

<報 文>

季別運転を行う終末処理場放流水中に含まれる
溶存態亜酸化窒素濃度の変化*

石橋融子**・柏原学**・秦弘一郎**・大石京子***・山西博幸***

キーワード ①季別運転 ②終末処理場 ③亜酸化窒素

要 旨

季別運転を実施している終末処理場放流水から環境水中に排出される温室効果ガスの亜酸化窒素 (N₂O) の濃度を把握するため、A、B二か所の終末処理場放流水中の溶存態N₂O (DN₂O) を測定した。また、A終末処理場の放流先河川水等も同様に測定した。その結果、A及びB終末処理場放流水中のDN₂O濃度の範囲は0.001未満～1.1 mg/Lで、DN₂O濃度が高いとき亜硝酸態窒素 (NO₂-N) 濃度が高い傾向がみられた。A終末処理場放流水の流入する水路及び河川水のDN₂O濃度は0.001未満～0.11 mg/Lで、常に放流水より低い値であった。DN₂O濃度低下の原因はガス化や希釈等が考えられる。

1. はじめに

公共用水域では、これまで、水質環境基準達成に向け有機物や栄養塩類(窒素及びりん)の削減を行ってきた。しかし、栄養塩類不足によるノリの色落ちでも見られるように、生物等の生長にとって栄養塩類は必要不可欠であることから、沿岸域の栄養塩類管理が課題となってきた¹⁾²⁾。このような状況から、近年、水質保全とともに水産資源保全を行っていく取組みの一つとして、終末処理場の能動的管理(季別運転)が実施されるようになった¹⁾²⁾。季別運転とは、終末処理場放流水放流先の養殖業等に配慮し、一定期間、放流水中の窒素またはりん濃度を上げ、放流先で不足する窒素またはりんを供給する運転方法である¹⁾²⁾。2013年度末で12終末処理場が季別運転を実施(試行含む)している²⁾。

亜酸化窒素 (N₂O) は、二酸化炭素の約310倍の温室効果があり³⁾、地球温暖化を引き起こす温室効果ガスとして、その実態把握と削減の取り組みが行われている。下水道事業においても終末処理場は温室効果ガス排出源としてとらえられており、N₂Oはその一つとしてあげられている³⁾⁴⁾。そのため、終末処理場におけるN₂O発生メカニズムに関する研究や発生量に関する研究が報告されている

⁵⁾¹⁸⁾。これらの研究から、N₂Oは、硝化反応の副産物であり、脱窒反応の中間生成物として生成し水処理過程で発生すること、処理方法、環境条件 (pH、DO、C/N等)、細菌叢等によって発生量が異なることがわかっている。また、終末処理場から外部に放出されるN₂Oの主な発生経路は、反応槽で生じるガス態と処理水に含まれる溶存態であることが報告されている。ここで、N₂Oの大部分が反応槽で生成¹⁹⁾²⁰⁾し、曝気等によってガス態として大気中に放出されるため、反応槽中のN₂Oの測定は終末処理場からの温室効果ガス排出量を評価する上で重要であると位置づけされている²¹⁾。一方、放流水に含まれるN₂Oは溶存態で、反応槽等で生成するN₂Oの14.3～47.6%¹⁴⁾¹⁹⁾²²⁾²⁴⁾と高い割合の終末処理場があるにもかかわらず、温室効果ガス排出量算定には考慮されないため調査報告事例は少ない。

季別運転は水処理過程の一部を変化させることによって窒素またはりんの排出量を増加させるものであることから、N₂Oの排出量も運転状況によって変化すると考えられる。そのため、季別運転に伴うN₂Oの変化を把握することは、温室効果ガスの排出を把握する上で重要であると考えられる。また、季別運転を行っている終末処理

*Change of Desolved Nitrous Oxide Concentrations in Wastewater from Sewage Treatment Plant Conducted Seasonal Operation.

