

生物学的排水処理における亜酸化窒素の
発生とその抑制手法の開発

1997

木 持 謙

①

生物学的排水処理における亜酸化窒素の
発生とその抑制手法の開発

筑波大学大学院

農学研究科

(バイオテクノロジー学際カリキュラム)

木 持 謙

目 次

ABBREVIATION	1
第1章 緒 論	2
1-1 本研究の背景および目的	2
1-2 本研究論文の概要	4
第2章 温室効果ガスの発生源、放出量と発生抑制対策の意義	6
2-1 地球温暖化および温室効果の機構	6
2-2 温室効果ガスの特徴、人為的放出源とその放出量	8
2-2-1 二酸化炭素	8
2-2-2 メタン	10
2-2-3 亜酸化窒素	12
2-2-4 ハロカーボン類および他のハロゲン化合物類	13
2-2-5 オゾン	15
2-3 温室効果ガスの地球温暖化に及ぼす影響の評価手法	16
2-4 地球温暖化対策の経緯と展開	20
2-4-1 地球温暖化対策のこれまでの経緯	20
2-4-2 地球温暖化対策のこれからの展開	22
2-5 まとめ	23
第3章 排水処理過程における窒素除去機構とN ₂ Oの生成	24
3-1 はじめに	24
3-2 生物学的硝化反応におけるN ₂ Oの生成機構	24
3-3 生物学的脱窒反応におけるN ₂ Oの生成機構	27

3-4	まとめ	30
第4章	生活排水処理施設からの N_2O 発生の実態と問題点の解析	31
4-1	はじめに	31
4-2	調査方法	32
4-2-1	実験施設の概要および運転操作条件	32
4-2-2	試料の採集法	32
4-2-3	分析項目および方法	35
4-2-4	N_2O 放出速度の計算法	35
4-3	結果および考察	40
4-3-1	N_2O 発生に及ぼす嫌気、好気条件の影響	40
4-3-2	窒素除去能に及ぼす嫌気、好気条件の影響	45
4-4	まとめ	50
第5章	生物学的硝化反応における N_2O の生成機構および影響因子の解明	51
5-1	はじめに	51
5-2	実験方法	52
5-2-1	実験装置	52
5-2-2	実験条件	52
5-2-3	試料の採集法	57
5-2-4	分析項目および方法	57
5-2-5	生物処理反応槽内の窒素収支	57
5-3	結果および考察	61
5-3-1	硝化反応、 N_2O 生成に及ぼす NO_3^- 蓄積およびDOの影響	61
5-3-2	硝化反応、 N_2O 生成に及ぼすpHおよびDOの影響	64
5-4	まとめ	70

第6章	生物学的脱窒反応を組み込んだ嫌気好気排水処理プロセスの N_2O 放出抑制機構の解析	73
6-1	はじめに	73
6-2	実験方法	73
6-2-1	実験装置	73
6-2-2	実験条件	76
6-2-3	試料の採集法	76
6-2-4	分析項目および方法	78
6-3	結果および考察	78
6-3-1	DO制御およびタイマー制御における N_2O 放出特性の比較解析	78
6-3-2	DO制御およびタイマー制御における窒素除去特性の比較解析	80
6-4	まとめ	85
第7章	DO制御間欠ばっ気活性汚泥法における N_2O 放出抑制効果の実証評価	86
7-1	はじめに	86
7-2	実験方法	86
7-2-1	実験施設の概要	86
7-2-2	窒素の適正負荷条件下における N_2O 放出および窒素除去能の解析	88
7-2-3	窒素の過負荷条件下における N_2O 放出および窒素除去能の解析	88
7-2-4	試料の採集法	91
7-2-5	分析項目および方法	91
7-3	結果および考察	91

7-3-1	窒素の適正負荷条件下における N_2O 放出および窒素除去能	91
7-3-1-1	N_2O 放出特性	91
7-3-1-2	窒素除去能	98
7-3-2	窒素の過負荷条件下における N_2O 放出および窒素除去能	101
7-3-2-1	N_2O 放出特性	101
7-3-2-2	窒素除去能	104
7-4	まとめ	109
第8章	総括、今後の課題および展望	112
8-1	本研究の総括	112
8-2	課題および展望	114
	参考文献	117
	謝 辞	125

ABBREVIATION

C/N	Carbon/Nitrogen
COD	Chemical Oxygen Demand
DO	Dissolved Oxygen
ECD	Electron Capture Detector
HAO	Hydroxylamine Oxidoreductase
HRT	Hydraulic Retention Time
MLSS	Mixed Liquor Suspended Solids
NH ₃	Ammonia
NH ₃ -N	Ammonia Nitrogen
NO ₂ ⁻	Nitrite
NO ₂ -N	Nitrite Nitrogen
NO ₃ ⁻	Nitrate
NO ₃ -N	Nitrate Nitrogen
ORP	Oxidation-Reduction Potential
PO ₄ ³⁻	Phosphate ion
PO ₄ -P	Phosphate phosphorus
SRT	Sludge Retention Time
T-N	Total Nitrogen
T-P	Total Phosphorus

第1章 緒論

1-1 本研究の背景および目的

地球温暖化は、世界人口の急増、各種産業の発展等に伴い顕在化してきた各種の環境問題の中でも、我々がかつて経験したことのない不健全な生態系を構成し、人類の生存を脅かす危険性の極めて高いことが指摘されている^{1,2)}。地球温暖化は、二酸化炭素(CO₂)、メタン(CH₄)、亜酸化窒素(N₂O)等の各種温室効果ガスの人間活動に伴う環境中への過剰な放出に起因している³⁾。これらの温室効果ガスの中でも、N₂Oは温室効果の能力がCO₂の200~300倍に相当するとされており、地球温暖化への寄与率の温室効果ガス全体に占める割合も高まっていることから、発生抑制対策は緊急を要している³⁾。そしてその対策を構じる上では、N₂Oの排水処理過程からの発生ポテンシャルが高いと考えられることから、特に排水処理におけるN₂Oの発生機構の解明と抑制対策技術の確立は極めて重要である⁴⁾。

このような地球温暖化問題に対しては、世界気象機関(WMO)と国連環境計画(UNEP)の共催により、気候変動に関する政府間パネル(IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change)が1988年11月に設立され、地球温暖化に関わる諸問題の解決を目指した検討が世界的に行われている。気候変動枠組条約(1992年5月採択、我国では1994年3月21日発効)においては、締約国会議が合意する比較可能な方法を用い、温室効果ガス(モントリオール議定書によって規制されているものを除く)の、各種の発生源における人為的な排出および吸収源による除去に関する自国の目録を作成し、定期的に更新、公表し、締約国会議に提出すること、と定めている。1997年12月には第3回締約国会議(COP3, Conference Of the Parties 3)が京都で開催され、議長国としての我国の果たすべき役割はますます大きくなってきている。また、温室効果ガスの

排出抑制対策としてのアプローチ手法として、各ガスの地球温暖化係数（GWP, Global Warming Potential）を算出し、全てのガスを合算した排出抑制目標を設定するバスケット・アプローチと呼ばれる手法が国際的に採用されつつある³⁾。そしてこれらの手法を考慮しつつ、排水処理分野からの温室効果ガスの排出量の精度の高い推定およびその抑制手法の開発を行うことが必要となる。

なお、この場合に重要なことは、 N_2O の発生抑制と同時に、窒素除去を両立させることである。現在、水源として重要なダム湖、河川、湖沼、内湾等の水域の水質保全が、窒素等の栄養塩類に起因した富栄養化の加速によって、極めて困難になりつつある^{1, 2)}。湖沼・内湾等のいわゆる閉鎖性水域は、水域内における流入水の滞留時間が非常に長いために、一度流入した汚濁物質は水域内に長期にわたって滞留し、水環境に対して深刻な影響を及ぼす。特に、これらの水域に流入する汚濁源の約7割を占めるとされる生活排水中の有機物や、窒素・リン等の栄養塩類は、水域におけるアオコの異常増殖等を引き起こし、かつ水界生態系の不健全化を招いている^{5, 7)}。最近では、異常増殖した藍藻類等により産生されるカビ臭発生物質による水道水の異臭味^{8, 9)}、藻類による浄水場におけるろ過・凝集阻害¹⁰⁾、発ガン性の危険が指摘されるトリハロメタンの生成^{11, 12)}、さらには有毒アオコが産生する青酸カリを超える強い毒性を有するミクロキスチンの蓄積など^{13, 14)}、問題は拡大化しつつある。

富栄養化の原因となる生活排水対策としては、浄化槽および下水道の整備が挙げられる^{15, 17)}。排水処理における N_2O の発生は、生物学的硝化反応のみが優先的に進行している好気性処理プロセスや、生物学的脱窒プロセス等でC/Nバランスが悪い場合等に増大する傾向にある⁴⁾。そこで、生活排水処理の窒素除去を行うに際して、 N_2O 発生条件とその抑制手法等の知見の集積を図る必要がある。本研究では、 N_2O 発生抑制と同時に富栄養化の抑制が可能な高度排水処理システムの開発を目的とした。

1-2 本研究論文の概要

本研究では、生物学的排水処理の窒素除去過程で発生する N_2O の、発生および抑制機構の解明と、富栄養化および地球温暖化抑制型高度排水処理プロセスの研究開発および実用化を目的とした実験的検討を行った。その結果、DO制御間欠ばつ気活性汚泥法は、富栄養化制御因子である窒素の排水中からの高度除去と、 N_2O の発生抑制とを両立させられることが明らかとなった。

本論文は全8章から構成されている。以下、各章の概要を述べる。

第1章では、本論文の研究の背景および目的として、地球温暖化問題と水環境改善問題との関連等について述べた。また、本論文の意義および論文概要についてまとめた。

第2章では、温室効果の仕組み、地球温暖化の現状、温室効果ガスの種類と特徴、我国をはじめとする世界各国の地球温暖化防止へ向けての取り組み状況等についてまとめ、地球温暖化に関する問題点およびその対策のあり方等について整理した。

第3章では、生物学的排水処理の窒素除去過程において進行する、硝化および脱窒反応と、その進行に伴う N_2O の生成反応の機構と制御に関する既往の研究についてまとめ、本研究の解決すべき対策を明らかとした。

第4章では、生活排水処理の窒素除去過程における N_2O 発生に関する実態調査を行った。活性汚泥処理プロセスが稼働している実施設において、連続ばつ気および間欠ばつ気の2種類の処理方式の違いと N_2O 発生量等について比較検討した。また、間欠ばつ気方式において、生物学的硝化反応の進行する好気工程、および脱窒反応の進行する嫌気工程の時間配分の設定を、30分/30分、30分/60分、30分/90分に変化させ、嫌気条件が窒素除去能や N_2O 放出に及ぼす影響について検討を行った。

第5章では、生物学的硝化反応およびそれに伴う N_2O 生成反応において、DO、pH、 NO_3-N の蓄積量等の環境因子と、反応速度等との関係について検討した。

実験には、活性汚泥を用いた単槽の生物処理反応槽を使用した。そして、DO濃度をそれぞれ0.5, 1.0, 2.0, 4.0mg l⁻¹に設定した4系の処理実験系に合成排水を流入させ、水中のNO₃-N濃度を高めた場合、およびpHを7.0から5.0まで低下させた場合について評価・検討を行った。

第6章では、20℃の実験室内にDO制御間欠ばつ気活性汚泥法のモデル実験装置を設置し、好気および嫌気的各工程の最適操作条件について基礎的な検討・評価を行った。具体的には、好気/嫌気の時間配分を60分/60分に設定した従来のタイマー制御方式と、DO濃度計測による好気/嫌気の時間設定の自動制御方式の2種類のばつ気攪拌方式の比較検討を行い、N₂O発生抑制能、窒素除去能等について検討した。

第7章では、生活排水処理におけるN₂O放出抑制と、富栄養化原因物質である窒素の高度除去を目的としたDO制御間欠ばつ気活性汚泥法の実施設への適用に関する検討を行った。具体的には、DO制御間欠ばつ気活性汚泥法の実処理実験プラントを用いて、硝化・脱窒反応、N₂O放出特性とその抑制能、そして窒素除去能等について検討を行った。さらに本法への凝集剤同時添加によるリン除去能の解析も行った。実験の流入窒素負荷条件としては、家庭からの生活排水をそのまま流入原水として使用した場合、および流入原水に尿素を添加することにより過負荷条件下とした場合について検討した。

第8章では、本研究論文の第4章から第7章における検討より得られた結果について総括し、また、今後の課題および展望等について述べた。

第2章 温室効果ガスの発生源、放出量と発生抑制対策の意義

2-1 地球温暖化および温室効果の機構

世界人口の急増、各種産業の発展等に伴って近年、酸性雨被害、砂漠化、地球温暖化などの様々な地球規模の環境問題が顕在化してきている^{1, 2)}。そしてこれらの中でも地球温暖化は、われわれがかつて経験したことのない不健全な生態系を構成し、長期にわたって人類の生存を脅かす危険性の極めて高いことが多くの研究者によって指摘されている^{3, 18, 19)}。このような地球温暖化問題に対して世界気象機関(WMO)と国連環境計画(UNEP)の共催により、気候変動に関する政府間パネル(IPCC)が1988年11月に設立され、地球温暖化に関わる諸問題の解決を目指した検討が世界的に行われている。

地球温暖化は、主として人間活動による大気中への温室効果ガスの過剰な放出によって引き起こされる³⁾。しかし、温室効果ガスの存在それ自体は、地球上の環境を生物の生存に適する気候範囲に保つために非常に重要である。

地球温暖化の基本となる温室効果の機構は次のように考えられている³⁾。太陽からの輻射(主として短波長の可視光線)は地球大気を通過して地上に到達し、そのほとんどが地表面によって吸収され、また、地表面を暖めるのに使われる。そして一部の長波長の熱輻射、つまり赤外線は地表面から再び放出され、それらは大気中の温室効果ガスによって吸収、再放出され、地表面および大気を暖めるのに使われる。そのため、結果的に地球上の気温は、温室効果ガスが存在しない場合に比較して高く保たれると同時に、その変動がある一定の範囲内に抑えられている。温室効果の機構についてはFig. 2-1に示すとおりである。実際に、地球表面の平均気温は、温室効果ガスが存在しない場合に比較して約33℃高い15℃程度であり、これにより人類を始めとする各種生物の地球上における生存が可能となっている。一方、地球に近い惑星である火星や金星においても温室効果が観察されているが、その実状は地球におけるそれと大きく異なっている²⁰⁾。火星においては、大気圧が地球の1%以下と非常に低いために温室効果

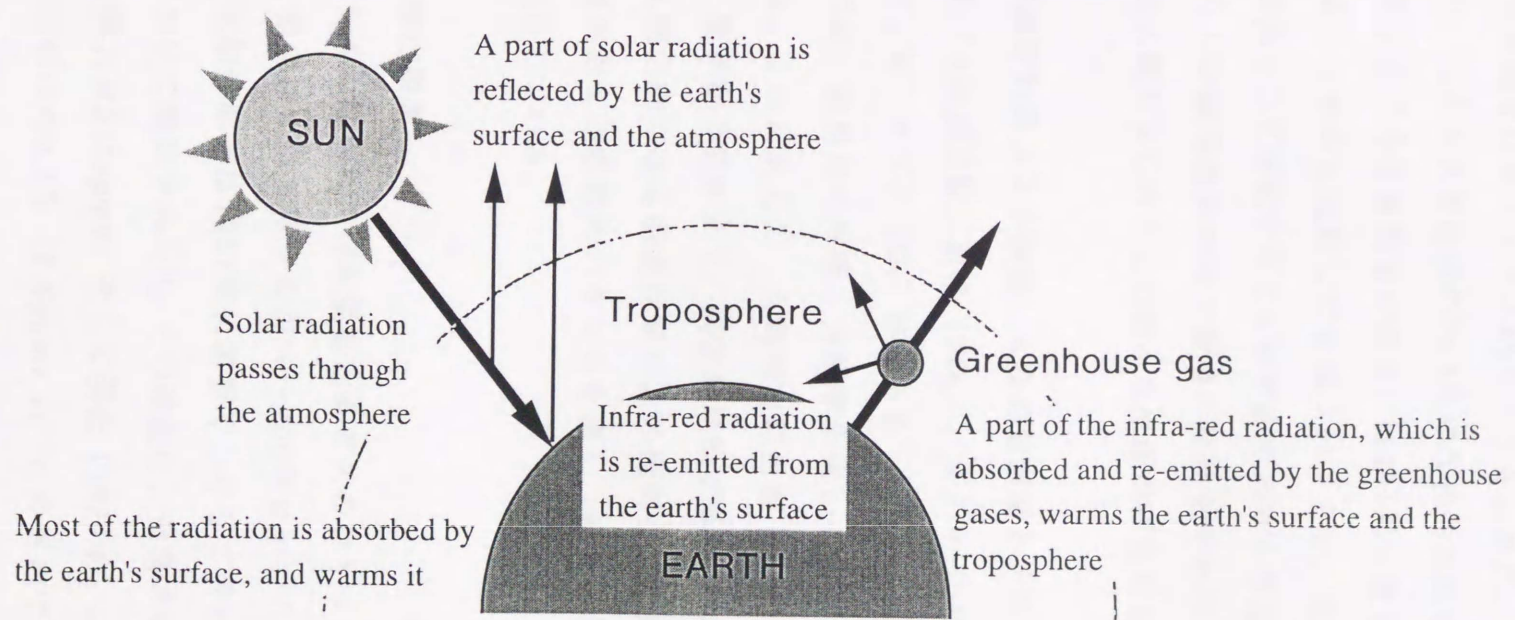


Fig. 2-1. Mechanism of the greenhouse effect.

Note: Fig. 2-1 was cited from the reference 3).

の度合いは小さく13℃程度であり、太陽からの距離等も地球よりも大であるため、その表面温度は約マイナス45℃となる。また、金星においては大気圧は90気圧に達し、しかも大気組成の96.5%は代表的な温室効果ガスのCO₂である。このため金星における温室効果の度合いは463℃に達し、その表面温度は470℃となっている。これらに比較して地球においては、適切な温室効果によって水(H₂O)が液体として存在することが可能であるような温度範囲に気候が保たれており、こうした温室効果の持つ環境の変動をやわらげる作用によって初めて、地球上には人類をはじめとした様々な生命が存在することが可能となっている。

2-2 各種温室効果ガスの特徴、人為的放出源とその放出量

温室効果ガスには二酸化炭素(CO₂)、メタン(CH₄)、亜酸化窒素(N₂O)、ハロカーボン類、オゾン(O₃)等がある^{3, 18, 19)}。これらのうちハロカーボン類を除いたものは、動植物の呼吸、分解等を通して自然界の物質循環においても発生している。これに加えて、人為的な発生源として化石燃料等の燃焼、農業・工業活動、廃棄物の埋め立て、排水処理等が挙げられる^{3, 18, 19)}。しかし先述したように、人間活動による温室効果ガスの過剰な放出は、環境中におけるこれらのガスの発生および吸収のバランスを崩し、過度の温室効果すなわち地球温暖化を引き起こしている。

2-2-1 二酸化炭素

CO₂は最もよく知られている温室効果ガスのひとつであり、その大気中における寿命は、場合によって異なるが50~200年といわれている³⁾。大気中におけるCO₂濃度の直接の測定は1957年に南極で、そして翌1958年にはハワイのマウナロア山頂において開始された³⁾。その濃度は、産業革命以前には280ppmvであったが、1957年には315ppmv、そして現在(1994年)は358ppmvとなり、1980年代においては年平均0.4%(1.5ppmv yr⁻¹)の割合で増加している³⁾。この数値は、3.2Gt-C yr⁻¹(1G=10⁹)に相当する。CO₂の主要な発生源および吸収源についてはTable 2-1に示すとおりである。CO₂の大きな発生源としては、化石燃料

Table 2-1. Important sources and sinks of CO₂.
 (Gt-C yr⁻¹ = × 10⁹t-C yr⁻¹)

Sources	
(1) Emissions from fossil fuel and cement production	5.5 ± 0.5
(2) Net emissions from changes in tropical land-use	1.6 ± 1.0
<hr/>	
(3) Total anthropogenic emissions = (1)+(2)	7.1 ± 1.1
Sinks	
<hr/>	
(4) Storage in the atmosphere	3.2 ± 0.2
(5) Ocean uptake	2.0 ± 0.8
(6) Uptake by Northern Hemisphere forest re-growth	0.5 ± 0.5
<hr/>	
(7) Additional terrestrial sinks (CO ₂ fertilization, nitrogen fertilization, climatic effects) = [(1)+(2)] - [(4)+(5)+(6)]	1.4 ± 1.5
<hr/>	

Note: Table 2-1 was cited from the reference 3).

の燃焼、セメント製造、土地の利用形態の変化（森林伐採等）等が挙げられる。化石燃料とは、石炭、石油、天然ガス等を指し、Andresらの試算によれば、1980年代における化石燃料に関するCO₂の放出量は5.5Gt-C yr⁻¹とされている²¹⁾。また、土地利用形態の変化に伴うCO₂の放出としては、焼畑等による生物資源の燃焼や、森林伐採等に伴う土壌・森林による炭素固定能力の低下に起因する。樹木の伐採等による森林の減少は特に熱帯地方において著しく、熱帯森林の減少は1.6±1.0Gt-C yr⁻¹の大気中へのCO₂放出に相当するとされている²²⁾。また、Houghtonは、1850年から1990年における土地利用形態の変化により122±40Gt-CのCO₂が放出されたとしている²³⁾。これらに対して、海洋と地球上における生物圏がCO₂の主な吸収源となっている。特に、海洋においては大気中に比較して50倍以上の炭素が、その大部分が炭酸イオン等の形で存在しているため、海洋におけるCO₂の吸収の果たす役割は極めて大きなものとなっている²³⁾。CO₂の大気中における濃度の安定化へのやりとりは、短期的に見れば地球大気と海洋表面および生物圏の間で行われる。長期的には深海底に、あるいは森林のバイオマスや土壌有機物として固定されるが、その期間は様々である。

2-2-2 メタン

CH₄は重要な温室効果ガスである。対流圏に到達したCH₄はオゾン (O₃) の発生に関与し、成層圏においてはOH+CH₄+O₂→CH₃O₂+H₂Oで表されるようにOHラジカルと反応して水蒸気 (H₂O) を生成する³⁾。そしてこの両者もまた重要な温室効果ガスである。CH₄の最終酸化物はCO₂であるが、前述のようにこのCO₂も温室効果ガスである。大気中の寿命は約15年といわれておりCO₂よりもかなり短い³⁾が、温室効果のポテンシャルはCO₂を1としたときに20~30倍に相当する³⁾。大気中における濃度は、産業革命以前には0.8ppmvであったが、現在(1994年)は1.72ppmvと2倍以上の値となっている³⁾。その濃度は1980年代には年平均0.9%の割合で増加していたが、1990年代に入ってその増加率は大きく減少し、ほぼ横ばい状態であった。しかしここ数年間は再び増加に転じている。CH₄の発生源および吸収源等についてはTable 2-2に示すとおりである。これに

Table 2-2. Estimated sources and sinks of CH₄.

($\times 10^{12}$ g-CH₄ yr⁻¹)

Sources		
Natural		
	Wetlands	115
	Termites	20
	Oceans	10
	Other	15
Anthropogenic		
Fossil fuel related	Natural gas	40 (20-50)
	Coal mine	30 (15-45)
	Petroleum industry	15 (5-30)
	Coal combustion	? (1-30)
Biospheric carbon	Enteric fermentation	85 (65-100)
	Rice paddies	60 (20-100)
	Biomass burning	40 (20-80)
	Landfills	40 (20-70)
	Animal waste	25 (20-30)
	Domestic sewage	25 (15-80)
Sinks		
	Tropospheric -OH	445 (360-530)
	Stratosphere	40 (32-48)
	Soils	30 (15-45)
Atmospheric increase		37 (35-40)

Note: Table 2-2 was cited and modified from the reference 3).

よれば、 CH_4 の発生は自然界においては沼沢地等からのものが最も大きい。Bartlettらによるアマゾン地域における調査報告によれば、熱帯地域の沼沢地は、最大 $60\text{Tg}\cdot\text{CH}_4\text{ yr}^{-1}$ ($1\text{T}=10^{12}$) 程度の CH_4 発生源と見積もられている²⁴⁾。また、シロアリによる CH_4 の発生も報告されている²⁵⁾。人為的な CH_4 の放出源としては、まず化石燃料に関連するものとして、石炭の採掘、天然ガス、石油精製業、そしてこれらの燃焼が挙げられる。牛、羊等の腸内発酵によっても CH_4 が発生し、その約90%が家畜に由来するという報告もある²⁶⁾。水田（稲作）からの CH_4 発生も報告されている。Minamiらは、水田からの CH_4 発生は、気候、施肥状況、灌漑による水田土壌の酸化還元状態等による影響が大きく、また、これらの因子は非常に広くかつ複雑に相互作用しあっていると報告している²⁷⁾。バイオマス燃焼および排水処理からの CH_4 発生も報告されている²⁷⁾。一方、 CH_4 の吸収、すなわち大気中からの除去は、そのほとんどが先に述べたような、対流圏および成層圏におけるOHラジカルとの反応による物理化学的な分解による³⁾。しかしながら、個々の発生源および吸収源については、 CO_2 に比較すると十分に定量化されていないのが現状であり、試算・評価の精度の向上が必須であるとされている。

2-2-3 亜酸化窒素

N_2O は一酸化二窒素ともよばれ、大気中における寿命が120年と長いことから重要な温室効果ガスである³⁾。成層圏において紫外線によって光化学分解され、その際にオゾン層の破壊を引き起こす。成層圏に存在する、NOに代表される NO_x は N_2O から生成され、その存在量のバランスは成層圏におけるオゾンの存在量に影響を及ぼす。また N_2O は、大気中における寿命の長さ等も相まって、100年を単位としてみた場合に温室効果のポテンシャルは CO_2 の約300倍となる³⁾。大気中における濃度は、産業革命以前には288ppbvであったが現在（1994年）は312ppbvであり、近年の年変化率は0.25%である³⁾。また、Prinnらによれば、北半球における大気中の N_2O 濃度は、南半球のそれに比較して0.75ppbv高いという結果が得られており²⁸⁾、このことは北半球に N_2O の大きな発生源が存在する

可能性を示唆している。N₂Oの主要な発生源および吸収源については、Table 2-3に示すとおりであるが、発生源には小規模なものが数多く存在する。自然界の海洋や土壌からのN₂Oの発生は、生態系における窒素の物質循環の一部として構成されており、その大部分が土壌や水中に棲息する細菌等の生物の代謝活動に由来する。しかしながら、その発生量の定量化は十分にはなされていないのが現状である。人為的な発生源としては、まず、畑地等の耕作に伴う窒素肥料の施用が挙げられる。施用された窒素肥料は、土壌中に棲息する細菌等の作用により、土壌の酸化還元状態等の状況によってはN₂Oとして環境中へ放出される²⁷⁾。窒素肥料の施用は世界的に行われており、これがN₂Oの大きな発生源となっている可能性も高い。バイオマス燃焼もN₂O発生源とされている。産業活動に起因するN₂Oの発生源としては、重複するものも存在するが、自動車等の交通機関、化石燃料等の燃焼、アジピン酸の製造および排水処理等から発生するとされている^{3, 27)}。一方、N₂Oの吸収源としては、成層圏における、波長が180~230nm程度の紫外線による光化学分解が主なものである。しかしながら、CH₄同様に、これらの発生源および吸収源については、解明されていない点も多いため定量化も不十分なのが現状であり、さらなる調査検討が必要であるとされている。本研究で対象としている排水処理過程からの発生についても、実態調査を中心とした発生量の定量化が急がれている。

2-2-4 ハロカーボン類および他のハロゲン化合物類

ハロカーボン類は、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素のいずれかを含む炭素化合物の総称である³⁾。これらはもともと自然界に存在しない物質であり、その発生のすべてが人間活動に起因している。これらのうちクロロフルオロカーボン類(CFCs)は、電子部品の洗浄や冷媒等に用いられてきた。しかしCFCsは温室効果ガスであると同時にオゾン層の破壊等を引き起こすことが明らかとなった。このため、1987年にはアメリカにおいてCFCsの使用が禁止され、その後、他の各国においてもCFCsの使用を禁止する動きが広まってきている。1985年には「オゾン層保護条約」(ウィーン条約)が、1987年にはCFCs削減を目指した

Table 2-3. Estimated sources and sinks of N₂O.

($\times 10^{12}$ g-N yr⁻¹)

Sources	
Natural	
Oceans	1-5
Tropical soils	
Wet forests	2.2-3.7
Dry savannas	0.5-2.0
Temperate soils	
Forests	0.1-2.0
Grasslands	0.5-2.0
Anthropogenic	
Cultivated soils	1.8-5.3
Biomass burning	0.2-1.0
Industrial sources	0.7-1.8
Cattle and feed lots	0.2-0.5
Sinks	
Stratosphere	9-17
Soils	?
Atmospheric increase	3.1-4.7

Note: Table 2-3 was cited and modified from the reference 3).

