

河川水中の全窒素・全りん同時分解法の検討

Study on Simultaneous Digestion Method of T-N and T-P for Riverwater in Kawasaki

石田 哲夫 Tetsuo ISHIDA
 村上 明美 Akemi MURAKAMI
 谷内山 敏 Takashi YACHIYAMA

1 はじめに

通常河川水中の全窒素(以下T-Nという。)及び全りん(以下T-Pという。)の分析において、前処理における有機物の分解、窒素及びりん化合物の酸化試薬として、T-N分析の分解試薬においては3%過硫酸カリウム/4%水酸化ナトリウム溶液を、またT-P分析では4%過硫酸カリウム溶液を使用し定量分析を行っている。

このようにT-NとT-P分析の分解試薬はいずれも過硫酸カリウムを使用していることから、窒素化合物及びりん化合物を同時分解することにより、分析操作の簡素化を図ることができることから、

T-N及びT-Pの同時分解法¹⁾による分析結果について、生活系排水の影響が比較的多い川崎市内河川水に適用できるか検討したので報告する。

2 方法

2.1 試料及び方法

試料は平成3年9月から平成4年9月までの、毎月1回定期的に採水している市内河川水を、図1に示したT-N、T-P同時に分解して分析する方法(以下同時分解法という。)と公定法に準じて分析する方法(以下公定分解法という。)の測定結果を比較検討した。

(1) 同時分解法による全窒素・全りん分析法 (2) 公定法に準じた全窒素分析法 (3) 公定法に準じた全りん分析法

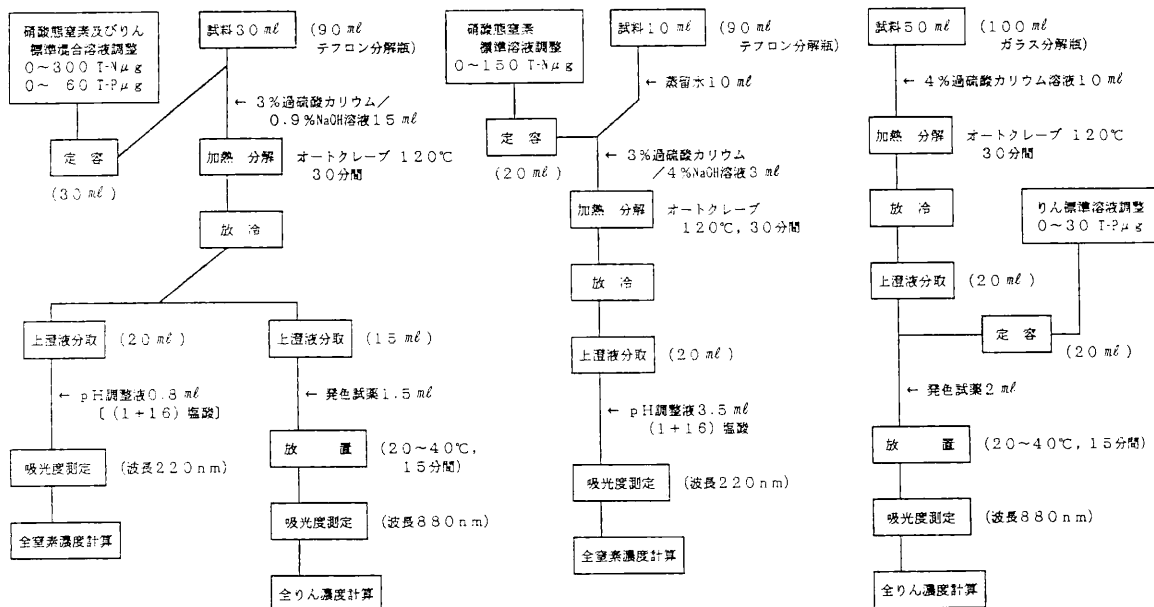


図1 河川水中の全窒素・全りんの同時分解法及び公定分解法の分析操作

調査河川及び測定場所は、表1-1及び表1-2に示したとおり8か所である。

2.2 分析方法

2.2.1 同時分解法による分析法

試料及び窒素・りん標準混合溶液それぞれ30mℓをテフロン分解瓶にとり、図1-(1)に示す分析法により、3%過硫酸カリウム/0.9%水酸化ナトリウム溶液で有機物及び窒素・りん化合物を酸化分解し、T-Nは紫外線吸光光度法、T-Pはモリブデン青吸光光度法で定量分析を行った。

