

酸素分圧制御下における河川底質からの N_2O フラックスの算定

九州大学工学部 学生員○永田 陽子 学生員 李 昇潤
正会員 大石 京子 フェロー 楠田 哲也

1. はじめに

亜酸化窒素 (N_2O) は二酸化炭素やメタンなどと同様、温室効果ガスのひとつである。しかも1モルあたりの温室効果は他のガスに比べて高いため、発生の制御が急がれている。 N_2O は、生物学的には主に脱窒過程の中間産物として生成されるが、酸素分圧が低下した場合の硝化過程でも生成されることが報告されている。水域における硝化・脱窒は主に底質において生じる。下水処理水の放流を受ける河川は他の河川に比べ硝酸態窒素、アンモニア態窒素濃度が高いため、底質における窒素変換量が大きく、その過程で生成される N_2O も多いと考えられる。

本研究では、下水処理水の放流を受ける河川の底質からの N_2O フラックスを、酸素分圧制御下において室内実験により検討した。

2. 実験試料と実験方法

実験試料には、多々良川感潮域において採取した砂質、泥質の2種類の底質を用いた。採取時には、底質を表層（表面から2cm深さまで）と下層（2cmから5cmまで）に分けて、それぞれ数ヶ所から採取し混合した。図1に実験装置の概略図を示す。内径200mm高さ110mmの反応槽に下層試料3cm、上層試料を2cmの厚さで敷き、その上には基質液を満たした。内径64mm、高さ200mmの酸素供給槽にも同じ基質液を150ml入れ、反応槽内と酸素供給槽内の基質液を約300ml/hrで循環させ、溶存酸素濃度を6-9mg/lに維持した。反応槽には約600ml/dayで基質液を供給し、基質液の装置内滞留時間は約3.5日である。実験時には反応槽、酸素供給槽を約30℃の恒温槽に設置した。

基質液のpHはリン酸緩衝液によって常に7.4-7.6に保たれており、基質として硝酸態窒素またはアンモニア態窒素を用いた。同じ試料、基質を用いて同時に2系列の実験を行い、一方の基質液には硝化阻害剤としてアリルチオ尿素(ATU)を反応槽内の濃度が10mg/lになるように加えた。

反応槽内の基質濃度が定常状態に達した後、1日1回、反応槽内の溶存酸素濃度を測定すると同時に、反応槽から直接基質液の一部を採水、ろ過してアンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素、TOC濃度を測定した。また、バイアルに基質液の一部を注入し、ヘッドスペース法により基質液中に溶存する N_2O 濃度を測定した。

3. 実験結果とその考察

表1に砂質試料を用いた高酸素濃度条件において、アンモニア態窒素を基質としたときの基質の除去速度、 N_2O フラックスとその転換率を示す。実験開始後5-6日目に基質濃度2-3mg-N/lで定常状態に達した。アンモニア態窒素の除去速度は、ATUを添加しなかった系で $3.8 \mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{d}$ 、添加した系では $5.6 \mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{d}$ であった。また、 N_2O のフラックスはそれぞれ $0.013 \mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{d}$ 、 $0.020 \mu\text{g-N}/\text{cm}^2/\text{d}$ とATUを添加した系がやや大きな値になっているが、 N_2O の転換率は0.35%と同程度であった。

表2に砂質または泥質試料を用いた高酸素濃度条件において、硝酸態窒素を基質としたときの基質の除去速度、 N_2O フラックスとその転換率を示す。砂質試料では実験開始後3-5日目に基質濃度1-3mg-N/lで

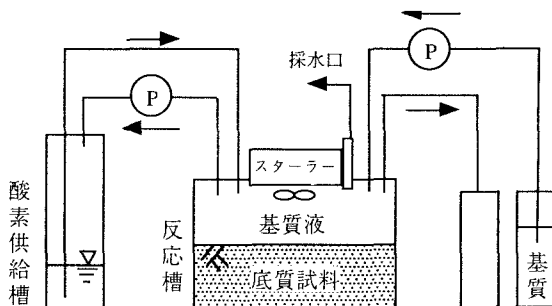


図1：実験装置概略図

定常状態に達した。硝酸態窒素の除去速度はATUを添加しなかった系で $9.22 \mu \text{g-N/cm}^2/\text{d}$ 、ATUを添加した系では $10 \mu \text{g-N/cm}^2/\text{d}$ であった。また、 N_2O のフラックスはそれぞれ $0.11 \mu \text{g-N/cm}^2/\text{d}$ 、 $0.12 \mu \text{g-N/cm}^2/\text{d}$ 、転換率はどちらも1.2%であった。次に泥質試料では実験開始後5-7日目に基質濃度2-4mg-N/lで定常状態に達した。あった。硝酸態窒素の除去速度はATUを添加しなかった系で $22 \mu \text{g-N/cm}^2/\text{d}$ 、 $13 \mu \text{g-N/cm}^2/\text{d}$ であった。また、 N_2O はそれぞれ $0.22 \mu \text{g-N/cm}^2/\text{d}$ 、 $0.23 \mu \text{g-N/cm}^2/\text{d}$ 、転換率はそれぞれ1.0%、1.8%であった。

