

II-501

感潮河川底泥における N_2O の挙動に関する基礎的研究

九州大学工学部 学生員○今村 正裕 学生員 永友 功一
正 員 大石 京子 正 員 楠田 哲也

1. はじめに

自然環境中（河川・海洋・土壌）からの N_2O 発生は、生物学的な代謝と密接な関係をもつことが知られている。本研究が対象としている感潮河川（佐賀県六角川）河口域底泥は、微生物代謝の活発な場である。これまで我々は、河口域底泥中における環境特性について測定を行い、多様な物質変換の場が存在することを明らかにしてきた。¹⁾²⁾本研究は、 N_2O 生成の制御・抑制を目的としており、本報では河口域底泥中の硝化・脱窒による物質変換過程において生成・蓄積される N_2O の挙動を明らかにするため、底泥中の N_2O 測定を行い、さらに実験により N_2O の還元・生成速度を求め、これらの結果より底泥中における N_2O 蓄積に関して検討を加える。

2. 測定及び実験方法

供試底泥：住之江橋付近（河口から約4km地点）で、大潮の干潮時（1992年7, 8, 10, 12月）にコアで底泥を採取し、それを表層から0-0.5, 0.5-1.0, 1.0-1.5, 1.5-2.0, 2.0-3.0, 3.0-4.0, 4.0-6.0cmの7層に分割し、間隙水中の各態窒素濃度（ N_2O も含む）、塩化物イオン濃度及び有機物含有量を測定した。 N_2O の測定には、ECD検出機付きガスクロマトグラフを用いた。還元・生成速度を求める実験には、1992年10月に採取した底泥を用いた。

N_2O 還元・生成速度実験（培養条件）：底泥試料（表層より1.5cmまで）を入れた70ml容の培養瓶を2本ずつ用意し、蒸留水20mlを加え泥に含まれる NO_3^- 、 NO_2^- 及び溶存酸素を消費させるため、25℃で24時間前培養を行った。培養瓶中の気相をArで置換後、それぞれに基質として N_2O 飽和溶液、KN O_3 、NaNO $_2$ 溶液を添加し、25℃嫌気・暗条件下で培養した。その後、それぞれの培養瓶の気相中の N_2O を測定し、それから還元及び生成速度を求めた。

3. 結果及び考察

1992年7, 8, 10, 12月の底泥中における N_2O 、塩化物イオン、 NO_3^- -Nの各濃度の鉛直分布を図-1, 2, 3に示す。河口域底泥における N_2O の濃度分布は表層から1.5cmの間にピークが存在し、それより以下の層では殆ど存在しないことが分かる。河川水中では底泥中と比較すると N_2O 濃度が低い。よって表層から1.5cm付近までが N_2O 生成に関する活性が高いと考えられる。また N_2O の蓄積が7月から1月にかけて減少していることが分かる。また図-3より、 NO_3^- -Nは河川水から供給され、下層に向かうほど濃度が低下している。河川水から底泥への NO_3^- -N供給フラックスの変化は小さく、 N_2O 蓄積の減少は N_2O 還元活性が、水温等の影響を受けた結果と考えられる。

塩化物イオン濃度は、河川流量の変化及び干満による影響を受け、それに応じて底泥中においても変化していると考えられる。しかし、底泥中では表層から0.25cmと5.0cmで少なくとも1g/lの違いが見られ、10, 12月などは表層から以深に行くにしたがって低下している。底泥中の塩化物イオンが低濃度の場合は、高濃度の場合と比較し N_2O の蓄積が顕著に見られ、 N_2O 還元活性が底泥中の塩化物イオン濃度の影響を受けて

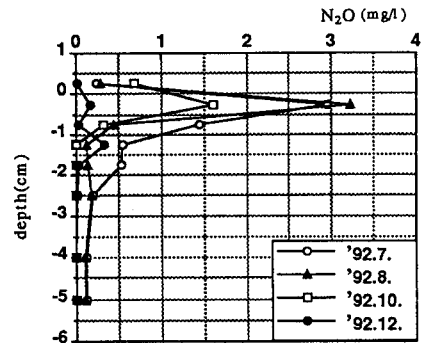


図-1 N_2O の鉛直分布

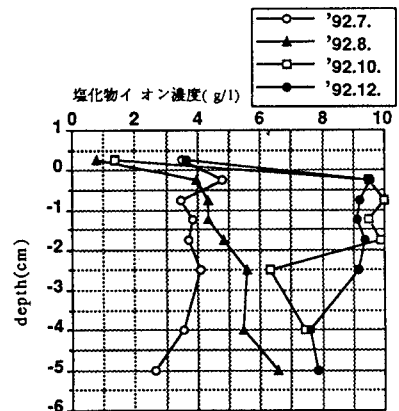


図-2 塩化物イオンの鉛直分布

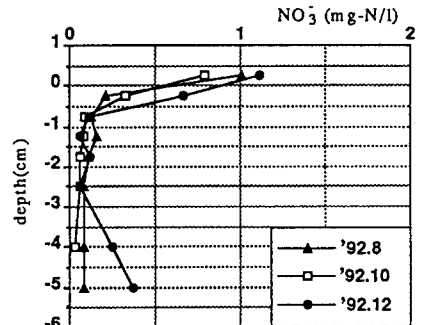


図-3 硝酸性窒素の鉛直分布

表-1 実験条件及び N_2O 生成・還元速度

添加基質	初期基質添加量 ($\mu\text{mol-N/flask}$)	N_2O 生成速度 ($\mu\text{mol-N/g/hr}$)	N_2O 還元速度 ($\mu\text{mol-N/g/hr}$)
N_2O	20	—	0.010
NO_3^-	430	0.020	0.012
NO_2^-	86	0.044	0.013
NaCl添加	5(g-Cl/l)	—	0.05
	10(g-Cl/l)	—	0.08

