

5. 硝酸性窒素による汚染地下水の浄化技術

5.1 透過性地下水浄化バリア（岐阜県）

(1) はじめに

岐阜県各務原（かかみがはら）市において平成 11 年 12 月より平成 15 年 1 月まで 3 年余にわたり、硝酸性窒素で汚染された地下水の原位置での浄化技術（地下水を揚水することなく、地下で帯水した状態で浄化する技術）の実証試験を行い、当初の目的を達成することができたのでその結果について述べる。

実証試験の計画、施工は岐阜県より委託を受けた大成建設（株）が行い、現地観測、水質測定、データ解析は大成建設（株）と岐阜県保健環境研究所が共同で実施した。

試験地として選んだ各務原市は 20 数年前に硝酸性窒素による地下水汚染が明らかになり、その後減肥対策が実施されて、一定の軽減傾向が認められたが、現在でも汚染は継続している。ここで、簡単に各務原市の汚染問題について触れておく。

1) 各務原市の地下水汚染問題

ア) 各務原市の概要

岐阜県各務原市は濃尾平野北部の人口約 13 万 4 千人（平成 15 年 4 月現在）の都市である。次項で示すように、昭和 50 年代に、市内東部の畑作地帯で高濃度の硝酸性窒素を含有する地下水が見つかった。市では、当時から上水道の水源をすべて地下水に依存している。汚染地は水道水源から離れていたために直接の影響はなかったが、近い将来、水道水源井に影響が及ぶことも懸念された。

昭和 60 年代に入って本格的な汚染調査が始まり、その結果、原因は畑作地帯で散布される窒素肥料の地下浸透であることが明らかになった。その後、汚染軽減対策として窒素負荷量を減らす減肥対策が計画され、農業関係者が中心となりライシメータ試験や、圃場試験が実施された。その成果をもとに農業関係者の理解と協力により平成 2 年ごろから減肥対策が始まり、平成 6 年頃には、汚染がもっとも顕著であった畑作地帯では汚染の軽減傾向が認められるようになった。これは減肥対策の効果であると考えられているが、典型的な面源汚染である農耕地の施肥に起因する汚染は、負荷量をゼロにできないこともあり、その後顕著な軽減はみられていない。

各務原市は、北部、東部の丘陵地を除いて黒ボクと呼ばれる表土が 60～100cm の層厚で覆っており、ニンジン栽培の耕作土壌になっている。その下部は 3 層の砂礫層から構成されており、基盤岩までの深度は市内の西南端部では 100m にも達し、典型的な不圧地下水が賦存している。このため、地下水は地上の影響を受けやすく、汚染物質は表土を浸透して地下水面まで容易に到達できる。

イ) 地下水問題の歴史的経緯

昭和 49 年 地下水汚染の発見

東部丘陵地では昭和 46 年から大規模団地の造成がはじまった。新しい水道水源の確保のために、昭和 48 年から台地東部の畑作地帯で水源井の試掘が行われ、

高濃度の硝酸性窒素が検出されたため利用を断念した。各務原台地は、従来から地下水が豊富で、水質も良いとされてきただけに、大きな問題へと発展していくことになった。

昭和 51 年 市内全域の井戸調査

アンケート調査により、市内全域で使用中の井戸が 440 存在することが明らかになり、水質調査が実施された。当時、汚染原因として施肥の他に、生活排水や畜産排水が考えられた。台地の中・西部の既設の水道水源井への影響については特に言及されず、西部地区に新しい水源井が掘削された。

昭和 59 年 水道水源井の掘削候補地選定の調査（汚染原因が明らかになる。）

市の将来計画に基づく新しい水道水源の確保のために、全域の水質調査が昭和 60 年にかけて実施され、硝酸性窒素など主要成分の濃度分布が明らかにされた。主要成分の濃度レベルや濃度相関マトリックス、土地利用状況などから、汚染原因は肥料成分の溶脱、地下浸透であることが明らかになった。

同時に、地下水の流動系統や流動方向が解明され、東部の汚染した地下水が中・西部に流下して水道水源へ近い将来影響が及ぶ可能性が指摘された。

昭和 61 年 各務原市地下水調査専門連絡委員会が発足

多分野の専門家による委員会が組織され種々の調査が開始された。その内容は、全域の水質モニタリング調査、地下水位のモニタリング調査、ボーリング等による帯水層の構造解明調査、地下水かん養源調査、汚染の将来予測に関するシミュレーション、などであった。

昭和 63 年 上水道への切り替え個人負担軽減措置

市内全戸の飲用井戸の水質調査を行い、水質基準項目を対象に基準を超える井戸の使用者に対して、水道管敷設費用の個人負担軽減措置の実施等により上水道への転換を計った。

平成元年 減肥対策の本格的な実施

汚染原因が明らかにされ、農業関係者の理解や協力が得られたため、施肥技術の改善試験が実施されてきた。その成果をもとに、この年から本格的な減肥が始まり、1 作 10 アール当たりの窒素施肥量が 20kg を切った。

平成 2 年 畑作地帯の汚染が、台地の中、西部に拡大する

昭和 59 年の全域調査と比較すると、畑作地帯の汚染レベルに大きな変化はなかったが、地下水の流下方向である台地の中、西部では濃度上昇が認められた。

平成 3 年 各務原地下水懇談会の発足

地下水の大量利用者である企業、航空自衛隊、市水道部で構成され、量水器の設置など、量的な面からも水資源の保護と有効利用に取り組む組織が発足した。

平成 6 年 汚染地域で硝酸性窒素濃度が低下

各務原台地全域の地下水調査の結果、東部の汚染地域で硝酸性窒素濃度の低下が認められる。減肥対策の効果が水質に現れたと考えられている。

平成 9 年 台地全域の地下水水質調査の実施

前回平成 6 年の調査で、濃度低下が認められた汚染の中心である畑作地帯周辺の濃度レベルは、この 3 年間顕著な変化は認められなかった。その後、平成 12 年の

調査でも同様で、現在まで環境基準を超える 10mg/L 以上の汚染エリアは依然広い範囲に存在している。

ウ) ニンジン栽培と減肥対策

市内では古くからの主栽培作物であったサツマイモに代わり昭和 40 年代半ばに入り多肥を必要とするニンジン栽培が本格化し、各務原市を代表する農作物になっている。栽培は、同じ畑で年 2 回収穫する「2 作周年栽培」が行われている。延べ面積は昭和 50 年代半ばに入りほぼ同レベルの 260～270 ヘクタールで推移していたが、平成 8 年頃からは、若干減少して 230～240 ヘクタールである。

ニンジン栽培の施肥量の変化を表 5-1-1 に示した。昭和 63 年度まで 1 作 10 アール当たり 20kg 以上であった窒素施肥量は平成 3 年度から 15～16kg にまで減肥され、現在に至っている。昭和 40 年代半ばには施肥量の増加が収穫量に結びつくと考えられ、聞き取り調査によると当時 30kg を超える施肥が一部で行われていたといわれているが、過剰施肥による障害が発生して品質の低下を招いたため施肥量の適正化が計られた。その後、地下水の汚染原因が施肥に起因することが明らかになり、被覆肥料の導入による減肥を主体とした施肥改善試験が実施され、その成果も減肥対策に取り入れられた。

表 5-1-1 ニンジン栽培 1 作当たりの年度別施肥量の推移

年度	窒素	リン	カリ
1970 (S45)	25.6	27.2	23.2
1979 (S54)	21.7	34.7	22.8
1989 (H1)	17.5	22.6	18.1
1990 (H2)	16.8	19.8	17.5
1991 (H3)	15.3	21.6	16.7
1994 (H6)	16.0	19.0	16.0
1997 (H9)	15.2	19.8	17.6
1998 (H10)	16.0	19.0	16.0
2000 (H12)	16.0	19.0	16.0

注) 単位は kg / 10a。時期、地域により若干の変動幅がある。

エ) 減肥対策と地下水の水質変動

減肥対策の効果が水質にどのように現れたか、畑作地帯と地下水の流下方向を中心とした 12 地点の硝酸性窒素の濃度変動を示した (図 5-1-1)。

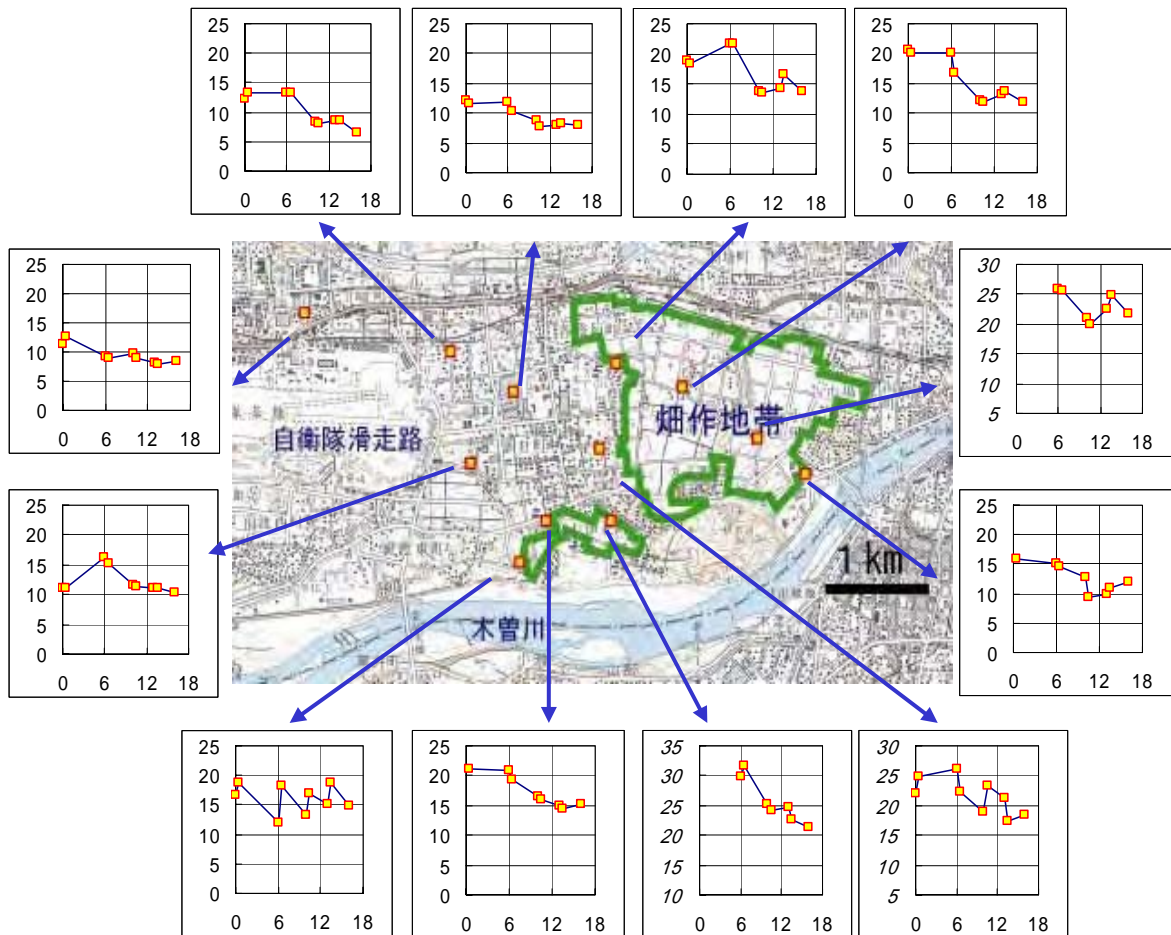


図 5-1-1 各務原市東部の畑作地帯周辺の硝酸性窒素濃度の推移

(縦軸は硝酸性窒素濃度 mg/L、横軸は昭和 59 年 7 月を基点の 0 とする経過年数を示す。)

