

地下水・河川水の硝酸イオンの定量分析 —簡易反射式光度計とイオンクロマトグラフの比較—

伊 東 優 希* 李 盛 源** 安 原 正 也**

キーワード：地下水, 河川水, 硝酸イオン, 簡易反射式光度計, イオンクロマトグラフ

1. はじめに

天然水中における硝酸イオン (NO_3^-) は水質悪化の原因成分であり, かつ人為汚染の指標となり得る。このため, NO_3^- 濃度の空間分布, その発生源, 移動経路, 浄化方法等についての研究 (例えば, Ford and Tellam, 1994; 李・田瀬, 2007; 中村・風間, 2010; 山崎ほか, 2011; 山中, 2023; 伊東ほか, 2023a) や, 窒素 ($\delta^{15}\text{N}$)・酸素 ($\delta^{18}\text{O}$) 安定同位体比に基づく NO_3^- の起源・脱窒過程に関する研究 (例えば, 安原ほか, 2015; 伊東ほか, 2020; Nakamura *et al.*, 2023) が数多く行われてきた。

天然水中の NO_3^- 濃度は, イオンクロマトグラフィーにより高精度で定量することが可能である。ただ, イオンクロマトグラフ (以下, IC) は高価であり (約1,000万円), 試料の前処理 (ろ過・希釈) や機器を安定させるのに相当な時間を要する。また, ろ過や希釈を含む実験室における分析となるため, 試料の保存期間が長くなり, その結果, 水中微生物による硝化作用や異化型硝酸還元が発生して NO_3^- 濃度が採水時と比べて大きく変化する可能性もある (玉村ほか, 2012)。

そこで, 現地で迅速に NO_3^- 濃度を定量分析する方法として, パックテスト (WAK-NO3, (株) 共立理化学研究所) が広く用いられている。分析手順は簡易であり, 50個 (50回分) で4,600円 (税抜) と安価で迅速かつ安全に分析が行えることが特徴である。問題点としては, パックテストでは発色試薬が入ったチューブに試料を入れて一定時間反応させ, 発色した試料の色と既知の標準色の比色表を比較し, 濃度を目視で判定する。すなわち, 濃度の判定を目視で行うため, 個人差が生じる可能性が高い。また, 分析時の日光の強弱により正確な判定ができない恐れもある。さらに, 分析可能な濃度範囲が狭く (NO_3^- : 1~20 mg/L), 分析後の廃液も発生する。

近年, これらの問題点をカバーした現地における NO_3^-

濃度の定量分析方法として, 簡易反射式光度計 (RQフレックス® プラス10, Merck Millipore社製) が注目されている (以下, 反射式光度計)。この反射式光度計では約30種類の金属・非金属・有機化合物の分析が可能であり, 汎用性にも優れている。パックテストと同様に比色分析であり, 発光試薬を含んだ専用の試験紙と試料を一定時間反応させ, 反応の終わった試験紙を反射式光度計に挿入することで濃度を定量する。操作は簡易かつ安全であり, 目視ではなく反射式光度計により NO_3^- 濃度を定量することから, 個人差や天気による影響もなく, パックテストより高精度な分析が可能であると考えられる。

野外調査時に, 反射式光度計を用いた分析により NO_3^- の空間分布を現地で把握することができれば, 効率的な採水地点の選定が可能となる。また, NO_3^- の $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ の分析に必要な採水試料量 (同位体比質量分析 (IRMS) で定量可能な窒素量として80 μg 程度) を現地で決定できる。さらに採水時に NO_3^- 濃度が把握できることから, 野外実習や巡検等の現地教育における教材としても有効である。

その一方で, 反射式光度計の精度に関するデータや夾雑物質による分析値への影響についての検証結果の蓄積は十分とはいえない。原 (2015), 紅林 (2018) は, それぞれ土壌抽出液, 醤油を研究対象として, 簡易反射式光度計 (RQフレックス® プラス10, Merck Millipore社製) と機器分析 (IC) の結果には整合性があることを明らかにしている。しかし, 地下水・河川水等の天然水を研究対象とした場合の反射式光度計の精度や夾雑物質が分析値に及ぼす影響に関する研究事例はない。

以上を踏まえて, 本研究では地下水・河川水を研究対象とし, 反射式光度計による現地分析と, イオンクロマトグラフィーによる機器分析で得られた NO_3^- 濃度を比較し, その整合性を検証する。また夾雑物質が反射式光度計の分析値に及ぼす影響の検討を通じて, 現地分析用

* 立正大学大学院地球環境科学研究科

** 立正大学地球環境科学部

としての反射式光度計の有用性を明らかにすることを目的とした。

2. 研究地域

地下水・河川水中における窒素の主たる負荷源は、生活雑排水（都市）、過剰な施肥（農業）、家畜排せつ物（畜産）であると考えられる（山崎ほか，2011；田瀬，2012）。そこで，本研究では，地下水・河川水の窒素汚染が進行していると考えられる都市域，農業地域および畜産地域を研究地域として選定した（図1）。都市域としては，東京都南東部の武蔵野台地と旧東海道に挟まれた沖積低地上に展開する人口密集地である品川区北品川・南品川地区，ならびに東京都南東部の武蔵野台地上に展開する住宅・寺院が密集する世田谷区北烏山地区を選定した。北品川・南品川地区では24本の井戸（深度12 m以浅），北烏山地区では17本の井戸（深度6 m以浅）の地下水を対象とした。農業地域としては，茶園の面積が5,300 haに及び，全国の茶園面積の約12%（農林水産省¹⁾）を占める静岡県中央部の牧之原台地（掛川市・菊川市および島田市），また関東地方で最大の集団茶園であり，約350 haの茶畑が広がる金子台（東京都青梅市，埼玉県入間市・狭山市および川越市）（張・山本，2022）

を研究地域とした。前者では，牧之原台地を集水域とする23本の河川（流域面積は約0.03~0.70 km²）と茶畑からの排水管1箇所，また後者では24本の井戸（深度23 m以浅）と2地点の湧水から地下水を採水した。農業地域・畜産地域としては，畑作，園芸，畜産等の農業活動，また製品加工業（漬物等）が盛んな埼玉県北西部の荒川扇状地（石澤ほか，2022b）に展開する埼玉県深谷市と大里郡寄居町を選定した。荒川扇状地では17本の井戸（深度16 m以浅）と5地点の湧水から採水した地下水を対象とした。なお，採水地点および以下に記す分析結果については，北品川・南品川地区の一部は伊東ほか（2023b），牧之原台地は占野（2023），金子台は新立（2022），荒川扇状地は石澤（2022a）によって得られたものである。

3. 現地調査・採水および分析方法

現地調査と採水は，北品川・南品川地区は2022年2月，同年8月，2023年9月，また北烏山地区は2023年9月，牧之原台地は2022年8月，金子台は2021年6月，荒川扇状地は2021年5月，同年7~9月にそれぞれ行った。地下水は手押しポンプ，電動ポンプ，あるいは地下水サンプラー（ベラー）によって，また河川水は直接採水ま

