

1. はじめに

温室効果ガスの一つである一酸化二窒素（以下 N_2O ）の発生源については不明な点が多いが、生活排水由来の窒素が硝化・脱窒の変換を受ける時に N_2O が発生する可能性がある。排水処理としての窒素除去プロセスでの N_2O 生成については研究が行われている¹⁾が、実際には河川中での窒素変換が重要でありそこで N_2O が生成する可能性がある。筆者は自然水系における N_2O の発生と分解の機構を解明するため、都市河川における調査と、その水を用いた実験を行った。

2. 東京都K川における調査

東京都K川の流域4箇所において採水を行い、溶存 N_2O およびその他の窒素系指標を測定した。溶存 N_2O は、ヘッドスペース法による気相の N_2O 濃度をECD付ガスクロマトグラフを用いて測定し、その値から算出した。

採水地点を図1に、調査結果を図2に示す。なおC地点は感潮域であるため上層と下層で採水した。D地点では下層でのみ採水した。B地点以下で $6.78 \sim 24.0 \mu gN/L$ の溶存 N_2O が検出された。この濃度は NH_4-N や NO_3-N の100分の1のオーダーであった。またB地点より上流では N_2O は検出されなかった。B地点のすぐ上流にP下水処理場の放流口があり、それより下流では流量の85%を処理場の処理水が占めている。河川中での硝化・脱窒の反応は明確に出ておらず、検出された N_2O はその放流水の影響である可能性が強い。また下流で検出された N_2O は河川中での新たな生成と言うよりも溶存した N_2O が大気中に放散しにくい結果起きた現象と推定される。

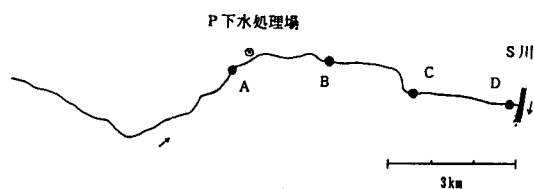


図1 東京都K川における溶存 N_2O 調査地点概略図

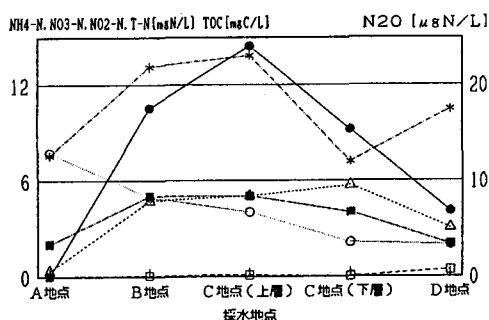


図2 K川流域4箇所における N_2O , NH_4-N , NO_3-N , NO_2-N , T-N, TOC

3. バッチ実験

3.1 試料および方法

K川での調査結果を受け、K川で採水した水を用いたバッチ実験を行った。K川B地点で採水した水（ NH_4-N 4.66mgN/L, NO_3-N 7.54mgN/L, NO_2-N 0.608mgN/L, TOC 6.2mgC/L 含む）に NH_4-N 、 NO_3-N 、 NO_2-N などを適量調整して加え、6つのケースを作った。それらを恒温室（25℃）に入れ、18日間にわたって溶存 N_2O 、その他窒素系指標、TOCおよびpHの変化の様子を調べた。

各ケースの添加物、条件などを表1に示した。ケース①～③は硝化、④～⑥は脱窒の各過程から発生する N_2O を調べようとしたものである。

各試料は内容積68mLのバイアルに入れ
て密閉し、気相の N_2O 濃度と液相の NH_4-N 、 NO_2-N 、 NO_3-N 、TOC、pHを測定した。各ケ
ースにおいて1回の測定に1本のバイア
ルを用いた。

なお、ケース④～⑥の各バイアルにつ
いては、嫌気条件にするために純窒素でバージした後に密閉した。一方、ケース①～③では実験開始時
に封入された空気中の酸素は硝化の進行に十分な量であった。

