

## 銚子半島における地下水の硝酸態窒素濃度の現状 (2014年12月-2016年7月調査)

### Nitrate-Nitrogen Concentration in Groundwater of Choshi Peninsula (December 2014 - July 2016)

手束 聡子<sup>1)</sup>・稲葉 拓磨<sup>1)</sup>・高柳 凱<sup>2)</sup>

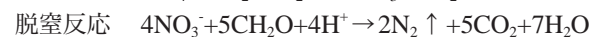
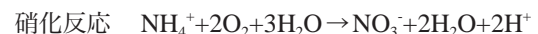
Satoko TEZUKA, Takuma INABA and Gai TAKAYANAGI

千葉県銚子周辺は農業が盛んであるため、硝酸性窒素による地下水の汚染が問題となっている。本研究では、畑作が盛んな銚子市の地下水における硝酸態窒素汚染の状況を把握することを目的に、銚子市内の2ヶ所の井戸および4ヶ所の湧水において2014年12月から2016年7月に水質調査を行なった。畑地が広がる台地下の2ヶ所の湧水の硝酸態窒素は地下水基準10 mg/Lを超える値(最大で18 mg/L)を示した。一方、利根川沿いの低地に広がる銚子市街地の井戸水の硝酸態窒素は4 mg/L以下であった。市街地の井戸は硝酸態窒素の流入源と考えられる畑地から離れているため、低い値を示したと推察する。この結果は、一部の湧水が畑地からの浸透水に含まれる硝酸態窒素の影響を受けている可能性を示唆した。

#### 1. はじめに

銚子半島がある千葉県銚子市は関東平野の最東端に位置し、銚子沖に暖流と寒流の潮境があることから豊かな漁場に恵まれ漁業が盛んな地域である。また、温暖な気候から漁業のみならず農業も盛んな地域である。近年、世界中で農業や畜産が盛んな地域における硝酸態窒素による水質汚染が深刻となっている。特に、畑作物を中心とした農業地帯における地下水の汚染は施肥や畜産動物から排出される糞尿等により発生源が広範囲にわたるため、対策が困難を極めている。一般に、硝酸態窒素による地下水汚染の要因は、農地への硝酸態窒素の施肥、家畜由来のアンモニア態窒素の微生物分解による硝酸態窒素の生成であると考えられている<sup>1,2)</sup>。アンモニア態窒

素は酸素があるところでは好気性微生物による硝化反応が進み、分解され硝酸態窒素となる。さらに、還元環境において硝酸態窒素は嫌気性微生物により脱窒反応が進み、還元され無害な窒素となり大気中に放出される。



通常、土壌表面は酸素が多い環境であるため、硝酸態窒素が蓄積する傾向にある。しかし、土壌表面の硝酸態窒素は降雨により土壌中を浸透し、地下水汚染を引き起こす要因となる<sup>3)</sup>。

硝酸態窒素が問題となる理由の一つとして、人の経口摂取によるメトヘモグロビン血症が挙げられる。メトヘモグロビン血症は、酸素を運ぶために血液中に存在しているヘモグロビンが体内で還元された亜硝酸態窒素に結合し、酸素運搬能力のないメトヘモグロビンとなるため、酸素が体内に循環し難くなる症状である。特に乳幼児が引き起こしやすい病気であるため、飲料水中の硝酸態窒素の存在が問題となっている<sup>1,2)</sup>。さらに、硝酸性窒素は栄養塩類の一つであるため、閉鎖性流域へ流入することにより水域の富栄養化を招く原因となっている。富栄養化が進むと、アオコによって水面全体が覆われ、太陽光を遮り酸素の溶存率を低下させるため、その水域に住む魚は酸素を取り込むことができなくなり斃死する。ま

連絡先：手束聡子 stezuka@cis.ac.jp

1) 千葉科学大学危機管理学部環境危機管理学科

Department of Environmental Risk and Crisis Management, Faculty of Risk and Crisis Management, Chiba Institute of Science

2) 長野県立望月高等学校

Nagano Prefectural Mochizuki High School

(2016年9月30日受付, 2016年12月13日受理)

