

## (2)ケルダール性窒素とアンモニア性窒素に関する不整合測定試料の事例

株式会社環境管理センター 東関東支社  
分析グループ 須藤香苗、勝野ひかり、伊藤梓美

排水中の窒素化合物は 無機性態窒素と有機性態窒素に大別され、無機性態窒素としてはアンモニウム態窒素、亜硝酸態窒素と硝酸態窒素が含まれ、有機性態窒素はアルブミノイド態窒素や非タンパク性窒素が含まれます。

全窒素測定法には、総和法、紫外線吸光光度法、硫酸ヒドラジニウム還元法、銅・カドミウムカラム還元法などがあります。形態別に評価する場合には、アンモニウムイオン、硝酸イオン、亜硝酸イオンのほかケルダール性窒素としての評価する場合があります。

中でもケルダール窒素は、ケルダール法によって定量される窒素のことで、有機態窒素とアンモニウム態窒素の和に相当します。

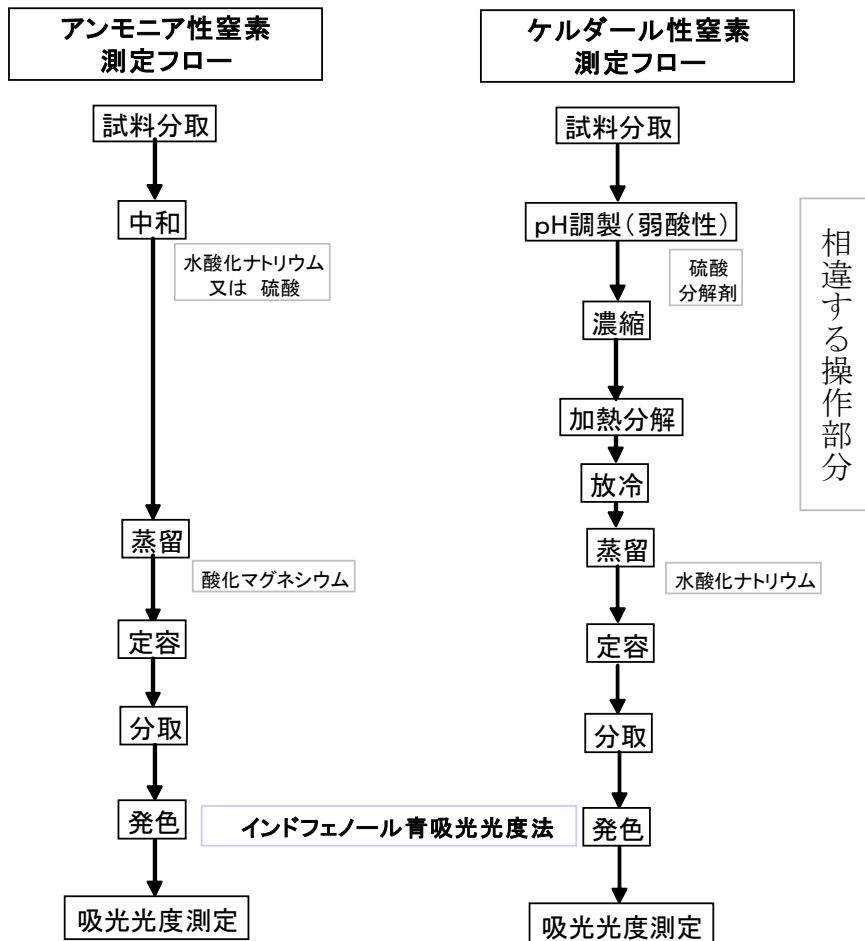
今回は、し尿処理場から排出されている放流水の分析結果を元にアンモニア性窒素と有機体窒素が整合しなかった事例を報告します。

### 1. 測定項目及び測定方法について

表-1 に測定項目及び測定方法を示します。

表-1 測定項目及び測定方法

測定項目	測定方法
アンモニア性窒素	インドフェノール青吸光光度法
ケルダール窒素	ケルダール分解 インドフェノール青吸光光度法
亜硝酸性窒素	ナフチルエチレンジアミン吸光光度法
硝酸性窒素	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光度法



## 2. 測定データ

図-1 に示すグラフは、し尿処理場放流水のアンモニア性窒素、ケルダール性窒素、亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素の測定結果を示しています。

