

水道水中における亜硝酸態窒素の挙動と分析方法の検討

－水質基準逐次改正への対応－

大阪市水道局 ○ 北川 康人

原 郁夫

森口 泰男

服部 晋也

1 はじめに

亜硝酸態窒素は水質基準項目に硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素として挙げられており、合計量として 10mg/L 以下が設定されている。加えて、水質管理目標設定項目として、目標値 0.05mg/L 以下(暫定)が定められている。

今般、厚生労働省食品安全委員会により 0.04mg/L という新たな評価値と暫定扱いを取りやめることが提示され、全国の過去 5 年分(平成 18 年度～平成 22 年度)の水質検査結果(浄水(給水栓水))から求められた評価値に対する超過状況も勘案して、平成 25 年 3 月に行われた厚生労働省生活環境審議会水道部会において亜硝酸態窒素の水質基準項目への見直しが提案された。¹⁾²⁾

しかしながら、塩素処理された水道水の場合、亜硝酸態窒素は硝酸態窒素へ酸化されるため、水道水中に亜硝酸態窒素は検出されないと想定される。また、水質基準項目に設定された場合の新評価値として 0.04 mg/L が提案されており、水質管理上、新基準値の 10 分の 1、すなわち 0.004 mg/L という極低濃度まで精度よく測定することが求められる。

本論文では、残留塩素存在下での亜硝酸態窒素の挙動を調査するとともに、極低濃度領域の亜硝酸態窒素の分析における課題を明らかにし、精度よく測定するための分析方法を検討した。

2 調査方法

2.1 試薬

亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素は化学分析用(関東化学)、ジクロロ酢酸は試薬特級(和光純薬工業)、次亜塩素酸ナトリウムは水道用薬品として本市の浄水場で使用しているもので有効塩素濃度が約 13%のものを用いた。実験に使用した精製水は超純水製造装置(Milli-Q Integral 10、メルク)で製造したものを使用した。

2.2 分析方法

亜硝酸態窒素、硝酸態窒素等は、イオンクロマトグラフ分析計(以下、IC)(DX-320、ダイオネクス)を用いて厚生労働大臣が定める方法の「別表第 13」の方法で実施し、残留塩素は分光光度計(UV-2450、島津製作所)を用いて DPD 法により測定した³⁾。

2.3 低濃度領域の亜硝酸態窒素の分析と汚染源の調査

亜硝酸態窒素は新基準値として 0.04 mg/L が提案されているため、新基準値の 10 分の 1 である 0.004 mg/L を定量下限値として設定する必要がある。しかしながら、過去のブランク水の測定結果より、亜硝酸態窒素の濃度レベルを確認したところ、最大で 0.003mg/L に相当するピークが認められた。精製水が汚染される濃度レベルは、定量下限値以下であったものの、分析操作中に汚染の影響を受けていると推察されたため、測定精度の向上には汚染源の特定とその低減方法について検討する必要がある。そこで、精製水を 3 種類の設定条件において放置し、亜硝酸態窒素の経時変化を調査した。また亜硝酸態窒素とジクロロ酢酸の保持時間が近いため、定量の際にピークを誤認する可能性も考えられることから、亜硝酸態窒素測定時のジクロロ酢酸の影響につい

でも調査した。

2.4 塩素添加による亜硝酸態窒素の挙動

残留塩素存在下における亜硝酸態窒素の挙動を調査するため、次の実験を実施した。まず、次亜塩素酸ナトリウムを目標とする塩素濃度となるように精製水で希釈塩素水を作成し、あらかじめその遊離残留塩素濃度を測定する。その後、希釈塩素水に亜硝酸窒素濃度が0.1mg/Lとなるように添加し、1時間冷暗所に静置した後、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素及び遊離残留塩素の測定を行った。

3 結果と考察

3.1 亜硝酸態窒素の汚染源調査

亜硝酸態窒素と臭素酸はICの同一の分離部を使用し、臭素酸は分離後に 1.2mmol 亜硝酸ナトリウム溶液で反応させている。亜硝酸態窒素と臭素酸は同時期に測定することが多いため、亜硝酸態窒素を分析する際は反応部の亜硝酸ナトリウム溶液からの汚染が考えられる。また亜硝酸は大気汚染物質の窒素化合物として知られていることから、精製水が空気に触れることで精製水中に亜硝酸態窒素が確認される可能性がある。これらの汚染源からの影響を明らかにするために①～③の設定条件について調査した。

- ① デシケータ内に精製水を入れた 100mLのビーカーを保管し、18 時間後、42 時間後測定した。
- ② 精製水を入れた 100mLのビーカーを水質分析による亜硝酸態窒素の汚染の影響がないと考えた細菌室に放置し、18 時間後、42 時間後測定した。
- ③ デシケータ内に 1.2mmol 亜硝酸ナトリウム溶液 1Lと精製水を入れた 100mLのビーカーを保管し、18 時間後、42 時間後、測定した。

図-1に各設定条件における亜硝酸態窒素濃度を示した。設定条件①のデシケータ内に精製水を保管した閉鎖系の場合、亜硝酸態窒素はほとんど増加しなかった一方で、設定条件②の開放系は 42 時間後に 0.004mg/L の定量下限値濃度まで増加した。

