

# 生物活性炭添加土壌による温室効果ガス (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) の放出制御に関する基礎的研究

榊原 豊<sup>1</sup>・田中義則<sup>2</sup>・吉田龍治<sup>3</sup>

<sup>1</sup>正会員 工博 群馬大学助教授 工学部建設工学科 (〒376-8515 桐生市天神町 1-5-1)

<sup>2</sup>正会員 日比谷総合設備株式会社 (〒108-0014 東京都港区芝 5-37-8)

<sup>3</sup>群馬県警 (〒371-0026 前橋市前橋市大手町 1-1-1)

生物活性炭を土壌に添加することによって、温室効果ガスであるメタン及び亜酸化窒素の放出が効率良く抑制できることがわかった。特に、埋め立て処分場や湿地などで報告されている略 100 mmol-CH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>d 以下の放出フラックス条件では、生物活性炭添加によりメタン分解活性が大きく向上し、その結果、供試ガスの昇温効果を大略 1/10 以下に抑制可能であった。

*Key Words: global warming, BAC, soil, methane, nitrous oxide, emission control*

## 1. はじめに

大気汚染問題は従来の SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 等の汚染問題から、地球温暖化に代表される地球環境問題にまで多様化、広域化している。この中でも地球温暖化問題は、気候変動に伴う乾燥化や海面上昇、食糧不足等の深刻な環境被害を及ぼす可能性を有しており、先進国と開発途上国からなる総合的な対策が必要とされている。

地球温暖化には種々の気体が関与するが、二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素等は人間活動に伴って生成される主要な温室効果ガスである。二酸化炭素は主として化石燃料の消費に伴って発生するのに対して、メタン及び亜酸化窒素はさらに微生物反応によって生成される部分かなりあり、また Table 1 に示すように単位量当たりの昇温効果は二酸化炭素に比べてはるかに大きい<sup>1)・2)</sup>。

メタン、亜酸化窒素の主要な発生源として、埋め立て処分場<sup>3)・4)</sup>、水田<sup>5)・6)</sup>や湿地<sup>6)</sup>、施肥農地<sup>7)</sup>などが知られている<sup>8)・9)</sup>。化石燃料消費に伴う二酸化炭素の発生形態(すなわち点発生源)とは大きく異なり、これらの発生源ではメタン、亜酸化窒素が面的に発生する。また、大気への放出フラックスは気象条件等に大きく影響され、例えば気圧が変化した際にはフラックスは短期間に急激に変化することが報告されている<sup>3)・4)</sup>。

本研究はメタンあるいは亜酸化窒素がこのように面的に放出されている場を対象とし、発生源サイト表層あ

るいは覆土中に生物活性炭を添加することにより、その放出を抑制する方法について検討した。すなわち、気圧変動などに伴う短期間の急激な放出は主として生物活性炭の吸着能力を利用し、また長期間の比較的ゆっくりとした放出は固着微生物及び土壌棲息微生物による生分解並びに活性炭の生物再生能力を利用するような新しい放出制御法の可能性とガス抑止能力について基礎的検討を行った。

なお、埋め立て処分場では従来より害虫駆除やゴミの飛散防止等を目的として覆土が行われており、メタン等の物質はこの覆土内で一部分解されることが報告されている<sup>4)・10)</sup>。一方、最近では土壌を用いた空気浄化<sup>1)・1)</sup>、や排ガス中の有害物質を無害化する気相反応器 (Vapor Phase Reactor)<sup>1)・2)</sup> 等に関する研究が行われている。これらの研究は本研究と同様に、生物機能を利用して環境汚染物質を分解、無害化するものであるが、本研究は地球温暖化問題を念頭に置き、気象条件等により不規則に変動するような放出過程の制御法について、検討する点に特徴がある。本研究はそのための基礎的研究として、生物活性炭添加土壌のガス抑制能力について活性炭の吸着能がまったくない場合(ガラスビーズ添加系)及び生物活性がゼロの場合(滅菌系)との比較を含めて検討した。また、本反応系では生物反応によって二酸化炭素が生成されると考えられるため、二酸化炭素を含めた昇温効果の総和に対する抑制効果についても検討を加えた。

Table 1 Global warming potential ( $\eta$ ) compared with  $\text{CO}_2$ .<sup>1), 2)</sup>

Gas	Warming effect	$\eta_1$ (mol of gas/mol of $\text{CO}_2$ )
$\text{CO}_2$	0.00001 (°C/ppb)	1.0
$\text{CH}_4$	0.0002 (")	20*~30**
$\text{N}_2\text{O}$	0.001 (")	200**~280*

\*: a projected value for the next 20 years by Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)<sup>2)</sup>

\*\* : a projected value for 1980 to 2030 by Ramanathan et al. (1985)

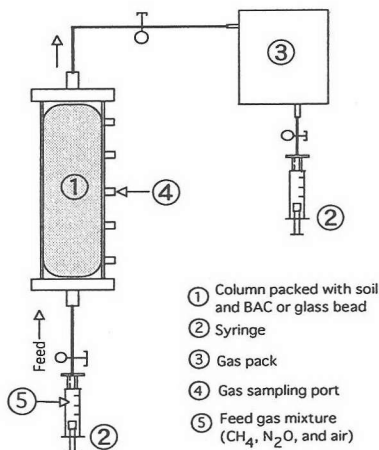


Fig. 1 Experimental apparatus used in this study

Table 2 Experimental conditions

Run	Column condition	Addition of BAC or G.B. ** (%)	Conditions (Feed: Air 89%, $\text{CH}_4$ 10%, $\text{N}_2\text{O}$ 1%) (Gas loading (L), Z/A, GRT***)	
Run A	A-1	Soil and BAC *	50	L=0.25~5.1 mol/m <sup>2</sup> d, Z/A=1.89cm-1
	A-2	Sterilized A-1	50	GRT=0.97~19 d
	A-3	Soil and G.B. * *	50	
Run B	B-1	Soil and BAC	0~50	L=1.4 mol/m <sup>2</sup> d, Z/A=2.09 cm-1, GRT=3.5 d
	B-2	Sterilized B-1	5~50	
Run C	C-1	Soil and BAC	50	L=0.17mol/m <sup>2</sup> d, Z/A=0.292cm-1, GRT=19 d
	C-2	Sterilized C-1	50	
	C-3	Soil and G.B.	50	

\*: BAC=Biological activated carbon, \*\*: G.B.=Glass bead, \* \* \*: GRT=Gas retention Time.

