

環境水中の総窒素，総リンの定量法について

(アルカリ性同時分解による定量法)

水質課 村山卓雄・徳島発^{*1}・松田綾子^{*2}・原崎孝子^{*3}

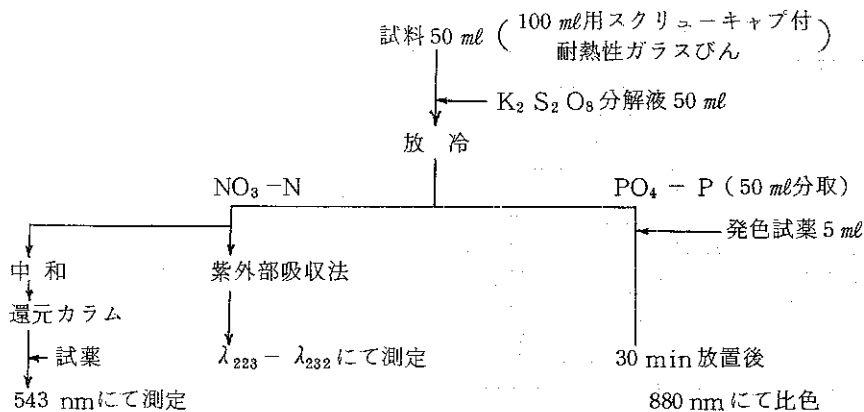
1 はじめに

富栄養化現象が各地で問題となった昨今，富栄養化制限因子といわれるNPの分析は欠くことのできないものとなった。各所で分析方法が検討され，今回環境庁の方でも確立されつつある。当所では従来T-Nの分析方法としてケルダール分解法によるネスラー比色法を用いてきた。ところが，ケルダール分解を中心とするこの方法は，操作が複雑で熱分解のため危険を伴うとともに有害物質である水銀を使用することにより好ましくない点がある。そのうえ精度についても問題が残されている。このためオートクレーブによるアルカリ性過硫酸カリウム分解法によるCd-Cu還元カラム法を検討してきた。この方法は分解による複雑さも少なく試料も少なくすむうえ，精度についても良い結果が得られた。しかし，Cd-Cu還元カラムによる高濃度のCd廃液が出る欠点がある。

一方T-Pの分析方法としては酸性 $K_2S_2O_8$ 法（ただし海水の場合においては Cl_2 ガスが妨害するため $K_2S_2O_8$ 法）によりアスコルビン酸還元による比色法により行ってきたが，分解液のpH調整が複雑である難点がある。以上の難点を検討した分析報告例として，アルカリ濃度の少しかわった同時分解法が報告された⁽¹⁾。この分解法は1回のオートクレーブ分解でアルカリ分解と酸性分解の両方を行うような分解液を調製してT-NとT-Pの分解が同時に行われる方法である。しかしこの方法もCd-Cu還元カラム法の複雑さは残されている。また，国立公害研究所の大槻によりアルカリ性 $K_2S_2O_8$ 分解を用いるT-Nの紫外吸光度定量法の応用という報告もある⁽²⁾。私達はこれらの報告例に注目して環境水中のT-N，T-Pの手分析による簡易な分析法を検討してみたので報告する。

2 実験方法

下図に示すフローシートにより処理を行った。



*1 徳島発一（薬業指導所長） *2 松田綾子（神埼保健所） *3 原崎孝子（鹿島保健所）

試料50mlを100ml用耐熱性ガラスびんに採り、0.074 mol/l $K_2S_2O_8$ - 0.075 mol/l NaOH solution 50mlを加え密栓して121℃30分オートクレーブ中で分解する。この分解液は鶴奈らによると試料50mlに対し $K_2S_2O_8$ が1gでこのうち0.51gがアルカリ性域で残りの0.49gが酸性域で分解する。また、最終pH値は1.44となる。ここで濁りがあればろ過する。しかしこの濁りが未分解によるものでないかを見きわめる必要があり、この時は試料を減らして再び分解をやり直す。こうしてできた分解液の中から50ml分取し、アスコルビン酸還元モリブデン酸アンモニウム溶液5mlを加えて $PO_4 - P$ 用比色液とする。また、 $NO_3 - N$ 測定の方は、石英1cmセルを用いて $\lambda_{228} - \lambda_{232}$

にて紫外部の吸光度を測定し検量線より濃度を算出する。(日色らの方法による)大槻の報告によるとpH7以下であればpHの影響を受けないため分解液をそのまま試料とできる。同じ分解液でCd-Cu還元カラムによる方法も並行して行った。一方同時に比較のため($NO_2 - NO_3$)Nとケルダール分解法の含量によるT-Nの分析法、硫酸過硫酸カリウムによるT-Pの分析法も行い比較することにした。

3 分析結果

(1) T-Nについて、県下の河川水及び湖沼水についての各種法別による測定結果は表1に示すとおりである。

表1 T-N分析方法別試験結果(単位:mg-N/l)

