

干潟域底泥による水中の無機態窒素化合物の除去特性

REMOVAL PROPERTIES OF INORGANIC NITROGEN COMPOUNDS IN THE WATER USING A TIDAL BOTTOM-MUD

瀬口 昌洋¹・郡山 益実²・加藤 治¹

Masahiro SEGUCHI, Masumi KORIYAMA and Osamu KATO

¹正会員 農博 佐賀大学教授 農学部生物生産学科 (〒840-8502 佐賀市本庄町1)

²農博 佐賀大学非常勤研究員 海浜台地生物環境研究センター (〒847-0021 唐津市松南町152-1)

Removal properties of inorganic nitrogen compounds in the water using a tidal bottom-mud, or muddy sediment, were investigated on the basis of experimental data. The nitrogen removal rate of muddy sediment was the highest of three type sediments: sandy, mud-sandy and muddy sediments. The nitrogen removal rate of sediment was largely dependent upon the denitrification activity near the RPD (Redox Potential Discontinuity) layer of sediment. However, the nitrogen removal rate decreased rapidly as the RPD layer approached to the anaerobic condition owing to the death of macro-benthos in the sediment. The relation between nitrogen removal rate, substrate (NH_4^+) concentration and temperature was almost expressed by an equation (2) which was obtained from the rate of ferment reaction.

Key Words : *inorganic nitrogen, tidal bottom-mud, nitrification, denitrification, RPD layer, *Neanthes japonica*, macro-benthos, burrow*

1. まえがき

干潟域底泥中には種々の膨大なバクテリアが生息し、これらのバクテリアの代謝により有機物の分解や物質の循環などが機能的に営まれている¹⁾。特に硝化菌と脱窒菌による硝化・脱窒過程は、干潟域の水浄化機能を担う最も重要なものとして近年、大きく注目されている²⁾。一方、内海や内湾などの閉鎖性海域においては、陸域からのN、Pなどの流入に伴う植物プランクトンの増殖(内部生産)による有機汚濁化が深刻な問題となっている。したがって、今後、閉鎖性海域のより一層の水質改善を図るためには、陸域からのN、Pなどの流入負荷量をいかに削減するかが大きな課題となる³⁾。

本研究は、このような現状を鑑み、干潟域底泥の有する優れた水浄化機能を活用した低コスト、省エネかつ低負荷タイプの高度排水処理法、特に沿岸周辺域の農村地帯に多く設置されている小規模排水処理施設(農村集落排

水施設)からの排水中のN除去法の確立を目指したものである。ここでは、わが国では他に類を見ない、広大な泥質干潟の発達した有明海奥部干潟域で採取した底泥による水中の無機態窒素化合物の除去特性について実験的に検討、考察し、その優れた“水浄化パワー”を明らかにする。

2. 泥質干潟の硝化・脱窒過程

図-1に示されるように、有明海奥部のような潮汐の干満差が大きく、かつ広大な干潟の発達した浅海域では、大潮時に1日2回の約6時間毎の干潟の干出と冠水があり、さらに陸域に近い干潟の一部では小潮時に約1週間程度の干潟の干出が見られる。このような潮汐の干満に伴う干潟域での環境変化は、ここに生息する甲殻類、貝類、多毛類などのマクロベントスの生態にも大きな影響を及ぼす。すなわち、干出時には、これらのマクロベントスは干

潟表面や底泥中で採餌、排泄、巣穴形成などの生物的活動を活発化させる。特に図-2 に示されるようなマクロベントスの巣穴形成は通気性や透水性の低い底泥中に空気の補給を促すために⁴⁾、干潟表面から底泥下層への酸化的層やRPD(不連続)層の拡大をもたらす。

