

事業場排水における全窒素の挙動について

釜谷光保・根本忠浩・飯村文成・宮沢佳隆・山崎正夫・下間志正

【要約】全窒素の分析において、同一試料を異なる分析法で分析した際、稀に生じる分析値の不一致の要因を検討した。その結果、排水採取以降の窒素成分の形態変化や排水中のアンモニア性窒素の濃度が影響することが示唆された。

【目的】

当研究所は、これまで、都が民間の分析会社に委託する環境分析の精度を管理する上で重要なクロスチェックを行ってきたが、排水中の全窒素について、同一試料を異なる方法で分析した際、稀に分析結果の差異が生じることがあった。これまでの分析結果及び実試料による窒素成分の形態変化の検討により、それらの要因—保存期間の経過に伴う窒素成分の形態変化や酸化剤の添加量など—の影響を明らかにすることを目的とした。

【方法】

排水中の全窒素 (T-N) の分析は JIS K 0102「工場排水試験方法」(表 1 参照) で定められているが、当研究所ではそのうち基本的に総和法 (以下 A 法) を採用している。更に念のため、ペルオキシ二硫酸カリウムにより酸化分解処理した試料を銅・カドミウムカラムにより還元後ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (以下 B 法) で、分析している。

本報告では、窒素成分の形態変化を見るため、室温で放置した実試料を数日毎に 0.45 μm ろ過したものについて、硝酸性窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$)、亜硝酸性窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$) 及びアンモニア性窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) の濃度を測定した。また、酸化剤の添加量の影響を見るため、A 法及び B 法との分析値に差が見られた実試料を段階的に希釈して、B 法で T-N を定量した。

【結果の概要】

図 1 に窒素成分の形態変化が見られた試料の例を示す。試料採取からの時間経過に伴い $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が減少し、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度が上昇するという硝化菌 (亜硝酸菌) の影響と考えられる変化が見られた。A 法では試料到着後の 0.45 μm ろ過水を用いて測定する $\text{NO}_2\text{-N}$ 及び $\text{NO}_3\text{-N}$ に比べて、ケルダール窒素 (K-N) の測定が速やかに行われられない場合、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の減少により過小評価され、T-N の値も過小評価されてしまう可能性がある。

図 2 に A 法及び B 法 (試料 50mL を採り試験した場合) の比較図を示す。B 法 < A 法となった 4 試料について、数段階に希釈して B 法で T-N を定量した。結果を図 3 に示す。また、用いた各試料の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を表 2 に示す。試料を 5 倍程度希釈することでペルオキシ二硫酸カリウムによる酸化が充分に行われたことが示唆された。この結果を元に A 法及び B 法の関係を示した図 4 では、相関係数及び傾きが改善された。

また窒素成分の形態変化が見られた試料の 10 日目の T-N を B 法で分析したところ、図 5 で示すように 50mL 採取の場合で 29mg/L と上昇した (採水当日は 22mg/L)。10mL 採取 (5 倍希釈水) でも同様の傾向が見られた。これらのことから、試料中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が高く相対的に酸化剤が不足していると、B 法で定量する T-N 濃度を過小評価する可能性のあることが示唆された。

T-N の分析の際には、試料中の窒素成分の形態変化に注意が必要であり、複数の方法を併用することでより正確な分析結果が得られると考えられる。また、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が高いと推定される試料については複数の希釈段階を調製し試験することが望ましい。

