

原著論文

電解法による地下水中の硝酸性窒素の基礎的除去実験

松尾 宏, 笹尾敦子, 永淵義孝, 石橋融子, 西川雅高*

水の電気分解によって生ずる強酸性電解水は殺菌作用があることから、殺菌剤として農業分野で電解装置を導入する事例もみられる。電解装置は原理的に硝酸性窒素も濃縮・分離できると考えられ、畑地周辺の硝酸性窒素汚染井戸水から窒素成分を除去し、肥料として再利用することが可能となる。基礎的実験を行うため、電解槽の分離膜に多孔質膜を用い、電極はチタン板に白金をコーティングした電解装置を試作した。44mg/lの硝酸性窒素で汚染された地下水を試料として用い、電解装置の電極に印加電圧0-20Vで5時間通電し、硝酸性窒素の分離・濃縮に関する検討を行った。その結果、印加電圧20V、2時間の通電で、陰極槽の硝酸性窒素濃度は1.7mg/lまで減少し、陽極槽でpH2.2、硝酸性窒素86mg/lの強酸性濃縮水が得られた。電解装置による硝酸性窒素の分離・濃縮が可能であることがわかった。

[キーワード：電解水、硝酸性窒素、地下水、再利用、除去方法]

1 はじめに

畑地では、農産物の品質と収量保持のため一定量の窒素肥料を継続的に投入することが要求される。施用された窒素肥料の一部は土壌から溶脱して、地下水に流入するため、硝酸性窒素による地下水汚染の要因の一つになっている。したがって、畑地での硝酸性窒素による地下水汚染対策の課題は、作物への窒素吸収をできるだけ効率的に行うことにより、系外から施肥する窒素量と系外に流出する窒素量を如何にして減少させるかという点に集約される。

畑地での窒素フローの観点から、畑地流出水の窒素成分の分離と濃縮、更に濃縮水の液肥としての再利用が技術的に可能になれば、硝酸性窒素対策として有効と考えられる。窒素成分の分離と濃縮が容易に転用可能な装置に、一部の農家で殺菌のために使用されている強酸性電解水製造装置がある。この装置によって生成する強酸性電解水には殺菌作用があるため¹⁾、農薬の使用量を減らす目的で一部の農業分野で使用されている²⁾。これらのことから研究の端緒として、電解槽を用いた硝酸イオンの分離・濃縮に関する基礎実験を行った。

2 実験方法

2・1 実験装置

図1に実験装置の概要を示す。本実験装置は電解槽(有

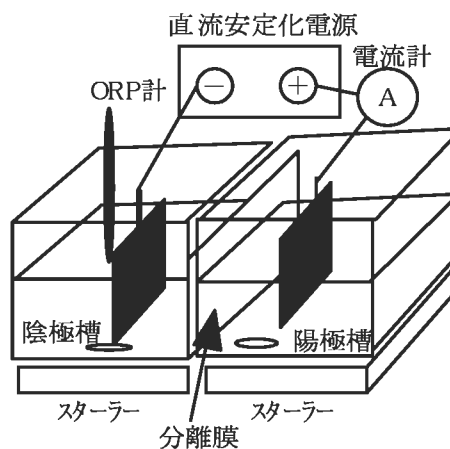


図1 実験装置

効容積：1.5 l)、直流安定化電源、陰極および陽極の電極板(60mm×110mm)から構成されている。電解槽はアクリル樹脂製で、その中央を分離膜で仕切った。分離膜は多孔質膜(ゴアテック社 SGT100T100-1)を、電極はチタン板に白金をコーティングしたものを用いた。電極と分離膜の間隔は10mmとした。陰極槽、陽極槽の有効容積は各々750mlであった。各槽の下にスターラーを設置し、実験中は常時攪拌を行った。ORP(酸化還元電位)計は陰極槽に設置し、酸化還元電位のモニタリングを行った。実験終了時(5時間後)に陽極槽にORP計を挿入し陽極槽の酸化還元電位を測定した。

2・2 分析方法

pH はガラス電極法，ORP は白金電極法（比較電極：銀－塩化銀），陽イオン類（カルシウムイオン，マグネシウムイオン，ナトリウムイオン，カリウムイオン）および陰イオン類（硝酸イオン，亜硝酸イオン，硫酸イオン，塩化物イオン）はイオンクロマトグラフ法，アンモニウムイオンはインドフェノール法で分析を行った。