「モントリオール議定書」が締結された。また、1988年には、西暦2000年までにCFC-11、CFC-12およびCFC-113等の生産を取りやめる主旨のヘルシンキ宣言が採択された。CFCsの性質としては、大気中における寿命が長く、かつ温室効果のポテンシャルも極めて大きいといったことが挙げられる。CFC-11およびCFC-12の大気中寿命はそれぞれ約50および102年、温室効果のポテンシャルは、評価方法によっても異なるが、それぞれCO₂の数千倍にも達する。また、現在の大気中濃度はそれぞれ280および484pptvである。生産および使用の縮小に伴って今後、大気中における増加に歯止めはかけられるであろうが、残存するガスによる影響は長期にわたるものと考えられている。特定フロンについては1995年末をもってその生産が取りやめられた。これらに代わり、大気中寿命が短く温室効果の寄与率が小さいとされ代替CFCsとして開発された、ハイドロクロロフルオロカーボン類（HCFCs）としてHCFC-22等が挙げられる。HCFC-22は代替CFCsの中でも最も生産量が大きく、日本は米国に次いで世界第2位の生産国でもある。しかしながら、これらのHCFCsについても、特定CFCsに比較すればその値は小さいものの、オゾン層の破壊や地球温暖化に対して非常に大きな影響を持つことが明らかになってきており、やはりその排出は強く規制されるようになった。またHCFCsは、その生産が2020年までに段階的に全廃されることが国際交渉で決定されている。ハイドロフルオロカーボン類（HFCs）は、やはりオゾン層破壊物質の代替物質として使用されているが、このままの排出が続いた場合、IPCCによる排出シナリオによっては、2100年には全温室効果ガスによる地球温暖化総量に対して約3%の寄与率になると見積もられている。このため、HFCsについても、いずれは生産・使用の規制の対象になる見込みである。こうした代替CFCsは、特定CFCsに代わってエアコンや冷蔵庫等の冷媒として多用されており、地球温暖化防止のためには代替CFCsを使用しないこれらの製品開発が急務とされている。

2-2-5 オゾン

オゾンは、成層圏および対流圏の両方に存在し、地球上における生物の存在

にとって重要な温室効果ガスである³⁾。また、 N_2O 、ハロカーボン類との物理化学的な反応に伴うオゾンの存在量の変化は、太陽および赤外輻射に対して影響を及ぼす放射強制力を有しているという点でも重要な温室効果ガスである³⁾。ここでいう放射強制力とは、温室効果の程度を変化させ、気候変動を引き起こす機構の、地球温暖化への寄与の程度を示す指標の一つであり、その数値が大きいほど温室効果の能力も大きくなる。単位としては $W\ m^{-2}$ を用いる。オゾンは、温室効果ガスとして重要であるばかりでなく、生物にとって有害な紫外線が地球上に到達するのを防止する役割をも有している。しかしながら、先述の N_2O 、ハロカーボン類等に由来する NO_x 、Cl、Br等によるオゾン層の破壊が進行している。WMOの観測によれば、北半球中緯度地域上空の成層圏においては、1970年代以降、オゾンの存在量の減少が続いている。そしてその減少は冬季から春季にかけて極大となる。また、毎年9、10月に観測される南極のオゾンホールも、オゾン量の減少を示す現象とされている²⁹⁾。成層圏において、ハロカーボン類等の量はまだ数年間は増加し続けるものと考えられており、そのためオゾンの消失はここ数年がピークであり、その後21世紀前半を通して徐々に回復していくものと考えられている。一方、対流圏において、オゾンは CH_4 の酸化の際に、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)等の各種の前駆ガスから生成される。オゾンはまた、成層圏から対流圏へと大気の移動により輸送されるが、対流圏におけるオゾンの濃度は、地域的、鉛直的に空間変化が非常に大きいため、全地球規模での長期的な傾向の評価は困難である。北半球の対流圏におけるオゾン濃度は産業革命以前に比較して約25ppbv増加し、約2倍になったことが報告されている³⁾。

2-3 温室効果ガスの地球温暖化に及ぼす影響の評価手法

温室効果ガスは、大気中における寿命等の物理化学的性質がガスによって大きく異なるため、気候変動に及ぼす影響も考慮する期間によって差が生じてくる。すなわち、大気中において物理化学的に安定な温室効果ガスは、大気中の寿命の短いガスに比較して、長期にわたって地球温暖化に影響を及ぼし続ける

こととなる。このため、大気中における寿命、そして該当する期間において累加する温室効果等を考慮した、温室効果ガスの放射強制力についての指標が考え出されている。放射強制力とは、「温室効果ガスが地球大気システムにおけるエネルギーバランスを変化させる影響力」とIPCCによって説明されている^{3, 18)}。そして、この放射強制力の指標としてIPCCは、地球温暖化係数（GWP, Global Warming Potential）を定義している^{3, 18)}。GWPとは、単位質量の気体が大気中に放出されたことにより生ずる放射強制力を、時間積分して得られる指標である。

GWPには2とおりの表現方法がある。1つは、目的とするガスのGWPを、基準となるガス（CO₂）の同様な積分値との相対比で表したものであり、これを一般にGWPとしている。あるガス（x）の基準ガス（r）に対するGWPは次式で計算される。

$$\text{GWP}(x) = \left\{ \int a_x \cdot [x(t)] dt \right\} / \left\{ \int a_r \cdot [r(t)] dt \right\} \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 a_x および a_r は、大気中の濃度に依存する目的ガスおよび基準ガスの放射強制力を、また $x(t)$ および $r(t)$ は、時間経過に伴い減少していく目的ガスおよび基準ガスの存在量を表す。

もう1つは、絶対地球温暖化係数（AGWP, Absolute Global Warming Potential）とよばれるものであり、GWPの絶対値を表す。AGWPは、(1)式において基準ガスの項を除いたものであり、(2)式で表される。

$$\text{AGWP}(x) = \int a_x \cdot [x(t)] dt \quad \dots\dots\dots(2)$$

GWPは2つの特徴をもっている。1つは、算出されたGWPは気温の変化といったような純粋に地球物理学的な量ではないということであり、もう1つは、GWPの算出は人間活動に伴う温室効果ガスの放出に焦点がおかれているということである。また、GWPを適用する際には3つの主要な要素が存在する。その1つは、

考慮している温室効果ガスが長波長の輻射を吸収する強さおよび吸収波長のスペクトルの位置である。宇宙への熱放出において大きな役割を果たしている大気中の水蒸気 (H_2O) と吸収スペクトルが異なるガスほど、地球温暖化抑制を図る上では重要な温室効果ガスということになる。2つ目は、考慮している温室効果ガスの大気中における寿命と、反応し続ける期間の長さである。他の要素が等しいとしたならば、大気中において長期にわたって存在し続けるガスの方が、寿命の短いガスよりも重要である。これらのことは、成層圏における N_2O の光化学分解や、対流圏におけるOHラジカルによる CH_4 の分解といったように、地球大気システム内における反応に大きく左右される。3つ目は、GWPの政策等への適用者に依存するが、考慮しているガスの放射強制力が持続し続ける期間の長さをどの程度に採用するかということである。放射強制力が大きい寿命の短いガスについては、短期間のGWP値を採用すればよい。反対に、 N_2O といった寿命の長いガスに対しては長期間のGWP値についても考慮する必要がある。このためIPCCは、時間範囲として20、100および500年間に対するGWP値を算出している。すなわち、比較的近い将来において影響が予想され、緊急の対策が必要とされるような場合にはGWPの20年間値を採用し、海水面の上昇といった長期にわたる観察・評価が必要な場合にはGWPの100あるいは500年間値を採用するといったことが必要となってくる。

GWPについては、IPCCの作成した1992年報告書、1994年報告書および1995年の第二次評価報告書において、その定義、具体的な数値等の修正、改善がなされてきている。代表的な温室効果ガスのGWP値についてはTable 2-4に示すとおりである。Table 2-4からもわかるように、前述のように、GWP値は該当する温室効果ガスの大気中における寿命等についても考慮の上で見積もりがなされるため、例えば大気中寿命の非常に長いCFCsは500年値においてもその値が非常に大きく、一度環境中に放出されたガスが長期間にわたって温室効果に寄与することを示している。

Table 2-4 Global Warming Potentials (GWP) of the important greenhouse gases.

Species	Chemical formula	Lifetime (yr)	GWP (time horizon)		
			20 years	100 years	500 years
Carbon dioxide	CO ₂	Changeable	1	1	1
Methane	CH ₄	14.5±2.5	62	24.5	7.5
Nitrous Oxide	N ₂ O	120	290	320	180
CFC-11	CFCl ₃	50±5	5,000	4,000	1,400
CFC-12	CF ₂ Cl ₂	102	7,900	8,500	4,200
CFC-113	C ₂ F ₃ Cl ₃	85	5,000	5,000	2,300
HCFC-22	CF ₂ HCl	13.3	4,300	1,700	520

Note: Table 2-4 was cited and modified from the reference 3).

2-4 地球温暖化対策の経緯と展開

2-4-1 地球温暖化対策のこれまでの経緯

地球温暖化は、環境への影響が近年急速に現れ始めてきたことから世界的に注目されつつあり、IPCCを初めとした諸研究機関によりその対策が検討されている³⁰⁻³⁴⁾。実際には、地球温暖化は19世紀末にはその存在が指摘されていた。しかしながら、国際的な連携を伴う本格的な調査研究が実施されるようになったのは1980年代に入ってからである。米国エネルギー省を中心としたメカニズム等についての検討・評価がなされた結果を受け、地球温暖化を含めた地球規模での気候変動問題の重要性が注目されるようになった。

このような地球温暖化問題に対して、WMOとUNEPの共催により気候変動に関する政府間パネル（IPCC）が1988年11月に設立された。IPCCの設立目的は、気候変動に関して専門的な立場から既往の研究を評価し、世界で共通の認識を構築することにある。具体的には、(1) 気候変動に関する利用可能な科学的知見の評価、(2) 気候変動の環境および社会経済への影響評価および(3) 対応戦略の策定を行うこととされている。

IPCCは、基本的に3つの作業部会から構成されている。第1作業部会では、地球温暖化、気候変動等について現在得られている知見を整理することを作業目的とする。第2作業部会では、地球温暖化、気候変動等についての将来におけるシミュレーションを行い、環境等に対する影響予測を行うことを目的とする。そして第3作業部会では、地球温暖化への対応戦略を講じることを主な目的としている。これらの作業部会が相互に連携して、地球温暖化問題に対処するための検討を行っている。IPCC第一次評価報告書は1990年8月に完成され、これらの結果は1990年10月～11月に開催された第2回世界気候会議において報告された。

また1992年には、ブラジルのリオデジャネイロ国連環境開発会議（地球サミット）が開催され、同年5月、「2000年の温室効果ガス排出を1990年レベルに抑える」という努力目標を含む気候変動枠組条約が採択され、我国では平成6年

(1994年)3月21日に発効した。本条約は、地球上の気候系に対して、健全な生態系の維持が危うくなる程度の人為的な干渉を及ぼすことのない水準において、大気中の温室効果ガス濃度を安定化することをその最終的な目的としている。そして、その締約国に温室効果ガスの排出・吸収目録の作成、温暖化対策のための国家計画の策定とその実施等の各種の義務を課している。その中でも我国を含む先進締約国等は、CO₂等の温室効果ガスの排出量を1990年代の終わりまでに、それ以前の放出レベルに戻すことを目的とし、様々な政策を策定、施行すると同時に、定期的開催される締約国会議に情報を送付することが義務づけられている。また、締約国会議においては、送付された情報をもとに、条約に基づいて詳細な審査が実施される。

1995年3月～4月に開催された気候変動枠組条約第1回締約国会議においては、地球温暖化防止等に対する2000年以降の国際的な取り組みについて、1997年に開催される第3回締約国会議で結論を採択すべく、「ベルリンマンデート・アドホックグループ (AG/BM)」を設置して検討を行うことと決定された。これを受けて、1996年3月、第3回AG/BM会合が開催され、その結果、1997年開催の第3回締約国会議 (COP3) が京都で開催され、議長国としての我が国の果たす役割の重要性が注目されている。なお、本条約においては、特にCO₂、CH₄、N₂Oを放出量削減対象の温室効果ガスとしており、京都会議では、法的拘束力のある削減目標を含む議定書の締結を目指している。その対象国は、1995年の合意においては、我国を始め、米、豪州、欧州連合 (EU) 諸国、一部東欧諸国などの先進32カ国となっている。また、発展途上国に対しては、京都会議では放出削減数量義務や政策措置の努力目標を課さないことになっている。

一方、IPCCとしては1992年に第一次報告書補遺、また、1994年には「気候変化1994: 気候変動を引き起こす放射強制力およびIPCC IS92シナリオの評価」を完成させた。その後、1995年12月にIPCC第二次評価報告書が完成され、気候変動枠組条約に基づく今後の地球温暖化防止の取り組みに関する基礎的な知見を提示した。我国においては、関連ワークショップの開催、同報告書の作成等、一連の作業活動に対して積極的に貢献している。

2-4-2 地球温暖化対策のこれからの展開

気候変動枠組条約第2条によれば、この条約および締約国会議が採択する法的文書は、この条約の関連規定に従い、気候系に対して危険な人為的干渉を及ぼすこととならない水準に大気中の温室効果ガスの濃度を安定化させることを究極的な目的としている。また、同条約第4条第1項(a)において、締約国会議が合意する比較可能な方法を用い、温室効果ガス（モントリオール議定書によって規制されているものを除く）について、各種発生源における人為的な排出および吸収源による除去に関する自国の目録を作成、定期的に更新、公表し、同条約第12条の規定に従って締約国会議に提出することと定めている。

国際的な動向を鑑みて温室効果ガスの排出抑制対策としてのアプローチ手法のあり方を考察する場合、2種類の手法が挙げられる。その1つは、それぞれのガスごとに排出抑制目標を設定するガスバイガス・アプローチである。もう1つは、各ガスのGWPを算出し、全てのガスを合算した排出抑制目標を設定するバスケット・アプローチであり、これらを考慮に入れた検討が極めて重要となってくる。

議定書交渉においては米国、豪州を始めとして多くの国がバスケット・アプローチの採用を提案しており、気候変動枠組条約事務局は各締約国からのデータをもとに、IPCCの評価によるGWPを用いてバスケット・アプローチによる国ごとの温室効果ガス総排出量を試算し、「国別報告書に関する総合報告書」に、その結果を盛り込んでいる。このように、バスケット・アプローチは、今後、温室効果ガス排出抑制対策手法の主流になるとも考えられ、その点をふまえた研究の充実化が必須であるものと考えられている。しかしながらこの場合、温室効果ガス等排出・吸収目録からみても、 CH_4 、 N_2O の精度が CO_2 に比較して著しく低く、評価を行う際に大きな障害になるといわれていることから、これを解決するための研究の推進が必要であると考えられる。すなわち、地球温暖化の防止を目的として、各温室効果ガスの放出削減目標等について策定する場合、特に人為的発生源からの CH_4 、 N_2O の放出量の精度高い推定、特に N_2O についての十分な調査研究を行うことが必要である。そして、こうした評価・見積もり

を精度高く行うと同時に、温室効果ガス発生量削減技術の、各産業分野における有機的な連携を含めた研究開発が極めて重要になってくる。また今後、我国から近隣諸国に目を向けた場合には、特に CH_4 、 N_2O 発生抑制技術のアジア太平洋地域への展開とゼロエミッション型の高度化も必須となってくる。地球温暖化は、地球規模でその影響が現れることから、その対策における国際的な連携が極めて重要であり、IPCC等を中心とした研究活動、また、気候変動枠組条約等による具体的な方針の策定は、大きな意義を有する。

2-5 まとめ

第2章においては、温室効果の仕組み、地球温暖化の現状、温室効果ガスの種類と特徴、温室効果ガスの評価手法、そして我国をはじめとする世界各国の地球温暖化防止へ向けての取り組み状況等についてまとめ、地球温暖化に関する問題点およびその対策等の重要性について整理した。

各種の産業分野において、2-2項で述べたような温室効果ガスの放出抑制対策が必須であるものと考えられる。その中でも、 N_2O は温室効果ポテンシャルが高く、特に生活排水処理における N_2O の放出が地球温暖化に大きな影響を及ぼす可能性があることから、その発生抑制対策が重要な位置づけにある。そして、生活排水処理過程からの N_2O 放出抑制対策技術を研究開発していくためには、生活排水処理における窒素除去と N_2O 発生機構について整理することが必要である。

第3章 排水処理過程における窒素除去機構とN₂Oの生成

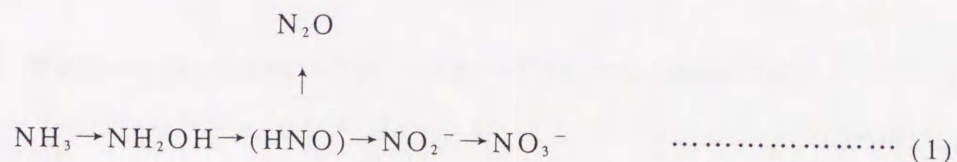
3-1 はじめに

第2章において、各種の温室効果ガスの中でもN₂Oは、温室効果ポテンシャル（GWP）の高い、従って、排出抑制を図るべき重要な対象ガスであることを述べた。そして、生活排水処理過程からこのガスが多量に発生する可能性が高いことから、排水処理過程におけるN₂O発生機構を解析し、それを制御する必要があると考えられる。このような点を考慮に入れ、本章では排水処理過程からのN₂O発生機構を、既往の研究に基づき解析評価することとした。

3-2 生物学的硝化反応におけるN₂Oの生成機構

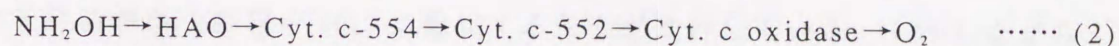
排水処理の過程において発生する温室効果ガスとしてはCO₂、CH₄、N₂Oが挙げられるが、ここで注目しているN₂Oは、硝化反応が著しく進行している好気性処理プロセスや、生物学的な硝化・脱窒プロセス等において発生するとされている⁴⁾。生物学的排水処理は、好気性条件下で進行する硝化反応と、嫌気性条件下で進行する脱窒反応とに分けられる⁶⁾。ここでいう嫌気性条件下とは、分子状の酸素は存在しないが、亜硝酸、硝酸態窒素等の形をとり、結合体としての酸素は存在している無酸素性条件下のことを指す。これらの中でもまず、硝化反応の仕組みと、それに伴うN₂Oの発生との関連について考察する。

硝化反応時には、ばっ気槽内でのばっ気等に伴い、流入排水中の有機態窒素がアンモニア（NH₃）、ヒドロキシルアミン（NH₂OH）を経て、亜硝酸（NO₂⁻）、あるいはさらに酸化されて硝酸（NO₃⁻）へと形態を変える^{35, 36)}。そしてNH₂OHがNO₂⁻に変化する過程において、条件によってはN₂Oが生成される。その反応過程について(1)式に示す。



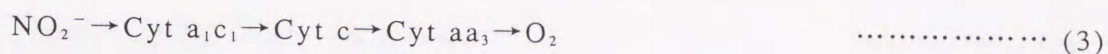
(1)式で示される硝化反応は、さらに大きく2つの反応過程に分けることができる。NH₃→NH₂OH→NO₂⁻のアンモニア酸化（亜硝酸酸化）と、NO₂⁻→NO₃⁻の亜硝酸酸化（硝酸化）の過程である。NH₃をNO₂⁻に変化させる細菌をアンモニア酸化細菌（ammonium oxidizing bacteria）、NO₂⁻をNO₃⁻に変化させる細菌を亜硝酸酸化細菌（nitrite oxidizing bacteria）と呼ぶ。そしてこれらを総称して硝化細菌と呼んでいる。硝化反応は、主として独立栄養硝化細菌によって引き起こされる。独立栄養硝化細菌は、NH₃やNO₂⁻の酸化によって、生命を維持するのに必要なエネルギーを獲得すると同時に、CO₂ガス、炭酸、重炭酸等の無機炭素源を用いて細胞合成を行っている。これらの細菌は、細胞構成物質、アミノ酸類等の有機物の合成を、上述のように全て無機栄養塩を酸化して得たエネルギーとCO₂ガスを用いて行うため、化学合成独立栄養細菌（chemo-autotrophic bacteria）とも呼ばれる。硝化細菌の比増殖速度は、アンモニア酸化細菌で0.21-1.08day⁻¹、亜硝酸酸化細菌で0.28-1.44day⁻¹程度と、他の従属栄養細菌のそれに比較して著しく小さい⁶⁾。このため、硝化反応を有効に進行させるためには、硝化細菌の処理系からの流出を防止するために汚泥滞留時間（SRT）を長めにとる必要がある。

硝化反応のうち、NH₃→NH₂OH→NO₂⁻の反応過程については、独立栄養硝化細菌のうちのアンモニア酸化細菌の一種である*Nitrosomonas europaea*について詳しく研究されてきている。NH₃は、まず、NH₃モノオキシゲナーゼによりNH₂OHへと酸化され、さらにNH₂OH酸化還元酵素（HAO）によりNO₂⁻へと酸化される³⁶⁾。NH₃モノオキシゲナーゼは、菌体から抽出すると同時に著しく失活してしまうため、その分離精製や、生化学的性質の解明はこれまでほとんどなされていない。また、NH₂OH酸化還元酵素の作用は迅速であり、生成したNH₂OHは速やかにNO₂⁻へと酸化される。Igarashiらは、生じたNH₂OHは、HAOの作用により、中間体であるHNOを経てNO₂⁻へと酸化されると報告している³⁷⁾。この反応は次式に表される電子伝達系を經由して進行する。



*N. europaea*によるNH₃の酸化反応に伴うN₂O生成反応としては、DO濃度が低い条件下においてN₂O生成量が大きくなり、また、pHが8.5のときにN₂O生成量が最大となったと、Hynesらが報告している³⁸⁾。このほかにも、DO濃度が低い条件下等におけるNH₃の酸化反応とそれに伴うN₂O生成反応についての検討がなされている^{39, 40)}。Anderssonらによれば、*N. europaea*によるNH₃の酸化反応によって生成されるNO₂⁻のOのうちの1つがO₂に由来するとしており⁴¹⁾、低DO濃度条件下においてOが不足してN₂Oが生成する可能性も考えられる。Frijlinkらは、*N. europaea*の生育および代謝活性はpHが7.0以下のときに低下すると報告している⁴²⁾。一般に、硝化反応の進行によるアルカリ度の消費に伴いpHは低下するため⁶⁾、実際の排水処理施設等において、pH低下が*N. europaea*によるNH₃酸化およびN₂O生成反応に影響を及ぼす可能性が考えられる。また、*N. europaea*は、Cuタンパク質であるNO₂⁻還元酵素をも有している⁴³⁾。Pothらは、*N. europaea*のNO₂⁻の還元によるN₂Oの生成を報告しており⁴⁴⁾、条件によってはこうした反応経路によるN₂Oの生成も生じる可能性が考えられる。

硝化反応のうちのNO₂⁻→NO₃⁻の反応は、*Nitrobacter*等に代表される、やはり独立栄養硝化細菌のうちの亜硝酸酸化細菌によってもたらされる。この反応は、次式に表される電子伝達系を経由して進行する³⁶⁾。



*Nitrobacter*によるNO₂⁻→NO₃⁻の反応はpHによって大きく影響され、pHが8程度の条件下ではNO₂⁻→NO₃⁻の酸化反応が進行するが、pHが低い条件下では逆にNO₃⁻→NO₂⁻の還元反応が進行し、NO₂⁻の蓄積が引き起こされる⁴⁵⁾。Hynesらの報告では、*Nitrobacter winogradskyi*の共存のもとに培養を行った場合に、*N. europaea*によるN₂Oの生成反応は影響されない⁴⁶⁾。このことから、亜硝酸酸化細菌そのものはN₂Oの生成には関与する可能性はないものと考えられる。生物学的硝化反応においては、通常はアンモニア酸化細菌によりNO₂⁻が生成し、それを亜硝酸酸化細菌がNO₃⁻に酸化する反応が進行している。しかしながら、pHの低下等により亜硝酸酸化細菌によるNO₃⁻の還元によりNO₂⁻の蓄積が生じ

た場合には、*N. europaea*の NO_2^- の還元による N_2O の生成が生じる可能性も考えられる。こうした各種生物間の相互作用といった面を考慮すれば、亜硝酸酸化細菌の存在が N_2O の発生に及ぼす影響は当然考えられる。

こうした独立栄養型の硝化反応に加えて、近年では、*Alcaligenes faecalis*、*Thiosphaera pantotropha*、*Arthrobacter* sp.等による従属栄養型の硝化反応も報告されている⁴⁶⁻⁵⁰⁾。これらのうち、*Alcaligenes faecalis*については N_2O の生成も報告されている^{46, 47)}。これらの細菌は独立栄養硝化細菌に比較して比増殖速度もはるかに大きく、かつ、微生物集団の中で圧倒的多数を占めることから、こうした従属栄養型の硝化反応と、それに伴う N_2O の発生も無視できない可能性が高いとして注目され始めている。代表的な硝化細菌についてはTable 3-1に示すとおりである⁵¹⁾が、硝化反応に伴う N_2O の発生についてはまだ不明な点が多く、各分野における今後の研究の進展が待たれる。

3-3 生物学的脱窒反応における N_2O の生成機構

脱窒反応の過程では、水中の NO_2^- あるいは NO_3^- が最終的には窒素ガス (N_2) にまで還元される⁶⁾。そして、 N_2O は脱窒反応の中間代謝物質として存在する。脱窒反応の進行過程を(4)式に示す。



脱窒反応は、通性嫌気性細菌によって引き起こされる。*Pseudomonas* sp.といった通性嫌気性細菌は、環境中に分子状の酸素 (O_2) が存在する場合にはこれを用いて呼吸を行う。しかし、3-1項でも述べたような無酸素性条件下においては、 NO_2^- あるいは NO_3^- のような結合体の形で酸素原子が存在し、 O_2 の代わりにこれらの結合酸素を用いて呼吸、増殖を行うことができる。これが脱窒反応であり、こうした亜硝酸塩や硝酸塩を還元し、その最終形態として窒素ガスを生成する細菌を総称して脱窒細菌 (denitrifying bacteria) とよんでいる。多くの菌が脱窒活性を示すことが知られているが^{52, 53)}、その中でも*Pseudomonas denitrificans*については比較的研究されており、脱窒活性が高いとされている。

Table 3-1. Classification of nitrifying bacteria.

Ammonia oxidizer	<i>Nitrosomonas europaea</i>
	<i>Nitrosococcus nitrosus</i>
	<i>Nitrosococcus oceanus</i>
	<i>Nitrosococcus mobilis</i>
	<i>Nitrospira briensis</i>
	<i>Nitrosolobus multiformis</i>
	<i>Nitrosovibrio tenuis</i>

Nitrite oxidizer	<i>Nitrobacter winogradskyi</i>
	<i>Nitrobacter hamburgensis</i>
	<i>Nitrospina gracilis</i>
	<i>Nitrococcus mobilis</i>
	<i>Nitrospira marina</i>

Heterotrophic nitrifier	<i>Alcaligenes faecalis</i>
	<i>Thiosphaera pantotropha</i>
	<i>Arthrobacter</i> sp.

また、脱窒反応には水素供与体として有機炭素源が必要であり、これにはメタノールや生下水等が使用される。そして例えばメタノールでは、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の3倍以上の量が存在すれば95%以上の脱窒が可能となる⁶¹⁾。

脱窒反応の第1段階においては、まず NO_3^- の還元反応が進行するが、この反応では、 NO_3^- 還元酵素が関与している。このうち、異化型 NO_3^- 還元酵素は*E. coli*、*Pseudomonas aeruginosa*、*Pseudomonas denitrificans*等から得られており、また、同化型 NO_3^- 還元酵素は、植物、カビ等に存在する⁵⁵⁾。

脱窒細菌による代謝反応では、 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ の反応に引き続き、 NO_2^- の還元反応が進行する。代表的な異化型 NO_2^- 還元酵素としてはチトクロムcd₁型 NO_2^- 還元酵素およびCuをもつ NO_2^- 還元酵素が存在する⁵⁴⁾。Grantらは、*Paracoccus halodenitrificans*は2種類のチトクロムcd₁型 NO_2^- 還元酵素を有すると報告している⁵⁵⁾。また、*Alcaligenes faecalis*からもチトクロムcd₁型 NO_2^- 還元酵素が得られている。一方、Cuをもつ NO_2^- 還元酵素は、*Achromobacter cycloclastes*から得られている⁵⁷⁾。

先に述べたように、脱窒反応においては、 N_2O はその中間代謝物質である。すなわち、反応の途中で生じた N_2O は、 N_2O 還元酵素の働きによって N_2 ガスにまで還元される。 N_2O 還元酵素は、*Pseudomonas perfectomarinus*等のものが分離精製されている⁵⁸⁾。 N_2O 還元酵素の性質としては、 O_2 に対して不安定であることが挙げられる⁵⁹⁾。このことは、例えば排水処理プロセスにおいて脱窒反応を進行させる際に、DOがわずかに存在する微好気性の条件下においては、反応が N_2O で終了し、それが環境中へ放出される可能性があることを示唆している。

また、Shounらは、通常はモノオキシゲナーゼとして作用するチトクロムP-450が、カビ類の脱窒反応に関与し、一酸化窒素(NO)還元酵素として働いており、*Fusarium oxysporum*等の多くのカビ類が脱窒活性を有していること、そして真菌類による脱窒反応の生成物質は、多くの場合において N_2O であったと報告している^{60, 61)}。菌類は、活性汚泥中にも生息することから、これらの菌類による N_2O 発生も無視できない可能性が考えられる。

活性汚泥を用いた脱窒反応に伴う N_2O 生成についての報告もある⁶²⁻⁶⁶⁾。脱窒

反応時における N_2O の発生は、 COD_{Cr}/NO_3-N 比が低く反応に必要な有機炭素源が不足する場合、SRTが短い場合等で起こりやすいと報告されている^{64, 65)}。

3-4 まとめ

第3章では、排水処理の窒素除去過程からの N_2O 発生機構について、生物学的硝化・脱窒反応を採り上げ、既往の知見の整理を行った。その結果、多種多様な微生物が硝化および脱窒反応に関与しており、自然界における窒素の物質循環と同様に、排水処理プロセスにおいても各種微生物の相互作用等に着目した硝化・脱窒反応の総合的な評価・解析が重要である⁶⁷⁻⁶⁹⁾。また、生物学的硝化・脱窒反応による窒素除去は、嫌気および好気の各反応条件の組み合わせによりなされるが、条件によっては N_2O 発生量が増大する可能性もある。しかし、 N_2O 発生を抑制する嫌気/好気条件の適切な組み合わせについてはほとんど解明されていない。排水処理過程における N_2O 発生に関する報告は、回分式活性汚泥法を用いたし尿処理プロセス⁷⁰⁾、畜舎排水処理施設での調査⁷¹⁾、下水処理場における調査等⁷²⁻⁷⁵⁾いくつかあるが、 N_2O の発生は処理施設・処理プロセス等により大きく異なる可能性が高い。

これらのことから、生活排水処理過程における N_2O 発生とその制御にかかる知見の集積が必須であり、実際の生活排水処理施設における N_2O 発生に関する実態調査の必要性が考えられた。

第4章 生活排水処理施設からの N_2O 発生の実態と問題点の解析

4-1 はじめに

現在までに明らかにされている排水処理における窒素除去とそれに伴う N_2O の発生に関わる知見については、第3章で述べた。しかし、これらの報告においては、処理施設の規模や処理プロセスの違い等により、得られる現象も大きく異なっている。それ故、従来から得られた知見に基づき、いかなるシステムを構築することが適切であるかについての解析が必要である。

本研究では、 N_2O の発生抑制と富栄養化制限物質としての栄養塩類除去を同時に達成することを重要な目的としている。そして、生物学的排水処理において窒素等の栄養塩類除去を目的とした場合、好気条件と嫌気条件とを組み合わせ、好気条件下で硝化反応を、嫌気条件下で脱窒反応を進行させて、流入排水中の窒素を最終的には窒素ガス(N_2)として大気中への放出を効果的に行わせる必要がある^{6, 76)}。

ばっ気(好気条件)および非ばっ気(嫌気条件)を周期的に繰り返す間欠ばっ気活性汚泥法は、現在広く適用されている代表的な嫌気/好気処理プロセスの1つである⁷⁷⁾が、 N_2O 発生特性についての知見は得られておらず、 N_2O がこのようなシステムから発生するか否かについての検討が必要である。本章では、実際の生活排水処理を行っている施設において、間欠ばっ気活性汚泥法と従来の排水処理プロセスである連続ばっ気活性汚泥法(長時間ばっ気活性汚泥法)の2種類の処理方式を用い、処理方式の違いと N_2O 発生および窒素除去特性についての比較検討を行った。また、間欠ばっ気方式において、嫌気および好気各工程のいずれにおいて N_2O が多く発生する可能性があるのか、そして嫌気および好気各工程の時間配分を変化させ、嫌気・好気各条件のバランスが窒素除去能や N_2O 放出特性に対してどのように影響するかを検討した。

4-2 調査方法

4-2-1 実験施設の概要および運転操作条件

N₂O発生実態調査は、千葉県内にある団地の生活排水処理施設を用いて行った。本施設の間欠ばっ気活性汚泥法の処理装置の運転は、好気および嫌気の各工程の時間配分が30分/60分となるようにタイマー制御されている。ばっ気および攪拌はそれぞれ機械式ばっ気装置および水中攪拌機によって行われている。ばっ気装置のばっ気風量は $2.39\text{m}^3\text{min}^{-1}$ であり、生物処理反応槽（ばっ気槽）中に2台のばっ気装置が設置されている。処理施設内には4系の処理系があり、各系はそれぞれ1,000人槽で、 $200\text{m}^3\text{day}^{-1}$ の処理能力を有している。また、生物処理反応槽容積は約 175m^3 、反応槽の水理学的滞留時間（HRT）は20時間に設定されており、反応槽内の活性汚泥（MLSS）濃度は $3,500\sim 4,000\text{mg l}^{-1}$ となるように調整されている。これらの4系の処理系を用いて調査を行った。間欠ばっ気方式の運転操作条件は、好気および嫌気の各工程の時間配分として、30分/30分、30分/60分、30分/90分の3系を設定した。また、1系については連続ばっ気方式とした。本施設の処理フローをFig. 4-1に示す。

4-2-2 試料の採集法

試料の採取は発生ガスおよび処理水等について行った。大気中への発生ガスについては、ガス回収用チャンバーを生物処理反応槽内の水面に設置し、これを用いて回収した。ガス回収チャンバーおよび大気中への発生ガス回収方法をFig. 4-2に示す。ガス回収チャンバーには側面に4個のフロートが取り付けられてあり、水面に浮かべて使用するようになっている。発生したガスは、エアポンプを用いサンプリングチューブを通してガス回収袋（テドラーバッグ）に回収した。連続ばっ気方式、および間欠ばっ気方式の好気工程時では、ばっ気により常に反応槽からガスが放出されているため、ガス試料を直接採取することが可能である。これに対して間欠ばっ気方式の嫌気工程時においては、ばっ気が停止しているために、大気中へ放出されるガスの回収は困難である。そこで嫌気工程の開始時にチャンバー内をアルゴンガスによって置換し、工程終了時にチ

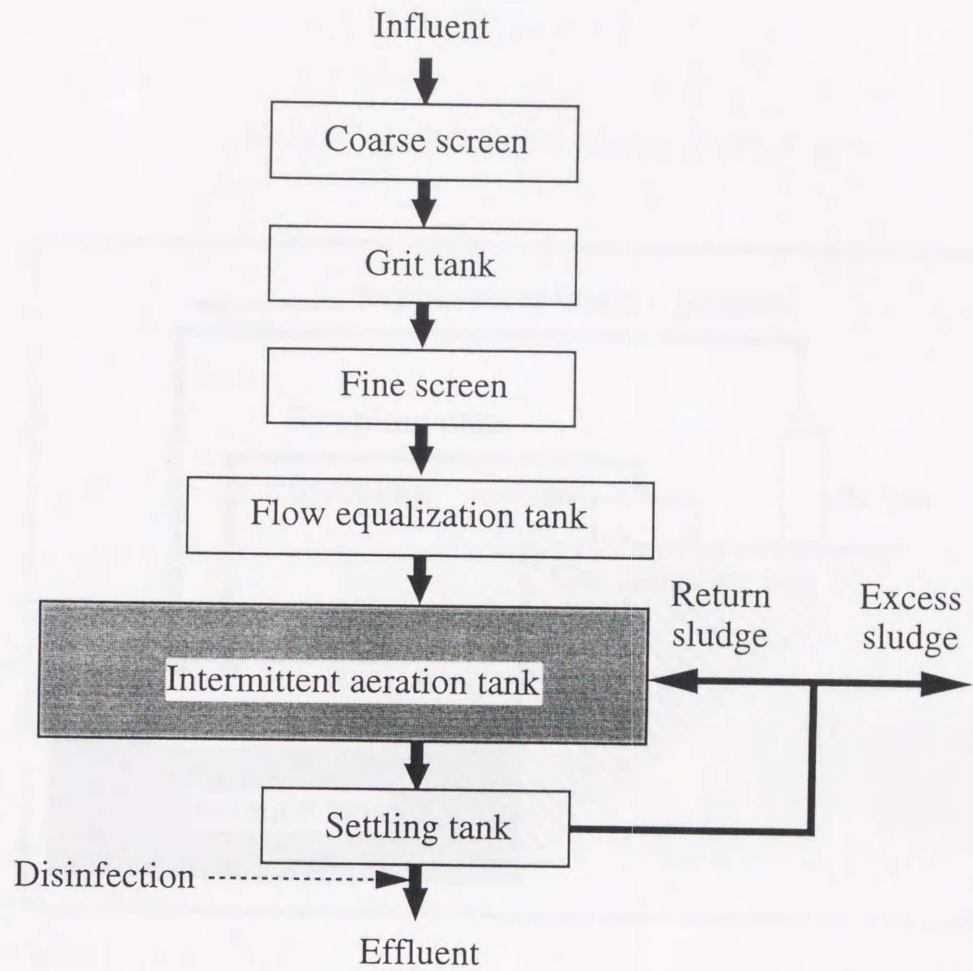


Fig. 4-1. The train of the treatment facilities in the full-scale domestic wastewater treatment plant.

