

硝酸性窒素による地下水汚染の原位置浄化に関する基礎的実験

武蔵工業大学 学生会員 ○山田 早恵香
同上 正会員 末政 直晃
同上 正会員 長岡 裕
同上 学生会員 野村 栄治

1. はじめに

近年、水環境汚染は深刻化しており、社会経済活動に起因した地下水、湖沼、及び河川における硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素（以下硝酸性窒素）汚染が顕著化している¹⁾。硝酸性窒素は、人体への悪影響を引き起こし、さらに環境問題として、窒素化合物による環境中への富栄養化が問題となっている²⁾。主な窒素負荷源として、過剰な施肥、畜産廃棄物、生活排水が挙げられる。数多く実施されている浄水技術の中でも、原位置での対策は、Hunter³⁾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⁴⁾、分解性有機物を用いた透過性浄化壁工法⁵⁾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(以下、浄化壁)の構築を前提に、有機物の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: Sulfur/Limestone Autotrophic Denitrification)の適用をカラム実験より検討した。

2. 硫黄脱窒細菌の培養

実験の第一段階として硫黄脱窒細菌の培養を行った。培養槽は、内径 75mm 高さ 1300mm のアクリル樹脂製円筒である固定床上向流式ろ過装置を使用した。カラム内に下水処理場の返送汚泥を 570mm まで投入し、表 - 1 に示した通り蒸留水に S6 培地⁶⁾と硝酸カリウム 5 g から組成される培地で、窒素負荷量が 1g-N / day になるようポンプにより調整を行い、硫黄脱窒細菌の培養を促した。

3. 室内カラム実験

3.1 概要

反応槽は、内径 75mm 高さ 1300mm のアクリル樹脂製円筒である固定床下向流式ろ過装置を使用し、硫黄・石灰石の充填高を 800mm とした(図 - 1)。固体硫黄・石灰石の平均粒径は、2.38 ~ 5.66mm、硫黄と石灰石の重量比率は 1 : 1 とした⁷⁾。実験に使用するカラム内に硫黄脱窒細菌を馴養させるため、培養槽から硫黄脱窒細菌を含む培養液をカラムに計 4L 加え、連続的に栄養源(表 - 1)を添加した。馴養開始から 40 日経過後、流入水を KNO₃ と KH₂PO₄ のみとし、室内カラム実験を開始した。実験初期における各カラムの硝酸性窒素濃度を約 20mg/l、水理学的滞留時間(Hydraulic Retention Time)を 5 時間とした。カラム内における水温は 16 ~ 22 の間である。なお測定項目は、水温、pH、硝酸イオン濃度(NO₃⁻)、亜硝酸イオン濃度(NO₂⁻)、硫酸イオン濃度(SO₄²⁻)、溶存酸素濃度(DO)である。

3.2 結果および考察

図 - 2 に硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素(以下硝酸性窒素)の除去率と水温の経過を示す。同様に図 - 3 に硝酸性窒素の除去率と HRT の経過を示す。実験は室内で行っていたが、水温の低下に伴い、硝酸性窒素の除去率に変動が見られた。そのため実験開始から 15 日後、45 日後それぞれに、流入時における水温を約 20 に保つように保温対策を施した(図 - 2)。硝酸性窒素の除去率と HRT を比較した場合、脱窒率は水温による影響を受けながらも、HRT が 5 時間の場合、ほぼ一定に 100%の脱窒

表 - 1 硫黄脱窒細菌培養地

Composition of medium	
Na ₂ HPO ₄	1.20g
KH ₂ PO ₄	1.80g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.10g
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.10g
CaCl ₂	0.03g
FeCl ₃	0.02g
MnSO ₄	0.02g
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	10.00g
NaHCO ₃	0.50g
KNO ₃	5.00g
Distilled Water	1000.00ml

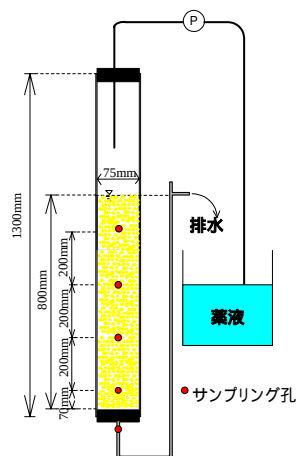
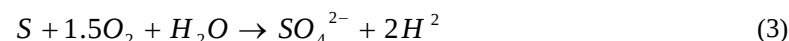
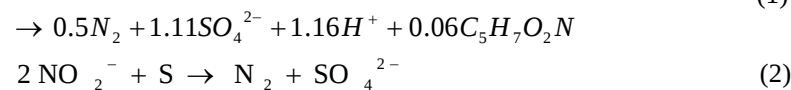
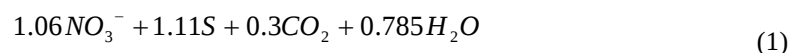


図 - 1 カラム試験概要図

キーワード 地下水 硝酸性窒素 原位置浄化 硫黄石灰石ろ過法(SLAD) 硫黄脱窒細菌 カラム実験

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

率が得られた。また測定開始から 49 日目の $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、DO、及び SO_4^{2-} 濃度の測定値と式 (1)⁸⁾、2, 3 の化学両論式より求めた SO_4^{2-} 理論値を図 - 4 に示す。カラム上部において DO 濃度の低下している要因として、硫黄脱窒細菌が硝酸塩の代わりに溶存酸素を電子受容体としたことが挙げられる。また滞留時間の経過に伴い、DO 濃度の減少がみられ、脱窒し易い嫌気的環境下になっている。また SO_4^{2-} における含有量の変動から、以下の式から求めた理論値と実測値は近似しており、実験が順調に経過していると推測することができる。またカラム内における pH は測定結果よりほぼ中性を示しており、硫黄脱窒細菌が生育する最適 pH6.8~7.4 に保たれていた。



