

閉鎖性湾および沿岸域における N_2O の挙動

Production of nitrous oxide in estuaries and coastal area.

○今村 正裕* 楠田 哲也**

Masahiro IMAMURA*, Tetsuya KUSUDA**

ABSTRACT : The estuary and its adjacent coastal area is a hot spot acting as a filter as well as a reactor between land and ocean. The functions are associated with several processes such as biological, biochemical, geochemical and physical ones. Of the biological process, nitrification and denitrification occur both near the surface of sediments and in water column. Nitrous oxide(N_2O), greenhouse effect gas, is one of the intermediates, in the nitrification and denitrification processes. The gas in the atmosphere is low in concentration, about 320ppbv at present it, however, has been increasing by 0.8ppbv annually.

Distributions of N_2O and other nutrients were surveyed in Hakata Bay in 1994 and 1995. N_2O concentration rose close to the outfalls of treated waste water and up to $20 \mu g/l$ in the middle of water column in the bay.

Nutrient loading with treated waste water was very high, especially, NO_3^- -N was more than 1.0t/day. N_2O concentration in water surface ranged from 5.0 to $38 \mu g/l$, oversaturated at almost stations. N_2O emission rate into the atmosphere from Hakata Bay reached 16t/day.

Keywords: N_2O , eutrophication, Hakata Bay, nutrient, greenhouse effect gas

1. はじめに

富栄養化の進んでいる閉鎖性湾では、これまで流入負荷の削減により水質改善が進められてきた。しかし、湾内の平均的なCOD濃度から判断すると水質の大きな改善は見られず、湾内水質は横這い状態にある。さらに、下水道の整備に伴い、処理水の河川への流入負荷が目立っている。特に、感潮域に多い下水処理水の放流口は一つの河川と同等の流量をもつこともある。一方、下水処理場では有機物の酸化にとどまらず、窒素やリンを完全に還元するシステムを採用する処理場があるがその数は少ない。このような下水処理場では、ある運転条件によっては処理過程で N_2O の生成がかなりあるという報告もある¹⁾。微量地球温暖化ガスとして注目されている N_2O の大気中濃度は現在約320ppbvではあるが、大気中での寿命が長く、赤外線吸収能力も CO_2 よりはるかに高い。

大気中の N_2O 濃度は年々増加傾向にあり²⁾、発生源は水田・湖・工場・焼却場・車・病院での麻酔と多様である^{3) 4) 5) 6)}。これら発生源のうち、人為的なものとして工場、焼却場、車による発生に関してはある程度明らかになってきた。しかし、流入負荷を受け二次的な発生が考えられる河川、湖、閉鎖的な湾における N_2O の挙動、正確な発生量、発生メカニズムについては未だ明らかではなく、その正確な把握が緊急の課題となっている。

N_2O の生成過程は主に、バクテリアによる硝化及び脱窒過程の中間生成物として生成されることが知られ

* (財)電力中央研究所 我孫子研究所

Central Research Institute of Electric Power Industry(CRIEPI)

**九州大学 大学院都市環境システム工学専攻

Kyushu University

ている。底泥中における N_2O 挙動の研究はこれまで幾つか報告がなされている。例えば、Binnerup⁷⁾は同位体を使うことで底泥内の脱窒特性について実験している。さらに、硝化・脱窒からの N_2O の挙動については底泥表層の酸素濃度と NO_3^- -N濃度によって決定されていることが報告されている⁸⁾。一方、淡水域では N_2O の挙動について検討された例が幾つかある。しかし、淡水と海水が混じりあう汽水域、またその影響を受ける閉鎖的な湾における N_2O の挙動について大気への気散も含め空間的に評価された例は少ない。

本研究では、都市域における N_2O 発生に着目し、下水処理水・生活排水等の流入がある都市河川感潮域ならびに閉鎖性湾（博多湾）を対象とし、水質調査を行った。その結果をもとに、 N_2O の挙動と物質濃度の空間的变化について検討を行った。

2. 調査対象及び観測方法

2. 1 湾内調査

調査地点の概要を図-1に示す。対象地点は福岡市内及び近隣からの流入負荷を受けている博多湾である。博多湾は面積が約140Km²で十数本の河川と6つの下水処理場からの排水を受けている半閉鎖的な湾である。博多湾の海水滞留時間は湾奥で約14日前後と長い。現在、湾奥部に人工島が建設されつつあるが、観測を行った時点ではまだ初期工事段階であり観測には支障がなかった。

