

透過性地下水浄化壁工法による硝酸性窒素汚染地下水の原位置 浄化実証試験

ー岐阜県各務原市において行った地下水浄化実証試験結果ー

副島敬道・伊藤雅子・今村 聡^{*1}・寺尾 宏^{*2}

Keywords :nitrate-nitrogen, biological denitrification, permeable reactive barrier, groundwater, biodegradable plastics

硝酸性窒素, 生物脱窒, 透過性反応壁, 地下水, 生分解性プラスチック

1. はじめに

土壌, 地下水の硝酸性窒素汚染は人間活動と深く関わっており, 主な窒素負荷源としては施肥, 畜産排水, 生活排水の土壌浸透が挙げられる¹⁾. 1982, 1983 年度に環境庁が行った調査で日本各地の井戸水が硝酸性窒素で汚染されていることが判明し, 主な原因は化学肥料の多量施肥と考えられている^{2,3,4)}. 硝酸性窒素は水道法では10mg/L以下と定められており, 平成11年に地下水も, 10mg/L以下として環境基準健康項目に追加された.

硝酸性窒素汚染地下水の対策法としては, 汚染源対策, 浸透防止対策, 帯水層地下水浄化対策, 使用前浄化対策があげられる⁵⁾. これら対策法の中で完全な汚染源からの浸透防止, 水源保護を考えた場合には, 浸透水防止対策と, 帯水層地下水浄化対策が有効である. 著者らは上記の対策方法として透過性地下水浄化壁工法による原位置浄化法を提案し(図-1), 研究開発を行ってきた.

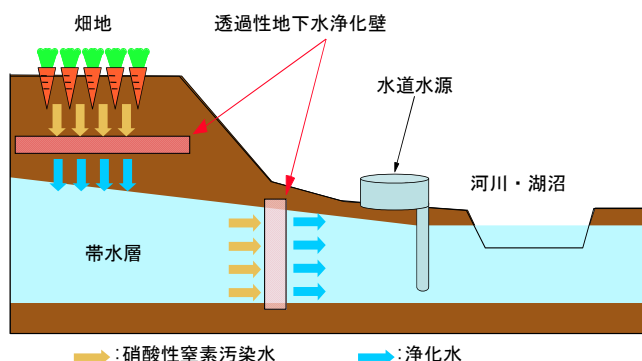


図-1 硝酸性窒素汚染地下水対策としての透過性地下水浄化壁工法の適用イメージ
Schematic models of permeable reactive barriers

本報では実際の硝酸性窒素汚染現場において透過性浄化壁工法による硝酸性窒素原位置浄化の実証試験を行った結果について報告する。

2. 透過性地下水浄化壁工法による原位置浄化法

水中の硝酸性窒素の除去法, 脱窒法には, *Pseudomonas denitrificans* などの従属栄養性脱窒菌が, 酸素の少ない還元環境下で行う呼吸現象の一形態を利用した, 生物学的脱窒方法がある^{6,7)}. この生物脱窒を透過性地下水浄化壁内で行わせることで, 硝酸性窒素汚染地下水の原位置浄化が可能になる方法を考案した.

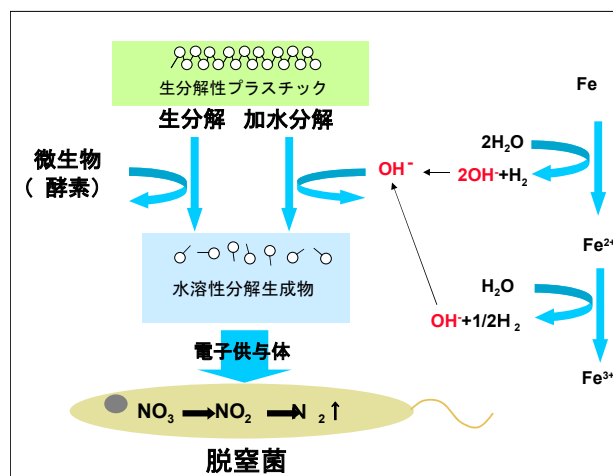


図-2 生分解性プラスチックと鉄粉を利用した硝酸性窒素浄化の原理
Denitrification mechanisms of using biodegradable plastics and iron powder

