

2 化 学 部

2.1 石油製品中全窒素分析法の検討

その2 非水銀触媒による標準試料の分析

田畑一郎 古川郁子

Determination of Total-Nitrogen in Petroleum Products (Part II)

Using non-Mercury Catalyst for Standard Samples

Ichiro TABATA and Ikuko FURUKAWA

前報で硫酸銅-セレン系触媒を用いた分析法を検討し良好な結果を得たので今回は窒素含有量の異なる二種類の標準試料(石油学会認定)について同方法で分析し検討を行った。

その結果全窒素 0.052% の試料については変動係数 1.72%, 全窒素 0.303% の試料については 1.80% で両試料とも良好な分析結果がえられた。

1. はじめに

従来の JIS 法に定められている 4 方法のうち一般に広く行われている分析法はマクロケルダール法であるが、この方法は分解触媒に水銀あるいは水銀化合物を用いているため、廃液の処理に問題があり、また分解にかなりの時間を要し分析時間が長くなるなどの問題があった。

その後 1980 年 3 月に JIS 法が改訂され、水銀触媒の代替として硫酸銅触媒が採用されるようになった。また 4 方法のうち自動デュマ法は試験結果に偏りがあるという理由で削除されている。

前報では分解触媒に JISK-2609(1975) のミクロケルダール法に採用されている硫酸銅-セレン系触媒を、水蒸気蒸留装置は JISM-8813(1976) のセミミクロケルダール法に採用されているものを用いて分析し、マクロケルダール法(JISK 2609-1975) で分析した分析値と比較検討して良好な結果を得た。

そこで今回はこの方法で窒素含有量の異なる二試料について分析した結果についてのべる。

2. 実験方法

実験方法は試料採取量、操作等とも前報(鹿工試年報 No. 26-1979) にしたがった。

標準試料：重油窒素分標準試料

(社団法人 石油学会認定)

(1) 窒素分 0.052%

(2) 窒素分 0.303%

なお今回は前報で用いた指示薬のメチルパープルが入手できなかったためメチルレッド・メチルパープル混合溶液を用いた。

3. 実験結果および考察

実験法に関する考察については前報で検討したのでここでは省略する。

試料(1)、(2)についてそれぞれ 12 回分析し最大値、最小値を除いた結果を次表に示す。

表にみられるように窒素の低含有試料(1)については分析値間の変動係数も 1.72% と低く良好な結果が得られた。高含有量試料(2)についても分析値に多少のバラツキはあるが同様に良好な結果が得られた。前報にも述べたようにこの方法は分解

重油窒素分標準試料分析結果

試料	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均値	標準偏差	変動係数
標準試料(1)	0.052	0.053	0.053	0.053	0.051	0.051	0.052	0.051	0.051	0.053	0.052	0.00089	172(%)
〃 (2)	0.312	0.306	0.305	0.304	0.303	0.312	0.294	0.298	0.306	0.299	0.304	0.00546	182(%)

に要する時間が3～4時間と短かく、分析時間の短縮も計られる。

燃料油中の全窒素分析法に小沢らは金属触媒のかわりに過酸化水素を用いた分解法を検討し、良好な結果をえているので今後、廃液の処理、分析時間の短縮といった面から金属触媒を用いない分析法が広く行われるようになると考えられる。

4. おわりに

硫酸銅－セレン系触媒を用いた石油製品中の全窒素分析法を検討し、従来法と比較して良好な結果がえられたが、窒素含有量の異なる試料についても同様、良好な結果がえられた。

本実験では分解触媒に硫酸銅－セレン系触媒を用いたが本法の検討と前後してJIS法が改訂され、分解触媒に硫酸銅－硫酸カリウムが採用されるようになった。この硫酸銅系の触媒を用いて本法で分析し、良好な結果がえられるか検討したい。

参考文献

- 1) 田畑, 古川, 鹿工試年報 **26** 47(1980)
- 2) JIS K 2069 (1975), (1980), 同解説 (1980)
- 3) JIS M 8813 (1976)
- 4) 森田, 小暮, 野村, 化学技術研究所報告 **75** No 1 (1980)
- 5) 小沢 神奈川県工試研究報告 No 51/81

2.2 甘しょでんぷん工場排水処理実験結果 — 曝気処理および臭気対策について —

蓑輪迪夫, 田畑一郎, 伊藤博雅, 間世田春作, 松久保好太郎

Experiment of Sweet Potato Starch Wast Water Treatment

— Aeration Process and Prevention of Offensive Odor —

Michio MINOWA, Ichiro TABATA, Hiromasa ITO, Shyunsaku MASEDA and Koutaro MATSUKUBO.

