

## 硝酸性窒素等汚染地域の水質及び土壌分析による汚染源究明

山竹定雄 宇高有美 正月吏一 福田行剛  
谷泉忠幸\*<sup>1</sup> 大森誉紀\*<sup>2</sup> 山崎康男\*<sup>3</sup>

Investigation of the pollution source by the water quality and soil analysis  
in the area contaminated with pollutants such as nitrate nitrogen(NO<sub>3</sub>-N) .

Sadao YAMATAKE Yumi UDAKA Riichi MASATUKI Yukitake FUKUDA  
Tadayuki TANIIZUMI Takanori OOMORI Yasuo YAMASAKI

The pollution sources were investigated by the water quality and soil analysis as the joint research with Ehime Agricultural Experiment Station in the 2002 fiscal year.

The Tsune district in Doi-cho, Uma-gun known as the place of taro production was chosen as the investigation area, because of the existence of many well water showing more than 10 ppm of NO<sub>3</sub>-N, being the value of Environmental Quality Standard, in 2000 fiscal year.

Since high NO<sub>3</sub>-N level in this district was assumed to be mainly due to the fertilization in cultivating taros, re-analysis was carried out in order to specify the pollution source.

As the result, since the composition rate of Ca, Mg, NO<sub>3</sub>, and SO<sub>4</sub> in the groundwater was high and the correlation between each ingredient was also high, the influences of the chemical fertilizer containing (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in the acidic soil conditioner were assumed.

On the other hand, the compost was assumed to influence the groundwater and the soil by measuring nitrogen stable isotope ratios( $\delta^{15}\text{N}$  values).

Therefore, the contaminated groundwater by pollutants such as NO<sub>3</sub>-N was concluded to be affected by the nitrogen in the chemical fertilizer and compost.

**Keywords:** nitrate nitrogen, the fertilization in cultivating taros, chemical fertilizer, acidic soil conditioner, compost, nitrogen stable isotope ratios ( $\delta^{15}\text{N}$  values)

### はじめに

平成 12 年度(以下「H12」という.)に実施した愛媛県下の地下水概況調査において、宇摩郡土居町津根地区が「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」(以下「NO<sub>3</sub>-N等」という.)で環境基準値 10ppm を超過したため地下水汚染原因調査を実施した結果、サトイモ等の連作における施肥が原因の一つと考えられた。平成 14 年度(以下「H14」という.)に農業試験場との共同研究基礎調査を実施することになり、当所で、再度地下水化学成分の分析と、H14 に導入した安定同位体比質量分析計で地下水及び土壌の窒素安定同位体比を測定し、汚染原因の究明を行った。

### 調査方法

「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素にかかる地下水汚染調査マニュアル」(環境庁、平成 11 年 3 月)により実施。

### 調査項目及び分析法

地下水成分(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, pH, 電気伝導度)については、JIS - K0102 に準じて分析を実施し、窒素安定同位体比( $\delta^{15}\text{N}$ )は、水試料については凍結乾燥法、土壌試料については山田<sup>1)</sup>の方法に従って試料調製を行い、サーモクエスト社製 DELTA-plus-ADVANTAGEにより分析を行った。

### 調査年月

地下水の採水は、平成 13 年 3 月に 11 地点、平成 14 年 10 月に 5 地点について実施した。

窒素安定同位体比測定用の土壌は、平成 14 年 8 月に

愛媛県立衛生環境研究所 松山市三番町 8 丁目 234 番地

- \* 1 現 農林水産部農業振興局
- \* 2 農業試験場
- \* 3 現 病害虫防除所東予支所

9 地点について採取した。

### 地形、地質状況

土居町は、南側に石鎚山脈の支脈をなす法皇山脈がほぼ東西に連なり、山脈の北端には高速道路と平行に中央構造線が通っており、その南側が三波川帯に属し結晶片岩で構成されている。津根地区は、中央構造線北側(瀬戸内海側)の領家帯に属し、花崗岩類、領家変成岩類等で構成され、上層部が洪積世・沖積世の堆積物で構成される緩傾斜の新时期扇状地である<sup>2)</sup>。