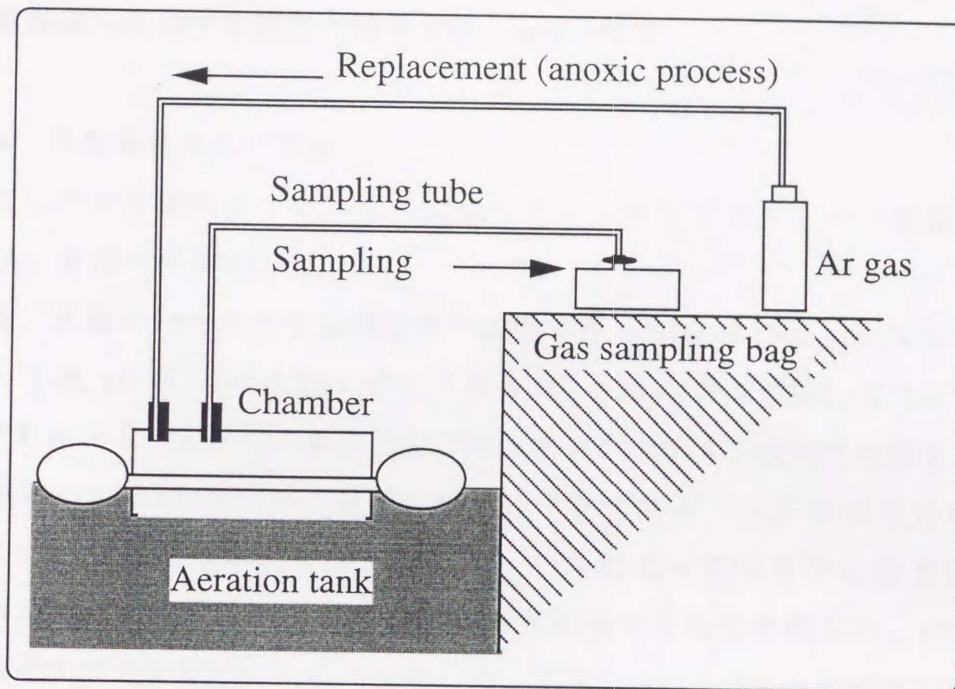


Fig. 4-2. Method of gas sampling.

ランバー内のガスを回収する方法をとった。

水中の溶存ガスについても、以下に述べるヘッドスペース法を用いて採取した。60mlシリンジに反応槽内活性汚泥懸濁液とアルゴンガスを30mlずつ封入し、1mlの2N-H₂SO₄を微生物の活性を低下させるために添加する。よく振とうした後、1時間静置し、シリンジ内の気相部分をガス試料として採取した。

水質分析のための試料については、流入原水および反応槽内活性汚泥懸濁液について採取した。

処理施設内における調査の様子をFig. 4-3に示す。

4-2-3 分析項目および方法

採取したガス試料については、ECDガスクロマトグラフィー（島津製作所、GC-8A）を用いて分析した。

また、水質の分析は下水試験方法⁷⁸⁾に基づき、NH₃-N, NO₂-N, NO₃-N, T-N, PO₄-P, T-P, pHおよびMLSSについて行った。NH₃-NおよびNO₂-Nについては、それぞれインドフェノール青法およびN-エチレンジアミン吸光光度法を用いた。NO₃-NについてはNO₂-Nに還元した後にインドフェノール青法で分析した。T-Nについては、ペルオキソ二硫酸カリウムによって試料中の窒素分を全てNO₃-Nにまで分解・酸化した後、NO₃-Nと同様の方法で分析した。PO₄-Pについてはモリブデン青法によって分析した。T-PについてはT-Nと同様の処理を行い、試料中のリン分を全てPO₄-Pにまで分解・酸化した後に、PO₄-Pと同様の方法で分析した。

4-2-4 N₂O放出速度の計算方法

連続ばっ気方式、および間欠ばっ気方式の好気工程時における生物処理反応槽から大気中へのN₂O放出速度については、気体の状態方程式を用いて以下のように計算した。

$$W_{N_2O,air,acro} = Q \cdot \omega_{N_2O,air} \cdot M_{N_2O} \cdot P / (R \cdot T \cdot V_i) \quad \dots\dots\dots (1)$$



Fig. 4-3 (a). General view of the apartment buildings.



Fig. 4-3 (b). The domestic wastewater treatment facilities.

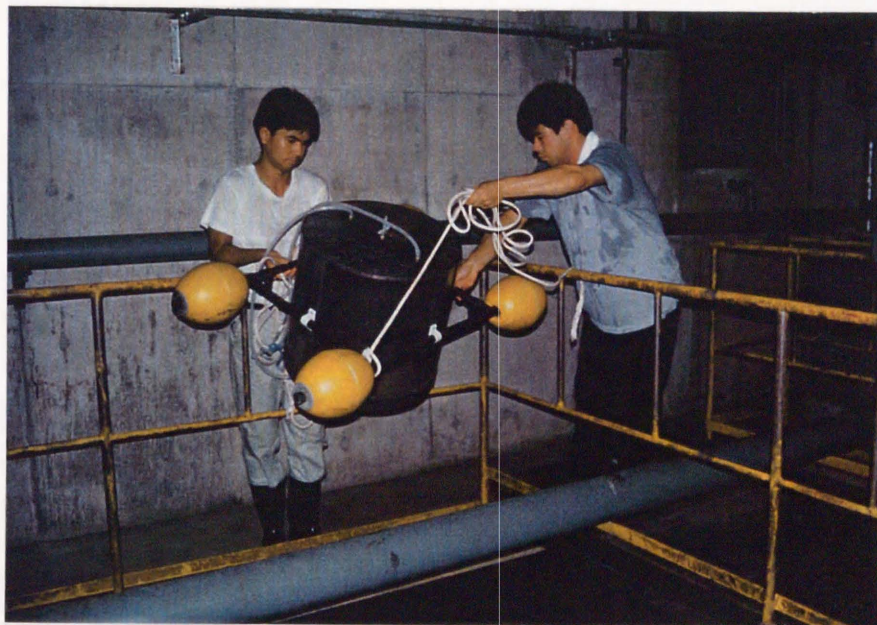


Fig. 4-3 (c). Installing the gas collecting chamber.

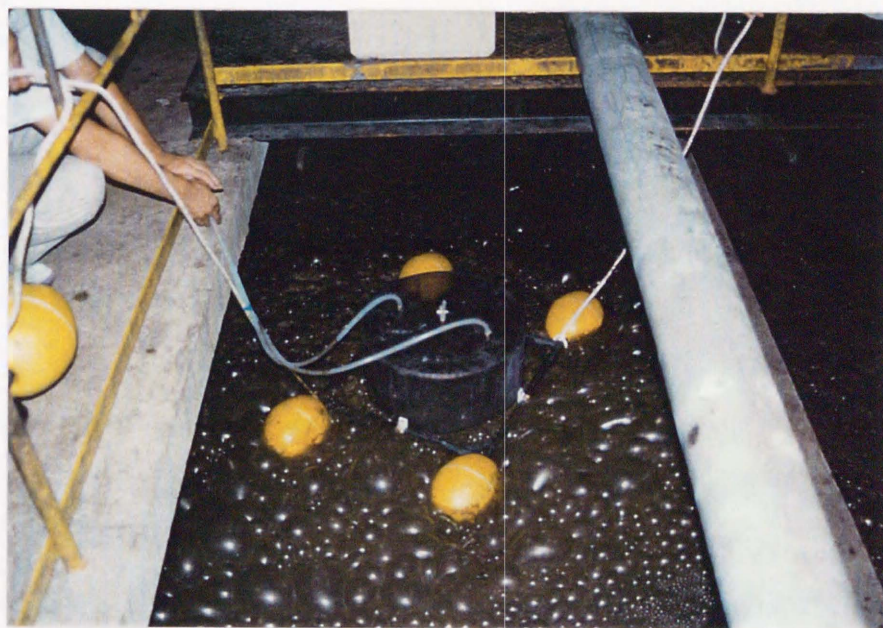


Fig. 4-3.(d). Collecting the emitted gas using the chamber.

ここで、 $w_{N_2O,air,aero}$ は N_2O 放出速度($g \cdot min^{-1} \cdot m^{-3}$)、 Q はばっ気風量($l \cdot min^{-1}$)、 $\omega_{N_2O,air}$ はECD-GCで分析されたガス試料中の N_2O 濃度(v/v)、 M_{N_2O} は N_2O の分子量(44.02)、 P は大気圧(1 atm)、 R は気体定数($0.082 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、 T は温度(K)、 V_1 は生物処理反応槽の容積(m^3)である。

間欠ばっ気方式の嫌気工程時における生物処理反応槽から大気中への N_2O 放出速度については、以下のように計算した。

$$w_{N_2O,air,anox} = V_2 \cdot \omega_{N_2O,air} \cdot S_1/S_2 \cdot M_{N_2O} \cdot P/(R \cdot T \cdot V_1 \cdot \Delta t_1) \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 $w_{N_2O,air,anox}$ は N_2O 放出速度、 V_2 はチャンバー容積(l)、 S_2 はチャンバー断面積(m^2)、 S_1 はばっ気槽水面の総面積(m^2)、 Δt_1 はアルゴンガス置換からガス採集までの時間(min.)である。その他の文字については(1)式と同様である。

溶存態の N_2O 濃度については以下のように計算した。

$$c_{N_2O,dis} = (1 + \beta) \omega_{N_2O,dis} \cdot M_{N_2O} \cdot P/(R \cdot T) \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 $c_{N_2O,dis}$ は水試料単位体積あたりに溶存している N_2O 濃度、 $\omega_{N_2O,dis}$ はヘッドスペース法に用いたシリンジ内の気相中の N_2O 濃度、 β は N_2O のOstwaldの溶解度係数(温度に依存する、 $20^\circ C$ では0.675 v/v)である。

4-3 結果および考察

4-3-1 N_2O 発生に及ぼす嫌気、好気条件の影響

式(1)および(2)より算出された生物処理反応槽内活性汚泥懸濁液 $1m^3$ あたりからの大気中への N_2O 放出速度は、Fig. 4-4に示すとおりである。間欠ばっ気方式の系では、連続ばっ気方式の系に比較して N_2O 放出速度は極めて低い値を示した。さらに、間欠ばっ気方式の系における N_2O の発生は、その大部分が好気工程時に確認された。間欠ばっ気方式の各処理系からの1日あたりの N_2O 放出量を

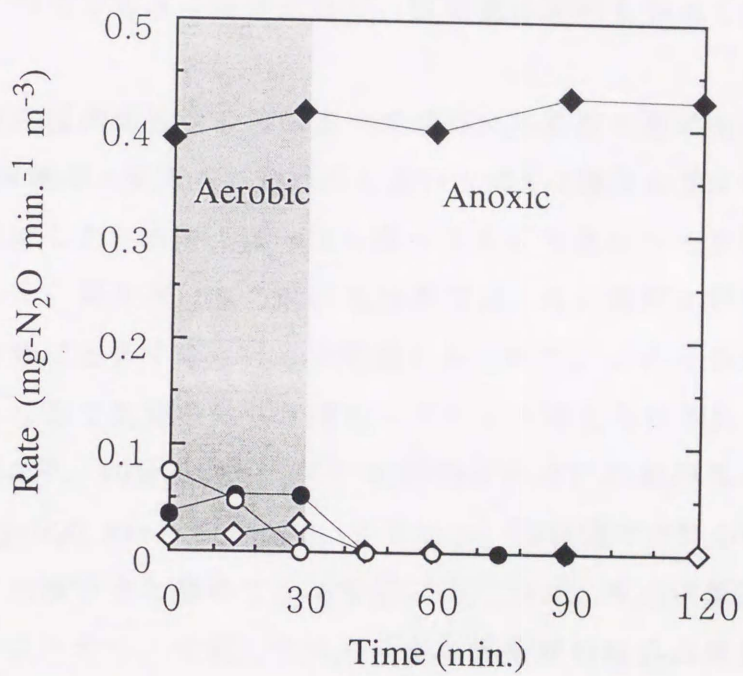


Fig. 4-4. N_2O emission to the atmosphere from the water in each aeration tank. Symbols: ○, 30/30; ●, 30/60; ◇, 30/90; ◆, continuous aeration (control run).

計算してみると、30分/30分、30分/60分、30分/90分のそれぞれの処理系の順に、5.17、3.93、1.17g-N₂O day⁻¹という値となった。これらの値を比較すると各系の間には若干の差がみられ、嫌気工程の占める割合の大きな系ほどN₂O放出量は小さくなった。これは、N₂Oの放出はその大部分が好気工程時に観察されたことを考慮すれば、1サイクルにおける好気工程時間の割合が小さな、すなわち嫌気工程の割合の大きな処理系ほど、放出量の総計も小さくなった可能性がある。

生物処理反応槽内活性汚泥懸濁液中の溶存N₂O濃度の経時変化についてFig. 4-5に示す。連続ばっ気方式の処理系においてはN₂O濃度は常に低かったが、これは水中に生成したN₂Oが、ばっ気に伴って常に大気中へと放散されているためと考えられた。間欠ばっ気方式の処理系では、N₂O濃度は好気工程時に低下し、嫌気工程時に上昇するといった現象がみられた。これらの結果から、処理水中に溶存した形で処理系外へと流出していくと考えられるN₂Oの量を見積もると、30分/30分、30分/60分、30分/90分のそれぞれの処理系の順に、0.39、0.54、0.22mg-N₂O day⁻¹となった。すなわち、溶存態でのN₂Oの放出は、大気中への放出に比較すると極めて小さな値であったが、N₂Oは脱窒反応の中間代謝物質であることから、生成したN₂Oは嫌気性条件の組込み効果による脱窒反応の進行により、速やかにN₂ガスに変換されるものと考えられる。

また、N₂O発生量は、人間1人あたりから排出される生活排水の処理に由来する原単位としてみると、0.43~1.89g-N₂O yr⁻¹と試算された (Table 4-1)。なお、Table 4-1のN₂O転換率を算出するにあたっては、4-3-3項で述べる窒素の流入および処理水質に関する数値を使用した。6,200~12,500人を処理対象人員とした一次および二次処理を行っている生活排水処理施設での調査に基づくPeterらの試算では、生活排水処理において人間1人あたり年間3.2gのN₂Oが発生するとしている⁷³⁾。このことは、排水処理におけるN₂Oの放出は処理方法や運転操作条件、処理場の規模等の違いにより、様々に異なってくることを示唆している。このような理由により、排水処理過程からのN₂O放出量については、より詳細な調査研究を行い、知見の集積を図ることが必須であると考えられる。

Table 4-1のN₂O転換率に関しては、いずれの処理系においてもその値は極め

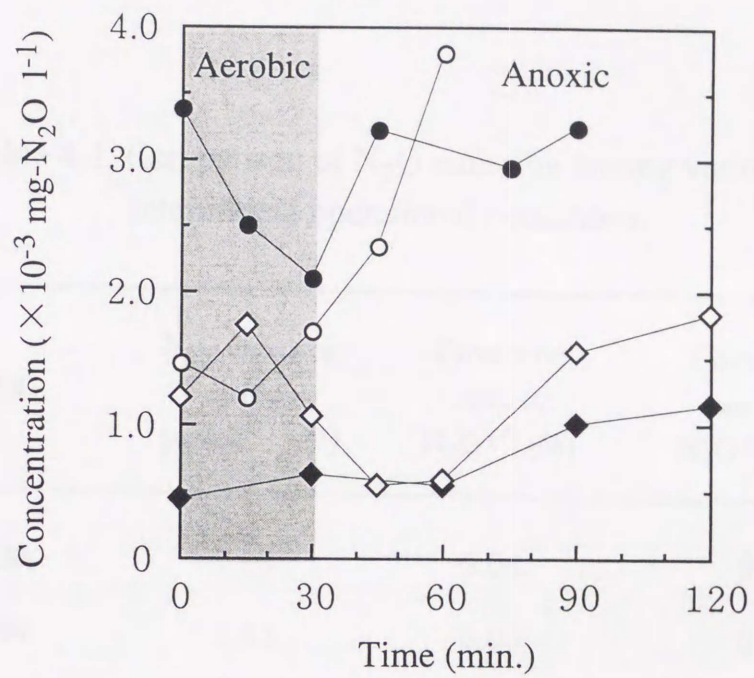


Fig. 4-5. Time course of N_2O concentration in the water in each aeration tank.
 Symbols: ○, 30/30; ●, 30/60; ◇, 30/90;
 ◆, continuous aeration (control run).

Table 4-1. Comparison of N₂O emission among various intermittent operational conditions.

RUN	N ₂ O emission (g-N ₂ O person ⁻¹ yr ⁻¹)	Conversion ratio to N ₂ O (1) (%)	Conversion ratio to N ₂ O (2) (%)
30/30	1.89	0.08	0.11
30/60	1.43	0.05	0.06
30/90	0.43	0.01	0.03

(1) Ratio from the nitrogen influent to N₂O-N.

(2) Ratio from the removed nitrogen to N₂O-N.

て低いものとなった。間欠ばっ気方式は、硝化および脱窒反応を適切に進行させることによって、 N_2O 放出量および転換率を連続ばっ気方式に比較して極めて低く抑制することが可能であると考えられる。

4-3-2 窒素除去能に及ばず嫌気、好気条件の影響

各処理系における窒素に関する水質についてFig. 4-6に示す。間欠ばっ気方式においては、全ての系で好気工程時に NH_3-N 濃度が減少し、 NO_3-N 濃度が増大した。また、嫌気工程時には NO_3-N 濃度が減少した。この現象は、好気工程時には硝化反応が、嫌気工程時には脱窒反応が進行していることを表している。 NO_2-N の蓄積はいずれの処理系においても観察されなかった。窒素形態で考察すると、それぞれの処理系の間で明確な差が確認された。連続ばっ気方式および30分/30分の系においては、窒素形態の大部分が NO_3-N であり、 NH_3-N 濃度は非常に低い値をとった。これに対して30分/60分および30分/90分の処理系においてはその大部分が NH_3-N であり、 NO_3-N 濃度は極めて低かった。ばっ気槽内のDO濃度について経時的に測定した結果はFig. 4-7に示すとおりである。連続ばっ気方式ではDO濃度は常に高く、このため硝化反応のみが進行したものと考えられる。30分/30分の系においては、好気工程時のDO濃度は 0.5mg l^{-1} 以上に維持されていた。本処理施設における流入窒素濃度は、 NH_3-N として $20\sim 25\text{mg l}^{-1}$ 、T-Nとして $25\sim 30\text{mg l}^{-1}$ 程度であった。一方、流入原水中に NO_2-N および NO_3-N はほとんど検出されなかった。それ故、本処理施設においてこれらの運転操作条件で処理を行うとすれば、DO値を 0.5mg l^{-1} 以上に維持しつつ30分間の長さの好気工程で、 25mg l^{-1} 程度の NH_3-N はほぼ完全に硝化され得るといことができる。しかし、処理水中に NO_3-N が残存していることから判断すると、嫌気工程の長さが30分間では不十分であり、脱窒反応が十分に進行しないうちに次の好気工程が開始されてしまったものと考えられる。

30分/60分の処理系では、T-N濃度としては30分/30分の処理系とほぼ同程度の処理能を示したが、窒素形態の大部分が NH_3-N であった。30分/60分の処理系の好気工程時のDO濃度は、 0.3mg l^{-1} 程度であり、このレベルのDO値では30分間の好気工程では硝化反応を完全に進行させるのには不十分である可能性が考

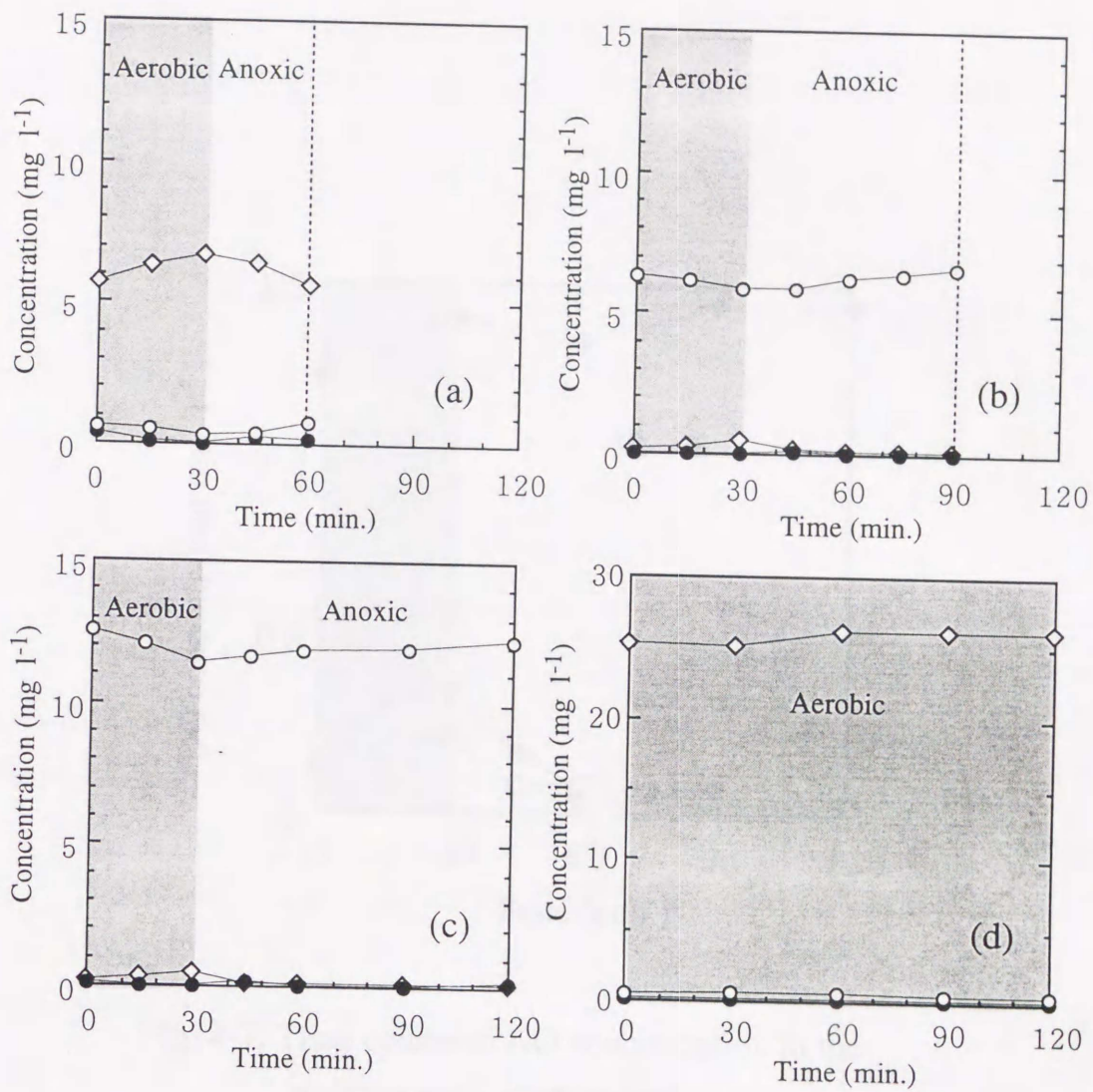


Fig. 4-6. Time course of $\text{NH}_3\text{-N}$ (○), $\text{NO}_2\text{-N}$ (●) and $\text{NO}_3\text{-N}$ (◇) in the water in each aeration tank. The sum of each of the forms is equal to the total nitrogen. 30/30 (a); 30/60 (b); 30/90 (c); continuous aeration (control run) (d).

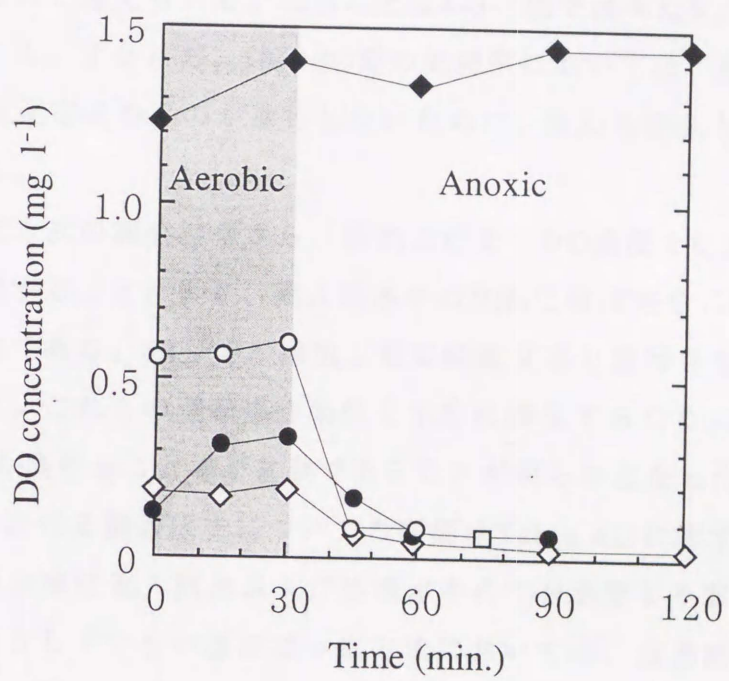


Fig. 4-7. Time course of DO concentration in the water in each aeration tank.

Symbols: ○, 30/30; ●, 30/60; ◇, 30/90;

◆, continuous aeration (control run).

えられる。30分/90分の処理系では、30分/60分の処理系と同様に、窒素形態のほとんどが $\text{NH}_3\text{-N}$ であった。その上、T-N濃度でみると、他の間欠ばっ気方式の処理系に比較してその値が高くなっている。これは処理水質の悪化、窒素除去能の低下を意味する。30分/90分の処理系においては、好気工程時のDO濃度は 0.2mg l^{-1} 程度であった。これは30分/60分の処理系よりもさらに低い値であり、まず硝化反応が進行しないために処理水中に $\text{NH}_3\text{-N}$ が残存し、処理能の低下を招いたものと考えられる。このことは4-3-1項で述べた N_2O の発生とも密接に関わってくる。すなわち、30分/90分の処理系においては、窒素除去の第一反応である硝化反応そのものが進行しないために、 N_2O も発生しなかった可能性が考えられる。

間欠ばっ気方式の調査結果から、好気工程を、DO濃度を 0.5mg l^{-1} 程度で30分間程度維持することにより、流入原水中の NH_3 はほぼ完全に NO_3^- まで硝化することが可能である。60分間の嫌気工程は脱窒反応を進行させるのにほぼ適当な長さである。これらの運転操作条件を十分に満足するためには、ばっ気装置の K_La 等をより高めること等が重要であることが明らかとなった。

各処理系における窒素収支についての評価はTable 4-2に示すとおりである。表中、窒素除去率は流入原水および処理水中のT-N濃度より算出した。本来窒素除去を目的としない連続ばっ気方式においては、窒素除去はほとんどなされていない。間欠ばっ気方式の処理系では、30分/60分の処理系が最も処理能に優れていた。硝化および脱窒反応の考察においても述べたように、DO値を 0.5mg l^{-1} 程度、30分間程度の好気工程、および60分間程度の嫌気工程は、窒素除去率といった点からも、極めて適正な操作条件であるものと考えられる。このように、間欠ばっ気方式においては嫌気および好気各工程を適切に制御することによって、窒素除去能を大きく向上させることが可能であることが示唆された。このことから、適正な運転操作条件を解明するための詳細な検討を、DO制御間欠ばっ気活性汚泥法を用いて行うこととした。

Table 4-2. Comparison of nitrogen removal efficiency for each treatment process.

RUN	Influent NH ₃ -N (mg l ⁻¹)	Influent NO ₃ -N (mg l ⁻¹)	Influent T-N (mg l ⁻¹)	Effluent NH ₃ -N (mg l ⁻¹)	Effluent NO ₃ -N (mg l ⁻¹)	Effluent T-N (mg l ⁻¹)	Nitrogen removal efficiency (%)
30/30	20.45	1.19	22.26	0.50	6.14	7.15	67.9
30/60	26.37	1.00	27.40	6.19	0.18	6.68	75.6
30/90	23.47	0.20	25.86	11.96	0.15	12.17	52.9
CONT.	23.76	0.21	27.74	0.50	25.72	26.33	5.1

Note: Each concentration is the average value.

