

河川における亜酸化窒素のモニタリングおよび挙動調査

對馬育夫・岡本誠一郎

1. はじめに

亜酸化窒素 (N_2O) は、発生量そのものは地球全体から排出される全温室効果ガス量のうち、わずか0.03%と小さい。しかし、 CO_2 の約300倍の温室効果能を有することから、人為由来の温室効果ガスの中で、 CO_2 、 CH_4 に次いで温暖化への寄与が大きく、1970年から平均で0.75 ppb・year⁻¹のペースで上昇し、2011年の時点で324.2 ppbとなっている¹⁾。また、 N_2O は、紫外線により分解を受け、一酸化窒素を生成するため、成層圏におけるオゾン層破壊の一因にもなっている。これらのことから、人為的に発生する N_2O 発生量の削減は、非常に重要な課題となっている。

N_2O は、大部分は自然植生土壌や海洋など自然由来から、残りは農業や河川・湖沼、下水処理場から発生している²⁾ (図-1)。また、 N_2O はアンモニア性窒素 (NH_4-N) が亜硝酸性窒素 (NO_2-N) に酸化される過程 (硝化反応) および硝化反応の最終産物である NO_3-N が N_2 ガスに還元される過程 (脱窒反応) で生成される。水環境における正確な N_2O 量の把握、詳細な発生メカニズム等は不明な点が多い。したがって、本研究では、河川から発生する N_2O に着目し、実態調査を通じ、河川における N_2O の挙動を解析した。

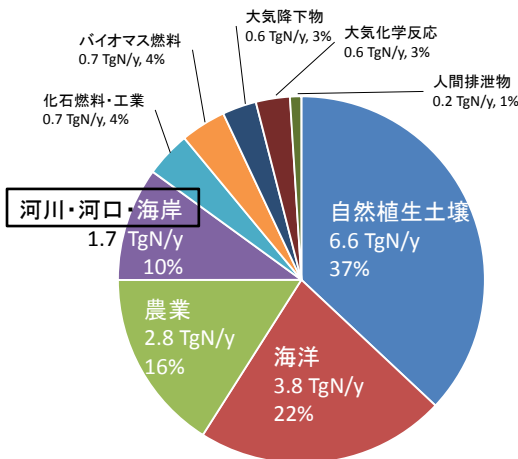


図-1 地球全体における N_2O 発生源の内訳²⁾

2. 調査方法

実態調査は霞ヶ浦流域の一部の河川を対象に行った。調査時、現地では溶存酸素、pH、水温、電気伝導度 (EC) および流量を測定した。また、溶存 N_2O 測定用に、現地で容量22mLのバイアルに採取した試料を10mL注ぎ入れ、微生物不活性化用ヒビテン液 (グルコン酸クロルヘキシジン5%含有) を333 μ L添加し、密閉した。また、銚田川支流では、ガス態 N_2O 量測定のため、下水試験方法に記載されている方法に準拠し、自作のガス捕集器 (図-2B) を用い、水面にチャンバーを一定時間設置後、チャンバー内のガスをポンプで吸引した。採取したガスおよび液体試料は、実験室に持ち帰った後、ガスクロマトグラフ-質量分析計を用いヘッドスペース法 (温度35 $^{\circ}C$ 、恒温時間60分) により、測定を行った。

