

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 21 日現在

機関番号：87107

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340081

研究課題名(和文) 地下水硝酸汚染防止のための硝酸イオン除去ビーズの開発

研究課題名(英文) Development of beads for nitrate removal to prevent groundwater nitrate contamination

研究代表者

石橋 融子 (ISHIBASHI, Yuko)

福岡県保健環境研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：90463512

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,600,000円

研究成果の概要(和文)：茶畑への施肥による硝酸イオンの地下水汚染の防止を目的として、陰イオン交換樹脂を用いた硝酸イオン除去法を検討した。土壤に陰イオン交換樹脂を埋設することを想定し、土壤カラムに土壤及び陰イオン交換樹脂を充填し硝酸イオンが吸着されることを確認した。また、陰イオン交換樹脂に吸着した硝酸イオンの脱窒を確認した。

研究成果の概要(英文)：To prevent groundwater pollution with nitrate ion from fertilizer and manure used in tea field, we investigated the technique of nitrate ion removal using anion exchange resin. A column was packed with soil and anion exchange resin on the assumption that anion exchange resin was buried in soil, and it was confirmed that nitrate ion was adsorbed by anion exchange resin in the column. Furthermore, it was confirmed that nitrate ion on anion exchange resin removed by denitrification.

研究分野：水環境

キーワード：地下水汚染 硝酸イオン 陰イオン交換樹脂 茶畑

1. 研究開始当初の背景

硝酸イオン(NO₃-N)は、全国の地下水調査において、地下水または飲用基準(10mg/l)を超過する例が最も多く、これらの水の摂取により、乳幼児にチアノーゼが発症することが知られている。水道への切り替え等により、基準値を超過する水の摂取をひかえるよう指導しているが、飲料水を地下水にたよっている地域も少なくない。

NO₃-N による地下水の基準超過の要因の一つとして畑地への過剰施肥があげられている。特に茶畑では窒素施肥を多用し、周辺地下水において硝酸イオンが基準値を超過する例がある。

地下水の硝酸汚染対策技術は、環境省でも検討しており、いくつかの技術が開発されている。最も有力なものは、脱窒用の水素供与体の投入である。しかし、毎年投入しなければならず、ランニングコストが非常にかかるものとなっている。

2. 研究の目的

地下水の硝酸汚染は、NO₃-N が負に帯電した土壌との電気的反発によって、速やかに地下水へと移行することにより引き起こる。そこで、正に帯電したもの(陰イオン交換樹脂(樹脂))を土壌に埋設し、NO₃-N の地下水への移行を妨げ、長期間にわたって除去できる手法を開発することができれば、初期投資だけで、ランニングコストのほとんどかからない技術となるであろうと考えられる。よって、土壌中に樹脂を埋設することにより地下水の硝酸汚染を防止する方法を検討することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 樹脂の NO₃-N 吸着試験方法

茶畑には硫酸が施肥されるため、NO₃-N とともに硫酸イオン(SO₄²⁻)が高濃度で検出される。よって、高濃度の SO₄²⁻ 存在下で NO₃-N を選択的に吸着することのできる樹脂を選択する必要がある。検討した樹脂は 4 種で構造を図 1 に、性状を表 1 に示す。

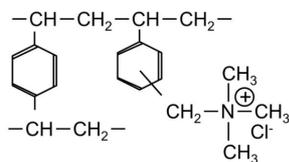


図 1 樹脂の構造

表 1 樹脂の性状

	粒度範囲(μm)	総交換容量(eq/L)	対イオン	
A	IMAC HP555	300-1200	0.9	Cl型
B	DOWEX(50-100)	50-100	1.2	Cl型
C	DOWEX(100-200)	100-200	1.2	Cl型
D	DOWEX(200-400)	200-400	1.2	Cl型

樹脂を 0.1 g、NO₃-N を 100 mg/L 及び SO₄²⁻ を 0、10、50、100 または 500 mg/L 含む NO₃-N 水溶液 20 mL を 50 mL 遠沈管に加え、樹脂 A

~D の NO₃-N 吸着量を確認した。室温 20℃ で振とう器で 24 時間、200 spm で振とうした。振とう後、上澄み液を採取し、0.20 μm メンブランフィルター (ADVANTEC : DISMIC25CS020AS) でろ過後 NO₃-N 及び SO₄²⁻ 濃度をイオンクロマトグラフ (DIONEX : ICS-1100) により測定した。

(2) 土壌カラム試験方法

土壌は茶畑の表層土(0 層)を、樹脂は A を使用した。カラムはガラス製で内径は 20 mm、長さは 200 mm である。充填した土壌などの流出を防ぐためガラスビーズをカラム下部に充填した。実験は全て室温 20℃ に制御された室内で行った。

土壌 30 g を上部に、樹脂 10 g を下部に充填し、カラム上部から NO₃-N を 20 mg/L に調製した水溶液を通水し溶出液を採取した。通水速度は 1 mL/min である。対照として土壌のみを充填したカラムについても同様に試験した。

