

大和川における生物分解による 窒素形態の変化について

ANALYSIS OF BIOLOGICAL DECOMPOSITION PROCESS OF NITROGEN FORMATION CHANGE IN THE YAMATO RIVER

谷口正伸¹・井伊博行²・平田健正³

Masanobu TANIGUCHI, Hiroyuki II, Tatemasa HIRATA

¹ 会員 博 (工) 和歌山大学助教 システム工学部 (〒640-8510 和歌山市栄谷 930)

² 正会員 博 (理) 和歌山大学教授 システム工学部 (〒640-8510 和歌山市栄谷 930)

³ 正会員 工博 和歌山大学教授 システム工学部 (〒640-8510 和歌山市栄谷 930)

The new method of calculating biological decomposition rate of nitrogen formation was proposed in the Yamato River basin. The rate was estimated by measured concentration of Total-N, NO_3^- -N, NH_4^+ -N, the calculation formulas were decided by biological reaction process. There are many treatment systems along the Yamato River and after their construction main soluble substances in river water from domestic sewage changed. Although ammonia-nitrogen concentration decreased and nitrate-nitrogen concentration increased after the construction of treatment systems, the amount of total-nitrogen concentration did not change remarkably. Total nitrogen concentration was low in summer and high in winter clearly before the construction. This new method evaluated the decomposition process of nitrogen quantitatively.

Key Words : *nitrogen, decompose, nitrification, photosynthesis, Yamato River*

1. はじめに

大和川は近年急激な都市化に伴い、水質汚濁が原因となっている河川である。その背景として、高度成長期に上流、中流域が格好のニュータウンとして注目され、人口が急増したことが挙げられる。そのため行政の社会基盤の整備が都市化の速度に追いつかず、下水処理施設の不整備などから生活雑排水が河川に流れ込み、水質汚濁が進んだ¹⁾。このように自浄能力を超えた汚濁により、大和川では水質悪化が問題となってきた。そこで、水質を改善するために、公共下水道の整備、河川浄化施設が設置され、水質を改善するための施設が建設された。また、1994 年 11 月に、水環境改善緊急行動計画として大和川清流ルネッサンス 21 が策定された²⁾。その計画で定められた水質目標を達成するために、河川の浄化、下水道整備、家庭での生活排水対策など、水環境にかかわる総合的な施策が実施された。また、近年では浄化施設や下水処理施設が数々設置され、これらのイベント活動

や地域の活動がなされ、水辺には生物が多く見られるようになり、水質が改善してきた。しかしながら、平成 19 年の BOD75%値において全国でワースト 1 位となっており、どのように改善効果をより上げていくかが、これまでの努力を成功させるための課題であり、また水質が改善しない原因を解明する必要がある。

これまで大和川流域において、大和川支流の石川における環境同位体および化学組成から河川水と地下水の起源が解明され、大和川では 1999 年、2000 年の現地調査のデータを用いた河川水の水質特性について研究がなされてきた^{3,4)}。また、石川と大和川本流における定点観測所の BOD、アンモニア態窒素、陰イオン界面活性剤の長期データから、冬季の水質悪化の原因は水量不足ではなく、有機物分解の水温依存性にあることが解明された^{5,6)}。また、高野らにより、有機物の負荷量の変化を推定するため、大和川についての流量と COD 特性について明らかにされた⁷⁾。さらに、生活排水や産業排水に含まれる窒素に着目して、大和川全域での広域の調査データ

