

亜硝酸態窒素の分析方法の検討及び飲用井戸の亜硝酸態窒素の測定状況について

Concerning the Examination of Nitrite-nitrogen Analysis Methods and the Measurement Situation of Nitrite-nitrogen in Drinking Wells

羽座 重男 西山 由加里
Shigeo HAZA Yukari NISHIYAMA

要 旨

平成26年2月28日付け厚生労働省令第15号「水質基準に関する省令の一部改正」により、水道水質基準に、従来の「硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素」（基準：10mg/L以下）とは別に、「亜硝酸態窒素」単独で基準が設定された。その基準は0.04mg/L以下と極めて低い濃度が設定され、平成26年4月1日より施行となった。分析方法を検討した結果、従来の電気伝導度検出器を用いた方法は、直前に溶出する塩化物イオンの影響が顕著であり、塩化物イオンの濃度によっては、新基準の定量下限値を満足できなかったが、紫外線可視吸光光度検出器を用いた方法では、塩化物イオンの濃度によらず定量下限値を満足できた。

キーワード：亜硝酸態窒素 電気伝導度検出器 紫外線可視吸光光度検出器

I はじめに

亜硝酸態窒素は、近年の知見から低濃度でも乳幼児にメトヘモグロビン血症を発症させることが明らかになってきたことから、平成26年2月28日付け厚生労働省令第15号「水質基準に関する省令の一部改正」により、水道水質基準に、従来の「硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素」（基準：10mg/L以下）とは別に、「亜硝酸態窒素」単独で0.04mg/L以下と極めて低い濃度の基準が設定された。亜硝酸態窒素の分析方法は、イオンクロマトグラフによる陰イオン一斉分析法が規定されており¹⁾、電気伝導度検出器を用いれば、他の陰イオン分析成分の同時定量が可能である。しかし、今回定められた亜硝酸態窒素では、基準値の10分の1、すなわち0.004mg/Lが定量下限値として求められる²⁾。このことから、直前に溶出する塩化物イオンのテーリングの影響を強く受ける³⁾電気伝導度検出器では、定量下限値を満足できないことが予測される。そこで、塩化物イオンの影響の少ない、紫外線可視吸光光度検出器を追加し分析方法の検討及び井戸水を対象として亜硝酸態窒素の分析を行った結果、若干の知見を得たので報告する。

は、紫外線可視吸光光度検出器を追加したのみである。なお、Dionex IonPacAS12Aは、陰イオン分析において広く使用されている分離カラムであり、この一連の分析に必要な時間は、データ取り込み時間14分を含めて約17分である。

表1：分析条件

IC装置：	Dionex ICS-1000
カラム：	Dionex IonPacAS12A(4×200mm) Dionex IonPacAG12A(4×50mm)
溶離液：	2.7mmol/L Na ₂ CO ₃ 0.3mmol/L NaHCO ₃
流量：	1.5mL/min
サブプレッサ：	Dionex AERS-500 リサイクルモード、22mA
検出器：	電気伝導度検出器 紫外線可視吸光光度検出器(λ=210nm)
試料注入量：	100μL

II 分析方法の検討

1 分析条件

分析条件は表1のとおりとした。従来法からの変更点

2 直線性と再現性の確認

亜硝酸態窒素の標準液を用い0.004~0.04mg/Lの濃度の検量線を作成したところ、相関係数は電気伝導度検出

器で0.9999、紫外線可視吸光光度検出器($\lambda=210\text{nm}$)で0.9997と、いずれも良好な直線性を示した(図1)。また、0.004mg/Lの再現性(N=10の変動係数)は、電気伝導度検出器で2.2%、紫外線可視吸光光度検出器($\lambda=210\text{nm}$)で2.7%であった(表2)。

