

## 山梨県内富士川水系における河川水中の窒素成分について

飛田 修作      雨宮 英子

河川水は、水道原水、農業用水、水産、工業用水などを目的に使用されるが、これらの利水目的に対し窒素成分が少なからず問題となる場合がある。たとえば、窒素過剰の農業用水は水稻の生育・収量に影響を及ぼすし、水道原水中の高濃度の硝酸塩、亜硝酸塩はメトヘモグロビン血症の原因となることが指摘されている。また、水産を目的とする場合には、アンモニアをはじめ窒素成分の魚毒性に注意を払う必要がある。

河川水中の窒素成分の濃度・組成を明らかにすることは、利水目的への適合性を評価するために必要であるばかりでなく、窒素成分を指標として汚染源を推定したり、富栄養化の問題をはじめ下流への影響を予測する場合にも重要である。また、河川水中の窒素がどのような形態で存在し、流下にとまってどのように変化するかを明らかにすることも興味深い。

これまでにも水質測定における紫外吸収の利用を検討した際、硝酸態窒素を中心として河川水中の無機態窒素について若干報告したが<sup>1)</sup>、さらに以上のような観点から今回はじめて山梨県内の富士川水系について河川水的全窒素濃度とその組成を調査した。

### 試料と分析方法

試料として山梨県内富士川水系、8河川14地点(図1、表1参照)で1978年4月から1979年1月にかけて毎月1回採水した河川水を用いた。懸濁性有機態窒素を除く他の溶解性窒素成分については、0.45 μmメンブランフィルター(ミリポア社製)で濾過した試水を用いた。

分析した窒素成分と分析方法は次のとおりである。

(1) アンモニア態窒素(NH<sub>4</sub>-N)

Solórzanoによるphenolhypochlorite法<sup>2)</sup>

(2) 亜硝酸態窒素(NO<sub>2</sub>-N)

Bendschneider-Robinsonによるnaphtylamine法<sup>3)</sup>

(3) 硝酸態窒素(NO<sub>3</sub>-N)

Woodらの方法に改良を加えた富田らによるCd-Cuカラム還元法<sup>4)</sup>

(4) ケルダール窒素(K-N)

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>で分解後、NH<sub>4</sub>-Nをphenol-

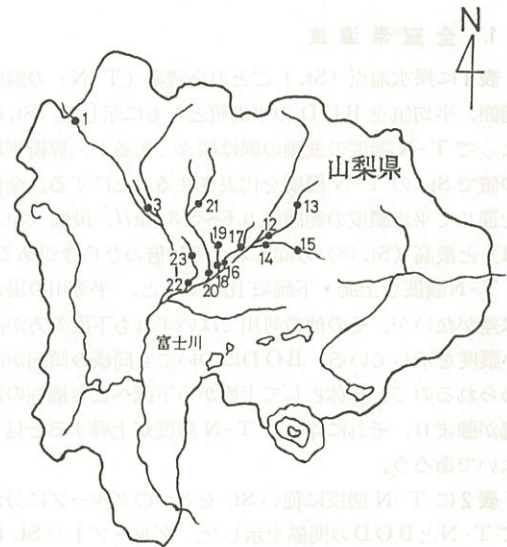


図1 富士川水系と採水地点

表1 富士川水系河川水的全窒素濃度(1978年4月~1979年1月)

河川名	採水地点	St. No.	T-N (mg/l)			BOD* (ppm)
			最低	最高	平均 (試料数)	
富士川	国界橋	1	0.41	1.21	0.85(5)	1.3
黒沢川	流末	3	0.61	3.69	2.13(9)	4.8
重川	千野橋	13	2.00	2.56	2.24(7)	1.4
	重川橋	12	2.99	4.19	3.45(8)	4.4
日川	葡萄橋	15	0.79	1.25	0.99(7)	1.2
	日川橋	14	1.19	2.16	1.64(7)	3.9
平等川	平等橋	17	1.59	5.49	2.38(9)	3.2
	流末	16	1.63	4.52	2.38(9)	3.3
濁川	砂田橋	19	3.27	5.80	4.14(6)	18.0
	濁川橋	18	4.22	7.55	5.34(9)	17.5
荒川	桜橋	21	0.45	1.06	0.64(7)	1.3
	二川橋	20	1.44	4.35	2.57(6)	5.2
鎌田川	高室橋	23	1.43	2.59	1.94(8)	2.8
	流末	22	1.67	2.79	2.23(8)	3.0

\*: 年間平均(1978年4月~1979年3月)<sup>7)</sup>



hypochlorite 法で定量する Nicholls の方法<sup>5)</sup>

(5) 尿素態窒素 (Urea-N)

