

8 河川水および工場排水の窒素、リン、MBAS における手分析と自動分析の比較検討

Automated Procedure for the Determination of Nutrient Salts and MBAS in River Waters and Industrial Waste Waters.

広瀬 健二 Kenji HIROSE
小池 順一 Junichi KOIKE
古塩 英世 Hideyo KOSIO
大嶋 道孝 Michitaka OSHIMA

1. はじめに

近年、公共用水域における赤潮被害などの富栄養化現象が大きな社会問題となり、59年8月には国会において「湖沼法」が成立した。赤潮対策は、その要因物質であるN、Pの負荷量を削減する必要がある。川崎市においてもN、Pの削減に向けて工場排水の監視指導と河川、海域での実態の把握調査をさらに強化している。

それともない、多くの検体を正確かつ迅速に分析する必要性が生じ、当研究所では、58年度に全自動分析装置：オートアナライザーII型を導入した。

今回、この自動分析装置と手分析による分析結果の比較検討を河川水と各種工場排水について行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 分析試料

2.1.1 河川水

当研究所では、市内河川の多摩川水系と鶴見川水系で定期的に水質調査を行っているが、今回はこの試料を本実験に用いた。サンプリング期間は、58年1月から59年2月までの6回にわたり、78検体を分析した。

河川水を用いた検討項目は、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ およびMBASの4項目である。

2.1.2 工場排水

川崎市内臨海部の9業種（食品、化学工業、石油精製、窯業、鉄鋼、電気機械、輸送用機械、電気、下水道）の事業所排水を試料とした。工場排水を用いた検討項目は、T-NおよびT-Pであり、T-Nについては60検体、T-Pは67検体を試料とした。

2.2 分析法

2.2.1 手分析法

各項目の分析法を表1に示した。

表1 手分析方法

項 目	分析方法(出典)	分析方法の概要
NO ₃ -N	液体クロマト, 紫外吸光光度法	液体クロマトグラフィーにおいてクロマトしたものをNO ₃ -Nの吸収がある波長205nmにおいて測定する。
NO ₂ -N	ナフチルアミン吸光光度法	スルファニル酸を加えてジアズ化し, α-ナフチルアミンを加えて生じる赤い色のアゾ化合物を波長520nmで測定する。
NH ₄ -N	インドフェノール青吸光光度法 (JIS K0102-42-2)	試料を蒸留後, アンモニアイオンが次亜塩素酸イオンの共存のもとで, フェノールと反応して生ずるインドフェノール青の吸光度を波長630nmで測定する。
MBA S (陰イオン界面活性剤)	メチレンブルー吸光光度法 (JIS K0102-30-1)	陰イオン界面活性剤がメチレンブルーと反応して生ずる錯体をクロロホルムで抽出して波長650nmで測定する。
T-N	デバルタ還元法	無機態窒素はデバルタ合金で還元しながら蒸留したものをインドフェノール青吸光光度法によって測定する。 有機態窒素は蒸留残渣をケルダール分解後蒸留してインドフェノール青吸光光度法によって測定する。それぞれを和してT-Nとする。
T-P	オートクレープアスコルビン酸吸光光度法	アルカリ性過硫酸カリウムを加えてオートクレープで分解した後, リン酸イオンをモリブデン酸アンモニウムおよび酒石酸アンチモニルカリウムと反応して生成するヘテロポリ化合物をアスコルビン酸で還元し, 生成したモリブデン青を波長880nmで測定する。

2・2・2 自動分析法

NO₃-N, NO₂-N, NH₄-NおよびMBA Sの検体は, 前処理を行わず, 採水後ただちにサンプルカップに入れて, オートアナライザーで分析を行った。

また, T-N, T-Pは, 前処理としてアルカリ性過硫酸カリウムを加えオートクレープ分解したも のについて, オートアナライザーで分析を行った。

自動分析における各分析項目の分析原理は表2に示した。なお, 自動分析の測定方法は, テクニコン社のインダストリアル・メソッドを使用した。

表2 自動分析における測定原理

項 目	分 析 法
NO ₃ -N	NO ₃ -Nをカドミカム還元してNO ₂ -Nをナフチルアミン吸光光度法を用いて測定する。その値からNO ₂ -Nの値を差し引いたものをNO ₃ -Nとする。
NO ₂ -N	ナフチルアミン吸光光度法
NH ₄ -N	インドフェノール青吸光光度法
MBAS	メチレンブルー吸光光度法
T-N	前処理としてアルカリ性過硫酸カリウムでオートクレーブ分解を行い、ナフチルアミン吸光光度法で測定する。
T-P	前処理としてアルカリ性過硫酸カリウムでオートクレーブ分解を行い、アスコルビン酸吸光光度法で測定する。

