

静岡県中部地方の茶畑周辺の地下水について

GROUNDWATER CHEMISTRY NEAR A TEA PLANTATION IN THE CENTER OF SHIZUOKA PREFECTURE, JAPAN

田中豊和¹・井伊博行²・平田健正³・西川雅高⁴・

中島二夫⁵・梅原鎬一⁵・小川祐美⁶

Toyokazu TANAKA, Hiroyuki II, Tatemasa HIRATA, Masataka NISHIKAWA,
Tsugio NAKAJIMA, Kouichi UMEHARA and Yumi OGAWA

¹学生会員 和歌山大学大学院 システム工学研究科 (〒640-8510 和歌山市栄谷930)

²正会員 博(理) 和歌山大学教授 システム工学部 (同上)

³正会員 工博 和歌山大学教授 システム工学部 (同上)

⁴理博 国立環境研究所 (〒305-0053 茨城県つくば市小野川16-2)

⁵静岡県環境衛生研究所 (〒430-0915 静岡県浜松市東田町87)

⁶筑波大学連携大学院社会工学研究科 (〒305-8573 茨城県つくば市天王台1-1-1)

To investigate the relation between fertilizer and groundwater quality, the well water chemistry near tea plantations was studied. Well waters were classified by the difference of pH value into 3 types. A type is acidic, B type is acidic to neutral and C type is neutral. Average concentrations of $\text{NO}_3\text{-N}$ and HCO_3^- were: A type, 33.8mg/L and 0.1mg/L; B type, 13.1mg/L and 8.2mg/L; C type, 6.9mg/L and 60.0mg/L, respectively. The decrease in pH values was associated with the increase in the concentration of $\text{NO}_3\text{-N}$. The concentration of carbonate increased with pH value. Therefore, the decrease of amount of nitrogen fertilization used in tea plantations and the sufficient carbonate were thought to induce rising the pH value. As concentrations of metal in well water increased with decrease in pH value, metal concentrations and pH values were influenced by the use of fertilizer and carbonate.

Key Words : nitrogen fertilizer, metal, acidify, tea plantation, nitrogen contamination, carbonate

1. 背景と目的

本研究は、多量に施肥される農地周辺における地下水水質の変化について研究を行ったものである。地下水は、良質な環境資源として人間社会に密着して利用されてきた。しかし近年、地下水は、揮発性有機化合物、重金属類、無機態富栄養塩類など、様々な汚染によりその利用価値を失い、環境問題の対象となっている¹⁾。なかでも、 NO_3^- は一般に硝酸態窒素($\text{NO}_3\text{-N}$)と呼ばれ、人体に有害な物質である。 $\text{NO}_3\text{-N}$ は、人間の体内にはいると、亜硝酸態窒素($\text{NO}_2\text{-N}$)に還元され、酸素を運ぶヘモグロビンと結合する。そのため、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は乳児に対してメトヘモグロビン血症とよばれる酸素欠乏症を引き起こし、チアノーゼを発症させる原因物質である¹⁾。 $\text{NO}_3\text{-N}$ による地下水汚染は、大量の窒素肥料の使用により1960年代の欧米で顕在化した問題で、日本での $\text{NO}_3\text{-N}$ による地下水の汚染は、1997年の全国調査で調査地点の6.5%の井戸水で、水道水基準項目の

10mg/Lを上回る濃度が検出され深刻化している²⁾。特に、茶園地帯における窒素の施肥量が問題となっており、このような背景から井伊ら^{3), 4), 5), 6)}は、茶畑への施肥による水質への影響を池、河川などにおいて調査した。その結果、九州北部の茶畑においては、茶畑への施肥が $\text{NO}_3\text{-N}$ による汚染を引き起こすだけではなく、周辺の水質を酸性化させ、Alイオン濃度を上昇させていることを明らかにした。さらに、茶畑周辺の池では、光合成と脱窒によって、水中の NO_3^- が消費されていることが明らかになった^{3), 4)}。また、静岡県中部の茶畑では、茶畑周辺の湧水が地表に出た後、河川、池水に入ってから水質の変化を調べた。そこでは、九州北部と同様にpHが低く、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が高濃度の湧水が見られたが、静岡中部では、池内で光合成が起こらず、pHが低いままでAlイオン、Znイオン、Niイオン、Mnイオンが検出された。しかし、窒素肥料の制限や土壌改良剤により水質を中性化することで、 $\text{NO}_3\text{-N}$ やAl、Zn、Ni、Mnイオンの濃度を低下させている地域も見られた⁵⁾。

