

博士論文要約

汽水湖中海におけるアナモックス反応に関する研究 Study on ANAMMOX reaction in brackish Lake Nakaumi

加藤季晋

島根大学大学院総合理工学研究科

近年、新たな窒素除去プロセスとしたアナモックス反応が提唱された。しかし、環境水中のアナモックス反応は未解明な部分が多い。そこで本研究では、アナモックス反応の中間体である NH_2OH と N_2H_4 の定量法の開発を行い、島根県東部に位置する汽水湖中海に適用し検討した。

第1章 次亜塩素酸塩を用いたガスクロマトグラフィーによる環境水中の微量ヒドロキシルアミンの定量

汽水・海水中の微量ヒドロキシルアミン (NH_2OH) の定量法を開発した。前報の方法は、淡水には適用できるが、汽水・海水試料には適用できなかった。本研究では、その妨害物質が海水成分の臭化物イオンにあることを明らかにし、フェノール溶液で臭化物イオンの妨害を除去できることを見出した。

試料を 70 mL の褐色ガラスバイアル瓶に入れ、バイアル瓶に空気が入らないようにプチルゴムとアルミシールで密封した。次に、63.6 mM のフェノール溶液 1.0 mL と 3.5 mM の次亜塩素酸溶液 1.5 mL を順次添加し、 NH_2OH を N_2O に酸化させた後、実験室に持ち帰り、ヘッドスペース法を用いて生成した N_2O を定量した。ヘッドスペースはマグナムシリンジを用い 99.9 % の純窒素を注入して作成した。数分間バイアル瓶を振った後、ECD つきガスクロマトグラフで気相の N_2O を測定した。

本法は、塩分のほか、アンモニアや硝酸、そして $300 \mu\text{gN L}^{-1}$ 以下の亜硝酸の影響はない。本法の定量下限は、 $0.1 \mu\text{gN L}^{-1}$ であり、淡水から海水まで広い塩分範囲のサンプルの NH_2OH を定量することができる。

第2章 現場固相抽出による環境水中の微量ヒドラジンの定量

環境水中のヒドラジンを *p*-ジメチルアミノベンズアルデヒドと反応させ、形成されたア

ルダジン化合物の濃度に基づいて測定する簡便な濃縮定量法を開発した。この方法は Sep-Pak C18 カートリッジを用いた固相抽出法を利用し、吸光度法を用いてヒドラジンを定量した。環境水に *p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド溶液を加え、ヒドラジンとの反応によりアルダジンを生成させた。Sep-Pak C18 カートリッジに通しアルダジンを吸着した。Sep-Pak C18 カートリッジに吸着したアルダジンを、塩酸・エタノール (1:10) 溶液を用いて溶離し、溶離液の吸光度 (457 nm) を測定した。

本法は、既存の方法と比べて、6.25 倍の濃縮が可能であり、検出限界は 0.2 mgN L^{-1} であった。環境水中のヒドラジンの定量において、この方法は硫化水素と有機物の影響を受けないことがわかった。この方法を用いることで、淡水から水および排水中のヒドラジンを測定することが可能になった。

第 3 章 汽水湖中海における窒素浄化に対するアナモックス反応の寄与

近年の研究で、新しい窒素除去プロセスとして嫌氣的アンモニア酸化 (Anammox 反応) が発見された。アナモックス反応は中間体としてヒドロキシルアミン (NH_2OH) およびヒドラジン (N_2H_4) を形成することが知られている。しかし、中間体という性質上不安定であり、定量法が確立していなかったことから、 NH_2OH (第 1 章) と N_2H_4 (第 2 章) の定量方法を開発した。

アナモックス反応はその関心度の高さの反面、菌の培養条件や反応機構など、未解明な部分が多い。そこで本研究では、アナモックス過程を理解するために中海を対象に NH_2OH と N_2H_4 の挙動を調べた。中海湖心では、日本海からの新鮮な海水が流入することで好氣的環境と嫌氣的環境を繰り返しており、かつ NO_2^- が蓄積する時にアナモックス反応の中間体である NH_2OH 及び N_2H_4 が増加することからアナモックス反応が生じている可能性が高い。また、アセチレン阻害法を併用した嫌氣的培養を行うことで、アナモックス反応による窒素除去率は中海では 6 割ということがわかった。中海において、境水道付近から湖心の広い範囲で NO_2^- が蓄積することから、アナモックス反応は中海の窒素浄化において大きな役割を果たしているものと考えられた。