HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | UV2波長を用いた硝化脱窒素槽混合液中の酸化態窒素測定法の開発 |
| Author(s) | 青井, 透 |
| Description | 第2回衛生工学シンポジウム（平成6年11月10日（木）-11日（金） 北海道大学学術交流会館） . 1 計測手法 . 1-3 |
| Citation | 衛生工学シンポジウム論文集, 2, 12-17 |
| Issue Date | 1994-11-01 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/7575 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 2-1-3_p12-17.pdf |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

１－３

# ＵＶ２波長を用いた硝化脱窒素槽混合液中の酸化態窒素測定法の開発

群馬工業高等専門学校土木工学科　青井　透

## １．まえがき

近年下水処理施設及び各種類似施設の普及により、生活排水の処理率は向上しつつあり、公共水域でのSS及びBODに起因するような水質汚濁は解消しつつある。ところが上記各施設は一部を除いて窒素・リンの除去を行っていないため、アオコに代表されるような富栄養化現象は引続き悪化の方向をたどっており、生活排水処理施設での窒素・リン除去が急務とされている。

生活排水処理における窒素除去は、生物学的脱窒素法の導入により可能であるが、この場合には運転制御及び管理の対象をBOD,SSから窒素主体にシフトする必要があり、さしあたり各無機態窒素の日常管理における分析から開始することとなる。

各無機態窒素の分析法のうちｱﾝﾓﾆｱ性窒素($NH_4$-N)及び亜硝酸性窒素($NO_2$-N)については、比較的簡便・正確な測定法があるために問題はないが、硝酸性窒素($NO_3$-N)の手分析法には夫々煩雑な手法が必要であり[1]［表－１に$NO_3$-N及び酸化態窒素の公定分析法を示す］、新しい測定法の開発が望まれている。著者は二波長の紫外部(ＵＶ)吸光度を用いた測定法により、妨害物質の影響を除き酸化態窒素($NO_X$-N)を迅速に測定する方法を開発したので報告する。

## ２．従来の研究

$NO_2$-N及び$NO_3$-NがＵＶ短波長側(200～230nm)で著しい吸収を示すことはよく知られているが、この波長帯で吸収を示す物質は$NO_X$-Nのみに留らず他にも多く存在するために、ＵＶによる$NO_X$-Nの測定は水質の良好なﾌｨｰﾙﾄﾞ(湖沼・海域等)に限って適用されてきた(例えばStandrard Methods[1])。日色ら[2]は同一濃度の$NO_2$-N及び$NO_3$-NのＵＶ吸収曲線は219nmと241nmでは同一の吸光度となることに着目し、この間の波長の組合わせを用いて海水中の$NO_X$-Nを測定した。多田ら[3]は、下水二次処理水を用い225,235,240nmの三波長で吸光度を測定し、連立方程式を解くことにより$NO_2$-N、$NO_3$-Nの濃度を分離して測定することが可能であると報告している。また滝