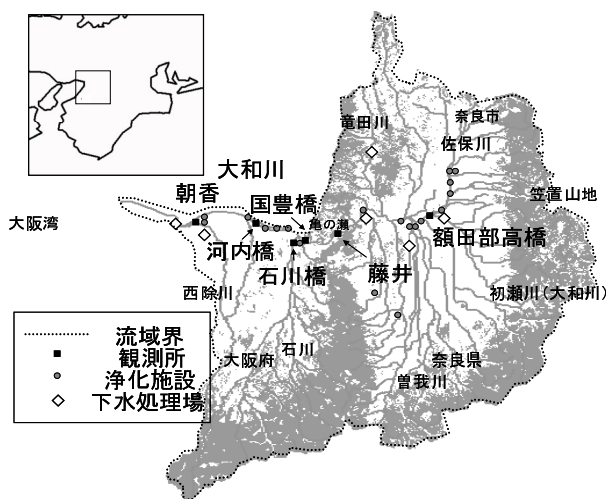


図-1 大和川流域の概略

から、BOD、硝酸態窒素濃度が解析されて、窒素同位体、水温をパラメータとした負荷量解析から河川で起きている有機物由来の窒素の変化についての現象が解明された⁸⁾。窒素に関する分解過程は定量するまではいたっておらず、大和川での窒素濃度の変化に対して、現象を推測する以上のことはできなかった。

本研究では冬季の水質が悪く、夏季に水質が改善する原因を究明するため、有機物に含まれる窒素に着目し、水域における有機物分解から栄養塩の取り込みまでの現象について、長期データを用いて窒素分解率および硝化、光合成の割合の定量化を行う。また、比較的安易に測定できる水質データから窒素変化に関する現象を定量評価を行うための新しい手法を提案する。

2. 研究対象地の概要

図-1 は大和川流域の概略を示す。大和川は奈良県と大阪府南部を流れる全長 68km の 1 級河川である。大和川は笠置山地から始まり、佐保川、曾我川、竜田川などの奈良盆地の水を集め、奈良県と大阪府の境にある亀の瀬の溪谷部を経て、大阪平野に入る。この後、石川や西除川等と合流して、大阪湾に注いでいる。流域面積は 1070km² であり、奈良県、大阪府の 41 市町村に現在約 200 万人が生活している。また、2004 年度の下水処理普及率は大和川全域では 71% である¹⁰⁾。大和川の上流部には奈良市、生駒市、橿原市など都市が存在し、都市排水が上流部で河川に流入する。また、2003 年度の全国 1 級河川の BOD75% 値においてワースト 1 位を記録している¹⁾。奈良県の流域人口は 1983 年には約 105 万人から 2004 年には約 125 万人に増加している。土地利用の割合は 1987 年の建物用地が 196km²、水田用地が 248km² であり、1997 年の建物用地が 4% 増加して 231km²、水田用地が 3% 減少し 215km² となっている。大和川流域では調査対

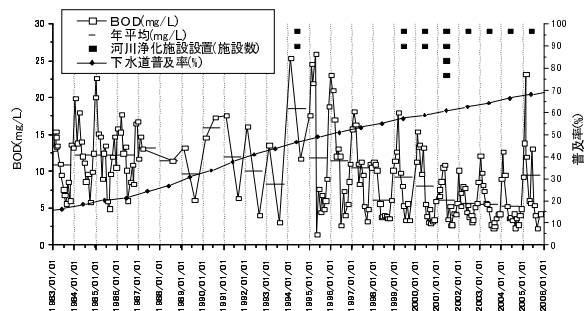


図-2 BOD 濃度と浄化施設の設置状況の変化(1983-2005)

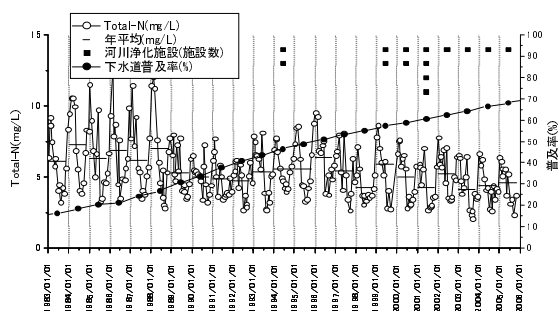


図-3 T-N 濃度と浄化施設の設置状況の変化(1983-2005)

