

都市河川における亜酸化窒素生成量と底泥中での生成メカニズムについて

日本大学 学生会員 ○藤井大地
 日本大学 正会員 齋藤利晃
 日本大学 正会員 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り¹⁾、また近年オゾン層破壊の主要な原因物質であるとの報告がなされたことから注目されている²⁾。 N_2O は下水処理過程における生物反応において生成されるため、その生成メカニズムの解明や生成抑制手法の開発が盛んに進められてきた³⁾。一方で、 N_2O は河川中においても生成されることが確認されており、Beaulieu *et al.* (2010)⁴⁾ は人為起源の N_2O 生成量の 10% 程度が河川において生成されていると試算している。しかしながら、下水処理過程における現行の N_2O 生成及び排出抑制対策は河川における N_2O 生成を考慮しておらず、河川へ放流された未処理の窒素を生成源とした N_2O 生成を許している。したがって、下水処理過程を対象とした N_2O 対策が講じられていても、それは河川等を含めた上での総排出量の削減とは同義ではない。下水起源の窒素からの N_2O 排出量の削減を達するためには、河川において生成され得る N_2O の量的な評価及び科学的な生成メカニズムの解明が求められる。そこで本研究では、下水起源の窒素が流入する都市河川を対象とした調査を行い、河川における N_2O 排出量及び生成量の推定を行った。また、河川水中に溶存する N_2O の起源及び河川中での N_2O 生成メカニズムに関する基礎的な知見を得るべく、採取した底泥を用いた室内実験を行った。

った。河川水中の DN_2O 濃度はヘッドスペース法により測定した。橋上より採取した河川水 75ml を現場にて直ちに 125ml バイアル瓶へ静かに移し、プチルゴム栓とアルミキャップで密閉した。さらに河川水 15ml を針付テルモシリンジで注入することで内圧を高めた。このサンプルを現場にて 5 分間強震盪することで気液平衡状態とした上で、ヘッドスペースガスを採取した。この際、擦り合せガラスシリンジに装着した針をバイアル瓶のゴム栓部に射すことで、内圧上昇分のガス (15ml) が回収される。採取したガスは 50ml のアルミニウム製テドラーバッグへ移し実験室へ持ち帰り、ECD/GC により即日分析し N_2O 濃度を測定した。河川水中 $D N_2O$ 濃度の算出にあたっては、バイアル瓶内に存在する N_2O 量から現場空気由来の N_2O 量を差し引いた量が液相に溶存していたものとした。なお、気液平衡時の N_2O の溶解度は化学便覧基礎編Ⅱ (日本化学会) に基づき、内圧の上昇分を加味して算出した。

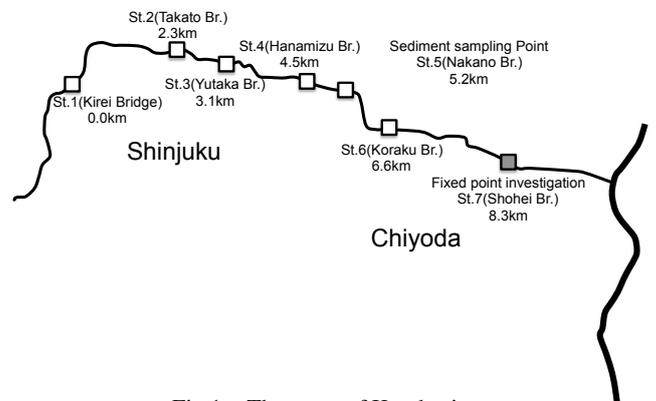


Fig.1 The route of Kanda-river and the locations of sampling sights

2. 調査手法・実験概要

(1) 調査対象河川

調査対象は東京都を流れる一級河川である神田川とした。神田川は流水の 9 割以上を下水処理水が占めるとされており、河川中における下水起源の窒素からの N_2O 生成を観測する上で適した条件である。なお、本研究における現地調査においても、神田川下流部の流量に対して下水処理水が占める割合は 88% 程度と見積もられた。