試料	河川水 (n=30)			湖沼水 (n=11)		
	① 法	② 法	③ 法	① 法	② 法	③ 法
1	1.75	1.32	1.43	1.03	0.97	1.02
2	2.54	2.57	2.56	1.16	1.11	1.13
3	2.79	3.06	3.02	1.73	1.74	1.77
4	2.64	2.59	2.66	1.72	1.73	1.77
5	4.36	3.86	3.93	1.72	1.60	1.63
6	12.30	11.70	11.40	1.74	1.72	1.73
7	0.540	0.573	0.654	0.79	0.73	0.93
8	4.36	4.46	4.65	0.06	0.09	0.08
9	2.94	2.72	2.78	0.46	0.44	0.52
10	4.01	4.23	4.38	0.13	0.13	0.16
11	2.23	1.97	1.96	0.12	0.12	0.10
12	1.71	1.95	2.13			
13	14.80	13.70	13.40			
14	2.55	2.39	2.41			
15	1.12	1.10	1.10			
16	1.34	1.32	1.37			
17	1.63	1.58	1.62			
18	6.43	6.59	5.86			
19	2.11	2.16	2.08			
20	3.19	2.97	3.00			
21	3.05	2.95	2.96			
22	1.26	1.26	1.34			
23	1.66	1.48	1.61			
24	0.764	0.753	0.810			
25	1.78	1.68	1.75			
26	1.47	1.46	1.48			
27	1.64	1.62	1.72			
28	1.58	1.46	1.56			
29	1.80	1.72	1.81			
30	1.84	1.78	1.82			

① 総和法(還元カラムによる($NO_2 - NO_3$)Nとケルダール窒素の含量)

② オートクレーブ分解後還元カラムにて定量

③ オートクレーブ分解後紫外部吸光光度法にて定量

本法③と各方法(①②)間の回帰式及び相関係数をみても、表2に示すとおり本法と各法はいずれも高い相関を示し、傾きもほぼ1と良好な直線関係を示した。

表2 本法(Y)と各法(X)との比較

各法(X)	試料	n	回帰直線式	相関係数
① 総和法	河川水	30	$Y=0.905X+0.195$	0.997
	湖沼水	11	$Y=0.980X+0.035$	0.993
② Cd-Cu カラム法	河川水	30	$Y=0.961X+0.124$	0.999
	湖沼水	11	$Y=1.001X+0.040$	0.996

(2) T-Pについて、T-N同様に県下の河川水、湖沼水、海水について各種分析法による測定結果を比較してみると表3に示すとおりである。

表3 T-P分析方法別試験結果

(単位: mg-P/l)

試料	河川水		湖沼水		海水	
	①法	②法	①法	②法	①法	②法
1	0.520	0.523	0.029	0.024	0.015	0.016
2	0.378	0.389	0.032	0.038	0.014	0.016
3	0.672	0.662	0.068	0.078	0.032	0.044
4	0.418	0.449	0.070	0.078	0.017	0.022
5	0.498	0.505	0.062	0.068	0.046	0.046
6	0.601	0.616	0.065	0.078	0.039	0.056
7	0.592	0.606			0.028	0.024
8	0.636	0.644			0.045	0.046
9	0.445	0.458				
10	0.761	0.764				

① $H_2SO_4-K_2S_2O_8$ 分解(ホットプレート分解) 海水においては $K_2S_2O_8$ 分解

② オートクレーブ分解

T-Nと同様に①-②の相関をみても表4に示すとおりでT-Pにおいては河川水、湖沼水、海水ともに高い相関を示した。

表4 本法(Y)と①法(X)との比較

試料	n	回帰直線式	相関係数
河川水	10	$Y=0.951X+0.037$	$r=0.997$
湖沼水	6	$Y=1.252X-0.007$	$r=0.986$
海水	8	$Y=1.086X+0.002$	$r=0.903$

4 まとめ

(1) T-Nについて

硝酸イオンの紫外吸光度定量法は従来まで有機物の影響をうけるため半定量的なもの(参考値)として利用してきたがオートクレーブで酸化分解することによりほとんどの有機物が分解され影響がなくなること、また少量の試料で多数の試料を迅速に定量できることからこの簡易測定法は非常に有効な方法だと考える。ただ海水のように臭化物イオン等のような紫外部に吸収のあるものについては、妨害物質となるため更に検討を要すると考えられる。

(2) T-Pについて

本法によって、従来のように酸性オートクレーブ法で困難だった海水の分析も簡単にできるようになった。また、中和後定量するという操作もなくなり湖沼水のような低濃度のところもばらつきが少なく良い結果が得られた。このことから事業所排水についても十分活用できると思われる。

以上の調査結果より、本法においては有機態窒素、リン化合物の回収が不十分である旨の報告例もあるが、環境水について行う本法はNPを同時にしかも短時間に簡単に分析できることから、非常に有効な方法であると思われる。

文献

- (1) 分析化学 30, (10), 688~689 大槻 晃
- (2) 第8回、環境保全、公害防止研究発表会講演集P35 鱒奈順子他3名(京都府衛生公害研究所)