## 2. 実験装置及び方法

### (1) 実験装置

Fig. 1 は実験装置の概略を示したものである。装置本体は、ステンレス製及び一部アクリル製の円筒カラム (内径 3.9~8.6cm, 高さ 17~25cm, 容積 330~990cm<sup>3</sup> の 3 種類) 内に土壌と生物活性炭あるいはガラスビーズを所定量充填したものである。ここで、カラムには濃度分布測定用のサンプリングポートを設置した。生物活性炭は短径約 4mm, 長径約 6mm の粒状活性炭 (和光純薬工業) に生物膜を付着させたものを使用し、またガラスビーズは直径約 4mm のものを用いた。

実験装置は、Table 2 に示すように大別して Runs A~C の 3 系列作製し、生物活性炭(BAC)の添加率は容積基準で 0~50%の範囲で変化させた。土壌は大学構内の駐輪場空き地より採取し、目開きが 3 mm のふるいを通過させたものを用いた。表の Runs A-1, B-1, C-1 は土壌中に生物活性炭を添加した実験系で、Runs A-2, B-2, C-2

はその滅菌系、Runs A-3, C-3 は土壌中にガラスビーズを添加した実験系である。滅菌系の実験では、カラムをオートクレーブで 121°C, 30 分間加熱したものを用いた。なお、カラムの初期含水比は 49~53%の範囲に調整したカラム内の空隙率 ( $\epsilon$ ) は約 47%であった。

各実験装置は、20 ± 5°C に設定した室内に設置した。また、実験はカラムの気密性が十分に高いこと (カラム内外の圧力差が 10kPa の条件で、気体の漏れが 0.08ml/日以下であることを) 確認後、以降の実験を開始した。

### (2) 生物活性炭の調整

Fig. 2 に生物活性炭を作製した培養槽の概略を示した。培養槽はエア-リフト型反応器 (液容積 5l) で、粒状活性炭を充填後、土壌と活性汚泥を接種し、有機性排水約 1l をフィル・アンド・ドロー方式で 2 日おきに約 1 ヶ月間供給した。ここで、排水の HRT は 10 日、また Table 3 に排水組成及び初期接種量の詳細を示した。

なお、供試生物活性炭はメタン及び亜酸化窒素の吸着

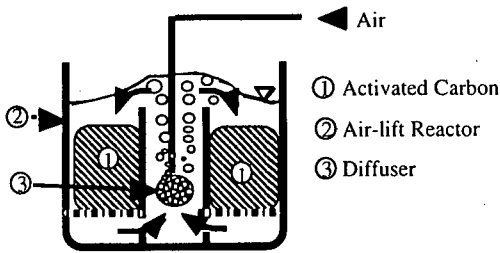


Fig. 2 Air-lift type reactor used to cultivate BAC.

Table 3 Seed sludge and composition of organic and inorganic substances used for the cultivation of BAC

Sludge or substances	concentration
Seed soil	400 mg-TS/L
Activated sludge	123 mg-VS/L
Organic substances	
glucose	50 mg/L
peptone	50 mg/L
acetate	50 mg/L
milk powder	50 mg/L
Inorganics substances	
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2.2 mg/L
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.6 mg/L
NaCl	1.2 mg/L
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	5.0 mg/L
CaCl <sub>2</sub>	1.4 mg/L
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2.4 mg/L
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.0 mg/L

能を有しており、Freundlich 型の吸着等温式を用いて線形近似すると、その比例係数はそれぞれ約 0.1ml-CH<sub>4</sub>/g(kPa), 0.6ml-N<sub>2</sub>O/g(kPa)であった。また、これらの値は供試（バージン）活性炭の 1/2~1/3 に相当した。

### (3) 実験方法

Fig. 1 の充填カラムにメタン、亜酸化窒素及び空気よりなる混合気体を 1日 8~160ml, 週 6回注射器で半連続的に注入し、カラム単位面積当たりの注入負荷(L)を 0.25~5.1 mol/m<sup>2</sup>d, カラム土壌内の空隙基準ガス滞留時間(GRT=Vε/Q: Vはカラム容積, Qはガス流量)を 1~19 日の範囲で変化させ、それぞれの条件におけるカラム流出ガス量及びガス組成を分析測定した。ガス注入負荷(L), カラム形状 (Z/A: Zはカラム高さ, Aはカラム断面積), ガス滞留時間の詳細は Table 2 にまとめて示した。

ここで、供試混合気体の注入はカラム内への微生物混入を防ぐために、0.2μm のメンブレンフィルター（東洋濾紙 JP020）を通過させて行った。また、注入気体の組成は、メタン 10%, 亜酸化窒素 1%, 空気 89%で一

定とした。CO<sub>2</sub>の流入濃度は、約 0.04%であった。なお、Run C では温室効果ガスの抑止能力に及ぼす土壌深さの影響をみるために、同一ガス滞留時間において、形状 (Z/A 値) が異なるカラムの流出ガス濃度を比較した。ガス組成は TCD ガスクロマトグラフ（島津 GC-8A）を用い、充填材として活性炭（ガスクロ工業）及びモレキュラーシーブ 13X（ジーエルサイエンス）、キャリアーガスとして He を用いて分析した。

## 3. 実験結果及び考察

### (1) 放出ガスの組成変化

Figs. 3~5 は Runs A-1~A-3 の結果を示したもので、それぞれ供試ガスを土壌と生物活性炭を充填したカラム (A-1), その滅菌カラム (A-2), 及び土壌とガラスビーズを充填したカラム (A-3) に注入し、負荷を順次増加させた場合のカラム放出（出口）ガスの濃度変化をプロットしたものである。生物活性炭及びガラスビーズの添加率は 50%とした。放出ガスは、窒素、酸素、メタン、亜酸化窒素及び二酸化炭素からなり、これらのガス濃度の総和はカラムの種類や負荷条件によらずほぼ一定で 98.2±0.3%であった。流入空気中のアルゴンガス及び水蒸気の混入を考慮すれば、カラム出口ガスの総和はほぼ 100%となると考えられる。なお、全実験条件を通じて放出ガスの主成分は窒素ガスで全体の 70%以上を占め、また各カラムの窒素流出フラックスは流入フラックスと良く一致していた。