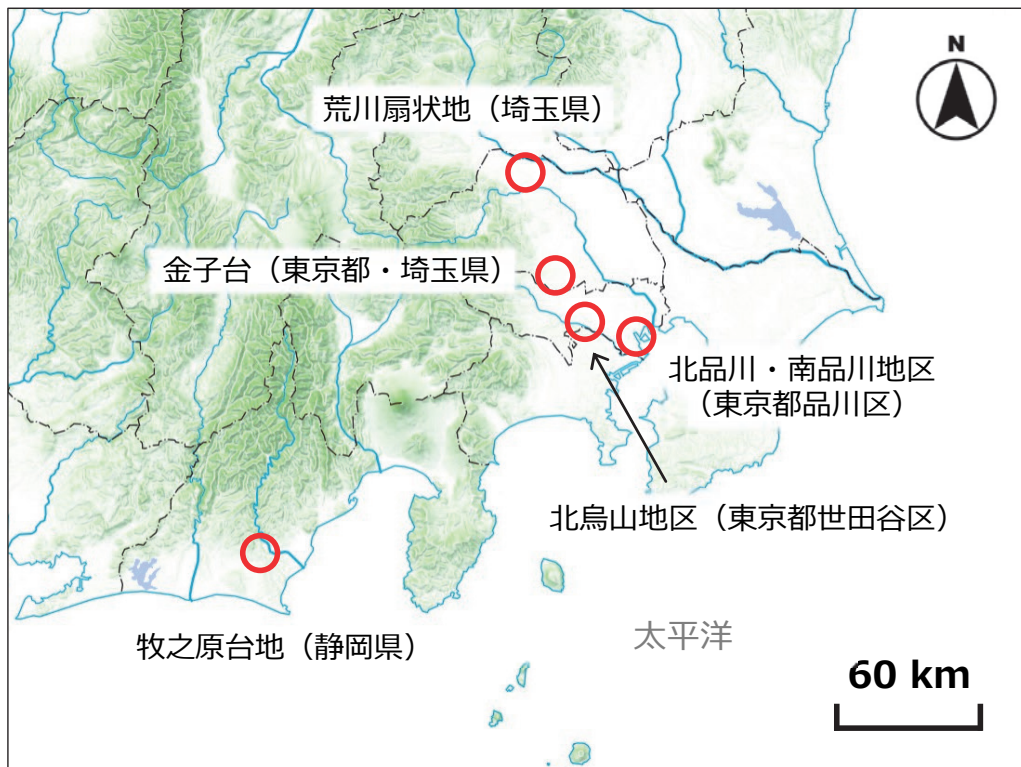


図1 研究地域

基図は地理院地図 (<https://maps.gsi.go.jp/vector/#4/36.104611/140.084556/&ls=vstd&disp=1&d=1>).

たはバケツを河川に投入することで採水した。地下水との比較のため、北品川・南品川地区では水道水と目黒川の河川水、北烏山地区では水道水を採水した。

現地において水温 (D617, テクノセブン社製), pH・電気伝導度 (EC) (WM-32EP, 東亜DKK社製またはD-54, HORIBA社製), 溶存酸素 (DO) (HQ30d, HACH社製), 酸化還元電位 (ORP) (RM-20P, 東亜DKK社製またはRM-30P, 東亜DKK社製), 地下水位 (WL50M, ヤマヨ測定機社製) を測定した。本研究で使用したORP計の電極は3.3 mol/L塩化銀電極であるため, 得られた測定値を標準水素電極 (SHE) のものに換算した (ORP_{SHE})。

NO₃⁻濃度は現地分析およびイオンクロマトグラフによる機器分析によって定量した。現地分析では簡易反射式光度計 (RQフレックス[®] プラス10, Merck Millipore社製) (以下, 反射式光度計) (図2) と, 専用の試験紙を用いた。本研究で用いた試験紙はリフレクトクェント[®] 硝酸テスト 3-90 mg/L (16995-1M / 1.16995.0001, Merck Millipore社製) (図2) である。荒川扇状地の2021年8月と9月の現地分析ではNO₃⁻濃度が高いことが予想されたため, リフレクトクェント[®] 硝酸テスト 5-225 mg/L (16971-1M / 1.16971.0001, Merck Millipore社製) (図2) の試験紙を用いた。分析原理としては, 試験紙をNO₃⁻が含まれた試料に浸すと, 試料

中のNO₃⁻が還元剤によってNO₂⁻になり, 酸性バッファー中でNO₂⁻と芳香族アミンが反応し, ジアゾニウム塩を生成する。ジアゾニウム塩はN-(1-ナフチル)-エチレンジアミンとアゾカップリングし, 赤紫色のアゾ化合物を生成する。このため, 試料中にNO₃⁻が多く溶存しているほど試験紙は濃い赤紫色を呈する。その赤紫色の度合いを反射式光度計で読み取ることで, NO₃⁻濃度を定量する (関東化学 (株)²⁾)。現地では, 反射式光度計の電源を入れた後, 用いる試験紙の番号を反射式光度計に登録する。試験紙にバーコードが記載されたカードが同封されているため, それをバーコードリーダー挿入口 (図2) に入れると登録が完了する。その後STARTキーを押し, 試料と試験紙の反応時間 (60秒) が画面に表示されるのを確認したら, 反射式光度計のSTARTキーを再度押し, 反応時間 (60秒) のカウントダウンを開始する。この間に, 試験紙を地下水・河川水に浸し, 試験紙の余分な水分を振り払ったものを準備する。そして, 反応時間終了の10秒前に反射式光度計のストリップアダプター (光源部) (図4) にこの試験紙を差し込み, 暗所でカウントダウンが終了するのを待ち, 画面に表示されるNO₃⁻濃度を読み取る。この分析の様子を図3, 図4に示す。NO₃⁻濃度について, リフレクトクェント[®] 硝酸テスト 3-90 mg/Lの試験紙を用いる

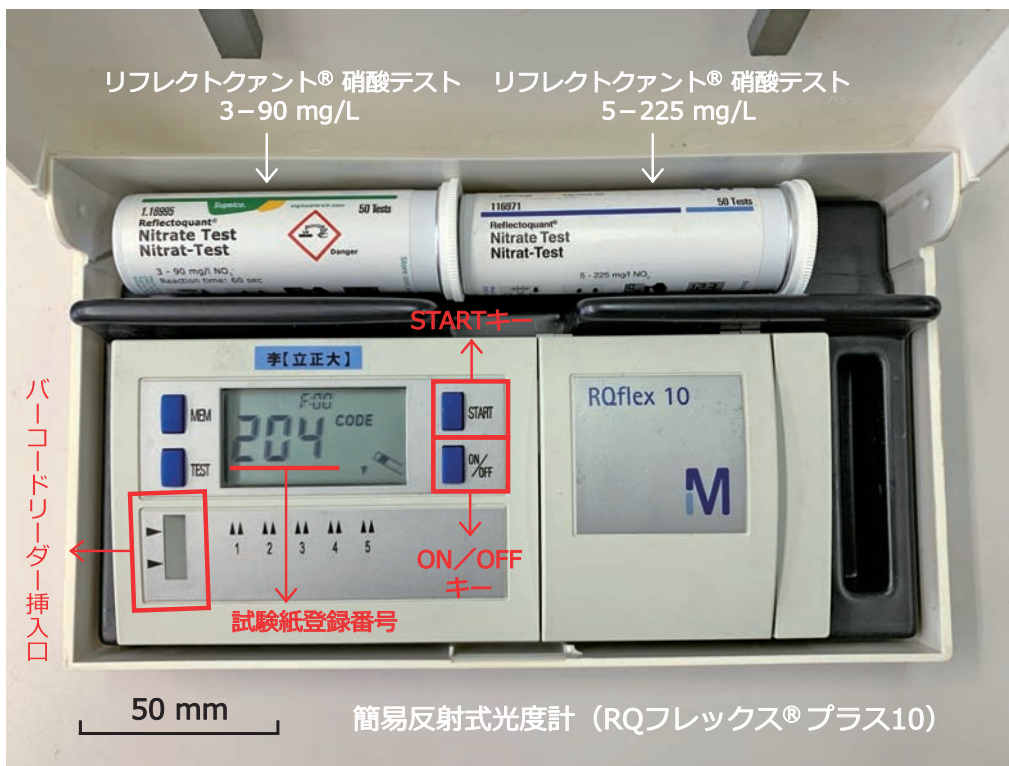


図2 簡易反射式光度計 (RQフレックス[®] プラス10) およびリフレクトクェント[®] 硝酸テスト (3-90 mg/L, 2-225 mg/L)

