

# 水質測定における紫外吸収の利用 (II)

—河川水についての有効性と限界—

飛田 修作

田中 久

前報<sup>1)</sup>では、水質測定に紫外吸収を利用する一つの試みとして、河川水中の硝酸態窒素定量の場合について検討した。今回は、ごくありふれた河川水の紫外吸光度を測定することにより、水質について最大限どのような情報が得られるか、水質記述の立場から紫外吸光度測定の意義、有効性と限界を明らかにすることを目的とした。

## 試料および方法

試料および方法は、特記しない限り前報と同じである。図中の試料採取地点の番号 (St. No.) は、前報同様の次のとおりである。1 国界橋、3 黒沢川流末、12 重川橋

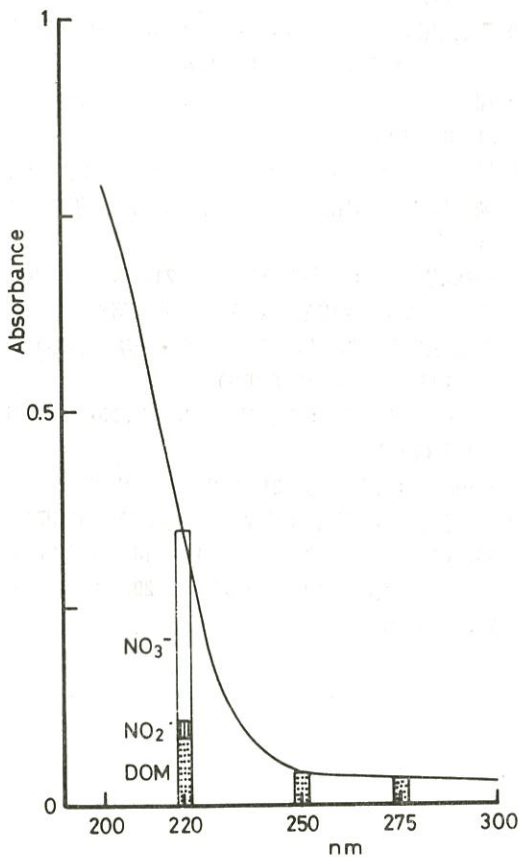


図1 河川水の紫外吸収スペクトルと吸光度への主な成分(硝酸イオン, 亜硝酸イオン, 溶存有機物)の寄与

13 千野橋, 14 日川橋, 15 葡萄橋, 16 平等川流末, 17 平等橋, 18 濁川橋, 19 砂田橋, 20 二川橋, 21 桜橋, 22 鎌田川流末, 23 高室橋

BOD, COD (100°C, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub>) の測定には未ろ過の試料を用いた。

平均値はすべて算術平均の値である。

## 結果および考察

### 1. 特定成分の定量

ごくありふれた河川水の紫外吸収スペクトルは、図1に一例を示したように、一般に山、谷を示さない。

200—220 nm 領域の強い吸収に関与する成分として、古くから硝酸イオン、亜硝酸イオンが知られている。定量できる特定成分としては、硝酸態窒素 (NO<sub>3</sub>-N) と亜硝酸態窒素 (NO<sub>2</sub>-N) の含量 (NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)-N が唯一のものであろう<sup>2-10)</sup>。

前報で、220nm の吸光度 (A<sub>220</sub>) と275nm の吸光度 (A<sub>275</sub>) を測定することにより、(NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)-N を定量できることを報告した。ここでは若干の補足をおきたい。

A<sub>220</sub> への主な寄与成分である硝酸イオン、亜硝酸イオン、溶存有機物 (DOM) のそれぞれの寄与の割合は図2に示したように定点ごとの平均値に差異がみられる。

A<sub>220</sub> のうち硝酸イオンと亜硝酸イオンにもとずく吸収を A<sub>220</sub> (NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>) として表すと、A<sub>220</sub> に占める A<sub>220</sub> (NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>) の割合、すなわち A<sub>220</sub> (NO<sub>3</sub>

