

## 29 規制項目等有害元素による地下水高濃度汚染実態解明と修復技術に関する研究

担当機関 環境省 独立行政法人国立環境研究所 西川 雅高

厚生労働省 国立保健医療科学院 伊藤 雅喜

農林水産省 独立行政法人農業技術研究機構野菜・茶業研究所 松尾 喜義

重点強化事項 地域密着

研究期間 平成12年度～平成14年度

研究予算総額 60,334千円

### 研究の背景と目的

農業活動に由来する硝酸性窒素の地下水汚染が、新聞紙上で取り上げられるほど顕在化している。地下水中の硝酸イオン濃度が高い地域では、アルミニウム、コバルト、アンチモンなど規制項目の濃度も高い現象が見られた。そのような汚染が個々に生じたものか、あるいは硝酸性窒素汚染の発生に伴う副次的なものかを明らかにし、地域に対応した対策を講じるための科学的情報をまとめることが急務である。そのような地下水や流出水は地域生活に密着しており、上水や農業用水に利用されるケースが見られる。上水利用のための浄化を考えた処理条件を探ると同時に、農耕地にあっては土壌改良によって流出水中の対象成分濃度の低減化を計ることも望まれる。一方、現在生じている汚染が面的に広く完全に取除けないならば、汚染源の特定と広がり分布の把握を行い、地域全体の汚染状況が将来どのように推移するのか予測する必要がある。本プロジェクトは、原因究明のための精度のよいモニタリングを行うために適した分析技術の開発、処理技術や低減化対策技術の開発、汚染実態解明と将来予測のためのモデル開発を目指して研究を行った。

### 研究の成果

#### 1) 地下水汚染成分の分析法の開発

地下水中の硝酸性窒素の起源を特定する方法の一つに窒素安定同位体比変化を利用する方法がある。しかし、従来の窒素同位体比分析法は、多量試水を必要とし前処理が煩雑であるため、本プロジェクトの開始に当たり、まず小試料迅速分析法の開発を行った。また、ヒ素をはじめとする有害金属について形態別分析が確立されているが、アンチモンはその存在形態を確かめる方法がなかったため、その形態別分析法の開発を行った。

硝酸性窒素安定同位体比分析は、ガスクロマトグラフ法によるガス分離を基本とした元素分析計と質量分析計を組み合わせた EA-MS 装置を用い、その装置で分析する試料の前処理法を工夫した。高分子吸収剤は、窒素を含まない高分子ポリマーからなる。高分子吸収剤は、1 g 当たり 100-200 mL の水分を吸収できる能力を有しているが、その吸収能は、共存する塩濃度や pH によって大きく変化する。塩酸性溶液と塩化カリウム溶液を比べると、同じ塩濃度溶液を吸収させた場合、塩化カルシウム溶液の方が 10 倍以上吸収されることが判った。硫酸イオンやカルシウムイオンも濃度が高くなるにつれて吸収量の減少傾向が認められた。しかしながら、1000 ppm 程度の総イオン量がある高濃度溶液でも、高分子吸収剤 1 g 当たり 50 mL の吸収量を確保することは難しくなかった。ところで、EA-MS 分析法に必要な窒素量は 60 g である。言い換えれば、100 mg/L の硝酸性窒素分を含む溶液が 1 mL あれば十分に測定可能で、この量は、10 mg ほどの高分子吸収剤に吸収させることができる。試料水を吸収させた高分子吸収剤をオープンで 80 以下の低温乾燥後、EA-MS 法で窒素同位体比を分析する。標準試料と回収試験から、-7 ~ +35% の範囲で良好な結果が得られることを確認した(図1)。この開発した分析方法を用いれば、10 試料の 3 回繰り返し分析が 1 日で可能となる。

アンチモンは環境水中に無機態の Sb (III) と Sb (V) が存在するが、無機態の Sb (V) は安定であるのに対し Sb (III) は不安定で、酸化され Sb (V) へと形態変化しやすい。形態別分析法の開発に併せて試料中のアンチモンの安定保存方法についても確立した。形態別分析法は、液体クロマトグラフィ

