

# 公共用水中の全窒素測定法および 汚染濃度について

雨宮 英子 沼田 一

さきに山梨県内富士川水系における河川水中の窒素成分および、その成分組成について調査を行い、その結果を報告<sup>1)</sup>した。一般に全窒素(以下T-Nと略す)の含量は、アンモニア態、亜硝酸態、硝酸態等の無機態窒素と有機態窒素を定量し、それぞれの窒素量の合計量として算出している<sup>2)</sup>。しかしながら、この方法は極めて繁雑であり、富栄養化対策等において多数の試料を迅速に処理する場合、必ずしも適当な方法とは認め難い。T-N測定に関し、試料を水酸化ナトリウム・ペルオキシ二硫酸カリウム溶液で分解し、紫外線吸光度法(以下UV法と略す)あるいは、硫酸ヒドラジン還元法(以下HD法と略す)で測定する方法は、すでに北村ら<sup>3,4)</sup>によって報告されており、また環境庁においても公定法としての採用<sup>5)</sup>を検討している。これらのことから、今回この方法について実試料を用いその適応性に検討を加えると共に、本県河川水のT-N量について調査を行ったので報告する。

## 実験方法

### 1. 試薬・器具

水: 蒸留水をイオン交換して精製したもの

水酸化ナトリウム・ペルオキシ二硫酸カリウム溶液: 水500mlに水酸化ナトリウム20gを溶解後、ペルオキシ二硫酸カリウム(メルク製、水を用いて再結晶)15gを溶かしたもの

pH調整液: 塩酸(1+16)

硫酸銅溶液: 硫酸銅5水和物0.8gを水に溶かして1lとする。

硫酸亜鉛溶液: 硫酸亜鉛7水和物8.8gを水に溶かして1lとする

銅・亜鉛溶液: 硫酸銅溶液10mlおよび硫酸亜鉛溶液20mlを混合し水を加えて1lとする

硫酸ヒドラジン溶液(1w/v%): 硫酸ヒドラジン5gを水に溶かして500mlとする

硫酸ヒドラジン溶液(0.07w/v%): 硫酸ヒドラジン溶液(1w/v%)70mlに水を加えて1lとする(用時調製)

スルファニルアミド溶液: スルファニルアミド5gを塩酸50mlおよび水約300mlの混合液に溶かし更に水を加えて500mlとする

N-(1-ナフチル)エチレンジアミン溶液: N-(1-ナフチル)エチレンジアミン二塩酸塩0.1gを水に溶かして100mlとする(用時調製)

窒素標準原液: 硝酸カリウム(あらかじめ105°C, 3時間乾燥しデシケータ中で放冷したもの)0.722gをメスフラスコにとり水を加えて1lとする(冷暗所保存)

窒素標準液: 窒素標準原液20mlをメスフラスコにとり水を加えて1lとするこの溶液1mlは窒素0.002mgを含む(用時調製)

分解瓶: スクリューキャップ付耐圧ガラス瓶(内容積100ml)

### 2. 分析法

#### (1) 試験溶液の調製

試料25~50mlを分解瓶に採り水を加えて50mlとし、水酸化ナトリウム・ペルオキシ二硫酸カリウム溶液10mlを混合した後、密栓しオートクレーブ中で120°C, 30分間加熱した。放冷して浮遊成分を除去し、その上澄液を試験溶液(以下分解液という)に用いた。

#### (2) 測定

[UV法] 分解液25mlをビーカーに分取し、pH調整液5mlを加え検液のpHを2~3に調整した。この検液の一部を石英セルに移し、波長220nmにおける吸光度を測定した。

検量線の作成: 窒素標準液0~50mlを段階的に分解瓶に採り、それぞれに水を加えて50mlとし試験溶液の調製と同様に操作を行った後、吸光度を測定して検量線を作成した。

[HD法] 分解液を10倍希釈し、その10mlを試験管に分取し、銅・亜鉛溶液1mlを加え振り混ぜ、続いて硫酸ヒドラジン溶液1mlを加えてよく振り混ぜた後、35±1°Cの水浴中に2時間放置した。これにスルファニルアミド溶液1mlを加え振り混ぜ5分間放置後、N-(1-ナフチル)エチレンジアミン溶液1mlを加え振り混ぜ室温で20分間放置した。この溶液の一部をガラスセルに移し、波長540nmにおける吸光度を測定した。

