

愛媛県陸地部の硝酸性窒素等による地下水汚染の実態と その汚染防止対策

山竹定雄 大和田茂人*¹ 津野田隆敏*² 大瀧 勝

Status of Nitrate-Nitrogen (NO₃-N) Contamination in Groundwater from Land Part of Ehime Prefecture

Sadao YAMATAKE, Shigeto OOWADA, Takatoshi TSUNODA, Masaru OOTAKI

The concentrations of ions such as NO₃-N in groundwater from fertilized land were analyzed for successive six years from fiscal 2000.

Samples were collected at the 44 points in eastern district of Ehime Prefecture, the 38 points in central district and the 37 points in southern district.

The results were as follows.

1. The concentrations of NO₃-N exceeded the environmental standard value (10ppm), at the 17 points (39%) in eastern district, the 12 points (32%) in central district and the 5 points (13%) in southern district. The highest value (59.3ppm) was observed in Onishi-cho in eastern district.
2. The eastern and central district showed Ca²⁺-(SO₄²⁻+NO₃⁻) pattern and the southern district showed Ca²⁺-HCO₃⁻ pattern on the hexa-diagram of ion composition.
3. On the key-diagram, the 35 points (80%) in eastern district, the 27 points (73%) in central district and the 21 points (55%) in southern district were classified into the pattern of less carbonate.
4. The 1 point in Onishi-cho, the 3 points in Futami-cho and the 1 point in Tobe-cho were influenced by sea water but any points in southern district was not influenced.
5. We have to develop maintainable adsorption material for NO₃-N and need to take the preventive measures against the groundwater contamination.

Keywords : nitrate nitrogen, land part, eastern district, central district, southern district, hexa-diagram, key-diagram, influenced by sea water, adsorption material

はじめに

平成11年2月22日付け環境庁告示第16号「地下水の水質汚濁に係る環境基準の一部改正について」により、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素（以下、「NO₃-N等」という。）（環境基準値 10mg/l 以下）、ふっ素（環境基準値 0.8mg/l 以下）、ほう素（環境基準値 1 mg/l 以下）の3項目が、地下水の水質汚濁に係る環境基準項目に追加され、当県では平成12年度から地下水概況調査に基づ

く汚染原因調査を実施し、ほとんどの地点が施肥によるNO₃-N等汚染との結果を得ている。

飲料水等にNO₃-N等が多く含まれていると、胃の酸性度が低い乳児は、消化器系内の微生物により還元されて亜硝酸塩となって吸収され、血中のヘモグロビンと結合してメトヘモグロビンとなる。このようにして形成された血中のメトヘモグロビン濃度が10%以上になると、酸素供給が不十分となりチアノーゼ症状を呈するメトヘモグロビン血症となり、乳児に多大な健康被害を与えることになる。

このほか、NO₃-N等は胃の中で二級及び三級アミン等と反応して発ガン性を有するN-ニトロソ化合物を生

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 県民環境部環境局環境政策課

*2 現 県民環境部環境局廃棄物対策課

成すると危惧されている¹⁾。

NO₃-N等に関する研究は、平成14年度に農業試験場との共同研究基礎調査事業で土居町を対象に「サトイモ栽培地域における地下水汚染原因の特定と対策に関する研究」を実施し、科学技術振興会議で報告するとともに、平成14年度年報（第5号）に掲載した。

平成15年度年報（第6号）では、平成12年度から15年度までの4年間に実施した汚染井戸調査のうち島しょ部に該当する7町66採水地点について「愛媛県下の島しょ部におけるNO₃-N等汚染地域の化学的水質特性」として報告したが、今回陸地部をまとめ解析することで県下全域のNO₃-N等による地下水の汚染実態・水質特性を把握することになる。さらに、農地に投与した肥料成分の硝酸性窒素を土壤中に長く保持可能な安価で効率的な吸着材を研究開発できれば、住民の健康保護、地域環境の保全、農業振興に寄与することができると考える。

調査方法

地下水水質調査は、「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素にかかる地下水汚染マニュアル」（環境省、平成13年7月）に基づき実施した。