3.2 結果と考察

(1) N_2O の発生状況

各ケースの溶存 N_2O 濃度の変化の様子を図3に示した。また、各ケースの N_2O 最大蓄積量とそれま
での時間を表2に示した。 N_2O の最大蓄積量は溶存 N_2O 濃度が最大の時と実験開始時の N_2O 濃度の
差をとった。

N_2O 蓄積量が最大だったのはケース③で、最大で1700 $\mu gN/L$ の N_2O が蓄積していた。また嫌気に保
ったケース④～⑥にも元の河川水と比較して大量の N_2O が蓄積した。

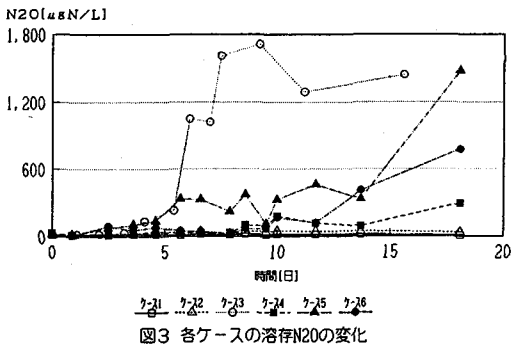


表1 バッチ実験における各ケースの条件

ケース	添加物	C/N比
①	なし	
②	NH_4-N (+3mgN/L)、アルカリ剤	
③	NH_4-N (+15mgN/L)、アルカリ剤	
④	NO_2-N (+1mgN/L)	1
⑤	TOC (+10mgC/L)	2.5
⑥	NO_2-N (+1mgN/L)、TOC (+10mgC/L)	2.5

表2 各ケースの N_2O 最大蓄積量と最大蓄積時間

ケース	①	②	③	④	⑤	⑥
N_2O 最大蓄積量[$\mu gN/L$]	9.58	32.0	1700	264	1460	58.1
N_2O 最大蓄積時間[日]	8.6	8.6	9.2	18.1	18.1	18.1

(2) 硝化過程からの N_2O 発生に関する考察 (ケース①～③)

各ケースにおけるpHと窒素系指標の変化を見ると、それぞれで硝化が起きていた。代表としてケース
③の各指標の変化の様子を図4に示す。

N_2O の蓄積量は、ケース③が最大でケース①の177倍、ケース②の53倍と群を抜いていた。またケー
ス②は、ケース①の3倍以上の蓄積量だった。 NH_4-N が高くなると、 N_2O の蓄積量も増加することが
分かり、硝化に伴って N_2O が生成したことが推察される。

反応に使われた NH_4-N のうち N_2O に変化
したものの割合を表3に示した。これを見
ると、ケース②はケース①の2倍、ケース
③はケース①の40倍となっている。 NH_4-N が
高いほど、 N_2O に変化する NH_4-N の割合も
高くなることが分かる。

ケース①～③についてアンモニア酸化反

応と亜硝酸酸化反応の速度の概略を計算した結果を表3に示した。ただしアンモニア酸化反応の開始は
 NH_4-N が減少し始めた時、終了は NH_4-N が0になった時で、亜硝酸酸化反応の開始は NO_2-N の増加が激し
くなった時、終了は NO_2-N が0になった時と考えた。これを見るとアンモニア酸化反応の速度はケー
ス②がケース①の1.4倍、ケース③がケース①の2.7倍となっている。一方、亜硝酸酸化反応の速度には大

表3 ケース①～③における、反応した NH_4-N のうち N_2O に
変化したものの割合、アンモニア酸化反応の速度、亜硝酸酸化
反応の速度

ケース	①	②	③
反応した NH_4-N のうち N_2O になった割合 [%]	0.206	0.478	8.42
アンモニア酸化反応速度[$mgN/(L \cdot 日)$]	1.86	2.67	5.10
亜硝酸酸化反応速度 [$mgN/(L \cdot 日)$]	2.15	2.84	2.01

きな違いは見られない。 N_2O はアンモニア酸化反応の過程で副産物として生成されると考えられているが、今回の結果を見ても N_2O 生成にアンモニア酸化反応が関与していることが分かる。

