

強混合河川感潮部における硝化・脱窒過程に関する研究*

二渡 了**・大石京子***・古米弘明****・
楠田哲也*****

強混合河川感潮部における各無機態窒素濃度の変動特性についての現地調査を行い、SSや底泥により硝化や脱窒が起こっていることを明らかにした。また、実験的にSS及び底泥における硝化反応に対する塩化物イオン濃度の影響や硝化菌濃度・反応係数を求めた。さらに、河口部底泥中の各物質の濃度分布を解析的に検討して、底泥への硝酸性窒素の輸送フラックスを上層水中の硝酸性窒素濃度とDO濃度の関数として示した。

Key Words : well-mixed estuary, nitrification, denitrification, suspended solids, sediment, field observation

1. 緒 論

河川感潮部は、潮汐作用によって水質が周期的に変化し、河川水と海水との混合が行なわれる上に、順流部に比べて相対的に長い平均滞留時間をもつ水域である。このような感潮部における水質変動は、河川固有流や潮汐の影響を受けて非常に複雑になっており、微生物反応までを考慮してモデル化した研究例は少ない。流域市街地や田畑、下水・し尿処理施設から河川に流入するアンモニア性及び亜硝酸性窒素は栄養塩あるいは酸素消費物質として、また硝酸性窒素は栄養塩として水質汚濁に多大な影響を与えている。したがって、感潮部における窒素の挙動を定量的に評価できるようにすることは、水質汚濁制御において非常に重要と考えられる。しかし、感潮部では1日2回の満干潮による水位変動の他に、半月を周期とする潮相の変化(大潮、小潮)によって水流や水質が周期的に変動するため長期的な水質予測が困難となっている。

河川感潮部における窒素変換過程には、流入してきたアンモニア性窒素や亜硝酸性窒素が河道内のSSや底泥に付着する硝化菌により亜硝酸性及び硝酸性窒素へと変換される硝化過程、底泥中の無酸素部における脱窒過程がある。また、感潮部では塩化物イオン濃度が空間的・時間的に変化し、この変化が硝化過程に及ぼす影響も大きい。さらに、感潮部における窒素変換過程を定量的に評価するためには、反応にかかわる微生物の活性を考慮した菌体量を把握し、反応の諸係数を求める必要がある。

本研究では、強混合河川である六角川感潮部を対象とした現地調査及び硝化・脱窒反応についての室内実験とモデル解析を行い、感潮部における窒素変換過程について検討する。なお、現地調査では、一潮汐間における水質の空間的な分布の時間変動特性と半月周期での水質変化について検討する。

2. 水質変動特性

(1) 対象河川^④

本研究で対象としたのは佐賀県白石平野を流れ有明海に注いでいる六角川である。六角川河口での潮差は大潮時には5mにも達する。河道内や沿岸部では有明粘土からなる泥干潟が広く分布し、六角川感潮部はわが国の他の感潮河川に比べてSS濃度がかなり高いのが特徴である。この六角川感潮部の概要をFig.1に示す。この河川では、河口より29km上流までが感潮区域になっており、河口より4.5km上流で牛津川、26.5km上流で武雄川が合流している。

(2) 一潮汐間における変動特性

まず、一潮汐間における水質変動特性を明らかにするための現地調査を行った。調査は、河道方向に調査地点を5ヶ所(河口より5.0km, 11.2km, 17.2km, 20.6km, 24.2km上流)設定し、14時間連続して30分間隔で鉛直方向に数点で流速測定と採水を行い、その採水試料より塩化物イオン及びSS、アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素の各濃度を測定した。なお、塩化物イオン濃度は硝酸銀滴定法により、SS濃度は孔径0.45mmのメンブレンフィルターを用いて測定した。各無機態窒素の濃度測定は、湖沼環境調査指針^⑤により自動分析装置を用いて行った。

Fig.2に河道方向の塩化物イオン及びSS濃度分布の一潮汐間における変化を示す。これは、1983年12月27～28日(小潮)に実施したときのものであり、5調査地点に

* 本研究の一部は既に発表している^{①②③}が、本編はこれにその後の成果を加え、とりまとめたものである。

** 正会員 工博 九州大学助手 工学部附属環境システム工学研究センター (〒812 福岡市東区箱崎6・10・1)

*** 正会員 農修 九州大学助手 工学部建設都市工学科

**** 正会員 工博 茨城大学助教授 工学部都市システム工学科

***** 正会員 工博 九州大学教授 工学部建設都市工学科

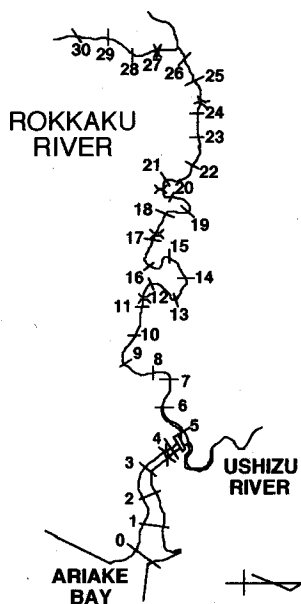


Fig.1
Map of the Rokkaku River.
Figures show the distance (km) from the river mouth.

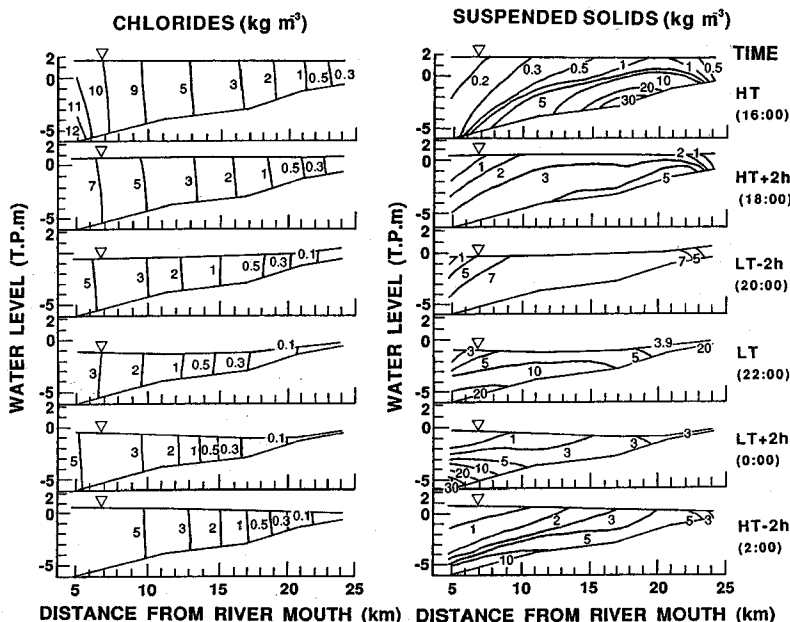


Fig.2 Temporal change of longitudinal distributions of chlorides and suspended solids concentration on Dec. 27-28, 1983.

