

工場排水中の全リン定量法に対する 鉄・有機物の妨害について

安田 和彦*・武富 真*・堀 悌二*

1. はじめに

環境庁は、昭和50年度に「瀬戸内海栄養塩類収支挙動調査」を企画し、関係自治体にその調査を委託したが、著者らはこの調査の一環として、北九州市内の河川水、工場排水を対象とする分析の機会を得た。

この調査を実施中、とくに「全リン、Totalphosphate」の分析に際して、環境庁が「河川、工場排水中の全リン」に対する統一分析法として指示した「海洋観測指針に準じた方法」¹⁾※では、分析を行なった工場排水（排水処理を行なう前の工場排水：51例）のうち約25%にあたる試料について、1)試料を処理する過程で褐色、あるいは薄いタール色に着色したり、2)比色を行なう際、リンモリブデン青の明瞭な発色が得られないなど、信頼性に乏しい結果が得られた。

表1に工場排水について環境庁が指示した海洋観測指

表1 工場排水を試料とした全リン測定値の比較
(ppm)

工場名	種類	海洋観測指針	Standard Methods	問題点の有無
A 鉄鋼	鉄鋼酸洗水	0.10	0.18	○
B 工業	鉄鋼酸洗水	不能	不検出	○
C 製鉄	鉄鋼酸洗水	7.45	0.01	○
D 製鉄	鉄鋼酸洗水	3.21	6.34	○
E 精鉱	脱鋼工場排ガス洗水	不能	不能	○
F 新聞	エッチング排水	0.04	0.03	
G 化学	ガス液	不能	0.09	○
H 化学	ガス液	0.04	0.10	○
I 化成	ガス液	0.13	0.21	○
J 製鉄	ガス液	不能	不能	○
K コークス	ガス液	不能	0.04	○
L 国鉄		0.48	0.49	
M 油脂		0.34	0.35	
N ガラス		不検出	不検出	
O 写真		0.07	0.18	○
P 化薬		0.05	0.29	○
Q 下水処理場		3.21	3.18	
R 製鉄		0.01	不検出	

針に準じた方法と、Standard Methods (13版)²⁾と併用した結果を示した。表中「不能」とあるのは、前記のような現象により比色ができなかったものであり、多くの工場排水について両者の結果は一致していない。問題点ありと考えられた試料には○印をつけたが、これらは主として鉄鋼酸洗水とガス液である。この結果からみても、工場排水中の全リン分析には検討すべき点の多いことがうかがえる。

この報告は、リンモリブデン錯体を生成させ、その比色を行なう海洋観測指針³⁾、および Standard Methods と、リンモリブデン錯体を有機溶媒に抽出して、モリブデンを原子吸光法により定量し、試料中のリンを算出する間接定量法の三者について、妨害物質と考えられる鉄イオンと、若干の有機物につき実験を行ない、工場排水への応用の可能性を検討したものである。

2. 実験および結果

2・1 実験に用いた全リン分析法

この実験において、1) 海洋観測指針、2) Standard Methods (13版：過塩素酸・硝酸分解アスコルビン酸法)、3) 原子吸光間接定量法の三者について比較検討を行なった。表2に各法のフローシートを示したが、前二者はリンモリブデン錯体を生成させ、その発色を比色定量するいわゆる“モリブデン青法”である。前処理で用いる酸化分解の操作が、海洋観測指針では過硫酸カリを使用し、水浴で加熱するのに対し、Standard Methods では過塩素酸と硝酸を使用し、ホットプレート上で白煙発生まで加熱するところが大きな相違点である。

原子吸光間接定量法は鈴木らの報告⁴⁾に準拠したが、

“Interference of Iron and Organic Matters for the Total-phosphate Determination in Industrial Wastewater”
Kazuhiko Yasuda*, Makoto Taketomi*, Teiji Hori*,
(北九州市環境衛生研究所) The Kitakyushu Municipal
Institute of Environmental Health Sciences

