

# 農耕地由来の窒素による水質汚染機構の解明と、 汚染防止対策に関する研究

(研究課題番号：07458140)

平成7・8・9年度科学研究費補助金 (基盤研究(B)(2))  
研究成果報告書

平成10年3月

研究代表者：杉本安寛

(宮崎大学農学部教授)

## はしがき

この報告書は、平成7～9年度文部省科学研究費補助金：(基盤研究(B)(2)) (課題番号 07458140) により、「農耕地由来の窒素による水質汚染機構の解明と、汚染防止対策に関する研究」を行った成果をまとめたものである。

なお、本研究の研究組織および研究経費は以下のとおりである。

## 研究組織

研究代表者：杉本 安寛 (宮崎大学・農学部・教授)  
研究分担者：武藤 勲 (宮崎大学・農学部・助教授)  
豊満 幸雄 (宮崎大学・農学部・助手)  
河野 恵宣 (宮崎大学・工学部・教授)  
馬場 由成 (宮崎大学・工学部・教授)

## 研究経費

平成7年度	500万円
平成8年度	120万円
平成9年度	150万円
計	770万円

第一部 農耕地由来の家畜糞尿窒素による地下水  
汚染の可能性に関する研究

宮崎大学農学部

杉本 安寛

宮崎大学農学部

武藤 勲

宮崎大学農学部

豊満 幸雄

## 序章

現在、産業活動と環境の調和を計ることが人類の重要課題とされるに至った。農業は必然的に自然環境を改変することで成り立っているが、農業を営むことによって人間の生活・生存環境は改善され（例えば水田に見られるように、農業的土地利用によって自然のままに放置された環境より水源涵養能力は高まり、景観上も好ましい）、良好な状態が得られると信じられてきた。しかし、近年農業生産活動が自然環境ばかりでなく、我々の身の回りりの生活・生存環境をもおびやかす場合のあることが明らかになりつつある。

農業と環境との関連においてわが国を含めた先進国では、河川の富栄養化、地下水の硝酸濃度の上昇、大気中の亜酸化窒素の増大など、窒素をめぐる問題が発生している。なかでも、地下水の硝酸汚染は人体に健康被害を引き起こすことから、深刻な問題として捉えられている。硝酸イオンの一部は、口や胃のなかで還元されて亜硝酸イオンになる。亜硝酸イオンは吸収されて血液に入り、赤血球ヘモグロビンの $Fe^{2+}$ を $Fe^{3+}$ に酸化してメトヘモグロビンが形成される。その結果、ヘモグロビンの酸素搬機能が阻害され、体組織の低酸素症を来し、硝酸中毒といわれる諸症状があらわれる。飲料水の地下水への依存度が高いヨーロッパでは、地下水の硝酸汚染の進行に伴って乳幼児にいわゆる、ブルーベビーシンドローム（呼吸不全を引き起こす）が発生するに至った。また、亜硝酸イオンは二級アミンと反応して発癌物質であるニトロソアミン化合物をつくるといわれている。そのため、わが国においても、水道水の硝酸態窒素濃度の上限値を10ppmとし、その値を越えると水道水としては使用できないように定められている。

飲料水の約70%を地下水に依存しているヨーロッパでは、地下水の硝酸汚染に対して敏感で、硝酸汚染源となる窒素肥料や厩肥の使用方法の研究とともに、使用量の制限、土地面積当たりの家畜の飼養頭数に制限を加えようとしている。アメリカにおいても、課税措置などを通じて窒



素肥料の大量使用を制限しようとしている。

飲料水の約30%を地下水に依存しているわが国では、ヨーロッパほどには硝酸による地下水汚染が全国的な問題として捉えられ難い。しかし、都城盆地のように飲料水を地下水に全面的に頼っている地域もみられ、このような地域では、有効な地下水の硝酸除去方法が開発されていない現状では、硝酸による地下水汚染は深刻な問題となろう。

わが国でも、農地への窒素施肥量の増大に伴って、地下水硝酸濃度の高い事例がみられるようになった。これまでに農地が地下水の硝酸源となった例として、岐阜県の各務原市のニンジン畑、埼玉県の花園、沖縄県のサトウキビ畑などがある。さらに、わが国では近年畜産物需要の急速な拡大に伴って家畜飼養頭数が急増し、それに伴って家畜からふん尿として排泄され農地に還元される窒素量も急速に増大したため、一部に地下水の硝酸汚染を引き起こしていると考えられている。

ここでは、家畜尿を含めた家畜排泄物が、河川および地下水の主として硝酸汚染に及ぼす影響について検討した結果、若干の知見を得たので報告する。

## 第一章 大量の輸入食・飼料による窒素の流入と環境問題

わが国における大量の食・飼料輸入には、将来の食糧危機を含めて様々な問題が指摘されているが、地下水の硝酸汚染と関係した環境保全の面からも問題を孕んでいる。この点について、三輪らの資料に基づき以下に検討を加えたい（図1-1）。

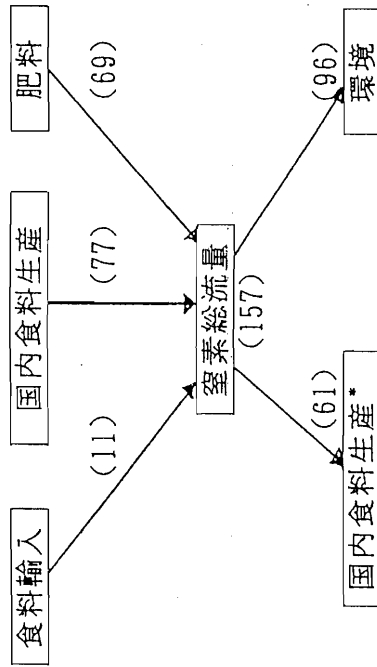
わが国の1960年における窒素総流量は157万トンで、内訳は国内生産食料から77万トン、輸入食料から11万トン、肥料から69万トンであった。そのうち、61万トンが国内生産へ流れ、残りの96万トンが環境へ流出した。当時の農地の受容量は国内生産窒素の2倍の121万トンとされ、環境に流出した97万トンを充分受け入れることが可能であった。

約20年経過後の1982年の窒素総流量は228万トンであった。国内生産食料が87万トンであったが、食料輸入量の増大に伴って輸入食料として持ち込まれる窒素が著しく増加し、国内生産食料とほぼ同等の73万トンに達した。肥料からの流れが68万トンであった。他方、国内農業の衰退とともに、国内生産による窒素量は55万トンへと低下し、環境への流出が173万トンと昭和35年当時の約2倍となった。この当時の農地の窒素受容量は111万トンとされ、環境への排出量（173万トン）が農地の受容量（111万トン）をはるかに越えることとなった。

このように、10数年前から食・飼料の大量輸入に伴って大量の窒素が国内に流入し、一方では、畑地の縮小などもあって国内に流入した窒素を受け入れる容量は低下したため、あふれた窒素が環境問題を引き起こす可能性は存在していたのである。

輸入食・飼料による国内への窒素の流入量はその後も増え続け、1992年段階で92万トンに達して国内生産食・飼料の83万トンを越え、河川の富栄養化や硝酸による地下水汚染などが問題視されるに至ったのである。

1960年



1982年

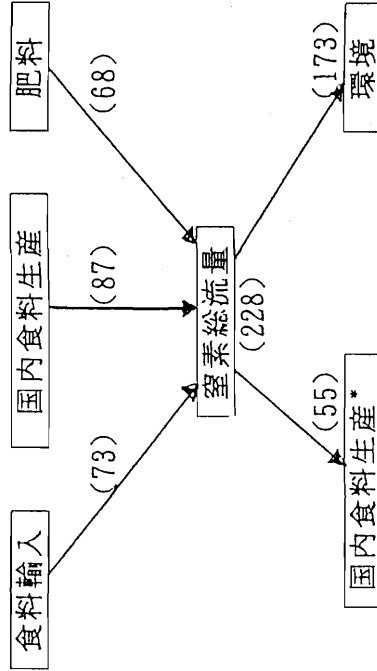


図1-1. わが国の1960年および1982年における窒素の流れ.

(かっこの内は、窒素トン/年)

\* 魚介類を除いた国内での食料生産

## 第二章 各県における家畜ふん尿による窒素負荷量の計算

第一章で述べたように、現在、輸入食・飼料によって大量の窒素がわが国に持ち込まれているが、その約半量は家畜の飼料によるものである。家畜に給与された窒素の相当部分（70-95%）はふん尿として排泄されるので、家畜の飼料を通じて輸入された窒素のゆくえは、環境問題と密接に関係している。

わが国の中でも宮崎県を含む南九州地域は畜産地帯に位置するため、家畜ふん尿と環境との関係は多くの都道府県以上に重要と考えられる。

ここでは、各都道府県における家畜ふん尿窒素排泄量および単位耕地面積当たりの窒素負荷量を計算し、宮崎県における家畜ふん尿による河川および地下水汚染問題の重要性を確認しようとした。

### 1. 計算方法

各地における家畜ふん尿による窒素排泄量は、統計年報より得た各地の家畜飼養頭羽数に、畜種別家畜ふん尿による窒素排泄量の計算基礎（表2-1）を乗ずることにより算出した。

各県における単位耕地面積当たりの窒素負荷量は、各県の家畜ふん尿による窒素排泄量を、統計年報より得た各地の耕地面積（水田、普通畑、果樹地および牧草地を含む）で除することにより算出した。

### 2. 計算結果および考察

各都道府県における家畜ふん尿による窒素排泄量の計算結果を表2-2に示した。乳牛の飼養頭数が多く、112,593トン/年と圧倒的に大きな値を示す北海道を除くと、宮崎県および鹿児島県では、それぞれ39,839トン/年、54,602トン/年と他の都府県に比べて大きな値を示している。

各都道府県における単位耕地面積当たりの窒素負荷量の計算結果を表2-3に示し、また、図2には、各都道府県における単位耕地面積当たりの窒素負荷量を4段階に分けて示した。

単位耕地面積当たりの窒素負荷量が10kg/10a未満は、北海道を含む19

都道府県（40%）である。多量の窒素（112,593トン/年）が排泄される北海道は、耕地面積（1,21万ha）が広いため、耕地面積当たりの窒素負荷量は9.3kg/10aと全国のなかでも低い部類に属する。10-20kg/10aには、宮崎、鹿児島を除く九州各県を含む21県（45%）、20-30kg/10aには四国の2県を含む5県（11%）が属している。宮崎および鹿児島県の単位耕地面積当たりの窒素負荷量はそれぞれ、53.5kgおよび39.6kg/10aと、他の都道府県に比べて顕著に高い値を示した。

これまでの報告によると、現行の標準的施肥体系の下で化学肥料と併用した場合に施用される有機物中の窒素量の上限は、水稻および普通畑作物で10kg/10a、野菜で20kg/10a、そして飼料作物で23kg/10aであるとされている。宮崎県および鹿児島県においては、これらの値をはるかに越えた窒素量が負荷されていることになる。しかも、上述の数字は全耕地に平均的に窒素が負荷されることを前提として計算されたものであり、両県における家畜の地域的な偏在を考慮すると（後述）、農地の受容量をはるかに越えたふん尿窒素が排出されている地域があることをうかがわせるものである。

なお、畜種の面からみると、両県は北海道などと比較して豚、採卵鶏およびブロイラーが多く飼育されており、これらの畜種による窒素排泄量が多いことも特徴である。

宮崎県内の各市町村における、各畜種のふん尿による窒素排泄量を表2-4に示した。

各畜種を合計した窒素排泄量が最も多いのは都城市の5,702トン/年で、他の市町村と比較してかなり高かった。また、都城市はいずれ畜種においても窒素排泄量が最も多かった。次いで窒素排泄量が多いのは川南町の3,600トン/年であり、いずれの畜種においても高い値を示した。さらに小林市、高崎町、高城町と続いた。

宮崎県内の各市町村における単位耕地面積当たりの窒素負荷量を表2-5に示した。

20kg/10a未満が宮崎市、清武町などの14市町村が属し、20-50kg/10aの範囲には延岡市、串間市、西都市などの11市町村が属した。50-100kg/1

0aには、都城市、高崎町などの14市町が含まれた。100kg/10a以上が東郷町、日向市、北郷町、高城町、および川南町の、5市町に及んだ。

図2-1には、宮崎県内各市町村における単位耕地面積当たりの窒素負荷量を4段階に分けて示した。

この図で注目されることは、単位耕地面積当たりの窒素負荷量に地域的な偏りがあることである。宮崎県内で単位耕地面積当たりの窒素負荷量が50kg/10aを越え市町村は、主として北諸県地域および日向・児湯地域であることがわかる。

特に都城盆地を中心とする北諸県地域は、飲料水、農業用水の地下水依存度が高いこと、さらに内陸部に位置するために河川などからの大量の水源確保が難しいことなどを考慮すると、家畜ふん尿による大量の窒素排出と、それに伴う環境への負荷は看過しえない問題であろう。

表2-1. 家畜の1日当たり窒素排泄量（窒素 g/頭/日）

畜種	ふん窒素	尿窒素	ふん+尿窒素
乳牛（成牛）	139.3	132.3	271.6
乳牛（育成牛）	81.7	89.6	170.7
肉用牛	61.3	79.0	140.3
豚	12.7	17.6	30.3
採卵鶏	1.7		1.7
ブロイラー	1.5		1.5

表2-2. 各都道府県における、家畜飼養頭羽数\*と家畜のふん尿による窒素排泄量

	乳牛		肉用牛	豚	採卵鶏	ブロイラー	窒素排泄量 (窒素ト/年)
	成牛	育成					
北海道	562,700	364,500	397,300	613,600	8,530	3,060	112,593
青森県	16,800	7,670	61,100	414,800	6,045	4,488	16,068
岩手県	52,600	23,800	162,300	386,800	5,931	15,795	31,614
宮城県	31,000	12,200	115,500	280,000	5,460	2,400	17,547
秋田県	8,670	2,520	52,000	226,700	2,740	117	7,951
山形県	17,200	5,400	53,200	215,200	878	490	7,959
福島県	23,100	10,100	106,500	307,800	5,139	2,193	16,167
茨城県	35,400	11,800	56,000	658,000	10,243	2,421	22,071
栃木県	48,700	15,300	102,400	285,200	4,242	674	17,180
群馬県	51,400	17,600	71,200	651,900	6,320	1,339	21,703
埼玉県	25,400	6,870	27,000	208,000	6,686	292	10,938
千葉県	55,000	18,000	48,400	543,600	9,658	2,078	22,195
東京都	4,360	1,120	3,000	9,100	225	0	896
神奈川県	20,900	5,050	7,300	112,900	2,004	0	5,252
新潟県	15,300	3,750	24,700	277,800	5,261	1,019	9,910
富山県	4,340	1,100	7,100	58,900	2,051	120	2,852
石川県	6,070	1,920	5,700	50,000	2,558	0	3,153
福井県	2,460	890	5,600	7,100	973	148	1,349
山梨県	5,560	1,640	11,600	42,700	779	1,144	2,829
長野県	31,500	10,300	51,800	149,800	1,440	880	9,449
岐阜県	14,500	3,980	39,500	127,900	7,006	1,977	10,552
静岡県	21,200	7,120	37,400	237,700	5,258	2,359	11,643
愛知県	40,100	11,200	61,000	491,400	10,957	1,657	20,938
三重県	10,800	2,250	30,400	154,400	5,713	987	8,560
滋賀県	6,300	1,410	21,100	16,200	789	245	2,596
京都府	6,450	1,470	8,800	37,500	1,538	761	2,967
大阪府	4,380	430	3,800	16,400	516	0	1,157
兵庫県	32,700	11,000	68,000	52,500	7,452	4,926	15,311
奈良県	5,960	950	3,700	16,500	1,512	181	2,059
和歌山県	1,390	300	7,500	14,000	1,161	2,650	2,867
鳥取県	9,500	3,900	26,800	90,000	874	2,750	5,600
島根県	9,870	3,230	45,000	44,600	1,232	497	2,014
岡山県	29,200	9,190	39,300	46,200	7,025	2,613	11,780
広島県	12,900	4,020	36,400	78,300	6,812	867	8,961
山口県	5,700	1,690	22,900	38,800	3,504	2,241	5,673
徳島県	12,800	3,340	36,300	72,400	1,195	6,667	8,528
香川県	9,640	2,320	30,100	52,700	5,863	1,695	7,790
愛媛県	10,600	3,630	28,600	286,700	3,792	1,881	9,295
高知県	5,430	2,190	10,700	81,700	614	508	2,785
福岡県	22,000	8,740	34,400	97,400	6,520	2,401	10,925
佐賀県	8,400	2,810	60,200	96,400	1,543	3,998	8,303
長崎県	12,300	4,900	92,600	252,300	2,811	2,141	11,973
熊本県	42,400	19,600	142,700	284,900	3,887	3,145	20,017
大分県	14,600	5,250	71,700	165,300	2,848	2,816	10,583
宮崎県	22,500	6,780	242,400	776,700	6,870	21,772	39,839
鹿児島県	17,900	6,880	324,100	1,347,000	12,401	24,127	54,602
沖縄県	7,720	1,630	61,200	307,000	1,587	678	8,752

\*単位は、乳牛、肉用牛および豚は×1頭、採卵鶏とブロイラーは×1000羽



表2-31 各都道府県における、単位耕地面積当たりの家畜による窒素排泄量

	窒素排泄量 (窒素 ト/年)	耕地面積 (ha)	面積当たりの窒素 排泄量(窒素 kg/10a)
北海道	112,593	1,205,900	9.3
青森県	16,068	168,100	9.6
岩手県	31,614	171,600	18.4
宮城県	17,547	147,700	11.9
秋田県	7,951	158,900	5.0
山形県	7,959	135,000	5.9
福島県	16,167	176,400	9.2
茨城県	22,071	193,000	11.4
栃木県	17,180	138,600	12.4
群馬県	21,703	90,600	24.0
埼玉県	10,938	94,300	11.6
千葉県	22,195	145,300	15.3
東京都	896	10,477	8.6
神奈川県	5,252	25,490	20.6
新潟県	9,910	189,900	5.2
富山県	2,852	65,840	4.3
石川県	3,153	49,900	6.3
福井県	1,349	45,270	3.0
山梨県	2,829	30,500	9.3
長野県	9,449	131,000	7.2
岐阜県	10,552	65,600	16.1
静岡県	11,643	85,800	13.6
愛知県	20,938	89,300	23.4
三重県	8,560	70,300	12.2
滋賀県	2,596	58,920	4.4
京都府	2,967	35,590	8.3
大阪府	1,157	17,510	6.6
兵庫県	15,311	86,910	17.6
奈良県	2,059	26,590	7.7
和歌山県	2,867	40,100	7.1
鳥取県	5,600	40,700	13.8
島根県	5,014	46,400	10.8
岡山県	11,780	73,100	16.1
広島県	8,961	71,700	12.5
山口県	5,673	59,700	9.5
徳島県	8,528	37,300	22.9
香川県	7,790	38,330	20.3
愛媛県	9,295	69,700	13.3
高知県	2,785	35,020	8.0
福岡県	10,925	102,700	10.6
佐賀県	8,303	64,400	12.9
長崎県	11,973	59,800	20.0
熊本県	20,017	136,100	14.7
大分県	10,583	69,400	15.2
宮崎県	39,839	74,700	53.3
鹿児島県	54,602	138,000	39.6
沖縄県	8,752	46,644	18.8

表2-4. 宮崎県内の各市町村における、家畜飼養頭羽数\*と家畜のふん尿による窒素排泄量

	乳牛		肉用牛	豚	採卵鶏	ブロイラー	窒素排泄量 (窒素 ト/年)
	成牛	育成					
宮崎市	217	45	4,240	14,500	29	147	500
都城市	6,430	2,230	31,500	141,300	352	2,797	5,702
延岡市	378	61	4,890	14,400	208	0	580
日南市	312	90	3,570	55,900	0	333	1,020
小林市	3,110	742	23,000	43,600	96	647	2,428
日向市	71	15	2,490	17,100	77	2,174	1,563
串間市	753	335	10,100	11,000	0	203	846
西都市	779	215	12,200	8,930	67	632	1,202
えびの市	1,010	355	21,600	32,500	270	437	1,995
清武町	139	37	1,750	0	0	0	106
田野町	108	25	1,550	1,690	120	0	185
佐土原町	64	10	3,250	0	0	0	173
北郷町	0	0	1,810	32,200	230	0	592
南郷町	0	0	1,510	7,980	40	197	298
三股町	759	259	7,550	5,320	235	220	803
山之口町	853	216	2,770	24,900	0	95	567
高城町	758	172	11,300	72,200	0	1,518	2,294
山田町	735	213	3,660	26,300	0	324	742
高崎町	1,330	321	14,800	41,300	247	1,389	2,280
高原町	858	270	13,000	7,600	136	474	1,196
野尻町	474	52	7,770	16,300	0	819	1,077
須木村	0	0	1,720	1,870	0	87	156
高岡町	0	0	3,800	5,370	62	666	657
国富町	83	17	4,670	7,660	30	316	525
綾町	0	0	2,600	14,900	0	0	298
高鍋町	351	85	3,920	16,300	528	975	1,283
新富町	815	308	6,930	9,180	1,511	306	1,662
西米良村	0	0	113	0	0	0	6
木城町	290	68	3,140	11,200	68	175	456
川南町	1,360	529	6,550	110,100	1,938	1,236	3,600
都農町	273	66	3,500	12,100	57	1,504	1,203
門川町	0	0	407	1,740	0	706	427
東郷町	0	0	1,330	3,990	103	2,103	1,328
南郷村	0	0	641	0	0	165	123
西郷村	0	0	949	0	0	0	49
北郷村	0	0	558	3,160	0	0	64
北方町	0	0	2,790	0	0	0	143
北川町	0	0	913	0	71	0	91
北浦町	0	0	541	2,430	0	163	144
諸塚村	0	0	381	0	0	0	20
椎葉村	0	0	1,320	0	0	0	68
高千穂町	35	4	8,190	0	0	554	726
日之影町	0	0	1,760	0	0	65	126
五ヶ瀬町	54	21	1,390	0	0	0	78

\* 単位は、乳牛、肉用牛および豚は×1頭、採卵鶏とブロイラーは×1000羽

表2-5. 宮崎県内の各市町村における、単位耕地面積当たりの家畜による窒素排泄量

	窒素排泄量 (窒素 ト/年)	耕地面積 (ha)	面積当たりの窒素 排泄量(窒素 kg/10a)
宮崎市	500	4,780	10.5
都城市	5,702	7,830	72.8
延岡市	580	1,903	30.5
日南市	1,020	2,158	47.3
小林市	2,428	4,490	54.1
日向市	1,563	1,050	148.8
串間市	846	3,450	24.5
西都市	1,202	4,230	28.4
えびの市	1,995	4,210	47.4
清武町	106	1,020	10.4
田野町	185	1,105	16.7
佐土原町	173	1,689	10.3
北郷町	592	478	123.7
南郷町	298	793	37.6
三股町	803	1,415	56.8
山之口町	567	829	68.4
高城町	2,294	1,918	119.6
山田町	742	1,341	55.3
高崎町	2,280	2,330	97.9
高原町	1,196	2,368	50.5
野尻町	1,077	1,896	56.8
須木村	156	784	19.9
高岡町	657	1,620	40.6
国富町	525	2,721	19.3
綾町	298	803	37.1
高鍋町	1,283	1,591	80.6
新富町	1,662	2,280	72.9
西米良村	6	135	4.3
木城町	456	749	60.8
川南町	3,600	3,440	104.7
都農町	1,203	1,589	75.7
門川町	427	505	84.5
東郷町	1,328	729	182.1
南郷村	123	435	28.3
西郷村	49	579	8.4
北郷村	64	351	18.1
北方町	143	609	23.5
北川町	91	491	18.5
北浦町	144	280	51.4
諸塚村	20	208	9.4
椎葉村	68	378	17.9
高千穂町	726	2,074	35.0
日之影町	126	871	14.4
五ヶ瀬町	78	832	9.4

