

河川中における亜酸化窒素の生成に関する調査的研究

日本大学大学院理工学研究科土木工学専攻 学生会員 ○藤井大地
 日本大学理工学部土木工学科 正会員 齋藤利晃, 小沼 晋

1. はじめに

亜酸化窒素(N_2O)は地球温暖化係数が310と極めて高い温室効果ガスである。下水処理過程での硝化、脱窒反応及び汚泥の焼却時に生成されるほか河川水中においても生成され得ることが報告されており、Beaulieu *et al.*¹⁾は人為起源の総 N_2O 発生量の10%程度が河川由来であると推定している。しかし、日本国内における同様の研究事例は乏しく、下水処理分野での N_2O 排出削減手法についての議論は下水処理場内のみに限られていることが多い。そこで本研究では、人為起源の窒素が流入する都市河川を対象とし、 N_2O の存在量や生成メカニズムに関する調査を行い、河川での N_2O 生成を考慮した包括的な N_2O 対策を提案するための基礎データの取得を試みた。

2. 調査方法

対象河川は東京都を流れる神田川とし、終端である隅田川との合流地点から中流部に位置する亀齢橋間の10km程の区間(図1)において調査を実施した。河川水の採水にはバンドーン採水器を用い、ヘッドスペース法により溶存 $N_2O(DN_2O)$ を測定した。 N_2O の測定にはECDガスクロマトグラフィを使用した。河川水中 DN_2O 濃度の算出にあたっては、河川水と気相部がバイアル瓶内で気液平衡状態にあるときの瓶内全 N_2O 量から大気由来の量を差し引いた量が河川水サンプルに溶存していたものとした。採泥においては内容積0.5Lのグラブ採泥器を橋上より投下して行った。実験に用いたバイアル瓶は DN_2O 測定及び底泥に係る実験のいずれも内容積125mLのものを使用した。

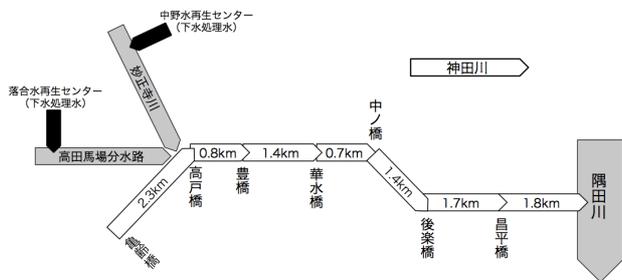


図1 調査対象とした橋及び周辺の流路概略図

3. 調査結果

(1) 溶存 $N_2O(DN_2O)$ 濃度の定点調査

神田川における DN_2O 濃度を把握するため、下流域に位置する昌平橋において定点調査を行った。河川中央部における DN_2O 測定結果を図2に示す。濃度は採水日により大きな変動があるが、得られた値を大気中の N_2O (315ppb)と気液平衡状態にある場合の液相の DN_2O 濃度の計算値である $0.3 \mu gN/L$ と比較すると、最小でも10倍~70倍程度となった。したがって、神田川の河川水が大気に対する N_2O 排出源となっていると考えられる。また、河川中での N_2O 生成あるいは外部からの DN_2O の供給があるものと示唆された。

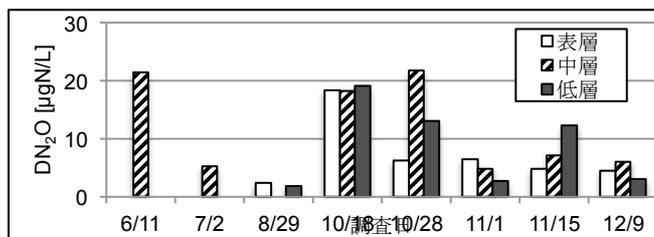


図2 各深度の DN_2O 濃度(昌平橋)