**Yuko Ishibashi, Manabu Kashiwabara, Koichiro Hata (福岡県保健環境研究所) Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences

***Kyoko Oishi, Hiroyuki Yamanishi (佐賀大学) Saga University

場の下流には養殖場が広がっており、公共用水域に流入する放流水について知見を得ることは重要である^{14),25)}。本研究では、季別運転を行っている終末処理場放流水に含まれる溶存態 N_2O (DN_2O) 濃度の変化を把握するとともに、放流先河川水の検出状況を調査したので報告する。

2. 方法

2.1 調査対象終末処理場概要

調査対象の終末処理場は、A終末処理場及びB終末処理場である。A終末処理場については、放流先河川も調査対象とした。図1に調査地点概要を示す。

A終末処理場の処理方式は、標準活性汚泥法（疑似嫌気好気法）である。通常運転期（硝化促進期）から窒素濃度の増加運転期（硝化抑制期）への移行期間は10月、硝化抑制期は11月～4月、回復期間は5月と計画している。

B終末処理場の処理方式は、標準活性汚泥法と担体投入活性汚泥法である。硝化促進期から硝化抑制期への移行期間は11月、硝化抑制期は11月～3月、硝化抑制期から硝化促進期への回復期間は3月～4月と計画している。

A及びB終末処理場ともに冬季に送風量の調整で窒素濃度を上昇させ、放流先への窒素の供給を目指している。

A終末処理場は河口付近に位置し、放流水は水路を経て河川感潮域へと流入する。水路と河川は自動開閉式ゲート（以下、ゲート）で仕切られており、海水を含む河川水の逆流を防ぐため、河川水面がゲートより下にあるときのみゲートが開く。水路には主に放流水が流入しており、放流水の流入地点からゲートまでの距離は約200 mである。

2.2 調査方法

A及びB終末処理場の放流水並びにA終末処理場放流先水路水及び河川水を採水した。採水地点を図1に示す。

A終末処理場放流水は、2017年5月～2018年11月まで計20回、B終末処理場放流水は、2016年10月～2017年12月まで計18回採水した。

A終末処理場放流水が通過するゲートより上流（以下、河川上流）及び下流（以下、河川下流）の地点で、河川表層を2017年9月～2018年11月までA終末処理場放流水採水日と同日に15回採水した。ここで、河川上流はA終末処理場放流水の影響のない地点であり、河川下流は感潮域で海水の影響を受ける地点である。また、ゲート手前の水路でも2017年10月～2018年11月まで河川採水日と同日に14回採水した。以下、水路水及び河川水をまとめて環境水という。

2.3 測定項目

終末処理場放流水の測定項目は、 DN_2O 、アンモニア性

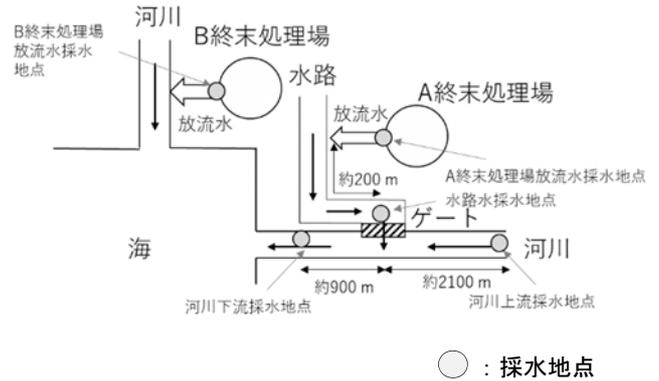


図1 調査地点概要

窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$)、亜硝酸性窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$) 及び硝酸性窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) である。ただし、 $\text{NH}_4\text{-N}$ はクロラミン類を含む。さらに、A終末処理場放流水では、DO及び電気伝導度 (EC) を測定した。

