

事業場排水中の窒素化合物について (第 1 報)

大野智也佳 高松公子 室岡 学*¹ 千葉倫敬 菊田正則*²

Status of Nitrogen Compounds Removal in Industrial Effluent

Chiyaka OHNO, Kimiko TAKAMATSU, Manabu MUROOKA
Michihiro CHIBA, Masanori KIKUTA

We started industrial effluents pollution surveys for nitrogen compounds from the 1999 fiscal year to the 2000 fiscal year. Chemical analyses were done for total nitrogen and nitrogen compounds-nitrate, nitrite and ammonia nitrogen.

High concentration of nitrate in the drainage is contributed to the oxidation of ammonia and nitrite by the activated sludge process. In case that some wastewaters contain high concentration nitrogen compounds, the rates of nitrite or ammonia nitrogen have increased in the drainage. It is considered that the activated sludge process was not enough carried out. Ammonium salt and ammonia water are used in the dyeing industries, metal compound manufacture and plating factories, thus, those effluents were highly contained ammonia nitrogen.

Low concentration of total nitrogen was discharged from some wastewater treatment plants, which have the activated sludge process, followed by the advanced treatment and from some rural community sewage systems which have the process by repeated alternation of aerobic and anaerobic conditions of the activated sludge in aeration tanks.

The effluent standard for preservation of the living environment is not applied to the small-scale factories and businesses that discharge volumes of less than 50 m³/day, thus, those effluents contain high concentration total nitrogen.

Keywords: Industrial effluent, Nitrogen compounds, Nitrate, Nitrite, Ammonia nitrogen, Effluent standard

はじめに

公共用水域における硝酸性窒素や亜硝酸性窒素の汚染は、硝酸イオン、亜硝酸イオンの直接的な排出による場合と、窒素化合物が環境中で形態変化した結果による場合とが考えられる。工場、事業場等から排出された各種の窒素化合物は、水田等の嫌気性の場合を除き、アンモニウムイオンや亜硝酸イオンを経て、最終的には硝酸イオンを生ずる。硝酸イオンは、井戸水を汚染することにより乳幼児の体内で亜硝酸イオンに還元されてメトヘモグロビン血症を引き起こすことから、平成 11 年 2 月に人の健康の保護に関する環境基準（以下「環境基準」という。）項目に指定され、基準値が硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の総量で 10mg / L とされた。

愛媛県立衛生環境研究所 松山市三番町 8 丁目 234 番地

* 1 現 八幡浜中央保健所

* 2 現 愛媛県立衛生環境研究所東予分室

平成 11 年度における全国の環境基準の達成状況をみると、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の環境基準値を超過した 4 地点のうち、事業場排水が原因と考えられているのが 3 地点となっている。事業場排水による公共用水域の水質汚濁を防止するため平成 13 年 6 月に水質汚濁防止法施行令が改正され、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（以下、「硝酸性窒素等」という。）が「人の健康に係わる被害を生ずるおそれがある物質」（以下「有害物質」という。）に追加され、規制をうけることとなった。また、現在作成中の平成 16 年度を目標年度とする第 5 次総量規制においては、これまでの COD に加えて窒素及びリンについても総量規制が適用されることとなっている。

これまで、水質汚濁防止法の特定事業場については、植物プランクトンの著しい増殖の恐れがあるとして指定されてきた湖沼及び海域についてのみ生活環境項目とし

て全窒素の排水規制が行われており、本県では瀬戸内海及びこれに流入する公共用水域等が規制されていた。また、一部の事業場を除き、窒素化合物ごとの排水状況は把握されていないことや、平成12年度から実施している地下水調査において、県内各地で硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素による地下水汚染が判明している。そこで今回、事業場排水指導の基礎資料とすることを目的として、事業場排水について窒素化合物ごとの水質特性について調査を行い、若干の知見が得られたので報告する。

方 法

1. 調査期間：平成11年度及び12年度
2. 調査対象施設：水質汚濁防止法に基づく立入調査対象施設及び「窒素及びその化合物並びに磷及びその化合物に係る削減指導方針」に基づく窒素・磷排出量調査対象施設
3. 調査事業場数及び検体数：事業場数 112
検体数 162
4. 試験項目及び試験方法：試験はJIS K0102の
42.2 (NH₄-N：アンモニウムイオン)
43.1.1 (NO₂-N：亜硝酸イオン)
43.2.3 (NO₃-N：硝酸イオン)

45.2 (T-N：全窒素)

に準じて行った。

アンモニウムイオン、亜硝酸イオン及び硝酸イオン（以下、「各態窒素」という）については、メンブランフィルターでろ過したろ液を試験溶液に用いた。全窒素については、試料をそのまま試験溶液に用いた。

結果及び考察

1. 業種別窒素化合物の排出状況

調査対象事業場は排水量が多い施設、排水中の全窒素の濃度が高い施設を中心に選定した。業種別調査事業場数、検体数、測定結果及び排水処理の主な方法を表1に示す。

ここで「その他のN」とは、全窒素から各態窒素を差し引いたものである。業種別の全窒素濃度をみると、パルプ・紙・紙加工品製造業、化学繊維製造業、無機化学工業製品製造業、石油製品・石炭製品製造業、鉄工業、非鉄金属製造業、一般機械器具製造業等、半数の業種の最大値が排出基準の日間平均値60mg/Lを下回る値となっている。