象期間で約 30 km² の水田の減少、建物用地の増加、人口が 20 万人増加している¹¹⁾。

3. 研究方法

大和川には国土交通省の主な観測所として、下流から、浅香、河内橋、石川橋、国豊橋、藤井、額田部高橋がある。ここでは代表としてデータ数の最も多い「藤井」のデータを用い、1983 年から 2005 年のデータで解析している。考察に用いた項目は水温、BOD、総窒素、アンモニア態窒素、硝酸態窒素、オルトリン酸態リン濃度である¹²⁾。観測所ではそれぞれ月に 1 回の定期観測が行われている。流域にある下水処理施設は、奈良県では 1974 年から、大阪府では 1979 年から設置されはじめ、1985 年前後には多くの施設が稼働し始めた¹⁾。また、河川浄化施設は 1994 年以降に主に設置されている。この下水処理施設の設置年度や河川浄化施設の設置前後の水質を比較し、浄化施設の影響を考察する。大和川流域の地図は、国土数値情報の土地利用メッシュ (1987, 1997)、流路延長メッシュ及び集水・非集水メッシュを用いて作成している¹³⁾。

4. 大和川流域における窒素濃度の変化の傾向

「藤井」水質観測所は奈良県内で大和川本流の最下流部にあり、奈良盆地内の水が集まり、大和川の奈良県側

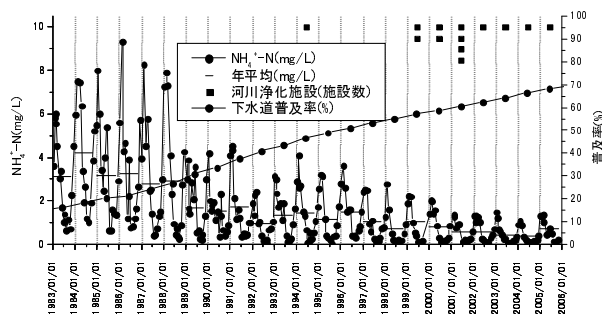


図-4 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度と浄化施設の設置状況の変化(1983-2005)

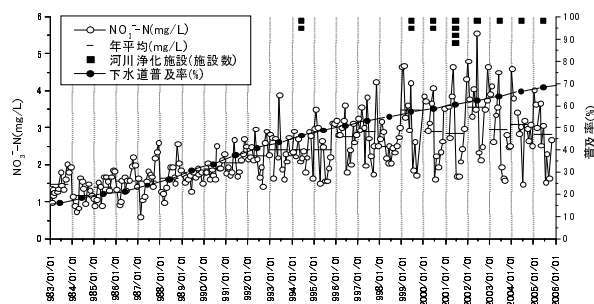


図-5 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度と浄化施設の設置状況の変化(1983-2005)

の水質を考察できる。図-2 は BOD 濃度，図-3 は総窒素濃度，図-4 は $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度，図-5 は $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の経年変化をそれぞれ示す。浄化施設の影響で水質の変化があるかどうかを確認するために，図-2 に浄化施設の設置年度および奈良県の下水道普及率を示した¹¹³⁾。下水道普及率は 1983 年の 16% から 2005 年の 68% までほぼ一定の割合で増加している。河川浄化施設は 1994 年から設置し始められ，1999 年以降に多くの場所で設置されている。1 年間での水質の変化を見ると，BOD 濃度は明確に 2 月前後をピークに，冬に濃度が高く，夏に低くなる規則的な変化が見られる。総窒素濃度は BOD と同様の傾向を示し，明確に 2 月前後をピークに，冬に濃度が高く，夏に低くなる規則的な変化が見られる。アンモニア態窒素濃度も BOD と同様の傾向を示し，明確に 2 月前後をピークに，冬に濃度が高く，夏に低くなる規則的な変化が見られる。アンモニア態窒素濃度の年平均は明確に年々減少の傾向が見られる。硝酸態窒素濃度は BOD，総窒素，アンモニア態窒素濃度とは違った傾向を示し冬に濃度が高く，夏に低くなる季節的な変化は見られず，不規則に変化する。硝酸態窒素濃度の年平均はアンモニア態窒素濃度とは逆の傾向を示し，年々増加の傾向が見られる。したがって，全体的に BOD，総窒素濃度，アンモニア態窒素濃度，硝酸態窒素濃度の年平均は年々同じ割合で減少する傾向を示した。水質指標として