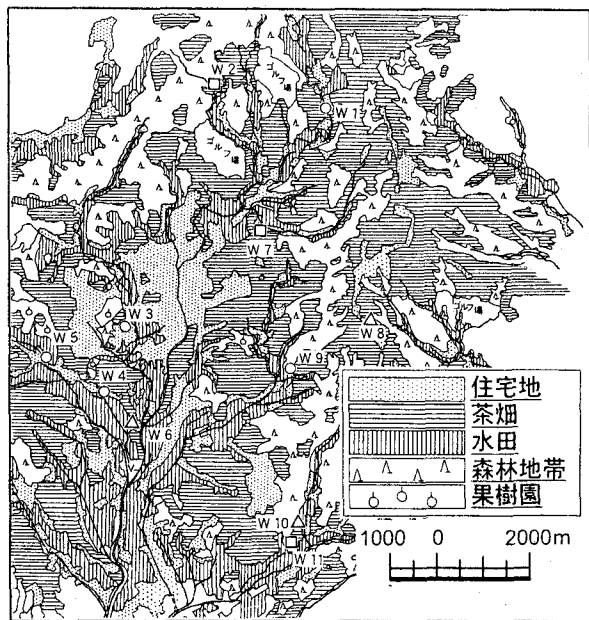


図-1 調査地域土地利用図

このように、茶畑周辺の地表水については様々な研究が行われているが、地下水水質についての特性はまだ明らかにされていないので、地表水(湧水、河川水、池水)が明らかにされている静岡県中部の茶畑周辺の地下水水質について調査した。

2. 調査地域、測定概要

調査地域は、静岡県西部の茶業が盛んな地域である。調査地域は年降水量約2150mm、年平均気温は16℃である。図-1に土地利用図を示す。この地域の平野部は主に水田、住宅地として利用され、台地上には茶畑が一面に広がっている。調査地点は民家の井戸11地点であり、これらの井戸周辺には茶畑が広く分布する。井戸は、深さが1～10mの浅井戸である。調査期間は、1998年4月から2000年2月までで、各月ごとに定期的に採水、および測定を行った。井戸水のpH、EC測定は、ポータブルpH計、EC計を用い原位置で測定した。さらに採水したサンプルは冷暗所で保存し、イオンクロマトグラフィーで Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- を測定し、 HCO_3^- は滴定により測定した。Alイオン、Znイオン、Niイオン、Mnイオンは、ICP発光分光分析装置で測定した。

3. 結果と考察

(1) pHの経時変化

この地域のpHは、酸性から中性域に分布し、安定するものと変動するものが見られた。そこで、このpHの経時変化の特徴により、各地点を3つのタイプに分類した。図-2に、タイプごとのpHの経時変化を示す。Aタイプは、pH4～5付近の酸性で、Bタイプは、pH4～7付近の酸性から中性で変動し、C

