3　紫外部吸収を用いた二次処理水中の硝酸性窒素の測定

水質管理課 ○ 坂本　俊彦
蓮野　智久
稲葉　純子

1．はじめに

従来より，水質管理課では反応タンクでのアンモニア性窒素（NH_4-N）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，近年の水環境への関心の高まりと共に，下水二次処理水の河川，海域等の水環境に及ぼす影響が注目されてきている状況を考えると，今後においても，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。

このような状況のもと，二次処理水，および硝化の状況を把握するために反応タンク流下方向の硝酸性窒素（NO_3-N），亜硝酸性窒素（NO_2-N）の測定頻度が増えることが予想される。

以前，筆者は紫外部領域の三波長（２２５，２３５，２４０nm）を用いて，二次処理水中のNO_3-N，NO_2-Nを求める簡易方法（UV法）を報告した。[1),2),3)]今回，有機物等による吸収の補正および測定波長の再検討を行い，二次処理水中のNO_3-Nについて，より良好な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NO_3-N，NO_2-N濃度をX，Y（mg／ℓ）とすると，波長λでは次式が成立する。

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

$K_{3,\lambda}$　：波長λにおけるNO_3-N検量線の傾き（Abs／mg／ℓ）
$K_{2,\lambda}$　：　〃　NO_2-N検量線の傾き（Abs／mg／ℓ）
$A_{org,\lambda}$　：　〃　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λ1，λ2，λ3（λ1＜λ2＜λ3）については式（1），（2），（3）が成立する。

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

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

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

式（1），（2），（3）で，波長λ1～λ3の範囲で$K_{2,\lambda 1}$，$K_{2,\lambda 2}$，$K_{2,\lambda 3}$及び$A_{org,\lambda 1}$，$A_{org,\lambda 2}$，$A_{org,\lambda 3}$が共にほぼ直線関係にあることが確認できれば，未知数Y，$A_{org,\lambda 1}$，$A_{org,\lambda 2}$，$A_{org,\lambda 3}$を同時に消去することができ，NO_3-N濃度Xを求めることができる。

この時，波長λ1，λ2及びλ2，λ3の間隔が各々m，nであると，式（4），（5）が成立する。

$$n \times K_{2,\lambda 1} - (m+n) \times K_{2,\lambda 2} + m \times K_{2,\lambda 3} \fallingdotseq 0 \quad \text{----------------------} \quad (4)$$

$$n \times A_{org,\lambda 1} - (m+n) \times A_{org,\lambda 2} + m \times A_{org,\lambda 3} \fallingdotseq 0 \quad \text{----------------------} \quad (5)$$

従って，n×(1) － (m+n)×(2) ＋ m×(3)より，NO_3-N濃度Xが下式により求まることになる。

$$X = \{n \times A_{\lambda 1} - (m+n) A_{\lambda 2} + m \times A_{\lambda 3}\} / \{n \times K_{3,\lambda 1} - (m+n) K_{3,\lambda 2} + m \times K_{3,\lambda 3}\}$$

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NO_3-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λ1，λ2，λ3を選択することが必要である。

$$\{Y \times (4) + (5)\} / \{n \times K_{3,\lambda 1} - (m+n) K_{3,\lambda 2} + m \times K_{3,\lambda 3}\} \fallingdotseq 0 \quad \text{-------} \quad (6)$$

3．検討内容，装置・器具

1）有機物等による吸収曲線及びNO_2-N検量線の傾きの直線性

反応タンク出口の活性汚泥を採取し，密閉条件下，撹拌してNO_3-N，NO_2-Nを内生脱窒させた後，上澄水を濾過し，波長２４０ｎｍから２１０ｎｍ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。濾過試料についてはNO_3-N，NO_2-Nがないことをイオンクロマトグラフにて確認した。

NO_2-N検量線の傾きを波長２４０ｎｍから２００ｎｍ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。検量線はNO_2-N濃度1.50，3.00，4.49，5.91，7.39ｍｇ／ℓ の標準液を作成し求めた。各標準液の濃度はイオンクロマトグラフで分析を行い，その測定値を用いた。