(2) 河川水中溶存 N_2O 濃度の定点調査

神田川河川水中の溶存 N_2O (DN_2O) 濃度域を把握するために、下流部に位置する St.7 (昌平橋) において定点調査を行った。本研究では、表層は採水器の上端が水深 0.5m 程度、中層は採水器の中央部が河川水深の 1/2 程度、底層は採水器の下端が川底から 0.5m 程度と定義しそれぞれの深度で採水を行

(3) 溶存 N_2O の起源調査

1) 下水処理水流入による影響

神田川河川水中の DN_2O の起源として、下水処理水の流入が関与しているか否かを明らかにするため、処理水合流地点である St.2 付近において河川水中 DN_2O 濃度及び水質の変化を調査した。この地点は神田川本川、流入する水路ともに水深が 1m 以下であるため、採水にはバケツを用いた。 DN_2O の測定方法は前項の定点調査と同一である。無機態窒素濃度については、採水した水を現場で 0.45 μ m のメンブレンフィルターにて濾過し、バイアル瓶に封入した状態で実験室に持ち帰ったものを、HPLC により測定した。流速の測定には電磁流

向流速計 (JFE アドバンテック, AEM-213D) を用い、流量の推定に際しては断面の流速が一様であると仮定した。

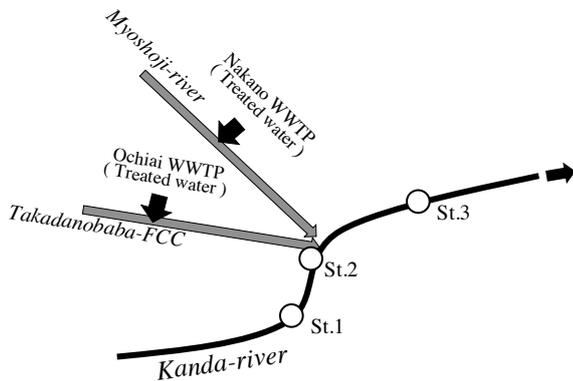


Fig.2 Confluence of treated waste water (FCC: Fluid Control Channel)

2) 河川中での N₂O 生成

河川中における N₂O 生成の有無を確認するため、St.1~St.7 区間を対象に、採水を行いながら流下方向に流水を追跡し DN₂O 濃度及び水質の変化を調査した。水深が浅くバンドン採水器の使用が困難な St.1~St.3 についてはバケツでの採水としたため、複数の深度での採水は行っていない。溶存酸素濃度 (DO) と電気伝導度 (EC) については採水直後に現場にて測定した。DO は HORIBA 社製 OM-51, EC は同社製 B-173 を使用した。DN₂O 濃度、無機態窒素濃度、及び流速は他の調査と同様の手法により測定した。

(4) 河川底泥中の N₂O 生成メカニズム

筆者らの既往の研究結果⁵⁾によると、神田川の底泥は嫌気的条件下において硝酸態窒素を比較的高い転換率で N₂O に転換し得ることが確認されている。しかしながら、その反応過程及び反応速度については未だ明らかでないため、St.5 にて採取した底泥を用いた回分実験を行った。グラブ式採泥器 (DAIKI, DIK-190A-A1) を用いて採取した底泥を実験室へ持ち帰った後、テルモシリンジ内に Table.1 に基づく条件下において封入し反応時間を設け、気相部の N₂O 濃度及び液相部の水質の経時変化を観測した。なお本実験では、複数のシリンジを用意し 10 分ごとに内部のガス及び液相を回収する手法とした。

Table1 Experimental condition

Head space gases	Test time	Volume		
		Gas	Liquid	Sediment
N ₂ 100%	70min	30ml	20ml	10ml