甘しょでんぷん工場排水の曝気処理および沈でん池を被覆した場合のBOD除去、臭気対策などについて工場において実験を行った。

被覆した蛋白沈でん池においては、内部では強い臭気を感じたが、外部では臭気をほとんど感じられなかった。

被覆した池では、嫌気分解によるBODの低下は、90日経過後もみられなかった。

対照の開放池では、BODは90日で約70%低下した。

曝気処理により臭気は感じられなくなる。曝気処理によるBODの低下の速さは、水温の影響が大きい。

1. はじめに

甘しょでんぶん工場の排水については、その排水基準が、昭和56年6月24日より、一般基準値に移行するため、すでに鹿児島県において指導方針にもとずき、各工場の排水処理施設の整備につめて来ている。

この方法は、1段NS廃水（甘しょを磨砕し、粕を分離したのち、遠心分離してでんぶんと廃水とを分けた後の廃水）を全量貯留し、このうち1/10容は蛋白沈殿池とし、この池を通過した排水を貯留し1/10容を曝気池とし、この池で曝気処理を行い、目的水質までBODの低下を図る方法である。

今後これらの処理施設で各工場各々の事情等を考慮した効果的な運転管理を行わねばならないが、この方法において、長期間排水を貯留するため貯留池からの悪臭が大きな問題となって来ている。

蛋白沈でん池

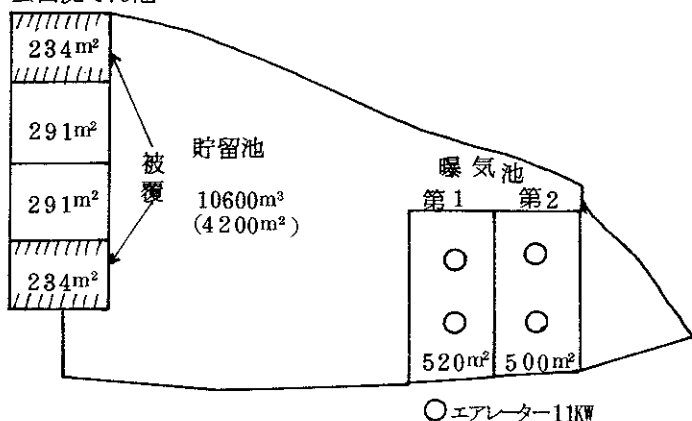


図2 阿多農協工場排水処理施設概略図

したがって、とくに排水中の蛋白質が腐敗して悪臭を発生するものになっていると考えられることから、蛋白質が比較的多く、濃縮している蛋白沈でん池を被覆することにより臭気の発散を防止することができないかどうか、また嫌気分解によって、BODの低下がどの程度行われるかということ、および曝気池におけるBODの低下の状態で、臭気の除去の状態などの検討を行うために、でん粉工場において実験を行った。

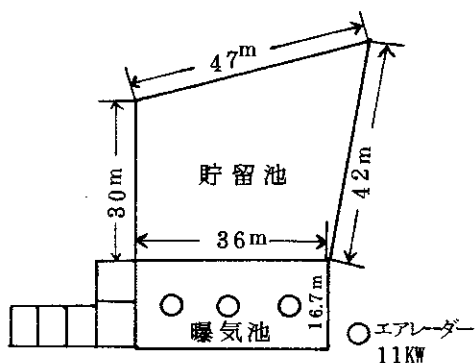


図1 東市来農協工場排水処理施設概略図

このような食品工場の有機性廃水からの悪臭の発生は、嫌気状態における腐敗により、悪臭を発生することが多い。

甘しょでん粉廃水も、排水を貯留することにより、嫌気状態となり悪臭を発生する。（ほかに粕だめなどから発生する臭いもある）。

これら廃水からの悪臭を防止するためには、貯留槽を被覆し臭気が外部にもれないようにするか、最初から曝気などを行うことにより好気状態に保ち、腐敗による悪臭を生じないようにすることが考えられる。