* 1 エコロジー本部

* 2 岐阜県保健環境研究所

供与体に生分解性プラスチックを使用することによって浄化効果の長期間持続、有機物の過剰投与による二次汚染の防止を可能とし、さらに生物脱窒が進行するための周囲環境の貧酸素化には、鉄粉が利用出来ることを見いだした（図-2）⁸⁾。これら生分解性プラスチックと鉄粉を透過性浄化壁の反応剤とすることで、浄化壁内部で微生物脱窒を可能にし、原位置浄化が可能になると考え、実汚染現場にて当該工法の実証試験を行った。

3. 実証試験計画

3.1 実証試験現場の概要

実証試験は地下水の硝酸性窒素汚染が公表されている、岐阜県各務原市のニンジン畑（図-3）において 2000 年 1 月より開始した。

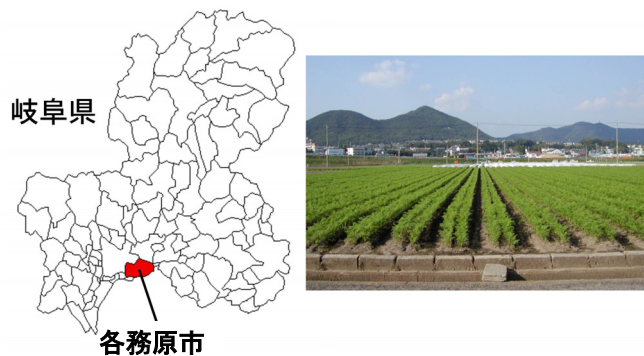


図-3 実証試験地
The field of experiment

各務原市は 1974 年に地下水の硝酸性窒素汚染が発見され、その汚染源は同市の主要農作物であるニンジン畑が主たるものと調査により確認されている。同市は行政、耕作者、学識者が協力し、減肥、遅効性肥料の使用などの排出源対策を行い、汚染規模縮小を実現した数少ない硝酸性窒素汚染対策実施例を持つ。しかし現在でも各務原市には地下水の硝酸性窒素濃度が環境基準である 10mg/L を越えている地域が存在し、排出源対策の限界と考えられている。実証試験はこの各務原市の帯水層地下水を浄化対象とし、透過性浄化壁工法による原位置浄化を目的として行った。

3.2 帯水層地下水浄化壁の施工

実証試験地の帯水層地下水は、地下水位が GL-11m 近辺を季節変動し、不透水層が GL-23m に存在しているため、およそ 12m の厚さで存在している。この帯水層を貫く形で直径 1m、長さ 15m の円柱状の浄化壁を 1 本施工した。直径 1m のケーシングを用いて掘削した円筒状の穴の中に生分解性プラスチックと鉄粉、透水性確保のた

め直径 10~20mm の 6 号碎石を混合した浄化壁材を投入、投入後ケーシングを引き抜いて浄化壁を施工した（図-4A~C）。



図-4 浄化壁施工状況
(A:掘削, B:反応剤混合, C:反応剤投入)
Construction of the barrier
(A:digging, B:mixing of materials, C:inputting materials)

生分解性プラスチックはその分解特性を利用することで、好氣的環境、嫌氣的環境（還元環境）のいずれに置いても適用が可能である。本実証試験の帯水層地下水反

応壁内は、生分解性プラスチックと還元剤である鉄粉が混在しているため、使用する生分解性プラスチックは還元環境でも分解可能な加水分解性のものが適している。そこで、本試験に置いては加水分解性の生分解性プラスチックである、ポリ乳酸系の生分解性プラスチック（三井化学（株）LACIA）を、分解速度の速いものと遅いものの二種同量混合して使用した。浄化壁剤の配合比を表-1に示す。