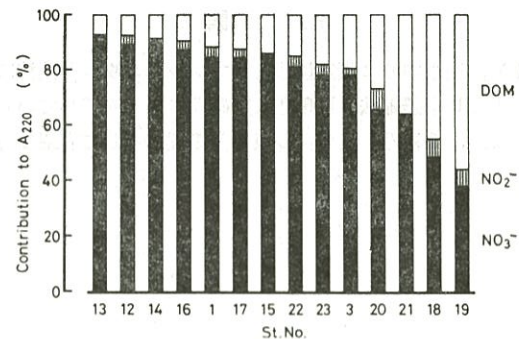


図2 220nmにおける吸光度(A<sub>220</sub>) への硝酸イオン、亜硝酸イオン、溶存有機物の寄与の割合(定点ごとの平均値)

+NO<sub>2</sub>) / A220 の値が大きい試料の場合、紫外吸光度から計算した (NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)-N の値は、カドミウム・銅カラム還元法による値とよく一致する。

A220 と A275 の比 A220/A275 と A220 (NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>) / A220 の間には図 3 に示した関係があり、紫外吸光度法が適用可能な試料を識別するのに A220/A275 の値が一つの目安となる。また、両者の関係を定点ごとの平均値でみると、図 4 に示したとおりで、A220/A275 の値が定点ごとの水質の特性を示している。

## 2. 無機態窒素の指標

定量というほどの正確さを要求しなければ、A220 が (NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)-N の指標となり、およその濃度を反映することは言うまでもない。その場合も、前述の A220/A275 の値を考慮に入れる必要がある。A220/A275 の値が大きい試料については、A220 と (NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)-N の間に図 5 に示した正の相関関係がみられる。

St. 18, 19, 20 を除いて大方の定点の試料は、A220/

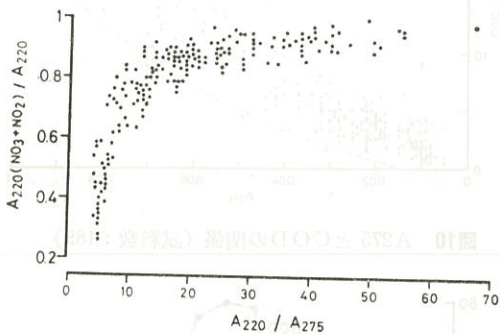


図 3 A220 と A275 の比 (A220/A275) と硝酸イオン、亜硝酸イオンによる吸収 (A220(NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)) の A220 に占める割合 (A220 (NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>) / A220) の関係 (試料数: 189)

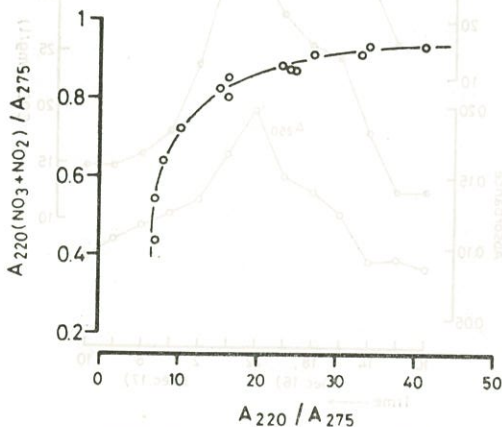


図 4 A220/A275 と A220(NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)/A220 の関係 (定点ごとの平均値)

A275 の値が大きく、しかも図 6 (詳細は追って報告) に示したように、全無機態窒素 (TIN) に占めるアンモニア態窒素の割合が小さいので、A220 がおよその TIN の指標ともなる。図 7 に定点ごとの平均値について、A220 と TIN の関係を示した。St. 18, 19, 20 を除いて A220 と TIN とはよく対応している。

