

ペルカリ二硫酸カリウム分解による汚泥系試料の全りん分析について

水再生水質課 ○ 坂本 俊彦
吉澤 明子
牛木 英雄

1 はじめに

横浜市では、市内 11 箇所の水再生センターから発生する汚泥を北部および南部汚泥資源化センターで集約処理しているが、近年、水処理施設でのりん除去向上にともない、汚泥処理各工程でのりんが高くなっている。

その結果、汚泥返流水処理施設および汚泥返流水を受け入れている水再生センターのりん負荷を高め、処理水質に深刻な影響を及ぼすこともあり、りんを日常的に把握していく必要性が高まり、分析頻度、検体数が多くなっている。現在、調整汚泥、消化汚泥、脱水ケーキ等汚泥系試料の全りん分析では、前処理分解として硫酸・硝酸分解（硫硝分解）を採用しているが、分析頻度、検体数が多くなっている現状では前処理効率の改善他、硫酸、硝酸等劇薬の使用量増加、およびドラフト、排ガス洗浄装置運転によるエネルギー消費等の課題がある。

このため、汚泥系試料の全りん分析前処理分解としてペルカリ二硫酸カリウム分解法を検討したので報告する。

2 検討内容

JIS K 0102 および下水試験方法では、ペルカリ二硫酸カリウム分解（ペルカリ分解）後、一定量を分取し発色操作に用いるが、本検討ではそのまま全量を発色操作に用い、分解法とともに、全量発色についても検討した。

りん酸イオンの定量は測定波長 710 nm (スリット幅 4 mm) によるモブテン青（アスコルビン酸還元）吸光光度法を用いた。検討でのりんの定量範囲上限は、下水試験方法（1997 年版）第 30 節 3. (1) 注 3 により、りん (P) として 0.06 mg (吸光度 0.57 程度) とし、ペルカリ分解では分解量 0.045~0.06 mg-P を目安に試料量を決定した。

2-1 妨害除去

ペルカリ分解の全量発色では、分解試薬による多量のカルウムイオン (116 mg) が共存することになり、発色時に吸光度 0.3 程度以上ではモブテン青の懸濁が生じ、測定に支障が生じた。このため、発色に用いた混合溶液用に調整したアスコルビン酸溶液を発色試薬添加前に 0.5、1.0、1.5、2.0 ml 添加して、その妨害除去を検討した。

2-2 分解促進

汚泥系試料では、SS 等の不溶性有機物の比率が多く、ペルカリ分解法の 120 °C、30 分では分解が不十分な結果が得られたため、硫酸添加による分解促進、分解時間の延長を検討した。

硫酸添加では、JIS K 0102 および下水試験方法での硫酸 (1+1) 2 ml を加える硫硝分解を参考に、その半分量の硫酸 (2+8) 2.5 ml の添加とした。分解時間では、30、45、60、75 分について検討した。

妨害除去、分解促進の結果をもとに、本検討での分析操作手順を決定した。

2-3 硫硝分解とペルカリ分解による T-P 分析値との比較

各種の汚泥系試料について、硫硝分解による分析値とペルカリ分解による分析値の比較を行った。

また、同一試料について、5 回繰り返し測定を行い、標準偏差、変動係数等を求めた。

3 器具、装置、試薬及び汚泥系試料

3-1 器具、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ピペットデジタル 1-5ml を用いた。

分解瓶は、分解後全量を発色操作に用いることからスクリュウキャップ付 50 ml 分解瓶を用い、オートクレーブはトミ精工 ES-35 を用いた。分光光度計は日立製 U-3210、日本分光製 V-560、セルは 10 mm ガラスセルを用いた。

3-2 試薬、発色試薬

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、その他中和用水酸化ナトリウム、硫酸、硝酸等の試薬は特級を用いた。発色試薬は、下水試験方法（1997 年版）第 30 節 1. (1) 試薬 により調整した。

3-3 汚泥系試料

汚泥系試料は、市内 11 箇所の水再生センターの調整槽分離液、調整汚泥、反応タンク出口の活性汚泥、並びに北部および南部の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、脱水ケーキを用いた。

各試料は、適宜希釈、濃縮、混合操作により濃度を調整し、以下に示す希釈倍率を標準として調整し、分解に供した。その希釈倍率は、調整槽分離液（×1）、調整汚泥（×10）、活性汚泥（×5）、消化槽投入汚泥（×50）、消化汚泥（×50）、脱水ケーキ（×250）である。

4 結果および考察

4-1 妨害除去

図-1 に活性汚泥分解試料を用いた結果を示す。

図より、妨害除去の対応をしない場合（■）、吸光度 0.3 程度からリブテン青の懸濁による影響が認められ、りん量 (mg) の増加とともにその影響も大きくなっている。