撮影日: 2023年12月6日 撮影者: 伊東優希



図3 簡易反射式光度計（RQフレックス® プラス10）を用いた現地分析の様子（分析中）。
撮影日：2023年12月7日 撮影者：李 盛源

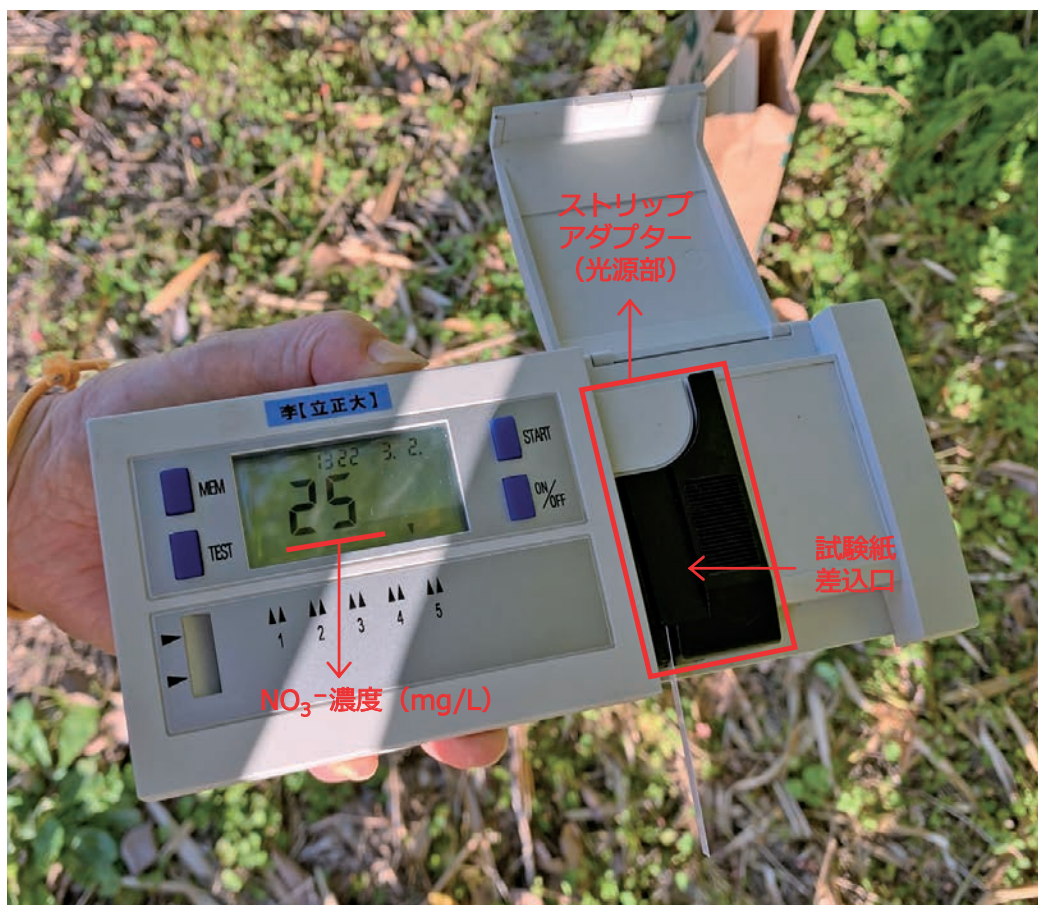


図4 簡易反射式光度計（RQフレックス® プラス10）を用いた現地分析の様子（分析後）。
撮影日：2023年12月8日 撮影者：伊東優希

場合、 $< 3 \text{ mg/L}$ であると「Low」、 90 mg/L 以下であると「High」、またリフレクトクェント[®]硝酸テスト 5-225 mg/L の試験紙の場合は、 $< 5 \text{ mg/L}$ であると「Low」、 225 mg/L 以下であると「High」と画面に表示される。

イオンクロマトグラフィーによる機器分析は、以下のとおり行った。主要溶存成分 (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) の定量分析用の水試料の採水・保管にはポリプロピレンボトルを使用し、冷蔵保存した。試料は実験室において、 $0.22 \mu\text{m}$ メンブレンフィルター (Millex[®]-GP, Merck Millipore社製) で濾過した。その後、 HCO_3^- はpH4.8アルカリ度滴定法、その他の主要溶存成分はIC (Dionex ICS-1600, Thermo Fisher Scientific社製) を用いて定量した。主要溶存成分については分析後にイオンバランスを確認し、 $\pm 5\%$ 以内であることを確認した。

4. 結果と考察

各研究地域の地下水・河川水の現地調査結果 (水温, pH, EC, DO, ORP_{SHE})、現地分析 (反射式光度計) による NO_3^- 濃度、機器分析 (IC) による NO_3^- 濃度、また参考として NO_3^- 濃度と同様に人為汚染の指標となる Cl^- 濃度を表1～表5に示す。反射式光度計を用いた NO_3^- 濃度の分析結果をみると、北品川・南品川地区は $< 3 \text{ mg/L}$ の地点が52地点中18地点あり、その他の地点は $3 \text{ mg/L} \sim 37 \text{ mg/L}$ であった。北烏山地区の NO_3^- 濃度は18地点中15地点で $< 3 \text{ mg/L}$ であり、その他の3地点では $9 \text{ mg/L} \sim 68 \text{ mg/L}$ を示した。牧之原台地では24地点中3地点で 90 mg/L 以下を示し、その他の地点の NO_3^- 濃度は $7 \text{ mg/L} \sim 66 \text{ mg/L}$ であった。金子台では26地点中1地点のみが 90 mg/L 以下であり、その他の地点では $9 \text{ mg/L} \sim 44 \text{ mg/L}$ を示した。荒川扇状地は 90 mg/L 以下の地点が22地点中1地点あり、その他の地点では $8 \text{ mg/L} \sim 134 \text{ mg/L}$ の範囲にあった (表1～表5)。ここで、反射式光度計に基づく NO_3^- 濃度が $< 3 \text{ mg/L}$, 90 mg/L 以下と示された38地点を除く104地点について、現地分析 (反射式光度計) による NO_3^- 濃度と機器分析 (IC) による NO_3^- 濃度の関係を図5に示す。点線に囲まれた3地点 (北品川・南品川地区の2022年8月22日に採水した地点S7と地点S12, 荒川扇状地の2021年7月19日に採水した地点I4) を除くと、近似式は $y = 0.9559x + 3.0265$, 決定係数は $R^2 = 0.9646$ であった。図中には NO_3^- 濃度 (現地分析) : NO_3^- 濃度 (機器分析) = 1 : 1 の関係を実線で示してある。図5において、多くの地点がこの1 : 1

