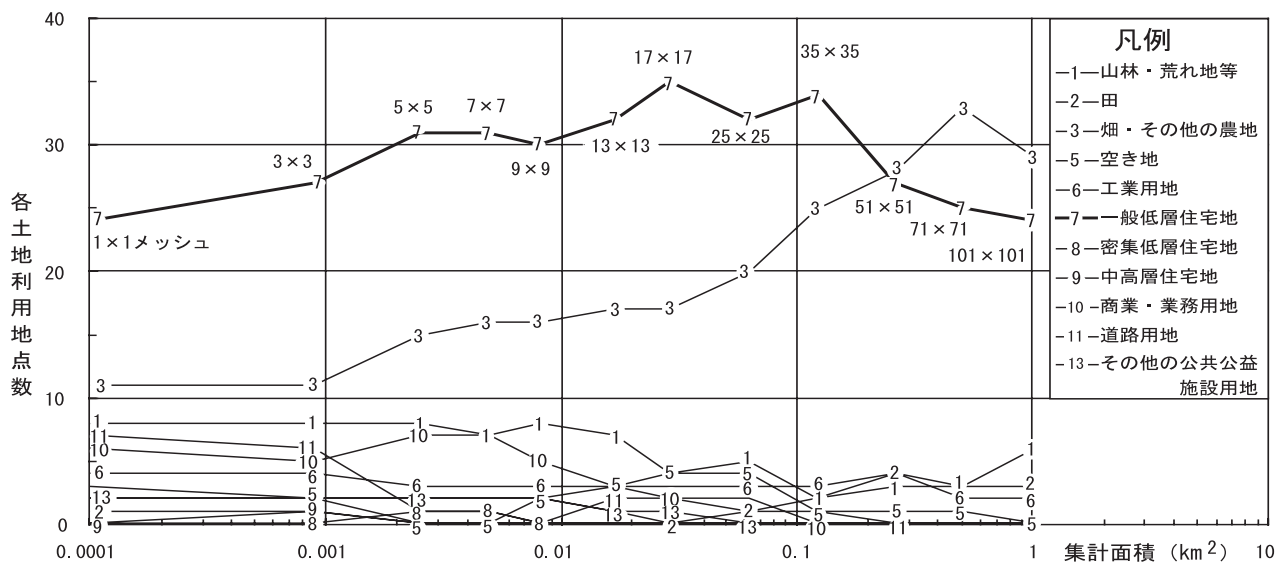


図8 各集計範囲別土地利用分類数
Fig.8 Number of land use classifications

また、図8より、一般低層住宅地に分類された地点は、集計範囲の変化に関係なく全体の約半分を占めていることが明らかとなった。一方、2番目に多い土地利用は、畑・その他の農地に分類された地点であり、全体の約1/4～1/2程度を占めていたが、一般低層住宅地に分類された地点数の変化とは異なり、集計面積が大きくなるにしたがって、畑・その他の農地に分類される地点数が増加し、面積が0.25km²(51×51メッシュ)以上の範囲では、一般低層住宅地より多くなる傾向が認められた。また、一

般低層住宅地及び畑・その他の農地以外の土地利用については、集計範囲が大きくなるほど地点数が減少し、上位2種類の土地利用に集約される傾向が認められた。

これらの結果より、各調査地点を代表する土地利用として、12の集計範囲で最も多く分類された土地利用をその地点の土地利用とした。また、最も多く分類された土地利用が複数ある場合には、より広範囲において分類された土地利用をその地点を代表する土地利用とした。

上記の方法によって分類された土地利用を表2の土地

利用の行に示した。また、備考欄において、12の集計範囲中、11範囲以上で同一の土地利用に分類されている16地点を印、調査時における現地観察から、畑・その他の農地(畜産(N31)及び茶畑(N69))に該当すると判断した2地点を印で示した。これら18地点は、土地利用状況解析や現地観察の結果から、それぞれに分類された土地利用の、典型的な地点であるとした。

一方、対象地域外であったN60(真鶴町真鶴)における土地利用は、図7・N60に示した図より、一般低層住宅地に該当すると判読し、かっこ書きで示した。

分類された土地利用は、山林・荒地等が30地点、畑・その他の農地が235地点、工業用地が32地点、一般低層住宅地が34(11)地点、商業・業務用地が30地点、公園・緑地等が10地点の計68(18)地点となった。なお、地点数の後ろの数字は、印もしくは、印がついている地点数を示している。また、畑・その他の農地に分類されたN48は、隣接する2箇所の井戸(N48-1、N48-2)から採水しているため、全試料数は6のうち、典型的な土地利用を示す地点は変わらずに18試料となっている。

各調査地点における土地利用を地域ごとに見ると、県東部の多摩丘陵や相模原台地の南側、沿岸部の市町における調査地点においては、多くが一般低層住宅地に分類される一方、秦野盆地や三浦半島の宮田台地では、畑・その他の農地に分類される地点が多く見られた。また、相模原台地の北側においては、一般低層住宅地に混じって工業用地や商業・業務用地と分類された調査地点が見られるなど、他の地域とは異なる傾向であることが明らかとなった。

5. 水質解析結果

硝酸性窒素による地下水汚染への対策方法や各種の調査方法をまとめた、環境省水環境部地下水・地盤環境室監修、公害研究対策センター発行の「硝酸性窒素による地下水汚染対策の手引(2002)」では、窒素安定同位体比から窒素供給源を推定する調査方法(窒素安定同位体比法)について、説明及び事例の紹介がなされている。その中で、土壌環境中における様々な反応や混合により、地下水中の窒素安定同位体比は変動することがあるため、地表の土地利用状況や土壌特性、地下水の流向、その他の成分の水質分析結果などを十分に考慮する必要があると述べられている。