表-1　$NO_3$-N及び$NO_X$-Nの測定法［公定法］一覧

| 試験方法 | 分析方法 | 特　　徴 | 備　考 |
|---|---|---|---|
| 下水試験方法 | ブルシン法 | 硫酸酸性下で沸騰加熱、吸光度測定410nm附近 | $NO_3$-N測定 |
| (1984年) | 還元蒸留法 | $NH_4$-Nを蒸留除去後、$NO_X$-Nをﾃﾞﾊﾞﾙﾀ合金で還元し | 試料に着色・濁りある場合に使用 |
| | (ﾃﾞﾊﾞﾙﾀ合金) | $NH_4$-Nとして測定 | $NO_X$-N測定 |
| 上水試験方法 | ｲｵﾝｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ法 | 陰ｲｵﾝ類の一括分析の中で行う | 機器を要する |
| (1993年) | ﾌﾞﾙｼﾝ･ｽﾙﾌｧﾆﾙ酸法 | 下水試験方法とほぼ同じ | $NO_3$-N測定 |
| | ｻﾘﾁﾙ酸ﾅﾄﾘｳﾑ法 | ｻﾘﾁﾙ酸他を加えて蒸発乾固後硫酸で溶解し類黄色を吸光度測定 | $NO_3$-N測定 |
| | ｶﾄﾞﾆｳﾑ･銅ｶﾗﾑ還元法 | 左記のｶﾗﾑで$NO_3$-Nを$NO_2$-Nに還元し吸光度測定540nm | $NO_X$-N測定 |
| STANDARD | UV Spectrophoto- | 操作簡単・正確だが有機物が少ない水源水等に限定、E220測定 | $NO_3$-N分析の最初 |
| METHODS | metric Method | 測定値の補正にE275を使用 | の項で説明される |
| (1992年) | ｲｵﾝｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ法 | 上水試験方法とほぼ同じ | |
| | ｶﾄﾞﾆｳﾑ･銅ｶﾗﾑ還元法 | 上水試験方法とほぼ同じ | |
| | 自動ｶﾄﾞﾆｳﾑ･銅ｶﾗﾑ | ｶﾄﾞﾆｳﾑ還元法を自動化したもの、AutoAnalyzer™Ⅱ | $NO_X$-N測定 |
| | 還元法 | :Technicon Instrument Corp., | |

田[3]は同様に下水二次処理水を用い208～300nmの多波長データを用い、有機物質等のunknow成分を三次多項式で近似させパソコン演算により$NO_2$-Nと$NO_3$-Nを同時測定する方法を提案した。

Standard Methods[1]は有機物の少ない汚濁されていない水に対してＵＶ吸光度法が適しているとしているが、常に一定の種類の有機物を含有する汚水に対しても、275nmの吸光度(以下E275と称する)に係数を掛けて補正することにより、ＵＶ吸光度法は有効であるとしている。

## ３．実験方法

### 3.1 提案ＵＶ2波長吸光度法の基本概念

本方法は上記Standard Methodsに述べられた考え方を具体化し、生活排水処理の生物処理水に適用しようと試みるものであり、以下の仮説を前提とし、対象としては生活排水処理の最も高濃度な処理方式であるし尿処理施設生物脱窒素処理水(二次処理水)を用いた。この対象試料は高度に褐色に着色している。