において鉛直方向 1 ~ 2 m 間隔で 30 分毎に求めた濃度変化と流速を考慮して、縦断分布図を作成したものである。塩化物イオンの等濃度線はほぼ鉛直になっており、この感潮部が強混合型であることが分かる。また、河道方向の濃度分布は指数関数型になっており、 1 kg m^{-3} の等濃度線が一潮汐間に 10 km 程度移動している。一方、SS濃度では等濃度線が水平方向に広がり、層状の分布をしている。これは、堆積底泥の巻き上げや浮遊物質の沈降が流況の変化にともなって生じるためである。また、満潮時の 17 km 付近や干潮時の 5 km 地点の下層部でのSS濃度が高く、いわゆるSS高濃度水塊 (turbidity maximum) を形成していることが分かる。

次に、Fig.3 は同じく河道方向のアンモニア性及び亜硝酸性、硝酸性窒素の濃度分布の一潮汐間の変化を示したものである。いずれも塩化物イオンと同様に等濃度線がほぼ鉛直になっており、これらの物質についても強混合状態であることが分かる。アンモニア性窒素の濃度は、上流側が高く、下流ほど低い。なお、この感潮部での主な窒素負荷源には、上流市街地からの非感潮部を通してのものと河口から 22.2 km 上流地点にあるし尿処理場とがある。干潮時前後に河口から 22.2 km 上流付近でアンモニア性窒素濃度が高いのは、し尿処理場からの排水によるものである。これに対し、満潮時に河口から 22.2 km 地点付近でアンモニア性窒素の濃度が高くなっていないのは、し尿処理場からの排水口が冠水して排水が流入しなくなるためと考えられる。また、満潮時

及び干潮時に河口から 5.0 km 上流地点付近でもアンモニア性窒素の濃度がその上流側より高くなっているのは、この河口付近にも負荷源があることを示している。亜硝酸性窒素では、中流部の濃度が 0.2 mg l^{-1} を越え、塩化物イオン濃度の $1 \sim 2 \text{ kg m}^{-3}$ に相当するところで高くなっている。この亜硝酸性窒素の高濃度域は、アンモニア性窒素の高濃度塊の下流側に位置している。また、硝酸性窒素の濃度分布では、亜硝酸性窒素のものと同様に濃度の高い部分の中流部に出現しているが、その位置は亜硝酸性窒素に比べさらに下流側になっている。

以上のように、感潮部では潮汐作用により感潮部内水塊が上下流方向へ移動し、これに伴ってある地点で観測される水質は周期的な変動を示す。ここで、非感潮部からの河川固有流量が変わらないとすると、感潮部水塊中での塩化物イオン濃度の分布は、ほぼ定常的に定まっているものと考えられる⁹⁾。したがって、塩化物イオン濃度を感潮部水塊中での水質変化にかかわる空間的な指標とすることができる。塩化物イオン濃度と各無機態窒素濃度及びこれら 3 態の和 (全無機態窒素濃度) との関係を求めると、Fig.4 のようになる。なお、ここでの各濃度は断面平均値を用いている。各無機態窒素濃度が極大となる塩化物イオン濃度は、アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素の順に塩化物イオン濃度の高い方に移っている。これより、感潮部水塊中において上流より流入してきた汚濁水の流下とともに硝化が生じていることが分かる。また、全無機態窒素濃度は、塩化物イオン

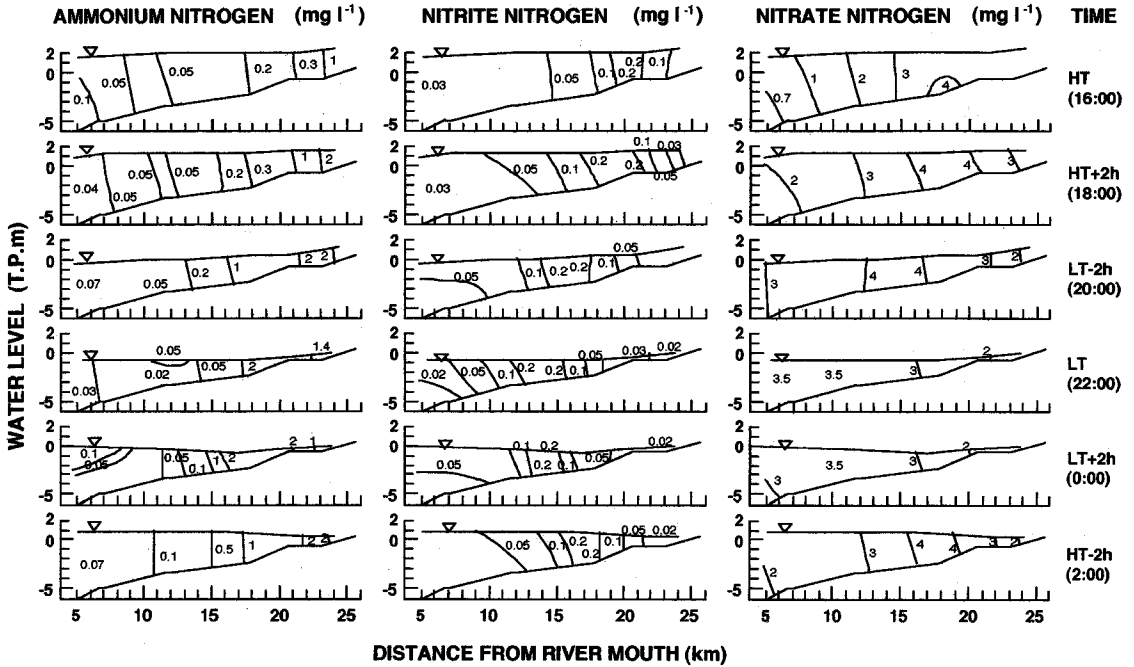


Fig.3 Temporal change of longitudinal distribution of inorganic nitrogen on Dec. 27-28, 1983.

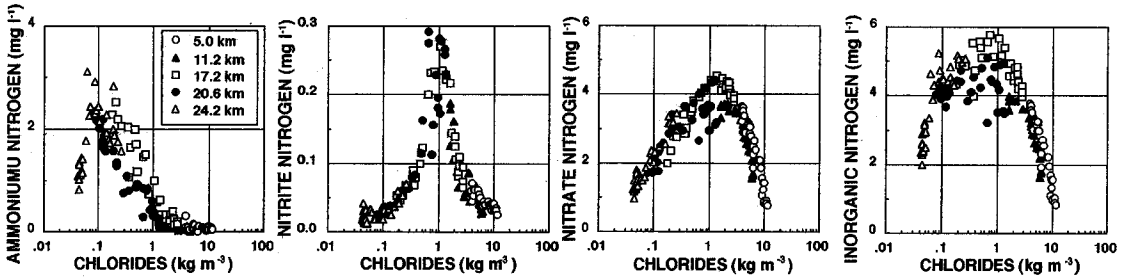


Fig.4 Relationships between chlorides and inorganic nitrogen.