今回の調査で測定された地下水中の窒素安定同位体比の値は3.5～22.5‰であり、窒素供給源として、化学肥料(-7.4～6.8‰)、畑土壌(2～8‰)、下水処理水(8～15‰)、有機肥料(10‰以上)、家畜糞尿(10～22‰)等

が推察された。しかし各供給源の窒素が持つ同位体比の値には一部に重複する部分があり、その部分については、同位体比のみでは窒素供給源を推定することが出来ないことや、窒素循環過程における同位体比の変化についても考慮する必要があるなど、他の調査結果とあわせて解析を行う必要があると考えられる。

そこで、本章では現地調査項目、水質調査項目及び土地利用状況解析結果を用いて、土地利用ごとの水質や同位体比の特徴について解析を行った。

5.1. 塩化物イオン濃度と硝酸性窒素濃度、窒素安定同位体比との関係について

一般的に、生活排水等の影響を受けると、塩化物イオン濃度や窒素化合物濃度が高くなることが知られている(例えば、半谷高久(1960)など)。そこで、土地利用ごとの地下水中の塩化物イオン濃度と硝酸性窒素濃度の関係を図9に示した。図9bは、全地点をプロットした図9aから、典型的な土地利用と分類とされた18地点のみを抽出した図である。

図9から、本調査における調査地点は、塩化物イオン濃度及び硝酸性窒素濃度それぞれ20～25mg/L付近を境界に、塩化物イオン濃度及び硝酸性窒素濃度がどちらも高い範囲に分布する地点(N16、N34、N21、N18、N63、N57、N45、N12)、塩化物イオン濃度は20～2mg/Lを超えるが、硝酸性窒素は超えない範囲に分布する地点(N62、N13、N10、N11、N65、N61、N54、N66等)及びどちらも濃度が低い範囲に分布する地点の、3つの領域に分類することが出来た。

図中のそれぞれの領域における土地利用には、明瞭な違いは認められず、地点数の多い一般低層住宅地及び畑・その他の農地については3つの領域全てにプロットされていた。

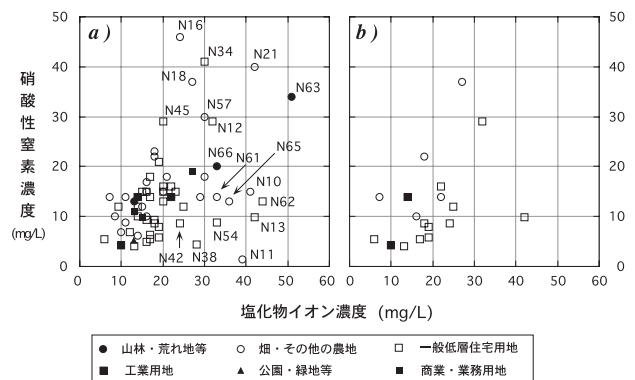


図9 地下水中の塩化物イオン濃度と硝酸性窒素濃度との関係

Fig.9 Relationship between concentrations of chloride ion and nitrate nitrogen in groundwater

また、各領域にプロットされた地点の地域分布には特徴が見られた。図 9a で右上の範囲にプロットされた地点は、相模原台地の南側や秦野盆地周辺に多く見られ、図中の右下の領域には、三浦半島の宮田台地周辺の地点がプロットされていた。

一方、図中左上の硝酸性窒素濃度は高いが、塩化物イオン濃度が低い領域にはプロットされた地点がなかった。その結果、全体としては塩化物イオン濃度と硝酸性窒素濃度との間に右上がりの傾向が認められた。その関係は典型的な土地利用と分類された地点において、ばらつきが小さくなった(図 9b)が、土地利用の違いによる差は認められなかった。

次に、地下水中の塩化物イオン濃度と窒素安定同位体比との関係を図 10 に示した。図中の凡例及び図 10a と図 10b の関係は、図 9 と同じである。

この図から、塩化物イオン濃度と窒素安定同位体比との間には、図 9 で見られた塩化物イオン濃度 20 ~ 25 mg/L 付近における境界の他に、窒素安定同位体比 15‰ 付近を境界として、地下水の分布が 3 つのグループに分けられることが明らかとなった。

このうち、窒素同位体比が 15‰ 以下で塩化物イオン濃度が 20 ~ 2 mg/L 以上を示す図 10a 中の右下の領域には、図 9a 中において、同じく右下の領域に分布していた、三浦半島宮田台地における調査地点がプロットされた。

一方、図 9a 中において右上の領域にプロットされた相模原台地の南側や秦野盆地周辺などにおける地点は、図 10a 中においては、最もプロットの多い左下の範囲及び右下の範囲にプロットされ、塩化物イオン濃度と窒素安定同位体比との間には、特に他の地点と異なるような関係は認められなかった。

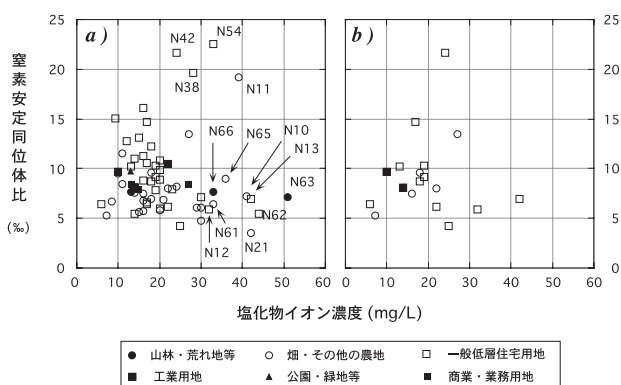


図 10 地下水中の塩化物イオン濃度と窒素安定同位体比との関係
Fig.10 Relationship between concentrations of chloride ion and stable isotope of nitrogen in groundwater

