

(32) 間欠曝気をおこなうし尿処理施設における硝化・脱窒過程からの
亜酸化窒素の発生と制御

Emission and Control of Nitrous Oxide from Nitrification and Denitrification
in A Night Soil Treatment Plant Employing Intermittent Aeration

糸川浩紀^{*}、花木啓祐^{**}、松尾友矩^{*}

Hiroki ITOKAWA^{*}, Keisuke HANAKI^{**}, Tomonori MATSUO^{*}

ABSTRACT; Nitrous oxide (N_2O) is one of the effective greenhouse gases. N_2O concentration in reactors of a full-scale night soil treatment plant was measured and the effects of operating conditions of the plant on N_2O production was investigated. N_2O was produced in the first reactor (intermittent aeration tank) during either aeration phase or anoxic phase. The balance of nitrification and denitrification occurring in the reactor seemed to be a main factor that decided during which phase (aeration or anoxic) N_2O was produced. Dissolved N_2O in the first reactor varied from 0.73~1.25 mgN/l to 16.9~24.2 mgN/l depending on the operating condition and other factors. N_2O dissolved in the effluent from the first reactor was effectively consumed in the second reactor (anoxic tank) by denitrification. Addition of methanol into the first reactor as an organic carbon source for denitrifiers was effective to suppress N_2O production in the reactor. Appropriate time ratio of aeration and anoxic phase also seemed to be effective in controlling the N_2O production.

KEYWORDS; nitrous oxide, nitrification, denitrification, intermittent aeration, nitrogen removal, night soil, greenhouse gas, global warming

1. はじめに

亜酸化窒素（一酸化二窒素、以下 N_2O とよぶ）は温室効果ガスのひとつとして重要であるだけでなく、成層圏のオゾン破壊の原因ともなることが知られている。大気中の N_2O 濃度は1700年頃までは約285ppbvでほぼ一定だったがその後増加を続け、1990年現在の濃度は310ppbvで、1年に約0.25%の割合で増加を続けている¹⁾。この増加は産業革命以降の人間活動によるものと考えられる²⁾。

IPCC³⁾によれば、自然起源の N_2O 発生源としては海洋や土壌における生物学的なプロセスが主要であり、一方、人間活動起源の発生源としては耕地、バイオマスの燃焼、ごみや下水汚泥の焼却、火力発電所における燃焼、自動車排ガス、化学工業などが挙げられているが、その発生量推定値にはばらつきが大きい。 N_2O の消失先に関してはさらに明らかになっておらず、成層圏における光分解がおもな分解プロセスと考えられているものの、土壌中での脱窒によっても分解されている可能性がある。

生物学的な硝化・脱窒の過程で N_2O が生成されうるとは古くから知られており、土壌中での硝化・脱窒による N_2O 生成についてはおもに肥料効率の観点からさかんに研究がおこなわれてきた。排水処理の過程でも、特に硝化・脱窒を利用した生物学的な窒素除去の過程において N_2O が生成されうることが室内実験によって分かってきたが^{3)~7)}、研究例は少なくその発生状況は十分に把握されていないのが現状である。特に実プラントを対象とした研究例となるとその数は非常に乏しい。今後、排水処理における高度処理に対する要請がますます高まってくることが予想され、その中で生物学的な窒素除去プロセスの占める割合が大きいであろうことを考慮すると、そこからの N_2O 発生についても明らかにしておく必要がある。

^{*} 東京大学工学部都市工学科 (Department of Urban Engineering, The University of Tokyo)

^{**} 東京大学先端科学技術研究センター (Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo)

そこで、典型的な窒素除去プロセスであるし尿処理施設からのN₂O発生量を把握し、さらにその発生量を削減する方策を見いだすことを目的として、硝化・脱窒により窒素除去をおこなっている実し尿処理プラントを対象とし、以下の2点について検討を行った。

- a) 処理施設内でのN₂Oの生成状況の把握
- b) N₂Oの発生を抑制するような運転条件の解明

2. 硝化・脱窒過程からのN₂O生成

硝化においては、アンモニア酸化の過程でN₂Oが生成される。その機構は完全には明らかになっていないが、1)アンモニア酸化菌が酸素制限条件下において亜硝酸を還元する際に生成される、2)ヒドロキシルアミンと亜硝酸が関与した化学的な反応により生成される、という2つのメカニズムが起きていると考えられている⁸⁾。2)は特に酸性条件下で起こることが分かっており、それ以外の中性・アルカリ性条件下では1)が主要なメカニズムになっているようである⁹⁾。どちらの場合でも、N₂Oは副産物として生成される (Fig. 1 (a))。