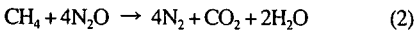
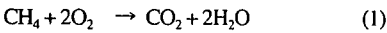
窒素以外のガス成分は、カラムの種類と負荷条件によって大きく異なる傾向がみられた。生物活性炭を添加したカラム A-1 (Fig. 3) では、全ガスの流入負荷が L=0.25 mol/m<sup>2</sup>d の場合、酸素、メタン、亜酸化窒素のカラム流出濃度は流入濃度よりかなり低く抑えられているのに対し、二酸化炭素濃度は極めて高く最大で 10%に達した。負荷を L=1.3~5.1 mol/m<sup>2</sup>d へ上昇させると、二酸化炭素濃度は減少し、酸素、メタン、亜酸化窒素濃度は上昇した。メタン及び亜酸化窒素の流出濃度は流入濃度より常に低く、これら 2成分による昇温効果はカラムを通過させることによって減少することがわかる。ただし、昇温効果に対する正味の抑制効果を評価するためには、カラム内で生成されている二酸化炭素量についても考慮する必要がある。

A-1 カラムを滅菌した A-2 カラム (Fig. 4) では、メタン及び亜酸化窒素濃度は実験初期には流入濃度の約 1/10 以下であったが、負荷の増加につれ上昇した。二酸化炭素濃度は生物活性炭添加カラム (A-1) と比較してかなり低く、1%前後の値で推移した。放出ガス中の酸素濃度は実験初期に流入濃度より若干低かったものの、

時間の経過につれ流入濃度とほぼ等しくなった。一方、土壌中にガラスビーズを添加した A-3 カラム (Fig. 5) では、生物活性炭を添加した場合と同様に、低負荷条件では CO<sub>2</sub> 濃度が高く、また放出ガス中のメタン及び亜酸化窒素濃度は負荷の増加につれ上昇した。

ここで、Figs. 3, 5 の全実験期間に対して、二酸化炭素流出量並びにカラムへの酸素流入量と流出量の差から酸素消費量を求めると、生物活性炭添加カラムでは CO<sub>2</sub> 流出量が約 16mmol、O<sub>2</sub> 消費量が約 27mmol であった。一方、ガラスビーズ添加カラムはそれぞれ 10, 18 mmol であり、生物活性炭添加カラムの CO<sub>2</sub> 流出量及び O<sub>2</sub> 消費量はガラスビーズ添加カラムより平均的に約 1.5 倍大きい値であった。これは、主として生物活性炭の添加にともなう微生物量の増加を示すものと考えられるが、図の低負荷条件 (L=0.25 及び 1.3 mol/m<sup>2</sup>d) では、その比は 2~4 倍に上昇し、生物活性炭添加カラムの CO<sub>2</sub> 流出及び O<sub>2</sub> 消費量がガラスビーズ添加カラムより相対的に大きい値をとった。

埋め立て処分場の覆土<sup>4), 10), 13)</sup> や水田<sup>6)</sup>、天然ガスパイプラインの漏洩箇所<sup>14)</sup> 等では、メタン酸化菌によってメタンが二酸化炭素に酸化分解されることが報告されている。また、亜酸化窒素の発生源である施肥農地や水田等では、脱窒反応の水素供与体が存在する場合、亜酸化窒素の一部は脱窒菌によって窒素ガスに還元される<sup>15), 16)</sup>。したがって、本研究でも土壌中に生物活性炭を添加した A-1 カラム及びガラスビーズを添加した A-3 カラムでは、メタン酸化反応あるいは脱窒反応が進行していると思われる。メタンの酸化及び亜酸化窒素の還元に対して量論式を立てると、次式が得られる。



供試カラム内で式(1),(2)のみが進行し、他の反応は起こらないと仮定すると、Table 1 より供試ガスの昇温効果は本実験条件では最大で 1/40~1/60 に低下させることが可能であると考えられる。

なお、供試カラム内の水分量に関して、全実験期間中の水蒸気の流入量及び流出量並びに式(1),(2)による水生成量を推算すると、これらの総和は初期含水量の約 1% であった。したがって、本実験条件下ではカラム内の含水比はほぼ一定に維持されていると考えられる。

## (2) ガス放出の抑制能力

### a) 流出率

Fig. 6 は Runs A-1~A-3 における窒素、メタン、酸素、二酸化炭素及び亜酸化窒素に対し、ガス流出率 *E* を次式より求め、気体別に比較したものである。

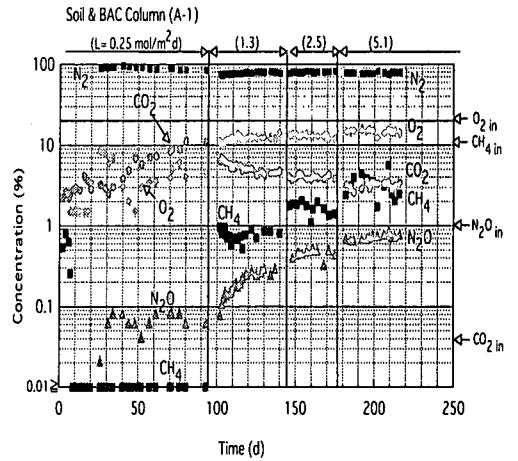


Fig. 3 Concentration changes of efflux gas from the column packed with soil and BAC (Run A-1).

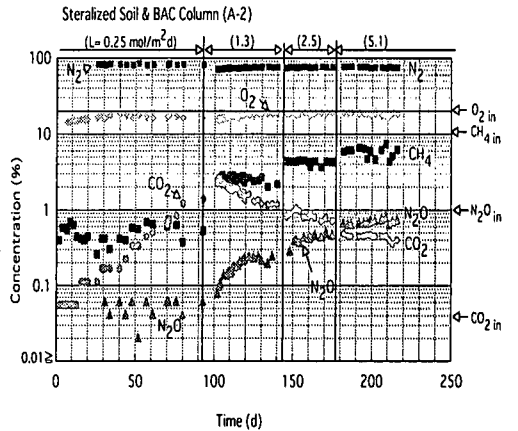


Fig. 4 Concentration changes of efflux gas from the sterilized column packed with soil and BAC (Run A-2).

