

36 農業生産に起因する公共水域下での硝酸性窒素汚染地下水、河川及び湖沼の環境回復及び修復技術の開発

担当機関 新日鐵化学株式会社 総合研究所

分野 水環境

研究機関 平成13年～平成14年度
研究予算総額 105,200千円

研究の背景と目的

本環境開発推進事業では、硫黄/カルシウム系無機質材と硫黄酸化脱窒細菌（*Thiobacillus denitrificans*）を用いた生物学的処理による脱窒システムによって、農業生産に起因する公共水域下での貧栄養且つ高濃度硝酸汚染地下水及び湖沼の浄化を、省電力若しくは無電源且つ従属栄養系添加物フリーの易制御、易メンテナンス、低運転費用のシステムで実現し、公共水域下における硝酸汚染環境の回復及び修復技術の確立を目標とするものである。

研究開発の基本技術は、東京農業大学の増島教授が考案された硫黄/カルシウム系無機質材と硫黄酸化脱窒細菌を用いた生物学的処理による脱窒システムである。平成12年6月、新日鐵化学株式会社は、独立行政法人農業技術研究機構野菜茶業研究所（旧農林水産省野菜茶業試験場）及び静岡県茶業試験場と共同にて、実際の硝酸濃度汚染サイトとして、静岡県牧の原台地地区の茶園過剰施肥に起因する貧栄養且つ高濃度硝酸汚染地下水及び湖沼の3箇所を調査及び現地実験個所として選定し、約1年間の基本データ採取及び脱窒システム開発を開始した。

これらの研究経緯を踏まえて、H13年度の環境開発推進事業の採択により、H13年11月に、H12年度より調査・処理研究を行ってきた3箇所の汚染サイトに、現実の気象条件対策・流量変動対策を織り込んだ実用実証装置を設置し、また継続データ採取可能な実験システムを設置することによって年間継続データの記録を開始し、実用化のための脱窒システムの開発確立を目指した。また平成14年度においては、平成13年度に整理されたさまざまな開発課題の解決及び、より高効率な処理システムの開発、さらには現地実証結果を踏まえた脱窒メカニズムの解明などを手がけた。

研究の成果

1. 本処理方法の原理

本処理方法の原理は硫黄酸化脱窒細菌による硝酸性窒素処理であり（図1）、いわゆる一般土壌菌を用いる生物学的処理（バイオレメディエーション手法）である。実証装置の反応状況解析より、その反応式はKOENIG&LIUの式とよく一致することが確認された（図2）。



これは、例えば、硝酸性窒素 1kg 処理するためには、硫黄を 2.397kg と炭酸カルシウム 2.022kg 消費するため、SC 材の理論消費量は 4.419kg と算出されることを示すものである。

2. 実証装置の設置

本開発推進事業では、実証モデル地区として静岡県内の3箇所を選定して、各種開発目的と処理コンセプトを設定した実証処理装置を建設と連続処理運転を実施して、研究開発目標の達成に努めた。各サイトの概要と開発課題は次のとおりである。

T 池サイト（図 3 参照）

300m × 500m 程度の広さ（深さは不明）の T 池に流れ込む河川水（茶園下流池）を用いて処理実証実験を実施した。T 池は茶園硝酸汚染の代表的な池として過去に何度か新聞等で取り上げられている。今回水採取する川は T 池への明確な流入源である。この実証装置では、SC 材 5 トン充填（最大充填量 7 トン）、日量 30～50 トンの排水処理を目標とした。充填槽はステンレス製とし、また別途水槽を設置して処理後水での魚飼育実証用とした（T 池は 4～5 年前に魚が死滅）。

C 池サイト（図 4 参照）

20m × 40m × 深さは 1～2m 程度の小規模な C 池（茶園に囲まれたため池）にて処理実証実験を実施した。この池は明確な流入源泉を持たない。この実証装置では、SC 材 1 トン充填（最大充填量 1.5 トン）、日量 3 トン程度を処理目標とした。なお本実証装置は太陽電池設置仕様とし、汚染池を藻が生えて魚が住める環境に修復した上で、処理装置としての低コスト性を精査した。