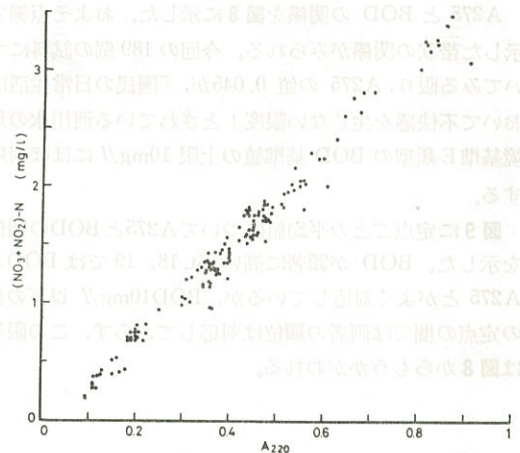


図 5 A220 と硝酸態窒素、亜硝酸態窒素の含量 (NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)-N の関係 (試料数: St. 18, 19, 20 を除く 147)

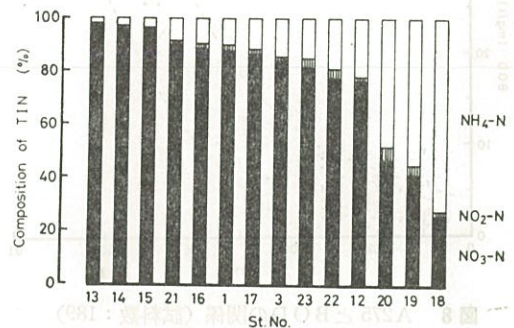


図 6 全無機態窒素 (TIN) に占める各成分の割合 (定点ごとの平均値)

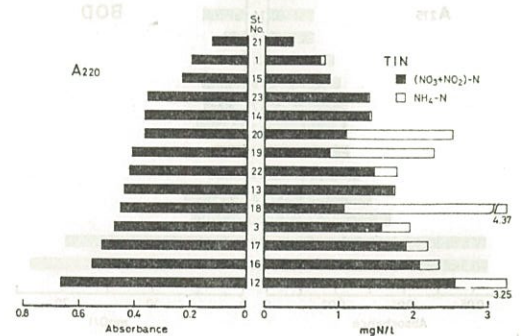


図 7 A220 と TIN の関係 (定点ごとの平均値)



### 3. 溶存有機物含量の指標

溶存有機物 (DOM) 含量の指標として、従来から250, 254nm の吸光度 (A250, A254) などが検討されてきた<sup>11-13)</sup>。図1に示したスペクトルの一例のように、A275 はA250, A254と比べて値が小さくなるが、やはりDOM にもとずく吸収として本質的な差異はなく、A250, A254 と同様に DOM 含量の指標となると考えられる。

A275 と BOD の関係を図8に示した。およそ点線で作した帯状の関係がみられる。今回の189個の試料についてみる限り、A275 の値 0.045が、「国民の日常生活において不快感を生じない限度」とされている河川水の水環境基準E類型の BOD 基準値の上限 10mg/l にほぼ対応する。

図9に定点ごとの平均値についてA275とBODの関係を示した。BOD が顕著に高い St. 18, 19 では BOD と A275 とがよく対応しているが、BOD10mg/l 以下の他の定点の間では両者の順位は対応しておらず、この限界は図8からもうかがわれる。

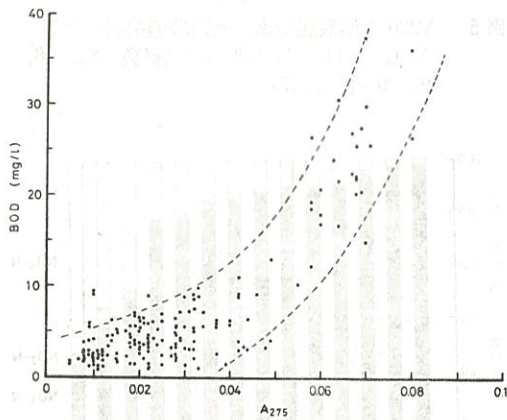


図8 A275 と BOD の関係 (試料数: 189)

