

B-23 都市河川底泥中における 亜酸化窒素の生成機構について

○藤井 大地^{1*}・小沼 晋²・齋藤 利晃²

¹ 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)

² 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_2O) 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_2O は河川中においても生成されることが確認されており、Beaulieu ら¹⁾ は人為起源の N_2O 発生量の 10%程度が河川由来であると推定している。また筆者らの調査においても、河川の N_2O 転換率は一般的な下水処理過程よりも高いとの試算結果が得られている。²⁾ しかし、下水処理過程における現行の N_2O 生成抑制対策は河川中での N_2O 生成を考慮していない場合がほとんどであり、放流された未処理の窒素による N_2O 生成まで考慮した包括的な議論や対策がなされているとは言い難い。したがって、河川中における N_2O 生成機構を解明した上で、人為起源の窒素からの N_2O 生成抑制を考えた場合に有利な下水処理の在り方を工学的に見出すことが求められる。Beaulieu らは河川中における N_2O 生成が河川水中の硝酸由来であると仮定した場合、河川中での N_2O 生成量のうち 70%程度が底泥中での生成であると推定しており、底泥中の生物反応が主要な N_2O 生成源であると推察される。ただし、底泥中の環境条件は流況や河川水質により容易に変化し得ることから、底泥に特化した N_2O 生成機構の把握及び量的解析をより精細に行うことが求められている。

2. 目的

本研究では、河川底泥中が N_2O を生成するメカニズムを解明するべく、底泥中の N_2 生成反応が如何なる条件下において進行し得るのかを実験的に検証することを目的とした。

3. 調査・実験手法

(1) 調査対象河川・採泥

調査対象は東京都を流れる一級河川である神田川とした。神田川は一般的にその流水の 9 割以上を下水処理水が占めるとされているため、河川中における人為起源の窒素からの N_2O 生成を評価する上では適した条件である。尚、本研究における現地調査においても、神田川下流部の流量に対する下水処理水の占める割合は 88%程度と見積もられた。採泥地点は中流部に位置する中ノ橋(東京都新宿区小川町)とした。採泥地点の選定理由として、筆者らによる流水の追跡調査によればこの地点は河川水中溶存 N_2O 濃度が上昇し始める地点であり³⁾、 N_2O 生成能を持つ底泥が堆積している可能性が高いと考えられたことが挙げられる。神田川の流路及び採泥地点を Fig.1 に示す。採泥にはGrab型採泥器 (DAIKI, DIK-190A-A1) を用い、素早くポリ容器に封入し実験室へ持ち帰った後試験に供した。

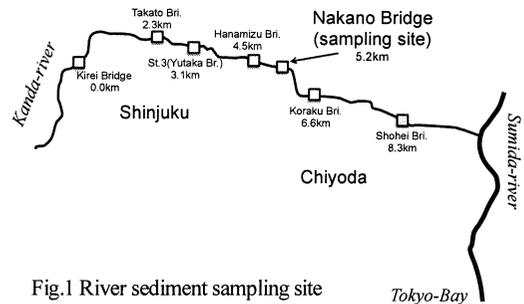


Fig.1 River sediment sampling site

(2) 回分実験

河川底泥に様々な環境条件を与えることで、 N_2O 生成メカニズムを推定する上で有用なデータの取得を試みた。テルモシリンジ内を底泥 10ml, 液相 20ml, 気相 30ml とし、Table1 に示す条件下において所定の反応時間を設けた。時間経過後ヘッドスペースガス及び液相を回収し、液相は即時 0.45 μ m のメンブレンフィルターにて濾過した。ガスサンプルは ECD ガスクロマトグラフィー (shimadzu, GC17A) にて分析し N_2O 濃度を算出し、液体サ

ンプルは HPLC または吸光光度計 (HACH, DR2500) にて無機態窒素 (NH_4 , NO_2 , NO_3) 濃度を測定した。溶存 N_2O (DN_2O) を含むシリンジ内の全 N_2O 量を算出するにあたっては、気体の溶解度に関する以下の関係式を適用した。

$$\ln x_2 = -60.7467 + \frac{88.8280}{T/100K} + 21.2531 \times \ln \left(\frac{T}{100K} \right)$$

ここに, x_2 : 液体サンプル中の溶存 N_2O モル分率,
 T : 温度 [K]

Table.1 回分実験の諸条件

酸素濃度と窒素源に関する実験			
実験系	液相窒素濃度	初期気相酸素濃度	反応時間
硝酸添加系	4.0mgN/L	0%~21%	240分
アンモニア添加系	4.0mgN/L		

経時変化に関する実験			
実験系	液相窒素濃度	初期気相酸素濃度	反応時間
硝酸添加系	6.5mgN/L	0%	70分
control系	—	(窒素100%)	60分

