

長崎県島原市における地下水水質および
硝酸性窒素汚染に関する研究

2019年3月

長崎大学大学院水産・環境科学総合研究科

天野弘基

目次

第 1 章	序論	1
第 1 節	研究の背景	1
第 2 節	本論文の構成と内容	7
第 2 章	地下水水質形成機構についての一考察	8
第 1 節	緒論	8
第 2 節	研究対象地の概要	8
第 3 節	研究方法	11
3.1	サンプリング	11
3.2	分析方法	11
第 4 節	結果と考察	14
4.1	飲料水としての地下水水質評価	14
4.2	水文化学過程	15
4.2.1	クラスター分析	15
4.2.2	イオン交換	17
4.2.3	鉱物の溶解	21
4.2.4	地下水組成の形成メカニズム	24

第 5 節	結論	28
第 3 章	硝酸性窒素汚染地域における地下水水質の鉛直分布	30
第 1 節	緒論	30
第 2 節	観測孔および設置場所の概要	30
第 3 節	研究方法	36
3.1	サンプリング	36
3.2	分析方法	38
第 4 節	結果と考察	39
4.1	鉛直方向への水質特性	39
4.2	農業活動および降雨の影響	44
4.3	主成分分析	48
第 5 節	結論	53
第 4 章	地下水中の硝酸性窒素汚染原因特定のためのコプロスタ ノールの利用	54
第 1 節	緒論	54
第 2 節	研究方法	55
2.1	サンプリング	55
2.2	家畜ふんおよび堆肥のコプロスタノールの抽出	55

2.3	分析方法	56
第 3 節	結果と考察	59
3.1	家畜ふんおよび堆肥のコプロスタノール	59
3.2	地下水中の $\text{NO}_3\text{-N}$	60
3.3	地下水中のコプロスタノール	62
3.4	NO_3^- の窒素酸素同位体比	64
3.5	NO_3^- の $\delta^{15}\text{N}$ とコプロスタノールの関係	66
3.6	$\text{NO}_3\text{-N}$ とコプロスタノールの関係	67
第 4 節	結論	69
第 5 章	総括	70
参考文献	73
謝辞	83

第1章 序論

第1節 研究の背景

地下水は生活用水，工業用水，農業用水などの多岐にわたり利用されている貴重な水資源の一つである．汚染を含め地下水中で生じている水文化学過程の理解は，地下水の持続的な開発，管理に重要であり，地下水組成を変化させうる水と岩石相互作用や人為的影響等を評価するための一助となる (Kumar et al., 2006)．そのため，地下水を水資源として利用している地域では，水文化学過程に関する研究が行われてきた．トルコでは，人為的影響より岩石風化やイオン交換が卓越しているとの報告がある (Varol and Davraz 2014)．Kumar et al. (2006) は，インドのデリーにおける主要な水文化学過程は，ケイ酸塩や炭酸塩鉱物の風化，蒸発，イオン交換，地表水との相互作用であると報告した．

水質調査結果を簡便に評価する手法として，ヘキサダイアグラムやトリリニアダイアグラム，地下水水質に影響を与える因子が抽出可能な主成分分析が挙げられる．これらの手法に加え，Gibbs diagram や Durov diagram, Chloro-Alkaline Indices (CAI), イオン成分間の比が，水文化学過程の評価に適用されている (Kumar et al., 2006; Varol and Davraz 2014, Sappa et al., 2014)．主要溶存イオン濃度や Total dissolved solids (TDS)を使用するこれらの手法は，水-岩石相互作用，降雨，蒸発，イオン交換，鉱物の風化，混合等の地下水組成を形成する要因評価に有効である．

ところで、地下水は貴重な水資源である一方で様々な問題を抱えている。その中の一つである硝酸性窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$)による地下水汚染は、世界共通の問題である(例えば, Robins, 2002; Kaown et al., 2009; Hansen et al., 2012; Nemčić-Jurec et al., 2013; Esmacili et al., 2014; Rina et al., 2014). 硝酸性窒素濃度の高い水は、乳幼児にはメトヘモグロビン血症 (ブルー・ベビー症候群)を引き起こし、動物には発ガン性を有している。日本では、乳幼児の死亡事故は報告されていないが、欧米の農村部で死亡事故が多発した (西尾, 2005). このような健康被害を防ぐ目的で、世界保健機関 (WHO 2011)では、飲料水中に含まれる硝酸イオン (NO_3^-)の最大許容濃度を 50 mg L^{-1} としている。また、我が国では、公共用水域の人の健康の保護に関する環境基準および水道水質基準において、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素濃度 ($\text{NO}_3+\text{NO}_2\text{-N}$)の基準値を 10 mg L^{-1} としている。さらに、平成 26 年 2 月 28 日付け厚生労働省令第 15 号「水質基準に関する省令の一部改正」により、亜硝酸性窒素濃度に単独で水道水質基準値 0.04 mg L^{-1} が設定された。

硝酸性窒素による地下水汚染の原因は、過剰施肥や家畜排せつ物、生活系排水など多種多様であり、複合している場合もある(田瀬, 2004). しかしながら、我が国では過度な農業活動と密接に関係している (Kumazawa, 2002). 全国的な汚染状況については、田瀬 (2004)が取りまとめており、汚染が顕在化する地域の特徴として、地形地質的には、台地、砂丘、扇状地、火山山麓等、作物栽培は、茶、野菜 (人参、キュウリ、キャベツ、レタス等)、果樹 (メロン、ナシ、ミカン等)、そして畜産を挙げている。

硝酸性窒素による地下水汚染は、前述したように農業活動すなわ

ち非点源汚染と密接に関係している。このため、化学肥料の地下水への影響は重要な課題として研究されてきた（例えば、Kolpin 1997; Peterson et al. 2002; Oren et al. 2004; Moore and Peterson 2007）。硝酸肥料の高い溶解性と土壌の低い保持性能が、地下水汚染を加速させている。このような観点から、WHO が推奨する飲料水基準を超過する NO_3^- 濃度 (50 mg L^{-1}) を空間的に把握するために、広域で調査が実施されてきた (Nemčić-Jurec et al., 2013 ; Ağca et al., 2014)。また、鉛直方向への汚染の拡がりも調査されており (Liu et al., 2005 ; Ju et al., 2006 ; Chandna et al., 2011), NO_3^- 濃度は深度が深くなるにつれて低下する特徴がある (Kundu et al., 2009)。ゆえに、Chanda et al. (2011) は、飲料水目的の地下水は、汚染を避けて深い深度から採水すべきと述べている。浅層地下水は、揚水や作物の根域を通過した水の浸透のような様々なプロセスの影響を受けるため、 NO_3^- 濃度は変動しやすい。一方、深層地下水では影響を与えるプロセスはわずかで、例えば NO_3^- の拡散である (Liu et al., 2005)。しかし、 NO_3^- 濃度は難透水層により、特定の深度で劇的に変化することもある (Choi et al., 2010)。

NO_3^- 濃度の時間変化は、窒素肥料の使用量 (Derby et al., 2009)、降雨 (Sorensen et al., 2015)、そして揚水による浅層地下水の混合 (Ki et al., 2015) と関係している。また、窒素肥料の使用から NO_3^- が地下水に到達するまでの時間差は、土壌の種類や水文地質学的特性、気候特性により決まる (Fenton et al., 2011)。ゆえに、適切な地下水管理と監視のためには、水平方向および鉛直方向への NO_3^- 濃度の調査に加え、 NO_3^- 濃度の時間変化を調査する必要がある。

硝酸性窒素による地下水汚染に対する解決策を提案するためには、汚染原因の特定が必要不可欠である。特定方法には、 NO_3^- と SO_4^{2-} ,

Ca^{2+} , そして Mg^{2+} 等の間の相関係数を算出する方法 (Babiker et al., 2004)や硝酸の窒素安定同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$)を分析する方法(例えば, Williams et al., 1998 ; Rivers et al., 1996)がある. $\delta^{15}\text{N}$ は, 大気で-15 ~+15 ‰, 無機肥料で-4~+4 ‰, 有機肥料で+2~+30 ‰, 家畜排せつ物で+10~+20 ‰ (Kendall, 1998)を示すが, 重複する範囲では汚染原因の特定が困難である. Kendall (1998)は, 支配的な NO_3^- の起源を解釈するために, $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{18}\text{O}$ を軸とした散布図を作成し, 多種多様な硝酸の起源 (降雨中の NO_3 , 肥料中の NO_3 , 肥料及び降雨中の NH_4 , たい肥及び糞尿, 土壌)で異なる同位体の範囲を示した. さらに, これらの同位体は脱窒の有無の判断にも利用できる. $\delta^{18}\text{O}$ により, アンモニア肥料や土壌窒素, たい肥 (糞尿)と硝酸肥料及び大気由来のものが区別できるが, 依然として化学肥料と家畜排せつ物の $\delta^{15}\text{N}$ には重複する範囲がある. この問題を解決する方法として, 複数ある硝酸の起源の寄与率を定量化するベイズ混合モデルがある (Matiatos 2016 ; Kim et al., 2015). ただし, モデル解像度は, 混合物中の NO_3^- の同位体組成の時間的可変性や不確実性に影響を受けるため注意を要する (Xue et al., 2012). コプロスタノール ($5\beta(\text{H})\text{-Cholestan-3}\beta\text{-ol}$, CAS No. 360-68-9)は, ステロール類の一種で, 高等脊椎動物の消化管内でコレステロールが微生物還元されることで生成される (Martins et al., 2007). コプロスタノールのオクタノール/水分配係数 ($\log P$)の ALOGPS 2.1 による推算値は 7.02 である (Tetko et al., 2005; VCCLAB 2005). これまでにコプロスタノールは, ラグーンや河口における糞便汚染の指標として利用されてきた (Martins et al., 2007 ; Reeves and Patton 2005). コプロスタノールは, 高等脊椎動物の消化管で唯一発生することから, コプロスタノールの分析は, 汚染原因の評価に有効

であると考えられる。つまり，化学肥料が汚染原因である場合， $\delta^{15}\text{N}$ が化学肥料の範囲に，あるいは化学肥料と家畜排せつ物の重複する範囲にプロットされ，コプロスタノールは検出されないと想定される。

以上のように，地下水の持続的な開発および適切な管理には，汚染を含めた水文化学過程を理解する必要がある。そして，安全な水資源の確保には，水平方向および鉛直方向への硝酸性窒素濃度の調査に加え，硝酸性窒素濃度の時間変化を調査する必要がある。汚染対策を講じるためには汚染原因の特定が必要であるが，これまでによく利用されている NO_3^- の窒素酸素同位体比では困難な場合があり，新たな手法による特定が必要である。

長崎県島原市は，水道水の 100 % を地下水に依存する一方で，近年数カ所の水源井戸で硝酸性窒素濃度の増加が確認されている。そのため 2005 年には，島原半島における硝酸性窒素汚染の解決方法を議論するための委員会が設立された（島原半島窒素負荷低減対策会議，2006）。委員会は，汚染が顕在化する地域に対し，肥料の使用量削減と家畜排せつ物の適正管理を推進してきた。しかしながら，島原市の水道水源井戸では，全体の 23 % が依然として水道水質基準を超過する状況である（島原半島窒素負荷低減対策会議，2011）。Nakagawa et al. (2016) は，2011 年 8 月から 2013 年 11 月にかけて市内の民家井戸，水源井戸，そして湧水から地下水を採水し，水質特性や硝酸性窒素汚染の現状，それらの拡がり，汚染原因について以下のような結果を示した。

(1) 採水地点の 38 % で，硝酸性窒素濃度は水道水質基準 10 mg L^{-1} を超過していた。

-
- (2)採水地点の 53 %で、硝酸性窒素濃度は人為的活動の影響を受けたとみなされる濃度 3 mg L^{-1} を超過していた。
- (3)基準値を超過した採水地点は、窒素負荷ポテンシャルの高い集落の下流域に位置していた。
- (4)Ca-HCO₃型および Ca-(SO₄+NO₃)型の水質組成が認められ、硝酸性窒素汚染により水質組成は Ca-HCO₃型から Ca-(SO₄+NO₃)型に変化している。
- (5)NO₃⁻は Cl⁻、K⁺そして SO₄²⁻との間に正の相関があり、汚染は家畜排せつ物、堆肥と化学肥料の過剰施用と関係がある。
- (6)降雨の涵養により地下水位は上昇し、NO₃-N 濃度は希釈されることがあった。
- (7)主成分分析から、水質組成を決定する 2 つの因子を抽出した。両因子は地下水流動に伴うイオンの溶解を表しており、さらに 2 つの内 1 つは硝酸性窒素汚染を表している。
- (8)クラスター分析では、水質特性は 4 つのグループに分類され、1 つは汚染と関係性のあるグループであり、残りは汚染の影響はなくイオン濃度の大小により区別される。

以上の様に汚染対策を検討するに資する有益な成果が得られているが、適切な地下水利用で求められる水文化学過程の理解、安全な水資源確保のための硝酸性窒素濃度の空間的拡がりの把握や汚染原因の特定についてはこれまでのところまだ明らかにされていない。

第2節 本論文の構成と内容

本論文は全5章で構成されている。

第1章では、前述したように、地下水の持続的な開発および管理に対する水文化学過程の理解の重要性とその過程の評価手法、硝酸性窒素による地下水汚染の概要、汚染原因の特定手法、そして研究対象地である長崎県島原市における地下水水質に関する先行研究について述べた。

第2章では、主要溶存イオン濃度やTDSにもとづくGibbs diagram, Durov diagram, CAI, そしてイオン成分間の比による水文化学過程の評価結果について説明する。

第3章では、深度50mの観測孔で、多深度地下水採水装置を用いて実施した鉛直方向への地下水水質調査結果について説明する。また、作物体系や降雨と NO_3^- 濃度の時間変化の関連性について考察する。さらに、主成分分析により鉛直方向の水質組成分布を決定する因子を抽出する。

第4章では、 NO_3^- の窒素酸素同位体比を用いて、硝酸性窒素による地下水汚染の原因特定を試みる。続いて、糞便汚染指標の一つであるコプロスタノールを用いた汚染原因特定の新たな手法について検討する。

第5章は、本研究で得られた結果をとりまとめる。

以上のように本研究は、長崎県島原市を対象とした地下水の水文化学過程および鉛直方向への水質分布特性について調査するとともに、汚染原因特定のための新たな手法としてコプロスタノールを用いることを提案するものである。

第2章 地下水水質形成機構についての一考察

第1節 緒論

第1章で述べたように、Nakagawa et al. (2016)は、硝酸性窒素による地下水汚染の拡がり进行を明らかにし、ヘキサダイアグラムやトリリニアダイアグラム、多変量解析（主成分分析およびクラスター分析）を適用し、水質特性を評価した。しかし、自然由来の水質形成機構については十分に検討したとはいえない。また、水道水源の一部では高濃度の $\text{NO}_3\text{-N}$ の地下水が採水されるため、島原市では水源の転換を行っており、今後も新規水源の開発が必要であると考えられ、その参考となる知見が求められている。

そこで、本章では、島原市の今後の水源開発に参考となる重要な資料を提供するために、2015年に実施した地下水水質調査データをもとに、Gibbs diagram や Durov diagram といった手法により、詳細な水文化学過程を明らかにすることを試みた。

第2節 研究対象地の概要

長崎県島原市は、島原半島北東部に位置し、 82.8 km^2 の面積を有する。島原半島中・北部は、口之津層群を基岩とし、海岸近くでは海面下10～100 m以深に広く分布する（村上，1975）。北部は、半島中心にそびえる雲仙普賢岳を頂点として北方に開けた扇状地形をなす。凝

灰角礫岩，凝灰岩，火山円礫岩などの雲仙基底火山碎屑岩類が口之津層群を覆い広く分布し，山麓地を形成している(村上，1975)．標高 300 m 以上では，角閃石安山岩を含む雲仙火山岩類が山岳地帯を構成する．中央部の大部分は，雲仙火山岩類に厚く覆われ，一部で石英安山岩が認められる．市西部にそびえる眉山は，1792 年に大崩壊し，なだれ堆積物が市南西部に分布している．市北部には標高 100m 付近に広域農道が水道水源井戸である W-11 (図 2-1)直前まで敷設されており，道路全体を挟むように標高 200 m 付近まで農用地が分布し，標高 300 m 付近には畜舎が多く分布している．温暖湿潤気候であり，2013 年から 2015 年の年間降水量は 1970 ~ 2476 mm で，年平均気温は 16.9 ~ 17.4 °C である (気象庁，2016)．年間を通して降水があるが 6 月から 8 月の降水量が年間降水量の 50 % 以上を占める．

農業活動が盛んな島原市では，大根，ニンジン，白菜が主に栽培されている．次いで，レタス，とうもろこし，すいかが栽培されている．様々な作物の組み合わせ（例えば，秋/冬大根と春ニンジン，冬ニンジンと春ニンジン，白菜とすいか等）で，二毛作が実施されている．畜産では，2015 年において約乳牛 1,000 頭，豚 23,000 頭，鶏 1,000,000 羽が飼育されていた．肉牛とブロイラーの飼育数は不明であるが，経営体数は肉牛で 62 戸，ブロイラーで 2 戸である．

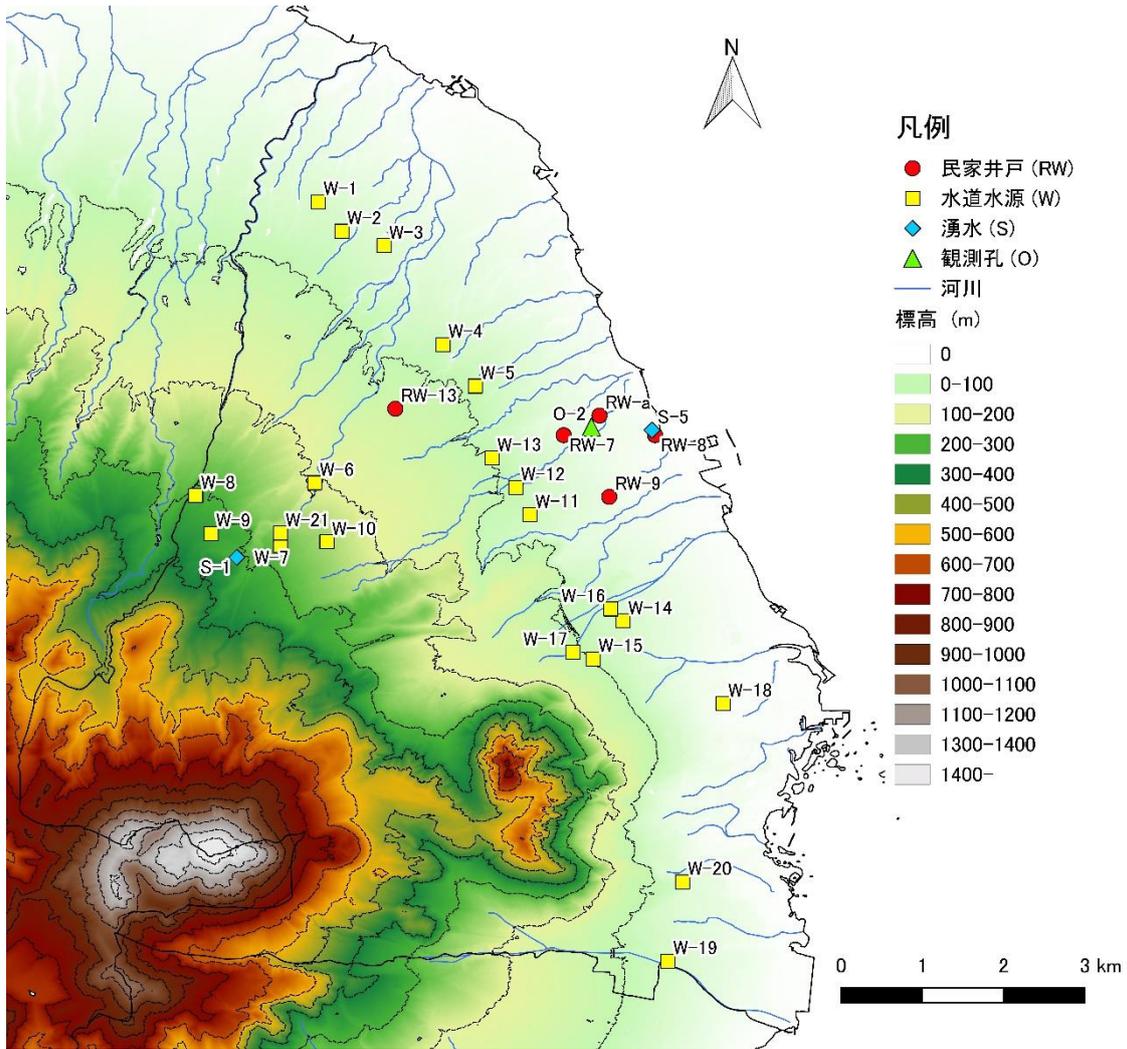


図 2-1 採水地点の分布

第3節 研究方法

3.1 サンプリング

図2-1に採水地点の分布を示す。採水地点は、民家井戸5地点 (RW)、水道水源21地点 (W)、湧水2地点 (S)、観測孔1地点 (O)の計29地点であり、この内21地点が標高100 mより低い地域、1地点が標高100 m ~ 200 mの地域、7地点が標高200 mより高い地域に分布している。本論文では、季節的特性を考察するため、2015年5月から12月にかけて4回水質調査を実施した。

