

東洋電化工業（株） 正 ○松本和久 高知高専 正 山崎慎一
呉高専 正 山口隆司 長岡技術科学大学 正 原田秀樹

1. はじめに

河床が礫で覆われた大河川の生物学的浄化は、主に河床礫に付着した微生物によって行われており、従来この浄化能力の調査は、河床礫表面積当たりの窒素除去速度を求める方法がよく行われてきた。しかし最近、微小空間の物質濃度が比較的瞬時に定量できる微小電極が開発され、生物膜内での物質の挙動や生物膜界面の物質濃度勾配から除去フラックスを求める方法が注目されている¹⁾。そこで本研究は、四万十川の窒素除去機能や能力を把握することを目的として、pH、アンモニウム、硝酸の微小電極を使用して、流域5地点の河床礫に付着した生物膜の窒素プロファイルと除去フラックスの測定を行った。

2. 実験方法

河床礫は、四万十川流域の志和分大橋、窪川橋、大正橋、岩間橋、具同の5地点において、日光がよく当たっている水深40～50cm程度の中から、直径20～30cmのものを1地点につき3個採取した。また窒素プロファイルの測定には、pH、アンモニウム、硝酸の3種類の微小電極を使用した。図-1 および表-1 に河床礫生物膜のpH、アンモニウム、硝酸プロファイル測定装置と培地組成を示す。培地 10l の入った水槽に採取した河床礫を入れ、培地の DO が 8mg/l 以上、照度が2000ルクス程度を確認後、マイクロメータに取り付けられた各々の微小電極を参照電極とともに培地中に浸漬させた。微小電極を50μmずつ下げ、各位置での電位差を電位差計（TOA HM-30S）によって測定した。測定された電位差からpH、アンモニア性窒素あるいは硝酸性窒素濃度を換算して、生物膜内のpH、窒素プロファイルの評価した。

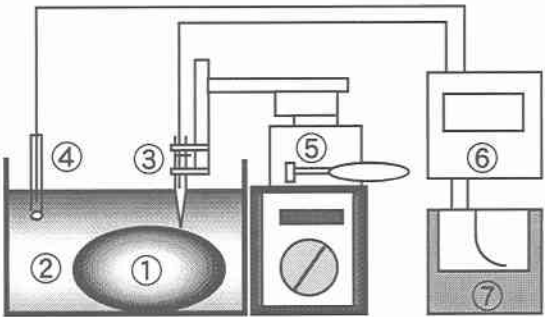
窒素除去フラックス J_s は、式(1)のフィックの法則によって解析した。 D_s は水中へのアンモニアの拡散係数であり、 $1.7 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ の値(25℃)を用いた。また $(ds/dr)_r$ は各々の生物膜内の濃度勾配である。

$$J_s = -D_s (ds/dr)_r \quad \cdots (1)$$

3. 実験結果および考察

3-1 微小電極の性能

表-2 に pH、アンモニウム、硝酸の微小電極のキャリブレーションによる性能比較を示す。3種類の微小電極は各々、pH 4～9、アンモニア性窒素および硝酸性窒素 0.1～14gN/l の範囲で高い相関を有する直線関係が得られた。応答時間はpH、アンモニウム微小電極に比べて硝酸微小電極は若干劣っていた。



①河床礫 ②培地溶液 ③pH、アンモニウム、硝酸微小電極 ④参照電極 ⑤マイクロメーター ⑥電位差計 ⑦レコーダー

図-1 河床礫生物膜の pH、アンモニウム、硝酸プロファイル測定装置

表-1 培地組成

グルコース	20	mg/l
NH ₄ -N	5	mg/l
K ₂ HPO ₄	21.75	mg/l
KH ₂ PO ₄	8.5	mg/l
Na ₂ HPO ₄ ・12H ₂ O	44.6	mg/l
MgSO ₄	22.5	mg/l
CaCl ₂	27.5	mg/l
FeCl ₃	0.25	mg/l

表-2 微小電極の性能

微小電極	先端径 (μm)	測定範囲	応答時間 (s)	誤差 (%)
pH	10	4～9	<10	<1
アンモニウム	10	0.1～14000mgN/l	<10	<2
硝酸	10	0.1～14000mgN/l	<30	<5

3-2 河床礫生物膜内の pH、アンモニア性窒素、
硝酸性窒素プロファイル

図-2 に四万十川 5 地点の河床礫付着生物膜内の pH、アンモニア、硝酸プロファイルを示す。河床礫生物膜内 pH プロファイルは、各 5 地点ともに大きな違いはないが、生物膜内部で若干の増加傾向を示した。これは生物膜内の藻類の光合成によるものと考えられる。

