

## 湧水中の $\delta^{15}\text{N}$ 及びイオン組成解析による下総台地の硝酸汚染の実態

真行寺 孝・大塚 英一\*・金子 文宜・松丸 恒夫

キーワード：湧水、硝酸汚染源、農業生態系、 $\delta^{15}\text{N}$ 、イオン組成

### I 結 言

地下水に混入した硝酸は、飲料水源を通して人体への影響が懸念されるばかりでなく、河川や湖沼、最終的には海へ到達し、富栄養化の原因となる。このような背景から、国内では、1999年に公共用水域の水及び地下水に含まれる硝酸態窒素と亜硝酸態窒素の合計値は、10mg/L未滿とする環境基準値が設定された。

同様な基準値が設定されている欧米では、飲料水源を地下水に依存する割合が高く（環境庁水質保全局、1996；熊沢、1999）、古くから地下水の硝酸汚染問題に取り組んでいる。EUでは1991年に硝酸塩指令を施行して、家畜排泄物の散布制限等の対策を講じている（環境省水環境部、2002）。米国では1960年代にイリノイ州のトウモロコシ栽培地帯における多肥による硝酸汚染が報告され（B. コモナー、1972）、その後、農業地帯の窒素管理に関する研究が進んでいる（Randall and Goss、2001）。一方、アジア地域においては、近年の作物生産量の増大に伴って化学窒素肥料の施用量が急増して（Burkart and Stoner、2001）、地下水の硝酸汚染問題が拡大している（新藤ら、2004）。このように、農業生態系からの硝酸汚染問題は世界的な広がりをみせている。

国内の農業生態系からの硝酸汚染もすでに各地で顕在化している（山竹ら、2003；廣畑ら、1999；環境庁水質保全局、1996；環境省環境管理局、2004；糟谷ら、1994；熊沢、1999）。硝酸汚染は、生活排水及び農地における肥料や家畜排泄物等が発生源とされている（環境省水環境部、2002）。2000年の農林水産統計によると、千葉県では農業産出額が野菜全国第1位、鶏卵第2位、乳牛第3位、養豚第4位であり、多量の肥料や家畜排泄物が施用された場合の環境への負荷が懸念される。八槇ら（2003）の

窒素収支の解析結果においても、県内農地では、化学肥料による年間約15,000tに達する多量の窒素投入と、それを上回る家畜排泄物からの窒素排出量があり、これらの余剰窒素の一部は農耕地の下層へ流亡する危険性が高いことが指摘されている。

千葉県の野菜生産地の大半を占める下総台地は、深さ3～4m付近にある透水不良の常総粘土層の存在を除くと、概ね透水性の良い関東ローム層と下位層の成田砂層群で構成されている。本台地では年間約1,500mmの降水量があり、その約半分が地中に浸透して帯水層を形成し、地下水を涵養している。このように下総台地は、透水良好で降水量が多い自然条件下にあることから、地下水の硝酸汚染が発生しやすい地帯（Burkart and Stoner、2001；環境庁水質保全局、1996）であると考えられる。

これまで、千葉県では、県環境生活部（2004）や金子（1994）によって、広域的な地下水水質の実態調査が行われてきた。しかし、下総台地からの地下水について硝酸濃度の詳細な経時変化と硝酸発生源の推定に関する研究は少なく、農地からの硝酸汚染防止対策の一環として、これらの事象を解明することは重要である。

本研究では、地下水の一部が台地から谷津田に湧水となって流出することに着目し、湧水が地下水汚染調査の代わりになるものと考えて、その水質調査を行うこととした。具体的には、下総台地において、集水域の土地利用が異なる代表的な湧水を選定し、硝酸濃度の経時変化を明らかにするとともに、近年、地下水の汚染源の推定に利用されている $\delta^{15}\text{N}$ の解析（熊沢、2000；中西ら、1995）を適用して、硝酸汚染源の推定を試みた。また、湧水中の硝酸以外の各種イオンについても濃度相関マトリックスを求め、農地からの硝酸汚染を解析する際の参考とした。その結果、下総台地湧水の硝酸汚染の実態及び硝酸とイオン組成の密接な関係が明らかになったので報告する。

本研究の実施に際しては、千葉県農業総合研究センター一甲田暢男次長をはじめ、生物工学部青柳森一部長、生産技術部生産工学研究室鈴木一男室長の諸氏には、試料

2005年10月4日受理

\* 現病害虫防除所

本報告の概要は2004年に日本土壌肥科学会本大会（第50回）で発表した。

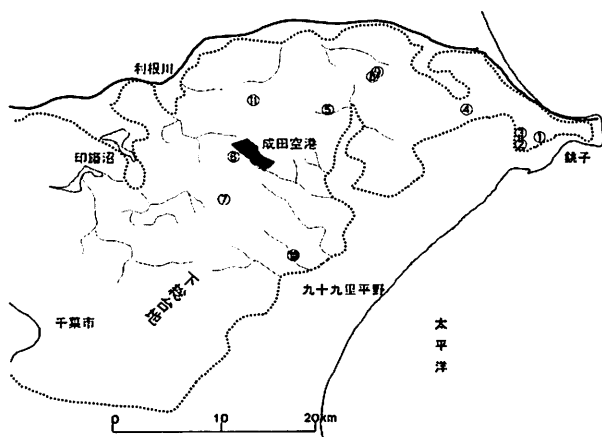
収集に関して多大なるご協力をいただいた。ここに記して感謝の意を表す。

## II 材料及び方法

### 1. 湧水の採水地点と集水域の土地利用

湧水の調査地点は、第1図及び第1表に示した11か所とした。各地点において、湧水は台地から水田に連なる傾斜地の中腹部あるいは基部から湧出している。このうち、④、⑦、⑧及び⑨を除く7か所は、一般的な湧水で、手水や採水が行われている地点である。なお、⑩及び⑪地点については、2003年4月以降から調査対象とした。