の実線上またはその近傍にプロットされ、両分析法による NO_3^- 濃度は強い相関を有することがわかる。さらに点線に囲まれた3地点以外のほとんどの地点は、実線から $\pm 10\%$ の範囲を示す2本の破線上もしくはその内側にプロットされる。以上の様に、現地分析 (反射式光度計) による NO_3^- 濃度と機器分析 (IC) による NO_3^- 濃度の間には明瞭な整合性があることが確認された。

なお、全体的に低濃度になるほど、現地分析では機器分析より低めの値が得られる傾向が認められる (図5, 表1の北品川・南品川地区や北烏山地区)。特に、機器分析での NO_3^- 濃度が 10 mg/L 程度もしくはそれ以下の場合、現地分析では $< 3 \text{ mg/L}$ の表示を示すことが多く、濃度をかなり過小評価する事例が散見される。このように、現地分析で低濃度データ ($< 3 \text{ mg/L}$) が得られた場合には、その取り扱いや解釈には注意が必要である。

続いて、図5の実線および破線から大きく外れた地点、すなわち点線に囲まれた3地点について検討を行う。まず、北品川・南品川地区の地点S12 (2022年8月22日採水) では、 NO_3^- 濃度は 17 mg/L (現地分析), 151.8 mg/L (機器分析) であり、現地分析値は機器分析値の11%と低い値を示した (表1)。荒川扇状地の地点I4 (2021年7月19日採水) では NO_3^- 濃度は 38 mg/L (現地分析), 155.4 mg/L (機器分析) であり、前者は後者の24%の低い値を示した (表5)。反対に、北品川・南品川地区の地点S7 (2022年8月22日採水) においては 36 mg/L (現地分析), 4.5 mg/L (機器分析) と、現地分析の NO_3^- 濃度が機器分析値のその8倍と高い値を示した。

ここで、反射式光度計で NO_3^- 濃度を分析するにあたって影響を与えうる夾雑物質について検討する。まず Cl^- は、その濃度が 500 mg/L 以下であれば分析に影響しないとされている (関東化学 (株)²⁾)。図5の破線内の北品川・南品川地区の地点S12 (2022年8月22日採水) は河川水 (目黒川) であり、 Cl^- 濃度は 500 mg/L を超える 4263.9 mg/L と高濃度であった (表1)。このことから、 Cl^- が夾雑物質として比色反応に影響したため、反射式光度計で分析した NO_3^- 濃度が機器分析のそれを大きく下回る結果となったものと考えられる。同じく2022年2月6日と2023年9月13日においても、地点S12の Cl^- 濃度はそれぞれ 10752.5 mg/L と 5620.5 mg/L といずれも 500 mg/L を超えている。この結果、反射式光度計による NO_3^- 濃度の分析結果が $< 3 \text{ mg/L}$ の表示となったものと推定される (機器分析による NO_3^- 濃度はそれぞれ 161.4 mg/L , 425.8 mg/L)。

表1 北品川・南品川地区（東京都品川区）におけるNO₃⁻濃度の現地分析結果（反射式光度計）ならびにNO₃⁻濃度、Cl⁻濃度の機器分析結果（IC）。
 現地測定結果も参考のために表示した。

採水日	時間	試料		標高 m	井戸 深度 m	地下 水位 m	水温 ℃	pH	EC mS/m	DO mg/L	ORP _{SHE} mV	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻ mg/L
		試料名	種類									現地分析*	機器分析(IC)	
2022.2.06	13:52	TW1	水道水	-	-	-	7.83	7.86	26.7	12.24	+713	< 3	7.8	23.7
	9:48	N2	地下水	4.5	9.07	2.01	17.97	7.01	47.2	1.06	+103	< 3	n.d.	39.2
	11:35	N3	地下水	4.9	-	-	17.25	7.02	30.6	2.39	+354	7	12.7	17.5
	10:21	N4	地下水	4.6	11.68	2.35	18.54	7.05	63.2	2.01	+318	7	14.4	24.4
	12:02	N5	地下水	4.7	7.62	-	18.27	7.14	41.0	4.87	+351	7	13.1	18.7
	11:22	N6	地下水	4.8	-	-	17.02	6.85	39.1	1.49	+355	17	22.4	23.6
	15:22	S7	地下水	3.4	-	-	15.80	6.77	36.8	3.65	+341	< 3	5.1	7.9
	12:41	N8	地下水	4.9	7.05	2.81	17.67	7.36	52.7	6.25	+326	13	16.9	18.4
	13:01	N9	地下水	4.7	-	-	16.84	7.32	55.4	2.33	+330	< 3	5.2	15.1
	14:44	S10	地下水	4.4	4.57	2.96	15.96	7.38	30.9	6.08	+384	9	15.7	7.7
	14:22	S11	地下水	4.2	-	-	16.61	7.06	28.4	6.58	+428	6	6.2	5.6
	15:33	S12	河川水	-	-	-	11.26	7.39	2410.0	8.94	+325	< 3	164.1	10752.5
	12:24	N13	地下水	4.9	-	-	18.08	7.13	49.4	3.34	+336	12	19.8	21.7
2022.8.22	11:50	TW1	水道水	-	-	-	27.73	7.59	23.6	8.05	+721	12	6.1	14.3
	10:38	N2	地下水	4.5	9.07	2.01	22.32	6.71	42.2	1.87	+63	< 3	n.d.	34.4
	12:00	N3	地下水	4.9	-	-	18.34	7.29	32.6	4.99	+442	15	13.7	17.3
	11:10	N4	地下水	4.6	11.68	2.35	23.56	6.88	77.0	2.67	+317	24	20.9	28.0
	12:20	N5	地下水	4.7	-	-	19.24	7.21	41.3	5.98	+400	18	16.7	17.9
	13:14	N6	地下水	4.8	-	-	19.07	6.78	38.4	0.56	+568	24	22.0	20.9
	14:17	S7	地下水	3.4	-	-	20.00	6.96	36.1	2.28	+328	36	4.5	7.7
	12:51	N8	地下水	4.9	7.05	2.81	17.97	7.13	55.5	3.62	+350	22	18.7	30.0
	13:11	N9	地下水	4.7	-	-	21.90	7.02	54.5	2.09	+364	< 3	4.9	14.6
	14:30	S10	地下水	4.4	4.57	2.96	20.29	6.86	28.8	2.79	+335	7	6.6	6.1
	13:52	S11	地下水	4.2	-	-	20.20	6.79	26.3	3.84	+451	5	4.0	4.8
	13:56	S12	河川水	-	-	-	30.03	7.39	1493.0	8.26	+483	17	151.8	4263.9
	12:35	N13	地下水	4.9	-	-	17.98	7.02	53.5	2.87	+377	37	29.8	27.5
	16:38	N14	地下水	2.7	10.06	2.03	20.38	7.05	58.2	0.93	+259	12	13.3	18.9
2023.9.13 2023.9.14	11:40	TW1	水道水	-	-	-	27.72	7.48	23.8	8.10	+715	5	8.5	14.0
	9:54	N2	地下水	4.5	9.07	2.01	25.17	6.80	49.4	0.46	+365	< 3	6.3	37.7
	11:25	N3	地下水	4.9	-	-	18.36	6.74	36.6	1.94	+399	3	11.0	21.7
	10:17	N4	地下水	4.6	11.68	2.35	25.10	7.52	66.2	2.04	+353	< 3	12.8	28.1
	12:20	N5	地下水	4.7	-	-	18.71	7.14	47.9	1.57	+417	10	16.4	21.6
	11:00	N6	地下水	4.8	-	-	19.27	6.47	42.4	0.60	+407	25	28.2	28.5
	15:30	S7	地下水	3.4	-	-	21.42	6.71	35.9	4.24	+280	< 3	8.8	11.9
	13:00	N8	地下水	4.9	7.05	2.81	18.57	7.07	57.1	4.39	+386	12	19.5	32.5
	13:20	N9	地下水	4.7	-	-	22.59	6.95	59.0	2.92	+387	< 3	7.1	19.4
	14:52	S10	地下水	4.4	4.57	2.96	21.57	6.85	31.5	2.92	+332	< 3	10.4	9.9
	14:23	S11	地下水	4.2	-	-	21.48	6.65	28.1	3.02	+345	< 3	7.2	7.2
	15:48	S12	河川水	-	-	-	30.81	8.49	1739.0	16.01	+342	< 3	425.8	5670.5
	16:22	N14	地下水	2.7	-	-	24.55	7.04	61.7	0.51	+267	< 3	8.3	11.4
	9:10	S15	地下水	4.7	5.67	3.28	20.42	6.73	54.0	4.61	+366	31	38.0	16.4
	10:02	S16	地下水	2.5	-	-	23.26	6.88	67.5	1.26	+259	< 3	17.2	28.0
	10:22	S17	地下水	3.9	4.29	2.17	23.13	6.57	24.5	3.98	+370	< 3	8.9	5.5
	11:08	S18	地下水	4.2	5.11	2.90	23.70	6.90	40.4	6.84	+396	15	17.5	19.9
	11:55	S19	地下水	4.3	-	-	21.29	7.04	39.3	4.06	+365	17	23.5	13.2
	12:20	S20	地下水	4.0	-	-	21.71	7.14	36.7	2.01	+369	7	17.5	16.5
	13:10	S21	地下水	3.6	-	-	22.95	6.85	17.8	5.87	+381	10	16.2	3.9
	13:30	S22	地下水	3.5	-	-	23.33	7.19	20.9	5.75	+425	14	12.5	5.1
	14:23	S23	地下水	3.7	-	-	21.92	6.79	31.8	3.04	+341	5	11.2	13.5
	14:40	S24	地下水	3.7	-	-	22.85	6.71	29.6	2.04	+394	6	12.3	8.9
	15:20	S25	地下水	3.5	-	-	21.03	6.71	55.3	1.30	+350	< 3	9.9	16.3
	15:37	S26	地下水	4.2	-	-	22.15	6.83	29.0	6.56	+416	11	15.8	8.2