検量線の作成: UV法と同様に処理した分解液を10倍希釈し、以下同様に操作して検量線を作成した。

## 結果および考察

### 1. 試薬純度の影響

水酸化ナトリウム・ペルオキシ二硫酸カリウム溶液は、環境庁案<sup>5)</sup>によると不純物として0.4mg/l以上の窒素成分を含有する場合、ペルオキシ二硫酸カリウムを水から再結晶して用いることを指示している。そこで、市販品および精製試薬を用いて検討を行った結果、表1に

表1 ペルオキシ二硫酸カリウム試薬の純度による影響

UV法				HD法			
T-N ( $\mu\text{g}$ )	E220			T-N ( $\mu\text{g}$ )	E540		
	A	B	A-B		A	B	A-B
25	0.095	0.059	0.036	2.5	0.059	0.059	0.000
50	0.170	0.150	0.020	5.0	0.140	0.150	-0.010
75	0.260	0.232	0.028	7.5	0.225	0.232	-0.007
100	0.340	0.325	0.015	10.0	0.300	0.275	0.025
$\bar{x}$			0.025	$\bar{x}$			0.002

A：市販試薬（メルク）

B：再結晶試薬（メルク）

表2 ペルオキシ二硫酸カリウム分解後における生成浮遊成分の影響（UV法）

	吸光度			T-N (mg/l)	T-N B, C/A
	E220	E250	E275		
A	0.079	0.000	0.000	0.44	
	0.098	0.000	0.000	0.54	
	0.104	0.000	0.000	0.58	
	0.199	0.000	0.000	2.21	
	0.260	0.000	0.000	2.89	
	0.292	0.000	0.000	3.24	
B	0.139	0.014	0.014	0.69	1.57
	0.120	0.000	0.000	0.59	1.09
	0.198	0.046	0.040	0.98	1.69
	0.279	0.020	0.018	2.76	1.25
	0.309	0.009	0.009	3.06	1.06
	0.375	0.030	0.015	3.71	1.15
C	$T-N(\text{mg}/l) = E_{220}(B) - 2.6 \times E_{275}(B)$			0.51	1.16
				0.59	1.09
				0.47	0.81
				2.30	1.04
				2.83	0.98
				3.33	1.03

A：上澄検液の測定値

B：浮遊成分含有検液の測定値

C：B測定値の補正濃度値<sup>6)</sup>

を沈降させ、その上澄液を使用し pH2～3 に調整することになっている。しかし、この操作において試料によっては肉眼的に浮遊成分の明らかな沈降を認めるまでには約3～5時間以上と相当の時間を必要とする。このことから、分解後の液を放冷、浮遊成分の沈降を待たずに pH2～3 に調整し測定に供した場合、この浮遊成分が測定値に如何なる影響を与えるか検討を行った。従来、試料水中の未分解の有機物等は、UV 法において、その測定値に影響を与えることが知られており<sup>5,6)</sup>この影響を検討するため、220nm の波長を用いて窒素成分を求めると同時に、250nm<sup>5)</sup>および275nm<sup>6)</sup>における吸光度の測定を行った。この結果、表2に示すとおり、浮遊成分を放置し分離除去することにより250nm または275nm の吸収は全く認められず、一方、浮遊成分存在時の全量を検液に供した場合、測定濃度値は、前者の平均1.30倍に達

していた。また飛田<sup>6)</sup>の補正計算式を後者に適用すると、前者とほぼ一致した値を示した。このことから、環境庁案で示しているように、本試験法では分解液の上澄液を用いることが不可欠であった。しかし、全量による試験でも計算式を適用することにより、近似した値が得られることが明らかとなった。

### 3. UV 法と HD 法の比較検討

HD 法は、UV 法に比較し約10倍の高い検出感度を示しているが、その操作法は、やや繁雑であり、また反応に長時間を要する。しかしながら、今回の富士川水系河川水の T-N は、最低 0.30mg/l と UV 法で十分測定し得る濃度範囲にあった。このことから、簡易法として河川水中の T-N 測定法の UV 法採用に際し、HD 法による測定値との間に如何なる関係を有するか検討を行う