今回は、湾の公共水域データーと同じ測点において冬季における観測を行った。同時に大気のサンプリングを行い、大気中の N_2O 分圧についても検討を行った。

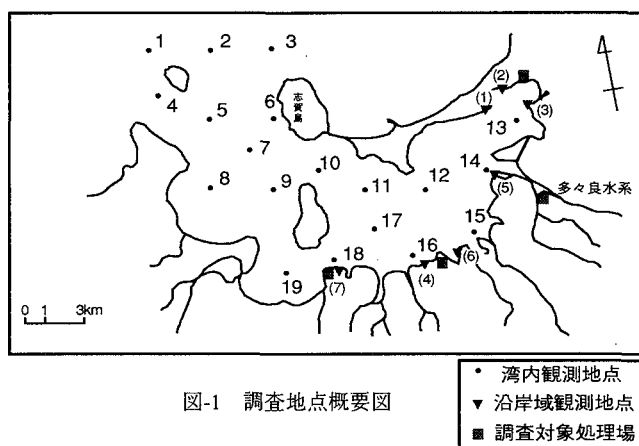


図-1 調査地点概要図

2. 2 沿岸調査

前述のように、博多湾には多くの河川と処理場排水が流れ込んでいる。公共水域のデーターに加え沿岸近傍での水質の状況を把握するために、汚濁の著しい湾奥部7地点について調査を行った。すべて、バケツ採水によるもので、表層水についてのみ採水を行った。さらに、博多湾及び河川感潮域流入している下水処理場の処理水についても（計4点）採水を行い分析した。

2. 3 分析項目及び分析方法

観測は、湾内を1994年12月に、沿岸域及び下水処理場処理水を1995年1月に行った。分析項目は N_2O 、無機三態窒素（ NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N）、水温、pHである。 N_2O はヘッドスペース法により、島津ECDガスクロマトグラフにより分析した。無機三態窒素はそれぞれオートアナライザーにより分析した。また大気のサンプルは、テドラパックに吸引し持ち帰りそのままガスクロマトグラフに導入した。

3. 観測結果

3. 1 湾内の N_2O 及び栄養塩濃度分布

図-2に湾内測点における N_2O および各栄養塩濃度の空間分布を示す。底層部の N_2O 濃度は、湾外および湾中央部で $5\mu g/l$ 前後であり海水中での飽和濃度に近い。さらに東奥部に位置する干潟付近や沿岸近傍では $6.4\sim 14\mu g/l$ とさらに高く、かなり過飽和であった。楠田ら（1996）によると博多湾における感潮部の底泥表層に