分析方法

分析は地下水成分（Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻、pH）については日本工業規格JIS-K0102で実施し、HCO₃⁻（HCO₃⁻とCO₃²⁻の総和）は衛生試験法に準じて行なった。

調査対象

調査対象地区は、平成12年度から平成17年度の6年間に実施したNO₃-N等汚染井戸調査のうち陸地部に該当する地域を、東予・中予・南予に地区分類するとともに調査当時の市町村で表示し、同じ町内で2年以上環境基準値を越えた地域については、最新年度の測定データを

使用する事とした。

内訳は、東予地区の5町44採水地点（土居町11、波方町6、菊間町7、丹原町10、大西町10）、中予地区の1市3町38採水地点（双海町6、松前町6、砥部町18、伊予市8）、南予地区の1市3町1村37採水地点（内子町7、三間町12、内海村7、八幡浜市5、伊方町6）の計119採水地点である。

結果及び考察

表1は、東予地区（44採水地点）、中予地区（38採水地点）、南予地区（37採水地点）と比較対象として飲用に供しNO₃-N等汚染の少ない松山市内の井戸水（石手川伏流水を涵養源とする松山市街地の21採水地点）²⁾の主要成分分析結果を表したものである。

東・中・南予の3地区とも松山市内の井戸水と比較してHCO₃⁻が高い濃度を示している。地質的にみた場合、松山市街地は新期扇状地堆積物及び沖積層からなり、東予地区は領家花崗岩類及び三波川変成岩類に属し、中予地区は三波川変成岩類及び秩父・三宝山層群が主流をなし、南予地区は秩父・三宝山層群と四万十川層群が占めている³⁾。

これら3地区とも石灰質片岩を有する地質で、かつ使用頻度が少ない井戸のため地下水のゆるやかな流動に伴う溶出反応、停滞による有機物分解等によりHCO₃⁻が増加したと推測される。

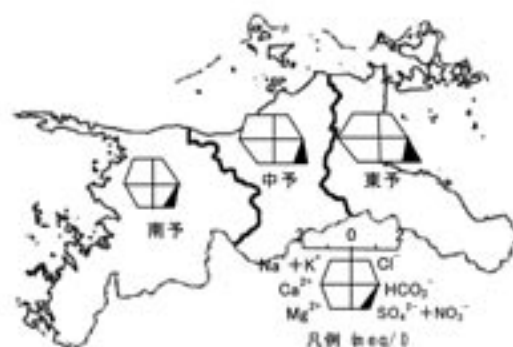


図1 東・中・南予地区のヘキサダイアグラム

表1 主要成分濃度及び標準偏差値

地区名	東予地区		中予地区		南予地区		松山市街地	
採水地点数	44		38		37		21	
項目	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差
pH	6.5	0.5	6.7	0.4	6.8	0.5	6.4	0.1
NO ₃ -N等 (mg/l)	11.1	11.3	7.4	6.1	5.7	4.5	2.7	0.8
Na ⁺ (mg/l)	23.0	22.5	21.6	14.3	15.5	16.2	15.1	4.7
K ⁺ (mg/l)	2.4	1.7	6.6	4.3	4.1	3.4	2.4	0.6
Ca ²⁺ (mg/l)	34.1	16.4	28.5	9.9	23.6	12.9	29.0	2.5
Mg ²⁺ (mg/l)	10.2	5.4	8.3	4.4	7.0	4.7	4.3	1.2
Cl ⁻ (mg/l)	17.9	13.7	21.0	21.8	14.0	6.5	17.2	3.2
NO ₃ ⁻ (mg/l)	48.0	46.8	35.6	23.9	25.4	19.9	12.0	3.5
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	47.4	29.0	40.6	19.2	23.6	12.2	23.7	4.1
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	74.2	40.5	72.7	38.4	67.0	60.3	39.8	4.5

図1に、愛媛県を東中南に分けて各地区の主要成分のmg当量/lをヘキサダイアグラムで表示した。

各該当地区の生活・事業場・畜産の総窒素地下浸透推定量(t/年)は東予38.9>中予11.1>南予3.1であるが、地下水汚染原因調査でこれらによる汚染ではないことが判明している。