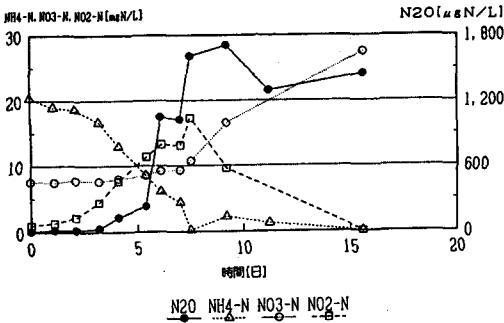


図4 N_2O , NH_4-N , NO_3-N , NO_2-N の変化(ケース3)

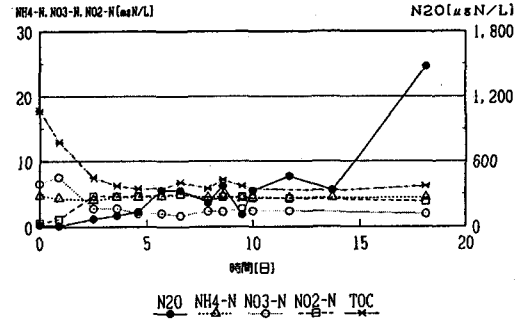


図5 N_2O , NH_4-N , NO_3-N , NO_2-N , TOC の変化(ケース5)

(3) 脱窒過程からの N_2O 発生に関する考察(ケース④～⑥)

ケース④では脱窒は起きておらず、むしろ硝化が起きたようだった。実験開始から13日目に各ケースの気相の酸素濃度を測定したところ、ケース⑤、⑥ではそれぞれ0.264、0.188%であったのに対して、ケース④では10.5%と比較的高い値であった。原因は不明だが、ケース④のバイアル中に酸素が存在していたようである。

ケース⑤とケース⑥では脱窒が起きたようであるが、硝酸還元反応の途中で急激に反応が遅くなった。代表としてケース⑤の各指標の変化の様子を図5に示した。TOCの減少の様子を見ると、採水した原水の値まで減少が止まっている。このことから、消費されたTOCは実験開始時に加えたグルコースで、元の河川水に含まれていたTOCは微生物に摂取されにくいものだったのではないかと考えられる。

それでも3日目以降徐々に NO_2-N 、 NO_3-N は減少していった。特に10日目以降から NO_2-N が目立って減少し始め、それと共に N_2O の蓄積量が大きく増加した。脱窒においては亜硝酸還元反応の過程で中間生成物として N_2O が生成されると考えられているが、今回の結果はそれを裏付けるものである。

ケース⑤と⑥を比較すると、亜硝酸を添加したケース⑥よりも添加しなかったケース⑤の方が N_2O 蓄積量が多かった。 NO_2-N の蓄積と N_2O の発生には正の相関があると言われているが、今回は異なる結果が出た。その原因は不明である。

4. まとめ

- (1) K川において河川水中の N_2O 濃度を調査した結果、最大で $24.0 \mu gN/L$ の N_2O が検出された。それには同川流域の下水処理場の処理水が関与している可能性が高い。
- (2) バッチ実験の結果、硝化・脱窒の両過程から N_2O が発生した。 N_2O は、硝化で最大 $1700 \mu gN/L$ 、脱窒で最大 $1460 \mu gN/L$ 蓄積した。
- (3) 硝化においては、初期の NH_4-N が高いほど N_2O 蓄積量が多く、また N_2O に変化した NH_4-N の割合も大きかった。そこでは、アンモニア酸化反応の速度が大きな因子となっているようであった。
- (4) 脱窒においては、亜硝酸還元反応において大量の N_2O が生成される可能性があることが分かった。また NO_2-N が低い方が N_2O の発生が多いという結果が出たが、これは既存の研究とは異なる結果であり、今後さらに検討が必要である。
- (5) バッチ実験の結果より、現在のK川の条件では N_2O の大量発生は無いと思われる。しかし、 NH_4-N の増加など条件によっては無視できない量の N_2O が発生する可能性がある。

5. 参考文献

- 1) 花木啓祐・Zheng Hong・松尾友矩：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, Vol. 30, No. 352, 30-42(1993)