

EAP における窒素酸化物の除去および発生抑制に関する研究

佐竹 英 樹 坂 本 久 之 ^{*3}
佐藤 紳 一 郎 ^{*1} 鈴 木 達 也 ^{*1}
伊 藤 裕 安 ^{*1} 金 子 和 己 ^{*2}

概 要

大都市地域における二酸化窒素の環境基準の達成状況は、依然、低いレベルで推移しており、局地における大気汚染の対策を進めることが急がれている。土壌を用いた大気浄化システム(EAP)は、開発以来 12 年を経て、局地大気汚染対策の一手法として既存の沿道実験施設を用いた各種調査が実施されている。

川崎・東京(Y)EAPを調査した結果、冬期にNO_x除去率が低下する傾向が認められた。無機態窒素含有量は、下層土壌に増加傾向があり、特に土壌が乾燥した個所において除去率低下と亜硝酸態窒素の蓄積が認められた。亜硝酸態窒素の蓄積は、微生物活性の低下によると判断され、冬期の温度低下、土壌の乾燥およびpH 低下が亜硝酸態窒素の蓄積を誘引していると考えられた。また、亜硝酸態窒素の蓄積は、NO_xガスの発生をもたらすと考えられた。さらに土壌中の亜硝酸態窒素含量は土壌の浄化能を示す指標となることが示唆された。

NO₂発生抑制には炭酸カルシウムの使用が有効であり、pH 矯正剤の施工時における土壌への添加によりNO₂発生を未然に防ぐことが可能であると考えられた。

Research on the removal and generation control of nitrogen oxides in EAP

Abstract

The achievement of the environmental standard of the nitrogen dioxide in an urban area is still a low level. Therefore, measures against local air pollution have to be promoted in a hurry. 12 years has already passes since the development of a soil-based air purification system (EAP) started. Up to now, various investigations have been conducted using place-along-the-route plants (eight applications) as one of the methods to remove local air pollution.

As a result, the decreasing tendency of NO_x removal rate in winter was recognized from the investigation of the Kawasaki and Tokyo(Y) EAP plants. Also, in the double-layered EAP, the inorganic nitrogen content increased in lower soil layers, and the decrease of the removal rate and the increase of the accumulation of nitrous nitrogen were found in the part where soil dried. Consequently, it was judged that the accumulation of nitrous ion was due to the decrease of micro-organisms activity, and it was thought that the temperature fall of winter, dryness of soil and soil pH decrease induced the accumulation of nitrous ion. Moreover, it was thought that the accumulation of nitrous acid nitrogen brought about generating of NO_x gas. Furthermore, it was suggested that the nitrous acid nitrogen content in soil was able to use as an index that showed soil purification ability.

Finally, use of calcium carbonate was effective in NO₂ generation control, and it was thought that the addition of pH reform agent to soil at the time of construction was able to prevent NO₂ generation.

キーワード: 窒素酸化物, 土壌, 浄化

*1 EAP技術プロジェクト *2 プロジェクトリーダー
3 EAP技術プロジェクト(現 九州支店)

§1. はじめに

大都市地域における二酸化窒素の環境基準の達成状況は、依然、低いレベルで推移しており、この主たる原因には自動車からの排出ガスが挙げられている。特に、局部的に高濃度となる交差点や幹線道路沿道周辺においては、広域的な観点で行われる自動車排出ガス量抑制対策に加え、それぞれの局地汚染地域に対応した特別な対策が不可欠であると言われている。さらに、自動車NO_x・PM 法特定地域(東京・神奈川・千葉・埼玉・愛知・三重・大阪・兵庫の一部地域)においては法に基づく施策を実施しても環境基準を達成できない地点が相当数残ると予測されており、そのような局地における大気汚染の対策を進めることが急がれている。

自動車排気ガスによる局地汚染対策として開発が進められた土壌を用いた大気浄化システム(Earth Air Purifier: EAP)は、開発以来12年が経過した。この間、道路沿道8件、道路トンネル1件および地下駐車場4件に適用され、局地大気汚染対策の一手法として長期的な除去性能、システムの運転管理および周辺環境の改善効果などの調査が継続的に行われている。

本報告では、川崎および東京(Y)EAPの窒素酸化物(NO_x)除去性能を調査した結果、一部に認められた除去率低下についての原因、および土壌における除去窒素の挙動などを調査した結果を報告する。

