特集・環境汚染の計測技術の現況とその展望

環境水中のリン・窒素の分析

久 下 芳 生*

増々深刻化する湖沼における富栄養化対策の一環として、中央公害対策審議会は湖沼における窒素、リンの環境基準及びその測定方法について環境庁長官に答申した。

その内容は新聞等でも報道されているように、湖沼を水道用水や水産業などの利用目的に応じて5類型に分類しており、摩周湖など自然環境保全上透明度が問題となるⅠ類型は窒素0.1mg/ℓ以下、リン0.005mg/ℓ以下となっている。表1

また日本水産資源協会において富栄養化の程度を表わすものとして“富栄養度”という尺度が考えられているが、それは次式で示される。

$$\text{富栄養度} = \frac{N(\text{ppb}) \times P(\text{ppb}) \times \text{COD}(\text{ppm})}{1,500}$$

そこでNが100ppb(0.1ppm)、Pが15ppb(0.015ppm)、CODが1ppmの時では富栄養度1ということになる。

富栄養度が1をこえれば赤潮が発生する恐れがあるとされている。

湖沼の環境基準において類型AAはCOD1ppmであるので、この条件下でNが0.1ppm、Pが0.015ppmであれば淡水赤潮やアオコ等の藻類の異常発生の可能性があることになる。

土木学会の「琵琶湖の将来水質に関する調査報告書」(昭45)によると貧栄養湖と富栄養湖の水質および生物相の特徴を比較している。¹⁾栄養塩類については窒素が0.15ppm、リンが0.02ppm以下を貧栄養湖、それ以上を富栄養湖と定義している。表2

このようにNが0.1～0.15ppm、Pが0.05～0.02ppmといった非常に低い濃度であるので、これらの濃度レベルを測定するためには新しい分析方法が必要である。

特にT-Nについては従来は総和法が一般に用いられてきており、これは全窒素=アンモニア性窒素(NH₄-N)+亜硝酸性窒素(NO₂-N)+硝酸性窒素(NO₃-N)+有機性窒素という形で各態窒素を測定後それぞれの測定値の総和で表示する方式である。ここで有機性窒

表2 貧栄養湖と富栄養湖の比較

特 徴	貧 栄 養 湖	富 栄 養 湖
水 色	藍色または緑色	緑色ないし黄色の水の華のため、ときに著しく着色することがある。
透 明 度	大きい(5m以上)	小さい(5m以下)
反 応	中性付近	中性または弱アルカリ性。夏季に表層はときに強アルカリ性になる。
栄養塩類 (mg/ℓ)	少 量 (N<0.15, P<0.02)	多 量 (N>0.15, P>0.02)
懸濁物質	少 量	プランクトンおよびその残滓による懸濁物質が多量
溶存酸素	全層を通じて飽和に近い。	表水層は飽和または過飽和。深水層では常に著しく減少する。消耗は主にプランクトン遺骸の酸化に基づく。
底生動物	種類は多い。酸素の不足に耐えられぬ種類	酸素の不足に耐える種類
植物プランクトン	貧弱。主に珪藻よりなる。	豊富。夏には藍藻の水の華をつくる。珪藻、虫藻も多い。
魚 類	量は少ない。冷水性のものが多い。(マス、ウグイ)	量は多い。暖水性のものが多い。(コイ、フナ、ウナギなど)

表1 湖沼の窒素及びリンに係る環境基準(案)

項目 類型	利用目的の適応性	基 準 値	
		窒 素 (T-N)	磷 (T-P)
Ⅰ	自然環境保全及びⅡ以下の欄に掲げるもの	mg/ℓ 0.1 以下	mg/ℓ 0.005 以下
Ⅱ	水道1,2,3級(特殊なものを除く)水産1種 水浴及びⅢ以下の欄に掲げるもの	0.2 以下	0.01 以下
Ⅲ	水道3級(特殊なもの)及びⅣ以下の欄に掲げるもの	0.4 以下	0.03 以下
Ⅳ	水産2種及びⅤの欄に掲げるもの	0.6 以下	0.05 以下
Ⅴ	農業用水、水産3種 工業用水及び環境保全	1 以下	0.1 以下

* 大阪府公害監視センター大気検査課長
Yoshio KUGE

土木学会「琵琶湖の将来水質に関する調査報告書」45年

素はケルダール法で測定し、ケルダール窒素からアンモニア性窒素の値を差し引いたものである。

実際にこの方法が公定法として採用されると1つの検体を分析するために多大の手数を要することが予想される。

そこで環境庁は数年前から全窒素(T-N)および全燐(T-P)の測定方法の検討を、主として府県の試験・研究機関に委託して行なっている。

その結果T-NおよびT-P共ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が分析法のメインとして採用されている。

また分解の為に用いる機器として高圧蒸気滅菌器(いわゆるオートクレーブ)が指定されている。

従来オートクレーブは化学分析にはなじみの少ない機器であり、大腸菌群の測定時等に滅菌用に用いられていたものであるが、米国のStandard MethodsにはT-Pの前処理としてペルオキシ二硫酸分解法の所にホットプレートと共に併記されている。