縦軸は硝酸性窒素濃度 (mg/L)、横軸は、初めて全域調査を行った昭和 59 年 7 月を基準に、平成 12 年 7 月までの 16 年を経過年数として示した。他の肥料由来成分である硫酸イオンやカルシウムイオンも同様の変化が認められ、肥料成分の地下水に対する負荷量の減少が水質に現れていると考えられる。しかし、10 年が経過した平成 6 年ごろから顕著な低下傾向がみられる地点は少なく、今後、この傾向は、作付け面積や施肥形態に大きな変化がみられない限り変化はないと考えられる。このように、環境基準値 10mg/L はもとより、20mg/L を超える地点が依然存在しており、負荷量をゼロにできない農耕地の典型的な汚染が継続していることを示している。

2) 浄化原理

本実証試験における硝酸性窒素による汚染地下水の浄化原理は、微生物による硝酸性窒素の浄化機能を利用し、生物学的脱窒により汚染地下水の浄化を行うものである。透過性浄化壁工法に生物学的脱窒を組み込むことにより、汚染地下水の原位置浄化が可能となる。

微生物の中には、環境中の酸素濃度が低くなり酸素呼吸が不可能になると酸素の

代わりに硝酸を利用する硝酸呼吸に切り替えて生命維持を行うものが多く存在する。硝酸呼吸は酸素濃度の低い還元環境下において有機物等を基質として利用し、体内に取り込んだ硝酸を亜硝酸へと順次還元して最終的には窒素ガスの形で体外へ放出する。この微生物活動を浄化壁内で行わせることにより、地下水が浄化壁を透過する際に硝酸が無害な窒素ガスへと転換されるシステムが考えられる。本実証試験の浄化原理について図 5-1-2 に示した。

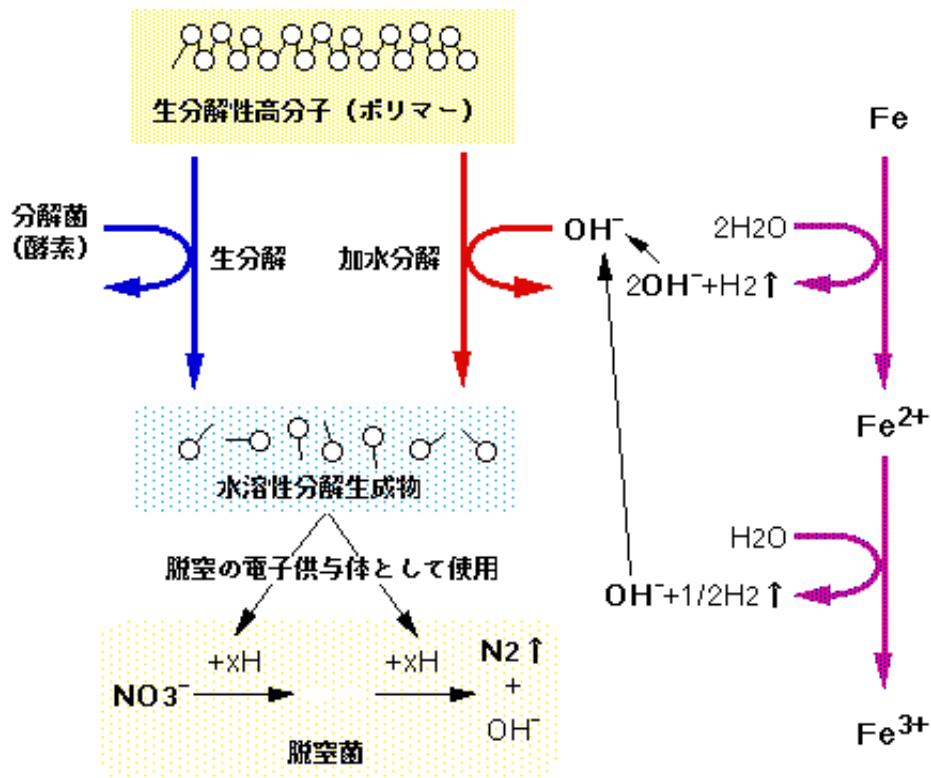


図 5-1-2 硝酸性窒素除去のメカニズム

浄化原理について、以下詳細を述べる。通常の微生物による脱窒法では、硝酸呼吸の基質となる有機物には酢酸やメタノールなどの水溶性有機物が使用される。しかし、水溶性有機物は水中での拡散や余剰成分の流出による二次汚染、効果の維持期間が短い、などの性質から本研究、実証試験で提案する浄化壁工法には適さないと考えられる。これらの問題点は硝酸呼吸の基質に生分解性プラスチックといった分解性の固形有機物を使用することで解決できると考えた。生分解性プラスチックは浄化壁内で加水分解、あるいは微生物による分解を受けて水溶性成分となって微生物の脱窒活動に利用される。

微生物脱窒に必要な還元環境にするために、浄化壁内に還元剤として鉄粉を添加することを考えた。さらに鉄粉は、鉄イオンが溶出される際に生成する水酸イオンが生分解性プラスチックの加水分解を促進するため、硝酸呼吸の基質の供給にも寄与する。この生分解性プラスチックの分解速度と脱窒菌の脱窒速度をバランスさせることで、余剰有機物による二次汚染も引き起こさずに効果の長期持続性が保たれ、メンテナンスフリーの原位置浄化法の構築が期待できる。

本試験では、生分解性プラスチックを利用した透過性地下水浄化壁工法を、実際に地下水が硝酸性窒素で汚染されている現場に適用し、その浄化効果の実証を行った。

今回の実証試験は、地表面から土中に浸透する鉛直方向の浸透水を浄化する「鉛直方向反応バリア」実験と、帯水した地下水が水平方向に流動する過程で浄化する「水平方向反応バリア」実験の2種類の実験を行った。

(2) 鉛直方向反応バリア（浄化壁）の実験

1) 鉛直方向反応バリアの浄化方法

畑地土壌の下に反応層（浄化壁）を敷設して、窒素成分を含んだ水が土中を浸透する際に反応層（浄化壁）で分解浄化する工法である（図 5-1-3）。浄化壁には鉄粉と生分解性プラスチックを含む反応剤を充填し、鉄粉により還元環境状態となっている浄化壁内で、生分解性プラスチックから徐々に放出される水溶性成分を、硝酸呼吸の基質として微生物に利用させて生物脱窒を行う。

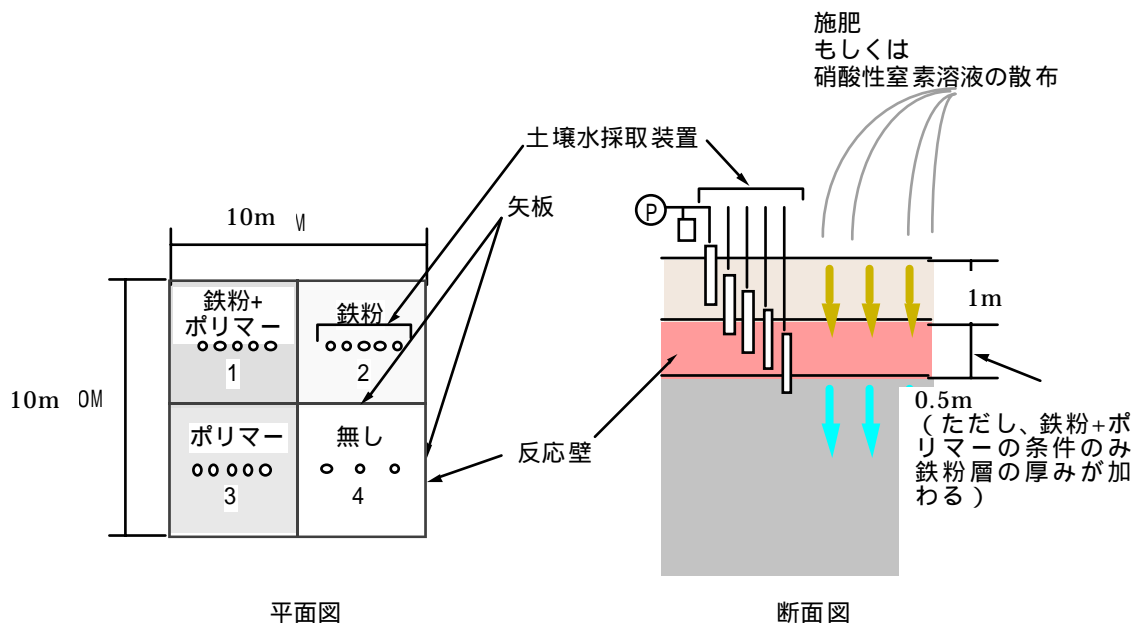


図 5-1-3 鉛直方向反応バリアの平面図（左）と断面図（右）

ア) 鉛直方向反応バリアの施工

反応層（浄化壁）は、図 5-1-3 に示すように、鉄粉と生分解性プラスチックの二層構造（条件 1）、鉄粉のみ（条件 2）、生分解性プラスチックのみ（条件 3）、何も添加しないもの（条件 4）、以上 4 条件を設定して、それぞれの浄化効果の比較検討を行った。なお、実証試験区域も周囲畑地と同様の施肥を行って、肥料成分が降水によって地中へ浸透する状況を再現した（図 5-1-4～6）。

鉛直方向反応バリアの場合、土壌浸透水は酸素を含んでいると考えられるため、使用する生分解性プラスチックは好気性微生物分解性のポリマーがふさわしいと考

えた。実際の実験には、微生物分解性の PCL (ポリカプロラクトン) 系および PCA (酢酸セルロース) 系の二種の生分解性プラスチックを使用した。PCL 系生分解性プラスチックのポリマー成分はポリカプロラクトンのみの単一構成であるが、PCA 系生分解性プラスチックは主成分の酢酸セルロースに副成分の低分子量ポリマーをブレンドした 2 つのポリマー成分で構成されている。

ポリマーの分解速度は各ポリマー成分によって異なり、低分子量ポリマー、PCL、PCA の順で遅くなる。このように分解速度の異なるポリマーを組み合わせることで、短期から長期に渡って有機物を供給することが可能であると考えた。