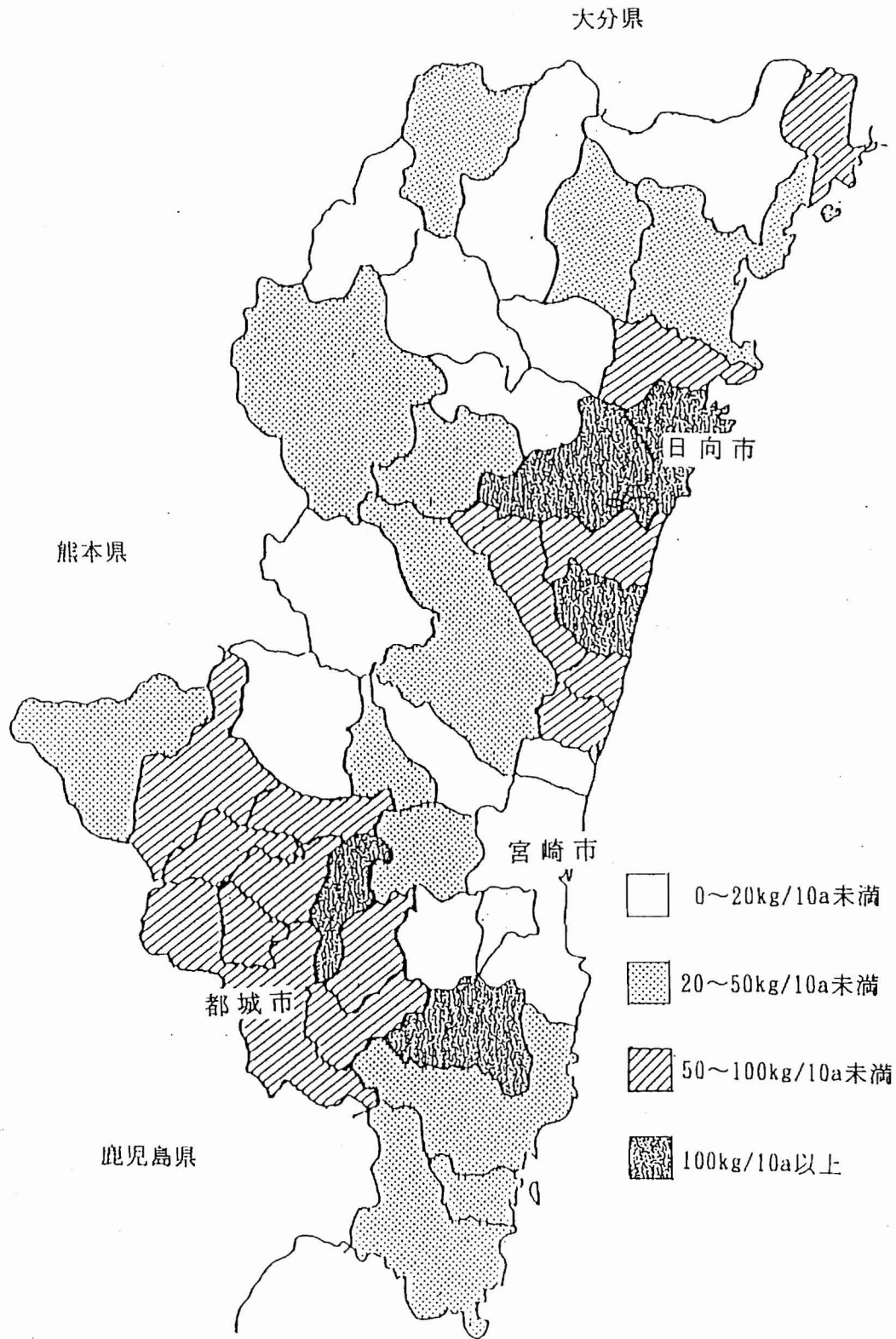


図2-1. 宮崎県各市町村における単位耕地面積当たりの窒素投入量

### 第三章 土壤中における<sup>15</sup>N<sub>03</sub>の消失に及ぼす降雨および地下水位の影響

前章で述べたように、牛尿からは農地に負荷された窒素量の50%以上が環境へ排出され、なかでも地下への流れ（溶脱）が大きいと推定した。

牧草地などの圃場に負荷された尿窒素の大部分は2-4週間で硝酸態窒素の形態へ変化するので、重窒素で標識した硝酸を追跡することによって、牛尿に由来する窒素の土壤における動向を概略把握できると推定される。

本研究では、土壤系からの溶脱や脱窒による硝酸の消失と、それに関わる外的要因としての降雨および地下水位の影響を検討した。

#### 1. 実験方法

##### 1) 実験地

実験地は宮崎大学キャンパス内のバヒアグラス優占の草地を、実験開始1週間前に裸地化したもので、実験期間を通じて裸地状態で管理した。

##### 2) <sup>15</sup>N標識硝酸の施用と土壤の採取

1993年9月16日に、重窒素標識硝酸カリウム（3.18 atom%、1リットル当たり100.2gのNを含む）水溶液を50cm×100cmの区画に1.0リットル/m<sup>2</sup>施用した。土壤は1993年11月5日より約2-4週間隔で、1994年7月27日までに計11回採取した。採土用オーガーを用いて、地表面より210cmの深さまで、15cm間隔で各採取日ごとに2カ所より採取した土壤を、各層ごとにひとまとめにして分析に供した。

##### 3) 化学分析

採取した土壤の全窒素含有率および<sup>15</sup>N atom%の測定は、ニュージーランドのLincoln大学Department of Soil Scienceに所属するK.M. Goh教授に依頼した。

施用した重窒素標識KN<sub>03</sub>および採取土壤の<sup>15</sup>N atom excess%は、測定値のatom%から<sup>15</sup>Nを施用していない土壤について数点測定した<sup>15</sup>Natom%の平均値（0.3692%）を差し引いて求めた。

各土層ごとの<sup>15</sup>N excess量は仮比重から算出した乾土重量に、窒素含有率と<sup>15</sup>N Excess%を乗じて求めた。

#### 4) 降雨量と地下水位の測定

降雨量は、実験地に隣接して設置した転倒マス型雨量計で測定した。地下水位は実験地に隣接した地下水位観測井において、半導体型圧力計を用いて測定した。

## 2. 結果と考察

### 1) 降雨量と地下水位 (Fig. 1)

実験期間中の降雨量は9～11月に多く、12～3月は少なく、4月に再び大量の降雨がみられた。日降水量が50mmを越える降雨が1993年には9月21～22日、10月7日、10月29日、11月10～12日、12月1日にみられた。1994年1～3月は2月20日に1度みられた後、4月には頻繁にみられるようになった。

本実験地の地下水位は全般的に高く、実験期間通じて30～240cmの範囲にあった。また、地下水位は降雨と対応して上昇、下降を繰り返した。

### 2) <sup>15</sup>Nの土壌0～210cm層からの消失 (Fig. 2)

施用約2カ月後の11月5日には<sup>15</sup>Nの38%が土壌の0～210cm層からすでに消失しており、11月26日には50%が消失した。その後3月22日までの4カ月間は<sup>15</sup>Nが消失しなかった。しかし、4月22日までに残存していた<sup>15</sup>Nの大半が急速に消失した。

### 3) <sup>15</sup>Nの土壌0～210cm層における分市 (Fig. 3)

1993年11月5日には施用<sup>15</sup>Nの62%が残存していたが、その分布の中心は30～45cm層にあった。11月26日にかけてこの層における<sup>15</sup>Nが減少するとともに、45～60および60～75cm層の、より深い層の分布量が増加した。11月26日より1月7日までは各土層における<sup>15</sup>Nの分布に大きな変化はみられない。1月7日より3月22日までは分布の中心がより深い層へ移動し、4月22日には全層から<sup>15</sup>Nが消失した。

### 4) 降雨、地下水位と土壌における<sup>15</sup>Nの分布、消失との関係

本実験の土壌における<sup>15</sup>Nの分布と消失の過程は、次の4つの時期に区分することができる。

9月16日の<sup>15</sup>N施用から11月26日までに約50%の<sup>15</sup>Nが急速に消失する第1の時期、11月26日より1月7日までの、<sup>15</sup>Nの消失が認められず、また各土層における<sup>15</sup>Nの分布に変化のない第2の時期、1月7日より3月22日までの、<sup>15</sup>Nの消失はないが<sup>15</sup>Nがより深い層へ移動する第3の時期、および3月23日より4月22日の残存していた50%の<sup>15</sup>Nが急速に消失する第4の時期である。

それぞれの時期と、降雨量および地下水位を対応させると両者間に密接な関係のあることがわかる。すなわち、9月から11月下旬までは、大量の日降雨量がみられる日が多く、それに伴って地下水位が上昇、下降を繰り返しながらも30~170cmの比較的高いところにある。12月と翌年1月の降雨量はそれぞれ、72.5および56.5mmと少なく、地下水位も実験期間中で最も深い位置にある。2月と3月は前年9~11月ほどではないが、前年12月と1月に比較して降雨量が多く、粗F水位も160~200cmに上昇している。<sup>15</sup>Nが消失した4月中~下旬には大量の降雨が認められ、地下水位も50cmへと急速に上昇している。

<sup>15</sup>Nの移動には土壌中の水分移動が関係しているので、上述のように<sup>15</sup>Nの移動と消失に降雨や地下水位が影響するような結果が得られたのは当然であろう。ただ、本実験で得られた結果をみると、本実験地のように地下水位が比較的高い圃場条件下では、9月下旬~11月下旬および3月下旬~4月下旬にみられるように<sup>15</sup>Nの消失が極めて急速であることが挙げられる。

次に、12月と1月には<sup>15</sup>Nが移動していないが、この2カ月間にも130mm程度の降雨がみられており、テンションメーターによる土壌水分状態を測定した結果によると（未発表）、この時期においても、その程度は小さいが土壌水の下降移動が起きている。

これらの結果は、<sup>15</sup>Nの移動は土壌水の移動と密接に関係はしているが、<sup>15</sup>Nは土壌水の移動量と等しく比例して移動するとは限らないことを示しており、<sup>15</sup>Nの移動には土壌水の時間当たりの流量、いわゆる流速とでも表現すべき要素が関係していることを示唆している。すなわち、土壌水の流速があるレベルを越えたときに<sup>15</sup>Nの移動が起こり、さらに流速が高まると急速な<sup>15</sup>Nの移動と、それに伴う消失が起きると推定される。

なお、1993年11月下旬から翌年3月下旬までの4カ月間はほとんど $^{15}\text{N}$ の消失が認められなかった。このことは、脱窒による消失が起きていないことを示しており、本実験における $^{15}\text{N}$ の消失は、主として $^{15}\text{NO}_3$ の下降移動による溶脱の可能性が高い。しかし、溶脱が発生する土壤の多湿環境は、同時に脱窒が起きやすい環境でもあるので、 $^{15}\text{N}$ 消失に対して脱窒が関与する程度については、測定方法も含めてさらに検討の必要がある。



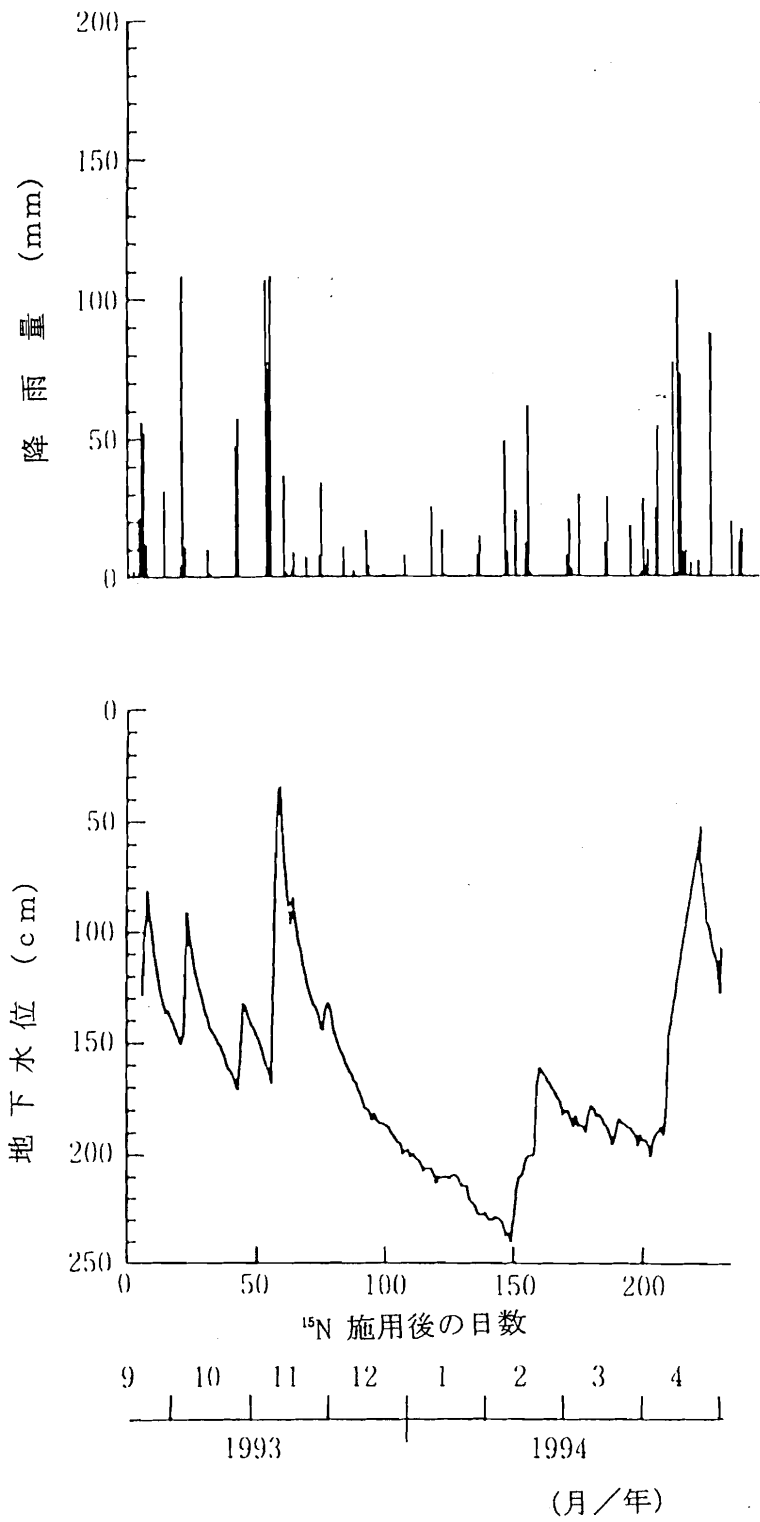


図 3-1. 実験期間中の降雨量と地下水位

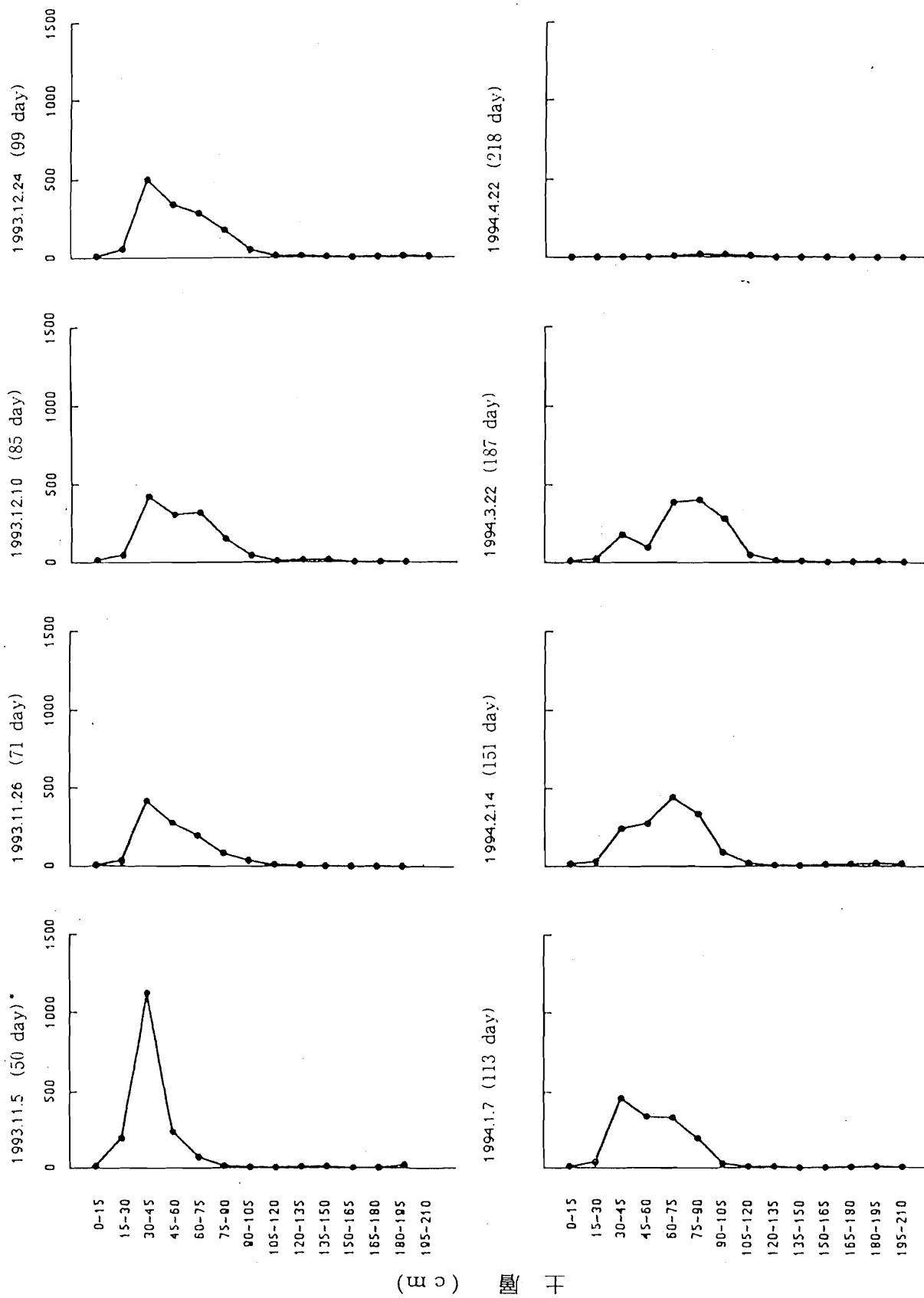


図 3-2. 土壌 (0~210cm層) における <sup>15</sup>N の層別分布量

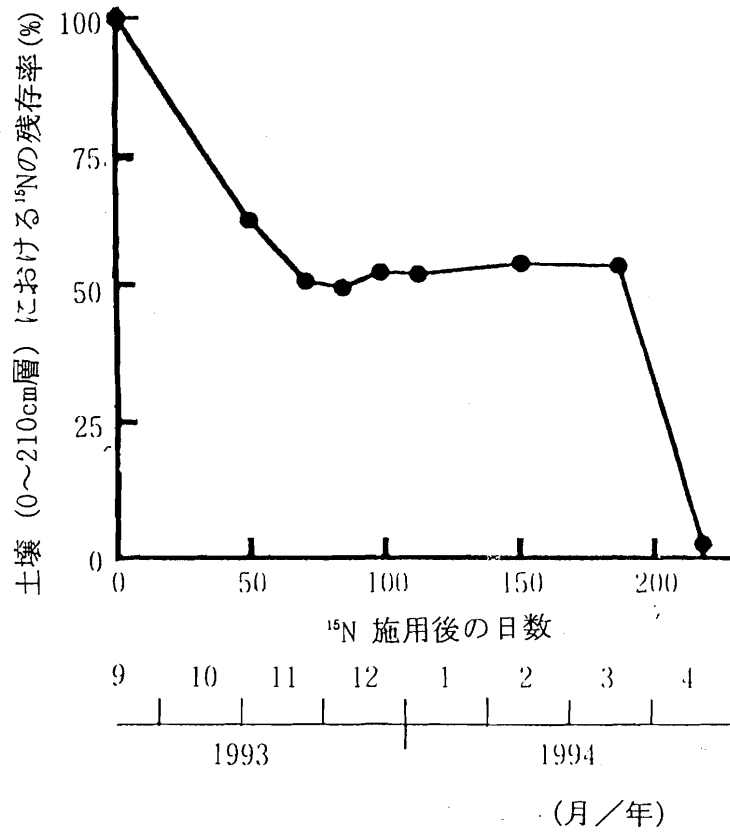


図3-3. 土壌(0~210cm層)における<sup>15</sup>Nの残存率(%)の推移

## 第四章 一農村地域における地下水と河川の硝酸態窒素濃度

これまでに、宮崎県はわが国のなかで有数の畜産県であり、それに伴って、家畜ふん尿によって多量の窒素が排出され、家畜ふん尿によって負荷される単位耕地面積当たりの窒素量は、全国のなかで最も高いことを述べた。さらに、宮崎県内においても、都城盆地を中心とする北諸県に一大畜産地帯が形成されており、仮に畜産に起因した河川や地下水の硝酸汚染が発生するとなると、その影響の及ぶところは大きいものと推察される。さらに、都城盆地では水需要の大部分を地下水に依存しているため、飲料水確保の視点から水質汚染の事態を深刻に受けとめている。

本章では、都城盆地の地下水・河川水と畜産との関係に関する2種類の調査を行った。

### 1. 都城盆地において畜産が盛んな地域における地下水の硝酸態窒素濃度

ここでは、北諸県の畜産が盛んな一地域における地下水の硝酸態窒素濃度を20数点測定し、地下水の硝酸汚染に関する予備的知見を得ようとした。

#### 1) 調査方法

調査地は、酪農や養豚が盛んな都城盆地の一地域である。地下水は、1994年5月9日、6月7日、7月7日、8月10日、9月14日および11月11日に採取した。採取した地下水の硝酸態窒素濃度は、イオンクロマトグラフにより測定した。

#### 2) 調査結果と考察

表4-1.に調査結果を示した。調査した26点のなかで、水道水の水質基準の上限値である10ppmを8点が越えており、10ppmをはるかに越える例(N0. 22、23、24)もみられた。地下50-100m地点の硝酸態窒素濃度が高い例(N0. 15、17、19)があり、かなり深い地下水層の硝酸濃度が高まっている可能性もみられる。

以上の予備調査結果は、地域によっては地下水の硝酸汚染が深刻な事態にあることをうかがわせるものであった。

なお、本調査は、上述のように北諸県地域のなかでも特に畜産が盛んな地域を選定して行ったものである。北諸県地域全体の河川および地下水の硝酸濃度に関する知見を得るには、さらに広範に測定地域を網羅するとともに、硝酸態窒素濃度の経時的変化を追跡する必要がある。

2. 都城盆地の畜産が盛んな地域における、①地下水、②地下水の河川流出分である湧水、③河川水、ならびに④台地上から河川への水路水の硝酸態窒素濃度

土壌内部に浸入した硝酸態窒素は土壌水に運ばれ地下水に浸透する。地下水中の硝酸態窒素は地下水により浸透・流動し河川に流出するので、多くの地下水は河川水と不可分の関係にある。

本調査では都城盆地の畜産が盛んな小地域における、①地下水、②地下水の河川流出分である湧水、③河川水、ならびに④台地上から河への水路水を対象に硝酸態窒素濃度の実態を調べた。

#### 1) 調査地

都城市の畜産が盛んな小地域を調査の対象地に選んでいる。調査地の面積は635ha、畑地の占める割合は20%、水田が12%である。

台地の内部に刻まれた低平地には大淀川に流入する小河川のA川が位置し（図4-1）、A川を挟む台地上には畜舎が点在している。

対象地の家畜飼養頭数は牛が88、911頭、豚が57、001頭で、年間に生じる家畜糞尿窒素を対象地に均山一に散布すると、23 kg N/10a/年、耕地面積当たり73 kg N/10 a/年もの量になる。

#### 2) 調査方法

調査地内の16地点の井戸水の水質を測定した。またA川の本流と支流の23地点の河川水、15地点の湧水、さらに台地からA川に流下する15地点の水路水の水質を測定した。

水質測定には採水した試料を持ち帰り、硝酸態窒素濃度をイオンクロマトグラフを使用して求めた。

### 3) 結果と考察

対象地の地下水の硝酸態窒素濃度は高く、平均値は15ppmになる。硝酸態窒素濃度は0ppmから35ppmまで幅広く分布し、場所による濃度の違いが大きい。全体の6割は水道水の水質基準を超えている(図4-2)。

地下水の硝酸態窒素濃度を土地利用との関連で見ると、畜産等の点源が無視できる場合には、畑地の面積割合と硝酸濃度の間には比例関係が成り立つとされている。そこで調査した4集落における畑地の面積率と硝酸態窒素濃度との関係を求めてみると、畑地面積率が大きいほど硝酸態窒素濃度は小さい結果になる(図4-3)。つまり両者の間には反比例の関係が認められ、このような結果は対象地に畑地以外に硝酸態窒素濃度を高める要因、例えば家畜糞尿など影響が大きいことを示唆している。

次に各集落から排泄される糞尿窒素量の推定値と硝酸態窒素濃度の関係をみると、両者の間には正比例の相関がある(図4-4)。相関係数は0.86で、糞尿窒素量と硝酸態窒素濃度との相関は高い。

以上のことから、地下水に高濃度な硝酸態窒素をもたらす主原因の一つは、土地面積あたりの家畜飼養規模が大きく、土地面積あたりの家畜糞尿による窒素負荷量が多いことによると推定される。

台地に挟まれたA川本流の上流地点の硝酸態窒素濃度は4ppmで、流下につれて濃度は高くなり、下流に入ると上流の2倍強になる。

下流河川は水田域に沿って流下し河口にいたるが、大淀川流入地点の硝酸態窒素濃度は8ppmを示し、濃度がわずかに低下する。支流の上流地点の硝酸態窒素濃度は6ppm、流下につれて濃度を高め本流との合流地点では10ppmになる(図4-5-1)。

地下水が台地斜面と切合う個所に流出する湧水の硝酸態窒素濃度は河川水よりも全体的に高い(図4-5-2)。A川本流に流出する湧水の硝酸態窒素濃度は全て10ppm以上で、最大値は28ppmである。支流湧水の硝酸態窒素濃度は本流よりも低く11ppm以下である。

湧水の硝酸態窒素濃度の地理的分布に一定の傾向は認められず、湧水の硝酸態窒素濃度は点源の大きさと分布に影響されるものと思われる。台地上からの水路(コンクリート水路、塩ビ管、土水路)水が含む硝酸

態窒素濃度の大きさは多岐にわたる（図4-5-3）。本流の水路水では硝酸態窒素濃度が最大値の55ppmから、最小値の3ppmまで幅広い。支流の硝酸態窒素濃度は11ppm～0ppmの間に含まれ、本流に比べ低い。このような、場所による硝酸態窒素濃度の大幅な相違は、排水源の性格が異なることを示している。

水路から排出した水の多くは異臭を発生しており、家畜由来の排水と判断できる。以上の結果から、A川は上流から下流へ流下するにつれて、湧水が河川水の硝酸態窒素濃度を高め、加えて水路水の混入が濃度をさらに高めることが明らかになった。なお河川水の硝酸態窒素濃度は、前述のように水田区域を流下する過程でわずかに低下している。このことは水田による窒素除去能力の一端を示しているのかも知れない。

本報では、地下水の高濃度な硝酸態窒素をもたらす主要因は家畜糞尿に由来すると理解した。また、A川の集水域の大部分はA川を挟む台地に依存し、A川のように畜産の盛んな集水域を流れる河川では、流下の過程で台地の地下水と水路水により河川水の硝酸態窒素濃度が高くなることを示した。

集水域の水質環境を把握し、水質の主な汚濁源が点源あるいは面源かについて判断するためには、少なくとも集水域内の土地利用の状態を把握しておくことが必要である。集水域内の土地利用率と水質濃度との関係の分析は、集水域の水質環境の分析の原点である。

これまでにも河川を対象に森林、農業、畜産の各集水域で精密な流出調査を行った研究はあるが、畜産が盛んな地域での土地利用と硝酸態窒素濃度の関連には不明な部分が少なくない。特に、畜産地帯の地下水と河川水の硝酸態窒素を一体として調べた事例は少ない。

都城盆地は、わが国では有数の畜産地帯であり、畑作地帯でもある。そこでは農村地域からの窒素流出がもたらす地下水・河川水の汚染源として家畜糞尿や畑地からの肥料の溶脱が注目されている。

本調査で扱った内容は、農村小地域の地下水と河川水にみられる硝酸態窒素濃度の実態の一端を示したにすぎない。得られた結果は限定された条件下の粗いものである。今後は農村地帯の土地利用状態を正確に把

握し、同時に地下水と河川水の窒素濃度の精密な調査をおこない両者の相互関連を分析する必要がある。

今後の調査では下記の事項に力点はおいた検討が望まれる。

(1) 畑地利用率と窒素流出との関連。

(2) 水田の土地利用状態（灌漑期と非灌漑期）と窒素流出の関連。

－水田の窒素除去能力の程度を検討するため、水田と畜産の盛んな地域を選ぶ－

(3) 畜産廃棄物（家畜糞尿）量の分布と、地下水と河川における硝酸汚染との関連。



表4-1. 北諸県の一地域における井戸水の硝酸態窒素濃度

採取NO.	経営形態	井戸深 (m)	硝酸態窒素濃度 (ppm-N)
1	園芸	100	0.0
2	養豚	108	1.0
3	酪農		2.1
4	酪農	50	3.8
5	酪農		4.0
6	酪農		4.0
7	酪農	40	4.4
8	家具		4.6
9	酪農		6.2
10	酪農(廃業)		6.4
11	酪農		7.1
12	酪農	30	7.5
13	馬種		7.9
14	酪農	50	8.6
15	酪農		8.8
16	養豚+和牛		8.9
17	酪農	100	9.5
18	和牛	7	9.9
19	酪農	68	10.3
20	酪農		12.5
21	酪農+和牛	30	13.4
22	養豚	25	26.4
23	養豚(自宅)		35.2
24	酪農(廃業)		29.2

注) 1994年5月9日、6月7日、7月7日および8月10日のいずれかに採取.