- : データ無し

* : 試験紙はリフレクトuant[®] 硝酸テスト 3-90 mg/Lを使用

表2 北烏山地区(東京都世田谷区)におけるNO₃⁻濃度の現地分析結果(反射式光度計)ならびにNO₃⁻濃度, Cl⁻濃度の機器分析結果(IC).
現地測定結果も参考のために表示した.

採水日	時間	試料		標高 m	井戸 深度 m	地下 水位 m	水温 ℃	pH	EC mS/m	DO mg/L	ORP _{SHE} mV	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻ mg/L
		試料名	種類									現地分析*	機器分析(IC)	
	16:06	M0	水道水	48.3	-	-	29.72	7.43	25.8	8.07	+753	< 3	6.1	17.1
	16:00	M1	地下水	48.3	-	-	17.80	6.31	15.5	5.38	+341	< 3	3.9	4.9
	16:20	M2	地下水	48.3	-	-	19.38	6.60	16.9	0.45	+421	< 3	4.5	7.3
	15:30	M3	地下水	48.4	-	-	20.32	6.26	15.6	7.57	+378	9	11.7	8.1
	15:04	M4	地下水	48.5	3.26	1.99	20.66	6.01	15.8	4.80	+399	15	15.9	5.1
	14:52	M5	地下水	48.7	3.64	1.72	19.75	6.12	13.6	5.49	+227	< 3	9.4	4.3
	11:43	M6	地下水	48.9	-	-	19.17	5.99	9.1	1.70	+414	< 3	2.9	4.4
	12:00	M7	地下水	49.0	-	-	19.52	6.35	10.3	7.96	+397	< 3	9.0	4.5
2023.9.02	10:30	M8	地下水	49.7	3.95	2.33	19.43	4.73	29.9	1.65	+474	68	80.8	22.8
2023.9.04	10:50	M9	地下水	50.1	-	-	19.45	6.18	10.2	4.64	+379	< 3	2.5	5.3
	13:04	M10	地下水	49.7	5.90	2.38	19.15	6.26	10.8	4.77	+372	< 3	4.6	4.3
	9:57	M11	地下水	49.8	3.58	2.37	19.51	6.47	12.3	4.34	+342	< 3	5.8	6.8
	13:48	M13	地下水	49.6	-	-	20.26	6.06	18.6	3.31	+375	< 3	3.0	6.3
	9:21	M14	地下水	49.3	2.23	1.69	21.89	5.98	13.6	3.10	+350	< 3	3.7	5.7
	14:52	M15	地下水	48.7	-	-	19.90	5.94	16.1	3.45	+404	< 3	2.1	6.4
	14:10	M16	地下水	50.1	-	-	20.18	6.01	11.1	3.77	+412	< 3	2.1	4.9
	14:25	M17	地下水	50.1	-	-	18.05	6.29	10.8	6.58	+334	< 3	5.1	4.6
	11:10	M18	地下水	49.2	3.09	2.08	19.58	6.22	12.4	6.06	+403	< 3	4.6	4.8

- : データ無し

* : 試験紙はリフレクトクァント[®] 硝酸テスト 3-90 mg/L を使用

表3 牧之原台地(静岡県)におけるNO₃⁻濃度の現地分析結果(反射式光度計)ならびにNO₃⁻濃度, Cl⁻濃度の機器分析結果(IC).
現地測定結果も参考のために表示した.

