

資料

貧酸素水塊発生水域の海底における脱窒条件の検討

伊達 悦二

The Study on the Conditions of the Denitrification Rates in the Bottom of Sea Area Occurred Oxygen-Deficient Water Mass

ETZUJI DATE

(Received Dec. 1, 2008)

広島湾では夏季の貧酸素水塊発生時期、底泥からの溶出により海底層へ窒素が蓄積し、富栄養化の要因の一つとなっている。そこで、窒素除去に着目し、富栄養化防止の一技術としての脱窒手法の基礎データを得る目的で脱窒条件についての室内実験を行った。その結果、効果的な脱窒速度を得るための硝化の最適条件は温度25℃のときDO濃度10mg/l以上であることが認められた。また、脱窒速度とDO濃度、脱窒速度とNO₃-N濃度との間にはそれぞれ有意な相関があることが認められた。脱窒速度を目的変数、DO濃度とNO₃-N濃度を説明変数にした重回帰分析を行った結果、 $Y = 0.053 \times a + 9.2 \times b + 0.65$ (Y: 脱窒速度 (mgN/m²/d), a: 現場のDO濃度 (mg/l), b: 現場のNO₃-N濃度 (mg/l)) の重回帰式が得られ、脱窒速度はNO₃-N濃度に依存していることが分かった。

キーワード: 広島湾, 脱窒速度, 硝化速度, 富栄養化, 貧酸素水塊

緒 言 方 法

瀬戸内海に位置する広島湾は閉鎖的な内湾で、湾奥は化学的酸素要求量(COD)の環境基準は未達成の状況にあり[1]、夏季には底層で恒常的に貧酸素水塊が出現している富栄養化水域である[2]。富栄養化が容易に解消しない要因として栄養塩類が内部生産→生産された有機物の沈降→分解→堆積→底泥からの溶出→内部生産という海中中での循環系の中で繰り返し利用されるためである[3]。

広島湾では干潟に比べ沿岸域海底での脱窒速度が高く、季節的には夏季から秋季に高いことが認められている[4]。しかし、この時期は貧酸素化により底泥からの溶出した窒素源がほぼすべてアンモニア態窒素として底層に存在する。このため、効率的な脱窒を引き起こすにはアンモニア態窒素を硝酸態窒素に変換(硝化)する必要がある。そこで、富栄養化防止の一技術としての海底における脱窒手法について基礎データを得る目的で脱窒条件、すなわち硝化の最適条件を見出すための硝化実験と脱窒速度に及ぼす溶存酸素濃度および硝酸態窒素濃度の影響の検討を行った。

1 硝化実験

実験は2004年8～11月に広島湾内に存在する江田島湾からHR型不かく乱採泥器により採取したコア泥を用いた。採取したコア泥の表層から5cm程度を円筒形ガラス容器(50φ, 高さ150mm)に移し、コア泥上にアンモニア態窒素(NH₄-N)濃度0.5mg/lを含む現場底層水約150mlを注ぎ込み、実験試料とした。NH₄-N濃度0.5mg/lは広島湾の夏季底層に見られる無機態窒素の最大濃度に近い値として設定した。温度は広島湾の貧酸素水塊発生時期の夏季を想定し、20℃と25℃の2条件に設定した。DO濃度の影響を見るため、DO濃度は0, 4, 7, 15, 30mg/lの5条件とし、各試料の上層水に底泥が巻き上がらないように連続曝気し、約2週間暗所で培養した。この間ほぼ毎日上層水を採取し、無機態窒素三態(NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N)の経時変化を測定した。実験は20℃について6回、25℃について2回行った。なお、実験は各試料について2回繰返し行い、解析にはその平均値を用いた。無機態窒素三態はオートアナライザー(プラン・ルーベ社 TRAACS2000)で測定した。