これらのことから、精製水中には亜硝酸態窒素は含まれていないものの、亜硝酸態窒素を含む外気による汚染が示唆された。また設定条件③は閉鎖系における亜硝酸ナトリウム溶液の影響を調査したものであるが、42 時間後に 0.040mg/Lを超過し、設定条件②の 10 倍濃度まで増加する結果となった。

以上の結果より、精製水が汚染される経路として環境が想定されることから、標準液の調製や試料及び器具の保管等する場所を注意し、特に反応試薬で用いる亜硝酸ナトリウム溶液からの影響に注意する必要がある。

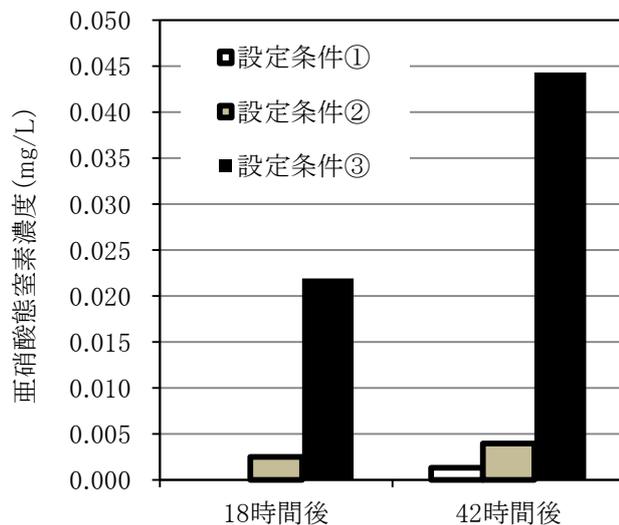


図-1 各設定条件における亜硝酸態窒素濃度

3.2 亜硝酸態窒素のピークの誤認

本市の分析条件における保持時間付近である 12 分～14 分の間には亜硝酸態窒素の他にジクロロ酢酸が検出されるが、図-2 に示すとおり、ジクロロ酢酸の保持時間は亜硝酸態窒素に極めて近く、ピークを誤認する可能性が考えられる。そこで、ジクロロ酢酸を 1mg/L を測定し、この時に得られたピーク面積を亜硝酸ナトリウムとして換算すると、0.095mg/L となり、ジクロロ酢酸の約 10 分の 1 程度の濃度になることが分かった。本市の平成 24 年度における浄水のジクロロ酢酸の濃度は最大でも 0.001mg/L であったことから、そのピークを亜硝酸態窒素と誤認しても、亜硝酸態窒素の濃度は約 0.0001mg/L となり、測定に影響を与えるものではなかった。

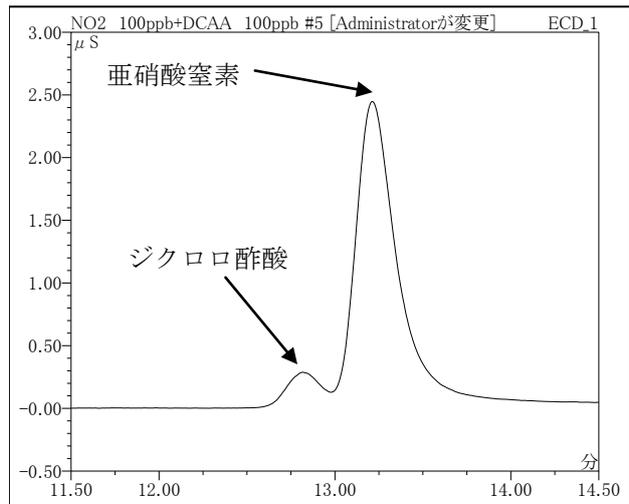


図-2 ジクロロ酢酸と亜硝酸態窒素のクロマトグラム

3.3 低濃度領域における亜硝酸態窒素の分析方法の検討

低濃度における亜硝酸態窒素の分析方法の妥当性を確認するために、亜硝酸態窒素濃度 0、0.002、0.005、0.010、0.015、0.020mg/L の標準液を作成し、各標準液について 5 回測定した時の面積値の平均値、変動係数及び誤差率を表-1 に、検量線及び変動係数と濃度との関係の曲線を図-3 に示した。図-3 の曲線より、変動係数が 10% 値をべき乗の回帰式より推測すると、0.003mg/L となった。また誤差率は 0.005mg/L において 10% 以下であり、かつ変動係数も 10% 以下であったことから、概ね新基準値の 10 分の 1 である 0.004mg/L を満たすことができている。

表-1 各標準液における測定結果

標準液濃度 (mg/L)	面積値 (n=5)	標準偏差	変動係数 (%)	誤差率 (%)
0	0.006	0.003	54.8	-1.5
0.002	0.019	0.005	24.1	-4.4
0.005	0.037	0.001	2.7	2.2
0.010	0.072	0.002	3.1	1.3
0.015	0.104	0.004	4.1	-1.0
0.020	0.134	0.007	5.4	-1.5