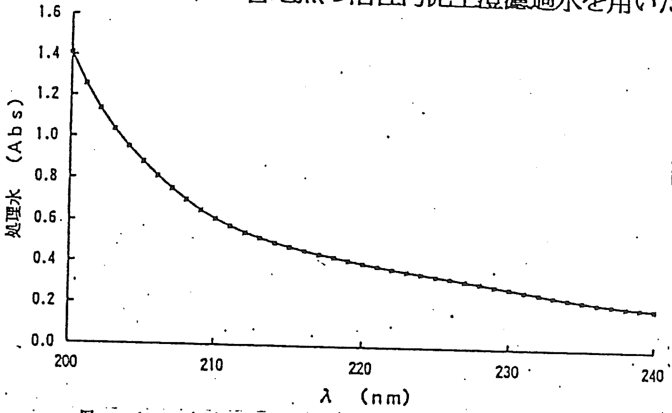
2）測定波長の決定及び試料中のNO_3-Nの測定

１）の結果より共に直線関係が成立する波長領域で，各波長におけるNO_2-N検量線の傾き，有機物等による吸光度，NO_3-N検量線の傾きを用いて式（4），（5），（6）が成立すると判断できる最適な測定波長λ１，λ２，λ３を求めた。その波長を用いて試料中のNO_3-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。試料は反応タンクの各地点の活性汚泥上澄濾過水を用いた。

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 を使用した。

セルは５mm石英セルを用いた。



図－１　有機物等による吸収曲線

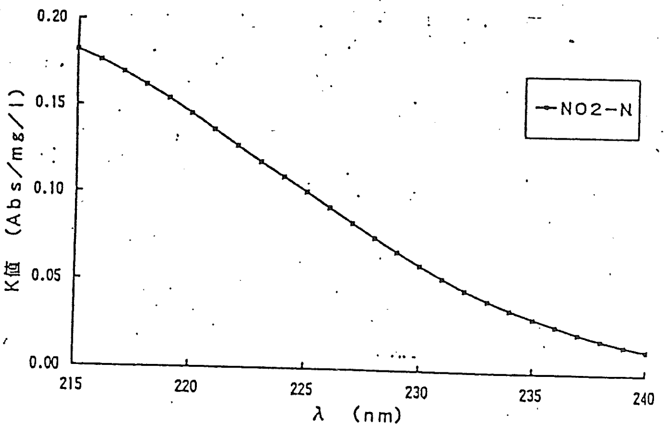
4．結果および考察

1）有機物等による吸収及びNO_2-N検量線の傾きの直線性

図－１に二次処理水中の有機物等による吸収曲線の一例を，図－２にNO_2-N検量線の傾きの曲線を示す。

図－１の試料は中部下水処理場の反応タンク出口の活性汚泥上澄濾過水であり，図より波長２３６ｎｍ～２１８ｎｍの範囲でほぼ直線関係が成立すると判断した。

さらに，図－２のNO_2-N検量線の傾き曲線より波長２２９ｎｍ～２１８ｎｍの範囲で直線関係が成立すると判断した。



図－２　亜硝酸性窒素検量線の傾き曲線

2）測定波長について

本法よりNO_3-N濃度を求めるためには，有機物等による吸収曲線，NO_2-N検量線の傾き曲線で共に直線関係が成立する波長領域内で三波長を決定することが必要であり，共に直線関係が成立すると判断できる波長領域は２２９ｎｍ～２１８ｎｍである。さらに，この波長領域で三波長を選択する場合，二つの波長λ１，λ３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，λ１については２１９，２１８ｎｍ，λ３については２２９，２２８ｎｍについて検討した。

その結果の一例を表－１に示す。λ２は式（4），（5），（6）の値ができるだけ小さいことが必要であり，表より測定三波長についてはλ１＝２１９ｎｍ，λ２＝２２６ｎｍ，λ３＝２２９ｎｍを選択した。

3）試料中のNO_3-Nの測定

表－２にＵＶ法測定値とＩＣ法測定値を示す。ＵＶ法測定値をＸ軸，ＩＣ法測定値をＹ軸とした回帰式の

傾きは1．000，Y切片は0．0299
相関係数は0．9998であり，データ数がn＝12と少ないにもかかわらず，非常に良好な結果が得られた。

表－3に前回報告した紫外部領域の三波長225，235，240nmを用いたUV法比色法（ブルシン法）測定値の相関を示す。[1),2)]

