

## B-10 神田川における N<sub>2</sub>O の発生とその生成要因について

○藤井 大地<sup>1\*</sup>・齋藤 利晃<sup>2</sup>・小沼 晋<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 日本大学大学院理工学研究科土木工学専攻博士前期課程 (〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14)

<sup>2</sup> 日本大学理工学部土木工学科 (〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14)

\*E-mail: fujii-daichi@nihon-u.ne.jp

### 1. はじめに

亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O) は地球温暖化係数が 310 と極めて高い温室効果ガスである。下水処理過程での硝化、脱窒反応及び汚泥の焼却時に生成されることが知られており、生成メカニズムの解明や生成抑制手法についての研究が進められてきた。

一方で、N<sub>2</sub>O は河川水中においても生成され得ることが確認されており、Beaulieu<sup>ら</sup> は人為起源の N<sub>2</sub>O 発生量の 10%程度が河川由来であると推定している。しかし、IPCC のガイドライン<sup>2)</sup>においては、水環境における N<sub>2</sub>O 生成量の算定過程に 500 倍程度の変動幅が内包されており、未だ河川における N<sub>2</sub>O の生成量は正確に把握されているとは言い難い<sup>2)</sup>。したがって本研究では、河川における N<sub>2</sub>O の生成量と生成要因を明らかにすることを目的とした。特に、下水処理水による河川への N<sub>2</sub>O 及び N<sub>2</sub>O 生成源の供給の可能性に着目し調査を行った。

### 2. 調査対象

調査対象は東京都を流れる中規模河川である神田川に設定した。神田川は東京都三鷹市の井の頭恩賜公園内の井の頭池を始点とし、都心を横断した後隅田川へ合流する流路長 24.6km の一級河川である。下流部においては流水 9 割以上を下水処理水が占めており、雨天時の越流水の流入も顕著である。したがって、河川水質に対する下水道の寄与が大きいことから調査対象河川に定めた。

調査地は東京都千代田区の昌平橋とし、下水処理水の影響を調査するため、別途新宿区の高戸橋周辺においても調査を行った。(Figure 1.) 昌平橋は神田川の下流域に位置し、終端である隅田川への合流地点から 2km 程上流の地点である。高戸橋は合流地点から 8km 程上流に位置し、神田川に高田馬場分水路と妙正寺川が合流する地点である。また、高戸橋から 2.5km 程上流の亀齢橋、2.3km 程下流の華水橋においても調査を行った。

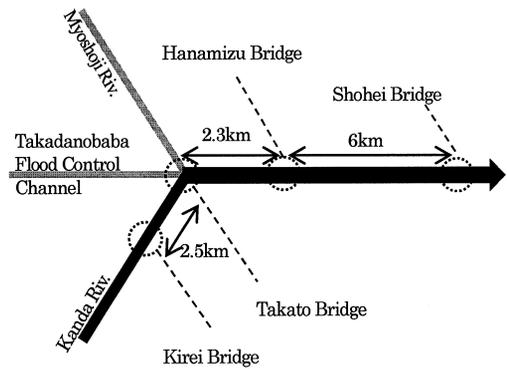


Figure 1. 調査地点の概略図

### 3. 調査手法

#### (1) 溶存 N<sub>2</sub>O 濃度測定手法

橋上よりバンドーン採水器 (離合社製) を用いて河川水を採水し、水中の溶存 N<sub>2</sub>O 濃度をヘッドスペース法により測定した。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入れ、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または実験室にて 5 分間強震盪することで気液平衡状態とし、ヘッドスペースガスを採取した。この際、針付擦り合せガラスシリンジを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。尚、現場にてガスを採取する場合は、50ml テドラーバッグへ移し保存した。採取したガスは、ECD ガスクロマトグラフィ ( Shimadzu, GC17A ) にて分析し、N<sub>2</sub>O 濃度を算定した。溶存 N<sub>2</sub>O 濃度の算出にあたっては、バイアル瓶内の N<sub>2</sub>O 全量から大気由来の N<sub>2</sub>O 量を差し引いて気液平衡関係から算出した。

