

(18) 不飽和浸透流における脱窒過程

DENITRIFICATION DURING UNSATURATED FILTRATION IN SOIL COLUMNS

山口 登志子*, 寺 西 靖 治*

Toshiko YAMAGUCHI*, Seiji TERANISHI*

ABSTRACT ; The denitrification processes in the soil columns of 10-20 cm in diameter and 40-45 cm in depth are investigated under the continuous unsaturated-flow conditions. More than 90% of NO_3^- -N applied as KNO_3 solution (20 mgN/ ℓ) was removed when the partial pressure of O_2 in the soil is 2-4% and the C/N ratio adjusted by CH_3OH is 2.0.

The evolution of the denitrification rate profile calculated by the reactive convectio-dispersive equation using experimentally obtained concentration profiles of NO_3^- -N showed that the denitrification takes place within 20 cm in depth.

A tracer experiment using ^{15}N has revealed that $^{15}\text{NO}_3^-$ is quantitatively converted to $^{30}\text{N}_2$.

KEYWORDS ; Rapid infiltration, N removal, Denitrification rate evolution, Unsaturated flow, Reactive convectio-dispersion.

1. はじめに

急速浸透処理法における汚水のN除去は主として硝化・脱窒素によるものである。著者らは従来より、急速浸透法に相当する条件下(供給速度100~500mm/day)で、土壌内硝化・脱窒過程に関する研究を行ってきた^{1)~4)}。硝化には好気的条件、脱窒素には嫌気的条件が必要であるため、不飽和浸透流における硝化過程、飽和浸透流における脱窒過程について、それぞれ調べたところ、いずれも比較的容易に反応が進行することが明らかになった。脱窒過程に対して飽和流を用いたのは、空気を遮断するためで、地下水水面下の飽和流域を想定したものである。

そこで、本研究では、好気的条件と考えられる不飽和浸透流のもとで、土壌内脱窒素がどの程度進行するかについて調べる。土壌カラムを用いて、 KNO_3 溶液の連続供給実験を行い、カラム内の各N成分(NO_3^- -N, NO_2^- -N, NH_4^+ -N)の時空分布を測定する。実測データをもとに、反応移流分散方程式により、土壌内脱窒速度を求め、不飽和流における脱窒過程について考察を行う。さらに、Nの安定同位体 ^{15}N を用いて、脱窒素による N_2 ガス発生量を測定し、N収支を明らかにする。

2. 実験方法

本研究では実験Iとして、土壌カラム(Fig. 1)を用いて、 KNO_3 溶液を連続供給し、不飽和浸透流における脱窒過程について調べる。また、実験IIとして、脱窒素による N_2 ガス発生を確認するため、密閉できる小型カラム(Fig. 2)を用いて実験Iと同様の条件で実験を行い、Nの安定同位体 ^{15}N でラベルした KNO_3 溶液を供給して、 N_2 ガスの確認と発生量を測定する。

2.1 実験Ⅰ

用いた土壌カラムをFig. 1 に示す。カラムの充填土は、5 mmのフルイを通したマサ土に2.5mmのフルイを通した畑土を2%添加した混合土である。畑土の添加は脱窒菌殖種によりマサ土の脱窒活性を高める目的で行った。充填量21.1~23.7kg, 間隙率は39~45%である。用いたマサ土の物理的性質を Table 1 に、充填土の化学的・微生物学的性質を Table 2 に示す。

本実験では、まず Run 1 として、 KNO_3 溶液(20mgN/ℓ, メタノールによりC/N=1.0)を3本のカラムに連続供給しながら、それぞれ採水間隔をかえてカラム内ガス組成を分析し、吸引採水の脱窒素に与える影響について調べた(吸引圧約20cmHg)。次に、Run 2 として、3本のカラムへの KNO_3 供給濃度をそれぞれ、20, 40, 60mg/ℓ(C/N=1.0)とし、Run 1 と同様の条件で実験を行った。実験条件を Table 3 に示す。実験温度は30℃である。

各N成分(NO_3^- -N, NO_2^- -N, NH_4^+ -N)のカラム内分布は、Fig. 1の採水口より土壌内溶液を経時的に採水して測定した。流出水についてはさらにpH, TN, TOC, 酸消費量などの分析を行った。