汚染原因の施肥(水田・畑・樹園地)による窒素地下浸透推定量(t/年)を試算すると、東予21.9>中予18.2>南予4.1の順になり、窒素地下浸透推定量の最も少ない南予地区は、ヘキサダイアグラムで浅層地下水の一般的なCa²⁺-HCO₃⁻型であるが、東・中予地区は肥料関係による汚染指標となるSO₄²⁻、NO₃⁻の割合が高いCa²⁺-(SO₄²⁻+NO₃⁻)型となった。

表2に東・中・南予各地区のNO₃-N等平均濃度で分類し主要イオンの占有順序を示した。

東予地区がNO₃-N等平均濃度11.1mg/lと環境基準値をも上回る高濃度を示し、続いて中予7.4mg/l、南予

5.7mg/lであった。

陽イオンについては、中予の両グループと東予・南予の低濃度グループは一般的地下水と同じCa²⁺>Na⁺>Mg²⁺>K⁺の占有順序を示し、東予と南予の高濃度グループがCa²⁺>Mg²⁺>Na⁺>K⁺とMg²⁺が高い割合を示した。

わが国では地下水のMg²⁺/Ca²⁺比が当量比0.6前後で、異常に大きい場合は海水(約5.2)混入の影響も考慮す

表2 主要イオンの占有順序

地区	NO ₃ -N等平均値	平均値より上下	陽イオン(meq%)	陰イオン(meq%)
東予	11.1	以上 未満	Ca>Mg>Na>K Ca>Na>Mg>K	SO ₄ >NO ₃ >HCO ₃ >Cl HCO ₃ >SO ₄ >NO ₃ >Cl
中予	7.4	以上 未満	Ca>Na>Mg>K Ca>Na>Mg>K	SO ₄ >NO ₃ >HCO ₃ >Cl HCO ₃ >SO ₄ >Cl>NO ₃
南予	5.7	以上 未満	Ca>Mg>Na>K Ca>Na>Mg>K	HCO ₃ >NO ₃ >SO ₄ >Cl HCO ₃ >SO ₄ >Cl>NO ₃

