

JAERI-Review

JP0350081

2003-007



## 硝酸態窒素による地下水汚染とその対策法

2003年3月

三田村 久吉

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Nakagun, Ibarakiken 319-1195, Japan.

硝酸態窒素による地下水汚染とその対策法

日本原子力研究所東海研究所環境科学研究部

三田村 久吉

(2003年1月30日受理)

世界の人口増加圧に伴う不可避的な食料増産やエネルギー消費量の増加は、硝酸態窒素の環境負荷を増加させる大きな要因となっている。窒素はタンパク質の構成元素として動植物の生育に欠かせない成分であるが、硝酸態窒素の過剰な環境負荷は飲料水となる地下水などを汚染し、人や家畜の健康に深刻な被害をもたらすことになる。本報は、硝酸態窒素による地下水汚染の問題点を明らかにし、環境修復・保全の観点から技術開発の新たな方向性を探るため、関連する書籍や論文などを参考にして、硝酸態窒素による人の健康への影響、窒素循環の実態、発生源の種類、汚染対策などについてまとめたものである。

Nitrate Contamination of Groundwater and Its Countermeasures

Hisayoshi MITAMURA

Department of Environmental Sciences  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 30, 2003)

The inevitable increases of food production and energy consumption with an increase in world population become main causes of an increase of nitrate load to the environment. Although nitrogen is essential for the growth of animal and plant as a constituent element of protein, excessive nitrate load to the environment contaminates groundwater resources used as drinking water and leads to seriously adverse effects on the health of man and livestock. In order to clarify the problem of nitrate contamination of groundwater and search a new trend of technology development from the viewpoint of environmental remediation and protection, the present paper has reviewed adverse effects of nitrate on human health, the actual state of nitrogen cycle, several kinds of nitrate sources, measures for reducing nitrate level, etc.

Keywords: Nitrate Contamination, Groundwater, Countermeasures, Adverse Effects, Health, Environmental Remediation and Protection

## 目次

1. まえがき	1
2. 硝酸態窒素による地下水汚染	2
2.1 地下水汚染のメカニズム	2
2.2 農業系窒素負荷	2
2.2.1 肥料	2
2.2.2 畑地における窒素の挙動	3
2.2.3 水田における窒素の挙動	4
2.2.4 窒素溶脱に関する畑と水田の相違	5
2.2.5 農業系窒素負荷の軽減策	5
2.3 畜産系窒素負荷	6
2.4 生活系窒素負荷	7
2.5 産業系窒素負荷	8
2.5.1 無機化学工業	9
2.5.2 有機化学工業	9
2.5.3 金属・機械製造業	10
2.5.4 食料品製造業	10
2.5.5 繊維工業	10
2.6 大気系窒素負荷（酸性雨）	10
2.7 その他	12
2.7.1 林地における窒素の挙動	12
2.7.2 ゴルフ場からの窒素の排出	12
3. 硝酸態窒素の水質基準	13
4. 地下水の硝酸態窒素汚染対策	13
4.1 発生源での低減化	14
4.2 汚染地下水の代替	15
4.3 汚染地下水の浄化	15
5. 硝酸態窒素の除去技術	16
5.1 一般的な特長と問題点	16
5.2 物理化学的方法	16
5.2.1 イオン交換法	16
5.2.2 電気透析法	17
5.2.3 逆浸透膜法	18
5.2.4 触媒脱窒法	18
5.3 生物学的方法	19

5.3.1 従属栄養性脱窒法	20
5.3.2 独立栄養性脱窒法	21
5.3.3 内生脱窒法	21
5.3.4 ファイトレメディエーション法	22
6. 特許に見る開発状況	22
7. あとがき	23
参考文献	25
付録1. 窒素循環	39
A1.1 環境における窒素循環	39
A1.2 世界の食糧生産と最大扶養人口	39
A1.3 日本の食料供給と窒素循環	40
参考文献	41
付録2. 植物による窒素同化	43
A2.1 植物と窒素	43
A2.2 窒素同化の過程	43
A2.3 生物的窒素固定	44
参考文献	46
付録3. 硝酸態窒素による人の健康への影響	47
A3.1 ヘモグロビン	47
A3.2 ヘモグロビンの酸素運搬メカニズム	47
A3.3 メトヘモグロビン血症	48
A3.4 乳児メトヘモグロビン血症の発生状況	49
A3.5 発ガン性	50
A3.6 食品由来の硝酸態窒素	50
参考文献	51

## Contents

<b>1. Introduction</b>	1
<b>2. Nitrate Contamination of Groundwater</b>	2
<b>2.1 Mechanism of Nitrate Contamination of Groundwater</b>	2
<b>2.2 Agricultural Nitrogen Sources</b>	2
<b>2.2.1 Fertilizer</b>	2
<b>2.2.2 Nitrogen Behavior in Field</b>	3
<b>2.2.3 Nitrogen Behavior in Paddy Field</b>	4
<b>2.2.4 Differences in Nitrate Leaching between Field and Paddy Field</b>	5
<b>2.2.5 Measures for Reducing Nitrate Level</b>	5
<b>2.3 Livestock Nitrogen Sources</b>	6
<b>2.4 Domestic Nitrogen Sources</b>	7
<b>2.5 Industrial Nitrogen Sources</b>	8
<b>2.5.1 Inorganic Chemical Industries</b>	9
<b>2.5.2 Organic Chemical Industries</b>	9
<b>2.5.3 Metal and Machinery Manufacturing Industries</b>	10
<b>2.5.4 Food Processing Industries</b>	10
<b>2.5.5 Textile Industries</b>	10
<b>2.6 Atmospheric Nitrogen Sources (Acid Rain)</b>	10
<b>2.7 Others</b>	12
<b>2.7.1 Nitrogen Behavior in Forest</b>	12
<b>2.7.2 Nitrate Leaching from Golf course</b>	12
<b>3. Water Quality standards for Nitrate</b>	13
<b>4. Countermeasures against Nitrate Contamination of Groundwater</b>	13
<b>4.1 Reduction of Nitrate Release from Sources</b>	14
<b>4.2 Alternative Groundwater</b>	15
<b>4.3 Purification of Contaminated Groundwater</b>	15
<b>5. Nitrate Removal Methods</b>	16
<b>5.1 Characteristics of Methods</b>	16
<b>5.2 Physico-chemical Methods</b>	16
<b>5.2.1 Ion Exchange</b>	16
<b>5.2.2 Electrodialysis</b>	17
<b>5.2.3 Reverse Osmosis</b>	18
<b>5.2.4 Catalytic Denitrification</b>	18
<b>5.3 Biological Methods</b>	19

5.3.1 Heterotrophic Denitrification · · · · ·	20
5.3.2 Autotrophic Denitrification · · · · ·	21
5.3.3 Endogenous Denitrification · · · · ·	21
5.3.4 Phytoremediation · · · · ·	22
6. Denitrification Technologies in Japanese Patents · · · · ·	22
7. Conclusion · · · · ·	23
References · · · · ·	25
Appendix 1. Nitrogen Cycle · · · · ·	39
A1.1 Nitrogen Cycle in The Environment · · · · ·	39
A1.2 World Food Production and Maximum Sustainable Population · · · · ·	39
A1.3 Food Supply and Nitrogen Cycle in Japan · · · · ·	40
References · · · · ·	41
Appendix 2. Nitrogen Assimilation by Plants · · · · ·	43
A2.1 Plants and Nitrogen · · · · ·	43
A2.2 Process of Nitrogen Assimilation · · · · ·	43
A2.3 Biological Nitrogen Fixation · · · · ·	44
References · · · · ·	46
Appendix 3. Adverse Effects of Nitrate on Human Health · · · · ·	47
A3.1 Hemoglobin · · · · ·	47
A3.2 Oxygen Transport Mechanism of Hemoglobin · · · · ·	47
A3.3 Methemoglobinemia · · · · ·	48
A3.4 Reported Cases of Infantile Methemoglobinemia · · · · ·	49
A3.5 Carcinogenesis · · · · ·	50
A3.6 Nitrate from Foods · · · · ·	50
References · · · · ·	51

## 1. まえがき

今から約 35 億年前、地球上に光合成生物が出現したことにより、太陽エネルギーを用いて水と二酸化炭素から有機物をつくり出し、それを再び微生物の活動を通じて無機物に分解するという生物地球化学的な物質循環が始まった<sup>1)</sup>。そして、約 20 億年前、光合成の産物である酸素が蓄積し、大気中の酸素濃度がパストール点\* (0.01PAL<sup>†</sup>) に達したとき、地表に酸化還元境界層が成立した<sup>1)</sup>。それ以降、酸化層と還元層に住み分けて共存する微生物により、炭素・窒素・イオウの生物地球化学的な物質循環が完成することになる（図 1）<sup>1)</sup>（付録 1 参照）。こうして、地表では、周期の長い地質学的物質循環と周期の短い生物地球化学的な物質循環が共進することとなった。

しかしながら、約 1 万年前に人類が農耕を始めたことは、地球上に長い年月をかけて形成されてきた生態システムに大きな攪乱を与えるきっかけとなった。さらに、18 世紀後半の産業革命以降、人口の増加に伴ってエネルギーと食料の需要が高まり、結果として化石燃料の使用、空中窒素固定による化学肥料の増産、農耕地の拡大が急激に進められてきた<sup>1)</sup>。その影響は、これまで存続してきた生態系システムの破壊という形で顕在化している。その結果、現在、炭素循環に係わる地球温暖化問題とともに、窒素循環に係わる硝酸態窒素<sup>‡</sup> (nitrate nitrogen) による地下水の汚染が問題となっている。生態系システムに組み込まれている硝酸態窒素は自然界にもともと存在しており、その窒素はタンパク質などの構成元素として動植物の生育に欠かせないものである（付録 2 参照）。しかしながら、現代の集約的な食料生産に伴う過剰の窒素肥料の施肥や家畜ふん尿の排出、さらには大量に排出される生活排水や工場排水による硝酸態窒素の環境負荷は、内湾、湖沼などの閉鎖系水域での富栄養化による藻の発生の原因となるばかりでなく、飲料水となる地下水などを汚染し、人や家畜の健康に深刻な被害をもたらすことになる（付録 3 参照）。このため、硝酸態窒素の環境負荷を減らす試みや汚染した飲料水の処理など、硝酸態窒素による健康への影響を低減化させる様々な試みが行われている。その一方で、世界の人口増加圧に伴う不可避的な食料増産やエネルギー消費量の増加は、硝酸態窒素の環境負荷を増加させる大きな要因ともなっている（付録 1 参照）。

硝酸態窒素による地下水汚染に関して近年わが国でも関心が高まり、水道水を供給する立場からの手引き<sup>2)</sup>や、農業の立場からの公開シンポジウム<sup>3)</sup>など啓蒙や指針のための優れたレビューがなされている。しかしながら、これらのレビューでは環境科学的な視点が弱いため、われわれが取組むべき環境保全・修復技術の開発に関する新たな課題を探ろうとする場合には幾分物足りなさを感じる面がある。このため本報では、環境科学の立場から硝酸態窒素による地下水汚染の問題点を明らかにするとともに、環境保全・修復技術の開発の新たな切り口を探るために、インターネットによる最近の情報も含めたレビューを改めて行った。関連する書籍や論文などのこうしたレビューを行うことによって、硝酸態窒素の発生源や汚染対策などについて理解を深めるとともに、これから取り組むべき技術開発について環境科学の観点から何が求められているのかその具体的な方向性を探ることができるものと

\* 現在の微生物について、嫌気的な代謝系と好気的な代謝系が切り替わる点として知られている。

<sup>†</sup> PAL (Present Atmospheric Level) は、現在の酸素分圧を 1 としたときの相対値を表す。

<sup>‡</sup> 硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) の形態で存在する窒素で、 $\text{NO}_3-\text{N}$  と略記する。

期待できる。

## 2. 硝酸態窒素による地下水汚染

### 2.1 地下水汚染のメカニズム

種々の排出源からの供給により、表層土壌中には有機態及び無機態の多様な窒素化合物が存在している<sup>4)</sup>。有機態窒素は、昆虫や微生物の作用を受けて徐々に無機態窒素へと変化し、無機態窒素は微生物などの作用を受けてアンモニア態窒素<sup>\*</sup> (ammonium nitrogen)、亜硝酸態窒素<sup>†</sup> (nitrite nitrogen)、硝酸態窒素、窒素ガスなどへと形態変化する<sup>5)</sup>。アンモニア態窒素や硝酸態窒素の一部は植物によって吸収されるものの、残存するアンモニア態窒素の大部分は、その陽イオン特性のため、負に帯電している土壌粒子に吸着して表層土壌に保持される<sup>5)</sup>。一方、残存する硝酸態窒素や亜硝酸態窒素は、その陰イオン特性のため、土壌粒子にほとんど吸着せず、雨水や灌漑用水によって表層土壌から溶脱し、浸透水とともに地下へと浸透し、帶水層まで到達して地下水汚染を引き起こす（図2）<sup>5,6)</sup>。

硝酸態窒素による地下水汚染を引き起こしている主な原因として、畑作における過剰な施肥や家畜ふん尿などの不適切な処理が指摘されている。これを検証するため、国包と真柄<sup>7)</sup>は窒素排出源として化学肥料、家畜ふん尿、生活排水を取り上げ、原単位計算の手法によって地下水の窒素濃度<sup>‡</sup>を推算し、それぞれの排出源の寄与率を推定した。この中では、農地での作物による窒素吸収率を0.3とし、さらに土壌の窒素負荷は、降水量から蒸発による損出量を差し引いた賦存高で均等に希釈され、この一部が地下水となり、残りが表流水となると仮定している。こうして1980年度における地下水の窒素濃度の全国平均値として2.00mg/Lという推算値を得ている。この値は、土壌中の脱窒やアンモニアの揮散などを無視しているため幾分過大な評価になっているものの、水道統計から求めた同年度の実測濃度の全国平均値1.28mg/Lに近い値が得られている。推定計算で求められた全国平均値の内訳を見ると、地下水汚染の要因として最も寄与率が高いのは化学肥料の60%で、次いで家畜ふん尿の37%、生活排水は4%を占めるだけである。このことは、有機質肥料に代わって化学肥料が多用されていることが地下水の窒素濃度を高める主因になったことを裏付けている。ただし、地域別に見ると、人口密度が高い大都市圏では生活排水の寄与率が高くなっている。その値は東京都では29%、大阪府では18%と全国平均値よりもかなり高くなっている。

### 2.2 農業系窒素負荷

#### 2.2.1 肥料

農作物を栽培する場合、通常の土壌では肥料の3要素と言われる窒素、リン酸、カリが欠乏しやすく、これら3成分のいずれか1つ以上を含む肥料の施肥効果が大きい。窒素肥料として施用されている窒素の化学形態は、大別して無機態及び有機態窒素に分けられる。無機態にはアンモニア態・硝酸

\* アンモニウム態窒素とも呼び、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の形態で存在する窒素で、NH<sub>4</sub>-Nと略記する。

† 亜硝酸イオン (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) の形態で存在する窒素で、NO<sub>2</sub>-Nと略記する。

‡ 硝酸態窒素と亜硝酸態窒素の合計濃度。

態窒素が、有機態には尿素態、シアナミド態及びタンパク態窒素がある<sup>8)</sup>。特に、有機質肥料の主要成分であるタンパク態窒素は、肥効が持続的で緩・遅効性<sup>\*</sup>である。それぞれの窒素肥料は、表1のような性質を持ち、図3に示される土壤中での分解過程を経て作物に吸収される<sup>8)</sup>。

川西等<sup>9)</sup>は、諸外国における地下水の硝酸態窒素による汚染状況と農業生産が地下水の硝酸態窒素濃度に及ぼす影響について文献値をまとめ、大量の窒素肥料投入が地下水の汚染原因となっていることを指摘している。肥料の投入量と地下水の硝酸態窒素濃度の最大値の間には、おおむね次のような関係がある<sup>10)</sup>：

$$C_{\max} = \text{Input} / \text{Rain}$$

ここで、 $C_{\max}$  は地下水の硝酸態窒素濃度の最大値 (mg/L)、Input は年間の窒素肥料投入量 (g/m<sup>2</sup>/年)、Rain は年間降水量 (m/年) を表している。この式はあくまでも年平均の濃度を与えるもので、ある時点での濃度には対応しないものの、汚染状況の概略を推定するには有効な関係式である。

1996 年における世界の窒素肥料投入量は 82.9Mt、この中でわが国の消費量は 512kt であった<sup>10)</sup>。一方、全世界の農耕地面積は 1997 年において 15 億 1044 万 hm<sup>2</sup>、わが国は 429 万 hm<sup>2</sup> であるから、農耕地単位面積当たりの一年間の投入量は世界平均が 55kg/hm<sup>2</sup>、わが国が 119kg/hm<sup>2</sup> となり世界平均の約 2 倍となっている<sup>10)</sup>。一方、わが国の年間降水量は 1~2m/年である。そこで、年間降水量を 1m/年とすると、1 年間に 100kg/hm<sup>2</sup> の施肥を行っているわが国の農耕地周辺の地下水の硝酸態窒素濃度の年平均値は、上記の式から最大で 10mg/L 程度と考えられる。ただし、農作物への吸収や脱窒もあるため、実際の値はこれよりはかなり低くなる<sup>10)</sup>。

### 2.2.2 畑地における窒素の挙動<sup>11)</sup>

野菜畠における施肥量と浸透水の硝酸態窒素濃度の関係を見るため、田渕<sup>11)</sup>は、茨城県農業研究所の 4 年間にわたる測定結果を引用している。この間に作られた野菜は、1 年目はトウモロコシと白菜、2 年目はグレインソルガム、3 年目は大根と人参、4 年目はトウモロコシと白菜というように変化している。無窒素区では浸透水の硝酸態窒素濃度はほとんどゼロであったが、年間 300~370kg/hm<sup>2</sup> の標準窒素施肥区ではその濃度は次第に上昇し、4 年目には 40mg/L に達した。さらに年間 500~680kg/hm<sup>2</sup> の窒素を施肥した多肥区では濃度はさらに上昇し、3 年目に 60mg/L を超えていた。畑地での施肥量は作物によって大きく異なり、数十倍もの差があるが、畑地での化学肥料に対する溶脱率（溶脱窒素量の施肥量に対する割合）は一般に 30% 前後と言われている。例えば、年間 500kg/hm<sup>2</sup> の施肥量で溶脱率 30% とすると、溶脱窒素量は 150kg/hm<sup>2</sup> となり、これは降水負荷量の 15 倍、林地排出負荷量の 30~50 倍となる。したがって、降水量から蒸発量を引いた年間浸透水量を 1m とすると、流出水の平均濃度は 15mg/L となり、これらの地域では環境基準を超える可能性があり、多肥の畑地、樹園地からの排出には格別の注意が必要となる。

さらに、浸透水は地下水に到達してその窒素濃度を上昇させるとともに、その流下過程で下層土に

---

\* 「緩効性肥料」は、肥効発現が施肥後 1 次関数的に進むがその進み方がゆっくりであるもの指し、「遅効性肥料」は、施肥の初期にはほとんど肥効がなく、一定時間後に発現するものを指すが、両者は同義に使われることが多く、実際のところ明確には区別しにくい。

窒素を蓄積して行く。土壤の種類によって異なるものの、下層土にはかなりの土壤水が存在しており、浸透水はその水との間で硝酸態窒素の受け渡しをする。関東地方に分布する関東ローム層は、その容積の 60~70%を水分が占めており、5m の土層では水位として 3m、 $1\text{hm}^2$  の畑地に換算すると 3 万  $\text{m}^3$  以上の水量になり、この土壤水の中にも硝酸態窒素が溶解している。実際、関東ローム層の上にある野菜畠地域の浅層地下水が流出する湧水の硝酸態窒素濃度の測定結果では、30mg/L 前後の高濃度の値が年間にわたって記録され、時期による変動は少なかった。これは、すでに土層や地下水中に大量の窒素が蓄積されていることによるものと考えられる。

### 2.2.3 水田における窒素の挙動

わが国の農耕地 429 万  $\text{hm}^2$  (1997 年)において最も作付けの多い品目は水稻であり、全体の 42% にあたる 180 万  $\text{hm}^2$  (1998 年) に水稻が作付けされている<sup>10)</sup>。しかしながら、水田周辺で硝酸態窒素による地下水汚染が問題になることは少ない。これは、(1) 水稻はもともと窒素施肥量が少なく、基肥\*と追肥†を合わせても年間 100kg/ $\text{hm}^2$  程度であること<sup>10),11)</sup>、さらに、(2) 水田土壤は田面水に覆われているために還元状態にあり、肥料として供給された窒素分の多くはアンモニア態窒素として土壤に吸着され、溶脱されにくくなっていること<sup>5)</sup>、また、(3) 土壤表面に有機物が多く含まれており、かつ還元状態にあるため脱窒菌による生物学的脱窒が活発に起こり、硝酸態窒素は窒素ガスとなって空気中に放出されやすいことによるものである<sup>5)</sup>。こうしたことは、好アンモニア性植物のイネにとっては好都合である。

水田における窒素の収支を考える場合、インプットとしては肥料、生物的窒素固定、降水及び用水による窒素の流入があり、アウトプットとしては収穫物、脱窒、アンモニアの揮散、浸透及び地表排出による窒素の流出がある<sup>11)</sup>。田面水の地下浸透量は大きく、減水深が 10cm 程度になる水田もわが国ではまれではない<sup>10)</sup>。このため、水田周辺の井戸水中の硝酸態窒素濃度が、基肥の影響を受けて夏期に顕著に高くなる傾向が観測されている<sup>12)</sup>。また、地表排出では、田植え時期、基肥直後の窒素濃度の高い田面水を落水することによる窒素流出の寄与が大きい<sup>11)</sup>。一方、用水負荷量は用水の窒素濃度と用水量によって大きく変動する。窒素濃度の高い水を大量に使っていればその流入負荷量は非常に大きくなる。場合によっては、用水によって流入する窒素量のほうが浸透と地表排出による排出窒素量よりも大きくなる。このため、水田では排出負荷量と流入負荷量との差、「差し引き排出負荷量」で環境への影響を評価し、差し引き排出負荷量がプラスの水田を「排出型」、マイナスを「吸収型」と呼ぶ<sup>11)</sup>。実際は、水田での流入負荷量も排出負荷量もかなりの変化幅があり、およそ 10~60kg/ $\text{hm}^2$  の範囲に分布している<sup>11)</sup>。したがって、差し引き排出負荷量もプラスとマイナスの両方があり、±20kg/ $\text{hm}^2$  の範囲にはほぼ広がっている<sup>11)</sup>。水田からの排出水よりも流入水の窒素濃度が高い場合には窒素が除去されており、水田は浄化の役割を果たす。

---

\* 一般には種子をまく前の施肥のことであるが、水稻の場合は田植え前の施肥。

† 生長段階での施肥。

#### 2.2.4 窒素溶脱に関する畑と水田の相違

硝酸態窒素による地下水汚染は、畑地、果樹園、茶畠周辺で問題になることが多い。これは、一般に畑地での施肥量が水田に比べて多いこと、畑地では土壤中に嫌気となる部分が少ないと肥料として供給された窒素分は硝化作用を受けて溶脱し易い硝酸態窒素に変わり、脱窒される窒素量も少ないことによるものである<sup>10)</sup>。畑作物の多くは好硝酸性であり、しかも野菜の場合には生育の最中に収穫を行うため、収穫直前まで土壤中に窒素を必要とする。しかしながら、野菜が急に収穫されるため土壤中には大量の窒素が残り、これが作物収穫後地下に溶脱し、地下水汚染の原因となる<sup>10)</sup>。

1960 年代までサツマイモの栽培が中心であった岐阜県各務原（かかみがはら）台地の畑作地帯では、1970 年代に多肥を必要とするニンジン栽培が急速に普及し、しかも同じ畑で年 2 回収穫する全国でもまれな栽培が行われた<sup>13)</sup>。作付け面積も 1960 年度の 31hm<sup>2</sup> から 1970 年度に 174hm<sup>2</sup>、1980 年頃には約 250hm<sup>2</sup> へと増加したことにより、1970 年代後半から地下水の硝酸態窒素濃度が上昇し、一部の地域では水道水の基準値を上回り簡易水道の水源井が廃止に追い込まれている<sup>13)</sup>。一方、茶樹栽培では茶の品質を向上させるため、葉中に多量のアミノ酸（テアニン）を作り出す必要から、500 ~ 1000kg/hm<sup>2</sup> ものの窒素肥料を用いるが、このことが周辺地下水の汚染につながっている。また、表流水に水源がなく、地下水を汲み上げて循環灌漑を行っている海岸砂丘部では、地下水の硝酸態窒素濃度が高くなることがある<sup>10)</sup>。

