

# 水質測定における紫外吸収の利用

—河川水中の硝酸態窒素の定量の場合—

飛田 修作 田中 久

紫外吸収を水質測定に利用する種々の試み (UV法) が報告されている。その中にはパルプ排水で汚染された河川水中のリグニンの定量<sup>1)</sup>の例のように、特定の汚濁水について特殊な有機物を定量しようとする研究もある<sup>2)</sup>。一方、天然水については、硝酸態窒素 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) の定量に利用しようとする研究<sup>3)~10)</sup>、溶存有機物 (DOM) 含量の指標として利用しようとする研究<sup>1), 2)</sup> などがある。

UV法による淡水中の  $\text{NO}_3\text{-N}$  の定量に関しては、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) の 200~220nm 領域の強い吸収に重なる共存物質の影響の補正方法<sup>9)~7)</sup>、UV法の適用範囲<sup>9), 10)</sup> などが検討されてきた。なかでも様々な河川水を対象として単一の計算式を用いる場合、定量可能な試料の選択方法とその基準、また適正波長についての検討が必要となる<sup>9)</sup>。今回、測定波長を Standard Methods (1971)<sup>11)</sup> と同じ 220, 275nm の2波長に限定した場合の計算式とその適用範囲を検討した。

## 試料および方法

### 1. 試料

試水は1977年9月から1978年3月まで県内の富士川水系8河川14定点 (図1および表5を参照) で毎月2回 (午前、午後各1回、ただし st 1 は午前だけの毎月1回) 採取したものである。採取した当日、孔径  $0.45\mu\text{m}$  のメンブランフィルター (ミリポア社製) でろ過、 $4^\circ\text{C}$  で保存したろ液を試料とし、採取した翌日または数日後までに、できる限り速やかに紫外吸光度 ( $A_{220}$ ,  $A_{275}$ ) の測定と化学分析に供した。試料数は採水地点 (st) ごとに14個 (st 1 のみ7個)、合計189個であった。

### 2. 測定および分析方法

(1) 紫外吸収スペクトルおよび  $A_{220}$ ,  $A_{275}$  の測定: 日立分光光度計 124型, 1cm 石英セル, 対照液として蒸留後イオン交換樹脂処理した精製水を用いた。

(2)  $\text{NO}_3\text{-N}$  の定量: 富田らの方法<sup>12)</sup> により、カドミウム—銅カラム還元法 (Cd-Cu法) を用いて  $\text{NO}_3^-$  を亜硝酸イオン ( $\text{NO}_2^-$ ) とし、下記亜硝酸態窒素 ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ) 定量法で測定した。

(3)  $\text{NO}_2\text{-N}$  の定量: Bendschneider らの方法<sup>13)</sup> で比色定量した。



図1 採水地点 (地点名は表5を参照)

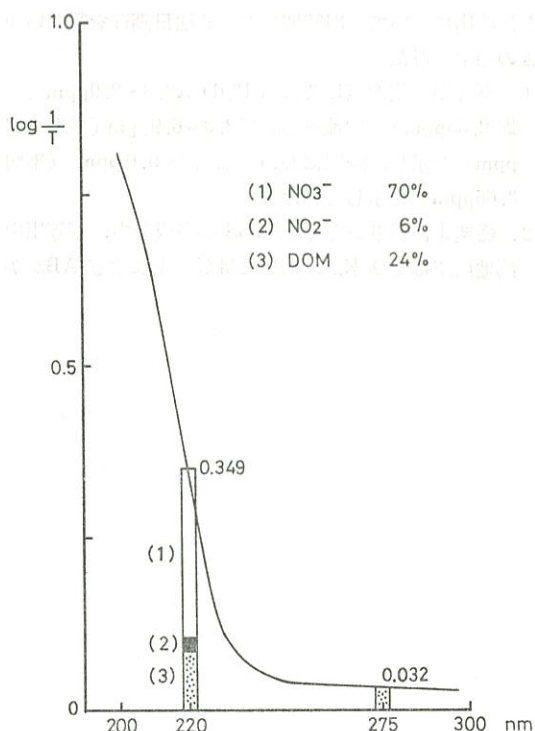


図2 紫外吸収スペクトルと  $A_{220}$  への  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , DOMの寄与 (1977年10月 二川橋)

## 結果および考察

### 1. 紫外吸収スペクトルおよび $A_{220}$ , $A_{275}$ の測定値 試料の紫外吸収スペクトルの1例を図2に示した。

$A_{220}$  の測定値の範囲は 0.095~0.908 で、試料はすべて Absorbance scale を切りかえることなく測定できた。また  $A_{275}$  の測定値の範囲は 0.005~0.080 であった。