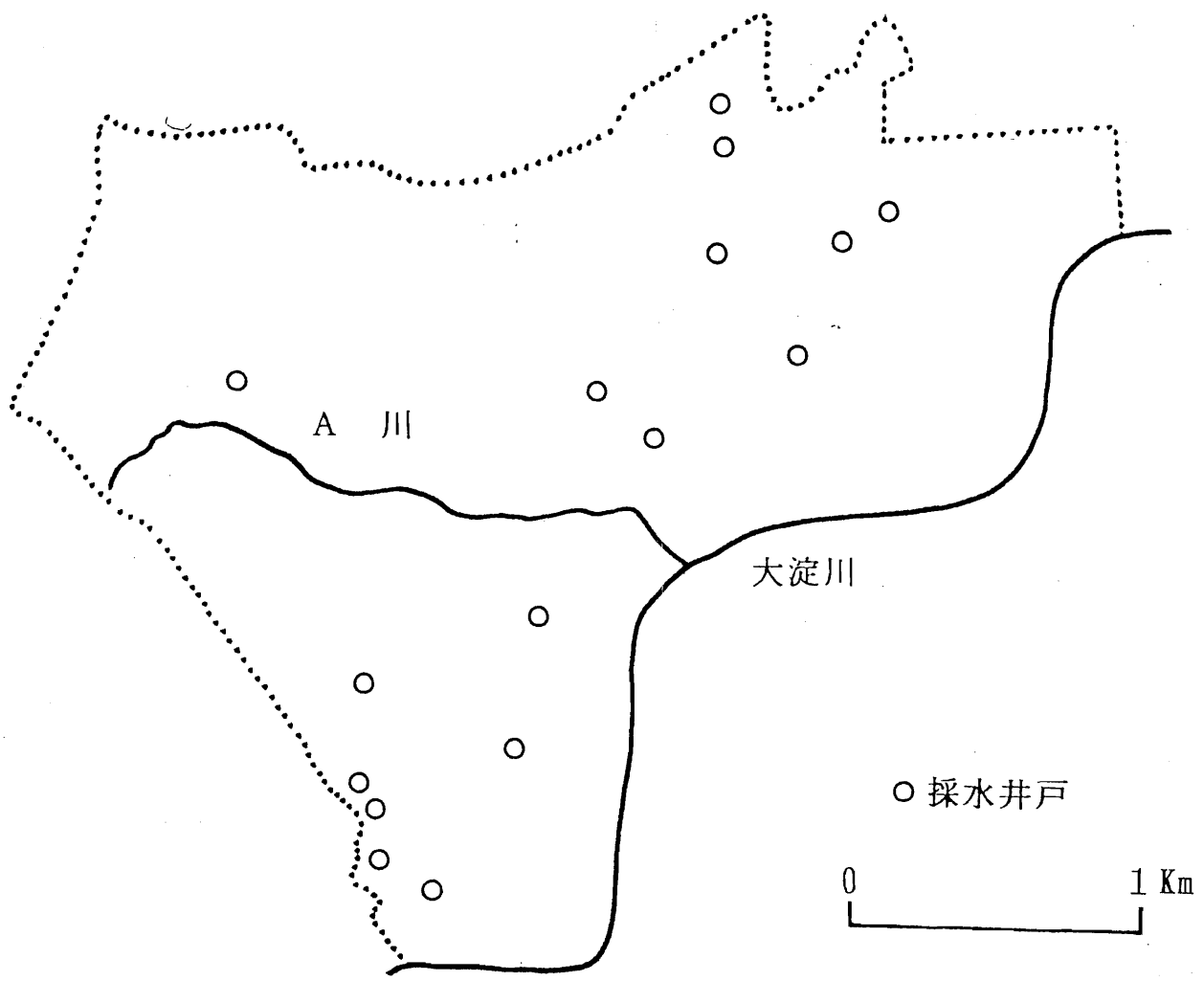
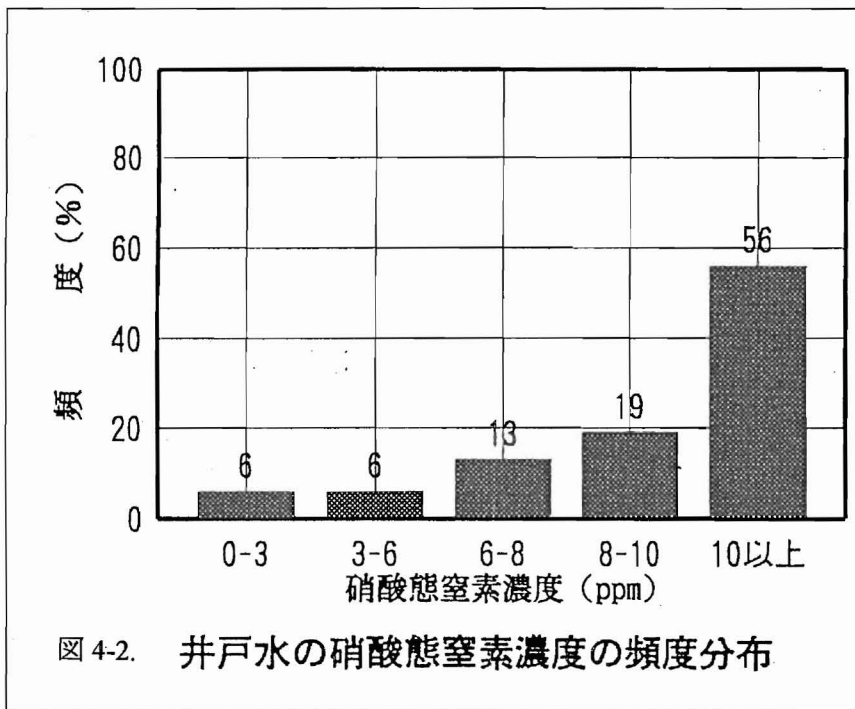
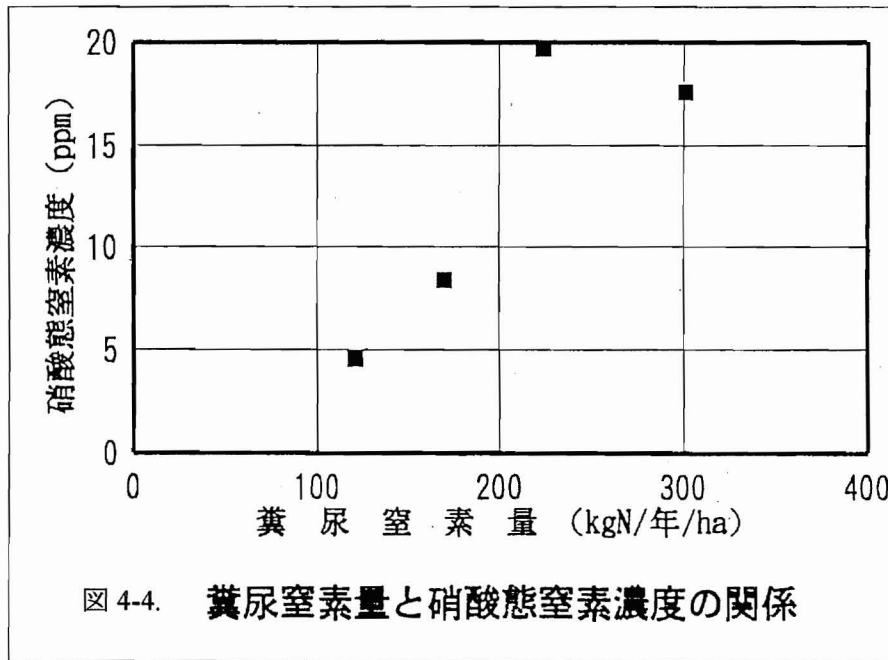
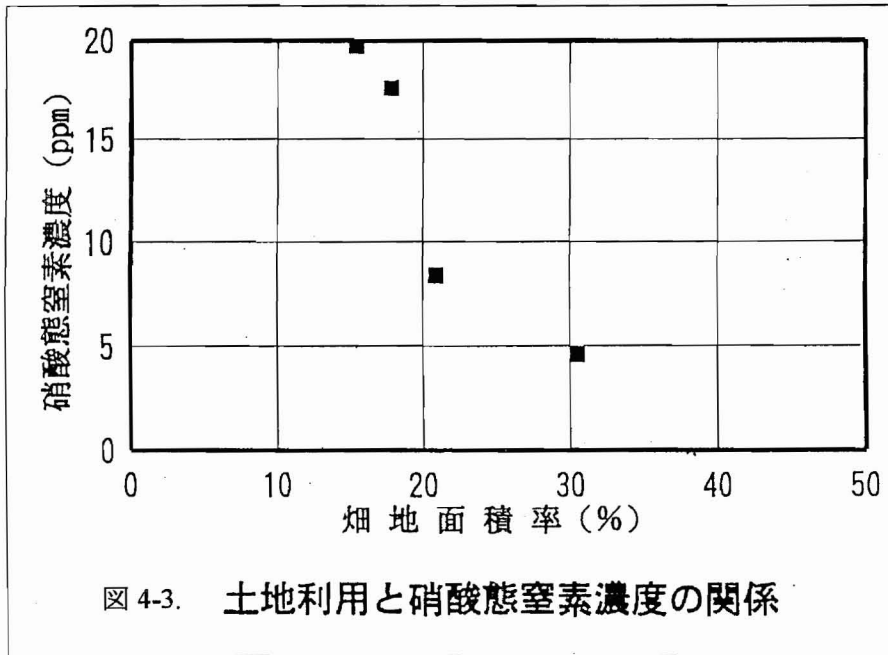


図 4-1. 調査地と地下水の水質測定地点





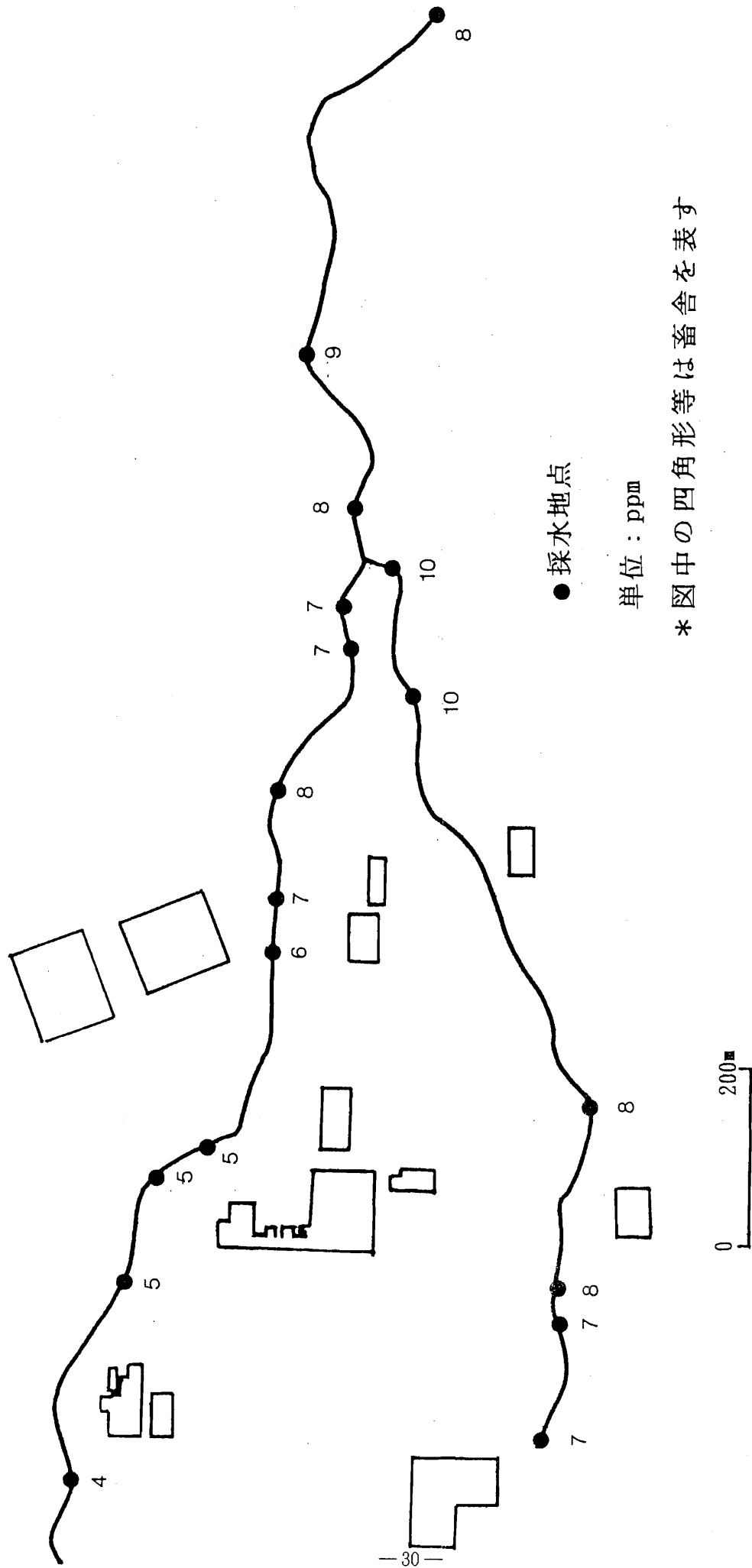


図4-5-1. 河川水の測定地点と硝酸態窒素濃度

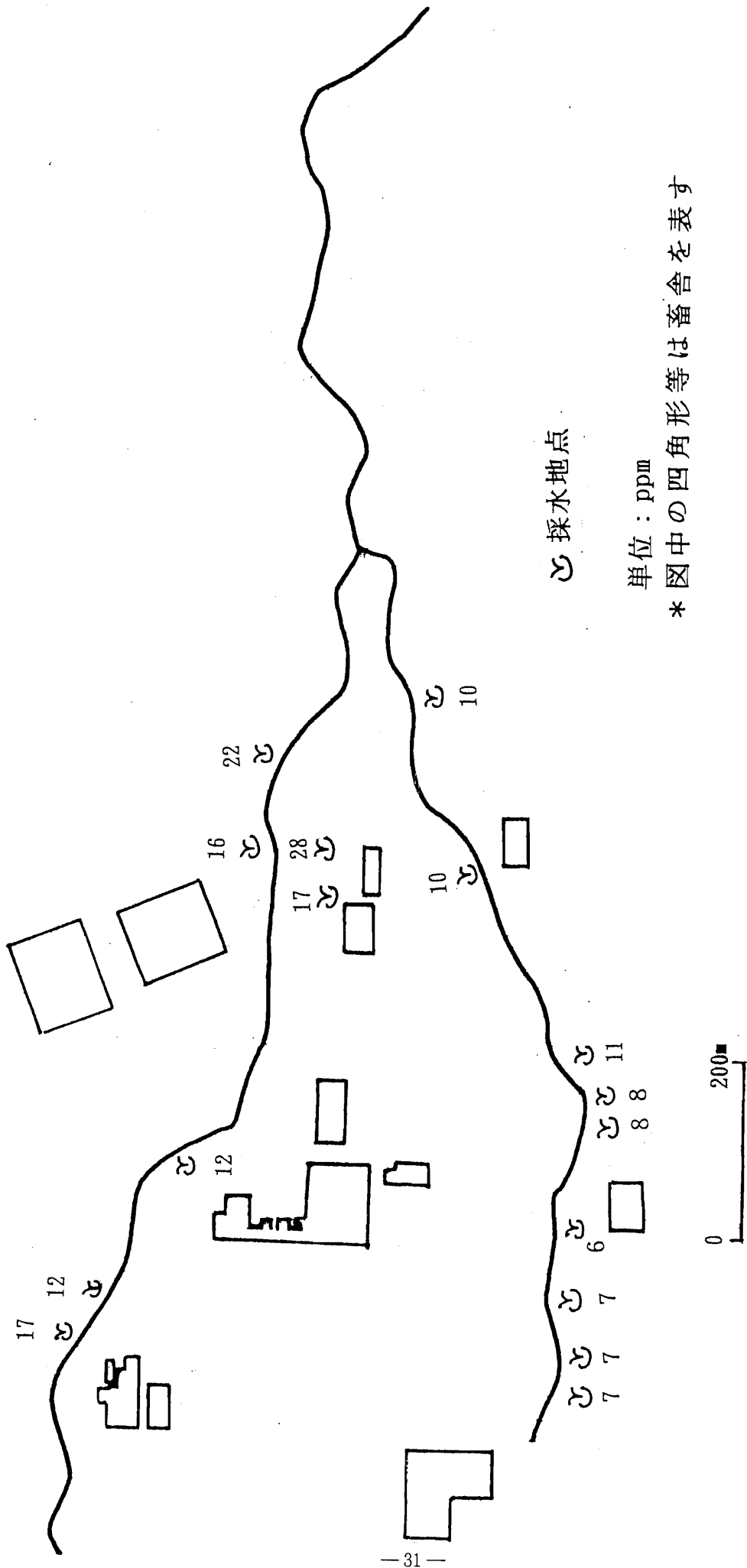


図 4-5-2. 湧水の測定地点と硝酸態窒素濃度

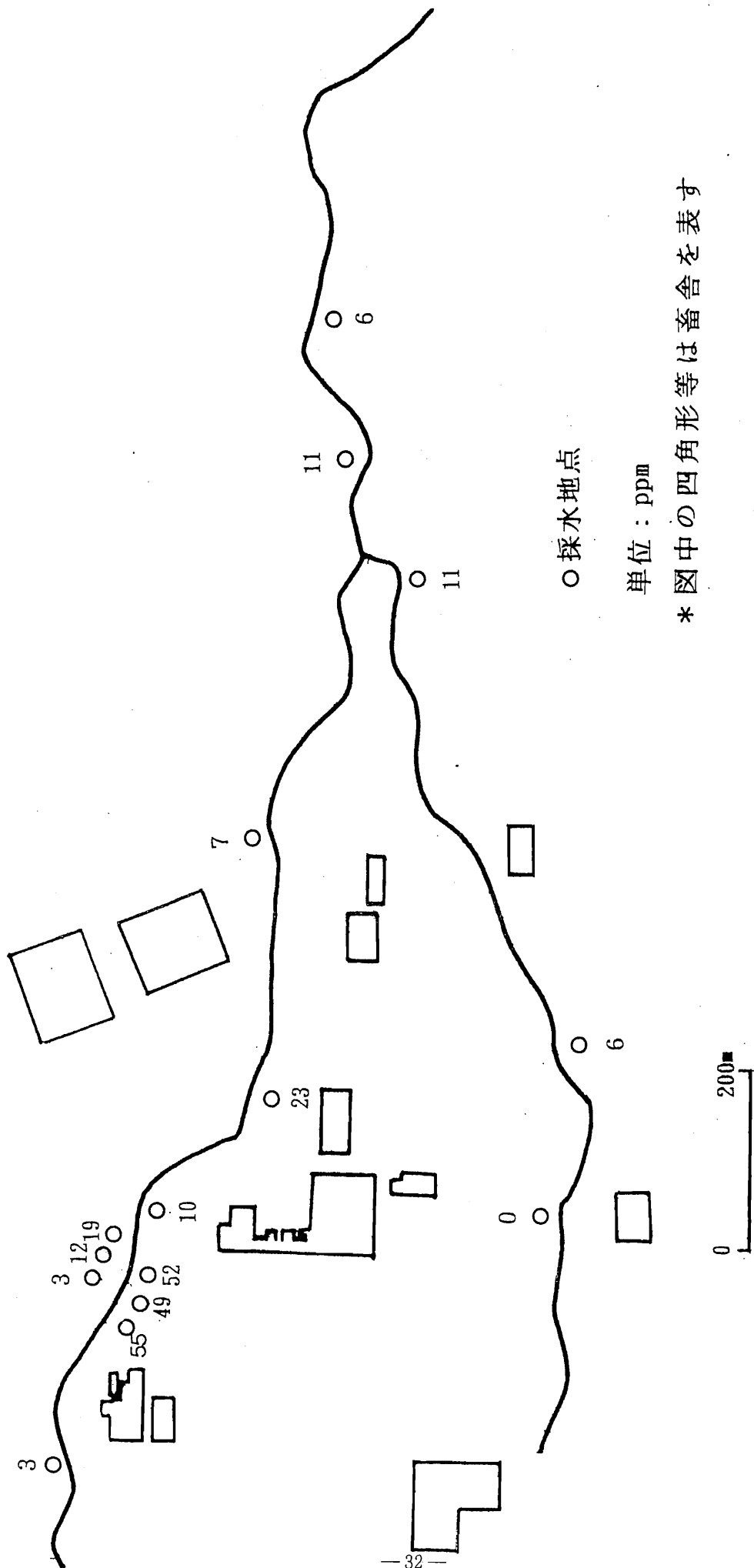


図4-5-3 水路水の測定地点と硝酸態窒素濃度

## 第五章 要約

農業と環境との関連においてわが国を含めた先進国では、河川の富栄養化、地下水の硝酸濃度の上昇など、窒素をめぐる問題が発生している。なかでも、地下水の硝酸汚染は人体に健康被害を引き起こすことから、深刻な問題として捉えられている。

飲料水の約70%を地下水に依存しているヨーロッパでは、地下水の硝酸汚染に対して敏感で、硝酸汚染源となる窒素肥料や家畜糞尿の使用方法の研究とともに、使用量の制限、土地面積当たりの家畜の飼養頭数に制限を加えようとしている。アメリカにおいても、課税措置などを通じて窒素肥料の大量使用を制限しようとしている。わが国においても、都城盆地のように飲料水を地下水に全面的に頼っている地域では、硝酸による河川・地下水汚染は深刻な問題であろう。

農地からの地下水の硝酸汚染源は、主として窒素系肥料と家畜糞尿によるものである。本報告の助成事業名は、「家畜尿窒素による河川および地下水汚染に関する研究」であるが、研究・調査過程において河川および地下水汚染に関して家畜排泄物である糞と尿とを区分して検討することが困難な場面が多くみられた。従って、本報告では、家畜尿とともに家畜糞をも含めた家畜排泄物中の窒素が、河川および地下水の硝酸汚染におよぼす影響を扱っている場合が多い。

ところで、わが国における大量の食・飼料輸入には、将来の食糧危機を含めて様々な問題が指摘されているが、地下水の硝酸汚染と関係した環境保全の面からも問題を孕んでいる。10数年前から食・飼料の大量輸入に伴って大量の窒素が国内に流入し、一方では、畑地の縮小などもあって国内に流入した窒素を受け入れる容量は低下したため、あふれた窒素が環境問題を引き起こす可能性は存在していた。輸入食・飼料による国内への窒素の流入量は、1992年段階で92万トに達して国内生産される食・飼料の窒素量である83万トを越え、河川の富栄養化や硝酸による地下水汚染などが問題視されるに至ったのである。



輸入食・飼料によって大量の窒素がわが国に持ち込まれる窒素の約半量は家畜飼料の輸入によるものである。家畜に給与された窒素の相当部分（70-95%）はふん尿として排泄されるので、排泄窒素のゆくえは環境問題と密接に関係している。

わが国の中でも宮崎県を含む南九州地域は畜産地帯に位置するため、家畜ふん尿と環境との関係は多くの都道府県以上に重要と考えられる。本研究で、農地に対する家畜排泄物による窒素負荷量（各都道府県において、家畜が排泄する窒素量を農地面積で除した値）を試算した結果によると、宮崎県と鹿児島県は、それぞれ、53.5kg N/10aおよび39.6kg N/10aと、著しく高い値を示した。