①試料のＵＶ吸収は$NO_x$-N($NO_2$-N＋$NO_3$-N)の吸収と色度成分(有機物質)の吸収の和として表される。

②250nm吸光度(E250)では、$NO_x$-Nは一切検出されず、色度成分のみが検出される。

③生物処理自体を本測定法のフィルターとして用い、260～280nmにﾋﾟｰｸを持つ芳香属有機化合物は分解代謝されるため消滅している。

④色度成分のみの220nm吸光度(E220'とする)とE250の比は一定の値(C)であると

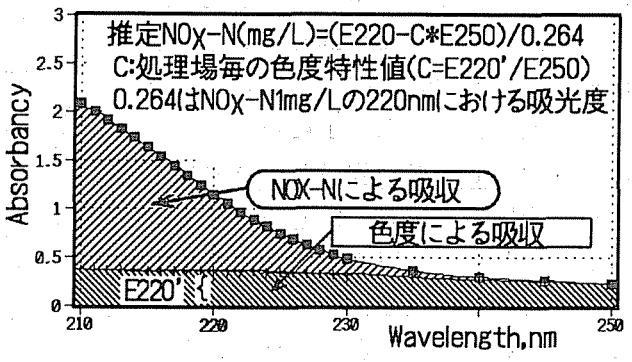


図-1 2波長UV吸光度法による$NO_x$-N測定の基本概念

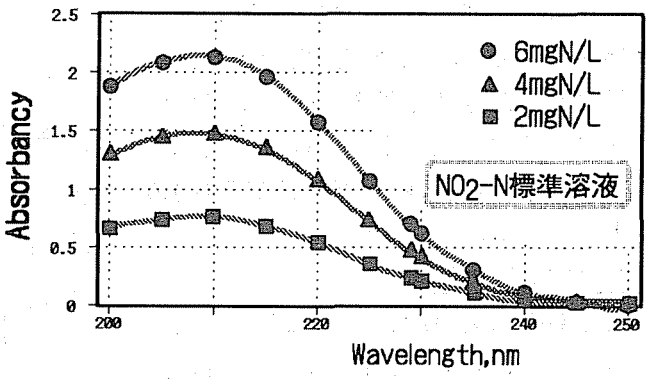


図-2 $NO_2$-N標準溶液の紫外部吸収曲線

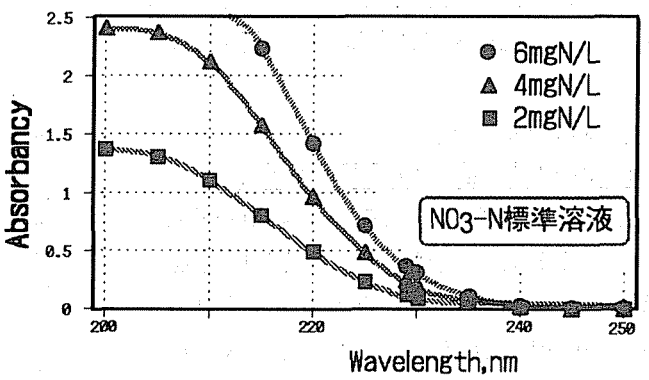


図-3 $NO_3$-N標準溶液の紫外部吸収曲線

表-2 調査した各し尿処理施設の概要

| 調査施設 | 処理方式 | ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ時期 | 施設所在地 | 備　　考 |
|---|---|---|---|---|
| A | 標準脱窒素処理 | 90-9/25～10/8 | 秋田県 | ほぼ全量がし尿 |
| B | 標準脱窒素処理 | 90-9/24～10/7 | 愛媛県 | ほぼ全量がし尿 |
| C | 好気性消化 | 90/9/27～10/11 | 静岡県 | 下水道放流、浄化槽汚泥30-40% |
| D | 標準脱窒素(1段ﾏﾃﾞ | 90-10/1～10/13 | 兵庫県 | 下水道放流、浄化槽汚泥30-40% |
| E | 高負荷膜実証 | 89-6/19～8/4 | 神奈川県 | 浄化槽汚泥50%以上 |
| F | 高負荷膜 | 91-11/30～12/2 | 長野県 | ほぼ全量がし尿 |

すればE220'をE250から演算して外挿し、試料のE220から差し引いた値を$NO_x$-Nの単位吸光度($NO_x$-N1mg/LのE220)で除せば$NO_x$-N濃度が求められる[5)-8)]。

この基本概念を図－１に示す。

3.2 対象とした処理施設と測定方法

日本全国に分布し定常運転を行っている各生物脱窒素し尿処理施設で生物処理水を経日的に採取し、すぐにろ過を行ったろ過水を研究所に送り、ＵＶ吸光度と$NO_x$-Nの分析を行った。ＵＶ吸光度・吸収曲線は日立U-2000･ﾀﾞﾌﾞﾙﾋﾞｰﾑ型分光光度計を用い、$NO_2$-N･$NO_3$-NはTechnicon AutoAnalyzer(表－１参照)を使用した。

対象とした処理施設を表－２に示すが、処理方式は標準脱窒素処理(A,B,D)、高負荷脱窒素処理(E,F)、好気性消化(C)の６施設である。

3.3 妨害物質の検討

紫外部吸光度の200～240nm附近で吸収を示す物質としては、色度成分の有機物としてﾌﾐﾝ酸、無機物では炭酸水素ｲｵﾝ、臭素ｲｵﾝ、等があげられるので、夫々の純物質を溶解して検討した。ﾌﾐﾝ酸としてはAldrich社試薬(ﾌﾐﾝ酸Na)を使用した。