脱窒においてはN₂Oは中間生成物である。Fig. 1 (b)に示した各反応が、それぞれ特異的な酵素によっておこなわれるが、その中でN₂Oを還元する酵素が種々の環境条件の影響を最も受けやすいことが分かっている⁹⁾。したがって、脱窒が不完全になりやすいような条件ではN₂O還元酵素が最も敏感に阻害を受け、結果としてN₂Oが蓄積されやすくなると考えられる。しかし一方では、脱窒はN₂Oを分解する過程としての側面を持つ。

おもに土壌中での硝化・脱窒に関する既存の研究により得られた知見⁴⁾⁻⁽¹¹⁾から、硝化・脱窒それぞれについてN₂Oが生成されやすい条件をまとめたのがTable 1である。この中では、特にDOがどちらの反応にも大きく影響してくる重要なファクターだといえる。なお、温度や土壌における含水率も重要な因子であるが、排水処理過程ではこれらによる影響は小さいと考え、同表には含めていない。

3. 研究方法

3. 1 対象としたし尿処理プラント

本研究で対象とした長野県「南諏衛生センター」は、1992年に運転を開始した処理能力42kl/dのし尿処理プラントである。

同プラントでは、主たる処理として「高負荷脱窒素膜分離方式」による処理をおこない、それに引き続き凝集膜分離と活性炭処理を実施している。第1反応槽から膜分離装置までの処理フローをFig. 2に示す。ここでは2つの生物反応槽により処理がおこなわれる。前処理（夾雑物除去、遠心除渣）を経た原水は無希釈のまま、まず第1反応槽へと流入する。同槽では間欠曝気がおこなわれており、有機物だけでなく硝化・脱窒により窒素が除去される。続く第2反応槽では常時無酸素条件となっており、脱窒によりさらに有機物および窒素が除去される。第2反応槽の流出水は膜により固液分離され、濾液が更に処理を受ける。

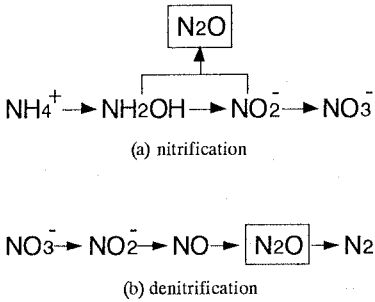


Fig. 1 Typical pathway of nitrous oxide production in nitrification and denitrification

Table 1 Factors stimulating N₂O production

Nitrification	Denitrification
low DO	low DO
high pH (?)	low pH
short SRT	short SRT
high NH ₄ ⁺	high NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
	small C/N ratio

* Contradictory result is also reported. ¹²⁾

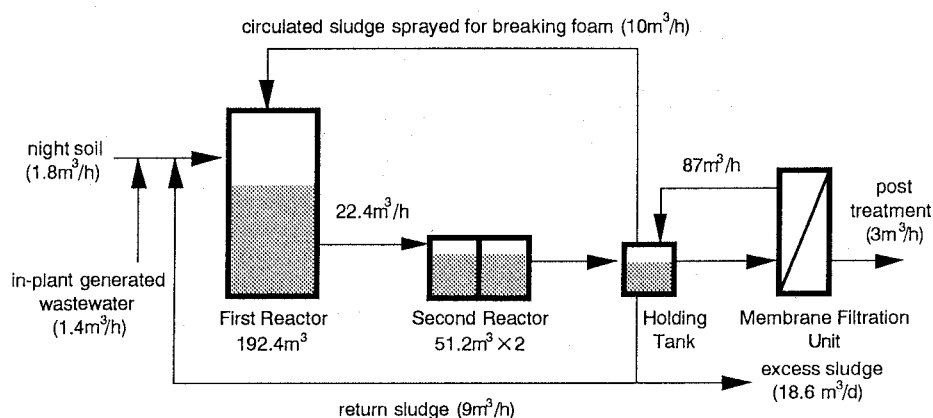


Fig. 2 Flow diagram from the first reactor to membrane filtration unit of "Nansu Eisei Center"
Flow rates are indicated along arrows. Volume of the reactor is indicated under each reactor.

同処理施設に投入される原水のうち、約95%が汲み取りし尿、残り5%が浄化槽汚泥である。日による変動はあるものの、原水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ は約2000mgN/l、 COD_{Mn} は約4000mg/lである。

N_2O が生成される可能性があるのは第1反応槽と第2反応槽で、第1反応槽では硝化と脱窒どちらの過程からも、また第2反応槽では脱窒により、 N_2O が生成される可能性がある。

