〈論 文〉

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糟谷 真 宏* 小 竹 美恵子* 寺 井 久 慈**
松 尾 敬 子* 豊 田 一 郎*Concentrations and Controlling Factors of Nitrate in Groundwater
under Agricultural Fields and Rural Settlements in Aichi Prefecture, JapanMasahiro KASUYA*, Mieko KOTAKE*, Hisayoshi TERAII**,
Keiko MATSUO* and Ichiro TOYOTA*

* Aichi-ken Agricultural Research Center, 1-1, Sagamine, Yazako, Nagakute-cho, Aichi 480-11 Japan

** Institute for Hydrospheric and atomospheric Sience, Nagoya University, Furou-cho, Chikusa-ku, Nagoya,
Aichi 464-01 Japan

Abstract

In order to evaluate the factors influencing nitrate concentration in groundwater under agricultural fields or rural settlements, properties of groundwater collected from 465 irrigation wells in Aichi prefecture, Japan was analyzed. Nitrate concentration levels depended on the land use, well depth, and oxidation-reduction potential (Eh) of groundwater.

Nitrate concentration in shallow groundwater with greater than 250mV of Eh were related to the land use of the surrounding area. Groundwater under upland field showed higher nitrate concentration than those collected from the sites of other land use types. Groundwater under rural settlements also showed a noticeably high nitrate concentration. Groundwater under paddy fields and forests were low in nitrate concentration. Nitrous oxide concentration was also high in oxic groundwater and significantly correlated with nitrate concentration, $r=0.781$.

The nitrate concentration levels of groundwater in which Eh value was ≤ 250 mV, did not noticeably increase regardless of land use type. Judging from the Eh level and the existence of denitrifying bacteria in most shallow groundwater, denitrification is considered to be an important factor for maintaining low nitrate concentration in anoxic groundwater.

Key words: groundwater, nitrate, oxidation-reduction potential, land use type, denitrification

1. はじめに

飲料水中の硝酸イオンは、健康に関わる重要な化学物質であり¹⁾、水道水基準が $10\text{mgN}\cdot\text{l}^{-1}$ に定められている。近年、わが国においても地下水で硝酸イオンの高濃度化が進んでいることが、飲料用水保護の観点か

ら指摘されている^{2),3)}。また、硝酸イオンを高濃度に含まれた地下水が湖沼や沿岸海域に湧出した場合、その水域の窒素富化につながることも^{4),5)}、地下水の硝酸イオン濃度を制御することは重要である。負荷削減、浄化対策など水質保全策を講ずるうえで、まず地下水中の硝酸イオン濃度を左右する要因を明らかにしてお

* 愛知県農業総合試験場 〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字岩作字三ヶ峯 1-1

** 名古屋大学大気水圏科学研究所 〒464-01 愛知県名古屋市中種区不老町

く必要があるが、そのための方法のひとつとして、様々な性質の地下水を対象にした広範な実態調査が有効と考えられる。

浅層地下水の硝酸イオン濃度に関わる要因として、地上からの負荷の強さが指摘されており、特に、ノンポイントソースの農耕地については、肥料投入量が多く、土壌が酸化的で硝酸イオンが流亡しやすい条件にある畑地帯の地下水で高濃度となっていることが明らかにされている^{2),3),6),7)}。

一方、地下水へ流達した硝酸イオンは、滞水層中で脱窒によって消失する可能性があり^{8)~12)}、脱窒を左右する地下水滞水層の酸化還元状態も硝酸イオン濃度に関わる重要な要因と考えられる。

著者らは、1991年～1993年に、愛知県内の農業用地下水の水質調査を実施した。本報では、上記の観点から、硝酸イオン濃度と土地利用状況、他の化学成分、酸化還元状態の関連に注目して解析を行い、地下水中の硝酸イオン濃度を支配する要因を明らかにしようとした。また、上記の水質調査とは別に、一部の地下水について、脱窒菌の計数を行い、地下水中での脱窒による硝酸イオンの消失の可能性を検討した。

2. 調査方法

2.1 調査対象

調査対象は、愛知県内の、主に施設栽培に利用されている既設の農業用井戸とした。調査地点は Fig. 1 に示すように、地域によって農業の地下水への依存度が

異なるために調査点数に多少の偏りはあるが、愛知県の農業地域のほぼ全域にわたっている。なお、県北東部は山間地で農耕地が少ないため、調査点数も少なかった。停滞水の排除できる井戸を解析対象とし、その総数は465点であった。このうち自噴井戸1点、湧水3点、観測用井戸3点が含まれるが、他はすべて農業用の揚水井であった。

