

ケルダール窒素分析値への硝酸性窒素の影響について—クロスチェックの結果より—

釜谷光保・東野和雄・山崎正夫・宮沢佳隆・下間志正

【要約】ケルダール窒素の分析値に影響を及ぼす要因を検討するため、過去の分析結果の検討、及び日本や海外の公定法の比較を行った。それらを参考に模擬試料を調製し分析を行った。その結果、硝酸性窒素がケルダール窒素の分析値に影響を与える場合のあることが示唆された。

【目的】

都が民間の分析会社に委託する分析の精度を管理する上で、クロスチェックは重要な業務である。様々な項目のクロスチェックを行ってきた中から、稀に分析会社と当研究所（以下、環研）の分析値に差が生じることがあるケルダール窒素について、その原因を明らかにするため、1. 過去に行った分析結果の検討、2. 環研が採用している JIS K 0102 と他の公定法との比較、及び3. 模擬試料の分析による検討などを行った。

【方法】

1. 過去に行った分析結果の検討：2009～2016 年度にクロスチェックが行われたケルダール窒素(有機態窒素+アンモニア態窒素の総量、以下 K-N) について、環研と分析会社のデータを比較し、分析結果が異なった試料の水質等に関する検討を行った。
2. 日本及び海外の公定法の比較：JIS K 0102 など日本の公定法及び海外の公定法(表 2)において、分析値に影響を及ぼすと考えられる要因についてどのように記載されているかを比較した。
3. 模擬試料の分析：1. 及び2. より環研と分析会社のデータが一致しない要因と予想された硝酸態窒素(以下 $\text{NO}_3\text{-N}$) の試料への影響を検討するため、一定濃度のアンモニア態窒素(以下 $\text{NH}_4\text{-N}$) に $\text{NO}_3\text{-N}$ を異なる濃度で加えた模擬試料について、JIS K 0102 の方法で K-N を定量した。

【結果の概要】

1. 2009～2016 年度では、23 区内と多摩地域の事業所排水について分析会社延べ 16 社によって K-N 分析が行われており、分析会社と環研の分析値の相関性を検討したところ、 $R^2=0.9769$ であり概ね良好であった。しかし、ある年の分析結果では一部の試料において、図 1 で示すように、JIS K 0102 に従って硫酸銅及び硫酸カリウムを用いて分解した場合、浄化槽や化学薬品系廃液の試料で分析値にずれが生じる場合が 2 例あった。それについて、形態別窒素の分析値を表 1 に示した。また、K-N が $\text{NH}_4\text{-N}$ の分析値より小さくなる場合も認められた(通常は $\text{NH}_4\text{-N}$ は K-N に含まれるため $\text{K-N} \geq \text{NH}_4\text{-N}$)。このような現象が見られる試料では、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度が高い傾向が認められた。環研ではこうした試料においては、衛生試験法に記載の「硫酸カリウムを加えずに硫酸銅のみによる分解」も並行して行って確認している。
2. 表 2 に K-N の分析値に影響を及ぼし得る要因についてまとめた。JIS K 0102 では「硝酸イオンや亜硝酸イオンは有機体窒素の定量の妨害にならない」とあるが、衛生試験法では「分解時に $\text{NO}_3\text{-N}$ が多量に含まれるとアンモニアの検出量が少なくなる」との記載があり、他に海外の公定法でも同様の記載があった。
3. 図 2 及び図 3 に模擬試料(表 3)を分析した結果を示す。 $\text{NH}_4\text{-N}$ に対する $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度比率が大きくなるにつれ、K-N 濃度の減少が見られた。 $\text{NH}_4\text{-N}$ に対する $\text{NO}_3\text{-N}$ の添加比率が 1 : 25 になると、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の濃度は約 40% 減少していた。このように $\text{NO}_3\text{-N}$ の影響が大きいと考えられるが、他の要因(多量の塩類が含まれるなど)も関係しているのか、まだ明らかになっていない部分も多い。今後も模擬試料だけでなく、実試料を用いた検討も行っていきたい。