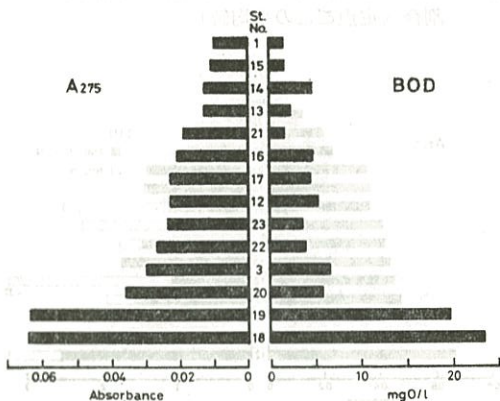


図9 A275 と BOD の関係 (定点ごとの平均値)

一方、A275 と COD の関係を図10に示した。この場合やはり A275 の値 0.045が COD 10mg/l にほぼ対応している。

### 4. 水質の時間的変動への応答

汚濁レベルを異にする三定点について、2時間または4時間ごとに24時間にわたって採水し、A220, A250, A275 を測定した結果、以下の点が観察された。

(1) BOD15~60mg/l (24時間の変動幅、以下同様) の定点 (St. 18) では<sup>14)</sup>、図11に示したように BOD, COD の変動に対応した A250 の変化が観察された。一方、A220 は溶存有機物の寄与が大きいいため、図12に示したように (NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)-N の変動に対応しえない。

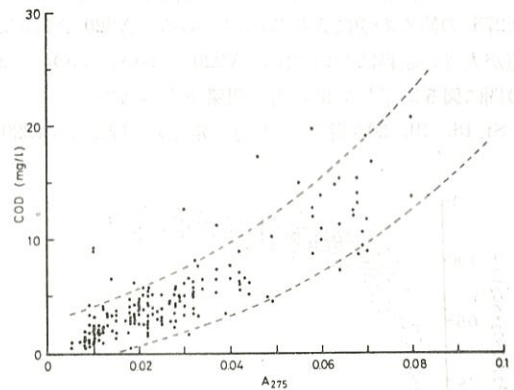


図10 A275 と COD の関係 (試料数: 189)

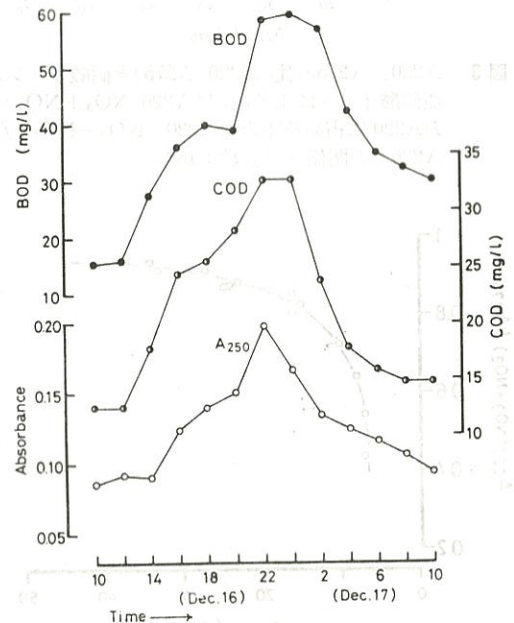


図11 A250, BOD, COD の時間的変動  
(18濁川橋 1976年12月16日午前10時-17日午前10時)

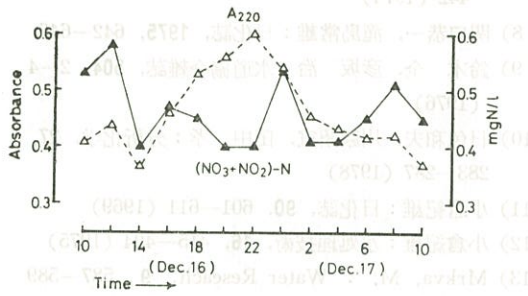


図12 A220と $(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)\text{-N}$ の時間的変動  
 $\text{NO}_3\text{-N}$ はフェノールジスルホン酸法による  
 (18濁川橋  
 1976年12月16日午前10時—17日午前10時)