食料品製造業、繊維工業、酸又はアルカリによる表面処理施設、し尿処理施設等の一部の事業場において、比

表1 業種別各態窒素濃度

単位：(mg/L)

業 種	事業場数	検体数	T-N		NH ₄ -N		NO ₃ -N		NO ₂ -N		その他のN		主 な 処 理 方 法
			最小値	最大値	最小値	最大値	最小値	最大値	最小値	最大値	最小値	最大値	
			平均値		平均値		平均値		平均値		平均値		
食料品製造業等	25	33	0.3	67	<0.04	17	<0.02	49	<0.02	44	<0.02	4.2	活性汚泥法 加圧浮上法
繊維工業	9	12	3.1	84	0.09	75	<0.02	31	<0.02	15	<0.02	9.0	活性汚泥法 加圧浮上法
パルプ、紙 紙加工品製造業	10	17	0.3	13	<0.04	3.8	<0.02	0.80	<0.02	0.11	<0.02	12	加圧浮上法＋活性汚泥法 活性汚泥法＋凝集沈殿法
化 学 工 業	化学繊維製造業	2	1.3	21	<0.04	1.4	0.60	2.3	<0.02	0.13	<0.02	18	中和凝集沈殿法＋活性汚泥法 凝集加圧浮上法＋活性汚泥法
	化学肥料製造業	1	2.3	53	0.05	43.0	0.20	5.3	<0.02	0.70	2.0	9.5	中和沈殿法＋活性汚泥法 還元処理法、酸化還元法
	無機化学工業製品 製造業	2	1.0	4.3	0.11	0.5	0.37	2.2	<0.02	0.10	<0.02	1.5	中和沈殿法＋活性汚泥法 還元処理法、酸化還元法
	無機化学工業製品 製造業（小規模）	1	2.2		0.28		1.3		0.04			0.50	凝集沈殿法
	有機化学工業製品 製造業	1	0.6	16	0.09	9.3	0.10	4.3	<0.02	0.10	0.38	1.8	加圧浮上法＋散水ろ床法
石油製品・石炭製品 製造業	1	4	0.5	2.2	0.08	1.0	0.09	0.15	<0.02	0.02	0.14	2.1	油水分離、凝集沈殿、 活性炭法
鉄鋼製造業 非鉄金属製造業 一般機械器具製造業	3	8	0.8	7.1	<0.04	3.5	<0.02	2.7	<0.02	0.80	<0.02	0.80	凝集沈殿法＋ろ過法 浮上分離法
酸又はアルカリによる 表面処理施設	3	5	9.5	300	6.3	140	<0.02	5.2	<0.02	0.50	<0.02	160	凝集沈殿法 凝集加圧浮上法
し尿処理施設	15	16	1.6	49	<0.04	16	0.14	33	<0.02	0.40	<0.02	15	活性汚泥法＋凝集沈殿法＋オゾン処理法 活性汚泥法
し尿処理施設 （小規模）	2	2	0.14	66	0.14	66	129	156	0.05	1.3	17	66	活性汚泥法＋凝集沈殿法 ろ過法＋活性炭法
その他のし尿処理施設	10	12	0.5	93	<0.04	66	<0.02	31	<0.02	2.2	<0.02	22	活性汚泥法 接触ばつ気法、長時間ばつ気法
201人以上500人以下の し尿浄化槽	13	13	7.7	96	<0.04	66	0.03	58	<0.02	0.85	0.08	5.6	活性汚泥法 接触ばつ気法、間欠ばつ気法
下水道終末処理施設	13	18	1.9	28	<0.04	21	<0.02	10	<0.02	2.3	<0.02	7.0	沈殿法＋活性汚泥法 オキデーションディッチ法
計	111	160											

較的高濃度の検査結果が得られており、以下これらについて業種別に考察を行った。

ここで、排出基準値は全窒素で最大 120mg/L、日間平均値 60mg/L（1日あたり排水量 50m³/日以上 of 事業場に適用）、硝酸性窒素等は 100mg/L（全事業場に適用、ただし対応の困難な業種は暫定基準が適用される）である。

1) 食料品製造業

食料品製造業の結果を産業分類小分類ごとに図1に示した。なお、施設を区別するために施設の後に番号を付しており、同一施設で複数回調査したものは同一番号としている。

中央環境審議会から第5次総量規制の実施に向けて、平成12年10月に答申がなされており¹⁾、各県が定める総量規制基準の窒素濃度の範囲が231の産業分類の小分類ごとに示されている（以下、「答申値」という。）。

食料品製造業では、肉製品製造業、乳製品製造業等42に区分され、既設の施設に適用する値として、一番低い値としては乳製品製造業、水産缶詰・瓶詰製造業等32業種の20mg/Lから30mg/L、一番高い値としてはしょう油・食用アミノ酸製造業の45mg/Lから145mg/Lとなっている。

調査結果ではしょう油・食用アミノ酸、生菓子、乳製品及び野菜缶詰・果実缶詰・農産保存食料品の各製造施設が答申値の一番低い値20mg/Lを超過しており、生菓子及び乳製品製造施設については、排水基準の日間平均値60mg/Lを超過している。しょう油・食用アミノ酸製造施設については、嫌気処理と好気処理を組み合わせた

