特集1・生物処理による地下水の浄水処理技術

硝酸性窒素による地下水汚染と生物処理技術

滝 沢 智*

1. はじめに

硝酸による地下水汚染は、1970年代にヨーロッパのデンマークなどで報告され、水道水源を地下水に依存する国々で大きな問題となった¹⁾。その後、アメリカ、イスラエル、日本などでも報告されるようになり、世界的な問題であることが認識されるようになった。このように、硝酸による地下水汚染が世界的な規模で発生した原因の一つには、1960年以降の人工肥料生産量の爆発的な増加がある。現在、世界の窒素肥料総生産高は約 9×10^{10} kg/年であるが、この量は1960年の製造量の約9倍に相当し、自然界における窒素固定量の37%にあたる。このように大量に生産された窒素肥料のうち、農作物にたんばく質として固定されるのは僅かに10～15%に過ぎず、さらに人体が吸収するのはそのうち1～2%である。このため、製造された窒素肥料の98～99%は、きわめて短期間に自然界に放出され、環境汚染を引き起こす運命にある²⁾。陽イオンであるアンモニウムと異なり、硝酸性窒素は土壌への吸着が起こりにくいので、地下水汚染を引き起こしやすい。

わが国においても、1980年代以降、地下水の硝酸汚染が報告されるようになった。このため、日本水道協会では硝酸性窒素除去装置に関する研究委員会を設置し、検討を行ってきた³⁾。また、環境庁（当時）も硝酸性窒素による地下水汚染調査・検討委員会を設置し、汚染対策ハンドブックを刊行した⁴⁾。

今後、地下水の硝酸汚染問題は、人口増加を続けるアジアの開発途上国に広がる恐れがある。中国では、北京、天津などにおいて地下水からWHO飲料水水質ガイドライン値を上回る濃度の硝酸性窒素が検出されている⁵⁾。北京市は、慢性的に水不足に悩

んでおり、北京市近郊の農家においては、水消費量の抑制政策によって水田から畑作へと転換が進められているが、これによって水田における脱窒量が抑制されると、さらに地下水の硝酸汚染が加速する恐れがある。現在、硝酸性窒素に関するWHOガイドライン値は硝酸イオンとして 50 mg/l （硝酸性窒素としては 8 mg/l ）、日本の水道水質基準は 10 mg/l であるが、今年度から中国が改定した新しい飲料水水質基準値は、硝酸性窒素として 20 mg/l を採用している。

我々の研究グループでは、ネパールの首都カトマンズ市において、地下水水質の現地調査を行ったところ、市民が飲料水として使用している市内の浅井戸から 30 mg/l 以上の硝酸性窒素が検出された⁶⁾。ベトナムにおいては、有機肥料を用いた農業が今でも主流であるが、それでも過去10年間における窒素肥料の使用量は急激に増加しており、今後地下水汚染問題が発生する恐れがある。日本は、1960年代以降地下水から地表水への転換が進み、現在水道の地下水依存度は21%程度ときわめて低い。しかしながら、アジアの近隣諸国をみると、地下水への依存度は高く、硝酸による地下水汚染を未然に防止することはきわめて重要である。また、既に汚染が広がってしまった地域においては、簡易で安価な硝酸除去プロセスの開発が求められている⁷⁾。

硝酸性窒素による被害としては、乳幼児に対するメトヘモグロビン血症が知られているが、最近になって発ガン影響についての知見が得られるようになった。Weyerら⁸⁾は米国アイオワ州内の同一地域に10年以上住み続け、その間同じ水道水を飲み続けた年配の女性約2万人の疫学調査を行い、 $3 \sim 6 \text{ mg/l}$ 程度の硝酸性窒素濃度でも膀胱ガンなどについて有意な発ガン確率の上昇が見られたと報告している。