### 結果及び考察

#### 1 H12の結果

H12の11採水地点及びNO<sub>3</sub>-N等濃度は図1に示すとおりである。H14の採水地点は、後述の同じ不圧帯

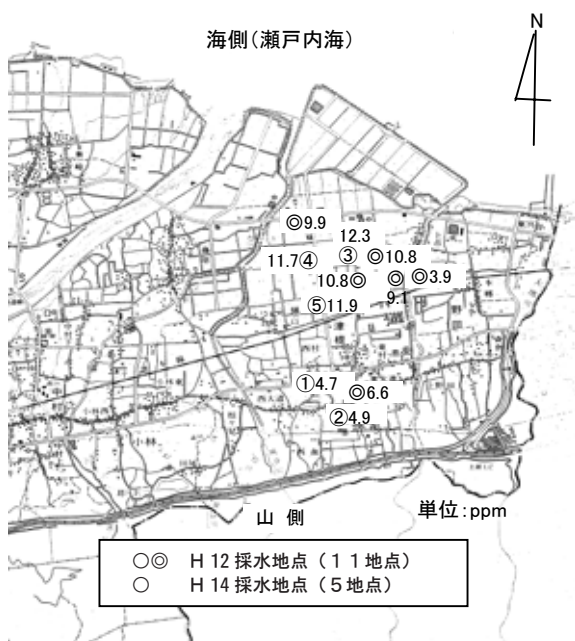


図1 採水地点及びH12のNO<sub>3</sub>-N濃度

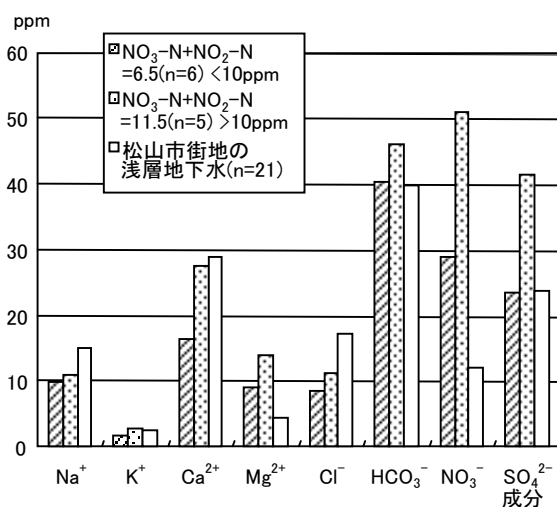


図2 H12 主要成分平均濃度

水層の地下水という理由から H12 に実施した地点のうち NO<sub>3</sub>-N 等の高濃度 3 地点と、上流域の低濃度 2 地点とした。

図2にNO<sub>3</sub>-N等濃度の環境基準値である10ppmを境にグループ分けして各主要成分濃度をヒストグラムで表した。10ppm以下の6地点の平均値は6.5ppmで、10ppm以上の5地点の平均値は11.5ppmであった。

NO<sub>3</sub>-N等濃度が10ppm以上のグループは、全てのイオンについて10ppm以下のグループの平均濃度より高い数値を示している。又、松山市街地の浅井戸(2~10m)21地点の各イオン平均濃度<sup>3)</sup>を記した。21地点のNO<sub>3</sub>-N等平均濃度は、2.7ppmと低数値を示している。

図3に主要成分のキーダイヤグラムを示す。NO<sub>3</sub>-N等が10ppmを越えるグループは、全地点が人為的汚染指標区域であるアルカリ土類非炭酸型に属し、10ppm以下のグループは松山市街地と同じく、ほとんどが中間型に位置する。

しかしイオン成分割合で見ると、市街地がCa<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Cl<sup>-</sup>と一般地下水のイオン関係であるのに対し、津根地区は陽イオンが両グループともCa<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>であり、陰イオンは高濃度グループがSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>と顕著な汚染傾向を示し、低濃度グループもHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>と普通の地下水成分割合とは異なっている。

津根地区は、硫酸をはじめ多くの肥料を用い土壌酸性改良剤に苦土石灰を使用している。そこで、NO<sub>3</sub>-と肥料の主成分との関連を調べるため相関を見たのが表1である。