上述したように、第1反応槽では間欠曝気がおこなわれている。すなわち、曝気をおこなう曝気工程と曝気を止めて無酸素条件となる攪拌工程が交互におこなわれている。その運転サイクルの1例を挙げると、曝気工程30分、攪拌工程30分の1サイクル1時間の運転、あるいは曝気工程15分、攪拌工程15分の1サイクル30分の運転が標準的である。また、原水は間欠的に投入されており、通常は攪拌工程のはじめに3～10分間程度投入される。これは、原水中の有機物を脱窒菌に優先的に消費させるためである。また、Fig. 2から分かるとおり、同槽には原水とともに返送汚泥と雑排水が投入される。一方で、返送汚泥と同水質の膜循環槽混合液が常時消泡用に散布されている。ただし発泡は完全には抑えられておらず、水面は常時泡の層で覆われている状態である。とくに曝気工程には発泡が激しく、泡の層の厚さは90cmに達する。なお、第1反応槽のMLSSは通常15000mg/l程度である。また同槽のDOは曝気工程には2mg/l前後、攪拌工程にはほぼ0mg/lである。

第2反応槽には第1反応槽の混合液がオーバーフローして流入してくるが、連続的に流入してくるわけではない。第1反応槽において泡の層の形成が活発になり液面が上昇する曝気工程においておもに流入してくる。また、第2反応槽の水理学的滞留時間は4.5時間程度であり、これは第1反応槽における曝気・攪拌の運転サイクルよりも充分長いので、第2反応槽では第1反応槽の運転サイクルの影響は受けないものと考えてよい。

3. 2 検討事項

(1) 第1反応槽における N_2O の生成状況

前節で述べたように第1反応槽では間欠的に曝気がおこなわれるので、硝化あるいは脱窒にとっては常時好ましい環境に置かれているわけではない。そのような状態で N_2O が生成されることは充分にありうることである。

そこで、同槽における N_2O の生成状況を把握するために、同槽の混合液を経時的に採水し、溶存 N_2O および他の諸指標の分析をおこなった。

なお、採水法、分析項目および分析法については3. 3で述べる。

Table 2 Performed operating conditions of the first reactor and their objectives

調査日	運転モード	運転条件			目的
		曝気・攪拌の長さ	原水投入	メタノール投入	
94/5/16	1-1	曝気：35分、攪拌：25分	攪拌前半	なし	標準的な運転モード。
	1-2	1-1と同じ（ただし攪拌工程にも微量の曝気）	攪拌前半	なし	NH ₄ -Nが蓄積したときに実際に用いられるモードで、硝化を促進させる意図がある。
	1-3	1-1と同じ	曝気前半	なし	原水投入とN ₂ O生成との関係を調べるために原水を曝気工程に投入した。通常の運転で用いられることはない。
94/7/7	2-1	曝気：30分、攪拌：30分	攪拌前半	なし	標準的な運転モードだが、モード1-1に比べて攪拌時間が相対的に長い。
	2-2	2-2と同じ	曝気前半	なし	1-3と同じ。
94/8/10	3-1	曝気：35分、攪拌：25分	攪拌前半	攪拌前半	脱窒のための有機物を供給することにより脱窒からのN ₂ O生成を抑制しようとした。
	3-2	3-1と同じ	攪拌前半	攪拌後半	メタノール投入のタイミングとN ₂ O生成との関係を調べる。
94/9/27	4-1	曝気：15分、攪拌：15分	攪拌前半	攪拌前半	3-1と同じ。
	4-2	4-1と同じ	攪拌前半	攪拌後半	3-2と同じ。
94/11/25	5-1	曝気：15分、攪拌：15分	攪拌前半	攪拌前半	3-1と同じ。
95/6/12	6-1	曝気：17分、攪拌：13分	攪拌前半	なし	メタノール投入を中止した場合の影響を調べる。

（２）第１反応槽の運転条件が同槽でのN₂O生成に与える影響

第１反応槽におけるN₂O生成を抑制するような運転条件を見いだすために、処理に支障のない範囲で同槽の運転条件のうち、いくつかの条件を変えて運転をおこない、（１）と同様の経時的な採水をおこなって槽内の状態に与える影響を調べた。変化させた運転条件は以下のとおりである。また、ここでおこなったさまざまな運転モードの運転条件およびその目的をまとめたのがTable 2である。

- 攪拌工程にも微量の曝気をおこなう（曝気時の14%の曝気風量）
- 原水投入の時期（攪拌工程に投入するか曝気工程に投入するか）
- 曝気・攪拌各工程の時間の長さの比率
- メタノール投入の有無
- メタノール投入の時期（原水と同時に投入するか原水の後に投入するか）

c) や d) のように、槽内において生物相に及ぶような大きな変化が予想される条件変更の場合には、安定期間として変更後1週間以上経過してから採水をおこなった。また、その他の条件変更の場合には変更後1時間以上経過した後採水をおこなった。