(2) 河川水中 DN_2O の起源

河川中の DN_2O 濃度は大気との飽和時よりも高い傾向が示されたため、河川中での生成の有無を明らかにするための調査を行った。この調査では、調査対象区間の最上流である亀齢橋から流下順に連続的な採水を行うことで、流下に伴う DN_2O 濃度や水質の変動を捉えることを目的とした。

流下方向に DN_2O 濃度の変化をみると(図3)、下水処理水の流入により河川水中の N_2O 濃度上昇が確認され、下水処理水が河川水中の DN_2O の起源のひとつであることが示唆された。また5~7kmの区間において、中層及び低層の DN_2O 濃度が2倍程度に上昇した。この区間は中層及び低層のDOが低下し貧酸素状態であったことに加え、 NO_3-N 濃度の大幅な減少が観察されたことから(図4)、底泥中での不完全な脱窒により N_2O が生成され、低中層水へ拡散したものと推察された。

キーワード 亜酸化窒素 (N_2O), 都市河川, 下水処理, 温暖化, 底泥
 連絡先 〒101-8308 東京都千代田区神田 1-8-14 日本大学理工学部 3号館 336A 室
 Tel/Fax 03-3259-0672 E-mail fujii_daichi@apost.plala.or.jp

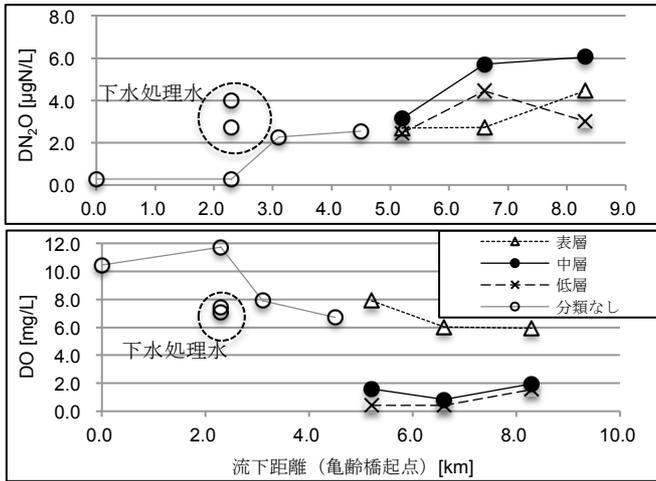


図3 流下に伴う DN₂O 濃度と DO の変化

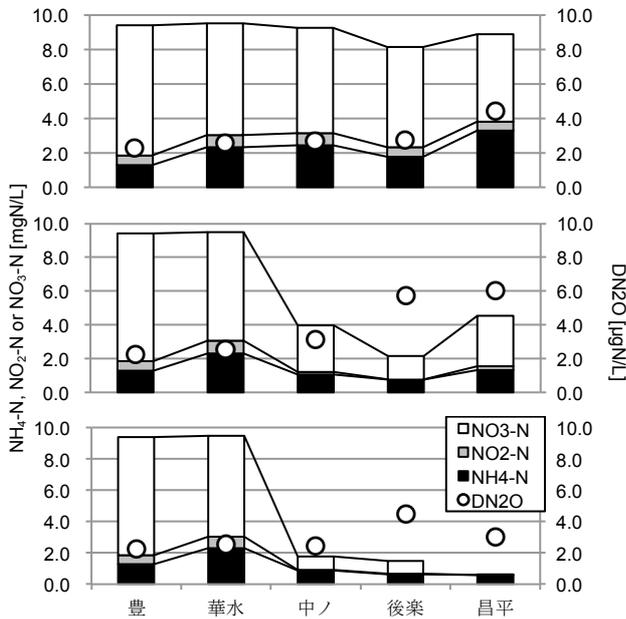


図4 流下に伴う各深度の DN₂O と無機態窒素濃度の変化

(3) 底泥中での N₂O 生成

底中層の DN₂O 濃度上昇が確認された中ノ橋付近において採泥を行い、底泥バイアル瓶内に封入し反応時間を設けることで、底泥による N₂O 生成の有無を調査した。瓶内を好氣的条件に設定した好気系においては、同様のサンプルを3個作成したが(①, ②, ③), いずれも時間経過に伴い瓶内 N₂O 量が増加し、底泥中での N₂O 生成が確認された。(図5)また、反応前後における液層部の水質の変化に着目すると(図6), NO₃-N の減少と NH₄-N の上昇が確認された。