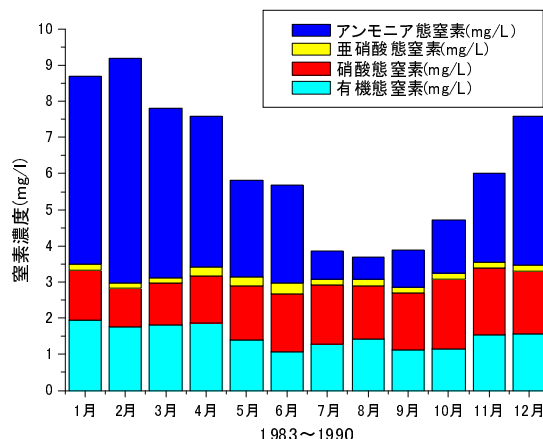


図-6 藤井における窒素態濃度の月別の変化(1983-1990)

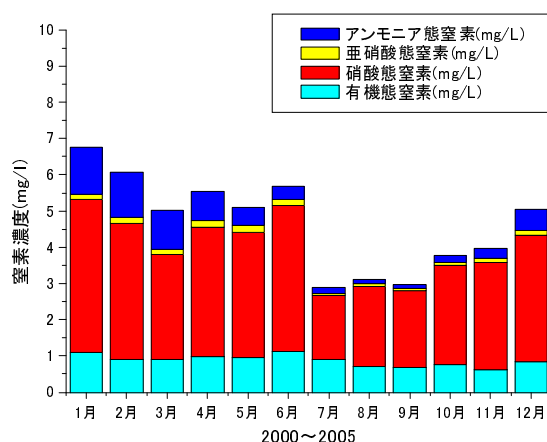


図-7 藤井における窒素態濃度の月別の変化(2000-2005)

BOD や総窒素濃度は無機態窒素濃度を含み，無機態窒素が減らない限り，有機物の指標とされている BOD や総窒素濃度が減少しないと推察された。

そこで，窒素の割合を見るため，月別の窒素の変化割合について考察を行う。図-6 は 1983 年から 1990 年，図-7 は 2000 年から 2005 年を平均した藤井における窒素態濃度の月別の変化を示す。ここで，有機態窒素濃度はほとんど測定されていないため，総窒素からアンモニア，亜硝酸，硝酸態窒素濃度を減じて計算している。1983 での変化は冬に高く，夏に低い傾向を示す。窒素の形態を比較すると 1990 年以前はアンモニア態窒素濃度が高く，硝酸態窒素濃度は低い，2000 年以降は硝酸態窒素濃度が増加している。一方，有機態窒素濃度は 1990 年以前，2000 年以降ともに年間を通じて変化せず，ほぼ一定の値を示している。また，2000 年以降の有機態窒素濃度は 1990 年以前の約半分程度になっている。

これらの結果から，流入した窒素の形態が 1990 年以前と 2000 年以降では大きく違い，アンモニア主体の窒素の割合から，硝酸に変化した。経年変化を見ても，季節による濃度変化の傾向が変わらず規則的に変化してい