表3 河川水中の T-N 成分濃度および UV 法と HD 法の比較測定成績

河川名	測定地点	地点 No.	T-N (mg/l)		
			UV 法	HD 法	UV/HD
富士川	国界橋	1	0.61	0.64	0.95
			0.73	0.46	1.59
黒沢川	黒沢川流末	2	2.92	2.89	1.01
			3.80	3.75	1.01
塩川	藤井堰	3	0.64	0.62	1.03
			0.94	0.95	0.99
鎌田川	高室橋	4	3.50	3.22	1.09
			2.49	3.10	0.80
荒川	榎橋	6	0.48	0.51	0.94
			0.41	0.27	1.52
濁川	二川橋	7	1.92	2.26	0.85
			砂田橋	8	2.61
平等川	濁川橋	9	2.56		3.15
			2.06	2.01	1.02
平等川	平等橋	10	1.85	2.04	0.91
			平等川流末	11	2.55
笛吹川	平等川流末	11	2.51		2.63
			広瀬湖湖心	12	0.55
甲府市内河川	広瀬湖湖心	12			0.30
			No.1	17	2.51
1.80	1.88	0.96			
3.14	2.51	1.25			
0.80	0.49	1.63			
No.2	17	1.09	1.10	0.99	
		1.84	2.07	0.89	
No.3	17	3.59	3.59	1.00	
		3.66	3.80	0.96	
No.4	17	0.80	0.49	1.63	
		1.09	1.10	0.99	
No.3	17	1.84	2.07	0.89	
		3.59	3.59	1.00	
No.4	17	3.66	3.80	0.96	

T-Nmg/l (UV/HD)  $\bar{x}$ : 1.03 (n=28)  
CV: 21.8%

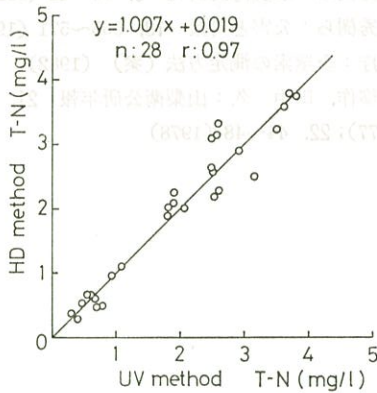


図1 UV法とHD法との関係

た。この結果は、表3、図1に示したとおり、両測定法の間には T-N 5mg/l 以下の濃度範囲において明らかな相関を認め、その相関係数は  $r = 0.97$ 、また回帰方程式は次のとおりであった。

$$y = 1.007x + 0.019 \quad (n = 28)$$

$$x = \text{UV法(mg/l)} \quad y = \text{HD法(mg/l)}$$

#### 4. 山梨県内河川水中の T-N 濃度

富士川水系を中心とした調査17地点(図2参照)について測定した結果は、表3に示したとおり、UV法において最低は広瀬湖(St. no. 12)の 0.30mg/l、最高は黒沢川(St. no. 2)の 3.80mg/l であり、前報<sup>1)</sup>と同様に、都市排水の影響が著しい河川において T-N の高い傾向

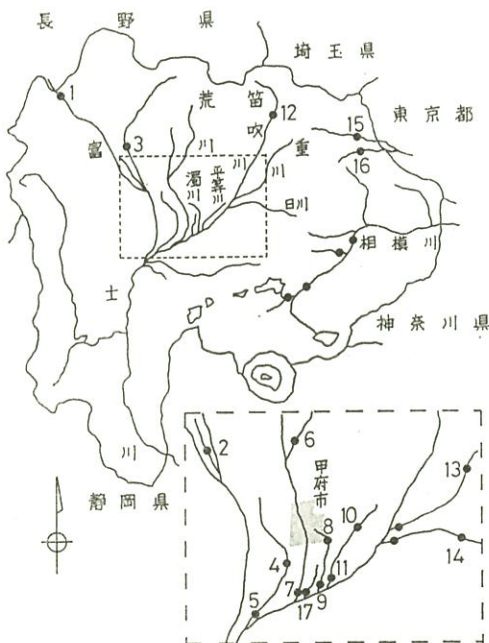


図2 調査地点

が観察された。

#### 5. T-N 成分の経日変化

多数の測定試料の処理に際し、試料水を採取後、直ちに測定することは困難である。そこで室温および冷暗所に放置した試料水中の T-N を経日的に測定した結果、図3および図4に示すとおり、放置時間または日数、温度、濃度に関係なく明らかな減少は観察されなかつた。