各採水地点の所在地、及び1:50,000の地形図から各湧水の集水域と推定した地区の土地利用の概略を第1表に示した。



第1図 湧水の調査地点  
注) 点線の内側が下総台地

### 2. 調査期間と採水方法

調査期間は、1999年3月～2004年1月の5年間とした。採水は、2001年12月までは毎月1回の年12回、2002年1月以降は年4回(1月, 4月, 7月, 10月)行った。一般水質分析用の水試料は、各採水地点で250mLのポリエチレン製容器に満水状態で採水した後5℃で保存した。

$\delta^{15}\text{N}$ 測定用の水試料は、2003年の7月に各湧水地点より採水した。採水量は、湧水中の硝酸態窒素含量が総量で5～10mg相当量になるように調整した。

### 3. 一般水質項目の分析法

pHはガラス電極法、ECは導伝率法で測定した。各イオンについて、リン酸態リン(以下、 $\text{PO}_4\text{-P}$ とする)、アンモニア態窒素(以下、 $\text{NH}_4\text{-N}$ とする)、硝酸態窒素(以下、

第1表 湧水地点及び集水域の概要

| 地点名   | 所在地    | 集水域の土地利用 | 集水域の畜産の影響程度 |
|-------|--------|----------|-------------|
| ①猿田神社 | 鏡子市猿田  | 山林       | 無           |
| ②竜福寺  | 海上町岩井  | 畑地       | 大           |
| ③王子井戸 | 海上町松ヶ谷 | 畑地       | 中           |
| ④府馬   | 山田町府馬  | 山林       | 無           |
| ⑤中白   | 栗源町沢   | 畑地・山林混在  | 小           |
| ⑥長寿水  | 成田市川栗  | 畑地・山林混在  | 無           |
| ⑦小関   | 富里市台畑  | 畑地       | 小           |
| ⑧小野上  | 佐原市久美上 | 畑地       | 大           |
| ⑨下小野  | 小見川町油田 | 畑地・山林混在  | 小           |
| ⑩戸田   | 山武町戸田  | 畑地・山林混在  | 小           |
| ⑪土室   | 神崎町土室  | 山林       | 無           |

注1) 各地点は、④、⑦、⑧、⑨地点を除き、台地傾斜地基部で、手水や採水が行われている一般的な湧水である。

2) 集水域の土地利用区分は、遠観により、山林が概ね1割以下を畑地、5割前後を混在地、9割以上を山林とした。

3) 集水域の畜産の影響は、畜舎の存在及び臭い等から遠観により判定した。

4) ⑥の畑地はゴルフ場として利用されている。

$\text{NO}_3\text{-N}$ とする)及び塩素(以下、Clとする)はオートアナライザー(ブランルーベ社製TRAACS2000)法で、硫酸態硫黄(以下、 $\text{SO}_4\text{-S}$ とする)は比濁法で、ナトリウム(以下、Naとする)、カリウム(以下、Kとする)、カルシウム(以下、Caとする)及びマグネシウム(以下、Mgとする)は原子吸光法によって測定した。

### 4. 窒素安定同位体自然存在比( $\delta^{15}\text{N}$ )の測定方法

水試料をろ過(東洋ろ紙, No.6)した後、最終的な $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が1,000～2,000mg/Lになるように、150℃のホットプレート上で加熱濃縮し、蒸発乾固する直前に濃縮を止めて、純水で5mL容量になるように希釈調整した。濃縮液は、安定同位体比専用質量分析計(フィンガン社製Delta-E型)により、 $^{15}\text{N}$ 及び $^{14}\text{N}$ の濃度を測定した。 $\delta^{15}\text{N}$ (同位体比 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ の変動、千分率偏差%)は次式(農林水産省農業環境技術研究所, 1999)に従って算出した。

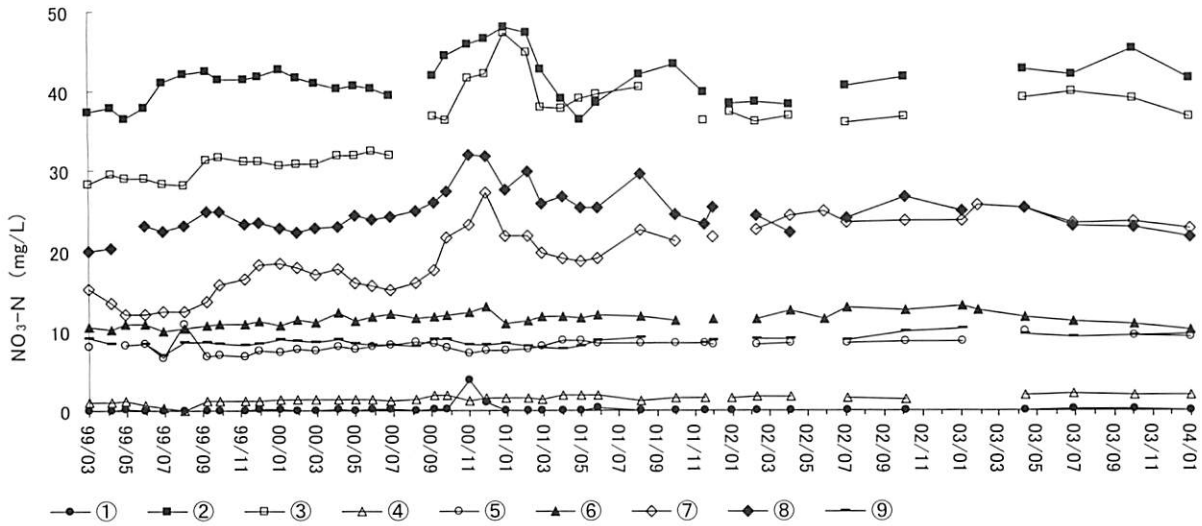
$$\delta^{15}\text{N}(\%) = \left\{ \left( \frac{\text{試料中}^{15}\text{N}/^{14}\text{N}}{\text{空气中}^{15}\text{N}/^{14}\text{N}} - 1 \right) \times 1000 \right.$$