N サイト（図 5 参照）

茶園下より湧き出る 30 トン/日平均の湧水にて処理実証実験を実施した。この硝酸性窒素含有湧水はすべて茶園下から湧き出てきている。この実証装置では、SC 材 3 トン充填（最大充填量 4 トン）、日量 30 トン程度の排水処理を目標とした。実証装置のコンセプトは、安価な浄化プラントを意識した実証装置を設置することであり、処理コスト重視の設計及び稼働を精査した。

3. 各実証サイトでの実験結果

T サイトの処理装置では、T 池に流入する中性水を処理槽に通水させて、処理状況をみながら、処理流量を 1m³/日から 20m³/日まで徐々にアップし、中性水における処理能力の確認を行った。約一年間の処理状況を図 6 に示す。なお本サイトでは、3 月～5 月の原水中の硝酸性窒素濃度は 20～25mg/L でほぼ安定していたものの、6 月になると 15mg/L 付近に低下する現象が確認された。これは 6 月の梅雨の影響によるものと考えられた。また 7 月には再び 20mg/L 程度に戻り、原水の水質は季節による茶畑への施肥条件や雨による土壌中の蓄積肥料成分やミネラル分等の溶出などに大きく影響していることがあらためて確認された。H14.3～H15.1 までの窒素収支を前述の KOENIG&LIU の式から算出した結果、この期間に流入した N 量は 126.3kg であり、その内処理された N 量は 53.7kg、脱窒率は 42.5%であった。また本 T サイトでは、処理後水による魚の飼育を実施し、その飼育が可能であることが実証された。

C サイトでは、連続浄化運転を RUN1 から RUN3 までの 3 区分で整理して、以下結果報告する。なお処理の状況は図 7 のとおりである。RUN1（2001.11/18～2002.8/25）では通水量を 1m³/日として単純掛け流し式で浄化した。当初、脱窒率は 80%を示したが、2001 年 12 月から水温が 10 以下まで急激に低下すると脱窒性能も急激に低下した。しかしながら、脱窒菌が低温に順応したためか、2002 年 1 月頃から脱窒性能が回復し、10 以下の水温であるにもかかわらず、30%～50%の脱窒率が得られた。この 1 月以降の低脱窒性は、処理槽内に析出した物質による水の流れが悪くなったためと考えている。析出物の大部分はアルミニウムであり、No.2、3 槽で多量に発生した。これは酸性の原水が SC 材で中和されたことにより、原水に含まれるアルミニウムが析出したものと推測された。RUN2（2002.8/26～2002.10/18）では、前処理として第 1 槽にカキ殻を挿入して連続浄化を実施した。カキ殻充填による前処理を行なうことで、酸性水の中和を行なうと同時に、これまで処理槽内で発生していた析出物を、事前に除去することが可能となり、不純物のつまりによる脱窒性能の低下を抑制する効果が確認された。RUN3（2002.10/19～2003.1/16）では通水量を 2 倍としたが、開始直後から 10 以下まで水温が低下したため、脱窒性能も低下する結果となった。また、カキ殻充填槽（No.1 槽）の中和能力も低下する

現象が確認された。この pH 低下の要因は、カキ殻自体の中和能力がなくなったことによる析出物の沈殿と、それに伴う水の流れの阻害によるものと推測された。C サイトの閉鎖型ため池に約 1 年間の浄化実証を実施したことによる池の修復状況（2002.12～2003.12）は表 1 の通りである。これより本硝酸性窒素除去システムの有効性が示された。なお、この C サイトでは池からの水採取に必要な唯一のポンプ電源を太陽電池でまかなっており、一切の外部電源を使用していない。脱窒処理装置の規模は小さくとも、連続で経年浄化を継続することにより、無電源 & 省メンテナンス設備であっても汚染池の修復を少しずつ確実に進められることが実証確認された。