2.2 採水および分析方法

採水には主に施設に既設の揚水ポンプを利用した。pH、電気伝導率(EC)、酸化還元電位(Eh)は、携帯型測定器(それぞれ、堀場 D-12、同 ES-12、東亜電波 RM-10P)を用いて現場で測定を行った。その際、停滞水を排除する目的で、これら測定器の指示値が安定するまで地下水をじゅうぶん汲み上げた後に値を読みとるとともに他の項目の分析試料を採取した。また、一部の共同利用されている深さ10m 以内の枠井戸(36点)では、大型の揚水ポンプからの採水が不可能であったので、バンドーン採水器またはポータブルポンプを用いて井戸最深部の地下水を採取した。これらの井戸では採水時に揚水ポンプが運転されていたため、停滞水は排除されていたものとみなした。試料は冷蔵して持ち帰った。その際、金属イオン分析用試料には、塩酸を加え pH を 1 にした。硝酸イオンの分析は、イオンクロマトグラフィー(横河北辰電機 IC100)または銅・カドミウムカラム還元・ナフチルエチレンジアミン吸光光度法¹³⁾によった。塩素イオンと硫酸イオンは、硝酸イオンと同じくイオンクロマトグラフィーにより、ナ

Fig. 1 Sampling sites of groundwater in Aichi prefecture

Table 1 Correlation coefficient with nitrate concentration and observed range of physico-chemical properties.

	Well depth	pH	RpH	Eh	DO	Alcalinity	COD	NH ₄ ⁺	TP
r *	-0.112	-0.464	-0.493	0.660	0.520	-0.620	-0.340	-0.445	-0.578
Number of samples	460	462	465	230	65	465	464	465	454
Probability	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Range Min.	1	4.26	4.59	-7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Max.	210	9.12	9.00	714	11.65	8.64	19.36	6.96	5.93
	m			mV	mg·l ⁻¹	me·l ⁻¹	mg·l ⁻¹	mgN·l ⁻¹	mg·l ⁻¹

	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe	EC	N ₂ O
r *	0.123	0.371	-0.204	-0.007	0.273	0.174	-0.575	0.068	0.781
Number of samples	465	465	465	465	465	465	454	465	196
Probability	0.008	0.000	0.000	0.876	0.000	0.000	0.000	0.145	0.000
Range Min.	1.04	0.00	1.94	0.32	0.14	0.19	0.00	0.019	0.04
Max.	978	559	702	55.1	221	103.5	54.6	3.97	70.5
	mg·l ⁻¹	mg·l ⁻¹	mg·l ⁻¹	mg·l ⁻¹	mg·l ⁻¹	mg·l ⁻¹	mg·l ⁻¹	mS·cm ⁻¹	μl·l ⁻¹

*Correlation coefficient

トリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンおよび鉄は原子吸光度法（日立180-50）により測定した。化学的酸素要求量（COD）は100℃酸性過マンガン酸カリウム法、4.8アルカリ度は酸滴定法、アンモニア態窒素はインドフェノール法、全リンはペルオキシ二硫酸カリウム分解モリブデン青吸光法により測定した¹³⁾。RpH は、持ち帰った試水を in situ の水温に保ちながらばっ気し、大気平衡に落ちついた pH を測定した。溶存酸素（DO）は、気泡の混入を避けるために、配水設備（ホース、蛇口または VP 管）に細いプラスチックチューブを差し込んで地下水を溶存酸素びんに導入し、ウィンクラー・アジ化ナトリウム変法¹³⁾によって分析した。亜酸化窒素は、試水を DO と同じ方法で約70ml 容のバイアルびんに採取し、ホルムアルデヒドを1%の割合で加えてブチルゴム栓とアルミキャップで密栓して持ち帰り、ECD 付きガスクロマトグラフ（柳本 Yanaco G-180EN、または島津

製作所 GC14A、充填剤：Porapack-Q[®]）を用いて、バブリング法¹⁴⁾またはヘッドスペース法により2連で分析した。

井戸によっては分析を行わなかった項目もあり、項目ごとに分析点数は異なる（Table 1）。分析精度管理は、EC とイオン総量の整合性およびカチオンとアニオンのイオンバランスに基づいて行った。