溶出液は一定量たまると受水容器を入れ替えた。本試験では 4 回受水容器を入れ替えた。初回のみ 25 mL 採取し、それ以降は 40 mL ずつ採取した。採取した溶出液は 0.20 μm メンブランフィルターでろ過し、イオンクロマトグラフで NO₃-N、SO₄²⁻ 及び塩化物イオン(Cl-) 濃度を測定した。

(3) 樹脂に吸着した NO₃-N の脱窒試験方法

樹脂に吸着した NO₃-N の脱窒が可能であるか確認するため、亜酸化窒素(N₂O)を測定することにより検討した。

土壌は茶畑表層土を、樹脂は A を使用した。土壌 2 g、樹脂 4 g 及びミリ Q 水 200 mL を 250 mL ポリ瓶に入れ、1 時間 200 spm で振とうした。振とう後、4 時間一晩静置した後、上澄み液を採取し、NO₃-N を除去した土壌抽出水(土壌水)を作製した。土壌水は試験前に高純度窒素(N₂)ガスで 2 時間脱気した。使用した樹脂の交換基である Cl を NO₃-N に置換するため、500 mg-N/L 硝酸ナトリウム水溶液 100 mL に樹脂 2 g を加え 1 時間 200 spm で振とうし、5B ろ紙 (ADVANTEC 150mm) でろ過後風乾した。

45 mL バイアル瓶に土壌水 20 mL を入れ、NO₃-N が吸着した樹脂 0.1 g を入れ、気相を N₂ ガスで置換した後アセチレンを 1 mL 加えた系(アセチレン阻害を行う系)、NO₃-N が吸着した樹脂 0.1 g を入れ、気相を N₂ ガスで置換した系(アセチレン阻害を行わない系)、気相を N₂ ガスで置換した後アセチレンを 1 mL 加えた系(樹脂を加えない系)を作製し、30℃ で保温した。72 時間後、GC/ECD (株)島津製作所: GC-2010) で N₂O を測定した。

次に、系に加える樹脂量を変化させた場合、N₂O 発生量が変化するか確認するため、樹脂量を 0、0.1、0.3 または 0.6 g とし、30

で保存し、3、6及び10日後に N_2O を測定した。ただし、アセチレン消費によるアセチレン不足を補うため、アセチレンを系に3、6及び7日後に $100\ \mu\text{L}$ ずつ加えた。

また、土壌水には脱窒に必要な有機物が不足していると考えられる。そのため、グルコースを0、0.02、0.07または $0.1\ \text{g}$ 加え30で72時間保存後、 N_2O を測定した。

4. 研究成果

(1) 樹脂による NO_3^- -N及び SO_4^{2-} の除去率

樹脂の SO_4^{2-} 存在下における NO_3^- -Nの除去率を図2に示す。樹脂A~Dの NO_3^- -N除去率は、 SO_4^{2-} 濃度が10及び $50\ \text{mg/L}$ のとき69~77%であったが、 SO_4^{2-} 濃度の上昇とともに樹脂B~Dの NO_3^- -N除去率は低下し、 SO_4^{2-} が $500\ \text{mg/L}$ のときの樹脂Aの NO_3^- -N除去率が66%であるのに対しB~Dは49~55%であったことから、樹脂Aが最も選択的に NO_3^- -Nを除去することができると考えられた。そこで、これ以降の試験には樹脂Aを用いることとした。

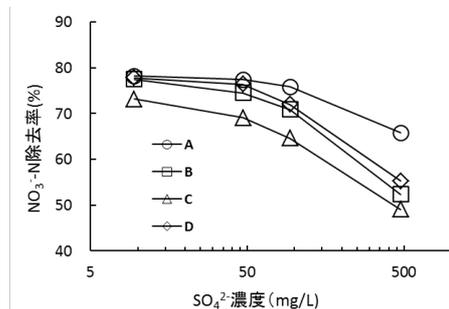


図2 SO_4^{2-} 存在下における NO_3^- -Nの除去率

(2) 土壌カラム試験による NO_3^- -Nの樹脂への吸着

図3に NO_3^- -N水溶液を通水したときの溶出液に含まれる NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 及びCl濃度を示す。土壌に樹脂を加えた系については25 mL以降の溶出量には NO_3^- -N及び SO_4^{2-} は検出されず、Clが多く検出された。これは、樹脂に含まれるClが土壌または NO_3^- -N水溶液に含まれる NO_3^- -N及び SO_4^{2-} と置換されたためであると考えられる。このことから樹脂を土壌に埋設することにより NO_3^- -Nが吸着により除去可能であることがわかった。