窒素処理対策を行っている。

各態窒素の大部分がNO₃-Nであることから好気処理は十分行われていると推定できるが、今後定められる総量規制基準値によっては、さらに脱窒素の処理効率を高める必要がある。

乳製品製造施設については、最終排水口においてし尿浄化槽の排水と合わせて排出されていること、調査時の排水量が8m³/日であり、通常水量の50.4m³/日に比較して少量であったことから、し尿浄化槽排水の影響が大きかったと考えられる。

生菓子製造施設ではNO₂-Nが66.6%と高く、また全燐濃度が排水基準値を超過していたことから原因を調査したところ、この施設では粗製あん製造汚水とクリーム製造汚水をあわせて処理しており、クリーム製造汚水を適量流入させることによって活性汚泥処理の前処理として加圧浮上処理を効果的に行っていたが、調査時にはクリーム製造汚水量が減少していたため、加圧浮上処理が十分機能していなかったためと考えられた。この施設では処理工程の見直しに加え、燐除去のための凝集沈殿処理を追加設置することとなった。

野菜缶詰・果実缶詰・農産保存食料品製造施設は、調査時に排水処理担当者が交代し、十分に管理されていなかったことから適正な維持管理を指導しているが、全窒素の大部分がNO₃-Nであったことと、窒素除去を想定した活性汚泥処理施設が設置されていないことから、既設のばっ気槽を活用して脱窒素を目的とした嫌気処理の導入等を検討する必要がある。

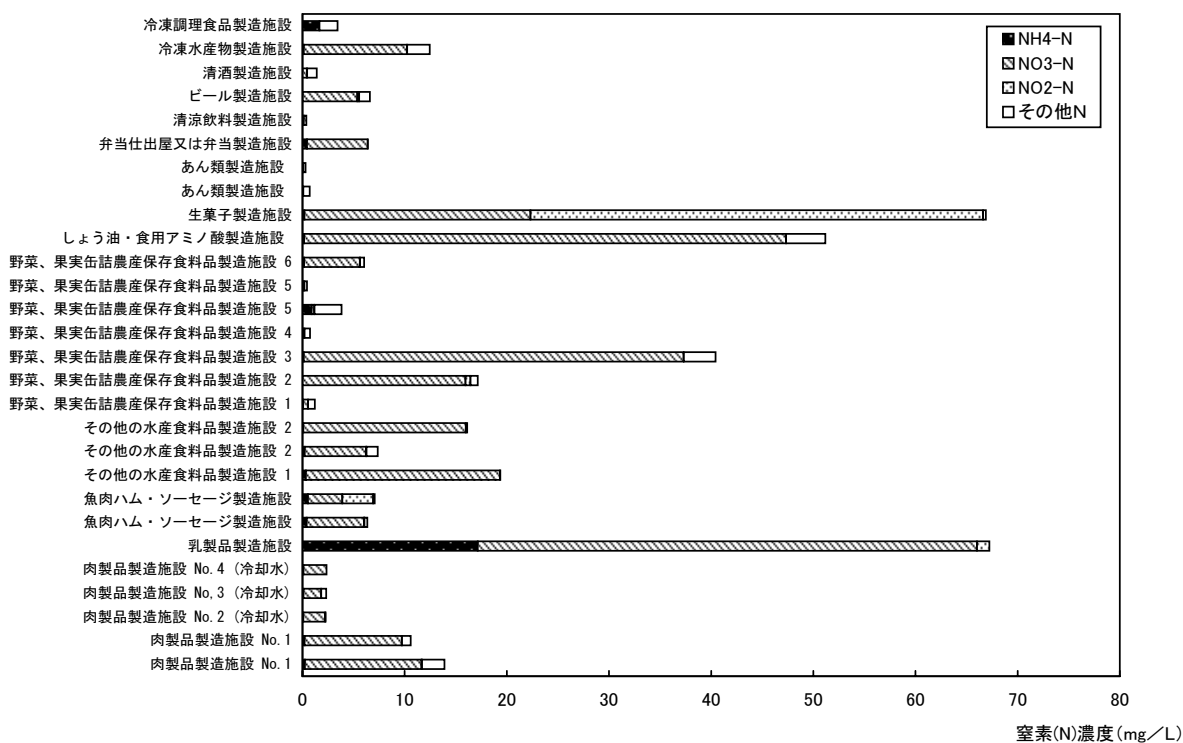


図1 食料品製造業

2) 繊維工業

繊維工業の結果を図2に示した。

繊維工業では、11の産業分類小分類ごとに答申値が出されており、既設施設に適用する値としては20mg/Lから30mg/L、又は20mg/Lから40mg/Lとなっている。

調査結果では、繊維雑品染色整理施設2施設及び織物手加工染色整理施設の3施設が20mg/Lを超過している。織物手加工染色整理施設については、排水基準の日間平均値60mg/Lを超過しており、その大部分がNH₄-Nであることから、精練に使用されるアンモニア水が原因と考えられる。

また、繊維雑品染色整理施設2のように浄化槽排水の全窒素が高い場合があり、工程水と生活排水は別々に処理されるために工程水は適正に処理されているが合併処理浄化槽排水の全窒素が高濃度な場合があるので、生活排水対策に注意する必要がある。

繊維工業では、使用する薬品類が多いことから、窒素削減対策として窒素含有量の少ない薬品への変更、高濃度排水の別途処理等の工程内対策や、間欠ばっ気等の脱窒素処理の導入等を検討する必要がある。