陽イオン類および陰イオン類の分析にあたっては，試料を $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過した。

2・3 供試試料

供試試料として，畑地にある硝酸性窒素汚染地下水を実験に用いた。供試試料の窒素成分として硝酸性窒素が 44mg/l と多く，アンモニア性窒素，亜硝酸性窒素はいずれも 0.01mg/l 未満であった。陽イオンとして，カルシウムイオン，マグネシウムイオンが多く含まれていた。

表1 供試試料の性状

pH	6.2
$\text{NH}_4\text{-N}$	<0.01
$\text{NO}_2\text{-N}$	<0.01
$\text{NO}_3\text{-N}$	44.0
SO_4^{2-}	9.59
Cl^-	11.2
Ca^{2+}	33.8
Mg^{2+}	15.3
Na^+	9.13
K^+	1.14

単位：pH 以外 mg/l

2・4 実験条件

図2に実験装置の原理を表す模式図を示す。

分離膜で隔て電圧を加えることにより，硝酸イオンは，静電気力によって陽極槽に移動する。その時，硫酸イオンおよび塩化物イオンなどの陰イオンも同様に陽極槽に移動する。その結果，陰極槽の陰イオン濃度は低下し，陽極槽では上昇する。一方，陽イオン類は，陽極槽から陰極槽に移動する。通電によって水の電気分解もなされ，陽極槽で酸素ガス，陰極槽で水素ガスが発生する³⁾。

試料を陽極槽および陰極槽に入れ，スターラーで攪拌しながら一定の電圧を加えた。印加電圧2，5，10および20Vの場合について実験を行った。通電を開始してから1，2，3，4および5時間後に陽極槽，陰極槽から各々試料 10ml を採取した。

3 実験結果

3・1 硝酸性窒素

図3に陰極槽における硝酸性窒素濃度の時系列変化を示す。印加電圧が 10V の場合，約3時間で環境基準値の 10mg/l に適合する濃度まで減少した。20Vでは 10mg/l まで減少するのに約1時間を要し，2時間の通電で 1.7mg/l に減少した。更に4時間経過後は硝酸性窒素は検出されなくなった。一方，図4に示すように陽極槽の硝酸性窒素濃度は上昇し，印加電圧20Vでは，2時間の通電で硝酸性窒素濃度 86mg/l になった。

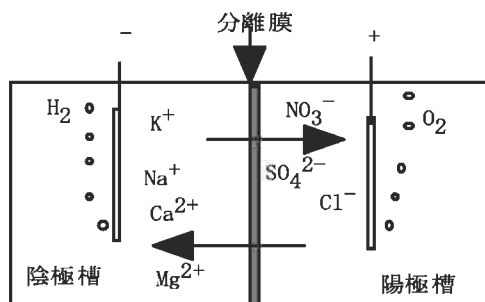


図2 電解装置の模式図

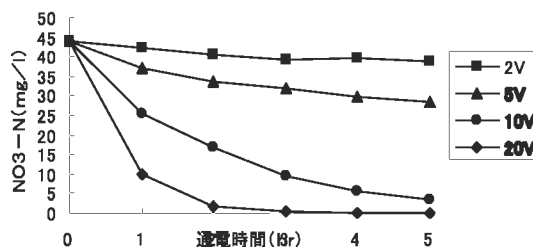


図3 陰極槽の硝酸性窒素濃度の時系列変化

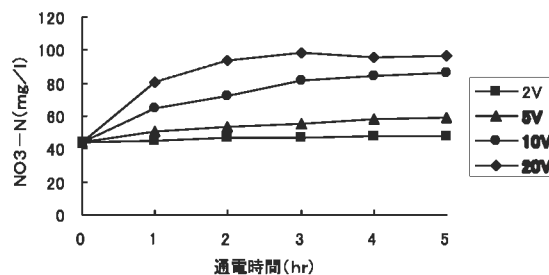


図4 陽極槽の硝酸性窒素濃度の時系列変化

3・2 硬度成分などの陽イオン類

試料には，硬度成分としてカルシウムイオンおよびマグネシウムイオンが含まれている。図5に印加電圧20V

で通電した場合の陽極槽および陰極槽におけるカルシウムイオンおよびマグネシウムイオンの時系列変化を示す。陽極槽でカルシウムイオンおよびマグネシウムイオン濃度は減少した。一方、陰極槽のカルシウムイオン濃度は不規則な上昇傾向を示し、マグネシウムイオン濃度は減少した。陰極槽で白色の沈殿物が生成した。