濃度の増加にともない低下する傾向にあるが、これは海水との混合や堆積底泥による脱窒、バクテリア等による取り込みが生じているためと考えられる。

このように、一潮汐間における各無機態窒素の濃度変動が空間的に生じているものの、それらの河道内水塊中での濃度分布はほぼ定まっている。したがって、塩化物イオン濃度と各無機態窒素濃度との関係より感潮部水塊中での硝化過程を示すことができる。

(3) 半月周期における変動特性

続いて、半月周期における水質変化について検討する。ここでは、20日間にわたる連続調査を次のように行った。河口より11.2 km, 17.2 km, 24.2 km 上流の3地点において自動採水器の採水口を河床から 0.2~0.5 m の高さの1点に設定し、1時間間隔で採水を行った。その採水試料より塩化物イオン, SS, 各無機態窒素の濃度を測定した。なお、調査期間は1988年11月27

日~12月16日であり、12月1日及び16日が小潮、9日が大潮であった。調査期間中に降雨はなく、水温は8.0~10.0℃程度であった。

Fig.5に水位と塩化物イオン, SSの各濃度の経時変化を示す。なお、水位は建設省資料によるものである。11.2 km 地点の水位では、満潮位及び干潮位とも周期的に変化し、その水位差が小潮時には小さく、大潮時には大きくなる傾向を示している。24.2 km 地点のものでは、満潮位は周期的に変化しているものの、干潮位は調査期間中ほとんど等しい。これは、この調査地点が感潮部上流端に近く、河床高が高いために下げ潮後半から干潮時にかけて河川固有流が出現することによる。塩化物イオン濃度の長期的な変動傾向は、水位のものとはほぼ同様である。一方、SS濃度は、一潮汐間での変動を繰り返しながら、全体的には小潮時に低く、大潮時に高い。これは、流れが半月周期で変化し、底泥の巻き上げ量が

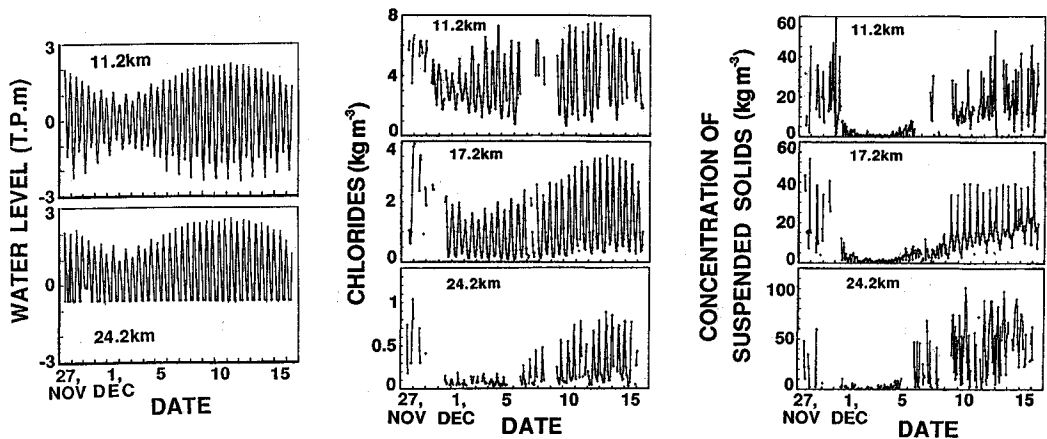


Fig.5 Temporal change of water level, chlorides and suspended solids concentration for a fortnightly cycle from Nov. 27 to Dec. 19, 1988.

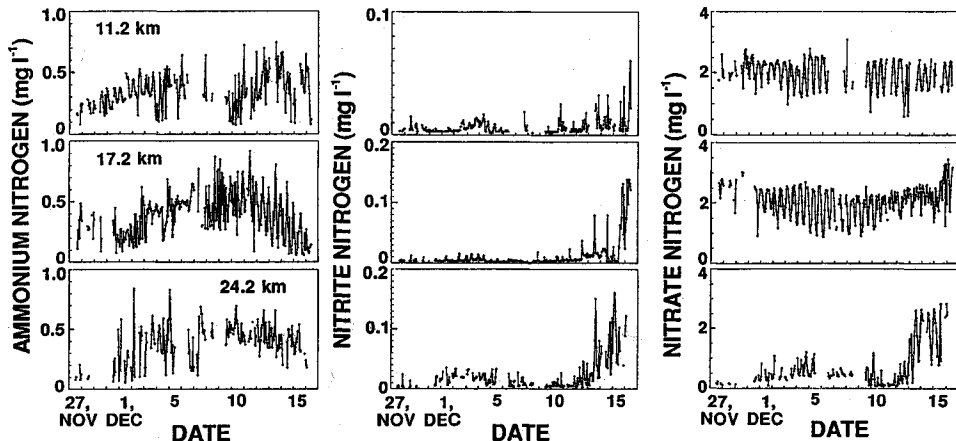


Fig.6 Temporal change of concentrations of inorganic nitrogen for a fortnightly cycle from Nov. 27 to Dec. 19, 1988.

小潮時には小さく、大潮時には大きくなるためと考えられる。なお、SS濃度が最も低くなるのは小潮の2日後であり、最大値が現われるのは大潮の3～4日後である。これより、懸濁物質の半月周期における濃度変化が、巻き上げと沈降による鉛直輸送のヒステリシスのために流れの変化に対して遅れることが分かる。

次に、各無機態窒素濃度の経時変化を Fig.6 に示す。いずれも一潮汐間の変動が大きい。アンモニア性窒素の長期的な変化では、11月30日頃に低かったものが徐々に高くなり、12月10日以降再び低下している。亜硝酸性窒素や 24.2 km 地点の硝酸性窒素の濃度は、12月13日以降高くなっているが、同時期にアンモニア性窒素の濃度が低下していることやSS濃度が高くなっていることを考え合わせると、SSに付着する硝化菌による硝化量が増加してきているものと考えられる。しかしながら、これら3態の窒素濃度の和も長期的に変化しており、流入負荷の変動が生じているものと考えられる。

ここで、Fig.4 に示したような塩化物イオン濃度と各態窒素濃度との関係を半月周期のものについて求めると、硝酸性窒素での関係はほぼ同様であるのに対して、アンモニア性窒素ではばらつきが大きくなった。すなわち、硝化反応の最終的な物質である硝酸性窒素では、硝化反応による硝酸性窒素の生成と海水との混合や脱窒による消費とが釣り合い、水塊中での濃度分布が塩化物イオン濃度に対してほぼ定常的に定まっている。これに対して、アンモニア性窒素では、流入負荷の変動や反応特性の変動による影響を直接受けるために、時間的・空間的な濃度変動が大きく、水塊中での濃度分布が変化するものと考えられる。

(4) 河川感潮部における窒素の挙動

以上のように、各無機態窒素といった質変化を伴う物質の河川感潮部における挙動は、時間的・空間的に複雑である。潮汐作用による水位変化が相対的に大きい強混合河川では、底泥の巻き上げや沈降が周期的に生じ、い