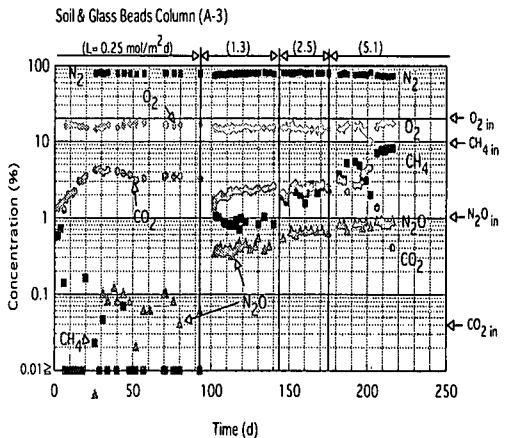


Fig. 5 Concentration changes of efflux gas from the column packed with soil and glass bead (Run A-3).

$$E = \frac{Q_{out} C_{out}}{Q_{in} C_{in}} \quad (3)$$

ここで、 $Q_{in}$  及び  $Q_{out}$  はカラムのガス流入及び流出速度 ( $\text{cm}^3/\text{d}$ )、 $C_{in}$  及び  $C_{out}$  は各ガス成分の流入及び流出濃度である。なお、二酸化炭素についてはメタンの流入濃度 ( $C_{in}=10\%$ ) を用いて流出率を計算した。また、メタンと亜酸化窒素に対して、カラム内の吸着及び分解反応がなく、さらにカラム内のガス流動が完全混合状態並びに栓流状態にある場合のガス流出率を次式より求め、実測値と比較して示した。

完全混合状態

$$C_{out} = C_{in} (1 - e^{-\frac{t}{GRT}}) \quad (4)$$

栓流状態

$$\begin{aligned} t < GRT \text{ の時 } C_{out} &= 0 \\ t \geq GRT \text{ の時 } C_{out} &= C_{in} \end{aligned} \quad (5)$$

図に示すように、窒素の流出率  $E$  はカラムの種類によらずほぼ 1.0 で、流入窒素はカラム内に蓄積することなく流出していることがわかる。一方、メタン、酸素及び二酸化炭素の流出率はカラムによって異なり、メタン及び酸素の流出率は生物活性炭添加カラムが全ての条件で最も低く、逆に二酸化炭素の流出率は高かった。ここで、滅菌カラムにおけるメタン流出率はカラム内の吸着及び生分解反応がなく、ガス流動が完全混合あるいは栓流状態とした計算値よりかなり低い値であることから、本実験条件下では土壌及び添加生物活性炭への吸着がガス放出過程に関与していることがわかる。ただし、メタン流入負荷が  $25\text{mmol}/\text{m}^2\text{d}$  (全ガス負荷は  $0.25\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$ ) の低負荷条件では、実験開始約 80 日後に生物活性炭添加カラム (A-1) のメタン、酸素の流出率は約 0~0.2 の値をとり、また二酸化炭素の流出率は 1.0 前後となっている。

Table 2 に示したように、本研究ではメタン及び亜酸化窒素の流入濃度をそれぞれ 10%、1% に設定した。いま、カラム内ではメタン、亜酸化窒素の分解が式(1)、(2)に従って進行していると仮定すると、二酸化炭素の流出率  $E$  は(1)式によって 1.0、式(2)によって 0.025 まで上昇すると考えられる。これらの数値と Fig. 6 の結果から、メタン流入負荷が  $25\text{mmol}/\text{m}^2\text{d}$  の条件では、メタンの大半が式(1)に従って酸化分解されていることが推察できる。カラム内の生物反応量については、更に“b) 放出負荷および添加率の影響”で検討する。

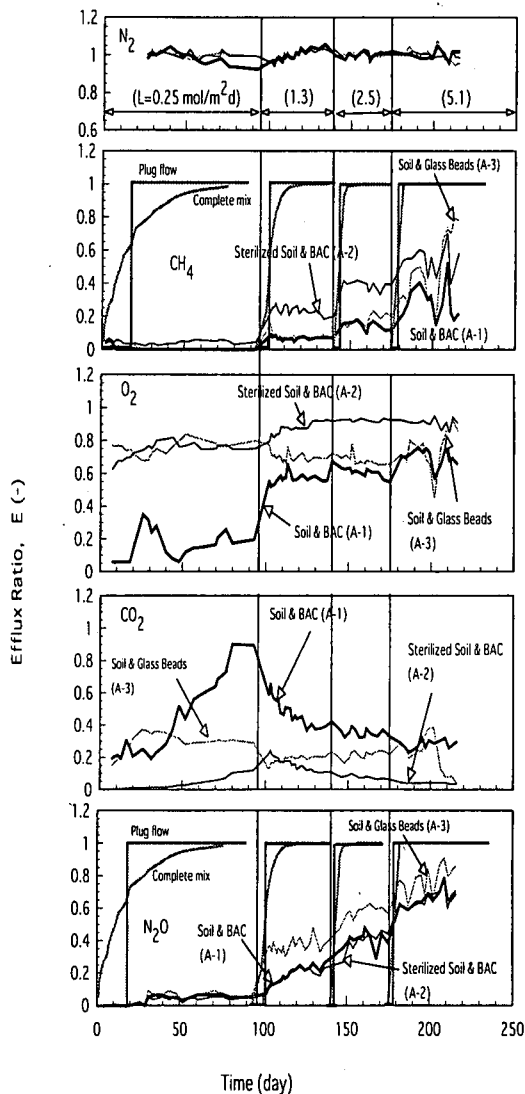


Fig. 6 Comparison of the efflux ratios in Runs of A-1, A-2, and A-3

なお、滅菌カラム(A-2)から二酸化炭素が流出しているが、その流出量は全実験期間を通じて生物活性炭添加カラムのほぼ 1/5 であった。また、滅菌カラムの酸素流入量と流出量の差は、生物活性炭添加カラムのその約 1/10 であった。したがって、滅菌カラムの生物活性は極めて小さく、また滅菌カラム流出ガス中の二酸化炭素は主として無機炭素がストリップされたことによるものと思われる。