さらに、宮崎県内の各市町村の農地における窒素負荷量を試算したところ、窒素負荷量が50kg/10aを越え市町村は、主として北諸県地域および日向・児湯地域であることがわかった。特に都城盆地を中心とする北諸県地域は、飲料水、農業用水の地下水依存度が高いこと、さらに内陸部に位置するために河川などからの大量の水源確保が難しいことなどを考慮すると、家畜ふん尿による大量の窒素排出と、それに伴う河川および地下水汚染は看過しえない問題であることが理解された。

<sup>15</sup>N標識硝酸カリウムを施用し、土壌における硝酸移動と降雨に伴う土壌水の移動との関係を検討した。その結果、多量の降雨に伴って硝酸は速やかに下降移動して地下水に至った。ただし、硝酸の下降移動は土壌水の移動量と等しく比例してはいないことが示唆された。すなわち、硝酸の移動量には降雨強度、土壌水でみた場合は土壌水の時間当たり流量が関係し、降雨強度や土壌水の流速があるレベルを越えたときに土壌中の硝酸移動が急速に起こり、地下水へ至ると推定された。この結果は、梅雨期あるいは台風によって短期間に大量の降雨がもたらされる時期に、土壌中の硝酸が急速に下降移動して地下水や河川に至り、硝酸濃度の上昇をもたらすことを示唆している。

都城盆地において、酪農や養豚が盛んな一地域を対象に地下水の硝酸態窒素濃度を測定した結果、調査した26点のなかで水道水の水質基準の上限値である10ppmを8点が越えていた。また、濃度が10ppmをはるかに越

える例もみられ、地域によっては地下水の硝酸汚染が深刻な事態にあることをうかがわせるものであった。

また、同盆地内の畜産が盛んな他の一地域における、①地下水、②地下水の河川流出分である湧水、③河川水、ならびに④台地上から河川への水路水の硝酸態窒素濃度を調査した。

対象地の地下水の硝酸態窒素濃度は0ppmから35ppmまで幅広く分布し、平均値は15ppmで、全体の6割は水道水の水質基準の10 ppmを超えていた。

次に各集落から排泄される糞尿窒素量の推定値と硝酸態窒素濃度の関係をみると、両者の間には正比例の相関があった（相関係数は0.86）。このことは、家畜飼養頭数が多く、糞尿による窒素排泄量の多い集落ほど地下水の硝酸態窒素濃度が高い傾向のあることを示しており、家畜糞尿が地下水の硝酸汚染の主原因の一つであると理解される。

また、A川の河川水の硝酸態窒素濃度は流下につれて高くなり、下流に入ると上流の2倍強になった。他方、下流河川は水田域に沿って流下し河口にいたると、濃度がわずかに低下する。地下水が台地斜面と切合う個所に流出する湧水の硝酸態窒素濃度は河川水よりも全体的に高く、最大値は28ppmであったが、湧水の硝酸態窒素濃度の地理的分布に一定の傾向は認められず、湧水の硝酸態窒素濃度は点源の大きさと分布に影響されるものと思われた。台地上からの水路水の硝酸態窒素濃度の大きさは多岐にわたり、最大値の55ppmから、最小値の3ppmまで幅広い値を示した。このような、場所による硝酸態窒素濃度の大幅な相違は、排水源の性格が異なることを示している。なお、水路から排出した水の多くは異臭を発しており、家畜糞尿由来の排水と推定された。以上の結果から、A川は上流から下流へ流下するにつれて、湧水が河川水の硝酸態窒素濃度を高め、加えて水路水の混入が濃度をさらに高めることが明らかになった。これらの結果から、この地域の地下水、河川水および湧水の硝酸態窒素は、主として家畜糞尿に由来すると推定された。

なお河川水の硝酸態窒素濃度は、前述のように水田区域を流下する過程でわずかに低下している。このことは水田による窒素除去能力の一端を示しているのかも知れない。

以上、都城盆地はわが国では有数の畜産地帯であり、畑作地帯でもある。そこでは農村地域からの地下水・河川水の汚染源として、家畜糞尿に由来する窒素が注目されている。本研究における一連の地域調査においても、家畜糞尿が地下水・河川水の硝酸汚染源であると推定される事例がみいだされた。ただ、本調査では、農村小地域の地下水と河川水にみられる硝酸態窒素濃度の実態の一端を示したにすぎない。得られた結果は限定された条件下の粗いものである。さらに、農村地帯の土地利用状態を正確に把握し、同時に地下水と河川水の窒素濃度の精密な調査をおこない両者の相互関連を分析する必要がある。

## 引用文献

### 第一章

- 1) 三輪 睿太郎・岩本 明久(1988)わが国の食飼料供給に伴う養分の動態. 土の健康と物質循環(日本土壌学会編). 博友社. 東京. , 117-140

### 第二章

- 1) 九州農政局宮崎統計情報事務所(1994)第40次宮崎農林水産統計年報. 宮崎農林統計協会. , 105-115
- 2) 農林水産省経済局統計情報部(1994)畜産統計. 農林統計協会. 東京. , 22-23, 44-47, 110-111, 150-151, 250
- 3) 築城 幹典, 原田 靖生(1994)家畜の窒素排泄量の推定プログラム. 畜産の研究, 48. , 773-776
- 4) 九州農政局宮崎統計情報事務所(1994)第40次宮崎農林水産統計年報. 宮崎農林統計協会. , 26-27
- 5) 総務庁統計局(1995)日本の統計. 日本統計協会. 東京. , 93

### 第三章

- 1) Sugimoto, Y., P. R. Ball and P. W. Theobald: J. Japan. Grassl. Sci. 38, 160-166 (1992)
- 2) Sugimoto, Y. , P. R. Ball and P. W, Theobald: J. Japan. Grassl. Sci. 38, 167-174 (1992)
- 3) 杉本安寛・永松勝彦・平田昌彦・上野昌彦: 日草誌, 39, 162-168 (1993)
- 4) 杉本安寛・永松勝彦・土野昌彦・武膝 勲・豊満幸雄: 日草誌, 40, 325-33(1994)

### 第四章

- 1) 吉野邦彦・四淵俊雄: 衛生画像データによる流域の水質環境解析

- ( I ) 、農土論集172, pp. 123~129 (1994)
- 2) 田淵俊雄・吉野邦彦・志村もと子・黒蹄清一郎・石川雅也・山路永司  
：農林地からの流出水の硝酸態窒素濃度と土地利用との関係、農土論集  
178, pp. 529~535
- 3) 志村もと子・田淵俊雄：素掘り貯留池を伴う養豚が河川の窒素濃度に  
及ぼす影響—畜産主体の集水域における窒素流出に関する研究 ( I ) —、  
農土論集182, pp. 1~7 (1996)
- 4) 田淵俊雄・沼尻 剛：非灌漑期における窒素流出負荷の特徴、農土論  
集124, pp. 35~43 (1986)
- 5) 黒田久男・田淵俊雄・菊地英樹・鈴木正道：森林小集域における流出  
水の濃度と流出負荷、農土論集154, pp. 25~36 (1991)
- 6) 田淵俊雄・黒田久男：台地と古津田の農業集水域の窒素流出構造、農  
土論集154, pp. 65~72 (1991)

第二部 畜産が盛んな地域における地下水の硝酸  
態窒素濃度

宮崎大学農学部

武藤 勲

宮崎大学農学部

豊満 幸雄

宮崎大学農学部

杉本 安寛

## 畜産が盛んな地域における地下水の硝酸態窒素濃度

### I. はじめに

都城盆地は、わが国では有数の畜産地帯であり、畑作地帯でもある。そこでは農村地域からの窒素流出がもたらす地下水・河川水の汚染源として家畜廃棄物や畑地からの肥料の溶脱が注目されている。

都城盆地では飲料のほとんどを地下水に依存しているため、地下水汚染により住民の生活に深刻な影響の及ぶことが懸念されている。

しかし、地下水汚染の現状がどの程度のものか、あまり定かではなく、早急に地下水の水質の実態を明らかにする必要がある。

本報では盆地のほぼ中央に位置する都城市畑ならびに家畜糞尿窒素と硝酸態窒素濃度を対象に、

- (1) 都城市の全域にわたる硝酸態窒素濃度の分布を明らかにする。
- (2) 畑ならびに家畜糞尿窒素と硝酸態窒素濃度の関連を検討する。

### II. 調査地と調査方法

都城市は面積が $307\text{km}^2$ でその80%を農林地が占めている。市内は西岳、志和池、庄内、沖水、中央、中郷、の6地域に区分され、全地域は192の集落から構成されている(図1)、(図2)。

各集落から地下水(井戸水、湧水)を採取し、イオンクロマトグラフにより硝酸態窒素濃度を測定した。採水地点は都城市の全域を網羅できるように選んだ。集落内の採水地点は大部分の集落では2地点以上、家畜飼育頭数の特に多い集落では7~9地点から採水した。採水は2カ月おきに定期的を実施し、平成8年12月~平成9年10月の間の採水回数は351~402測点であった。

家畜と土地利用の情報は農業センサスによった。

### III. 結果と考察

#### 1. 硝酸態窒素濃度の分布の特徴

### (1) 地域の硝酸態窒素濃度の分布

西岳地域の硝酸態窒素濃度は0～3ppmが全体の72%、3～6ppmは22%、6～8ppmが4%、8～10ppmの地点はゼロで、10ppm以上が全体の2%である。測点数の94%は6ppm以下であった(図3)。

志和池地域は0～3ppmが全体の5%、3～6ppmは21%、6～8ppmが13%、8～10ppmは17%、10ppm以上は17ヶ所あって全体の44%も占め、6地域の中では10ppm以上の出現頻度が最も大きな地域である(図4)。

庄内地域は0～3ppmが全体の20%である。3～6ppmは41%、6～8ppmが18%、8～10ppmは8%、10ppm以上は全体の14%を占めている(図5)。

沖水地域は0～3ppmが4ヶ所で、全体の18%、3～6ppmは82%、6ppm以上の地点は存在しない。6地域の中で6ppm以上の地点が出現しないのは沖水地域のみであった(図6)。

中央地域は0～3ppmが全体の24%である。3～6ppmは42%、6～8ppmが18%、8～10ppmは7%、10ppm以上は全体の10%である(図7)。

中郷地域は0～3ppmが全体の18%である。3～6ppmは48%、6～8ppmが18%、8～10ppmは10%、10ppm以上は全体の8%である(図8)。

都城全域は0～3ppmが全体の27%である。3～6ppmは40%で、6ppm以下が67%と過半数を占めているが、6～8ppmは14%、8～10ppmは7%、10ppm以上は全体の12%である。

以上の結果から、西岳地域と沖水地域は地下水・湧水の硝酸態窒素濃度のほとんどが6ppm以下で、比較的に低濃度の地域である。

庄内地域、中央地域、中郷地域では測定地点の60%以上が6ppm以下であるが、8ppm以上も20%程度存在する。

志和池地域では10ppm以上が測点の44%含まれており、8ppm以上の測点は62%あることから、この地域の半分程度は汚染されているとみなせる。



集落の硝酸態窒素濃度の平均値をもって集落全体の硝酸態窒素濃度を代表させ、都城全域における硝酸態窒素濃度の面的分布を描いたのが（図9）である。面的分布の大略の傾向は、硝酸態窒素の高濃度域は都城市の北東部から南部にかけて帯状に分布しており、市の北西部は低濃度分布域、市の中央部は相対的に中濃度分布域と言える。

## （2）採水地点周辺の土地利用形態と硝酸態窒素濃度

地下水の採水地点から半径50m以内の土地利用形態と地下水の硝酸態濃度を調べた。

林地の硝酸態窒素濃度の年平均値は、3.2ppmである。0～3ppmの地点が46%、3～6ppmが38%、6～8ppmが16%、8～10ppmが0%、10ppm以上は0%で、林地の地下水は低濃度の硝酸態窒素の占める割合が大きい。

水田の硝酸態窒素濃度の年平均値は3.5ppmである。0～3ppmの濃度の地点が52%、3～6ppmが31%、6～8ppmが11%、8～10ppmが2%、10ppm以上が4%で、平均値は林地をわずかに上回るが、林地と同様に低濃度の硝酸態窒素の占める割合が大きい。

畑地の硝酸濃度は平均値が6.9ppmある。0～3ppmの濃度の地点が19%、3～6ppmが28%、6～8ppmが17%、8～10ppmが6%、10ppm以上が31%ある。

硝酸態窒素濃度の平均値は畑地が林地、水田の約2倍、8ppm以上の濃度地点が37%あって土地利用形態と硝酸濃度の間にはそれぞれ固有の関連が認められる。

## 2. 畑ならびに家畜糞尿窒素と硝酸態窒素濃度

すでに明らかなように、都城市は0-3ppm濃度の硝酸態窒素が全体の72%を占める低濃度の地域から、10ppm濃度を超越える地点が全体の44%も含まれる高濃度な地域までも含み、硝酸濃度の地域による違いが大きい。

農林地の土地利用がそれぞれ特徴のある西岳、志和池、庄内、沖

水の4地域を対象に畑と家畜糞尿が地下水の硝酸態窒素濃度に及ぼす影響を検討する。

西岳は林地の占める割合が約8割の地域、志和池は畑地面積割合の最も大きい地域、庄内は畑と水田の占める割合がほぼ同程度の地域、沖水は水田が最も盛んな地域にあたる(表1)。

表1 各地域の土地利用面積率

地域名	林野面積率 (%)	水田面積率 (%)	畑系面積率 (%)
西岳	81.0	4.7	8.4
志和池	19.6	21.7	29.8
庄内	30.4	22.7	24.3
沖水	1.7	47.4	9.8
中央	8.1	17.4	22.6
中郷	70.5	7.3	13.5

地下水の硝酸態窒素濃度を土地利用との関連でみると、畜産等の点源が無視できる場合には、畑地の面積割合と硝酸濃度の間には比例関係が成り立つとされている。

そこで畑地の面積率と硝酸態窒素濃度の関係を求めてみると、畑地面積率と硝酸態窒素濃度の間に関係はほとんどない(図10~13)。

畑地面積率と採水地点の硝酸濃度の関係を検討する場合に、採水地点において、畑地由来の窒素の影響を適切に評価されえたのか、といった問題もある。

志和池地域の事例をみると64採水井の中で畑の地下水が21地点ある(全採水井の33%)。土地利用状況が不明な採水井を除くと、38採水井の周辺は田畑、田、空地利用である。採水群は、それらを取巻く土地利用の環境に由来する地下水濃度を測定している可能性が高いとみなされている。したがって、畑以外の土地利用面積が大きいほど、畑地割合と硝酸濃度の相関は低い側に見積られる。

畑地以外の負荷要因に畜産糞尿が想定できる。各地域における家

畜糞尿窒素量と硝酸態窒素濃度の関係をみると、志和池地域で相関関係が認められ、西岳、庄内、沖水の3地域では相関がみられない(図14~17)。志和池は都城市内で最も畜産の盛んな地域にあたり、8 ppm以上の硝酸濃度が全体の61%を占めている。高濃度な硝酸は家畜由来によるものと推察できる。

都城全域の家畜糞尿窒素と硝酸態窒素濃度の関係を求めたのが図18である。家畜糞尿量と硝酸態窒素濃度の間には正の相関がある。図18の硝酸濃度は、各地域内の全ての窒素源に由来する硝酸濃度の平均値で、その内では家畜由来の窒素の影響が最も大きいことを物語っている。

都城市全域の平均硝酸態窒素濃度と家畜糞尿量は相関があるものの、前述のように地域の場合は、一部の地域を除いて両者の相関は低い。この原因の一つは点源と地下水採水地点の位置関係の影響が考えられる。地下水内部の点源に由来する硝酸態窒素濃度の分布は不明であるが、採水地点が点源に由来する硝酸態窒素分布の中心付近に位置するのか、そこから遠ざかった所に位置するのかによって硝酸濃度が異なることは想像に難しくない。点源から遠い所の硝酸態窒素濃度は点源の中心付近の濃度よりも低く、遠ざかるにつれてさらに低下すると推定できる。

点源直下の地下水の採取はまれであろう。通常は点源からの距離がさまざまな地点の採水と思われる。点源と地下水の硝酸態窒素濃度を対比検討することの難しさはこの点にもある図14、16、17のように相関の低い地域であっても採水地点の空間密度を高めることにより、両者の相関は高まる可能性がある。

図19は都城全域の畑地面積率と硝酸態窒素濃度の関係を描いたものであるが、両者の相関は高い。この結果からは、高濃度の硝酸態窒素は畑地由来の肥料によるかにみえる。他方、各地域毎の畑地面積率と硝酸態窒素の関係からはそのことが否定されている。

各地域毎の畑地面積率と家畜糞尿量の関係を求めると、図20~23のとおりになる。いずれも相関がある。なかでも志和池地域の相関

係数は0.91で高い。

また都城市全域を対象に両者の相関をみると、 $R = 0.76$ になり沖水の情報を別にすると $R = 0.96$ である（図24）。これらのことは畑地面積の割合が大きいほど多量の家畜を飼用し、糞尿窒素量が多いことを表している。

そこで図19の畑地面積率を家畜糞尿量と読み替えると、糞尿窒素量の多い地域は硝酸濃度が高く、各種の窒素源に由来する窒素のうちで糞尿由来の窒素の影響が大きいことを示している。図19は図18の別表現である。

#### IV. おわりに

都城市の全域にわたり地下水の硝酸態窒素濃度の分布を明らかにし、地域により分布密度の違いが大きいことを示した。

土地利用の側面から硝酸態窒素濃度の特徴をみると、林地と水田の濃度は小さく、畑は大きく、林地・水田のおよそ2倍である。

畑地肥料が地下水の硝酸態窒素濃度に及ぼす影響の程度を調べたところ、畑地地下水の硝酸態窒素濃度は、肥料以外の影響が大きかった。

地域単位で家畜糞尿と硝酸態窒素濃度の関連を調べたところ、家畜糞尿量の増加とともに硝酸態窒素濃度は増加の傾向にあった。

集落単位で家畜糞尿と硝酸態窒素濃度の関連を調べたところ、6地域の内では糞尿量が最も多い地域の硝酸態窒素は家畜糞尿量とともに増加している。これらの結果は、地下水の硝酸態窒素濃度に、家畜由来の影響が大きく現れているものと推察される。

他の5地域では、上記と異なる結果であった。本報で用いた方法では該当する点源に由来する硝酸態窒素濃度の評価には困難さがあるため、得られた結果をもって家畜由来以外の窒素源の影響が大きいと判断することはできない。

ここで採用した土地空間の基準単位は集落の大きさである。集落面積は数十から数百haまで多様であり、家畜糞尿量は集落の家畜飼

用量から推定した集落内の平均的な量として扱った。

本報では、いわばマクロ的な視点からみた結果の分析を行ってきた。今後ともマクロ視点の詳細は情報の収集に努め、それらの分析を継続する必要がある。

加えて、今後は土地空間の大きさを地点単位程度に小さく限定し、地点あるいは小空間で発生した窒素源とそれに由来する硝酸態窒素の追跡が必要とされる。

窒素源と土壌ならびに地下水中の硝酸態窒素との因果関係の解明は急務であろう。

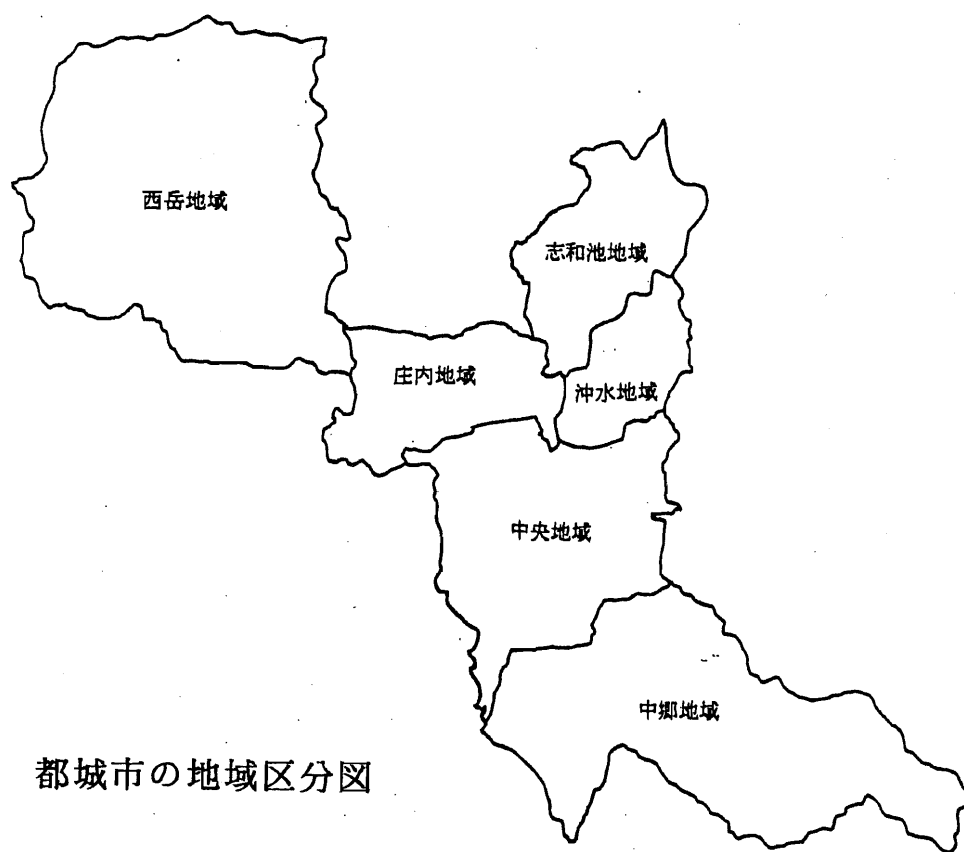


図1 都城市の地域区分図

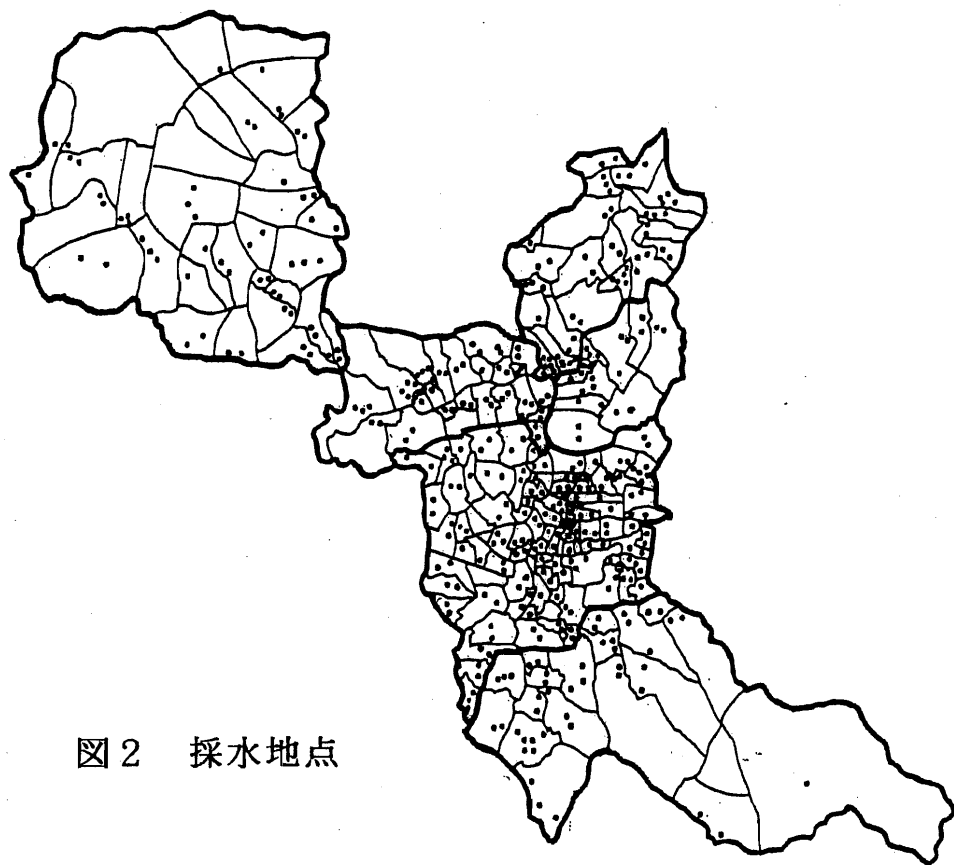


图2 採水地点

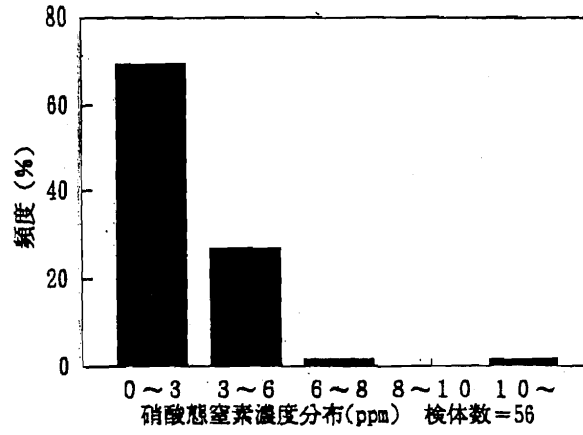


図3 西岳における硝酸態窒素濃度 ('96/12~'97/10の期間の平均値)

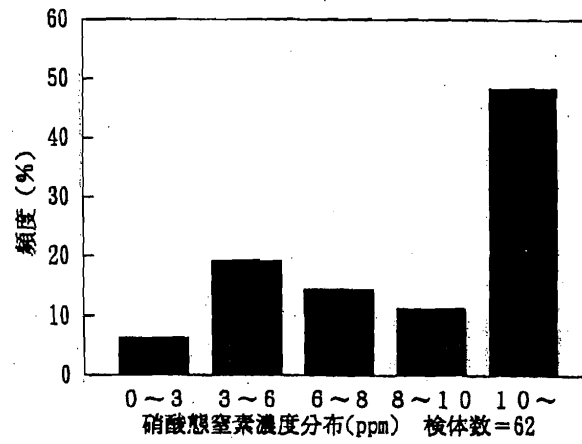


図4 志和池における硝酸態窒素濃度 ('96/12~'97/10の期間の平均値)

