

# 巴川・鉾田川流域における地下水の硝酸態窒素による汚染状況 及びその要因

菊地 哲郎<sup>1</sup>, 大内 孝雄<sup>1,2</sup>, 高津 文人<sup>3</sup>, 福島 武彦<sup>1</sup>

<sup>1</sup>茨城県霞ヶ浦環境科学センター, <sup>2</sup>(現)茨城県環境対策課, <sup>3</sup>国立環境研究所

キーワード: 窒素・りん循環, 点源及び面源汚染, 土地利用管理

## 抄録

畑地での野菜類の栽培並びに畜産が広く行われている巴川・鉾田川流域（茨城県）では、地下水の硝酸態窒素（NO<sub>3</sub>-N）及び亜硝酸態窒素（NO<sub>2</sub>-N）濃度が環境基準値（10 mg/L）を超える井戸の存在が 1998 年以降継続して認められている。本研究では、2016 年 11 月に同流域内にある 8 地点の井戸で地下水水質調査を実施し、NO<sub>3</sub>-N による汚染状況及び要因について検討した。5 地点で NO<sub>3</sub>-N 及び NO<sub>2</sub>-N 濃度が環境基準値を上回り、特に巴川上流域の 2 地点では 20 mg/L 以上の高い値を示した。また、4 地点では 2009 年以降環境基準値を継続して超過しており、最近 2 年間ではほぼ横ばいあるいは上昇傾向で推移している。地下水の水質組成並びに硝酸イオンの窒素安定同位体比の分析結果から、10 mg/L 以上の NO<sub>3</sub>-N が検出された地点では、いずれも畑地に施用された硫酸塩化成肥料や家畜排せつ物が NO<sub>3</sub>-N の主な汚染要因となっていると推定された。

## 1. はじめに

北浦（茨城県）の主要流入河川である巴川及び鉾田川の流域では、畑地での野菜類の栽培並びに畜産が広く行われている。一方、畑地に施用された化成肥料や土壌に還元された家畜排せつ物（堆肥を含む）等による由来す硝酸態窒素（NO<sub>3</sub>-N）が溶脱し、地下水を汚染する問題が各地で顕在化している。<sup>[1]</sup> 巴川・鉾田川流域でも、NO<sub>3</sub>-N 及び亜硝酸態窒素（NO<sub>2</sub>-N）濃度が環境基準値（10 mg/L）を超える井戸の存在が 1998 年以降継続して認められている。<sup>[2]</sup>

本研究では、巴川・鉾田川流域内にある 8 地点の井戸を対象に地下水水質調査を実施し、その結果を元に NO<sub>3</sub>-N による汚染状況及び要因について検討した。

## 2. 方法

### 2.1. 採水

調査井戸の位置を図 1 に、井戸のタイプ及び深さを表 1 にそれぞれ示す。W1～W4 及び W7 では、NO<sub>3</sub>-N 及び NO<sub>2</sub>-N 濃度が環境基準値を 2008 年以降継続して超過している。また、W5 及び W6 は W4 の半径約 300 m 以内に位置している。調査は 2016 年 11 月に実施した。採水した試料は実験室に持ち帰り、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過した後、次に示す水質分析に供した。

### 2.2. 水質分析

NO<sub>3</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N 及びアンモニア態窒素（NH<sub>4</sub>-N）の各

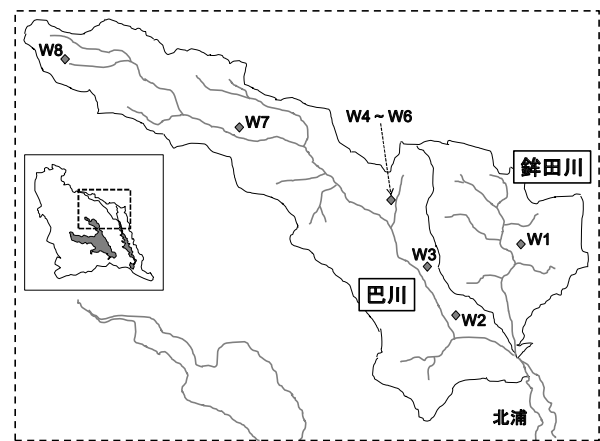


図 1. 調査井戸

濃度を、オートアナライザー（ビーエルテック、QuAAtro）を用いて定量した。また、主要陽イオン（ナトリウム（Na<sup>+</sup>）、カリウム（K<sup>+</sup>）、カルシウム（Ca<sup>2+</sup>）、マグネシウム（Mg<sup>2+</sup>））及び陰イオン（塩化物（Cl<sup>-</sup>）、硫酸（SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>））の各濃度を、イオンクロマトグラフィー（Dionex, ICS-2000）を用いて定量した。

