

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

井伊博行¹・平田健正²・松尾宏³・田瀬則雄⁴・西川雅高⁵

¹正会員 博(理) 和歌山大学助教授 システム工学部(〒640-8510 和歌山市栄谷930)

²正会員 工博 和歌山大学教授 システム工学部(同上)

³理修 福岡県保健環境研究所(〒818-0135 太宰府市大字向佐野39)

⁴理博 筑波大学助教授 筑波大学地球科学系(〒305-8571 つくば市天王台1-1-1)

⁵理博 国立環境研究所(〒305-0053 つくば市小野川16-2)

茶畑からの湧水には肥料からの硝酸イオン、硫酸イオンなどの酸性物質と共にアルミニウムイオン、リンなどが多量に含まれている。湧水が池に入ると、光合成、脱窒、硫酸還元によって、中和され、場合によっては、アルカリ性にもなる。池内での短期間のpHの大きな変化には、窒素、リンによる池の富栄養化に伴って起こる光合成が大きく貢献していた。年間通じての硝酸イオンの池内での消失には、脱窒が関与していたと考えられる。池の水が中和されることで、湧水に含まれていたアルミニウムイオンは水酸化物として沈殿し、硫酸還元によって硫酸イオンも池から除去されたと考えられる。リンは生物(有機物)として池内に貯蔵された。池内で、有害なアルミニウムイオンや硝酸イオンの濃度が下がるため、池の存在は重要と考えられる。

Key Words : tea plantation, photosynthesis, denitrification, sulfate reduction, eutrophication, nitrogen, aluminum, phosphate

1. はじめに

畑地栽培での窒素肥料の使用が最近問題になっている。これは、窒素肥料が最終的に硝酸イオンや硫酸イオンなどの酸性物質に変化することと、特に、硝酸イオンは酸素欠乏症(メトヘモグロビン血症)を引き起こす原因物質とされており、地下水や河川水から飲料水に取り込まれると危険だからである。とりわけ、茶畑では窒素肥料の使用量が多く、窒素量としての平均施肥量が、1トン/haを越えることもある。これは、わが国平均で降雨によってもたらせられる窒素負荷量10kg/haの100倍にも達する¹⁾。このような背景から、井伊ら²⁾が肥料による水質への影響を九州北部の茶畑周辺の湧水や池水について調べた。その結果、茶畑から強酸性の湧水が池に流れ込んでも、池内でプランクトンによる光合成によって池内の水が中性からアルカリ性に変化することが判った。本研究では、さらに井伊らが調査した同一地点で、pH変化に伴う物質の挙動を明らかにするために、アルミニウムやリンなどの微量元素を分析して、2年間の観測によって年間を通

じて起こる現象を詳細に調査した。

2. 現地観測

調査地域は茶樹園の広がる九州北部地域で、対象地域は年降水量約1500mm、年平均気温16℃である。主に平地は水田、丘陵地は果樹、茶畑に利用され、丘陵地から山地に森林が分布する。また、この地域は、多くの農業用のため池が分布する。図-1に示すように茶畑の肥料による水質への影響を調べるために、1994年1月から1996年12月まで茶畑のある谷地と隣接する針葉樹や広葉樹からなる茶畑のない谷地の2ヶ所を選定し、湧水、池水を月1回定期的に採水した。茶畑直下流に位置する池(茶畑の池水)は、茶畑の湧水(茶畑の湧水)が唯一の水源であり、通常は系外に排水されていない。森林地域に設けた対照地の池(森林の池水)も同様に常時下流に流出する排水溝はない。肥料は、茶畑に4月から10月まで毎月施肥されている。