一法による分離後、検出器としてプラズマ発光質量分析計を用いる LC-MS 法という方法を応用した。あらかじめ試料中に EDTA を 5mM 添加しておく。溶離液は pH が 4~5 の範囲にある 3 mM  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  + 5mM EDTA を用い、分離カラムに Excerptak ICS A-23 を使用することによって、Sb (V) と Sb (III) は分離分析が可能となった (図 2)。0.1 g/L の時の CV 値は Sb (III) で 10.0%、Sb(V) で 8.1% であり、CV 値 10% を定量限界とすると、本法における定量限界はそれぞれ 0.1 g/L であった。現在、アンチモンの水道水質基準 (監視項目) の暫定値が 2 g/L であることを考えれば、本法で十分な分析精度が得られたと言える。次に、採水後の Sb の形態別安定性を調べた。Sb (III) を 20 で 7 日間保存したサンプルは、約 15% が Sb (V) に形態変化した。一方、4 で 7 日間保存したサンプルは、Sb (V) への形態変化は約 3% にとどまった。また、保存容器の違いによる差は見られなかった。Sb (III) の酸化を抑制するために EDTA を添加すると、室温放置 7 日後の試料でも約 3.5% が Sb (V) に形態変化しただけで、EDTA のみでも Sb (III) から Sb (V) への形態変化の抑制効果があることがわかった。

## 2) 汚染地下水の処理技術とリサイクル技術の検討

重金属等有害元素による汚染地下水の処理には、高分子凝集剤(PAC)を用いた凝集沈殿法がよく用いられる。凝集沈殿法で効率よく処理できない有害成分について、逆浸透膜(RO)法やナノ濾過膜法による処理方法を検討した。凝集沈殿法による処理効果について基礎的検討を行った結果、Ni、Mo は PAC 添加による濃度低下が認められたが、PAC 添加によって濃度低下が認められる成分であったのに対し、Sb (III)、Sb (V)、B は全くその効果が認められなかった。次に、ナノ濾過膜法による検討を行った。硬度 35 mg/L、アルカリ度 45 mg/L、pH7 に調整した原水でのフラックスと金属類の阻止率 (除去率) の関係を求めた。B については凝集処理と同様、まったく除去されなかったが、Mo、Sb については、フラックスの影響を受けず、90% 以上の高い阻止率が得られた。Ni についても高い阻止率を示した (図 3)。河川水等には、フミン酸が混在していることが多い。フミン酸濃度と Sb (III)、Sb (V) 及びフミン酸の阻止率について調べた結果、Sb (III) 阻止率は、フミン酸濃度の影響を受けずほぼ一定で、概ね 30~40% の除去率となった。Sb (V) 阻止率は、100% に近い除去率であった。フミン酸については、膜面流量に関わらず 100% に近い除去性能を示した。硝酸性窒素濃度が高まると、Sb (III) は阻止率が減少する傾向が見られたが、Sb (V) は硝酸性窒素濃度と無関係に 90% 以上の高い阻止率を示した。一方、硝酸性窒素は、供給水の濃度が増加すると阻止率は増加傾向を示した。硝酸性窒素で示した負の阻止率については、膜の材質であるポリアミドと硝酸イオンの親和性が強いため、膜表面を流れる供給水中の硝酸が膜に吸着され、硝酸が圧力によりろ過水側へ押し出される事により、ろ過水の硝酸性窒素濃度が上昇すると推察された。

## 3) 地下水汚染機構の解明とモデルの開発

茶畑の卓越する地域において、流出水中の硝酸性窒素の高濃度化現象や水質の酸性化だけでなく重金属等が高濃度で検出されていることが本研究で明らかになった。本研究では、そのような現象が認められる小流域において、茶畑流出水中の溶存成分の濃度変化と硝酸性窒素安定同位体比変化を 2 年にわたり観測し、その汚染機構をモデル化した。そのケーススタディを基に、茶畑地帯を含む広域流域を対象とするシュミレーションモデルも構築した。

茶畑と森林のみによって流域が占められている静岡県の小地域において、茶畑流出水の年変動を追跡した (図 4)。流域の雨量が多いとき、茶畑流出水中の  $\text{NO}_3^-$  濃度が高く、茶畑表層および土壌中に保持されている硝酸量が非常に多いことが判った。長期モニタリングデータの線形回帰モデル結果から、 $\text{NO}_3^-$  濃度と有意な正の相関関係が認められたのは 7 成分 (Al, F, K, Mg, Mn, Ni, Zn) であった。各回帰式からの推定値と測定値における相対誤差の平均は、F, K, Mg, Mn, Ni で 8% 以内、Zn で約 10%、Al で約 20% であった。つまり、 $\text{NO}_3^-$  濃度を説明変数として、これら微量成分の濃度が説明で

