

都市河川底泥部における  $N_2O$  フラックスに関する実験的研究

九州大学工学部 学生員○李 昇潤 学生員 今村 正裕  
正 員 大石 京子 正 員 楠田 哲也

## 1. はじめに

地球温暖化に直接寄与する大気微量成分の一つである亜酸化窒素 ( $N_2O$ ) は一分子当たりの温室効果が二酸化炭素の100~1000倍もある重要な温室効果ガスである。その大気中濃度は毎年急激な増加傾向であり、発生量の把握及び制御・抑制が緊急課題となっている。本研究は  $N_2O$  発生制御・抑制研究の一環として都市河川底泥部での  $N_2O$  の溶出量及び溶出特性の把握を目的としている。底泥からの  $N_2O$  発生は主に、間隙水中の微生物活動によるもので、硝化と脱窒がある。底泥間隙水中では全窒素濃度が河川水に比べて2~4倍も高く、硝化・脱窒が水中より活発に行われている場である。特に溶存酸素が存在する表層0~0.5cmの好気層では、硝化反応が主に行なわれている。ここでの硝化による硝酸イオン生成は、嫌気層における脱窒での重要な窒素源となる<sup>(1)</sup>。また直上水の環境因子変化と下層間の関係を決定する重要な連結部であるため、表層部での  $N_2O$  発生特性と三態窒素の関係の把握は、特に重要である。本報ではアンモニウム態窒素が流入し、これが連続的に酸化されており、しかも硝化菌の増殖に必要な長い滞留時間が得られる感潮河川の表層底泥を用い、 $N_2O$  発生について実験を行い、検討を加えた。

## 2. 実験装置及び方法

反応容器はアクリル板とアクリル管からできている。反応槽の上部蓋に穴をあけて攪拌シール、攪拌棒、攪拌羽根、サンプリング用ゴム栓、酸素供給用チューブをとりつけた。その後、気体漏れがないように各接触部分をアラルダイトでもう一度接着した。図-1に実験装置の概略図を示す。この装置は試料による微量な酸素消費を検出し、消費量を電気分解による発生酸素で補給することにより、気層中の酸素分圧を一定に維持することで直上水中の溶存酸素濃度を一定に保つ。気層が密閉されているため、気層中の  $N_2O$  濃度も測定可能である。底質中の酸素消費によって発生する  $CO_2$  は、反応槽の  $KOH$  により吸収する。また直上水は常に攪拌する。

試料は多々良川の下水処理場付近で干潮時に深さ0~0.5cmまでの表層泥を摂取し冷凍保存した後、装置1と2に200 cm<sup>3</sup>ずつ深さ5~7mmになるように平らに入れた。装置2はBlankで直上水として純水だけを、装置1には基質として直上水濃度が  $NH_4-N$  10 mg/l になるように  $NH_4Cl$  を加えた。また、両方にpHの変動を防ぐために  $KH_2PO_4-NaOH$  Buffer 溶液 (pH8) を添加し、20℃の恒温室で実験を行った。サンプリングは定期的に注射器を用いて毎回一定量 (5ml) の直上水を採水して三態窒素濃度を測定した。また採水後直ちに蒸留水を採水した量だけ加え、容器内部の圧力減少

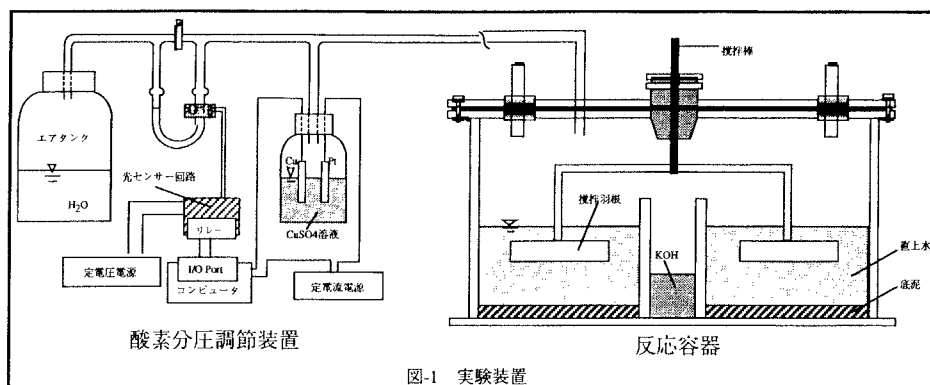


図-1 実験装置

を抑えた。測定結果については補正した。 $N_2O$ の測定はマイクロシリンジで容器中の気体サンプルを摂取し、ECD検出機付きのガスクロマトグラフで測定した。今回、容器内の酸素分圧は16%に調節されており直上水の溶存酸素量は約7mg/lを維持するようになっている。そして容器内の酸素分圧が初期濃度を維持しているかを確認するために最初・最後と5日に一回ずつ気層の酸素濃度をガスクロマトグラフで測定した。酸素分圧は $16 \pm 1.5\%$ で一定であった。