2.3 脱窒菌の計数

1993年の秋から冬にかけて、稲沢市（尾張地域）、安城市（西三河地域）および渥美町（東三河地域）の一部の地下水について、脱窒菌の計数を行った。採水の時には、地下水を大量に汲み上げて、地中の配管壁からのコンタミネーションを防いだ。また、地上に出ている配水まわりおよび採水ポンプはすべて70%エタノールで消毒した。その後、あらかじめ滅菌したガラス瓶に3倍量以上の試水をあふれさせてから採水し、冷蔵して持ち帰った。脱窒菌数の計数は、1/10肉エキ

ス硝酸培地を用いた 5 連の MPN 法によった。

また、有機物の指標として、溶存有機炭素 (DOC) を島津製作所 TOC-500 により測定した。

2.4 井戸の深さ

地上からの井戸の深さは、栽培者からの聞き取りによった。浅い枠井戸については実測も行った。一部の井戸については深さは不明であった。

2.5 土地利用状況

井戸利用施設の周囲約 200m 四方の土地利用状況を記録した。この際、土地利用が単一でない場合は、異種混在として記録した。

3. 解析方法

まず、硝酸イオン濃度の概要を知るために、井戸深さ、土地利用状況別に頻度分布、各統計値を算出した。次に他の成分との相関関係を把握し、関連の深い調査項目を抽出して、硝酸イオン濃度を左右する条件を考察した。

これらの際、必要に応じて分布型を検討し、それぞれ正規性を確保するために適当なべき乗変換を行った。検出限界以下の検体については検出限界の 1/10 の値を与えて計算した。

4. 結果

4.1 愛知県の農耕地および農村集落の農業用井戸における硝酸イオン濃度の概要

硝酸イオン濃度の頻度分布は、Fig. 2 のように極端な右すそ広がりとなり、算術平均値は $5.47 \text{ mg N} \cdot \text{l}^{-1}$ 、幾何平均値は $0.43 \text{ mg N} \cdot \text{l}^{-1}$ 、中央値は $0.87 \text{ mg N} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。半数以上は $1 \text{ mg N} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下であったものの、 $10 \text{ mg N} \cdot \text{l}^{-1}$ を超える井戸が 78 点あり、全体の 17% に相

Fig. 2 Frequency distribution of nitrate concentration in groundwater under agricultural fields and rural settlements in Aichi prefecture

当した。

井戸深さ別にみた硝酸イオン濃度の頻度分布を Fig. 3 に示した。湧水は 10m 以内の区分に加え、深さの不明であった 4 点は解析から除外した。 $10 \text{ mg N} \cdot \text{l}^{-1}$ を超えた井戸数は、深さ 10m 以内が 57 点 (頻度 22%)、10~30m が 6 点 (同 9.5%)、30~50m が 9 点 (同 13%)、50~100m が 6 点 (同 11%) であり、10m 以内の浅い井戸で高濃度の割合がやや高かった。100m 以上の区分では $1 \text{ mg N} \cdot \text{l}^{-1}$ を超えるものはなかったが、調査点数が少なく、その所在地も海部郡、葉栗郡、知多郡、稲沢市および豊田市に限られていたので、他の地域の深さ 100m 以上の地下水が同様に低濃度であったかは不明である。

次に、井戸周囲の土地利用状況別に硝酸イオン濃度を比較した。ただし、調査対象の大部分が施設栽培に用いられる農業用井戸であったので、多くの場合、井戸の近傍にはビニルハウスやガラス室が存在した。しかし、それらの面積が $500 \sim 2,000 \text{ m}^2$ 程度と井戸周囲 200m 四方の土地利用と比べて大きくない場合は、土地利用を分類する際、これらの施設の存在は考慮に入れなかった。調査点数の少なかった畜舎、牧草地、果樹園やいくつかの混在利用を除く 5 区分について、土地利用状況別にみた硝酸イオン濃度の頻度分布を Fig. 4 に示した。 $10 \text{ mg N} \cdot \text{l}^{-1}$ を超える井戸の割合は畑地帯で 51% ともっとも高く、次いで集落の 23% であり、地上からの負荷が小さいと考えられる林地、水田に囲まれた井戸ではそれぞれ 0%、5.4% と低かった。畑と水田が混在する場合は、それぞれの単一土地利用の中間的な濃度分布を示した。

水田に囲まれた施設の井戸では、 $1 \text{ mg N} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下のものが 68% を占めた。しかし、10 点 (5.4%) が $10 \text{ mg N} \cdot \text{l}^{-1}$ を超えており、これらのうち 6 点は 1 年に 1 度、栽