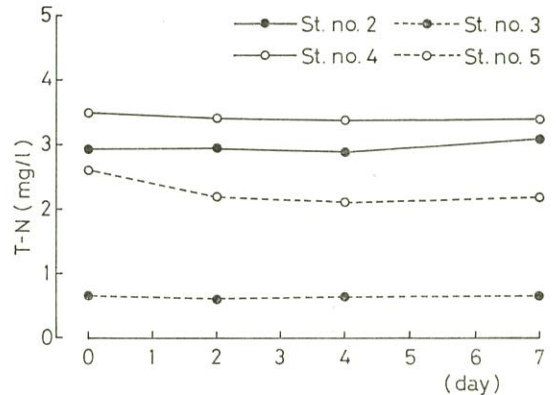


図3 T-N成分の経日変化(室温)

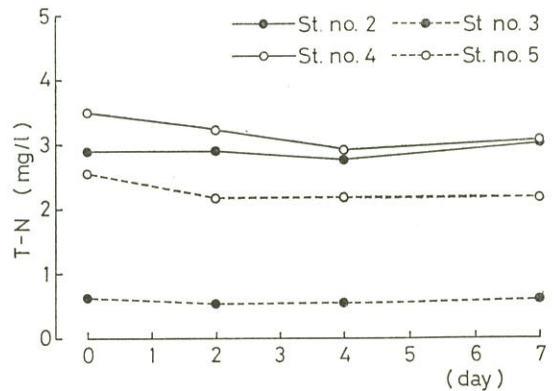


図4 T-N成分の経日変化(冷暗所)

#### まとめ

水酸化ナトリウム・ペルオキシ二硫酸カリウム分解法による環境水中の全窒素測定法について検討し、簡易法としての紫外線吸光度法は、硫酸ヒドラジン還元法と明らかな相関を認め、十分適用し得る方法と認めた。また山梨県内環境水(採水17地点  $n = 28$ )中の全窒素濃度は 0.30~3.80mg/l の範囲にあった。

文 献

1) 飛田修作, 雨宮英子: 山梨衛公研年報 25, 69~72 (1981)

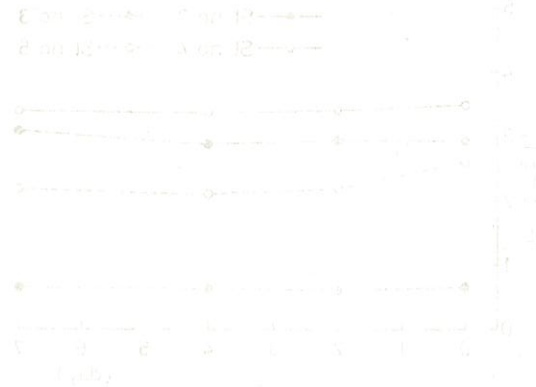
2) 厚生省環境衛生局水道環境部監修: 上水試験方法 1978年版 276, 日本水道協会 (1978)

3) 北村秀樹ら: 水質汚濁研究 5, 35~42 (1982)

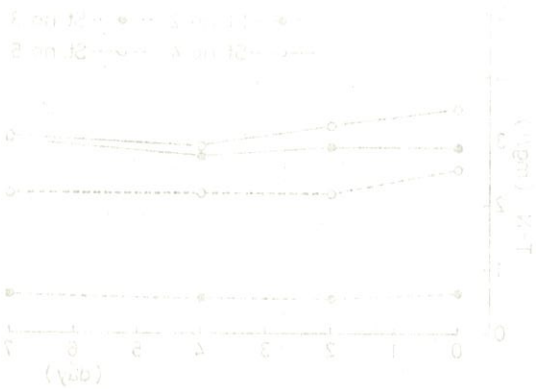
4) 北村秀樹ら: 公害と対策 18, 565~571 (1982)