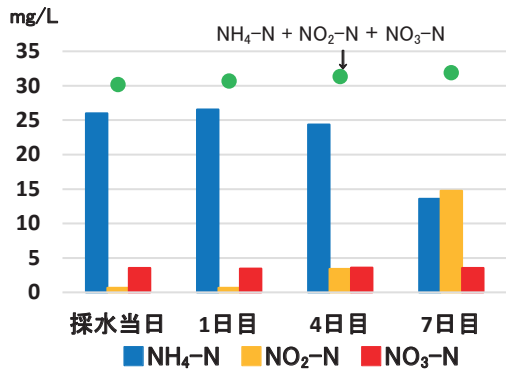


図1 窒素成分の形態変化が見られた試料の例
時間の経過に伴い、NH₄-N 濃度が減少し、NO₂-N 濃度が上昇した。

表1 全窒素の分析法

分析法番号	分析法名称	概要
45.1	総和法	硝酸性窒素* + 亜硝酸性窒素* + ケルダール窒素(有機体窒素 + アンモニア性窒素) *はイオンクロマトグラフ法で求めることも可能
45.2	紫外線吸光度法	ペルオキシニソ酸カリウムアルカリ性溶液により窒素化合物→硝酸イオン、有機物分解 →pH調整後、220nm吸光度測定
45.3	硫酸ヒドラジニウム還元法	→硫酸ヒドラジニウムによる還元後ナフテルエチレンジアミン吸光度法
45.4	銅・カドミウムカラム還元法	→銅・カドミウムカラムによる還元後ナフテルエチレンジアミン吸光度法
45.5	酸分解法	窒素化合物の酸分解により生成したアンモニア又は窒素を定量
45.6	流れ分析法	窒素化合物の酸化分解後、硝酸イオンを45.2又は45.4の原理で測定。

A 法

B 法

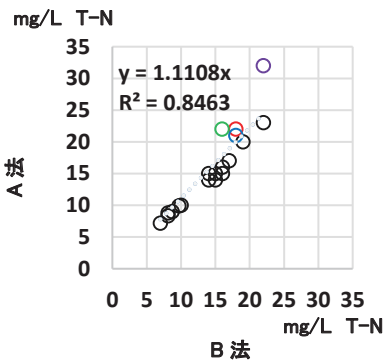


図2 A法及びB法(試料50mL採取)の比較

T-N 濃度が総和法>ペルオキシニソ酸・カドミウム法となった試料が見られた。

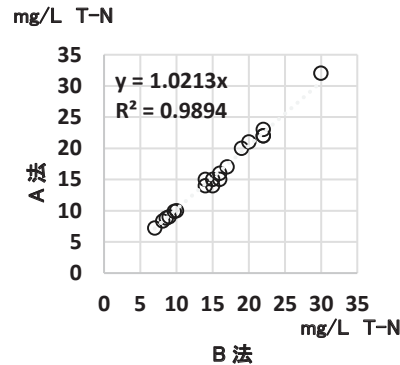


図4 A法及びB法(一部試料10mL採取)の比較

一部試料において10mL採取して分析したところ、相関係数かつ傾きが改善した。

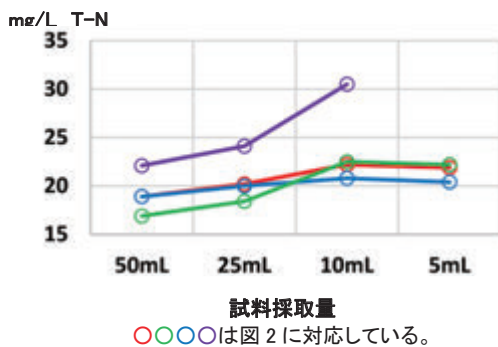


図3 B法による試料採取量別 T-N 濃度
試料を5倍程度希釈することで酸化が充分に行われた。

表2 アンモニア性窒素濃度

	○	○	○	○
NH ₄ -N(mg/L)	11	5.6	16	26

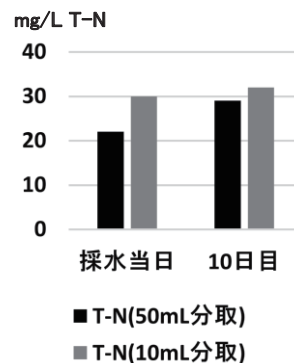


図5 形態変化前後のB法による T-N の分析

NH₄-N 濃度が減少すると、T-N 濃度の上昇が見られた。