

農業系有機資材を利用した硝酸態窒素窒素除去過程での亜酸化窒素生成評価

東京大学工学部 学生会員 ○甲斐隆典

東京大学大学院工学系研究科 正会員 長谷川聖、花木啓祐

1 本研究の背景と目的

農地水系における硝酸態窒素(NO_3^-)汚染の問題は、上水原水の水質悪化や閉鎖性水域での富栄養化といった側面だけでなく、下流の水田地域・小河川などでの脱窒反応の過程で亜酸化窒素(N_2O)を発生させることについても懸念されている。

そこで、本研究では、自然の土壌水系の持つ脱窒能を促進させるために電子供与体を添加し、その過程における N_2O 生成評価を行なった。また、ゼロ-エMISSION的観点から、電子供与体として農業系有機資材（対象農地を含む周辺地域から出る農業系廃棄物など）の利用を試みることにした。

2 実験方法

2.1 設定条件

本研究では50mLバイアル瓶(体積68mL)を用いたバッチ実験を15日間行なった。水田土壌（埼玉農業試験場より採取、含水率17%）8.5gに対して電子供与体1gおよび CaCO_3 0.5g（pH調整のため）を添加したものを、 KNO_3 水溶液(100mgN/L) 10mLで完全湛水させ、気相をHeガス置換して密閉した。電子供与体の違いによって、表1に示す5系列を用意した。Aはコントロールとして土壌9.5gと CaCO_3 0.5gのみのもの、Bは無機物として硫黄を添加したもの、C～Eでは有機物を電子供与体とした。有機物の選定については、まず農地周辺で手に入ることを、さらに有機物それ自体が窒素源となることからC/N比に着目し、稲わら、牛ふん（グルコース・ペプトンで組成を模したもの）、野菜くず（ほうれんそう）の3つを選んだ。

表1 系列の設定

系列	添加物	バイアル中 C/N比	添加有機物 C/N比
A	CaCO_3 のみ	16.9	-
B	$\text{S}^0 + \text{CaCO}_3$	17.4	-
C	稲わら+ CaCO_3	33.6	55.7
D	ペプトン・グルコース+ CaCO_3	17.2	17.1
E	ほうれんそう+ CaCO_3	14.4	8.5

2.2 分析方法

各系列について1～2日ごとに NO_3^- 濃度、 N_2O 発生量を測定し、さらに、いくつかの微生物活性指標を測定して土壌中の微生物の挙動の把握を試みた。 NO_3^- は、土壌を超音波分散後0.45 μm 孔径で濾過したものをCIA クォンタ 4000(Waters 社)により分析した。 N_2O は気相部1mLをガスタイトシリンジで採取し、電子捕獲検出器(ECD)付きガスクロマトグラフ(GC-8A, Shimadzu 社)にて検出した。

2.3 微生物活性指標

微生物活性指標としては、ATP活性試験（生物発光測定法）、脱水素酵素(DH)活性試験の2つを採用し、いずれも方法の詳細は下水試験方法（1997年版）に依った。脱水素酵素活性試験は硝酸態窒素による阻害を避けるため、TTC($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Cl}$)の代わりにINT($\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{ClIN}_3\text{O}_2$)を用い、また活性の高いものを選択的に測定するため培養・染色の時間を1時間とした。

3 実験結果

3.1 NO_3^- 、 N_2O の経時変化

各系列における NO_3^- 、 N_2O の経時変化を図1に示す。有機物を添加したC～Eでは、実験開始直後からAやBに比べて NO_3^- の除去が急速に進む。しかし実験開始後2～3日後から再び増加する傾向が見られた。これは添加物中の有機窒素に由来するものと思われる。Cでは2日後以降 NO_3^- はほとんど変化しなかったのに対し、Eでは3日後以降再度 NO_3^- の除去が進んだ。Dでは微生物反応に伴う CO_2 の発生によりバイアル内の気圧が上昇しすぎたため、4日で実験を中断した。

また無添加では NO_3^- 還元反応の終了近くまで N_2O が発生していたのに対し、有機物を添加した場合は、急激に NO_3^- が減少するのに合わせて一時的に多量の（無添加のピークと同程度かそれ以上） N_2O が発生するが、その後は全般的に発生量は少なかった。Bでは全般的に N_2O 発生量は少なく、ピークもごく低い値となった。

キーワード 硝酸態窒素除去、亜酸化窒素、脱窒反応、有機物添加、ゼロエMISSION

連絡先：〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学工学部都市工学科 Tel&Fax 03-5841-8529