2.2.2 公定法に準じた分析法

T-Nは試料及び標準溶液それぞれ20mℓをテフロン分解瓶にとり、3%過硫酸カリウム/4%水酸化ナトリウム溶液で有機物及び窒素化合物を酸化分解し、図1-(2)に示す環境庁告示第59号付表7(昭和46年)に準じた分析法³⁾により、紫外線吸光光度法で定量分析を行った。

T-Pは試料50mℓをガラス分解瓶にとり、4%過硫酸カリウム溶液で有機物及びりん化合物を酸化分解し、図1-(3)に示す環境庁告示第59号付表8に準じた分析法により、標準溶液とともにモリブデン青吸光光度法で定量分析を行った。

2.3 試薬、器具、装置

2.3.1 試薬

過硫酸カリウム：関東化学 窒素・りん測定用
(ペルオキソ二硫酸カリウム： $K_2S_2O_8$)
L-アスコルビン酸：MERCK 一般・生化学分析用
その他の試薬：特級試薬を使用

T-P定量発色試薬：七モリブデン酸六アンモニウム四水和物6gとタルトラトアンチモン(Ⅲ)酸カリウム 0.24gを水約 300mℓに溶かし、(2+1)硫酸120mℓを加え、水で500mℓとする。この溶液50mℓに7.2% L-アスコルビン酸溶液10mℓを加え発色試薬とする。

2.3.2 器具

テフロン分解瓶：90mℓ テフロンPFAジャー
ガラス分解瓶：100mℓ 耐熱ねじ口瓶 DURAN
分解瓶用パッキン：PTFE張り

2.3.3 装置

オートクレーブ：平山製作所 オート高压滅菌器
HA-300M
分光光度計：日立製作所 150-20形

3 結果及び考察

3.1 検量線について

T-Nの検量線は図2-1に示すとおり、公定分解法

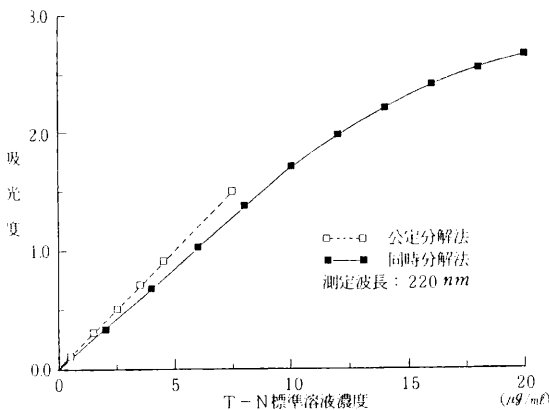


図2-1
紫外線吸光光度法によるT-Nの検量線

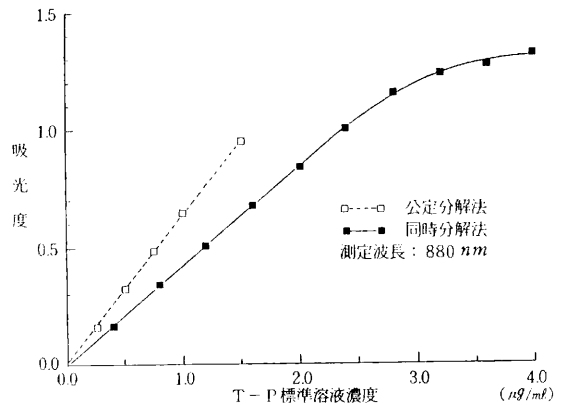


図2-2
モリブデン酸青吸光光度法によるT-Pの検量線

は $7.5\mu\text{g}/\text{m}\ell$ まで³⁾、同時分解法では $10\mu\text{g}/\text{m}\ell$ までの濃度範囲ではほぼ直線性を示している。

T-Pの検量線は図2-2に示すとおり、公定分解法は $1.5\mu\text{g}/\text{m}\ell$ 、同時分解法では $2.4\mu\text{g}/\text{m}\ell$ の濃度範囲で直線性を示し、T-Nは $10\text{mg}/\ell$ 以下、T-Pは $2.4\text{mg}/\ell$ 以下の濃度の市内河川水試料については、同時分解法によって試料を希釈することなく測定することができる。