環境水の測定項目は、 DN_2O 、DO及びECである。河川上流では、流量を求めるため、流速、川幅及び水深を測定した。

2.4 試薬及び調製方法

N_2O 標準ガスは、99.99 % N_2O ガスを高純度窒素ガスで希釈して調製した。

$\text{NH}_4\text{-N}$ 分析用試薬は以下のようにして調製した。フェノール ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 1.0 g及びニトロプルシドナトリウム ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$) 0.005 gを精製水に溶解して100 mLとし $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ 溶液を調製した。次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) 溶液の有効塩素濃度C (%) を求め²⁶⁾、 NaClO 溶液を10/C mL及び水酸化ナトリウム (NaOH) 1.5 gを精製水で溶解して100 mLとし $\text{NaOH} \cdot \text{NaClO}$ 溶液を調製した。

$\text{NO}_2\text{-N}$ 及び $\text{NO}_3\text{-N}$ 分析用流れ分析 (FIA) 装置 (アクアラボ(株): AQLA-700) で使用するキャリアー溶液及び発色試薬は以下のようにして調製した。エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物 ($\text{EDTA-4Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.99 g、塩化アンモニウム (NH_4Cl) 3 g及び塩化ナトリウム (NaCl) 35 gを精製水で溶解し1 Lとしキャリアー溶液とした。スルファニルアミド ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$) 1 g及び塩酸 (HCl) 9 mLを精製水で溶解し100 mLとして $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ 溶液を調製した。N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$) 0.1 g及び HCl 1 mLを精製水で溶解し100 mLとして $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$ 溶液を調製した。 $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ 溶液50 mL及び $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$ 溶液50 mLを精製水400 mLに加え混合して発色試薬とした。

2.5 測定方法

DN_2O 濃度は以下のようにして求めた。試料20 mLを50

mLバイアル瓶または45 mLバイアル瓶に入れ30 °Cで保存した。24時間後に気相中のN₂O濃度を、分離カラムHP-PLOT/Q (Agilent Technologies) を用いてGC/ECD (島津製作所(株): GC2010) で測定した。求めた気相中のN₂O濃度から液相中のN₂O濃度を算出^{27)・29)}し、気相及び液相中のN₂O濃度の合計値を試料水中のDN₂O濃度とした。

NH₄-N濃度は以下のようにして求めた。試料を0.45 μmメンブレンフィルター (ADVANTEC: DISMIC-25CS) でろ過した。ろ液を必要に応じて希釈した溶液5 mLにC₆H₅OH・Na₂Fe(CN)₅NO溶液2.5 mL及びNaOH・NaClO溶液2.5 mLを添加し、30 °Cの水浴中に1時間保存した。その後、遠心分離機 (久保田商事(株): Model 5911) で3000 rpmで10分間遠心分離し、分光光度計 (島津製作所(株): UVmini-1240) で上澄み液の吸光度 (測定波長: 640 nm) を測定した。

NO₂-N濃度は、試料を0.45 μmメンブレンフィルターでろ過後、FIA装置で銅-カドミウム還元カラムを通過させずに測定することによって求めた。

NO₃-N濃度は、試料を0.45 μmメンブレンフィルターでろ過後、FIA装置で銅-カドミウム還元カラムを通して測定することによってNO₃-N+NO₂-N濃度を求め、先に求めたNO₂-N濃度を差し引いて求めた。

DO及びECは、現地でマルチ水質チェッカー (株堀場製作所: U-52G) を用いて測定した。

流速は、電磁流速計 (東宝電探: TK-105X) を用いて測定した。

3. 結果及び考察

3.1 放流水中のDN₂O

A及びB終末処理場放流水中のDN₂O、NH₄-N、NO₂-N及びNO₃-N濃度を図2に示す。また、A終末処理場の放流水及び環境水のDO及びECの最大値及び最小値を表1に示す。