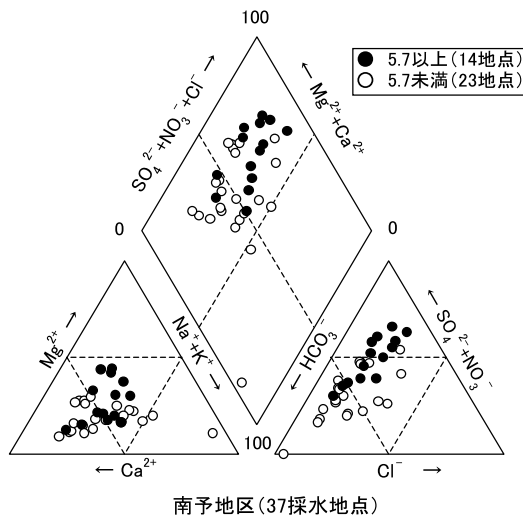
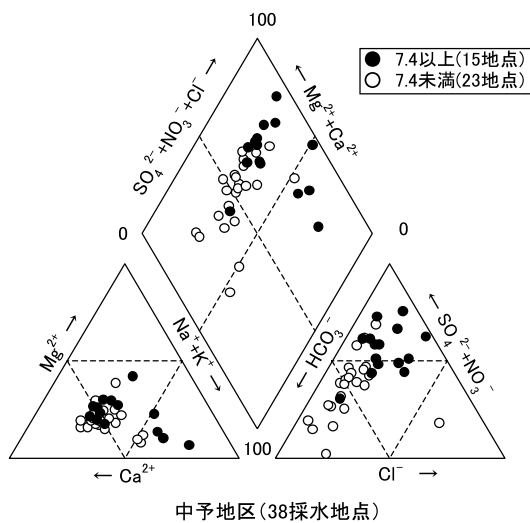
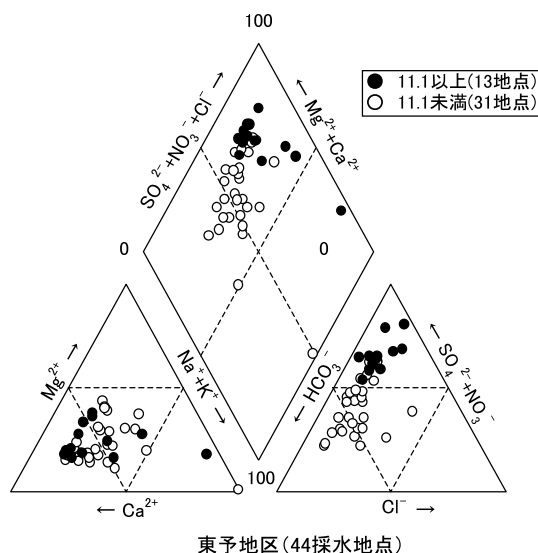
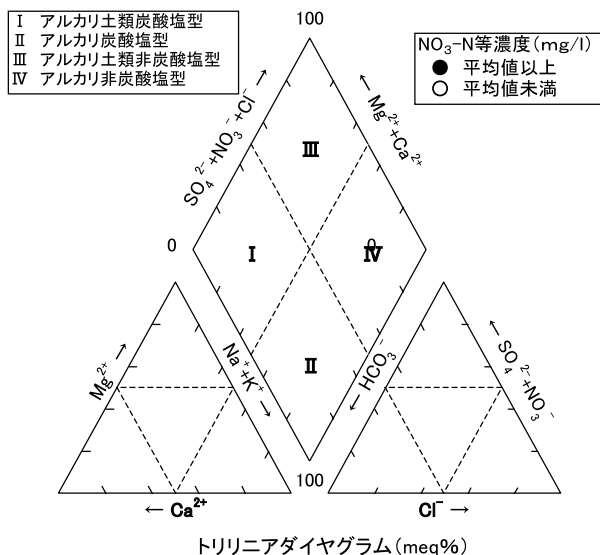


図2 NO₃-N等平均濃度による分類

る必要があり、 Mg^{2+}/Ca^{2+} 比は閃緑岩地域で大きい値を示し花崗岩地域では小さい⁴⁾といわれている。

東予の高濃度グループが0.50で南予の高濃度グループが0.63であることは、海水の影響ではなく両グループともに土壌の酸性中和剤である苦土石灰が多少影響しているものと考えられる。

陰イオンについては、中予と南予の低濃度グループが一般的地下水と同じ $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$ の傾向を示したが、東予と中予の高濃度グループは $SO_4^{2-} > NO_3^- > HCO_3^- > Cl^-$ と一般地下水とは明らかに異なる SO_4^{2-} と NO_3^- が高い占有率を占めている。

SO_4^{2-} は海水起源、温泉水混入などが考えられるが、わが国の地下水の SO_4^{2-}/Cl^- は当量比1.0前後で海水の比0.1⁴⁾から判断すると東予の高濃度グループが2.7で中予が1.5であることは海水由来ではなく、また近辺に温泉がないことから主要肥料である硫酸の影響がうかがえる。また、東予の低濃度グループと南予の高濃度グループも若干の汚染傾向を示した。

図2は、東予・中予・南予各地区の全採水地点を主要成分によるトリリニアダイアグラムで表したものであり、各地区の NO_3-N 等平均濃度以上を黒丸、平均濃度未満を白丸で分類した。

表3は、平均濃度における各採水地点のトリリニアダイアグラムの型分類による数と、 NO_3-N 等濃度が環境基準値10mg/lを越えた地点数を表した。

図2、表3から、東予地区においては汚染の少ない一般的河川水や不圧地下水の指標地区とされるI型（アルカリ土類炭酸塩型）に8地点、肥料関係等人為的汚染が考えられるIII型（アルカリ土類非炭酸塩型）に約8割の34地点が属し、海水、温泉などの影響が考えられるIV型（アルカリ非炭酸塩型）は2地点である。

