



Title	地下水の硝酸性窒素除去に関する研究
Author(s)	藤村, 功; 江原, 康浩; 鬼塚, 卓也
Description	第5回衛生工学シンポジウム (平成9年11月6日 (木) -7日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 4 水処理 1 . 4-3
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 5, 141-145
Issue Date	1997-11-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/7721">https://hdl.handle.net/2115/7721</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	5-4-3_p141-145.pdf



## 地下水の硝酸性窒素除去に関する研究

藤村 功(水道機工) 江原 康浩(水道機工) 鬼塚 卓也(水道機工)

### 1. はじめに

近年、地下水中の硝酸・亜硝酸性窒素濃度が水道水の水質基準(10mg/l)を超過する事例が全国的に数多く報告されている。<sup>1),2),3)</sup>また、平成6年度に275自治体が行った調査によれば、3.6%の井戸で硝酸性窒素濃度が10mg/lを越えており、これを受けて環境庁では平成7年度より硝酸性窒素による地下水汚染の調査・検討を実施している。<sup>4)</sup>

硝酸・亜硝酸性窒素による健康影響としては、メヘグロピン血症と発ガン性の2つが挙げられる。メヘグロピン血症は、体内で硝酸性窒素が亜硝酸性窒素に還元され、その亜硝酸性窒素により血中のメヘグロピンが酸素輸送能力のないメヘグロピンに酸化されることにより生じる。その結果、チアノーゼさらには窒息を巻き起こし死亡に至ることもある。一般に、強酸性化にある胃の中では硝酸性窒素の亜硝酸性窒素への還元は生じないが、乳児やある種の胃腸病患者では、胃の中の酸度が低いいため、亜硝酸性窒素への還元が生じる。従って、高濃度の硝酸性窒素を含む水道水で人工乳が調整され、それを乳児が摂取した場合には、メヘグロピン血症を発症するといわれている。また、亜硝酸性窒素は胃の中でニトロ化され得る化合物(食品中の二級及び三級アミンまたはアミド等)と反応し、発ガン性の疑いがあるN-ニトロ化合物を生成する。従って、硝酸・亜硝酸性窒素による健康影響として発ガン性の可能性が指摘されている。<sup>5)</sup>

硝酸性窒素による地下水汚染の原因としては、農地やゴルフ場での施肥、生活排水、工場排水、畜産廃棄物の地下浸透等が挙げられるが、その中でも窒素肥料の影響が最も大きいとされている。<sup>6)</sup>

ここでは、硝酸性窒素の除去技術の一つである電気透析法を用い、(1)実際に硝酸性窒素に汚染されている水道水源(湧水)にておこなった硝酸性窒素除去実験、及び、(2)実験室内で水道水に硝酸塩を添加した模擬原水を用いフミン酸や鉄・マンガンが共存する場合の硝酸性窒素除去実験をおこなったので、その結果について報告する。

### 2. 電気透析法の除去原理

図-1に電気透析法の除去原理を示す。電気透析槽内には陰極側から陰イオンを選択的に透過させる陰イオン交換膜(A膜)と陽イオンを選択的に透過させる陽イオン交換膜(K膜)を交互に配列する(陽極側はK膜)。電気透析槽内の陽極側が①陽電極室、陰極側が④陰電極室であり、電極液は、陰極で発生するスケール防止のためpHを2~3に調整し、循環している。電極室の隣に

