

事業場排水中の窒素化合物濃度の測定結果

— 溶存態窒素濃度によるスクリーニングについて —

吉澤一家 有泉和紀

Survey of Nitrogen Compounds in Industrial Waste Water

— An Attempt to Use the Concentration of Dissolved Nitrogen
for Monitoring the Industrial Effluent —

Kazuya YOSHIZAWA and Kazunori ARIIZUMI

キーワード：溶存態窒素濃度, 事業場排水, スクリーニング

平成13年6月に水質汚濁防止法施行令の一部が改正され、同年7月1日から施行された。この改正で、「ほう素及びその化合物」、「ふっ素及びその化合物」、「アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物（以後規制窒素化合物と省略）」の3項目が排水規制物質の有害物質として新たに追加された。このうち規制窒素化合物については、硝酸性窒素が体内で細菌により硝酸塩は亜硝酸塩へと代謝され、亜硝酸塩は血液中でメトヘモグロビンを生成して呼吸酵素の働きを阻害しメトヘモグロビン血症を起こすことから、有害物質として規制物質に加えられた。しかしその測定法は各物質の濃度を測定し、計算式によって総濃度を求めるという煩雑な方法となっている。

ここでは、特定事業場排水に含まれる規制窒素化合物の排水基準適否をスクリーニングするために、溶存態窒素濃度を測定した結果と規制窒素化合物濃度の関係について検討したので報告する。

分析試料及び分析方法

1. 分析試料

分析には85事業場の排水を供した。その内訳としては、し尿処理施設(24)、酸又はアルカリによる表面処理施設(16)、下水道終末処理場(10)、旅館業の用に供する各施設(10)及び電気メッキ施設(9)をそれぞれ有する事業場が主なもので、16施設はその他の施設で

あった。

試料は搬入後直ちに、一部を孔径0.45 μ mのニトロセルロースメンブランフィルター(Millipore HAWP 45)にてろ過し、分析に用いた。

2. 分析方法

各項目の分析方法は日本工業規格 JIS K 0102¹⁾に定める次の方法で行った。

溶存態窒素濃度（以後DTNと略記）

ろ過した試料につき、K 0102 45.2に定める紫外吸光光度法

アンモニア、アンモニウム化合物濃度（以後NH₄-Nと略記）

排水試料をろ過せず蒸留した後、K 0102 42.2に定めるインドフェノール青吸光光度法

亜硝酸化合物濃度（以後NO₂-Nと略記）

ろ過した試料につき、K 0102 43.1.2に定めるイオンクロマトグラフ法

硝酸化合物濃度（以後NO₃-Nと略記）

ろ過した試料につき、K 0102 43.2.5に定めるイオンクロマトグラフ法

規制窒素化合物濃度

各測定項目から環境省令第21号に基づき、規制窒素化合物の濃度を算出した。

結果と考察

1. 溶存態窒素濃度と規制窒素化合物濃度の相関

測定した試料の中で、最も高濃度であったのは旅館業からの排水で、DTNが58.5mg/l、規制窒素化合物が38.2mg/lであった。図1に、全試料のDTNと規制窒素化合物濃度を、線形一次回帰直線及び近似式とともに示した。図中の点線は両者の濃度が等しいとしたときの直線($y=x$)である。同図から、両者は概ね良好な($r=0.81:n=85$)相関関係を示したことから、DTNから規制窒素化合物濃度を推定することは可能であると考えられた。

ただし、DTNは規制窒素化合物である無機態窒素に加え、溶存する有機態窒素化合物も含むと考えられるため、 $DTN >$ 規制窒素化合物となると予想された。また環境省令で定める規制窒素化合物の算出方法では、アンモニア化合物の一部のみが硝酸態窒素に酸化されると考え、 NH_4-N に0.4を乗じた濃度を用いるよう定められている。これらの理由でDTNは規制窒素化合物濃度を上回り、近似式の傾きも1とはならなかった(傾き=0.72)ものと考えられた。そこで NH_4-N そのものを加算した無機態窒素化合物総濃度と、DTNを用いて相関図を示した(図2)。この図中の回帰直線では傾きが1に近くなった(傾き=0.91)。