※ 海洋観測指針では、試料に過硫酸カリ(4%)10mlを加え、水浴で1時間加熱分解するが、この調査方法では、水浴で3時間加熱分解する。表2の測定法フローシート参照。

表2 分析法のフローシート

○海洋観測指針の方法

試料 50ml
 ←過硫酸カリ(4%) 10ml
 ウォータバスで加熱/時間
 (環境庁指示3時間)
 50ml にメスアップ
 ←発色試薬 5 ml
 30分後 880nm で比色定量

発色試薬 (100ml)

モリブデン酸アンモニウム 0.6 g
 アスコルビン酸 1.08 g
 酒石酸アンチモニルカリウム
 0.014g
 硫酸 7.0 ml

○Standard Methods(過塩素酸-硝酸分解, アスコルビン酸法)

試料 50ml
 ←過塩素酸 5 ml, 硝酸 5~10ml
 ホットプレート上で白煙発生まで加熱
 フェノールフタレインを指示薬として
 NaOH (6N)で中和硫酸(5N)で赤色を
 消す, 20ml にメスアップ
 ←エチルアルコール 1 ml
 ←混合試薬 1 ml
 10分後 880nm 比色定量

混合試薬(100ml)

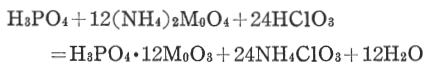
モリブデン酸アンモニウム 0.6 g
 アスコルビン酸 0.53 g
 酒石酸アンチモニルカリウム 0.108g
 硫酸 7.0 ml

○原子吸光間接定量法

試料 50ml
 ←過塩素酸 5 ml, 硝酸 5~10ml
 ホットプレート上で白煙発生まで加熱
 分液ロートに洗い移し, 20ml にする
 ←モリブデン酸アンモニウム
 (3%) 10ml
 ←酢酸 n-ブチル 10ml
 振とう抽出
 有機層を過塩素酸(1+9) 10ml で二度
 洗浄
 有機層を蒸留水で二度逆抽出
 抽出液(水層) 20ml
 ←塩酸(1+2) 10ml
 50ml にメスアップ
 原子吸光を測定, リンを間接定量
 ($M_0: 3, 133\text{\AA}$, 笑気アセチレン炎)

水試料に適するように前処理の酸化分解方法を Standard Methods と同様にした。これは、生成したリンモリブデン錯体を過塩素酸酸性のもとで有機溶媒(酢酸 n-ブチル)中に抽出し、原子吸光法によってモリブデンを定量してリンの濃度を間接的に求める。この方法によると、定量されたモリブデンとリンの比率は錯体の組成により

P : $M_0 = 1 : 12$ となる。



これら三者の方法による検出限度は表3のとおりである。表中の検出限度を比較すると Standard Methods > 海洋観測指針 > 原子吸光間接定量法の順で、原子吸光間接定量法が他の二者に比べやや劣るところに若干検討の余地が残る。

表3 検出限度(吸光度: 0.005相当量)

測定法	セル(バーナ)長さ	検出限度
海洋観測指針	10mm	0.60 $\mu\text{g}/50\text{ml}$ (0.01 ppm)
Standard Methods	10mm	0.24 $\mu\text{g}/50\text{ml}$ (0.005ppm)
原子吸光間接定量法	52mm	0.90 $\mu\text{g}/50\text{ml}$ (0.02 ppm)

2・2 妨害物質の検討

著者らが経験した工場排水の分析事例(表1参照)より、海洋観測指針により「測定が困難」、あるいは「不

能」になる原因として、1)分析操作の過程で排水中の鉄イオンによる発色妨害、2)排水中の有機物の分解が不完全なことが考えられる。そこで、この実験において三種の分析法に対する妨害物質を検討するため、i)鉄イオン、ii)酢酸、iii)フタル酸水素カリ、iv)硫酸ナトリウム、v)グルタミン酸ナトリウム、vi)ブドウ糖、vii)フェノール、viii)ピリジン、ix)セルロース、x)グリセリン、xi)n-ブチルアルコールを選んだ。これらの物質は、都市下水、工場排水中の無機物、有機物を想定して選んだもので、さらに体系的に検討の余地があるものである。