採取した試料の温度、pH、溶存酸素量(DO)をポータブルのpH計やDOメーターを用いて原位で

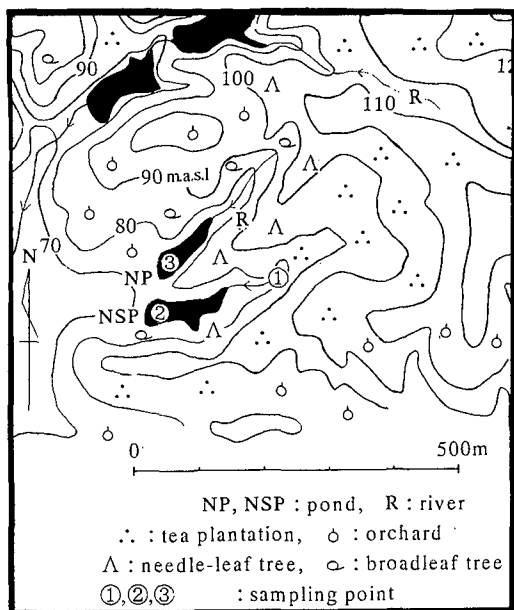


図-1 調査地点図

測定した。さらに、試水の溶存成分の内、イオンクロマトグラフィで Ca^{2+} , Na^{+} , Mg^{2+} , K^{+} , SO_4^{2-} （硫酸イオン）, NO_3^{-} （硝酸イオン）, Cl^{-} , NH_4^{+} を測定して、 HCO_3^{-} は滴定で分析した。全リン及び Al^{3+} （アルミニウムイオン）はICP発光分光分析装置で測定した。

3. 調査結果と考察

茶畑の湧水や池水は Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^{-} を主体とし、森林からの池水は、 Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^{-} を主体としていることが判った²⁾。茶畑からの湧水の水質成分が Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^{-} を主体とするのは、肥料中に含まれる硫酸（ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ）が、式（1）に示す硝化過程で、硝酸や硫酸に変わり、その後、中和剤として茶畑にまかれた炭酸塩鉱物（ドロマイト： $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ ）と酸との式（2）で表される反応によって変化したためと考えられた²⁾。

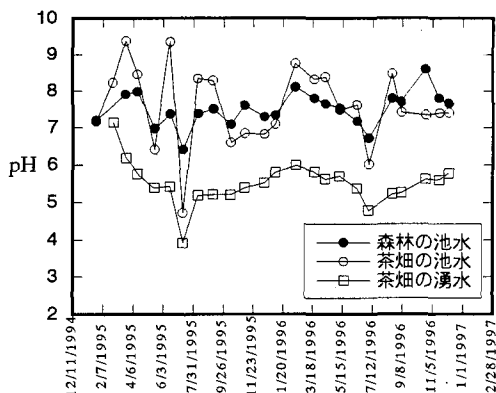
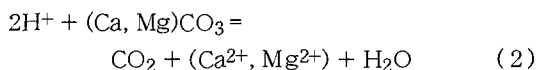
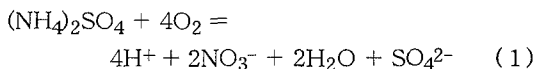


図-2 表流水のpH変化

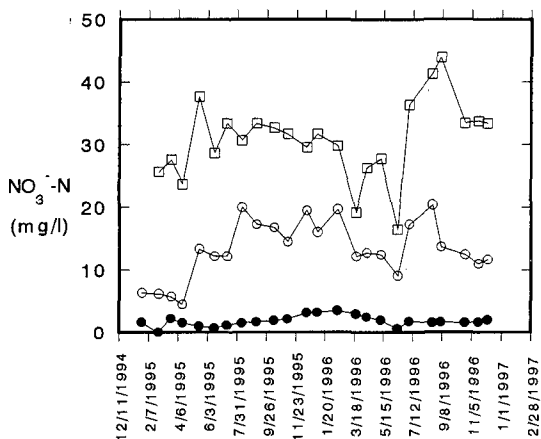


図-3 表流水の $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$ 濃度変化

一方、森林からの池水は溶存イオン量が茶畑からの流出水に比べて少なく、陰イオンの割合も肥料に多く含まれる硫酸イオン、硝酸イオンが少ないことから肥料の影響が少なかったことが判った²⁾。

(1)pHの経時変化

図-2に2年間のpHの変化を示す。図-2の凡例は、図-9まで共通して使われている。茶畑からの湧水のpHは、常に低く、酸性を示す。特に、毎年、梅雨時期に著しく下がることもある。この時期は、降水量が多く、式（2）の中和反応が土壤中で十分に起こらずに、湧水として流れたと考えられる。

茶畑の池水は、酸性の湧水が流れているのにもかかわらず、森林の池水とはほぼ同じか、又は、よりアルカリ性である。特に、梅雨時期のpHの小さい茶畑の湧水が流れた後に、茶畑の池水のpHは1ヶ月の間に3以上も上昇し、酸性からアルカリ性に変化