Fig. 3 Frequency distribution of nitrate concentration in groundwater in relation to well depth

Fig. 4 Frequency distribution of nitrate concentration in groundwater in relation to type of land use

培終了後にたん水による除塩を行っている施設の井戸で、他の4点は深さ5m以内のごく浅い井戸であった。一方、畑地帯では高濃度の井戸の割合が高かったが、 $1 \text{ mgN} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下の井戸も29%とかなり多かった。この原因については後に述べる。

4.2 硝酸イオンと他の水質項目との相関関係

他の主要な水質項目との相関係数を Table 1 に示した。単相関でみるかぎり、硝酸イオンは pH, RpH, 4.8 アルカリ度, アンモニウムイオン, 全リンおよび鉄と負の, Eh, DO, 亜酸化窒素と正の相関関係にあった。これらの項目はすべて、地質や酸化還元反応と関連の深い項目といえる。井戸の深さ、塩素イオン、カリウムイオン、EC とは危険率0.001で有意な相関は認められなかった。他のいくつかの水質項目とは危険率0.001で有意であるものの、それほど高い相関係数は得られなかった。すなわち、硝酸イオンは肥料成分項目や井戸深さよりも地下水の酸化還元状態と比較的高い相関関係を有していたと判断される。

もっとも相関の高かった項目は、硝化、脱窒過程で生成される亜酸化窒素で、相関係数は0.781であった。

4.3 Eh と硝酸イオン濃度の関係

深さ100m以内の井戸について、水田、畑、およびそれら以外の土地利用区分ごとに、Eh と硝酸イオン濃度の関係を Fig. 5 に示した。両者は緩やかな正の相関関係にあり、Eh が250mV以下の地下水では、土地利用条件に関わらず硝酸イオンはおおむね低濃度であった。この条件に該当する畑地帯の井戸には、10m以内のごく浅いものも3点含まれていたことから、硝酸イオンが低濃度の原因は、土地利用や深さだけではないと判断できる。Eh が250mVより高い場合は、水田、畑ともに硝酸イオン濃度は高めで、特に畑地帯では $10 \text{ mgN} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上の井戸が多くなり、水田地帯より明らかに濃度

Fig. 5 Relationship between Eh value and nitrate concentration in groundwater collected from wells surrounded by agricultural field; upland field (▽), paddy field (○), other types of land use (●). ND: not detected

Table 2 Nitrate concentration in groundwater samples classified based on land use type and Eh level

Land use type	Eh*	n	95% confidence interval**			
			Lower limit	Mean	Upper limit	
Forest	H	18	0.06	0.50	4.05	ab***
Paddy field	L	28	0.00	0.03	1.80	a
	H	51	0.00	1.68	26.7	b
Upland field	L	10	0.00	0.02	0.92	a
	H	31	0.24	15.9	55.9	c
Rural settlement	H	15	0.03	4.69	17.3	bc

* L: Eh ≤ 250mV, H: Eh > 250mV

** $\text{mgN} \cdot \text{l}^{-1}$

***Nitrate concentrations followed by different letters are significantly different at the 95% level, Dunn's test

が高かった。

調査点数が10以上の土地利用区分、Eh 区分毎に、硝酸イオン濃度の95%信頼区間を示したのが Table 2 である。Dunn 法による多重比較を行った結果、最右欄に示す大小関係が認められ、上記の水田地帯と畑地帯の硝酸イオン濃度の大小関係は統計的に裏付けられることが

できた。

このように、地下水の酸化還元状態は硝酸イオン濃度を左右する大きな要因であり、還元的な地下水では

Fig. 6 Relationship between DO value and nitrate concentration in groundwater collected from wells surrounded by agricultural field.
○ : low Eh level ($\leq 250\text{mV}$) ● : high Eh level ($> 250\text{mV}$). ND: not detected

土地利用に関係なく硝酸イオン濃度は低く、酸化的な地下水では土地利用状況が硝酸イオン濃度に反映されていた。

4.4 DO と硝酸イオン濃度の関係

DO と硝酸イオン濃度の関係を Fig. 6 に示した。DO が $0.4\text{mgN}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下の地下水は、そのほとんどが Eh が 250mV 以下で、硝酸イオンはすべて $0.1\text{mgN}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下と低濃度であった。これよりわずかに DO の多い $0.4\sim 1.0\text{mgN}\cdot\text{l}^{-1}$ の範囲では、Eh の高い畑地帯の井戸で、硝酸イオンが著しく高濃度のものが認められた。より高 DO レベルでは全体的に硝酸イオンは高濃度であった。

