

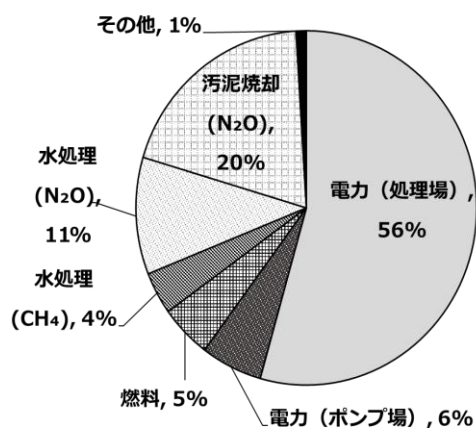
## 6. 下水道における温暖化ガス排出量削減に関する調査

下水処理研究室 室長 山下 洋正  
 研究官 道中 敦子  
 研究官 栗田 貴宣

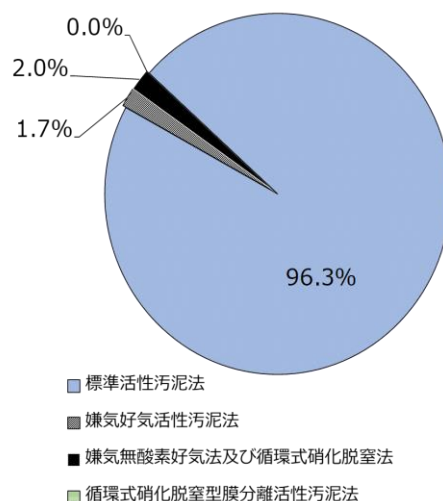
### 1. はじめに

地方公共団体の事業活動に伴う温室効果ガス（以下、GHG）の中でも、下水道事業に伴う GHG 排出量は年間で約 630 万 t-CO<sub>2</sub> と、大きな割合を占めており地球温暖化防止対策の一環として排出量の削減に取り組むことが求められている<sup>1)</sup>。排出量の約半分は電力消費に起因する二酸化炭素（以下、CO<sub>2</sub>）に由来するものだが、生物反応を利用した下水処理プロセスでは、そのほかに、メタン（以下、CH<sub>4</sub>）や一酸化二窒素（以下、N<sub>2</sub>O）が発生することが特徴である（図 1 下水道部門の GHG 排出実態）。中でも N<sub>2</sub>O は、CO<sub>2</sub> の約 300 倍の温室効果を有するため無視できないが、その生成過程には、関与する微生物と環境因子が複数存在することから、メカニズムや排出実態については依然として不明な点が多く、未だ明確な対応策が講じられていない。そこで、本研究では下水処理プロセスにおける N<sub>2</sub>O 排出量の実態把握と発生抑制手法の検討を目的としている。

これまでの現地調査の結果<sup>2)</sup>から、処理方式の違いにより N<sub>2</sub>O 排出量が異なることがわかっている。特に窒素やりん除去を目的とした高度処理は標準活性汚泥法（以下、標準法）に比べて排出量が低いことが示された。一方で、水処理から排出される N<sub>2</sub>O の 9 割以上が標準法から排出されており（図 1 水処理からの N<sub>2</sub>O 排出量内訳）、さらに国内の処理水量のうち約 7.5 割が標準法により処理されていることから標準法への対応が急務である。そのため、本研究では標準法に着目し、異なる運転方法における N<sub>2</sub>O 排出量の実態を把握することを目的として、ベンチスケールリアクターを用いた実験を行うとともに、既設の標準法施設を活用し運転方法の工夫により窒素除去等の水質向上を図



下水道部門のGHG排出実態 (CO<sub>2</sub>換算, 2012年度)<sup>1)</sup>



水処理からのN<sub>2</sub>O排出量内訳 (CO<sub>2</sub>換算, 2015年度)<sup>3)</sup>

図 1 下水道部門の GHG 排出実態と水処理からの N<sub>2</sub>O 排出量内訳

る段階的・高度処理運転を実施している処理場を対象として現地調査を実施した。

## 2 研究内容

### 2.1 現地調査による N<sub>2</sub>O 排出量の実態把握

高度処理への更新は多額の設備投資が必要であることから容易に進まないのが現状である。このことから、処理場によっては、改築更新を待たずに、既設の標準活性汚泥法施設を活用し運転方法の工夫により、環境基準の早期達成や処理性能の安定化を図る取り組みがなされている。これまで、段階的・高度処理運転の中でも導入のしやすさから広く取り組まれている運転方法の工夫の一つである疑似嫌気好気運転を実施している処理場を対象に現地調査を実施してきた<sup>5)</sup>。本年度は、窒素除去を目的として擬似的な硝化脱窒運転や AOA 運転を実施している処理場を対象に調査を実施した。

