

下水処理場由来の亜酸化窒素発生量調査方法

秋田工業高等専門学校 技術教育支援センター

技術職員 大友 渉 平

1. はじめに

下水処理場水処理工程における窒素除去の過程で、温室効果ガス (GHGs) である亜酸化窒素 (N_2O) が発生する場合があります。その発生量は各処理場の処理工程や運転状況の違いにより大きく異なるとされている¹⁾。この N_2O は二酸化炭素の約 300 倍の温室効果能を持つ GHGs であるとともに、強力なオゾン層破壊物質でもある。これより、下水処理場由来の N_2O 発生量を削減する意義は大きく、発生量削減を目的とした N_2O に関する研究が現在までに多数行われてきた。

一方で、下水処理場由来の N_2O 発生量の調査には統一したプロトコルがなく、調査箇所、調査回数、調査項目などに関しては各々の方法を採用している。そのため、解析結果にはこれらの調査方法の違いによる誤差が内在している可能性があると考えられる。

そこで本稿では、下水処理場由来の亜酸化窒素発生量調査方法の確立につなげることを目的に、筆者が現在までに行ってきた調査方法とその注意点などについて報告する。

2. 現場調査

2.1 調査スケジュール

調査スケジュールは、調査対象の現場で予備調査を行い、その結果と各処理場における日常の水質管理データを基に決定する。具体的には日および年単位での調査回数、調査箇所、分析対象物質などである。一日の調査スケジュール例として、表 1 に 2016 年 7 月に調査した 0 処理センターにおける調査箇所およびスケジュールを示す。表 1 が示すように、0 処理センターの水処理工程における調査は午前・午後には一回ずつ水処理工程の複数のプロセスで行い、その他は、所定の時間に反応槽一カ所で行った。これは予備調査の結果に基づき、反応槽一カ所の変化データにより、他の箇所の時間変動もそれに対応して算出可能と判断したためである。また、施設内のダクトは一回のみ調査を行った。これは予備調査において排出ガスの N_2O 濃度変化量が少なかったためである。なお、0 処理センターの調査は、季節による処理状況の変化を考慮し、4 月と 11 月にも 7 月と同様に行った。

2.2 調査方法

調査では、各調査箇所において水もしくはガスサンプルの採取を行い、必要に応じて水温、pH、DO 濃度などをセンサーを使用して現場で測定する。

水サンプルはバケツもしくは柄杓を用いて採取し、その場で解析用に生サンプル、ろ過サンプル、溶存態 N_2O (DN_2O) 解析サンプルなど、各分析項目に合わせた保存形式で作成する。各サンプルの作成方法は、

生サンプルは採取した水サンプルをそのままプラスチックカップに移し取る。ろ過サンプルはプラスチックシリンジの先端に $0.45 \mu m$ メンブレンフィルターを装着したものを使用して水サンプルをろ過し、そのろ液をプラスチックカップに移し取る。なお、生サンプルとろ過サンプルは室内で冷凍保存する場合もあるため、プラスチックカップの 7 割程度を満たすように作成する。 DN_2O 分析用サンプルの作成方法は、3. 1 節において作成から分析までの一連の流れを記載する。各分析用サンプル作成時の注意点として、 DN_2O のガス化を防ぐために、なるべく振動を与えずに水サンプルを採取し、 DN_2O 解析サンプルを最初に作成すること、使用する物品は必要に応じて共洗いをすること、安全のため足元の作業スペースを十分に確保することなどが挙げられる。

ガスサンプルは、曝気を行っている反応槽の水面からは大気開放したチャンバーを、その他の静水面からは大気開放していないチャンバーを使用して採取する。汚泥の処理を行っている施設内では、ガスを排出している集約ダクトから大気排出直前のガスをハンディー型のポンプを使用して採取する。ガスサンプルはいずれもアルミガスバックに採取し、使用時は採取するガスサンプルで共洗いをを行う。

各分析用サンプルは、室内実験室に保管し、後日ガス態 N_2O (GN_2O)、 DN_2O のほか、 N_2O 生成と関係性のある TOC、DOC、T-N、 NH_4-N 、 NO_2-N 、 NO_3-N などについて分析する。

調査時の全体の注意点として、作業は単独では行わないこと、ゴム手袋および長靴を着用すること、使用した器具はその都度清掃し衛生面に配慮することなどが挙げられる。

表 1 2016 年 7 月に調査した 0 処理センターにおける調査箇所およびスケジュール

time	流入	最初沈殿池	反応槽 (四箇所で調査)				最終沈殿池	塩素消毒後	施設内のダクト		
			①	②	③	④			沈砂池	脱水機	濃縮機
9:00											
9:30											
10:00											
11:00	○	○	○	○	○	○	○	○			
12:00				○					●	●	●
12:30				○							
13:00				○							
14:00	○	○	○	○	○	○	○	○			