Newell らの方法に改良を加えた松永らの方法<sup>6)</sup>

なお、全無機態窒素 (TIN) は  $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$  の和として求め、全窒素 (T-N) は未濾過の試水の K-N に  $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$  を加えて求めた。

平均値はすべて算術平均である。

結果と考察

1. 全窒素濃度

表 1 に採水地点 (St.) ごとの全窒素 (T-N) の濃度範囲、平均値を BOD の平均値とともに示した。St. によって T-N 濃度の変動の幅は様々であるが、算術平均の値で St. の T-N 濃度を代表させることにする。全体を通じて平均濃度の範囲は 0.6~5.3 mg/l、最低 (St. 21) と最高 (St. 18) の間におよそ 10 倍のひらきがある。

T-N 濃度を上流・下流で比較すると、平等川の場合は差がないが、その他の河川ではいずれも下流の方が高い濃度を示している。BOD についても同様の傾向が認められるので、全体として上流から下流へと有機性の汚濁が強まり、それに伴って T-N 濃度が上昇すると見てよいであろう。

表 2 に T-N 濃度に従い St. を 3 つのグループに分けて T-N と BOD の関係を示した。グループ I の St. は T-N 濃度が最も低く、BOD が 1~1.5 ppm と水質は極めて良好である。ちなみに 1970 年に農林省が作成した農業用水水質基準に照してみると、水稻栽培における T-N の水質基準 1 mg/l 以下に適合しているのはこのグループの 3 地点にすぎない。グループ II は該当する St. が最も多く、今回調査した河川水の平均的な T-N 濃度と BOD を示している。グループ III は甲府市内の生活排水が流入して最も汚濁のはげしい濁川の 2 地点で、T-N 濃度が最も高いのは当然ともいえるが、BOD がグループ II から大きく隔たっている割に T-N 濃度の差はさほど大きくはない。なお、グループ II のうち ( ) で示した St. 13 は T-N 2.2 mg/l、BOD 1.4 ppm で、BOD の値はグループ I に該当する。この点から St. 13 は、有機性汚濁は問題にならない程だが T-N 濃度が比

表 2 全窒素濃度と BOD の関係

分類	T-N(mg/l)	BOD(ppm)	St. No.
I	0.5~1.0	1.0~1.5	1, 15, 21
II	1.5~3.5	2.5~5.0	3, 12, 14, 16, 17, 20, 22, 23, (13)
III	4.0~5.5	18	18, 19

較的高いという特殊な例といえる。このような現象を考察するためにも窒素成分の組成を明らかにする必要がある。

2. 窒素成分の組成

窒素成分は無機態窒素と有機態窒素とに大別され、無機態窒素として通常測定されているのはアンモニア態窒素 ( $\text{NH}_4\text{-N}$ )、亜硝酸態窒素 ( $\text{NO}_2\text{-N}$ )、硝酸態窒素 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) の三態で、いずれも溶存性のものである。一方、有機態窒素には溶存性のもの (DON) と懸濁性のもの (PON) とがあり、前者はアミノ酸、尿素その他から成っており、後者は浮遊性の雑多な含窒素有機物に由来する。今回の調査では、後出の尿素態窒素以外、有機態窒素を構成する個々の成分までは精査しなかった。

図 2 に採水地点ごとの平均的な全窒素濃度とその組成を示した。St. は便宜的に T-N 濃度の低い順に配列してある。

河川内では生物の関与によって、有機態窒素の無機化が進む一方、無機態窒素を栄養塩として含窒素有機物の生成が起こりうる。まずはじめに T-N に占める全無機態窒素 (TIN) の割合をみると、全体を通じて TIN は T-N の 55~88% を占めている。特徴として、表 2 で分類したグループ I の St. 21 と St. 1、グループ III の St. 19 と St. 18 において T-N に占める TIN の割合が比較