3.2 公定分解法及び同時分解法による測定結果の比較

表1-1及び表1-2に、平成3年9月からの市内河川試料について、公定分解法と同時分解法により得られたT-N、T-P測定結果を示し、図3-1及び3-2にその散布図を示した。

3.2.1 T-N測定結果について

市内8河川の各測定場所における公定分解法と同時分解法の相関係数は、表1-1に示すように $0.933\sim 0.996$ 、回帰式の傾きは $0.907\sim 1.025$ 、切片は $-0.24\sim 0.51$ であり、同時分解法によるT-Nの測定結果は、各地点とも公定分解法による測定結果と良い関係を示した。

また87試料について、公定分解法と同時分解法によるT-Nの測定結果を比較したところ、平均値は公定分解法 $7.70\text{mg}/\ell$ に対し同時分解法 $7.73\text{mg}/\ell$ 、標準偏差 2.56 に対し 2.54 で、両者の関係は相関係数 0.991 、回帰式の傾き 1.000 、切片 -0.03 で、非常に良い関係を示し、同時分解法が市内河川水

のT-N測定に適用できるものと思われる。

3.2.2 T-P測定結果について

各測定場所における公定分解法と同時分解法の相関係数は表1-2に示すように $0.886\sim 0.996$ 、回帰式の傾きは $0.739\sim 1.217$ 、切片は $-0.102\sim 0.225$ であり、市内河川各地点において同時分解法によるT-Pの測定結果は、T-Nと同様に公定分解法による測定結果と良い関係を示した。

また、87試料について、公定分解法と同時分解法によるT-Pの測定結果の比較をしたところ、公定分解法の平均値 $0.618\text{mg}/\ell$ に対し同時分解法 $0.608\text{mg}/\ell$ 、標準偏差 0.271 に対し 0.277 で、両者の相関係数は 0.976 、回帰式の傾きは 0.956 、切片は 0.037 で、非常に良い相関関係を示し、同時分解法が市内河川水のT-P測定に適用できるものと思われる。

3.3 有機物の多い河川水の測定結果について

川崎市内河川水のなかで比較的有機物の多い試料について同時分解法が適用できるか検討するため、BOD値が $20\text{mg}/\ell$ 以上($20\sim 57\text{mg}/\ell$ 、平均は $31\text{mg}/\ell$)の17試料(不定期に採水した3試料を含む)について、公定分解法と同時分解法のT-N、T-P測定結果を比較検討した。

図4-1に示すとおり、T-Nの公定分解法と同時分解法の関係は相関係数 0.990 、回帰式の傾き 0.950 及び切片 0.67 で非常に良い相関関係を示し、平均値は公定分解法 $13.0\text{mg}/\ell$ に対し同時分解法 $13.0\text{mg}/\ell$ 、