カラム内土壌間隙中のガス組成(N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O), 実験前後の土のTN, TC, TP, 脱窒素菌数, 脱窒活性, 含水比についても測定した。分析方法は既報⁹⁾と同じである。

また、Run 1の実験終了直前に、塩素イオンをトレーサーとして分散係数と間隙内平均流速を、カラム20a, 20b について実測した。実測値は、分散係数が20a, 20b でそれぞれ、110, 136 cm^2/day , 間隙内平均流速がそれぞれ、76, 74 cm/day である。

2.2 実験Ⅱ

用いた土壌カラムを Fig. 2 に示す。充填土は実験Ⅰと同様に、マサ土に畑土を2%添加した混

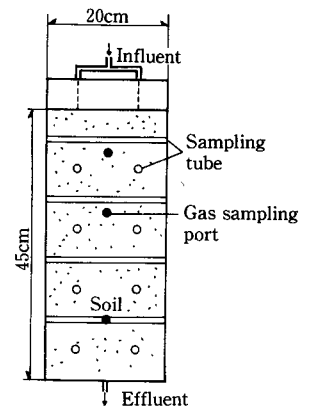


Fig. 1 Soil column.

Table 1 Physical characteristics of soil used.

	Run 1	Run 2
Specific weight	2.64	2.65
Water content (%)	2.8	1.1
Grain size (mm)		
Max	5.00	5.00
60%	2.10	1.62
30%	1.02	0.53
10%	0.47	0.14
Uniformity coefficient	4.50	11.57
Coefficient of curvature	1.05	1.24

Table 2 Chemical and microbiological characteristics of soil used.

	Run 1	Run 2
CEC (me/100g)	1.5	1.4
TN (mg/kg)	360	380
TP (mg/kg)	900	900
TC (%)	0.04	0.10
Denitrifiers (MPN/g)	8×10^4	5×10^3
Activity of denitrifiers (%)	30	20

Table 3 Data of experiments.

Run	Column	Concentration of NO_3^- -N (mg/ℓ)	Application rate (mm/day)	Sampling interval (day)
1*	20a		150	2-10
	20b	20	140	10
	20c		150	20
2**	2-20	20		
	2-40	40	150	2-8
	2-60	60		

* Period of experiment: 84 days

** " : 72 days

合土である(充填量は5.4kg, 間隙率は35%)。用いたマサ土の物理学的性質は Table 1 のRun 1 と同じである(含水比4.7%)。充填した混合土の化学的・微生物学的性質を Table 4 に示す。

実験条件は Table 5 に示すように、実験 I とほぼ同様であるが、本実験では $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度を20mg/ℓ一定とし、カラムH-1, H-2 でそれぞれC/Nを1.0および2.0とした(有機炭素源=メタノール)。

土壌内溶液の採取法, 分析項目, 方法および土の分析は実験 I と同じである。カラムH-2 では、土壌内脱窒素がほぼ定常に達した53日目から73日目まで(21日間)カラムを密閉し、供給液を ^{15}N でラベルした KNO_3 溶液に切り換えた。マノメータとガスビュレットをカラムに接続してガス発生量を測定し、質量分析計により、 $^{30}\text{N}_2$ ガスを定量した。実験温度は30℃である。

3. 結果と考察

3.1 実験 I

(1) $\text{NO}_3\text{-N}$ のカラム内分布

Run 2 のカラム 2-20, 2-40について、 $\text{NO}_3\text{-N}$ のカラム内分布の経時変化をそれぞれ Fig 3, 4 に示す。

本研究では $\text{NO}_3\text{-N}$ 供給濃度を C_s とし、実測濃度Cを相対濃度 C/C_s で表わす。 $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ はほとんど検出されなかったので、 $\text{NO}_3\text{-N}$ についてのみ考察する。