### 2. $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ の $A_{220}$ への寄与

河川水中の主な無機イオンの 220nm におけるモル吸光率と存在量を考慮すると、 $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  以外の無機イオンの寄与は無視できるから、 $A_{220}$  は  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , DOM の吸光度 (それぞれ  $A_{220}\text{NO}_3$ ,  $A_{220}\text{NO}_2$ ,  $A_{220}\text{DOM}$ ) の和と見なすことができる<sup>1)</sup>。すなわち、

$$A_{220} = A_{220}\text{NO}_3 + A_{220}\text{NO}_2 + A_{220}\text{DOM} \cdots \cdots \textcircled{1}$$

と書き表わすことができる。まずはじめに、以下に述べる方法により、 $A_{220}\text{NO}_3$ ,  $A_{220}\text{NO}_2$  の値を求め、次にそれらが  $A_{220}$  に占める割合を検討した。すなわち、試料について  $A_{220}$  を測定する際、2ppm  $\text{NO}_3\text{-N}$ , 0.2ppm  $\text{NO}_2\text{-N}$  各標準液についても測定し、それらの吸光度の値 (それぞれ平均0.480, 0.055) を用いて試料の  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  各定量値に対応する  $A_{220}\text{NO}_3$ ,  $A_{220}\text{NO}_2$  の値を計算により求めた。表1に  $A_{220}$  に占める  $A_{220}\text{NO}_3$ ,  $A_{220}\text{NO}_2$  の割合を st ごとの平均値で示した。st の配列は  $A_{220}\text{NO}_3$  と  $A_{220}\text{NO}_2$  の和が  $A_{220}$  に占める割合の大きい順とした。st ごとの平均値で  $\text{NO}_3^-$  の寄与は 38.0~92.5%,  $\text{NO}_2^-$  の寄与は 0.3~7.0%, 両者の和の寄与は 43.3~92.8% であった。

### 3. DOM の $A_{220}$ への寄与とモル吸光率についての考察

$A_{220}\text{DOM}$  の値は直接求めることはできないが、①式にもとづき  $A_{220}$  から  $A_{220}\text{NO}_3$  と  $A_{220}\text{NO}_2$  を差し引いて求めることができる。それによると  $A_{220}\text{DOM}$  が  $A_{220}$  に占める割合は、st ごとの平均値で 7.2~56.7% であった。

$A_{220}\text{DOM}$  が  $A_{220}$  に占める割合は一様ではなく、その値は st ごとの水質の一つの特性を示していることが明らかとなった。そこで次に各 st の DOM に共通する光学的特性の有無について検討した。

試料中の有機物の種類と存在量をすべて把握することは不可能であるが、それらの全体を DOM としてとらえ、その光学的特性を検討することは可能である。すなわち、DOM の 220, 275nm それぞれにおけるモル吸光率を  $\epsilon_{220}$ ,  $\epsilon_{275}$  とすれば、それらの比は

$$\epsilon_{220}/\epsilon_{275} = A_{220}\text{DOM}/A_{275}$$

として表わすことができる。なぜなら  $A_{275}$  は 275nm

における DOM の吸光度そのものと見なすことができ<sup>1)</sup>,  $A_{275} = A_{275}\text{DOM}$  にほかならないからである。

表1に示したように、 $A_{220}\text{DOM}/A_{275}$  の st ごとの平均値は 2.0~3.1で、さらにそれらを平均すると 2.6 であったので、次の近似式を仮定した。

$$\epsilon_{220}/\epsilon_{275} = A_{220}\text{DOM}/A_{275} = 2.6$$

したがって

$$A_{220}\text{DOM} = 2.6 \times A_{275} \cdots \cdots \textcircled{2}$$

### 4. UV法による $\text{NO}_3\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ の含量 ( $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$ )-N の定量法

①式と②式から③式を得る。

$$A_{220}\text{NO}_3 + A_{220}\text{NO}_2 = A_{220} - 2.6 \times A_{275} \cdots \cdots \textcircled{3}$$

すなわち③式に個々の試料の  $A_{220}$ ,  $A_{275}$  の測定値を代入すれば、 $A_{220}\text{NO}_3$  と  $A_{220}\text{NO}_2$  の和を近似的に求めることができる。 $A_{220}\text{NO}_3$  と  $A_{220}\text{NO}_2$  の和の値に対応する ( $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$ )-N の濃度は、以下に述べる方法で求めた。すなわち、これまでの考察から  $A_{220}\text{NO}_3$  にくらべ  $A_{220}\text{NO}_2$  の値が小さいこと、しかも  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  各標準液についての実測値から明らかなように  $\text{NO}_3^-$  と  $\text{NO}_2^-$  のモル吸光率が近似していること、これらの点から ( $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$ )-N 濃度を  $\text{NO}_3\text{-N}$  として算出し、その値を UV 法による ( $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$ )-N の値とした。