4-4 まとめ

第4章では、活性汚泥法の生活排水処理施設において、連続ばっ気および間欠ばっ気の2方式について、 N_2O 放出状況および窒素除去能とを比較し、生物処理システムへの嫌気条件の導入の効果を解析評価した。得られた結果は、以下にまとめるとおりである。

- 1) 間欠ばっ気方式においては、連続ばっ気方式に比較して N_2O 放出量およびその転換率が極めて低く抑制された。
- 2) N_2O の発生は、その大部分がばっ気に伴って大気中へと放出されるものであり、溶存態での N_2O 流出量は極めて小さいものであった。
- 3) 間欠ばっ気方式における N_2O 放出量は、 $0.43 \sim 1.89 \text{ g-N}_2\text{O person}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ と試算された。
- 4) 好気工程時のばっ気槽内のDO濃度を 0.5 mg l^{-1} 以上に保持することで、流入 NH_3 を完全に NO_3^- にまで硝化することが可能であった。また、60分間の嫌気工程は脱窒反応が完了するのに十分な長さであった。
- 5) 好気および嫌気的各工程を適切に組み合わせ、かつ制御することは、窒素除去能の向上および N_2O 放出の抑制を達成する上で極めて重要であることが示唆された。

本章の結果より、硝化および脱窒の各反応ごとの N_2O 発生に関与する因子の評価・解析の必要性が示唆された。さらに、好気工程時に N_2O の発生が大であったことから、特に硝化反応における N_2O 発生に関する検討が必要であると考えられた。

第5章 生物学的硝化反応における N_2O の生成機構および影響因子の解明

5-1 はじめに

第4章では、生活排水処理施設における N_2O 発生および窒素除去特性に関する実態調査を、嫌気条件を組み込んだ場合とそうでない場合の活性汚泥法について行った。そして、連続ばっ気・間欠ばっ気に関係なく、排水処理過程における N_2O の発生はその大部分がばっ気に伴って大気中へと放出されることと、嫌気条件を組み込むことで N_2O 発生の抑制と窒素除去能の向上とが可能なことを明らかにした。第3章でも述べたが、生物学的硝化反応の多くを担っていると考えられる独立栄養硝化細菌は、生育速度が従属栄養細菌に比較して非常に小さい。また、一般に硝化細菌に比較して脱窒細菌の方が存在量が多い。このため、生物学的排水処理における硝化および脱窒反応の進行について考察する場合、硝化反応が反応全体の律速因子となるものと考えられる。これらのことも考慮しつつ嫌気条件の組み込みによる N_2O の発生抑制の可能性を明らかにするためには、まず、硝化反応における N_2O 生成の挙動を解析し、それに基づき嫌気条件を組み込んだ N_2O 発生抑制効果を評価する必要があると考えられる。既に第3章で述べたように、 N_2O は硝化および脱窒反応の双方において発生するとされているが、第4章で得られた結果も踏まえて判断すると、特に硝化反応の進行に伴う発生が、大きな量を占めると考えられる。

本章では生物学的硝化反応に着目し、その進行に伴う N_2O 生成反応、そして生成に影響を及ぼす因子等について基礎的な解析・評価を行った。

5-2 実験方法

5-2-1 実験装置

実験は、有効容積2.0lの円筒型の生物処理反応槽（ばっ気槽）を単槽で使用した活性汚泥法の処理装置（Fig. 5-1）を用いて行った。ここで、反応槽を単槽で使用した理由は、活性汚泥法における沈殿槽等の影響を排除し、解析を容易にするためである。使用した活性汚泥は、本実験の温度条件と同じ20℃の恒温室内で、活性汚泥法の実験装置を用いてあらかじめ馴養したものである。生物処理反応槽内に、この馴養した活性汚泥をMLSSが約2,000mg l⁻¹となるように導入し、T-N 40mg l⁻¹（Organic-N, NH₃-N, NO₂-N, NO₃-Nがそれぞれ15, 25, 0, 0mg l⁻¹）の合成排水をHRTが16時間になるように連続供給した。なお、処理水の引き抜きは平膜フィルターを用いて行った。合成排水の組成はTable 5-1に示すとおりである。

5-2-2 実験条件

実験のパラメーターは、DO濃度、水中のNO₃-N濃度およびpHとした。実験系は通気量の設定を変えることにより、DO濃度を0.5, 1.0, 2.0, 4.0mg l⁻¹の4系を設定し、pHは7.0に設定した。これらの4系に対して、Table 5-1の組成の合成排水を連続供給し、DOの硝化反応およびN₂O発生に及ぼす影響について検討した（段階I）。次に、Table 5-1の合成排水に対してNO₃-N濃度がそれぞれ40mg l⁻¹、80mg l⁻¹増加するように段階的にKNO₃を添加して流入させ、NO₃-N濃度の及ぼす影響について検討した（段階II）。さらに、Table 5-1の合成排水を流入させつつ、反応槽内のpH値を7.0から6.0, 5.0へと段階的に変化させてpHの及ぼす影響について検討を行った（段階III）。これらの実験条件をまとめてTable 5-2に示した。

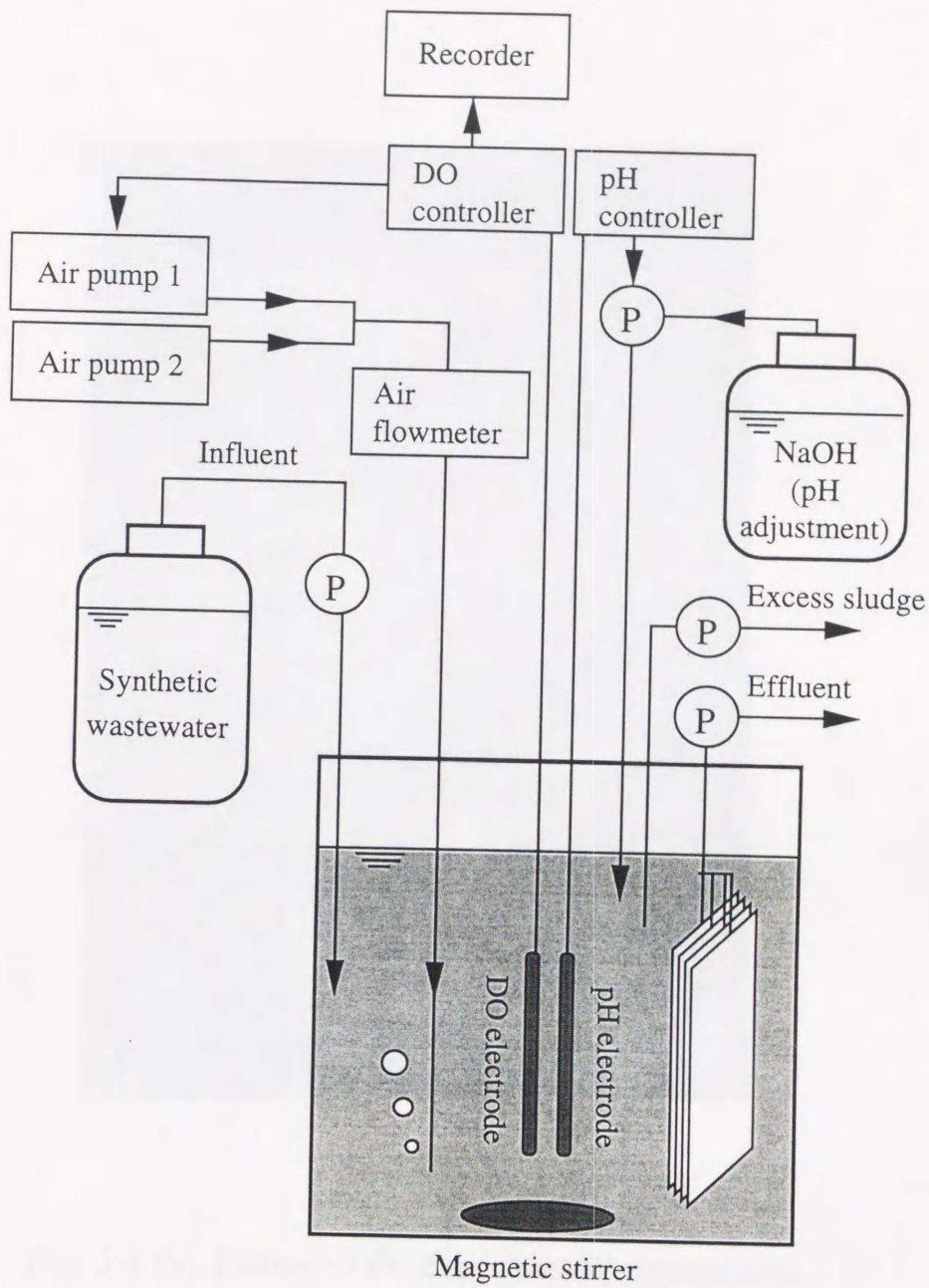


Fig. 5-1 (a). Schematic apparatus of the experiment.



Fig. 5-1 (b). Picture of the experimental apparatuses.

Table 5-1. Composition of the synthetic wastewater (mg l⁻¹).

NaCl	6.60	Dextrin	30.45
MgSO ₄ ·7H ₂ O	8.20	Bactopeptone	65.40
KH ₂ PO ₄	18.60	Yeast Extract	65.40
KCl	13.40	Meat Extract	74.60
NH ₄ Cl	95.50		
NaHCO ₃	191.4		
BOD	200		
T-N	40		
T-P	5		

Note: NaHCO₃ for alkalinity supplement.

Table 5-2. Experimental conditions.

Stage I	Stage II	Stage III
Examination of the influence of DO	Examination of the influence of nitrate accumulation	Examination of the influence of pH
DO concentration (mg l ⁻¹) 0.5 1.0 2.0 4.0	Under the condition of the stage I, addition of KNO ₃ to the influent was made at the concentration of NO ₃ -N; 40mg l ⁻¹ , NO ₃ -N; 80mg l ⁻¹ , in stages.	Under the condition of the stage I, pH value was changed to pH; 6.0, pH; 5.0, in stages.

5-2-3 試料の採集法

試料の採取は発生ガスおよび処理水等について行った。本実験に使用した装置は、反応槽上部が必要に応じて密閉できるように製作されている。大気中への発生ガスは、エアポンプを用いてサンプリングチューブを通してガス回収袋（テドラーバッグ）に回収した。また、水中に溶存した形で存在するガスについては、4-2-2項のヘッドスペース法を用いて採取した。ただし、4-2-2項と異なり、微生物の活性を低下させるために、 HgCl_2 を活性汚泥懸濁液試料30mlに対して1mlを添加したときに100ppmとなるような濃度に調整して使用した。

水質分析のための試料については流入原水、反応槽内活性汚泥懸濁液を採取した。ここで、本実験系においては、フィルターにより処理水の引き抜きを行っているため、活性汚泥懸濁液の水質は処理水質に等しいことになる。

5-2-4 分析項目および方法

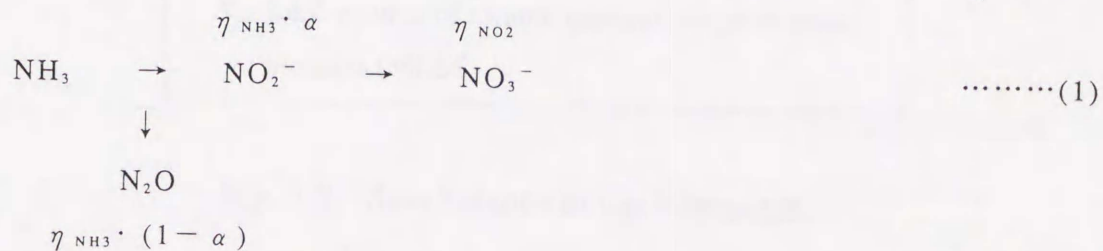
ガス濃度および水質の分析項目および方法については4-2-3項に準じる。

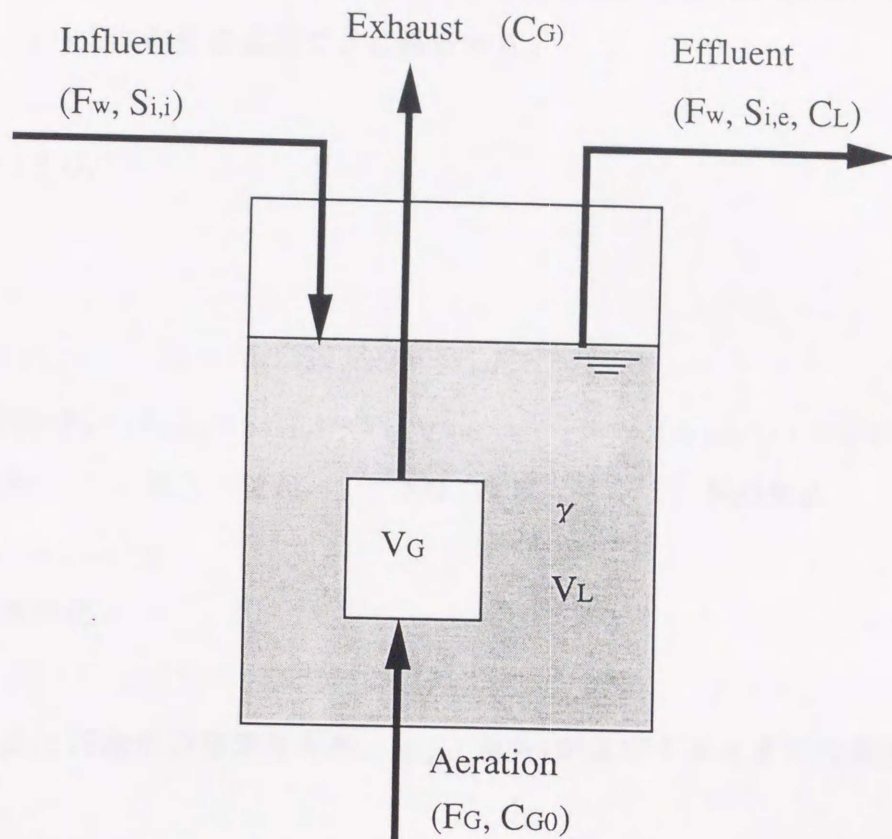
5-2-5 生物処理反応槽内の窒素収支

反応槽内で進行している微生物反応については、以下のモデルに基づいて考察した。反応槽内における物質収支を模式化したものがFig 5-2である。ここで、流入排水中の N_2O および N_2 濃度はゼロとして解析評価した。

これらをもとに、硝化反応の反応式について考察すると以下のようなになる。

まず、硝化反応は次のように模式化される。

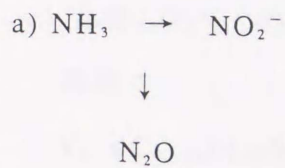




- F_w : flow rate of influent
- $S_{i,i}$: substrate concentration in influent
- $S_{i,e}$: substrate concentration in effluent
- F_G : flow rate of aeration
- C_{G0} : gas concentration in aeration
- C_G : gas concentration in exhaust
- C_L : dissolved gas concentration in effluent
- V_L : volume of the bioreactor
- V_G : total volume of minute gaseous phase in water
- γ : biomass (MLSS)

Fig. 5-2. Mass balance in the bioreactor.

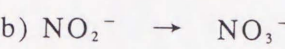
ここで、 η_{NH_3} : NH_3 酸化速度、 η_{NO_2} : NO_2^- 酸化速度、 α : NH_3 の NO_2^- への反応率であり、(1)式の各反応過程ごとに解析する。



$$\begin{aligned} V_L \cdot dS_{\text{NH}_3}/dt = & F_w \cdot (S_{\text{NH}_3,i} - S_{\text{NH}_3,e}) - V_L \cdot \eta_{\text{NH}_3} \cdot \alpha \cdot \chi - V_L \cdot \eta_{\text{NH}_3} \cdot (1 - \alpha) \cdot \chi \\ \text{NH}_3 \text{ 変化分} & \quad \text{流入} \cdot \text{流出} \quad \text{NO}_2^- \text{ 生成} \quad \text{N}_2\text{O 生成} \\ - \beta_x \cdot V_L \cdot \eta_{x,\text{NH}_3} \cdot \chi & \\ \text{汚泥同化} & \quad \dots\dots\dots \text{①} \end{aligned}$$

ここで、 β_x : 汚泥中の窒素含有率、 $\eta_{x,i}$: 基質*i*が反応するときの汚泥生成速度である。

菌体組成を $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}=113.116$ とすれば、
 $\beta_x \equiv \text{N}/\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} = 14.01/113.116 = 0.1238 \dots \doteq 0.124$ となる。



$$\begin{aligned} V_L \cdot dS_{\text{NO}_2}/dt = & F_w \cdot (S_{\text{NO}_2,i} - S_{\text{NO}_2,e}) + V_L \cdot \eta_{\text{NH}_3} \cdot \alpha \cdot \chi - V_L \cdot \eta_{\text{NO}_2} \cdot \chi \\ \text{NO}_2^- \text{ 変化分} & \quad \text{流入} \cdot \text{流出} \quad \text{NO}_3^- \text{ 生成} \\ - \beta_x \cdot V_L \cdot \eta_{x,\text{NO}_2} \cdot \chi & \\ \text{汚泥同化} & \quad \dots\dots\dots \text{②} \end{aligned}$$

硝化反応が NH_3 （有機体のNも含む）を出発物質とするときは、定常状態において①、②の左辺=0であることから、これらの2式を用いて次式が導かれる。

$$0 = F_w \cdot (S_{NH_3,i} - S_{NH_3,e}) + F_w \cdot (S_{NO_2,i} - S_{NO_2,e}) - V_L \cdot \eta_{NH_3} \cdot (1 - \alpha) \cdot \chi - V_L \cdot \eta_{NO_2} \cdot \chi - \beta_x \cdot V_L \cdot (\eta_{x,NH_3} + \eta_{x,NO_2}) \cdot \chi \quad \dots\dots\dots ③$$

c) 生成したN₂Oの系外への放出に関する式

・液相中

$$V_L \cdot dC_{L,N_2O}/dt = V_L \cdot \eta_{NH_3} \cdot (1 - \alpha) \cdot \chi - V_L \cdot k_{L,N_2O} \cdot a \cdot (C_{L,N_2O} - C_{L^*,N_2O})$$

N₂O変化分 菌体から発生 気相中へ

$$- F_w \cdot C_{L,N_2O}$$

流出

.....④

ここで、 $\eta_{NH_3} \cdot (1 - \alpha)$ は、正味のN₂O生成速度を表すことになる。

また、平衡状態が仮定できる場合には $p_{N_2O} = H_{N_2O} \cdot C_{L^*,N_2O}$ (HはHenry定数) の関係が成り立つ。 p_{N_2O} は放出ガス中のN₂O分圧を表す。

・気相中

$$V_G \cdot dC_{G,N_2O}/dt = F_G \cdot C_{G0,N_2O} + V_L \cdot k_{L,N_2O} \cdot a \cdot (C_{L,N_2O} - C_{L^*,N_2O}) - F_G \cdot C_{G,N_2O} \quad \dots\dots\dots ⑤$$

通気air中 液相より 大気中へ

定常状態で④、⑤の左辺=0となる。よってこれらの2式から、

$$V_L \cdot \eta_{NH_3} \cdot (1 - \alpha) \cdot \chi = F_G \cdot (C_{G,N_2O} - C_{G0,N_2O}) + F_w \cdot C_{L,N_2O} \quad \dots\dots\dots ⑥$$

よって、N₂O生成速度は、次式で与えられる。

$$\eta_{NH_3} \cdot (1 - \alpha) = \{ F_G \cdot (C_{G,N_2O} - C_{G0,N_2O}) + F_w \cdot C_{L,N_2O} \} / V_L \cdot \chi \quad \dots\dots\dots ⑦$$

5-3 結果および考察

5-3-1 硝化反応、 N_2O 生成に及ぼす NO_3^- 蓄積およびDOの影響

生物処理反応槽内のDO濃度と水中の NO_3^- の蓄積が、硝化反応およびそれに伴う N_2O 生成に及ぼす影響について検討した。各系の反応槽内の窒素形態とその濃度はFig. 5-3に示すとおりである。段階Iの結果から、HRTを16時間に設定した場合、DO濃度が低い場合においても十分に硝化反応は進行し、全ての実験系において硝化率は90%以上が得られた。また、硝化速度についても差がみられなかった。一般に、硝化反応はDOの低濃度領域（約 1mg l^{-1} 以下）において阻害を受け、硝化速度が低下するとされているが、本実験条件下においては反応槽あたりの窒素負荷が低いために、硝化反応が十分に進行するための時間が確保されたものと考えられた。この点については、HRTをさらに短くする等によって窒素負荷を高めた場合の、DO濃度の硝化反応および速度に及ぼす影響についてさらなる検討が必要である。

Fig. 5-3の段階IIから、DO濃度の高低および水中の NO_3^- の蓄積とは無関係に、全ての系において十分に硝化反応は進行することがわかった。また、全ての実験系において NO_2^- の蓄積は観察されず、硝化率は90%以上が得られ、硝化速度にも影響はみられなかった。ところで、本実験においては、段階IIの第2期間で水中の $NO_3\text{-N}$ 濃度は全ての系で 110mg l^{-1} 以上の値となった。生活系排水の処理においては、水中の窒素濃度はこの範囲にまで上昇することはあり得ないため、水中における $NO_3\text{-N}$ の蓄積は、硝化反応（ $NH_3\text{-N}$ 酸化反応）にはほとんど影響を及ぼすことはないといえる。

ばっ気槽内の $NO_3\text{-N}$ 濃度と、大気中への N_2O 発生速度および処理水中に溶存した形での N_2O 発生速度との関係は、Fig. 5-4に示すとおりである。Fig. 5-4(a)より、大気中への N_2O 発生速度は、 $NO_3\text{-N}$ の低濃度領域（すなわち段階I）においては、DOの値に関わらずほぼ同程度の値をとった。しかし、 $NO_3\text{-N}$ の蓄積に伴

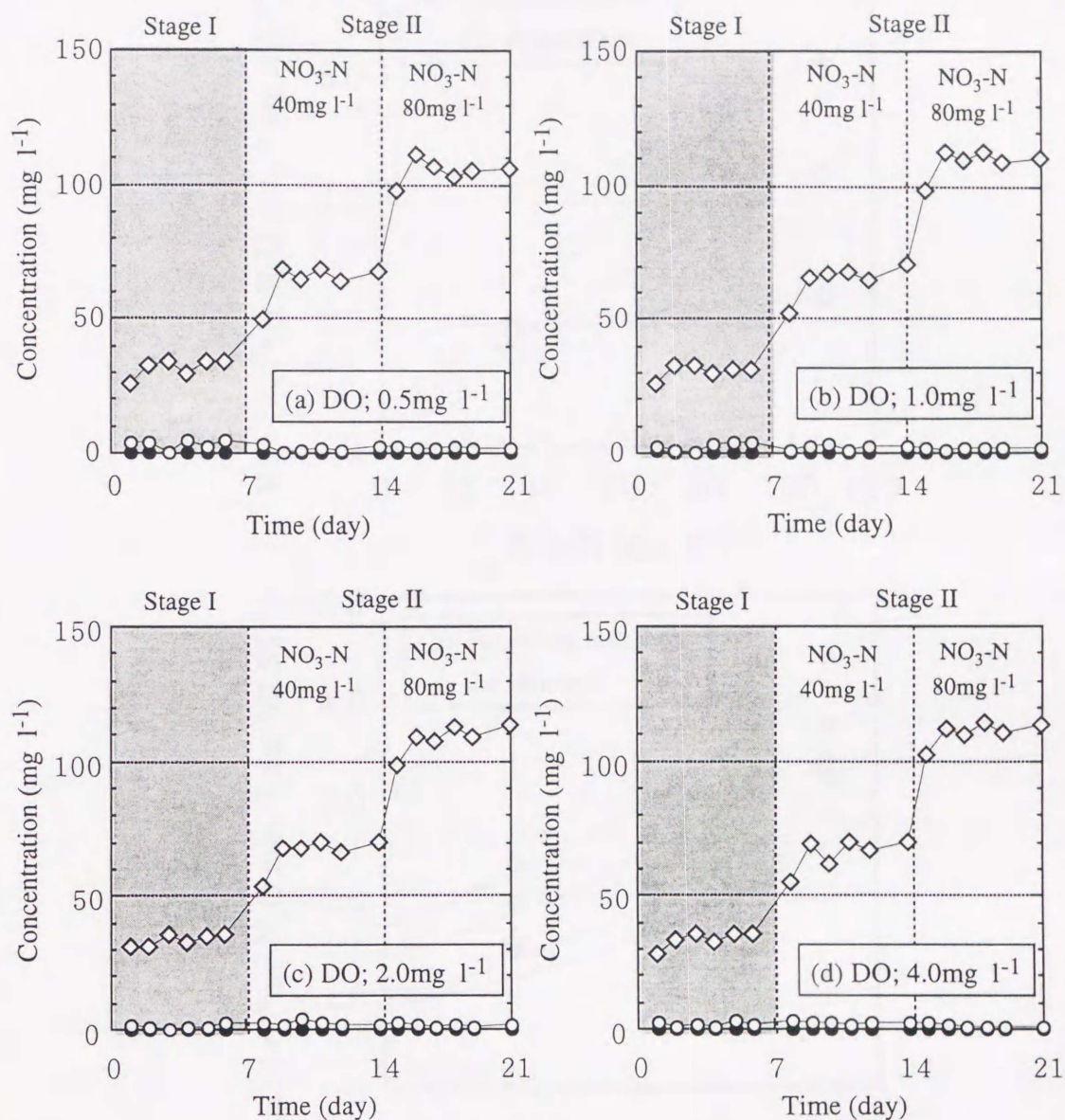


Fig. 5-3. Influence of DO and nitrate accumulation on water quality.

Symbols: ○, NH₃-N; ●, NO₂-N; ◇, NO₃-N.

The sum of each of the forms is equal to the total nitrogen.

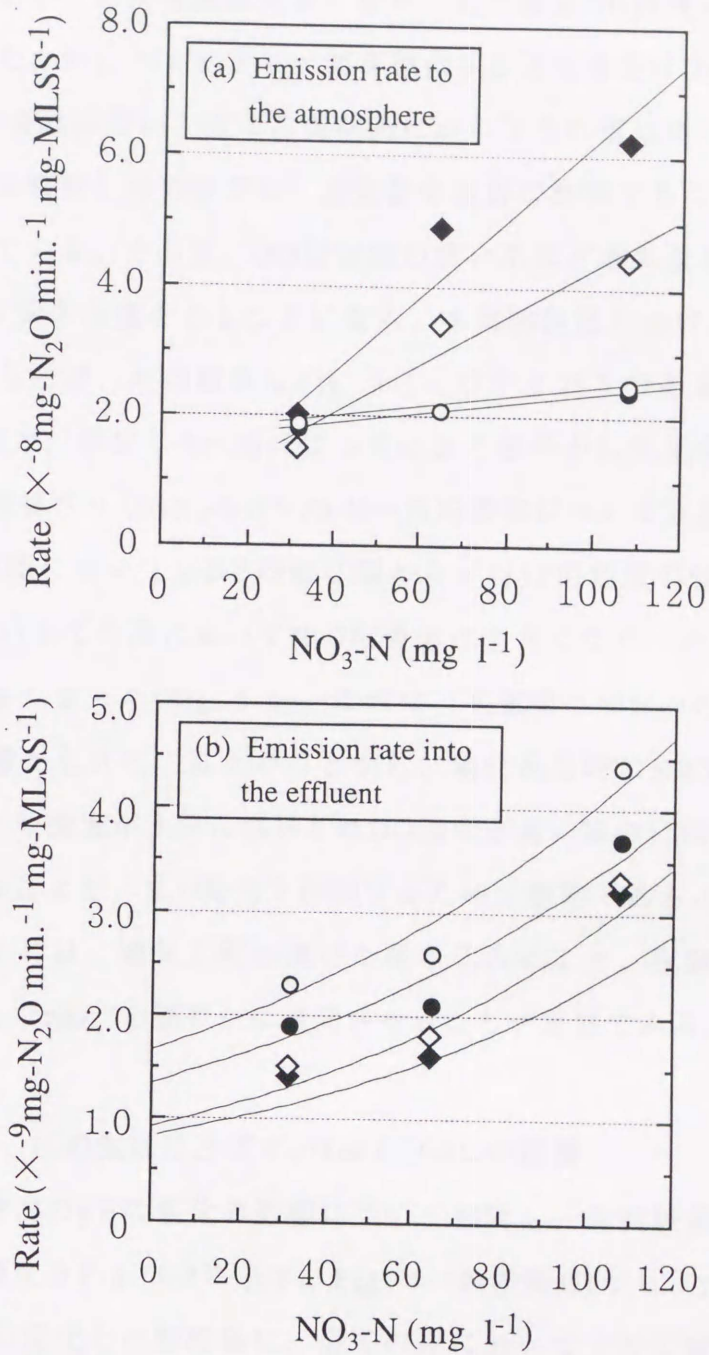


Fig. 5-4. Influence of DO and nitrate accumulation on N₂O emission rate. DO concentration was 0.5mg l⁻¹ (○); 1.0mg l⁻¹ (●); 2.0mg l⁻¹ (◇); 4.0mg l⁻¹ (◆), respectively.

って全ての系において発生速度は大きくなり、その値はDO濃度の高い系ほど大きくなった。また、Fig. 5-4(b)より、溶存態の N_2O 発生速度はDOの低い系ほど大きく、 NO_3^- の蓄積に伴い、全ての実験系においてその値は増大することがわかった。本実験に使用した装置では、通気量を適切に制御することによってDO値の設定を行っている。それ故、DO設定値の高い系ほど通気量も大きく、従って反応槽の K_{La} も大きな値をとることになる。本実験装置における通気量と K_{La} との関係を測定したが、その結果はFig. 5-5に示すとおりである。すなわち、 K_{La} の大きな系ほど、発生した N_2O はばっ気により速やかに大気中へと放散されることになる。消費された NH_3-N の N_2O-N への転換率について評価してみると、 NO_3^- の低濃度領域においてはDOの値に関わらずほぼ同程度の値をとったが、 NO_3^- の蓄積に伴い全ての系において N_2O 転換率は大きくなり、その値はDO濃度の高い系ほど大きくなった(Fig. 5-6)。これは、大気中への N_2O の放出量と関係しているものと考えられた。以上のことから、硝化反応時にHRTが長く流入窒素負荷が低く、かつ酸素が十分に供給されDO濃度が高い場合には、水中の NO_3^- の蓄積を抑制することが、 N_2O 発生を抑制するために重要であることが明らかとなった。そのためには、嫌気工程の適切な組み込みにより、脱窒反応を効率的に進行させ、生じた NO_3^- を速やかに還元させることが重要である。

5-3-2 硝化反応、 N_2O 生成に及ぼすpHおよびDOの影響

生物処理反応槽内のpHの変化の影響について検討し、各実験系の反応槽内の窒素形態とその濃度をFig. 5-7に示す。Fig. 5-7の段階IIIから、DO濃度の高低および水中のpHの変化とは無関係に、全ての系において十分に硝化反応は進行することがわかった。また、全ての実験系において NO_2^- の蓄積は観察されず、硝化率は90%以上が得られ、硝化速度にも影響はみられなかった。この点については、5-3-1項における考察と同様に、窒素負荷を高めた場合のpH値の硝化反応および速度に及ぼす影響を、さらに検討する必要がある。

水中のpHと、大気中への N_2O 発生速度および処理水中に溶存した形での N_2O

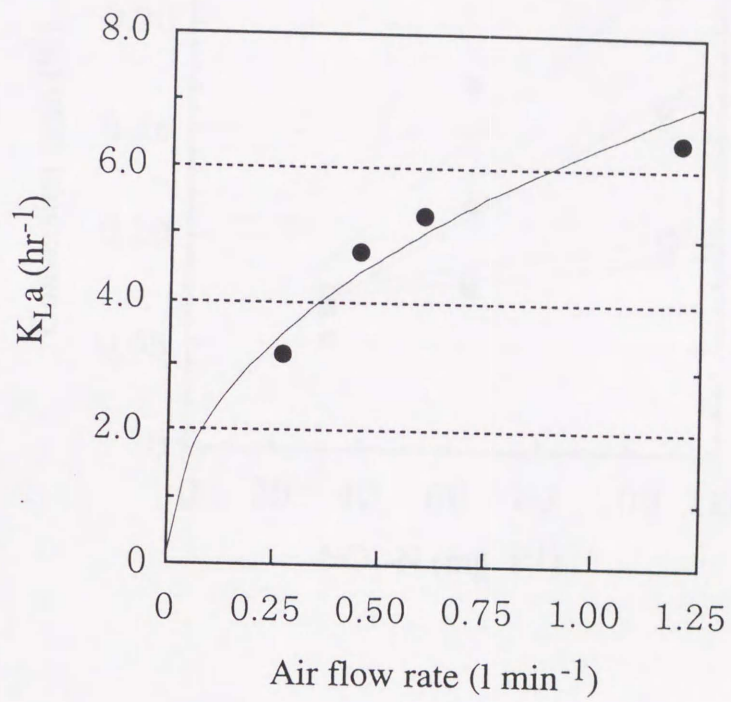


Fig. 5-5. Relationship between air flow rate and K_La value.