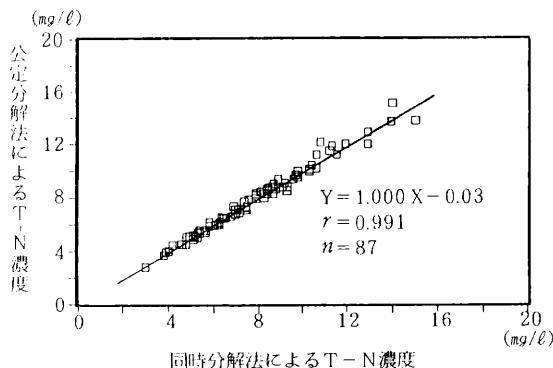


図3-1 公定分解法及び同時分解法によるT-N測定結果

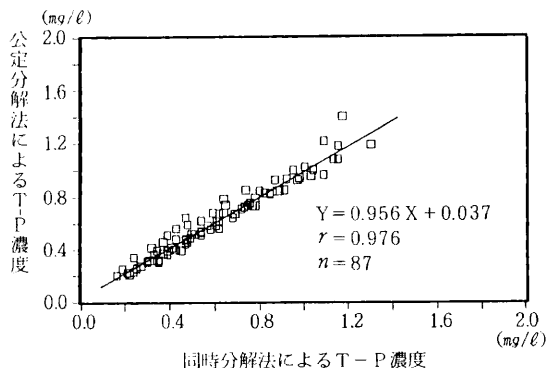


図3-2 公定分解法及び同時分解法によるT-P測定結果

表1-1 公定分解法及び同時分解法による河川水のT-N測定結果

測定場所	分解方法	試料数	平均値	標準偏差	最大値	範囲	回帰式 (Y=aX+b)		相関係数
			mg/ℓ	mg/ℓ	mg/ℓ	mg/ℓ	a	b	
二ヶ領本川 下(南)橋	公定法(Y)	11	5.95	1.12	8.3	4.4	0.907	0.51	0.992
	同時法(X)	11	5.99	1.23	8.7	4.8			
二ヶ領用水 宿原線 東名下	公定法(Y)	11	6.27	1.62	9.1	5.4	1.025	-0.24	0.996
	同時法(X)	11	6.36	1.80	9.2	5.4			
五反田川 追分橋	公定法(Y)	12	4.67	0.75	5.9	3.1	0.958	0.16	0.969
	同時法(X)	12	4.71	0.76	6.1	3.1			
平瀬川 中之橋	公定法(Y)	12	8.28	1.81	13.7	7.3	0.973	0.16	0.989
	同時法(X)	12	8.34	1.83	13.9	7.4			
麻生川 仲野橋 (耕地橋)	公定法(Y)	12	8.20	1.33	9.7	4.7	1.021	-0.15	0.987
	同時法(X)	12	8.18	1.28	9.8	4.6			
真福寺川 水車橋前	公定法(Y)	6	6.38	0.84	7.3	2.2	0.992	0.05	0.954
	同時法(X)	6	6.38	0.80	7.0	2.1			
有馬川 五月橋	公定法(Y)	12	11.13	1.90	15.1	6.8	0.974	0.41	0.933
	同時法(X)	12	11.01	1.82	15.0	6.6			
矢上川 大(日吉)橋	公定法(Y)	11	9.96	1.71	12.9	6.0	0.969	0.15	0.974
	同時法(X)	11	10.13	1.72	12.9	5.7			
市内河川 合計	公定法(Y)	87	7.70	2.56	15.1	12.3	1.000	-0.03	0.991
	同時法(X)	87	7.73	2.54	15.0	12.0			

注) : 平成4年4月から測定場所を()の場所に移動した。また、水車橋前は平成4年4月から測定を始めた。

表1-2 公定分解法及び同時分解法による河川水のT-P測定結果

測定場所	分解方法	試料数	平均値	標準偏差	最大値	範囲	回帰式 (Y=aX+b)		相関係数
			mg/ℓ	mg/ℓ	mg/ℓ	mg/ℓ	a	b	
二ヶ領本川 下(南)橋	公定法(Y)	11	0.469	0.125	0.74	0.48	0.954	0.037	0.996
	同時法(X)	11	0.453	0.124	0.65	0.40			
二ヶ領用水 宿原線 東名下	公定法(Y)	11	0.404	0.113	0.72	0.42	0.932	0.025	0.935
	同時法(X)	11	0.406	0.113	0.73	0.42			
五反田川 追分橋	公定法(Y)	12	0.288	0.100	0.56	0.36	1.069	0.007	0.886
	同時法(X)	12	0.263	0.083	0.43	0.27			
平瀬川 中之橋	公定法(Y)	12	0.638	0.263	1.40	1.00	1.217	-0.102	0.975
	同時法(X)	12	0.608	0.210	1.17	0.75			
麻生川 仲野橋 (耕地橋)	公定法(Y)	12	0.683	0.146	0.84	0.53	0.760	0.188	0.927
	同時法(X)	12	0.652	0.178	0.89	0.59			
真福寺川 水車橋前	公定法(Y)	6	0.595	0.090	0.73	0.24	0.865	0.059	0.994
	同時法(X)	6	0.620	0.103	0.78	0.29			
有馬川 五月橋	公定法(Y)	12	0.957	0.173	1.22	0.54	0.846	0.143	0.921
	同時法(X)	12	0.962	0.188	1.30	0.66			
矢上川 大(日吉)橋	公定法(Y)	11	0.891	0.121	1.08	0.40	0.739	0.225	0.940
	同時法(X)	11	0.900	0.154	1.13	0.54			
市内河川 合計	公定法(Y)	87	0.618	0.271	1.40	1.20	0.956	0.037	0.976
	同時法(X)	87	0.608	0.277	1.30	1.14			