この実験に用いた試薬は次のとおりである。

○鉄標準液: 金属鉄(99.99%) 1,000gを硝酸(1+1) 50mlに溶解し、蒸留水を加えて1lとする。(1.00ml=1.00mg Fe)

○リン酸標準液: 110°Cで乾燥したリン酸二水素-カリ(KH_2PO_4) 0.2195gを蒸留水に溶かし1lとする。(1.00ml=50.0 μg $\text{PO}_4\text{-P}$)

○DNA-Na 溶液: デオキシリボ核酸ナトリウム(シグマ社) 50mgを8%(V/V)アンモニア水約350mlに溶かし、蒸留水を加えて1lとする。(1.00ml=50 μg DNA-Na)これは有機リン化合物を想定して使用した。

○セルロース: カラムクロマト用微結晶セルロースを用いた。

○その他妨害物質の検討に用いた薬品は、すべて試薬特

級の規格に合致するものを用いた。

2・2・1 鉄イオンの影響

全リン分析に対する鉄イオンの影響を検討するため、リン酸標準液、および鉄標準液を用いてリンとして15 μg 、鉄として0~200 μg を含むように段階的に調整し50mlとした。このように調整した試料を三種の方法で分析し、その結果をそれぞれ図1、図2に示した。

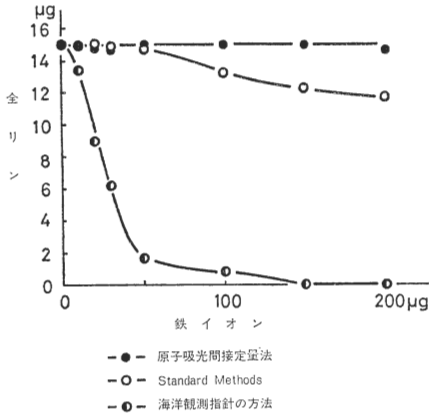


図1 全リン測定に対する鉄イオン添加の影響

試料: $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-P}$ (15 μg) + 鉄イオン添加量/50ml

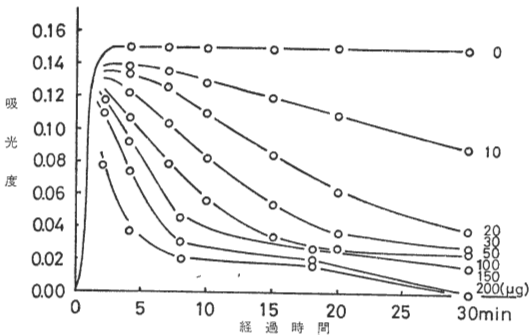


図2 鉄イオン添加による吸光度の経時変化

分析法: 海洋観測指針

試料: $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-P}$ (15 μg) + 鉄イオン添加量/50ml

図1に明らかなように、試料50mlに0.05mgの鉄イオンが存在(1ppm)すると、Standard Methodsに妨害がみられる。EPA分析指針⁵⁾には「海水中の鉄濃度の数倍あっても妨害はないが、多量の鉄が存在すると沈殿によるリンの損失がある」と記載されている。

一方、海洋観測指針ではきわめて微量の鉄イオンの存在で妨害を受けている。

図2は海洋観測指針による呈色の状況を時間経過とともに示した。図中に示すように、試料50ml中に0.01mgの鉄イオンの存在(0.2ppm)で明らかに妨害を受けていることは注目すべき実験結果で、別の表現をすれば、この方法は殆どどの環境試料に応用できないといえる。