システム稼働期間中における土壌層通過前後の空气中NO_x濃度が、連続的にモニタリングされている。なお、NO_x濃度の計測は、化学発光式NO_x計(HORIBA社APNA-360)により行なった。

図3に川崎EAP施設における土壌層通過前後の空气中NO_x濃度の変化を示し、図4にNO_x除去率と土壌温度の関係を示す(平成14年8月データはNO_x計メンテナンスのため欠測)。なお、計測期間中におけるNO_xの平均除去率は、71%(NO除去率:76%, NO₂除去率:81%)であった。

NO_xにおける各月の除去率については、冬期(11月から3月)、すなわち土壌温度の低下とともに除去率低下が見られ、この傾向は通気開始から3年間同様であった。



図1 川崎EAP実験施設の概要

§2. 沿道実験施設におけるNO_x除去状況

2.1 NO_x除去状況

川崎および東京(Y)EAPは、実用規模の実証実験施設として2000年1月および2001年1月より稼働している。それぞれの土壌面積は500 m²および703 m²であり、ともに土壌層は2層式が採用されている(図1および2)。処理風量などの性能諸元を表1に示した。

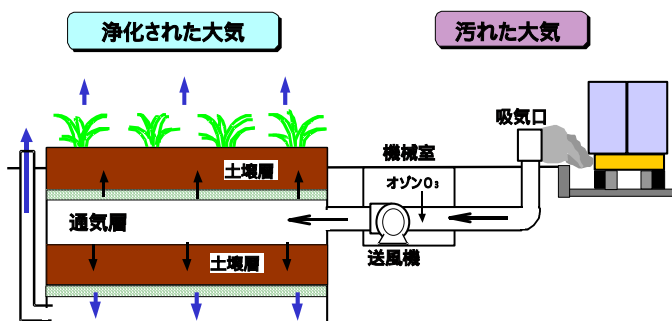


図2 2層式EAPシステムの概要

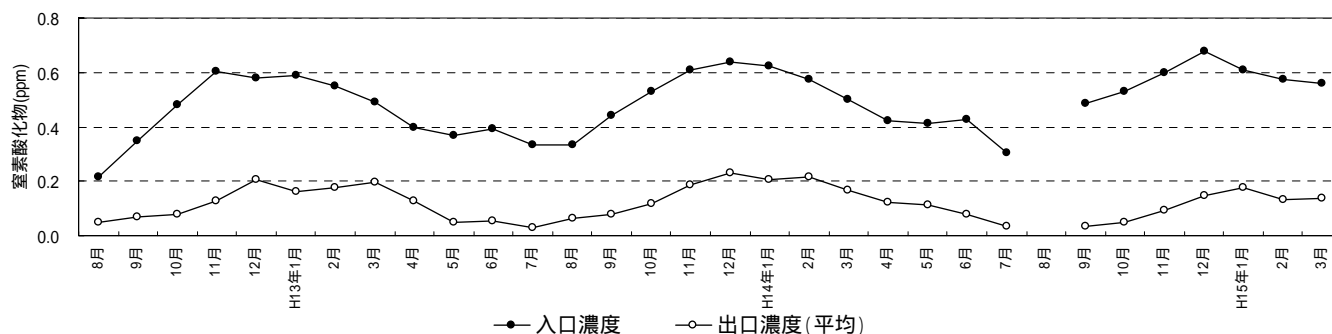


図3 川崎EAPにおける入出口NO_x濃度の変化

EAPにおける窒素酸化物の除去および発生抑制に関する研究

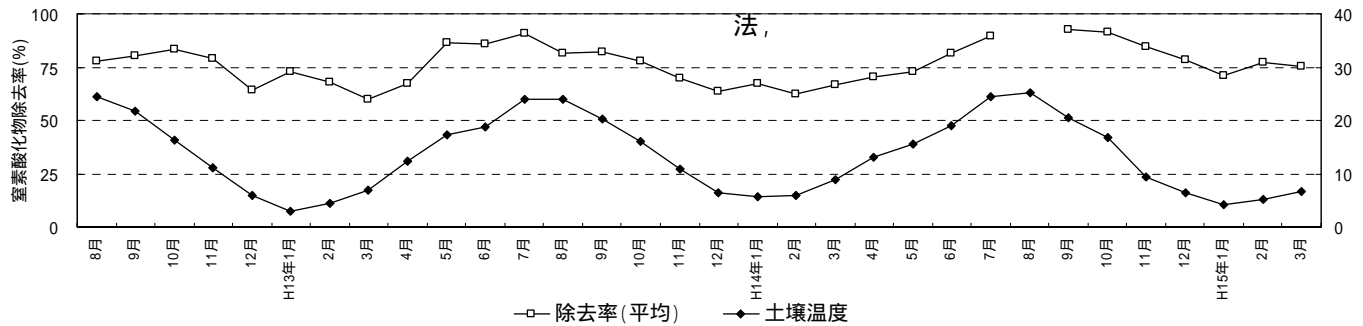


図4 川崎EAPにおけるNO_x除去率と土壌温度の関係

表1 川崎および東京(Y)EAPの性能諸元

	川崎EAP	東京(Y)EAP
設置場所	川崎区池上町	東京都板橋区
土壌面積	500 m ² (250 m ² × 2 層)	703 m ² (209 m ² × 2 層・142 m ² × 2 層)
処理風量	72,000m ³ /時間	100,800 m ³ /時間
送風機	インバータ制御 45kW/h	同 37・30kW/h
植栽	シャリンバイ	ヘデラ

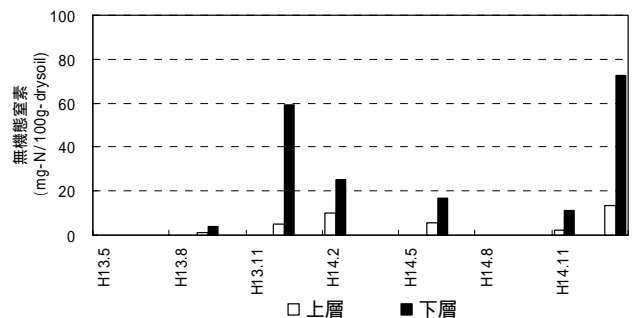


図5 東京(Y)EAPの土壌中無機態窒素含有量の変化