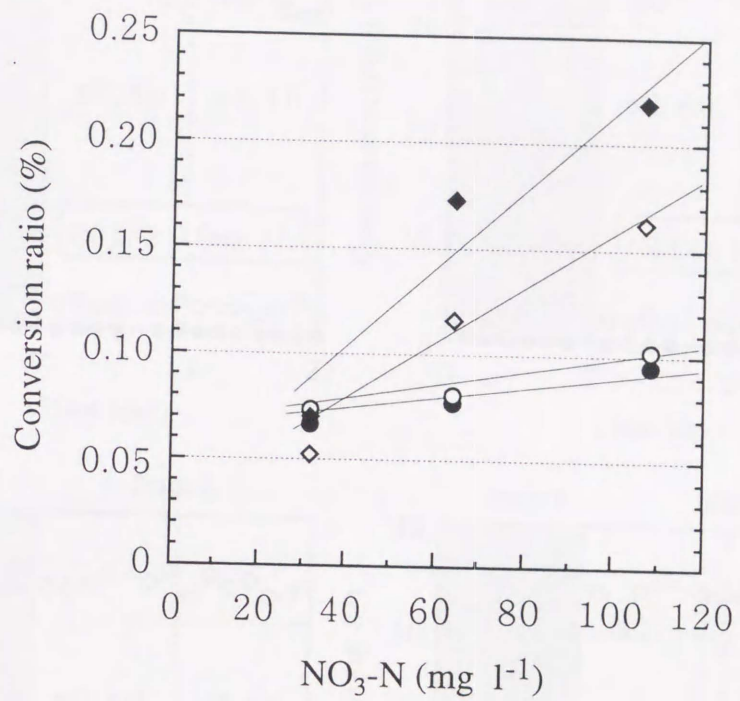


Fig. 5-6. Influence of DO and nitrate accumulation on conversion ratio to N₂O-N.
 DO concentration was 0.5mg l⁻¹ (○);
 1.0mg l⁻¹ (●); 2.0mg l⁻¹ (◇); 4.0mg l⁻¹ (◆),
 respectively.

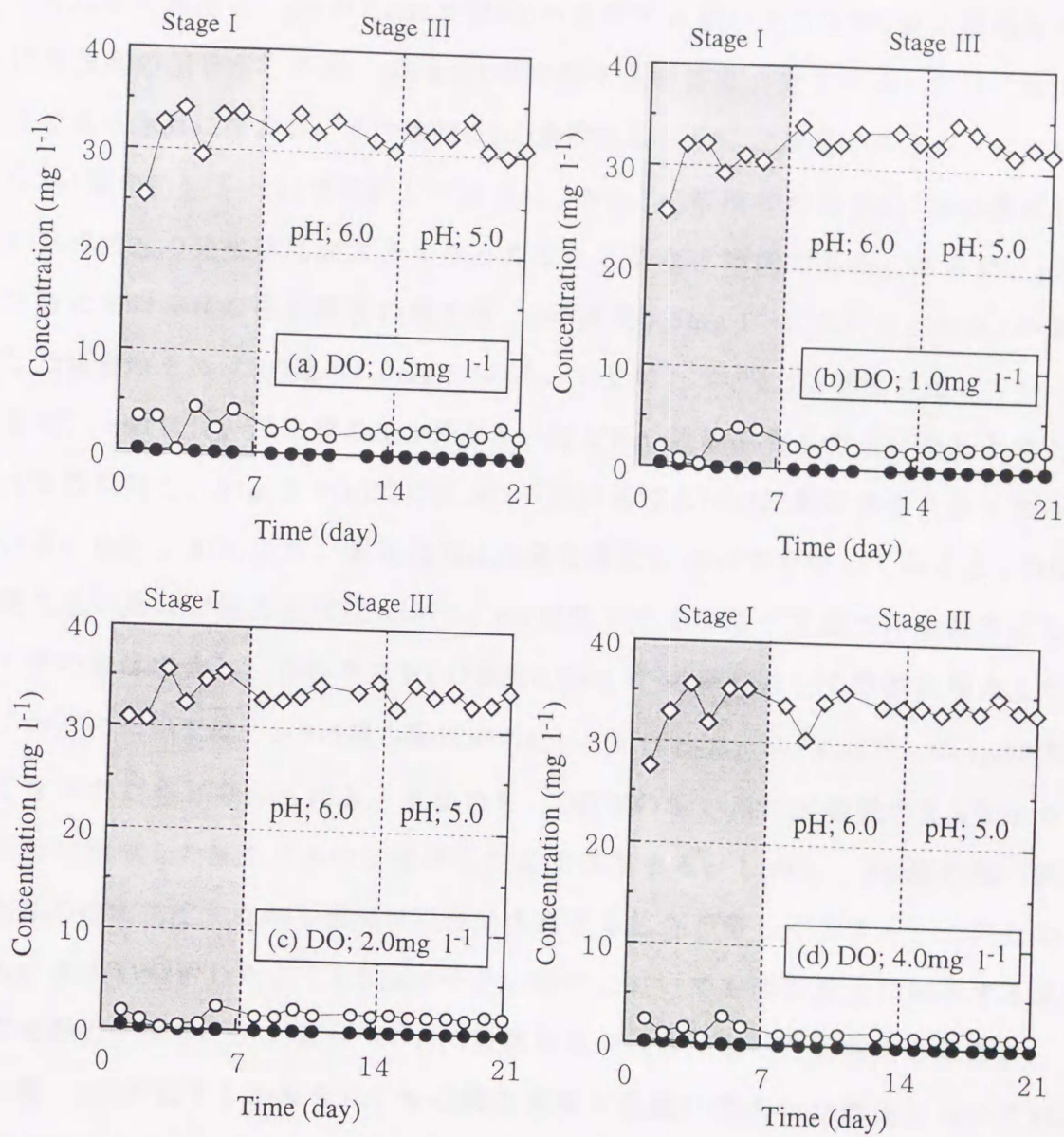


Fig. 5-7. Influence of DO and pH on water quality.

Symbols: ○, NH₃-N; ●, NO₂-N; ◇, NO₃-N.

The sum of each of the forms is equal to the total nitrogen.

発生速度との関係は、Fig. 5-8に示すとおりである。Fig. 5-8(a)より、大気中への N_2O 発生速度は、pHが7.0および6.0の条件下においてはDOの値に関わらずほぼ同程度の値を示したが、pHを5.0まで低下させると、全ての系において N_2O 発生速度は急激に増大し、その傾向はDO濃度の低い系ほど顕著であった。これは、5-3-1項のFig. 5-4(a)で考察したように、 NO_3^- が蓄積した場合にはDO濃度が高い系ほど N_2O 発生速度が大きくなったことと異なる傾向である。さらに、pH低下時における N_2O 発生速度の最大値（DO濃度 0.5mg l^{-1} の系）は、 NO_3^- が蓄積した場合のそれ（DO濃度 4.0mg l^{-1} の系）に比較して、2.5倍程度に達している。また、一般には、反応槽の K_{La} が大きいほど N_2O 放散速度も大きくなると考えられるのに対し、Fig. 5-8(a)では K_{La} の小さい系ほど N_2O 放散速度が大きくなっている。Fig. 5-8(b)より、溶存態の N_2O 発生速度について考察してみると、DO濃度の低い系ほど発生速度は大きく、pHが低下するに従って全ての実験系においてその値は増大し、その中でもDO濃度 0.5mg l^{-1} の系において急激に増大した。この点については、5-2-5項の④式中の $k_{L,N_2O} \cdot a (C_{L,N_2O} - C_{L^*,N_2O})$ で、 C_{L,N_2O} が大きくなったためと考えられる。すなわち、DO値の低い系ほど装置の K_{La} も小さいために生成した N_2O が水中に溶存したまま存在する。しかし、DO値の低い系ほど N_2O 生成速度すなわち溶存 N_2O 濃度の高まる割合が著しく大きく、このため、Fig. 5-8(a)で示したように K_{La} が小さい場合においても溶存濃度に依存する放散の駆動力が大きく、大気中への N_2O 放散速度が大きくなったと考えられる。

特にpHが低下した場合に、 N_2O 発生速度が急激に増大した理由については、以下のような可能性が考えられる。*Nitrobacter*による NO_2^- と NO_3^- の間の代謝反応においては、pHが低い条件下では NO_3^- から NO_2^- への還元反応が進行する⁴³⁾。そしてここで生じた NO_2^- を*N. europaea*が還元し⁴⁴⁾、 N_2O が発生した可能性である。しかし、 NO_2^- の蓄積は観察されなかったことと、本実験に使用した活性汚泥は多種多様の微生物の混合培養系であること等から、上記の可能性について判断するためには、純粋培養した硝化細菌による詳細な検討が必要であるものと考えられる。

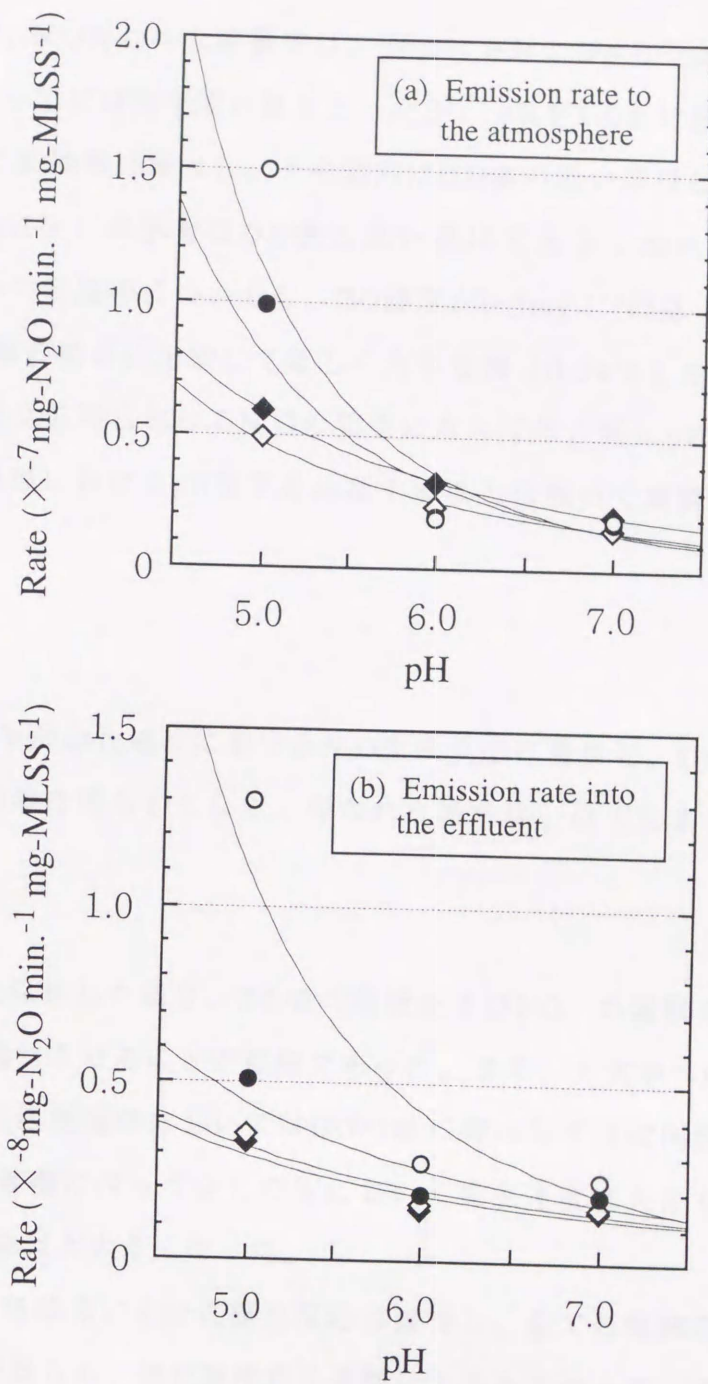


Fig. 5-8. Influence of DO and pH on N_2O emission rate. DO concentration was 0.5 mg l^{-1} (○); 1.0 mg l^{-1} (●); 2.0 mg l^{-1} (◇); 4.0 mg l^{-1} (◆), respectively.

消費された $\text{NH}_3\text{-N}$ の N_2O への転換率は、pHが7.0および6.0の条件下においてはDOの値に関わらずほぼ同程度の値をとったが、pHを5.0まで低下させると、全ての系において転換率は増大し、その傾向はDO値の低い系ほど顕著であった (Fig. 5-9)。pH低下の影響はDO値の低い系ほど大きく現れ、消費された $\text{NH}_3\text{-N}$ の $\text{N}_2\text{O-N}$ への転換率についても、DO濃度が 0.5mg l^{-1} の系でpHが5.0の条件下で NO_3^- の蓄積の場合に比較して著しく大きな値 (0.54%) を示した。以上のことから、硝化反応時における N_2O の発生に対しては、特にpHが大きな影響を及ぼし、処理過程におけるpH低下を抑制することは極めて重要であることが明らかとなった。

5-4 まとめ

本章では、生物学的硝化過程における N_2O 生成反応に着目し、DO、pH、水中の NO_3^- の蓄積の影響を明らかにした。得られた結果は、以下にまとめるとおりである。

- 1) HRTを16時間に保持した場合、DO値の高低および NO_3^- の蓄積に無関係に十分に硝化反応を進行させることが可能であった。また、大気中への N_2O 発生速度は、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の低濃度領域においてはDOの値に関わらずほぼ同程度の値をとったが、 NO_3^- の蓄積に伴って全ての系において発生速度は大きくなり、その値はDO値の高い系ほど大きくなった。
- 2) 水中のpH値とは無関係に十分に硝化反応は進行し、全ての実験系において硝化率は90%以上が得られ、硝化速度にも影響はみられなかった。また、大気中への N_2O 発生速度は、pHが7.0および6.0の条件下においてはDO値に関わらずほぼ同程度の値をとったが、pHを5.0まで低下させると全ての系において発生速度は急激に増大した。低pHは N_2O 発生量の増大に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。これらのことから、pHは重要な維持管理因子であり、pH低下を抑制することは N_2O 発生を抑制する上で極めて重要であることが明らか

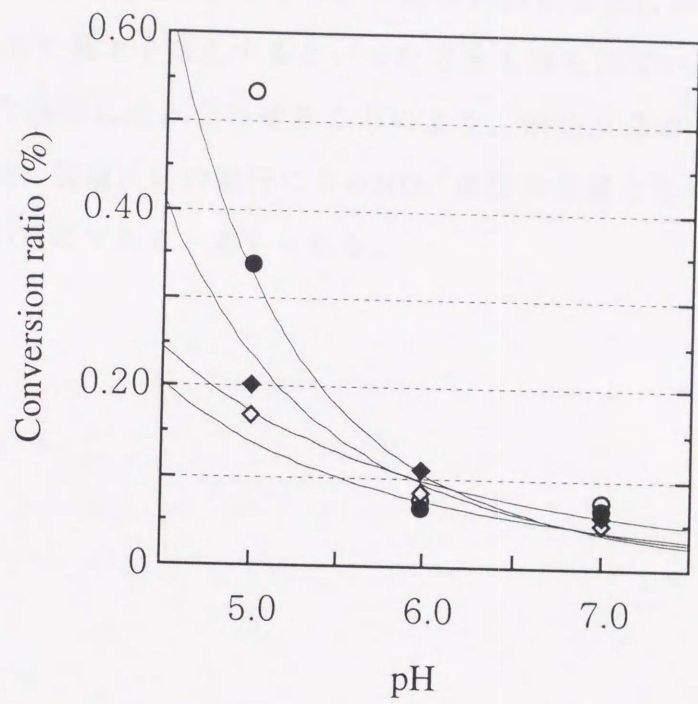


Fig. 5-9. Influence of DO and pH on conversion ratio to N₂O-N. DO concentration was 0.5mg l⁻¹ (○); 1.0mg l⁻¹ (●); 2.0mg l⁻¹ (◇); 4.0mg l⁻¹ (◆), respectively.

となった。

本章の結果から、硝化反応における N_2O 発生を抑制するためには、特にpHの制御が重要であることが示唆された。一般に硝化反応の進行に伴いpHは低下し、脱窒反応の進行に伴いpHは上昇する。生物学的排水処理においては、NaOH等の添加によりpHの低下を防止するといった方法も採られているが、好気および嫌気的各条件を適切に組み合わせることにより、硝化反応および脱窒反応を効率的に進行させ、脱窒反応の進行による NO_3^- 濃度の低減とともに、pHの低下を抑制することが重要であると考えられる。

第6章 生物学的脱窒反応を組み込んだ嫌気好気排水処理プロセスの N₂O放出抑制機構の解析

6-1 はじめに

第5章では、NO₃⁻の蓄積およびpHの低下がN₂O発生速度の増大を招くこと、特に低DO濃度条件下においてpHが低下した場合に発生速度が急激に増大すること等を明らかにした。しかし実際の排水処理においては、嫌気および好気各条件を適切に組み合わせ、かつ、制御することによって窒素除去能の向上およびN₂O発生の抑制とを高度に達成することが重要となる。そのためには、嫌気/好気条件を適正に制御できる条件下における解析評価が必要不可欠である。

本章では、代表的な嫌気/好気処理プロセスの1つである間欠ばっ気活性汚泥法に対して、嫌気および好気各工程の最適操作条件について、従来のタイマー制御方式とDO自動制御方式との比較検討を行い、窒素除去能、N₂O発生抑制能等について解析評価を行った。DO制御方式は、タイマー制御方式に比較して窒素除去能については優れていることが報告されている⁷⁹⁻⁸¹⁾が、N₂O発生抑制能についての比較解析はなされていない。

6-2 実験方法

6-2-1 実験装置

実験は、生活排水の処理を想定した間欠ばっ気活性汚泥法の装置2系を用いて行った。ばっ気攪拌の制御方式としては、Run1としてDO制御、Run2としてタイマー制御の各方式の間欠ばっ気活性汚泥法を用いた。実験装置は5.4lの生物処理反応槽（ばっ気槽）および2.5lの沈殿槽から構成される。沈殿槽において沈殿分離した汚泥は、ポンプによりばっ気槽へと返送される仕組みになっている。実験装置をFig. 6-1に示す。流入排水は、BOD 200mg l⁻¹、T-N 40mg l⁻¹（Organic-N, NH₃-N, NO₂-N, NO₃-Nがそれぞれ15, 25, 0, 0mg l⁻¹）、T-P

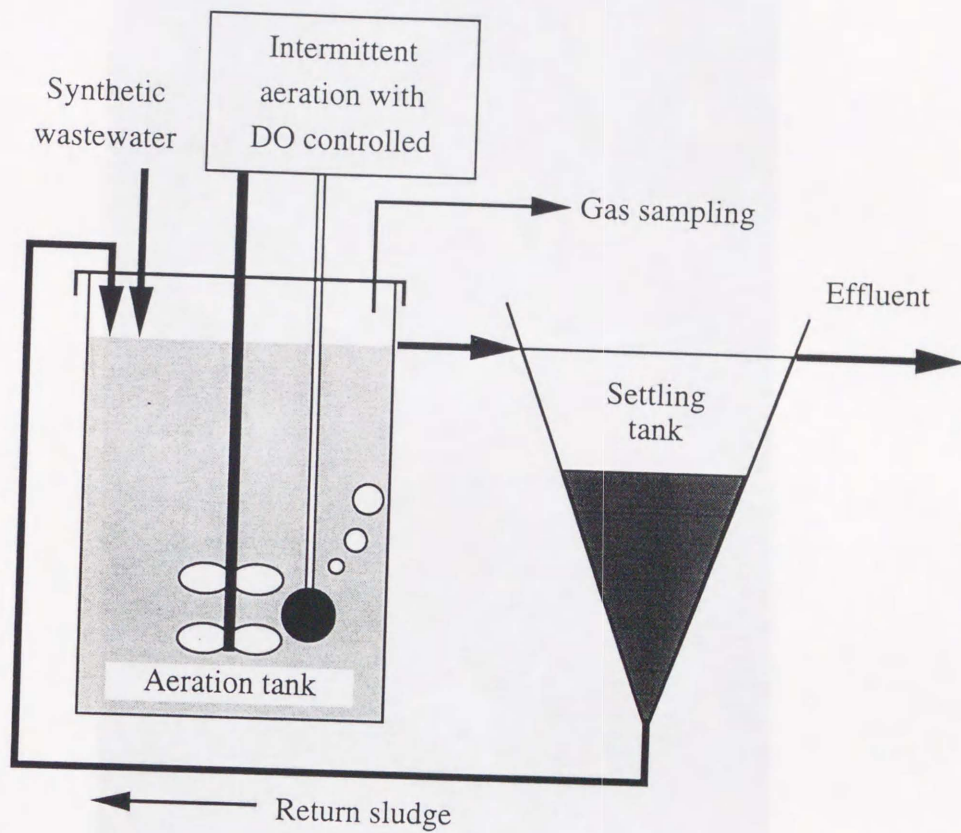


Fig. 6-1 (a). Schematic apparatus of the experiment.



Fig. 6-1 (b). Picture of the experimental apparatuses.

5mg l⁻¹であるような合成排水を使用した。流入排水の組成をTable 6-1に示す。また、HRTは12時間、ばっ気槽内MLSSは約3,000mg l⁻¹、汚泥返送率は50%となるように設定した。また、実験は20℃恒温室内で行った。

6-2-2 実験条件

実験装置のばっ気制御方式については以下の通りである。

Run1においては、生物処理反応槽内のDO濃度が連続的に計測されている。好気工程のばっ気開始後、ばっ気槽内のDO値が3.0mg l⁻¹に達するまでばっ気は継続される。DO値が3.0mg l⁻¹に達するとばっ気が停止され、DO濃度は低下してくる。そしてDO値が0.5mg l⁻¹にまで低下した時点から、嫌気工程のタイマーが60分間作動する。これを1サイクルとして、好気および嫌気のサイクルが周期的に繰り返される。

Run2においては、1サイクルが好気工程60分および嫌気工程60分に固定されており、タイマー制御により好気および嫌気的各工程が同様に周期的に繰り返される。

6-2-3 試料の採集法

試料の採取は発生ガスおよび処理水等について行った。本実験に使用した装置は、ばっ気槽上部が必要に応じて密閉できるように製作されている。大気中への発生ガスについては、エアポンプを用いサンプリングチューブを通してガス回収袋（テドラーバッグ）に回収した。好気工程時においては、ばっ気により常にばっ気槽からガスが放出されているため、ガス試料を直接採取した。嫌気工程時においては4-2-2項で述べた方法と同様に、嫌気工程の開始時にばっ気槽上部の気相部分をアルゴンガスによって置換し、嫌気工程の間は密閉、放置し、嫌気工程終了時にこの気相部分のガスを回収する方法を採用した。水中に溶存した形で存在するガスについても、4-2-2項のヘッドスペース法を用いて採取した。ただし、5-2-3項と同様に、微生物の活性を低下させるためにHgCl₂を使用した。

水質分析のための試料としては流入原水、反応槽内活性汚泥懸濁液および処

Table 6-1. Composition of the synthetic wastewater (mg l⁻¹).

NaCl	6.60	Dextrin	30.45
MgSO ₄ ·7H ₂ O	8.20	Bactopeptone	65.40
KH ₂ PO ₄	18.60	Yeast Extract	65.40
KCl	13.40	Meat Extract	74.60
NH ₄ Cl	95.50		
NaHCO ₃	191.4		
BOD	200		
T-N	40		
T-P	5		

Note: NaHCO₃ for alkalinity supplement.

理水を採取した。

6-2-4 分析項目および方法

ガス濃度および水質の分析項目および方法については4-2-3項に準じる。また、 N_2O 放出速度等の計算については4-2-4項に準じて行った。

6-3 結果および考察

6-3-1 DO制御およびタイマー制御における N_2O 放出特性の比較解析

生物処理反応槽から大気中への N_2O 放出速度および反応槽内の溶存 N_2O 濃度の各処理系における経時変化をFig. 6-2に示す。大気中への N_2O 放出速度はRun1およびRun2ともに、第4章の実態調査の結果と同様に好気工程時に大きな値を示した。各処理系ごとにみると、Fig. 6-2(a)より、Run1においては好気工程の時間経過に伴って N_2O 放出速度、溶存 N_2O 濃度ともに増大し、好気工程の中間期にそれぞれ最大値となることがわかる。なお、嫌気工程時には N_2O 放出速度は好気工程時の1/10程度となり、さらに溶存 N_2O 濃度は嫌気工程の時間経過に伴い減少し続けた。 N_2O の発生は硝化および脱窒の各反応の進行に伴って生じることから、DO濃度やORPといった反応槽内の環境条件や、硝化および脱窒反応の進行状況と併せて考察する必要があるが、この点については6-3-2項で議論する。

Run2においては、大気中への N_2O 放出速度は嫌気工程時に比較して好気工程時に大きな値を示した。この点についてはRun1と同様であるが、その値はRun1の2~3倍の大きさとなった。また、その他の点についてはRun1とは異なった挙動が観察された。Fig. 6-2(b)より、Run2においては N_2O 放出速度、溶存 N_2O 濃度ともに好気工程時の初期に最大値をとった。そして好気工程の時間経過に伴って、 N_2O 放出速度、溶存 N_2O 濃度ともにその値が減少し、好気工程終了時に溶存 N_2O 濃度は最小値となった。嫌気工程においてはRun1同様に N_2O 放出速度は好気工程時の1/10程度であったが、Run1と比較するとやはりその値は

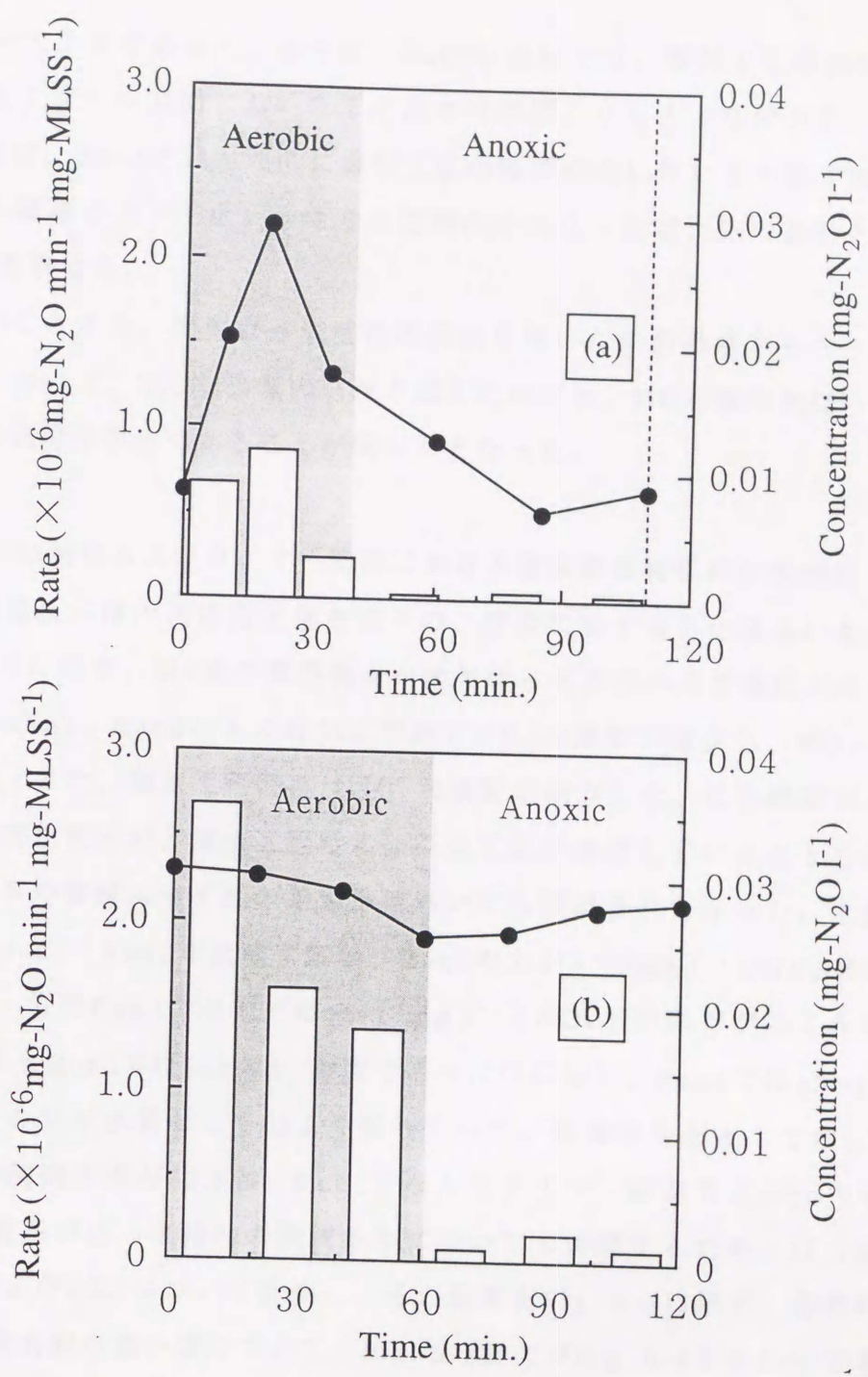


Fig. 6-2. N₂O emission rate to the atmosphere (□) and time course of dissolved N₂O (●) in the water in each aeration tank. Run 1 (a); run 2 (b).

2~4倍の大きさであった。さらに、Run2においては、嫌気工程時の N_2O 放出速度は嫌気工程の中間期においてその他の時間帯よりも大きな値を示した。溶存 N_2O 濃度は、Run1とは対照的に嫌気工程の時間経過に伴いその値が増大した。これらの現象については、やはり反応槽内の硝化・脱窒反応の進行と併せて6-3-2項で考察する。

以上のことから、間欠ばっ気活性汚泥法を用いた生活排水からの生物学的窒素除去において、 N_2O 放出量の削減を図るためには、DO制御間欠ばっ気方式が非常に効果的な手法であることが明らかとなった。

6-3-2 DO制御およびタイマー制御における窒素除去特性の比較解析

生物処理反応槽内活性汚泥懸濁液中の、窒素に関する各処理系における水質をFig. 6-3に示す。第4章の実態調査の間欠ばっ気方式の系で確認された結果と同様に、Run1、Run2ともに好気工程時に NH_3-N 濃度が減少し、 NO_3-N 濃度が増大した。また、嫌気工程時には NO_3-N 濃度が減少した。この現象は、好気工程時には硝化反応が、嫌気工程時には脱窒反応が進行していることを示している。 NO_2-N の蓄積はいずれの処理系においても観察されなかった。水質について詳細にRun1とRun2を比較すると、Run1の方が $3\sim 5\text{mg l}^{-1}$ と NH_3-N の残存がみられ、一方のRun2においては $15\sim 17\text{mg l}^{-1}$ と NO_3-N の残存が多くみられた。T-NでみるとRun2では 20mg l^{-1} 程度であったのに対し、Run1では 15mg l^{-1} 前後と、Run1の方が水質としてはより優れていた。窒素除去率としては、Run1すなわちDO制御方式が62.5%、Run2すなわちタイマー制御方式が56.9%であった。各処理系のばっ気槽内の環境条件についても考慮するため、ばっ気槽内のDO濃度およびORPについて計測し、その結果をFig. 6-4に示す。各処理系における窒素除去能の違い等について、Fig. 6-3およびFig. 6-4を合わせて考察することにする。

Fig. 6-4(a)をみると、Run1においては制御の設定通り、好気工程時にDO濃度は 3.0mg l^{-1} にまで上昇する。なお既に、第4章においてDO値が 0.5mg l^{-1} 程度、長さが30分間程度の好気工程は、 25mg l^{-1} 程度の流入 NH_3-N を完全に硝化するのに十分であること、また、第5章の硝化反応に関する検討で、硝化反応を

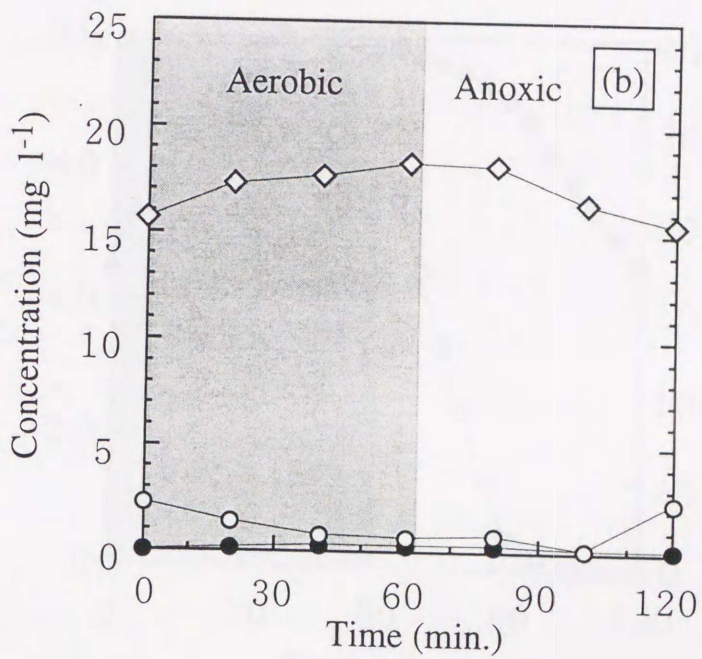
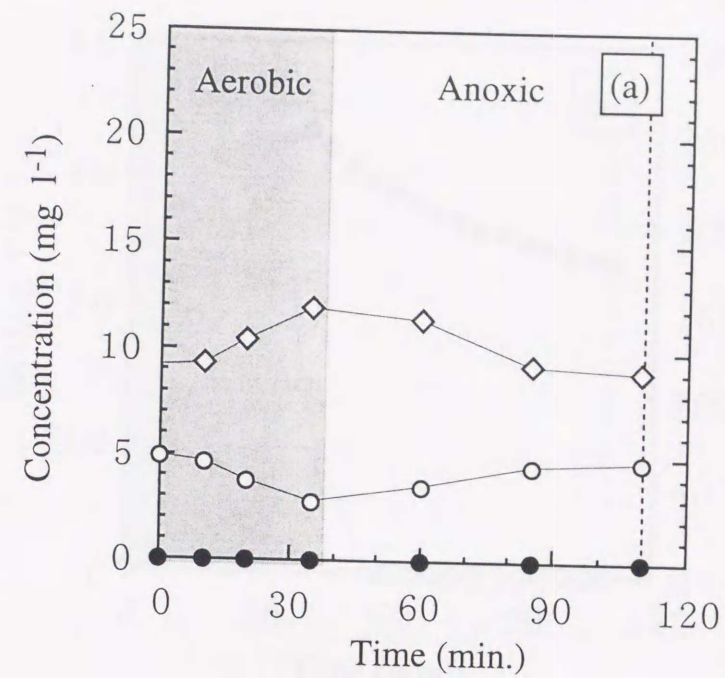


Fig. 6-3. Time course of NH₃-N(○), NO₂-N(●) and NO₃-N(◇) in the water in each aeration tank. The sum of each of the forms is equal to the total nitrogen. Run 1 (a); run 2 (b).