#### 2.2.5 農業系窒素負荷の軽減策

##### 減肥

農耕地からの窒素負荷溶脱を軽減し、周辺地下水の汚染を防ぐ方法としては、排出源である肥料の投入量を削減するのがもっとも効果的である<sup>10)</sup>。一般には、肥料投入量を削減し、かつ削減以前と同等の収穫量・品質を保つことは困難と考えられているが、基肥をやるだけにしている場合では、その多くは溶脱したり流出してしまうため、基肥を減らして追肥をこまめにやることによって収穫量・品質を落とさずに減肥が可能となる場合がある<sup>10)</sup>。前節の岐阜県各務原台地のニンジン栽培地帯の例では、過剰施肥による品質低下が見られた 1979 年頃から減肥対策が一部で実施されていたが、地下水の硝酸態窒素汚染の深刻化とともに、本格的な減肥対策がとられるようになってきた<sup>13)</sup>。まず実験圃場で過剰施肥の実態や施肥量と収穫量・品質との関係が明らかにされ、大幅な減肥が実施可能なことが実証された<sup>13)</sup>。具体的には、<sup>15</sup>N でラベルした肥料を用いた実験において、基肥の窒素利用率（吸収率）がニンジンの根の部分でわずか 2.8%、葉の部分を含めても 3.2% しかなかったのに比べ、追肥の窒素利用率は根の部分で第 1 回目 23.7%、第 2 回目 22.1% といずれも基肥よりもはるかに高い値を示していた<sup>13)</sup>。この結果、追肥重点型の施肥方法が有効であることが分かり、収穫量・品質を落とさずにニンジン 1 作当たりの窒素施肥量を 150kg/hm<sup>2</sup> に抑えることが可能であることが明らかとなった<sup>13)</sup>。そして本格的な減肥対策の導入により、ニンジン 1 作当たりの窒素施肥量は、1970 年当時 1hm<sup>2</sup> 当たり 256kg であったものが、1979 年に 217kg、1988 年には 175kg、さらに 1991 年には 153kg まで段階的に減肥され現在に至っている<sup>13)</sup>。この結果、畑作地帯を中心とする台地の東部地域における地下水の硝酸態窒素の平均濃度は、1984 年 11.5mg/L、1990 年 13.1mg/L と上昇していたものが、1994 年には 10.3mg/L と 4 年前と比べて 21% 低くなり、減肥対策の効果が顕著に現れている<sup>13)</sup>。

### 緩・遅効性肥料の利用

緩・遅効性肥料は基肥として散布すれば農作物が必要な時期に少しづつ溶け出するもので、肥料の有効利用や施肥作業の省力化という観点から価値があり、すでに一部で実験されている<sup>10),14)</sup>。窒素肥料はほとんどが水溶性のため、作物に吸収される以外に溶脱や流出などによる損出が多く、一般に吸収利用される割合は半分程度である<sup>8)</sup>。このため、作物の生育に応じて肥料成分が溶解したり分解され持続性のある肥効を持ち、しかも土壤中の硝化作用や雨水による流出の少ない肥料の開発が進められている<sup>8)</sup>。表2は主な緩・遅効性窒素肥料の特性を示したものであるが、肥効の発現様式からみて化学的加水分解型と微生物分解型またはそれらの両性型を示すものに分類される<sup>8)</sup>。さらには、硝化作用を抑え、土壤に吸着されやすいアンモニア態窒素のままでとどまるように硝化抑制剤を入れたものや、水溶性の窒素肥料をイオウや合成樹脂の膜で被覆して肥効をコントロールできるようにしたのもある<sup>15)</sup>。しかしながら、農作物が窒素を必要とする時期にうまく溶脱させる技術の開発は難しく、その本格的活用にはさらなる開発が必要である。

### 地形連鎖の利用

台地の上が畠地になっており、硝酸態窒素を含んだ浸透水が台地の裾で湧き出してくるような地形では、この湧き出し水を水田に導入して脱窒させる方法が考えられる<sup>10)</sup>。台地（畠地 20.7hm<sup>2</sup>、林地 33.7hm<sup>2</sup>、その他 2.7hm<sup>2</sup>）と低地（水田・休耕田 9.7hm<sup>2</sup>）からなる集水域での窒素流出量を調べた例では、台地から年間 2.84t の窒素が低地へ流失しており、その内訳をみると 94.4%が畠地から、3.5%が林地から、2.1%がその他からで、大部分は畠地に起因している<sup>11)</sup>。これに、降水と用水によって年間 0.12t の窒素が加わってくるが、これらが低地の水田・休耕田を通過した後では年間 2.38t にまで減少して流出しており、その差は水田・休耕田の窒素除去機能が働いた結果である<sup>11)</sup>。また、湧き水が農業用溜め池に流入する場合には、溜め池で脱窒させる方法もある。一例として、茨城県の大清水池（面積 1.3hm<sup>2</sup>）における窒素収支をみると、この池での消失量の約 40%が脱窒によるものであった<sup>10)</sup>。地形連鎖は新たなエネルギーを消費しないことから、自然を有効に利用する農業として魅力的であるが、このような地形連鎖を利用できる地形がわが国では限られることや、仮に適する土地があったとしても、土地の所有権や営農権が農家にあるため、その有機的な結合を行うには多くの困難が予想される<sup>10)</sup>。

### 2.3 畜産系窒素負荷<sup>16)</sup>

わが国における動物性タンパク質の肉・卵・乳製品の生産量は、1955 年から 1992 年の 37 年間で 8.3 倍に増加し、それに伴って家畜に供される飼料は 15.5 倍、排泄される家畜のふん尿は 28 倍の増加となっている<sup>17)</sup>。とりわけ畜舎で飼われている家畜の飼料は購入でまかなわれているため、ふん尿の処置が大きな問題となっている。農地への肥料として使うのが最善であるが、多頭飼育なので畜産農家の農地だけでは使い切れなくなっており、何らかの処置が必要とされている<sup>11)</sup>。このため、ふん尿の処理技術や再資源化技術の高度化により、堆肥としての利用とともに、燃料やバイオガス生産としての利用も含めたりサイクルシステムの構築が求められている<sup>18),19)</sup>。

地面に穴を掘り、家畜のふん尿や畜舎の洗浄水を溜める素堀貯留方式は、費用が安く手軽に作れる

ためこれまで多くの地域で利用されてきたが、常に地下への浸透が起き、大雨の時には表面流出も起きる<sup>16)</sup>。現在は規制されており、新たに作られることはなくなったはずであるが、以前のものがそのまま残っているため窒素の流出は依然として続いている。霞ヶ浦流域で調査した例では、台地の養豚場の素堀貯留池からふん尿が地下水へと浸透し、台地末端で地下水が湧水となって流出する地区で、湧水中に約 120mg/L もの硝酸態窒素が測定されている。これに対して、畜舎の影響の無い近隣の地区では硝酸態窒素濃度は 10mg/L 以下であることから、素堀貯留池が河川水の水質に大きな影響を与えていていることが分かる。さらに、素堀貯留池を用いている地域では、河川の硝酸態窒素濃度は養豚頭数密度に比例して上昇しており、養豚頭数密度が 7.4 頭/hm<sup>2</sup> のとき硝酸態窒素濃度が 10mg/L に達すると推定された。豚は 1 頭当たり 14.6kg/年 (=40g/日) の窒素を排出するため、水田への標準的な施肥量である 100kg/hm<sup>2</sup>/年の窒素量に相当する豚の頭数は約 7 頭/hm<sup>2</sup> である。しかしながら、日本で飼養頭数密度（農地面積当たり）の最も高い地区では、その 15 倍を超える豚が飼われている。一方、ふん尿を固液分離し、ふんや敷料などの固体部分を堆肥に、尿などの液体部分を液肥に加工して製品化する場合は、集水域以外への搬出が可能なことから、飼養頭数密度が高くても、集水域の河川水の窒素濃度はほとんど影響を受けていない。

放牧地と採草地を利用した草地方式の養牛では、温暖な時期の昼間の放牧中はふん尿が自然に放牧地に落ちて草地に還元され、夜間や冬季の舍飼時には集められて堆肥・液肥化処理が行われる。草地方式の養牛では草の収量によって制限を受け、飼養可能頭数は通常 2 頭/hm<sup>2</sup> 以下である。したがって、草地方式の養牛でも飼養頭数密度と硝酸態窒素濃度の間に相関が見られるものの、その影響は養豚の素堀貯留方式に比べて約 1/5 となっている。しかしながら、飼料を購入して牛の多頭飼育を行う場合には、飼養頭数密度も高くなり、ふん尿の処理が大きな問題となってくる。

#### 2.4 生活系窒素負荷

各家庭から排出される生活排水の水量や水質は生活様式、家族構成、職業、季節、天候、曜日などによって当然異なるものの、多数の家庭を平均してみると一定の水量と水質を示す<sup>20)</sup>。生活排水中の窒素はタンパク質やアミノ酸などの有機態、尿素態、アンモニア態で存在する割合が多く、有機態窒素とアンモニア態窒素の比は 4:6 である<sup>21)</sup>。有機態窒素は生物処理に伴い容易に脱アミノ反応を受けてアンモニア態窒素に変換され、尿素態窒素はウレアーゼ (urease) という尿素加水分解酵素によってアンモニア態窒素に変換される<sup>21)</sup>。この反応は下水管渠のなかでも起こり、下水処理場への流入水中において尿素はすでにアンモニア態窒素に変換されている場合が多い<sup>21)</sup>。

生活排水の 1 人 1 日当たりの汚濁負荷量原単位は表 3 に示すとおりである<sup>20),22)</sup>。生活排水の中で、し尿排水を除いたものは生活雑排水と呼ばれ、主な発生源は風呂場、洗濯場、厨房である<sup>20)</sup>。汚濁負荷量に占めるし尿排水と生活雑排水の比率を比べると、生物化学的酸素要求量 (BOD) は 3:7、窒素は 8:2、リンは 7:3 であり、窒素・リンについてはし尿排水の占める割合が高くなっている<sup>22)</sup>。通常、し尿排水に関しては下水処理場、浄化槽、し尿処理場で処理されているが、放流される処理水の窒素濃度は、高度処理の場合で 10mg/L、浄化槽などでは一般には 20mg/L を超えることが多いため、人口密度の高い地域では放流先の水系の窒素濃度に大きな影響を与えることになる<sup>11)</sup>。一方、生活雑排水は下水道が敷設されていないところや、合併浄化槽が設置されていないところでは、ほと

などの場合垂れ流しの状態である<sup>20)</sup>。いま、生活雑排水の汚濁負荷量を排出水量(250L／人／日\*) (表3)で除して濃度に換算すると<sup>20),22)</sup>、BOD 160mg/L、化学的酸素要求量(COD) 68mg/L、窒素 8mg/L、リン 1.6mg/L となる。この垂れ流された生活雑排水によって下水路や側溝、灌漑用水路、河川や湖沼などの水域、地下水などが汚濁され、悪臭発生や閉鎖水域の富栄養化が進行することとなる<sup>20)</sup>。

湖沼などの閉鎖水域に流入した硝酸態窒素は藍藻類の主要な窒素源となるため、富栄養化した湖沼では藍藻類が異常に増殖し、pH の上昇、溶存酸素の低下、魚類の大量死、悪臭、浄水過程でのろ過障害などをもたらす<sup>21)</sup>。富栄養化湖沼で大発生している藍藻類としては、主にミクロキスチス(Microcystis) 属、アナベナ(Anabaena) 属、アファニゾメノン(Aphanizomenon) 属、オシラトリア(Oscillatoria) 属などがある<sup>23),24)</sup>。これらは、個々の細胞がランダムあるいは糸状につながった群体を形成し、また自分自身の細胞の中にガス胞という浮き袋を有しているため、浮上性が強く、水面に集積する<sup>23)</sup>。この集積物が水面に青い粉を撒いた様に見えることから「アオコ」と呼ばれている。アオコが発生し、水面に高密度に集積すると、水面に青緑色の水の華(water bloom)が形成され、さらに高密度になるとスカム状になり、水辺の景観の質を極端に低下させる<sup>23)</sup>。この状態で腐敗が始まると、悪臭の発生や魚類の窒息死を引き起こす。さらに、ミクロキスチス属の多くがシアノ化カリウム(青酸カリ)よりも毒性が強いミクロキスチン(Microcystin)という有毒物質を産出することから、水利用の安全面に新たな懸念が生じている<sup>23)</sup>。ミクロキスチンは7つのアミノ酸から成る環状ペプチド化合物で、特定部位に結合するアミノ酸の種類によって-RR、-YR、-LRなどのタイプに分類されるが、いずれも強い肝臓障害を引き起こす<sup>23)</sup>。そしてこれまでに牛や馬などの動物が湖面に浮いたスカム状のアオコを摂取して死亡する例は多数報告されていたが、1996年にはブラジル東部のカルアル市で、上水源の貯水池で大発生したアオコの産生毒ミクロキスチン-LRが透析用の水に混入し、腎臓透析患者50人が肝不全で死亡するという事件が起こった<sup>23),25),26)</sup>。こうしたことから、WHOの飲料水水質ガイドラインでは、暫定基準として特に毒性の強いミクロキスチン-LRについて1μg/L以下と定めている<sup>21),26)</sup>。ミクロキスチンは通常の塩素処理によってほとんど分解し無毒化するが、偶然が重なって事故となる可能性はあるため、アオコが発生し易い原水を飲料水として利用する場合はミクロキスチンの監視は欠かせないものとなる<sup>26)</sup>。

また、湖沼の富栄養化に関連して、1996年には、米国カリフォルニア州のサルトン海で約1万羽のペリカンが死亡し、約3万羽が保護治療を受けるという出来事が起こった<sup>27)</sup>。これは、化学肥料に由来する硝酸態窒素により湖が富栄養化し、藻とバクテリアが異常繁殖した結果、水中が酸欠状態となり、魚が大量に死んだことが原因である。湖底に沈んだ魚の死骸を栄養分にしてボツリヌス菌が大量に発生し、同時に魚の死骸を餌にして繁殖した糸ミミズの体内にこの菌が蓄積し、これを魚が食べ、この魚を食べたペリカンがボツリヌス菌に感染したことにより大量死事件が発生した。

## 2.5 産業系窒素負荷<sup>28)</sup>

工場や事業場を物質フローの観点からながめると、原材料、副原料・薬品、用水などが投入され、

---

\* 生活排水量を300L／人／日とし、し尿排水量を50L／人／日としてその差を生活雑排水量とした。

それがプロセスを経て、製品、回収薬品、廃棄物、排気、排水などとして排出されるシステムと考えることができる。また、系内におけるリサイクルのフローも重要である。工場や事業場での窒素の使用については、酸化型窒素（硝酸や金属硝酸塩など）を主として用いる場合と還元型窒素（タンパク質、アミノ酸、化石燃料、アンモニウム塩、尿素など）を用いる場合がある。工場や事業場に投入された窒素の一部は、工程内で排水系に移行し、排水として排出される。その窒素含有排水の発生には以下の4つのパターンがある：(1) 原材料に含まれる窒素が、前処理、加工、洗浄などの工程から不要物として排出されるものや技術的に止むを得ずリークするもの、(2) 製造・加工のため使用する副原料・薬品が加工や洗浄工程から技術的に止むを得ずリークするもの、(3) 製造に従事する人や工場・事業場を維持する業務に従事する人の生活系の汚濁負荷として排出されるもの、(4) 工場・事業場を維持するための冷却、熱供給、試験研究で使用する窒素を含む薬品が排出されるものの4つである。

表4は、総量規制が適用される指定地域内における業種別の排水処理施設処理水の全窒素濃度分布を最大値の大きなものから順に並べたものである。わが国の産業系の窒素負荷は、下水道終末処理場と鉄鋼業などの規模の大きな事業場による割合が多い。これは、少数のポイントソースに効率的な対策が適応可能であることを示している。さらに、環境負荷削減対策においては、まず投入対策とプロセス対策を十分に行い、それでも削減目標を得られない場合に排水処理対策を検討するのが合理的と考えられる。以下に処理水の全窒素濃度分布の最大値の上位5業種について窒素負荷と排出対策の特徴を簡単に述べる。

### 2.5.1 無機化学工業

化学肥料製造業では原料と製品の主成分が窒素である。顔料や触媒製造業では、原料の金属塩の溶解工程に硝酸が、沈殿工程にアンモニアが使用される。

製品の收率や回収率の向上により排水系への移行量を削減したり、硝酸のリサイクルを行うことにより窒素排出量を低減できる。廃水処理対策として、アンモニアについてはアンモニアストリッピング法や吸着法が、硝酸塩については生物脱窒法やイオン交換樹脂法が主に用いられる。

### 2.5.2 有機化学工業

アクリロニトリルやアミン類などの中間物製造業では、原料にアンモニアが用いられる。合成染料・有機顔料製造業では、発色基に含窒素有機化合物、反応助剤に尿素やアンモニウム塩、発色調整用に硝酸が用いられる。有機ゴム製造業では、原料に含窒素化合物（アミン系、ニトリル系、アミド系）が用いられ、コークス製造業では、原料の石炭に有機窒素が含まれるため、乾溜後にアンモニアを含むガス液（安水）が排出される。

使用する含窒素薬品の他の薬品への転換や使用量の削減及び反応率の向上や工程のクローズド化により窒素排出量を低減できる。排水処理対策は生物処理が一般的であるが、安水中のアンモニアは亜硝酸までしか酸化が進行しないなど、排水中の化合物が生物反応を阻害する場合もある。安水の高濃度アンモニアは、アンモニアストリッピング法で除去し、酸で洗浄してアンモニウム塩にしている。

### 2.5.3 金属・機械製造業

鉄鋼業では、ステンレス製造の洗浄工程で大量の硝酸を使用し、コークス製造プロセスで発生する安水は高濃度のアンモニア、シアン、チオシアンなどを含む。めっき業、表面処理業では、金属の表面洗浄に用いる硝酸が主たる窒素源である。

硝酸を他の洗浄剤へ転換したり、硝酸洗浄液の回収率を上げることで窒素排出量を低減できる。硝酸洗浄液の排水処理対策として生物脱窒を行った場合には、水素供与体（有機物）の添加が必要となる。

### 2.5.4 食料品製造業

畜産・水産食料品製造業、飼料製造業、動物油脂製造業では、原料の家畜や魚類の肉・血液に含まれる動物性タンパク質が主たる窒素源である。みそ、しょう油、食用アミノ酸、豆腐、煮豆、あん製造業では、原料の大豆や小豆、小麦に含まれる植物性タンパク質が主たる窒素源である。乳製品製造業では、原料の牛乳などに含まれるタンパク質（還元型窒素）と製造装置の洗浄に用いられる硝酸系洗剤（酸化型窒素）が主たる窒素源である。

加工や器具の洗浄工程での水使用を合理化して排水を減らし、廃棄物は固形のまま回収することにより窒素排出量を低減できる。通常、油分除去などの前処理後に生物処理が行われる。

### 2.5.5 繊維工業

副原料・薬品などとして用いられる尿素、アゾ系染料（綿布染色）、硫酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、アンモニア（毛糸染色）などが主たる窒素源である。

使用する含窒素薬品の他の薬品への転換や使用量の削減及び洗浄方法の改善により窒素排出量を低減できる。排水処理対策としては、化学処理と生物処理が組み合わされて用いられる。

## 2.6 大気系窒素負荷（酸性雨）

酸性雨（acid rain）とは狭義には硫酸、硝酸、塩酸などの酸性物質を含んだ降雨のことをいうが、最近は雨や雪だけでなく大気中に浮遊するガスやエアロゾル状態の酸性物質が直接沈着する場合も含めた広い意味で使われることが多くなり、更にはオゾンや過酸化物などの酸化性物質をも含むものへとその意味が広がろうとしている<sup>29),30)</sup>。雨水の場合、空気中の二酸化炭素が溶けて飽和しているとpH5.6となるため、一般にはpH5.6以下の雨水を酸性雨と定義している<sup>29),31)</sup>。酸性物質が大気中から地表面に到達する過程には、雨、霧、雪などに含まれて地表面に達する場合（湿性沈着、wet deposition）とガス状物質が地表面や植物の葉などの表面へ吸着、吸収されたり、固体粒子表面に吸着された状態で沈降する場合（乾性沈着、dry deposition）の2つがある<sup>29),32)</sup>。

酸性雨の主要因の一つである硝酸の場合、前駆体物質は大気中へ放出される窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）で、一酸化窒素（NO）及び二酸化窒素（NO<sub>2</sub>）から成る<sup>29),33)</sup>。これらは大気中で酸化されて硝酸となり、雨による湿性沈着の場合には、硝酸は雨に取り込まれたり（rain out）、降雨中に溶け込んで（wash out）、酸性雨となって地上に到達し、大気中から除去される<sup>29)</sup>。酸性雨は見方を変えれば、大気の自浄作用の結果といえる。窒素酸化物は自然によるものや燃料中の窒素分に由来するものだけでなく、大気成分である窒素の高温酸化によっても生じる<sup>33)</sup>。このため、工場、火力発電所、自動車などの化石

燃料の燃焼工程や焼き畑農業などの人間の活動によるものが主な発生源となっている（表 5）<sup>34),35)</sup>。推定値には巾があるものの、全世界の窒素酸化物の発生量は窒素換算で 1 年間に約 50Mt、一方酸性雨により大気中から除かれる分は窒素換算で 1 年間に約 20~60Mt と推定されている（表 5）<sup>34),35)</sup>。

窒素酸化物は通常の酸化物質では反応速度が遅く簡単には酸化されないため、活性な原子状酸素 (O)、ヒドロオキシラジカル (OH ラジカル)、ヒドロパーオキシラジカル (HO<sub>2</sub> ラジカル) などの強酸化性物質が必要である<sup>29)</sup>。これらは対流圏大気中に常に微量存在し、太陽光の光化学反応によって生ずるオゾン (O<sub>3</sub>) を起源として生成、消滅、再生を繰り返している。大気中で硝酸ができる化学反応過程には大気中での気相反応と雲や霧の中での液相反応があるが、窒素酸化物は水に溶け難く、大気中の寿命も短いので主に気相反応が中心となる<sup>29)</sup>。窒素酸化物から硝酸ができる過程には多くの化学反応が含まれるが、その中でも一連の光化学反応で生成した酸化力の強いヒドロオキシラジカルによる酸化及びオゾンとの反応による酸化によって最終的に硝酸になる過程が代表的である<sup>29)</sup>。地表でのその反応経路（図 4）を示すと、一酸化窒素と二酸化窒素との間ではオゾンと光化学反応が介在して相互の転換が起こり、昼間は光化学反応で生じるヒドロオキシラジカルによって二酸化窒素が硝酸に転換し、夜間はオゾンとの反応によって生ずる三酸化窒素 (NO<sub>3</sub>)、さらに五酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) を経由して二酸化窒素が硝酸に転換される<sup>32),35),36)</sup>。オゾンとの反応は大気中に浮遊している粒子表面で起きやすいと考えられているため、大気中の浮遊粒子濃度が高いと反応は速やかに進むことになる<sup>29)</sup>。

酸性雨は地域的な汚染であるとともに、前駆体物質 (SO<sub>2</sub> や NO<sub>x</sub> など) の発生源から遠く離れた国々にも影響を及ぼす地球規模の汚染現象でもある。前駆体物質や生成物が大気中をどのように輸送され、どのような化学変化を受け、地上のどこに沈着するかは、発生源の位置、大きさ、地形、気象条件などによって異なる<sup>29)</sup>。一般的に、地表面の近くに発生源がある場合は、低層の風によって輸送され、発生源の近くで沈着し易いが、滞留時間が長くなるに従って上方への拡散が進行すると同時に化学反応が進む<sup>29)</sup>。高い発生源から排出される場合は、始めから高い層の風に乗り、遠方まで運ばれる。前駆体物質や生成物を含む気塊の流跡を追う際には、地表面の凹凸の影響をあまり受けない高度 850hPa 面（約 1,500m）の気象データが最もよく使われている<sup>29)</sup>。

酸性雨による代表的な被害としては、湖沼の酸性化による魚類や水生生物の死滅が上げられる。1960 年代の後半にスウェーデンで湖の酸性化が最初に明らかにされて以来、スウェーデンの 85,000 ある湖の 24%以上に酸性雨の影響が出ている<sup>29)</sup>。ノルウェーでは 2,600 以上の湖で魚類が死滅しており、カナダ東部、米国北東部でも 1970 年代に湖沼の酸性化による魚類や水生生物の死滅が明らかになっている<sup>29)</sup>。カナダではすでに 4,000 以上の湖沼が死の湖となっている<sup>29)</sup>。こうした湖の酸性化はその周辺や湖底の土壌の緩衝能に負うところが大きく、花崗岩のように中和能力の小さい土壌では酸性化が速いが、石灰岩のように中和能力の大きい土壌では酸性化が遅くなるため、たとえ同じ地域の湖であっても周辺や湖底の土壌の種類によって酸性化に違いが生じる<sup>29)</sup>。

