電気透析装置と生物脱窒装置による硝酸性窒素汚染地下水の オンサイト浄化

馬場 義輝* 松尾 宏* 石橋 融子*
永淵 義孝* 高橋 洋子** 野中 信一***
平田 健正† 西川 雅高††

On-Site Purification of Nitrate-Polluted Groundwater Using Electrodialysis Reversal (EDR) System and Granule-Type Denitrification System

Yoshiteru BABA*, Hiroshi MATSUO*, Yuko ISHIBASHI*,
Yoshitaka NAGAFUCHI*, Yoko TAKAHASHI**, Shinichi NONAKA***,
Tatemasa HIRATA† and Masataka NISHIKAWA††

* Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences, 39 Mukaizano, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan

** Fukuoka Prefectural Government, 7-7 Higashikoen, Hakata-ku, Fukuoka city, Fukuoka 812-8577, Japan

*** Shinko Pantec Co. Ltd., 1-4-1 Murotani, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-2241, Japan

† Wakayama University, Sakaedai 930, Wakayama 640-8510, Japan

†† National Institute of Environmental Studies, Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305-0053, Japan

Abstract

The on-site purification system used is composed of an Electrodialysis Reversal (EDR) System and a Granule-Type Denitrification System. A pilot-scale experiment on using the on-site purification system was carried out for 14 months to investigate the characteristics of nitrogen removal from groundwater and the influence of the purification system on the surroundings. The results revealed the following: (1) Ninety-six kilograms of nitrogen was removed from groundwater in the examination area. (2) On investigation of the annual flux of nitrogen in the examination area in the same period, the calculated amount of nitrogen in flux in the examination area was 769kg as estimated by precipitation, fertilization, infiltration, denitrification and crop removal. As a result, 12.5% of infiltrated nitrogen was removed by the purification system. (3) The purification system did not affect the seasonal changes in chemical oxygen demand (COD) and the phosphorus ($\text{PO}_4\text{-P}$) concentration in the pond drain from the purification system. (4) It was observed occasionally that nitrous oxide (N_2O), an important greenhouse gas, was markedly produced in using the Granule-Type Denitrification System.

Key words: on-site purification, nitrate pollution, nitrogen removal, denitrification, groundwater, nitrogen flux, nitrous oxide

1. はじめに

硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素は飲料用井戸から高頻度で検出される地下水汚染物質である。環境庁の1982年度の全国15都市における地下水質の実態調査では、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の水道法の水質基準値 ($10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) を超える井戸が9%であったと報告されている¹⁾。さらに、汚染の全国的な顕在化^{2,3)}の背景のもと、1999年には環境基準値 ($10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) が設定された。

硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の健康影響としては、乳

幼児に対するメトヘモグロビン血症が指摘されている⁴⁾。メトヘモグロビン血症では体内で硝酸性窒素が亜硝酸性窒素に還元され、血中のヘモグロビンが亜硝酸性窒素により酸化状態のメトヘモグロビンに変換されることにより、酸素欠乏状態になり、死亡に至るケースもあるといわれている。

地下水中の硝酸性窒素濃度が上昇する原因は、農地に撒かれた窒素肥料や家畜のし尿に含まれる窒素成分の硝化、下排水中の窒素成分の地下浸透等があげられる。農地における過剰施肥が原因の場合、肥料が農業生産に必