表-1 浄化壁反応剤混合比率

Mixing ratio of reacting materials			
	6号碎石	ポリ乳酸	鉄粉
混合比(w/w%)	87.5	2.5	10

浄化壁周囲に観測井を5本、浄化壁と同様に不透水層まで削孔して設置し、周囲地下水の水質変化モニタリングにより浄化効果の確認を行った。浄化壁の出来型断面と観測井の平面位置を図-5に示す。なお、2001年3月に観測井を2本追加し、以降は計7本の観測井を水質モニタリングに使用した。

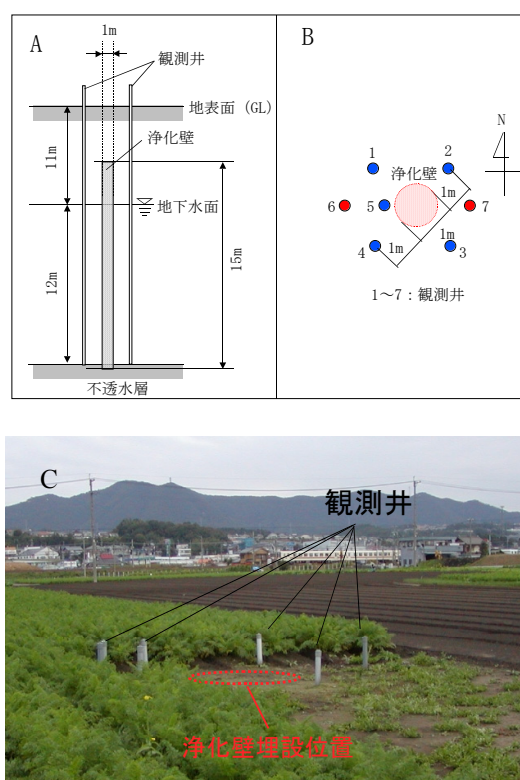


図-5 帯水層浄化壁断面図(A), 水平配置図(B), 完成状況(C)

Sectional plan of the barrier (A), horizontal position of the barrier and the observation wells (B), the view of completion (C)

3.3 サンプルング方法

観測井水のサンプルングはベラーもしくは電動ポンプ（GURUNDFOS 社、地下水モニタリングポンプ MP1）によって行った。ベラーを用いた採水の場合には2回採水を行い、ベラー内部を観測井水で洗浄後3回目に採取した地下水を水質測定試料とし、ベラー内部をエタノールで洗浄、殺菌した後採水したものを生物測定用の試料とした。電動ポンプによる採水の場合は観測井周囲の地下水を採取するよう、200L 観測井水を汲み出した後に採水した地下水を水質、生物測定用の試料とした。

3.4 分析方法

地下水中の各種溶存イオンの測定は、高速液体クロマトグラフ（島津社、HIC-6A 型）にアニオン分析用カラム（Waters 社、IC-PAC Anion(4.6×50mm)）をセットし、カラム温度 40℃で電気伝導度もしくは UV 計で検出した。移動層にはアセトニトリル 120mL, n-ブタノール 20mL, H₃BO₃ 0.68g, D-グルコン酸 0.47mL, 水酸化リチウム 1水和物 0.172g, グリセリン 5mL を 1L 蒸留水に溶解したものを溶離液として用い、流速 1.2mL/min で測定を行った。また、水中の溶存全有機炭素濃度（TOC）は全有機炭素計（島津社、TOC-500）で測定した。