図2より、A、B終末処理場ともに、NH₄-N濃度は硝化抑制期に高く、NO₃-N濃度は硝化促進期に高かった。NO₂-N濃度については、B終末処理場ではNO₃-N濃度と同様の傾向を示した。A終末処理場では硝化抑制期から硝化促進期への回復期間と硝化抑制期に高い値があった。DN₂O濃度については、A、B終末処理場ともにNO₂-Nが高濃度に検出されたときに高かった。図3に放流水中のNO₂-N濃度とDN₂O濃度の関係を示す。A、B終末処理場ともにDN₂O濃度が高いときNO₂-N濃度も高い傾向があるが、A、B終末処理場それぞれの相関係数は0.52及び0.40で低く、DN₂O濃度はNO₂-N濃度と相関がほとんどないことがわかった。以上より、回復期間と硝化抑制期にDN₂O濃度が高いときがあったことから、季別運転がDN₂O濃度に大きな影響を与えるとは考えられなかった。また、A、

B終末処理場ともに放流水中のDN₂O濃度が高いときNO₂-N濃度は高い傾向を示すが、NO₂-N濃度が高いときに必ずしもDN₂O濃度が高いわけではないことがわかった。

ここで、終末処理場における主なDN₂O生成機構としてヒドロキシルアミン (NH₂OH) の酸化及びNO₂-Nの還元が知られている¹⁸⁾。特に、部分硝化を実施している反応槽内でNO₂-Nが蓄積する場合、DN₂Oの生成量が増大することが報告されている³⁰⁾。このことから、A及びB終末処理場の水処理工程でNO₂-Nが多く蓄積したときにDN₂Oが多く発生したと考えられ、放流水中のNO₂-N濃度の上昇とともにDN₂O濃度が上昇したと考えられる。

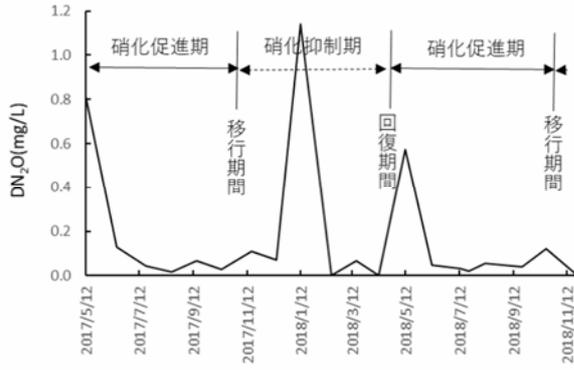
表1よりA終末処理場放流水のDOは2 mg/L以下であった。NO₂-Nが蓄積するときDOが低いほどN₂Oの発生量が多くなる傾向がみられることが報告されている³⁰⁾。今回、B終末処理場においてDN₂Oが最も高濃度に検出された試料水のDOは0.3 mg/Lであった。よって、NO₂-N濃度とともにDOもDN₂O濃度の上昇において重要な因子であると考えられる。

終末処理場放流水中のDN₂O濃度は、0.015~0.02 mg/L⁴⁾、0.00421~0.170 mg/L¹⁴⁾、0.002~0.004 mg/L²⁸⁾、0.0024~0.0056 mg/L²³⁾、0.0274~0.1849 mg/L²³⁾、放流口付近の河川水中のDN₂O濃度は、0.1025 mg/L³¹⁾と報告があり、各終末処理場におけるDN₂O濃度範囲の最小値に対する最大値は1.3~40倍で、同じ終末処理場であってもDN₂O濃度は大きく変動していた。本調査においてもDN₂O濃度は0.001未満~1.1 mg/Lで大きく変動していた。反応槽等におけるN₂O発生量は、処理方法により異なることが知られており、DN₂O濃度は日変動すること、また、水温や流入水質にも影響され、短時間で急激に変化することも報告されている^{4)・16)}。そのため、放流水中のDN₂O濃度の変動については、放流水中のNO₂-N濃度やDO等の観察とともに反応槽等における長期の連続モニタリングによって検討する必要がある。