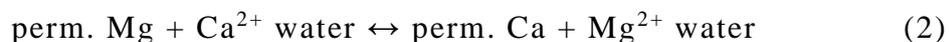
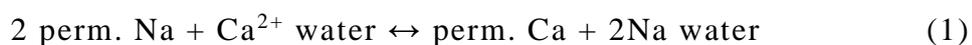
3.2 分析方法

現場では、pH、ECをハンディ計測器 (HORIBA D-54)により測定するとともに、pH4.8アルカリ度滴定により HCO_3^- を定量した。サンプルは、実験室に持ち帰り、陰イオン (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})および陽イオン (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})をイオンクロマトグラフィー (Metrohm 861 Advanced Compact IC)により分析した。本研究で利用したGibbs diagram (1970)は、 $(\text{Na} + \text{K})/(\text{Na} + \text{K} + \text{Ca})$ と $\text{Cl}/(\text{Cl} + \text{HCO}_3)$ に対するTDSをプロットすることで描画でき、地下水組成に影響を与える水文化学過程、すなわち、降雨、蒸発、岩石と水の相互作用の優位性を評価できる。Gibbs diagramの表す水文化学過程は、TDSが低く、 Na^+ と Cl^- が支配的な降雨および降雨の涵養から始まる。涵養された降雨は地下水として流れ、鉱物を溶解させる。炭酸カルシウムは世界的に非常に豊富で酸加水分解しやすいことから、 Ca^{2+} および HCO_3^- は、岩石と水の相互作用のトレーサーとして適している。そして、暑く乾燥した環境では、水が蒸発することで、鉱物が沈殿する。炭酸カルシウムは沈殿する最初

の鉱物であり，沈殿の結果として相対的に Na^+ と Cl^- の割合が増加する．

Durov diagram は，9つの領域に分かれた四角座標図，その4辺に隣接する2つの三角座標図と2つの四角座標図で構成され， NO_3^- を除く陰イオン3成分と陽イオン4成分の各当量百分率を三角座標図にプロットした後，各点から四角座標図に対し平行に引いた線の交点を中央の四角座標図にプロットし，延長線上の四角座標図にTDSとpHをプロットする．プロットされた領域により，地下水水質の進化傾向や形成過程の解釈，ここでは陽イオン交換反応や異なる水質組成の地下水の混合プロセス等を評価できる (Al-manmi 2007)．両 diagram の描画に必要なTDS (mg L^{-1})は，EC (dS m^{-1})を $\text{TDS} = 640 \times \text{EC}$ (Evangelou, 1998)により換算して求めた．

泥質岩や有機物は， H^+ ， Na^+ ， K^+ ， Ca^{2+} ，そして Mg^{2+} を吸着する．帯水層中では泥質岩や有機物を特定することは不可能であるため，ここでは permutolites とする．イオン交換は，次に示すように，permutolites (固相)と水 (液相)の間で起きる．



これらのイオン交換は， Cl^- と Na^+ および K^+ の間に不平衡を引き起こす．水が土壤中を循環するとき，通常は $\text{Cl}^- \approx \text{Na}^+ + \text{K}^+$ ($\text{mmol}_e \text{L}^{-1}$)であるため， Cl^- 濃度と $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 濃度の差はイオン交換を示し，CAI (Chloro-Alkaline Indices)で表される (Schoeller 1977)．

$$\text{CAI-1} = \frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{Cl}^-} \quad (3)$$

$$\text{CAI-2} = \frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{NO}_3^-} \quad (4)$$

ここで、すべてのイオン濃度の単位は $\text{mmol}_e \text{L}^{-1}$ とする。なお、本地域の pH は 5.8 ~ 8.0 であり、10.3 より小さいため、 CO_3^{2-} は無視できる (藤縄, 2010)。

四季に分類した調査データが、統計的に異なるかを確認するためにクラスター分析を実施した。本地域では、主要溶存イオン濃度を入力データとして分析するより、はじめに主成分分析を実施し、それにより得られた主成分得点を入力データとすることで、適切に地下水水質特性を説明することができた (天野ら, 2016)。本章では、この結果を踏まえ、同様の手法により分析を実施した。主成分分析では固有値が 1.0 以上の第 1, 第 2 主成分を抽出した。それぞれの寄与率は、62.5 % および 22.3 % であった。分析には Ward 法を採用し、クラスター数は Nakagawa et al. (2016) にならい 4 に設定した。なお、主成分分析およびクラスター分析には、統計解析ソフトウェア JMP Pro 11 (SAS Institute Inc.) を用いた。

第4節 結果と考察

4.1 飲料水としての地下水水質評価

島原市では、浄水は法令で定められる水道水質基準項目（51項目）について検査が行われている（島原市水道課，2016）。表2-1に、本研究における分析項目に対する水質基準値と水質分析結果（ $n=115$ ）を示す。本研究では、 NO_2^- は未検出であるため、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素（ $\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$ ）の項目は $\text{NO}_3\text{-N}$ のみの値であり、ナトリウム及びその化合物の値は Na^+ 濃度を表す。硬度は Mg^{2+} および Ca^{2+} （ mg L^{-1} ）を用いて、 $\text{硬度} = 2.5\text{Ca}^{2+} + 4.2\text{Mg}^{2+}$ より算出した。 $\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$ の項目で基準超過が認められる。 $\text{NO}_3\text{-N}$ が基準値を超過する地点は、農用地に分布する傾向にある。pHは基準値を満たすが、夏に採水した3サンプルで基準値の下限値と同等の値が認められた。夏は降水量が多い時期であり、日本の降雨のpHが4.48～5.37（環境省，2014）であるためと考えられる。

表2-1 分析項目に対する水道水質基準と水質分析結果

項目	基準	最大値	最小値	平均値	標準偏差
硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素 (mg L^{-1})	10	37.5	0.1未満	10.0	9.4
ナトリウム及びその化合物 (mg L^{-1})	ナトリウムの量に関して, 200	31.3	2.1	12.1	6.0
塩化物イオン (mg L^{-1})	200	42.3	1.8	14.2	9.7
カルシウム, マグネシウム等(硬度) (mg L^{-1})	300	205.7	22.1	100.7	45.7
pH値	5.8 ~ 8.6	8.0	5.8	7.0	0.4

4.2 水文化学過程

4.2.1 クラスタ分析

表 2-2 にクラスタ別の主要溶存イオン濃度の平均値，表 2-3 にクラスタ分類の結果を示す。クラスタ1 は， $\text{NO}_3\text{-N}$ が基準値を超過する汚染クラスタであり，市北部の民家井戸や広域農道付近の水道水源が分類された。クラスタ2, 3, 4 は汚染の影響を受けていないクラスタであり，固相からのイオン溶出を示唆する溶存イオン濃度(Cl^- と NO_3^- を除く)により区別できる。クラスタ4 が最も高い濃度を示し，W-19 のみ分類された。クラスタ2 が最も低い濃度を示し，市北部の標高 200 m 以上に位置する採水地点が主に分類された。クラスタ3 は，クラスタ2 と 4 の中間的な濃度を示し，市南部の W-19 を除く水道水源が分類された。図 2-2 から図 2-6 では，表 2-3 に示すクラスタ分類の結果も示した。調査期間を通じて，RW-7 においてのみクラスタ分類が異なるが，総じて同じクラスタに分類され，統計的に水質の季節変化は認められなかった。

表 2-2 クラスター別の主要溶存イオン濃度の平均値

クラスター	Cl ⁻ mg L ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mg L ⁻¹	HCO ₃ ⁻ mg L ⁻¹	Na ⁺ mg L ⁻¹	K ⁺ mg L ⁻¹	Mg ²⁺ mg L ⁻¹	Ca ²⁺ mg L ⁻¹	NO ₃ -N mg L ⁻¹
1	23.7	84.8	37.8	26.2	14.8	8.9	11.4	33.2	18.6
2	6.5	13.7	3.7	37.0	6.8	3.7	3.8	10.9	3.0
3	7.2	10.0	13.0	111.5	11.5	5.5	11.6	24.4	2.2
4	6.3	4.5	42.5	209.3	25.7	9.0	17.7	41.7	1.0

表 2-3 クラスター分類の結果

調査地点	春	夏	秋	冬	調査地点	春	夏	秋	冬
RW-7	1	1	1	2	W-8	2	2	2	2
RW-8	1	1	1	1	W-9	2	2	2	2
RW-9	1	1	1	1	W-10	2	2	2	2
RW-13	1	1	1	1	W-11	1	1	1	1
RW-a	1	1	1	1	W-12	2	2	2	2
O-2	1	1	1	1	W-13	2	2	2	2
S-1	2	2	2	2	W-14	3	3	3	3
S-5	1	1	1	1	W-15	3	3	3	3
W-1	1	1	1	1	W-16	3	3	3	3
W-2	1	1	1	1	W-17	3	3	3	3
W-3	1	1	1	1	W-18	3	3	3	3
W-4	1	1	1	1	W-19	4	4	4	4
W-5	1	1	1	1	W-20	3	3	3	3
W-6	2	2	2	2	W-21	2	2	2	2
W-7	2	休止	2	2					

4.2.2 イオン交換

イオン交換は、地下水中のイオン濃度に関与する重要な水質形成機構である。イオン交換について評価するために式 (3)および (4)により計算した CAI を表 2-4 に示す。両指標 (CAI-1, 2)とも負の値の場合、液相中の Ca^{2+} , Mg^{2+} と、固相上の Na^+ , K^+ の間にイオン交換、また、両指標 (CAI-1, 2)とも正の値の場合、液相中の Na^+ , K^+ と、固相上の Ca^{2+} , Mg^{2+} の間にイオン交換が起きたと評価される (Rajmohan and Elango, 2004)。RW-13 を除く全地点で、季節を問わず両指標 (CAI-1, 2)とも負の値を示し、液相中の Ca^{2+} , Mg^{2+} と、固相上の Na^+ , K^+ の間にイオン交換が起きたと示唆された。RW-13 においては、上述したイオン交換とは逆の反応が起きた可能性がある。

図 2-2 に Cl^- と Na^+ の関係を示す。一般に、 $\text{Na}^+ > \text{Cl}^-$ はシリケイトの溶解、 Ca^{2+} , Mg^{2+} (液相)と Na^+ (固相)のイオン交換、 $\text{Na}^+ = \text{Cl}^-$ はハライトの溶解、 $\text{Na}^+ < \text{Cl}^-$ は Na^+ (液相)と Ca^{2+} , Mg^{2+} (固相)のイオン交換が示唆される (Kumar et al., 2006)。季節によるが、65 %以上のサンプルで $\text{Na}^+ > \text{Cl}^-$ となり、シリケイトの溶解、 Ca^{2+} , Mg^{2+} (液相)と Na^+ (固相)のイオン交換が起きたと考えられる。 Na^+ がシリケイトから溶出している場合、地下水中的の炭酸と長石の反応により HCO_3^- が陰イオン中で卓越する (Rajmohan and Elango, 2004)が、後述する Durov diagram の結果と矛盾しない。CAI-1, 2 が正の値を示した RW-13 は、 $\text{Na}^+ < \text{Cl}^-$ を示しており、CAI の結果と一致している。しかし、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が基準値を超過している RW-13 以外の地点においても、 $\text{Na}^+ < \text{Cl}^-$ を示す地点が認められる。これらの地点は RW-13 と同様に総じて $\text{NO}_3\text{-N}$ が基準値を超過する地点であり、合わせて Cl^- が相対的に高い値を示す。つまり、 Cl^- と Na^+ の関係だけを見ると、 Na^+ (液相)と Ca^{2+} , Mg^{2+} (固相)のイオン交

換が示唆されるが、汚染地点であること、CAIの結果を踏まえると、実際には Ca^{2+} , Mg^{2+} (液相)と Na^+ (固相)のイオン交換が起きたと考えられる。我が国ではハライトが存在しないため、クラスター1に分類され、 $\text{Na}^+ = \text{Cl}^-$ となったサンプルは、汚染の影響で Cl^- が増加したと考えられる。

表 2-4 CAI (Chloro-Alkaline Indices)

調査地点	春		夏		秋		冬	
	CAI-1	CAI-2	CAI-1	CAI-2	CAI-1	CAI-2	CAI-1	CAI-2
RW-7	-0.65	-0.13	-0.40	-0.09	-0.65	-0.13	-0.39	-0.11
RW-8	-0.26	-0.09	-0.76	-0.15	-0.62	-0.13	-0.22	-0.06
RW-9	-0.44	-0.10	-0.80	-0.20	-0.49	-0.11	-0.33	-0.09
RW-13	0.31	0.06	0.02	0.01	0.04	0.01	0.10	0.02
RW-a	-0.17	-0.05	-0.33	-0.10	-0.50	-0.13	-0.14	-0.04
O-2	-0.24	-0.06	-0.50	-0.12	-0.47	-0.12	-0.21	-0.05
S-1	-3.07	-0.22	-3.95	-0.50	-2.90	-0.40	-1.09	-0.29
S-5	-0.21	-0.05	-0.38	-0.09	-0.27	-0.06	-0.12	-0.03
W-1	-0.34	-0.07	-0.11	-0.02	-0.67	-0.20	-0.30	-0.13
W-2	-0.20	-0.05	-0.05	-0.01	-0.53	-0.15	-0.22	-0.11
W-3	-0.24	-0.06	-0.16	-0.04	-0.58	-0.14	-0.48	-0.13
W-4	-0.10	-0.03	-0.03	-0.01	-0.57	-0.16	-0.29	-0.09
W-5	-0.58	-0.14	-0.09	-0.02	-0.62	-0.17	-0.39	-0.11
W-6	-1.39	-0.25	-1.48	-0.17	-1.77	-0.26	-1.45	-0.31
W-7	-1.50	-0.23	休止		-1.21	-0.29	-1.66	-0.32
W-8	-1.74	-0.28	-3.53	-0.62	-2.18	-0.32	-1.63	-0.35
W-9	-1.37	-0.23	-0.98	-0.15	-2.20	-0.34	-1.24	-0.30
W-10	-0.71	-0.15	-0.61	-0.11	-1.18	-0.31	-1.51	-0.37
W-11	-0.15	-0.04	-0.13	-0.03	-0.57	-0.18	-0.26	-0.09
W-12	-0.61	-0.11	-0.26	-0.05	-0.64	-0.15	-0.64	-0.16
W-13	-0.39	-0.09	-0.51	-0.11	-0.96	-0.27	-0.72	-0.21
W-14	-1.65	-0.15	-2.11	-0.16	-3.07	-0.28	-2.91	-0.28
W-15	-2.27	-0.15	-1.62	-0.11	-2.66	-0.24	-4.04	-0.30
W-16	-1.02	-0.12	-1.07	-0.11	-1.65	-0.23	-1.70	-0.25
W-17	-1.65	-0.12	-1.85	-0.11	-2.78	-0.23	-2.29	-0.20
W-18	-1.38	-0.14	-1.34	-0.14	-2.02	-0.22	-1.39	-0.20
W-19	-5.19	-0.21	-5.16	-0.19	-6.83	-0.32	-9.45	-0.35
W-20	-3.05	-0.21	-3.51	-0.21	-3.11	-0.26	-5.48	-0.28
W-21	-1.31	-0.21	-0.65	-0.10	-0.76	-0.19	-1.54	-0.26

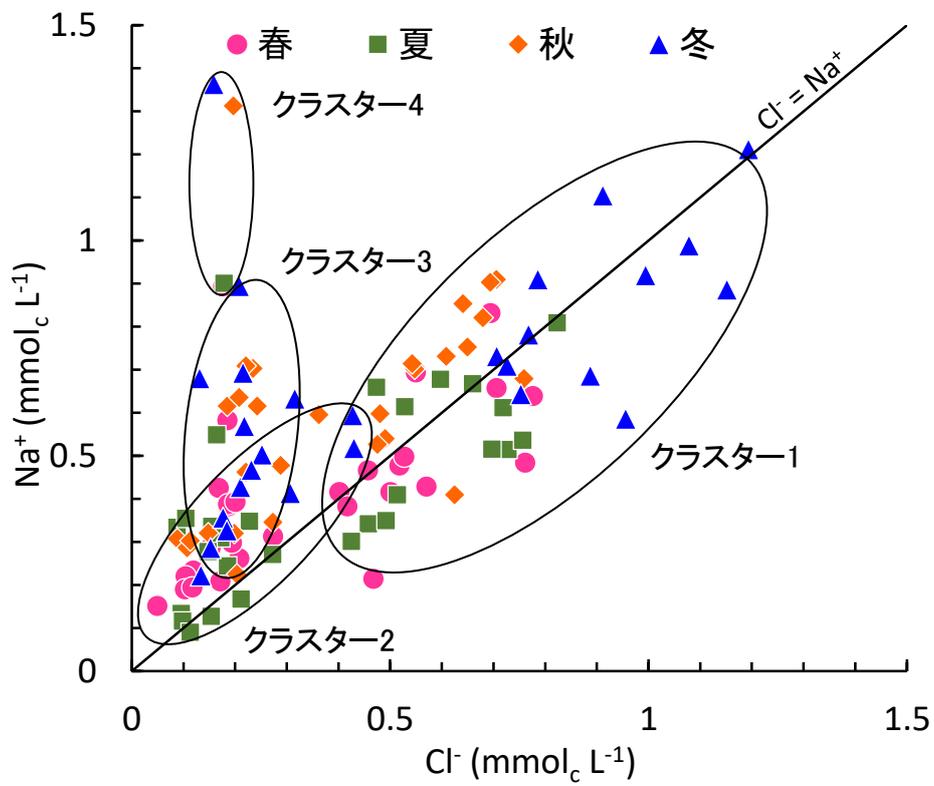


図 2-2 Na^+ と Cl^- の関係

4.2.3 鉱物の溶解

シリケイトの溶解は、主要溶存イオンの組成に関わる重要な要因の1つであり、総陽イオン (TZ^+)と $Na^+ + K^+$ および $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ の比 (図 2-3)により評価できる (Sonkamble et al., 2012). TZ^+ と $Na^+ + K^+$ の比では、全サンプルが $0.5TZ^+$ 以上にプロットされ、 TZ^+ と $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ の比では、全サンプルが 1:1 ラインと $0.5TZ^+$ ラインの間にプロットされた。つまり、 TZ^+ の 50%以上を Ca^{2+} と Mg^{2+} が占める。これらの結果は、アルカリ長石よりも、カルシウムやマグネシウムに富む角閃石 ($Ca_2(Mg,Fe,Al)_5(AlSi_7O_{22})(OH,F)_2$)や黒雲母 $K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$ 、斜長石 ($(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$)の溶解を示唆している。カルシウムおよびマグネシウムの起源を評価するために、 Mg^{2+} と Ca^{2+} の関係 (図 2-4)をプロットした。 Ca^{2+}/Mg^{2+} が 1 の場合、ドロマイトの溶解が示唆される (Varol and Davraz, 2014)。本地域では、夏の 3 サンプルのみ、 Ca^{2+}/Mg^{2+} が 1 を示した。季節により数地点で、 Ca^{2+}/Mg^{2+} が 2 以上を示し、カルシウムとマグネシウムに富む角閃石や黒雲母、斜長石の溶解による Ca^{2+} と Mg^{2+} の上昇が示唆された。また、全サンプルの 82%で Ca^{2+}/Mg^{2+} は 1~2 の値を示し、カルサイトの溶解が支配的である。カルサイトの SI (Saturation - Index)は、-2.50 ~ -0.56 を示し、ほぼ未飽和であり (Nakagawa et al., 2016)、鉱物はさらに溶解しうる。

