

生活排水の窒素除去過程で発生する一酸化二窒素

NITROUS OXIDE PRODUCTION IN NITROGEN REMOVAL PROCESS FROM
DOMESTIC WASTEWATER

花木 啓祐* 鄭 荘** 市岡 信也*** 松尾 友矩****

Keisuke Hanaki, Zheng Hong, Shinya Ichioka, Tomonori Matsuo

ABSTRACT; Potential contribution of nitrous oxide (N₂O) production during wastewater treatment is discussed based on experimental results. Laboratory experiments using artificial substrate showed that N₂O can be produced both in nitrification and denitrification of wastewater. Conversion to N₂O was as high as in the order of some tens percent of the applied nitrogen. Favorable conditions for production of N₂O in denitrification are insufficient organic source, low pH and short solid retention time. Low dissolved oxygen, short solid retention time and presence of organic matters can provoke N₂O production in the nitrification process. These conditions are similar to the operational conditions of actual nitrogen removal process.

KEYWORDS; nitrous oxide, wastewater, nitrification, denitrification, organic matter

1. はじめに

一酸化二窒素(N₂O)は、大気中での寿命が150年と長く、そのため100年間のタイムスパンをとった場合の相対的な温室効果が重量当たりで二酸化炭素の290倍にもおよぶ強力な温室効果ガスである¹⁾。1990年に排出された温室効果ガスの中での今後100年間の温室効果寄与率は4%程度とされている¹⁾。この数字は二酸化炭素の寄与率(61%)などと比べて大きくないが、温室効果ガスの排出削減の実現可能性・困難性を考えると、決して無視すべき温室効果ガスではない。N₂Oの排出はエネルギー消費に伴う二酸化炭素のように不可避の排出ではなく、比較的小さい努力で削減の可能性がある、積極的に取り組むべきである。

全世界でのN₂Oの排出量の推定は現在のところ非常に精度の粗いものに留まっている。IPCC報告書¹⁾では表-1のような推定が示されている。しかし、この推定は収支がとれておらずシンクの方が大きい値を示している。二酸化炭素の場合と逆に、いわばmissing source (未知のソース)があるのである。

表-1. 一酸化二窒素のソースとシンク (IPCC¹⁾による) T(=10¹²)g/year

発生源 (ソース)		消失先 (シンク)	
海洋	1.4~2.6	土壌による除去	不明
土壌 (熱帯林)	2.2~3.7	成層圏での光分解	7~13
土壌 (温帯林)	0.7~1.5	大気中の増加分	3~4.5
燃焼	0.1~0.3		
バイオマスの燃焼 (山火事)	0.02~0.2		
肥料 (地下水含む)	0.01~2.2		
合 計	4.4~10.5		

筆者ら²⁾は肥料、自動車排ガス、下水汚泥焼却、ごみ焼却から発生するN₂Oを地域単位で評価した結果を報告したが、その中では排水に由来するN₂O生成はあえて含めなかった。その主たる理由は、その寄与が小さいからではなく、正確な推定が困難なためである。潜在的には排水由来のN₂O生成は世界全体で大きな量になる可能性がある。

*; 東京大学先端科学技術研究センター Research Center for Advanced Science and Technol., The Univ. of Tokyo **; 現在 中央大学理工学部土木工学科 Dept. of Civil Eng., Chuo Univ. ***; 現在 東京電力 TEPCO ****東京大学工学部都市工学科 Department of Urban Engineering, The Univ. of Tokyo

生活排水として排出される窒素発生量は一人当たり約10 g-N/人・日で、世界人口を50億人として計算すれば、年間の窒素排出量は $10 \times 5 \times 10^9 \times 365 = 18 \times 10^{12} = 18 \text{ Tg}$ となる。ちなみに自然の窒素固定量は年間 180 Tg、主として肥料合成のための工業的な窒素固定量は年間約 60 Tgであるから、それに比較して小さいものの無視できる値ではない。仮に生活排水として発生する窒素のわずか2%が自然水系あるいは排水処理の過程で N_2O に変換したとしても、その N_2O 排出量は表-1にあげられている燃焼分を上回る。従って、生物学的な窒素除去過程での N_2O 生成は、たとえ、その生成割合が全窒素負荷量の数%程度であっても無視できない問題となるのである。自然界では本来これら生物由来の窒素はほとんど N_2O になることなく、脱窒や硝化反応によって形を変え循環する。しかし、自然の能力以上に窒素の負荷が大きい場合（都市の場合はほとんどそのような状況にある）には、 N_2O が発生する可能性が高まる。