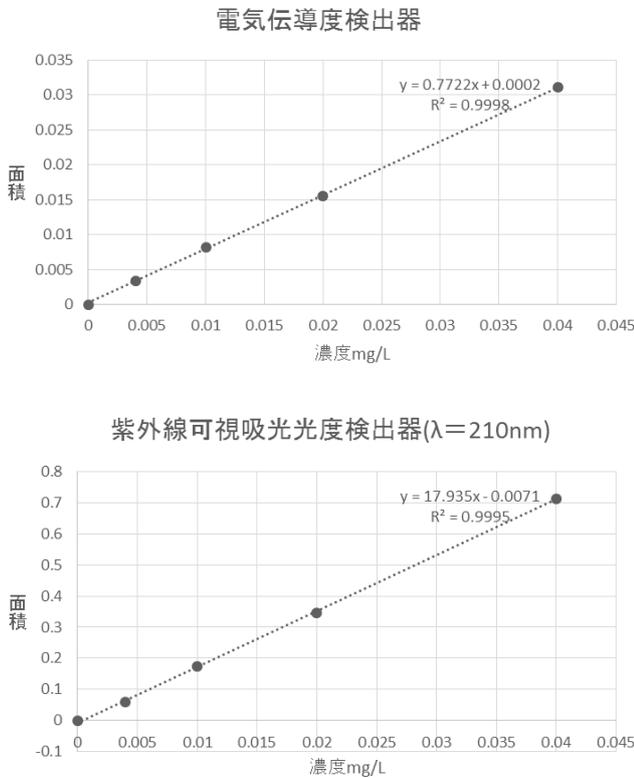


図1 亜硝酸態窒素の検量線

表2: 直線性、再現性

	電気伝導度 検出器	紫外線可視吸光光度 検出器 ($\lambda=210\text{nm}$)
直線性	0.9999	0.9997
0.004 mg/L 再現性*1	2.2%	2.7%

*1: N=10の変動係数

表3 亜硝酸態窒素の回収率等

塩化物イオン濃度(mg/L)	電気伝導度検出器											
	5		20		50		100		200		300	
亜硝酸態窒素濃度(mg/L)	0.004	0.04	0.004	0.04	0.004	0.04	0.004	0.04	0.004	0.04	0.004	0.04
測定値(mg/L)	0	0.03174	0	0.0205	0	0	0	0	0	0	0	0
再現性(%)*2	-	0.48	-	0.98	-	-	-	-	-	-	-	-
回収率(%)	-	79.4	-	51.3	-	-	-	-	-	-	-	-

塩化物イオン濃度(mg/L)	紫外線可視吸光光度検出器($\lambda=210\text{nm}$)											
	5		20		50		100		200		300	
亜硝酸態窒素濃度(mg/L)	0.004	0.04	0.004	0.04	0.004	0.04	0.004	0.04	0.004	0.04	0.004	0.04
測定値(mg/L)	0.00408	0.04048	0.00406	0.04092	0.00410	0.04122	0.00414	0.04088	0.00414	0.0409	0.00414	0.04074
再現性(%)*2	6.1	1.8	3.7	0.63	2.4	0.63	1.3	0.72	2.8	1.7	1.3	1.6
回収率(%)	102.0	101.2	101.5	102.3	102.5	103.1	103.5	102.2	103.5	102.3	103.5	101.9

*2: N=5の変動係数

3 塩化物イオンの影響

香川県内の井戸水の塩化物イオン濃度は、大半が5mg/L以上、300mg/L以下である。このことから、塩化物イオンの影響を調べるため、塩化物イオンがそれぞれ、5mg/L、20mg/L、50mg/L、100mg/L、200mg/L、300mg/Lになるように添加した亜硝酸態窒素濃度0.004mg/L、0.04mg/Lの標準液について各5回測定し、再現性、回収率を求めた。電気伝導度検出器では、定量下限値として求められる0.004mg/Lの標準液が、5mg/Lの塩化物イオンの添加でも、その影響で全く亜硝酸態窒素のピークを検出できなかった。基準値である0.04mg/Lについても、塩化物イオンの添加が5mg/Lの時に80%程度、20mg/L添加の時は50%程度と、塩化物イオンの濃度が高くなるに従って、回収率が低下し、塩化物イオン濃度50mg/L以上では、亜硝酸態窒素を全く回収することができなかった。紫外線可視吸光光度検出器($\lambda=210\text{nm}$)では、塩化物イオンの影響を受けず再現性、回収率ともに良好な結果が得られた(表3)。