また、図 10 a 中において右上の領域にプロットされた 4 地点の分布に地域的な特徴は見られなかった。これらの 4 地点では、硝酸性窒素濃度と窒素安定同位体比の分布を示した図 4 や図 6 から、硝酸性窒素濃度が低いことが明らかにされており、図 9 a においては、右下の領域の中の一つ下にプロットされた。この 4 地点は、図 9 全体に見受けられた、塩化物イオン濃度に比例して硝酸性窒素濃度が上昇する傾向が見られないことから、他の地点とは異なる窒素汚染機構によって高い窒素安定同位体比を示していることが推察された。

なお、典型的な土地利用と分類された地点のみによる図 10 b においては、土地利用の違いによる分布の違いや、傾向等は認められなかった。

5.2. 硝酸性窒素濃度と硫酸イオン濃度、窒素安定同位体比との関係について

地下水中の硝酸性窒素起源の 1 つとして、畑地等へ散布されている化学肥料が挙げられる。多種多様な化学肥料のうち、窒素肥料として広く一般的に使われているものに、硫酸(硫酸アンモニウム)がある。硫酸の陰イオンの主成分は硫酸イオンであるため、窒素肥料の影響を受けている地下水では、硫酸イオン濃度と硝酸性窒素濃度との間に高い相関があると考えられている(例えば、環境省水環境部地下水・地盤環境室監修、2002 など)。そこでここでは、硝酸性窒素濃度と硫酸イオン濃度との関係について検討を行った。硝酸性窒素濃度と硫酸イオン濃度との関係を図 11 に示した。図中の凡例及び図 11 a と図 11 b の関係は、図 9 と同じである。

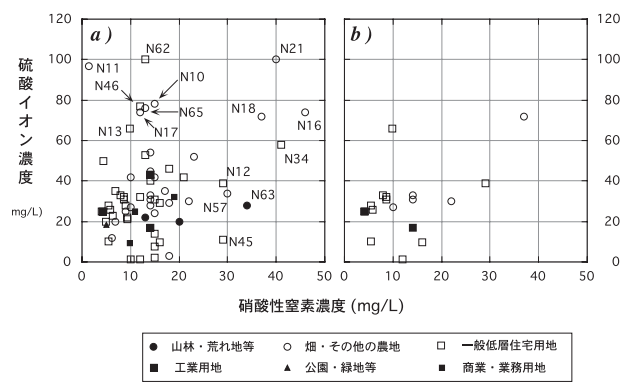


図 11 地下水中の硝酸性窒素濃度と硫酸イオン濃度との関係
Fig.11 Relationship between concentrations of nitrate nitrogen and sulfuric ion in groundwater

全調査地点をプロットした図 11 aより、本調査地点の硝酸性窒素濃度と硫酸イオン濃度との関係は、硝酸性窒素濃度 20 ~ 25 mg / L 付近、及び硝酸イオン濃度 60 mg / L 付近を境界として、大きく 4 つに分けられることが明らかとなった。一方、典型的な土地利用と分類された地点のみによる図 11 bにおいては、硝酸性窒素濃度が上昇すると硫酸イオン濃度も上昇する、右上がりの関係が見られた。

また、土地利用ごとに見た場合、畑・その他の農地に分類された地点では、地点数が少ないこともあるが、高い正の相関関係が認められた。一方、一般低層住宅地に分類された地点では、ばらつきが大きく、右上がりの傾向は見られなかった。

図 11 a中の右上にプロットされた、硝酸性窒素濃度と硫酸イオン濃度がともに高い値を示した地点(N 16, N 18, N 21, N 34)は、相模原台地の南側や秦野盆地周辺など、全体的に硝酸性窒素濃度が高い地域の中に分布し、4 地点中 3 地点の土地利用が畑・その他の農地に分類されていた。これらのことから、硝酸性窒素濃度と硫酸イオン濃度がともに高い値を示す場合、硫酸などの化学肥料による窒素起源である可能性が高いことが推察された。

また、図 11 a中の左上の、硝酸性窒素濃度が低く、硫酸イオン濃度が高い領域には、三浦半島宮田台地における調査地点の多くがプロットされた。この地域における調査地点の地下水の水質は、5.1.章で検討した塩化物イオンと硝酸性窒素濃度、並びに窒素安定同位体比との関係においても、他の地点と異なる範囲に分布していることが明らかにされているが、硝酸性窒素濃度と硫酸イオン濃度との関係についても、他の多くの地点とは異なる領域に分布していることが明らかとなった。

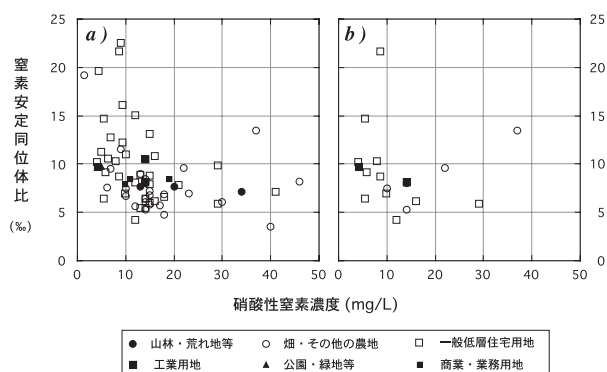


図 12 地下水中の硝酸性窒素濃度と窒素安定同位体比との関係
Fig.12 Relationship between concentrations of nitrate nitrogen and stable isotope of nitrogen in groundwater

一方、硝酸性窒素濃度が高く硫酸イオン濃度が低い図 11 a中の右下の領域には、三浦半島宮田台地に位置する 2 地点(N 12, N 63)と、相模原台地の南側(N 45)及び秦野盆地(N 57)の計 4 地点がプロットされた。そして、硝酸性窒素濃度と硫酸イオン濃度がともに相対的に低い領域には、その他の多くの地点がプロットされた。