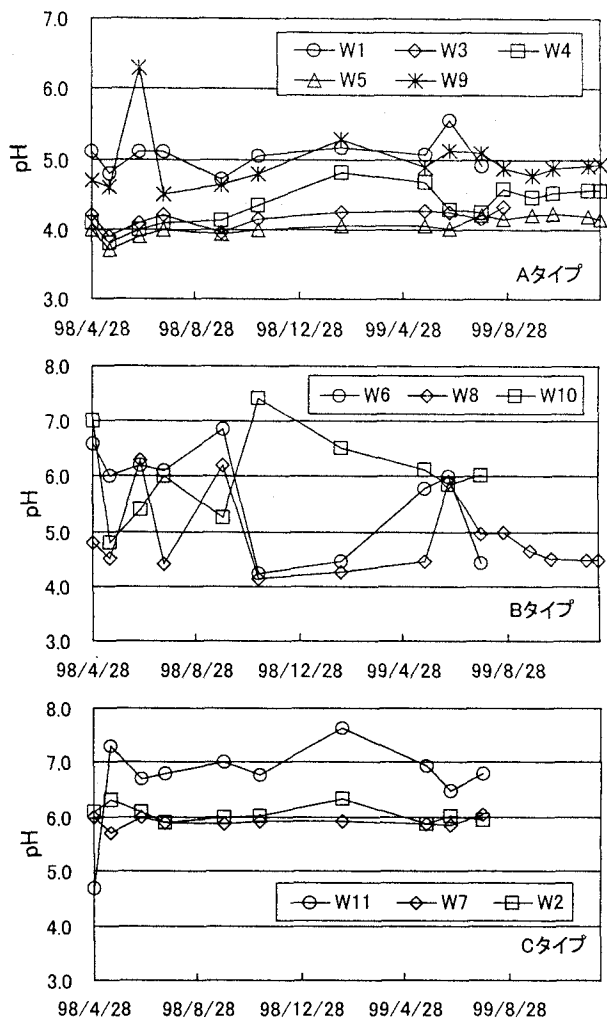


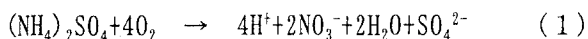
図-2 各タイプのpH経時変化

タイプは、pH6～7の弱酸性から中性で安定した地点である。そこで、これらのタイプごとのpHの違いの要因について考察する。

地下水の水質は、土地利用が大きく影響していると考えられるため、図-1の土地利用図と見比べると、調査地点はいずれも周辺が茶畑で、タイプごとに、土地利用による違いが見られなかった。そこで、3タイプのpHの違いについて、共通して見られた茶畑の肥料に着目して考察を行った。

(2) pHと $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の関係

肥料成分である $\text{NO}_3\text{-N}$ のタイプごとの経時変化を図-3に示す。Aタイプの $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は高く、Bタイプの $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は、Aタイプより低く変動し、Cタイプの $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は、A、Bタイプより低く安定した。調査を行ったほとんどの地点は、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の環境基準値を越えていた。また、図-4にpHと $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の関係を示す。pHは $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の増加とともに低下している。そのため、 $\text{NO}_3\text{-N}$ がpHに大きく影響していると考えられた。そこで以下の反応式が考えられた³⁾。



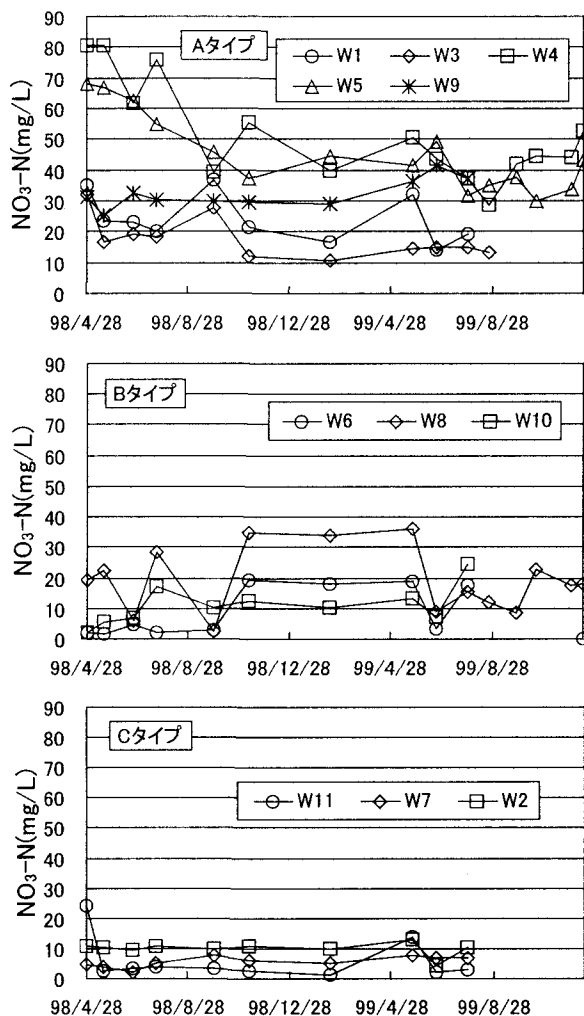


図-3 各タイプNO₃-N濃度経時変化

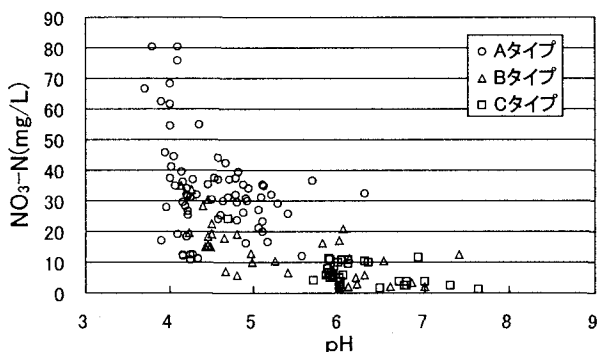


図-4 pHとNO₃-N濃度の関係

これは、硫酸(硫酸アンモニウム)の酸化反応式である。硫酸は、肥料成分として農地で使用される一般的な化学肥料である。(1)式より、硫酸は土壤中での酸化の際に H^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} に変化することがわかる。そのため、 NO_3^- 濃度と H^+ 濃度の増加は、硫酸の酸化によるものと考えられた。これらのことから、タイプごとにpH、 NO_3^- 濃度が異なる要因は、施肥量が異なっているためであると考えられる。つまり、A、B、Cタイプの順で肥料が多く使われたと考えられる。肥料成分には、 NO_3^- 以外に SO_4^{2-} な