#### (1) 方法

調査対象処理場において、処理過程における N<sub>2</sub>O 排出量の実態を把握するため、流入水から処理水まで、各反応槽から排出される N<sub>2</sub>O 量を調査した。調査は 24 時間調査とし、同採取地点において 24 時間コンポジット（4 時間に 1 回）でガス採取及び採水を実施し（計 7 回）、平均値を各調査時の値とした。反応槽の水面から発生するガスを、ガス捕集器を用いて採取し、ガス態 N<sub>2</sub>O 濃度の測定に用いた。嫌気槽からのサンプリングはガス発生量が小さいことから、0 および 20 分後のガスを測定し、0 分のをバックグラウンドとした。また、反応阻害剤としてグルコン酸クロルヘキシジン溶液を添加したヘッドスペース用のバイアル瓶に（最終濃度：0.26%）、各反応槽内の液体試料を採取し密閉したものを、溶存態 N<sub>2</sub>O 濃度測定に用いた。N<sub>2</sub>O ガス分析は、電子捕獲検出器（ECD）付ガスクロマトグラフ（ガスクロマトグラフ GC-8A、SHIMADZU 社）を用いて濃度の測定を行った。ECD では導入部および検出部温度を 250℃、カラム温度を 80℃に設定した。カラムは PORAPAK-Q（1m、80/100 メッシュ、Waters 社）を用い、キャリアガスに Ar+CH<sub>4</sub>(5%)を使用した。溶存態 N<sub>2</sub>O 濃度は、ヘッドスペース法（温度 40℃、恒温時間 150 分、HEADSPACE Autosampler tekmar 7000（Tekmar-DOHRMANN 社））により分析を行った。採水後 MLSS 濃度の測定を行った。また、速やかにガラス繊維ろ紙にてろ過し、溶存態有機物、溶存無機態窒素濃度の測定を行った。溶存態有機物濃度については、TOC-5000（SHIMADZU 社）にて測定した。溶存無機態窒素（NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N）及び全窒素濃度は、自動比色分析装置 QuAAtro2-HR（BL-TEC 社）を用いて測定した。

#### (2) 調査時における各処理場の運転状況

調査は異なる処理場 4 か所、それぞれ 1 系列にて実施した。いずれも既設の標準法躯体を用いて処理している。それぞれ調査した系列は以下の通りである。D、E 処理場では、放流先の環境基準が設定されたことから窒素除去の必要性が高まり、疑似的な硝化脱窒運転を実施している。どちらも隔壁があり、反応槽の第 1 槽（1/5 槽）が機械攪拌による無酸素運転、第 2 槽（2/5 槽）では微曝気攪拌による無酸素運転、第 3 槽～第 5 槽（3/5～5/5 槽）は好気運転にて管理している。F 処理場では、窒素除去を行うことを目的に疑似的な硝化脱

室運転を実施している。隔壁はなく、反応槽前段 2/5 部分（1/5 区画～2/5 区画）が微曝気攪拌による無酸素運転、後段 3/5 部分（3/5 区画～5/5 区画）を好気運転として管理している。G 処理場は、冬場に N-BOD が高くなることからその対策のため、疑似的な AOAO 運転を採用している。隔壁があり、反応槽第 1 槽（1/4 槽）を機械攪拌による無酸素運転、第 2 槽（2/4 槽）を好気運転、第 3 槽（3/4 槽）を微曝気攪拌による無酸素運転、第 4 槽（4/4 槽）を好気運転として管理している。いずれの処理場も、返送汚泥ラインを循環ラインとして活用し、返送比を上げることで脱窒を促進する運転を行っている。各処理場における無機態窒素および溶存有機物濃度の推移を図 2 に示す。