きる可能性を明らかにした。また、 $\text{NO}_3^-$  は、入手しやすい原単位量（流量、降水量及び施肥量）をベースとした変数を用いることによってその濃度変動を表すことができた。そのモデルによる計算結果とモニタリング結果の比較は良く一致した（図5）。

さらに、硝酸性窒素（ $\text{NO}_3\text{-N}$ ）の広域モデルを構築するために、静岡県菊川流域を対象として研究を行った。菊川（流域面積は 157  $\text{km}^2$ ）の流域は、約 56%が山地、約 44%が平地である。流域内の土地利用は台地および丘陵地域で主に茶栽培が行われ、低地部では水田が多く存在する。調査対象地域での生活雑廃水はほとんどが河川などに直接放流されている。その流域の河川水および地下水について、図6に示す合計 22カ所の水質の定点観測を行なった。数値地図（国土地理院）の 50 m および 250 m メッシュ（標高）とそれらを基に作製した 100 m および 500 m メッシュ標高データを用い、さらに茶畑、水田、森林、住宅地などの地理情報を加えて解析を行った。 $^{15}\text{N}$  値および  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度を従属変数とし、各土地利用面積率を独立変数として重回帰分析を行った結果、 $^{15}\text{N}$  値は茶畑面積率によって、 $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度は水田と茶畑の面積率によっておおよそ説明できた。年間を通して水収支がとれていると仮定し、各セルごとにモデル計算を行って作成した 2000 年における調査流域内の  $\text{NO}_3\text{-N}$  計算値による濃度分布を示す（図7）。河川の存在するセルについては河川および不圧地下水の  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度を示しており、それ以外のセルについては、不圧地下水の  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度を表している。 $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度分布をみると茶畑の存在する丘陵地や台地とその周辺部で、推定濃度値が高くなっていることがわかる。流域全体としては、支流付近から本流付近にいたるにつれて  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度は低くなり、本流下流部では、環境基準値以下となっている。河川水の  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度も同様に本流下流では環境基準値以下となっている。つまり、本流域全体によって形成され遠州灘へ注ぐ陸水の  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度は、現状では環境基準値を超えることはないと考えられる。この開発したモデルを使うことによって、現状と異なる変数変化（例えば、茶畑の減肥効果など）が地域全体にどのような汚染変化をもたらすか予想することができる（図8）。

#### 4) 茶園における施肥量削減に及ぼす生長影響調査

茶畑農作物への茶園における施肥成分の流出を抑制するために、施肥量を削減して茶を栽培した場合、どのような生育障害が生じるのか調査した。静岡県掛川市の茶業協同組合と協力し、試験栽培を行った。通常慣行施肥（窒素投与量で約 60kg/10a）に対し、片側の畝を約半年間無肥料とし年間茶畝の片方ずつ交互に無肥とする（年間の投与量は半減）条件で栽培を行った。収量調査生育の観察から片側畝間を秋から完全に無肥とした場合には、4月から伸長する一番茶で生育が若干劣る傾向にあり、6月に伸長する二番茶では明確に生育が劣った。施肥量の少ない品種改良も含め、施肥方法に関する研究成果が早く待たれるところである。

#### 研究のまとめ

茶栽培地域で発生している流出水や地下水の硝酸性窒素汚染を中心に調査研究をした。その主原因は施肥に起因する硝酸性窒素汚染であり、硝酸性窒素濃度が高くなると重金属等による地下水汚染も二次的に発生することを突き止めた。さらに、その地下水や流出水の浄化法についても検討を加えた。そのような詳細モニタリングや浄化法の評価には高精度分析技術の開発が求められ、本研究で開発した分析方法は、内外の一流学術ジャーナルに掲載された。また、開発した地下水汚染機構のモデルや広域シミュレーションモデルを利用することによって、多成分の多点継続モニタリングデータが不足していても、汚染の広がりや将来予測について推定可能となった。全分担課題にわたり、口頭発表件数や紙上発表件数が多数あり、質の高い成果が得られたと確信している。