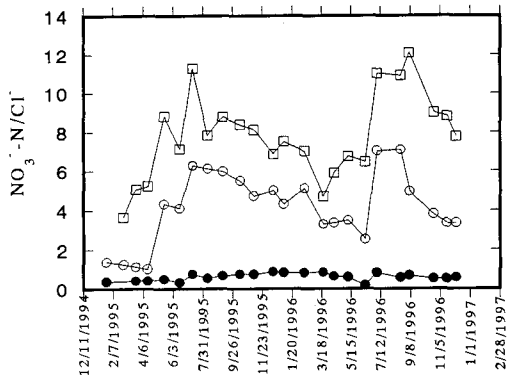


図-4 表流水の $\text{NO}_3\text{-N}/\text{Cl}^-$ (モル濃度比) 変化

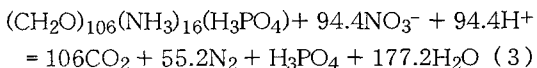
することが大きな特徴である。また、pHが大きく上昇した後、pHは7前後まで下がっている。

(2) 硝酸態窒素濃度の経時変化

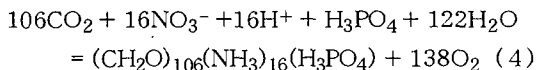
図-3 から森林の池水の硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) 濃度は最大で 3 mg/l であるが、茶畑の池水で 4 から 20 mg/l で、茶畑の湧水では 15 から 40 mg/l 以上にもなる。このように、茶畑の肥料による硝酸態窒素濃度の増加は顕著である。また、日本の富栄養湖の窒素濃度は 0.5 から 1.3 mg/l であるから、茶畑の池水は富栄養で、プランクトンの異常発生が起こってもおかしくない水質である³⁾。

茶畑の湧水と池水の硝酸態窒素濃度を比較すると池水の硝酸態窒素濃度は常に低い。この原因としては、池内での硝酸イオンの消失や雨水の浸入による池水の希釈が考えられる。そこで、図-4 に $\text{NO}_3\text{-N}$ と Cl^- のモル濃度比の経時変化を示した。雨水の溶存イオンは、湧水の溶存イオンに比べて少ないものと考えられるので、雨水によって希釈されても硝酸イオンと塩素イオンの比は変化しないものと考えられる。図-4 の濃度比から、茶畑の池水は常に湧水よりも低く、この濃度差のギャップは池内で硝酸イオンが常に消失していることを示している。肥料は4月から10月までまかれ、その時期の茶畑の湧水と池水の $\text{NO}_3\text{-N}$ と Cl^- のモル濃度比は高く、10月以降濃度比は小さくなり、肥料による硝酸イオンの増加が認められた。

このように、池内でpHが上昇して、硝酸イオン濃度が減少する現象として、脱窒や植物プランクトンによる光合成が考えられる。脱窒はバクテリアによって次のような反応で進行する⁴⁾。



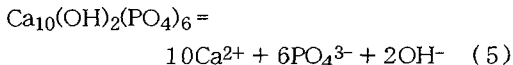
また、藻類などのプランクトンによる光合成は、次式で表される⁵⁾。



いずれの現象でも硝酸イオンが減少して、水はアルカリ性に変化する。脱窒では池の底などの還元状態で反応が進みやすく、光合成は酸素の発生を伴うため水の溶存酸素濃度が上昇する。また、光合成が起こるためには、リン酸が必要であり、脱窒では、有機物を分解して、リン酸が水中に放出される。光合成によって生産された有機物が分解する時は、式(4)の右辺から左辺への反応が起こる。そのため、光合成によって、硝酸イオンは有機物に一旦変わるが、植物プランクトンが死滅したりすると有機物が分解し、硝酸イオンに戻る。また、一部の有機物は池の底に沈殿して窒素が池水から除去される。脱窒では硝酸イオンは窒素ガスになって池内から出ていくことになる。

(3) 全リン濃度の経時変化

リン肥料は、リン酸カルシウムを含む魚粉として供給されるので、次のような反応式でリン酸カルシウムは水に溶解する⁶⁾。



リン酸カルシウムの表面では次のような反応も起こる⁶⁾。



式(5)、(6)から酸性になるほど、リン酸カルシウムが溶解することが判る。図-5 に全リン濃度の経時変化を示す。pH変化と比較すると茶畑の湧水的全リン濃度はpHが著しく下がった時に増加しており、式(5)、(6)の反応と一致する。茶畑の池水のpHが大きく上昇する時は、直前の茶畑の湧水のpHは小さく、全リン濃度が著しく高い。つまり、茶畑の池には、pHが小さい湧水が供給されると同時にリンもこの時に集中して池に供給されていることが判る。池内の全リン濃度は、日本の富栄養湖のリン濃度 0.01 から 0.09 mg/l を特に夏季に越えている。このように、茶畑の池水は窒素、リン濃度共に富栄養で、プランクトンの異常発生が起こってもおかしくない水質である³⁾。プランクトンによる光合成はモル数で窒素に対して $1/16$ の