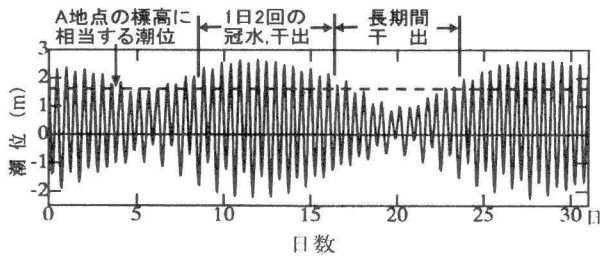


図-1 有明海奥部(佐賀県太良町大浦)の潮汐

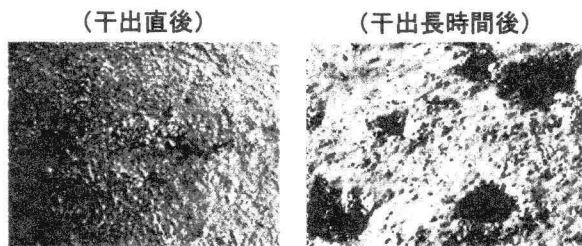


図-2 干出直後及び長時間後の干潟表面

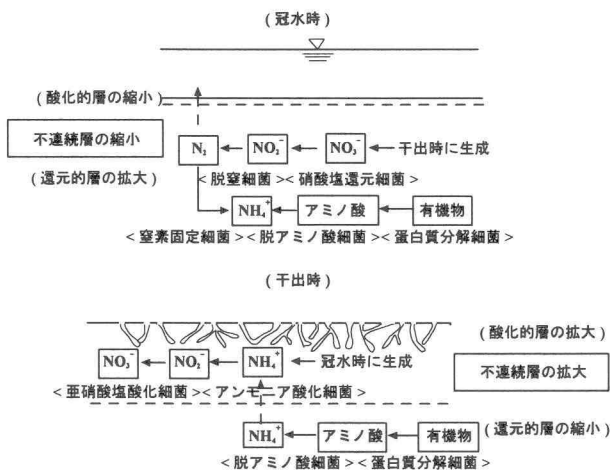


図-3 干潟域底泥中の硝化・脱窒過程

一方、冠水時には、マクロベントスは干出時に見られるような活発な生物的活動を一時休止する。さらに、上潮時の激しい潮流や波浪に伴う底泥の巻き上げと満潮時における浮泥の沈降、堆積により、干潟域に形成された巣穴の多くは閉鎖される。そのために、底泥中への空気の流通は遮断されるため、時間の経過に伴って干出時に形成された底泥中の酸化的層やRPD層は干潟表面付近まで縮小し、逆に還元的層が干潟表面付近まで拡大する⁴⁾。このような底泥中での環境特性の変化は、ここに生息する多種多様かつ膨大な数のバクテリアの代謝に大きな変化をもた

らす。したがって、図-3 に示されるように、干出時に拡大した酸化的層内では硝化菌による NH_4^+ から NO_3^- への酸化(硝化)が盛んとなる。また、冠水時には、干出時に生成された NO_3^- はRPD層や還元的層内に残り残されるため、脱窒菌により NO_3^- から N_2 ガスに還元(脱窒)され、その大部分は大気中に放散される。

このように干潟域底泥中におけるバクテリアの代謝に基づく硝化・脱窒過程は、潮汐の干満と表在性及び埋在性マクロベントスによる巣穴形成などの生物的攪乱に伴う酸化的層やRPD層あるいは還元的層の消長とが相俟って、非常に機能的かつ周期的に生起していると考えられる。

3. 実験の概要

2. で述べたように、時間的に交互に生起する干潟域底泥中での硝化と脱窒の過程を実験的に再現すれば、底泥を用いて水中の無機態窒素化合物を機能的かつ効率的に除去できるものと推察される。しかし、このような方法を採用するとなれば、比較的大規模な実験装置が必要となる。また、連続的に流入する排水を処理するうえでは、このような方法は必ずしも効率的ではない。そこで、ここでは干潟域底泥中の硝化・脱窒過程の原理を念頭に置きながら、底泥層中に酸化的層、RPD層及び還元的層を同時に共存させることにより、硝化と脱窒の過程が連続的に生起するような実験装置を作成した。この装置の外観は、図-4 に示される。