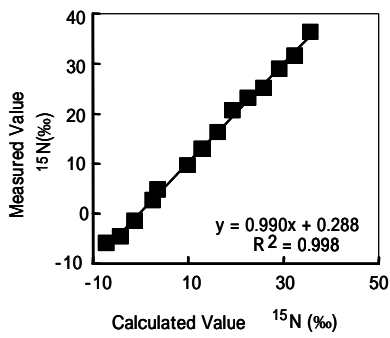


図1 新分析法の信頼性と同位体範囲

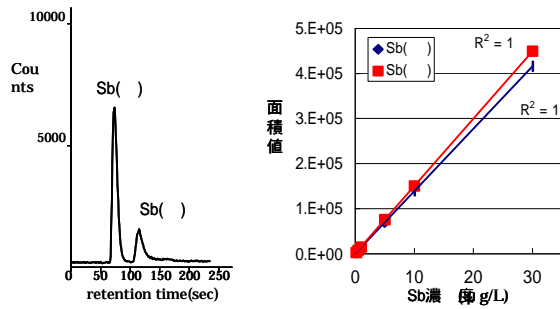


図2 LC-ICP/MS 法によるクロマトグラム(左図)と EDTA 5mM 添加時の検量線(右図)

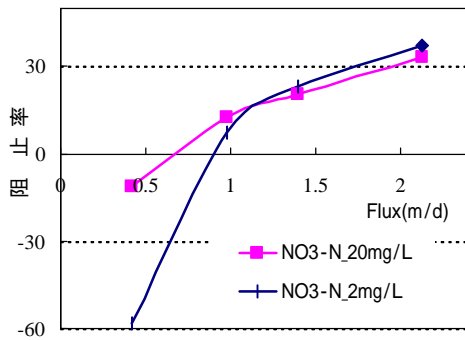
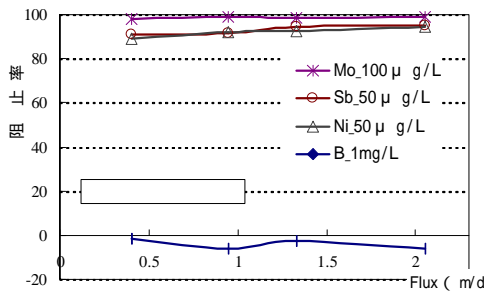


図3 ナノろ過による各元素の阻止率

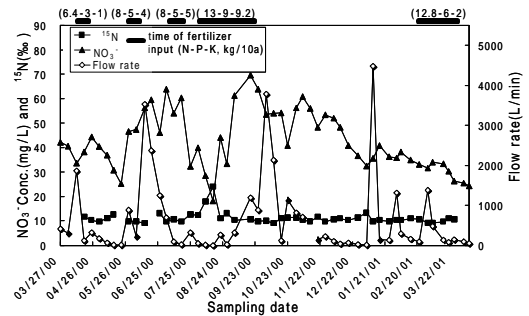
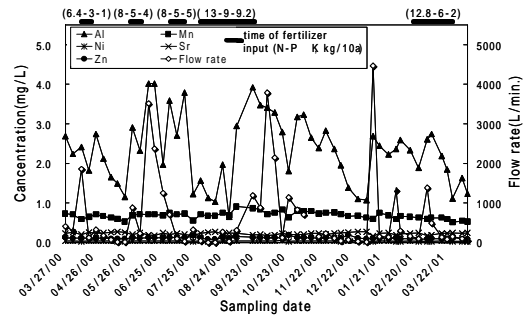


図4 流出水中の化学成分の季節変動

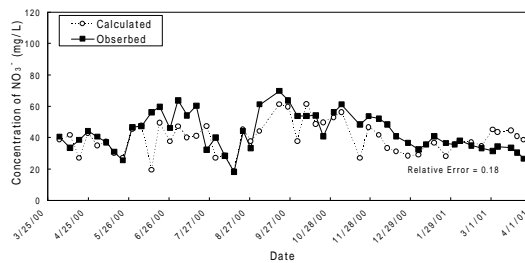


図5 予測モデルと実測モニタリングの一致性

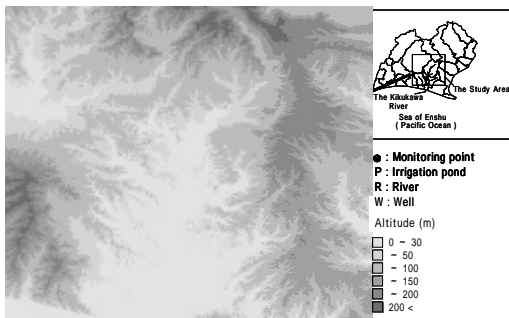


図6 静岡県の茶栽培流域(研究対象地域)