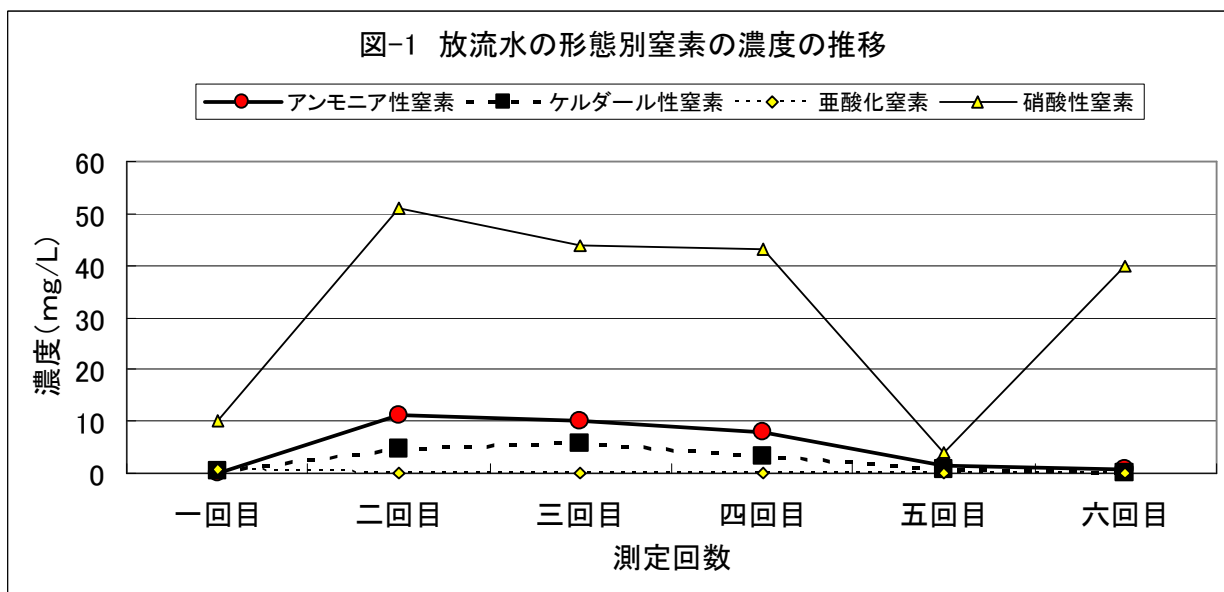
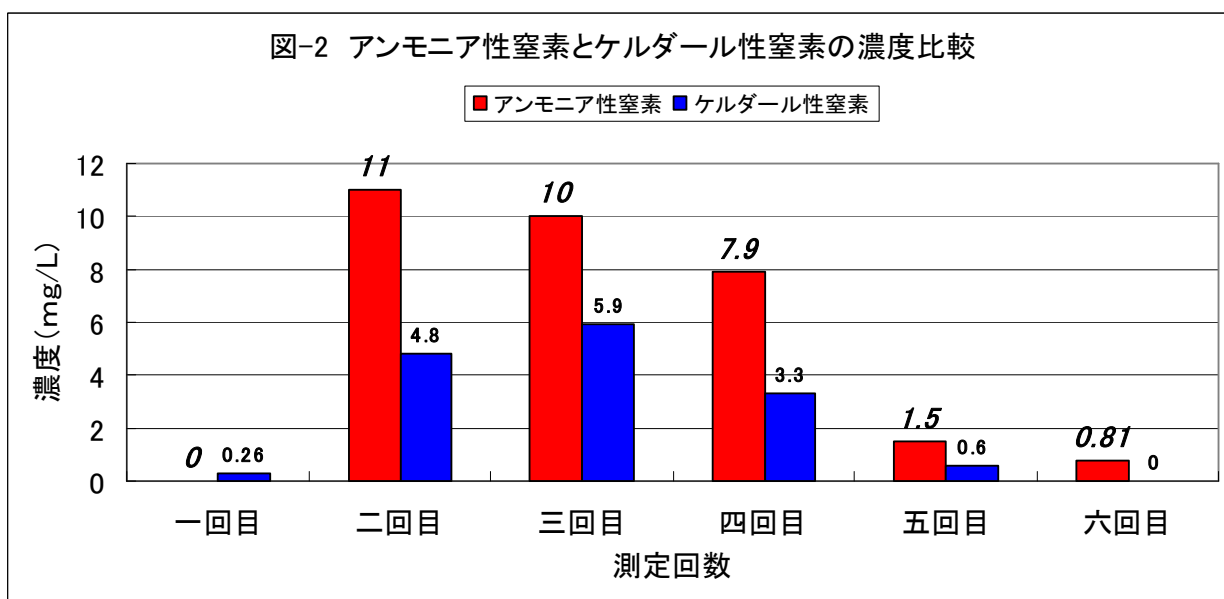


