

(22) 連続飽和流における土壌内脱窒過程

DENITRIFICATION IN SOIL UNDER THE CONTINUOUS LEACHING

山口 登志子*・寺 西 靖 治*

Toshiko YAMAGUCHI*, Seiji TERANISHI*

ABSTRACT; Denitrification processes in soil columns were investigated under the continuous leaching of KNO_3 solution. Temporal evolution of concentration profiles of NO_3^- -N, NO_2^- -N, and NH_4^+ -N in the soil columns were measured after the step application of solution. Steady-state profiles of NO_3^- -N were linear, which shows the zero-order denitrification. The zero-order rate coefficients of the experiments were estimated using the mathematical solution of the convective-dispersive equation with reaction.

KEYWORDS; denitrification, zero-order reaction, saturated flow, nitrogen removal, land treatment

1. はじめに

汚水の土壌処理におけるN除去機構の中で脱窒素は主要なプロセスの一つである。本研究は土壌処理における脱窒過程を明らかにする目的で、土壌カラムを用いて KNO_3 溶液の連続供給実験を行い、カラム内の NO_3^- -N, NO_2^- -N, NH_4^+ -Hの分布を経時的に測定し、考察を加えたものである。本研究では地下水面下の飽和流域で脱窒素が進行することを想定して飽和浸透流による実験を行った。

連続浸透流による土壌内のNの移動とそれに伴う脱窒過程に関してはいくつかの研究例がある^{1)~6)}これらの研究は主として窒素肥料の土壌内での挙動を解明するという農学的見地に立ったものである。汚水の土壌内浸透処理によるN除去という観点から、土壌中のN成分分布やその経時変化を実測し、解析した例はほとんどみられない。

著者らは既報⁹⁾において脱窒素菌の増殖を促進する目的で、マサ土に畑土を添加して土壌カラムに充てんし、本研究とはほぼ同様の条件で実験を行った。その結果、浸透距離10~30 cm以下で脱窒素が完了した。本研究では畑土を添加せず、マサ土のみをカラムに充てんして実験を行ったところ、脱窒素が完了する距離や NO_3^- -Nのカラム内分布などについて全く異った結果が得られたので報告する。

なお本研究の実験条件は土壌処理における、いわゆる急速浸透方式に相当する¹⁰⁾

2. 実験方法

2-1. 実験装置

本研究で用いた実験装置はFig. 1に示すような土壌カラムと、 KNO_3 溶液供給のためのマリOTT式定水圧装置である。土壌カラムは内径203 mm, 外径216 mm, 長さ1.2 mの硬質塩化ビニルパイプにマサ土(風化花崗岩)を深さ100 cmに充てんしたものである。カラムには土壌中の試料溶液採水のために、内径9 mm, 外径11 mm, 長さ250 mmの塩化ビニルパイプに直径1 mmの穴を多数あけたものを、底部より10 cm間隔にとりつ

* 広島大学 Hiroshima University

けた。この採水用パイプに直径 8 mm のテフロン棒を差し込み、両端はシリコン栓で止めた。

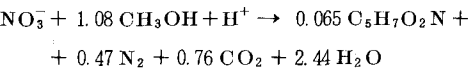
KNO₃ 溶液の供給方法は土壤カラム底部から上方へ向かって流れる飽和流とした。カラム上端には越流口を設け、この越流口とマリオットタンクの気泡管先端との水頭差を調節して供給流量を一定にした。

土壤カラムに充てんしたマサ土は 2.5 mm のフルイを通したもので、あらかじめカラム内に水を入れておき、マサ土を少しずつ投入しながら振動を加えて十分に締め固めた。充てん量は乾土として 49.3 kg、間隙率は 0.42 である。用いたマサ土の物理・化学的性質を Table 1 に示す。含水比は充てん時の値である。

2-2 実験条件

本研究における実験条件は Table 2 に示すとおりである。Run 1~4 は同一の土壤カラムで行い、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、NH₄⁺-N のカラム内分布が定常になった後、次の Run に移ったものである。温度および湿度はそれぞれ 28℃、80% で一定である。

NO₃⁻-N 源として KNO₃、有機炭素源としてメタノールを用いた。脱窒素菌の異化・同化作用を含めた化学反応は次式で表わされる¹⁾



この反応式によれば C/N (有機炭素量と基質となる無機窒素量の比) の理論値は 0.93 となる。本研究では C/N を 1.0 とした。

本実験は、カラム底部より上方に向かって流れる飽和流で行った。これは土壌内の流れをできるだけ一様にするためである。分散係数および実流速の測定法は既報⁹⁾と同じである。