印加電圧20V、2時間の通電で、陽極槽のナトリウムイオンは9.13mg/l から3.41mg/l に減少し、カリウムイオンは1.14mg/l から0.33mg/l に同じく減少した。陽極槽でのナトリウムイオン、カルシウムイオンの減少に伴って陰極槽のナトリウムイオン、カリウムイオン濃度が増加した。

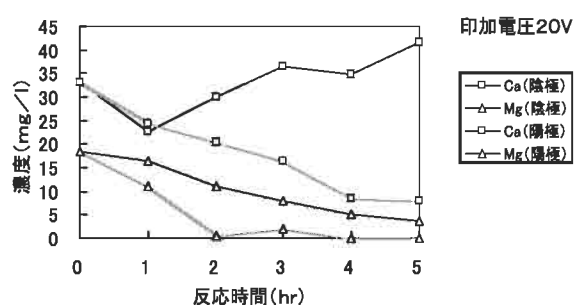


図5 硬度成分の時系列変化

3・3 pH変化

図6に5時間通電後の各印加電圧における pH を示す。印加電圧2V の場合でも、陰極槽の pH は9.8、陽極槽の pH は3.4に変化した。さらに高い印加電圧において、陰極槽に強アルカリ性水、陽極槽に強酸性水が生成した。

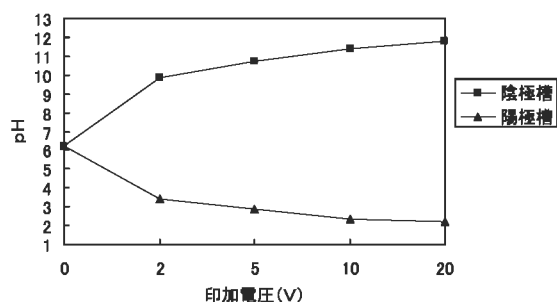


図6 印加電圧と pH との関係 (5時間通電)

3・4 酸化還元電位

図7に陰極槽の ORP 値の時系列変化を示す。

印加電圧2V の場合で、ORP 値は+0mV 以上を示した。しかし、5V 以上になると2時間の通電で-800~-1000

mV の還元的状態に達した。

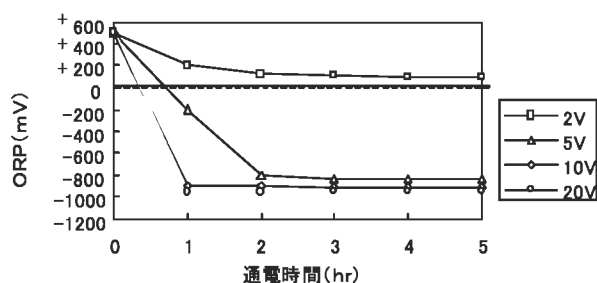


図7 陰極槽の ORP の時系列変化

3・5 硫酸イオンおよび塩化物イオン

図8および図9に陽極槽の硫酸イオンと塩化物イオン濃度の時系列変化をそれぞれ示す。

陽極槽で硫酸イオン、塩化物イオンは増加傾向を示した。各印加電圧において、2時間程度の通電後はほぼ一定濃度で推移した。しかし、印加電圧20V では、塩化物イオンが1時間の通電後減少に転じた。