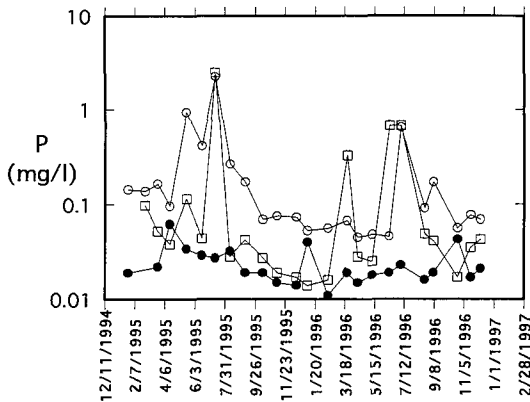


図-5 表流水の全リン濃度変化

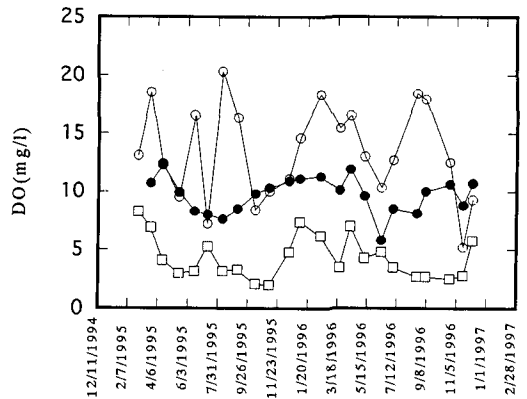


図-7 表流水のDO変化

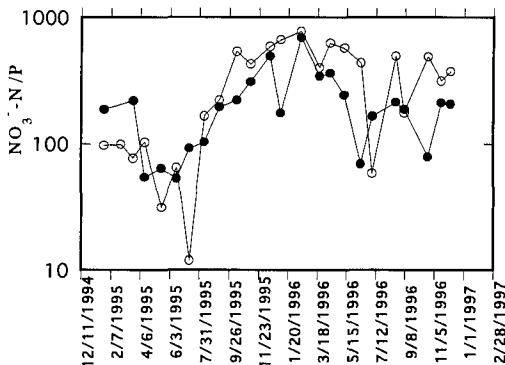


図-6 表流水の NO_3^- -N/P (モル濃度比) 変化

リンが必要である⁵⁾。そこで、図-6に窒素とリンのモル濃度比の経時変化を示す。この図から、pHの急激な上昇が起こる直前の窒素/リン濃度比は小さく、その時は、濃度比が1.6付近にあり光合成が効率よく起こる条件にあることが判る。このことは、茶畑の池では、夏季に富栄養化が原因と考えられるプランクトンの異常発生が確認されていることと符合する³⁾。このように、酸性の強い茶畑の湧水が池に供給された後に、茶畑の池水のpHが急激に上昇した原因は、光合成によるものと考えられる。しかしながら、観測の2年間を通じると茶畑の池水の窒素/リン濃度比は大きく、リンに対して窒素が過剰に存在し、光合成は効率よく起こらない条件にあることが判る。このことから、硝酸イオンが常に池内で消失している原因は、光合成だけでなく脱窒にもあるものと考えられる。また、茶畑の湧水のpHが著しく下がった時を除くと、茶畑の池水のリン濃度は常に茶畑の湧水のリン濃度のよりも高い。これは、茶畑の湧水から供給されたリンが池内に貯蔵されていることが原因と考えられる。リンは池に