## (2) 溶存態物質の測定手法

橋上より採水した河川水を 0.45 $\mu$ m のメンブレンフィルターで濾過した後、バイアル瓶またはプラスチックボトルに封入した。サンプルは HPLC にて分析し、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N 及び NO<sub>3</sub>-N の各濃度を算出した。

## 4. 調査内容

### (1) 適正な殺菌剤添加量の検討

溶存 N<sub>2</sub>O 濃度測定にあたり、採水を行ってからバイアル瓶内のヘッドスペースガスを採取するまでの時間経過に伴い、微生物反応により N<sub>2</sub>O が生成又は分解され、溶存 N<sub>2</sub>O 濃度を過大もしくは過小評価するおそれがある。そこで適正な殺菌剤添加量を検討するため、同一の河川水に異なる量の殺菌剤を添加した複数の系において、各系の溶存 N<sub>2</sub>O 濃度の差異を評価する実験を行った。殺菌剤には 20% グルコン酸クロルヘキシジン溶液を用い、手法は既述のサンプリング法によった。

### (2) 時間経過による N<sub>2</sub>O 濃度変化量の評価

短時間の反応においては殺菌剤の添加が不必要であっても、採取した河川水をバイアル瓶内に封入し長時間経過後にヘッドスペースガスを採取する際は、生物反応や化学的な反応、物理的なガスの漏出などでサンプル中の N<sub>2</sub>O 濃度が変化する可能性がある。そこで、同一の河川水サンプルに対し殺菌剤を添加せずに異なるバイアル瓶内保存時間を与え、各サンプルの溶存 N<sub>2</sub>O 濃度を測定する実験を行った。

### (3) 河川水中溶存 N<sub>2</sub>O 濃度の調査

神田川下流域における溶存 N<sub>2</sub>O 濃度を把握するため、平成 23 年 6 月 11 日、7 月 2 日に昌平橋にて調査を行った。採水は水深の 1/2 程度の深度とし、右岸、中央、左岸の 3 地点において実施した。各調査日の天候等の概要を Table 1 に示す。

Table 1. 調査日の天候等の概要

採水日	天候	日降水量 [mm]	最高気温 [°C]	先行晴天日数 [day]	表層の 流向
2011/6/11	雨後曇	35.5	25.1	2	逆流
2011/7/2	曇後一時晴	0	26.5	1	順流

### (4) 下水処理水の流入による影響調査

下水処理水流入前後における、河川水中溶存 N<sub>2</sub>O 濃度と水質の変化を調査した。調査地は神田川中流域に位置する高戸橋付近とし、(Figure 1.) 落合水再生センターの処理水放流先である高田馬場分水路、妙正寺川、および神田川の流水を合流直前に採水した。加えて、上流の亀齢橋、下流の華水橋においても採水を行った。

## 5. 結果と考察

### (1) 適正な殺菌剤添加量の検討

Figure 2. に殺菌剤添加量ごとの河川水中溶存 N<sub>2</sub>O 濃度を示す。溶存 N<sub>2</sub>O 濃度は同一の河川水であれば殺菌剤の添加量によらずほぼ一定となる結果が得られた。各添加量の N<sub>2</sub>O 濃度の平均値に対する標準偏差の割合(変動係数)は河川中央のサンプルで 6.4%、右岸のサンプルで 2.5%であった。顕著な濃度変化が確認できなかった要因として、採水からガスサンプル回収までに生成された N<sub>2</sub>O 量が極僅かであるか、または殺菌剤が全く効いていない可能性が挙げられる。しかし、使用した殺菌剤はグラム陽性、陰性を問わず広範な細菌に対し効力を示すとされていることから、5 分程度の時間であれば殺菌操作を行わなくても溶存 N<sub>2</sub>O 濃度の測定に支障はないと思われる。