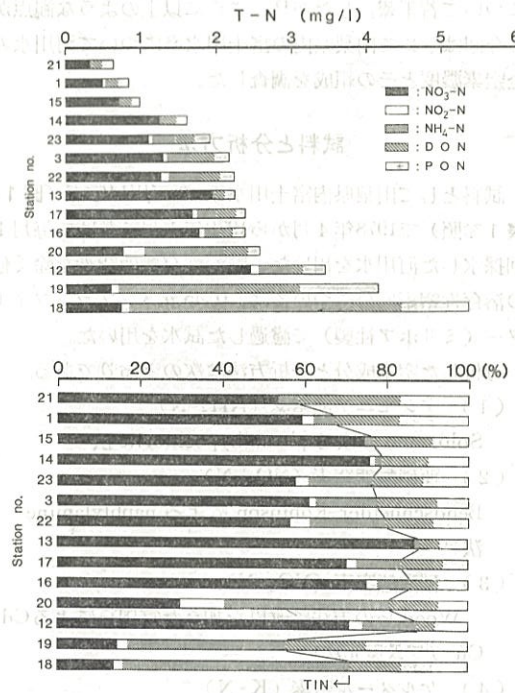


図 2 全窒素の成分別濃度と組成比

的小さい。これらの地点を除く平均的 T-N濃度のグループIIについては、T I Nが全体の75~88%を占める。また、個々の河川の上流と下流で T-N に占める T I N の割合を比較すると、おおむね下流の方が大きい。下流に向って T-N 濃度そのものが上昇しているため、単純に流下に伴って無機化が進んだとはいえない。厳密な考察をするためには途中で支川の流入がない区間を選ぶ必要がある。

次に無機態窒素の組成を考察すると、特異な組成を示しているのは表2のグループIIIのSt.19, St.18, それにグループIIのSt.20の3地点である。これらに共通する特徴は、NH<sub>4</sub>-NがNO<sub>3</sub>-Nよりも濃度が高く、したがってT-Nに占めるNH<sub>4</sub>-Nの割合がNO<sub>3</sub>-Nよりも大きいという点である。すなわち、NH<sub>4</sub>-Nの濃度は1.0~2.9 mg/l と最も高く、一方NO<sub>3</sub>-Nの濃度は0.6~0.8 mg/l と低い。その結果、NH<sub>4</sub>-Nの占める割合がT-Nの38~55%にまで達し、逆にNO<sub>3</sub>-Nは14~30%を占めるにすぎない。このように相対的にNH<sub>4</sub>-Nが多いという共通した現象ではあるが、St.18, St.19とSt.20とではその要因が異なる。BODが年間平均18 ppmにも達するSt.18, St.19の場合、溶存酸素(DO)が年間平均それぞれ3.5 ppm, 5.1 ppmと他の地点と比べて顕著に低い。このDO濃度に反映された河川の還元的環境が、NH<sub>4</sub>-Nの濃度を上昇させている要因の一つとして考えられる。一方、St.20の場合、BOD5.2 ppm, DO 8.4 ppm とさほど汚濁しておらず、極度に汚濁したSt.18, St.19の場合と事情を異にする。高濃度のNH<sub>4</sub>-Nに加えてNO<sub>2</sub>-Nの濃度、組成比がともに全体で最大値を示しているのもSt.20の大きな特徴で、これらの要因としてSt.20のわずかに上流に流入している甲府市のし尿処理場からの排水の影響をあげることができる。いうまでもなく、し尿中の有機態窒素は処理過程で無機化され、処理水中には高濃度のNH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-Nが含まれているのが通例である。

以上のような特殊な要因で無機態窒素の組成を他とまったく異にするSt.18, 19, 20の3地点を除外して窒素

表3 全窒素の平均的組成 (St.18, 19, 20 を除く)

成分	組成比 (%)
NO <sub>3</sub> -N	53~86
NO <sub>2</sub> -N	0.2~4.5
NH <sub>4</sub> -N	1.2~18
DON	4.0~25
PON	7.0~18

成分ごとの平均的な組成比をまとめると、表3のようになる。

ここでT-Nの組成をさらに細部にわたって考察することによりSt.ごとの特徴を抽出できるかどうかを検討してみたい。先に表2でT-NとBODの関係を考察した際、特殊な例としてSt.13についてふれた。そこでT-N濃度が同じで組成が異なるSt.13とSt.22とを比較してみると、St.13の方がT I Nの占める割合が大きく、しかもT I NのほとんどをNO<sub>3</sub>-Nが占めているという点でSt.22と大きく異なる。わずかこの相違点から、T-N濃度が同じであってもSt.13の方が有機性汚濁が軽微であることが推定されるが、実際、重川上流に位置するSt.13のBODは1.4 ppm、一方、竜王町、昭和町を貫流する鎌田川の流末にあたるSt.22のBODは3.0 ppmとT-Nの組成とBODとはよく符号する。St.13の場合、おそらく地質が要因となってNO<sub>3</sub>-Nが高濃度となり、結果的にT-NをSt.22と同じ濃度にまで上昇させたと考えられる。

### 3. 尿素態窒素

尿素態窒素(Urea-N)は溶存性有機態窒素(DON)の構成成分の一つである。表4に採水地点ごとのUrea-

表4 尿素態窒素の濃度と溶存性有機態窒素に占める割合 (1978年4月~1979年1月)