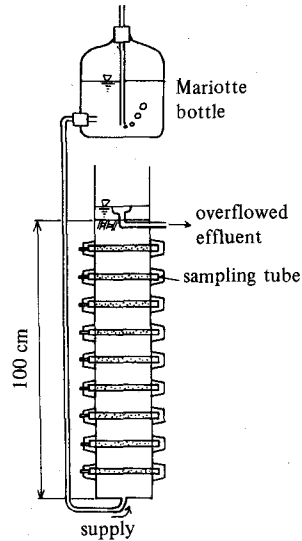


Fig. 1 Soil column.

Table 1 Physical and Chemical properties of used soil "MASA" (decomposed granite)

specific weight	2.63
water content (%)	7.13
grading (%)	
2500-420 μm	53
420- 74	31
< 74	16
TN (%)	<0.01
TC (%)	<0.1
TP (mg/kg)	130
exchangeable base (me/100g*)	
K	0.2
Ca	3.2
Mg	1.6
Na	1.9

* dry weight of soil

Table 2 Data of experiments

Run	applied concentration of NO ₃ ⁻ -N (mg/l)	applied organic carbon (C/N)	mean discharge (l/hr)	pore-water velocity (cm/hr)	dispersivity (cm ² /hr)	applied NO ₃ ⁻ -N (mg/hr)	period of experiment (day)
1	20	1.0	0.23	1.8	1.1	4.6	24
2	60		0.13	1.1	0.8	7.9	23
3	30		0.49	4.0	4.1	15	9
4	20		0.38	3.3	2.5	7.3	19

2-3. 試料溶液の採取および分析方法

土壌カラム内の各深さでの試料溶液は2-1.で述べた採水装置から5~6 mlずつ採取する。採水は1~3日ごとに行った。カラム最上端(100 cm)での試料は越流口からの流出水を用いた。採取後の試料は吸引ろ過(TOYO GFP GS-25)し、分析した。分析項目および方法は次のとおりである。

- 1) $\text{NH}_4^+ - \text{N}$: 直接比色法¹²⁾
- 2) $\text{NO}_2^- - \text{N}$: ナフチルエチレンジアミン・スルファニル酸法¹³⁾
- 3) $\text{NO}_3^- - \text{N}$: イオン電極法¹⁴⁾、硝酸イオン電極はオリオン93-07を用いた。

流出水についてはこの他に、pH、電気伝導度(EC)、TNおよびTOCを測定した。

カラムに充てんしたマサ土の比重、含水比、粒度試験は「土質試験法」¹⁵⁾、TCはCHNアナライザー、その他の項目は「土壤養分分析法」¹⁶⁾によった。

3. 結果と考察

3-1. 流出水のpHおよびEC

Run 1における流出水のpHおよびECの経時変化をFig. 2に示す。pHは多少変動してはいるが、10日

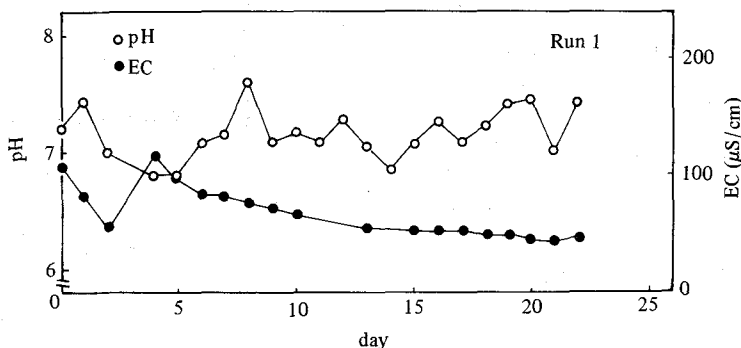
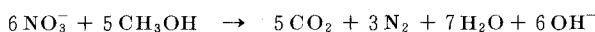


Fig. 2 Variation of pH and EC of the effluents with time.

