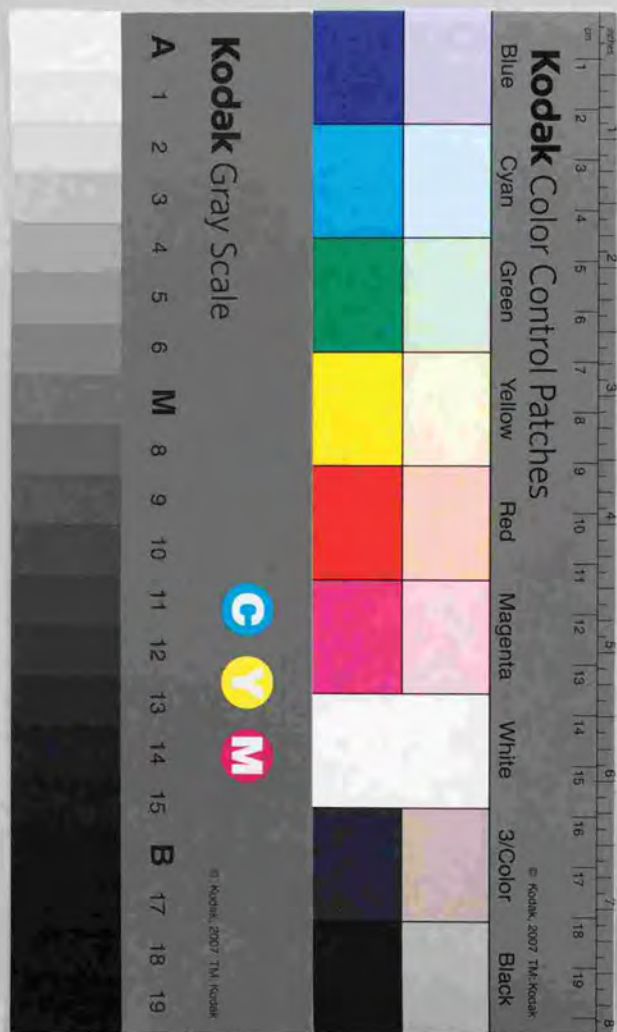


高負荷間欠曝気式硝化脱窒法による
高濃度排水処理過程での
亜酸化窒素の生成機構

平成9年12月

糸川浩紀



①

1997年度博士論文

高負荷間欠曝気式硝化脱窒法による
高濃度排水処理過程での
亜酸化窒素の生成機構

平成9年12月

東京大学大学院
工学系研究科都市工学専攻

糸川浩紀

審査員：

花木啓祐	教授（主査）
長棟輝行	教授
松尾友矩	教授
味埜俊	教授
山本和夫	教授

要旨

現在、地球温暖化問題が、数ある環境問題の中でも最大の注目を集めている。その原因物質である温室効果ガスとしては、二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素 (N_2O)、ハロカーボン類などが代表的である。 N_2O の大気中濃度は18世紀後半の産業革命以降増加を続けていることが明らかにされており、人間活動の寄与が指摘されている。その放出量を削減することは、地球温暖化対策として意義あることだと考える。

細菌による硝化・脱窒の両過程で N_2O が生成されることは、古くから知られていた。そして、近年になって、排水処理過程で遂行される硝化・脱窒過程からも相当量の N_2O が生成され得ることが明らかになってきた。しかし、実排水処理施設からの放出量を実測した例は少なく、そこで生成される N_2O の起源、生成機構などについて不明な点が多い。現行の知見をもとにすれば、し尿処理施設、とりわけ高負荷脱窒型の施設において、除去される窒素量に対して高い割合で N_2O が放出されるようである。

本研究では、高負荷間欠曝気式の窒素除去をおこなうし尿処理過程を想定し、以下の3点を目的とした。

- (1) し尿処理施設の N_2O 発生源としてのインパクトを評価する。
- (2) 生物処理過程での N_2O 生成機構を明らかにする。
- (3) N_2O 放出抑制型の運転方法を見出す。

間欠曝気槽および無酸素槽から成る高負荷膜分離型の窒素除去をおこなっている実し尿処理施設における調査を実施した。

N_2O 発生源としては間欠曝気槽が重要であり、そこから揮散し環境中へ放出される N_2O 量を実測値をもとに推定した。放出量は調査日より大きく異なり、1日当たりの放出量は $0.16\sim 63\text{ gN/d}$ であった。そこから日本の全し尿処理施設由来の放出量を $0.01\sim 13\text{ GgN/yr}$ と試算し、し尿処理施設が N_2O 発生源として無視できないものである可能性が示された。

調査回により放出量が大きく異なったのは、間欠曝気槽の処理状態の違いが要因であると思われる。特に、脱窒の役割が重要であり、脱窒が不調であると判断された場合に放出量が著しく大きくなった。

上記実施施設の間欠曝気槽を模擬した実験室規模リアクターを運転し、運転条件および処理状態が N_2O 放出量に与える影響を検討した。

投入基質のCOD/N比を $2.4\sim 3.5$ と小さく設定すると、脱窒が不完全となり $\text{NO}_3\text{-N}$ が高濃度に残留した。その条件において無酸素工程後半で N_2O が大量に発生した。一方、COD/N比を 5.0 以上と高く設定した運転では、硝化の不調により $\text{NH}_4\text{-N}$ が蓄積することがあったが、以下に記した低DO条件を除いて N_2O 放出量は常に小さかった。

好気工程のDOを制御した実験系を実施したところ、基質のCOD/N比を5.0と高く設定しDOを0.5～1.1 mg/lと低濃度に維持した運転条件において、好気工程で N_2O が多量に発生した。

基質のCOD/N比が小さく N_2O を大量に発生していたリアクターに対して、脱窒の有機物源としてメタノールを添加することにより N_2O 放出を抑制することを試みた。当初予想されたよりも多量の投入を要したものの、メタノール投入が N_2O 放出抑制策として有効であることが示された。

上記リアクターで発生した N_2O に対する硝化と脱窒の寄与率を明らかにするため、窒素の安定同位体 ^{15}N を用いたトレーサー実験を実施した。

低COD/N比の基質で運転し N_2O が大量に発生した条件では、無酸素工程後半での脱窒が N_2O の主要な起源であった。また、好気工程においては硝化由来の N_2O が発生することが示され、DOを低濃度に制御した場合に硝化由来の N_2O 放出量が増加した。

基質のCOD/N比を小さく設定した場合に脱窒過程で大量の N_2O が発生した機構を、種々の実験的手法により推定した。

リアクターの運転サイクル内での窒素成分および有機物の挙動より、 N_2O が大量に発生した無酸素工程後半には脱窒が内生型になっていたことが示唆された。また、基質投入中に進行する脱窒の過程で NO_2-N が蓄積し、それが内生脱窒へと持ち越された。

脱窒経路中の各還元活性を測定したところ、 N_2O 放出量の大小に関わらず N_2O 還元活性は常に前段の各還元活性よりも高く維持されていた。また、脱窒過程で N_2O を大量に発生した系列に比べて NO_3-N 還元活性が NO_2-N 還元活性よりも大きく、上述の NO_2-N 蓄積の原因が明らかにされた。

リアクターの汚泥を脱窒条件で回分式に培養し、様々な環境因子の影響を検討した。添加した有機物が残存する間は N_2O が蓄積されず、内生脱窒へと移行して初めて N_2O が蓄積した。ここでの有機物源は、有機物残存時に細胞内に蓄積されたPHBであると考えられた。 NO_3-N は内生脱窒時の N_2O 生成を促進した。また、 NO_2-N が N_2O 還元を著しく阻害する効果を持つことが確認された。

脱窒経路中の各還元反応について、有機物存在下での速度と内生呼吸時の速度とを比較した。内生脱窒時には各還元速度が低下したが、 NO_2-N 還元速度の低下率のみが極端に小さかった。その結果、内生脱窒時には NO_3-N 還元速度よりも NO_2-N 還元速度の方が大きくなった。また、内生脱窒時に NO_3-N と NO_2-N が同時に存在する場合には、後者が優先的に使用されることが示唆された。

リアクターの運転中に NO_3-N ないしは NO_2-N をパルス的に与えた実験より、内生脱窒が進行すること自体は N_2O の蓄積を伴わず、そこに NO_2-N が存在すると大量の N_2O が発生することが分かった。

以上の諸検討より、間欠曝気式の運転における脱窒過程での N_2O 発生に対しては、(a) 基質投入終了後に脱窒が内生型となる、(b) 基質投入中 NO_2-N が蓄積する、という2点が支配的な因子であると考察された。ここで、 NO_2-N の蓄積は、 N_2O 生成速度の増大と N_2O 消費速度の低下という二つの効果により寄与していると考えられた。その意味で、 NO_2-N 還元活性が NO_3-N 還元活性よりも小さかった点も重要であると思われた。また、処理状態としての NO_3-N の蓄積も、 N_2O 還元速度の低下という寄与を持つと考えられた。

脱窒過程での N_2O 生成に対するpHの影響を検討した。

脱窒過程で N_2O が発生しているリアクターの混合液のpHを6.5～7.8の範囲で変化させたところ、pH

(ii)

が高いほど N_2O 放出量は減少した。特に、pHを7.5～7.8にまで増加させた場合には脱窒過程での N_2O 生成がほとんど認められず、pHの制御のみによって N_2O 放出量を抑制できる可能性が示された。

ここでのpHの影響は、pH変更後直ちに起こり、かつ可逆的であった。また、脱窒自体は影響を受けなかったことから、脱窒経路中で N_2O 還元のみが特異的に影響を受けると考察された。

上の傾向は、リアクターの混合液を使用した脱窒回分実験によっても示された。ここでも、 N_2O の蓄積は内生脱窒時においてのみ起こったが、そこに NO_2-N が存在していたにも関わらず、高pH条件では N_2O 蓄積速度が著しく小さかった。

好気工程のDOを低濃度に制御した場合の N_2O 生成機構について考察した。

好気工程で大量の N_2O が発生しているリアクターにおいては、 N_2O の発生が NO_2-N の蓄積と同時期に起こった。

これと前述の ^{15}N トレーサー実験の結果より、好気工程のDOが低い場合には、(a) 硝化菌が利用可能な酸素量が制限されること自体による硝化過程での N_2O 生成量の増加、(b) 酸素量が制限されたことにより亜硝酸酸化が阻害を受けその結果蓄積した NO_2-N による N_2O 生成量の増加、という二つの機構が想定された。

実施設備調査および実験室規模リアクターを用いた諸検討の結果より、 N_2O 放出抑制型の運転法を提案した。

投入原水のC/N比が小さい場合には脱窒過程で大量の N_2O が発生する可能性があるが、その場合には、(a) 間欠曝気槽で脱窒を完遂させる、(b) 原水投入時期を最適化し内生脱窒の進行を抑制する、(c) pHを高く維持する、などの方策が有効であると考察された。

また、好気工程のDOを決定する際には、 NH_4-N の蓄積のみに注目するのではなく、亜硝酸酸化が阻害を受けないようなDOレベルを維持する必要がある点を指摘した。

最後に、たとえ低濃度であれ常時 NO_2-N が残留しているような運転は避けるべきである点を指摘した。

(iii)

本論文の構成



目次

要旨.....	(i)
論文の構成.....	(iv)
目次.....	(v)
掲載図リスト.....	(xii)
掲載表リスト.....	(xvi)

第1章 はじめに..... 1

1. 1 研究の背景.....	1
1. 2 研究目的.....	5

第2章 既存の知見の整理..... 6

2. 1 地球温暖化と温室効果ガス.....	6
2.1.1 地球温暖化.....	6
2.1.2 温室効果ガス.....	8
2.1.3 地球温暖化に対する国際的な取り組み.....	12
2. 2 N ₂ Oの発生源と消失先.....	15
2.2.1 地球規模でのN ₂ O収支.....	15
2.2.2 N ₂ Oの自然発生源.....	17
2.2.3 N ₂ Oの人為発生源.....	20
2.2.4 N ₂ Oの消失先.....	24

2. 3	排水処理過程からのN ₂ O放出.....	26
2.3.1	N ₂ Oの生成箇所.....	26
2.3.2	N ₂ O放出量.....	27
2. 4	硝化・脱窒過程でのN ₂ O生成.....	30
2.4.1	窒素をめぐる生物学的反応.....	30
2.4.2	硝化過程でのN ₂ O生成.....	30
2.4.3	脱窒過程でのN ₂ O生成.....	38
2.4.4	排水処理過程におけるN ₂ O生成に 対する影響因子.....	46

第3章 分析方法.....48

3. 1	N ₂ O濃度.....	48
3. 2	窒素の同位体構成比.....	51
3.2.1	N ₂ Oの同位体構成比.....	51
3.2.2	NH ₄ -N, NO ₂ -N, NO ₃ -Nの ¹⁵ N atom %.....	55
3. 3	その他の指標.....	63

第4章 実し尿処理施設における調査.....66

4. 1	緒論.....	66
4. 2	対象施設および調査方法.....	68
4.2.1	対象施設.....	68
4.2.2	調査方法.....	71
4. 3	結果.....	77
4.3.1	間欠曝気槽原水の水質および投入量.....	77
4.3.2	間欠曝気槽の各指標の変化.....	78
4.3.3	無酸素槽の役割.....	85
4.3.4	環境中へのN ₂ O放出量.....	85

4. 4	考察.....	89
4.4.1	間欠曝気槽の運転条件・処理状態と N ₂ O放出量との関連.....	89
4.4.2	意図的な運転条件変更の影響.....	90
4.4.3	N ₂ O放出量の比較.....	92
4. 5	まとめ.....	97

第5章 実験室規模リアクターによる 運転条件および処理状態が N₂O放出量に与える影響の検討.....99

5. 1	緒論.....	99
5. 2	実験方法.....	102
5.2.1	実験室規模リアクターの運転.....	102
5.2.2	測定項目.....	106
5. 3	結果.....	108
5.3.1	基質のCOD/N比の影響.....	108
5.3.2	好気工程のDOを低濃度に制御した影響.....	114
5.3.3	メタノール投入の影響.....	118
5. 4	考察.....	124
5.4.1	基質のCOD/N比の影響.....	124
5.4.2	好気工程のDOを低濃度に制御した影響.....	127
5.4.3	メタノール投入の影響.....	128
5. 5	まとめ.....	129

第6章 N₂O生成に対する..... 131

硝化と脱窒の寄与率推定

6. 1 緒論.....	131
6. 2 実験方法.....	134
6.2.1 実験装置.....	134
6.2.2 実験手順.....	135
6. 3 N ₂ O起源の推定方法.....	137
6. 4 結果.....	138
6.4.1 投入基質のCOD/N比=2.4, 好気工程のDO制御無しの系列 (Run 1-1).....	138
6.4.2 投入基質のCOD/N比=3.4, 好気工程のDO制御無しの系列 (Run 1-2).....	141
6.4.3 投入基質のCOD/N比=3.5, 好気工程のDOを0.3~0.8 mg/lに制御した系列 (Run 2-1).....	144
6. 5 考察.....	148
6.5.1 基質のCOD/N比が小さい運転条件でのN ₂ O起源.....	148
6.5.2 好気工程のDOを低濃度に制御した運転条件でのN ₂ O起源.....	149
6. 6 まとめ.....	151

第7章 有機物制限条件下での..... 152

脱窒過程でのN₂O生成機構

7. 1 緒論.....	152
7. 2 1サイクル内での窒素系指標の変化.....	155
7.2.1 実験方法.....	155
7.2.2 結果.....	156
7.2.3 考察.....	156
7.2.4 まとめ.....	158

7. 3 脱窒経路中の各還元活性の比較..... 162

7.3.1 実験方法.....	162
7.3.2 結果.....	165
7.3.3 考察.....	168
7.3.4 まとめ.....	172

7. 4 脱窒過程からのN₂O生成に対する..... 173

環境因子の影響

7.4.1 実験方法.....	174
7.4.2 結果.....	175
7.4.3 考察.....	187
7.4.4 まとめ.....	190

7. 5 内生脱窒時の各還元速度の比較..... 191

7.5.1 実験方法.....	191
7.5.2 結果.....	192
7.5.3 考察.....	195
7.5.4 まとめ.....	197

7. 6 内生脱窒への移行段階での..... 198

NO₃-N蓄積とNO₂-N蓄積の効果

7.6.1 実験方法.....	198
7.6.2 結果.....	199
7.6.3 考察.....	201
7.6.4 まとめ.....	201

7. 7 低COD/N比運転でのN₂O生成機構..... 203

7. 8 メタノール投入によるN₂O放出抑制..... 206

7. 9 まとめ..... 211

第8章 脱窒過程でのN₂O生成に対する.....213
pHの効果

8.1 緒論.....	213
8.2 リアクター運転中での強制的なpH変化.....	215
8.2.1 実験方法.....	215
8.2.2 結果.....	218
8.2.3 考察.....	219
8.2.4 まとめ.....	220
8.3 内生脱窒時のN ₂ O蓄積に対する.....	220
pHの影響.....	220
8.3.1 実験方法.....	222
8.3.2 結果.....	223
8.3.3 考察.....	224
8.3.4 まとめ.....	224
8.4 まとめ.....	224

第9章 低DO条件下でのN₂O生成機構.....225

9.1 緒論.....	225
9.2 好気工程のDOを低濃度に制御した.....	226
系列における1サイクル内での 窒素系指標の変化.....	226
9.2.1 実験方法.....	227
9.2.2 結果.....	227
9.2.3 考察.....	228
9.2.4 まとめ.....	231
9.3 好気工程のDOを制御した条件での.....	231
N ₂ O生成機構.....	233
9.4 まとめ.....	233

第10章 N₂O放出抑制型の運転法.....234

第11章 結論および今後の検討課題.....238

11.1 結論.....	238
11.2 今後の課題.....	242

謝辞.....244

参考文献.....245

掲載図リスト

図 2.1	様々なタイムスケールにおける総放射強制力増加に対する各温室効果ガスの大気濃度増加の寄与率	10
図 2.2	生物による窒素循環の模式図	31
図 2.3	独立栄養型硝化の反応経路	32
図 2.4	従属栄養型硝化の反応経路の例	34
図 2.5	脱窒経路の例	39
図 2.6	<i>Paracoccus denitrificans</i> において想定されている脱窒に関与する還元酵素の存在部位および電子伝達鎖	41
図 3.1	GC-ECD法による N_2O 分析で得られるクロマトグラムの例	50
図 3.2	GC/MSによる N_2O 分析における $m/e=44, 45, 46$ 各イオンのクロマトグラムの例	52
図 3.3	N_2O の標準列をGC/MSで分析したときの各同位体成分濃度とそのピーク面積との関係	54
図 3.4	発光分光分析法による NH_4-N, NO_2-N, NO_3-N の ^{15}N atom%分析手順	56
図 3.5	使用した水蒸気蒸留装置	57
図 3.6	熊沢式真空装置概略図	59
図 3.7	放電管作成のための4 mm管	60
図 4.1	対象し尿処理施設の処理フロー	68
図 4.2	間欠曝気槽から膜分離装置までの処理フロー	70
図 4.3	間欠曝気槽の運転サイクルの例	70
図 4.4	間欠曝気槽の脱臭ダクトからの試料採取装置	73
図 4.5	間欠曝気槽における混合液試料と混合液ろ液試料の採取ポイント	74
図 4.6	間欠曝気槽の各指標の経時変化（調査1）	81
図 4.7	間欠曝気槽の各指標の経時変化（調査2）	82
図 4.8	間欠曝気槽の各指標の経時変化（調査3）	83
図 4.9	間欠曝気槽の各指標の経時変化（調査4）	84
図 4.10	間欠曝気槽のダクト流量実測結果の例	86
図 4.11	各種排水処理施設からの国内総 N_2O 放出量および日本の総人為排出量の比較	97
図 5.1	実験室規模リアクター概略図	102

図 5.2	実験室規模リアクターRun 1-1における各指標の経日変化	109	図 7.4	$\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$ 還元活性測定に使用した反応容器	163
図 5.3	実験室規模リアクターRun 1-2における各指標の経日変化	111	図 7.5	N_2O 還元活性測定前の N_2 ガスによるバイアル内バージ操作	163
図 5.4	実験室規模リアクターRun 1-3における各指標の経日変化	113	図 7.6	脱窒経路中の各還元活性測定における電子受容体濃度の経時変化の例	165
図 5.5	実験室規模リアクターRun 2-1における各指標の経日変化	115	図 7.7	リアクター混合液 (Run 1-1~1-3) の N_2O 還元活性 (下段) および測定実施日の汚泥供給元リアクターでの $\text{NH}_4\text{-N}$ ・ $\text{NO}_3\text{-N}$ 蓄積状況	166
図 5.6	実験室規模リアクターRun 2-2における各指標の経日変化	116	図 7.8	$\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 N_2O 還元活性の比較 (Run 2-1~2-3)	167
図 5.7	実験室規模リアクターRun 2-3における各指標の経日変化	117	図 7.9	初期COD/N比の影響を調べる脱窒回分実験における気相の N_2O 、 N_2 、 CO_2 濃度、混合液ろ液の $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、CODの経時変化 (実験A-1; 初期COD/N比=1.1)	177
図 5.8	実験室規模リアクターRun 2-4における各指標の経日変化	119	図 7.10	初期COD/N比の影響を調べる脱窒回分実験における気相の N_2O 、 N_2 、 CO_2 濃度、混合液ろ液の $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、CODの経時変化 (実験A-2; 初期COD/N比=3.8)	178
図 5.9	Run 1-1~1-3において見られたサイクル内の気相の N_2O 濃度変化パターンの例	121	図 7.11	初期COD/N比の影響を調べる脱窒回分実験における気相の N_2O 、 N_2 、 CO_2 濃度、混合液ろ液の $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、CODの経時変化 (実験A-3; 初期COD/N比=5.8)	178
図 5.10	Run 2-1~2-3において見られたサイクル内の気相の N_2O 濃度変化パターン	122	図 7.12	PHAの蓄積を調べる脱窒回分実験における炭素収支 (実験F-1)	179
図 5.11	Run 2-4においてメタノール投入開始後の日数経過に伴うサイクル内の気相の N_2O 濃度変化パターンの推移	123	図 7.13	初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の影響を調べる脱窒回分実験における気相の N_2O 、 N_2 、 CO_2 濃度、混合液ろ液の $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、CODの経時変化 (実験B-1; 初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ =26 mgN/l)	181
図 5.12	各運転系列における窒素収支	125	図 7.14	初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の影響を調べる脱窒回分実験における気相の N_2O 、 N_2 、 CO_2 濃度、混合液ろ液の $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、CODの経時変化 (実験B-2; 初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ =100 mgN/l)	182
図 5.13	実験室規模リアクターにおいて異なるCOD/N比の基質で運転したときの窒素収支	129	図 7.15	初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の影響を調べる脱窒回分実験における気相の N_2O 、 N_2 、 CO_2 濃度、混合液ろ液の $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、CODの経時変化 (実験B-3; 初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ =270 mgN/l)	182
図 5.14	実験室規模リアクターにおいて好気工程のDOを変化させたときの窒素収支	130	図 7.16	初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の影響を調べる脱窒回分実験における気相の N_2O 、 N_2 、 CO_2 濃度の経時変化 (実験C-1; 初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ =53 mgN/l)	183
図 5.15	実験室規模リアクターにおいて基質と同時にメタノールを投入した運転条件での窒素収支	130	図 7.17	初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の影響を調べる脱窒回分実験における気相の N_2O 、 N_2 、 CO_2 濃度の経時変化 (実験C-2; 初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ =210 mgN/l)	183
図 6.1	^{15}N トレーサー実験に使用した回分装置	134	図 7.18	初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の影響を調べる脱窒回分実験における気相の N_2O 、 N_2 、 CO_2 濃度の経時変化 (実験C-3; 初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ =520 mgN/l)	183
図 6.2	^{15}N トレーサー実験のタイム・スケジュール	135	図 7.19	リアクター運転系列Run 1-3の汚泥を使用した脱窒回分実験における気相の N_2O 、 N_2 、 CO_2 濃度の経時変化 (実験E-1; 初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ =100 mgN/l, COD/N=3.4)	184
図 6.3	^{15}N トレーサー実験において N_2O 起源推定のために仮定した反応経路	137	図 7.20	脱窒回分実験系B-1~B-3における N_2O 蓄積開始時の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度と N_2O 蓄積速度との関係	184
図 6.4	Run 1-1の混合液を使用した ^{15}N トレーサー実験における各指標の変化	139	図 7.21	初期 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の影響を調べる脱窒回分実験における気相の N_2O 、 N_2 、 CO_2 濃度の経時変化 (実験D-1; 初期 $\text{NO}_2\text{-N}$ =50 mgN/l, 初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ =150 mgN/l)	186
図 6.5	Run 1-1の混合液を使用した ^{15}N トレーサー実験における N_2O 起源推定結果	140	図 7.22	初期 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の影響を調べる脱窒回分実験における気相の N_2O 、 N_2 、 CO_2 濃度の経時変化 (実験D-2; 初期 $\text{NO}_2\text{-N}$ =90 mgN/l, 初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ =100 mgN/l)	186
図 6.6	Run 1-2の混合液を使用した ^{15}N トレーサー実験における各指標の変化	142	図 7.23	初期 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の影響を調べる脱窒回分実験における気相の N_2O 、 N_2 、 CO_2 濃度の経時変化 (実験D-3; 初期 $\text{NO}_2\text{-N}$ =140 mgN/l, 初期 $\text{NO}_3\text{-N}$ =51 mgN/l)	186
図 6.7	Run 1-2の混合液を使用した ^{15}N トレーサー実験における N_2O 起源推定結果	143	図 7.24	脱窒回分実験系D-1~D-3における初期 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度と初期 N_2O 蓄積速度との関係	187
図 6.8	Run 2-1の混合液を使用した ^{15}N トレーサー実験における各指標の変化	145			
図 6.9	Run 2-1の混合液を使用した ^{15}N トレーサー実験における N_2O 起源推定結果	147			
図 6.10	N_2O を過飽和に溶解させた純水で ^{15}N 回分実験装置を運転したときの流出気体中の N_2O 濃度の経時変化	149			
図 6.11	実施した ^{15}N トレーサー実験において硝化・脱窒それぞれに由来すると推定された N_2O 放出量	151			
図 7.1	1サイクル内の各指標の変化 (Run 2-1)	159			
図 7.2	1サイクル内の各指標の変化 (Run 2-2)	160			
図 7.3	1サイクル内の各指標の変化 (Run 2-3)	161			

図 7.25	有機物制限条件下での脱窒経路中の還元速度測定における各窒素酸化物および酢酸イオンの減少	193
図 7.26	添加した酢酸塩残存時と酢酸塩枯渇後の脱窒経路中の各還元速度の比較	194
図 7.27	添加した酢酸塩残存時の還元速度に対する酢酸塩枯渇後の還元速度の割合	194
図 7.28	リアクターにおいて基質投入終了3分前に $\text{NO}_3\text{-N}$ を添加したときの気相の N_2O 濃度、混合液ろ液の $\text{NO}_3\text{-N}$ および $\text{NO}_2\text{-N}$ の経時変化	199
図 7.29	リアクターにおいて基質投入終了2分前に $\text{NO}_2\text{-N}$ を添加したときの気相の N_2O 濃度、混合液ろ液の $\text{NO}_3\text{-N}$ および $\text{NO}_2\text{-N}$ の経時変化	200
図 7.30	リアクターRun 2-4における脱窒量当たりの N_2O 転換率と混合液ろ液の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の経日変化	206
図 7.31	1サイクル内の各指標の変化 (Run 2-4; $\text{COD/N}=5.0$)	209
図 7.32	1サイクル内の各指標の変化 (Run 2-4; $\text{COD/N}=5.5$)	210
図 7.33	基質の COD/N 比が小さいリアクターにおいて想定される無酸素工程での各窒素成分、有機物の利用可能性、脱窒経路の各還元速度の挙動を示す模式図	212
図 8.1	リアクターRun 1-2において混合液のpHを強制的に変化させたときの N_2O 放出量および混合液ろ液の $\text{NO}_3\text{-N}$ の変化	216
図 8.2	リアクターRun 1-2において混合液のpHを強制的に変化させたときの各設定pHでの気相の N_2O 濃度の1サイクル内変化 (例)	217
図 8.3	N_2O の溶解度に対するpHの影響を調べた実験における液相のpHと気液平衡後の気相の N_2O 濃度との関係	218
図 8.4	初期pHの影響を調べる脱窒回分実験における気相の N_2O , N_2 , CO_2 濃度の経時変化 (実験G-1; 初期pH=6.5)	221
図 8.5	初期pHの影響を調べる脱窒回分実験における気相の N_2O , N_2 , CO_2 濃度の経時変化 (実験G-2; 初期pH=7.0)	221
図 8.6	初期pHの影響を調べる脱窒回分実験における気相の N_2O , N_2 , CO_2 濃度の経時変化 (実験G-3; 初期pH=7.5)	221
図 8.7	初期pHを変えた回分実験系 (G-1~G-3) における各pHでの内生脱窒時 N_2O 蓄積速度および培養終了時の脱窒率	222
図 8.8	実験室規模リアクターにおいて混合液のpHを強制的に変化させたときの流入窒素分当たりの N_2O 転換率と窒素除去率	224
図 9.1	1サイクル内の各指標の変化 (Run 2-1)	229
図 9.2	1サイクル内の各指標の変化 (Run 2-3)	230

掲載表リスト

表 2.1	代表的な温室効果ガスの産業革命以前および現在の大気濃度、大気濃度の増加率、大気寿命	9
表 2.2	代表的な温室効果ガスの地球温暖化係数 (GWP; Global Warming Potential)	9
表 2.3	代表的な温室効果ガスの発生源と消失先	11
表 2.4	N_2O の発生源と消失先、地球全体での放出量と消失量	15
表 2.5	日本の N_2O 放出量推定値	16
表 2.6	表 2.4に記載されていない N_2O 発生源	16
表 2.7	各種無機窒素化合物中の窒素の酸化数	31
表 2.8	独立栄養型硝化をおこなう細菌属	32
表 2.9	従属栄養型硝化をおこなう微生物の例	34
表 2.10	脱窒能を持つ細菌の例	39
表 2.11	活性汚泥による硝化・脱窒過程からの N_2O 生成に対する影響因子および N_2O 生成率増大が予想される条件	47
表 3.1	GC-ECD法による N_2O 分析条件	49
表 3.2	文献において見られるGC-ECD法による N_2O 分析条件	49
表 3.3	GC/MSによる N_2O の同位体構成比分析の条件	52
表 3.4	水蒸気蒸留の条件	57
表 3.5	標準放電管を各5回ずつ測定したときの標準偏差と変動係数	62
表 3.6	様々な ^{15}N atom%の NH_4Cl から作成した放電管を各6回ずつ測定したときの標準偏差と変動係数	62
表 3.7	HPLCによる $\text{NO}_3\text{-N}$ ・ $\text{NO}_2\text{-N}$ 分析の条件	63
表 3.8	HPLCによる酢酸イオン分析の条件	64
表 3.9	GC-TCD法による N_2 ・ CO_2 分析の条件	65
表 4.1	間欠曝気槽と無酸素槽のSRT, HRT, pH, MLSSの例	70
表 4.2	各回調査の実施日・運転条件・目的	71
表 4.3	各回調査における間欠曝気槽への投入原水の水質および投入量	77
表 4.4	汲み取りし尿の標準的な水質	77

表 4.5	間欠曝気槽の各指標の変動範囲	78
表 4.6	間欠曝気槽の溶存N ₂ O濃度および無酸素槽の各指標	85
表 4.7	間欠曝気槽からのN ₂ O放出量	87
表 4.8	無酸素槽以降の処理過程からのN ₂ O放出量	87
表 4.9	実排水処理施設の処理過程からのN ₂ O放出量の比較	94
表 4.10	田中ら(1996)による高負荷型し尿処理施設15施設におけるN ₂ O放出量調査の概要	94
表 4.11	日本のし尿処理施設の処理方式別施設数と処理量(1993年度)	95
表 5.1	実験室規模リアクターにおいて実施した各運転系列の運転条件	104
表 5.2	実験室規模リアクターへの投入基質の組成	106
表 6.1	¹⁵ Nトレーサー実験に使用した基質	135
表 6.2	Run 1-1の混合液を使用した ¹⁵ Nトレーサー実験において推定されたNH ₄ -NとNO ₃ -N由来のN ₂ O放出	140
表 6.3	Run 1-2の混合液を使用した ¹⁵ Nトレーサー実験において推定されたNH ₄ -NとNO ₃ -N由来のN ₂ O放出	143
表 6.4	Run 2-1の混合液を使用した ¹⁵ Nトレーサー実験において推定されたNH ₄ -NとNO ₃ -N由来のN ₂ O放出	147
表 7.1	実験の実施日、対象系列の運転条件および処理状態	155
表 7.2	脱窒経路中の各還元活性測定に使用した反応溶液	162
表 7.3	N ₂ O還元活性測定結果(Run 1-1~1-3)	166
表 7.4	NO ₃ -N, NO ₂ -N, N ₂ O還元活性測定結果(Run 2-1~2-3)	167
表 7.5	文献において見られる脱窒経路中の各還元反応の動力学定数	169
表 7.6	脱窒条件での回分実験に使用した反応溶液	174
表 7.7	脱窒条件での回分実験の各実験系における検討条件、汚泥供給元リアクターおよびその処理状態、リアクターでのN ₂ O転換率	175
表 7.8	初期COD/N比の影響を調べた脱窒回分実験の初期条件および結果	177
表 7.9	初期NO ₃ -N濃度の影響を調べた脱窒回分実験の初期条件および結果	180
表 7.10	初期NO ₃ -N濃度の影響を調べた脱窒回分実験の初期条件および結果	180
表 7.11	初期NO ₂ -N濃度の影響を調べた脱窒回分実験の初期条件および結果	185
表 7.12	窒素に対して有機物が不足した条件での脱窒経路中の各還元速度測定に使用した反応溶液	191
表 7.13	窒素に対して有機物が不足した条件での脱窒経路中の各還元速度測定における初期条件	191
表 7.14	窒素に対して有機物が不足した条件での脱窒経路中の各還元速度測定結果	192

表 8.1	リアクターRun 1-2におけるpH強制変化スケジュール	215
表 8.2	リアクターRun 1-2において混合液のpHを強制的に変化させたときのN ₂ O放出量・転換率(平均値)	216
表 8.3	初期pHの影響を調べた脱窒回分実験の初期条件および結果	220
表 9.1	実験の実施日、対象系列の運転条件および処理状態	226

第1章 はじめに

1. 1 研究の背景

1. 2 研究目的

本章では、本研究の背景となる問題点を指摘し、本研究の意義付けをおこなう（1. 1 節）。そして、それをふまえて本研究の目的を提示する（1. 2 節）。

1. 1 研究の背景

数ある地球規模での環境問題の中でも、地球温暖化問題は予想される影響の大きさ、対処の困難さから、最大の注目を集めている。

これは、二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素、ハロカーボン類をはじめとする温室効果ガスと呼ばれる大気中の微量気体濃度が、近年の人間活動の影響で急速に増加したことに起因すると考えられている。その結果、大気圏内でのエネルギーバランスが地球規模で変化し、将来的に地表の気温が上昇することが予測されている。

現段階ではその影響は顕在化していない。しかし、世界各国の専門家から構成される「気候変動に関する政府間パネル（IPCC）」の推定によれば（IPCC, 1995）、大気中の各種温室効果ガス濃度の増加傾向が現在のまま継続した場合には、2100年の時点で1990年よりも地表気温が地球平均で0.9～3.5℃上昇すると見積もられている。これまでに人類が100年間に1℃以上の割合での気温変化を経験したことは無いと言われており、今後見込まれる気温上昇が未曾有のものであることが分かる。

そして、気温上昇が顕在化した場合に、農業や自然生態系に対して深刻な影響が現れることが危惧されている。さらに、気温上昇に伴う海水の膨張・極地の氷塊の融解により、海水位が上昇することも予測されている。

このような地球温暖化への対処を考える場合に、(1) 温室効果ガスの放出量を削減し大気中の温室効果ガス濃度の増加を抑制することにより気温上昇幅を下げる、(2) 気温上昇後の人間活動の適応法を模索する、という二つの方向性が考えられる。そして、問題に対してより本質的な方策は(1)の温室効果ガスの放出削減であると言える。

ここで、(a) 主要な温室効果ガスの大気寿命が長いためにそれらの放出量が安定化された後も長きに渡って大気濃度が増加を続けると予測される点、(b) 温室効果ガスの大気濃度が安定化された後にも気候システムが内在する慣性により気温上昇が続くと予測される点、などを考慮すると、できる限

り早期に対策を講じ始める必要があると言える。

地球温暖化問題が広く国際社会の注目を浴びようとなったのは1980年代に入ってからである。そして、近年の国際世論の危機感の高まりを背景として、現在では世界規模での温室効果ガス放出削減のための枠組み作りが精力的におこなわれている段階である。

1992年に開催された「国連環境開発会議（地球サミット）」において、「気候変動枠組み条約」に150ヶ国以上の国家により署名がなされ、同条約は1994年に発効した。これは、温室効果ガスの地球規模での放出削減をおこなっていくことに対して国際的な合意がなされたことを意味する。また、本条約では、先進諸国が今世紀中に各種温室効果ガスの放出量を1990年レベルに戻すことが明文化された。ただし、これは努力目標として設定されたものであり、強制力を持ったものではない。

そして、1997年12月に京都で開かれた同条約の第3回締約国会議において、法的拘束力を持った2000年以降の温室効果ガス放出削減目標値が決定された。そこでは、2008年から2012年の間に、先進諸国からの各種温室効果ガスの放出量を1990年の放出量に対して5.2%削減する旨が決定された。なお、国家により放出量削減策の困難さが異なることが考慮された結果、国ごとに異なった削減目標が設定され、日本の削減率は6%と決定された。また、温室効果ガスとして、二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素、および3種のフロン系ガスを削減対象として扱うことが決定された。

このように、亜酸化窒素を含む各種温室効果ガスの放出量を削減することがようやく国際間で決定されたわけであるが、対処が必要な温室効果ガスとしては二酸化炭素のみが考慮されることが多い。これは、大気中の各種温室効果ガスがもたらす温室効果を考えた場合に、二酸化炭素の寄与率が圧倒的に大きいためである。したがって、今後先進諸国で採られる温室効果ガス放出削減策としては、二酸化炭素の放出量削減策が主要となることが予想される。

本論文で研究対象とする亜酸化窒素（ N_2O ）は、温室効果に対する寄与率が1980～1990年の10年間において4%であるといわれている（2.1.2参照）。これは、必ずしも大きな寄与率ではない。しかし、その放出削減策も積極的におこなっていくことが必要であると考えられる。その理由を以下に述べる。

(1) まず、二酸化炭素の放出削減には非常に困難を伴う点を挙げることができる。

現在大気中の二酸化炭素濃度が増加している点に対しては、人類による化石燃料の燃焼が主要因であると考えられている。産業革命以降の人類の多くの社会生活・産業活動が化石燃料の燃焼により得られるエネルギーに依存している以上、二酸化炭素は現代の人間活動から不可避免的に放出される気体であると言える。

したがって、その放出量を削減するための施策としては、(a) エネルギー使用量の削減、(b) エネルギー使用効率の改善、(c) 二酸化炭素放出を伴わないエネルギー産出手段の開発、という3つが想定される。

(a) エネルギー使用量の削減は、現行の人間活動に制限を加えることを意味しており、前述の気候変動枠組み条約第3回締約国会議における放出削減目標値決定の際の議論の紛糾を見ても、これによる大幅な放出削減を望むことはできない。ただし、既に述べたように二酸化炭素放出量はエネルギー使用量と密接に関連しているので、人類のライフスタイルを低エネルギー

一型へと変革していく努力は必要である。また、炭素税の導入や排出権取引など、経済的手法によるエネルギー使用量の削減策が近年注目されており、今後の主要な方策になっていくと思われる。

(b) エネルギー使用効率の改善は、旧ソ連諸国や東欧諸国のように省エネルギー施策が遅れている国に対しては有効な手段である。しかし、日本のように産業界において既に省エネルギー革命を経験した国では、今以上のエネルギー効率の改善には自ずと限界がある。上記の温室効果ガス放出削減目標が国ごとに異なる値に設定されたのも、この点を考慮してのことである。

(c) 代替的なエネルギー産出手段としては、原子力・太陽光・風力などによる発電が考えられ、活発な研究がなされている。しかし、原子力発電には発電所立地地域住民の同意が得られにくいという問題があり、今後どの程度施設数を伸ばせるかは未知数である。また、太陽光発電は効率および安定性の面で現段階では採算がとれる状態ではなく、広く普及するには至っていない。風力発電は、安定した供給が得られる場所が非常に限定されるという点で、やはり広範な普及は望めない。

すなわち、現段階では二酸化炭素放出に対する決定的な削減策が存在せず、上に挙げたような個々の施策を積み重ねていかざるを得ない現状にある。

実際、気候変動枠組み条約において今世紀中に温室効果ガス放出量を1990年レベルで安定化させるという努力目標が制定されたにも関わらず、未だ本格的な対策が採られていないといえ、対象国の多くではその後も二酸化炭素放出量は増加を続けており、目標達成は困難であると既に予測されている国が多い。

さらに、現段階では温室効果ガス放出に対する国際的な規制が設定されていない途上国において、将来の経済発展・人口増加に伴って二酸化炭素放出量が大きく増加することが見込まれており、大気中の二酸化炭素濃度の安定化をますます困難なものにするものと思われる。

ここまで述べたような現状を鑑みれば、二酸化炭素放出量の大幅な削減には非常に努力を要することが分かる。そこから、それ以外の温室効果ガスの放出を積極的に抑制する意義が出てくる。

(2) 次に、 N_2O の放出削減が可能であると考えられる点を挙げるができる。

N_2O の発生源・消失先については2.2節で詳しく述べるが、 N_2O の場合には二酸化炭素とは異なり各発生源で起こる反応の副産物として生じて来るという側面が強い。これは、各発生源でおこなわれている人間活動を制限すること無しに N_2O 放出量のみを抑制できる可能性が高いことを意味する。

耕地土壌中での硝化・脱窒過程で生成される N_2O に対してはそれを抑制するような耕作法が提案され始めているし、ナイロン製造や硝酸製造に伴う N_2O 生成についても削減策が見出されている。また、焼却過程からの生成に対しても、それを抑制する燃焼法の検討がなされてきている。

これらは現段階では広く実行されるには至っていないが、温室効果ガスの将来の規制目標値が決定されたこともあり、今後のさらなる検討・普及が期待される。

(3) 最後に、 N_2O が成層圏のオゾン破壊にも寄与している可能性があることも重要である。

2.2.4で述べるように、 N_2O が成層圏において光分解を受ける反応の中に、一酸化窒素(NO)を生じるものが含まれている。この NO が連鎖反応的にオゾンを分解することが知られている。すなわち、 N_2O は成層圏でのオゾン破壊の原因物質である NO の供給元として寄与していると考えられている。

本研究では、排水処理過程からの N_2O 放出を対象とする。生物学的な硝化・脱窒過程で N_2O が生成されうるのは、古くから知られていた。そして、近年になって、排水処理過程でおこなわれる硝化・脱窒過程からも相当量の N_2O が放出され得ることが明らかになってきた。

ここでも、 N_2O は処理に伴い必然的に発生するものではない。硝化の過程では副産物として、脱窒の過程では中間生成物として、 N_2O が生成されることが明らかにされており、 N_2O 生成を伴わない硝化・脱窒処理も可能であると考えられる。

しかしながら、排水処理過程からの N_2O 放出量を地球規模で推定した例は無く、したがって、その N_2O 発生源としてのインパクトも未知数である。これは、実排水処理施設からの N_2O 放出量を実測した例が少ないことに起因している。今後、種々の排水処理プロセスを含む広範な放出量調査が望まれる。

また、既に指摘したような N_2O 放出量を削減することの重要性を考慮すれば、そこからの放出量が未知数であるとは言え、放出削減策を検討しておくことには意義があると考ええる。しかしながら、そこでの N_2O 生成機構、生成抑制型の運転法などに関しては研究が進んでいないのが現状である。

排水処理プロセスの中でも、し尿処理や家畜廃液処理のように、高濃度の窒素分を含む排水を処理するプロセスにおいて N_2O 放出量が多いことが報告されている。それに対しては、変換される窒素成分が多量である分放出量が増大するという機構では説明が付かず、変換を受ける窒素成分量に対する N_2O 転換率が極端に大きい傾向が見受けられる。このことは、高濃度処理系では、下水処理のような低濃度系と比較して総処理量が小さいにも関わらず、そこからの総 N_2O 放出量が多い可能性があることを示唆している。

本研究では、高濃度系排水処理のひとつとしてし尿処理プロセスを研究対象に選択した。中でも、大量の N_2O 放出が報告されている高負荷間欠曝気式の処理プロセスを対象とした。

1. 2 研究目的

1. 1節で述べたように、地球温暖化対策として、温室効果ガスの一種である N_2O の放出削減には十分な意義があると考ええる。そして、排水処理プロセスの N_2O 発生源としての重要性が不明である点、そこからの N_2O 放出を抑制する施策を検討しておく必要がある点などを指摘した。

また、対象とする処理プロセスを、高負荷間欠曝気式の硝化脱窒法によるし尿処理としたことも述べた。

このような点に鑑み、本研究は以下の諸点を目的としておこなわれた。

(1) し尿処理施設の N_2O 発生源としてのインパクトを評価する。

実し尿処理施設において N_2O 放出量を実測した。それをもとに、日本の全し尿処理施設からの N_2O 放出量を推定し、国内総放出量および他の発生源からの放出量との比較をおこなった。

(2) 生物処理過程での N_2O 生成機構を明らかにする。

生物学的な窒素除去は、硝化菌・脱窒菌をはじめとする種々の微生物の協働作業により遂行される。特に、本研究で対象とした間欠曝気式の処理槽では、単独の反応槽において硝化と脱窒がおこなわれるため、そこでの N_2O 生成に対しても両者の寄与を考慮する必要がある。ところが、両反応が必要とする環境条件は全くと言って良いほど異なっており、 N_2O 生成に寄与する因子も自ずと両反応で異なると思われる。