わゆるSS高濃度水塊が形成される。Owen⁶⁾は、英国 Tamar River 感潮部での現地調査を行ない、河道方向の濃度分布において亜硝酸性窒素の濃度極大値がSS濃度の極大となる地点より下流側に出現することから、SS高濃度水塊中の懸濁粒子により行われるアンモニア酸化が大きいことを示唆している。したがって、河川感潮部での硝化は、通常底泥表面付近に存在する硝化菌により行われるばかりでなく、本感潮部のように底泥の巻き上げによってSS濃度が高い場合には、水中に浮遊する粒子によっても硝化が行われる。Fig.3で示したようなある時刻における各無機態窒素の河道方向の濃度分布は、長期的な水塊の移動特性の変動、硝化・脱窒の反応特性の変動、流入負荷の変動が重なり合った結果として生じているものと考えることができる。この3つの変動は、ある地点における各無機態窒素濃度の長期的な変化の要因でもある。したがって、感潮部における窒素の挙動を定量的に把握するためには、この3つの変動要因の影響を明らかにする必要がある。なお、硝化・脱窒の反応特性は、塩化物イオン濃度の相対的な変化やSS濃度の半月周期における変化による影響を受ける。また、河口部底泥中では有機物の分解によりアンモニアが生成され、底泥から溶出してくることがある。底泥からのアンモニウムイオンの溶出が感潮部水質に与える影響は、流入負荷と同様に考えることができる。したがって、ここではその影響を流入負荷の変動に含めて考えることにする。なお、水域での物質変換にはDO濃度も重要な役割をもつ。本感潮部では、DO濃度は、夏季の水温が高い時期を除いて、水域において自浄が行われる限界DO濃度(4mg l⁻¹)⁷⁾以上であり、DO濃度が硝化反応の制約条件にはなっていない。

3. 硝化反応の特性

強混合河川感潮部では河道方向に塩化物イオン濃度が指数関数的に変化するために、硝化反応に対する塩化物イオン濃度の影響を明らかにする必要がある。また、六角川感潮部でのSSは、通常の流れの変化により巻き上げ・沈降を繰り返しながら河道方向に移動する。一方、底泥は、通常の流れによっては巻き上げられず、同一地点に存在する。したがって、SSと底泥ではそれらに付着する硝化菌の反応特性が異なることが考えられる。ここでは、感潮部における硝化過程を定量的に評価するために、塩化物イオン濃度の影響を考慮しつつ、SSと底泥における硝化菌菌体濃度を推定し、硝化反応の諸係数について実験的に検討する。

(1) 塩化物イオン濃度の影響

SS及び底泥における硝化反応に対する塩化物イオン濃度の影響を明らかにするために、以下のような硝化実験を行った。まず、SSによる硝化速度の検討のために、一定のSS濃度の下で、河川水と現地河口部で上げ

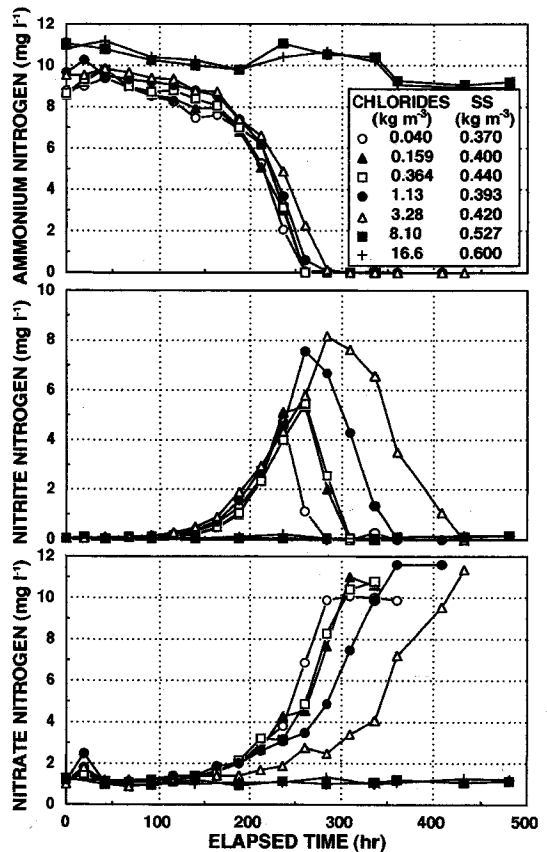


Fig.7 Temporal change of concentrations of inorganic nitrogen in nitrification tests by suspended solids.

潮時に採取した海水を適量分量で混合して所定の塩化物イオン濃度になるようにした懸濁液を内容量 4 l の容器に入れ、アンモニア性窒素あるいは亜硝酸性窒素の濃度が所定の初期濃度となるように塩化アンモニウムあるいは亜硝酸ナトリウムを添加した後、暗条件で曝気を行いながら経時的に採水して各態窒素の濃度を測定した。また、底泥による硝化速度の検討のために、現地地で不攪乱採取した底泥の酸化層である上部 1 cm の部分を容器内に入れ、所定の塩化物イオン濃度になるように調整した採取河川水と海水の混合液 (SSは含まない) を満たし、SSによる硝化実験と同様にして実験を行った。なお、これらの実験は室温 20 °C の恒温室内で行い、実験中のDOは飽和状態になるようにした。また、実験に用いるSS及び底泥は、Fig.3で見たように冬季に硝酸性窒素及び硝酸性窒素の濃度極大値が出現する範囲の上流側の位置となる河口より 20.6 km 上流地点において採取したものである。

まず、SSによる硝化実験においてアンモニア性窒素の初期濃度を 10 mg l⁻¹ としたときの各無機態窒素濃度の経時変化を Fig.7 に示す。アンモニア性窒素濃度の変化をみると、アンモニア性窒素から亜硝酸性窒素への酸

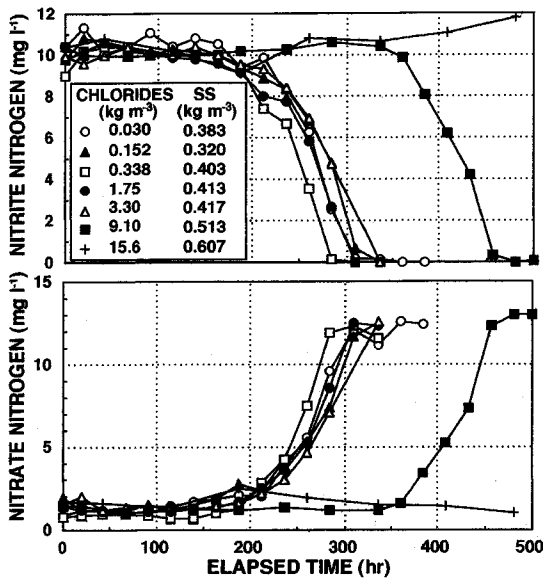


Fig.8 Temporal change of concentrations of inorganic nitrogen in nitrification tests by suspended solids.