（３）第２反応槽での脱窒による溶存N₂Oの変化

第１反応槽で生成され溶存したまま第２反応槽に流入したN₂Oが、第２反応槽で起きる脱窒によりその濃度にどのような変化を受けるかを調べるために、第２反応槽の混合液の採水をおこなった。ただし、3. 1で述べたとおり、同槽の状態は第１反応槽における運転サイクルの影響を受けないと考え、経時的な採水はおこなわなかった。

3. 3 サンプルングおよび分析方法

サンプルは、溶存N₂O分析用と他の諸指標分析用とに分けて採水した。溶存N₂O分析用サンプルは、採水後一定体積をただちにガラスバイアルに入れて殺菌剤としてヒビテン（住友製薬、5%溶液）を添加し、ブチルゴムセプタムとアルミシールで密封して持ち帰った。他の指標分析用サンプルは、循環ラインから直接MF膜で得た濾液をポリ瓶に入れて持ち帰った。なお、溶存N₂O分析用サンプルとして膜濾過水を用いなかったのは、濾過の際の圧力変化でサンプル中の溶存N₂Oが揮散する恐れがあったためである。

分析項目は、溶存 N_2O 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、TN、TOCである。溶存 N_2O はヘッドスペース法によりECDを検出器としたGCで、 $\text{NH}_4\text{-N}$ はインドフェノール法で、 $\text{NO}_2\text{-N}$ ・ $\text{NO}_3\text{-N}$ はHPLCで、TNは（過硫酸カリウムによる酸化後に）紫外線吸光度法で、TOCは全有機炭素分析計で分析した。なお、溶存 N_2O 以外の指標についてはサンプルとして濾液を用いたため、けん濁物質を含んでいないことに注意する必要がある。

4 結果と考察

4.1 第1反応槽における N_2O 生成

(1) 第1反応槽の溶存 N_2O 濃度

第1反応槽において各運転モードで運転をおこなった際の同槽の溶存 N_2O の最大値と最小値を図示したのがFig. 3である。溶存 N_2O が、高いときには16.9~24.2 mgN/l（モード3-1）、低いときには0.73~1.25mgN/l（モード5-1）と、条件によって大きく変化することが分かる。

一般大気中の N_2O 濃度（310ppbv）から算出した自然水中の N_2O 濃度が0.16 $\mu\text{gN/l}$ （ N_2O の分圧1atm、35℃におけるOstwald係数0.4667¹³⁾を用いて算出）であることを考えると、これらの値はその1000倍以上の高濃度であり、同槽において N_2O が生成されていることが分かる。

なお参考までに、同槽の水面に形成されている泡の槽内の気体を採取して N_2O 濃度を分析したところ、最大で2000ppm以上に達したが、また大きな変動が見られた。ただしこの変動がサンプリング上の問題で生じた可能性もある。

今回の研究では気体として系外に放出される N_2O 量を把握していない。全 N_2O 発生量を評価するために、今後調査が必要である。

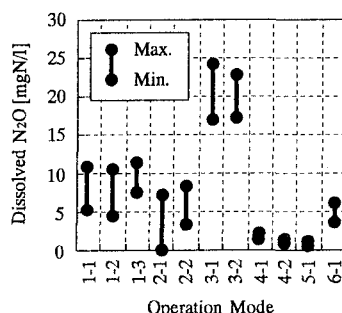


Fig. 3 Maximum and minimum dissolved N_2O in the first reactor operated in various operation modes

(2) 第1反応槽における1サイクルの間の溶存 N_2O の変化のパターン

1サイクルの間の溶存 N_2O の変化のパターンとして、以下の3通りが見られた。

- 1) 攪拌工程に増加して曝気工程に減少する（モード1-1, 1-2） → ex.) Fig. 7 (a)
- 2) 曝気工程に増加して攪拌工程に減少する（モード1-3, 2-1, 2-2, 4-1, 4-2） → ex.) Fig. 7 (b)
- 3) 濃度に大きな変化が見られない、あるいは変化がサイクルとは無関係（モード3-1, 3-2, 5-1, 6-1） → ex.) Fig. 7 (c)

以下の考察は、溶存 N_2O の変化に周期的なパターンが見られた1)と2)の場合についておこなう。

条件によって N_2O が曝気工程で生成される場合と攪拌工程で生成される場合があることが分かる。これはさまざまな因子による影響が複合された結果だと考えられるが、そのひとつとして槽内の硝化と脱窒のバランスが挙げられる。各運転モードの結果において、槽内の $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$ を比較すると、同程度の濃度になっていることよりも、どちらか一方が蓄積されている状態にある事の方が多い（Fig. 4, 5）。そして、 $\text{NH}_4\text{-N}$ よりも $\text{NO}_3\text{-N}$ が蓄積されている状態（脱窒よりも硝化の方が進んでいる状態、これを「硝化優勢」の状態とよぶ）にあっては溶存 N_2O は攪拌工程に増加し、逆に $\text{NO}_3\text{-N}$ よりも $\text{NH}_4\text{-N}$ の方が蓄積されている状態（「脱窒優勢」の状態）には溶存 N_2O は曝気工程に増加する傾向が見られた。これを言い換えると「硝化と脱窒のうち優勢ではない方の反応が起こる工程で N_2O が生成される」ということになる。