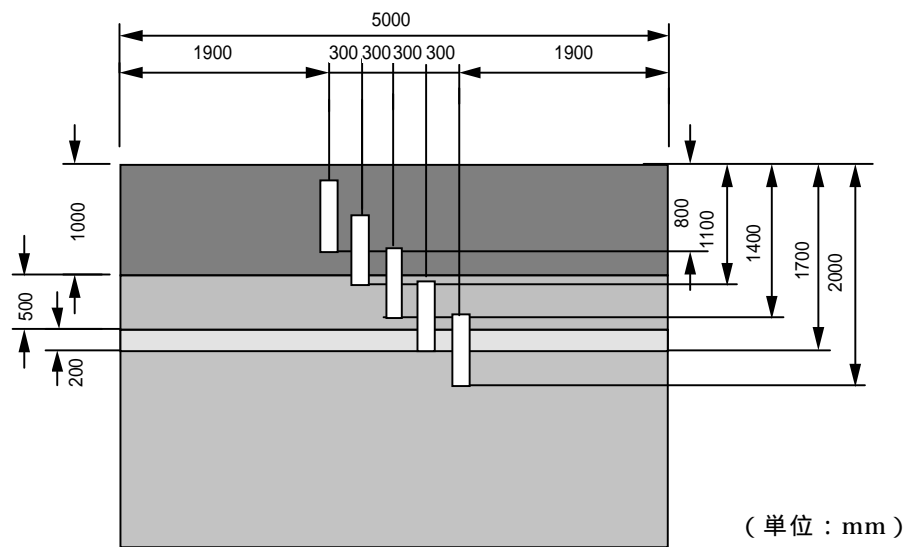


図 5-1-4 実験条件 1 の断面図

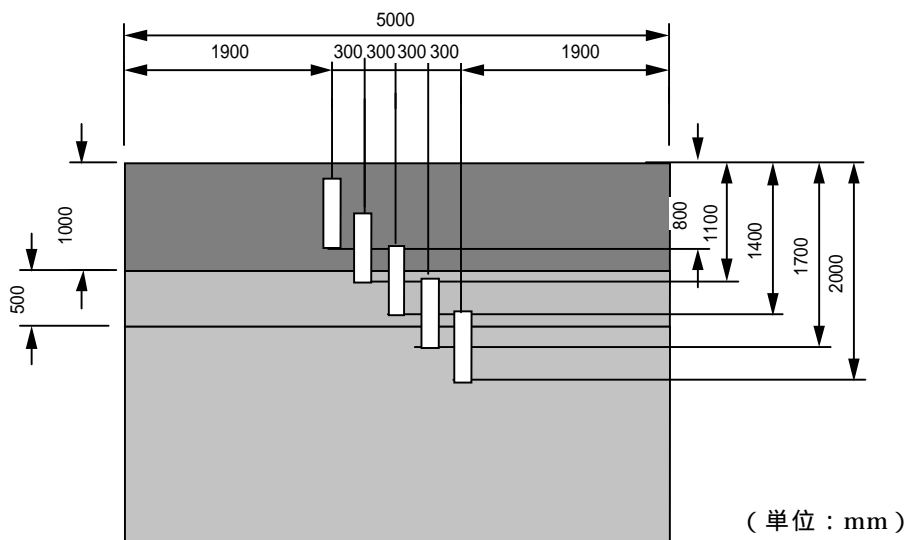


図 5-1-5 実験条件 2 および 3 の断面図

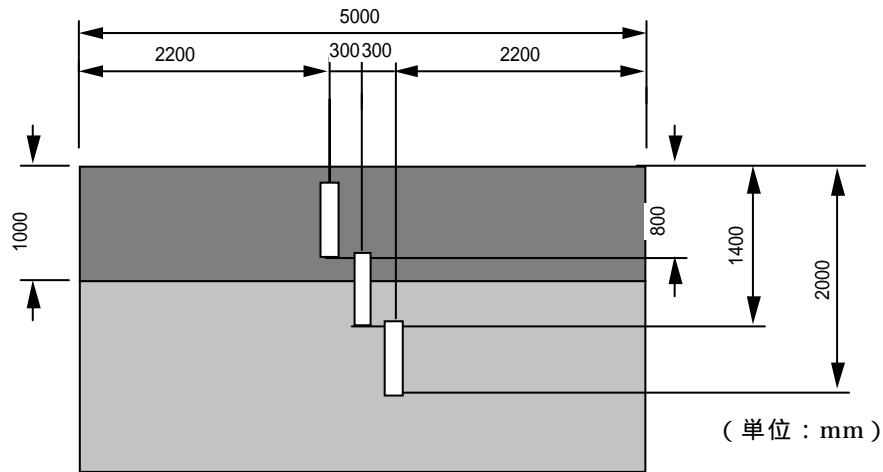


図 5-1-6 実験条件 4 の断面図

イ) モニタリング方法

鉛直方向反応バリアの性能評価は土壌間隙水を分析することで行った。土壌間隙水は、地表面から 0.8m、 1.1m、 1.4m、 1.7m、 2.0m の 5 深度（条件 4 のみ 0.8m、 1.4m、 2.0m の 3 段階深度）に埋設した土壌水採取装置を用いて採取した。測定は、pH、硝酸性および亜硝酸性窒素、有機炭素、鉄を対象とした。

土壌水採取装置は図 5-1-7 に示すように、先端部分がセラミックの管であり、管の内部を陰圧にすることにより土粒子の間に存在する水分を吸引する装置である。このサンプリング手法は性質上、土壌周囲の水分が少ないと試料採取が不可能になる。

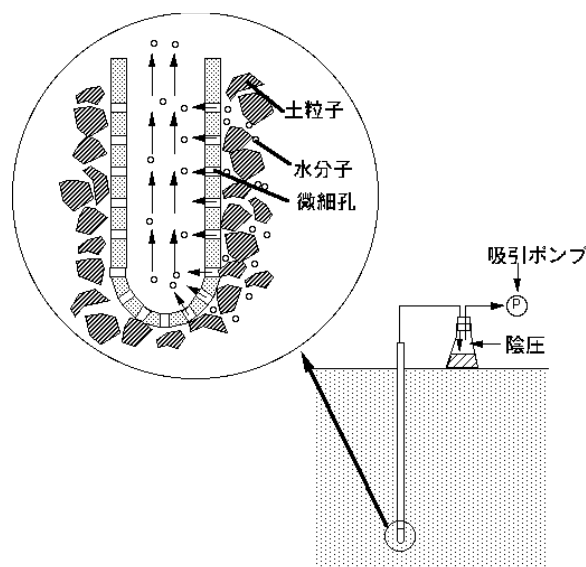


図 5-1-7 土壌間隙水の採取装置の詳細図

2) 鉛直方向反応バリアの実証試験の結果

土壌間隙水は、平成 12 年 8 月 31 日から毎月 1 回の割合で 6 回の試料採取を行い、その後、間隔をあけて、平成 15 年 1 月まで約 2 年 5 か月間に 10 回行った。この中から、実験開始の初期段階に当たる平成 12 年 9 月 28 日の結果、および終了時の平成 15 年 1 月 6 日の結果について詳述する。

ア) 実験開始初期段階の測定結果

施工後約 8 か月が経過した平成 12 年 9 月の調査結果を表 5-1-2 に、各成分のプロファイルを図 5-1-8 に示した。間隙水 pH は生分解性プラスチックを含む条件 1、3 のバリア手前（バリア以浅）で低い傾向にあった。生分解性プラスチックを含むバリア内部は、プラスチックの分解に伴い溶出する有機成分のために周囲間隙水は酸性側に移行することが考えられる。採取装置の性質上、採水部周囲の間隙水を採取するためバリア手前で採取した間隙水の pH の低下はバリア内部の影響を受けたものと考えられる。条件 1、3 のバリア以深の間隙水の値は高くなっており、条件 1 では脱窒と鉄粉の溶出が、条件 3 では脱窒が pH 上昇の原因として考えられる。鉄粉のみ含む条件 2 では他条件と比較して pH は高い傾向にあった。条件 2 では pH 低下の要因である生分解性プラスチックが含まれておらず、pH 上昇の原因は鉄粉の溶出、脱窒が考えられる。

硝酸性窒素濃度はいずれの条件においても、深度が深くなるにつれて低くなる傾向にあり、反応バリアを設置してある条件 1、2、3 ではほとんど検出されなかった。pH がバリア付近で高かったことから条件 1、2、3 ではバリア部で脱窒反応が起こっていたと考えられる。

全有機炭素は反応バリアを設置した条件 1、2、3 において、バリア透過時より濃度の上昇が観測され、脱窒に必要な有機物が存在していたと思われる。条件 1、3 は生分解性プラスチック由来、条件 2 は腐食質由来と考えることができる。

全窒素と硝酸性窒素濃度との比較より、条件 2 のバリア付近でのみアンモニア性窒素が存在していたと考えられる。見かけ上、条件 2 においても硝酸性窒素濃度が減少しているが、アンモニアに変化しているため、目的とする硝酸から窒素ガスへの転換以外の反応が行われている。

表 5-1-2 土壌間隙水の主要成分の測定結果（試料採取：平成 12 年 9 月 28 日）

	採水深さ (GL-mm)	pH	亜硝酸性窒素 (mg/L)	硝酸性窒素 (mg/L)	りん酸イオン (mg/L)	硫酸イオン (mg/L)	全窒素 (mg/L)	全有機炭素 (mg/L)	鉄 (mg/L)
条件1	80	5.6	0.0	45.3	0.0	172.8	44.8	4.0	0.0
	110	5.6	0.1	49.2	0.0	181.8	48.5	3.2	0.0
	140	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
	170	7.5	0.0	0.1	0.0	401.2	1.8	78.1	10.0
	200	6.7	0.0	0.0	0.0	262.6	1.8	41.3	1.5
条件2	80	6.8	0.0	27.8	0.0	182.3	12.4	7.2	n.s.
	110	7.8	0.3	22.5	0.0	268.3	27.2	n.s.	n.s.
	140	7.9	0.0	0.3	0.0	61.1	5.8	n.s.	n.s.
	170	7.9	0.0	0.0	0.0	88.2	20.4	8.3	3.0
	200	7.8	0.0	0.0	0.0	12.8	2.0	138.5	1.0
条件3	80	6.1	0.0	64.5	0.0	123.9	62.5	3.8	0.0
	110	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
	140	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
	170	7.5	0.0	0.0	0.0	430.0	0.8	62.6	0.0
	200	6.7	0.0	1.6	0.0	366.8	2.8	97.1	0.0
条件4	80	7.6	0.0	30.4	2.4	135.6	n.s.	n.s.	n.s.
	140	7.5	0.0	14.0	0.0	75.4	29.8	5.8	n.s.
	200	7.1	0.0	12.0	0.0	133.8	14.3	4.6	0.0