§3. EAP土壌現地調査概要

3.1 土壌中の無機態窒素含有量変化

東大阪、吹田および阪奈EAPにおける調査研究の結果から、EAPにおいて土壌の吸収作用により除去された窒素は、硝酸態窒素に形態変化後、土壌中の微生物の脱窒作用により窒素ガスとして放出される、あるいは植物に利用されるなどして無害化するものと考えられている。したがって、この窒素の除去サイクルが、十分に機能しているのか判断するためには、土壌中の無機態窒素(硝酸態、亜硝酸態およびアンモニア態窒素)含有量の変化を調査する必要があると考える。

東京(Y)EAPの上および下層における土壌中の無機態窒素含有量の変化を調査した(図5)。試料の採取は、上下の土壌層数ヶ所について土壌採取器を用い、0-25、および25-50 cmに分割採取した。そのそれぞれを上および下部試料とし、無機態窒素含有量を求めた。

無機態窒素の分析方法は、土壌を重量体積比で10倍の2M-KClとともに振とうし、抽出液を得る。この抽出液についてフローインジェクション自動分析装置(ALPKEM社 Flow Solutions 3590)を用い、硝酸態窒素については、銅カドミウム還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法、亜硝酸態窒素についてはナフチルエチレンジアミン吸光光度

法により測定した。

土壌中の無機態窒素は、上下層ともに冬期にその量が増加していたが、特に下層でその傾向が顕著であった。しかしながら、上下層ともに、夏期に無機態窒素含有量が減少する傾向が認められた。これは、土壌中の微生物や植物に無機態窒素が利用され、その量を減少することによって考えられる。したがって、東京(Y)EAPの土壌中においては、微生物活性が認められ、システム全体としては窒素の除去サイクルが、十分に機能していると判断された。

3.2 NO_x除去率と土壌中の無機態窒素含有量およびpHの関係

東京(Y)EAPにおける土壌層の通気前後でのNO_x除去率およびその場所での土壌中の無機態窒素含有量についての調査を実施した。なお、調査は川崎EAPと同様に除去率の低下が認められた2003年1月に行なった。なお、NO_x濃度の計測に先立ち、土壌の状態を確認したところ上下層ともに一部の土壌に乾燥が生じていた。その部分も含め土壌層通過前後のNO_x濃度を計測した。結