以降では7.0~7.4程度でとくに上昇の傾向はみられない。脱窒素が進めば次式で示される反応により(水素供与体としてメタノールを用いた場合)



OH^- イオンが生成されるため、流出水のpHが上昇することが予想される。Run 1では $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 濃度が低いのでその影響が表われなかったものと考えられる。

Run 2では $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 供給濃度が高い(60 mg/l)ため、流出水のpHは7.7~8.0に上昇した。Run 3, 4では大きな変動はなく、7.6~7.7程度であった。供給液のpHは7.0~7.4である。

Fig. 2においてECは徐々に減少して50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 付近で一定となっている。初期にECが高いのはマサ土からの溶出成分によるものであろう。4日目に急に上昇しているのは KNO_3 溶液のフロントの進行によるものと考えられる(Fig. 3参照)。

Run 2では徐々にECが上昇して300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 付近で一定となった。Run 3, 4ではそれぞれ180, 140 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度であった。

3-2. TNおよびTOC

流出水のTNは $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ および $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の総和とほぼ一致した。TOCは添加した有機炭素源(メタノール)の消費量を調べるために測定した。流出水において消費率は85~100%であった。

3-3. 各窒素成分のカラム内分布の経時変化

Run 1における $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ および $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ のカラム内分布の経時変化をFig. 3に示す。この図より脱窒素が進行しつつ KNO_3 溶液のフロントが進んでいく様子がよくわかる。4日目あたりから $\text{NO}_2^- - \text{N}$

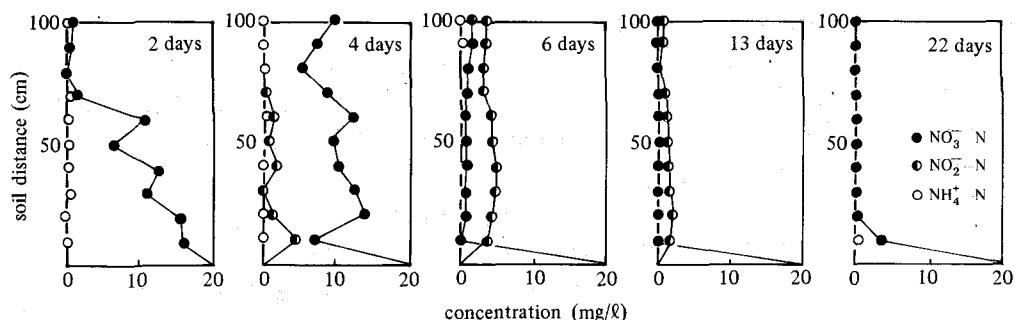


Fig. 3 Concentration profiles of N (Run 1).

が検出されはじめ、6日目でカラム内のほぼ全域にわたって3~5mg/lの分布を示している。同時に NO_3^- -Nは2mg/l以下となっている。これは脱窒素が NO_3^- -N $\rightarrow$ NO_2^- -N $\rightarrow$ N_2 という経路で進む過程で、 NO_2^- -N $\rightarrow$ N_2 に關与する脱窒素菌の増殖に遅れがあるためと考えられる。従って、一時的にカラム内に NO_2^- -Nが蓄積するが、その後しだいに減少していき、22日ではほとんど検出されていない(0.2mg/l以下)。

Run 1では18~19日以降を定常状態とみなした (Fig. 4 参照)。22日の NO_3^- -Nの分布より、脱窒素が流入端から20cm以下の距離で急速に進んでいることがわかる。 NH_4^+ -Nはほとんど検出されなかった。

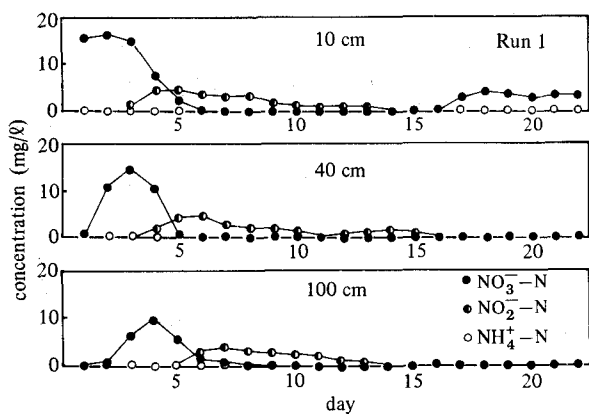


Fig. 4 Typical variation of concentration of N at the soil distance $x=10, 40, 100$ cm.