図 12 に、図 6 と同じ硝酸性窒素濃度と窒素安定同位体比との関係を、各土地利用ごとに示した。図 12 aにおいて、硝酸性窒素濃度については、図 9 a及び図 11 aで示されたように 20 ~ 25 mg / L、窒素同位体比については、図 10 aで示されたように 15‰付近をそれぞれ境界とした 4 つの範囲のうち、硝酸性窒素濃度及び窒素同位体比の両方が高い右上を除いた 3 つの領域に、本調査地点はプロットされていた。

硝酸性窒素濃度が、20 ~ 25 mg / L よりも高い値を持つ地点は、図 11 aにおいては、硫酸イオンが高いグループと低いグループに分けられたが、図 12 では、どちらも低い窒素安定同位体比を持つ領域にプロットされた。また、図 11 aにおいて、左上にプロットされ三浦半島宮田台地に分布していた地点については、1 地点(N 11)を除き、図 12 左下の多くの地点がある領域にプロットされていた。

5.3. 主要溶存成分の水質組成と土地利用との関係について

地下水中の主要溶存成分の水質組成については、3 章においてパターンダイヤグラム及びトリリニヤダイヤグラムによって検討を行った。特にトリリニヤダイヤグラムの一部である菱形のキーダイヤグラムにおける水質区分では、1 地点(N 60)を除いた全ての地点が、人為的汚染の影響が強いといわれている、領域 V及びそれに隣接する領域Ⅳの範囲にプロットされることが明らかとなった。そこで、土地利用ごとの水質区分についてキーダイヤグラムでの検討を行った。

図 13 は、各採水地点の土地利用について、畑・その他の農地、一般低層住宅地、及びその他の 3 種類に再分類し、キーダイヤグラムの領域 V及びそれに隣接する領域Ⅳの範囲($Ca^{2+} + Mg^{2+} / Total\ Cation > 50\%$, ($Cl^{-} + SO_4^{2-} + NO_3^{-} / Total\ Anion > 50\%$)を描いた図である。なお、図 13において、それぞれの凡例にハッチをかけたプロットは、典型的な土地利用と判定された地点を表している。

領域Ⅲ及びⅣの範囲内にある全ての地点をプロットした図 13a においては、土地利用と水質組成との間に明瞭な関係は認められなかった。しかし、典型的な土地利用と分類された地点のみをプロットした図 13b では、畑・その他に分類された地点が、2 価の陽イオン($Ca^{2+} + Mg^{2+}$)の比率

が最も高いAで示した範囲に集中していた。一方、一般低層住宅用地に分類された地点は、畑・その他の農地に比べて、2価の陽イオンの比率が低い右下のBからCで示した広い範囲に分布していた。

畑地などで使用される化学肥料には、窒素肥料の他に石灰・苦土肥料、リン酸肥料などがあり、これらの中には、カルシウムやマグネシウムなどが含まれている。このことから、化学肥料の影響を強く受ける地域の地下水は、キーダイアグラム上において、2価の陽イオンが高い比率を示す範囲にプロットされ、土地利用が一般低層住宅地に分類され、生活排水起源の窒素汚染が推察される地下水とは、異なる分布を示すことが推察された。

6. 考察

5.1. 章及び5.2. 章では、地下水中の塩化物イオン濃度、硫酸イオン濃度、硝酸性窒素濃度及び窒素安定同位体比の関係から、特徴のある地域、土地利用、水質成分や溶存濃度について解析を行った。その結果、地域的には三浦半島宮田台地周辺地域や、相模原台地の南側及び秦野盆地周辺の地域において、水質的に他の地域と異なる傾向があることが明らかとなった。また、土地利用については、主として田や畑・その他の農地などの土地利用において、硝酸性窒素濃度と硫酸イオン濃度との間に、正の相関があることが明らかとなった。さらに水質成分及び溶存濃度については、幾つの特徴ある水質成分や溶

存濃度が示され、硫酸イオン濃度が高い値を示すグループ及び窒素安定同位体比が高いグループが、他の地点と比較したときに特異な値を示していることが認められた。なお、溶存濃度によるグループ分けにおいて設定した境界濃度は、調査を行った地域内における相対的な値であるものと考えられ、他の調査地点における結果と比較する場合には、十分な注意が必要だと考えられる。

一方、5.3. 章では、キーダイアグラムと土地利用分類の結果より、主要溶存成分のうち、化学肥料等の影響を受けていると考えられる2価の陽イオン成分($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)の比率について着目した考察を行った。その結果、典型的な土地利用と判断された地点をプロットしたキーダイアグラム上において、化学肥料の影響を強く受ける畑・その他の農地に分類される地域の地下水と、生活排水起源の窒素汚染が推察される一般低層住宅地に分類される地域の地下水が、異なる範囲に分布することが明らかとなった。

硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素によって汚染された地下水は、多岐にわたる発生源の影響を複合的に受けているため、汚染原因や汚染機構の特定が困難な場合が多く、効果的な対策を行うことが難しい状況となっている。本調査結果においても、5章の水質解析によって、幾つの特徴的な地域や、特異な水質組成を示す地点の存在が明らかにされたが、その他の多くの地点は、各種の特徴を併せ持つような、中間的な水質組成を示していた。