しかし、なお規制窒素化合物濃度がDTNを上回る(図中では点線 $y=x$ より上方に位置する)試料があった。これは NO_2-N 及び NO_3-N を測定する際に、試料の導電率が10mS/m以下に希釈するよう定められており、導電率の高い試料では希釈率も高くせざるを得なくなる。このため高希釈倍率の試料では、イオンクロマトグラフでの僅かな測定値の誤差が、規制窒素化合物の算出時に影響を与えたものと考えられた。また、 NH_4-N の測定時にはろ過しない試料を蒸留に用いることとなっているため、ろ過試料を用いるDTNより懸濁物質によるプラスの影響を受けやすいものと考えられた。

2. 業種別の検討

事業場を無機系排水が主な業種と、有機系排水が主な業種に大別し、それぞれの排水中の窒素化合物の特徴について検討を試みた。無機系排水が主な事業場としては、酸又はアルカリによる表面処理施設及び電気メッキ施設

を有する事業場(24施設)であった。一方、有機系排水が主な事業場としては、し尿処理施設及び下水道終末処理場(34施設)、旅館業の用に供する各施設(10施設)であった。また導電率が非常に高く、どちらにも分類し難かった一般廃棄物最終処分場が延べ5施設あった。以上の4分類群について溶存態窒素濃度と規制窒素化合物濃度の相関図を示した(図3~6)。

1. 酸又はアルカリによる表面処理施設及び電気メッキ施設を有する事業場(図3)

規制窒素化合物濃度の算出には、省令に基づき NH_4-N に0.4を乗じた数値を用いたため、ほとんどの測定値はDTNより低い値を示した。しかし回帰式の傾きは0.82と4分類群の中で最も1に近く、両者は良い相関関係を示し、DTN測定により規制窒素化合物をモニタリングできると考えられた。

2. し尿処理施設及び下水道終末処理場(図4)

他の分類群に比べ回帰式からのばらつきが最も大きく、回帰式の傾きも最低の0.66であった。愛媛県立衛生環境研究所では、事業場排水の窒素化合物を形態別に定量して、排水処理過程の適正な維持管理の指標として用いる試みを行っている^{2,3)}。この中で、下水道終末処理施設やし尿処理施設では NO_3-N 及び NH_4-N の割合が高いとしているが、いずれにも含まれないその他の窒素化合物の割合が、他の無機工業系の事業場排水に比べて高い結果となっている。この分類群の試料においても、恐らく NH_4-N や、その他窒素化合物に含まれる有機態窒素化合物の影響で、DTNと規制窒素化合物濃度との間のばらつきが大きくなったものと考えられた。

3. 旅館業(図5)

試料数は10検体と少なかったものの、ばらつきも少なく、良い相関関係が見られた。しかし前の分類群と同様に、回帰式の傾きは1より小さく、無機系排水の事業場に比べ NH_4-N の寄与する割合が高い可能性が示唆された。

4. 一般廃棄物最終処分場(図6)

試料検体数が少なかったため、相関係数等の解析は行わなかった。規制窒素化合物濃度がほとんど検出さ

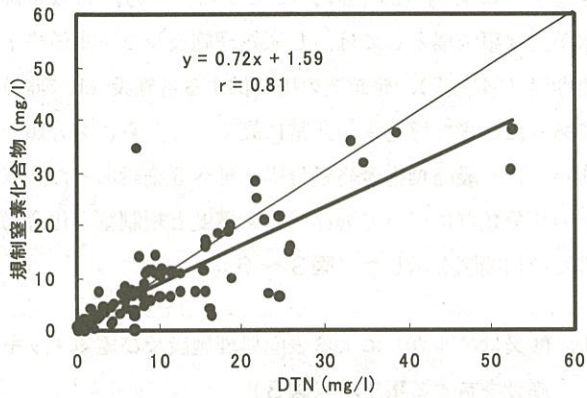


図1 全試料のDTNと規制窒素化合物の相関図 (n=85)