次に、カラム内の各深さにおける窒素成分の経時変化をRun 1の10, 40, 100 cmについて Fig. 4 に示す。この図のそれぞれのNの経時変化はFig. 3と対応している。最初に NO_3^- -Nのピークがあらわれ、その後 NO_2^- -Nのピークがあらわれたのち、徐々に減少していく。深さ10 cmにおいてのみ17日付近から NO_3^- -Nが再び検出されはじめる。本研究ではこのようにカラム内分布と各深さでの経時変化がほぼ一定となった状態

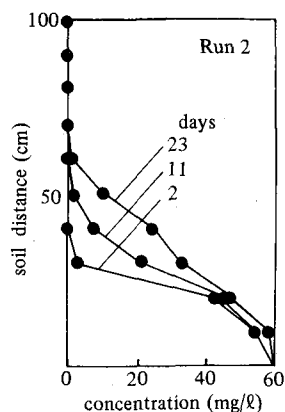


Fig. 5 Variation of concentration profiles of NO_3^- -N.

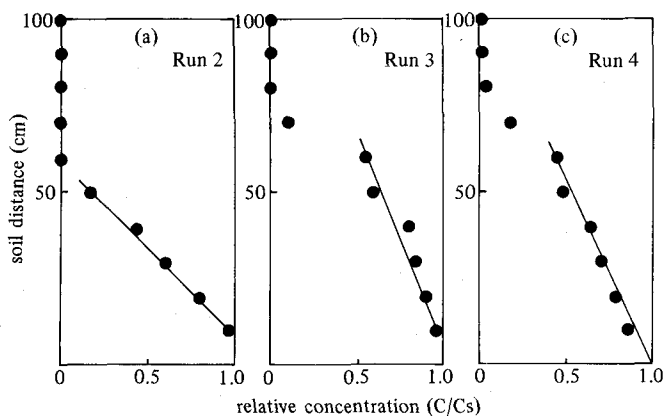


Fig. 6 Steady-state profiles of NO_3^- -N concentrations.

を定常状態とみなした。

Run 2 のカラム内分布の経時変化を Fig. 5 に示す。NO₂⁻-N, NH₄⁺-N はほとんど検出されなかったので NO₃⁻-N のみを示してある。Run 2 は Run 1 に比べて NO₃⁻-N 濃度は 3 倍, NO₃⁻-N 供給量も約 2 倍であるが, Run 1 でみられたようなフロントの進行もあらわれず, 初期から NO₂⁻-N もほとんど検出されていない。これは Run 1 で脱窒素菌がある程度増殖していたため, Run 2 で供給量が増加しても脱窒素が急速に進んだものと考えられる。

Fig. 5 で NO₃⁻-N の分布は時間とともにしだいに上方へずれている。距離 20 cm までは 2 ~ 23 日で大差はないが, 30 ~ 50 cm の部分では日数が経過するにつれて NO₃⁻-N の検出濃度が高くなっている。NO₃⁻-N は陰イオンであるから一般には土への吸着は無視できるといわれている。吸着がないものと仮定すれば, 30 ~ 50 cm の層では脱窒速度がしだいに小さくなっているといえる。

Run 2 では 17 日以降を定常期とみなした。Run 3, Run 4 では NO₃⁻-N のカラム内分布の経時変化は小さく, それぞれ 7 ~ 8 日, 9 ~ 11 日以降を定常状態とみなして考察した。

3-4 定常期における NO₃⁻-N のカラム内分布

Run 2 ~ 3 の定常期の NO₃⁻-N 分布を Fig. 6 に示す。Run 1 については Fig. 2 (22 日) が定常期の分布をあらわしている。

Fig. 6 では Run の NO₃⁻-N 供給濃度を C_s とし, 相対濃度 C/C_s で表示した。すべての Run で定常期における NO₂⁻-N, NH₄⁺-N の検出濃度は C/C_s でそれぞれ 0.05 以下, 0.04 以下であった。従って NO₃⁻-N 分布についてのみ考察する。

Run 2 (Fig. 6 (a)) では, 0 ~ 10 cm の層で脱窒素がほとんど進行していない。この原因としては, Run 2 の NO₃⁻-N 濃度が高い (Run 1 の 3 倍) こと, 脱窒素菌の増殖による目づまりの影響, 0 ~ 10 cm 層の脱窒活性の低下などが考えられる。10 ~ 60 cm の層では NO₃⁻-N は直線的に減少している。

Run 3 (Fig. 6 (b)) においても Run 2 と同様に 10 cm まで NO₃⁻-N はほとんど減少していない。10 ~ 60 cm の間ではほぼ直線分布であるが, 60 ~ 80 cm では急速に減少している。Run 4 (Fig. 6 (c)) においても同様の傾向がみられる。これは Run 2 で脱窒素が 60 cm でほぼ完了していることと関係があると考えられる。3-3 でも述べたように前の Run で NO₃⁻-N が達していない層に次の Run で NO₃⁻-N が浸透しはじめると急速に脱窒