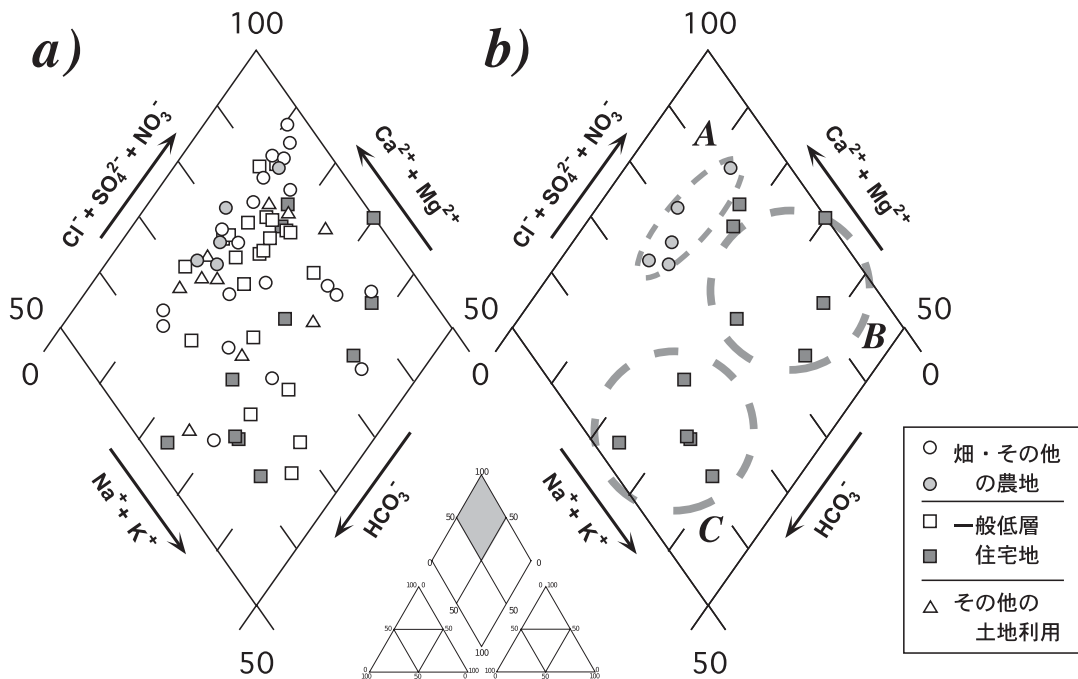


図 13 地下水のキーダイアグラム (ハッチがけの印は典型的な土地利用の地点を示す)
Fig.13 Trilinear diagram on groundwater

このように、複数の汚染源の寄与を受けているような地下水では、窒素供給源の種類によって特徴的な値を示す窒素安定同位体比についても、混合等によって中間的な値へと変化していることが予想され、地下水中の窒素安定同位体比と各供給源が持つ同位体比を対応させる汚染起源の推定方法は、複合系の汚染の場合には適用しにくいことが考えられる。

しかし、反対に、エンドメンバーである各汚染原因が示す水質組成の特徴を明らかにすることができれば、各エンドメンバーからの混合として、複合的な地下水汚染機構を明らかにすることが出来るものと考えられる。

そこで、本章では、特徴的な地域及び水質組成を示した三浦半島宮田台地における調査地点、硫酸イオンが高い値を示した地点及び窒素安定同位体比が高い地点について、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素による地下水汚染起源とその汚染機構について考察を行った。

6.1. 三浦半島宮田台地地域における地下水調査地点中の窒素起源についての考察

5章の解析により、三浦半島宮田台地における調査地点の地下水(N09~N13, N61~N66)は、他の調査地点とは異なる、相対的に高い塩化物イオン濃度と低い硝酸性窒素濃度の組み合わせの水質組成を示すことが明らかとなった。そこでこれらの地点の地下水を、図13で示したキーダイヤグラム上と、図12で示した硝酸性窒素濃度と窒素安定同位体比との関係で示したのが図14と図15である。

また、5.3.章で示された、畑・その他の農地における地下水が示した領域(A)と、一般低層住宅地における地下水が示した領域(B、C)を図14に記した。

図14のキーダイヤグラムにおけるプロットから、この地域における地下水のうちの多くは、領域Bから領域Aの近くにかけて分布することが明らかとなった。前章から、領域Aは化学肥料起源、領域Bは生活排水起源の水質を示すことが示されていることや、窒素安定同位体比が化学肥料から畑地土壌及び下水処理水の範囲にあることなどから、これらの地点では、化学肥料と生活排水の両方の影響を受けている、複合起源であることが推察された。

また、一般的に地下水の水質は、滞留時間が長くなるにつれ、硫酸イオンの還元による減少とそれに代わる重炭酸イオンの増加、陽イオン交換反応による2価の陽イオンの一価の陽イオンへの置換により、キーダイヤグラム上の領域III(V)から、領域I、領域II(V)へと進化していくと言われている(例えば、地下水ハンドブック編集委員会編(1980)など)。

本地域におけるN11の地点における地下水は、AやBの範囲の水と比べて、水質が進化している傾向のCの領域に分布しており、硝酸性窒素濃度が低く窒素安定同位体比が高い傾向を示していた。これらのことから、N11地点では、本地域の地下水が、還元環境下における脱窒作用を受け、水質と窒素安定同位体比が変化したものと推察された。