採水日	試料		標高 m	流量 m ³ /day	水温 ℃	pH	EC mS/m	DO mg/L	ORP _{SHE} mV	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻ mg/L
	試料名	種類								現地分析*	機器分析(IC)	
	T1	河川水	93.7	633.7	24.19	7.52	23.7	8.79	+582	7	5.9	4.9
	T2	河川水	87.9	233.5	27.23	7.71	15.1	8.29	+567	20	13.7	3.8
	T3	河川水	88.8	87.5	24.20	7.40	19.5	8.59	+586	32	26.0	5.7
	T4	河川水	88.8	1766.9	22.81	4.95	22.0	8.05	+696	46	44.2	6.3
	T5	河川水	97.5	2597.2	22.58	5.02	24.6	8.85	+709	57	56.9	7.3
	T6	河川水	94.9	7104.2	22.06	5.81	28.9	8.65	+668	66	67.3	7.1
	T7	茶畑からの直接排水	144.9	25.0	20.34	4.26	38.9	8.15	+738	90 <	101.1	11.2
	T8	河川水	87.0	189.7	21.66	6.19	27.5	8.90	+686	27	30.5	5.3
	T9	河川水	70.6	81.4	21.70	6.64	15.9	8.78	+659	12	11.0	4.3
	T10	河川水	174.6	1666.2	20.71	6.62	30.5	9.01	+654	71	72.5	7.2
	T11	河川水	109.8	137.8	21.90	6.70	21.4	8.70	+654	36	34.6	6.3
2022.8.28	T12	河川水	99.0	3015.5	21.91	6.76	27.0	8.78	+643	62	54.2	7.4
2022.8.29	T13	河川水	119.6	664.6	20.46	7.02	24.9	9.26	+622	50	51.3	7.1
	T14	河川水	108.8	47.9	21.23	7.10	24.5	9.27	+608	10	8.8	4.6
	T15	河川水	113.0	179.4	23.47	7.26	30.6	8.98	+584	60	59.0	7.5
	T16	河川水	116.4	403.1	22.46	7.32	18.1	9.00	+606	19	16.2	4.6
	T17	河川水	118.8	1441.2	21.47	7.26	28.0	9.14	+607	64	57.2	6.8
	T18	河川水	131.4	1498.2	22.37	7.29	20.2	8.76	+597	26	23.1	4.9
	T19	河川水	173.6	57.3	23.23	6.99	20.9	8.68	+530	28	28.1	4.8
	T20	河川水	158.9	818.4	21.25	6.91	19.2	8.84	+574	40	40.1	5.6
	T21	河川水	249.0	263.3	22.15	5.49	28.0	8.29	+679	54	45.4	6.4
	T22	河川水	175.3	14.4	23.99	4.19	41.2	8.13	+741	90 <	100.0	11.8
	T23	河川水	152.2	129.6	18.82	4.60	40.0	9.12	+748	90 <	99.9	11.8
	T24	河川水	217.7	777.6	22.33	5.73	31.4	9.53	+689	62	66.4	7.3

* : 試験紙はリフレクトクァント[®] 硝酸テスト 3-90 mg/L を使用

表4 金子台（東京都・埼玉県）におけるNO₃⁻濃度の現地分析結果（反射式光度計）ならびにNO₃⁻濃度、Cl⁻濃度の機器分析結果（IC）。
現地測定結果も参考のために表示した。

採水日	時間	試料		標高 m	井戸 深度 m	地下 水位 m	水温 ℃	pH	EC mS/m	DO mg/L	ORP _{SHE} mV	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻ mg/L
		試料名	種類									現地分析*	機器分析(IC)	
2021.6.03	9:46	D1	地下水	16.2	-	-	20.83	7.56	19.8	7.55	+402	14	14.2	12.0
	10:16	D2	地下水	12.8	-	-	18.24	6.56	30.4	6.03	+439	29	27.9	17.6
	12:32	D3	地下水	10.7	-	-	18.98	6.42	24.4	8.83	+417	21	24.7	14.5
	13:25	D4	地下水	10.4	-	-	19.97	6.57	27.8	3.21	+385	19	20.0	16.3
	15:30	D5	地下水	20.0	-	-	19.61	6.35	28.0	5.01	+906	16	15.9	18.5
	16:10	D6	地下水	19.8	-	-	20.41	6.29	25.8	3.96	+563	9	12.5	17.1
	17:30	D7	地下水	31.8	11.50	11.05	20.00	7.20	19.7	6.60	+512	14	11.8	10.0
2021.6.05	-	D8	地下水	167.5	11.55	7.93	17.40	6.21	14.5	8.70	+481	23	24.1	9.5
	11:05	D9	地下水	167.2	6.58	4.95	16.87	6.27	18.8	7.05	+459	19	20.6	4.9
	11:30	D10	地下水	166.8	-	-	22.61	6.13	18.6	8.62	+450	24	25.3	6.8
	11:54	D11	地下水	161.5	8.87	3.48	17.70	6.52	21.9	7.27	+473	17	19.7	10.2
	13:30	D12	地下水	153.5	19.07	17.58	18.07	5.98	30.0	4.47	+470	26	26.2	41.5
	14:45	D13	地下水	141.9	-	-	18.23	5.87	23.8	7.27	+482	32	36.0	22.7
	15:00	D14	地下水	129.7	12.40	7.80	20.33	6.26	29.2	8.77	+482	28	30.3	35.3
	15:30	D15	地下水	124.2	-	-	21.47	7.79	38.8	7.65	+431	35	37.5	19.9
	15:50	D16	地下水	129.2	18.75	17.90	18.36	5.96	23.7	7.32	+465	44	47.6	18.0
	16:50	D17	地下水	111.6	-	-	20.19	6.05	20.3	9.45	+460	41	44.5	9.4
2021.6.07	9:45	D18	地下水	76.7	-	20.97	18.85	6.04	16.3	6.57	+482	11	13.5	9.2
	10:30	D19	地下水	48.9	-	-	21.42	6.48	19.2	10.02	+438	26	25.9	8.9
	10:50	D20	地下水	45.8	15.65	9.23	21.11	6.05	18.5	8.32	+376	16	22.7	9.1
	11:30	D21	地下水	38.5	11.74	10.50	21.54	6.03	19.2	7.34	+462	21	24.7	9.4
	11:50	D22	地下水	43.2	14.02	6.31	17.98	6.08	18.3	6.71	+443	24	27.9	8.4
	12:30	D23	地下水	51.9	15.87	9.82	18.25	6.95	24.4	7.84	+464	43	48.3	16.6
	13:40	D24	地下水	99.7	22.38	21.47	23.27	5.91	30.0	6.95	+454	90 <	104.6	15.1
	14:00	D25	地下水	97.2	16.27	7.00	22.30	6.07	15.6	7.50	+469	31	28.1	7.6
	14:50	D26	地下水	178.6	19.85	17.10	17.68	6.32	17.2	8.02	+458	17	18.5	6.3

- : データ無し

* : 試験紙はリフレクトクェント[®] 硝酸テスト 3-90 mg/L を使用

表5 荒川扇状地（埼玉県）におけるNO₃⁻濃度の現地分析結果（反射式光度計）ならびにNO₃⁻濃度、Cl⁻濃度の機器分析結果（IC）。
現地測定結果も参考のために表示した。