排水に含まれる窒素成分は湖などの富栄養化の原因になるため、排水処理の過程で除去する必要性が高まっている。従来の排水処理ではこの窒素処理は十分に行われていなかったが、現在では次第に窒素除去が導入されるケースが多くなっている。とりわけ高濃度の窒素成分が含まれるし尿の処理においてはもはや最も一般的なプロセスとして微生物を利用した窒素除去法が用いられている。

排水中の窒素は通常アンモニアか、比較的容易にアンモニアに分解される有機物の形で存在する。まず硝化過程においてアンモニア態窒素は亜硝酸態窒素、そして硝酸態窒素に変換する。これはアンモニア酸化と亜硝酸酸化の2段階反応であり、それぞれ異なる微生物（この場合硝化菌）によってなされる。この反応は N_2O を特に経由しないのであるが、図-1に示すようにアンモニア酸化の過程で一旦亜硝酸態になった窒素が還元されて N_2O が生成するという、特殊なルートが働く場合に N_2O が生成すると考えられている。一方、脱窒過程においては有機物等の酸化と共役して硝酸態窒素は亜硝酸態窒素へ、そして N_2O を経て N_2 へと還元される。この過程では通常の間媒体として N_2O が出現するわけである。そして細菌の種類によって、最終的に N_2O 以上にまで窒素が還元されないものと、 N_2 にまで還元されるものが存在する。

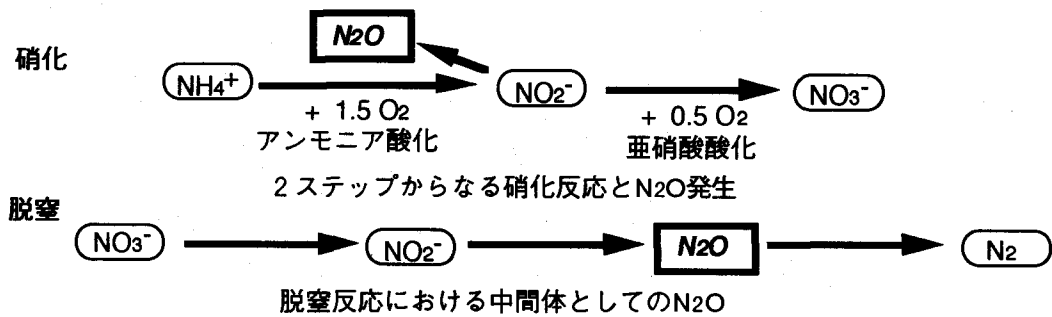


図-1. 硝化・脱窒反応に伴う N_2O 発生の経路

これらの硝化脱窒プロセスにおいて発生する N_2O はさまざまな条件に依存することが考えられる。土壌中での N_2O 発生についてはかなり研究が進んでいる³⁾が、排水処理、あるいは汚濁水系における N_2O 発生については筆者らの研究^{4)・6)}を除いてはほとんどなされていない。ここでは、これまでに得られた成果に基づいて生活排水からの窒素除去プロセスにおける N_2O 発生の可能性について考えてみたい。

2. 窒素除去プロセスにおける支配因子

まず、実際の窒素除去プロセスの概略と運転パラメータ、環境条件について簡単に示す。原理的には、図-1に示すとおり、排水中の窒素成分は硝化を受けて亜硝酸態窒素あるいは更に硝酸態窒素に酸化され、その後に窒素ガスに還元される。各ステップに要求される環境条件、運転条件は次の通りである。

硝化：硝化反応は酸素を要求する好気のプロセスで、有機物の存在は必要でなく、むしろ有機物を分解する細菌の増殖が硝化の妨げになる。硝化反応に伴ってpHが低下するので、pH制御が必要である。硝化細菌は増殖が遅いので十分な汚泥滞留時間（SRT）を確保することがプロセスの運転に不可欠である。溶