4.5 地下水中の脱窒菌数

Table 3 に地下水中の脱窒菌数と水質を示した。深さ 154m の井戸 (第 3 滞水層の地下水) 以外のすべての井戸から、硝酸イオン濃度、DOC や Eh などの水質に関わらず、脱窒菌が検出された。すなわち、検出された井戸は、井戸深さ: $3\sim 46\text{m}$, 硝酸イオン: $0\sim 68\text{mgN}\cdot\text{l}^{-1}$, Eh: $162\sim 447\text{mV}$, DOC: $13.4\sim 58.5\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$, DO: $0\sim 2.8\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の範囲にあった。調査点数は少ないものの、硝酸イオン濃度は、上述のとおり、DO、Eh が低い値を示す井戸で低く、逆に DO、Eh の高い井

Table 3 Denitrifying bacterial population and in situ profiles of groundwater.

Sample			Well depth	Denitrifying bacteria	in situ profiles				
Location	No.	Date			W.T. **	Nitrate	Eh	DO	DOC
Upland fields			m	$\text{MPN}\cdot\text{m}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\text{mgN}\cdot\text{l}^{-1}$	mV	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$
Inazawa	1	Nov.12 '93	46	2.3	17.2	0.00	162	0.561	23.7
		Dec. 7 '93		3.3	16.8	0.00	203	0.000	28.2
Inazawa	2	Oct.12 '93	154	ND*	17.8	0.17	45	0.153	18.6
Atumi	3	Sep.21 '93	1.5	170	19.3	17.5	411	0.730	17.5
Atumi	4	Nov.24 '93	3	170	18.2	67.8	447	0.898	14.8
Atumi	5	Nov.24 '93	8	4.9	18.4	43.8	399	1.130	14.5
Atumi	6	Nov.24 '93	3.6	790	19.4	20.5	362	0.253	35.2
Anjou	7	Nov.15 '93	20	7900	20.1	10.7	445	1.985	13.4
Paddy fields									
Anjou	8	Dec.13 '93	8	130	18.9	0.00	229	0.000	50.5
Anjou	9	Nov.15 '93	8	49	18.4	0.00	239	0.000	58.5
Anjou	10	Nov.15 '93	10	70	19.8	20.3	338	2.790	16.5

* ND: not detected

**W.T.: Water temperature

戸で高濃度の傾向があり、酸化還元状態との対応は認められたが、脱窒菌の密度との対応は認められなかった。

5. 考 察

解析結果から、地下水の硝酸イオン濃度に対して、地下水の酸化還元状態、土地利用状況、深さが影響していることが明らかとなった。すなわち、地下における窒素代謝過程、汚濁負荷の強度、流達程度の関与が考えられる。

5.1 井戸深さと硝酸イオン濃度の関係

井戸の深さは、不透水層の存在と関係があり、深い井戸ほど採水深度までの間に不透水層が存在する確率が高いとみなすこともできよう。10m 以内のごく浅い井戸では、採水深度までの間に明確な不透水層が存在しない場合が相対的に多いため、硝酸イオンが高濃度の井戸の割合が高かったと考えられる (Fig. 3)。しかし、Fig. 3 は、同時に、より深い50~100m の区分でも、不透水層が欠如する場合には硝酸イオンが10 mgN・l⁻¹を超える井戸が存在していることを示しており、また、井戸深さと硝酸イオンとの相関係数も低いので (Table 1)、100m 程度までは、井戸深さだけでは流達程度の指標として不十分である。不透水層の有無、滞水層の厚さや横方向の地下水の流動速度など、井戸深さ以外の地下水流動に関連する要因もあわせて検討する必要があるだろう。

5.2 土地利用状況と地下水の酸化還元状態の影響

土地利用状況と硝酸イオン濃度の関係について言及した報告^{2),3),6),7)}では、硝酸イオン濃度は、一般に畑地帯で高く、水田地帯、林地では低濃度に保たれている傾向が認められている。これは、施肥量の違いのほかに、湛水状態の還元的な水田と比べて酸化的な畑地帯の土壌では、硝酸イオンが溶脱しやすいという土壌の酸化還元状態の違いが影響していると考えられている。

土地利用状況別の負荷量の定量的な把握については、木方ら^{15),16)}が、茶園およびその隣接林地と水田からの硝酸イオン浸透流出量を調査している。それによると、茶園の浸透流出量が最も大きく、水田のそれは透水性の極めて高い水田でさえ、茶園の1/10以下であったとして水田の負荷が小さいことを報告している。