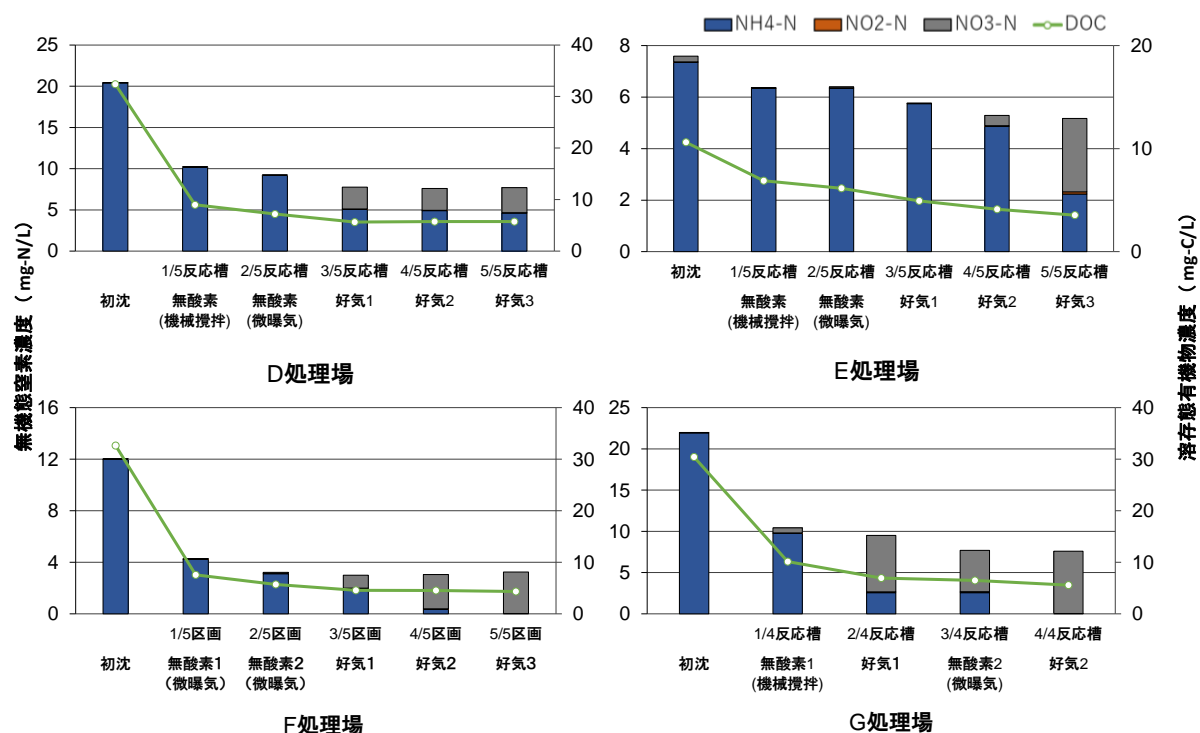


図 2 各処理場における無機態窒素および溶存有機物濃度の推移

E 処理場については、流入水の溶存有機物濃度が平均 11.3mg/L、NH<sub>4</sub>-N 濃度が平均 7.3mg/L とかなり濃度が低かった。調査前日夜から調査日早朝に雨が降ったが、降水量は 1～6 mm 程度と少なかった。また、調査開始時に降雨はなかったにもかかわらず下水濃度は低かった。処理場にヒアリングを行ったところ、数日前に大雨が降った影響がまだ残っている可能性はあるとのことであったが、明確な原因はわからなかった。そのため、今回の結果は参考値とする。D、F 処理場では、流入有機物の約 80%が無酸素環境下で消費されており、好気環境下での消費量は小さかった。前段の無酸素環境下で NH<sub>4</sub>-N が減少、NO<sub>3</sub>-N は検出されず、有機物が減少していることから、脱窒が起こっていると考えられた。初沈越流水から 2 番目の無酸素槽 (2/5 区画) 末端までにおいて消費された無機態窒素濃度は、D 処理場で 11.2mg/L、F 処理場で 8.8mg/L だった。これらの窒素分がすべて脱窒にて消費されたと仮定した場合、必要な有機物(メタノールでの換算値:2.47)は、D 処理場 27.7mg/L、F 処理場で 21.7mg/L となる。実際に減少した有機物濃度は D 処理場 25.2mg/L、F 処理場で