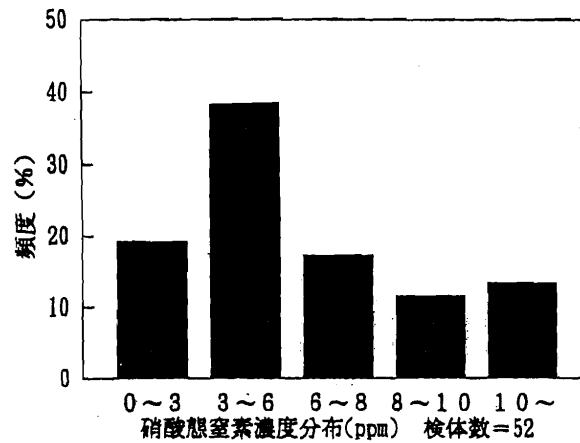


図5 庄内における硝酸態窒素濃度 ('96/12~'97/10の期間の平均値)



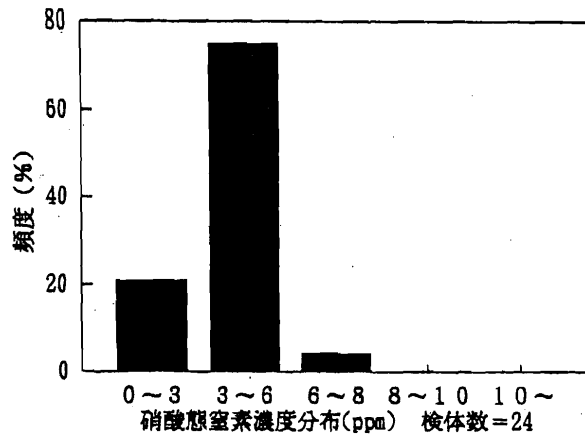


図6 沖水における硝酸態窒素濃度 ('96/12~'97/10の期間の平均値)

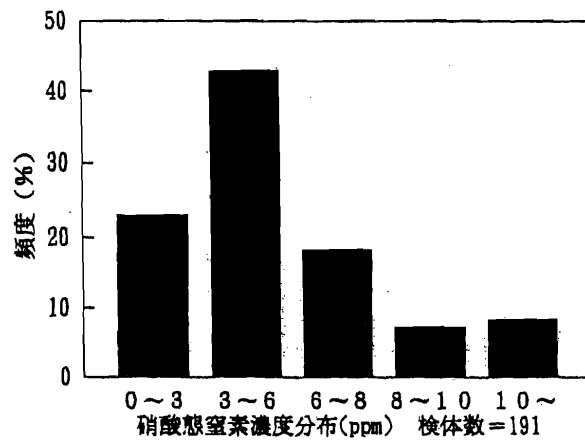


図7 中央における硝酸態窒素濃度 ('96/12~'97/10の期間の平均値)

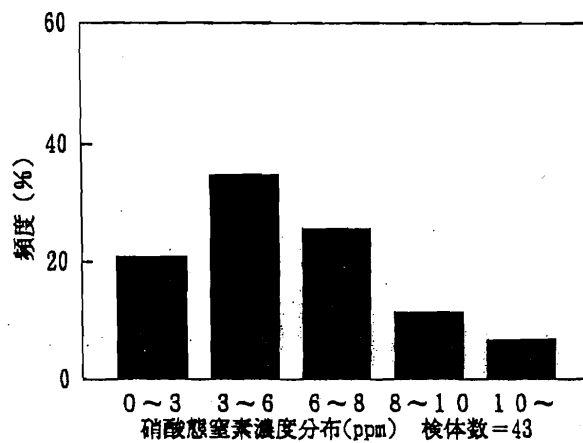


図8 中郷における硝酸態窒素濃度 ('96/12~'97/10の期間の平均値)