N サイトでは安価な実証装置にて約 1 年 3 ヶ月の実証試験を実施し、途中、実証装置形状の大幅な改良を実施した（図 8：旧型装置、図 9：新型装置）。その結果、SC 材の中和効果により処理槽内にアルミニウムが析出し、水の流れを悪化させ、処理能力を低下させる。3 月～10 月までの期間はヒーターを使用せずに脱窒性能は維持できる。新規装置の最大処理能力は 70mg-N / 日・kg であり、旧型装置の 2 倍以上を示す。すなわち、処理装置の形状は硝酸性窒素処理効率に大きく影響する。実証期間における総窒素処理量は 25kg。箱型新規装置を用いた最大処理窒素量は、70kg-N/年、等の結果が整理された。硫黄脱窒方式における処理槽の構造は重要なポイントである。

N サイトでの実証試験では、実験開始当初、実証装置による良好な脱窒処理が確認された反面、多量に発生する窒素ガスの発生による処理槽内のガスの蓄積とそれによるみず道の発生（滞留時間の低下）と、それゆえの硝酸性窒素処理効率の低下が確認された。これは今回の実証装置を用いた連続処理実験によって新たに確認された現象であり（ラボクラスの装置では確認されなかった現象であり）、以後の実用化開発に向けた重要な知見となった。

また本一連の実証装置においては、すべてにおいてある時期における一時的な脱窒速度の低下が発生したため、その原因調査のため、各種採取水（脱窒への原水の違い）の影響調査を実施した。その結果、処理対象原水の明らかな影響が確認された（図 10）。

研究のまとめ

本環境開発推進事業において、条件の異なる 3 サイトにおいて硫黄酸化脱窒細菌を利用した小規分散型脱窒システムによる環境修復技術開発の実証試験を行い、次の成果を得た。

- （1）貧栄養条件の流入排水窒素に対して確実な窒素除去浄化を実現し、また脱窒処理された水では十分に魚が棲める環境であることを実証できた。
- （2）野外実証による連続浄化実験により、発生する汚泥の詰まりや水みち形成、発生する窒素ガスの内部蓄積による脱窒不良など、実証規模の実験によって新たに確認された技術課題が整理され、装置内水循環等による脱窒処理能力の改善など、実用化のための開発改善が実施できた。
- （3）年間の脱窒材消費量は初期投入量の 1～5%（省ランニング性）。また太陽電池・掛け流しタイプの装置による省エネ・易メンテナンスを特徴とした脱窒浄化システムを開発実証した。
- （4）本脱窒機構が KOENIG & LIU の式に従う独立栄養細菌による反応であることが解析された。
- （5）野外実証サイトで生じた急激な脱窒不良の原因として、多量施肥による酸性化、アルミニウムイオンの溶出及び茶園から流れ込むカテキン類等による微生物活性への阻害が推測された。なお脱窒不良が生じて、その後脱窒能力は自然に回復することは確認されたが、安定脱窒処理のためには処理水の前処理の必要等が整理された。また初冬の低温時期に、急な脱窒処理能力の低下が生じたが、微生物の同化作用により脱窒能力は復活することも確認された。