そこで、以下に述べる手法をとった。まず、実施調査および室内規模リアクターの運転により種々の運転条件・処理状態が N_2O 放出量に与える影響を把握した。次に、各条件での N_2O 生成に対する硝化と脱窒の寄与率を定量化することを試みた。そして、これらの結果をもとに、各条件での N_2O 生成機構を明らかにするための諸検討をおこなった。

(3) N_2O 放出抑制型の運転方法を見出す。

(2)で得られた知見をもとに、間欠曝気式の運転に際して N_2O 放出を抑制するような運転条件を考察した。

第2章

既存の知見の整理

-
- 2. 1 地球温暖化と温室効果ガス
 - 2. 2 N_2O の発生源と消失先
 - 2. 3 排水処理過程からの N_2O 放出
 - 2. 4 硝化・脱窒過程での N_2O 生成
-

本研究に関連する事項に関して既に明らかとされている知見について、本章でまとめる。2. 1 節では、地球温暖化問題の原因・機構およびそれに対する国際的な取り組みについて述べる。2. 2 節では、 N_2O の発生源と消失先についてまとめる。2. 3 節では、排水処理施設からの N_2O 放出量の報告例をまとめる。2. 4 節では、活性汚泥中での主要な N_2O 生成源である生物学的な硝化と脱窒、およびそこから N_2O 生成・その影響因子などについて述べる。

2. 1 地球温暖化と温室効果ガス

地球温暖化問題は、その人間活動および生態系に与える影響の大きさ、対処の困難さから、数ある環境問題の中でも最も重要なものとして取り扱われている。

本節では、 N_2O がその原因物質として問題視されている地球温暖化の機構について、また、 N_2O を含めた温室効果ガスについて、既存の知見より概説する。

2.1.1 地球温暖化

地球に到達する太陽からの放射エネルギーは、一部が大気中や地表面で反射され、残りの約49%（「地球環境工学ハンドブック」, pp. 474）が地表面に吸収される。これにより地表が加熱される結果、エネルギーが赤外線として地表面から大気中へ放出される。すなわち、地表に達した放射エネルギーの一部が赤外線として再び大気中へ戻されるわけである。このようにして、対流圏および地表面の温度は、太陽からの入射エネルギーと地表からの放出エネルギーのバランスにより決定される。

ここで、地表面から放射された赤外線は、対流圏上層において温室効果ガスと呼ばれる大気成分気体による吸収・再放射を繰り返し受けながら地球外へと放出される。地表面からの放射エネルギーが

上方向のみへ向かうのに対して温室効果ガスによる再放射はあらゆる方向へと向かうため、地表面および対流圏大気はこの再放射エネルギーによっても加熱される。その結果、温室効果ガスが存在しない場合と比較して大気および地表面温度は高く保たれることになる。

これが温室効果と呼ばれる現象であり、地表面温度を現在の値に維持している重要な機構である。仮に、水蒸気や二酸化炭素などの自然由来の温室効果ガスが大気中に存在しない状態を仮定すると、地表気温は現在よりも地球平均で33℃低下すると言われている（IPCC, 1990）。

ところが、いくつかの温室効果ガスの大気濃度が近年増加傾向にあることが明らかになった。これらの温室効果ガスの濃度は産業革命以前はおよそ1,000年の間は一定に保たれていたことから、その濃度増加は人間活動に起因するものと考えられている。特に、化石燃料の消費および森林伐採に伴う二酸化炭素濃度の増加が、最も顕著な例である。

人間活動に起因する温室効果ガスの増加分がもたらすと予測される温室効果は、前述の本来地球に備わっている温室効果に対して、いわば人為的な温室効果と言える。この人為的な温室効果により、未だ人類が経験したことが無いような急激な気温上昇が地球規模で起こると予想されているのが、地球温暖化問題である。

実際、地表の平均気温が19世紀末と比較して0.3～0.6℃、過去40年間でも0.2～0.3℃上昇したことが観測結果から明らかになっている（IPCC, 1995）。しかしながら、これが真に人為的な温室効果によるものであるかは明らかになっておらず、単なる自然変動である可能性もある。

IPCC (1995)は、様々な温室効果ガス排出シナリオを作成して将来の気温上昇を試算している。温室効果ガス削減のための対策が何ら採られないという想定では、最も中位のシナリオを用いた場合であっても、2100年の時点で1990年よりも地球平均気温が0.9～3.5℃上昇すると見積もられている（ただし、ここで使用されている排出シナリオは、温室効果ガスの濃度増加に対する気温変化のレスポンスを見るためのものであり、将来予測を意図したものではない）。これまでに人類は100年間に1℃以上の気温変化を体験したことが無いと考えられており、上の試算値は、人為的な温室効果によって引き起こされる気温上昇が非常に激しいものとなる可能性を示唆している。

なお、上に挙げたIPCC (1995)による気温上昇試算値は、IPCC (1990)による同等のシナリオに基づいた試算値の2/3程度の値である。これは、近年におけるモデルの信頼性の向上や、エアロゾルおよび硫酸塩による負の温室効果の影響がモデルに組み込まれた点などに基づいた下方修正である。

さらに、地球温暖化に対する寄与が大きいと考えられている温室効果ガスの大気中での寿命が長い（2.1.2参照）、それらの放出量が安定化した後も長期にわたってその大気濃度は増加を続けると予想される。また、温室効果ガスの大気濃度が安定した後も、気候システムが内在する慣性により気温は上昇を続けると考えられている（IPCC, 1995）。

地球温暖化が顕在化した場合に、気温上昇が原因で農業や生態系に対して深刻な影響が生じることが危惧されている。さらに、気温上昇によって海水の膨張・極地の氷塊の融解が起こり、海水位が上昇することも予想されている。

現段階では明白な気温上昇の傾向が見出されていないとはいえ、地球規模で深刻な影響が予想される点、対策がなされたとしても長期間に渡って気温が上昇することが予測される点などを考慮する

と、できる限り早期に対策を講じておくことが重要であると言える。

2.1.2 温室効果ガス

前節で述べた温室効果の機構より、赤外線吸収能を持つ大気中の気体は全て温室効果に寄与しうることが分かる。赤外線を吸収するのは、2種類以上の原子より構成される気体である。それらのうち、大気中における赤外線吸収量の大きなものが一般に温室効果ガスと呼ばれる。その一部を以下に挙げる。

二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素、ハロカーボン類、オゾン、水蒸気、アンモニア、一酸化炭素、二酸化硫黄、エチレン

これらのうち、人間活動の影響で現在大気濃度が増加しており、地球温暖化に対する寄与が大きいと見なされているのが、二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素、ハロカーボン類（六フッ化硫黄（SF₆）も含む）、対流圏オゾンの5つである。

ハロカーボン類を除く4種の気体は自然界にも発生源を持ち、古くから大気の微量構成成分として存在していた。その中で、二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素は産業革命以降に大気濃度が増加を始め、今世紀に入ってから急激な濃度増加が観測されている。これは、人間活動により各気体の放出量が増加したことを示唆している。対流圏オゾンについては、大気中での寿命が2～4週間（IPCC, 1994）と短いために観測地点およびその高度により濃度が著しく異なる上に、観測データ自体も不足しているため、大気濃度のトレンドが把握されていない。

なお、メタンについては大気濃度増加率が1980年に減少したことが知られている（IPCC, 1994）。しかし、その要因は明らかになっていない。

ハロカーボン類については、ほとんどの化合物が自然発生源を持たず工業生産品としての使用が主要な発生源であるため、近年の大気濃度の増加が完全に人間活動の影響であると見なすことができる。ただし、これらのうちで塩素原子あるいは臭素原子を含むフルオロカーボン類（CFCs, HCFCs, ハロン）、四塩化炭素、トリクロロエタンについては、成層圏でのオゾン破壊の原因物質であることが明らかとなったため、1987年に国際間で採択された「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書（1992年に改正）」において、年度を指定して順次使用を撤廃していくことが決定されている。したがって、本議定書の対象物質は将来的には大気濃度が安定化し、その後減少に転じると予想できる。

なお、水蒸気は温室効果ガスの中でも赤外線の吸収力が最も大きい、大気濃度の増加が認められていないため、地球温暖化に寄与する温室効果ガスとしては見なされない。

二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素、ハロカーボン類について、産業革命以前の大気濃度、現在の大気濃度、現在の大気濃度増加率、大気中寿命を表2.1にまとめた。ハロカーボン類には多様な化合物が含まれ、それぞれに大気濃度、増加率、寿命などが異なるが、同表には3種のみを記した。

これらの温室効果ガスは、大気中の構成成分としては微量であることが分かる。それだけに、人為的な排出の影響を受けやすいと言える。各気体の詳細については、後に述べる。

表 2.1 代表的な温室効果ガスの産業革命以前および現在の大気濃度、大気濃度の増加率、大気寿命 (IPCC, 1995)

	CO ₂	CH ₄	N ₂ O	ハロカーボン類		
				CFC-11	HCFC-22	CF ₄
産業革命以前の大気濃度 (1750-1800)	280 ppmv	0.7 ppmv	275 ppbv	0	0	0
現在の大気濃度 (1994)	358 ppmv	1.72 ppmv	312 ppbv*	268 pptv*	110 pptv	72 pptv*
大気濃度の年間増加量**	1.5 ppmv	10 ppbv	0.8 ppbv	0 pptv	5 pptv	1.2 pptv
大気濃度の年間増加率**	0.4 %	0.6 %	0.25 %	0 %	5 %	2 %
大気中での寿命 [yr]	50-200***	12	120	50	12	50,000

*. 1992～1993年のデータをもとにした推定値。

** CO₂, CH₄, N₂Oについては、1984～1994年の平均増加率。ハロカーボン類については1990年以降の増加率。

*** 様々な固定源の寄与が明らかでないため、大気寿命を一義に決定することができていない。

表 2.2 代表的な温室効果ガスの地球温暖化係数 (GWP; Global Warming Potential) (IPCC (1995)を一部改変)

温室効果ガス	地球温暖化係数*		
	20年スパン	100年スパン	500年スパン
CO ₂	1	1	1
CH ₄	56	21	6.5
N ₂ O	280	310	170
CFC-11**	5,000	4,000	1,400
HCFC-22**	4,300	1,700	520
CF ₄	4,400	6,500	10,000

* 重量当たりの温室効果ガスがもたらす温室効果の二酸化炭素に対する相対値。

** IPCC (1994)より。

表 2.2には、各種温室効果ガスの地球温暖化係数 (GWP; Global Warming Potential) をまとめた。これは、単位重量の温室効果ガスがもたらす温室効果を、二酸化炭素が持つ効果に対する相対値として表現したものである。温室効果ガスの種類によって大気中での寿命が大きく異なるため、3種類のタイムスケールで算出がなされている。

二酸化炭素以外の温室効果ガスは、二酸化炭素と比較して大きなGWPを持っている。したがって、これらの気体の大気濃度は二酸化炭素よりも小さいものの、その寄与は無視できない。

本研究の対象物質である亜酸化窒素は、現在の大気濃度が312 ppbvであり (表 2.1)、産業革命以前の濃度に対して37%増加している。現在では、年率0.25%で増加を続けている (表 2.1)。また、その大気中寿命は120年と長く、放出後に長期間大気中に存在し続けることが分かる。亜酸化窒素は、重

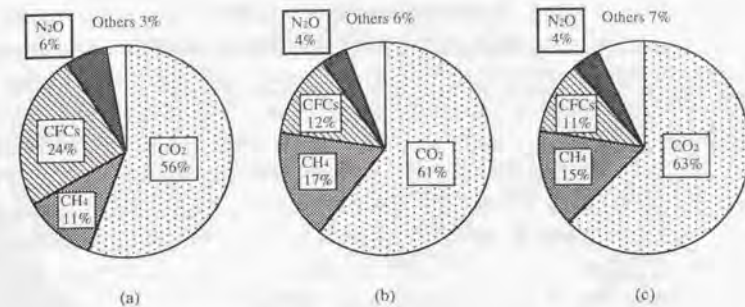


図 2.1 様々なタイムスケールにおける総放射強制力増加に対する各温室効果ガスの大気濃度増加の寄与率 (IPCC (1990)による推定値をもとに作成)

(a) 1980～1990年

(b) 産業革命以前から1990年まで

(c) 産業革命以前から2025年まで (各気体の排出削減策を実施しないという想定)

量当たりで二酸化炭素の280倍 (20年スパン) の温室効果を持つ (表 2.2)。非常に効率的に温室効果をもたらす気体であると言える。

各温室効果ガスが実際に大気中で持つ温室効果は、各気体のGWPと大気濃度により決定される。各温室効果ガスがもたらす温室効果を表現するのに、放射強制力 (radiative forcing) という指標が用いられている。これは、対流圏と成層圏の界面での短波放射エネルギー (対流圏外から圏内へと入射するエネルギー) と長波放射エネルギー (対流圏内から圏外への放出エネルギー) の差で定義され、単位面積当たりのエネルギー量 (W/m^2) で表される (「大気圏科学から見た地球温暖化」 pp. 20-21)。放射強制力が高いほど、太陽からの入射エネルギーが対流圏内に保持される割合が大きくなるため、強い温室効果をもたらすと考えられる。実際、総放射強制力と平均地表温度とが正の線形関係を示すことが、多くの気候モデルにより示されている (「大気圏科学から見た地球温暖化」 pp. 21)。

産業革命以降、大気中の温室効果ガス濃度が増加傾向にあるため、総放射強制力も増加している。増加した放射強制力に対する各温室効果ガスの寄与率を、3つのタイムスケールについてIPCC (1990) がまとめたものを図示したのが図 2.1である。

図 2.1に示したどのタイムスケールで見ても、総放射強制力の増加分のうち、半分以上は二酸化炭素濃度の増加によるものであることが分かる。すなわち、各期間において増大した温室効果に対して、半分以上が二酸化炭素による寄与であると考えられる。ただし、メタン、亜酸化窒素、フロンなどの他の主要な温室効果ガスの寄与も無視できるものではない。また、最近10年間の放射強制力変化に対しては、産業革命以前からのものと比較して亜酸化窒素とフロンの寄与が大きくなっているのが特徴的である。

亜酸化窒素の全温室効果に対する寄与率は、産業革命以前から現在までのタイムスケールで考えた

表 2.3 代表的な温室効果ガスの発生源と消失先
(IPCC (1992, 1994)をもとに作成)

	人為発生源	自然発生源	消失先
二酸化炭素	化石燃料の燃焼 セメント製造 熱帯での土地利用変化	—	海洋への取り込み 陸域での炭素固定
メタン	化石燃料の製造・使用 水田 家畜の腸内発酵 家畜排水 下水処理 埋め立て地 バイオマス燃焼	湿地 シロアリ 海洋 淡水域	対流圏でのOHラジカル反応 成層圏での分解 土壌微生物による分解
亜酸化窒素	耕地土壌 バイオマス燃焼 焼却 自動車 アジピン酸製造 硝酸製造	海洋 土壌	成層圏での分解 土壌微生物による分解
対流圏オゾン	—	対流圏での化学反応 成層圏からの輸送	対流圏での光分解

場合、4%である。ただし、最近10年間を考えた場合には、寄与率は6%となる。この寄与率は、将来的にもあまり変化しないと予測されている（図 2.1 (c)）。

主要な温室効果ガスの発生源・消失先を表 2.3 にまとめた。ただし、ハロカーボン類については対象物質が多く物質ごとに用途が異なるため、同表には含めなかった。

二酸化炭素の人為発生源としては化石燃料の燃焼が主要である。熱帯地域での森林消失に起因する大気濃度増加分も無視できないが、完全に定量的には把握されていない。また、消失先としては海洋の役割が大きく、年間での海洋取り込み量は総人為放出量の半分程度にのぼると見積もられている（IPCC, 1995）。陸域での消失過程は主に光合成による炭素固定であるが、気候や土地利用変化をはじめ数多くの影響因子が存在するため、その消失量を定量的に把握することは困難となっている。このことが、二酸化炭素の大気寿命の推定幅が大きい一因である。

メタンの発生源は人為・自然起源ともに多数が確認されている。しかし、個々の発生源からの放出量はそれほど正確には把握されておらず、IPCC (1994) による推定値も大きな幅を持ったものとなっている。人為起源の放出量は総放出量の約70%を占めると見積もられているが（IPCC, 1994）、その中では化石燃料由来のものが最大であると推定されている。一方、メタンの主要な消失過程は、対流圏でのOHラジカルとの反応である。

亜酸化窒素についてもメタンと同様に、多くの発生源が確認されている。しかし、各発生源からの放出量の推定幅は大きい。これは、観測されるフラックスが空間的・時間的に大きく変動するためである。また、小さな発生源が多数存在していることも総放出量の推定を困難なものにしている。総放出量のうち、人為起源のものが占める割合は約40%と見積もられているが、この算定は過小評価であ

る可能性も指摘されている（IPCC, 1994）。亜酸化窒素の消失先としては成層圏での光化学反応による分解が主要である。土壌中で脱窒により分解されている可能性も示されているが、定量的な把握はなされていない。亜酸化窒素の発生源・消失先については、2、2節で詳しく述べる。

対流圏オゾンは、対流圏に存在するCO、NO_x、NMHC（Non Methane Hydro Carbons）などの前駆物質がOHラジカルにより酸化されて生じるのが主要な生成プロセスである。また、オゾンの大気中の垂直分布をとると約90%が成層圏に存在しているため（IPCC, 1994）、成層圏からの輸送量も無視できない。オゾンの消失過程としては、対流圏で起こるいくつかの化学反応が知られている。

ハロカーボン類は、既に述べたように、工業生産品としての使用がその主要な発生源である。たとえば、CFCsはモントリオール議定書による規制以前には、冷却剤、消泡剤、洗浄剤、スプレー用ガスなどとして広く使用されていた。また、HCFCsは、改正前のモントリオール議定書によりCFCsの将来的な全廃が決定されたことから、その代替物質として使用されるようになったが、その後の同議定書の改正により規制対象物質とされた。

2.1.3 地球温暖化に対する国際的な取り組み

大気中の二酸化炭素濃度が増加して地球の平均気温が上昇する可能性は、19世紀末には既に数人の科学者により予言されていた。二酸化炭素、オゾン、水蒸気などによる温室効果については、1960年代に既に知見を集めた総説が出版されている。また、1970年代半ばには、亜酸化窒素、メタンをはじめとするその他の微量気体の大気濃度が増加することにより気温上昇が起こりうることが報告されている（Wang *et al.*, 1976）。しかし、地球温暖化問題が現実性のあるものとして広く国際社会の注目を集めるようになったのは1980年代に入ってからである。

これは、各種大気成分の観測技術の向上、気候モデルの発達などに負うところが大きい。特に、1958年にアメリカがハワイにおいて二酸化炭素の大気濃度モニタリングを開始したことが重要な役割を果たした。このデータとグリーンランド氷床中の二酸化炭素濃度の分析結果から、産業革命以前と比較して二酸化炭素濃度が著しく増加している事実が明らかにされたためである。

科学者の間に知見が集積しつつあった地球温暖化問題に関して、彼らの側から国際社会に対して初めて提言がなされたのは、1985年に開催された、国連環境計画（UNEP）および民間の研究所の主導によるフィラハ会議である。ここでは、将来深刻化する可能性のある地球温暖化が生態系や人間社会に与えるであろう影響が指摘された。さらに、温暖化対策として研究面での種々の取り組みを強化するよう提言がなされた。

フィラハ会議の結果を受けて1987年にベラジオで開催された国際ワークショップには、科学者だけでなく各国の政府関係者が参加し、政策的な提言がおこなわれた。また、これを実行に移すための国際的な条約締結の必要性も訴えられた。

さらに、1988年に開催されたトロント会議では、初めて具体的な温室効果ガス削減案が掲げられた。すなわち、先進諸国が2005年までに、自国の二酸化炭素放出量を1988年度実績に対して20%削減する旨が提案された。この会議は、国際社会に大きな衝撃を与えたものとして知られている。

このような地球温暖化に対する国際社会の関心の高まりを受けて、1988年にUNEPと世界気象機関（WMO）の共催で「気候変動に関する政府間パネル（IPCC; Intergovernmental Panel on Climate

Change)」が設立された。これには先進国・途上国を含む各国政府および各種国際機関が参加しており、地球温暖化問題に対する国際的な危機感の高まりがうかがわれる。IPCCの目的は、地球温暖化に対する知見の集積、将来の影響評価、対処方策の検討などであり、3つの作業部会に分かれて各国の多くの専門家により議論が続けられている。1990年にはそれまでの成果をまとめた第一次報告書が、1992年にはその補足報告書が、そして1995年には第二次報告書が公表された。そこでは、将来の気温上昇幅、海面上昇幅などの予測値が示され、未だ不明確な点も多いものの、地球温暖化が生態系や人間社会に大きな影響を与えると予測されている。

1989年には、地球環境問題のみを議題とした首脳級会議としては初めての試みであるハーグ環境首脳会議が開催された。そこでの議論は政策面に絞ったもので、地球温暖化対策の決定・監視をおこなう国際機関の必要性や、途上国での対策について先進国が負担を負うべきである旨などを提言したハーグ宣言が採択された。

同じ1989年に開かれたUNEPの第15回管理理事会では、「気候変動に関する枠組み条約」設立に向けた交渉をなるべく早期に開始することが決定された。同年にアルシュで開催された先進国首脳会議（アルシュサミット）も、地球温暖化をはじめとする地球環境問題に対して過去に例がないほど多くの議論が割かれた点で重要である。同年には日本においても地球環境保全に関する東京会議が開催されている。このように地球環境問題に関する重要な会議・宣言が相次いだことから、1989年は「地球環境元年」と呼ばれている。

1992年には、ニューヨークで開かれた条約交渉会議にて気候変動枠組み条約が採択され、同年リオデジャネイロで開かれた国連環境開発会議（地球サミット）において150ヶ国以上の国により署名がなされた後、1994年に条約発効となった。本条約は、IPCCの報告書を受け、温室効果ガスの放出抑制を地球規模で実行することを目的とした条約で、温暖化防止条約とも呼ばれている。本条約では、先進諸国に対する努力目標として、1990年代末までに各種温室効果ガス放出量を1990年レベルに戻すことが明記された。また、定期的に締約国会議を開き、取り組みやその効果に関する情報を各国が提出した上で新たな議論を継続することも決定された。第1回締約国会議は1995年にベルリンで開かれ、条約には明記されていない2000年以降の温室効果ガス放出規制に関する検討を第3回会議までに終了させることが決定された。1996年にジュネーブで開催された第2回会議では、2000年以降の放出規制値に関する決定は第3回会議に持ち越された。そして、1997年に京都で開催された第3回会議において、2000年以降の放出削減目標値がようやく決定された。そこでは、2008～2012年の間に先進諸国全体からの各種温室効果ガス排出量を1990年実績に対して5.2%削減するとされた。ただし、各国の現状を考慮して国ごとに異なる目標値が設定されており、日本の削減目標は6%と決定された。また、削減対象とする温室効果ガスとしては、二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素、ハイドロフルオロカーボン類（HFCs）、ペルフルオロカーボン類（PFCs）、六フッ化硫黄の6種類とされた。ここでの削減目標値は、気候変動枠組み条約に記載された努力目標とは異なり、法的拘束力を持ったものとして制定されたことの意義が大きい。

以上、地球温暖化問題に関する国際的な動きを概観してきた。1980年代から本問題に対する危機感が国際世論の間に盛り上がりを見せ、1989年に重要な会議・提言が相次いだ後、これらが1992年の気候変動枠組み条約の採択へとつながっている。本問題の影響が具体的には現れていないにも関わらず、国際社会において非常に急ピッチで認知され、現在はその対策のための枠組みが決定された段階

であると言える。今後、各国が温室効果ガスの排出規制値の達成に向け、努力をおこなうことが期待されている。

2. 2 N₂Oの発生源と消失先

2.2.1 地球規模でのN₂O収支

N₂Oの主要な発生源に対しては、そこからのN₂Oフラックスないしは転換率が多く研究者により実測されており、各発生源からの地球規模での放出量が推定されている(表2.4)。しかし、ほとんどの発生源において推定の幅が大きく、総放出量推定値も5.2~16 TgN/yrと不確実性の大きなものとなっている。

表2.4によれば、自然発生源からの総放出量は4.2~10.3 TgN/yr、人為発生源からの総放出量は1.0~5.8 TgN/yrと推定されており、自然発生源からの放出量の方が数倍大きいと予想される。

なお、日本においては、自然放出量よりも人為放出量の方が大きいと見積もられている(表2.5)。特に、燃焼施設からの放出量が多いのが特徴的である。

自然発生源としては、海洋と土壌の2者が重要である。特に、熱帯土壌からの放出量が多いと考えられている。

人為発生源には、自然発生源と比較して放出量の小さな発生源が多数含まれている。この中では耕地土壌からの放出量が最大であると予想されるが、推定の幅が大きいため不確実性も大きい。焼却、自動車、工業的過程など、都市域における発生源とみなせるものも、総量としては地球規模での

表 2.4 N₂Oの発生源と消失先、地球全体での放出量と消失量
(IPCC (1992)をもとに作成)

発生源	放出量 [TgN/yr]	消失先	消失量 [TgN/yr]
自然発生源		成層圏での光分解	7 - 13
海洋	1.4 - 2.6	土壌中での分解	?
熱帯土壌			
森林	2.2 - 3.7		
サバンナ	0.5 - 2.0		
温帯土壌			
森林	0.05 - 2.0		
草原	?		
自然放出量合計	4.15 - 10.3		
人為発生源			
耕地土壌	0.03 - 3.0		
バイオマス燃焼	0.2 - 1.0		
焼却	0.1 - 0.3		
自動車	0.2 - 0.6		
アジピン酸製造	0.4 - 0.6		
硝酸製造	0.1 - 0.3		
人為放出量合計	1.03 - 5.8		
放出量合計	5.18 - 16.1	消失量合計	7 - 13
大気中での増加量		3 - 4.5 TgN/yr	

表 2.5 日本のN₂O放出量推定値
(平木・玉置 (1991)を一部改変)

発生源	放出量 [GgN/yr]
自然発生源	
海洋 (沿岸域)	12
淡水域	0.2
森林	8.9 - 18
自然放出量合計	21 - 30
人為発生源	
耕地土壌	?
肥料施用	0.4 - 2.1
バイオマス燃焼	0.02 - 0.04
固定燃焼施設	3.6 - 45
廃棄物処理	1.4 - 3.6
自動車	11
医療・工業的使用	0.8
人為放出量合計	17 - 63
放出量合計	38 - 93

表 2.6 表 2.4に記載されていないN₂O発生源
(IPCC (1992)、Granli & Bockman (1994)、Khalil & Rasmussen (1992)をもとに作成)

発生源	放出量 [TgN/yr]
自然発生源	
地下水	0.5 - 1
淡水域 (湿地、河川)	-
大気中での化学反応*	-
雷	<0.01
人為発生源	
排水処理	-
廃棄物処理	-
家畜	0.2 - 0.5
医療用・工業用としての使用**	0.03
変電所でのコロナ放電	-
爆薬	<0.004
人間および反芻動物の呼気	-
植物による生成	-
土地利用変化	0.36

*. 大気中のNO₂、O₃、NH₃が反応してN₂Oを生じることが知られている。

** 大半は医療現場での麻酔剤としての使用。他に、発泡剤などに使用される。

N₂O収支に大きく寄与している。

N₂Oの消失先としては、成層圏での分解と土壌中での分解が知られている。しかし、後者については定量的には把握されておらず、推定値が得られていない。

現行の推定では、地球規模でのN₂O収支に不均衡が生じることもしばしば指摘される（IPCC, 1992）。表2.4の数値をもとにすれば、N₂Oの総放出量は5.2～16.1 TgN/yrである。一方、消失量と大気中での増加量に基づいて算出される放出量は、10～17.5 TgN/yrとなる。推定の幅が大きいので両者の単純な比較は困難であるが、後者の方が大きく見積もられていると言える。すなわち、個々の発生源からの放出量を総計した総放出量が、地球規模での収支から算出した放出量よりも小さくなってしまっている。その要因として、(a) 個々の放出量の和としての総放出量の過小評価、(b) 消失量の過大評価、の2点が挙げられる。

N₂Oの発生源には、表2.4に記載されていないものも多く同定されている（表2.6）。これらの多くは地球規模での放出量が推定されておらず、N₂O収支に対する寄与が無視できないものが含まれている可能性がある。これが、上で述べた収支の不均衡の要因であると考えられている（Khalil & Rasmussen, 1992; Mosier, 1994b）。

本研究で対象とするし尿処理は、表2.6に記載された排水処理の一部として位置づけられる。そこからのN₂O放出量を実測した例は少なく、地球規模での推定値は得られていない。排水処理が地球規模でのN₂O収支に影響していることも十分に考えられる。

なお、大気中のN₂O濃度を現在のレベルで安定化させるには、今後10年間で全N₂O放出量の70～90%（1990年の放出量に対する値）を削減しなければならないと言われている（van Amstel & Swart, 1994）。

2.2.2 N₂Oの自然発生源

ここでは、N₂Oの自然発生源について個別に概説する。

(1) 海洋

ここで言う海洋とは遠洋海域を指しており、沿岸域については(3)で述べる陸水域に含めて考える。IPCC (1992)の推計（表2.4）によれば、海洋からのN₂O放出量は自然放出量の25～30%を占めており、海洋が重要なN₂O発生源であることが分かる。

海洋では、水面付近の好気層では硝化が、その下部の無酸素層では脱窒が起きており、両過程でN₂Oが生成されている可能性がある。しかし、どちらが主要なN₂O発生源となっているかは不明である。Brettar & Höfle (1993)が海洋水域において諸指標の垂直分布を測定した結果では、好気と無酸素の境界層付近において溶存N₂O濃度が最大となっている。

地球規模で見ると、海洋には900～1,100 TgNのN₂Oが溶存していると考えられている。しかし、その大気中へのフラックスについては正確には把握されていない。これは、水面付近のN₂O分圧が場所と時間によって大きく異なるためである。

(2) 自然土壌

自然土壌からのN₂O放出量は2.8～7.7 TgN/yrと見積もられており（表2.4）、地球規模で見ると最大のN₂O発生源であると考えられる。さらに、この推定値には草地からの放出量が計上されていない点にも注意が必要である。全地球での草地面積は森林面積に匹敵するほど大きなものであり（Mosier, 1994a）、草地からのN₂O放出量を1.2 TgN/yrとする推定結果もあることから（van Amstel & Swart, 1994）、自然土壌からの放出量は今後更に大きく見積もられる可能性もある。

土壌中でのN₂Oの主要な生成源は微生物による硝化と脱窒である。土壌中で起こる脱窒過程で条件によっては大量のN₂Oが生成されうるのは古くから知られており（Nömmik, 1956）、多くの研究者により盛んに研究がおこなわれてきた。一方、土壌中での硝化過程からも相当量のN₂Oが生成されうるのは、比較的近年になって明らかにされた事実である（Bremner & Blackmer, 1978, 1979; Blackmer *et al.*, 1980）。

硝化と脱窒それぞれのN₂O生成に対する寄与は、土壌の環境条件によって異なると考えられる。酸素濃度が両者に対して異なる影響を与えるため（2.4節参照）、酸素の供給条件は重要であることが予想される。その意味で、土壌の含水率がN₂O生成に対する重要な因子となっているようである（Bremner & Blackmer, 1979; Freney *et al.*, 1979; Letey *et al.*, 1980; Terry *et al.*, 1981; Aulakh *et al.*, 1984a; Colbourn & Harper, 1987; Murakami *et al.*, 1987; Klemetsson *et al.*, 1988b; de Groot *et al.*, 1994）。また、排水状態の良好な条件では硝化によるN₂O生成が主要であり、排水状態の悪い条件では脱窒が主要なN₂O発生源であることが示されている（Davidson *et al.*, 1986, 1993; Davidson, 1992; Skiba *et al.*, 1993）。ただし、土壌の団粒構造により、周囲が好気条件であっても団粒内部は嫌気条件に保たれることもありうる（Parkin & Tiedje, 1984）、土壌を好気条件で培養しても脱窒由来のN₂Oが生成されうるとも報告されている（Schuster & Conrad, 1992）。さらに、土中の含水率が頻繁に変化する条件ではN₂O放出量が大きくなることも指摘されている（Smith & Patrick Jr., 1983）。

また、土壌の構造および含水率は土壌中で生成されたN₂Oの大気への拡散に対しても影響するため、これらはN₂Oの拡散と脱窒によるN₂O消費とのバランスを変化させる因子ともなる（Drury *et al.*, 1992; Mosier, 1994a）。したがって、たとえ土壌中で生成されるN₂O量が同じであってもこれらの因子の違いによりN₂Oフラックスが異なることが予想され、現象をいっそう複雑なものにしている。

なお、酸性土壌では、通常の細菌による硝化・脱窒よりも、他の生物活動（例えば真菌類による従属栄養型の硝化など）の寄与の方が大きい可能性もある（Robertson & Tiedje, 1987）。

また、最近では、化石燃料の消費により大気中に放出されたNO_xが大気中でHNO₃へと変換され、これが土壌への余分な硝酸塩のインプットとなって脱窒からのN₂O放出量を増大させている可能性も指摘されている（指宿, 1992）。

フィールドにおけるN₂Oフラックスの測定も、盛んにおこなわれてきた（Denmead *et al.*, 1979a,b; Bremner *et al.*, 1980; Blackmer *et al.*, 1982; Duxbury *et al.*, 1982; Christensen, 1983a,b; Conrad *et al.*, 1983; Goodroad & Keeney, 1984a,b; Goodroad *et al.*, 1984; Christensen, 1985; Goodroad & Keeney, 1985; Egginton & Smith, 1986; Colbourn & Harper, 1987; Livingston *et al.*, 1988; Bowden *et al.*, 1992; Loftfield *et al.*, 1992; Matson *et al.*, 1992; Castro *et al.*, 1993; Skiba *et al.*, 1993）。しかし、多くは施肥土壌を対象としたものであり、自然土壌でのフラックス測定データは不足している。

さらに、土壌からのN₂Oフラックスは、天候（降水、気温など）、土壌の種類、土壌の栄養状態などによって大きく変化する（Denmead *et al.*, 1979b; Bremner *et al.*, 1980; Goodroad & Keeney, 1984a,b;

Livingston *et al.*, 1988; Bowden *et al.*, 1992)、さらに1日の間の気温の変化によっても大きな変化が見られるため(Blackmer *et al.*, 1982)、個々のフラックス測定結果から放出量を推計する際の不確実性が大きい。IPCC(1992)による推計では、自然土壌を4つに分けそれぞれの放出量が推定されているが、これも、土壌のタイプによるフラックスの大きな違いを反映していると言える。

(3) 陸水域

ここでいう陸水域とは、河川、湖沼、沿岸域、地下水など、遠洋海域以外の自然水域を併せたものとする。

これらの水域では、硝化・脱窒により N_2O が生成されている可能性がある。特に、汚染を受けており窒素分ないしは有機物の流入量が多い水域では、硝化・脱窒が活発であると思われる。その結果、そこからの N_2O 放出量が増加している可能性がある(Seitzinger *et al.*, 1983, 1984; Smith & De Laune, 1983; Seitzinger, 1990)。筆者らは、都市域の河川水を用いた回分実験をおこない、窒素分および有機物を与えれば好気・無酸素両条件で相当量の N_2O が生成されうることが示した(糸川ら, 1993)。

地下水、特に汚染された地下水では、 N_2O が過飽和に溶存していることが報告されている(Ronen *et al.*, 1988; Ogura & Ueda, 1991; Ueda *et al.*, 1993)。Ogura & Ueda(1991)は、この N_2O が土壌中での硝化過程で生成され溶存したものであることを示唆する結果を得ている。この過飽和に溶存した N_2O は、地下水が表流水として流出後に大気中へ揮散すると考えられる。地下水由来の N_2O 放出量は全地球で0.5~1.1 TgN/yrにのぼると推定されており(Ronen *et al.*, 1988)、大きな N_2O 発生源である可能性がある。今後、測定データが増え、より正確な推計がおこなわれることが望まれる。

地下水以外の水域においても N_2O フラックスは測定されているが、報告例は少ない。沿岸海域や淡水域が重要な N_2O 発生源である可能性は示唆されているが(Seitzinger *et al.*, 1983; Bouwman, 1994)、地球規模での放出量推計はなされていない。

河川において、下水処理施設の放出口付近で溶存 N_2O 濃度が高くなる傾向が見いだされている(Cicerone *et al.*, 1978; Kaplan *et al.*, 1978)。これは、放流水中に溶存した N_2O の寄与ではなく、放流水が含有する窒素分が河川水中で変換されたものらしい。Kaplan *et al.*(1978)は、下水処理施設放流水由来の汚染に起因する河川からの N_2O 放出量を0.2~1.4 TgN/yrと推定しており、汚染を受けた河川が大きな N_2O 発生源となりうることを示唆している。また、藻類に付着した脱窒菌による N_2O 生成が、そこからの N_2O フラックスに対して大きく寄与しているとの報文もある(Law *et al.*, 1993)。

河川底泥において N_2O が生成されることも示されている(Seitzinger *et al.*, 1984; Roy & Knowles, 1994)。Seitzinger *et al.*(1984)が河口域の底泥を採取し室内にて N_2O フラックスを測定した結果では、汚染を受けた地域の底泥からのフラックスが大きかった。その要因として、(a)微生物の代謝の活発化、(b)高濃度の H_2S による脱窒過程での N_2O 生成率の増加、(c)溶存酸素濃度が低いことによる硝化過程での N_2O 生成率の増加、という3点が指摘されている。また、当調査水域においては、下水処理施設の放流水由来の N_2O よりも底泥で生成される N_2O の方が多量であることが明らかにされている。

湖沼においても、水塊および底泥において N_2O が生成されることが確認されている(Klingensmith & Alexander, 1983; Downes, 1988; Yoh, 1990, 1992; Yoh *et al.*, 1990)、 N_2O 放出量の定量的把握はなされていない。Downes(1988)は、湖沼水塊の低酸素層において N_2O と亜硝酸塩が同時に蓄積することを見出し、ここでの N_2O 生成が硝化菌による亜硝酸塩の還元(2.4.2参照)に由来すると考

察している。Yoh(1990)およびYoh *et al.*(1990)も、低酸素層において N_2O と亜硝酸塩濃度が最大となることを報告している。

湿地からも N_2O が放出されることが報告されている(Granli & Bockman, 1994)、地球規模での放出量は不明である。

(4) 大気中での生成

大気中で化学的に N_2O が生成されるプロセスがいくつか知られている。これには、気相の均一系反応、気相-液相ないしは気相-固相の不均一系反応、成層圏での光化学反応、雷などが含まれる。

大気中の NO_2 、 O_3 、 NH_3 が反応して N_2O が生成されることが明らかにされたが、実際の生成量は不明である(Granli & Bockman, 1994)。

指宿(1992)は、大気中のエアロゾル表面の水膜中で NO_x と SO_2 とから N_2O が生成されることを示したが、得られた反応速度より N_2O の重要な発生源とはならないとの結論を得ている。

雷によっても N_2O が生成される。しかし、その生成量は0.01 TgN/yr以下であると見積もられており(Granli & Bockman, 1994)、 N_2O の発生源としては重要ではないと考えられる。

成層圏において N_2O は光化学反応による分解を受けるが、そこでは N_2O の生成も起こる。しかし、 N_2O 収支に対する寄与は小さいと考えられている(Granli & Bockman, 1994)。

2.2.3 N_2O の人為発生源

ここでは、 N_2O の人為発生源について個別に概説する。ただし、排水処理過程については2.3節で述べる。

(1) 耕地土壌

表2.4によれば、耕地土壌からの N_2O 放出量は0.03~3.0 TgN/yrと推定されている。推定幅が非常に大きい、人為発生源の中では最大のインパクトを持つものである可能性が高い。

自然土壌と同様に、耕地土壌においても N_2O の主要な起源は細菌による硝化・脱窒であると考えられる。ただし、耕地においては自然土壌と比較して大きな N_2O フラックスが観測されることが多い(Duxbury *et al.*, 1982; Eaton & Patriquin, 1989)。これは、肥料からもたらされる窒素分あるいは有機物により硝化・脱窒が促進され、その結果として N_2O 生成量が大きくなるためだと解釈できる。実際、土壌に肥料を投入すると N_2O フラックスが大きく増加することが示されている(Christensen, 1983b; Conrad *et al.*, 1983; Egginton & Smith, 1986; Colbourn & Harper, 1987; Keller *et al.*, 1988; Matson *et al.*, 1992; Hansen *et al.*, 1993; Sitaura & Bakken, 1993; Skiba *et al.*, 1993)。

さらに、植物体自身が土壌中で生成された N_2O の大気中への移動を促進するという報告もなされている(Mosier *et al.*, 1990)。しかし、この効果の定量的な把握はなされていない。

自然土壌の箇所でも述べたように(2.2.2(2))、 N_2O 放出量は種々の因子の影響を強く受ける。耕地土壌においては、例えば、気温、降水、肥料の種類、土壌の性状(組成、pH、分解性有機物含量など)などの影響が報告されている(Conrad *et al.*, 1983; Goodroad *et al.*, 1984; Mulvaney & Kurtz, 1984;

Breitenbeck & Bremner, 1986; Cates & Keeney, 1987; Murakami *et al.*, 1987; Eaton & Patriquin, 1989; Hansen

et al., 1993; Sitaula & Bakken, 1993; Bandibas et al., 1994)。さらに、実際の土壌ではこれらの因子の相互作用が起こっており、環境条件によって支配因子が異なることが予想される (Mosier, 1994a)。したがって、そこからの N_2O フラックスは空間的・時間的に大きな変動を示す結果となり、地球規模での放出量推定を困難なものにしている。

現行の推定では、肥料としては化学肥料 (fertilizer) のみを考慮している。しかし、有機肥料 (manure) の添加によっても N_2O フラックスが増大することが知られており (Christensen, 1983b, 1985; Goodroad et al., 1984; Egginton & Smith, 1986; Paul et al., 1993)。これが地球規模での N_2O 収支に大きく影響するほどのインパクトを持つ可能性がある (Bouwman, 1994)。

なお、肥料投入による二次的な影響も指摘されている。投入された肥料中の窒素分の一部は、植物による摂取あるいは土壌中での脱窒を受けずに、河川や湖沼など他の生態系へと流出する。その結果、余分な窒素分がもたらされた場からの N_2O 放出量の増加を招くことが予想される (Mosier, 1994a)。しかし、この効果の定量的な把握はなされていない。

現在、地球全体での窒素肥料の使用量は増加を続けており、将来の人口増や途上国での食料事情の改善などを考慮すると、この傾向は少なくとも今後100年は続くものと見込まれる (Mosier, 1994a)。したがって、適正な対策を講じない限り、耕地土壌由来の N_2O 放出量は今後増加していく可能性が高い。

近年になって、 N_2O の放出を抑制するような耕作法が提唱されるようになってきた。例えば、Mosier (1994a) は下に記したような方策を提案している。その主要なコンセプトは、投入した肥料中の窒素分を効率よく植物に摂取させ、硝化・脱窒や流出などによる窒素分のロスを最小化することである。しかし、これらを実地の土壌に適用して効果を調べた報告例はほとんど無いようである。

- ・必要最低量の窒素肥料を投入する。
- ・深部に肥料を投入する。
- ・アンモニア型の肥料を使用する場合、硝化の阻害剤 (アセチレン、ニトラズリンなど) を併用する。
- ・灌漑をおこなう場合、その頻度、時期、量などを最適化する。

(2) バイオマス燃焼

焼き畑農業や森林伐採、農業廃物の焼却、燃料用としての使用 (薪など)、山火事などによりバイオマスが燃焼する際、その中の窒素成分は主に N_2 、 NH_3 、 NO_x 、 NO などに変換されるが、少量の N_2O も生成される。ここでの N_2O の生成量は、バイオマス中の窒素含有量によって異なる (van Amstel & Swart, 1994)。

かつてはバイオマス燃焼が大きな N_2O 発生源であると見なされていた。しかし、試料気体が高濃度の窒素酸化物 (NO 、 NO_2) と二酸化硫黄を含む場合に、保存容器内でこれらと水蒸気から起こる化学反応により容易に N_2O が生成されることが1988年になって判明し (Muzio & Kramlich, 1988)、それ以前の結果が無意味となった。それ以降、バイオマス燃焼に限らず焼却排ガス中の N_2O 濃度を測定する場合には、試料採取時に二酸化硫黄と水蒸気を除く措置がとられるようになった。

現在では、 $0.2 \sim 1.0 \text{ TgN/yr}$ の N_2O がバイオマス燃焼由来で放出されると見積もられているが、それでも無視できる量ではない。

バイオマスの燃焼過程で直接生成される以外にも、自然生態系の中で焼却をおこなうことによる間接的な効果で N_2O が放出されることも明らかになってきた (指宿, 1992; Bouwman, 1994)。これは、表2.6に記した土地利用変化に含まれるものであるが、焼却後の残渣由来の窒素分により、そこからの N_2O フラックスが焼却前よりも増加することが報じられている。さらに、この傾向は焼却後長期間に渡って持続することも知られている (Bouwman, 1994)。アメリカでの実験例では、燃焼によって土壌中のアンモニウム濃度が増加し、それによる硝化の促進が N_2O フラックスの増大を招いたと考察された (指宿, 1992)。この効果に関する研究例は少ないが、Bouwman (1994) は地球全体での放出量を 0.1 TgN/yr と試算している。したがって、この効果による N_2O 放出量も無視できない可能性がある。

(3) 焼却

種々の工業的過程で化石燃料が焼却される際に、 N_2O が発生することが知られている。これは、燃料中の窒素成分が燃焼により酸化されて生じると考えられ、近年、均一・不均一反応を含む種々の N_2O 生成反応が見出されてきている (Moritomi, 1994)。