生物膜内のアンモニア性窒素は、各 5 地点ともに生物膜表層部から次第に減少傾向を示し、また硝酸性窒素については増加傾向を示した。これは生物膜内に生息する硝化細菌による硝化反応（アンモニア→硝酸）あるいは藻類の摂取によると考えられる。また生物膜表層部と内部の硝酸性窒素の増加量は、アンモニア性窒素の減少量に対して 5 地点ともに 4～5%程度であったことから、減少したアンモニアあるいはその硝化によって生成された硝酸の無機性窒素の 95%は、主に藻類に摂取されたと判断される。

3-3 四万十川 5 地点の窒素除去フラックスの比較

表-3 にアンモニア性窒素の除去フラックスを示す。志和分大橋、窪川橋、大正橋では $18\sim 22\text{mgNH}_4\text{-N/m}^2\cdot\text{d}$ 、岩間橋、具同では $7\text{mgNH}_4\text{-N/m}^2\cdot\text{d}$ 程度の値が得られ、志和分大橋、窪川橋、大正橋は、岩間橋、具同と比べて河床礫の窒素除去能力が大きいことが判明した。また生物膜が厚い程、窒素除去フラックスが高くなる傾向がみられ、高い窒素除去能力を維持するためには、河床礫に適度な生物膜の付着が必要と考えられる。

4. まとめ

pH、アンモニウム、硝酸の微小電極を使用して、四万十川流域 5 地点の河床礫付着生物膜の窒素プロファイルと除去フラックスの測定を行った結果、以下の知見が得られた。

- 1) 河床礫生物膜内の pH は、生物膜表層部から内部に向かって次第に増加傾向を示し、アンモニア性窒素は、生物膜内に生息する硝化細菌による硝化反応あるいは藻類の摂取によって、生物膜表層部から次第に減少傾向を示した。また減少したアンモニア等の無機性窒素の 95%は、藻類に摂取されたと判断された。
- 2) 志和分大橋、窪川橋、大正橋のアンモニア性窒素の除去フラックスは、岩間橋、具同と比較して高い値が得られ、窒素除去能力が大きいことが判明した。

5. 参考文献

- 1) 原田秀樹，大橋晶良，珠坪一晃，菊池香枝，山崎慎一（1997）微小電極を用いた生物膜中の栄養塩・有機物濃度の測定手法の開発，用水と廃水，39（8），p53-60

謝辞

本研究は、高知県受託研究費の補助を受けて行われたものであり、ここに深く感謝の意を表します。

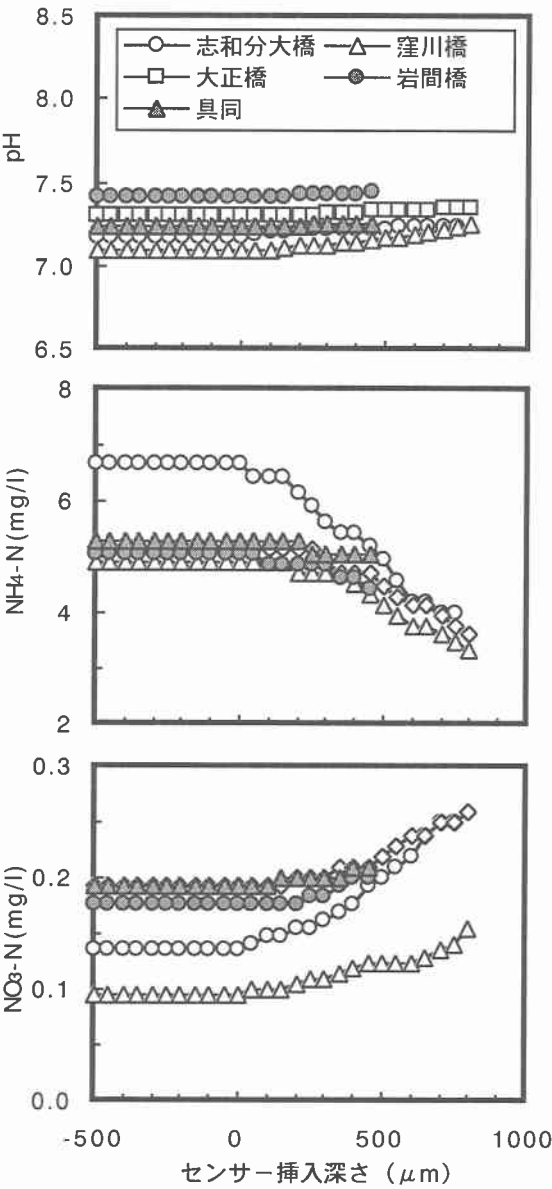


図-2 四万十川 5 地点における河床礫生物膜内のアンモニア、硝酸プロファイル

表-3 河床礫付着生物膜のアンモニア窒素除去フラックスの比較

	アンモニア性窒素除去フラックス($\text{mgN/m}^2\cdot\text{d}$)
志和分大橋	20.5
窪川橋	21.7
大正橋	18.4
岩間橋	7.5
具同	7.0