た、大量の植物プランクトンや藻類が発生後に死滅することにより、汚泥化し、悪臭を発する原因ともなる。

銚子市の本城上水場給水区域の上水道は、硝酸態窒素による汚染問題が懸念される地下水を水源とせず、利根川水系の高田川（JR銚子駅から約13 km上流の白石取水場；銚子市白石町15012番地）と黒部川（JR銚子駅から約20 km上流の新宿取水場；香取郡東庄町新宿1465番地）の水を80%と20%の割合で引き入れて原水としている。平成27年度の銚子市上水道の水源の硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素（硝酸イオン及び亜硝酸イオンの量をこれらイオンに含まれる窒素の量で表したもの）の平均濃度は、黒部川では水質基準である10 mg/Lを下回る1.72 mg/L、高田川では水質基準を僅かに超える12.9 mg/Lの値であった。原水は、高度浄水処理、沈殿処理、ろ過処理を経て、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の平均濃度が2.09 mg/Lの水道水として供給されている<sup>4)</sup>。

その一方で、水道水以外の家庭の井戸水や憩いの場となっている地域の湧水を飲料水や生活水として利用する市民もいる。これらの水の一部は水質検査を行っていないため、硝酸態窒素の汚染状況が分からないのが現状である。作物の施肥窒素利用率は作物の種類、土壌の種類、施肥量などに依存するが、概して過剰に施肥されているため、作物に吸収されなかった余剰窒素が地下水などの水環境へ移行する可能性は高い<sup>5)</sup>。そのため、農業が盛んな台地下の湧水や低地の市街地に位置する井戸水や湧水の硝酸態窒素濃度の実態を知ることは重要である。そこで本研究では、農業が盛んな銚子市の地下水および湧水における硝酸態窒素汚染の状況を把握することを目的に、銚子半島の湧水や井戸において水質調査を行った。また、地下水汚染の要因の一つとして考えられる農地からの窒素源の流入および分解挙動についての基礎的知見を得ることを目的に、畑土壌からのアンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素の溶出試験を行った。

## 2. 調査方法

### 2.1 井戸水および湧水の採水地点

銚子半島において採水調査を行った地点を図1に示す。採水は銚子半島に位置する湧水（地点①，地点②，地点⑤，地点⑥）において2014年12月から2016年7月の期間行った。さらに、銚子市街に位置する井戸（地点③，地点④）において2015年4月から2016年7月の期間行った。湧水は降雨の影響により水量が変化する可能性があるため、降雨後は3日程度の期間を空けて採水を行った。採水した地点①，②，⑤，⑥の湧水の写真を図2に示す。各地点の詳細については以下に記す。

地点①（北緯35度42分19.5秒，東経140度51分49.6秒）：犬吠埼の台地斜面から湧き出る湧水。

地点②（北緯35度42分30.4秒，東経140度51分27.8

秒）：愛宕山<sup>あたごやま</sup>の山麓にある石尊社から湧き出る湧水。

地点③（北緯35度44分13.7秒，東経140度51分08.6秒）：利根川沿いの低地にあり、農地とは比較的離れた場所に位置している井戸水（ボーリングの深度約10 m）。

地点④（北緯35度43分37.9秒，東経140度49分36.3秒）：銚子駅南側の住宅街の井戸水（ボーリングの深度約10 m）。

地点⑤（北緯35度43分40.1秒，東経140度48分34.6秒）：農地と住宅街が広がる台地の北斜面から湧き出る湧水。

地点⑥（北緯35度43分59.2秒，東経140度47分47.9秒）：七つ池の南に位置する円勝寺大師堂の斜面から湧き出る湧水。

### 2.2 井戸水および湧水の水質調査

井戸水および湧水の採水は現地でもpH、電気伝導度を測定したのち、ポリエチレン瓶に採水して持ち帰り、固体成分を除去するために0.45 μmのメンブランフィルターでろ過を行った後に各種溶存化学成分を分析した。水質の分析項目と測定方法は次のとおりである。pHはpHメータ（HORIBA製D-52）を用いた。電気伝導度は電気伝導度計（TOADKK製CM31P）を用いた。さらに、水を0.45 μmメンブランフィルターで濾過後、陰イオン（塩化物イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン、磷酸水素イオン、硫酸イオン）および陽イオン（ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン）を、イオンクロマトグラフ（メトロームジャパン(株)メトロームコンパクトIC761，昭和電工(株)製カラムShodex IC YK-421）を用いて分析した。