たとえば、モード1-1と2-1を比較してみると（Fig. 7 (a), (b)）、硝化が優勢であるモード1-1では、優勢でない反応、すなわち脱窒が起こる攪拌工程で溶存 N_2O が増加している。一方で、脱窒が優勢であるモード2-1では優勢でない硝化が起こる曝気工程で溶存 N_2O が増加している。

ここで、単純に「曝気工程における溶存 N_2O の増加は硝化によるものであり、攪拌工程における増加は脱窒によるものである」と仮定してみると、優勢ではない方の反応においては反応が完全に進まない割合が大きく、その結果として N_2O が蓄積するのではないかと推定できる。ただし、本研究では実際に N_2O の起源が硝化と脱窒のどちらであるかを特定するには至っていない。

ここで、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の変化に注目してみると、溶存 N_2O が増加する工程には $\text{NO}_2\text{-N}$ も増加する傾向にあった。Fig. 6は、1工程の間に増加（減少）した溶存 N_2O -N濃度と同じ工程に増加（減少）した $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の関係を示したものである。両者には正の相関があり、溶存 N_2O と $\text{NO}_2\text{-N}$ の増加・減少が同じ工程で起きていることが分かる。 $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積と N_2O 生成との間の因果関係は必ずしも明らかではないが、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が蓄積している条件では N_2O 生成量が増加するという傾向が特に脱窒において見られており^{9), 14), 15)}、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が硝化と脱窒両反応における中間生成物であることも考慮すると、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積からどちらかあるいは両方の反応が不完全になっていたことが示唆される。

上の推定が正しいとすれば、槽内で硝化と脱窒どちらの反応も不完全にならないような状態では、 N_2O は生成されにくいと予想できる。

4. 2 第1反応槽の運転条件が N_2O 生成に与える影響

(1) 曝気・攪拌各工程の長さの比率

モード1-1（曝気時間：攪拌時間＝35：25）とモード2-1（曝気時間：攪拌時間＝30：30）を比較すると（Fig. 7 (a), (b)）、溶存 N_2O 濃度には大きな違いが見られなかったものの、モード1-1では硝化優勢な状態だったのに対して、モード2-1は脱窒優勢な状態であった。そして、モード1-1では攪拌工程に増加していた溶存 N_2O がモード2-1では曝気工程に増加していたのは前述したとおりである。モード2-1ではモード1-1と比較して攪拌工程の長さが相対的に長くなっているのに、脱窒が進んだ状態になったものと考えられる。このように、曝気時間と攪拌時間の長さはそれぞれ硝化と脱窒が起きる時間の長さに相当するので、前節で述べた槽内の硝化と脱窒のバランスに大きく関与していると思われる。