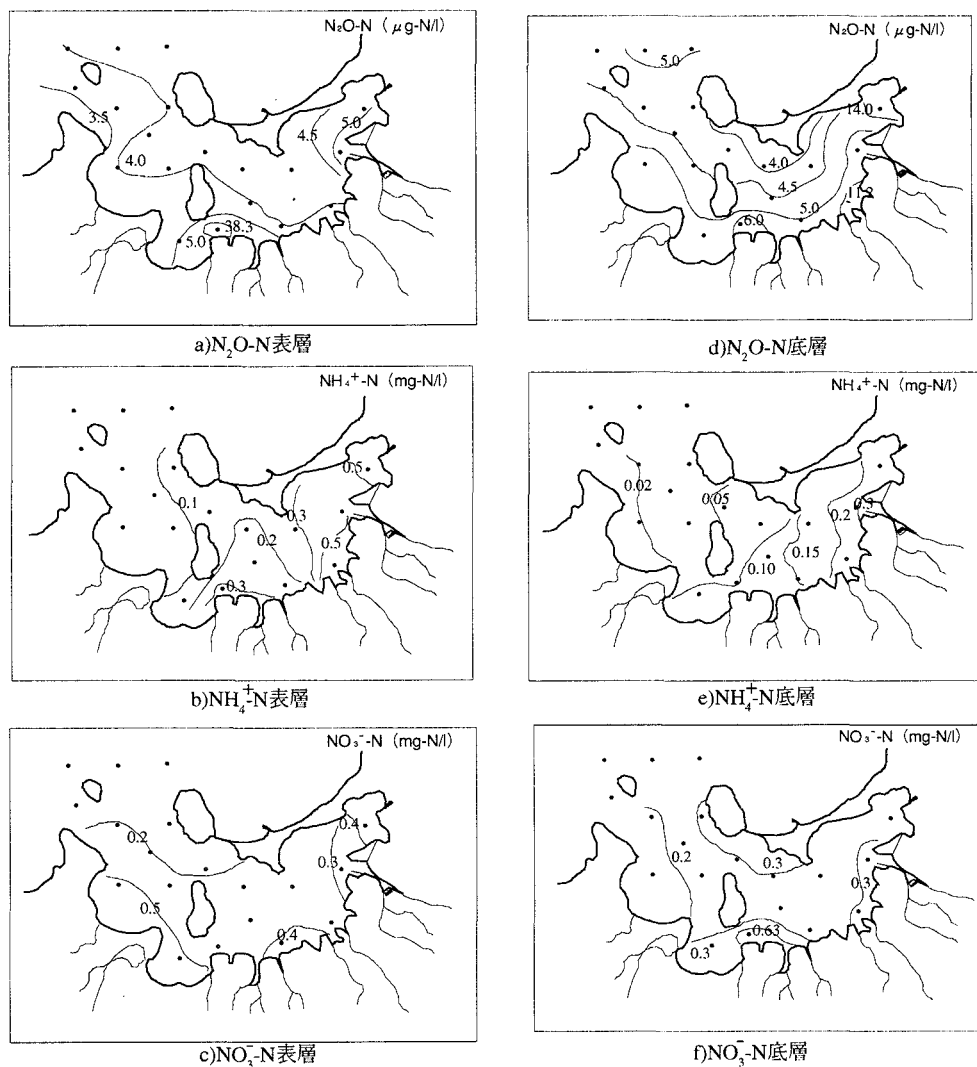


図-2 N_2O 及び栄養塩の空間分布
左) 表層 (0m), 右) 底層 (bottom+1m)

は高濃度で N_2O が存在する ($1\sim 2mg/l$) ことが分かっており、これら底泥から直上水への影響も考えられる。また、表面水の N_2O 濃度空間分布も底層と同様であり湾全体でみると平均的に $4\sim 5\mu g/l$ 、下水処理水の放流がある付近では高濃度 (約 $40\mu g/l$) 水塊も見られた。

一方、 NH_4^+ -Nは底層・表層部共に湾外でもっとも低く湾内側で次第に高くなっている。特に東奥部では $0.3\sim 0.5mg/l$ と高い値を示した。 NO_3^- -N濃度も NH_4^+ -Nと同様の傾向をみせ、処理場付近では $0.3\sim 0.6mg/l$ と高い水塊も見られた。冬場は、鉛直混合が一樣であり表層から底層までの濃度分布は一樣であると考えられる。