採水日	時間	試料		標高 m	井戸 深度 m	地下 水位 m	流量 m ³ /day	水温 ℃	pH	EC mS/m	DO mg/L	ORP _{SHE} mV	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻ mg/L
		試料名	種類										現地分析*	機器分析(IC)	
2021.5.05	11:20	I1	地下水	43.6	-	3.70	-	17.78	6.49	24.5	8.62	+657	18	22.9	11.5
	12:15	I2	地下水	29.4	-	1.70	-	17.50	6.72	45.6	1.36	+665	26	32.5	23.8
	13:50	I3	地下水	76.0	3.40	2.79	-	16.66	6.30	30.8	7.38	+670	60	66.2	14.0
	14:20	I4	地下水	75.6	4.01	1.85	-	15.71	6.90	49.5	7.27	+657	90 <	134.6	26.3
	15:10	I5	地下水	74.0	-	-	28	14.90	6.51	28.7	5.54	+646	27	31.0	14.3
2021.7.19	-	I4	地下水	75.6	4.36	1.48	-	16.97	6.05	52.8	7.16	+630	38	155.4	28.7
2021.8.25	9:14	I6	地下水	100.9	2.96	0.96	-	20.45	6.52	32.6	4.87	+625	38	39.2	9.5
	9:40	I7	地下水	85.9	8.50	1.17	-	17.44	6.72	32.4	8.45	+617	61	49.7	16.2
	10:10	I8	地下水	86.7	4.44	1.87	-	19.40	6.41	32.5	6.62	+606	41	38.1	12.2
	10:30	I9	地下水	83.4	15.42	2.92	-	19.69	6.37	22.9	7.29	+619	27	30.3	7.2
	11:20	I10	地下水	78.8	6.95	1.96	-	19.10	6.16	14.5	7.88	+632	8	14.3	4.9
	11:50	I11	地下水	76.7	5.78	2.18	-	20.57	6.28	54.3	5.43	+586	112	105.2	30.9
	13:00	I12	地下水	75.6	9.06	1.62	-	19.96	6.12	33.2	4.45	+653	49	56.1	16.7
	13:25	I13	地下水	72.5	7.47	2.58	-	19.15	6.18	59.8	7.12	+617	76	83.1	61.4
	15:20	I14	地下水	37.7	-	1.35	7900	18.26	6.06	49.7	7.72	+608	86	92.9	31.2
	16:00	I1	地下水	43.3	-	3.40	-	20.23	6.29	23.2	7.45	+614	25	26.7	7.3
	16:30	I15	地下水	47.6	12.29	5.17	-	18.81	6.11	50.2	8.55	+629	85	97.1	32.4
17:00	I16	地下水	66.8	2.66	1.65	-	19.93	6.04	25.6	6.56	+638	46	54.1	7.7	
2021.9.28	9:30	I17	地下水	64.5	8.68	1.75	-	22.31	7.27	29.5	4.33	+582	8	11.4	21.0
	10:00	I18	地下水	60.8	14.82	6.42	-	18.73	6.32	49.2	6.44	+606	105	93.9	26.0
	10:30	I19	地下水	78.1	7.63	2.64	-	20.30	6.16	57.2	7.92	+667	134	132.0	21.5
	11:00	I20	地下水	68.3	11.59	3.86	-	21.31	6.63	34.5	6.10	+659	31	33.9	18.6

- : データ無し

* : 2021年 5, 7月の試験紙はリフレクトクェント[®] 硝酸テスト 3-90 mg/L, 2021年 8, 9月の試験紙はリフレクトクェン
ト[®] 硝酸テスト 5-225 mg/L を使用

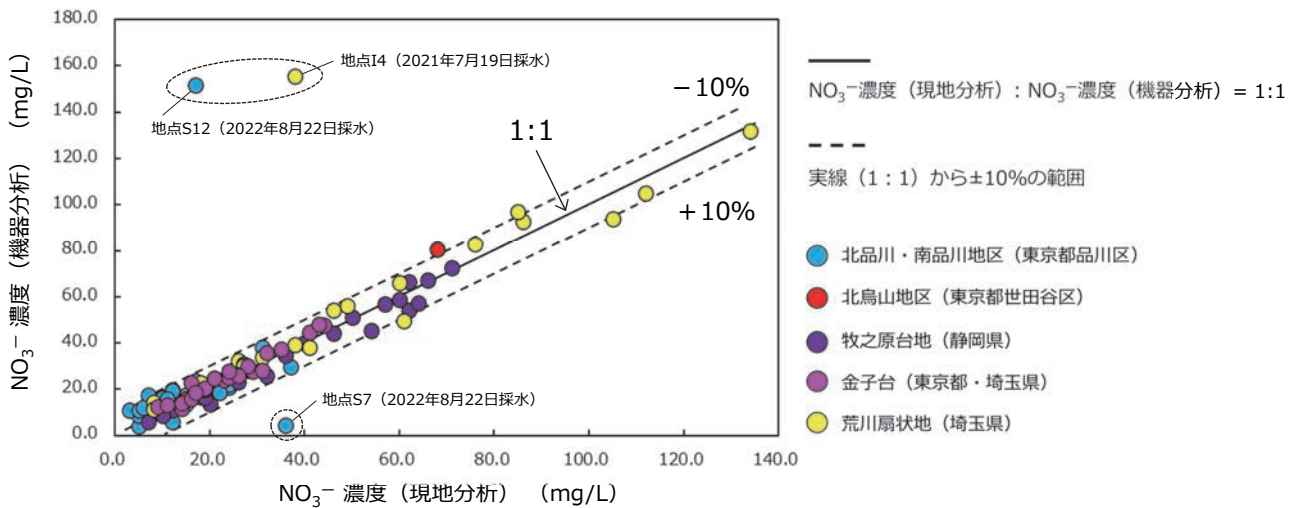


図5 現地分析（反射式光度計）による NO_3^- 濃度と機器分析（IC）による NO_3^- 濃度の関係。

現地分析で $< 3 \text{ mg/L}$ 、 90 mg/L と示された地点を除く。点線で囲まれた地点については本文参照。

一方、図5の点線内の荒川扇状地の地点I4（2021年7月19日採水）においても、現地分析の NO_3^- 濃度は機器分析のその1/4程度の低い濃度を示したが、地点I4の Cl^- は 28.7 mg/L と分析に影響しない濃度である。さらに、関東化学（株）²⁾と比較しても、その他の夾雑物質も NO_3^- 濃度の分析に影響を及ぼすほどの濃度ではない。この地点I4は2021年5月5日にも採水・分析しており（表5）、その時の NO_3^- 濃度は 90 mg/L （現地分析）、 134.6 mg/L （機器分析）と整合的な結果であったことから、2021年7月の現地分析時には操作ミスあるいは分析値の読み取り・記載ミス等、なんらかの不手際があったものと考えられる。また、図5の同じく点線内の北品川・南品川地区の地点S7（2022年8月22日採水）では、現地分析の NO_3^- 濃度の方が機器分析より遥かに高い濃度を示したが、この地点S7では2022年2月6日にも採水・分析しており（表1）、その時の NO_3^- 濃度は $< 3 \text{ mg/L}$ （現地分析）、 5.1 mg/L （機器分析）と整合的な結果であった。このため、上述した地点I4と同様に、2022年8月の地点S7での現地分析時にも操作ミスあるいは何らかの不手際があった可能性が考えられる。あるいは、現地分析の NO_3^- 濃度の方が高い値を示していることから、一時的な水試料の濁りや着色が原因で、現地分析において過大な分析値がもたらされた可能性も否定できない。

以上のように、都市域、農業地域および畜産地域の天然水（地下水・河川水）を対象とした合計104事例について検討した結果、夾雑物質による影響と推定される事例が1件、操作ミス等を含む原因不明の事例が2件あったが、それ以外は現地分析と機器分析の分析結果は $\pm 10\%$ の範囲内に収まった（決定係数： $R^2=0.9646$ ）。す

なわち、反射式光度計を用いることで、迅速で高精度な NO_3^- 濃度分析が可能になったことが明らかとなり、現地分析におけるその有効性が示された。一方で、北品川・南品川地区の河川水のように海水の混入によってその Cl^- 濃度が高い場合や、塩分濃度が高い温鉱泉水や工業・農業排水等の分析の際には NO_3^- 濃度の分析精度が著しく低くなる可能性があるため、十分な注意を払う必要がある。さらに、水試料の着色や濁りは真の NO_3^- 濃度より高い分析結果をもたらす可能性があることにも注意すべきであろう。