入ると光合成によって有機物に変化し、それが分解したり、脱窒の過程でリン酸に変わることで、池の水に保存されているものと考えられる。

(4)DOの経時変化

溶存酸素濃度は、光合成によって増加するので、溶存酸素濃度とpHや他の測定結果と比較を行う。図-7にDOの経時変化を示す。池水のサンプルは常に表層水を採水しているため、還元環境を示すような池の底層部の環境を示してはいない。茶畑の湧水のDOは常に低く、空気と接触している池水の方が高い。また、茶畑の池水は常に森林の池水よりも高い。特に、茶畑のDOが高い時期はpHの高い時期と一致し、7月から10月、1月から4月で、これをほぼ繰り返している。DOの変化とpHの変化がよく一致するので、酸素発生を伴う光合成がpHをアルカリ性に変えている一因の1つと考えられる。夏季のプランクトンの異常発生時期にDOとpHが増加し、その直前にリン濃度が高いことから、その時期に光合成が、活発に起こったことが考えられる。

10月から12月にかけてDOが低いのは、異常発生したプランクトンが死滅し、有機物の分解による酸素消費が考えられる。冬の1月から4月にDOが高い現象は、諏訪湖などで光合成の活動度の指標となるクロロフィル量が、春(3月)と夏(8, 9, 10月)に多く、梅雨時期(4, 5月)と秋(11月)に少ないことと一致し、日照時間との関係があるものと考えられる。

このように、硝酸イオンは池内で常に消失しているが、光合成の活動は季節変動があるため、常に、池内の硝酸イオン濃度が低くなるためには脱窒が起こる必要がある。戸田ら⁸⁾の灌漑用ため池内での硝酸態窒素についての研究でも、池水の硝酸態窒素が脱窒や藻類による取り込みによって失うことが判

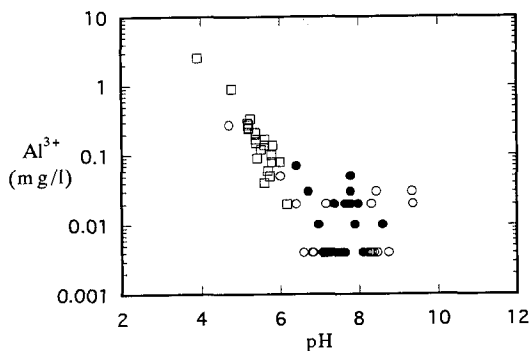


図-8 pHとAl³⁺の関係

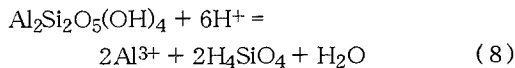
た。特に、現地から採取した底泥から脱窒による硝酸態窒素の分解量を室内実験によって求めた結果、季節変化があるものの年間を通じて脱窒が起こることが判った。

(5) アルミニウムイオンの関係

岩石中に存在する珪酸アルミニウムや水酸化アルミニウムの溶解度は、中性で小さく、アルカリ性、酸性で大きくなる。酸性雨による陸水の酸性化では、pH変化と共にアルミニウムイオン濃度の増加も水生生物にとって致命的であることが知られている。特に、アルミニウムイオン濃度が0.2mg/lを越え、魚の異常が報告されている⁹⁾。水酸化アルミニウムはカオリナイトなどの珪酸アルミニウムが分解する過程で生成され、溶解反応は次式で示され、酸性条件で水に溶解する⁶⁾。



カオリナイトなどの粘土鉱物も酸性になるとアルミニウムイオンが溶解する⁶⁾。



そこで、pHと溶解性のアルミニウムイオン濃度の関係を図-8に示した。アルミニウムイオンの検出限界である0.01(mg/l)以下の濃度は0.004としてプロットした。その結果、pHが6よりも小さくなると、アルミニウムイオン濃度は増加していることが判る。茶畑からの湧水は、pHが6よりも小さく、アルミニウムイオン濃度は高い。しかしながら、この湧水が池に入ると、pHが増加すると共に、アルミニウムイオン濃度は小さくなり、対照地

