

45. 塩化物イオン

45.1 概要

塩化物イオンは水中に溶解している塩化物の塩素分のことで、水中で分解されたり、沈殿したりすることなく水中にとどまっているので排水の混入や希釈度の指標となる。自然界に広く存在し、海水中には多量に存在し、約19.9g/L¹⁾もの塩化物イオンが含まれている。河川水中の塩化物イオンは、風送塩（海水のしぶきが舞い上がったもの）の落下、風送塩を含む雨水、人為汚染、温泉及び火山からの供給、土壌、岩石からの供給などがあり、一般には数mg/L～十数mg/Lの値である。海から離れた山間部の流水や地下水で、人為的汚染がないにもかかわらず塩化物イオンの濃度が高い場合には、温泉や火山ガスの溶け込みが考えられる。土壌を浸出したとき、塩化物イオンが溶出されるが、これは岩石の風化物ではなく、雨、風送塩、人為汚染からくるものが大部分である²⁾。人為的な汚染源としては、し尿、下水及び工場排水等などがある。また、塩素殺菌剤や凝集剤であるポリ塩化アルミニウム等もある。

用途としては、塩化ナトリウムとしてそのまま食品工業等で使用されるほか、塩酸、水酸化ナトリウム等の製造原料に使用される。また、塩化カリウムとして、カリ肥料、カリウム塩の原料、医薬品に使用され、塩化カルシウムは、乾燥剤、食品工業、カルシウム塩の製造原料、医薬品、融雪剤等に用いられている。また、有機塩素化合物として、ポリ塩化ビニルなどのプラスチック、クロロホルムやジクロロメタンなどの有機溶媒として大量に生産、使用されている。

45.2 基準等

塩化物イオンに関する基準を表45-1に示す。

表45-1 塩化物イオンに関する基準

基準名	基準値	測定方法	法令等
水道法に基づく水質基準	200mg/L以下	平成15.7.22厚労省261別表13、21別表13 イオンクロマトグラフ(陰イオン)による一斉分析法 別表21 滴定法	平成15.5.30厚生労働省令第101号

45.3 試験方法

塩化物イオンの試験方法を表45-2に示す。

表45-2 塩化物イオンの試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	イオンクロマトグラフ法	0.1～25	2～10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 35.3
試験法2	硝酸銀滴定法	2～170	約10	100	上水試験方法 ⁻²⁰⁰¹ VI-2 4.3
試験法3	イオン電極法	5～1000	5～20	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 35.2
試験法4	自動分析法〔吸光光度法〕	1～200	—	2	Standard Methods ⁻¹⁹⁹⁵

45.4 試験方法の概要と選定の考え方

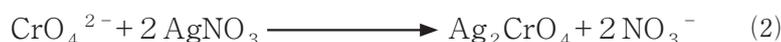
45.4.1 試験方法の概要

45.4.1.1 イオンクロマトグラフ法

イオンクロマトグラフを用いて試料中の塩化物イオンを定量する。また、フッ素イオン、硫酸イオン等の陰イオン類との同時定量が可能である。

45.4.1.2 硝酸銀滴定法（モール法）

- ・中性においてクロム酸カリウム溶液を指示薬として0.01nmol/L硝酸銀溶液で滴定して、塩化物イオン濃度を求める方法である。水中の塩化物イオンは硝酸銀溶液で滴定すると、次式のような化学反応により白色の塩化銀を生ずる。過剰に硝酸銀が添加されると、これがクロム酸イオンと反応してクロム酸銀を生じ、だいたい色を呈する。この点を滴定の終点とする。



式(2)の反応、すなわちクロム酸銀生成のために消費した過剰の硝酸銀は、空試験値を差し引いて補正する。

- ・クロム酸カリウム溶液（50g/L）の指示薬に代わって、フルオレセインナトリウム溶液（2g/L）の指示薬でも定量できる。この場合、試料は50mL（塩化物イオンとして0.5～20mgをとる。20mg以上の場合には、適量を取り、水を加えて50mLとする）とする。クロム酸カリウム溶液（50g/L）0.5mLに代わって、デキストリン溶液（20g/L）（使用時に調製）5mLを添加し、さらにフルオレセインナトリウム溶液（2g/L）1～2滴を添加するものとする。終点は、黄緑の蛍光がわずかに赤みを呈した点とする。

45.4.1.3 イオン電極法

試料に酢酸緩衝液を加えpH約5に調整した後、塩化物イオン電極を用いて電位差を測定し、塩化物イオンを定量する方法である。

広範囲の測定が可能であるが、下限値が5mg/Lと高く、また、測定に時間がかかる点に問題がある。

45.4.1.4 自動分析法（吸光光度法）

検水中の塩化物イオンがチオシアン酸水銀（Ⅱ）から水銀を奪って塩化水銀を生成する。この反応によってチオシアン酸イオン（SCN⁻）が遊離する。このチオシアン酸イオン（SCN⁻）は、鉄（Ⅲ）イオンの存在下でチオシアン酸鉄（Ⅲ）を生成し、強い発色を示す。この発色の強さが塩化物イオンの濃度に比例することを利用している。

45.4.2 試験方法の選定の考え方

試験法1のイオンクロマトグラフ法は分析操作が簡単で高感度であるうえ、滴定法のように有害な試薬を必要とせず、他のイオンとの一斉分析も可能であるなど利点が多い。ただし、海水が流入する感潮域においては高感度である分、希釈が必要となる。試験法2の硝酸銀滴定法、分析方法が簡単であり「モール（Mohr）法」として古くから一般的に広く用いられてきた。また、イオンクロマトグラフがない場合でも、低濃度から高濃度まで測定ができるが、現在はフルオレセインナトリウムを指示薬とする硝酸銀測定法（ファヤンス法）が用いられる。試験法3のイオン電極法は、有害試薬を使用せず、測定範囲が広く、希釈操作等で省力化できるが、低感度で測定に時間がかかる難点がある。また、試験法4は、吸光光度法を用いたもので、比較的濁りや着色が少ない試料を多数処理するのに適しているが、試薬に水銀を使用する難点がある。

45.4.3 試験上の注意事項等

45.4.3.1 試料の保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶またはポリエチレン瓶に採取し、試験する。1ヶ月が保存期間の目安である。

45.5 その他

45.5.1 水道水質基準について

塩化物イオンは、飲料水の衛生学的安全度を確かめるための指標物質として重要視され、塩化物イオンの飲料水の判定基準は30mg/Lであった。しかし、塩化物イオンは前にも述べたように天然に広く分布し、その存在量は、地域により顕著な差があるため、往時の判定基準では厳しすぎるという批判があり、現在の水道の水質基準に関する省令（平成15年厚労令第101号）では200mg/L以下となっている。この数値の根拠は、飲料水中に塩化物イオンが250～400mg/L以上存在すると、味に鋭敏な人には辛味を与えることである。

45.5.2 急性毒性について

塩化物の急性毒性として、ラットのLD₅₀は、塩化カルシウムで1,000mg/kg体重、塩化ナトリウムで3,000mg/kg体重、塩化カリウムで2,430mg/kg体重となっている³⁾。亜急性毒性は、陽イオンの種類によって異なっており、塩化物イオン自体の毒性は知られていない。しかし、2.5g/L以上の塩化ナトリウムを含む飲料水を過剰に飲用していると高血圧を引き起こすと報告されている。これは、ナトリウムイオンの濃度に関連していると考えられる³⁾。

参考文献

- 1) 気象庁編：海洋観測指針，日本気象協会，1990.
- 2) 半谷高久・小倉紀雄：水質調査方法，丸善，1995.
- 3) 日本水道協会：上水試験法，2001.

全般的には下記の資料を参考とした。

- 1) JIS K 0102 工場排水試験方法，2008.
- 2) JIS K 0101 工業用水試験方法，1998.
- 3) 日本水道協会：上水試験法，2001.
- 4) EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, 1979.

46. ホウ素 (B)

46.1 概要

ホウ素は、黄色あるいは黒色の硬い固体で、常温では安定であるが、300℃以上で酸化されやすい¹⁾。

ホウ素の地殻における存在度は、10mg/kgであり、ホウ酸塩鉱物（ホウ砂、コールマン石、カーン石等）とホウケイ酸塩（デンキ石、ダトー石等）として産出される²⁾。

ホウ素の原子価は、通常、3価であるが、ホウ素化合物中には原子価に従わないものもある³⁾。そのため、ホウ化物 (M_xB_y) には、化学量論的にも構造的にもきわめて多様な200種以上の化合物があり、 M_5B のように金属に富むものから MB_{66} のように純粋のホウ素に近いものまで存在する²⁾。

用途としては、ホウ素の高温における反応性が著しいのを利用し金属精錬時の酸素や窒素の脱気剤、医薬品（防腐消毒剤）、ガラス、ほうろう、陶器、ペイント等に使用されている¹⁾。特異な使用例としては、 ^{10}B が高速中性子から低速中性子まで広いエネルギー範囲にわたり吸収断面積が大きいことを利用し、原子炉の中性子遮蔽剤等に用いられる。また、低密度、高硬度、高融点の特性から航空機等の構造材料として用いられる²⁾。

自然の汚染源は火山地帯の地下水、温泉が、人為的な汚染源は金属表面処理、ガラス、エナメル工場排水が考えられる¹⁾。

ホウ素による中毒症状は、胃腸障害、皮膚紅疹、抑うつ症を伴う中枢神経症等が一般にみられる。水素化ホウ素の吸引事故については、肺刺激と肺の浮腫、咳、レセルピン様効果を引き起こすことが報告されている。ホウ酸やホウ砂の慢性暴露は、穏やかな胃腸障害を起こして、食欲減退、寒気、吐き気を起こしたり、紅疹を引き起こすことがある。急性毒性としては、比較的弱くマウス、ラット、イヌの LD_{50} は、2,000～6,000mg/kg以上といわれている¹⁾。

環境水のホウ素の濃度は、海水中に4.5mg/L程度といわれている。

46.2 基準等

ホウ素に関する基準を表46-1に示す、他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表46-1 ホウ素に関する基準

基準名	基準値	測定方法	法令等
人の健康の保護に関する環境基準	1mg/L以下*1	JIS K0102 47.1 メチレンブルー吸光光度法、47.3 ICP発光分光分析法 環告59号付表7 ICP質量分析法 (JIS K0102 ⁻²⁰⁰⁸ 47.4)	昭和46.12.28環境庁告示第59号
水質汚濁防止法に基づく排水基準	10mg/L以下*2	JIS K0102 47.1 メチレンブルー吸光光度法、アゾメチンH吸光光度法、ICP発光分光分析法 環告59号付表7 ICP質量分析法 (JIS K0102 ⁻²⁰⁰⁸ 47.4)	昭和46.6.21総理府令第35号
水道法に基づく水質基準	1.0mg/L以下	平成15.7.22厚労省261別表5、6 別表5 誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法 別表6 誘導結合プラズマ質量分析計による一斉分析	平成15.5.30厚生労働省令第101号

*1 海域については適用しない

*2 海域に排出する場合の基準値は230mg/L以下

ホウ素は自然状態において海域に相当程度含まれており、汽水域において海水のみの影響により人の健康の保護に関する環境基準を超える可能性がある場合の判断基準は、15℃における導電率が10,000 μ S/cm (1,000mS/m) 以上とされている。

46.3 試験方法

ホウ素の試験法を表46-2に示す。

表46-2 ホウ素の試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	ICP発光分光分析法	0.02~8	2~10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 47.3
試験法2	ICP質量分析法	0.0005~0.5	2~10	100	昭和46.12.28環境庁告示第59号 付表7 (JIS K0102 ⁻²⁰⁰⁸ 47.4)
試験法3	メチレンブルー吸光光度法	0.007~0.07	3~10	15	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 47.1

ホウ素の試験方法には、吸光光度法、原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法の3種類があり、さらに吸光光度法は、メチレンブルー吸光光度法、アゾメチンH吸光光度法、クルクミン吸光光度法に分けられる。しかし操作が煩雑で、分析に長時間を要するため、現在ではあまり用いられていない。

ICP発光分光分析法がホウ素分析の有力な測定法として利用されている。この方法は、定量範囲が広く、多元素同時分析が可能である点が優れている。ただし、フレーム原子吸光法より妨害に弱いともいわれている。

ICP発光分光分析法で同時定量が可能な元素及び一般的な波長は、カドミウム (214.438nm)、鉛 (220.351nm)、クロム (206.149nm)、銅 (324.754nm)、亜鉛 (213.856nm)、鉄 (238.204nm)、マンガン (257.610nm)、アルミニウム (309.271nm)、ニッケル (221.647nm)、スズ (189.989nm)、モリブデン (202.030nm)、ナトリウム (589.592nm)、カリウム (766.491nm)、カルシウム (393.367nm)、マグネシウム (279.553nm)、

ホウ素 (249.773nm)、シリカ (251.612nm) である。

また、I C P 発光分光分析法よりはるかに高感度の I C P 質量分析法がホウ素の分析法として最近利用されつつある。

I C P 質量分析法で同時定量が可能な元素 (質量数) は、カドミウム (111、114)、鉛 (206、207、208)、クロム (52、53)、ヒ素 (75)、銅 (63、65)、亜鉛 (64、66)、鉄 (56)、マンガン (55)、アルミニウム (27)、ニッケル (58、60)、アンチモン (121、123)、セレン (77、82)、スズ (120)、モリブデン (95、97)、カルシウム (43)、マグネシウム (24)、ホウ素 (10、11) である。

46.4 試験方法の概要と選定の考え方

46.4.1 試験方法の概要

46.4.1.1 I C P 発光分光分析法

試料を誘導結合プラズマ中に噴霧し、ホウ素による発光を波長249.773nmで測定してホウ素を測定する。

46.4.1.2 I C P 質量分析法

試料に内部標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ホウ素と内部標準物質のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンの電流を測定し、ホウ素のイオンの電流と内部標準物質のイオンの電流との比を求めてホウ素を定量する。

46.4.1.3 メチレンブルー吸光度法

ホウ素化合物に硫酸とフッ化水素酸を加えてテトラフルオロホウ酸イオン BF_4^- とした後、メチレンブルー [3,7-ビス (ジメチルアミノ) フェノチアジン-5-イウムクロリド] を加え、生成する複合錯体を 1、2-ジクロロエタンで抽出し、波長660nmにおける吸光度を測定してホウ素を定量する。

46.4.2 試験方法の選定の考え方

試験方法は調査目的とその必要とされる濃度から選定する。人の健康の保護に関する環境基準を測定する場合は、定められた公定法による必要がある。また、コスト等の観点から多元素同時測定を行うことが望ましい。

人の健康の保護に関する環境基準及び排水基準では、ホウ素の試験方法として上記の各法が指定されている。

以上のことから、一般の河川水では、① I C P 発光分光分析法を用いる。さらに高感度が必要な場合は、② I C P 質量分析法を用いる。有機物が多い試料は③メチレンブルー吸光度法を用いる。

46.4.3 試験上の注意事項等

46.4.3.1 試料の保存

試料をガラス瓶に入れておくとホウ素が溶出するおそれがあるので、ポリエチレン瓶に採取する。無処理で常温保存、1ヶ月が保存の目安である。

46.4.3.2 前処理

- ① ICP発光分光分析法及びICP質量分析法は、酸分解による前処理は行わない。懸濁物質が含まれている場合は、ろ過（ろ紙5種B）または遠心分離して除去する。この方法は、一般の河川水に適用する。
- ② 有機物を多く含む試料 → 炭酸ナトリウムによるアルカリ溶融分解
分解後、メチレンブルー吸光度法でホウ素を定量する。
- ③ ガラス器具は、硬質ガラスからホウ素が溶出するおそれがあるため、石英ガラスまたは軟質ガラス製のものを用いる。

46.5 その他

ホウ素は平成5年3月に要監視項目に定められ、その指針値は0.2mg/L以下とされていた。その後、平成11年2月に環境基準が定められ、その基準値は1mg/Lに改正されている。その根拠は「Priceら(1996)のラットを用いた催奇形性試験によるNOAEL(無毒性量)9.6mg/kg/dayに基づき、不確実係数100を適用し、TDI(耐容一日摂取量)は0.096mg/kg/dayとなる。水の寄与率40%、体重50kg、飲用水量2l/dayとして、基準値は1mg/l以下とした。」とされている。その後、平成13年6月に排水基準が10mg/Lが設定されている。なお水道水質基準は、平成10年6月に1mg/L以下が設定されている。

参考文献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法 解説編, 2001.
- 2) 馬淵久夫：元素の辞典, p.14 朝倉書店, 1994.