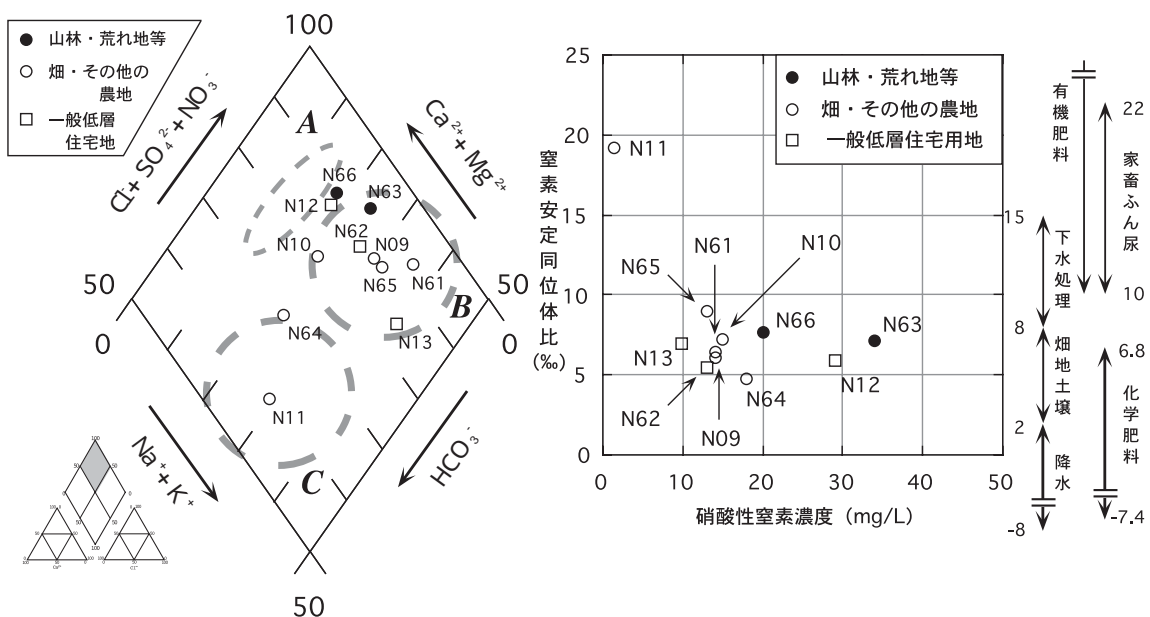


図14(左図) 三浦半島における調査地点地下水のキーダイヤグラム
Fig.14(Left) Trilinear diagram on investigated point groundwater in Miura Peninsula

図15(右図) 三浦半島における調査地点地下水中の硝酸性窒素濃度と窒素安定同位体比との関係
Fig.15(Right) Relationship between concentrations of nitrate nitrogen and stable isotope of nitrogen in groundwater in Miura Peninsula

6.2. 硫酸イオン濃度が高い地下水の窒素起源及び水質変化についての考察

5.2. 章の解析より、硝酸性窒素濃度と硫酸イオン濃度との間には、土地利用によって異なる傾向があることが明らかにされた。そこで、硫酸イオン濃度が約 60 mg/L 以上の相対的に高い濃度を示す地点の地下水(N 10、N 11、N 13、N 16、N 17、N 18、N 21、N 34、N 46、N 62、N 65)について、キーダイヤグラム(図 16)と、硝酸性窒素濃度と窒素安定同位体比との関係(図 17)から、それぞれの窒素起源について考察を行った。

その結果、図 16 と図 17 より、図 16 のキーダイヤグラム上でAの化学肥料起源と推察される領域に分布する地下水(N 16、N 17、N 18、N 34、N 46)は、図 17 では、右下の硝酸性窒素濃度が高く、窒素安定同位体比が低い領域に、Bの生活排水起源と推察される領域に分布する地下水(N 10、N 13、N 62、N 65)は、図 18 の左下の硝酸性窒素濃度が低く、窒素安定同位体比が低い領域にそれぞれ分布していた。

これらの2つの領域に分類された地点の地下水は、ほぼ陽イオン軸に沿って、平行に領域Aと領域Bの間に分布していることから、この直線の両端に化学肥料起源と生活排水起源のエンドメンバーがあり、この2つの窒素起源の混合により、各地点の地下水の水質が形成されている汚染機構があることが推察された。

また、図 17 で左上の硝酸性窒素濃度が低く、窒素安定同位体比が高い領域に分布する地点(N 11)は、図 16 のキーダイヤグラム上のCの領域に分布することから、6.1. 章で考察したように、脱窒作用による水質変化によるものと推察された。

6.3. 窒素安定同位体比が高い地下水の窒素起源及び水質変化についての考察

6.1. 章において、キーダイヤグラム上のCの領域に分布する地下水は、還元環境下による水質進化過程において、脱窒作用により、硝酸性窒素濃度の低下と窒素安定同位体比の上昇が起きているとの考察がなされた。

そこで、窒素安定同位体比が概ね 15‰以上の高い値を示す地点の地下水(N 11、N 35、N 38、N 42、N 46、N 5、N 67)について、キーダイヤグラム(図 18)と、硝酸性窒素濃度と窒素安定同位体比との関係(図 19)から検討を行った。なお、参考として、図 19 において窒素安定同位体比が 15‰以下の地点について、淡色(凡例については図 9 を参照)で表示した。

その結果、7 地点中 5 地点(N 11、N 38、N 42、N 54、N 67)ではキーダイヤグラム上のCの領域にプロットされ、還元環境下における水質進化の影響を反映した水質組成であることから、硝酸性窒素濃度が低く、窒素安定同位体比が高い地点の地下水は、脱窒作用の影響を受けて、窒素供給時よりも、硝酸性窒素濃度が低下している可能