n.s. (no sample): サンプル採取不可のためデータなし

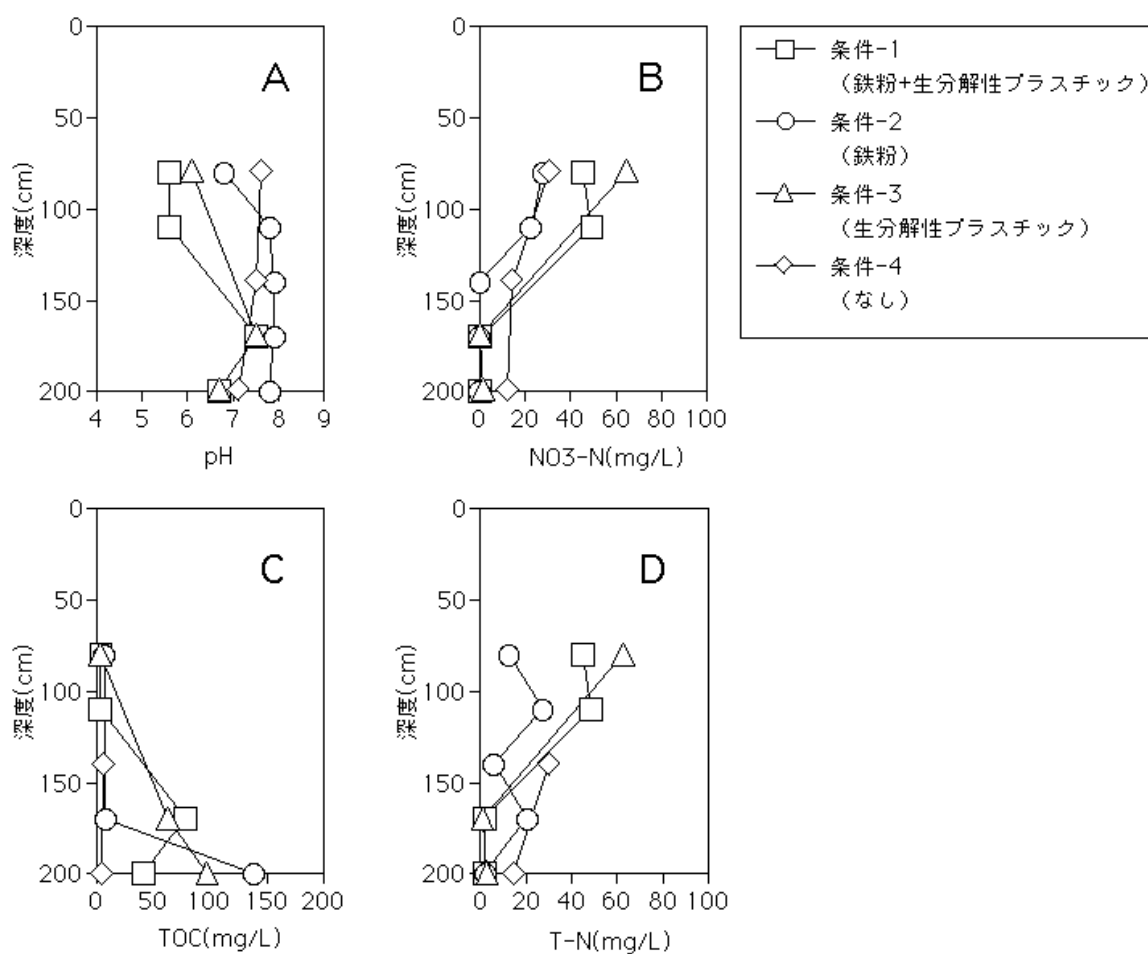


図 5-1-8 土壌間隙水の pH、硝酸性窒素濃度、全有機炭素濃度、全窒素濃度の深度別変化（試料採取：平成 12 年 9 月 28 日）

イ) 実験終了時の測定結果

つぎに、平成 15 年 1 月 6 日に行った実証試験最後の土壌の間隙水の分析結果を表 5-1-3 に示した。

この時期は降雨の少ない時期であり、水質分析の可能な採取量が得られない部位が多かった。肥料成分由来であるリン酸、硫酸イオン、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素の中で、リン酸、亜硝酸性窒素がほとんど検出されず、硫酸イオン、硝酸性窒素が高濃度で検出された。また、全窒素は硝酸性窒素濃度とほぼ同じ濃度あり、一方、アンモニア性窒素はほとんど検出されなかった。

肥料由来成分であるリン酸は土壌への吸着能が大きいために間隙水には検出されず、また、亜硝酸性窒素は化学的に不安定な化合物であり、すべて硝酸の形まで速やかに硝化され、間隙水にはほとんど含まれなかったと考えられる。

また、条件 1、2 の浄化壁には鉄粉を反応剤として使用しているが、両条件ともに間隙水中に溶存鉄は検出されなかった。条件 1、3 では生分解性プラスチックを反応剤として使用しており、生分解性プラスチックが分解して水溶性の有機物が浄化壁中に放出されれば、間隙水中の全有機炭素濃度 (TOC) が上昇する。しかし、鉄と同様に、全有機炭素濃度は生分解性プラスチックが含まれない条件 2、4 と比較して顕著な上昇は認められず、生分解性プラスチックの分解は確認できなかった。

つぎに、土壌中の脱窒反応に特に関係する土壌間隙水の深度別硝酸性窒素濃度、全有機炭素濃度 (TOC) について、各条件ごとに特徴をもう少し詳しく述べる。

浄化壁剤として生分解性プラスチックと鉄粉を使用している条件 1 では、浄化壁が機能していれば全有機炭素濃度が上昇し、硝酸性窒素濃度が低下するが、表 5-1-3 に示すように、浄化壁透過前後での硝酸性窒素濃度の低下、TOC の上昇は認められなかった。

この原因として、生分解性プラスチックの分解が進まず、有機炭素の放出量が低下して、微生物の硝酸呼吸に必要な有機物が十分供給されなくなったためと思われる。これは、観測時期が気温、地温の低い冬季であり、微生物により分解される PCL 系の生分解性プラスチックの分解が分解微生物の活動が低下していたためと思われる。このため、脱窒作用も働かなかつたと考えられる。

鉄粉のみを使用している条件 2 では、上部と下部の硝酸性窒素濃度が逆転しているが、これは、浄化壁の浸透による浄化ではなく、調査の直前に行われた施肥の影響の可能性が高い。

また、生分解性プラスチックのみを使用している条件 3 では、条件 1、2 と同様、浄化壁透過前後による硝酸性窒素濃度の低下および TOC の上昇は認められなかった。対照とした条件 4 では、施肥の影響と考えられる地表面付近で硝酸性窒素濃度の上昇が観測された。

表 5-1-3 土壤間隙水の主要成分の測定結果（平成 15 年 1 月 6 日）

	採水深さ (GL-m)	pH	リン酸 (mg/L)	硫酸 (mg/L)	亜硝酸 (mg/L)	硝酸 (mg/L)	全窒素 (mg/L)	溶存鉄 (mg/L)	全有機炭素 (mg/L)
条件1	0.8m	5.9	0.0	142.9	0.0	21.4	21.4	0.00	0.3
	1.1m	5.1	0.0	174.6	0.0	27.0	27.0	0.00	0.3
	1.4m	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
	1.7m	4.2	0.0	1579.8	0.0	29.8	29.8	0.07	2.5
	2.0m	6.3	0.0	551.4	0.0	28.3	28.3	0.00	0.4
条件2	0.8m	n.s.	0.0	128.2	0.0	48.0	48.7	n.s.	n.s.
	1.1m	5.0	0.0	185.9	0.0	38.5	38.5	0.01	2.1
	1.4m	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
	1.7m	6.8	0.0	366.7	0.0	17.5	17.6	0.00	0.9
	2.0m	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
条件3	0.8m	6.2	0.0	198.5	0.0	43.6	43.6	0.00	0.7
	1.1m	5.4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
	1.4m	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
	1.7m	5.9	0.0	500.3	0.2	107.4	107.6	0.00	n.s.
	2.0m	6.3	0.0	377.1	0.2	64.5	64.7	0.00	0.8
条件4	0.8m	6.2	0.0	76.2	0.0	24.5	24.5	0.00	3.5
	1.4m	5.9	0.0	233.4	0.0	14.8	14.8	0.00	n.s.
	2.0m	6.3	0.0	116.8	0.0	32.0	32.0	0.00	0.3

n.s. (no sample): サンプル採取不可のためデータなし

ウ) 鉛直方向反応バリアの実証試験の考察

先に述べたように、鉛直方向反応バリアの施工後 8 か月経過した平成 12 年夏季には、生分解性プラスチックを含む条件 1、3 において、バリア透過後の硝酸性窒素濃度の低下、逆に TOC 濃度の増加が確認され、バリア透過時の生分解性プラスチックからの有機成分放出と脱窒活動が起きていた。また、バリア透過による濃度低減の効果は条件 1 よりも 3 が遅れて観測された。条件 1 では反応剤として使用した鉄粉が周囲土壤を還元環境に変化させて微生物の脱窒活動を促進し、条件 3 では鉄粉による促進効果ではなく、生物的な活動により周囲土壤が還元環境化され、条件 1 よりも遅れて微生物の脱窒環境が構築されたものと考えられる。

しかし、施工後 1 年が経過した平成 13 年夏季からは、いずれの条件でも硝酸性窒素濃度の低下、TOC の増加は認められず、この状態は、先に述べたように実証試験終了時まで続いた。浄化壁剤、土壤を採取して脱窒菌群を計測した結果では、脱窒菌の存在は確認されているため、脱窒作用が不活発であったことが考えられる。微生物の脱窒作用の促進には有機物の存在と土壤が還元雰囲気になることが必須であり、有機物の放出が十分行われなかったことが原因の 1 つとしてあげられる。

また、土壤間隙水採取装置が地面に埋設、固定してあり、常に同じ位置の間隙水を採取した。採取装置の埋設場所付近は耕作されず、土壤がかく乱されないために水の通り易い「水みち」ができて、浄化壁を面として浸透した試料が採取されなかった可能性も考えられる。

以上のように、生分解性プラスチックの分解による有機物の放出が促進されなかったことが調査期間を通して窒素濃度の低下が観察できなかった主因であると考えられる。浄化壁撤去の掘り起こし時の観察では、生分解性プラスチックのペレット

が埋設時とほぼ同じ大きさで残存していた。

鉛直方向反応バリア実証試験では、平成 12 年度夏季の観測結果に認められたような浄化効果が、試験期間中継続して認められなかったが、生分解性プラスチックの分解が地温などに依存されることなく進行すれば、硝酸性窒素濃度の浄化壁の通過による分解浄化作用は継続されると考えられる。鉛直方向反応バリアの今後の課題として、分解特性の異なるプラスチックの混合条件の検討、さらには新しい製品の開発が望まれる。

(3) 水平方向反応バリア実験

1) 水平方向反応バリアの浄化原理

地下水の流路内に浄化壁（反応杭）を設置し、浄化壁内を地下水が透過する際に硝酸性窒素を除去する工法である（図 5-1-9）。浄化壁には鉄粉と生分解性プラスチックを含む反応剤を充填し、鉄粉により還元環境下となっている浄化壁内で、生分解性プラスチックから徐々に放出される水溶性成分を硝酸呼吸の基質として生物脱窒が行われ、硝酸性窒素が窒素ガスに分解される原理である。

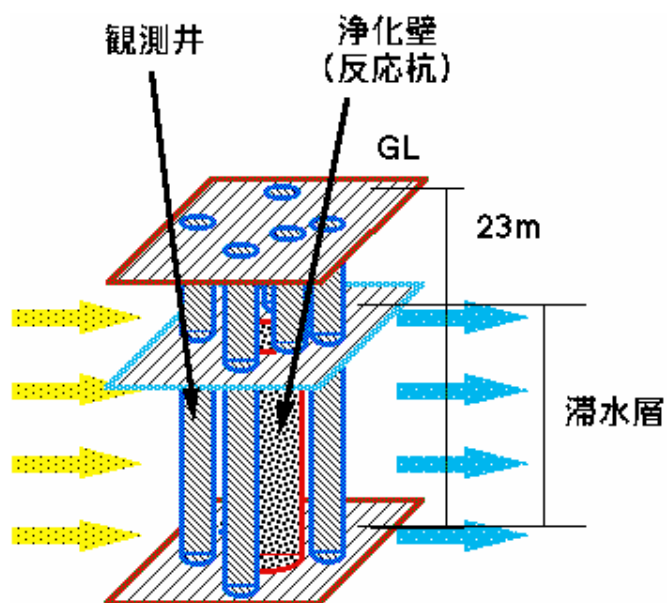


図 5-1-9 水平方向反応バリアの概略図

2) 水平方向反応バリアの実験方法

ア) 水平方向反応バリアの施工

透過性地下水浄化壁となる反応杭（水平方向反応バリア）は、直径 1 m、帯水層を鉛直に貫通して地表から基盤岩付近の不透水層（深度 23m）まで掘削することにより施工した。図 5-1-10 に施工断面図を示した。この中に、6号砕石約 25 トン、鉄粉 2 トン、生分解性プラスチック 0.5 トンを施工場所にビニルシートを敷いて混合して充填した。

反応剤バリアとしては、鉄粉と生分解性プラスチックは反応杭内部で混合状態となるため、鉄粉の存在により分解が影響されない加水分解性の PLA（ポリ乳酸）系

生分解性プラスチックを使用した。また、鉛直方向反応バリア同様、分解速度の異なる生分解性プラスチックを組み合わせることで、短期から長期に渡って有機物を供給することが可能であると考え、分解速度の異なる2種の生分解性プラスチックを使用した。実際の実験には、高分子量PLAと低分子量ポリマーをブレンド（PLA分解促進）して分解性を早めたものと、分解の遅い高分子量PLAのみ（PLA約100,000）の二種類の生分解性プラスチックをペレット状に成型したものを使用した。