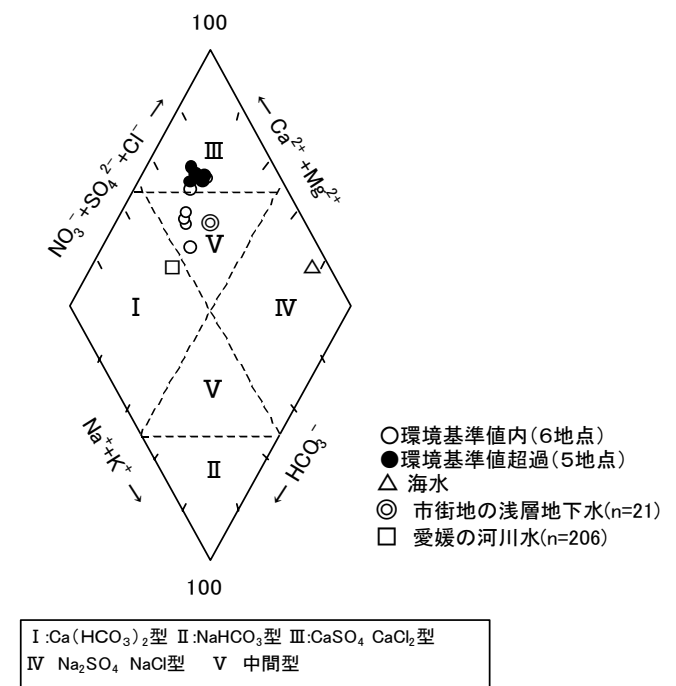


図3 H12 キーダイヤグラム

表1 環境基準値分類による相関係数 (H 12)

NO <sub>3</sub> -N+NO <sub>2</sub> -N		<10ppm(n=6)	>10ppm(n=5)
Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.970	0.910
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.945	0.892
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.957	0.803

これからも分かるように、NO<sub>3</sub>-N等平均濃度が10ppm以上及び以下の両グループにおいてCa<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の3成分間に高い相互相関が認められ同一起源であることを示しており、硫酸、苦土石灰等の施肥による地下水汚染がうかがえる。

図4に各成分を平均値±2σ(標準偏差)の範囲で三角座標及び鍵座標図で成分構成割合を示した。NO<sub>3</sub>-N等濃度が10ppm以下のグループは、成分構成割合の標準偏差が大きい、示す面積は10ppm以上のグループに比べて広がっているが、両方の面積の位置は同じ水質を持つ地点があることを意味しており、また津根地区が地質的に扇状地であることを考えれば地下に同じ伏流水が流れていることが予測できる。

従って、今回の採水地点を5地点に絞り、主要成分の経年変化について検討を試みた。

## 2 H12及びH14の比較

図5に採水5地点のヘキサダイアグラムを、図6に主要陽イオン、図7に主要陰イオンの各濃度比較を示す。

陽イオンについては、Mg<sup>2+</sup>が全地点で増加しており、平均濃度で2.2ppm、約20%増であるがNa<sup>+</sup>は逆に全地点でわずかず減少し、平均濃度で約7%の減であった。K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>は場所により多少増減しているが平均濃度で

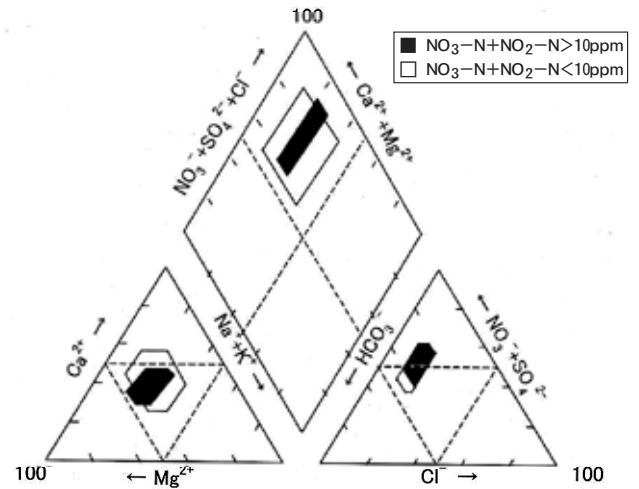


図4 H 12トリリニアダイアグラム

はほとんど差は認められなかった。

陰イオンについてはHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>が全地点で減少し、平均濃度で5.5ppm、約13%減であるが他のイオンは微量ながら増加している。汚染指標であるNO<sub>3</sub>-N等は平均値で9.1ppmから10.1ppmと1.0ppmの微増であるが、2地点で4.9ppmから7.3ppm、11.7ppmから14.0ppmとかなり増加し、他の3地点ではほとんど変動は認められなかった。