Fig 3, 4 に示すように $\text{NO}_3\text{-N}$ はカラム内で減少している。経時的に減少量が大きくなり、実験開始後60~70日で $\text{NO}_3\text{-N}$ 減少率(流出水)は約50%である。カラム 2-60でもほぼ同様の結果がえられたが、2-40, 2-60の2本のカラムはいずれも実験開始後約70日で目づまりを起こし、湛水状態となったため、実験を中止した。土の表面付近では、酸素および有機炭素(供給液中のメタノール)が豊富なため、好気性バクテリアが増殖し、とくにメタノール濃度の高い2-40, 2-60で目づまりを生じたものと考えられる。いずれのカラムでも、供給液滴下付近の土壌表面に褐色の粘性液がみられた。Run 1 でも実験開始後1~2ヶ月後に同様に褐色粘性液が発生したため、顕微鏡で調べたところ、桿状バクテリア(幅1μm, 長さ3~4μm)とその分泌物であることがわかった。したがって、本実験ではとくに目づまりを生じなかったカラム20a~20c および2-20(N, Cの質量フラックス3g/㎡・day)でも、いずれ目づまりを起こす可能性があるが、この点についてはさらに長期的実験で調べる必要がある。

また、カラム 2-40, 2-60と同様の条件下(N, Cの質量フラックスはそれぞれ, 6, 9g/㎡・day)では、比較的短期間で目づまりを生じる可能性が大きいので、表層付近の土をかきまぜる、あるいはとり除くという対策が必要であろう。

Run 1 では Table 3 に示したように各カラムの採水間隔をかえて実験を行ったが、どのカラムでも Fig. 3 とほぼ同様の結果がえられた。カラム20aの $\text{NO}_3\text{-N}$ 分布の経時変化を Fig. 5 に示す。採水間隔を10日および20日としたカラム20b, 20cよりも、むしろ採水間隔の短い20aの方がやや脱窒率が高く、吸引採水による

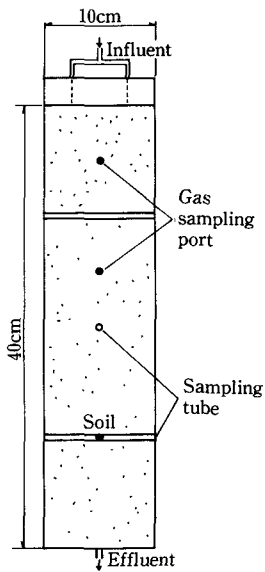


Fig. 2 Soil column.

Table 4 Chemical and microbiological characteristics of soil used.

CEC (me/100g)	1.5
TN (mg/kg)	30
TP (mg/kg)	480
TOC (%)	0.05
TC (%)	0.05
Denitrifiers (MPN/g)	8×10^4
Activity of denitrifiers (%)	47

Table 5 Data of experiments.

Column	Concentration of $\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/ℓ)	C/N	Application rate (mm/day)
H-1	20	1.0	140
H-2		2.0	

Period of experiment=74 days

脱窒素阻害という影響は認められなかった。Run 1 での脱窒率(流出水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 減少率)は30%~50%であった。

(2) カラム内ガス組成

土壌間隙内のガス組成は Fig. 1 のガス採取口よりシリンジで採取して分析した。Table 6 に Run 1 の各カラムのガス組成を示す。 N_2 、 O_2 については空気の分圧と大差がないが、 CO_2 が1%程度検出されている。 N_2O は検出されなかった。Table 6 は実験期間中の最低値~最高値で示したが、各カラムとも上・中・下層(土壌表面より7, 17, 35cm)でのガス組成の差はほとんどみられなかった。

カラム内で $\text{NO}_3\text{-N}$ が30~50%減少しているにもかかわらず、 N_2 ガス分圧と空気中の N_2 分圧との有意の差は認められない(N_2 ガスの分析精度 $78 \pm 2\%$)。これは、 N_2 ガス発生量が約30ml/day 程度($\text{NO}_3\text{-N}$ 減少量を N_2 ガス発生量に換算した値)と微量であるためであろう。Run 2 についても同様の結果がえられた。

本実験における $\text{NO}_3\text{-N}$ 減少は、(1)で述べた $\text{NO}_3\text{-N}$ カラム内分布の経時変化や、後述の種々の測定結果(例えば、土の TN が増加していない、脱窒活性が高くなったなど)および実験IIの結果から、脱窒素と考えることができる。