### 2.3 畑地の土壌分析

土壌を採取した地点⑦（北緯35度42分27.4秒，東経140度50分45.1秒，図1(b))は水田であったところを畑に改良し、一年を通してキャベツやトウモロコシを栽培している。土壌採取地点の土壌断面の写真および地質柱状図をそれぞれ図3の(a)および(b)に示す。深度0-30 cmは茶色で砂状の微粒子を含む畑の土である。深度30-70 cmは暗褐色で草木混じりの水田土である。深度70-120 cmは黒褐色で腐植物起源の有機物を含む泥炭土である。110 cm付近の土壌の一部は灰色であった。土壌の採取は、同じ地点において深度が30-40 cm，70-80 cm，110-120 cmの3ヶ所で行なった。

土壌中の粘土成分を調べた(図4)。土壌を湿潤状態で10 g量り取り、メスシリンダーにいれ、蒸留水で総体積を1 Lにした。室温で8時間静置後、水面から10 cmの上澄みを分取した。遠心分離機(4000 rpm, 30 min.)に

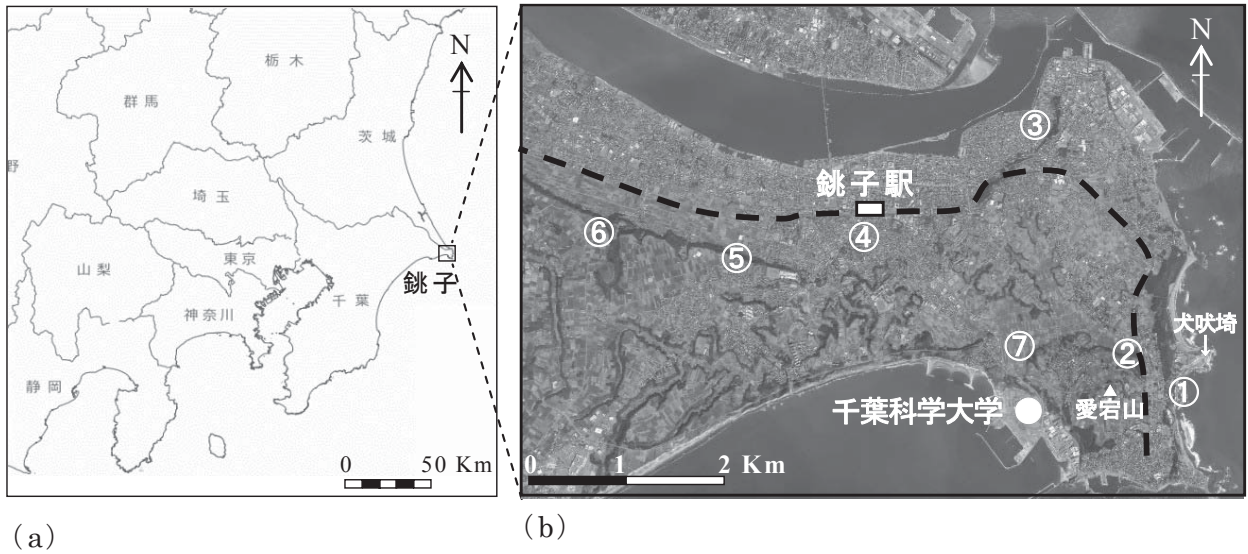


図1. 関東全域地図 (a) および銚子半島における調査地点図 (b)

水質調査: 地点①~⑥、土壌調査: 地点⑦

参照地図: 国土地理院地図(地理院地図3D); <http://maps.gsi.go.jp/#13/35.722824/140.809536/&base=ort&ls=ort&disp=1&lcd=ort&vs=c0j0l0u0f0&d=v1> (2016/12/2 アクセス)



① 地点



② 地点



⑤ 地点



⑥ 地点

図2. 採水地点の様子

より固液分離後、固体を40℃で乾燥した。乾燥試料を用いて不定方位試料を作成した。粘土成分の同定はX線回折装置((株)リガク製RINT2500)を使用し、モノクロメーターにより淡色化したCuK $\alpha$ 線を用いて同定した。電圧は40 kV、電流は120 Aとした。

土壌のイオン溶出実験を行った(図5)。土壌20 gに純水50 mLを加え、室温で24時間攪拌した。ろ過により固液分離後、さらにろ液を0.45  $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過した。ろ液中の亜硝酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンを陰イオンおよび陽イオンクロマトグラフィー(IC)を用いて分析し、土壌から溶出した各イオンの濃度を算出した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 各採水地点における硝酸性窒素濃度の推移

