

VII-237 下水処理水の放流を受ける都市河川底質からの N_2O フラックスの実験的検討

九州大学大学院 学生員 永田陽子 学生員 李 昇潤
正会員 大石京子 フェロー 楠田哲也

1.はじめに 一酸化二窒素 (N_2O) は二酸化炭素やメタンなどと同様、温室効果ガスのひとつである。しかも1モルあたりの温室効果は他のガスに比べて高いため、発生の制御が急がれている。 N_2O は生物学的には主に硝化・脱窒過程の中間産物として生成される。水域における硝化・脱窒は底質が重要な役割を担っている。下水処理水の放流を受ける河川は他の河川に比べ硝酸態窒素やアンモニア態窒素濃度が高いため、底質における窒素変換量が多く、その過程で生成される N_2O も多いと考えられる。

本研究では、下水処理水の放流を受ける河川の底質からの N_2O フラックスを、酸素濃度制御下において室内実験により検討した。

2.実験試料と実験方法 下水処理水の放流を受ける河川の感潮域において採取した砂質、泥質の2種類の底質を実験試料とした。採取時には、底質を表層（露出面から2cm深さまで）と下層（2cmから5cmまで）に分けて、それぞれ数ヶ所から採取し混合した。砂質試料と泥質試料の20%粒径はそれぞれ0.3mm、0.04mm、強熱減量は1.71%、3.50%、TCは0.40%、1.05%、TNは0.02%、0.05%であった。図1に実験装置の概略を示す。内径200mm、高さ110mmの反応槽に下層試料を3cm、上層試料を2cmの厚さで敷き、その上に基質液を満たした。内径64mm、高さ200mmの酸素供給槽にも同じ基質液を150ml入れ、反応槽内と酸素供給槽内の基質液を約300ml/hrで循環させ、溶存酸素濃度を6～9mg/lに維持した。反応槽には約600ml/dayで基質液を供給し、基質液の装置内滞留時間は約3.5日である。実験時には反応槽及び酸素供給槽を約30℃の恒温槽に設置した。

基質液のpHをリン酸緩衝液によって常に7.4～7.6に保ち、基質として硝酸態窒素またはアンモニア態窒素を用いた。同じ試料、基質を用いて2系列の実験を同時に行い、一方の基質液には硝化阻害剤としてアリルチオ尿素(ATU)を反応槽内の濃度が10mg/lになるように添加した。

反応槽内の基質濃度が定常状態に達した後、1日1回、反応槽内の溶存酸素濃度を測定すると同時に、反応槽から直接基質液の一部を採水、ろ過してアンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素の濃度を測定した。また、反応槽内の基質液の一部を採取し、ヘッドスペース法により基質液中に溶存する N_2O 濃度を測定した。

3.実験結果とその考察 表1に砂質または泥質試料を用い、アンモニア態窒素を基質としたときの基質の除去速度、 N_2O のフラックスとその転換率を示す。砂質試料では実験開始後5～6日目に基質濃度2～3mg-N/lで定常状態に達した。基質の除去速度は、ATUを添加しなかった系で7.9 μ g-N/cm²/d、添加した系では9.0 μ g-N/cm²/dであった。また、 N_2O のフラックスはそれぞれ0.011 μ g-N/cm²/d、0.022 μ g-N/cm²/d、 N_2O への転換率はそれぞれ0.14%と0.24%でありATUを添加した系でやや大きな値となった。一方泥質試料では実験開始後6～7日目に基質濃度3～4mg-N/lで定常状態に達した。基質の除去速度はATUを添加しなかった系で9.5 μ g-N/cm²/d、ATUを添加した系では8.4 μ g-N/cm²/dであった。また N_2O のフラックスはそれぞれ0.011 μ g-N/cm²/dと0.0094 μ g-N/cm²/d、 N_2O への転換率はそれぞれ0.12%、0.11%であった。

表2に砂質または泥質試料を用い、硝酸態窒素を基質としたときの基質の除去速度、 N_2O フラックスとその転換率を示す。砂質試料では実験開始後3～5日目に基質濃度1～3mg-N/lで定常状態に達した。基質の除去速度はATUを

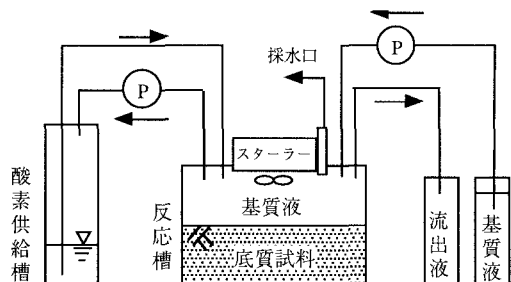


図1：実験装置概略図

キーワード： N_2O 底質 下水処理水

連絡先：〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1 九州大学大学院工学研究科 TEL092(642)3241 FAX092(642)3322

添加しなかった系で $9.4\mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{d}$ 、ATUを添加した系では $9.5\mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{d}$ であった。また、 N_2O のフラックスはそれぞれ $0.087\mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{d}$ 、 $0.096\mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{d}$ 、転換率はどちらも1%程度であった。一方泥質試料では実験開始後5～7日目に基質濃度2～4mg-N/lで定常状態に達した。ATUを添加しなかった系とした系の基質の除去速度はそれぞれ $21\mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{d}$ 、 $14\mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{d}$ であった。また、 N_2O のフラックスはそれぞれ $0.22\mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{d}$ 、 $0.23\mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{d}$ 、 N_2O への転換率はそれぞれ1.0%、1.6%であった。