かつては、焼却過程からの N_2O 放出量が表2.4に示した推定値の10倍以上であると評価されていたが、バイオマス燃焼と同様の実験手法上の問題点があることが判明し、推定値が下方修正された。しかし、それでも $0.1 \sim 0.3 \text{ TgN/yr}$ の放出量があると推計されており、無視できない発生源である。

なお、日本においてはこの焼却過程からの N_2O 放出量が人為放出量の中で大きな割合を占めることは既に指摘したとおりである (表2.5)。

平木・玉置 (1991) は、既存の調査結果をまとめて、焼却過程での N_2O 生成量に対する影響が大きい因子として、(a) 燃料中の窒素含量および水素含量、(b) 燃焼温度、(c) 炉形式、の3点を挙げている。この中でも燃焼炉の形式は重要な因子であると思われ、流動床型の燃焼炉からの N_2O 放出量は、他の形式からの放出量が無視できるほど、際だって大きいことが示されている (鈴木, 1992)。特に、低温度型の流動床では、 NO_x や SO_x の生成が抑制される代わりに N_2O 生成量が增大することが知られている (Moritomi, 1994)。流動床型の燃焼炉は、燃焼効率が高い、 NO_x の生成が少ない、脱硫効率が高い、などの利点により今後の普及が予想されるが、そのとき、 N_2O 放出を抑制する燃焼条件の検討も必要とされるであろう。

また、近年の排ガス規制に対する方策として、煙道での NO_x 除去策を施した場合に、 N_2O 放出量が大きくなる可能性も指摘されている (平木・玉置, 1991; Moritomi, 1994)。

(4) 自動車

自動車の排ガス中に N_2O が含まれる。その生成過程としては、燃料の燃焼過程と NO_x 低減装置内での生成とが挙げられる (平木・玉置, 1991)。放出量に影響する因子としては、燃焼方式、排ガス対策の有無、運転状態などが想定されており、特に、 NO_x 低減用の3元触媒を装着した車からの放出量が大きいことが示されている (平木・玉置, 1991)。

地球規模での放出量は $0.2 \sim 0.6 \text{ TgN/yr}$ と見積もられており (表2.4)、無視できない発生源である。なお、日本においては固定燃焼施設に次いで大きな人為発生源であると推定されている (表2.5)。

(5) 工業過程での副産物

表 2.4 では、工業生産過程の中で副産物として N_2O が生成されるものとして、アジピン酸製造と硝酸製造が挙げられている。各発生源からの N_2O 放出量はそれぞれ $0.4 \sim 0.6 \text{ TgN/yr}$ 、 $0.1 \sim 0.3 \text{ TgN/yr}$ と見積もられており、無視できない発生源である。

アジピン酸はナイロンや種々の化学薬品の原料として製造されている。アジピン酸の原料はシクロヘキサンであり、これがまずシクロヘキサノンとシクロヘキサノールの混合物へと変換される。この混合物を硝酸で酸化することによりアジピン酸が生成されるが、その過程でアジピン酸 1 モル当たり約 1 モルの N_2O も生じる (Reimer *et al.*, 1992)。しかしながら、現在では本工程で発生する排ガス中の N_2O を除去する技術が開発されてきており、1996 年までに放出量を削減することが世界の主要なアジピン酸製造業者により合意された (Reimer *et al.*, 1992)。

一方、硝酸は化学肥料の原料として製造されている。その過程で、 NH_3 が NO へと酸化されるステップにおいて副産物として N_2O が生成される (Granli & Bockman, 1994)。ただし、この N_2O 生成は工程に若干の修正を加えることで抑制できることが明らかとなっており、今後放出量は減少していくことが見込まれる (Granli & Bockman, 1994)。

この 2 点以外にも、工業の場でおこなわれている反応の中には未知の N_2O 発生源となっているものが存在すると考えられている。例えば、変電所でのコロナ放電により N_2O が生成されることや、爆薬使用時の爆煙中に N_2O が含まれることが知られている (Granli & Bockman, 1994)。

(6) 廃棄物処理

ごみ焼却、下水汚泥焼却、畜産廃棄物処理の各過程で、 N_2O が放出されることが知られている (Moritomi, 1994)。

ごみおよび下水汚泥の焼却過程に関しては、 N_2O 放出量に影響する因子として、(a) 廃棄物の種類、(b) 炉形式、(c) 燃焼条件の 3 点が指摘されている (平木・玉置, 1991)。ごみ焼却施設では、流動床型の焼却炉の場合に、他の形式と比較して高濃度の N_2O が検出されている (Moritomi, 1994)。また、汚泥焼却においても流動床型の燃焼炉での N_2O 濃度が高いようである (Moritomi, 1994)。

畜産廃棄物処理では、家畜の種類により N_2O 放出の度合いが異なり、豚を飼育した場合に他の動物の場合よりも N_2O 放出量が大きくなるようである (Moritomi, 1994)。

地球規模での実態は把握されていないが、日本においては、これらの過程からの N_2O 放出量が $1.4 \sim 3.6 \text{ GgN/yr}$ であると考えられており (表 2.5)、無視できない発生源である。

(7) 医療・工業の場での使用

N_2O は医療や工業の場で種々の用途に使用されている。ここで使用された N_2O はそのまま大気中へ放出されると考えられる。

医療の場では、麻酔剤として N_2O が広く使用されている。工業的には、助燃剤や半導体の酸化膜生成などの用途に N_2O が使用されている。

Granli & Bockman (1994) によれば、これらからの N_2O 放出量は 0.03 TgN/yr と見積もられており、地球規模での N_2O 収支に対する寄与は小さいと考えられる。

(8) 家畜

家畜の呼気に高濃度のメタンが含まれており重要なメタン発生源のひとつとなっていることは良く知られているが、また、呼気中の N_2O 濃度も大気レベルより高くなっている可能性がある (Granli & Bockman, 1994)。Khalil & Rasmussen (1992) は家畜小屋や家畜の餌場内では空気中の N_2O 濃度が高いことを見出し、家畜由来の N_2O 放出量を $0.2 \sim 0.5 \text{ TgN/yr}$ と見積もっている。ただし、乳牛のルーメン内では N_2O が生成されなかったとする実験結果も報告されており (栗原・西田, 1996)、Khalil & Rasmussen (1992) が観測した N_2O 濃度が家畜の呼気に由来するものであるかどうかについては疑問が残る。

さらに、放牧されている家畜の糞尿は土壌に対する窒素のインプットとなるため、二次的に土壌からの N_2O 放出量を増加させている可能性も指摘されている (van Amstel & Swart, 1994)。Sherlock & Goh (1983) は、牧草地の土壌を使用した室内実験において、尿素や硫酸アンモニウムを添加した場合と比較して羊の尿を授与した場合に N_2O フラックスが大きかったことを報告している。このような効果は、草地からの N_2O 放出量の増大となって現れてくると思われる。しかし、これに起因する地球規模での N_2O 放出量の増加分は不明である。

(9) 植物による生成

高温や渇水などのストレスにさらされた植物が N_2O を放出することが知られている (Granli & Bockman, 1994)。しかし、実態はほとんど分かっていない。

(10) 土地利用変化

焼き畑後の土壌では N_2O フラックスが増加することは既に述べた。他にも、森林から牧草地への変換、熱帯雨林の耕地への変換などにより N_2O 放出量が増加した例が報告されている (Khalil & Rasmussen, 1992; van Amstel & Swart, 1994)。

非常に粗い推定ではあるが、これらによる余分の N_2O 放出を 0.36 TgN/yr (うち熱帯雨林の耕地への変換に由来する分が 0.26 TgN/yr) と見積もった例があり (van Amstel & Swart, 1994)、 N_2O の発生源として無視できない可能性もある。

2.2.4 N_2O の消失先

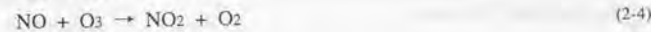
N_2O の消失先としては、成層圏での分解と土壌中での分解という 2 者のみが想定されている (表 2.4)。ただし、近年では、対流圏大気中で N_2O が砂などの粒子に付着した状態で、長波長の光により分解を受けることも指摘されている (指宿, 1992)。

(1) 成層圏での分解

成層圏で N_2O が分解される反応として Bandow (1992) は、(a) 光分解、(b) 活性の高い化合物との反応、(c) 粒子の関与した不均一反応、の 3 点を挙げている。これらのうち、量的に重要なのは光分解および励起酸素原子 ($O(^1D)$) との反応のみであり、その中でも光分解による消失量が 90% を占めると考えられている (Bandow, 1992)。

ここでいう光分解とは、 N_2O が紫外線により分解される反応である（式2-1）。本反応により、 N_2O は N_2 ガスと $O(^1D)$ へと分解される。

N_2O と $O(^1D)$ との反応には2つの経路が存在し（式2-2、2-3）、両反応が同程度に起こる（Levine, 1992）。これらの反応による N_2O 消失量は成層圏での全消失量の10%と小さいが、成層圏のオゾン破壊という側面から重要である。それは、式2-2で生じた NO が式2-4によりオゾンを分解するからである。式2-4で生じた NO_2 から NO が再生成されるため（式2-5）、一分子の NO が連鎖反応的にオゾンを分解することになる。 NO により分解されるオゾン量は、成層圏での全オゾン分解量の70%を占めると言われ（Levine, 1992）、 N_2O が成層圏オゾンの消失に対しても重要な役割を果たしている可能性がある。



(2) 土壌中での分解

条件によっては、土壌が大気中の N_2O を分解する働きを持つことが示されている（Blackmer & Bremner, 1976; Freney *et al.*, 1978; Letey *et al.*, 1981; Terry *et al.*, 1981; Smith *et al.*, 1983; Minami & Fukushima, 1984; Robertson & Tiedje, 1987）。これは、土壌の含水率が高い条件ないしは完全な灌水条件でのみ観測されていることから、嫌気条件に保たれた環境で脱窒により N_2O が還元されるためだと思われる。実際、脱窒菌の純粋培養系において、細胞外の N_2O が利用されることが確認されている（Koike & Hattori, 1975; Bazyliński *et al.*, 1986）。Smith *et al.* (1983)は、土壌スラリーを用いた室内実験において、そこで N_2O の生成が起こるか消費が起こるかに影響する因子としてORPとpHを見出している。

また、窒素固定を担う酵素系により N_2O が N_2 ガスへと還元されることも知られている（Hardy & Knight Jr., 1966）。さらに、好気条件の土壌により N_2 ガス生成を伴わずに N_2O が消費されたとの報告もある（Vedenina & Zavarzin, 1977）。Vedenina & Zavarzin (1979)は、これが*Corynebacterium*に属する複数の細菌の協働により遂行されたことを示している。このような脱窒以外の生物反応が、上記の土壌を対象とした検討結果にどの程度寄与しているのかは明らかでない。

このように、土壌が N_2O の消失先として機能している可能性が指摘されているわけだが、土壌の含水率が高い条件では大気から土壌中への N_2O の移動も抑制されるため、 N_2O の消失先としては重要ではないと見る向きもある（Mosier, 1994a）。さらに、 N_2O の消失先として機能している土壌であっても、条件の変化により容易に N_2O の発生源となることも予想される。

いずれにせよ、地球全体での消失量に対する土壌の寄与を推定するにはデータが不足しており、消失量推定値は得られていない（表2.4）。

2. 3 排水処理過程からの N_2O 放出

下水処理施設が N_2O の発生源となりうることは1970年代から報告されていた（Cicerone *et al.*, 1978; Kaplan *et al.*, 1978）。しかしそこでは、放流水が含有する窒素分が河川へ流入し、河川中での N_2O 生成が助長されるという側面のみが注目されていた。排水の処理過程から N_2O が放出される危険性が指摘され出したのは1990年代に入ってからであり（稲森ら, 1991; 花木, 1991, 1992; 岡久, 1992; 松尾, 1992; 水落・京才, 1992）、以降、放出量調査、実験的検討がおこなわれてきている。

2.3.1 N_2O の生成箇所

排水処理システム全体を見た場合、次の3つの箇所では N_2O が生成される可能性がある。

- (a) 排水が処理施設へ流入するまでの管渠中
- (b) 排水処理過程
- (c) 汚泥処理過程

管渠中では、特に管壁に付着した微生物による硝化・脱窒過程で N_2O が生成される可能性がある。これに関する報告例は少ないが、家庭下水の管渠中では下水中の有機物を利用した脱窒が N_2O の主要な起源であることが報告されている（Debruyne *et al.*, 1994）。地球規模での放出量は推定されていない。

排水処理過程では、活性汚泥中で起こる硝化・脱窒両過程で N_2O が生成されることが室内実験により示されている（Hanaki *et al.*, 1992; 花木ら, 1993; Zheng *et al.*, 1994）。

さらに、標準活性汚泥方式だけでなく、高負荷膜分離型の活性汚泥法によるし尿処理（糸川ら, 1995; 松尾・岡安, 1996）、fill-and-drawタイプの畜産排水処理（Osada *et al.*, 1995）、担体投入による硝化促進型の活性汚泥法による下水処理（Garrido *et al.*, 1997）、浄化槽（竹石ら, 1994）などでも、 N_2O 生成に関する研究がおこなわれている。

これら個々の検討結果については、2. 4節で諸因子の影響を述べる際に引用していく。

汚泥処理過程では、汚泥焼却の際に N_2O が生成されることが知られている。特に下水処理施設においては、水処理系からの放出量よりも汚泥焼却過程からの放出量の方が圧倒的に多量であることが指摘されている（竹石ら, 1993）。

佐藤ら (1992)は、8箇所の下水処理施設の10基の焼却炉について、 N_2O 放出実態を調査した結果を報告している。それによれば、焼却の際に使用する凝集剤の種類が重要であり、石灰系の凝集剤を使用している炉よりも高分子系の凝集剤を使用する炉の方が N_2O 放出量が大きいうのである。高分子凝集剤を使用する炉の場合、炉に投入される窒素分の6～14%が N_2O に変換されている。

佐藤ら (1992)は、高分子凝集剤を用いた焼却炉において、炉内の酸素濃度と N_2O 転換率との間に正の相関があることを見出している。また、竹石ら (1993)は凝集剤の種類と炉内温度が N_2O 転換率に与える影響を調べ、凝集剤として石灰を使用し炉内温度が高い条件で N_2O 放出量が抑制されることを見

出している。ただし、 N_2O 転換率が低い場合には NO_x の生成量が増大することも指摘しており、両者の放出を共に抑制する条件も検討され始めている（竹石ら、1994）。

なお、汚泥焼却過程からの N_2O 放出量は、2.2.3 (6)で述べた廃棄物処理過程からの放出量に含めて計上されるのが一般的なようである（Moritomi, 1994）。

焼却処理以外では、下水汚泥のコンポスト化の過程でも N_2O が放出されることが最近になって室内実験により示された（落ら、1996; Czepl *et al.*, 1996）。Czepl *et al.* (1996)は、コンポスト処理過程での N_2O 放出量を地球全体で0.59 GgN/yrと試算しており、現状では N_2O 発生源として重要ではないと結論づけられる。ただし、その処理過程での N_2O 転換率は最大で20%にのぼることが報告されており（落ら、1996）、将来的に処理量が増大した場合には無視できない発生源となる可能性もある。

本論文では、上に挙げた3つの箇所のうち、排水の処理過程からの N_2O 放出を対象とする。現行の推定では、汚泥処理過程は廃棄物処理に含めて既に計上されているため、本研究の対象には含まない。

2.3.2 N_2O 放出量

実排水処理施設において N_2O 放出量を実測した報告例は数が限られている。したがって、地球規模での放出量が算出されるには至っていない。

2.3.1で述べたように、下水処理施設では、排水処理系と汚泥処理系とを分けて考えた場合、汚泥処理系からの放出量の方が圧倒的に多量であることが報告されている（竹石ら、1993）。なお、ここで汚泥処理系からの放出の大半は汚泥焼却過程に由来している。

水処理系からの放出量が小さいのは、流入する窒素分に対する N_2O 転換率が小さいためだと思われる。実際、Sümer *et al.* (1995)は0.001%という転換率を報告しており、これは後で述べるし尿処理施設において得られている数値と比較するとはるかに小さい。

ただし、これらの結果は標準活性汚泥法による処理施設を対象としたものであり、硝化・脱窒による窒素除去プロセスを組み込んだ活性汚泥法による処理施設では、処理過程で変換される窒素量が多量であることから、排水処理系からの放出量が大きくなる可能性もある。竹石ら (1996)は、嫌気-好気法によるパイロットスケールの活性汚泥処理槽で、流入窒素分に対する N_2O 転換率が平均で0.17%であったことを報告している。これは、上に挙げたSümer *et al.*が得た転換率の100倍以上の値である。

標準活性汚泥法の処理フローの中では、曝気槽からの放出量が圧倒的に大きい（竹石ら、1993; Czepl *et al.*, 1995）。これは、下水中の窒素成分が変換を受ける主要な場が曝気槽であり、さらに、生成された N_2O が曝気によるストリッピング効果により直ちに大気中へ移動するためであろう。ここでの N_2O の起源としては、曝気槽での生成であることを考慮すると硝化が主要であると予想されるが、2.4.3で述べるように好気条件であっても脱窒が進行する可能性があるため、脱窒の寄与も否定できない。

竹石ら (1994)は、実施設での調査結果をもとに、日本の全下水処理施設からの N_2O 放出量を1.8

GgN/yrと試算している。ただし、排水処理系のみからの放出量試算値は0.07 GgN/yrであり、他の発生源と比較すると（表2.5）無視しうる放出量である。なお、既に述べたように、汚泥処理過程からの放出量は表2.5では廃棄物処理の中に計上されていると判断される。

Czepl *et al.* (1995)は、やはり実測結果をもとにアメリカ全土の下水処理施設からの N_2O 放出量を試算している。そこでは排水処理系からの放出量のみが考慮されており、推定値は0.8 GgN/yrである。アメリカ国内の総 N_2O 放出量は272 GgN/yrと見積もられており（van Amstel & Swart, 1994）、それと比較すると下水処理施設からの放出量は非常に小さい。

Sümer *et al.* (1995)は、排水処理系のみを対象とした実測結果より、ドイツの全下水処理施設からの放出量を0.0029 GgN/yrと推定しており、やはり N_2O 発生源としては重要でないと結論づけている。

このように、下水処理施設は N_2O の重要な発生源ではないと結論づけた報告が多い。これより、現行の処理方式として主流である標準活性汚泥方式の処理施設のみを考慮に入れた推定では、そこから N_2O 放出量は無視しうる程度であると見なされる。

しかし、処理水に対する規制の強化から今後は栄養塩除去プロセスを組み込んだ活性汚泥方式が主流になっていくと予想され、その場合、放出量推定値の大幅な上方修正が必要となる可能性もある。実際、オランダの国立研究機関がまとめた報告書では、国内の全排水処理施設からの N_2O 放出量が1.6~3.2 GgN/yrと見積もられており、これは1990年度のオランダからの総放出量推定値の9%を占めている（van den Born *et al.*, 1991）。そこでは、全ての処理施設で硝化・脱窒による窒素除去がおこなわれ、その過程で除去される窒素分の5~10%が N_2O に変換されるとして推計がおこなわれている。

このことから、現段階で下水処理施設の排水処理系が N_2O の発生源として重要ではないと結論づけるのは時期尚早であり、今後、様々な処理方式を含んだ広範な放出量調査が必要だと言える。また、下水処理過程での N_2O 生成に対して、運転条件や処理状態との関連などがほとんど明らかにされていない点も指摘しておく。

し尿処理施設からの N_2O 放出量を実測した例としては、渡辺ら (1994)による2施設、および田中ら (1996)による15施設の調査結果がある。これらは全て高負荷型の処理施設を対象としたものであるが、渡辺ら (1994)は、 N_2O の発生源としては高負荷型以外の処理方式は無視しうることを指摘している。ただしそこには、高負荷型以外の処理施設における調査結果は記載されていない。

これらの結果では、流入窒素に対する N_2O 転換率は0.1~89%であった。施設間のばらつきが大きいのが、下水処理施設と比較して高い割合で N_2O が生成されることが分かる。その一因として、高負荷型のし尿処理では硝化・脱窒による窒素除去がおこなわれている点を挙げることができるが、前述した竹石ら (1996)による窒素除去をおこなう下水処理施設で得られた転換率 (0.17%)と比較しても、はるかに高い値が得られている施設が多い。したがって、し尿のC/N比が下水と比較して小さい点、容積当たりの負荷が高い点など、し尿処理に特有の条件が高い N_2O 転換率に寄与していると考えられる。また、渡辺ら (1994)が言うように高負荷型と同様に硝化・脱窒による窒素除去をおこなう標準型の施設からの放出量が小さいのであれば、高負荷型の処理方式に特有の条件が N_2O 生成に寄与していることも考えられる。

し尿処理過程での N_2O 生成に関して、その機構にまで踏み込んだ研究は少ない。筆者らは、高負荷型の実施設での調査から、間欠曝気式の処理槽において、条件によって好気条件でも無酸素条件でも N_2O が生成されることを見出した（糸川、1995; 糸川ら、1996）。また、田中ら (1996)は、流入水の

COD/N比と N_2O 転換率との間に負の相関が見られたことから脱窒を主要な起源と推定している。多量の N_2O 放出を招く運転条件を見定め、それに対する硝化と脱窒の寄与を推定し、そこでの N_2O 生成機構を明らかにするのが、本研究の目的のひとつである。

日本全体でのし尿処理施設由来の N_2O 放出量を推定した例は報告されていない。本推定をおこなうことも、本研究の主たる目的のひとつである。

浄化槽からの N_2O 放出量を実測した例としては、竹石ら(1993, 1994)による単独処理浄化槽のものがある。

そこでは、水温の高い夏期に放出量がやや大きくなる点、曝気室において N_2O が生成・放出される点、硝化が急激に進行する場合に N_2O 放出が活発となる点などが明らかにされた。

彼らが試算した日本全国の単独処理浄化槽からの放出量は 0.76 GgN/yr であり、下水処理施設の排水処理系からの放出量の10倍程度である。合併処理浄化槽からも N_2O が生成されうることと考慮すると、日本では浄化槽が N_2O の発生源として無視できない寄与をしていることも想定される。

畜産排水の活性汚泥処理過程でも、 N_2O が生成されることが報告されている(Burton *et al.*, 1993; Osada *et al.*, 1995)。Osada *et al.* (1995)によれば、fill-and-drawタイプの処理において、曝気形式により N_2O 放出量が大きく異なってくる。間欠曝気をおこなう場合に比べて連続的に曝気を施した場合の N_2O 放出量が極端に大きく、後者の場合には流入窒素当たりの N_2O 転換率が35%に達している。連続曝気式の処理では、排水投入後の数時間に脱窒過程で N_2O が生成されたと推察されている。一方で、Burton *et al.* (1993)は、連続処理タイプのパイロットプラントにおいて、処理時間を長く確保して硝化が起こるようにすると N_2O 生成量が増加し、除去窒素当たりの N_2O 転換率が最大で19%に達したことを報告している。

現在、畜産排水の大部分は肥料として耕地に投入されている。その影響で耕地土壌からの N_2O 放出量が増加している可能性があることは2.2.3 (1)で指摘したが、投入されずに浄化処理を施される分についても、処理方法が適切でないと排水中の窒素成分が高い割合で N_2O へ変換されてしまう可能性があることが分かる。

しかしながら、そこでの N_2O 生成に対する影響因子、生成機構などはほとんど明らかにされておらず、また、日本全体あるいは地球規模での放出量も不明である。

2. 4 硝化・脱窒過程での N_2O 生成

本節では、活性汚泥中での主要な N_2O 生成源であると考えられる硝化・脱窒過程からの N_2O 生成機構・影響因子について、既存の知見をまとめる。

2.4.1 窒素をめぐる生物学的反応

窒素は生体を構成する上で必須の元素であり、 N_2 ガスのかたちで大気中に多量に存在している。しかし大気中の N_2 ガスを直接摂取することのできる生物種は非常に限られている。大気中の N_2 ガスを直接摂取して生成可能な化合物に変換する反応は、窒素固定と呼ばれている。窒素固定をおこなう生物は原核生物に限られるが、独立栄養・従属栄養、好気性・嫌気性にまたがる多種の微生物が窒素固定能を持つ。窒素固定により生成された窒素化合物は、その後さまざまな微生物反応を受ける。その中で、エネルギーの獲得を目的として窒素化合物が用いられる反応は以下の3つに大別できる。

- (1) 硝化
- (2) 脱窒
- (3) 異化的硝酸還元

エネルギー獲得以外の窒素の利用としては、細胞合成のための窒素の摂取が挙げられる(アンモニウム塩の同化、同化的硝酸還元など)。

窒素固定により大気中から生体内に入った窒素は、上に述べたようなさまざまな反応を経た後、脱窒により再び大気中へと放出される。このため、自然界での窒素をめぐる生物学的諸反応は一つのサイクルを形成している(図2.2)。

ここで、代表的な無機窒素化合物中の窒素の酸化数を表2.7に示す。 N_2O 中の窒素の酸化数は+1であり、これを通る全ての生物学的反応において N_2O が生成される可能性がある(Firestone & Davidson, 1989)。その中で、硝化と脱窒の両過程で条件によっては高い転換率で N_2O が生成されることが知られており(Knowles, 1982; Prosser, 1989)、自然界での主要な N_2O 発生源であると考えられている。同化的硝酸還元、異化的硝酸還元の過程でも N_2O が生成されることが知られているが(Yoshida & Alexander, 1970; Smith & Zimmerman, 1981; Bleakley & Tiedje, 1982; Smith, 1982; Neal *et al.*, 1983; Mahne & Tiedje, 1995)、重要な N_2O 発生源であるとは見なされない(Anderson & Levine, 1986)。

2.4.2 硝化過程での N_2O 生成

(1) 硝化

硝化は、広義には「還元的な無機および有機窒素化合物を酸化する反応」と定義できるが(Kuenen & Robertson, 1988)、「アンモニウム塩が亜硝酸塩を経て硝酸塩にまで酸化される生物学的反応」としてとらえるのが一般的である。

細菌による硝化は、その増殖のための炭素源の違いから、独立栄養型と従属栄養型の2種類に大別

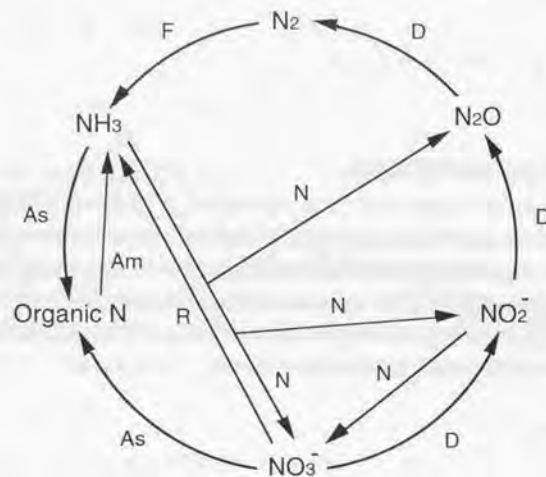


図 2.2 生物による窒素循環の模式図
(Kuenen & Robertson, 1988)

D: Denitrification; As: Assimilation; Am: Ammonification;
N: Nitrification; F: Nitrogen fixation; R: Dissimilatory nitrate reduction

表 2.7 各種無機窒素化合物中の窒素の酸化数

窒素化合物	酸化数
NH ₄ ⁺	-3
NH ₂ OH	-1
N ₂	0
N ₂ O	+1
NO	+2
NO ₂ ⁻	+3
NO ₃ ⁻	+5

できる。ただし、排水処理の分野で単に「硝化」と言う場合には前者を指すことが多い。本論文でも、特に断らない限り「独立栄養型硝化」を単に「硝化」と呼ぶことにする。

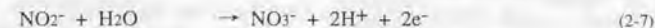
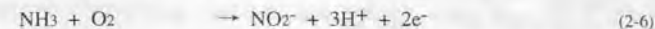
独立栄養型硝化は、アンモニウム塩を酸化して亜硝酸塩を生成する反応（アンモニア酸化あるいは亜硝酸酸化）と、亜硝酸塩を酸化して硝酸塩を生成する反応（亜硝酸酸化あるいは硝酸酸化）から成り、各反応がそれぞれ別種の細菌によっておこなわれる。

本論文ではアンモニア酸化をおこなう細菌をアンモニア酸化菌、亜硝酸酸化をおこなう細菌を亜硝酸酸化菌と呼ぶ。これらの細菌種は非常に限定されており、アンモニア酸化菌としては *Nitrosomonas* 属が、亜硝酸酸化菌としては *Nitrobacter* 属が代表的である。ただし、これら以外の硝化菌も見出され

ている（表 2.8）。いずれも、好気性の化学合成独立栄養細菌である。

なお、表 2.8 に示した分類は形態学的特徴を主要な根拠としているが、近年硝化菌に属する様々な細菌種のリボソーム RNA の 16S サブユニット（16S rRNA）の塩基配列が解析された結果、いくつかの属が系統学的に非常に近縁であることが明らかにされたことから、従来の分類を再構成すべきとの提案もなされている（Head *et al.*, 1993）。

独立栄養型硝化の経路を図 2.3 に示した。また、式 2-6～2-8 にはそれぞれアンモニア酸化、亜硝酸酸化、硝化全体の化学量論式を示した。



アンモニア酸化菌は、アンモニウム塩をヒドロキシルアミン（NH₂OH）を介して亜硝酸塩にまで酸化する。これは、アンモニア酸化酵素（ammonia monooxygenase）、ヒドロキシルアミン酸化還元酵素（hydroxylamine oxidoreductase）という 2 つの酵素により触媒される逐次反応である（Prosser,

表 2.8 独立栄養型硝化をおこなう細菌属
(Orso *et al.* (1994), Teske *et al.* (1994) をもとに作成)

アンモニア酸化菌	亜硝酸酸化菌
<i>Nitrosococcus</i>	<i>Nitrobacter</i>
<i>Nitrosolobus</i>	<i>Nitrococcus</i>
<i>Nitrosomonas</i>	<i>Nitrospina</i>
<i>Nitrospira</i>	<i>Nitrospira</i>
<i>Nitrosovibrio</i>	

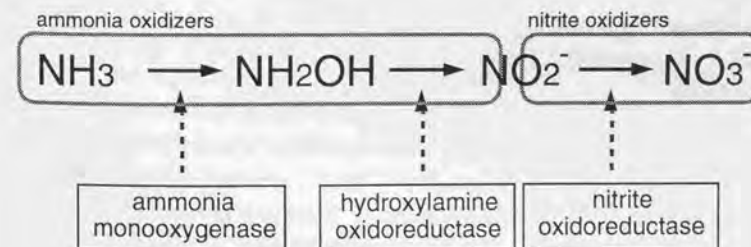


図 2.3 独立栄養型硝化の反応経路

1989)。本過程の電子伝達系は複雑で、ヒドロキシルアミンの酸化に際して放出された電子の一部が、アンモニウム塩からヒドロキシルアミンへの酸化反応で使用されるモデルが提案されている (Prosser, 1989)。なお、アンモニア酸化酵素の基質となるのはアンモニウムイオンではなくフリーのアンモニア (NH₃) であることが明らかにされている (Prosser, 1989)。

亜硝酸酸化菌は、亜硝酸塩を硝酸塩へと酸化する。これは、亜硝酸塩酸化還元酵素 (Nitrite oxidoreductase) により遂行される (Prosser, 1989)。

硝化の過程では水素イオンが放出されるため、硝化の進行はpHの低下をもたらす (式2-8)。

独立栄養型の硝化菌は、その名の通り二酸化炭素をはじめとする無機炭素を炭素源として用いる。硝化により得たエネルギーの多くがこの炭素固定に使用されるため、独立栄養型硝化菌の増殖速度は一般に従属栄養細菌よりも小さい。その炭素固定経路は完全には明らかにされていないが、還元的ペントースリン酸回路 (Calvinサイクル) が主要であると考えられている (高橋・徳山, 1994)。また、*Nitrosomonas*属については還元的トリカルボン酸回路様の固定経路を持つことも示唆されている (高橋・徳山, 1994)。

ただし、アンモニア酸化菌・亜硝酸酸化菌ともに有機炭素の摂取もおこなうことが知られている。

アンモニア酸化菌がアミノ酸、ビルビン酸塩、蟻酸塩などを摂取することが知られているが、それと増殖との関連は明確でない (Wallace & Nicholas, 1969; Prosser, 1989)。*Nitrosomonas europaea*において、ビルビン酸塩や蟻酸塩のような有機物を与えると、アンモニア酸化酵素によりアンモニウム塩がヒドロキシルアミンへ酸化される際の電子供与体として使用されることを示唆する結果が報告されている (Stüven *et al.*, 1992)。さらに、*Nitrosomonas europaea*は無酸素条件下でビルビン酸塩を電子供与体、亜硝酸塩を電子受容体とする代謝をおこなうことも示されている (Abeliovich & Vonshak, 1992)。このときビルビン酸塩は炭素源としては使用されず、またこの代謝にはアンモニウム塩の存在が必要とされた。

一方、亜硝酸酸化菌においては、酢酸塩、ビルビン酸塩、グリセロールなどの有機物が存在すると増殖が促進されることが見出されている (Prosser, 1989)。また、*Nitrobacter*に属する様々な菌種の純培養系において、無酸素条件下で硝酸塩を電子受容体とした従属栄養的な増殖が見られたことが報告されている (Bock *et al.*, 1988)。

従属栄養型硝化は、細菌・真菌類をはじめとする多様な微生物によりおこなわれる。表2.9に、従属栄養型硝化をおこなう微生物種の例を示した。基質として使用されるのはアンモニウム塩が主であるが、その生成物は独立栄養型硝化とは異なり様々である。図2.4には、従属栄養型硝化の代表的な反応経路を示した。

独立栄養型硝化とは異なり、従属栄養型硝化はエネルギー産出の目的でおこなわれるのではなく、むしろエネルギーを消費する過程である (Robertson & Kuenen, 1990a)。その意義は生物種により異なるようであるが (Kuenen & Robertson, 1994)、例えば、*Thiosphaera pantotropha*の場合、過剰に生じたNADHを再酸化する役割を担うと考えられている (Robertson & Kuenen, 1990a)。

なお、従属栄養型硝化をおこなう細菌には好気性脱窒能を持つものが多いことも知られている (Castignetti & Hollocher, 1984; Kuenen & Robertson, 1988; Robertson *et al.*, 1989)。

表 2.9 従属栄養型硝化をおこなう微生物の例
(Kuenen & Robertson, 1988)

Species	Substrate	Product
<i>Arthrobacter globiformis</i>	ammonium	hydroxylamine
<i>Aspergillus flavus</i>	ammonium	monohydroxamic acids
<i>Sireptomycetes</i> sp.	ammonium	monohydroxamic acids
<i>Mycobacterium phlei</i>	ammonium	dihydroxamic acids
<i>Aerobacter aerogenes</i>	ammonium	dihydroxamic acids
<i>Rhodotorula</i> sp.	ammonium	dihydroxamic acids
<i>Ustilago sphaerogena</i>	ammonium	trihydroxamic acids
<i>Neurospora crassa</i>	ammonium	trihydroxamic acids
<i>Streptomyces griseus</i>	ammonium	trihydroxamic acids
<i>Thiosphaera pantotropha</i>	ammonium	nitrite
<i>Aspergillus flavus</i>	ammonium	3-nitropropionic acids
<i>Proteus</i> sp.	hydroxylamine	nitrite
<i>Alcaligenes</i> sp.	oximes	nitrite
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	aliphatic nitro compounds	nitrite
<i>Flavobacterium</i> sp.	aromatic nitro compounds	nitrite
<i>Nocardia</i> sp.	aromatic nitro compounds	nitrite
<i>Chlorella</i> sp.	ammonium	nitrate
<i>Aspergillus parasiticus</i>	ammonium	nitrate
<i>Aspergillus wentii</i>	nitrite	nitrate
<i>Aspergillus flavus</i>	aliphatic nitro compounds	nitrate
<i>Pseudomonas</i> sp.	aromatic nitro compounds	nitrate

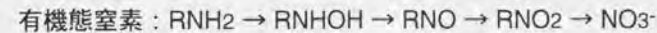
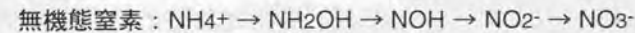


図 2.4 従属栄養型硝化の反応経路の例
(Granli & Bockman, 1994)

(2) 硝化過程でのN₂O生成

独立栄養型硝化の過程では、N₂Oはアンモニア酸化菌によって生成される。一方で、亜硝酸酸化菌はN₂Oを生成しないとされている (Blackmer *et al.*, 1980; Goreau *et al.*, 1980)。

アンモニア酸化菌によるN₂Oの生成機構として、以下の2つが提案されている。

(a) ヒドロキシルアミンが亜硝酸塩へ変換される際の間体から化学的にN₂Oが生成される

(Ritchie & Nicholas, 1972; Knowles, 1982)。この間体としてはオキシ硝酸 (NOH) が提案されている (Ritchie & Nicholas, 1972)。また、ヒドロキシルアミンが化学的に分解してN₂Oを生成する反応も報告されている (Bremner *et al.*, 1980)。

(b) 酸素が制限されている環境において、アンモニア酸化菌は代替的に亜硝酸塩を電子受容体とした呼吸をおこなうことができる。その結果、N₂Oが生成される (Ritchie & Nicholas, 1972; Hynes & Knowles, 1984; Poth & Focht, 1985; Firestone & Davidson, 1989; Bock *et al.*, 1995)。Bock *et al.* (1995)は、*Nitrosomonas europaea*および*Nitrosomonas eutropha*が酸素制限条件下で酸素と亜

硝酸塩を同時に電子受容体として使用したことを報じている。この反応は亜硝酸塩還元酵素によって触媒されているようで (Hooper, 1968)、2.4.3で述べる脱窒の定義にかなうことから、"nitrifier denitrification"と呼ばれることもある。ただし、一般的な脱窒とは異なり、この還元反応では電子供与体としてヒドロキシルアミンが使われるらしいことが *Nitrosomonas europaea* を用いた研究から分かっている (Ritchie & Nicholas, 1972)。また、無酸素条件において、ピルビン酸塩や分子状水素を電子供与体とした亜硝酸塩の還元により *Nitrosomonas europaea* ないしは *Nitrosomonas eutropha* が増殖をおこなったことも報告されている (Abeliovich & Vonshak, 1992; Bock et al., 1995)。

Hynes & Knowles (1984) は、*Nitrosomonas europaea* の純菌を使用して、好気条件では (a) が、無酸素条件では (b) が主要な N_2O 生成経路であることを示唆する結果を得ている。酸素制限条件における *Nitrosomonas europaea* による N_2O 生成機構として (b) が主要であることは、Poth & Focht (1985) によっても示されている。

独立栄養型硝化過程での N_2O 生成率は通常1%以下である (Firestone & Davidson, 1989)。しかし、土壌において硝化の過程で20%もの転換率で N_2O が発生したとの報告もあり (Martikainen, 1985)、条件によって生成率は大きく変化するものと思われる。

従属栄養型硝化菌によっても N_2O が生成されることが報告されている (Papen et al., 1989; Anderson et al., 1993)。ただし、好気的な土壌での N_2O 生成に対しては、従属栄養型硝化よりも独立栄養型硝化の方が大きく寄与していることが示されている (Tortoso & Hutchinson, 1990)。

(3) 硝化過程での N_2O 生成に対する影響因子

ここでは、主に独立栄養型硝化およびそこから N_2O 生成に影響すると思われる因子について述べる。それには、以下のものが挙げられる。

酸素、pH、温度、水分、アンモニウム塩、亜硝酸塩、有機物

【酸素】

硝化は好気的な過程なので、酸素濃度の影響を強く受ける。酸素が制限されると硝化速度は減少するが、亜硝酸酸化の方がより高い酸素濃度で阻害を受けるようである (Hanaki et al., 1990b)。

Stenstrom & Poduska (1980) は、既報の結果をまとめて、活性汚泥中で確実に硝化を達成するために必要な最低DOを0.5~2.0 mg/lとしている。

酸素濃度の低下につれてアンモニア酸化過程での N_2O 生成率が増加する傾向が、純菌を用いた検討において広く見られる (Goreau et al., 1980; Lipschultz, 1981)。活性汚泥中で起こる硝化についても、同様の傾向が見出されている (Zheng et al., 1994)。

ただし、硝化速度自体はDOの減少につれて低下するので、そこでの N_2O 生成率の増加は必ずしも N_2O 生成量の増加を意味するわけではない。ただし、Goreau et al. (1980) は、*Nitrosomonas europaea* を使用して、DO=0.18~7 mg/lの範囲では、DOの低下とともに N_2O 生成量が増加する傾向を見出してい

る。

また、酸素が存在しない条件であっても、アンモニア酸化菌により亜硝酸塩が還元されて N_2O が生成されうる (Ritchie & Nicholas, 1972; Hynes & Knowles, 1984)。

【pH】

一般に独立栄養型硝化細菌の最適pH範囲は7.0~8.0程度である。ただし、アンモニア酸化菌と亜硝酸酸化菌の最適pH範囲が異なることも知られており、逸矢 (1970a) によれば、活性汚泥におけるアンモニア酸化菌 (*Nitrosomonas*) の最適pH範囲は7.0~8.5であり、亜硝酸酸化菌 (*Nitrobacter*) の最適pH範囲は6.5~8.0である。一方、従属栄養型硝化はより広い範囲のpHでも起こるが、これは従属栄養型硝化をおこなう生物種の多様性によると思われる (Kuenen & Robertson, 1988)。

低pH環境では独立栄養型硝化速度は小さくなる。特にアンモニア酸化菌の方が強く影響を受けることが知られているが、これは上で述べたアンモニア酸化菌と亜硝酸酸化菌の最適pH範囲の相違に起因するものと思われる。

pHが5.0以下の環境では独立栄養型硝化は大きく阻害を受けるので、pHが5.0以下の弱酸性環境で見られる硝化に対してはおもに従属栄養型硝化菌が大きく寄与しているようである (Kuenen & Robertson, 1988)。後で述べるように、pHが硝化からの N_2O 生成量に与える影響はpHの範囲により異なった傾向が見られるが、pHの範囲により硝化をおこなう菌種が異なることがその要因になっていると思われる。

ただし、pHが4.0~4.5の酸性土壌からも独立栄養型の硝化菌が単離されている (Walker & Wickramasinghe, 1979)。そこでは、硝化菌が集塊を形成することによりその内部のpHが高く維持されるようである (de Boer et al., 1991)。また、近年になって、好酸性の独立栄養型アンモニア酸化菌 (*Nitrosococcus* sp.) も単離されている (Hayatsu, 1993)。

一方、pHが高い条件では遊離したアンモニアの毒性により硝化は阻害される。

pHと N_2O 生成量との関連を純粋培養系で調べた報文によれば (Yoshida & Alexander, 1970; Hynes & Knowles, 1984)、*Nitrosomonas europaea* を異なるpH条件で好気培養した場合に、pH=8.0~8.5において N_2O 生成率ないし生成速度が最大となっている。ただし、これはアンモニア酸化菌の最適pH域と一致しているので、ここで見られた傾向がpH自体の影響であるのか、あるいは主産物である亜硝酸塩濃度が高いことによるのかは明らかでない。

混合系においては、硝化過程での N_2O 生成とpHとの関連について必ずしも明確な傾向は現れていない。硝化が主要な N_2O 発生源となっている土壌においては、pH範囲により異なった傾向が見られるものの、pHが6.0~8.0の範囲ではpHの増加につれて N_2O 発存量も増加しており (Granli & Bockman, 1994)、これは前述の純菌による傾向と一致している。活性汚泥中での硝化過程からの N_2O 生成を調べた研究では、pHを6.0~8.0の間で変化させた培養をおこなった結果、pHが低いほど硝化が阻害される傾向が見られたが、pHと N_2O 生成量との相関については明確な傾向が得られなかったとされている (Zheng et al., 1994)。なお、酸性土壌における N_2O 生成に対しては真菌類による従属栄養型硝化が大きく寄与していると考えられるが、Martikainen (1985) や Martikainen & de Boer (1993) は、pHが4.0~5.0の土壌においても主要な N_2O 生成源が独立栄養型の硝化であることを示唆する結果を得ている。

【温度】

硝化に最適な温度は25～35℃とされている (Granli & Bockman, 1994)。この最適温度までは、温度上昇とともに硝化速度は増加する (Goodroad & Keeney, 1984b)。

また、温度が低下すると N_2O 生成率が減少することが、純菌あるいは土壌を試料とした検討により示されている (Yoshida & Alexander, 1970; Goodroad & Keeney, 1984b)。

【アンモニウム塩】

アンモニウム塩はアンモニア酸化菌の基質であるので、その濃度は硝化速度に影響する。アンモニア酸化反応はMichaelis-Menten型のモデルで記述されるのが一般的であるが、純菌から得られる本反応のアンモニウム塩に対する半飽和定数 (K_m) は1～200 mgN/l程度である (Prosser, 1989)。報文によるばらつきが大きい、アンモニウム塩濃度が比較的小さい土壌や底泥だけでなく活性汚泥中においても、硝化速度がアンモニウム塩濃度に依存して変化する可能性があると言える。

また、アンモニウム塩から生じるアンモニアは硝化に対する阻害作用を示すので、特にpHが高い条件では高濃度のアンモニウム塩が存在すると硝化速度が減少する。その際、亜硝酸酸化菌の方が低濃度のアンモニアにより阻害を受けるので、アンモニウム塩濃度およびpHによっては硝化過程で亜硝酸塩が蓄積される (Stojanovic & Alexander, 1958; Prakasam & Loehr, 1972; Abeling & Seyfried, 1992)。

*Nitrosomonas europaea*の純菌を用いた検討により、培地のアンモニウム塩濃度がある程度のレベルまでは、その濃度が高いほど N_2O 生成量が大きくなる傾向が見出されている (Yoshida & Alexander, 1970; Hynes & Knowles, 1984)。しかしながら、そのときに N_2O 生成率が増大するのかどうかは明白ではない。Yoshida & Alexander (1970)は、アンモニウム塩濃度が1,300 mgN/l以下ではアンモニウム塩濃度と N_2O 生成率との間に正の相関が見られたことを報じているが、Hynes & Knowles (1984)が290 mgN/l以下の範囲で調べた結果では、アンモニウム塩濃度が変化しても N_2O 生成率は大きく変化していない。