上記のろ液を孔径 0.22 μm のシリンジフィルターでさらにろ過した試料について、硝酸イオン（NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）の窒素安定同位体比（δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）を脱窒菌法<sup>[3-5]</sup>により測定した。測定には、自動前処理ライン<sup>[6]</sup>を連結させた同位体比質量分析計（Thermo Finnigan, Delta plus Advantage）を用いた。

表 1. 調査井戸のタイプ、深さ及び硝酸態窒素 (NO<sub>3</sub>-N) 濃度

井戸番号	タイプ	深さ (m)	NO <sub>3</sub> -N (mg/L)
W1	打込	(不明)	15.44
W2	打込	(不明)	13.60
W3	打込	60	17.05
W4	掘抜	26	8.61
W5	打込	(不明)	8.80
W6	打込	(不明)	3.05
W7	打込	(不明)	22.30
W8	掘抜	20	20.41

\* 井戸のタイプ及び深さは、茨城県環境対策課からの提供情報。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1. NO<sub>3</sub>-N 濃度の空間分布及び経年変化

各井戸における地下水中 NO<sub>3</sub>-N 濃度を、表 1 に示す。W1 ~ W3, W7 及び W8 で 10 mg/L を超過し、最高濃度は 22 mg/L (W7) であった。一方、W4 とそれに隣接する 2 つの井戸 (W5, W6) においては、W4 と W5 で NO<sub>3</sub>-N 濃度がほぼ同じであったのに対し、W6 ではその半分以下 (3.0 mg/L) であった。なお、いずれの井戸においても、NO<sub>2</sub>-N 濃度は NO<sub>3</sub>-N 濃度の 0.07% 以下と低かった。

W1 ~ W4 及び W7 における 2008 年以降の NO<sub>3</sub>-N 及び NO<sub>2</sub>-N 濃度の経年変化を、図 2 に示す。銚田川流域内の W1 並びに巴川中～下流域の左岸側に位置する W2 ~ W4 では、2011 ~ 2014 年にかけて濃度が低下したが、それ以降はほぼ横ばいまたは上昇傾向で推移している。一方、巴川上流域に位置する W7 では、2010 ~ 2011 年にかけて大きく上昇し、それ以降はほぼ横ばいで推移している。

#### 3.2. ヘキサダイアグラムによる汚染要因の推定

各井戸における地下水のヘキサダイアグラムを、図 3 に示す。

NO<sub>3</sub>-N 濃度が最も低かった W6 はきれいな菱形に近い Ca-HCO<sub>3</sub> 型の水質組成を示し、土壌・岩石由来のイオン成分が基本となっていると考えられる。<sup>[1]</sup> 一方、W6 に隣接する W4 及び W5 では Na<sup>+</sup> が他のイオン成分と比べて濃度が高く、Na-Cl 型と見なせることから、生活系 (浄化槽) 排水の影響が示唆される。<sup>[1]</sup>

NO<sub>3</sub>-N 濃度が 10 mg/L を超えた W1 ~ W3 及び W7 ではいずれも Ca-(SO<sub>4</sub> + NO<sub>3</sub>) 型の水質組成を示した。一般に、畑地に硫酸アンモニウム (硫安) 等の硫酸