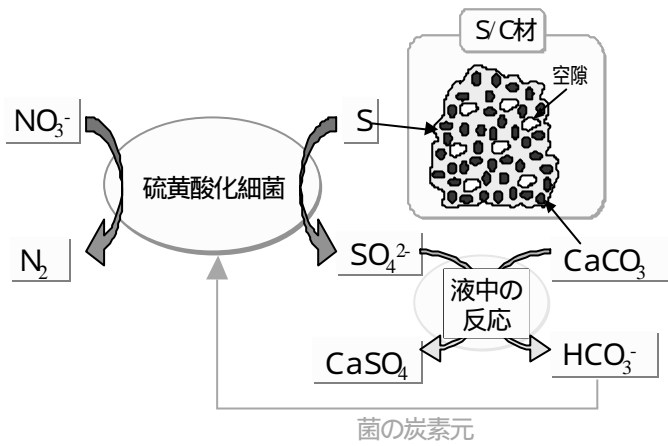


図 1 . 硫黄脱窒反応のメカニズム

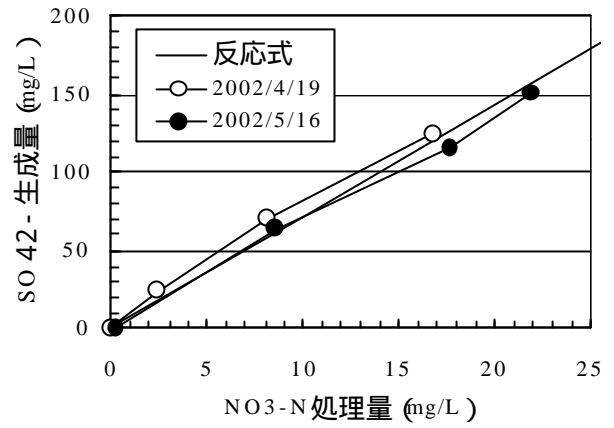


図 2 . 硝酸性窒素処理量と硫酸イオン生成量の関係
(日付は採取日、採取箇所は T サイト)



図 3 . T サイトの実証装置



図 4 . C サイト実証装置



図 5 . N サイト実証装置

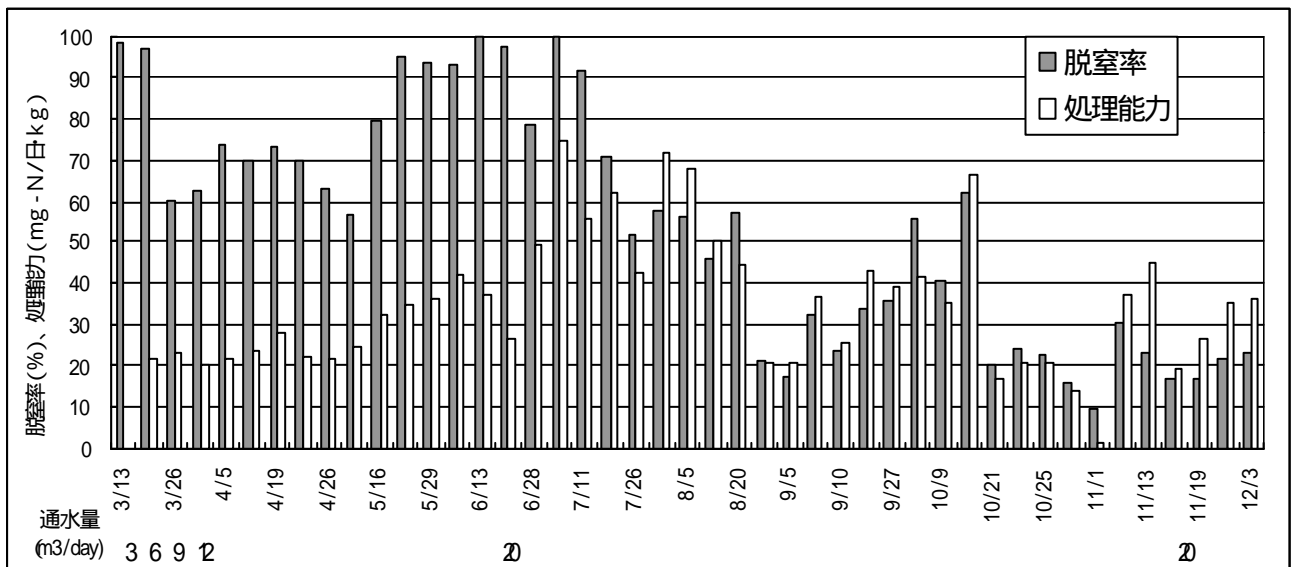


図 6 . T サイトの処理状況 (流量と脱窒率、脱窒能力)