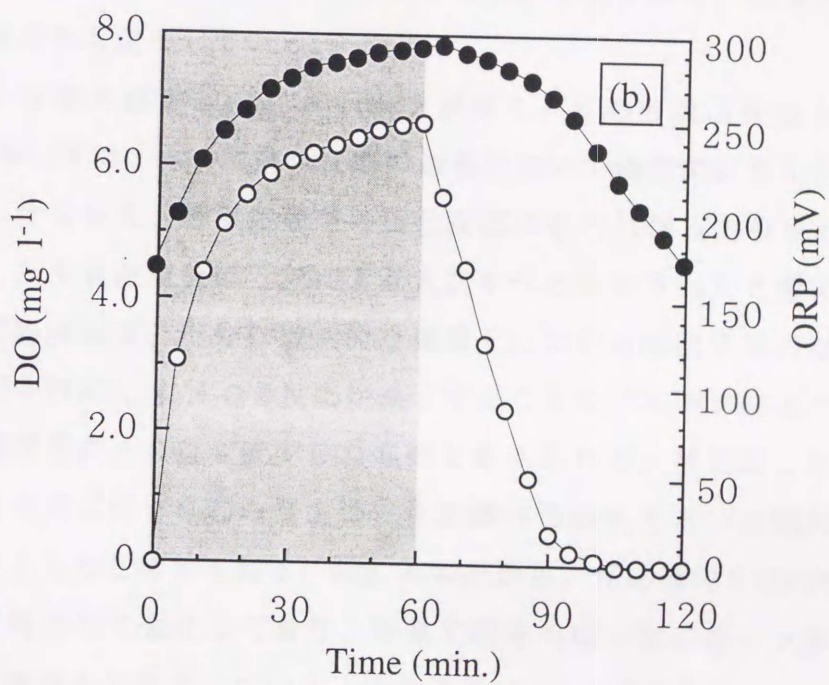
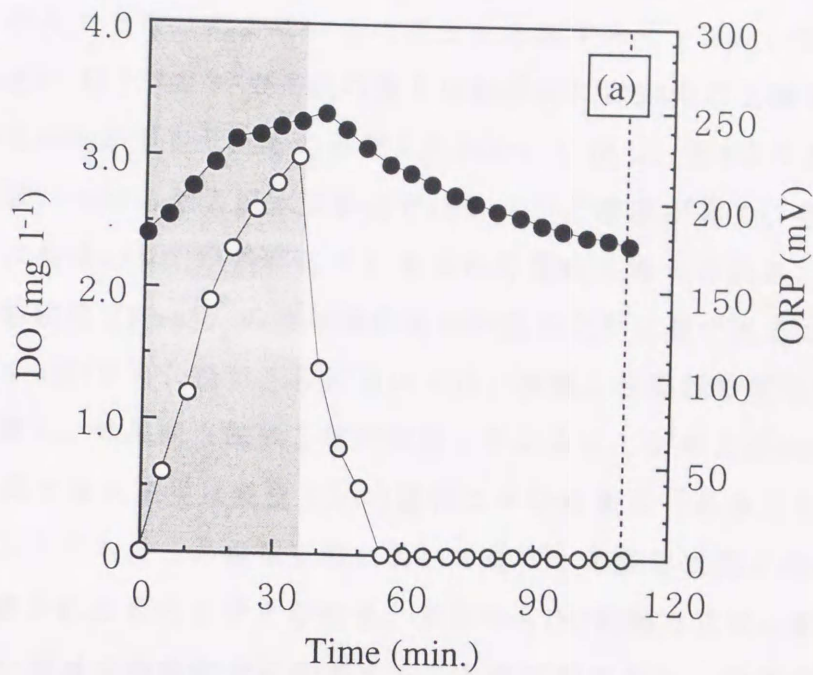


Fig. 6-4. Time course of DO concentration (○) and ORP (●) in the water in each aeration tank. Run 1 (a); run 2 (b).

完全に進行させるためには、ばっ気槽内のDO濃度は 0.5mg l^{-1} あれば十分であることが明らかとなった。これらのことを考慮すると、Run1においてはDO濃度が 0.5mg l^{-1} 以上で、好気工程の長さは結果的には30分以上確保されており、十分な硝化反応が進行したものと考えられた。しかし、第4章の調査に比較すると、本実験における流入原水はT-Nで 40mg l^{-1} と濃度が高く、硝化反応が進行しきれずに少量の NH_3 が残存してしまった可能性も考えられる。この点については本実験装置 (Run1) の運転操作条件の適正化が必要であると考えられる。またFig. 6-4(a)から、嫌気工程においては、嫌気工程開始後直ちにDO濃度はゼロまで下降し、効果的な嫌気工程が持続していることが考えられる。第4章において60分間の嫌気工程は脱窒反応の進行に十分な長さであることが明らかとなっていることから、この嫌気工程において進行する脱窒反応で水中の NO_3^- は効果的に消費されたものと考えられる。すなわちDO制御方式は、好気および嫌気各工程を最適な時間配分に制御することが可能であり、効率的な硝化・脱窒反応の進行を可能としている。

また、上述の結果とFig. 6-2(a)を併せて、 N_2O の放出特性を考察すると、Run1においては、 N_2O は硝化反応の過程において優先的に発生したのと考えられる。すなわち、好気工程時の硝化反応の進行に伴って生成した N_2O が水中に蓄積し、それが順次ばっ気により大気中へと放出されたと考えられる。そして嫌気工程時には、十分に嫌気的な環境下における脱窒反応の効果的な進行により、水中の NO_3^- は N_2O で反応が終了することなく N_2 ガスにまで変換され、結果的に溶存態の N_2O 量も減少したのと考えられる。硝化および脱窒の各反応の進行とそれに伴う N_2O の発生は、反応槽内の好気あるいは嫌気の程度に大きく依存するものと考えられる。Fig. 6-4(a)から、反応槽内のORP値は、DO濃度の変化に対応して変化しており、好気工程時のばっ気に伴い上昇し、嫌気工程開始後は速やかに低下している。このことは、DO制御方式においては反応槽内が好気性および嫌気性条件にそれぞれ明確に区分されていることを意味している。そしてDO制御方式は、好気および嫌気各工程を最適な時間配分に制御することが可能であり、効率的な硝化・脱窒反応の進行により N_2O の発生を効果的に抑制できたものと考えられる。

Run2においては、Run1に比較して NO_3^- が多量に残存し、窒素除去率についても低い結果となった。これは反応槽内の好気および嫌気の状態が適正に制御されていないためと考えられる。Fig. 6-4(b)より、Run2においては好気工程時にDO濃度は最大 6.0mg l^{-1} 以上にまで上昇するが、60分間の好気工程の終了後、DO濃度が 0.5mg l^{-1} 程度にまで低下するのは嫌気工程開始後約30分が経過してからであった。DO濃度が 0.5mg l^{-1} 程度に保持された条件下においては硝化反応が優位に進行することを考慮すれば、嫌気工程開始後30分間は、反応槽内は実際には嫌気的な環境条件にはなっておらず、微好気的な環境条件となっている。すなわちRun2は、運転操作条件としては好気および嫌気の各工程がそれぞれ60分間ずつに設定されているが、硝化および脱窒反応が適切に進行する環境下という意味で考察すると、好気および嫌気の各工程の時間配分が90分/30分程度になっていたとも考えられる。Run2がRun1に比較してより好気的な環境であったことは、ORPの経時変化から2つの処理系を比較しても明らかである。その結果、Run2においては、硝化反応は十分に進行したものの、脱窒反応の進行が不十分なために処理水中に NO_3^- が残存したと考えられた。

また、上述の結果とFig. 6-2(b)を併せて N_2O の放出特性を考察すると、Run2すなわちタイマー制御方式における N_2O 発生は、Run1の場合とは異なり硝化反応よりも脱窒反応の過程において優先的に放出されたと考えられる。嫌気工程時においてDO濃度が高く微好気的な環境であったため、脱窒反応が十分に進行せず NO_3^- が N_2 にまで変換されずに N_2O で反応が終了して水中に N_2O が蓄積した。この嫌気工程で水中に蓄積した N_2O が好気工程のばっ気に伴って大気中へと放出された結果、好気工程時には溶存 N_2O 濃度が減少したと考えられる。第3章で論じたとおり、 N_2O 還元酵素は O_2 に対して不安定である⁹⁾ことから、Run2においては嫌気性条件が不完全であったために脱窒反応の進行が N_2O で終了した可能性が考えられる。

本実験に用いた処理系においては、実験装置の規模が小さく、またばっ気装置のばっ気効率が良い等の理由から、60分/60分の好気/嫌気の時間配分では反応槽内が好気的な環境となりやすかったと考えられる。しかし、容積が大きく、 K_La がより小さい反応槽を用いて実験を行った場合、本実験系に比較して脱窒

反応がより優先的に進行し、 N_2O 放出速度、溶存 N_2O 濃度もRun1に類似した挙動をとることが考えられる。また、この時間配分ではDOが十分に供給されず、反応槽内はより嫌気的な環境となり、硝化反応の阻害が生じることも考えられる。このため処理装置が異なる場合には、ばっ気効率、ばっ気量等を適宜調節し、適切な好気/嫌気の時間配分を設定することになる。いずれにせよ、タイマー制御方式においては負荷変動等に対する対応は極めて困難であるため、窒素除去能の低下が生じると考えられる。

これらのことから判断して、DO制御方式はタイマー制御方式と比較して、効率的な硝化脱窒反応の進行に伴う N_2O 発生抑制と窒素除去能の向上とを実現する上で、優れていることが明らかとなった。

6-4 まとめ

本章では、DO自動制御方式とタイマー制御方式の異なる間欠ばっ気活性汚泥法において、嫌気および好気の各工程の最適操作条件を検討した。得られた結果は、以下のようにまとめられる。

- 1) DO制御方式はタイマー制御方式と比較して、 N_2O 発生抑制能および窒素除去能の両方において優れていることが明らかとなった。
- 2) DO制御方式は、ばっ気槽内の好気および嫌気の条件を適切に制御することにより、硝化および脱窒反応を効率的に進行させ、それに付随して N_2O 発生を抑制することが可能であることが明らかとなった。

本章の結果より、 N_2O 発生抑制および窒素等の栄養塩類の高度除去を目標とした生活排水処理に対して、DO制御間欠ばっ気活性汚泥法が有効な手法であることが示唆された。しかし、本章で得られた結果は、合成排水を用いたベンチスケールでの検討に基づくものであり、本処理プロセスの実生活排水処理への適用に関する評価検討がさらに必要であると考えられた。

第7章 DO制御間欠ばっ気活性汚泥法におけるN₂O放出抑制効果の 実証評価

7-1 はじめに

第6章では、窒素除去とN₂Oの発生抑制とを同時に達成するための嫌気/好気の時間比の制御方法を検討するため、タイマー制御およびDO制御の間欠ばっ気活性汚泥法の比較評価を行った。その結果、DO制御によって好気・嫌気各工程の最適な時間配分が可能となり、効率的な硝化・脱窒反応とN₂Oの発生抑制とを効果的に達成し得ることが明らかとなった。今後、実際の生活排水処理施設において、これまでに得られた基礎的知見の検証を行うことが必要不可欠である。

本章では、N₂O放出抑制型DO制御間欠ばっ気活性汚泥法の生活排水処理実施への適用を目的とし、実処理実験プラントでの検証を行った。また、実際の生活排水処理においては流入負荷の変動等が想定されることから、特に窒素の過負荷条件下におけるN₂O発生特性、処理能の評価についても実施し、N₂O放出抑制型DO制御間欠ばっ気活性汚泥法の汎用性等を検討した。

7-2 実験方法

7-2-1 実験施設の概要

本研究に用いた実験施設の概要をFig. 7-1に示す。本実験施設は、茨城県下館市内に設置してあるDO制御間欠ばっ気活性汚泥法実験プラントであり、凝集剤添加も可能な生活排水処理の実プラントである。本プラントの設計規模は、生物処理反応槽（間欠ばっ気槽）容積12m³、同HRT19時間、最終沈殿槽HRT3時間、処理対象人員75人、処理水量15m³ day⁻¹である。間欠ばっ気は、ブロワおよび水中攪拌機によって行われた。具体的には、好気および嫌気の1サイクルを120分とし、連続計測した反応槽内のDOおよび水温の値を基に呼吸速度・硝

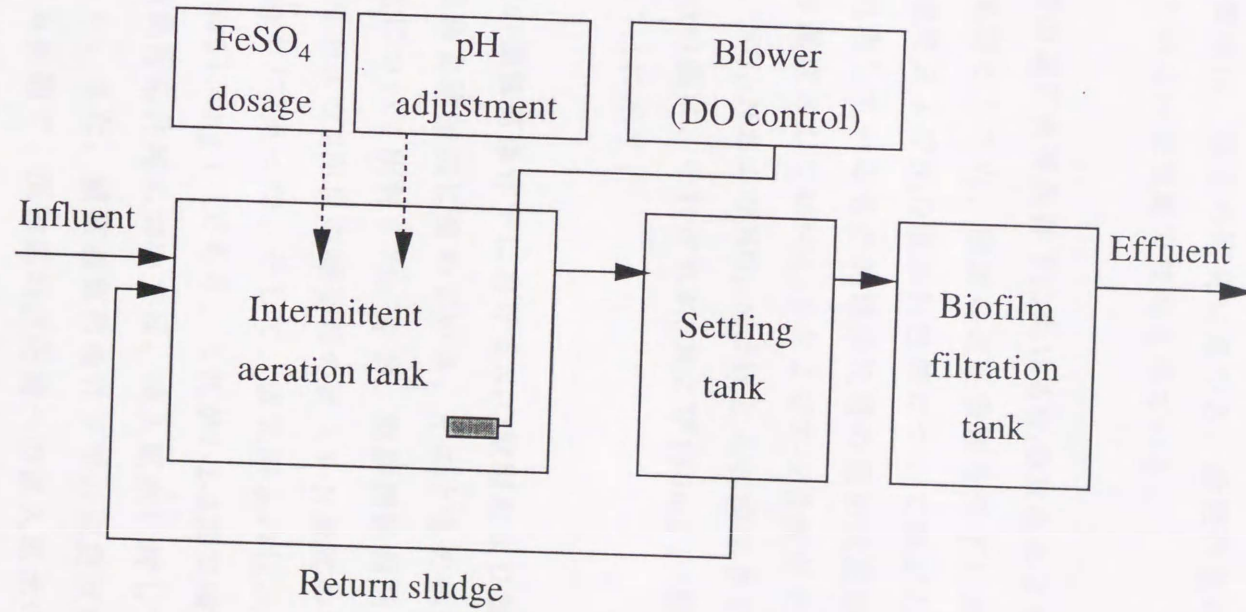


Fig. 7-1. Scheme of pilot plant for coagulant dosed and DO controlled intermittent aeration activated sludge process.

化速度等の演算を行い、各工程の時間配分を決定する仕組みになっている。

また、窒素同様に富栄養化制限物質である栄養塩類のリンを物理化学的に除去する^{82, 83)}目的で、ポリ硫酸鉄 (FeSO_4) を反応槽内に添加し、かつ最適凝集範囲に設定できるように、pH自動調整装置により水酸化ナトリウムが添加された。なお凝集剤は、既往の研究に基づき、活性汚泥の微生物活性に対して影響を及ぼすことのない添加量で使用されている。

7-2-2 窒素の適正負荷条件下における N_2O 放出および窒素除去能の解析

生活排水処理としての、窒素の適正負荷条件下における硝化・脱窒反応を含めた窒素処理能および N_2O 放出特性等について検討した。流入原水は、団地の生活排水を処理している合併処理浄化槽の最初沈殿池から採水した排水を用いた。流入原水組成としては $\text{NH}_3\text{-N}$ および T-N 濃度がそれぞれ17および 30mg l^{-1} 程度であり、 $\text{NO}_2\text{-N}$ および $\text{NO}_3\text{-N}$ はほとんど検出されなかった。また、 T-P 濃度および BOD の値は、それぞれ4.0および 150mg l^{-1} 程度であった。流入原水の性状をTable 7-1に示す。

7-2-3 窒素の過負荷条件下における N_2O 放出および窒素除去能の解析

流入窒素負荷を段階的に高めていき、そのときの処理能の変化および N_2O 放出特性の変化について検討した。なお、実験開始初期においては流入原水濃度が低く、1回目および2回目の調査時の流入 T-N 濃度の平均値は、それぞれ16.0および 25.1mg l^{-1} であった。そして、流入原水の性状が安定した後の流入 T-N 濃度の平均値は 31.4mg l^{-1} であり、これが7-2-2項で検討した窒素負荷条件にあたる。窒素過負荷条件時においては、流入原水に対して窒素源として尿素を添加して使用した。また、窒素過負荷条件下での脱窒反応の進行に必要な有機炭素源を補充する目的で、生物処理反応槽への流入原水の C/N 比 ($\text{CH}_3\text{OH/N}$ 比) が3となるように、 CH_3OH を嫌気工程時に反応槽に添加した。流入原水の性状が安定した以降の、各負荷条件での処理装置の運転期間はそれぞれ約1ヶ月であり、週1回の頻度で調査を行った。流入窒素負荷のパラメーターをTable 7-2に示す。また、表中の K-T-N はケルダール性窒素を示す。

Table 7-1. Composition of the domestic wastewater (mg l^{-1}).

Organic-N	13
$\text{NH}_3\text{-N}$	17
$\text{NO}_2\text{-N}$	0
$\text{NO}_3\text{-N}$	0
T-N	30
T-P	4
BOD	150

Note: average value.

Table 7-2. Parameter of nitrogen load.

K-T-N influent *	16.0	25.1	31.4	74.2	120.2
T-N/MLSS load **	0.005	0.007	0.009	0.021	0.035

Notes: * mg l⁻¹, ** kg-N kg-MLSS⁻¹ day⁻¹.

7-2-4 試料の採集法

試料の採取は、流入負荷変動等と処理特性との関係を把握するために、毎回24時間とし、放出ガスおよび処理水等について行った。ガスについては生物処理反応槽より大気中へと放出されるもの、および反応槽内活性汚泥懸濁液中に溶存しているものについて採取した。これらのガスの採集方法については4-2-2項で述べた方法と同一である。ただし、5-2-3項と同様に、微生物の活性を低下させるためには HgCl_2 を使用した。なお、ガス試料の採取は好気および嫌気的各工程ごとに行った。

また、水質分析のための試料については流入原水、生物処理反応槽内活性汚泥懸濁液および処理水を、各工程の切り替え時に採取した。

処理施設内における調査の様子についてFig. 7-2に示す。

7-2-5 分析項目および方法

ガス濃度および水質の分析項目および方法については4-2-3項に準じる。また、 N_2O 放出速度等の計算については4-2-4項に準じて行った。

7-3 結果および考察

7-3-1 窒素の適正負荷条件下における N_2O 放出および窒素除去能

7-3-1-1 N_2O 放出特性

DO制御間欠ばっ気活性汚泥法生活排水処理実験プラントにおいて、窒素の適正負荷条件下における N_2O 放出特性を検討した。 N_2O の処理系外への放出形態としては、ばっ気等に伴って大気中へと放出されるもの、および処理水中に溶存した形で流出していくものの2通りが考えられる。大気中への N_2O 放出特性として、生物処理反応槽内の活性汚泥懸濁液 1m^3 あたりからの放出速度として換算した結果を、代表的な好気および嫌気的各工程ごとの平均値としてFig. 7-3に示す。大気中への N_2O 放出は、好気工程の方が嫌気工程に比較して多く観察

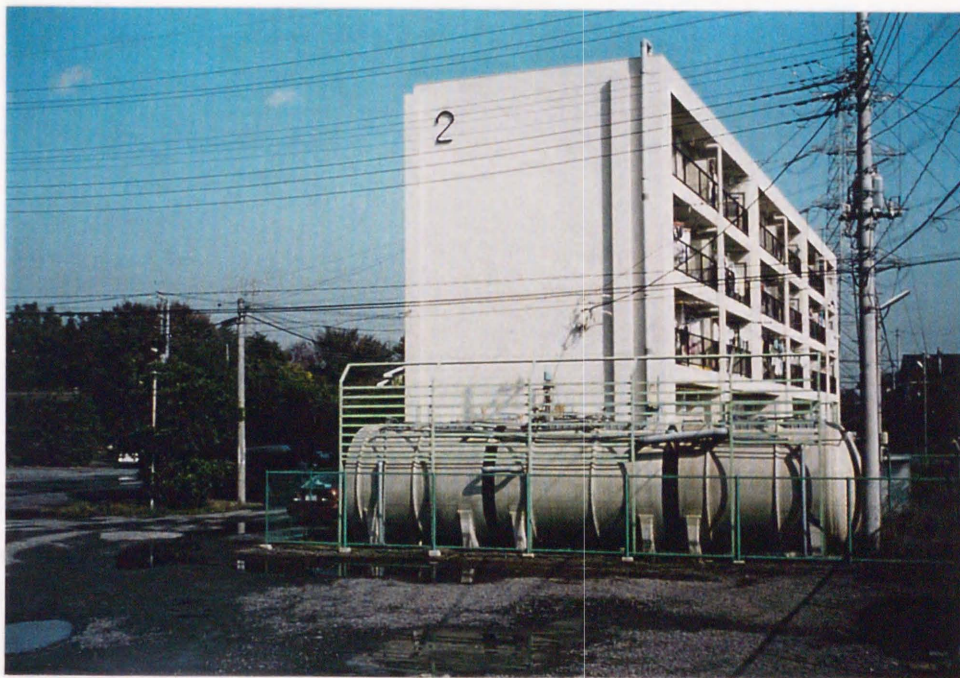


Fig. 7-2 (a). General view of the apartment development and the domestic wastewater treatment facilities.



Fig. 7-2 (b). The domestic wastewater treatment facilities.

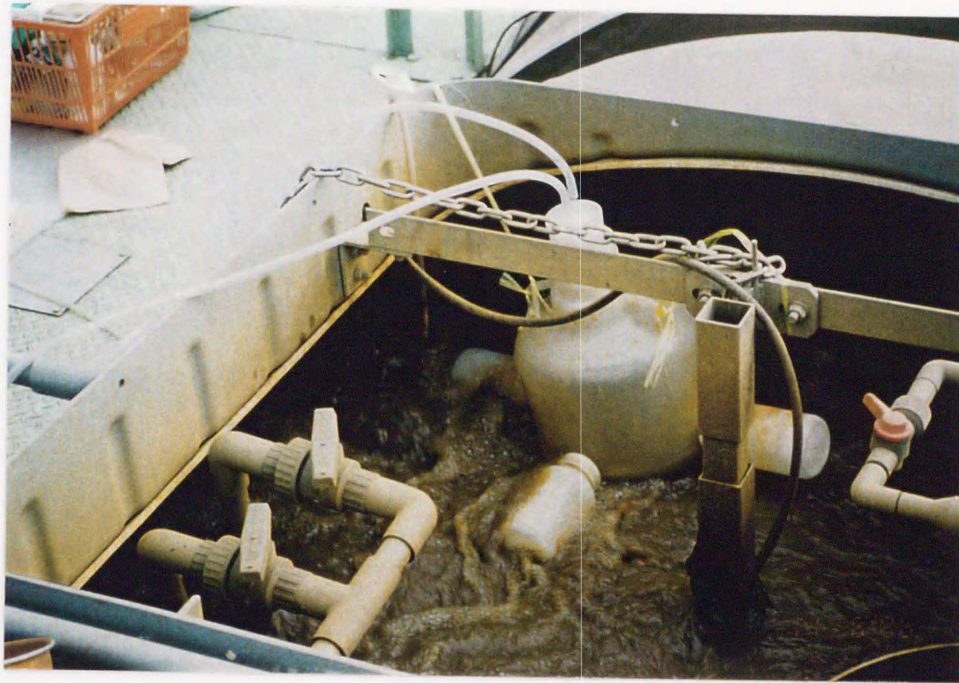


Fig. 7-2 (c). Installed gas collecting chamber.

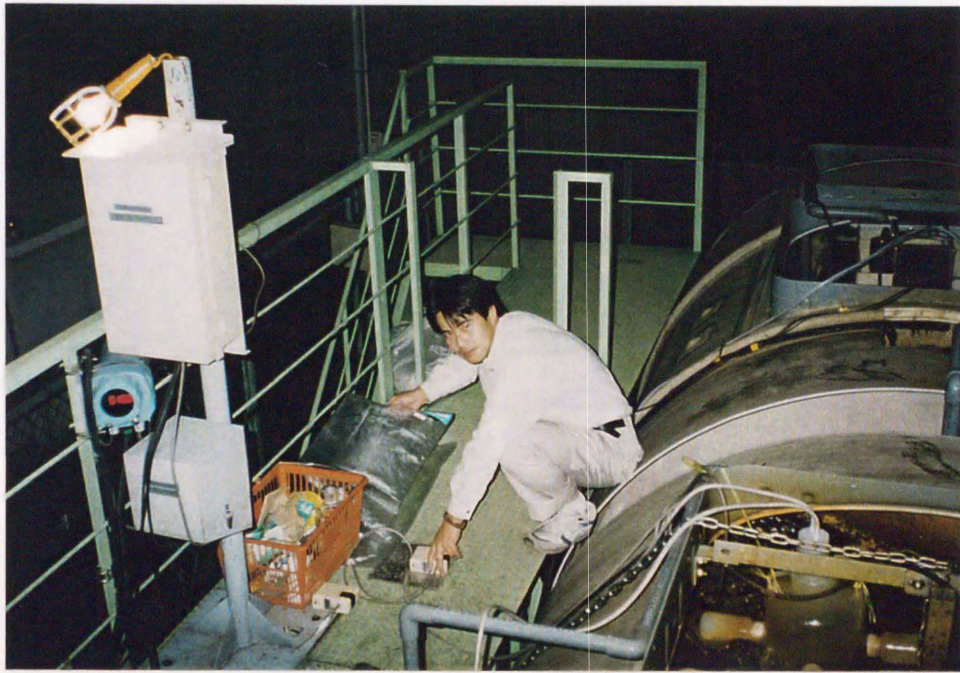


Fig. 7-2 (d). Collecting the emitted gas using the chamber.

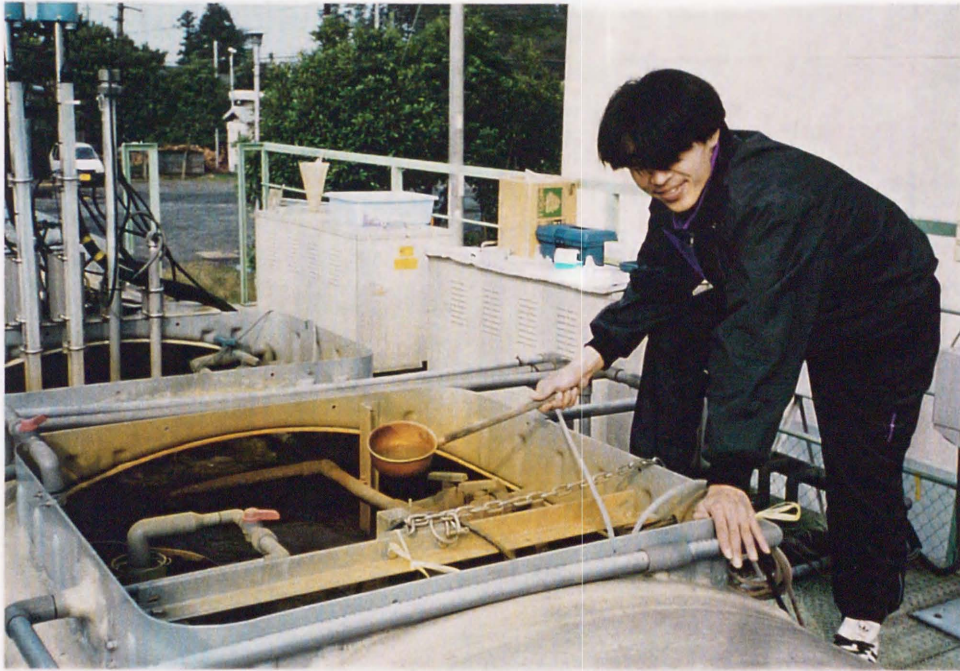


Fig. 7-2 (e). Sampling the water in the aeration tank.

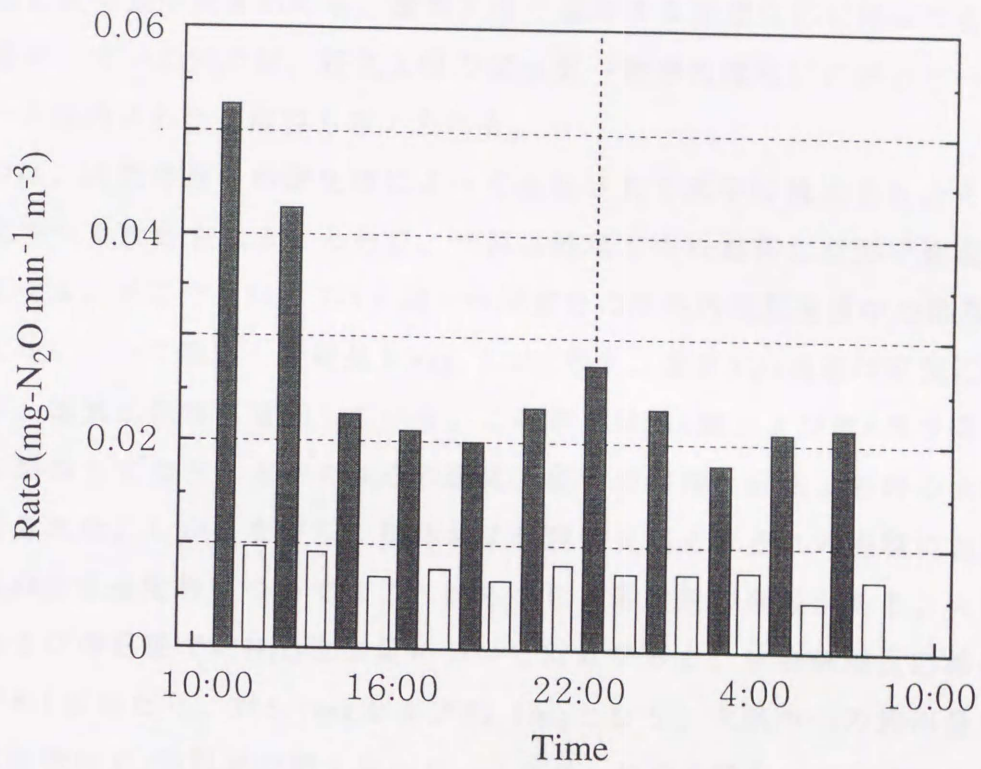


Fig. 7-3. Rate of N₂O emission to the atmosphere.
 Aerobic period (■); anoxic period (□).