ここで、図-3、4に代表的な地点における鉛直方向の N_2O と栄養塩濃度分布を示す。 N_2O 濃度は各地点とも

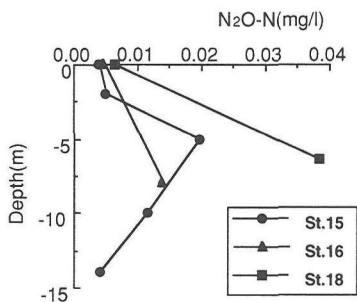


図-3 N_2O 濃度の鉛直分布

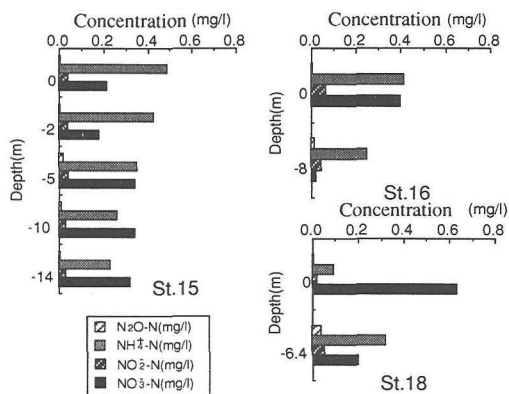


図-4 各栄養塩濃度の鉛直分布

に表層から底層にいくにしたがって高くなる傾向にある。しかし、St.15では水深5mに N_2O 濃度のピークがあり、それ以深では減少する傾向にある。他の栄養塩の傾向をみると、St.15ではアンモニア濃度が下層方向に減少をみせそれに伴い、 NO_3^- -Nが下層方向に増加する傾向をみせている。瞬時のデータではあるが、 NH_4^+ -N濃度の減少から判断すれば、 NO_3^- -N濃度の増加は硝化によるものと考えられる。しかし、下層方向に N_2O 濃度の減少がみられ、脱窒も若干ではあるが進行していると考えられる。そこで、硝化の最終生産物である NO_3^- -Nと硝化・脱窒反応の中間生成物である N_2O が、それぞれの反応過程でどの程度占めているかをその割合で検討した(図-5)。硝化は5m付近まで増加しそれからは大きな変化を見せなかった。一方 N_2O は、5mまでは NO_3^- -Nと同様の傾向であったが、それ以深では減少する傾向にある。今回の観測では、反応に関与する微生物に関する検討を行っていないが、冬場の底層における貧酸素化は考えにくく、酸素存在下での脱窒(好気性脱窒)によるものとも考えられ、今後の検討課題である。さらに、St.18では表層部で NO_3^- -N濃度が高くなっている。処理場の排水は中層付近に放流されるが、冬場は密度差によりすぐに表層へ移動していると予想され、その影響も考えられる。

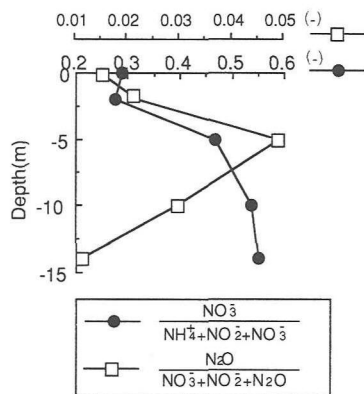


図-5 無機態窒素に対する NO_3^- と N_2O の割合

3. 2 沿岸付近及び処理水の物質濃度

沿岸域の N_2O 及び栄養塩の分布を図-6に示す。処理場付近の表面水は他の地点と比較し、かなり NH_4^+ -Nや NO_3^- -N濃度が高くなる傾向にある。 N_2O も同様に処理場付近で高くなる傾向を見せている。全無機態窒素に対する N_2O の比が処理場近傍で高いことから処理場からの直接的な N_2O の流入も考えられる。

そこで、表-1に各処理場で湾観測と同時期に採

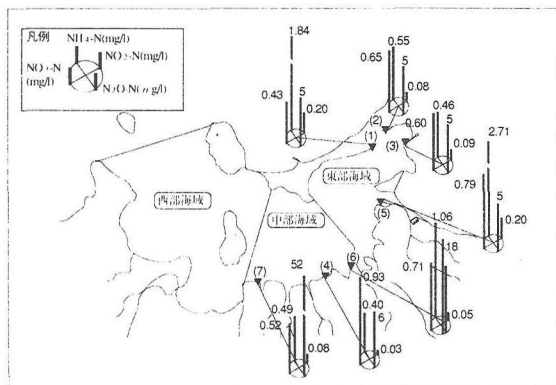


図-6 沿岸域における栄養塩濃度

取した処理水の栄養塩と N_2O の濃度を示す。海域に比べるとかなり高い濃度の N_2O が流入している。さらに、全無機態窒素濃度に対する N_2O 濃度は湾内のそれより高く沿岸表層での N_2O 高濃度水塊は処理場によるものと考えられる。下水処理場からの N_2O 流入はもちろんのこと、さらに $\text{NH}_4^+\text{-N}$ や $\text{NO}_3^-\text{-N}$ の流入により、水域・底泥内での酸化・還元が進むことで N_2O へと変化する可能性も高いと考えられる。

表-1 処理水中の栄養塩濃度

	各処理場から物質量 (Kg/day)					$Q(\text{m}^3/\text{s})$	$\left(\frac{\text{N}_2\text{O-N}}{\text{DIN}}\right) \times 100(\%)$
	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_2^-\text{-N}$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	$\text{N}_2\text{O-N}$	DIN-N		
A処理場	60	12	121	0.8	194	0.7	0.4
B処理場	4536	22	693	51.8	5302	2.5	0.9
C処理場	518	17	3	1.4	367	0.2	0.4
D処理場	233	129	484	0.5	847	0.9	0.1

4. 湾内での N_2O 収支

湾内の採水と同時に観測船の船首で大気中の N_2O 濃度測定を行った。平均的に390ppbVと高く、湾全体では316~420±10ppbVとばらついていた。湾内の観測では表層水の N_2O 濃度はほぼ飽和状態であり大気への放出が考えられる。