26.9mg/L であることから、ほぼ脱窒にて消費されたと考えられた。後段の好気槽では NO<sub>3</sub>-N が増加し、無機態窒素の総和はほぼ変わらなかったことから、主に硝化反応が起こっていると考えられた。G 処理場については、第一無酸素槽（1/4 反応槽）までは同様の結果が得られた。続く好気槽（2/4 反応槽）では、NH<sub>4</sub>-N が NO<sub>3</sub>-N へ酸化され、無機態窒素の総和としてはほぼ変化がなかったことから主に硝化反応が起こっていた。その後の第 2 無酸素槽（3/4 反応槽）では NH<sub>4</sub>-N に変化はなく、NO<sub>3</sub>-N の消費のみ観察されたことから脱窒反応のみ起こったと推測される。ここでは 3/4 反応槽に流入した NO<sub>3</sub>-N のうち 27%が消費された。最後の第 2 好気槽（4/4 反応槽）では、残った NH<sub>4</sub>-N が NO<sub>3</sub>-N へ酸化された。このように、疑似 AOA 運転、疑似硝化脱窒運転、いずれのケースも無機態窒素の減少が確認されており、脱窒反応により窒素除去が促進されていた。

### (3) 現地調査時における各処理場の N<sub>2</sub>O 排出係数及び N<sub>2</sub>O 転換率

各処理場の調査時における N<sub>2</sub>O 排出係数(系外へ排出される大気放出 N<sub>2</sub>O 量/処理水量)、N<sub>2</sub>O 転換率（系外に排出されるガス態 N<sub>2</sub>O 量及び処理水中溶存態 N<sub>2</sub>O 量の総和/窒素損失量）、及び窒素除去率（流入全窒素濃度に対する処理水全窒素濃度の減少）を表 1 に示す。窒素除去を目的とした段階的高度処理における N<sub>2</sub>O 排出係数は 2.9～23.0 mg-N<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup> であり、平均値は 8.2 mg-N<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup> だった。N<sub>2</sub>O 転換率は 0.05～0.33% だった。疑似硝化脱窒運転と疑似 AOA 運転を比較すると、疑似 AOA 運転の方が排出係数については高い値となったが、転換率はほぼ同程度だった。ただし、疑似 AOA 運転は 1 箇所だけの調査結果であることから、今後確認が必要である。

表 1 各調査時の N<sub>2</sub>O 排出係数および転換率

処理場	運転方式	N <sub>2</sub> O排出係数 mg-N <sub>2</sub> O/m <sup>3</sup>	流入水NH <sub>4</sub> -N mg/L	処理水NH <sub>4</sub> -N mg/L	窒素 除去率	N <sub>2</sub> O 転換率	
本 年 度 調 査 結 果	D処理場	段階的高度処理 疑似硝化脱窒運転	4.14	21.97	4.42	68%	0.05%
	E処理場	段階的高度処理 疑似硝化脱窒運転	2.97	7.31	0.79	41%	0.33%
	F処理場	段階的高度処理 疑似硝化脱窒運転	2.9	12.0	0.02	68%	0.09%
	G処理場	段階的高度処理 疑似AOAO運転	23.0	23.9	0.10	69%	0.11%
過 年 度 調 査 結 果	A処理場	段階的高度処理 疑似AO運転	29.4	22.6	4.07	33%	0.37%
	B処理場	段階的高度処理 疑似AO運転	24.6	13.1	0.13	49%	0.19%
	C処理場	1 段階的高度処理 疑似AO運転	2.6	16.0	5.81	48%	0.07%
2 段階的高度処理 疑似AO運転		4.3	14.8	0.29	50%	0.07%	

既往の調査結果<sup>4)</sup>の標準法における N<sub>2</sub>O 排出係数 142 mg-N<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup> および N<sub>2</sub>O 転換率 0～6.7%（平均 0.88%）に対し、低い値となった。過年度実施した段階的高度処理運転（疑似 AO 運転）調査結果<sup>5)</sup>は、処理場間でばらつきがあるものの、N<sub>2</sub>O 排出係数の平均値 15.2 mg-N<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup>、転換率 0.07～0.37%（平均 0.18%）であり同等の結果が得られた（表 1；A～C 処理場）。このことから、段階的高度処理運転のうち、疑似嫌気好気運転、疑似硝化脱窒運転、疑似 AOA 運転、いずれにおいても標準法に比べて N<sub>2</sub>O 生成が抑制される可能性が示された。

