

紫外外部吸収を用いた下水二次処理水中の硝酸性窒素の測定

横浜市 ○ 坂本 俊彦

犬飼 まり子

稲葉 純子

1. はじめに

従来より、本市の下水処理場では反応タンクでの硝化促進を主要な維持管理方針の一つとして掲げ、下水処理場の水質管理を行ってきたが、近年、本市でも高度処理法を採用した施設が多くなっており、今後も硝化促進の方針を堅持していくことが重要であると考えられる。さらに、これまで要監視項目に指定されていた硝酸性窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) が水質汚濁防止法に基づく規制強化の方向にある。このような状況のもと、二次処理水、および硝化の状況把握のために反応タンク流下方向等の $\text{NO}_3\text{-N}$ の測定頻度がより増えることが予想され、日常の水質維持管理に有用な、操作が容易で、精度の良い $\text{NO}_3\text{-N}$ の測定方法が望まれる。

以前、筆者は紫外部領域の三波長 (225, 235, 240 nm) を用いて、二次処理水中の $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ を求める簡易方法 (UV法) を報告した。^{1), 2)} 今回、有機物等による吸収の補正、測定波長の再検討を行った結果、良好な $\text{NO}_3\text{-N}$ の測定結果が得られたので報告する。

2. 測定原理

二次処理水中の $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度を X , Y (mg/ℓ) とすると、波長 λ では次式が成立する。

$$(K_{3,\lambda} \times X) + (K_{2,\lambda} \times Y) + A_{\text{org},\lambda} = A_{\lambda}$$

$K_{3,\lambda}$: 波長 λ における $\text{NO}_3\text{-N}$ 検量線の傾き ($\text{Abs}/\text{mg}/\ell$)

$K_{2,\lambda}$: " $\text{NO}_2\text{-N}$ 検量線の傾き ($\text{Abs}/\text{mg}/\ell$)

$A_{\text{org},\lambda}$: " 試料中の有機物等による吸光度 (Abs)

A_{λ} : " 試料の吸光度 (Abs)

従って、波長 λ_1 , λ_2 , λ_3 ($\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$) については式 (1), (2), (3) が成立する。

$$(K_{3,\lambda_1} \times X) + (K_{2,\lambda_1} \times Y) + A_{\text{org},\lambda_1} = A_{\lambda_1} \text{ ----- (1)}$$

$$(K_{3,\lambda_2} \times X) + (K_{2,\lambda_2} \times Y) + A_{\text{org},\lambda_2} = A_{\lambda_2} \text{ ----- (2)}$$

$$(K_{3,\lambda_3} \times X) + (K_{2,\lambda_3} \times Y) + A_{\text{org},\lambda_3} = A_{\lambda_3} \text{ ----- (3)}$$

式 (1), (2), (3) で、波長 $\lambda_1 \sim \lambda_3$ の範囲で K_{2,λ_1} , K_{2,λ_2} , K_{2,λ_3} 及び A_{org,λ_1} , A_{org,λ_2} , A_{org,λ_3} が共にほぼ直線関係にあると近似できれば、未知数 Y , A_{org,λ_1} , A_{org,λ_2} , A_{org,λ_3} を同時に消去することができ、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度 X を求めることができる。

この時、波長 λ_1 , λ_2 及び λ_2 , λ_3 の間隔が各々 m , n であると、式 (4), (5) が成立する。

$$n \times K_{2,\lambda_1} - (m+n) \times K_{2,\lambda_2} + m \times K_{2,\lambda_3} \doteq 0 \text{ ----- (4)}$$

$$n \times A_{\text{org},\lambda_1} - (m+n) \times A_{\text{org},\lambda_2} + m \times A_{\text{org},\lambda_3} \doteq 0 \text{ ----- (5)}$$

従って、 $n \times (1) - (m+n) \times (2) + m \times (3)$ より、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度 X が下式により求まることになる。

$$X = \{n \times A_{\lambda_1} - (m+n) \times A_{\lambda_2} + m \times A_{\lambda_3}\} / \{n \times K_{3,\lambda_1} - (m+n) \times K_{3,\lambda_2} + m \times K_{3,\lambda_3}\}$$

このとき上式の右辺では式 (4), (5) より式 (6) が成立している訳であるが、正確にはゼロではないため、式 (6) 左辺から求まる値が測定値に誤差として含まれることになる。

従って、上式より求まる $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度 X の値がより正確な値であるためには、式 (4), (5) が成立する他に式 (6) も成立するように波長 λ_1 , λ_2 , λ_3 を選択することが必要である。

$$\{Y \times (4) + (5)\} / \{n \times K_{3,\lambda_1} - (m+n) \times K_{3,\lambda_2} + m \times K_{3,\lambda_3}\} \doteq 0 \text{ ----- (6)}$$

3. 検討内容

1) $\text{NO}_2\text{-N}$ 検量線の傾き及び有機物等による吸収曲線の直線性

$\text{NO}_2\text{-N}$ 検量線の傾きを波長200nmから240nmの間で1nmごとに求め、直線関係が成立する波長領域が存在するかを求めた。

さらに、反応タンク出口の活性汚泥を密閉条件下、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ を完全に内生脱窒させた後、上澄水を濾過し、波長210nmから240nmの吸収曲線を求め、直線関係が成立する波長領域が存在するかを求めた。