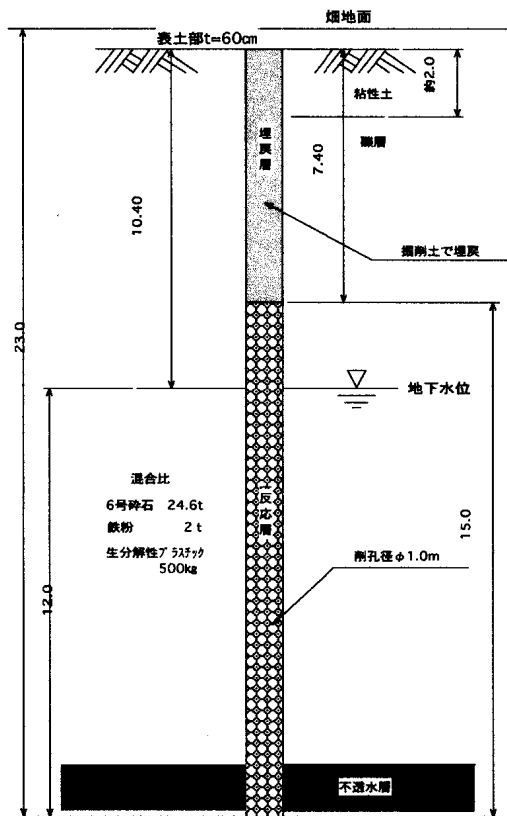


図 5-1-10 水平方向反応バリアの施工断面図 (単位：m)

イ) 観測井（水質モニタリング井戸）の配置

反応杭の周囲4方向、および反応杭側部に水質をモニタリングするための観測井（内径6cm）計5本を設置して、定期的に水質のモニタリングを行った。試験開始時の平成12年1月22日から、約1年が経過した平成13年2月には新しく2井戸を追加設置して、調査開始420日が経過した平成13年3月17日から、試験終了の平成15年1月8日までは7本の観測井をモニタリングした。追加設置した理由は、豪雨など降水の影響と考えられる「水みち」が地表から帯水層まで形成され、浄化壁を通過した地下水の正確なモニタリングが困難となったためである。

なお、反応杭から観測井戸までの距離は、反応杭側部の井戸を除いて、反応杭側面から1mの位置である（図5-1-11）。

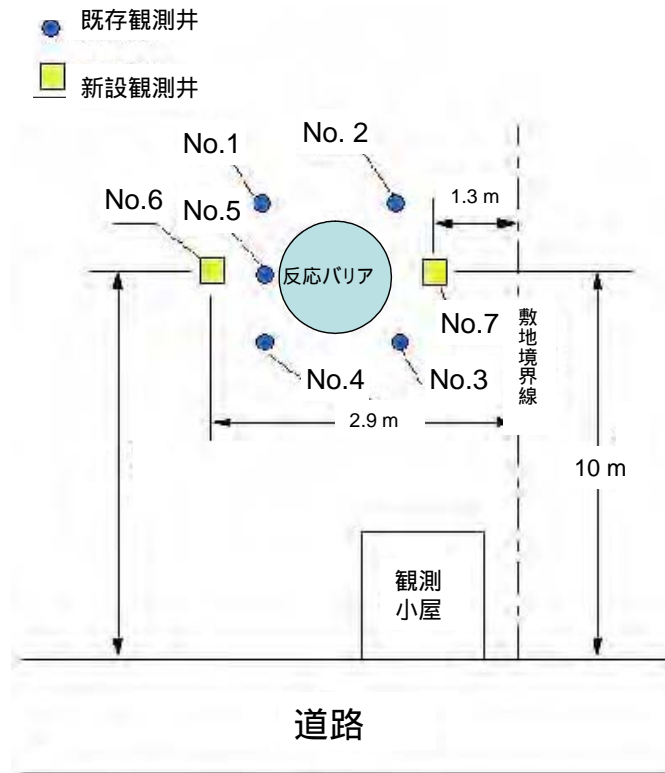


図 5-1-11 観測井（モニタリング井戸）の配置図

ウ) モニタリング方法

水平方向浄化反応壁の浄化効果を評価するために、観測井（モニタリング井戸）の水質測定を約3年間実施した。第1回目の調査は、掘削後井戸の洗浄が終了した平成12年1月22日(基準日0日)に行い、約3年後の平成15年1月8日まで1,082日間に74回の試料採取を行った。

採水は、観測を開始してから平成14年6月まで約2年5か月は、ベラーを使用して行ったが、ベラーでは1回の採水量が少ないために、地表からの浸透水を含む井戸内に滞留している水のみを採取してしまい、浄化壁を透過してきた帯水層の地下水を採取できていない可能性があることが、調査期間の途中で明らかになった(この点については次項で詳述する)。このため、平成14年7月より電動採水ポンプを使用し、約200リットル揚水して観測井内の溜まり水を周囲の帯水層地下水と十分交換した後で、帯水層地下水を測定用試料として採水した。揚水量200リットルは観測井内部の滞留水を排出して周囲帯水層の地下水を採取するのに十分な水量である。ポンプを使用した採水は、平成14年7月30日、12月11日、平成15年1月8日の3回実施した。観測井1については、井戸施工時の問題(途中で曲がりがある)から、帯水層まで水中ポンプが下りず、試料採取が出来なかった。

測定は全期間を通して、水温、水位、pH、EC、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、アルカリ度、 SO_4^{2-} 、TOCを対象に、すべての試料について行った。

3) 水平方向反応バリアの実証試験の結果

ア) 水位変動

図 5-1-12 に、調査期間約 3 年間の水位観測結果（観測井 1）を示した。観測開始時から下降していた水位は 88 日経過時（平成 12 年 4 月 19 日）に極小を示し、その後上昇に転じて 175 日経過後（7 月 15 日）に極大を示して再び下降に転じた。例年、この地域の極大は 8 月に出現するが、7 月及び 8 月の月間降水量がそれぞれ 63mm、51mm（各務原市消防本部資料）と少雨傾向であったために 7 月に極大が出現したと考えられる。

図 5-1-12 に示すように、平成 12 年 9 月 13 日から上昇に転じた理由は、9 月 11 日から 12 日の豪雨（258mm）が大きく影響している。2 日後の 9 月 13 日の調査では、まだ水位への影響は見られなかったが、その後大きく上昇した。平成 13 年、平成 14 年は、ほぼ規則的な変動を示した。年間水位変動幅は約 2 m である。

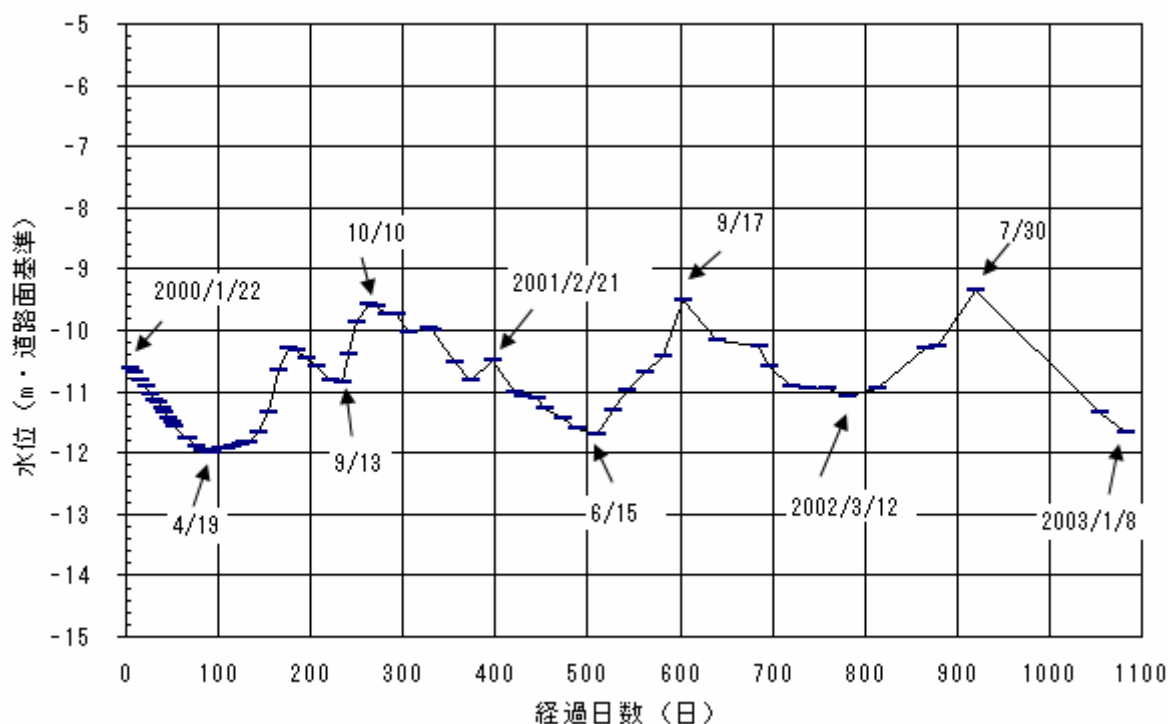


図 5-1-12 観測井の水位変動状況

(観測井 1、平成 12 年 1 月 22 日から平成 15 年 1 月 8 日までの約 3 年間)

イ) 硝酸性窒素を中心とした各成分の濃度変動と除去効果

硝酸性窒素を中心に主要成分の測定結果を述べる。全期間の各成分、硝酸性窒素（図 5-1-13）、カルシウムイオン（図 5-1-14）、硫酸イオン（図 5-1-15）、ナトリウムイオン（図 5-1-16）、塩化物イオン（図 5-1-17）、アルカリ度（図 5-1-18）、pH（図 5-1-19）の濃度変動を示した。