表2のH 12とH 14の肥料成分の相関を見てみると共に高い相関係数を有し、水質の大きな変化は認められない。汚染地域を中心に減肥対策を検討しているが、文献等からも地下水の汚染修復には極めて長期間を要し、減肥を主体とする環境負荷の小さい施肥技術の改善等、一層の対策を計り汚染軽減を進めていくことが望まれる。

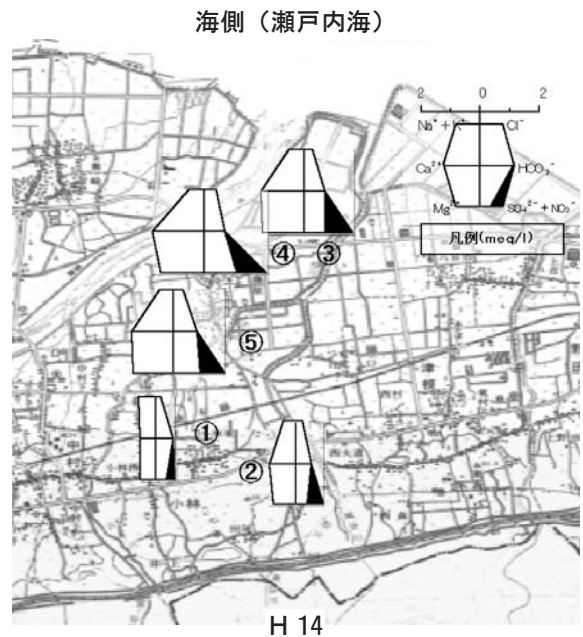
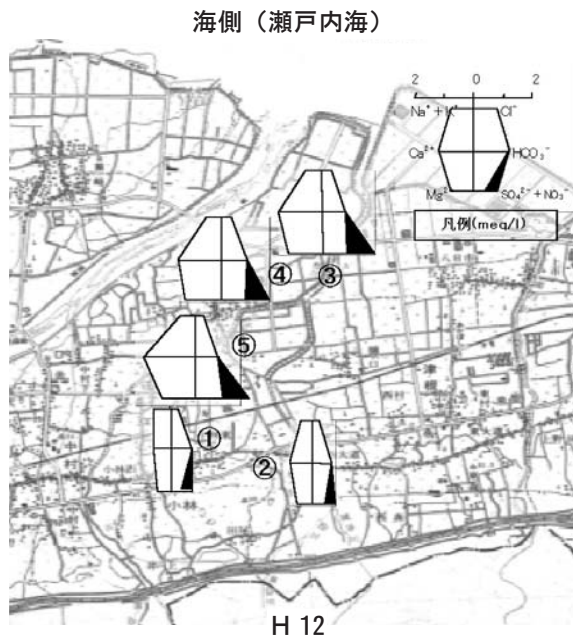