また、 NO_3-N 等の環境基準値を越えた地点でみた場合、17地点のうち16地点がIII型で、1地点はIV型に属している。

中予地区は、I型に9地点、淡水性の被圧地下水のII

表3 各採水地点の分類

地 区	トリリニアダイアグラムの型	型に属する地点数	NO_3-N 等が10.0mg/l以上の地点数
東予地区 (44地点)	I・アルカリ土類炭酸塩型	8	0
	II・アルカリ炭酸塩型	0	0
	III・アルカリ土類非炭酸塩型	34	16
	IV・アルカリ非炭酸塩型	2	1
中予地区 (37地点)	I・アルカリ土類炭酸塩型	9	1
	II・アルカリ炭酸塩型	2	0
	III・アルカリ土類非炭酸塩型	22	7
	IV・アルカリ非炭酸塩型	5	4
南予地区 (38地点)	I・アルカリ土類炭酸塩型	14	1
	II・アルカリ炭酸塩型	2	0
	III・アルカリ土類非炭酸塩型	21	4
	IV・アルカリ非炭酸塩型	0	0

型（アルカリ炭酸塩型）に2地点、III型22地点、IV型5地点で環境基準値以上では12地点のうちIII型に7地点、IV型に4地点と分散している。

南予地区は、一般浅層地下水のI型に約4割の14地点、汚染指標区域のIII型に21地点が属し、環境基準値以上では5地点のうち4地点がIII型に該当する。

図3は HCO_3^- と Na^+ の関係⁵⁾から各水質について検討したものである。

東・中・南各地区ともほとんどの地点が人為的汚染といわれる土壌水浸透による地上汚染型（1）の水質を呈している。一般的に加圧層で大気圧より大きい圧力によって被圧されている地下水の陸水性被圧地下水型（2）の $Ca^{2+}-HCO_3^-$ 型に、東予地区では大西町2地点・菊間町1地点があり、中予地区では砥部町4地点、南予地区で三間町に3地点見受けられるが、これらは全てほとんど利用されていない深度10m未満の浅井戸で、地下水が停留しているため HCO_3^- が増加したものと考えられる。

南予地区の同じ三間町に特異的に陸水性被圧地下水型（4）の $(Na^+ + K^+) - HCO_3^-$ 型を示す地点が存在するが、この地点は50mもある深井戸であり地下水の流動過程に

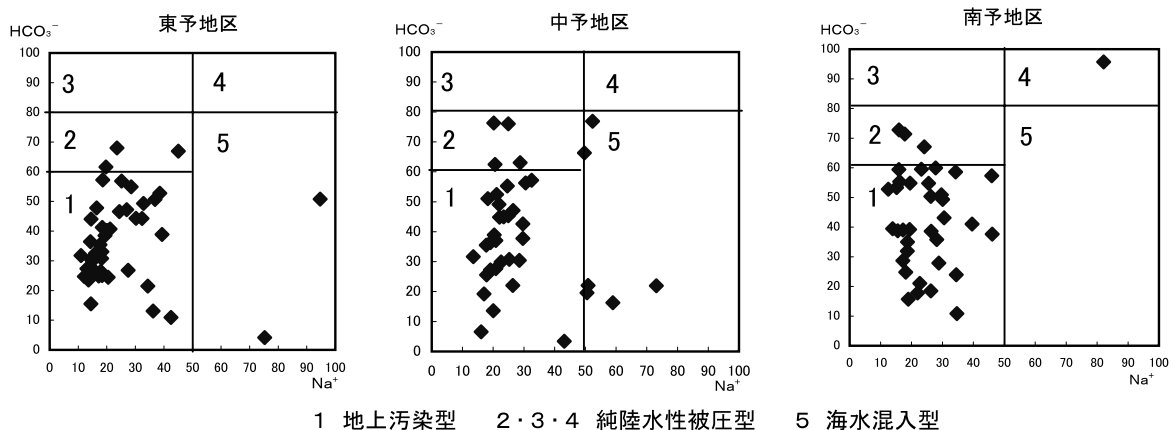


図3 炭酸水素イオンとナトリウムイオンの関係 (meq/%)