* 福岡県保健環境研究所 〒818-0135 福岡県太宰府市向佐野迎田39

** 福岡県環境部環境保全課 〒812-8577 福岡県福岡市博多区東公園7-7

*** 神鋼パナテック株式会社技術研究所 〒651-2241 神戸市西区室谷1-1-4

† 和歌山大学システム工学部 〒640-8510 和歌山県和歌山市栄谷930

†† 独立行政法人国立環境研究所 〒305-0053 茨城県つくば市小野川16-2

須であるため肥料の使用を中止することができないことや対象が広がりを持つ農地であるため面源汚染となる等の特徴を有する⁵⁾。

汚染した地下水の浄化方法は、処理を行う場所によりインサイト (in site) 処理法⁶⁾とオンサイト (on site) 処理法とに分けられる。インサイト処理法は汚染されている地中をそのまま反応系として利用し、地中に生息する微生物 (脱窒菌) に水素供与体や栄養塩 (リン等) を添加し、浄化を行う。インサイト処理法は設備費が安価であり、外気温の影響を受けにくい、地下水流の制御が困難であること、地下に添加する水素供与体や栄養塩と水との混合が効率的にできない等問題も多い。オンサイト処理法では、汚染された地下水を揚水し、浄化装置により硝酸性窒素の除去を行う。浄化装置としては生物学的処理、物理学的処理の何れでもよく、インサイト処理法と比較し装置の費用は高くなるが、制御が容易で処理の安定性が高いなどの特長を有するとされている。ここでは日本国内で初めて硝酸性窒素汚染地下水を揚水し、電気透析装置と生物脱窒装置を組み合わせた浄化システムにより硝酸性窒素の除去を行い汚染地域の浄化を試み、その有効性について検討した。

また、汚染地域における浄化システムの効果を評価す

る方法が確立されていないため、本研究では、調査地域において水収支と窒素収支を求め、窒素フローの中で浄化システムの効果の評価を行った。その結果について報告する。

2. 方 法

2.1 調査地域

調査地域は福岡県南部の丘陵地帯に位置し、表層土壌は腐植質黒ボク土壌である。地形分類では、断崖に囲まれた砂礫台地 (中位段丘) の地形に分類され、上面の傾斜度は3度未満である。調査地域内で浄化システム用の揚水井戸 (以後試験井戸) の集水域を地図上の等高線に基づき設定し試験地域とした (Fig. 1)。試験地域の面積は4.4haであり、そのうち畑地面積は3.5haと80%を占めていた。ほとんどの畑地で茶が栽培されていた。浄化システムの排水は近接する溜池に放流される。溜池の面積は2,500m²、水深は0.6mから2.3mであった。

2.2 調査期間

2000年1月から2001年2月までの14ヶ月間、調査を行った。2000年1月は浄化システムの馴化期間とし、2000年2月から2001年1月までの期間を浄化システムの評価の期間とした。

Fig. 1 Map showing the examination area of the well

The examination area is the catchment area of the well. The purification system composed of EDR and granule type denitrification system. Drainage of the purification system was discharged into pond A.

Fig. 2 Flow sheets of the purification system and sampling point (S1~S6)

2.3 浄化システム

浄化システムは電気透析装置と生物脱窒装置より構成される(Fig. 2)。電気透析装置の緒元を Table 1 に、生物脱窒装置の緒元を Table 2 に示した。硝酸性窒素汚染地下水は試験井戸からポンプにより揚水され、受水槽(貯留タンク)に貯留される。貯留された水は電気透析装置をへて生成水と濃縮排水に分けられる。濃縮排水は脱窒槽で脱窒され、曝気槽と沈殿槽をへて沈殿処理水となる。電気透析装置の生成水と沈殿処理水は合わせて、排出口より溜池へ放流される。浄化システムの運転では放流水の硝酸性窒素濃度が $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上にならないようにし各段階の流速を調節した。原水は $10.38\sim 2.69\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 、生成水は $9.33\sim 2.42\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 、濃縮排水は $1.05\sim 0.27\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ と変化させた。滞留時間は1.88から12.6時間であった。脱窒槽には生物活動を維持するために有機物(メタノール)及びリン酸が添加されるが、未使用のメタノールは好気性処理槽(曝気槽、沈殿槽)で除去される。メタノールの添加量は、硝酸性窒素 1 g に対して 2 g とし、C/N の質量比は0.75/1.0であった。リン酸は処理水のリン酸性リンが $0.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下となる量に設定し、除去された硝酸性窒素量 1 g に対してリン0.003gを基本とした。