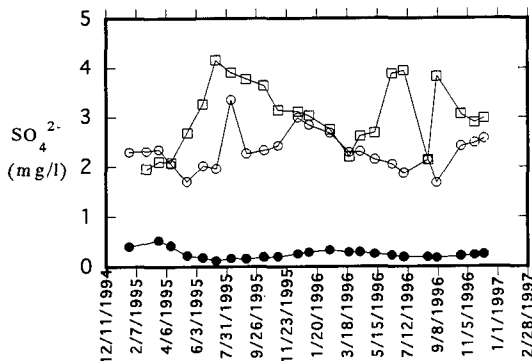


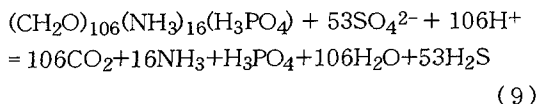
図-9 表流水のSO₄²⁻濃度変化

の森林の池水のアルミニウムイオン濃度と変わらない。このように、表層水のアルミニウムイオン濃度はpHに依存することが判る。

(6) 硫酸イオンの経時変化

図-9に硫酸イオンの経時変化を示す。肥料の影響で茶畑の湧水、池水の硫酸イオン濃度は森林の池水に比べて高い。4月から11月を除くと茶畑の池水の硫酸イオン濃度は湧水の硫酸イオン濃度とほぼ等しい。しかしながら、4月から11月まで茶畑の池水の硫酸イオンは常に湧水よりも低く、池内で硫酸イオンが消失していることが考えられる。

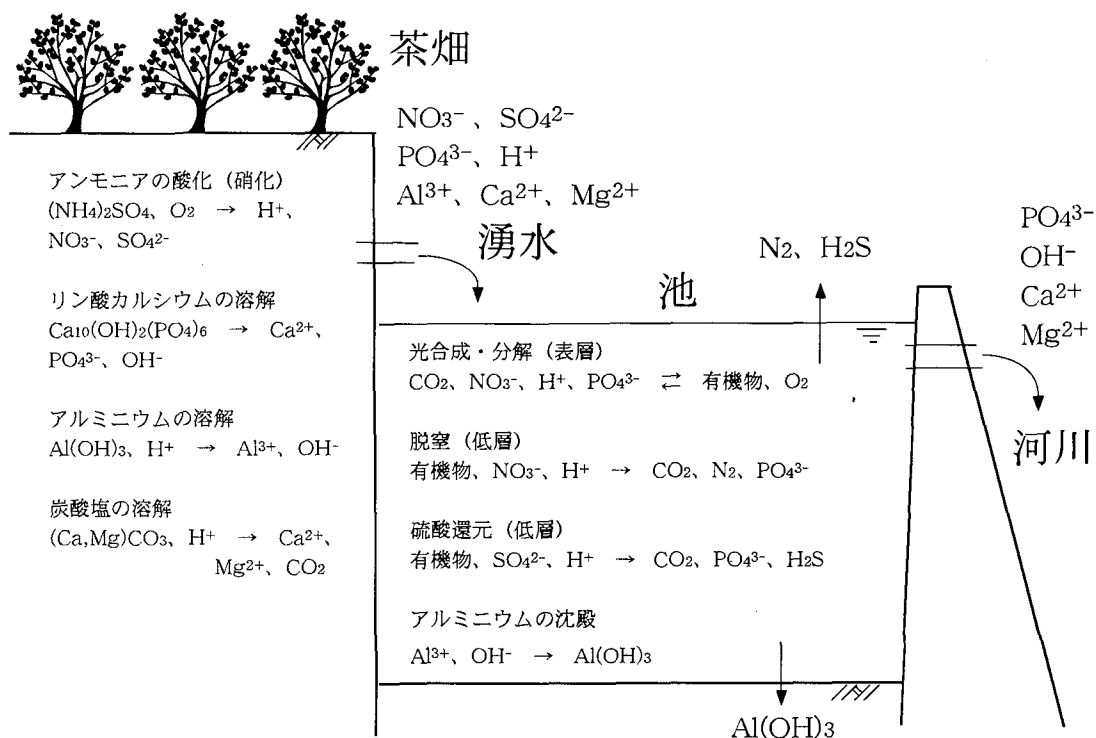
硫酸イオンの池内での消失としては、硫酸還元菌による硫酸イオンの分解が考えられる⁴⁾。



この反応によっても、硫酸イオンが分解すると酸が消費され、pHはアルカリ性側に变化することが判る。また、有機物が分解してリン酸イオンも水に溶解し、池水のリン酸イオン濃度を上げる原因にもなっている。

4. まとめ

近年、酸性雨による被害が北欧を中心に報告されている。工場や自動車などから排出される硫黄酸化物、窒素酸化物が酸性雨の原因である。同様に、図-10に示すように茶畑では、肥料が硝化する結果、硝酸イオン、硫酸イオンと共に酸が生じ、土壌に中和剤としてまかれた炭酸鉱物と一部は中和され