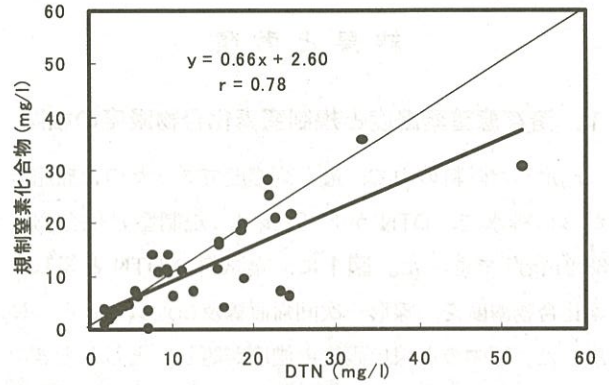


図4 し尿処理施設及び下水道終末処理場のDTNと規制窒素化合物の相関図 (n=34)

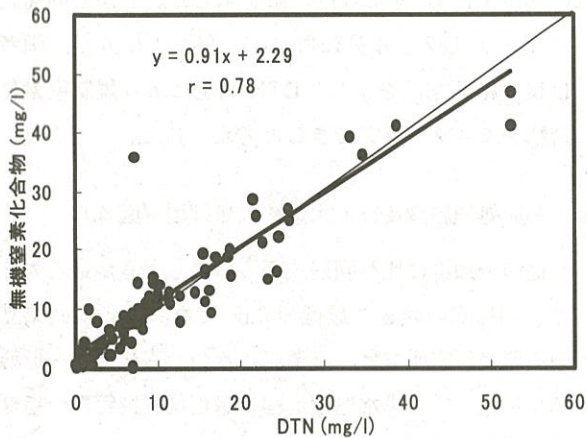


図2 全試料のDTNと無機窒素化合物の相関図 (n=85)

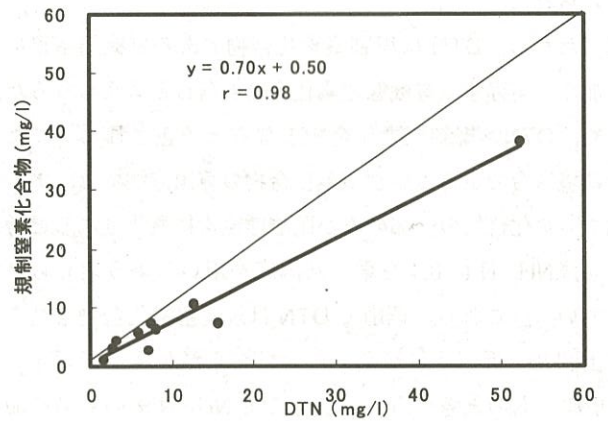


図5 旅館業のDTNと規制窒素化合物の相関図 (n=10)

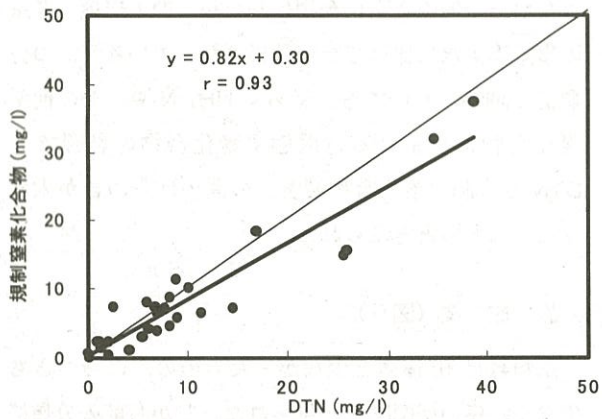


図3 酸又はアルカリによる表面処理施設及び電気メッキ施設を有する事業場のDTNと規制窒素化合物の相関図 (n=24)