果を表2に示す。

表 2 東京(Y)EAPにおける局所的な NO_x除去率

	除去率 (%)		
	NO	NO ₂	NO _x
上層乾燥部	44	48	44
上層適湿部	71	89	74
下層乾燥部	37	22	34
下層適湿部	74	94	77

通気線速度: 40 mm/s, オゾン添加量: 0.3ppm

上下層ともに一部に存在した乾燥部分において著しい NO_x除去率の低下が認められた。EAPにおいては、吸引された汚染空気にオゾンを追加し、汚染空気中に多く含まれる NO を土壌との反応性の高い NO₂ に変換して土壌層に導入している。したがって、土壌層通過直前における汚染空気中の NO_x の大部分は、NO₂ であると考えられる。本調査における乾燥部においては、NO および NO₂ のいずれもが低い除去率を示していた。これは、NO および NO₂ の発生、あるいは NO₂ が未反応のまま土壌層を通過しているために生じたものと考えられる。

NO_x除去率の調査を行った下層土壌において土壌中の水分量、無機態窒素含量および pH を測定した。

土壌は、土壌層最上部より鉛直方向に 0-17, 17-34 および 34-50 cm と掘り下げながら採取し、それぞれ上、中および下部試料とした。

土壌中の無機態窒素含量の測定は、前述の方法に準じた。また土壌の pH は、ガラス電極 pH メータにより土壌: 水を 1:2.5 として測定した。結果を表 3 に示す。

表 3 東京(Y)EAP下層土壌における土壌水分、無機態窒素含有量および pH

	水分量 (%)	mg/100g-drysoil			pH
		NO ₃ - N	NO ₂ - N	NH ₄ - N	
土壌初期値	48.9	0.2	0.00	0.07	6.2
乾燥部 - 上	9.9	292.5	0.55	52.1	5.1
乾燥部 - 中	13.0	305.4	2.97	62.3	5.4
乾燥部 - 下	11.6	88.6	0.97	9.36	5.7
適湿部 - 上	51.6	7.9	0.01	0.47	6.4
適湿部 - 中	54.3	19.7	0.00	0.10	6.2
適湿部 - 下	54.8	17.2	0.00	0.10	6.4

乾燥部の土壌水分量は、9.9-13%と極めて低く黒ボク土における風乾土に相当する程度であった。また、土壌初期値(通気前土壌)に比較し、明らかに無機態窒素の

蓄積および pH の低下が認められた。一方、適湿部においては無機態窒素の蓄積および pH の低下は認められず、特に亜硝酸態窒素は、土壌初期値程度にしか含まれていなかった。

通常、土壌中において亜硝酸態窒素は、亜硝酸酸化細菌の働きにより速やかに硝酸態窒素へ変化が進む。したがって、亜硝酸酸化細菌の生育に好適な環境が維持される限り、土壌中に亜硝酸態窒素はほとんど検出されることはないと考えられる。しかしながら、亜硝酸酸化細菌の活性は、土壌の水分、pH および土壌温度などに強く影響を受ける。したがって、本調査における亜硝酸態窒素の蓄積は、土壌の乾燥、pH および土壌温度の低下による亜硝酸酸化細菌活性の低下によりもたらされたと考えられる。

ここで、本調査で見られた NO_x除去率低下の発生原因、すなわち NO および NO₂ の発生、あるいは NO₂ の土壌層未反応通過が生じたのかについて検討する。

一般に EAP 土壌において乾燥が生じた部分は、通気線速度が適湿部分に比較し、速くなっている。そのため、NO₂ が未反応のまま土壌層を通過する可能性も考えられる。しかしながら、上下層すべての乾燥部分で NO₂ が未反応のまま土壌層を通過するとは考え難い。また、土壌層表面の攪乱により NO₂ の発生が観測されなくなる場合があることを経験している。しかしながら、本調査における現地調査時において生じた攪乱では NO₂ の発生が観測されたままであった。

土壌からの NO_x ガスの発生が、これまで行われた様々な調査研究において報告されている。一つは、土壌中の微生物活動による生物的過程での生成であり、もう一つは、非生物的過程(化学的脱窒)での生成である。