において、水中の溶存酸素が地中の有機物質の分解に使用され大気との接触が少ないため、水は還元性の環境に置かれていると考えられる。

したがって、深層では土層の炭酸ガスの生成は減少し、炭酸を溶かした地下水の溶解作用により炭酸に対する HCO_3^- 濃度の比率が増加しpH値も増加⁶⁾したと思われる。

また地層中の粘土鉱物と水との間における二次的作用により $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ などのアルカリ土類と Na^+ とによるイオン交換現象により Na^+ が増加し水の軟化現象を起こしpHが8.3のアルカリ性を示す深層地下水にみられる典型的な純陸水性被圧地下水である。

海水混入型（5）に位置するのが東予地区の大西町に2地点、中予地区は双海町に5地点、砥部町に1地点存在するが南予地区には該当地点は存在しなかった。

大西町の1地点は35mの深井戸で $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ が95%にも

表4 主要成分の相関

無相関の検定 * : P < 5% ** : P < 1%

東予地区
NO₃-N等 11.1以上 (13地点) NO₃-N等 11.1未満 (31地点)

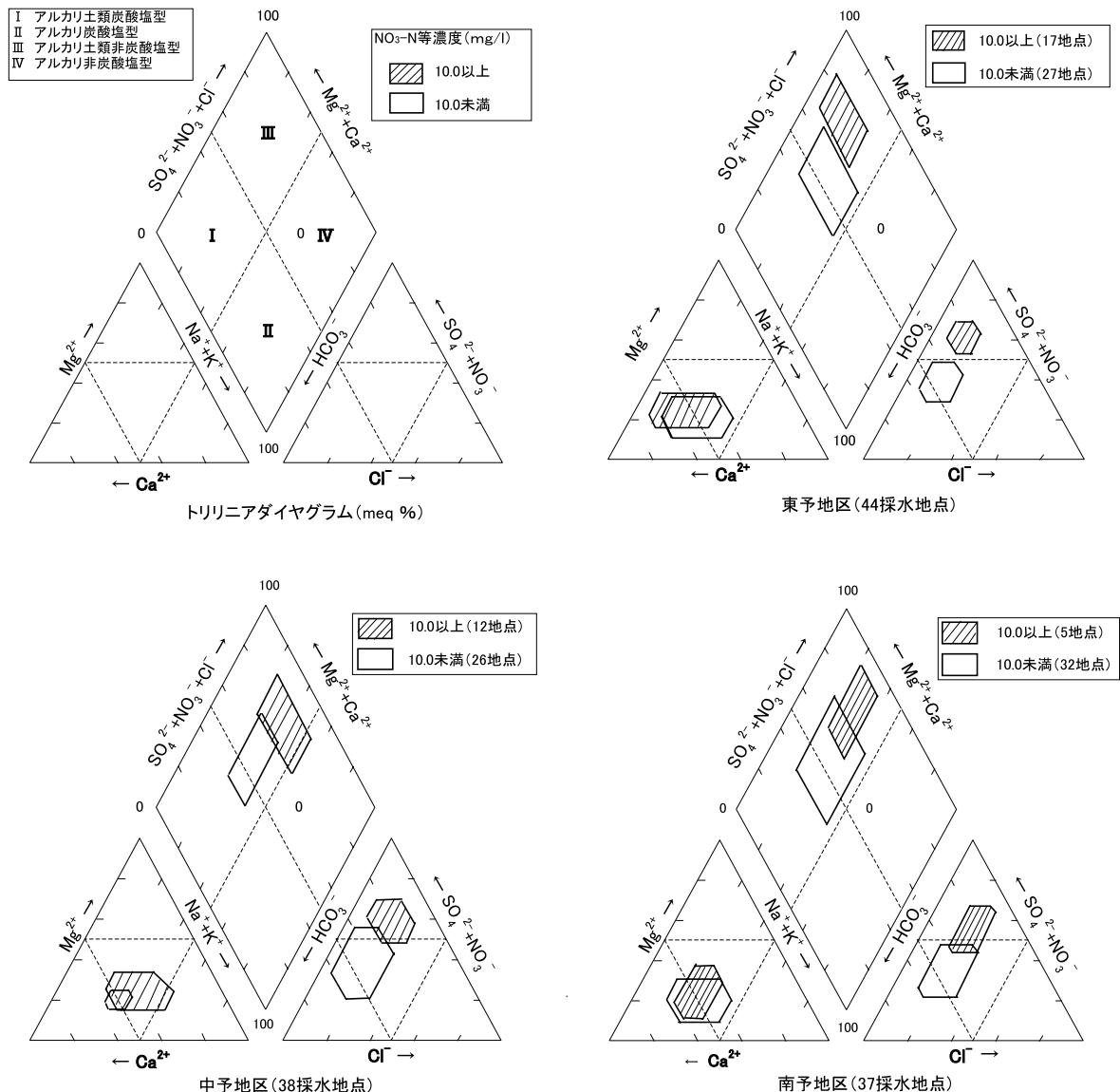
成分名	Ca+Mg	SO ₄	NO ₃	成分名	Ca+Mg	SO ₄	NO ₃
Ca+Mg	—	—	—	Ca+Mg	—	—	—
SO ₄	—	—	—	SO ₄	**	—	—
NO ₃	—	**	—	NO ₃	—	—	—