全般的には下記の資料を参考とした。

- 1) JIS K 0102 工場排水試験方法, 2008.
- 2) 日本水道協会：上水試験方法, 2001.
- 3) 環境省 環境保健部環境安全課：化学物質ファクトシート, 2006.
- 4) 厚生労働省厚生科学審議会「水質基準値案の根拠資料について（参考）ほう素」.

47. 硫 化 物

47.1 概 要

地殻における硫黄の存在量は、260mg/kg¹⁾であり、単体の硫黄、硫化水素、亜硫酸ガス、各種金属の硫化物、硫酸塩として知られている。硫黄の酸化数は-2から+6まで多様であるため、反応性に富み、多くの物質と反応する。硫化物は、硫黄の-2価の状態の化合物をいい、他の価数の化合物は、酸化物として、S₂O、SO₂、SO₃等がある。SO₂（亜硫酸ガス）は、硫黄分を含む化石燃料の燃焼により生じ、最近の酸性雨の主要な原因物質である。酸素酸には、亜硫酸H₂SO₃、硫酸H₂SO₄、チオ硫酸H₂S₂O₃、ポリチオン酸H₂S_nO₆等多くが知られている。

水中の硫化物は、溶存状態の他、各種金属の硫化物として存在している。金属と結合していない遊離の硫化物は、H₂S、HS⁻及びS²⁻の形態で存在しており、その存在比はpHに関連している。中性（pH7）付近の水中に溶存できる量のモル濃度比を計算すると、

$$[\text{H}_2\text{S}] : [\text{HS}^-] : [\text{S}^{2-}] = 1 : 1 : 10^{-7}$$

となり、H₂SとHS⁻は等量、S²⁻は無視できるほど微量である。

硫化物は、溶存酸素の供給が少ない湖沼での深層水中や汚濁した感潮域での河川水において、硫酸イオンが硫酸還元菌により還元されて生成される。汚濁の進んだ水域の底泥が黒色を示すのは、この硫化物が底質に含まれる鉄と反応し黒色の硫化鉄を生成するためである。また、下水、鉱山排水、皮革工場、製紙工場、化学工場、ガス製造工場等の排水からもたらされる場合もある。その他、硫黄泉等の天然現象に由来する場合もある。

この硫化物から生じる硫化水素は、数10μg/Lの低濃度で臭気を発し²⁾、金属類を腐食する。嫌気的な環境にある下水中で生成する硫化水素に起因したコンクリートの腐食も報告されている³⁾。これは、硫化水素が直接コンクリートに作用するのではなく、下水中で生成した硫化水素が気相中に拡散し、コンクリート施設表面の結露中に再溶解する。ここで好気条件のもとで硫黄酸化細菌により硫化水素が酸化され硫酸に変化し、この硫酸がコンクリートを腐食する。

水中において遊離の硫化物は、溶存酸素と反応し、これを消費するため貧酸素となり、生物の生育の障害となる。また、底質に含まれる硫化物も、河川の増水等による舞い上がりにより酸素を消費する。

水生生物に対する毒性は、硫化ナトリウムで、ミジンコのTLmは0.1~0.48mg/L（24h）、コイのTLmは0.23~1.35mg/L（24h）である⁴⁾。硫化水素は、人体にも有害で、1,000ppm以上硫化水素を含む空気を吸引すると、直ちに虚脱、昏睡状態となり、呼吸麻痺で死亡する²⁾。

47.2 基準等

わが国では現在のところ、硫化物に関する環境基準等は設定されていない。

47.3 試験方法

硫化物の試験方法を表47-1に示す。

表47-1 硫化物の試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	メチレンブルー吸光光度法	0.1~1	3~10	40	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 39.1
試験法2	ヨウ素滴定法	0.4~	-	500	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 39.2

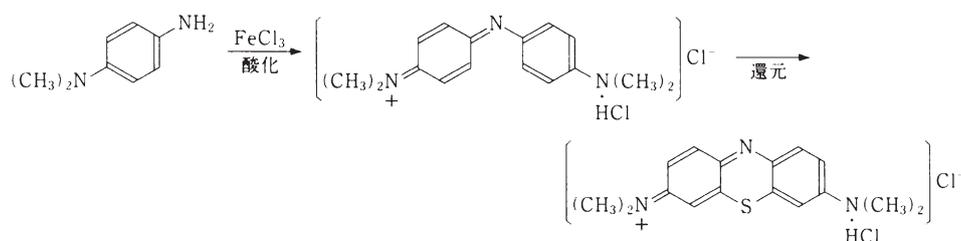
47.4 試験方法の概要と選定の考え方

47.4.1 試験方法の概要

47.4.1.1 メチレンブルー吸光光度法

硫化物が、塩化鉄（Ⅲ）の存在のもとでN,N'-ジメチル-p-フェニレンジアミンと反応して生成するメチレンブルーの呈色の吸光度を測定して硫化物を定量する方法である。

この方法は、次のような反応でメチレンブルーを生成する。



47.4.1.2 ヨウ素滴定法

硫化物にヨウ素標準液と酸を加え、でんぷん溶液を指示薬として過剰のヨウ素をチオ硫酸ナトリウムによって滴定する方法である。

一般に硫化物を含む試料水には、亜硫酸イオンをはじめ、還元性物質が含まれている場合が多い。この試料水を直接滴定すると、これらの含量として定量されてしまう。

本法では、いったん試料水に酸を加えて硫化水素として発生させ、これを酢酸亜鉛溶液中に導いて硫化亜鉛とする。この硫化亜鉛を酸とヨウ素によって定量的に酸化し、さらにこれをでんぷん溶液を指示薬としてチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。

妨害物質の少ない試料であらかじめ硫化亜鉛として固定した場合、硫化水素の分離操作を行わないで滴定することができる。この場合は、固定で生じた沈殿をろ紙5種Cでろ別して水で洗浄し、ろ紙とともに三角フラスコ300mLに移し、水約100mLを加える。これに5mmol/Lヨウ素溶液の一定量を加え、次に塩酸5mLを加えよく振り混ぜて反応させ、チオ硫酸ナトリウム溶液による滴定操作を行い、試料中の硫化物の濃度を求める。なお、硫化亜鉛として固定したときの沈殿が着色している場合は、金属の共存が考えられ、滴定の妨害となることが多いから、分離操作により硫化水素として分離する。

47.4.2 試験方法の選定の考え方

水中の硫化物の測定には、微量の場合は試験法1（p-アミノ-N,N'-ジメチルアニリン法）が代表的な測定法であり、その改良法または類似の化学反応を応用した方法も数多く報告されている。本法は感度が高く、一般の河川水、湖沼水等の低濃度の試料に適用できる。また、硫化物の含有量が多い場合や、亜硫酸、チオ硫酸イオン等の還元物質が共存する試料に対しては、蒸留により硫化水素を分離しヨウ素滴定により測定する試験法2が広く利用されており、操作が簡単で再現性も優れていることから多くの公定法にも採用されている。

47.4.3 試験上の注意事項等

47.4.3.1 試料の保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶またはポリエチレン瓶に採取し、NaOHでpH12程度に処理した後、冷暗所に保存する。試料は採取後、速やかに試験する。

直ちに試験できない場合には、試料を溶存酸素測定瓶に気泡が残らないように注意して採取し、塩基性炭酸亜鉛の懸濁液を試料100mLにつき約2mLの割合で加え、気泡が残らないように注意して密栓し、転倒して混合し、硫化亜鉛として固定する。

47.4.3.2 前処理

溶存状態の硫化物を定量する場合には、試料採取後、直ちにろ紙5種Cまたは6種を用いてろ過し、最初のろ液50mLを捨て、その後のろ液を検液とする。硫化亜鉛として固定した試料を使用する場合は、溶液をろ紙5種Cでろ過するか、遠心分離によって沈殿を分離し、この沈殿について試験を行う。なお、試料中の硫化物の濃度を算出する際の試料の量は、溶存酸素瓶の容量（mL）から塩基性炭酸亜鉛の懸濁液の添加量（mL）を差し引いた値を用いる。

47.5 その他

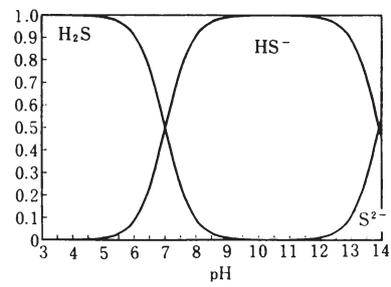
硫化物測定法は、下水及び産業排水の試験のうち最も正確を期し難いものの一つである。これは遊離の硫化水素と硫化物との区別が難しく、さらに干渉物質が下水や排水中に多く存在するからである。

下水及び産業排水の試験では、次の形の硫化物を対象とする。

- ① 硫化物総量：溶解している硫化物全量及び浮遊物質として存在する金属硫化物
- ② 溶存硫化物
- ③ イオン化していない硫化水素

pH値に対応する硫化水素 (H_2S)、硫化水素イオン (HS^-)、硫化物イオン (S^{2-}) の存在比を図47-1に示す。

図47-1 pHに対する硫化物の存在比



参考文献

- 1) 国立天文台編：理科年表，丸善，2008.
- 2) 日本薬学会編：衛生試験方法・注解，金原出版，2005.
- 3) 北川三夫：下水道施設における腐食防止対策技術，月刊建設，1995-11.
- 4) (社)日本水産資源保護協会：水産用水基準，2005.

全般的には下記の資料を参考とした。

- 1) JIS K 0102 工場排水試験方法，2008.
- 2) 日本水道協会：上水試験法，2001.
- 3) 日本下水道協会：下水試験法，1997.

48. 硫酸イオン

48.1 概要

硫酸イオンは、水中に溶解している硫酸塩中の硫酸を指し、硫酸塩とは、硫酸イオンと反応してできた塩類の総称である。硫酸イオンは、自然界に広く分布しており、地殻中には硫酸カルシウム（石膏： $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）や重晶石 BaSO_4 等の鉱石として含まれる。また、硫化物鉱床等の硫化物があると、空気中や水中の酸素により酸化され、硫酸イオンを生じるため、鉱山排水や石炭層の排水に硫酸イオンが多量に含まれることがある。温泉や鉱泉には、しばしば多量の硫酸イオンを含むものがあり、流入する河川の水質に大きな影響を与える。多量に硫酸イオンを含む場合は、鉄管等を腐食したり、永久硬度が高くなるなど、家庭用水、工場用水としての質が低下することになる。大気中では、化石燃料の燃焼等で生じた二酸化硫黄が存在するが、これが光化学反応や触媒、水蒸気等により反応して硫酸となり、酸性雨の要因の一つとなる。日本でも大気汚染として問題となり、現在では脱硫装置や低硫黄燃料の使用により、硫黄酸化物の排出を制限している。それに伴い、この脱硫操作によって硫酸及び硫酸塩製品が多く製造されるようになった。海水中にも多く含まれており、海水中には、2.712g/kg（塩分35において）の濃度で存在しているため、感潮域の河川水には多量に含まれているので、測定に注意が必要となる。河川での人為的汚染源としては、工場排水や化学肥料（硫安）を含む農業排水等がある。また硫酸イオンは、湖沼、内湾のように夏期の底層や汚濁水の停滞層のような貧酸素の還元性の条件のもとでは、硫酸還元菌の作用で還元され硫化物となる。

48.2 基準等

わが国ではこれまでのところ、硫酸イオンに関する環境基準等は設定されていない。

48.3 試験方法

硫酸イオンの試験方法を表48-1に示す。

表48-1 硫酸イオンの試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	イオンクロマトグラフ法	0.2~100	2~10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 41.3
試験法2	クロム酸バリウム吸光度法	5 ~ 50	3~10	10	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 41.1
試験法3	比濁法	10 ~ 60	約10	50	上水試験方法 ⁻²⁰⁰¹ VI-7.3
試験法4	重量法	200 ~	2	50	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 41.2

48.4 試験方法の概要と選定の考え方

48.4.1 試験方法の概要

48.4.1.1 イオンクロマトグラフ法

イオンクロマトグラフを用いて試料中の硫酸イオンを定量する。また、フッ素イオン、

塩化物イオン、硝酸イオン等の他の陰イオン類との同時定量が可能である。

48.4.1.2 クロム酸バリウム吸光光度法

検水にクロム酸バリウムの酸懸濁液を加えると、硫酸イオンとバリウムが反応し、硫酸バリウムを生成し、クロム酸イオンが放出される。次にカルシウムイオンを含むアンモニア水とエタノールを加え、過剰のクロム酸バリウムを沈殿させ、遠心分離する。硫酸イオンと置換して生じたクロム酸イオンの黄色の吸光度を測定して、硫酸イオンを定量する方法である。発色時の置換反応は、次のようになる。



48.4.1.3 比濁法

検水に塩化ナトリウム・酸溶液を加え、塩化バリウム粉末を加えて生ずる硫酸バリウムの濁りを比濁して、硫酸イオンを定量する方法である。



なお、懸濁液の吸光度と硫酸イオン濃度との関係は、厳密には直線性を示さない。また、共存物質や塩類によって懸濁状態が変化する。検水の濁りや着色を補正するために検水に塩化バリウムを加えないで、補正值を求めるが、検水の濁り、着色が強いときは、誤差が大きくなる。塩類が多い場合も懸濁状態が不安定になるので、注意を要する。このため、正確な数値を必要とする場合は、イオンクロマトグラフ法またはクロム酸バリウム吸光光度法による試験が望ましい。

48.4.1.4 重量法

検水を塩酸で弱酸性とし、塩化バリウム溶液を加えて硫酸イオンを硫酸バリウムの沈殿物として生成させた後、その重量を測定して硫酸イオンを定量する方法である。

48.4.2 試験方法の選定の考え方

試験法1は、最近多くの測定機関で使用されるようになってきており、定量範囲も広く一般河川水の濃度範囲にほぼ一致している。また、他の陰イオンとの同時測定も可能である。試験法2は、古くから使用されてきた分析法であるが、有害物質（クロム酸）を使用する。試験法3は、操作が簡単で、感潮域の測定に適している。また、海水、工場排水、鉱山排水での高濃度試料には、妨害物の影響を受けない試験法4が適する。

48.4.3 試験上の注意事項等

48.4.3.1 試料の保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶またはポリエチレン瓶に採取し、試験する。1ヶ月が保存期間の目安である。

48.5 その他

48.5.1 基準について

日本の河川における硫酸イオン濃度は、数mg/L～十数mg/Lがほとんどであり¹⁾、多くの場合、硫酸イオン濃度が問題となるほど高くないことから、規制値等は定められていない。なお、硫酸イオンを多量に含む場合は、鉄管等を腐食したり、永久硬度が高くなるなど、家庭用水、工業用水としての質が低下するおそれがある。

水道水質基準においては、1958年の水質基準に関する省令（厚生省令第23号）にて200ppmという基準が示されたが、1960年の水質基準に関する省令（厚生省令第20号）で削除され、現在に至っている。

48.5.2 自然界での硫酸イオンの動態

硫酸イオンは、安定な化合物であり、無機反応によっては容易に還元されない。しかし、夏期の湖や海域の底層等、酸素がない還元性の条件になると、硫酸還元菌の作用で還元され、硫化物イオン (S^{2-}) を生成する。排水路や湖底の還元泥が黒色であるのは、このようにして生じた硫化物が鉄と反応して硫化鉄を生成したためである。

参考文献

1) 日本水道協会：上水試験方法，2001.

全般的には下記の資料を参考とした。

1) JIS K 0102 工場排水試験方法，2008.

2) 日本水道協会：上水試験方法，2001.