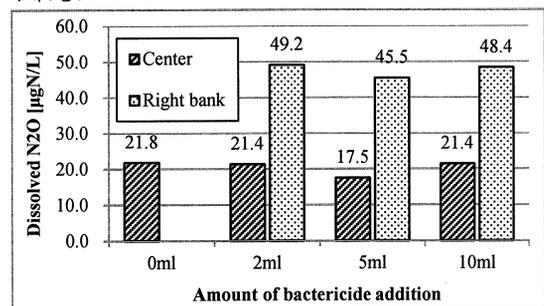


Figure 2. 殺菌剤添加量ごとの河川水中溶存 N<sub>2</sub>O 濃度 (添加量 0ml の右岸のデータは過誤によりデータ欠損)

### (2) 時間経過による N<sub>2</sub>O 濃度変化量の評価

時間経過に伴う溶存 N<sub>2</sub>O 濃度変化を Figure 3. に示す。同一の河川水サンプルにおいては 4 時間程度の時間が経過しても溶存 N<sub>2</sub>O 濃度に大きな変動は見られなかった。右岸 36 分後の過誤と思われるデータを除くと、変動係数は右岸で 3.9%、中央で 8.1%、左岸で 4.9%であった。しかし、採水から 60 分程度までの間に、左岸において 2  $\mu$ gN/L 程度の濃度上昇がみられ、他の採水地点における採水直後のデータが得られなかったことを踏まえると、採水直後に濃度の上昇が生じる可能性は否定できない。

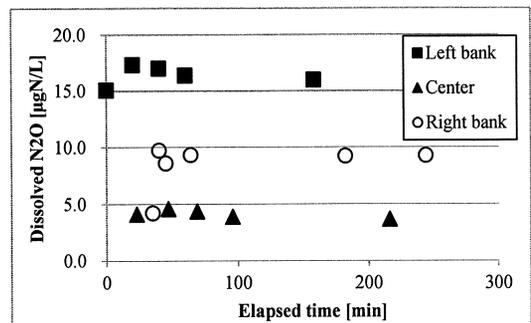


Figure 3. 時間経過に伴う溶存 N<sub>2</sub>O 濃度変化

したがって、より正確な河川水中溶存 N<sub>2</sub>O 濃度を測定するためには、サンプルの保存時間を短くし採水直後にヘッドスペースガスを採取することが望ましいと考えられる。

### (3) 河川水中溶存 N<sub>2</sub>O 濃度の調査

Figure 4. に昌平橋における溶存 N<sub>2</sub>O 濃度の測定結果を示す。6月11日は、22.0~48.4μgN/Lの溶存 N<sub>2</sub>O 濃度が測定され、特に右岸の濃度が突出して高い結果となった。一方で、7月2日は最高でも16.4μgN/Lであり、同一地点においても経時的に N<sub>2</sub>O 濃度が大きく変動することが示唆された。この変動要因として、6月11日には降雨が確認されていることから、越流水の流入により N<sub>2</sub>O または N<sub>2</sub>O の生成源となる窒素分が供給されたものと推察される。ただし、大気と平衡状態にある時の溶存 N<sub>2</sub>O 濃度は計算上 0.25μgN/L 程度であることを踏まえると、いずれの濃度の場合でも大気中へ N<sub>2</sub>O の放出が生じ得ると考えられる。比較対象として、五ノ井ら<sup>9</sup>の調査によれば、下水処理水流入後の河川において 0.77μgN/L の溶存 N<sub>2</sub>O 濃度を得ており、本調査結果での濃度が比較的高い値であると推測できる。