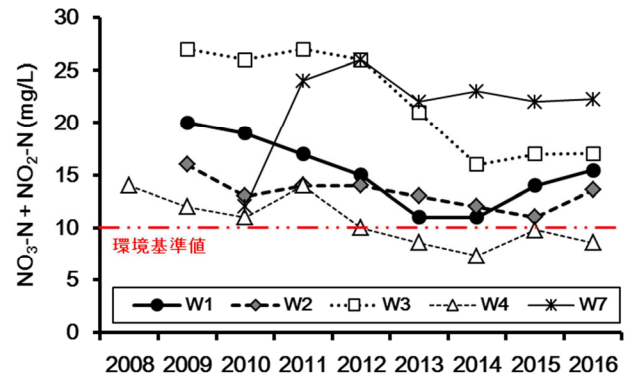
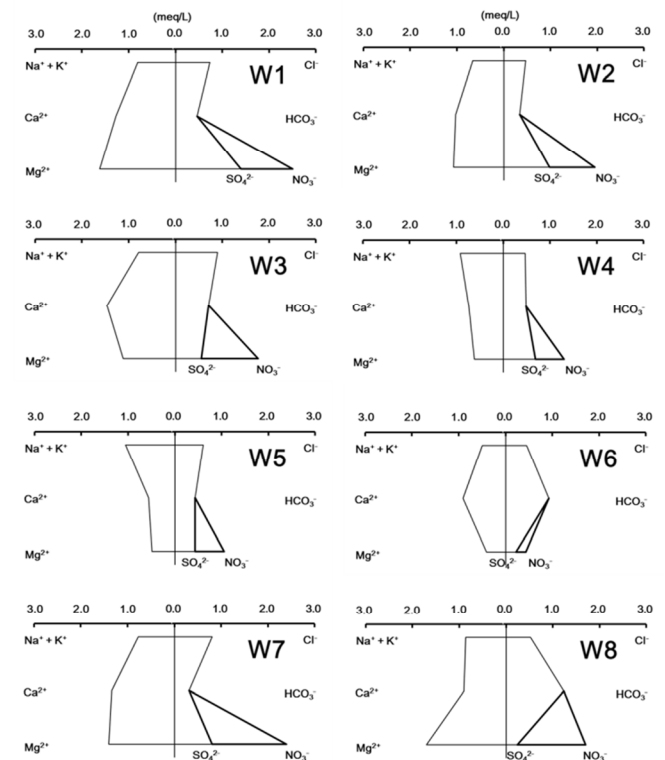


図 2. W1 ~ W4 及び W7 における硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素 (NO<sub>3</sub>-N + NO<sub>2</sub>-N) 濃度の経年変化



\* 炭酸水素イオン (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) の等量濃度は、主要陽イオン (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, アンモニウム (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)) の等量濃度の和から主要陰イオン (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) の等量濃度の和を差し引いた値に等しいと仮定して算出した。

図 3. 各調査井戸における地下水のヘキサダイアグラム

塩化成肥料や苦土石灰 (土壌改良材) が施用された場合、その影響を受ける地下水は自然状態のものに比べて NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup> 及び Mg<sup>2+</sup> が増加すると考えられること<sup>[1, 7]</sup>から、これらの井戸における NO<sub>3</sub>-N 汚染の要因の一つとして、畑地に施用された硫酸塩化学肥料が考えられる。また、これらの井戸では HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度も低い、これは畑地に大量に施用された化成肥料や家畜排せつ物由来の NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の硝化によ

り消費されたためと考えられる<sup>[1]</sup>。これに対し、同じく NO<sub>3</sub>-N 濃度が 10 mg/L を超えた W8 では、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度に対して SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度が低く、Ca-NO<sub>3</sub> 型となっていた。家畜排せつ物による汚染の場合、NO<sub>3</sub>-N 濃度の上昇に対して SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度の変化が小さいことが報告されていること<sup>[8]</sup>から、同地点における NO<sub>3</sub>-N の汚染要因として家畜排せつ物の寄与が大きいと推察される。

### 3.3. δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>に基づく NO<sub>3</sub>-N の起源の推定

各井戸における地下水の δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> を、NO<sub>3</sub>-N の起源となる化成肥料、土壌、家畜排せつ物並びにし尿・下水に含まれる窒素の安定同位体比 (δ<sup>15</sup>N) の文献値<sup>[9, 10, 他]</sup>と併せて図 4 に示す。W1 及び W2 の δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は 3.3~3.8‰ と低く、化成肥料 (-6.1~3.6‰) 起源の寄与が大きいと考えられた。これに対し、W3, W7 及び W8 では 7.7~15.5‰ と高い値を示し、ヘキサダイアグラムからの知見を併せると、家畜排せつ物 (3.1~23.2‰) 起源の寄与が大きいと推定された。