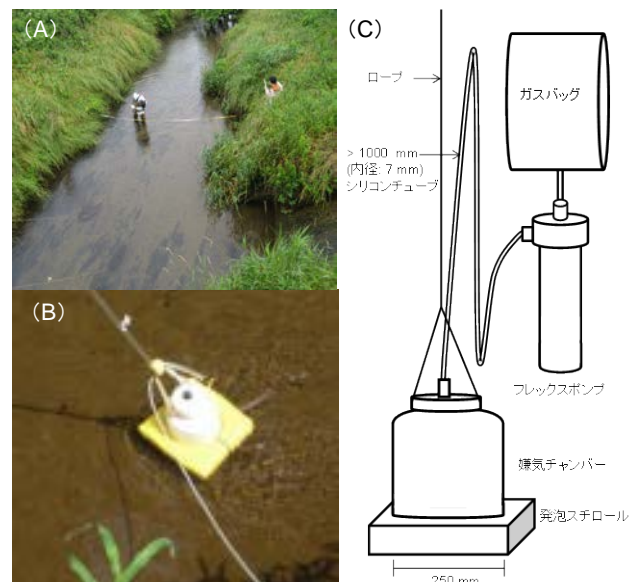


図-2 現地調査風景 (A)、ガス態 N_2O の捕集時の様子 (B)、ガス捕集器模式図 (C)

3. 調査結果

3.1 霞ヶ浦流域および印旛沼流域における晴天時の溶存N₂O調査

図-3および図-4に霞ヶ浦流域で行った溶存N₂O調査結果を示す。対象とした地点は筑波山溪流である山口川（桜川上流）と合流先である桜川の下流、北浦流入河川である銚田川4地点である。山口川のN₂O濃度は、春季から夏季にかけて検出下限値以下であったが、秋季から冬季にかけて低濃度域で検出された（0.25～0.41μg-N/L）。なお、山口川のNO₃-N濃度は調査期間中0.74～1.36 mg-N/L（平均0.91mg-N/L）と、渓流水の全国平均0.4mg-N/L³⁾ に比べ2～3倍高かった。筑波山は窒素飽和が懸念されていることから、恐らく森林土からの流出によるものと考えられる⁴⁾。一方、桜川下流におけるN₂O濃度の挙動も、山口川と同様に秋季から冬季にかけて上昇した。夏季は脱窒反応が卓越し、NO₃-NおよびN₂O濃度が減少するが、冬季は水温低下による脱窒反応速度の鈍化が溶存N₂O濃度増加を誘導している可能性が考えられる。

一方、銚田川では、支流AでN₂Oが最大92μg-N/L（算術平均56.6μg-N/L）と顕著に高く、月ごとの変動も大きい。最小となった2014年6月時の調査でも25μg-N/Lと他の調査地点と比べて非常に大きい値となっていた。糸川らの行った東京都内の河川調査では⁵⁾、概ね8～23μg-N/Lであったことから、銚田川支流Aでは非常に高濃度のN₂Oが含まれていることが示された。また、NH₄-Nが最大14.6（平均3.1）mg-N/L、NO₂-Nが最大9.3（2.3）mg-N/L、NO₃-Nが最大22.1（17.9）mg-N/Lと、他の河川水質に比べ極端に高い傾向が見られた。松森らの報告では⁶⁾、霞ヶ浦流入主要河川の年平均全窒素濃度は1～8mg/Lで、その中でも銚田川は、調査した24河川のうち最も窒素濃度の増加が確認された河川である（1972年から32年間のデータを使用）ことから、銚田川の窒素濃度の増加が高濃度のN₂Oおよび流入先である北浦の水質に大きな影響を与えていることが示唆される。一方、支流Aの近くを流れる支流Bでは、支流Aとは対照的に高濃度の溶存N₂O濃度は検出されず、また、その他の溶存態窒素も支流A合流地点上流とほぼ同程度の濃度だったため、支流Aを含む小流域に非点源汚染源が存

在すると考えられ、河川中で硝化もしくは脱窒反応によりN₂Oが高濃度に生じている可能性がある。また、銚田川上流と下流の水質を比較すると、銚田川下流では、銚田川支流A以外の他の支流からの窒素負荷の影響も受けていることが推察される。北浦の水質改善のためには、銚田川の水質改善が課題であり、各支流を詳細に調査することで面源負荷を抑制する対策を講じる、あるいは銚田川河川水を北浦に流入させる前に窒素を減少させるような対策が必要であると考えられる。