3. 結果・考察

(1) 河川水中溶存 N₂O 濃度の定点調査

N₂O 濃度は採水日によって、また深度によって大きな差異が認められるが、いずれも検出可能な濃度で溶存していた。最小濃度が得られたのは 8 月 29 日の底層で 1.8µgN/L, 一方最大濃度が得られたのは 10 月 28 日の中層で 21.7µgN/L であった。比較対象として、大気中の N₂O (315ppb) と気液平衡状態にある場合の液相の DN₂O 濃度が 0.25µgN/L であることを踏まえると、7~83 倍程度となる。また、大気との接触がある表層の DN₂O 濃度に着目すると DN₂O 濃度域は 2.4~18.4µgN/L となり、同様の比較をすると 10~74 倍となった。したがって、全ての調査時において大気中の N₂O 濃度に対し過飽和状態であり、河川水表層から大気へ N₂O が排出されていると考えられる。この事実は、神田川の河川中において N₂O が生成されている、あるいは N₂O が高濃度で溶存している水が流入していることを示している。Itokawa *et al.* (1993)⁶⁾ は東京都の K 川において河川水中 DN₂O 濃度の調査を行っているが、その下流域における濃度域は概ね 8~23µgN/L であり、本研究における調査結果と近い濃度域であった。

また、同一の採水日においても採水深度によって DN₂O 濃度に差異が認められたが、両者の間に明確な関係性は見出すことはできなかった。現時点で推察される要因としては、底層付近を遡上する塩水の影響により DN₂O 濃度が深度方向に一様でなかった、あるいは N₂O の溶解度が変化し測定上の誤差が生じた可能性が挙げられる。

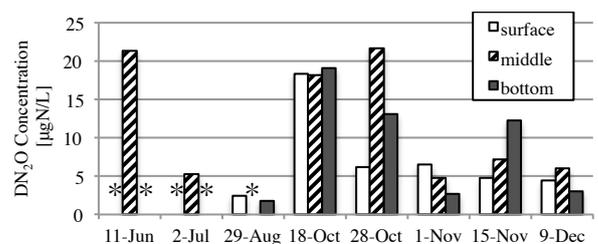


Fig.3 DN₂O concentration in the river water at Shohei-Bridge (St.7) (*: Data not available)

(2) 溶存 N₂O の起源調査

1) 下水処理水流入による影響

下水処理水の流入前後における DN₂O 濃度及び河川水質の変化を Fig.4 に示す。DN₂O 濃度については、6 月の調査時には 0.7µgN/L から 0.9mgN/L に、12 月の調査時には 0.3µgN/L から 2.6µgN/L に上昇した。したがって、処理水中の DN₂O 濃度は経時的に大きく変動し得るものの、処理水を通した N₂O の排出が確認され、処理水中に溶存する N₂O が河川水中に溶存する N₂O の起源のひとつであると考えられる。一方、無機態窒素濃度に着目すると、両調査において概ね 2 倍程度の濃度上昇が確認され

た。よって下水処理水は、溶存 N₂O だけでなく、河川中において N₂O に転換され得る窒素源も多分に排出していると言える。

また、処理水中の DN₂O 濃度が比較的高かった

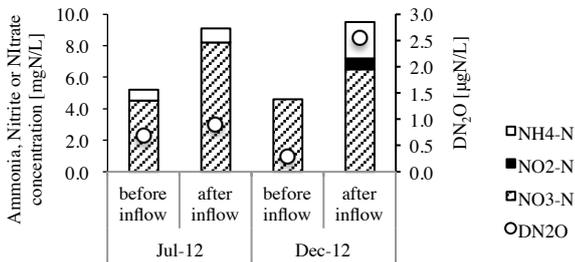


Fig.4 Influence of treated wastewater loading to Kanda-river

12月の調査結果を例として、流入する DN₂O を量的に評価すると、単位時間あたりの河川断面 DN₂O 通過量は処理水流入前後で 0.23mgN/s から 5.28mgN/s へと大幅に増大した。故に、神田川の St.2 ~St.3 間において処理水が流入した直後は、河川水中に溶存する N₂O の大部分が処理水中に溶存していた N₂O を起源としている可能性が示唆された。