亜酸化窒素の流出率はカラム内の吸着及び生物反応がないとした計算結果よりかなり低く、またガラスビーズ添加系(A-3)が他に比べて高い値をとった。式(2)の亜酸化窒素還元反応がどの程度進行しているのかについては、

反応量がメタン分解反応に比べて少ないため、本実験結果のみでは明確でないが、生物活性炭添加系(A-1)とその滅菌系(A-2)がほぼ同様な流出率であることから、土壌及び生物活性炭への吸着現象がガス放出過程に大きく影響していると考えられる。

### b) 放出負荷および添加率の影響

土壌に生物活性炭を添加したカラムの二酸化炭素生成量は、Fig. 6 で示したようにガラスビーズを添加したカラム及び滅菌カラムに比べて大きくなった。ここで、生物活性炭添加カラムとその滅菌カラムのガス抑止能力の差はカラム内の生物反応のみに依存する（すなわち、滅菌系ではガスの吸着、吸収等の物理化学現象のみが起こり、生物活性炭添加系ではこれに合わせて生物反応が起こっている）と仮定し、メタン分解速度、亜酸化窒素還元速度及び酸素利用速度を式(6)で、また二酸化炭素生成速度を式(7)で計算する。

$$R_i = Q_{in} (C_{in} - C_{out}|_{A-1} - C_{out}|_{A-2}) / V \quad (6)$$

$$R_{CO_2} = Q_{in} (C_{out}|_{A-1} - C_{out}|_{A-2}) / V \quad (7)$$

ここに、 $V$  はカラム容積、 $|_{A-1}$  及び  $|_{A-2}$  は生物活性炭添加系 (A-1) と滅菌系 (A-2) の値を表す。式(6)中の  $Q_{in} (C_{in} - C_{out}|_{A-1}) / V$  は生物活性炭添加カラム内で起こっている単位時間、単位容積当たりの生物反応量と物理化学的反応量の総和を表し、一方、 $Q_{in} (C_{out}|_{A-2}) / V$  は滅菌カラム内における物理化学的反応量を表している。したがって、両者の差から生物活性炭添加カラム内の生物反応速度（メタン分解速度、亜酸化窒素還元速度及び酸素利用速度）を推算する。

Fig. 7 は Figs. 3, 4 の結果をもとに、式(6), (7) の各生物反応速度を求め、ガス放出負荷との関係をプロットしたものである。なお、図にはカラムの流入及び流出メタン量より求めた全メタン除去速度 ( $=Q_{in}(C_{in}-C_{out})/V$ ) も合わせて示した。図より、式(6)から求めたメタン分解速度と式(7)の二酸化炭素生成速度はほぼ等しく、また酸素利用速度は放出負荷によらずこれらの大略2倍程度であり、式(1)の量論関係と概ね一致した。すなわち、生物活性炭添加カラムでは生物反応によってメタンが  $CO_2$  まで酸化分解されていることがわかる。また、これらの生物反応速度は放出負荷の増加につれ増加しているが、このような関係はガス放出を抑制する観点から優れた特徴である。

Fig. 8 は、土壌への生物活性炭添加率を種々変化させて行った Run B の結果をまとめたもので、全ガス流入負荷を  $1.4 \text{ mol/m}^2\text{d}$  (メタン負荷は  $140 \text{ mmol-}$

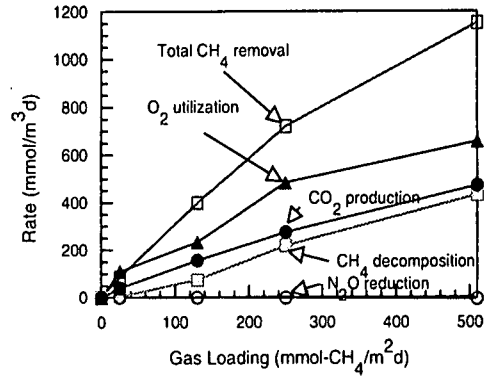


Fig. 7 Relation between biological reaction rates and total  $CH_4$  removal rate at different gas loading rates.

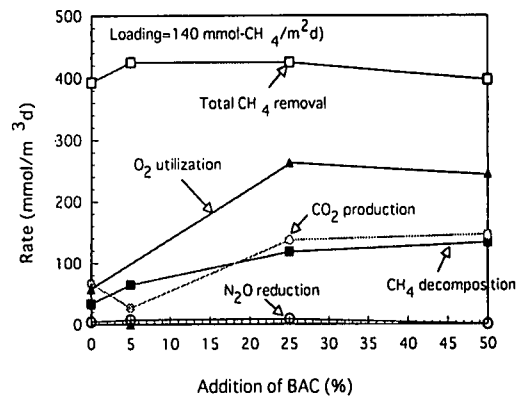


Fig. 8 Effect of the addition of BAC on biological reaction rates and total  $CH_4$  removal rate.

$CH_4/m^2d$ ) で一定とし、約 50 日間の実験データの平均値を比較したものである。実験期間中のメタン流出率は、生物活性炭の添加率にはあまり影響されず略 0.2 前後に維持されていた。式(6)より得たメタン分解速度、酸素利用速度及び二酸化炭素生成速度は図に示すように添加率の増加につれ増加したが、添加率 25%と 50%ではほぼ同程度の値であった。本研究では水処理施設で使用された廃生物活性炭の再利用も念頭に置いている。図の結果から、メタンの放出を合理的に抑制するためには、ただ単に生物活性炭の添加率を高くすれば良いのではなく、添加に要する費用や労力等も勘案した最少添加率について検討することも重要であると思われる。

亜酸化窒素の脱窒速度については、Fig. 7 の結果と同様に、生物活性炭添加カラム及びその滅菌カラムにおける亜酸化窒素流出率がほぼ同様な値をとり、また亜酸化窒素の還元によって生成される窒素ガスと供試ガス中の窒素ガスを区別できないことから、本研究では放出負荷や添加率との関係を正確に求めることができなかった。

