

ペルオキシ二硫酸カリウム分解による 汚泥系試料の全窒素分析について

水再生水質課 ○ 坂 本 俊 彦
牛 木 英 雄
環境管理課 吉 澤 明 子

1 はじめに

水再生水質課では、昭和 60 年にペルオキシ二硫酸カリウム分解（ペルオキシ分解）を用いた全窒素（T-N）分析（紫外線吸光光度法）の下水試料への適用を検討し、昭和 61 年度より本法を用いた分析を長年行っている。

しかし、水再生センターの調整槽分離液、調整汚泥、汚泥資源化センターの消化汚泥等汚泥系試料の T-N 分析では、現在に至るまで依然としてケルダール窒素法を採用している。これは、ペルオキシ分解の T-N 分析が下水試験方法の第 4 章一般汚泥試験には規定されていないことも理由の一つとして挙げられる。

しかし、ケルダール窒素法では、ケルダール分解前処理で有機性窒素を分解した後、アルカリ性にして蒸留し、留出液についてアンモニア性窒素を滴定により求める中和滴定法で行うため、分解前処理、蒸留操作等、分析に要する時間が長く、多数の試料の分析では分析効率に課題がある。

さらに、ケルダール分解では硫酸（20 ml）、中和滴定法の蒸留では、水酸化ナトリウム（40 % 90 ml）の劇物を多く使用し、水道、ガスの使用、ドラフト、排ガス洗浄装置運転によるエネルギー消費等の課題もある。

このため、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法（紫外線吸光光度法）の汚泥系試料への適用を検討したので報告する。

2 検討内容

2-1 ケルダール分解 T-N 分析値とペルオキシ分解 T-N 分析値との比較

水再生センターの調整槽分離液、調整汚泥、汚泥資源化センターの消化槽投入汚泥、消化汚泥、脱水ケーキの汚泥系各試料について、ケルダール分解分析値とペルオキシ分解分析値の比較を行い、相関関係を求めた。

データ数は、調整槽分離液 55、調整汚泥 55、消化槽投入汚泥 14、消化汚泥 25、脱水ケーキ 27 である。

2-2 ペルオキシ分解 T-N 分析値のばらつき

汚泥系各試料について、同一試料、同一試料量の 5 回繰り返し分析を行い、標準偏差（STD）、変動係数（CV）等を求めた。さらに、変動係数 5 % 以上について変動係数を引き上げているデータの特異データとして特定し、全ての分析データ中、特異データの出現する確率を求めた。

5 回繰り返しの測定回数は、調整槽分離液、調整汚泥では各 12 回（全分析データ 60）、消化槽投入汚泥、消化汚泥では各 20 回（全分析データ 100）、脱水ケーキでは 24 回（全分析データ 120）行った。

2-3 測定吸光度の上限値

ペルオキシ分解では、試料量が多くなると分解酸化が不十分となるため、測定吸光度の上限の検討を行った。

検討では、同一試料で試料量を段階的に 5 本採取し、分析値を求め、測定吸光度が 0.1～0.2 のデータを完全分解した 100 % 分析値とし、その値を基準として他の分析値との分解比率を求めた。

次に、測定吸光度を X 軸、分解比率を Y 軸として散布図を作成し、測定吸光度上限を段階的に定め、定めた吸光度上限より低いデータ数（N）、さらに N の中から分解比率 0.95 以上のデータ数（n）を求めた。

n/N が 0.95 以上になる測定吸光度から妥当なその上限値を決定した。

3 器具、試薬、装置及び汚泥系試料

3-1 器具、試薬、装置

分解試薬 10 ml 添加には柴田製マクロビペット、試料採取にはフィンビペットデジタル 1-5 ml、分解瓶は、スクリュウキャップ付 100 ml 分解瓶を用いた。分解試薬ペルオキシ二硫酸カリウムは窒素・りん測定用を用い、pH 調整の塩酸は有害金属測定用、ケルダール分解、蒸留操作等の試薬は特級を用いた。

オートクレーブはトミ精工 ES-35、分光光度計は日立製 U-3210、セルは 10 mm 石英セルを用いた。

3-2 汚泥系試料

汚泥系試料は、市内 11 か所の水再生センターの調整槽分離液、調整汚泥、北部および南部汚泥資源化センターの消化槽投入汚泥（遠心濃縮汚泥）、消化汚泥、脱水ケーキ（遠心脱水、ベルトプレスフィルター脱水）を用いた。

希釈倍率は、調整槽分離液 1～5 倍、調整汚泥 25～50 倍、消化槽投入汚泥 50～100 倍、消化汚泥 50～100 倍、脱水ケーキ 200～250 倍で調整し、10 ml 以下の試料量で検討した。