アンモニア態窒素を基質とした場合の実験終了時における砂質試料の酸化還元電位は、表層部(0.5-1cm)で200-400mV、下層部(2.5-3cm)で100-300mVであったことから、高酸素濃度条件であっても砂質試料中は脱窒に適した環境であると考えられる。そのためアンモニア態窒素を基質としたときに発生した N_2O には、硝化によって生成した硝酸態窒素が、底質試料の下方へ拡散し、そこで生じた脱窒由来の N_2O も含まれていると考えられる。

本研究で用いた底質のアンモニア態窒素の除去速度は、中海底質の硝化速度 $1.5 \mu \text{g-N/cm}^2/\text{d}$ (清家ら、1986)と比較すると2.5-3.8倍と大きく、同じく砂質試料における硝酸態窒素の除去速度は中海底質の硝酸還元速度 $2.5 \mu \text{g-N/cm}^2/\text{d}$ (清家ら、1986)の3.7-4倍、手賀沼の脱窒速度 $0.30 \mu \text{g-N/cm}^2/\text{d}$ (上田ら、1989)の約30倍、泥質試料においてはそれぞれ9-15倍、40-80倍と大きかった。この差は、本研究では下水処理水の放流を受ける河川を想定しており、中海や手賀沼を対象とした研究実験に比べて窒素負荷が大きく、その設定温度がそれぞれ25℃、18℃と本研究での実験温度30℃に比べて低いことも影響している。また、硝酸の除去速度には脱窒以外の反応が含まれおり、真の脱窒速度は硝酸の除去速度よりも小さいと考えられる。砂質試料に比べて泥質試料の除去速度や N_2O フラックスが大きくなったのは、泥質試料中の微生物量が多いことが起因していると考えられる。

砂質試料における硝酸態窒素、アンモニア態窒素のどちらを基質とした場合も、硝化阻害剤としてのATUの効果は認められなかった。従って、硝化由来の N_2O 生成量は明確ではない。しかし、 N_2O への転換率ではアンモニア態窒素からの転換率に比べ硝酸態窒素からの転換率は3.4倍、また、硝酸態窒素の除去速度はアンモニア態窒素の除去速度に比べて、1.8-2.4倍と大きいことから、窒素変換における N_2O の生成には脱窒が大きく影響していると予測される。

4. 結論

溶存酸素濃度が6-9mg/lで、アンモニア態窒素を基質としたときの砂質試料からの N_2O フラックスは $0.01-0.02 \mu \text{g-N/cm}^2/\text{d}$ 、硝酸態窒素を基質としたときでは砂質試料の場合で約 $0.1 \mu \text{g-N/cm}^2/\text{d}$ 、泥質試料の場合で約 $0.2 \mu \text{g-N/cm}^2/\text{d}$ であった。

〔参考文献〕

清家 泰、近藤邦男、伊達善夫、石田祐三郎(1986)：汽水湖・中海における窒素代謝Ⅲ
一低酸素濃度下における硝化・脱窒一。陸水雑,47:269-278
上田真吾、小倉紀雄(1989)：手賀沼における底泥の脱窒活性と沼の浄化に果たす役割。陸水雑,50:17-24

表1: 高酸素濃度(7-9mg/l)下におけるアンモニア態窒素の除去速度、 N_2O フラックス、および N_2O 転換率

	砂質試料		泥質試料	
	ATUなし	ATUあり	ATUなし	ATUあり
NH_4^+-N 除去速度 ($\mu \text{g-N/cm}^2/\text{day}$)	3.8	5.6	—	—
N_2O フラックス ($\mu \text{g-N/cm}^2/\text{day}$)	0.013	0.020	—	—
N_2O 転換率 (%)	0.35	0.35	—	—

表2: 高酸素濃度(7-9mg/l)下における硝酸態窒素の除去速度、 N_2O フラックス、および N_2O 転換率

	砂質試料		泥質試料	
	ATUなし	ATUあり	ATUなし	ATUあり
NO_3^--N 除去速度 ($\mu \text{g-N/cm}^2/\text{day}$)	9.2	10	22	13
N_2O フラックス ($\mu \text{g-N/cm}^2/\text{day}$)	0.11	0.12	0.22	0.23
N_2O 転換率 (%)	1.2	1.2	1.0	1.8