海洋観測指針ではT-Pの分析の前処理用としてはウオーターバス(電熱式)が用いられている。

T-N、T-Pは共に分解瓶に試料を採り、オートクレーブに入れて加熱分解するが、T-Nの方は液性をアルカリ性にする点でT-Pの場合と異っている。

T-Pの場合は最初の案では酸性条件下で分解を行なうこととされていたが、海水のように塩素イオンを多量に含む試料の場合には、塩素イオンが酸化されて、塩素ガスとなり発色を強く妨害するので、最終案では硫酸酸性にしない条件で分解することとされている。

次に今回中公審で示された分析方法についてその概要を紹介したい。

1. 窒素の測定方法

窒素(T-N)の前処理は前述したように試料50mlを分解瓶(耐熱、耐圧のガラス瓶で容量約100ml又は耐圧のテフロン瓶)に採り、アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム溶液10mlを加え密栓後、オートクレーブ中120℃で30分間加熱分解する。

試料中の窒素成分は分解後は特殊なものを除き大部分酸化されて硝酸イオン(NO_3^-)となっている。この硝酸イオンの定量方法として次の3種類の方法が示されている。

イ. 紫外線吸光度法(UV法)

ロ. 硫酸ヒドラジン還元法

ハ. 銅・カドミウム還元法

試料水の性質によってこれらの3つの方法のうちの方法で分析してもよいとされているので、それぞれ

の分析方法の特徴を熟知した上で選択しなければならない。

UV法は非常に簡単な方法であり、分解液の上澄み溶液25mlをビーカーにとり、塩酸でpHを2~3に調整後、波長220nmの紫外部における吸光度を測定する方法である。

硝酸イオンは200nm附近に吸収極大を有するが、この波長域において吸収を有する成分は多い。

有機物質については前処理で分解され、炭酸イオン(CO_3^{2-})や炭酸水素イオン(HCO_3^-)に変化していると考えられ、pHを2~3に調整することにより二酸化炭素(炭酸ガス)として揮散し、影響は除外される。通常の湖沼水の場合には妨害イオンはあまり含有しないと考えられるので、分析操作が非常に簡便なことからも有用な分析方法と考えられる。

しかしながら海水試料における臭化物イオン(Br^-)は影響があるので、臭化物イオンによる吸収を補正する必要がある。

また排水等の測定においてはCr(III)及びCr(VI)ともに5mg/l以上、Fe(II)は1mg/l以上で影響があるとされているので注意を要する。²⁾

このUV法はJIS法(工業用水試験方法及び工場排水試験方法)にも記載されていない方法である。

大槻の報告³⁾によると1cmセルを用いた場合測定範囲はT-Nとして0.05~10mg/lとされている。

次に硫酸ヒドラジン還元法であるが、この方法も比較的最近一般化された方法である。

まず硝酸イオンをヒドラジンをういアルカリ性で銅イオンを解媒として亜硝酸イオンに還元後スルファニルアミドとN-(1-ナフチル)エチレンジアミンで発色させ比色定量する方法である。⁴⁾

方法自体はMullinおよびRiley⁵⁾により1955年、今から30年程前に開発されたものである。

手分析で本法による分析を実施する場合には使用する器具が異なると還元率に差がみられることが指摘されている。しかしながら形状、材質とも同一の器具を使用することにより、精度よく測定が可能である。⁴⁾

現在のところこの還元反応は $\text{NO}_3^- - \text{N}_2\text{H}_4 - \text{Cu}^{2+} - \text{O}_2$ 等の反応系で進行すると考えられる。⁶⁾

Downes及び北村らは自動分析に適用し、手分析よりよい結果を得ている。^{7), 8)}

この分析法を適用する場合マグネシウムイオンは大きな妨害を示すので水酸化物として除去する必要がある。⁴⁾

次に銅・カドミウムカラム還元法であるが、この方法は上水試験方法（1978）にも採用されており、比較的良好な還元率が得られ、海水にも適用できる利点があるが、良好なカラム状態を維持する注意が必要である。またカドミウムや銅の高濃度廃液が多量に生じるので、廃液処理の工夫を要する。

以上がT-Nに関する分析方法の概略である。

次にT-Pの分析方法について述べる。

T-Pの分析方法についてはかなり以前から種々の検討が行なわれている。^{10), 11), 12)}

分析方法の概要は試料50mlを分解瓶に採り、ペルオキシ二硫酸カリウムを加え分解後オートクレーブ中で120℃、30分加熱分解を行う。加熱分解を行なうと試料中のりん化合物は大部分りん酸イオン（ PO_4^{3-} ）に酸化分解される。生成したりん酸イオンをアスコルビン酸還元モリブデン青法によって測定する。

モリブデン青の発色は波長880nmで測定する。このモリブデン青の吸収スペクトルは880nmと710nmに

吸収極大を有する。710nmにおける吸光度は880nmの約75%であるので感度の点では少し悪くなる。

しかしながら通常の分光光度計では880nmのような近赤外部は困難な機種が多いので、770nmで測定してもよいとされている。880nmにおける測定はノイズや感度の点でも機種によっては問題になる場合が多いので、710nmの方が一般的であるかも知れない。