今回の愛知県における調査も、これらと同様に、畑に囲まれた井戸で硝酸イオン高濃度の地下水が多く、水田や林地の地下水は低濃度であった。しかし、同時に畑地帯の地下水でも硝酸イオンが低濃度のものが多く認められた。それらは、Eh が250mV 以下の地下水であり (Fig. 5)、地下水の酸化還元状態が硝酸イオン濃

Table 4 Number of groundwater samples classified based on iron and nitrate concentrations. Figures in parentheses show percentages of number of wells in rows

Fe (mg・l ⁻¹)	Nitrate (mgN・l ⁻¹)			
	≤0.1	0.1~1.0	1.0~10	10<
≤ 1	55 (17.9)	53 (17.2)	130 (42.2)	70 (22.7)
1 ~ 5	38 (54.3)	17 (24.3)	15 (11.4)	0 (0)
5 <	65 (85.5)	7 (9.2)	4 (5.3)	0 (0)

度に強く影響していることが示唆された。

鶴巻³⁾は、溶解性鉄が5 mgN・l⁻¹を超える井戸の硝酸イオンは、ほとんど0.1mgN・l⁻¹以下であったと報告している。また、Fustec ら⁸⁾も、沖積地帯の地下水における溶解性の鉄、マンガンと硝酸イオン濃度との間の負の相関を報告している。本調査でも硝酸イオン濃度は鉄濃度と負の相関を有し、鉄が5 mg・l⁻¹以上の濃度で検出された井戸の硝酸イオンはほとんどが0.1 mgN・l⁻¹以下であった (Table 4)。また、鉄と同様に還元状態で溶出するリンも硝酸イオンと $r = -0.578$ と負の相関を有しており、これらの硝酸イオンと鉄、リン濃度との関係も、硝酸イオン濃度に対する地下水の酸化還元状態の影響を示唆するものと考えられる。

5.3 地下水中における脱窒の可能性

地下水滞水層で脱窒が生じていることは、脱窒菌の計数^{9),11)}、アセチレン阻害法による土壌コアまたは地下水の脱窒活性の測定^{8),10)}、 $\delta^{15}\text{N}$ 値^{8),9),12)} N_2/Ar 比¹²⁾ などから明らかにされている。本調査においても、浅層地下水中に、酸化還元状態に関わらず、脱窒菌が存在することが明らかとなったが (Table 3)、Hendry ら⁹⁾も同様に、漂れき土の分布する平野部の浅層地下水の調査で、地下水12点のすべて、およびコアサンプル57点中55点のサンプルから脱窒菌を見だし、Eh が200mV より低い場合に硝酸イオンが低濃度であることを認めている。したがって、浅層地下水滞水層には、かなり普遍的に脱窒菌が存在していると推察され、本調査における畑地帯の硝酸イオン低濃度の地下水でも脱窒が生じている可能性がある。

脱窒の制限要因として、呼吸基質の硝酸イオンと有機炭素のほかに、Eh, DO があげられる。本調査では Eh は硝酸イオン濃度と正の相関を有し、畑地帯で硝酸イオンが低濃度の地下水では、Eh は250mV 以下と脱窒に適した範囲¹⁷⁾にあった (Fig. 5)。

酸素条件については、一定の地点あるいは地域内における調査例では、DO の減少と硝酸イオン濃度の減少により対応関係が示されている^{11),18)}。広い地域の

データを一括して検討した本調査では、Fig. 6 から DO: $0.4\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 付近に硝酸イオン濃度レベルの境界が存在すると推測され、嫌気的条件が硝酸イオンを低濃度とする一要因となっていると考えられる。

また、畑地帯の浅い井戸（深さ10m以内）で硝酸イオンが $1\text{mgN}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下の地下水のCODは、 $2.6\sim 12.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ （平均値 $6.9\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $n=11$ ）と、高い範囲にあった。これらの地下水には、CODに影響を及ぼす2価の鉄やマンガンが含まれているものもあったが、鉄やマンガンが過マンガン酸カリウムによって完全に酸化されたと仮定して、その影響分を差し引いても、いずれの地下水のCODも、465地点の中央値 $1.2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ より高いレベルにあったことから、CODを有機物の指標とみなして差し支えないであろう。硝酸イオン濃度の低かったこれらの地下水には脱窒の基質となる有機物が多く含まれているものと考えられる。これらの多くは、河川下流域の沖積地帯の地下水であった。河川下流域では、植物遺骸の堆積により腐植まじりの地層が認められ¹⁹⁾、これが有機炭素源となっているものと考えられる。