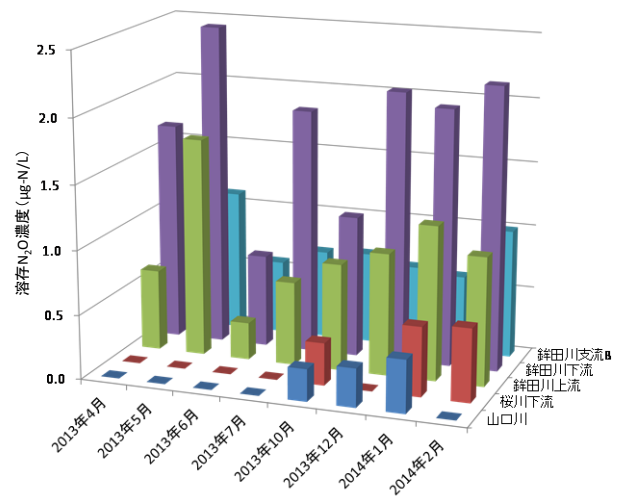


図-3 霞ヶ浦流域におけるN₂O濃度

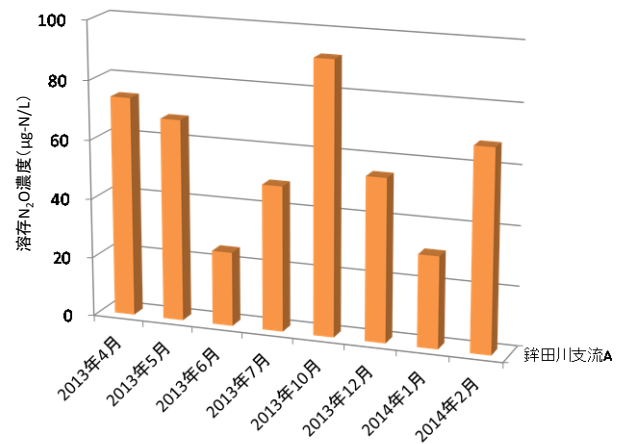


図-4 銚田川支流AにおけるN₂O濃度

3.2 銚田川におけるN₂O排出量調査

前節で銚田川支流Aで極めて高いN₂O濃度が検出されたことを受け、銚田川支流Aにおいて、水面から大気中へ放出されるガス態のN₂O濃度の測定を行った。図-5にN₂O発生量の調査結果を示す。

なお、調査期間中4時間の溶存N₂O濃度は平均43.5 ± 1.0 μg-N₂O/Lであった。チャンバー内のN₂O濃度を単位体積当たり、および、単位面積当たりの平均発生量に換算すると、それぞれ4.8 μg-N₂O/m²/h、27.7 μg-N₂O/L/hであった。支流Aでは溶存N₂Oは比較的速やかに大気中に放出されていることが示唆された。例えば、下水処理場では流入下水1Lを処理する過程で、N₂Oが0~50 μg大気放出されるとの報告がされていることから⁷⁾、河川におけるN₂O排出量は決して無視できる値ではないことが容易に推察される。

