

# 硝酸性窒素により汚染された地下水の原位置浄化に関するカラム実験

武蔵工業大学 学生会員 山田 早恵香  
 同上 正会員 末政 直晃 長岡 裕  
 大成建設（株） 正会員 野村 栄治

## 1. はじめに

近年、水環境汚染は深刻化しており、そのひとつに地下水、湖沼、及び河川における硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素汚染が顕著化している<sup>1)</sup>。主な窒素負荷源として、過剰な施肥等が挙げられる。実施されている浄水技術の中でも、原位置での対策は、Hunter<sup>2)</sup>が提唱した脱窒バリア、電解水素の供給による脱窒処理法<sup>3)</sup>、分解性有機物を用いた透過性浄化壁工法<sup>4)</sup>などが検討されている。本研究では、広域な硝酸性窒素汚染の原位置浄化として透過性浄化壁(PRB:Permeable Reactive Barrier)の構築を前提に、有機物を添加することのない固体硫黄と、硫黄脱窒細菌を用いた硫黄石灰石ろ過法(SLAD system: Sulfur/Limestone Autotrophic Denitrification system)(Fig.1)の適用を室内カラム実験より検討した。

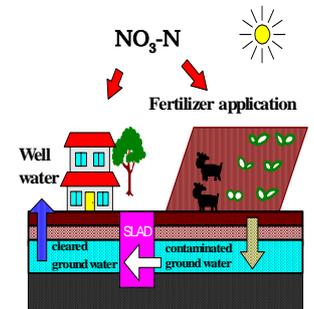


Fig.1 Example of Permeable Reactive Barrier

## 2. 室内カラム実験

反応槽は、固定床下向流ろ過装置を使用し、硫黄・石灰石の充填高を800mmとした(Fig.2)。固体硫黄・石灰石の粒径は、3パターンを使用し、硫黄と石灰石の重量比率は1:1とした<sup>5)</sup>(Table.2)。実験の第一段階として、下水処理場の返送汚泥から蒸留水にS6培地<sup>6)</sup>と硝酸カリウム5gから組成される培地で硫黄脱窒細菌の培養を行った。次に、実験に使用するカラム内の硫黄と石灰石に硫黄脱窒細菌を馴養させた後、流入水をKNO<sub>3</sub>とKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>のみとし、室内カラム実験を開始した。各カラムの初期硝酸性窒素濃度を約20mg/l、水温は16~21の間であった。結果column1,2,3において、水理的滞留時間(HRT)をそれぞれ約5,9,11時間と設定したところ、ほぼ100%の脱窒率が得られた。またFig.3に示すように、硝酸性窒素はカラム上部で除去されており、同時に亜硝酸性窒素が生成され徐々に除去されている。硫黄脱窒細菌が硝酸イオンを電子供与体として硫黄を酸化したため、硝酸性窒素は亜硝酸性窒素を経て、窒素ガスに還元されたといえる。

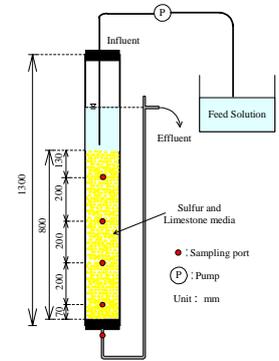


Fig.2 Schematic diagram of column reactor

Table.2 Experimental conditions of three column reactors

	column1	column2	column3
particle diameter (mm)	2.4-5.7	5.7-9.5	9.5-15.9
mass (g)	4405.0	4360.6	4190.5
sulfur density (g/cm <sup>3</sup> )	2.07		
limestone density (g/cm <sup>3</sup> )	2.8		
void ratio	0.954	0.974	1.054
porosity	0.488	0.493	0.513