3) 化学工業

化学工業では、45の産業分類小分類ごとに答申値が出されており、既設施設に適用する値としては最小値はソーダ工業の15mg/Lから25mg/L、最大値では有機化学工業製品製造業のメラミン製造過程の1500mg/Lから6000mg/Lとなっている。

化学肥料製造業と無機化学工業製品製造業(小規模施設)の結果を図3と図4に示した。化学肥料製造施設では、嫌気処理と好気処理を組み合わせた活性汚泥処理を実施しているが、窒素の高濃度汚水を発生させる製造工程を有していることから流入負荷が高く、他の業種に比べると排出水の窒素濃度は高くなっている。総量規制基準値によっては、更に脱窒素対策を実施する必要がある。

無機化学工業製品製造業のパナジウム化合物製造施設については、排水量が少なく、全窒素の濃度規制及び窒素の総量規制は適用されないが、有害物質として排水基準項目に追加された硝酸性窒素等については排水基準が適用されるため、今後対策が必要になる。この施設ではパナジウム化合物の製造工程で使用されるアンモニウム塩の影響で、窒素濃度の大半がNH₄-Nとなっている。

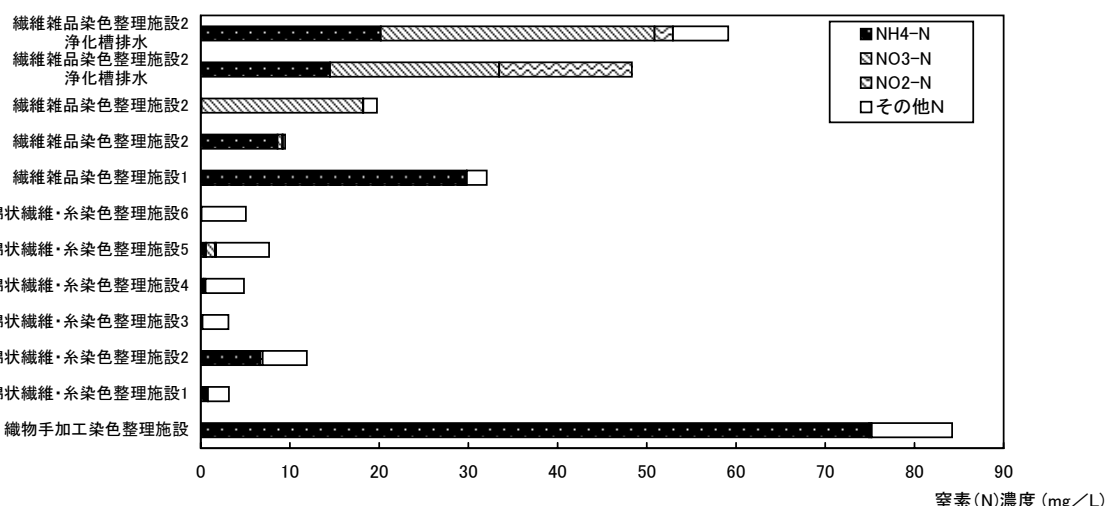


図2 繊維工業

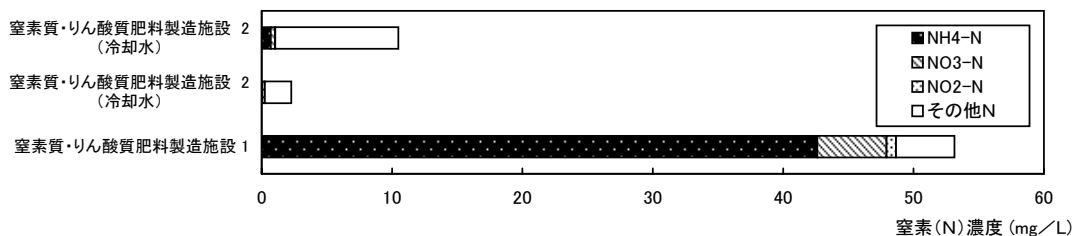


図3 化学肥料製造業

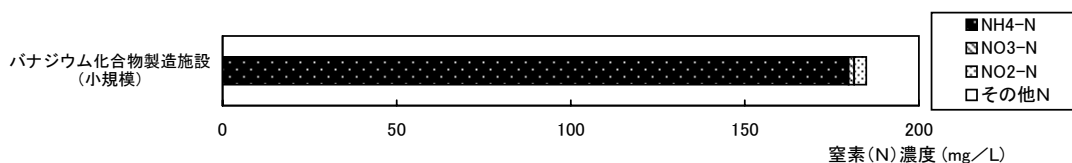


図4 無機化学製品製造業(小規模)