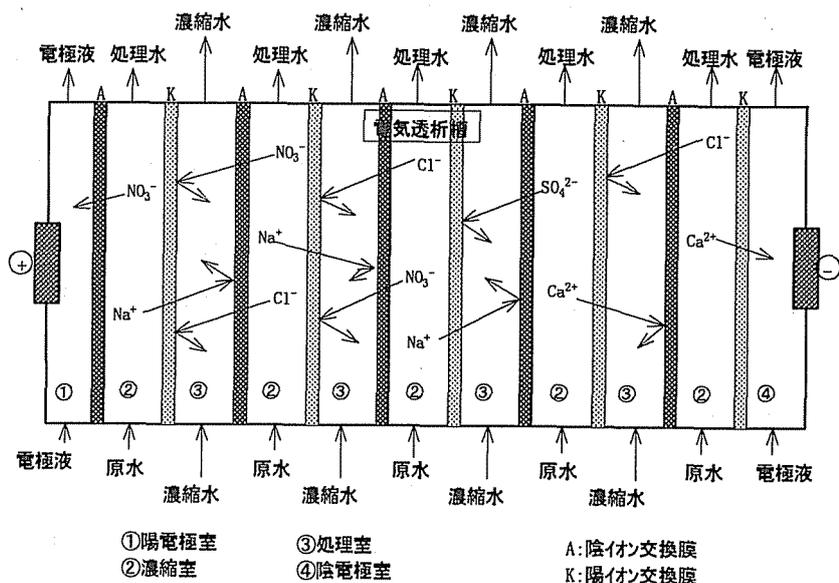


図-1 電気透析法の除去原理



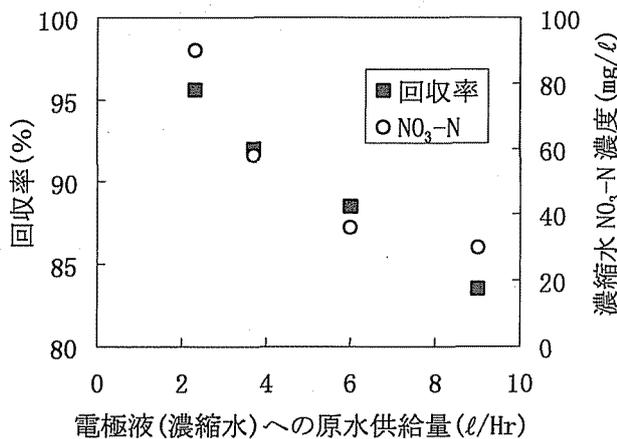


図-3 電極液(濃縮水)への原水供給量と回収率及び濃縮水硝酸性窒素濃度の関係 (電圧 15V、処理水量 45l/Hr で一定)

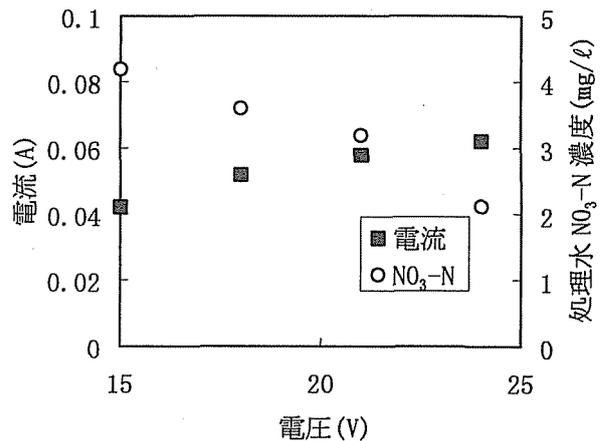


図-4 電圧と電流及び処理水硝酸性窒素濃度の関係(処理水量 45l/Hr、回収率 92%で一定)

濃縮されるので、回収率を上げ、濃縮水の濃度を高くするとスケールが析出しやすくなる。従って、スケールが析出しない濃縮水濃度、つまりは適切な回収率で運転する必要がある。今回の原水組成では 97%回収率で運転できることがわかった。尚、電極液のオーバーフローを濃縮水と混合し、濃縮水の pH を 6 前後にコントロールしたのは炭酸カルシウムのスケール析出防止のためである。図-4 より電圧を高くするとより多くの電流が流れ、また硝酸性窒素濃度が低くなり、その除去率が上がることがわかる。しかしながら、あまり高い電圧をかけると膜界面で水の電気分解が生じ、処理水の pH が変化することがあるため、適切な電圧で運転する必要がある。

次に、連続運転の結果について記す。表-1 に連続運転期間中の原水、処理水及び濃縮水の水质を示す。また、図-5 に原水及び処理水の硝酸性窒素濃度の経日変化を示す。これらより、