### c) 土壌深さの影響

Fig. 9 は、実験を開始して約 50 日後における生物活性炭添加カラム内のガス濃度分布を示したものである。供試ガスがカラム下部から上方に向かって移動するにつれ、メタン、酸素及び亜酸化窒素濃度が減少し、二酸化炭素が増加する濃度分布を形成した。ここで、酸素及びメタンの減少量並びに二酸化炭素の生成量は、生物活性炭添加率が大きいほど大きくなっている。滅菌カラムではメタン、亜酸化窒素が流れ方向で減少しているものの、酸素濃度変化はほとんどなく、また二酸化炭素の生成も殆どみられなかった。

本研究ではメタン、亜酸化窒素の温室効果ガスを空気と共にカラム下部より注入しているため、Fig. 9 に示すように酸素濃度は土壌表層ほど低くなっている。これに対して、実際の埋め立て処分場や土壌では酸素は土壌表面から拡散によって土壌内部へ移動するため、本研究とは逆の濃度分布を形成する。Jones and Nedwell<sup>10)</sup> は埋め立て処分場の覆土内における酸素及びメタン分布とメタン放出フラックスとの関係について検討し、メタン濃度が略 20~40% の比較的到高濃度条件下で、酸素は表層から 40cm 程度あるいはそれ以上まで浸透することを報告している。したがって、本研究の実験条件は酸素の浸透によって土壌内が好気状態に維持されている覆土あるいは土壌表層部に相当していると考えられる。なお、本研究のガス抑制法を実際の覆土等に適用する際には、ガス抑制能力に及ぼす酸素移動速度の影響について検討する必要がある。

Fig. 10 は、単位断面積当たりの土壌深さが異なるカラムを用いた場合の実験結果 (Run C と Run A) を比較したものである。Fig. 10(1)はカラム高さ  $Z$  とカラム断面積  $A$  の比  $Z/A$  を  $0.292 \text{ cm}^{-1}$  として土壌深さを相対的に短くした場合で、Fig. 10(2)は Run A ( $Z/A=1.89 \text{ cm}^{-1}$ ) の結果である。カラム内のガス滞留時間(GRT=19 日)及びカラム容積負荷は両実験系で等しいが、図に示すように土壌深さが相対的に短いカラム C では実験開始初期から流出メタン濃度及び酸素濃度は高く、また二酸化炭素の流出濃度は低くなった。これは、土壌深さが短い場合は偏流等が起こりやすく、ガスと生物活性炭及び土壌との接触効率が低下することを示していると考えられる。

したがって、生物活性炭添加土壌のガス抑制能力を向上させたり、あるいはより詳細な評価を行う際には、偏流や接触効率あるいは有効な土壌深さについても検討する必要がある。

### (3) 温暖化効果の削減

生物活性炭添加土壌あるいは土壌が温暖化効果の減少

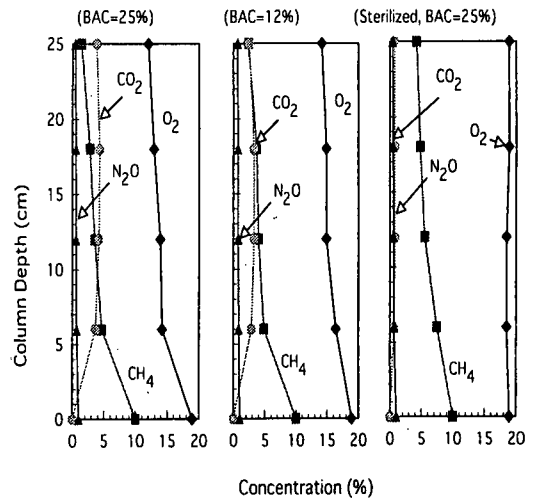


Fig. 9 Concentration profiles of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , and  $\text{CO}_2$  in the column packed with soil and BAC (Runs B-1 and B-2)

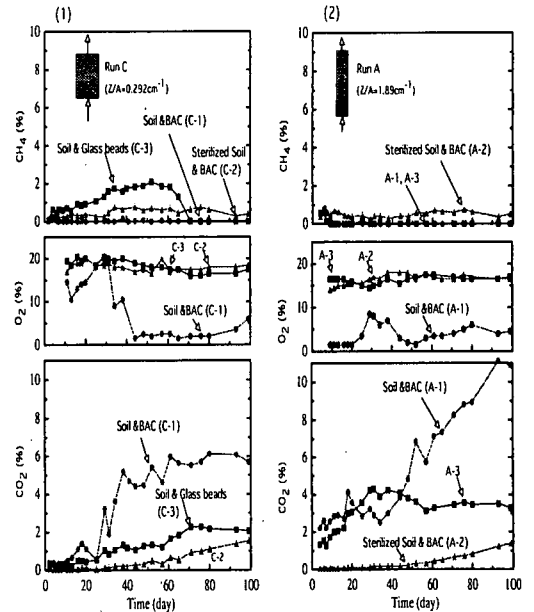


Fig. 10 Comparison of effluent gas compositions in Runs A and C.

にどの程度寄与するかについて、温室効果ガスの流入、流出フラックスより検討する。いま、二酸化炭素に対するメタンあるいは亜酸化窒素の温暖化ポテンシャルを  $\eta_i$  とし、カラム通過に伴う温暖化効果の減少率  $\phi$  を次式で定義する。

$$\phi = \frac{Q_{out}(\sum \eta_i C_{out,i} + C_{out,CO_2})}{\sum Q_{in,i} \eta_i C_{in,i}} \quad (8)$$

Table 4 Emission fluxes of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O from various sources

Substance	Flux (mmol/m <sup>2</sup> d)	Source	Reference
CH <sub>4</sub>	6~14000	Landfill	Jones and Nedwell (1990)
CH <sub>4</sub>	0.1~0.5	Landfill	細見(1993)
CH <sub>4</sub>	24~480	Landfill	Börjesson and Svensson (1997)
CH <sub>4</sub>	2~100	Paddy soils	Kimura et al.(1991), 細見(1992)
CH <sub>4</sub>	1~16	Wetlands	Aselmann & Crutzen (1989)
CH <sub>4</sub>	25~510	-	This study
N <sub>2</sub> O	0.1~5	Farmland	久保井(1986), 細見(1992)
N <sub>2</sub> O	0.01~0.06	Soil	陽 (1988)
N <sub>2</sub> O	2.5~51	-	This study