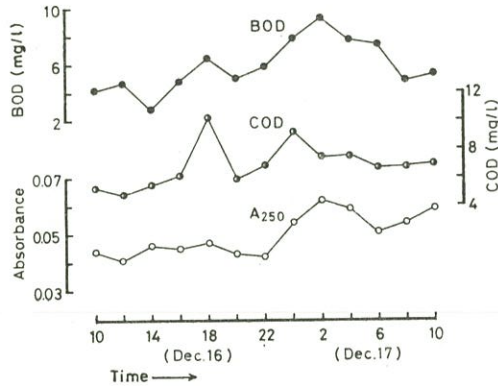


図13 A250, BOD, CODの時間的変動  
 (20二川橋  
 1976年12月16日午前10時—17日午前10時)

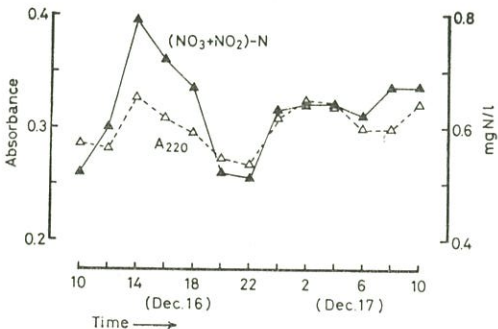


図14 A220と $(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)\text{-N}$ の時間的変動  
 $\text{NO}_3\text{-N}$ はフェノールジスルホン酸法による  
 (20二川橋  
 1976年12月16日午前10時—17日午前10時)

(2) BOD 3-9mg/l の定点 (St. 20) では<sup>15)</sup> 図13に示したように、BOD の最大ピークと A250 の最大ピークの時間的一致が観察されたが、全体としてみれば A250 と BOD, COD との対応はよいとはいえない。他方、A220 は  $(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)\text{-N}$  の変動に対して 図14 に示した応答を示した。

(3) BOD 1-2mg/l の定点 (St. 16) では<sup>16)</sup>  $(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)\text{-N}$  の変動も小さく、図15 に示したように A220, A250, A275 とともにほとんど変化が観察されなかった。BOD,  $(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)\text{-N}$  と紫外吸光度とは、いずれも変化を示さなかったという点でよい対応を示したといえる。

### まとめ

河川水の紫外吸光度の測定は、水質のうち無機態窒素と有機物汚濁について、一定の限界をもちながらも有益な情報をもたらすことが確認された。200-300nm 領域の吸収をスペクトルとして測定しておくこと、個々の試料の比較が視覚を通して容易にできるほか、後日必要に応じて任意の波長の吸光度を選びだせるという点でも好都合であるが、220nm と 275nm の二波長の吸光度の測定だけでも上記の情報を得ることができる。

おわりにのぞみ、本研究の大部分は昭和52年度山梨県公共用水域水質測定の業務と並行して実施したもので、試料を採取された県民生活局公害課、BOD, COD の分析を担当された山梨県薬剤師会環境衛生検査センターの方々、また、終始御鞭撻をいただいた公害第一科長、沼田 一主任研究員に謝意を表します。

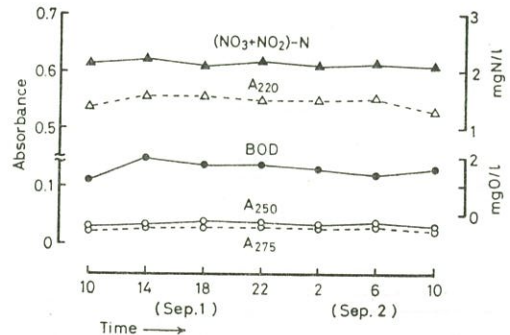


図15 A220, A250, A275, BOD,  $(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)\text{-N}$  の時間的変動  
 (16平等川流末  
 1977年9月1日午前10時—2日午前10時)