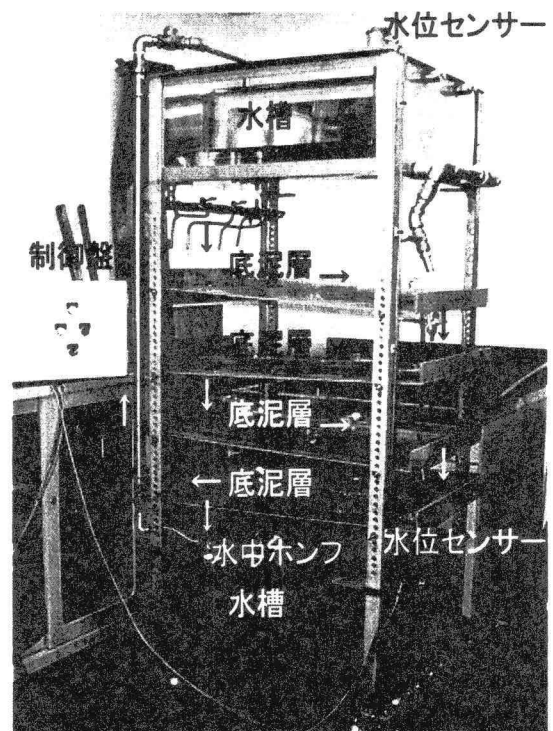


図-4 実験装置

図示されるように、この装置には上下の水槽、4段の底泥層、水中ポンプ及び水位制御装置が備え付けられている。特に硝化・脱窒過程を担う底泥層は、図-5のように多孔質マットを敷いた幅48cm×長さ68cm×深さ3cmの容器に、脱窒活性の最も高いと考えられる深さ5cm前後(RPD層付近)⁵⁾から採取した現地(図-6, A地点: 佐賀県東与賀町)底泥を1.5cmの厚さに敷き詰めたものである。なお、底泥層の全体的な長さは、予備実験の結果を参考に、処理する水量(水槽の容量)50Lに合わせて決定した。また、底泥層の厚さは、底泥層中の還元化が大きく進行しないように1.5cmとした。

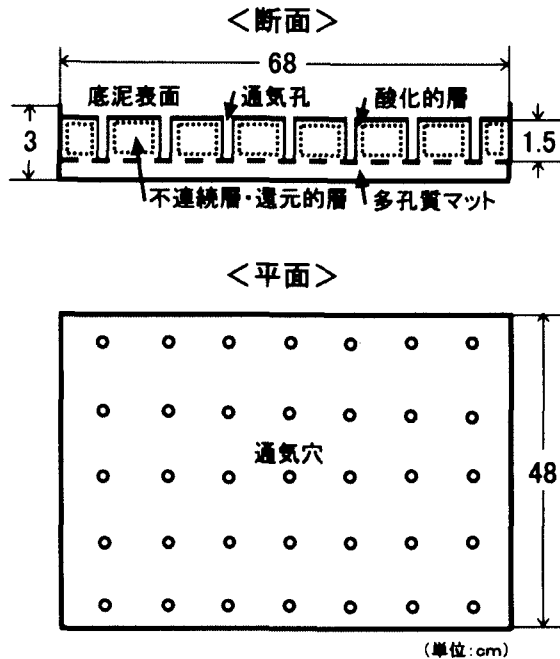


図-5 底泥層の構造

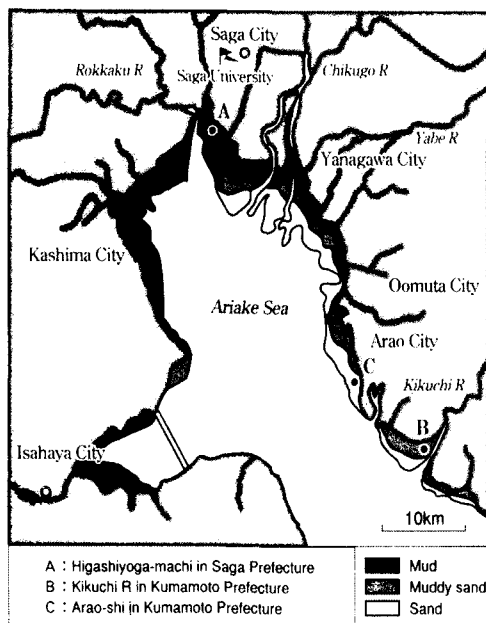


図-6 有明海の干潟分布と試料採取地点

図示されるように、底泥層にはマクロベントスの巣穴に相当する直径6mmの通気孔を約8個/100cm²の割合で配置し、底泥層中に酸化的層、RPD層及び還元的層が同時に共存するように試みた。なお、実験に供した底泥の主な特性は表-1に示される。