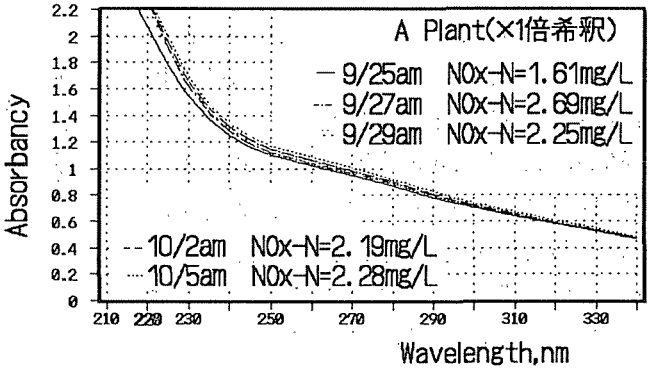


図-4　Ａ施設生物処理水の紫外部吸収曲線

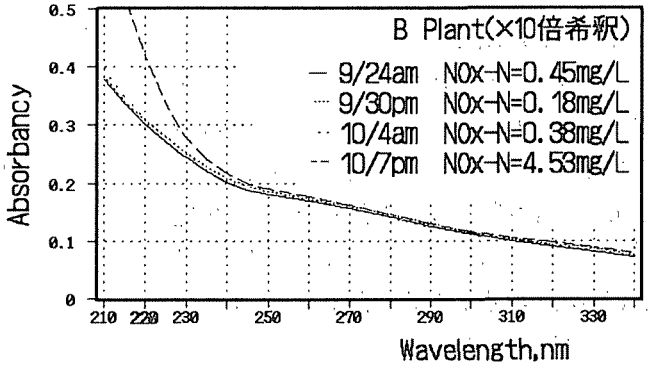


図-5　Ｂ施設生物処理水の紫外部吸収曲線

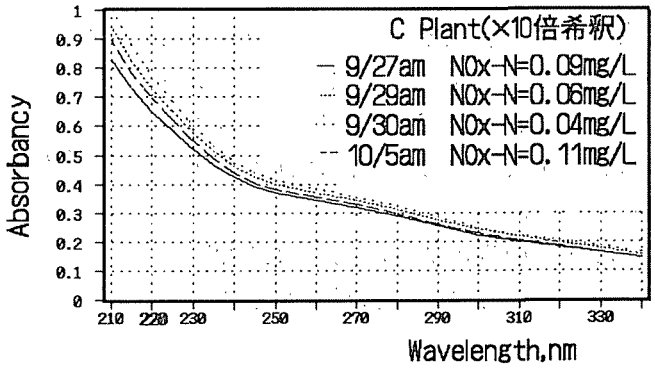


図-6　Ｃ施設生物処理水の紫外部吸収曲線

## ４．結果及び考察

4.1 $NO_x$-N標準溶液のＵＶ吸収曲線

図-２、図-３にそれぞれ$NO_2$-N($NaNO_3$)、$NO_3$-N($KNO_3$)標準溶液のＵＶ吸収曲線を示した。曲線のふくらみ方は若干異なるが、250nm以上の波長では吸収を示さないこと・220nm近くでほぼ当量の吸光度を示すことがわかる。

4.2 各処理施設生物処理水のUV吸収曲線

図－４にＡ処理施設生物処理水(二次処理水)のＵＶ吸収曲線を示す。２週間継続して採取したｻﾝﾌﾟﾙから任意に抽出してプロットしているが、どのｻﾝﾌﾟﾙも類似の吸収曲線であることがわかる。240nmより220nmの間で曲線が発散するのは$NO_x$-Nによる影響である。各ｻﾝﾌﾟﾙの$NO_x$-N濃度を図中に示した。同様に図－５にはＢ施設、図－６にはＣ施設、図－７にはＤ施設の各吸収曲線を示すが、どの処理施設でも吸収曲線は240nm以上ではほぼ重なっていることがわかる。どの施設とも 250nmから290nmの間にピークは観察されず、ベンゼン核に由来する