5. おわりに

簡易反射式光度計を用いた現地分析とイオンクロマトグラフィーによる機器分析で得られた NO_3^- 濃度を104事例について比較した結果、両者の分析値は $\pm 10\%$ の範囲内（決定係数： $R^2=0.9646$ ）にあった。このように、簡易分析法であるにもかかわらず、反射式光度計を用いることで、迅速かつ高精度な NO_3^- 濃度分析が現地において可能なことが明らかとなった。104事例のうちの3件においては現地分析と機器分析の分析値に著しい差が確認されたが、その1件については夾雑物質（ Cl^- ）の影響によるものと推定された。また、簡易反射式光度計による分析では、真の NO_3^- 濃度（イオンクロマトグラフィーによる分析値）が 10 mg/L 程度以下の場合、その結果を $< 3 \text{ mg/L}$ と過小評価する事例が多いことも明らかとなった。

本簡易反射式光度計は、本体サイズ： $184 \times 80 \times 40 \text{ mm}$ 、質量： 275 g 、電源：単4乾電池（4本）と、か

さばらない形状で持ち運びしやすいため、様々な地域での野外調査に有効であると考えられる。ちなみに、本体135,000円(税抜)／1台である。また、本研究で用いた試験紙であるリフレクトクアント[®]硝酸テスト3-90 mg/Lは8,920円(税抜)／50枚、5-225 mg/Lは8,780円(税抜)／50枚である。50枚=50回分であるため、1回分は180円程度(税抜)となる。購入に関して初期投資金額は大きいものの、その後は「パックテスト」と同様の安価な費用で高精度のNO₃⁻濃度の分析が可能となる。本研究で使用した「RQフレックス[®]プラス10」の後継機種である「RQフレックス[®]20」(17246-1M / 1.17246.0001, Merck Millipore社製)も販売されている。野外調査や現地環境教育等の色々なケースにおいて、操作が容易で高精度の分析値が迅速に得られる本器の今後の活用が期待される。

謝辞

地下水試料の採水に際しては、地域住民の方々ならびに関係自治体から多大なご協力をいただいた。また、本学卒業生の石澤芙雪氏、新立菜々佳氏、眞野福海氏、宮岡陽乃氏、占野達也氏、福井弘樹氏には、それぞれの研究地域に関する貴重な情報を提供していただいた。記して感謝いたします。

本研究の一部は、東京地学協会の令和5年度調査・研究助成を受けたものである。

注

- 1) 農林水産省 日本一の大茶園「牧之原」
https://www.maff.go.jp/j/nousin/sekkei/museum/m_siki/33_makino/ [参照 2023/12/9]
- 2) 関東化学株式会社 リフレクトクアント[®]／リフレクトクアント[®]プラス／アグロチェック 取扱説明書
https://www.kanto.co.jp/dcms_media/other/reflectoquant_manual.pdf [参照 2023/12/10]

参考文献

- Ford, M. and Tellam, J.H. (1994): Source, type and extent of inorganic contamination within the Birmingham urban aquifer system, UK. *Journal of Hydrology*, 156, 101-135.
- 原 嘉隆 (2015): 土壌の0.2 M塩酸抽出液における小型反射式光度計を用いた無機態窒素・リン酸・加里の簡易分析. *日本土壤肥料学雑誌*, 86, 33-37.
- 石澤芙雪 (2022a): 荒川扇状地における浅層地下水の水質とその形成プロセス. 2021年度立正大学環境システム学科卒業論文. 33p.

- 石澤芙雪・安原正也・李 盛源・伊東優希・中村高志 (2022b): 埼玉県荒川扇状地の浅層地下水システムに関する地球化学的研究. 日本地球惑星科学連合2022年大会, AHW26-P03.
- 伊東優希・安原正也・李 盛源・中村高志・稲村明彦 (2020): 東京都品川区の浅層地下水の地球化学的性状について. *地球環境研究*, 22, 111-121.
- 伊東優希・安原正也・李 盛源・中村高志・稲村明彦 (2023a): 硝酸イオンによる都市域の地下水汚染 - 東京都品川区を例に -. *地学雑誌*, 132, 141-160.
- 伊東優希・安原正也・李 盛源・浅井和由 (2023b): 東京都品川区の浅層地下水の硫酸イオン濃度とその起源について. 日本地球惑星科学連合2023年大会, AHW23-08.
- 紅林孝幸 (2018): 反射式光度計 - RQフレックス[®] - を利用した醤油中のグルタミン酸分析. *日本醸造協会誌*, 113, 456-461.
- 李 盛源・田瀬則雄 (2007): 酸化的浅層地下水における硝酸性窒素の原位置浄化. *地下水学会誌*, 49, 97-114.
- 中村高志・風間ふたば (2010): 扇状地河川における出水時の硝酸イオンの流出～水の酸素安定同位体比を用いた検討～. *日本水環境学会誌*, 33, 11-16.
- Nakamura, T., Osaka, K., Chapagain, S.K. and Nishida, K. (2023): Nitrogen contamination and denitrification occurrence in shallow groundwater of urbanized area at Kathmandu Valley, Nepal. *Journal of Geography (Chigaku Zasshi)*, 132, 183-196.
- 占野達也 (2023): 静岡県牧之原台地の茶畑への施肥が周辺河川に及ぼす影響について. 2022年度立正大学環境システム学科卒業論文. 67p.
- 新立菜々佳 (2022): 埼玉県金子台における硝酸性窒素の起源と地下水水質形成プロセスについて. 2021年度立正大学環境システム学科卒業論文. 108p.
- 田瀬則雄 (2012): わが国における地下水汚染の現状と課題. *安全工学*, 51, 290-296.
- 玉村修司・酒井利彰・清水 了・石島洋二・五十嵐敏文 (2012): 冷蔵および冷凍保存された地下水中の無機態窒素濃度と有機物濃度の変動. *地下水学会誌*, 54, 107-116.
- 山崎秀太郎・中山大地・松山 洋 (2011): 施肥に伴う硝酸態窒素の河川流出に関する実証的研究 - 狭山茶園地帯を対象に -. *水文・水資源学会誌*, 24, 202-215.
- 山中 勝 (2023): 扇状地における硝酸性窒素による地下水汚染機構 - 汚染事例における背景・要因および特徴について -. *地学雑誌*, 132, 127-139.
- 安原正也・稲村明彦・中村高志・林 武司・浅井和由 (2015): 東京・石神井川流域の浅層地下水中の硝酸ならびに硫酸イオンの起源について. 日本地球惑星科学連合2015年大会, AHW25-P05.
- 張 平星・山本美知留 (2022): 埼玉県入間市金子地区の旧道沿いにおけるお茶の景観分析に基づく狭山茶散策ルートの提案. *東京農大農学集報*, 66, 104-113.

Quantitative Analysis of Nitrate Ion in Groundwater and River water: Comparison of a Simple Reflectometer and an Ion Chromatograph

ITOH Yuki*, LEE Seongwon**, and YASUHARA Masaya**

* Graduate School of Geo-Environmental Science, Rissho University

** Faculty of Geo-Environmental Science, Rissho University

Abstract :

This study examined the accuracy and validity of the results of on-site analysis of NO_3^- concentration using a simple reflectometer Merck Millipore, RQflex[®] 10 plus. A comparison of 104 cases of NO_3^- concentration measurements of groundwater and river water based on 1) on-site analysis using a reflectometer and 2) instrumental analysis in the laboratory using an ion chromatograph showed that, despite the on-site analysis by a reflectometer being a simple method, both were within $\pm 10\%$ (coefficient of determination: $R^2 = 0.9646$). A reflectometer can provide highly accurate NO_3^- measurements and its use in the future field studies is recommended as the rapid and efficient means of NO_3^- concentration measurement.

Key words : groundwater, river water, nitrate ion, simple reflectometer, ion chromatograph