図5 採水5地点のヘキサダイアグラム

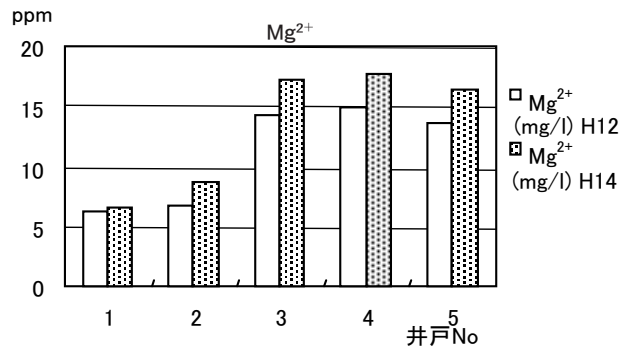
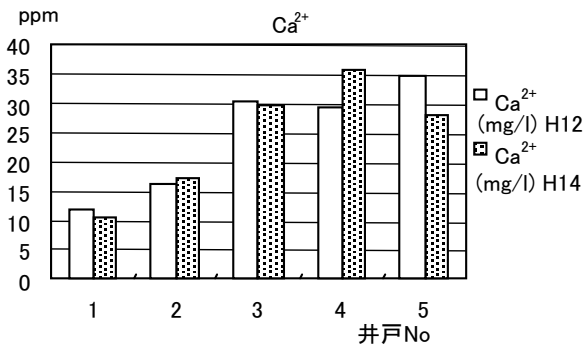
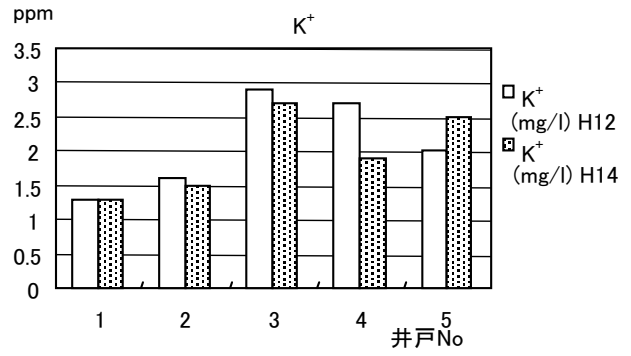
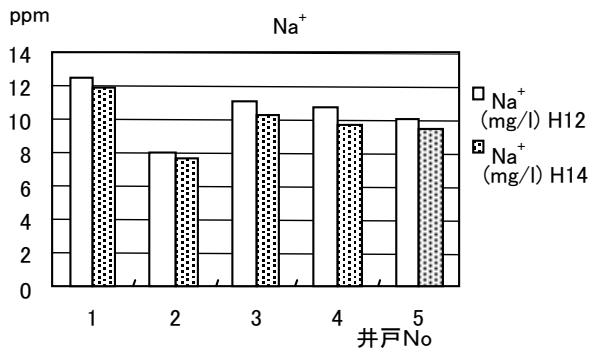


図6 主要陽イオンの濃度比較

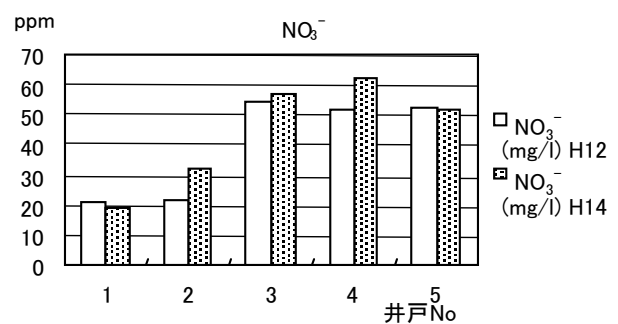
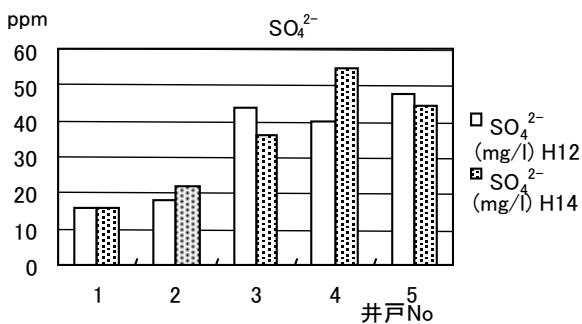
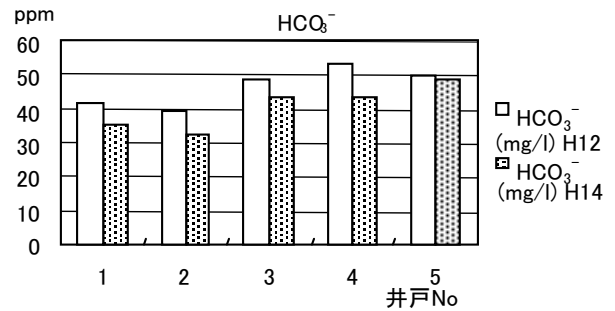
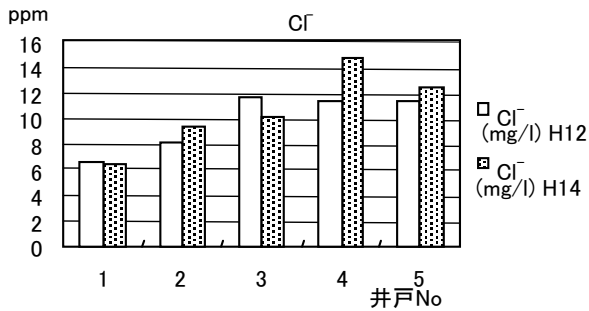