表-1 原水、処理水、濃縮水の水质

	原水			処理水			濃縮水		
	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均
水温(°C)	19.2	13.2	17.4	22.4	13.4	18.8	22.5	13.5	19.3
pH	7.7	7.5	7.6	7.5	6.7	7.1	6.9	5.6	6.2
NO <sub>3</sub> -N (mg/l)	11.7 16.0	6.8 7.7	8.9 11.1	4.1 6.3	2.7 3.4	3.5 4.6	92.6 294	49.7 111	72.7 190
電気伝導度 (μS/cm)	262 281	225 252	244 266	112 142	94 116	103 127	1776 4040	1456 3180	1571 3479
総硬度 (mg/l)	135 140	105 95	118 116	40 45	35 35	38 40	920 2540	795 1460	836 2202

注)上段は回収率 92%時、下段は回収率 97%時

原水の硝酸性窒素濃度は 6.8~16.0mg/l と変動している。処理水中の硝酸性窒素濃度は原水中の硝酸性窒素が 10mg/l 以上の場合は 8mg/l、原水中のそれが 10mg/l 以下の場合は 50~60% の除去率を目標とした。実際に、処理水では 2.7~6.3mg/l まで低減され、その除去率は 50~70% (平均 59%) である。濃縮水では、回収率 92% の時が平均で 72.7mg/l、97% の時が平均で 190mg/l まで濃縮されている。電気伝導度、総硬度もほぼ同様な傾向を示した。尚、実験期間中の電流値は 0.05~0.07A、硫酸使用量は処理水 1m<sup>3</sup> あたり 2.6g であった。以上、今回の実験に用いた原

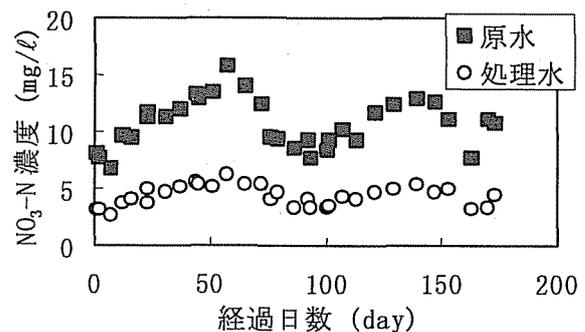


図-5 NO<sub>3</sub>-N の経日変化

水に対しては、電気透析法により硝酸性窒素除去率 50~70%、回収率 92~97%と良好な処理結果が得られた。

次に、原水に  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  を添加し、共存イオン/ $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度比を変化させたときの  $\text{NO}_3\text{-N}$  除去率及び  $\text{NO}_3\text{-N}$  と共存イオンの除去率比を図-6 に示す。これより、共存イオン/ $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度比が変化しても、 $\text{NO}_3\text{-N}$  除去率はほとんど影響を受けないことがわかる。また、 $\text{NO}_3\text{-N}$  は  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  と同程度、 $\text{SO}_4^{2-}$  の約 2 倍除去されやすいことがわかる。さらに、濃度比が低くなる ( $\text{NO}_3\text{-N}$  が高くなる) と除去率比が増加する傾向が認められ、 $\text{NO}_3\text{-N}$  の除去率はほとんど変化していないことより、共存イオン除去率が低下していることがわかる。