49. シリカ (SiO₂)

49.1 概要

ケイ素 (Silicon : Si) は、地殻中で酸素に次いで存在量が多く、その存在度は277.2×10³mg/kgである。天然に単体としては存在しないが、酸化物、ケイ酸塩として岩石・土壤・粘土を構成している。シリカは、狭い意味では二酸化ケイ素SiO₂のことであるが、ここでは、各種のケイ酸及びケイ酸塩も含めてシリカと呼び、SiO₂に換算して表すこととする¹⁾。

水中のシリカは、溶解性 (イオン状、分子状、コロイド状) または粒子性 (鉱物粒子や生物体中に含まれた状態) で存在し、一般に地下水に多く、表流水として流下するに従って減少する傾向がある。日本の水は、シリカが多いのが特徴であり、硬度が少なく、アルカリ度の高い水に多く含まれる傾向にある²⁾。

シリカは、自然水中に通常1～30mgSiO₂/L存在するが、流域の地質によって左右され、火山地帯の河川や地下水では高くなる。平成5年までの10年間の水質年表³⁾では、最小0.1、最大43、平均11mgSiO₂/Lとなっている。また、水田では、稲の倒伏防止等の目的でケイ酸肥料が使用されているため、水田地帯の河川で高い値を示す場合がある。地盤改良剤としてよく用いられる水ガラスの成分は、ケイ酸ナトリウムであり、地下水中のシリカ濃度が異常に高くなる場合は、土木工事が行われている可能性もある¹⁾。他に古い地下水では、30mgSiO₂/Lという大きな値がみられるが、これを超えるものは熱水にしかみられないのは、常温、常圧ではシリカの沈殿を生じ、水中濃度が30mgSiO₂/Lより大きくなりにくいためである。

シリカは、火山国ほど高めであり、国内分布をみると、九州、関東、北海道東部で高い。九州では阿蘇山や霧島火山系から水源を発している川、関東では那須火山系や富士火山系、東北では八甲田山、北海道では阿寒岳等の新生火山系の地質を貫流する河川で高く、福井県、岐阜県、高知県、滋賀県等のような堆積岩を水源とした川では低い⁴⁾。

水中のシリカは除去しにくく、ボイラー等にシリカが付着するので、工業用水としては問題となる。

また、地下水中の鉄をエアレーションで除去する場合、溶性ケイ酸が30mg/L以上含まれている場合、コロイドを形成し、処理が困難となる²⁾。

シリカは生物地球化学的指標としても測定される。例えば、富栄養化に関しては、シリカは、代表的な藻類であるケイ藻類の主成分なので、その濃度は、藻類の消長を知る一つの手がかりになる。

49.2 基準等

わが国ではこれまでのところ、シリカに関する環境基準等は設定されていない。

49.3 試験方法

シリカの試験方法を表49-1に示す。

表49-1 シリカの試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mgSiO ₂ /L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	モリブデン黄吸光光度法	2~20	2~10	50	JIS K 0101 ⁻²⁰⁰⁸ 44.1.1
試験法2	モリブデン青吸光光度法	0.2~2	2~10	50	JIS K 0101 ⁻²⁰⁰⁸ 44.1.2
試験法3	ICP発光分光分析法	0.1~10	~10	100	上水試験方法 ⁻²⁰⁰¹ VI-2 15.3

49.4 試験方法の概要と選定の考え方

49.4.1 試験方法の概要

49.4.1.1 モリブデン黄吸光光度法

イオン状シリカが七モリブデン酸六アンモニウムと反応して生成するヘテロポリ化合物の黄色（波長410~450nm）の吸光度を測定して、シリカを定量する方法である。

試料にリン酸イオンが含まれている場合は、リンモリブデン酸を生成して同様の呈色をするため、シュウ酸を加えて分解し、妨害を除く。シュウ酸溶液を加えた場合は、静置時間を正しく守る。静置時間が長くなると、シリカによるヘテロポリ化合物の黄色も退色する。

49.4.1.2 モリブデン青吸光光度法

イオン状シリカが七モリブデン酸六アンモニウムと反応して生成するヘテロポリ化合物を、L (+) -アスコルビン酸で還元してモリブデン青に変え、その吸光度（波長815 nm）を測定してシリカを定量する方法である。

シリカの濃度が低く、モリブデン青の発色が弱い場合には、光路長20mmまたは50 mmの吸収セルを用いて吸光度を測定してもよい。ただし、空試験値も大きくなる。

49.4.1.3 ICP発光分光分析法

試料を誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長251.612nmの発光強度を測定してシリカを定量する。

49.4.2 試験方法の選定の考え方

試験法1は、定量範囲が2~20mgSiO₂/Lであり、普通の河川水試料に適しており、最も一般的に用いられている。試験法2は、定量範囲が0.2~2 mgSiO₂/Lと高感度であり、低濃度試料に適している。試験法3は、定量範囲が0.1~10mgSiO₂/Lと広く、近年装置の普及も進み優れた方法である。⁹⁾

49.4.3 試験上の注意事項等

49.4.3.1 試料の保存

試料は、冷却して保存し、なるべく速やかに試験する。ガラス容器からのシリカの溶出を避けるため、試料と試薬の保存にはポリ瓶を使用する。また、試験に用いる水は、電気伝導率が0.2mS/m (25℃) 以下で、過マンガン酸カリウムによる着色保持時間が60分間以上の蒸留水を用いる。

49.4.3.2 前処理

イオン状シリカを測定する場合は、試料をろ紙5種Cまたは孔径0.45~1.0 μmのろ過材を用いてろ過する。初めのろ液約50mLを捨て、その後のろ液を検液とする。

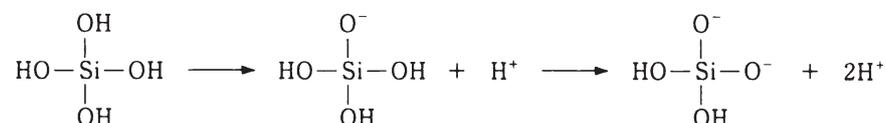
溶存及びコロイド状シリカを測定する場合は、試料をろ紙5種Cまたは孔径0.45~1.0 μmのろ過材を用いてろ過し、ろ液に炭酸水素ナトリウムを加えて沸騰水浴中で約20分加熱する。放冷後、塩酸(1+1)でpH約5に調整し定容したものを検液とする。

総シリカを測定する場合は、試料に無水炭酸ナトリウムを加え、強熱融解する。放冷後、塩酸(1+1)でpH約5に調整し定容したものを検液とする。

49.5 その他

49.5.1 ケイ酸の化学的性質

モノマーのケイ酸は、通常、下式のように解離する。



その解離定数は、 $\text{pK}_1 = 9.86$ 及び $\text{pK}_2 = 13.1$ (出典：化学便覧による)である。

このようなケイ酸の化学的性質から、 $\text{H}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ のように2塩基数の形で表示されている場合がある。ケイ酸の解離定数から計算すると、中性付近のpHでは、ケイ酸はそのほとんどが解離していないことになる⁵⁾。

pH	7	8	9	10	11
%解離	0.14	1.4	12.3	58.3	93.3

しかし、岩石土壌から溶出するときは、ケイ酸はイオン状態になることも考えられるから、もし平衡が達成されていないときには、ケイ酸もケイ酸のアルカリ塩として存在している可能性もある⁶⁾。例えば、古い地下水のアルカリ度を測定する場合、その反応がなかなか終点に達しないときは、 $\text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$ の反応が起こっているという考えがある。

49.5.2 ICP発光分光分析法の検討

ICP発光分光分析法を用いたシリカの測定を検討した結果を表49-2に示す。

表49-2 シリカ分析結果表⁷⁾ (n=5)

試料	COD (mg/L)	Cl (mg/L)	色度 (度)	ICP発光分光分析法		吸光光度法(モリブデン青法)	
				平均値(mg/L)	変動係数(%)	平均値(mg/L)	変動係数(%)
湖沼水	2.1	-	-	1.1	0.0	1.1	0.0
感潮河川	3.7	8890	-	0.4	0.0	0.4	0.0
汚濁河川	9.3	-	-	8.0	0.6	8.2	0.0
着色地下水	1.5	-	3	2.2	0.0	2.2	2.1
透明地下水	0.7	-	2	4.2	1.3	4.2	1.1

各種試料について、ICP発光分光分析法を用いたシリカの測定は可能とみられる。汚濁河川水では、モリブデン青吸光光度法では5倍希釈を行っているが、ICP発光分光分析法では、測定範囲が広いので、希釈操作の必要はない。自然水中のSiO₂濃度範囲は、1～30mg/L程度といわれているので、一般河川水の測定では、希釈操作は、特に必要ないと判断される。

49.5.3 原子吸光法

シリカの測定法として他に原子吸光法がある。シリカは、難解離元素に属するため、アセチレン-酸化二窒素の高温フレームまたは電気加熱原子吸光法で測定する。測定波長は、251.6nmで、感度はフレーム原子吸光法の場合、検出限界は0.1mgSi/L、電気加熱原子吸光法の場合1～20μgSiO₂/Lとされている^{8、9)}。なお、ICP発光分析法の場合、251.62nmの測定波長で、0.1～10mgSiO₂/Lとされている¹⁰⁾。これらの方法は、水道水や用水等に含まれるシリカの測定に用いられる。

参考文献

- 1) 国土交通省近畿地方整備局 近畿技術事務所：水質調査の基礎知識，2003.
- 2) 真柄泰基監修：水道水質ハンドブック，日本水道新聞社，1994.
- 3) 建設省河川局編：第25回～第34回水質年表，関東弘済会，1984～1993.
- 4) 小林純：水の健康診断，岩波新書，1971.
- 5) 日本化学会編：改訂5版化学便覧，丸善，2004.
- 6) 半谷高久・小倉紀雄：改訂3版水質調査法，丸善，1995.
- 7) 近畿技術事務所：シリカの分析方法比較検討，未発表資料，1996.
- 8) 不破敬一郎・下村滋・戸田昭三：最新原子吸光法，広川書店，1980.
- 9) JIS K 0555，超純水中のシリカ試験方法，1995.
- 10) 日本水道協会：上水試験方法，2001.

全般的には下記の資料を参考とした。

- 1) JIS K 0101 工業用水試験方法，1998.
- 2) JIS K 0102 工場排水試験方法，2008.

50. ヨウ素消費量

50.1 概要

ヨウ素消費量とは、主として硫化物、亜硝酸塩、第一鉄塩及び一部の有機物等の還元性物質の総量を、ヨウ素と反応させたときに消費されるヨウ素量で表したものである。

ヨウ素消費量は、種々の還元性物質による消費量の総和を測定するもので、測定の対象の内容はあまり明確ではないが、測定が簡単であり、試料の還元力の強さを測る場合や、硫化水素の量を推定する場合等に用いられる。

50.2 基準等

ヨウ素消費量に関する基準を表50-1に示す。環境基準の設定はない。

表50-1 ヨウ素消費量に関する基準

基準名	基準値	測定方法	法令等
下水道法に基づく排除基準	220mg/L	昭和37. 12. 17厚建令1別表2 滴定法	昭和34. 4. 22政令147下水道法施行令

50.3 試験方法

ヨウ素消費量の試験方法を表50-2に示す。

表50-2 ヨウ素消費量の試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	酸化還元滴定法	0.1～		200以下	下水試験方法 ⁻¹⁹⁹⁷ 2.35

ヨウ素消費量の定量方法は、上水試験方法⁻¹⁹⁷⁸でも同様の内容の試験法が採用されているが、1985年以降は試験項目から削除されている。

50.4 試験方法の概要と選定の考え方

50.4.1 試験方法の概要

50.4.1.1 酸化還元滴定法（チオ硫酸ナトリウム法）

一定量のヨウ素溶液を検水に作用させ、還元されずに残留しているヨウ素をでんぷん溶液を指示薬として、チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、ヨウ素消費量を求める方法である。



50.4.2 試験方法の選定の考え方

試験法1は、河川、湖沼水、下水等の試料に用いられる。

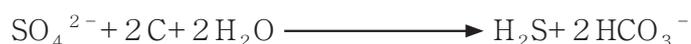
50.4.3 試験上の注意事項等

50.4.3.1 試料の保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶またはポリエチレン瓶に採取し、直ちに試験を行えない場合にはNaOHでpH12程度に処理した後、冷暗所に保存する。試料は採取後、速やかに試験する。

50.5 その他

下水管の腐食は、硫化水素によって生ずる場合が多い。管渠内では、水面下の嫌氣的条件のもとで、硫酸塩還元菌により、硫酸から硫化水素が生成する。



ヨウ素消費量は、測定が簡単であり、硫化水素の量を推定する場合にしばしば用いられ、事業所排水のヨウ素消費量の実態を把握する目的で、種々の業種の排水が調べられている。例として、北九州市の測定結果を表50-3に示す。ほとんどの事業所で220mg/Lを下回っていたが、写真現像業で大きな値がみられた。そこで、写真現像関連事業場で、排水量10m³/日以上以上の14事業場の排水についてヨウ素消費量を測定した結果を表50-4に示す。

表50-3 ヨウ素消費量測定結果¹⁾

ヨウ素消費量(mg/L)	検体数
1000 以上	1
220~1000	2
100~ 220	1
50~ 100	2
50 以下	35

また、染色工程排水についてヨウ素消費量等を測定した結果を表50-5に示す。

表50-4 ヨウ素消費量の測定結果結¹⁾

業 種	ヨウ素消費量(mg/L)	業 種	ヨウ素消費量(mg/L)	業 種	ヨウ素消費量(mg/L)
製 造 業	270	写 真 業	28	印 刷 業	4
製 造 業	32	印 刷 業	52	印 刷 業	0
製 造 業	3	印 刷 業	18	新 聞 業	16
写 真 業	200	印 刷 業	16	加 工 製 紙 業	15
写 真 業	32	印 刷 業	10		

表50-5 染色工程排水の水質の例²⁾ (単位：mg/L、pHは除く)

項目	工場	pH	BOD	COD	SS	ヨウ素消費量	油類	クロム	備考(試料数)
さらし工場 (綿精練漂白)	最高	11.6	553	496	267	-	-	-	11
	最低	3.5	17	44	2	-	-	-	
	平均	8.5	239	267	73	-	-	-	
衛生材料製造 (脱脂綿, ガーゼ等)	最高	13.1	3210	1700	570	-	-	-	13
	最低	1.7	38	33	8	-	-	-	
	平均	9.3	539	368	94	-	-	-	
絹精練工場	最高	9.5	1288	-	434	535	-	-	5
	最低	8.8	500	-	49	138	-	-	
	平均	9.3	770	-	163	279	-	-	
羊毛一貫工場 (洗毛~染色整理)	最高	8.2	805	361	595	508	505	1.3	6
	最低	5.3	221	96	15	6	54	0	
	平均	7.3	410	188	286	105	195	0.5	
染色整理業 (毛, 中企業以上)	最高	10.6	418	198	159	168	165	10.4	16
	最低	3.7	59	45	8	0	4	0	
	平均	7.7	199	97	54	5	59	0.9	
染色整理業 (毛, 小企業)	最高	13.2	783	1620	198	23	289	10.5	23
	最低	4.2	70	37	2	0	1	0	
	平均	6.5	290	115	41	8	60	1.4	
染色整理業 (合繊, 中企業以上)	最高	11.3	600	500	121	406	132	10.0	36
	最低	4.3	16	24	4	0	1	0	
	平均	7.4	193	117	47	60	36	0.6	
染色整理業 (合繊, 小企業)	最高	8.0	1090	503	193	113	235	8.0	35
	最低	4.9	24	7	6	0	4	0	
	平均	6.7	218	124	71	10	49	0.6	
染色整理業 (綿)	最高	9.6	1140	989	1420	-	-	-	20
	最低	3.0	4.9	1.9	9	-	-	-	
	平均	6.6	163	132	321	-	-	-	
染色整理業 (絹なっ染)	最高	7.4	1320	-	888	77	-	-	15
	最低	6.5	5	-	98	7	-	-	
	平均	6.8	489	-	395	26	-	-	
毛整理業	最高	9.3	354	74	57	18	260	0.9	3
	最低	6.9	42	29	42	0	1	0	
	平均	8.2	192	58	50	7	90	0.2	

参考文献

- 1) 工業排水の監視と指導－北九州市－，下水道協会誌，29, 349, 20, 1992.
- 2) 産業環境管理協会：新公害防止の技術と法規〔水質編〕2008，産業環境管理協会，2008.

全般的には下記の資料を参考とした。

- 1) 日本下水道協会：下水試験方法，1997.