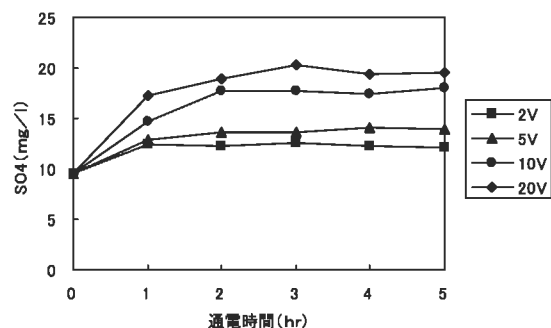


図8 陽極槽の硫酸イオン濃度の時系列変化

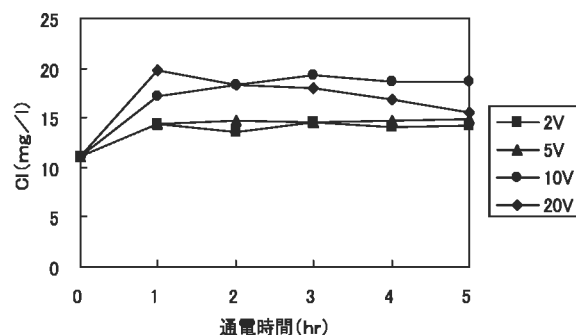


図9 陽極槽の塩化物イオン濃度の時系列変化

3・6 消費電力

印加電圧を変化させた時の電流値を測定し、消費電力

を求めた。図10に本実験装置における印加電圧と消費電力の相関を示す。

印加電圧 E (V) と時間消費電力 P (Wh) との相関は次の回帰式で表された。

$$P = 0.0137E^2 - 0.1065E + 0.2341 \quad \text{-----}(1)$$

印加電圧20V のときの消費電力は3.5Wh となる。供試試料の硝酸性窒素を除去・濃縮するのに1～2時間を要することから、3.5～7Wh の電力消費量と推計される

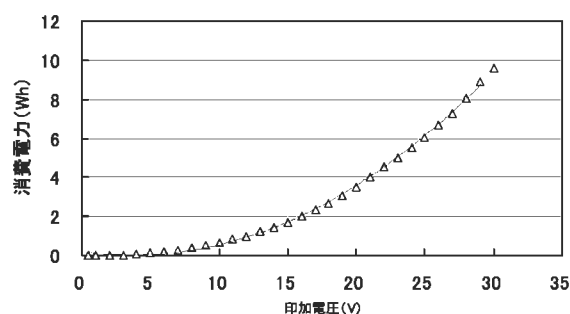


図10 印加電圧と消費電力との相関

4 考察

多孔質膜を用いた電解装置による汚染地下水の硝酸性窒素濃度 (44mg/l) の除去・濃縮に関する実験を行った結果、印加電圧5V 以下、5時間以下の通電条件では陰極槽の硝酸性窒素濃度は環境基準値の10mg/l 以下にはならなかった。本実験で印加電圧20V、通電1～2時間の条件で環境基準値まで低下することがわかった。20V、2時間の通電で、本実験装置の陰極槽の硝酸性窒素濃度は44mg/l から 1.7mg/l まで減少し、陽極槽で硝酸性窒素はほぼ2倍に濃縮された。このとき陽極槽の pH は2.2まで低下し、強酸性を示した。

電解装置では、陽極槽の酸化還元電位が上昇し、陰極槽で低下する。陰極槽では、5V 以上になると2時間の通電で $-800 \sim -1000\text{mV}$ の還元的状態に達した。実験では、このような強い還元的条件下でも、硝酸イオンの亜硝酸イオン、アンモニウムイオンへの還元反応は観察されなかった。しかし、他の報告例では、銅と白金を電極板に用いた場合に酸化還元電位の低下によって、硝酸イオンの亜硝酸イオン、アンモニウムイオンへの還元が起こることが報告されている⁴⁾。電極の材質によっても反応が異なるものと考えられる。一方、陰極槽の ORP 値が -1000mV に達する頃から塩化物イオン濃度が減少したが、陽極槽の酸化還元電位が上昇し、次亜塩素酸イオンに変化したことが過去の報告例から推察される⁵⁾。

強酸性電解水は殺菌作用を有することから、一部の農

業分野で殺菌剤として使用されている。電解装置の原水として、硝酸性窒素汚染地下水を使用すると、高濃度の硝酸性窒素を含む濃縮液が生成する。これを畑地に散布することにより、畑地への窒素施肥量の一部をまかなえる (図11)。