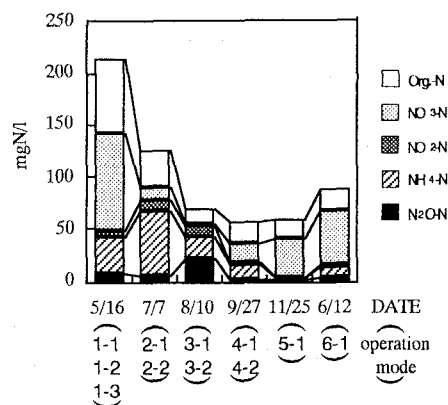


Fig. 4 Nitrogen balance in the first reactor represented by concentration

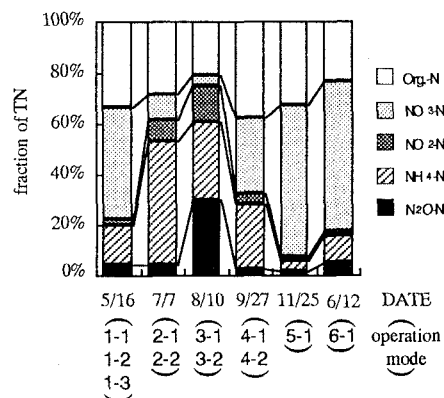


Fig. 5 Nitrogen balance in the first reactor represented by fraction of TN

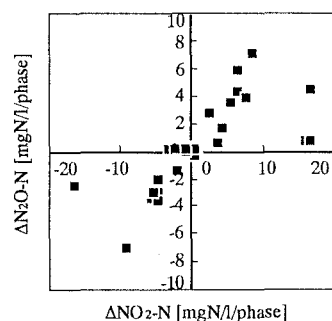
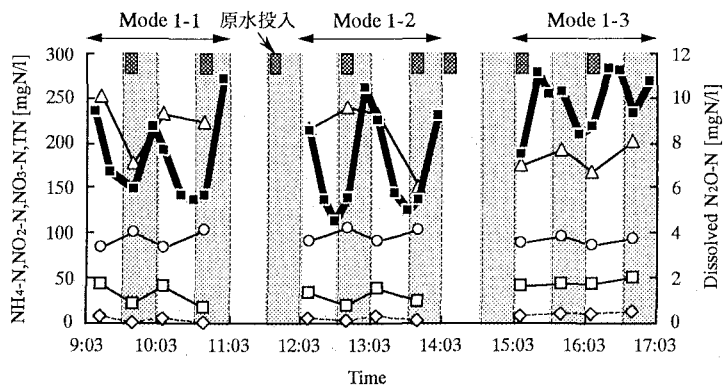
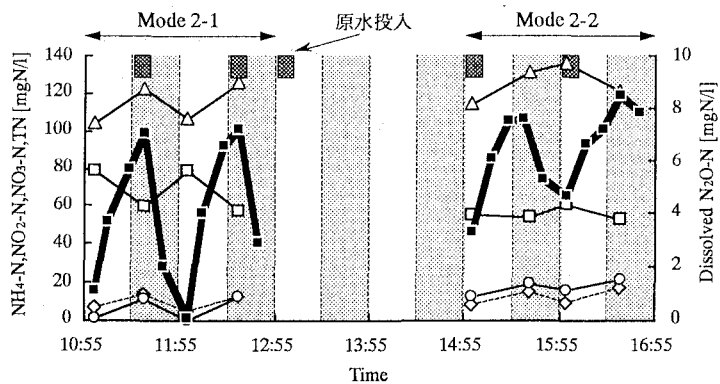


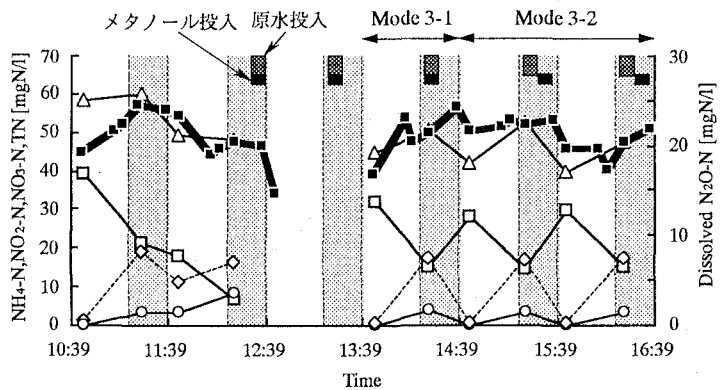
Fig. 6 Correlation between dissolved N_2O -N increased throughout a phase ($\Delta\text{N}_2\text{O-N}$) and $\text{NO}_2\text{-N}$ increased throughout the same phase ($\Delta\text{NO}_2\text{-N}$) in the first reactor operated in various operation modes
A negative value indicates decrease.



(a) 94/5/16 (Mode 1-1, 1-2, 1-3)



(b) 94/7/7 (Mode 2-1, 2-2)



(c) 94/8/10 (Mode 3-1, 3-2)

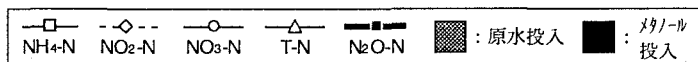


Fig. 7 Dissolved N₂O, NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N, and TN in the first reactor
White areas represent aeration phases, gray areas represent anoxic phases.

(a) 94/5/16 (b) 94/7/7 (c) 94/8/10

(2) 原水投入の時期

通常は攪拌工程のはじめに投入されている原水を曝気工程のはじめに投入した場合として、モード1-1と1-3を比較すると (Fig. 7 (a))、モード1-1では攪拌工程に増加していた溶存N₂Oがモード1-3では曝気工程に増加していた。一方、モード2-1と2-2を比較すると (Fig. 7 (b))、モード2-1において曝気工程に増加していた溶存N₂Oは、原水を曝気工程に投入したモード2-2においても引き続き曝気工程に増加していた。

モード1-1と1-3の比較のみからは、原水投入がN₂O生成を促しているように見えるが、モード2-1と2-2の結果も併せて考えると必ずしもそうではないことが分かる。このような結果が生じるメカニズムは不明であり、より多くの調査結果を蓄積して比較検討していく必要がある。ただし原水投入を曝気工程におこなうという運転は、窒素除去の面から現実的には考えにくい。実際、原水を曝気工程に投入したモード1-3と2-2ではNH₄-NとNO₃-Nが蓄積されていく傾向にあり、処理状態が悪化したことがわかる。

