

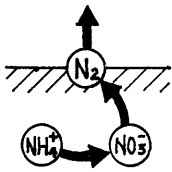
土壌の浄化機能とその利用技術

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
巻/号	601
掲載ページ	p. 68-71
発行年月	1989年2月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



土壌の浄化機能とその利用技術



相田徳二郎

茨城大学農学部資源生物科学科*

キーワード 土壌カラム法, 硝化, 脱窒, 汚水処理

1. はじめに

汚水が土壌に給水されるとき、土壌は汚水成分に対して種々の浄化機能を表わす。汚水成分の一部は土壌粒子に吸着し、除去される。また、多くの場合、汚水中の成分は土壌中の化学反応、とくに微生物などの作用による生化学的反応をうけ無害化される。あるいはその結果生ずる生産物が、気体となって大気中へ放出、除去されたり、あるいは土壌に吸着されて保持されたり、土壌中を浸透して地下水へ流入し、二次的に土壌あるいは地下水汚染を引き起こすこともある。さらに、汚水中の細菌群などの生物と、土壌中の微生物その他の生物との相互作用もあろう¹⁾。

このような土壌の浄化機能を利用する汚水処理方法として、地下浸透法²⁾がある。この方法においては、地中の水のゆくえを追跡し、浄化の効果を確認することが容易でなく、地下水汚染の問題もある³⁾。他方、土壌を充填したカラムに汚水を浸透させる土壌カラム法⁴⁾は条件の制御、管理、効果の確認が可能である。

家畜尿汚水は高濃度のアンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) とリンを含み、とくに閉鎖水系の富栄養化との関係で重要であり、この種の汚水の処理を目的として土壌カラム法について研究されてきた^{4~8,13,15)}。汚水中の高濃度の $\text{NH}_4\text{-N}$ を除去するため、 NH_4^+ の酸化を目的とした不飽和土壌カラムと、そこから流出される硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) の還元、脱窒を目的とした湛水土壌カラムに

ついて、以下述べることにする。

2. 不飽和土壌カラムにおける汚水窒素の変化と除リン機能

実験用土壌カラムはポリ塩化ビニル製二重円筒の容器に礫と砂を敷き、その上に風乾土を充填して作成した(第1図, 土壌量 5.6 kg)⁹⁾。給水した人工汚水の COD は 554, $\text{NH}_4\text{-N}$ 209, 有機態窒素 40.5, 無機 P 60 mg/l であり⁹⁾、養豚汚水の濃度⁵⁾に近い値としている。

1) 窒素の形態変化と移動

汚水の負荷速度があまり速くないとき (250 ml/d)、流出水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度ははだいに増大し、40日後には約 160 mg/l に達し、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は65日間 1 mg/l 以下で、硝化率は約77%であった(第1表)⁹⁾。

汚水が土壌カラム内に入ると、汚水中の NH_4^+ はイオン交換により土壌コロイドに保持される。土壌層中の水位は、汚水流入直後いったん上昇した後、下方へ流動し、サイホン作用により排出される。そのとき土壌層の上部にある空気が土壌孔隙中へ進入し、酸素が供給され、土壌が好氣的となり硝化が進行する。生成した NO_3^- は土壌による吸着が弱いいため、その後土壌中を流動する水とともにカラムから流出する。

しかし、汚水の負荷速度を速くすると、 NH_4^+ が流出し、硝化は不完全となった(第1表)。この原因としては負荷速度が速い場合、土壌コロイドの交換基が NH_4^+ によって飽和されること、および含水量の増大により通気が阻害されて硝化が十分に働かなかったことにあると思われた。また、長期間(約70日間)浸透処理したカラム内土壌の pH は、 NH_4^+ の NO_3^- への酸化に伴い、給水前の pH (5.5) に比べて著しく低下し、pH 4.3~4.6 を示したが、このことも硝化菌の活性低下の原因と考えられた⁹⁾。