2.4 水質測定

水温及び溶存酸素(DO)はDOメーターで測定した。電気伝導度(EC)は電気伝導度計で測定した。pHはガラス電極法で測定した。化学的酸素消費量(COD)は酸性法、溶存有機炭素(DOC)は $0.45\mu\text{m}$ フィルターでろ過後、燃焼-非分散形赤外線ガス分析法で測定した。全窒素(T-N)は紫外線吸光度法、アンモニア性窒素($\text{NH}_4\text{-N}$)はインドフェノール青吸光度法で測定した。全リン(T-P)はペルオキシ二硫酸カリウム分解法、リン酸

性リン($\text{PO}_4\text{-P}$)はモリブデン青吸光度法で測定した。硝酸性窒素($\text{NO}_3\text{-N}$)、亜硝酸性窒素($\text{NO}_2\text{-N}$)、硫酸イオン(SO_4^{2-})、カルシウムイオン(Ca^{2+})、マグネシウムイオン(Mg^{2+})、ナトリウムイオン(Na^+)、塩素イオン(Cl^-)はイオンクロマトグラフ法で測定した。溶存亜酸化窒素(N_2O)は容器に試料を 10ml 採取した後、試料量の10%になるようにホルマリンを添加し密封した。その後、速やかに実験室へ持ち帰りヘッドスペースECD-GC法で測定した。

2.5 浄化システムの評価方法

評価は、試験地域の窒素収支及び水収支を求め窒素の地下浸透量に対する浄化システムによる窒素除去量の割合を求めることにより行った。

また、浄化システムの放流水が流入する溜池において富栄養化への影響調査も同時に実施した。さらに、浄化システムでは処理過程からの脱窒中間体である亜硝酸性窒素及び亜酸化窒素の生成の有無の調査も実施した。

3. 結果及び考察

3.1 浄化システムによる硝酸性窒素除去

3.1.1 浄化システムの水質調査結果

調査地点毎の水質測定結果の平均値を Table 3 に示した。試験井戸水の硝酸性窒素濃度は $42.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。電気透析装置により硝酸性窒素濃度がそれぞれ $8.53\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と $361\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の生成水及び濃縮排水に分離された。電気透析装置により硝酸性窒素が8.5倍に濃縮されていた。濃縮排水の硝酸性窒素は生物脱窒装置で脱窒され、硝酸性窒素濃度は脱窒処理水で $31.2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、さらに沈殿処理水で $22.7\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ まで減少していた。沈殿処理水と生成水は合流し、硝酸性窒素濃度 $9.81\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の放流水として溜池へ排出された。

生物脱窒装置のDOの平均値は $3.9\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であり、濃度範囲は0.2から $6.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。DO測定は脱窒槽から一度で別の容器に試料をとり、DOを測定したため酸素が溶け込み高い値を示したと思われる。

カルシウムイオン、マグネシウムイオン、ナトリウムイオン、塩素イオン及び硫酸イオン等も電気透析装置により濃縮されていた。しかし、試験井戸水と放流水のカルシウムイオン濃度を比較すると、放流水のカルシウムイオン濃度が試験井戸水の $1/3$ に低下していた。浄化システム系内へのカルシウムの蓄積があるものと思われる。脱窒槽の硫酸イオン濃度が生成水中の濃度より高くなっているが、理由は不明である。

脱窒槽において全リン、リン酸性リンの増加が認められた。これは、生物脱窒装置に添加したリン酸に由来しているものと思われ、放流水においては低濃度であった。また、同様に脱窒槽における溶存有機炭素量の増加も認められたが、これは、生物脱窒装置に添加したメタノールの余剰分を検出しているものと思われる。

Table 1 Specification of the EDR system

EDR reactor	Size of membranes Number of cell pairs Total Effective membrane surface area	46cm×51cm 108 cell-pairs 16.1m ²
Influent tank	Volume	300l
System performance	Recovery	90%
Installation	Indoor (Structure area) Includes maintenance area	2000mm×1300mm×1800mmH
Required electric power	200V Triphase current, 60Hz, Max 4KVA	

Table 2 Specification of the granule type denitrification system

Item	Specification	Volume
Feed tank	1390mm ^W ×1330mm ^{WD}	200l
Denitrification reactor	φ 250mm×2040mm ^{WD}	100l
Aeration tank	200mm×400mm×420mm	34l
Sedimentation tank	φ 360 mm×500mm ^{WD}	50l
Effluent tank	φ 360 mm×500mm ^{WD}	50l
Structure areas	13.5m ²	

Table 3 Mean water quality of 6 sampling points from February 2000 to February 2001 expect for June 2000.