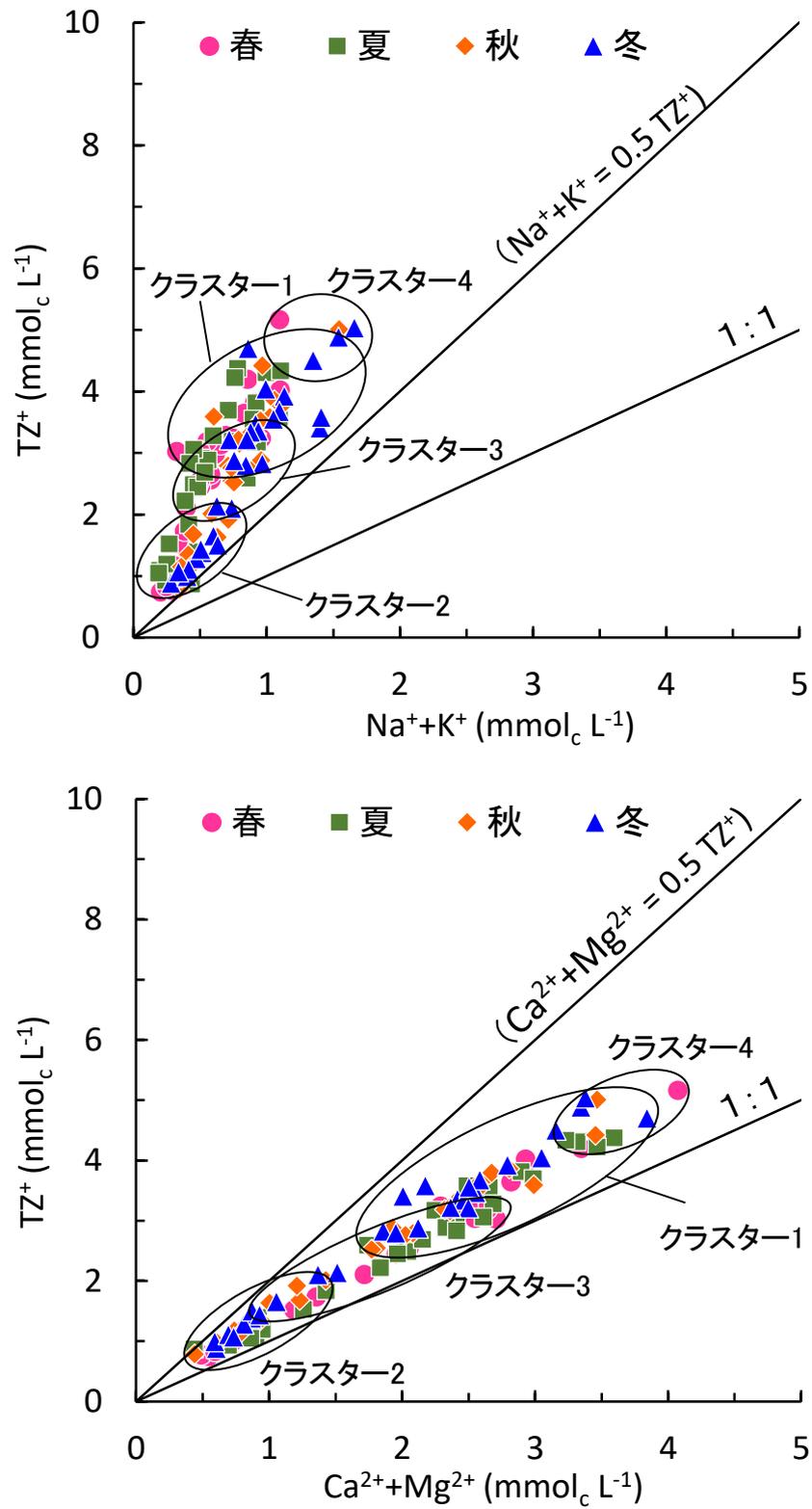


図 2-3 総陽イオン (TZ^+)と Na^++K^+ および $\text{Ca}^{2++}\text{Mg}^{2+}$ の比

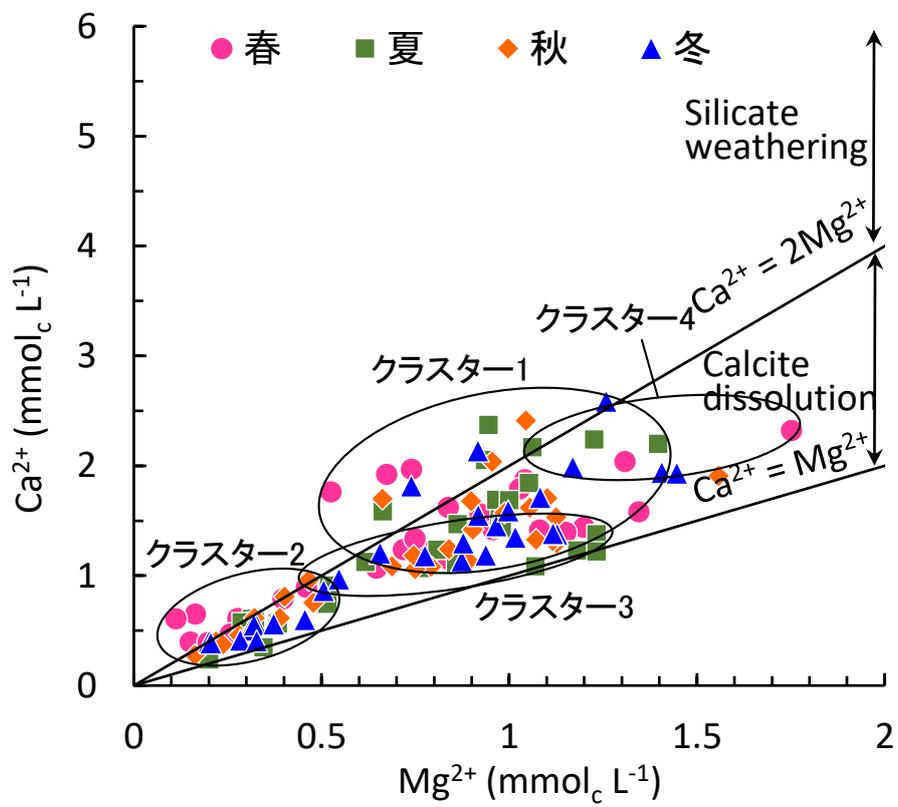


図 2-4 Ca^{2+} と Mg^{2+} の比

4.2.4 地下水組成の形成メカニズム

図 2-5 に，調査データを Gibbs diagram に適用した結果を示す．高標高域(> 200 m)の森林部に位置し，クラスター2 に分類された W-6 ~ 10, 21 は，降雨支配領域にプロットされ，涵養域で浸透して間もない水であることが示された．また，それらの下流域と考えられる地点（クラスター1)や南部の低標高域 (< 100 m)に位置する地点（クラスター3, 4)は水と岩石の相互作用が支配的である岩石支配領域にプロットされ，岩石の溶解やイオン交換が地下水組成を支配する主要因であることが示された．つまり，CAI やイオン成分間の比により明らかとなった過程は，標高 200 m 以下の限られた地点で働いていると考えられる．季節によっては，各地点のそれぞれの比が異なるものの，プロットされる領域に変化は認められない．TDS の上昇なしに， $Cl/(Cl + HCO_3)$ は広範囲に分布しており， NH_4^+ の硝化による HCO_3^- の低下，家畜排せつ物や堆肥の影響による Cl^- の上昇が原因であると考えられる．

図 2-6 に，調査データを Durov diagram にプロットした結果を示す．季節を問わず，ほとんどのサンプルが②か⑤の領域にプロットされた．領域②は， HCO_3^- と Mg^{2+} が支配的か， Mg^{2+} と Ca^{2+} が卓越しており支配的な陽イオンが判別できない領域であり，多くの場合ドロマイトの溶解や Ca^{2+} と Na^+ のイオン交換を示唆する．イオン交換については，CAI (表 2-4)や Na^+/Cl^- (図 2-2)の解釈と一致する．また，夏の 3 サンプルについては，ドロマイトの溶解が， Ca^{2+}/Mg^{2+} (図 2-4)の解釈と一致する．領域②にプロットされたその他のサンプルは，角閃石や黒雲母，斜長石，カルサイトの溶解が支配的であり (図 2-3)，イオン交換により Ca^{2+} が低下したと考えられる．領域④は， SO_4^{2-} と Ca^{2+} が支配的であるか，支配的な陰イオンが判別できない領域である．卓越する SO_4^{2-} と Ca^{2+}

は、溶岩や石膏を含む堆積物において涵養した地下水であることを示している。地質状況と一致しない場合は、水の混合や単純なイオンの溶解が示唆される。島原市は、雲仙基底火山碎屑岩類および雲仙火山岩類が堆積しており、地質状況に対応した結果が示された。ただし、領域④⑤にプロットされたサンプルは、総じて $\text{NO}_3\text{-N}$ が高い市北部で採水されており、硫酸アンモニウム由来の SO_4^{2-} が寄与していると考えられる。pH は、降水量の多い夏に採水したサンプルが総じて低い値を示した。

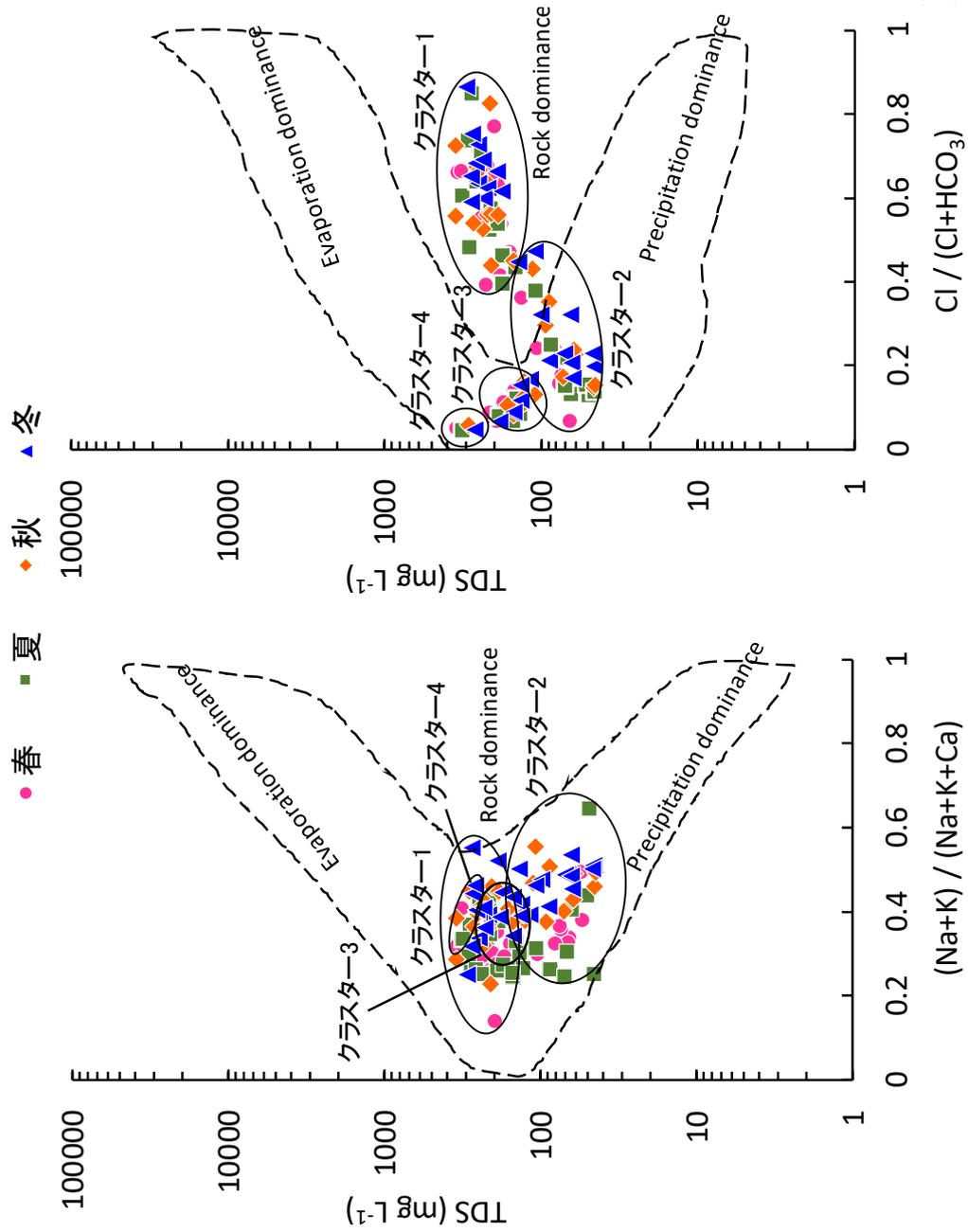


図 2-5 Gibbs diagram

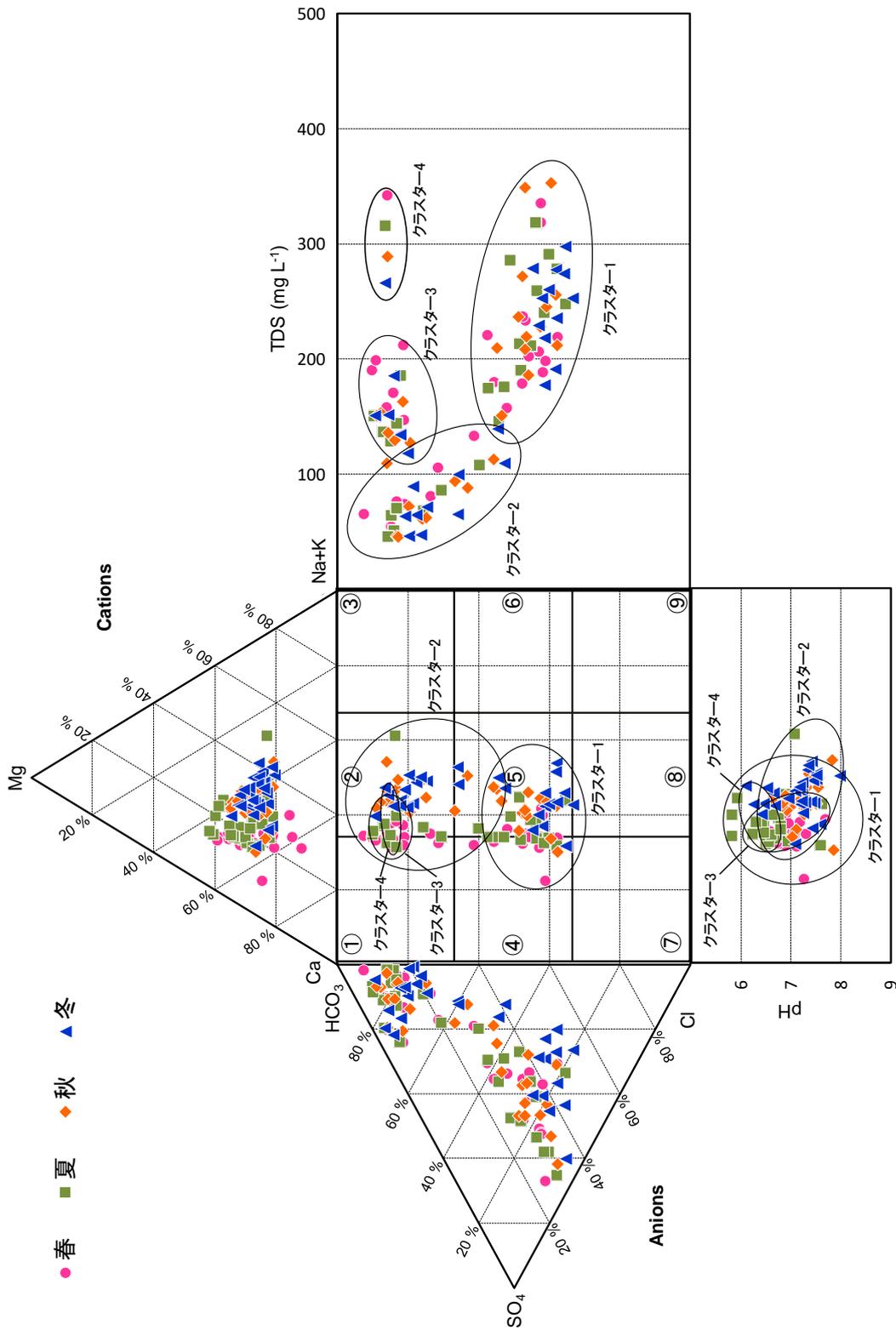


図 2-6 Durov diagram

第5節 結論

本章では，Gibbs diagram や Durov diagram，CAI，イオン成分間の比により，自然由来の地下水水質形成機構に関わる水文化学過程の評価を行った。

得られた結果は以下の様である。

- (1) CAI および Na^+/Cl^- により，RW-13 を除き，液相中の Ca^{2+} ， Mg^{2+} と，固相上の Na^+ ， K^+ の間にイオン交換が起きていると判断された。
- (2) TZ^+ と $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ および $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ の比， $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ は，アルカリ長石よりカルシウムおよびマグネシウムに富む角閃石や黒雲母，斜長石，カルサイト，ドロマイトの溶解が卓越していることを示した。

以上の結果を踏まえると，カルシウムおよびマグネシウムは，上記した鉱物の溶解により濃度が上昇する一方で，イオン交換により濃度が低下し，ナトリウムおよびカリウムは，アルカリ長石の溶解およびイオン交換により濃度が上昇するといえる。

- (3) Gibbs diagram では，高標高域 (> 200 m) を占める森林部で採水された地下水サンプルは，降雨の影響が卓越しており，涵養されて間もない水であることを示した。それらの下流域と考えられる地点や南部の低標高域に位置する地点 (< 100 m) は，水と岩石の相互作用が支配的，すなわち鉱物の溶解やイオン交換が地下水質組成を支配する主要因であることが示された。

- (4) Durov diagram では，ほとんどの地下水サンプルがドロマイトの溶解や Ca^{2+} と Na^+ のイオン交換を示唆する領域，もしくは溶岩や石膏を含む堆積物において涵養した地下水を表す領域にプロットされた。イオン交換は，CAI や Na^+/Cl^- の結果と一致していた。ドロマイ

トの溶解は、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ から夏に採水した3サンプルのみ示されており、ドロマイトより角閃石や黒雲母、斜長石、カルサイトが溶解している。 SO_4^{2-} と Ca^{2+} が支配的である地下水は、雲仙基底火山碎屑岩類および雲仙火山岩類が堆積する地質状況に対応しているが、硫酸アンモニウム由来の SO_4^{2-} は無視できない。

第3章 硝酸性窒素汚染地域における地下水水質の鉛直分布

第1節 緒論

第1章では、長崎県島原市における硝酸性窒素による地下水汚染に関して先行研究の結果を説明した。しかしながら、 NO_3^- 濃度の鉛直分布に関して、これまで明らかにされていない。

本章では、多深度地下水採水装置を用いて NO_3^- の鉛直分布およびその時間変化と降雨および作物体系の関係性について調査した。さらに、鉛直方向の水質組成分布を決定する因子を抽出するために主成分分析を実施した。

第2節 観測孔および設置場所の概要

鉛直方向への水質特性を調査するために、深度 50 m の観測孔を 2 つ (O-1, O-2)、長崎県島原市の小学校敷地内 (標高 31 m) に設置した。2013 年 3 月から 2015 年 11 月までの平均地下水位は 3.7 m であった。2013 年から 2015 年の年間平均降水量は 2,225 mm で、月間の最高雨量 (363.5-603.5 mm) は 6 月から 8 月の間で観測された (気象庁 2016)。6 月から 8 月の降水量は、2013 年では年間の 38 %、2014 年、2015 年では 50 % を超えた。年平均気温は、17.2 °C であった。観測孔を設置した敷地周辺は、休閒地や建物が点在する農業地域である (図 3-1)。建物は、公共道路に沿って主に並んでいる。観測孔側では、河川 (西川) が流れる。観

測孔 (O-2)と西川の水位差は 3.4 m (2015 年 12 月 27 日測定)であり，地下水は西川方向へと流れていると考えられる．地表面から深度 1 m まで特定深度で設置している土壤水分センサーは，垂直方向への水の浸透を示唆している．

2 本の観測孔の距離は，5 m である(図 3-1)．図 3-2 に，両観測孔の概要図を示す．50 m 深度の観測孔は，内径 51 mm，外径 60 mm，開口率が 10 %の PVC スクリーン管で構成されている．孔壁とパイプの間に珪砂 ($\phi 0.8-3.1$ mm)を充填し，孔壁の崩壊や砂の流入を防いでいる．