2) 土壌改良資材の硝化促進効果

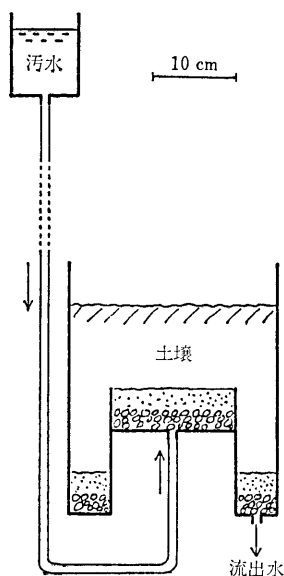
酸性中和のため炭酸カルシウムを添加したカラムでは

Tokujiro AIDA: Activities and Utilization of Soils for Sewage Purification

* 300-03 茨城県稲敷郡阿見町3998

昭和63年5月11日受理

日本土壌肥科学雑誌 第60巻 第1号 p. 68~71 (1989)



第1図 不飽和土壌カラムの構造⁸⁾

第1表 土壌改良資材添加の効果⁸⁾

土壌改良資材	負荷速度 (ml/d)	流 出 NO ₃ -N*	硝化率**	不回収窒 素*
なし	250	25.2	77.2	21.9
なし	500	9.3	39.9	16.5
なし	1000	6.4	15.3	2.0
CaCO ₃ +	500	26.6	77.8	40.0
CaCO ₃ +PL	500	30.2	71.8	30.6
CaCO ₃ +NES	500	34.5	77.8	29.7
CaCO ₃ +PL+NES	500	46.9	92.5	37.4
CaCO ₃ +ZL	500	48.7	83.5	20.1

* 流入窒素量に対するパーセント。

** [(カラム内残留 NO₃-N)+(流出 NO₃-N)+(不回収窒素)] の流入窒素量に対するパーセント。

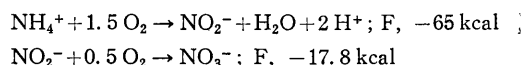
同じ負荷速度の無添加カラムにくらべ硝化率は顕著に増大した(第1表)。実験後の土壌のpHは5.7~7.0の値を示した。

炭酸カルシウムとともに通気性改良のためパーライト(PL)を加え、さらに硝化菌富化土(NES)を添加したカラムでは、硝化率は約93%に達し、流出水中のNO₃-N濃度は150~200mg/lの範囲で長期間安定に保たれた。

炭酸カルシウムとともに、陽イオン保持力を強めるためゼオライト(ZL)を加えたカラムでは、硝化率は約84%を示し、流出水中のNO₃-N濃度は340mg/lまで上昇した。NH₄-N濃度は試験した範囲でもっとも低下し、NH₄-Nの保持効果が明らかに示された⁸⁾。

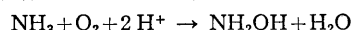
3) アンモニアの微生物による酸化

アンモニア酸化菌と亜硝酸酸化菌は独立栄養細菌で、エネルギー生成反応として営むアンモニアと亜硝酸塩の酸化反応はそれぞれ次式で表わされる⁹⁾。



これらの式から、NH₄-NがNO₃-Nまで酸化されるとき、多量のアルカリが必要である。このことは土壌改良資材としての炭酸カルシウムが土壌カラムでの硝化に顕著な促進効果を示したことと符合する。

アンモニアから亜硝酸塩への酸化の最初の反応は、アンモニアモノオキシゲナーゼにより、分子状酸素がとり込まれる酸素化反応であり¹⁰⁾好気的条件が必要である：



前述のように、通気性改良資材としてのパーライトと硝化菌富化土を添加した場合、明瞭な硝化促進効果が認められた。

NH₄⁺は土壌の陽イオン交換部位に結合する。一部の強く結合したNH₄⁺は一般には生物学的には利用できないとされているが、吸着平衡にあるNH₄⁺は硝化菌の作用を受けることが知られている⁹⁾。このことはゼオライトを添加してNH₄⁺を土壌カラム内に効果的に保持することが硝化促進に有効であることと対応する。土壌中での硝化菌の生育は純粋培養における生育に比べて著しく遅い。亜硝酸酸化菌*Nitrobacter winogradskyi*の世代時間は純粋培養では15~17時間であるが、本菌を土壌に接種して培養した場合、32時間であった⁹⁾。このことは硝化菌富化土の添加が硝化促進効果を示した理由の一つであろう。