3. 結 果

各分析項目の測定結果は、表3に示した。

表3 分析結果の基本統計量

	分 析 法	検 体 数	平均値 mg/l	最大値 mg/l	最小値 mg/l
NO ₃ -N	自動分析	78	1.3	3.3	0.00
	手分析	78	1.4	3.5	0.00
NO ₂ -N	自動分析	78	0.37	0.96	0.01
	手分析	78	0.38	0.84	0.04
NH ₄ -N	自動分析	78	8.2	22	1.6
	手分析	78	8.2	22	1.6
MBAS	自動分析	78	3.0	8.3	0.53
	手分析	78	3.1	9.7	0.54
T-N	自動分析	60	4.9	22	0.12
	手分析	60	5.5	26	0.28
T-P	自動分析	67	0.48	2.8	0.03
	手分析	67	0.42	1.9	0.00

3.1 NO₃-N

手分析の結果は、0.00～3.5 mg/lであった。平均値は、自動分析が1.3 mg/l、手分析が1.4 mg/lであった。回帰直線は、 $y = 0.85x + 0.3$ （ x ：自動分析、 y ：手分析）であり、散布図を図1に示した。

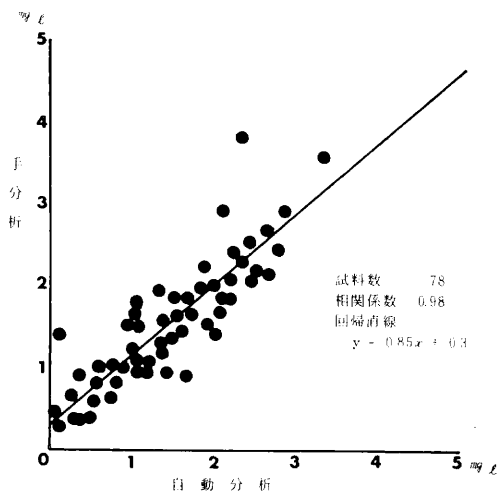


図1 NO₃-Nの自動分析と手分析の散布図

3.2 NO₂-N

手分析の結果は、0.04～0.83 mg/lであった。平均値は、自動分析が0.37 mg/l、手分析が0.38 mg/lであった。回帰直線は、 $y = 0.85x + 0.07$ であり、散布図を図2に示した。

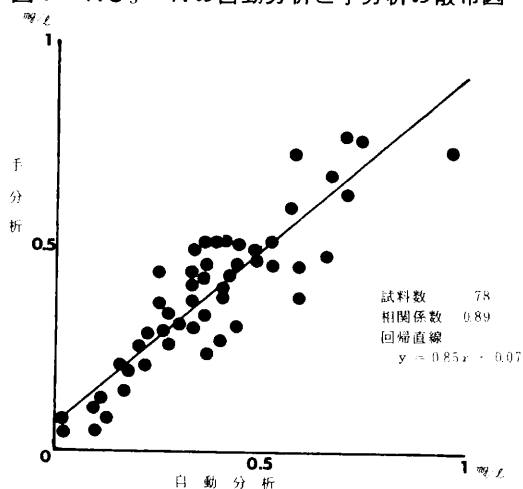


図2 NO₂-Nの自動分析と手分析の散布図

3.3 NH₄-N

手分析の結果は、1.6～2.2 mg/lであった。平均値は、自動分析が8.2 mg/l、手分析が8.2 mg/lであった。回帰直線は、 $y = 0.91x + 0.71$ であり、散布図を図3に示した。