(3) 土の脱窒活性・脱窒菌数

Run 1 における実験前後の、土の脱窒活性を Table 7 に示す。脱窒活性は活性試験48時間後の $\text{NO}_3\text{-N}$ 減少率で表わした。実験終了後の脱窒活性は0~5, 5~15, 20~30, 35~45cmの各深さについて測定したが、どのカラムでも深さ方向では大差がなかったため、Table 7 ではまとめて表示した。Run 2 では、どのカラムでも上層部(40~50%)に比べて、中・下層部が高い活性(70~100%)を示した(初期の活性=20%)。いずれの場合も実験後の活性が増大していることは明らかであるが、とくに Run 2 では脱窒活性と $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度分布が矛盾しているようにみえる。この原因については本研究では明らかにすることができなかった。

Run 1 における脱窒菌数の初期値は 10^4 MPN/g であり、実験終了後では、カラム20a, 20b, 20c で、それぞれ、 $10^3 \sim 10^4$, 10^3 , $10^2 \sim 10^4$ MPN/g であった。脱窒菌数は初期値に比べて、ほとんど増加が認められず、むしろやや減少している場所もあり、この点は脱窒活性の結果と矛盾している。脱窒菌数一定でも活性が高くなるという可能性も考えられるが、活性試験法および脱窒菌分析精度についての再検討が必要である。

土の TN は、Run 1, 2 とともに初期値($3.6 \sim 3.8 \times 10^2 \text{mg/kg}$)に比べて、実験終了後で増加は認められず(1

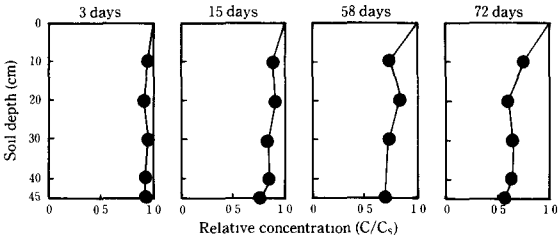


Fig. 3 Concentration profiles of $\text{NO}_3\text{-N}$ (Run 2, 2-20).

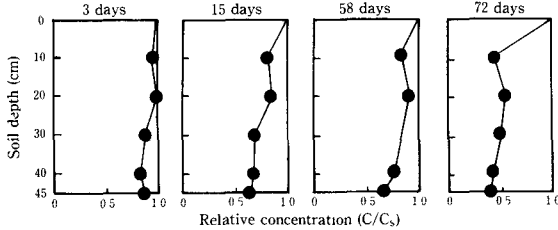


Fig. 4 Concentration profiles of $\text{NO}_3\text{-N}$ (Run 2, 2-40).

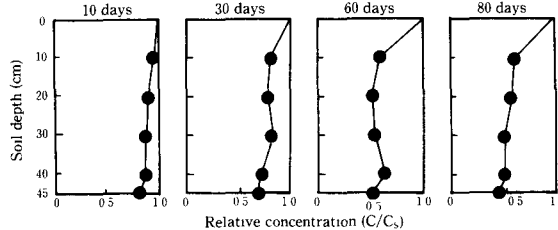


Fig. 5 Concentration profiles of $\text{NO}_3\text{-N}$ (Run 1, 20a)

Table 6 Composition of gas (Run 1).

Column	N_2 (%)	O_2 (%)	CO_2 (%)
20a	76-81	19-21	0.5-1.1
20b	74-80	20-21	0.3-0.7
20c	74-81	19-22	0.1-0.6

Table 7 Activity of denitrifiers (Run 1).