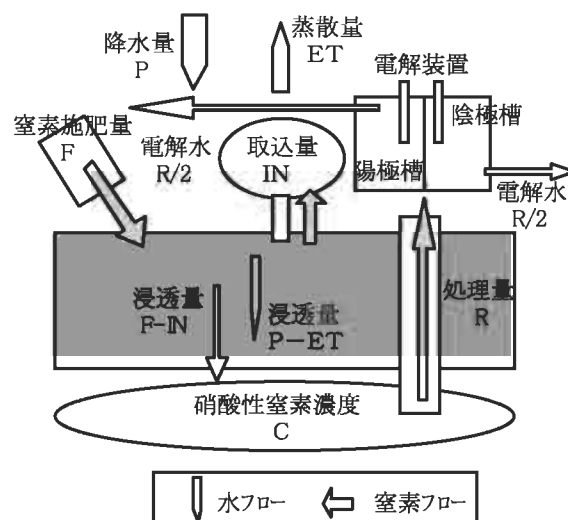


図11 畑地における水および窒素のフロー

電解装置を導入したときの効果は、畑地における水収支、窒素収支からおおまかに評価できる。著者らは、畑地流出水の硝酸性窒素濃度 C (mg/l) が (1) 式で概算できることを報告した⁶⁾。

$$C = (F - IN) / (P - ET) \times 100 \quad \text{-----}(2)$$

F : 窒素施肥量 (kg/ha/年), IN : 作物の取込量 (kg/ha/年), P : 降水量 (mm/年), ET : 蒸散量 (mm/年)

なお、ここでは表面・中間流出がないものと仮定する。

窒素施肥量の削減を最大限に行った場合の極限窒素施肥量を F_0 (kg/ha/年) とし、そのときの浸透水の硝酸性窒素濃度を C_0 (mg/l) とすると、浸透水の硝酸性窒素濃度は (3) 式で示される。

$$C_0 = (F_0 - IN) / (P - ET) \times 100 \quad \text{-----}(3)$$

1ha の畑地の地下水を原水とする電解装置の処理量を R (mm/年) とし、そのすべてが畑地に散布されるとすると窒素施肥量は F_0 で不変であることから、また、電解装置の処理量の半分の水量 (陽極槽の電解水 $R/2$) が畑地に散布されるので、その場合の硝酸性窒素濃度 C_R (mg/l) は (4) 式で表示できる。

$$C_R = (F_0 - IN) / (P - ET + R/2) \times 100 \quad \text{-----}(4)$$

(4) 式を変形すると

$$R = 200 \times (F_0 - IN) / C_R - 2 \times (P - ET) \quad \text{-----}(5)$$

処理水量 R は、地下浸透量 ($P - ET$) を超えることはないので

$$P - ET \geq R \quad \text{-----}(6)$$

(5), (6)式から

$$C_R \geq 2/3 \times (F_0 - IN) / (P - ET) \times 100 \quad \text{-----}(7)$$

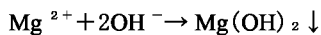
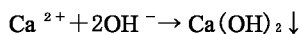
(3)式を代入して次式が得られる。

$$C_R \geq 2/3 \times C_0 \quad \text{-----}(8)$$

(8) 式から、電解装置の導入した場合の効果として、浸透水の硝酸性窒素濃度を最大で2/3まで低下できるものと推定される。

20V の印加電圧で、1～2時間の通電を行った場合の消費電力は、1.5 l の処理量で3.5～7Wh を示し、これを1m³に換算すると電力消費量2.3～4.7kWh と推計される。1kWh あたりの単価を20円で計算すると電気代として46～94円/m³となる。なお、イオン交換法 (7.5～30円/m³)、生物学的脱窒法 (20～52円/m³) および逆浸透膜法 (20～40円/m³) などの報告⁷⁾はあるが、水道施設などの用途の違いもあり、単純には比較できない。農業分野の利用では、農薬代の削減あるいは品質向上による増益などのメリット²⁾が、運転コストを下げる要因となる。

陰極槽では白色の沈殿物が生成した。水の電気分解により陰極で OH^- が生成するため、陰極槽の液性が強アルカリ性になり、次のような沈殿生成反応が生じているものと考えられる。



溶解度積 (18℃)⁸⁾ は

$$K_{sp} (Ca(OH)_2) = 5.47 \times 10^{-6},$$

$$K_{sp} (Mg(OH)_2) = 1.2 \times 10^{-11}$$

また、陰極槽のカルシウムイオン濃度が少し上昇したが、マグネシウムイオンは減少している。溶解度積からカルシウムイオンよりもマグネシウムイオンが沈殿物を生成しやすいと推定される。沈殿物は陰極板および隔膜に付着し通電の障害となるので、一般に連続運転では陽極と陰極の極性を転換することにより溶解し、運転されている。