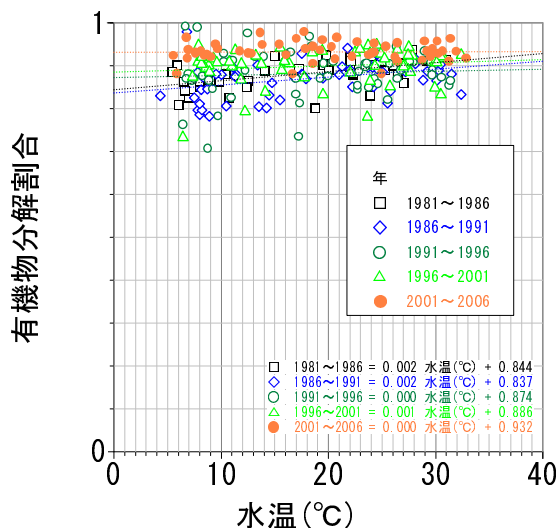


図-8 水温と有機物分解定数の関係

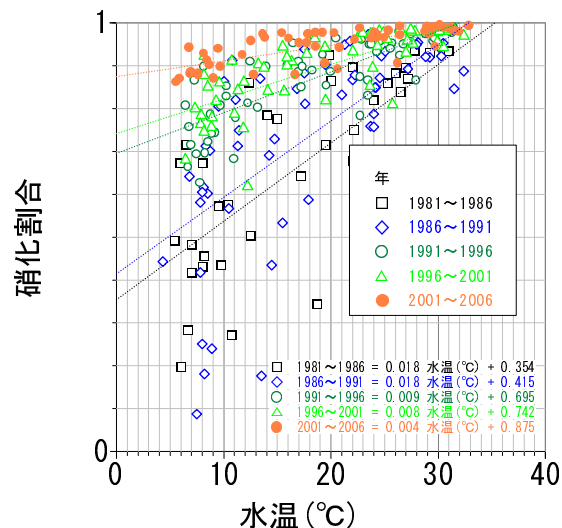
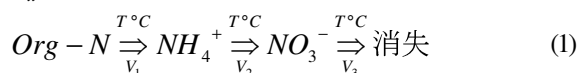


図-9 水温と硝化の反応割合の関係

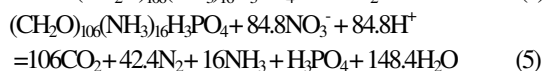
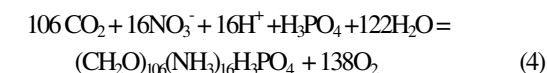
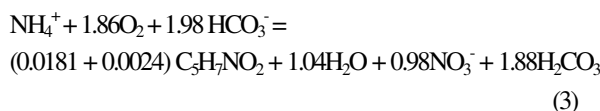
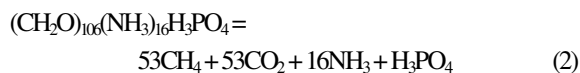
ることから、年間での規則的な変化として考えられる、有機物が分解し、硝化、光合成、窒化することによって、割合が変化すると推察される。

5. 窒素形態別の化学変化の割合について

河川における窒素形態が 1990 年以前と 2000 年以降で、窒素の形態が大きく違ったことから、河川における窒素に関する生物反応に関する違いを検証するために、有機物から硝酸まで変化する割合を算定しようと試みる。有機物の分解から硝化、光合成・窒化までの変化は式(1)で示す¹⁴⁾。生物による反応のため、反応の割合は温度と関係があると考えられる^{15) 16) 17)}。それぞれの反応の割合を V_x で示す。



ここで、有機物分解は式(2)、硝化は式(3)、光合成は式(4)、窒化は式(5)のように表される。



大和川における窒素の起源はほとんどが生活排水が起源であると考えられる。式(2)に示すように、有機物に

含まれる窒素は有機物分解菌により分解され、アンモニア態窒素に変化する^{18) 19) 20)}。式(3)に示すように、生成したアンモニアは亜硝化、硝化菌により最終的に硝酸に変わる。式(4)、(5)に示すように、硝酸は光合成、窒化により消失する。それぞれの反応は、生物活性が温度により異なることから、それぞれの分解割合は温度に依存すると考えられる。そこで、それぞれの反応の各反応割合を V_1 、 V_2 、 V_3 として、各反応割合を藤井の水質データを用いて試算を行う。

藤井で観測された値は発生源から流下してくる間に、それぞれの反応が起こった結果の値を示す。例えば、藤井で観測されたアンモニア態窒素濃度は有機物分解で生成したアンモニアが硝化し、窒化や光合成により窒素が消失するため、アンモニアの硝化の反応割合を算定する場合には、硝化から消失までの反応をすべて考慮しなければならない。このようにそれぞれの反応はそれよりも後に起こる反応の影響を受ける。それをふまえて、式(6)は有機物分解の反応割合(V_1)の算定式、式(7)は硝化の反応割合(V_2)の算定式、式(8)は光合成もしくは窒化による窒素消失(V_3)の反応割合の算定式を示す。

$$V_1 = \frac{IN + (TN_{\max} - TN)}{TN_{\max}} \quad (6)$$

$$V_2 = \frac{NO_3^- N + (TN_{\max} - TN)}{IN + (TN_{\max} - TN)} \quad (7)$$

$$V_3 = \frac{(TN_{\max} - TN)}{NO_3^- N + (TN_{\max} - TN)} \quad (8)$$

IN は無機態窒素濃度、 $TN_{\max}$ は全観測期間の TN 濃度の最大値であり、大和川では 12.6mg/l を代入している。 $TN_{\max}$ は大和川での窒素の流入量が変わらないと想定して試算している。 TN は観測時の TN 濃度、式中の $NO_3^- N$