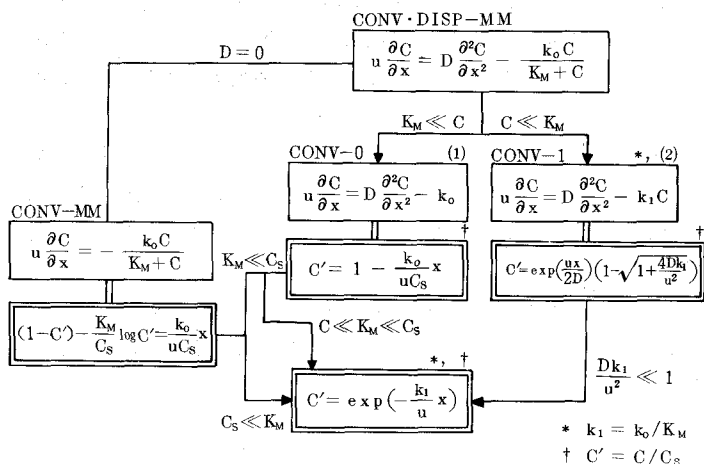


Fig. 7 Steady-state solutions of convective-dispersive equation with Michaelis-Menten type of reaction.

u : pore-water velocity, D : dispersivity, C_s : applied concentration of N, k₀ : 0-order rate coefficient, k₁ : 1st-order rate coefficient, K_M : Michaelis-Menten constant.

素が進むようである。その後徐々に脱窒活性が低下していく傾向がみられる。

Run 1～4における定常期の NO_3^- -N分布より、20～80 cmで脱窒素はほぼ完了していることがわかる。滞留時間で表わせばRun 1～4でそれぞれ、およそ11, 55, 20, 24時間である。したがって、滞留時間1時間当りの脱窒量はRun 1～4でそれぞれ0.42, 0.14, 0.75, 0.30 mgとなる。

既報⁹⁾ではN供給量が本研究の約8倍であるにもかかわらず、30 cm以下で脱窒素が完了した。これは畑土添加によりマサ土の脱窒活性が高くなったためと考えられる。

3-5. 反応次数

連続浸透流における土壌内のNの微生物学的変換過程を記述するには一般に反応項を含む移流分散方程式が用いられる。Fig. 7に移流分散方程式の定常解の分類を示す。反応項にはMichaelis-Menten型の反応式を用いている。境界条件は $x=0$ で $C(x)=C_s$ ($=\text{const.}$)、 $x \rightarrow \infty$ で $C(x) < \infty$ である。ここに x は土壌カラム下端から鉛直上向きにとった距離である。 C は距離 x におけるN濃度、 C_s はN供給濃度である。

なお、 $x=0$ での質量保存を主張する境界条件の場合の解の挙動については0次、1次反応ともParlange他によってくわしく論じられている^{17), 18)}。

Fig. 7には $M-M$ 式を $K_M \ll C$ および $K_M \gg C$ に分けた場合、また、移流項に比べて分散項を無視し得る($D=0$)とした場合のそれぞれの解の関係が示されている。これらの定常解を本研究で得られた実測データに適用すれば、脱窒反応速度係数を求めることができる。

Run 1ではFig. 2(22日)に示したように有効な実測値が一つしかないので解析は無理であろう。脱窒素が1次反応に従うと仮定してFig. 7の(2)式より k_1 を求めると $0.37 \text{ (hr}^{-1}\text{)}$ が得られた。移流項と分散項の比を表わすPéclet数(u^2/Dk_1)は8.0となる。0次反応を仮定してFig. 7(1)式より k_0 を求めると $3.0 \text{ mg/}\ell\cdot\text{hr}$ が得られた。

Run 2ではFig. 6(a)に示したように10～60 cmの範囲に直線を挿入すると非常によく一致するので、原点は10 cmの点にすべきであろう。実験上の原点に対してこれをみかけの原点と呼ぶ。原点が移動した原因については3-4で述べたようにRun 2では NO_3^- -N濃度が高いこと、目づまりによる影響、0～10 cmの脱窒活性の低下などが考えられる。いずれにしても0～10 cmの層が上層とは異質であるといえる。Run 2では $k_0 = 1.4 \text{ mg/}\ell\cdot\text{hr}$ が得られた。