Streminska *et al.*²⁾ 及び Komada *et al.*³⁾ によれば、硝酸のアンモニア化過程から N₂O が生じると報告されており、本実験の好気系においても同様の反応が生じた可能性が示唆された。しかし、360分の反応時間中に瓶内の酸素が消費され微好気または嫌氣的な条件下に遷移したことによる不完全な脱窒と有機物

のアンモニア化が複合的に生じたことも多分に否定できず、今後更なる検証が必要である。なお、好気②及び③系についても概ね好気①系と同様の結果が得られた。一方嫌気系については N₂O の生成は確認されず、NH₄-N 濃度の上昇以外に顕著な変化は観察されなかった。これは、嫌気系の液層部に NO₃-N 濃度の低い低層水を用いたため、脱窒及び NO₃-N のアンモニア化が生じなかったことに起因すると考えられる。NH₄-N の濃度上昇は好気系よりも顕著である要因としては、嫌気状態であるため有機物のアンモニア化によって生じた NH₄-N が硝化により消費されなかったためであると考えられる。

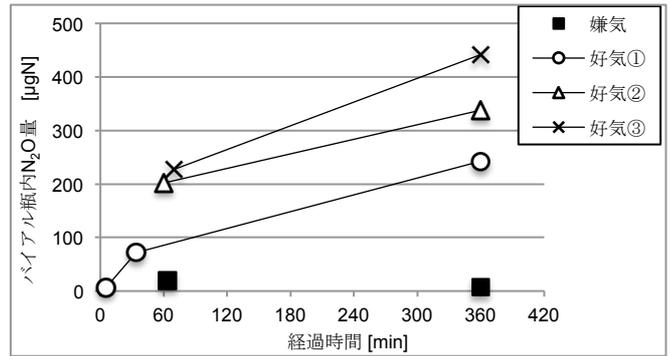


図5 時間経過に伴う瓶内 N₂O 量の変化

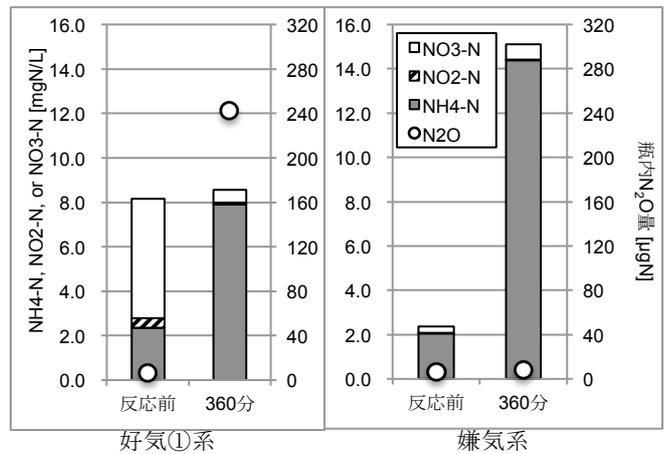


図6 時間経過に伴う瓶内液層部の無機態窒素濃度の変化

4. まとめ

神田川は大気への N₂O 排出源であり、その N₂O の起源は下水処理水による流入と処理水由来の窒素による河川中、特に底泥中での生成である可能性が示唆された。またその生成経路は硝化及び脱窒のみでなく、硝酸のアンモニア化等が複合的に寄与していることが推察された。

参考文献

- 1) Beaulieu *et al.* (2011) PNAS Vol.108, 214-219
- 2) Streminska *et al.* (2012) Environmental Microbiology Reports (2012) 4(1), 66-71
- 3) Komada *et al.* (2000) 土肥要旨集 第46集 Part II, 296