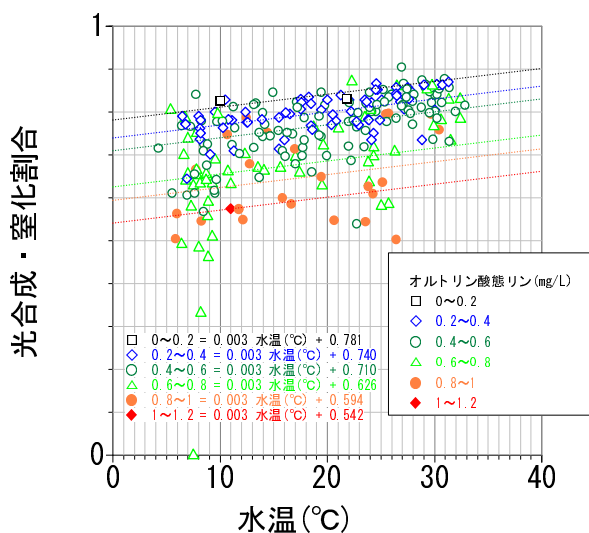


図-10 水温と光合成・窒化による消失の反応割合の関係

は硝酸態窒素濃度($\text{NO}_3\text{-N}$)を示す。有機物分解反応割合(V_1)は光合成や窒化による消失分を含んだ無機態窒素量を全流入窒素量で除して求められる。 $\text{TN}_{\text{max}} - \text{TN}$ 項は光合成や硝化によって消失した分の窒素量を試算している。ここで、大和川には大和川水量の 80% が生活排水として流入するため、窒素は年間ほぼ一定であると考えられる。そのため、硝化の反応割合(V_2)は硝酸態窒素濃度と光合成や硝化によって消失した分の窒素量を足したものを消失分を含んだ無機態窒素量で除して計算される。光合成や窒化の反応割合(V_3)は硝酸態窒素濃度と光合成や硝化によって消失した分の窒素量を消失した分の窒素量で除して計算される。このように、求める反応の反応割合は後に起こる反応の影響を含むため、 V_1 の分子は V_2 の分母となり、 V_2 の分子は V_3 の分母となる。

図-8 は水温と有機物分解の反応割合の関係を示す。有機物分解反応割合(V_1)は式(5)で求められる。有機物分解の反応割合は温度によって変化せず、ほぼ一定の値を示す。このことから年間を通じて、常に一定の有機物分解が起こっておりアンモニアが生成していると考えられる。全体を通じて、反応割合は一定の値を示し変化の幅は小さい。また、藤井の年間平均の TN 濃度があまり変化していないことから、有機物分解は温度に依存せず分解しているかもしくは発生源から水中に流出する溶存態の有機物量は限られるため、水中には溶けずに一定の値を示すものと考えられる。

図-9 は水温と硝化と反応割合の関係を示す。硝化反応割合は水温が上昇すると増加する傾向が見られる。硝化反応割合の変化の幅は大きく、年々水温が低い場合の反応割合が増加する傾向が見られ、年々硝化が起りやすくなっている。このことから大和川では河川浄化施設の設置や河床の改善などにより、年々酸化的な環境が増加し、硝化が起りアンモニア濃度が減少したと考えられる。