51. アルカリ度

51.1 概要

水に溶けている炭酸水素イオン、炭酸イオン、水酸イオン等のアルカリをある所定のpHにするまでに要する酸の量をアルカリ度（JISは酸消費量）という。アルカリ度は、酸に相当する炭酸カルシウムの量に換算して試料1Lについてのmg数で表す。また、試料1Lについてのmg当量やその1mg/Lを1度と表す場合もある。

アルカリ度の低い水（20mg/L程度以下）は、一般に腐食性が強いといわれている。アルカリ度は、下水や各種の鉱工業排水の影響を受けると著しく増減することから、水質汚濁の一指標となる。また、浄水場における凝集処理にあたっては、水の濁度とともにアルカリ度は重要なものである。

自然水中でアルカリ度の原因成分として酸を消費するものは、遊離の水酸イオン、炭酸イオン及び炭酸水素イオンが多い。ケイ酸、リン酸、ホウ酸、ヒ酸、アルミニウムイオン及びフッ化物イオンが加水分解して生じる陰イオンや、有機物陰イオン等も酸を消費するが、その役割は小さい。陸水ではケイ酸、海水ではホウ酸が若干酸を消費する。

雨水中には、塩素イオンや硫酸イオン及び硝酸イオンが多い。その結果が酸性雨である。酸性雨が地表に当たると、土壌や岩石と反応し（このとき、大気中のCO₂も反応に参与する）、直ちにpHの上昇、アルカリ度の増加となる。秩父の山奥に降った雨が秋川渓谷に出て来る頃には、ほぼpH7、アルカリ度100mg/Lぐらいになっている。瀬戸内海の禿山では、海に達するまでにpH6以上になるが、アルカリ度は50mg/L程度にしかならない。これには雨水と地表との反応、植生の効果が重なっている。つまり、水と土壌や岩石との反応及び植生、さらには水と岩石の接触時間等がアルカリ度を決める要因である。pHも低く、たとえアルカリ度の小さい水が地中にしみ込んでも、CO₂の助けがなければ反応はなかなか進行しない。ケイ酸の溶解量は増えるが、アルカリ度増大への寄与は小さい。例えば、30mg/Lのシリカ（49.シリカ参照）をもつ地下水でも、そのアルカリ度は、25mg/Lに相当する程度である。こういった複雑なことが重なっているが、アルカリ度は、水の経歴、特にその自然地理学的条件を知るのに良い指標である。

アルカリ度には、pH9、pH8.3、pH5、pH4.8及びpH4.3等のアルカリ度があるが、JIS K 0102⁻¹⁹⁹⁸では、pH8.3と、pH4.8に区分されている。

図51-1にpHと炭酸物質の存在形態を示す。

pH	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14													
	4.3				8.3									
炭酸物質の形態	H ₂ CO ₃ (H ₂ O+CO ₂)				H ₂ CO ₃ +HCO ₃ ⁻				HCO ₃ ⁻ +CO ₃ ²⁻				CO ₃ ²⁻	
反					HCO ₃ ⁻ +H ⁺ →H ₂ CO ₃ →H ₂ O+CO ₂ ↑				CO ₃ ²⁻ +H ⁺ →HCO ₃ ⁻				OH ⁻ +H ⁺ →H ₂ O	
応	H ⁺ +OH ⁻ →H ₂ O				H ₂ CO ₃ +OH ⁻ →HCO ₃ ⁻ +H ₂ O				HCO ₃ ⁻ +OH ⁻ →CO ₃ ²⁻ +H ₂ O					
	…鉱酸酸度…→				…総酸度…→				←…Pアルカリ度…				←…Mアルカリ度…	

注) 水中に炭酸イオン、炭酸水素イオン及び水酸イオンのみが存在する場合、またはケイ酸、リン酸、ホウ酸等のイオンが微量でほとんど無視できる場合に限る。

図51-1 pHと炭酸物質の存在形態¹⁾

アルカリ度は、中和点のpH値によりフェノールフタレインアルカリ度（Pアルカリ度）と総アルカリ度（Tアルカリ度またはMアルカリ度）に区別され、構成成分から炭酸水素アルカリ度、炭酸アルカリ度及び水酸基アルカリ度に分けられる。

図51-2にpHに対する炭酸の形態と濃度分布（25℃）を示す。酸添加の反応は、次のようになる。

pH11～pH8.3では、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ のようになり、この CO_3^{2-} が滴下される H^+ と反応して、 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$ のようになる。そのため、 CO_3^{2-} と HCO_3^- が混在し、pH8.3でほとんどが HCO_3^- となる。pH8.3からpH4.3では、 HCO_3^- が滴下される H^+ と反応して H_2CO_3 となる。そのため、pH4.3までは HCO_3^- が混在し、pH4.3以下ではほとんど H_2CO_3 となる。pH4.3以下になると、 HCO_3^- がないので、 H^+ を消費するものがなくなり、滴下した H^+ 分だけpHが下がる。

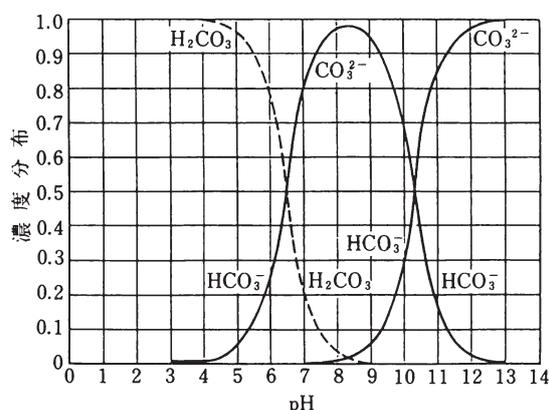


図51-2 pHに対する全炭酸濃度分布図²⁾

51.2 基準等

わが国ではこれまでのところ、アルカリ度に関する環境基準等は設定されていない。

51.3 試験方法

アルカリ度の試験方法を表51-1に示す。

表51-1 アルカリ度の試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mgCaCO ₃ /L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	酸滴定法	5～		100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 15

51.4 試験方法の概要と選定の考え方

51.4.1 試験方法の概要

51.4.1.1 酸滴定法

水に溶けている炭酸水素塩、炭酸塩、水酸化物等のアルカリを、所定のpHに中和するのに要する酸の量を、試料1Lについての酸に相当する炭酸カルシウム量に換算して、試料1L当りのmgCaCO₃数で表す。

51.4.2 試験方法の選定の考え方

試験法1（酸滴定法）は、すべての試料に適用できる。終点が見やすい試料について

は、指示薬を用いてもよい。また、最終pH値は、試験目的や過去のデータ等によって決定する。

51.4.3 試験上の注意事項等

51.4.3.1 試料の保存

試料は、ポリ瓶に入れ、満水にして低温で保存する。遅くとも1日以内に分析し、試料を振ってはならない。

51.5 その他

51.5.1 指示薬を用いた試験方法

本試験法において、滴定の際に指示薬を用いる場合は、色の変化にて終点を判断する。アルカリ度 (pH4.8) の場合は、メチルレッド混合指示薬を用いて、溶液の色が青から灰紫になるまで滴定する。アルカリ度 (pH8.3) の場合は、フェノールフタレイン指示薬を用いて、溶液の色がわずかに赤が残っているまで滴定する。なお、試料中に遊離塩素が存在すると指示薬が漂白される。これを防ぐには、チオ硫酸ナトリウム溶液を1滴加えればよい。

51.5.2 酸消費量によるアルカリ度の算出

アルカリ度を消費した酸のmg当量で表示することもある。この場合は、次式によってアルカリ度を算出する。

$$\text{アルカリ度 (mg当量/L)} = a \times f \times \frac{1}{10} \times \frac{1000}{V}$$

ここで、a：滴定に要した0.1mol/L塩酸量 (mL)

F：0.1mol/L塩酸のファクター

V：検水量 (mL)

51.5.3 浄水処理におけるアルカリ度

アルカリ度は、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を用いて浄水処理における凝集処理を行うとき重要な意味をもっている³⁾。水中の炭酸系物質は、次のような解離平衡にある。



中性付近の水中で $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ は、加水分解して、 $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ を生じ、そのときにできた H^+ は、炭酸水素イオンと反応して中和される。次の2つの反応が同時に起こる。



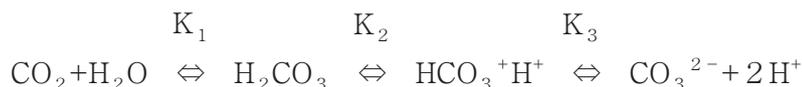
結果として、



ここに生じた $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ がフロックを形成し、これが濁度成分を吸着し水の清澄作用を促進する。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を加えるに従ってアルカリ度は減少するので、フロックの形成が悪くなる。このため、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ による凝集を行う場合は、凝集助剤として Na_2CO_3 を加える必要がある。

51.5.4 自然界における炭酸平衡

藻類の増殖や地下水の場合のpHの変化は、炭酸平衡と深い係わりを持つ⁴⁾。水中の無機炭酸は、



$$\begin{aligned} K_1 &= 2.6 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}, & \text{p}K_1 &= 2.58 \\ K_2 &= 1.7 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}, & \text{p}K_2 &= 3.77 \\ K_3 &= 4.7 \times 10^{-11} \text{ (mol/L)}, & \text{p}K_3 &= 10.33 \\ K_1 \cdot K_2 &= 4.5 \times 10^{-7} \text{ (mol/L)}, & \text{p}K_1 \cdot K_2 &= 6.35 \\ K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 &= 2.1 \times 10^{-17} \text{ (mol/L)}, & \text{p}K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 &= 16.68 \end{aligned}$$

の平衡を保って、遊離の CO_2 、 H_2CO_3 、炭酸水素イオン(HCO_3^-)、炭酸イオン(CO_3^{2-})の形で存在している。この平衡が水のpHを左右している。この平衡からpHは、

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 - \frac{1}{2} \log \frac{[\text{O}_2]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 8.34 - \frac{1}{2} \log \frac{[\text{O}_2]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

で与えられる。しかし、炭酸が第2段階まで解離していない場合は、

$$\text{pH} = \text{p}K_1 \cdot K_2 - \log \frac{[\text{O}_2]}{[\text{HCO}_3^-]} = 6.35 - \log \frac{[\text{O}_2]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

で求められる。例えば、油田、炭田等の有機物層の地下水は、 CO_3^{2-} は検出されず、 HCO_3^- と CO_2 のみが検出される場合が多い。 HCO_3^- 1,000mg/L、遊離 CO_2 30mg/Lとすると、 $\text{pH}=7.73$ になるが、実際にもこの程度の HCO_3^- 、 CO_2 濃度とpHが多く測定されている。

51.5.5 光合成と炭酸平衡

湖沼等の自然水のpHは、特に夏季に上昇することがある⁵⁾。これは、藻類の光合成により水中の CO_2 が吸収されてpHが上昇するからである。自然水の溶存アルカリは、主として地質の影響によるものであり、大部分は炭酸水素カルシウムとなって溶存する。

参考文献

- 1) 国土交通省近畿地方整備局 近畿技術事務所：水質調査の基礎知識，2003.
- 2) JIS K 0101, 工業用水試験方法，1998.
- 3) 日本薬学会編：衛生試験法注解，金原出版，2005.
- 4) 合田健：水環境指標，思考社，1979.
- 5) 高野茂：水処理技術，34, 4, 183, 1993.

全般的には下記の資料を参考とした。

- 1) JIS K 0102 工場排水試験方法，2008.

52. 酸 度

52.1 概 要

試料水に溶けている強酸、炭酸、有機酸及び水酸化物として沈殿する金属元素等を、ある所定のpHにするまでに要するアルカリの量を酸度（JISはアルカリ消費量）という。酸度は、アルカリに相当する炭酸カルシウムの量に換算して試料1Lについてのmgで表す。また、試料1Lについてのmg当量やその1mg/Lを1度と表す場合もある。

自然水の酸度は、主に遊離炭酸による。鉱山排水、工場排水あるいは温泉等が混入した場合は、鉱酸、有機酸を含むこともある¹⁾。遊離炭酸は、炭酸塩や有機物の分解で発生したCO₂や空気中のCO₂の水への溶解に起因する。

有機酸による酸度は、植物質に富んだ地層を通過した水、例えば、泥炭層の地下水中に認められる¹⁾。

酸度には、pH9、pH8.3、pH5、pH4.8及びpH4.3酸度等があるが、JIS K 0102⁻²⁰⁰⁸では、pH8.3、pH4.8に区別されている。また、pH4.3酸度は、普通ゼロであるから、地下水以外はあまり重要視されない。しかし、自然毒水といわれる無機酸性水の水質調査には、欠くことのできない重要調査項目である²⁾。

どのpHを最終pHにするかは、分析の目的や過去の経過等から決めるが、通常の河川水では、pH8.3酸度で支障はない。

52.2 基準等

わが国ではこれまでのところ、酸度に関する環境基準等は設定されていない。

52.3 試験方法

酸度の試験方法を表52-1に示す。

表52-1 酸度の試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mgCaCO ₃ /L)	精度 (CV%)	必要検水量 (ml)	出 典
試験法1	アルカリ滴定法	5～		100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 16

52.4 試験方法の概要と選定の考え方

52.4.1 試験方法の概要

52.4.1.1 アルカリ滴定法

水に溶けている強酸、炭酸、有機酸及び水酸化物として沈殿する金属元素等を、所定のpHまで中和するのに要するアルカリの量を試料1Lについてのアルカリに相当する炭酸カルシウム量に換算して、試料1LについてのmgCaCO₃数で表す。

52.4.2 試験方法の選定の考え方

すべての試料に試験法1（アルカリ滴定法）を用いることができる。ただし、着色や濁りのない試料については、指示薬を用いてもよい。

52.4.3 試験上の注意事項等

52.4.3.1 試料の保存

試料は、ポリ瓶かガラス瓶に入れ、満水にして低温で保存し、遅くとも1日以内に分析する。試料を振ってはならない。

52.4.3.2 注意事項

自然水中でアルカリを消費するものとしては、遊離の有機酸と無機酸、弱塩基と強酸の塩の加水分解によって生じる酸等がある。また、鉄やアルミニウム等、水酸基と反応して水酸化物を作る陽イオンもアルカリを消費する³⁾。したがって、酸性鉱山排水が流入している河川水や、鉄、アルミニウム、マンガン等が入っている試料は、過酸化水素水を加えて酸化させ、また、加水分解させるために煮沸してから滴定する必要がある。

52.5 その他

52.5.1 指示薬を用いた試験方法

指示薬を用いた場合は、色の変化にて終点を判断する。酸度（pH8.3）の場合は、フェノールフタレイン指示薬を用いて、溶液の色がわずかに赤に変わるまで滴定する。酸度（pH4.8）の場合は、MR混合指示薬を用いて、溶液の色が赤から灰紫に変わるまで滴定する。

52.5.2 アルカリ消費量による酸度の算出

酸度とアルカリ度の関係は、図51-1に示すように、自然水の酸度がCO₂によるものであるとすると、pH8.3以下の水には遊離炭酸が必ず含まれ、その量が多いほどpHは低下する。遊離炭酸は、水中のアルカリ分を炭酸水素イオンに変えて、さらに過剰の遊離炭酸が炭酸H₂CO₃となってpHを低下させる。しかし、炭酸が存在しない状態では、重炭酸イオンあるいは炭酸イオンとして存在するため、pHは高くなる。このように炭酸で中和されたアルカリ分は、アルカリとしての本質を失っていない。したがって、炭酸による酸度は、同時にアルカリ度もあるわけで、アルカリ度と酸度の両方が存在する場合は、その酸度は炭酸による酸度である⁴⁾。酸度を消費したアルカリをmg当量で表示することもある。この場合は、次式によって酸度を算出する。

$$\text{酸度 (mg当量/L)} = a \times f \times 0.1 \times \frac{1000}{V}$$

ここで、a：滴定に要した0.1mol/L水酸化ナトリウムの量 (mL)

f：0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液のファクター

V：検水量 (mL)

52.5.3 酸の腐食性

酸度の高い水は、一般に腐食性を持ち、特に鉱酸、有機酸による酸度を有する水は、腐食性が強い。その他、水中のアルカリ化合物の可溶化の役割をもつ遊離炭酸の他に、過剰の炭酸である侵食性遊離炭酸による酸度もその量が多いと、鉄・銅・亜鉛・鉛等を腐食し、コンクリート構造物等を劣化する⁵⁾。

参考文献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法 解説編, p.208-209, 2001.
- 2) 半谷高久・小倉紀雄：改訂3版水質調査法, 丸善, 1995.
- 3) 国土交通省近畿地方整備局 近畿技術事務所：水質調査の基礎知識, 2003.
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法・注解, 金原出版, 2005.
- 5) 真柄泰基監修：水道水質ハンドブック, 日本水道新聞社, 1994.

全般的には下記の資料を参考とした。

- 1) JIS K 0102 工業排水試験方法, 2008.