また、鉄標準液として他の鉄塩(塩化第二鉄、硝酸第二鉄、硫酸第二鉄、硫酸第一鉄アンモニウム、硫酸第二鉄アンモニウム)を用いた場合も同様な退色現象を示した。

図1、図2の実験で添加したリン化合物は、リン酸水素カリ標準液を使用したのが、その代りにDNA-Naを用いた場合も同様な結果であった。

これら実験結果から試料中の鉄イオンがリンモリブデン錯体の生成に何らかの影響を与えていることは確かである。

2・2・2 酢酸の影響

一般に都市下水中の主要なBOD源は低級脂肪酸であるといわれている。図3は代表的低級脂肪酸である酢酸を使用して検討した結果である。図中に示すように、海洋観測指針では酢酸60mg(1,200ppm)の存在で妨害が現れ、100mg(2,000ppm)の存在で明瞭な妨害がみられる。この結果からみると、工場排水の影響を受けない一般の河川水、海水中の酢酸濃度では、三種の方法とも妨害はないといえよう。

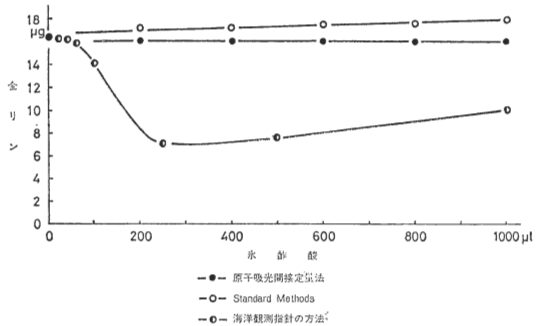


図3 全リン測定に対する酢酸添加の影響

試料: DNA-Na(250 μg) + 氷酢酸添加量/50ml

2・2・3 ブドウ糖、グルタミン酸ナトリウムの影響

図4、図5は下水、工場排水中の炭水化物、アミノ酸を想定してその影響を検討したものである。これによると、海洋観測指針はどちらも200ppm以上で妨害が認められるが、酢酸の場合と同様に一般の河川水、海水の濃度では妨害はないといえる。

2・2・4 フェノールの影響

フェノールは工場排水、下水中に一般的に存在が考えられる化合物である。図6に明らかであるが、海洋観測指針では試料50ml中に10mg(200ppm)のフェノールの存在でその影響を強く受けており、微量の場合もその存在が無視できない。