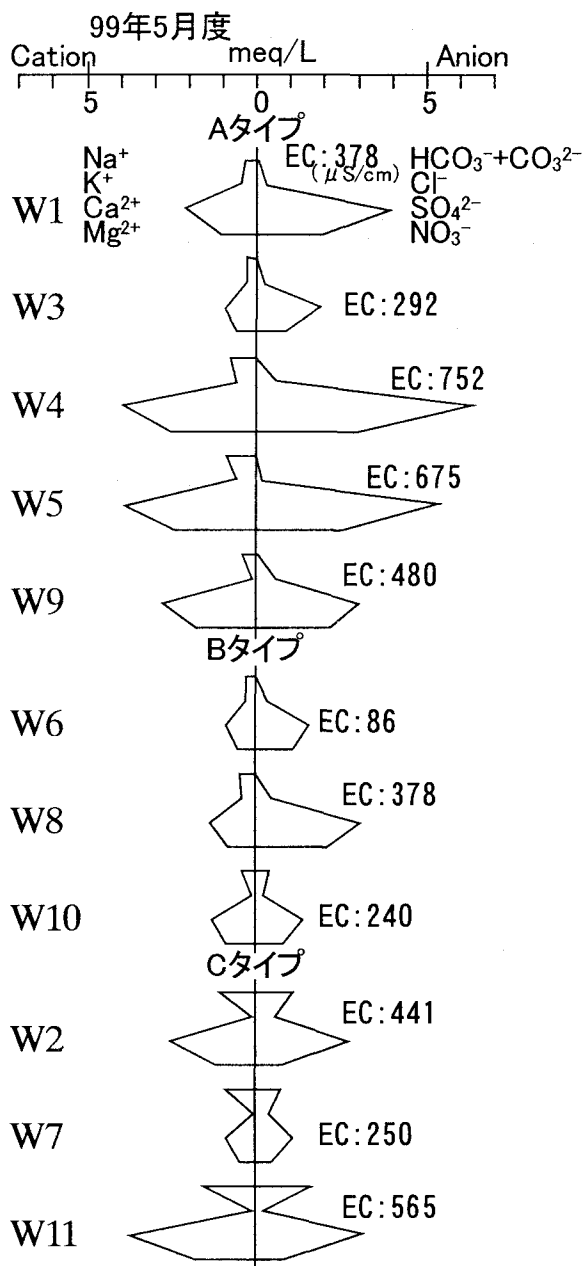


図-5 各イオン当量図とEC値

どの物質が含まれているので、次に各イオンの当量図でその特徴を調べる。

(3) 中和剤について

図-5に、99年5月のタイプ別の各採水地点の各イオンの当量図とEC値を示す。Aタイプは、B、Cタイプに比べ、陽イオン、陰イオンともに多い。Aタイプのほとんどは、特に NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の濃度が高く、 HCO_3^- の濃度が低い。Bタイプは溶存イオン量がAタイプに比べて少なく、Aタイプの溶存イオンを一様に少なくした形になっている。このことから、Aタイプは肥料の影響を大きく受けた地下水であり、またBタイプは、Aタイプよりも肥料の影響が少ないことで、酸性化がそれほど進んでいない地下水であることがわかる。一方、Cタイプ

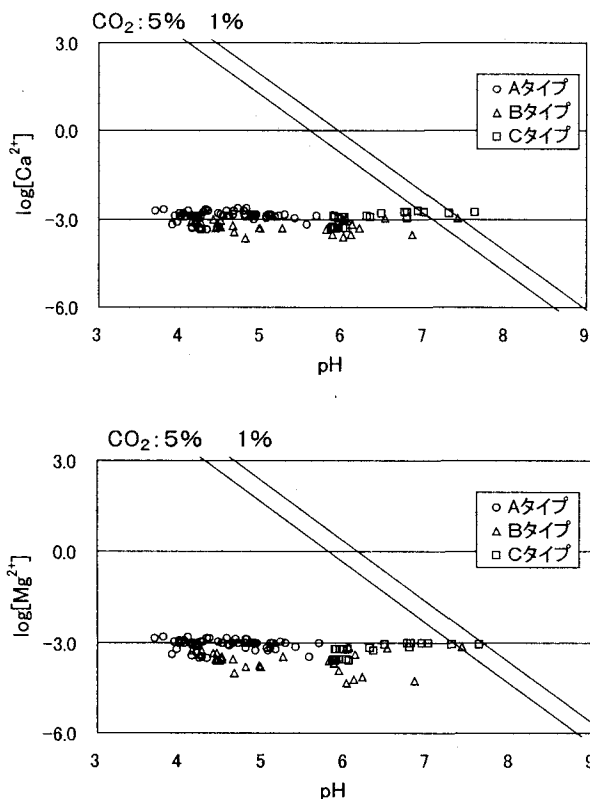
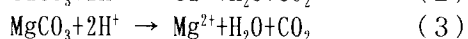
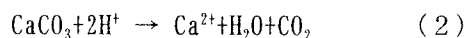