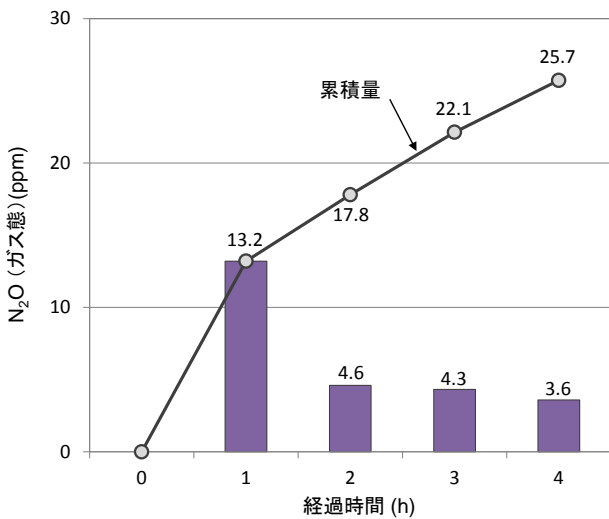


図-5 銚田川支流Aにおけるガス態N₂O発生量

3.3 銚田川における雨天時の溶存N₂O調査

晴天時のみならず、雨天時のN₂Oの挙動を把握するために、銚田川支流Aにおいて、雨天時の経時変化を調査した（2014年2月）（図-6）。同月に行った晴天時の調査では、NH₄-Nが1.4mg-N/L、NO₂-Nが1.1mg-N/L、NO₃-Nが17.8mg-N/L、N₂Oが86.0 μg-N₂O/Lだったのに対し、雨天時は降雨の影響で河川水が希釈されているにもかかわらず、NH₄-Nが最大16.3mg-N/L、N₂Oが最大12.0 μg-N₂O/Lと濃度の上昇が確認され、それぞれの増減ピークはほぼ降雨ピークと一致し、降雨が止んだ4時間後の午前9時にはN₂Oが89.0 μg-N₂O/Lと晴天時の値に戻った。増水時に河川中で検出された溶存N₂Oは、増水時の河川中で生成されたものか、周辺の土壌中で生成されたものかは今回の調査からはわからなかったが、NH₄-NやNO₃-N等の溶存態窒素の挙動とほぼ一致するこ

とから、河川中のN₂Oは雨天時に畑地等を介して河川に流入する溶存窒素成分に大きく影響を受けることが示唆された。また、午前1時から5時までの間、NO₃-N濃度が減少するという珍しい現象が確認された。恐らく、河川底質の有機物の巻き上げが起こり攪乱されることで、微生物による脱窒反応が生じ、底質有機成分と土壌由来のNO₃-Nを消費したものと考えられる。

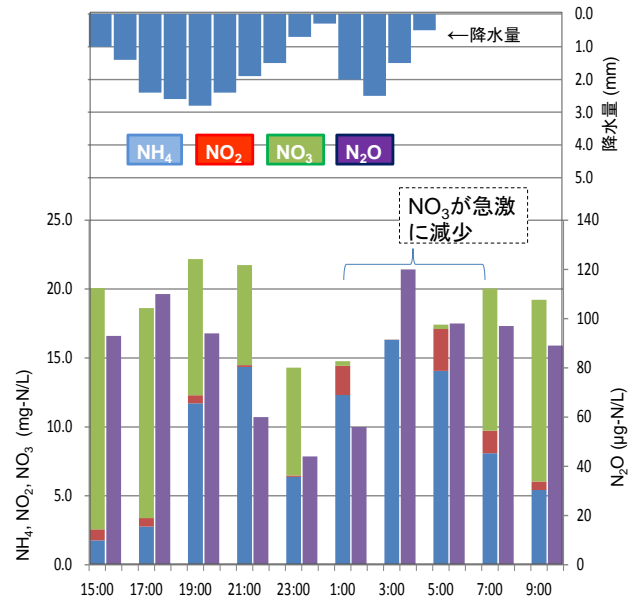


図-6 銚田川支流Aにおける雨天時の溶存態窒素濃度の経時変化

3.4 下水処理水放流先における晴天時の溶存N₂O調査

下水処理場からの放流水に含まれる溶存N₂O（もしくはその他の溶存態窒素成分）が、放流先の河川でのN₂O発生に与える影響を調査した。図-7に調査した下水処理場の放流河川先の模式図を、図-8に調査結果を示す。放流口1から約100m上流の水質は、N₂Oが0.8 μg-N₂O/Lだったのに対し、放流口1付近では、102.5 μg-N₂O/Lと高い値であった。また、放流口1から300m下流（図中の中流）では6.4 μg-N₂O/L、放流口2から150m下流（図中の下流）では、1.6 μg-N₂O/Lと低下した。他の支流と合流する地点（図中の最下流）では、3.0 μg-N₂O/Lとわずかに増加した。このことから、高濃度のN₂Oが放流されたとしても、この河川の場合、速やかに希釈され（希釈倍率はおおよそ20~30倍）、下水処理水中の溶存N₂Oが河川水質に与える影響は少ないと考えられる。むしろ、この支流（上流に下水処理場はない）との合流地点で