土壌を対象とした研究では、純菌と同様にある程度の濃度まではアンモニウム塩濃度と硝化過程からの N_2O 生成量との間に正の相関が見出されている (Blackmer *et al.*, 1980; Schuster & Conrad, 1992)。

活性汚泥中での硝化においても、基質中のアンモニウム塩濃度を増加させると N_2O 生成量が増加したことが報告されている (Zheng *et al.*, 1994)。

【亜硝酸塩】

亜硝酸塩は亜硝酸酸化反応の基質であるが、硝化においては通常はアンモニア酸化過程が律速となるため、亜硝酸塩濃度は硝化速度には大きく影響しない。ただし、亜硝酸塩は生物毒性を持つため、その濃度が高いと硝化速度は減少する (遠矢, 1970a; Jones & Hood, 1980)。

また、既に述べたように、アンモニア酸化菌による N_2O 生成機構のひとつとして亜硝酸塩の還元があるので、その濃度は N_2O 生成量に大きく影響することが予想される。しかしながら、その影響を評価した研究例は少ない。

Zheng *et al.* (1994)は、硝化をおこなう活性汚泥において各種操作因子が N_2O 生成量に与える影響を

調べた報文の中で、 N_2O 生成量が大きい場合には同時に混合液中に亜硝酸塩が蓄積されていたことを指摘している。しかしながら、この亜硝酸塩の蓄積が N_2O 生成を促進したのかどうかは明らかではない。松尾・岡安 (1996)は、活性汚泥を好気条件で回分培養し、亜硝酸塩自体が N_2O の生成を引き起こすことを示唆する結果を得ている。

【有機物】

本項(1)で述べたように、純菌レベルではアンモニア酸化菌に限られた種類の有機物を電子供与体として用いた代謝をおこなうことが分かっている。

一方で、活性汚泥中で起こる硝化においては、有機物負荷が間接的に硝化菌の増殖に影響すること知られている (Painter, 1970)。有機物負荷が高い場合には好気性の従属栄養細菌の増殖が促進され、硝化菌との間に酸素あるいはアンモニウム塩をめぐる競合が起こるためである。また、Hanaki *et al.* (1990a)は、有機物負荷が高い条件でアンモニア酸化が阻害を受けた原因として、硝化菌の周囲に従属栄養細菌が密集することにより基質輸送の制限が起こった点を指摘している。

花木ら (1994)は、活性汚泥中での硝化過程からの N_2O 生成量を調べた際に、有機物負荷を高くとった運転では N_2O 生成率が増大した結果を報告している。しかし、その機構は明らかにされていない。有機物負荷が高い条件では脱窒が同時に進行しており、その過程で N_2O が生成された可能性も考えられるが、 N_2 ガスへの転換分を考慮しなくても窒素収支はよくとれている。

2.4.3 脱窒過程での N_2O 生成

(1) 脱窒

脱窒は、硝酸塩あるいは亜硝酸塩を還元して N_2 、 N_2O 、 NO などの気体を生成する反応であると定義される (Knowles, 1982)。異化的な硝酸塩・亜硝酸塩の還元過程としては他に異化的硝酸還元が知られているが、これは一部の発酵細菌によりおこなわれ、(a) 硝酸塩・亜硝酸塩が酸化的リン酸化ではなく基質レベルのリン酸化において還元される点、(b) 最終産物がアンモニウム塩である点、などから脱窒とは区別される (Kuenen & Robertson, 1988)。異化的硝酸還元の過程で N_2O が生成されうること示されている (Yoshida & Alexander, 1970; Smith & Zimmerman, 1981; Bleakley & Tiedje, 1982; Smith, 1982; Neal *et al.*, 1983; Mahne & Tiedje, 1995)、この場合でも脱窒には区分しないようである (Knowles, 1982)。なお、上に示した脱窒の定義からは、 N_2O から N_2 ガスへの還元は脱窒には含まれないが、本論文では便宜上、この反応も脱窒と呼ぶことにする。

脱窒能を持つ細菌種は非常に多く、土壌、海洋、底泥などの自然環境に遍在している (Tiedje *et al.*, 1982)。その多くは従属栄養細菌であり、ふつう脱窒菌と言う場合にはこれらを指すことが多い。ただし、水素、硫化物、チオ硫酸塩、元素硫黄などを電子供与体とした脱窒をおこなう独立栄養型の脱窒菌も見出されている (Batchelor & Lawrence, 1978; Smith *et al.*, 1994; Brunet & G.-Gil, 1996)。本論文では、特に断らない限り、従属栄養型脱窒を単に「脱窒」と呼ぶ。

脱窒能を持つ細菌の例を表2.10に示した。多くの脱窒菌は硝酸塩から N_2 ガスまでの完全な脱窒経路を有するが、亜硝酸塩や N_2O までの還元しかおこなわないもの、亜硝酸塩あるいは N_2O からの還元し

がおこなわないものなども見出されている。ただし、自然界や活性汚泥のような混合系に生息する脱窒菌の大部分は完全な脱窒経路を持つと考えられている (Firestone & Davidson, 1989)。

脱窒菌は好気条件下では酸素呼吸により増殖し、無酸素条件下では各種窒素化合物を代替的な電子受容体として使用する。ただし、酸素呼吸に比べると硝酸呼吸によって得られるエネルギーは小さいため (Kuenen & Robertson, 1988)、酸素呼吸時の方が増殖速度が大きい (遠矢, 1970c)。

メタノールあるいは酢酸塩を電子供与体とした場合の脱窒の反応式を式2-9、2-10に示した。脱窒過程では水素イオンが消費されるため、硝化の場合とは逆に脱窒の進行はpHの増加をもたらす。

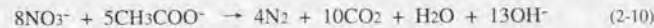
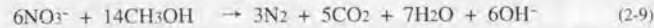


表 2.10 脱窒能を持つ細菌の例
(Greenberg & Becker (1977); Hochstein & Tomlinson (1988); Knowles (1982); Kuenen & Robertson (1988)をもとに作成)

脱窒経路	細菌種
$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$	<i>Alcaligenes eutropha</i> , <i>Alcaligenes faecalis</i> , <i>Halobacterium</i> sp., <i>Hyphomicrobium</i> , <i>Paracoccus denitrificans</i> , <i>Paracoccus halodenitrificans</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Pseudomonas denitrificans</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Pseudomonas perfectomarina</i> , <i>Pseudomonas stutzeri</i> , <i>Rhodobacter capsulata</i> , <i>Rhodobacter sphaeroides</i> f.sp. <i>denitrificans</i> , <i>Thiobacillus denitrificans</i>
$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$	<i>Lysobacter antibioticus</i> , <i>Thiobacillus thioparus</i>
$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}^*$	<i>Achromobacter</i> (<i>Corynebacterium</i>) <i>nephritii</i> , <i>Aquaspirillum itersonii</i> , <i>Corynebacterium nephredii</i> , <i>Pseudomonas chlororaphis</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i>
$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$	<i>Flavobacterium</i> sp., <i>Neisseria</i> sp.
$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$	<i>Vibrio succinogenes</i>

*. 脱窒能を持つ真菌類の中には最終産物として N_2O を産するものが多いことが知られている (大石・楠田, 1997)。

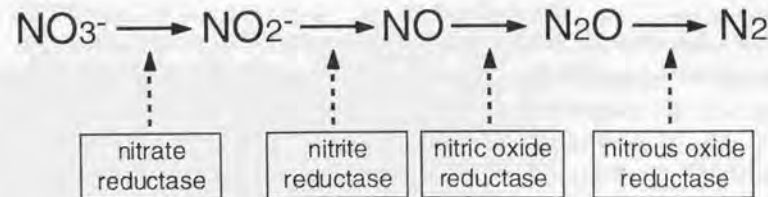


図 2.5 脱窒経路の例

脱窒の代表的な反応経路を図2.5に示した。硝酸塩は、亜硝酸塩、一酸化窒素 (NO)、 N_2O を経て N_2 ガスにまで逐次的に還元される。各還元反応はそれぞれ特異的な還元酵素により遂行される。

硝酸塩還元酵素 (nitrate reductase) には異化型と同化型があるが、脱窒に関与しているのは異化型である。ここでは、異化型の硝酸塩還元酵素を単に硝酸塩還元酵素と呼ぶことにする。多種の脱窒菌から硝酸塩還元酵素が精製されている。その多くは膜結合型であり、活性中心が細胞膜の内側に位置しているらしい (Knowles, 1982)。そこで、膜内外の電位差に逆らって硝酸イオンを膜内へと輸送する機構が存在すると考えられている (Ferguson, 1987)。これに対して、(a) 水素イオンとの共輸送、(b) 亜硝酸イオンとの対向輸送、という2つの機構が想定されている (Hochstein & Tomlinson, 1988)。後者は、硝酸塩還元により生じた亜硝酸イオンを、亜硝酸塩還元酵素の存在部位であるペリプラズム空間へと輸送する役割も担う。ただし、これを遂行する膜タンパクは明らかになっていない。また、近年になって、硝酸塩還元酵素自身が輸送を担うという提案もなされている (Ferguson, 1994)。

亜硝酸塩還元酵素 (nitrite reductase) には、銅を含むもの (copper type) とチトクロムを含むもの (cytochrome type) という2種類があることが知られており、いずれの種類を持つかは菌種により決まっている (Knowles, 1982)。細胞内での本酵素の存在箇所については様々な報告がなされているが (Hochstein & Tomlinson, 1988)、ペリプラズム空間に可溶性酵素として存在しているの一般的である (Ferguson, 1987)。

NO 還元酵素 (nitric oxide reductase) に関しては不明な点が多いが、複数の細菌種からの精製例があり、膜結合型のものである (Ferguson, 1994)。そもそも、 NO が必須の中間体であるかどうかは長年議論の対象とされてきた (John & Hollocher, 1977; Alefounder & Ferguson, 1982; Nömmik *et al.*, 1984; Zafiriou *et al.*, 1989; Braun & Zumft, 1991)。現在では、 NO を必須の中間体とする見方が一般的なようであるが (Ferguson, 1994; Conrad, 1996)、菌種によっては、 NO が酵素と結合した状態でのみ存在し、フリーの中間体ではないことも指摘されている (Hochstein & Tomlinson, 1988)。

N_2O 還元酵素 (nitrous oxide reductase) もいくつかの細菌種から精製されており、ペリプラズム空間に存在するらしい (Ferguson, 1987)。本酵素は脱窒経路中の他の還元酵素と比較して不安定で、種々の環境因子の影響を最も敏感に受けるようである (Knowles, 1982)。

4つの酵素は全て誘導酵素であると思われる、完全に好気的な条件では合成されない (Ferguson, 1994)。酸素濃度が低下すると各酵素が合成されるが、細菌種によってはその際に電子受容体となる窒素化合物が存在することも必要とされる (Körner & Zumft, 1989; Baumann *et al.*, 1996)。ただし、好気条件下で増殖した場合にも硝酸塩還元酵素が合成された例が報告されており (Kruil & Veeningen, 1977; 宗宮ら, 1994)、同酵素を構成酵素として合成する脱窒菌も存在すると思われる。

脱窒の電子伝達鎖の例を図2.6に示した。有機物の酸化により放出された電子の流れに2箇所の分岐点が存在し (ユビキノンおよびチトクロムc)、各還元酵素に電子が供給されると考えられている。したがって、各酵素はそれぞれ電子をめぐる競合関係にあると考えられる (Alefounder *et al.*, 1983)。ただし、光合成をおこなう脱窒菌においては、硝酸塩還元酵素の存在部位、電子伝達鎖が図2.6に示したものと著しく異なるようで、特に硝酸塩還元酵素が可溶性酵素としてペリプラズム空間に見出されているのが特徴的である (沢田・佐藤, 1984)。

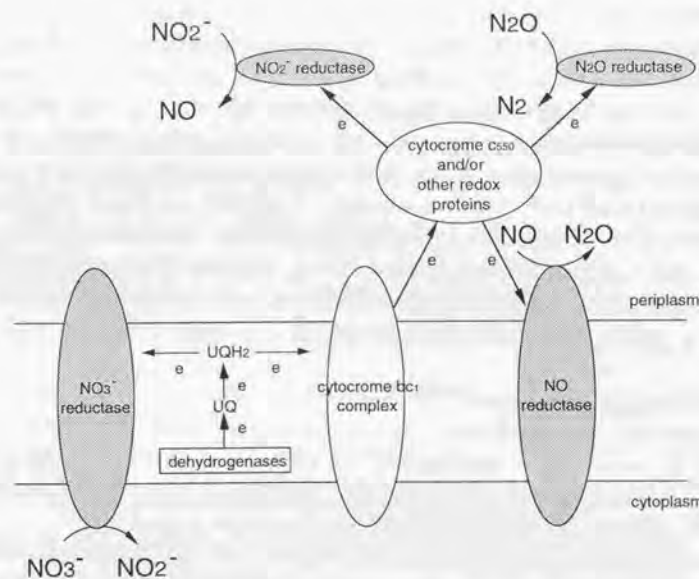


図 2.6 *Paracoccus denitrificans*において想定されている
脱窒に関する還元酵素の存在部位および電子伝達鎖
(Ferguson (1994)を一部改変)

(2) 脱窒過程でのN₂O生成

N₂ガスまでの完全な脱窒経路を有する脱窒菌の場合、通常はN₂ガスが主生成物となる。しかし、条件によっては中間体であるN₂Oが蓄積する。

特に、既述の通り種々の環境因子に対するN₂O還元酵素の感受性が高いため、脱窒過程でのN₂O生成率は脱窒菌の生理状態およびおかれた環境条件によって大きく変化する。環境因子の影響について詳しくは、次の(3)で述べる。

また、脱窒菌の中にはN₂Oまでの還元能しか持たないものがあり(表 2.10)、当然のことながらこれらの細菌による脱窒の最終産物はN₂Oとなる(Greenberg & Becker, 1977; Brettar & Höfle, 1993)。ただし、活性汚泥中にこのような脱窒菌がどの程度生息しているかは明らかになっていない。なお、土壌中に生息する真菌類の中には脱窒能を持つものがあり、その多くは最終産物としてN₂Oを生成する(大石・楠田, 1997)。したがって、自然界においては、N₂Oまでの還元能しか持たない微生物が脱窒循環の中で一定の位置を占めている可能性もある。

なお、2.2.4で述べたように、条件によっては脱窒菌が細胞外のN₂Oを活発に消費することも知られている。

(3) 脱窒過程でのN₂O生成に対する影響因子

脱窒過程でのN₂O生成に影響を与える因子として、以下のようなものが挙げられる。

酸素、pH、温度、硝酸塩、亜硝酸塩、有機物、硫化物

ここでは、これらの因子のうち酸素、pH、温度、硝酸塩、亜硝酸塩、有機物が脱窒速度および脱窒過程でのN₂O生成率に与える影響について概説する。

【酸素】

酸素が存在すると脱窒経路中の各還元酵素活性が低下し(Ferguson, 1987)。その結果として脱窒速度は低下する。

ただし、酸素が影響する機序は酵素の種類により異なるようである。硝酸塩還元酵素の場合、硝酸イオンの細胞膜内への取り込みが抑制されることを示唆する結果が報告されている(Alefunder *et al.*, 1983; Hernandez & Rowe, 1987)。亜硝酸塩還元酵素の場合、酸素との間に電子をめぐる競合が生じ、速度が低下すると考えられている(Ferguson, 1987)。N₂O還元酵素の場合には、同様の電子競合が起こっているのか、あるいは、酵素自体が酸素による阻害を受けるのかは明らかでない(Ferguson, 1987)。

通常、低濃度であっても酸素が存在すれば脱窒速度は大きく減少すると考えられているが(Fierstone *et al.*, 1979)、好気条件で起こる脱窒についても古くから議論がなされてきた(Robertson & Kuenen, 1984)。現在では、好気条件であっても活発に脱窒をおこない増殖する好気性脱窒菌が存在することが知られている(Kuenen & Robertson, 1988; Robertson & Kuenen, 1990a, b; 山田ら, 1993; Robertson *et al.*, 1995)。このような細菌は、好気条件で酸素と窒素酸化物を同時に電子受容体として使用するようである(Robertson & Kuenen, 1990a, b)。また、好気性脱窒菌の中には従属栄養型硝化をおこなうものも報告されており、好気条件で硝化と脱窒を同時に遂行する(Castignetti & Hollocher, 1984; Robertson *et al.*, 1989)。

さらに、*Paracoccus denitrificans*のように従来は無酸素条件でのみ脱窒をおこなうと考えられていた細菌が、好気条件下でも脱窒をおこなうことが報告されており(Lloyd *et al.*, 1987; Kathryn *et al.*, 1989)、好気性脱窒が特殊な細菌のみが持つ特性ではなく、広範な種の脱窒菌が持つものである可能性も指摘されている(Lloyd *et al.*, 1987)。

混合系においては、低濃度の酸素を含む大気下で土壌を培養したときに酸素呼吸と脱窒が同時に進行したことが室内実験により示されている(Kroeckel & Stolp, 1985)。

N₂Oの生成に対しては、上で述べたような酸素による活性低下の程度が、還元過程により異なることが重要である。脱窒経路中で後段の反応ほど酸素による影響を顕著に受けることが純菌レベルで明らかにされている(Bonin *et al.*, 1989; McKeeney *et al.*, 1994)。したがって、低濃度の酸素が存在する条件ではN₂O還元活性のみが大きく低下し、N₂Oの蓄積がもたらされることになる。

Betlach & Tiedje (1981)は3種の脱窒菌をそれぞれ純粋培養し、気相の酸素濃度がN₂O生成率に与え

る影響を調べた。そこでは、0～10%の酸素濃度範囲において、酸素濃度が高いほど N_2O 生成率が增大する傾向が見出されている。

同様の傾向は、土壌 (Fierstone *et al.*, 1979) や活性汚泥 (von Schulthess *et al.*, 1994) のような混合系での脱窒においても報告されている。

好気性脱窒菌によっても N_2O は生成されうる (Ans *et al.*, 1995; Robertson *et al.*, 1995; Otte *et al.*, 1996)。Otte *et al.* (1996)は、好気性脱窒能を持つ *Alcaligenes faecalis* が0～86% air saturationの酸素条件範囲の全てにおいて N_2O を生成したことを報告している。そこでは、酸素制限条件 (5% air saturation) での N_2O 生成量が最大となっている。

[pH]

脱窒に最適pHは、7.0～8.0とされている (Knowles, 1982)。このレベル以下では、pHの低下につれて脱窒速度が低下する (Bremner & Shaw, 1958)。これは、脱窒経路中の各還元酵素が阻害を受けるためらしい (Knowles, 1982)。

各還元酵素の中で、pHが低下したときの影響を最も強く受けるのが N_2O 還元酵素であるので、pHが低下すると N_2O 生成率が増加する (Knowles, 1982)。Thomsen *et al.* (1994)は、*Paracoccus denitrificans* の純粋培養系を用いた検討により、pHが6.5以下の条件では脱窒が逐次的に進行し、硝酸塩ないしは亜硝酸塩が枯渇して初めて N_2O 還元が進行したのに対して、pHが7.0以上の条件では硝酸塩・亜硝酸塩・ N_2O の各還元反応が同時におこなわれたことを報告している。

pHが低いほど N_2O 生成率が高くなる傾向は、土壌 (Nömmik, 1956; Koskinen & Keeney, 1982; Weier & Gilliam, 1986; Eaton & Patriquin, 1989; Nägele & Conrad, 1990a,b)、活性汚泥 (Hanaki *et al.*, 1992) などでの脱窒に際しても見出されている。Hanaki *et al.* (1992)が活性汚泥中での脱窒に対してpHが6.5, 7.5, 8.5の各条件で検討した結果では、pHの違いにより脱窒率は影響を受けず、 N_2O の生成量のみがpH依存性を見せている。また、松尾・岡安 (1996)は、高負荷型活性汚泥法の混合液を用いて各還元速度のpH依存性を評価し (pH=6.0～8.0)、pH低下の際の速度低下率が N_2O 還元反応において最大であったことを報じている。

土壌や活性汚泥のような混合系では、前述のpHによる酵素阻害以外にも、pHによる間接的な影響が指摘されている。Blackmer & Bremner (1978)は、土壌試料を用いた同分実験の結果から、pH自体が N_2O 還元には及ぼす影響は重要ではなく、硝酸塩が引き起こす N_2O 還元の阻害作用が低pH域において促進される効果の方が重要であるとの結論を得ている。同様の指摘はFirestone *et al.* (1980)によってもなされている。また、pHの低下に伴う非解離型の亜硝酸 (HNO_2) 濃度の増加が N_2O 還元を阻害する効果も指摘されている (Wicht, 1996)。さらに、pHの変化に伴い脱窒菌相が変化することも予想される (Parkin *et al.*, 1985)。

[温度]

脱窒の最適温度は30～67℃の範囲にあると考えられている (Granli & Bockman, 1994)。それ以下の温度では温度低下とともに脱窒速度が低下するが、10℃以下の低温でも脱窒が進行することが土壌 (Nömmik, 1956; Keeney *et al.*, 1979) や活性汚泥 (Stensel *et al.*, 1973) において認められている。

温度が低下するにつれて N_2O 生成率が增大する傾向が、土壌試料を回分的に培養した実験から得ら

れている (Nömmik, 1956)。そこでは、3℃という低温においてもわずかながら脱窒の進行が認められたが、その場合の生成物は全て N_2O であった。

[硝酸塩]

硝酸塩は脱窒の電子受容体として作用するので、その濃度は脱窒速度に影響する。ただし、硝酸塩還元反応の半飽和定数 (K_m) は NO_3-N 換算で1 mgN/l以下であると考えられ (Moore & Schroeder, 1971; Beccari *et al.*, 1983; Nakajima *et al.*, 1984)、活性汚泥中での脱窒に際しては硝酸塩が脱窒の制限因子となることは少ないとみなされる。土壌においては硝酸塩が脱窒の制限因子となることがあるようで、その場合には脱窒速度が硝酸塩濃度に依存する (Colbourn & Harper, 1987; Samson *et al.*, 1990; Parsons *et al.*, 1993)。

硝酸塩は脱窒経路中の N_2O 還元を阻害する作用を持つことが指摘されており、硝酸塩濃度が増加すると N_2O 生成率が増加するという観測結果が土壌を用いた検討により得られている (Nömmik, 1956; Blackmer & Bremner, 1978; Gaskell *et al.*, 1981; Weier *et al.*, 1993)。河川底泥の N_2O 還元活性を測定した論文においても、高濃度 (1mM) の硝酸塩存在下では N_2O の消費がほとんど進まなかったことが指摘されている (Miller *et al.*, 1986)。

その機構として、(a) 硝酸塩による N_2O 還元酵素阻害、(b) 電子をめぐる競合の2点が考えられるが (Granli & Bockman, 1994)、両者の寄与の程度は明らかでない。

また、上で述べた硝酸塩の効果は、培養途中で蓄積した亜硝酸塩の効果であるとの指摘もなされている (Firestone *et al.*, 1979)。ただし、硝酸塩自体が N_2O 還元を阻害することを示唆する結果も報じられている (Gaskell *et al.*, 1981)。

[亜硝酸塩]

亜硝酸塩も脱窒の電子受容体として利用されるが、亜硝酸塩還元反応の K_m は硝酸塩還元反応のものよりもさらに小さいようである (Betlach & Tiedje, 1981; McKenney *et al.*, 1994)。

亜硝酸塩の場合、その毒性が重要である。亜硝酸塩の蓄積は、脱窒の各還元活性を低下させ (Firestone *et al.*, 1979; Beccari *et al.*, 1983; Wang *et al.*, 1995)、その結果、脱窒菌の増殖が阻害を受ける (Bollag & Henninger, 1978)。ただし、*Pseudomonas fluorescens* の純粋培養系において、亜硝酸塩の蓄積は増殖のみを阻害し脱窒活性は阻害を受けなかったとの報告もなされている (Almeida *et al.*, 1995b)。

亜硝酸塩による阻害の程度はpHが低いほど大きくなることから、亜硝酸塩自体よりも非解離型の亜硝酸 (HNO_2) の阻害効果が大きいと考えられている (Beccari *et al.*, 1983; Abeling & Seyfried, 1992; Almeida *et al.*, 1995a,b)。また、亜硝酸塩濃度が連続的に増加する場合には、阻害の程度が軽減されることが報告されており (Beccari *et al.*, 1983; Almeida *et al.*, 1995a)、脱窒菌が亜硝酸塩の蓄積に対してある程度の適応能力を有していることが示唆される。さらに、脱窒菌の種類により、被る阻害の程度が異なることも知られている (Bollag & Henninger, 1978)。

亜硝酸塩 (あるいは非解離型亜硝酸) による脱窒阻害の機構は完全には明らかになっていない。

Almeida *et al.* (1995a)は、上に挙げた*Pseudomonas fluorescens*を用いた観察結果から、非解離型亜硝酸が脱共役剤 (uncoupler) として働くことと結論づけている。また、*Pseudomonas fluorescens*の純粋培養系において、高濃度の亜硝酸塩存在下では細胞内外のpH勾配が維持されなくなりその時点で脱窒活性が消失したことから、亜硝酸塩により細胞膜のプロトン透過性が増大する、すなわち非解離型亜硝酸がプロトンホア (protonophore) として働くことを示唆する報告もある (Sijbesma *et al.*, 1996)。

脱窒過程で N_2O が生成される場合、同時に亜硝酸塩の蓄積が観測されることが多い (Minami & Fukushi, 1986; Baumgärtner & Conrad, 1992; Hanaki *et al.*, 1992; von Schulthess, 1996)。これらの結果からは、亜硝酸塩が N_2O 還元を阻害したのか、あるいは単に中間体の蓄積が同時に起こっただけなのかは不明である。しかしながら、土壌の回分培養において初期に与えた亜硝酸塩濃度が明らかに N_2O 生成率に影響した結果が報告されており (Firestone *et al.*, 1979)、亜硝酸塩濃度に対する N_2O 還元の感受性が高いことを示唆している。

[有機物]

脱窒菌にとって有機物は、脱窒反応における電子供与体として、また、増殖のための炭素源として、必須である。

活性汚泥中での脱窒では、電子受容体となる窒素酸化物よりも有機物が制限因子となることが多い (Stensel *et al.*, 1973; Beccari *et al.*, 1983)。また、土壌 (Burford & Bremner, 1975; Rolston *et al.*, 1978; Koskinen & Keeney, 1982; Myrold & Tiedje, 1985; Weier *et al.*, 1993) や海洋 (Brettar & Rheinheimer, 1992) においても有機物が制限因子であると思われるケースが数多く報告されている。したがって、このような場では脱窒菌が利用可能な有機物量が脱窒速度に大きく影響する。

脱窒に必要な有機物と電子受容体となる窒素酸化物との比は、硝酸塩から N_2 ガスまでの脱窒の場合、化学量論的にCOD/N比で2.86と算出される。ただし、ここには増殖のために消費される有機物量は含まれない。増殖を考慮に入れた場合の必要COD/N比は、家庭下水の活性汚泥処理の場合3.5~4.5程度であると言われる (Henze *et al.*, 1994)。この必要値以下では、COD/N比の低下につれて脱窒率が直線的に減少する傾向が多く見出されている (Narkis *et al.*, 1979; Skrinde & Bhagat, 1982; Carley & Mavinic, 1991)。また、COD/N比が小さい場合には亜硝酸塩の蓄積も観察されている (Her & Huang, 1995)。必要COD/N比がpHの影響を受ける可能性もあり、*Hyphomicrobium* spp.の純粋培養系を用いた検討により、pHが最適値から外れると必要COD/N比が大きくなる傾向が見出されている (Timmermans & Haute, 1983)。

活性汚泥による脱窒については、種々の有機物を用いた検討がなされている (遠矢, 1970c; Narkis *et al.*, 1979; Skrinde & Bhagat, 1982; Abufayed & Schroeder, 1986; Carley & Mavinic, 1991; Her & Huang, 1995)。それらによれば、有機物の種類は、脱窒速度および必要C/N比に影響を与える。ただし、メタノールと酢酸塩とでは、必要COD/N比に大きな違いはないようである (Carley & Mavinic, 1991; Her & Huang, 1995)。また、有機物源としてグルコースを用いた場合には亜硝酸塩の蓄積が起こりやすいことが知られている (Her & Huang, 1995)。その原因として、グルコースを与えた場合に、硝酸塩から亜硝酸塩までの還元のみをおこなう発酵細菌の増殖が促進される点が想定されている (Wilderer *et al.*, 1987; Carley & Mavinic, 1991)。なお、有機物源として脱窒菌が利用できないものを与えた場合には、後で述べる内生脱窒と同等の脱窒速度しか得られない (Abufayed & Schroeder, 1986)。

実排水処理施設で脱窒のための有機物源を投入する場合、メタノールが使用されることが多い。活性汚泥においてメタノールを唯一の有機物源として脱窒をおこなうと*Hyphomicrobium* sp.が優占することが指摘されており (Nurse, 1980; Timmermans & Haute, 1983)、実施設においてもメタノール添加により脱窒菌相が変化することが予想される。

周囲に利用可能な有機物が存在しない場合でも、内生呼吸による脱窒が進行する (Focht & Chang, 1975)。この場合の有機物源としては、細胞内貯蔵物質と細胞構成物質が想定される (Alleman & Irvine, 1980)。

有機物が存在する条件での脱窒と比較して、内生脱窒速度は著しく小さい (Alleman & Irvine, 1980; Abufayed & Schroeder, 1986)。これは、内生的な有機物供給速度が小さいためであると考えられる (Abufayed & Schroeder, 1986)。

Alleman & Irvine (1980)は、細胞内貯蔵物質による内生脱窒において、ある貯蔵量までは脱窒速度が貯蔵量に大きく依存するが、それ以上の貯蔵量の増加は脱窒速度に影響しないことを見出している。

脱窒において、電子受容体となる窒素酸化物量に対して有機物量が不足する条件では、脱窒過程での N_2O 生成率が大きくなることが予想される (Firestone & Davidson, 1989)。これは、電子受容体である窒素酸化物が過剰となるためにそれらが不完全にしか還元されなくなると考えられるためである。

実際、脱窒をおこなう活性汚泥からの N_2O 生成に対して流入基質のCOD/N比の影響を調べた論文では、COD/N比が小さいほど N_2O 生成率が大きくなる傾向が見出されている (Hanaki *et al.*, 1992)。ただし、COD/N比が小さい条件では同時に亜硝酸塩の蓄積も起こっているため、その影響が現れていた可能性もある。

2.4.4 排水処理過程における N_2O 生成に対する影響因子

2.4.2および2.4.3でまとめた知見をもとに、排水処理過程での N_2O 生成を促進すると思われる条件をまとめると表2.11のようになる。

なお、ここには、活性汚泥法に特有の操作因子として汚泥滞留時間 (SRT) も含めてある。活性汚泥による硝化・脱窒両過程において、SRTを短く設定した運転条件で N_2O 生成率が高くなる傾向が見出されている (Hanaki *et al.*, 1992; Zheng *et al.*, 1994)。

また、同表には記載しなかったが、汚泥の馴養条件がそこでの N_2O 生成に影響する可能性もある。Nagashima *et al.* (1981a,b)は、工場排水の循環式硝化・脱窒処理を模擬したベンチスケールのリアクターにおいて、硝化槽よりもたらされる NO_x 成分の形態により、脱窒槽での脱窒特性が変化することを見出した。脱窒槽の混合液を使用した回分実験において、亜硝酸塩からの脱窒に馴化された汚泥では N_2O の蓄積を伴わずに脱窒が進行したのに対して、硝酸塩からの脱窒に馴化された汚泥は脱窒過程で N_2O を蓄積する傾向が見られた。

表 2.11 活性汚泥による硝化・脱窒過程からの N_2O 生成に対する影響因子
および N_2O 生成率増大が予想される条件

Nitrification	Factors	Denitrification
low DO	DO	low DO
high pH**	pH	low pH
high temperature*	temperature	low temperature*
short SRT	SRT	short SRT
large C/N ratio	C/N ratio	small C/N ratio
high NH_4^+	NH_4^+	-
-	NO_3^-	high NO_3^- *
high NO_2^-	NO_2^-	high NO_2^-

*. 活性汚泥での報告例無し。

** . 活性汚泥では明白な傾向が現れていない。

第 3 章 分析方法

3. 1 N_2O 濃度
3. 2 窒素の同位体構成比
3. 3 その他の指標

第 4 章以降でおこなった様々な実験的検討において使用した各種分析項目の分析方法について、本章でまとめて記述する。特に、 N_2O 濃度および各態窒素成分の同位体構成比の分析については、排水処理の分野ではあまり一般的ではないことを考慮して、詳細に述べることにする。

なお、本章で述べるのは分析方法についてのみであり、個々の実験方法については各章でそれぞれ別個に記す。

3. 1 N_2O 濃度

気体中の N_2O 濃度の分析法として現在一般に使用されているものには、(1) 電子捕獲型検出器 (ECD) を検出器としたガスクロマトグラフ法 (以下、GC-ECD法)、(2) 熱伝導度検出器 (TCD) を検出器としたガスクロマトグラフ法 (以下、GC-TCD法)、(3) 赤外線吸収法、などがある。

これらのうち、感度の点で圧倒的に優れているのがGC-ECD法であり、最も広く用いられている。GC-TCD法は、 N_2O の高感度分析法としてGC-ECD法が見出される以前には広く使用されたが、GC-ECD法に比べて感度が大きく落ちるのが難点であり、大気レベルの N_2O 濃度 (0.3 ppm) を検出するのは不可能である。ただし、放射性同位体を使用するGC-ECD法と比較して設置が容易であるため、高濃度の N_2O が発生する系においては現在でも使用されている。赤外線吸収法は、連続分析が可能であるという利点を持ち、これはガスクロマトグラフ (GC) を使用する方法では原理的に不可能である。感度的にもGC-TCD法よりは優れており、例えば、 N_2O 専用の分析計 Model 46C (Thermo Environmental Instruments, USA) では10~1,000 ppmの範囲での連続測定が可能となっている。

本研究では、感度的に最も優れているGC-ECD法を使用した。その分析条件を表 3.1に、得られるクロマトグラムの例を図 3.1に示した。表 3.2には既存の文献において見られるGC-ECD法の分析条件をまとめたが、 N_2O の分析法は完全に確立されているとは言えず、キャリアーガスおよびカラムの種

表 3.1 GC-ECD法によるN₂O分析条件

Parameters	Conditions
GC	GC-8AIE (Shimazu, Japan)
column	glass column (I.D. 2.6 mm, 3.0 m)
column packing	Porapak Q (80-100 mesh)
carrier gas	pure N ₂
carrier gas flow rate	30 ml/min
injection temp.	340°C
column temp.	70°C
detector temp.	340°C
injection volume	0.5 or 1.0 ml

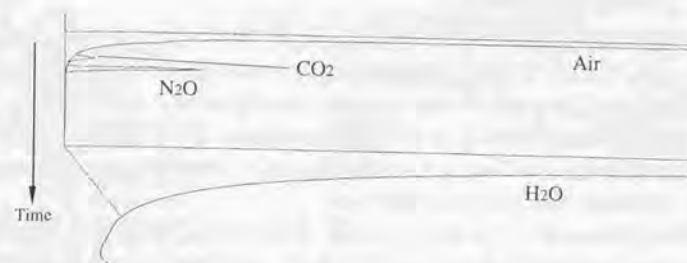
表 3.2 文献において見られるGC-ECD法によるN₂O分析条件

carrier gas	column size, packing	injector temp. [°C]	column temp. [°C]	detector temp. [°C]	comments	references
N ₂ (20 ml/min)	2.1 mm; 5 m, Porapak Q	340°C	70°C	-	N ₂ O is concentrated by a cold trap before entering the column.	陽 & 福士 (1983)
N ₂ (28 ml/min)	1/8 inch; 16 ft, Chromosorb 102	70°C	110°C	300°C		de Groot <i>et al.</i> (1994)
99% N ₂ + 1% CO ₂ (30 ml/min)	3.2 mm; 2 m, Porapak R	-	-	-	A backflush procedure was used to prevent water vapor from entering the column.	Miller <i>et al.</i> (1986)
95% Ar + 5% CH ₄	3.2 mm; 2 m, Haysep N	-	-	-	Precision of analysis of standard gases was 0.3%.	Czepiel <i>et al.</i> (1995)
95% Ar + 5% CH ₄	Porapak Q	-	50°C	300°C	Detection limit of N ₂ O was 0.16 ppm.	Bleakley & Tiedje (1982)
95% Ar + 5% CH ₄	Porapak Q	60°C	55°C	300°C	Detection limit of N ₂ O was 0.05 ppm.	Kasper & Tiedje (1980)
He (4 ml/min)	0.53 mm; 30 m, PoraPLOT Q	100°C	50°C	350°C	A gas mixture consisting of Ar(95%) and CH ₄ (5%) was used for makeup gas at a rate of 30 ml/min.	Papen <i>et al.</i> (1989)

類、各部温度などにバリエーションが見られる。

本研究の方法では注入口温度が340°Cと高温に設定されているが、これは使用した装置において注入口温度と検出器温度とを別個に制御することが不可能なためである。注入口温度を独立に制御可能であれば、シャープなピークを得る目的からも、このような高温である必要はない。一方、N₂Oの電子捕獲能は300°C付近で最大となるため (Kasper & Tiedje, 1980)、検出器は高温を維持する必要がある。

キャリアーガスとして本研究では窒素ガスを使用した。アルゴンにメタンを5%程度含有させたガスを用いる方法も広く使用されている (表 3.2)。また、本研究で使用したカラム (Porapak Q)

図 3.1 GC-ECD法によるN₂O分析で得られるクロマトグラムの例
(試料：実験室の空気)

は、文献において一般的に見られるものである。

図 3.1より、本研究で用いた分析条件で、近接するCO₂のピークに対してN₂Oのピークが良好に分離されていることが分かる。N₂Oのピーク出現後に水のピークが現れるため、本研究の方法では1試料の分析に10分を要する。分析時間を短縮するために、試料中の水蒸気をドライアイス+エタノールで冷却した管中に捕獲して除去する方法 (陽 & 福士, 1983) や、N₂Oのピークが検出器に到達した後にカラム内の気体を逆流させて検出器への水の流入を阻止する方法 (Miller *et al.*, 1986) などが用いられることもあるが、本研究では実施していない。なお、試料の注入にはガスタイトシリンジ (Hamilton, USA) を使用した。

図 3.1から明らかなように、本研究の分析条件ではN₂O以外にCO₂も検出される。しかしながら、CO₂に対するECDの検出感度は非常に低いため (例えば、Kasper & Tiedje (1980)はGC-ECD法によるN₂OおよびCO₂の検出限界がそれぞれ50 ppb、2,050 ppmであったことを報告している)、CO₂濃度を定量する必要がある場合にはGC-TCD法により別個測定をおこなった (3.3節参照)。

試料中のN₂O濃度の定量は、標準N₂Oガス (昭和電工) を窒素ガスで希釈して作成した検量線によりおこなった。標準ガスの希釈は、内部を窒素ガスで置換した50 mlガラス製バイアル瓶をプシルゴムセプタムおよびアルミシールにて密封し、適量の標準ガスをガスタイトシリンジ (Hamilton, USA) にて注入することによりおこなった。

3. 2 窒素の同位体構成比

窒素の安定同位体である重窒素 (^{15}N) は、農・医・薬学分野を中心に窒素のトレーサーとして広く使用されている。したがって、様々な形態の窒素化合物中の ^{15}N 含量を測定する方法が多くの研究者により開発されている。いずれの方法でも、各種窒素化合物は最終的にはガス態の化合物 (N_2 , N_2O など) に変換されて質量分析法あるいは発光分光分析法で測定されるのが一般的である。したがって、気体の窒素化合物とそれ以外の窒素化合物の測定法は試料の前処理部分において必然的に大きく異なり、後者の方が一般に前処理操作が煩雑である。

本研究で ^{15}N 含量測定の対象とした窒素化合物は、 N_2O , $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ である。 N_2O のみが気体であるので、 N_2O と他の化合物の測定法は大きく異なる。本研究では、 N_2O をガスクロマトグラフ-質量分析 (GC/MS) 法で、その他の化合物を発光分光分析法で測定した。

3.2.1 N_2O の同位体構成比

N_2O の同位体構成比の測定法として現在使用されているものは、以下のように大別できる。

- (a) GC/MS により N_2O を直接分析 (Ryden *et al.*, 1979; Focht *et al.*, 1980)。
- (b) N_2O を N_2 に変換し質量分析法で分析 (Mulvaney & Kurtz, 1982; Strong *et al.*, 1987)。
- (c) N_2O を N_2 に変換し発光分光分析法で分析 (Eriksen & Hartwig, 1993)。

N_2O と CO_2 の分子量が等しいため、質量分析法による N_2O の分析に際して CO_2 の存在が妨害を与える。(a) の GC/MS による方法では GC 部で N_2O と CO_2 を分離することによりこの問題に対処している。基本的に試料の前処理が不要であるため、簡便な測定が可能である。しかしながら、 N_2 の同位体比分析において一般的である高分解能の同位体比質量分析計 (同位体比 MS) が使用できないため、分析精度は低下せざるを得ない (Focht *et al.*, 1980)。

(b) の方法では、実際に質量分析計に導入されるのは N_2 であるため、 CO_2 による妨害を受けない。さらに、 N_2 の同位体比分析に特化した同位体比 MS が使用可能であるため、高精度の分析が可能である。ただし、この方法では、 N_2O から生じた N_2 と試料由来の N_2 とが混合された状態で測定される。両者を別個に測定するために、Mulvaney & Kurtz (1982) は、まず液体窒素トラップで試料中の N_2O を除いた状態で試料中の N_2 の分析をおこない、続いて試料中の N_2O を N_2 へ変換して分析する方法を提案している。 N_2O の N_2 への変換方法としては、(1) 高温の還元銅を使用する方法 (Mulvaney & Kurtz, 1982)、(2) アーク放電による方法 (Strong *et al.*, 1987) などがある。

(c) に示した発光分光分析法には、質量分析法と比較して試料中の窒素量が微量であっても測定が可能であるという利点がある。ただし、分析精度は同位体比 MS を使用した場合よりも劣る。

本研究では、GC/MS により分析をおこなった。使用したのは四重極型の GC/MS (QP-5000, 島津製作所) である。分析条件は独自に検討し、表 3.3 に示したように決定した。試料の注入は、ガスタイトシリンジ (Hamilton, USA) によりおこなった。MS での検出は、選択イオン検出 (SIM) 法により $m/e=44$, 45, 46 の各イオンについておこなった。これらのイオンは、それぞれ $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$, ($^{44}\text{N}_2\text{O}$)、

表 3.3 GC/MS による N_2O の同位体構成比分析の条件

Parameters	Conditions
GC/MS	QP-5000 (Shimadzu, Japan)
column	widebore column (I.D. 0.53 mm, 40 m)
column packing	PoraPLOT Q
carrier gas	pure He
carrier gas flow rate	5 ml/min
injection temp.	120°C
column temp.	50°C
interface temp.	120°C
injection method	splitless
injection volume	0.5 ml

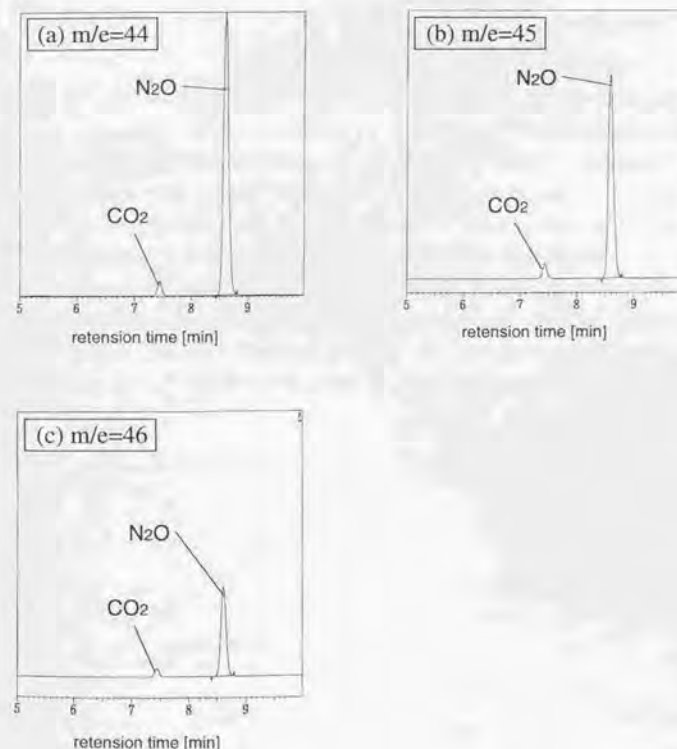


図 3.2 GC/MS による N_2O 分析における $m/e=44$, 45, 46 各イオンのクロマトグラム (例) (試料: N_2O 標準ガスを空気希釈し 1,000 ppm に調整したもの)

$^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ および $^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$ ($^{45}\text{N}_2\text{O}$)、 $^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$ ($^{46}\text{N}_2\text{O}$)に対応している。

本条件で得られるm/e=44, 45, 46各イオンのクロマトグラムの例を図3.2に示した。GC部分において N_2O と CO_2 との分離が良好におこなわれていることが分かる。

得られたm/e=44, 45, 46各ピークの面積より、 N_2O の各同位体成分の存在比および試料の ^{15}N atom%は、式3-1~3-4より算出される。

$$^{44}\text{R} = \frac{^{44}\text{A}}{^{44}\text{A} + ^{45}\text{A} + ^{46}\text{A}} \quad (3-1)$$

$$^{45}\text{R} = \frac{^{45}\text{A}}{^{44}\text{A} + ^{45}\text{A} + ^{46}\text{A}} \quad (3-2)$$

$$^{46}\text{R} = \frac{^{46}\text{A}}{^{44}\text{A} + ^{45}\text{A} + ^{46}\text{A}} \quad (3-3)$$

$$^{15}\text{N atom\%} = \frac{^{45}\text{R} + 2 \cdot ^{46}\text{R}}{2 \cdot (^{44}\text{R} + ^{45}\text{R} + ^{46}\text{R})} \times 100 \quad (3-4)$$