化過程では塩化物イオン濃度が 3.28 kg m^{-3} までは塩化物イオンの影響はほとんどなく、硝化は硝化菌の増殖にともない順調に進行しているが、塩化物イオン濃度が 8.1 kg m^{-3} を越えると硝化がほとんど起こっていないことが分かる。亜硝酸性窒素濃度の変化では、塩化物イオン濃度が 3.28 kg m^{-3} より低い場合には極大値を示した後に濃度が減少しているが、塩化物イオン濃度が高くなるほど極大値は大きく、その出現する時間は遅くなっている。これは、亜硝酸性窒素から硝酸性窒素への変換過程において塩化物イオン濃度が相対的に低い場合には、アンモニア性窒素から変換された亜硝酸性窒素が直ちに硝酸性窒素に変化されるが、塩化物イオン濃度が高くなるに従い亜硝酸酸化の速度が遅くなることを示している。したがって、アンモニア性窒素から亜硝酸性窒素、硝酸性窒素への一連の酸化過程において、塩化物イオン濃度により亜硝酸酸化速度に差が生じることが分かる。なお、このときのSS濃度は $0.37 \sim 0.60 \text{ kg m}^{-3}$ であったが、SS濃度がこの範囲 (1.0 kg m^{-3} 以下) であれば単位SS量当たりの硝化反応に大きな違いはないことを予備実験により確認している。

次に、Fig.8は亜硝酸ナトリウムを添加して初期の亜硝酸性窒素濃度を 10 mg l^{-1} とした場合の亜硝酸性及び硝酸性窒素の濃度の経時変化を示したものである。ここでも、アンモニア性窒素から開始した場合の変換と同じように塩化物イオン濃度が 3.3 kg m^{-3} 以下の場合には塩化物イオンの影響をあまり受けずに硝化が進行している。しかしながら、アンモニア性窒素からの酸化過程で見られた塩化物イオン濃度が 3.3 kg m^{-3} 以下の場合の酸化速度の差は生じていない。これは、亜硝酸酸化が

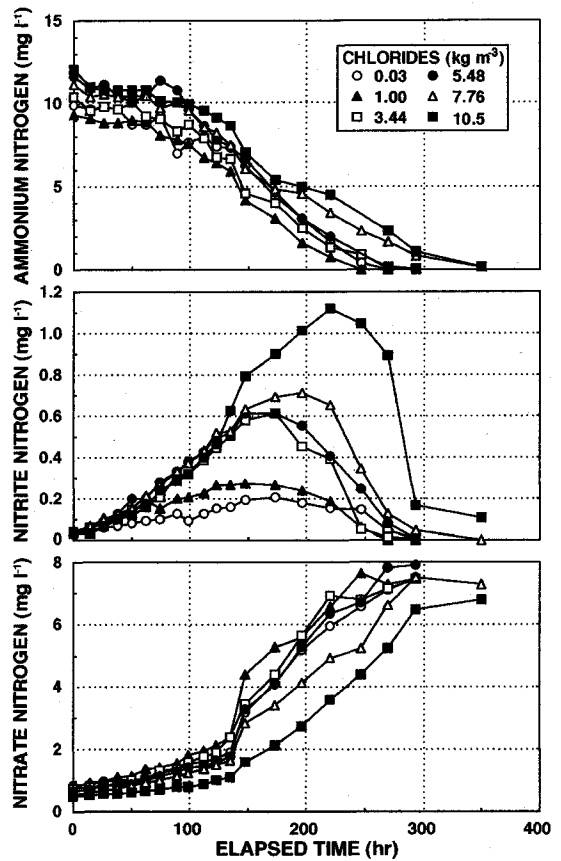


Fig.9 Temporal change of concentrations of inorganic nitrogen in nitrification tests by sediments.

生じ始めるまでの各塩化物イオン濃度における菌体増殖がほぼ同程度で起こることを示している。したがって、前述のアンモニア性窒素から亜硝酸性窒素、硝酸性窒素への一連の酸化過程における亜硝酸酸化速度の塩化物イオン濃度による変化は、亜硝酸酸化菌の菌体濃度によるものではないと考えられる。なお、塩化物イオン濃度が 9.1 kg m^{-3} の場合にはかなり遅れて硝化が起こり、塩化物イオン濃度が 15.6 kg m^{-3} の場合には20日間の間に硝化はほとんど生じていない。

以上のことから、SSでのアンモニア性窒素から亜硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素から硝酸性窒素への硝化過程において塩化物イオン濃度が少なくとも 8 kg m^{-3} 以上の場合、硝化反応を抑制する効果が大きいことがいえる。したがって、懸濁物質に付着する硝化菌は、淡水由来の種と考えられる。なお、実際の感潮部ではFig.4に示したように塩化物イオン濃度が 2 kg m^{-3} より高いところへ流下するまでにアンモニア酸化及び亜硝酸酸化が行われており、塩化物イオンにより硝化反応が大きく抑制されることはないものと考えられる。

Fig.9には底泥を用いた硝化実験においてアンモニア性窒素の初期濃度を 10 mg l^{-1} としたときの各無機態窒

素濃度の経時変化を示す。アンモニア性窒素から亜硝酸性窒素への変換に塩化物イオンはあまり影響していないが、亜硝酸性窒素から硝酸性窒素への変換では塩化物イオン濃度の違いによる反応速度の変化が生じていることが分かる。しかし、塩化物イオン濃度が 8 kg m^{-3} を越える場合にも硝化が生じており、底泥による硝化では、SSでの硝化に比べて高い塩化物イオン濃度においても反応抑制の効果が小さいことを示している。すなわち、潮汐作用による感潮部水塊の移動とともに、SSはほぼ水塊に従って移動するため、懸濁物質に付着する硝化菌が適応できる塩化物イオン濃度の範囲が狭くなっている。一方、底泥は河道方向にほとんど移動しないために、底泥中に存在する硝化菌は、SSに比べて相対的に広い範囲の塩化物イオン濃度に適応できるようになっているものと考えられる。

(2) 硝化菌菌体濃度の推定

硝化反応にかかわる微生物の菌体量を把握する方法には、試料の揮発性浮遊物(VSS)濃度やタンパク量を測定する方法や最確数法等がある。しかし、前者では不活性な菌体までを測定するために不正確であったり、後者では大略的な値しか得られなかったりする。ここでは、反復回分実験による活性菌体量の推定法⁹⁾を用いてSS及び底泥における硝化菌濃度を推定する。