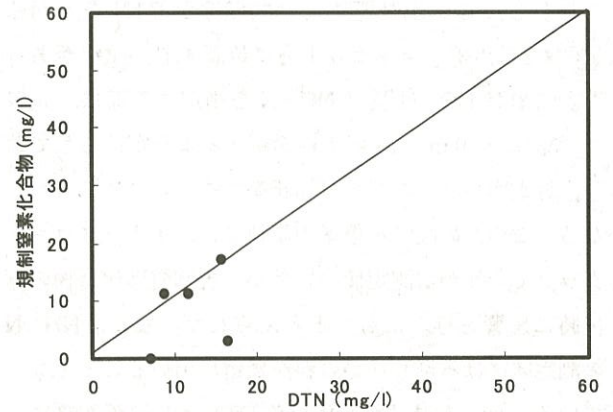


図6 一般廃棄物最終処分場のDTNと規制窒素化合物の相関図 (n=5)

れない検体が2試料あった。これはK 0102 43に従ってイオンクロマトグラフィーを行う際に、試料中に共存する他のイオン（特に塩化物イオン）による高い導電率（450～3,500 mS/m）を適当な数値にするための希釈により、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 及び $\text{NO}_3\text{-N}$ が検出下限未満になってしまったことに起因するものと考えられた。このように、他の共存イオンにより導電率が高い検体の場合には、イオンクロマトグラフィーでは適正に分析できない可能性が示唆された。

野田らは特定事業場排水の規制窒素化合物濃度と全窒素濃度の関係を検討し、全窒素 > 無機態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$) > 規制窒素化合物の関係が成り立つことから、全窒素を測定することで排水基準超過の可否を判断できるとしている⁴⁾。しかし全窒素に対する無機態窒素の比率は、それぞれの検体で異なっていたことから、全窒素濃度から規制窒素化合物濃度を推定する方法は示されていない。

今回はより規制窒素化合物の測定方法に近いDTNを測定したことにより、概ねどの業種でも規制窒素化合物濃度を推定することが可能であることが明らかとなった。

ま と め

特定事業場排水に含まれるアンモニア等濃度の排水基準適否をスクリーニングするために、溶存態窒素濃度を測定したところ次の諸点が明らかとなった。

1. 溶存態窒素濃度と規制窒素化合物濃度（環境省令に基づき分析及び算出されたアンモニア等の濃度）には概ね良好な（ $r=0.81$ ： $n=85$ ）相関関係がみられ、DTNから規制窒素化合物濃度をモニタリングすることは可能であると考えられた。
2. しかし、溶存態の有機窒素化合物の存在や、規制窒素化合物濃度の算出方法から、溶存態窒素濃度は規制窒素化合物濃度より高い値を示す場合が多かった。
3. 試料中にアンモニア及びその化合物を多く含んだり、導電率が高い場合には溶存態窒素濃度と規制窒素化合物濃度の乖離が大きくなった。
4. 共存する窒素化合物以外のイオンにより試料の導電率が高い場合は、イオンクロマトグラフを用いた測定法では、規制窒素化合物濃度を正確に把握できない可能性が示唆された。

文 献

- 1) 日本規格協会：工場排水試験方法 JIS K 0102 (1998)
- 2) 愛媛衛環研水質環境科：事業場排水中の窒素化合物について、愛媛衛環研年報，4，106 (2001)
- 3) 大野智也佳ら：事業場排水中の窒素化合物について（第1報），愛媛衛環研年報，3，62～69 (2000)
- 4) 野田俊一ら：特定事業場排水の硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の測定に係る考察について，鹿児島県保健環境センター所報，3，124～127 (2002)