とされる280nm近辺のピーク(芳香属炭化水素)は出現していないことから、これらの物質は生物処理工程で分解除去されていることがわかる。

4.3　各施設ＵＶ吸収曲線のﾊﾟﾀｰﾝ比較

図－８は同様なＵＶ吸収曲線を各処理施設のデータから抽出し、１つのグラフにまとめて表示したものである。図中には各サンプルの$NO_x$-N濃度を示しているが、$NO_x$-Nの高いサンプル(例えばＤ施設サンプル)では、240nmより短波長側に$NO_x$-Nの吸収が加わり、急激に曲線が上昇していることがわかる。Ｃ施設サンプルは好気性消化方式で希釈倍率が低いため色度が高く、その結果全体的に高い値を示している。図－８の各サンプル中の$NO_x$-N濃度は、Technicon AutoAnalyzerにより既知であるので、この$NO_2$-N及び$NO_3$-N濃度にそれぞれの単位吸光度を乗じた値を全体の吸光度から差し引くと図－９を得る。本図は$NO_x$-Nを含まない各施設の色度成分の吸収曲線を示している。

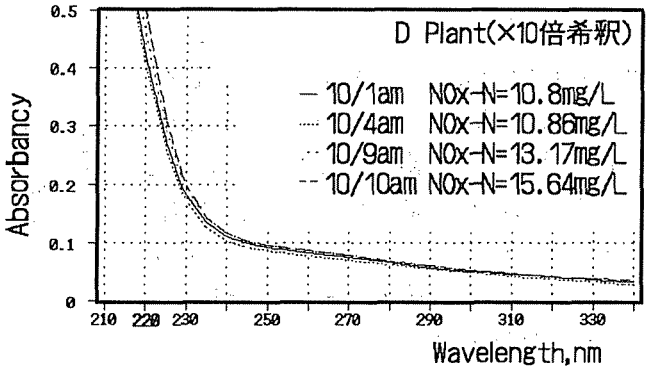


図-7　Ｄ施設生物処理水の紫外部吸収曲線

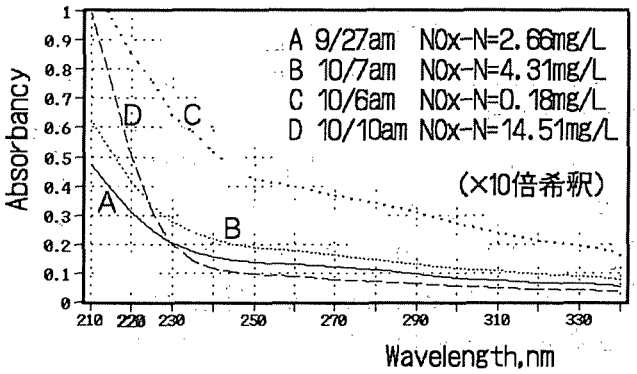


図-8 各施設生物処理水の紫外部吸収曲線比較

各処理施設は日本全国にわたり立地しているが、色度の吸収曲線はほぼ同様の色度特性値(Ｃ＝E220'/E250)であり、表－４に示すように一部を除いて一定の値に(≒1.6)に収束している。

図－１０にはＥ施設低$NO_x$-N濃度(0～0.2mgN/L)サンプルの波長210～250nmの間の吸収曲線の経日変化を示した。$NO_x$-N濃度が低いため、この吸収曲線はほぼ色度由来であり、各サンプルとも極めて類似したパターンであることがわかる。