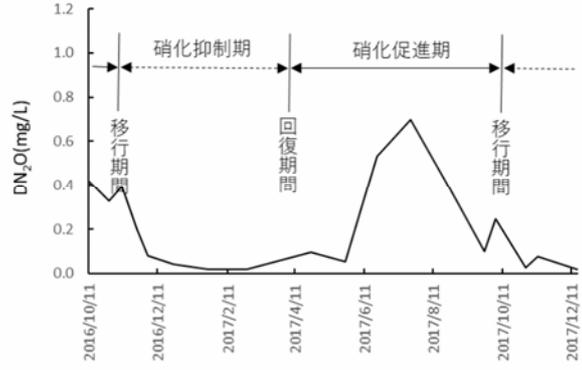
3.2 環境水中のDN₂O

環境水のDN₂O濃度は、水路水では0.072 mg/Lと0.11 mg/Lが各1回ずつ検出され、それ以外は0.005 mg/L以下であった。河川上流では全ての検体で0.001 mg/L未満であった。河川下流では0.089 mg/Lが1回あった以外は0.007 mg/L以下であった。

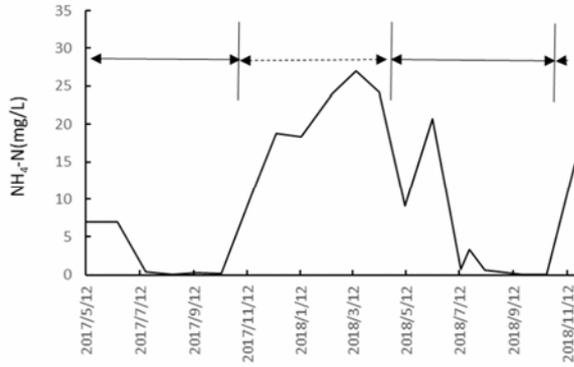
水路水は高いDN₂O濃度が検出されたことがあったが、放流水より高濃度に検出されることはなかった。これは、水路水による希釈^{23)・31)}によってDN₂O濃度が低下したと考えられる。また、表1より放流水と比較して水路水のDOが上昇していることから、落差工や攪拌によるDN₂Oのガス化²⁶⁾もDN₂O濃度の低下の原因として考えられる。