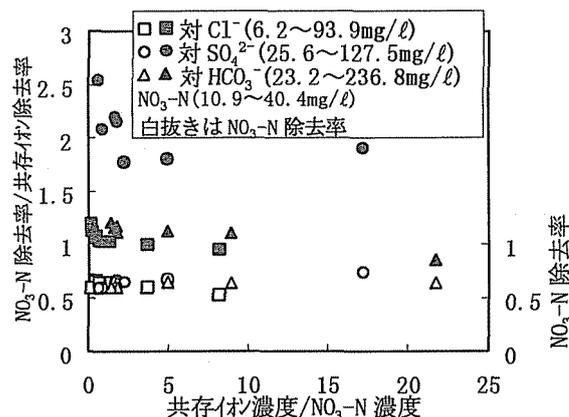


図-6  $\text{NO}_3\text{-N}$  除去率に対する共存イオンの影響

## (2)室内での模擬原水を用いた実験結果

### (フミン酸、鉄・マンガンの影響)

図-7 に実験フローを示す。水道水を繊維状活性炭フィルターにより脱塩素した後、硝酸カリウムを窒素として約  $13\text{mg/l}$  となるように添加し、また、フミン酸あるいは鉄・マンガン在所定の濃度となるように添加した後、電気透析実験装置により処理した。実験装置は(1)で用いたものと同じである。処理水量は約  $50\text{l/Hr}$ 、濃縮排水量は約  $3.5\text{l/Hr}$  であり、回収率は約 93%となる。添加したフミン酸は Aldrich 社製試薬、鉄は硫酸第一鉄 ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、マンガンは硫酸マンガンを ( $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) を用いた。

### ①フミン酸添加実験

図-8 にフミン酸を添加したときの硝酸性窒素除去率の変化、及び、原水、処理水の紫外外部吸光度 E260 の経日変化を示す。これより、フミン酸を添加することにより、原水の紫外外部吸光度 E260 (5cm セル) は 0.04 から 0.11 さらに 0.16 まで上昇したが、電気透析装置ではほとんど除去されなかった。原水の色度も同様に 0 度から 3 度さらに 8 度まで上昇したが、ほとんど除去されなかった。これはイオン交換膜の分画分子量が 300 程度であることから、添加したフミン酸のほとんどがイオン交換膜を通過できなかったためと考えられる。また、実験期間中、硝酸性窒素除去率はほとんど変化なく、フミン酸共存の硝酸性窒素除去への影響は認められなかった。また、原水、濃縮排水は電気透析槽を循環しているが、その圧力損失

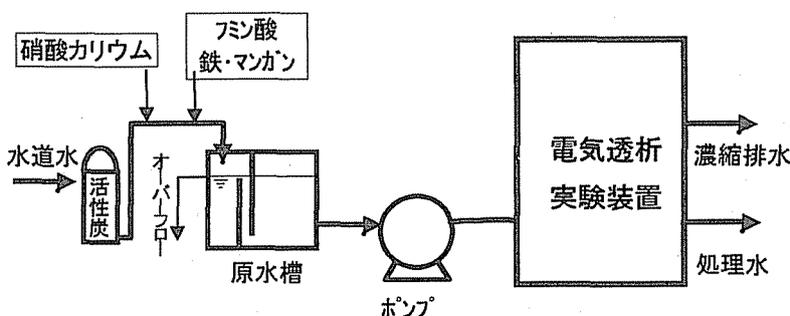


図-7 電気透析実験フロー

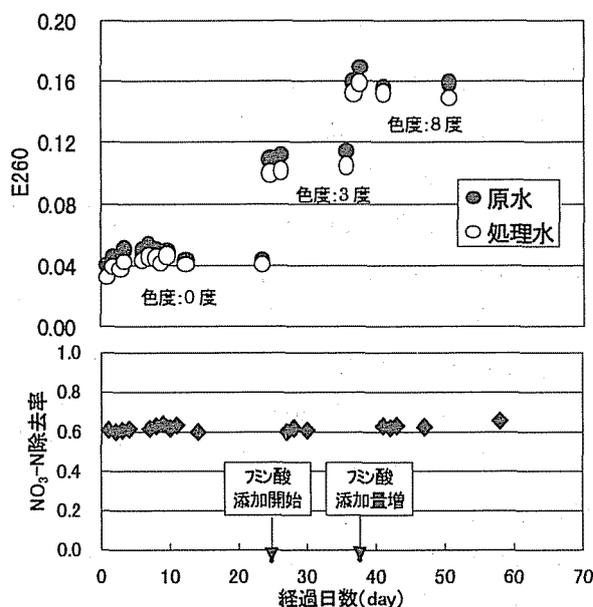


図-8 フミン酸共存が硝酸性窒素除去率へ与える影響

の上昇も認められなかった。

## ②鉄・マンガン添加実験

図-9に鉄・マンガンを添加したときの硝酸性窒素除去率の変化、原水・処理水の鉄・マンガン濃度の変化、さらに電気透析槽を循環する原水の圧力損失及び循環流量の変化を示す。これより、原水中の鉄・マンガンが電気透析処理により低減されていることがわかる。溶解性の鉄・マンガンはイオン交換膜を通過し、濃縮水側へ移行すること