図-2 に示すグラフは、ケルダール性窒素とアンモニア性窒素の測定結果を示しています。



先に述べたとおりケルダール性窒素は、タンパク質などの有機性窒素にとアンモニア性窒素が加えられた結果であることから、通常はアンモニア性窒素より高い値を示します。

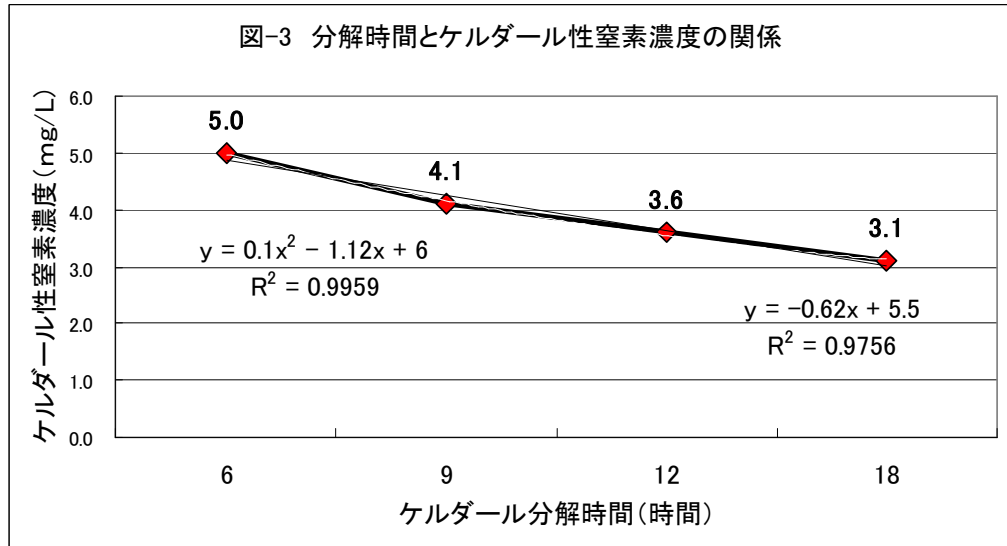
しかし、二回目以降の測定結果では、アンモニア性窒素がケルダール性窒素の約二倍の値であり、理論的には起こりえない事象が確認されました。

JIS 0102 44.1 の備考 1 には、ケルダール分解による前処理ではニトロ化合物など完全に分解できない化合物があることは記載されていますが、アンモニアが分解されるという記載が確認できないことからケルダール分解による前処理に原因があるのではないかと考え、以下の操作を行い、検証しました。

## 3. 検証試験

検証試験は、ケルダール分解が不十分であることが考えられた為、以下の検証試験を実施いたしました。

- 検証試験 1 分解時間が不十分であることが考えられた為、JISの規定「硫酸の白煙を生じてから約 30 分間強熱」に沿って行った今回の測定試料の前処理時間は約 3 時間です。今回は 3 時間より長い時間で前処理を行い、その濃度の変化を確認しました。図-3 に分解時間と濃度の関係を示しました。測定試料としては、三回目の試料を用いました。ケルダール性窒素は、ケルダール分解時間により低くなる傾向が見られた。



- 検証試験 2 数種類の試料について、分解試薬が不足していることが考えられた為、分解剤と硫酸量を二倍量で分解操作を行い、測定しましたが、測定結果に変化は見られませんでした。
- 検証試験 3 数種類の試料について、アンモニアの減衰状況を確認しましたが、2 週間から 1 ヶ月の間では測定値に変化は見られませんでした。
- 検証試験 4 蒸留水に 100mg/L に相当するアンモニア標準原液を 2mL と硝酸カリウムを添加し、測定しましたが、ケルダール性窒素として検出できませんでした。

#### 4. 推察

上記のようにケルダール性窒素とアンモニア性窒素の測定結果が整合しない事例は、上記のし尿処理場以外にも数箇所確認されています。このような施設の排水は、アンモニア性窒素に対して硝酸性窒素が数倍高い場合が多いことからケルダール分解操作における、硝酸の影響が考えられます。

ケルダール分解は、水中に溶存するアミノ基 ( $\cdot\text{NH}$ ) を有する化合物を分解して、アンモニアに変換することによる測定方法である。反応式の例としては以下の通りです。



しかし、今回のような測定試料の場合には、硝酸影響を受けて、分解反応がさらに進み、アンモニア性窒素の一部が硝酸イオンに変化したものと考えられます。



今回の発表では、まだ検証が不十分と考えております。

今後も同様の事例に対して検証を続け、新たな知見が得られた段階で発表したいと考えています。