アンモニア酸化菌は亜硝酸塩への酸化過程で亜酸化窒素(N₂O)を生ずることが知られている。銅を含む可溶性の亜硝酸還元酵素はNO₂⁻のN₂Oへの還元と酸素の水への還元との二つの反応を接触しうる¹⁰⁾。土壌中の硝化過程でN₂Oが発生することも報告されている¹¹⁾。不飽和土壌カラムでのN₂Oの発生は確認されてはいないが、もし発生するならば成層圏オゾン層の破壊との関連で重要である。

4) 不飽和土壌カラムにおける脱窒

不飽和土壌カラムへの汚水給水前後の流入水、流出水および土壌窒素量から窒素収支をしらべると、不回収窒素が認められた⁸⁾(第1表)。この不回収窒素量はN₂、N₂Oなどの形態でガス状窒素として脱窒された窒素量に相当する。脱窒は後述のように一般には嫌気的条件下で硝酸塩が存在するとき起こる。不飽和土壌カラムは全体としては好気的条件とみられるが、部分的に嫌気的部が存在するものと考えられる¹²⁾。土壌団粒の表面に

においては NH_4^+ の酸化によって NO_3^- が生成され、 NO_3^- は拡散して団粒内部の嫌氣的部位に移動し、そこで脱窒が起こるものと考えられている¹²⁾。

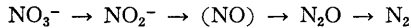
5) 不飽和土壌カラムの除リン機能

土壌改良資材として、硝化促進効果が認められたゼオライトを黒ボク土 (3 kg) に 20% 添加混合、あるいは陽イオン性ポリエチレンイミン系高分子 EB-a の希釈溶液で土壌を浸漬後風乾したものをを用いた場合、流出水中に 1 ppm-P のリン酸が検出されるまでの P 負荷量は無添加の土壌で 13.4、ゼオライト添加で 15.8、EB-a 処理では 16.0 gP であった¹³⁾。

3. 湛水土壌カラムにおける硝酸塩の除去

1) 微生物による脱窒の機能と土壌カラムの条件

脱窒菌は酸素存在下では好氣的呼吸を行い、嫌氣的条件下では NO_3^- その他の窒素酸化物の存在下でこれらを電子受容体として還元する：



最後の中間体 N_2O の還元は、酸素の存在¹⁴⁾などにより阻害あるいは抑制されやすく、 N_2O を発生し、成層圏オゾン層の破壊との関係で問題となっている。

NO_3^- から N_2 までの還元は 5 電子の付加反応であり、脱窒が起こるためには、嫌氣的条件とともに、電子供与体としての有機基質の存在が必要である。そのため土壌カラムは湛水状態とし、これに給水する人工汚水には硝酸塩のほかには有機基質を添加している⁶⁾。

2) 湛水土壌カラムにおける脱窒機能

種々の濃度の硝酸塩を含む汚水を湛水土壌カラムに給水し、有機基質が十分に存在する条件下で、流出水中に NO_3^- が検出されないときに、水-土壌系から損失する最大窒素量をもって脱窒容量とした。供試土壌ではこの脱窒容量は 0.24 mg N/g 乾土/d であった⁶⁾。

N_2O 還元の阻害剤アセチレンを添加したカラムを用いて、人工汚水を給水し、水-土壌系からの窒素損失量の約 84% の窒素に相当する N_2O が生成されることが確かめられている⁶⁾。

3) 脱窒に要する有機基質量

グルコースを含む硝酸塩人工汚水を用い、まずグルコース無添加の汚水を約 1 週間給水し、その後、一方のカラムにはそのまま同じ汚水を、他方のカラムにはグルコース添加汚水を給水した。流出水中の NO_3^- -N 濃度は前者では顕著な減少は認められないが、後者では急速に減少し、ついにはほとんど検出されなかった⁶⁾。このことは土壌カラムにおいても、高負荷量の硝酸塩を除去するには有機基質の添加が必要であることを示している。

第 2 表 窒素除去に要する有機基質量

	添加有機基質	消失窒素 1 mg 当たり消費された COD (mg)*	汚水供給法
実験 I ⁶⁾	グルコース	4.66	間欠
	無添加	(1.53)**	
実験 II ¹⁵⁾	グルコース	5.99	連続
	メタノール	4.70	