53. 窒素化合物

53.1 概要

単体窒素は空気の主成分（体積で約78%を占める）であるが、窒素の地殻における存在量は小さく、20mg/kgにすぎない。窒素は生物体を構成する主要元素の一つであり、特に、植物の生育にはリン、カリウムなどとともに重要な元素である。窒素は、1、2、3、4、5の5つの酸化状態をとり、中でも3価と5価が重要である。そのため、窒素は種々の化合物を作る。

水中に含まれるすべての窒素化合物（総窒素:T-N (Total Nitrogen))は無機態窒素 (IN (Inorganic Nitrogen))と有機態窒素 (ON (Organic Nitrogen))に大別され、更に無機態窒素はアンモニウム態窒素 (NH₄-N)、亜硝酸態窒素 (NO₂-N)、硝酸態窒素 (NO₃-N)に、有機態窒素はタンパク質に起因するもの（アルブミノイド窒素等）と非タンパク性のものに分けられる。

有機態窒素では、浮遊物や藻類等の体内に取り込まれたものとそれ以外のものという意味で、粒子性有機態窒素 (PON (Particle Organic Nitrogen))と溶解性有機態窒素 (DON (Dissolve Organic Nitrogen))に区別する場合がある。無機態窒素にも粒子性のものがないわけではない（懸濁粒子に吸着されているもの等）が、ほとんどの部分は溶解性である。（図53-1-1）

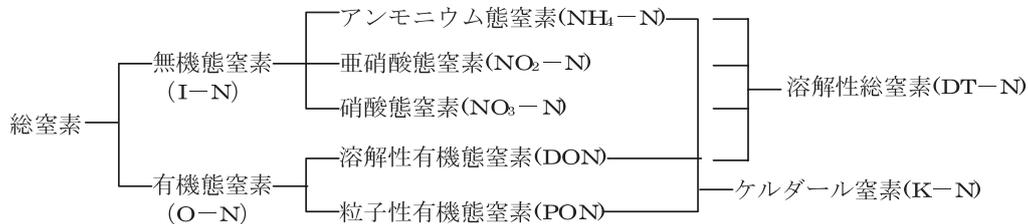


図53-1-1 水中における窒素の形態

これらの量はいずれも、化合物としての量ではなくその中に含まれる窒素原子の量で表す。例えば、アンモニウム態窒素濃度とアンモニウムイオン濃度の関係式は、次式のようなになる。

$$\text{NH}_4\text{-N (mg/L)} = [\text{NH}_4^+] \text{ (mg/L)} \times 14/18 \text{ (原子量: N=14, H=1)}$$

有機態窒素は、微生物の働きによってアンモニウム態窒素に分解される。

好気的環境では、アンモニウム態窒素は更に硝化菌の働きによって亜硝酸態窒素から硝酸態窒素へと変化する。（この変化を硝化という）

嫌気的環境では、逆に硝酸態→亜硝酸態→アンモニウム態という変化が起こり、硝酸態窒素や亜硝酸態窒素の一部は、脱窒菌（嫌気的条件下で硝酸、亜硝酸中の酸素を呼吸基質として利用できる細菌群を指し、硝酸、亜硝酸中の窒素はガスの形態 (N₂) に還元される。）の働きで窒素ガスとして大気中に揮散する。（図53-1-2参照）

河川への窒素化合物の供給源には、山林、田畑からの流入、畜産排水、家庭下水、工場排水などがある。山林、田畑からはおもに無機態窒素（おそらく硝酸態窒素）が供給されるのに対して、畜産排水や家庭下水からはおもに有機態窒素又はその分解生成物であるアンモニウム態窒素が供給される。これらの窒素化合物は、前述したように、最終的には硝酸態窒素になるのが普通であるが、その変化はそう急速に進行するものではない。したがって窒素化合物を図53-1に示すような各形態別、特にアンモニウム態窒素を測定することによって、汚染源や汚染されてからの経過時間のある程度推定することができ、汚染の指標項目として重要である。

また、窒素化合物を多く含む河川水が、湖沼、内湾などの閉鎖性水域に流入すると、その水域の富栄養化を促進する場合があること、窒素化合物のうち無機態窒素は閉鎖性水域における生物の内部生産を考える上で主要な要素であることから、窒素を測定することには大きな意義がある。

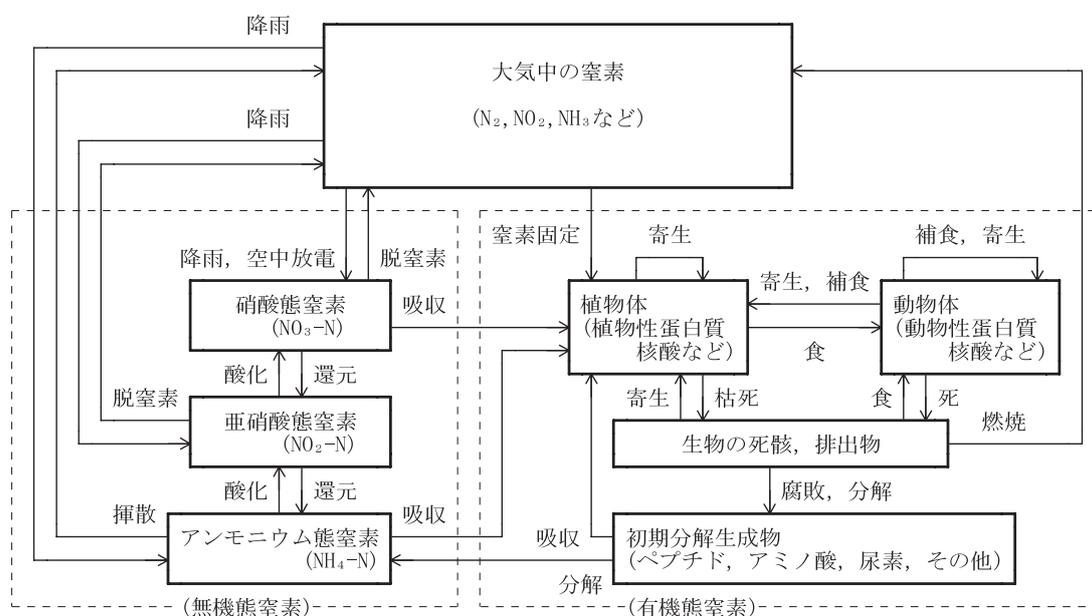


図53-1-2 自然界における窒素の循環

窒素化合物の水質基準としては、湖沼及び海域について、リンとともに全窒素 (T-N) (環境基準では総窒素 (T-N) を全窒素という) の環境基準が設定され、また、植物プランクトンの著しい増殖をもたらすおそれのある湖沼や海域に流入する排水については窒素の排水基準が設定されている。硝酸態窒素と亜硝酸態窒素の合計量については、水道法の水質基準 (平成4年厚生省令第69号) 及び水質環境基準 (平成11年2月) において、10mgN/L以下と定められている。硝酸態窒素は、それ自身は比較的無害であるが、人体に吸収された後、亜硝酸態窒素に還元されると、血液の酸素運搬能力を低下させる (メトヘモグロビン血症、乳児がかかる) ことが知られている。

また、「今後の河川水質管理の指標について (案)」 (国土交通省河川局河川環境課、平

成17年3月)¹⁾では、アンモニウム態窒素が「豊かな生態系の確保」「利用しやすい水質の確保」に関連する水質管理指標項目としてあげられており、今後の河川水質管理における重要な項目とされている。

さらに、水質管理指標項目ではないが、総窒素は水質管理指標項目に関連する着目すべき項目とされている。

53.2 総窒素

53.2.1 概要

総窒素は、窒素化合物の総量であり、アンモニウム態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素、有機態窒素を合わせたものである。

富栄養化の指標としては、総窒素が最もよく使われ、富栄養と貧栄養の限界値は総窒素で0.2mg/L程度とされている²⁾。「水質汚濁に係わる環境基準について」(昭和46年環境庁告示第59号)に「全窒素」として定められているが、これは総窒素と同じである(JISにおいても「全窒素」とされている)。

「今後の河川水質管理の指標について(案)」(国土交通省河川局 河川環境課、平成17年3月)¹⁾では、総窒素は水質管理指標項目ではないが、「人と河川の豊かなふれあいの確保」の快適性、「豊かな生態系の確保」の生物の生息、「下流域や滞留水域に影響の少ない水質の確保」に関して着目すべき項目(今後データの蓄積を行い、河川水質管理の指標項目として維持すべきか、あるいは他の項目で代替すべきかを判断するために調査を行う項目)としてあげられている。

湖沼、海域における環境基準の達成状況の評価や閉鎖性水域における富栄養化に関連する水質保全対策の検討、さらに適切な河川水質管理を推進していくために、総窒素の水質測定が必要である。

53.2.2 基準等

総窒素の基準等を表53-2-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表53-2-1 総窒素に関する基準等

基準名	基準値 (mg/L)					測定方法	法令等	
	水域 類型	I	II	III	IV			V
生活環境の保全に関する環境基準	湖沼	0.1以下	0.2以下	0.4以下	0.6以下	1.0以下	JIS K0102 ¹⁹⁹⁸ 45.2 紫外線吸光光度法、45.3 硫酸ヒドラジニウム還元法、45.4 銅・カドミウム還元法	昭和46.12.28環境庁告示第59号
	海域	0.2以下	0.3以下	0.6以下	1.0以下	—	JIS K0102 ¹⁹⁹⁸ 45.4 銅・カドミウム還元法	
水質汚濁防止法に基づく排水基準 (窒素含有量)	120mg/L(日平均60mg/L)					JIS K0102 ¹⁹⁹⁸ 45.1 総和法、45.2 紫外線吸光光度法	昭和46.6.21総理府令第35号	

53.2.3 試験方法

総窒素の試験法を表53-2-2に示す。

表53-2-2 総窒素の試験方法一覧

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	ペルオキシ二硫酸カリウム分解-紫外線吸光光度法	0.05~2.0	3~10	50	JIS K 0102 ²⁰⁰⁸ 45.2
試験法2	ペルオキシ二硫酸カリウム分解-銅・カドミウム還元法	0.04~0.4	3~10	50	JIS K 0102 ²⁰⁰⁸ 45.4
試験法3	自動分析法	0.02~	5~		Standard Method ²⁰⁰⁶ 4500-NB

総窒素の水質環境基準に係わる試験方法は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解後の定量方法として、紫外線吸光光度法 (JIS K 0102 45.2)、硫酸ヒドラジニウム還元法 (JIS K 0102 45.3)、銅・カドミウム還元法 (JIS K 0102 45.4) が指定されている。

紫外線吸光光度法は操作が簡便で一般の河川試料に適しているが、海水など臭素を多く含む試料は、酸化されて生成する臭素酸などが紫外部に吸収をもつため妨害となり、測定に適しない。硫酸ヒドラジニウム還元法と銅・カドミウム還元法は、紫外線吸光光度法に比較して高感度であり、低濃度試料の測定に適するが、操作が煩雑である。また、銅・カドミウム還元法には、高濃度のカドミウムを含む廃液 (数十~数百 mg/L) が生じるという欠点がある。しかし、海水のような試料には銅・カドミウム還元法が最も適しているといわれている。以上の点を考慮して、本書では操作が簡単で定量範囲の広い紫外線吸光光度法と銅・カドミウム還元法を試験法1及び2として採用する。また、試験法2と同じ原理を利用した自動分析法を試験法3として採用する。

これらの試験方法は総窒素として一括して定量する方法であり、形態別の窒素の内訳はわからないが、窒素の総量だけを知りたい場合には便利であること、窒素の環境基準の試験方法に指定されていることが特徴である。

なお、本書では試験方法として採用していないが、有機態窒素、アンモニウム態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素を形態別に定量してそれらの和より総窒素を求める方法 (総和法、JIS K 0102 45.1) もある。この方法は各形態別の窒素をすべて定量しなければならないという煩雑さはあるが、窒素の形態別の内訳が把握でき、水域の汚濁状況を知る

ための有力な手がかりが得られ、また、個々の定量法が十分確立されていて信頼性が高いという利点がある。

$$\text{総窒素 (mgN/L)} = \text{有機態窒素 (mgN/L)} + \text{アンモニウム態窒素 (mgN/L)} + \text{亜硝酸態窒素 (mgN/L)} + \text{硝酸態窒素 (mgN/L)}$$

53.2.4 試験方法の概要と選定の考え方

53.2.4.1 試験方法の概要

(1) ペルオキシ二硫酸カリウム分解-紫外線吸光光度法

試料にペルオキシ二硫酸カリウムのアルカリ性溶液を加え、約120℃に加熱して窒素化合物を硝酸イオンに変えるとともに有機物を分解する。この溶液のpHを2～3とした後、硝酸イオンによる波長220nmの吸光度を測定して定量する。この方法は、試料中の有機物が分解されやすく、少量であり、また、試験に影響する量の臭化物イオン、クロムなどを含まない場合に適用する。

(2) ペルオキシ二硫酸カリウム分解-銅・カドミウムカラム還元法

試料にペルオキシ二硫酸カリウムのアルカリ性溶液を加え、約120℃に加熱して窒素化合物を硝酸イオンに変えるとともに有機物を分解する。この溶液の硝酸イオンをカドミウムカラムによって還元して亜硝酸イオンとし、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法によって定量し、全窒素の濃度を求める。この方法は、試料中の有機物が分解されやすく、少量である場合に適用する。

(3) 自動分析法

試料にペルオキシ二硫酸カリウムのアルカリ性溶液とホウ酸塩を加え、加熱して窒素化合物を硝酸イオンに変えると同時に紫外線により有機物を分解する。この溶液の硝酸イオンをカドミウムカラムによって還元して亜硝酸イオンとし、スルファニルアミドと塩化アンモニウム緩衝液を加え、540nmで吸光光度測定して全窒素の濃度を求める。この一連の流れを自動化した方法である。

53.2.4.2 試験方法の選定の考え方

環境基準類型指定水域内については、形態別の測定値の有無にかかわらず、試験法1又は2を用いるものとする。ただし、海水等の臭素を多く含む試料は、酸化されて生成する臭素酸等が紫外部に吸収をもち、妨害となり測定に適さないため、海水を含む試料の測定方法は、試験法2のペルオキシ二硫酸カリウム分解-銅・カドミウムカラム還元法を採用する。多数の試料を自動測定する場合は、試験法3を用いる。

水質保全対策等の検討のため、窒素の形態別の濃度を把握することを目的とする場合は、総和法の適用も考えられる。

53.2.4.3 試験上の注意事項等

- ・ 試料は、精製水で洗浄したガラス瓶又はポリエチレン瓶に採取する。
- ・ 窒素は生化学的な変化等により、有機態-無機態、不溶-溶存態の状態が変化する場合があるので、試料を冷暗所に保存し、採水後出来る限り速やかに試験する。

53.2.5 その他

53.2.5.1 生活環境の保全に関する環境基準³⁾

窒素の生活環境の保全に関する環境基準として、湖沼、海域を対象に利用目的毎に類型が区分され、基準値が設定されている。ここでは、湖沼について基準設定の背景と設定の考え方を以下に示す。

(1) 湖沼の窒素及びリンに係わる環境基準設定の背景

湖沼水質に関する環境基準（COD）の達成率は基準制定時からきわめて低く、40%程度にとどまっていた。さらに昭和50年代からは富栄養化に伴う各種の水質障害が顕著化してきた。すなわち、植物プランクトン等の大量増殖に伴う水質悪化により、透明度の低下や水色の変化による景観の劣化のみならず、浄水場でのろ過障害、飲料水での異常味障害の発生、魚介類のへい死などの湖沼利用上の障害が生じるようになってきた。これらの障害の原因である植物プランクトンの増殖は、基本的には湖水中の窒素及びリン濃度によって支配される。

このような背景から、昭和57年（1982年）、水中の植物プランクトン等の増殖による障害を防止するために、生活環境を保全する上で維持されることが望ましい基準として、湖沼の窒素及びリンに係わる環境基準が定められた。

湖沼の窒素及びリンに係わる環境基準を設定するには、湖沼の利用目的を満足する窒素並びにリン濃度を定める必要があった。このため、富栄養化による利水障害を防止するための望ましい環境条件、並びにそれを達成するための窒素及びリン濃度レベルに係わる水質目標が定められた。昭和55年（1980年）にまずリンに係わる水質目標を定め、昭和57年（1982年）には窒素についても水質目標を定め、これらをもとに環境基準が設定された。

(2) 湖沼の利用目的と窒素及びリンに係わる環境基準

① 自然環境保全

自然環境保全とは、自然探勝等の水利用が可能であるレベルの水質が目標とされた。水域が富栄養化すると藻類などの増殖のため透明度が低下するとともに、水は緑色ないしは褐色を呈する。この結果、自然景観が悪化するなど自然探勝などの利用上好ましくない状態になる。

透明度を美観上十分に保つためにはクロロフィル a 濃度を $1.0\mu\text{g/L}$ に保つことが望ましい。我が国において、透明度が十分に維持されている湖沼は、摩周湖、支笈

湖などであり、これらの湖沼の水質を勘案し、自然環境保全上の観点からその基準値としては、T-Nを0.1mg/L以下、T-Pを0.005mg/L以下とした。

② 水道

- ・水道1級（ろ過などによる簡易な浄水操作を行うもの）

原水中の藻類等の増殖によりろ過池が目詰まりを起こし、ろ過能力が著しく低下することがある。このため、緩速ろ過障害を起こさない水源湖沼の水質レベル（T-P 0.01mg/L、T-N0.15mg/L以下）より、窒素を0.2mg/L以下、リンを0.01mg/L以下と設定した。