図7 主要陰イオン濃度比較

表2 H12及びH14の相関係数

年度		H12 (n=11)	H14 (n=5)
Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.987	0.997
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.993	0.951
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.984	0.927

3 窒素安定同位体比による汚染原因の推定

窒素の安定同位体比 ( $\delta^{15}\text{N}$ ) は、化成肥料や家畜舎の排水、家庭排水などの窒素の供給源においてほぼ一定の値をとるということを利用して、窒素供給源の同定を行う窒素安定同位体比法が近年注目されている。図8に、一般に報告されている $\delta^{15}\text{N}$ 値を示す<sup>4)</sup>。

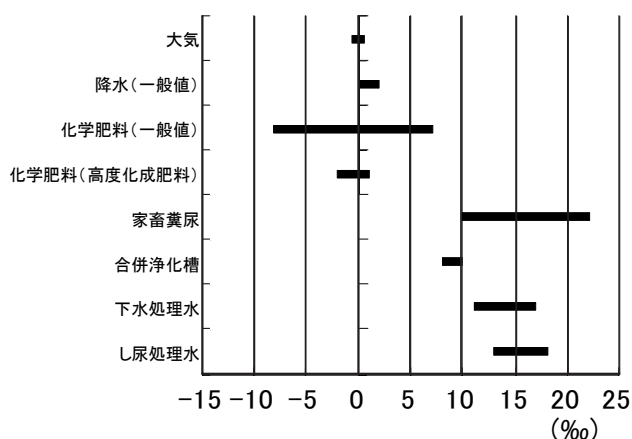


図8 δ<sup>15</sup>N値の報告例

そこで、土居町津根地区で使用されている肥料を含む13種類の肥料について $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定したので表3に示す。

表3 肥料の $\delta^{15}\text{N}$ 値

肥料の種類 (n:検体数)	堆肥 (n=3)	油かす (n=1)	化成肥料 (n=5)	配合肥料 (n=4)
δ <sup>15</sup> N値(‰)	13.0~21.4	4.3	-5.6~1.2	-1.8~3.8

ここで、配合肥料とは化成肥料に有機質肥料(油かすや魚粉、骨粉等)を配合したものを示す。堆肥は一般に報告されているとおり10%以上の値をとった。大気窒素を工業的に取り込み生産する化成肥料は0%前後であり、配合肥料は化成肥料より高い値をとるものが多かった。油かすは4.3%で堆肥よりも低く、化成肥料、配合肥料よりは高い値をとった。

窒素供給源の一つと考えられる合併浄化槽、単独浄化槽の放流水とともに2ヶ所ずつ採水し、各態窒素と $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した結果が表4である。浄化槽によって各態窒素の比率は大きく異なったが、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は報告されているとおり8%よりも高い値を示した。

表4 浄化槽放流水の $\delta^{15}\text{N}$ 値及び濃度

	δ <sup>15</sup> N値 (‰)	NO <sub>3</sub> -N (mg/l)	NO <sub>2</sub> -N (mg/l)	NH <sub>4</sub> -N (mg/l)
合併1	12.1	1.8	3.2	25.8
合併2	9.3	0	0	49.9
単独1	22.3	0	3.2	60.5
単独2	8.2	58	2	33.8

今回、 $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した地下水は前述した5地点で、あわせて津根地区を流れる面白川の源流についても $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した。

測定の結果得られた地下水の $\delta^{15}\text{N}$ 値を地図上にプロットしたものを図9に、地下水の硝酸性窒素濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値との散布図を図10に示す。