図一 10 茶畑周辺の表流水の水質変化

る。しかしながら、多くの場合、土壌水は酸性を呈し、特にpHが低くなると、リン肥料からリン酸イオンが、土壌中の粘土鉱物やアルミニウム水酸化物からアルミニウムイオンが溶解してでてくる。これらの茶畑からの土壌水や湧水が池に入ると、リン酸濃度が高い場合には、光合成によって池内の硝酸イオンとリン酸イオンから有機物が合成され、pHは短期間に著しく高くなる。しかしながら、年間を通じて全リン濃度は窒素濃度に比べてモル濃度で1/16以下になることが多く、効率よく光合成が行われる条件にはない。

茶畑の湧水と池水の硝酸イオン濃度は2倍ほどの違いがあり、また、硝酸イオンと塩素イオンとの比でも2倍ほどの違いが認められるので、硝酸イオン濃度の違いは雨水による単なる希釈ではなく、池内で硝酸イオンが常に消失していることが判る。年間を通じると茶畑の池水はリンが窒素に比べて著しく不足しているので、硝酸イオンの消失の原因としては、光合成だけでは考えにくく、還元環境の池の底層部で脱窒が起きていることが考えられる。茶畑の池水の硫酸イオン濃度は茶畑の湧水よりも低い時があり、硫酸イオンは硫酸還元によって硫化水素に

なっており、池から放出されたことが考えられる。また、脱窒、硫酸還元、有機物の分解によって、有機物からリン酸イオンが池内に溶け出し、リン酸イオンは池水と生物が作った有機物との間を繰り返し移動しているものと考えられる。そのため、茶畑の湧水のリン酸濃度はpHが小さくなった時にリン酸カルシウムの溶解度に対応して高くなるが、茶畑の池水は湧水のpHが上がって湧水からのリン酸イオンの供給が止まっても、池内でリン酸が水と生物(有機物)との間で循環するため、常に、茶畑の湧水よりも高い値を示したと考えられる。光合成、脱窒、硫酸還元はいずれも酸を消費するので、池の水はアルカリ性側に変化する。そのため、茶畑の池に流れたアルミニウムイオンは水酸化アルミニウムとして沈殿し、アルミニウムイオン濃度は低くなったと考えられる。

このように、茶畑からの酸性の湧水は、池の中で硝酸イオンや硫酸イオンが分解・吸収される過程で、アルカリ性の池水に変わる。特に、湧水が強酸性で、高濃度のリン酸が含まれていると、光合成によってpHは大きく増加した。池は硝酸イオン濃度の低下、pHの上昇を引き起こすことができ、それ

に伴ってアルミニウムイオン濃度を下げる効果があり、池の存在は重要である。

参考文献

- 1) 平田健正編：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) 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.
- 3) 飯田貞夫：やさしい陸水学，文化書房博文社，1993.
- 4) 溝口次夫編著：酸性雨の科学と対策，社団法人日本環境測定分析協会，1994.
- 5) 松尾禎士：地球化学，講談社サイエンティフィク，1989.
- 6) 岩田進午，三輪睿太郎，井上隆弘，陽捷行：土壌の化学，学会出版センター，1980.
- 7) 鈴木静夫：水の環境科学，内田老鶴圃，1993.
- 8) 戸田任重，松本英一，宮崎龍雄，芝野和夫，川島博之：灌漑用溜池における硝酸態窒素の消失，日本土壌肥料科学雑誌，65，pp.266-273，1994.
- 9) 昭和58年度環境庁委託業務結果報告書：陸水の酸性化による影響及び機構解明調査-文献調査-，1984.

(1997.7.14 受付)

pH AND CHEMISTRY OF NITROGEN, PHOSPHATE, SULFAR AND ALUMINUM IN SURFACE WATER NEAR TEA PLANTATION

Hiroyuki II, Tatemasa HIRATA, Hiroshi MATSUO, Norio TASE
and Masataka NISHIKAWA

High concentrations of NO_3^- , SO_4^{2-} , phosphate, and Al^{3+} and low pH values were found in spring water which originated from a tea plantation. Although acidic spring water flowed into a local pond, the pH value of the pond water remained above 7 because of photosynthesis, denitrification and sulfate reduction. Photosynthesis caused by an increase of phosphate and NO_3^- concentrations was concluded to have given rise to increases in pH values. Denitrification was thought to have caused the pond to eliminate NO_3^- annually. Sulfate reduction was thought to have caused a disappearance of SO_4^{2-} . Phosphate was stored within a pond in the form of organic compounds. Al^{3+} was precipitated within the pond because of increases in pH values.