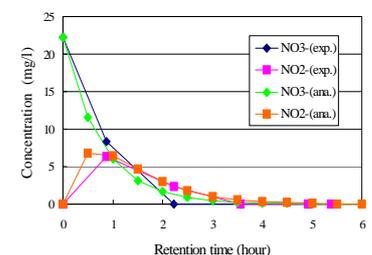


Fig.3 Column1: The estimation by a curve-matching method with the HRT and measured concentrations of nitrate- and nitrite-nitrogen at 48<sup>th</sup> day

## 5. 一次反応速度定数

### 5.1 一次反応速度定数の算出

硝酸性窒素が硫黄脱窒細菌により除去される過程を、一次反応<sup>7)</sup>で近似できることを確認した(Fig.3)。硝酸性窒素と亜硝酸性窒素の濃度変化を実測値に近似するように、実験結果及び、Eqs.1, 2<sup>8)</sup>から、硝酸性窒素の一次反応速度定数  $k_1$ 、亜硝酸性窒素の一次反応速度定数  $k_2$  を算出した。ここで、 $t$ : 充填層内での原水の滞留時間 (h)、 $C_{1out}$ : 処理後の硝酸性窒素の濃度、 $C_{2out}$ : 処理後の亜硝酸性窒素の濃度、 $C_{1in}$ : 原水の初期硝酸性窒素濃度である。

硝酸性窒素濃度の一次反応

$$C_{1out} = C_{1in} \cdot e^{-k_1 t} \quad (1)$$

亜硝酸性窒素濃度の一次反応

$$C_{2out} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot C_{1in} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2)$$

キーワード 地下水 原位置浄化 硫黄石灰石ろ過法(SLAD system) 透過性浄化壁(PRB)

連絡先 〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1 武蔵工業大学地盤環境工学研究室 Tel & Fax 03-5707-2202

## 5.2 比表面積と一次反応速度定数の関係

それぞれのカラム内における固体硫黄の比表面積  $S_v(\text{cm}^2/\text{cm}^3)$ 、且つ 5.1 より  $k_1, k_2$  の平均値を算出した (Table.3). Fig.4 から、 $k_1, k_2$  と  $S_v$  は、比例していると考えられる (Eqs.3, 4).

$k_1$  と  $S_v$  との関係式

$$k_1 = k_{s1} \cdot S_v \quad (3)$$

$k_2$  と  $S_v$  との関係式

$$k_2 = k_{s2} \cdot S_v \quad (4)$$

ここで、 $k_{s1}=0.067$  (cm/h)  $k_{s2}=0.078$  (cm/h)である。

## 6. 透過性浄化壁 (PRB) への適用

SLAD system の浄化壁への適用を検討する。硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、合計の除去率を 50, 75, 90% に仮定し、Eq.5 より浄化壁内での滞留時間 (h) ( $t_{res}$ ) を算出する。ここで、 $C_{out}$ : PRB 内を  $t_{res}$  滞留した際の硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、合計の濃度(mg/l)、 $C_{in}$ : 原水の初期硝酸性窒素濃度、 $k_1, k_2$ : 硝酸性窒素、亜硝酸性窒素の一次反応定数(1/h) (Table.3) である。

$$\frac{C_{out}}{C_{in}} = e^{-k_1 t_{res}} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t_{res}} - e^{-k_2 t_{res}}) \quad (5)$$

同様に除去率を仮定した際に、必要とされる PRB の厚さを Eq.6 に示す。

$$T = t_{res} \cdot v \quad (6)$$

ここで、 $T$ : 地下水が通過する PRB の厚さ (cm)、 $v$ : PRB 内を通過する地下水の流速 (cm/h) である。

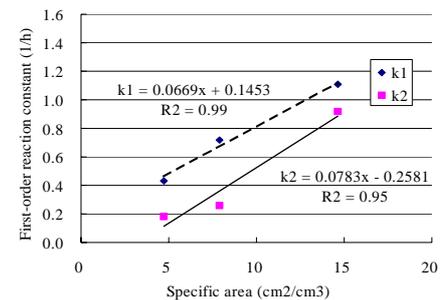
PRB の厚さと、PRB 内を通過する地下水の流速との関係を Figs. 5,6 に示す。Fig.5 では、SLAD system に使用する固体硫黄、石灰石の粒径が等しい場合、異なる除去率に対し必要とされる PRB の厚さを比較している。Fig.6 では、等しい除去率に対し、使用する固体硫黄、石灰石の粒径が異なる場合、必要とされる PRB の厚さを比較している。