## III 結果

### 1. 湧水中の硝酸濃度の経時変化

5年間の継続調査を行った湧水9地点における $\text{NO}_3\text{-N}$ の推移を第2図に示した。ほとんどの地点では、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の経時変動は比較的小さく、概ね一定していた。しかし、王子井戸(③)及び小関(⑦)では、2000年の9月から12月の短期間に10mg/L相当の濃度上昇が認められた。

$\text{NO}_3\text{-N}$ は地点により大きく異なり、竜福寺(②)の最



第2図 下総台地湧水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の推移 (1999年3月～2004年1月)

注) ①～⑨は湧水の採水地点を表す。

大48mg/Lから猿田神社(④)の最小0 mg/Lまでの差があった。環境基準値10mg/Lを超えた地点は合計で6地点認められ、その内の4地点では、調査期間中において、20mg/Lを超える高濃度の $\text{NO}_3\text{-N}$ が検出された。

## 2. 湧水の集水域における土地利用と硝酸濃度

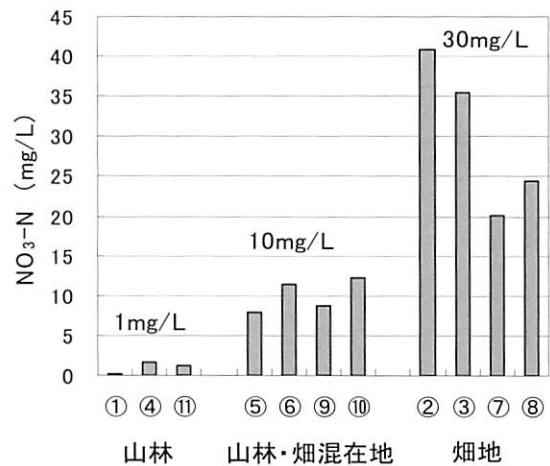
集水域の土地利用形態別に区分した湧水の $\text{NO}_3\text{-N}$ を第3図に示した。 $\text{NO}_3\text{-N}$ は、山林3地点では0.1～1.6mg/L(平均1 mg/L)、畑地・山林混在地4地点では8.0～12.3mg/L(平均10mg/L)であった。また、畑地4地点では20.2～40.9mg/L(平均30mg/L)と環境基準値を大幅に超えていた。

このように、11地点の湧水の $\text{NO}_3\text{-N}$ は、集水域の土地利用形態によって異なり、畑地>畑地・山林混在>山林の順に高かった。

## 3. 湧水の硝酸以外の一般水質

下総台地における各湧水の水質を第2表に示した。pHは地点による差が小さく、7.1～7.8の範囲であった。ECは158～581 $\mu\text{S}/\text{cm}$ で地点による差が大きかった。各イオンについて、Clは13.8～37.8mg/L、 $\text{SO}_4\text{-S}$ は0.4～55.8mg/L、Naは7.2～23.5mg/L、Mgは4.1～23.8mg/L、Kは0.8～6.9mg/L、Caは4.1～27.2mg/Lであり、地点間による濃度差が大きかった。一方、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 及び $\text{NH}_4\text{-N}$ については、全ての湧水で極めて低濃度であった。

土地利用形態が畑地で30mg/L前後の高濃度の $\text{NO}_3\text{-N}$ が検出された竜福寺、王子井戸、小野上及び小関の4地点では、全般的にCl、 $\text{SO}_4\text{-S}$ 、Ca、Mg及びNaが高かつ



第3図 集水域の土地利用別の湧水中硝酸態窒素

- 注1) 集水域の土地利用は遠観により、山林面積が概ね1割以下を畑地、5割前後を混在地、9割以上を山林とした。  
 2) 各棒グラフは、当該地点の全データの平均値を示す。  
 3) グラフ上の数値は、各グループの平均値を示す。

た。そのうち、小関については前記3地点と比べて相対的にCl、Ca、Naが低く、Kが高いという異なったイオン組成を示した。

4. 水質分析項目間の相関関係

2003年4月～2004年1月の各湧水地点について、採水4回分を平均した各種イオンの濃度相関マトリックスを第3表に、各種イオンとNO<sub>3</sub>-Nの相関図を第4図に示した。

ECとNO<sub>3</sub>-Nの間には、集水域の土地利用が異なっているにも関わらず、高い相関が認められた(相関図省略)。両者の関係は、NO<sub>3</sub>-N(mg/L) = EC(μS/cm) × 0.0823 - 11.6、r=0.968の1次式で示された。

MgとNO<sub>3</sub>-Nについても相関係数が0.973で、ECとNO<sub>3</sub>-Nの相関に匹敵する極めて高い相関が認められた。この両者の関係は、NO<sub>3</sub>-N(mg/L) = Mg(mg/L) × 1.56 - 5.83の1次式で示された。

同様に、湧水中のCl、SO<sub>4</sub>-S、Ca、及びNaについて

もNO<sub>3</sub>-Nとの相関が高かった(相関係数が0.8前後)。しかし、KはNO<sub>3</sub>-Nとの相関が低く、相関係数は約0.5であった。なお、それ以外の年度についても、ほぼ同様の相関関係が得られた。

5. 湧水のδ<sup>15</sup>NとNO<sub>3</sub>-Nとの関係

各湧水のδ<sup>15</sup>NとNO<sub>3</sub>-Nとの関係を第5図に示した。NO<sub>3</sub>-Nの平均値が環境基準値10mg/Lを超える6地点については、概ね4%前後(⑥,⑦,⑩)と9%前後(②,③,⑧)の2グループに大別された。両グループの土地利用形態はいずれも畑地もしくは畑地・山林混在地であるが、後者の9%前後のグループは、全て畜産の利用形態が認められる地点であった。また、両グループ間において湧水のNO<sub>3</sub>-Nを比較すると、9%前後のグループのNO<sub>3</sub>-Nは、平均値で34.5mg/Lで、4%前後のグループの平均値より19mg/L高かった。