*東京大学工学系研究科都市工学専攻
Satoshi TAKIZAWA

2. 浄水プロセスにおける硝酸性窒素除去法と生物処理の原理

2.1 汚染の未然防止と地下水浄化

硝酸性窒素による地下水汚染は、その他の全ての環境汚染と同様に、汚染の未然防止が最も好ましい。しかしながら、地表水の汚染と違って、地下水の汚染は、それがいつ顕在化するか予測しがたいために、未然防止の対策が立てられにくいのが現状である。地層中の有機物量が十分多い場合には、地層中でも脱窒が起こっていることが知られている。Starrら⁹⁾は、硝酸により汚染された地下水層にデキストロースを注入することで、自然の脱窒速度を約3倍に高めることができたと報告している。しかしながら、汚染された地下水の浄化には多大の費用と時間がかかり、増殖した微生物による閉塞の問題を解決しなければならないなど、いくつかの問題がある。そこで、現実的には、地下水をくみ上げて地上で処理することになる¹⁰⁾。

2.2 浄水プロセスにおける硝酸性窒素除去法

浄水プロセスにおける硝酸性窒素の除去方法としては表1のような方法がある¹¹⁾。Kapoorら¹²⁾は、これらの窒素除去プロセスについてレビューした結果、地下水に関してはイオン交換法が、地表水に関しては生物学的な脱窒法が適しているとしている。

また、Hiscockら¹⁰⁾は、生物処理は廃液・廃汚泥の生成量が少ない利点がある反面、自動化が困難であると述べている。日本においては、これまでのところ電気透析膜法の採用が多い。これは、生物学的脱窒法における原水への有機物添加や、イオン交換法における樹脂の再生を避けたいためであると考えられる。

2.3 浄水処理における生物学的脱窒法の原理

これまでよく知られた生物学的脱窒反応は、電子供与体としてメタノールやエタノールなどの有機物を利用したものであるが、浄水処理や地下水の浄化においては、処理水中に有機物が残留することを避けるために、硫黄¹³⁾や水素^{14,15)}といった無機の電子供与体を使用する研究が進められている。表2にこれらの特徴をまとめた。

いずれの場合でも、原水中に脱窒細菌が増殖するのに十分な栄養塩類が存在する必要がある。不足する場合には電子供与体とともに添加する必要がある。このため、水道水中の微生物再増殖能を増大させることになり、配水管中での厳密な水質管理が必要となる。

2.4 硝酸性窒素と共存する汚染物質の除去

硝酸による汚染を受けている地下水からは、硝酸以外の汚染物質が同時に検出される場合が多い。最も検出される例が多いのは農薬類であり、特にアメ

表1 地下水中の硝酸性窒素除去技術

除去プロセス	特 徴	長 所	短 所
生物学的脱窒法	各種の電子供与体と硝酸性窒素との間で微生物が媒介する脱窒反応が起こることを利用する。 電子供与体としては、一般に、メタノール、エタノール、酢酸などの有機物が用いられるが、水素や硫黄など無機物を利用する方法も提案されている。	・建設費、維持管理費とも比較的安価 ・除去率90%以上も可能 ・原水のほぼ全てが浄水となる ・廃液・汚泥量が比較的小さい	・有機物及び微生物の流出 ・有機物添加量の制御が困難で自動化が難しい ・運転条件により亜硝酸の生成が起こる
イオン交換法	各種陰イオン交換樹脂を用いて水中の硝酸イオンを交換除去する。	・無機的なプロセスであり、微生物や有機物による汚染の心配がない	・大量の再生廃液の発生 ・他の陰イオンとの交換競合
電気透析膜法	選択的イオン透過膜を用いて、加電により水中のイオンを除去する。	・無機的なプロセスであり、微生物や有機物による汚染の心配がない	・膜及び装置が比較的高価 ・透析膜の汚染 ・濃縮廃液の発生
ナノろ過法	膜表面に陰イオンで荷電したナノろ過膜を用いて、イオンの除去率を高める。イオンの直径や荷電数が除去率に影響を及ぼす。	・無機的なプロセスであり、微生物や有機物による汚染の心配がない	・硝酸性窒素の除去率が低い ・他のイオンの影響を受ける ・膜汚染が発生する ・原水の浄水としての回収率が低い ・比較的高い圧力が必要であり、動力費がかかる。