4 結果および考察

4-1 ケルダール分解 T-N 分析値とペルオキシ分解 T-N 分析値との比較

図-1 に調整汚泥の結果を、表-1 に汚泥系各試料の相関関係の結果を示す。図-1 より調整汚泥では回帰式の傾き 0.956、Y 切片 57.4、相関係数 0.965 と良好な結果が得られた。Y 切片 57.4 は、データ範囲平均 980 mg/l に対して 5.9 %であった。

表-1 より回帰式の傾き、Y 切片、相関係数は、各々、調整槽分離液では 1.02、-1.36、0.970、消化槽投入汚泥では 0.986、13.1、0.943、消化汚泥では 0.995、-11.4、0.930、脱水ケーキでは 1.00、14.1、0.904 であった。

各汚泥系試料の傾きは 0.956～1.02、Y 切片はデータ範囲平均に対して-3.4～5.9%と小さく、原点近傍にあり、相関係数も 0.904～0.970 と良好であることから、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法（紫外線吸光光度法）の汚泥系試料への適用が可能と判断できた。

4-2 ペルオキシ分解による T-N 分析値のばらつき

表-2 にペルオキシ分解分析値のばらつきの結果を示す。

分析値 (mg/l)、標準偏差 (mg/l)、変動係数 (%) の平均は、各々、調整槽分離液では 45.1、1.04、2.4、調整汚泥では 916、28.6、3.3、消化槽投入汚泥では 2830、108、3.8、消化汚泥では 2580、72.6、2.8、脱水ケーキでは 10300、358、3.5 と良好な結果が得られた。

変動係数が 5%以上の測定回数は、調整槽分離液では 12 回のうち 2 回 (5.0、5.8 %)、調整汚泥では 12 回のうち 1 回 (6.8 %)、消化槽投入汚泥では 20 回のうち 3 回 (6.8、9.1、11 %)、消化汚泥では 20 回のうち 2 回 (6.4、6.9 %)、脱水ケーキでは 24 回のうち 4 回 (5.7、5.9、7.3、7.6 %) あり、その中で各々 1 データが特異値となっていた。

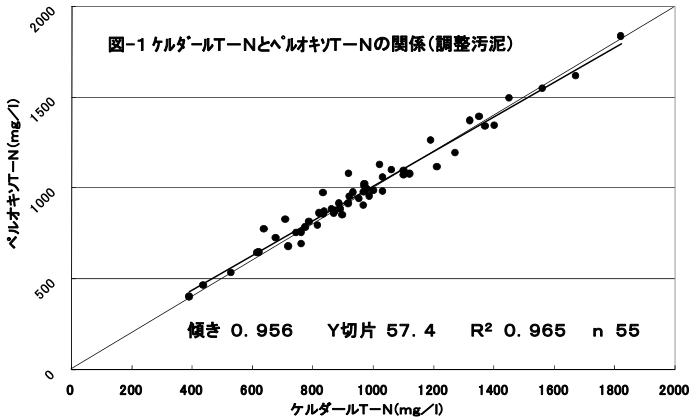


表-1 ケルダール分解法とペルオキシ分解法の相関関係

項目	調整槽分離液	調整汚泥	消化槽投入汚泥	消化汚泥	脱水ケーキ
傾き (a)	1.02	0.956	0.986	0.995	1.00
Y切片 (b)	-1.36	57.4	13.1	-11.4	14.1
相関係数 (r ²)	0.970	0.965	0.943	0.930	0.904
データ数 (n)	55	55	14	25	27
データ範囲 (mg/l)*	平均	39.0	980	2780	2490
	最大	158	1830	3740	2880
	最小	14.8	402	2340	2100

※脱水ケーキ: mg / wet-kg

表-2 汚泥系各試料のケルダール分解法分析値のばらつき

項目		調整槽分離液	調整汚泥	消化槽投入汚泥	消化汚泥	脱水ケーキ
同一試料測定本数	n	5	5	5	5	5
	N	12	12	20	20	24
分析値 (mg/l)*	平均	45.1	916	2830	2580	10,300
	最大	120	1340	3230	3050	12,900
	最小	20.4	752	2250	2030	7,700
標準偏差 (STD)	平均	1.04	28.6	108	72.6	358
	最大	2.2	52.2	305	176	726
	最小	0.178	13.8	37.0	8.40	137
変動係数 (CV)	平均	2.4	3.3	3.8	2.8	3.5
	最大	5.8	6.8	11	6.9	7.6
	最小	0.6	1.4	1.2	0.3	1.2
CV5%以上のデータ数		2	1	3	2	4