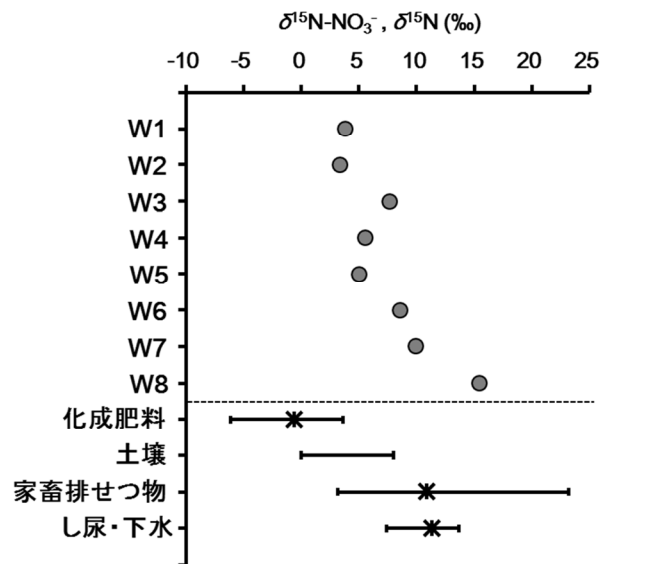
一方、W4 及び W5 の δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は 5.0~5.6‰ と比較的 low、ヘキサダイアグラムから示唆された生活系排水 (し尿・下水: 7.4~13.7‰) よりも低かった。これらの井戸は畑地と住宅地とが混在する地域に位置することから、NO<sub>3</sub>-N の起源としては畑地に施用された化成肥料の寄与がより大きいものと推察される。

## 4. 結論

畑作並びに畜産が盛んに行われている巴川・鉾田川流域における地下水の NO<sub>3</sub>-N 汚染の状況及び要因について把握することを目的に、同流域内の 8 地点の井戸で地下水水質調査を行い、以下の結果を得た。

- 5 地点で NO<sub>3</sub>-N 及び NO<sub>2</sub>-N 濃度が環境基準値を上回り、特に巴川上流域の 2 地点では 20 mg/L 以上の高い値を示した。
- 地下水の水質組成及び δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の分析結果から、10 mg/L 以上の NO<sub>3</sub>-N が検出された地点では、いずれも畑地に施用された硫酸塩化成肥料や家畜排せつ物が NO<sub>3</sub>-N の主な汚染要因となっていると推定された。

流域内の広い範囲で環境基準値を超える濃度の NO<sub>3</sub>-N 及び NO<sub>2</sub>-N が検出されたことから、今後より多くの地点で地下水を採取し、同様の水質分析を行うことにより、地下水における NO<sub>3</sub>-N の濃度分布を詳細に把握するとともに、その汚染要因について検討する必要がある。



\*各起源のエラーバーは δ<sup>15</sup>N の文献値<sup>[9, 10, 他]</sup>のとり得る範囲を、\*は中央値をそれぞれ表す。

図 4. 各調査井戸における硝酸イオンの窒素安定同位体比 (δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、並びに各起源の窒素安定同位体比

## 引用文献

- [1] 田瀬則雄: 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 Vol. 40 No. 3, pp. 255-263, 2004.
- [2] 茨城県: 公共用水域及び地下水の水質測定結果.
- [3] D. M. Sigman, K. L. Cascotti, M. Andrean, C. Barford, M. Galanter, J. K. Böhlke: A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater, Anal. Chem. Vol. 73, pp. 4145-4153, 2001.
- [4] K. L. Cascotti, D. M. Sigman, M. Galanter, J. K. Böhlke, A. Hilker: Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method, Anal. Chem. Vol. 74, pp. 4905-4912, 2002.
- [5] 由水千景, 大手信人: 分析の自動化・高速化—硝酸イオン分析を例に一, 流域環境評価と安定同位体 (永田俊, 宮島利宏編), 京都大学学術出版会, pp. 376-387, 2008.
- [6] 高津文人, 今井章雄, 中島泰弘, 小松一弘, 川崎伸之, 佐藤貴之: 硝酸イオンの窒素・酸素安定同位体比測定のための自作による安価な自動前処理ラインの開発, RADIOISOTOPES Vol. 60, pp. 231-240, 2011.
- [7] 環境省: 硝酸性窒素による地下水汚染対策マニュアル, 2016.
- [8] 三上秀敏, 高田雅之, 三島啓雄: 地下水硝酸汚染に係わる汚染源簡易判定の手順, 北海道環境科学研究センター所報 Vol. 35, pp. 27-34, 2009.
- [9] D. Xue, J. Botte, B. De Baets, F. Accoe, A. Nestler, P. Tayler, O. Van Cleemput, M. Berglund, P. Boeckx: Present limitation and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater, Water Res. Vol. 43, pp. 1159-1170, 2009.
- [10] W. J. Choi, J. H. Kwak, S. S. Lim, H. J. Park, S. X. Chang, S. M. Lee, M. A. Arshad, S. I. Yun, H. Y. Kim: Synthetic fertilizer and livestock manure differently affect δ<sup>15</sup>N in the agricultural landscape: A review, Agric. Ecosyst. Environ. Vol. 237, pp. 1-15, 2017.