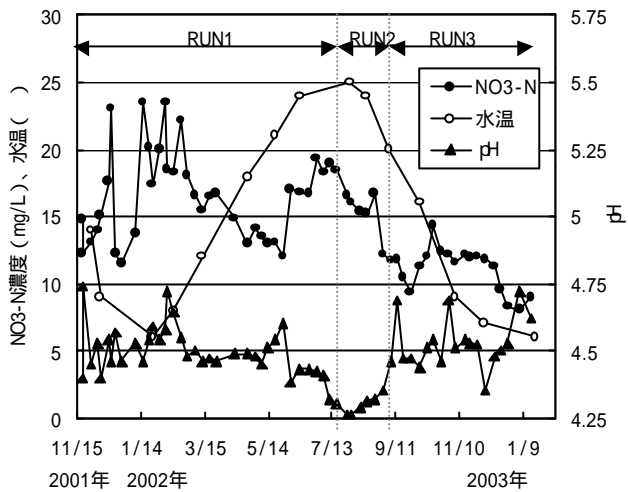


図7．Cサイトの処理状況．

表1．実証実験開始前後のCサイトため池の水質環境の主な違い

測定項目	2002.12	2003.12
pH	4.2	4.5
硝酸イオン	76mg/L	47mg/L
アルミニウムイオン	14.3mg/L	6.2mg/L



図8．Nサイト旧式装置



図9．Nサイト新式装置

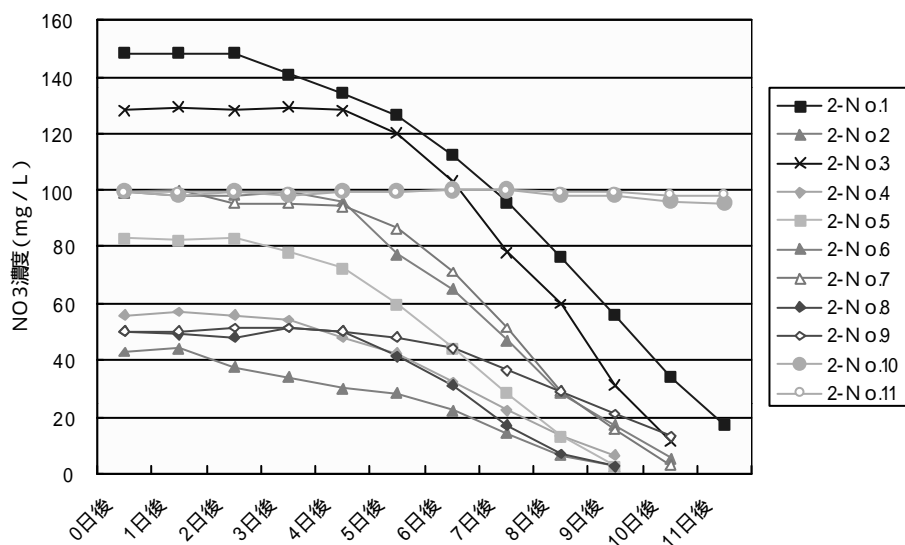


図10．硝酸性窒素処理速度に対する原水の影響

研究発表

発表題名	掲載法 / 学会等	発表年日	発表者
(誌上発表)			
・チャ生産における環境保全型技術への展望	日本作物学会誌, Vol.71, No.12, p543-545.	H14.12	松尾(野菜茶業研)
・硫黄 / カルシウム系脱窒材を用いた硝酸性窒素処理装置による茶園地下水の実証試験	用水と廃水 Vol.45, No.5, p421-425.	H15.5	平戸・山田・市口・宮永(新日化)
・農業生産に起因する公共水域下での硝酸性窒素汚染地下水、河川及び湖沼の環境回復及び修復技術の開発	季刊 環境研究第129号	H15.5	宮永(新日化)
・農業生産に起因する公共水域下での硝酸性窒素汚染地下水、河川及び湖沼の環境回復及び修復技術の開発	生活と環境 Vol.48, No.5, p78-82.	H15.6	宮永(新日化)
・硝酸性窒素汚染地下水・湧水の修復	環境浄化技術 Vol.2, No.6, p28-32.	H15.6	宮永(新日化)
(口頭発表)			
・小規模分散型硫黄カルシウム系造粒材充填プラントによる茶園地下水の脱窒実証処理	日本水環境学会第5回水環境シンポジウム	H14.10	宮永・平戸・市口(新日化), 松尾(野菜茶業研), 望月(静岡県茶試)
・茶園排水の浄化資材及びパイオジオフィルターによる浄化」	日本土壌肥料学会中部支部第82回例会.	H14.10	望月(静岡県茶試), 宮永・平戸(新日化), 松尾(野菜茶業研)
・硫黄酸化菌を用いた浄化槽による中山間地茶園排水の浄化	日本地下水学会秋季講演会	H14.11	望月(静岡県茶試), 宮永・平戸(新日化), 松尾(野菜茶業研)