化学的脱窒に起因すると考えられる NO_x ガスの発生が、ハウス園芸における土壌において報告されている。NO_x ガスが次のような過程により発生するとされている。

- 1) アンモニア態窒素を含む肥料の過度の施用により土壌中の微生物による硝化作用が進行し、pH が低下する。
- 2) 土壌 pH が 5 を下回ると硝化作用が抑制され、結果として亜硝酸態窒素の蓄積が生じる。
- 3) 亜硝酸態窒素は酸性条件下では不安定であるため化学的に分解し、NO および NO₂ がガスとして発生する。

本研究における EAP 土壌の乾燥部分においても亜硝酸態窒素の蓄積や土壌 pH の低下などハウス土壌における化学的脱窒現象の発生と同様な条件が生じていた。したがって、川崎および東京(Y)EAPにおける冬期の低い除去率は、化学的脱窒現象による NO_x、特に NO₂ ガスの発生によってもたらされたと考えられる。

さらに、この結果はEAP土壌における亜硝酸態窒素含量が、土壌の除去能の状態を示す指標となることを示唆しており、その亜硝酸態窒素の蓄積を誘引する土壌水分量低下を防止することが、システム運転上の管理項目として極めて重要な因子であると考えられる。

§ 4 . NO₂発生抑制法の検討

4.1 pH矯正剤施用した亜硝酸ナトリウム添加土壌へのNO₂通気実験

これまでに行われた調査研究および本研究での結果から、土壌からのNO₂の発生は、土壌中の亜硝酸態窒素含有量およびpHが因子になっていることが明らかである。そこで、NO₂が発生する亜硝酸態窒素蓄積土壌のpHを矯正することによるNO₂発生抑制が可能であるのかを検討した。

土壌にNO₂が発生する状況にまで亜硝酸塩を添加し、pH矯正剤(炭酸カルシウム)を加え、添加量の変化による排気中でのNO_x濃度を調査した。

川崎EAP下層より採取された乾燥土壌に水を加え、適湿条件(水分量約50%)にした。その土壌に亜硝酸ナトリウムを1500mg/kgとなるように添加し、土壌に亜硝酸態窒素が高濃度に蓄積した状態を作った。その亜硝酸ナトリウム添加土壌をカラムに充填し、NO₂を含むガスを通気した。図6に実験に用いた装置の概要を示し、結果を図7に示す。