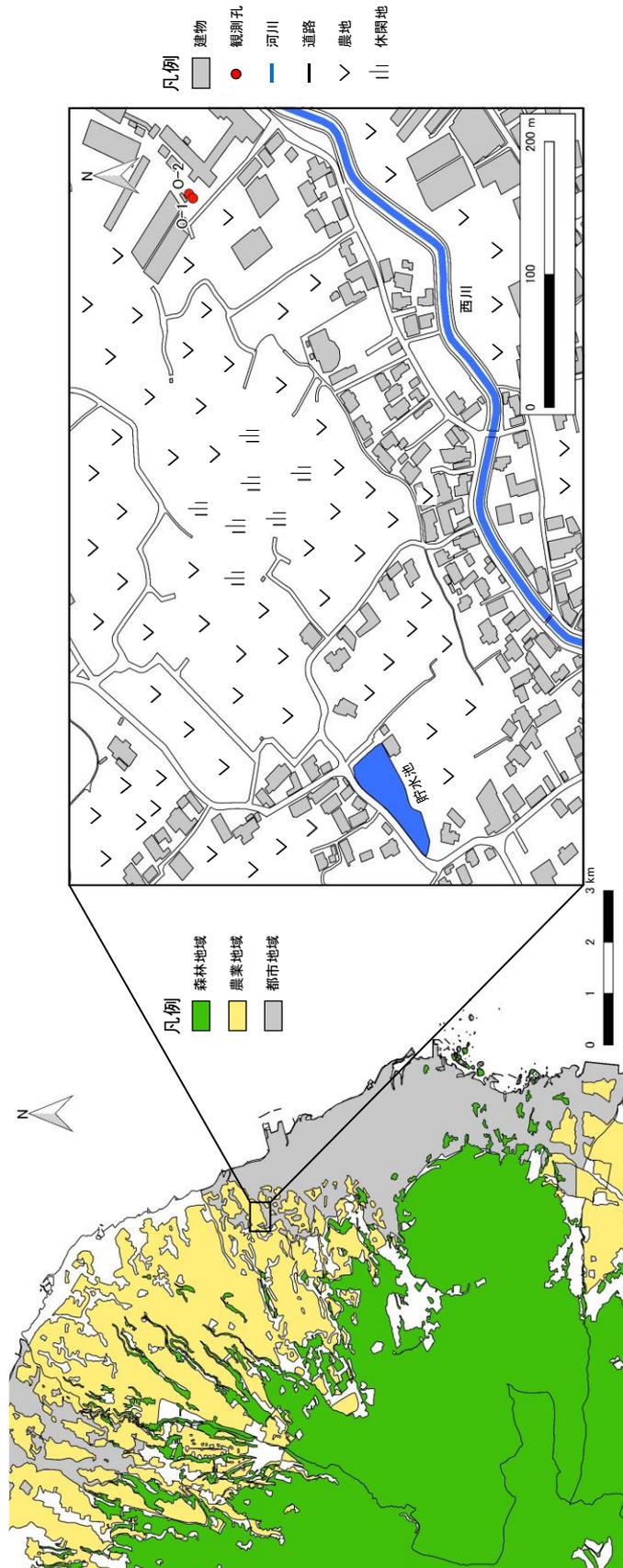


図 3-1 採水地点の分布

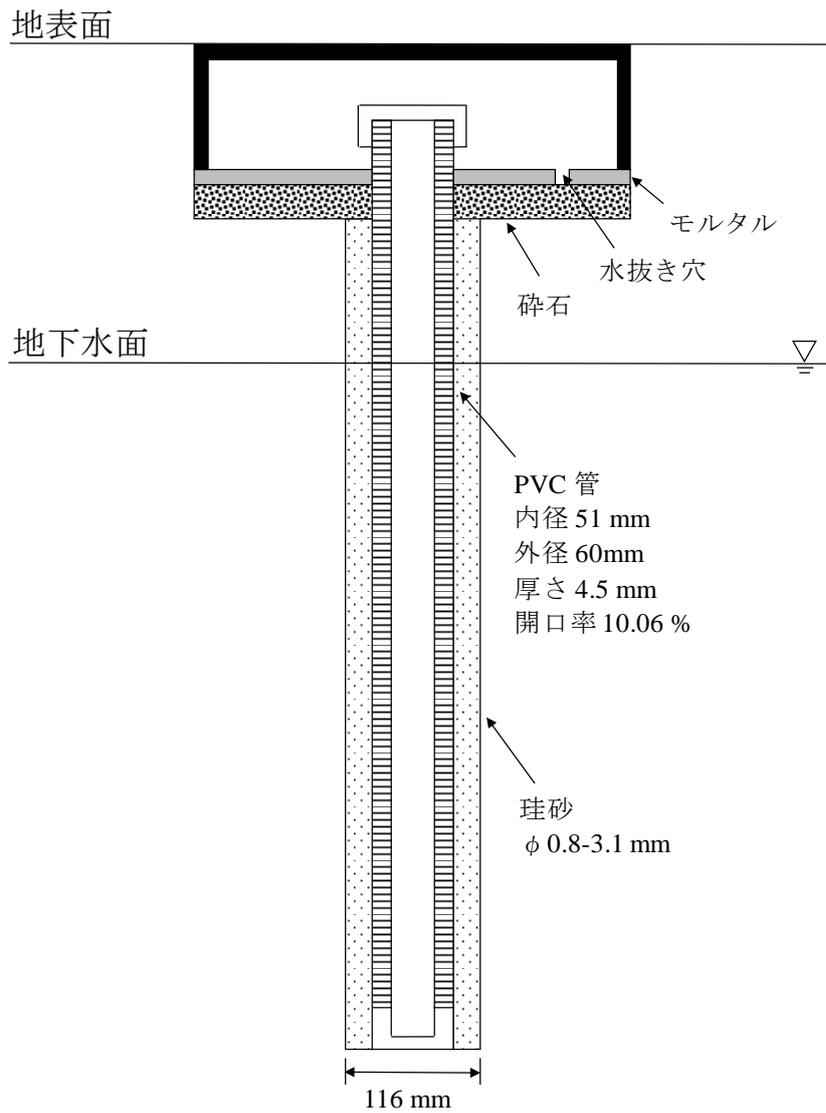


図 3-2 観測孔の概要

図3-3に、観測孔O-1におけるオールコアボーリングと地下水検層の結果を示す。深度によって粒子の大きさや礫分が変化している。ボーリングコアは、盛土(深度0～1.4 m)、扇状地堆積物(深度1.4～44.9 m)、火砕堆積物(深度44.9～50.0 m)により構成される。深度0.7～0.9 mの基質は、硬質な安山岩礫を含む暗褐色粘性土を主体とする。深度1.4～7.1 mの基質は、非常に緩い中-粗砂を主体としており、硬質な安山岩の亜円礫を礫率60～70%で含む。深度7.1～18.5 mは、細粒分に富む基質である。特定深度間(深度18.5～26.5 m, 深度26.5～44.9 m)の基質は、非常に緩い中-粗砂を主体とし、硬質な安山岩の亜円礫を含む。礫率は深度で異なり、深度18.5～26.5 mで30～40%、深度26.5～44.9 mで60～70%である。深度26.5～27.3 mと深度31.6～32.3 mでは、硬質な安山岩礫が含まれる。深度45 mからは、硬質安山岩礫を礫率50～60%で含む、細粒分混じりの火山灰質細-中砂を主体とする。コアの大部分は、黒雲母や角閃石、斜長石、カンラン石から成る安山岩を含んでおり、これらの鉱物の溶解が、 Ca^{2+} や Mg^{2+} 、 Na^+ の濃度増加に寄与していると考えられる(Nakagawa et al., 2016)。本試験では、電解物質として食塩(NaCl)を用い、比抵抗値を地下水水面から観測孔底まで、0.25 m間隔で測定した。初めに比抵抗の背景値を測定した後、食塩を投入し、比抵抗値の測定を直ちに開始し、300分間測定を続けた。本試験の結果から、深度10 m, 35 m, 40 mが地下水流動層と示唆される。これらの深度における地下水流速は、 $4.5 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ (10 m), $8.3 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ (35 m), $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ (40 m)であった。

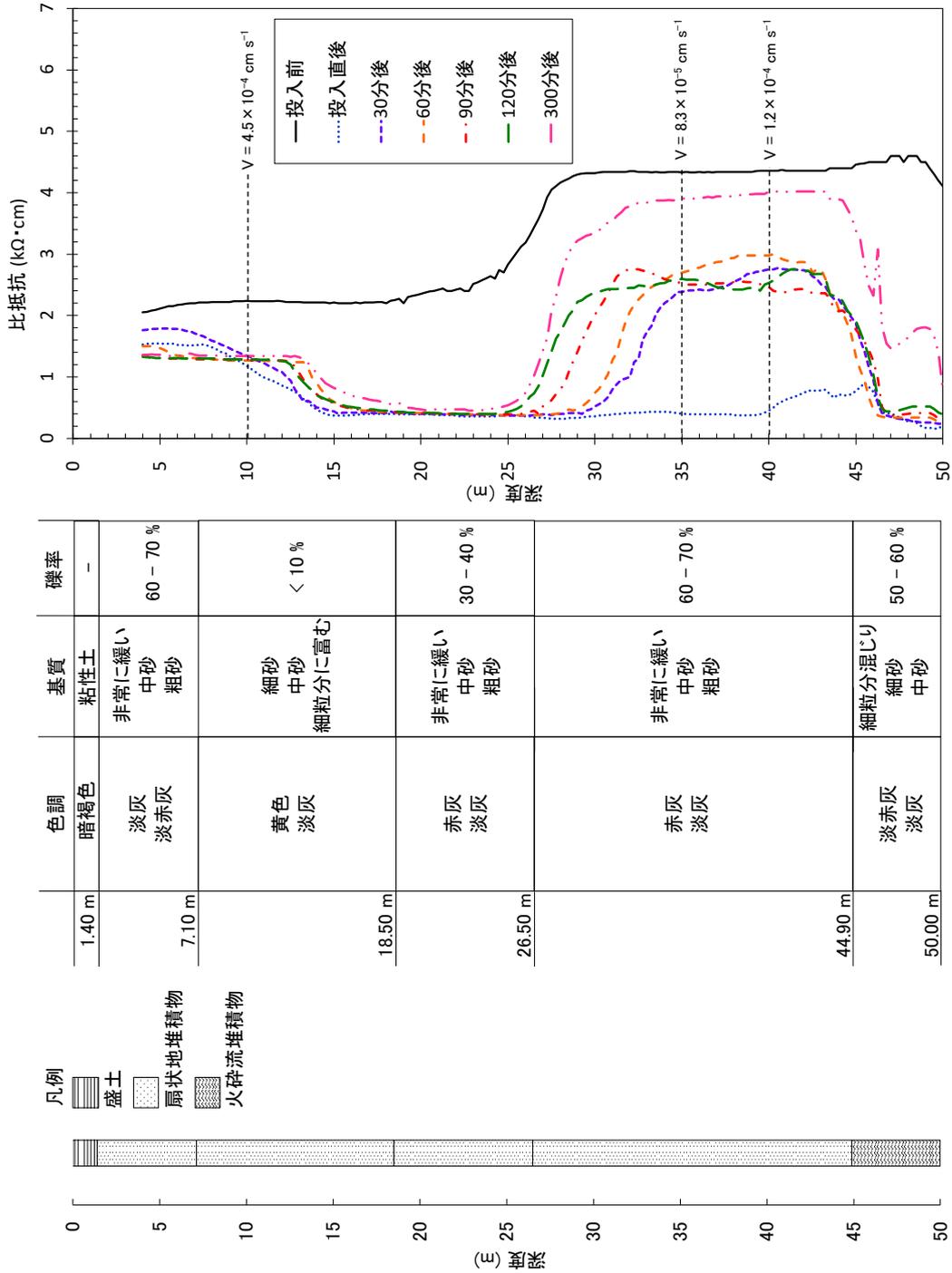


図 3-3 観測孔 O-1 における地質概要と地下水検層の結果

第3節 研究方法

3.1 サンプルング

図 3-4 に，サンプルング手法の概要を示す．多深度における地下水の採水には，地下水連続採水装置 (MIS-241-1-01, 株式会社マルイ) を用いた．本装置を用いた地下水の採水は 3 段階に分かれている．初めに，開口率 11% で，長さ 1.06 m の内管を，観測孔全体を満たすまで孔口より挿入する．次に，内管を覆う外管を孔口より挿入する．最後に，チェーンブロックにより，管を引き上げ，それぞれの管を切り離す．地下水のかく乱を避けるため，外管の挿入は内管挿入後の 1 時間後とした．本手法により，飽和帯において，各管で約 650 mL のかく乱の地下水を採取した．各サンプルング時における最大のサンプル数は，44 であった．

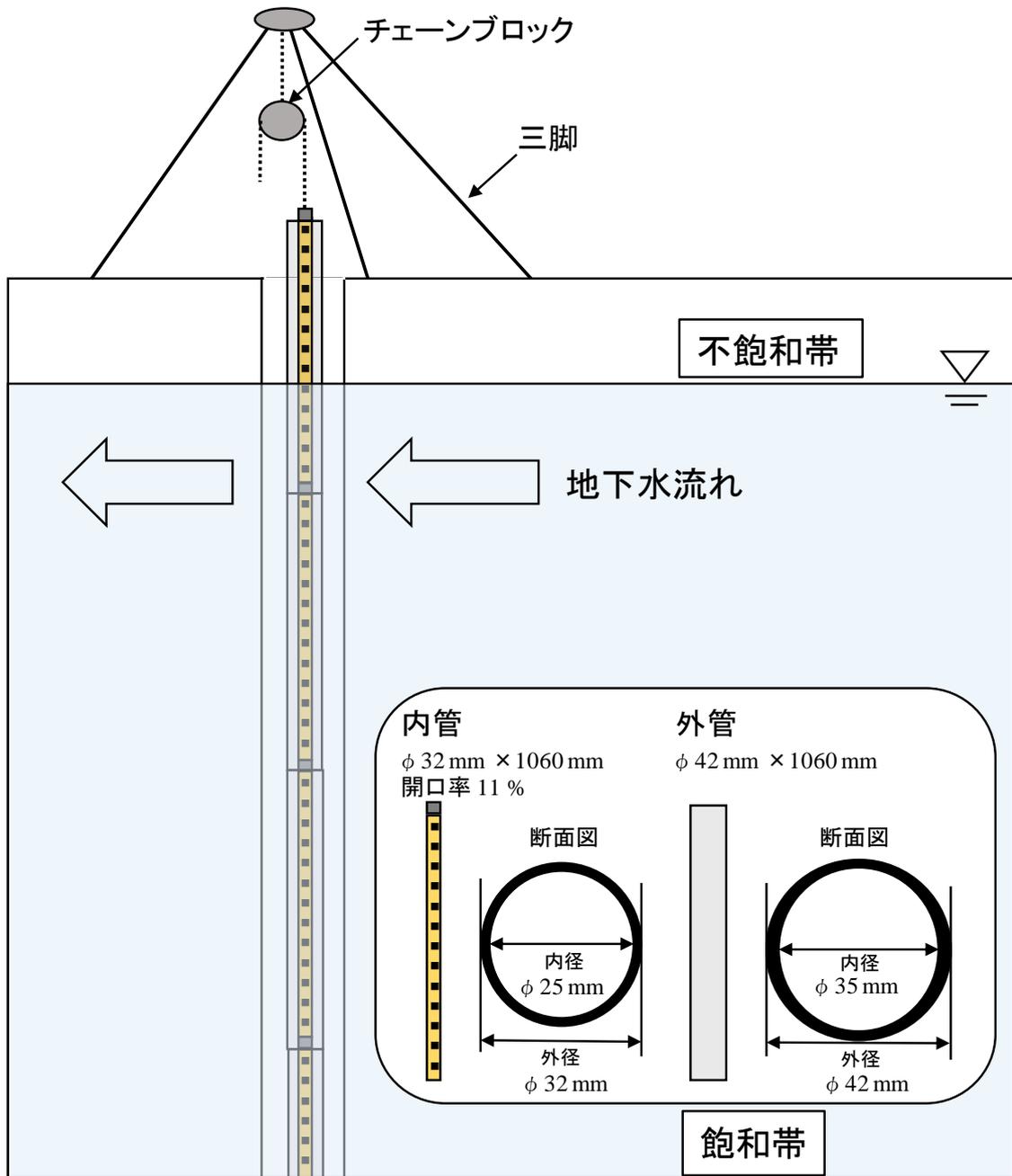


図 3-4 サンプルング方法の概要

3.2 分析方法

地下水連続採水装置による採水は多大な時間を要するため、サンプリング時期は、O-1とO-2で異なる。O-1では、2013年3月と9月に採水を実施した。O-2では、2013年5月から2015年11月にかけて7回の採水を実施した。2015年4月30日は深度4～20 m、8月11日は深度5～15 mで、ペリスタルティックポンプを用いて1 mごとに採水を実施した。現地では、DO、EC、pH、ORP、 HCO_3^- を測定した。DOの測定には、蛍光式溶存酸素計 (HACH HQ30d)を用いた。EC、pH、ORPの測定には、ポータブル型水質計 (HORIBA D-54)を用いた。 HCO_3^- は、0.1 NのHClを用いた滴定により定量した。実験室では、溶存イオン (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})の分析を行った。これらのイオンの分析には、イオンクロマトグラフィー (Metrohm 861 Advanced Compact IC)を用いた。

主成分分析 (PCA)は、水文地質データの解析によく利用されている (Aiuppa et al., 2003 ; Thivya et al., 2015 ; Hassen et al., 2016 ; Matiatos 2016)。PCAは、地下水組成を決定する支配的なプロセス (人為的活動、イオン交換、鉱物の溶解、塩水侵入、蒸発等)を特定するための効果的な手法である。本章では、深度ごとに採水した地下水が異なる因子に影響を受けていると予測し、統計解析ソフトウェア JMP Pro 11 (SAS Institute Inc.)を用いてPCAを実行した。

第4節 結果と考察

4.1 鉛直方向への水質特性

図 3-5 に、O-1 における水質組成の鉛直分布を示す。2013 年 3 月では、イオン種に関係なく、特定深度間において水質組成が徐々に遷移している。HCO₃⁻を除く全てのイオンに対し、遷移領域（深度 27 ~ 33 m）が認められる。EC は、溶存イオン濃度を強く反映していることがわかる。NO₃⁻濃度は、遷移領域より深い深度で低下しているが、全深度を通して高い濃度を示しており、Nakagawa et al. (2016)が指摘した農業活動の影響を示唆している。韓国における研究では、シルト層で分離された 2 つの異なる帯水層が観察された (Choi et al., 2010)。しかし、本研究対象地では、深度 50 m 間でシルトや粘土層のような難透水層は確認されていない。水質組成の鉛直分布とボーリングコアを比較すると、遷移領域は粗砂を主体とする層よりわずかに深い深度で確認される。図 3-3 に示すように、深度 18.5 m を境に基質や礫率が異なり、透水性が異なることを表している。ゆえに、遷移領域が発生している要因のひとつとして土壌の異なる透水性が考えられる。遷移領域を境とした上層と下層の違いは、ORP の鉛直分布に表れていると考えられる。イオン濃度と EC は、遷移領域で低下しているが、反対に DO は増加している。pH は、全深度を通して一定で、弱塩基性を示している。これは、土壌の酸性化を緩和するために利用される石灰の影響であると考えられる (Chae et al., 2004)。

2013 年 3 月と同様に、2013 年 9 月では EC と Na⁺を除くイオンに、特定深度で遷移領域が認められる (図 3-5)。遷移領域より深い深度では、3 月からイオン濃度が増加する一方で、浅い深度では増加ないし変

化していない。深度で異なる濃度変化は、地表面からの降雨の涵養のような因子の影響である (Sorensen et al., 2015)。DO は 3 月と比べると、全く異なる鉛直分布を示しており、深い深度より浅い深度で濃度が高い傾向にある。pH は全深度を通してわずかに低下しているが、依然として弱塩基性である。ORP は深度に関わらず低下しているが、特定深度(深度 30 ~ 37 m)において、高い値が認められた。

図 3-6 に 2013 年 5 月から 2014 年 10 月、図 3-7 に 2015 年 4 月から 2015 年 11 月の O-2 における水質組成の鉛直分布を示す。図 3-7 の凡例中の P は、採水にペリスタルティックポンプを用いたことを表している。図 3-6 および図 3-7 に示すように、O-1 同様 O-2 においても特定深度において遷移領域が認められる。遷移領域の深度は、O-1 に比べ浅く、またサンプリング時期で異なる。O-2 に関する地質情報は無いが、水質組成から、O-1 と O-2 の地質は類似していると考えられる。特定深度において、高濃度の K^+ が認められるが、K に富むカリ長石の存在を示唆している。また、高濃度の K^+ を示す深度は、高濃度の Cl^- を示す深度と一致しており、KCl 肥料や堆肥の利用を示唆している。遷移領域より深い深度における地下水中のイオン濃度は、しばしば浅い深度より低い。しかしながら、 NO_3^- や Na^+ 、 Mg^{2+} 濃度は、2013 年 7 月では高くなった。EC の鉛直分布と Na^+ 、 Mg^{2+} のそれは類似しており、EC は Na^+ と Mg^{2+} に依存していると考えられる。O-2 では、2013 年 7 月の顕著な変化を除けば、深度が深くなるにつれ DO は増加する。pH は、弱塩基性を示し、弱酸性を示す時期もある。ORP は、サンプリングの時期により幅広く変化しているものの、全深度で地下水は酸化的事であることを示している。