N₂O濃度が上昇していることから、この河川の場合、河川底質から発生するN₂Oの方が影響が大きいと考えられる。また河川中の溶存N₂Oが直接大気放出される割合や脱窒分解反応により水中でN₂まで還元されるかについて、今後、検討が必要である。

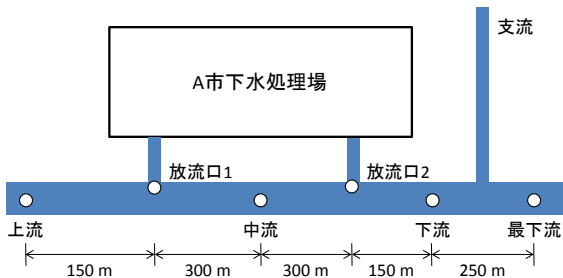


図-7 下水処理場放流先河川での調査地点図

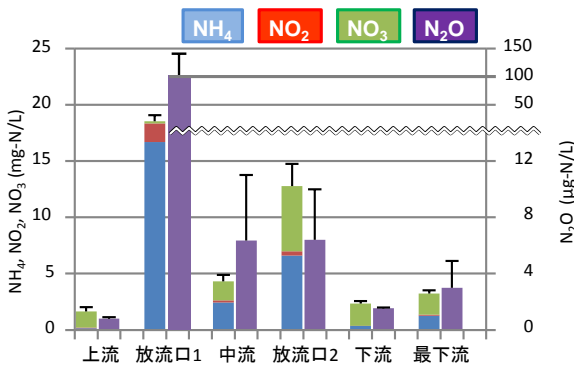


図-8 放流先河川での調査結果

2) 下水処理場放流水からは比較的高濃度のN₂O (約100µgN/L) が検出された。しかしながら、放流後、速やかに希釈されることから、下水処理水中の溶存N₂Oが河川水質に与える影響は少ないと考えられた。

参考文献

- 1) IPCC: Climate change The physical basis, Chapter 2, Chapter 8, 2013
- 2) Colliver B. and Stephenson T.: Production of nitrogen oxide and dinitrogen oxide by autotrophic nitrifiers. Biotechnology advances, 18, 219-232, 2000
- 3) 木平英一、新藤純子、吉岡崇仁、戸田任重：わが国の渓流水質の広域調査、日本水文科学会誌、36、pp.145～149、2006
- 4) 渡邊未来：空から降る金属、生物工学会誌 バイオメディア、87、109、2009
- 5) 糸川浩紀、花木啓祐、松尾友矩：都市河川における一酸化二窒素の変化に関する調査、環境工学研究フォーラム講演集、30、pp.118～120、1993
- 6) 松森堅治、板橋直：霞ヶ浦流域の主要河川の窒素濃度変化とその要因解明、農村工学研究所技報、210、pp.61～73、2009
- 7) Tsushima I., Michinaka, A., Matsushashi, M., Yamashita, H., and Okamoto, S.: Nitrous oxide emitted from actual wastewater treatment plants with different treatment methods. Journal of Water and Environment Technology, 12, 191-199, 2014

4. まとめ

1) 様々な特徴を持つ河川・湖沼において、溶存N₂Oの通年調査を行った。その結果、銚田川の支流では、比較的高濃度のN₂Oが検出された(晴天時での最大; 92µgN/L)。その他の地域では、夏季には検出下限値(0.25µgN/L)以下になることが多く、秋季から冬季にかけて若干増加する傾向が観察された。また、雨天時に溶存N₂O濃度が増加することが観察された。これは、雨天時に土壌から流出する窒素成分に由来するものであると推察される。

對馬育夫



土木研究所水環境研究グループ水質チーム主任研究員、博(工)
Dr. Ikuo TSUSHIMA

岡本誠一郎



土木研究所水環境研究グループ水質チーム
上席研究員、博(工)
Dr. Seiichiro OKAMOTO