III 飲用井戸の測定

1 調査期間

平成26年4月1日～平成29年3月31日

2 試料

依頼者が採水し、県内4保健福祉事務所等(東讃保健福祉事務所、小豆総合事務所、中讃保健福祉事務所、西讃保健福祉事務所)を通じて、当センターに分析依頼のあった619件の井戸水の内、細菌試験のみ(一般細菌数、大腸菌)の20件を除いた、599件についてイオンクロマトグラフ分析装置を用いて電気伝導度検出器と紫外線可視吸光光度検出器($\lambda=210\text{nm}$)で亜硝酸態窒素を分析した。

IV 結果及び考察

分析した 599 件の井戸水の内、紫外線可視吸光光度検出器($\lambda=210\text{nm}$)を用いた定量結果では、水道水質基準を適用した場合の定量下限値である 0.004mg/L 以上を検出したものは、30 件あり、その内、 0.04mg/L を超過したものは、2 件であった(表4)。

電気伝導度検出器と紫外線可視吸光光度検出器($\lambda=210\text{nm}$)で亜硝酸態窒素の定量結果を比較したところ、電気伝導度検出器で 0.004mg/L 未満であっても紫外線可視吸光光度法で 0.004mg/L を超過したものは、24 件あった。表5の No. 13 と No. 15 は塩化物イオンの濃度が高すぎるため電気伝導度検出器では、全くピークを検出することができなかった。紫外線可視吸光光度検出器($\lambda=210\text{nm}$)で 0.04mg/L を超過した2件については、電気伝導度検出器での定量値が、紫外線可視吸光光度検出器($\lambda=210\text{nm}$)の定量値に比べ半分近くであった。図2、3は、紫外線可視吸光光度検出器($\lambda=210\text{nm}$)で 0.04mg/L を超過した No. 29 の実際の電気伝導度検出器及び紫外線可視吸光光度検出器($\lambda=210\text{nm}$)のクロマトグラムである。電気伝導度検出器では、直前に溶出する塩化物イオンの影響を受けているが、紫外線可視吸光光度検出器($\lambda=210\text{nm}$)では、塩化物イオンの影響はなく、亜硝酸態窒素が綺麗に分離できている。

水道水質基準のような極めて低い濃度の亜硝酸態窒素の分析が求められる場合、電気伝導度検出器では、直前に溶出する塩化物イオンの影響を受け、正確な定量ができない恐れがあるため、紫外線可視吸光光度検出器($\lambda=210\text{nm}$)を用いた方法が有用である。

表4 紫外線可視吸光光度検出器($\lambda=210\text{nm}$)で亜硝酸態窒素 0.004mg/L 以上を検出したもの

No.	硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素 (mg/L)	紫外線可視吸光光度検出器 ($\lambda=210\text{nm}$)		塩化物イオン (mg/L)
		亜硝酸態窒素 (mg/L)	電気伝導度検出器	
1	0.6	0.011	0.009	2.3
2	2.0	0.005	0.004未満	18.2
3	2.5	0.007	0.004未満	11.9
4	0.6	0.009	0.004未満	33.7
5	0.1未満	0.009	0.004未満	33.0
6	2.6	0.007	0.004未満	22.2
7	0.1	0.010	0.004未満	8.2
8	1.5	0.007	0.004未満	11.1
9	2.0	0.009	0.004未満	10.4
10	3.0	0.009	0.004未満	16.0
11	1.3	0.008	0.004未満	13.1
12	1.7	0.076	0.039	21.7
13	24.5	0.060	0.027	57.1
14	0.6	0.005	0.004未満	6.2
15	3.3	0.007	0.004未満	37.6
16	3.2	0.010	0.004未満	9.4
17	0.5	0.004	0.004未満	14.2
18	0.6	0.004	0.004未満	20.4
19	0.2	0.005	0.004未満	7.7
20	1.8	0.007	-	623
21	1.3	0.006	0.004未満	4.7
22	8.5	0.009	0.004未満	71.6
23	24.0	0.008	-	154
24	3.9	0.015	0.004未満	56.4
25	0.7	0.012	0.004未満	19.8
26	4.1	0.016	0.004未満	24.2
27	0.2	0.022	0.012	6.0
28	0.2	0.014	0.004未満	6.6
29	0.1	0.006	0.004未満	6.9
30	1.0	0.005	0.004未満	12.4