妨害除去の対応ではアスコルビン酸溶液（7.2 g/100ml）の添加量が多いほど、その妨害の除去の効果が大きくなっており、添加量 1.5 ml 以上の添加でカリウムなし（●）の直線領域と同じとなり妨害が完全に除去されている結果が得られた。

この結果は、りん酸イオンの標準液および他の実試料を用いた場合も同様の結果であった。

このことから、ペルオキシ分解の全量発色では、発色試薬の添加の前にアスコルビン酸溶液を 1.5 ml 添加することにより、リブテン青の懸濁による妨害を除去できることがわかった。

4-2 分解促進

表-1 に汚泥系各試料を用いた結果の一例を示す。

表より、いずれの試料においても分解時間 30 分以上で良好

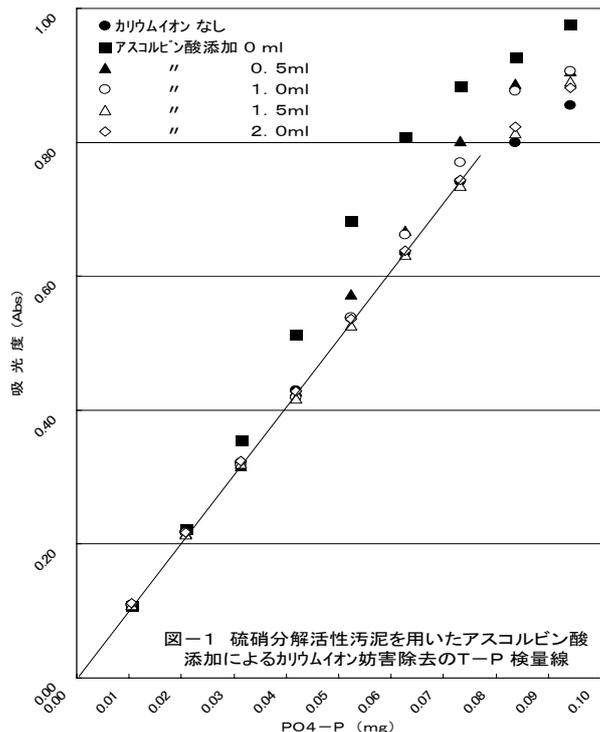


図-1 硫硝分解活性汚泥を用いたアスコルビン酸添加によるカリウムイオン妨害除去のT-P 検量線

表-1 ペルオキシ分解時間によるT-P分析値

	硫酸・硝酸分解 T-P	ペルオキシ二硫酸カリウム分解 T-P			
		30 分	45 分	60 分	75 分
分離液	26.7	26.2	26.2	26.4	26.4
調整汚泥	182	182	184	183	184
	326	325	327	328	329
	574	583	587	588	579
活性汚泥	86.5	88.1	88.3	87.6	87.7
消化槽 投入汚泥	592	583	585	592	585
消化汚泥	575	559	564	566	565
脱水 ケーキ	3,910	3,840	3,810	3,720	3,930
	4,540	4,440	4,430	4,390	4,440
	5,200	5,290	5,310	5,270	5,390

※1 各試料5本繰り返し測定の平均値 ※2 単位 脱水ケーキ mg/wet-kg、その他 mg/l

スクリュウキャップ付50 ml分解瓶

- ← 試料適量(Pとして~0.06mg)
- ← 硫酸(2+8) 2.5 ml
- ← ペルオキシ二硫酸カリウム
分解試薬(40 g/l) 10 ml

オートクレーブ中、120 °C、30 分

- ← p-ニトロフェノール指示薬
- ← 水酸化ナトリウム溶液(30%)で中和
- ← アスコルビン酸溶液(7.2 g/100 ml)
1.5 ml

40 ml程度にメスアップ

- ← 発色混合試薬 3.5 ml

50 mlにメスアップ後、約15 min放置

吸光度測定(波長710 nm)

図-2 ペルオキシ二硫酸カリウム分解T-P分析操作手順

な結果が得られ、硫酸 (2+8) 2.5 ml の添加により、分解時間を延長することなく、分解時間は 30 分で良いと判断した。図-2 に妨害除去、分解促進の結果をもとに決定した分析操作手順を示す。

試験方法との相違点は以下のとおりである。

- ① 50 ml 分解瓶を使用する。
- ② 分解促進のため硫酸 (2+8) 2.5 ml を添加する。
- ③ 分解後、全量を発色に用いる。
- ④ カリウムの妨害除去のため、発色試薬添加前にアスコルビン酸溶液 1.5 ml を添加する。

4-3 硫硝分解とペルオキシニ硫酸カリウム分解による T-P 分析値との比較

表-2 に汚泥系各試料の硫硝分解 T-P とペルオキシニ硫酸カリウム分解 T-P 分析値の相関、図-3 に調整汚泥の結果、図-4 に脱水ケーキの結果を示す。

硫硝分解 T-P とペルオキシニ硫酸カリウム分解 T-P との相関ではいずれの試料においても、傾き 0.99~1.01、相関係数 (r^2) 0.99 以上と良好な結果が得られた。