2 脱窒に及ぼす影響実験

実験は2005年8～11月に行った。前述の硝化実験と同様に江田島湾から採取したコア泥を円筒形ガラス容

器にとり、コア泥の上層にNH₄-N濃度を0.5mg/lに調整した現場底層水約150mlを注ぎ込み実験試料とした。温度条件は25℃の元で、DO濃度条件を0、4、7、15、30mg/lに設定したガスを各試料の上層水に約10日間連続曝気し、それぞれ硝化により生成したNO₃-N濃度を求めた。次に上層水を取り除き、生成したNO₃-N濃度に調整した海水をコア泥上に注ぎ込みアセチレン阻害法により脱窒速度を測定し、硝化から脱窒までの一連の過程における脱窒速度を測定し、脱窒速度におよぼすDO濃度およびNO₃-N濃度の影響を調べた。実験は各試料について2回繰返し行い、解析には平均値を用いた。アセチレン阻害法は清木らの方法による[4]。生成したN₂Oはガスクロマトグラフィーにより測定した。ガスクロマトグラフィー測定条件を表1に示す。

結果と考察

1 硝化実験

広島湾では貧酸素水塊が発生する時期は7～9月であることが明らかとなっており[2]、この時期、底泥から溶出した窒素源は底層水中ではほとんどNH₄-Nの形態で存在するため、効率的な脱窒を引き起こすにはNH₄-NからNO₃-Nへの硝化が必要である。そこで、最適な硝化条件を探るため、硝化におよぼす温度、DO濃度の影響を検討した。図1に一例として20℃で行った

表1 ガスクロマトグラフィー測定条件

機種	島津 GC-5A
カラム	2.6mmΦ×2m
充填剤	ガスクロパック 54
カラム温度	60℃
キャリアーガス	高純度窒素
ガス流量	40ml/min
検出器	ECD (240℃)