No	sampling point	temp ℃	DO mg·l ⁻¹	pH	EC μS·cm ⁻¹	Ca ²⁺ mg·l ⁻¹	Mg ²⁺ mg·l ⁻¹	Na ⁺ mg·l ⁻¹	DOC mg·l ⁻¹	Cl ⁻ mg·l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mg·l ⁻¹	T-N mg·l ⁻¹	NH ₄ -N mg·l ⁻¹	NO ₂ -N mg·l ⁻¹	NO ₃ -N mg·l ⁻¹	N ₂ O-N μg·l ⁻¹	T-P mg·l ⁻¹	PO ₄ ³⁻ -P mg·l ⁻¹
S1	Influent tank	17.1	7.9	6.1	443	30.5	15.8	10.8	0.9	11.6	9.2	42.8	0.03	0.01	42.5	17.5	0.023	0.012
S2	EDR treated tank	17.9	8.5	6.1	100	4.7	2.9	5.9	0.7	2.5	1.5	8.69	0.02	0.01	8.53	9.05	0.012	0.008
S3	Feed tank	17.7	8.7	7.0	2940	300	152	59.7	1.3	100	89.4	371	0.05	0.01	361	7.20	0.078	0.078
S4	Denitrification tank	19.5	3.9	7.7	1800	148	138	54.9	108	92.3	169	34.4	0.42	1.63	31.2	8040	0.435	0.254
S5	Sedimentation tank	18.1	4.3	7.9	1560	97.1	134	52.3	80.4	88.3	156	26.5	0.19	1.72	22.7	559	0.233	0.104
S6	Effluent tank	17.6	7.8	7.4	246	10.9	12.1	9.4	5.0	9.3	8.0	10.3	0.03	0.18	9.81	20.6	0.035	0.015

3.1.2 浄化システムによる窒素除去量

浄化システムの硝酸性窒素除去量を原水である試験井戸水の硝酸性窒素濃度と放流水の硝酸性窒素濃度の差と揚水量の積から算定した。揚水量は積算水量計による測定値を用いた。試験井戸水と放流水の硝酸性窒素濃度をFig. 3に示した。試験井戸の $45.9 \sim 38.7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の硝酸性窒素濃度が放流水で $14.0 \sim 6.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ へ低下している。処理施設の運転開始後しばらくは放流水の硝酸性窒素が $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上の濃度が認められたが、これは脱窒槽の硝酸性窒素除去能力以上に濃縮排水を供給したためである。試験後半は放流水の硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素濃度を環境基準の $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下にすることを第一条件とし、それを越える可能性がある場合は、処理水量を低下させ(Fig. 4)、滞留時間を長くすることにより安定的に $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下が得られた。

これらの結果をもとに、浄化システムによる硝酸性窒素除去量を算出した結果、2000年2月から2001年1月の運転により96.2kgの硝酸性窒素が除去された。なお、6月の調査日(6月27日)を含めて数日間浄化システムが停止したため、6月の放流水の水質が得られていない。

Fig. 3 Changes in nitrate nitrogen concentration of influent and effluent from February 2000 to January 2001 expect for June 2000
■: Influent ▨: Effluent

Fig. 4 Changes in amount of treated water and atmospheric temperature
▨: amount of treated water ●: atmospheric temperature

そのため硝酸性窒素除去量の計算では6月の値は5月と7月の放流水の硝酸性窒素濃度の平均値を用いた。また、亜硝酸性窒素は濃度が低く、量としては1年間で0.06kgの生成であった。