硝酸性窒素濃度の月変動データを図6に示す。地点②、⑤の硝酸態窒素濃度は季節に関係なく高い値を示した。これらの値は、過剰の施肥が問題となっている茶畑近くの湧水の16.4 mg/L(埼玉県金子台地)と同程度であり、銚子と同じキャベツ産地である群馬県嬭恋村のキャベツ畑近くの湧水の1.4 mg/Lより高い値を示していた<sup>2)</sup>。一方、地点①、③、④、⑥は低い硝酸態窒素濃度を示した。地点①、⑥は地点②、⑤と同様に台地の下側にあるにもかかわらず硝酸態窒素濃度が低かった。この結果から、地下水の硝酸態窒素汚染の状況は各地点によって異なることが分かる。梅雨時期(2016年6月)の地点②、⑤の濃度が低いことから、台地から浸透した降水が湧水口まで移動する期間が短いことが伺える。従って、地点②、⑤の湧水は畑土壌からの浸透水が直接湧水となり、施肥された窒素化合物が分解されることなく高濃度で残存していると考えられる。一方で、地点①、⑥の湧水は農地からの影響をあまり受けていない可能性を示唆している。地点①の湧水は湧水口付近に住宅や農地が少ないため硝酸態窒素濃度が低いと推察する。また、地点⑥は池を経由し地下へ浸透しているため、水生植物への吸収や水中の還元環境における微生物による脱窒反応などの自然の浄化作用により硝酸態窒素濃度が低下していると推察する。農業地帯から離れている銚子市街の地点③、④は低い硝酸態窒素濃度を示した。

#### 3.2 地下水および湧水の陰イオンおよび陽イオン組成

各採水地点の電気伝導度、pH値、各イオン濃度を測定した結果について表1に示す。地点②は電気伝導度が最も高い値を示した。各地点のpHは6.7-7.7の中性付近であった。概して、肥料に起因する無機イオンの水質変化は硝酸イオンや硫酸イオン、肥料の種類によってはカルシウムやマグネシウムイオンが増加する傾向にある<sup>9)</sup>。このことから、地点②、⑤は湧水口より高い台地における農作物への施肥が影響していると推察する。地点③は塩化物イオンと

硫酸イオンの濃度が高いことから、人為的な影響<sup>7)</sup>を受けていると考えられる。地点①、③は塩化物イオンおよびナトリウムイオンの濃度が高く、海近くに位置していることから海水の影響を受けている可能性が示唆される。全ての地点において亜硝酸態窒素、リン酸、アンモニア態窒素は検出限界以下であった。アンモニア態窒素は硝化細菌による硝化反応が水中で起こりアンモニア態窒素が硝酸態窒素に酸化されたため検出されなかったと推察する。また、リン酸は土壌中の金属と結合し易いため、一部は地下水中に溶出せずに土壌中に留まり、一部は作物の成長に利用され、地下水への流入量を低減していると推察する。

#### 3.3 土壌中の粘土成分および窒素化合物の溶出量

各深度の土壌から分離した粘土のXRDパターンを図7に示す。すべての土壌において14 Å付近と7 Å付近に回折ピークが確認できる。14 Å付近のピークはスメクタイト、7 Å付近はメタハロイサイトの可能性が高いが、今後より詳細な同定を行なう必要があると思われる。深度110 cmの土壌では、還元性条件下に産出する黄鉄鉱( $\text{FeS}_2$ )の回折ピークが確認できる<sup>8)</sup>。このことは、深度110 cmの土壌環境が還元状態であることを示している。

土壌からの窒素化合物溶出実験の結果を図8に示す。土壌からの硝酸態窒素の溶出量は深度30 cmおよび深度70 cmで高く、深度110 cmで低くなる傾向を示している。一方、アンモニア態窒素の溶出量は硝酸態窒素の溶出量と反対の傾向を示し、深度110 cmが最も高い値を示した。