図-6 pHとCa²⁺とMg²⁺の関係

はNO₃⁻濃度が低いものの、EC値、Ca²⁺、Mg²⁺の濃度は、Aタイプとほぼ同じか低い程度で、Bタイプに比べて高い。このことから、単にCタイプは肥料の影響がA、B、Cと順に少なくなったことで、説明される水質ではないことが判る。Cタイプは、Aタイプと比較するとHCO₃⁻濃度が高く、NO₃⁻濃度が低い、またSO₄²⁻濃度はAタイプに比べて低く、Bタイプとほとんど同じであることから、炭酸塩を十分に散布して、窒素肥料を抑えた茶畑からの水質と考えられる。つまり、AタイプとCタイプとは、主に酸性物質の量の違いと、さらに石灰石などの炭酸塩が十分に存在するかしないかの違いで、大きく変わったものと考えられる。供給される酸性物質が多く、酸性化が著しいと、炭酸塩はすべて溶解し酸性を維持する。以下に苦土石灰の酸による溶解反応式を記す。



炭酸塩が十分に存在すればさらに反応が進み、酸性化を抑制する。そこで、図-6にpHとCa²⁺濃度、Mg²⁺濃度の関係を示す。土壤中の二酸化炭素分圧は、1～5%と考えられている⁷⁾。図中に示した直線は、土壤中の二酸化炭素分圧1%、5%と平衡状態に達している水のCa²⁺、Mg²⁺の飽和溶解度を示す。Cタイプの分布は飽和溶解度付近に分布したが、Aタイプは飽和溶解度に対してかなり低い濃度に分布した。このことから、Aタイプの水質は、酸性物質

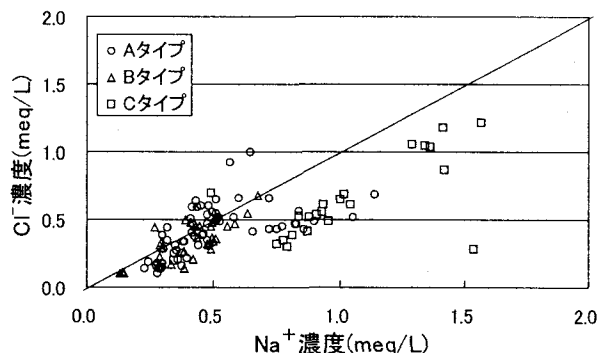


図-7 Na⁺濃度とCl⁻濃度の関係

が多いために、苦土石灰などの炭酸塩が完全に消費され、まだ十分にCa²⁺、Mg²⁺を溶解する能力を持っていると考えられる。Bタイプも、Aタイプと同様に、溶解度に比べて低い濃度に分布し、酸性物質が過剰に存在することがわかる。一方Cタイプは、十分に炭酸塩が存在するために、酸性化を抑え中性付近に分布したと考えられる。したがって、Cタイプの水が酸性化していない理由は、Aタイプに比べて、NO₃⁻などの酸性物質が少なく、十分に石灰石が存在し、中和が進んだことが原因と考えられる。そのため、水質の中性化には酸性物質の削減と同時に、炭酸塩などの土壌改良剤が寄与したと考えられる。Cタイプでは、酸性化抑制材の効果が見られたので、さらに陽イオンの中でもNa⁺について調べた。