St. No.	Urea-N (μg/l)			DON* (μg/l)	Urea-N / DON (%)**
	最低	最高	平均 (試料数)		
1	14	36	22(5)	129	17
3	38	138	93(9)	307	30
12	29	95	67(8)	142	47
13	21	77	40(7)	110	36
14	11	38	20(7)	187	11
15	20	108	52(7)	143	36
16	44	101	60(9)	162	37
17	51	230	92(9)	243	38
18	107	397	222(9)	668	33
19	92	355	223(6)	827	27
20	42	124	79(6)	311	25
21	18	98	44(7)	158	28
22	79	163	109(8)	259	42
23	43	189	76(8)	244	31

\* : 平均値

\*\* : Urea-Nの平均値をDONの平均値で除した値



Nの濃度範囲・平均値とDONに占める割合を示した。全体を通じて平均値の範囲は0.02~0.22 mg/l, DONに占める割合は11~47%で, Urea-NのT-Nに占める割合は高々12%であった。

今回の調査にあたって当初Urea-Nをし尿汚染の指標として位置づけようとしたが, Urea-Nの起源は人間・家畜のし尿以外に尿素肥料, 水棲動物による排泄および分泌, 水中の含窒素有機物の微生物分解による生成なども考えられ, Urea-Nをし尿汚染の指標とみるのは疑問である。先にし尿処理場の排水の影響を受けていると指摘したSt.20の場合もUrea-Nの濃度はさほど高くはなく, DONに占める割合も低い。し尿中の有機態窒素が処理過程で高度に無機化され, もともと排水中のUrea-N濃度が低いと考えられる。

### ま と め

山梨県内富士川水系の8河川14定点で1978年4月から1979年1月にかけて採取した河川水を試料として, 窒素成分の組成について調査した。

- 1) 上流から下流へと有機性の汚濁が強まり, それに伴って全窒素濃度の上昇がみられた。
- 2) 採水地点ごとの全窒素の平均濃度は0.6~5.3 mg/lであった。
- 3) 全無機態窒素は全窒素の55~88%を占めた。
- 4) 全窒素の平均的な組成は次のとおりであった。

硝酸態窒素	53~86%
亜硝酸態窒素	0.2~4.5%
アンモニア態窒素	1.2~18%
溶存性有機態窒素	4.0~25%
懸濁性有機態窒素	7.0~18%

5) 極端に汚濁した河川の2地点と上流でし尿処理排水が流入している1地点で, アンモニア態窒素の濃度が硝酸態窒素を上回った。

6) 尿素態窒素の平均濃度は0.02~0.22 mg/l, 溶存性有機態窒素に占める割合は11~47%, 全窒素に占める割合は高々12%であった。

### 文 献

- 1) 飛田修作, 田中 久: 山梨衛公研年報 21, 38~42 (1978), 22, 44~48 (1979)
- 2) Solórzano, L.: Limnol. Oceanogr. 14, 799~801 (1969)
- 3) Bendschneider, K. and Robinson, R.J.: J. Mar. Res. 11, 87~96 (1952)
- 4) 富田伴一ら: 衛生化学 19, 88~93 (1973)
- 5) Nicholls, K.H.: Anal. Chim. Acta 76, 208~212 (1975)
- 6) 松永勝彦, 西村雅吉: 分析化学 21, 1387~1389 (1972)
- 7) 山梨県: 昭和53年度公共用水域水質測定結果(1980)

採水地点	全窒素 (mg/l)	硝酸態窒素 (mg/l)	亜硝酸態窒素 (mg/l)	アンモニア態窒素 (mg/l)	有機態窒素 (mg/l)
71	0.51	0.23	0.01	0.01	0.26
72	0.70	0.32	0.01	0.01	0.36
73	0.67	0.35	0.01	0.01	0.30
74	1.11	0.56	0.01	0.01	0.53
75	0.81	0.40	0.01	0.01	0.39
76	0.67	0.32	0.01	0.01	0.33
77	0.87	0.43	0.01	0.01	0.42
78	0.65	0.30	0.01	0.01	0.33
79	0.65	0.30	0.01	0.01	0.33
80	0.65	0.30	0.01	0.01	0.33
81	0.65	0.30	0.01	0.01	0.33
82	1.12	0.56	0.01	0.01	0.54
83	0.81	0.40	0.01	0.01	0.39
84	0.82	0.40	0.01	0.01	0.41
85	1.04	0.52	0.01	0.01	0.50
86	0.82	0.40	0.01	0.01	0.41

測定値: \*

補正値: \*\*

山梨県内富士川水系の8河川14定点で1978年4月から1979年1月にかけて採取した河川水を試料として, 窒素成分の組成について調査した。

### (\*) 全窒素の組成

窒素成分	割合 (%)
硝酸態窒素	53~86
亜硝酸態窒素	0.2~4.5
アンモニア態窒素	1.2~18
有機態窒素	4.0~25