一方、森林の被害は必ずしも酸性雨だけによるものでなく、オゾンなどの酸化性物質あるいは二酸化イオウなどの大気汚染物質との複合影響によることが多い<sup>29),37)</sup>。樹木への影響は地上部の葉などから影響が進む場合と、土壌を通して根から影響が進む場合とがある。葉の場合は、オゾンなどの酸化性ガスにより、光合成が阻害され、針状葉が退化する<sup>29)</sup>。さらに酸性雨によって葉の表面を覆って

いるクチクラの侵食が進み、葉の養分が失われる<sup>37)</sup>。一方、土壤中へ浸透した酸性水は、マグネシウム、カリウム、カルシウムのような栄養塩類を土壤から溶脱して地下水へと逃がすため、樹木の養分不足を引き起こす<sup>29)</sup>。また、酸性水は土壤中の粘土からアルミニウムを遊離させ、アルミニウムイオン濃度を増加させる。このアルミニウムは根毛での養分吸収メカニズムと根に共生している菌根菌の両者に毒性を発揮し、必要な養分と水分の吸収を妨げる<sup>37)</sup>。このようにして、酸性雨は樹木の活性を低下させ、害虫への抵抗力を弱め、総合的に森林被害を引き起こす<sup>29),37)</sup>。

1970 年代初頭にドイツのシュバルトバールトのモミに森林被害が確認されて以来、ヨーロッパのほぼ全域で森林被害が観察されるようになり、米国北東部やカナダ東部でもモミやトウヒやマツ林の被害が観察されている<sup>37)</sup>。わが国でも、関東地方北西部でのスギの衰退、丹沢山系の大山のモミの立ち枯れ、赤城山のシラカバなどの立ち枯れ、苫小牧のストローブマツなどの異常落葉が酸性霧や酸性雨との関係で注目されている<sup>37),38)</sup>。また、環境庁の第 1 次調査の中で、14 都道府県 29 地点で 1986 年 4 月～1988 年 3 月までの 2 年間にわたってろ過式採取装置により降水が採取された<sup>39)</sup>。各地点の年平均 pH は 4.5～5.2 の範囲にあり、全国 29 地点の平均値が 4.7 であったことから、日本の降水は幾分酸性化していると考えられる<sup>39)</sup>。幸いわが国の土壤は欧米の地域に比べて酸性物質に対する緩衝能が大きいものの、酸性雨は蓄積性の汚染であり、いつまでも土壤中の中和能力が保持できるという保証はない<sup>37)</sup>。

## 2.7 その他

### 2.7.1 林地における窒素の挙動<sup>11)</sup>

林地には雨や雪などの降水による窒素の供給がある。施肥する場合もあるが、わが国ではほとんどなされていない。降水に含まれていた窒素は樹木などの植生に吸収されたり土壤に吸着されるため、林地からの流出水の窒素濃度は通常降水の濃度よりも低く、0.5mg/L 程度である。したがって、林地からの窒素の年間排出負荷量は 1～5kg/hm<sup>2</sup> となる。降水による窒素の年間負荷量が約 10kg/hm<sup>2</sup> であることから、少なくとも半分は林地で吸収されていることになる。ただし、豪雨の際には土壤流出とともに、かなりの窒素負荷量が流出すると考えられる。

### 2.7.2 ゴルフ場からの窒素の排出

全国的にゴルフ場の設置が多くなり、芝生の維持管理のために多用される農薬や除草剤、窒素やリンを主成分とする肥料による水源の汚染が問題となっている。梅本等<sup>40)</sup>が行ったゴルフ場内調整池からの排出水の調査によれば、窒素分については、散布した年間 85kg/hm<sup>2</sup> の施肥量の約 1 割が調整池から排出され、芝生や調整池内の水草や藻類の生育が活発な夏期には排出水の窒素濃度が低くなるものの、冬期には高くなる傾向を示していた。特に、短期間に多量の施肥を行ったあとや降水量が 20mm を超えるときには調整池からの排出水の窒素濃度が高くなっている。実際は地下に浸透する分もあり、これを加えるとゴルフ場からの窒素排出率はさらに大きくなるものと予想される。

### 3. 硝酸態窒素の水質基準

現在、わが国では、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の水質基準に関して、個別の水質ごとに法的規制が行われている（表 6）。上水道に関しては、水道法に基づく厚生省令の水道水の水質基準値で 10mg/L 以下に規制され<sup>41)</sup>、河川、湖沼、海域及び地下水等に関しては、環境基本法に基づく環境庁告示による公共用水域及び地下水の環境基準値で 10mg/L 以下に規制されている<sup>42)</sup>。一方、工場や事業場からの公共用水域への排水に関しては、水質汚濁防止法に基づく総理府令による一律排水基準値で 100mg/L（ただしアンモニア態窒素も含む）以下に規制され<sup>43)</sup>、さらに、工場や事業場からの下水道への排水に関しては、下水道法に基づく下水道法施行令による下水の排除の制限に係わる水質の基準を定める条例の基準値で 380mg/L（ただしアンモニア態窒素も含む）未満に規制されている<sup>44)</sup>。

ここで、公共用水域及び地下水の水質汚濁に係る環境基準に硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素が追加された経緯を辿ってみる。1967 年に制定された公害対策基本法に基づいて、1971 年にカドミウム、シアンなど 8 項目が公共用水域の水質汚濁に係わる人の健康保護に関する環境基準項目として告示され、1975 年には PCB が、1993 年には有機塩素系化合物、農薬、ベンゼン、セレンが追加されて計 23 項目が告示されていた<sup>45)</sup>。また、1993 年には、環境基準項目の予備軍となる 25 の要監視項目が設定され、その中で硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の指針値として 10mg/L 以下という値が定められた<sup>45)</sup>。1994 年から 1996 年にかけての公共用水域の水質測定の結果では、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素に関して 6887 の調査地点の 0.1% にあたる 5 地点で指針値を超えており、最高で 16.1mg/L であった<sup>45)</sup>。

一方、地下水に関しては、1981 年の米国シリコンバレーでの地下水汚染問題を契機として、1982 年にわが国でもトリクロロエチレンなどの 18 物質について全国的な規模で地下水の水質調査がなされ、有機塩素系化学物質汚染が広範囲にみられることが明らかとなった<sup>46)</sup>。その後、1988 年までの追跡調査でもそれらの汚染が継続している状況がみられたことから、1989 年に都道府県知事に地下水の常時監視を義務付けるとともに、地下水中の有害物質について評価基準が定められた<sup>46)</sup>。1994 年から 1996 年にかけての地下水の水質測定の結果では、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素に関して公共用水域に適用されている指針値を超える検出事例が相当数みられ、5548 の調査井戸の 4.7% に当たる 259 の井戸でその指針値を超えており、最高は 61mg/L であった<sup>45)</sup>。このため、1997 年 3 月には、地下水の水質汚濁に係わる環境基準として公共用水域と同様な基準が告示され、要監視項目（25 項目）の中に硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の指針値として 10mg/L 以下という値が定められた<sup>45),46)</sup>。これは、地下水と公共用水域は一体として一つの水循環系を構成していることから、地下水の水質の汚濁に係わる環境基準についても公共用水域と同じ基準を適用することが適當とされたことによるものである<sup>45)</sup>。さらに、1999 年 2 月、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素は公共用水域及び地下水の水質汚濁に係わる環境基準に移行されることとなり、水道水の水質基準も勘案して、指針値と同じ 10mg/L 以下という基準値が設定された<sup>42)</sup>。

### 4. 地下水の硝酸態窒素汚染対策

地下水の利用に伴う硝酸態窒素汚染対策としては、主に 2 つの観点からの取り組みが必要とされる。

長期的な観点からは発生源での原因物質の排出抑制が最も効果的な対策である<sup>47)</sup>。この際、アンモニア態窒素や尿素、アミノ酸、タンパク質などの還元型窒素は自然界や排水処理工程において酸化され、硝酸態窒素や亜硝酸態窒素の酸化型窒素に容易に変化することから、全窒素を対象に考える必要がある。一方、即効的な効果を求める場合には、汚染地下水の代替あるいは汚染地下水の浄化という対策が考えられる<sup>47)</sup>。

#### 4.1 発生源での低減化

対策としては、汚染の原因となる物質の地下水への供給量を削減することである。発生源が産業系や生活系に由来する場合は、リサイクルや排水処理の高度化などにより比較的削減対策が取りやすい。また、酸性雨に由来する場合は、燃焼技術や排ガス処理の高度化などにより前駆体物質である窒素酸化物の排出削減が可能となる。ただし、こうした窒素酸化物の削減効果は、化石燃料の消費量の増加や自動車台数の増加によって相殺されてしまう懸念もある。一方、農業や畜産系に由来する場合は原理的に排出を防止することは不可能で、化学肥料や畜産ふん尿などの土壌への過剰な投入を防止したり、地下の帶水層への浸透を防止することが基本的な対策となる<sup>4)</sup>。

農業や畜産系に由来する土壌への窒素の過剰投入防止対策として、例えばオランダやスウェーデンでは、1980年代から、畜産ふん尿や化学肥料に課徴金をかけて環境への負荷量を削減する対策が始まっている<sup>48),49)</sup>。さらに、その実施状況は不十分ではあるものの、1991年には欧州連合(EU)委員会が「硝酸塩指令」を採択し、国内法の整備と硝酸態窒素による水質汚染地域(基準値濃度 11.3mg-N/L)の指定、並びに肥料の散布禁止期間や散布限度量の設定などの汚染防止のための行動計画の策定を義務付けている<sup>48)-50)</sup>。日本の例では、2.2.4 及び 2.2.5 節で述べたように、ニンジン栽培に伴う過剰施肥により硝酸態窒素の地下水汚染が表面化した岐阜県各務原台地で、農業関係者と連携した減肥対策によって汚染範囲が縮小しつつある<sup>13)</sup>。

一方、農業や畜産系に由来する場合の浸透防止対策としては、地下の帶水層上部の不飽和帯で硝酸態窒素を除去・回収する 2 つの方法が考えられている<sup>4),5),51)</sup>。1 つの方法は、畑作地帯や畜産地帯の地中に電子供与体及び炭素源を注入して脱窒細菌が活発に働く浸透バリアを形成し、浸透水がこのバリアを通過中に硝酸態窒素を無害な窒素ガスとして除去する地中遮断処理法である<sup>4),5),51)</sup>。Hunter によるカラム試験の例では、汚染サイト土壌のコアサンプルをカラムに充填し、電子供与体及び炭素源となる大豆油を添加して 15℃で 30 日間養生した結果、それまで脱窒反応が不活発だった深度 40cm より下部で硝酸態窒素濃度が半分になっていることが確認された<sup>4)</sup>。もう 1 つの方法は、地表付近に設置した暗渠により高濃度の硝酸態窒素を含む浸透水を集水し、これを浄化施設で処理する地上集積処理法である<sup>4),5),51)</sup>。圓岡と西村の試算によれば<sup>5)</sup>、適用規模が小さい場合には前者の地中遮断処理法が経済的であり、逆に適用規模が大きい場合には後者の地上集積処理法が経済的に優れている。このことは、例えば、施設園芸などが点在している場合には、それらの地点ごとに浸透バリアを設けて地中遮断処理法による浄化を行い、畜産地帯や畑作地帯のように対象地域が広がっている場合には、暗渠設備により広範囲の浸透水を集積して地上集積処理法による浄化を行うのが有効であることを意味している<sup>5)</sup>。

#### 4.2 汚染地下水の代替<sup>47)</sup>

便宜的な対策として、汚染された地下水の使用をやめ、新たな井戸を掘ることで別の飲料水源を求める方法や、汚染された水源からの水と汚染を受けていない水をブレンドする方法が考えられる。しかしながら、新たな水源を確保することは困難な場合が多く、硝酸態窒素による汚染をうけていない保証もないため、現実的な対策とはなりにくい。

#### 4.3 汚染地下水の浄化

硝酸態窒素で汚染された地下水の浄化対策は、帯水層のそのままの位置で浄化を行う原位置 (*in situ*) 処理と、いったん帯水層から汚染地下水を汲み上げ、浄化装置により硝酸態窒素を除去する非原位置 (*ex situ*) またはオンサイト (*on site*) 処理の 2 つに大別される<sup>4)</sup>。非原位置処理によって浄化した処理水を再び帯水層に還元する場合には、汚染地下水の揚水時に周囲から清浄な地下水が流入することによる希釈効果と浄化後の処理水を再び帯水層に注入することによる希釈効果の 2 重の効果が期待できる<sup>4)</sup>。

原位置浄化法では主に生物学的処理法が利用されている。脱窒菌は原位置にすでに存在しているものの、地下の自然条件下での脱窒反応は遅いため、反応効率を高めるために水素供与体やリンなどの栄養塩が地下水中に添加される<sup>47),52)</sup>。これには、単一井によって水素供与体や栄養塩の注入と処理水引抜きをバッチ的に行う方法と、注入井と処理水井を別々に設けて連続的に行う方法がある<sup>47),52)</sup>。原位置浄化法はヨーロッパなどで実用化されており、設備費が安く、外気温の影響を受けにくいうことが特長となっている。一方、地下での水の流れを制御することが困難なこと、汚染地下水と水素供与体や栄養塩との混合が不十分なこと、増殖した脱窒菌や発生した窒素ガスにより土壌の閉塞が起こることから、硝酸態窒素の除去が十分に行われない場合や亜硝酸態窒素の蓄積が起こる場合も多い<sup>47),52)</sup>。このため Hunter は、汚染地下水の下流の帯水層に、電子供与体及び炭素源となる植物油でコーティングした砂の脱窒バリアを設け、汚染地下水がこのバリアを通過する際に硝酸態窒素を脱窒反応によって除去する方法を提唱している<sup>4),53)</sup>。パイロット試験では、脱窒バリアを持つ模擬帯水層に硝酸態窒素濃度 20mg/L の流入水を線速度約 8cm/h で流したところ、最初の 10 週間は硝酸態窒素の除去率はほぼ 100% であったが、15 週目には 50% に、30 週目には 0% にまで低下した<sup>4),53)</sup>。最初の 10 週間は、排出された流出水の化学的酸素要求量が高かったことや、30 週後も脱窒バリアの透過係数にはほとんど変化がなかったことから<sup>53)</sup>、脱窒バリアの有効性を保つためには、コーティング油の持続的な供給と流出防止策が必要である。一方、榎原と日下は、地下水の流れに垂直に炭素電極を配置し、通電により電解水素を得て、独立栄養性細菌の脱窒反応により硝酸態窒素の除去を行う方法を提唱し、1 年以上にわたって完全で安定な脱窒が持続することを実証している<sup>4)</sup>。この方法では、菌体の増殖による目詰まりや添加物による 2 次汚染が生じないという利点がある。

一方、非原位置浄化法では、汲み上げた地下水から硝酸態窒素を除去するために、次章で詳述されるような生物学的処理法と物理化学的処理法の 2 つの方法が使われている。生物学的処理法に関しては、排水処理の分野において内外ですでに数多くの研究がなされており、硝酸態窒素除去のメカニズムは本質的には排水処理と同様である<sup>47)</sup>。ただし、地下水では対象となる硝酸態窒素濃度が低く、処理水は飲料用に使用されることが前提となっている。脱窒菌を用いた生物学的処理法には、有機物

を水素供与体とする従属栄養性の脱窒法と、無機物を水素供与体とする独立栄養性の脱窒法がある<sup>47)</sup>。いずれの場合にも、生物学的な脱窒反応を進行させるための栄養源としてリンの添加が必要とされる。もう1つの物理化学的処理法には、水中の硝酸イオンを陰イオン交換樹脂により吸着除去するイオン交換法や、イオン交換膜の選択透過性とイオンの電気泳動現象を利用して分離除去する電気透析法、逆浸透膜によって分離除去する逆浸透法などがあるが、それぞれに一長一短があるため、ケースバイケースの検討が必要とされる<sup>47)</sup>。

また、原位置浄化法と非原位置浄化法を組み合わせたような方法の実施例としては、Nuttall等の米国ニューメキシコ州におけるフィールド試験が挙げられる<sup>4),54)</sup>。そこでは、1950年代に野菜畠における過剰な施肥が原因となって硝酸態窒素による地下水の汚染プルーム（面積約200hm<sup>2</sup>、容積640万m<sup>3</sup>、平均的な硝酸態窒素類濃度90~110mg/L）が形成され、これが38m/年の速度で南に移動している。フィールド試験では、帯水層の閉塞を避けるため、通常の配列とは反対に、中心の注入井の周りに処理水井を配置した<sup>54)</sup>。まず、4200Lの汚染地下水を汲み上げ、これに酢酸及び三メタリン酸(trimetaphosphate)を添加して、直ちに6L/minの速度で注入井から帯水層に還元した。これによる帯水層の閉塞は見られず、再注入した汚染地下水中の硝酸態窒素は、5日間の内に100%除去された。

## 5. 硝酸態窒素の除去技術

### 5.1 一般的な特長と問題点

硝酸態窒素は通常の浄水処理技術である凝集沈殿や急速ろ過(砂ろ過)、さらには曝気や活性炭処理、また塩素やオゾンなどの酸化処理では除去できない<sup>55)</sup>。水中から硝酸態窒素を除去する処理法は、表7に示すように物理化学的方法と生物学的方法の2つに大別できる<sup>5),47),56)</sup>。物理化学的方法の主なものは硝酸態窒素を物理化学的に分離除去するもので、イオン交換法、電気透析法、逆浸透膜法がある。この他に、窒素ガスに還元するものとして研究段階の触媒脱窒法がある。物理化学的方法は反応速度が速く、維持管理が容易であるが、分離除去する方法では高濃度の硝酸態窒素を含む排水の処理が問題となる。一方、生物学的方法は、主に微生物の脱窒作用を利用して硝酸態窒素を窒素ガス化するもので、脱窒菌が水素供与体として外部の有機物を利用する場合は従属栄養性脱窒法として、無機物を利用する場合には独立栄養性脱窒法として分類される。また、脱窒菌の体内に蓄積された有機物を水素供与体として用いる内生脱窒法も研究されている。さらに、植物による吸收、代謝を利用したファイトレメディエーション法もある。生物学的方法は、窒素ガスにまで還元できる利点があるものの、物理化学的方法に比べて反応速度が遅く、維持管理が困難な点が問題とされている。

### 5.2 物理化学的方法

#### 5.2.1 イオン交換法

イオン交換樹脂のイオンと水中のイオンを交換することにより、目的とするイオンを吸着除去する方法である<sup>2)</sup>。水道用水の硝酸態窒素の除去に用いるのは、塩化物型強塩基性陰イオン交換樹脂で、母体はスチレン(styrene、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH<sub>2</sub>)とジビニルベンゼン(divinylbenzene、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)の

共重合体からなり、第4級アンモニウム交換基の塩素イオンが水中の硝酸イオンとイオン交換する<sup>55),57)</sup>。陰イオンに対するイオン交換の選択性は、一般にイオン価数の高いイオンほど大きく、同じイオン価数のイオンでは原子番号が大きくなるほど、また水和半径が小さくなるほど選択性は増大する。したがって、陰イオンの吸着性の定的な順序は次のようになる<sup>2),57)</sup>。



硝酸イオンより選択性の高い硫酸イオンなどが共存すると優先的に吸着されるため、イオン交換樹脂の交換容量を100%有効に利用することは困難となる。

原水はイオン交換樹脂の充填されたイオン交換塔に通水されて処理される。塔内のイオン交換樹脂は、塔入口から順に硝酸イオンを交換し、その交換能を失って行く。こうして最も活発にイオン交換を行っているイオン交換帯が移動して塔出口に達すると、それまで除去されていた硝酸イオンが流出し始める。こうなると、食塩溶液による再生を行ってイオン交換能を回復させなければならず、このとき発生する高濃度の硝酸態窒素を含む再生排水の処理が問題となってくる<sup>2)</sup>。

イオン交換法による実際の原水処理では、イオン交換樹脂の処理能力低下を防ぐため原水から懸濁物質や塩素を予め除去し、定期的にイオン交換樹脂の再生を行う。さらに、共存イオンの影響を考慮した最適条件で運転を行い、大規模施設ではイオン交換塔を複数設置して再生中も給水が確保できるようにしている<sup>55)</sup>。わが国におけるイオン交換法を利用した地下水中の硝酸態窒素の除去処理例としては、1985年から処理を開始したK市の集合住宅における日量1500m<sup>3</sup>給水の専用水道があり、井戸から汲み上げられた硝酸態窒素濃度15.7mg/Lの地下水を、処理により0.3mg/Lの濃度にまで低減して処理水槽に移送している<sup>2)55)</sup>。イオン交換塔は1基で、使用量の少ない夜中に再生を行っている。一方、水道水源をすべて地下水に依存している米国カリフォルニア州マクファーランド（人口約6000人）では、1983年からイオン交換塔を3基備えた日量3800m<sup>3</sup>の水道施設が稼働している<sup>58)</sup>。ここでは、硝酸態窒素濃度16mg/Lの原水をイオン交換法で処理して2.6mg/Lの濃度にまで低減し、この処理水と原水をほぼ7対3の割合で混合して最終的に6.6mg/Lの濃度にしている。

### 5.2.2 電気透析法

イオン交換膜を隔膜として用い、電気的にイオンを移動させることによって水中の塩（陽イオンと陰イオン）の脱塩・濃縮を行う方法である<sup>2)</sup>。水処理に用いるイオン交換膜は、母体がスチレンとジビニルベンゼンの共重合体からなるイオン交換樹脂を多孔質膜に製膜したもので、膜厚みは100~200μm、イオンが通過する細孔径は1nm程度である<sup>59),60)</sup>。負の固定解離基を持ち陽イオンのみを通す陽イオン交換膜と正の固定解離基を持ち陰イオンのみを通す陰イオン交換膜を電気透析槽内に交互に並べ、その両端に電極を配置して直流電位をかけると、交互の膜間で塩の濃縮と希釈が起こる<sup>2)</sup>。陰極でのCaCO<sub>3</sub>やCaSO<sub>4</sub>のスケール発生を防止するため、陰極に硫酸を注入したり、一定時間毎に極性を転換する方法が採られる。実際の装置では、希釈域でイオン濃度が低下して水の分解が起こることを防ぐため、限界電流密度のほぼ80%で運転される<sup>61)</sup>。

井戸水の硝酸態窒素濃度を低減させた例では、膜間での塩の濃縮が飽和濃度直前まで可能なため、配管やタンク内でのスケーリングを防ぐ晶析装置を付設することにより、脱塩水の回収率を99%以上にまで高めることができた<sup>61)</sup>。電気透析法は処理速度が速く、維持管理が容易で、再生剤などの

薬品がほとんど不要であるという特長があるが、イオン交換法と同様に硝酸態窒素の分離技術であるため、濃縮排水中に含まれる高濃度の硝酸態窒素の処理が問題となる<sup>47)</sup>。また、電気透析法は硝酸態窒素と一緒に他のイオンも同時に除去するため、脱塩水の全塩濃度が低下する。当然のことながら、非イオン性のものは脱塩水中にそのまま残るため、これらを除く必要があるときはさらに別の処理が求められる。国内の水道事業体では、鹿児島県与論町（処理水量 3300m<sup>3</sup>/日）、沖縄県伊江村（600m<sup>3</sup>/日）、長崎県加津佐町（150m<sup>3</sup>/日）、長崎県南串山町（125m<sup>3</sup>/日）、長崎県南有馬町（100m<sup>3</sup>/日）に電気透析法が導入されている<sup>2)</sup>。特に、南有馬町では、高濃度の硝酸態窒素を含む濃縮排水を生物脱窒法によって系内で処理している。

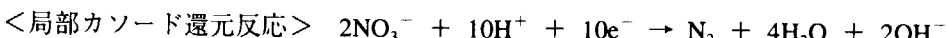
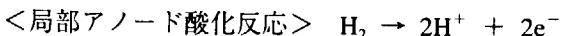
### 5.2.3 逆浸透膜法

逆浸透膜を隔膜として用い、膜の片側の被処理水に浸透圧以上の圧力を機械的に加えることによって膜の反対側に不純物を含まない水を得る方法である<sup>2)</sup>。逆浸透膜は、水は通すがイオンや有機物などの不純物は通さない半透膜である。市販の複合膜では、分離機能を有する表面の緻密な活性層は、ポリアミドや酢酸セルロースからなる厚さ 0.01~1 μm 程度の超薄膜層で、これを多孔質層や不織布層が支持する構造となっている。<sup>60)</sup>。海水の淡水化では、消費エネルギーの低減化のため相変化を伴わないこの方式がよく用いられているが<sup>62)</sup>、硝酸態窒素の除去のみを目的とする場合には、この方法はコスト高となる。逆浸透膜法は硝酸態窒素と一緒に他のイオンや非イオン性の分子も同時に除去するため、浸透した処理水の全塩類濃度が低下する。一方、被処理水の塩類濃度は上昇して加圧側の浸透圧が増加するとともに、その中の成分が飽和濃度に達すると SiO<sub>2</sub> や CaSO<sub>4</sub> のスケーリングが生ずる危険性がある<sup>61)</sup>。このため、処理水の回収率には上限があり、地下水の場合、Rautenbach 等<sup>61)</sup>は半経験的に最大 86%と予測している。ただし、地下水では塩類濃度が低いため、装置運転時の逆浸透圧は海水の淡水化の場合に比べてはるかに小さくてよい<sup>61)</sup>。逆浸透膜法は処理速度が速く、維持管理が容易で、再生剤などの薬品がほとんど不要であるという特長があるが、イオン交換法や電気透析法と同様に硝酸態窒素の分離技術であるため、濃縮排水中に含まれる高濃度の硝酸態窒素の処理が問題となる<sup>47)</sup>。