pH: 7~8 preincubation: 25℃, 24hr

いと推測できる。

強熱減量及び底泥間隙水中のTOCは、表層から下層にかけ平均して10%程度、TOCでも10mg-C/l存在することが明かにされており、さらに底泥に含まれる脱窒に利用可能な有機物量は、硝酸性窒素の消費実験から換算すると0.118mg-C/cm³である。これは、存在する N_2O が還元されるのに十分な濃度であり、脱窒に利用できる有機物が十分存在することを示唆するものと考えられ、有機物の供給律速による N_2O 蓄積は考えにくい。

そこで N_2O 還元・生成に関する反応速度を検討した。蓄積の高い表層から1.5cmまでの底泥を用い基質消費速度を求める実験を行った。実験条件及び N_2O の経時変化を表-1、図-4, 5に示す。 N_2O を添加した試料では150時間程度まで N_2O の減少は見られない。また硝酸・亜硝酸を添加した試料についても、7%の阻害法³⁾により N_2O の還元を阻害した試料と約180時間まで同じ傾向をみせている。これは N_2O 還元酵素がなんらかの阻害物質によって阻害されているか、還元酵素合成に要する時間であろう(馴致時間不足)と思われる。ここで図-4より N_2O 還元速度における V_m , K_s を求めると、それぞれ0.053 ($\mu\text{mol-N/l}\cdot\text{hr}$)、0.37 ($\mu\text{mol-N/l}$) と推定され NO_3^- 、 NO_2^- 添加による N_2O 生成速度の方が約2~3倍大きい。また N_2O の添加濃度が約45 μmol 前後から N_2O 還元活性を阻害する傾向がみられる。 N_2O 還元・生成速度の差、または底泥中での約1.5mg/l以上の N_2O 存在が一時的に N_2O 蓄積を引き起こす要因になると考えられる。

また塩化物イオンの N_2O 還元への影響を検討するため、塩化物イオン濃度の異なる溶液(塩化物イオン濃度0~10g/l)で各試料を前培養し N_2O の還元実験を行った(表-1参照)。塩化物イオン濃度が高くなるにつれて還元速度は増加傾向を見せている。しかし、底泥間隙水中の塩化物イオンとNa・Kイオンの関係を見ると(図-6参照)、特にNaイオンは海水由来により塩化物イオンの増加にともない増加傾向を示している。実験では、NaClを用いたことからNaイオンの還元酵素活性に対する特異的な影響とも考えられる。

高濃度での実験は行っていないが、河口域では海洋性微生物も多く、それらの微生物に対し栄養塩類(塩化物・Na・Kイオン)が N_2O の還元酵素活性に影響を与えたと考えられる。つまり河口域底泥中における高塩化物、Naイオン濃度は N_2O 還元を促進すると思われ、それによる蓄積の減少が見られたのではないかと考えられる。今後栄養塩による影響をさらに検討する予定である。

今回の実験は無酸素状態でのみ行ったが、表層から2~3ミリ程度までは溶存酸素が存在する。底泥における溶存酸素濃度の N_2O 還元への影響把握が今後の課題である。

<参考文献>

- 1) 成富ら: 感潮河川河口部底泥における窒素変換過程に関する基礎的研究、昭和63年度土木学会西部支部講演概要集、1989
- 2) 今村ら: 底泥表層部におけるORP分布の検討、平成4年度土木学会年次講演概要集、1992
- 3) 吉成ら: Acetylen inhibition of nitrous oxide re-duction and measurent of denitrification and nitrogen fixation in soil. Soil. Biol. Biochem. 9:177-187, 1977

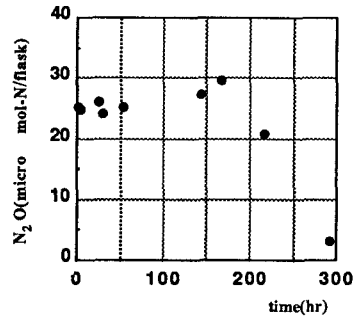


図-4 N_2O 添加による N_2O の経時変化

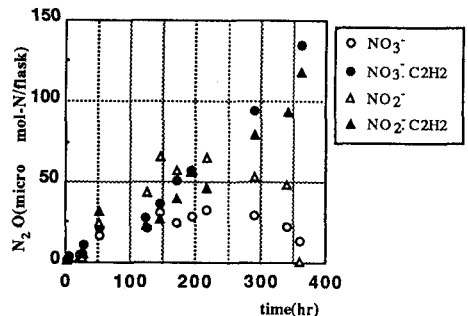


図-5 硝酸・亜硝酸添加による N_2O の経時変化

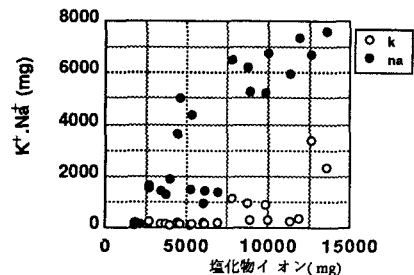


図-6 間隙水中の塩化物イオンと K^+ ・ Na^+ の関係