され、放出量の比率は好気：嫌気がおおむね4:1程度であった。N₂Oは硝化および脱窒反応の双方で発生するとされているが、本処理プロセスは単一槽で双方の反応が進行するため、この結果だけではどちらの反応でどの程度の発生がみられたのかを厳密に識別することは困難である。第6章において考察したが、好気工程に放出量が多いのも、嫌気工程で進行する脱窒反応に伴って生成し水中に溶存していたN₂Oが、好気工程のばっ気（物理的攪乱）に伴って一気に大気中へと放出された可能性も考えられる。

N₂Oは、活性汚泥中の微生物によって生成されて水中に放出され、その一部が大気中へと放出されるとともに、一部は処理水中に溶存した形で処理系外へと流出する。そこで、Fig. 7-3と同一の調査日の活性汚泥懸濁液中の溶存N₂O濃度の変化について測定した結果をFig. 7-4に示す。溶存N₂O濃度は好気工程時に減少し、嫌気工程時に増加している。この結果は第4章および第6章で得られたものと類似しており、水中のN₂Oの嫌気工程時の蓄積、好気工程時の大量放出が確認された。しかしながら、硝化および脱窒反応それぞれの過程における厳密なN₂O生成速度等についてはこれからさらなる検討の余地がある。大気中への、および溶存態でのN₂O放出量について計算すると、生物処理反応槽全体でそれぞれ1日あたり、305.1mgおよび92.1mgとなり、大気中への放出量は、溶存態に比較して3倍程度の値となった。これは、N₂Oの発生は溶存態のものに比較して大気中へのものの方が極めて大であった第4章の結果とは異なっている。このことは、硝化および脱窒反応の進行程度、ばっ気槽の規模、K_La等により評価されるばっ気効率等の状況によっては処理水中にN₂Oが蓄積し、溶存態での処理系外への流出も無視できないことを示唆している。

7-3-1-2 窒素除去能

Fig. 7-3と同一の調査日における生物処理反応槽内活性汚泥懸濁液の窒素に関する水質についてFig. 7-5に示す。好気工程で硝化反応が進行し、NH₃-N濃度が減少、NO₃-N濃度が増加し、また、嫌気工程時で脱窒反応が進行し、NO₃-Nが減少、その結果T-N濃度が減少して窒素除去がなされていることがわかる。すなわち第6章で得られた結果が確認された。流入原水のT-Nは30mg l⁻¹

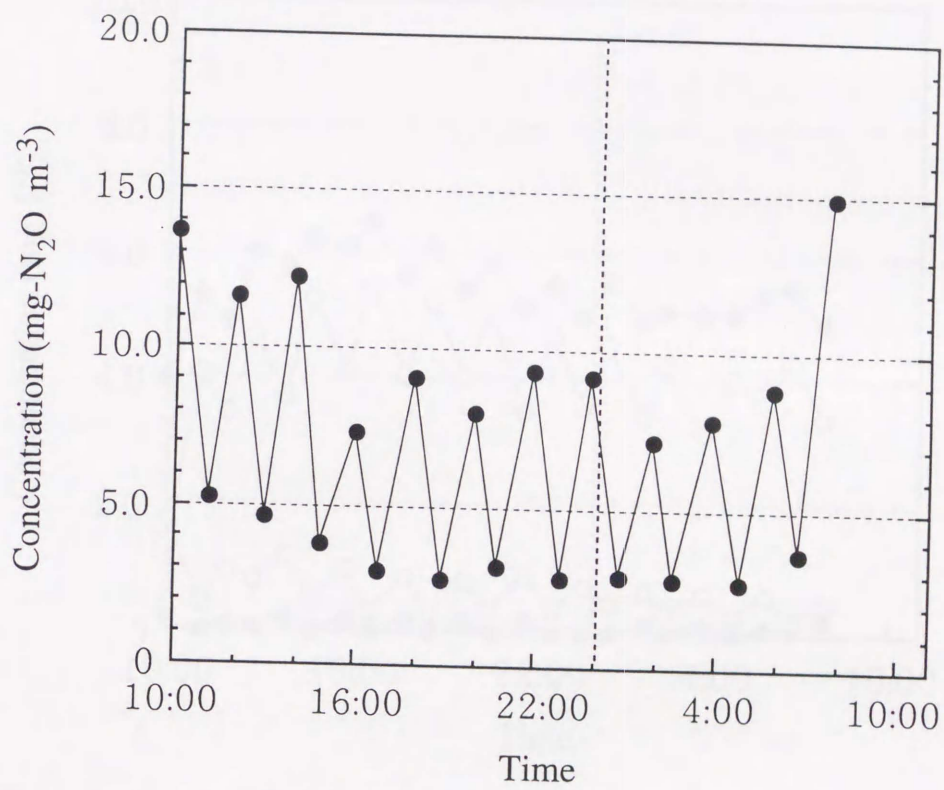


Fig. 7-4. Time course of dissolved N_2O concentration in the water in the aeration tank.

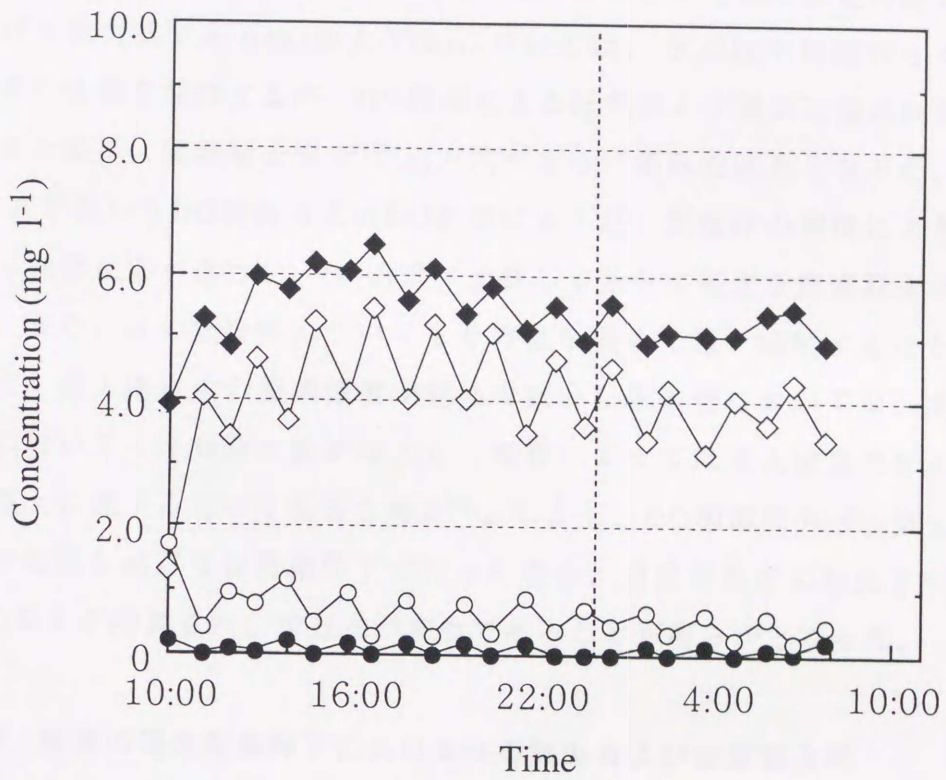


Fig. 7-5. Time course of NH₃-N(○), NO₂-N(●), NO₃-N(◇) and T-N (◆) in the water in the aeration tank.

程度であり、その中で $\text{NO}_3\text{-N}$ がほとんど検出されなかったことから、効率的な硝化・脱窒反応が進行していることが推察された。これらのことから流入原水 1m^3 あたりからの N_2O 発生量、窒素除去率、流入原水中の窒素および除去窒素あたりの N_2O 転換率を算出し、各種処理プロセスと比較した結果をTable 7-3に示す。表中の(b)および(c)については、第4章で行った実態調査の結果である。間欠ばっ気方式である(a)および(b)については、 N_2O 放出抑制からみるとほぼ同程度の性能を発揮するが、DO計測による好気および嫌気工程の制御がなされているために、窒素除去率では(a)方式がさらに優れた結果となった。以上から(a)方式すなわちDO制御方式はDO計測によるばっ気攪拌の制御により効率的に硝化・脱窒反応が進行し、(b)方式に比較してさらに高度な窒素除去が可能であった。また、 N_2O 転換率についてもその値を極めて低く抑制することが可能であった。流入原水中の窒素濃度が極めて高いし尿処理においては、間欠ばっ気方式においても N_2O 発生量が増大し、場合によっては流入窒素の N_2O 転換率が50%以上に達するという報告もある⁷⁰⁾。しかし、DO制御間欠ばっ気方式で生活排水の処理を適正な負荷条件下で行った場合、窒素が高度に除去されるとともに N_2O 発生が抑制され、本方式が有効であることが明らかとなった。

7-3-2 窒素の過負荷条件下における N_2O 放出および窒素除去能

7-3-2-1 N_2O 放出特性

Table 7-2に示すような窒素負荷条件下における大気中への N_2O 放出特性を求めた。生物処理反応槽内の活性汚泥懸濁液 1m^3 あたりからの放出速度は窒素の適正負荷条件下のときとほぼ同様な傾向を示し、好気工程時の方が嫌気工程時に比較して大きな値をとった。窒素負荷と、好気および嫌気の各工程における放出速度との関係をFig. 7-6に示す。窒素負荷が $0.02\text{kg-T-N kg-MLSS}^{-1}\text{ day}^{-1}$ 程度以下の時は放出速度に大きな差はみられなかった。しかし、 $0.035\text{kg-T-N kg-MLSS}^{-1}\text{ day}^{-1}$ にまで高めた場合には、放出速度は好気工程時、嫌気工程時ともに急激に増大した。 N_2O は脱窒過程においても発生することから、流入原水の $\text{CH}_3\text{OH/N}$ 比を計算してみると、Table 7-2のT-N/MLSS loadの低い順にそ

Table 7-3. Comparison of the treatment efficiency among several domestic wastewater treatment process.

Treatment process	N ₂ O emission (mg-N ₂ O m ⁻³)	Nitrogen removal efficiency (%)	Conversion ratio to N ₂ O * (%)	Conversion ratio to N ₂ O ** (%)
(a) Coagulant dosed and DO controlled intermittent aeration	24.8	84.4	0.05	0.06
(b) Timer controlled intermittent aeration (aerobic/anoxic =30min./60min.)	20.4	75.6	0.05	0.06
(c) Continuous aeration	535.8	5.1	1.23	24.3

Notes:

* Ratio from the nitrogen influent to N₂O-N.

** Ratio from the removed nitrogen to N₂O-N.

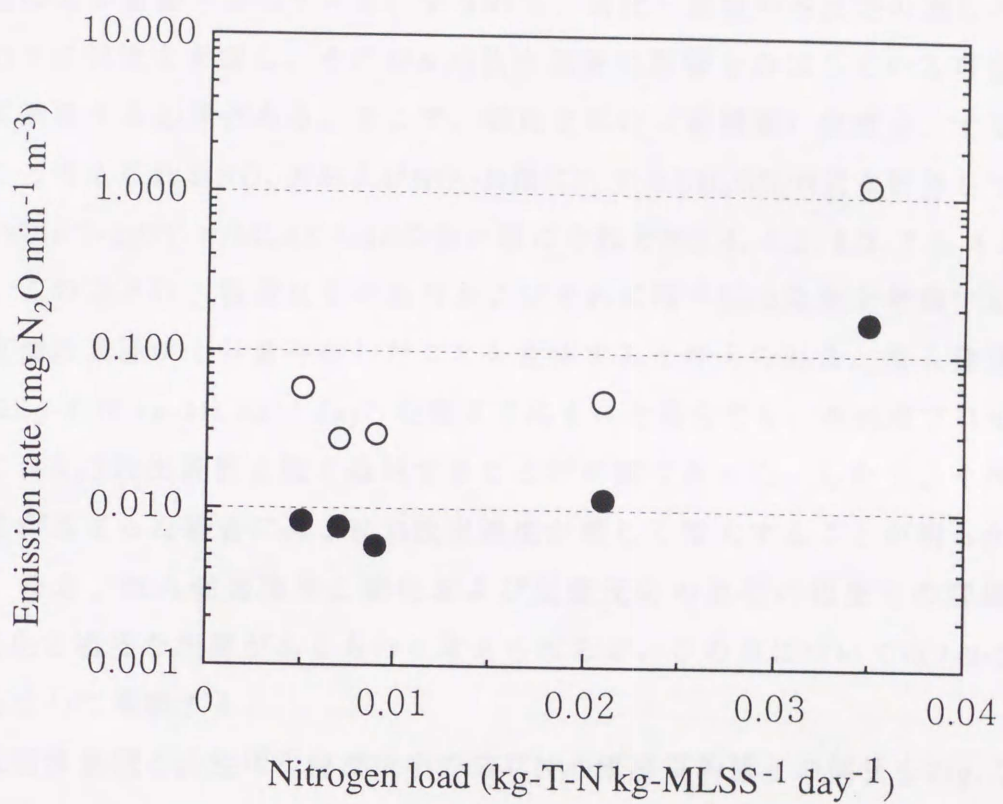


Fig. 7-6. Relationship between the nitrogen load and rate of N₂O emission to the atmosphere.
Aerobic period (○); anoxic period (●).

それぞれ4.4, 3.6, 3.5, 3.3, 2.5であり、 $0.035\text{kg-T-N kg-MLSS}^{-1}\text{ day}^{-1}$ の場合に有機炭素源が不足した可能性が考えられる。しかしながら、脱窒における有機炭素源の過不足について考察する場合、 CH_3OH に対する $\text{NO}_3\text{-N}$ および $\text{NO}_2\text{-N}$ の存在量の比が重要となってくる。すなわち、硝化・脱窒の各反応の進行の程度を含めてC/N比を考慮し、それが N_2O 放出速度に影響を及ぼしている可能性について議論する必要がある。そこで、硝化された（有機態）窒素分、すなわち生じたと考えられる $\text{NO}_3\text{-N}$ および $\text{NO}_2\text{-N}$ 量に対する $\text{CH}_3\text{OH/N}$ 比を計算してみると、Table 7-2のT-N/MLSS loadの低い順にそれぞれ5.4, 4.2, 4.2, 3.5, 4.2となった。このことは、脱窒反応の進行およびそれに伴う N_2O 発生を考察する場合に、有機炭素源は十分量存在したことを意味すると考えられる。流入窒素負荷が $0.02\text{kg-T-N kg-MLSS}^{-1}\text{ day}^{-1}$ 程度まで高まった場合でも、本処理プロセスにおいては N_2O 放出速度を低く維持することが可能であった。しかし、それ以上に負荷が高まった場合には、 N_2O 放出速度が著しく増大することが明らかとなった。なお、流入窒素負荷と硝化および脱窒反応の進行の程度との関係は、 N_2O 発生と密接な相関があるものと考えられるが、この点については7-3-2-2項であらためて考察する。

流入窒素負荷と活性汚泥懸濁液中の溶存 N_2O 濃度平均値との関係をFig. 7-7に示す。窒素負荷が $0.035\text{kg-T-N kg-MLSS}^{-1}\text{ day}^{-1}$ のときに大きな値を示しており、大気中への放出速度が大きいときには溶存態の濃度も高いことが確認された。

7-3-2-2 窒素除去能

生物処理反応槽内活性汚泥懸濁液の窒素に関する水質（1日の平均値）についての各調査日における分析結果をFig. 7-8に示す。流入T-N濃度が 30mg l^{-1} 程度以下（窒素負荷として $0.01\text{kg-T-N kg-MLSS}^{-1}\text{ day}^{-1}$ 以下）の時は、窒素形態に若干の違いはあるものの反応槽内のT-N濃度は 5mg l^{-1} 程度の値となり、安定した処理能が発揮されていることが確認された。通常、本処理プロセスの好気/嫌気時間配分は60分/60分程度の値をとっており、この程度の負荷範囲においては時間配分に大きな差はなかった。また、好気工程時におけるDO濃度は1.5～

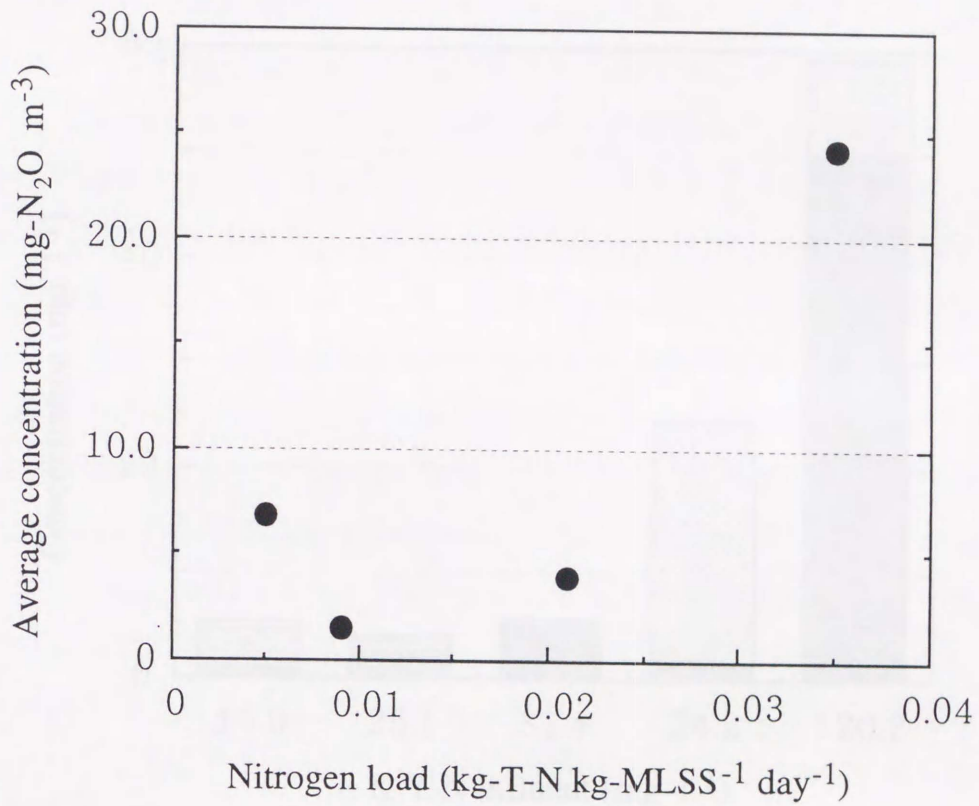


Fig. 7-7. Relationship between the nitrogen load and dissolved N₂O concentration in the water in the aeration tank.

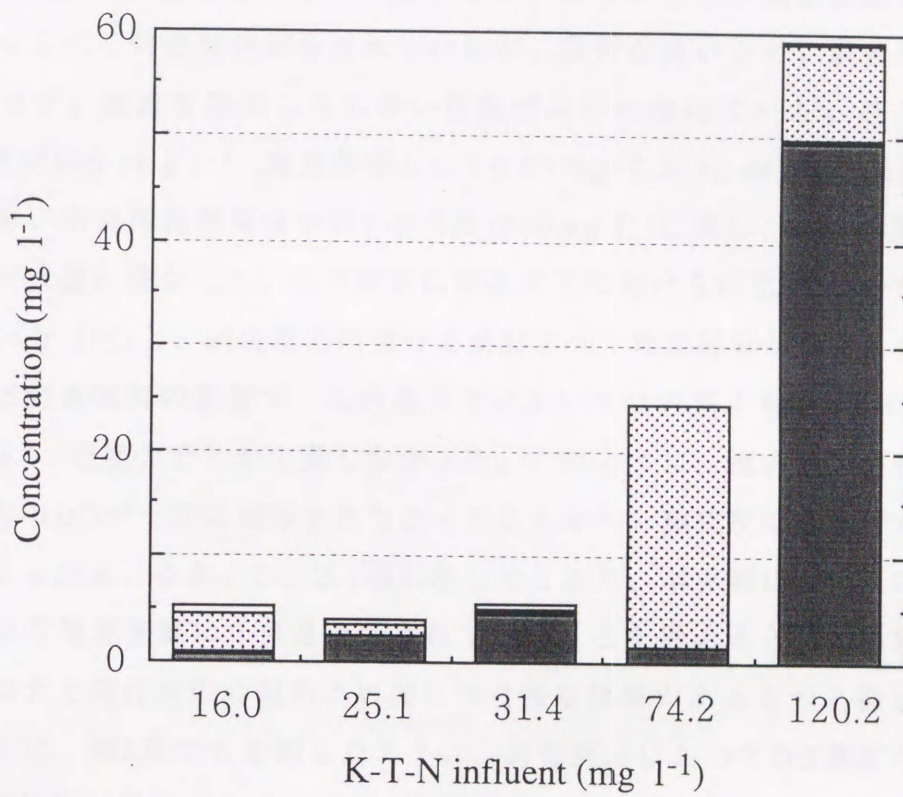


Fig. 7-8. Average concentration of NH₃-N (■), NO₂-N (▨), NO₃-N (▩) and organic-N (□) in the water in the aeration tank.

3.0 mg l⁻¹程度の値であった。流入T-N濃度が74.2 mg l⁻¹ (窒素負荷として0.021 kg-T-N kg-MLSS⁻¹ day⁻¹) の時はばっ気槽内にNO₃-Nが残存し、結果的に処理水質の悪化がみられた。この窒素負荷条件下における本処理プロセスの好気/嫌気時間配分の平均値は43分/77分であり、また、好気工程時のDO濃度は1.0~1.5 mg l⁻¹程度にまでしか上昇することはなかった。脱窒反応を優先的に進行させるべく時間配分がなされているが、負荷が高いために脱窒反応が十分に進行せず、窒素を除去しきれない現象がみられ始めている。さらに、流入T-N濃度が120.2 mg l⁻¹ (窒素負荷として0.035 kg-T-N kg-MLSS⁻¹ day⁻¹) となった場合、活性汚泥懸濁液中のT-N濃度は60 mg l⁻¹に達し、窒素形態としてはNH₃-Nが大量に残存した。この窒素負荷条件下における好気/嫌気時間配分の平均値は74分/50分と、硝化反応の進行を優先すべく時間配分がなされている。しかし、高窒素負荷の影響で、この条件下においては好気工程時のDO濃度は0.3~0.6 mg l⁻¹程度までしか上昇しなかった。このように、流入窒素負荷が高く好気工程時のDOが十分に確保されなかったことから、硝化反応の進行が阻害されたと考えられる。なお、7-3-2-1項に示したとおり、本実験においては脱窒反応に必要な有機炭素源は十分量確保されていたことを考えると、N₂O発生速度の急激な増大と硝化反応の阻害との間には密接な関係があるものと推定される。このことは、第3章でも考察したように、硝化反応においてDO濃度が低い場合にN₂O発生量が増大するという知見とも一致するものである。また、各窒素負荷条件下における硝化率および窒素除去率をFig. 7-9に示す。窒素負荷が低い領域において除去率はやや低くなったが、これは、流入窒素総量が少なく、結果的に除去率が低く算出されたためであり、処理水質としては安定していた。窒素負荷が0.021 kg-T-N kg-MLSS⁻¹ day⁻¹よりも低い時は、硝化率、窒素除去率はそれぞれ90%前後および80%以上であったが、窒素負荷が高まるにつれて(0.021 kg-T-N kg-MLSS⁻¹ day⁻¹)、硝化能には影響はみられなかったものの窒素除去率は67.0%に低下した。窒素負荷を0.035 kg-T-N kg-MLSS⁻¹ day⁻¹まで高めた場合、窒素除去率は50.7%にまで低下した。また、硝化率についても影響がみられ、その値は58.3%に低下した。しかし、流入窒素負荷が0.021および0.035 kg-T-N kg-MLSS⁻¹ day⁻¹の条件下においては、硝化されたと考えられ

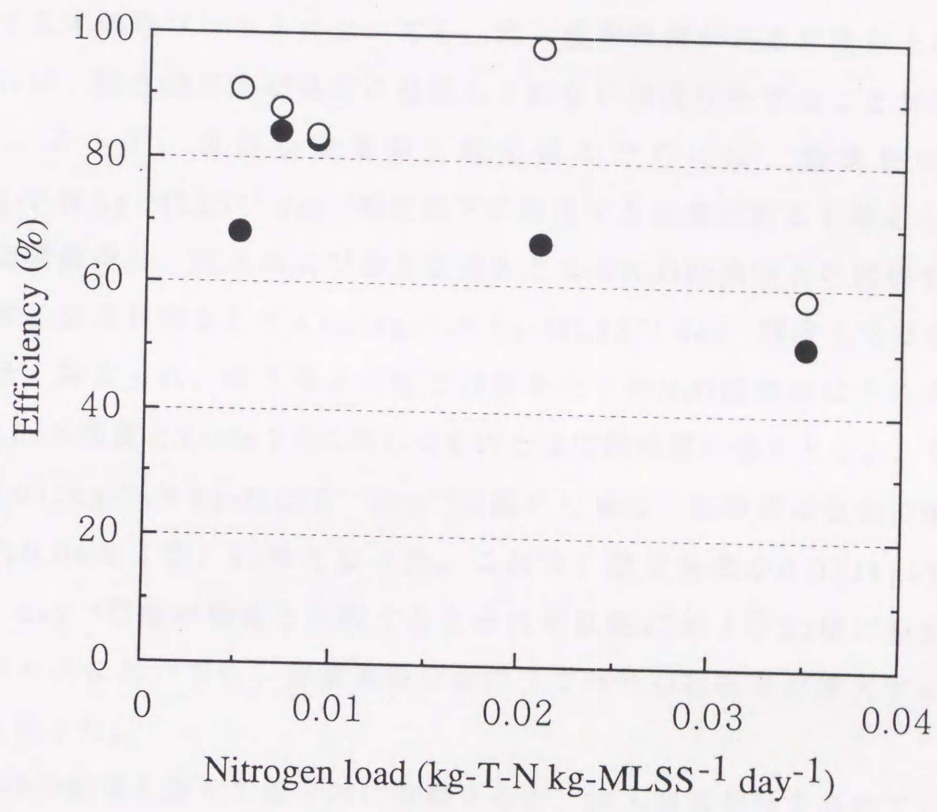


Fig. 7-9. Relationship between the nitrogen load and the efficiencies of nitrification and nitrogen removal.

Symbols: ○, efficiency of nitrification;
 ●, efficiency of nitrogen removal.

る窒素量はともに約 70mg l^{-1} 程度と大差がないことから、 $0.021\text{kg-T-N kg-MLSS}^{-1}\text{ day}^{-1}$ 以上の窒素負荷となった場合、ばっ気装置の K_{La} の改善等によりDOが十分に確保されたとしても、流入窒素を全て硝化させることは困難である可能性がある。以上のことから、DO計測によって好気/嫌気の時間配分を最適に制御する本処理プロセスにおいても、流入窒素負荷がある程度以上に高まった場合には、微生物反応が負荷に追従しきれない状況が生ずることが明らかとなった。よって、良好な窒素除去能を得るためには、窒素負荷として $0.021\text{kg-T-N kg-MLSS}^{-1}\text{ day}^{-1}$ 程度以下に維持する必要があると考えられた。

流入窒素負荷と、流入および除去窒素あたりの N_2O 転換率との関係をFig. 7-10に示す。窒素負荷として $0.021\text{kg-T-N kg-MLSS}^{-1}\text{ day}^{-1}$ 程度までは転換率は極めて低く抑えられ、流入および除去窒素あたりの N_2O 転換率はそれぞれ0.05および0.06%程度とTable 7-3に示したものとほぼ同程度の値をとった。しかし、負荷を $0.035\text{kg-T-N kg-MLSS}^{-1}\text{ day}^{-1}$ に高めた場合、転換率は急激に増大し、それぞれ0.66および1.31%となった。これは、窒素負荷が $0.021\text{kg-T-N kg-MLSS}^{-1}\text{ day}^{-1}$ 程度の場合と比較するとそれぞれ約13および22倍に相当し、本処理プロセスにおいても、窒素過負荷条件下では N_2O 転換率が増大することが明らかとなった。

Fig. 7-9の結果も併せて総合的に考察すると、流入窒素負荷を高めていくと、まず始めに窒素除去率および硝化率の低下がみられ、さらに負荷を高めると N_2O 発生量および転換率が高まってくることになる。すなわち、良好な窒素処理能が得られる適切な流入窒素負荷で処理を行う限り、 N_2O 放出は極めて低いレベルに抑制することが可能であることが明らかとなった。

7-4 まとめ

本章では、生活排水処理の実プラントにおいて、最適窒素除去、 N_2O 発生抑制条件の確立を目的とした検討を行った。得られた成果は、以下にまとめるとおりである。

- 1) 窒素の適正負荷条件下において、本処理プロセスの大気中への N_2O 放出は生

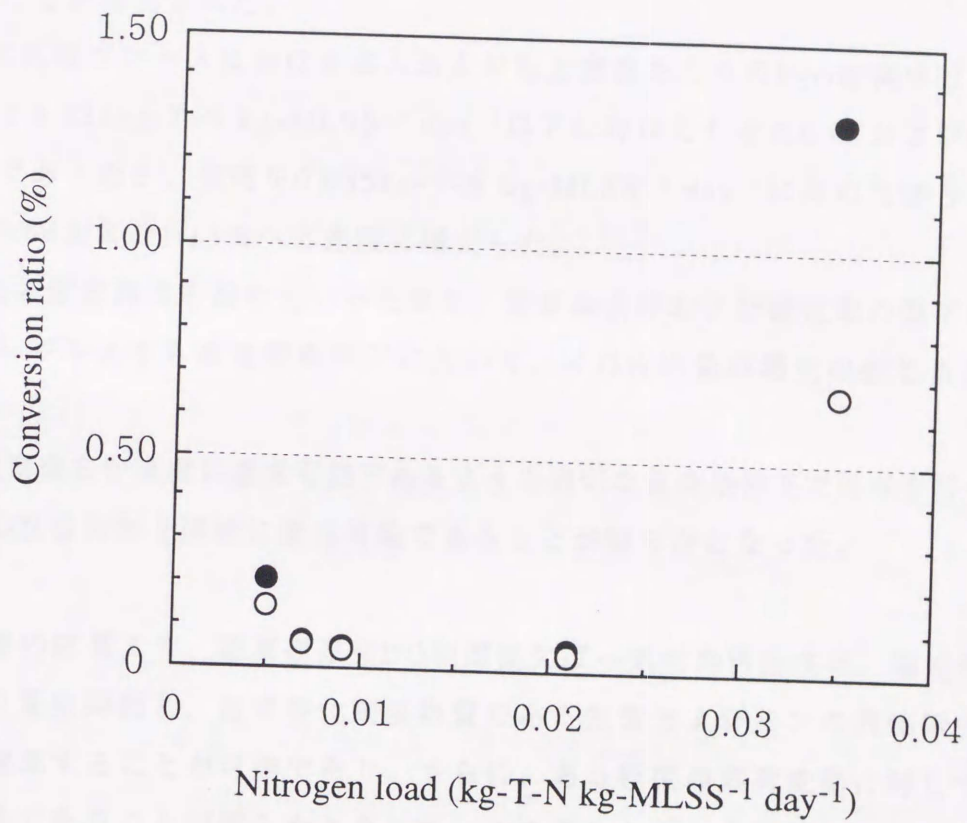


Fig. 7-10. Relationship between the nitrogen load and N_2O conversion ratio.