表3に実験終了時の底質試料中の酸化還元電位を示す。実験終了時における砂質試料の酸化還元電位は、表層部（表面から1cm深さ）で+400～+200mV、下層部（3cm深さ）で+300～+100mV、泥質試料ではそれぞれ+250～+200mV、+50～-50mVであった。従って、溶存酸素濃度が高い場合であっても砂質及び泥質表層部はともに脱窒に適した環境であり、また硝化に適した環境は両底質とも表層のわずかな部分に限られていると考えられる。そのため、アンモニア態窒素を基質としたときにその除去速度には大きな差はみられず、また発生した N_2O には、硝化によって生成した硝酸態窒素が底質試料の下方へ拡散し、そこで生じた脱窒由来の N_2O も含まれていると考えられる。

硝酸態窒素が基質のとき、砂質試料に比べて泥質試料において除去速度や N_2O のフラックスが大きくなっているのに対し N_2O への転換率には大きな差が生じなかった。これは、砂質試料に比べて泥質試料の強熱源量、TC、TNが大きいことから、砂質試料に比べ泥質試料中の微生物量や基質となる有機物量が多いことが起因していると考えられる。

砂質試料における硝酸態窒素、アンモニア態窒素のどちらを基質とした場合も、硝化阻害剤としてのATUの効果ははっきりとは認められなかった。従って、硝化由来の N_2O 生成量は明確ではない。しかし、 N_2O への転換率ではアンモニア態窒素からに比べ硝酸態窒素からの転換率は3.9～15倍、硝酸態窒素の除去速度はアンモニア態窒素の除去速度に比べて1.1～2.5倍と大きいことから、底質での N_2O の生成には脱窒が大きく影響していると推定される。

従来の研究と比較すると、本研究で用いた砂質試料におけるアンモニア態窒素の除去速度は中海底質の硝化速度 $1.5\mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{d}$ の5.3～6.0倍、泥質試料では5.6～6.3倍と大きく、砂質試料における硝酸態窒素の除去速度は中海底質りの硝酸還元速度 $2.5\mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{d}$ の3.8倍、手賀沼²⁾の脱窒速度 $0.30\mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{d}$ の約30倍、泥質試料においてはそれぞれ5.6～9.6倍、50～70倍と大きな値を示した。この理由として、本研究では下水処理水の放流を受ける河川を対象としており、中海や手賀沼を対象とした研究実験に比べて窒素の負荷量が多いこと、さらに測定温度は30℃と中海や手賀沼の25℃、18℃に比べて高いことも影響していると考えられる。また、硝酸態窒素の除去速度には脱窒以外の反応が含まれており、真の脱窒速度は硝酸態窒素の除去速度よりも小さいと考えられる。

4. 結論 溶存酸素濃度が6～9mg/lでアンモニア態窒素を基質としたときの N_2O のフラックスは砂質、泥質試料ともに $0.01\sim0.02\mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{d}$ 、硝酸態窒素を基質としたときの砂質試料からの N_2O フラックスは $0.09\sim0.1\mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{d}$ 、泥質試料ではその2～3倍であった。 N_2O への転換率は、アンモニア態窒素を基質としたときで0.1～0.2%、硝酸態窒素を基質としたときではその3.9～15倍の0.9～2%となった。

〔参考文献〕

1) 清家 泰、近藤善夫、石田祐三郎(1989): 汽水湖・中海における窒素代謝Ⅲ
—低酸素濃度下における硝化・脱窒—, 陸水雑, 47:269 - 278

2) 上田真吾、小倉紀雄(1989): 手賀沼における底泥の脱窒活性と沼の浄化に果たす役割, 陸水雑, 50:17 - 24

表1: アンモニア態窒素を基質としたときの基質の除去速度、 N_2O のフラックス、および N_2O への転換率

	砂質試料		泥質試料	
	ATUなし	ATUあり	ATUなし	ATUあり
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 除去速度 ($\mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{day}$)	7.9	9.0	9.5	8.4
N_2O フラックス ($\mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{day}$)	0.011	0.022	0.011	0.0094
N_2O 転換率 (%)	0.14	0.24	0.12	0.11

表2: 硝酸態窒素を基質としたときの基質の除去速度、 N_2O のフラックス、および N_2O への転換率

	砂質試料		泥質試料	
	ATUなし	ATUあり	ATUなし	ATUあり
$\text{NO}_3^-\text{-N}$ 除去速度 ($\mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{day}$)	9.4	9.5	21	14
N_2O フラックス ($\mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{day}$)	0.087	0.096	0.22	0.23
N_2O 転換率 (%)	0.93	1.0	1.0	1.6

表3: 実験終了時の底質試料中の酸化還元電位

		砂質試料		泥質試料	
酸化還元電位(mV)	表層(1cm)	+400 ～ +200		+250 ～ +200	
	下層(3cm)	+300 ～ +100		+50 ～ -50	