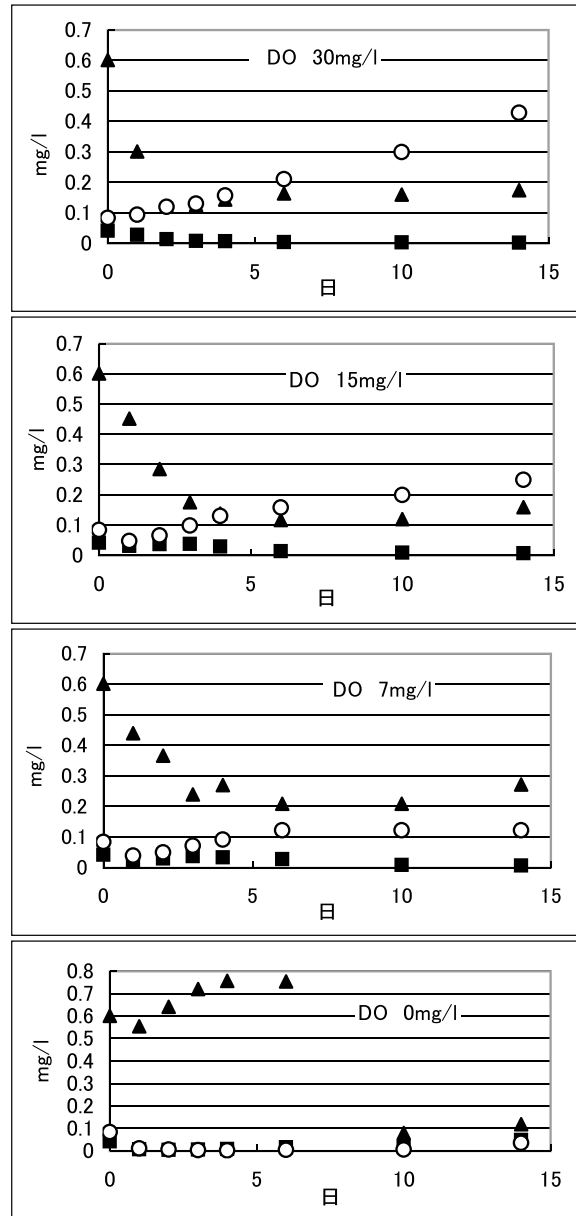


図1 無機窒素三態 (DIN) の経時変化 (20℃)
○: 硝酸態窒素 ▲: アンモニア態窒素 ■: 亜硝酸態窒素

表2 DO濃度および温度条件と硝化速度

DO濃度 (mg/l)		0	4	7	15	30
実験系 (20℃)	RUN I	0.001		0.017	0.023	0.025
	RUN II		0.015	0.039	0.039	
	RUN III			0.027		
	RUN IV		0.010	0.040	0.021	
	RUN V	0.000	0.011	0.037	0.032	0.042
	RUN VI	0.001		0.031	0.047	
	平均	0.001	0.012	0.032	0.032	0.034
実験系 (25℃)	RUN VII			0.049	0.039	0.038
	RUN VIII	0.001	0.017	0.038		0.045
	平均	0.001	0.017	0.038	0.039	0.042

実験における無機態窒素の経時変化を示す。DO 濃度が 0mg/l の場合を除くと時間の経過とともに $\text{NH}_4\text{-N}$ の減少と $\text{NO}_3\text{-N}$ の上昇が見られ、 $\text{NH}_4\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3\text{-N}$ への硝化が起きていることが認められた。8 回の実験系から硝化に要する日数は約 7 日であることが分かった。硝化速度は図 1 の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度について初日から最大濃度に達するまでの期間を最小二乗法により算出し、その結果を表 2 に示す。表 2 から DO 濃度が 0mg/l の場合の硝化速度は 0.001mgN/l/d で、硝化はほとんど起こらず、DO 濃度 30mg/l において 20℃、25℃でそれぞれ最大の 0.034mgN/l/d、0.042mgN/l/d を示した。

図 2 に硝化速度と DO 濃度との関係を示した。図 2 から硝化の最適条件は温度 25℃ のとき DO 濃度 10mg/l 以上であることが認められ、酸素供給による現場での脱窒手法を適用する際には底層の DO 濃度を 10mg/l 以上になるように酸素を供給することが必要であることが認められた。

2 脱窒に及ぼす DO 濃度および $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の影響実験

前述のように貧酸素水塊の発生水域では底層には無機

態窒素のほとんどが $\text{NH}_4\text{-N}$ として存在する。このため効率的な脱窒反応を得るには DO 供給により硝化を引きこす必要がある。そこで、硝化から脱窒までの一連の過程における脱窒速度を測定し、脱窒速度におよぼす DO 濃度および $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の影響を検討した。

図 3 に脱窒速度と DO 濃度との関係を示す。図 3 から脱窒速度と DO 濃度との間には相関係数 $r=0.99$ ($n=5$) となり、危険率 0.5% で有意な相関が認められた。また、図 4 に示すように脱窒速度と $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度との間にも $r=0.98$ ($n=5$) の有意な相関が得られた。図 5 は DO 濃度と硝化により生成した $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度との関係を見たもので、濃度は DO が 10mg/l までは直線的に増加し、以降 30mg/l までは漸次的に増加となる関係を示した。ここで、脱窒速度、DO 濃度、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の関係を見るため、脱窒速度を目的変数、DO 濃度と $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度を説明変数にした重回帰分析を行った。その結果、 $Y=0.053 \times a + 9.2 \times b + 0.65$ (Y : 脱窒速度 (mgN/m²/d), a : 現場の DO 濃度 (mg/l), b : 現場の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度 (mg/l)) の重回帰式が得られ、重相関決定係数 $r^2=0.992$ であることから、この重回帰式により脱窒速度の 99% を説明していることを示した。また、脱窒速度は $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度