## 2.2 ベンチスケールリアクターを用いた N<sub>2</sub>O 排出量抑制運転の検討

標準法における N<sub>2</sub>O 発生抑制運転手法の検討を目的に、ベンチスケールリアクターを用いて異なる曝気運転による N<sub>2</sub>O 排出量の違いをこれまで調査してきた。その調査結果<sup>5)</sup>より、前段の曝気を制限した運転を行うことで N<sub>2</sub>O 排出量が低減できる可能性が示唆された。前段の曝気を制限することで硝化だけでなく脱窒も進行させることで窒素負荷を軽減し、後段の好気槽における N<sub>2</sub>O 生成を抑制することができるのではないかと考えられた。一方、低水温期において硝化が不完全となりやすく、硝化のために必要な曝気風量が増加するために前段での曝気風量を制限することが困難となる場合が観察された。さらに不完全な硝化となることで系内に亜硝酸が蓄積する傾向があり、そのとき N<sub>2</sub>O 排出量が高いことが示された。そこで、低水温期（流入水温 15℃以下）において、曝気風量を制限せずに返送率を上げる運転を行った場合について N<sub>2</sub>O 排出量を調べた。返送率を著しく上げることで硝酸を多く反応槽へ供給し、反応槽前段での脱窒を促すことにより窒素除去を向上させ、N<sub>2</sub>O 排出量を抑制することが狙いである。

### (1) 方法

6槽の反応槽（6.6L×6槽、計 39.6L）と最終沈殿池（13.2L）から構成された連続式リアクターを用いて実験を行った。本装置は、実下水処理場内に設置した国総研実験施設にて運転を行い、当該下水処理場の流入下水を沈殿処理した水を連続的に供給した。本調査では、低水温期の実態を把握するため、水温 15℃以下の期間でデータを取得した。実験はリアクターを 2 台使用し、実験系、対照系の 2 系列で実験を行った。どちらの系も同条件（返送率：約 80%、HRT：約 5 時間、SRT：約 10 日間）にて運転後、実験系のみ返送率を約 150% に上げて運転を行った。DO 制御は行わず、曝気風量は期間中すべての槽において 1.0 L/min にて運転した。対照系、実験系で同条件にて運転していた期間を前半期（1 月 22 日以前）、急激に水温が変化した 1 月 22 日～29 日を中間期とし、返送率を変更した 29 日以降を後半期とした。

各反応槽には覆蓋がついており水面から発生するガスを採取できるようになっている。採取したガス試料はガス態 N<sub>2</sub>O 濃度の測定に用いた。各反応槽内の活性汚泥混合液および流入水、処理水の液体試料を採取し、水質分析および溶存態 N<sub>2</sub>O 分析に用いた。水質分析試料は、採取した液体試料を速やかにガラス繊維ろ紙（1 μm）にてろ過したものを用いた。溶存態 N<sub>2</sub>O 分析は、反応阻害剤としてグルコン酸クロルヘキシジン溶液を添加したヘッドスペース用のバイアル瓶（最終濃度：0.26%）に、各液体試料を添加し密閉したものを用いた。水質およびガス分析は上述 2.1(1)と同じ方法にて実施した。

### (2) 結果

水温は 10～15℃で推移していた。データ取得時期の気温および水温を図 3 に示す。1 月 18 日まで安定して運転していたが、1 月 22 日に急激な気温低下が生じた。そのため引き続き同条件にて運転し、水温が上昇した後、

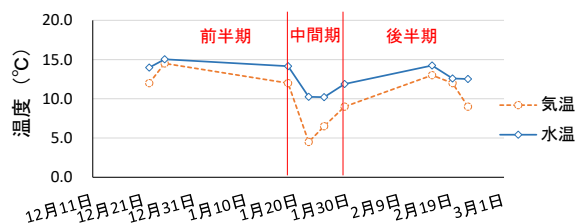
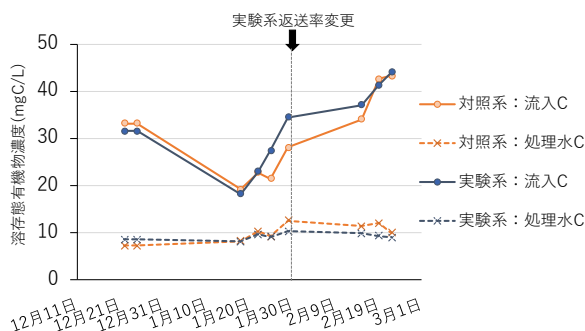
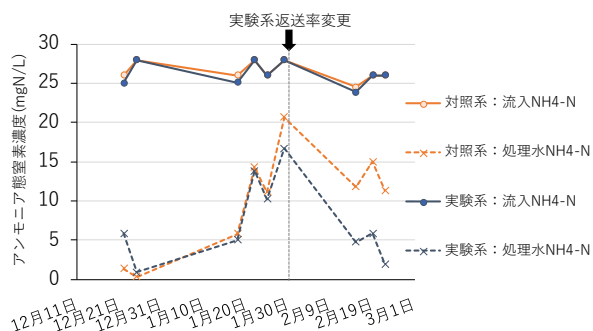