表-1 底泥の特性

G_s	w_L (%)	w_p (%)	I_p (%)	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	D_m (μ m)
2.63	110.0	41.9	68.1	1.1	77.9	21.0	6.1

G_s : Specific gravity, w_L : Liquid limit

w_p : Plastic limit, I_p : Plastic index

D_m : Mean grain size

実験は、所定の濃度のNH₄⁺水溶液(50L)を上水槽から4段の底泥層に順次流下させながら下の水槽に落水させた後、再び水中ポンプで上水槽に揚水し、24時間にわたって水を循環させることにより行った。その間、所定の時間間隔で採水をしてNH₄⁺、NO₂⁻及びNO₃⁻濃度の定量分析を分光光度法により行った。また、今回の実験では、影響が大きく、かつ制御の容易なNH₄⁺濃度、初期設定流量、室温を変化させた。

4. 実験結果と考察

(1) 底質特性と硝化・脱窒活性

図-7, 8, 9は、図-6に示されるように、それぞれ有明海に存する泥質、砂泥質及び砂質干潟のA, B, C地点から採取した試料を用いて、初期濃度約30mg-N/lのNH₄⁺水溶液を初期設定流量約550ml/minで流下させた場合のNH₄⁺、NO₂⁻、NO₃⁻濃度の経時変化を示したものである。なお、これらの試料の土壌組成、灼熱減量(IL)及び含泥率は表-2に一覧される。また、図-10は、オートグレーブにより温度120℃、圧力1kg/cm²のもとで30分間殺菌したA地点の泥質試料を用いて、同様な実験を行った場合のNH₄⁺、NO₂⁻、NO₃⁻濃度の経時変化を示したものである。

図示されるように、NH₄⁺、NO₂⁻、NO₃⁻濃度の経時変化は各試料によって大きく異なる。すなわち、泥質試料の場合、NH₄⁺濃度は時間の経過に伴って急減し、24時間後には初期濃度の約26%となる。しかし、NO₂⁻、NO₃⁻濃度は初期の値を保ち、ほぼ一定値となっている。また、砂泥質試料の場合には、NH₄⁺濃度の経時変化は、泥質試料の場合とほぼ同様な変化を呈し、24時間後には初期濃度の約37%となっている。しかし、NO₂⁻、NO₃⁻濃度の経時変化は、泥質試料の場合と異なり、時間の経過に伴い増加している。更に砂質試料の場合、NH₄⁺濃度の経時変化は、砂泥質試料とほぼ同様な経時変化を呈しているが、NO₂⁻、NO₃⁻濃度は、砂泥質試料の場合より時間の経過に伴って急速に増加している。このよ

うな底質特性の違いによる NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- 濃度の経時変化の差異は、特に底泥層の底質特性に基づく脱窒活性の違いを大きく反映したものと考えられる。すなわち、含泥率の高い底泥試料の場合には、底泥層内に酸化的層、RPD 層、還元的層が共存するために、酸化的層内での硝化過程により NH_4^+ から生成された NO_2^- , NO_3^- は、RPD 層や還元的層内での脱窒過程により N_2 ガスとなって減少する。逆に含泥率が 0 の砂質試料の場合には、酸化的層のみで RPD 層や還元的層がほとんど形成されないために、硝化過程により生成された NO_2^- , NO_3^- の大部分は時間と共に蓄積されて、それらの濃度は上昇する。また、砂質試料より高い含泥率を有する砂泥質試料の場合には、大部分の酸化的層の他に小部分の RPD 層や還元的層も形成されるために、硝化過程により生成された NO_2^- , NO_3^- の一部が脱窒されることにより、 NO_2^- , NO_3^- 濃度は砂質試料の場合より低くなる。

