第8回 国際水質汚濁研究会議 論文紹介 (V)

訳者：北 尾 高 嶺* 鈴木 秀 男*

自然河川内での硝化反応 (抄訳)

(Nitrification in Free-Flowing Streams)

Fernando F. Lopez-Bernal***,
Peter A. Krenkel**** and Richard J. Ruane****

ここ10年ほどの間、廃水が放流されている自然河川において溶存酸素の消費源としての硝化反応の重要性が指摘されており、窒素性 BOD の方が炭素性BOD より大きいという報告もある。たとえば、Torpey は排水中の炭素源をかなり除去しても硝化反応があるため DO の改善があまりなされないと報告している。

本論文では硝化反応を $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ から $\text{NO}_3\text{-N}$ への酸化として定義する。すでに河川内での硝化反応についていくつかの検討を加えているのでその結論を紹介する。

1)硝化反応係数は、野外調査での窒素のデータを使って決定するのが一番よい。

2)河川内の窒素のバランスは非常に複雑である。 NH_4^+ は、硝化、有機性-N の変化、 NO_3^- の還元、水中植物の摂取、平衡、資化の因子によって変動する。 NO_3^- は、硝化、脱窒、呼吸、同化の因子によって変動する。さらに、それらの因子の多くは、温度、DO、pH によって影響を受ける。

3) NH_4^+ , NO_3^- に対する各因子の影響を明らかにしなければ、 NH_4^+ の減少や NO_3^- の増加から硝化反応速度を正確に決定できない。しかし、各因子の影響を定量化する方法はない。

硝化反応に対する様々な因子の影響を定量化することはほとんど行われていない。しかし、硝化反応速度は、各研究者により種々の方法で決定されているが、一致した結論は得られていない。Stratton と McCarty は、川底に付着し生息している生物による硝化反応を考慮に入れないモデルを提案している。しかし、筆者らは、硝化菌は川底に生息していると考え、こう推測すると、多くの河川において窒素を含む下水を放流すると下流で直

ちに硝化反応が始まるのに、これらの河川から採取した水中では3~10日経過するまで硝化反応が始まらないという現象を説明できると考えた。

本論文の目的は次の3点である。

- 1) 5つの河川において野外調査のデータを得て、これらのデータが1次または0次の反応式で表現できることを示すこと。
- 2) 0次の硝化反応式を DO についての O'Connor の式に組み入れること。
- 3)硝化反応を1次反応として計算する方法を議論すること。

実河川データの比較と様々な反応式

図-1に、テネシー川渓谷にある5つの河川での窒素のデータを示す。この図は、5つの二次処理施設の放流口から下流方向へ、有機性-N, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度変化を示したものである。すべての河川で、硝化反応が放流点付近で始まっている。また、表1に5つの河川の特徴を、表2にデータから求めた反応式の結果を示す。

図-1、表2をよく見ると、一般に1次反応式が自然河川での硝化反応を表わしているようである。しかし、0次反応式もまた同様によく表わしているようである。また、図-2に Wezernak と Gannon のデータを示す。

図-2は硝化反応が自己触媒反応であることを実証するために使用されたものであるが、1次反応式と0次反応式で表わせるようである。硝化反応は基本的には自己触媒反応であるが、定性的なモデルを考える場合には1次、0次反応式で過程を表わせそうである。定量的なモデルを作るためには、様々な因子についてのもっと進んだ研

* 京都大学工学部衛生工学教室 ** 京都市下水道局

*** Department of Civil Engineering, University of Sonora, Hermosillo, Sonora, Mexico

**** Division of Environmental Planning, Tennessee Valley Authority, Chattanooga, Tennessee, U.S.A.

図-1 5つの河川での窒素化合物の濃度変化

表1 各河川の特徴

河 川 名	流 量 (m ³ /sec)	流 速 (m/sec)	水 深 (m)	D O 濃度範囲 (mg/l)	温度範囲 (℃)
Oostanaula Creek	0.64	0.17	0.61	1.2-8.3	22-26
Sweetwater Creek	0.57	0.16	0.46	4.5-7.9	20-21
Trace Creek	0.15	0.05	0.46	1.8-4.4	21.7-23.6
Mud Creek	3.83	0.18	1.0	5.9-6.7	18.9-20.6
South Chickamauga Creek	4.26	0.19	0.84	3.0-5.25	21.9-23.0