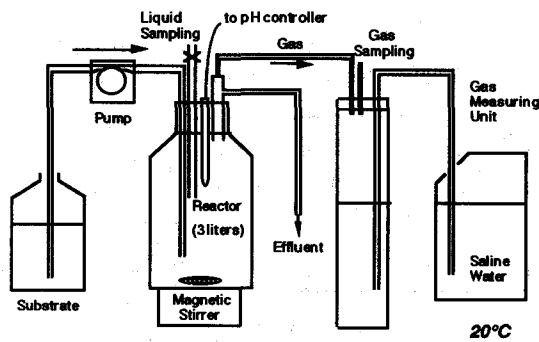
存酸素は高いに越したことはないが、エネルギーとコストの節約のため必要以上には高くしない。

脱窒：脱窒は逆に無酸素状態が必要であり、窒素が亜硝酸態あるいは硝酸態の形で存在していることが前提である。また通常は有機物が基質として必要である。その必要量は硝酸態窒素の量によって決まり、たとえば後述の $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{NO}_3\text{-N}$ 比のような指標で有機物の過不足を表現する。pH については、硝化とは逆に反応によって上昇するが、硝化の場合ほどその上昇は顕著ではない。SRT はある程度長くとの必要があるが、硝化の場合ほど重要ではない。

実際の排水は有機物を含んでいるものの窒素有機態あるいはアンモニア態で含んでいる。そのため、そのまま硝化－脱窒の順序で反応を進めると有機物は硝化過程で分解されるため後段で外部から有機物を添加する必要が生じ、一方脱窒－硝化の順で反応を進めるには窒素の形態が不適切である。そこで、排水に含まれる有機物を脱窒に生かすために、循環方式あるいはばっ気と排水流入を間欠的に行うシーケンシャルバッチ的な運転が広く行われている。

3. 脱窒過程での N_2O の生成

し尿に見られるような高濃度の排水を想定した合成基質（表－2）を用いた室内実験により脱窒プロセスの実験的な検討を行った。図－2 に示す実験装置を4セット作成し、 20°C の恒温室中に設置した。ペリスタポンプで基質を連続的に供給し、処理水はオーバーフローさせた。また、マグネティックスターラで連続的に攪拌を行った。この装置では水理学的滞留時間（HRT）と汚泥滞留時間（SRT）が同一になる。 N_2O はガスクロマトグラフ（TCD）で定量した。



図－2. 脱窒の実験装置図

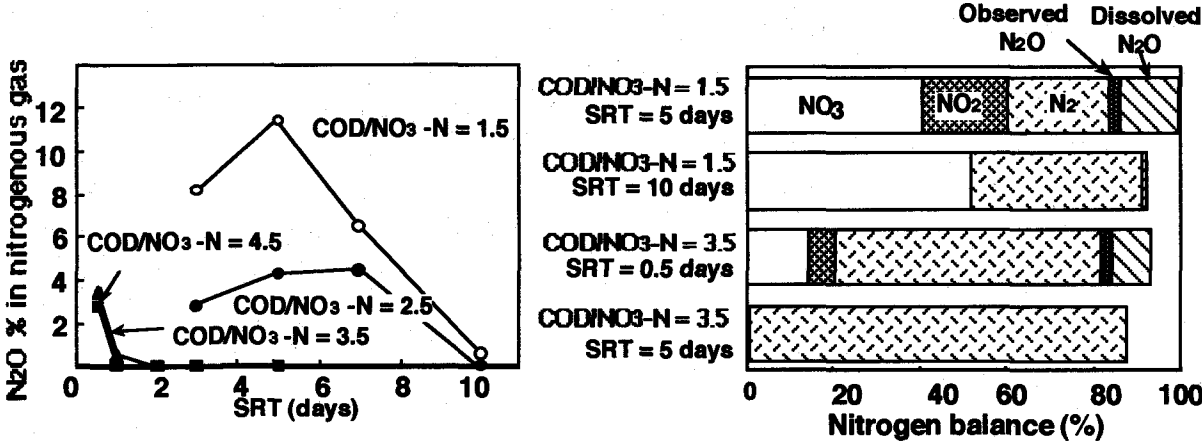
表－2. 脱窒実験の基質組成

	COD/NO ₃ -N Ratio			
	1.5	2.5	3.5	4.5
KNO ₃ (mg/l as NO ₃ -N)	667	400	286	222
Acetic acid (mg/l as COD)	909			
Yeast extract (mg/l as COD)	91			
KH ₂ PO ₄ (mg/l as P)	46			

