

水試料の形態別窒素分析における異常値の発生に関する検討

石井 弘* 吉岡 秀俊 山崎 正夫

(*元・東京都環境科学研究所)

1 はじめに

当所では、水質関係の監視及び規制のための行政検体の一部について、クロスチェック分析を実施している。そのうち東京湾の富栄養化¹⁾の原因の一つである窒素成分は、アンモニウム体窒素 (NH₄-N)、亜硝酸体窒素 (NO₂-N)、硝酸体窒素 (NO₃-N)、及び有機体窒素 (Org-N) などとして存在しており²⁾、これらは各形態別にあるいはこれら全てを合わせた全窒素 (T-N) として分析される。

Org-Nは、試料水にケルダール分解操作を行ってOrg-NをNH₄-Nに変換し、元々含まれていたNH₄-Nとの合計量 (ケルダール窒素、K-N) を求めた後、別途測定したNH₄-Nの値を差し引いて求められる。NH₄-Nは、通常ケルダール分解処理では変化しないので、理論的にK-Nの分析値はNH₄-Nの分析値以上の値となる。

ところが、ある検体についてK-Nの方がNH₄-Nよりも低い値となる現象が見られた。そこで、その原因について検討し、対策を講じたので報告する。

2 分析方法

各形態の窒素は、JIS K0102:2008³⁾に従って測定した。NH₄-Nは、前処理として蒸留法を用い、インドフェノール青吸光度法を適用した。NO₂-Nは、検体をろ過後、ナフチルエチレンジアミン吸光度法を適用した。NO₃-Nは、ろ過水を用い、銅・カドミウムカラム還元法でNO₂-Nに変換し、ナフチルエチレンジアミン吸光度法を適用し、NO₂-NとNO₃-Nの合計値を求め、別に測定したNO₂-Nを差し引いて求めた。Org-Nは、まずケルダール法によりK-Nを測定し、別途求めたNH₄-Nの値を差し引いて求めた。またT-Nは、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法で全ての形態の窒素成分をNO₃-Nに変換後、銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光度法を適用し濃度を求めた。

3 結果

検体は、容量1Lのポリエチレン製ボトル2本で搬入された。それぞれにボトル番号N1及びN2を付した。こ

表1 形態別窒素成分の分析日程と分析値

(単位:mg-N/L)

項目 搬入後 の日数	NH ₄ -N		NO ₂ -N		NO ₃ -N		K-N	T-N		
	N1	N2	N1	N2	N1	N2		N1	N1	N2
			搬入日ろ過	13日後ろ過	搬入日ろ過	13日後ろ過			搬入日分解	13日後分解
0		未ろ過	1.84					分解処理		
1		2.31	ろ過							
2			ろ過							
3				残液を						
4			ろ過	未ろ過						
5			1.84	で冷蔵				7.67		
6				ろ過						
7				で冷蔵						
8				で冷蔵						
9				で冷蔵						
10				で冷蔵						
11										
12							1.28			
13				4.06	3.52				分解処理	
14			1.87							
15	0.02	0.51								
16										
17										
18				4.16	3.50				7.58	
									7.58	

注) 検体は2本のポリエチレンボトル(容量1L)で搬入され、N1、N2は、それぞれボトル番号を示す。

の検体について、表1に示す日程で形態別の窒素分析を行った。

表1のように、搬入1日後のNH₄-Nの濃度は2.31mg/Lであった。一方、これよりも大きな数値となるはずのK-Nは、12日後に測定した濃度が1.28mg/Lと、異常に低い値であった。この分析値を採用すれば、Org-Nは負の値になってしまう。

そこで、この原因を明らかにするため、いずれも未ろ過のまま冷蔵しておいたN1及びN2ボトルの検体残液のNH₄-Nについて、搬入日から15日目に再分析を実施したところ、それぞれ0.02及び0.51mg/Lと大幅に低い数値であった。

またNO₂-Nは、搬入日にろ過処理を施し測定した濃度1.84mg/Lは、ろ過水として14日間保存された後でもほとんど変化することはなかった。しかし、未ろ過で保存された残液中の濃度はN1及びN2ボトルについて、それぞれ4.06及び3.52mg/Lと、顕著に増加していた。

NO₃-Nは、未ろ過での12日間にわたる保存期間があつたにもかかわらず一定の濃度を示したことから、この検体については硝酸菌（亜硝酸酸化菌）が存在しなかったと判断される。

T-Nに関しても、NO₃-Nと同様に、未ろ過での10日以上冷蔵期間を経ても安定した濃度を示した。

4 考察

以上の結果から、今回の検体中には亜硝酸菌（アンモニア酸化菌）が存在し、その作用によって未ろ過残液の保存期間中にNH₄-NがNO₂-Nに変化したため、この検体を測定した際のK-Nが搬入日翌日に測定したNH₄-Nよりも低い値となったものと考えられた。

N1及びN2ボトルの検水に含まれる各成分の初期濃度が完全に同一であったと仮定して、変化したNH₄-N及びNO₂-Nの収支を計算してみると、N1ボトルでは、

$$\text{NH}_4\text{-N} : 2.31 - 0.02 = 2.29 \quad (\text{減})$$

$$\text{NO}_2\text{-N} : 4.06 - 1.84 = 2.22 \quad (\text{増})$$

N2ボトルでは、

$$\text{NH}_4\text{-N} : 2.31 - 0.51 = 1.80 \quad (\text{減})$$

$$\text{NO}_2\text{-N} : 3.52 - 1.84 = 1.68 \quad (\text{増})$$

であり、変化量はボトルごとにほぼ等しい値となっている。ボトルによる変化量の違いは、搬入日翌日の残液量がN1及びN2ボトルについて、それぞれ約600及び900mL

と明瞭な差のあったことから、ボトル内に残された空間容積の違い、すなわち酸素量の違いではないかと推測されるが、詳細は明らかでない。

JIS K0102によれば、「3.3試料の保存処理」において、「アンモニウムイオン、有機体窒素及び全窒素の試験に用いる試料は、塩酸又は硫酸を加え、pH2~3とし、0~10℃の暗所に保存する。短い日数であれば、保存処理を行わずそのままの状態でも0~10℃の暗所に保存してもよい。」とある。

全ての試料について保存処理を行うことは、その分、時間や労力が必要となるため、これまで保存処理は行わず短期間に分析処理を行ってきた。このため今回のような硝化菌（亜硝酸菌や硝酸菌）による影響が表面化した例はなかった。しかし、検体搬入が集中して速やかな分析処理が行えない場合なども想定されるため、以下の対応をとることとした。

①検体搬入後速やかに、ろ過処理を行わずに分析すべきT-NとNH₄-Nのそれぞれ分解処理及び分析処理を行う。

②K-N用試料については、試料搬入後速やかに分析処理が実施できない恐れのある場合には、T-N及びNH₄-N用試料等を分取後、JIS K0102に従い硫酸を添加してpHを2~3に調整して硝化菌類の活動を抑制した状態で保存する。

③NO₂-N、NO₃-Nについては、JISにおいても「3.2試料の取扱い」において「陰イオンの試験では、特に断らない限り、ろ過した試料を用いる。」とあり、今回の試験でもろ過処理後の安定性が確認されたので、検体搬入後、速やかにろ過処理を行って保存し試験に供する。

参考文献

- 1) 東京都環境局、環境白書2010、(2011)
- 2) 半谷高久、小倉紀雄、第3版水質調査法、丸善、(1995)
- 3) 日本規格協会、工場排水試験方法、JIS K0102:2008