第3章 硝酸性窒素汚染地域における地下水水質の鉛直分布

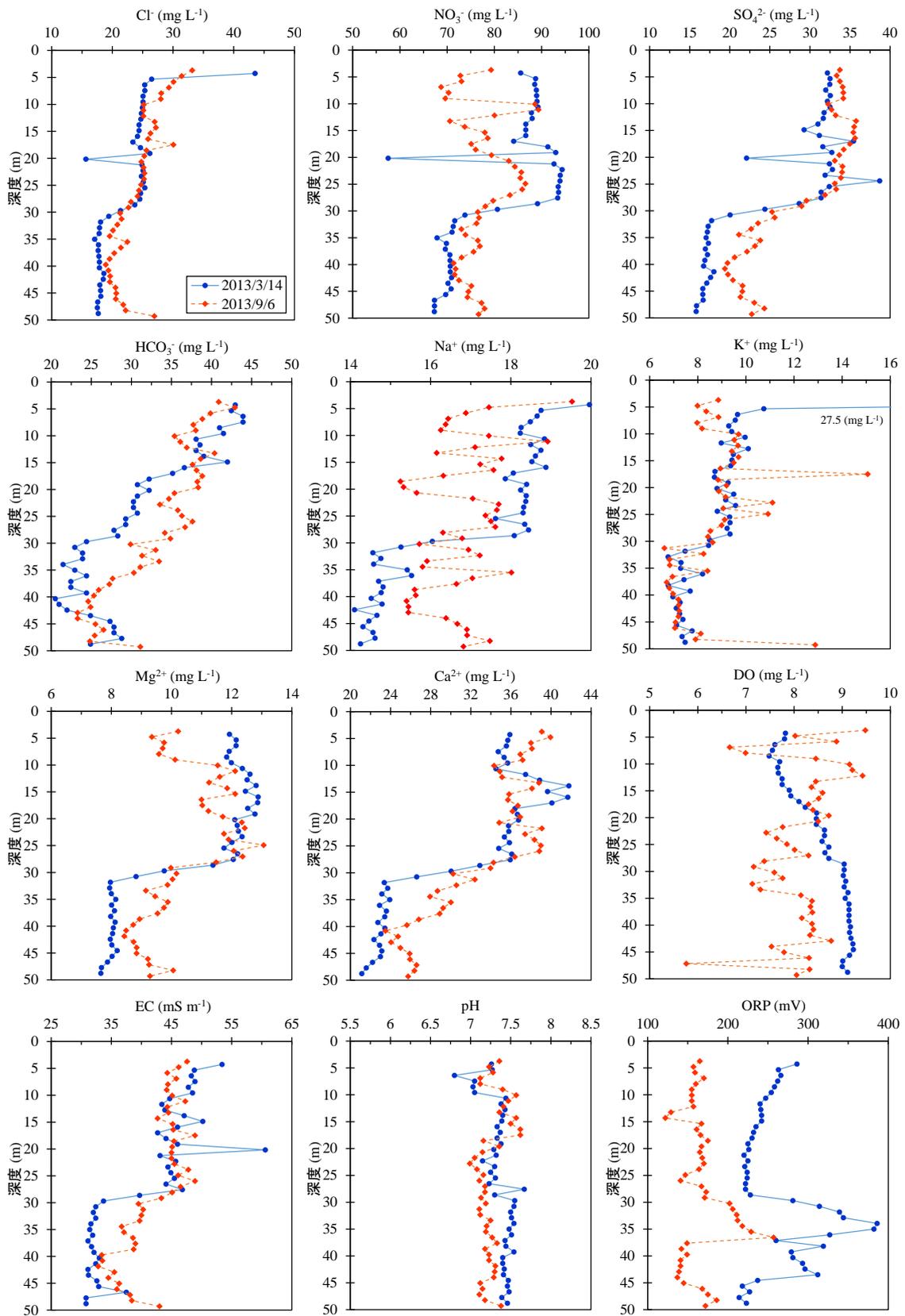


図 3-5 O-1 における水質組成の鉛直分布

第3章 硝酸性窒素汚染地域における地下水水質の鉛直分布

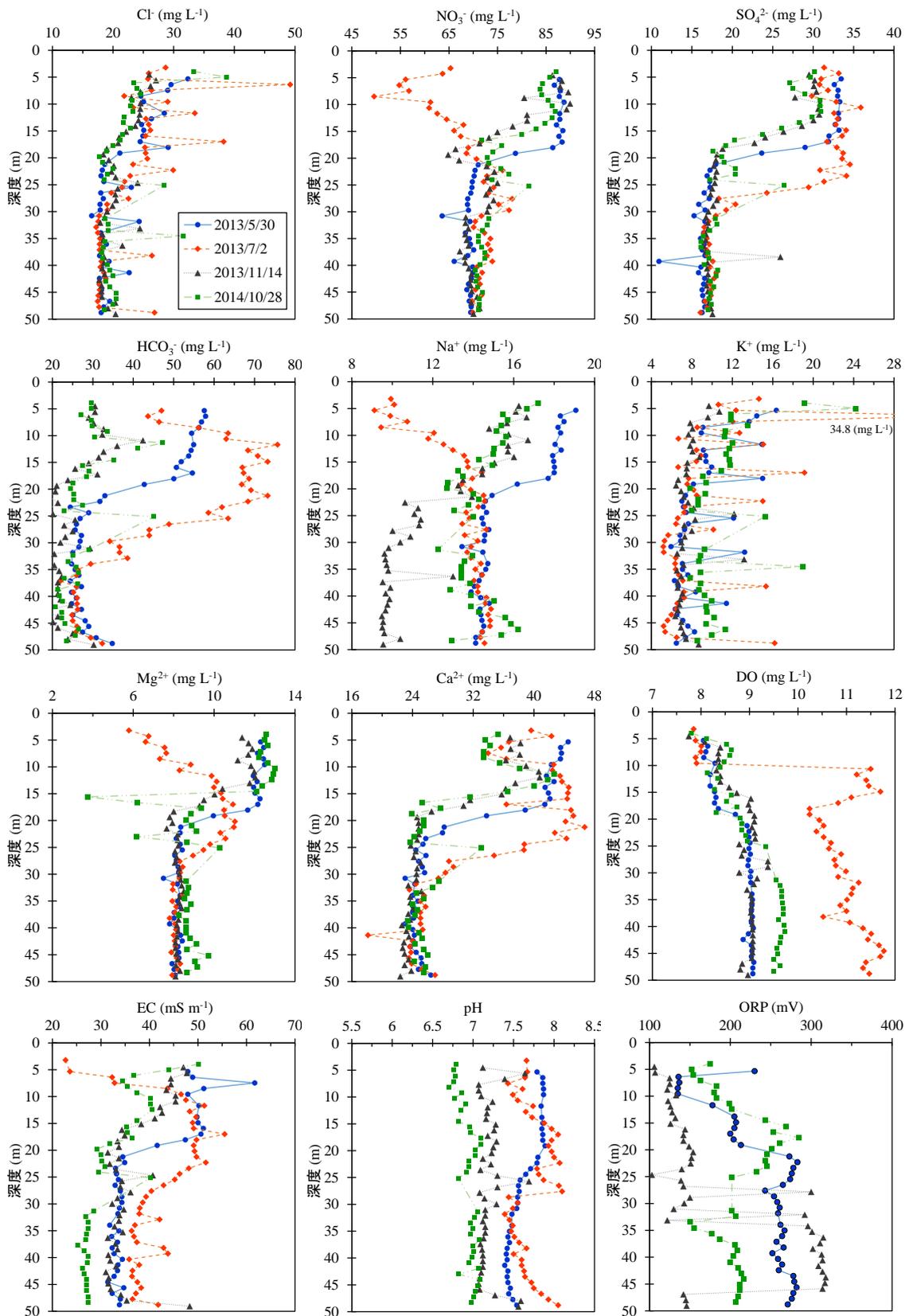


図 3-6 O-2 における 2013 年 5 月から 2014 年 10 月までの水質組成の鉛直分布

第3章 硝酸性窒素汚染地域における地下水水質の鉛直分布

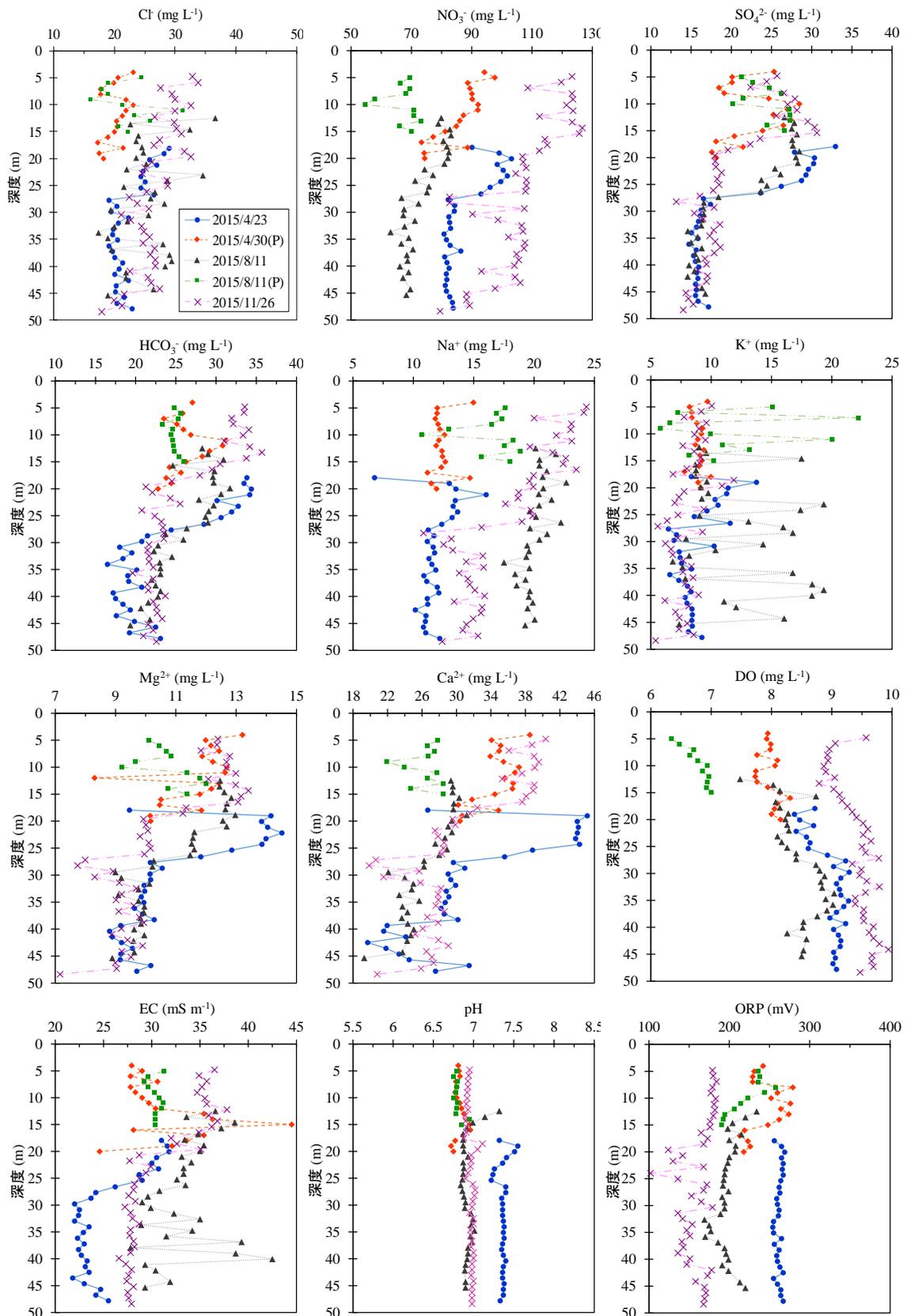


図 3-7 O-2 における 2015 年 4 月から 2015 年 11 月までの水質組成の鉛直分布

4.2 農業活動および降雨の影響

図 3-5, 図 3-6, および図 3-7 に示すように, NO_3^- 濃度は全深度を通して高く, 地下水涵養域における農業活動を示唆している. 時間的な NO_3^- 濃度の時間変化は, 施肥のような様々なプロセスに支配されている. 深く根を張る作物は多くの NO_3^- を吸収するため, 根の短い作物に比べ, NO_3^- の地下水への浸透量は少ない (Kundu et al., 2009). 過度な灌漑は根を短くするが, このことは水や栄養素の吸収能が低くなることを意味する. 結果として, NO_3^- の浸透を促進させ, 根域下では NO_3^- 濃度が高くなる (Dahan et al., 2014). 土壌中の NO_3^- の移動は蒸発, 降雨そして灌漑の影響をうける土壌水分に支配される (Huang et al., 2013). 作物の作付け後には, 特定深度で土壌や土中水中に NO_3^- の蓄積が認められ, そのピーク濃度は施肥量に依存する (Li et al., 2016). その上, 浅層地下水および浸出水中の NO_3^- 濃度は近い値を示すが, それらには時間差がある (Derby et al., 2009). 降雨は地下水および土中水中の NO_3^- 濃度だけでなく, その他の水質組成にも影響する (Sorensen et al., 2015 ; Padilla et al., 2015). 本研究では, 時間的な NO_3^- 濃度の変化は, 日降雨や作物体系と密接に関係している (図 3-8). 上述したように, NO_3^- 濃度の時間変化は深度で異なる. 従って, 深度 18 m 以上と 30 m 以下で区切り, NO_3^- 濃度を算術平均した. 島原市において, 農業地域の大部分は大根, ニンジン, 白菜に利用されている. 次いで, レタスとすいかである. レタスとすいかの収穫量は, 主要作物 (大根, ニンジン, 白菜)の 10 ~ 25 %である. 図 3-8 に, これら作物の年間の作物体系を示す. 例えば, 大根とニンジンの二毛作の場合, 播種は 8 月から 9 月に行われ, 11 月から 12 月に収穫される. 続いて, 12 月に再び播種が行われ, 4 月に収穫される. すべての作物が収穫されるのではな

く、一部は緑肥として利用される。レタスの場合、8月と12月に播種が行われ、収穫は10月から12月である。すいかは、白菜の後に作付けされる。1回目の作付け前には、土壌改良のために堆肥が施用される。基肥は、1回目と2回目の作付け前に施用される。

O-1では、2013年9月6日に、 NO_3^- 濃度は浅い深度では低下し、深い深度で増加した。浅い深度では、合計570 mmの降雨(2013年8月23日から9月4日)により、 NO_3^- 濃度は希釈されたと考えられる。サンプリング時期は播種後すぐであるため、作物の窒素吸収能は低く、大量の降雨は窒素成分の浸出を促進させた。ゆえに、深い深度では NO_3^- 濃度が増加したと考えられる。しかし、濃度変化は小さいため、 NO_3^- は観測点をすでに通過したか、まだ到達していないのであろう。

次に、O-2では、2013年7月2日に、浅い深度では NO_3^- 濃度は大幅に減少し、浅い深度と深い深度の濃度の大小関係は逆転した。この関係性は、2013年7月2日のみ観測された。この濃度低下は、6月15日から7月1日における降雨(合計233.5 mm)による希釈と考えられる。降水量は、2013年8月23日から9月4日までの降水量(合計570 mm)の半分程度であるが、 NO_3^- 濃度はO-1における7月2日の観測よりも低い。2013年11月14日では、浅い深度と深い深度の濃度の大小関係は戻った。つまり浅い深度の方が NO_3^- 濃度が高い。その後、2015年8月11日まで、 NO_3^- 濃度は安定していた。2015年8月11日には、浅い深度および深い深度で同時に NO_3^- 濃度の低下が認められた。7月29日から8月11日にかけて降雨はなく、希釈による濃度低下とは考えられない。したがって、施肥の影響が小さくなったことで、地下水中の NO_3^- 濃度が低下したと考えられる。

2015年11月26日には、浅い深度および深い深度の両方で、 NO_3^- 濃

度は調査期間で最大値を示した。土壤に吸着された NO_3^- が地下水へ到達したことを示唆している。しかしながら、いつの施肥由来なのか、どれほどの時間吸着されていたか判別できない。この問題を解決するためには、不飽和帯の土壤や土中水における NO_3^- 濃度の時系列データが必要である。

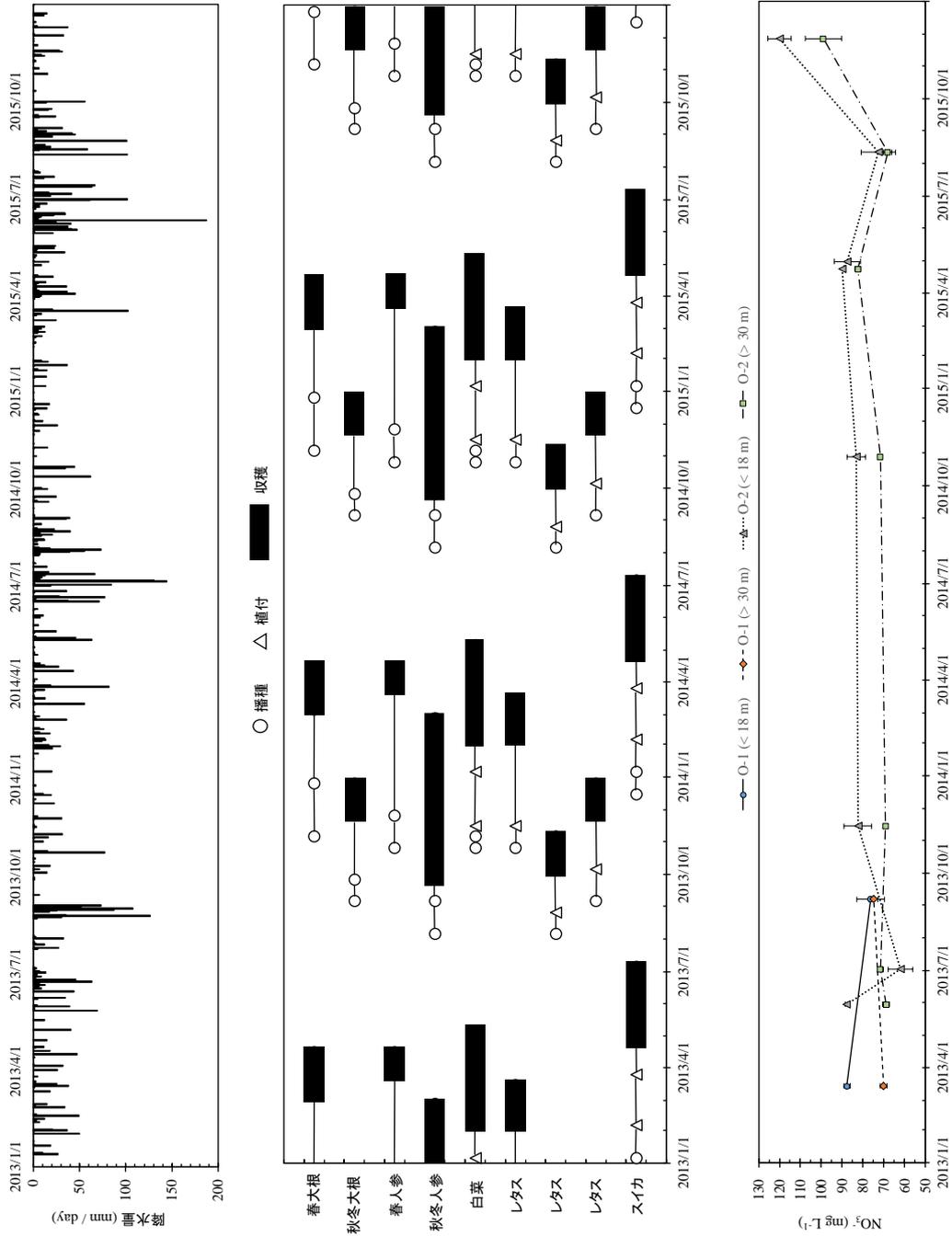


図 3-8 日降水量、主要栽培作物の作物体系および平均 NO₃⁻濃度 (深度 18 m 以上および深度 30 m 以下)の時間変化

4.3 主成分分析

水質組成に影響を与える因子を特定するために、主要溶存イオン (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})濃度にもとづく相関係数行列を用いて、PCA を実行した。入力データは、各深度で採水した合計 376 の地下水サンプルの分析結果である。主成分の数は、固有値が 1.0 以上の成分を採用する Kiser criteria により決定した。表 3-1 に、PCA の結果を示す。累積寄与率が 83 %を超える 3 つの主成分が抽出された。

主成分 1 は、最大の寄与率 (46 %)を示しており、全てのイオン (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})に対する高く中間的な負荷量により特徴づけられる。Nakagawa et al. (2016)によると、 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} および K^+ との相関は、農地で利用される化学肥料や堆肥の浸透を表している。窒素のほかに、作物に不可欠な成分である Mg や Ca を含む化学肥料がしばしば利用される。ゆえに、化学肥料の利用は、特定のイオンの増加に寄与しうる。 HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , そして Ca^{2+} の正の負荷量は、地下水-岩石相互作用による長石、方解石、ドロマイトのような鉱物の溶解を表している。よって、主成分 1 は人為活動や自然起源の影響を受ける溶存イオン量として解釈できる。主成分 2 の寄与率は 23 %であり、 NO_3^- と Na^+ が正の負荷量、 SO_4^{2-} と HCO_3^- が負の負荷量を示した。 NO_3^- の正の負荷量は、肥料の影響を示唆している。しかし、 SO_4^{2-} が負であるため、主成分 2 の NO_3^- は、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 起源ではなく、 NH_4NO_3 起源であると考えられる。 Na^+ の正の負荷量は、曹長石のケイ酸塩鉱物の溶解を表している。 Ca^{2+} は小さいが負の相関を示しており、 Na^+ とのイオン交換を示唆している。主成分 3 は、 Cl^- および K^+ と正の相関があり、寄与率は 14 %である。この主成分は、 KCl 肥料

の影響や正長石の溶解を示唆している。さらに、 K^+ の正の負荷量と、 Mg^{2+} および Ca^{2+} の負の負荷量からイオン交換が示唆される。

表 3-1 主成分分析の結果

	成分		
	主成分1	主成分2	主成分3
Cl^-	0.82	0.17	0.40
NO_3^-	0.50	0.64	-0.37
SO_4^{2-}	0.51	-0.76	-0.08
HCO_3^-	0.68	-0.62	-0.13
Na^+	0.56	0.52	0.05
K^+	0.52	0.01	0.82
Mg^{2+}	0.80	0.31	-0.23
Ca^{2+}	0.89	-0.21	-0.31
固有値	3.66	1.81	1.13
寄与率 (%)	45.7	22.7	14.2
累積寄与率 (%)	45.7	68.4	82.6

主成分得点は、水文化学過程の空間的な傾向の判読に利用される (Aippua et al., 2003 ; Matiatos 2016). 本研究では、深度方向に主成分得点をプロットすることで、深度ごとに異なる水文化学過程の理解を試みた。図 3-9 に、3 つの主成分得点の鉛直分布を調査日に分けて示す。溶存イオン量を表す主成分 1 の主成分得点は、-2.96 から 5.20 の範囲を示し。その鉛直分布は図 3-5、図 3-6 そして図 3-7 で示したイオン濃度や EC の鉛直分布と類似している。

NH_4NO_3 と曹長石の溶解を表す主成分 2 の鉛直分布は、-4.99 から 3.11 の範囲を示しており、2013 年 7 月 2 日と 2015 年 11 月 26 日に顕著に変化している。前述したように 2013 年 7 月 2 日には、降雨により浅い深度における NO_3^- の希釈が認められた。2015 年 11 月 26 日は、周囲の農地で利用された肥料由来の NO_3^- が、地下水流れにより観測孔に輸送された。これらの調査日における主成分得点 2 の変化は、 NO_3^- の鉛直分布とよく一致しており (図 3-6, 図 3-7, および図 3-9), この時期の NO_3^- は NH_4NO_3 由来であることを示唆している。顕著な変化を示したこれらの調査日を除くと、主成分得点 2 は -1.70 から 1.62 の範囲を示す。鉛直分布は一様であり、目立った変化はない。しかし、主成分 1 と 2 の主成分得点の大小関係が逆転している。これは、主成分得点 1 が特定深度 (遷移領域) で減少しているためである。言い換えれば、遷移領域より深い深度では、主成分 2 は主成分 1 より支配的である。地下水涵養域における NH_4NO_3 の使用量や曹長石の溶解の違いに起因し、さらに、降雨による希釈や NO_3^- の輸送が主成分得点 2 の変化に寄与していると考えられる。周囲の農業地域で利用された肥料成分の影響を理解するために、このような解析は役立つ (Kolpin 1997 ; Peterson et al., 2002 ; Oren et al., 2004 ; Moore and Peterson 2007).