・硝酸性窒素汚染により酸性化した地下水・湧水の修復	日本水環境学会第44回水環境学会セミナー	H14.11	宮永(新日化)
・硫黄酸化菌を用いた茶園排水の浄化システム	(独)農業技術研究機構・平成14年度課題別研究会.	H14.11	山田(新日化)
・静岡県牧ノ原周辺における強酸性茶園地下水の流出実態	平成14年度茶業技術研究発表会(茶業技術研究) Vol.94, 60-61	H14.11	松尾(野菜茶業研)
・硫黄脱窒細菌を利用したイチゴ養液排水の硝酸性窒素の実証処理	第50回日本養液栽培研究会香川大会研究会	H14.12	宮永(新日化)
・豪雨前後における牧ノ原台地からの茶園地下水の湧出特性	日本農業気象学会東海支部研究発表会	H15.2	松尾・野中(野菜茶業研), 横山(コア・エンジ), 望月(静岡県茶試)
・環境負荷軽減に向けた茶園施肥・排水浄化の今後の方策	静岡県茶業試験場研究成果発表会	H15.3	宮永・山田・平戸・市口(新日化), 松尾(野菜茶業研), 望月(静岡県茶試)
・硫黄酸化脱窒細菌を利用した小規模分散型生物学的脱窒処理システム	日本水環境学会春季大会	H15.3	望月(静岡県茶試)
・静岡県牧ノ原茶園地帯における強酸性地帯地下水の湧出特性	日本水環境学会春季大会	H15.3	松尾・野中(野菜茶業研), 横山(コア・エンジ)

工業所有権

特許等の名称	願書年月日	公告番号	公告期日	登録番号
・硝酸性窒素処理装置及び廃水中の硝酸性窒素処理方法	H14.4	-	-	-
・排水中の硝酸性窒素除去方法	H14.5	-	-	-
・水中硝酸性窒素の除去方法及び硫黄酸化細菌保持材	H14.6	-	-	-
・硝酸性窒素脱窒処理材	H14.9	-	-	-

新聞発表

1. 平成13年10月26日: 毎日新聞静岡版「茶畑の肥料窒素やり過ぎ」
2. 平成13年11月14日: 環境新聞「肥料由来硝酸性窒素の水質浄化実験開始」
3. 平成14年 2月 7日: 化学工業日報「硝酸性窒素処理実証装置 - 新日鐵化学などが見学会」
4. 平成14年 2月13日: 環境新聞「静岡県の窒素汚染浄化施設を視察」
5. 平成14年11月15日: 中日新聞静岡版「窒素除去システム紹介」
6. 平成14年11月15日: 静岡新聞「茶園の環境負荷低減 - 金谷で研究発表会」