### 5. UV法による ( $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$ )-N の値の評価方法

UV法によって近似的に得られた ( $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$ )-N の値の妥当性は、その値を Cd-Cu 法による ( $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$ )-N の値と比較することにより検討された。すなわち、UV 法による値 (UV) と略記) の Cd-Cu 法による値 (Cd-Cu) と略記) からの偏りの % を次式によって偏差 % と定義し、その値が  $\pm 10\%$  未満の場合、UV 法による値は満足すべき値であるとした。

$$\text{偏差}\% = [(\text{UV}) / (\text{Cd-Cu}) - 1] \times 100$$

### 6. UV 法の適用範囲の検討

表1に st ごとの偏差  $\pm 10\%$  以上の試料の出現率 (以下、出現率と略す) を示した。

st ごとの ( $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ) の  $A_{220}$  への平均寄与率 (以下、寄与率と略す) との関係を見ると、寄与率が低下するほど出現率が高くなっていき、寄与率と出現率との間に密接な関係がうかがわれる。寄与率と  $A_{275}$  の値の間には相関性が認められないが、寄与率と  $A_{220}/A_{275}$  の値の間には密接な関係が明らかに認められる。

次に個々の試料を st から切りはなし、189個の全試料について  $A_{275}$  と  $A_{220}/A_{275}$  の値の分布と偏差 % を検討した結果を合わせて示したのが表2である。

表中の数字は  $A_{275}$  と  $A_{220}/A_{275}$  の値が該当する



表1 採水地点ごとの各種指標

st. No.	A <sub>220</sub> へのNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> の寄与(%)			A <sub>220</sub> DOM A <sub>275</sub>	偏差±10% 以上の試料 の出現率	A <sub>275</sub> ×10 <sup>3</sup> 平均値	A <sub>220</sub> A <sub>275</sub> 平均値
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>				
13	92.5(78.4~97.7)	0.3 (0.2~0.6)	92.8(79.0~97.9)	2.5 (0.8~5.6)	1/14	13	41.3
12	89.7(78.6~97.8)	2.9 (1.4~5.4)	92.6(80.7~ 100)	2.0 (0.0~3.4)	1/14	23	33.6
14	90.8(81.0~93.9)	0.6 (0.3~1.4)	91.4(82.3~94.2)	2.6 (1.5~4.1)	0/14	13	32.9
16	87.3(82.0~93.5)	3.3 (1.7~6.2)	90.6(84.9~95.2)	2.6 (1.2~4.7)	0/14	21	27.2
1	84.8(77.3~89.2)	3.3 (0.0~6.0)	88.1(83.3~91.6)	2.7 (1.1~5.4)	1/ 7	10	23.3
17	84.6(80.3~95.8)	2.5 (0.8~3.6)	87.1(82.8~96.6)	3.0 (0.8~5.0)	1/14	23	23.5
15	86.3(71.6~98.2)	0.4 (0.0~0.9)	86.7(72.5~98.6)	2.5 (0.9~4.6)	2/14	11	23.7
22	81.1(75.9~83.8)	3.9 (2.8~5.3)	85.0(79.3~87.9)	2.4 (1.6~3.5)	2/14	27	16.4
23	78.6(72.2~85.5)	3.5 (2.0~6.0)	82.1(76.0~89.4)	2.5 (1.5~4.2)	3/14	27	14.5
3	78.1(60.4~90.7)	2.1 (0.6~3.1)	80.2(63.4~92.3)	2.8 (1.2~4.0)	5/14	30	16.0
20	65.4(56.8~74.3)	7.0(3.8~15.7)	72.4(62.1~79.9)	2.7 (1.7~3.6)	5/14	36	10.2
21	63.4(44.2~76.8)	0.4 (0.0~2.4)	63.8(44.2~76.8)	2.4 (1.9~3.1)	5/14	19	7.5
18	48.7(39.1~80.2)	5.5(3.5~13.7)	54.2(44.8~84.1)	3.0 (2.3~3.3)	10/14	64	7.1
19	38.0(23.6~86.1)	5.3 (2.9~7.3)	43.3(26.5~89.4)	3.1 (2.1~3.7)	12/14	63	7.3