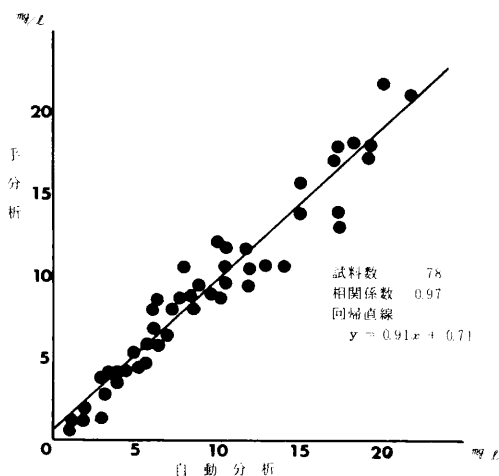


図3 NH₄-Nの自動分析と手分析の散布図

3.4 MBAS

手分析の結果は、0.54～9.7 mg/lであった。平均値は、自動分析3.0 mg/l、手分析3.1 mg/lであった。回帰直線は、 $y = 1.1x - 0.22$ であり、散布図を図4に示した。

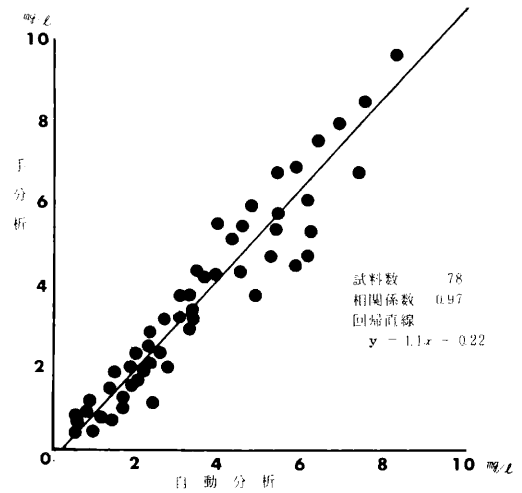


図4 MBASの自動分析と手分析の散布図

3.5 T-N

手分析の結果は、0.28～2.6 mg/lであった。平均値は、自動分析4.9 mg/l、手分析5.5 mg/lであった。回帰直線は、 $y = 1.0x + 0.38$ であり、散布図を図5に示した。

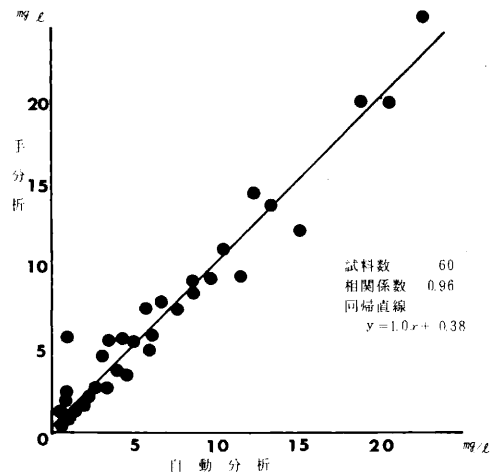


図5 T-Nの自動分析と手分析の散布図

3.6 T-P

手分析の結果は、0.00～1.9 mg/lであった。平均値は、自動分析0.48 mg/l、手分析0.42 mg/lであった。回帰直線は、 $y = 0.76x + 0.05$ であり、散布図を図6に示した。

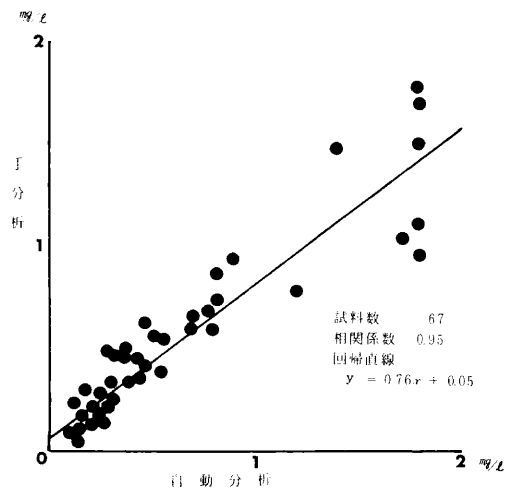


図6 T-Pの自動分析と手分析の散布図

4. まとめ

$\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, T-N , T-P およびMBASについて、自動分析と手分析との比較検討を行った。その結果、自動分析と手分析の測定値について、平均値はほとんど一致していた。この結果からオートアナライザーで十分に満足するデータが得られると考えられる。