

九州大学工学部 学生会員 李 昇潤
 地域振興整備公団 正会員 森 浩光
 財団法人電力中央研究所 正会員 今村正裕
 九州大学工学部 フェロー 楠田哲也

1. はじめに

底質内での N_2O 発生速度は様々な因子によって影響される。生物学的反応で発生する N_2O は、従来の研究では底質の酸化層と還元層にかけての約1～1.5cm付近において多く検出されており、このような底質表層部での N_2O 生成の解明が急がれている。溶存酸素が浸透可能である表層0～1.5cmの好気層では、硝化反応が主に行なわれている。ここでの硝化による硝酸態窒素の生成は、嫌気層における脱窒のための窒素源となる。また底質表層部は直上水の質的变化による影響を下層部に伝達したり、下層部での変化を直上水に伝達したりする連結部であるため、ここでの N_2O 発生特性と三態窒素濃度の関係の把握は、特に重要である。そこで本研究では、硝化・脱窒過程を考慮し、底質において N_2O 生成に関わる因子、 N_2O から最終生成物である N_2 への流れを促進するような因子(DO)について検討し、実験結果より各因子の変化と N_2O 生成との関係を求めた。また底質表層部においての N_2O の発生特性を明らかにするため、クーロメータを用い、様々な酸素条件下での N_2O 発生量と各物質濃度の変化について検討した。

2. DOの変化と N_2O 生成との関係

試料は福岡県多々良川の名島弁天橋下の湿泥(間隙水中の NH_4^+-N 4.19mg/l, NO_2^--N 0.15mg/l)を用いた。実験は基質、DO濃度及びpHを変化させて行った。バイアルに湿泥4g、緩衝液2mlを入れ、試料に対するバイアル全体の容積を大きくし、急激な O_2 濃度変化の影響を極力防いだ。そして完全混合のバッチ実験を行い、試水の3態窒素(NH_4^+-N , NO_2^--N , NO_3^--N)濃度及びヘッドスペース法によりガスクロマトグラフを用いて気相中の N_2O , N_2 , O_2 の経時変化を測定した。試料には福岡県多々良川の名島弁天橋下の湿泥を用いた。硝化反応抑制剤として塩素酸塩、 N_2O 還元抑制剤としてアセチレンガスを用いた。また、C/N値が5以上で脱窒が十分進むようにするためにフマル酸ナトリウムを有機炭素源として補った。

表-1に、DO変化によるバッチ実験シリーズの条件を示す。基質濃度はいずれも40mg/lになるようにした。アセチレンで置換したものは初期から終期へと O_2 濃度の低下がみられた。確認実験の結果、アセチレンと緩衝液とが何らかの化学反応を起こし、その結果として O_2 が消費されたと考えられる。表-2の各シリーズの N_2O 生成速度がかなり速くなっているが、これは硝化菌の活性速度が日オーダーであるのに対し、脱窒菌の活性速度が時間オーダーとかなり速く、高酸素濃度の場合にはかなり脱窒活性が抑えられていることが分かる。R-1,2,3,6はいずれも NO_2^--N を基質としており、 O_2 濃度

series	NH_4^+-N (mg/l)	NO_2^--N (mg/l)	NO_3^--N (mg/l)	初期 O_2 (%)	終期 O_2 (%)
R-1	-	40	-	10	5
R-2	-	40	40	0	0
R-3	-	40	-	20	5
R-4	40	-	-	20	10
R-5	40	-	-	10	5
R-6	-	40	40	5	2

表-1 DO変化によるバッチ実験条件

単位: (mg/g/hr) * 10 ⁴ (-)				
	R-1	R-2		R-3
基質	NO_2^--N	NO_2^--N	NO_3^--N	NO_2^--N
O_2 濃度低下前	0.03	19.67	9.27	0.03
O_2 濃度低下後	3.38			14.1
	R-4	R-5	R-6	
基質	NH_4^+-N	NH_4^+-N	NO_2^--N	NO_3^--N
O_2 濃度低下前	0.11	0.12	0.43	0
O_2 濃度低下後	1.75	0.29	11.1	2.91

表-2 各装置の N_2O 生成速度

0～5%で N_2O 生成速度が大きく、脱窒による生成がかなり大きかった。R-4,5では、基質は NH_4^+-N で、基質 NO_2^--N のときよりも N_2O 生成時期が遅くれている。また、時間の経過とともに塩素酸塩の効果が落ちてきて、最初に抑制されていた硝化活性が後に進行し、 NO_2^--N , NO_3^--N の増加に伴い、脱窒が起こり、 N_2O 生成速度が大きくなっていると考えられる。つまり、低酸素状態で NO_2^--N が存在する場合は当然のこと、 NH_4^+-N が多い場合でも脱窒は進行していることが分かった。図-1に基質 NO_2^--N の場合の、DO変化と N_2O 生成速度の関係を示す。 O_2 濃度が低くなるにつれて N_2O 生成速度が高くなっているが、10%以上の場合でも N_2O 生成速度は0ではなく、硝化または抑制された脱窒が起こっていると考えられる。

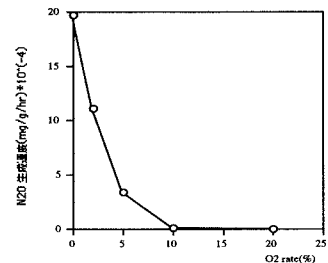


図-1 DO変化と N_2O 生成速度の関係

	装置 1	装置 2	装置 3	装置 4	装置 5
気相中の酸素分圧	16% (DO 7mg/l)	11.4% (DO 5mg/l)	6.85% (DO 3mg/l)	2.3% (DO 1mg/l)	16% (DO 7mg/l)
NH ₄ ⁺ -N	10 mg/l（直上水濃度）				無添加
pH	KH ₂ PO ₄ -NaOH Buffer 溶液でpH 8に調整				
温度	20℃（恒温室）				