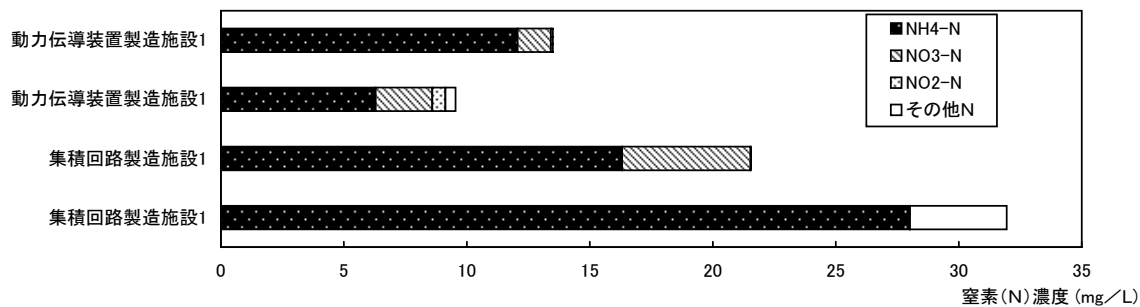


図5 酸、アルカリによる表面処理施設

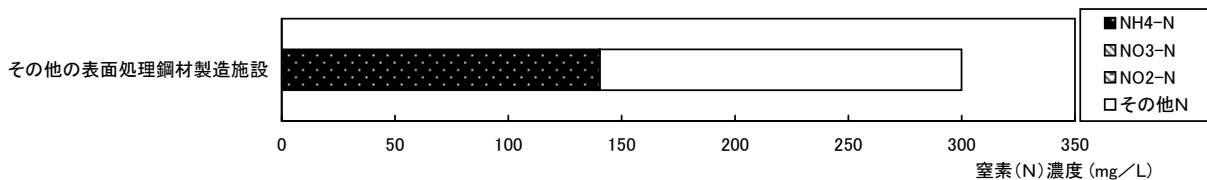


図6 酸、アルカリによる表面処理施設

排水基準は一律基準の100mg/Lにかえて暫定基準値として5800mg/Lが適用されるため、当面は基準違反の恐れはないが、暫定基準が適用される3年間に、脱窒素処理の導入等を検討するよう指導している。

4) 酸又はアルカリによる表面処理施設

酸又はアルカリによる表面処理施設の結果を図5及び図6に示した。

酸又はアルカリによる表面処理施設については、主として金属製品製造業、各種機械器具製造業に設置されており、総量規制基準は27の産業分類小分類ごとに答申値が出されており、既施設に適用する値としては最小値は鋼管製造業の15mg/Lから55mg/L、最大値では電気めっき業の窒素又はその化合物による表面処理施設の60mg/Lから200mg/Lとなっている。

図5の2施設については各2回調査しており、各態窒素はNH₄-Nの割合が大きい。どちらの施設も凝集沈殿法により処理しているため、窒素の削減効果は低いと考えられる。発生源は表面処理工程に使用する薬剤に起因するものと考えられるので工程内対策が重要である。

図6のその他の表面処理鋼材製造施設では全窒素の排水基準を超過していたので、詳細調査及び指導を実施した。詳細を後述する。

5) し尿処理施設

し尿処理施設に対する答申値は、処理対象人員が201人から500人までと501人以上のし尿浄化槽及びし尿処理業の3区分で示されているが、既設の事業場に適用する値は20mg/Lから60mg/Lで同じ数値になっている。

し尿処理施設のうち、し尿処分施設と、農業集落排水処理施設等の結果を図7に示した。

全窒素は平均14mg/Lで、その組成は大部分がNO₃-N又はNH₄-Nであった。

し尿施設をみると、2施設で全窒素が30mg/L以上

で高い値であった。処理方法は、施設1が好気処理方式で施設8は高負荷膜処理方式である。施設2は好気処理方式であるが窒素濃度は低い。標準脱窒素処理方式にオゾン処理、砂ろ過又は活性炭処理等の高度処理をあわせて行っている施設(施設3～7)は、全窒素が非常に低値であった。高度処理は、浮遊物質を物理的に除去する一次処理や活性汚泥法などの生物学的方法によって排水中の有機物を分解・除去する二次処理でも除去できないような有機物などの除去を目的として導入されたもの²⁾であるが、窒素削減の効果もあがっていると考えられる。

なお、高度処理を導入していない施設については、総量規制基準値の設定状況によっては、窒素の削減対策が必要である。

農業集落排水処理施設の処理方法は、嫌気性ろ床法と接触ばっ気法を組み合わせた施設(施設1)、回分式活性汚泥法による施設(施設2～4)及び連続流入間欠ばっ気法による施設(施設5)があるが、後2法による施設の全窒素が総じて低濃度であった。これらの施設は供用開始から日数があまり経過していない。計画流入量に対して実流入量が少ないが処理施設は十分機能していると考えられる。今後接続戸数の増加により、窒素化合物の流入量が増加することが予想されるので、施設の維持管理を適正に行うことが重要である。総量規制基準値からみると、1施設を除き、総量規制基準値は最低値を採用しても基準内にある結果であった。

次に排水量50m³/日未満のし尿処分施設の結果を図8に示した。全窒素は2施設とも200mg/Lを超過しており、各態窒素の大部分はNO₃-Nであった。どちらの施設も高負荷処理方式による処理で、活性汚泥処理に加えて砂ろ過と活性炭処理しているが、排水基準の適用施設と比べると高濃度であり、窒素削減効果があがっているとはいえない。今後硝酸性窒素等の排水基準(暫定基準

200mg/L)が適用されると排水基準超過の恐れがあるので、窒素化合物削減対策を指導している。

6) その他のし尿処理施設

図9にその他のし尿処理施設の結果を示した。

その他各種商品小売施設は平均排水量 50m³/日未満であるが、全窒素が 93mg/Lであった。各態窒素の大半が NH₄-Nである。採水時、この施設は合併処理浄化槽設置後間もない時期であったので、浄化槽に流入する汚水の