表層付近(深度30 cm, 70 cm)の土壌は、茶色や暗褐色であることから酸化環境であるといえる。従って、これらの表層土壌では好気性微生物による硝化反応が進みアンモニア態窒素が硝酸態窒素となりやすいため<sup>9)</sup>、高い硝酸態窒素の溶出量および低いアンモニア態窒素の溶出量を示したと推察する。また、アンモニア態窒素は陽イオン交換能のある粘土鉱物に吸着し土壌中に留まりやすいことも<sup>10)</sup>、アンモニア態窒素の溶出量が低い要因といえる。これらの事から、畑に撒いた肥料が表層付近では硝酸として蓄積することが分かった。一方、深層(深度110 cm)においてアンモニア態窒素の溶出量が高かった理由としては、表層における好気性微生物の硝化能力を超えたアンモニア態窒素量が施肥されたため、硝化されず深層に移動し蓄積したことが挙げられる。また、土壌の一部が灰色であり、且つ $\text{FeS}_2$ が存在していたことから、深層土壌は還元状態であるため好気性微生物によるアンモニア態窒素の硝化反応が進み難いことも挙げられる。さらに、溶存態有機炭素が高い環境下では硝酸態窒素がアンモニア態窒素に還元されることも<sup>11)</sup>、理由の一つと考えられる。以上のことから、地点⑦の土壌環境下における窒素化合物の動態は、一般的な施肥された畑土壌での窒素化合物の動態と整合性があることが分かった。

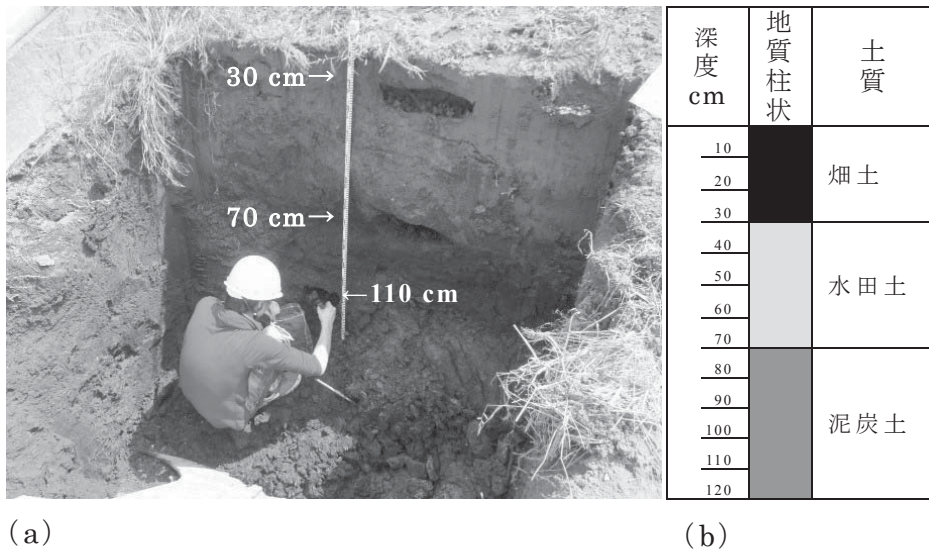


図3. 土壌断面の写真 (a) および地質柱状図 (b)