表-3 フラックス実験条件

	N ₂ O Flux (μgNm ⁻² day ⁻¹)
装置 1	38.7
装置 2	61.9
装置 3	112.8
装置 4	185.0
装置 5	25.0

表-4 N₂Oフラックス量

3. 界面を通じてのN₂Oフラックスの検討

実験は、摂取した底質を密閉型容器中に封入し、クーロメータで気相中の酸素分圧を一定に維持させながらN₂Oのフラックスを測定した。試料は多々良川の下水処理場付近で干潮時に深さ0～0.5cmまでの表層泥を摂取し冷凍保存した後、各装置に200 cm³ずつ深さ5～7mmになるように平らに入れた。容器内の気相部分はアルゴンで置換し、目的とする直上水の溶存酸素濃度になるように酸素分圧を調節した。表-3に実験条件を示す。N₂Oの測定と同時にサンプリングは一定時刻に5mlずつ摂取し冷凍保存した後、三態窒素の分析を行った。各装置のN₂Oフラックス量を表-4に示す。又、各装置における各態窒素の経時変化を図-2に示す。装置1、5ではNH₄⁺-Nの減少が始まった8日目からほとんどがなくなった14日目の間、NO₃⁻-N濃度はNH₄⁺-Nの減少量に対応し、持続的に増加した。NH₄⁺-Nは、高い酸素濃度のため、硝化反応に利用されたものと考えられる。酸素分圧11.4%の装置2ではN₂OとNH₄⁺-Nの変動は装置1とほぼ同じ傾向を見せているがNO₃⁻-N生成が装置1より早く始まっている。酸素分圧6.85%の装置3においてはNH₄⁺-Nの減少とNO₃⁻-Nの増加は装置1、2より4、5日目早く始まっているがN₂O濃度は8日目まで装置1、2と同じ傾向でありそのあとから生成量が増えている。しかし変動の幅が大きいので若干脱窒が起こっている可能性も否定できない。酸素分圧が0に近い2.3%の装置4ではN₂O生成量が急激に増加している。ここでもN₂Oは持続的に上がらず、7、11、16日目に一時的な濃度低下を見せながら増加している。

このようにN₂Oの増加曲線が一定ではなく変動が甚だしいのは、測定時の誤差も一因であるが、N₂Oはあくまでも中間生成物であるため、酸素濃度が低い装置3、4では生成された後、蓄積されずに一部は部分的な脱窒反応でN₂に還元された可能性も挙げられる。これらの装置は酸素分圧が低い条件で直上水の溶存酸素濃度が非常に低い（1mg/l、3mg/l）ため、底質内間隙水では溶存酸素濃度がもっと低くなるか嫌気状態になる可能性がある。あるいは酸素は下層まで充分侵入できるとしても上層での酸素消費速度が下層への浸透速度より大きいため、下層は酸素の供給を受けずに無酸素的な脱窒状態になってしまうことも考えられる。特に、装置4はNH₄⁺-Nがほとんどなくなった地点から一時期NH₄⁺-Nの増加が見られている。しかしそれはすぐ減少してまた増加する傾向を見せている。これは、底質中では、硝化によって生成されたNO₃⁻-Nが底質内に浸透し、それがまた脱窒によってNH₄⁺-Nに還元され直上水に放出されて行く過程を繰り返していると考えられる。つまり、高い酸素濃度の場合と比べて装置4での急激なN₂Oフラックスの増加は硝化だけの生成ではなく脱窒からの生成も含まれていると思われる。

以上の結果より底質表層部のN₂Oフラックスにおいて溶存酸素濃度が果たしている役割はかなり大きいといえる。しかし生成されたN₂O濃度がNH₄⁺-NやNO₃⁻-Nにくらべ低いので直上水の溶存酸素濃度による表層底質での脱窒の寄与率の検討は今後の課題である。

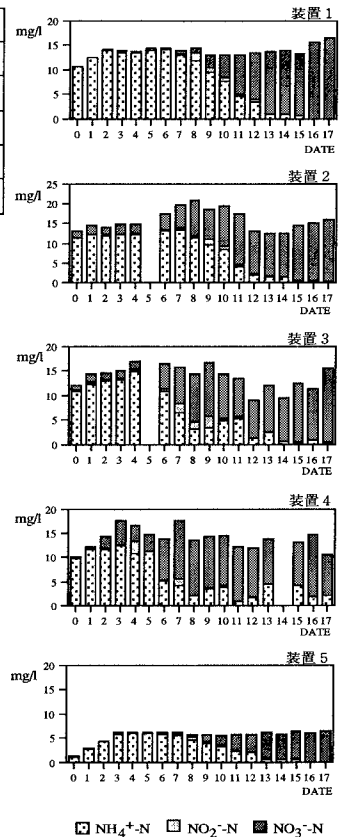
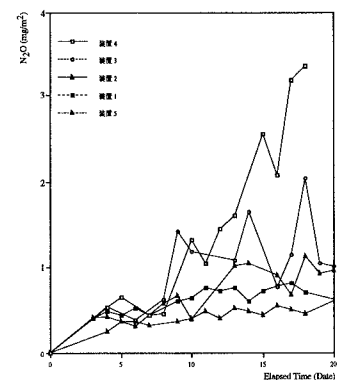


図-2 三態窒素濃度の経時変化


図-3 N₂O生成量の経時変化