なお、調査期間を、

- a) 調査開始から観測井 2 本を追加設置する 396 日目まで
- b) ポンプ揚水を始める前まで
- c) ポンプ揚水による採水

以上 3 期間に分けて結果を述べる。

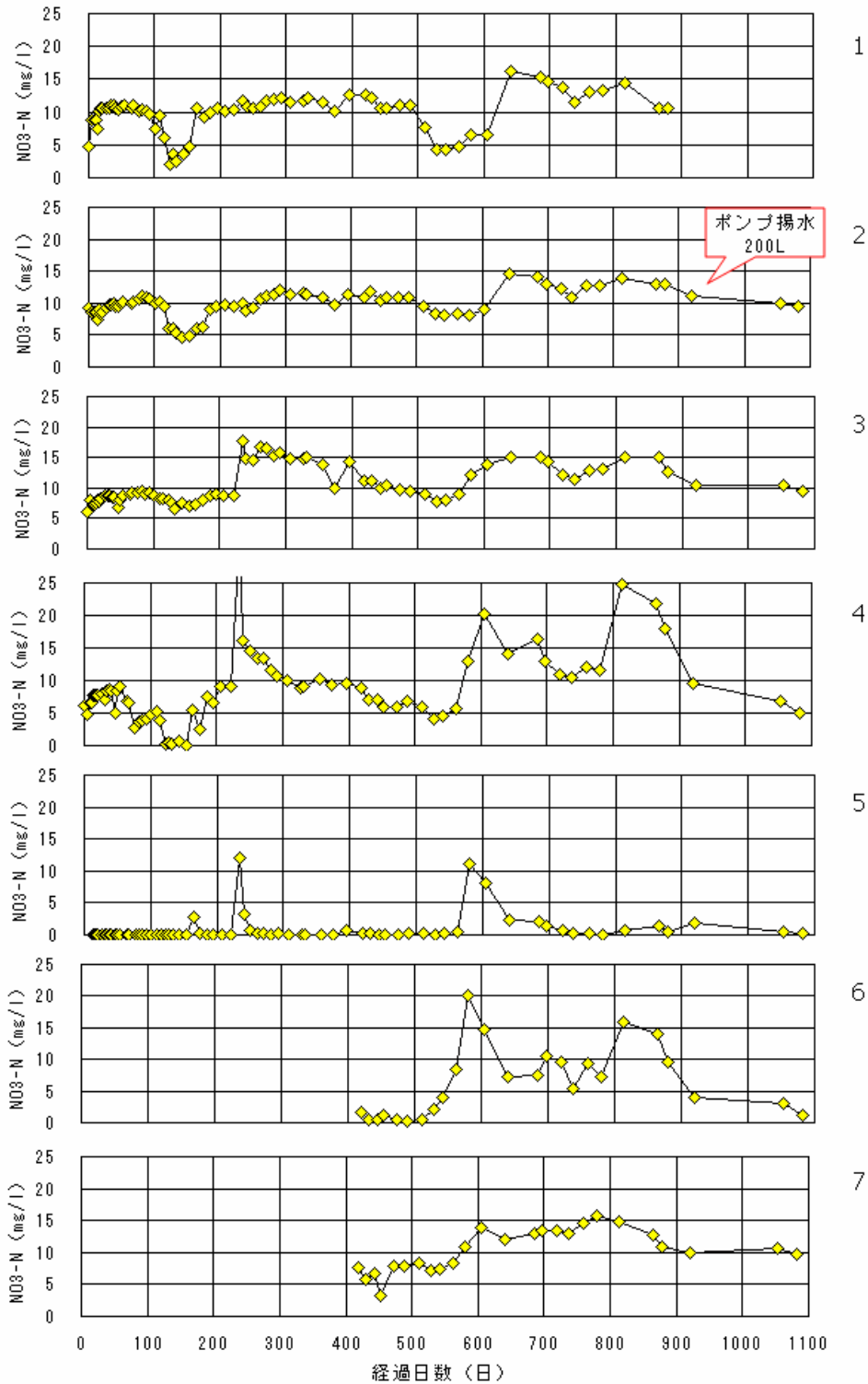


図 5-1-13 硝酸性窒素の濃度変動グラフ

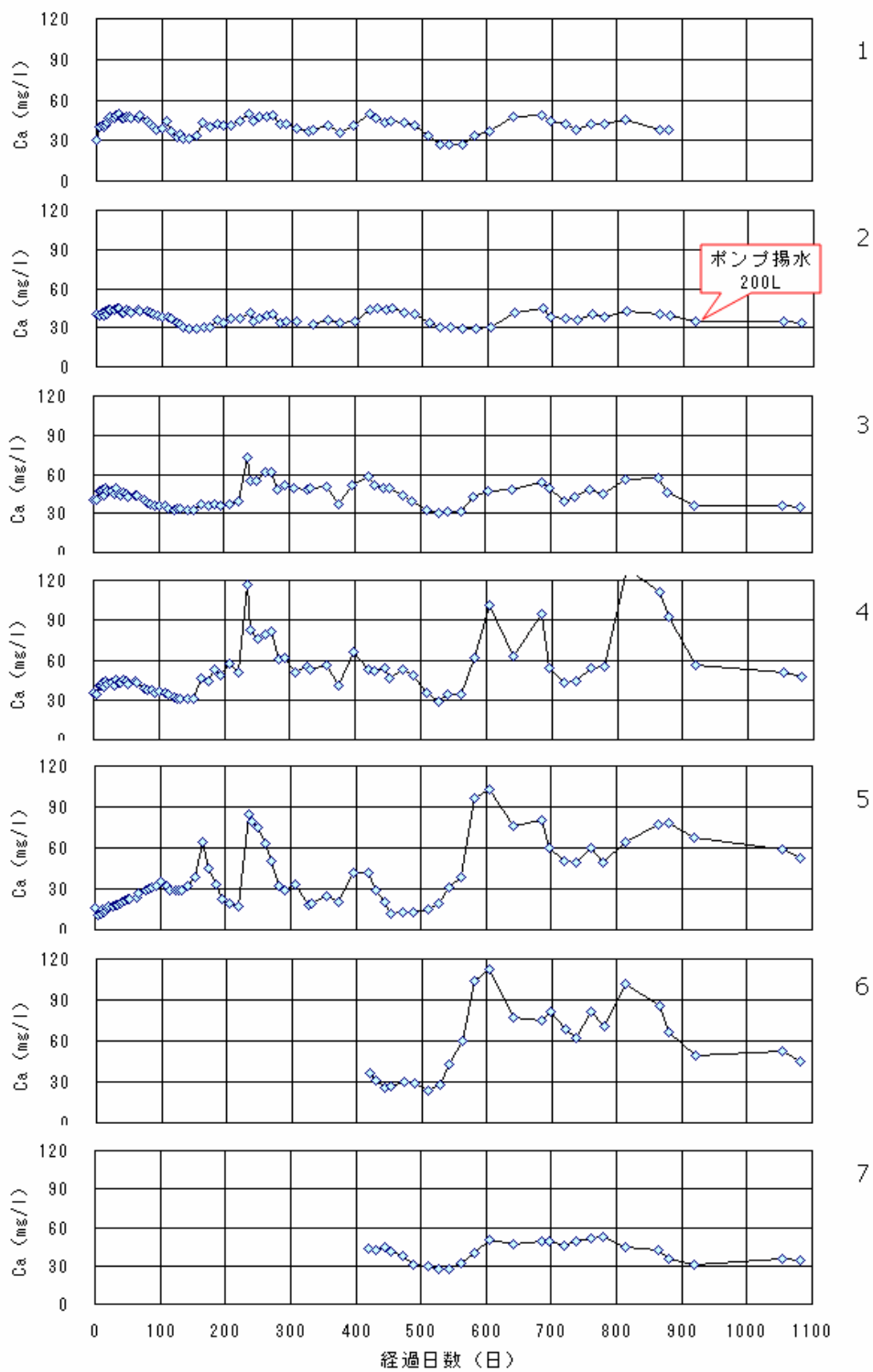


図 5-1-14 カルシウムイオンの濃度変動グラフ

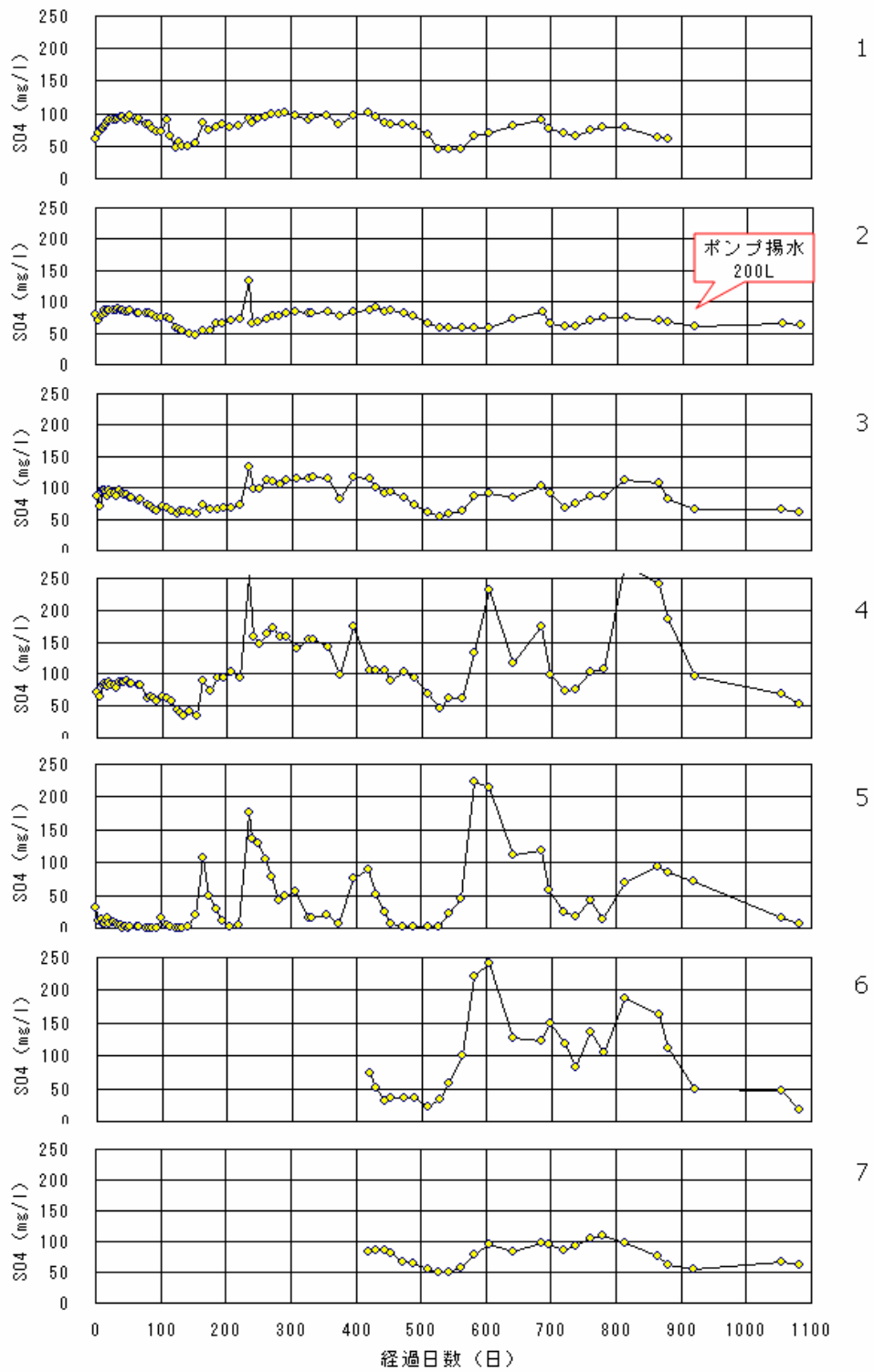


図 5-1-15 硫酸イオンの濃度変動グラフ

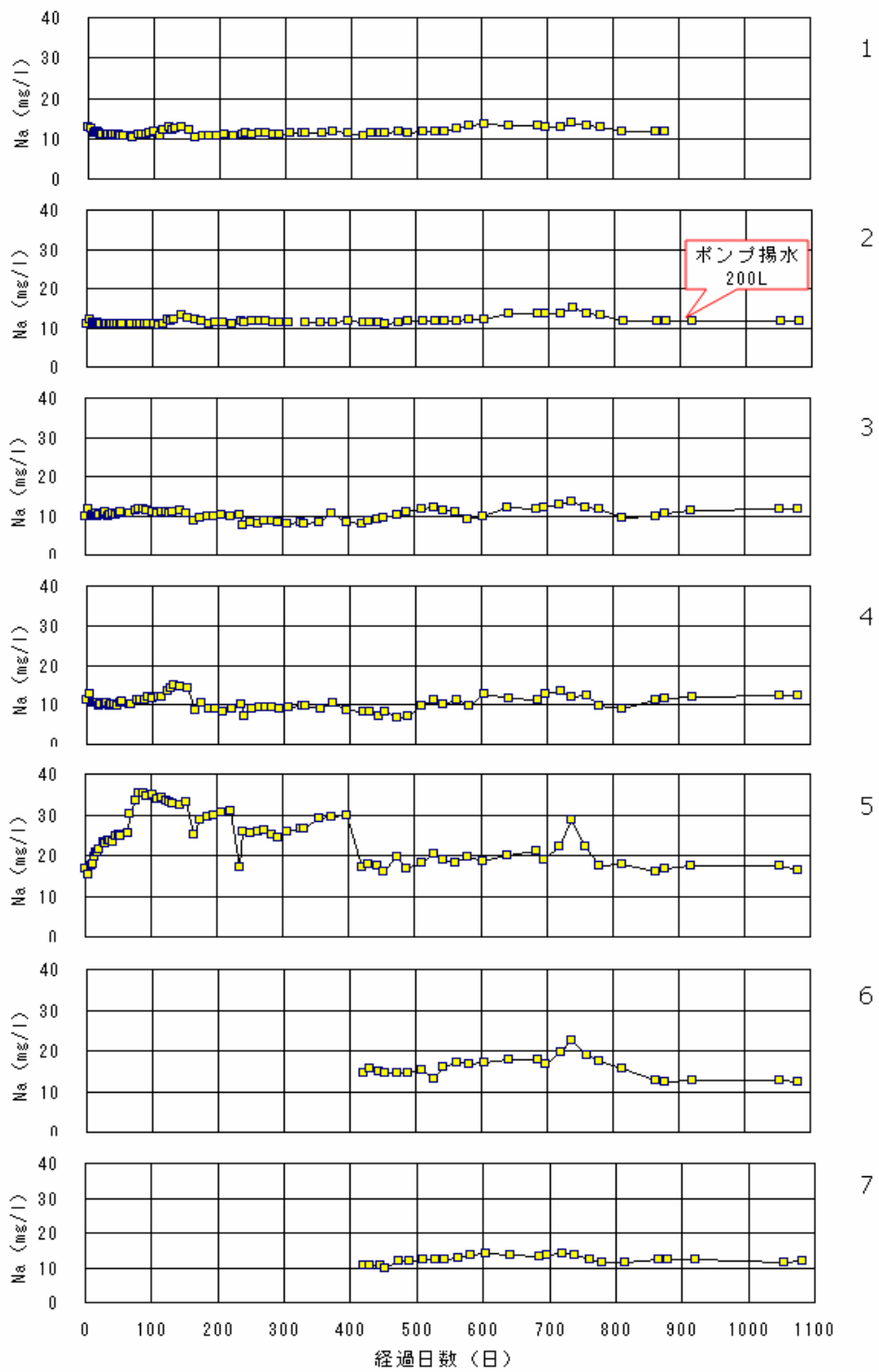


図 5-1-16 ナトリウムイオンの濃度変動グラフ

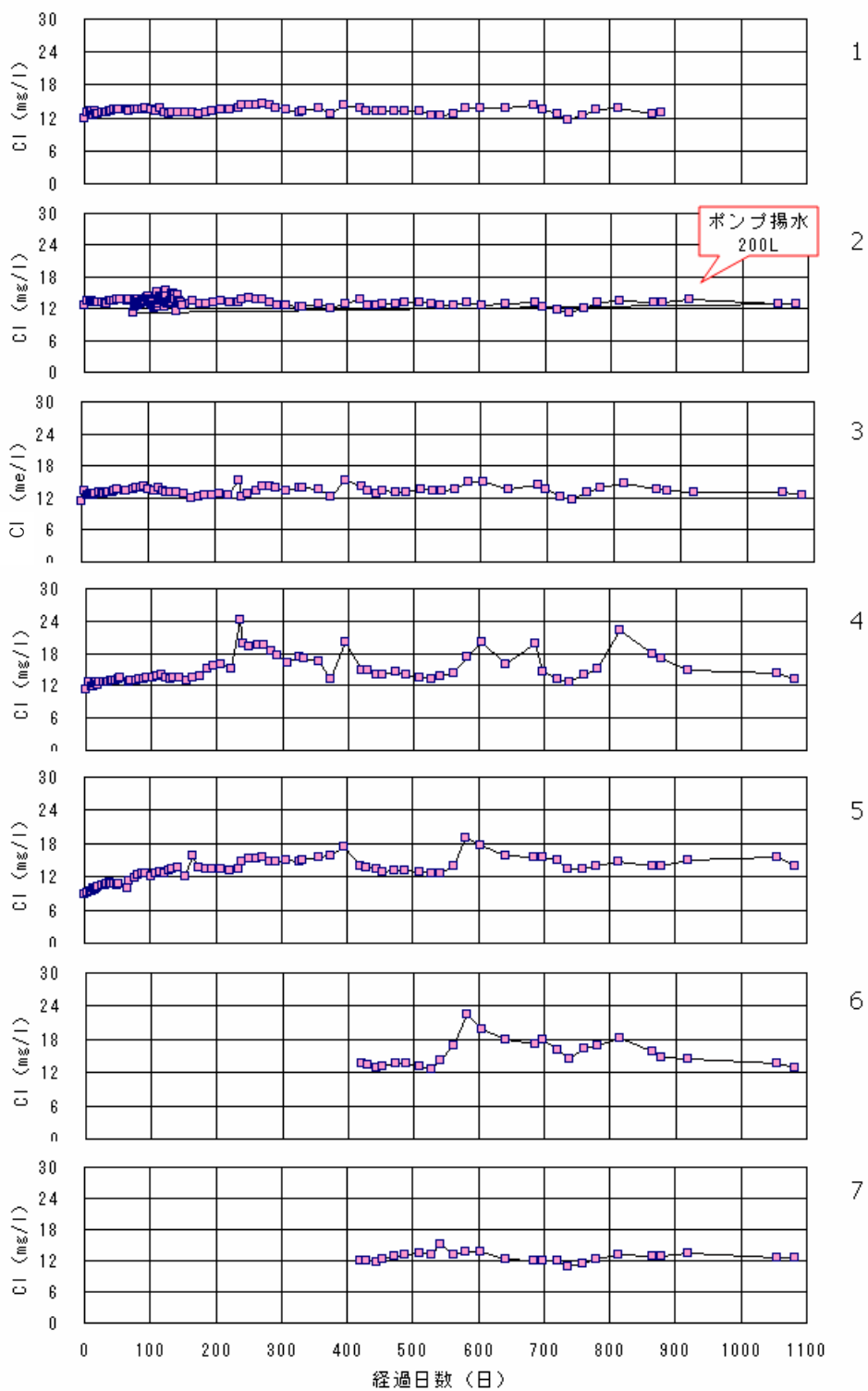


図 5-1-17 塩化物イオンの濃度変動グラフ

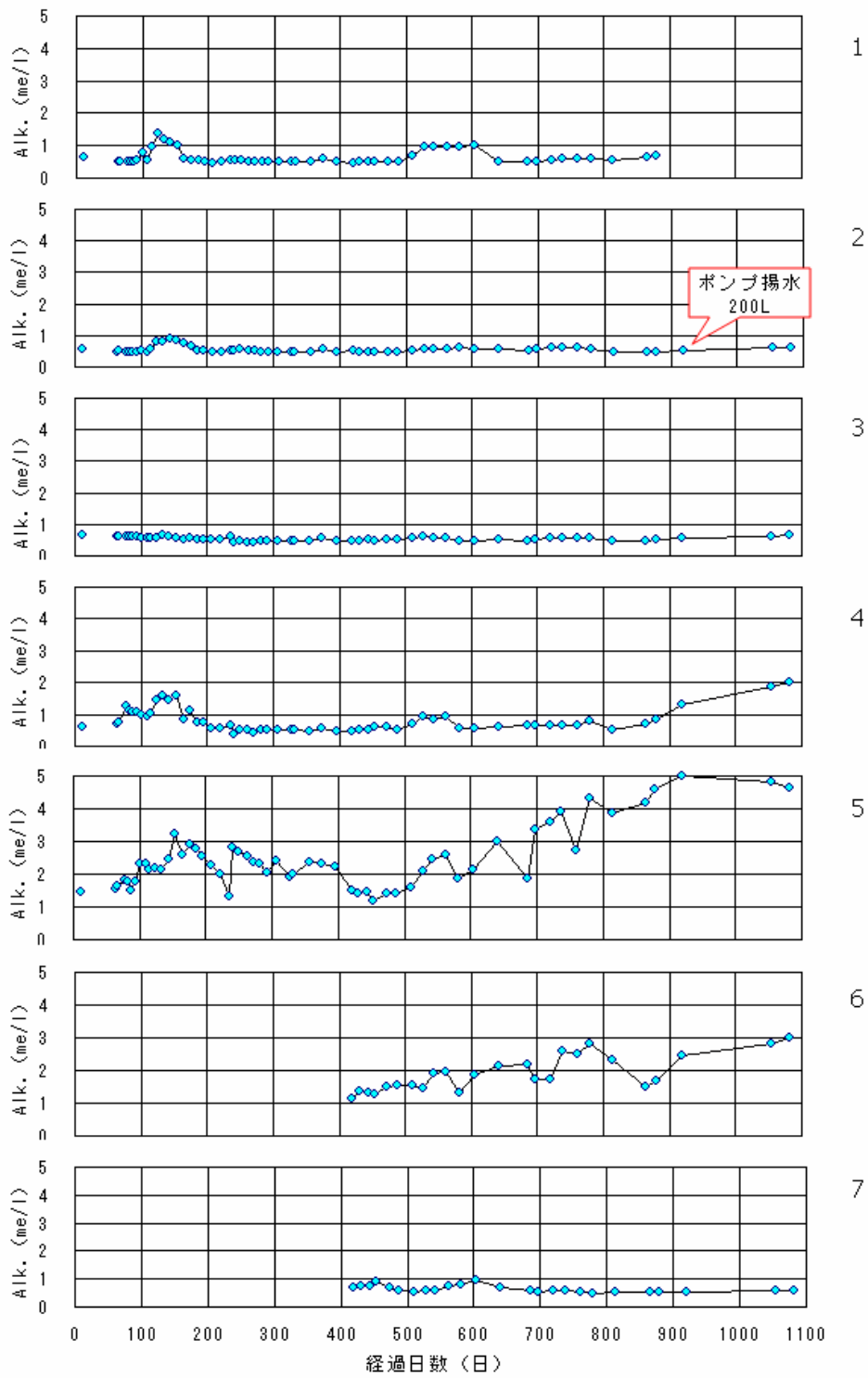


図 5-1-18 アルカリ度の濃度変動グラフ

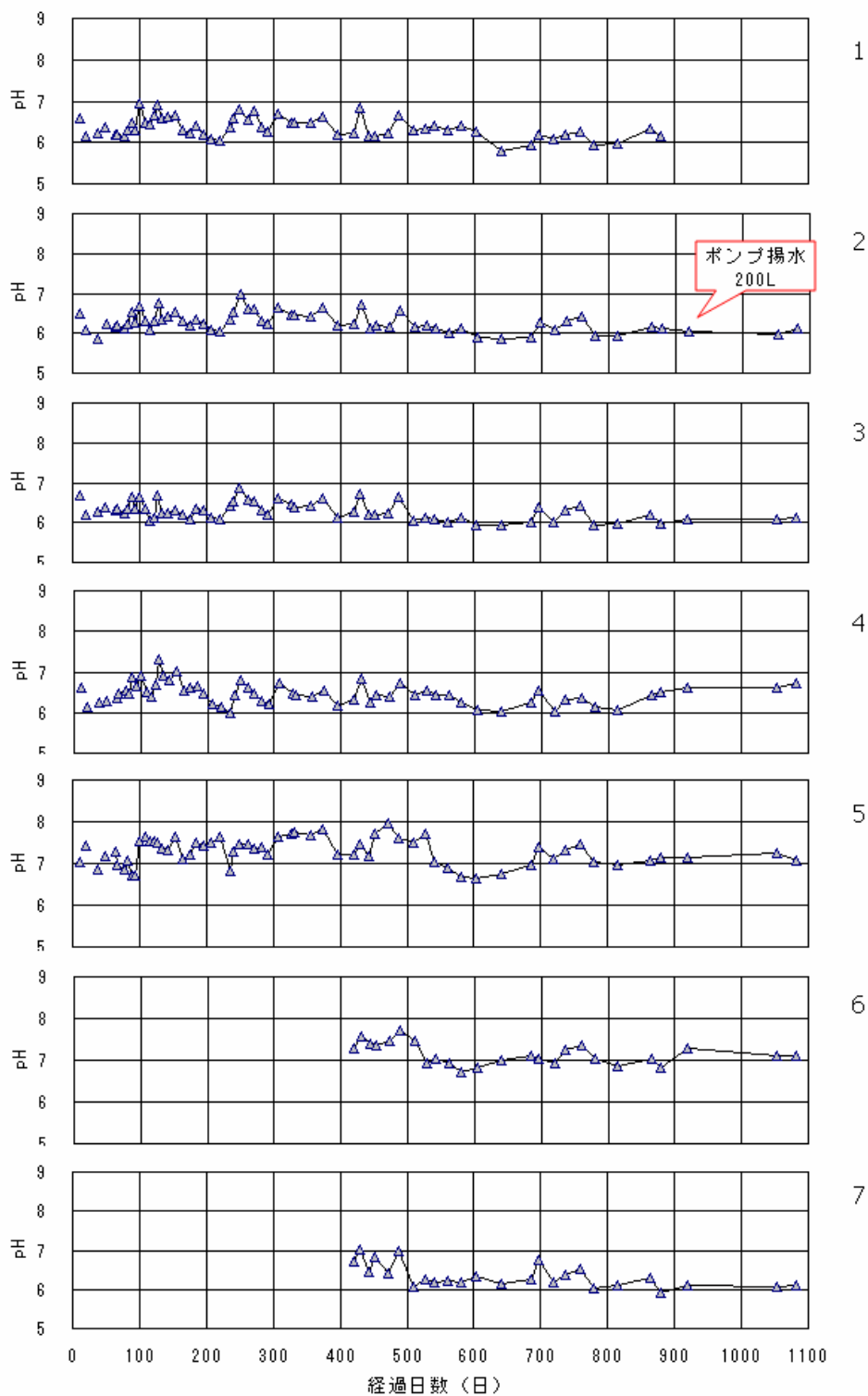


図 5-1-19 pH の濃度変動グラフ

a) 観測井 2 本を追加設置する前まで（調査開始から 396 日目まで）

調査開始後、硝酸性窒素濃度が特に顕著な減少傾向を示したのは、図 5-1-13 に示すように観測井 4 であった。50 日経過後 9.0mg/L であった濃度が 77 日後には 2.6mg/L にまで減少した。その後、一時上昇したが 123 日経過後の平成 12 年 5 月

24 日には 0.2mg/L にまで低下した。154 日目に当たる 6 月 24 日までは 0.1～0.7mg/L の範囲で推移していたが、その後濃度上昇に転じ 207 日経過後の 8 月 16 日には 9.1mg/L まで上昇した。そして前項で述べた 259mm の豪雨があった翌日の調査では、水位上昇が認められないにも拘わらず、硝酸性窒素濃度は急上昇して 32.8mg/L を記録した。この結果は、明らかに施肥成分を含む地表からの浸透水が一夜にして観測井の水質に影響を及ぼしたことを意味しており、いわゆる「水みち」の形成が明らかになった。

この変動は、図 5-1-14、図 5-1-15 に示すように、同じ施肥成分であるカルシウムイオンや硫酸イオンの結果からも明らかである。一方、施肥成分ではないナトリウムイオン、塩化物イオンは図 5-1-16、図 5-1-17 に示すように濃度の大きな上昇は認められなかった。アルカリ度の変動は、加水分解による水酸イオンの放出の影響を反映しており、図 5-1-18 に示すように、硝酸性窒素濃度の低下時に上昇傾向が認められた。

その後、硝酸性窒素濃度は減少傾向を示すが、周辺地下水の濃度と考えられる 10mg/L の半分程度の濃度までしか減少せず、次項で述べる新しい観測井の追加設置を行った。

b) ポンプ揚水を始める前まで (420 日目から 879 日目まで)