- ・水道2級（沈殿ろ過などによる通常の浄化操作を行うもの）及び水道3級（前処理等を伴う高度の浄化操作を行うもの）

原水中の藻類等の増殖により凝集沈殿池における薬品使用量の増加や急速ろ過池のろ過持続時間が短縮する等、浄化操作上の各種障害を引き起こすことがある。このため、これらの浄化操作上の障害が起こらない水質レベルとして、基準値が設定された。

水道2級及び水道3級（特殊なものを除く）

：T-N0.2mg/L以下、T-P0.01mg/L以下（異臭味を防止することを考慮）

水道3級（活性炭吸着等特殊な浄化操作のもの）

：T-N0.4mg/L以下、T-P0.03mg/L以下

③ 水浴

水浴については、水域が富栄養化すると藻類等の増殖のため、水が濁り異臭がつかなど不快感をもよおすようになる。現在水浴場として利用されている代表的な湖沼は、琵琶湖（北湖）である。琵琶湖（北湖）は、現在おおむね良好な状態にあるものの、望ましくない状態の水浴場もみられるので、昭和40年代当初の良好な琵琶湖（北湖）の水質を勘案し、水浴場の基準値としては、T-Nを0.2mg/L以下、T-Pを0.01mg/L以下とした。

④ 水産

水中の窒素及びリンの濃度が上昇すると藻類の大量発生、貧酸素水塊の発生等の現象が生じ、水産生物の繁殖・生育に影響を与える。窒素及びリンの濃度が低いレベルの湖沼では、マスなどのサケ科魚類やアユが、中レベルのところでは、ワカサギがそれぞれ多くなっているのに対し、窒素及びリンの濃度が高いレベルの湖沼では、コイ、フナなど汚染に強いとされる種類が大部分を占めている。従って、水産生物を代表魚種として(i)サケ科魚類及びアユ(ii)ワカサギ(iii)コイ、フナの3つのグループに分け、それぞれの水産生物が自然の繁殖・生育（再生産）が行われる条件を検討した。

ヒメマスなどのサケ科魚類やアユは清浄な水を好むが、これらの生息する代表的な湖として中禅寺湖、琵琶湖などがある。これらの湖沼の水質を勘案して、水産1種基準値として、T-Nを0.2mg/L以下、T-Pを0.01mg/L以下とした。水産2種の基準値としては、ワカサギの生産が高い諏訪湖の水質を勘案してT-Nを0.6mg/L以下、T-Pを0.05mg/L以下とした。コイ・フナは窒素が1 mg/L、リンが0.1mg/Lを超えると障害が生じてくる。この濃度を超えている児島湖、手賀沼、印旛沼などの水質を勘案し、水産3種の基準値としては、T-Nを1.0mg/L以下、T-Pを0.1mg/L以下とした。

⑤ 農業用水

水稻は農業用水中の窒素（特にアンモニウム態窒素）濃度が高いと、栄養生長期（苗を本田に移植後約40日間）に過繁茂となり病害を受けやすくなるため、水稻の減収を招く。農林水産省は昭和45年（1970年）、各種の調査研究成績に基づいて水稻に被害が発生しないための望ましい農業用水のT-N基準として1.0mg/Lを発表した。このため、T-Nが1 mg/L以下が望ましいと判断した。

⑥ 工業用水

水域が富栄養化すると、藻類等の繁殖のため水が濁り、工業用水としての利用に障害を生ずる。工業用水としての利用がある霞ヶ浦、琵琶湖などの主要な湖沼についてその水質をみると、おおむね窒素が1.0mg/L以下、リンが0.1mg/L以下であり障害も生じていない。これらから工業用水の基準値としては、T-Nを1.0mg/L以下、T-Pを0.1mg/L以下とした。

⑦ 環境保全

環境保全とは、沿岸の遊歩等を含む日常生活において不快感を生じない程度のレベルの水質を目標とする。富栄養化が進行すると藻類の異常増殖や大型の水草の繁茂に至り、それらが腐敗し悪臭を放つ等、国民の日常生活において不快感を与える。わが国の湖沼のうち、このような状況にあるのは、印旛沼、児島湖などである。これらの湖沼の水質を勘案し、環境保全上の観点からその基準値としては、T-Nを1.0 mg/L以下、T-Pを0.1mg/L以下とした。

53.2.5.2 水質汚濁防止法に基づく排水基準³⁾

窒素、リンの排水基準は一般の家庭下水を簡易な沈殿法により処理した後に含まれる窒素及びリンの濃度を基準として設定されている。窒素の排水基準は120mg/L（日間平均60mg/L）であり、日間平均値は1日の操作時間のうち操業開始直後と操業終了直前の排水が排水されている時点を含め、3回以上測定した結果の平均値として取り扱うこととされている。この一般排水基準は、一日あたりの平均的な排出水の量が50m³以上である特定事業場を対象としている。

53.2.5.3 水産用水基準⁴⁾

水産用水基準も湖沼と海域の基準が設定されているが、湖沼について以下に示す。

窒素・リンの水産用水基準を検討するにあたっては、以下の条件を考慮して検討されている。

- ・対象となる漁業生物の種類を考慮する。
- ・漁業生産を期待する生物について、原則として自然の再生産が行われる条件で考える。
- ・漁場条件としては当然のことながら、貧酸素化による魚介類のへい死が起こるのは好ましくなく、また生物生産層は適度な水深が保されることが望まれる。

上記の諸条件を考慮したうえで、全国湖沼の漁獲量と全窒素濃度の分析を行い、基準値が設定された。

水産1種	サケ科、アユ科	0.2mg/L
水産2種	ワカサギ科	0.6mg/L
水産3種	コイ、フナ科	1.0mg/L

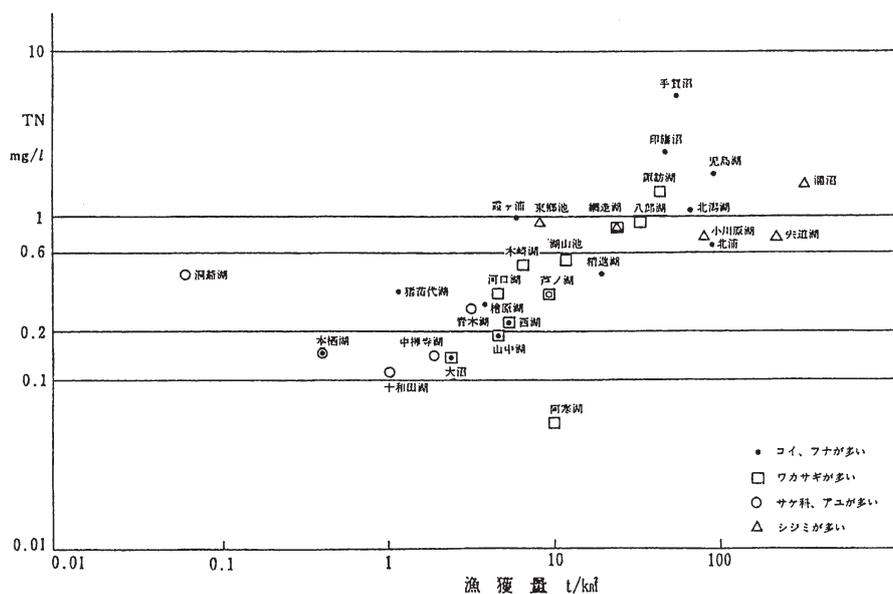


図53-2-1 湖沼の全窒素と漁獲量（昭和55年度）

53.2.5.4 農業用水³⁾

農林省（当時）が環境基準の基礎資料とするために昭和45年に策定したもので、水稻の正常な生育のために望ましい灌漑用水の水質の目安として示したものである。法的な規制力はない。

53.3 アンモニウム態窒素

53.3.1 概要

アンモニウム態窒素は、水中にアンモニウム塩として含まれている窒素のことで、大部分はアンモニウムイオン (NH_4^+) の形で存在している。アンモニア性窒素ともいわれている。

アンモニアの物性及び性状は、融点 -77.76°C 、沸点 -33.43°C 、蒸気密度 0.6g/L (20°C)、溶解度 $42.1\text{g}/100\text{mL}$ (20°C)、 $70.6\text{g}/100\text{mL}$ (100°C)、蒸気圧 857kPa (20°C) である。また、臭いの閾値は $1.5\text{mgNH}_4^+/\text{L}$ 、味の閾値は $35.0\text{mgNH}_4^+/\text{L}$ である²⁾。

アンモニアは、冷却剤、金属処理剤として、また、肥料、飼料、プラスチック、火薬、紙、ゴム製造業などの合成原料として使用される。アンモニウム塩は、洗浄剤、食品添加物として使用される。

アンモニウム態窒素は、主としてし尿や家庭下水中の有機物の分解や工場排水、肥料に起因するもので、それらによる水質汚濁の有力な指標となる。アンモニウム態窒素は、自然水中では次第に亜硝酸態や硝酸態に変化していくので、アンモニウム態窒素が検出されると言うことは、汚染されてから間もないか有機汚濁の程度が大きいために溶存酸素が欠乏していることを示す。但し、深い井戸水等では、硝酸態窒素の還元によってアンモニウム態窒素が生じることがあるので、このような場合には、アンモニウム態窒素を直接水の汚染と結びつけることはできない。

環境水中に存在するアンモニウム塩の濃度では、人の健康に対する影響は認められず、繁殖性、発生学上、催奇形性、変異原性などに異常はみられず、発がん性もない²⁾。一方、動物実験では、アンモニウム塩の経口LD₅₀は、 $350\sim 750\text{mgNH}_4^+/\text{kg}$ であり²⁾、魚類に対する毒性は、ニジマスTLm (24h) 21mg/L 、コイTLm (24h) 68mg/L であり、キンギョの生長阻害は $0.3\sim 1.5\text{mg/L}$ で起きる。以前の研究では非解離アンモニア (NH_3) が毒性が強いとされていたが、近年の研究で解離性アンモニア (いわゆるアンモニウム態窒素) の毒性も強いことが明らかにされてきている。例えば、2週間暴露されたアユの摂餌率、増重率から求められた安全許容量はアンモニウム態窒素濃度で $1.5\sim 2\text{mg/L}$ とされている⁴⁾。

アンモニウム態窒素は、富栄養化の原因となるだけでなく、浄水処理における塩素の消費量を増大させる等の問題点も持っている。塩素処理にはアンモニウム態窒素のおよそ10倍の塩素が必要であり、塩素の過剰注入はトリハロメタンなどの有機塩素化合物の生成を増加させたり、カルキ臭を発生するなどの問題がある。緩速ろ過処理の水源としては 0.1mg/L 以下、通常の浄水処理を行う場合でも 0.3mg/L 以下が望ましいとされており⁵⁾、利水河川においては重要な水質管理項目であるため、「今後の河川水質管理指標(案)」の項目として選定された。

また、水産用水基準 (2005年版)⁴⁾では、水生生物への毒性が報告されており、豊かな生態系を保全するうえで水質管理が必要な項目として「今後の河川水質管理の指標」項目として選定された。

なお、下水処理場放流水の割合が多く、アンモニウム態窒素濃度が高い河川では、

BOD測定時にアンモニウム態窒素の硝化によるBOD値（N-BOD）が測定されることがある。このため、下水処理場放流水の割合が多い河川等ではN-BODの影響を把握するためにアンモニウム態窒素、ATU-BODの測定も必要である。

53.3.2 基準等

アンモニウム態窒素は環境基準項目ではないが、水産用水基準⁴⁾に基準値が設定されている。各種基準等は資料編を参照されたい。

なお、水質基準ではないが、「今後の河川水質管理の指標（案）」（国土交通省河川局河川環境課、平成17年3月¹⁾）では、「豊かな生態系の確保」「利用しやすい水質の確保」に関する水質指標項目としてあげられており、評価レベル（案）は以下のように示されている。

表53-3-1 今後の河川水質管理の指標項目と評価レベル（案）

■豊かな生態系の確保

ランク	説明	評価項目と評価レベル		
		DO (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	水生生物の生息*
A	生物の生息・生育・繁殖環境として非常に良好	7以上	0.2以下	I. きれいな水 ・カワゲラ ・ナガレトビケラ等
B	生物の生息・生育・繁殖環境として良好	5以上	0.5以下	II. 少しきたない水 ・コガタシマトビケラ ・オオシマトビケラ等
C	生物の生息・生育・繁殖環境として良好とは言えない	3以上	2.0以下	III. きたない水 ・ミズムシ ・ミズカマキリ等
D	生物が生息・生育・繁殖しにくい	3未満	2.0を超えるもの	IV. 大変きたない水 ・セスジユスリカ ・チョウバエ等

*）水生生物の生息は流れのある瀬で調査を実施する。そのため、水生生物の生息はダム貯水池、湖沼、堰の湛水域には適用しない。

表53-3-2 今後の河川水質管理の指標項目と評価レベル（案）

■利用しやすい水質の確保

ランク	説明	評価項目と評価レベル			
		安全性	快適性		維持管理性
		トリハロメタン生成能 (μg/L)	2-MIB (ng/L)	ジオスミン (ng/L)	NH ₄ -N (mg/L)
A	より利用しやすい	100以下	5以下	10以下	0.1以下
B	利用しやすい		20以下	20以下	0.3以下
C	利用するためには高度な処理が必要	100を超えるもの	20を超えるもの	20を超えるもの	0.3を超えるもの

□ : 評価レベル

53.3.3 試験方法

アンモニウム態窒素の試験法を表53-3-3に示す。

表53-3-3 アンモニウム態窒素の試験方法一覧

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	インドフェノール法	0.1~2.0	2~10	25	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 42.2
		0.05~1.0	10	10	上水試験方法 ⁻²⁰⁰¹ VI-2.10
試験法2	イオンクロマトグラフ法	0.01~1.6	2~10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 42.5
試験法3	自動分析法	0.02~	5~		Standard Method ⁻²⁰⁰⁶

アンモニウム態窒素の定量には、低濃度試料には吸光光度法が、また高濃度試料には滴定法やイオン電極法が用いられてきた。また、近年はイオンクロマトグラフ法も使用されている。

インドフェノール法には前処理や発色試薬が多少異なる幾つかの変法があるが、前処理法には直接蒸留を採用する（塩類を多く含む試料は水蒸気蒸留法（JIS K 0102 42.1備考1）を用いる）。定量操作としては、発色促進剤としてペンタシアノニトロシル鉄(Ⅲ)酸二ナトリウムを用い、やや感度が高いインドフェノール法を試験法1に採用し、イオンクロマトグラフ法を試験法2とする。また、試験法1と同じ原理を利用した自動分析法を試験法3とする。

また、JIS K 0102の2008年改正の附属書では、サリチル酸を用いるインドフェノール青色吸光光度法が採用されている。この方法は、1984年に第1版として発行されたISO 7150を参考としている。本法の定量範囲等を以下に示す。

表53-3-4 アンモニウム態窒素の試験方法（サリチル酸を用いるインドフェノール法）

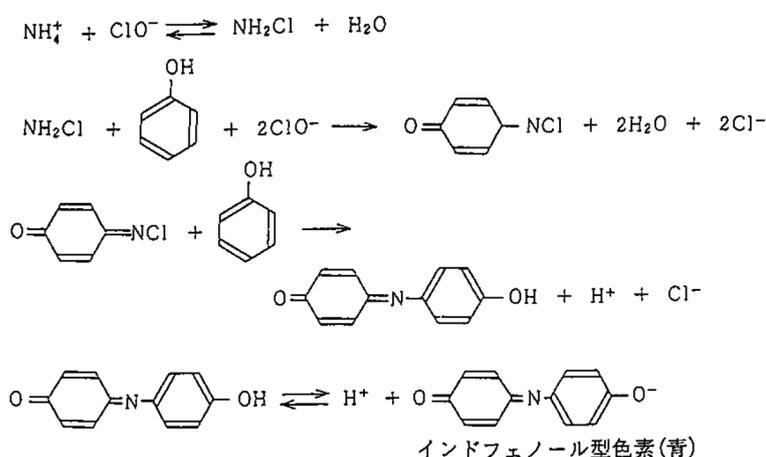
試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
サリチル酸を用いるインドフェノール法	0.05~1.0	2~10	40	JIS K 0102 ²⁰⁰⁸ 付属書 (参考)

53.3.4 試験方法の概要と選定の考え方

53.3.4.1 試験方法の概要

(1) インドフェノール法 上水試験法

本法は、水中のアンモニウムイオンが、アルカリ性で次亜塩素酸イオンによりモノクロラミンとなり、さらにフェノールと反応して生じたインドフェノール型色素の青色を波長630nm付近で吸光度を測定し、アンモニウム態窒素濃度を求める方法である。共存塩類の影響を受けにくく、感度、精度ともに良好である。