NO<sub>3</sub>-Nが環境基準値以下の湧水5地点についても、概ね4%前後(①,④)と9%前後(⑨,⑪)の2グループ

第2表 下総台地における湧水水質

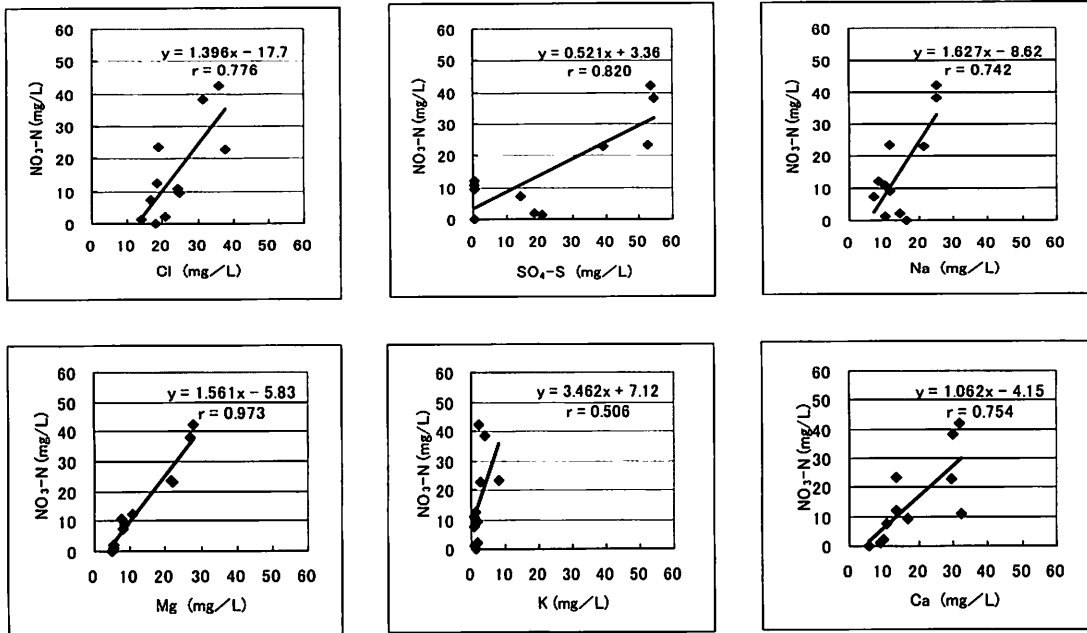
| 採水地点  | 集水域の<br>土地利用 | pH  | EC<br>(μS/cm) | PO <sub>4</sub> -P | NH <sub>4</sub> -N | NO <sub>3</sub> -N | Cl   | SO <sub>4</sub> -S<br>(mg/L) | Na   | Mg   | K   | Ca   |
|-------|--------------|-----|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|------|------------------------------|------|------|-----|------|
| ①猿田神社 | 山林           | 7.2 | 158           | 0.01               | 0.02               | 0.1                | 15.9 | 3.4                          | 14.2 | 4.1  | 0.9 | 4.1  |
| ②竜福寺  | 畑地(畜産)       | 7.3 | 581           | 0.01               | 0.03               | 40.9               | 37.8 | 46.5                         | 23.5 | 23.5 | 1.9 | 27.2 |
| ③王子井戸 | 畑地(畜産)       | 7.2 | 575           | 0.01               | 0.03               | 35.4               | 29.9 | 55.8                         | 23.4 | 23.8 | 2.9 | 24.0 |
| ④府馬   | 山林           | 7.2 | 185           | 0.02               | 0.03               | 1.6                | 17.5 | 19.4                         | 11.9 | 4.6  | 1.2 | 7.8  |
| ⑤中白   | 畑地/山林        | 7.4 | 213           | 0.02               | 0.04               | 8.0                | 19.8 | 18.4                         | 7.2  | 9.0  | 1.0 | 10.2 |
| ⑥長寿水  | 畑地/山林        | 7.8 | 326           | 0.02               | 0.02               | 11.3               | 24.0 | 3.5                          | 8.5  | 6.9  | 0.8 | 25.8 |
| ⑦小関   | 畑地           | 7.1 | 344           | 0.02               | 0.03               | 20.2               | 14.9 | 50.2                         | 9.3  | 16.8 | 6.9 | 9.9  |
| ⑧小野上  | 畑地(畜産)       | 7.5 | 508           | 0.01               | 0.06               | 24.4               | 36.4 | 38.3                         | 18.1 | 22.0 | 1.9 | 24.2 |
| ⑨下小野  | 畑地/山林        | 7.5 | 248           | 0.01               | 0.04               | 8.6                | 21.5 | 3.5                          | 10.2 | 8.1  | 1.4 | 12.7 |
| ⑩戸田   | 畑地/山林        | 7.8 | 228           | 0.03               | 0.02               | 12.3               | 18.3 | 0.4                          | 8.4  | 10.7 | 1.3 | 13.5 |
| ⑪土室   | 山林           | 7.3 | 166           | 0.02               | 0.02               | 1.3                | 13.8 | 20.6                         | 10.4 | 5.5  | 1.0 | 9.1  |

- 注1) 分析値は1999年3月～2004年1月の平均値である。⑩及び⑪は2003年4月～2004年1月の平均値である。
- 2) 土地利用欄の(畜産)は、集水域において畜舎の存在、臭い及び多量の堆肥施用等を確認した所である。
- 3) 畑地/山林は、両者がほぼ同程度に混在していることを示す。
- 4) ⑥の畑地はゴルフ場として利用されている。