硝化菌の増殖は、死滅を無視できるとして次のように示すことができる。

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{max} \frac{C}{K_s + C} X \dots\dots\dots (1)$$

$$X = Y(C_0 - C) + X_0 \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 X は菌体濃度、 X_0 は初期菌体濃度、 C は基質濃度、 C_0 は初期基質濃度、 μ_{max} は最大比増殖速度、 K_s は飽和定数、 Y は増殖収率、 t は反応時間である。したがって、式(1)と式(2)から次の解が得られる。

$$\mu_{max} t = \frac{1}{P} \left\{ K_s \ln \frac{C_0}{C} + (P + K_s) \ln \left(\frac{P - C}{P - C_0} \right) \right\} \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 $P = C_0 + \frac{X_0}{Y}$ である。式(3)を無次元化すると、

$$\mu_{max} t = \frac{1}{1 + \bar{X}_0} \left\{ -\bar{K}_s \ln \bar{C} + (1 + \bar{X}_0 + \bar{K}_s) \ln \left(\frac{1 + \bar{X}_0 - \bar{C}}{\bar{X}_0} \right) \right\} \dots\dots\dots (4)$$

となる。ただし、 $\bar{K}_s = K_s / C_0$ 、 $\bar{X}_0 = X_0 / (Y C_0)$ 、 $\bar{C} = C / C_0$ である。ここで、 $\bar{K}_s \ll 1$ 、 $\bar{X}_0 \ll 1$ と仮定し、 \bar{C} が 1 に近いものと考えると、式(4)は、

$$\mu_{max} t = \ln \left(\frac{1 + \bar{X}_0 - \bar{C}}{\bar{X}_0} \right) \dots\dots\dots (5)$$

となる。このように、基質濃度と反応時間の関係が式

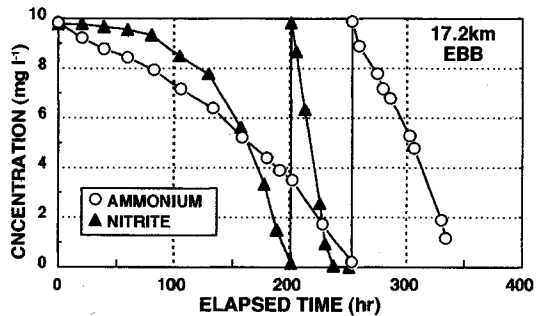


Fig.10 Temporal change of concentrations of ammonium and nitrite nitrogen in sequential nitrification tests by suspended solids.

(5)で示されることになる。したがって、同一の初期基質濃度となるようにして回分実験を繰り返して行い、その1回目と2回目の回分実験において最大比増殖速度が一定であるとすれば、 t_1 、 t_2 をそれぞれの回分実験においてある基質濃度に到達するに要する反応時間とすると、その反応時間比は次式で示される。

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\ln \left(\frac{1 + \bar{X}_{01} - \bar{C}}{\bar{X}_{01}} \right)}{\ln \left(\frac{1 + \bar{X}_{02} - \bar{C}}{\bar{X}_{02}} \right)} \dots\dots\dots (6)$$

ただし、 \bar{X}_{01} 、 \bar{X}_{02} は、それぞれ1回目と2回目の回分実験での無次元化した初期菌体濃度であり、 $\bar{X}_{02} = X_{02} / (Y C_{02})$ 、 $X_{02} = X_{01} + \Delta X$ (C_{02} は回分実験2回目の初期基質濃度) の関係がある。さらに、 ΔX は無次元化した菌体の増殖量であり、 $\Delta X = Y(C_{01} - C_{f1})C_{01}$ 、 C_{f1} は回分実験1回目の初期基質濃度及び最終基質濃度) の関係がある。したがって、実験ではこの仮定に矛盾しない程度に初期菌体濃度を低くし、初期基質濃度が高くなるようにして t_1 、 t_2 を求め、式(6)において反応時間比 t_1/t_2 を与えると未知数は \bar{X}_{01} だけになり、菌体濃度を推定することができる。なお、増殖収率には文献値⁹⁾を用い、アンモニア酸化菌 0.098、亜硝酸酸化菌 0.017 とした。

本研究では六角川感潮部における硝化菌濃度を推定するために、河口から 11.2 km 上流地点の上げ潮時と 17.2 km 上流地点の下げ潮時にSSを含んだ河川水を採水し、同じく 4.0 km, 20.2 km, 27.2 km 上流地点で底泥を採取して、SSと底泥を用いた硝化実験を行った。ここでの実験は、11のメスシリンダーを用いて前述の硝化実験と同様の方法により行った。アンモニア性窒素あるいは亜硝酸性窒素の初期濃度が 10 mg l^{-1} となるように塩化アンモニウムあるいは亜硝酸ナトリウムを添加して実験を開始し、それらの濃度がほぼ0となった時点で再び塩化アンモニウムと亜硝酸ナトリウムを添加した。

Table 1 Results of sequential nitrification tests and estimated concentration of ammonium and nitrite oxidizing bacteria.

sample	sampling		chlorides suspended solids		ammonium oxidation			nitrite oxidation			
	time	point* (km)	(kg m ⁻³)	conc. (kg m ⁻³)	reaction time		estimated conc.	reaction time		estimated conc.	
					t ₁ (h)	t ₂ (h)	(g kg ⁻¹)	t ₁ (h)	t ₂ (h)	(g kg ⁻¹)	
SS	ebb tide	17.2	0.95	3.25	168.2	48.8	0.062	165.9	18.2	0.0037	
	flood tide	11.2	4.83	2.15	143.2	47.7	0.103	209.1	18.2	0.0023	
sediments	ebb tide	4.0	4.83	2.29	45.5	21.6	0.153	147.7	47.7	0.0235	
			9.65		89.8	36.4	0.094	204.5	52.3	0.0114	
			15.4		140.9	54.5	0.097	325.0			
	20.6	0.19	1.84		73.9	18.2	0.043	176.1	29.5	0.0057	
				0.95		55.7	15.9	0.040	168.2	25.0	0.0040
				27.2	0.19	2.01	81.8	27.3	0.095	161.4	37.5
			0.95		70.5	26.1	0.124	171.6	31.8	0.0046	

* distance from the river mouth.

Table 2 Estimated kinetic parameters.

suspended solids					sediments					
chlorides	ammonium oxidation	chlorides	nitrite oxidation	chlorides	ammonium oxidation	chlorides	ammonium oxidation	nitrite oxidation	nitrite oxidation	
(kg m ⁻³)	μ _{max} (d ⁻¹)	K _s (kg m ⁻³)	μ _{max} (d ⁻¹)	K _s (kg m ⁻³)	(kg m ⁻³)	μ _{max} (d ⁻¹)	K _s (kg m ⁻³)	μ _{max} (d ⁻¹)	K _s (kg m ⁻³)	
0.040	0.70	0.0017	0.030	0.60	0.0010	0.03	0.36	0.0008	0.55	0.0006
0.159	0.70	0.0020	0.152	0.58	0.0010	1.00	0.38	0.0009	0.60	0.0003
0.364	0.70	0.0008	0.338	0.60	0.0006	5.48	0.48	0.0014	0.58	0.0006
1.13	0.60	0.0010	1.75	0.60	0.0012	7.76	0.43	0.0007	0.53	0.0014
3.28	0.60	0.0012	3.30	0.55	0.0012	10.5	0.38	0.0025	0.41	0.0011
			9.10	0.36	0.0005					