地下水中の微生物相の測定は、従属栄養細菌、脱窒菌などの生育用培地を用いた MPN 法（最確法：most probable number）により行った。従属栄養細菌の培地には CGY 培地（蒸留水 1L 中、カシトン 5g, グリセリン 5g, イーストエキス 1g）を、脱窒菌の培地には流動化硝酸培地（mobility nitrate medium：蒸留水 1L 中、ペプトン 12g, イーストエキス 2g, NaCl 1g, KN₃ 1g, 寒天 3g）を用いた。従属栄養細菌計測はマイクロプレートを用い、30℃の恒温室内で2週間程度培養を行った。培養によって、従属栄養細菌は培地がけん濁した場合を生育、脱窒菌は培地がけん濁かつ気泡もしくは亜硝酸が発生したものを生育と判断した。なお、亜硝酸の検出にはスルファニル酸液（5N 酢酸 100mL にスルファニル酸 0.8g を溶解）とナフチルアミン液（5N 酢酸 150mL に 1-ナフチルアミン 5-スルホン酸 0.2g を溶解）を加えて観察し、赤色に変化したものを亜硝酸発生とした。

4. 実証試験結果

4.1 浄化壁施工後における地下水状況

浄化壁付近の地下水は過去における調査結果及び観測井静水位より図-6に示すように東南の観測井 3, 7 の方

向から北西の 5, 6 の方向へ流れていると考えられる。

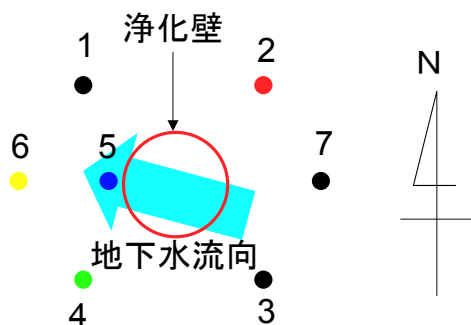


図-6 地下水流向予測図
Current direction of ground water

浄化壁の施工が終了した 2000 年 1 月から 2002 年 3 月の期間は、観測井からの地下水サンプリングはペーラーを用いて手動で行った。この期間における観測井 2, 4, 5, 6 から採水した地下水の硝酸性窒素濃度変化を図-7 に示す。

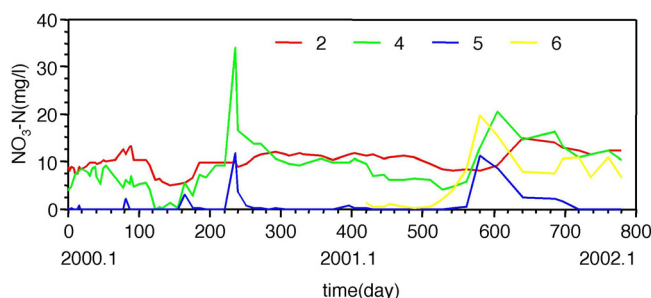


図-7 観測井地下水における硝酸性窒素濃度変化
The fluctuations of $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration at groundwater drawn from observation wells

実証試験現場付近の周辺地下水における硝酸性窒素濃度は約 10mg/L であるが、浄化壁際に位置する観測井 5 では浄化壁施工直後より 0mg/L 近くに低下していた。その他の井戸においても観測井 4 で施工後 90 日から硝酸性窒素濃度は減少傾向になり、120 日後には 0mg/L 近くになっていた。しかしその後観測井 4, 5 で急激な硝酸性窒素の濃度上昇が観測された後、観測井 5 では再度低濃度の値が持続していたが、観測井 4 においては濃度低下は観測されなくなった。2001 年 3 月に追加の観測井を削孔した当初では追加した観測井 6 で硝酸性窒素濃度が低い値で観測されたが、その後再び観測井 4, 5, 6 で急激な濃度上昇が起こった後、観測井 6 においても濃度低下が認められなくなった。