ことで濃縮水中の鉄・マンガン濃度は高くなる。濃縮水中の鉄の濃度は最高で0.6mg/lまで達したが、その後、急激に減少した。

これは、鉄が酸化され不溶化し、イオン交換膜間で析出したためであり、これが原因で原水側の圧力損失が増加し、循環流量が減少したものと考えられる（濃縮水側の圧力損失も増加し、循環流量も減少した）。実験終了時に電気透析槽を解体したが、そのときにイオン交換膜間に鉄のフロックが詰まっていたことが確認された。硝酸性窒素除去率は、鉄・マンガン添加以降、若干低下する傾向が認められた。これは、鉄・マンガンの共存、さらにはそれによる循環流量の減少が原因と考えられる。

従って、鉄・マンガンが共存する場合、鉄・マンガン除去対策を講じる必要がある。

## 6. おわりに

以上、硝酸性窒素除去技術の一つである電気透析法により、硝酸性窒素が確実に除去されることを現地実験結果及び室内での模擬原水を用いた実験で紹介した。今後は、濃縮排水の生物処理実験を行う予定である。

### 参考文献

- 1) 小瀬洋喜、横山卓雄、他：各務原台地の地下水汚染、水、33、69～72、1991
- 2) 渡邊禎子：水道原水中の硝酸性・亜硝酸性窒素成分について、福島県衛生公害研究所年報、No. 12、1995
- 3) 秋津孝夫：無機態窒素による地下水汚染の実態について、神奈川県環境科学センター研究報告、第18号、1995
- 4) 平成8年度版環境白書
- 5) 国包章一：硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の健康影響、水環境学会誌、vol. 19 No.12 1996
- 6) 平田健正：わが国における硝酸性窒素による地下水汚染の現状と問題点、水環境学会誌、vol. 19、No.12 1996

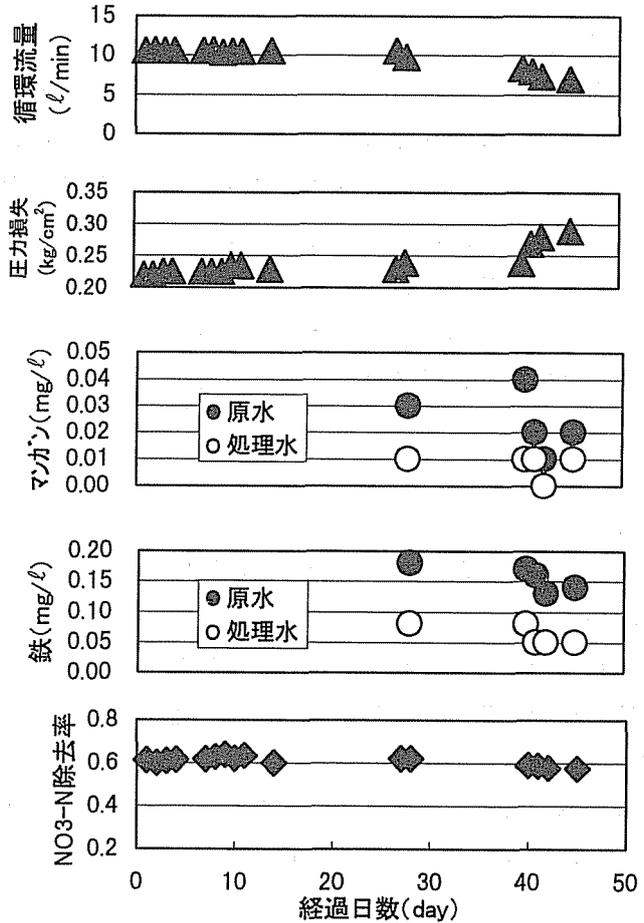


図-9 鉄・マンガン共存が硝酸性窒素除去率へ与える影響