(3) メタノール投入の有無

メタノール投入をおこなったのは、モード3-1から5-1までの各モードである。Fig. 3を見ると、モード3-1と3-2では溶存N₂Oがそれぞれ16.9~24.2mgN/l、17.2~22.8mgN/lと全調査結果の中でも最大となったものの、モード4-1~5-1ではそれぞれ1.08~2.63mgN/l、1.41~1.51mgN/l、0.726~1.25mgN/lと比較的低濃度に抑えられた。さらに、メタノール投入を中止して約1カ月後に採水をおこなったモード6-1では、再び溶存N₂Oが増加していた (3.29~6.11mgN/l)。これらより、メタノール投入によりN₂O生成を抑制できる可能性があることが分かる。

モード3-1と3-2において溶存N₂Oが高濃度であった理由は明らかではないが、1) これらのモードで採水をおこなった当日がお盆前に当たっており原水の組成と投入量が平常とは異なっていた、2) 採水の当日に汚泥の流出があり槽内のMLSSが約10000mg/lと低い状態だった、など運転条件以外の因子が影響していた可能性が高い。

曝気工程における微量の曝気 (モード1-2) とメタノール投入の時期 (モード4-2) は、溶存N₂Oおよび他の指標に大きな影響を及ぼさなかった。

4. 3 第2反応槽の役割

第2反応槽での採水をおこなった94/9/27、94/11/25、95/6/12の第1反応槽と第2反応槽の溶存N₂O、NH₄-N、NO₂-N、NO₃-Nの比較をおこなったのがTable 3である。ただし、第1反応槽の各数値はその日の平均値である。

第2反応槽の溶存N₂Oは第1反応槽と比較して、94/9/27には約100分の1、94/11/25には約3分の1、95/6/12には約2.5分の1に減少して

いた。いずれの場合も第2反応槽のNO₃-NおよびNO₂-Nがほぼ0になっていたことから、第1反応槽で生成され溶存したまま残留したN₂Oが第二反応槽において脱窒により分解されたものと思われる。すなわち、第2反応槽はN₂Oの生成源としてではなく分解の場として働いていることが分かる。

Table 3 Measured values of dissolved N₂O-N, NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N in the first and the second reactor (94/9/27, 94/11/25, 95/6/12)

	[mgN/l]					
	94/9/27		94/11/25		95/6/12	
	First Reactor	Second Reactor	First Reactor	Second Reactor	First Reactor	Second Reactor
Dissolved N ₂ O-N	1.49	0.015	1.06	0.38	4.08	1.74
NH ₄ -N	14.7	31.4	2.50	7.80	14.3	27.7
NO ₃ -N	17.0	0.00	35.2	0.00	52.2	0.00
NO ₂ -N	2.21	0.00	0.65	0.00	1.67	0.58

5 結論

間欠曝気による高負荷窒素除去方式を採用している実し尿処理プラントにおける N_2O 生成に関しておこなった調査の結果、以下の知見を得た。

(1) N_2O 生成量

第1反応槽において N_2O が生成され、溶存態で残留するものだけでも $0.73\sim 24.2\text{mgN/l}$ であった。この量は、流入する窒素のおよそ $0.037\sim 1.21\%$ に相当する。しかし、第1反応槽で生成され溶存態で残留した N_2O は第2反応槽で大きく減少した。これは第2反応槽における脱窒の過程で分解された結果だと思われる。

(2) 第1反応槽における N_2O 生成メカニズム

N_2O は、条件によって曝気工程か攪拌工程のいずれかの工程において生成される傾向が見られた。 N_2O がどちらの工程で生成されるかを決定する因子のひとつとして、反応槽内の硝化と脱窒のバランスが重要である。反応槽内で硝化の方が進み $\text{NO}_3\text{-N}$ が蓄積している状態では攪拌工程で N_2O が生成され、脱窒の方が進み $\text{NH}_4\text{-N}$ が蓄積している状態では曝気工程で N_2O が生成される傾向が見られた。

(3) 第1反応槽の運転条件管理による N_2O 生成量の制御

曝気時間と攪拌時間の比率が、硝化と脱窒のバランスを決定する重要な因子になっているので、それを制御することにより N_2O の生成量をある程度制御できると思われる。また、脱窒のための有機物源としてメタノールを投入すると、 N_2O の生成量を抑制できる可能性が大きいことが分かった。なお、攪拌工程における微量の曝気およびメタノール投入時期の変更は、 N_2O 発生量に大きな影響を与えなかった。

[謝辞]