ここに、 ^{44}R , ^{45}R , ^{46}R :それぞれ $^{44}\text{N}_2\text{O}$, $^{45}\text{N}_2\text{O}$, $^{46}\text{N}_2\text{O}$ の存在比、 ^{44}A , ^{45}A , ^{46}A :それぞれm/e=44, 45, 46のピーク面積である。

ただし、 N_2O を構成する酸素分子の同位体についても考慮する必要がある。酸素には ^{16}O の他に ^{17}O および ^{18}O という二つの安定同位体が存在する。両者の自然存在比はそれぞれ0.038%, 0.2% (化学便覧(第4版), I-34)であり、これらの寄与が無視できない。 $^{14}\text{N}^{14}\text{NO}$ は $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ という3種の同位体から構成され、そのうちでGC/MS分析においてm/e=44のピークとなって現れるのは $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ のみである。 $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ および $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ は、それぞれm/e=45, 46のピークに寄与する。 $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$, $^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$, $^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$ についても同様に、それぞれ3種づつの同位体が存在する。

そこで、GC/MS分析により得られたピーク面積を式3-5~3-7により補正し、補正後のピーク面積を用いて式3-4から N_2O 中の ^{15}N atom%を算出した。 ^{17}O および ^{18}O の存在比としては、上に挙げた自然存在比を使用した。

$$^{44}\text{A}_c = \frac{^{44}\text{A}}{1 - (R_{^{17}\text{O}} - R_{^{18}\text{O}})} \quad (3-5)$$

$$^{45}\text{A}_c = \frac{^{45}\text{A} - ^{44}\text{A}_c \cdot R_{^{17}\text{O}}}{1 - (R_{^{17}\text{O}} - R_{^{18}\text{O}})} \quad (3-6)$$

$$^{46}\text{A}_c = \frac{^{46}\text{A} - (^{44}\text{A}_c \cdot R_{^{18}\text{O}} + ^{45}\text{A}_c \cdot R_{^{17}\text{O}})}{1 - (R_{^{17}\text{O}} - R_{^{18}\text{O}})} \quad (3-7)$$

ここに、 $^{44}\text{A}_c$, $^{45}\text{A}_c$, $^{46}\text{A}_c$:それぞれm/e=44, 45, 46の補正後のピーク面積、 $R_{^{17}\text{O}}$, $R_{^{18}\text{O}}$:それぞれ ^{17}O , ^{18}O の存在比である。

上に述べた ^{15}N atom%の算出では、 N_2O の各同位体成分の濃度を定量することなしに、各成分のピーク面積を直接使用している。これは、 ^{15}N ラベルされた N_2O を入手しておらず、各同位体成分濃度を定量することが困難なためである。ここでは、(a) GC/MSの応答が試料中の対象物質の濃度に対して直線的である、(b) GC/MSの応答がm/e=44, 45, 46について等しい、という2点を仮定している。

これら両仮定の妥当性を検証するため、 ^{15}N ラベルされていない標準 N_2O ガスを窒素ガスで希釈して作成した標準列の分析をおこなった(図3.3)。

各同位体成分について、標準列中の濃度とピーク面積との間に良好な直線関係が見られたことから、上の仮定(a)が妥当であることが示された。また、この直線の傾きを最小二乗法により算出すると、各成分の存在量が違うために成分ごとに濃度レベルが異なっているものの、各成分についてはほぼ同等の数値が得られた。したがって、上の仮定(b)も妥当であると判断した。

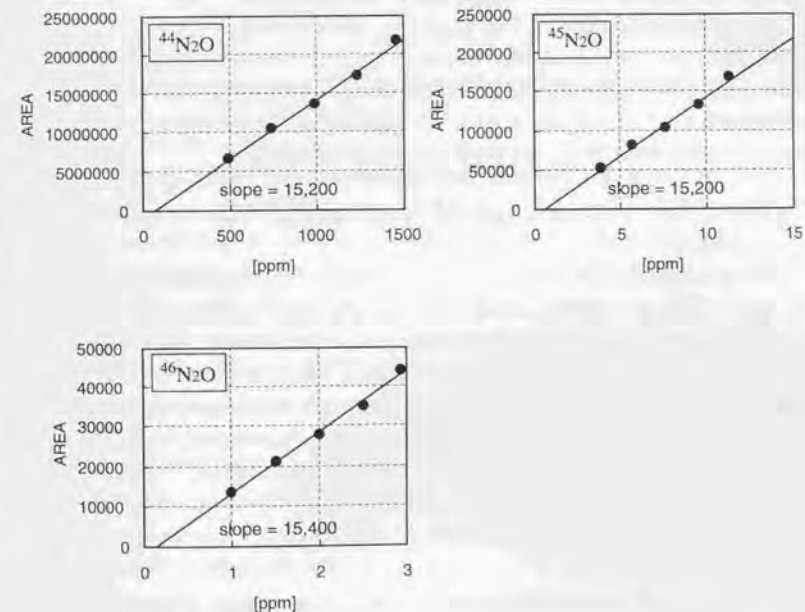


図3.3 N_2O の標準列をGC/MSで分析したときの各同位体成分濃度とそのピーク面積との関係 (各同位体成分の濃度は、 ^{17}O および ^{18}O の寄与分を補正してある)

3.2.2 $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ の ^{15}N atom%

気体以外の窒素化合物の ^{15}N 含量を分析するためには、対象化合物が全て N_2 へとガス化されなければならない。この変換された N_2 中の同位体構成比を、質量分析法あるいは発光分光分析法で分析する。 N_2 への変換方法としては、Rittenberg法あるいはDumas法が一般的である(熊沢, 1980)。

Rittenberg法は、質量分析法・発光分光分析法両者に対して使用される。ただし、適用できるのは $\text{NH}_4\text{-N}$ の形態のみなので、その他の窒素化合物は何らかの方法により $\text{NH}_4\text{-N}$ へと変換される必要がある。試料中の $\text{NH}_4\text{-N}$ は、真空中でアルカリ性の次亜臭素酸(NaOBr)との反応により N_2 へと変換される(Hauck, 1982)。

一方、Dumas法は発光分光分析法のためのガス化法として一般に使用される。これは、反応を封管中でおこなえばこれをそのまま発光分光分析法のための放電管として使用できる利点があるためである(狩野ら, 1974)。本法では、試料と酸化剤ないしは還元剤とを高温で反応させることにより、試料中の窒素化合物が燃焼分解されて N_2 へと変換される(Hauck, 1982)。酸化剤としては酸化銅(CuO)が、還元剤としては金属銅(Cu)が、一般に用いられる。Rittenberg法とは異なり、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 以外の形態の窒素化合物も直接変換することが可能であるが、これは逆に言えば、得られた N_2 が試料中の種々の窒素化合物に由来することを意味する。したがって、目的とする窒素化合物について個別に ^{15}N 含量を得るためには、あらかじめ各成分を分離しておく必要がある。

N_2 中の同位体構成比の測定法としては、質量分析法、特に、同位体比MSを使用した方法が広く使われている。これは、同法の精度が高いためであり、特に自然の ^{15}N atom%近傍での精度良い測定の目的には威力を発揮する。一方で、発光分光分析法と比較して、装置の設置・維持の手間が大きい、必要試料量が大きい、などの欠点を有する。一方、発光分光分析法は分析精度の点では質量分析法に劣るが、分析操作が簡便であり、必要試料量も小さいという利点がある。

本研究では、発光分光分析法による測定をおこなった。各態イオンの N_2 へのガス化法としては、Dumas法を用いた。

測定操作の概略を図3.4に示した。ここでの操作は、狩野ら(1974)、熊沢(1980)、および放電管作成に使用した真空装置(熊沢式N-15試料調整装置、昭光通商)添付の取扱説明書を参考にしている。

まず、水蒸気蒸留により試料中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ をそれぞれ別個に塩化アンモニウム(NH_4Cl)溶液として捕集する。次に、本溶液を濃縮する。これは、後で作成する放電管中の N_2 分圧を発光に最適なレベルにするためにおこなう。次に、真空装置を用いて濃縮 NH_4Cl 溶液を試薬と共にガラス管内に密封し、 N_2 へのガス化反応をおこなう。こうして試料中の窒素化合物が変換されて生じた N_2 が内部に封じられたガラス管を、そのまま発光分光分析のための放電管として分析に供する。

以下に、図3.4に示した順で各段階について説明する。

(1) 水蒸気蒸留

まず、試料中の $\text{NH}_4\text{-N}$ を水蒸気蒸留により NH_4Cl 溶液として捕集し、次に、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 蒸留後の試料にDevarda合金を添加して再び水蒸気蒸留をおこない、試料中の $\text{NO}_3\text{-N}$ および $\text{NO}_2\text{-N}$ を同じく NH_4Cl 溶液として捕集する(Bremner & Edwards, 1965; Bremner & Keeney, 1966)。 $\text{NO}_3\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ の ^{15}N atom%を別個に測定する場合には、スルファミン酸(HOSO_2NH_2)を添加して $\text{NO}_2\text{-N}$ を除去した試料について



図3.4 発光分光分析法による $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の ^{15}N atom%分析手順

も同様の操作をおこなう。

水蒸気蒸留に使用したのは、塩入・奥田式窒素蒸留装置(柴田科学)である(図3.5)。ただし、水蒸気発生用フラスコとしては5lの丸底フラスコを使用し、150 mlのケルダールフラスコに枝管を付けたものを特注し蒸留フラスコとして使用した。枝管は、塩化マグネシウム(MgO)溶液およびDevarda合金を添加する際の便宜を計ったものである。枝管の先は、共栓擦り合わせにより密栓できるようにになっている。また、水蒸気発生用フラスコの加熱にはマントルヒーターを使用した。

蒸留の際の各種条件を表3.4にまとめた。ここではBremner & Edwards (1965)、Bremner & Keeney (1966)、Keeney & Nelson (1982)などを参考にしたが、当方の蒸留装置に最適化した条件でおこなった。

具体的な操作は次のとおりである。

- (1) 水蒸気発生フラスコ(5l丸底フラスコ)に純水5lを入れ、濃硫酸3mlを加える。さらに、突沸防止のためにガラスビーズを数個入れる。硫酸を加えるのは、空気中から混入する恐れがあるアンモニアを捕集するためである。
- (2) マントルヒーターによる加熱を開始し、水蒸気の発生が確認された後に水蒸気を装置内へ30分以上通す。これは、保管中に装置内壁に付着した窒素分を除去するための操作である。
- (3) 蒸留フラスコ(枝管付150 mlケルダールフラスコ)に試料を20 ml入れ、装置に接続する。

表 3.4 水蒸気蒸留の条件

Parameters	Conditions
sample volume	20 ml
MgO added	0.3 g
Devarda alloy added	1.0 g
sulfamic acid added	0.02 g
distillation rate	8-9 ml/min
distillate volume	60 ml
distillation for washing	30 ml of distillate by ethanol

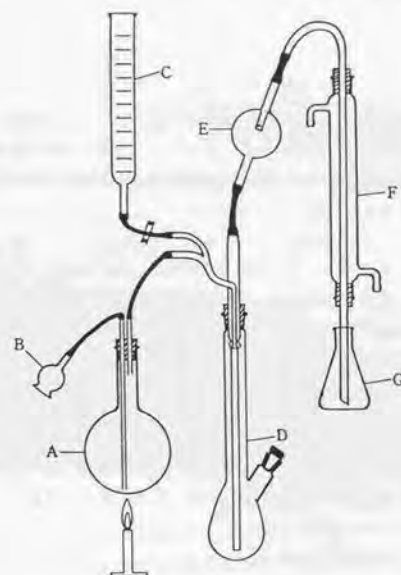


図 3.5 使用した水蒸気蒸留装置

A: 水蒸気発生フラスコ; B: 蒸留水補給用ポート;
C: 試料注入ポート (本実験では使用せず); D: 枝管付きケルダールフラスコ;
E: 飛沫防止器; F: 冷却管; G: 蒸留液受器

- (4) 蒸留液受け器 (100 ml三角フラスコ) に純水10 mlと、試料中の $\text{NH}_4\text{-N}$ を捕集するのに必要な量の塩酸を入れ、冷却管の先端を受け器内の液に浸す。冷却管の先端が液面に浸っていないと、特に蒸留初期の回収率が低下するので注意を要する。
- (5) 蒸留フラスコの枝管より10 w/v% MgO 溶液を添加後、直ちに水蒸気を装置に送り、蒸留を開始する。アルカリとして、水酸化ナトリウム (NaOH) ではなく MgO を使用しているのは、有機態窒素の分解による $\text{NH}_4\text{-N}$ の生成を防止するためである (Bremner & Keeney, 1966)。 MgO 溶液はあらかじめ 600°C で30分間焼いた MgO と純水から使用直前に作成することにより、空気中のアンモニアによる汚染を最小化する。
- (6) 蒸留液が50 ml得られた時点で冷却管の先端を液面より上に出し、その状態でさらに10 mlの蒸留液を捕集する。
- (7) 別の蒸留フラスコにエタノールを30 mlとり、試料の蒸留をおこなったフラスコと交換して洗浄蒸留をおこなう。
- (8) 30 mlの蒸留液が得られたら、洗浄蒸留を終了する。
- (9) 試料を蒸留した蒸留フラスコを放冷後、再び装置に接続する。(4)と同様の HCl 溶液を入れた受け器を冷却器側に接続する。
- (10) 枝管よりDevarda合金1 gを添加し、直ちに蒸留を開始する。
- (11) (6)~(8)の操作をおこない、試料中の $\text{NO}_3\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ を NH_4Cl 溶液として捕集する。
- (12) $\text{NO}_3\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ とを別個に測定する場合には、同一の試料に対して(3)~(8)の操作をおこなった後、試料が入った蒸留フラスコに2 w/v%スルファミン酸溶液1 mlを枝管より添加し、(9)~(11)の操作をおこなう。スルファミン酸により試料中の $\text{NO}_2\text{-N}$ が N_2 へ変換されて除去されるため、 $\text{NO}_3\text{-N}$ のみが NH_4Cl 溶液として捕集される。

本条件で250 mgN/lの NH_4Cl 溶液を蒸留した場合、96%以上の回収率が得られた。また、ブランクテストとして純水20 mlについて同様の蒸留をおこなったところ、蒸留液中に最大で0.013 mgNの $\text{NH}_4\text{-N}$ が検出された。これは、アルカリとして添加した MgO あるいは捕集液に添加した HCl 中に不純物として含有されていた窒素分であると考えられる。したがって、試料中の窒素量が小さい場合には、この不純物としての窒素分が大きな誤差を与える可能性がある。そこで、試料中には対象化合物が窒素等量で1 mgN以上含むよう調整した。試料中の対象化合物濃度が小さく1 mgNに満たない場合には、 ^{15}N ラベルされていない NH_4Cl 溶液を蒸留前に試料に加えることにより、窒素量を1 mgN以上確保するようにした。加えた NH_4Cl 分については、後で補正をおこなった。また、試料中の窒素量が5 mgN以上の場合には、上記条件では回収率が低下する可能性があるため、試料を希釈して蒸留をおこなった。

(2) 捕集液の濃縮

発光分光分析法では、放電管中の N_2 分圧が2~5 torrである必要がある (狩野, 1974)。本研究では、放電管として内径2 mmのバイレックスガラス管を、試料採取管として外径2 mmのバイレックスガラス製毛細管を使用しており、その場合、毛細管に採取する試料中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が250~500 mgN/l程度必

要ということになる(狩野, 1974)。実際には、水蒸気蒸留による捕集量が1~5 mgN、捕集液の体積を100 mlとすれば、捕集液中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は10~50 mgN/lであるので、濃縮操作を必要とする。

熊沢(1980)はConwayの拡散分析法を応用した $\text{NH}_4\text{-N}$ の再吸収による濃縮法を提案しているが、本研究では、熊沢式真空装置の取扱説明書に記載の簡易方法で濃縮をおこなった。すなわち、捕集液をホットプレートで加熱することにより液中の水分を全て蒸発させ、残った NH_4Cl 結晶を所与量の純水に再溶解させることにより、250~500 mgN/lの NH_4Cl 溶液を得た。

本法では、水分含量低下に伴うpHの低下により NH_4Cl が分解され、その際同位体分別で再溶解液の ^{15}N 含量が元の試料とは異なってくる恐れがある。しかしながら、既知の ^{15}N atom%の NH_4Cl 溶液について、水蒸気蒸留から濃縮を経て発光分光分析までの一連の操作をおこなったところ、得られた ^{15}N atom%は妥当な値であった(表3.6参照)。よって、本研究の目的に対しては、本濃縮法で重大な誤差は生じないものと結論付けた。

(3) 放電管の作成

発光分光分析法では、(2)の操作で得た NH_4Cl 溶液を、反応試薬と共に真空状態でガラス管中に封じ込める必要がある。そのための真空装置として、熊沢式N-15試料調整装置(昭光通商)を使用した(図3.6)。本体はガラス製で、接続部は全て共栓すりあわせ接続となっている。各接続部およびコックには真空グリースを塗り、気密を保っている。真空排気はロータリーポンプおよび油拡散ポンプによりおこなわれ、 10^{-4} torrレベルの真空度が維持可能である。

放電管としては外径4 mm・内径2 mmのバイレックスガラス管を使用した(以下、4 mm管と呼ぶ)。(2)までの操作で得た NH_4Cl 溶液は、外径2 mmのバイレックスガラス製毛細管(以下、毛細管と呼ぶ)に採取した。反応試薬としては酸化銅(CuO)と酸化カルシウム(CaO)を重量比で3:1に混合したもの

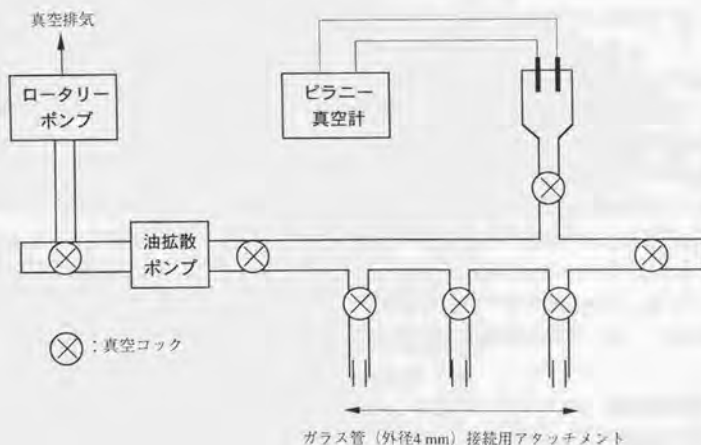


図3.6 熊沢式真空装置概略図 (Dumas法に使用する部分のみ)

を使用した。

試料を採取した毛細管と反応試薬とを4 mm管中に真空状態で密封し、560℃の電気炉内で2時間反応させることにより N_2 へのガス化をおこなった。このガラス管が、発光分光分析の際の放電管としてそのまま使用される。なお、ガラス管の細工には酸素バーナーを使用した。

以下に、具体的な操作を記す。

- (1) 4 mm管を約20 cmの長さに切断する。また、毛細管を長さ1 cm程度に切断する。これらを洗剤に浸した後に純水で十分に洗浄し、電気炉に入れて560℃に加熱する。これらは、ガラス表面に付着した不純物を除去するための操作である。加熱後は、これらをアルミホイルに包んだ状態でデシケータ中に保存する。
- (2) 4 mm管の片端を酸素バーナーで軽く焼いて切断面を滑らかにする。これは、真空装置への接続の際にアタッチメントに損傷を与えることを防止するための操作で、本処理をおこなった側が真空装置への接続側になる。さらに、この接続側から約5 cmのところに狭窄部を作る(図3.7)。これは、試料および試薬が真空装置へ吸引されるのを防ぐためである。
- (3) CuO と CaO を重量比3:1で混合し、錠剤成型器を用いて厚さ1 mm程度の錠剤に加工する。これを、4 mm管に入る程度の大きさに切断する(赤熱したカッターナイフを使用する)。これが、反応試薬となる。なお、 CaO に吸収されている CO_2 を除くため、 CaO は事前に980℃で3時間焼いておく。
- (4) 毛管現象を利用して、試料溶液を毛細管に採取する。なお、毛細管は直接放電管中に封入されるため、これを扱う際には赤熱したピンセットを使用して汚染が無いようにする。
- (5) 試料を採取した毛細管を100℃のオープン内に約30分間入れ、水分を蒸発させる。
- (6) 4 mm管の末端(接続側と反対側)より毛細管を入れ、さらに試薬を入れる。これらを狭窄部まで移動させ、末端を封じ切る。
- (7) 毛細管および試薬を入れた4 mm管を真空装置のアタッチメント部に接続し、管内を真空に引く。この際、接続部には真空グリースを塗る。
- (8) 毛細管および試薬が図3.7のA部にある状態でB-C間を酸素バーナーで焼き、管壁に付着した気体を焼き出す。

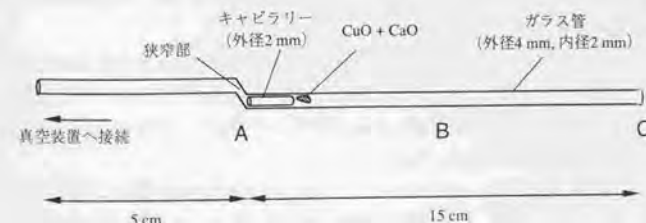


図3.7 放電管作成のための4 mm管 (狭窄部作成後に毛細管と試薬を入れた状態)

(9) 試薬のみをC部に移動させ、C部を酸素バーナーで軽く焼く。これは試薬に吸着されているガスを焼き出す操作である。この際、焼き出された気体による圧力の上昇をピラニーゲージにより確認し、焼き過ぎないように注意する。ただし、この焼き出しが不十分であると、発光分光分析において発光の乱れなどの不都合が生じる可能性が高いので注意する。

(10) C部放冷後に毛細管をC部に移動させ、A-B間を酸素バーナーで焼いて管壁に付着したガスを焼き出す。

(11) C部を焼き切る。

(12) 毛細管および試薬を封入した4 mm管を、560℃の電気炉中で2時間焼く。ここで、毛細管内のNH₄Cl結晶がN₂へと変換される。

(4) 放電管の発光分光分析。

上記方法で作成した放電管を、発光分光光度計で分析し、¹⁵N atom%値を得る。発光分光光度計としては、¹⁵N分析専用のもの(N-151, 日本分光)を使用した。

同装置において放電管を高周波を当てることにより、放電管内部のN₂ガスが励起される。これが再び低いエネルギー状態へと遷移する際に、そのエネルギー差が発光として放出される。その際に発光のピーク波長がN₂分子の分子量によって異なるため、N₂分子の各同位体(²⁸N₂, ²⁹N₂, ³⁰N₂)の発光を別個に測定できるわけである。励起されたN₂分子は多数のエネルギー状態をとりうるため、一種類のN₂同位体について複数のピーク波長が観測される。これらのうち、¹⁵Natom%の分析においては²⁸N₂のピークとして297.68 nm、²⁹N₂のピークとして298.29 nmのものを測定するのが一般的である(狩野ら, 1974)。本研究で用いた発光分光光度計は、297.3~299.3 nmの波長範囲でスキャンをおこなうよう設定されている。また、1回の測定について3回のスキャンが自動的におこなわれ、それらの平均をとったスペクトルが定量に供される。定量は、装置に付属の標準放電管の測定より作成した検量線を用いておこなった。ここで、NH₄Clから変換されたN₂分子中の3種の同位体は完全に確率的に分布していると考えられるため、これを仮定した次式より¹⁵N atom %値が算出される。

$$^{15}\text{Natom}\% = \frac{100}{2\left(\frac{^{28}I}{^{29}I}\right) + 1} \quad (3-8)$$

ここに、²⁸I: ²⁸N₂のスペクトル強度、²⁹I: ²⁹N₂のスペクトル強度、である。同式の導出については、熊沢(1980)を参照されたい。

同装置において、¹⁵N atom%=0.363~23.9%の範囲で、標準放電管をそれぞれ5回測定したときの標準偏差(SD)および変動係数(CV)を表3.5に示した。¹⁵N atom%が1%以下の範囲で測定ごとのばらつきが大きくなっているが、これは得られたスペクトル上で各ピークのベースラインを指定する操作に厳密性が要求されるためであると思われる。

一方、¹⁵N atom%=0.363~3.51%にラベルされたNH₄Cl溶液から筆者が作成した放電管について同種の検討をおこなったところ、標準放電管を使用した場合と比較してCV値が明らかに増大した(表3.6)。これは、作成した放電管による発光が標準放電管と比較して不安定であることに起因すると考えられる。

このような測定ごとのばらつきを考慮して、実際の試料の分析の際には、1試料当たり2本の放電管を作成し、さらに各放電管について3回の分析をおこない、これらの平均を測定結果として示した。

表3.5 標準放電管を各5回ずつ測定したときの標準偏差と変動係数

¹⁵ N atom%	SD*	CV* [%]
0.363	0.010	2.7
0.657	0.013	1.9
0.918	0.011	1.2
1.51	0.014	0.92
2.51	0.023	0.97
3.51	0.014	0.44
5.53	0.038	0.73
11.1	0.038	0.37
23.9	0.091	0.45

* Each tube was analyzed for five times.

表3.6 様々な¹⁵N atom%のNH₄Clから作成した放電管を各6回ずつ測定したときの標準偏差と変動係数

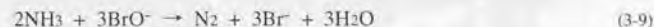
¹⁵ N atom% in NH ₄ Cl	measured ¹⁵ N atom%*		
	average	SD	CV [%]
0.363	0.357	0.0194	5.4
0.499	0.489	0.0273	5.6
0.601	0.615	0.0200	3.2
0.819	0.838	0.0392	4.7
1.02	1.07	0.0292	2.7
1.81	1.81	0.0233	1.3
2.53	2.54	0.0311	1.2
3.51	3.58	0.0106	0.3

* Each sample was analyzed for six times.

3. 3 その他の指標

(1) アンモニア態窒素 (NH₄-N)

実験室規模リアクターの混合液ろ液中のNH₄-Nをモニタリングの目的で測定する場合には、電量滴定法を利用した測定器 (HC-707N, セントラル科学) を使用した。本測定器では、臭化カリウム溶液の電気分解により生じた次亜臭素酸と試料中のNH₄-Nとの反応 (式 3-9) を利用しており、添加した試料中のNH₄-N全量を消費するのに必要な電流量により定量をおこなっている。反応の終点は、次亜臭素酸イオンの蓄積により決定される。



上記の方法には、安定性・再現性の面でやや難点があるため、リアクターのモニタリング以外の用途には「下水試験方法」に従いインドフェノール青吸光度法で測定をおこなった。本法では、試料中のアンモニウムイオンがアルカリ条件で次亜臭素酸イオンと反応してモノクロラミンを生じ、これがさらにフェノールと反応して生じるインドフェノール型色素 (インドフェノール青) が、吸光度法により測定される。

(2) 硝酸態窒素 (NO₃-N) ・亜硝酸態窒素 (NO₂-N)

高速液体クロマトグラフ (HPLC) により測定した。陰イオン交換カラム (IC-A1, 島津) により他成分から分離されたNO₃およびNO₂を、紫外吸光度法により検出した。分析条件を表 3.7 に示した。NO₃-NおよびNO₂-Nの機器分析法としてはイオンクロマトグラフが一般的だが、HPLCによる分析でも良好な分析が可能である。

表 3.7 HPLCによるNO₃-N・NO₂-N分析の条件

Parameters	Conditions
HPLC	LC-6A (Shimadzu, Japan)
column	IC-A1 (Shimadzu, Japan)
eluent	phosphate buffer (0.2 ml/l H ₃ PO ₄ , pH=6.7-7.0)
eluent flow rate	1.5 ml/min
column temp.	40°C
detector	UV (210 nm)
injection volume	20 μl

(3) 全窒素 (TN)

アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウムによる分解法 (「下水試験方法」) に従い測定した。

本法では、試料中の窒素成分がアルカリ性条件下でペルオキシ二硫酸カリウムによりNO₃-Nへと酸化分解され、これを紫外吸光度法で検出・定量する。ケルダール分解をおこなう方法に比べて操作が簡便であるが、操作の過程で試料中のNH₄-Nが揮散して失われる恐れがあるので、NH₄-N含量が高い試料については信頼性が低い。

(4) 有機炭素 (TOC)

「下水試験方法」に記載されている燃焼-赤外線分析法による分析計 (TOC-500, 島津) により測定した。

試料中の全炭素が高温 (900~950°C) にて燃焼され、生じたCO₂量が非分散型赤外線ガス分析計 (NDIR) により測定される。一方、試料中の無機炭素の低温 (150°C) での燃焼により生じたCO₂量が同様に測定され、両者の差をとることによりTOC値が得られる。

(5) 化学的酸素要求量 (COD)

COD分解試薬瓶 (Hack, U.S.A.) による簡易測定方法を採用した。同法では、二クロム酸カリウムによる酸素要求量 (COD_{Cr}) 相当のCOD値が得られる。

(6) 酢酸イオン

HPLCにより測定した。測定条件を表 3.8 に示した。

表 3.8 HPLCによる酢酸イオン分析の条件

Parameters	Conditions
HPLC	LC Module 1 (Japan Millipore Limited, Japan)
column	SCR-101H (Shimadzu, Japan)
eluent	sulfuric acid (0.025%)
eluent flow rate	1.0 ml/min
column temp.	50°C
detector	UV (210 nm)
injection volume	50 μl

(7) ポリヒドロキシアルカノエート (PHA)

活性汚泥混合液のPHA濃度を、佐藤ら (1993) の方法に従い測定した。

活性汚泥を構成する菌体中に蓄積されているPHAは、クロロホルムおよびメタノールの存在下で加熱することによりメチル分解され、各構成成分のメチルエステルが得られる。これを、水素炎イオン化検出器 (FID) を検出器としたガスクロマトグラフ (GC-FID) で測定し、各構成成分ごとに定量をおこなう。

種々あるPHAの構成成分のうち、本研究において測定に供した試料では、3-ヒドロキシ酪酸 (3HB) および3-ヒドロキシ吉草酸 (3HV) のみしか検出されなかったため、定量はこの2者についてのみおこなった。

(8) 活性汚泥浮遊物質 (MLSS)

遠心分離法 (「下水試験方法」) により測定した。すなわち、蒸発皿に遠心洗浄後の活性汚泥を入れ蒸発乾固させた際の蒸発皿の重量増加分よりMLSS濃度を算出した。

(9) $N_2 \cdot CO_2$

気体試料中の N_2 および CO_2 濃度は、GC-TCD法で測定した。GCの条件を表3.9に示した。試料の注入はガスタイトシリンジ (Hamilton, USA) によりおこなった。

なお、本条件において N_2O も分離・定量可能であるが、定量下限が約1,000 ppmと高いため、 N_2O の測定にはGC-ECD法を用いた (3. 1節)。

表 3.9 GC-TCD法による $N_2 \cdot CO_2$ 分析の条件

Parameters	Conditions
GC	GC-8AIT (Shimadzu, Japan)
column	glass column (I.D. 3.2 mm, 1.5 m)
column packing	activated carbon (60-80 mesh)
carrier gas	pure He
carrier gas flow rate	40-60 ml/min
injection temp.	120°C
column temp.	110°C
detector temp.	120°C
injection volume	0.5 μ l

第4章

実し尿処理施設における調査

4. 1 緒論

4. 2 対象施設および調査方法

4. 3 結果

4. 4 考察

4. 5 まとめ

4. 1 緒論

実排水処理施設からの N_2O 放出量を実測した研究例は少ない。下水処理施設についてはいくつかの報告例があるが (水落・京才, 1992; 竹石ら, 1993; Czepiel *et al.*, 1995; Sümer *et al.*, 1995)、し尿処理施設での調査結果は非常に限られており (渡辺ら, 1994; 糸川, 1995; 糸川ら, 1995; 田中ら, 1996)、実態がよく分かっていない。

筆者は修士課程 (糸川, 1995) において、実し尿処理施設を対象とした調査をおこなった。本施設では、高負荷膜分離型の窒素除去がおこなわれており、生物処理工程は間欠曝気槽、無酸素槽、膜分離装置より構成された。間欠曝気槽では硝化・脱窒が、無酸素槽では脱窒がおこなわれていた。その結果を要約すると以下ようになる。

- (1) 間欠曝気槽で N_2O が生成されており、同槽の溶存 N_2O 濃度は $0.73 \sim 24.2 \text{ mgN/l}$ と、一般大気と平衡状態にある液体と比較して非常に大きかった。これは、同槽に流入する窒素分の $0.037 \sim 1.21\%$ が溶存 N_2O として残留していることに相当する。
- (2) 無酸素槽の溶存 N_2O 濃度は、間欠曝気槽の $1/100 \sim 1/3$ 程度にまで減少しており、無酸素槽において脱窒による N_2O の分解が起きていることが示唆された。
- (3) 間欠曝気槽において、溶存 N_2O 濃度は運転サイクルに沿った周期的な変化を示した。同槽で $NH_4\text{-N}$ が蓄積している状態では好気工程に、 $NO_3\text{-N}$ が蓄積している状態では無酸素工程において、 N_2O が生成される傾向があった。このことから、本反応槽での硝化と脱窒の進行状態と N_2O 生成とが密接に関連していることが示唆された。

(4) 好気時間と無酸素時間を変えた運転をおこなうと $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$ の蓄積状態が変化した。好気時間を長くすると $\text{NO}_3\text{-N}$ 蓄積型の状態に、無酸素時間を長くすると $\text{NH}_4\text{-N}$ 蓄積型の状態になる傾向があった。それにつれて、溶存 N_2O 濃度の変化パターンも(3)で述べたような変化を示した。これより、好気時間と無酸素時間の比率の制御によって N_2O 生成をある程度コントロールできるものと思われた。

(5) 脱窒のための有機物源としてメタノールを投入することにより、間欠曝気槽の溶存 N_2O 濃度を低く維持できた。

(6) 環境中へ放出される N_2O 量を、(a) 間欠曝気槽で揮散する N_2O 量、(b) 放流水に溶存して放出される N_2O 量とに分けて推定をおこなったところ、前者の方が5倍以上多量であった。ただし、流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 当たりの N_2O 転換率は1%以下と小さかった。

ここでは、おもに間欠曝気槽と無酸素槽の溶存 N_2O 濃度と運転条件・処理状態との関連から、間欠曝気式の活性汚泥法における N_2O の生成機構およびその制御法について考察した。環境中へ放出される N_2O 量の推定もおこなったが、それを実施した調査回数が2回と少なかった上、それらがメタノール投入により間欠曝気槽の溶存 N_2O 濃度が低く抑えられていた時期におこなわれたため、し尿処理施設の N_2O 発生源としてのインパクトを評価するには至らなかった。

本章では、上の調査で対象としたのと同じし尿処理施設においてさらに実施した調査の結果を記述する。本調査では、環境中への N_2O 放出量を推定することを主たる目的とし、さらに、修士論文で得た結果を踏まえながら、処理状態と N_2O 放出量との関連をより明確に把握することを意図した。

4. 2 対象施設および調査方法

4.2.1 対象施設

(1) 概要

本調査で対象としたのは、長野県の某し尿処理施設である。運転開始は1992年で、処理能力は42 kl/d である。ただし、実際の処理量は35～55 kl/d であり、設計処理能力と比較して過負荷で運転されていることも多い。

処理方式は高負荷脱窒膜分離方式＋高度処理（凝集膜分離、活性炭）である。いわゆる高負荷型の処理方式であり、投入し尿が無希釈のまま処理されるので容積当たりの負荷が高くなっている。そのために生物処理槽において高い生物濃度を維持する必要がある。固液分離に膜が使用されている。また、投入し尿の大半がくみ取りし尿であり浄化槽汚泥の比率が小さいため、原水のC/N比が小さいのも特徴的である。

(2) 処理工程

本処理施設の処理フローを図4.1に示した。処理工程は、大きく3つに分けられる。すなわち、前処理工程、生物処理工程、高度処理工程である。また、これらとは別に汚泥処理工程と脱臭工程が設置されているが、本調査では排水処理系を対象としておりこれら2者に関する検討はおこなわなかった。

前処理工程では、夾雑物除去装置および遠心除渣装置により比較的大きな固形物が除かれる。

生物処理工程は、間欠曝気槽、無酸素槽、膜循環槽、膜分離装置より構成される。前処理後の原水はいずれの間欠曝気槽へと流入する。ここでは曝気を間欠的におこなうことにより好気工程と無酸素工程が交互におこなわれ、有機物除去だけでなく硝化・脱窒による窒素除去が遂行される。続く無酸素槽

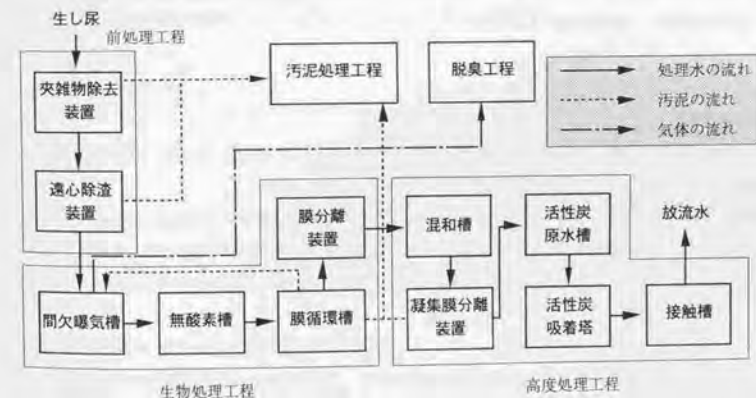


図 4.1 対象し尿処理施設の処理フロー

では曝気はおこなわれず撹拌のみがなされており、間欠曝気槽で残留した有機物および窒素分が脱窒により除去される。無酸素槽の流出水は膜循環槽に流入し、ここで膜分離装置との間で混合液を循環させることにより固液分離がおこなわれる。膜としては、チューブラー型の限外ろ過膜が使用されている。

高度処理工程は、凝集膜分離工程（混和槽、凝集膜循環槽、凝集膜分離装置）、活性炭工程（活性炭原水槽、活性炭吸着塔）、塩素処理工程（接触槽）より構成される。生物処理工程を経た処理水は、混和槽にてNaOHおよび凝集剤を添加された後、凝集膜循環槽および凝集膜分離装置にて、凝集汚泥との分離がおこなわれる。この過程で、リンや色度成分などの微量物質が除去される。その後、活性炭吸着塔での活性炭処理により色度成分をはじめとする微量の有機物等がさらに除去された後、接触槽で塩素消毒を施された処理水が環境中へ放流される。

汚泥処理工程では、前処理工程で除去された固形分、生物処理工程の余剰汚泥、凝集膜分離工程の凝集汚泥が処理される。おこなわれているのは、脱水および焼却である。

脱臭処理工程には、各処理工程の空気がダクトにより輸送され、酸・アルカリ洗浄および活性炭処理がおこなわれる。

(3) 間欠曝気槽と無酸素槽

本処理施設の処理工程からの N_2O 発生に関しては、間欠曝気槽と無酸素槽という2つの生物反応槽が重要である（糸川ら、1995）。ここでは、これらを含めた生物処理工程について詳細に述べる。

間欠曝気槽から膜分離装置までの処理フローを図4.2に示した。同図には、各反応槽の容積および各フローの流量も示してある。表4.1には、間欠曝気槽と無酸素槽の汚泥滞留時間（SRT）、水理学的滞留時間（HRT）、pH、MLSSの例を示した。HRTおよびSRTは図4.2の数値から算出した。ただし、膜循環槽から間欠曝気槽へ混合液の循環がおこなわれているため、SRTは間欠曝気槽から膜循環槽までの系における平均汚泥滞留時間として算出した。そこでは、余剰汚泥を含む全ての混合液のMLSSが間欠曝気槽と等しいと仮定し、また循環ラインなどの送液管中に存在する汚泥量は無視した。pHとMLSSは、処理施設が運転管理のためにモニタしているデータの中から平均的なものを選んだ。

【間欠曝気槽】

ここでは、好気工程と無酸素工程から成るサイクル運転がおこなわれている。本調査を実施した期間中には、1サイクル30分程度で運転されていた（図4.3）。

本槽への流入水（以下、原水と呼ぶ）は、無酸素工程の初期に数分間投入されるのが普通である。これは、原水中の有機物を脱窒に効率的に使用させるためである。なお、原水投入時には、膜循環槽からの返送汚泥および施設内の雑排水が同時に投入される。また、膜循環槽の混合液の一部が消泡スプレーとして常時散布されている（図4.2）。

本槽のHRTは見かけ上8.6時間である。ただし、膜循環槽からの混合液循環率（原水投入量当たり、消泡スプレー水も返送汚泥も含む）が1,060%と大きく、実際に原水が同槽において処理を受ける平均的な時間を原水投入量より算出すると4.5日となる。

好気工程における曝気風量はDOおよびORPにより制御されており、DO=1~3 mg/lと活性汚泥法としてはやや高め、溶存酸素濃度が維持されている。また、混合液のpHは6.2~7.1程度であり、この範

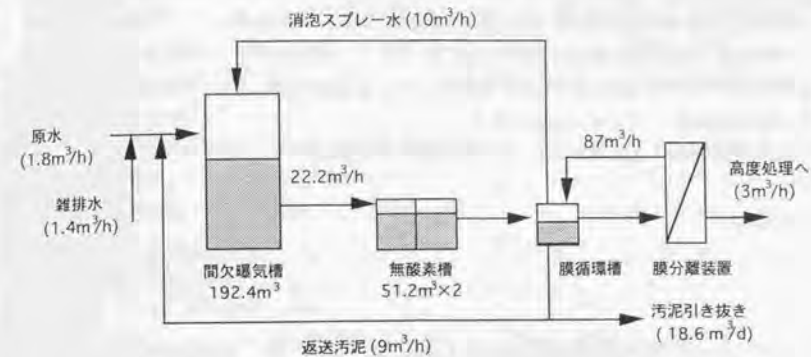


図4.2 間欠曝気槽から膜分離装置までの処理フロー
(矢印に沿った数値はフローの流量を表す。反応槽下部の数値は反応槽容積を表す。)

表4.1 間欠曝気槽と無酸素槽のSRT, HRT, pH, MLSSの例

	間欠曝気槽	無酸素槽
SRT [days]		16*
HRT [hr]	8.7 (107)**	4.6 (57)**
pH	6.7	7.0
MLSS [mg/l]	15,000	

*. 間欠曝気槽から膜分離装置までの系におけるSRT。

** 括弧内の数値は、原水流量のみに基づいて算出したHRT。

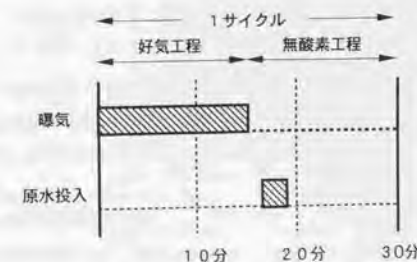


図4.3 間欠曝気槽の運転サイクルの例

固内で処理状態により値が変化する。1サイクルの中でも硝化・脱窒の進行に伴いpHが変動するが、その変動幅は0.1~0.3程度である。通常はpHの制御はおこなわれていない。

上述の通り、返送汚泥の一部は消泡用のスプレー水として常時散布されている。しかし、それでも発泡は完全には抑えられず、液面は常に泡の層に覆われた状態である。特に、好気工程には曝気の影響で泡の層が発達し、その厚さは1mに達する。

本槽の生物濃度はMLSS=約15,000 mg/lと高く維持されている。

【無酸素槽】

本槽には、間欠曝気槽の混合液がオーバーフローして流入する。これは連続的に起こっているわけではなく、間欠曝気槽において泡の層が発達し見かけの液面が上昇する好気工程における流入が主である。

本槽の見かけのHRTは4.6時間であり間欠曝気槽の1/2強である。また、間欠曝気槽と同様の理由により原水流入量のみからHRTを算出すると、2.4日となる。

なお、本槽においては有機物の不足により脱窒が進行しない恐れがあるためメタノール投入設備が設けられているが、通常は使用されていない。本調査の実施期間中にも、本槽へのメタノール投入はおこなわれなかった。

4.2.2 調査方法

(1) 概要

1995年6月から11月の間に、4回の調査をおこなった（調査1~4）。

各回調査の実施日、運転条件、目的を表4.2にまとめた。運転サイクルが調査回ごとに異なっているが、これは処理施設の運転管理上なされた措置であり、本研究の意図したところではない。ただし、後述するように、調査4においてのみ、意図した処理状態を得る目的から調査前日に表記の運転サイクルへと変更した。

全ての調査において、間欠曝気槽からの N_2O 放出量を推定することを目的とした試料採取をおこなった。これに加えて、調査1・2においては間欠曝気槽の運転条件を調査途中で変更し、変更直後の N_2O 放出量および混合液中の無機態窒素濃度の挙動を追った。

調査1では、当初 NO_3-N 蓄積型の処理状態となっていたところを（運転モード1-1）、強制的に

表 4.2 各回調査の実施日・運転条件・目的

調査回	実施日	運転モード・運転条件	目的
1	95/6/12	1-1: 好気17分, 無酸素13分 1-2: 好気15分, 無酸素15分	N_2O 放出量の測定。 NO_3-N 蓄積型から NH_4-N 蓄積型状態への変更直後の影響。
2	95/7/25	2-1: 好気15分, 無酸素20分 2-2: 好気20分, 無酸素15分	N_2O 放出量の測定。 NH_4-N 蓄積型から NO_3-N 蓄積型状態への変更直後の影響。
3	95/9/19	3-1: 好気12分, 無酸素20分	N_2O 放出量の測定。
4	95/11/21	4-1: 好気16分, 無酸素14分	N_2O 放出量の測定（ NO_3-N 蓄積型の状態を意図）。