図 3 気温および水温の推移



a) 流入水および処理水の溶存有機物濃度



b) 流入水および処理水の NH<sub>4</sub>-N 濃度

図 4 流入水および処理水の溶存態有機物濃度とアンモニア性窒素(NH<sub>4</sub>-N)濃度の経日変化

1月29日に実験系の返送率を変更した。

図 4a) に流入水および処理水の溶存態有機物濃度の経日変化を示す。流入水の溶存態有機物濃度は約 20~45mg/L とかなり変化した。一方、処理水については 10mg/L 以下で安定していたが、後半において、対照系の方が若干悪くなる傾向が観察された。しかしながら、いずれも 15mg/L 以下で運転できていた。図 4b) に流入水および処理水の NH<sub>4</sub>-N 濃度の経日変化を示す。流入水 NH<sub>4</sub>-N 濃度は期間中を通して 25~28mg/L の間で推移していた。1月22日に処理水中 NH<sub>4</sub>-N 濃度の上昇が観察された。これは急激な温度低下により生物活性が下がったためと考えられる。その後、温度上昇とともに処理水中 NH<sub>4</sub>-N 濃度は低下した。また、実験系のみ返送率を変更した1月29日以降は、対照系と比較して実験系の方が処理水中の NH<sub>4</sub>-N 濃度が低かった。

図 5 に流入水あたりのガス態 N<sub>2</sub>O 排出量の推移を示す。各反応槽から排出されたガス態 N<sub>2</sub>O 量の総和を流入水量で除することで算出した。同条件で運転していた期間は対照系、実験系、ともに同じ挙動が観察された。この期間における平均値は、対照系が 400 mgN<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup>、実験系が 532 mgN<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup> であり、同程度の排出量だった。1月22日の急激な温度低下時には、どちらも排出量が約 300 mgN<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup> まで減少した。これは、水温低下により一時的に生物活性が下がったことが原因と考えられた。運転条件を変えていない対照系については、排出量が低下した後、水温の上昇とともに排出量が徐々に増加した。実験系については、減少したのは1月22日のみであり、速やかに約 500 mgN<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup> となった。返送率を変更しても、実験系の排出量に大きな変化は見られなかったが、2月19日に突出して排出量が上がった。後半期における期間平均は、対照系が 378 mgN<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup>、実験系が 936 mgN<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup> と、実験系が高かった。

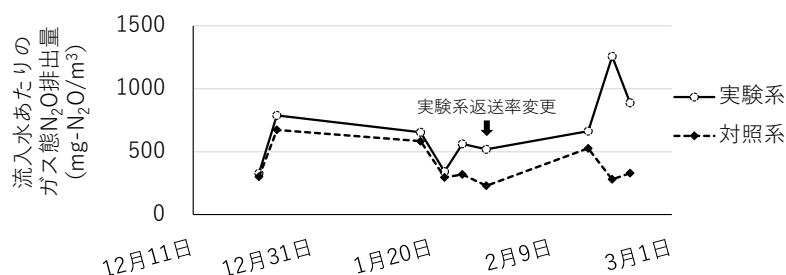


図 5 流入水あたりのガス態 N<sub>2</sub>O 排出量

無機態窒素濃度の各反応槽における期間平均値を図 6 に示す。また、各期間における有機物除去率、窒素除去率（流入無機態窒素に対する処理水中無機態窒素の除去率）を表 2 に示す。対照系、実験系を比較すると、前半期と中間期では、どちらの系も同様の結果と