表2 データに最も適合する反応式の次数

Oostanaula Creek	First-order for nitrate, zero-order for ammonia
Sweetwater Creek	First-order for nitrate and ammonia
Trace Creek	Either first-order or zero-order for nitrate and ammonia
Mud Creek	Either first-order or zero-order for nitrate and ammonia
South Chickamauga Creek	Either first-order or zero-order for nitrate and ammonia
Clinton River (100 cfs or 2.8m ³ /sec)	Two first-order reaction for nitrate and ammonia
Clinton River (56cfs or 1.6m ³ /sec)	First-order for nitrate and two first-order or zero-order reactions for ammonia

図-2 Clinton 川での窒素化合物の濃度変化 (Wezernak and Gannon)

究が必要であり、現段階では定性的なモデルしか可能でない。野外調査にあたっては、流速、温度、pH、DO が適用されるモデルと同じような状況で行うことが必要である。この点については、同じ河川でも流速によって反応速度係数が著しく異なるという報告がある (Wezernak and Gannon)。

図-1, 2において、 $\text{NO}_3\text{-N}$ と $\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$ の増加速度がたいい同じであることは興味深いことである。この事実と NH_4^+ の硝化反応が放流点付近で始まることは、自然河川内での硝化反応がたいい自己触媒過程でないことをよく示している。

0 次硝化反応式を使用したときの DO の数式モデル

自然河川での DO の一般式としては、O'Connor による式(1)が用いられる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - U \frac{\partial C}{\partial X} \pm \sum S \quad (1)$$

C: DO 濃度 D_L : 拡散係数 S: 酸素の供給源、消費源 X: 距離 t: 時間 U: 流速
拡散を無視し、静止している状態を考えると、

$$\frac{dC}{dt} = \pm \sum S \quad (2)$$

$\sum S$ の項の中には、炭素性、窒素性 BOD、再ばっ気、光合成、底泥による酸素消費、水中植物の呼吸が含まれる。ここで、炭素性 BOD は 1 次反応、窒素性 BOD は 0 次反応として、再ばっ気以外のものを無視されるものと考え、

$$\frac{dC}{dt} = -K_d L - 4.33 K_n' + K_2 (C_s - C_t) \quad (3)$$

$$\text{そして、} L = L_0 e^{-(K_d + K_s)t} = L_0 e^{-K_t t} \quad (4)$$

$D = C_s - C_t$ (5) を式(3)に代入すると、

$$\frac{dD}{dt} = K_d L_0 e^{-(K_d + K_s)t} + 4.33 K_n' - K_2 D \quad (6)$$

したがって、

$$D = D_0 e^{-K_2 t} + \frac{K_d L_0}{K_2 - (K_d + K_s)} (e^{-(K_d + K_s)t} - e^{-K_2 t}) + \frac{4.33 K_n'}{K_2} (1 - e^{-K_2 t}) \quad (7)$$

D: 時刻 t における DO 不足量, D_0 : 放流点(時刻 0)における DO 不足量, L_0 : 放流点での炭素性 BOD, K_d : 炭素性 BOD の脱酸素係数, K_2 : 再ばっ気係数, K_s : 沈降等による炭素性 BOD の除去係数, K_n' : 窒素性脱酸素反応係数 (mg/l-day)

式(3), (6), (7)において 4.33 という係数は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 1 g が $\text{NO}_3\text{-N}$ に酸化されるのに 3.22 mg/l の DO, $\text{NO}_3\text{-N}$ 1 g が $\text{NO}_3\text{-N}$ に酸化されるのに 1.11 mg/l の DO が消費されるとして求めたものである。

0 次の硝化反応速度は、 NH_4^+ の減少速度、 NO_3^- の増加速度または両者の傾きの平均から計算できる。これらのどれを選択するかは、各河川の特徴によって決まるが、ほとんどの場合 NH_4^+ は多くの要因に影響されるので NO_3^- の増加速度の方が信頼性が高い。また、 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ の増加速度も用いることができる。