表2 脱窒反応に関する各種電子供与体

電子供与体	脱窒反応による生成物	脱窒反応に関する主な細菌種	特 徴
有機物	水, 二酸化炭素	<i>Pseudomonas</i> spp. <i>Alcaligenes</i> spp. など <i>Hyphomicrobium</i> spp. (メタノールを用いた場合)	・処理水中への有機物の残留がある ・原水への添加は容易 ・炭酸イオンが生成するためにアルカリ度とpHが上昇する
硫黄	硫酸イオン	<i>Thiobacillus denitrificans</i> <i>Thiomicrospora denitrificans</i> <i>Thiosphaera pantotropha</i> <i>Beggiatoa</i>	・固体または溶液として原水に添加できる ・硫酸が生成するためにpHが低下する
水素	水	<i>Alcaligenes eutrophus</i>	・水中への溶解度が低いために、添加が困難

リカやヨーロッパではアトラジンが検出される場合が多い。Katzら¹⁶⁾は、流動床式の脱窒反応槽において、*Pseudomonas* 属を固定することにより、硝酸とアトラジンの同時除去を試みた。その結果、実験開始から約5週間程度はアトラジン除去率95%を維持したものの、その後は徐々に除去率が低下したと報告している。その原因としては、反応槽中のアトラジン分解能力を持つ*Pseudomonas* 属の脱窒菌が、アトラジン分解能力を持たない脱窒細菌に徐々に置き換えられてきたためであると推測している。

還元的環境にある地下水からはマンガンや鉄がしばしば検出される。高濃度の鉄やマンガンが高濃度の硝酸性窒素と同時に検出されることはないが、マンガンは低濃度でも黒水などの利水障害を引き起こすため、できるだけ除去しておくことが望ましい。Vandenabeeleら¹⁷⁾は、地下水中の硝酸性窒素がマンガン除去に与える影響を調べた。その結果、好気条件下でのマンガン除去速度は、硝酸性窒素の添加により38%上昇した。また、無酸素条件下では、マンガンの存在により脱窒速度が35~130%上昇した。このように、マンガンと硝酸性窒素は、共存することによって互いの除去率を高める効果が確認された。

Mekonenら¹⁸⁾は、地下水からの硝酸性窒素とフッ素の同時除去プロセスを検討した。ここで用いたプロセスは、2つの回分式脱窒反応槽(SBR)を連結した後段に硫酸バンド・粉末活性炭のスラリー型反応槽によりフッ素除去を行う方式であった。この方式により、滞留時間5時間で原水硝酸性窒素80mg/ℓが10mg/ℓ以下に、フッ素15mg/ℓが1.5mg/ℓに低減されたと報告している。

臭化物イオンを含む原水をオゾン処理すると、臭

素酸が生成することが知られている。生成した臭素酸の一部は生物活性炭層において除去される。しかしながら、原水中に硝酸性窒素があると、生物活性炭における臭素酸の除去を阻害することが報告されている¹⁹⁾。このため、地下水などで臭化物イオンと硝酸とともに含む原水をオゾン・活性炭処理する場合には、オゾン・活性炭処理の前に硝酸を除去しておくことが望ましい。

3. 硝酸の生物処理における設計・操作因子

3.1 浄水処理における生物学的脱窒反応プロセス

浄水処理において硝酸性窒素の除去を必要とするのは、通常地下水を原水とする浄水場であり、(1)脱窒後、消毒のみで配水する場合、(2)砂ろ過・消毒後に配水する場合、(3)最近では膜ろ過・消毒後に配水する場合が考えられる。硝酸性窒素の除去を生物学的に行う場合、生物反応槽で増殖した細菌の流出抑制と、添加した有機物の残留成分の流出抑制を考える必要がある。前者の対策としては、砂ろ過或いは膜ろ過法を併用することで十分に可能であるが、従来これらのプロセスが存在せず新たに建設する場合には、建設・維持管理費用が増大する。後者の有機物流出抑制は、有機物添加量の厳密な制御を行うほか、先述のように電子供与体として、有機物に代えて硫黄や水素を用いる方法が考えられる。生物学的脱窒プロセスでは、粒状担体を充填した生物ろ過槽によるもの²⁰⁻²³⁾や、回転円板法²⁴⁾、流動床^{25,26)}、膜分離脱窒反応槽などを用いたプロセスが用いられている。粒状ろ層による脱窒反応は、原水と微生物との接触効率がよく、押し出し流れを維持できるため反応効率がよいほか、反応槽からの微生物の流出が比較的少ない利点がある。しかし、脱窒反応によ