標準偏差は4.57及び4.75という良い関係を示す結果であった。

またT-Pでは図4-2に示すとおり、両法の相関係数0.996、回帰式の傾き0.923、切片0.113でT-Nと同様に非常に良い相関関係を示し、平均値は公定分解法1.26mg/ℓに対し同時分解法1.24mg/ℓで、標準偏差は0.88及び0.95という良い関係を示す結果であった。

したがって、今回調査した中でBOD値が57mg/ℓという比較的有機汚濁がすすんでいる河川水質でも、同時分解法によるT-N、T-P濃度の測定は、検量線の範囲内に試料を希釈することで、有機物や窒素・りん化合物の分解は十分行われ、同時分解法が有機物の比較的多い河川水試料でも分析が可能と思われる。

3.4 分解試薬等の吸光度への影響

同時分解法における分解試薬量等の吸光度に対する影響を公定分解法と比較するため、T-N及びT-P標準溶液の吸光度測定時濃度（標準溶液に分解試薬、pH調整液、発色試薬を加えた時の溶液濃度）と吸光度値の関係を図5-1及び図5-2に示した。

たとえば、T-Nの同時分解法における10μg/ml標準溶液に分解試薬を加え加熱分解後pH調整液を添加した時の溶液濃度は、300μg/45ml×20ml/20.8ml≒6.41μgN/mlとなり、その時の紫外線吸光度は1.733であった。

一方、公定分解法における7.5μg/ml標準溶液に分解試薬を加え加熱分解後pH調整液を添加し

た時の溶液濃度は、150μg/23ml×20ml/23.5ml≒5.55μgN/mlとなり、その時の紫外線吸光度は1.515であった。

このようにして得られたT-N標準溶液の吸光度測定時の溶液濃度と紫外線吸光度値との関係は、図5-1に示したとおり、公定分解法及び同時分解法とも同一の直線上に關係が得られた。

T-Pについても同様に比較したところ、図5-2に示したとおり、公定分解法及び同時分解法とも同一の直線上に關係が得られた。

したがって、同時分解法における分解試薬等の添加量の違いによる吸光度への影響は、公定分解法と比較してみられなかった。

4 まとめ

平成3年9月から平成4年9月までの市内河川水について、過硫酸カリウムで試料を前処理するT-N、T-P濃度測定における、公定分解法と分析操作の簡素化を図ることができる同時分解法の測定結果を比較検討したところ、次のことが分かった。

(1) 検量線の直線性は、T-Nでは公定分解法で7.5μg/mlに対し、同時分解法は10μg/mlの範囲までほぼ直線性を示し、T-Pでは公定分解法で1.5μg/mlに対し、同時分解法は2.4μg/mlの範囲まで直線性を示しており、この濃度範囲の河川水試料においては、試料を希釈せずに同時分解法で測定ができる。