甘しょでんぶん工場の排水においては、貯留池が広大なものとなり、これを完全に被覆することは経済的に極めて困難なことである。

また、併せて実験室において曝気実験を行った。以下に結果について報告する。

2. 実験の方法

実験は、1) 東市来農協工場、2) 阿多農協工場の協力で行った。

2.1 東市来農協工場における実験

東市来農協工場では、実験の開始がおくれ、5

月に入ってから行ったため、曝気池の排水が、雨水や、貯留池の湧水などにより希釈されてBOD初濃度は540 mg/lとかなり低濃度であった。

曝気池の大きさは、図1に示すように、601m²、有効水深2mで、水量約1200m³である。

また曝気には、11KW、富士電気製エアレーター3台のうち1台が用いられた。

2.2 阿多農協工場における実験

阿多農協工場では図2に示すように排水処理施設が設置されている。

2.2.1 蛋白沈でん池を被覆することによる実験

蛋白沈でん池はつぎの3試験区を設定した。

A) 開放池(対照として)

B) 被覆し汚泥無添加池

C) 被覆し嫌気性汚泥添加池

B, C池には、液面に薄い発泡スチロールシートを浮かべ、さらにその上をカマボコ型のビニールハウスで被覆。

Cにはサツマ化工(株)のクエン酸工場の嫌気汚泥約5m³を添加。

2.2.2 曝気による処理

曝気池は図2のように、第1曝気池 520m²水深実験当初196cm、終了時160cm、約1000m³

第2曝気池は、500m²、水深160cm約800m³曝気はいづれも、11KW富士電気製エアレーター2台のうち1台を使用した。

第1曝気池は、1月19日より曝気を開始し、その間第2曝気池は無曝気の状態で放置した。

第2曝気池の曝気は3月30日より開始した。

実験室において第1曝気と同じ排水を同時に曝気を開始した。なお曝気槽は45lの槽を用い、

曝気には9.5KW小型エアポンプ、直径5cmのエアボールを用いた。

空気量は3~4l/分で通気した。

2.3 分析方法

1) pH, 水温: 横河電気製pH51型を用いた。

2) DO: 堀場U-7DOにより測定した。

3) COD: JISK0102 過マンガン酸カリウムによる酸性酸化法により求めた。

4) BOD: JISK0102 一般希釈法による。

5) SS: JISK0102, GFP法による。

6) T-N, TOC: 住化ガスクロ方式全有機炭素—全窒素分析装置GCT-12N型装置により求めた。

7) T-P: JISK0102モリブデン青法による。

8) 有機酸: 試料を硫酸酸性において水蒸気蒸留し留出液を水酸化ナトリウム溶液で滴定し全有機酸を酢酸として求めた。

3. 実験の結果および考察

3.1 東市来農協工場での実験の結果を表1

表1 甘しょでんぶん排水曝気実験結果(東市来農協工場)

項目 採水年月日	経過 日数	天候	気温 (℃)	水温 (℃)	pH	DO (mg/l)	COD (mg/l)	BOD (mg/l)	TOC (mg/l)	SS (mg/l)	BOD COD	BOD TOC
S5.5.6原水	0	晴	16.8	18.3	6.5	0	294	542	415	253	1.84	1.31
" 上澄水	0	"					248	508	419		2.05	1.21
5.7	1	曇	16.8	16.8	7.2	0	300	375	391	304	1.25	0.96
5.8	2	雨	16.0	16.2	7.3	6.0	287	288	356	294	1.00	0.81
5.10	4	晴	26.0	15.8	7.5	6.0	248	105	300	166	0.42	0.35
5.13	7	"	27.0	18.9	7.7	6.8	242	96	280	258	0.40	0.34
5.17	11	"	25.0	18.2	8.0	8.7	174	62	170	214	0.36	0.36

に、BOD、CODの変化を図3に示す。

BOD初濃度542mg/lのものが、4日目で105mg/lに、11日目で62.1mg/lとなった、またCODは、294mg/lから174mg/lに、TOC253mg/lから170mg/l、SSは304mg/l～166mg/lの間の値を示した。