り発生した窒素ガスの気泡と増殖した微生物によりろ層が閉塞し、定期的なろ槽洗浄（逆洗浄）が必要となる。また、より脱窒の効率を高める工夫として、脱窒細菌を予めゲル状担体に固定化する試みも行われている²⁷⁾。

回転円板を用いたプロセスでは、窒素ガスによる閉塞問題はないが、増殖した微生物の一部がピンフロックとなって流出するほか、定期的に微生物の引抜が必要である。また、円板を回転するための機械部分については定期的なメンテナンスが必要となる。

流動床式の反応槽は、常に担体からの微生物の剥離が起こっているため、微生物量の管理に注意を払わなくてはならない他、剥離した微生物が流出するため、一般に浄水プロセスには向いていない。しかしながら、反応装置の効率が高いため、原水中に高濃度の硝酸性窒素が含まれる場合には、この方法が用いられるようである。

膜分離型の脱窒反応装置は、脱窒反応を浮遊型微生物を膜分離するもの、粒状ろ層などの脱窒反応槽の後段処理として膜を用いるものなどが考えられる。いずれの場合も、流出微生物がほぼ100%抑止できる利点がある。また、Mansellら¹⁴⁾は、中空糸気体透過膜を用いて、反応槽中に水素ガスを供給し、脱窒反応を行った。その結果、供給した水素の98%以上が脱窒反応に使われていたが、処理水中には膜表面から剥離した微生物が流出する問題があったと報告している。

3.2 設計・操作因子

次に、粒状ろ層による脱窒反応を中心に、設計・操作に影響を与える因子を解説する。

3.2.1 ろ材材質・粒径の選択

筆者らは²³⁾、粒状ろ層による生物学的な脱窒反応において、異なる材質・形状を持つ粒状ろ材を比較した。その結果、ポリプロピレン中空状ろ材は、アンスラサイトに比べて汚泥発生率が低いことが示された。脱窒反応効率は、接触効率（ろ材の比表面積）、保持微生物量、ろ層のガス及び微生物による閉塞率などに依存した。ポリプロピレン中空状ろ材は、比表面積が大きく、空隙率が大きいためろ層閉塞が起こりにくいという利点から、COD/N比が十分高い場合はアンスラサイトよりも高い窒素除去率を示した。しかし、その一方で発生した気泡が微細であり、ろ層内部に滞留しやすいという問題点があった。これに対して、アンスラサイトは発生した気泡が合一

し、大きな気泡となつてろ層から抜けやすいという利点を有しており、COD/N比の低い運転条件では、中空状担体よりも高い窒素除去率を示した。

3.2.2 有機物の種類と添加量

脱窒反応のための有機物としては、メタノール、エタノール、酢酸、シヨ糖などが検討されている。AbuGhararhら²²⁾は、粒状ろ層による脱窒反応で、電子供与体としてメタノール、エタノール、及び酢酸を比較したところ、エタノールが最もよかったと報告している。メタノールを用いた場合は、硝酸の除去速度はエタノールとほぼ同程度であったが、亜硝酸が蓄積する問題が見出された。一方、Mohseni-Bandpiら²⁴⁾は、回転円板を用いた脱窒プロセスでは、酢酸がメタノールやエタノールよりも高い硝酸除去率を示したと報告している。しかしながら、これら3種類の電子供与体を用いた場合、いずれも硝酸性窒素除去率は90%以上であり、あまり大きな差はなかったといえる。Nurizzoら²⁵⁾は、グルコースシロップ及び糖類を電子供与体として、粒状ろ層による脱窒実験を行った。その結果、硝酸性窒素の最大除去率は95%と高かったものの、亜硝酸性窒素が蓄積し全酸化態窒素（硝酸+亜硝酸）の除去率は80%にとどまった。糖類を用いた場合には、容易に嫌気的な発酵が進むため、添加量を厳密に管理する必要がある。