脱窒の支配因子である有機物量の効果を明らかにするために $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{NO}_3\text{-N}$ 比を 1.5, 2.5, 3.5, 4.5, に変化させ、さまざまな SRT（微生物が保持される時間）のもとで N_2O の発生を調べた。図－3 は発生した窒素系ガスすなわち N_2 と N_2O 中の N_2O の割合を示したものである。 $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{NO}_3\text{-N}$ 比が小さいほど、すなわち有機物源が不足するほど N_2O が生成しやすいことが明らかにわかり、また全体的な傾向としては SRT が短いほど N_2O の生成量が増大した。特に $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{NO}_3\text{-N}$ 比は N_2O の生成の有無を支配する重要な因子で、有機物源が脱窒反応に十分となる 3.5 以上の場合と、有機物源が不足する 2.5 以下の場合では N_2O の生成において明らかな違いがみられる。しかし、SRT もまた重要な操作因子であり、 $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{NO}_3\text{-N}$ 比が 1.5 あるいは 2.5 の場合でも SRT を 10 日程度とれば N_2O の生成がほとんどなくなることも、逆に $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{NO}_3\text{-N}$ 比が 3.5 あるいは 4.5 と高くても SRT を 0.5 日にまで短縮すると N_2O が発生することがわかった。

窒素除去プロセスに伴う N_2O 発生量の量的な重要性を評価するためには、全体の窒素の変化の中での N_2O の寄与を検討する必要がある。図－4 は投与した硝酸態窒素収支の典型例を示したものである。 N_2O は水に対する溶解度が大きくここではその溶解分をも考慮した。 $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{NO}_3\text{-N}$ 比が大きく SRT が比較的長い場合には窒素はほとんど N_2 に変換している。一方、 $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{NO}_3\text{-N}$ 比が小さくなると脱窒は不完全になり、特に SRT が短い場合には亜硝酸態窒素の蓄積とともに N_2O が蓄積し、その量は流入窒素の 15% 以上にも達

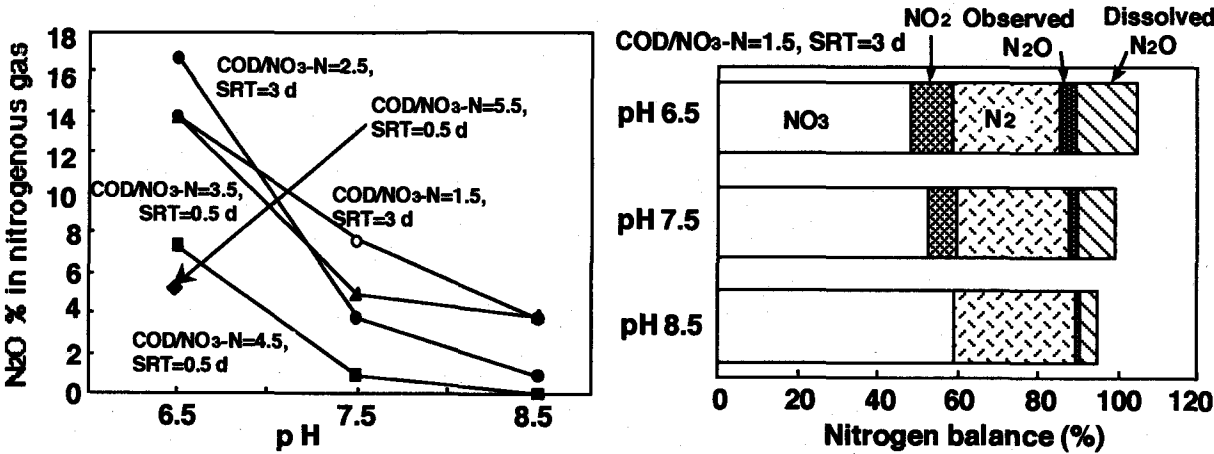
した。先に述べたように、世界全体で考えると生活排水中の窒素の数%がN₂Oに変化するだけで無視できないインパクトを与えるわけであるから、これは極めて高い比率である。