中予地区
NO₃-N等 7.4以上 (15地点) NO₃-N等 7.4未満 (23地点)

成分名	Ca+Mg	SO ₄	NO ₃	成分名	Ca+Mg	SO ₄	NO ₃
Ca+Mg	—	—	—	Ca+Mg	—	—	—
SO ₄	*	—	—	SO ₄	**	—	—
NO ₃	—	**	—	NO ₃	—	**	—

南予地区
NO₃-N等 5.7以上 (14地点) NO₃-N等 5.7未満 (23地点)

成分名	Ca+Mg	SO ₄	NO ₃	成分名	Ca+Mg	SO ₄	NO ₃
Ca+Mg	—	—	—	Ca+Mg	—	—	—
SO ₄	*	—	—	SO ₄	*	—	—
NO ₃	—	—	—	NO ₃	**	**	—



なり $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{HCO}_3^-$ 型に属し、また海水汚染指標の $\text{Cl}^- / \text{HCO}_3^-$ 比⁷⁾ ($0.3 < 1.3$) から海水の影響はないものと考えられる。

この地域は領家花崗岩で構成されており、主に長石類の溶解反応とそれに続く地下水-粘土鉱物間のイオン交換反応により、多量に溶解している Ca^{2+} が相対的に結合力の弱い Na^+ と交換して、 Na^+ が大量に溶出したものであろう。

他の1地点は、 NO_3^- -N等濃度が 59.3mg/l と今回の調査で最高の汚染を示し、また $\text{Cl}^- / \text{HCO}_3^-$ 比 ($3.7 > 1.3$) から海水影響もうかがえ、 $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - (\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 型を示した。

双海町の深井戸2地点は $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{HCO}_3^-$ 型を示し海水の影響はみられないが、浅井戸3地点は $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - (\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 型で海水汚染指標の $\text{Cl}^- / \text{HCO}_3^-$ 比、 $1.3 \cdot 2.0 \cdot 1.6$ を示し、わずかながら海水影響があることがうかがえる。

また砥部町の1地点は深度35mの深井戸で、 $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Cl}^-$ 型を示し $\text{Cl}^- / \text{HCO}_3^-$ 比3.2と高い指標を示すことから化石塩水の影響が考えられる。

表4は各地区の地下水溶存成分のうち施肥等に関する成分と考えられる Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- について NO_3^- -N等平均濃度で分類し相互相関を見た。

東予地区は、 NO_3^- -N等平均濃度が 11.1mg/l と環境基準値を上回っており、相関をみた場合、低濃度グループは $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ と SO_4^{2-} に、高濃度グループは SO_4^{2-} と NO_3^- に有意水準1%未満で有意な相関を示した。