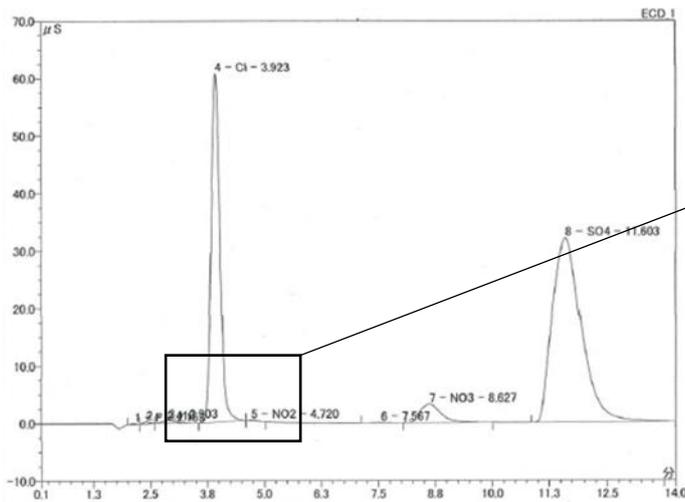
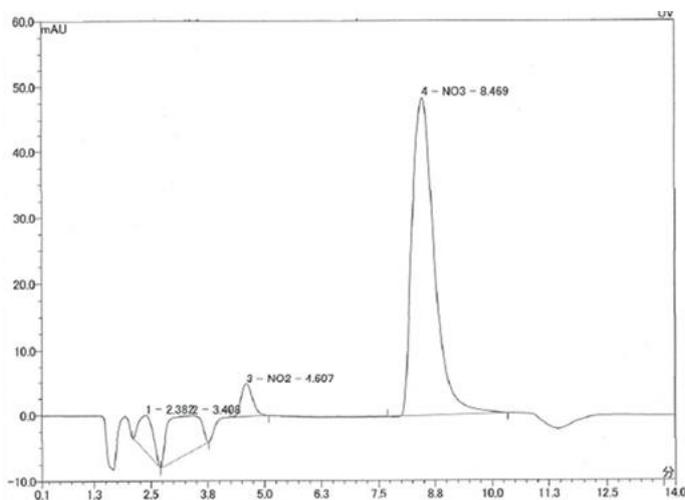
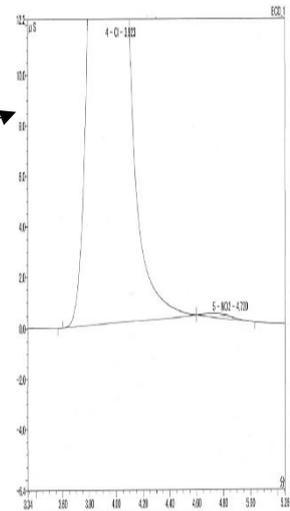


図2 電気伝導度検出器のクロマトグラフ

図3 紫外線可視吸光度検出器($\lambda=210\text{nm}$)
のクロマトグラフ

V まとめ

平成26年度～平成28年度に当センターに依頼のあった井戸水を用いて試験をしたところ、電気伝導度検出器では、直前に出現する塩化物イオンの影響を強く受け、低濃度の亜硝酸態窒素の定量は困難であるが、紫外線可視吸光度検出器($\lambda=210\text{nm}$)を用いることで、塩化物イオンの影響を受けずに低濃度の亜硝酸態窒素を精度よく測定できることが明らかとなった。

香川県は、ほぼ毎年夏場に渇水の恐れがあり、ひとたび渇水になれば、1度に200件を超える井戸水の亜硝酸態窒素、硝酸態窒素を測定する必要がある。電気伝導度検出器を用いて、低濃度の亜硝酸態窒素を定量するには、塩化物イオンとの溶出時間の差の大きい条件で分析する必要があり、一連の分析時間が長くなることが予想されるが、紫外線可視吸光度検出器($\lambda=210\text{nm}$)を用いることで、塩化物イオンの影響を除くことができ、これま

で同様の分析時間で対応できることが明らかになった。

文献

- 1) 厚生労働省：厚生労働省告示第261号「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」,(2003)
- 2) 厚生労働省：健水発第1010001号「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について」,(2003)
- 3) 上原智加、川上千尋、堀切裕子、谷村俊史、梅本雅之：イオンクロマトグラフィーによる亜硝酸態窒素分析における塩化物イオンの影響 山口県環境保健センター所報 第57号72-74,(2015)