

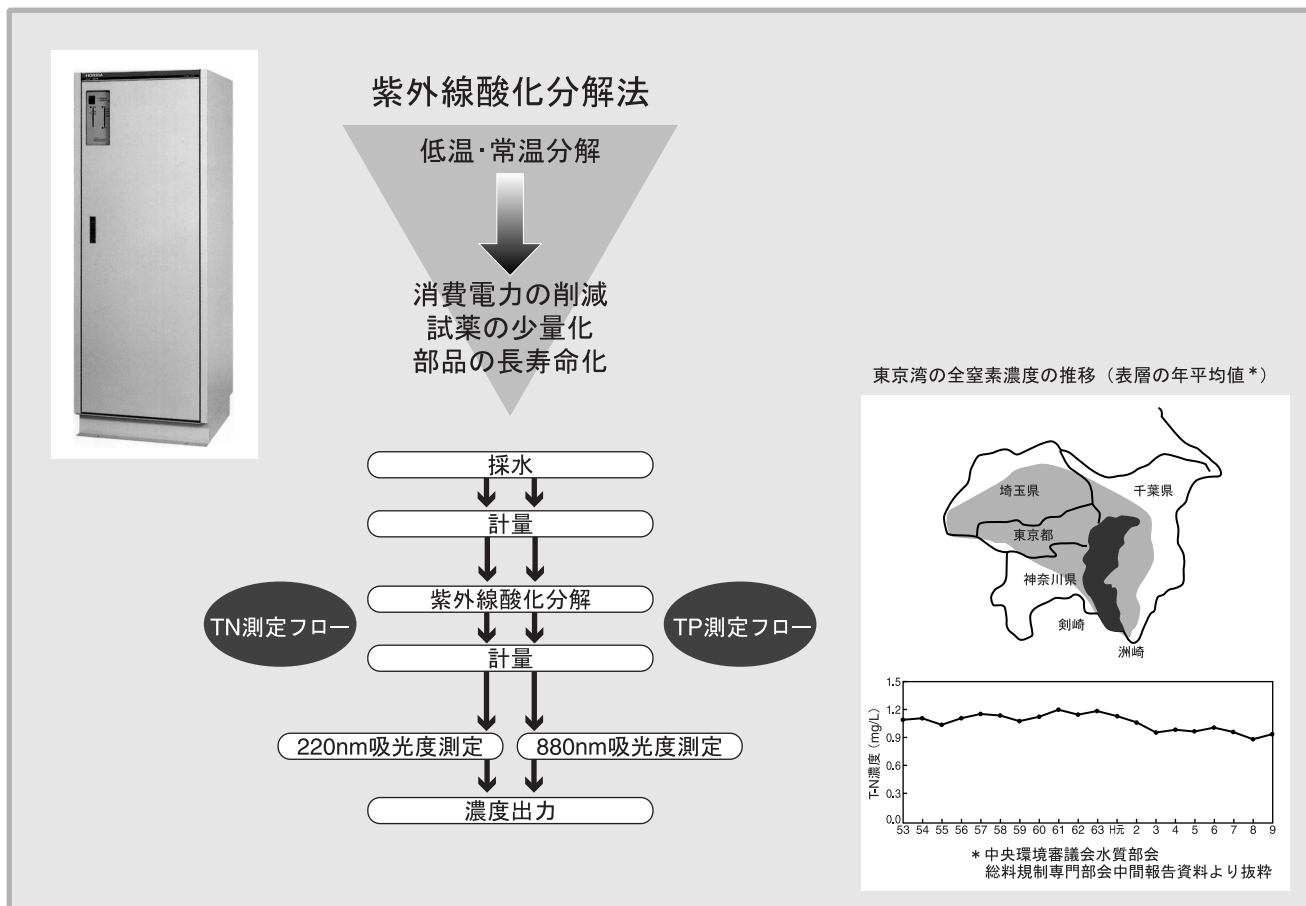
自動全窒素・全りん測定装置 TPNA-200

第5次水質総量規制実施に向けて

TPNA-200 Total Nitrogen/Phosphorous Analyzer:
toward the Enforcement of the Fifth Water-Quality Total-Volume Restriction