酸素濃度と窒素源に関する実験では、底泥中の N_2O 生成に寄与する反応が如何なる形態の窒素を利用し進行し得るのか、また当該の反応が溶存酸素濃度による影響を受け得るのかを明らかにすることを主眼に置いた。一方経時変化に関する実験では、 N_2O が生成される際の反応過程及び生成速度に関するデータを取得することを主目的とした。

3. 結果・考察

(1) 酸素濃度と窒素源に関する実験

回分実験の結果、アンモニア添加系からはいずれの酸素濃度条件下においても N_2O の生成は確認されず、添加したアンモニアのほぼ全量が残存していた。一方、硝酸

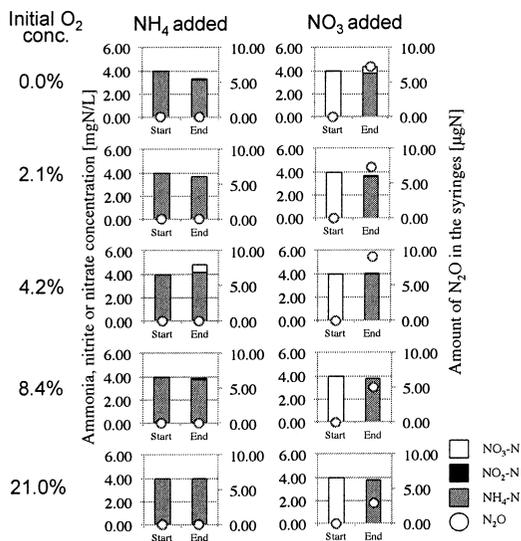


Fig.2 N_2O production and changes of inorganic nitrogen concentration

添加系は全ての系について明確な N_2O の生成が確認された。また興味深いことに、添加した硝酸と同量のアンモニアが全ての系において検出された。これらの結果から、本実験に供した底泥は硝化能を持たない、あるいは本実験中の環境条件下では反応が阻害されたと考えられ、故にアンモニア由来の窒素から N_2O が生成されなかったと推察された。硝酸添加系については、脱窒反応が硝酸の消費及び N_2O の生成に寄与している可能性は否定できないが、添加した硝酸と同量のアンモニアが生じたことを踏まえると、脱窒反応が優先的に生じていたとは考えづらい。竹内ら³⁾は河川中に硝酸をアンモニアへ還元する水中細菌が存在することを確認しており、また St reminska ら⁴⁾は硝酸還元菌 (nitrate-ammonifying bacteria) が硝酸のアンモニア化過程において N_2O を生成し得ると報告している。したがって本実験においても、硝酸のアンモニア化 (nitrate-ammonification) が硝酸の消費及び N_2O の生成に多分に関与していた可能性がある。ただし、本実験では反応開始直前時における底泥の無機態窒素含有量を測定していないため、添加したアンモニア態または硝酸態の窒素以外の無機態窒素が反応後に検出されたことは少なからず考えられる。また底泥中の有機物分解に伴うアンモニア生成も否定できないため、特に硝酸添加系の反応後に検出されたアンモニアが如何なる反応から生じたものかという点については唯一の解を示すことは難しい。

N_2O の生成が確認された硝酸添加系について、気相部の初期酸素濃度と N_2O 生成量の関係を見ると (Fig.3), 酸素濃度が低い程 N_2O の生成量が增大する傾向があることが示された。また硝酸の減少量に対する N_2O 生成量の割合である N_2O 転換率についても同様の関係が得られた。(Fig.4) N_2O 転換率は 3~9%程度であり、一般的な下水処理過程における転換率よりも大幅に高い結果となった。河川底泥において、嫌気的な条件が硝酸からの N_2O 生成を増大させる要因となっており、高効率で N_2O が生成され得る可能性が示唆された。

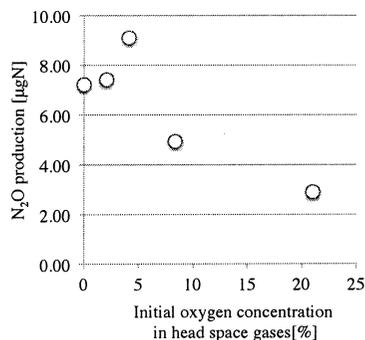


Fig.3 Relationship between oxygen concentration and N_2O production

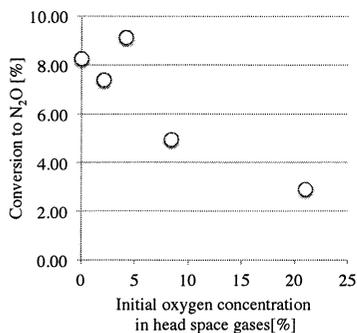


Fig.3 Relationship between oxygen concentration and conversion to N_2O

(2) 経時変化に関する実験

先に記した酸素濃度と窒素源に関する実験においては、底泥中において硝酸由来の窒素の一部が N_2O に転換され得ることが示され、また硝酸のアンモニア化 (nitrate-ammonification) がその主要な反応経路として関与している可能性が見出された。しかし、この実験条件下では、その具体的な反応過程や反応速度を観察・推定するには至らなかった。そこで、 N_2O の生成が確認された硝酸添加系に着目し、時間経過に伴う系内の環境及び N_2O 生成量の変化を追った。尚、本実験においてはシリンジ内を完全嫌気状態とした。