Table2 Comparison of Kanda-river and inflow water

St.	Location	Concentration				Flow Quantity [m ³ /sec]	Section DN-O Passage [mgN/sec]
		DN ₂ O [µgN/L]	Ammonia [mgN/L]	Nitrite [mgN/L]	Nitrate [mgN/L]		
St.1		0.28	0.4	ND	4.6	1.12	0.34
St.2	Kanda-river (Before inflow)	0.29	ND	ND	4.6	0.75	0.23
	Myoshoji	2.72	1.3	0.6	8.3	0.81	2.18
	Takadanobaba	4.00	1.5	0.6	8.5	0.77	3.10

2) 河川中での N₂O 生成

下水処理水が流入する St.2~St.3 間において河川水中 DN₂O 濃度が上昇した後は、河川の水質を大きく変化させ得る水量の水が流入する箇所は確認できないにも関わらず、DN₂O 濃度は流下方向に上昇を続ける結果となった。したがって、処理水中の溶存 N₂O による濃度上昇の他に、河川中における N₂O 生成によって DN₂O 濃度が上昇している可能性が示唆された。特に、DN₂O 濃度の上昇が顕著であった St.4 付近以降の区間は水深が 3~4m と比較的大きいため流速が低下し、中層及び底層が貧酸素的な環境であったことから、嫌気的な底泥付近において生物学的に N₂O が生じているものと推察された。硝酸濃度の低下も中層及び底層において顕著であり、不完全な脱窒が N₂O の生成源であると推察された。

また、調査対象区間 (St.3~St.7) における大気への N₂O 揮散量を考慮した N₂O 生成量を推定するため、表層水の DN₂O 濃度によって一意的に決定される N₂O の大気への揮散フラックスに、各調査地点において実測された流速及び水表面積を乗じる事で各調査地点間の N₂O 揮散量を推定した。なお、揮散フラックスの算出には、Lewis&Whitman (1924) の境膜モデルを適用した。この推定された揮散量

に河川水中 DN₂O の濃度上昇分を加算することで河川中での N₂O 生成量の算出を試みたが、St.5 以降の中層及び底層水は電気伝導度が測定上限値 (20000µS/cm) 以上の塩水であり、上中流部由来の河川水とは異なる水塊である可能性が示唆されたため、本研究では表層水を対象に解析を行うこととした。対象区間における単位河川水量あたりの N₂O 生成量は 36mgN/m³ となり、水処理過程における全国の平均 N₂O 排出係数である 89 mgN/m³ と比較しても無視できない値となった³⁾。この排出係数を St.3 において得られた流量に適用し、解析対象区間の年間 N₂O 排出量を算出すると 4.8tN/年となり、CO₂ に換算すると 2300tCO₂/年程度となった。また、この N₂O 生成が全て脱窒により生じたと仮定し、表層水の硝酸減少量に対する N₂O 生成量の割合を N₂O 転換率と定義するとその値は 1.4% となり、Beaulieu *et al.* (2010)⁸⁾ の研究と同程度の値が得られた。これは一般的な下水処理過程での N₂O 転換率に比べ大きな値であると言える。また、上述