北野 康史, 山内 進*

*株式会社コス



要旨

従来、日本では、湖沼や海域での富栄養化の防止を目的として、排水中の化学的酸素要求量(COD)について総量規制が行われてきた。しかしながら、赤潮や青潮が頻発するなど、水質は依然良くなっていない。このため、2001年度より実施が予定されている第5次水質総量規制では、富栄養化の原因である窒素およびりんも規制対象として追加されることとなり、広く一般に使用できる、使い易くコストの低い全窒素・全りん測定装置が必要とされている。ホリバでは、このようなニーズに対応するために、全窒素・全りんを同時に測定する自動全窒素・全りん測定装置TPNA-200を開発し、販売を行っている。本稿では、第5次水質総量規制の概要、TPNA-200の特長、実測結果を紹介する。

Abstract

Conventionally, the total volume of drainage has been regulated, having used COD as the index in order to prevent eutrophication in the lake and sea areas in Japan. Our water quality has not improved yet, however, as seen in frequently occurring red tides and water blooms. In the Fifth Water-Quality Total-Volume Restriction scheduled to take effect in the spring of 2001, nitrogen and phosphorous, two causes of eutrophication, are going to be added newly to the list of restricted items, and the need is quickly growing for an easy-to-use low-cost total nitrogen/phosphorous analyzer. To meet these needs, Horiba has already developed the TPNA-200 that can simultaneously measure total nitrogen/phosphorous concentrates. This paper will introduce the outline of the Fifth Water-Quality Total-Volume Restriction and the features and measurement results of the TPNA-200 analyzer.

1 第5次総量規制について

日本では湖沼や海域での富栄養化を抑制するために、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海などの閉鎖性海域において、昭和54年以来4次にわたり事業所排水中の化学的酸素要求量(COD)を対象とした総量規制が実施されてきた。しかし、赤潮や青潮といった富栄養化にともなう問題を完全に解決するには至らなかった。このような状況をふまえ、平成11年度末、中央環境審議会水質部会において第5次水質総量規制のあり方について審議が行われた。その結果、従来のCODに加え、平成12年2月に新たに窒素・りんを総量規制の対象項目とすることが適当との答申¹⁾がなされた。これを受け平成12年10月には、同部会総量規制基準等専門委員会より総量規制基準や汚濁負荷量の測定方法が提示された²⁾。表1をみればわかるように、事業所の排水量により計測方法が区分されており、とくに排水量が400m³/日以上の上の事業所において、自動全窒素・全りん測定装置が必要とされる。

排水量の区分 (m ³ /日)	水質の計測方法	排水の期間 (測定の期間)
400以上	別記1 (1)または(2)	毎日 (毎日計測)
200以上~400未満	別記1 (1)~(3)のいずれかの方法	7日 (1回以上/7日)
100以上~200未満		14日 (1回以上/14日)
50以上~100未満		30日 (1回以上/30日)

別記(汚染状態の計測方法)

- (1) 自動計測器により計測する方法
- (2) コンポジットサンプラーにより採水し、指定計測法^{注)}で計測する方法
- (3) 指定計測法により計測する方法<(2)の方法を除く>

注) 指定計測法：窒素含有量およびりん含有量の排水基準に係わる検定方法

窒素含有量	りん含有量
総和法 (JIS K0102 45.1)	ペルオキシ二硫酸カリウム分解法 (JIS K0102 46.3.1)
紫外線吸光度法 (JIS K0102 45.2)	硝酸・過塩素酸分解法 (JIS K0102 46.3.2)
	硝酸・硫酸分解法 (JIS K0102 46.3.3)

表1 特定排出水の窒素及びりんに関する汚染状態の計測方法²⁾

自動全窒素・全りん測定装置は、すでに自治体や民間企業で導入され始めているが、第5次総量規制が実施される平成13年からは、さらに加速するものと思われる。ホリバでは、紫外線酸化分解法を使った全窒素・全りんの2成分を同時測定する、自動全窒素・全りん測定装置 TPNA-200 (図1)を開発し、平成9年より販売を行っている。



図1 自動全窒素・全りん測定装置 TPNA-200

2 TPNA-200の測定原理と特長

現在、各種の測定原理の全窒素・全りん自動計測装置が市販されているが(表2)、ホリバのTPNA-200は、光酸化分解法を採用している。この装置は、サンプル中の全窒素・全りんを測定可能な形態に分解する前処理部と、濃度を定量する測定部とから構成されている。図2にTPNA-200の測定フローを示す。