KCl の影響と正長石の溶解を意味する主成分得点 3 は、-1.46 から 8.40 の範囲を示した。2013 年 5 月 30 日および 2015 年 8 月 11 日で、高い得点を示す深度では、水平方向への地下水流れの影響と考えられる。主成分得点 2 と同様に、主成分 1 と主成分 3 の大小関係は、遷移領域を境に逆転している。地下水涵養域における KCl の使用量や正長石の溶解の違いに起因していると考えられる。その上、水平方向への地下水流れ KCl を輸送し、主成分得点 3 を増加させた。また、遷移領域より深い深度では主成分得点 2 および 3 が卓越していることから、イオン交換が起きている可能性が示唆された。

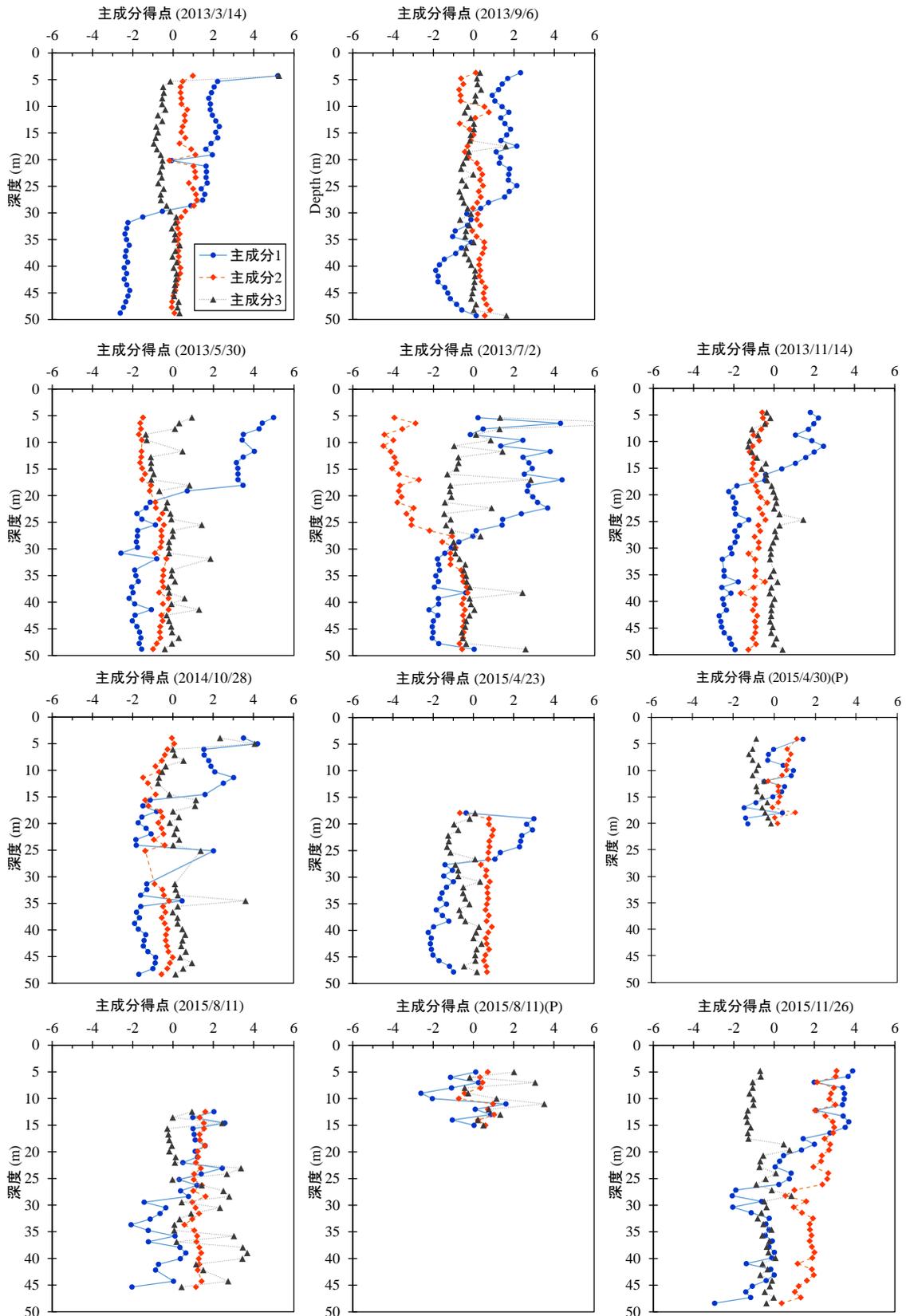


図 3-9 主成分得点の鉛直分布. 1 段目: 観測孔 O-1. 2 段目以降: 観測孔 O-2

第5節 結論

本章では、農業活動地域において、硝酸性窒素を含む水質組成の鉛直分布特性を評価するために、多深度で地下水を採水し、その分析結果について考察した。

得られた結果は以下の様である。

- (1) 両観測孔(O-1 および O-2)において、異なる深度で主要溶存イオンに遷移領域が認められた。NO₃⁻濃度は遷移領域で濃度が低下したが、WHO が定める飲料水基準 (50 mg L⁻¹)を満たしていない。
- (2) 浅い深度における NO₃⁻濃度の時間的低下は、まとまった降雨による希釈が考えられる要因の一つであった。NO₃⁻濃度の増加は土壌に蓄積した NO₃⁻の影響であると考えられるが、現地における地表面から地下水への NO₃⁻の浸透に関しては、さらなる研究が必要である。
- (3) 主成分分析では、3つの主成分が抽出され、水質組成に影響を与えるプロセスとして人為的活動（堆肥や施肥 ((NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, そして KCl)、鉱物の溶解、イオン交換が明らかとなった。支配的な主成分は遷移領域を境に変化しており、遷移領域より深い深度の水質は、特に NH₄NO₃ および KCl 肥料の施肥やケイ酸塩鉱物の溶解を反映していた。

第4章 地下水中の硝酸性窒素汚染原因特定のためのコプロスタノールの利用

第1節 緒論

第1章で述べたように、長崎県島原市における硝酸性窒素による地下水汚染は、主要溶存イオン間の相関係数から、化学肥料および家畜排せつ物に関係することが示されている(Nakagawa et al., 2016). しかしながら、汚染原因の特定には至っていない.

本章では、 NO_3^- の窒素酸素同位体による汚染原因の特定を試みるとともに、卓越する汚染原因の特定に、簡便な方法としてコプロスタノールを用いる手法を提案する. 提案する手法の実用性を評価するために、地下水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 、コプロスタノールおよび硝酸の $\delta^{18}\text{O}$ と $\delta^{15}\text{N}$ を分析し、それぞれの関係性を示す3種類の散布図を描画した. 1つ目が Kendall (1998)が提案した硝酸の $\delta^{18}\text{O}$ と $\delta^{15}\text{N}$ の関係性、2つ目が硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ とコプロスタノールの関係性、そして3つ目が $\text{NO}_3\text{-N}$ とコプロスタノール関係性である.

第2節 研究方法

2.1 サンプルング

地下水サンプルは、2013年3月から2015年11月の間に、33地点(図4-1)で採取した。サンプルング地点は、6つの浅井戸、21の深井戸、1つの深度不明の井戸、5つの湧水である。ここで、浅井戸は深度30m未満、深井戸は深度30m以上の井戸である。NO₃⁻とコプロスタノール分析用のサンプルは、共洗いしたポリ瓶に採取し、冷蔵庫で保存した。硝酸の同位体比分析用のサンプルは、0.22μmのメンブレンフィルターでろ過後、分析まで冷凍保存した。

2.2 家畜ふんおよび堆肥のコプロスタノールの抽出

家畜ふん、堆肥がコプロスタノールを含んでいることを確認するために、小柳ら(2004)を参考に、溶出試験を実施した。試験に用いた家畜のふんは、乳用牛2点(内1点は母牛)、肉用牛1点、豚2点(内1点は母豚)、鶏1点の合計6点であり、2015年9月17日に長崎県島原市内の畜産試験場で収集した。堆肥は、市内で販売、利用されている牛ふん堆肥1点(本川牧場)、鶏ふん堆肥1点(よしわエッグファーム)を収集した。

湿試料を室温で乾燥させた後、乾試料3.0gを遠心分離管にとり、蒸留水30mLを加えた。次に、往復振とう器により30分間振とうし、3000rpmで10分間遠心分離した後、上澄みを1000mLのメスフラスコに定性用ろ紙でろ過して集めた。最後に、メスフラスコの標線まで蒸留水で希釈し、抽出試料とした。

2.3 分析方法

2014年の11月4日と20日、2015年11月20日に採水した水サンプルに対し、脱窒法 (Casciotti et al., 2002 ; Sigman et al., 2001)により硝酸の $\delta^{18}\text{O}$ と $\delta^{15}\text{N}$ を分析した。脱窒法では、脱窒菌により NO_3^- を N_2O に転換させ、誘導された N_2O の $\delta^{18}\text{O}$ と $\delta^{15}\text{N}$ を同時に分析した。本手法は、脱窒の影響を受けたサンプルや硝酸濃度の低い ($1\mu\text{M}$)サンプルでも、正確に分析できる (Sigman et al., 2001 ; Hosono et al., 2011)。地下水サンプル、家畜ふんおよび堆肥の蒸留水抽出試料からのコプロスタノールの抽出は、Hussain et al. (2010)の手法に修正を加えた以下の方法により行った。800 mLのサンプルを1.0 NのHClによりpH 2~3に調整した後、 $0.7\mu\text{m}$ および $2.7\mu\text{m}$ のホウケイ酸ガラス繊維フィルターでろ過した。有機物や土壌粒子のような懸濁粒子に吸着されているコプロスタノールを採集するために、フィルターをメタノールで洗浄した。抽出したメタノールは、ろ過した地下水サンプルと混合した。ジクロロメタンを用いた液液抽出を室温で3回行い、水サンプルからコプロスタノールを抽出した。抽出物は、純窒素ガスの下、1.0 mL以下まで濃縮した後、無水硫酸ナトリウムで脱水した。クロマトグラフィーの解像度を上げるため、抽出物にBSTFA ((bis-trimethylsilyl trifluoroacetamide)を加え、 80°C で60分間加熱することでトリメチルシリル化し、7000A Triple Quadrupole GC/MS (Agilent Technologies)で定量化した。なお、コプロスタノールの回収率は平均82.2%で、標準偏差は $\pm 13.7\%$ であった。

全てのサンプリング地点に対し、分析した成分 ($\text{NO}_3\text{-N}$, コプロスタノール, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}$) は、算術平均した値を結果に示した。コプロスタノールが検出されなかったサンプルの濃度は、Tajimi et al. (2005)を参

考に，検出限界の2分の1とした．コプロスタノールの検出限界は， 1.4 ng L^{-1} である．分析結果は4つのグループ(Nakagawa et al., 2016)に分類し，硝酸性窒素濃度に応じた図でプロットしている．それぞれグループは，先行研究 (Nakagawa et al., 2016)で，主要溶存イオン濃度を用いたクラスター分析により決定している．分析によれば，水サンプルは4つのグループに分類される．グループ4は，硝酸性窒素汚染とイオンの溶解の影響を受けている．グループ1のほとんどは，イオンの溶解のみ影響を受けている．グループ2は，イオンの溶解と硝酸性窒素汚染の影響が混合している．グループ3に対しては，硝酸性窒素汚染とイオンの溶解の影響はない (Nakagawa et al., 2016)．

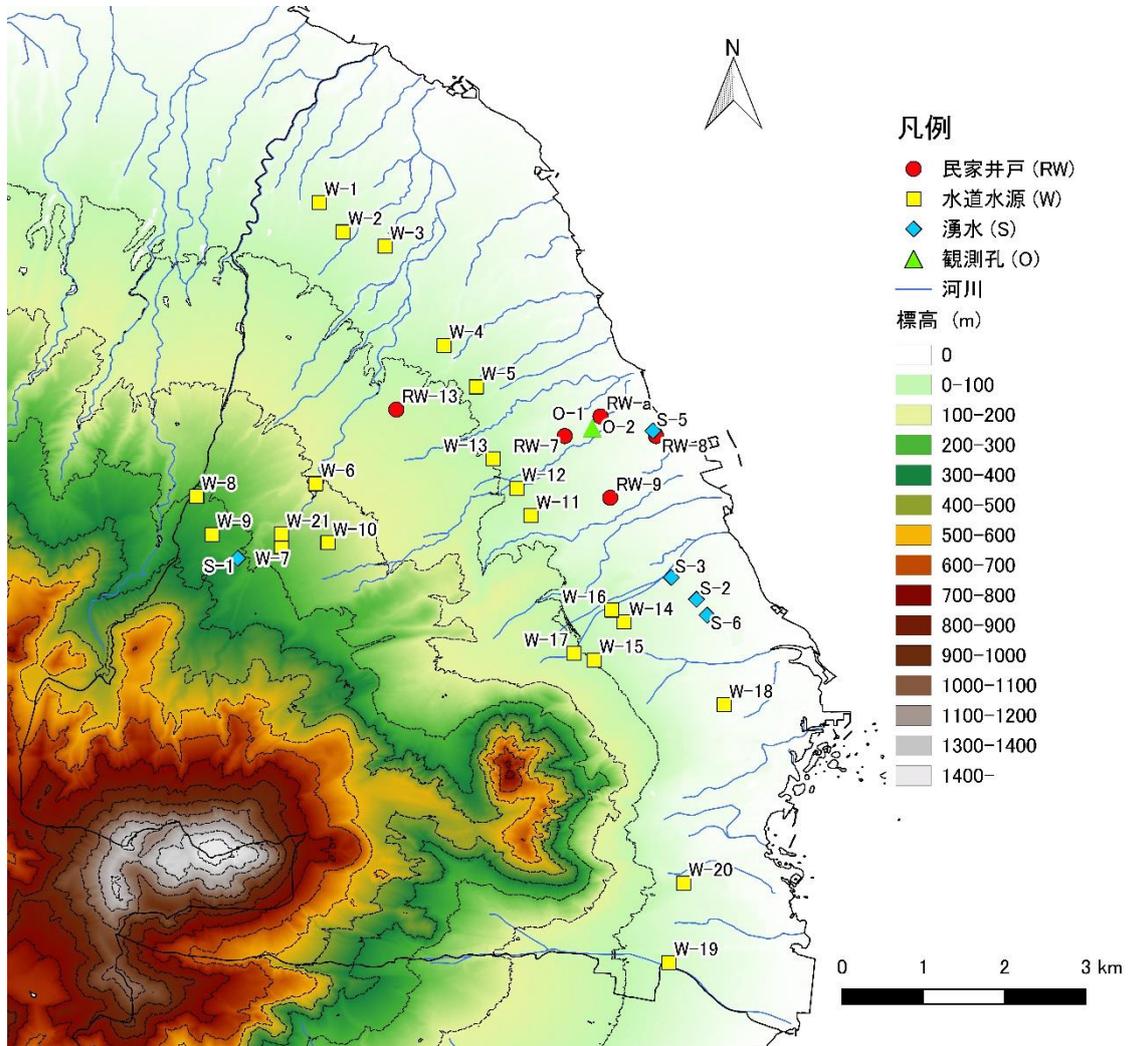


図 4-1 採水地点の分布

第3節 結果と考察

3.1 家畜ふんおよび堆肥のコプロスタノール

図4-2に家畜ふんおよび堆肥のコプロスタノール濃度を示す。収集した全ての試料でコプロスタノールが検出された。すなわち、コプロスタノールが検出される地下水は、家畜排せつ物の影響を受けたと判断できると考えられる。コプロスタノール濃度は畜種によって異なり、最大値は豚ふんの $391.8 \mu\text{g g}^{-1}$ で、最小値は乳用牛(母牛)ふんの $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。ふんの畜種ごとのコプロスタノール濃度は、豚 > 鶏 > 牛であり、豚ふんは鶏および牛の10倍以上の値を示した。堆肥のコプロスタノール濃度は、鶏 > 牛であり、ふんと同じ大小関係であった。

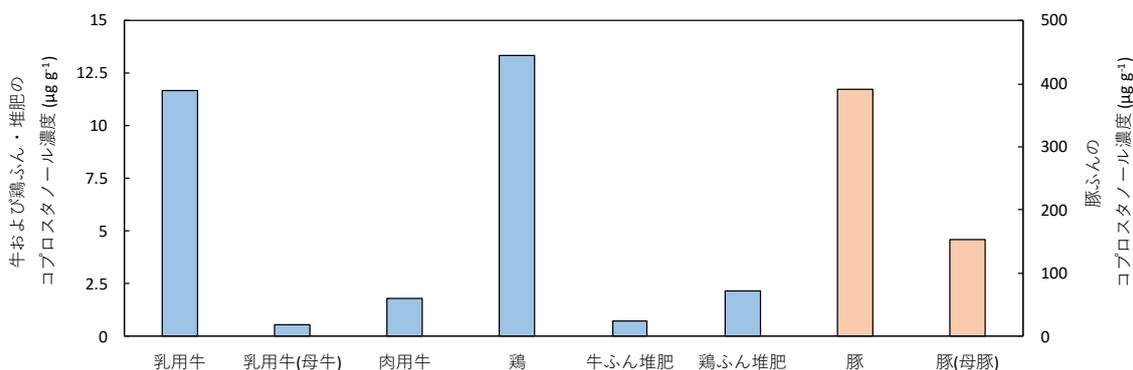


図4-2 家畜ふんおよび堆肥のコプロスタノール濃度

3.2 地下水中の NO₃-N

各採水地点における NO₃-N の平均値と標準偏差を図 4-3 に示す。赤線は、飲料水に対する NO₃-N+NO₂-N の日本の基準値(10 mg L⁻¹)を表している。NO₃-N は、0.1~23.3 mg L⁻¹ の濃度範囲を示している。標準偏差は、0.02~4.4 mg L⁻¹ で、平均は 1.2 mg L⁻¹ である。浅井戸の NO₃-N 濃度は、深井戸と比べると相対的に高い。井戸によっては、降雨による希釈で濃度が低下するが、時間的な変化は小さい (Nakagawa et al., 2016)。NO₃-N 濃度は、サンプリング地点の約 39% で飲料水基準値より高い濃度を示している。島原市の土地利用は、主に森林、農地、市街地であるが、農地で採取した地下水サンプルは NO₃-N が基準値を超過する傾向にある (Nakagawa et al., 2016)。採水地点 O-1 と O-2 では、表層から深度 50 m のまで硝酸性窒素汚染は広がっている (Amano et al., 2016 ; 第 3 章)。ゆえに、将来の水資源保護の観点から、汚染原因の特定は重要である。