また吸収セルのセル長に関することであるが、分解瓶に採取した試料のりん濃度が0.1mg/ℓ未満の場合には光路長1cmのかわりに5cmのセルを用いて感度をあげるように工夫されている。

また試料のりん濃度が低く、十分な定量精度が得にくい場合は、加熱濃縮操作を行なうかあるいは、溶媒抽出法を用いることもできる。

加熱濃縮法は試料250mlをビーカーに採り、ホットプレート上で液量が50ml以下になるまで加熱濃縮する。50mlまで濃縮すると感度が5倍、5mlまで濃縮すると10倍になる計算である。

図-1 全窒素の分析

図-2 全燐の分析

溶媒抽出法は発色したモリブデン青をジイソブチルケトン (DIBK) という有機溶媒で抽出する方法である。この場合波長 640nm で吸光度を測定する。

分解液 50ml に対し DIBK 5 ml で抽出した場合は感度が 10 倍上がることになる。

次にペルオキソ二硫酸カリウムで分解しにくいりん化合物を含む試料については、硝酸・過塩素酸あるいは硝酸・硫酸による混酸分解を行なってもよいとされている。加熱分解に際してはホットプレートを用いる。

以上が中公審による湖沼における T-N および T-P の分析法の概要である。

この他に手分析の代りに手分析の分析のフローを自動化した自動定量装置 (オートアナライザー等) や全窒素ならびに全りん自動測定器を用いてもよいとされている。

次にそれぞれの分析のフローを示す。図-1、図-2

また定量限界は試量採取量等によっても異なるが、一応次の如き値が考えられる (参考値)。

全磷

1. 通常の操作 (10mm セル)	0.2 mg/l
2. " (50mm セル)	0.04 mg/l
3. 加熱濃縮法 (10mm セル)	0.04 mg/l
4. " (50mm セル)	0.008mg/l
5. 溶媒抽出法	0.005mg/l
6. 自動定量装置	0.002mg/l

全窒素

1. UV 法 (1 cm セル)	0.05 mg/l
2. 硫酸ヒドラジン還元法	0.05 mg/l
3. 銅・カドミウム還元法	0.02 mg/l
4. 自動定量装置 ¹³⁾	0.03 mg/l

Koroleff¹⁴⁾ によってはじめられたアルカリ性条件下でペルオキソ二硫酸カリウムを用いるオートクレーブ分解法が現在全窒素の分析のための前処理法として注目を集めている。

酸化分解後生成した硝酸イオンの分析方法として、3通りの方法が採用されている。

この他に最近イオンクロマトグラフを用いる方法も報告されている。¹⁵⁾

高見らは、全窒素、全りんの一斉分析をイオンクロマトグラフィーを用いて行なった。

河川水及び事業場排水をアルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウムで分解後、試料水中の全窒素・全りんを硝酸及びりん酸イオンとして、イオンクロマトグラフで分離・定量した。この方法による全窒素及び全りんの

検出限界はそれぞれ 0.007mg/l, 0.017mg/l であり、また定量値の変動係数は 1.8%, 4.5% であった。

非常に秀れた方法であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 琵琶湖の将来水質に関する調査報告書 (昭45)
- 2) 相模中研, 水質分析方法検討試験 (紫外線吸光度法による窒素定量法の検討), 昭和56年度環境庁委託業務結果報告書
- 3) 大槻晃, 分化, **30**, 688 (1981)
- 4) 北村秀樹, 石谷寿, 久下芳生, 中本雅雄, 水質汚濁研究, **5**, 35 (1982)
- 5) J. B. Mullin, J. P. Riley, Anal. Chim. Acta, **12**, 464 (1955)
- 6) 未発表
- 7) M. T. Downes, Water Res., **12**, 673 (1978)
- 8) 北村秀樹, 石谷寿, 大川和伸, 久下芳生, 中本雅雄, 公害と対策, **18**, 57 (1982)
- 9) 日本水道協会, 上小試験方法 (1978)
- 10) 滋賀県, 大阪府, 水質分析方法検討試験 (燐自動測定方法, 窒素自動測定方法, 全燐分析方法), 昭和53年度環境庁委託業務結果報告書
- 11) 愛知県, 大阪府, 水質分析方法検討試験 (全燐測定方法の検討), 昭和55年度環境庁委託業務結果報告書
- 12) 新潟県, 宮城県, 水質分析方法検討試験 (全燐測定方法の検討), 昭和56年度環境庁委託業務結果報告書
- 13) 三重県, 滋賀県, 水質分析方法検討試験 (分析の自動化に関する研究, I 全窒素分析法の予備検討, II 各種自動分析計によるりん化合物定量法の検討), 昭和55年度環境庁委託業務結果報告書
- 14) F. Koroleff: Int. Council, Explor. Sea (ICES), Pap. C. M. / C: **8** (1969)
- 15) 高見勝重, 大川和伸, 久下芳生, 中本雅雄, 分化, **31**, 362 (1982)