Symbols:

○, ratio from the nitrogen influent to N_2O-N ;

●, ratio from the removed nitrogen to N_2O-N .

物処理反応槽全体で、好気および嫌気工程時それぞれ244.2および60.9mg day⁻¹となり、溶存態での処理系外への流出は、92.1mg day⁻¹であった。

- 2) 本処理プロセスは、DO計測によるばっ気攪拌の最適制御により、連続ばっ気活性汚泥法に対して、N₂O放出量および転換率の効果的な低減が可能であることが確認された。
- 3) 本処理プロセスにおける流入および除去窒素あたりのN₂O転換率は、窒素負荷が0.021kg-T-N kg-MLSS⁻¹ day⁻¹以下の時はそれぞれ0.05および0.06%程度であったが、負荷を0.035kg-T-N kg-MLSS⁻¹ day⁻¹に高めた場合、その値は0.66および1.13%へと急激に増大した。
- 4) 流入窒素負荷を高めていった場合、窒素除去率および硝化率の低下がみられるレベルよりも高負荷条件下において、N₂O放出量の増大の生じることがわかった。
- 5) 窒素除去が高度に達成可能であるような適切な負荷条件下で処理を行う限り、N₂O放出抑制を同時に達成可能であることが明らかとなった。

本章の結果より、凝集剤添加DO制御間欠ばっ気活性汚泥法は、温室効果ガスN₂Oの発生抑制と、富栄養化制限物質である窒素およびリンの同時除去とを高度に達成することが可能であり、さらに、ある程度の負荷変動に対しても対応が可能であることが明らかとなった。このことから、本処理プロセスは、地球温暖化防止および水環境の改善を図る上で極めて有効な手法であると考えられた。

第8章 総括、今後の課題および展望

8-1 本研究の総括

温室効果ガスのうち、発生抑制対策を図るべき対象の一種である N_2O は、温室効果のポテンシャルが CO_2 の200~300倍に相当する。このため、排水処理においても発生抑制対策の必要性が指摘されている。また、生物学的排水処理においては、従来の好気処理に嫌気槽、間欠ばっ気等の嫌気条件を組み込み、生物学的硝化脱窒反応を効率的に進行させることにより、処理水質の向上だけでなく N_2O 発生抑制も達成できる可能性がある。これらのことから本研究では、生物学的硝化・脱窒による窒素除去と N_2O 発生抑制についての反応条件の検討を行った。そして、ここで得られた知見に基づき、 N_2O 抑制型高効率硝化・脱窒バイオリアクターの開発とその実用化を目指した検討を行った。

本研究は第1章から第8章までで構成されている。

第1章では、地球温暖化問題と水環境改善問題との関連等について、本論文の研究背景として述べた。そして、排水処理のこれらの問題との関わりについてまとめた。

第2章では、温室効果の仕組み、地球温暖化の現状、温室効果ガスの種類と特徴、温室効果ガスの評価手法、そして我国をはじめとする世界各国の地球温暖化防止へ向けての取り組み状況等についてまとめ、地球温暖化に関する問題点およびその対策等の重要性について整理した。また、温室効果ポテンシャルが非常に大きいために、その発生抑制対策が急務とされている N_2O の、生活排水処理過程からの発生機構の解明と発生抑制の必要性についても論じた。

第3章では、排水処理過程からの N_2O 発生抑制を図るための検討を行うにあたって、生物学的排水処理の窒素除去過程において進行する硝化および脱窒反応

とそれに伴う N_2O の生成反応の機構、そして解決すべき問題点等について、既往の研究を踏まえて整理するとともに、生活排水処理施設からの N_2O 放出に関する実態調査の必要性を明らかにした。

第4章では、生活排水処理過程からの N_2O 放出量を把握するために、活性汚泥法を採用している生活排水処理施設における N_2O 発生に関する実態調査を行い、連続ばつ気および間欠ばつ気の2とおりの処理方式について N_2O 発生特性等を比較検討した。また、間欠ばつ気方式において、嫌気/好気時間配分比が窒素除去能や N_2O 放出に及ぼす影響についても考察した。その結果、 N_2O 放出抑制能に関する連続ばつ気方式に対する間欠ばつ気方式の優位性、そして間欠ばつ気方式における嫌気および好気の各工程の適切な組み合わせの必要性等が明らかとなった。また、硝化および脱窒の各反応ごとの N_2O 発生に関与する因子の評価・解析の必要性、さらに、好気工程時に N_2O の発生が大であったことから、特に硝化反応における N_2O 発生に関する検討が必要であることが示唆された。

第5章では、第4章で得られた結果から、特に生物学的硝化反応に着目し、その進行と N_2O 生成反応に対してDO、pH、水中の NO_3^- の蓄積が及ぼす影響について検討した。その結果、 NO_3^- の蓄積およびpHの低下が N_2O 発生速度の増大を招くこと、特に低DO濃度条件下においてpHが低下した場合に発生速度が急激に増大すること等が明らかとなった。これらのことから、pHは重要な維持管理因子であり、pH低下を抑制することは N_2O 発生を抑制する上で極めて重要であることが明らかとなった。また、ここで得られた結果に対して、嫌気条件を好気条件に組み込みかつ制御し、生物学的硝化・脱窒反応を適切に進行させ、窒素除去能の向上および N_2O 発生の抑制とを高度に達成することが重要となってくる。そのためには、嫌気/好気条件を適正に制御できる条件下における解析評価が必要不可欠なことを明らかにした。

第6章では、代表的な好気/嫌気処理プロセスの1つである間欠ばつ気活性汚泥法に対して、好気および嫌気の各工程の最適操作条件を、ベンチスケールで検討・評価した。すなわちタイマー制御とDO自動制御の2種類のばつ気攪拌制御

方式の比較検討を行い、窒素除去能、 N_2O 発生抑制能等について解析評価した。その結果、DO制御方式はタイマー制御方式に比較して、 N_2O 発生抑制能および窒素除去能の両方において優れていることが明らかとなった。また、DO制御方式はばっ気槽内の好気および嫌気の状態を適切に制御することにより、硝化および脱窒反応を効率的に進行させ、それに付随して N_2O 発生を抑制することが可能であることが明らかとなった。さらに、本処理プロセスの実生活排水処理における検討の必要性が示唆された。

第7章では、第4章から第6章の実験的検討で得られた知見を実際に検討するために、 N_2O 放出抑制型DO制御間欠ばっ気活性汚泥法の実施設への適用に関する評価検討を行った。具体的には、DO制御間欠ばっ気活性汚泥法の実生活排水処理実験プラントを用いて、硝化・脱窒反応を含めた窒素除去能および N_2O 放出特性およびその抑制能について検討を行った。また、窒素の過負荷条件下における処理能の検討も行った。その結果、DO制御間欠ばっ気活性汚泥法は、温室効果ガス N_2O の発生抑制と、富栄養化制限物質である窒素の除去とを高度に達成することが可能であること、さらに、ある程度の負荷変動に対しても対応が可能であることが明らかとなった。し尿等の、窒素濃度が非常に高くC/N比が小さい排水の処理にあたっては、脱窒工程において CH_3OH 等の炭素源を適宜添加する必要がある。しかし、生活系排水の処理ではHRTを短縮する等により流入負荷を高めた場合においても、本処理プロセスは対応が可能であると考えられる。これらのことから、本処理プロセスは、地球温暖化防止および水環境の改善を図る上で極めて有効な手法であると考えられた。

8-2 課題および展望

地球温暖化問題は、近年世界的に注目されつつある分野であり、その対策が急務とされている。排水処理も温室効果ガスの大きな発生源の1つと考えられており、特に N_2O の発生抑制対策が重要視されてきている。本研究によって、嫌気/好気処理プロセスの1つであるDO制御間欠ばっ気活性汚泥法は、 N_2O の発生を

抑制することが可能であると同時に、水環境の保全といった視点からも有効な手段であることが明らかとなった。こうしたことから、既設・新設を問わず諸排水処理施設において嫌気/好気プロセスがより幅広く適用されるべきであると考えられるが、残された課題も存在する。すなわち、本研究における今後の課題および展望としては以下に述べるとおりである。

- 1) DO制御間欠ばつ気活性汚泥法（以下、本処理プロセス）を始めとする、循環式硝化脱窒プロセス等の各種の嫌気/好気処理プロセスを、畜舎排水、工場排水等の原水組成の異なる排水へ適用する場合等、汎用化を確立するためには、硝化・脱窒、またそれらに伴う N_2O 生成反応に関する基礎データのさらなる収集および解析を行う必要がある。特に、本研究では取り扱わなかったが、水温に関する検討も重要であるものと考えられる。
- 2) 本処理プロセスの各種排水への汎用化とその最適制御を図る上で、数値シミュレーションによる最適な運転操作条件等の検討を行う必要がある。また得られた知見に基づき、水温、流入負荷変動等に対して安定した処理システムの構築、性状の異なる各種産業系排水への適用のため、C/N比の制御、DO濃度設定値および嫌気/好気時間配分等の運転操作条件の確立等について、さらなる技術展開が必要である。
- 3) 生物学的硝化脱窒反応を効率的に行うシステムとして、本研究で開発しているプロセス以外の包括固定化、膜分離活性汚泥法等、対象排水に適したシステム開発をさらに行う必要がある。
- 4) 生物学的硝化・脱窒反応において N_2O 発生に関わる微生物である細菌、菌類の能力を引き出すための生理学的条件を検討し、発生抑制の機構解明を行い、効果的な対策につながる開発を行うことが重要である。すなわち、生物処理反応系における構成微生物相の制御、微生物濃度の最適化、従属栄養硝化細菌である *Alcaligenes faecalis* 等の効果的な導入等である。
- 5) 生物学的排水処理において生成する余剰汚泥の処理処分と一体となった温室

効果ガス排出抑制システムの構築が必要である。

- 6) 本処理プロセスは、地球温暖化対策および水環境修復技術として世界的にも大きく貢献できることが考えられるが、そのためには、気候、エネルギー事情等それぞれの国情に応じて、これらの技術を改良していく必要がある。
- 7) 本研究成果を各国に技術展開する場合、 N_2O 放出に関する現状調査および把握をさらに重点的に行い、国情に即した技術導入の基盤を確立する研究を進展させ、強化することが必要である。
- 8) N_2O 発生抑制型処理システムを整備した場合としない場合における、地球温暖化抑制効果に係る汚泥処理、エネルギー消費量等の費用効果の解析評価研究が必要である。

地球温暖化対策は、こうした排水処理プロセスの改良だけでなく、化石燃料の使用量削減、工業プロセスや交通機関の改良、森林伐採の防止および植林等、様々な分野での努力が必要とされる。そして、各分野における温室効果ガスの発生抑制対策が、全体として大きな効果をもたらすものと考えられる。地球温暖化の影響が環境中に様々な形で発現しつつある現在、各種産業間における技術提携、また、意識改革を含めた国民の協力ひいては国際協力が必要不可欠である。これらのことを含め、本研究において開発された生活排水対策技術の、効果的な富栄養化対策と N_2O 発生抑制対策の実証的普及のための制度づくりと同時に、性状の異なる排水対策等の汎用化に向けた、さらなる基礎的応用的研究の推進が重要であると考えられる。

参考文献

- 1) 環境庁編, 平成9年度版環境白書-総説- (1997).
- 2) 環境庁編, 平成9年度版環境白書-各論- (1997).
- 3) IPCC, Radiative Forcing of Climate Change 1994 -Report to IPCC from the Scientific Assessment Working Group (WGI)-, Cambridge University Press, Cambridge, UK, (1994).
- 4) 稲森悠平, 細見正明, 須藤隆一, 地球温暖化の原因となる温室効果ガスの排水処理施設からの発生抑制対策, 用水と廃水, 33 (1), pp. 28-34 (1991).
- 5) 環境庁水質保全局監修・水質法令研究会編, 湖沼の水質保全-その現状と新しい制度-, 地球社, 東京 (1986).
- 6) 須藤隆一編, 環境浄化のための微生物学, 講談社サイエンティフィク, 東京 (1988).
- 7) 杉浦則夫, 霞ヶ浦におけるアオコの発生と対策, 水環境学会誌, 17 (9), pp. 2-6 (1994).
- 8) 稲森悠平, 大内山高広, 杉浦則夫, 須藤隆一, 青山莞爾, カビ臭産生 *Phormidium tenue* の細菌および微生物による分解除去, 水質汚濁研究, 13, pp. 592-598 (1990).
- 9) 李 保瑛, 稲森悠平, 杉浦則夫, 須藤隆一, 流動床生物膜法によるカビ臭産生藍藻類 *Phormidium tenue* の分解, 水環境学会誌, 19 (11), pp. 891-896 (1996).
- 10) 佐藤敦久, 眞柄泰基編, 上水道における藻類障害-安全で良質な水道を求めて-, 技法堂出版, 東京 (1996).
- 11) K. F. Briley, R. F. Williams, K. E. Longley and C. A. Sorber, Trihalomethane Production from Algal Precursor in Water Chlorination,

- Environmental Impact and Health Effects, 3, p. 117, Ann Arbor Science, Newyork, USA (1979).
- 12) 稲森悠平, 近山憲幸, 杉浦則夫, 松村正利, トリハロメタン生成能に及ぼす藻類由来有機物の影響, 水環境学会誌, 19 (11), pp. 885-890 (1996).
 - 13) 原田健一, 辻 清美, 近藤文雄, アオコが生産する有毒ペプチドの化学と分析法, 水環境学会誌, 17 (9), pp. 545-550 (1994).
 - 14) 彼谷邦光, アオコの有毒物質の毒性について, 水環境学会誌, 17 (9), pp. 551-556 (1994).
 - 15) 建設省編, 平成9年度版建設白書 (1997).
 - 16) 稲森悠平, 高井智丈, 高度処理技術の導入と水環境の改善, 水道公論, 31 (6), pp. 24-27 (1995).
 - 17) 須藤隆一, 稲森悠平, 高度処理対応型浄化槽の開発, 水環境学会誌, 19 (3), 196-206 (1996).
 - 18) IPCC, Climate Change 1992 -The Supplementary Report to The IPCC Scientific Assessment-, Cambridge University Press, Cambridge, UK, (1992).
 - 19) 霞が関地球温暖化問題研究会 [編・訳], IPCC地球温暖化レポート-「気候変動に関する政府間パネル」報告書サマリー, 中央法規出版, 東京 (1991).
 - 20) 小宮山宏著, 地球温暖化問題に答える, 東京大学出版会, 東京 (1995).
 - 21) R. J. Andres, G. Marland, T. Boden and S. Bischoff, Carbon Dioxide Emissions from Fossil Fuel Consumption and Cement Manufacture 1751 to 1991 and an Estimate for Their Isotopic Composition and Latitudinal Distribution, The Carbon Cycle, Cambridge University Press, Stanford, CA. (1994).
 - 22) R. A. Houghton, Emissions of Carbon from Land-use Change, The Carbon Cycle, Cambridge University Press, Stanford, CA. (1994).
 - 23) E. R. M. Druffel, P. M. Williams, J. E. Bauer and J. R. Ertel, Cycling of

- Dissolved Particulate Organic Matter in the Open Ocean, *J. Geophys. Res.*, 97C (15), pp. 639-659 (1992).
- 24) K. B. Bartlett, P. M. Crill, J. A. Bonassi, J. E. Richey and R. C. Harris, Methane Flux from the Amazon River Floodplain: Emissions during Rising Water, *J. Geophys. Res.*, 95 (16), pp. 773-788 (1990).
- 25) C. Martius, R. Wassman, U. Thein, A. Bandeira, H. Rennenberg, W. Junk and W. Seiler, Methane Emission from Woodfeeding Termites in Amazonia, *Chemosphere*, 26, pp. 623-632 (1993).
- 26) C. Anastasi and V. J. Simpson, Future Methane Emissions from Animals, *J. Geophys. Res.*, 98, pp. 7181-7186 (1993).
- 27) K. Minami, A. Mosier and R. Sass, CH₄ and N₂O -Global Emissions and Controls from Rice Fields and Other Agricultural and Industrial Sources-, Yokendo Publishers, Tokyo (1994).
- 28) R. Prinn, D. Cunnold, R. Rasmussen, P. Simmonds, F. Alyea, A. Crawford, P. Fraser and R. Rosen, Atmospheric Emissions and Trends of Nitrous Oxide Deduced from 10 Years of ALEGAGE data, *J. Geophys. Res.*, 95, pp. 18369-18385 (1990).
- 29) 岩坂泰信著, オゾンホール -南極から眺めた地球の大気環境-, 裳華房, 東京 (1990).
- 30) 西岡秀三 [監訳], IPCC第2作業部会 [編], 地球温暖化の影響予測-IPCC第2作業部会報告書-, 中央法規出版, 東京 (1992).
- 31) IPCC, Climate Change -Policy Instruments and Their Implications, Proceedings of the Tsukuba Workshop of IPCC Working Group III, National Institute for Environmental Studies, Environment Agency of Japan (1994).
- 32) IPCC, Climate Change 1995 -Science of Climate Change, IPCC Working Group I Technical Summary-, Cambridge University Press, Cambridge,

- UK, (1996).
- 33) IPCC, Climate Change 1995 -Impacts, Adaptations, and Mitigation, IPCC Working Group II, Summary for Policymakers-, Cambridge University Press, Cambridge, UK, (1996).
- 34) 気象庁編, 地球温暖化の実態と見通し -世界の第一線の科学者による最新の報告- (1996).
- 35) 山中健生著, 微生物のエネルギー代謝, 学会出版センター, 東京 (1986).
- 36) 山中健生著, 無機物だけで生きていける細菌, 共立出版, 東京 (1987).
- 37) N. Igarashi, H. Moriyama, T. Fujiwara, Y. Fukumori and N. Tanaka, The 2.8 Å Structure of Hydroxylamine Oxidoreductase from A Nitrifying Chemoautotrophic Bacterium, *Nitrosomonas europaea*, *Nature Str. Biol.*, 4 (4), pp. 276-284 (1997).
- 38) R. K. Hynes, and R. Knowles, Production of Nitrous Oxide by *Nitrosomonas europaea*: Effects of Acetylene, pH, and Oxygen, *Can. J. Microbiol.*, 30, pp. 1397-1404 (1984).
- 39) G. A. F. Ritchie and D. J. D. Nicholas, Identification of the Sources of Nitrous Oxide Produced by Oxidative and Reductive Processes in *Nitrosomonas europaea*, *Biochem. J.*, 126, pp. 1181-1191 (1972).
- 40) J. G. Thomas, A. K. Warren, C. W. Steven, B. M. Michael, W. V. Frederica and W. W. Stanley, Production of NO_2^- and N_2O by Nitrifying Bacteria at Reduced Concentration of Oxygen, *Appl. and Environ. Microbiol.*, 40 (3), pp. 526-532 (1980).
- 41) K. K. Andersson and A. B. Hooper, O_2 and H_2O are Each the Source of One O in NO_2^- Produced from NH_3 by *Nitrosomonas*: ^{15}N -NMR Evidence, *FEBS Lett.*, 164 (2), pp. 236-240 (1983).
- 42) M. J. Frijlink, T. Abee, H. J. Laanbroek, W. de Boer and W. N. Konings, The Bioenergetics of Ammonia and Hydroxylamine Oxidation in

- Nitrosomonas europaea* at Acid and Alkaline pH, Arch. Microbiol., 157, pp. 194-499 (1992).
- 43) D. J. Miller and P. M. Wood, The Soluble Cytochrome Oxidase of *Nitrosomonas europaea*, J. Gen. Microbiol., 129, pp. 1645-4650 (1983).
- 44) M. Poth and D. D. Focht, ^{15}N Kinetic Analysis of N_2O Production by *Nitrosomonas europaea*: an Examination of Nitrifier Denitrification, Appl. Environ. Microbiol., 49 (5), pp. 1134-1141 (1985).
- 45) 土壤微生物研究会編, 土の微生物, 博友社, (1981).
- 46) H. Papen, R. Berg, I. Hinkel, B. Thoene and H. Rennenberg, Heterotrophic Nitrification by *Alcaligenes faecalis*: NO_2^- , NO_3^- , N_2O , and NO Production in Exponentially Growing Cultures, Appl. Environ. Microbiol., 55 (8), pp. 2068-2072 (1989).
- 47) I. C. Anderson, M. Poth, J. Homstead and D. Burdige, A comparison of NO and N_2O production by the autotrophic nitrifier *Nitrosomonas europaea* and the heterotrophic nitrifier *Alcaligenes faecalis*, Appl. and Environ. Microbiol., 59, pp. 3525-3533 (1993).
- 48) L. A. Robertson, E. W. J. Niel, R. A. M. Torremans and J. G. Kuenen, Simultaneous Nitrification and Denitrification in Aerobic Chemostat Cultures of *Thiosphaera pantotropha*, Appl. Environ. Microbiol., 54, pp. 2812-2818 (1988).
- 49) W. Verstraete and M. Alexander, Heterotrophic Nitrification by *Arthrobacter* sp., J. Bacteriol., 110 (3), pp. 955-961 (1972).
- 50) D. Castingnetti and C. H. Thomas, Heterotrophic Nitrification among Denitrifiers, Appl. and Environ. Microbiol., 47 (4), pp. 620-623 (1984).
- 51) Bergey's Manual of Systematic Bacteriology, Williams & Wilkins, Baltimore, USA (1989).

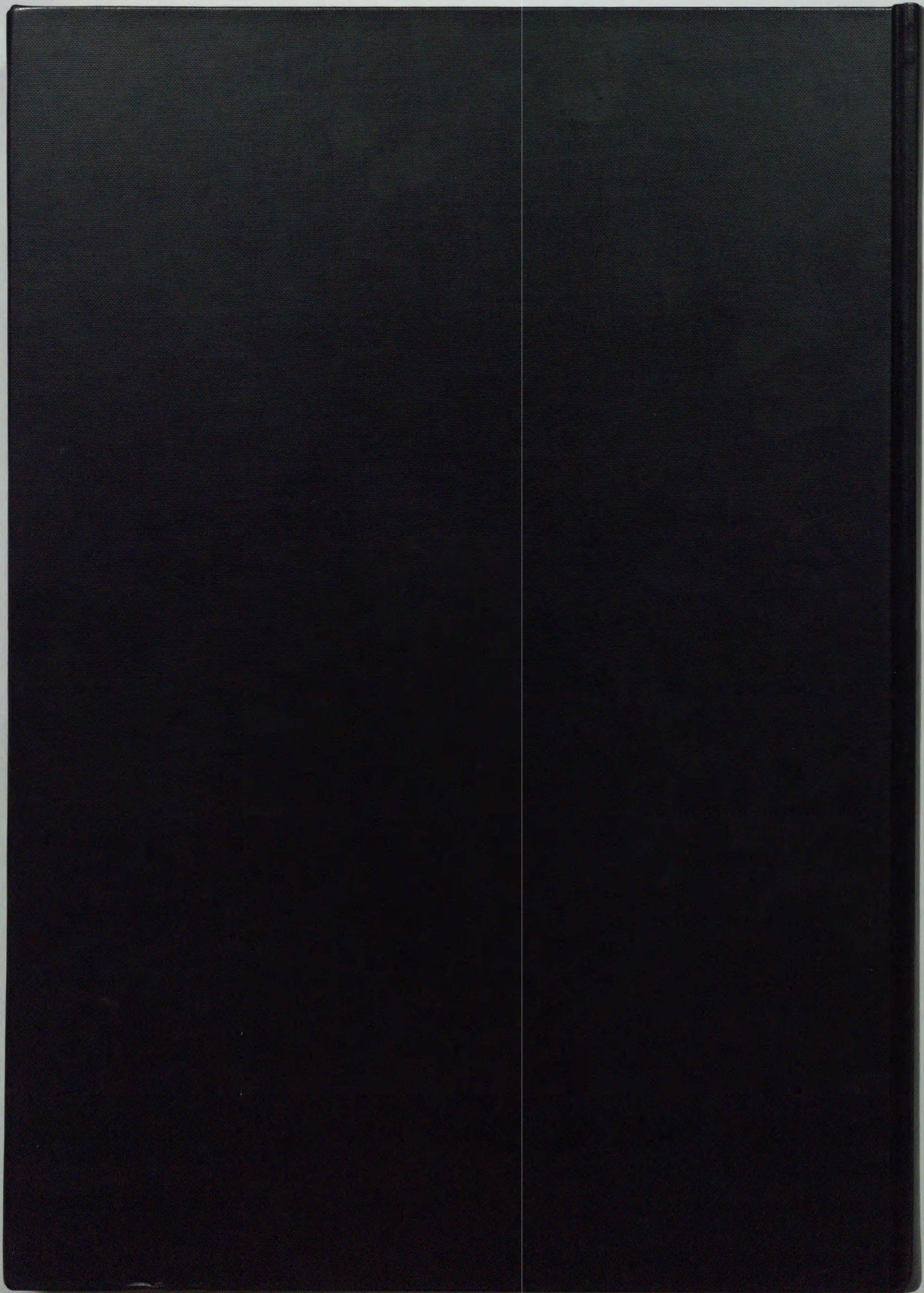
- 52) B. C. Berks, S. J. Ferguson, J. W. B. Moir and D. J. Richardson, Enzymes and Associated Electron Transport Systems That Catalyse The Respiratory Reduction of Nitrogen Oxides and Oxyanions, *Biochim. Biophys. Acta*, 1232, pp. 97-173 (1995).
- 53) *The Prokaryotes*, 2nd Edn., Vol. 1, Springer (-verlag), Berlin Heidelberg New York.
- 54) 山中健生, 奥貫一男, 微生物のチトクロム, 講談社サイエンティフィック, 東京 (1976).
- 55) M. A. Grant and L. I. Hochstein, A dissimilatory Nitrite Reductase in *Paracoccus halodenitrificans*, *Arch. Microbiol.*, 137, pp. 79-84 (1984).
- 56) H. Iwasaki and T. Matsubara, Cytochrome *c*-557 (551) and Cytochrome *cd* of *Alcaligenes faecalis*, *J. Biochem.*, 69, pp. 847-857 (1971).
- 57) H. Iwasaki, S. Noji and S. Shidara, *Achromobacter cycloclastes* Nitrite Reductase: The Function of Copper, Amino Acid Composition, and ESR Spectra, *J. Biochem.*, 78, pp. 355-361 (1975).
- 58) W. G. Zumft and T. Matsubara, A Novel Kind of Multi-copper Protein as Terminal Oxidoreductase of Nitrous Oxide Respiration in *Pseudomonas perfectomarinus*, *FEBS Lett.*, 148 (1), pp. 107-112 (1982).
- 59) L. A. Hochstein, M. Betlach, and G. Kritikos, The Effect of Oxygen on Denitrification during Steady-state Growth of *Paracoccus halodenitrificans*, *Arch. Microbiol.*, 137, 74-78 (1984).
- 60) H. Shoun, D. H. Kim, H. Uchiyama and J. Sugiyama, Denitrification by Fungi, *FEMS Microbiol. Lett.*, 94, pp. 277-282 (1992).
- 61) 祥雲弘文, カビも脱窒する -シトクロムP-450 norの奇妙な性質と機能-, 蛋白質 核酸 酵素, 39 (3), pp. 241-251 (1994).
- 62) D. J. Mckenney, C. F. Drury, B. M. Findlay, T. McDonnell and C. Gajda, Kinetics of Denitrification by *Pseudomonas fluorescens*: Oxygen Effects,

- Soil Biol. Biochem., 26 (7), pp. 901-908 (1994).
- 63) K. J. P. Davis, D. Lloyd and L. Boddy, The effect of oxygen on denitrification in *Paracoccus denitrificans* and *Pseudomonas aeruginosa*, J. General Microbiol., 135, pp. 2445-2451 (1989).
- 64) K. Hanaki, H. Zheng and T. Matsuo, Production of Nitrous Oxide Gas During Denitrification of Wastewater, Wat. Sci. Tech., 26, pp. 1027-1036 (1992).
- 65) 花木啓祐, 松尾友矩, 鄭 紅, 脱窒における一酸化二窒素と操作因子の関係, 下水道協会誌論文集, 30 (352), pp. 30-42 (1993).
- 66) R. V. Schulthess, M. Kuhni and W. Gujer, Release of Nitric and Nitrous Oxide from Denitrifying Activated Sludge, Wat. Res., 29 (1), pp. 215-226 (1995).
- 67) 宝月欣二, 水界生態系 -概論-, 共立出版, 東京 (1974).
- 68) 日本微生物生態学会編, 微生物の生態 -物質循環における微生物の役割-, 学会出版センター, 東京 (1994).
- 69) 松本 聰編, 微生物のガス代謝と地球環境, 学会出版センター, 東京 (1995).
- 70) H. Itokawa, K. Hanaki and T. Matsuo, Nitrous Oxide Emission during Nitrification and Denitrification in A Full-Scale Night Soil Treatment Plant. Wat. Sci. Tech., 34 (1-2), pp. 277-284 (1996).
- 71) N. Bernet, N. Delgenes and R. Moletta, Denitrification by Anaerobic Sludge in Piggery Wastewater, Environ. Technol., 17, pp. 293-300 (1996).
- 72) 水落元之, 京才俊則, 温室効果気体の下水処理プロセスからの放出, 月刊下水道, 15 (1), (1992).
- 73) 松原 誠, 水落元之, 下水処理場からの亜酸化窒素放出量調査, 環境衛生工学研究, 8 (3), pp. 63-68 (1994).
- 74) E. Sumer, A. Weiske, G. Benckiser and J. C. G. Ottow, Influence of Environmental Conditions on the Amount of N₂O Released from Activated

- Sludge in a Domestic Waste Water Treatment Plant, *Experientia*, 51, pp. 419-422 (1995).
- 75) C. Peter, C. Patric and H. Robert, Nitrous Oxide Emissions from Municipal Wastewater Treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 29, pp. 2352-2356 (1995).
- 76) 橋本 奨, 須藤隆一編著, 古川憲治, 岡田光正, 稲森悠平, 奥野長晴, 森 忠洋著, 新しい活性汚泥法, 産業用水調査会, 東京 (1986).
- 77) T. Umehara and M. Yamamoto, Advanced Treatment of Domestic Wastewater Using Intermittent Aeration Process, *Journal of Water and Waste*, 28 (12), pp. 1220-1227 (1986).
- 78) (社) 日本下水道協会, 下水試験方法 -1997年版-.
- 79) M. Yamamoto and H. Terunuma, Advanced Treatment System for Domestic Waste Water Using Intermittent Aeration Process Control led by Dissolved Oxygen, *資源環境対策*, 29 (8), pp. 747-755 (1993).
- 80) Y. Oba and S. Iwase, Intermittent Aeration Activated Sludge Process by Aeration Time Controller, *資源環境対策*, 29 (8), pp. 785-790 (1993).
- 81) 山本 眞, 成田政則, 和田之孝, 高橋智己, 日立回遊式間欠ばっ気浄化槽の開発, *ビルディングレター*, '93年12月号, pp. 17-23 (1993).
- 82) 稲森悠平, 高橋満治, 富士元英二, 古屋 昇, 生物・化学的同時処理法によるリン除去, *下水道協会誌*, 12 (135), pp. 9-24 (1975).
- 83) 大河内孝, 凝集剤添加活性汚泥法 -鉄塩添加が水処理に与える効果-, *下水道協会誌*, 31 (368), pp. 23-28 (1994).

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始懇切なるご指導を賜り、かつ本論文の校閲を賜りました筑波大学応用生物化学系教授松村正利先生、長い間研究を行う機会およびご指導を賜りました国立環境研究所地域環境研究グループ総合研究官稲森悠平先生、丁寧なご指導、ご助言を賜りました筑波大学社会医学系教授下條信弘先生、国立環境研究所地域環境研究グループ主任研究員水落元之先生、東北大学大学院工学研究科助教授西村修先生、そして本研究にご協力下さいました関係者の皆様に厚く御礼を申し上げます。また、研究活動を行うにあたり多くのご協力をいただきました国立環境研究所地域環境研究グループ水環境改善国際共同研究チームの皆様に対し、ここに深く感謝の意を表します。最後に、私のわがまを聞いて下さり、筑波大学、国立環境研究所における研究活動を全面的に応援して下さいました私の両親と弟に、深く感謝の意を表します。



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black
[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]
[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