※脱水ケーキ: mg / wet-kg

従って、日常試験等において分析を行っていく中で特異値と判断されるデータの出現する確率は、調整槽分離液では 3.3 %、調整汚泥では 1.6 %、消化槽投入汚泥では 3.0 %、消化汚泥では 3.0 %、脱水ケーキでは 3.3 %と非常に小さく、安定した信頼できる分析値が得られることがわかった。

4-3 測定吸光度の上限値

図-2 に調整汚泥の測定吸光度と分解比率、表-3 にその測定吸光度上限表を示す。

図-2 中、縦破線は Abs 0.22 の線で、その破線より左領域 (Abs<0.22) のプロット数は、表-3 より 93 (N)、そのうち分解比率 95 %以上のデータ数は、89 (n)、従って、n/N は 0.957 が得られ、調整汚泥の測定吸光度上限値は、0.22 が妥当と判断された。

他の汚泥系試料についても同様に求めた測定吸光度上限値を表-4 に示す。

測定吸光度上限値は、調整槽分離液で 0.27、消化槽投入汚泥、消化汚泥、脱水ケーキでいずれも 0.22 が得られた。調整汚泥、消化槽投入汚泥、消化汚泥、脱水ケーキでは、SS が高く有機性窒素の割合が高いため、有機物の分解に分解試薬がより多く消費され、酸化に使用される分解試薬が少なくなる。

このため、調整槽分離液での測定吸光度上限値 0.27 に対して、調整汚泥他の試料では 0.22 と低い値となっていると考えられる。

現在、下水試料（セー流入水、最初沈殿池流出水等）では、100 %分解酸化が達成される測定吸光度上限値を 0.20 と規定しており、その値と比較しても、今回の汚泥系試料での分解酸化 95 %以上での得られた測定吸光度上限値は、妥当な値と考えられる。

5 まとめ

ペルオキシ二硫酸カリウム分解全窒素分析の汚泥系試料への適用の検討結果を以下に示す。

- 1) 従来の分析方法との関係は、回帰式の傾き 0.956~1.02、相関係数 (r²) 0.904~0.970 と高い相関が得られ、さらにペルオキシ二硫酸カリウム分解分析値は、変動係数 2.4~3.8 %、特異データの出現する確率 1.6~3.3 %と信頼できることがわかり、ペルオキシ二硫酸カリウム分解の全窒素分析は、汚泥系試料に適用できると判断できた。
- 2) ペルオキシ二硫酸カリウム分解の全窒素分析での測定吸光度の上限値は、調整槽分離液で 0.27、その他の調整汚泥、消化槽投入汚泥、消化汚泥、脱水ケーキではいずれも 0.22 が妥当との結果が得られた。

6 今後の予定

現在、汚泥系試料のアンモニア性窒素の分析は、蒸留滴定法、リン酸イオン態リンの分析は、モリブデン青（アスコルビン酸還元）吸光光度法で行っているため、下水試料で行っているイオンクロマトグラフ法への適用を検討する予定である。

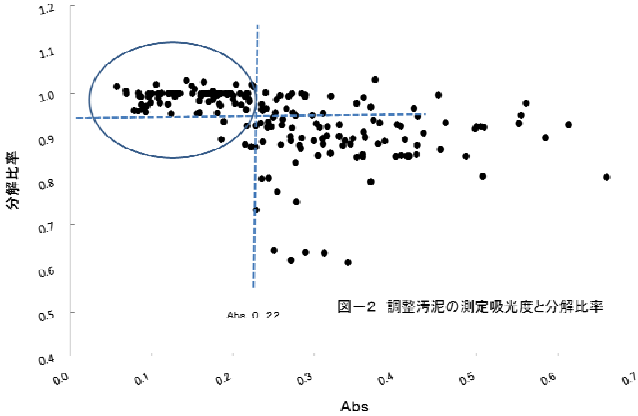


図-2 調整汚泥の測定吸光度と分解比率

表-3 調整汚泥の測定吸光度上限表

Abs	Abs<0.15	Abs<0.20	Abs<0.21	Abs<0.22	Abs<0.23	Abs<0.25	Abs<0.30	Abs<0.35	Abs<0.40
データ数 (N)	40	79	84	93	100	112	144	163	178
Nのうち分解比率 0.95以上のデータ数 (n)	40	77	82	89	92	97	111	114	119
n/N	1.00	0.975	0.976	0.957	0.920	0.866	0.771	0.699	0.669

表-4 汚泥系各試料の測定吸光度上限値

項目	調整槽分離液	調整汚泥	消化槽投入汚泥	消化汚泥	脱水ケーキ
Abs	Abs<0.27	Abs<0.22	Abs<0.22	Abs<0.22	Abs<0.22
データ数 (N)	141	93	103	119	81
Nのうち分解比率 0.95以上のデータ数 (n)	134	89	98	113	77
n/N	0.950	0.957	0.951	0.950	0.951