5) 環境庁: 全窒素の測定方法 (案) (1982)

6) 飛田修作, 田中 久: 山梨衛公研年報 21, 38~42 (1977); 22, 44~48 (1978)



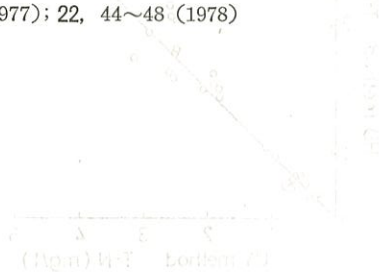
(富士川) 全窒素の濃度変化の概況



(徳間川) 全窒素の濃度変化の概況

おまけ

本誌の「水質汚濁」欄に掲載された「山梨県内の水質汚濁調査」のデータに基づき、山梨県内の水質汚濁の概況を調査した。調査の結果、山梨県内の水質汚濁は、全体的に悪化傾向にあることが明らかになった。特に、全窒素の濃度が、近年著しく増加していることが確認された。これは、農業排水や生活排水の増加によるものと考えられる。また、河川の水質も、全体的に悪化傾向にあることが確認された。これは、河川周辺の開発や、河川周辺の汚染によるものと考えられる。以上を踏まえ、山梨県内の水質汚濁の対策として、農業排水の処理や、生活排水の処理の強化、河川周辺の開発の規制、河川周辺の汚染の防止などが挙げられる。これらの対策を積極的に実施し、山梨県内の水質汚濁の悪化を食い止めることが重要である。

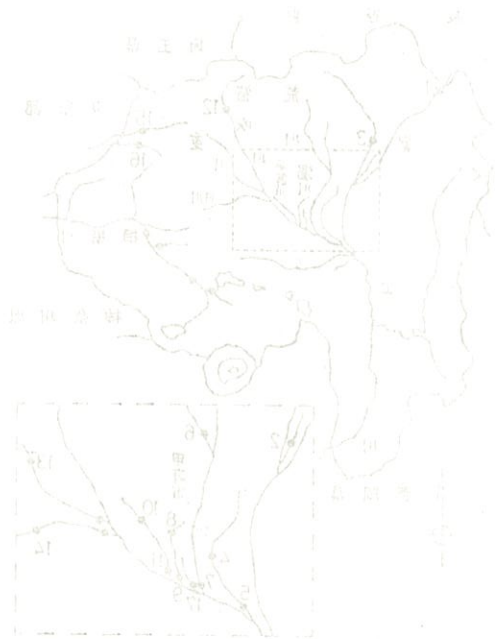


富士川流域の調査地点の概況

本誌の「水質汚濁」欄に掲載された「山梨県内の水質汚濁調査」のデータに基づき、山梨県内の水質汚濁の概況を調査した。調査の結果、山梨県内の水質汚濁は、全体的に悪化傾向にあることが明らかになった。特に、全窒素の濃度が、近年著しく増加していることが確認された。これは、農業排水や生活排水の増加によるものと考えられる。また、河川の水質も、全体的に悪化傾向にあることが確認された。これは、河川周辺の開発や、河川周辺の汚染によるものと考えられる。以上を踏まえ、山梨県内の水質汚濁の対策として、農業排水の処理や、生活排水の処理の強化、河川周辺の開発の規制、河川周辺の汚染の防止などが挙げられる。これらの対策を積極的に実施し、山梨県内の水質汚濁の悪化を食い止めることが重要である。

山梨県内の水質汚濁の概況

山梨県内の水質汚濁の概況を調査した。調査の結果、山梨県内の水質汚濁は、全体的に悪化傾向にあることが明らかになった。特に、全窒素の濃度が、近年著しく増加していることが確認された。これは、農業排水や生活排水の増加によるものと考えられる。また、河川の水質も、全体的に悪化傾向にあることが確認された。これは、河川周辺の開発や、河川周辺の汚染によるものと考えられる。以上を踏まえ、山梨県内の水質汚濁の対策として、農業排水の処理や、生活排水の処理の強化、河川周辺の開発の規制、河川周辺の汚染の防止などが挙げられる。これらの対策を積極的に実施し、山梨県内の水質汚濁の悪化を食い止めることが重要である。



調査地点の概況