硝化反応は主に川底に付着した硝化菌によるものである。そこで、 K_n' は底泥の酸素要求量と同様に流速によって変化する。上層水の水体は河川底面積×平均水深であり、河川底面積はたいい一定とみなされるので、流速の変化による影響は、それぞれの流速に対する水深の比によって酸素消費速度を補正することによって説明される。したがって、0 次硝化反応速度は、 $K_n' \rho d_s / K_n' \rho d_i$ (d_i/d_s)

(8)

d_1, d_2 : それぞれの流速に対する平均水深さらに、式(8)は $K_n' \rho Q_2 = K_n' \rho Q_1 (d_1/d_2) (Q_2/Q_1)$ (9)

また、連続の式を用い、断面積=水深×川幅とすると

$$d = Q/V \cdot W \quad (10)$$

(V : 流速, W : 川幅) そして、式(10)を式(9)に代入し、 W は変化しないとして、

$$K_n' \rho Q_2 = K_n' \rho Q_1 (V_2/V_1) = K_n' \rho Q_1 (t_1/t_2) \quad (11)$$

t : 河川内の滞留時間

ここで、 t には一般に $t_2 = t_1 (Q_1/Q_2)^b$ (12)

の関係が成立するので、式(11)に代入すると、

$$K_n' \rho Q_2 = K_n' \rho Q_1 (Q/Q_2)^{-b} \quad (13)$$

式(13)により、流速が異なる場合でも、式(7)の K_n' を補正して用いることができる。

1 次反応式を使用したときの DO の数式モデル化

窒素性 BOD が式(14)に示したような 1 次反応式にしたがって変化するものとする。

$$N = N_0 e^{-K_{nr} t} \quad (14)$$

N : 時刻 t における窒素性 BOD, N_0 : 時刻 0 における窒素性 BOD, K_{nr} : 河川内での窒素性 BOD の分配係数 (distribution coef.)

NO_3-N は普通すぐに酸化されるので低濃度でしか存在しないので、窒素性 BOD は実質的に NH_4-N が NO_3-N に酸化されるのに必要とされる酸素に等しい。したがって、窒素性 BOD に対する分配係数は式(15)の関係から求められる。

$$K_{nr} = \left\{ \frac{\ln \left(\frac{NH_4^+ \text{ load 上流 mass/day}}{NH_4^+ \text{ load 下流 mass/day}} \right)}{t} \right\} \quad (15)$$

硝化反応を 1 次反応式で表すと、

$$\frac{dD}{dt} = K_d L + K_n N - K_2 D \quad (16)$$

式(4), (14)を式(16)に代入して解くと、

$$D = D_0 e^{-K_2 t} + \frac{K_d L_0}{K_2 - K_r} (e^{-K_r t} - e^{-K_2 t}) + \frac{K_n N_0}{K_2 - K_{nr}} (e^{-K_{nr} t} - e^{-K_2 t}) \quad (17)$$

式(17)において K_{nr} は様々な方法 (酸化, 平衡, 資化など) による河川中の物質の除去を示しており、 K_n は窒素性 BOD の酸化による酸素の除去を示している。 K_{nr} は NH_4-N と NO_3-N の分配を示しているため、 NH_4-N と t とを対数プロットして計算される。 K_n は NO_3-N の増加, NH_4-N の減少によって計算されるが、

図-3 式(18)の計算方法

NH_4-N の場合は K_{nr} と同じ方法になる。 NO_3-N の増加から K_n を求めるときは単純に求めず、式(18)に示す関係から求められる。図-3に式(18)の計算方法を図示する。

$$K_{nNH_4} = \left[\frac{\ln \left[\frac{N_0 NO_3}{N_0 NH_4 - [N_0 NO_3 (e^{K_n NO_3 t} - 1)]} \right]}{t} \right] \quad (18)$$