NH_4-N 蓄積型の処理状態に移行させる措置をとった。具体的には、モード1-1での試料採取後直ちに、(a) 1時間の曝気停止、(b) 曝気停止後最初のサイクルで6サイクル分の原水を投入、(c) その後のサイクルから、好気工程15分、無酸素工程15分と無酸素時間を相対的に長くとした運転を開始（モード1-2）、という一連の操作をおこなった。モード1-2での試料採取は、本モードでの運転開始後90分が経過した時点からおこなった。

一方、調査2では、調査1とは逆に NH_4-N 蓄積型の処理状態（モード2-1）から NO_3-N 蓄積型の状態への移行を試みた。そのために実施した操作は、(a) モード2-1での試料採取終了後直ちに好気工程20分、無酸素工程15分と好気工程を長くとした運転を開始（モード2-2）、(b) 措置(a)と同時にDOの上限設定値を2.0 mg/lから2.5 mg/lへと引き上げ、(c) モード2-2開始直後のサイクルにおいて原水投入の停止、の3点である。

調査3・4では、調査途中での運転条件の変更はおこなわず、同一条件で4ないし5サイクル分試料採取をおこなうことにより、 N_2O 放出量のサイクルごとの安定性を評価することを目的とした。

なお、調査4においては、 NO_3-N 蓄積型の処理状態を意図的に作り出すため、(a) 調査前日に運転サイクルを変更（好気工程10分、無酸素工程24分→好気工程16分、無酸素工程14分）、(b) 調査当日早朝に好気時曝気風量を増加（200→250 m³/h）、という措置をとった。

(2) 試料採取

各調査において、以下の試料を採取した。(a)~(c)については、間欠曝気槽のサイクル運転に伴う硝化と脱窒の進行による影響を把握するため、運転サイクルに沿った経時的な採取をおこなった。なお、(g)は調査4においてのみ採取した。

- (a) 間欠曝気槽の気相部空気を脱窒工程へと送風するダクト内の空気（ N_2O 濃度測定用）
- (b) 間欠曝気槽の混合液（溶存 N_2O 濃度測定用）
- (c) 間欠曝気槽の混合液ろ液（窒素および有機物系指標測定用）
- (d) 無酸素槽の混合液（溶存 N_2O 濃度測定用）
- (e) 無酸素槽の混合液ろ液（窒素および有機物系指標測定用）
- (f) 間欠曝気槽原水（窒素および有機物系指標測定用）
- (g) 放流水（溶存 N_2O 濃度測定用）

さらに、処理施設が運転管理のためにおこなっている間欠曝気槽のDO、ORP、pHの自動モニタリングのデータを入力し考察に使用した。処理施設の水质分析室において分析された間欠曝気槽原水のCOD_{Mn}、 NH_4-N 、TKN（全ケルダール窒素）、pH、SSの各データについても、可能な範囲で入手した。

以下に、上で述べた各試料採取の意図および採取方法について述べる。

【間欠曝気槽ダクト内の気体の採取】

間欠曝気槽において直接放出される N_2O 量を把握するため、同槽に設置されたダクト内の気体を採

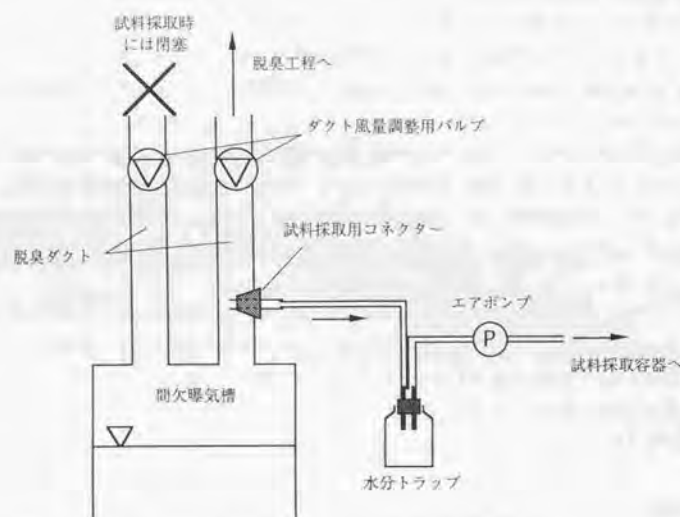


図 4.4 間欠曝気槽の脱臭ダクトからの試料採取装置

取した。このダクトは、間欠曝気槽の気相部気体を脱臭工程へと送風しているものである。2系列が設置されているが、放出される N_2O を全量把握するために、試料採取の際には1系列のみを稼働させた。さらに、調査1～3ではダクトに設置されている風量調整バルブにより風量を絞って試料採取をおこなった。これは、間欠曝気槽の覆蓋部が完全な密閉構造になっていないため、ダクト風量が大いとい、周囲の空気による希釈効果により少量の N_2O 放出を把握できない可能性があったためである。

採取は図 4.4に示した器具でおこなった。間欠曝気槽の上蓋から高さ約1 mの地点に設けてあるダクトの試料採取口に試料採取用コネクタ（ゴム栓に金属製パイプを挿入したもの）を取り付け、ダクト内部の気体をエアポンプにて採取容器へと吸引した。吸引流量は約2 l/minとしたが、これはダクトの送風量（ $400 \sim 1,000 \text{ m}^3/\text{h} = 6,700 \sim 17,000 \text{ l/min}$ ）に比べて無視しう程度の流量である。

試料採取容器として、調査1・2では1 lのテドラーバッグを、調査2・3では50 mlのバイアル瓶を使用した。テドラーバッグを使用する場合には、あらかじめ内部を N_2 ガスで置換しておき、さらに採取直前に内部を試料気体で3回置換した後に採取をおこなった。バイアル瓶を使用する場合には、ブチルゴムセプタムとアルミシールで密封した後にアルミシールの開口部から注射針を2本挿入し、片方の針から試料気体を1分間送気することにより内部を試料気体で置換した。

試料採取は運転サイクルに沿って経時的におこなった。採取時間間隔は調査回により異なり、調査1～4について、それぞれ4～9分、4分、2分、2分間隔で採取をおこなった。

調査1・2では、風車の回転により測定するタイプの流速計を用いてダクト流量を測定した。しかしながら、ダクト内の気体が多量のミストを含むために風車に水分が付着し、連続測定は不可能であった。そこで、この流速計により流量を実測しながらダクトの風量制御バルブを調整することによ

り所定の流量を得るようにした。本操作は、試料採取前に一度だけおこなった。調査3・4においては、ビトー管式の流量計（FV-800H、岡野製作所）を使用して1サイクル間のダクト風量を2分間隔で実測した。

【間欠曝気槽混合液の採取（溶存 N_2O 濃度測定用）】

間欠曝気槽での N_2O の生成状況とその処理状態との関連を明らかにするために、同槽の溶存 N_2O 濃度の測定を試みた。

間欠曝気槽では、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の自動モニタリングの目的で混合液の一部を連続的にろ過し、ろ液を分析計に供給している（図 4.5）。ろ過に使用されているのはチューブ型限外ろ過膜である。本システムに混合液を供給している循環ラインより混合液を採取し、試料とした。

測定にはヘッドスペース法を使用した。これは、一定体積の試料溶液を容器内に密封し、一定温度で気液平衡を保った後に気相中の N_2O 濃度を測定する方法である。本研究では、混合液試料を採取後直ちに殺菌剤と共に密封し、それを持ち帰って一定温度で静置した後、気相の N_2O 分析をおこなった。密封容器としては50 mlバイアル瓶を、殺菌剤としてはヒビテン（グルコン酸クロルヘキシジンの水溶液；住友製薬）を用いた。具体的な操作を以下に示す。

- (1) 混合液を37 ml計り取り、50 mlバイアル瓶に入れる。この際、試料中の溶存 N_2O が揮散しないように静かに操作をおこなう。
- (2) ヒビテン（5 w/v%溶液）を3 ml加える。これにより、試料中のヒビテン濃度は0.38 w/v%となる。
- (3) 直ちにブチルゴムセプタムとアルミシールにて密封し、激しく攪拌する。
- (4) 測定前に、試料が入ったバイアル瓶を20℃の恒温室に1時間以上静置する。
- (5) ガスタイトシリンジ（Hamilton, USA）にて気相を1 ml採取し、 N_2O 濃度を分析する。

50 mlバイアル瓶に純水37 mlとヒビテン3 mlを試料と同様に密封し、ガスタイトシリンジにて標準 N_2O ガスを適量加えたものを数点作成して標準列とし、これらについて上と同様の測定をおこなうことにより定量をおこなった。

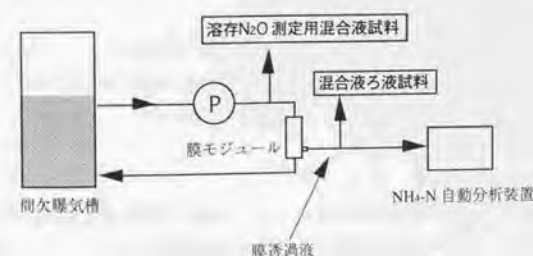


図 4.5 間欠曝気槽における混合液試料と混合液ろ液試料の採取ポイント

ヒビテンの殺菌効果については、実験室で合成基質により馴養した活性汚泥を使用して事前に検証をおこない、有効なヒビテン濃度を決定した。しかしながら、全調査実施後に、実験室で馴養された別の活性汚泥を用いて再び殺菌効果の検証試験をおこなったところ、ヒビテンを添加することによってむしろ N_2O 生成が促進されてしまう場合があることが判明した。これは、殺菌効果が不十分な場合に試料中で脱窒が不完全に進行し、中間生成物である N_2O が蓄積されるためではないかと思われる。このことから、本調査結果により得た溶存 N_2O 濃度の値も、過大評価である可能性があると思われる。これは特に、試料中の溶存 N_2O 濃度が小さい場合に顕著な影響として現れてくるとと思われる。したがって、4.3節以降の結果および考察において溶存 N_2O 濃度を示すが、その値自体については疑問が残るため考察の対象から外すことにする。ただし、溶存 N_2O 濃度の時間変化については、試料保存中に新たな N_2O 生成があったとしてもその傾向は保存されると見なし、考察の対象とする。

【間欠曝気槽の混合液ろ液の採取】

間欠曝気槽での処理状態、サイクル内での各指標の変動などを把握するために、本槽の混合液ろ液を採取した。

試料は、前述の $\text{NH}_4\text{-N}$ 自動分析装置へ連続的に供給されている混合液ろ液とし（図4.5）、これをポリ瓶に採取した。

ここでの採取は、間欠曝気槽のダクトからの試料採取を実施したのと同じサイクルにおこなった（調査1の運転モード1-1を除く）。また、各サイクルについて、好気工程開始時と無酸素工程開始時の2回の採取をおこなった。

【無酸素槽混合液の採取（溶存 N_2O 濃度分析用）】

間欠曝気槽から混合液中に溶存したまま無酸素槽へ流入した N_2O の挙動を知るために、無酸素槽の混合液試料を採取し溶存 N_2O 濃度を測定した。

本槽の混合液を柄杓にて採取したが、その際に液面のスカム層が混入しないよう注意を払った。採取した試料は、間欠曝気槽の混合液試料と同様の方法でバイアル瓶内に密封した。したがって、ここでも試料保存中に N_2O 量の変化が起こった可能性があるため、その濃度自体は考察の対象としない。しかし、間欠曝気槽の溶存 N_2O 濃度との比較には使用できるものと考えた。

【無酸素槽の混合液ろ液の採取】

無酸素槽の処理状態を知るために、無酸素槽の混合液試料を採取した。

上に述べた方法で混合液を採取し、直ちに遠心（3,000 rpm, 5 min）にかけた後、上澄みを0.45 μm のメンブランフィルターでろ過した。これをガラス瓶にて持ち帰った。

【間欠曝気槽原水の採取】

間欠曝気槽に流入する原水の水質を把握するため、前処理工程後の原水を採取した。試料は、間欠曝気槽の直前に設置されている原水貯留槽より直接ポリ瓶に採取した。

【放流水の採取】

放流水中に溶存して環境中へと放出される N_2O 量を把握するため、調査4では放流水を採取した。接触槽出口より試料を採取し、間欠曝気槽の溶存 N_2O 濃度測定用試料の場合と同様の方法で保存・測定をおこなった。本試料は2度の膜処理を経た後に塩素消毒を施された処理水であるため、前に述べたような試料保存中の N_2O 量の変化は生じないものと見なしした。

(3) 分析

間欠曝気槽のダクトより採取した気体試料について N_2O 濃度を測定した。測定は、試料採取後10～40時間以内におこなった。

間欠曝気槽、無酸素槽、放流水の溶存 N_2O 濃度測定用試料は、試料採取後10～20時間以内に測定した。

間欠曝気槽および無酸素槽の混合液ろ液試料については、窒素系指標として $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、TNを、有機物系指標としてTOCを測定した。測定は、試料採取後10～50時間以内におこなった。

4. 3 結果

4.3.1 間欠曝気槽原水の水質および投入量

表 4.3 に、各調査において間欠曝気槽に投入された原水の水質および投入量を示した。原水水質のうち、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 TN 、 TOC は筆者が実測したもので、それ以外の指標は処理施設の水質分析室による測定結果である。ただし、調査 1 では原水試料の採取をおこなわなかったため、表中の数値は全て上記水質分析室による測定結果である。なお、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 以外は全て懸濁物を含んだ試料中の濃度である。

原水中の窒素濃度および有機物濃度は、調査回により大きく異なった。ただし、有機物と窒素成分の比は大きくは違っておらず、 $\text{COD}_{\text{Mn}}/\text{TN}$ 比および TOC/TN 比はそれぞれ 1.3~1.6、1.8~2.0 の範囲に収まった。すなわち、窒素成分と有機物のみを考慮した場合、両者の構成比はほぼ一定に保たれたままで、それぞれの濃度のみが変動していたと言える。両成分の濃度は調査 1・2 と調査 3・4 とではやや異なっており、前者の方が高濃度であった。

表 4.3 の数値を標準的な汲み取りし尿の水質（表 4.4）と比較した場合、 COD_{Mn} は両者の間に大差が無いが、 TN は本処理施設の方が小さく表 4.4 に示された値の半分程度であった。

TN に占める $\text{NH}_4\text{-N}$ の割合は、71~85% であった。 TN 測定の誤差を考慮すれば、この値にも大きな変動は無かったと言える。すなわち、間欠曝気槽原水中の窒素成分のうち 7~8 割がアンモニア態で存在していたと見なしてよい。

pH は 8.1~8.4 程度で調査回ごとの変動が小さく、また、表 4.4 に示した標準値内の数値である。

原水の投入量は調査回により大きく異なっており、設計処理能力である 42 kl/d に対して、調査 2・4 では大幅な過負荷となっていたのに対して、調査 1・3 ではそれに達していなかった。

表 4.3 各調査における間欠曝気槽への投入原水の水質および投入量

調査回	$\text{NH}_4\text{-N}$ [mgN/l]	TN [mgN/l]	COD_{Mn}^* [mg/l]	TOC [mgC/l]	pH^*	投入量 [kl/d]
1	2,190	2,570**	4,000	-	-	35.0
2	2,340	3,310	4,280	5,900	8.14	57.6
3	1,540	1,870	-	3,810	8.35	39.3
4	1,700	2,170	3,230	4,150	8.19	52.8

* 処理施設水質分析室による測定。

** 処理施設水質分析室による TKN（全ケルゲル窒素）測定値。

表 4.4 汲み取りし尿の標準的な水質
（「し尿処理ガイドブック」pp. 14）

TN [mgN/l]	5,000-6,000
COD_{Mn} [mg/l]	3,000-5,000
BOD [mg/l]	8,000-15,000
pH	7-9.4

4.3.2 間欠曝気槽の各指標の変化

図 4.6~4.9 に、各調査における間欠曝気槽のダクト内の N_2O 濃度および同槽の溶存 N_2O 濃度の経時変化、同槽混合液中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 TN の経時変化、同槽でモニタされた DO 、 ORP 、 pH の経時変化を示した。また、表 4.5 には、各運転モードにおける諸指標の最大値および最小値をまとめた。以下、調査回ごとに結果をまとめる。

【調査 1】

運転モード 1-1 では、 $\text{NH}_4\text{-N}$ が 8~13 mgN/l であるのに対して $\text{NO}_3\text{-N}$ が 50~55 mgN/l 蓄積しており、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 蓄積型の処理状態であったことが分かる。 $\text{NO}_2\text{-N}$ は 0.5~2.5 mgN/l であり、前二者と比較して低濃度であった。また、 $\text{NO}_2\text{-N}$ は好気工程に増加し無酸素工程に減少するという傾向を示した。

溶存 N_2O 濃度は 3.3~6.1 mgN/l であり、運転サイクルを通してほぼ一定値をとった。

ダクト内の N_2O 濃度は 610~2,570 ppm と、一般大気中の濃度である 0.3 ppm と比較して明らかに高濃度であった。その 1 サイクル内での変化を見ると、好気工程の後半に急増して最大値をとり、無酸素工程には直線的に減少した。

$\text{NH}_4\text{-N}$ 蓄積型の運転への移行を試みたモード 1-2 では、 $\text{NH}_4\text{-N}$ が 14~24 mgN/l まで増加し、逆に $\text{NO}_3\text{-N}$ が 15~20 mgN/l まで減少した。両者の濃度は同程度であり、完全な $\text{NH}_4\text{-N}$ 蓄積型の運転が実現されたとはいえないが、意図したとおりの変化は得られた。 $\text{NO}_2\text{-N}$ は 11~17 mgN/l とモード 1-1 と比較して高濃度に蓄積されたが、好気工程に増加し無酸素工程に減少するという傾向はモード 1-1 と同様であった。

運転条件を意図的に変更した影響は ORP の変化に如実に現れた。モード 1-1 では 10~15 mV の範囲で変動していた ORP は、曝気を停止した 1 時間の間に -75 mV まで減少した。ただし、その後モード 1-2 の条件で間欠曝気式の運転を再開すると ORP は徐々に増加し、試料採取をおこなった期間には -40~0 mV の範囲で変動した。試料採取期間中にも ORP の増加傾向は続いており、処理状態が完全には定常に達していなかったことを示唆している。

溶存 N_2O 濃度は 6.5~14 mgN/l へと急増し、さらに、運転サイクルに沿った周期変動を示した。すな

表 4.5 間欠曝気槽の各指標の変動範囲

調査回	運転モード	ダクト N_2O [ppm]	溶存 N_2O^* [ppm]	$\text{NH}_4\text{-N}$ [mgN/l]	$\text{NO}_3\text{-N}$ [mgN/l]	$\text{NO}_2\text{-N}$ [mgN/l]	TN [mgN/l]	TOC [mgN/l]	DO^{**} [mg/l]	ORP [mV]	pH
1	1-1	610-2,570	3.3-6.1	7.5-13	50-55	0.5-2.5	82-84	170-178	3.3	-9.48	6.4-6.5
	1-2	2,860-10,400	6.5-14	14-24	15-20	11-17	62-67	170-172			
2	2-1	1.6-350	0.1-5.4	98-110	0.0	0.0-9.6	134-138	220-227	-	-	7.1***
	2-2	0.5-1,140	0.2-12	50-73	0.0	0.5-23	99-110	200-217			
3	3-1	0.6-54	0.04-3.6	8.3-17	0.0-0.7	0.0-6.5	31-40	157-161	3.0	-230-56	6.7-6.8
4	4-1	515-3,890	4.0-8.5	4.5-7.6	0.0-1.6	7.0-15	33-41	146-164	4.4	-13-36	6.7-6.8

* 測定値の信頼性が低いことに注意（4.2.2 参照）。

** 好気工程での最大値。

*** 処理施設水質分析室が採取した混合液の測定値。

わち、好気工程に減少し無酸素工程に増加するという傾向が明白に認められた。これは、モード1-1では見られなかった傾向である。

溶存N₂O濃度と同様にダクト内のN₂O濃度も増加し、2,860～10,400 ppmの範囲で変動した。また、好気工程の濃度変化の傾向がモード1-1とは若干異なっており、好気工程の中頃に最大濃度を示しその後好気工程の間は大きな濃度変化が無かった。無酸素工程には、モード1-1と同様にN₂O濃度は直線的に減少した。

【調査2】

モード2-1では、NH₄-Nが98～110 mgN/lと高濃度に残留していたのに対して、NO₃-Nは運転サイクルを通してほとんど検出されず、完全なNH₄-N蓄積型の処理状態であったと言える。NO₂-Nは好気工程に蓄積される傾向があり、同工程終了時には6.4～9.6 mgN/lに達した。無酸素工程にはNO₂-Nの消費が進み、同工程終了時には検出されなかった。

溶存N₂O濃度は0.14～5.41 mgN/lの範囲で変動し、そこには好気工程に増加し無酸素工程に減少するという傾向が認められた。特に、無酸素工程の前半における減少が顕著であった。

一方、ダクト内のN₂O濃度は1.6～346 ppmの範囲で変動したが、溶存N₂Oとはやや異なる変化を示した。すなわち、好気工程の間は徐々に増加し、無酸素工程に移行後に増加速度が増大した。そして、原水投入直後に濃度は最大となり、その後急速に減少した。

モード2-2では、NO₃-N蓄積型の処理状態となることを意図した。しかしながら、確かにNH₄-Nが50～73 mgN/lまで減少したものの、NO₃-Nはモード2-1と同様に1サイクルを通じて全く検出されなかった。つまり、依然としてNH₄-N蓄積型の状態にあったと言える。NO₂-Nはモード2-1と同様に好気工程に蓄積し無酸素工程終了時には完全に消費されたが、好気工程終了時の濃度はモード2-1よりも明らかに増加した(21～23 mgN/l)。

溶存N₂O濃度は0.18～11.7 mgN/lとその変動幅が大きくなった。さらに、その変化パターンがモード2-1とは異なり、好気工程に増加した後に、無酸素工程に移行して原水が投入された後に急増し、その後同工程後半から好気工程初期にかけて急減するという傾向を示した。これは、筆者の従来の調査(糸川, 1995)では見られなかったパターンである。

ダクト内のN₂O濃度は32～1,140 ppmへと増加し、その変化パターンは溶存N₂Oとはほぼ同様であった。しかしながら、好気工程開始時と無酸素工程終了時のN₂O濃度が大きく異なっており、反応槽の状態が不安定であったことが予想される。

なお、本調査においてはDO, ORP, pHのモニタデータが得られなかった。ただし、pHについては、処理施設の水質分析室が測定した値を入手しており、それによるとpHは7.1程度と通常よりも高かった。

【調査3】

NH₄-Nが8.3～17 mgN/l、NO₃-Nが0.0～0.7 mgN/lの範囲で変動しており、NH₄-N蓄積型の運転状態であった。NO₂-Nは好気工程に6.0～6.5 mgN/l程度蓄積され、無酸素工程にはほぼ完全に消費が進行した。

溶存N₂O濃度は0.04～3.6 mgN/lの範囲で変動し、4回の調査中で最も低濃度であった。その変動パターンは調査2における運転モード2-2でのパターンに類似していた。すなわち、好気工程開始時から無酸素工程での原水投入直後に掛けて増加し、その直後に急速に減少するというものであり、特に、原水投入直後に激しく濃度が減少した。また、好気工程後半の溶存N₂O濃度の挙動はサイクルを経るにつれて次第に変化しており、1～2サイクル目においては好気工程を通じてほぼ直線的に濃度が増加していたところが、3サイクル目以降は好気工程後半の濃度増加が徐々に見られなくなっていた。

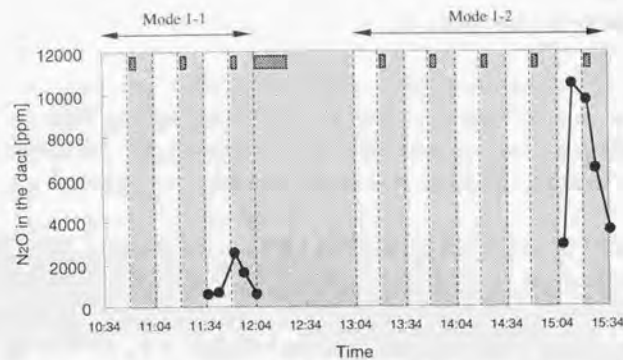
ダクト内のN₂O濃度は、溶存N₂O濃度と同様に低濃度で推移した(0.6～54 ppm)。その変動パターンもやはり時間経過と共に徐々に変化しており、1～2サイクル目では好気工程半ばより直線的に増加して原水投入直後に最大となり、その後の無酸素工程を通して直線的に減少するという傾向を示していたが、3サイクル目以降好気工程後半での濃度増加が徐々に見られなくなり、一方で原水投入直後の濃度増加が大きくなっていった。特に、2サイクル目と3サイクル目の間に顕著な違いが見られた。反応槽内の状態が完全に定常ではなく、状態が徐々に変わりつつあったことが予想される。なお、5サイクル目のN₂O濃度が3～4サイクル目と比較して小さくなっているが、これは、5サイクル目のみ、ダクトの流量調整バルブを全開にし風量が大きな状態で試料採取をおこなったためである。ダクト流量およびダクト内のN₂O濃度から各サイクルにおけるN₂O放出量を算出すると、5サイクル目での放出量は3サイクル目とほぼ同程度になる。

【調査4】

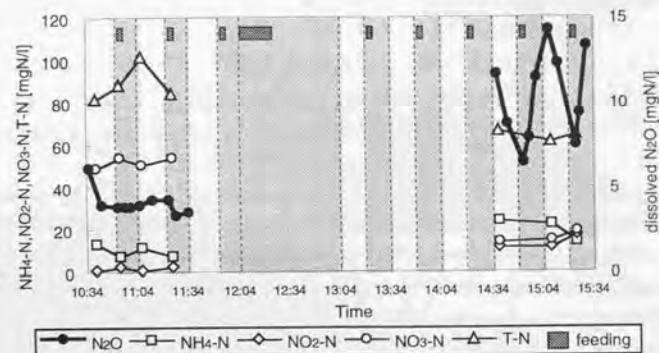
本調査では、意図的にNO₃-N蓄積型の状態を作り出すために、調査前日および当日早朝に4.2.2で述べたような操作をおこなった。しかしながら、試料採取期間を通してNO₃-Nの蓄積はほとんど見られず、NO₃-N蓄積型の運転状態は達成されなかった。NH₄-Nは確かに4.5～7.6 mgN/lと低濃度に維持されたが、NO₂-Nが最大で11～15 mgN/lと高濃度に蓄積された。なお、NO₂-Nの蓄積は好気工程で起こり、蓄積されたNO₂-Nは無酸素工程終了時には7.0～10 mgN/lまで消費された。結局、NO₃-N蓄積型の状態を作り出すという意図は、NO₂-N蓄積型の状態をもたらしたと言える。

溶存N₂O濃度は、4.0～8.5 mgN/lと高濃度であり、また、好気工程に減少し無酸素工程に増加するという傾向が明らかであった。無酸素工程の中でも特に、原水投入直後の濃度増加が著しかった。

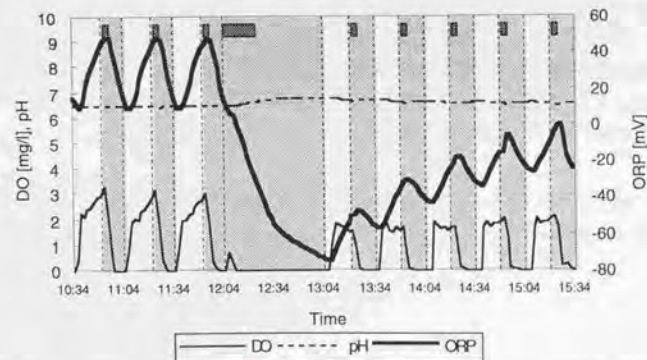
ダクト内のN₂O濃度も、本調査では他の調査時よりもダクト流量が大きかったにも関わらず、520～3,890 ppmと4回の調査中で最も高濃度であった。その変動パターンは溶存N₂Oのそれとは全く異なっており、好気工程に増加し無酸素工程に減少する、というものであった。



(a) ダクト内の N_2O

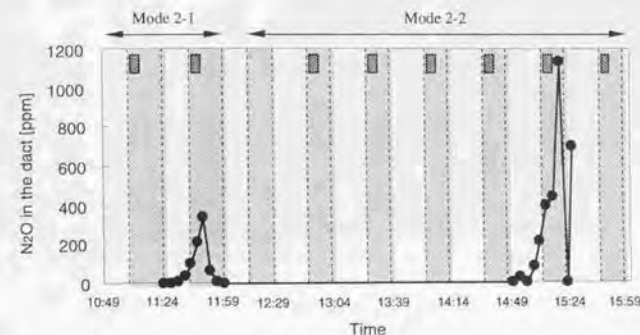


(b) 混合液中の各指標

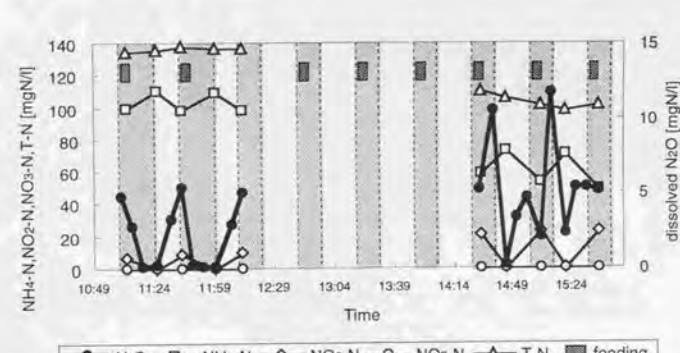


(c) 混合液のDO, pH, ORP

図 4.6 間欠曝気槽の各指標の経時変化 (調査 1)
(網掛け部分は無酸素工程を表す。)

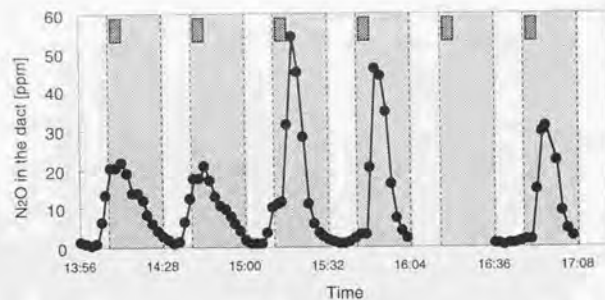


(a) ダクト内の N_2O

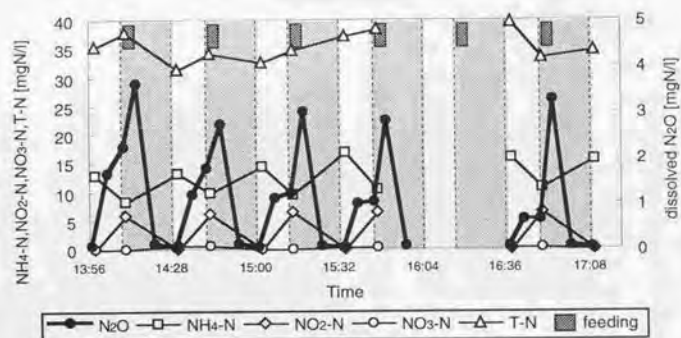


(b) 混合液中の各指標

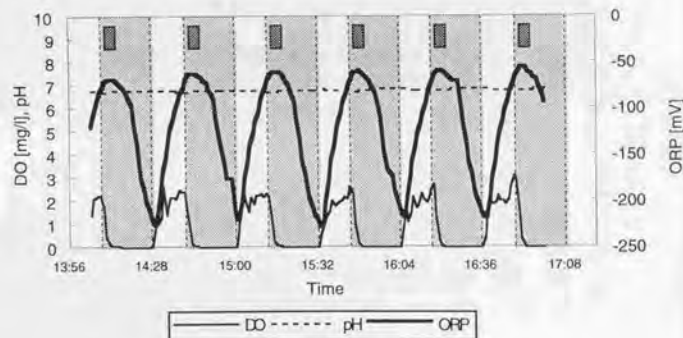
図 4.7 間欠曝気槽の各指標の経時変化 (調査 2)
(網掛け部分は無酸素工程を表す。)



(a) ダクト内の N_2O

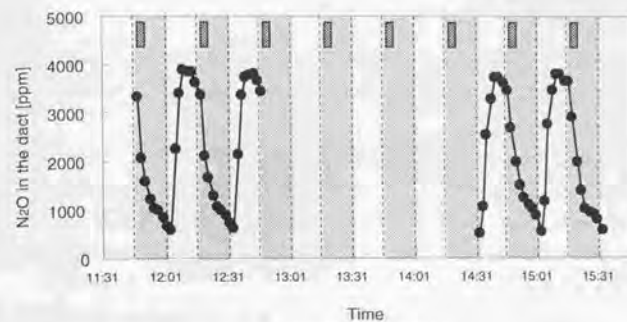


(b) 混合液ろ液の各指標

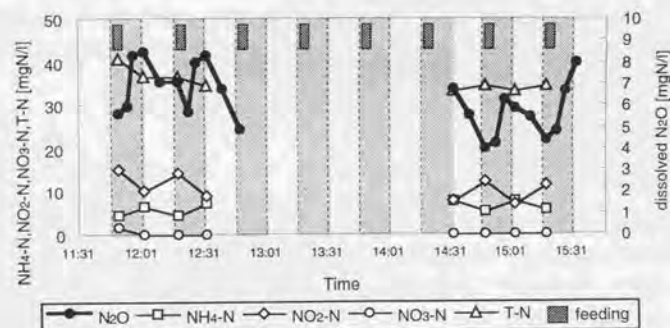


(c) 混合液のDO, pH, ORP

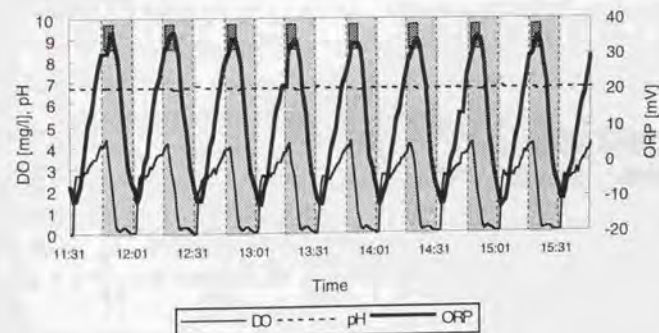
図 4.8 間欠曝気槽の各指標の経時変化 (調査 3)
(網掛け部分は無酸素工程を表す。)



(a) ダクト内の N_2O



(b) 混合液ろ液の各指標



(c) 混合液のDO, pH, ORP

図 4.9 間欠曝気槽の各指標の経時変化 (調査 4)
(網掛け部分は無酸素工程を表す。)

4.3.3 無酸素槽の役割

間欠曝気槽と無酸素槽の溶存 N_2O 濃度および無酸素槽のその他の指標を各調査ごとに表4.6にまとめた。なお、調査1と2の間欠曝気槽の数値については、処理状態に変更を加える前の運転時のデータ（運転モード1-1および2-1）を示した。

全調査において、無酸素槽の溶存 N_2O 濃度は間欠曝気槽と比較して小さかった。4.2.2で述べたように溶存 N_2O 濃度の測定値には信頼性がないものの、無酸素槽において溶存 N_2O の消費が起きているのは間違いないと思われる。実際、調査4を除いて無酸素槽では $\text{NO}_3\text{-N}$ および $\text{NO}_2\text{-N}$ がほとんど残留しておらず、一方でTOCは高濃度であったため、脱窒の際に電子受容体として N_2O が使用されやすい環境にあったことが予想される。

無酸素槽での溶存 N_2O 濃度の減少に関与しうる機構として、本槽での溶存 N_2O の揮散も考えられるが、本槽では曝気がおこなわれていない点、液面が常時スカムに覆われている点を考慮すると、揮散の寄与分は小さいものと思われる。

ただし、調査4では無酸素槽の溶存 N_2O 濃度が他の調査回と比較して極めて高かった。同時に $\text{NO}_2\text{-N}$ も 6.5 mgN/l と高濃度に蓄積されていたことから、同槽において溶存 N_2O の分解機構としての脱窒が十分に機能していなかったことがうかがわれる。

4.3.4 環境中への N_2O 放出量

本処理施設での主要な N_2O 生成箇所は、間欠曝気槽である。そこで、処理過程からの N_2O 放出は、(a) 間欠曝気槽からの放出、(b) 無酸素槽以降の処理過程からの放出、のふたつに分けて考えることができる。前者は、間欠曝気槽から直接大気中へ揮散して放出されるものであり、後者は間欠曝気槽から溶存したまま無酸素槽以降の処理工程に流入した N_2O のうち、環境中へ放出される分である。後者には放流水中に溶存したまま放出される N_2O も含まれている。

間欠曝気槽から直接放出される N_2O 量は、同槽のダクト内の N_2O 濃度とダクト流量とから算出した。ダクト内の N_2O 濃度としては、図4.6～4.9に示した実測値を使用した。ダクト流量についても実

表 4.6 間欠曝気槽の溶存 N_2O 濃度および無酸素槽の各指標

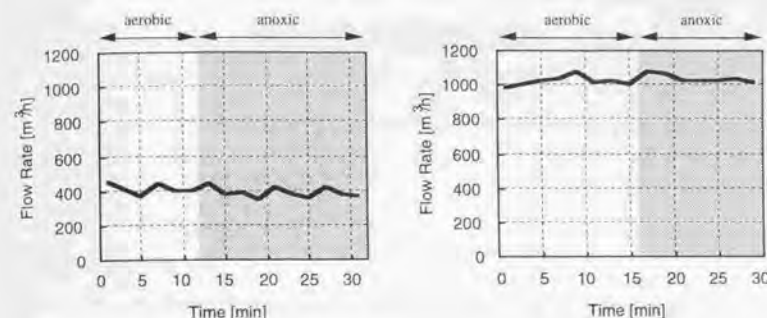
調査回	間欠曝気槽		無酸素槽			
	溶存 N_2O 範囲* [mgN/l]	溶存 N_2O * [mgN/l]	$\text{NH}_4\text{-N}$ [mgN/l]	$\text{NO}_3\text{-N}$ [mgN/l]	$\text{NO}_2\text{-N}$ [mgN/l]	TOC [mgC/l]
1	3.3-4.2**	0.56	28	N.D.****	0.58	328
2	0.1-5.4***	0.17	83	N.D.	N.D.	-
3	0.04-3.6	0.04	12	N.D.	N.D.	308
4	4.0-8.5	2.51	1.6	N.D.	6.5	311

*. 測定値の信頼性が低いことに注意（4.2.2参照）。

**、運転モード1-1の値。

***、運転モード2-1の値。

****、N.D.: 検出限界以下。



(a) 調査3（流量調整時）

(b) 調査4（ダクト全開）

図 4.10 間欠曝気槽のダクト流量実測結果の例

測値に基づいたが、4.2.2で既に述べたように、調査回によってダクト流量の制御法およびその測定法が異なっている。以下に、各調査での推定に使用したダクト流量について述べる。

調査1では、試料採取前にダクト流量を制御バルブにより絞る段階で流速を実測しながらバルブを調整し、流量 $440\text{ m}^3/\text{h}$ に設定した。その後の実測はおこなっていないが、ダクト流量としてはこの数値を使用した。調査2では、調査1と同様のダクト流量制御をおこなったが、運転モード2-1と2-2の間に好気工程と無酸素工程のダクト流速をそれぞれ一度ずつ測定した。その結果、好気工程には $610\text{ m}^3/\text{h}$ 、無酸素工程には $450\text{ m}^3/\text{h}$ という流量が得られたので、これらを算出に用いた。

調査3および調査4では、ビトー管式の流量計を用いて1サイクル間のダクト流量変化を連続的に測定した（図4.10）。その結果、流量は細かな変動を示したものの、1サイクルを通じてほぼ等しい流量であった。そこで、 N_2O 放出量算出に際しては1サイクル間の平均値をダクト流量として用いた（調査3： $390\text{ m}^3/\text{h}$ 、ただし5サイクル目のみ $670\text{ m}^3/\text{h}$ ；調査4： $1040\text{ m}^3/\text{h}$ ）。

推定結果を表4.7に示した。ここでは、1日当たりの放出量以外に、投入原水量当たりの放出量、原水中のTN当たりの N_2O 転換率も算出した。放出量が最大であった調査4と最小であった調査3とでは、放出量に480倍もの違いが見られ、間欠曝気槽からの放出量が、調査回によって非常に大きく変化したことが分かる。また、同じ調査においても処理状態を意図的に変化させることによって N_2O 放出量が大きく変化したことも明らかである（モード1-2、モード2-2）。

無酸素槽以降の処理過程からの放出量は、当初、無酸素槽の溶存 N_2O 濃度と処理水量とから算出する算段であった。無酸素槽からの流出水に溶存した N_2O は、以降の処理過程で一部は大気中へと揮散し、残りは放流水中に溶存したまま環境中へ放出される。それぞれの寄与は明らかにできないまでも、両者をまとめて推定することを試みていたわけである。しかしながら、調査後に溶存 N_2O 濃度の

表 4.7 間欠曝気槽からのN₂O放出量

調査回	運転モード	1日当たり放出量 [kgN/d]	処理水量当たり放出量 [gN/d of influent]	N ₂ O転換率 (原水のTN当たり) [%]
1	1-1	16	450	17.4*
	1-2	83	2,400	92*
2	2-1	1.1	19	0.6
	2-2	3.8	67	2.0
3	3-1	0.13	3.4	0.2
4	4-1	63	1,200	55

*. 原水のTKN当たりの転換率。

表 4.8 無酸素槽以降の処理過程からのN₂O放出量
(無酸素槽の溶存N₂O濃度測定値が不正確であるため数値の信頼性は低い)

調査回	1日当たり放出量 [kgN/d]	処理水量当たり放出量 [gN/d of influent]	N ₂ O転換率 (原水のTN当たり) [%]
1	0.02	0.6	0.02*
2	0.01	0.2	0.005
3	0.0009	0.02	0.001
4	0.13	2.5	0.12

*. 原水のTKN当たりの転換率。

測定値に信頼性が無いことが明らかとなったため、本法では推定が困難となった。

試みに、上で述べた方法で無酸素槽以降の処理過程からの放出量を算出すると、表 4.8 のようになる。これらを表 4.7 に示した放出量と比較すると、調査 1～4 について、間欠曝気槽からの放出量は無酸素槽以降の処理過程からの放出量に対してそれぞれ 800 倍、120 倍、140 倍、470 倍である。すなわち、間欠曝気槽からの放出量の方が圧倒的に多量であることが分かる。たとえ、無酸素槽の溶存 N₂O 濃度が過小評価であったとしても、全放出量の大半を間欠曝気槽で直接揮散するものが占めると考えても差し支えないであろう。そこで、以降の考察では、表 4.7 の数値を処理過程全体からの放出量と見なすことにする。

なお、調査 4 においては、放流水の溶存 N₂O 濃度を測定した (0.178 mgN/l)。本測定用の試料についても、他の溶存 N₂O 濃度測定用試料と同様の殺菌措置をとったが、放流水中の生物量は生物反応槽混合液と比較して著しく少ないと考えられるため、本試料の保存状態は良好であったと見なせる。したがって、その溶存 N₂O 濃度の測定値についても信頼性は高いものと考えてよい。そこで、放流水中の溶存 N₂O 濃度と処理水量から、放流水中に溶存して環境中へ放出される N₂O 量を算出すると、1 日当たりの放出量で 0.0094 kgN/d となった。これは、同じ調査 4 での間欠曝気槽からの放出量と比較し

て 4 オーダー小さい。これより、少なくとも放流水中に溶存して放出される N₂O 量は、間欠曝気槽から直接放出されるものと比較して無視しうることが分かる。

4. 4 考察

4.4.1 間欠曝気槽の運転条件・処理状態と N_2O 放出量との関連

4.3.4で算出した N_2O 放出量は、調査日より大きく異なった(表4.7)。調査1・4では数十%の高い転換率で N_2O が放出されたのに対して、調査2・3での N_2O 転換率は1%以下であった。

ここでは、 N_2O 放出量にこのような大きな違いが見られた要因を、間欠曝気槽の運転条件・処理状態との関連において考察する。なお、調査1および2においてはそれぞれ2つの運転モードでの試料採取をおこなったが、ここではモード1-1と2-1を考察の対象とする。意図的に運転条件を変更したモード1-2および2-2に関しては、4.4.2で考察する。

N_2O 放出量が大きく異なった要因のひとつとして、間欠曝気槽の原水水質・投入量の違いが考えられる。例えば、原水のC/N比が小さい期間には脱窒由来の N_2O 放出量が大きくなることが予想される(花木ら, 1993)。

しかしながら、4.3.1で指摘したとおり4回の調査を通して原水中のCOD/N比はほぼ一定に保たれていた。また、調査1・4において特別窒素負荷が高かったわけでもない。その他の水質に関しても調査1・4と調査2・3との間に特に際だった違いは見られなかった。

原水投入量は、表4.3に示したように、調査2・4において設計処理能力以上となっていた。しかし、この点と観測された N_2O 放出量との関連を見出すことはできない。

すなわち、調査1・4において見られた大量の N_2O 放出を原水水質の違いあるいはその投入量の違いに帰することはできないと結論づけられる。

そこで、間欠曝気槽の処理状態の違いに原因があったのかどうか、考えてみる。

N_2O 放出量が小さかった調査2・3に共通しているのは、 NH_4 -N蓄積型の処理状態となっており混合液中に NO_3 -Nがほとんど検出されなかったことである(表4.5)。これは、両調査時には脱窒が良好におこなわれていたことを示唆している。調査3においてORPが-230~-56 mVと比較的低く維持されていた点からも(表4.5)、無酸素工程時に NO_3 -Nあるいは NO_2 -Nの消費が進んでいたことが想像される。

さらに、調査2・3では無酸素工程において溶存 N_2O が急速に消費されていた点にも注目される。調査2では無酸素工程に移行後直ちに溶存 N_2O 濃度が急減している(図4.7)、調査3では、基質投入後に一時的に N_2O の蓄積が起こったものの、その後やはり速やかに減少している(図4.8)。