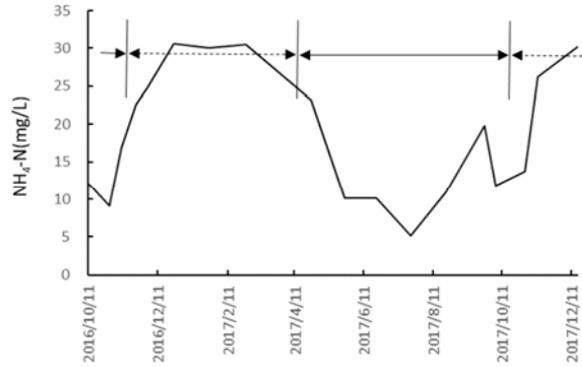
(a) A終末処理場放流水中のDN₂O



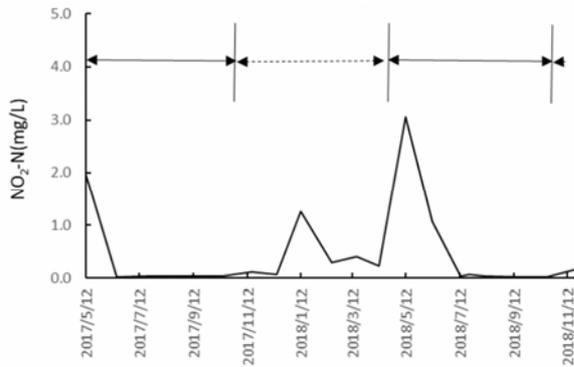
(b) B終末処理場放流水中のDN₂O



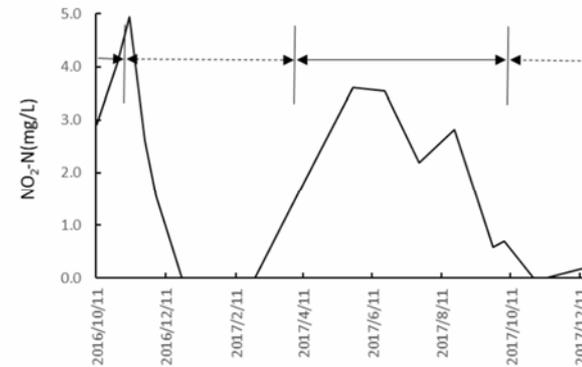
(c) A終末処理場放流水中のNH₄-N



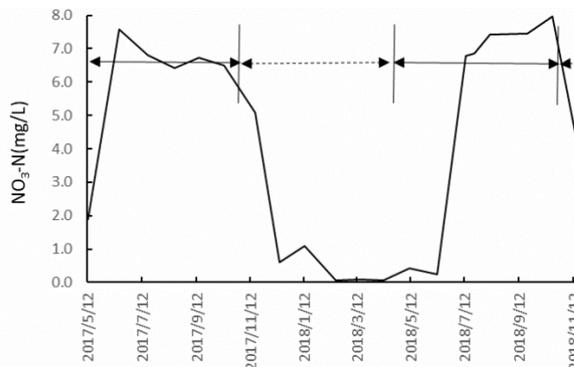
(d) B終末処理場放流水中のNH₄-N



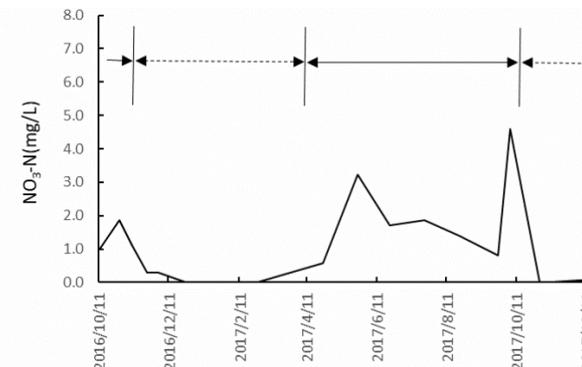
(e) A終末処理場放流水中のNO₂-N



(f) B終末処理場放流水中のNO₂-N



(g) A終末処理場放流水中のNO₃-N



(h) B終末処理場放流水中のNO₃-N

図2 放流水中のDN₂O, NH₄-N, NO₂-N及びNO₃-N濃度

河川下流では水路水と比較してさらにDN₂O濃度の低下がみられた。河川上流の流量は、降雨時を除くと98,000～790,000 m³/月で、A終末処理場の放流量は210,000～300,000 m³/月であったことから、放流水は水路を経て河川へ流入すると、河川水によって希釈されると考えられる。また、表1より河川下流のECが高いことから河川水に海水が混ざっていると考えられる。よって、水路水が河川に合流後は、河川水及び海水による希釈でDN₂O濃度が速やかに低下したと考えられる。

以上のことから、A終末処理場放流水中のDN₂Oは、環境水中に放出されると濃度が低下することがわかった。ガス化や希釈等による環境水中のDN₂Oの消失過程の解明については今後の課題である。

4. まとめ

終末処理場放流水のDN₂O濃度の範囲は、0.001未満～1.1 mg/Lであった。A及びB終末処理場において放流水中のDN₂O濃度が高濃度に検出された時期が異なっていたため、季別運転がDN₂O濃度に大きな影響を与えたとは言えない。一方、放流水中のDN₂O濃度が高いときにNO₂-N濃度が高い傾向を示した。これは終末処理場における処理過程でNO₂-Nの蓄積と低DOによってDN₂Oの発生量が増加したためと考えられた。また、環境水中のDN₂O濃度は、放流水と比較して低かった。これは、落差工、攪拌によるガス化や河川水、海水等による希釈が原因として考えられた。