Column	Initial (%)	After experiments (%)
20a		50-60
20b	30	40-60
20c		50-80

～ $4 \times 10^2 \text{ mg/kg}$), 土へのNの吸着は無視しうる。

また, Run 1 における実験終了時の含水比は, カラム20a, 20b, 20cで, それぞれ, 12～15, 12～14, 12～16 %であった(深さ方向4ヶ所の最小値～最大値)。

(4) 脱窒反応速度

本研究でえられた $\text{NO}_3\text{-N}$ の実測データをもとに, 反応移流分散方程式の逆問題として反応項(脱窒速度)の時空分布を求めた。 $\text{NO}_3\text{-N}$ の実測データを $\Delta x = 5 \text{ cm}$, $\Delta t = 1 \text{ 日}$ でスプライン補間し, 次式に示す差分化した反応移流分散方程式により, 各格子点での脱窒速度(Φ_i^n)を計算した。

$$\Phi_i^n = \frac{C_i^{n+1} + C_i^{n-1}}{2 \Delta t} + u \frac{C_{i+1}^n - C_{i-1}^n}{2 \Delta x} - D \frac{C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n}{(\Delta x)^2}$$

ここに, C: 基質濃度, u: 間隙内平均流速, D: 分散係数, t: 時間, x: 土壌内距離, Φ : 反応項(基質変換速度)である。

Δx , Δt は距離および時間方向の格子間隔で, $i \Delta x$, $n \Delta t$ における基質濃度を C_i^n , 反応項を Φ_i^n とする。

Run 1 のカラム20a について求めた土壌内脱窒速度の時空分布を Fig. 6 に示す。図より上層部での脱窒速度が大きいこと(脱窒素は主に深さ0～20cmで進行している), 時間的に波状の変動があること, などがわかる。わずかに負の値があるのは実測値の変動により, $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が増加する場合があるためである。

他のカラムについてもほぼ同様の結果がえられ, 脱窒速度の最大値は $70 \sim 80 \text{ mg/l} \cdot \text{day}$ である(カラム2-40, 2-60を除く)。

計算に用いた分散係数および間隙内平均流速は Run 1 終了直前に実測した値を用いた。カラム2-20には20a, 20b の平均値を用いた。

3.2 実験II

(1) $\text{NO}_3\text{-N}$ のカラム内分布

Fig. 7 にカラムH-2 の $\text{NO}_3\text{-N}$ 分布の経時変化を示す。H-2 (C/N=2.0) では, 40日すぎから急速に脱窒素が進み, 図に示すように, 深さ10～20cmで $\text{NO}_3\text{-N}$ はほとんど0となっている。C/N=1.0のカラムH-1では, $\text{NO}_3\text{-N}$ の減少率が0～20%の間で変動し, はっきりした定常状態がみられなかった(Fig. 8)。

カラムH-1は実験Iのカラム20a～20c, 2-20と同条件であるにもかかわらず, 脱窒素が実験Iほど定常的に進んでいないのは, 土壌カラムが小さいために, 脱窒素に不利な要因(吸引採水による空気流入の影響な

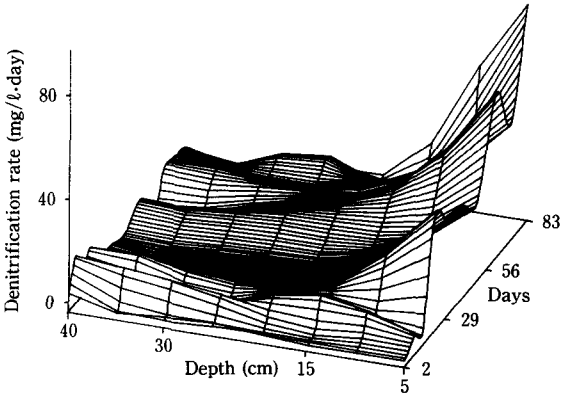


Fig. 6 Evolution of denitrification rate in soil (Run 1, 20a).

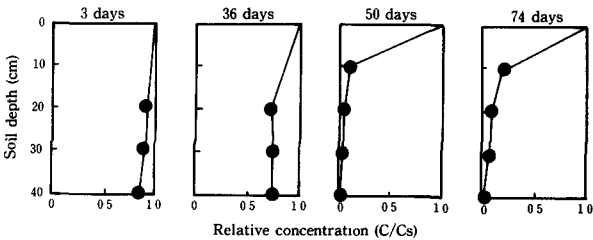


Fig. 7 Concentration profiles of $\text{NO}_3\text{-N}$ (H-2).