有機物と栄養塩のバランスが悪く、浄化槽がうまく機能していなかったと考えられる。今後、硝酸性窒素等の排水基準が適用されると、排水基準の超過が考えられるので、浄化槽の維持管理に留意するよう指導を行った。

高等専門学校では全窒素が 58mg/Lであった。NO₃-Nとその他の窒素の割合が大きい。この施設は採水時、浄化槽の機能に問題が生じており、全窒素以外の一般項目で排水基準に不適合 (pH5.1, COD127

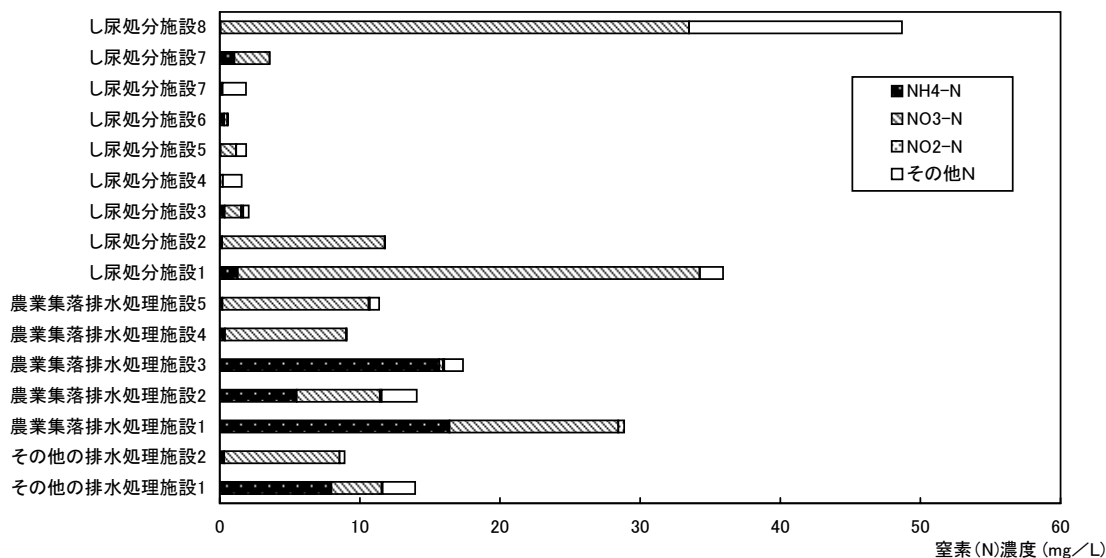


図7 し尿処理施設

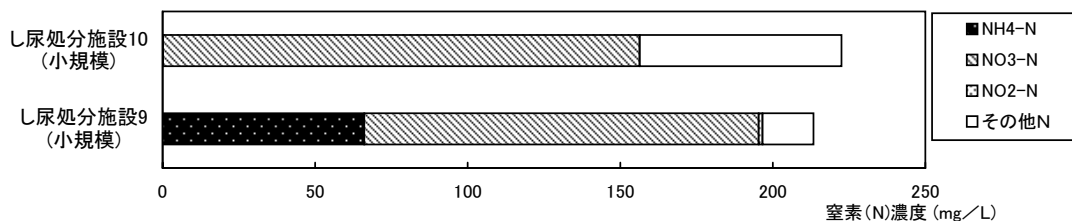


図8 小規模し尿処理施設

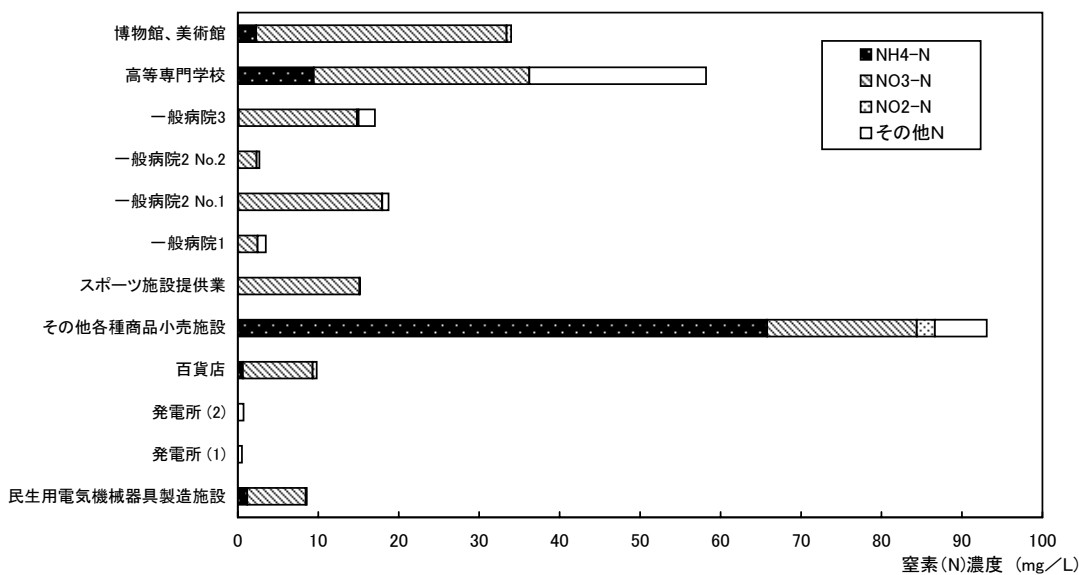


図9 その他のし尿処理施設

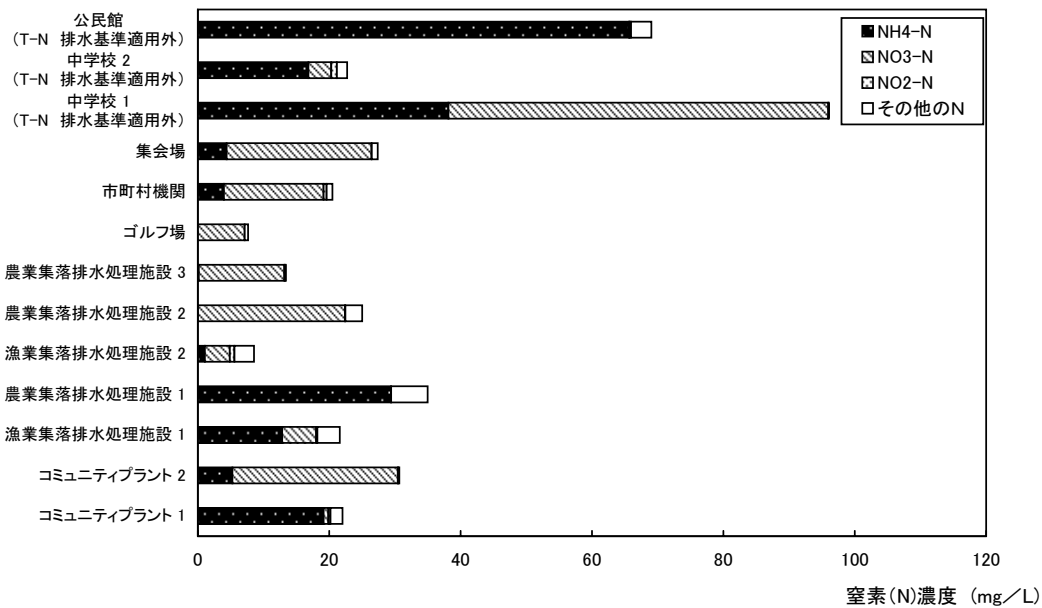


図 10 201 人以上 500 人以下のし尿浄化槽

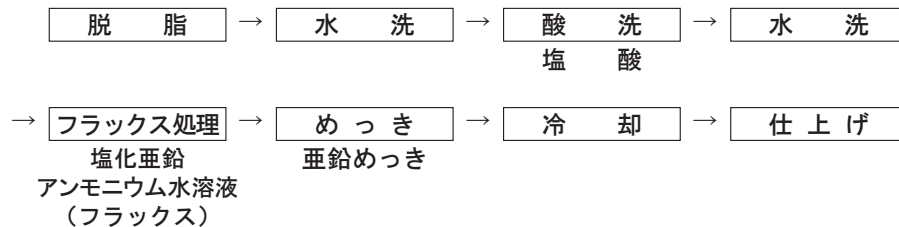


図 11 表面処理施設の製造工程

mg/L, SS270mg/L)であったことから、浄化槽による汚水処理機能が低下していたと考えられる。この施設は、その後、公共下水道に接続した。

その他の施設では全窒素は 40mg/L以下でその組成はほとんどがNO₃-Nであった。浄化槽の構造により、放流水質に差はあると思われるが、この結果からみて、汚水は浄化槽によって適正に処理されていると考えられる。

7) 201 人以上 500 人以下のし尿浄化槽

瀬戸内海においては、201 人以上 500 人以下のし尿処理施設はみなし指定地域特定施設として規制が行われている。これらの施設の結果を図 10 に示した。