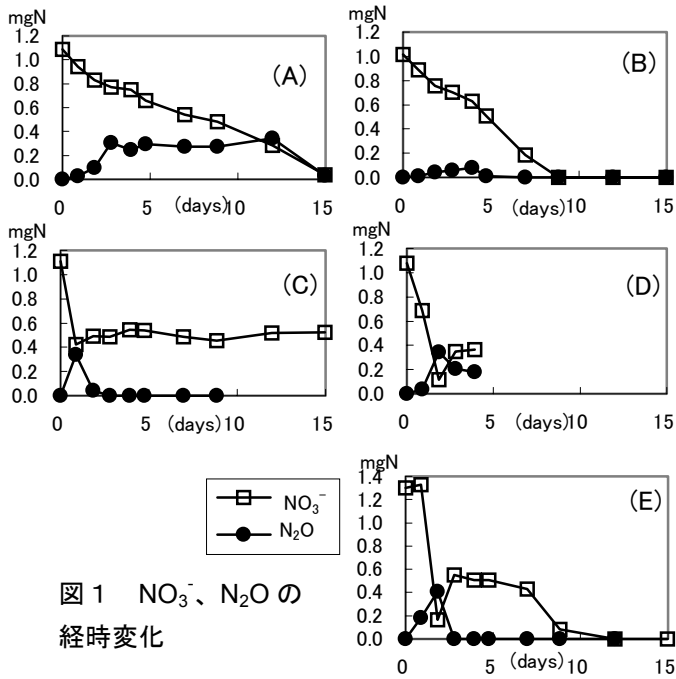


図1 NO_3^- 、 N_2O の経時変化

3.2 微生物活性指標との関係

ATP、DH の経時変化については、代表的に A と C の測定結果を図 2 に示す。ATP と DH (INTF 換算) との間には明確な相関は見られなかった。いずれも最大値で A に対して C では ATP で約 100 倍、DH で約 10 倍の値が出ており、有機物添加によって活性が向上したことがわかる。しかし、ATP と DH のピークには時間的にずれがあり、これらと NO_3^- 除去、 N_2O 発生とのピークにもずれがある。

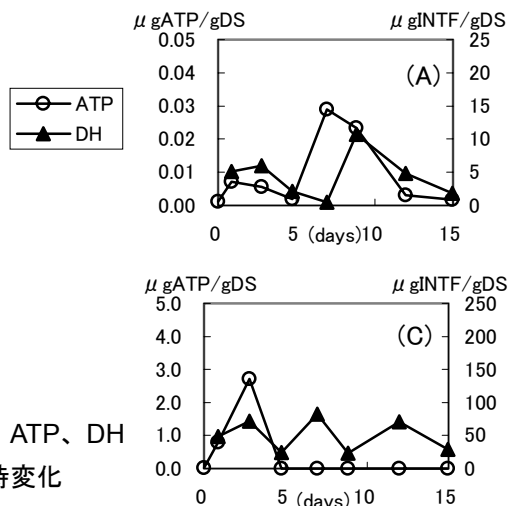


図2 ATP、DH の経時変化

3.3 亜酸化窒素生成評価

各系列についての N_2O 生成に関する比較を表 2 にまとめた。還元速度、生成速度、生成量などは、 NO_3^- がなくなるか、 NO_3^- 還元反応が終わる（ほとんど変化

表 2 亜酸化窒素生成評価

比較項目	A	B	C	D	E
NO_3^- 還元速度 ($\mu\text{gN/day/gDS}$)	16.5	15.3	115.7	75.3	88.7
N_2O 生成速度 ($\mu\text{gN/day/gDS}$)	13.0	2.6	51.4	25.0	29.4
$\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_3^-$ 速度比	0.79	0.17	0.44	0.33	0.33
N_2O 生成量 ($\mu\text{gN/gDS}$)	3~41	0~10	5~45	4~35	0~54

しなくなる) までの時間で計算し、含水率によって乾土(DS)換算した。

有機物を添加すると、 NO_3^- 還元速度と N_2O 生成速度は共に大きくなり、また、 NO_3^- 還元速度と N_2O 生成速度の比、つまり NO_3^- から N_2O への転換率は無添加の場合に比べ 4~6 割まで減少していた。しかし有機物を添加した場合はいずれも、無機硫黄を添加した場合に比べて N_2O 生成量の最大値で 3~5 倍、 NO_3^- から N_2O への転換率も 2 倍以上という結果になった。

稲わら、ペプトン・グルコースの混合物、ほうれんそうではほぼ同様の傾向が見られた。

4 まとめ

実験結果から、土壌中の NO_3^- は有機物を添加することによって速やかに除去され、無添加の場合に比べて N_2O への転換率も減少することがわかった。有機物添加による硝酸態窒素除去はある程度有効であると言えるが、 N_2O の発生量は一時的に大きくなることもあり、硫黄脱窒ほど効果的ではないこともわかった。

今後の課題としては、より細かな条件設定によるデータの蓄積が望まれる。例えば、土壌に対する添加物の量、添加物中の易分解性有機物の割合、開放系での実験、より短い時間間隔での測定などが必要であり、とくに C/N 比との関係については、さらなるデータの蓄積をもとに議論を進めていくべきである。

参考文献

下水試験方法(1997)第 3 編第 4 章 生化学試験. 日本下水道協会, 756-767.

謝辞

水田土壌および稲わらの採取にあたっては、埼玉県農林総合研究センターの日高伸氏に御協力を頂きました。