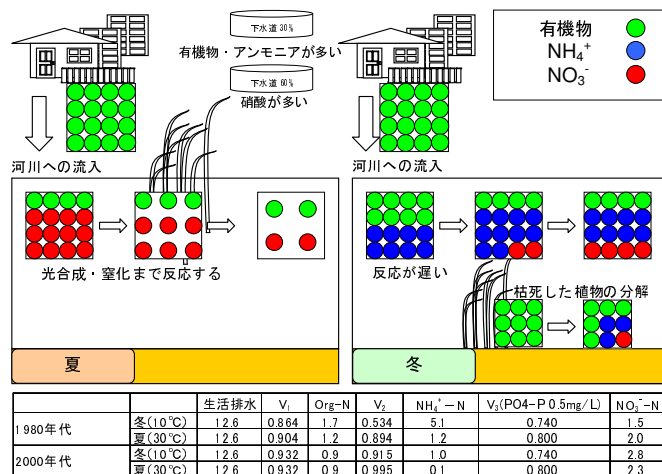


図-11 大和川流域の窒素分解に関する試算結果とまとめ

図-10 は水温と光合成・窒化による消失の反応割合の関係を示す。水温が上昇すると、光合成反応割合は上昇する傾向が見られる。また、光合成が起こるとオルトリン酸が減少するため、オルトリン酸態リンが減少したときには光合成反応割合は大きくなる。このため、光合成により硝酸は減少するが、光合成による硝酸の消費量は最大でも 8 割程度であり、他の反応に比べて反応割合は低くなっている。しかしながら、光合成は河川内の硝酸を取り除く重要な反応であり、夏季の硝酸態窒素濃度の増加を抑制していると考えられる。

6. 窒素に関する水質の試算について

図-11 は大和川流域の窒素分解に関する試算結果とまとめを示す。12.6mg/l の有機態窒素が流入した場合を想定する。 V_1 を 0.8、 V_2 を 0.9、 V_3 を 0.8 とすると、アンモニア態窒素は 10.1mg/l 生成され、そのうちの 9.1mg/l は硝酸に変わり、1.0mg/l のアンモニアが残る。生成した硝酸は光合成により、7.2mg/l は消失するため、硝酸態窒素濃度は 1.9mg/l となる。試算結果から、有機物分解割合には 1980 年代と 2000 年代ではほとんど差は見られなかった。しかし、硝化割合は有機物分解とは違った傾向を示し、1980 年代が低く 2000 年代で高い傾向であり、夏季には高く、冬季には低い傾向であった。光合成、窒化の割合は年代での傾向が見られず、オルトリン酸態リン濃度に影響し、夏季には高い傾向を示した。これまで、有機物分解、硝化、光合成の各反応の割合がどの程度起っているのかが総窒素濃度、アンモニア態窒素濃度、硝酸態窒素濃度が示す値だけでは予測できなかった。この方法を利用すれば、流域で起っている窒素に関する現象の将来予測に利用できると推察される。

7. まとめ

大和川における有機物に含まれる窒素の分解過程に注目し、窒素がどの程度流入し、窒素がどのように変化するかを調べるため、測定できる指標を用いて窒素の変化割合を算定する方法を新しく提案した。この手法により、河川内の窒素の分解過程が定量が出来たことにより、有機物分解、硝化、光合成の反応割合が明らかとなった。大和川では生活排水が流入量の80%を占め、1年を通してほぼ一定の有機物が河川内に流入している。また、藤井の上流には下水処理施設や河川浄化施設があり、また河川敷には植物があり、水中には植物プランクトンや付着藻類が存在している。このため流域では、有機物の分解から硝化、光合成、窒化の一連の反応は起こっていると推察される。新しい提案した手法で計算すると、有機物分解の割合はほぼ一定の割合であり、季節的な変化も少ない。硝化反応の割合は下水道普及率が上昇するに従って増加する。また、水温が上昇するに従って、硝化反応の割合が増加していることから、水温に依存する。冬の水温が低い場合には硝化反応の割合が低いことから、冬季の総窒素、BOD、アンモニア態窒素濃度が高いのは、硝化反応が遅いことが1つの原因であると考えられる。光合成・窒化反応の割合は経年的な変化はなくオルトリン酸態リン濃度に依存し変化する。また、光合成・窒化反応の割合は水温にも依存し、水温が高くなると増加する。光合成・窒化の割合は他の反応に比べて低い。以上の結果、硝化、光合成、窒化の反応は大きく温度に依存する。硝化は下水処理場ではほぼ一定温度で行われていることから、下水道が普及してきた2000年以降では硝化反応の割合は常に高い傾向を示す。また、水温依存している傾向が見られ、下水道や浄化施設がない所でも見られることから、河川内の浄化施設や停滞水域でも硝化が起こっていることが推察される。光合成・窒化反応の割合は硝化反応の割合よりも低いことから、硝酸が減少しにくいと考えられる。