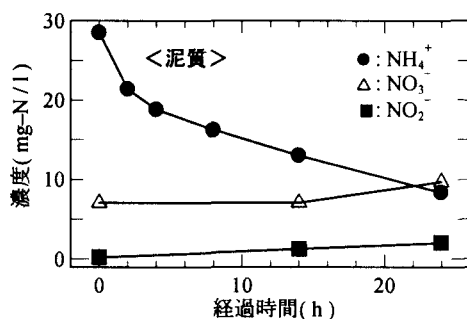


図-7 水中の無機態窒素濃度の経時変化

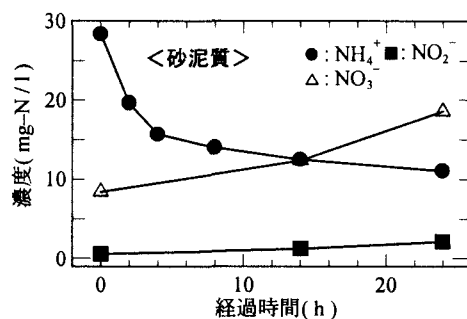


図-8 水中の無機態窒素濃度の経時変化

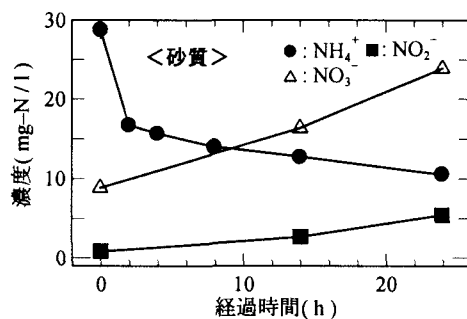


図-9 水中の無機態窒素濃度の経時変化

一方、殺菌した泥質試料の場合、上記の 3 試料の場合と大きく異なり、 NH_4^+ 濃度は最初少し急減した後、それ以降

は非常に緩やかに減少し、24 時間後には初期濃度の約 70% となる。また、 NO_2^- , NO_3^- 濃度は初期の値を保ち、ほぼ一定値となっている。ここで、特に NH_4^+ 濃度の最初の小さな急減は土粒子への吸着に起因するものと考えられる。しかし、それ以降の NH_4^+ 及び NO_2^- , NO_3^- 濃度が大きく変化していないのは、硝化菌や脱窒菌の殺菌に伴い、硝化・脱窒作用が大きく低下したためによるものと推察される。

以上から明らかなように、底質により水中の無機態窒素化合物の除去特性は大きく異なる。特に泥質試料の場合、底泥層内に酸化的層、RPD 層、還元的層が形成されて、硝化と脱窒の活性が共に高められることにより、水中の無機態窒素化合物は効率的に除去されると考えられる。

表-2 泥質、砂質及び砂泥質試料の土壌組成、IL 及び含泥率

	土壌組成 (%)			IL (%)	含泥率 (%)
	粘土	シルト	砂		
泥質	21.0	77.9	1.1	15.1	98.9
砂泥質	1.0	5.3	93.7	6.8	6.3
砂質	0.0	0.0	100.0	4.8	0.0

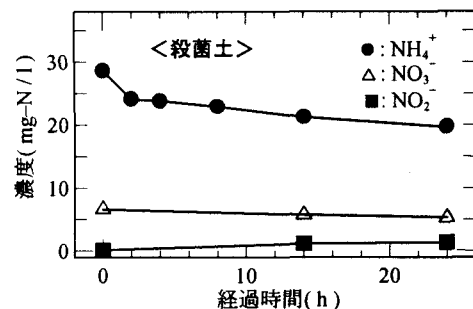


図-10 水中の無機態窒素濃度の経時変化

(2) 底泥層の環境と硝化・脱窒活性

図-11, 12 は、共に初期濃度 20mg-N/l 前後の NH_4^+ 水溶液を初期設定流量約 550ml/min で流下させた場合の NH_4^+ , NO_2^- 及び NO_3^- 濃度の経時変化を示したものである。ただし、図-11 は、採取された底泥を直ちに充填した底泥層による実験 (Case A) 結果であり、また図-12 は、約 3 週間にわたって実験を継続した後の底泥層による実験 (Case B) 結果である。さらに表-3 は、両実験の開始時におけるマクロベントスの種類、底泥 1L 中の生息量 (湿重量)、酸化還元電位 (Eh) 及び IL を比較したものである。