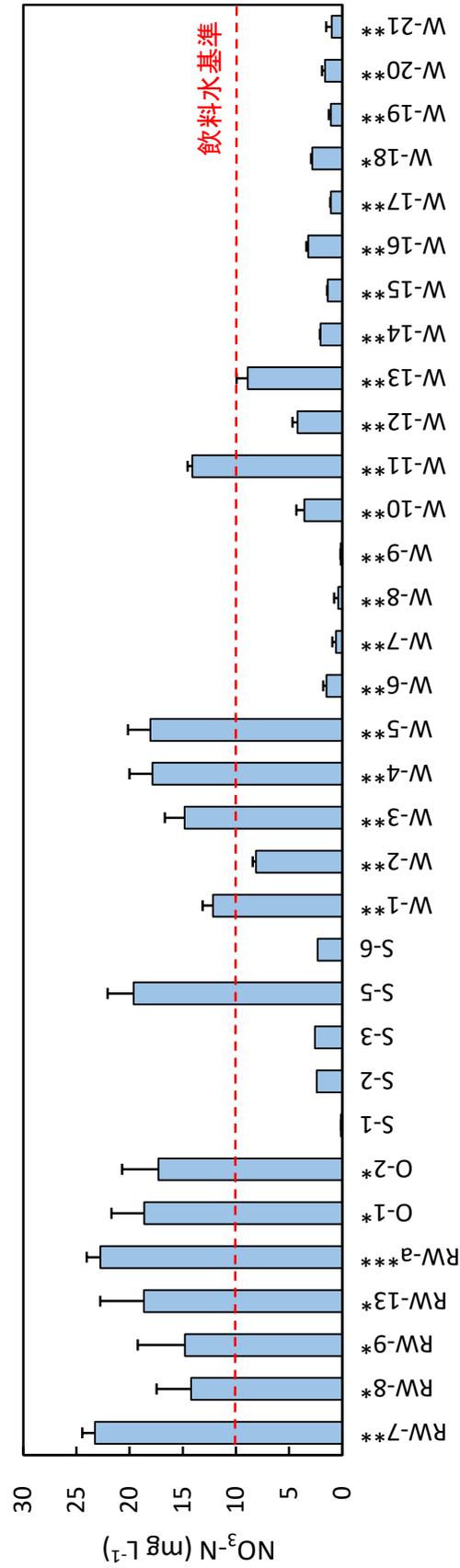


図4-3 各採水地点におけるNO₃-N；*浅井戸，**深井戸，***深度不明

3.3 地下水中のコプロスタノール

各採水地点におけるコプロスタノール濃度の平均値と標準偏差を図4-4に示す。コプロスタノール濃度は、0.0 (N. D. = Not Detected)～172.1 ng L⁻¹の範囲を示している。標準偏差は、0.0～384.9 ng L⁻¹で、平均は79.1 ng L⁻¹である。W-2において、最大のコプロスタノール濃度が検出された。この地点は、家畜排せつ物の窒素負荷ポテンシャルの高い地域の下流域に位置している。相対的に高いコプロスタノール濃度は、農地で採取した地下水サンプル (RW, O, および W-1～5)で認められた。一方、同じく農地で採取した地下水サンプルW-11とW-12は、相対的に低い濃度であり、W-13においては未検出であった。また、標高200 m以上の地域、あるいは市南部の標高100 m以下の地域にある水道水水源 (W-6～10, W-14～21)でも、コプロスタノール濃度は相対的に低く、W-7では未検出であった。湧水5地点では、いずれの地点においてもコプロスタノールは検出されなかった。

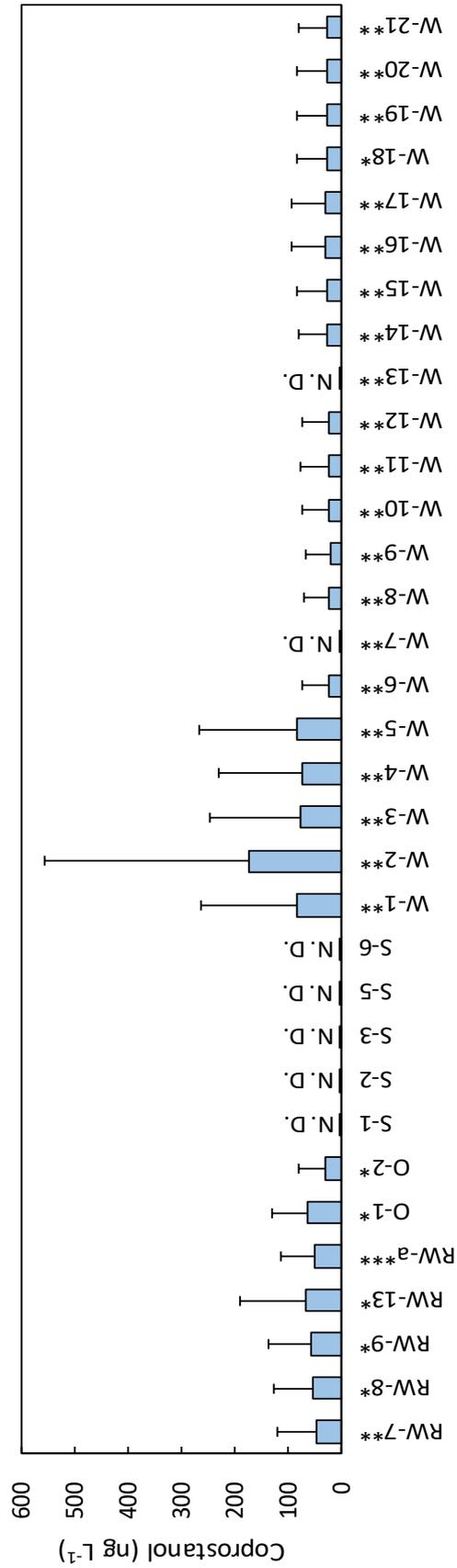


図 4-4 各採水地点におけるコプロスタノール；*浅井戸，**深井戸，***深度不明

3.4 NO_3^- の窒素酸素同位体比

汚染原因を調査するために、まず Kendall (1998)が提案した手法を用いた。図 4-5 に示すように、算術平均した硝酸の $\delta^{18}\text{O}$ と $\delta^{15}\text{N}$ を散布図にプロットした。前述したように、データは 4 つのグループに分類し、コプロスタノール濃度で色別している。W-19 を除き、 $\delta^{15}\text{N}$ は 3.3 ~ 8.4 ‰、 $\delta^{18}\text{O}$ は -0.4 ~ 3.1 ‰ の範囲を示している。Hosono et al. (2013) によれば、この同位体組成は、研究対象地で汚染原因の一つであると考えられる化学肥料に一致している。しかし、農林業センサス (農林水産省 2012) から得た家畜の飼養頭羽数および作物の作付面積の統計データ、畜種ごとの家畜排せつ物起源の窒素発生にかかる原単位 (kg N/頭羽/年)、作物ごとの施肥基準値 (kg N/ha) から窒素負荷ポテンシャル (kg N/年) を推計した結果、推計された家畜排せつ物由来の窒素負荷ポテンシャル (1,442,040 kg N/年) は、化学肥料由来のもの (258,520 kg N/年) より、はるかに大きい (中川ら, 2015)。そのため、島原市では、家畜排せつ物が卓越する汚染原因であると推察される。上述したように W-19 を除くと、地下水サンプルは、化学肥料と家畜排せつ物の重複範囲にプロットされて、汚染原因の特定が困難である。W-19 では、脱窒により生成される HCO_3^- 濃度が他地点の少なくとも 1.5 倍である (Nakagawa et al., 2016)。重複範囲では、汚染されたグループ 4 であり、かつ汚染原因が化学肥料であると推察されるコプロスタノールが未検出のサンプルは認められない。これは、汚染原因が複合しているためだと推察される。汚染されていない (硝酸性窒素とコプロスタノール濃度が低い) グループ 1~3 に分類されたサンプルの中には、重複領域にプロットされたものがある。グループ 1~3 は森林や市街地に位置しているため、硝酸性窒素は土壌 NH_4^+ や下水由来であると推察される。

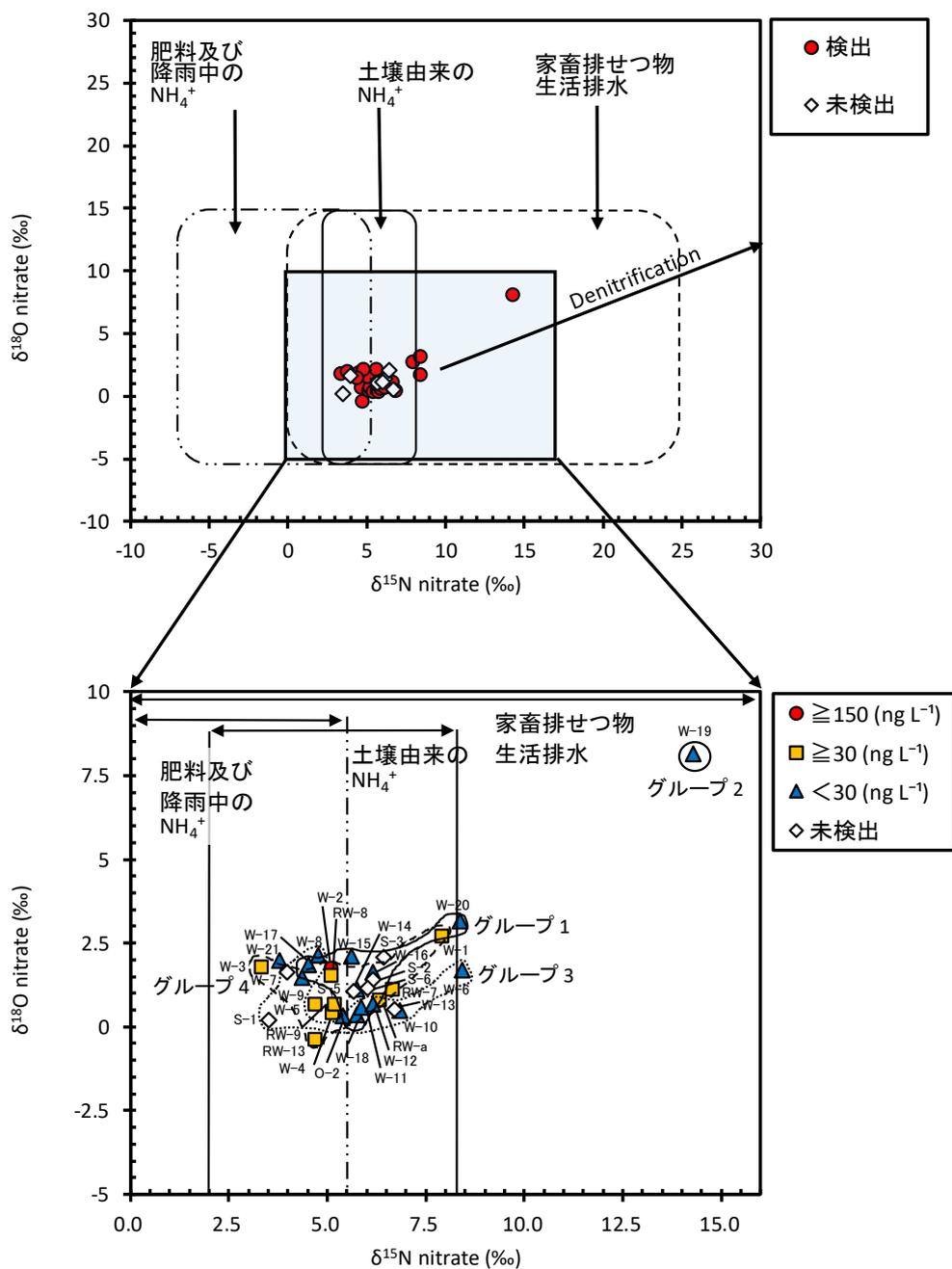


図 4-5 $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の関係性

3.5 NO₃⁻の δ¹⁵N とコプロスタノールの関係

さらなる解析として、コプロスタノール濃度と δ¹⁵N の関係性をプロットした (図 4-6). グループとコプロスタノール濃度の分類方法は、図 4-5 と同じである. 図からは、コプロスタノール濃度と δ¹⁵N の明白な関係性は認められない. しかし、コプロスタノール濃度は、汚染されていないサンプルと汚染されたサンプルを分離することができた. つまり、高いコプロスタノール濃度 (≥30 ng L⁻¹)を示すサンプルは、汚染されたサンプルグループ 4 (Nakagawa et al., 2016)と一致した.

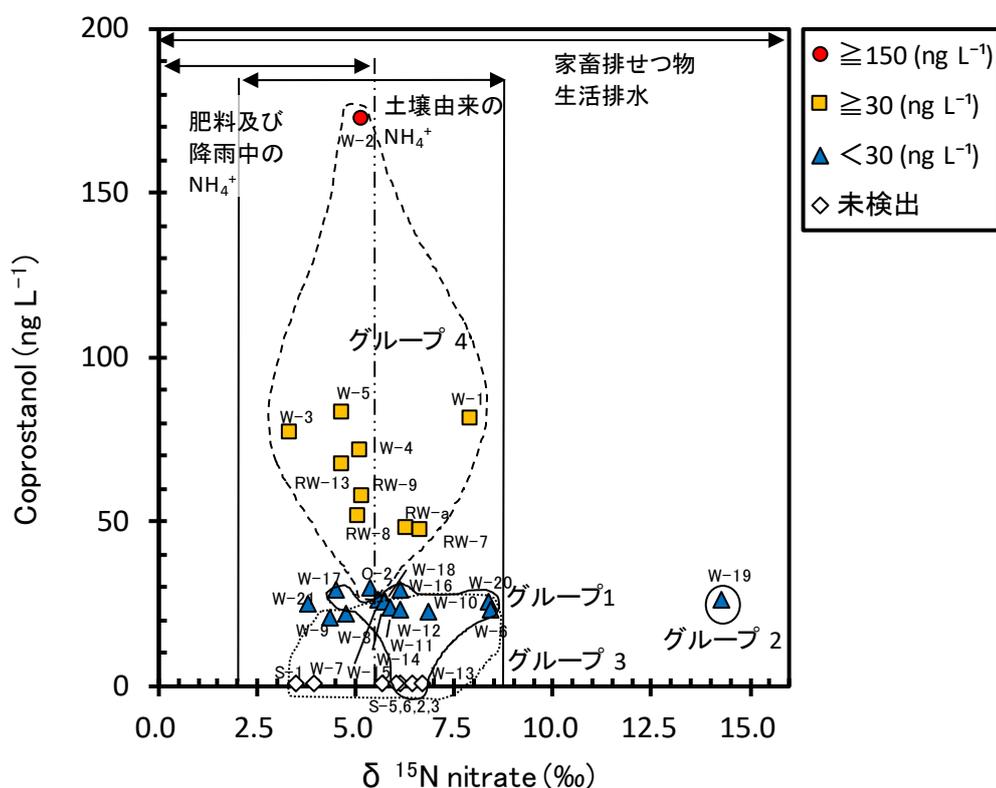


図 4-6 δ¹⁵N とコプロスタノール濃度の関係性

3.6 NO₃-N とコプロスタノールの関係

上述したように、同位体比のみでは汚染原因を特定することは困難であると考えられる。そこで、算術平均した NO₃-N とコプロスタノール濃度の散布図をプロットした (図 4-7)。本図でも、サンプルは Nakagawa et al. (2016)が決定した 4 つの水質グループに分類している。図からわかるように、高いコプロスタノール濃度を示すサンプルは、グループ 4 である。しかし、高い NO₃-N 濃度 (10 mg L⁻¹)かつ汚染を表すグループ 4 に分類されたサンプルの中には、コプロスタノール濃度が低い (< 30 ng L⁻¹)ものもある。このようなサンプルを採水した地点では、Hosono et al. (2013)による同位体組成から化学肥料が卓越した汚染原因であると考えられる。または、家畜排せつ物が卓越した汚染原因で、コプロスタノールが分解されたことで濃度が低いとも考えられる。本データ以降の調査では、研究対象地においてコプロスタノールの検出が困難である。そのため、卓越する汚染原因が、家畜排せつ物から化学肥料へ転じた可能性がある。コプロスタノールと NO₃-N の両方が低濃度であるサンプリング地点の中には、市街地に位置するものもある。このような地点におけるコプロスタノールは生活排水由来であることを示唆している。いずれにせよ、硝酸性窒素により汚染された地下水に対し、コプロスタノールは、汚染原因を特定できる可能性を示している。図で示されているように、コプロスタノール濃度の低いサンプル (< 30 ng L⁻¹)のほとんどでは、NO₃-N 濃度は 10mg L⁻¹に満たない。したがって、本章では、卓越する汚染原因を特定する基準として、30 ng L⁻¹を提案する。一方、コプロスタノール濃度が 70 ng L⁻¹以上のサンプリング地点 (W-1~3, 5)は、家畜排せつ物由来の窒素負荷ポテンシャルが高い集落の下流域と考えられる地域に集中している。

つまり、 70 ng L^{-1} を基準とするべきとも考えられる。

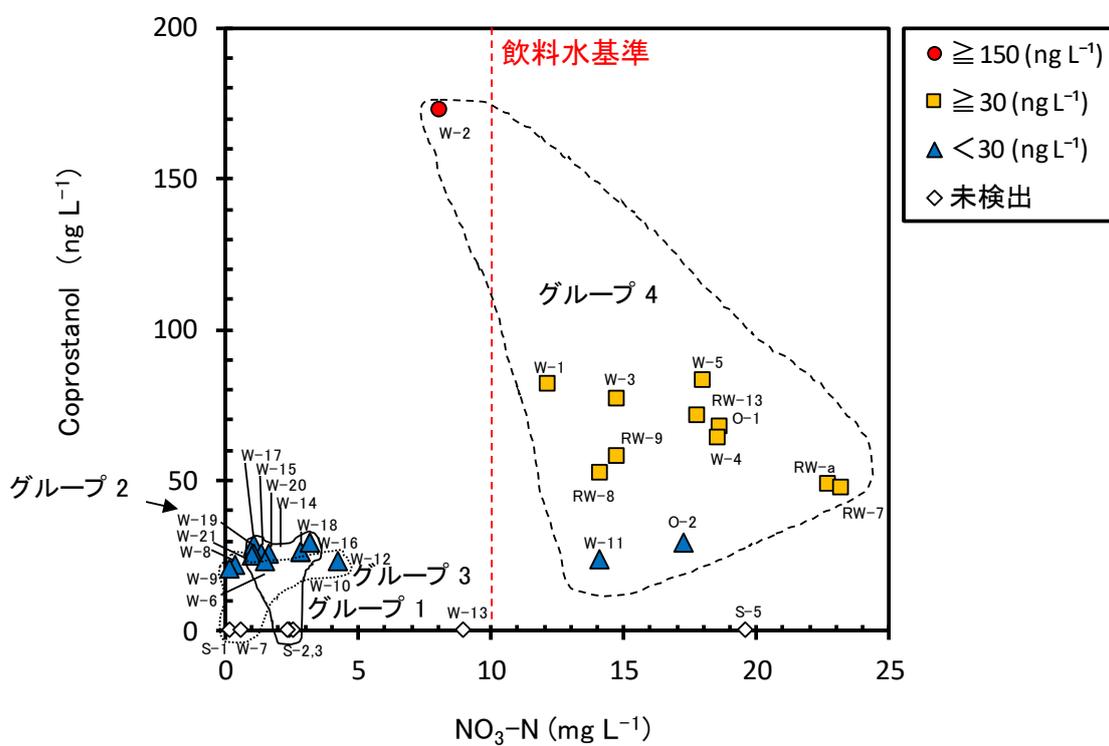


図 4-7 NO₃-N とコプロスタノール濃度の関係性

第4節 結論

本章では，硝酸性窒素により汚染された地下水に対し， NO_3^- の窒素酸素同位体による汚染原因の特定を試みるとともに，汚染原因を特定するためにコプロスタノール濃度を用いる方法を提案した．

得られた結果は以下の様である．

- (1) Kendall (1998)が提案した方法では，サンプルは化学肥料と家畜排せつ物が重複する範囲に集中していた．ゆえに，同位体だけでは汚染原因を特定することは困難であった．
- (2) コプロスタノール濃度と $\delta^{15}\text{N}$ の散布図において，これらの間に明白な関係性は認められなかった．
- (3) $\text{NO}_3\text{-N}$ とコプロスタノール濃度の間には，明白な関係性が認められた．コプロスタノール濃度が高いサンプル($\geq 30 \text{ ng L}^{-1}$)は，クラスター分析 (Nakagawa et al., 2016)による汚染を表すグループのサンプルと一致していた．