観測井 6、7 の追加掘削後、平成 13 年 3 月 17 日に初めての採水を行った。反応バリア (浄化壁) の西側に当たる観測井 6 は、この地域の地下水流動方向の下流側に位置していると考えられ、硝酸性窒素濃度は図 5-1-13 に示すように、低い濃度レベルで推移したが観測開始後約 100 日が経過した頃から著しい濃度上昇を始め、平成 13 年 8 月 6 日に 8.4mg/L、8 月 25 日には 20.1mg/L になった。この動きは、施肥成分であるカルシウムイオンや硫酸イオンも同じ動きである。また、図 5-1-12 に示した水位変動とも呼応しており、水位の上昇とともに施肥成分の濃度が上昇したことが明らかである。

この結果は、新しく設置した観測井 6 も地表からの浸透水の影響を強く受ける「水みち」が形成されたことを示唆している。

一方、同じく新しく掘削した観測井 7 は、調査期間を通して濃度変動幅が小さく、地表からの影響を比較的受けていない井戸であることが分かった。しかし、上流側に位置する観測井であるために、反応バリアの浄化効果を判定することには使用できない。

c) ポンプを使用した観測 (920 日目から調査終了の 1,082 日目まで)

「(3)2」ウ)モニタリング方法」の項で述べたように、平成 14 年 7 月 30 日、観測井周辺の「たまり水」を排除し、帯水層の水を揚水するために試料採取の前に初めてポンプを使用して試料採取を行った。

まず、従来の採水方法であるベラーを使用して採水を行い、つぎにポンプを使用して約 200 リットルの揚水後に採水を行った。揚水前後の水質の比較を行い表 5-1-4 に示した。施肥成分である硝酸性窒素と硫酸イオンは、観測井 4、5、6

の3本については揚水前後で大きな濃度差が認められた。例えば、浄化壁通過後の位置にある観測井6の硝酸性窒素濃度は、揚水の前後で9.3mg/Lから3.9mg/Lに低下した。一方、施肥成分ではない塩化物イオンは濃度に大きな違いは認められなかった。このことは、観測井周辺の地表部から施肥成分が浸透して観測井内部に「滞留」していたことを示唆するものである。観測井2、7は、施肥成分を含めて揚水前後の濃度差が小さかったが、これは調査期間を通して濃度変動が小さかった観測井であり、モニタリング機能を有していた観測井といえる。

これ以降、調査終了まで合計3回の採水は各観測井とも約200リットルの揚水後に行った。

平成15年1月8日に行った最後のモニタリング調査結果を表5-1-5に示した。この結果、観測井6は平成15年1月8日には硝酸性窒素濃度1.2mg/Lを示し、浄化効果は施工後3年を経過した時点でも十分機能していることが確認でき、実証試験を終了した。

表 5-1-4 揚水の前後の水質比較

単位：mg/L

観測井	Cl			NO ₃ -N			SO ₄		
	揚水前	揚水後	濃度比	揚水前	揚水後	濃度比	揚水前	揚水後	濃度比
1	14.2	-	-	11.8	-	-	64.9	-	-
2	13.7	13.9	1.01	10.8	11.2	1.04	59.1	60.1	1.02
3	13.7	13.2	0.96	11.5	10.4	0.91	73.3	66.2	0.90
4	19.2	14.9	0.78	26.9	9.6	0.36	237.8	97.1	0.41
5	15.4	14.9	0.97	3.4	1.8	0.53	142.1	70.6	0.50