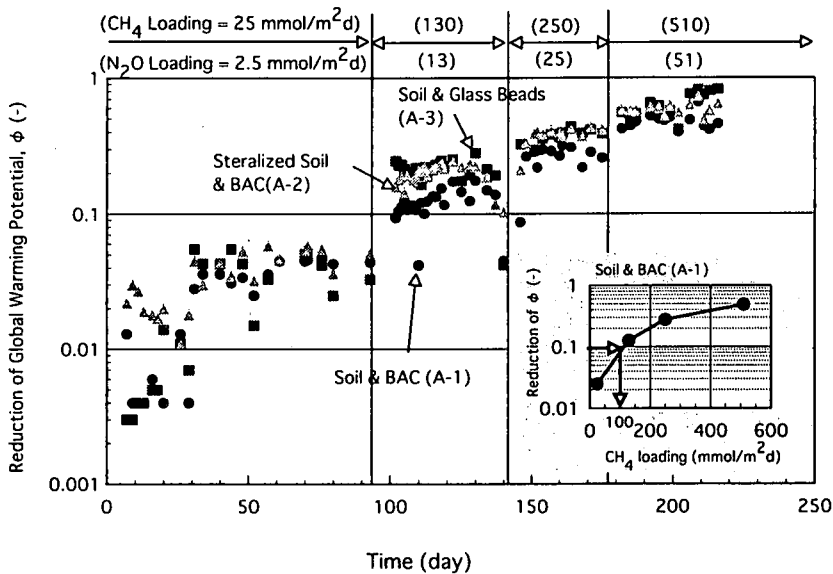


Fig. 11 Reduction of global warming potential at different gas efflux conditions.

Fig. 11 は Table 1 の昇温率  $\eta_i$  の平均値 ( $\eta_{\text{CH}_4}=25$ ,  $\eta_{\text{N}_2\text{O}}=240$ ) を用いて, (8) 式の  $\phi$  を計算した結果である。図より, 本研究の供試ガスに対する温暖化効果の減少率  $\phi$  は負荷によって大きく異なり, 放出負荷が小さいほど  $\phi$  は小さくなっている。また, メタン放出負荷が 130~510 mmol-CH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>d の条件では生物活性炭添加カラムの  $\phi$  値は他に比べて小さいが, 負荷が 25 mmol-CH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>d の条件ではカラムによらずほぼ 0.01~0.1 の値を取った。これは, 低負荷条件ではメタン分解に伴う CO<sub>2</sub> 生成量だけ  $\phi$  値が上側に押し上げられていることが影響している。

ここで, 生物活性炭添加カラムの  $\phi$  値を 1/10 以下に抑制可能なガス放出フラックスを求めると, 略

100mmol-CH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>d (亜酸化窒素は 10mmol-N<sub>2</sub>O/m<sup>2</sup>d) が得られる。このような低負荷条件では, Fig. 6 で示したように, メタン分解, 酸素消費及び二酸化炭素生成に関して, 生物活性炭添加カラムの生物活性が他に比べて大きいことから, 特に (吸着反応のみでは限界が生ずるような) 長期間の放出過程において, 生物活性炭添加土壌はより大きなガス抑止能力を期待できると考えられる。ただし, その適用条件をより詳細に検討するためには, 生物活性炭表面と土壌中のメタン酸化菌及び亜酸化窒素還元菌の存在量を含めた速度論的解析が必要である。

Table 4 は, これまでに報告されているメタン及び亜酸化窒素の放出フラックスを示したものである。研究者



によってその値は大きく異なるが、Fig. 11 で得た  $100\text{mmol}/\text{m}^2\text{d}$  のメタン放出フラックスは埋め立て処分場で観測されている範囲にあり、また湿地の数倍に相当している。また、本研究の亜酸化窒素放出フラックスは、農地に対する値より数倍から3オーダー大きい。したがって、生物活性炭を土壤中に添加する本研究のガス放出抑制法は、実際のフィールドにも充分適用可能であると考えられる。

一方、表に示すように実際の埋め立て処分場では、本研究で検討した負荷以上の  $500\sim 14,000\text{mmol-CH}_4/\text{m}^2\text{d}$  の高放出フラックスが報告されている。Fig. 11 の結果から、このような条件では大きなガス抑制効果を期待することは難しい。しかしながら、例えば  $500\text{mmol}/\text{m}^2\text{d}$  のメタンフラックスは  $1\text{ha}$  当たり  $100\text{m}^3\text{-CH}_4/\text{d}$  のメタン放出量に相当し、これは約 100 世帯への都市ガス供給量に相当する値である<sup>17)</sup>。すなわち、このような高放出条件では、本研究のようなガス抑制法を適用するのではなく、エネルギー源として積極的に回収、有効利用するような方法<sup>18)</sup>について検討すべきであると考えられる。

#### 4. 結 言

地球温室効果ガスであるメタン及び亜酸化窒素の面的な放出を抑制することを目的とし、土壤中に生物活性炭を添加したカラムのガス抑制能力について、ガラスビーズ添加カラム並びに滅菌カラムの実験結果を含めて比較検討した。その結果、土壤中に生物活性炭を添加することにより、温室効果ガスの放出が生物反応の進行によって効率良く抑制できることが分かった。特に、埋め立て処分場や湿地などで報告されている大略  $100\text{mmol-CH}_4/\text{m}^2\text{d}$  (及び  $10\text{mmol-N}_2\text{O}/\text{m}^2\text{d}$ ) 程度及びそれ以下のガス放出条件では、生物活性炭の添加により主としてカラム内のメタン分解活性が大きく上昇し、その結果、温室効果ガスの放出が昇温効果で1割程度以下に低減できることがわかった。また、土壤とガラスビーズを添加したカラム、土壤と生物活性炭の滅菌カラム及び形状の異なるカラムに対する比較より、本実験条件下では温室効果ガスの土壤、活性炭への吸着過程並びに移流拡散過程もガス放出過程に深く関わっていると考えられた。