図－3．脱窒におけるN₂O生成に対する有機物量 (COD/NO₃-N比) と汚泥滞留時間 (SRT) の影響

図－4．脱窒において有機物量 (COD/NO₃-N比) と汚泥滞留時間 (SRT) を変化させた場合の窒素収支

次に、pHを6.5、7.5、8.5の3段階に変化させた。図－5に示すように、いずれの基質組成、あるいはSRT条件下でも、pHが低下するほどN₂Oの比率が高くなった。特に、COD_{Cr}/NO₃-N比が2.5、3.5、あるいは4.5の場合には、pHが7.5と8.5の間ではさほど大きな違いはないが、7.5と6.5ではN₂Oの生成比率がかなり異なった。pHが6.5でCOD_{Cr}/NO₃-N比が2.5の条件下で窒素系発生ガス中のN₂Oが16.7%と、最大に達した。窒素の収支を見ると (図－6)、最大で20%程度の窒素がN₂Oに変化したことがわかる。



図－5．脱窒におけるN₂O生成に対するpHの影響

図－6．脱窒においてpHを変化させた場合の窒素収支

このように、低いCOD_{Cr}/NO₃-N比 (すなわち有機物不足)、低いpH、短いSRT (すなわち高負荷) の場合にN₂Oが生成しやすいことがわかり、その生成量は決して無視できないことがわかった。

4. 硝化過程でのN₂Oの生成

硝化過程でのN₂Oの生成を明らかにするために脱窒の場合と同様の室内実験を行った。基質にはアンモニア態窒素を与え、条件によって有機物として酢酸を与えた。なお、硝化実験の場合には排ガス中に低濃度で存在するN₂Oを測定する必要があるため、ガスクロマトグラフ(ECD)にて分析を行った。

まず溶存酸素を変化させた実験を行い、発生したN₂Oの量と投与したアンモニアに対する転換率を示すと図－7のようになる。溶存酸素(DO)が1.7 mg/l以上ではN₂Oの発生量が小さいのに対し、DOが低くなるとN₂Oの生成が増加するものの、あまり低くなり過ぎると、硝化自体の進行が妨げられるため、N₂O生成量が低下した。図－8に示す窒素収支から明らかなように、DOが低くなると硝化が不完全になり、ア

ンモニアのまま残ったり、亜硝酸態窒素で残ったりしており、それに伴うように N_2O が生成している。なお、DOが低い場合に N_2O が生成しやすいことは海洋などの場でも指摘されている。

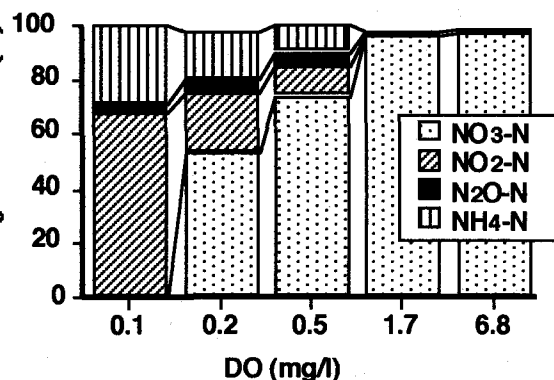
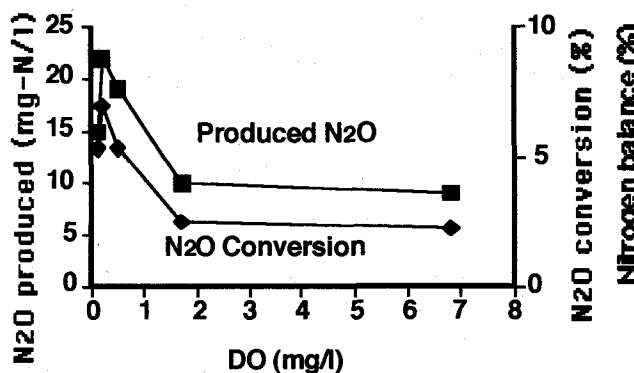


図-7. 硝化過程の N_2O 生成に対する溶存酸素の影響 図-8. 溶存酸素を変化させた場合の硝化の進行

硝化反応においては増殖の遅い硝化菌を働かせるために長いSRTを取って運転を行うことが一般的である。図-9と10に示すのはさまざまなSRTのもとでの N_2O 生成であり、10日以上SRTを取った場合にはわずしか N_2O が生成しないのに対し、短いSRTのもとではかなりの N_2O が生成することが示された。