表2 試料189個の A<sub>275</sub>, A<sub>220</sub>/A<sub>275</sub> の値の分布と偏差%の検討結果

( ) : 偏差±10%以上の試料数

A <sub>275</sub> ×10 <sup>3</sup>	A <sub>220</sub> /A <sub>275</sub>						合 計
	9.9 以下	10.0~19.9	20.0~29.9	30.0~39.9	40.0~49.9	50.0以上	
9以下			8 (1)	5 (0)	3 (0)	5 (0)	21( 1)
10~19	4 ( 0)	13 ( 2)	12 ( 1)	14 ( 0)	7 ( 0)	2 ( 0)	52( 3)
20~29	4 ( 3)	30 ( 1)	12 ( 0)	3 ( 0)	1 ( 0)		50( 4)
30~39	7 ( 5)	16 ( 4)	3 ( 0)				26( 9)
40~49	8 ( 7)	4 ( 2)	2 ( 0)				14( 9)
50以上	24 (22)	2 ( 0)					26(22)
合 計	47 (37)	65 ( 9)	37 ( 2)	22 ( 0)	11 ( 0)	7 ( 0)	189(48)

表3 UV法(③式)の適用範囲

A<sub>275</sub>に対するA<sub>220</sub>/A<sub>275</sub>の条件

A <sub>275</sub> × 10 <sup>3</sup>	A <sub>220</sub> /A <sub>275</sub>
19以下	値に無関係
20~29	10.0以上
30~49	20.0以上

表4 UV法(③式)の適用範囲

A<sub>220</sub>/A<sub>275</sub>に対するA<sub>275</sub>の条件

A <sub>220</sub> /A <sub>275</sub>	A <sub>275</sub> × 10 <sup>3</sup>
9.9以下	19以下
10.0~19.9	29以下
20.0以上	49以下

試料の個数を示し、( ) 内の数字はそのうちで偏差±10%以上の試料の個数を示す。太線を境に偏差±10%以上の試料の占める割合が低い部分と高い部分とに分かれ、それぞれの部分の試料が  $A_{275}$  と  $A_{220}/A_{275}$  の値で特徴づけられていることがわかる。表2についての以上の考察から、③式にもとづく UV 法により偏差±10%未満となるための条件を表3、表4として示すことができる。表3と表4は表2の見方をかえたにすぎない。

表3あるいは表4の条件を満たした場合、該当する124個の試料の96.0%が偏差±10%未満におさまっている。

$A_{275}$  の値が0.050以上の試料の場合は、 $A_{220}/A_{275}$  の値が小さく、近似も悪い。そのうち、 $A_{220}/A_{275}$  の値が9.9以下の試料の場合は、24例中22例(91.7%)が偏差±10%以上となっている。このほか  $A_{220}/A_{275}$  の値が10.0~19.9の試料が2例あったが、20.0以上の試料は1例もなかった。

#### 6. UV法による $(NO_3+NO_2)$ -N の定量的実際

表5に1978年2月午前採取した試料についての結果を示した。偏差±10%以上となった4例(st 3, 17, 18, 19)のうち、表3、表4に示した条件を満たしているのは1例(st 17)のみである。すなわち例外は1例にすぎなかった。

#### 7. UV 法による $NO_3$ -N の定量

③式において  $A_{220} NO_2$  が  $A_{220} NO_3$  にくらべ無視しうるほど小さい値の場合、③式をさらに近似式④とすることができる。

$$A_{220} NO_3 = A_{220} - 2.6 \times A_{275} \dots \dots \dots \text{④}$$

表5の st 1, 13, 15, 21のように、 $NO_2$ -N 濃度が極めて低い場合、④式を用いて  $NO_3$ -N の値を求めることができる。一方、st 20のように  $NO_2$ -N 濃度が極めて高い場合、やはり③式によって求めた  $(NO_3+NO_2)$ -N の値から  $NO_2$ -N の値を差し引いて  $NO_3$ -N の値とする必要がある。いずれにしても UV 法によって  $NO_3$ -N の値を求めようとする、Cd-Cu 法による場合と同様、別途に定量した  $NO_2$ -N の値が必要となる。したがって著者らの UV 法による  $NO_3$ -N の定量法とは UV 法によって求めた  $(NO_3+NO_2)$ -N の値から別途定量した  $NO_2$ -N の値を差し引いて  $NO_3$ -N の値とする方法である、と言いかえることもできよう。

#### 8. 摘 要

紫外吸収による河川水中の硝酸態窒素の定量法について、測定波長を220, 275nmに限定した場合の計算式とその適用範囲を検討した。富士川水系8河川14定点で採取した189個の試料について吸光度  $A_{220}$ ,  $A_{275}$  の測定と  $NO_3$ -N,  $NO_2$ -N の化学分析を行なって以下の結果を得た。