3.1.3 浄化システムの運転状況

Fig. 5に月毎の脱窒量の変化を示した。7月には $379 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ の脱窒量があったが、1月には $104 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ まで低下し、夏期に比べて冬期に脱窒能力の著しい低下が見られた。冬期に脱窒量が減少しているのは気温の低下による脱窒活性の低下が原因の一つと考えられた。本浄化システムでは貯留タンクが屋外にあるため、冬期には急激に水温が低下した。また、夏期には 30°C 以上まで水温が上昇し、高い脱窒量が得られた。本調査の井戸水の平気水温は 17°C 以上あり、少なくとも冬期は地下水を直接、浄化システムに導く必要があると考えられる。

また、浄化システムの運転に伴い、脱窒槽内に白い粒状沈殿物が生成した。X線解析の結果、沈殿物は、炭酸カルシウムであることが判明した。炭酸カルシウムが増加する脱窒槽のグラニュール汚泥は、比重が大きくなり、脱窒槽内での流動性が低下するとともに、脱窒菌が減少することから、この沈殿物が脱窒活性を低下させた可能性がある。

3.2 硝酸性窒素の浄化効果の評価

3.2.1 試験地域の窒素収支

試験地域における窒素のインプットは茶畑への施肥及び降水からの窒素負荷とした。一方、アウトプットは作物による吸収、脱窒、地下浸透水による窒素成分の溶脱とした。表面流出、中間流出も考えられるが、ここでは無視した。

(1) 施肥量

試験地域には29戸の茶栽培農家があった。農家に施肥量のアンケート調査を実施し、アンケート結果から、施肥量の平均値を試験地域の茶畑の窒素施肥量とした。肥料の種類は菜種油粕、配合飼料、有機肥料、硫酸であり、試験地域における年間窒素施肥量は $2,170 \text{ kg} \cdot \text{y}^{-1}$ であった。

(2) 降水からの窒素負荷量

日降水量($P \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$)と日窒素負荷量($\text{LN Kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)との間には、太宰府市における調査により、次に示

Fig. 5 Changes in denitrification activity
▨: denitrification activity ●: atmospheric temperature

される回帰式が成立する⁷⁾。太宰府市と試験地域の距離は43Kmであり、同じ係数をもつ回帰式に従うと推定されるので、次式に日降水量を代入して窒素負荷量を求められる。2000年2月～2001年1月の日降水量から、 $74\text{kg}\cdot\text{y}^{-1}$ と推定した。なお、降水量は調査地域に近い消防署測定データのデータを用いた。

$$\text{LN}=0.052\times P^{0.549} \quad (1)$$

(3) 作物の窒素吸収量

茶樹による窒素の吸収量は試験結果から窒素で10a当たり約40kgと推定されている⁸⁾。したがって、試験地域の茶樹による窒素吸収量を $1,400\text{kg}\cdot\text{y}^{-1}$ とした。

(4) 脱窒による消失

茶畑土壌のpHは3～5程度と一般的に酸性化している。

酸性土壌では、脱窒反応は亜酸化窒素の段階で制限されている⁹⁾。茶畑土壌から大気中には施肥量の3.3～5.7%が亜酸化窒素として放出されているとの報告があり¹⁰⁾、福岡県南部地区でも窒素施肥量の3.46%が亜酸化窒素として放出されているとの調査結果が得られている¹¹⁾。ここでは、施用された窒素量の3.46%を脱窒量として計算した。試験地域における脱窒による窒素の消失は $75\text{kg}\cdot\text{y}^{-1}$ であった。

(5) 地下浸透量

地下浸透窒素量は次式から概算できる。

$$\begin{aligned} \text{地下浸透窒素量} = & \text{窒素施肥量} \\ & + \text{降水からの窒素負荷量} \\ & - \text{茶樹吸収量} - \text{脱窒量} \end{aligned} \quad (2)$$