全窒素自動計測器 測定原理	
アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解 -UV法(120°C)	通称:オートクレーブ法
アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解・FIA -UV法(160°C)	通称:フローインジェクション法
アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム(UV酸化分解) -UV法	通称:光酸化分解法
接触熱分解・化学発光法	通称:ケミルミ法
全りん自動計測器 測定原理	
ペルオキシ二硫酸カリウム分解 -モリブデン青(アスコルビン酸)吸光度法(120°C)	通称:オートクレーブ法
ペルオキシ二硫酸カリウム分解・FIA -モリブデン青(アスコルビン酸)吸光度法(160°C)	通称:フローインジェクション法
ペルオキシ二硫酸カリウム(UV酸化分解) -モリブデン青(アスコルビン酸)吸光度法(95°C)	通称:光酸化分解法

表2 全窒素・全りん測定装置の測定原理³⁾

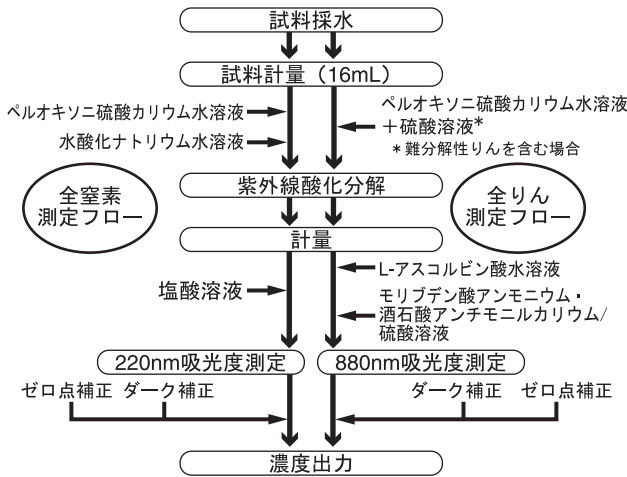


図2 TPNA-200の測定フロー

本法はオートクレーブ法やフローインジェクション法に比べて様々な点で優れており、次のような特長がある。

(1) 部品の超寿命化と高いメンテナンス性

紫外線で分解することにより、低温(100以下)・常圧での前処理が可能である。このため、高温(120)・高圧での前処理が必要なオートクレーブ法や、配管中で高温分解するフローインジェクション方式に比べ、部品の消耗が少なく、メンテナンス性に優れている。

(2) 試薬消費量の低減

紫外線を用いて効率よく分解し、またサンプルの少量化を図ったため、オートクレーブ法に比べて試薬の消費量は大変少なくなった。表3に示すように、オートクレーブ法を用いた当社の旧製品である全窒素計(TONA-100)や全りん計(TOPA-100)と比較するとTPNA-200の試薬の消費量は約1/3に削減されている。このように試薬消費量が少なくすむことは、排水監視を効率よく行うためには大変有利で、ランニングコストの削減にも大きく貢献する。

		オートクレーブ法 TONA-100 + TOPA-100 (旧製品単成分計)	紫外線酸化分解法 TPNA-200 (2成分計)
試薬名	1本容量		
ペルオキシ二硫酸カリウム	100g入	128本	25本
水酸化ナトリウム	500g入	17本	5本
塩酸	500mL	13本	10本
L-アスコルビン酸	500g入	2本	1本
モリブデン酸アンモニウム	500g入	2本	1本
酒石酸アンチモンルカリウム	25g入	1本	1本
硫酸	500mL	14本	7本

全窒素・全りん計1年間試薬消費量(参考)
試薬の消費量は装置の稼働条件により異なる。

表3 試薬消費量
(オートクレーブ法と紫外線酸化分解法)

(3) 消費電力の削減

低温・常圧で前処理を行うため消費電力は800VAと少なく、ランニングコストを削減し、環境保護にも役立っている。

このように、TPNA-200は紫外線酸化分解法を用いたことによる長所だけではなく、全窒素と全りんの測定フローの一部を共通化したことにより、装置が小型化し測定時間も2成分で1時間と大幅に短縮された。

この他にも、自動ゼロ点補正や自動校正などの長期間信頼性の高いデータを確保するための機能、さらには、異常内容を察知しプリントアウトしたり外部の制御機器へ出力する自己診断機能など、インテリジェントな環境モニターとして多彩な機能を搭載している。表4にTPNA-200の主な仕様を示す。