(2) イオンクロマトグラフ法

イオンクロマトグラフを用いて試料中のアンモニウム態窒素を定量する。また、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどの陽イオン類との同時定量が可能である。

本法は、イオン交換体を用いた一種の高速液体クロマトグラフ (HPLC) 法である。試料溶液を競合陽イオンを含む溶離液に注入し、イオン交換樹脂を充填したカラムを通過させ、カラムに対する親和性の相違によって分離し、電気伝導度を検出器として定量分析する方法である⁶⁾。

(3) 自動分析法

53.3.4.1.1のインドフェノール法を手分析に代えて機器を自動的に作動させることによりアンモニア態窒素の濃度を求める方法である。

53.3.4.2 試験方法の選定の考え方

試験方法の選定は調査目的と必要とされている定量範囲、妨害物質の有無から選定する。一般の河川水のアンモニウム態窒素は比較的低濃度であることから、吸光度法の中でも妨害物が少ないインドフェノール法（試験法1）が最も適している。多数の試料を自動測定する場合は、試験法3を用いる。

53.3.4.3 試験上の注意事項等

- ・ 試料は、精製水で洗浄したガラス瓶又はポリエチレン瓶に採取し、速やかに試験する。
- ・ 窒素は生化学的な変化等により、有機態-無機態、不溶-溶存態の状態が変化する場合があるので、イオンクロマトグラフ法を除き速やかに試験できない場合は、試料に塩酸を加えてpH値を約2に調整し、冷暗所に保存する。この場合にあってでもできるだけ速やかに試験を行う。
- ・ インドフェノール法では、温度が発色の反応速度に大きく影響し、低温では長時間を要し、高温では反応速度は速いが呈色が不安定になる。温度条件についても留意することが必要である。
- ・ イオンクロマトグラフ法では、分離カラムは使用を続けると性能が低下するので、定期的に確認することが分析精度の向上に必要である。

53.3.5 その他

アンモニウム態窒素は水質環境基準項目としては設定されていないが、水道水質基準では以前基準値とされていたのでその経緯をまとめるとともに、水産用水基準の基準設定の背景、経緯および今後の河川水質管理の指標等に関してとりまとめる。

53.3.5.1 水道水質基準²⁾

アンモニウム態窒素は過去においては水道水質基準として設定されていたが、現在は設定されていない。水の汚染を判断する指標として古くから採用されてきており、コレラなどの消化器系伝染病の予防等の観点から、1950年代までは水道水質基準に「検出すべからず」との基準が設定されていた。

1958年（昭和33年）の水質基準に関する省令（厚生省令 第23号）では「アンモニア性窒素及び亜硝酸性窒素を同時に検出されてはならない」と規定され、1966年（昭和41年）の水質基準に関する省令（厚生省令 第11号）においても引き継がれた。

1978年（昭和58年）の水質基準に関する省令（厚生省令 第56号）によって、アンモニウム態窒素は基準から削除されることとなった。同年の厚生省水道環境部長通知（環水 第91号）では、窒素化合物について健康影響が問題とされるのは亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素であって、アンモニウム態窒素は問題がないこと（塩素処理によって消失する）、汚染の指標としては一般細菌、大腸菌群数で十分であること等を理由としている。原水については同通知でアンモニウム態窒素が水質管理指標として有効であるため、水

源の状況に応じて全項目検査時、毎月検査時において併せて試験することが望ましいとされている。

なお、1970年（昭和45年）生活環境審議会公害部会、水質に係わる環境基準専門委員会では「水道水源の水質環境基準-原水基準」として3類（高度な処理で給水ができる原水）の基準としてアンモニウム態窒素0.5mg/Lとしていた（1970年版 水道維持管理指針（日本水道協会））が、原水の実態に必ずしも対応しないことから、1982年版の同指針からは削除されている。

53.3.5.2 水産用水基準⁴⁾

水生生物に対するアンモニアの毒性は主として非解離のアンモニアによるとされ、またpHが高くなるほど全アンモニア中の非解離アンモニアの割合が増加し毒性が強まることから水産用水基準（1995年版）ではアンモニウム態窒素の基準値を非解離アンモニア（NH₃-N）で表されていた。しかし、その後収集した資料で、pHが低下するにつれ非解離アンモニアの毒性が増す実験結果が海産えびのミス（pH 6.4~9.1）、淡水産イトミミズとユスリカの幼虫（pH 6.5~9.1）、淡水産端脚類（pH 6.4~8.5）等で得られており、これらの結果は、NH₄-Nの毒性も無視できないことを示している。また公定法（インドフェノール青吸光光度法）では、アンモニウムイオン（NH₄⁺）を測定することとなっている。以上の理由により基準値は全アンモニアで示すこととなった。

(1) 淡水域での水生生物への毒性

淡水性物に対するアンモニウム態窒素の影響に関する知見は下記のとおりであった。

生 物 種	エンドポイント	曝露期間	毒 性 値
<i>Lumbriculus variegatus</i> (貧毛類)	LC50	10日間	6.6-390mg/ℓ (pH 6.5-8.6)
<i>Chironomus tentanus</i> (ユスリカ科)	LC50	10日間	82-370mg/ℓ (pH 6.5-8.6)
<i>Chironomus riparius</i> (ユスリカ科)	LC50	96時間	6.6mgNH ₃ -N/ℓ
<i>Ceriodaphnia dubia</i> (ミジンコ科)	LC50	96時間	35mg/ℓ
<i>Ceriodaphnia dubia</i> (ミジンコ科)	LC50	96時間	49mg/ℓ
<i>Hyalella azteca</i> (端脚類)	LC50	96時間	23mg/ℓ
<i>Hyalella azteca</i> (端脚類)	LC50	96時間	18mg/ℓ
<i>Hyalella azteca</i> (端脚類)	LC50	96時間	24mg/ℓ
<i>Heteropneustes fossilis</i> (Cat fish)	LC50	96時間	42mg/ℓ

2週間曝露されたアユの摂餌率、増重率から求められた安全許容量は1.5-2mg/Lであった。63日間0.054mgNH₃-N/Lに曝露されたブラウンマス稚魚の成長は阻害された。

(2) 諸基準等

淡水域：U.S.EPAの基準では、サケ科魚類に対する安全濃度は0.01mgNH₃-N/L以下であり、たとえばニジマスの9-12ヶ月飼育に際しての最大安全濃度は0.0125mg/Lであった。

(3) 水産用水基準

淡水域の水産用水基準は、U.S.EPAの基準でサケ科魚類に対する安全濃度0.01mg/Lより0.01mg/Lとした。

なお、2000年版の水産用水基準⁸⁾では、淡水域の基準はアユの摂餌率、増重率から求められた安全許容濃度1.5-2.0mg/Lに0.1の適用係数を乗じて0.2mg/Lと設定されていたが、2005年版では上記の基準に改定されている。

(4) 今後の河川水質管理の指標（案）について¹⁾

「今後の河川水質管理の指標（案）」（国土交通省河川局河川環境課 平成17年3月）では、「豊かな生態系の確保」及び「利用しやすい水質確保」についてアンモニウム態窒素を指標項目としており、また評価レベルが設定されている。

① 豊かな生態系の確保

水産用水基準で示したように、アンモニウム態窒素は水生生物に対して毒性を示すことから、指標項目として設定された。評価レベルとその根拠は下表に示すとおりである。

表53-3-5 豊かな生態系の確保のアンモニウム態窒素の評価レベル

ランク	評価レベル (mg/L)	設定根拠
A	0.2以下	水産用水基準（2000年版） ⁸⁾ の基準値
B	0.5以下	底生生物の全種数（河川水辺の国勢調査結果）とNH ₄ -N濃度の関係からNH ₄ -Nが0.5mg/Lより高くなると急激に底生生物の種類が減少することから0.5mg/L以下と設定（図53-4）
C	2.0以下	2時間曝露されたアユの摂餌率、増重率から求めた安全許容濃度より設定 ⁴⁾
D	2.0を超えるもの	

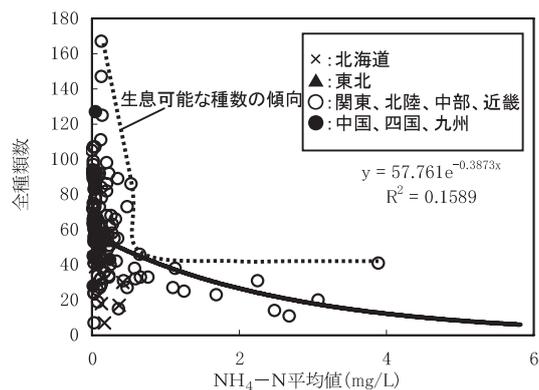


図53-3-1 底生生物の全種数とNH₄-Nの関係

② 利用しやすい水質の確保

アンモニウム態窒素は塩素と反応することにより、クロラミンを生じ不快なカルキ臭の原因となる。また、原水のアンモニウム態窒素が高い場合に多量の塩素が必要となり、維持管理上課題となってきたことを勘案して、指標項目として設定された。

評価レベルとその根拠は下表に示すとおりである。

表53-3-6 利用しやすい水質の確保のアンモニウム態窒素の評価レベル

ランク	評価レベル (mg/L)	設定根拠 ⁵⁾
A	0.1以下	緩速ろ過で0.1mg/ℓ以下が適する
B	0.3以下	ジクロラミン生成によるカルキ臭の抑制と塩素要求量の管理の困難さを解消するための原水のアンモニウム態窒素は0.3mg/ℓ以下が望ましい。
C	0.3を超えるもの	

53.4 亜硝酸態窒素

53.4.1 概要

亜硝酸塩に含まれている窒素のことで、水中では亜硝酸イオン (NO_2^-) として存在している。地表水中の亜硝酸態窒素の濃度は0.001~0.01mg/L程度といわれている²⁾。

亜硝酸態窒素は、主にアンモニウム態窒素の酸化によって生じるが、極めて不安定な物質で、好氣的環境では硝酸態窒素に、嫌氣的環境ではアンモニウム態窒素に、速やかに変化する。したがって、亜硝酸態窒素を検出するという事は、し尿や下水による汚染を受けてから間もないことを示すものであり、硝酸塩とともに水の汚染を判定する指標として古くから採用されてきた⁸⁾。ただし、深い井戸水などでは硝酸態窒素の還元によって生じることがあるのでアンモニウム態窒素とともに、総合的な判断が必要になる、

亜硝酸態窒素自体は自然水中に含有する程度では人の健康に影響しない。亜硝酸ナトリウムは発色剤としてハムなどに添加されており、食品からも摂取される。亜硝酸ナトリウムのLD50は、マウスやラットで85~220mg/kgである²⁾。

亜硝酸態窒素は、血色素と反応して血液の酸素運搬能力を低下させる（メトヘモグロビン血症、特に乳幼児がかかりやすい）ので、人体にも有害である。条件によってはニトロソアミンという強い発がん物質を生成することも知られている。工業用水としても、特に染色工業や醸造工業では、亜硝酸態窒素を含む水は利用価値が極めて乏しくなる。

亜硝酸態窒素は硝酸態窒素と合わせて平成11年2月より要監視項目から水質環境基準項目に移行しており、また、富栄養化の原因物質であることから水質測定の必要性がある。

53.4.2 基準等

亜硝酸態窒素の基準等を表53-4-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表53-4-1 亜硝酸態窒素に関する基準等

基準名	基準値	測定方法	法令等
人の健康の保護に関する環境基準 (硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素)	10mg/L以下	JIS K0102 ⁻¹⁹⁹⁸ 43.1 ナフチルエチレンジアミン 吸光光度法、イオンクロマトグラフ法	昭和46.12.28環境庁告示第59号
地下水の水質汚濁に係る環境基準 (硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素)	10mg/L以下		平成9.3.13環境庁告示第10号
水質汚濁防止法に基づく排水基準 (アンモニア性窒素に0.4を乗じたもの、 硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の含量)	10mg/L以下		昭和46.6.21総理府令第35号
水道法に基づく水質基準 (硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素)	10mg/L以下	平成15.7.22厚労省261別表13 イオンクロマトグラフ(陰イオン)による一斉分析法	平成15.5.30厚生労働省令第101号

※分析方法は亜硝酸態窒素の分析方法を示す。

53.4.3 試験方法

亜硝酸態窒素の試験法を表53-4-2に示す。

表53-4-2 亜硝酸態窒素の試験方法一覧

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/l)	精度 (CV%)	必要検水量 (ml)	出典
試験法1	ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	0.001~0.1	3~10	10	JIS K 0102 ²⁰⁰⁸ 43.1.1
試験法2	イオンクロマトグラフ法	0.2~1.4	2~10	100	JIS K 0102 ²⁰⁰⁸ 43.1.2
試験法3	自動分析法	0.02~	5~		Standard Mthod ²⁰⁰⁶

亜硝酸態窒素の定量にはスルファニル酸などでジアゾ化し、 α -ナフチルアミンなどでアゾ色素を生成させて吸光度を測定する方法、さらに生成したアゾ色素をn-ブチルアルコールで抽出する方法、紫外線吸収法 (UV法)、マラカイトグリーンなどによる吸光光度や最近多く使用されるようになってきたイオンクロマトグラフ法による試験方法がある。

これらの試験方法のうち、アゾ色素を生成させその吸光度を直接比色する方法が広く用いられており、この方法は非常に感度が良く操作上妨害物質などの影響も少ない。

アゾ色素を生成させる定量法にはスルファニルアミドをジアゾ化し、N-(1-ナフチル)エチレンジアミンを加えて発色させるナフチルエチレンジアミン法、スルファニル酸を酸性状態でジアゾ化し α -ナフチルアミンを加えて発色させるGR (Griess-Romijn)法がある。粉末の混合試薬を加えるだけで直接比色できるGR法は、簡便な測定方法であるが、使用試薬である α -ナフチルアミンは毒性が強いため、本書では採用しない。

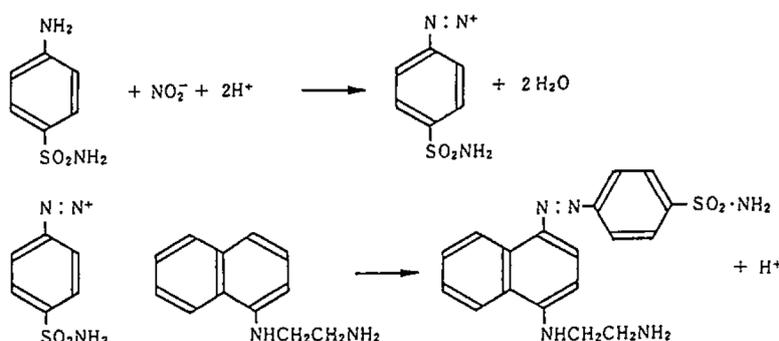
試験法1として特に呈色の安定性、測定感度などで優れているナフチルエチレンジアミン吸光光度法を採用し、感度はやや劣るが、他の陰イオンとの同時測定が可能なイオンクロマトグラフ法を試験法2として採用する。また、試験法1と同じ原理を利用した自動分析法を試験法3として採用する。

53.4.4 試験方法の概要と選定の考え方

53.4.4.1 試験方法の概要

(1) ナフチルエチレンジアミン吸光光度法

スルファニルアミドを酸性のもとで水中の亜硝酸イオンによってジアゾ化〔式(1)〕し、さらにナフチルエチレンジアミンとの結合により生ずる紫紅色のアゾ色素〔式(2)〕の吸光度を波長540nm付近で測定し、亜硝酸態窒素の濃度を求める方法である。



(2) イオンクロマトグラフ法

イオンクロマトグラフを用いて試料中の亜硝酸態窒素を定量する。また、塩化物イオン、硫酸イオンなど他の陰イオン類との同時定量が可能である。

本法は、イオン交換体を用いた一種の高速液体クロマトグラフ（HPLC）法である。試料溶液を競合陰イオンを含む溶離液に注入し、イオン交換樹脂を充填したカラムを通過させ、カラムに対する親和性の相違によって分離し、電気伝導度を検出器として定量分析する方法である。電気伝導度に替えて紫外線吸収検出器により波長210nm付近の吸光度を測定することにより、選択的に低濃度の試料を定量することができる⁶⁾。

(3) 自動分析法

53.4.4.1.1のナフチルエチレンジアミン吸光光度法を手分析に代えて機器を自動的に作動させることにより亜硝酸態窒素の濃度を求める方法である。

53.4.4.2 試験方法の選定の考え方

河川水(地表中)の亜硝酸態窒素濃度は0.001~0.01mg/L程度と低濃度であることから、一般の河川水では試験法1を用いる。他の陰イオンとの同時測定を行う場合は試験法2を用いるが、海水を含む試料には使用できない。多数の試料を自動測定する場合は、試験法3を用いる。