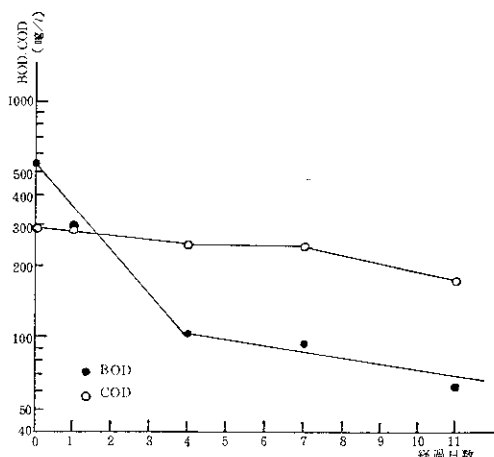


図3 甘しょでんぷん排水曝気
処理結果

水温は、16～19℃の間であった。

図3にみるようにBODは4日目で105mg/lとかなり早く分解が進み、7日目に96mg/l、11日目に62mg/lとやがて分解の速度がおそくなる傾向がみられる。

DOは、1日目までは0であったが、2日目からは、6mg/lと十分供給されている。

BOD/COD、BOD/TOCの値をみると、原水の1.84、1.31（前者がBOD/COD、後者がBOD/TOC以下同様）、1日目1.25、0.96、2日目1.0、0.81、4日目0.42、0.35となり、BOD/CODあるいはBOD/TOCの値が高い間は分解が早く、以後7日目の0.4、0.34、11日目0.36、0.36となりBOD/CODが0.4、BOD/TOCが0.35附近になって分解がおそくなる傾向がみられ、このようにBODの分解の速さに、BOD/COD、BOD/TOCの値が関係していることがわかる。

臭気については、曝気開始後10～20分で池の周囲において臭いをそれ程感じなくなり、その後臭いはほとんど感じられず、曝気の効果があることがわかる。

3.2 阿多豊協における実験

3.2.1 蛋白沈でん池の被覆による臭気防止および、嫌気処理

蛋白沈殿池の被覆区および開放区の水質分析結果を表2に示す。

この実験において、被覆した蛋白沈でん池の内部では強い臭気の発生があったが、外部では臭気はほとんど感じられなかった。

開放区ではかなり臭気の発生が感じられた。

BODの変化についてみると、被覆池では表2にみるように、約90日経過後もほとんど変化がみられなかった。むしろ開放区において60日で約60%、90日で約70%のBODの低下がみられた。

（ただしこれらの分析は、80分静置後の上層部について行ったものである）。

普通メタン発酵によりBODの除去を行う場合、メタン菌を含む汚泥に、これより少い量の排水を流入せしめる必要があり、実験室で行ったでん粉排水のメタン発酵の実験においても、最大有機物負荷量は5g/l・日であり、排水中の有機物濃度を1.67%とすれば、1日の最大添加量は汚泥1l当たり300mlとなり排水量の3倍以上の汚泥量をあらかじめ準備しておく必要がある。

今回の工場実験では少い種汚泥でBODの分解が進むかどうか検討を行ったが、この程度の汚泥では、BODの分解は進まないことがわかった。

開放区においてむしろBODの分解が進んだのは開放されているため分解し大気に放散される物質の移動がしやすいことも一つの原因と考えられるがこれらのことは今後の検討を要する。

3.2.2 曝気実験

曝気池における、曝気実験結果および実験室における曝気実験結果を表3、4、5、および図

表 2 蛋白池の被覆実験結果

試料	試料採取 年月日	気温 (°C)	水温 (°C)	pH	COD (mg/l)	BOD (mg/l)	SS (mg/l)
開放池	5.6. 1 22	4.1	5.8	4.8	1830	5220	2240
	2 4	9.0	6.8	4.7	1500	5310	1840
	3 30	—	11.8	4.3	927	2230	660
	4 17	24.3	17.0	—	—	—	—
	4 30	18.3	17.8	4.8	905	1640	1100
被無 覆添 汚加 泥池	1 22	21.0※	12.4	5.0	1500	3910	1590
	2 4	15.0※	14.0	5.1	1640	4930	2120
	3 30	—	19.3	4.9	1360	3570	1420
	4 17	34.1※	—	—	—	—	—
	4 30	—	25.2	5.4	1300	3490	1250
被汚 覆泥 嫌添 氣加 性池	1 22	15.5※	11.5	4.6	1760	4960	1780
	2 4	15.0※	12.8	4.7	1650	3600	1810
	3 30	—	20.7	4.3	1490	4240	1460
	4 17	38.7※	25.0	4.7	—	—	—
	4 30	—	27.9	4.7	1640	4960	2260