全窒素の排水基準が適用される平均排水量 50m³/日以上の施設(コミュニティプラント 1～集会場)の全窒素は 5.6mg/Lから 31mg/Lで、その組成は大部分がNH₄-N又はNO₃-Nであった。

また、最大排水量 50m³/日未満の 3 施設(中学校 1～公民館)については、全窒素が 23mg/Lから 96mg/Lで、組成はNH₄-N又はNO₃-Nであった。全窒素が高い傾向にあるのは、全窒素の排水基準が適用されず排水処理における窒素化合物の削減対策がなされていないためと考えられる。これらの浄化槽について、浄化槽の維持管

理を十分行うよう技術指導を行っている。

2. 窒素化合物の排水処理技術指導

酸又はアルカリによる表面処理施設であるめっき業の表面処理鋼材製造施設で、全窒素が排水基準 120mg/Lを超えて検出されたことから、排水中の各態窒素を調査し、排水の汚染源を特定することを試みた。

まず、この施設の製造工程フローを図 11 に示す。

平成 12 年 8 月の全窒素濃度は、過去の調査結果と比較して高濃度であったので(図 12)、排水中の各態窒素を調査した。その結果NH₄-Nが 140mg/L、その他の窒素が 160mg/Lであった。この施設の排水処理は、凝集沈殿処理であるので、排水処理による窒素化合物の削減効果は低い。そこで工程内対策を行うこととした。めっき排水は、表面処理及びめっきに用いる薬液の老化した廃液と、素材を加工したものを水洗する低濃度の常時排水とがあり、また成分的には酸洗、アルカリ処理系、シアン系、クロム系その他の有害重金属を含む系に分けられる³⁾。NH₄-Nの排出源としてアンモニア、アンモニウム塩が考えられるので、製造工程で使用する薬剤を調査したところ、酸洗後のさびの発生を抑え、鉄と亜鉛の合金反応を促進させるために使用する、塩化亜鉛アンモニウム水溶液(フラックス)が原因ではないかと推定され