このように溶存 N_2O 濃度が急激に減少した要因としては、(a)脱窒による消費、(b)大気中への揮散、という2点が考えられる。しかしながら、無酸素工程での N_2O の揮散は活発でないと想像される点、ダクト内の N_2O 濃度に揮散に見合うような変化が見られない点などを考慮すると、揮散による寄与分は小さいと考えられる。一方、条件によっては脱窒過程で細胞外の N_2O が活発に消費されることが予想される(Letey *et al.*, 1981)。調査2・3では混合液中に NO_3 -Nおよび NO_2 -Nがほとんど蓄積しておらず N_2O が脱窒の電子受容体として使用されやすい環境にあったと考えられることから、そこで見られた無酸素工程での溶存 N_2O 濃度の急減が、脱窒による消費の結果であるということは十分に想定されうる。

つまり、 N_2O 放出量が小さかった場合には、脱窒が良好におこなわれておりその結果として無酸素

工程において溶存 N_2O の活発な消費が起こっていたと推察できる。

一方で、 N_2O 放出量が大きかった調査1・4においては上で述べたような傾向が見られなかった。調査1においては完全に NO_3 -N蓄積型の処理状態となっており(表4.5)、脱窒が不完全であったことが示唆される。調査4では、 NO_3 -Nの蓄積こそ見られなかったものの、 NO_3 -N蓄積型の運転を意図して調査直前に人為的操作を加えたため、脱窒が不安定になっていた可能性がある。そこで溶存 N_2O 濃度の変化を見ると、両調査において調査2・3で観測されたような無酸素工程での N_2O の消費は観察されておらず(図4.6, 4.9)、脱窒過程での N_2O 消費が起こりにくかったことが示唆される。調査4では無酸素工程を通して溶存 N_2O 濃度はむしろ増加しており、脱窒過程で N_2O が生成されていたようである。

これまでの議論より、 N_2O 放出量に対して脱窒の良否が大きな影響を与えていたと考えることができる。脱窒が良好に進行し、 NO_3 -Nや NO_2 -Nだけでなく混合液中に蓄積された N_2O も活発に消費されるような条件では N_2O 放出量が小さく、一方で、何らかの要因により脱窒がそのような機能を果たせない場合には N_2O 放出量が大きかったことが、観測結果より推論できる。

混合液中での N_2O の生成源としては硝化と脱窒の両者が想定される。一方で、硝化の過程では N_2O は利用されないと考えられるので、生成された N_2O の消失先として考えられるのは大気中への揮散か脱窒による消費のみである。それを考慮するならば、脱窒が N_2O の分解機構として機能しうるかどうかは、系内の全 N_2O 量そして N_2O の揮散量を制御する因子として重要であろう。

このように、 N_2O 放出量に対して脱窒の役割が重要であると考えられることから、 N_2O 放出量抑制の見地から考えた場合、間欠曝気槽で脱窒を完全に遂行させるような運転条件の設定が重要であると言える。

そのためには、無酸素時間を相対的に長くする、脱窒を促進するために有機物を投与するという方策も考えられる。ただし、これらの措置は逆に硝化の不良を招きやすいことにも注意すべきである。

また、本調査で対象とした施設のように、間欠曝気槽の後段に脱窒のための無酸素槽が設置されている場合であっても、間欠曝気槽で NO_3 -Nないしは NO_2 -Nを残留させるような運転法は避けるべきだろう。

4.4.2 意図的な運転条件変更の影響

調査1と2において、一連の試料採取後に間欠曝気槽の運転条件を意図的に操作して処理状態を変化させた後、再び試料採取をおこなった。ここでは、本検討結果について考察する。

調査1では、当初 NO_3 -N蓄積型の処理状態となっていたところへ、(a)一定期間の曝気停止、(b)大量の原水投入、(c)好気時間を短くしたサイクル運転、という一連の操作をおこない、 NH_4 -N蓄積型の状態への強制移行を試みた(運転モード1-2)。

4.3.2で述べたように、モード1-2ではモード1-1と比較して NH_4 -Nの増加、 NO_3 -Nの減少、ORPの減少が認められた。試料採取時には NH_4 -Nと NO_3 -Nは同程度の濃度で変動しており完全な NH_4 -N蓄積型

の処理状態は達成されなかったものの、意図した通りの変化が得られた。

モード1-2への移行時におこなった操作は脱窒を促進させることを意図している。その結果として想定されるのは、4.4.1での考察から類推すると、脱窒の状態が向上することによる N_2O 放出量の減少である。ところが、 N_2O 放出量は逆に16 kgN/dから83 kgN/dへと大きく増加した。さらに、溶存 N_2O 濃度を見ると、濃度自体がモード1-1よりも増大したのに加えて、無酸素工程での増加傾向が明白に認められるようになった(図4.6)。このことは、脱窒過程で溶存 N_2O が消費されるどころか、 N_2O の生成が起こっていたことを示唆している。

脱窒過程で N_2O が活発に生成されるようになった要因としては、(a) 脱窒活性が高まる過程での各還元酵素活性の不均衡、(b) $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積、というふたつが考えられる。

(a) は土壌試料を用いた脱窒回分実験においてしばしば観測される一時的な中間体蓄積に対する説明として使用されるもので(Letey *et al.*, 1980, 1981)、脱窒活性が高まる中で脱窒経路中の各還元活性の増加速度に差があるため、一時的に $\text{NO}_2\text{-N}$ や N_2O などの中間体が蓄積されるというものである。本調査のモード1-2においても、脱窒経路中の各還元速度が増加した際に一時的に N_2O 還元速度が前段の還元速度よりも小さい状態にあり、その結果として N_2O が蓄積した可能性がある。

一方、(b)はモード1-2における $\text{NO}_2\text{-N}$ がモード1-1よりも高濃度であった点に着目したもので、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の蓄積が脱窒過程での N_2O 生成率を増加させるという既報の結果(Firestone *et al.*, 1979; von Schulthess *et al.*, 1994)に基づいている。この場合、 $\text{NO}_2\text{-N}$ は好気工程に増加しているため硝化の過程で蓄積されたと判断される。モード1-2に移行した結果として硝化が抑制され、硝化過程での $\text{NO}_2\text{-N}$ 蓄積量が増加したことが、続く無酸素工程での脱窒からの N_2O 生成量を増加させた、という機構が想定される。

しかし、本調査で得た結果では、これらの機構のうちいずれが主要であるか、あるいは、別の機構が存在するのかを検証することはできない。

結局、 N_2O 放出抑制のために脱窒を促進するという意図は、少なくとも数時間という短時間では達成できず、むしろ N_2O 放出量の増加を招いてしまったと結論づけられる。また本結果は、4.4.1で考察した N_2O 放出量に対する脱窒の役割の重要性を再確認する結果としても位置づけられよう。

調査2では、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 蓄積型の処理状態となっていた運転モード2-1から、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 蓄積型の処理状態への移行を試みた(モード2-2)。そのために、(a) 好気工程の曝気風量の増加、(b) 1サイクル間の原水投入停止、(c) 曝気時間を長くとした運転サイクル、という一連の措置を実行した。

その結果、モード2-2では確かにモード2-1よりも $\text{NH}_4\text{-N}$ が減少した。しかし、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の蓄積は見られず、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 蓄積型の運転は達成されなかった。ただし、脱窒がある程度抑制されたのは確かなようで、無酸素工程終了時に低濃度(1 mgN/l以下)の $\text{NO}_2\text{-N}$ が残留するようになった。さらに、モード2-2では無酸素工程に入り原水投入が終了した時点で一時的に溶存 N_2O 濃度が大きく増加する傾向が見られるようになった点も、脱窒が影響を受けたことを示唆している。

なお、モード2-2で試料採取をおこなった2サイクルの間にも溶存 N_2O 濃度の変化パターンはやや変化しており、無酸素工程終了時の溶存 N_2O 濃度が高くなっていく傾向が見受けられた。試料採取をおこなった時点では、処理状態が遷移している途中であった可能性が高い。

N_2O 放出量は、モード2-1の1.1 kgN/dに対してモード2-2では3.8 kgN/dと、3倍以上に増加した。この要因は明らかでないが、モード2-2においては $\text{NO}_3\text{-N}$ の蓄積には至らなかったものの脱窒がある程度

抑制した可能性があり、この点が N_2O 放出量に対しても影響を与えたのではないかと考えられる。また、好気工程終了時の $\text{NO}_2\text{-N}$ がモード2-1と比較して2倍程度になった点も N_2O 放出量を増大させた要因として考えうる。モード2-2へ移行後に好気工程での $\text{NH}_4\text{-N}$ の減少幅が大きくなっていることから、硝化を促進しようとした意図に対する $\text{NH}_4\text{-N}$ 酸化能の増加に対して、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 酸化能の増加分が小さかったことにより好気工程終了時の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度が増加したと考えられる。

4.4.1での考察をもとにすると、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 蓄積型から $\text{NO}_3\text{-N}$ 蓄積型の状態へと移行した場合には、脱窒による N_2O の消費がおこなわれなくなり、さらには脱窒過程で大量の N_2O が発生することも予想される。モード2-2の結果を見ると、確かに N_2O 放出量・溶存 N_2O 濃度ともに増加しているものの、無酸素工程において溶存 N_2O が大きく消費される傾向がまだ残っている。したがって、より時間が経過した後には、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 蓄積型の運転に移行し N_2O 放出量がさらに増加する可能性もある。

結局、調査1・2両者において、運転条件変更後に N_2O 放出量が増加するという結果となった。その要因としては、いずれのケースにおいても脱窒が影響を受けた点が第一に挙げられる。ただし、その影響の受け方はモード1-2とモード2-2とは異なると考えられる。モード1-2では脱窒が促進される途上であり、モード2-2では脱窒が抑制を受ける途上であったと想像される。いずれにせよ、処理状態が新たな運転条件の元で完全に定常に達するまでの変化を追わない限り、確固たる結論は出ないであろう。

また、既に指摘したように、モード1-2および2-2において条件変更前と比較して $\text{NO}_2\text{-N}$ が明らかに増加したことから、単に $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の増加が高い N_2O 放出量を招いた可能性もある。

4.4.3 N_2O 放出量の比較

ここでは、本調査で得られた N_2O 放出量と、既報にある排水処理施設からの放出量とを比較する。さらに、日本の全し尿処理施設からの N_2O 放出量を推定し、し尿処理施設の N_2O 発生源としてのインパクトを評価する。

(1) 本研究での放出量推定法について

本研究では、放出量を間欠曝気槽から揮散した N_2O 量より算出したが、これには2つの点で注意が必要である。

ひとつは、間欠曝気槽の気相部気体は全てダクトにより脱臭工程へと送風され、脱臭処理を施されることである。脱臭処理としては酸・アルカリ洗浄および活性炭処理がおこなわれている。前者の過程では N_2O の一部が洗浄液へ溶解する可能性がある。一方、後者においては一部が活性炭へ吸着される可能性がある。したがって、脱臭処理過程で N_2O の一部が排ガスから除去される可能性があることになる。この点に関しては本調査において何ら検討をおこなわなかったが、渡辺ら(1994)は本施設と同様の脱臭処理過程の前後で顕著な N_2O 濃度の減少は見られなかったことを報じており、本研究においても、脱臭工程での N_2O 量の減少は無視することにした。よって、間欠曝気槽からの放出量をそのまま排水処理系から環境中への放出量として扱う。

2点目は、本調査では污泥焼却過程からの N_2O 放出量を測定しなかった点である。し尿処理施設が

らの放出量を議論する場合には焼却過程からの放出も含めるべきであるが、ここでは排水処理系からの放出に限って議論することにする。なお、渡辺ら(1994)は実し尿処理施設の焼却過程からのN₂O放出量を実測値をもとに算出している。それによると、本施設と同程度の規模・処理過程である処理施設の汚泥焼却過程からの放出量は0.11~0.24 kgN/dと見積もられた(表4.9)。これと本調査で得られた放出量(0.13~63 kgN/d)とを比較すると、焼却過程からの放出量は、排水処理系において放出量が小さい場合の放出量と同程度の量であると推察される。排水処理系からの放出量が多い場合には、焼却過程からの放出量は無視しうる量となる。

(2)他の排水処理施設からの放出量報告値との比較

表4.9に、本研究で得たN₂O放出量と、既存の文献にある各種排水処理施設からのN₂O放出量測定結果とをまとめた。ここには水処理過程からの放出量のみを記載したが、汚泥焼却過程からの放出量が実測されている場合には欄外に脚注として記した。

し尿処理施設からの放出量は、渡辺ら(1994)による高負荷型2施設のデータ、および田中ら(1996)による高負荷型15施設のデータ(表4.10)がある。それらによると、施設によって放出量は大きく異なっており、同じ高負荷型の処理形態であっても、処理方式、投入原水水質などによってN₂O放出量が大きく異なりうる事が分かる。

本研究では高負荷型の処理施設1施設のみを対象としたが、調査日によって放出量が大きく異なっていた。これより、単独の処理施設においても、処理状態により放出量が大きく変動しうる事が分かる。し尿処理施設からのN₂O放出量を実測する場合に、1施設について複数回の調査をおこなうべきであると言える。

本研究で推定されたN₂O放出量は、田中ら(1996)による15施設での放出量測定値の範囲に入っている(表4.10)。本研究で対象とした施設がN₂O放出量に関して特に極端な部類には入っていないことが分かる。ただし、極度に大きかった調査4での放出量は、処理状態が不安定であったことを考慮すると、例外的な数値として扱うべきであろう。田中ら(1996)の報告値の中でも、40%以上という高いN₂O転換率を示した施設は2箇所のみであり、15施設中10施設では転換率が10%以下であったことから、調査4で得られた放出量が非常に大きいことが分かる。なお、田中ら(1996)の調査では、各施設について試料採取を1回ずつしかおこなっていないと思われ、極端に大きな放出量が得られている2施設については一時的な大量発生をとらえてしまっていた可能性もある。

下水処理施設においては、し尿処理施設と比較して非常に小さな放出量が報告されている(表4.9)。また、投入窒素量当たりのN₂O転換率で見た場合でも、0.001%という小さな値が報告されている(Sümer *et al.*, 1995)。し尿処理に比べて下水処理過程ではN₂O生成率が小さいことが分かる。ただし、1施設当たりの放出量が小さいとはいえ、下水処理量はし尿処理量と比較してはるかに大きいため、下水処理施設がN₂O発生源として重要でないということにはならない(本節(3)参照)。

なお、水落・京才(1992)および竹石ら(1993)は、下水処理施設においては排水処理系からの放出量よりも汚泥焼却過程からの放出量の方が1オーダー以上大きいとの結果を報じている。しかしながら、この汚泥焼却過程からの放出量を加えたとしても、し尿処理施設の排水処理過程からの放出量よりは小さい。

表 4.9 実排水処理施設の水処理過程からのN₂O放出量の比較

処理施設	1日当たり 放出量 [kgN/d]	処理水量 当たり放出量 [gN/kg]	N ₂ O 転換率 [*] [%]	文献
し尿(高負荷) ^{*2}	0.13-63	3.4-1,200	0.2-55	本研究
し尿(高負荷)	0.04-0.08 ^{*3}	-	0.1-0.2 ^{*5}	渡辺ら(1994)
し尿(高負荷)	10.6-12.5 ^{*4}	-	15-21 ^{*5}	渡辺ら(1994)
し尿(高負荷) ^{*4}	-	3.1-2,700 ^{*6}	0.12-89	田中ら(1996)
下水(標準)	-	0.002 ^{*7}	-	水落・京才(1992)
下水(標準)	-	0.011-0.013 ^{*8}	-	竹石ら(1993)
下水(標準)	-	0.00083	-	竹石ら(1993)
下水(標準)	0.097	-	-	Czepiel <i>et al.</i> (1995)
下水(標準) ^{*9}	0.0067	-	0.001%	Sümer <i>et al.</i> (1995)
畜産排水	-	-	<1-35%	Osada <i>et al.</i> (1995)

*1. 投入窒素成分の転換率。

*2. 運転モード1-2, 2-2の結果は含まない。

*3. 汚泥焼却施設から0.05 kgN/dの放出。

*4. 汚泥焼却施設から0.11~0.24 kgN/dの放出。

*5. 発生したN₂+N₂Oに対するN₂Oの割合。

*6. 調査をおこなった15施設における結果の範囲。詳細は表4.10参照。

*7. 汚泥焼却過程から0.076 gN/kgの放出。

*8. 汚泥焼却過程から0.32~0.41 gN/kgの放出。

*9. 前処理として散水ろ床がおこなわれている。

表 4.10 田中ら(1996)による高負荷型し尿処理施設15施設におけるN₂O放出量調査の概要

処理量 [10 ³ kl/yr]	浄化槽汚泥 処理率 [%]	主反応槽	メタノール 添加	N ₂ O放出量 [*] [gN/kg]	N ₂ O転換率 ^{**} [%]
28	5	単一	なし	305	7.9
24	15	単一	なし	134	4.2
89	30	複数	なし	76	45
40	51	単一	なし	55	1.9
40	72	単一	なし	48	-
14	16	複数	あり	2,740	89
23	21	複数	あり	3	0.12
36	10	複数	なし	445	9.9
1	19	単一	あり	19	0.63
25	12	単一	-	27	0.52
22	9	複数	あり	337	14
29	31	複数	あり	4	0.16
22	64	単一	あり	13	-
2	19	単一	あり	9	0.24
31	8	単一	あり	83	2.1

*. 処理量当たり放出量。

**, 投入窒素成分の転換率。

(3) 日本全体からのし尿処理施設由来のN₂O放出量

本研究で得られたし尿処理施設からのN₂O放出量を、日本の全し尿処理施設へと外挿することを試みる。得られた総放出量から、日本全国のN₂O放出量および他の排水処理施設からの国内総放出量との比較をおこなう。なお、前述したように調査4で得られた放出量は、処理状態が不安定であるために一時的に観測された例外的に高い放出量であるとみなされるため、ここでは調査1～3において得られた放出量に基づき考察をおこなう。

1993年度の日本全国のし尿処理施設における総処理量は、 29.7×10^6 kl/yrである(表4.11)。これと、調査1～3で得られた処理量当たりのN₂O放出量 $3.4 \sim 450$ gN/klより、全し尿処理施設からの放出量は $0.10 \sim 13.4$ GgN/yr (Gg=10⁹ g)と算出される(試算値A)。また、高負荷型の処理施設のみがN₂O発生源として重要であると考えらるならば(渡辺ら, 1994)、高負荷型の処理施設(高負荷膜分離型を含む)全体での処理量 3.25×10^6 kl/yr(表4.11)を用いた同様の計算より、全放出量は $0.011 \sim 1.5$ GgN/yrと推定される(試算値B)。

このように、処理量として全し尿処理施設のものを用いるか高負荷型の施設のもののみを使用するかによって、試算値は大きく異なってくる。これは、高負荷型の処理施設による処理量が全処理量の11%を占めるに過ぎないためである。

全ての処理方式から高負荷型と同程度のN₂O放出があると仮定した試算値Aは、過大評価である可能性が高い。一方、日本の全し尿処理量の9割は高負荷型以外の処理方式によりおこなわれており、そこからのN₂O放出を全く考慮していない試算値Bは過小評価であると考えられる。したがって、実際の放出量は試算値Aと試算値Bの間に収まるものと予想される。ただし、高負荷型以外の処理施設からの放出量を実測した例が報告されていないので、実際の放出量が試算値AとBのいずれに近いかは判断できない。

また、同じ高負荷型の処理施設であっても、処理方式や受入原水水质などによって放出量は大きく異なることが予想されるので(田中ら, 1996)、1施設での実測結果のみから推定をおこなった本試算値は不確実性が大きい点にも留意すべきである。

表4.11 日本のし尿処理施設の処理方式別施設数と処理量(1993年度)
(「廃棄物処理事業・施設年報 平成6年版」をもとに集計)

処理方式	施設数	施設数割合 [%]	処理量 [kl/yr]	処理量割合 [%]
嫌気性消化	315	27.6	8,324,907	28.0
酸化	306	26.8	7,208,144	24.3
標準脱窒素	253	22.2	8,164,262	27.5
高負荷脱窒素	131	11.5	3,048,720	10.3
膜分離*	24	2.1	365,100	1.2
その他	111	9.7	2,574,187	8.7
合計	1,140	100	29,685,320	100

*、うち、高負荷膜分離型方式の施設数、施設数割合、処理量、処理量割合は、それぞれ12、1.05%、205,922 kl/yr、0.7%。

これらの点をふまえた上で、上に掲げた試算値と環境庁がまとめた日本全国からのN₂O放出量との比較をおこなう。平木・玉置(1991)によれば、日本における総N₂O放出量は1990年現在で $38 \sim 93$ GgN/yrと推定されている(表2.5参照)。このうち、人為発生源からの放出量は $17 \sim 63$ GgN/yrである。ただし、この中には排水処理施設由来のN₂O放出量は含まれていない。その他にも放出量が未確定のソースからの放出量が脱落しており、この推定値自体の不確実性も高いと思われる。

日本全国からのN₂O放出量を上で述べた推定幅の中間値である65 GgN/yrと考えると、本研究の試算値Aはその0.2～21%に、試算値Bはその0.02～2.3%に相当する。また、人為起源の全放出量を40 GgN/yrとすれば、試算値Aはその0.3～34%、試算値Bはその0.03～3.8%に相当する計算になる。

過小評価である可能性が高い試算値Bに基づいても、し尿処理施設からの放出量は日本の総放出量の数%を占める可能性があると言える。その場合、し尿処理施設はN₂Oの発生源として無視できないものであり、そこからの放出量抑制が重要な意味を持つ。ただし、実際の放出量が本試算値の推定幅の中で下限に近い場合には全放出量に占める割合は1%以下であり、し尿処理施設がN₂Oの発生源としては重要ではない可能性もある。

し尿処理施設からのN₂O放出量推定値を、他の処理施設のものと比較してみる。

武石ら(1994)は、実測値をもとに日本の全下水処理施設からのN₂O放出量を1.87 GgN/yr(うち排水処理系からの放出量は0.07 GgN/yr)、全浄化槽からの放出量を0.76 GgN/yrと推定している。これらと本研究で得た試算値とを比較すると、日本においてはし尿処理施設からの放出量が下水処理施設や浄化槽からの放出量と同程度であると見込まれる。

1993年現在稼働中のし尿処理施設の中で、高負荷型の施設が占める割合は、施設数で12.5%、処理量で11%と小さい。しかしながら、近年では新設される施設の大半が高負荷型であり(渡辺ら, 1994)、高負荷型の施設が占める割合は今後着実に増加していくものと見込まれる。そのとき、試算値Bは試算値Aへ次第に近づくことになるので、N₂O発生源としてのし尿処理施設の重要性が将来高まっていくことも予想される。

今後、多様な処理方式を含んだより多くの処理施設からの放出量調査が望まれる。

4. 5 まとめ

本章では、高負荷型間欠曝気式の実し尿処理施設において実施した N_2O 放出に関する調査結果について述べた。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 排水処理系から放出される N_2O のうち、大半が間欠曝気槽において生成・揮散するものであった。その放出量推定値は調査日によって大きくばらつきを見せ、4回の調査において0.16～63 gN/dの範囲であった。
- (2) N_2O 放出量推定結果をもとに日本の全し尿処理施設からの N_2O 放出量を試算した。本処理施設からの放出量を全し尿処理施設へと外挿した場合、0.10～13.4 GgN/yrと推定された。高負荷型の処理施設のみを考慮した場合には、0.011～1.46 GgN/yrとなった。これより、し尿処理施設が下水処理施設や浄化槽と比較して同程度の N_2O 発生源であると考えられた(図4.11)。さらに、日本全国の N_2O 放出量推定値との比較からし尿処理施設からの放出量が国内の総人為放出量の数%を占める可能性があることが分かり、し尿処理施設が N_2O の発生源として無視できないものであることが示された(図4.11)。
- (3) N_2O 放出量の変動が大きかった要因を、間欠曝気槽の処理状態と関連づけて考察した。同槽での脱窒の役割が重要であると考えられ、脱窒が良好であると判断された場合には N_2O 放出量が小さかった。
- (4) N_2O 放出量抑制の見地からは、間欠曝気槽において脱窒を完全に遂行させることが肝要である。したがって、後段に無酸素槽(第2脱窒槽)が設置されている場合であっても、間欠曝気槽で NO_x を残留させるような運転条件の設定は避けるべきである。

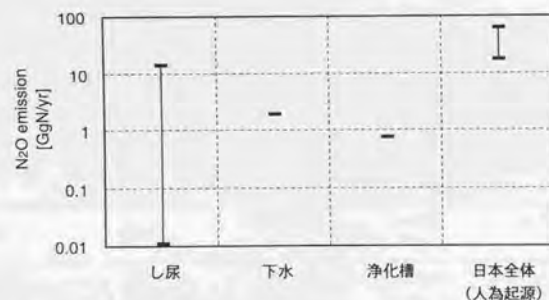


図 4.11 各種排水処理施設からの国内総 N_2O 放出量および日本の総人為放出量の比較

本調査結果より、間欠曝気槽からの N_2O 放出に関して脱窒の役割が重要であることが示唆された。しかし、 N_2O の大量発生をもたらすような運転条件・運転状態、その場合の N_2O 生成機構などを検

討するためには、実施調査という手法では制限が大きい。頻度の高い調査が不可能である上、設定可能な運転条件に対する制約が大きいためである。さらに、流入原水の量および水質が予期せぬ変動を示すことも、定常的な状態を得ることを困難にすると思われる。

そこで、本し尿処理施設の間欠曝気槽を模擬した実験室規模リアクターによる検討をおこなった。次章以降では、本リアクターの運転を中心に据えた検討結果を述べていく。

第5章

実験室規模リアクターによる 運転条件および処理状態が N₂O放出量に与える影響の検討

-
- 5. 1 緒論
 - 5. 2 実験方法
 - 5. 3 結果
 - 5. 4 考察
 - 5. 5 まとめ
-

5. 1 緒論

本章では、第4章で述べた実し尿処理施設の間欠曝気槽を模擬した実験室規模リアクターの運転結果について述べ、運転条件・処理状態とN₂O放出量との関連について考察する。

個々の条件でのN₂O生成機構については、第6章～第9章で検討する。

第4章で述べた実し尿処理施設における調査結果から、間欠曝気槽からのN₂O放出量が、運転条件および処理状態の影響を強く受けることが分かった。N₂O放出量は調査日によって大きく異なり、流入窒素分当たりのN₂O転換率は、0.2～55%という広い範囲をとった。そして、N₂O放出量が多い場合には、何らかの原因で脱窒が不完全になっていることが示唆された。

しかしながら、実施設においては実行可能な運転条件などに関して自由度が低く、また、投入原水の水質や処理状態などに予期せぬ変動が起こることが予想され、N₂O放出量が調査日によっては極端に大きくなった要因を見出すには至らなかった。

そこで、実験室規模のリアクターを運転し、設定した運転条件およびそれに付随する処理状態がN₂O放出量に与える影響を検討した。本リアクターは、第4章で調査対象としたし尿処理施設の間欠曝気槽を想定したものとした。

本章以降では、この実験室規模リアクターの運転を中心に据えた検討結果について述べていくことになる。このうち、本章では、各種条件で運転をおこなった際に処理状態・N₂O放出量に現れた影響

について述べ、これらと運転条件との関連について考察する。

各条件での N_2O 生成機構に関してさらに踏み込んでおこなった検討内容については、第6章以降で述べる。

本章で検討した運転条件は、次の3点である。

- (a) 投入基質のCOD/N比
- (b) 好気工程のDO
- (c) メタノール投入

【基質のCOD/N比】

下水処理施設と比較してし尿処理施設において高い N_2O 転換率が報告されているが(2.3.2参照)、その要因のひとつとして下水と比較してし尿のC/N比が小さい点を挙げることができる。汲み取りし尿の標準的なBOD/N比が2.5程度(「し尿処理ガイドブック」, pp. 14)であるのに対して、生下水においては、産業排水の受け入れ率などによる施設間の差が大きいものの、BODを200 mg/l、TNを30 mgN/lとすれば、BOD/N=6.7と窒素分に対して有機物が多量に含まれる。

また、し尿処理施設のみを考えた場合にも、投入原水のC/N比が N_2O 放出量に対して大きく影響している可能性がある。浄化槽汚泥のBOD/N比は7.0程度(「し尿処理ガイドブック」, pp. 161)と汲み取りし尿に比べて著しく高いため、浄化槽汚泥の受け入れ率によって投入される原水のC/N比が大きく異なってくる。実際、渡辺ら(1994)は高負荷型のし尿処理施設2施設からの N_2O 放出量が大きく異なった原因のひとつとして、投入原水のC/N比の違いを指摘している。田中ら(1996)が実測した高負荷型のし尿処理施設15施設において、 N_2O 転換率が0.1~89%と、同じ高負荷型の処理方式であるにも関わらず施設間に大きな違いが見られた点に対しても、その要因のひとつとして浄化槽汚泥の受け入れ率の違いによる投入原水のC/N比の違いを挙げることができるだろう。

脱窒を優先的におこなう活性汚泥において、基質のCOD/N比が小さい条件で N_2O 生成量が大きくなる傾向が見いだされており(Hanaki *et al.*, 1992)、本因子は特に脱窒過程での N_2O 生成に対して大きな影響を与えることが予想される。

【好気工程のDO】

硝化・脱窒両過程での N_2O 生成に対して、DOが大きく影響することは2、4節で述べた。したがって、間欠曝気式の運転においても、好気工程のDOが N_2O 放出に与える影響は大きいことが予想できる。

硝化過程では、DOが低い条件で N_2O 生成率が大きくなる傾向が見いだされており(Zheng *et al.*, 1994)、好気工程のDOが低い条件では硝化過程からの N_2O 放出量が増加する可能性がある。

また、硝化において、アンモニア酸化菌よりも亜硝酸酸化菌の方が低DO条件に対する感受性が高いことが知られていることから(Hanaki *et al.*, 1990b)、好気工程のDOが低い条件では硝化の過程で NO_2^- -Nが蓄積することも予想される。その場合、無酸素工程において NO_2^- -Nが蓄積した状態で脱窒が開始されることになり、同工程での N_2O 放出量が増加することも想定される。

一方、好気工程のDOが低い場合には、硝化と脱窒が同時進行する可能性がある。混合系において

低濃度のDO条件では十分に脱窒が進行しうることが示されているし(Hanaki *et al.*, 1990b)、好気条件下でも脱窒を遂行する好気性脱窒菌の存在も知られている(Robertson & Kuenen, 1990a,b)。

その場合、完全に無酸素条件でおこなわれる脱窒と比較して N_2O 生成率が高くなることが予想される(Bonin *et al.*, 1989; Robertson & Kuenen, 1990a,b; von Schulthess *et al.*, 1994)。すなわち、好気工程のDOを低濃度に維持した運転では同工程で起こる脱窒により大量の N_2O が生成される可能性がある。

つまり、DOが低い条件では、硝化・脱窒両者からの N_2O 生成率が高くなる傾向が見出されていると言える。ただし、実際の N_2O 生成量は、各過程での N_2O 生成率だけでなく硝化ないしは脱窒を受ける窒素量にも依存するので、好気工程のDOを低濃度に制御した場合に N_2O 放出量がどのような挙動を示すかについては単純には予見できない。

第4章で調査対象としたし尿処理施設においては、間欠曝気槽の好気時DOは1~3 mg/lと、実施設としてはやや高い条件で運転されていた。曝気に要するエネルギーを削減するという見地からは、好気工程のDOをなるべく低く設定することが望ましい。その場合、硝化が不完全にならない程度のDOを確保する必要があるが、その程度のDO条件で運転した場合に、 N_2O 放出量がどのような影響を受けるかを確認することは N_2O 放出量抑制の見地から重要である。

【メタノール投入】

既に述べた基質のCOD/N比とも関連するが、脱窒において窒素量に対して有機物量が不足する条件では、 N_2O 生成量が大きくなることが予想される(Hanaki *et al.*, 1992)。

そのような場合、外部から有機物源を投与することにより、 N_2O 放出を抑制できる可能性がある。実際、筆者らは、第4章で述べたのと同じし尿処理施設において、間欠曝気槽にメタノールを投入していた期間には同槽の溶存 N_2O 濃度が比較的低濃度に維持されたという結果を得ている(糸川ら, 1995)。

排水処理場で使用される脱窒のための有機物源としては、メタノール、酢酸をはじめ、醗酵母、工業廃水など様々なものが検討されてきた(Narkis *et al.*, 1979; Skrinde *et al.*, 1982; Carley & Mavinic, 1991; Her & Huang, 1995)。その中で、実施設において最も広く使用されているのはメタノールである。そこで、流入基質のCOD/N比が小さく N_2O 放出量が多い場合に、メタノールを投入することにより N_2O 放出を抑制することを試みた。

5.2 実験方法

5.2.1 実験室規模リアクターの運転

(1) 装置

図5.1に示したような実験室規模リアクターを3系列運転した。本リアクターは、高負荷膜分離型の尿処理施設の間欠曝気槽を想定したものである。運転は、20℃の恒温室内でおこなった。

本体は塩ビ製で、密閉構造となっている。内容積は約2.61で、そのうち1.61を液相容積とした。

間欠曝気式の運転を模すため、好気工程には空気が、無酸素工程には窒素ガスが流入するよう、プログラマブル・コントローラ（PC）と電磁弁とを連動させることにより設定した。流入流量は、いずれの工程においても常に一定となるよう、パルス付の流量計にて調整した。流入気体の出口は角形のディフューザーとした。

気体流入経路とは別に内部気体循環路を設け、流入気体流量と比較して高流量で気相部気体を混合液へと循環させた。これは、(a) 溶存 N_2O のストリッピングを促進することによる N_2O の気液平衡保持、(b) 液相の搅拌、という二つの役割を担っている。なお、本経路の出口も角形のディフューザー

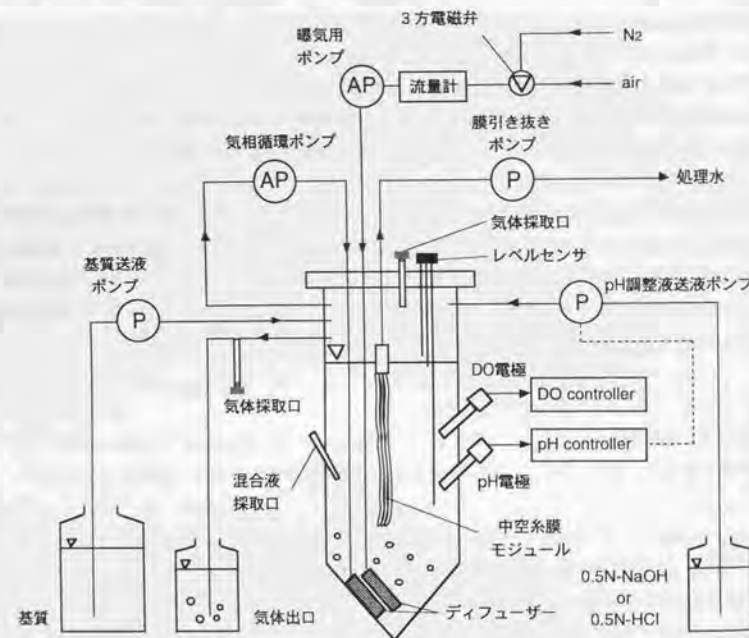


図5.1 実験室規模リアクター概略図

とした。

気体出口は本体側面上部に設け、その末端を水道水を満たしたガラス容器中に導いた。

固液分離は浸漬型の中空糸膜（孔径0.1 μm 、ポリエチレン製）によりおこなった。本膜モジュールに接続した排水ポンプとレベルセンサとを連動させることにより、水位が設定値より上昇すると適宜排水がおこなわれるようにした。週に一度の割合で膜モジュールを取り出し水道水による洗浄を施したが、当条件では、膜に付着する汚泥量は無視しうることを事前に確認した。

なお、現在実験室用に入手可能な中空糸膜モジュールは、最小のものでも本リアクターに浸漬するには大き過ぎるため、市販のモジュールから中空糸のみを切り出し、本リアクターのサイズに合うようなモジュールを自作した（1モジュール当たり、有効長さ40 cm、膜本数40本）。

本体側面よりpH電極を挿入し、pHコントローラにより混合液のpHを設定範囲内に自動調整した。調整液としては、0.5N-NaOH溶液と0.5N-HCl溶液を使用した。

同様に、本体側面からDO電極を挿入し、これとDOコントローラとを接続することによりDOのモニタ・制御をおこなった。DO制御は好気工程のDOを制御した実験系においてのみおこない、DOが設定値より高くなると空気の替わりに窒素ガスが流入するようにした。気相が交換されるのに要する時間の関係上、実際のDOは設定値の $\pm 3 \text{ mg/l}$ 程度の範囲で変動した。

基質は、PCと連動させた送液ポンプにより本体上部から投入された。

分析用の試料採取口は、気体試料用と混合液試料用とをそれぞれ設けた。気体試料採取口は、本体上面（Run 1-1～1-3で使用）ないしは気体流出ライン（Run 2-1～2-4で使用）に設け、ガスクロ注入用のセプタムを介して密閉状態を保ったままシリンジにて気体が採取できるようにした。混合液試料採取口は本体側面に設け、シリンジにて混合液を引き抜くようにした。

なお、SRTを制御した運転系においては、1日に1回、混合液試料採取口より所定量の混合液を引き抜いた。

(2) 運転条件

5.1節で述べたように、比較検討をおこなった運転条件は、(a) 投入基質のCOD/N比、(b) 好気工程のDO、(c) メタノール投入の3点である。

表5.1に、実施した全系列の運転条件をまとめた。

全ての運転条件に共通した因子としては、混合液のpHおよび気相部気体循環流量がある。pHは6.5～7.5の範囲に入るように、気体循環流量は6～8 l/minに設定した。

表5.1には示さなかったが、温度条件および基質の投入法も全条件において同一である。全ての運転は20℃の恒温室内でおこなわれた。また、基質の投入は無酸素工程開始5分後から5分間投入した。

なお、培養開始時の種汚泥は、第4章で対象とした尿処理施設の間欠曝気槽混合液を、実験室にて高負荷膜分離・間欠曝気式の条件で1年間以上馴養したものである。Run 1-1～1-3とRun 2-1～2-3は、それぞれ同一の種汚泥より培養を開始した系列であり、Run 2-4は、Run 2-2から移行したものである。

Run 1-1～1-3は、投入基質のCOD/N比の影響を調べるための運転系列であり、基質のCOD/N比をそれぞれ2.4、3.4、5.6に設定した。各系列について、基質の $\text{NH}_4\text{-N}$ は1,700～1,800 mg/lで一定とし、

表 5.1 実験室規模リアクターにおいて実施した各運転系列の運転条件

Run No.	1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	2-4
検討条件	基質の COD/N比	基質の COD/N比	基質の COD/N比	好気工程 DO、 基質の COD/N比	基質の COD/N比	好気工程 DO、 基質の COD/N比	メタノール 投入
気体流入流量 [l/min]	0.5	0.5 ^{*2}	0.5 ^{*3}	1.0	1.0	1.0	1.0
気相循環流量 [l/min]	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8
HRT [d]	4	4	4	4	4	4	3.6
SRT [d]	20 ^{*4}	20 ^{*4}	20 ^{*4}	>60 ^{*5}	>60 ^{*5}	>60 ^{*5}	>60 ^{*5}
好気時間： 無酸素時間 [min]	30:30 ^{*6}	30:30 ^{*6}	30:30 ^{*6,7}	30:30	30:30	30:30	30:30
流入COD ^{*1} [mg/l]	4,000	5,800	10,000	6,000	6,000	9,000	7,700 ↓ 8,500 ^{*8}
流入NH ₄ -N ^{*1} [mgN/l]	1,700	1,700	1,800	1,700	1,700	1,800	1,550
流入COD/N比	2.4	3.4	5.6	3.5	3.5	5.0	5.0 ↓ 5.5 ^{*9}
メタノール 投入	なし	なし	なし	なし	なし	なし	有り
好気工程 DO制御 [mg/l]	なし	なし	なし	0.7~1.3 ↓ 0.3~0.8 ^{*9}	なし	0.7~1.3 ↓ 0.5~1.1 ^{*10}	なし
pH制御	6.5~7.5	6.5~7.5	6.5~7.5	6.5~7.5	6.5~7.5	6.5~7.5	6.5~7.5

*1. 実測濃度の平均的な値。

*2. 運転開始57日目に1.0 l/minへ変更。

*3. 運転開始45日目に1.0 l/minへ、51日目に2.0 l/minへ、66日目に4.0 l/minへ変更。

*4. 運転開始77日以降、試料採取以外の混合液引き抜きを中止したため60日以上のSRTで運転。

*5. 試料採取目的以外の混合液引き抜きをおこなわなかった。

*6. 運転開始10日目までは好気時間：無酸素時間=40分：20分で運転。

*7. 運転開始41~57日目、57日以降では、それぞれ好気時間：無酸素時間=45分：15分、40分：20分で運転。

*8. メタノール投入開始後44日目に投入量を増加させたことに伴う変化。

*9. 運転開始59日目に変更。

*10. 運転開始81日目に変更。

CODを変化させることにより所与のCOD/N比が得られるようにした。

これらの系列においては、当初、運転サイクルを好気工程40分・無酸素工程20分に設定して運転を開始したが、運転開始後10日以降、好気工程30分・無酸素工程30分のサイクルへと変更した。なお、Run 1-3では、その後に著しい硝化率の低下が観測されたため、サイクルを変更する措置をとった(5.3.1参照)。

また、これらの系列においては当初SRTを20日に設定したが、系列によっては日数の経過につれて硝化率が低下したため、77日目に降、3系列ともに試料採取以外の混合液引き抜きを中止した。その結果、77日目に降は60日以上長いSRTで運転された。

HRTは4日に設定し、実験区間を通じて一定とした。

流入気体流量についても、硝化の不調が見られた後に増加させる措置をとり、Run 1-2においては57日目に降、Run 1-3においては45日目に降、流量を0.5 l/minから1.0 l/minへと変更した。さらに、Run 1-3においては、51日目に2 l/minへ、66日目には4 l/minへと引き上げ、以降、本流量にて運転をおこなった。

Run 2-1~2-3は、好気工程のDOの影響を調べるための運転系列であるが、同時にDO制御時の基質のCOD/N比の影響を見ることも意図している。Run 2-1と2-3において好気工程のDOを低濃度に制御し、両系列の基質のCOD/N比はそれぞれ3.5、5.0に設定した。Run 2-2は、Run 2-1の対象系というべき系列であり、DO制御をおこなわない点を除けばRun 2-1と同一の運転条件とした。

これらの系列では、運転サイクルを好気工程30分・無酸素工程30分とした。また、SRTの制御をおこなわず、試料採取以外の混合液引き抜きをおこなわなかったため、Run 1-1~1-3の77日目に降と同様、60日以上長いSRTで運転された。HRTは4日に設定した。

流入気体流量は実験区間を通じて1 l/minとした。

Run 2-4はメタノール投入の効果を見るための系列であり、Run 2-2で約70日間の運転をおこなったところへメタノール投入を開始し、Run 2-4へと移行した。したがって、メタノールを与えた点以外はRun 2-2と同一の運転条件である。メタノールは基質と同時に同じラインより投入した。

ただし、Run 2-2と基質流量・濃度が同一の条件で新たにメタノール投入を開始したため、メタノールを含めた全投入流量の増加および基質の希釈が起こり、HRTは3.6日、基質のNH₄-Nは1,550 mgN/lとなった。また、当然ながら、メタノールを含めた基質のCODはRun 2-2よりも高くなっている(表5.1)。

なお、メタノール投入量は、当初メタノールを含めた全基質のCOD/N比が5.0となるよう設定したが、投入開始後40日目に降投入量を増加させ、全COD/N比が5.5となるようにした。

(3) 基質の組成

表5.2に、各Runでの投入基質の組成および各成分の濃度をまとめた。

本リアクターはし尿処理を想定しているため、基質の窒素源としては塩化アンモニウム、炭素源としては酢酸ナトリウムを主成分とした。また、微量金属やアミノ酸類の補充のために、酵母エキスとペプトンを、酢酸ナトリウムに対する重量比でそれぞれ1/10、1/20量加えた。

リンは、リン酸態リン(PO₄-P)濃度がCOD濃度の約1/20となるよう加えた。

金属類としては、マグネシウム、マンガン、カルシウム、鉄、モリブデンを加えた。ただし、Run 1-1~1-3の運転開始後85日目以前には、モリブデンの添加はおこなわなかった。これらの組成は各系列について同一とし、濃度は基質のCOD濃度に相応して変化させた。

作成した基質のTNおよびNH₄-Nを測定したところ、ほとんど違いが見られなかった。実際には、ペ

表 5.2 実験室規模リアクターへの投入基質の組成

Run No.	1-1	1-2, 2-1, 2-2, 2-4	1-3	2-3
NH ₄ Cl	5,730	5,730	5,730	5,730
CH ₃ COONa·3H ₂ O	6,390	9,600	15,900	14,310
yeast extract	638	960	1,600	1,440
pepton	319	480	800	720
KH ₂ PO ₄	662	993	1,660	1,490
MgSO ₄ ·7H ₂ O	600	900	1,500	1,350
MnSO ₄ ·4H ₂ O	60	90	150	135
CaCl ₂ ·2H ₂ O	60	90	150	135
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O*	30	45	75	68
FeCl ₃ ·6H ₂ O	6	9	15	14

*. Run 1-1～1-3においては運転開始後85日目までは添加されなかった。

プトンおよび酵母エキス由来の有機態窒素が存在していると思われるが、TNの測定値が過小評価である可能性を考慮に入れても（3. 3節参照）、基質中の窒素成分は概ね全てNH₄-Nであると考えて良いだろう。

