

Ⅶ-10 微小電極による河床礫付着生物膜内の pH、DO、窒素の動態評価

長岡技術科学大学 学生員 ○澤田浩介
高知工業高等専門学校 正会員 山崎慎一
呉工業高等専門学校 正会員 山口隆司
長岡技術科学大学 正会員 原田秀樹

1. はじめに

河床が礫で覆われ、有機物濃度が比較的低い河川では、礫に付着した硝化細菌や藻類が、その生物学的浄化に大きな役割を果たしている。この生物学的浄化の調査は、従来、河床礫表面積あ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、最近の研究によって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、生物膜内での物質挙動や膜界面の濃度勾配から除去フラックスを求める方法が考案された¹⁾。本研究では、pH、DO、アンモニウム、硝酸の微小電極を作成し、それらを河床礫表面に形成している生物膜に挿入して、昼夜を想定した明・暗条件下におけるアンモニア性窒素除去機能を把握することを目的として、pH、DO、アンモニア性窒素、硝酸性窒素の濃度プロファイルを測定した。

2. 実験方法

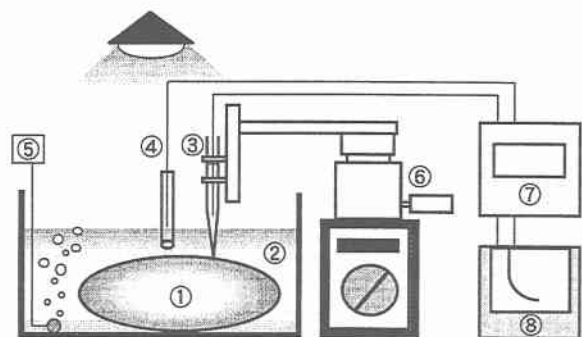
2.1 微小電極の作成方法

DO 微小電極の作成方法を以下に示す (pH、アンモニウム、硝酸の微小電極については、山崎らの研究報告²⁾を参照)。DO 微小電極は、Pt カソードガラス管とケーシングガラス管の 2 重構造で構成される。Pt カソード部は 10 μ l のガラス管に 0.1mmPt 線を挿入し、ガラス管と Pt 線を融合させる。Pt 線を 100 μ m 程度露出させ、露出部に金メッキを施す。ケーシング部には外径 3mm のガラス管を使用し、バーナーで先端径が 50~100 μ m になるように切断する。ケーシングガラス管先端にシリコン膜を付け、内部に電解質溶液を注入する。参照電極用の 0.1mmAg 線を Cl メッキして Ag/AgCl 線を作成する。Pt カソードガラス管および参照電極用 Ag/AgCl 線をケーシングガラス管に挿入し、エポキシ樹脂で固定して完成する。

2.2 プロファイル測定方法

物部川(新物部川橋下)から表面に生物膜が均一付着している河床礫を、日光のよく当たっている水深 20~30cm 程度の中から直径 20~30cm のものを採取した。河床礫生物膜内の濃度プロファイルの測定には、pH、DO、アンモニウム、硝酸の 4 本の微小電極を使用した。

図 1 に河床礫付着生物膜内の pH、DO、アンモニア性窒素、硝酸性窒素のプロファイル測定装置と表 1 に培地組成を示す。培地溶液は 10 l とし、河床礫は明条件(照度 8000LUX)あるいは暗条件で常時曝気(DO が 8mg/l 以上)した 25℃ の培地中に静止させた。6 時間放置後、キャリブレーション(標準物質による検量線の作成)を行った各種微小電極をマイクロメーターに取り付け、参照電極と共に培地中に浸漬させ、微小電極を 50 μ m づつ生物膜内に挿入した。各挿入位置での電位差(DO の場合は電流値)を電位差計(DO の場合は電流計)によって測定し、検量線から物質濃度を定量した。なお各実験条件における測定は 1 条件につき 3 回づつ行った。



①河床礫 ②培地 ③微小電極 ④参照電極 ⑤エアープンプ
⑥マイクロメータ ⑦電位差計/電流計 ⑧記録計

図 1 河床礫生物膜内の pH、DO、アンモニア性窒素、硝酸性窒素の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	21.75mg/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	0.25mg/l

3. 実験結果および考察

3.1 微小電極の性能

表2にpH、DO、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。4種類の微小電極は各々、pH 4～9、DO 0～10mg/l、アンモニア性窒素および硝酸性窒素は0.1～14000mgN/lで高い相関を有する直線関係が得られ、応答時間も $\leq 10 \sim 180$ 秒で短かった。本研究で作成した各種微小電極は、速い応答性と高い定量性能を有していることが確認された。