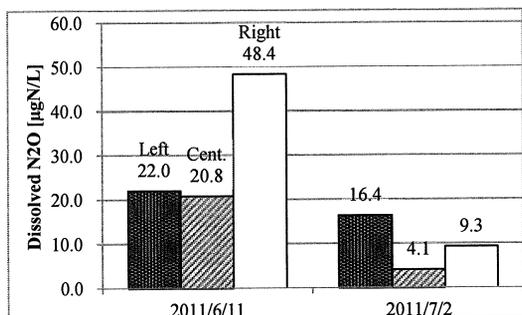


Figure 4. 昌平橋における溶存 N<sub>2</sub>O 濃度の測定結果

### (4) 下水処理水の流入による影響調査

Figure 5. に高戸橋付近における溶存 N<sub>2</sub>O 濃度と水質の測定結果を示す。溶存 N<sub>2</sub>O と NO<sub>3</sub>-N の濃度の大小関係に着目すると、上流部の亀齢橋と高戸橋（本川）の濃度が比較的低く、高戸橋で神田川に合流する分水路と妙正寺川の濃度が高いことから、下流の華水橋の濃度が中程度になったと解釈できる。しかしながら、N<sub>2</sub>O については地点間の濃度差は最大でも 0.45μgN/L であり、処理水による N<sub>2</sub>O の供給を断定することは難しい。五ノ井らの調査と比較しても、処理水の溶存 N<sub>2</sub>O 濃度は 4.77μgN/L であり、本調査結果での処理水の濃度 0.93μgN/L は大幅に低い。一方で、五ノ井らは処理水中の N<sub>2</sub>O の大部分が放流先で大気中に排出されることを示唆しており、本調査においても処理水由来の N<sub>2</sub>O を正確に測定していない可能性がある。

NO<sub>3</sub>-N 濃度については、処理水の流入前後で濃度が 2 倍程度に上昇している。したがって、処理水が N<sub>2</sub>O の生成源となり得る窒素分を定常的に河川へ供給していることが確認された。また、NO<sub>3</sub>-N と溶存 N<sub>2</sub>O 濃度の変化が連動しており、一定の相関があるものと考えられる。Beaulieu ら<sup>9</sup>は、河川水中における脱窒由来の N<sub>2</sub>O 転換率と NO<sub>3</sub>-N 濃度に正の相関があるとしており、神田川においても同様の傾向があるものと推察する。

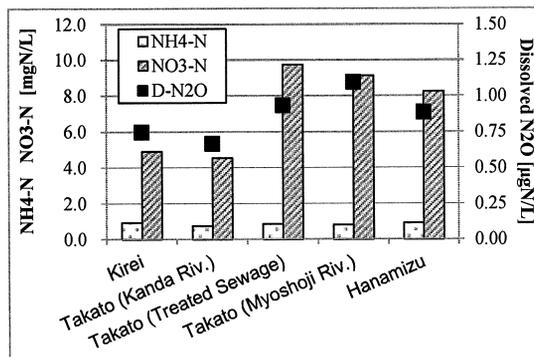


Figure 5. 高戸橋付近における溶存 N<sub>2</sub>O 濃度と水質の測定結果

## 5. まとめ

下流域の昌平橋においては、比較的高濃度の N<sub>2</sub>O が溶存しており、神田川が N<sub>2</sub>O 排出源となっていることが確認された。ただし、採水位置や天候による変動が大きいため、継続した調査が必要である。下水処理水の影響に関しては、下水処理水が N<sub>2</sub>O を河川へ供給している可能性が示唆されたが、明確な寄与を明らかにすることはできなかった。しかしながら、硝酸態窒素の主要な流入源となっていることが確認され、河川水中での脱窒由来の N<sub>2</sub>O 生成を促していることが予測される。

## 謝辞

本研究は日本大学理工学部シンボリックプロジェクト形成支援事業の一環として行われました。また本研究の遂行にあたり、本学学部生の荻原淳一君、常盤周平君のご協力を頂きました。ここに謝意を表します。

## 参考文献

- 1) Beaulieu J.J. *et al.*, Nitrous oxide emission from denitrification in stream and river networks, PNAS January 4. vol.108 No.1 pp214-219, 2011
- 2) IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, vol.5 Waste, Chapter6, 2006
- 3) 五ノ井浩二ら: 疑似嫌気好気法を行う下水処理場における N<sub>2</sub>O の排出特性, 下水道協会誌 vol.41, No.501, 2007