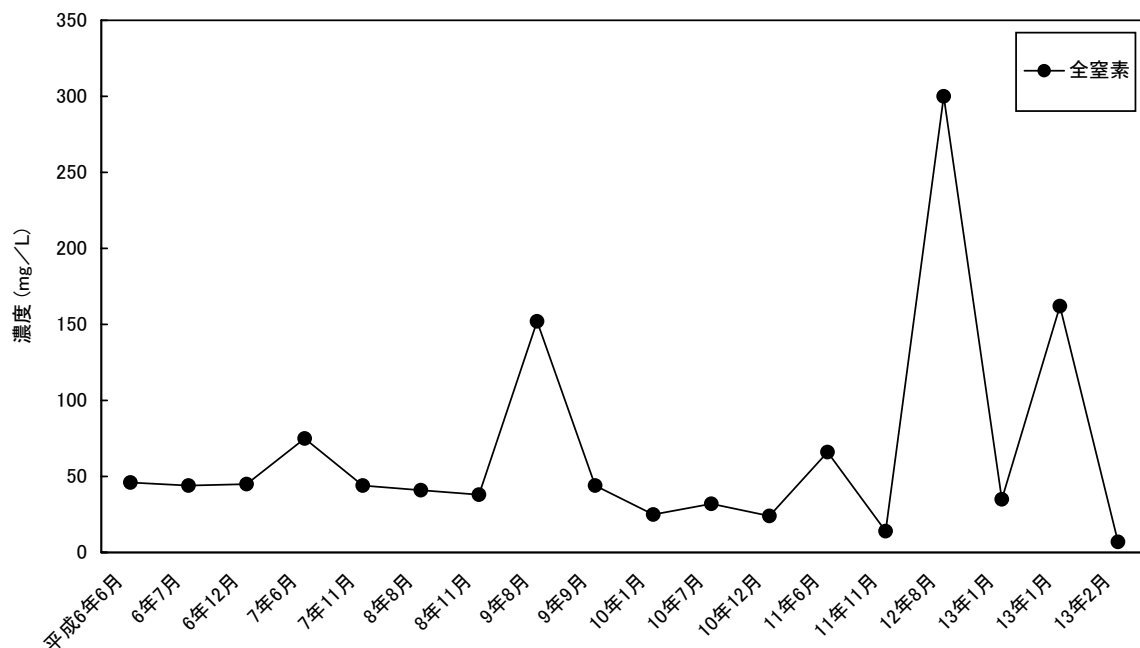


図 12 排水中の全窒素

た。

この結果をもとに、工程内対策について指導を行い、めっき工程にあるフラックス槽からのこぼれ液をなくすこと、放流水の自主検査実施の徹底を図った。この結果、排水中の全窒素濃度は平成 13 年 2 月調査時には排水基準値未満となり、 $\text{NH}_4\text{-N}$ も減少した。

まとめ

平成 11 年度及び 12 年度に実施した事業場排水の調査結果から、以下のことがわかった。

1. 業種により、窒素化合物の組成が異なる。

食品製造業の排水の場合、活性汚泥処理により十分酸化されるとほとんどが $\text{NO}_3\text{-N}$ に変化する。しかし汚水の流入量の変化や汚水の水質組成の変化により、処理施設が十分に機能せず、 $\text{NH}_4\text{-N}$ や $\text{NO}_2\text{-N}$ の割合が増加する場合がある。

繊維工業や無機化学工業製品製造業においては、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の割合が高くなる場合があり、この原因を検討したところ、製造工程内で使用する薬品に起因するものと推定された。

2. し尿処理施設は、活性汚泥処理に高度処理を組み合わせた施設の全窒素濃度が低かった。また、農業集落排水処理施設は、嫌気処理と好気処理の組み合わせによる処理方式の施設の全窒素濃度が低かった。

3. 水質汚濁防止法にかかる全窒素の排水基準適用施設においては、大部分の施設で排水基準に適合していた。

しかし、排水基準の適用されていない平均排水量 $50\text{m}^3/\text{日}$ 未満の事業場では、全窒素の排水基準 60mg/L を超過した施設があった。今後、硝酸性窒素等の排水基準が適用されることから、工程内対策、高度処理の導入等が必要である。

今回、事業場排水中の各態窒素を調査することにより排水中の窒素化合物の特性が把握でき、窒素化合物の発生源を確認して効果的な工程内対策を指導することができた。また、各態窒素は排水処理工程において適正な処理・管理がなされているかどうかの指標となることがわかった。

今後、この調査を継続し、より多くの業種において各態窒素の排出実態を調査し、窒素化合物削減対策を効果的に実施するための基礎資料としていく予定である。

文献

- 1) 環境省：中央環境審議会水質部会総量規制基準等専門委員会資料 (2000)
- 2) 通商産業省環境立地局：公害防止の技術と法規，133～134 (1995)
- 3) 同，38～39 (1995)