		TPNA-200	
測定原理	窒素	アルカリ性・ペルオキシ二硫酸カリウム・紫外線酸化分解・紫外線吸光度法	
	りん	ペルオキシ二硫酸カリウム・紫外線酸化分解・モリブデン青吸光度法	
測定時間	1時間		
測定レンジ	窒素	0 ~ 2mg/L(標準) 0 ~ 5/10/20/50mg/L(1段希釈仕様) 0 ~ 100/200/500/1000mg/L(2段希釈仕様)	
	りん	0 ~ 0.5mg/L(標準) 0 ~ 1/2/5/10mg/L(1段希釈仕様) 0 ~ 20/50/100/250mg/L(2段希釈仕様)	
測定レンジ数	1レンジ		
測定ポイント	1点, 2点(オプション)		
外形寸法	600(W) × 590(D) × 1600(H)mm		
質量	約150kg		
電源	AC100V ± 10V 800VA		

表4 TPNA-200の主な仕様

3 実測評価試験

3.1 一般排水試験

TPNA-200を一般排水監視に用いたときの実測データが図3と図4である。全窒素および全りんとも、長期間にわたり安定に測定できていることがわかる。同時に全窒素は、紫外線吸光度法に基づいた手分析(JIS K 0102 45.2に準拠)で全りんは、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法(JIS K 0102 46.3)に基づいた手分析を行い、両者の相関性を確認した。表5と表6が示すように、全窒素・全りんともTPNA-200の測定値は、手分析値とよく一致している。これらの結果から、TPNA-200が長期間にわたり安定し、しかも手分析法と相関性の高い測定装置であることを確認した。

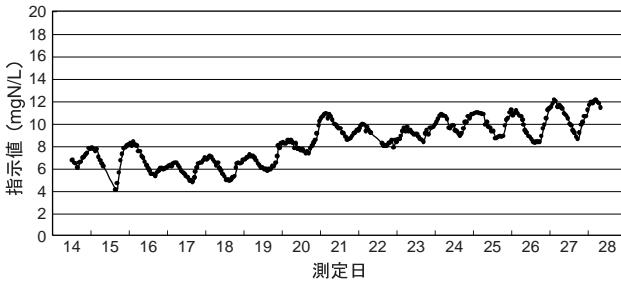


図3 一般排水中全窒素の測定結果

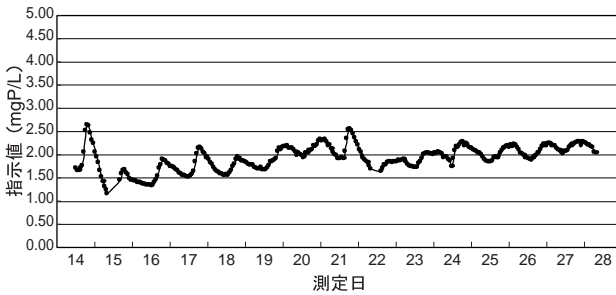


図4 一般排水中全りんへの測定結果

測定日時	手分析値	TPNA-200 測定値
2/14 午後3時	6.50	6.4
2/15 午後4時	4.54	4.1
2/16 午後3時	5.92	5.5
2/17 午後3時	5.18	4.9
2/18 午後3時	5.32	4.9
2/21 午後3時	9.85	9.1
2/22 午後3時	8.67	8.2
2/23 午後3時	9.21	8.6
2/24 午後3時	9.48	9.1
2/25 午後3時	9.18	8.7

*手分析値は紫外線吸光度法によるもの

表5 一般排水中の全窒素のTPNA-200および手分析法による測定結果

測定日時	手分析値	TPNA-200 測定値
2/14 午後3時	1.81	1.70
2/15 午後4時	1.40	1.44
2/16 午後3時	1.43	1.44
2/17 午後3時	1.66	1.64
2/18 午後3時	1.67	1.65
2/21 午後3時	1.89	1.92
2/22 午後3時	1.66	1.63
2/23 午後3時	1.77	1.81
2/24 午後3時	2.13	2.17
2/25 午後3時	1.78	1.93