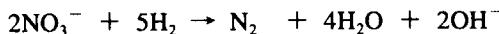
国内の水道事業体では、沖縄県伊良部町（処理水量 3600m<sup>3</sup>/日）や沖縄県多良間村（730m<sup>3</sup>/日）において、主に硬度の除去を目的として逆浸透膜法が導入されている<sup>2)</sup>。また、東京都三鷹市では、非常に硝酸態窒素濃度の高い浅井戸から取水することを想定して、逆浸透膜除去装置（100m<sup>3</sup>/日）を設置している<sup>2)</sup>。

### 5.2.4 触媒脱窒法

水中の硝酸態窒素と溶存させた水素ガスとを触媒の存在下で反応させ、硝酸態窒素を窒素ガス化する方法である<sup>2)</sup>。この触媒上では、次のような水素のアノード酸化と硝酸態窒素のカソード還元の局部電池反応が同時に起こることになる<sup>63)</sup>。



その結果、局部電池反応全体としては次のように水素と反応して硝酸態窒素を窒素ガス化する。



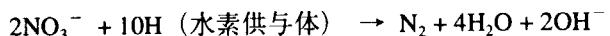
触媒脱窒法に関連しては、古くから、銅（50質量%）、アルミニウム（45質量%）、亜鉛（5質量%）を主成分とするデバルダ合金（Devarda's alloy）がアルカリ性溶液（pH≥11.0）において硝酸態窒素をアンモニア態窒素にまで速やかに還元することが知られていた<sup>64)</sup>。この反応は、アルミニウム及び亜鉛のアノード溶解と残留した銅表面上での硝酸態窒素のカソード還元が組み合わされた局部電池反応によるものである<sup>64)</sup>。また、中性溶液中で、硝酸態窒素のカソード還元反応における銅電極の有効性を調べたところ、銅が白金よりも高い還元触媒能を持ち、硝酸態窒素は亜硝酸態を経てアンモニア態窒素に還元され、水素発生が起り始める電位付近でアンモニア態窒素生成の電流効率が最大となることが明らかとなった<sup>65)</sup>。さらに、中性溶液中でも高い反応性を持ち、溶出金属イオンによる健康障害の懼れが少ない銅担持鉄粉を触媒に使った場合、中性溶液中の硝酸態窒素はアンモニア態窒素にまで還元され、しかも単なる鉄の溶解反応と銅上での局部電池反応ではなく、鉄が銅の電位を下げ、亜硝酸態窒素からアンモニア態への還元反応を促進するという優れた電極触媒能を有することが示された<sup>66)</sup>。

これらのことから、銅触媒は硝酸態窒素還元触媒能は大きいものの、水素酸化触媒能については小さいことが分かる<sup>63)</sup>。これに対して、白金黒触媒は水素酸化触媒能は非常に大きいが、硝酸態窒素還元触媒能は小さいという特徴を持つ<sup>63)</sup>。そこで、これらの2つの触媒を組み合わせることにより、水素を使って、金属イオンを溶出させることなく硝酸態窒素を窒素ガスにまで還元することが可能となる。実際、銅で修飾された白金黒触媒を使った場合の反応生成物の分析から、窒素ガスにまで還元されることが確認されている<sup>63)</sup>。このとき、白金表面原子の半数以上を銅原子が占めれば、表面の白金原子は水素酸化触媒サイトとして、修飾した銅原子は硝酸態窒素還元触媒サイトとして働き、全体として局部電池反応が促進され、水素による硝酸態窒素還元能は著しく増大する<sup>63)</sup>。また、酸化アルミニウムを担体としてパラジウム及び銅を担持させた触媒では、多孔性担体の細孔表面に担持されたパラジウム及び銅が活性中心となり、水素共存下で水中の硝酸態窒素を窒素ガスに還元する<sup>2)</sup>。

触媒脱窒法は、単なる分離ではなく、窒素ガスにまで還元するため、排水処理の問題がないという特長をもつ。その一方で、水素ガスを用いることから安全上の問題が生ずる。さらに、中間生成物の亜硝酸態窒素や副生成物のアンモニア態窒素の生成を極力を押さえるための適切な触媒調整法が必要となる<sup>63)</sup>。現在、実験レベルではいくつかの事例があるものの、実施設に導入されている例はない<sup>2)</sup>。一方、電解還元（electrolytic reduction）によっても硝酸態窒素を無害な窒素ガスに還元することができるが、電解質濃度の低い地下水には向きである<sup>63)</sup>。

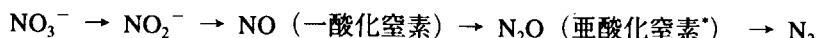
### 5.3 生物学的方法

脱窒菌の中には分子状酸素（O<sub>2</sub>）が存在しても脱窒能を持つものがいくつかあるが<sup>52)</sup>、一般には通性嫌気性細菌であり、分子状酸素が存在する場合にはこれを最終電子受容体（terminal electron acceptor）とした酸素呼吸を行い、分子状酸素が存在せず硝酸態窒素が存在する場合はこれを最終電子受容体とした硝酸呼吸を行い、硝酸態窒素を還元して分子状窒素を放出する<sup>47),67),68)</sup>。こうした生物学的脱窒反応は、細胞合成を考慮に入れない化学量論式として一般に次の式で表される<sup>47)</sup>。



ただし、生物学的な脱窒反応を進行させるためには、栄養源としてリンの添加が必要となる<sup>47)</sup>。

脱窒反応では、次ぎの4つのステップを経て硝酸態窒素が窒素ガスにまで還元される<sup>52),69)</sup>。



それぞれのステップでは、特有の酵素が触媒として働いている。しかしながら、これらの酵素の誘導や阻止に影響を及ぼす因子は脱窒菌によって異なる。例えば、*Paracoccus* 属では、硝酸還元酵素と亜硝酸還元酵素の生成はそれぞれの酵素対象物の存在によって誘導される<sup>69)</sup>。硝酸還元酵素は、0.1 ミリモルの酸素や亜硝酸が存在してもその働きに影響を受けないが、亜硝酸還元酵素は酸素の存在によってその働きが強く阻害される。さらに、たとえ両者の酵素が存在したとしても、亜硝酸態窒素よりも硝酸態窒素の方が優先的に触媒作用を受ける。この結果、硝酸態窒素は消費され、亜硝酸態窒素が蓄積することになる。しかしながら、ある濃度以上蓄積が進むと亜硝酸還元酵素の働きが活発になり、脱窒反応は前に進むことになる。そして次のステップで一酸化窒素還元酵素および亜酸化窒素還元酵素が働き、最終的に分子状窒素が放出される。

### 5.3.1 従属栄養性脱窒法

水素供与体として有機物を利用する従属栄養性の脱窒菌としては、*Achromobacter* 属、*Aeromonas* 属、*Alcaligenes* 属、*Bacillus* 属、*Hyphomicrobium* 属、*Paracoccus* 属、*Pseudomonas* 属、*Xanthomonas* 属など数多くの細菌が知られている<sup>47),52)</sup>。地下水中の硝酸態窒素の除去においては、飲料用に供されることを前提とするため、水素供与体には安全性やコストの面からエタノールや酢酸が利用される。実際の脱窒においては、細胞合成や溶存酸素によって消費される水素供与体分も必要となるため、化学量論量の1.5~2倍量の水素供与体が添加される。脱窒反応時の水素供与体量が少い場合には、反応速度が低下するだけでなく、亜硝酸態窒素が蓄積してくる。一般には過剰量の水素供与体が添加されるため、脱窒反応後に残存する水素供与体の処理が必要となる。生物処理の効率は温度によって影響されるため、最も効率が低下する低水温期に、目的とする量の硝酸態窒素を除去できるよう考慮しなければならない<sup>56)</sup>。

従属栄養性脱窒法は、反応に伴って増殖した脱窒菌（余剰汚泥）の処理や残存する水素供与体の処理が必要となるものの、反応速度が速く、硝酸態窒素を窒素ガスにまで還元でき、ランニングコストが安いため、排水処理などでは広く利用されている<sup>47)</sup>。浄水処理に関連した国内の例では、長崎県南有馬町で地下水の電気透析処理による濃縮排水の処理(3m<sup>3</sup>/日)に利用されている。ここでは、脱窒菌が2~3mmの粒状に集積化したグラニュール汚泥を使用し、水素供与体としてエタノールを、脱窒菌の栄養塩にリン酸を注入している<sup>2)</sup>。一方、国外の例として、フランスのエラグニーにおける商業規模プラント(処理能力 80m<sup>3</sup>/h)では、水素供与体としてエタノールを、栄養塩としてリン酸塩を供給し、硝酸態窒素濃度を15.4mg/Lから5.6mg/Lまで低減させている<sup>5),52),69)</sup>。亜硝酸態窒素濃度は15μg/L以下であった。また、フランスのチャテー・ランドンのプラント(処理能力 50m<sup>3</sup>/h)では、水素供与体として酢酸を、栄養塩としてリン酸塩用い、硝酸態窒素濃度を18.1mg/Lから6.8mg/Lまで低減させている<sup>5),52),69)</sup>。亜硝酸態窒素濃度は運転開始時には高くなつたものの、定常

\* 酸化二窒素、又は笑気ともいう。

運転に達した段階では  $30\text{ }\mu\text{g/L}$  以下に減少した。

### 5.3.2 独立栄養性脱窒法

水素供与体に無機物を利用する独立栄養性の脱窒菌の中で、水素ガスを利用するものとしては *Pseudomonas* 属、*Alcaligenes* 属、*Paracoccus* 属などの細菌が知られている<sup>47),52)</sup>。これらの細菌はいずれも従属栄養性の脱窒能を有しているが、有機物と酸素が存在せず、水素ガスと硝酸態窒素が存在する場合には独立栄養性の脱窒を行う。水素供与体として水素ガスを利用する方法は残存ガスの脱気が容易で、余剰汚泥の発生量が少ないという特長を持つが、その一方で微生物の増殖速度が遅いため反応速度が遅いことや水素ガス利用に対する不安感がある<sup>47)</sup>。さらに、水素ガスの水に対する溶解度は 20°C で  $1.6\text{mg-H}_2/\text{L}$  と低いため<sup>70)</sup>、必要な水素を供給する方法として、原水を水素ガス溶解槽に循環させる方法や加圧状態で原水に水素ガスを過溶解させる方法、あるいはガス透過膜を用いて水素ガスを溶解させる方法が提案されている<sup>47)</sup>。ドイツのメンヘングラッドバッハにおける脱窒プラント（処理能力  $50\text{m}^3/\text{h}$ ）では、水素供与体として水素ガスを用い、栄養塩としてリン酸塩を、無機の炭素源として二酸化炭素を加え、滞留時間 1~2 時間で濃度  $11.3\text{mg/L}$  の硝酸態窒素を除去している<sup>5),69)</sup>。

一方、チオ硫酸やイオウなどの還元態イオウ化合物を電子供与体とする脱窒菌としては *Thiobacillus denitrificans* がよく知られている<sup>47)</sup>。還元態イオウ化合物を用いた場合は、水素ガスを用いた場合と違って pH が低下する点が大きく異なる。例えば、イオウを用いた場合は、脱窒反応は次のようになる<sup>47)</sup>。



このような pH 低下を考慮に入れた方法として、イオウと石灰石の混床槽が提案されている<sup>47)</sup>。オランダのモントファーランドにおけるイオウ酸化菌によるイオウ・石灰石ろ過プラント（処理能力  $35\text{m}^3/\text{h}$ ）では、吸引脱気した原水を顆粒状のイオウと石灰石を充填した反応槽で脱窒処理し、さらに曝気して生成した窒素ガスを除いた後、砂ろ過で微生物を除去している。この処理により、硝酸態窒素濃度を  $19.2\text{mg/L}$  から  $4.5\text{mg/L}$  へと減少させている<sup>5)</sup>。

一般的に独立栄養性細菌は増殖収率が低く、増殖速度が遅いため脱窒の反応速度は低いが、逆に細菌の増殖量が少ないため余剰汚泥の発生量も少なくなり、有機物の添加が不要なことから残存有機物処理も不要となる<sup>47)</sup>。ただし、実用にあたっては、栄養塩濃度、pH 値、酸素分圧などの最適環境条件の確立、反応中間生成物による阻害効果の問題、他の細菌との基質や栄養の競合問題などを解決する必要がある<sup>2)</sup>。実験レベルではいくつかの事例があるものの、国内で実施設に導入されている例はない<sup>2)</sup>。

### 5.3.3 内生脱窒法

脱窒菌の細胞内に蓄積された有機物を水素供与体として用いるため、新たに水素供与体を加える必要がないという特長があるが、脱窒速度は通常の  $1/10$  程度と遅いのが問題である<sup>5)</sup>。下水の高度処理においては、好気→無酸素→好気のプロセスによる硝化内生脱窒法が実用化され、活性汚泥に吸着されたり細胞内に蓄積された有機物が無酸素プロセスでの脱窒反応に利用されている<sup>71),72)</sup>。ただし、

原水中の有機物が実際どの程度細胞内に蓄積されて内生脱窒に利用されているかは定かではない。一方、地下水に含まれる有機物は下水に比べてはるかに少ないため、汚染地下水の処理法として実験レベルではいくつか事例があるものの、実施設に導入されている例はない<sup>2)</sup>。

#### 5.3.4 ファイトレメディエーション法

Phyto-は「植物の」という意味の接頭語で、ファイトレメディエーションは「植物を利用した環境修復」という意味になる<sup>73)</sup>。現状の植物のもつ環境浄化能力を利用して硝酸態窒素の除去や窒素酸化物の除去を行うだけでなく、植物の環境浄化能力自体を遺伝子改質により高めることでより効率的な除去を行おうとしている。例えば、ヨシなどの水生植物においては、硝酸態窒素の吸収・蓄積能力が高く、冬季に枯れる期間の短かい系統を作り出すための遺伝子改質の研究が進められている<sup>73)</sup>。また、植物は窒素酸化物、特に二酸化窒素を葉の気孔から吸収して、葉細胞内でアンモニアに還元し、有機化してアミノ酸やタンパク質に変換する<sup>74)</sup>。さらに、水に溶けた二酸化窒素は硝酸態や亜硝酸態窒素になり、植物の葉細胞内に吸収されて、根から吸収されたものと同様に還元同化される<sup>74)</sup>。雑草 50 種、栽培草本 60 種、樹木 107 種の合計 217 種の植物について、重窒素トレーサ法\*を用いて二酸化窒素同化能力を調べた結果、種類によっては 700 倍近い差があることが確認された<sup>74)</sup>。コブシ、ユーカリ、ポプラ、ナンキンハゼ、プラタナス、クチナシなどは二酸化窒素同化能力が高い樹木であり、その鍵を握る遺伝子を別の樹木に導入することで、窒素酸化物同化能力を向上させることも可能となる<sup>74)</sup>。さらには、遺伝子の改質により脱窒菌の代謝系をそっくり植物に導入できれば、窒素酸化物を窒素ガスへ還元できる植物を育成することも夢ではなくなる<sup>74)</sup>。

ファイトレメディエーションは安価で、広範囲にわたる長期間の環境修復・保全に有効で、しかも一般の支持を得やすいという特長を持つ。その反面、効果が出るまでに時間がかかり即効的でないことや集中的な処理には適さないこと、さらには利用した植物自体の処理などに問題がある<sup>74)</sup>。

### 6. 特許に見る開発状況

わが国の特許庁の特許電子図書館から公開特許公報のテキスト検索が行える<sup>75)</sup>。1993 年から 2002 年 11 月 15 日までの特許公開 345 万 2159 件及び 2002 年 11 月 12 日までの特許公表・再公表 14 万 9653 件の中から、「要約」の項目で検索キーワードを「脱窒」とすると 1160 件、「硝酸性窒素」では 159 件、「硝酸態窒素」では 106 件がヒットする。しかしながら、ヒット件数の一覧リストを得るためにヒット件数が 500 件以内という制限があるため、検索項目や適切なキーワードの選択が必要となる。そこで、「発明の名称」の項目で検索キーワードを「脱窒」とすると 256 件、「硝酸性窒素」では 28 件、「硝酸態窒素」では 19 件がヒットする。これらのヒット件数の中の何件かは、複数の検索キーワードにまたがっているが、256 件と最もヒット件数の多かった「脱窒」を検索キーワードとしたものに注目し、1999 年と 2000 年の 2 年分の 39 件についてその内容を調べたところ、表 8 に示すように分

\* <sup>15</sup>N をトレーサに用いた定量的解析法。

類された。内訳<sup>\*</sup>は、生物学的方法に係わるものが 81%、物理化学的方法に係わるものが 14%、その他が 5%を占めている。

この中で生物学的脱窒法に係わるもの割合が高くなっているのは、「脱窒」が生物学的方法と関連が深いキーワードであることや、排水対策において生物学的方法が多く採用されていることを反映したものと考えられる。このことは、逆に、実際の現場では生物学的方法にまだ改善の余地があるということでもあり、今後ともこの傾向は続くものと予想される。一方、物理化学的方法では分離が主となるため、「脱窒」という項目では検索仕切れなかった可能性も考えられるが、物理化学的方法の主要なものは、塩の分離や水処理の分野で数多く利用されており、かなりの程度まで完成された技術となっていることも考慮する必要がある。ただし、一部の完成度の低い方法については、今後の開発動向に左右されるものの、技術開発の余地はまだまだ多いものと考えられる。

## 7. あとがき

硝酸態窒素による地下水汚染は、局的に過剰な窒素負荷が投入されることにより、それまでの生物地球化学的な窒素循環のバランスが崩れることに起因している。わが国では、食生活を維持するため毎年大量の食料や飼料が輸入されているが、これらは最終的には国内に排出され環境への過剰な窒素負荷となる。これに加えて、例えば犬や猫などのペットに与えられる餌も多くは外国から輸入されており、これらも最終的には環境への窒素負荷となる。また、農業などの食料生産以外でも、人工的な緑化や園芸のために化学肥料による人為的な窒素負荷が加わっている。さらに、発展途上国の経済発展に伴って増設される工場や火力発電所、急増する自動車などから排出される窒素酸化物による酸性雨の影響は、今後増大することはあっても少なくなることはない<sup>34)</sup>。とりわけ、わが国への直接的な影響として、経済発展著しい隣国中国からもたらされる酸性雨の問題は、より深刻になるものと懸念される。

こうした硝酸態窒素による地下水汚染の問題も、エネルギー問題、食料問題、廃棄物問題などと同様に、そのおもとにあるのは人口増加圧である。万一、世界の人口が現在の 1/10 になるようなことがあれば、当面する問題は相当緩和され、自然エネルギーの利用を中心とした持続可能な社会の実現も容易になるものと考えられる。しかしながら、人口が一挙に 1 桁下がるなどということは、天変地異の出来事でも起こらない限り不可能なことであり、そのような悲惨な状況は仮定としてもとうてい受け入れ難いものである。現実的な対応策としては、生態系のバランスをできる限り保ちながら人口増加圧を徐々に下げ、生物地球化学的循環を健全に保つための努力を積み重ねること以外にないと考えられる。幸いにも、窒素循環においては、脱窒という無害化プロセスが組み込まれており、これをいかに有効利用するかが鍵となる。人為的に環境に加えられた窒素源は、有効に利用されるか否かにかかわらず、途中で脱窒によって無害化されない限り最終的には過剰な環境負荷となって蓄積し、窒素循環のバランスを崩すことになる。その結果、地下水などの硝酸態窒素の濃度が高まることになれば人の健康に重大な影響を及ぼすことになる。一方、原子力分野において発生する放射性廃棄物も、

---

\* 生物学的方法と物理化学的方法の両方に係わる分は、便宜的に折半してそれぞれに加算した。

崩壊によって放射能を減衰させる自発的な無害化プロセスを有しているが、この場合は純粹に物理的な現象であり、その時間スケールが地質年代に及ぶほど長いという点で、脱窒の無害化プロセスとは大きく異なっている。このため、放射性廃棄物の処分では、無害化するまで生態系の物質循環から隔離することになっており、この隔離をいかに確実なものとするかが重大な関心事となっている。

地下水の硝酸態窒素汚染対策としては、(1) 発生源での排出低減化と (2) 汚染水の浄化が 2 つの柱となる。排出低減化に関して、主な発生源の中には、生活系由来のように適切な排水処理によって低減化が比較的容易であるが、その普及・維持には相当の経費と時間を要するものもある。その一方で、農業系由来のように浸透水対策が本質的に困難なものもあり、この場合には、窒素肥料の利用率を高め過剰投入を防止することが有効となる。このためには、施肥技術の改良とともに、例えば、緩・速効性肥料の開発や陰イオン吸着能を持つ土壌添加剤の開発などが求められている。一方、汚染水の浄化に関しては、長期的な観点からは、ファイトレメディエーションの活用も考えられるが、即効的な面からは、分離技術を主とする物理化学的方法と、脱窒による無害化がはかれる生物学的方法が現実的である。したがって、それぞれの方法における高度化技術の開発は今後も進むものと考えられるが、さらに触媒を利用した物理化学的な脱窒技術や、物理化学的方法と生物学的方法を融合した効率の良い脱窒技術などの開発も有望視されている。現在、化学肥料と窒素酸化物由来の窒素負荷量の合計は、陸上生態系で自然に固定され窒素量に匹敵しているが、このまま推移すると 100 年後には 2 倍近くにまで増大するものと予想されている。したがって、このような大きな環境の変化を未然に防ぐための政策的及び技術的な取り組みが今こそ必要とされている。

## 参考文献

- 1) 鳥海光弘、田近英一、吉田茂生、住明正、和田英太郎、大河内直彦、松井孝典：「岩波講座地球惑星科学、2 地球システム科学」、pp. 145-184、岩波書店、東京（1996）。
- 2) 窒素化合物対策調査委員会：「水道における硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素対策の手引き－手引き及び資料編－」、日本水道協会（2001）。
- 3) 日本学術会議土壤・肥料・植物栄養学研究連絡委員会、日本土壤肥料学会：「公開シンポジウム、土と水と食品の中の硝酸（NO<sub>3</sub>）をめぐる諸問題」（講演資料）、インターネット [http://wwwsoc.nii.ac.jp/jssspn/info/pdf5\\_sympo1998.pdf](http://wwwsoc.nii.ac.jp/jssspn/info/pdf5_sympo1998.pdf) (1998)。
- 4) 圓岡大治、西村実：「硝酸性・亜硝酸性窒素汚染地下水のバイオレメディエーション」、用水と廃水、41卷、10号、914-919 (1999)。
- 5) 圓岡大治、西村実：「地下水の硝酸性窒素汚染対策技術」、用水と廃水、40卷、4号、310-316 (1998)。
- 6) 日本ワコン（株）：「硝酸性窒素発生のメカニズム」、インターネット <http://www.wacon.co.jp/technical/syosan/index.html> (2000)。
- 7) 国包章一、真柄泰基：「地下水の窒素汚染とその原因に関する基礎的考察」、衛生工学研究論文集、20卷、121-130 (1984)。
- 8) 山崎耕宇、杉山達夫、高橋英一、茅野充男、但野利秋、麻生昇平：「植物栄養・肥料学」、朝倉書店、東京（1993）。
- 9) 川西琢也、川島博之、尾崎保夫：「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－」、用水と廃水、33卷、9号、725-736 (1991)。
- 10) 川島博之：「農耕地より生じる硝酸態窒素負荷とその制御」、用水と廃水、41卷、10号、899-903 (1999)。
- 11) 田渕俊雄：「水・土壤圈における窒素の挙動と循環」、用水と廃水、41卷、10号、886-890 (1999)。
- 12) 川島博之、津村昭人、木方展治、山崎慎一、藤井國博：「水田周辺地下水中の硝酸塩濃度」、水環境学会誌、15卷、12号、924-927 (1992)。
- 13) 寺尾宏：「畑作地帯の硝酸性窒素による地下水汚染と軽減対策－岐阜県各務原台地における汚染事故例－」、水環境学会誌、19卷、12号、956-960 (1996)。
- 14) 杉山高世、平浩一郎：「水稻‘ひとめぼれ’の全量基肥施肥法」、農技情報（奈良県農業技術センター）、108号、6 (2001)。
- 15) 岡崎正規、安西徹郎、加藤哲郎：「新版 土壤肥料」、pp.67-112、全国農業改良普及協会、東京（2001）。
- 16) 志村もと子、田渕俊雄：「畜産ふん尿の処理方法と河川の窒素濃度の関係」、用水と廃水、39卷、5号、401-406 (1997)。
- 17) 川島博之：「わが国における食料供給と窒素循環」、環境科学会誌、9卷、1号、27-33 (1996)。
- 18) 羽賀清典：「家畜ふん尿処理技術の現状と今後の取組み」、用水と廃水、43卷、4号、300-305 (2001)。
- 19) 原田靖生：「家畜排泄物の再資源化技術の方向」、用水と廃水、43卷、4号、306-311 (2001)。
- 20) 須藤隆一：「生活雑排水からの負荷とその処理対策」、用水と廃水、24卷、4号、397-407 (1982)。