(4) ナトリウムイオン

Na⁺は、生活廃水など人為的起源ではNaClとして供給され、岩石の風化過程ではNaのみが、また化石海水や岩塩が地層に含まれるとNaClが供給される。そこで、図-7にNa⁺濃度とCl⁻濃度の関係を当量濃度で示す。図中の直線はNa⁺濃度:Cl⁻濃度=1:1の直線で、この直線上にある水は、地下水中のNa⁺とCl⁻はNaClとして供給されていると考えられる。A、Bタイプはこの直線上にあるが、CタイプはA、Bタイプに比べるとCl⁻濃度に比べてNa⁺濃度が高く、直線から外れている。このことから、A、BタイプのNa⁺はNaClの状態では供給されているが、CタイプのNa⁺は、Cl⁻に対してNa⁺が多く含まれる物質から供給されたと考えられる。結果として、Naが多く含まれていることから、地下水水質を中性にするように、茶畑に撒布する肥料を改良した結果、Naが土壌改良剤中に混入したことが考えられた。このようなことから、CタイプはA、Bタイプとは異なり、土壌改良剤が多く散布されていると考えられる。肥料成分や他の散布物質によって酸性化を軽減することで水中の金属イオン濃度にどのような変化があったのかを次に調べた。

(5) 金属イオン

a) AlイオンとpHの関係

AlイオンとpHの関係を図-8に示す。Alイオン濃度は、pHの低下とともに上昇し、中性化とともに低

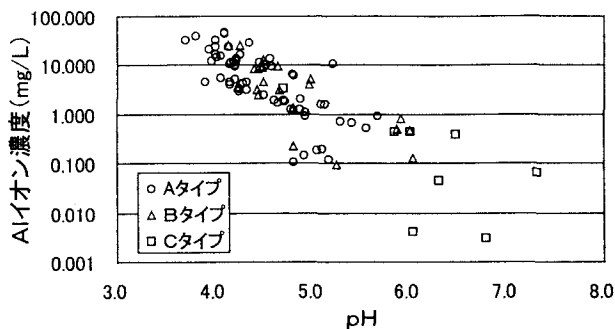


図-8 pHとAlイオン濃度の関係

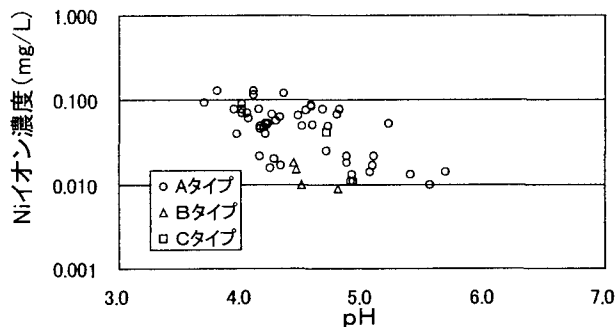
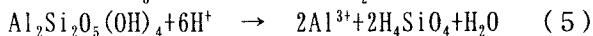
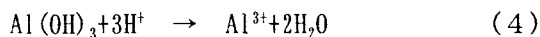


図-9 pHとNiイオン濃度の関係

下していた。pHの低いAタイプはAlイオン濃度が高く、BタイプからCタイプへと、pHが高くなるにつれて、Alイオン濃度は低下した。Alイオン濃度がpHの影響を受けていると考えられたため、土壤中の粘土鉱物及び水酸化アルミニウムなどのアルミニウム化合物が、 H^+ と反応し溶出したと考えられた。そこで、Alイオンの溶解反応を以下に記す⁴⁾。



(4)式は、一度粘土鉱物から溶け出したAlイオンが、pHの変化により沈殿、または溶解する反応を示し、(5)式は粘土鉱物の一つであるカオリナイトからAlイオンが溶出する反応である。これらの反応式は、酸性になるほどAlが溶解し、Alイオン濃度が上昇することを意味する。そのため、pHが低いAタイプはAlイオン濃度が高く、pHが比較的高いB、CタイプはAタイプに比べ、Alイオン濃度が低くなったと考えられた。

b) NiイオンとpHの関係

図-9に、NiイオンとpHの関係を示す。Niイオンの濃度は、pHの上昇と共に減少する傾向が見られた。ニッケルはヒトにとって必須微量元素と考えられているが、接触や経気道暴露によりアレルギー性皮膚炎、喘息などを引き起こし、また発癌性についても知られている⁸⁾。Niイオンは、Aタイプで多く検出されたが、B、Cタイプではほとんど検出されなかった。このことから、Niイオン濃度はpHに依存し、pHの低下とともにNiイオン濃度が増加していると考えられた。また、Niイオンは岩石中のマグネシ