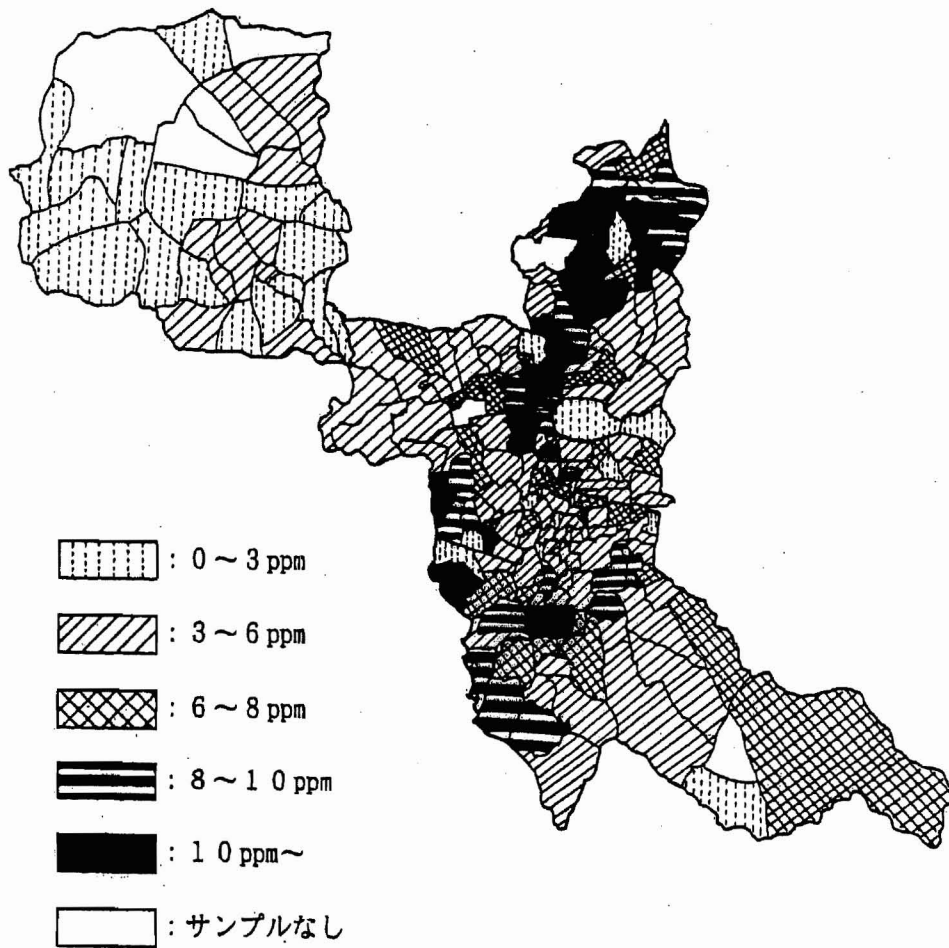


図9 硝酸態窒素濃度の面的分布

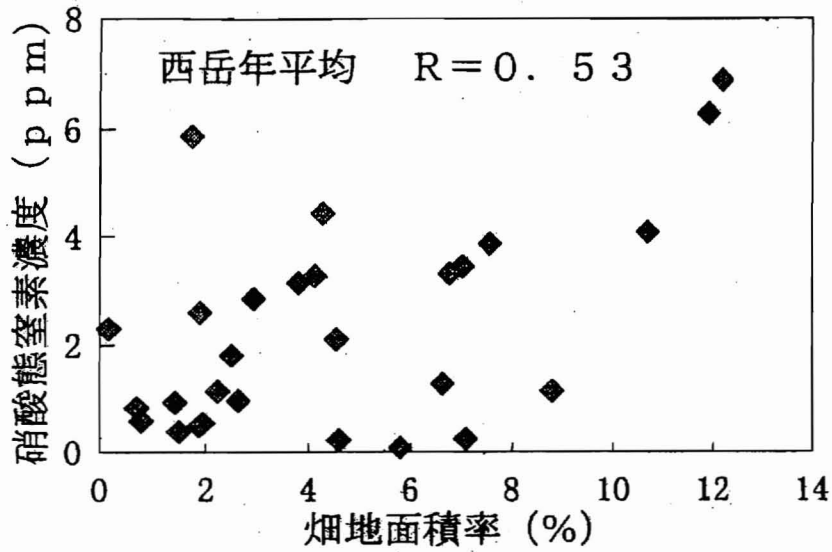


図10 畑地面積率と硝酸態窒素濃度の関係

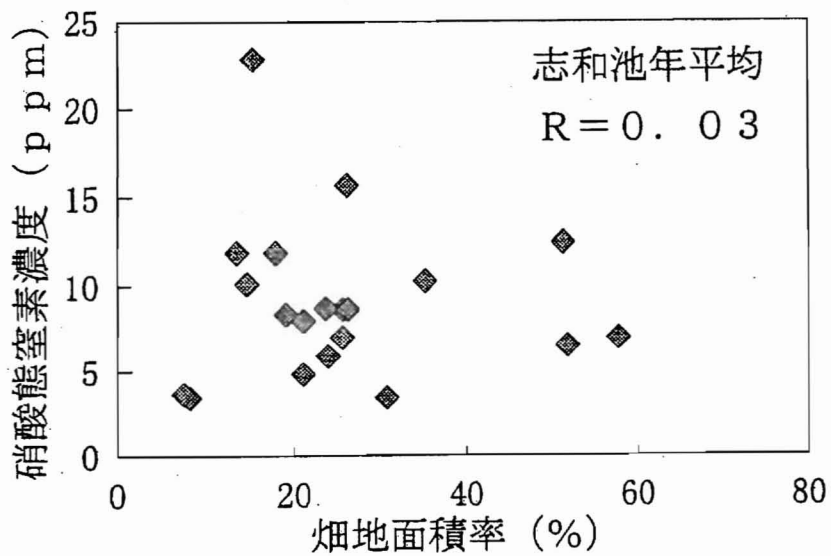


図11 畑地面積率と硝酸態窒素濃度の関係

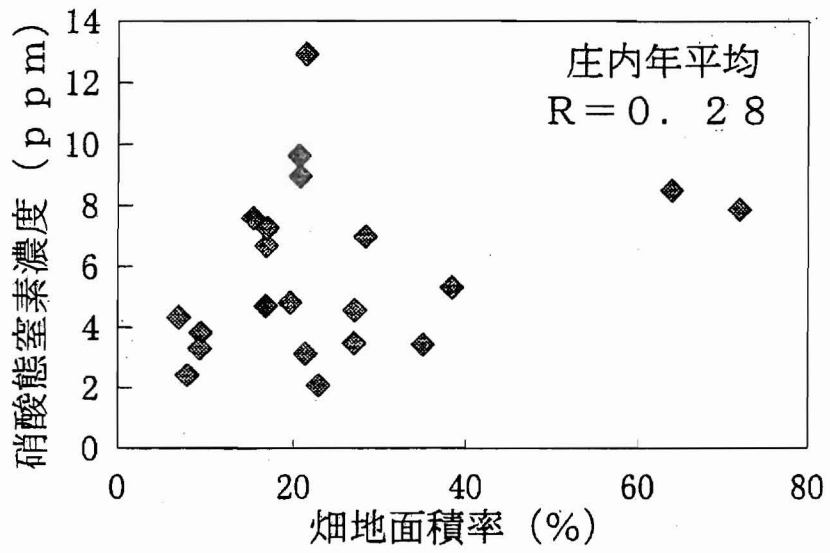


図12 畑地面積率と硝酸態窒素濃度の関係

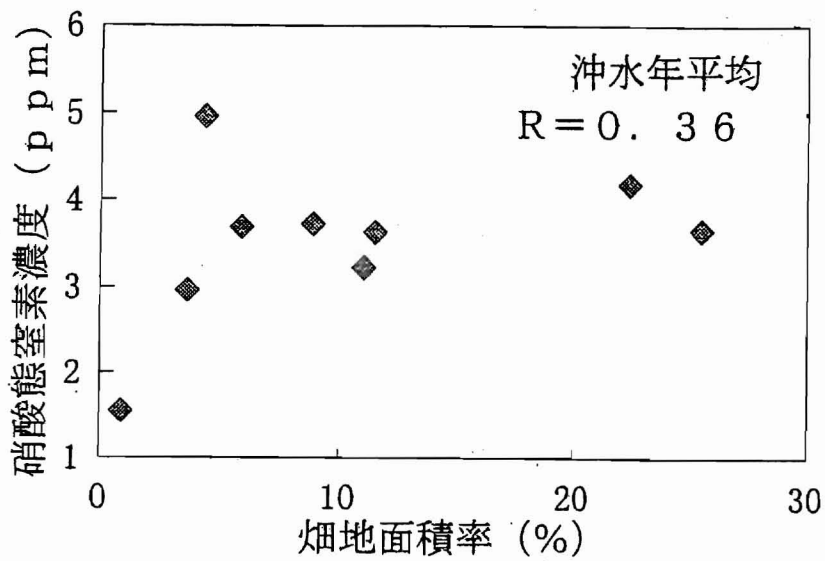


図13 畑地面積率と硝酸態窒素濃度の関係

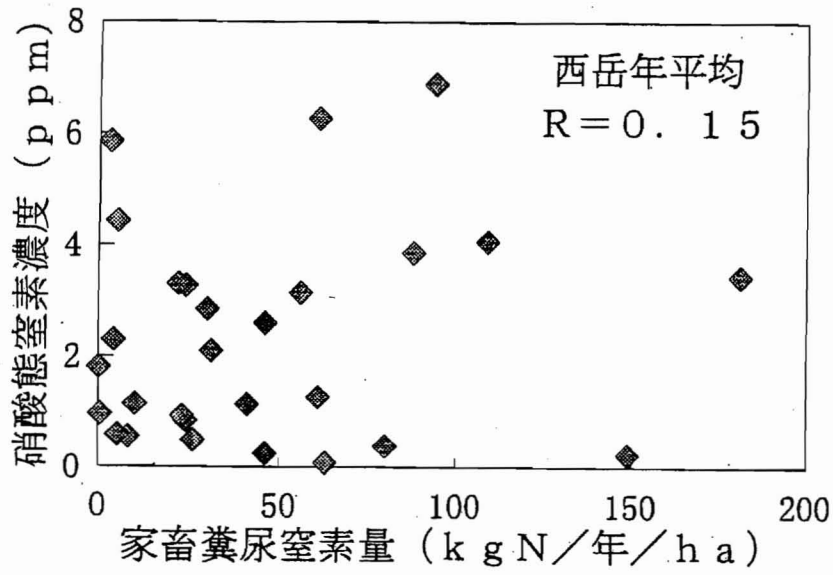


図14 家畜糞尿窒素量と硝酸態窒素濃度の関係

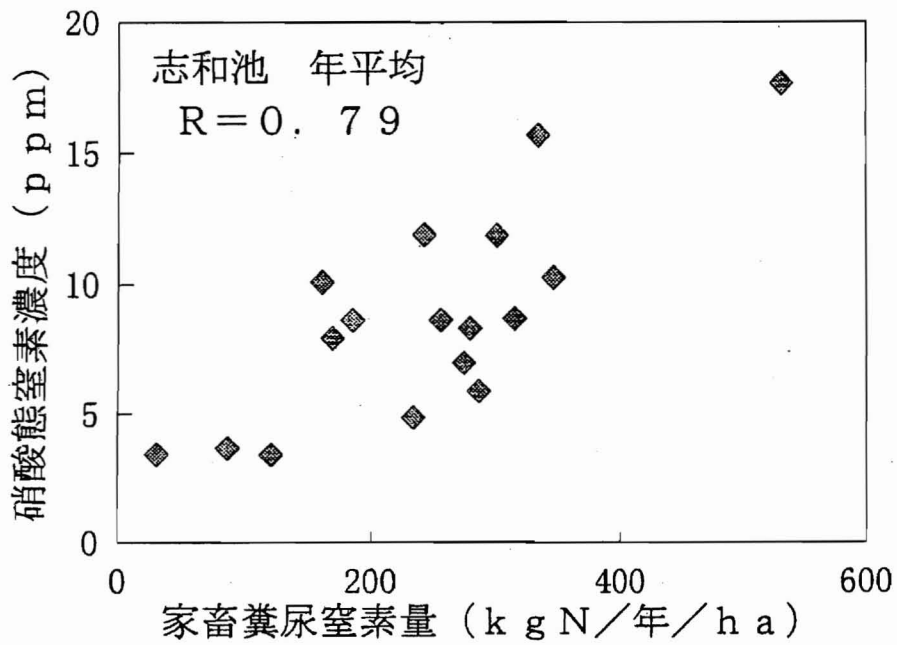


図15 家畜糞尿窒素量と硝酸態窒素濃度の関係

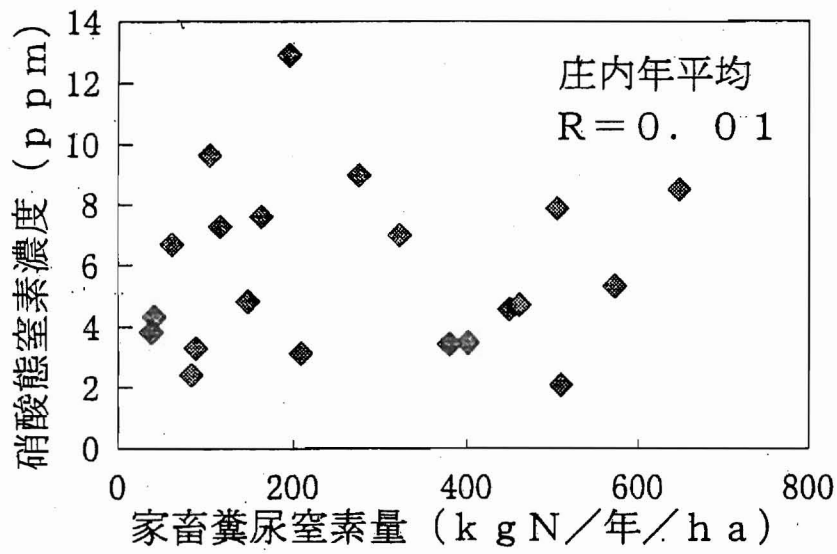


図16 家畜糞尿窒素量と硝酸態窒素濃度の関係

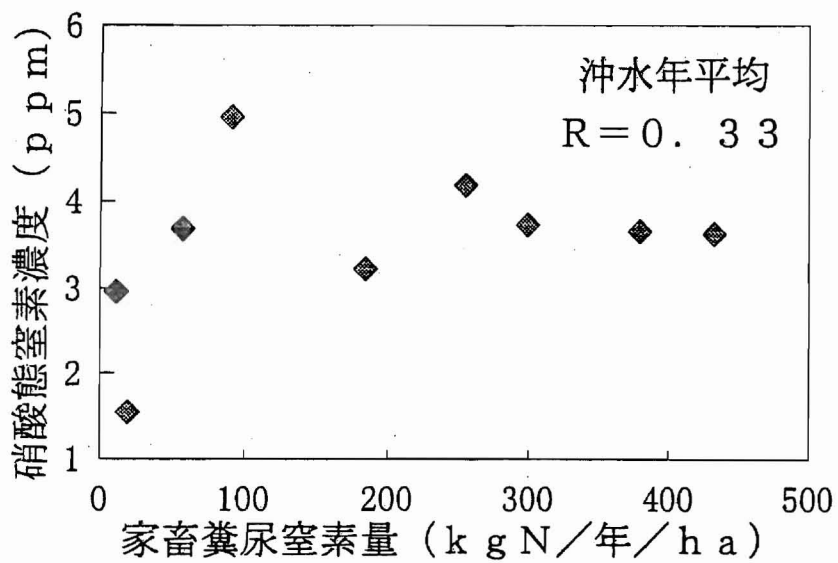


図17 家畜糞尿窒素量と硝酸態窒素濃度の関係

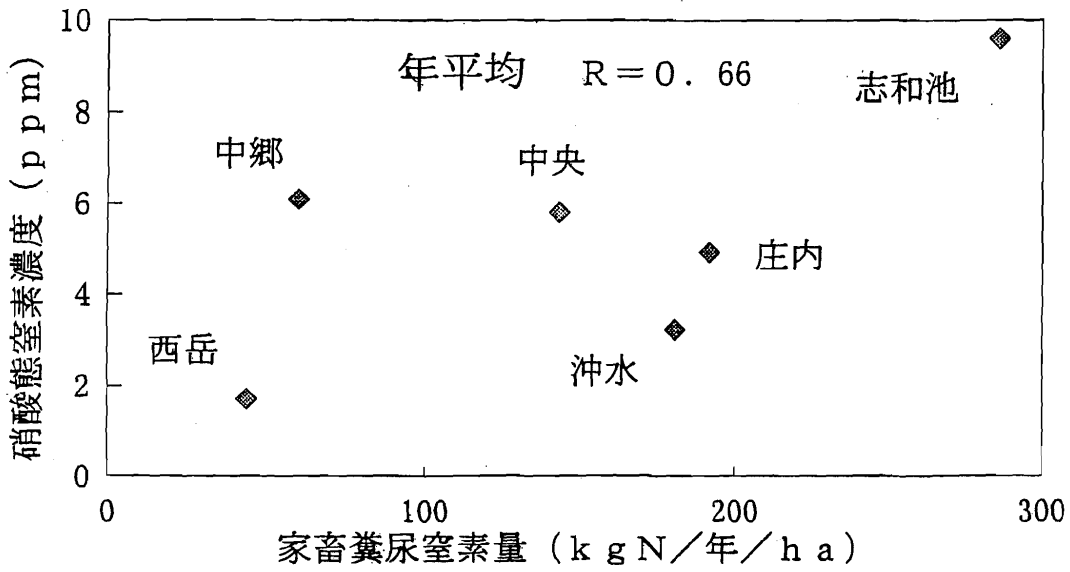


図18 都城市の家畜糞尿窒素量と硝酸態窒素濃度の関係

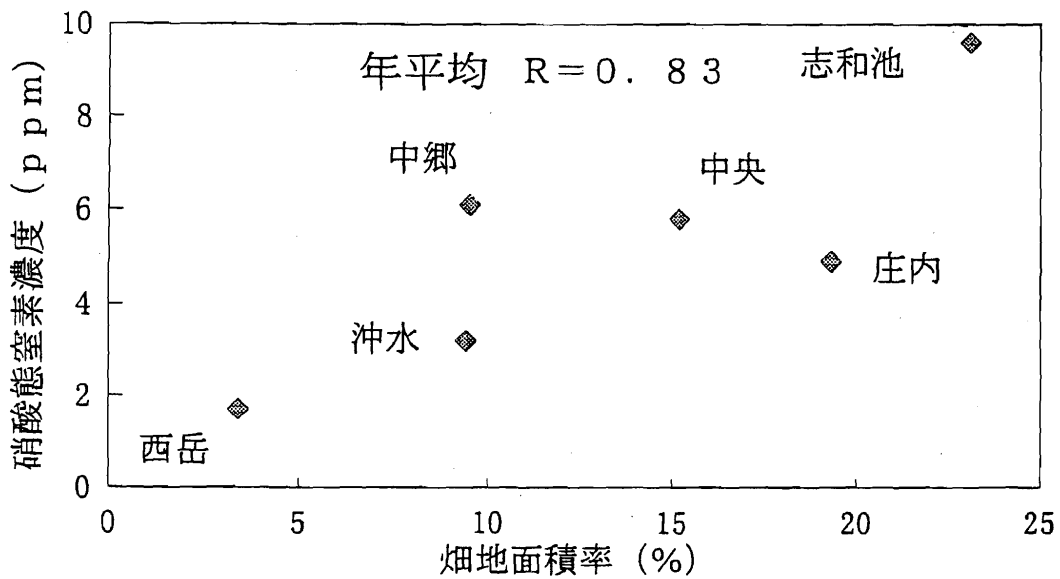


図19 都城市の畑地面積率と硝酸態窒素濃度の関係

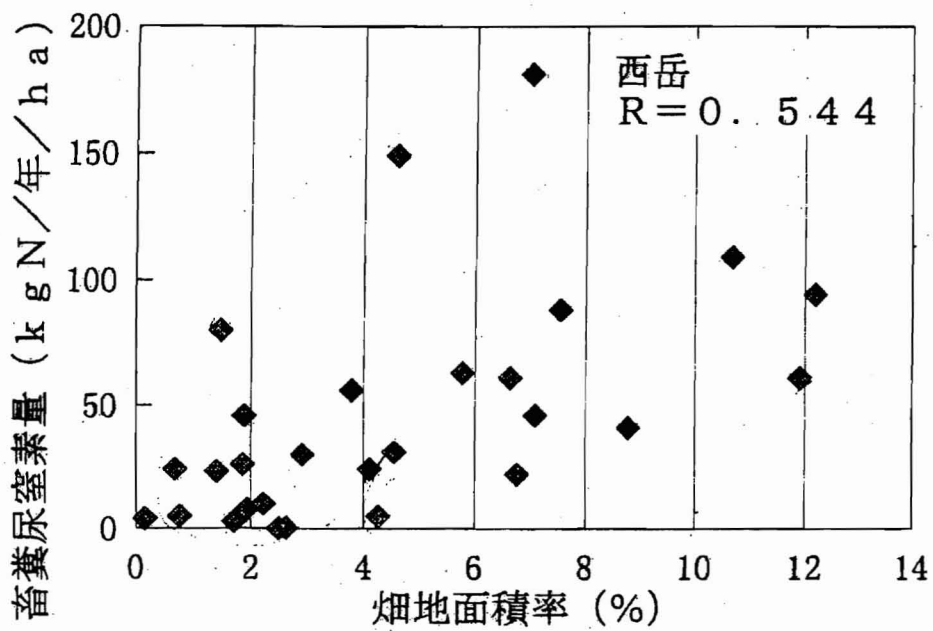


図20 畑地面積率と家畜糞尿窒素量の関係

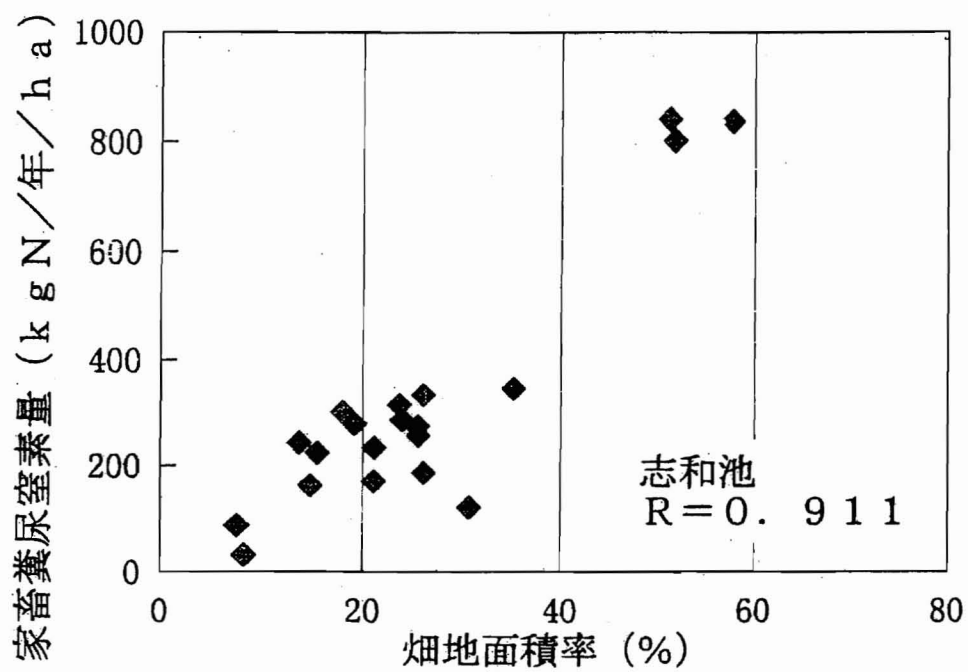


図21 畑地面積率と家畜糞尿窒素量の関係



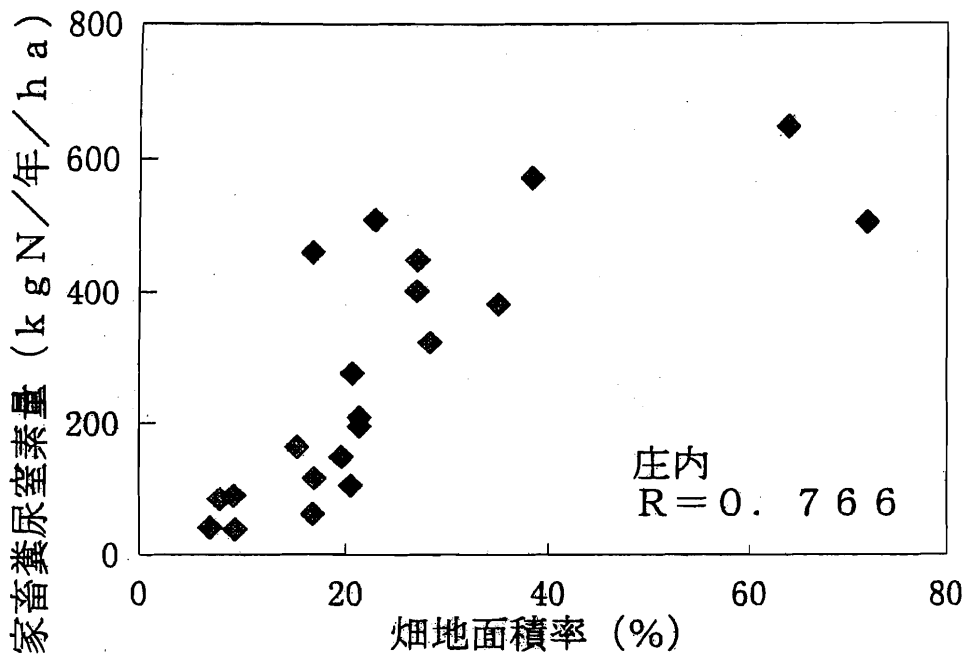


図22 畑地面積率と家畜糞尿窒素量の関係

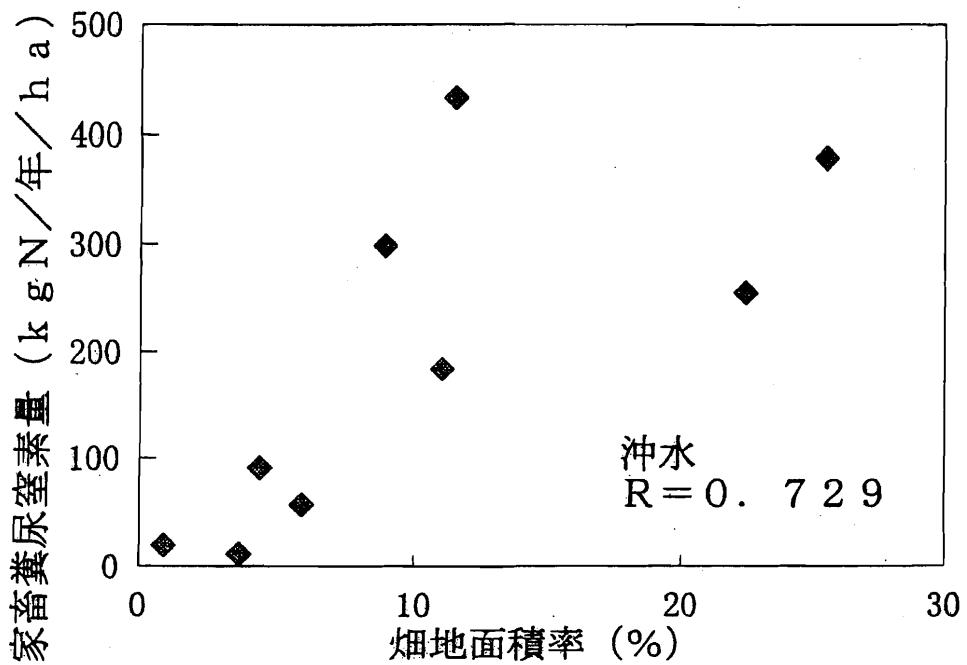


図23 畑地面積率と家畜糞尿窒素量の関係

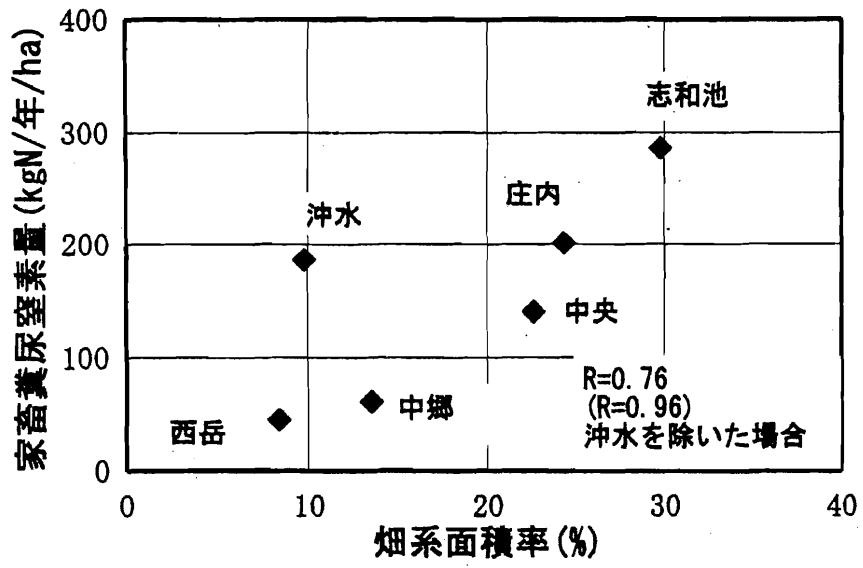


図24 都城市の畑地面積率と家畜糞尿窒素量の関係

# 第三部 キトサンを利用した硝酸態窒素選択 的吸着樹脂の創製とその吸着除去特性

宮崎大学工学部

馬場 由成

宮崎大学農学部

杉本 安寛

## 1. 緒言

近年、有機塩素化合物を代表とする各種化学物質による地下水汚染や土壌汚染が深刻な状況にあり、特に最近では飲料用の地下水に関して硝酸性窒素による汚染が重要な問題となってきた。このような硝酸性窒素による汚染の原因として、農地やゴルフ場などに撒かれた窒素肥料や家畜の排泄物に含まれる窒素成分が土壌中で生物学的硝化反応を受け硝酸性窒素となり、地下水に浸透して行く場合、あるいは酸性雨の影響により土壌に保持されていた窒素成分が溶出し、地下水に浸透していく場合、さらには下水中の窒素成分が地下浸透する場合など、様々な原因があげられている。なかでも、わが国においては大量施肥による窒素肥料の影響が最も大きいとされている。地下水の硝酸性窒素汚染は、土地の利用形態や飲料水に対する地下水依存の割合の大きさなどにより欧米でより深刻な事態となっているが、わが国においても水道水質基準を超える濃度の硝酸性窒素が検出される井戸が多くなっていることが報告されている。最近では、このように飲料水中に硝酸性窒素が大量に含まれることによる健康障害が指摘され、メトヘモグロビン血症と発がん性の二つが挙げられており、早急な対策が望まれている。

最近、蟹や海老の殻から得られるキチン・キトサンの有効利用に関する研究が活発に行われているが、その有効利用技術の開発は発展途上の段階であり、まだ現在そのほとんどが生ゴミとして廃棄されている状況である。キチン・キトサンは生体起源の素材であり、今後その有効利用技術に関する研究開発が非常に重要であると考えられる。特に、キトサンは反応活性な一級アミノ基を有するため化学修飾が容易であり、さまざまな機能を寄与できることが期待される。今までに、貴金属イオンや環境汚染金属である重金属などの吸着剤としての利用に関する研究は数多くなされているが、有機有害物質や硝酸イオンなどの陰イオンの吸着剤としての応用に関する研究はほとんど見当たらない。このような観点から、本研究ではバイオマス資源の有効利用のための新しい技術開発の一環として、キトサンを利用した硝酸性窒素の新しい吸着剤を創製することを目的とし、数種のキトサン誘導体を新しく合成し、その硝酸性窒素の吸着特性をキトサン誘導体の化学構造と関連づけ、検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試薬および試料

キトサンはカト吉（株）から提供された脱アセチル化度100%,分子量80,000-100,000の粉末状のものを使用した。その他の試薬は和光純薬（株）製の特級試薬をそのまま使用した。

### 2.2 キトサン誘導体の調製とその化学構造

キトサンはそのままでは水には溶解しないが、有機酸や希薄な無機酸には溶解することが知られている。従って、キトサン誘導体も酸に溶解すると予想されるので、キトサン誘導体を再利用するためには再生剤と考えられる酸やアルカリに対して安定なキトサン樹脂を得なければならない。そのためにはキトサン誘導体を架橋すればよいが、一方ではキトサンのアミノ基に架橋反応が優先的に起こり、硝酸性窒素を捕捉する部位を潰してしまうことになる。そこで、この相反する矛盾を解決するために、以下のような方法によりキトサンあるいはキトサン誘導体を架橋することを提案する。著者らは一級アミンを有する架橋キトサン、あるいは二級アミンを有する架橋キトサンを得るために、キトサンの一級アミンをシッフ塩基を形成させることにより一級アミノ基を保護した。その後エピクロロヒドリンにより架橋し、シッフ塩基を塩酸により分解あるいは四水素化ホウ素ナトリウムによって還元することにより、それぞれのキトサン誘導体を容易に得ることができると考えた。以下にその合成法を示す。

#### 2.2.1 一級アミンを有する架橋キトサン(CLC)の合成

キトサン0.1mol(16g)を2wt%の酢酸水溶液400mlに溶解し、メタノール200mlで希釈した。その溶液に10倍量のホルムアルデヒドを窒素雰囲気下でゆっくりと滴下し、シッフ塩基を形成させ、一晚放置した。その後、ゲル化したキトサンをエタノール中に浸し、十分洗浄した。このゲルを架橋するために洗浄したキトサンをDMSO中で膨潤させ、10倍量のエピクロロヒドリンを十分含浸させ、 $0.05\text{mol/dm}^3$ の水酸化ナトリウム400mlを加え、 $60^\circ\text{C}$ で24時間攪拌し、架橋を行った。その後、 $1\text{mol/dm}^3$ の塩酸に浸し、24時間攪拌させシッフ塩基を分解した。濾別後、中性に

なるまで水洗し、真空乾燥したものを試料とした。

#### 2.2.2 二級アミンを有する架橋キトサン(GCLC)の合成

(1)の場合と同様に、キトサンを溶解させた酢酸-メタノール溶液に、5倍量のグルタルアルデヒドを窒素雰囲気下でゆっくりと滴下し、シッフ塩基を形成した。一晩放置した後、グルタルアルデヒドに対して2倍量の四水素化ホウ素ナトリウムを用いてシッフ塩基を二級アミンに還元した。濾別後、中性になるまで水洗し、真空乾燥したものを試料とした。

#### 2.2.3 四級化架橋キトサン(TMC)の合成

キトサン0.1mol (16g)を水-エタノール(2:1)混合溶媒600mlに分散させ、70℃に保ち7倍量のヨードメタンを滴下した。8時間攪拌した後、35gの塩化ナトリウムを加え、2時間攪拌し安定なCl型にした。その後、アセトン中に一昼夜浸漬し、ゲル化させた。それを濾別し、400ml DMSO中で膨潤させエピクロロヒドリン200mlを十分含浸させた。その後濾過し、 $0.05 \text{ mol/dm}^3$ の水酸化ナトリウム200mlを加えて、70℃で8時間架橋反応を行った。反応後、濾液に塩化物イオンが検出されなくなるまで水洗した。そのことは、濾液に硝酸銀水溶液を数滴加え塩化銀の沈殿が生じるかどうかで判断した。濾別後、中性になるまで水洗し、真空乾燥したものを試料とした。

#### 2.2.4 硝酸イオン鑄型架橋四級化キトサン(NTMC)の合成

2.2.3と同様な方法で4級化した後、35gの硝酸ナトリウムを加え、2時間攪拌し $\text{NO}_3$ 型にした。その後、アセトン中に一昼夜浸漬し、ゲル化させた。それを濾別し、400mlのDMSO中で膨潤させ、エピクロロヒドリンを200mlを加え、十分含浸させた。濾過後、 $0.05 \text{ mol/dm}^3$ の水酸化ナトリウム200mlを加え、70℃で8時間架橋反応を行った。反応後濾過し、 $2 \text{ mol/dm}^3$ 塩化ナトリウム水溶液800ml中に浸し、24時間攪拌しCl型にした。その後、濾液に塩化物イオンが検出されなくなるまで水洗し、真空乾燥したものを試料とした。

以上述べたような方法により新しく合成したキトサン誘導体はFT-IRにより同定

し、シッフ塩基の元素分析からN/C比を求め、それらの置換率を求めた。4級化キトサン誘導体の置換率については、これらがCl型であるので $1\text{ mol/dm}^3$ の硝酸ナトリウム水溶液を用いてCl型を $\text{NO}_3$ 型にし、キトサン誘導体から遊離した塩化物イオン濃度を改良ホルハルト法により定量して各キトサン誘導体の置換率を求めた。その結果CLC, GCLCについては90%以上の置換率が得られ、TMCおよびNTMCの置換率はそれぞれ60%および63%であった。

硝酸イオン鑄型四級化キトサン (NTMC) のイオン認識の概念図を以下の図1に示した。先に示したNTMCの調整法にしたがってキトサン誘導体を合成すると、図に示すような硝酸イオン固有の空間が形成され、そのためイオンの大きさの違いによる硝酸イオンの選択的認識が可能であると期待される。

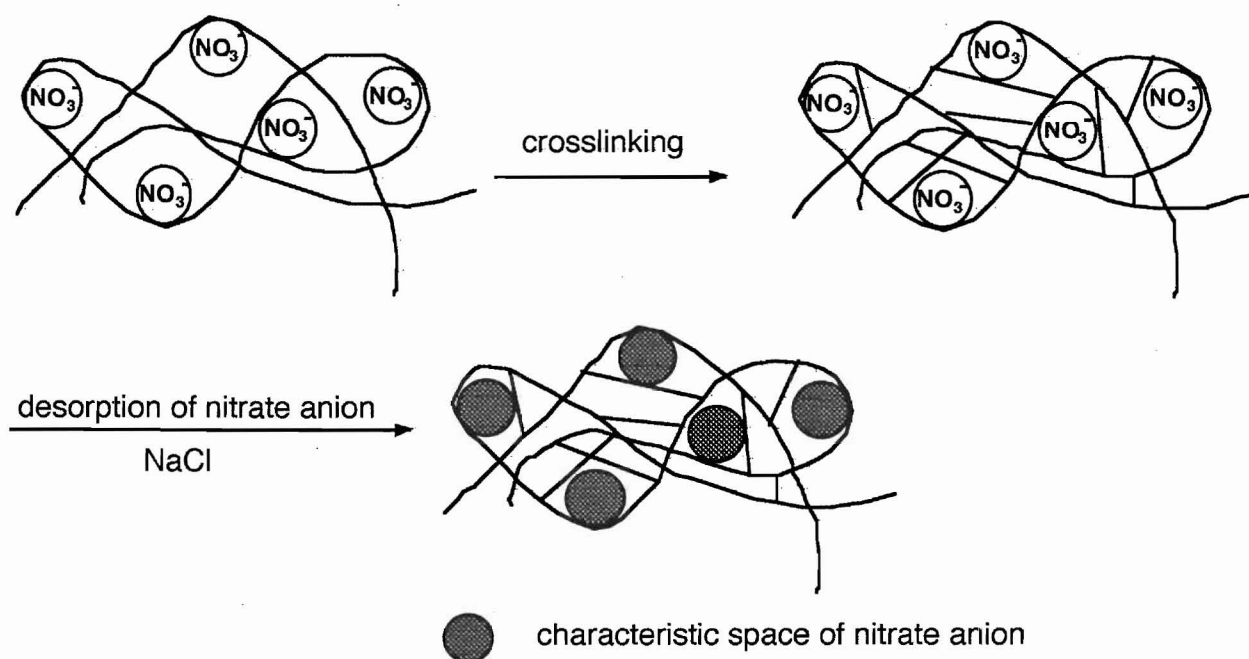


Fig. 1 Concept of template of nitrate anion.

### 2.3 吸着実験

水相として硝酸イオン100ppmを含む水溶液を用い、初期pHを1~12の範囲で調製した。pH調製には、塩酸と $1\text{ mol/dm}^3$ 水酸化ナトリウムを用い、各々の溶液を15mlづつサンプル瓶に取り、樹脂0.1gを加え $30^\circ\text{C}$ 恒温槽中で、24時間振とうした。樹脂は、上述の方法により新しく合成した4種類のキトサン誘導体を使用した。平衡

にするために24時間振とう後、溶液をろ過し平衡pHを測定した。また平衡後の硝酸イオン濃度は、イオンクロマトグラフィー (SHIMAZU PIA-1000)を用いて定量した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 キトサン誘導体の合成とその化学構造

測定されたFT-IRのスペクトルの結果から、本研究で合成されたキトサン誘導体は、全てキトサン糖構造特有の吸収バンド $879\text{cm}^{-1}$ と $1157\text{cm}^{-1}$ が確認された。

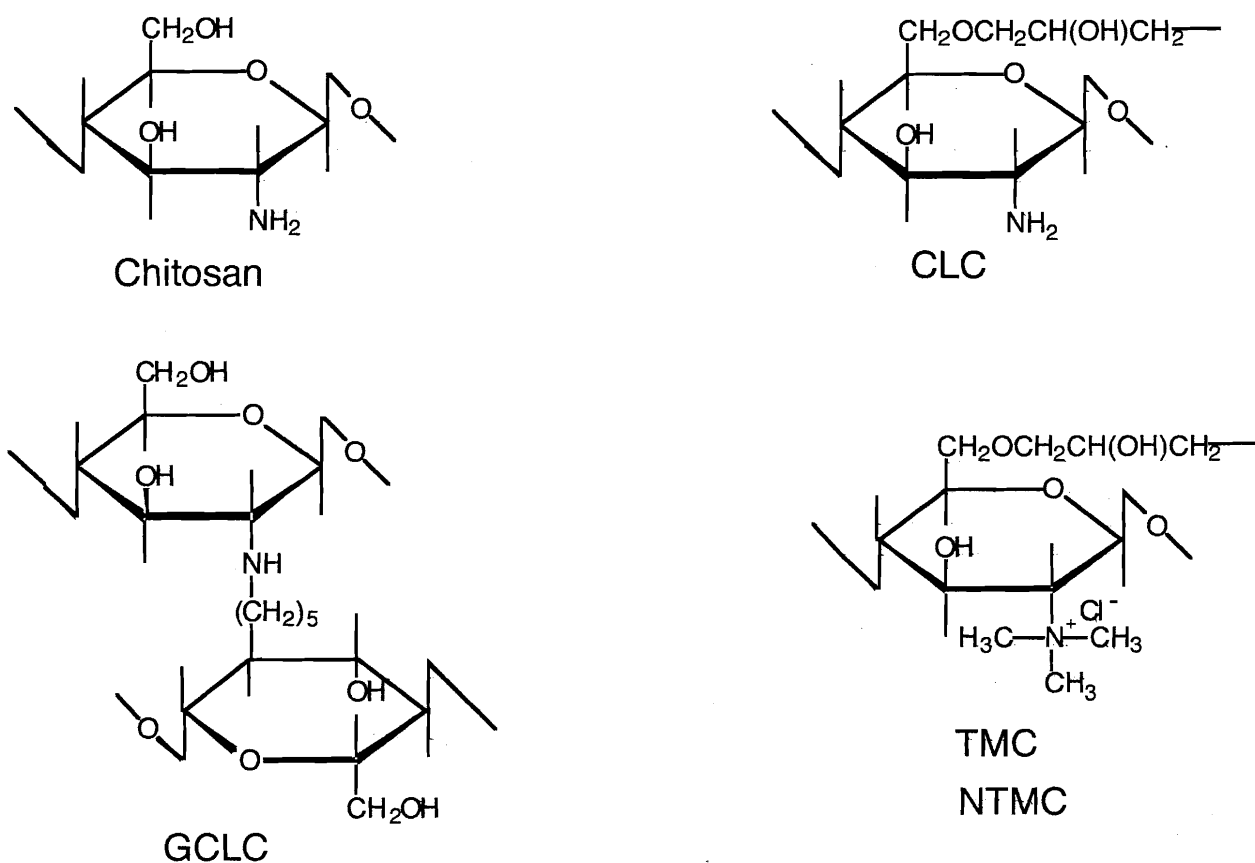


Fig. 2 Structure of chitosan derivatives

CLCではキトサン由来のアミノ基の  $\delta\text{NH}_2$  の吸収バンドが、 $1586\text{cm}^{-1}$  に認められた。TMCおよびNTMCでは、アミノ基の吸収バンドが減少し、メチル基の横ゆれ振動の吸収バンドが、 $842\text{cm}^{-1}$  に、また四級アンモニウム塩のメチル基の変角振動の吸



収バンドが、 $1420\text{cm}^{-1}$ に各々確認された。この様にして得られたキトサン誘導体の構造を図2に示した。これらのキトサン誘導体は、全て酸、アルカリ溶液に安定であった。

### 3.2 キトサン誘導体による硝酸性窒素の吸着特性

各キトサン誘導体による硝酸イオン吸着に及ぼすpHの影響を図3に示す。CLCおよびGCLCのように吸着部位にそれぞれ一級アミンおよび二級アミンを有するキトサン誘導体は、平衡pHが高くなると水素イオン濃度が低くなりプロトネーションされず、そのためpHの増加に伴う硝酸イオンの吸着量の減少が見られる。

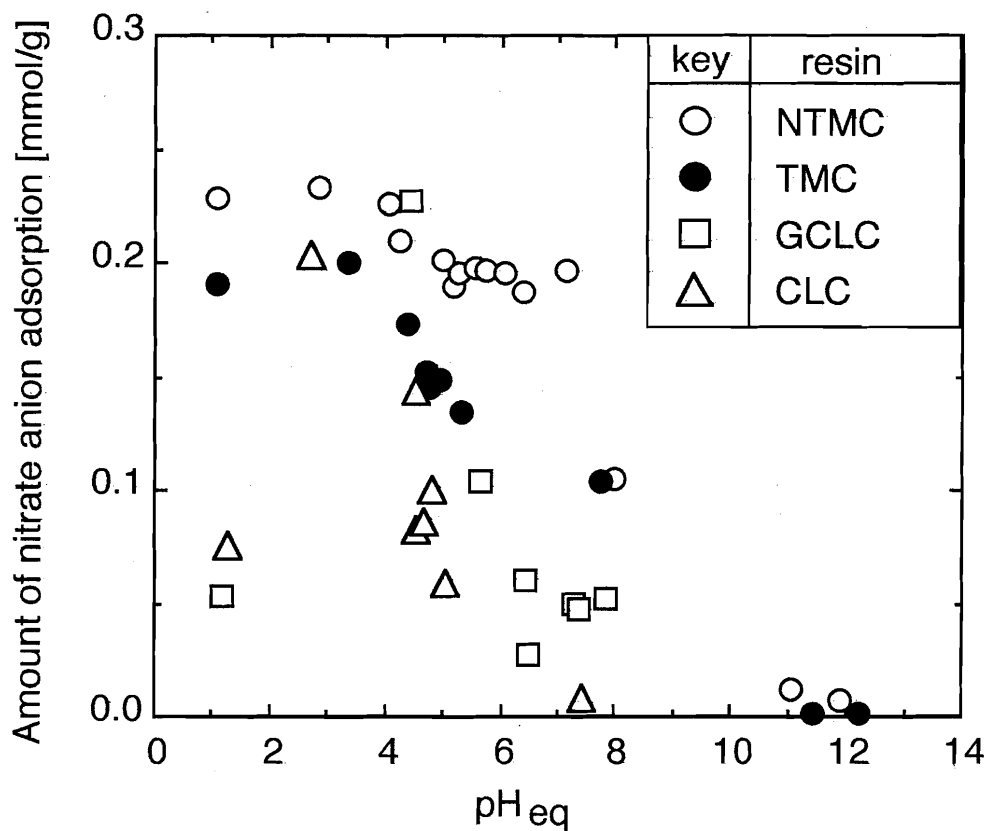
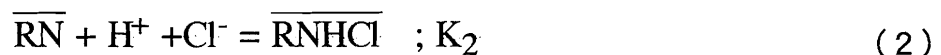
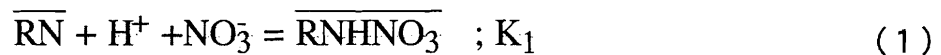


Fig.3 Effect of pH on adsorption of nitrate anion on chitosan derivatives.