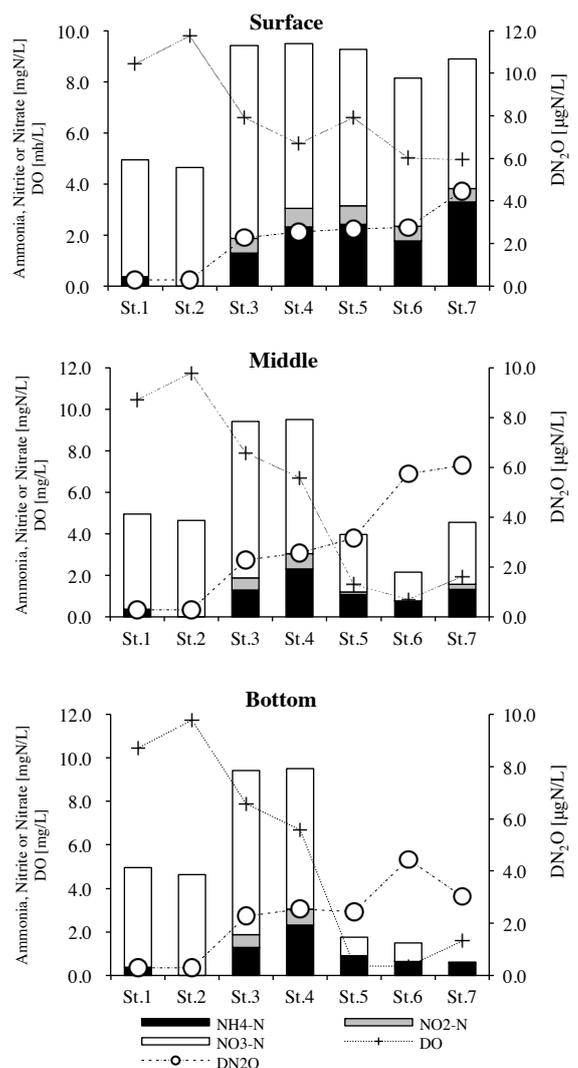


Fig.5 Changes of DN₂O concentration and water quality along the river

の仮定に基づき、流入する硝酸の全量が算出された転換率において N_2O に転換されるとすると、神田川の年間 N_2O 排出量は 14.1tN/年となり、 CO_2 に換算すると 4371t CO_2 /年程度となった。これを落合水再生センターの年間 N_2O 排出量である 6949t CO_2 /年 (2008) と比較すると、63%程度に相当することになり、下水処理場に匹敵する N_2O が都市河川において生成され得るという結果となった。

3) 河川底泥中の N_2O 生成メカニズム

硝酸添加系の液相は時間経過に伴い硝酸濃度が低下し、最終的には亜硝酸の蓄積が確認された。また COD は初期値が 41mg/L であったが徐々に低下し、40 分以降は 20mg/L 以下で概ね横ばいであった。気相部の N_2O 濃度については、加速度的な濃度の上昇が見られ、シリンジ内の環境が N_2O をより高い転換率で生成し得る条件へと遷移していったと推察される。具体的には、脱窒が経時的に不完全な反応になり、 N_2O や亜硝酸が生成されたものと考えられる。Goo *et al.* (2001)⁹⁾ は、嫌気条件下における生物反応について、COD/ NO_3 比が卓越する反応を左右し得ると報告している。本実験結果についても同様の評価を行ったが、COD/ NO_2 比と N_2O 生成速度との間に明確な関係性が見られ、CN 比の低下に伴い N_2O 生成速度が増大する傾向が示された。