## 7. 結論

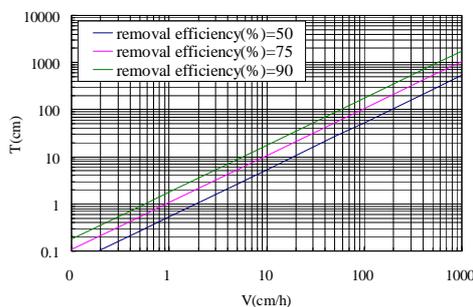
以上のことから、浄化壁の構築を前提とした SLAD system は、硝酸性窒素汚染の原位置浄化法として有効であることが分かった。

**Table.3** First-order reaction rate constants  $k_1$  and  $k_2$  for different mean sulfur particle size and specific surface area

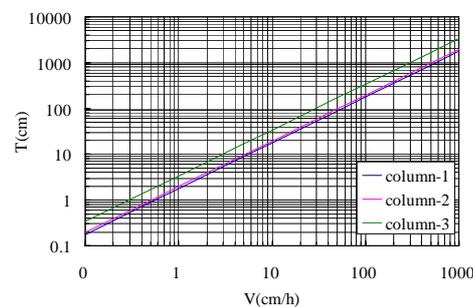
Column reactor No.	Sulfur particle size (mm)	Mean particle size (mm)	Specific surface area of reactor media $S_v$	First-order reaction rate constant(1/h)	
				$k_1$	$k_2$
column1	2.4-5.7	4.1	14.63	1.11	0.92
column2	5.7-9.5	7.6	7.89	0.72	0.26
column3	9.5-15.9	12.7	4.72	0.43	0.18



**Fig.4** Relationships of first-order reaction rate constants  $k_1, k_2$  with specific surface area of column reactor



**Fig.5** Example of the thickness of PRB against the velocity of groundwater with column1 condition at this experiment ( $k_1=1.11$  (1/h) and  $k_2=0.92$  (1/h))



**Fig.6** Example of the thickness of PRB against the velocity of groundwater with column1, column2, and column3 condition at this experiment (removal efficiency=90%)

### <参考文献>

- 1). 水収支研究グループ；地下水資源・環境論 - その理論と実践 -，共立出版株式会社 1993年1月，p143，pp162~163
- 2). W.J.Hunter, Use of Vegetable Oil in a Pilot-Scale Denitrifying Biobarrier, Bioremediation of Metals and Inorganic compound, May 1, 1999, pp47-52
- 3). 榎原 豊，水素を用いた硝酸汚染地下水の原位置 (In Situ) 脱窒法の開発，平成8年度・平成9年度科学研究費補助金 (基礎研究 (C) (2)) 研究成果報告書，平成10年3月
- 4). 例えば 副島朝道 伊藤雅子 今村聡 寺尾宏 斎藤祐二，透過性浄化工法を利用した硝酸性窒素汚染地下水浄化に関する研究，第35回地盤工学研究発表会，2000年6月，pp.2531~2532
- 5). Darbi, A., Viraraghavan, T., Butler, R. and Corkal, D., (2002): "Batch studies on nitrate removal from potable water," *Water SA*, Vol. 28 No.3, pp.319-322.
- 6). 山中 健生；環境にかかわる微生物学入門，講談社 2003年4月，pp106~108
- 7). Formulas, Models and Tables in Environmental Engineering, Japan Society of Civil Engineers, May, 2004, p78
- 8). 建設産業調査会 改定地下水ハンドブック 平成10年8月1日 p.36