Fig.5 によれば、硝酸添加系は時間経過に伴い硝酸濃度が徐々に低下し、亜硝酸が蓄積してゆく結果となった。一方 N_2O については加速度的な濃度の上昇が確認され、シリンジ内の環境が N_2O を高い転換率で生成し得る条

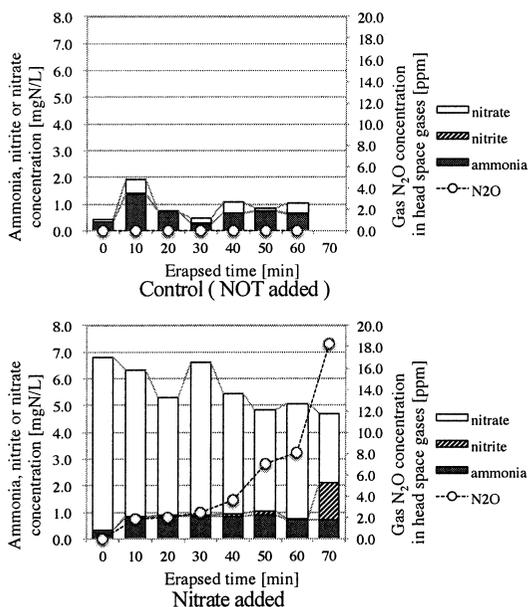


Fig.5 Changes over time in N_2O and inorganic nitrogen concentration

件へと遷移していったと推察される。ただし、先行して行った実験で見られたようなアンモニアの生成は確認できなかった。1mgN/L 程度のアンモニアが終始検出されているが、窒素添加をしていない Control 系においてもほぼ同じ濃度のアンモニアが存在していることから、これは反応時間中に生成されたものではなく、底泥が元々含有していたものと考えられる。これらの結果から、本実験においては脱窒が主要な反応として生じており、時間経過とともに窒素の還元が不完全になったことが N_2O の生成及び亜硝酸の蓄積を促したと推察された。反応時間の終了時においても硝酸が多分に残存していたことに着目すると、不完全な脱窒が生じた要因として炭素源となる有機物の枯渇が予見される。具仁ら⁹の報告によると、嫌気条件下において COD/ NO_3^- 比が脱窒及び嫌気性消化の優位性や、硝酸態窒素が如何なる物質へ転換され得るかを左右する因子であることが示唆されており、一定域の COD/ NO_3^- 比であれば、硝酸態窒素が N_2O やアンモニアへ還元されることも確認されている。時本実験においても、有機物の枯渇により COD/ NO_3^- 比が逐次的に低下し、系内の環境が完全な脱窒に対して理想的な条件から遷移した可能性があるとと思われる。

4. まとめ

本研究における2回の実験では、硝酸のアンモニア化 (nitrate-ammonification) と脱窒という異なる現象と思われる反応が確認された。実験条件等の影響により反応の本質を捉えきれていない可能性があるが、河川底泥中の N_2O 生成メカニズムが環境条件等に応じて敏感に変化し得ることを示唆している。したがって、制御下における人為的な窒素除去が N_2O 生成抑制に貢献し得ると言えるかもしれない。複雑な河川中での N_2O 生成メカニズムをより一般的に表現し、下水処理と連携して最適解を見出すことが期待されよう。尚、本研究は日本大学工学部シンボリック・プロジェクト形成支援事業の助成により行われました。

5. 参考文献

- 1) Beaulieu JJ *et al.*: Nitrous oxide emission from denitrification in stream and river networks, PNAS, vol.108 (1) pp.214-219, 2011.
- 2) 藤井大地, 齋藤利晃, 小沼晋: 下水起源の窒素が流入する都市河川における亜酸化窒素の生成に関する調査研究, 水環境学会年会講演集, p.397, 2012.
- 3) 竹内準一, 竹内雅子: 硝酸塩・亜硝酸塩をアンモニア化もしくは脱窒させる水中細菌, 水処理生物学会誌, vol.27, (1), 1991.
- 4) M. Streminska *et al.*: Nitrous oxide production in soil isolates of nitrate-ammonifying bacteria, Environmental Microbiology Reports, 4(1), pp66-71, 2012.
- 5) 具仁ら: 嫌気性消化法における硝酸性窒素の挙動, 土木学会論文集, No.678/VII-19, pp.61-68, 2001.