同じく観測井 2, 4, 5, 6 から採水した地下水の TOC

変化を図-8 に示す。

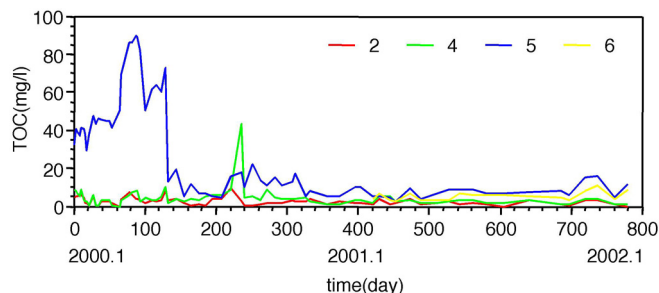


図-8 観測井地下水における TOC 変化
The fluctuations of TOC concentration at groundwater

観測井 5 から採水した地下水からは施工後 120 日程度まで TOC が高濃度で検出され、生分解性プラスチック由来の水溶性有機物が検出されたものと考えられる。120 日以降観測井 5 の TOC は低下していたが、他の観測井よりもその濃度は高い傾向にあり、生分解性プラスチックからの有機物放出は持続していたと考える。

観測井 4 で硝酸性窒素濃度の低下と TOC の増加が起きていた 120 日経過時においては、脱窒菌数の増加も確認された。以上の現象から浄化壁内で生分解性プラスチックから放出された水溶性有機物を用いて微生物脱窒がおき、硝酸性窒素濃度が低減された地下水が浄化壁下流側に位置する観測井 4 に移流してきたものと考えられる。

しかしこの後、2000 年 6 月に中部地方で大量の降雨があり、それに伴い急激な地下水位の上昇が生じ、5 以外の観測井水における硝酸性窒素濃度の増加、脱窒菌数の減少が起きていた。以降、5 の観測井水では硝酸性窒素濃度が 0mg/L に近い状態が続いていたが、下流側観測井水では同様の硝酸性窒素濃度の低い状態は観測されなくなった。5 の観測井水の状態より、浄化壁の浄化効果は持続していると考えられるが、浄化壁を透過した硝酸性窒素濃度の低い地下水の下流への移行は明確ではなくなった。この原因として、浄化壁の地表にある畑からの浸透水の影響が考えられる。図-9 に観測井 4 の硝酸性窒素濃度と硫酸濃度の変化、各務原市における日降水量を示す。

硝酸性窒素濃度と硫酸濃度の増減傾向はほぼ一致しており、特に急激な濃度上昇は同時期に生じていた。実証試験地地下水の硝酸と高濃度の硫酸は、畑地で使用されている肥料成分の硫酸アンモニウムに由来している。実証試験地で多量の降水があった直後にこれらの急激な濃度上昇が生じており、畑地からの浸透水の影響が大きく

現れている。5 以外の下流側観測井で硝酸性窒素濃度の低下が認められなくなった原因として、この畑地からの浸透水負荷が主なものとする。

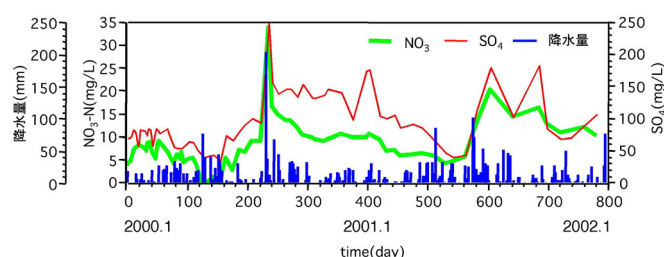


図-9 観測井 4 地下水の硝酸性窒素、硫酸濃度変化及び各務原市の日降水量
The fluctuations of $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration and SO_4 concentration of groundwater at No.4 observation well, and rainfall level in Kagamihara-city