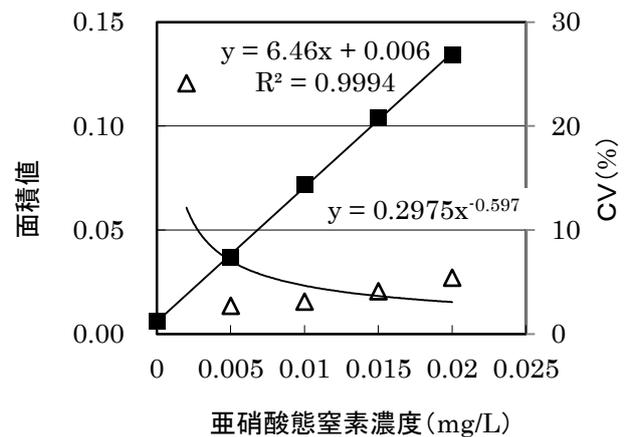


図-3 亜硝酸態窒素の検量線及び変動係数と濃度の関係

3.4 残留塩素存在下での亜硝酸態窒素の挙動

表-2 に残留塩素存在下における亜硝酸態窒素の挙動の調査結果を示し、図-4 にはその時の濃度推移を示した。亜硝酸態窒素は式(1)のように塩素によって硝酸態窒素に酸化され、塩素の理論反応量は亜硝酸態窒

素 1mg に対し、塩素 5mg/L であり、伴って硝酸態窒素が 1mg/L が生成される。



今回の実験では、約 0.1mg/L の亜硝酸態窒素が塩素濃度 0.5mg/L 付近で消失し、一方で硝酸態窒素が亜硝酸態窒素の初期濃度と同一となったことから、概ね理論値と一致する結果となった。その後、希釈塩素濃度が増加による亜硝酸態窒素と硝酸態窒素の濃度に大きな変化は生じなかった。

これらの結果より、水道水のような遊離塩素が存在している場合には亜硝酸態窒素はほとんど全て硝酸態窒素に酸化されるため、定量下限値を超えて検出されることはないと考えられた。

表-2 残留塩素存在下における調査結果

希釈塩素水における 塩素濃度 (mg/L)	1 時間後		
	亜硝酸態窒素 (mg/L)	硝酸態窒素 (mg/L)	遊離残留塩素 濃度 (mg/L)
0	0.103	—	—
0.19	0.068	0.041	<0.05
0.51	<0.004	0.105	<0.05
0.84	<0.004	0.101	0.36
1.15	<0.004	0.108	0.67

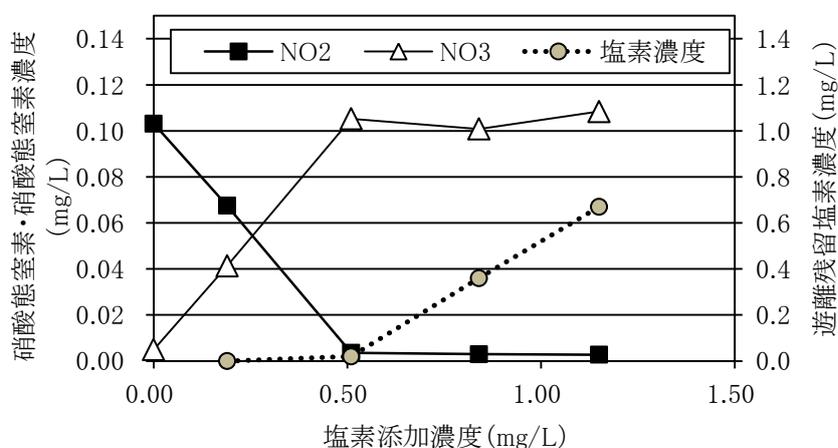


図-4 塩素処理による亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素の挙動

4 まとめ

- 1) 精製水には亜硝酸態窒素は含まれていないものの、外気や臭素酸測定時に使用する亜硝酸ナトリウムが汚染源として影響するため、分析操作時にはICの近くで試料調整をしないことや洗ビンを使用しないこと等に注意して測定しなければならない。
- 2) 亜硝酸態窒素の保持時間の付近にジクロロ酢酸が検出されるが、ジクロロ酢酸が基準値で検出された場合、亜硝酸態窒素濃度の 0.004mg/L 相当のピークとなるため、ジクロロ酢酸の濃度が高い試料を測定する際は注意が必要である。
- 3) 汚染源の影響を考慮し、分析方法を確立させた結果、定量下限値は新基準値に設定されることが考えられる 0.04mg/L の 10 分の 1 を十分満たすことができた。
- 4) 遊離残留塩素下における亜硝酸態窒素は硝酸態窒素に酸化されるため、定量下限値を超えて検出されることはないと考えられる。

5 参考文献

- 1) 厚生労働省:平成 24 年度第 2 回水質基準逐次改正検討会資料 4 平成 25 年 2 月 28 日
- 2) 厚生労働省:第 14 回厚生科学審議会生活環境水道部会資料 2 平成 25 年 3 月 19 日
- 3) 上水試験方法 2011 年版 II 理化学編, 日本水道協会