第3表 湧水中各種イオンの濃度相関マトリックス (2003年4月～2004年1月、11地点)

|                    | pH    | EC    | PO <sub>4</sub> -P | NH <sub>4</sub> -N | NO <sub>3</sub> -N | Cl   | SO <sub>4</sub> -S | Na   | Mg   | K     | Ca   | δ <sup>15</sup> N |
|--------------------|-------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|------|--------------------|------|------|-------|------|-------------------|
| pH                 | 1     |       |                    |                    |                    |      |                    |      |      |       |      |                   |
| EC                 | -0.29 | 1     |                    |                    |                    |      |                    |      |      |       |      |                   |
| PO <sub>4</sub> -P | 0.26  | -0.57 | 1                  |                    |                    |      |                    |      |      |       |      |                   |
| NH <sub>4</sub> -N | 0.27  | -0.37 | 0.22               | 1                  |                    |      |                    |      |      |       |      |                   |
| NO <sub>3</sub> -N | -0.23 | 0.97  | -0.58              | -0.43              | 1                  |      |                    |      |      |       |      |                   |
| Cl                 | -0.27 | 0.88  | -0.46              | -0.08              | 0.78               | 1    |                    |      |      |       |      |                   |
| SO <sub>4</sub> -S | -0.61 | 0.81  | -0.52              | -0.50              | 0.82               | 0.56 | 1                  |      |      |       |      |                   |
| Na                 | -0.64 | 0.82  | -0.47              | -0.32              | 0.74               | 0.83 | 0.68               | 1    |      |       |      |                   |
| Mg                 | -0.35 | 0.96  | -0.63              | -0.43              | 0.97               | 0.77 | 0.89               | 0.75 | 1    |       |      |                   |
| K                  | -0.37 | 0.46  | -0.50              | -0.55              | 0.51               | 0.14 | 0.70               | 0.22 | 0.61 | 1     |      |                   |
| Ca                 | 0.09  | 0.85  | -0.35              | -0.09              | 0.75               | 0.85 | 0.45               | 0.60 | 0.68 | 0.10  | 1    |                   |
| δ <sup>15</sup> N  | -0.21 | 0.35  | -0.67              | 0.35               | 0.36               | 0.45 | 0.27               | 0.38 | 0.35 | -0.09 | 0.29 | 1                 |

- 注1) 各水質項目は年4回の平均値、δ<sup>15</sup>Nは7月採水時の数値を用いて相関マトリックスを作成した。
- 2) 係数0.735以上では、1%の有意水準で相関がある。



第4図 湧水のNO<sub>3</sub>-N濃度と他のイオン濃度との関係 (2003年4月～2004年1月、11地点)  
注) 分析値は年4回の平均値を用いた。

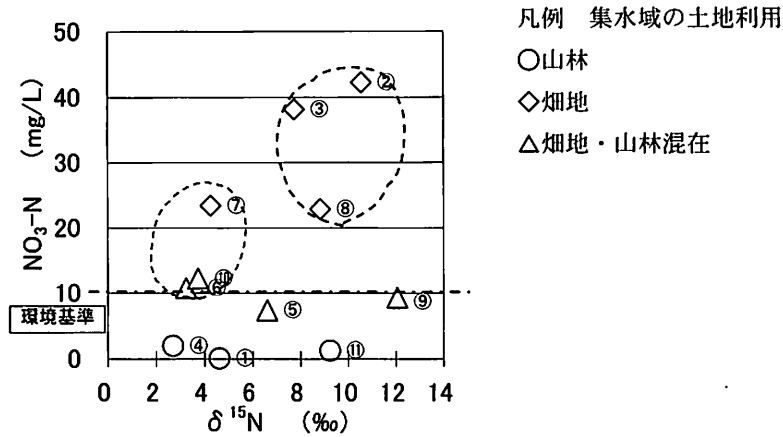


図5図 湧水の $\delta^{15}\text{N}$ とNO<sub>3</sub>-Nとの関係  
(2003年4月～2004年1月、11地点)  
注) グラフ上の番号は地点を示す。

に大別されたが、中白(⑤)は両グループのほぼ中間に位置した。

#### IV 考 察

地下水や湧水から検出される硝酸は、土壌浸透水の移動速度を1年間に約1mと仮定すると、湧水面と集水域の台地面との高低差が20m前後の場合は、概ね20年前に集水域の農地等に投入もしくは流入した窒素が流亡したものと推定される。したがって、現状の地下水や湧水の硝酸汚染は過去の土地利用及び土壌管理の反映である。通常、農地における土壌管理には急激な変化は考えにくい。また、農地からの主な硝酸汚染源は化学肥料由来あ

るいは畜産由来と推察される(飯村、2003; 環境省水環境部、2002)。このため、地下水の硝酸汚染が両者のいずれが主体に起きているかを判別できれば、面源汚染である農地からの地下水の硝酸汚染防止対策を地域単位で講ずる上で有用である。

##### 1. 下総台地における湧水の硝酸汚染に及ぼす土地利用の影響

調査した湧水11地点のうち、9地点におけるNO<sub>3</sub>-Nは、年次変動が比較的小さく概ね一定していた。従って、本研究の5年間の時間軸で見ると、過去におけるこれら集水域の土地利用形態には大きな変化がなく、畑地では毎年ほぼ同様の肥培管理が行われ、山林の植生状況も変ら

なかったものと推察される。しかし、集水域が畑地主体である王子井戸及び小関の湧水2地点では、例外的に約半年の短期間に10mg/L相当の濃度上昇が認められた。このことは、当該集水域では土地利用形態及び土壌管理等の急激な変化があって、湧水中の硝酸濃度が短期間に増加した可能性があることを示唆している。

NO<sub>3</sub>-Nは湧水の地点により、竜福寺の最大48mg/Lから猿田神社の最小0 mg/Lまでの差があった。環境基準値10mg/Lを超える地点は11地点中6地点で認められ、その内の4地点では20mg/Lを超える高濃度を検出した。これらの各湧水地点の濃度レベルは、前述のように経時変化が小さく、過去の集水域の一定した土地利用形態がもたらしたものと推察できる。過去の土地利用形態は把握できないので、現況の土地利用形態を参考にして、湧水中のこれら硝酸濃度の顕著な違いを検討した。その結果、集水域の土地利用形態として畑地の占める割合が高いほど、湧水中のNO<sub>3</sub>-Nが高くなり、畑地主体の集水域では平均30mg/LのNO<sub>3</sub>-Nが湧水中に検出された。これは、畑地と山林混在地の場合の約3倍、山林の場合の約30倍もの高濃度であり、硝酸汚染に及ぼす畑地の影響が甚大であることを示していた。