なった。まず前半期については、第1槽目から第6槽目にかけて無機態窒素総和量にほぼ変化がみられなかった。窒素除去率についても対照系は38.6%、実験系が36.1%で同等だった。流入したNH<sub>4</sub>-Nの半分程度は硝化したが、第6槽目でNH<sub>4</sub>-Nが残っていた。中間期では、第6槽目までで流入したNH<sub>4</sub>-Nの約4分の1程度しか硝化されておらず、さらに硝化が抑制された運転となっていた。これは水温低下による生物活性の低下のため、硝化抑制運転となっていたと示唆された。この期間は、NH<sub>4</sub>-Nの生物処理がほぼされておらず、N<sub>2</sub>O排出量が減少したことは妥当と思われる。後半期において、対照系はそのまま硝化不足が続き、系内の亜硝酸蓄積量が増加しており、後半期においてもN<sub>2</sub>O排出量が大きく増加しなかった要因と考えられた。運転条件を変更した実験系では、後段の反応槽へ進むにつれて無機態窒素の総和が減少しており、各槽内で硝化と脱窒が起こっていたと考えられる。窒素除去率は47.9%であり、他の期間より高かった。これまでの結果では、窒素除去率が高い運転を行なった場合、N<sub>2</sub>O排出量は減少する傾向がみられた<sup>2)4)</sup>。また、同時硝化脱窒は、硝化により生成した亜硝酸を速やかに消費するため、系内の亜硝酸蓄積を抑制しN<sub>2</sub>O排出量は減少すると想定していた<sup>5)</sup>。しかしながら、今回の結果では最もN<sub>2</sub>O排出量が高い結果となった。ガス態N<sub>2</sub>O排出量の各反応槽におけるそれぞれの各期間平均値を図7に示す。実験系の後半期を除いて、反応槽第1槽目、第2槽目においてガス態N<sub>2</sub>O排出量が突出して高く、後段の反応槽での

表2 各期間における有機物および窒素除去率

	有機物除去率		窒素除去率	
	対照系	実験系	対照系	実験系
前半期平均	67.3%	67.3%	38.6%	36.1%
中間期平均	56.0%	65.2%	19.9%	24.7%
後半期平均	71.9%	77.0%	27.9%	47.9%