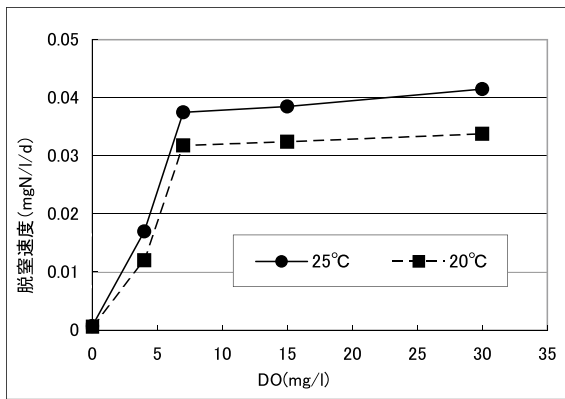


図 2 硝化速度と温度および DO 濃度との関係

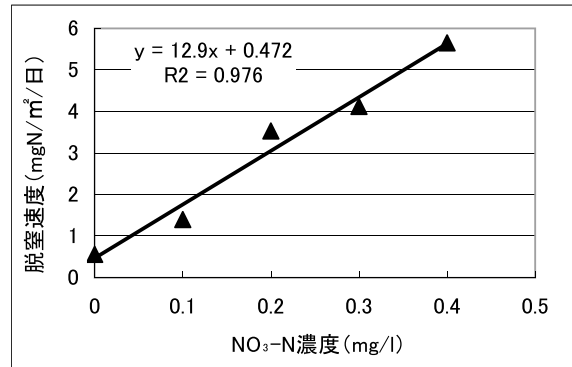


図 4 脱窒速度と $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度との関係

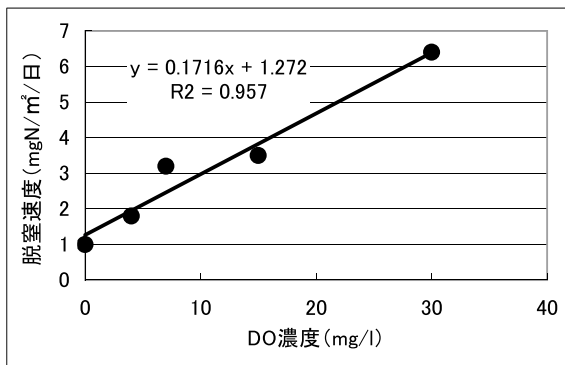


図 3 脱窒速度と DO 濃度との関係

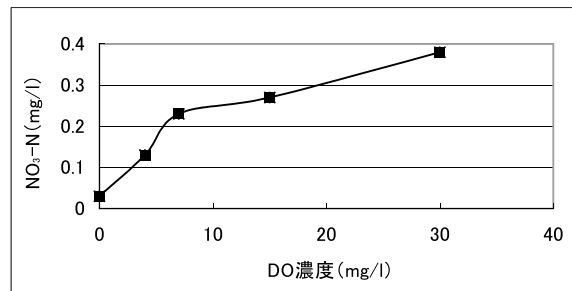


図 5 DO 濃度と硝化により生成した $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度との関係

に依存していることが明らかとなった。

なお、この研究は横断研究「広島湾流域圏環境再生研究～太田川から広島湾までの自然再生をめざして～」(広島県, 平成 16 年度～18 年度) の一環として実施したものである。

文 献

[1] 広島県 環境白書 昭和 53 年～平成 20 年

[2] 伊達悦二, 清木徹 (2006), 広島湾の貧酸素水塊の分布とその形成機構, 広島県保健環境センター研究報告, 14, 1-11

[3] 伊達悦二, 清木徹, 井澤博文, 星野響 (1993), 広島湾における炭素, 窒素, リンの循環, 水質汚濁研究, 12, 29-36

[4] 清木徹, 伊達悦二, 岡田光正 (2008), 干潟および沿岸海底における脱窒と窒素固定, 日本水産学会誌, 74(4), 678-687