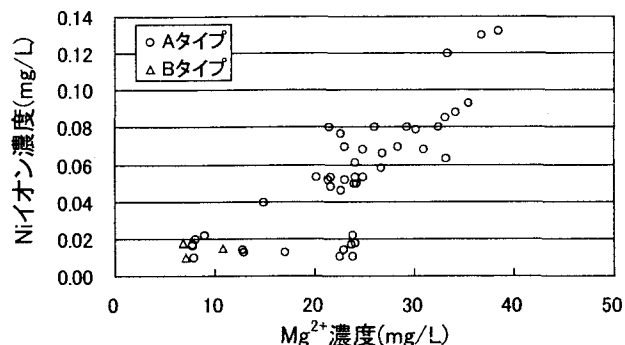


図-10 Mg^{2+} とNiイオン濃度の関係

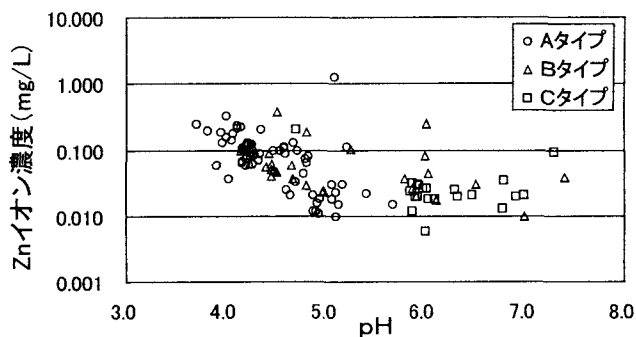
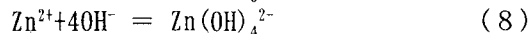
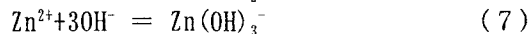
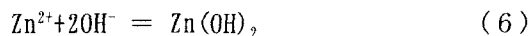


図-11 pHとZnイオン濃度の関係

ウムとともに供給されることが知られている。そこで、図-10に Mg^{2+} とNiイオンの関係を示した。 Mg^{2+} の増加とともに、Niイオン濃度が上昇している。そのため、Niイオンは Mg^{2+} と共に供給されている可能性がある。それゆえ、光合成を行うクロロフィルに必要な Mg^{2+} の供給は、同時にNiイオンの供給につながり、地下水水質の悪化につながっている。

c) ZnイオンとpHの関係

図-11に、ZnイオンとpHの関係を示す。酸性域では、pHの中性化とともにZnイオン濃度が低下し、中性域ではpHの増加に伴う減少傾向が見られなくなり、Cタイプの一部ではpHが高くなるにつれて、Znイオン濃度が上昇する傾向が見られた。Znイオン濃度は最高で1.3mg/Lで、飲料水水質基準では1.0mg/L以下と定められているのに対して、高い濃度となっている。Znイオンの水中での存在形態を以下に記す。



これらの式は、pHの変化に伴ってZnイオンが溶解、沈殿することを示している。(6)式はpHの低下により、水酸化物イオン濃度が減少すると反応が左に進み、Znイオンが溶解し、Znイオン濃度が上昇することを示している。(7)、(8)式は、pHの上昇とともに水酸化物イオンが増加すると、Znは Zn^{2+} とともに $Zn(OH)_3^-$ か $Zn(OH)_4^{2-}$ の形で水中に溶解するようになる。そのため地下水中の全Znイオン濃度は、pHの低下、及び上昇に伴って変化すると考えられる。

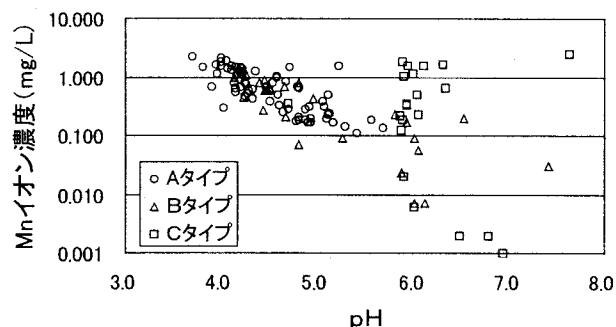


図-12 pHとMnイオン濃度の関係

d) MnイオンとpHの関係

マンガンについても、ヒトに対しては必須微量元素であるが、過剰な摂取によりFeと拮抗し、中枢神経障害、甲状腺肥大など、ヒトに対して有害性を示す⁸⁾。図-12にpHとMnイオンの関係を示す。Mnイオン濃度は最高で2.42mg/Lの値を検出し、飲料水水質基準では、0.05mg/L以下と規制されているのに比べ、かなり高濃度のMnイオンが検出された。A、BタイプはpHの中性化とともにMnイオン濃度は低下する傾向が見られたが、CタイプのMnイオン濃度はpHに依存することなく高濃度から低濃度まで存在した。Mnイオン濃度は下記の反応でORPとpHに依存する⁹⁾。