比較対象の分析法が表－2ではIC法，表－3では比色法という相違はあるものの，今回報告するUV法のほうが格段に優れた精度を有すると考えられる。

このことは，今回報告するUV法が有機物等による吸光度を補正することにおいて，単なる仮定によって行うのではなく，実際の有機物等による吸収曲線から導き出された仮定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。今回の検討では中部下水処理場の試料を用いたが，他の処理場の試料についても同じ測定波長で精度良く測定できるか検討が必要と考えられたため，現在，全処理場の二次処理水について，昨年9月より，1回／週の測定を行っている。

表-1 λ1=219nm，λ3=229nm，λ2=220~228nmでの式(4)，(5)，(6)の値

λ	$K_{2,\lambda}$	$A_{org,\lambda}$	$K_{3,\lambda}$	式(4)	式(5)	式(6)
229	0.06780	0.3001	0.03376	—	—	—
228	0.07556	0.3121	0.04035	0.00862	-0.0045	0.1006
227	0.08392	0.3237	0.04790	0.01126	-0.0050	0.0864
226	0.09270	0.3348	0.05617	0.00967	-0.0005	0.0949
225	0.10148	0.3460	0.06528	0.00807	0.0030	0.0984
224	0.11000	0.3566	0.07528	0.00909	0.0125	0.1809
223	0.11841	0.3673	0.08629	0.01121	0.0210	0.2772
222	0.12736	0.3784	0.09834	0.00793	0.0255	0.3259
221	0.13662	0.3903	0.11139	0.00156	0.0220	0.2980
220	0.14562	0.4021	0.12555	-0.00222	0.0195	0.3894
219	0.15402	0.4156	0.14068	—	—	—

※ 式(4)の値はY=1mg/ℓとした場合の値である。

表－2 IC法，UV法による試料中のNO_3－N

IC法測定値	UV法測定値	波長(λ)吸光度		
		229nm	226nm	219nm
3.29	3.24	0.3198	0.4432	0.8355
8.36	8.27	0.4319	0.6511	1.4289
10.20	10.26	0.5170	0.7850	1.7408
12.03	12.08	0.5037	0.7882	1.8409
3.73	3.73	0.2951	0.4137	0.8105
9.98	9.94	0.4824	0.7339	1.6408
11.17	11.14	0.5328	0.8155	1.8340
13.31	13.22	0.5634	0.8813	2.0489
5.06	5.12	0.3233	0.4660	0.9639
6.22	6.06	0.3631	0.5331	1.1248
11.61	11.67	0.5258	0.8130	1.8591
12.86	12.73	0.5454	0.8525	1.9790

測定値：mg/ℓ，吸光度：Abs

5．まとめ及び今後の予定

今回，UV法を用いて試料中のNO_3-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236～218nmの領域で直線関係がほぼ成立すると考えられる。

2）各波長でのNO_2-N検量線の傾きは波長229～218nmの領域でほぼ直線関係が成立する。

3）229～218nmの領域で三つの波長を選択すれば，NO_2-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。

4）219，226，229nmの三波長を用いたUV法により，試料中のNO_3-Nを非常に精度良く測定することができる。

今後は，各処理場の試料について有機物等による吸収曲線の検討，及び年間を通したNO_3-Nの測定を行うと共に，NO_2-Nについても，同様な考え方で精度良く測定が可能であれば，水質管理に大いに役立つと考えられるため，併せて検討する予定である。

表－3 溶解性試料における三波長UV法測定値と比色法測定値の相関

処理場	傾き	Y切片	相関係数
中部	1.015	0.349	0.991
神奈川	0.965	0.604	0.997
金沢	0.989	1.12	0.994
都築	0.939	0.872	0.996
栄第二	0.911	1.06	0.990

1）坂本他 ： 紫外部吸収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）坂本他 ： 紫外部吸収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)
3）坂本他 :A Simple Method For Simultaneously Measuring Nitrate Nitrogen And Nitrite Nitrogen In Water Using Ultraviolet Absorbance, IWPRC, PREPRINT OF POSTER PAPERS 9~12(1990)