山西ら¹⁰⁾の観測では、水面上の風速が平均2~3m前後の場合、大気への N_2O ガスフラックスは約 $1.27 \times 10^{-6} \text{g-N/m}^2/\text{s}$ であった。さらに、楠田ら⁹⁾によると博多湾沿岸における底泥表層での N_2O 濃度は平均1.0mg-N/lである。河口部の底泥・水中における N_2O 濃度は湾平均値からすると大きい、今回は最大見積もりとして湾内の N_2O 収支を算出した。

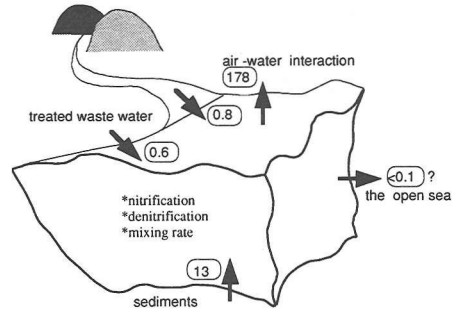


図-7 博多湾での N_2O 収支(g-N/s)

上記の値を適用した場合、博多湾では N_2O の水表面から大気への平均的な放出量が178g-N/sと見積もることができる。また、今回の観測結果では底泥直上水の N_2O 濃度は平均0.005mg-N/lであり、底泥から直上水への N_2O 移動は分子拡散によるもののみを考えると、底泥から直上水への N_2O フラックスは $9.4 \times 10^{-8} \text{g-N/m}^2/\text{s}$ となる。これを湾全体で考えると13.2 g-N/sとなる。

相の異なる間での物質のやり取りは不確定要素が多く、評価するのが難しい。水と大気とのやり取りでは水表面での粗度や乱れが影響する。今回は、現場での風、また底泥直上での流れについて検討を行っていないが、それらを考慮することでより正確な物質移動が把握できると考えられる。

5. まとめ

下水処理水の流入する閉鎖的な湾において空間的な物質濃度の観測を行った。その結果、処理水からの N_2O 流入が認められた。また、大気中への移動量と底泥からの溶出量を算定した結果、かなりの量の N_2O が湾内で生成されていることが推定された。さらに処理場からは $\text{NH}_4^+\text{-N}$ や $\text{NO}_3^-\text{-N}$ の湾内へ流入量が大きく、これらが水中および底泥中で N_2O に変換されている可能性がある。

<参考文献>

- 1) 花木啓祐, 鄭 紅, 松尾友矩; 脱窒における二酸化窒素の生成と操作因子の関係, 下水道協会論文集, Vol.30, pp.30-41, 1993
- 2) Intergovernment Panel on climate change, Scientific Assessment of Climate Change
- 3) Dasch, M.J., Nitrous oxide emission from vehicles, J. Air. Waste Manage. Assoc., Vol.42, pp.63-67, 1992
- 4) Eichner, M., Nitrous Oxide emission from fertilized soils :Summary of available data, J. Environ. Qual., Vol.19, pp2.72-280, 1990

- 5) Khalil, M.A.K., and Rasmussen, R.A., The global sources of nitrous oxide, *J. Geophys. Res.*, Vol. 97, No. D13, pp. 14651-14660, 1992
- 6) Robertson, K., Emission of N_2O in Sweden-natural and anthropogenic sources, *Ambio*, Vol. 20, No. 3-4, 1991
- 7) Binnerup, S.J., Jensen, N.P., Revsbech, M.H., Jensen, and J. Sorensen., Denitrification, dissimilatory reduction of nitrate to ammonium, and nitrification in a bioturbated estuarine sediment as measured with ^{15}N and microsensor techniques, *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 58, No. 1, pp. 303-313, 1992
- 8) Rysgaard, S., N. Risgaard-Petersen, N.P. Sloth, K. Jensen, and L.P. Nielsen, Oxygen regulation of nitrification and denitrification in sediments, *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 39(7), pp. 1643-1652, 1994
- 9) 楠田哲也, 李 昇潤, 大石京子, 今村正裕: 下水処理場の放流を受ける河川感潮部における N_2O の挙動, 土木学会地球環境シンポジウム, pp. 143-148, 1996
- 10) 山西博幸, 楠田哲也, 大石京子, 李 昇潤, 東 修: 水-大気界面からのガス輸送と拡散に関する現地調査, 土木学会第34回環境工学研究フォーラム, pp. 100-102, 1997