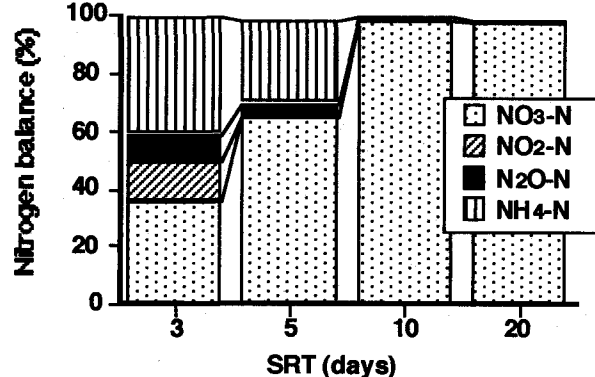
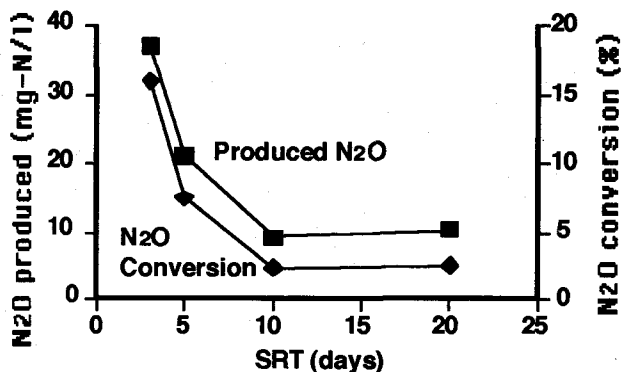


図-9. 硝化過程の N_2O 生成に対するSRTの影響 図-10. SRTを変化させた場合の硝化の進行

硝化プロセスの管理の上ではpHは重要なパラメータであり、硝化過程での亜硝酸の蓄積の有無がpHに依存するとの報告もある。本研究では、pHを6、7、8の3条件設定し、DOを下げて N_2O が出やすい条件下で実験を行った。図-11、12に示すように、硝化の進行はpHに大きく依存し、低いpHではアンモニア態窒素が残留したが、 N_2O の生成へのpHの影響については明確な傾向が得られなかった。なお、亜硝酸態窒素としての蓄積はどの条件でもわずしか起きなかった。

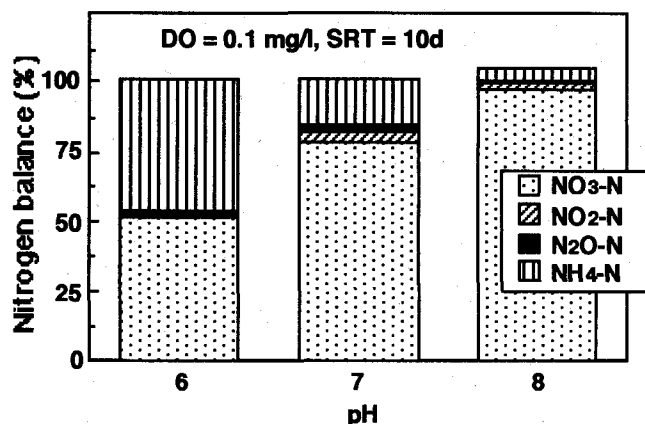
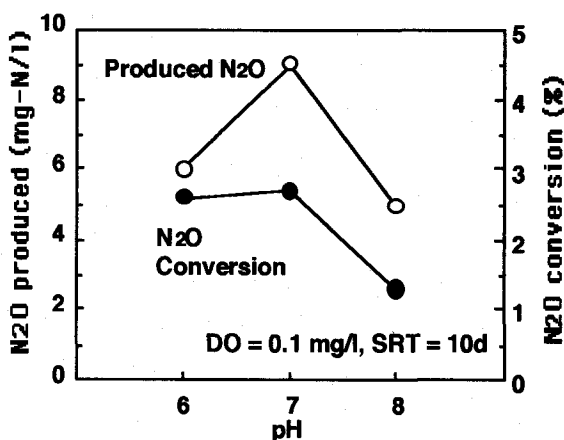


図-11. 硝化過程の N_2O 生成に対するpHの影響 図-12. pHを変化させた場合の硝化の進行

次に、有機物が共存しその好氣的な分解が並行して起きている状況下での N_2O 生成を調べると図-13、14のようになる。有機物が基質に含まれると N_2O の生成は顕著に増加した。転換率で見れば、有機物を1,000 mg/l 投与した場合にはアンモニア態窒素の15%近くが N_2O に変換した。なお、これらの場合に窒素の合計が100%よりも低いのは有機物を利用する従属栄養細菌の菌体への窒素の転換のためであろう。