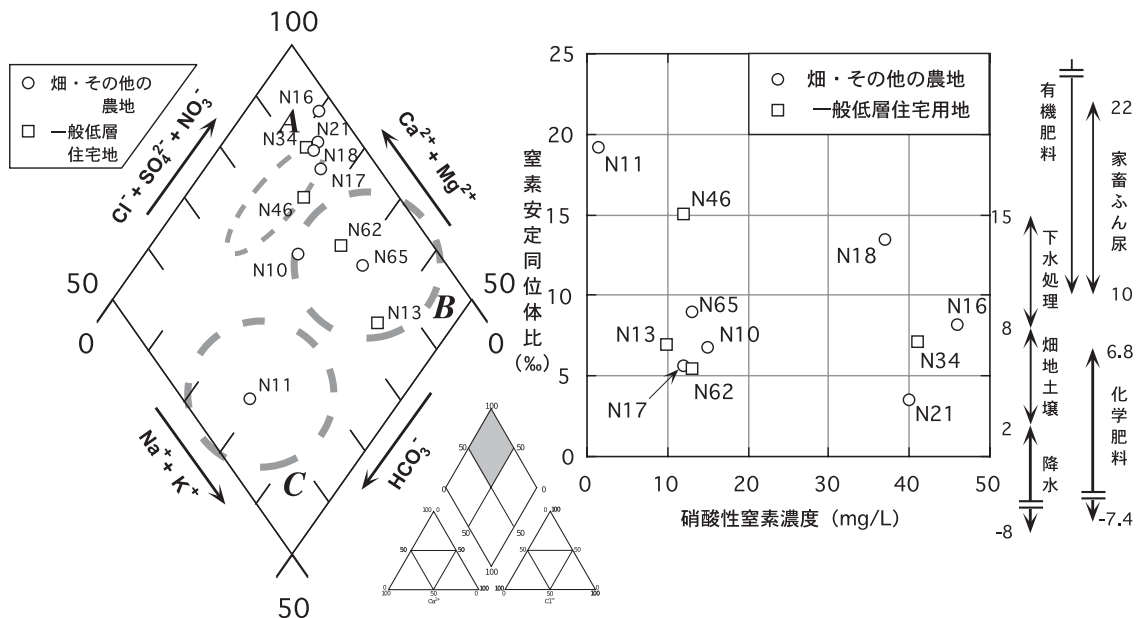


図 16(左図) 硝酸イオン濃度が高い地点の地下水のキーダイヤグラム
Fig.16(Left) Trilinear diagram on high nitric acid ion concentration points

図 17(右図) 硝酸イオン濃度が高い地点の地下水中の硝酸性窒素濃度と窒素安定同位体比との関係
Fig.17(Right) Relationship between concentrations of nitrate nitrogen and stable isotope of nitrogen of high nitric acid ion concentration points

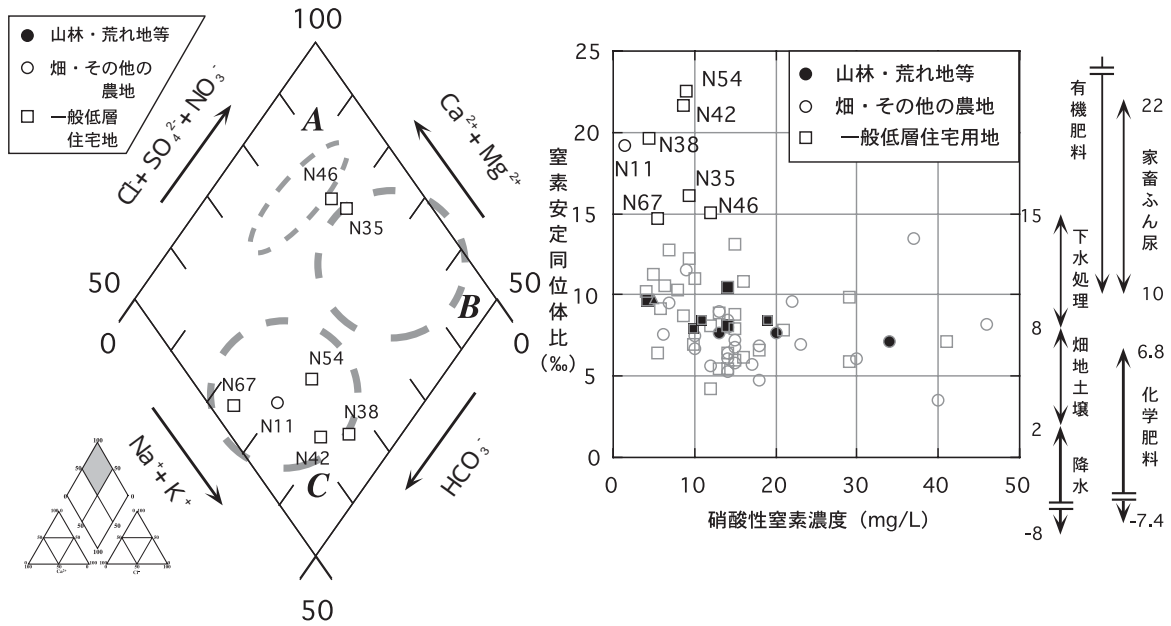


図 18(左図) 窒素安定同位体比が高い地点の地下水のキーダイアグラム
 Fig.18(Left) Trilinear diagram on high stable isotope of nitrogen points

図 19(右図) 窒素安定同位体比が高い地点の地下水中の硝酸性窒素濃度と窒素安定同位体比との関係 (淡色の凡例は窒素安定同位体比が 15‰以下の地点を示す)

Fig.19(Right) Relationship between concentrations of nitrate nitrogen and stable isotope of nitrogen of high stable isotope of nitrogen points