硝酸性窒素の高い3地点は、硝酸性窒素の低い2地点に比べ $\delta^{15}\text{N}$ 値が高くなる傾向が見られ、熊本県保健環境科学研究所の地下水汚染機構解明調査報告書<sup>5)</sup>を参考に今回の調査地点を分類すると、二つのグループに分けることができた。山側に位置するグループIの周辺には畑地は少なく、主に住宅地として使用されており、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が+9%以下である。グループIIは海側の畑のほぼ中央に位置し、グループIに比べ比較的傾斜が緩やかであり、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が+9%以上の値をとる。

図9の\*で示す地点は津根地区を流れる面白川の源流で、これより上流には民家や畑などはなく、人為的な窒素負荷のかかっていない水と考えられ、この源流水の硝酸性窒素の濃度は1.2ppm、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は+0.6%であった。

これと比較すると、下流にあたる場所での地下水は堆肥等の影響をうけていると推定できる。

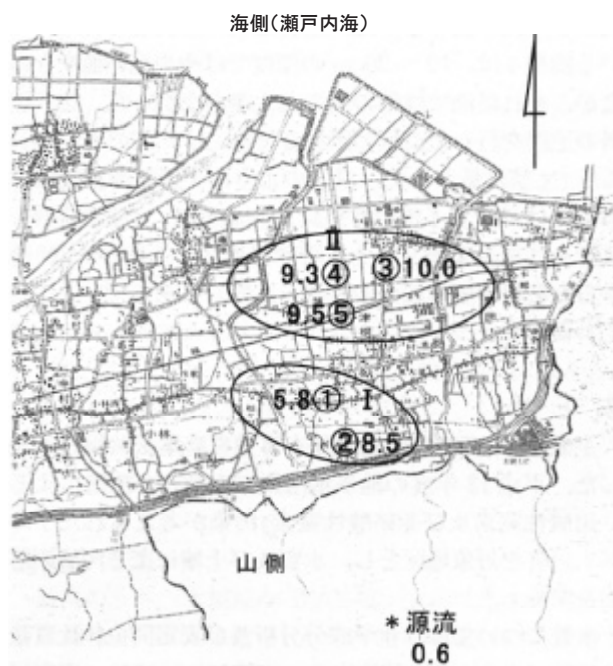


図9 土居町津根地区と地下水の $\delta^{15}\text{N}$ 値(‰)

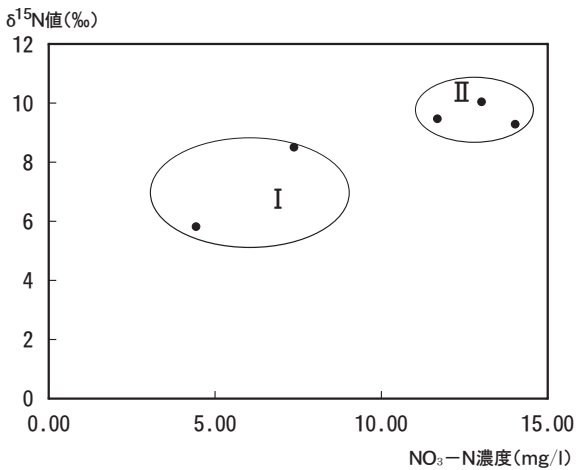


図10 硝酸性窒素濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値

なお、生活排水については、H12の調査時に糞便性大腸菌群が検出されていないこと、 $\text{NH}_4^+$ 濃度が低いこと、またほとんどの生活排水路が浸透しにくい構造になっていることなどから生活排水による影響は少ないと考えられる。

次に、土居町津根地区にあるサトイモ圃場、9圃場において深度ごとに土壌採取を行い、安定同位体比を測定した。結果を表5及び図11に示す。 $\delta^{15}\text{N}$ 値は+3.2~+11.0%に分布しており、全体を平均すると+5.5%であった。深度10cmまでの表層の $\delta^{15}\text{N}$ 値は高い値をとったが、これは堆肥等の比較的 $\delta^{15}\text{N}$ 値の高い有機物が存在している影響であると考えられる。深度が増すにつれ $\delta^{15}\text{N}$ 値は下がり、一定もしくは一旦下がった後、やや高くなる傾向が見られた。また、高い $\delta^{15}\text{N}$ 値を持つ堆肥(豚糞、鶏糞)を投入している圃場2は、化成肥料や配合肥料を投入している土壌(圃場2以外)の $\delta^{15}\text{N}$ 値と比較して高い値をとった。鶏糞と化成肥料とを併用している圃場4は、10~20cmの深度ではやや高い値をとったが、それ以深では他の圃場と大差がなかった。化成肥料の追肥を行った直後の圃場3では、すべての層において $\delta^{15}\text{N}$ 値は低かった。以上のように土居町津根地区においては、サトイモの作付けに化成肥料、有機質肥料、堆肥を使用しており、土居町津根地区の土壌の $\delta^{15}\text{N}$ 値からも肥料の窒素成分の影響を比較的反映していることがわかった。