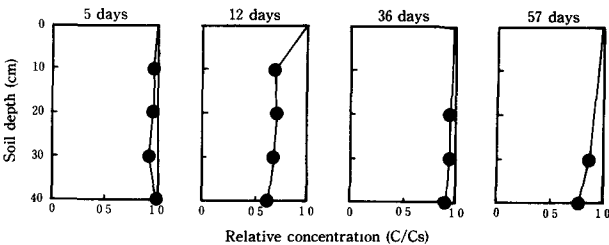


Fig. 8 Concentration profiles of $\text{NO}_3\text{-N}$ (H-1).

ど)が生じたためではないかと考えられる。カラムH-2ではC/N=2で、有機炭素量が多いため、脱窒素が進行したものであろう。

実験終了後の含水比は、カラムH-1、H-2でそれぞれ、9～17%、10～17%であった(深さ方向4ヶ所の最小値～最大値)。

いずれのカラムでも、 NO_3^- -N および NH_4^+ -N はほとんど検出されなかった。

(2) $^{30}\text{N}_2$ ガス発生量

カラムH-2において21日間(53日～73日)、カラムを密閉し、安定同位体 ^{15}N による脱窒素($^{30}\text{N}_2$ ガス発生)の確認実験を行った。H-2の土壤間隙内のガス組成をTable 8に示す。脱窒素が進みはじめた45日以降では空気に比べて明らかに N_2 分圧が高くなっている。0 cmとは、カラム上部空間をさし、この部分のガス組成は空気と同じである(53日;カラム密閉前)。これは表層土によって土壤内部からのガスの拡散が抑制されているためであろう。カ

Table 8 Composition of gas in soil (H-2).

Depth (cm)	45 days		53 days		73 days	
	N_2	O_2	N_2	O_2	N_2	O_2
	(%)		(%)		(%)	
0			79	21	90	2
5	93	4	89	3		
15	95	2	90	2	90	1
30	90	3	86	4		

ラムH-1では実験期間を通して空気の組成と大差がなかった。H-2に ^{15}N でラベルした KNO_3 溶液を供給し、発生ガス中の $^{30}\text{N}_2$ をマススペクトルおよびガスクロマトグラフにより定量したところ、 $^{30}\text{N}_2$ の発生量は平均17cc/dayであった。また、ガスビュレットにより測定した総ガス発生量から求めたガス発生量は19cc/dayである。

供給した NO_3^- -Nがすべて N_2 ガスに変換された場合、1日当りの発生量は19ccとなり(水への溶解を考慮すると17cc/day)、本実験における実測値はこれらの値にほぼ一致し、脱窒素による N_2 発生とN収支が確認された。

4. ま と め

本研究でえられた結果から、不飽和浸透流においても脱窒素が進むことが明らかとなった。土壤間隙内の O_2 分圧2～4%、C/N=2.0の条件下で90%以上の脱率がえられた。

NO_3^- -Nの実測データから、反応移流分散方程式の逆問題として、脱窒速度の時空分布を求めた。えられた分布は時間的には波状の変動がみられ、鉛直方向へはほぼ指数函数的減少を示した。脱窒素は主に深さ0～20 cmで進行している。また、 ^{15}N による $^{30}\text{N}_2$ ガスの定量により、土壤内脱窒素におけるN収支が確認された。

最後に、本研究を行うにあたり、マススペクトルの測定をしていただいた広島大学工学部九内淳堯先生、また、実験に御協力をいただいた小笠原剛君(日本上下水道設計)、百本加代さん(関西日本電気ソフトウェア)に謝意を表します。なお、本研究の一部は昭和61年度文部省科学研究費(一般研究C)および鉄鋼業環境保全技術開発基金の助成を受けて行ったものです。

参考文献

1) 山口・寺西, 下水の土壤処理における脱窒過程, 下水道協会誌, vol. 20(231), P. 28～35(1983)
2) 山口・寺西, 連続飽和派における土壤内脱窒過程, 衛生工学研究論文集, vol. 20, P. 223～229(1984)
3) 山口・寺西, 飽和流における土壤カラム内脱窒素, 下水道協会誌, vol. 22(249), P. 55～59(1985)
4) 山口・寺西, 土壤内硝化速度の時空分布, 衛生工学論文集, vol. 22, P. 1～6(1986)