2) 測定波長の決定及び試料中の $\text{NO}_3\text{-N}$ の測定

1)の結果より共に直線関係が成立する波長領域で、式(4)、(5)、(6)が成立すると判断できる測定波長 λ_1 、 λ_2 、 λ_3 を求めた。

その波長を用いて試料中の $\text{NO}_3\text{-N}$ をUV法により求め、別にイオンクロマトグラフより求めた測定値と比較検討した。試料は二次処理水、反応タンク流下方向活性汚泥上澄水とし、0.45 μm メンブレンフィルターで濾過して用いた。

3) 装置・器具

分光光度計は日立U-3210、イオンクロマトグラフはDionex DX-100、UV検出器を使用し、セルは5mm石英セルを用いた。

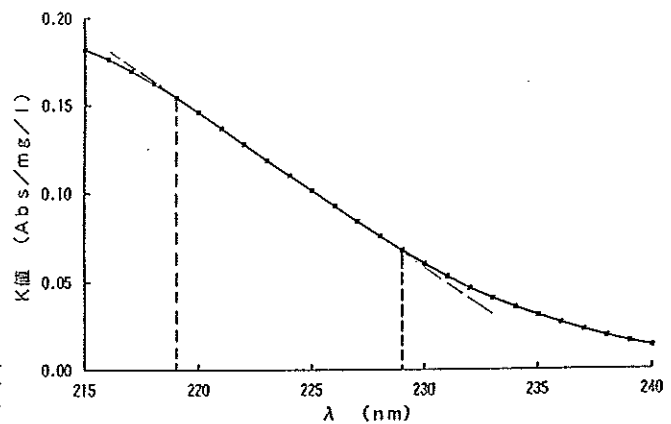


図-1 亜硝酸性窒素検量線の傾き曲線

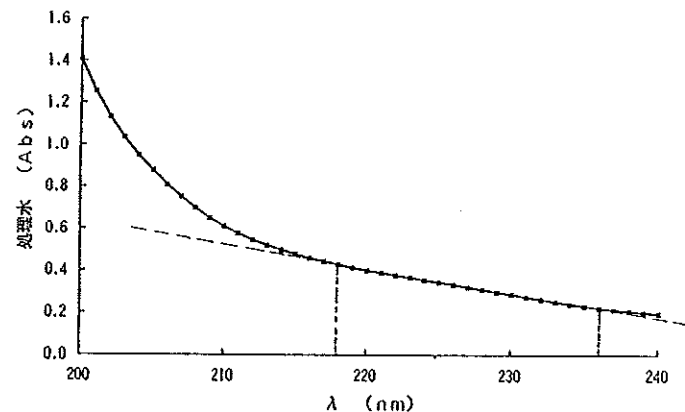


図-2 有機物等による吸収曲線

4. 結果および考察

1) $\text{NO}_2\text{-N}$ 検量線の傾き及び有機物等による吸収曲線の直線性

図-1に $\text{NO}_2\text{-N}$ 検量線の傾きの曲線を、図-2に二次処理水中の有機物等による吸収曲線の一例を示す。図-1より波長218nm～229nmの範囲で直線関係が成立すると判断した。さらに、図-2より波長218nm～236nmの範囲ではほぼ直線関係が成立すると判断した。

2) 測定波長について

本法より $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度を求めるための、有機物等による吸収曲線、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 検量線の傾き曲線が同時に直線関係となる波長領域内は218nm～229nmである。この波長領域で三波長を選択する場合、測定誤差として算出される式(6)の値ができるだけ小さいことが必要である。

さらに、二波長 λ_1 、 λ_3 の間隔はできるだけ広くしたほうがより正確な測定結果が得られると考えられたため、 λ_1 は218、219nm、 λ_3 は228、229nmを候補に、4種類の λ_1 、 λ_3 の組み合わせについて検討した。

その結果の一例を表-1に示す。表の結果等を

表-1 $\lambda_1=219\text{nm}$ 、 $\lambda_3=229\text{nm}$ 、 $\lambda_2=220\sim 228\text{nm}$ で式(6)の値

λ_2 (nm)	下水処理場				
	NF	KG	NB	KZ	ES
228	0.1910	0.1568	0.2422	0.2227	0.1397
227	0.0920	0.1085	0.1500	-0.0240	0.0340
226	0.0235	0.0421	0.0887	-0.0811	-0.0004
225	0.0255	0.0557	0.0913	-0.1951	-0.0314
224	0.0427	0.0762	0.0971	-0.1375	0.0468
223	0.0810	0.0862	0.1378	-0.1014	0.0758
222	0.1300	0.0832	0.1173	-0.1225	0.0744
221	0.0779	0.0500	0.0627	-0.1068	0.0678
220	0.0581	0.0220	0.0333	-0.1064	0.0378