る。

この関係は NH_4^+ が NO_3^- への酸化に利用されている間までのみに確かなものである。また、 K_{nNO_3} は式(19)により計算される。

$$K_{nNO_3} = \left[\frac{\ln (N_0 NO_3 / N_1 NO_3)}{t} \right] \quad (19)$$

係数 K_n もまた 0 次反応のときと同様に水深によって変化する。しかし、1 次反応式の場合、 N_0 がすでに流量によって補正されているので、 $K_n \rho Q_2 = K_n \rho Q_1 (d_1/d_2)$ のようになる。したがって、0 次のときと同様にして変形すると、流速の変化による K_n の補正を示す式(21)が得られる。

$$K_n \rho Q_2 = K_n \rho Q_1 (Q_1/Q_2)^{1-b} \quad (21)$$

流速の変化は拡散の強さにも影響を与える。Bosko と Novotny は炭素性 BOD の酸化速度に対する乱れの影響を計算する式を提案しているが、同様の式(22)が硝化反応にも適用できるであろう。

$$K_n = C \frac{V^m}{d^n} = C_1 \frac{S^q}{d^p} \quad (22)$$

C, C_1 : 異なるタイプの川底に対する定数 m, n, p, q : 理論値または実験値

結 論

- 6つの河川における窒素のデータを示したが、そのいずれの場合も硝化反応は、1) 排水放流点付近で始まる。2) 0 次反応式、1 次反応式で表わされる。3) NO_3-N の増加と $NO_3-N + NO_2-N$ の増加速度は同じ

である。

2. 自然界の窒素循環サイクルの複雑さや影響因子の多様性、複雑さのため、現段階では硝化反応のモデル化は定量的でなく定性的である。したがって、野外調査のデータはモデル化に用いるのと同じ環境条件下で得る必要がある。
3. DO 不足の式において硝化反応を 0 次反応とみなして求めた。また、流速の変化に対する 0 次反応式の補正を求めた。
4. 硝化反応を 1 次反応と考える場合、 NH_4 の酸化速度と NH_4 の除去速度との相違は重要である。
5. $\text{NO}_3\text{-N}$ の増加から硝化反応係数を決定する式を求めた。
6. 硝化菌は川底に付着しているので、1 次硝化反応係数の流速の変化による補正が必要である。

参 考 文 献

- 1) Bosko, K., (1966), Discussion to Paper I-1, Advance in Water Pollution Research, Vol. III, Pergamon Press.
- 2) Novotny, V., (1969), "Boundary Layer Effect on the Course of the Self-Purification of Small Streams", Advances in Water Pollution Research, Pergamon Press.
- 3) O'Connor, D. J., (1967), "The Temporal and Spatial Distribution of Dissolved Oxygen in Streams", *Water Resources Research*, Vol. 3, No. 1, First Quarter.
- 4) Ruane, R. J., and Krenkel, P. A., (1975), "Nitrification and Other Factors Affecting Nitrogen in the Holston River", Proceedings of the Iawpr Conference on Nitrogen as a Water Pollutant, Copenhagen, Denmark.
- 5) Stratton, F. E., and McCarty, P. L., (1967), "Prediction of Nitrification Effects on the Dissolved Oxygen Balance of Streams", *Environmental Science and Technology*, Vol. 1, No. 5.
- 6) Torpey, W. N., (1968) "Effects of Reducing Pollution of Thames Estuary", *Water and Sewage Works*, pp. 295-301.
- 7) Wezernak, C. T., and Gannon, J. J., (1967), "Oxygen-Nitrogen Relationships in Autotrophic Nitrification", *Applied Microbiology*, Vol. 15, No. 5, pp. 1211-1215.

公害計測分析機器総覧

【第 1 部】 公害各分野の計測、分析の問題点と今後（柳沢三郎，植松喜稔，服部昭三，高崎秀平，砂原広志，村瀬暁）

【第 2 部】 公害計測、分析機器概説

★測定対象物別に 42 項目に分類，概説

【第 3 部】 公害計測機器総目録

★1200 機種掲載（63 項目に分類）

★機種ごとに写真と簡潔な説明

読者対象 大気，水質，騒音，振動の計測，分析に携わる全ての人

体 裁 B 5 版 600 頁・上質紙

定 価 5,500 円（〒400）

申込方法 現金書留，銀行振込にて申込者送付先明記の上本会宛ご送付下さい。

環 境 技 術 研 究 会

〒550 大阪市西区京町堀 1-14-25（京ニビル）
☎（06）443-6445 取引銀行：住友銀行中之島支店（普）