(3) 樹脂に吸着した NO_3^- -Nの脱窒

72時間後のバイアル気相中の N_2O 濃度を表2に示す。アセチレン阻害を行った系では N_2O は $0.76\ \text{mL/m}^3$ 検出された。一方、アセチレン阻害を行わなかった系及び NO_3^- -Nを吸着させた樹脂を加えなかった系では N_2O は不検出であった。加える樹脂量を変えたときのバイアル気相中の N_2O 濃度を表3に示す。10日目の N_2O 濃度から、樹脂量の増加に伴い、 N_2O 発生量が増加することがわかった。よって、本実験において、 N_2O の発生には樹脂に含まれる NO_3^- -Nが利用さ

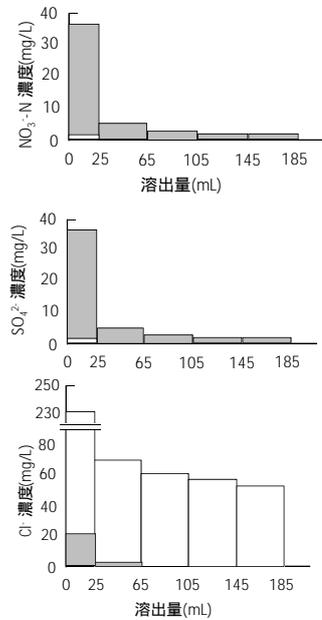


図3 土壌カラムに NO_3^- -N水溶液を通水したときの溶出液に含まれる NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 及びCl濃度

表2 土壌水に樹脂を加えたときの N_2O 濃度

試料名	N_2O (mL/m^3)
土壌水 + 樹脂 + アセチレン	0.76
土壌水 + 樹脂	<0.2
土壌水 + アセチレン	<0.2

表3 加える樹脂量を変えたときの N_2O 濃度

樹脂(g)	3日目	6日目	10日目
0	-	-	-
0.1	0.76	1.6	1.0
0.3	-	3.2	3.6
0.6	-	3.0	21

N_2O 濃度単位： mL/m^3

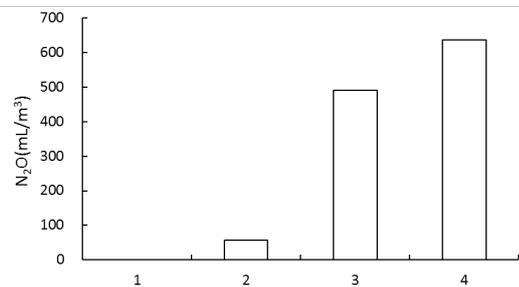


図5 土壌水にグルコースを加えたときの N_2O 濃度

- 1: グルコース $0\ \text{g}$,
- 2: グルコース $0.02\ \text{g}$
- 3: グルコース $0.07\ \text{g}$,
- 4: グルコース $0.1\ \text{g}$

れたと考えられる。しかし、今回の実験条件では、 N_2O 発生には、樹脂に含まれるごく一部の NO_3-N のみ利用されていたと示唆された。これは、土壌水には脱窒に必要な有機物が不足しているためと考えられる。そこで、系に有機物としてグルコースを加え同様に試験した。結果を図 4 に示す。グルコースの添加量の増加に伴い N_2O 発生量が増加した。今後、脱窒効率の向上のため、添加する有機物の種類や pH の調整等の条件を検討する必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

石橋融子、森山紗好、熊谷博史、藤川和浩、古閑豊和、今任稔彦、茶畑を起因とする地下水の硝酸汚染防止に向けた陰イオン交換樹脂を用いた土壌カラム試験による硝酸イオンの吸着、環境化学、査読有、vol. 25、No. 2、2015、pp. 95-100

〔学会発表〕(計 4 件)

陰イオン交換樹脂を用いた地下水硝酸汚染防止技術の検討：石橋融子、森山紗好、今任稔彦、第 48 回日本水環境学会年会講演集、568、2014 (東北大学・仙台市)。

硝酸イオンによる地下水汚染防止対策に向けた陰イオン交換樹脂の検討：石橋融子、森山紗好、熊谷博史、藤川和浩、古閑豊和、今任稔彦：第 51 回環境工学研究フォーラム講演集、136-138、2014 (山梨大学・甲府市)。

茶畑施肥量変化による茶畑を集水域とする湧水の水質変化：石橋融子、古閑豊和、第 49 回日本水環境学会年会講演集、569、2015 (金沢大学・金沢市)。

陰イオン交換樹脂を用いた地下水硝酸汚染防止対策の検討～硝酸イオンの吸着と脱窒への影響～：石橋融子、森山紗好、柏原学、古閑豊和、藤川和浩、田中義人、第 50 回日本水環境学会年会講演集、551、2016 (アスティとくしま・徳島市)。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石橋 融子 (ISHIBASHI, Yuko)

福岡県保健環境研究所・環境科学部水質課・専門研究員

研究者番号：90463512

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

今任 稔彦 (IMATO, Toshihiko)

九州大学・工学研究院応用化学部門分子情報システム・教授

研究者番号：50117066