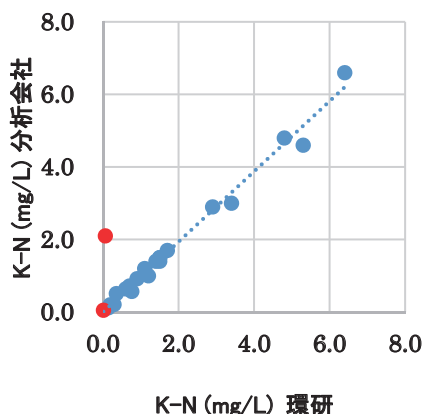


図1 クロスチェック結果の一例
(2015年度 環研-分析会社)

表1 形態別窒素分析値
(2015年度 環研-分析会社)

実試料1(浄化槽)		
(mg/L)	環研	分析会社
K-N	<0.01	0.05
	0.47*	
NO ₃ -N	13	13
NO ₂ -N	<0.01	<0.01
NH ₄ -N	0.02	0.04
実試料2(化学薬品系廃液)		
(mg/L)	環研	分析会社
K-N	0.06	2.1
	2.1*	
NO ₃ -N	80	77
NO ₂ -N	0.17	0.17
NH ₄ -N	2.1	2.0

K-Nの分析値にずれが生じている試料は、NH₄-Nに対するNO₃-Nの濃度割合が高い。

*は硫酸カリウム未添加で分解した値。

表2 有機体窒素前処理法(ケルダール法)の比較

規格	分解促進剤(分解補助剤)	分析値に影響を及ぼし得る要因についての記載
工場排水試験法 JIS K 0102	硫酸カリウム及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物	この方法では、硝酸イオン及び亜硝酸イオンは、有機体窒素の定量の妨害にならない
下水試験方法	硫酸カリウム及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物	この方法では、硝酸イオン及び亜硝酸イオンが、有機性窒素の定量の妨害にならない
衛生試験法	硫酸銅(Ⅱ)五水和物(有機物の分解が困難な試料の場合は硫酸銅(Ⅱ)五水和物と硫酸カリウムの混合物を用いる)	分解時に硝酸性窒素が多量に含まれるとアンモニアの検出量が少なくなる
ISO 5663	硫酸カリウムとセレンの混合物	・硝酸イオン及び/または亜硝酸イオンは、正また負の影響を及ぼし得る
EN 25663 (欧州規格)		・加熱時間の延長により値が低くなることもある
Division de l'expertise technique Montreal No:M- OR-5.4-008 Version:5.4.0 (カナダ、モントリオール)	硫酸カリウム及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物	・硝酸イオンが10ppmを超えると、アンモニア性窒素の値が過小評価されやすい ・多量の塩類が存在すると、前処理分解中の温度が上がり、値が低くなることもある

注) 海外の規格は和訳して表に記載した。

表3 模擬試料の調製

NH ₄ -N (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	NH ₄ -N 1に 対するNO ₃ -N の添加比率
2	0	0
2	5	2.5
2	10	5
2	20	10
2	50	25

NH₄-NとNO₃-Nの比率が上記になるように模擬試料を調製した。それぞれの調製液から50mLずつとり、前処理及び定量を行った。尚、標準液は関東化学株式会社製の化学分析用(JCSS)を用いた。

NH₄-Nに対するNO₃-Nの添加比率が大きくなるにつれ、NH₄-Nの濃度の減少が見られ、NH₄-Nに対するNO₃-Nの添加比率が1:25になると、NH₄-Nの濃度が約40%減少していた。

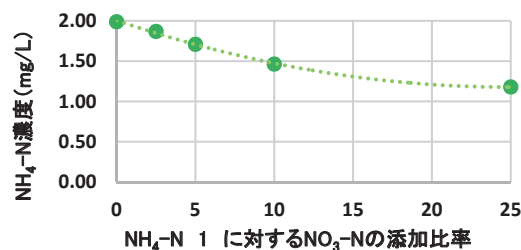


図2 NO₃-N濃度とNH₄-N検出濃度の関係

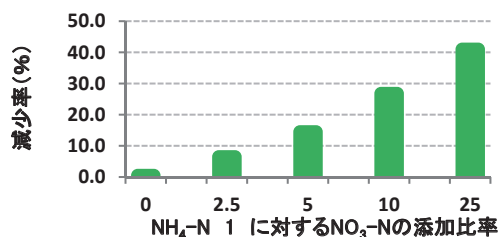


図3 NO₃-Nの濃度変化に伴うNH₄-Nの減少率