5. 引用文献

- 1) 国土交通省水管理・国土保全局下水道部：栄養塩類の循環バランスに配慮した運転管理ナレッジに関する事例集，2014，<http://www.mlit.go.jp/common/001033458.pdf> (2019.8.27アクセス)
- 2) 国土交通省水管理・国土保全局下水道部：下水放流水に含まれる栄養塩類の能動的管理のための運転方法に係る手順書（案），2015，<http://www.mlit.go.jp/common/001105123.pdf> (2019.8.27アクセス)
- 3) 下水道における地球温暖化防止対策検討委員会：下水道における地球温暖化防止推進計画策定の手引き，第1章 総論，pp.1-13, 2009
- 4) 佐野慈，増田周平，李玉友，西村修，原田秀樹：下水処理場における温室効果ガスの排出係数評価と低減対策。土木学会論文集G（環境），**68**(7)，III_565-III_573，2012
- 5) Chunyan C., Dawei Z., Yanling Y., Yujie F. and Man S. W.: Carbon footprint analyses of mainstream wastewater treatment technologies under different sludge treatment scenarios in China. *Water*, **7**, 918-938, 2015

[全国環境研究会誌] Vol.44 No.4 (2019)

表1 A終末処理場放流水及び環境水のDO及びEC

	DO (mg/L)	EC (μS/cm)
放流水	1.8	1300
	0.3	640
水路	15	2600
	2.7	460
環境水	12	290
	5.7	90
河川下流	11	39000
	5.3	4900

上段：最大値，下段：最小値

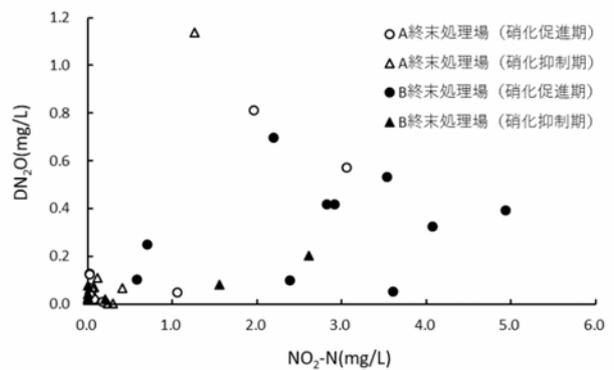


図3 放流水中のNO₂-N濃度とDN₂O濃度の関係

- 6) Azzaya T., Zeyad A., Andreas L.: Methane and nitrous oxide emission from different treatment units of municipal wastewater treatment plants in Southwest Germany. *PLOS ONE*, 1-17, 2019
- 7) Yingyu L., Liu Y., Yuting P. and Zhiguo Y.: Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, **367**, 1265-1277, 2012
- 8) Ikuro T., Atsuko M., Manabu M., Hiromasa Y. and Seiichiro O.: Nitrous oxide emitted from actual wastewater treatment plants with different treatment methods. *Journal of Water and Environment Technology*, **12**(2), 191-199, 2014
- 9) Tadahiro N., Aki H., Kiyooki K. and Chikashi N.: 4-3-3 Technology for reducing nitrous oxide (N₂O) generated from wastewater treatment process. 東京都下水道局 技術調査年報, **38**, 2014
- 10) Yuting P., Ben van den A., Liu Y., Bing J. N., Shane W., Katherine R. and Zhiguo Y.: Unravelling the spatial variation of nitrous oxide emissions from a step-feed plug-flow full scale wastewater treatment plant. *Scientific Reports*, 1-10, 2016