4. 浄化壁への適用

実験結果より、水温 20℃ における硝酸性窒素の速度定数 k_1 、亜硝酸性窒素の速度定数 k_2 の平均値を式 4、5 より求めた。

$$C_{1\text{out}} = C_{1\text{in}} \cdot e^{-k_1 t} \quad (4)$$

$$C_{2\text{out}} = \frac{k_1 C_{1\text{in}}}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5)$$

t ：充填層内で原水の滞留時間 (h)、原水の滞留時間 (h)、 $C_{1\text{out}}$ ：処理後の硝酸性窒素の濃度、 $C_{2\text{out}}$ ：処理後の亜硝酸性窒素の濃度、 $C_{1\text{in}}$ ：原水の硝酸性窒素濃度とする。結果、 $k_1=1.27$ (1/h)、 $k_2=1.20$ (1/h) となった。水温 20℃ と仮定した際の硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、さらに硝酸性窒素・亜硝酸性窒素の和の濃度変化を図 - 5 に示す。浄化壁に適用した際の浄化壁中での硝酸性窒素濃度変化を模擬することを目的に、硝酸性窒素の浄化初めからの距離 X (cm) とし、距離 X における硝酸性濃度を $C(X)$ 、地下水のみかけ流速⁹⁾ を $v_u=8.3$ cm/h としたとき以下の式となる。

$$C(X) = C_{\text{in}} e^{-\frac{k_0 X}{v_u}} \quad (6)$$

式 6 を用い、浄化壁に適用した際、平均粒径 2.38~5.66mm、初期の硝酸性窒素濃度約 20mg/l としたとき、図-5 より 12 cm 以上の浄化壁を構築すれば環境基準値 10mg/l を下回ると推測できる。以上のことから、硫黄脱窒菌を利用した透過性浄化壁での硝酸性窒素の浄化は可能である。

<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) 稲森 悠平 藤本 尚志 須藤 隆一；生活排水の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素対策、用水と排水 1999 年 10 月、pp891~898
- 3) W.J.Hunter, Use of Vegetable Oil in a Pilot-Scale Denitrifying Biobarrier, Bioremediation of Metals and Inorganic compound, May 1, 1999, pp47-52
- 4) 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
- 5) 例えば 副島敬道 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、pp2531~2532
- 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) 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.
- 8) Koenig, A. and Liu, L. H., (2001): "Kinetic Model of Autotrophic Denitrification in Sulphur Packed-bed Reactor," Water Research, Vol.35 No.8, pp.1969-1978.
- 9) 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

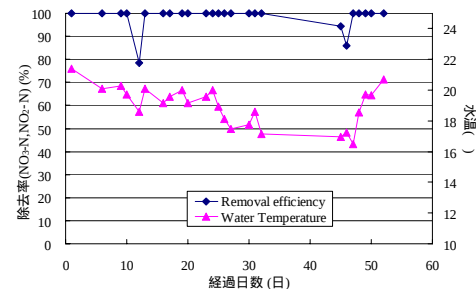


図 - 2 経過日数に伴う硝酸性窒素、亜硝酸性窒素の除去率と水温の変動

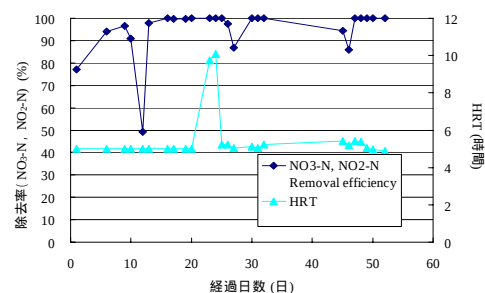


図 - 3 経過日数に伴う硝酸性窒素、亜硝酸性窒素の除去率と水理学滞留時間(HRT)の変動

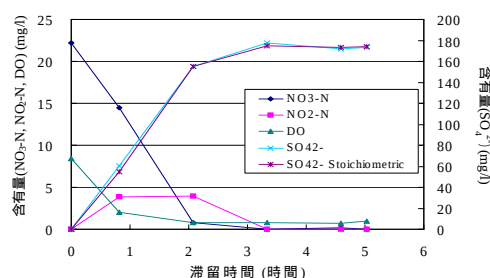


図 - 4 滞留時間に伴う硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、溶存酸素、硫酸イオンの変動(経過日数 49 日目)

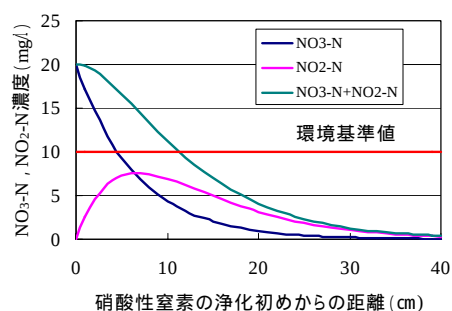


図 - 5 水温 20℃ での硝酸性窒素・亜硝酸性窒素濃度変化