以上の結果より、試験地域の窒素負荷の地下浸透量は $769\text{kg}\cdot\text{y}^{-1}$ と推定された。

3.2.2 試験地域の水収支

(1) 降水量

試験地域に近い消防署測定の降水量を試験地域の降水量とした。2000年2月～2001年1月の降水量の合計は1,501mmであった。

(2) 蒸発散量

試験地域の蒸発散の実測は困難であったので、ここでは、月平均気温を基にソーンスウェイト(Thornthwaite)の式¹²⁾を用い月蒸発散量の計算を行った。日降水量が1mm以上のときの日蒸発散量を0mmとし、日降水量が1mm未満のときの日蒸発散量は、ソーンスウェイトの式から算定される蒸発散量の値とした。

$$\text{EP}=0.533D(10t_fJ)^a \quad (3)$$

$$a=0.000000675J^3-0.0000771J^2+0.01792J+0.49239$$

$$J=\Sigma(t_f/5)^{1.514}$$

EP: 日平均蒸発散量 (mm/日)

D: 日照時間 (12時間/日)

t_f : J月の月平均気温 (°C)

上式により算出した結果、2000年2月～2001年1月の年間蒸発散量は517mmであった。

(3) 地下浸透量

地下浸透量は直接測定できないので、水収支を表す次式により算出した。

$$\text{地下浸透量} = \text{降水量} - \text{蒸発散量} \quad (4)$$

その結果、地下浸透量は984mmとなった。

3.2.3 浄化システムの評価

Fig. 6 Annual flux of nitrogen in the examination area ($\text{kg}\cdot\text{year}^{-1}$)

試験地域には、過去に投入された硝酸性窒素及び硝酸性窒素汚染地下水が多量に存在するが、その量を把握することはできていない。ここでは、現存する硝酸性窒素汚染地下水を揚水し、処理した量とその1年間に新たに余剰の硝酸性窒素として地下浸透した窒素量を比較し、浄化システムを評価した。調査期間の1年間に769kgの窒素が地下浸透量となったのに対し、96kgの窒素が浄化システムで除去されたため、浄化システムにより地下浸透量の12.5%が除去できたと評価される(Fig. 6)。1年間に新たに地下浸透する硝酸性窒素を除去するためには、今回の規模の8倍の浄化能力が必要である。

3.2.4 試験地域の地下水の硝酸性窒素濃度

降雨による水の供給は硝酸性窒素汚染に対し希釈の効果がある。水収支で計算される地下浸透水量984mmと試験地域面積4.40haから試験地域の地下浸透水量は年間43,300 m^3 と推計される。地下浸透した窒素量は769kgであるから、窒素収支及び水収支から計算される地下水の硝酸性窒素濃度は $17.8\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ である。しかしながら、実際に測定した硝酸性窒素濃度は $42.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。これは、過去に年間施肥量が $1,000\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ を超える時期が続いており、その影響が残っているものと思われる。近年の硝酸性窒素汚染の問題化により施肥量が減らされはじめ、調査年では $620\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ まで削減されている。このことが地下水の硝酸性窒素濃度と窒素収支と水収支から計算される硝酸性窒素濃度の違いに反映していると思われる。

我々は施肥量の削減を行っている茶畑において、その茶畑を集水域とする湧水の調査を実施した¹³⁾。施肥量削減にともなう地下水の硝酸性窒素濃度の低下が速やかに見られた。また、本調査と同様の手法による窒素収支も概ね一致した。この結果は、畑地の状況により施肥量削減の効果の表れ方が異なることを示している。

硝酸性窒素汚染地域では、農業生産者においても施肥量の削減が農産物の生産の状況のみならず行われている。しかしながら、施肥量削減のみでは地下水中の硝酸性窒素濃度を環境基準以下まで改善するには限界がある。浄化システムはそのような努力の結果と、環境基準の差をうめるのに有効と思われる。

3.3 周辺環境への影響

3.3.1 溜池の水質変化

浄化システムの運転により周辺環境へ悪影響を与えないことが必要であるため、浄化システムの放流水の放流先の溜池の水質調査を実施した。浄化システムでは脱窒槽の生物相の維持のためメタノールとリン酸を添加しており、また未処理の硝酸性窒素も放流される可能性があり、溜池に新たな水質汚濁を引き起こす可能性がある。