一方、Standard Methodsでは、試料50ml中に600mg(12,000ppm)以上で妨害がみられる。

2・2・5 その他の有機化合物の影響

その他の有機化合物として、水質試験でしばしば

TOC の標準物質として用いられるフタル酸水素カリ、COD 測定において分解が困難といわれるピリジン、およびセルロース、グリセリン、酸蓼ナトリウム、n-ブチ

ルアルコールなど、手近な有機物について三種の方法に対する影響を検討し、それらの結果を図7～図12に示した。

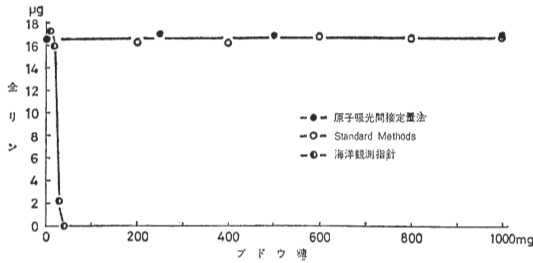


図4 全リン測定に対するブドウ糖添加の影響
試料: DNA-Na(250µg)+ブドウ糖添加量/50ml

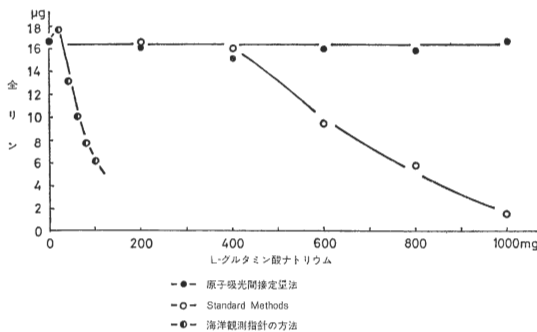


図5 全リン測定に対するL-グルタミン酸ナトリウム添加の影響
試料: DNA-Na(250µg)+L-グルタミン酸-Na 添加量/50ml

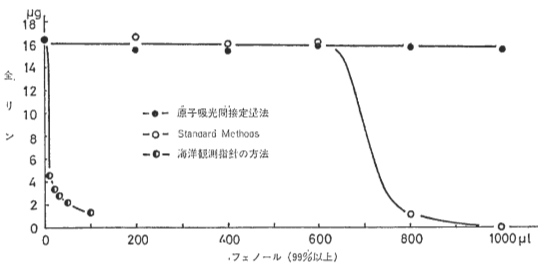


図6 全リン測定に対するフェノール添加の影響
試料: DNA-Na(250µg)+フェノール添加量/50ml

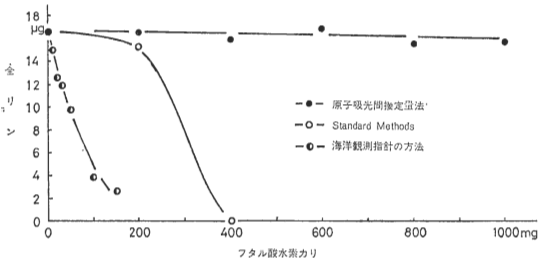


図7 全リン測定に対するフタル酸水素カリ添加の影響
試料: DNA-Na(250µg)+フタル酸水素カリ添加量/50ml

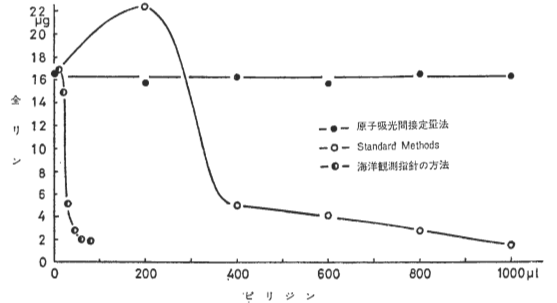


図8 全リン測定に対するピリジン添加の影響
試料: DNA-Na(250µg)+ピリジン添加量/50ml

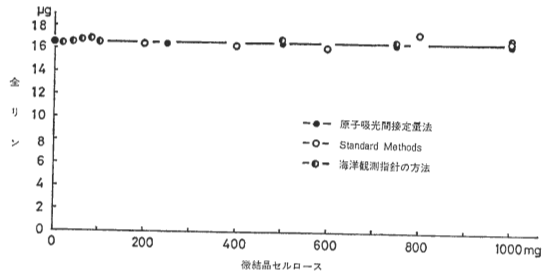


図9 全リン測定に対するセルロース添加の影響
試料: DNA-Na(250µg)+微結晶セルロース添加量/50ml

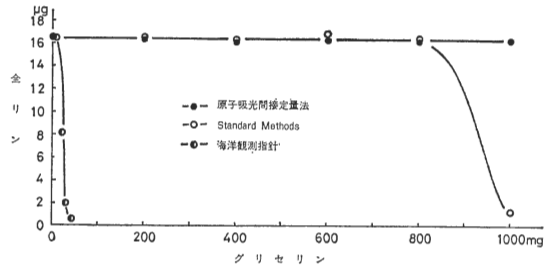


図10 全リン測定に対するグリセリン添加の影響
試料: DNA-Na(250µg)+グリセリン添加量/50ml

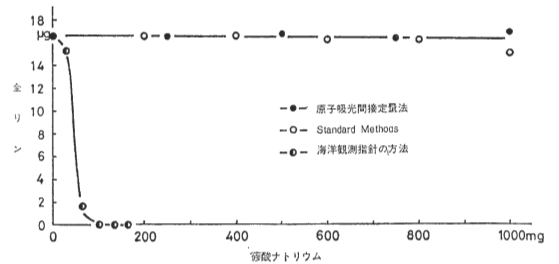


図11 全リン測定に対する蓼酸ナトリウム添加の影響
試料: DNA-Na(250µg)+蓼酸-Na 添加量/50ml

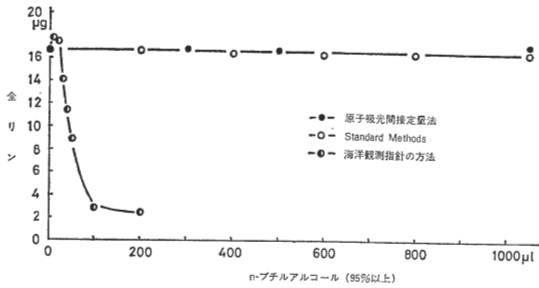


図12 全リン測定に対する n-ブチルアルコール添加の影響

試料：DNA-Na(250 μ g)+n-ブチルアルコール添加量/50ml

これらの実験結果で共通していることは、セルロースを除き、海洋観測指針では微量の有機物の存在によって強い影響が認められる、また、Standard Methodsでも、工場排水の影響を著しく受けている水域ではその影響が無視できないといえよう。