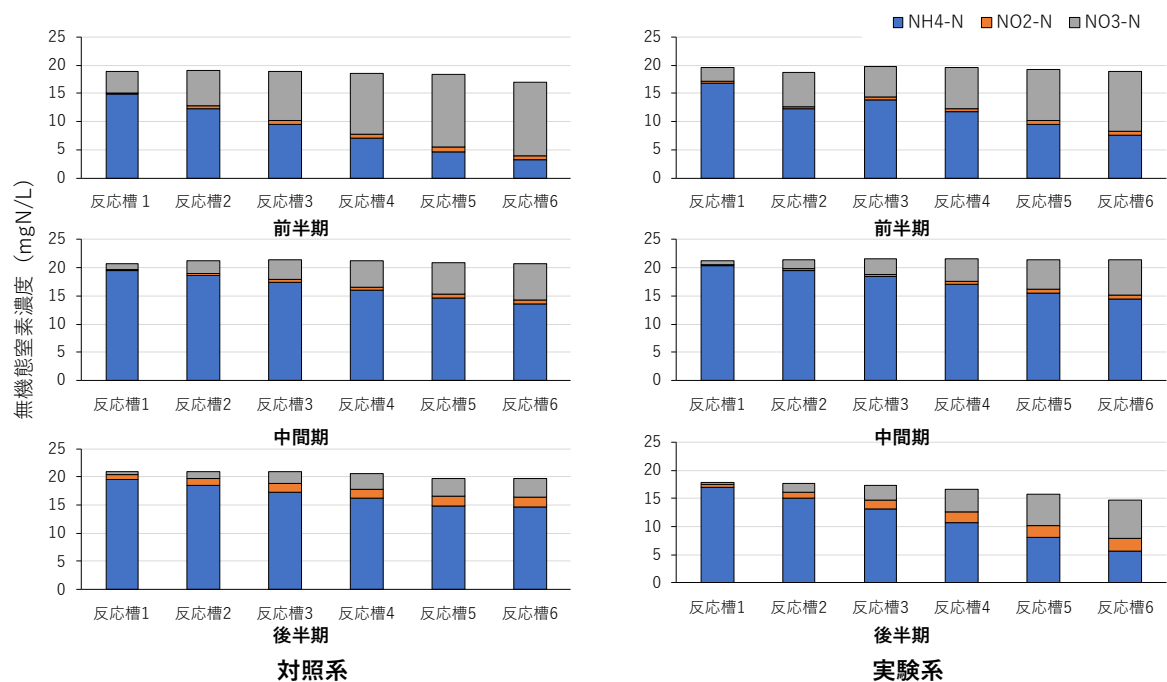


図6 無機態窒素濃度の各反応槽における推移

排出量は低い。一方、実験系後半期ではいずれの槽からも排出されていることがわかる。また、反応槽で亜硝酸の蓄積が確認され、理論的に推測された「同時硝化脱窒

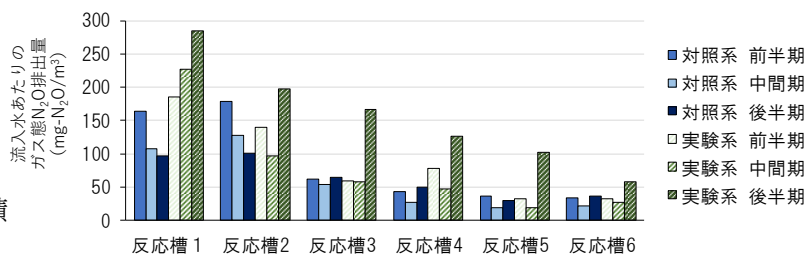


図 7 反応槽ごとのガス態 N<sub>2</sub>O 排出量

による速やかな亜硝酸消費」につながらなかったことが示された。同時硝化脱窒反応によって窒素除去率は上がったが、亜硝酸の蓄積は抑制されず、N<sub>2</sub>O 排出量が抑制されない結果となった。条件変更直後ではなく、2月19日に突出して排出量が上がる現象が確認されている(図5)。このとき流入有機物量が急に増加し40mg/Lを超えていたことから、負荷量の変動に影響されたことは留意しなくてはならないが、同時硝化脱窒運転では曝気風量や返送率をはじめとする条件の最適化が難しいことが原因ではないかと推測される。このことから、同時硝化脱窒運転でN<sub>2</sub>O発生量を抑制するためには高度な制御技術が想定される。一方で、亜硝酸蓄積がN<sub>2</sub>O発生因子の一つとして示唆される結果を得ているが、現地観測においては亜硝酸蓄積とN<sub>2</sub>O発生量に必ずしも相関関係は確認されず、ベンチスケールリアクターを用いて様々な運転条件の変更により、亜硝酸蓄積以外のN<sub>2</sub>O発生因子について検討を行うことが今後の課題である。

### 3. まとめ

高度処理に比べてN<sub>2</sub>O排出量が高い標準法に着目し、運転方法の違いによるN<sub>2</sub>O排出量の実態把握を目的に調査を実施した。窒素除去を目的として擬似的な硝化脱窒運転、AOAO運転を実施している処理場を対象に現地調査を実施した結果、いずれにおいても標準法に比べてN<sub>2</sub>O生成が抑制される可能性が示された。一方、リアクターを用いた抑制運転に関する検討として、低水温期における同時硝化脱窒運転についてN<sub>2</sub>O排出量を調べた。曝気風量は制限せずに返送率を著しく上げる運転を行った結果、全槽において同時硝化脱窒反応が生じ窒素除去率は向上したが、N<sub>2</sub>O排出量が高い結果となった。また、亜硝酸蓄積以外のN<sub>2</sub>O発生因子を明らかにすることが今後の課題である。

#### 【参考文献】

- 1) 環境省・国土交通省：下水道における地球温暖化対策マニュアル，平成28年3月
- 2) 道中敦子（2017）水処理・汚泥処理から発生するGHGの抑制，月刊下水道40(13)，p59-63
- 3) 温室効果ガスインベントリオフィス：日本国温室効果ガスインベントリ報告書，2017年4月
- 4) 道中敦子（2015）下水処理場におけるN<sub>2</sub>O排出係数の見直し，水環境学会誌，38(9)，p340-344
- 5) 平成28年度下水道関係調査研究年次報告書集 国総研資料 第1032号，p43-52