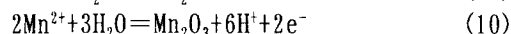
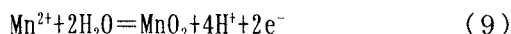


図-13にpHとORPの関係を示す。A、BタイプのORPは200～500mVと酸化状態の範囲に分布するが、CタイプのORPは、A、Bタイプに比べORPが低い還元状態の範囲にも分布する。特にCタイプのMnイオンが高濃度の水は、ORPが低い水で還元環境が高濃度のMnイオンを生成したと考えられる。これらのことから、NO₃-Nの起源である肥料は、pHの低下と同時に、地下水中のAlイオン、Znイオン、Niイオン、Mnイオン濃度を上昇させていると考えられた。

4. まとめ

茶畑周辺の井戸水の水質は、一部の地点で、pHは4を下回り、NO₃-N濃度は基準値を大きく上回っていた。pHの低下とともにNO₃-N濃度が上昇していたことから、茶畑への過剰施肥が地下水へ影響を与えていたと考えられた。pHの違いにより3タイプに分類し、これらの水質の違いについて考察を行った。pHが低いAタイプの井戸水は、NO₃-N濃度が高いことから最も肥料の影響を受けていると考えられ、B、CタイプはNO₃-N濃度が低く、pHが低いAタイプに比べ肥料の影響が少ないものと考えられた。Bタイプは単にAタイプに比べて肥料成分が少なくなった組成を示した。一方、CタイプはAタイプとほぼ同じくらいの陽イオンが存在し、NO₃⁻、SO₄²⁻はAタイプに比べて低いが、HCO₃⁻は豊富に存在した。したがってCタイプは酸性化を抑制するため、苦土

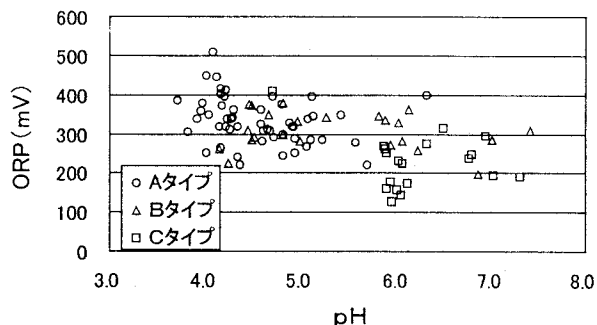


図-13 pHとORPの関係

石灰を十分に散布し、NO₃⁻、SO₄²⁻の生成量を減らした肥料が施肥された茶畑の地下水であると考えられる。pHの低下とともに、Alイオン、Znイオン、Niイオン、Mnイオンの濃度は上昇し、また苦土石灰などの中和剤で中性化させることで、これらの金属イオン濃度を減少させていたことから、NO₃-N濃度と金属イオン濃度の低下には、施肥の抑制と土壌改良剤による地下水質の改善が必要であると考えられた。

参考文献

- 1) 平田健正：土壌・地下水汚染と対策，社団法人日本環境測定分析協会，1996。
- 2) 環境庁報道発表資料：平成9年水質汚濁に係わる要監視項目の調査結果について，地下水における要監視項目の指針値超過状況(平成9年度)，1999。
- 3) 井伊博行，平田健正，松尾宏，田瀬則雄，西川雅高：茶畑施肥に由来する硝酸性窒素と周辺表流水に及ぼす影響，土木学会水工学論文集，41，pp.575-580，1997。
- 4) 井伊博行，平田健正，松尾宏，田瀬則雄，西川雅高：茶畑周辺の池水中のpH変化と窒素，リン，硫黄，アルミニウムの挙動について，土木学会論文集，No.594/VII-7，pp.57-63，1998。
- 5) 井伊博行，平田健正，田中豊和，西川雅高，中島二夫，梅原鎬一：静岡県中部地域での茶畑由来の湧水・池水・河川水の水質について，土木学会水工学論文集，44，pp.1155-1160，2000。
- 6) Ii, H., Hirata, T., Matsuo, H., Nishikawa, M. and Tase, N.: Surface water chemistry, particularly concentrations of NO₃⁻ and DO and δ¹⁵N values, near a plantation in Kyushu, Japan, *Journal of Hydrology*, Vol.202, pp.341-352, 1997。
- 7) 岩田進午，三輪睿太郎，井上隆弘，陽捷：土壌の化学，学会出版センター，1980。
- 8) 山田猛：微量元素の生体作用，社団法人日本化学会，1995。
- 9) 多賀光彦，那須淑子：地球の化学と環境，三共出版，1995。

(2000.10.2受付)