- 21) 稲森悠平、藤本尚志、須藤隆一：「生活系排水の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素対策」、用水と廃水、41巻、10号、891-898（1999）。
- 22) 建設省都市局下水道部監修：「流域別下水道整備総合計画調査指針と解説」、pp.31-69、日本下水道協会、東京（1999）。
- 23) 岩見徳雄、板山朋聰、杉浦則夫、稻森悠平：「微小鞭毛虫の補食作用を活用した高濃度有毒アオコ含有湖水の水質改善」、用水と廃水、40巻、10号、919-925（1998）。
- 24) 国立科学博物館植物研究部：「アオコをつくる藍藻」、インターネット、<http://research.kahaku.go.jp/botany/aoko/aoko.html>（2000）。
- 25) 愛知県衛生研究所毒性部：「ブラジルで透析患者50人が死亡」、インターネット、<http://www.pref.aichi.jp/eiseiken/5f/dialysis.html>。
- 26) 寺西清：「淡水性アオコの毒素」、衛研レポート（兵庫県立衛生研究所）、23号（1998）。
- 27) Far East Research Co.：「謎の大量死事件を追え！」、インターネット、<http://www.ntv.co.jp/FERC/research/19991024/f1253.html>（1999）。
- 28) 中島淳：「産業系由来硝酸性・亜硝酸性窒素の対策」、用水と廃水、41巻、10号、904-908（1999）。
- 29) 溝口次夫：「地球環境保全と酸性雨」、用水と廃水、33巻、1号、13-19（1991）。
- 30) 新藤純子：「環境科学シンポジウム2001 I 酸性雨研究の今後の展望」、環境科学会誌、15巻、4号、263-264（2002）。
- 31) 原宏：「酸性雨—第1講 「酸性雨」とpH—」、大気汚染学会誌、26巻、1号、A1-A8（1991）。
- 32) 原宏：「酸性雨—第2講 酸性雨とその生成メカニズム—」、大気汚染学会誌、26巻、2号、A33-A39（1991）。
- 33) Irwin J. G. and Williams M. L.: "Acid Rain: Chemistry and Transport," Environ. Pollution, 50, 29-59 (1988).
- 34) 川島博之、新藤純子：「酸性雨と地球規模の窒素循環」、環境科学会誌、15巻、4号、281-286（2002）。
- 35) Logan J. A.: "Nitrogen Oxides in the Troposphere: Global and Regional Budgets," J. Geophys. Res., 88[C15], 10785-10807 (1983).
- 36) Heikes B. G. and Thompson A. M.: "Effects of Heterogeneous Processes on NO<sub>3</sub>, HONO, and HNO<sub>3</sub> Chemistry in the Troposphere," J. Geophys. Res., 88[C15], 10883-10895 (1983).
- 37) 野内勇：「酸性雨の農作物および森林木への影響」、大気汚染学会誌、25巻、5号、295-312（1990）。
- 38) 村野健太郎：「酸性霧研究の現状」、大気汚染学会誌、28巻、4号、185-199（1993）。
- 39) 玉置元則、小山功：「地上から見た日本の酸性雨—酸性雨調査・研究で得られた成果と今後の課題—」、大気汚染学会誌、26巻、1号、1-22（1991）。
- 40) 梅本諭、松村千里、赤壁哲朗：「ゴルフ場からの窒素、リンの排出濃度変動」、用水と廃水、36巻、12号、1030-1035（1994）。
- 41) 水道技術研究センター：「水道水源における有害化学物質等監視情報ネットワーク、水道水質に関する解説」、インターネット、<http://ygnet.mizudb.or.jp/ippan/index.htm>（2000）。
- 42) 環境省：「水質汚濁／地下水の水質汚濁に係る環境基準について」、インターネット、<http://www.env.go.jp/kijun/>（1999）

- 43) 東京都環境局：「水質汚濁防止法排水基準」、インターネット、[http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/kaizen/kisei/mizu/kijyun/itiritu\\_y.htm](http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/kaizen/kisei/mizu/kijyun/itiritu_y.htm) (2001).
- 44) 総務省行政管理局：「下水道法施行令」、インターネット、<http://law.e-gov.go.jp/htmldata/S34/S34SE147.html> (2002).
- 45) 一方井誠治：「環境基準健康項目「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」等の追加について」、用水と廃水、41卷、10号、881-885 (1999).
- 46) 油本幸夫：「汚染地下水に係る水質汚濁防止法の改正」、用水と廃水、39卷、10号、909-914 (1997).
- 47) 明賀春樹：「硝酸性窒素で汚染された地下水の修復技術」、用水と廃水、36卷、8号、703-710 (1994).
- 48) 毎日インタラクティブ：「茶畠・果樹園で肥料の大量散布 硝酸性窒素に変化――地下水汚染、全国に」、インターネット、<http://www.mainichi.co.jp/eye/feature/details/science/Earth/200004/02/01.html> (2000).
- 49) 農業環境技術研究所：「オランダの家畜ふん尿政策」、環境保全型農業研究連絡会ニュース、No. 89、(1998).
- 50) 池田一樹：「硝酸塩汚染防止対策に大幅な遅れ」、農畜産業振興事業団、週報「海外駐在員情報」、通巻312号、インターネット、<http://lin.lin.go.jp/alic/week/1997/oct/312eu.htm> (1997).
- 51) 西村実：「畑作地帯の地下水が危ない—環境保全型畠地整備事業の提案一」、Japan Research Review、7卷、10号、93-99 (1997).
- 52) Mateju V., Cizinská S., Krejčí J., and Janoch T.: "Biological Water Denitrification - A Review," Enzyme Microb. Technol., 14, 170-183 (1992).
- 53) Hunter Wm. J.: "Bio-Denitrification of Ground-water Using Innocuous Vegetable Oil," in Research Posters, USDA-ARS-Soil Plant Nutrient Research、インターネット、<http://spnr.ars.usda.gov/index.html> (2002).
- 54) Robinson S.: "Groundwater Contamination and Other Environmental Problems Draw the Combined Research Muscle of Multiple Organizations and Disciplines under the Waste-Management Education and Research Consortium," UNM-Quantum Fall、インターネット、[http://www.unm.edu/~quantum/quantum\\_fall\\_1998/wercs.html](http://www.unm.edu/~quantum/quantum_fall_1998/wercs.html) (1998).
- 55) 三宅西作：「イオン交換樹脂による地下水中の硝酸性窒素除去」、造水技術、20卷、1号、57-65 (1994).
- 56) 稲森悠平、藤本尚志、孔海南：「地下水の硝酸汚染対策の動向と方向性」、用水と廃水、39卷、10号、936-944 (1997).
- 57) 垣花秀武、成田耕造編：「最新イオン交換 第1章 イオン交換樹脂の種類とその特性」、1-30、廣川書店、東京 (1960).
- 58) Lauch R. P. and Guter G. A. : "Ion Exchange for the Removal of Nitrate from Well Water," J. AWWA, 78 [5], 83-88 (1986).
- 59) 伊東章：「分離操作（膜分離）コース、イオン交換膜」、WEB教材、インターネット、<http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/memb/>.
- 60) 化学工学会編：「改訂六版 化学工学便覧、17 膜分離」、898-945、丸善、東京 (1999).

- 61) Rautenbach R., Kopp W., Van Opbergen G., and Hellekes R.: "Nitrate Reduction of Well Water by Reverse Osmosis and Electrodialysis - Studies on Plant Performance and Costs," Desalination, 65, 241-258 (1987).
- 62) 藤原信也:「逆浸透膜による海水淡水化」、工業材料、47卷、7号、45-49 (1999) .
- 63) 柴田正実、小林泉、古屋長一:「硝酸イオン-水素局部電池反応に及ぼす白金黒触媒上の銅原子の賦活効果」、電気化学及び工業物理化学、65卷1号、66-67 (1997) .
- 64) 岡崎慎司、朝倉祝治:「デバルダ合金による  $\text{NO}_3^-$  の還元反応」、電気化学及び工業物理化学、62卷、4号、358-359 (1994) .
- 65) 岡崎慎司、朝倉祝治:「銅電極を用いた中性溶液中における  $\text{NO}_3^-$  の還元反応」、電気化学及び工業物理化学、62卷、4号、356-357 (1994) .
- 66) 岡崎慎司、朝倉祝治:「中性溶液中における銅担持鉄粉を用いた  $\text{NO}_3^-$  の還元」、電気化学及び工業物理化学、62卷、4号、354-355 (1994) .
- 67) 長沼毅:「地球生物圏における無酸素呼吸の重要性」、化学工業、52卷、2号、38-42 (2001) .
- 68) 上野隆史:「水質管理の基礎科学大綱 (Ver. 6.2-03)」、インターネット <http://www.bj.wakwak.com/~discus/Taikou/science.html> (2002) .
- 69) Gayle B. P., Boardman G. D., Sherrard J. H., and Benoit R. E.: "Biological Denitrification of Water," J. Environ. Eng., 115[5], 930-943 (1989).
- 70) 国立天文台編:「理科年表」、p.577、丸善、東京 (1999) .
- 71) 三神景信:「高度処理の展望」、pp. 31-34、in ベース設計資料 No. 112 土木編、建設工業調査会 (2002) .
- 72) 堤正彦、小原卓巳、山中理:「下水道プラントの水質モデルとコストモデルの評価」、東芝レビュー、57卷、5号、46-50 (2002) .
- 73) 長谷川博:「研究内容」、インターネット <http://www.ses.usp.ac.jp/lab/hasegawa/kenkyu.html> (2001) .
- 74) 森川弘道:「ファイトリメディエーション」、インターネット <http://www.mls.sci.hiroshima-u.ac.jp/mpb/Phytoremediation.html> (1999) .
- 75) 特許庁:「特許電子図書館」、インターネット、<http://www.ipdl.jpo.go.jp/homepg.ipdl>.

表1 窒素肥料の形態と性質（山崎等（1993）<sup>8)</sup>より一部改変）

形 態	アンモニア態 (NH <sub>4</sub> )	硝酸態 (NO <sub>3</sub> )	尿素態 (CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	シアナミド態 (CN <sub>2</sub> )	タンパク態
肥 料	硫安・塩安・硝安・リン安・腐熟たい肥・安水	チリ硝石・硝安	尿素・人尿・家畜尿など	石灰窒素 (粉状・粒状)	魚肥・油かす・たいきゅう肥・緑肥・米ぬかなど
肥 効	速効性	速効性	比較的速効性	緩効性	緩効性または遅効性
性 質	水によく溶け、土に吸着される。	水によく溶けるが、土に吸着され難い。還元状態で脱窒する。	水によく溶けるが、そのままで土に吸着されにくい。	土によく吸着される。	不溶性。 微生物により分解され、アンモニア態に変化。
特 記 事 項	作物にそのまま吸收される。酸化状態では、微生物の硝化作用により硝酸態窒素となって吸收される。 田畠のpHと温度が高くなると、アンモニアガスとなって揮散することがある。	作物によく吸収される。流亡しやすいので分施が望ましい。多量施用すると作物が濃度障害を起こす。 脱窒作用を受けて、亜硝酸、酸化二窒素（亜酸化窒素）、分子状窒素へと転換する。	化学的にも生理的にも中性で、そのままではあまり根から吸収されない。微生物の働きでアンモニア態に変わり（施用後数日～10日）、さらに硝酸態窒素となって吸収される。肥効は持続性がある。 シアナミド態の有害性を利用して除草・殺虫・土壤消毒に利用される。	施肥後、土壤コロイドと接して尿素態に変わり、微生物の働きでアンモニア態に変わり（施用後数日～10日）、さらに硝酸態窒素となって吸収される。肥効は持続性がある。	土壤中で分解されてアンモニア態に変わり、さらに硝酸態窒素となって吸収される。 田畠いずれにも適し、肥効は持続性がある。 ある程度腐熟させてから施用すると肥効が高い。

表2 緩効性窒素肥料の種類と特性（山崎等（1993）<sup>8)</sup>より一部改変）

肥料名	製造原料	窒素含有量 (%)	溶解度 (g/100g-水)	肥効上の特性
ウレアホルムアルデヒド加工尿素肥料 (UF)	尿素	42.41	2.18	微生物分解型（酸化型）。
	+	41.16	0.14	造粒効果*がある。メチレン尿素の重合度により肥効が異なる。
	ホルムアルデヒド	40.51	0.01	
		40.21	こん跡	
イソブチルアルデヒド縮合尿素肥料 (IBDU または IB)	尿素	32.16	0.1~0.01	化学的加水分解型。造粒効果が大きい。
	+			
アセトアルデヒド縮合尿素肥料 (CDU)	尿素	32.54	0.12	微生物および化学的加水分解型。造粒効果が大きい。水田状態より畑状態で無機化速度が大きい。
	+			
グアニル尿素肥料 (GUP または GUS)	ジシアンジアミド	28.00	4	微生物分解型（還元型）。
	+	33.17	5.5	たん水還元土壤で無機化速度が大きい。土壤吸着性がある。
オキサミド肥料 (OX)	アンモニア	31.81	0.02	微生物分解型（酸化型）。
	+			造粒効果がある。
硝化抑制剤入り窒素肥料	アンモニア態または尿素態窒素	—	—	微生物分解型。アンモニア態窒素のまま土壤中に長くとどまるよう、硝化作用を抑制。
	+			
被覆窒素肥料	硝酸態または尿素態窒素	—	—	内部の肥料が浸透圧により被膜を通してゆっくり溶出するタイプと、被膜が分解して肥料分が溶出するタイプがある。
	+			
	硫黄または合成樹脂被覆			被膜の厚さや分解程度により肥効期間を調節。

\*：粒状化した粒子の大きさを変えることで分解速度の調節ができる。

表3 生活排水の水量と汚濁負荷量の原単位（建設省（1999）<sup>22)</sup>より一部改変）

項目	水量 (L／人／日)	汚濁負荷量 (g／人／日)			
		BOD <sub>5</sub> *	COD**	SS***	T-N <sup>§</sup>
し尿	50 <sup>†</sup>	18	10	20	9
生活雑排水	250	40	17	25	2
(合計)	300 <sup>‡</sup>	58	27	45	11
					1.3

<sup>†</sup>: 文献 20) の表 2 から引用。 <sup>‡</sup>: 文献 22)、p.38 の生活汚水量日平均 250~350L／人／日を基に、その中間値を探った。 \*: 生物化学的酸素要求量 (Biochemical Oxygen Demand)。排水中の有機物が微生物により酸化・分解される際に消費される酸素量。通常 5 日間に消費される BOD<sub>5</sub> で表す。 \*\*: 化学的酸素要求量 (Chemical Oxygen Demand)。排水中の有機物や還元性物質が酸化剤によって酸化される際に消費される酸化剤量を酸素量に換算したもの。通常過マンガン酸カリウムによる COD で表す。 \*\*\*: 浮遊物質 (Suspended Solids)。 <sup>§</sup>: T-N は全窒素を、T-P は全リンを表す。

表4 業種別にみた窒素排出の実態（中島（1999）<sup>28)</sup>より一部改変）

業種分類	処理水の 最大値	全窒素濃度 中央値	(mg/L)	主たる排水処理
				最小値
無機化学工業	75000	15	0.3	凝集処理
有機化学工業	39000	7.9	0.01	生物処理
金属・機械製造業	16800	7.4	0.01	凝集処理
食料品製造業	3450	5.3	0.09	生物処理
繊維工業	320	6.0	0.5	凝集+生物処理
生活関連事業場	300	11	0.04	生物処理
畜産農業	282	139	0.18	生物処理
窯業	71	3.1	0.17	凝集処理
紙・パルプ工業	50	3.9	0.1	凝集処理

表5 世界における NO<sub>x</sub> (=NO + NO<sub>2</sub>) の推定発生量および沈着量 (N 換算)

発生源	発生量 (Mt/y)
化石燃料の燃焼	21 (14~28)
バイオマス燃焼	12 (4~24)
雷	8 (2~20)
土中微生物の活動	8 (4~16)
アンモニアの酸化	3* (1~10)
海洋における光分解または生物学プロセス	<1
成層圏からの流入	~0.5
(合計)	53.5 (26.5~99.5)
沈着過程	沈着量 (Mt/y)
湿性沈着	12~42
乾性沈着	12~22
(合計)	(24~64)

Logan (1983)<sup>35)</sup> より一部改変。 \*: 文献 34) の表 2 から引用。

**表 6 水質基準に関する法的規制一覧<sup>41)~44)</sup>****上水道の水質基準****水道法 (1957年6月15日制定)**

- 水道水の水質基準 (厚生省令 1992年12月改定)
  - ・健康に関する項目 (29項目)
  - ・水道水が有すべき性状に関連する項目 (17項目)
- 水道水の水質を補完する項目 (厚生省生活衛生局水道環境部長通達)
  - ・快適水質項目 (13項目) (1992年12月制定)
  - ・監視項目 (35項目) (2000年9月改定)

**公共用水域及び地下水の水質基準****環境基本法 (1993年11月19日制定)**

- 公共用水域の環境基準 (水質汚濁に係る環境基準)
  - ・人の健康の保護に関する環境基準 (26項目) (環境庁告示 1999年2月改定)
  - ・要監視項目 (22項目) (環境庁水質保全局長通達)
- 生活環境の保全に関する環境基準 (河川・湖沼・海域)
- 地下水の環境基準 (地下水の水質汚濁に係る環境基準)
  - ・地下水の水質汚濁に係る環境基準 (26項目) (環境庁告示 1999年2月改定)
  - ・要監視項目 (22項目)

**工場及び事業場から環境への排水基準****水質汚濁防止法 (1970年12月25日制定)**

- 一律排水基準 (総理府令 2001年6月改定)
  - ・有害物質に係る基準 (特定施設からの排水基準) (27項目)
  - ・生活環境に係る基準 (15項目)

**工場及び事業場から下水道への排水基準****下水道法 (1958年4月24日制定)**

- 下水の排除の制限に係る水質の基準 (33項目) (下水道法施行令 2002年2月改定)
- 下水の排除の制限に係る水質の基準を定める条例の基準 (7項目) (〃)
- 下水道からの放流水の水質の技術基準 (〃)

表7 硝酸態窒素除去技術の特徴<sup>5),47),56)</sup>

分類	処理法	原理	特長と問題点
物理化学的方法	イオン交換法	陰イオン交換樹脂により、硝酸イオンを吸着除去する。硝酸イオンに対する選択性が強く、処理水のpHを上昇させない塩化物型強塩基性陰イオン交換樹脂が通常用いられる。	反応速度が速く、副生成物もなく、維持管理が容易である。その一方で、再生剤として大量の塩化ナトリウムを使用することや、再生廃液に含まれる高濃度の硝酸態窒素の処理が問題となる。
	電気透析法	陰イオン選択透過膜と陽イオン選択透過膜を交互に並べ、その両端に電極を配置して、電気化学的に硝酸イオンを分離・除去する。電極へのスケール付着防止策として、薬品を用いる方法と極性転換による方法がある。	処理速度が速く、薬剤使用量も少なく、維持管理が容易である。その一方で、他のイオンも同時に除去されるため全塩濃度が低下することや、濃縮液に含まれる高濃度の硝酸態窒素の処理が問題となる。また、一般的に低濃度のイオン処理にはコスト高となる。
	逆浸透膜法	逆浸透膜を用い、原液の浸透圧以上の圧力を加え、真水のみを処理水に移行させることで、硝酸態窒素を分離除去する。	処理速度が速く、薬剤使用量も少なく、維持管理が容易である。その一方で、他のイオンや非イオン性の分子も同時に除去されるため全塩濃度が低下することや、濃縮液に含まれる高濃度の硝酸態窒素の処理が問題となる。また、一般に除去率が低く、高圧・高排率タイプのものはコスト高となる。
	触媒脱窒法	水素供与体として水中に水素ガスを溶存させ、触媒の存在下で硝酸態窒素を窒素ガスにまで還元する。常温・常圧条件下で反応が進む。	窒素ガスにまで還元するため、排水処理の問題がない。その一方で、水素ガスを用いることに安全上の不安感がある。
生物学的方法	従属栄養性脱窒法	外部の有機物を水素供与体として、脱窒菌により硝酸態窒素を窒素ガスにまで還元する。脱窒菌は一般に通性嫌気性細菌で、水素供与体としては、安全性やコストの面からエタノールや酢酸が使用される。	硝酸態窒素が窒素ガスにまで還元され、反応速度も速く、ランニングコストが安価である。その一方で、残存有機物の除去や増殖した脱窒菌の余剰汚泥処理が問題となる。
	独立栄養性脱窒法	外部の無機物を水素供与体として、脱窒菌により硝酸態窒素を窒素ガスにまで還元する。脱窒菌は一般に通性嫌気性細菌で、水素供与体としては、水素ガスや還元態イオウ化合物が使用される。	硝酸態窒素が窒素ガスにまで還元され、ランニングコストが安価である。その一方で、反応速度が遅いことや水素ガス利用の場合には取り扱い上の不安感がある。
	内生脱窒法	脱窒菌の体内に蓄積された有機物を水素供与体として、硝酸態窒素を窒素ガスにまで還元する。	水素供与体を外部から加える必要がないという特長をもつものの、脱窒速度が通常の1/10程度と遅いことが問題である。
	ファイトレメディエーション法	植物の吸収・代謝を利用して硝酸態窒素を除去する。	広範囲の地域を対象にして、安価で、安全に行える。その一方で、回収した植物の処理が問題となる。

表8 1999～2000年の2年間における「脱窒」関連の特許公開の内容と出願人\*

生物学的脱窒処理に係わるもの

1. アルカリ土類の炭酸塩と硫黄と難燃化材から成る硫黄酸化細菌用脱窒基質の製造 <特開 2000-343097>/（株）ニッチツ
2. 脱窒菌の水素供与体として有効な脱窒素促進剤を用いた廃水処理 <特開 2000-334492>/松下電器産業（株）
3. 微生物担持体充填部の通水性と洗浄効率を高めた脱窒処理装置 <特開 2000-334491>/（株）クボタ
4. 空気洗浄により好気槽内の微生物担持体の活性を維持する脱窒脱リン装置 <特開 2000-334490>/オルガノ（株）
5. 硝酸カルシウム含有排水の脱窒処理槽における炭酸カルシウムスケールの発生防止 <特開 2000-325990>/日新製鋼（株）・栗田工業（株）
6. 硝酸含有洗浄排水の脱窒処理槽への水素供与体の適正な投入法 <特開 2000-325989>/日新製鋼（株）・栗田工業（株）
7. 浮上性濾材を用いた脱窒処理排水の固液分離装置 <特開 2000-296398>/新日本製鐵（株）
8. 水素供与体として水素ガスを用いた脱窒処理槽の供給水によるpH維持 <特開 2000-288583>/日立プラント建設（株）
9. 網目状の脱窒菌付着担体を充填した処理水槽の強制攪拌法と洗浄法 <特開 2000-288582>/新日本製鐵（株）
10. エアの駆動力利用による硝化脱窒処理装置の消費電力低減化 <特開 2000-288581>/日立プラント建設（株）
11. 担体流動床法と活性汚泥法の組合せによる多段式硝化脱窒処理装置 <特開 2000-279994>/神鋼パンテック（株）
12. 好気性及び嫌気性循環路それぞれに通性嫌気性細菌を使用した「いけす」用脱窒還元水净化処理システム <特開 2000-279991>/個人
13. 高濃度カルシウムイオン含有排水の生物学的脱窒処理における炭酸カルシウム生成の塩酸添加による低減化 <特開 2000-254688>/千代田化工建設（株）
14. 水素供与体を封入した透過膜の表面に脱窒菌を固定した脱窒バイオリアクター <特開 2000-237791>/広島県・永和調査設計（株）
15. 好気用生物反応槽で硝化作用と脱窒作用を同時に行えるようにした硝化脱窒装置 <特開 2000-135499>/クリーンテック（株）
16. 硫黄とチオ硫酸ナトリウムを石膏で固化した硫黄酸化細菌用脱窒基質の製造 <特開 2000-117267>/（有）トーエー環境診断所
17. アルカリで中和された硝酸排水の生物学的脱窒処理における余剰汚泥の低減化と余剰アンモニアの除去 <特開 2000-102800>/新日本製鐵（株）
18. 炭酸カルシウムと硫黄と微細孔隙物質から成る硫黄酸化細菌用脱窒基質の製造 <特開 2000-93997>/（株）ニッチツ
19. 処理水と脱窒菌グラニュールを分離するための分離槽導入による脱窒装置の小型化 <特開 2000-51893>/神鋼パンテック（株）
20. 硝化菌による好気性処理部の後段に硫酸還元菌と硫黄脱窒菌による嫌気性処理部を配置して簡素化した脱窒装置 <特開 2000-5795>/ダイワ工業（株）
21. 嫌気無酸素好気活性汚泥法（A<sub>2</sub>O法）の改良による有機性排水の脱窒・脱リン法 <特開平 11-267689>/日本碍子（株）
22. 担体を添加して微生物保持量を向上させ、発生ガスを利用して攪拌を行う脱窒装置 <特開平 11-267686>/栗田工業（株）