一方、pHが低い領域ではpHの低下と共に硝酸イオンの吸着量が減少している。こ

これは、pH調整に用いた塩酸から遊離した塩化物イオンが硝酸イオンに比べて大過剰となり、優先的に塩化物イオンが吸着され、硝酸イオンの吸着が妨げられたと考えられる。一方、吸着部位が四級アンモニウム塩であるTMCおよびNTMCは、平衡pH6~8付近の中性領域でも硝酸イオンが吸着されている。しかし、pHが高くなるとpH調整のために用いた水酸化ナトリウム由来の水酸化物イオンが硝酸イオンに比べ大過剰となり、水酸化物イオンが優先的に吸着され、硝酸イオンの吸着が妨げられたと考えられる。また、中性付近ではNTMCは、同じ官能基を有するTMCと比較すると約2倍程度の高い吸着量を示しており、これは硝酸イオンを鑄型にした鑄型効果が発現したものと考えられる。以上の結果から、CLCおよびGCLCによる硝酸イオンの吸着平衡を次のように考察した。CLCおよびGCLCはほぼ同様のpH依存性を示し、しかもpH=7以下での吸着現象であるので、ここでは吸着反応式を式(1)で示される中和反応と考えた。また、pHの低い領域ではpH調整のために用いた塩酸からの塩化物イオンとの競争反応が考えられ、それは(2)式で示される。



吸着剤の物質収支は以下のように考えられる。

$$[\overline{\text{RN}}]_0 = [\overline{\text{RN}}] + [\overline{\text{RNHNO}_3}] + [\overline{\text{RNHCl}}] \quad (3)$$

本実験条件下では

$$\approx [\overline{\text{RN}}] + [\overline{\text{RNHCl}}] \quad (4)$$

と近似される。

さらに、電荷の中性条件より次式が得られる。

$$[\text{H}^+] \approx [\text{Cl}^-] \quad (5)$$

これらの式(1) - (5)から、分配比Dは次のように表すことができる。

$$D = \frac{K_1[H^+][\overline{RN}]_0}{1 + K_2[H^+]^2} \quad (6)$$

高pH領域では(6)式は(7)式のように近似され、その対数をとると(8)式が得られる。

$$D = K_1[H^+][\overline{RN}]_0 \quad (7)$$

$$\log D = -\text{pH} + \log K_1' \quad (K_1' = K_1[\overline{RN}]_0) \quad (8)$$

(8)式は $\log D$ と $\text{pH}$ をプロットすると傾き $-1$ の直線が得られ、その切片から $K_1'$ が得られることを示している。

一方、低pH領域では式(6)は式(9)のように近似され、その対数をとると式(10)が得られる。

$$D = \frac{K_1}{K_2[H^+]}[\overline{RN}]_0 \quad (9)$$

$$\log D = \text{pH} + \log (K_1'/K_2) \quad (K_1' = K_1[\overline{RN}]_0) \quad (10)$$

(10)式は $\log D$ と $\text{pH}$ プロットすると傾き $1$ の直線が得られ、その切片から $K_1'/K_2$ が得られることを示している。これらの式(8)および(10)は、図3で示した各 $\text{pH}$ 領域における硝酸イオンの吸着結果を合理的に説明できた。これらの式に基づいて解析を行い、各 $\text{pH}$ 領域から得られた切片の値から、みかけの吸着平衡定数 $K_1' = 1.51 \times 10^8 [(\text{dm}^3)^2/\text{mol} \cdot \text{g}]$ 、 $K_2 = 1.95 [(\text{mol}/\text{dm}^3)^{-2}]$ が得られた。これらの吸着平衡定数を用いて、式(6)に基づく計算線を図4の実線で示す。計算線は実験値とよく一致しており、硝酸イオンの吸着は、式(1)、(2)に示す中和反応によって起こると考えられる。

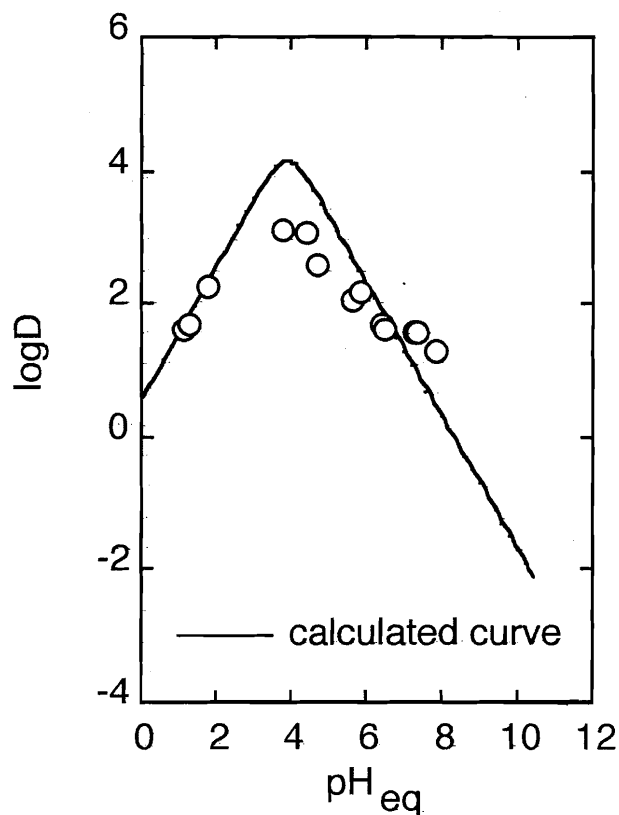
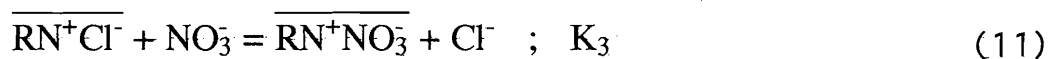
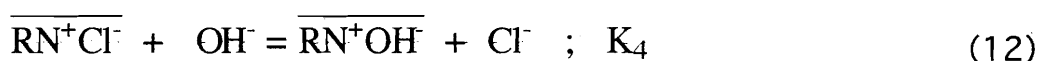


Fig.4 Effect of pH<sub>eq</sub> on distribution ratio of nitrate anion on GCLC

一方、四級アンモニウム塩を有するキトサン誘導体、TMCおよびNTMCによる硝酸イオンの吸着は次のように考えられる。すなわち、これらのキトサン誘導体の吸着は式(11)にもとづいた硝酸イオンと塩化物イオンのイオン交換による吸着であると考えた。



さらにpHの高い領域では、以下に示す式(12)のイオン交換反応が起こり、硝酸イオンの吸着は減少していると考えた。



吸着剤の物質収支は、本実験条件下では次のように考えられる。

$$\begin{aligned} \overline{[\text{RN}^+\text{Cl}^-]}_0 &= \overline{[\text{RN}^+\text{NO}_3^-]} + \overline{[\text{RN}^+\text{Cl}^-]} + \overline{[\text{RN}^+\text{OH}]} \\ &\approx \overline{[\text{RN}^+\text{Cl}^-]} + \overline{[\text{RN}^+\text{OH}]} \end{aligned} \quad (13)$$

以上の式 (11) - (13) を考慮すると分配比Dは次のように表される。

$$D = \frac{K_3[\text{H}^+]\overline{[\text{RN}^+\text{Cl}^-]}_0}{K_4K_w + [\text{H}^+][\text{Cl}^-]} \quad (14)$$

(14) 式は各pHの領域で次のように近似される。

低pH領域では

$$D = K_3\overline{[\text{RN}^+\text{Cl}^-]}_0/[\text{Cl}^-] = K'_3/[\text{Cl}^-] \quad (K'_3 = K_3\overline{[\text{RN}^+\text{Cl}^-]}_0) \quad (15)$$

この領域では (11) 式の反応が起こっており、この領域における塩化物イオンの濃度はほぼ一定であったので、低pH領域での分配比は一定であると考えられる。

一方、高pH領域では

$$D = \frac{K_3[\text{H}^+]\overline{[\text{RN}^+\text{Cl}^-]}_0}{K_4K_w} \quad (16)$$

となり、両辺の対数をとると

$$\log D = -\text{pH} + \log(K'_3/K_4) \quad (K'_4 = K_4K_w) \quad (17)$$

式 (15)、(17) より求めた吸着平衡定数  $K'_3$ 、 $K'_4$  の値は、 $K'_3 = 9.55 \times 10^1$  [mol/g]、 $K'_4 = 3.02 \times 10^6$  [(mol/dm<sup>3</sup>)<sup>2</sup>] であった。これらの値を用いて式 (14) に基づいた計算線を図5に示す。実験値とほぼ一致していることから、硝酸イオンの吸着は式 (11)、(12) に示した陰イオン交換反応によって起こると考えられる。

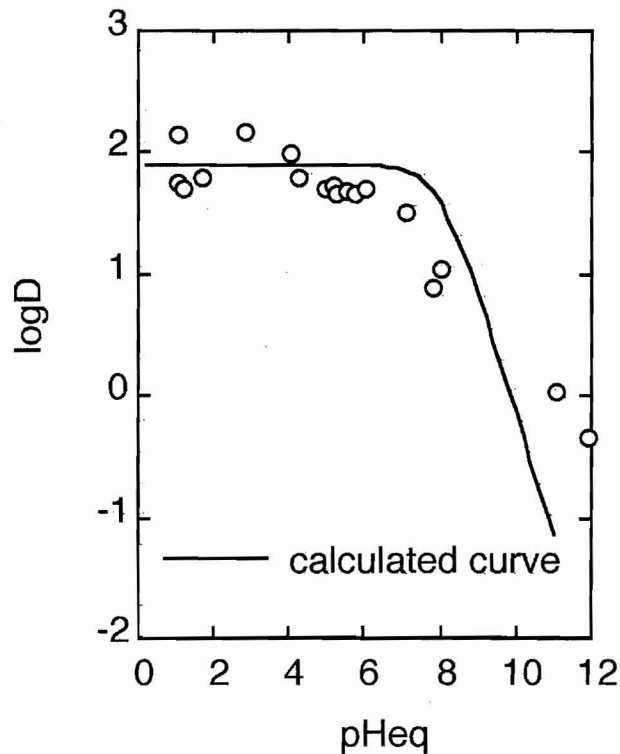


Fig.5 Effect of pHeq on distribution ratio of nitrate anion on NTMC.

### 3.6 混合水溶液中からの各種キトサン誘導体の硝酸イオンに対する吸着特性

図6は、各キトサン誘導体による塩化物イオン、硫酸イオンおよび硝酸イオンの混合溶液からの吸着平衡を調べた結果を相対的に示したものである。pH=6.7で実験を行ったため四級アンモニウム塩を有するTMC、NTMCが高い吸着量を示しているが、単一溶液の場合とは異なり、硝酸イオンに対する選択性は減少している。これは硫酸イオンは二価の陰イオンであるため一価の陰イオンである硝酸イオンより強い静電的相互作用を示すためと考えられる。また、全イオン量に対する硝酸イオンの選択性は、官能基として一級アミンを有するCLCより、官能基として二級アミンを有するGCLCが最も優れており、硝酸イオンに対する選択性は一級アミンより二級アミンの方が優れていることがわかった。

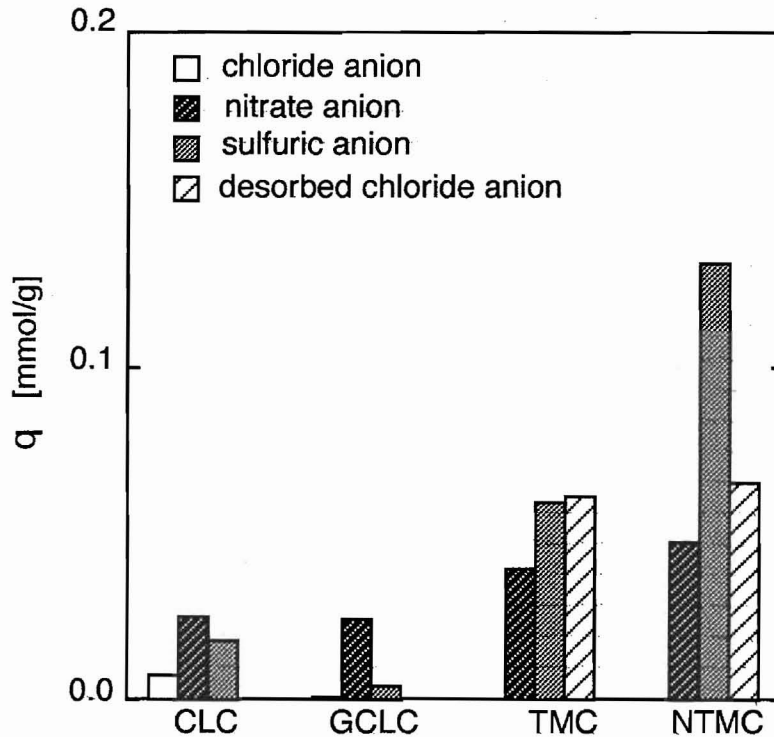


Fig.6 Comparison of adsorption for nitrate anion on each chitosan derivatives.

以上、それぞれの官能基を有する各キトサン誘導体の合成を行い、硝酸性窒素に対する吸着特性を検討した。これらの結果から、遊離のアミンを有するキトサン誘導体による硝酸イオンの選択性は、一級アミンを有するCLCよりも二級アミンを有するGCLCの方高い選択性を示したが、吸着量はその逆であった。これらの吸着は中和反応による吸着であるために中性付近での吸着は急激に減少した。一方、四級アンモニウム型のTMCおよびNTMCはアルカリ側でも高い吸着性を示した。特に、硝酸イオンの鑄型構造を有すると考えられるNTMCによる吸着では、中性付近では鑄型構造を有していないTMCの2倍の吸着量を示した。また、混合水溶液からの吸着では、二価の硫酸イオンの強い静電相互作用により一価の硝酸イオンに対する選択性の低下を引き起こした。この場合も二級アミンを有するキトサン誘導体の方が硝酸イオンに対して高い選択性を示すことが明らかとなった。

[文献]

- 1) 矢吹稔、キチン、キトサンの話 (1992)
- 2) キチン、キトサン研究会編、キチン、キトサン (1988)
- 3) キチン、キトサン研究会編、キチン、キトサンの応用 (1990)
- 4) 明賀春樹、硝酸性窒素で汚染された地下水の修復技術 (1994)



## まとめ

本研究では硝酸性窒素除去のための新規吸着剤の開発を目的として、蟹や海老の殻から得られるキトサンを基体とした数種のキトサン誘導体を新規に合成し、その硝酸性窒素の除去特性について検討した。キトサン誘導体として、①未処理のキトサン、②キトサンをエピクロロヒドリンで架橋し、1級アミンを官能基とするもの、③キトサンとグルタルアルデヒドとの反応で生成したシッフ塩基を還元することにより架橋を行い、二級アミンを官能基とするもの、④キトサンのアミノ基をトリメチルし、四級アンモニウムを官能基とするもの、⑤硝酸イオンの鑄型構造を有する四級アンモニウムを官能基とするもの、の5種類のキトサン誘導体を用いた。吸着実験はすべてバッチ法により行い、単一溶液および塩化物イオン、硫酸イオン共存下の混合溶液からの吸着実験を行った。その結果、一級、二級アミンを有するキトサンおよびキトサン誘導体による硝酸性窒素の吸着は、pHに大きく依存し、 $\text{pH} < 2$ および $\text{pH} > 6$ の領域では吸着量が激減することが明らかとなった。選択性については、二級アミンを有するキトサン誘導体が最も高い選択性を示したが、その吸着量の絶対量を増やす検討が必要であると考えられる。一方、四級化キトサンおよび硝酸イオン鑄型四級化キトサンでは、中性付近でも高い吸着量を示した。特に、中性付近では硝酸イオンの鑄型構造が発現し、鑄型を有していない四級化キトサンの場合と比較すると、吸着量で2倍程度の吸着量を示した。地下水などへの応用を考えると、中性付近で使用することが予測されるので、この領域で鑄型構造が発現されたことは鑄型を有するキトサン誘導体が硝酸イオンの選択的樹脂として期待される。

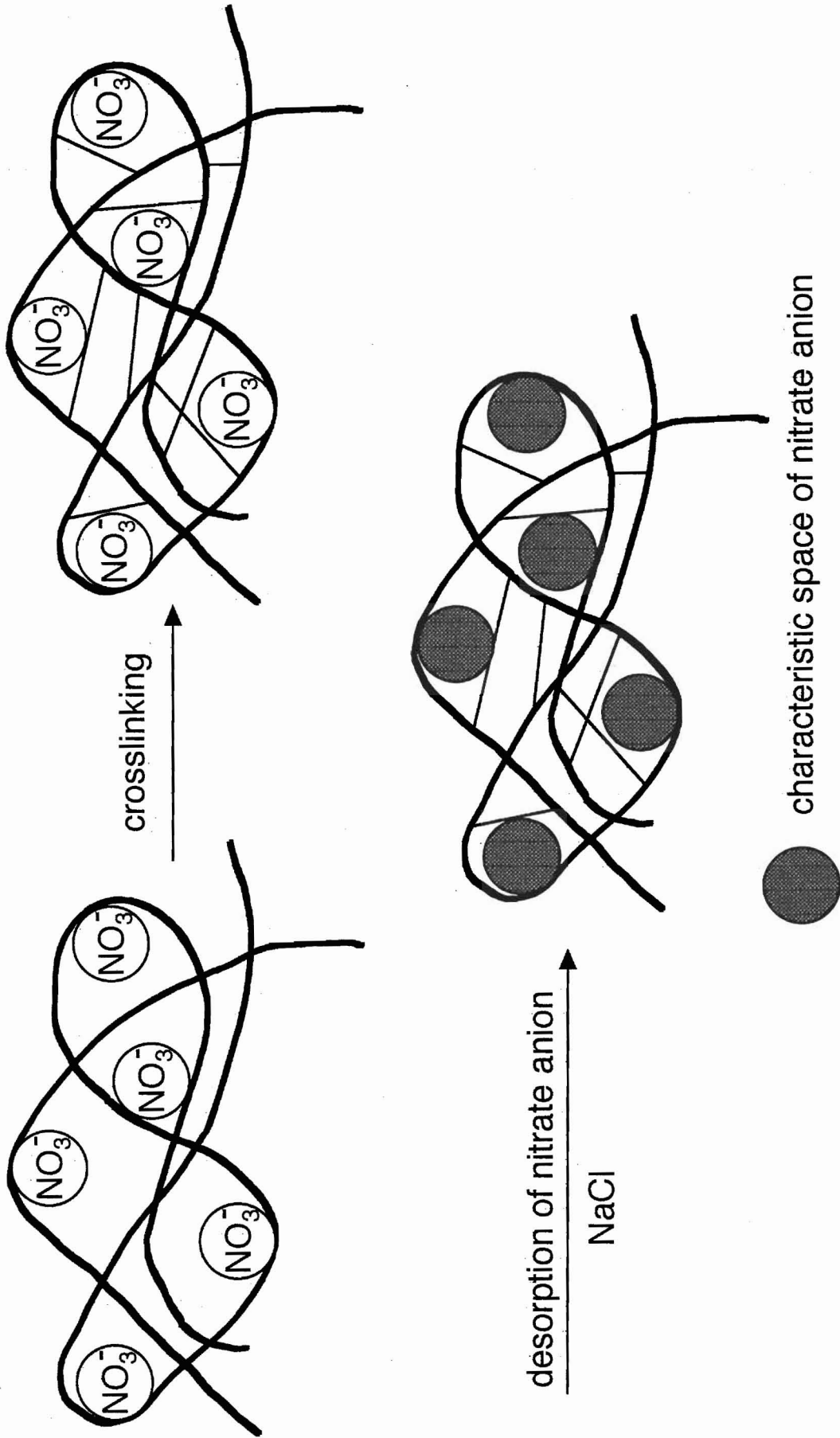
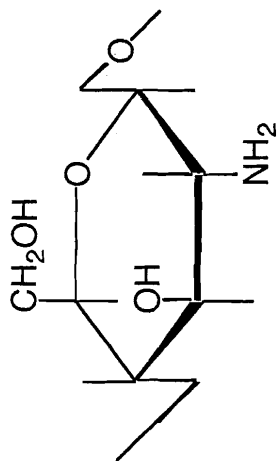
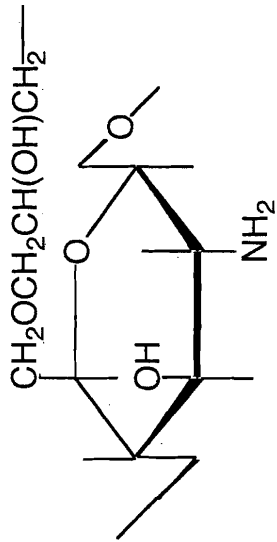


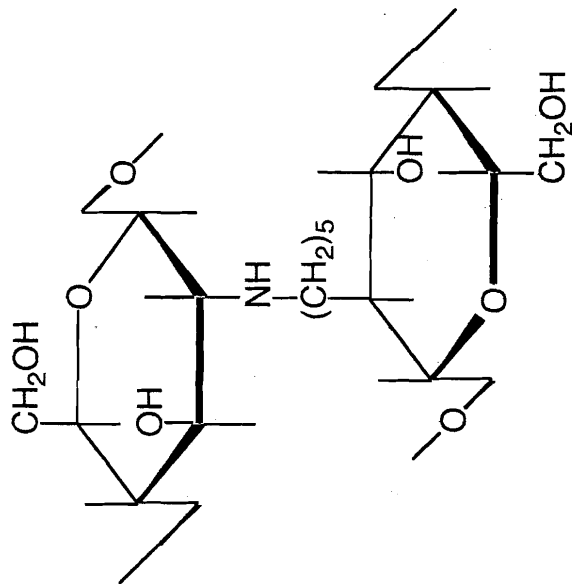
Fig. 1 Concept of template of nitrate anion.



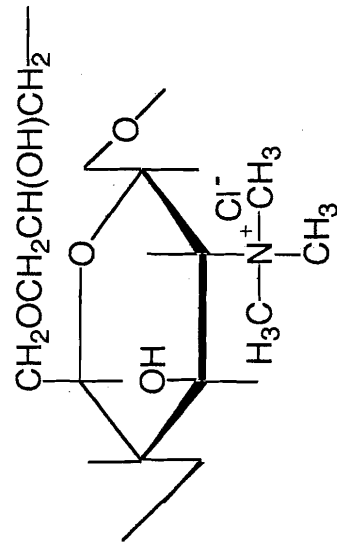
Chitosan



CLC



GCLC



TMC  
NTMC

Fig. 2 Structure of chitosan derivatives

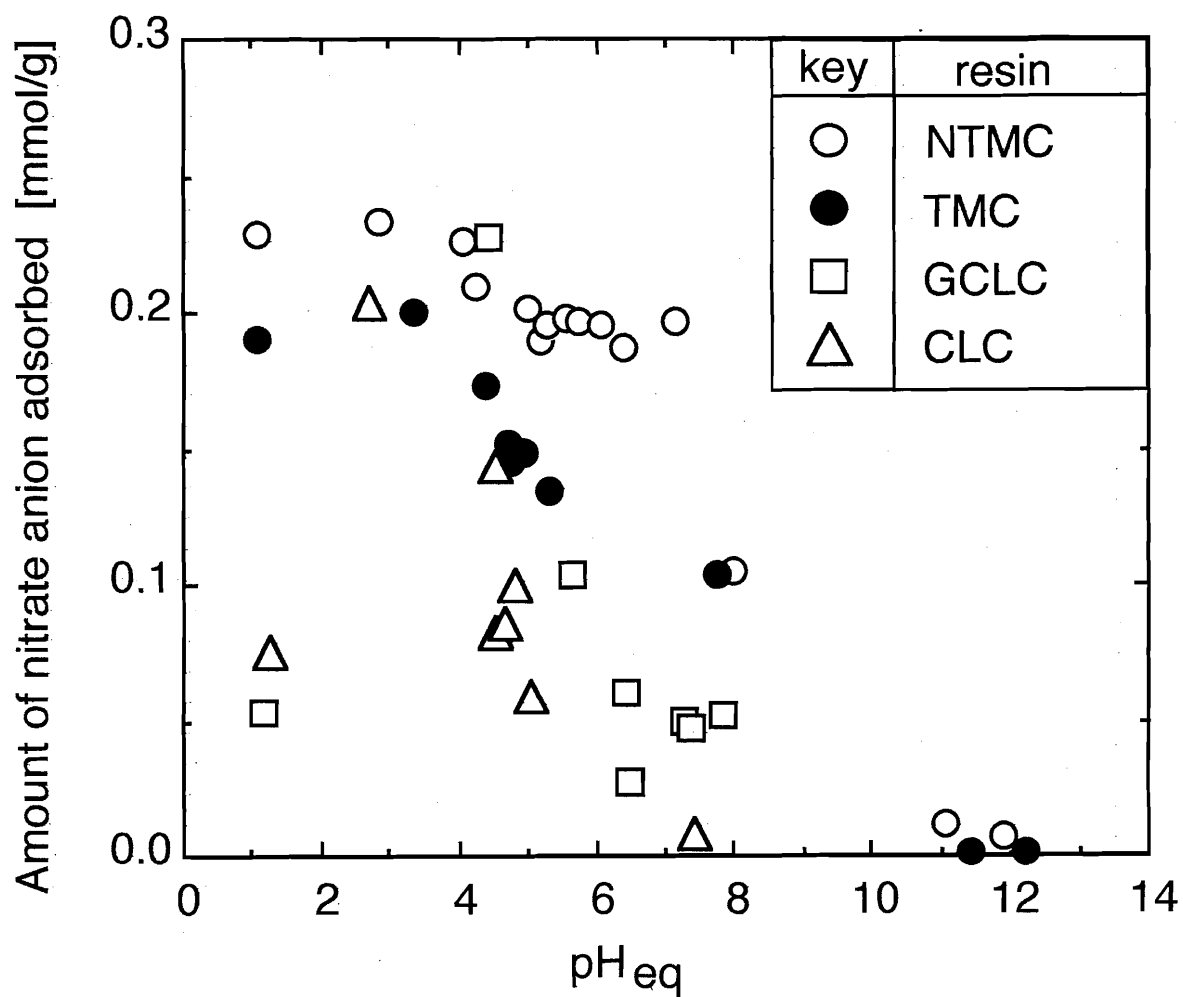


Fig.3 Effect of pH on adsorption of nitrate anion on chitosan derivatives.