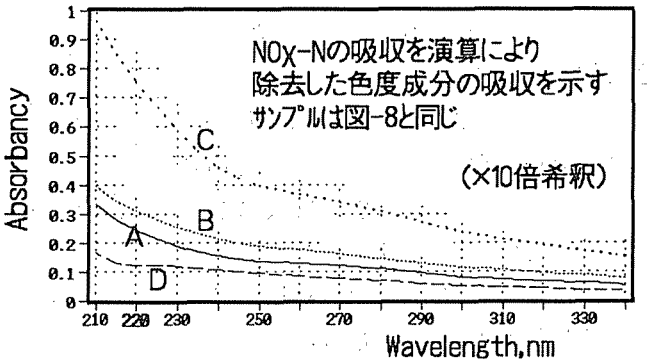


図-9 各施設生物処理水の色度成分紫外部吸収曲線

4.4　妨害物質の影響

図－１１はＵＶ短波長側で想定される妨害物質のＵＶ吸収曲線を示している。

ﾌﾐﾝ酸NaはAldrich社試薬を用いたが、本試薬は水溶性であり240nmより低波長での吸収曲線の立ち上がりが観察されなかった。他の妨害物質(無着色)は全てが240nmより低波長側で急激な立ち上がりを示したが、いずれも極めて高い濃度での発現であり、単位当たり220nm吸光度(E220)を表－３に示すが、これらの値は$NO_x$-Nに比べて1/100以下の感度であり、無機物質の妨害は生活排水を対象とする場合にはほとんど無視できることがわかる。

## 4.5 提案測定法の信頼性

本実験で用いたＵＶ２波長による$NO_x$-N測定法で得られた値と、Technicon AutoAnalyzerで測定した$NO_x$-N濃度との関係を図-１２に示す。この図より1mg/L以下の低濃度から高濃度領域まで両者には高い相関があることがわかる(相関係数r=0.998,n=60)。また各処理施設毎の同様の関係をまとめて表－４に示した。Ｃ施設では$NO_x$-N濃度が0.01～0.18mg/Lと低すぎるため、良い相関が得られていないが、$NO_x$-N濃度が一定巾以上のどの施設でも、２つの方法で測定した$NO_x$-N濃度は高い相関があることがわかる。

## 4.6 色度成分とﾌﾐﾝ酸の関係

ﾌﾐﾝ酸は広く河川や湖沼中に存在する組成未知多成分の高分子有機物群の総称とされている。亀井及び丹保[9]は活性汚泥の生物代謝廃成分、し尿処理場放流水、及び泥炭地着色水のｹﾞﾙｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌｨによる分画とIRｽﾍﾟｸﾄﾙを調査し、し尿処理水の着色は胆汁色素的なものではなく、生物代謝廃成分とﾌﾐﾝ酸(自然腐植酸)はほぼ同様な成分であるとしているが、以下に示す理由により本実験の結果もこれを裏付けている。①綾ら[10]は和光純薬製ﾌﾐﾝ酸を用いて電解酸化による脱色実験を行っているが、ここで示されているﾌﾐﾝ酸のＵＶ吸収曲線は図－９に示した色度吸収曲線に酷似していることがわかる。②水戸ら[11]は、ﾌﾐﾝ質のE220/E260はほぼ1.7倍としているが、Ａ～Ｄ施設のE220'/E260の平均値は1.79であり殆ど一致している。