中予地区は、 NO_3^- -N等平均濃度 7.4mg/l で、両グループとも $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ と SO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} と NO_3^- に5%未満の有意な相関を示した。

南予地区は、平均濃度 5.7mg/l で、低濃度グループに3成分間に5%未満で有意相関を示し、高濃度グループは $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ と SO_4^{2-} について5%未満の有意相関を示す結果となった。

以上の相関結果から、3地区とも主要肥料に硫酸を使用し、その結果酸性土壌となるため土壌改良剤として Ca^{2+} 、 Mg^{2+} が主成分である苦土石灰を使用していることがうかがえる。特に、高濃度グループの東予地区等は施肥に対する苦土石灰等の散布量の検討も必要と考えられる。

図4に、 NO_3^- -N等環境基準値 10mg/l で分類し各地区の成分割合を平均値 ± 標準偏差の範囲で示した。

東予、中予、南予各地区とも陽イオンには大きな差は見られないが、陰イオンについて高濃度グループは SO_4^{2-} 、 NO_3^- の含有割合が多いため、如実に汚染指標区域であるアルカリ土類非炭酸塩型の傾向を示し、低濃度グループは、一般的地下水のアルカリ土類炭酸塩型に近い水質傾向を示した。

以上のように、島しょ部の柑橘栽培における地下水汚染と同様、陸地部の施肥による土壌浸透地下水汚染は顕著なものがある。

地下水汚染防止対策として、現在当所で研究中の安価な有機素材、無機素材を組み合わせ、土壌中で NO_3^- を効率的・効果的に吸脱着する持続可能な吸着材を開発できれば、水質改善、県民の安全確保につながり環境を汚染しない環境調和型農業技術の確立となるものと考えられる。

まとめ

平成12年度から平成17年度の6年間に実施した NO_3^- -N等による汚染井戸周辺調査のうち陸地部に該当する地域を東予(44地点)・中予(37地点)・南予(38地点)の3地区に分類し水質の化学的成分析をしたところ次のことが分かった。

1. NO_3^- -N等環境基準値の 10mg/l を越えていたのは東予地区では調査地点数の約39%・中予地区約32%・南予地区約13%で、最大濃度は東予地区大西町の 59.3mg/l である。
2. ヘキサダイアグラムで分類した結果、東予・中予地区は施肥等による汚染指標である $\text{Ca}^{2+} - (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 型になり、南予地区は一般的地下水といわれる $\text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ 型に分類できる。
3. トリリニアダイアグラムからアルカリ土類非炭酸塩型及びアルカリ非炭酸塩型に属する割合は東予地区で80%・中予地区で73%・南予地区は55%と汚染指標区域に3地区とも半数以上が該当した。
4. 陽イオンは東予の高濃度 (11.1mg/l 以上) グループ及び南予地区の高濃度 (5.7mg/l 以上) グループが $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ と土壌酸性中和剤の苦土石灰の汚染傾向を示し、陰イオンでは東予地区の高濃度 (11.1mg/l 以上) グループ及び中予地区の高濃度 (7.4mg/l 以上) グループが $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ と硫酸等の施肥による顕著な汚染傾向を示した。
5. 海水影響が考えられる地点数は、東予地区で大西町の1地点、中予地区で双海町の3地点、砥部町1地点で南予地区には該地点は存在しなかった。

文 献

- 1) 社日本土壤肥料学会 土と水と食品の中の硝酸をめぐる諸問題, 33-34 (1998)
- 2) 真木強他: 愛媛衛研年報, 36, 16-20 (1974)
- 3) 桃井斉他: 愛媛県の地質, トモエヤ商事 (1991)
- 4) 山本莊毅: 地下水学用語辞典, 100-101 (1986)
- 5) 杉崎隆一他: 地質学雑誌, 67 (791), 427-439 (1961)
- 6) 山本莊毅: 地下水調査法, 387-388 (1985)
- 7) 村下敏夫: 地下水学要論, 172-184 (1975)