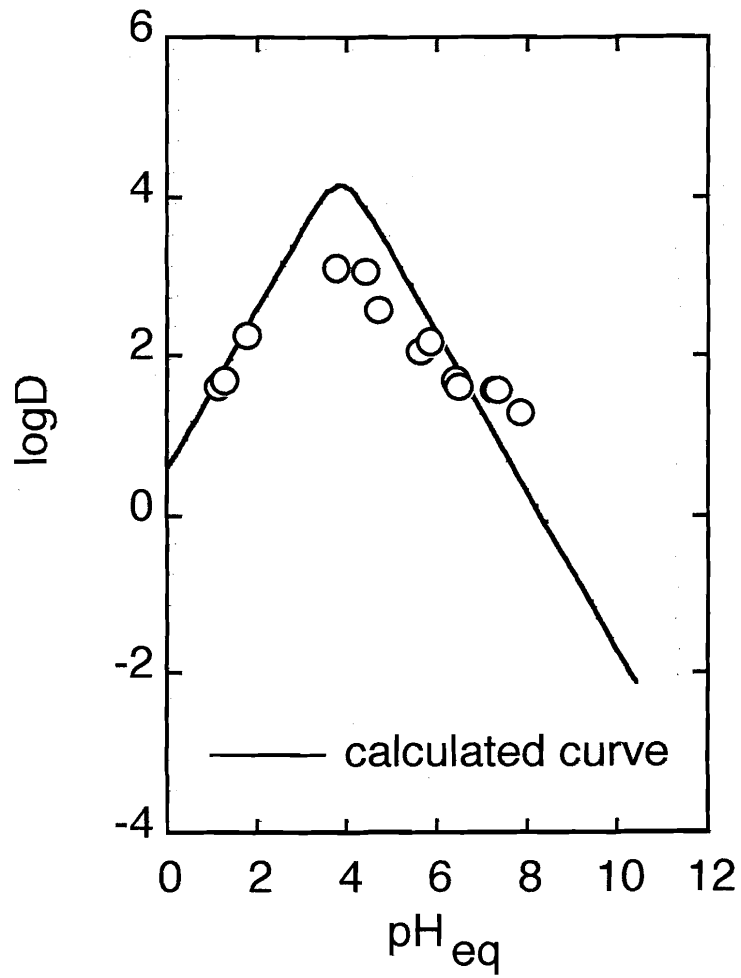


Fig.4 Effect of pH<sub>eq</sub> on distribution ratio of nitrate anion on GCLC

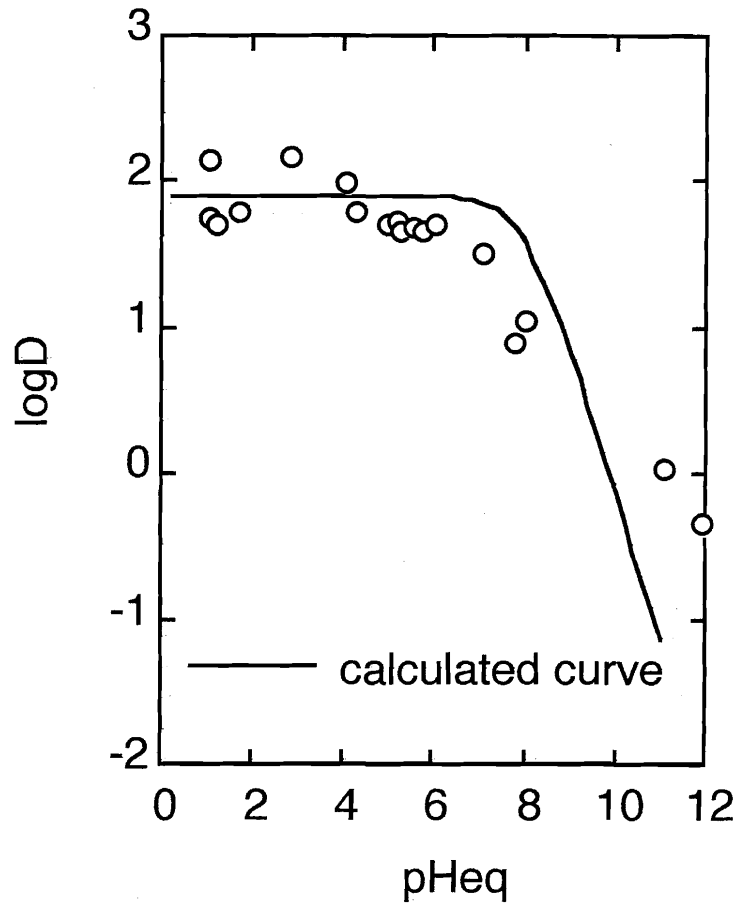


Fig.5 Effect of pHeq on distribution ratio of nitrate anion on NTMC.

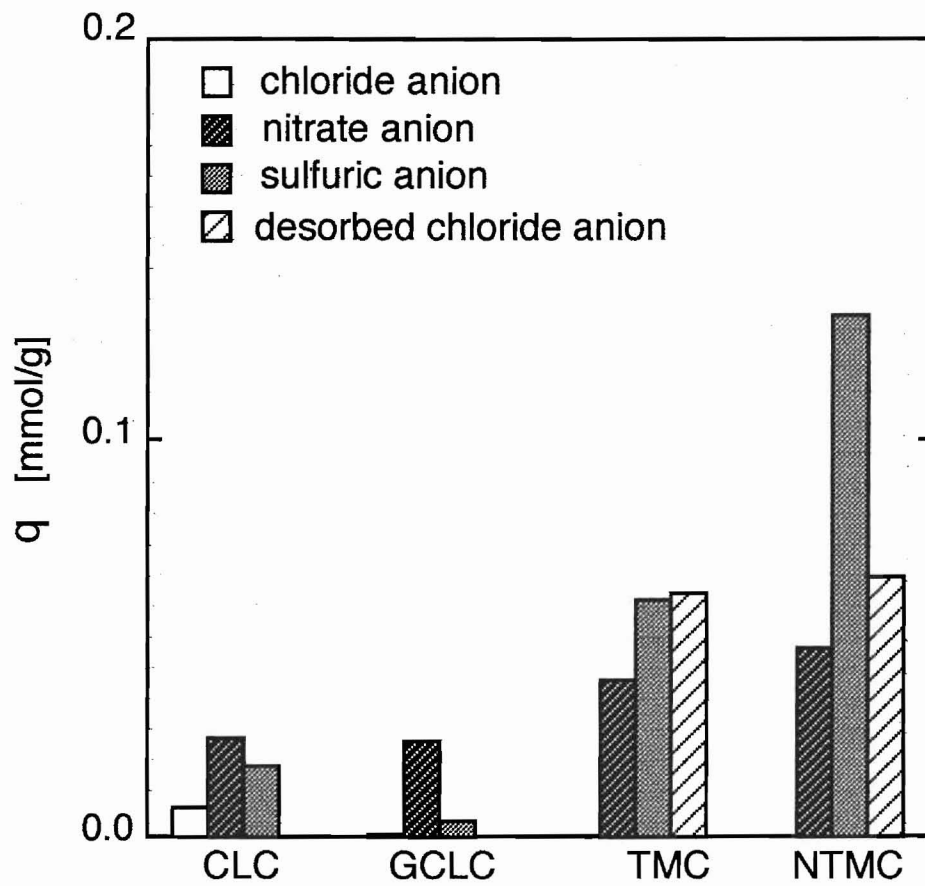


Fig.6 Comparison of adsorption for nitrate anion on each chitosan derivative

第四部 窒素系肥料のマイクロカプセル化に関する研究

宮崎大学工学部

河野 恵 宣

宮崎大学農学部

杉本 安寛



# 第 1 章

# 研究成果の概要

## 1. 緒 言

医薬品、農薬、化粧品、養殖魚の飼料や餌料等の広範な分野において、試薬の過剰添加防止および省資源の観点から、機能性物質を必要な場所と時間に必要最小限の量だけ使用させる除放制御法の開発が重要な意味を持つ。機能性を有する薬剤をマイクロカプセル化することによって、通常は薬剤を外気と接触させない状態で格納し、外気的环境によって放出制御することが可能になれば、必要な物を、必要な場所で、必要な時間、必要な量だけ供給することが可能となる。また、細孔および中空を持った微粒子は、分離剤、格納基材、絶縁材、断熱材等の製造基材として利用の他に、機能性付加によって多くの基材としての利用が可能であると考えられる。また、従来の合成高分子を骨格とした微粒子およびマイクロカプセルの製造では、その多量使用によって地球環境汚染の原因となることも予想される。この解決策として、環境に適応した分解可能な生分解性高分子を骨格とした微粒子およびマイクロカプセルの調製が必須の条件となる。この研究はこれらの目的を持って研究を開始し、平成7～8年の2年間に以下に研究を行ったので報告する。

## 2. (W/O/W) エマルションの安定性と除放特性

機能性試薬を溶解した水溶液を油相に分散させて (W/O) 型エマルションを調製し、その (W/O) エマルションを更に外水相に分散させて (W/O/W) エマルション調製する。これらの複合型エマルションと、(W/O/W) エマルションの油相に溶解したモノマーおよびポリマーの油相内における *in situ* 重合または液中乾燥を利用して調製したマイクロカプセルは、機能性剤の包括基材としての利用が可能である。これらの目的に充分適応させるためには、調製されたエマルションの安定性が重要な条件となる。本研究では、水にアスコルビン酸マグネシウム (AMg と略称する) を溶解した内水相をスクアランの有機溶液に分散させて調製した (W/O) エマルションを、更に、界面活性剤を溶解させた外水相に分散させて調製した (W/O/W) エマルションの安定性に及ぼす調製操作条件の影響を明らかにした。

### 2. 1 実験方法

内水相 (I 相) として、蒸留水にタンパク質 (卵白を加水分解後乾燥した) 約 0.1%、アスコルビン酸マグネシウム (AMg と略称する) 0.1%、パラオキシベンゼン (バラベンと略称) 0.2% (いずれも wt/wt) を添加した水溶液、油相 (O 相) として、スクアランに界面活性剤であるペンタオレイン酸デカグリセリン (Q-175 と略称) または縮合レイシノレイン酸ヘキサグリセリン (818SX と略称) を添加したもの、外水相 (E 相) として、蒸留水にポリビニールアルコール (PVA と略称)、モノラウリン酸デカグリセリン (Q-12 と略称)、バラベンおよび 1.3 ブチレングリコー

ル(1.3-BGと略称)を添加した水溶液を用いた。(I相)15mlを(O相)135mlに加えてホモジナイザー中で攪拌して調製した乳化液を更に超音波照射して、液滴を微細化して直径0.5 $\mu$ m以下の(W/O)エマルションを調製した。調製された(W/O)エマルションを膜乳化装置で(E相)に分散させて(W/O/W)複合エマルションを調製した。調製された(W/O)および(W/O/W)エマルションは光学顕微鏡で写真撮影し、その粒径および粒径分布の写真を直接測定した。エマルションは不安定で、長時間経過すると滴が崩壊するか、内包物を外水相中に放散する。本実験では、内水相中にAMgを添加し、AMgの外水相への徐放量の経時変化を測定してエマルションの安定性を検討した。

## 2.2 結果および結論

油相の界面活性剤として818SXを使用して、スクアレンのみを油相とした場合には、油相への818SXの溶解量が少なく安定な(W/O)エマルションの調製が不可能であった。油相として20wt%のスクアレンのトルエン溶液を用いた場合、界面活性剤の溶解量も大きく安定な(W/O)および(W/O/W)エマルションを調製することが可能であった。スクアレン濃度がそれ以上になるとエマルションの安定性は減少した。一方、油相の界面活性剤としてQ-175を用いた場合、液滴の凝集もなく安定な(W/O)および(W/O/W)エマルションの調整が可能となった。エマルションの安定性を粒径変化と内包したAMgの徐放量の変化より検討した。安定性は、(1)AMgの内包量が小さいほど悪く、(2)外水相中のパラベンの添加量によって最大値を持ち、(3)油相中の界面活性剤濃度が大きくなるほど大きくなるが、添加量が過剰になると逆に不安定となることがわかった。

## 3. スチレン/ジビニルベンゼン架橋ポリマーを骨格としたin situ重合法による微粒子の調製とその粒子特性

本研究では、SPG膜乳化法によってスチレン/ジビニルベンゼンを含んだ有機溶液を水相中に分散させて調製した(O/W)エマルション内でのin situ重合によって均一な微粒子を調製した。この微粒子内には、調製条件によって非常に微細な細孔が形成され、その大きさは油相の希釈剤として使用した有機溶媒によって制御されることを示した。調製された微粒子を高速液体クロマトグラフのゲルパーミエーションクロマトグラフィ用充填剤として使用し、その分解能と微粒子調製条件について検討した。

### 3.1 実験方法

スチレン(モノマー)、ジビニルベンゼン(架橋剤)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(重合開始剤)をドデカン、イソオクタン、トルエン等の有機溶液に溶解した有機相を、ドデシルベ

ンゼンスルホン酸ナトリウム (DBSNa) またはドデシル硫酸ナトリウム (SDS) およびポリビニルアルコールを含んだ水溶液に分散させて均一粒径の (W/O) エマルションを調製した。(W/O) エマルションを丸底型反応器中で約6時間加温、反応させて、油相内の *in situ* 重合によってスチレンポリマーを骨格とした微粒子を調製した。エマルションの調製にはシラスポーラスガラス (SPG と略称する) を用いた振動型膜乳化装置を用いた。振動型膜乳化装置に使用したSPG管の細口径 ( $d_p$ ) は  $0.3 \sim 3.3 \mu\text{m}$  で、乳化器のディスクの振動数 ( $f$ ) を  $200 \sim 1300 \text{ spm}$  に変化させた。スチレンの重合反応条件はモノマー濃度;  $3.0 \text{ kmol/m}^3$ 、架橋剤/モノマー濃度 (架橋剤濃度比);  $1.0$ 、反応温度;  $353 \text{ K}$  と一定とした。

調製された微粒子の特性は、微粒子をカラムの充填剤としたGPCを用いて、分子量が  $10^3 \sim 10^6$  のポリスチレンの標準試料の溶出時間分布を測定して、それぞれの条件で調製した充填剤の分離特性を検討した。

### 3.2 実験結果および考察

振動型膜乳化器によるエマルションの調製;  $d_p = 0.7 \mu\text{m}$  と一定にして、振動数を  $200 \text{ spm} \sim 1300 \text{ spm}$  に変化した場合、エマルションおよび微粒子の平均粒径およびその変動係数はそれぞれ  $2.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$  および  $0.2$  とほぼ一定値となり、振動数による顕著な影響はみられないことがわかった。振動数を一定 ( $600 \text{ spm}$ ) としてSPG管の細口径を変化した場合、調製されたエマルションの平均粒径、 $d_p$  は細口径に依存して変化し  $d_p$  は細口径の約5倍となることが分かった。微粒子を充填したカラムによるゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC と略称する) による分子量分離特性; 各々の条件で調製した微粒子の溶出曲線によって、分離特性に及ぼす油相に使用した有機溶媒の影響を検討した。分離特性は有機溶媒によって著しく影響されることが分かった。  $DV/B/St = 1.2$ 、 $C_{s0} = 2.9 \text{ mol/l}$ 、粒径  $6 \sim 9 \mu\text{m}$  で調製した微粒子を充填した場合、ドデカン/イソオクタン =  $1.0$  の混合溶液を溶媒とした場合の分離能が分子量  $10^6 \sim 10^2$  と最も広範囲であった。溶媒をドデカン、イソオクタン、トルエンの順に分離範囲が小さくなり、トルエンの場合、分子量分離能が  $10^4 \sim 10^2$  と最小であった。モノマーの希釈溶媒の種類を変化させた重合環境によって、微粒子に形成される細口径が変化して、調製された微粒子による分子量分離特性が変化する事が明らかになった。ドデカンおよびイソオクタンを溶媒として、調製した微粒子粒径変化による分子量分離特性を検討した。粒径によって分離範囲は影響されないが、粒子径が大きいほど溶出時間が長くなることが分かった。

### 4. (W/O/W) 複合エマルションの *in situ* 重合を利用した架橋中空マイクロカプセルの調製

従来の(O/W)エマルションの油相内に溶解したモノマーのin situ重合法による微粒子の調製では、ナノメートルオーダーの細孔が形成され、サブミクロンオーダーの細孔を形成して、それに内包物を包含させる事は困難である。本研究は、粒子内にサブミクロンオーダーの細孔を形成した微粒子の調製と、さらにその中に機能性試剤を包含させた微粒子の調製およびその除法制御に関する検討を行ったものである。著者らは、安定な(W/O/W)複合エマルションの形成法を示し、その複合エマルションの油相内に溶解したモノマーのin situ共重合によって、中空マイクロカプセルの調製法を検討し、中空粒径および微粒子粒径の制御法について明らかにした。

#### 4. 1 実験方法

塩化ナトリウムまたは塩化カリウムを溶解した内水相を、骨格物質としてスチレンおよびジビニルベンゼン、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)およびアゾビスイソブチロニトリルをトルエンに溶解した有機溶液を分散させて、さらにそれに超音波照射を行って滴径0.5  $\mu\text{m}$ 以下の(W/O)エマルションを調製した。(W/O)エマルションを界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウムおよび分散安定剤ポリビニルアルコールを含んだ外水相に分散させて(W/O/W)複合エマルションを調製し、その安定性を顕微鏡撮影によって検討した。調製した複合エマルションを丸底型反応器中で、100 rpmで333 K攪拌反応させ、in situ重合によってマイクロカプセルを調製した。調製したマイクロカプセルは水洗し、低温乾燥した後走査型電子顕微鏡で微粒子粒径および細孔径を測定した。

#### 4. 2 実験結果および考察

エマルションの安定性；界面活性剤としてSpan 80、Span 85、ヘキサグリセリンリシノレイン酸(818SX)、ペンタオレイン酸ダカグリセリン(Q175)、Tween 85を用いてエマルションを調製した。Span 80、85およびQ175を用いた場合には、安定なエマルションの調製は困難であった。Tween 85および818SXを用いた場合、エマルションの調製は可能であったが、(W/O/W)エマルションの状態で放置すると、外水相と内水相の浸透圧によって、内水相が油滴から放出されて不安定となった。浸透圧の影響を小さくするため、内水相へKNO<sub>3</sub>またはNaClを添加して(W/O/W)を調製した。調製されたエマルションは60°Cで長時間放置しても殆ど変化しないことが分かった。

マイクロカプセルの調製；内水相にKNO<sub>3</sub>またはNaClを添加して調製した(W/O/W)複合エマルションを用いてマイクロカプセルを調製した。調製されたマイクロカプセルは、平均粒径が約10~20  $\mu\text{m}$ で、何れも粒子内に直径約0.4~0.8  $\mu\text{m}$ の多数の中空を有した真円状の粒子であった。粒子内に形成された中空の大きさはマイクロカプセルの調製条件によって変化することが分かった。

(1) 内水相への添加塩濃度た内水相に添加した $\text{KNO}_3$ 濃度を変化させた場合、粒子の平均粒径は塩濃度に無関係にほぼ $10\sim 20\mu\text{m}$ と一定であった。粒子内に形成された中空の直径、 $d_p$ は塩濃度に殆ど影響されない。

(2) 油相中のスチレン/ $\text{DVB}=\text{R}$ の値を変化させた場合、 $\text{R}$ が大きくなるほど、 $d_p$ は大きくなるが、平均粒径は殆ど変化しない。架橋剤の割合が高くなると、重合速度が上昇して、油相内の内水相の凝集が小さくなって、中空径が小さくなると考えられる。

(3) 油相のトルエン添加量を増加して、スチレンおよび $\text{DVB}$ 濃度を増加すると、 $d_p$ は小さくなった。モノマーおよび架橋剤濃度の増加と共に、油相内における重合速度が上昇して、内水相の凝縮が小さいためと考えられる。

(4) (W/O) エマルション調製の際の内水相分率を変化させた場合、 $d_p$ は内水相分率が大きくなるほど大きくなる。内水相分率が上昇するとモノマーの重合過程において油相内の内水相の凝縮が激しくなって粒子に形成される中空の径は大きくなったと考えられる。

## 5. バイオボールおよびポリ乳酸を骨格とした液中乾燥法によるマイクロカプセルの調製とその粒子特性

従来、微粒子およびマイクロカプセルの骨格物質として多くの場合、合成ポリマーが使用されてきた。今後、多量の微粒子の使用が予想される中で、骨格物質が使用後分解されずに地下および散布場所に残留し、環境的な観点から多くの問題を発生させる可能性が大きい。このような環境汚染問題に対処するため、分解可能な基材を骨格物質に使用した微粒子およびマイクロカプセルの調製法の開発が必要となる。本研究では、生分解性ポリマーであるポリ乳酸およびバイオボール (poly(3HB-co-3HV)) を骨格としたマイクロカプセルの調整法の確立とそのマイクロカプセル中への機能性剤の内包率向上およびその除放特性について検討した。

### 5. 1 実験方法

バイオボール(Zeneka (株)) は所定の方法で精製してジクロロエタンに溶解し、それに界面活性剤である縮合レシノレイン酸ヘキサグリセリン (sunsoft 818SX) を添加した有機溶液を調製した。内水相にはアスコルビン酸マグネシウムを添加した水溶液を用い、外水相には、界面活性剤としてモノラウリン酸デカグリセリン (sunsoftQ12) と分散安定剤ポリビニールアルコール、ゼラチンまたはアラビアゴムを添加した水溶液を用いた。上記の有機溶液に所定分散相体積分率に相当する内水相をホモジナイザーで分散させて ( $5000\text{rpm}$ ,  $10\text{min}$ ) (W/O) エマルションを調製した。丸底反応容器中に外水相を入れ、所定量の (W/O) エマルションを添加して攪拌し、約 $100\mu\text{m}$ の (W/O/W) エマルションを調製した。その後、反応液表面に窒素ガスを吹き付けながら $303\text{K}$

～343 Kの一定温度で保温する。窒素ガス吹き付けを続けると、約1.5時間～3時間で液中のジクロロエタンは完全に蒸発した。溶媒が蒸発するとポリ乳酸は固化され約100 μmの真円状のマイクロカプセルが調製された。

## 5.2 実験結果および考察

本実験で行った調製条件を以下の表に示した。

No.	CAMg[wt%]	Cbio[wt%]	φW/O	Cdis[wt%]	Na,2[rpm]	T[K]
1	0	5	0.1~0.4	4	400	333
2	0	1.3,5.7	0.3	4	500	333
3	1	5	0.3	4	400,500	303~343
4	1	3	0.3	4	400	333
5	1	5	0.3	4.5,6.8	400	313

ここで、Sunsoft 818 S x = 1 wt%、Sunsoft Q 12 = 0.25 wt%、W/Oエマルション = 120 ml、外水相 = 680 mlと各々一定とした。表に示した条件で調製した場合真円状のマイクロカプセルが調製されたが、その外表面には何れも小さな凹凸面が形成された。この凹凸面の形状は調製条件によって変化した。一次乳化における内水相分率、φw/oを変化させた場合、マイクロカプセルの平均粒径は殆ど100 μmと一定で、その外表面も殆ど変化が見られなかった。有機相内のバイオボール濃度を増加した場合、マイクロカプセルおよびW/Oエマルションの平均粒径は、濃度と共に増加した。バイオボール濃度の上昇によって、有機相の粘度が大きくなり、粒子の平均粒径が大きくなった。また、バイオボール濃度が低濃度になるにつれてエマルションからマイクロカプセルへの固化過程において、粒子の収縮が大きく、外表面の凹凸が大きくなった。バイオボール濃度を高めて、7 wt%としたとき、固化の過程で微粒子間の接触と凝集が起り、粒子の塊状化が生じた。液中乾燥法では、溶媒の蒸発速度を変化することによって、微粒子内の細孔径を変動させることが可能であると考えられる。攪拌速度を400および500 rpm、反応温度を313～343 Kとしてマイクロカプセルを調製した。400および500 rpmでは、各々323 Kおよび313 K以上で安定なマイクロカプセルが生成されたが、低温になると固化過程でエマルションの凝集が進行して安定なマイクロカプセルの調製は困難であった。安定なカプセル生成が可能な温度領域で調製されたカプセルの平均粒径は、回転速度に依存し温度には影響されないことが分かった。外表面は、高温になるほど表面の凹凸が少なくなり、細孔の形成も少なくなることが分かった。外水相に添加する分散安定剤はエマルションの安定性に影響を及ぼす。分散安定剤として、PVA、ゼラチンおよびアラビアゴムを用いた場合、粒径はPVA < ゼラチン < アラビアゴムの順に大きくなった。ゼラチンおよびアラビアゴムを用いた場合、粒子分布は単分散的で、無数の小さな凹凸面が表面に形成された粒子が調製され、PVAの場合と著しく異なることが分かった。