以上のように、畑地帯の硝酸イオン低濃度の地下水には、脱窒の起きる環境条件が整っており、そこに地上から硝酸イオンが供給され、脱窒活性が発現されているものと考えられる。また、硝酸イオン低濃度の地下水はアルカリ度が高かったが（Table 1）、アルカリ度の一部は、脱窒過程において有機物の代謝で生じた二酸化炭素の寄与¹¹⁾によるものと考えられる。

本調査は、既設の井戸を対象とした1地点1深度の調査なので、硝酸イオンの地下浸透過程のどの場所で脱窒が起こっているのか限定できないが、先に述べた環境条件から、少なくとも採水位置付近の滞水層では脱窒が起きる可能性が高いと考えられる。

一方、畑地帯の $\text{Eh} > 250\text{mV}$ の酸化的な地下水では、硝酸イオン濃度は高濃度であった（Fig. 5）。このことは、地下水滞水層に脱窒菌は存在していても、高い Eh 、DO 濃度によって脱窒活性が阻害されていることを示していると考えられる。

5.4 土地利用の立地する地質条件が解析結果に及ぼす影響

既報のように^{2),3),6),7)}、主に土地利用状況から検討すると、硝酸イオン濃度は、窒素肥料が大量に施用されている畑地帯の地下水で高く、水田地帯や林地では低い結果となる。しかし、類似した土地利用状況でも地下水の酸化還元状態の違いによって明らかに硝酸イオン濃度が異なっていたことは、それぞれの土地利用の立地する地質条件も考慮する必要があることを示唆している。

Eh が 250mV 以下の還元的な地下水の割合は、深さ100m以内の井戸についてみると、畑、集落でそれぞれ24, 21%であるのに対して、水田では35%と有意に高かった。一般に水田は水を利用しやすい沖積地帯の低湿地に発達し、畑地帯は洪積台地上に分布していることが多い。先に述べたように、沖積地帯には有機物の堆積した地層が分布し¹⁹⁾、地下水が還元的になっている場合がある。したがって、相対的に水田地帯には還元的な地下水が多く、畑地帯には酸化的な地下水が多い結果となったと考えられる。また、浅層地下水を飲料に利用する集落は、飲料水として良質な、すなわち、臭気や溶解性鉄の点から少なくとも硫酸還元が生じない程度には酸化的な地下水の得られる地域に成立した場合が多いと推測される。

したがって、水田地帯では、浸透流出量が小さいうえに、還元的な地下水が比較的多いという立地条件が、硝酸イオンが低濃度に保たれている一因と考えられる。逆に、畑や集落では酸化的な地下水が多いことが、さらに硝酸イオン高濃度化の進行に不利に作用しているものと考えられる。

5.5 硝酸イオンと亜酸化窒素の関係

硝酸イオンが高濃度の地下水には、温室効果ガスの一つの亜酸化窒素も高濃度に溶存しており（ $r=0.781$ ）、その最大値は $70.5\mu\text{l}\cdot\text{l}^{-1}$ と、大気平衡濃度の約250倍の濃度であった（Table 1）。亜酸化窒素は、水溶解度が比較的高いため、作土で硝化あるいは脱窒の過程で生成した後、かなりの部分が水に溶けて地下水へ達する可能性がある。地下水中の亜酸化窒素は、かんがいなどの地下水利用に伴い、また河川や水路などの水域に湧出して大気へ放出されると考えられる。したがって、地下水の硝酸イオンの高濃度化は、地域的な水質汚染問題であるばかりでなく、今後、硝酸イオンに伴う亜酸化窒素の高濃度化による地球温暖化に対する寄与もあわせて検討する必要がある。

6. ま と め

愛知県内465地点の農耕地および農村集落の農業用地下水水質データから、硝酸イオン濃度を支配する要因を解析した結果、地下水の酸化還元状態、土地利用状況、井戸の深さの影響が認められた。特に、浅層地下水の硝酸イオンが高濃度化するか否かは、第一に地下水の酸化還元状態によって決まることが明らかとなった。

Eh がおおむね 250mV より高く、深さ100m以内の条件では、土地利用状況が硝酸イオン濃度に反映され、畑地帯で高濃度であり、次いで集落が高く、水田、林地では低濃度に保たれているものが多かった。また、