4.2 施工後 2.5 年経過時における浄化壁の状況

4.2.1 水質測定結果

ベレーによる採水では採水量が少ないために観測井内の地下水のみしか採取できず、畑地浸透水の影響が大きく現れている可能性が考えられる。そこで電動ポンプを用いて地下水を大量に汲み上げ、畑地からの浸透水による影響が少ない、観測井周囲の帯水層地下水の採取を試みた。帯水層の間隙率を 50% と考えると、200L 汲み上げることで帯水層の厚さが 12m の場合、直径 20cm の範囲の地下水が周囲地下水と置換される。この 200L 置換後に採取した地下水について水質、生物層の測定を行い、浄化壁周囲地下水の状況について解析を試みた。表-2 に電動ポンプを用いて観測井より採取した地下水の水質測定結果を示す。

表-2 観測井水質測定結果
Properties of groundwater drawing from the observation wells

観測井 番号	ORP (mV)	pH	TOC (mg/L)	$\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/L)	HCO_3 (mg/L)
1	-	6.03	1.3	10.6	39.9
2	189	5.95	1.9	10.0	26.8
3	223	5.97	1.5	9.1	25.7
4	193	6.53	2.6	8.5	44.0
5	-111	6.97	14.8	1.8	257.5
6	20	7.16	6.9	3.6	88.4
7	236	6.00	3.2	9.1	26.8

測定の結果、浄化壁際の観測井 5 では ORP（酸化還元

電位）が -111mV を示しており、浄化壁及びその近傍は微生物脱窒が進行する還元環境下にあったことが言える。さらに TOC 濃度が高く、硝酸性窒素濃度が低いことから、実際に電子供与体となる有機物が存在し、微生物脱窒により硝酸濃度が低減されたと考える。生物脱窒が進行すると周囲環境の pH は増加し、また生物活動が起こると二酸化炭素が放出されて HCO_3 濃度は増加する。観測井 5, 6 における pH の増加, HCO_3 濃度の増加はこの微生物脱窒が起きていたためのものとする。

4.2.2 生物層測定結果

浄化壁周囲の微生物の生息状況を調べるため、従属栄養細菌数と脱窒菌数の計測を MPN 法により行った。MPN 法により算出した従属栄養細菌数、脱窒菌数を図-10 に、従属栄養細菌数と脱窒菌数の比率を図-11 に示す。

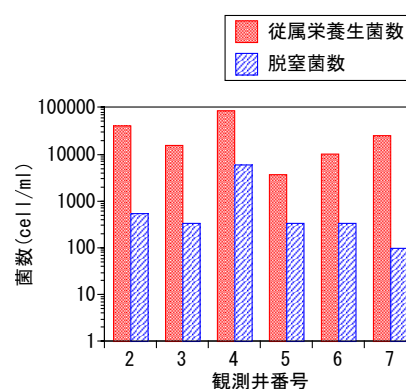


図-10 MPN 法による従属栄養細菌数、脱窒菌数計測結果
Counting of heterotrophic bacteria and denitrifying bacteria by MPN method

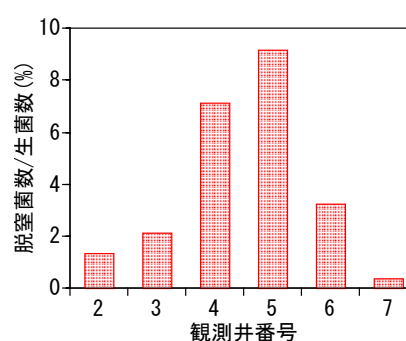


図-11 MPN 法による従属栄養細菌数、脱窒菌数比率
The ratio of heterotrophic bacteria and denitrifying bacteria counting by MPN method

測定の結果、従属栄養細菌数は観測井 5 で少なく、脱窒菌数は 4 で多い傾向にあった。これを従属栄養細菌数に対する脱窒菌数の比率に表すと、5 で脱窒菌数比は最も大きく、次いで 4, 6 となっていた。4 では試料に懸濁物が多く、土壌粒子の混入により生菌数が多くな

った可能性があるが、地下水下流側に位置する観測井では脱窒菌の比率が地下水下上流側よりも大きい傾向にあった。また5の地下水は還元環境であり、好気性細菌が生育しにくい状況であったために従属栄養細菌数が少なかったものと考ええる。