*手分析値はペルオキシ二硫酸カリウム分解法によるもの

表6 一般排水中の全りんへのTPNA-200および手分析法による測定結果

3.2 海水試験

サンプル中に海水が混入すると海水中の臭化物イオンの影響により、全窒素の測定値が誤差を生じる場合がある。ホリバの自動全窒素測定装置は、海水を含むサンプルであっても正確に測定できるように、海水補正機能をオプションとして用意している。この機能は、サンプルの導電率を測定することにより海水濃度を算出し、この値を使って全窒素の測定値を補正する機能である。表7は、海域採取した環境水を、海水補正機能を付加した自動全窒素測定装置TONA-200と、臭化物イオンの影響を受けない手分析法である銅・カドミウムカラム還元法(JIS K 0102 45.4)を用いて測定した結果である。両者はよく一致しており、海水補正機能付自動全窒素測定装置により、海水サンプルも精度よい測定が可能であることがわかる。なお、この補正方法はホリバの独自の方法として、特許3093633に登録されている。

測定サンプル	手分析値*	TONA-200 測定値
A	0.82	0.87
B	0.41	0.46

*手分析値は銅・カドミウムカラム還元法によるもの

表7 海水サンプル中の全窒素・全りんへの海水補正機能付TONA-200および手分析法による測定結果

4 おわりに

本稿では、第5総量規制の動向と自動全窒素・全りん測定装置TPNA-200を紹介した。ホリバはTPNA-200を中心に、総量規制に対応するために必要な負荷量演算器や自動COD計測器脱窒素処理プロセス用として試薬を使わない化学発光法を用いた高速全窒素計TONA-800など各種の水質測定機器類をラインナップしている。TPNA-200は、高いメンテナンス性と信頼性が評価され、社団法人日本水環境学会殿の平成10年度技術賞をいただいたが、今後は大気計測機器と合わせて、ホリバの計測技術が地球環境保全のために一層お役に立つことを願っている。

参考文献

- 1) 中央環境審議会第24回水質部会総量規制専門委員会報告
「第5次水質総量規制の在り方について」(2000.2)
- 2) 中央環境審議会水質部総量規制基準等専門委員会報告
「水質に係る化学的酸素要求量の総量規制基準の設定
方法の改訂並びに窒素及びりん総量規制基準の設定
方法及び汚濁負荷量の測定方法等の設定について」
(2000.10)
- 3) 「平成10年度水質自動モニタ維持管理マニュアル作成
調査報告書」
社団法人 日本環境技術協会 (1999.3)
- 4) 福島良助, 平田秀一
「紫外線酸化分解法を用いた全窒素, 全りん測定装置」
Readout No.10, P.33-40 (1995.3)



北野 康史

Yasushi KITANO

分析システム企画開発部



山内 進

Susumu YAMAUCHI

株式会社コス

Coffee break 4

A Japanese View of Science and Technology

The Japanese have put trust in science and technology for many years. In the last days of the Tokugawa shogunate, we studied them ardently and applied them to practical uses. The Meiji government sent many students to Western countries to learn various branches of science and technology. The Meiji government also invited many men of distinguished talent from Western countries to encourage the advancement of science and technology. When Dr. Hideki Yukawa was the first Japanese person to be awarded the Nobel prize in physics, we were greatly encouraged at the news. Many citizens formed a deep attachment to science and technology. With the aggravation of our environment, accidents at nuclear reactors, and occurrences of quality problems at private industries, however, we have become aware of the fact that science and technology have a dark side too.

Ladies and gentlemen, think of it like this. Neither science nor technology can speak out. They will not assert themselves nor justify themselves. We human beings have used them as we want. Recently science and technology have not been received favorably, but this is because we human beings have made mistakes in dealing with them. If we neglect our duties, science and technology will strike back without fail. It is said that a good design engineer is a good communicator with science and technology. I agree, too.

Let's leave the detailed definitions of science and technology to critics and government officials. I think like this: If we human beings can converse with nature (by which I mean science and technology) to our satisfaction and such conversation reaches the level of art, we will be able to harvest a lot of fruits from nature. It is not through our words that we can understand nature. It is through our efforts to pursue the truth that we can understand nature. In this sense, there is no boundary in nature. If we understand nature (that is, science and technology) with an appreciation of different cultures and ideologies of different nations and ethnic groups, I believe we could bear a true alliance of technologies.

Masahiko Ishida
Horiba, Ltd.
Kyoto, Japan