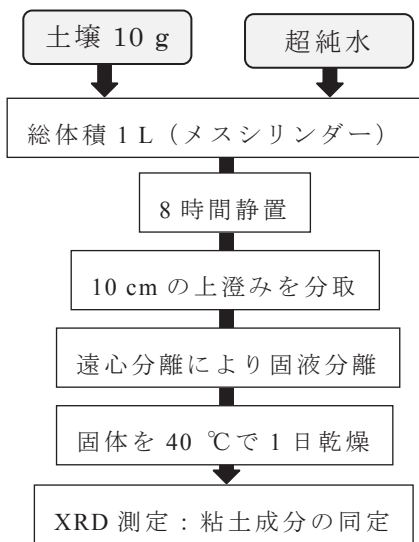


図4. 土壌中の粘土成分の分析

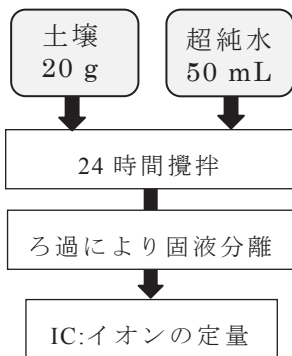


図5. 土壌のイオン溶出実験

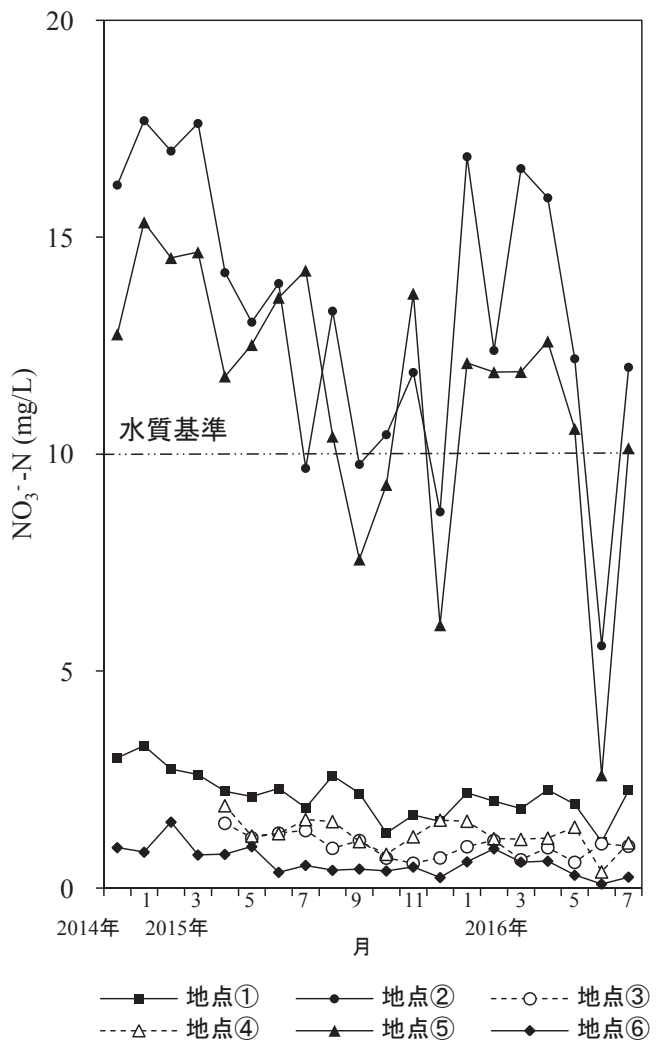


図6. 各採水地点の硝酸性窒素濃度の推移

表1. 各採水地点の水質データ (2016年4月)

採水地点	EC (mS/m)	pH	イオン濃度 (mg/L)									
			Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
①	47	6.9	103.6	26.7	10.0	2.3	< 0.1	< 0.1	55.3	3.1	19.8	13.6
②	74	7.2	76.0	71.1	70.5	15.9	< 0.1	< 0.1	50.9	5.6	31.4	23.0
③	45	7.7	75.5	55.1	4.1	0.9	< 0.1	< 0.1	38.1	9.2	25.6	15.6
④	24	6.7	20.6	34.0	5.1	1.1	< 0.1	< 0.1	19.2	4.8	10.4	14.8
⑤	38	7.1	37.5	52.0	55.8	12.6	< 0.1	< 0.1	32.3	1.9	11.3	30.0
⑥	42	7.1	48.2	23.1	2.7	0.6	< 0.1	< 0.1	25.2	1.4	16.4	29.3