注) ※ 被覆池内部の気温である。

4 に示す。

臭気については、曝気開始直後はかなり強く感

第1曝気池の曝気開始は、1月19日より始めた。じられたが約1時間後には臭気はほとんど感じら

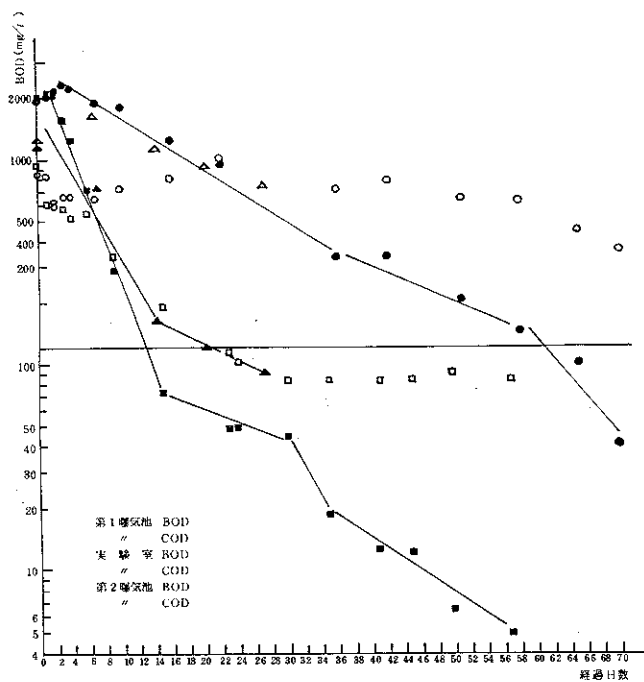


図 4 甘しょでんぶん排水曝気処理結果

表 3 甘しょでんぶん工場廃水曝気処理試験結果

試料採取 年月日	経過日数 日	天候	気温 (°C)	水温 (°C)	pH	D O (mg/l)	SV ₃₀ (%)	COD (mg/l)	BOD (mg/l)	SS (mg/l)	TOC (mg/l)	T-N (mg/l)	T-P (mg/l)	有機酸 (mg/l)	BOD/COD
56. 1. 19	0	くもり	10.3	5.3	4.8	0	10.0	874 806	1740 1960	492	1190	79	24.8	852	2.43
20	1	くもり	8.5	5.4	4.8	10.3	10.0	902 854	2060 2050	582	1250	84	28.7	864	2.40
21	2	はれ	9.4	5.0	4.8	11.1	10.0	621 608	2080 2230	584	1150	94		883	3.67
22	3	はれ	4.1	4.0	4.9	11.5	10.0	679 672	2360 2330	654	1310	95		902	3.47
23	4	はれ	12.7	2.7	4.8	12.3		635 676	2170 2210	700	1280	93		871	3.27
26	7	くもり	6.8	6.7	5.0	9.8		696 658	2000 1960	820	1160	110		799	2.98
29	10	くもり	5.8	5.0	5.2	7.6		766 735	1930 1870	888	1210	120			2.54
2. 4	16	はれ	9.0	4.8	7.5	8.0		986 832	1220 1270	1180	969	150		318	1.53
10	22	はれ	11.2	8.3	7.8	4.7		1230 1040	1050 996	2280	1060	170		244	0.96
24	36	くもり	14.8	11.6	7.7	8.0		1120 738	615 320	1780	977	230		34	0.43
8. 2	42	くもり	12.0	6.5	8.6	10.8		1240 800	541 347	2350	1310	350		16	0.43
9	49	はれ						717 582	213 195	1080					0.34
11	51	はれ	15.3	8.3	8.5	9.3		984 667	364 215	1560	1080	280			0.32
18	58	はれ	17.2	9.6	8.8	10.7		976 626	251 150	1750	870	270			0.24
25	65	あめ	18.7	16.3	8.6	8.1		622 459	147 105	910	563	180			0.23
30	70	あめ	13.0	10.9	8.1	9.1		547 376	71.7 42	945	495	160	28.7		0.11
4. 17		はれ	24.3	17.0	7.2	0									