電子供与体の添加量に関しては、Mekonenら²⁸⁾はCOD/N比が2.0で十分であるとしているが、藤田ら²⁹⁾は最大脱窒速度を得るために必要なCOD/N比を4.8としている。筆者ら²¹⁾は、COD/N比を5.0とすれば98%以上の脱窒率が得られるが、実用的な観点から90%程度の脱窒率で十分であることから、COD/N比を3.0~4.0の範囲で設定することを推奨している。COD/N比が4.0を超えた場合、汚泥の発生量が増加し、頻繁にろ層の洗浄を行わなくてはならないことも問題であった。

4. おわりに

硝酸性窒素による地下水汚染は、先進国ではほぼ横ばい状態に近づいたものの、途上国においては今後顕在化する恐れがある。この問題の背景には、増大する人口を養うための窒素肥料の生産拡大と、それにより引き起こされた地球的規模での窒素バランスの崩壊がある。地球の人口は主に開発途上国で今後とも増え続けることから、この問題を解決するの

は容易ではない。世界各地において、硝酸性窒素による地下水汚染の可能性を予測するとともに、汚染を食い止めるための施肥方法の改善が急務である。しかしながら、既に汚染が進んでしまった地域においては、浄水プロセスで硝酸性窒素を除去しなくてはならない。生物学的な脱窒法は、粒状ろ層方式では装置の構造が簡易であり、反応効率もたかい。また、膜ろ過を組み合わせれば、微生物の流出を防止することが容易となった。今後硝酸性窒素による汚染が進むと見られる開発途上国においては、適当な電子供与体を用いれば安価で簡易な処理方式として普及する可能性がある。