溜池の水質調査は1995年、1996年にも実施している。1年間の平均水質を Table 4 に示した。COD が1995年で $9.7\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、1996年で $8.3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と高く、これは、溜池でプランクトンの増加がみられるためと思われる。また、時としてアオコの発生も確認されている。溜池の硝酸性窒素は $10.2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と高濃度であり、全窒素と全リンのN/P比は171となり、溜池はリン制限の溜池と考えられる。溜池表層水の2000年のCODを過去の調査結果と比

較すると、2000年が最も高い値となっているが、CODの月毎の変化 (Fig. 7) をみると2000年の5月と9月が高く、この値が影響していると思われる。全体的に著しく高いというわけではなく、最も高い値を示しているのは1995年の4月の $28.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。

Fig. 8 に溜池表層と放流水のリン酸性リン濃度変化を示した。溜池表層水中のリン酸性リン濃度は最大値で $0.009\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と低い値を示し、放流水中のリン酸性リン濃度も4月に $0.06\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と若干高い場合も認められるものの、ため池では $0.01\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下であった。溜池のCODを指標とした有機物量の変化及びプランクトンの増殖の制限因子であるリン濃度の変化から考えて、浄化システムの溜池の水質への影響は少ないと思われる。しかしながら、今回、溜池が富栄養化の進んだ溜池であったため汚濁が顕在化しなかった可能性も依然残されている。

3.3.2 脱窒中間体の生成

生物脱窒装置で硝酸性窒素は亜硝酸性窒素、亜酸化窒素を経て窒素ガスに変換される。亜硝酸性窒素は、硝酸性窒素と同様に有害である。また、亜酸化窒素も温室効果ガスであるため、浄化システムにおけるこれら脱窒中間体の発生の有無を確認する必要がある。Fig. 9 に処理過程の亜硝酸性窒素濃度変化を示した。脱窒処理水、沈殿処理水には亜硝酸性窒素が多く頻度で検出され、特に2000年1月、7月、2001年2月では $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を超える値も認められた。しかしながら、放流水では、2001年2月に検出されたものの8月以後は $0.02\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下となっており、良好な状態であった。Fig. 10 に溶存亜酸化窒素濃度変化を示した。脱窒槽で $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を超える溶存亜酸化窒素濃度が認められた。この結果から、一時的に高いレベルの亜酸化窒素が大気中へ放出される可能性が示唆された。亜酸化窒素の生成について窒素の高濃度排水の処理過程からの生成の報告が見られる¹⁴⁾。基質のCOD/ $\text{NO}_3\text{-N}$ の比が低い場合やSRTが短い場合、pHが酸性に傾いた場合等に亜酸化窒素が発生しやすく、硝化脱窒における窒素からの亜酸化窒素への転換率は、0.01%~数十%とされている¹⁵⁾。本調査においては、濃

Table 4 Mean water quality of pond A

	pH	EC	COD	SS	T-N	$\text{NO}_3\text{-N}$	SO_4^{2-}	T-P	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$
		$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$
1995	8.0	251	9.7	20	12.68	10.22	29.1	0.086	-
1996	8.8	243	8.3	11	11.51	10.20	25.5	0.048	-
2000	8.9	277	12	12	12.34	10.26	27.4	0.072	0.003

Fig. 7 Changes in COD of pond A
■ : 1995 □ : 1996 ▨ : 2000

Fig. 8 Changes in $\text{PO}_4\text{-P}$ concentration of pond A and effluent tank from January 2000 to February 2001 expected for June 2000
● : Effluent tank ■ : Pond A

Fig. 9 Changes in $\text{NO}_2\text{-N}$ concentrations of the denitrification, the sedimentation and the effluent tanks from January 2000 to February 2001 expect for June 2000
■ : Denitrification tank □ : Sedimentation tank ▨ : Effluent tank

Fig. 10 Changes in N_2O-N concentrations of the denitrification, the sedimentation and the effluent tank from January 2000 to February 2001 expect for June 2000

■ : Denitrification tank
□ : Sedimentation tank
▨ : Effluent tank

縮排水中の硝酸性窒素濃度に対する脱窒槽の溶存亜酸化窒素濃度の割合は0.02%~9.7%であった。今後は、亜酸化窒素の発生を押さえる条件の検討も必要な課題の一つと考えられる。