Fig.10 にSSの場合 (17.2 km地点, 下げ潮)の結果を示す。ここで、 t_1 及び t_2 を各々初期濃度あるいは再添加時の濃度の 1/2 となるまでの時間として反応時間比を求め、それを式(6)に代入して、SSと底泥中での硝化菌濃度を推定した。その結果を他の場合を含めて Table 1 に示す。SSのアンモニア酸化菌の濃度が 0.06~0.10 g kg⁻¹, 亜硝酸酸化菌のものが 0.002~0.004 g kg⁻¹, 底泥のアンモニア酸化菌の濃度が 0.04~0.15 g kg⁻¹, 亜硝酸酸化菌のものが 0.004~0.024 g kg⁻¹ となった。SSでのアンモニア酸化菌の濃度は、亜硝酸酸化菌濃度より1桁ほど高く、底泥においても同様である。Fig.3 に示されたように、下流部では水中のアンモニア性窒素濃度が中流部より高く、アンモニア性窒素が底泥より供給されている可能性がある。このためにアンモニア酸化菌の濃度が中流部よりも下流部で高くなったものと思われる。

(3) 反応係数の推定

以上のようにして推定された硝化菌濃度を用い、式(1)の反応係数である最大比増殖速度と飽和定数を最小自乗法及びカーブ・フィッティング法により求めた。なお、解析には Fig.7, 8 及び Fig.9 に示した実験データを用いた。その結果を Table 2 に示す。最大比増殖速度は、アンモニア酸化菌で 0.36~0.7 d⁻¹, 亜硝酸酸化菌で 0.36~0.60 d⁻¹ となり、一般にいられているものと同程度となった。アンモニア酸化菌の最大比増殖速

度ではSSの方が底泥に比べて大きく、亜硝酸酸化菌では両者はほぼ等しい。いずれの場合も塩化物イオン濃度が高くなるにしたがって最大比増殖速度が小さくなる傾向が見られる。飽和定数では塩化物イオン濃度による変化が大きくなっている。これらのことより、最大比増殖速度及び飽和定数を塩化物イオン濃度の関数として与えることができる。

4. 脱窒反応の特性

河川感潮部では、上流部において流入したアンモニア性窒素がSSや底泥により硝化され、硝酸性窒素に変換されて河口部に達する。河口部では、上層水中の硝酸性窒素が底泥中に浸透して輸送された後、有機炭素源が十分にある場合には脱窒が行われるものと考えられる。ここでは、現地感潮部における底泥中の各物質の濃度分布を調査するとともに、底泥による脱窒について解析的に検討する。

(1) 底泥中の濃度分布

Fig.11 に六角川河口部(河口より 4.0 km 上流)で採取した底泥中の溶存態物質の濃度分布を示す³⁾。なお、調査は1991年10月23日に行い、直径 10 cm のコア状に採取した底泥を所定の厚さに切断し、その試料を遠心分離(3,500rpmで10分間)して間隙水を採取した。その試料水より各無機態窒素及びTOCの濃度を測定した。アンモニア性窒素の濃度は下層ほど高くなっており、嫌気条

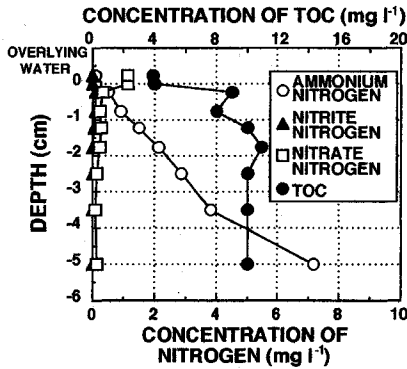


Fig.11 Distribution of measured concentration of inorganic nitrogen in sediment.

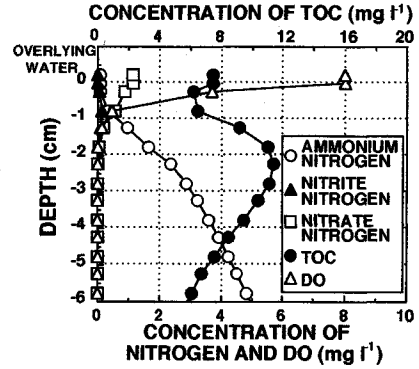


Fig.12 Distribution of estimated concentration of inorganic nitrogen in sediment.

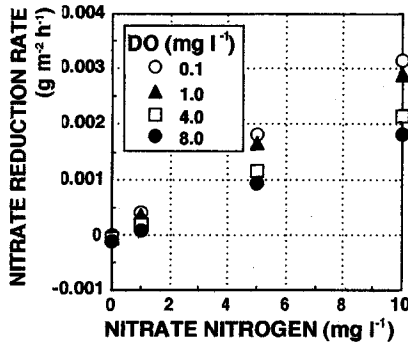


Fig.13 Relationship between concentration of nitrate nitrogen and nitrate reduction rate.

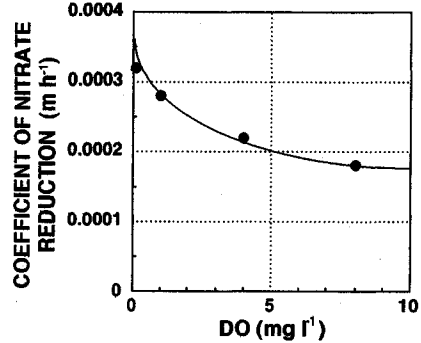


Fig.14 Relationship between DO concentration and coefficient of nitrate reduction.

件下における有機物の分解が生じているものと考えられる。亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素では、底泥表層より2 cm程度の深さまではそれらの存在が認められるが、それより下層では濃度がほとんど0となっている。また、底泥中の有機炭素濃度は上層河川水のものより高くなっている。これは、底泥表層部での粒子態有機炭素の加水分解によって溶存態の有機炭素が供給されているためと思われる。これらのことから、本感潮部底泥では有機炭素源が過剰にあるために、上層水中のDO濃度に応じて好気性層厚が決まり、好気性層厚が小さくなるにしたがって脱窒量が大きくなるものと考えられる。

(2) 底泥による脱窒機能

底泥での脱窒機能について菌体濃度を考慮した物質収支モデル⁹⁾により検討した。このモデルは、底泥を層状に鉛直方向に分割し、物質の拡散及び微生物反応を考慮したものである。ここで対象とした物質は、溶存酸素、各無機態窒素、硫酸イオン、有機炭素(溶存態、粒子態)、そして有機窒素(溶存態、粒子態)である。また、微生物反応では、有機物酸化、アンモニア性窒素の生成・酸化、亜硝酸性窒素の酸化・還元、硝酸性窒素の還元、硫酸還元、有機炭素及び有機窒素の生成・消費をモデル化している。なお、反応速度はモノ-型で表されるものとし、脱窒反応では $\{1 - C_{DO} / (K_{S,DO} + C_{DO})\}$ (ただ