参考文献

- 1) Bogardi, I. and Kuzelka, D. eds.: Nitrate Contamination-Exposure, Consequence, and Control, NATO-ASI Series, Springer-Verlag (1991)
- 2) Gijzen, H. J. and Mulder, A.: The Nitrogen Cycle out of Balance, Water 21, August 2001, pp.38-40 (2001)
- 3) 硝酸性窒素除去装置の実用化に関する研究, 平成9年度報告書, (社)日本水道協会 (1998)
- 4) 硝酸性窒素による地下水汚染対策ハンドブック, 環境庁水質保全局水質管理課監修 (1993)
- 5) Sampat, P.: Worldwatch Paper 154. Deep Trouble: The Hidden Threat of Groundwater Pollution, ISBN: 1-878071-56-4, p.19 (2000)
- 6) Khatiwada, N. and Takizawa, S.: Groundwater Contamination Assessment for Sustainable Water Supply in Kathmandu Valley, Nepal, Proceedings of The IWA Conference and Exhibition on 'Water and Wastewater Management for Developing Countries', November (2001)
- 7) Mim, S.: Biological Denitrification of Groundwater, Water Air and Soil Pollution, 123, Nos.1-4, pp.183-193 (2000)
- 8) Weyer, P. J., Cerhan, J. R., Kross, B. C., Hallberg, G. R., Kantamneni, J., Breuer, G., Jones, P., Zheng, W., and Lynch, C. F.: Municipal Drinking Water Nitrate Level and Cancer Risk in Older Women: The Iowa Women's Health Study, Epidemiology, 11 (3) (2001)
- 9) Starr, J. L., Sadeghi, A. M., Parkin, T. B., Meisinger, J. J.: A Tracer Test to Determine the Fate of Nitrate in Shallow Ground Water, Journal of Environmental Quality, 25 (4), pp.917-923 (1996)
- 10) Hiscock, K. M., Lloyd, J. W., and Lerner, D. N.: Review of Natural and Artificial Denitrification of Groundwater, Water Research, 25 (9), pp.1099-1111 (1991)
- 11) Shrimali, M. and Singh, K. P.: New Methods of Nitrate Removal from Water, Environmental Pollution, 112 (3), pp.351-359 (2001)
- 12) Kapoor, A. and Viraraghavan, T.: Nitrate Removal from Drinking Water-Review, Journal of Environmental Engineering, ASCE, 123 (4), pp.371-380 (1997)
- 13) 古米弘明, 西川智世子, 神子直之: 粒状層硫黄脱窒による地下水からの硝酸性窒素除去, 水道協会雑誌, 第68巻, 第12号 (第783号), pp.12-21 (1999)
- 14) Mansell, B. O. and Schroeder, E. D.: Biological Denitrification in a Continuous Flow Membrane Reactor, Water Research, 33 (8), pp.1845-1850 (1999)
- 15) Lee, K.-C. and Rittmann, B. E.: A Novel Hollow-Fiber Membrane Biofilm Reactor for Autohydrogenotrophic Denitrification of Drinking Water, Water Science and Technology, 41, Nos. 4-5, pp.219-226 (2000)
- 16) Katz, I., Dosoretz, C., Ruskol, Y., Green, M.: Simultaneous Removal of Nitrate and Atrazine from Groundwater, Water Science and Technology, 41, Nos. 4-5, pp.49-56 (2000)
- 17) Vandenabeele, J., Debeer, D., Germonpre, R., Vandesaende, R., and Vrstreete, W.: Influence of Nitrate on Manganese Removing Microbial Consortia from Sand Filters, Water Research, 29 (2), pp.579-587 (1995)
- 18) Mekonen, A., Kumar, P. and Kumar, A.: Integrated Biological and Physicochemical Treatment Process for Nitrate and Fluoride Removal, Water Research, 35 (13), pp.3127-3136 (2001)
- 19) Kirisits, M. J., Snoeyink, V. L., Inan, H., Chee-Sanford, J. C., Raskin, L., and Brown, J. C.: Water Quality Factors Affecting Bromate Reduction in Biologically Active Carbon Filters, Water Research, 35 (4), pp.891-900 (2000)
- 20) 藤田賢二, スラボン・ワタナチラ, 金子栄廣: 粒状ろ層による硝酸態窒素の除去, 水道協会雑誌, 66 (1), pp.2-9 (1989)
- 21) スラボン・ワタナチラ, 藤田賢二, 金子栄廣: 粒状ろ層脱窒処理におけるろ過速度, pH及び温度の影響, 水道協会雑誌, 66 (9), pp.2-8 (1990)
- 22) AbuGhararah, Z. H.: Biological Denitrification of High Nitrate Water: Influence of Carbon Source and Nitrate Loading, Journal of Environmental Science Health and Health, Part A Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control, 31 (7), pp.1651-1668 (1996)
- 23) 滝沢 智, イシュワリ・ブラサド・パウディアル: 生物ろ過法による硝酸性窒素除去プロセスにおける生物付着担体形状の影響, 水道協会雑誌, 69 (7) (第790号), pp.57-67 (2000)
- 24) Mohseni-Bandopi, A. and Elliott, D. J.: Groundwater Denitrification with Alternative Carbon Source, Water Science and Technology, 38 (6), pp.237-243 (1998)
- 25) Nurizzo, C. and Mezzanotte, V.: Groundwater Bionitrification on Sand Fixed Film Reactor Using Sugars as Organic Carbon Source, Water Science and Technology, 26, Nos. 3-4, pp.827-834 (1992)
- 26) Green, M., Shnitzer, M., Bogdan, B., Shelf, G., Sorden, C. J.: Fluidized-bed Reactor Operation for Groundwater Denitrification, Water Science and Technology, 29, Nos.10-11, pp.509-515 (1994)
- 27) Langley, W. G., Wu, J. S., Chao, A. C.: Reaction Kinetics of Immobilized-cell Denitrification, I: Background and Model Development, Journal of Environmental Engineering, ASCE, 127 (8), pp.682-688 (2001)
- 28) Mekonen, A., Kumar, P., Kumer, A.: Use of Sequencing Batch Reactor or Biological Denitrification of High Nitrate, Journal of Environmental Engineering, ASCE, 127 (3), pp.273-278 (2001)
- 29) 藤田賢二, 滝沢 智, 山本和夫, 急速濾過・生物濾過・膜濾過, 技報堂出版 (1994)