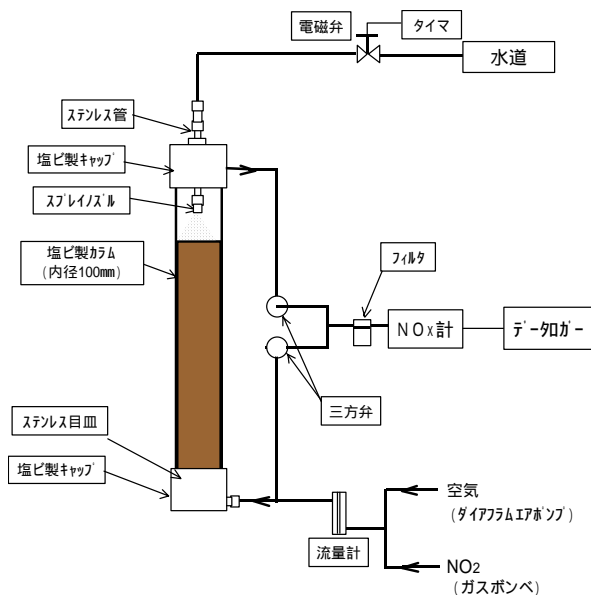


図6 室内カラム実験装置概要

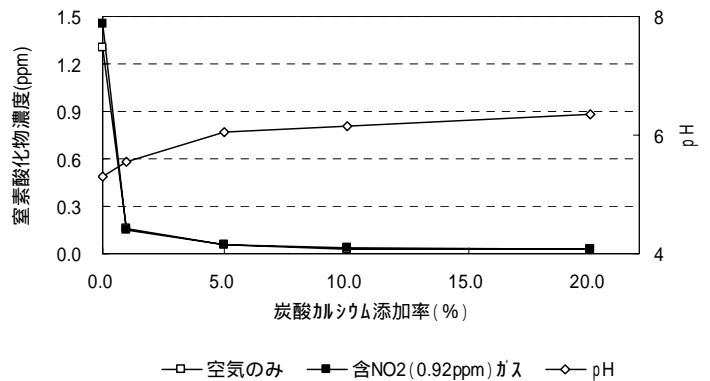


図7 亜硝酸ナトリウム添加土壌におけるNO₂抑制およびpHにおよぼす炭酸カルシウム添加効果

炭酸カルシウムが施用されていない土壌では、NO₂を含むガスの通気において排気中のNO₂濃度が給気中のそれを上回り、また、空気のみを通気においても排気中に高濃度のNO₂が観測された。したがって、亜硝酸ナトリウム添加土壌においては、明らかにNO₂の発生が認められた。しかしながら、この土壌に炭酸カルシウムを重量比で0.2%加えることで排気中のNO₂濃度は著しく減少し、0.5%添加でpHは通気開始前の土壌と同程度まで上昇した。

このことは、亜硝酸態窒素の蓄積によりNO₂が発生し、土壌のNO_x除去能が低下した場合においても、重量比0.5%程度の炭酸カルシウムの土壌への添加によりNO₂発生抑制が可能であることを示している。

炭酸カルシウムは、畑地などの農耕地の土壌pH矯正に使われるものであり、土壌へ過剰に添加された場合においても土壌pHは、極端に上がることはない。また、炭酸カルシウム中のカルシウムは、土壌中に生じた酸性物質と必要に応じて反応していく。

この反応を利用し、汚染空気が土壌と最初に接触する部分(2層式上層では最下層、下層では最上層)に炭酸カルシウムや粒状石灰岩などのpH矯正効果のある資材を施用する。それによって、汚染空気中のNO₂から変化した亜硝酸態窒素(亜硝酸イオン)が、温度低下や乾燥などの理由により一時的に蓄積した場合においても、pH矯正剤との反応により土壌のpH変化が生じ難くなる。その結果として化学的脱窒によるNO₂発生は、未然に防止される。温度低下や乾燥などの環境条件が解消されることにより、カルシウムなどと反応した亜硝酸イオンは、通常窒素サイクルにより硝酸態窒素を経て、窒素ガスとして土壌外へ放出されることが考えられる。

§ 5 . ま と め

川崎および東京(Y)EAPのNO_x除去状況を調査した結果、冬期にNO_x除去率が低下する傾向が認められた。土壌中の無機態窒素含有量は、下層土壌に増加傾向があり、特に土壌が乾燥した場所においては除去率の低下と亜硝酸態窒素の蓄積が認められた。亜硝酸態窒素の蓄積は、微生物活性の低下、すなわち微生物による硝酸態窒素への変換不良によると判断され、冬期の温度低下、土壌の乾燥およびpH 低下が、亜硝酸態窒素の蓄積を誘引していると考えられた。また、亜硝酸態窒素の蓄積は、化学的脱窒の原因の一つであり、NO_xガスの発生をもたらすと考えられた。さらに土壌中の亜硝酸態窒素含量は、土壌のNO_x浄化能を示す指標となることが示唆された。

EAP土壌からのNO₂発生抑制には炭酸カルシウムなどのpH 矯正剤の使用が有効であり、施工時における土壌へのpH 矯正剤の添加によりNO₂発生を未然に防ぐことが可能であると考えられた。

参 考 文 献

- 1) 平成15年版環境白書, 環境省編, ぎょうせい.
- 2) 国土交通省HP.
- 3) 土壌を用いた大気浄化システムに関する調査, 公害健康被害補償予防協会, 健康被害予防事業調査研究レポート, Vol.8, 1998.
- 4) 各種技術を用いた局地汚染対策設計手法に関する調査, 公害健康被害補償予防協会, 健康被害予防事業調査研究レポート, Vol.12, 2002.
- 5) 土壌の事典, 久馬 一剛他編, 朝倉出版, 1997.
- 6) 土の環境圏, 岩田進午・喜田大三編, フジテクノシステム, 1997.



佐竹英樹

ひ と こ と

EAPの除去能力に微生物が大きく関係していることは明らかです。NO_x浄化における微生物の働きをあらためて認識しています。