(Fig.7) したがって、実際の神田川底泥中においても、COD/ NO_3 比あるいは COD/ NO_2 比が N_2O の

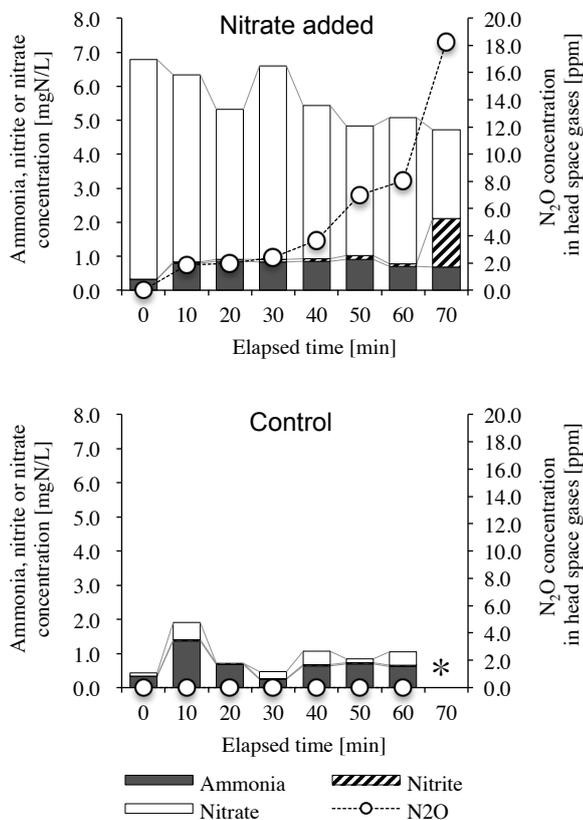


Fig.6 Changes of N_2O concentration in head space gases and inorganic nitrogen concentration (*:Data NOT available)

生成量を制御し得る因子である可能性がある。なお、1mgN/L 程度のアンモニアが終始検出されているが、窒素添加をしていない Control 系においてもほぼ同じ濃度のアンモニアが検出されており、これは底泥が含有していた、あるいは有機物の分解により生じたことが予見されるが具体的な起源は不明である。

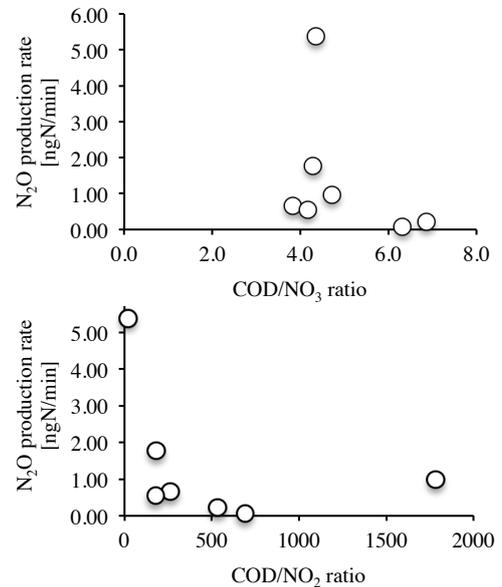


Fig.7 Relationship between N_2O production rate and COD/ NO_3 ratio or COD/ NO_2 ratio

4. まとめ

神田川は N_2O の生成源及び排出源であると考えられ、その量的な影響も積極的に議論されるべきものであると推察された。したがって、下水処理場内に限った N_2O 対策ではなく、河川における N_2O 生成等も考慮した温室効果対策及び窒素処理の在り方を科学的に評価していく必要がある。そのための基礎的な知見として、底泥中において硝酸態窒素が嫌気的条件下において比較的高い転換率で N_2O に転換され、CN 比が N_2O の生成速度を操作し得る因子であることが本研究において示唆された。今後 N_2O の排出抑制を達するためには、人為的な窒素除去との比較検討が必要であると考えられる。

5. 引用文献

- 1) IPCC 第 4 次成果報告書, 2007 年
- 2) Ravishankara *et al.* (2009) Nitrous Oxide (N_2O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century, *SCIENCE*, 326, 123-125
- 3) 田中修司 (2006) 下水道における地球環境対策, 国土技術政策総合研究所資料, 344, 47-60
- 4) Beaulieu *et al.* (2011) Nitrous oxide emission from denitrification in stream and river networks, 108(1), 214-219
- 5) 藤井大地・齋藤利晃・小沼晋 (2012) 都市河川底泥中における亜酸化窒素の生成機構について, 環境工学研究フォーラム講演集, 49, 116-118
- 6) 糸川浩紀ら (1993) 都市河川における一酸化二窒素の変化に関する調査, 30, 118-120
- 7) Lewis & Whitman (1924) Principles of Gas Absorption, *Industrial and engineering chemistry*, 1215-1220
- 8) Beaulieu *et al.* (2011) Nitrous oxide emission from denitrification in stream and river networks, 108(1), 214-219, より植生のある都市河川における調査結果の平均値
- 9) Goo *et al.* (2001) 嫌気性消化法における硝酸性窒素の挙動, 土木学会論文集, 678, VII-19, 61-68