図示されるように、Case A のとき、 NH_4^+ 濃度は実験開始後急減した後、徐々に減少している。また、この場合、 NO_2^- 及び NO_3^- 濃度は、それぞれ元々水道水に含まれていた濃度約 0.5mg-N/l 及び 8 mg-N/l とほぼ等しい。このことは、 NH_4^+ 水溶液が底泥層を流下、循環している間に、 NH_4^+ の大部分

が硝化作用により NO_3^- に変化し、さらに生成された NO_3^- が N_2 ガスとなって減少したことを示していると考えられる。すなわち、水中の N は、底泥層に共存する酸化的層、RPD 層、還元的層において効率的に硝化・脱窒作用を受けて除去されたものと理解される。

一方、Case B のときも、 NH_4^+ 濃度は Case A のときと同様な経時変化を示している。しかし、 NO_2^- 及び NO_3^- 濃度は Case A のときとは異なり、時間の経過に伴って増加している。このことは、底泥層での硝化作用により NH_4^+ の大部分が NO_3^- に変化しているが、生成された NO_3^- の多くは N_2 ガスとなって減少していないことを示していると考えられる。すなわち、水中の N は、底泥層での不完全な脱窒作用により十分に除去されていないものと推察される。

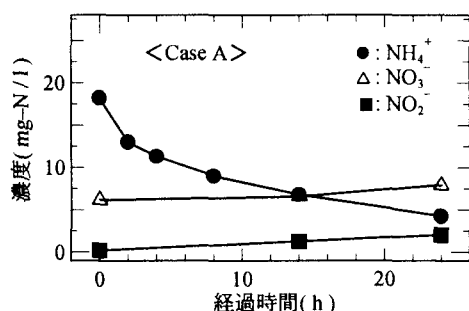


図-11 水中の無機態窒素濃度の経時変化

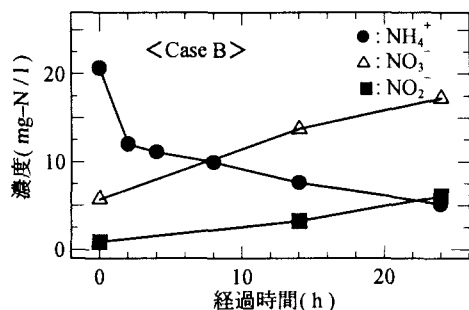


図-12 水中の無機態窒素濃度の経時変化

表-3 底泥中のマクロベントスの種類、生息量、Eh 及び IL

	Case A	Case B
種 類	イトゴカイ	イトゴカイ
生息量 (g/l)	3.3	1.0
Eh (mV)	0.4	-93.8
IL (%)	12.0	11.1

このような両者の差異は、表-3 から次のように考察される。すなわち、Case A においては、底泥層に現地から採取して間も無い底泥が充填されたために、底泥層中に小さな巣穴を形成する塩生の埋性マクロベントスであるイトゴカイの生息量が比較的多く、また層中の Eh の平均値

も 0mV 前後で RPD 層の Eh に近い。したがって、底泥層においては、硝化菌と共に脱窒菌の代謝活性が非常に高かったと考えられる。一方、Case B においては、実験開始後約 3 週間にわたって NH_4^+ 水溶液を流下させたために、底泥層中のイトゴカイの死滅により、その生息量が少なく、また Eh の平均値も -100mV 前後と比較的低い。したがって、底泥層において還元化が進行したために、脱窒菌の生息環境が劣化し、脱窒菌の代謝活性が大きく低下したものと推察される。すなわち、底泥層における水中の無機態窒素化合物の高い除去機能を維持するためには、埋性マクロベントスを長期間生息させて、脱窒菌の代謝活性を低下させないような、RPD 層に近い底泥層の環境を保持する必要があると考えられる。