各試料の硫硝分解 T-P に対するペルオキシニ硫酸カリウム分解 T-P 分析値の偏差%では、プラスの偏差% (ペルオキシニ硫酸カリウム分解 T-P 分析値が高い) の平均は 1.8~2.9%、マイナスの偏差% の平均は -1.7~-3.1% と良好で、両分解方法の分析値は良く一致していると考えられる。

表-3 に同一試料量で 5 回繰り返し分析したペルオキシニ硫酸カリウム分解 T-P 分析値の各試料の統計データを示す。

表より、各試料の変動係数の平均は、1.4~2.3% とばらつきも非常に少なく良好であった。

以上の結果より、ペルオキシニ硫酸カリウム分解、全量発色による T-P 分析は、汚泥系試料に適用できると判断できた。

5 まとめ

以下に汚泥系試料の T-P 分析前処理分解としてペルオキシニ硫酸カリウム分解法を検討した結果を示す。

- (1) 分解促進のために硫酸 (2+8) 2.5 ml を添加して 30 分の分解を行うことにより、十分分解が可能であり、試験方法の分解時間の変更の必要はないと判断できた。
- (2) 分解後の全量発色では、P として 0.3 mg 以上の吸光度測定においてトリブデン青の懸濁の妨害が認められた。これに対して、発色試薬添加前にアスコルビン酸溶液 (7.2 g/100ml) 1.5 ml を添加することにより妨害を除去することができた。
- (3) 各種の汚泥系試料の T-P 分析前処理分解法にペルオキシニ硫酸カリウム分解法が適用できることがわかった。

表-2 硫硝分解とペルオキシニ硫酸カリウム分解との T-P 分析値の相関

	傾き(a)	Y切片(b)	相関係数(r^2)	n
分離液	0.994	0.0	0.996	253
調整汚泥	1.00	-1.5	0.991	242
活性汚泥	0.986	0.7	0.982	207
消化槽投入汚泥	1.01	-9.6	0.992	209
消化汚泥	1.01	-8.3	0.994	253
脱水ケーキ	1.00	-35.9	0.992	289

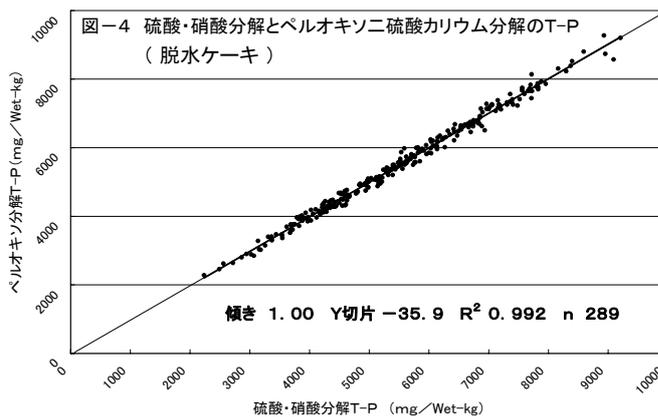
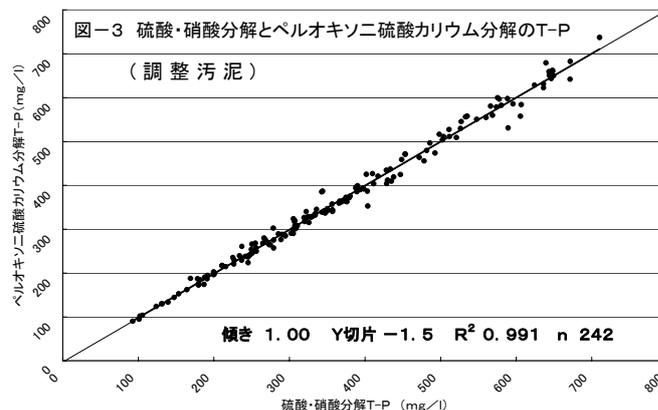


表-3 ペルオキシニ硫酸カリウム分解 T-P 分析値の統計データ(5回繰り返し)

	濃度 (mg/l)			標準偏差 (mg/l)	変動係数 (%)	n
	平均	最大	最小			
分離液	15.7	32.8	5.9	0.37	2.3	121
調整汚泥	316	594	84.4	7.00	2.2	143
活性汚泥	79.7	131	37.9	1.61	2.0	66
消化槽投入汚泥	714	1,040	468	10.0	1.4	66
消化汚泥	542	814	317	9.18	1.7	66
脱水ケーキ	5,760	11,400	2,760	137	2.3	159