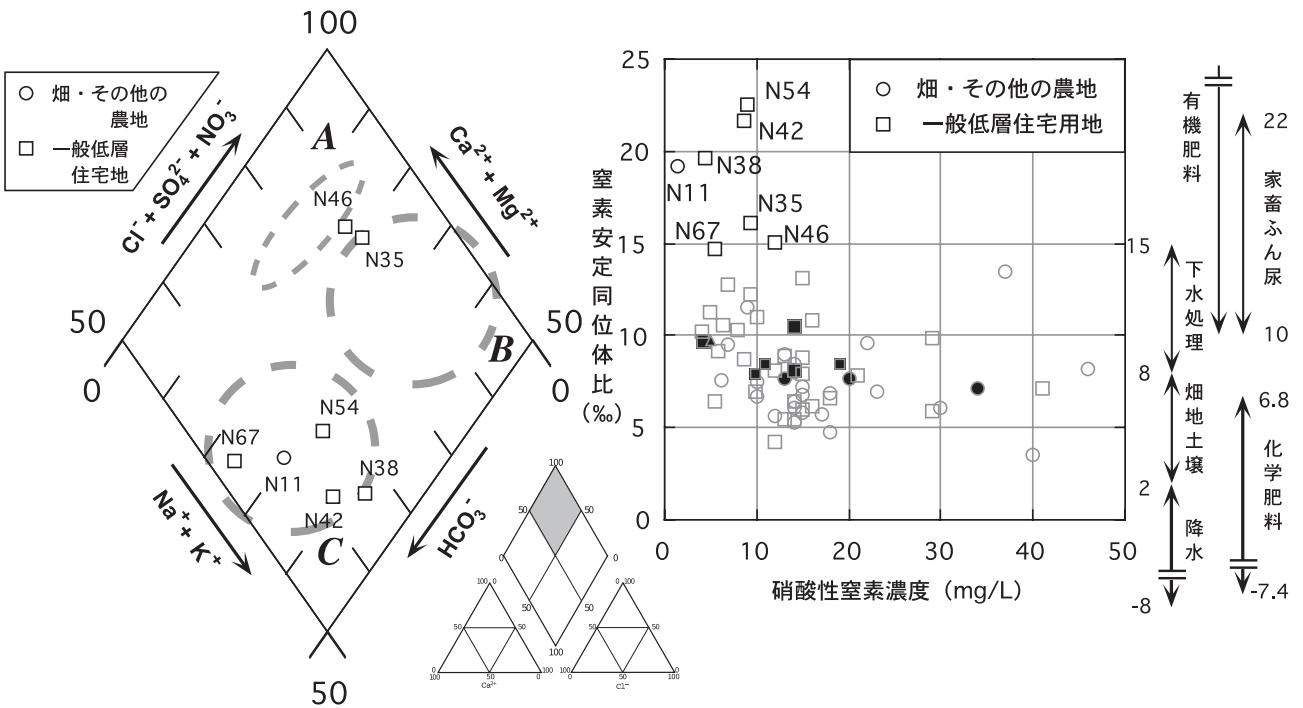


図 20 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素による地下水汚染機構模式図

Fig.20 Schematic diagram on groundwater contamination mechanism by nitrite nitrogen and nitrate nitrogen

性が示唆された。

一方、N 35 と N 46 の 2 地点における地下水は、キーダイヤグラム上の A と B の間の領域にプロットされたことから、脱窒作用による同位体濃縮以外の何らかの機構によって、窒素同位体比が高い値を示したものと思われる。

7. おわりに

本研究では、平成 10 ～ 12 年度に神奈川県内で実施された地下水メッシュ調査における環境基準超過地点を中心とした、県内 20 市町における浅井戸 61 地点、深井戸 7 地点の計 68 地点を対象に、地下水中の硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素汚染機構の解明を目的として、平成 14 年 2 月に採水調査を実施し、地下水の窒素安定同位体比及び主要溶存成分の分析、並びに 10 m メッシュ土地利用データによる土地利用解析をもとに検討を行った。

地下水中の主要溶存成分や窒素安定同位体比については、地域によって特徴ある傾向が認められる一方、多くの地点では、水質的に類似した傾向がみられた。

また調査を行った全地点における、地下水採水地点を中心とする一辺約 1 km の範囲における土地利用と、地下水の水質との間には、明瞭な関係は認められなかったが、典型的な土地利用と分類された地点では、化学肥料の影響を強く受けると考えられる、硝酸性窒素濃度と硫酸イオン濃度との関係について、畑・その他の農地と一般低層住宅用地における地下水との間で異なる傾向が認められた。さらに、キーダイヤグラム上においても、これら 2 つの土地利用における地下水が、異なる領域に分布することが明らかとなった。

これらの考察より、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素による地下水汚染機構について、図 20 の模式図の関係が成り立つものと推察された。

謝辞

本調査を行うにあたり、神奈川県大気水質課、横浜市環境管理課、川崎市水質課、横須賀市環境管理課、藤沢市環境保全課、相模原市環境保全課、平塚市環境政策課、小田原市環境保全課及び大和市環境保全課には、調査地点の選定などについて多大なるご協力いただきました。また、各井戸所有者の方には、採水にあたってご協力いただきました。記してここに感謝いたします。

本論文は、平成 13 年度行政依頼調査「硝酸性窒素による広域地下水汚染調査」における報告書『平成 13 年度「硝酸性窒素による広域地下水汚染調査」結果報告(平成 14 年 11 月)』をまとめたものである。

参考文献

- 地下水ハンドブック編集委員会編 (1980) 地下水ハンドブック、(株)建設産業調査会発行、1547p.
- 半谷高久 (1960) 水質調査法、丸善、399p.
- 平田健正編著 (1996) 土壌・地下水汚染と対策、環境庁水質保全局水質管理課・土壌農薬課監修、丸善、304p.
- 神奈川県環境農政部大気水質課 (1988、1999、2000、2001) 神奈川県公共用水域及び地下水の水質測定結果
- 神奈川県都市部都市政策課 (1988) 神奈川県土地利用現況図(平成 7 年度都市計画基礎調査)、足柄
- 環境省水環境部地下水・地盤環境室監修 (2002) 硝酸性窒素による地下水汚染対策の手引、公害研究対策センター、359p.
- 三村春雄、福井博、飯田和義、宮下雄次、石坂信之、横山尚秀 (1999) 硝酸性窒素による地下水汚染対策検討調査 - 神奈川県大和市の汚染機構解明調査 -、神奈川県環境科学センター研究報告、第 22 号、26-32.
- 宮下雄次 (2002) 茶畑における土壌水及び地下水への施肥の影響について、日本水文学会発表要旨集、16、35-36.
- 田瀬則雄 (1996) 地下水中の硝酸性窒素濃度と窒素安定同位体存在比 - 汚染源の同定は可能か -、水、38(8)、70-78.