この点について、田淵(1996)は、山林は3 kg/haの窒素排出負荷、多肥畑は窒素施肥300kg/haで100kg/haの窒素排出負荷を想定した山林-畑地モデル系において、NO<sub>3</sub>-Nの流出濃度は集水域に占める畑地面積割合に依存して高まることを明らかにしている。この流出モデルでは、畑地面積が50%を超えると、NO<sub>3</sub>-Nが8 mg/Lに達し、100%では14mg/Lが流出するとされる。本研究にこのモデルを当てはめると、20mg/L以上のNO<sub>3</sub>-Nが検出された4地点では、いずれも畑地率が100%を超える矛盾した結果となる。従って、当地域では、前述の流出モデルと比較して、より集約的な多肥栽培や畜産由来の窒素負荷の影響があったものと考えられた。

## 2. 湧水中の硝酸濃度と各イオンとの関係

下総台地周辺の湧水のNO<sub>3</sub>-NとECは、極めて高い相関を示した。本調査結果は、異なる土地利用形態及び台地上の広範囲に散在する各集水域の湧水から得られたものであることから、下総台地の他地点の湧水においても、ECの測定によって硝酸濃度を簡易に判定できると推察した。この点については、今後、調査点数を増やして検証する必要がある。

次に、湧水中の各イオンの濃度相関マトリックスを求めると、NO<sub>3</sub>-Nと各イオン(Cl、SO<sub>4</sub>-S、Na、Ca、Mg)との相関は、Kを除いていずれも高く、中でもMgとの相関係数は0.973と際だって高かった。この両者の高い相関は、

調査年次に関係なく安定して認められた(データ省略)。

このように、採水地点が異なる湧水試料にも関わらず、両者の間で顕著な相関が生じる現象は、下総台地の湧水中にはMg(カチオン)が普遍的にNO<sub>3</sub>-N(アニオン)と等量的な随伴イオンの形で常時存在することを示すものである。これまで、地下水中のNO<sub>3</sub>-NとCl濃度の相関が高いことは報告されているが、Mgとの高い相関について言及した報告はない。なお、金子(1994)は、県内の多数の地下水調査において、MgはCaに比べてNO<sub>3</sub>-Nに対して若干高い相関があることを報告している。

MgとCaは、畑地において酸性改良に一般的に使われる苦土炭酸カルシウム肥料の成分であり、窒素肥料と併用される場合が多いため、NO<sub>3</sub>-Nと両カチオンの相関が高くなることが知られている(環境庁水質保全局、1996)。しかし、本研究結果のようにMgが特異的にNO<sub>3</sub>-Nと高い相関を示す現象はこれまで確認されていない。この特異現象についてその原因を考察し、以下のような仮説が考えられた。浸透水が台地面から湧水面までの20m前後の土層を移動する際に、浸透水に含まれるNO<sub>3</sub>-Nが、Mgを豊富に含む土層中から、MgをNO<sub>3</sub>-Nの濃度に応じて再溶出させる。その理由として、調査した下総台地では、海成堆積の影響を受けた常総粘土層があり、交換性Mgが上位火山灰土層に比べて3~5倍と多量に含まれている(八槇、未発表)。また、Mgを含む熔成りん肥を同量施用し、窒素施用量を変えた圃場試験において、多肥区では、標準区の約2倍ものMgの溶脱が生じている(小川、2000)。このような報告から、前述の反応が起きている可能性が示唆される。一方、SO<sub>4</sub>-Sについても、畑地の一般的な窒素肥料である硫酸の副次成分であることから、これまでの報告(環境庁水質保全局、1996)と同様に、本調査においても、NO<sub>3</sub>-Nとの高い相関が示された。

NaやClについても、NO<sub>3</sub>-Nと比較的高い相関関係が認められた。前述のMg、CaやSO<sub>4</sub>-Sと異なり、これらのイオンは肥料の主な副次成分ではないと考えられるので、家畜ふん又はその堆肥化物中に含まれるNa及びCl(農林水産省生産局農産振興課、2003年)がNO<sub>3</sub>-Nと共に湧水中に負荷されてきたものと推察された。

後述するように、 $\delta^{15}\text{N}$ の解析より、畜産由来の硝酸汚染と推定された湧水3地点(竜福寺、王子井戸、小野上)では、Cl及びNaも顕著に高く、イオン組成からも畜産由来による硝酸汚染が裏付けられた。一方、 $\delta^{15}\text{N}$ から化学肥料由来の硝酸汚染と推定された小関では、反対にこれらの副次イオンが少なかった。以上のことから、湧水や地下水中の両イオンの存在は、今後の $\delta^{15}\text{N}$ による硝酸汚染源の判定に際して、推定根拠を高める役割を担うものと考えられる。

窒素と並んで富栄養化物質である $\text{PO}_4\text{-P}$ については、各地点ともに極めて低濃度であり、下総台地では土壤浸透水がリン酸吸収係数の高い火山灰土層を通過するため、地下水や湧水にリン酸汚染の問題が生じることはないと考えられた。

### 3. 湧水の $\delta^{15}\text{N}$ を利用した農地からの硝酸汚染源の推定

中西ら(1995)は、沖縄県宮子島の複数の集水域において、地下水の硝酸汚染源を化学肥料、畜産・生活排水、自然土壤由来に区分してその構成比を求め、地下水の $\delta^{15}\text{N}$ から推定した硝酸汚染源の構成比と比較した。その結果、 $\delta^{15}\text{N}$ による硝酸汚染源の推定法は実際の土地利用構成比を反映しており、実用性が高いことを示した。熊沢(2000)は、 $\delta^{15}\text{N}$ について土壤由来窒素を7%、化学肥料由来を0%、堆肥由来を15%と仮定して、畑地からの土壤浸透水の $\delta^{15}\text{N}$ が4%前後の場合は化学肥料由来、9%以上は畜産由来の硝酸汚染とする方法を提示した。