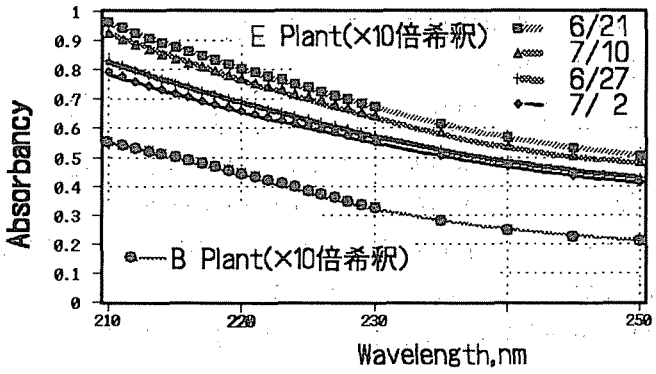


図-10 Ｅ施設生物処理水吸収曲線の経日変化

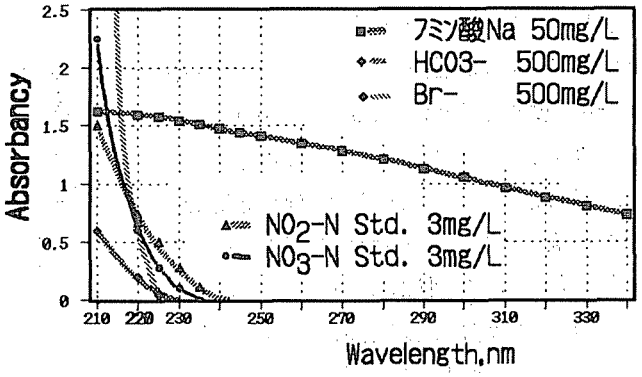


図-11 各妨害物質の紫外部吸収曲線

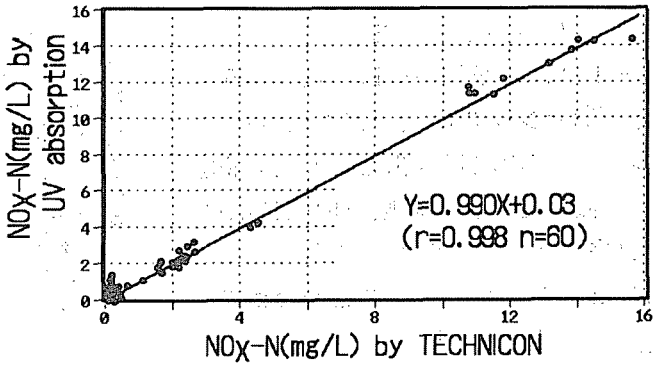


図-12 ﾃｸﾆｺﾝ法とUV2波長法による$NO_x$-Nの比較一覧

表-3 各妨害物質の影響一覧（220nmでの吸光度）

| 物質名 | 1mg/ℓ の吸光度E220 | 測定サンプルの濃度、調整方法 |
|---|---|---|
| ﾌﾐﾝ酸Na | 0.032 | Aldrich社試薬 50mg/ℓ、純水に溶解 |
| $HCO_3^-$ | 0.00038 | $NaHCO_3$ 500mg/ℓ (pH11.1) 〃 |
| Br- | 0.0012 | KBr 500mg/ℓ 〃 |
| $SO_4^{2-}$ | 0.0 | $K_2SO_4$ 1,000mg/ℓ 〃 |

【注記】本分析での$NO_x$-N1mg/ℓのE220は0.234であった。使用した分光光度計は日本分光(JASCO U best-50)である

表-4　各し尿処理施設生物処理水酸化態窒素のTechnicon法と2波長UV法の比較一覧

| 調査施設 | C＝E220'/E250 | n | 回帰直線 | 相関係数 R | $NO_X$-N データの巾 | 実測データの平均値 $NO_X$-N | $NO_2$-N | $NO_3$-N | $NO_X$-N のσ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 1．64 | 22 | Y=0.914X+0.2 | 0.709 | 0.61～2.69 | 2.23 | 0.09 | 2.14 | 0.26 |
| B | 1．63 | 28 | Y=0.90X+0.07 | 0.997 | 0.18～4.53 | 0.68 | 0.19 | 0.49 | 1.08 |
| C | 1．83 | 24 | ---------- | 0.563 | 0.01～0.18 | 0.08 | 0.05 | 0.03 | 0.04 |
| D | 1．24 | 10 | Y=0.73X+3.42 | 0.965 | 10.8～14.51 | 12.72 | 0.06 | 12.48 | 1.66 |
| E | 1．56 | 19 | Y=0.955X+2.3 | 0.973 | 0.0 ～76.5 | 10.09 | 0.16 | 9.93 | 22.64 |
| F | 1．63 | 12 | Y=1.005X+2.7 | 0.991 | 0.61～88.55 | 23 | ---- | ---- | 30.7 |