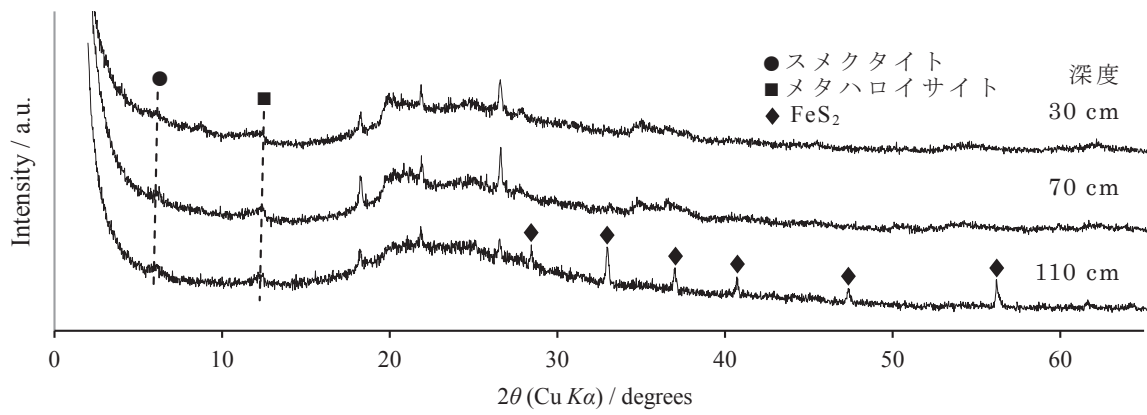


図7. 各深度で採取した粘土のXRDパターン

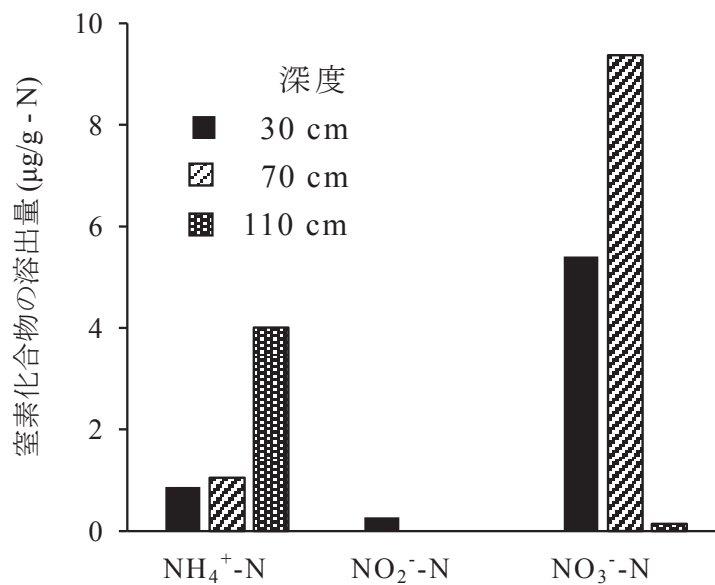


図8. 土壌からの窒素化合物の溶出量

#### 4. 結論

銚子半島の地下水の一部、特に台地の斜面にある調査地点において、硝酸態窒素による汚染が確認できた。その一方で、市街地の井戸水は硝酸態窒素による汚染が深刻ではないことがわかった。さらに、畑地土壌における硝酸態窒素やアンモニア態窒素の溶出量の結果から、表層と深層土壌における窒素源の分解挙動が異なる知見を得た。この結果は、施肥により畑地の窒素化合物が高濃度となるが、表層付近でアンモニア態窒素を分解し、さらに浸透した硝酸態窒素を深層において分解することにより、地下水汚染問題の原因物質である硝酸態窒素の地下への浸透を抑制している可能性を示唆していた。その一方で、深層土壌においてアンモニア態窒素が増加する傾向が確認された。今後、地下水が存在する深度や降水が移動する土壌環境によっても窒素化合物による汚染の状況が異なることを考慮し、湧水および地下水のモニタリングを行なう必要があることが分かった。

#### 謝辞

地下水および湧水の水質調査にあたりご協力頂きました皆様に感謝いたします。また、土壌調査に対してご指導頂きました千葉科学大学危機管理学部の坂本尚史教授および植木岳雪教授に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 川越 保徳：硝酸態窒素による地下水汚染に関する研究動向：汚染の状況と要因および対策，環境技術，42，706-712，2013.
- 2) 藪崎 志穂：日本の地下水・湧水等の硝酸態窒素能動とその特徴，地球環境，15，121-131，2010.
- 3) 八槇 敦，楠田 隆，香川 淳，古野 邦雄：下総台地上の野菜畑における深さ30 mまでの土壌水硝酸イオン濃度の実態，5，41-46，2013.
- 4) 銚子市水道課：平成27年度水質検査結果，3-4，2015.
- 5) 竹内 誠：農耕地からの窒素・リンの流出，日本土壌肥科学雑誌，68，708-715，1997.
- 6) 永井 茂：地下水の無機汚染の実態と問題点，地質ニュース，451，20-28，1992.
- 7) 松本 順，持田 利之：笠野シラス台地西部周辺湧水の硝酸性窒素汚染，鹿児島県農業試験場研究報告，33，49-55，2005.
- 8) 夏池 真央，菊池 哲郎，Lee Ying Ping，伊藤 勉晃，藤井 学，吉村 千洋，渡辺 徹：自然水中における鉄の化学種と生物利用性－鉄と有機物の動態からみる森・川・海のつながり－，水環境学会誌，39，197-210，2016.
- 9) 粘土ハンドブック（第三版）：日本粘土学会編，2009.
- 10) 山岡 賢，凌 祥之，ABENNEY-MICKSON Stephen，齋藤 孝則：畑土壌の潜在的な硝酸態窒素除去能力の測定，農業土木学会論文集，71，329-339，2003.
- 11) 李 海勲，三浦 哲彦，松尾 良満，三浦 哲彦，松尾 良満：硝酸性窒素の土壌への浸透メカニズムと地下水汚染，佐賀大学理工学部集報，30，43-50，2001.