今後の検討課題として、陰極槽の強アルカリ性水は酸性化した茶畑湧水の中和に利用できるものと考えられる。一方、強酸性の硝酸性窒素濃縮排水は、液肥として調製することにより利用できる可能性がある。強電解水の利用については農業分野で様々な試みが行われており、硝酸性窒素の再利用を含めた観点からの実証的な検

討が望まれる。

5 まとめ

畑地周辺の硝酸性窒素汚染井戸水から窒素成分を除去し、肥料として再利用するために、電解槽の隔膜に多孔質膜を用い、電極はチタン板に白金をコーティングした電解装置を試作して検討を行った。44mg/lの硝酸性窒素で汚染された地下水を試料として用い、印加電圧20V、2時間の通電で、陰極槽の硝酸性窒素濃度は1.7mg/lまで減少し、陽極槽でpHが2.2、硝酸性窒素86mg/lの強酸性濃縮水が得られた。電解装置による硝酸性窒素の分離・濃縮が可能であることがわかった。

電解装置の導入効果は、地下水の硝酸性窒素濃度を最大で現状の2/3の濃度まで低下。環境基準値の10mg/l以下まで低下させるのに必要な電力コストは46～94円/m³と試算され、今後農業分野における実証試験が必要と考えられる。

謝辞

本研究を実施するにあたり、パナソニック コミュニケーション (株) の松井清明氏、福岡県農業総合試験場八女分場の境田輝貴氏のご協力をいただいたので深謝します。

本研究は、地域密着型環境研究の課題である「規制項目等有害元素による地下水高濃度汚染実態解明と修復技術に関する研究」の一部を環境省から福岡県に委託されたものである。

文献

- 1) 辻節三他：電解殺菌，電気試験所報告，145，151 - 152，1955.
- 2) 松尾昌樹：電解水の基礎と利用技術，技報堂出版，191 - 220，2000.
- 3) 八幡屋正：イオン交換膜，共立出版，143 - 183，1982.
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課：硝酸性窒素による地下水汚染対策ハンドブック，公害技術センター，228 - 229，1993.
- 5) 松尾昌樹：電解水の基礎と利用技術，技報堂出版，31 - 35，2000.
- 6) 松尾宏他：窒素フロー収支からみた畑地施肥量減量効果 - 茶畑の事例 - ，福岡県保健環境研究所年報，54 - 59，2000.

7) 真柄泰基他：公共用水域における窒素系汚染物質の利水障害とその制御に関する研究，環境庁環境保全成果集，1 - 24，1992.

8) 日本分析化学会：分析化学データブック，丸善，100 - 101，1978.

Experimental Basis for Purifying Nitrate Contaminated Groundwater by Electrolytic Cell

Hiroshi MATSUO, Atsuko SASAO, Yoshitaka NAGAFUCHI, Yuko ISHIBASHI and Masataka NISHIKAWA*

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,
Mukaizano 39, Dazaifu, 818-0135, Japan*

**National Institute of Environmental Studies,
Onogawa 16-2, Tsukuba, 305-0053, Japan*

Since a strong acid electrolysis water is known to have sterilizing power, electrolytic cells are often introduced to fields to produce sterilizing water. Using an electrolytic cell we assumed to be able to remove and condense nitrate from contaminated groundwater on site. If then, condensed nitrate water could be used as fertilizer again. We made an experimental device of electrolytic cell with a porous diaphragm and a pair of titanium electrodes coated with platinum, and tested if an electrolytic procedure is able to isolate/condense a nitrate solution. The experiment was performed on well water contaminated by 44mg/l of nitrate, giving a DC electric current of 0 to 20V for 5 hours. It was found that nitrate concentration of the cathode bath successfully decreased to 1.7mg/l, that of the anode bath increased to 86mg/l and pH became 2.2. Our study proved that the electrolytic procedure of nitrate-contaminated ground water was able to isolate and condense nitrate, leading to a possibility to reduce nitrate as fertilizer.

[Key words; electrolysis water, nitrate, groundwater, on site]