本研究の実施に当たり多大なる協力をいただいた南諏衛生施設組合の雨宮順四郎所長ならびに今井平市前所長、住友重機械工業株式会社の岡庭良安氏ならびに青井透氏（現・群馬工専土木工学科教授）に深く感謝の意を表します。

[主要参考文献]

- 1) IPCC 1990. (Intergovernmental Panel on Climate Change). Working group I report.
- 2) Khalil, M.A.K. & R.A.Rasmussen 1992. The global sources of nitrous oxide. *J. Geophys. Res.* 97: 14651-14660.
- 3) 花木啓祐, H.Zheng, 松尾友矩 1990. 脱窒プロセスにおける温室効果ガス亜酸化窒素の発生, 第27回下水道研究発表会講演集, 417-419.
- 4) Hanaki, K., H.Zheng & T.Matsuo 1992. Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 26: 1027-1036.
- 5) 花木啓祐, H.Zheng, 松尾友矩 1993. 脱窒における一酸化二窒素生成と操作因子の関係, 下水道協会誌論文集 30: 30-42.
- 6) 花木啓祐, H.Zheng, 市岡信也, 松尾友矩 1994. 生活排水の窒素除去過程で発生する一酸化二窒素, 土木学会 第2回地球環境シンポジウム講演集, 189-194.
- 7) Zheng, H., K.Hanaki & T.Matsuo 1994. Production of nitrous oxide gas during nitrification of wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 30: 133-141.
- 8) Granli, T. & O.C.Bøckman 1994. Nitrous oxide from agriculture. *Norwegian J. Agric. Sci.* Supplement No.12.
- 9) Knowles, R. 1982. Denitrification. *Microbiol. Rev.* 46: 43-70.

- 10) Firestone, M.K. & E.A. Davidson 1989. Microbiological basis of NO and N₂O production and consumption in soil. *in* Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere, eds. M.O. Andreae & D.S. Schimel, pp.7-21.
- 11) Sahrawat, K.L. & D.R. Keeney 1986. Nitrous oxide emission from soils. *Adv. Soil Sci.* 4: 103-148.
- 12) Martikainen, P.J. & W. De Boer 1993. Nitrous oxide production and nitrification in acidic soil from a Dutch coniferous forest. *Soil Biol. Biochem.* 25: 343-347.
- 13) Wilhelm, E., R. Battino & R.J. Wilcock 1976. Low-pressure solubility of gases in liquid water. *Chem. Rev.* 77: 219-261.
- 14) Firestone, M.K., M.S. Smith, R.B. Firestone & J.M. Tiedje 1979. The influence of nitrate, nitrite, and oxygen on the composition of the gaseous products of denitrification in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43: 1140-1144.
- 15) von Schulthess, R., D. Wild & W. Gujer 1994. Nitric and nitrous oxide from denitrifying activated sludge at low oxygen concentration. *Wat. Sci. Tech.* 30: 123-132.
- 16) 楊宗興, 陽捷行 1991. 土壤生態系のガス代謝と地球環境 3 土壌からの亜酸化窒素発生, 日本土壤肥料学会誌 62: 654-661.
- 17) Kuenen, J.G. & L.A. Robertson 1988. Ecology of nitrification and denitrification. *in* The Nitrogen and Sulphur Cycles, eds. J.A. Cole & S.J. Ferguson, pp.161-218.
- 18) van Amstel, A.R. & R.J. Swart 1994. Methane and nitrous oxide emissions: An introduction. *Fert. Res.* 37: 213-225.
- 19) Focht, D.D. & A.C. Chang 1975. Nitrification and denitrification processes related to waste water treatment. *Adv. Appl. Microbiol.* 19: 153-186.
- 20) Zumft, W.G. & M.H. Kroneck 1990. Metabolism of nitrous oxide. *in* Denitrification in Soil and Sediment, eds. N.P. Revsbech & J. Sørensen, pp.37-55.
- 21) Ritchie, G.A.F. & D.J.D. Nicholas 1972. Identification of the sources of nitrous oxide production by oxidative and reductive processes in *Nitrosomonas europaea*. *Biochem. J.* 126: 1181-1191.
- 22) Poth, M. & D.D. Focht 1985. ¹⁵N kinetic analysis of N₂O production by *Nitrosomonas europaea*: An examination of nitrifier denitrification. *Appl. Environ. Microbiol.* 49: 1134-1141.
- 23) Bremner, J.M., A.M. Blackmer & S.A. Waring 1980. Formation of nitrous oxide and dinitrogen by chemical decomposition of hydroxylamine in soils. *Soil Biol. Biochem.* 12: 263-269.
- 24) Yoh, M., A. Yagi & H. Terai 1990. Significance of low-oxygen zone for nitrogen cycling in a freshwater lake: Production of N₂O by simultaneous denitrification and nitrification. *Jpn. J. Limnol.* 51: 163-171.