(3) 無機態窒素化合物の除去速度と律速因子

図-13 は、初期濃度約 30mg-N/l の NH_4^+ 水溶液、室温約 27°C の条件下で初期設定流量 Q を変化させた場合の無機態窒素化合物の除去速度 V_d の変化を示したものである。なお、 V_d は次式により算定した。

$$V_d = (\text{DIN}_{24} - \text{DIN}_0) / 24S \quad (1)$$

ここで、 $\text{DIN}_0, \text{DIN}_{24}$: それぞれ実験開始時及び 24 時間後の無機態窒素濃度、 S : 底泥層の表面積である。図示されるように、 V_d は 600cc/min 迄は Q の増加に伴って増大するが、それ以上では低下する傾向が見られる。すなわち、底泥層での流下時間と水深を規定する Q は、600cc/min 付近で硝化・脱窒作用の効果を最大にすると考えられる。

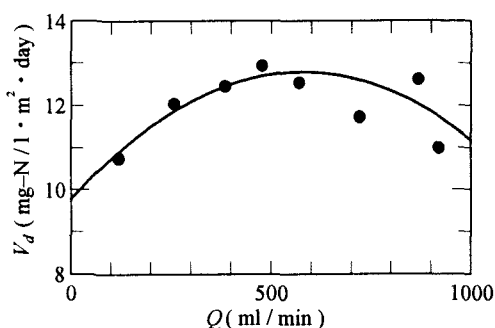


図-13 V_d と Q の関係

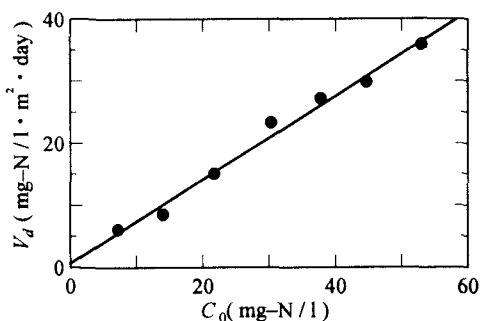


図-14 V_d と C_0 の関係

図-14は、 $Q=550\text{cc/min}$ 前後、室温約 27°C の条件で NH_4^+ 水溶液の初期濃度 C_0 を変化させた場合の V_d の変化を示したものである。図示されるように、 V_d は C_0 の増加に伴って一次的に増大する。すなわち、今回の実験条件では、底泥層での硝化・脱窒活性は C_0 の高いほど比例的に高まると考えられる。

図-15は、 $Q=550\text{cc/min}$ 前後の下で V_d と C_0 及び室温 T との関係を示したものである。また、この図中の実線は、酵素反応速度に基づいて導出された V_d の理論式(2)⁴⁾による計算値である。

$$V_d = V_{m0} \exp\left(\frac{T}{T_v}\right) \cdot \frac{C_0}{K_{m0} \exp\left(\frac{T}{T_K}\right) + C_0} \quad (2)$$

ここで、 $V_{m0}, K_{m0} : T = 0^\circ\text{C}$ における最大反応速度及び Michaelis 定数、 T_v, T_K : 活性エンタルピーに関する温度である。これらのパラメータは、実験値よりそれぞれ $V_{m0} = 10.3 \text{ mg-N/l} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$, $K_{m0} = 6.5 \text{ mg-N/l}$, $T_v = 10.6^\circ\text{C}$, $T_K = 7.7^\circ\text{C}$ と設定された。