表5  $(NO_3+NO_2)$ -N の測定結果と  $NO_2$ -N 濃度 (1978年2月午前採水)

採水地点	$A_{220} \times 10^3$	$A_{275} \times 10^3$	$\frac{A_{220}}{A_{275}}$	$(NO_3+NO_2)$ -N(mg/l)		偏差 %	$NO_2$ -N ( $\mu\text{g/l}$ )
				UV法	Cd-Cu法		
1 国界橋	193	5	38.6	0.745	0.686	8.6	0
3 黒沢川流末	364	33	11.0	1.15	0.949	21.3	38
12 重川橋	573	15	38.2	2.29	2.28	0.3	87
13 千野橋	440	8	55.0	1.79	1.79	0.0	5
14 日川橋	353	9	39.2	1.41	1.42	-0.1	10
15 葡萄橋	191	8	23.8	0.728	0.743	-2.0	2
16 平等川流末	487	15	32.4	1.91	1.76	8.2	40
17 平等橋	481	17	28.2	1.86	1.69	10.2	34
18 濁川橋	418	69	6.0	1.02	0.796	27.8	53
19 砂田橋	332	69	4.8	0.651	0.426	52.8	60
20 二川橋	623	44	14.1	2.11	1.98	6.7	357
21 桜橋	160	12	13.3	0.549	0.522	5.2	1
22 鎌田川流末	375	20	18.7	1.34	1.26	6.0	47
23 高室橋	299	19	15.7	1.04	0.977	5.9	35



(1)  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  の 220nm における吸光度  $A_{220}$   $\text{NO}_3^-$ ,  $A_{220}$   $\text{NO}_2^-$ , さらにそれらが  $A_{220}$  に占める割合を算出し, 表 1 の結果を得た。

(2) 溶存有機物 (DOM) の 220nm における吸光度  $A_{220}$  DOM を算出し,  $A_{220}$  DOM /  $A_{275}$  の値の平均値をもとに次式を仮定した。

$$A_{220} \text{DOM} = 2.6 \times A_{275}$$

(3) UV 法による計算式として次式を得た。

$$A_{220} \text{NO}_3^- + A_{220} \text{NO}_2^- = A_{220} - 2.6 \times A_{275}$$

(4) 上記計算式の左辺に対応する  $\text{NO}_3^-$ -N と  $\text{NO}_2^-$ -N の含量 ( $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ )-N の値を算出し, その値と Cd-Cu カラム還元法による値とを比較検討した。

(5) 試料の  $A_{275}$ ,  $A_{220}/A_{275}$  の値が表 3 あるいは表 4 の条件を満たした場合, 上記 UV 法により満足すべき結果を得た。

(6)  $\text{NO}_3^-$ -N の値は, UV 法により求めた ( $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ )-N の値から別途定量した  $\text{NO}_2^-$ -N の値を差し引いて求めることができる。

終りに, 試料は公共用水域水質測定の年間計画にもとづき, 県民生活局公害課および山梨県薬剤師会環境衛生検査センターの方々によって採取されたものであり, ここに記して謝意を表わします。

## 文 献

- 1) 小倉紀雄: 日化誌, **90**, 601—611 (1969)
- 2) 小倉紀雄: 水処理技術, **16**, 415—424 (1975)
- 3) Bastian, R., Weberling, R., Palilla, F.: Anal. Chem. **29**, 1795—1797 (1957)
- 4) Hoather, R. C., Rackham, R. F.: Analyst **84**, 548—551 (1959)
- 5) Goldman, E., Jacobs, R.: J. AWWA **53**, 187—191 (1961)
- 6) Armstrong, F. A. J.: Anal. Chem. **39**, 1292—1294 (1963)
- 7) Navone, R.: J. AWWA **56**, 781—783 (1964)
- 8) Ramirez-Muñoz, J.: Anal. Chim. Acta **72**, 437—442 (1974)
- 9) 関口恭一, 滝島常雄: 日化誌, **1975**, 642—646
- 10) 鈴木 全, 彦坂 治: 水道協会雑誌, **504**, 2—4 (1976)
- 11) APHA, AWWA, WPCF: Standard Methods for the Examination of Water & Waste Water 13th Ed. p. 237—239 (1971)
- 12) 富田伴一, 中島治男, 浜村憲克: 衛生化学, **19**, 88—93 (1973)
- 13) Bendschneider, K., Robinson, R. J.: J. Mar. Res. **11**, 87—96 (1952)