4. ま と め

硝酸性窒素汚染地域で浄化システムを14ヶ月間運転し、その窒素除去効果及び周辺環境への影響を調べる実証試験を実施した。浄化システムは電気透析装置と生物脱窒装置から構成され、1年間の浄化システムの運転により、試験地において96kgの窒素が地下水から除去された。

窒素除去効果を評価するために試験地域の窒素収支及び水収支を計算した結果、試験地における1年間の窒素成分の地下浸透量は769kgとなり、浄化システムにより試験地の地下浸透窒素量の12.5%が除去されたと評価された。

浄化システムの運転による処理水の放流先の溜池の富栄養化について調査したところ、溜池水質への影響は少ないと推定された。また、脱窒過程の中間体である亜硝酸性窒素、亜酸化窒素が高いレベルで検出される場合があった。この点に関しては検討が必要と思われた。

謝 辞

本調査の実施において協力いただいた関係各位に対し、ここに深謝いたします。なお、本調査は環境省から福岡県への委託により実施したものである。

(原稿受付 2002年7月18日)

(原稿受理 2003年3月20日)

参 考 文 献

- 1) 杉戸大作(1983)地下水汚染—地下水汚染実態調査結果から—, 水道協会誌, 52(10), 53-61.
- 2) 川島博之, 津村昭人, 木方展治, 山崎信一, 藤井國博(1992)水田周辺地下水中硝酸性窒素濃度, 水環境学会誌, 15(12), 64-67.
- 3) 糟谷真宏, 小竹美恵子, 寺井久慈, 松尾敬子, 豊田一郎(1994)愛知県の農耕地および農村集落における地下水中硝酸イオン濃度とその支配因子, 水環境学会誌, 17(9), 578-586.
- 4) World Health Organization Guidelines for Drinking water Quality, First edition, 1, 52-53.
- 5) 平田健正(1996)土壌・地下水汚染と対策, pp.131-161, 日本環境測定分析協会.
- 6) 副島敬道, 伊藤雅子, 今村聡, 寺尾宏(2000)透過性浄化壁工法による硝酸性窒素汚染地下水の浄化, 第7回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 91-94.
- 7) 松尾宏, 桜木建治, 永淵修, 田上四郎, 永淵義孝, 佐々木重行(1995)福岡県における降下物負荷裏の変動特性, 用水と廃水, 37(12), 5-10.
- 8) 鳥山光昭(1996)茶園における肥沃度・肥裁管理, 環境保全型農業を巡る土壌肥沃度管理, pp.59-64, 日本土壌協会.
- 9) Tokuda, S. and Hayatu, M. (2000) Nitrous oxide Production from Strongly Acid Tea Field Soils, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 46(4), 835-844.
- 10) Kato, T. (1997) Environmental problems related to heavy application of nitrogen fertilizer in Japanese tea farming, *The Korea-Japan Symposium on New Strategies for Development of Korean Tea*, 8-17.
- 11) 馬場義輝, 松尾宏, 中村融子, 濱村賢吾(1998)酸性化した茶畑における N_2O の生成, 第6回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 255-258.
- 12) Thornthwaite, C. W. (1948) An approach toward a rational classification of climate, *Geograph. Rev.*, 38, 55-94.
- 13) 松尾宏, 馬場義輝, 中村融子, 徳永隆司, 北森成治, 平田健正, 西川雅高(2000)窒素フロー収支からみた畑地施肥量削減の効果—茶畑の事例—, 福岡県保健環境研究所年報第27, 54-59.
- 14) Itokawa, H. Hanaki, K. and Matsuo T. (2001) Nitrous oxide production in high-loading biological nitrogen removal process under low COD/N ratio condition, *Water Res.*, 35(3), 657-664.
- 15) 花木啓祐, 中村剛雄, 松尾友矩, 糸川浩紀(2000)都市下水の硝化脱窒過程での亜酸化窒素の発生, 水環境学会誌, 23(12), 803-810.