3.2 明、暗条件での河床礫生物膜内のpH、DO、アンモニア性窒素、硝酸性窒素プロファイル

図2に明条件、暗条件における河床礫生物膜内のpH、DO、アンモニア性窒素、硝酸性窒素プロファイルを示す。河床礫生物膜内のpH、DOプロファイルは、明条件と暗条件で相反する挙動の違いを示した。明条件における生物膜内のDO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たのに対し、暗条件では減少傾向を示した。これは生物膜内の藻類の光合成反応によるものと判断される。また暗条件でのDO減少は、好気性細菌による有機物分解あるいは硝化反応が生じているためと考えられる。

アンモニア性窒素は、明条件と暗条件で同様な挙動を示したものの、明条件では生物膜表層部から内部に向かって大きく減少し、暗条件では少しの減少にとどまった。これは暗条件では藻類への摂取が抑制されたこと、硝化がDO濃度の減少で進行し難くなったことなどが要因と思われる。硝酸性窒素については、明条件と暗条件で著しい違いは見られなかった。これは硝化による硝酸性窒素の生成と藻類の光合成による摂取のバランスが等しいからであると考えられた。

4. まとめ

微小電極を用いることにより、明条件および暗条件下における河床礫生物膜内のpH、DO、アンモニア性窒素、硝酸性窒素の挙動が明らかになり、今後河川浄化を検討する上での貴重な基礎的知見を得ることができた。

5. 参考文献

- 1) 原田ら(1997)微小電極を用いた生物膜中の栄養塩・有機物濃度の測定方法の開発,用水と廃水,39(8), 53-60
- 2) 山崎ら(1998)微小電極による四万十川河床礫付着生物膜内の窒素プロファイルの測定,土木学会年次学術講演会講演概要集,460-461

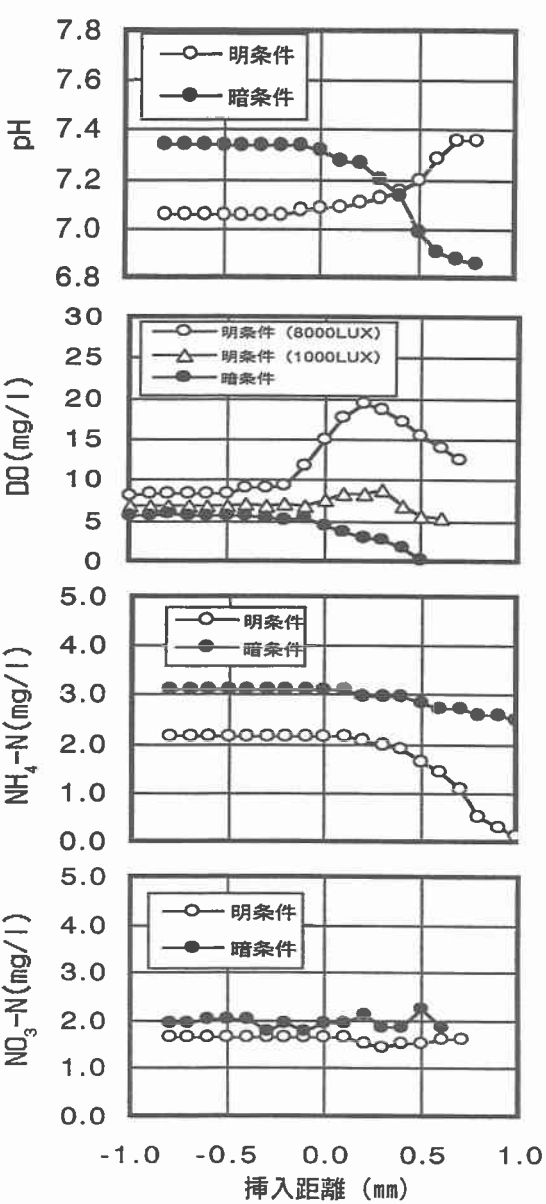


図2 明、暗条件における河床礫生物膜内のpH、DO、アンモニア性窒素、硝酸性窒素プロファイル

表2 pH、DO、アンモニウム、硝酸微小電極の性能

微小電極	pH	アンモニウム	硝酸	DO
定量範囲	pH4～9	0.1～14000mg ^{NH4-N} /l	0.1～14000mg ^{NO3-N} /l	1～10mg/l
反応時間 (s)	≤ 10	≤ 30	≤ 30	≤ 180
傾き [n=6] (相関係数)	60.5～62.8mV/pH (0.9887～0.9925)	49.0～53.9mV/pNH ₄ (0.9934～0.9984)	52.0～56.0mV/pNO ₃ (0.9915～0.9995)	0.004～0.02 μ A/DO (0.9971～0.9996)