4.2.3 浄化壁周囲地下水硝酸性窒素濃度分布の推定

2002年7月30日に採取した観測井水質の測定結果から、推定される浄化壁付近帯水層の硝酸性窒素濃度分布を図-12に示す。

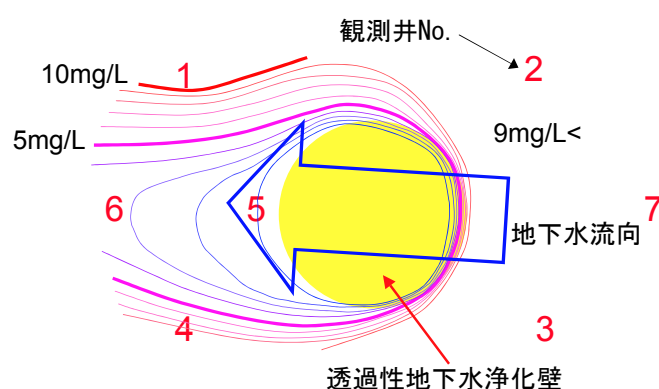


図-12 浄化壁周辺帯水層における硝酸性窒素濃度分布
The distribution of NO₃-N concentration
at aquifer

静水位より計算される地下水流向と濃度分布を照らし合わせると、図のように浄化壁を透過することにより硝酸性窒素濃度の低減された地下水が、地下水流向に従って下流側へ移行していたと考えられる。

5. 考察とまとめ

岐阜県各務原市において透過性地下水浄化壁工法による硝酸性窒素汚染地下水の原位置浄化実証試験を行った結果、浄化壁施工後2年半を経過した時点に置いて浄化壁の硝酸性窒素浄化効果が持続していることが確認された。

2年半の観測期間を通じ、浄化壁下流側に位置する観測井では酸化還元電位の低下が観測され、浄化壁内が鉄粉の機能により微生物脱窒が促進される還元状態にあったと言える。また、下流側では生菌数に対する脱窒菌数の比率が多く、浄化壁内や下流側では脱窒菌の活動が活発であったと予測され、また有機物濃度（TOC）も高いことから生分解性プラスチックからの水溶性有機物の放出も持続している。以上の現象から、施工後2年半を経過した時点でも鉄粉により還元状態となった浄化壁内で、生分解性プラスチックから放出された水溶性有機物を利用して微生物による生物脱窒が行われていると考ええる。

本実験の結果より、生分解性プラスチックと鉄粉を反応剤とした浄化壁により、硝酸性窒素汚染地下水の原位置浄化が可能であることが実証された。本実証試験に置いては円柱状の浄化壁一本のみの施工であったが、当該浄化壁を壁状に地下水流路に配置することで、硝酸性窒素で汚染された地下水のメンテナンスフリー原位置浄化が可能になると考える。

参考文献

- 1) 国包章一・眞柄泰基：地下水の窒素汚染とその原因に関する基礎的研究，衛生工学研究論文集，20pp121-130，1984.
- 2) 環境庁水質保全局水質管理課監修：硝酸性窒素による地下水汚染対策ハンドブック，公害対策研究センター，1993.
- 3) 森 仁：岐阜県保健環境研究所報，第3号，pp22-26，1995.
- 4) 森 仁，加藤邦夫：岐阜県保健環境研究所報，第4号，pp5-9，1996.
- 5) 圓岡大治，西村 実：用水と廃水，Vol. 41，No. 10，pp914-919，1999.
- 6) 山中健生：微生物のエネルギー代謝，学会出版センター，1986.
- 7) 遠矢泰典：下水道協会誌，Vol. 7，pp21-41，1970.
- 8) 副島敬道，伊藤雅子，今村 聡，斎藤祐二：透過性浄化壁工法による硝酸性窒素汚染地下水の浄化，大成建設技術研究所報 第33号，pp71-74，2000.