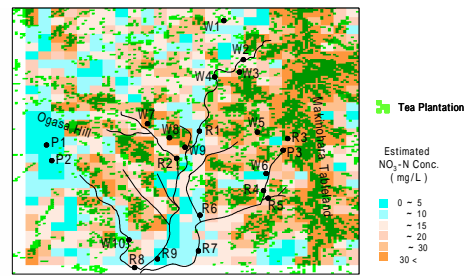
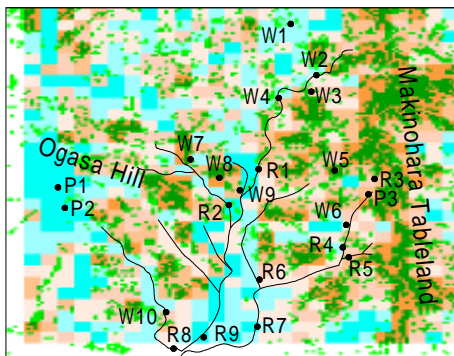
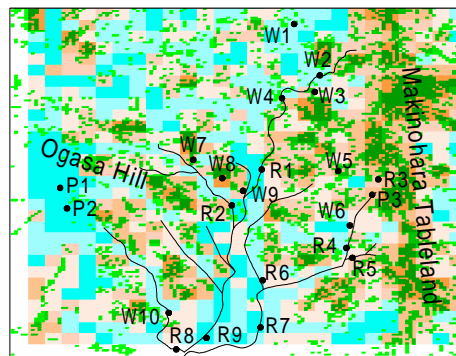


図7 2000年の硝酸性窒素濃度の推定分布図



(a)



(b)

図8 対象地域における茶畑の施肥量変化と硝酸性窒素濃度変化のシナリオ予測  
 a: 毎年5%減肥を5年継続した場合  
 b: 毎年5%減肥を10年継続した場合

研究発表

発表題名	掲載法 / 学会等	発表年月	発表者
(誌上発表)			
● Mobility of the constituents of chromated copper arsenate in a shallow sandy soil	New Zealand J. Agri. Res., 43, 149-156	2000	Allinson, Turoczy, Kelsall, Allinson, Stagnitti, Lloyd-Smith, Nishikawa
● 窒素フロー収支からみた畑地施肥量削減の効果	福岡県保健環境研究所年、54-59	2000	松尾、馬場、中村、徳永、北森、平田、西川
● 牧ノ原台地周辺の棚田における酸性茶園流出水に対する中和効果の調査事例	日本作物学会東海支部会報、130、23-26	2000	松尾
● Determination of the abundance of <sup>15</sup> N in nitrate ion in contaminated groundwater samples using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer	Analyst, 126, 1051-1954	2001	Ogawa, Nishikawa, Nakasugi, Ii, Hirata
● 茶畑由来の肥料と大井川用水の導水による菊川流域の硝酸性窒素汚染への影響について	環境工学研究論文集、38、197-205	2001	山野、井伊、平田、田中、西川、小川
● 茶栽培流域における水質変動モデル化-硝酸性窒素に注目して-	環境科学会誌、15、163-172	2002	小川、中杉、西川、井伊、平田、松尾
● 牧ノ原台地の湧水流量に及ぼす降雨の影響	日本農業気象学会東海支部会誌、60、11-14	2001	松尾
● 静岡県牧ノ原周辺における強酸性茶園地下水の流出実態	茶業技術研究、94 (別)、60-61	2002	松尾、野中
● GIS を用いた茶栽培流域における水質評価法の検討	環境科学会誌 (印刷中)	2003	小川、中杉、西川、井伊、平田
● 休耕田への通水による茶園流出水の水質改善効果	東海作物研究、15、132-133、	2003	松尾、野中
● 豪雨前後における牧ノ原台地からの茶園地下水の湧出特性	日本農業気象学会東海支部会誌、61、印刷中	2003	松尾、横山、野中
(口頭発表)			
● LC-ICP/MS を用いたアンチモンの形態別分析法	第 52 回全国水道研究発表会	2001	近藤、伊藤、国包
● 茶栽培におけるインベントリ表の作成	茶業技術協会平成 13 年度研究発表会	2001	荒木、古山、松尾、深山、宮崎
● LC-ICP/MS を用いた環境水中のアンチモンの形態別法、	第 53 回全国水道研究発表会	2002	大城、伊藤、国包
● RO 膜装置による茶園地帯湧出水の濃縮	農業環境工学関連 4 学会 2002 年合同大会	2002	松尾、宮崎、野中
● 静岡県牧ノ原茶園地帯における強酸性地下水の湧出特性	第 37 回水環境学会年会	2003	松尾、野中、横山