【注記】各態窒素の測定はTechnicon自動分析計で行った

## 5．まとめ

各地方に分散するし尿処理施設の生物処理水(二次処理水)の220nm、250nmＵＶ吸光度及び$NO_2$-N、$NO_3$-Nを測定した結果は、以下のようにまとめられる。

1)本ＵＶ2波長$NO_X$-N測定法(220nm&250nm)とTechnicon AutoAnalyzerによる測定値は、極めて高い相関を示し、色度成分の影響はE250の測定と演算により除去できることがわかった。

2)本ＵＶ2波長測定法は、特に薬品を必要とせず迅速・簡便・安定な方法であり、生活排水処理施設での日常管理に適用できる方法であり、自動化も可能である。

3)本ＵＶ2波長測定法の測定範囲では、無機物の影響は殆どなかった。また色度成分以外の有機物による妨害は、生物処理自体がﾌｨﾙﾀｰとして働いているため除去されている。

4)色度成分の吸収曲線及びE220'/E250の比率はﾌﾐﾝ酸と酷似しており、この色度成分はﾌﾐﾝ酸類似物質と思われる。

5)今後は低濃度生活排水処理(下水処理など)への本測定法の適用を検討の予定である。

本研究を行うにあたり住友重機械工業(株)在社時には平塚研究所をはじめとする多くの方々にご協力頂いたことを記して感謝申し上げます。また本研究の大部分は著者が住友重機械工業(株)在社時に行った実験ですが、妨害物質については高専にて行った実験のため、分光光度計の違いにより両者のデータ間でE220の値は同一ではない点に注意ください。

## 参考文献

(1)American Public Health Association,'Standard Methods 18th Edition',1992,pp4-85～4-94

(2)日色和夫、田中　孝、川原昭宣、'海水中の環境汚染物質の自動計測技術に関する研究'、大阪工業技術試験所報告第361号、1982、pp65-70

(3)多田　実、坂本俊彦、'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、1987、pp505-507

(4)滝田久憲、'紫外部吸収を利用した下水処理水中の亜硝酸性窒素と硝酸性窒素の簡易な同時測定、水処理技術、Vol.35,No7,1994,pp33-40

(5)Aoi,T.,Okaniwa,Y.,Ikeda,M.and Motomura,K.,'Measurement of oxdized Nitrogen by UV absorption method with UF membrane in a nightsoil bioreactor',Preprint of Poster Papers,Water pollution research and control,1990,pp1-4

(6)青井　透、平山千尋、岡庭良安、坂本振東、元村勝公、'し尿処理硝化脱窒素槽混合液中の酸化態窒素のＵＶによる測定について'、第12回全国都市清掃会議研究発表会論文集、1991、pp43-45

(7)青井 透、萩原 薫、山崎真彦、三浦 明、平田 寛、'生物脱窒反応槽中の$NH_4$-N及び$NO_X$-Nの直接測定法について'、日本機械学会環境工学総合ｼﾝﾎﾟｼﾞｳﾑ'92講演論文集、1992,pp278～281

(8)Aoi,T.,'Control and Automation aspects of biological Denitrification Processes in Japan',The 2nd Japan-Netherlands Workshop on Integrated Water Quality Management held at Miyazaki,1993,pp1-10

(9)亀井　翼、丹保憲仁、'好気性生物化学プロセスからの代謝廃成分の挙動と性質(Ⅳ),下水道協会誌,Vol.19,No.213,1982,pp32-41

(10)綾日出教、中村三昭、坂巻　宏、'ﾌﾐﾝ酸の電解酸化による脱色'、土木学会第47回年次学術講演会概要集、II、1992,pp866-867

(11)水戸　聡、藤田睦博、亀井　翼、寺島貴志、市川嘉輝、'山地表層土壌中における水分と溶質の移動に関する研究'、土木学会第49回年次学術講演会概要集、IIb、1994,pp104-105