## まとめ

平成14年度の共同基礎調査事業を農業試験場と実施した。平成12年度の地下水汚染原因調査で施肥による「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」汚染が考えられた宇摩郡土居町を対象地区とし、水質及び土壌による汚染の解明を実施した。

水質については、化学成分分析及び安定同位体比質量分析計による $\delta^{15}\text{N}$ 値測定を、土壌については、安定同位体比質量分析計による $\delta^{15}\text{N}$ 値測定を実施した。

表5 各圃場における深度ごとの土壌の $\delta^{15}\text{N}$ 値(%)

圃場 No.										平均
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
深度(cm)										
10	7.6	11.0	5.1	8.4	9.6	5.5	5.4	4.0	7.3	7.1
20	6.2	8.6	4.9	7.2	8.4	5.5	5.1	4.0	7.0	6.3
30	6.2	6.6	4.2	6.7	6.5	4.7	5.1	4.2	6.0	5.6
40		6.7	4.4	5.8	6.0	4.4	4.9	4.6	5.7	5.3
50		6.2	3.6	4.6	5.9	4.8		4.6	5.4	5.0
60		8.6	3.9	4.2	5.9	4.5		4.8	5.3	5.3
70			4.4	3.2	5.9	4.4		4.3	4.4	4.4
80				4.0	5.9				4.9	4.9
平均	6.7	7.9	4.3	5.5	6.7	4.8	5.1	4.3	5.8	5.5

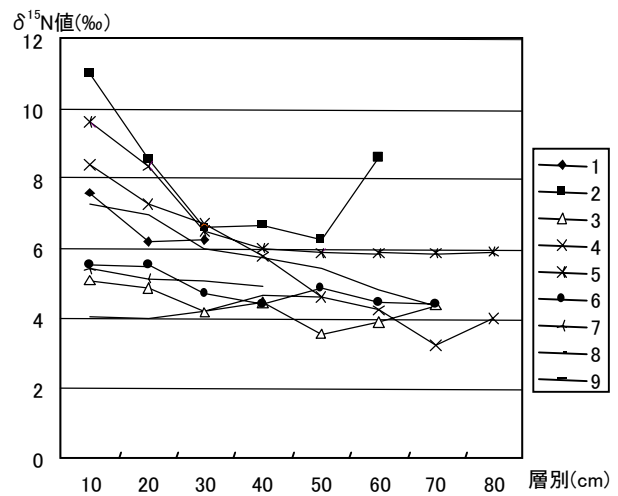


図11 各圃場における深度ごとの土壌の $\delta^{15}\text{N}$ 値

その結果、地下水の化学成分分析結果からは硫酸を含む化成肥料、土壌酸性改良剤の苦土石灰等の影響が認められ、安定同位体比質量分析計による地下水の $\delta^{15}\text{N}$ 値測定からは堆肥の影響が示唆された。また、土壌の $\delta^{15}\text{N}$ 値から肥料の窒素成分の影響が伺えた。

以上のことから、土居町津根地区における地下水の「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」の汚染は、化成肥料や堆肥等の施肥による影響が大きいと推察できた。

## 文献

- 1) 山田裕(2001): 15N自然存在比から見た畑の窒素形態変化. 日本土壤肥料学会誌, 72(6), 812-818
- 2) 土居町役場: 土居町誌(1984)
- 3) 真木強他: 愛媛衛研年報 36, 16-20(1974)
- 4) 環境庁: 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素に係る地下水汚染調査マニュアル(1999)
- 5) 熊本県保健環境科学研究所: 硝酸性窒素による地下水汚染機構解明調査報告(2000)