文 献

- 1) 飛田修作, 田中 久 : 山梨衛公研年報, **21**, 38—42 (1978)
- 2) Bastian, R., Weberling, R. and Palilla, F. : Anal. Chem. **29**, 1795—1797 (1957)
- 3) Hoather, R. C. and Rackham, R. F. : Analyst **84**, 548—551 (1959)
- 4) Goldman, E. and Jacobs, R. : J. AWWA, **53**, 187—191 (1961)
- 5) Armstrong, F. A. J. : Anal. Chem. **39**, 1292—1294 (1963)
- 6) Navone, R. : J. AWWA **56**, 781—783 (1964)
- 7) Ramirez-Muñoz, J. : Anal. Chim. Acta **72**, 437

—442 (1974)

- 8) 関口恭一, 滝島常雄 : 日化誌, **1975**, 642—646
- 9) 鈴木 全, 彦坂 治 : 水道協会雑誌, **504**, 2—4 (1976)
- 10) 日色和夫, 川原昭宣, 田中 孝 : 分析化学, **27**, 283—287 (1978)
- 11) 小倉紀雄 : 日化誌, **90**, 601—611 (1969)
- 12) 小倉紀雄 : 水処理技術, **16**, 415—424 (1975)
- 13) Mrkva, M. : Water Research, **9**, 587—589 (1975)
- 14) 沼田 一ら : 山梨衛公研年報, **20**, 39—43 (1977)
- 15) 沼田 一ら : 同上, **20**, 33—38 (1977)
- 16) 小林規矩夫ら : 同上, **21**, 32—37 (1978)

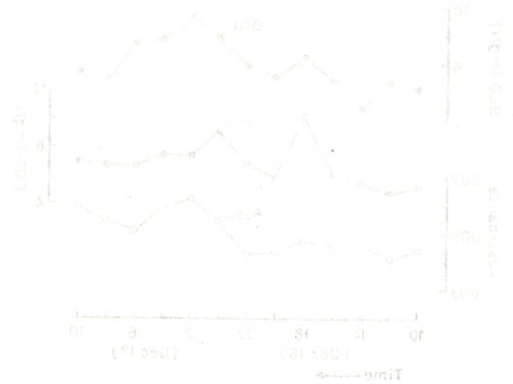


図13 沼田一ら(1977)の報告によるCO<sub>2</sub>の発生とO<sub>2</sub>の消費

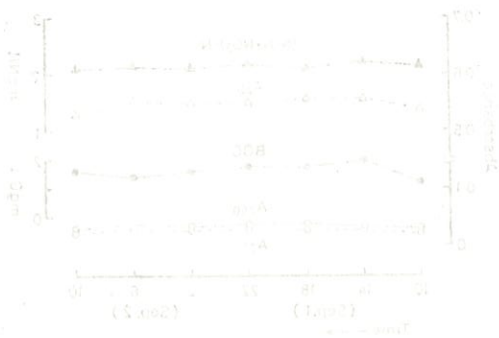


図14 沼田一ら(1977)の報告によるCO<sub>2</sub>の発生とO<sub>2</sub>の消費

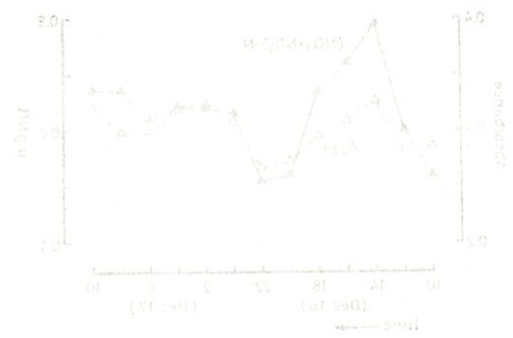


図15 沼田一ら(1977)の報告によるCO<sub>2</sub>の発生とO<sub>2</sub>の消費