以上、図1～図12の実験結果より、海洋観測指針では微量の鉄イオン、有機物の影響が大で、汚濁が考えられる環境試料では実際に応用が困難である。

Standard Methodsでは明瞭に工場排水の混入が考えられる場合は、あらかじめその影響を検討して、その応用を試みるべきである。

原子吸光間接定量法では著者らの実験によると、鉄イオン、有機物の影響はみられなかった。しかし、この方法は検出限度が他の二法に比べて劣るので、さらに低濃度の精度が要求されるならこの点の検討が必要と考えられる。

3. 実際試料の分析例

実際の河川水、海水、および工場排水について海洋観測指針、Standard Methods、原子吸光間接定量法により全リンの分析を行なった。

3.1 河川水

北九州市内の紫川の分析例である。表4にその分析結果を示した。表中の地点名 M-1, M-2, ……M-12 とあるのは上流→下流に至る 定点である。M-4 で海洋観測指針と他の二法にいくらか差がみられるのは共存する鉄分の影響であろう。著者らの実験では、海洋観測指針では鉄イオン0.2ppm、Standard Methods では1ppmより妨害がみられたが、実際の試料では1ppmの全鉄を含む試料でも三者の結果に差がない。この相違をどう考えるか、今のところ実際の河川水における鉄の存在状態の差異——微粒子状、コロイド、鉄イオン——によるものと類推し、説明し得るに過ぎない。

表4 河川水を試料とした全リン測定法の比較 (ppm)

地点名	COD	全鉄	海洋観測指針	Standard Methods	原子吸光間接法
M-1	1.3	0.20	0.01	0.01	0.01
M-2	1.3	0.27	0.04	0.03	0.03
M-3	1.7	0.07	0.04	0.04	0.04
M-4	4.5	7.17	0.02	0.13	0.11
M-5	2.4	0.46	0.12	0.14	0.13
M-6	6.2	0.44	0.35	0.39	0.37
M-7	2.3	0.29	0.10	0.09	0.10
M-8	2.0	0.33	0.09	0.09	0.09
M-9	19.0	0.62	2.17	2.31	2.11
M-10	4.4	1.12	0.26	0.29	0.28
M-11	15.0	0.78	1.12	1.12	1.22
M-12	9.3	0.64	0.55	0.59	0.67

(’76. 3 紫川)

表5 海水を試料とした全リン測定法の比較 (ppm)

地点名	海洋観測指針	Standard Methods	原子吸光間接法	
汚濁海域	D-3	0.06	0.07	0.09
	D-5	0.05	0.07	0.10
	D-6	0.23	0.24	0.26
	D-7	0.35	0.32	0.39
	D-8	0.83	0.86	0.86
清浄海域	S-1	0.02	0.02	0.04
	S-3	0.01	0.01	0.03
	S-5	0.01	0.01	0.02
	S-7	不検出	0.01	0.02

(’76. 7)