本研究では、前述の $\delta^{15}\text{N}$ の解析手法を用いて、下総台地で発生している硝酸汚染源の化学肥料由来及び畜産由来の判別を実施した。その結果、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が環境基準値を超えた湧水6地点では、4%前後と9%前後の3地点づつのグループに二分されたことから、前者では化学肥料、後者では家畜排泄物が主な原因で硝酸汚染が起きているものと推定した。後者3地点では、集水域の土地利用形態を概観した調査においても、臭気や多量の堆肥施用など畜産の影響が確認され、本推定結果の妥当性が示された。また、これら3地点では $\text{NO}_3\text{-N}$ が平均で34.5mg/Lの高濃度を示しており、当該集水域における畜産に由来する硝酸汚染の実態が明らかになった。

県農林水産統計情報等を基に作成した八楨(2003)らの県内窒素収支報告、飯村ら(2003)の県北西部の窒素負荷源報告、県環境生活部資源循環課作成のバイオマス産出量(2004)、(独法)中央農業総合研究センター作成の窒素負荷マップ(2003)においても、上記3地点の集水域が存在する市町村では畜産由来の窒素排出量が多く、硝酸汚染の危険性が高いことはこれらの報告でも予測されている。本研究における湧水の $\delta^{15}\text{N}$ の解析結果は、これらの予測が正しいことを示すものであった。本地域においては、今後、硝酸汚染軽減の観点から家畜排泄物の余剰窒素対策が最も優先すべき課題であると考えられる。

一方、化学肥料による硝酸汚染が主体と推定された湧水3地点の集水域では、同様に前述の報告資料を参考にすると、畜産からの水質への影響が比較的少ない地域であることが確認された。硝酸汚染源が化学肥料由来とされた3地点では、畜産由来の場合に比べて総じて硝酸濃

度が低いものの、1地点では $\text{NO}_3\text{-N}$ の平均値が20mg/Lを超える実態が示されたことから、本集水域の硝酸汚染対策としては、化学肥料の減肥を主体とした窒素投入量の削減が重要である。

集水域に山林が多くて $\text{NO}_3\text{-N}$ が10mg/L以下の低濃度の湧水5地点においても、 $\delta^{15}\text{N}$ が概ね4%前後と9%前後に大別されていた。9%前後を示した湧水では、脱窒により $\text{NO}_3\text{-N}$ が低下した(石塚・小野寺, 1997)可能性が考えられる。このような場合には、湧水の $\delta^{15}\text{N}$ が高いことを根拠に畜産由来の硝酸とする判別法の適用は困難であり、 $\delta^{15}\text{N}$ を用いた硝酸汚染源の一元的な推定法では限界がある。しかし、この点に関しては、湧水で脱窒が起きた場合でも、 $\text{NO}_3\text{-N}$ を除いたイオン組成は概して変わらないので(小川・酒井, 1984)、イオン組成を併用した汚染源の推定方法が考えられる。特に、本研究で明らかになった下総台地湧水の $\text{NO}_3\text{-N}$ とMgとの高い相関を利用する方法が有効と考えられる。脱窒があった湧水試料では、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度は低下するが、Mgは脱窒後も変わらないため、 $\text{NO}_3\text{-N}$ に対するMgの相対比率が上昇する。従って、 $\delta^{15}\text{N}$ を解析する際に両者の比率を検討すれば、 $\delta^{15}\text{N}$ 上昇の起源について、脱窒由来または畜産由来の区別が容易である。

## V 摘 要

下総台地は日本有数の野菜生産地を抱え、畜産も盛んな地帯である。このため、これら農業生態系の影響による地下水の硝酸汚染が懸念されている。そこで、台地上の硝酸汚染の実態把握と発生源の特定を目的に、下総台地周辺の湧水11地点の水質を1999年3月から2004年1月の5年間にわたって調査した。結果は以下のとおりである。

1. 湧水の $\text{NO}_3\text{-N}$ は、時期による変化が小さく、概ね一定していた。しかし、調査地点によって、最大48mg/Lから最小0mg/Lまでの濃度差があった。環境基準値10mg/Lを超える値が6地点において認められた。

2. 湧水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ は、集水域の土地利用によって異なり、畑地>畑地・山林混在>山林の順に高く、畑地利用と硝酸汚染との関連が示された。

3. 湧水の $\text{NO}_3\text{-N}$ は、ECとの相関が高く、Cl、 $\text{SO}_4\text{-S}$ 、Ca、Mg及びNaとの相関が高かった。中でも $\text{NO}_3\text{-N}$ とMgの相関は特異的に高かった。化学肥料や家畜排泄物は、これら硝酸以外のイオンも多く含むことから、硝酸汚染の要因と推察された。

4. 環境基準値を超える硝酸汚染の発生源は、 $\delta^{15}\text{N}$ の分布から4%前後の化学肥料由来と、9%前後の畜産由来とに二分された。畜産由来と推定した3地点では、