### 3. 実験結果と考察

実験は直上水濃度が定常状態になってから、3日後に終了した。その結果を図-2, 3, 4に示す。装置2は最初の4日間持続的な $NH_4-N$ 濃度の増加( $51.06mgN/m^2/day$ )を見せており、この期間中の装置1では $30.17mgN/m^2/day$ の増加が見みられた。これは間隙水中の $NH_4-N$ 濃度が13mg/lと高いため、直上水との濃度勾配による溶出が主原因と思われる。この時の気層中の $N_2O$ の緩やかな増加は硝化よりは底泥中に蓄積されていた分が直上水中に拡散されたあと、気層中に放出されたと考えられる。容器に移植された底泥内の菌体が活性を持つまではかなりの時間を要するため、 $NH_4-N$ の減少は見かけ上、実験9日目から始まった。 $NH_4-N$ は、高い酸素濃度のため、硝化反応に利用されたものと考えられる。装置1, 2とも $NH_4-N$ の減少が始まった9日目からほとんどがなくなった14日目の間、 $NO_3-N$ 濃度は $NH_4-N$ の減少量に比例し、持続的に増加した。全実験期間中の $N_2O$ の生成量は装置1で $0.002411mg/l$ 、装置2で $0.00196mg/l$ であり $NH_4-N$ 10mg/l投入によって約19.4%の増加が見られた。 $NH_4-N$ が減少している期間中(9日目~14日目)の $N_2O$ 生成量だけを見ると、装置1では $0.001352mg/l$ で装置2( $0.000686mg/l$ )の二倍近く増加している。なお $N_2O$ 生成速度は装置1では $0.005331mgN/m^2/day$ 、装置2では $0.004332mgN/m^2/day$ であった。 $NO_3-N$ は見かけ上減少せず蓄積されたがこれだけの結果で硝酸還元生成の有無は判断できない。以上の実験で、特定な条件下での $N_2O$ フラックスについて検討した。しかし、実際、自然環境中で与えられる各条件は様々であり、 $N_2O$ 生成の抑制・制御を行うためには、まだそれらの条件下での現象について不明な点が多い。また硝酸還元反応は低い溶存酸素濃度で高活性となるので<sup>(2)</sup>酸素分圧を低下させた時の $N_2O$ フラックスの傾向を検討してみる必要がある。直上水の様々な $NH_4-N$ 濃度に対する $N_2O$ フラックス量の変動の検討も今後の課題である。

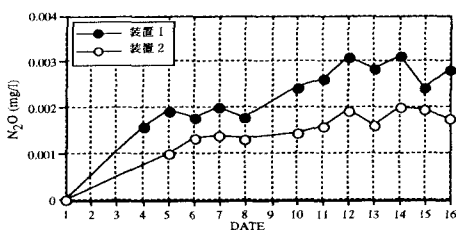


図-2 気層中の $N_2O$ 濃度

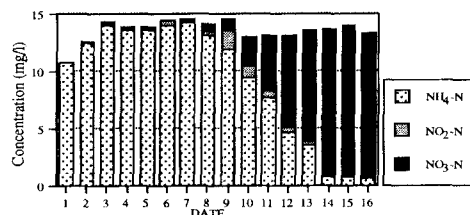


図-3 直上水中の各態窒素濃度の経時変化(装置1)

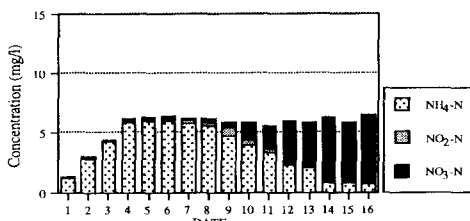


図-4 直上水中の各態窒素濃度の経時変化(装置2)

【参考文献】 1) Soren Rysgaard, Rysgaard-Peterson et al. : Oxygen regulation of nitrification and denitrification in sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 39 (7), 1643-1652, 1994. 2) Muneoki Yoh, Akihiko Yagi and Hisayashi Terai, : Significance of low-oxygen zone for nitrogen cycling in a freshwater lake : Production of  $N_2O$  by simultaneous denitrification and nitrification. *Jpn. J. Limnol.*, 51, 3, 163-171, 1990. 3) 今村 正裕, 楠田 哲也 : 都市部における $N_2O$ 発生に関する基礎的研究. 土木学会西部支部研究発表会, 1994.