硝酸イオン濃度の高い地下水には亜酸化窒素も高濃度に溶存していた。一方、Eh が250mV 以下の還元的な地下水では土地利用状況に関わらず硝酸イオンは低濃度に保たれていた。

脱窒菌が浅層地下水にかなり普遍的に存在する事実を考慮すると、酸化的な地下水では、高い Eh, DO によって脱窒活性が抑制されているために硝酸イオンが高濃度化しやすいと考えられ、逆に、還元的な地下水では、Eh, DO 値が低く、COD 値が高いことから、地下水滞水層中での脱窒による硝酸イオンの消失が推測された。

謝 辞

本研究は、愛知県内14か所の農業改良普及所の関係職員諸氏に採水井戸の選定と案内を依頼して実施したものである。また、調査には、たびたび渡辺彰博士(名古屋大学農学部)に同行していただき、有益な助言を賜った。また浅野峯男氏(愛知県農業総合試験場)には本論文をまとめるにあたってご指導いただいた。以上の方々に厚く感謝の意を表します。

(原稿受付 1994年2月4日)

(原稿受理 1994年6月22日)

引用文献

- 1) 佐谷戸安好, 真柄泰基, 茂庭竹生 (1987) WHO 飲料水水質ガイドライン (II), 硝酸塩及び亜硝酸塩, 水道協会雑誌, **56**, 79-82.
- 2) 永井茂 (1992) 地下水の無機汚染の実態と問題点, 地質ニュース, **451**, 20-28.
- 3) 鶴巻道二 (1992) 浅層地下水の硝酸態窒素, 地下水学会誌, **34**, 153-162.
- 4) Brock, T.D., Lee, D.R. and Wineck, D. (1982) Groundwater seepage as a nutrient source to a drainage lake: Lake Menoda, Wisconsin, *Water Reserch*, **16**, 1225-1263.
- 5) Capone, D.G. and Bautisu, M.F. (1985) A groundwater source of nitrate in nearshore marine sediments, *Nature*, **313**, 214-216.
- 6) 日高伸 (1992) 肥効調節型肥料導入実験事業, 埼玉県における実施状況, 肥料時報, No. 1, 37-39.
- 7) 川西琢也, 川島博之, 尾崎保夫 (1991) 地下水の硝酸態窒素濃度の上昇と農業生産—諸外国の研究事例のとりまとめと今後の課題, 用水と排水, **33**, 725-736.
- 8) Fustec, E., Mariotti, A., Grillo, X. and Sajus, J. (1991) Nitrate removal by denitrification in alluvial ground water: Role of a former channel, *Journal of Hydrology*, **123**, 337-354.
- 9) Hendry, M.J., McCready, R.G.L. and Gould, W.D. (1984) Distribution, source and evolution of nitrate in a glacial till of southern Alberta, Canada, *Journal of Hydrology*, **70**, 177-198.
- 10) Smith R.L. and Duff, J.H. (1988) Denitrification in a sand and gravel aquifer, *Applied Environmental Microbiology*, **54**, 1071-1078.
- 11) Trudell M.R., Gillham R.W. and Cherry J.A. (1986) An in-situ study of the occurrence and rate of denitrification in a shallow unconfined sand aquifer, *Journal of Hydrology*, **83**, 251-268.
- 12) Wilson, G.B., Andrews J.N. and Bath, A.H. (1990) Dissolved gas evidence for denitrification in the Lincolnshire Limestone groundwaters, eastern England, *Journal of Hydrology*, **113**, 51-60.
- 13) 日本規格協会 (1986) JIS K0102.
- 14) Yoh M., Terai, H. and Saijo, Y. (1988) Nitrous oxide in freshwater lakes, *Archiv f. Hydrobiologie*, **113**, 273-294.
- 15) 木方展治, 結田康一 (1991) 茶園および隣接林地の土壤中硝酸態窒素の分布, 土壤肥料学会誌, **62**, 156-164.
- 16) 木方展治, 結田康一 (1992) 扇状地水田下の土壤中硝酸態窒素, 土壤肥料学会誌, **62**, 581-589.
- 17) 加藤憲二 (1988) 環境微生物実験法 (須藤隆一編), p.108, 講談社, 東京.
- 18) 川島博之, 津村昭人, 木方展治, 山崎慎一, 藤井國博 (1992) 水田周辺地下水中の硝酸塩濃度, 水環境学会誌, **15**, 924-927.
- 19) 愛知県企画部 (1976) 愛知県土地分類基本調査, 表層地質図, 岡崎: (1988) 師崎蒲郡.