○:水サンプル採取 ●:ガスサンプル採取

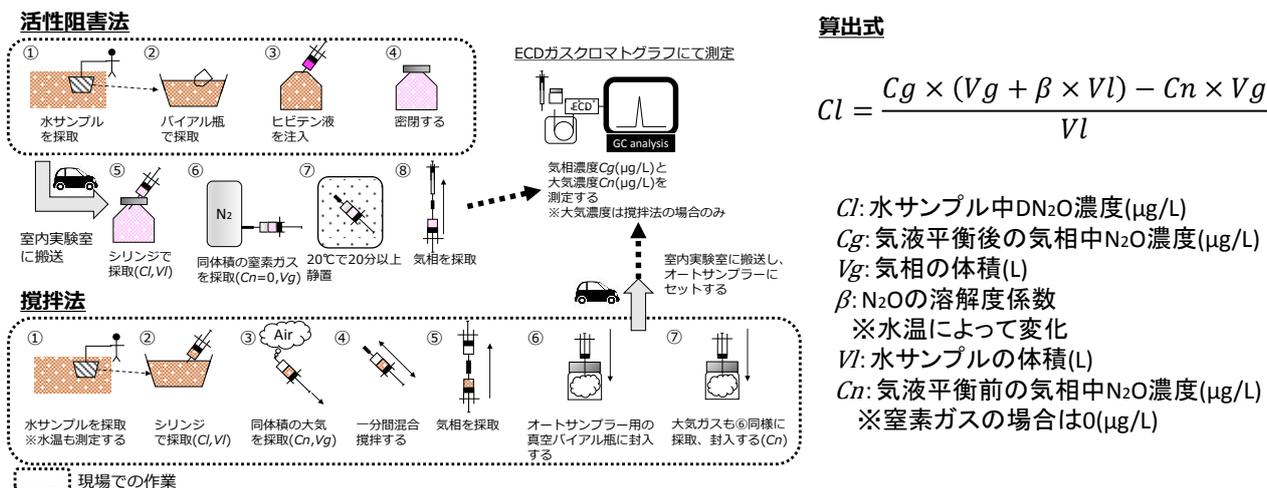


図1 DN₂O分析用サンプルの作成および分析イメージ

3. N₂O発生量の算出

3.1 分析方法

N₂Oは20℃の溶解度係数が0.675と水に溶けやすいため³⁾、GN₂OとDN₂Oの両者を分析する。過去の研究においてN₂O濃度の分析はいずれもECDガスクロマトグラフを使用した。

GN₂O濃度の分析は、室内実験室に搬入したアルミガスバックからガスタイトシリンジで分析必要量を抜き取り、N₂O濃度を分析する。なお、反応槽におけるGN₂O発生量とDN₂O濃度に一定の関係性がある場合は、予備調査により両者の回帰直線を算出しておき、GN₂O発生量をDN₂O濃度から算出することで、作業の簡略化を図ることが可能である²⁾。

DN₂O分析用のサンプルは既往の研究を参考にし、グルコン酸クロルヘキシジン液(ヒビテン液)を使用して微生物の活性を阻害する方法²⁾と、現場で直ちに攪拌する方法⁴⁾のいずれかで作成する。本稿では前者を活性阻害法、後者を攪拌法とする。図1にDN₂O分析用サンプルの作成および分析イメージを示す。活性阻害法は、バケツから70mLバイアル瓶に水サンプルを採取し、ヒビテン液2mLを微生物の活性阻害を目的に注入後、ブチルゴム栓で蓋をして密閉する。バイアル瓶を室内実験室に搬入後、先端にシリンジ針を装着したプラスチックシリンジで、バイアル瓶内の水サンプルとあらかじめ用意しておいた窒素もしくはアルゴンなどを同体積になるように採取する。シリンジ先端の針を外し、シリコンチューブとブチルゴム栓で密閉して20℃で20分以上静置させ、気液平衡状態とする。その後、気相のN₂O濃度を分析し、DN₂O濃度を算出する。

攪拌法は、バケツからプラスチックシリンジで水サンプルを採取し、その場で水サンプルと同体積になるように大気ガスを採取して活性阻害法と同様に密閉する。この状態で1分間シリンジ内の水サンプルと大気ガスを攪拌混合させ、これを気液平衡状態とする。気液平衡状態になった気相を別のシリンジで分析必要量を抜き取り、オートサンプラーにて測定可能な真空バイアル瓶に封入する。真空バイアル

瓶を室内実験室に搬入後、N₂O濃度を測定しDN₂O濃度を算出する。なお、攪拌法では気液平衡に使用する大気N₂O濃度と水サンプルの水温も測定しておき、算出時に使用する。

3.2 計算方法

N₂Oの系外への排出は、反応槽からのGN₂Oの直接発生、処理水中のDN₂O、放流された窒素成分が放流先においてN₂Oへと変化する間接発生、さらに、処理水放流時の落差工によるDN₂Oのガス化も無視できない場合があるとされている²⁾。これらの算出方法として、直接発生は分析した反応槽のGN₂O濃度に曝気量を乗じて算出する。処理水中のDN₂Oは分析したDN₂O濃度に処理水量を乗じて算出する。間接発生は国際的な評価手法であるIPCCのガイドラインに基づいて転換率を0.5%とし⁵⁾、処理水中のT-N濃度の0.5%に処理水量乗じて算出する。最後に、処理水放流時のガス化も計上する場合は、放流先河川のDN₂O濃度を分析し、処理水中のDN₂O濃度との差をガス化した分として、処理水量を乗じて算出する。

いずれも複数分析した際の濃度変化を考慮して解析し、曝気量や処理水量は処理場の管理データを用いて算出する。

4. 今後の調査に関する展望

これまでに、複数の下水処理場を上記した方法で調査し、発生傾向や生成メカニズムについて成果発表を行うことができた。今後はN₂O測定用センサーの導入も検討しつつ、状況に応じた調査方法を選択し、様々な条件下でのN₂Oに関する研究を進めていきたい。

【参考文献】

- 1) 増田周平他, 用水と廃水, 52(3):213-226, 2010
- 2) 大友渉平他, 下水道協会誌, 54(657):114-123, 2017
- 3) 日本化学会編, 1984
- 4) 木持謙他, 日本水処理生物学会誌, 50(3):121-131, 2014
- 5) IPCC, 2006