註 { 斜線上部は混合水
下部は30分
沈降上澄水

表 4 曝気処理実験結果（実験室における）

試料採取 年月日	経過日数 日	気温 (°C)	水温 (°C)	pH	DO (mg/l)	SV ₃₀ (%)	COD (mg/l)	BOD (mg/l)	SS (mg/l)	TOC (mg/l)	T-N (mg/l)	T-P (mg/l)	BOD COD
5. 1. 20	0	14.0	8.8	4.8	9.8		902	2060					2.40
21	1	12.2	11.0	4.0	9.5		604	2190					3.68
22	2	12.0	11.0	4.0	8.5		618	2020					3.27
23	3	12.0	11.4	4.2	4.6		598	1600	664				2.68
24	4	13.2	12.5	6.8	7.0		587	1280	646				2.38
26	6	13.8	13.5	7.5	3.0	9.2	560	722	786				1.29
30	10	13.8	13.0	7.8	6.5	14	347	295	656	374	54	18.3	0.85
2. 4	15	13.0	11.5	8.4	6.0	10	198	75.1	418				0.38
12	23	13.0	11.6	8.7	8.5	7	117	50.0	460	256	45	17.4	0.48
13	24	13.5	12.0	8.7	8.0	—	108	50.8	—				0.47
19	30	17.5	16.0	8.6	7.0	6	86.6	46.7	276				0.54
24	35	16.8	16.0	8.7	7.5	6	88.6	19.0	338				0.21
3. 2	41	11.7	10.4	8.7	8.0	5	87.6	12.9	192				0.15
6	45	14.0	13.0	8.7	7.6	5	87.0	12.6	133	(3/4) 78.5	34		0.14
12	50	14.4	13.0	8.7	6.8	5	96.4	6.7	162				0.07
19	57					5	88.9	5.0	139				0.06
26	64					4	77.1	—	119				

表 5 無曝気状態における水質の経日変化

試料採取 年月日	経過日数 日	天候	気温 (°C)	水温 (°C)	pH	D O (mg/l)	SV ₈₀ (%)	COD (mg/l)	BOD (mg/l)	SS (mg/l)	TOC (mg/l)	T-N (mg/l)	T-P (mg/l)	有機酸 (mg/l)	BOD COD
56. 1. 19	0														
20	1														
21	2														
22	3	はれ	4.1	5.5	4.9	0									
23	4	はれ	12.7	6.6	4.8	0									
26	7	くもり	6.8	6.7	4.9	0									
29	10	くもり	5.8	6.4	4.8	0		444	1960		915	46			4.4
2. 4	16	はれ	9.0	6.6	4.9	0		362	1550		724	45			4.28
10	22	はれ	11.2	8.2	5.1	0.6									
24	36	くもり	14.8	10.9	8.5	0.9		502	795		536	130			1.58
3. 2	42	くもり	12.0	6.6	7.2	0		412	886		650	130			2.13
11	51	はれ	15.3	12.3	7.1	0.3		452	888		574	150			1.93
18	58	はれ	17.2	10.7	7.5	0		415	632						
25	65	あめ	18.7	16.3	7.6	0		306							
30	70	あめ	13.0	12.1	6.9	7.2	100	921 882	710 675	1480	660	250	28.6	176.5	0.77
↓	4. 3	はれ	16.0	13.3	7.1	0.1	100	1840 1300	1190 1180	2490	1110	390	20.1	326.5	0.91
曝	10	くもり	14.7	16.9	7.6	0.6	100	1880 1780	843 740	2580	1580	570		200.5	0.42
気	17	はれ	24.3	16.3	7.8	6.9	100	1110 1110	181 167	1050	810	470		245.5	0.15
開	23	はれ	17.2	12.7	8.2	8.9	100	950 937	133 123	1040	720	420		75.0	0.13
始	30	はれ	18.3	17.4	8.2	9.1	100	1110 769	190 92.5	1210	590	350	24.8	54.0	0.12

れなくなった。

BODは表3, 図4にみるように, 初濃度2000mg/lのものが水質基準値の120mg/lに低下するのに60日を要した。

同じ排水を実験室において曝気を行った場合初濃度2000mg/lのものが13日で120mg/lに低下した。

このBOD低下の速度の差については,

SS濃度は, 工場において, 曝気開始後16日程度までは500~1100mg/l, 実験室では420~790mg/lで大差はない。

溶存酸素は, 両者とも十分供給されている。

水温は現場ではとくに最初から16日間ぐらいは2.7~9°, 普通4~5°C, (これは11時頃の比較的温くなったときの水温で夜間の水温低下はもっと大きいと考えられる。)

一方実験室では9~13°C (連続記録の結果では夜間の水温低下はほとんどなかった。)