※ 式(6)の値は $Y=1\text{mg/l}$ とした場合の値である。

もとに測定三波長は $\lambda 1 = 219 \text{ nm}$, $\lambda 2 = 226 \text{ nm}$, $\lambda 3 = 229 \text{ nm}$ を選択した。

3) 試料中の $\text{NO}_3\text{-N}$ の測定

IC法測定値とUV法測定値の相関の結果を図-3にKZ下水処理場、表-2にKZを除く各下水処理場について示す。KZは臨海部に位置し、工場排水の流入比率が高く、汚泥処理返流水を受け入れている処理場である。図に示すように、その相関は極めて良好な結果が得られた。また、他の処理場については表-2に示すように、TZ下水処理場を除いてKZと遜色ない良好な結果が得られた。TZは内陸部に位置し、汚泥処理返流水は受け入れていない分流式の処理場であるが、式(6)の測定誤差が他の処理場では $\pm 0.1 \text{ mg/l}$ 以内に収まっているのに対して、 -0.254 mg/l と大きく、その結果が相関係数は良好なものの、傾き0.96、Y切片0.22に反映されたものと考えられた。従って、TZについては有機物等による吸収、測定波長の再検討が必要と考えられる。

以上、三波長219, 226, 229 nmの試料の吸光度を測定し、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、有機物等による吸収を同時に消去する簡単な演算により、 $\text{NO}_3\text{-N}$ を精度良く測定することができた。これは $\text{NO}_2\text{-N}$ 、有機物等による吸収を消去することにおいて、単なる仮定によって行うのではなく、実際の検量線の傾き曲線、有機物等による吸収曲線から導き出された消去方法に基づいているという点で、より理論化された測定方法であるためと考えることができる。

5. まとめ及び今後の予定

今回、UV法を用いて試料中の $\text{NO}_3\text{-N}$ を精度良く測定するために有機物等による吸収の補正方法について、測定波長を含めて検討した。以下に今回の検討で得られた結果を示す。

1) 二次処理水中の有機物等による吸収は236~218 nmの領域で、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 検量線の傾きは229~218 nmの領域で直線関係がほぼ成立すると考えられる。

2) 229~218 nmの領域で三つの波長を選択すれば、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 及び有機物等による吸収を同時に消去することが可能である。

3) 219, 226, 229 nmの三波長を用いたUV法により、試料中の $\text{NO}_3\text{-N}$ を非常に精度良く測定することができる。

今後は、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が精度良く同時測定できる方法について検討していく予定である。

1) 坂本 隆 : 紫外吸収法を用いた二次処理水中の硝酸性窒素、亜硝酸性窒素の測定、第24回下水道研究発表会講演集 505~507(1987)

2) 坂本 隆 : 紫外吸収法を用いた二次処理水中の硝酸性窒素、亜硝酸性窒素の測定(第2報)、第25回下水道研究発表会講演集 626~628(1988)

問い合わせ先: 横浜市下水道局管理部水質管理課 横浜市中区本牧十二天1-1 TEL 045-621-4343

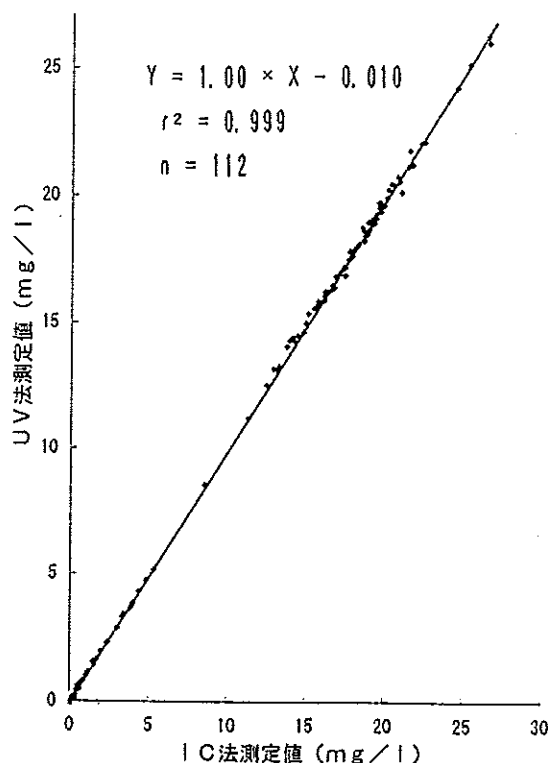


図-3 KZ下水処理場のIC法測定値とUV法測定値の相関

表-2 各下水処理場のIC法測定値とUV法測定値の相関

処理場	傾き	Y切片	相関係数	n
N F	0.996	-0.012	0.999	118
N S	0.995	0.000	0.999	114
K G	0.991	-0.006	0.997	138
C B	0.987	0.039	0.999	238
N B	0.991	-0.021	0.999	145
K H	0.986	0.016	0.999	125
T Z	0.959	0.216	0.999	114
S B	0.990	0.026	0.999	125
E F	0.994	-0.002	0.999	122
E S	0.990	0.017	0.999	150

相関係数: r^2