- 
23. 反応槽を上下2段に分け、上段2階を硝化室、下段1階を脱窒室とした効率的な2階式硝化脱窒槽 <特開平11-253994>/個人
  24. 流れの方向に複数の嫌気性ゾーンと好気性ゾーンを交互に配置した効率的脱窒処理システム <特開平11-244891>/（株）タクマ
  25. 脱窒工程への電子供与体添加速度の最適化による微生物分離膜の汚染防止 <特開平11-216495>/栗田工業（株）
  26. 流れに垂直に仕切板を配置して、混合攪拌のための動力を削減した脱窒槽 <特開平11-104689>/（株）クボタ
  27. 高塩濃度排水の生物学的脱窒法に有効な水素供与体 <特開平11-90485>/中部電力（株）・三菱重工業（株）
  28. 脱窒槽と硝化槽に通路を設け、微生物付着担体を循環させることにより担体分離部の処理負担を軽減化した硝化脱窒装置 <特開平11-10193>/昭和エンジニアリング（株）
  29. 硝化脱窒菌の活性維持のための温度制御装置 <特開平11-10192>/清水建設（株）
  30. 脱窒槽と再曝気槽を一体化して簡素化した脱窒装置 <特開平11-5097>/栗田工業（株）

#### 生物学的脱窒処理と物理化学的脱窒処理の両方に係わるもの

1. 溶存酸素除去装置付きガス循環ラインを備えた、水素ガス利用の脱窒装置 <特開2000-61493>/日立プラント建設（株）
2. 脱窒菌を生体触媒とした効率的な生物学的電気化学脱窒法 <特開平11-290890>/三菱重工業（株）
3. 脱窒槽にガス循環系を設けて水素ガスの利用率を高めた効率的脱窒装置 <特開平11-128958>/日立プラント建設（株）

#### 物理化学的脱窒処理に係わるもの

(電気化学的方法)

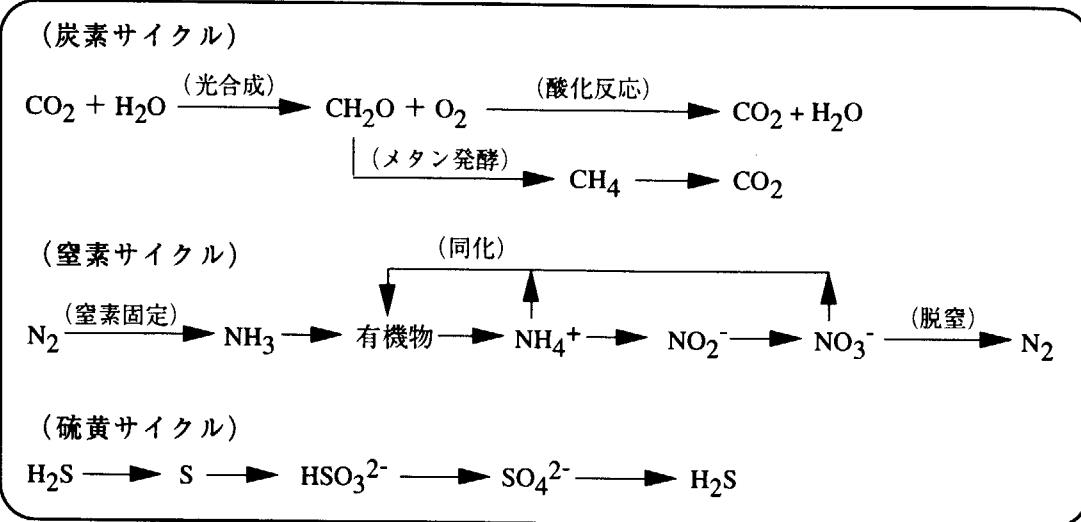
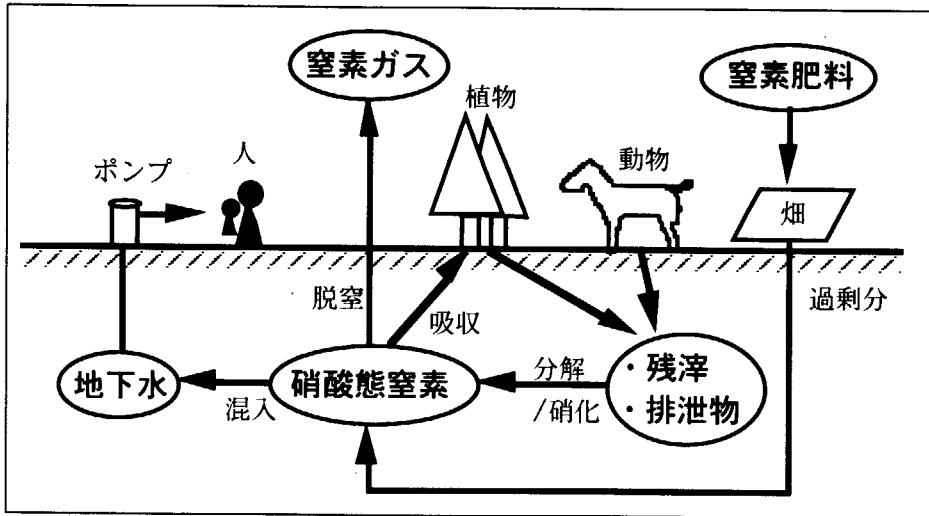
1. 水素ガスを利用した物理化学的方法による硝酸態窒素の還元脱窒処理装置 <特開2000-334478>/（有）情報科学研究所
2. オゾン処理、電気分解処理、ろ過処理の組合せによる窒素成分の脱窒処理法 <特開2000-317494>/個人（触媒）
3. 排出ガスからの窒素酸化物の脱窒を目的とする、天然ガスを還元剤とした貴金属担持ゼオライト系触媒の製造法 <特開2000-308831>/韓国（加熱）
4. 汚泥、し尿の加熱脱窒処理におけるアンモニア性ガスの気化分離 <特開2000-167599>/個人

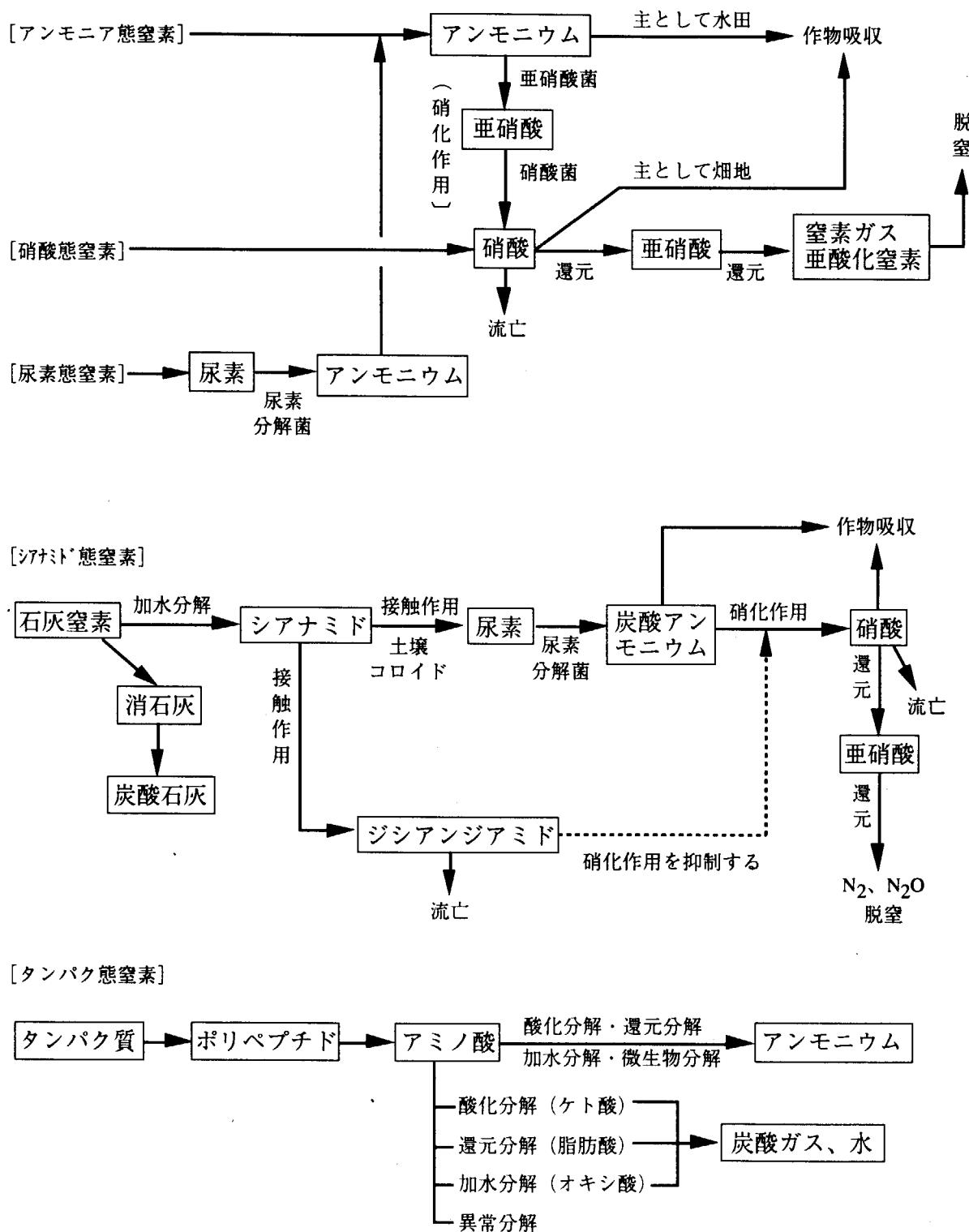
#### その他

1. 再生触媒と新触媒の組合せによる重質油の水素化脱窒素法 <特開平11-335676>/出光興産（株）
2. 酸素供給速度の制御による含クロム溶鋼の効率的な脱窒法 <特開平11-229027>/日新製鋼（株）

---

\* : 「発明の名称」の項目で、「脱窒」をキーワードとして検索。便宜的に、日付の新しいものから古いものへと順に番号付けしてある。

図 1 炭素、窒素、硫黄の生物地球化学的循環（鳥海等（1996）<sup>1)</sup>より一部改変）図 2 硝酸態窒素による地下水汚染のメカニズム（日本ワコン（2000）<sup>6)</sup>より一部改変）

図3 窒素肥料の土壤中での分解過程（山崎等（1993）<sup>8)</sup>より一部改変）

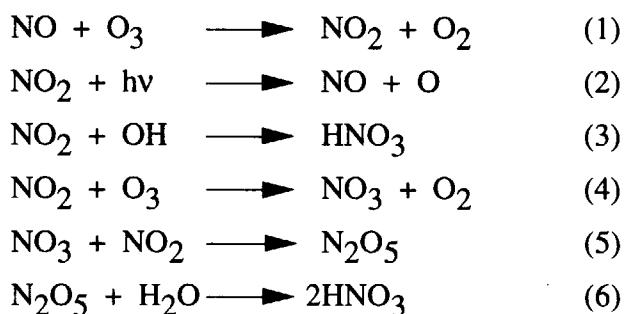
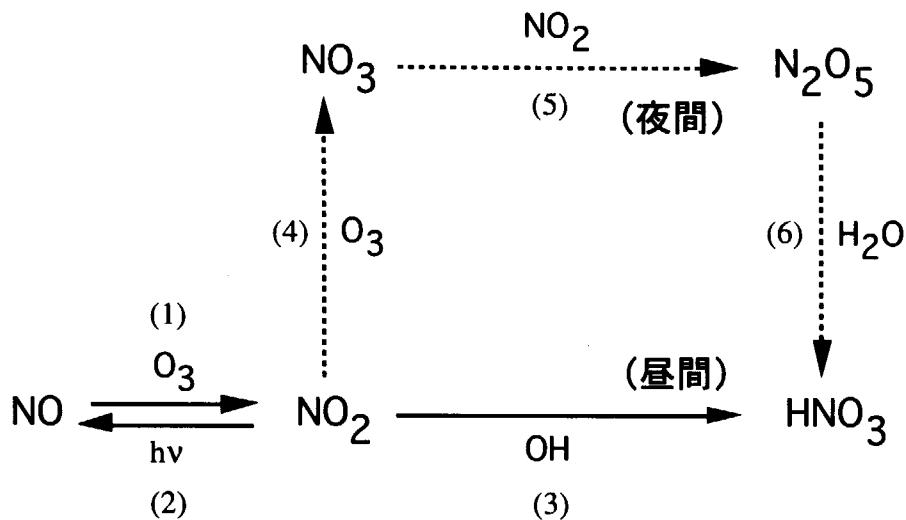


図4 地表での  $\text{NO}_x$  の気相酸化反応による主な硝酸生成過程  
(Logan (1983)<sup>35)</sup>より一部改変)

## 付録 1. 窒素循環

### A1.1 環境における窒素循環

地球上における窒素（N）の現存量と循環速度の定量的な推定を行う場合、2つの大きな問題が横たわっている<sup>1)</sup>。1つは、窒素の循環速度を推定する場合、時間的にも空間的にも限られた測定結果から全体を外挿しなければならないということである。もう1つは、生物地球化学的窒素サイクルに関する知識体系に未知な部分が数多くあり、この未知な部分が主要な役割を果たす可能性が高いことである。このため、推定値には大きな誤差が生ずることになる。

こうした困難はあるものの、いくつかの文献を元にして地球上における窒素（N）の現存量と循環速度（図A1.1）が推定されている<sup>1)-3)</sup>。岩石や堆積物や大気中に窒素が大量に存在しているにもかかわらず、多くの生物が利用できるのは特定の化学形（アンモニウムイオンや硝酸イオン）に限定されているため、生物にとっては利用できる化学形の窒素量が最も重要な制限栄養素の一つになっている。したがって、自然の営みにおいては、大気中の窒素を生物が利用できる化学形態に変える生物的窒素固定は重要な位置を占めている。

大気の78%を占める窒素ガス（N<sub>2</sub>）の量は39億Mtであり、そのほぼ50倍にあたる窒素が地殻の岩石中に存在するものと推定されている。しかしながら、この大量の地殻中の窒素は、循環にはほとんど関係していない。海洋に存在する窒素の95%以上は溶解性窒素ガス（N<sub>2</sub>）で、その量は2200万Mtに達する。海洋中には、さらに57万Mtの硝酸態窒素、さらにそれとほぼ同量の有機態窒素が存在すると推定されている。土壤圏には30万Mtの有機態窒素とほぼその半分にあたる無機態窒素が土壤に存在する。これら2種の窒素で土壤圏の窒素量の97%を占めている。生物体中の窒素量を海洋圏と土壤圏で比較すると、海洋圏では約500Mt、土壤圏で約1.4万Mtでそれらの比は1:28となっている。海洋、土壤圏とも、生物体中の窒素量のなかで植物の占める割合が高いが、特に土壤圏では95%近くを占めている。

窒素の循環はさまざまな生物の働きにより行われており、大気圏と海洋・土壤圏との間の循環には、窒素固定や脱窒が大きな割合を占めている。しかしながら、近年は、人間活動に由来する窒素肥料の使用や化石燃料の燃焼に伴う窒素循環量が急増しており、肥料として投入される窒素量が土壤圏における生物的窒素固定量に匹敵するのも間近と推定されている<sup>4)</sup>。

### A1.2 世界の食糧生産と最大扶養人口

近年の世界の急速な人口増加に比べ、農耕地面積はほとんど増えていない<sup>5)</sup>。今後とも農耕地面積が飛躍的に増加することは考えられず、1人当たりの農耕地面積は減少して行く。したがって、限られた農耕地から多くの収穫をあげるためにには、多くの窒素肥料が必要となってくる。しかしながら、窒素肥料の投入量と収穫物中の窒素吸収量の関係をみると、多くの窒素肥料を投入すればより多くの収穫物を得ることができるものの、収穫量は窒素の投入量ほどには増えず、より多くの窒素負荷が環境に加わることになる<sup>5)</sup>。

太陽エネルギーの植物による変換効率を基に、農耕地からの食料供給に限定して地球の定員を考えてみる。今、大気上層に到達する太陽エネルギーが全地球平均で340W/m<sup>2</sup>、大気による散逸を受け

ずに地表に到達する分はその内の 65.6%、植物への変換効率 4%、さらに可食部の割合 5%とし、作物は主に夏季に栽培されることから年間栽培期間を 180 日とすると、1 年間に食料として固定できる太陽エネルギーは最大  $6.94\text{MJ/m}^2$  ということになる<sup>6)</sup>。現在、先進国の農業における 1 年間の食物生産量はおおよそ  $7\sim 8\text{MJ/m}^2$  となっており、ほぼ最大効率の農業が営まれている<sup>6)</sup>。仮に 1988 年における世界の耕地面積 14.7 億  $\text{hm}^2$  全てを穀物生産に充てるすると、1 年間に 102 兆 MJ の食料生産が可能となり、これを 1 人当たりの年間最低必要エネルギー量 3810MJ (=約 2500kcal/人/日) で割ると、地球の最大扶養人口は 268 億人となる<sup>6)</sup>。

現在の世界の人口が約 60 億人であることを考えると、地球の定員にはまだまだ余裕があるようと思われるが、食料の質を考えると、この定員は自ずと少なくならざるを得ない<sup>6)</sup>。国別の 1 人当たりの国民総生産 (GNP) とタンパク質摂取量の関係をみると、1 人当たりの GNP が増大するにつれて特に動物性タンパク質の摂取量が増大している<sup>5)</sup>。現在では、動物性タンパク質の多くの部分を家畜から得ており、しかも多くは飼料として穀物を与えることによって生産している。穀物から食肉への変換効率はプロイラーで 0.3、豚肉で 0.2、牛肉では 0.1 程度となっているため、家畜によりタンパク質を得るためにには、人間が直接植物性タンパク質を摂取するよりもより多くの穀物が必要となる<sup>6)</sup>。その結果、現在の米国人の食料水準を基準にすると年間最低必要エネルギー量の約 4 倍、1.52 万 MJ /人/年程度の穀物が必要になり、地球の最大扶養人口は最大でも 67 億人程度にまで減少する<sup>6)</sup>。もちろん、日本人のようにタンパク質を水産物に依存する割合が多い場合には、地球の定員はその分多くなる。さらに将来、発光ダイオード<sup>7)</sup>やレーザーダイオード<sup>8)</sup>を栽培光源とした植物工場が普及するならば、地球の定員にはさらに余裕ができるものと期待はできる。しかしながら、世界の人口増加は急速で、全人類が幸福に暮らせる定員に迫る勢いとなっている。

#### A1.3 日本の食料供給と窒素循環<sup>9)</sup>

沿岸漁業がほそぼそと行われ、食料の輸入や化学肥料の投入がない江戸時代までは、人間はほぼ自然に近い窒素循環の中で生活していた。これが、明治時代以降、沖合漁業が盛んになって漁獲高が増え、食料の輸入が行われたことで大きく変化した。大正末期には化学肥料の投入が始まり、さらに、わが国の食生活は第 2 次大戦後大きな変貌を遂げた。図 A1.2 は、1955 年と 1992 年における食料供給に伴うわが国の窒素収支を示したものである。食料供給に伴い、輸入された食料や水揚げされた水産物、農耕地に投入された化学肥料によりわが国に流入する年間総窒素量は、1955 年の 776kt から 1992 年の 1696kt へと 2.2 倍に増加している。また、わが国のタンパク質の年間総供給量は、窒素換算で 1955 年の 409kt から 1992 年の 689kt へと 1.7 倍の伸びを示している。この結果、わが国の人口が 8927 万人 (1955 年) から 1 億 2445 万人 (1992 年) へと 39% 増加しているにもかかわらず、食生活水準の指標となる 1 人 1 日当たりのタンパク質総供給量も、窒素換算で 1955 年の 12.6g から 1992 年の 15.2g へと 21% の増加になっている。とりわけ動物性タンパク質の肉・卵・乳製品の供給量の増加は著しく、1 人 1 日当たり、窒素換算で 1955 年に 0.58g であったものが、1992 年には 4.6g と 37 年間で 7.9 倍に増加している。このため、家畜に供される飼料の年間投入量も、窒素換算で 1955 年に 36kt だったものが、1992 年には 558kt へと 15.5 倍の増加となっている。この間、国内での穀物自給率は 1955 年に 75% あったものが、1992 年には 30% へと大きく減少していることから、1992 年の穀物の輸入量

は 1955 年に比べて 6.2 倍と大きく増加している。さらに、水産物に関しても以前の輸出国から大幅な輸入国へと変化している。

食料供給に伴い我が国に流入した窒素は、最終的には環境に放出されることになる。1992 年においては、その豊かな生活を 1 億 2 千万人あまりに供するために 1696kt にも及ぶ窒素が環境に放出されている。わが国の農耕地（499 万 hm<sup>2</sup>）において自然に固定される窒素量は 1 年間に 150kt と推定されていることから、その放出量はわが国の農耕地で自然に固定される窒素量の約 11 倍にも及んでいる。もちろん、一部は脱窒されたり、肥料となって作物に利用されるものがあるため、環境中に放出されたものがすべて負荷となるわけではないが、わが国の医療・健康の面では大きな成果を上げた戦後の食生活改善が、窒素循環と人間生活の調和という観点では問題があることを示している。

## 参考文献

- 1) Rosswall T.: "2.3 The Nitrogen Cycle," pp. 46-50 in The Major Biogeochemical Cycles and Their Interactions, SCOPE Report No. 21 (Bolin B. & Cook R. B. (Eds.)), John Wiley, New York (1983).
- 2) 木村真人 :「10 土壤中の生物と元素の循環」、pp. 129-146 in 土の化学（日本化学会編）、学会出版センター、東京（1989）.
- 3) 和田秀徳 :「1 地球規模での炭素・窒素の循環における微生物代謝の寄与」、pp. 1-27 in 微生物の生態 19 物質循環における微生物の役割（日本微生物生態学会編）、学会出版センター、東京（1994）.
- 4) 川島博之、新藤純子 :「酸性雨と地球規模の窒素循環」、環境科学会誌、15 卷、4 号、281-286 (2002) .
- 5) 川島博之 :「食料生産と水質汚濁」、用水と廃水、37 卷、11 号、881-885 (1995) .
- 6) 川島博之 :「地球環境問題と農業」、化学工学、55 卷、6 号、457-460 (1991) .
- 7) 京都府中小企業総合センター :「アグリビジネス創業支援セミナー「植物工場の可能性を考える」」、インターネット [http://www.mtc.pref.kyoto.jp/ce\\_press/no956/jigyou2.htm](http://www.mtc.pref.kyoto.jp/ce_press/no956/jigyou2.htm) (2000) .
- 8) 浜松ホトニクス（株） :「半導体レーザーを用いたイネの栽培」、インターネット <http://www.hpk.co.jp/Jpn/news/releasej98.htm> (1998) .
- 9) 川島博之 :「わが国における食料供給と窒素循環」、環境科学会誌、9 卷、1 号、27-33 (1996) .