このことから, この両者のBODの低下の速さの差は, 水温の影響が大きいと考えられる。

なお甘しょでんぶん工場排水の曝気処理において, 温度の影響が大きいことはすでに報告を行っている¹⁾。

曝気処理でBOD低下の効果を速めるためには, 温度の高くなった時期に開始することが得策である。

BOD低下の状態は, 1)の東市来豊協での結果にもみられたように, BOD/CODあるいはBOD/TOCの比が, 関係し, とくに実験室での曝気実験では, 表4, 図4のようにBOD/CODが最初の2.4~3.6, 15日目BOD75.1mg/l, BOD/COD0.4になり始めるまでは速く, 30日頃まで0.4~0.5が続きこの間遅く, つぎに0.2~0.06のときや速くなり, BOD/CODあるいはBOD/TOCの値により段階的にBOD低下の状態が変る。

このようにBOD/COD, BOD/TOCの値は, BOD分解の進み方の状態をみるための, 実際の処理時

の運転管理の一つの指標となると考えられる。

つぎに第1曝気池に隣接する, 第2曝気池においては表5のようにBOD初濃度2000mg/lのものが, 上澄水において, 10日間ではあまり変化がないが, 16日目で1500mg/l 約23%, 58日目で630mg/l 約6.9%低下し, 液も黒色に変化し, 74日経過した混合液では, 1190mg/l と約41%低下し, pHも最初の4.8から, 36日頃から7~8.5と上り, 嫌気分解が進んでいる。

この間臭気はさほど感じられなかった。

第1曝気池の排水は, 第1段NS排水を直接導入したが, 途中で水もれなどのため, 貯留槽の液を1/2程度追加したものである。

この実験開始時のBODが2000mg/lと予想より低く, すり込終了直後の分析を行っていないが, 普通5~6000mg/l あるいはそれ以上と考えられるが, 実験開始約50日間で自然浄化がある程度あったと考えられ, この点は今後検討する必要がある。

このように, 排水を自然放置することにより, 嫌気による浄化がかなり期待できるので, 実際の運転の場合は, 冬期水温の低い時期は静置し, また臭気の発生もそれほどないのでBODの自然低下を行わせ, のち曝気処理を行う方が得策と考えられる。

第2曝気池においての曝気処理結果は表5のように, 初濃度1190mg/lのものが20日間で120mg/lに低下している。

この期間の水温は, 12~17°Cであった。

このBODの低下の速さは, 第1曝気池での同濃度からよりも速く, 分解されている。

つぎに曝気処理において, 有機酸は, 表3, 5にみるように, 減少し, これにともなってpHの上昇がみられる。

4. おわりに

以上実験の結果を要約すると、

1) 阿多農協において、でんぶんすり込み後約1週間で、すでに蛋白沈でん池では臭気をかなり感じた。貯留池(蛋白沈でん池を経た排水が流入する)、および曝気池(本実験のため1段NS排水を直接流入させた)においては、すり込み終了後、実験開始の1ヶ月半程度の間、ある程度の臭気は感じられたが蛋白池と比較して少なかった。

2) 本実験での被覆した蛋白沈でん池において、内部では強い臭気があったが、外部周辺において臭気はほとんど感じられなかった。

BODの変化については、メタン菌の投入区と、無投入区との差はなく、BODの低下はあまり見られなかった。

蛋白沈でん池の開放区においては、臭気の発生はかなり強く感じられた。

この池において、約60日後で凡そ60%、90日で約70%のBODの低下がみられた。(ただし、30分静置後の上層部において)

3) 曝気池において、曝気開始直後はかなり強い臭気を感じたが、東市来農協工場においては、20分程度、阿多農協においては、約1時間後で臭気はほとんど感じられなくなった。

この曝気開始後の臭気を感じなくなるまでの時間は、排水のBOD濃度、蛋白の含有量によって、かなり異と考えられ、以前の実験では、BOD 4580 mg/l の場合2~3日を要した例もある。

BOD低下については、東市来農協では、BOD 542 mg/l が4日目で105 mg/l に、この時の水温17~20℃、阿多農協工場においては、2000 mg/l が、60日で120 mg/l に、このとき水温は、3~10℃平均5℃、同排水は実験室では13日で120 mg/l になった、このときの水温は、9~14℃、このように、BODの分解は水温が大きく影響し、冬期の曝気処理は不利であることがわかる。