(2) 公定分解法と同時分解法で、市内河川水87試料のT-N、T-P濃度の測定結果を比較したとこ

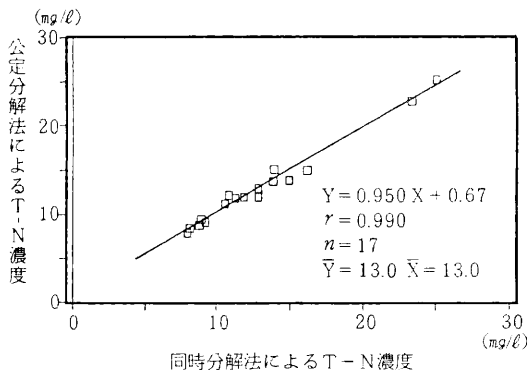


図4-1
有機汚濁が比較的著しい時のT-N測定結果

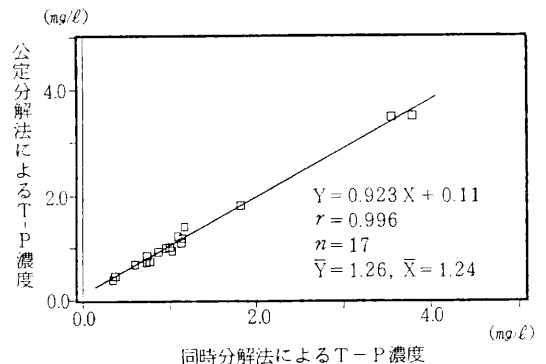


図4-2
有機汚濁が比較的著しい時のT-P測定結果

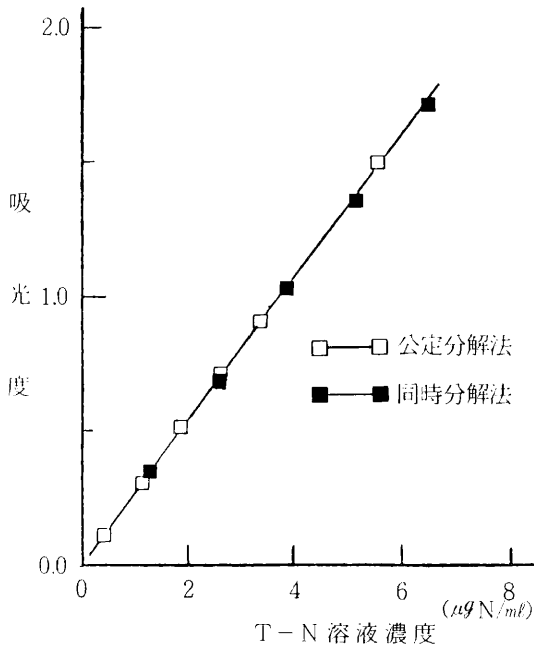


図5-1 吸光度測定時のT-N溶液濃度と吸光度の関係

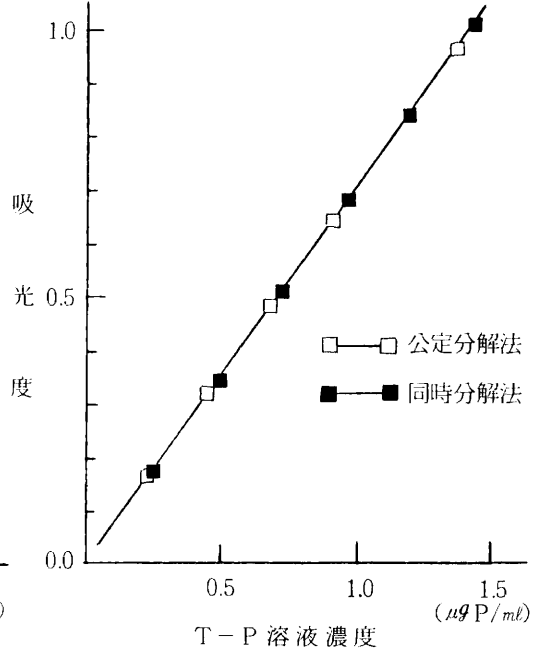


図5-2 吸光度測定時のT-P溶液濃度と吸光度の関係

ろ、両者の関係は相関係数がT-Nは0.991、T-Pは0.976で、同時分解法の公定分解法に対する回帰式はT-Nが $Y=1.000X-0.03$ 、T-Pが $Y=0.956X+0.037$ で、T-N、T-Pとも非常に良い相関関係を示し、市内河川試料のT-N、T-P分析に同時分解法が適用できる。

(3) BODが $20\text{mg}/\ell$ 以上の比較的有機汚濁のすすんでいる河川試料で、公定分解法と同時分解法の測定結果を比較したところ、T-N、T-Pともほとんど同じ測定結果を示し、有機物等の分解が公定分解法と同じ程度あり、検量線範囲内に希釈すれば同時分解法による測定が可能である。

(4) 標準溶液に分解試薬、発色試薬等を加えた吸光度測定時のT-N及びT-P溶液濃度と紫外線吸光度及びモリブデン青吸光度の関係は、公定分解法と同時分解法はともに同一の直線に關係を示し、同時分解法における分解試薬等の添加量の違いによる吸光度への影響は、公定分解法と比較してみられなかった。

文 献

- 1) HOSOMI M., SUDO R.: Simultaneous Determination of Total Nitrogen and Total Phosphorus in Freshwater Samples Using Persulfate Digestion, *Intern. J. Environmental Studies*, 27, 267~275 (1986)
- 2) 林久緒, 吉田謙一, 吉川サナエ, 山本順昭, 櫻木進: 事業場排水中のT-N分析における各種方法の実際的適用, 川崎市公害研究所年報, 16, 42~50 (1989)
- 3) 吉川サナエ, 山田健二郎, 林久緒, 鈴木勲, 山田茂: 紫外線吸光度法による全窒素分析法の検討, 川崎市公害研究所年報, 14, 86~91 (1987)