3.2 海水

表5に海水の分析結果を示した。汚濁海域とあるのは洞海湾の試料で D-3 は湾口に近く、D-7, D-8 は湾奥の試料である。また、清浄海域とあるのは周防灘の試料である。この結果からみると、海洋観測指針によるものが幾分低値を示している。

3.3 工場排水

北九州市内の工場排水のうちその排水量が一番大である鉄鋼排水の中から鉄鋼酸洗水と、化学組成が複雑であるガス液を選んで分析を行なった。

鉄鋼酸洗水は pH が低く、数百～数千 ppm の鉄分を含有しており、ガス液はコークス製造の際副生するもので、種々のアンモニウム塩、フェノール類、ピリジン類を含み、その濃度レベルは COD 値で数百～数千 ppm に達するものである。

表6 鉄鋼酸洗水中の全リン (ppm)

工場名	全鉄	海洋観測指針	Standard Methods	原子吸光法
A	6.4	0.10	0.18	0.16
B	180	3.21	6.34	6.65
C	790	不検出	不検出	7.47
D	320	7.45	0.01	46.3
E	2,300	3.06	0.01	13.1

表7 ガス液中の全リン (ppm)

工場名	COD	海洋観測指針	Standard Methods	原子吸光法
F	7,400	不能	0.09	0.06
G	980	0.04	0.10	0.08
H	1,200	0.13	0.21	0.18
I	8,000	不能	不能	0.05
J	3,600	不能	不能	0.09

これらの分析結果を表6, 表7に示した。表中に示すように、その分析値は鉄分、有機物の影響を受けて、原子吸光間接定量法によってのみ分析が可能であった。これらの結果から、工場排水、あるいはその影響が考えられる環境試料については、海洋観測指針による分析はその分析値の信頼性に乏しく、この場合、原子吸光間接定量法がすぐれた方法であることが判る。

4. むすび

著者らは、環境庁の「瀬戸内海栄養塩類収支挙動調査」を分担し、たまたま同庁指示による「海洋観測指針に準じた方法」で工場排水中の全リン分析を行なったところ、同法の分析操作で試料の着色やリンモリブデン錯体の発色の妨害を経験した。そこで、海洋観測指針、Standard Methods、および原子吸光間接定量法の三者

について検討を行ない、以下の知見を得た。

(1)海洋観測指針、およびこれに準ずる方法は、試料中の鉄分、有機物の影響を受けやすく、工場排水や工場排水による汚濁が考えられる環境試料には応用できない。

(2)Standard Methods (13版、過塩素酸、硝酸分解アスコルビン酸法)は、著るしく汚濁が考えられる試料についてはあらかじめその影響を考えて応用を試み、妨害が大きい場合は原子吸光間接定量法によった方が信頼性の高い結果が得られる。

(3)原子吸光間接定量法は、他の二種の方法に比べ、鉄分、有機物の妨害がなく、河川水、海水、工場排水など広い範囲での試料に応用できる。しかし、この方法は他の二法に比べやや検出限度が劣る。

この論文の要旨は、第三回環境保全・公害防止研究発表会(1976年12月・東京)において講演発表を行なった。

なお、この研究を行なうにあたって種々の協力を得た同僚各位と、原稿の校閲を戴いた北九州市環境衛生研究所秋山高所長に謝意を表します。

— 参 考 文 献 —

- 1) 環境庁「瀬戸内海栄養塩類収支挙動調査のための水質等試験方法」p. 83, 環境庁, 東京, 1975.
- 2) American Public Health Association "Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 13th edition" American Public Health Association, New York, 1971.
- 3) 気象庁「海洋観測指針」p. 191, 日本気象協会, 東京, 1970.
- 4) 鈴木孝範, 森永博, 佐々木明「原子吸光分析法による鉄鋼中のリンの間接定量」鉄と鋼, Vol. 61, No. 7, p. 156, 1975.
- 5) U. S. Environmental Protection Agency "Methods for chemical analysis of water and wastes" p. 252, U. S. EPA, Washington D. C., 1974.