53.4.4.3 試験上の注意事項等

- ・ 試料は、精製水で洗浄したガラス瓶又はポリエチレン瓶に採取する。
- ・ 窒素は生化学的な変化等により、有機態-無機態、不溶-溶存態の状態が変化する場合があるので、試料を冷暗所に保存し、採水後出来る限り速やかに試験を行う。

53.4.5 その他

亜硝酸態窒素は硝酸態窒素との合計濃度で各種の水質基準が設定されているので、水産用水基準以外の水質基準の設定背景・経緯等は硝酸態窒素の項で詳述する。

53.4.5.1 メトヘモグロビン血症について²⁾

水質基準設定の根拠となっているメトヘモグロビン血症について以下に示す。

硝酸態窒素の一部は、体内で還元菌によって亜硝酸態窒素に還元される。同時にヘモグロビンの二価の鉄が三価の鉄に酸化され、これはメトヘモグロビンと呼ばれている。

メトヘモグロビンが10%以上になるとメトヘモグロビン血症と呼ばれ、チアノーゼを呈し、30~40%になると窒息状態となる。

メトヘモグロビン血症の発症に共通する最大の原因は、飲料水中の硝酸性窒素濃度が高いことであるが、それ以外にも、年齢、細菌の存在、胃液の酸性度、胃腸障害などが重要な要件である。特に6ヶ月未満の乳児にみられる。この他にも、グルコース-6-P

ン酸脱水素酵素やメトヘモグロビン還元酵素を欠乏している人にも起こりやすい。

メトヘモグロビン血症を起こす硝酸態窒素濃度については多くの研究があるが、確かな数値はない。飲料水の硝酸態窒素が10mg/L以下の地域では、乳児のメトヘモグロビン血症の発症例は報告されていない。WHOでは、高濃度の硝酸塩（硝酸態窒素で22mg/L）を含む水道水を乳幼児に使用すべきでないと勧告している。

53.4.5.2 水産用水基準（水産用水基準 2005年版）⁴⁾

(1) 淡水生物への影響

安全許容濃度は、ニジマス0.03mg/L、ギンザケ0.04mg/L、アユ0.02mg/L、ウナギ10~20mg/Lとされている。コイの96時間LC50は2.6mg/Lであった。

(2) 水産用水基準

水産用水基準は淡水域のニジマスの安全許容濃度を0.03mg/Lとしている。

53.5 硝酸態窒素

53.5.1 概要

硝酸塩に含まれている窒素のことで、水中では硝酸イオン (NO_3^-) として存在している。

種々の窒素化合物が酸化され生じた最終生成物で、自然の浄化機能の範囲では最も酸化が進んで安定した状態であるが、他の無機態窒素と同様に富栄養化の直接原因となる。

硝酸態窒素自身はそれほど有害なものではないが、水中に硝酸態窒素が多量に存在することは、その水が過去において窒素系物質による汚染を受けたことを示すもので、水の履歴を示す指標として重要である。人、特に乳幼児が摂取した場合、体内で亜硝酸態窒素に還元されてメトヘモグロビン血症等の障害を起こすことも知られており、衛生上も注意が必要である。

地表水中の硝酸態窒素の濃度は0.5～2 mg/L程度といわれている。ほとんどの水質汚染物質は、土壌を通過すると土壌微生物に分解されたり土壌に吸着されたりして除去されるが、硝酸態窒素は土壌に吸着されにくいので、地下水の水質では、硝酸態窒素による汚染が問題になることがある。

硝酸ナトリウムのLD₅₀は、げっ歯動物で1,600～9,000mg/kg、反すう動物では450mg/kgである。

水道水質基準では、亜硝酸態窒素と硝酸態窒素を合わせて10mg/L以下と定められている。環境基準では以前、要監視項目として指針値（亜硝酸態窒素と硝酸態窒素を合わせて10mg/L以下）が定められていたが、平成11年2月からはふっ素、ほう素とともに水質環境基準項目に移行した。

硝酸態窒素は亜硝酸態窒素と合わせて水質環境基準項目であること、及び富栄養化の原因物質であることから、水質測定の必要性がある。

53.5.2 基準等

硝酸態窒素の基準等を表53-5-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表53-5-1 硝酸態窒素に関する基準等

基準名	基準値	測定方法	法令等
人の健康の保護に関する環境基準 (硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素)	10mg/L以下	JIS K0102 ⁻¹⁹⁹⁸ 43.1 ナフチルエチレンジアミン 吸光光度法、イオンクロマトグラフ法	昭和46. 12. 28環境庁告示第59号
地下水の水質汚濁に係る環境基準 (硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素)	10mg/L以下		平成9. 3. 13環境庁告示第10号
水質汚濁防止法に基づく排水基準 (アンモニア性窒素に0.4を乗じたもの、 硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の含量)	10mg/L以下		昭和46. 6. 21総理府令第35号
水道法に基づく水質基準 (硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素)	10mg/L以下		平成15. 7. 22厚労省261別表13 イオンクロマトグラフ(陰イオン)による一斉分析法 平成15. 5. 30厚生労働省令第101号

※分析方法は硝酸態窒素の分析方法を示す。

53.5.3 試験方法

硝酸態窒素の試験法を表53-5-2に示す。

表53-5-2 硝酸態窒素の試験方法一覧

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	イオンクロマトグラフ法	0.1~9*	2~10	100	JIS K 0102 ⁻¹⁹⁹⁸ 43.2.5
試験法2	銅・カドミウムカラム還元-吸光度法	0.2~1.2	2~10	100	JIS K 0102 ⁻¹⁹⁹⁸ 43.2.3
試験法3	自動分析法	0.02~	5~		Standard Mthod ⁻²⁰⁰⁶

* 除去カラムと組み合わせる方式の場合には0.02~9mg/Lとなる

硝酸態窒素の定量には硝酸基を試薬でニトロ化して直接比色する方法（ブルシン・スルファニル酸法、サリチル酸ナトリウム法）、還元して亜硝酸態窒素を比色する方法（銅・カドミウムカラム還元法）、還元してアンモニウム態窒素を比色する方法（デバルダ合金還元法）、紫外線吸収法（UV法）、イオンクロマトグラフ法などの試験方法が報告されている。

これらの試験方法の中からイオンクロマトグラフ法を操作が容易なこと、他の陰イオンとの同時定量が可能なことなどから試験法1に採用する。銅・カドミウムカラム還元法は操作が容易で安定した還元率（100%近い）を示し、低濃度まで測定できる利点を持つが、廃液にカドミウムが含まれる難点があるため試験法2に採用する。この銅・カドミウムカラム還元法の操作の中で行う比色法（ナフチルエチレンジアミン法）の優れた点は、亜硝酸態窒素で述べたとおりである。さらに、銅・カドミウムカラム還元法を応用した自動分析法を試験法3に採用する。

ブルシン・スルファニル酸法は、過去に広く使われ、比較的操作が容易で、直接比色できる利点はあるが、検量線の直線性があまり良くない、温度の影響が大きい、有害なブルシンを使用するなど問題点も多いので採用しない。

53.5.4 試験方法の概要と選定の考え方

53.5.4.1 試験方法の概要

(1) イオンクロマトグラフ法

イオンクロマトグラフを用いて試料中の硝酸態窒素を定量する。また、塩化物イオン、硫酸イオンなど他の陰イオン類との同時定量が可能である。

本法は、イオン交換体を用いた一種の高速液体クロマトグラフ（HPLC）法である。試料溶液を競合陰イオンを含む溶離液に注入し、イオン交換樹脂を充填したカラムを通過させ、カラムに対する親和性の相違によって分離し、電気伝導度計を検出器として定量分析する方法である。電気伝導度に替えて紫外線吸収検出器により波長210nm付近の吸光度を測定することにより、選択的に低濃度の試料を定量することができる⁶⁾。

(2) 銅・カドミウムカラム還元-吸光光度法

検水を銅・カドミウムカラムに通し検水中の硝酸態窒素を亜硝酸態窒素に還元したのち、亜硝酸態窒素の分析方法（ナフチルエチレンジアミン法）に従って定量し、得られた値から別に前もって測定した亜硝酸態窒素量を減じて硝酸態窒素量を求める方法である。

硝酸態窒素を銅・カドミウムカラムに通して亜硝酸態窒素に還元（次式）した後、



スルファニルアミドと反応させ、生成したジアゾ化合物がN-（1-ナフチル）エチレンジアミンと反応して生成する紫紅色のアゾ色素の吸光度を波長540nm付近で測定する。

(3) 自動分析法

53.5.4.1.2銅・カドミウムカラム還元-吸光光度法に準じた操作を、手分析に代わって自動分析装置を用いて行う方法である。これは亜硝酸態窒素の試験法3（53.4.4.1.3）の自動分析法に銅・カドミウムによる還元操作を加えることにより硝酸態窒素の濃度を求めるものである。

53.5.4.2 試験方法の選定の考え方

通常の河川水の測定と、特に数種類の陰イオンを同時に定量する場合は試験法1が有効である。ただし、海水を含む試料には使用できない。海水を含む試料や低濃度まで測定する場合は試験法2を用いる。多数の試料を自動分析する場合は試験法3を用いる。

53.5.4.3 試験上の注意事項等

- ・ 試料は、精製水で洗浄したガラス瓶又はポリエチレン瓶に採取する。
- ・ 窒素は生化学的な変化等により、有機態-無機態、不溶-溶存態の状態が変化する場合があるので、試料を冷暗所に保存し、採水後出来る限り速やかに試験する。
- ・ カドミウム・銅カラム充填材は使用に伴い劣化し、硝酸態窒素濃度の還元率が低下するので、還元率の確認が重要である。

53.5.5 その他

53.5.5.1 人の健康の保護に関する環境基準及び地下水の水質汚濁に係わる環境基準

「人の健康の保護に関する環境基準」及び「地下水の水質汚濁に係わる環境基準」は「水道法に基づく水質基準」をもとに設定されたものである。

53.5.5.2 水道法に基づく水質基準²⁾

硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素は水の汚染を判定する指標として古くから採用されており、水道水質については明治、大正時代から「硝酸：1リットルにつき20mg以上硝酸（NO₂O₅）を含有すべからず」「亜硝酸は含有すべからず」（1922年（大正11年）の内務

省令第3号)とされていた。

1950年(昭和25年)の「飲料水の判定基準とその試験方法」では、硝酸態窒素について「10ppmを超えてはならない」と改正された。これは、硝酸態窒素についての健康影響が明らかになってきたことによる改正である。また、亜硝酸態窒素については「定性試験によって検出してはならない。但しその成因が汚染によると認められない場合、又は十分に消毒された場合差し支えない」とされた。

1958年(昭和33年)の水質基準に関する省令(厚生省令第23号)では、「アンモニア性窒素及び亜硝酸性窒素は同時に検出してはならない」と規定された。

1978年(昭和53年)の水質基準に関する省令(厚生省令第56号)では、アンモニア性窒素が削除され、「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の合計量で10mg/L以下であること」とされた。この基準は、健康影響は硝酸態窒素が体内で亜硝酸態窒素に還元され、その結果として現れるものであるために一体として考えるということに基づいている。

1999年(平成11年)の水質基準に関する省令の一部を改正する省令(厚生省令第68号)では、硝酸態窒素と亜硝酸態窒素の合計量として基準項目とする位置づけは維持しながらも、毒性評価の観点から亜硝酸態窒素が監視項目とされ、指針値は暫定値として0.05mg/Lとされた。

2003年(平成15年)の水質基準に関する省令(厚生労働省令101号)では水質管理目標設定項目として設定され、目標値は暫定値として0.005mg/Lとなった。

53.5.5.3 水質汚濁防止法に基づく排水基準³⁾

有害物質の排水基準は、水質環境基準のうち、人の健康の保護に関する基準値の10倍に設定されている。排出水の水質は、公共用水域へ排出されると、そこを流れる河川水等によって、排水口から合理的距離を経た公共用水域においては、通常少なくとも約10倍程度には希釈されると想定され、設定されている。

硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の環境基準値が10mg/L以下であることから、排水基準はその10倍の100mg/L以下と設定されている。

53.5.5.4 水産用水基準⁴⁾

(1) 淡水生物への影響

淡水性物に対する硝酸態窒素の影響に関する知見は下記のとおりであった。

生 物 種	エンドポイント	曝露期間	毒 性 値
<i>Cheumatopsyche petitti</i> (コガタシマトビケラ科)	LC50	96時間	130mg/L
<i>Hydropsyche occidentalis</i> (シマトビケラ科)	LC50	96時間	90mg/L

成長に対して影響のない濃度は、ニジマスでは25-35mg/L、ウナギでは300-400mg/Lであった。

(2) 淡水域の水産用水基準

淡水域の水産用水基準は、Hydropsyche occidentalis（シマトビケラ科）の急性毒性試験結果90mg/Lに適用係数0.1を乗じて9mg/Lとされた。

53.6 有機態窒素

53.6.1 概要

有機物の中に含まれている窒素で、人間や動植物の生活に起因するタンパク質、アミノ酸、尿素、核酸等のほかにも、製薬、染料、繊維、食品、石油、化学、肥料工場等の工場排水に含まれる無数の含窒素有機化合物がある。JISでは有機体窒素という。

53.6.2 基準等

有機態窒素に係わる基準等はない。

53.6.3 試験方法

有機態窒素の試験法を表53-6-1に示す。

表53-6-1 有機態窒素の試験方法一覧

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	インドフェノール法	0.1~2.0	2~10	25	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 42.2
		0.05~1.0	10	10	上水試験方法 ⁻²⁰⁰¹ VI-2.14参考2

有機態窒素の試験法は有機態窒素をアンモニウム態窒素に変えて定量することから、アンモニウム態窒素の試験法であるインドフェノール法を採用する。この方法は、分解促進剤を加えて有機態窒素を分解して、アンモニウム態窒素として定量する方法である。

また、試験法としては採用しなかったが、総窒素、アンモニウム態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素をそれぞれ定量し、総窒素から無機態窒素3態（アンモニウム態、亜硝酸態、硝酸態）を差し引いて有機態窒素を求める方法もある。

53.6.4 試験方法の概要と選定の考え方

53.6.4.1 試験方法の概要

(1) インドフェノール法

JIS K 0102では、試料に分解促進剤を加えて直接ケルダール分解、蒸留後、アンモニウム態窒素を定量し、別に処理前の試料中のアンモニウム態窒素を定量して差し引き、有機態窒素を求める方法である。

一方、上水試験方法では、アンモニウム態窒素を蒸留によって除去した後の残留液について、ケルダール分解、蒸留後、インドフェノール法によって有機態窒素のみを求める方法である。

53.6.4.2 試験方法の選定の考え方

試験法1（インドフェノール法）は有機態窒素をアンモニウム態窒素に変えて定量することから、アンモニウム態窒素の試験法と合わせるのが好ましい。試験法1のインドフェノール法は、アンモニウム態窒素の試験法1と同じである。

各態の窒素がそれぞれ求められている場合、総窒素から無機態窒素（アンモニウム態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素）をそれぞれ差し引くことにより、有機態窒素を求めることも可能である。

53.6.4.3 試験上の注意事項等

- ・ 試料は、精製水で洗浄したガラス瓶又はポリエチレン瓶に採取する。
- ・ 窒素は生化学的な変化等により、有機態-無機態、不溶-溶存態の状態が変化する場合があるので、試料を冷暗所に保存し、採水後出来る限り速やかに試験する。

53.6.5 その他

有機態窒素の試験に関連して、ケルダール窒素（K-NまたはKj-N）という用語が使われることがある。

ケルダール窒素はケルダール法（Kjerdahl method）によって定量される窒素のことで、有機態窒素とアンモニウム態窒素の和に相当する。

ケルダール法とは試料に濃硫酸と触媒（有機物の分解を促進するために硫酸銅と硫酸カリウムを加える）を加えて加熱し分析したのち $\text{NH}_4\text{-N}$ を定量する方法である。（本書で示す試験法1に該当する。）

昔の文献では、ケルダール窒素を総窒素として取り扱っている場合があるので、試験方法を確認することが必要である。

参考文献

- 1) 国土交通省河川局河川環境課：今後の河川水質管理の指標について（案），2005.
- 2) 日本水道協会：上水試験方法 解説編，2001.
- 3) 社日本水環境学会：日本の水環境行政.
- 4) 社日本水産資源保護協会：水産用水基準（2005年版）2006.
- 5) 眞柄泰基監修：水道水質辞典，2002.
- 6) 日本水道協会：上水試験方法，2001.
- 7) 日本薬学会：衛生試験方法・注解，金原出版，2005.