したがって、流域内から窒素を取り除くためには硝酸を効率よく処理することが必要であり、下水道や河川浄化施設が普及し河川環境も改善してきているが、有機物が処理されているが、近年では処理施設で発生した硝酸が処理し切れていない状況であることが推察される。これから浄化計画を立てる場合、測定した水質から予測することが可能であるため、この方法を利用すれば、流域で起こっている窒素に関する現象の将来予測に利用できると推察される。

参考文献

1) 大和川工事事務所：<http://www.yamato.moc.go.jp/>

- 2) 大和川清流ルネッサンス 21 協議会：水環境改善緊急行動計画 大和川清流ルネッサンス 21.
- 3) 平田健正・井伊博行・長谷部正彦・江種伸之・坂本康・糸川高德・西山幸治・酒井信行・岩崎宏和：土地利用特性の河川水質に及ぼす影響—大阪府石川流域—，土木学会論文誌，No.614/II-46，pp. 97-107，1999.
- 4) 井伊博行・平田健正・長谷部正彦・江種伸之・坂本康・糸川高德・西山幸治・酒井信行・堀井壮夫：環境同位体および化学組成から見た石川流域の河川水と地下水の起源について，水工学論文誌第43巻，pp. 205-210，1999.
- 5) 窪原拓馬・井伊博行・平田健正・江種伸之・石塚正秀・伊勢達男・宮川勇二：大和川における河川水の水質特性について，水工学論文誌第45巻，pp. 985-990，2001.
- 6) 井伊博行・谷口正伸・平田健正・江種伸之・石塚正秀・窪原拓馬・伊勢達男・宮川勇二：大和川のBOD，アンモニア態窒素，陰イオン界面活性剤濃度の季節変動とその原因について，水工学論文誌第46巻，pp. 235-240，2002.
- 7) 高野芳隆・井伊博行・石塚正秀・平田健正・元永秀：大和川での1時間毎の自動観測測定から導き出されたCODの流量依存特性，水工学論文誌第49巻，pp.1513-1518，2005.
- 8) 谷口正伸・井伊博行・平田健正・石塚正秀：大和川における水温を考慮したBOD負荷量の推定，水工学論文誌第49巻，pp. 1555-1560，2005.
- 9) 谷口正伸・井伊博行・平田健正：大和川における生活排水起源の有機物分解に関する窒素同位体と負荷量による解析，河川技術論文誌第11巻，pp. 35-40，2005.
- 10) 奈良県流域下水道センター：業務年報（水質管理）平成17年度報告書，p4-6，2005.
- 11) 国土交通省 国土数値情報ダウンロードサービス：土地利用100mメッシュ（1987，1997）集水域非集水域メッシュ（1976），<http://nlftp.mlit.go.jp/ksj/>.
- 12) 水質水文データベース：<http://www1.river.go.jp/>.
- 13) 奈良県庁ホームページ：<http://www.pref.nara.jp/>.
- 14) 有田正光・池田裕一・中井正則・道奥康治・村上和男：水圏の環境，東京電機大学出版局，p41-42，1998.
- 15) 宗宮功・津野洋：水環境基礎科学，コロナ社 p106-109，1998.
- 16) 武田育郎：水質と水質環境の基礎，オーム社出版局，p56-57，2001.
- 17) 海野肇・松村正利・藤江幸一・片山新太・丹治保典：環境生物学，講談社 p42-49，2004.
- 18) 石井勲，山田國廣：浄化槽革命 生活排水の再生システムをめざして，合同出版，1994.
- 19) 井出哲夫：水処理工学，理論と応用，技報堂出版，1990.
- 20) 亀田泰武，渡部春樹，金井重夫，野村充伸：下水処理と水環境 ミクロの世界から地球環境まで，山海堂，2000.

(2009.9.30 受付)