4) 第2曝気池において、無曝気の状態、第1曝気池の曝気開始後約70日放置した場合、初

濃度BOD 2000 mg/l が、1200 mg/l に低下し、この間液の色が黒色をおび、pHも4.8~7.6と上昇し、嫌気性分解による、BODの低下がみられた。

またこの排水を曝気すると、初濃度BOD 1200 mg/l のものが、20日間で、120 mg/l に低下した。

自然放置の期間中および曝気期間中、臭気は、さほど感じられなかった。

5) 曝気処理によって有機酸は著しく減少し、それにともなう、pHの上昇がみられた。

6) 甘しょでんぶん工場排水処理における臭気防止対策としては、蛋白池を被覆することによりある程度臭気の発散を防ぐことはできるが、貯留池による、とくに暖くなる時期での臭気の影響もあり、貯留池も全面被覆することが望ましいが、これは、経済的に極めて困難なことと考えられる。

つぎに、考えられることは、蛋白池、貯留池、曝気池と分けず、貯留池とし、冬期比較的臭気の影響の少ない期間は、自然浄化によるBODの低下をできるだけ行い、後全量曝気処理する方法が考えられるが、この際のエアレーター等の動力の所要量その他については今後検討する必要がある。

7) 長期間曝気において、活性汚泥の濃度を適正に保つことにより、浄化速度を早めることが必要であるが、汚泥の沈降性、バルキング状態発生の有無、必要動力の増加など、実際運転面で検討する必要があることが多い。

8) 以上の実験データは、東市来農協工場、および阿多農協工場においての実験の結果であり、実際には、原料芋の種類、処理施設の状況、エアレーターの種類など各工場によってそれぞれ条件が異なるので、BODの低下の状態なども多少の差が生じる可能性があり、今後各工場の実態に応じた、対応が必要と考えられる。

最後に阿多農協工場における実験は、鹿児島県農政部農産蚕糸課による、「でん粉工場悪臭防止

対策実験事業」により行われたものであり、同課の榎木技術主幹、池端技師、ほかの方々の御協力、東市来農協工場西峯工場長、阿多農協工場今村工場長、ならびに鹿児島県経済農協連、永浜、西本、末野の各氏

の御助力によることを附記し深謝します。

文 献

1) 養輪, 田畑, 伊藤, 石原, 鹿工誌年報

22, 31 (1975)

2.3 しょう油中の全窒素分の迅速定量について

間世田春作, 水元弘二

Determination of Total Nitrogen in Shoyu by Combustion Method with GC
Shyunsaku MASEDA, Koji MIZUMOTO

1. 緒 言

しょう油の全窒素分は、品質管理、JIS 規格分析等、重要な分析の一つである。JISでは、ケルダール法が採用されているが、分解に長時間を要することが欠点となっている。

そこで、最近はいろいろな迅速定量分析装置が¹⁾²⁾³⁾開発され、これらに関する研究も行われている。

これらの装置は、原理的には分解をケルダール法によるものと燃焼式によるものの二つに分けられる。

今回は、燃焼方式により、全窒素分を窒素ガス、全炭素分を二酸化炭素とした後、ガスクロマトグラフで検出する、全有機炭素—全窒素分析装置を使って、しょう油中の全窒素分について、ケルダール法との比較を行ったので報告する。

2. 実 験

2.1 装 置

住化ガスクロ方式全有機炭素—全窒素分析装置
GCT-12N型 (クロマトパック付)

2.2 試薬および試料

全窒素 (以下 T・N) 用標準試薬

尿素 (特級 和光純薬)

全有機炭素 (以下 TOC) 用標準試薬

フタル酸水素カリウム (特級 和光純薬)

試料

農林規格審査出品物 22点

2.3 検量線の作成

T・N標準試薬より、T・Nが 50 mg/l, 100 mg/l, 150 mg/l, 200 mg/l 標準溶液を調整し測定した結果、濃度とクロマトパックのカウント数の間に直線性が認められた。また、T・N 150 mg/l 溶液の 5 回繰返し測定を行った結果、測定値の変動係数は 0.33% であった。しょう油の分析にあたっては、100 mg/l, 200 mg/l の二点検量線法によりクロマトパックで解析定量した。

2.4 測定条件

分析装置の測定条件を Table 1 に示す。
しょう油 1 ml を採り、100 ml にメスアップし、その 20 μ l をマイクロシリンジで採って試料注入口より注入する。なお、ケルダール法は、しょう油の日本農林規格⁴⁾により測定した。