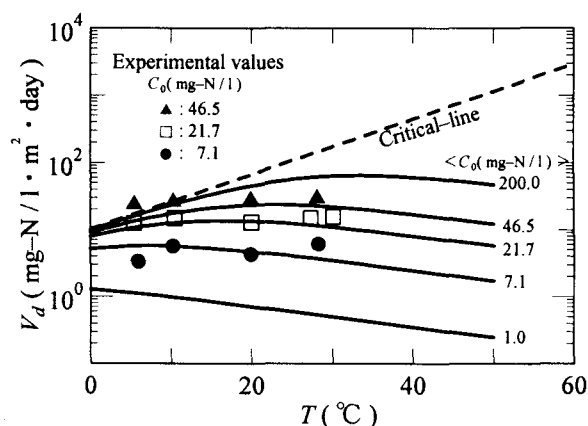


図-15 V_d と C_0 及び T との関係

図示されるように、 V_d の実験値と計算値は概ね一致している。これらの結果より、 V_d は C_0 の増加に伴って増大するが、限界値を持つと推察される。また、 V_d は各 C_0 に対して最適温度を有し、その温度は C_0 の増加に伴って高くなる。さらに、 V_d は T の増加あるいは低下に伴って緩やかに減少する傾向が伺われる。このような V_d と C_0 及び T との関係は、バクテリア体内の酵素の C_0 と T に対する反応を大きく反映したものと考えられる。

5. まとめ

本研究は、干潟域底泥による水中の無機態窒素化合物の除去特性について実験的に検討、考察した。その結果、明らかにされた点は、次のように要約される。

(1) 泥質、砂泥質及び砂質の底質の中で、泥質の底質(底

泥)による水中の無機態窒素化合物の除去能力が最も高い。その能力は、底質の有する脱窒作用の大小により大きく左右されると考えられる。すなわち、底泥においては、酸化層の他に RPD 層、還元層が共存することにより、高い脱窒作用が維持されると推察される。

(2) 底泥は優れた水中の無機態窒素化合物の除去能力を有する。しかし、その能力は、底泥中の埋在性マクロベントスであるイトゴカイの死滅などにより底泥の還元化が進行し、脱窒菌の生息環境が劣化した場合、大きく低下すると考えられる。

(3) 水中の無機態窒素化合物の除去速度と律速因子との関連性が概ね把握された。特にその除去速度と基質である NH_4^+ の濃度、室温の間の関係は、酵素反応速度式に基づく(2)式によってほぼ表された。

今回の研究では、干潟域底泥による水中の無機態窒素化合物の濃度及び V_d の変化について、硝化・脱窒過程の発生を前提に検討した。したがって、その濃度変化と硝化・脱窒過程の直接的関連性については十分に検証されていない。そこで今後、この両者の関連性をMPN法⁶⁾などの土壌微生物学的手法を用いて詳細に検証すると同時に、干潟域底泥の水浄化機能を活用した低コスト、省エネかつ低負荷タイプの高度排水処理法の確立に向けて、さらに検討を行う予定である。

謝辞：本研究は、文科省科学研究費補助金基盤研究(B)(2)[課題番号：13460107、研究代表者：瀬口昌洋]の補助を受けた。また、この研究を遂行するに当たり、大学院生 永松沙哉君の多大な協力を得た。ここに記して深謝致します。

参考文献

- 1) 宗宮 功：自然の浄化機構，技報堂，P. 124 - 134, 1990
- 2) 河合 章：内湾水域における底質の有機汚濁と浄化，海洋科学，20(2)，118 - 123, 1988
- 3) 稲森悠平，藤本尚志，須藤隆一：水界生態系に及ぼす排水処理における窒素・リン同時除去の必要性，用水と排水，35(1)，19 - 26, 1993
- 4) 瀬口昌洋，郡山益実，加藤 治：泥質干潟におけるマクロベントスの巣穴形成とその硝化・脱窒過程への影響，水工学論文集，46，1169 - 1174, 2002
- 5) Seguchi M., Koriyama M. and Deguchi O.: Effects of Temperature and Nitrate Concentration on Denitrification Capacity of Coastal Mud in the Ariake Sea, Bull. Fac. Agr., Saga Univ., 87, 79 - 86, 2002
- 6) 土壌微生物研究会：土壌微生物実験法，養賢堂，P. 45 - 52, 1997

(2003. 9. 30 受付)