なお、各系列の基質中の塩化アンモニウム濃度が同一であるにも関わらず（表 5.2）、COD/N比が高い系列の基質ではNH₄-N濃度が高い傾向にあった（表 5.1）。これは、酵母エキスおよびペプトンの添加量を酢酸ナトリウム濃度に比例させていることによる、両者由来のNH₄-Nの寄与であると考えられる。

5.2.2 測定項目

(1) N₂O放出量

各Runについて、3～4日に一回の頻度で気体試料を1サイクルの間経時的に採取し、N₂O濃度を測定した。これより、1サイクル内の気相のN₂O濃度のプロファイルが得られる。これと流出気体流量より、1サイクル当たりのN₂O放出量を算出した。

試料の採取はガスタイトシリンジ（Hamilton, U.S.A.）によりおこない、採取後直ちに分析に供じた。

(2) その他の指標

N₂O放出量を測定したのと同一日に混合液試料を採取し、各指標を測定した。試料の採取は好気工程の終了時におこなった。測定項目は以下の通りである。

NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N, TN, TOC, COD, MLSS

なお、MLSS以外の指標に関しては、採取した混合液を直ちに遠心（14,000 rpm×5 min, 4℃）にかけ、上澄みを0.45 μmのメンブランフィルターにてろ過したのに対して、分析をおこなった。したがって、5. 3節以降でこれらの濃度に言及する場合には、混合液ろ液中の濃度を意味することを指摘しておく。

また、1週に1度、リアクターへの流入直前の箇所では基質を採取し、NH₄-N, TN, COD, TOCを測定した。表 2.1に示した基質のNH₄-NおよびCODは、ここでの実測値を平均したものである。

DOおよびpHについては、好気工程および無酸素工程終了時の値を毎日記録し、運転管理および結果の考察に使用した。

5.3 結果

各Runについて、流入窒素分に対する N_2O 転換率、混合液中の NH_4-N 、 NO_2-N 、 NO_3-N 、TOC、COD、混合液のpH、DO、MLSSの経日変化を図5.2～5.8に示した。なお、ここに示した混合液の各指標は、好気工程終了時のものである。

また、各運転条件において見られた1サイクル内の気相の N_2O 濃度の変化を図5.9～5.11に示した。

なお、以降では、特別に断らない限り、「 N_2O 転換率」と言えば流入窒素分当たりの転換率を意味するものとする。

5.3.1 基質のCOD/N比の影響

ここでは、基質のCOD/N比を変化させた運転系列Run 1-1～1-3について、処理状態、 N_2O 放出量、1サイクル内での気相の N_2O 濃度の挙動などについて記述する。なお、好気工程のDO制御の影響も併せて比較したRun 2-1～2-3の結果については、5.3.2に記す。

Run 1-1～1-3について、それぞれ120日、180日、100日の運転をおこなった。

これらの系列では好気工程のDOを制御しなかった結果、好気工程終了時のDOは基質のCOD/N比によって異なり、Run 1-1～1-3についてそれぞれ10、5～8、4～8 mg/lと、有機物負荷が高いほどDOが低い傾向が見られた。無酸素工程に入るとDOは徐々に低下し、基質が投入され始めると速やかに0.0 mg/lにまで低下した。

(1) Run 1-1 (COD/N=2.4)

【処理状態】

処理状態が不安定な運転初期を除けば、硝酸態窒素が700～800 mg/lと高濃度に蓄積した。したがって、窒素分の除去率は53～59%程度と低かった。これは、脱窒のための有機物源が不足していたためであると解釈される。

硝化は良好におこなわれ、好気工程終了時の NH_4-N は5 mg/l以下であった。好気工程終了時の NO_2-N は、一時的に高濃度の蓄積が見られることがあったものの(16日目以前および65～85日目)、概ね10 mg/l以下であった。

混合液中のCOD、TOCはそれぞれ250～350 mg/l、40～90 mgC/l程度であり、大きな変動は見られなかった。なお、ここで挙げた数値および図5.2(c)に示した値は、採取した混合液に対して5.2.2で述べた手順に従って速心・ろ過を施した試料に対する測定値であることに注意を要する。本リアクターの実際の処理水は浸漬した膜モジュールによるろ過水である。通常は、この処理水の水質は測定しなかったが、数回の測定を実施した結果では、処理水中の有機物濃度は5.2.2の手順で得た試料に対して、CODで1/7～1/8、TOCで1/20～1/30程度の濃度であった。これは、試料の前処理用として使用したメンブランフィルターと比較して、浸漬した中空糸膜の孔径が小さいこと起因する差であると解釈される。これより、上に示した混合液中のCODおよびTOC濃度に対しては、膜による除去を受けずに混合液中に蓄積された細胞構成物質や分泌物などの高分子成分の寄与が大きいと考えられる。これは、以降で述べる他の運転系列についても同様である。

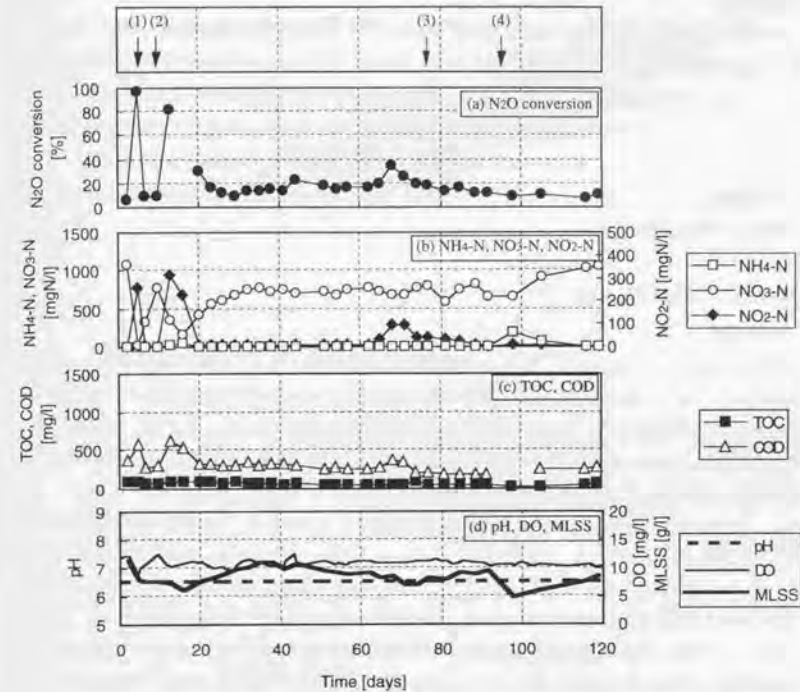


図 5.2 実験室規模リアクターRun 1-1における各指標の経日変化 (COD/N=2.4 ; DO制御なし)

* N_2O 転換率およびMLSSを除く各指標は、好気工程終了時の実測値である。

** 最上段には運転条件の変更等を示した。

- (1) レベルセンサの誤動作によるろ液の大量引き抜き。
- (2) 運転サイクル変更 (好気: 無酸素=40分:20分→30分:30分)。
- (3) SRT制御中止。
- (4) 混合液800 ml引き抜き (15Nトレーサー実験)。

好気工程終了時のDOは10 mg/l程度であり、ほぼ飽和に達していたと言える。pHは実験区間を通じで安定しており、好気工程終了時には6.5、無酸素工程終了時には6.8であった。

混合液のMLSSは、7,000～10,000 mg/lの範囲であった。95日目付近でMLSSの急激な減少が見られるが、これは15Nトレーサー実験(第6章)に使用するために混合液を800 ml引き抜いたことによるものである。

〔N₂O放出〕

N₂Oは、運転初期に転換率で100%に達する大量の放出を含む不安定な期間があったが、以降は10～20%程度の転換率で安定して放出された。また、一時的にNO₂-Nが100 mgN/l近く蓄積された65～70日目には、NO₂-Nの増加につれてN₂O放出量も一時的な増加を見せ、転換率は最大で35%に達した。

1サイクル内での気相のN₂O濃度の変化を見てみると(図5.9(a))、無酸素工程後半において濃度が急激に増加していた。このことから、脱窒過程でN₂Oが生成されていたことが示唆される。ただし、最も脱窒が活発に起こっていることが予想される基質投入終了直後にはN₂O濃度の増加は全く認められない点には注目される。

(2) Run 1-2 (COD/N=3.4)

〔処理状態〕

窒素除去状態は、20日目以降、Run 1-1と同様のNO₃-N蓄積型となり、NO₃-Nが550～600 mgN/l程度蓄積した。しかし、運転開始後50日目頃から硝化が不調となりNH₄-Nが蓄積され始め、それ以降NH₄-N蓄積型の状態に推移した。この期間には、NO₃-Nはほとんど残留しなかった。そこで、硝化の復活を試みて、(a) 気体流入流量の増加(0.5→1.0 l/min; 57日目)、(b) 硝化が良好におこなわれている汚泥との混合液入れ替え(63日目と64日目にそれぞれ400 mlずつ、種汚泥を供給したリアクターより)、(c) SRT制御の中止(77日目)という一連の措置をとったところ、100日目以降、再び硝化が良好におこなわれるようになり、蓄積されていたNH₄-Nは急速に消費された。以降、再びNO₃-Nが蓄積され始め、最終的に570 mgN/l程度で安定した。なお、ここでの硝化能復活後も、気体流量は引き続き1.0 l/minとしSRT制御もおこなわなかった。

Run 1-1と同様、本系列においても脱窒のための有機物が不足しており、その結果として、硝化が良好な期間にはNO₃-Nが高濃度に蓄積されたと考えられる。硝化が不調となりNH₄-Nが蓄積している状態では、脱窒に対して供給されるNO₃-Nが減少するため、実質的なCOD/N比が増加しNO₃-Nの消費が進んだものと解される。

NO₂-Nは、20日目から50日目までのNO₃-N蓄積型の処理状態においては20～30 mgN/lと高濃度に蓄積されていたが、NH₄-N蓄積型の状態に移行した後は減少し、5～10 mgN/l程度となった。100日目頃に硝化が復活した後はNO₂-Nレベルはさらに低下し、1 mgN/l以下となった。

混合液ろ液のCODは、運転開始当時は200～300 mg/l程度であったが、日数の経過とともに増加していき、運転開始後120日が経過した時点には約700 mg/lとなった。137日目に¹⁵Nトレーサー実験のために混合液を800 ml引き抜いたところCODも減少したが、その後は再び増加傾向が続いた。TOCも同様の挙動を示し、当初50 mgC/l程度であったところが日数経過につれて増加し、最大で240 mgC/lに達した。

好気工程終了時のDOは5～8 mg/lと、Run 1-1よりも低かった。特に、NH₄-N蓄積型の状態においては好気工程終了時のDOが低下する傾向が見られた。

pHは硝化の良否の影響を受けて変化し、NO₃-N蓄積型の状態ではRun 1-1と同様に1サイクルの間に6.5～6.8の範囲で変動したが、硝化率が低下した期間には好気工程終了時のpHが7.0～7.5まで上昇した。

MLSSは、当初SRTを20日に制御していた期間には7,000～10,000 mg/lであったが、77日目にSRT制御を中止し試料採取以外の混合液引き抜きをおこなわなくなって以降は増加し、最大で14,000 mg/lに達した。135日目付近でMLSSが大きく減少しているのは、Run 1-1の場合と同様に、¹⁵Nトレーサー実験に大量の混合液を引き抜いたためである。

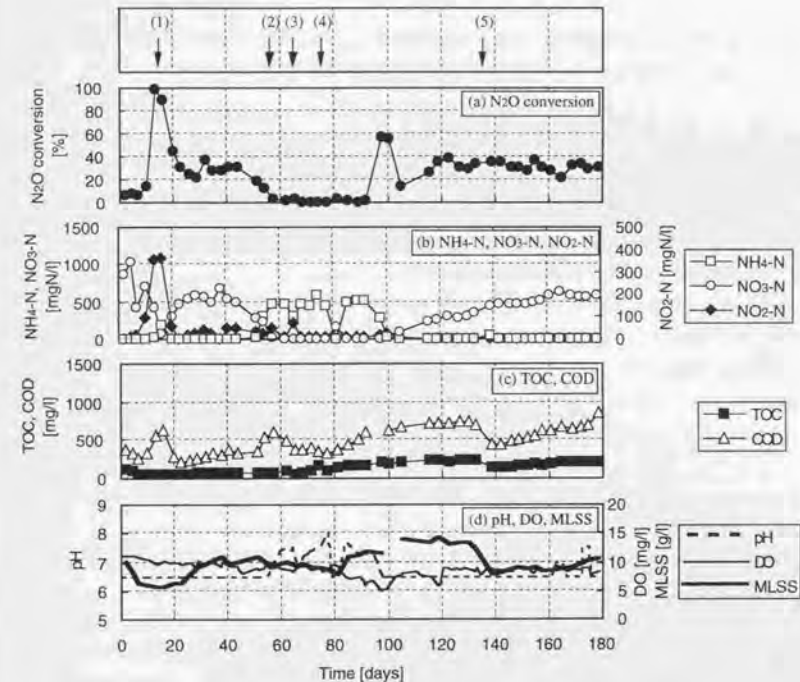


図 5.3 実験室規模リアクターRun 1-2における各指標の経日変化 (COD/N=3.4 ; DO制御なし)

* N₂O転換率およびMLSSを除く各指標は、好気工程終了時の実測値である。

** 最上段には運転条件の変更等を示した。

- (1) 運転サイクル変更 (好気: 無酸素=40分:20分→30分:30分)。
- (2) 気体流入量変更 (0.5 l/min→1.0 l/min)。
- (3) 硝化の良好なリアクターとの混合液入れ替え (2日間に計800 ml)。
- (4) SRT制御中止。
- (5) 混合液800 ml引き抜き (¹⁵Nトレーサー実験)。

[N₂O放出]

N₂O放出量の変化を見てみると、Run 1-1と同様に運転初期に大量の放出が見られ、その後、NO₃-N蓄積型の処理状態になってからも20~30%の転換率で放出が起こった。しかし、50日目以降NH₄-N蓄積型の処理状態へと移行してからは放出量が低下し、転換率は1%以下となった。100日目以降、蓄積されていたNH₄-Nの急速な消費が起こった時点で突然50%を超える高い転換率での放出が起こり、その後は30~35%程度の転換率で推移した。その際、NO₃-Nは約60日をかけて徐々に増加したが、その間にN₂O放出量は大きくは変化しなかった。

1サイクル内での気相のN₂O濃度の変化を見ると、NO₃-Nが蓄積している期間にはRun 1-1と同様に無酸素工程後半においてN₂Oが生成される傾向が見られた(図5.9(b))。これより、NO₃-N蓄積型の状態で見られた大量のN₂O放出に対しては、脱窒の寄与が大きいことが示唆される。一方、NH₄-N蓄積型の処理状態においては傾向が一変し、N₂O濃度が好気工程に増加する傾向が見られた(図5.9(c))。しかし、その濃度はNO₃-N蓄積型の処理状態の場合に比べてはるかに小さかった。

(3) Run 1-3 (COD/N=5.6)

[処理状態]

脱窒は良好に進行し、Run 1-1および1-2で見られたようなNO₃-Nの蓄積は、運転初期を除いて見られなかった。運転初期にNO₃-Nが高濃度であったのは、種汚泥が高濃度のNO₃-Nを含有していたためであり、これは日数経過につれて急速に消費された。

一方、硝化は不安定となり、10日目から20日目にかけて一時的に良好な窒素除去がおこなわれたものの、それ以降にはしばしばNH₄-Nの蓄積が生じた。そこで、(a) 運転サイクルの変更(好気:無酸素=30分:30分→45分:15分; 41日目、ただし57日目に好気:無酸素=40分:20分へ変更)、(b) 流入気体流量の増加(0.5→1.0 l/min; 45日目、1.0→2.0 l/min; 51日目、2.0→4.0 l/min; 66日目)、(c) 硝化が良好におこなわれている汚泥との混合液入れ替え(71日目と75日目にそれぞれ400 mlずつ; 種汚泥を供給したリアクターより)、(d) SRT制御の中止(77日目)という措置を実施した。特に流入気体流量を増加させた後に、NH₄-Nが消費され一時的に良好な窒素除去がおこなわれたこともあったが、結局、約100日の運転期間中安定した硝化は達成できなかった。

NO₂-Nは、一時的に窒素除去が良好におこなわれた期間(10~20日目および53~57日目)に10 mgN/l程度蓄積されたが、それ以外の期間にはほとんど蓄積されなかった。

混合液ろ液のCODは、運転開始当時には350~400 mg/l程度であったが、日数経過とともに900 mg/l程度まで増加した(35日目)。その後、硝化が不安定となり、運転条件を頻繁に変更した結果、CODも350~700 mg/lの範囲で変動を見せた。TOCについても同様の傾向が見られ、運転開始直後には約100 mgC/lであったところが最大で330 mgC/lまで増加した。

好気工程終了時のDOはRun 1-1および1-2と比較して低濃度であり、4~7 mg/l程度であった。

好気工程終了時のpHは、Run 1-2と同様に硝化の良否をよく反映したが、良好な窒素除去がおこなわれている期間においても6.9以下にまで低下することはなかった。

MLSSは、SRTを20日に制御していた時点で既に10,000~15,000 mg/lとRun 1-1・1-2よりも高かったが、77日目にSRT制御を中止してからは急速に増加し、最大で20,000 mg/lに達した。

[N₂O放出]

上で述べたように硝化が非常に不安定であったわけだが、一方で、N₂O放出量は小さく転換率は概ね1%以下であった。これは、Run 1-2において脱窒の良否がN₂O放出量に大きく影響していたのと同様の傾向である。ただし、運転開始後10日間ほどは10~20%と高い転換率での放出が観測された。これは、10日目に運転サイクルを変更した後に速やかに減少した。

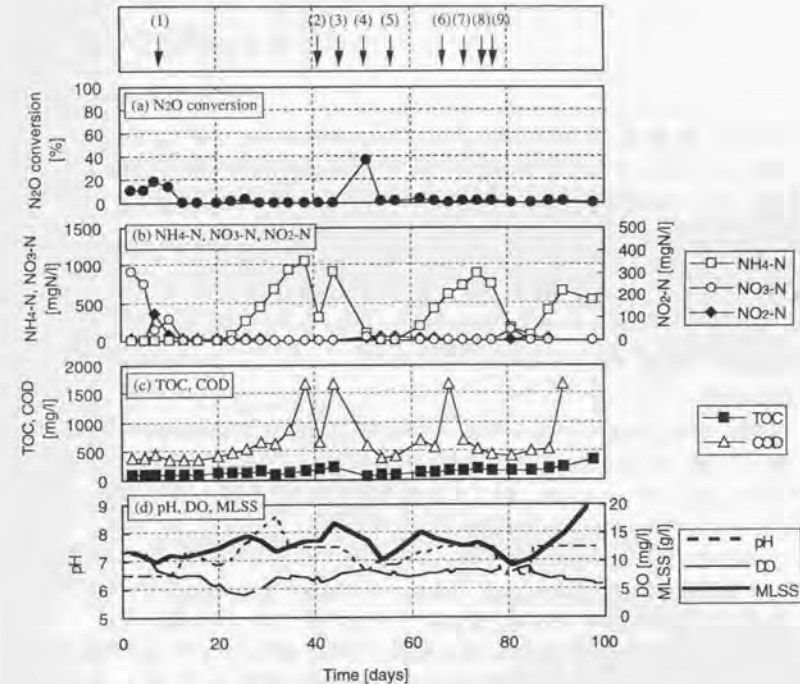


図 5.4 実験室規模リアクターRun 1-3における各指標の経日変化 (COD/N=5.6; DO制御なし)

* N₂O転換率およびMLSSを除く各指標は、好気工程終了時の実測値である。

** 最上段には運転条件の変更等を示した。

- (1) 運転サイクル変更(好気:無酸素=40分:20分→30分:30分)。
- (2) 運転サイクル変更(好気:無酸素=30分:30分→45分:15分)。
- (3) 気体流量変更(0.5 l/min→1.0 l/min)。
- (4) 気体流量変更(1.0 l/min→2.0 l/min)。
- (5) 運転サイクル変更(好気:無酸素=45分:15分→40分:20分)。
- (6) 気体流量変更(2.0 l/min→4.0 l/min)。
- (7) 硝化の良好なリアクターとの混合液入れ替え(400 ml)。
- (8) 硝化の良好なリアクターとの混合液入れ替え(400 ml)。
- (9) SRT制御中止。

1サイクル内での気相の N_2O 濃度の変化を見ると、好気工程に増加するパターン（図 5.9 (d)）と、無酸素工程に一時的に濃度が高くなるパターン（図 5.9 (e)）とが見られた。ただし、濃度は全体的に低かった。

5.3.2 好気工程のDOを低濃度に制御した影響

ここでは、好気工程のDOを低濃度に制御したRun 2-1およびRun 2-3、そしてRun 2-1の対照系であるRun 2-2での運転結果について述べる。なお、Run 2-1とRun 2-3の違いは、基質のCOD/N比をそれぞれ3.5、5.0に設定した点である。

Run 2-1～2-3について、それぞれ120日、70日、120日の運転をおこなった。

Run 2-1およびRun 2-3では、当初好気工程のDOを0.7～1.3 mg/lに制御した条件で運転を開始した。その後、Run 2-1では運転開始後59日目にDO上限設定値を下げ、0.3～0.8 mg/lのDO条件で運転された。Run 2-3では、81日目に設定値を変更し、好気工程のDOを0.5～1.1 mg/lに制御した。

なお、これらの実験系列ではSRTを長く設定したため（表 5.1）、Run 1-1～1-3と比較して硝化が良好であった。

(1) Run 2-1 (低DO, COD/N=3.5)

【処理状態】

本系列への投入基質はRun 1-2にはほぼ等しいが、好気工程のDOを0.7～1.3 mg/lに制御した期間には、Run 1-2と同様の $\text{NO}_3\text{-N}$ 蓄積型の処理状態となった。 $\text{NO}_3\text{-N}$ が600～650 mgN/l程度蓄積され、好気工程終了時の $\text{NH}_4\text{-N}$ は概ね10 mgN/l以下とほとんど残留しなかった。この期間に、好気工程終了時の $\text{NO}_2\text{-N}$ は2 mgN/l程度であったが、全く検出されないこともあった。

59日目以降、好気工程のDO設定値を下げ、0.3～0.8 mg/lのDOで運転したが、その後の10日間には、処理状態は大きくは変化しなかった。ただし、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が550～600 mgN/lとやや減少し、好気工程終了時に $\text{NH}_4\text{-N}$ が最大で70 mgN/l、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が2～3 mgN/l程度残留するようになった。

77日目に、事故により約10時間気体の流入が停止した状態で運転がなされた。その期間には、槽内が連続的に無酸素条件に保たれたと考えられる。その間に脱窒が進行したようであり、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が240 mgN/lまで消費された。また、この事故は硝化にも影響を与え、その後約15日間に渡って $\text{NH}_4\text{-N}$ が130 mgN/l程度蓄積された。100日目頃に硝化が復活し $\text{NH}_4\text{-N}$ はほとんど残留しなくなったが、 $\text{NO}_3\text{-N}$ はその後事故前と比較して低いレベルにとどまり、180～240 mgN/lで推移した。

混合液のCODおよびTOCはRun 1-2よりも高濃度であり、それぞれ700～1,100 mg/l、200～330 mgC/l程度であった。

pHは実験区間を通じて安定しており、運転途中におこなったDO設定の変更にも関わらず、好気工程終了時に下限設定値である6.5まで低下し、無酸素工程終了時には6.9～7.0まで上昇した。

MLSSは、試料採取による若干の変動があったものの概ね安定しており、13,000～16,000 mg/lであった。

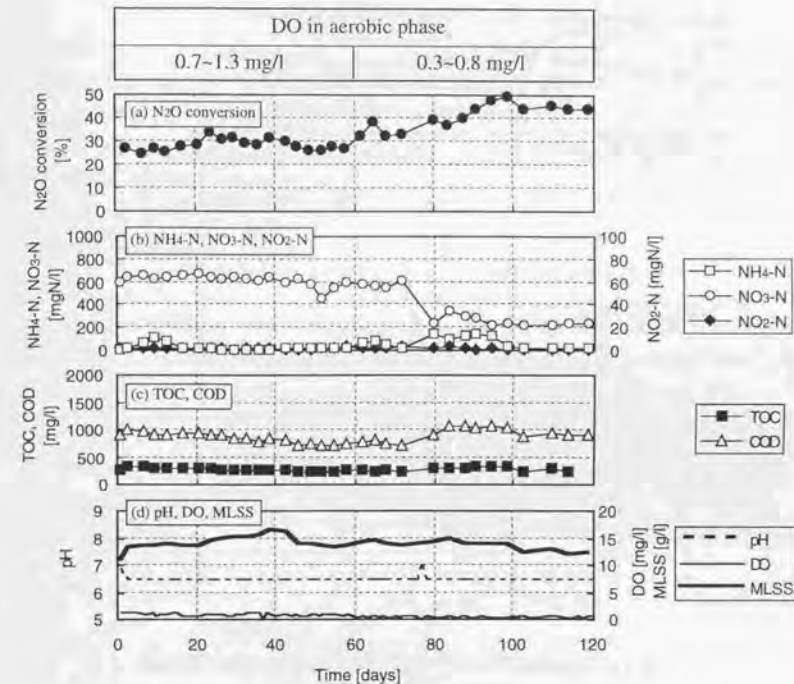


図 5.5 実験室規模リアクターRun 2-1における各指標の経日変化 (COD/N=3.5 ; 低DO)

* N_2O 転換率およびMLSSを除く各指標は、好気工程終了時の実測値である。

【 N_2O 放出】

好気工程のDOを0.7～1.3 mg/lに設定した期間には、25～30%の高い転換率で安定して N_2O が放出された。DO設定を0.3～0.8 mg/lへと低下させると、 N_2O 転換率が更に増加し始め、最終的に45%程度で安定した。

1サイクル内での気相の N_2O 濃度の変化を見ると、Run 1-2の場合と同様に無酸素工程後半での放出が卓越していた（図 5.10 (a)）。この傾向は、DO設定値を下げた後も変わらなかった（図 5.10 (b)）。すなわち、その後の N_2O 放出量の増加は、好気工程での N_2O 放出量の増加に起因するのではなく、無酸素工程後半での放出量が増加したためであると言える。

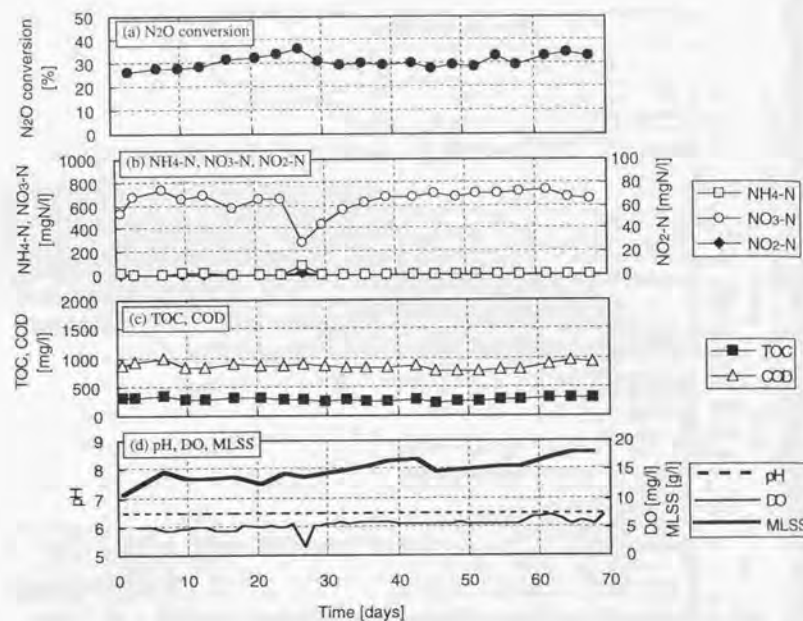


図 5.6 実験規模リアクターRun 2-2における各指標の経日変化
(COD/N=3.5 ; DO制御なし)
*N₂O転換率およびMLSSを除く各指標は、好気工程終了時の実測値である。

(2) Run 2-2 (DO制御無し, COD/N=3.5)

【処理状態】

Run 2-1と同様にNO₃-N蓄積型の運転状態となったが、蓄積NO₃-Nは650~750 mgN/lとRun 2-1よりもやや高かった。NH₄-Nの蓄積はほとんど見られず、好気工程終了時のNH₄-Nは10 mgN/l以下であった。NO₂-Nの蓄積も認められず、好気工程終了時にNO₂-Nが検出されることはほとんどなかった。

運転開始後25~30日目に一時的にNO₃-Nが減少しているが、これはレベルセンサの誤動作により多量のろ液が引き抜かれた後に所定の水位まで水道水を加えたことによる希釈効果である。

混合液ろ液のCOD、TOCはそれぞれ750~1,100 mg/l、250~350 mgC/lであり、Run 2-1と同程度であった。

好気工程終了時のDOは6 mg/l前後で安定していた。

pHはRun 2-1と同様の変化を見せ、好気工程終了時には6.5、無酸素工程終了時には6.8~6.9であった。

混合液のMLSSは、Run 2-1と同様に試料採取による変動が見られたものの、13,000~17,000 mg/l程

度であった。

【N₂O放出】

実験期間を通じて安定したN₂O放出が見られ、転換率は25~35%で推移した。これは、Run 2-1において好気工程のDOを0.7~1.3 mg/lに制御した場合と同程度の放出量である。

1サイクル内の気相のN₂O濃度の変化もRun 2-1に類似しており、無酸素工程の後半に主要な放出が起こった(図 5.10 (c))。

(3) Run 2-3 (DO制御有り, COD/N=5.0)

【処理状態】

運転開始当初は種汚泥由来のNO₃-Nが蓄積していたが、その後消費が進み、運転開始後20日以降にはNO₃-Nがほとんど残留しなくなった。NH₄-Nの蓄積も見られず、窒素除去率は99%以上と良好な処

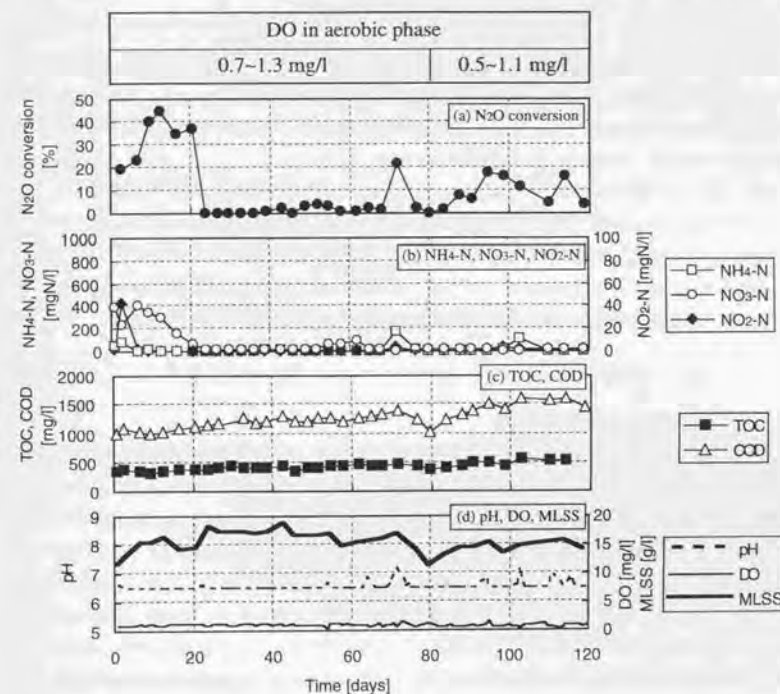


図 5.7 実験規模リアクターRun 2-3における各指標の経日変化
(COD/N=5.0 ; 低DO)

*N₂O転換率およびMLSSを除く各指標は、好気工程終了時の実測値である。

理が達成された。好気工程のDO設定値を下げ0.5～1.1 mg/lのDOで運転した期間（81日目以降）においても高い窒素除去率は継続した。ただし、後者においては時折一時的に硝化が不安定となり、pHが上昇することがあった。しかし、Run 1-2やRun 1-3において見られたような著しいNH₄-Nの蓄積傾向は観察されなかった。

好気工程終了時のNO₂-Nは、好気工程のDOを0.7～1.3 mg/lで運転した期間においてはほとんど検出されなかった。DO設定値を下げた以降は、好気工程終了時に1～3 mgN/l程度のNO₂-Nが残留するようになった。

混合液のCODおよびTOCはRun 2-1、2-2よりも明らかに高く、それぞれ1,000～1,400 mg/l、320～450 mgC/lであった。

pHはRun 2-1やRun 2-2と同レベルの6.5～6.9で推移したが、運転後半では硝化の一時的な不調によりpHが上昇することがあった。

MLSSは、他の系列と同様に試料採取による変動が見られ、14,000～18,000 mg/lの範囲で変化した。

[N₂O放出]

運転開始直後には、20～45%と高い転換率でN₂Oが放出された。しかし、NO₃-Nが完全に除去されるようになった24日目以降、放出量が大きく減少し、転換率は1%以下となった。これ以降、DO設定値を変更するまでの期間において、硝化の不調によりNH₄-NおよびNO₂-Nが一時的に蓄積した時の大きな放出（72日目）を除けば、N₂O転換率は4%以下に収まった。

81日目に好気工程のDO設定を下げたところ、N₂O放出量が増加し転換率は4～18%となった。

1 サイクル内での気相のN₂O濃度の変化を見ると、24日目にN₂O転換率が1%以下となって以降は、無酸素工程でのN₂O放出がほとんど見られなくなり、主要な放出は好気工程の中頃から終了時にかけて起こるようになった（図 5.10 (d)）。そして、好気時DOを下げN₂O放出量が増加した際には、無酸素工程での放出には変化が無く、好気工程での放出量が増加した（図 5.10 (e)）。

5.3.3 メタノール投入の影響

ここでは、N₂O放出の抑制を意図して基質とともにメタノールを投入したRun 2-4の運転結果について述べる。本系列は、5.3.2で述べたRun 2-2から移行したものであり、メタノール投入以外の運転条件はRun 2-2と同一である。ただし、5.2.1 (2)で触れたように、メタノールにより基質が希釈されたため、メタノールも含めた基質全体のNH₄-Nは1,550 mgN/lと低下し、HRTは3.6日とやや短くなった。

本系列開始時には、メタノールも含めた全基質のCOD/N比がRun 2-3と同じ5.0となるようにメタノール投入をおこなった。これは、基質中のCOD成分のうち30%がメタノールであったことに相当する。

投入開始後40日が経過した時点でメタノール投入量を増加させ、全基質のCOD/N比が5.5となるよう設定した。これにより、基質のCOD成分に占めるメタノールの割合は、36%へと増大した。なお、ここでの投入量増加は投入されるメタノール溶液の濃度を増加させることによりおこなったので、それによるHRTおよび基質のNH₄-N濃度の変化は無い。

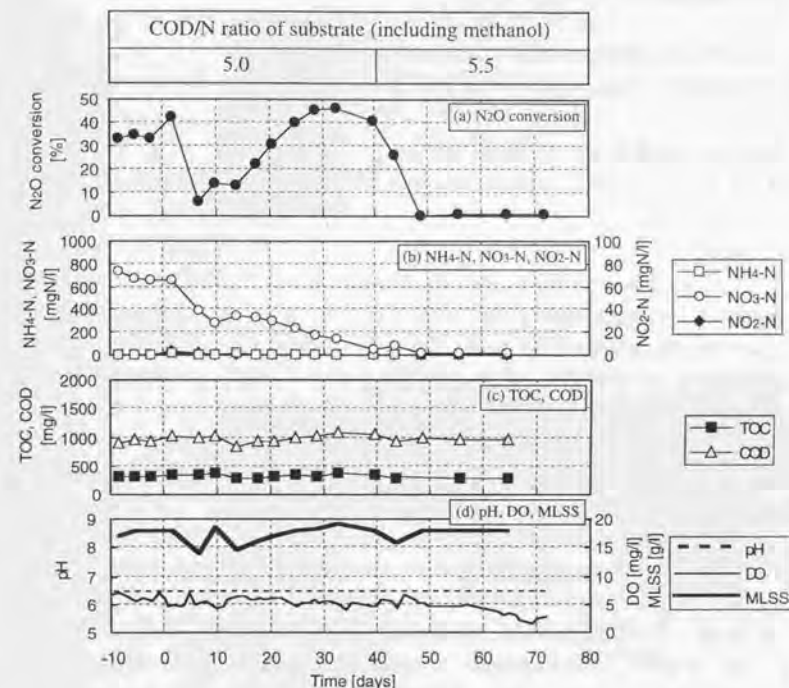


図 5.8 実験室規模リアクターRun 2-4における各指標の経日変化
(COD/N=3.5; DO制御なし; メタノール投入)

* N₂O転換率およびMLSSを除く各指標は、好気工程終了時の実測値である。

メタノール投入以前には（Run 2-2）、処理状態はNO₃-N蓄積型となっており、NH₄-Nの蓄積は見られなかったのに対してNO₃-Nが650～700 mgN/l程度蓄積していた。N₂Oは、転換率30～35%と大量に放出されていた。

[処理状態]

メタノール投入開始後10日目までは、蓄積されていたNO₃-Nがほぼ直線的に減少した。その後、20日目までNO₃-Nが300 mgN/lではほぼ一定濃度に保たれ、以降再び減少を始めた。40日目に投入量を増加させた時点でのNO₃-Nは約50 mgN/lであった。投入開始直後の数日間には、好気工程終了時にNH₄-NとNO₂-Nがそれぞれ20 mgN/l、2 mgN/l程度残留したが、以降、両者の蓄積は見られなかった。

メタノール投入量増加後（40日目）、10日間ほどNO₃-Nがやや増加する傾向が観察されたが、以降はNO₃-Nが速やかに消費され、NH₄-NおよびNO₃-Nが蓄積しない良好な処理状況が達成された。

混合液ろ液のCODおよびTOCは、Run 2-2から大きな変化を示さなかった。

好気工程終了時のDOは、40日目以前にはRun 2-2と同程度であった。しかし、メタノール投入量を増加させて10日ほど経過した時点から好気工程終了時のDOが低下し始め、最終的に2~3 mg/l程度となった。

pHは、Run 2-2と同様に6.5~6.9の範囲で変動した。

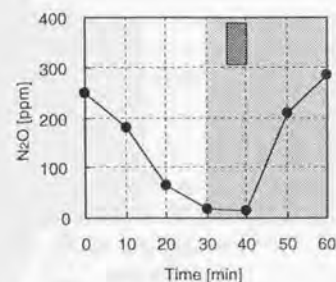
混合液のMLSSは、16,000~19,000 mg/lとRun 2-2よりもやや高いレベルで推移した。

[N₂O放出]

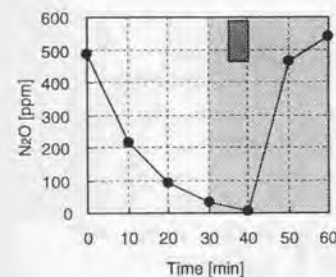
メタノール投入開始後、5日目まではN₂O放出量あまり変わらなかったところ、6日目に突然放出量が減少し、N₂O転換率は6%にまで低下した。しかし、その後徐々に放出量が増加し始め、30日目にはメタノール投入前よりも大きくなった。ただし、7、8節で示すように(図 7.30)、この時点での脱窒量当たりのN₂O転換率は、メタノール投入前よりは小さい。なお、ここで放出量が増加している期間においても、NO₃-Nは減少傾向にあった。

40日目にメタノール投入量を増加させたところ、N₂O放出量は日数経過とともに低下し、50日目には転換率が1%以下となった。なお、上で述べたように40~50日目には混合液ろ液のNO₃-N濃度が増加する傾向が見られたが、その間にもN₂O放出量は急速に減少した。

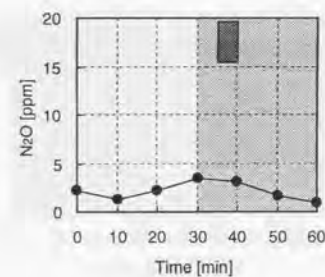
1 サイクル内の気相のN₂O濃度の変化を見ると、6日目に放出量が一時的に減少するまでは、Run 2-2と同様に無酸素工程後半に放出量が大きくなる傾向を示していた(図 5.10 (c)と同様の变化傾向)。そして6日目に放出量が減少した時点では、無酸素工程での放出がほとんど見られなくなった(図 5.11 (a))。その後放出量が増加し始めると再び無酸素工程の後半での放出が見られるようになったが、放出が起こる時期が日数経過につれて変化した。14日目の時点では、無酸素工程の終了時にのみ放出が見られたが(図 5.11 (b))、その後放出量が増加するにつれ、放出が起こり始める時期が無酸素工程の中で早くなっていった(図 5.11 (c))。そして、放出量が投入前よりも高くなった時点では、Run 2-2とはほぼ同様の放出様態を示した(図 5.11 (d))。メタノール投入量を増やし、放出量が再び減少した時点では、無酸素工程での放出がほとんど見られなくなった(図 5.11 (e))。



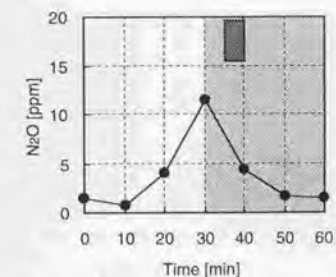
(a) Run 1-1 (62日目)



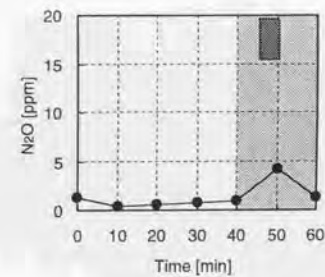
(b) Run 1-2 (38日目)



(c) Run 1-2 (68日目)

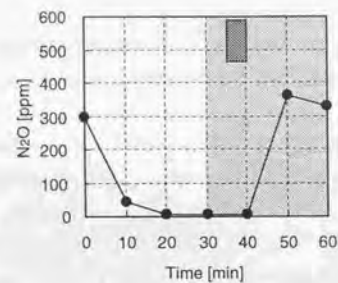


(d) Run 1-3 (29日目)

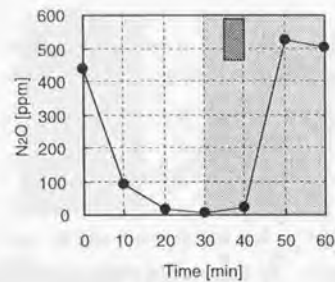


(e) Run 1-3 (81日目)

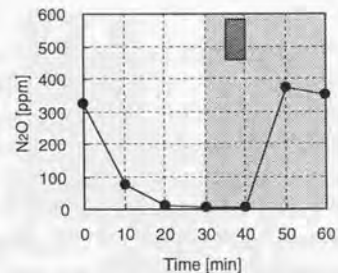
図 5.9 Run 1-1~1-3において見られたサイクル内の気相のN₂O濃度変化パターンの例
(白い部分は好気工程を、網掛け部分は無酸素工程を表す。濃色の四角は基質投入時期を示す。)



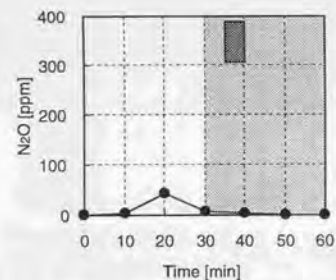
(a) Run 2-1 (43日目)



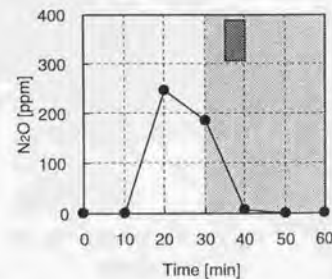
(b) Run 2-1 (110日目)



(c) Run 2-2 (62日目)

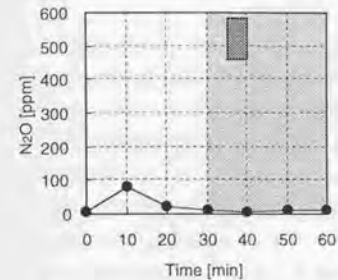


(d) Run 2-3 (43日目)

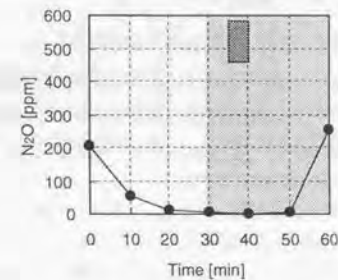


(e) Run 2-3 (95日目)

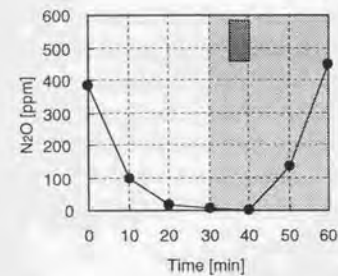
図 5.10 Run 2-1~2-3において見られたサイクル内の気相の N_2O 濃度変化パターンの例
(白い部分は好気工程を、網掛け部分は無酸素工程を表す。濃色の四角は基質投入時期を示す。)



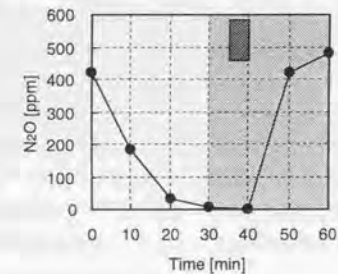
(a) Run 2-4 (7日目)



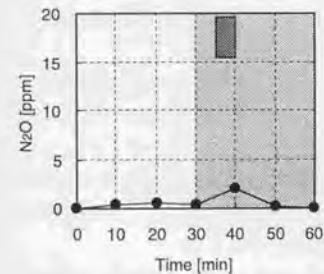
(b) Run 2-4 (14日目)



(c) Run 2-4 (21日目)



(d) Run 2-4 (33日目)



(e) Run 2-4 (50日目)

図 5.11 Run 2-4においてメタノール投入開始後の日数経過に伴う
サイクル内の気相の N_2O 濃度変化パターンの推移
(白い部分は好気工程を、網掛け部分は無酸素工程を表す。濃色の四角は基質投入時期を示す。)