し、 C_{DO} はDO濃度、 $K_{S,DO}$ はDOについての飽和定数)を乗じることにより、好気状態から嫌気状態になるにしたがって反応速度が増加する形で表現している。

なお、河川感潮部では懸濁物質によるアンモニウムイオンの吸脱着が、塩化物イオン濃度の相対的な変化によって生じる。しかし、本感潮部のようにアンモニア性窒素濃度が数 $mg\ l^{-1}$ と低い場合には、そのアンモニウムイオンの吸脱着による影響は、底泥でのアンモニア生成に比べて相対的に小さいものと考えられる。したがって、ここではアンモニウムイオンの吸脱着による影響はないものとした⁹⁾。

計算格子間隔を5 mm、時間間隔を0.1 hとし、実測の濃度分布を初期値として与え、各濃度分布が定常となるまで計算を行った。Fig.12に上層水のDO濃度を8 $mg\ l^{-1}$ としたときの計算結果を示す。底泥中のDO濃度は、深さ2 cm程度でほとんど消失しており、それより下では嫌気状態となっている。このときのC/N比は8であり、十分脱窒可能な状態にある。

このようにして、上層水から底泥への硝酸性窒素の輸送フラックスを上層水の硝酸性窒素濃度及びDO濃度を種々に設定して求めた。Fig.13に結果を示す。あるDO濃度のときに、硝酸性窒素の輸送フラックスは上層水の硝酸性窒素濃度に比例する形となっている。すなわち、硝

酸性窒素の輸送フラックス F_{NO_3} ($g\ m^{-2}\ h^{-1}$) は次式で表すことができる。

$$F_{NO_3} = \alpha_{DO} C_{NO_3} + \beta_{DO} \dots\dots\dots (7)$$

ここに、 α_{DO} 及び β_{DO} は各々上層水中の硝酸性窒素濃度と輸送フラックスとの関係を示す直線の傾きと切片であり、DO濃度の関数となる。ここで、 β_{DO} を近似的に0とし、 α_{DO} とDO濃度 C_{DO} ($mg\ l^{-1}$) の関係を求めると、Fig. 14 のようになる。したがって、 α_{DO} ($m\ h^{-1}$) は $C_{DO} < 10\ mg\ l^{-1}$ の範囲において次式のようなDO濃度の2次関数で与えられる。

$$\alpha_{DO} = (0.00136 C_{DO}^2 - 0.026 C_{DO} + 0.3) \times 10^{-3} \dots\dots\dots (8)$$

以上のように、感潮部底泥中の窒素変換過程を解析的に検討した。実際の感潮部では、上層水中の硝酸性窒素濃度及びDO濃度が時間的に変化するため、硝酸性窒素の輸送フラックスも時間的に変化するものと考えられる。しかし、Fig. 4 で見たように、感潮部水塊における塩化物イオン濃度と硝酸性窒素濃度あるいは全無機態窒素濃度との関係において、塩化物イオン濃度の増加にともなってそれらの濃度が低下しており、底泥での脱窒のために上層水中の硝酸性窒素が輸送されることが寄与しているといえる。

5. 結 論

本研究では、強混合河川感潮部における窒素変換過程について、現地調査ならびに室内実験を通して検討した。結論をまとめると以下ようになる。

(1) 塩化物イオン濃度と各無機態窒素濃度との関係において、各無機態窒素濃度が極大となる塩化物イオン濃度がアンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素の順に塩化物イオン濃度の高いほうへずれており、感潮部において硝化反応が生じている。

(2) 感潮部における各無機態窒素濃度の変動は、感潮部水塊の移動特性、硝化・脱窒反応の特性そして流入負荷の変動の影響を受ける。

(3) SSによる硝化過程では、塩化物イオン濃度が8

$kg\ m^{-3}$ 以上になると反応が抑制される。しかし、底泥の場合では、高塩化物イオン濃度による反応抑制の効果はSSの場合に比べて小さい。

(4) 硝化菌菌体濃度及び反応係数を、その活性を考慮して推定した。アンモニア酸化菌の菌体濃度は、亜硝酸酸化菌のものより1桁大きく、塩化物イオン濃度が高くなるにしたがって最大比増殖速度は小さくなる。

(5) 河口部底泥における脱窒による水中の硝酸性窒素の輸送フラックスが、上層水の硝酸性窒素濃度とDO濃度の関数となる。

最後に、本研究は文部省科学研究費重点領域研究人間環境系(研究代表者 楠田哲也)の補助を受けて行ったものであり、記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) Furumai, H., Kawasaki, T., Futawatari, T. and Kusuda, T.: Effect of salinity on nitrification in a tidal river, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.20, No.6/7, pp.165~174, 1988.
- 2) Furumai, H., Matsunaga, T., Futawatari, T. and Kusuda, T.: Estimation of nitrification activity in a tidal river sediment, *Proc. of 2nd IAWPRC Asian Conference on Water Pollution Control*, pp.81~87, 1988.
- 3) 永友功一・大石京子・楠田哲也: 感潮河川底泥部における物質変換のモデル化と脱窒機能の評価, 土木学会第47回年次学術講演会講演概要集第2部, pp.920~921, 1992.
- 4) 二渡了・楠田哲也・大石京子: 強混合河川六角川感潮部における懸濁物質濃度の変動特性, 土木学会論文集, No.452/II-20, pp.71~79, 1992.
- 5) 日本水質汚濁研究協会編: 湖沼環境調査指針, 公害対策技術同友会, 1982.
- 6) Owens, N.J.P.: Estuarine nitrification: A naturally occurring fluidized bed reaction?, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 22, pp.31~44, 1986.
- 7) 宗宮功編著: 自然の浄化機構, 技法堂出版, p.86, 1990.
- 8) Wezernak, C.T. and Gannon, J.J.: Oxygen-nitrogen relationships in autotrophic nitrification, *Applied Microbiology*, Vol.15, No.5, pp.1211~1215, 1967.
- 9) 楠田哲也: 水域における底泥の沈降・再浮上およびそれに伴う物質移動速度変化に関する研究, 昭和57,58年度文部省科学研究費研究成果報告書, 1984.

(1992. 9. 14 受付)

STUDY ON NITRIFICATION AND DENITRIFICATION IN WELL-MIXED ESTUARY

Tohru FUTAWATARI, Kyoko OISHI, Hiroaki FURUMAI and Tetsuya KUSUDA

Results of field observation in an estuary indicate that a turbidity maximum is formed and nitrification is demonstrated by the relationship between chlorides and inorganic nitrogen. Experiments with suspended solids and sediments of the estuary are conducted to study effects of chlorides on nitrification and to estimate the concentration of nitrifying bacteria and kinetic parameters. Distributions of nitrogen in sediments at the river mouth are analytically investigated and the nitrate reduction rate is related to the concentrations of nitrate nitrogen and dissolved oxygen in overlying water.