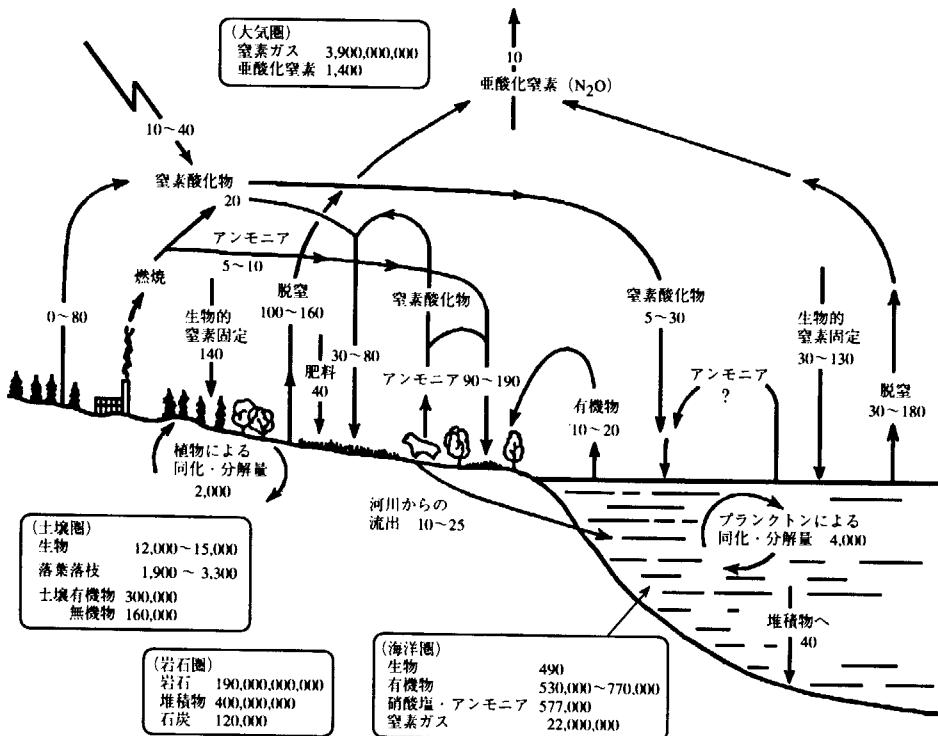


図 A1.1 地球上における窒素 (N) の現存量 (Mt) と循環速度 (Mt/y)  
(Rosswall (1983)<sup>11</sup> より一部改変)

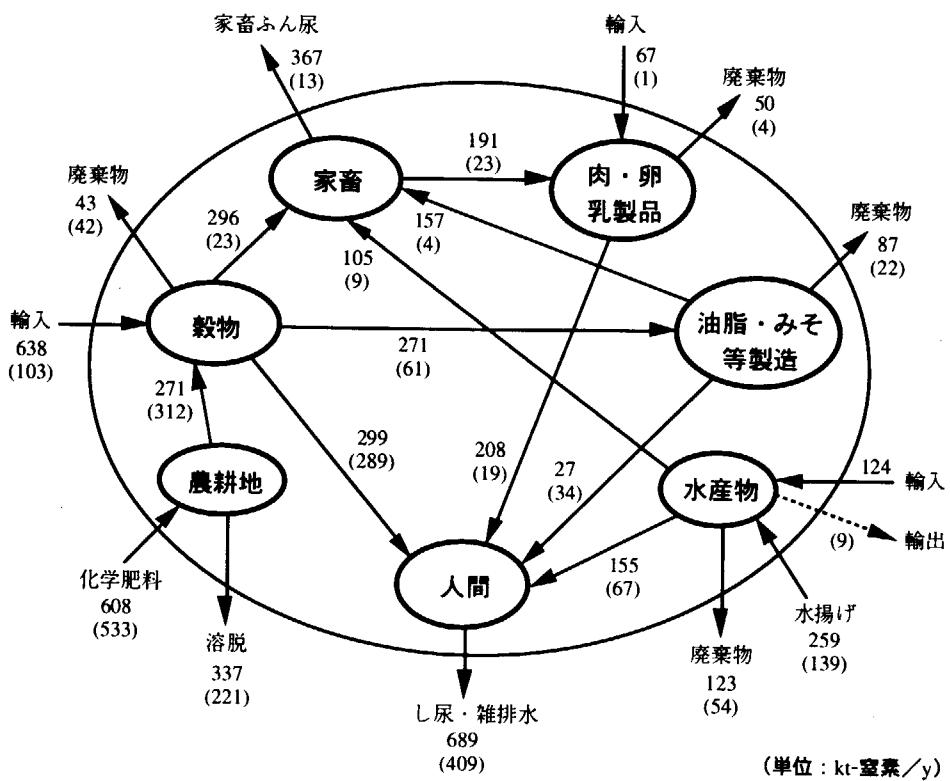


図 A1.2 1955 年から 1992 年にかけての窒素フローで表したわが国の食料供給・消費過程の変遷  
(1992 年の値を上段に、1955 年の値を下段の括弧内に表示) (川島 (1996)<sup>9</sup> より一部改変)

## 付録 2. 植物による窒素同化

### A2.1 植物と窒素<sup>1)</sup>

植物の主要元素である窒素は、原形質を構成するタンパク質、酵素タンパク質、葉緑素などの生理的に重要な含窒素化合物の成分として多量に必要とされる。植物が窒素不足になると、生育が悪くなったり、葉緑素の不足で葉が黄色くなる。窒素は植物の生長の全期間を通して必要であるが、特に葉や茎、枝などが盛んに伸びる栄養生長の時期には欠かせないものである。

植物によって吸収される窒素の形態は、アンモニウムイオンと硝酸イオンに限られている。前者のアンモニア態窒素は、後者の硝酸態窒素よりも速効性である反面、過剰害が出やすい。アンモニア態窒素が過剰に吸収されると、細胞壁を構成するための炭水化物が不足し、組織が軟弱になって茎がひょろひょろと伸びたり、病害虫に対する抵抗性が弱くなる。さらに、茎葉が過度に繁茂し、成熟が遅れて子実収量を低下させる。一方、硝酸態窒素は、吸収された後アンモニア態窒素に還元されてから利用される。硝酸態窒素は植物の体内に蓄積してもアンモニア態窒素のように害作用は示さないが、旺盛な生育に必要なアンモニア態窒素を還元によって供給できないときは、窒素不足になる。

植物の種類によっては、窒素の形態に対する嗜好性に違いが見られ、アンモニア態窒素を与えられた方が生育のよい好アンモニア性のものと硝酸態窒素の方が生育の良い好硝酸性のものに分けられる。前者の代表的なものには、茶樹やイネがある。好アンモニア性植物はアンモニア同化能力が優れ、体内にアンモニアが蓄積することは少ないと、硝酸還元能力が劣り、必要な量のアンモニアを供給できなかったり、有害な中間生成物の亜硝酸態窒素がたまつたりするので、硝酸態窒素よりアンモニア態窒素の方が生育が良くなる。一方、畑作物の多くは好硝酸性で耐アンモニア性が弱い。これは、好硝酸性植物はアンモニア同化速度に限界があり、根のまわりのアンモニア濃度が高いと体内にアンモニアが蓄積しやすく、害を受けやすい。しかし硝酸態窒素を還元して必要な量のアンモニアを得る能力は優れているため、アンモニア態より硝酸態窒素を与えられたときの方が生育が良くなる。

植物は過剰のアンモニア態窒素を吸収したとき、アンモニアの貯蔵あるいは解毒のため種々のアミノ酸をつくる。したがって、このアミノ酸をつくる能力の大小は植物の耐アンモニア性と関係が深い。例えば、耐アンモニア性の強い茶樹では、吸収した過剰のアンモニアを解毒貯蔵する能力が大きい。玉露の茶園では、春におおいをして多量の窒素肥料を与える。遮光率は 90% をこえ、強酸性土壌の硝化作用が抑えられた条件下で、茶樹はテアニン（化学式、 $C_2H_5NHCOCH_2CH_2CH(NH_2)CO_2H$ ）と呼ばれる特有のアミノ酸をつくりて耐えていく。直射を遮ることにより、テアニンが葉の部分に多くたまる。テアニンはお茶のうま味成分で高級茶ほど多く含まれ、その含量は茶葉乾物の数%、全窒素の過半を占める。茶樹ほどではないがイネもまたアンモニア処理能力が優れている。イネの窒素の貯蔵形態はアスパラギン（化学式、 $H_2NCOCH_2CH(NH_2)CO_2H$ ）である。

### A2.2 窒素同化の過程<sup>1)</sup>

高等植物は光合成により捕捉した太陽エネルギーを利用して、吸収した無機態窒素を還元し、有機態窒素化合物を合成して生長部位や貯蔵組織へ運搬する。こうした窒素同化の詳細についてはいまだに不明な点も多いが、その過程は以下の 4 つの段階に大別される：(1) 亜硝酸態窒素を経由した硝酸

態窒素のアンモニア態窒素への還元、(2) アンモニア態窒素のグルタミン酸への同化、(3) グルタミン酸からアミノ酸へのアミノ基転移、(4) 他のアミノ酸の合成。それぞれの段階は概ね次ぎのようになっている。

(1) 硝酸態窒素からアンモニア態窒素への還元は、硝酸還元酵素と亜硝酸還元酵素によって触媒される。高等植物では、葉組織細胞と根細胞の細胞壁に存在する硝酸還元酵素によって硝酸態窒素はまず亜硝酸態窒素へと還元される ( $\text{NO}_3^- + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ )。さらに亜硝酸態窒素は、葉緑体に局在する亜硝酸還元酵素によってアンモニア態窒素へと還元される ( $\text{NO}_2^- + 6\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ )。この亜硝酸態窒素の還元に必要な電子は、葉緑体内のチラコイド (thylakoid) 膜における光合成電子伝達系で生じる還元型フェレドキシン (ferredoxin) によって与えられる。

樹木を除く多くの高等植物では、吸収された硝酸態窒素は根組織よりも葉組織でより多くが同化される。ただし、両組織で還元される硝酸態窒素の比率は、植物の種類やその年齢、硝酸態窒素濃度によって変わってくる。

(2) アンモニア態窒素のグルタミン酸 (化学式、 $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ ) への同化は、グルタミン合成酵素とグルタミン酸合成酵素によって触媒される。グルタミン酸がアンモニア態窒素の受容体であると同時に同化の産物でもあり、しかも 2 つの酵素反応がサイクルをなしているため、グルタミン合成酵素／グルタミン酸合成酵素経路と呼ばれている。

(3) グルタミン酸をアミノ基転移反応によってアスパラギン酸 (化学式、 $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ ) やアラニン (化学式、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ ) などの一次アミノ酸へと転換する。この反応はトランスアミナーゼ (transaminase) によって触媒され、供与体となるアミノ酸のアミノ基を、受容体となる  $\alpha$ -ケト酸のカルボニル基に転移する。その結果、元のアミノ酸に由来する新しい  $\alpha$ -ケト酸と、元の  $\alpha$ -ケト酸に由来する新しいアミノ酸が生成する。トランスアミナーゼは一般に正・逆両方向の反応を触媒し、アミノ酸の合成のみならず分解反応にも関与している。これらの酵素は可溶性であり、細胞壁、ミトコンドリア、葉緑体及びペルオキシソームなどに存在する。

(4) 合成された一次アミノ酸を基質として他のアミノ酸を合成する過程であり、本質的にはグルタミン酸が中間体または炭素骨格として利用される。

硝酸態窒素がタンパクに同化されるまでの律速段階は、硝酸態窒素をアンモニア態窒素に還元する反応であると考えられている。この反応を触媒する硝酸還元酵素は誘導酵素 (inducible enzyme) で、硝酸態窒素があるときにのみこの酵素が合成される。この調節メカニズムは生体にとって毒性が高い亜硝酸態窒素やアンモニア態窒素の過剰集積を避けるという点で重要であり、また還元窒素量を制御する生体の on-off 機能として目的にかなった役割を果たしている。

#### A2.3 生物的窒素固定<sup>1)-4)</sup>

窒素固定を行う植物は沢山あり、代表的なものとして、被子植物ではマメ科植物、ヤマモモ・ハンノキ・グミなどの樹木、裸子植物ではソテツ、シダ植物では水田に繁茂するアカウキクサ、蘚類ではミズゴケなどが挙げられる。しかしながら、実際に窒素固定能力を持つ生物は、ある種のバクテリア (細菌) やラン藻などの原核生物に限られている。したがって、これらの植物の窒素固定は、すべて、

共生する窒素固定微生物の働きによるもので、植物は微生物に栄養を与え、代わりに固定された窒素を利用するという立場にある。

ここで、農業的に最も重要で、しかも研究の進んでいるマメ科植物と根粒菌による共生的窒素固定のメカニズムについて取り上げてみる。好気性の根粒菌は、土壤中にバラバラで生息しているときには、腐生的生活<sup>\*</sup>をしており窒素固定をしない。この微生物は宿主特異性を持ち、特定のマメ科植物の根に侵入して根粒（root nodule）をつくって初めて窒素固定をするようになる。根粒の形成過程は、植物と微生物間の相互のシグナル交換によって進行する。まずマメ科植物の根からフラボノイド（flavonoid）というシグナル物質が土壤中に放出され、これに応答して根粒菌の根粒形成遺伝子群（nodulation genes；nod 遺伝子群）が活性化する。その結果、今度は根粒菌のほうから根粒形成因子（nodulation factors；nod ファクター）と呼ばれる糖と脂肪酸の複合化合物が分泌され、このシグナル物質がマメ科植物の根に作用して根毛の変形、感染糸形成、皮層細胞分裂を引き起こし、根粒組織の完成を誘導する。その結果、根毛表層に露出しているレクチン物質によって宿主を認識した根粒菌がその根毛に感染すると、根毛は根粒菌を巻き込む様に湾曲し、やがて菌を細胞内に包み込んでしまう。そこから、根の皮層に向かって根毛内を感染糸が伸びてゆき、その内部では根粒菌が増殖を続ける。このとき、感染糸の進行方向にある皮層細胞は既に分裂を始めている。感染糸が根毛基部に到達し、さらに枝分かれしながら細胞壁を貫通して皮層細胞に開口すると、根粒菌がその細胞内に放出される。放出された根粒菌は、根粒菌に由来するバクテロイド膜と、さらにその外側の植物細胞由来のペリバクテロイド膜（peribacteroid membrane）に包まれており、この二重膜の内部では根粒菌が複数個に分裂増殖し、細胞膜を持たない大型で不定形のバクテロイド（bacteroid）に分化して窒素固定を開始する。こうして、根粒内はバクテロイドを含む大型の細胞とバクテロイドを含まない小型の細胞が入り組んだ状態となっている。

バクテロイドに分化した根粒菌は、ニトロゲナーゼ酵素（nitrogenase）の働きにより分子状窒素（N<sub>2</sub>）をアンモニア（NH<sub>3</sub>）に還元する。この窒素固定にはエネルギーと還元剤の供給が不可欠で、エネルギー源としては 1 分子の窒素ガスの還元に少なくとも 16 分子のアデノシン三リン酸（adenosine triphosphate；ATP）を必要とし、ATP はアデノシン二リン酸（adenosine diphosphate；ADP）に変わる。



植物の地上部で作られた光合成産物の糖は、根粒の宿主細胞に送られて有機酸に変えられ、バクテロイドは酸素呼吸によりこの有機酸を酸化して ATP と還元剤を作り、ニトロゲナーゼ酵素の活性を支えている。窒素固定はエネルギー多消費型反応であるため、そのエネルギー源を提供する宿主の光合成活性に見合うよう、感染糸形成段階で根粒の数が調節されている。根粒菌の窒素固定によって生じたアンモニアは、宿主細胞においてアミノ酸やウレイド化合物に同化されて地上部に送られる。

根粒菌が好気性菌であるのに対して、ニトロゲナーゼは著しい嫌気性酵素であるため、微量の酸素によって容易に不活性化されてしまう。このため、根粒内ではニトロゲナーゼ酵素が働く場から酸素を排除する巧みなメカニズムが備わっている。根粒菌がマメ科植物の根に侵入して根粒を形成すると、

---

\* 土壤や植物から供給される有機物を酸化して生活している。

根粒菌と宿主細胞の共同作業<sup>\*</sup>によりレグヘモグロビン（leghemoglobin）が生産される。レグヘモグロビンは分子状酸素に対して強い親和性をもち、バクテロイド周辺には遊離の分子状酸素はほとんど存在していない。こうして、ニトロゲナーゼ酵素が働く場から酸素を排除するとともに、バクテロイド自身が呼吸に必要とする酸素は、レグヘモグロビンにより直接供給される。

現在、自然界における窒素固定量は、陸上生態系で年間 139Mt と推定されている<sup>5)</sup>。陸上での占有面積の多さから永年草地で 32%、森林で 29%が固定されるものの、豆類の栽培によって固定される窒素量も 25%を占めている<sup>5)</sup>。一方、海洋での固定は年間 36Mt と推定され、地球全体では年間 175Mt の窒素が固定されている<sup>5)</sup>。

### 参考文献

- 1) 山崎耕宇、杉山達夫、高橋英一、茅野充男、但野利秋、麻生昇平：「植物栄養・肥料学」、朝倉書店、東京（1993）.
- 2) 柳田友道：「自然環境微生物の話 I 植物と微生物とのつきあい」、インターネット、<http://www.micnet.ne.jp/yanagita/index.html> (2001) .
- 3) 渡辺巖：「根粒菌の共生的窒素固定」、インターネット、<http://www.asahi-ne.or.jp/~it6i-wtnb/KONRYU.html> (1998) .
- 4) 山中健生：「改訂 微生物のエネルギー代謝」、pp.91-101、学会出版センター、東京（1999）.
- 5) 川島博之、新藤純子：「酸性雨と地球規模の窒素循環」、環境科学会誌、15 卷、4 号、281-286 (2002) .

---

\* グロビンのタンパク質部分を宿主植物がつくり、ヘムを根粒菌が作る。

### 付録3. 硝酸態窒素による人の健康への影響

#### A3.1 ヘモグロビン

全ての脊椎動物の赤血球に含まれるヘモグロビン (hemoglobin、Hb と略記) は、2 個の鉄を含むヘムとグロビンからなる複合タンパク質で、酸素分子 ( $O_2$ ) と可逆的に結合し、酸素を肺から体の組織へ運ぶ<sup>1)</sup>。ヒト成人のヘモグロビンの分子量は 64,500 で、 $\alpha$ 鎖 2 本、 $\beta$ 鎖 2 本からなる A 型 4 量体 ( $\alpha_2\beta_2$ ) が 95%以上を占めているが、胎児では、 $\alpha$ 鎖 2 本、 $\gamma$ 鎖 2 本からなるより酸素と結合しやすい F 型 4 量体 ( $\alpha_2\gamma_2$ ) が 85%近くを占めている<sup>2)</sup>。この酸素親和性の差によって、母体が胎盤で放出する酸素を胎児は効率良く受け取ることができることになる。胎児性ヘモグロビン (F 型) は出生後から急速に減少し、半年過ぎには 1%近くになる<sup>2)</sup>。肺では、酸素分子は赤血球中に拡散し、ヘムの 2 個の鉄原子の第 6 番目の配位子となって可逆的に結合する<sup>3)</sup>。これにより、1 分子のヘモグロビンに最大 4 分子の酸素が結合した酸素ヘモグロビン (oxyhemoglobin、HbO<sub>2</sub>と略記) となる<sup>1,3)</sup>。

血液の水素イオン指数 (pH) は、動脈血中で 7.38~7.42、静脈血中で 7.36~7.40 と比較的狭い範囲で維持されている<sup>1)</sup>。タンパク質であるヘモグロビンは、アミノ酸に由来した電離可能な基を含んでいるが、その滴定曲線は、たった 1 つの電離基を持つ単純な化合物のものと同様である<sup>1)</sup>。酸素の結合によってヘモグロビンの酸解離指数 ( $pK_a$ ) が変わり、酸素ヘモグロビン ( $HHbO_2^+$ ) では 6.62、脱酸素ヘモグロビン ( $HHb^-$ ) では 8.18 という値をとる<sup>1)</sup>。この結果、血液の pH 条件下では、それぞれの場合の共役酸-塩基対の平衡濃度は異なり、酸素ヘモグロビンは主として塩基型 ( $HbO_2^-$ ) で、脱酸素ヘモグロビンは主として酸型 ( $HHb$ ) で存在している<sup>1)</sup>。

#### A3.2 ヘモグロビンの酸素運搬メカニズム<sup>1)</sup>

ヘモグロビンの酸素運搬メカニズムにおいては、酸素分子の結合サイト間に正の共同性 (positive cooperativity) をもたらし、肺での酸素との結合を増大させるアロステリズム (allosterism) の原理や、ヘモグロビンの酸素との親和性を減少させ、組織での酸素の放出を促進する 2,3-ビスホスホグリセリン酸 (2,3-bisphosphoglycerate) も重要な役割を果たしているが、ここでは血液の緩衝液としての役割に注目しながらその生理的メカニズムを単純化して述べると以下のようになる。

図 A3.1 に示すように、動脈血が体の組織に達すると、赤血球細胞中に拡散した二酸化炭素は、亜鉛を含む炭酸脱水酵素 (carbonic anhydrase) の働きによって  $H_2CO_3$  ( $pK_{a1}$ 、6.35) に変わり、さらに細胞の pH 約 7.4 の条件下では 90%以上が水素イオンと炭酸水素イオン ( $HCO_3^-$ ) に電離する。こうして水素イオン濃度が増加すると塩基型酸素ヘモグロビン ( $HbO_2^-$ ) は  $HHbO_2$  を形成し、Bohr 効果 (Bohr effect) で酸素との親和性が低くなつて脱酸素ヘモグロビン ( $HHb$ ) と酸素になる。酸素は赤血球外へ拡散して組織に入り、脱酸素ヘモグロビンは酸型 ( $HHb$ ) のままで残る。こうして、二酸化炭素の拡散で増加した水素イオンは除去され、二酸化炭素は主に静脈血の血漿中を炭酸水素イオンの形で運ばれてゆく。赤血球外への炭酸水素イオンの拡散は、塩素移動 (chloride shift) と呼ばれる血漿から赤血球への塩素イオン ( $Cl^-$ ) の移動により電荷バランスが保たれる。

\* 電離可能な水素を強調して、A3.1 節の後半と A3.2 節では Hb を HHb と、HbO<sub>2</sub> を HHbO<sub>2</sub> と表す。

一方、図 A3.2 に示すように、静脈血が肺に達すると、酸素と炭酸水素イオンが赤血球中に入り、塩素イオンは外へ出る。酸素は酸型脱酸素ヘモグロビン ( $\text{HHb}$ ) に結合して  $\text{HHbO}_2$  となる。これは炭酸水素イオンの存在下で酸として働き、塩基型酸素ヘモグロビン ( $\text{HbO}_2^-$ ) と  $\text{H}_2\text{CO}_3$  を生成する。さらに炭酸脱水酵素の働きで、 $\text{H}_2\text{CO}_3$  は水と二酸化炭素になり、二酸化炭素は血漿中に拡散して最終的に肺へ運ばれる。こうして血液循環によって酸素が組織に供給され、二酸化炭素が組織から除去されるが、ヘモグロビンは酸素の運搬に寄与するだけでなく、効果的な緩衝液としての役割も果たしている。

### A3.3 メトヘモグロビン血症 (methemoglobinemia)

硝酸態窒素にはヘモグロビン酸化作用はないものの、硝酸態窒素を摂取するとその一部が消化管内の微生物により還元されて亜硝酸態窒素となって吸収され、これが赤血球に含まれているヘモグロビンの2価鉄を3価鉄に酸化してメトヘモグロビン (methemoglobin, MetHb と略記) に転化させる<sup>4),5)</sup>。メトヘモグロビンは酸素との結合能がないため、赤血球は酸素運搬能力を失うことになる。このため、メトヘモグロビン濃度<sup>\*</sup>が数%になると、酸素供給不足により皮膚が、特に口唇、爪床はチョコレート色のチアノーゼを呈する<sup>4),5)</sup>。メトヘモグロビン濃度が10%以下では、臨床的影響は少なく、気が付かないうちに回復するが、さらに濃度が増加すると酸素欠乏症を示し、20~50%では呼吸困難、頻脈、頭痛、めまいなどの症状が現れ、60~70%以上では昏睡、さらに死に至る<sup>4),5)</sup>。このため、メトヘモグロビン濃度30%以上では、1%メチレンブルーを用いた早期の治療<sup>†</sup>を必要とし、さらに重症例では交換輸血も必要となる<sup>4),5)</sup>。

こうしたメトヘモグロビン血症には、中毒性のものと、先天性のものがある。先天性のものには、酸化されたメトヘモグロビンをヘモグロビンに還元するための主要な酵素が欠けている場合 (NADH<sup>‡</sup>-チトクロム b<sub>5</sub> 還元酵素欠損症) と、遺伝的に安定したメトヘモグロビンを作る場合 (ヘモグロビンM症) がある<sup>4)</sup>。中毒性の原因物質には、亜硝酸塩、薬剤 (フェナセチン、アンチピリンなど)、工業化学薬品 (芳香族ニトロ・アミノ化合物、塩素酸塩など) が知られている<sup>4)</sup>。

人が経口摂取した硝酸態窒素は主として小腸上部で吸収され<sup>6)</sup>、血液に移行し、その約75%は尿中に排泄されるもの、残りの約25%は唾液中に分泌される<sup>4),7)</sup>。この唾液に分泌された硝酸態窒素の内、約20%は口腔内で細菌によって亜硝酸態窒素に還元される<sup>4),7)</sup>。結局、経口摂取した硝酸態窒素の約5%が亜硝酸態窒素になる計算である。亜硝酸態窒素の場合は小腸以外に胃でも速やかに吸収される<sup>6)</sup>。一方、体内でも、活性化マクロファージが生成する酸素のフリーラジカルによりアンモニアなどの窒素化合物が酸化されたり<sup>8)</sup>、活性化マクロファージがL-アルギニン ( $\text{H}_2\text{NC}(\text{:NH})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ) から酸化窒素合成酵素 (NO synthase) により生成した酸化窒素がさらに酸化されたりすることによって<sup>9)</sup>、経口摂取量を上回る量の硝酸態窒素が生成されている<sup>10)</sup>。こうしたことから、通常でも、赤血球ヘモグロビンの一部は酸化を受けてメトヘモグロビンとな