6	15.3	14.4	0.94	9.3	3.9	0.42	95.3	48.3	0.51
7	13.4	13.4	1.00	9.7	9.9	1.03	54.6	55.3	1.01

表 5-1-5 観測井の水質測定結果 (平成15年1月8日採水)

観測井	水温	pH	Na (mg/L)	Ca (mg/L)	Cl (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)
1	- 採水不能 -							
2	17.7	6.11	11.9	34.2	12.9	9.6	62.1	37.3
3	17.7	6.12	11.9	35.2	12.6	9.6	61.4	39.9
4	17.7	6.71	12.2	47.3	13.1	5.1	53.6	123.8
5	17.8	7.08	16.4	52.5	13.9	0.1	6.0	282.6
6	17.7	7.12	12.4	44.7	12.8	1.2	17.0	183.8
7	17.7	6.12	11.9	34.2	12.5	9.6	61.7	35.8

モニタ井戸1は、平成14年7月よりポンプが挿入できず採水不能。

HCO₃は、酸滴定により求めたアルカリ度を示す。

平成 14 年 7 月の観測時における浄化壁周囲の硝酸性窒素の濃度分布予測図を図 5-1-20 に示した。浄化壁を透過した際に地下水中の硝酸性窒素濃度が低減されて、下流側に浄化壁を透過した低濃度の地下水が移行してきていることを示している。

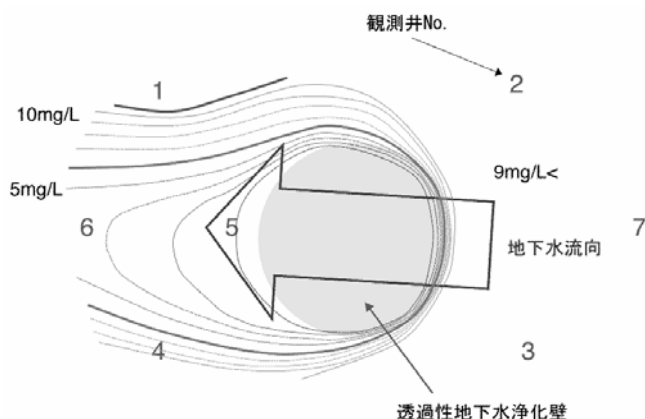


図 5-1-20 反応バリア（透過性地下水浄化壁）の周辺の濃度分布予測図

（平成 14 年 7 月 30 日の結果から作成）

（4）まとめ

1) 鉛直方向反応バリア

調査期間を通して、浄化効果を示すプロファイルを得ることができなかった。これは、鉛直方向反応バリアの反応剤には、好氣的分解を考慮して微生物分解性の生分解性プラスチックを使用しており、このため微生物の活動が低下する冬季においては分解速度が低下して脱窒に必要な有機物の放出量が不足したと考えた。この点が、今後の課題として残される。

2) 水平方向反応バリア

調査期間を通して、浄化効果が継続せず変動幅が大きかった理由は、これまで述べたように降水により地表から「水みち」が形成され肥料成分を含んだ浸透水の影響を受けたためと考えられた。これは、観測井の直上で施肥が行われていたこと、井戸の施工に問題があったこと、現場付近の地下水流動が極めて遅かったこと、などに起因する。帯水層の地下水は年間を通じて 1 程度の温度変化幅であり、この試験地は、流速も遅く定常的な環境であると言える。このような安定した環境下では、鉄粉の還元能力は 10 年以上保たれることが、揮発性有機化合物を対象とした透過性地下水浄化壁工法の実績から実証されている。今後は、浄化対象となる地下水の硝酸性窒素濃度や地下水流速に応じて生分解性プラスチックの分解性や配合量を選定するなどの検討が必要である。

現場は試験終了後に耕作可能な状態に戻したが、観測井の地表面から 1 m 以深の部分はそのまま残しており、将来簡単な掘り起こしにより採水が可能になる。