* 窒素と COD の量は実験 I では水相と土壌相の合計の値、実験 II では水相のみの値を表わしている。

** グルコース添加の場合に起こった消失窒素 1 mg 当たり計算した消費 COD 量。

グルコース添加汚水を給水した場合、水-土壌系からの COD の損失量は脱窒した窒素 1 mg 当たり 4.66 mg であった (第 2 表)。グルコース無添加汚水を給水したカラムでは脱窒が起こらないにもかかわらず、水-土壌系からの COD の損失が認められた。この COD 損失量を差し引いて脱窒に要した正味の COD 量を計算すると、脱窒窒素量 1 mg 当たり 3.13 mg の COD 量を必要としたことになる。一方、グルコースが NO_3^- から N_2 への還元に関与して完全酸化されるとして、このグルコース量を COD 量に換算すると、脱窒窒素 1 mg 当たり要する COD 量 (理論値) は 2.86 mg である⁶⁾。

4) 有機基質としてのメタノールの利用

メタノールは排水中の窒素の脱窒のための経済的に最も望ましい有機基質とされている。メタノールと硝酸塩を含む人工汚水を湛水土壌カラムに給水すると、流出水から硝酸塩が消失することが認められた¹⁵⁾。メタノール-硝酸塩汚水ではグルコース-硝酸塩汚水の場合より、硝酸塩の消失は遅かったが、除去された窒素 1 mg 当たり消費された COD 量はグルコースの場合より少なく¹⁵⁾ (第 2 表)、この土壌カラムでの脱窒の電子供与体としてメタノールがより効率的であると思われる。

メタノールを利用しうる脱窒菌の菌数はカラム内土壌中で顕著に増加したが、通常の脱窒菌の菌数増加はわずかであった。また実験後の土壌から、メタノール利用性脱窒菌として知られている *Hyphomicrobium* 属細菌が分離、同定された¹⁵⁾。これらのことは、メタノール-硝酸塩汚水を湛水土壌カラムへ供給することによりこの種の脱窒菌が集積し、硝酸塩の除去に寄与していることが示唆される。

4. おわりに

脱窒の活発な湛水土壌カラムは高度の嫌氣的条件でなく⁶⁾、むしろ脱窒酵素の誘導には一時的に低濃度の酸素が必要である¹⁶⁾。ある種の脱窒菌 (*Thiosphaera pan-*

totropha) では高い溶存酸素濃度で脱窒する(好氣的脱窒)¹⁷⁾。しかし不飽和土壌カラムでの脱窒量は流入汚水の全窒素量の約40%以下であった(第1表)。したがってこの好氣的な不飽和土壌カラムだけで効果的な脱窒を期待することは難しく、湛水土壌カラムが必要である。

湛水土壌カラムでの脱窒には電子供与体としての有機基質の添加が必要であった。家畜汚水中に多量に含まれている有機基質は、 NH_4^+ の硝化のためのはじめの不飽和土壌カラムでの処理の間にほとんど分解、消失する⁴⁾。したがって脱窒のための湛水土壌カラムには新たに有機基質を添加することが必要であり、安価な有機基質としてメタノールの利用が有効となる。このことから、硝化のための不飽和土壌カラムと脱窒のための有機基質を添加した湛水土壌カラムとを結合したシステムが考案された。このシステムでの不飽和土壌カラムによる硝化機能は土壌改良資材の添加により著しく向上することが明らかとなり、それに加えてこのカラムが除リン機能をもつことも明らかになった。

最近、排水処理の目的で、アンモニア酸化菌 *Nitrosomonas* をアルギン酸カルシウムゲルに包括した固定化菌体が報告されている¹⁸⁾。このような固定化菌体を用いることにより硝化機能のいっそうの向上と同時に、汚水中に含まれている有機基質を、硝化のための好氣的処理で消費させることなく、脱窒プロセスに有効に利用する可能性も考えられる。

高度の嫌氣的条件下で、かつ電子受容体に比べて有機基質が多い場合は、脱窒よりも、 NH_4^+ への異化的硝酸還元¹⁹⁾が起りやすいといわれている²⁰⁾。しかし、湛水土壌カラムでは、その条件からみて、主として脱窒の過程が起るものと考えられる。