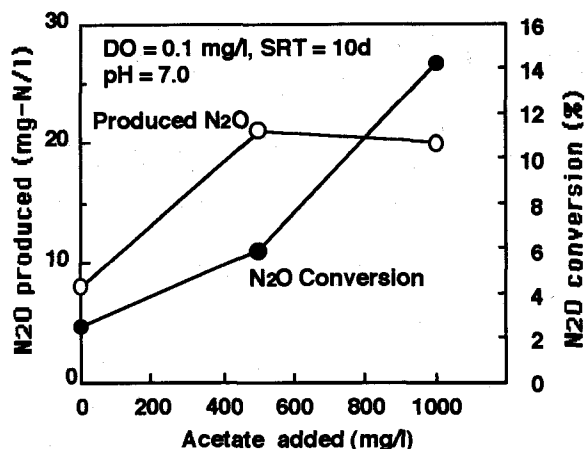


図-13. 硝化過程の N_2O 生成に対する有機物負荷の影響

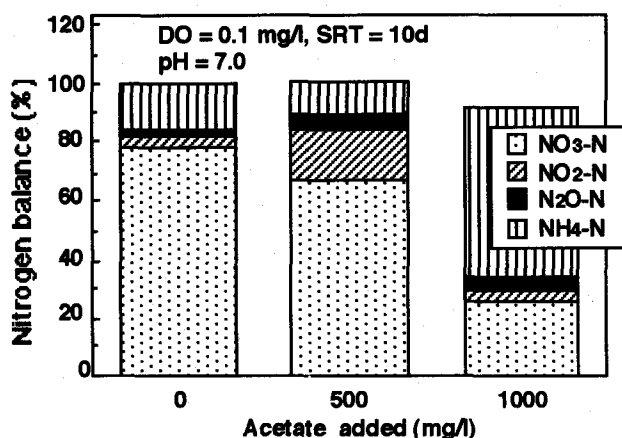


図-14. 有機物が共存する場合の硝化の進行

5. 実際の窒素除去プロセスでの N_2O 生成の可能性

以上の結果をまとめると、脱窒では有機物不足、低pH、短SRTが、硝化では低DO、短SRT、有機物の存在が N_2O を生成しやすい条件である。これらの条件と実際のプロセスをここで比較してみる。まず脱窒については、脱窒反応自体はpHが上昇する反応であるものの、硝化と脱窒を通じてpHは低下するので循環式の実際のプロセスにおいてはpHは中性よりも低めになることが考えられる。有機物については、基本的に余剰に添加することはコストの面で行われないから、排水の組成次第で不足気味になることも十分考えられる。硝化については、ばっ気のためのコストとエネルギー消費量が大きいためDOは1 mg/l以下程度に通常抑えられる。また、有機物が共存する場で硝化を行わせることがほとんどであるので、有機物の存在の面でも N_2O が生成する恐れがある。高効率プロセスをめざすと、脱窒部分も硝化部分もSRTは短くなる。このように、いずれの条件を勘案しても実際のプロセスで N_2O が生成する可能性は小さくないと考えられる。一方では運転条件を変えることによって N_2O の発生の抑制も可能であると考えられるので、今後実プロセスでの発生を検討する必要性が大きい。

参考文献

- 1) IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) Working Group I Report (1990).
- 2) 花木啓祐, 広瀬洋一郎, 松尾友矩 (1993): 「人間活動に伴って生成する一酸化二窒素の地域スケールでの評価」土木学会第1回地球環境シンポジウム講演集, 240-245.
- 3) 例えば, T. Granli and O. C. Bøckman (1994) "Nitrous oxide from agriculture", Norwegian Journal of Agricultural Sciences, Supplement No. 12.
- 4) K. Hanaki, H. Zheng and T. Matsuo (1992): "Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater." Water Science and Technology, Vol. 26, 5/6, 1027-1036.
- 5) 花木啓祐, 鄭紅, 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, Vol. 30, No. 352, 30-42.
- 6) K. Hanaki, H. Zheng and T. Matsuo (1994): "Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater." Paper to be presented at IAWQ Biennial Conference, July 1994, Budapest.