Run 3 (Fig. 6(b))においてもRun 2と同様に10～60 cmで NO_3^- -Nが直線的に減少している。この領域で0次反応が成立するとして k_0 を求めたところ、 $1.0 \text{ mg/}\ell\cdot\text{hr}$ が得られた。みかけの原点はRun 2よりやや下方でおよそ5 cmの付近である。3-4で述べたように60～80 cmの層で脱窒素が急速に進んでおり、この層も下部とはまた異質であるといえる。

実験開始時にはカラム内は一樣の条件であるが、実験を進めていくうち、性質の異なる2～3層にわかれてきたものと考えられる。この原因は脱窒素菌の分布あるいは活性の相違によると考えられる。この点を明らかにし、さらに、脱窒反応速度係数を全域にわたって一定とするのではなく、距離 x の函数として解析することが今後の課題である。

Run 4 (Fig. 6(c))ではRun 3とほぼ同様の傾向であったが、原点の移動はみられない。これはRun 2, 3に比べて NO_3^- -N供給濃度が低いためではないかと考えられる。0次反応が成立する0～60 cmの範囲で求めた k_0 は $0.6 \text{ mg/}\ell\cdot\text{hr}$ である。

4. 結 論

本研究における実験条件下で得られた結果は次のとおりである。

- 1) NO_3^- -N供給量4.6～15 mg/hrの範囲では脱窒素は浸透距離20～80 cmでほぼ完了する。
- 2) 脱窒素が完了するに要する土壌内の滞留時間は11～55時間である。
- 3) 脱窒素が定常に達するに要する時間は7～19日であった。

- 4) 定常期における $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の濃度 (C/Cs) はそれぞれ 0.05, 0.04 以下であった。
- 5) 0 次脱窒反応が明瞭に成立する領域がみられた。得られた 0 次反応係数は 0.6, 1.0, 1.4 ($\text{mg}/\ell\cdot\text{hr}$) である。
- 6) 脱窒速度の異なる 3 つの層の形成がみられた。これは脱窒素菌の分布に起因すると考えられる。

参 考 文 献

- 1) Cho, C. M., "Convective Transport of Ammonium with Nitrification in Soil", Can. J. Soil Sci., Vol. 51, P. 339–350 (1971)
- 2) Starr, J. L. et al., "Nitrogen Transformations During Continuous Leaching", Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 38, P. 283–289 (1974)
- 3) Misra, C. et al., "Nitrogen Transformations in Soil During Leaching : I. Theoretical Considerations", Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 38, P. 289–293 (1974)
- 4) Misra, C. et al., "Nitrogen Transformations in Soil During Leaching : II. Steady State Nitrification and Nitrate Reduction", Soil Sci. Soc. Amer. Pro., Vol. 38, P. 294–299 (1974)
- 5) Misra, C. et al., "Nitrogen Transformations in Soil During Leaching : III. Nitrate Reduction in Soil Columns", Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 38, P. 300–304 (1974)
- 6) Ardakani, M. S. et al., "Reduction of Nitrate in a Soil Column During Continuous Flow", Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 39, P. 290–294 (1975)
- 7) Kanwar, R. S. et al., "Nitrate Movement with Zero-order Denitrification in a Soil Profile", Soil Sci. Soc. Amer. J., Vol. 44, P. 898–902 (1980)
- 8) Kanwar, R. S. et al., "Transport of Nitrate and Gaseous Denitrification in Soil Columns During Leaching", J. Hydrol., Vol. 55, P. 171–178 (1982)
- 9) 山口登志子, 寺西靖治, "下水の土壌処理における脱窒過程", 下水道協会誌, Vol. 20, No. 231, p. 28–35 (1983)
- 10) Iskandar, I. K., "Modeling Wastewater Renovation – Land Treatment –", Wiley – Interscience (1981)
- 11) 合田 健, "水質工学 — 応用編", p. 123, 丸善 (1976)
- 12) 下水道協会, "下水試験方法", p. 119 ~ 121 (1974)
- 13) 文献 12) p. 124 ~ 126
- 14) 日本規格協会, "JIS K0101 工業用水試験方法", p. 127 (1979)
- 15) 土質工学会編, "土質試験法" (1979)
- 16) 土壤養分測定委員会編, "土壤養分分析法" 養賢堂 (1970)
- 17) Parlange, J.-Y. and Starr, J. L., "Dispersion in Soil Columns : Effect of Boundary Conditions and Irreversible Reactions", Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 42, P. 15–18 (1978)
- 18) Parlange, J.-Y. et al., "A Theoretical Study of the Inclusion of Dispersion in Boundary Conditions and Transport Equations for Zero-order Kinetics", Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 46, P. 701–704 (1982)