\* 血中ヘモグロビン総量に対するメトヘモグロビンの割合。

<sup>†</sup> 静脈内注射で1~2mg/kg/日、または経口で60mgを3~4回/日。

<sup>‡</sup> Nicotinamide Adenine Dinucleotide (reduced form)。

っているが、主に NADH-チトクロム b<sub>5</sub>還元酵素の関与する還元系の働きにより<sup>10)</sup>、常にヘモグロビンに還元されている。健常人ではこの酸化・還元が平衡状態になっており、メトヘモグロビン濃度は1%以下に保たれている。生後間もない乳児のメトヘモグロビン濃度はやや高くて、1~2%である<sup>4)</sup>。

しかしながら、飲料水の硝酸態窒素汚染は、生後3カ月以内の乳児にはメトヘモグロビン血症による深刻な被害をもたらす。これには次の4つの要因が関係している<sup>4),11)</sup>：(1) 乳児は体重当たりの水分摂取量が成人の約3倍と多く、発熱時や夏季あるいは熱帯地方では水分摂取量はさらに上昇して、硝酸態窒素によるリスクが増える。(2) 出生後まもない乳児では胃液のpHが5~7と高く、胃や十二指腸で硝酸還元菌が繁殖でき、硝酸態窒素は亜硝酸態窒素に還元されて、胃や小腸で速やかに吸収される<sup>6)</sup>。(3) 乳児ではメトヘモグロビン還元酵素活性が大人の60%程度と低い。(4) 出生後まもない乳児のヘモグロビンは胎児性ヘモグロビン(F型)が約80%と多く、成人のA型に比べて酸化を受けやすい。

また、硝酸態窒素濃度の高い水は細菌汚染度も高く、下痢症の原因となりやすいことや、消毒のために煮沸を行えば、硝酸態窒素がさらに濃縮されることも考えられる。さらに、胃腸障害を伴った乳児では、下痢症の原因菌には硝酸還元作用を持つものが多いこと、しかも、損傷のある腸粘膜は亜硝酸態窒素の吸収が早いこと、その上、下痢に伴って水分摂取量が増大することにより、メトヘモグロビン血症の危険性は一層増大する<sup>4),11)</sup>。一方、硝酸態窒素濃度の高い水を摂取した場合、その濃度に応じて NADH-チトクロム b<sub>5</sub>還元酵素系の処理能力は高まるものの、その処理能力にも限度があり、限度を超えるメトヘモグロビンが生成するときには、年齢に拘わらずメトヘモグロビン血症の危険がある<sup>10)</sup>。さらに、亜硝酸態窒素は母乳には移行しないものの、胎盤を通して移行し、母親のメトヘモグロビン濃度が高くなったり、生後の発育不全が見られることが動物実験から明らかにされている<sup>6),11)</sup>。

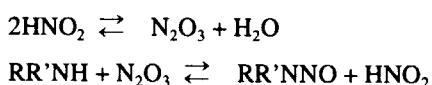
#### A3.4 乳児メトヘモグロビン血症の発生状況

表 A3.1 は、世界における乳児メトヘモグロビン血症の発生例をまとめたものである。米国アイオワ州での井戸水の硝酸態窒素による乳児のメトヘモグロビン血症が1945年に初めて報告されて以来<sup>12)</sup>、米国では1945年~50年にかけて井戸水の硝酸態窒素による乳児の発病が278件を超え、内39件が死亡している<sup>5)</sup>。ヨーロッパでも、1948年~64年にかけて約1000件の発生があり、内約80件が死亡している<sup>13)</sup>。特に、ハンガリーでは、1968年~73年に883件、さらに1976~82年には1353件（内21件が死亡）発生している<sup>14)</sup>。また、WHOからは、1945~85年の間に硝酸態窒素濃度25mg/L以上の飲料水を使用していた乳児の2000の発症例と、その内160人が死亡したことが報告されている<sup>15)</sup>。こうしたことから、Wintonら<sup>16)</sup>は、生後3カ月以内の乳児のメトヘモグロビン濃度を10%以下に抑えるために、一日当たりの水分摂取量、摂取回数、体内のメトヘモグロビン還元能を考慮して、飲料水中の硝酸態窒素濃度を10.2mg/Lとする基準を提案した。1971年にはWHOが、1977年には米国が飲料水中の硝酸態窒素濃度の基準値として10.2mg/Lを、さらに1984年にはWHOがガイドラインとして10mg/Lを設定したこと<sup>14)</sup>、乳児に対する硝酸態窒素の危険性が周知されるようになり、乳児メトヘモグロビン血症の発生は激減している。

### A3.5 発ガン性

硝酸態や亜硝酸態窒素それ自体に発ガン性の証拠はないものの、飲料水中の硝酸態窒素濃度が高い地域では胃ガンの発生率も高く、さらに国別の硝酸態窒素の摂取量とその国の胃ガンによる死亡率との間には正の相関が見られる<sup>4),7)</sup>。こうしたことから、発ガン物質としては、亜硝酸態窒素と含窒素化合物との反応により生成するN-ニトロソ化合物<sup>\*</sup>が疑われている。これは、N-ニトロソ化合物が、環境中で容易に生成され、広範囲の動物種に対して強い発ガン性を示し、臓器特異性を有しているためである<sup>17)</sup>。

人の経口摂取における亜硝酸態窒素の最大の供給源は唾液である。そこで、唾液とともに胃に供給された亜硝酸態窒素と魚などに多く含まれる第二アミン (secondary amine、一般式 RR'NH) から N-ニトロソアミン (N-nitrosamine<sup>†</sup>、一般式 RR'NNO) が生成する場合を考えると、その反応には胃の強い酸性条件<sup>‡</sup>が適しており<sup>7)</sup>、次の反応式に従って進行する<sup>17)</sup>。



第二アミンのニトロソ化の反応速度は、アミン濃度と三酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ) 濃度、したがって亜硝酸態窒素濃度の2乗に比例するため、亜硝酸態窒素濃度が高ければその分生成量も多くなる<sup>17)</sup>。この反応は、ハロゲンイオンや、尿や唾液に含まれるチオシアン酸塩 (thiocyanate) によって促進され、逆にビタミンCあるいはその誘導体によって阻害される<sup>17)</sup>。こうしたことから、喫煙者の場合、唾液中のチオシアン酸塩濃度が非喫煙者の8倍と著しく増えるため、ニトロソ化反応が促進され、その分発ガンのリスクも大きくなる<sup>17)</sup>。さらに、N-ニトロソアミンは、子どものインシュリン依存型糖尿病 (insulin-dependent diabetes mellitus、IDDMと略記) を発症させる環境因子として作用し、膵臓のランゲルハンス氏島にあるインシュリンを分泌する $\beta$ 細胞の  $\text{NAD}^+$ 含有量<sup>§</sup>を低下させて、その細胞の働きを妨げることが指摘されている<sup>18)</sup>。

### A3.6 食品由来の硝酸態窒素

植物は生長に必要なタンパク質を体内で合成するため、好んで硝酸態窒素を吸収し、体内に蓄積する<sup>15)</sup>。また、収穫後の野菜では硝酸態窒素の含有量は増えないものの、硝酸還元酵素や微生物の働きによって、貯蔵中に亜硝酸態窒素の含有量が増大する<sup>15)</sup>。植物性食品に由來したものとしては、1959～65年にかけて、西ドイツではうれん草中の硝酸態及び亜硝酸態窒素による乳児メトヘモグロビン血症が15件発生し、内1件の死亡が報告されている（表A3.1）<sup>13),15)</sup>。これは、育児法の違いにより欧米では3ヶ月未満の乳児にも野菜を多く食べさせているためであるが、これ以降、乳児に硝酸態窒素の含有量の多い野菜を与えないよう勧告されている<sup>15)</sup>。

日本の成人1人当たりの硝酸態窒素の一日摂取量は49～92mgで、欧米人の11～32mgと比べて2倍以上である<sup>7)</sup>。これは、日本人のどの年齢層においても、食品からの硝酸態窒素の一日摂取量（表

\* >N=N=Oの構造を持つ。

<sup>†</sup> 接頭辞の「N-」は、第二アミンの置換基が直接窒素原子に結合していることを示している。

<sup>‡</sup> 成人の胃酸のpHは1～2。

<sup>§</sup> Nicotinamide Adenine Dinucleotide

A3.2) の 97%以上が果実・野菜・海草類によるものであることから<sup>19)</sup>、硝酸態窒素を多く含む野菜類を好んで食べる習慣がその原因となっている。実際、硝酸態窒素は、ターサイ、サラダ菜、菊菜、ほうれん草、チンゲンサイ (0.7mg/g 以上) を始めとする野菜や、これらを加工した野沢菜漬、白菜漬、たくあん (0.2mg/g 以上) などの漬け物に多く含まれている<sup>20)</sup>。また、漬け物、特に野沢菜漬では、乳酸菌の還元作用により亜硝酸態窒素の含有量が 12μg/g とかなり高くなっている<sup>20)</sup>。ただし、これらの野菜の硝酸態窒素の含有量は、品種やその部位によって大きく異なるとともに、施肥状況、季節、日照、土壌成分などによっても大きく影響される<sup>15)</sup>。このことから、今後も化学肥料が大量に使用されたり、家畜のし尿や生ゴミなどが堆肥や有機質肥料として過剰に用いられると、野菜における硝酸態窒素の過剰残量が大きな問題となる可能性がある。

一方、動物性食品には天然由来の硝酸態窒素はほとんど含まれていないものの、加工品の一部には発色剤や保存剤として硝酸態窒素や亜硝酸態窒素が添加されている。動物性加工品に由來したメトヘモグロビン血症としては、米国で 1955 年に肉に添加した亜硝酸態窒素で 12 件の発生があり、内 1 件の死亡、1959 年には魚に添加した亜硝酸態窒素によって 3 件が発生し、内 1 件の死亡が報告されている<sup>13)</sup>。こうしたことから、現在では、動物性加工品への硝酸態窒素や亜硝酸態窒素の添加量は少なくなっており、ハム、ソーセージなどの食肉加工品やすじこ、たらこ、いくらなどの水産加工品の添加物として日本人が一日に摂取する硝酸態窒素の量は高々 0.24mg/人で、硝酸態窒素の一日摂取量全体の 0.5%にも満たない量である<sup>19)</sup>。さらに、食品からの亜硝酸態窒素の一日常摂取量は 0.11mg/人以下（表 A3.2）で、しかも魚介類や肉類からの亜硝酸態窒素の摂取量はゼロと見なせるほど少ない<sup>19)</sup>。これに対して、日本人の唾液中の亜硝酸態窒素濃度は平均 5.0μg/g で、成人の唾液分泌量が一日約 1L であることから、一日約 5.0mg の亜硝酸態窒素が唾液から胃腸へ供給されていることになる<sup>7)</sup>。したがって、単純に計算すると、胃腸に供給される亜硝酸態窒素の 98%近くが唾液から供給されることになる。

## 参考文献

- 1) Bohinski R. C. (太田次郎監訳) :「現代生化学 (第 4 版)」、オーム社 (1985) .
- 2) 三菱化学ビーシーエル :「検査項目解説、ヘモグロビン F」、インターネット、  
<http://www.mbccl.co.jp/data/compendium/> (2002) .
- 3) 藤井敏 :「薬の作用部位を観て、薬をデザイン」、インターネット、  
[http://w3pharm.u-shizuoka-ken.ac.jp/pub\\_lec/98fujii/98fujii.html](http://w3pharm.u-shizuoka-ken.ac.jp/pub_lec/98fujii/98fujii.html) (1998) .
- 4) 中村磐男 :「飲み水の硝酸塩汚染—メトヘモグロビン血症とその周辺—」、聖マリアンナ医科大学雑誌、18 卷、413-421 (1990) .
- 5) Walton G.: "Survey of Literature Relating to Infant Methemoglobinemia Due to Nitrate-Contaminated Water," Am. J. Public Health, 41[8], 986-996 (1951).
- 6) 石綿肇、谷村顯雄 :「生体内における亜硝酸塩および硝酸塩」、変異原性と毒性、11 卷、58-71 (1980) .
- 7) 谷村顯雄 :「亜硝酸およびその関連物質に関する最近の研究」、食品衛生研究、33 卷、12 号、1105-1111 (1983) .

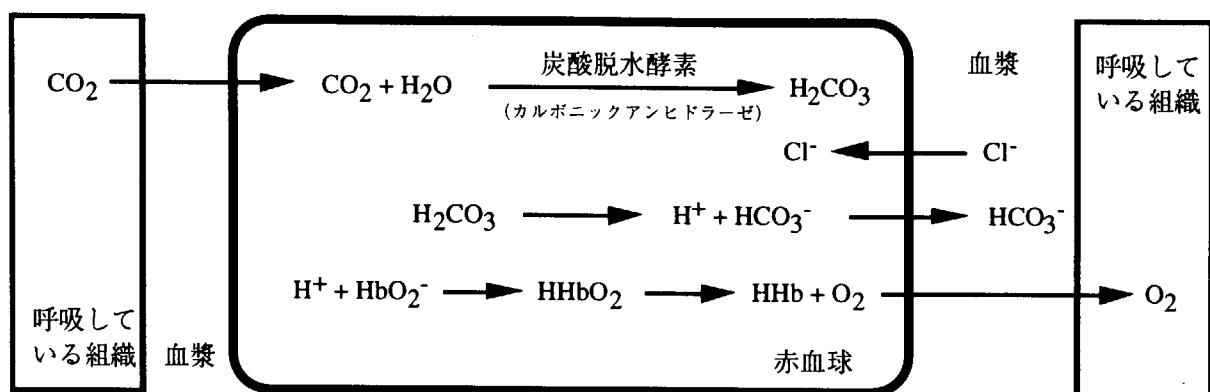
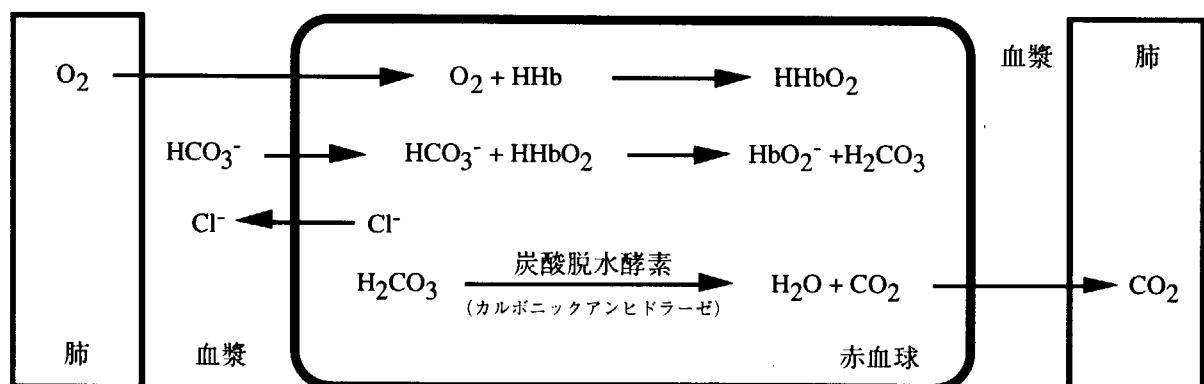
- 8) 三輪操：「亜硝酸塩、硝酸塩およびN-ニトロソ化合物の生体内合成」、肉の科学、27卷、2号、105-110 (1986) .
- 9) 三輪操、三輪清志：「発癌とNO」、実験医学、13卷、8号、1002-1005 (1995) .
- 10) Gupta S. K., Gupta R. C., Seth A. K., Gupta A. B., Bassin J. K., and Gupta A.: "Adaptation of Cytochrome-b<sub>5</sub> Reductase Activity and Methaemoglobinemia in Area with a High Nitrate Concentration in Drinking-Water," Bull. World Health Organization, 77[9], 749-753 (1999).
- 11) Gruener N and Shuval H. I.: "Health Aspects of Nitrates in Drinking Water" ; pp.89-106 in Developments in Water Quality Research, Ann Arbor Humphrey Science Publishers, Ann Arbor, London (1970).
- 12) Comly H. H.: "Cyanosis in Infants Caused by Nitrates in Well Water," J. Am. Medical Association, 129[2], 112-116 (1945).
- 13) Committee on Nitrate Accumulation: "Accumulation of Nitrate," National Academy of Science, Washington, D.C. (1972).
- 14) "Health Hazards from Nitrates in Drinking-Water Report on a WHO Meeting," World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen (1985).
- 15) 日本学術会議土壤・肥料・植物栄養学研究連絡委員会、日本土壤肥料学会：「公開シンポジウム、土と水と食品の中の硝酸（NO<sub>3</sub>）をめぐる諸問題」（講演資料）、インターネット [http://wwwsoc.nii.ac.jp/jssspn/info/pdf5\\_sympo1998.pdf](http://wwwsoc.nii.ac.jp/jssspn/info/pdf5_sympo1998.pdf) (1998) .
- 16) Winton E. F. , Tardiff R. G., and McCabe L. J.: "Nitrate in Drinking Water," J. Am. Water Works Association, 63[2], 95-98 (1971).
- 17) 谷村顕雄：「N-ニトロソ化合物の展望」、食品衛生研究、28卷、11号、985-993 (1978) .
- 18) Dahlquist G. G.: "Viruses and Other Perinatal Exposures as Initiating Events for  $\beta$ -cell Destruction," Ann. Med., 29, 413-417 (1997).
- 19) 厚生省生活衛生局食品化学課：「マーケットバスケット方式による年齢層別食品添加物の一日摂取量の調査（三栄源食品化学研究振興財団英訳）」、インターネット <http://www.ffcr.or.jp/> (2000) .
- 20) 国立医薬品食品衛生研究所 大阪支所食品試験部：「食品添加物含有量データベース 4) 生鮮及び加工食品中の硝酸塩及び亜硝酸塩の含有量」、インターネット <http://www.nihs.go.jp/hse/food/food-db/food-index.html> (1998) .

表 A3.1 硝酸態窒素による乳児メトヘモグロビン血症の発生例

年	症 例	文 献
1945 年	米国アイオワ州で発生した、調乳に使用した井戸水の硝酸態窒素汚染が原因の乳児メトヘモグロビン血症が初めて報告される。	12)
1945 年～50 年	硝酸態窒素に汚染された井戸水の使用により、米国で 278 件を超える発生があり、内 39 件が死亡。	5)
1952 年～66 年	硝酸態窒素に汚染された井戸水の使用により、米国で 40 件の発生があるものの、死亡例は無し。	13)
1960 年～69 年	硝酸態窒素に汚染された井戸水の使用により、米国で 10 件の発生があるものの、死亡例は無し。	13)
1948 年～64 年	硝酸態窒素に汚染された井戸水の使用によりヨーロッパで 1000 件の発生があり、内約 80 件が死亡。	13)、15)
～1962 年	14 カ国で報告されたそれまでの 1060 件の発生例（内 83 件が死亡）の中で、硝酸態窒素濃度が明らかなものは 467 例。その内、418 例（90%）が硝酸態窒素濃度 22.6mg/L 以上の水を使用。	13)、16)
1956 年～64 年	ドイツで起こった 745 件の発生例（内 64 件が死亡）の中で、硝酸態窒素濃度が明らかなものは 249 例。その内、209 例（84%）が硝酸態窒素濃度 22.6mg/L 以上の水を使用。	13)、16)
1959 年～65 年	ほうれん草に含まれた硝酸塩および亜硝酸塩により、ドイツで 15 件の発生があり、内 1 件が死亡。	13)、15)
1945 年～85 年	硝酸態窒素濃度 25mg/L 以上の水の使用により発生した 2000 件の症例の内、160 件（8%）が死亡。	15)
1950 年～76 年	英国で 10 件の発生があり、その内 1 件が死亡。	14)
1968 年～73 年	ハンガリーで、硝酸態窒素に汚染された井戸水の使用により 883 件の発生があった。	14)
1975 年～77 年	ハンガリーの 4 つの地域で、硝酸態窒素に汚染された井戸水の使用により 190 件の発生（死亡率 3.2%）があり、その内 92%が硝酸態窒素濃度 22.6mg/L 以上の水を使用。	14)
1976 年～82 年	ハンガリーで、硝酸態窒素に汚染された井戸水の使用により 1353 件の発生があり、その内 21 件が死亡。	14)

表 A3.2 日本人の硝酸態及び亜硝酸態窒素の年齢層別一日摂取量（厚生省（2000）<sup>19)</sup>より一部改変）

年齢層	平均体重 (kg)	硝酸態窒素 (mg/人/日)	亜硝酸態窒素 (mg/人/日)
幼児（1～6 歳）	15.9	29.0	0.033
学童（7～14 歳）	37.1	49.6	0.104
青年（15～19 歳）	56.3	54.0	0.062
成人（20～64 歳）	58.7	65.3	0.103
高齢者（65 歳以上）	53.2	57.1	0.107

図 A3.1 動脈血が組織へ運ばれた際の赤血球中の反応 (Bohinski (1985)<sup>1)</sup>より一部改変)図 A3.2 静脈血が肺へ運ばれた際の赤血球中の反応 (Bohinski (1985)<sup>1)</sup>より一部改変)

# 国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N	m·kg/s <sup>2</sup>
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	N·m
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束密度	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>
インダクタンス	ヘンリイ	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束度	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>
放射能	ベクレル	Bq	s <sup>-1</sup>
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	l, L
トントン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 <sup>18</sup>	エクサ	E
10 <sup>15</sup>	ペタ	P
10 <sup>12</sup>	テラ	T
10 <sup>9</sup>	ギガ	G
10 <sup>6</sup>	メガ	M
10 <sup>3</sup>	キロ	k
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h
10 <sup>1</sup>	デカ	da
10 <sup>-1</sup>	デシ	d
10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>-18</sup>	アト	a

(注)

1. 表1—5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。

2. 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。

3. barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。

4. EC開発理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

## 換算表

力	N(=10 <sup>5</sup> dyn)	kgf	lbf
1	0.101972	0.224809	
9.80665	1	2.20462	
4.44822	0.453592	1	

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}(\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2) = 10 \text{ P(ポアズ)} (\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)} (\text{cm}^2/\text{s})$$

圧力	MPa(=10 bar)	kgf/cm <sup>2</sup>	atm	mmHg(Torr)	lbf/in <sup>2</sup> (psi)
力	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 <sup>3</sup>	145.038
0.0980665	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
0.101325	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
1.33322 × 10 <sup>-4</sup>	1.33322 × 10 <sup>-4</sup>	1.35951 × 10 <sup>-3</sup>	1.31579 × 10 <sup>-3</sup>	1	1.93368 × 10 <sup>-2</sup>
6.89476 × 10 <sup>-3</sup>	6.89476 × 10 <sup>-3</sup>	7.03070 × 10 <sup>-2</sup>	6.80460 × 10 <sup>-2</sup>	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法) = 4.184 J(熱化学) = 4.1855 J(15 °C) = 4.1868 J(国際蒸気表) 仕事率 1 PS(仮馬力) = 75 kgf·m/s = 735.499 W
	1	0.101972	2.77778 × 10 <sup>-7</sup>	0.238889	9.47813 × 10 <sup>-4</sup>	0.737562	6.24150 × 10 <sup>18</sup>	
9.80665	1	2.72407 × 10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487 × 10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082 × 10 <sup>19</sup>		
3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.67098 × 10 <sup>5</sup>	1	8.59999 × 10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522 × 10 <sup>6</sup>	2.24694 × 10 <sup>25</sup>		
4.18605	0.426858	1.16279 × 10 <sup>-6</sup>	1	3.96759 × 10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272 × 10 <sup>19</sup>		
1055.06	107.586	2.93072 × 10 <sup>-4</sup>	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 <sup>21</sup>		
1.35582	0.138255	3.76616 × 10 <sup>-7</sup>	0.323890	1.28506 × 10 <sup>-3</sup>	1	8.46233 × 10 <sup>18</sup>		
1.60218 × 10 <sup>-19</sup>	1.63377 × 10 <sup>-20</sup>	4.45050 × 10 <sup>-26</sup>	3.82743 × 10 <sup>-20</sup>	1.51857 × 10 <sup>-22</sup>	1.18171 × 10 <sup>-19</sup>	1		

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 <sup>-11</sup>
3.7 × 10 <sup>10</sup>	1	

吸収線量	Gy	rad
	1	100
0.01	1	

照射線量	C/kg	R
	1	3876
2.58 × 10 <sup>-4</sup>	1	

線量当量	Sv	rem
	1	100
0.01	1	

(86年12月26日現在)

硝酸態窒素による地下水汚染とその対策法