NO<sub>3</sub>-Nが平均34.5mg/Lの高負荷状態であった。

## VI 引用文献

- B. コモナー／安部・半谷訳 (1972). なにが環境の危機を招いたか. ブルーバックS-B-189. 37-61. 講談社. 東京.
- Burkart M.R. and J.D. Stoner (2001). Nitrogen in Groundwater Associated with Agricultural Systems. Nitrogen in the Environment: Sources, Problems, and Management. 123-145. R.F. Follet and J.L. Hatfield (Eds) Published by Elsevier Science B.V..
- 千葉県環境生活部 (2004). 平成15年度公共用水域及び地下水の水質測定結果について.
- 廣畑昌章・小笹康人・松崎達哉・藤田一城・松岡良三・渡辺延紀 (1999). 熊本県U町の硝酸性窒素による地下水汚染機構. 地下水誌. 41. 291-306.
- 飯村 晃・宇野健一・平間幸雄・山中隆之 (2003). 高田川の硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素追跡調査 (中間報告). 千葉環境研年報. 1. 200-205.
- 石塚成宏・小野寺真一 (1997).  $\delta^{15}\text{N}$ 値による平地林浅層地下水における脱窒の検証: 茨城県南西部常陸台地の例. 土肥誌. 68. 1-7.
- 金子文宜 (1994). 千葉県における農業用地下水水質の地域特性. 土肥誌. 65. 175-183.
- 環境庁水質保全局水質管理課・土壌農業課 (1996). 土壌・地下水汚染と対策. 平田健正編. 日本環境測定分析協会. 丸善出版. 東京.
- 環境省水環境部地下水・地盤環境室 (2002). 硝酸性窒素による地下水汚染対策の手引き. 101-109. 公害研究対策センター出版. 東京.
- 環境省環境管理局水環境部 (2004). 硝酸性窒素による汚染地下水の浄化技術-硝酸性窒素による地下水汚染対策事例集より-. 39. 42-80. 公害研究対策センター出版. 東京.
- 糟谷真宏・小竹美恵子・寺井久慈・松尾敬子・豊田一郎 (1994). 愛知県の農耕地および農村集落における

- 地下水中硝酸イオン濃度とその支配因子. 水環境誌. 17. 578-586.
- 熊沢喜久雄 (1999). 地下水の硝酸態窒素汚染の現況. 土肥誌. 70. 207-213.
- 熊沢喜久雄 (2000).  $\delta^{15}\text{N}$ 法による地下水の硝酸態窒素汚染源の推定事例集. 日本土壌協会. 東京.
- 中西康博・山本洋司・朴 光来・熊沢喜久雄 (1995).  $\delta^{15}\text{N}$ 値利用による地下水硝酸起源推定法の考案と検証. 土肥誌. 66. 544-551.
- 農林水産省生産局農産振興課 (2003). 土壌改良と資材. 219-225. 日本土壌協会. 東京.
- 農林水産省農業環境技術研究所 (1999). 窒素負荷源解析への  $\delta^{15}\text{N}$ 値の利用. 水環境保全のための農業環境モニタリングマニュアル. 第V章. 1-9.
- 新藤純子・岡本勝男・川島博之 (2004). 東アジアにおける食料生産・供給による窒素フローとその水環境への影響評価モデル. 土肥シンポジウム要旨集. 50. 207.
- 田淵俊雄 (1996). 集水域の土地利用・畜産と窒素流出. 北海道土壌肥料研究通信第42回シンポジウム特集. 81-92.
- 小川吉雄 (2000). 地下水の硝酸汚染と農法転換-流出機構の解析と窒素循環の再生-. 78-81. 農文協. 東京.
- 小川吉雄・酒井 一 (1984). 畑地から水田内へ流入した硝酸態窒素の動向. 土肥誌. 55. 533-538.
- Randall W.R. and M.J. Goss (2001). Nitrate Losses to Surface Water through Subsurface, Tile Drainage. Nitrogen in the Environment: Sources, Problems, and Management. 95-122. R.F. Follet and J.L. Hatfield (Eds) Published by Elsevier Science B.V..
- 八槇 敦・斉藤研二・安西徹郎 (2003). 千葉県における農地に関する窒素収支. 千葉農総研研報. 2. 69-77.
- 山竹定雄・大和田茂人・高津有美・福田行剛 (2003). 愛媛県の島しょ部における硝酸性窒素等汚染地域の化学的水質特性. 愛媛衛環研年報. 6. 39-45.



## Determining the Source of Nitrate Contamination Through Monitoring of Geochemistry and the $\delta^{15}\text{N}$ value in Springs of the Shimousa Upland Area

Takashi SHINGYOJI, Eiichi OOTSUKA\*, Fuminori KANEKO and Tsuneo MATSUMARU

Key words : springs, nitrate contamination, agriculture system,  $\delta^{15}\text{N}$ , geochemistry

### Summary

The Shimousa upland area of Chiba prefecture, where both crops and livestock are raised, is one of the most intensively managed agricultural areas in Japan. The uplands are located near Tokyo, where large amounts of agricultural products are consumed. Recently, nitrate contamination in groundwater, caused by over application of chemical fertilizers and inappropriate disposal of manure, has become a matter of great concern to many residents as well as farmers in this area. In order to accurately characterize nitrate contamination in groundwater and determinate its sources, we carried out geochemical monitoring and analysis of  $\delta^{15}\text{N}$  for 5 years (1999-2003) at 11 springs that are discharged under the uplands. Our results are summarized below.

1.  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentrations varied among the monitoring points and ranged from 0 to 48 mg/L.  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentrations at six springs exceeded the environmental standard for water (10 mg/L). All the springs except Ohoji and Koseki showed small seasonal fluctuations in  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentrations during the 5 year period.
2.  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentrations in springs are affected by the land uses in their catchment areas: they are generally highest in agricultural fields, less in mixed fields and forests, and still less in forests. This trend suggests that agricultural fields comprise the primary source of nitrate contamination in groundwater in the Shimousa uplands.
3. There is a high correlation at all springs between  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentrations, electrical conductivity, and concentrations of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Na}^+$ . The relationship between  $\text{NO}_3\text{-N}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  concentrations seems to be particularly characteristic of the Shimousa uplands, where the Jyousou marine clay layer, which includes clay with high Mg ion exchange capacity, is present.  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Na}^+$  ions are generally found in manures, and  $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  are generally present in chemical fertilizer. Therefore, agricultural activities are likely the source of nitrate contamination in the springs.
4.  $\delta^{15}\text{N}$  values in six springs with  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentrations over 10 mg/L are classified into two groups: group 1 with  $\delta^{15}\text{N}$  values about 4‰ and group 2 with  $\delta^{15}\text{N}$  values about 9‰. Nitrate in group 1 and group 2 waters may be derived from chemical fertilizers and from manure, respectively, on the basis of the categorizing of  $\delta^{15}\text{N}$  values by Kumazawa (2000). Average  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentrations in three springs of group 2 were higher (34.5 mg/L) than those of group 1.

\*Present address : Chiba Prefectural Plant protection station