なお、メタン及び亜酸化窒素の放出フラックスは、研究者によってその数値が大きく異なり不明な点が多い。また、本研究では気象変化等により放出フラックスが急激に変化した場合や土壤含水比が変化した場合などについては検討しなかった。このような条件におけるガス放出過程の解析やそれを踏まえた生物活性炭の最適添加率等の評価については、今後さらに検討する必要がある。

#### [Nomenclature]

A:	Cross sectional area of column	[L <sup>2</sup> ]
$C_{in}$ :	Influent gas concentration	[%]
$C_{out}$ :	Effluent gas concentration	[%]
E:	Efflux ratio defined by Eq. (3)	[-]
GRT:	Gas retention time (=V <sub>e</sub> /Q)	[T]
L:	Gas loading	[mol L <sup>-2</sup> T <sup>-1</sup> ]
Q:	Gas flow rate	[L <sup>3</sup> T <sup>-1</sup> ]
R:	Biological reaction rate	[mol L <sup>-3</sup> T <sup>-1</sup> ]
t:	Time	[T]
V:	Volume of column (=A · Z)	[L <sup>3</sup> ]
Z:	Height of column	[L]
Greek		
ε:	Void fraction	[-]
φ:	Reduction of global warming effect defined by Eq.(8)	[-]
η:	Warming effect compared to CO <sub>2</sub>	[mol/mol]

#### 参考文献

- 1) Ramanathan, V., Cicerone, R. J., Singh, H. B. and Kiehl, J. T. : Trace Gas Trends and Their Potential Role in Climate Change, *J. Geophys. Res.*, **90**, 5547-5566, 1985.
- 2) Energy Information Administration/ Emmissions of Greenhouse Gases in the United States 1995, URL:<http://www.cia.doc.gov/oiaf/1605/gg96rpt/chap1.html>.
- 3) Young, A.: Volumetric Changes in Landfill Gas Flux in Response to Variations in Atmospheric Pressure, *Waste Management & Research*, **8**, 379-385, 1990.
- 4) 細見正明: (1)都市環境への影響の評価システムの開発と総合評価に関する研究, B-12 地球温暖化による都市環境の影響評価及び対策に関する研究(課題代表 松尾友矩), 地球環境研究総合推進費 平成4年度終了研究成果報告集(II), 262-274, 1993.
- 5) Kimura, M., Ando, H. and Haraguchi, H. : Estimation of Potential CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Production in Japanese Paddy Fields, *環境科学会誌*, **4**(1), 15-25, 1991.
- 6) Aselmann, I. and Crutzen, P. J. : Global Distribution of Natural Freshwater Wetlands and Rice Paddies, Their Net Primary Productivity, Seasonality and Possible Methane Emissions, *J. Atmos. Chem.*, **8**, 307-358, 1989.
- 7) 久保井徹: 汚泥施用土壌から発生する N<sub>2</sub>O, その発生要因・発生量・環境影響, 国立公害研究所研究報告, 第94号, 72-79, 1986.

- 8) 細見正明：土壤環境への影響，特集地球環境と水環境  
とのかわり，水環境学会誌，15(11)，pp.1520,1992.
- 9) 陽捷行：大気環境への土壌のかわり，科学，58，  
651-654,1988.
- 10) Jones, H. A. and Nedwell, D. B. : Soil Atmosphere  
Concentration Profiles and Methane Emission  
Rates in the Restoration Covers above Landfill  
Sites: Equipment and Preliminary Results, Waste  
Management & Research 8, 21-31,1990.
- 11) 金子和己：土の空気浄化機能とその応用，土の環境圏  
(岩田進午，喜田大三監修)，pp.479-485,1997.
- 12) Villaverde, S., Mirpuri, R., Lewandowski, Z. and  
Jones, W. L. : Study on Toluene Degradation  
Kinetics in a Flat Plate Vapor Phase Bioreactor  
Using Oxygen Microsensors, Wat. Sci. Tech., 36(1),  
77-84(1987).
- 13) Börjesson, G. and Svensson, B. H. : Seasonal and  
Diurnal Methane Emissions from a Landfill and  
their Regulation by Methane Oxidation, Waste  
Management & Research, 15, 33-54(1997).
- 14) Adamse, A. D., Hoeks, J., De Bont, J.A.M. and Van  
Kessel, J. F. : Microbial Activity in Soil near Natural  
Gas Leaks, Arch. Mikrobiol., 83, 32-51,1972.
- 15) Minami, K. and Fukushi, S. : Methods for  
Measuring N<sub>2</sub>O Flux from Water Surface and N<sub>2</sub>O  
Dissolved in Water from Agricultural Land, Soil Sci.  
Plant Nutr., 30(4), 495-502,1984.
- 16) 大石京子，楠田哲也：土壌の脱窒過程で生成される N<sub>2</sub>O  
の濃度に及ぼす細菌類と真菌類の影響，環境工学研究  
論文集，34，35-40,1997.
- 17) 東京ガスホームページ，会社基本業績データ，  
<http://www.tokyo-gas.co.jp/IR/corpo i.html>.
- 18) Berenji, E. B. and Gould, R. N. : Methane Recovery  
from Municipal Landfills in the U.S.A., Waste  
Management & Research, 4, 189-196,1986.

(1998.7.6 受付)

## EMISSION CONTROL OF THE GREENHOUSE GASES OF CH<sub>4</sub> AND N<sub>2</sub>O BY THE ADDITION OF BIOLOGICAL ACTIVATED CARBON INTO SOIL

Yutaka SAKAKIBARA, Yoshinori TANAKA and Ryuzi YOSHIDA

Biological activated carbon (BAC) was added into soil and the ability to suppress the emission of greenhouse gases of methane (CH<sub>4</sub>) and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) was investigated. A satisfactory suppression performance was demonstrated, showing that the overall global warming potential (GWP) of a gas mixture (consisting of 10% of CH<sub>4</sub>, 1% N<sub>2</sub>O, and 89% Air, respectively) was reduced below 1/10 of the initial GWP value when the efflux loading of methane was 100 mmol/m<sup>2</sup>d or less. This reduction was mainly attributed to enhanced bioreaction rates due to the addition of BAC.