不飽和土壌カラムにおいては汚水は土壌層中を浸透、移動するので、目詰りが大きな問題となる。土壌カラムへの汚水の給水による、微生物の有機物代謝に起因する目詰りは、団粒化した土壌を充填してより好氣的条件にしたカラムにより、さけることができる⁷⁾。したがって、目詰りを起りにくくするためにも好氣的な不飽和土壌カラムが有利と考えられる。

文 献

- 1) 相田徳二郎：土壌浸透における浄化機構，用水と廃水，**26**，345～350 (1984)
- 2) 新見 正・有水 暉：汚水の土壌浄化法研究—総論，p. 25～67，毛管浄化研究会，東京 (1977)
- 3) 前田乾一・石原 暁：生活排水の土壌浸透処理における

土壌水中の汚濁成分の濃度の変化，土肥誌，**35**，475～476 (1984)

- 4) 柿島博志・橋内幸雄・喜多和孝・白数久明・相田徳二郎：汚水の土壌浸透処理における窒素化合物の代謝，茨城大農学術報告，**26**，127～134 (1978)
- 5) 柿島博志・相田徳二郎：土壌浸透処理槽“重層モデル”における汚水窒素量の変化，土肥誌，**51**，302～306 (1980)
- 6) 綿引正則・小島勝宏・相田徳二郎：硝酸塩汚水を浸透した湛水土壌からの脱窒，同上，**52**，420～426 (1981)
- 7) 吉田富男・森本定光・忠 錦吾：土壌の充填密度と汚水の浄化機能との関係について，同上，**54**，411～416 (1983)
- 8) 福士定雄・相田徳二郎：土壌カラムによる汚水中の NH_4^+ の硝化に及ぼす土壌改良剤添加の効果，同上，**59**，47～55 (1988)
- 9) SCHMIDT, E.L.: Nitrification in soil; in Nitrogen in agricultural soils. Agronomy Monograph, No. 22, p. 253～288 (1982)
- 10) WOOD, P.M.: Nitrification as a bacterial energy source; in Nitrification, ed. J.I. PROSSER, p. 39～62, IRL Press, Oxford-Washington D.C. (1986)
- 11) 關 捷行・大西 将・福士定雄：土壌中の硝酸化生成の過程で発生する N_2O ，土肥誌，**54**，277～280 (1983)
- 12) KNOWLES, R.: Denitrification. *Microbiol. Rev.*, **46**，43～70 (1982)
- 13) 谷口義雄・秋山 豊：土壌カラムの除りん能力に及ぼす土壌改良資材の効果 (2)，土肥要旨集，**34**，164 (1988)
- 14) WATAHIKI, M., HATA, S. and AIDA, T.: N_2O accumulation and inhibition of N_2O reduction by denitrifying *Pseudomonas* sp. 220 A in the presence of oxygen. *Agric. Biol. Chem.*, **47**，1991～1996 (1983)
- 15) 相田徳二郎・野本恵司：湛水土壌カラムにおけるメタノール存在下での硝酸塩の消失とメタノール利用性脱窒菌の消長，土肥誌，**59**，464～470 (1988)
- 16) AIDA, T., HATA, S. and Kusunoki, H.: Temporary low oxygen conditions for the formation of nitrate reductase and nitrous oxide reductase by denitrifying *Pseudomonas* sp. G 59. *Can. J. Microbiol.*, **32**，543～547 (1986)
- 17) ROBERTSON, L.A. and KUENEN, J.G.: Aerobic denitrification—Old wine in new bottles? *Antonie van Leeuwenhoek, J. Microbiol. Serol.*, **50**，525～544 (1984)
- 18) 山田雄一郎・相田徳二郎：アルギン酸カルシウムで固定化したアンモニア酸化菌の性質，農化関東支部大会講演要旨集，昭62，2 (1987)
- 19) KNOWLES, R.: Microbial transformations as sources and sinks for nitrogen oxides; in Planetary ecology, ed. D.E. COLDWELL, J.A. BRIERLEY and C.L. BRIERLEY, p. 411～426, Van Nostrand Reinhold Co., New York (1985)
- 20) TIEDJE, J.M., SEXSTONE, A.J., MYROLD, D.D. and ROBINSON, J.A.: Denitrification: Ecological niches, competition and survival. *Antonie van Leeuwenhoek, J. Microbiol. Serol.*, **48**，569～583 (1982)