以上のように，Kendall (1998)が提案した同位体比を用いる従来の手法で汚染原因の特定ができないときに，コプロスタノールを利用することができる可能性が示唆された．

第5章 総括

本研究では、長崎県島原市を対象とした地下水の水文化学過程および鉛直方向への水質分布特性について調査するとともに、汚染原因特定のための新たな手法としてコプロスタノールを用いることを提案した。本章では、各章で得られた結論をとりまとめる。

第1章では、地下水の持続的な開発および管理に対する水文化学過程の理解の重要性とその過程の評価手法、硝酸性窒素による地下水汚染の概要、汚染原因の特定手法、そして研究対象地である長崎県島原市における地下水水質に関する先行研究および本論文の構成について述べた。

第2章では、Gibbs diagram や Durov diagram, CAI, イオン成分間の比により、自然由来の地下水水質形成機構に関わる水文化学過程の評価を行った。

第2章で得られた結果は以下の様である。

- (1)CAI および Na^+/Cl^- により、RW-13を除き、液相中の Ca^{2+} , Mg^{2+} と、固相上の Na^+ , K^+ の間にイオン交換が起きていると判断された。
 - (2)TZ⁺と Na^++K^+ および $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ の比、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ は、アルカリ長石よりカルシウムおよびマグネシウムに富む角閃石や黒雲母、斜長石、カルサイト、ドロマイトの溶解が卓越していることを示した。
- 以上の結果を踏まえると、カルシウムおよびマグネシウムは、上記した鉱物の溶解により濃度が上昇する一方で、イオン交換により濃度

が低下し，ナトリウムおよびカリウムは，アルカリ長石の溶解およびイオン交換により濃度が上昇するといえる．

(3)Gibbs diagram では，高標高域 (> 200 m)を占める森林部で採水された地下水サンプルは，降雨の影響が卓越しており，涵養されて間もない水であることを示した．それらの下流域と考えられる地点や南部の低標高域に位置する地点 (< 100 m)は，水と岩石の相互作用が支配的，すなわち鉱物の溶解やイオン交換が地下水質組成を支配する主要因であることが示された．

(4)Durov diagram では，ほとんどの地下水サンプルがドロマイトの溶解や Ca^{2+} と Na^+ のイオン交換を示唆する領域，もしくは溶岩や石膏を含む堆積物において涵養した地下水を表す領域にプロットされた．イオン交換は，CAI や Na^+/Cl^- の結果と一致していた．ドロマイトの溶解は， $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ から夏に採水した 3 サンプルのみ示されており，ドロマイトより角閃石や黒雲母，斜長石，カルサイトが溶解している． SO_4^{2-} と Ca^{2+} が支配的である地下水は，雲仙基底火山砕屑岩類および雲仙火山岩類が堆積する地質状況に対応しているが，硫酸アンモニウム由来の SO_4^{2-} は無視できない．

第 3 章では，農業活動地域において，硝酸性窒素を含む水質組成の鉛直分布特性を評価するために，多深度で地下水を採水し，その分析結果について考察した．

第 3 章で得られた結果は以下の様である．

(1)両観測孔(O-1 および O-2)において，異なる深度で主要溶存イオンに遷移領域が認められた． NO_3^- 濃度は遷移領域で濃度が低下したが，WHO が定める飲料水基準 (50 mg L^{-1})を満たしていない．

- (2) 浅い深度における NO_3^- 濃度の時間的低下は、まとまった降雨による希釈が考えられる要因の一つであった。 NO_3^- 濃度の増加は土壤に蓄積した NO_3^- の影響であると考えられるが、現地における地表面から地下水への NO_3^- の浸透に関しては、さらなる研究が必要である。
- (3) 主成分分析では、3つの主成分が抽出され、水質組成に影響を与えるプロセスとして人為的活動（堆肥や施肥（ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , そして KCl ）, 鉱物の溶解, イオン交換が明らかとなった。支配的な主成分は遷移領域を境に変化しており、遷移領域より深い深度の水質は、特に NH_4NO_3 および KCl 肥料の施肥やケイ酸塩鉱物の溶解を反映していた。

第4章では、硝酸性窒素により汚染された地下水に対し、 NO_3^- の窒素酸素同位体による汚染原因の特定を試みるとともに、汚染原因を特定するためにコプロスタノール濃度を用いる方法を提案した。

第4章で得られた結果は以下の様である。

- (1) Kendall (1998) が提案した方法では、サンプルは化学肥料と家畜排泄物が重複する範囲に集中していた。ゆえに、同位体比だけでは汚染原因を特定することは困難であった。
- (2) コプロスタノール濃度と $\delta^{15}\text{N}$ の散布図において、これらの間に明白な関係性は認められなかった。
- (3) $\text{NO}_3\text{-N}$ とコプロスタノール濃度の間には、明白な関係性が認められた。コプロスタノール濃度が高いサンプル ($\geq 30 \text{ ng L}^{-1}$) は、クラスター分析 (Nakagawa et al., 2016) による汚染を表すグループのサンプルと一致している。

参考文献

- 天野弘基・中川 啓・河村 明 (2016): 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), I_127 - I_135.
- 環境省 (2014): 越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング報告書 (平成 20~24 年度), 東京, 238p.
- 気象庁 (2016): 気象観測データ, <http://www.jma.go.jp/jma/index.html>, 2016 年 2 月 5 日閲覧
- 島原市水道課 (2016): 平成 28 年度水質検査計画, <http://www.city.shimabara.lg.jp/page2497.html>, 2016 年 11 月 15 日閲覧.
- 島原半島窒素負荷低減対策会議 (2006): 島原半島窒素負荷低減計画
- 島原半島窒素負荷低減対策会議 (2011): 第 2 期島原半島窒素負荷低減計画
- 田瀬則雄 (2004): 硝酸・亜硝酸性窒素による地下水汚染の現状と動向, 環境管理, **43**(3), 255-263.
- 中川 啓・渡辺貴史・天野弘基 (2015): 長崎県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**(4), 483-493.
- 西尾道徳 (2005): 『農業と環境汚染 -日本と世界の土壌環境政策-』, 農山漁村文化協会, 438p.
- 農林水産省統計部 (2012): 2010 世界農林業センサス第 1 巻長崎統

- 計書，農林統計協会，253p.
- 藤縄克之 (2010): 環境地下水学，共立出版，155-156.
- 村上 篁 (1975): 日本水理地質図 25 島原半島水理地質図，地質調査所.
- Aiuppa, A., S. Bellomo, L. Brusca, W. D'Alessandro and C. Federico (2003): Natural and anthropogenic factors affecting groundwater quality of an active volcano (Mt. Etna, Italy), *Applied Geochemistry*, **18**(6), 863-882.
- Al-manmi, D.A. (2007): Groundwater quality evaluation in Kalar town-Sulaimani/NE-Iraq, *Iraqi Journal of Earth Sciences*, **7**(2), 31-51.
- Ağca, N., S. Karanlık and B. Ödemiş (2014): Assessment of ammonium, nitrate, phosphate, and heavy metal pollution in groundwater from Amik Plain, southern Turkey, *Environmental Monitoring and Assessment*, **186**(9), 5921-5934.
- Babiker, I.S., M.A.A. Mohamed, H. Terao, K. Kikuo and K. Ohta (2004) : Assessment of groundwater contamination by nitrate leaching from intensive vegetable cultivation using geographical information system, *Environment International*, **29**(8), 1009-1017.
- Casciotti, K.L., D.M. Sigman, M. Galanter Hastings, J.K. Böhlke and A. Hilkert (2002) Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method, *Analytical Chemistry*, **74**(19), 4905-4912.
- Chae G.T., K. Kim, S.T. Yun, K.H. Kim, S.O. Kim, B.Y. Choi, H.S. Kim and C.W. Rhee (2004): Hydrogeochemistry of alluvial

-
- groundwaters in an agricultural area: an implication for groundwater contamination susceptibility, *Chemosphere*, **55**(3), 369-378.
- Chandna, P., M.L. Khurana, J.K. Ladha, M. Punia, R.S. Mehla and R. Gupta (2011): Spatial and seasonal distribution of nitrate-N in groundwater beneath the rice-wheat cropping system of India: a geospatial analysis, *Environmental Monitoring and Assessment*, **178**(1-4), 545-562.
- Choi, B.Y., S.T. Yun, B. Mayer, G.T. Chae, K.H. Kim, K. Kim and Y.K. Koh (2010): Identification of groundwater recharge sources and processes in a heterogeneous alluvial aquifer: results from multi - level monitoring of hydrochemistry and environmental isotopes in a riverside agricultural area in Korea, *Hydrological Processes*, **24**(3), 317-330.
- Dahan, O., A. Babad, N. Lazarovitch, E.E. Russak and D. Kurtzman (2014): Nitrate leaching from intensive organic farms to groundwater, *Hydrology and Earth System Sciences*, **18**, 333-341.
- Derby, N.E., F.X.M. Casey and R.E. Knighton (2009) Long-term observations of vadose zone and groundwater nitrate concentrations under irrigated agriculture, *Vadose Zone Journal*, **8**(2), 290-330.
- Esmaili, A. (2014): Nitrate contamination in irrigation groundwater, Isfahan, Iran, *Environmental Earth Sciences*, **72**(7), 2511-2522.
- Evangelou, V.P. (1998): *Environmental Soil and Water Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, New York, 564 p.

-
- Fenton, O., R.P.O. Schulte, P. Jordan, S.T.J. Lalor and K.G. Richards (2011): Time lag: a methodology for the estimation of vertical and horizontal travel and flushing timescales to nitrate threshold concentrations in Irish aquifers, *Environmental Science & Policy*, **14**(4), 419-431.
- Gibbs, R.J. (1970): Mechanism controlling world water chemistry, *Science*, **170**(3962), 1088-1090.
- Hansen, B., T. Dalgaard, L. Thorling, B. Sørensen and M. Erlandsen (2012): Regional analysis of groundwater nitrate concentrations and trends in Denmark in regard to agricultural influence, *Biogeosciences*, **9**(8), 3277-3286.
- Hassen, I., F. Hamzaoui-Azaza and R. Bouhlila (2016): Application of multivariate statistical analysis and hydrochemical and isotopic investigations for evaluation of groundwater quality and its suitability for drinking and agriculture purposes: case of Oum Ali-Thelepte aquifer, central Tunisia, *Environmental Monitoring and Assessment*, **188**, 135.
- Hosono, T., T. Tokunaga, M. Kagabu, H. Nakata, T. Orishikida, I. T. Lin and J. Shimada (2013): The use of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ tracers with an understanding of groundwater flow dynamics for evaluating the origins and attenuation mechanisms of nitrate pollution, *Water Research*, **397**(1-2), 23-36.
- Hosono, T., C.H. Wang, Y. Umezawa, T. Nakano, S. Onodera, T. Nagata, C. Yoshimizu, I. Tayasu and M. Taniguchi (2011) Multiple isotope (H, O, N, S and Sr) approach elucidates complex

-
- pollution causes in the shallow groundwaters of the Taipei urban area, *Journal of Hydrology*, **397**(1-2), 23-36.
- Huang, T., Z. Pang and L. Yuan (2013): Nitrate in groundwater and the unsaturated zone in (semi)arid northern China: baseline and factors controlling its transport and fate, *Environmental Earth Sciences*, **70**(1), 145-156.
- Hussain, M.A., R. Ford and J. Hill (2010) Determination of fecal contamination indicator sterols in an Australian water supply system, *Environmental Monitoring and Assessment*, **165**(1-4), 147-157.
- Ju, X.T., C.L. Kou, F.S. Zhang and P. Christie (2006): Nitrogen balance and groundwater nitrate contamination: Comparison among three intensive cropping systems on the North China Plain, *Environmental Pollution*, **143**(1), 117-125.
- Kaown, D., D.C. Koh, B. Mayer and K.K. Lee (2009): Identification of nitrate and sulfate sources in groundwater using dual stable isotope approaches for an agricultural area with different land use (Chuncheon, mid-eastern Korea), *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **132**(3-4), 223-231.
- Kendall, C. (1998): Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In: Kendall, C., McDonnell, J.J. (Eds.), *Isotope Traces in Catchment Hydrology*, Elsevier Science B.V, Amsterdam, 519-576.
- Ki, M.G., D.C. Koh, H. Yoon and H.S. Kim (2015): Temporal variability of nitrate concentration in groundwater affected by intensive

-
- agricultural activities in a rural area of Hongseong, South Korea, *Environmental Earth Sciences*, **74**(7), 6147-6161.
- Kim, K.H., S.T. Yun, B. Mayer, J.H. Lee, T.S. Kim and H.K. Kim (2014): Quantification of nitrate sources in groundwater using hydrochemical and dual isotopic data combined with a Bayesian mixing model, *Agriculture, Ecosystem & Environment*, **199**, 369-381.
- Kolpin D.W. (1997): Agricultural chemicals in groundwater of the midwestern United States: relations to land use, *Journal of Environmental Quality*, **26**(4), 1025-1037.
- Kumazawa, K. (2002): Nitrogen fertilization and nitrate pollution in groundwater in Japan: Present status and measures for sustainable agriculture, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **63**(2-3), 129-137.
- Kundu, M.C., B. Mandal and G.C. Hazra (2009): Nitrate and fluoride contamination in groundwater of an intensively managed agroecosystem: A functional relationship, *Science of The Total Environment*, **407**(8), 2771-2782.
- Kumar, M., A. Ramanathan, M.S. Rao and B. Kumar (2006): Identification and evaluation of hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Delhi, India, *Environmental Geology*, **50**(7), 1025-1039.
- Li, Y., H. Liu, G. Huang, R. Zhang and H. Yang (2016): Nitrate nitrogen accumulation and leaching pattern at a winter wheat: summer maize cropping field in the North China Plain, *Environmental*

-
- Earth Sciences*, **75**, 118.
- Liu G.D., W.L. Wu and J. Zhang (2005): Regional differentiation of non-point source pollution of agriculture-derived nitrate nitrogen in groundwater in northern China, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **107**(2-3), 211-220.
- Martins, C.C., G. Fillmann and R.C. Montone (2007) Natural and anthropogenic sterols input in surface sediments of Patos Lagoon, Brazil, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **18**(1), 106-115.
- Matiatos, I (2016): Nitrate source identification in groundwater of multiple land-use areas by combining isotopes and multivariate statistical analysis: A case study of Asopos basin (Central Greece), *Science of The Total Environment*, **541**, 802-814.
- Moore, S.L. and E.W. Peterson (2007): Transport and fate of nitrate within soils units of glacial origin, *Environmental Geology*, **52**(8), 1527-1537.
- Nemčić-Jurec, J., M. Konjačić and A. Jazbec (2013): Monitoring of nitrates in drinking water from agricultural and residential areas of Podravina and Prigorje (Croatia), *Environmental Monitoring and Assessment*, **185**(11), 9509-9520.
- Oren, O., Y. Yechieli, J. Böhlke and A. Dody (2004): Contamination of groundwater under cultivated fields in an arid environment, central Arava Valley, Israel, *Journal of Hydrology*, **290**(3-4), 312-328.
- Padilla, C. Y., Onda and T. Iida (2015): Interaction between runoff –

-
- bedrock groundwater in a steep headwater catchment underlain by sedimentary bedrock fractured by gravitational deformation, *Hydrological Processes*, **29**(20), 4398-4412.
- Peterson E.W., R.K. Davis, J.V. Brahana and H.A. Orndorff (2002): Movement of nitrate through regolith covered karst terrane, northwest Arkansas, *Journal of Hydrology*, **256**(1-2):35-47.
- Rajmohan, N. and L. Elango (2004): Identification and evaluation of hydrogeochemical processes in the groundwater environment in an area of the Palar and Cheyyar River Basins, Southern India, *Environmental Geology*, **46**(1), 47-61.
- Reeves, A.D. and D. Patton (2005) Faecal sterols as indicator of sewage contamination in estuarine sediments of the Tay Estuary, Scotland: an extended baseline survey, *Hydrology and Earth System Sciences*, **9**, 81-94.
- Rina, K., P.S. Datta, C.K. Singh and S. Mukherjee (2014): Determining the genetic origin of nitrate contamination in aquifers of Northern Gujarat, India, *Environmental Earth Sciences*, **71**(4), 1711-1719.
- Rivers, C.N., M.H. Barrett, K.M. Hiscock, P.F. Dennis, N.A. Feast and D.N. Lerner (1996) Use of nitrogen isotopes to identify nitrogen contamination of the Sherwood Sandstone aquifer beneath the city of Nottingham, United Kingdom, *Hydrogeology Journal*, **4**(1), 90-102.
- Robins, N.M. (2002): Groundwater quality in Scotland: major ion chemistry of the key groundwater bodies, *Science of The Total*

-
- Environment*, **294**(1-3), 41-56.
- Sappa, G., S. Ergul and F. Ferranit (2014): Water quality assessment of carbonate aquifers in southern Latium region, Central Italy: a case study for irrigation and drinking purposes, *Applied Water Science*, **4**(2), 115-128.
- Schoeller, H. (1977): Geochemistry of groundwater, in Brown, R.H., A.A. Konoplyansteve, J. Ineson and V.S. Kovalevsky, Eds., *Ground-water studies-An international guide for research and practice*, Chap. 15, UNESCO, Paris, 1-18.
- Sigman, D.M., K.L. Casciotti, M. Andreani, C. Barford, M. Galanter and J.K. Böhlke (2001) A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater, *Analytical Chemistry*, **73**(17), 4145-4153.
- Sonkamble, S., A. Sahya, N.C. Mondal and P. Harikumar (2012): Appraisal and evolution of hydrochemical processes from proximity basalt and granite areas of Deccan Volcanic Province (DVP) in India, *Journal of Hydrology*, **438-439**, 181-193.
- Sorensen, J.P.R., A.S. Butcher, M.E. Stuart and B.R. Townsend (2015): Nitrate fluctuations at the water table: implications for recharge processes and solute transport in the Chalk aquifer, *Hydrological Processes*, **29**(15), 3355-3367.
- Tajimi, M., R. Uehara, M. Watanabe, I. Oki, T. Ojima and Y. Nakamura (2005): Correlation coefficients between the dioxin levels in mother's milk and the distances to the nearest waste incinerator which was the largest source of dioxins from each mother's place

-
- of residence in Tokyo, Japan, *Chemosphere*, **61**(9), 1256-1262.
- Tetko, I.V., J. Gasteiger, R. Todeschini, A. Mauri, D. Livingstone, P. Ertl, V.A. Palyulin, E.V. Radchenko, N.S. Zefirov, A.S. Makarenko, V.Y. Tanchuk and V.V. Prokopenko (2005): Virtual computational chemistry laboratory - design and description, *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, **19**(6), 453-463.
- Thivya, C., S. Chidambaram, R. Thilagavathi, M. V. Prasanna, C. Singaraja, V. S. Adithya and M. Nepolian (2015): A multivariate statistical approach to identify the spatio-temporal variation of geochemical process in a hard rock aquifer, *Environmental Monitoring and Assessment*, **187**, 552
- Varol, S. and A. Davraz (2014): Assessment of geochemistry and hydrogeochemical processes in groundwater of the Tefenni plain (Burdur/Turkey), *Environmental Earth Sciences*, **71**(11), 4657-4673.
- VCCLAB (2005): *Virtual Computational Chemistry Laboratory*, <http://www.vcclab.org>, 2018 年 11 月 28 日 閱覽
- WHO (World Health Organization) (2011): Guidelines for drinking water quality, 4th edn.
- Williams, A.E., E.J. Lund, J.A. Johnson and Z.J. Kabala (1998) Natural and anthropogenic nitrate contamination of groundwater in a rural community, California, *Environmental Science & Technology*, **32**(1), 32-39.

謝辞

本研究は、長崎大学大学院水産・環境科学総合研究科において、筆者が行ってきた研究成果をまとめたものである。本研究の遂行にあたり、長崎大学大学院水産・環境科学総合研究科教授中川啓先生には、日頃より懇切丁寧なご指導ご鞭撻を受け賜りました。ここに深く感謝申し上げます。また、長崎大学大学院水産・環境科学総合研究科教授西山雅也先生、准教授朝倉宏先生には、本論文に対し、適切なお指導ご批判を受け賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

研究の遂行にあたり、ルンド大学水資源工学科教授ロニー・ベンソン先生、長崎大学大学院水産・環境科学総合研究科教授高尾雄二先生、教授渡辺貴史先生、首都大学東京大学院都市環境科学研究科教授河村明先生、熊本大学大学院先端機構准教授細野高啓先生、神戸大学大学院工学研究科助教齋藤雅彦先生には、ご指導ご協力を受け賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

長崎大学環境科学部環境地下水学研究室の学生には、フィールド調査にご協力受け賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

最後に、これまで何不自由なく勉学にいそませてくださった両親に深く感謝いたします。