- 11) 西村文武, 村角浩平, 楠田育成, 高部祐剛, 水野忠雄: 亜硝酸型硝化-ANAMMOXプロセスにおける亜酸化窒素の排出特性に関する基礎的研究. 土木学会論文集G (環境), **70(7)**, III_243-III_249, 2014
- 12) 山野井一郎, 武本剛, 田所秀之: 下水処理における一酸化二窒素ガスの放出実態調査と放出抑制制御方式の検討. *EICA*, **18(2,3)**, 23-31, 2013
- 13) 宮本綾子, 小越眞佐司: 下水処理施設における一酸化二窒素ガス発生量の削減. 土木技術資料, **52(4)**, 10-13, 2010
- 14) 大友渉平, 増田周平, 千種将史, 丸尾知佳子, 西村修: 下水処理場の水処理工程および放流河川における亜酸化窒素発生量の一体的評価. 下水道協会誌, **54(657)**, 114-123, 2014
- 15) 増田修平, 京野貴文, 李玉友, 西村修: 直接発生, 間接発生, 溶存態成分を考慮した下水処理場由来の温室効果ガスの発生量評価. 土木学会論文集G (環境), **68(7)**, III_557-III_563, 2012
- 16) 花木啓祐, 中村剛雄, 松尾友矩, 糸川浩紀: 都市下水の硝化脱窒過程での亜酸化窒素の発生. 水環境学会誌, **23(12)**, 803-810, 2000
- 17) 増田修平: 下水処理場におけるN₂O排出特性に関する研究の動向. 水環境学会誌, **38(A)**, 328-333, 2015
- 18) 寺田昭彦: 硝化プロセスにおける亜酸化窒素の放出特性と生成機構, 水環境学会誌, **38(A)**, 334-339, 2015
- 19) 増田周平, 西村修: 水処理工程におけるN₂Oの発生特性. 用水と廃水, **52(3)**, 213-226, 2010
- 20) Kampschreura M. J., Temminkb H., Kleerebezema R., Jetten M. S. M. and van Loosdrechta M. C. M.: Nitrous oxide emission during wastewater treatment. *Water Research*, **43**, 4093-4103, 2009
- 21) 環境省・国土交通省: 第3章 温室効果ガスの排出源と排出量の把握. p.22-23, 下水道における地球温暖化対策マニュアル, 2016
- 22) 水落元之, 佐藤和明, 稲森悠平, 松村正利: 地球温暖化ガスCH₄, N₂Oの標準活性汚泥法および嫌気・無酸素・好気法における放出量の比較解析. 日本水処理生物学会誌, **35(2)**, 109-119, 1999
- 23) 東京都下水道局計画調整部技術開発課: 東京都下水道局におけるN₂O排出削減に向けた取り組み. 水環境学会, **38(A)**, 350-354, 2015
- 24) 増田周平, 京野貴文, 李玉友, 西村修: 嫌気好気活性汚泥法を行う下水処理場における冬季のCH₄・N₂Oの発生特性. **52(11)**, 903-911, 用水と廃水, 2010
- 25) 楠田哲也, 李昇潤, 大石京子, 今村正裕: 下水処理水の放流を受ける河川感潮部におけるN₂Oの挙動. 地球環境シンポジウム講演集, **5**, 143-148, 1997
- 26) 日本工業標準調査会: 36 注3, JIS K 0102 工場排水試験方法, p.123, (財)日本規格協会, 東京, 2013
- 27) 駒田充生, 竹内誠: 土壌を含む気液平衡系における亜酸化窒素溶解度. 日本土壌肥料学雑誌, **10(6)**, 804-807, 1999
- 28) 増田周平: 河川における亜酸化窒素の発生プロセスに及ぼす下水処理水の影響. 河川整備基金助成事業報告書, 2013
- 29) 木持謙, 田中仁志, 徐開欽, 稲森隆平, 稲森悠平: 迅速な溶存態ガス採取法を用いた湖沼等のN₂O, CH₄生成・放出ポテンシャルの評価. 日本水処理生物学会, **50(3)**, 121-131, 2014
- 30) 藤井大地, 齋藤利晃, 小沼晋: 河川中における亜酸化窒素の生成に関する調査的研究. 土木学会第67回年次学術講演会, 47-48, 2012
- 31) 對馬育夫, 岡本誠一郎: 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. 土木技術資料, **58(1)**, 34-37, 2016