

## 7. カドミウム—銅カラム還元法による 飲料水中の硝酸性窒素の定量法

### — Determination of Nitrate Nitrogen in Drinking Water by Cadmium—Copper Reduction —

大谷 倫子 盛田 祐一 平野 孝二  
立野 英嗣 水木 徹生 富所 謙吉

Tomoko Ôtani, Yuichi Morita, Kôji Hirano  
Hidetsugu Tatenô, Tetsusei Mizuki and Kenkichi Tomidokoro

#### 1. はじめに

近年、亜硝酸塩は、がん原性及び突然変異性を有するN-ニトロソ化合物の生成に関与していることが知られ、硝酸塩も生体内で還元されて亜硝酸塩になり、同様の挙動を示すことが知られている。そのため、飲料水および食品中の亜硝酸性窒素( $\text{NO}_2\text{-N}$ )及び硝酸性窒素( $\text{NO}_3\text{-N}$ )の存在が注目されてきている。硝酸性窒素の定量法としては、プルシン・スルファニル酸法<sup>1)</sup>、フェノールジスルホン酸法<sup>1)</sup>、サリチル酸ナトリウム法<sup>1)</sup>などが掲げられ、食品の分野では公定法として、カドミウムカラム還元法<sup>2)</sup>が採用されている。

昭和53年8月31日、水質基準に関する新省令<sup>3)</sup>が公布され、昭和54年4月1日から施行された。この改正により、水道法第4条第1項第1号に掲げる要件の検査項目から、アンモニア性窒素が削除され、亜硝酸性窒素と硝酸性窒素とを合わせて検査することとされ、その定量法も、カドミウム—銅(Cd—Cu)カラムによる還元、N-(1-ナフチル)エチレンジアミンによる比色法<sup>4)</sup>と定められた。

我々は、新省令の施行に先立ち、公定法の追試及び検討を行い、若干の知見を得たので報告する。

#### 2. 実験方法

#### 2.1 装置

○還元用カラム — A社製硝酸性窒素還元用カラム(内径8mm)、B社製硝酸性窒素還元用カラム(内径8mm)、N社製交換クロマトグラフィ管(内径12mm)の三種類。

○分光光度計 — 島津UV-140 ダブルビーム分光光度計

#### 2.2 試薬

○Cd—Cu カラム充填剤 — A社製硝酸性窒素還元用充填剤(粒径0.5~2mm)、B社製硝酸性窒素還元用充填剤(粒径0.5~2mm)の二種類。  
その他の試薬は全て、公定法と同様である。

#### 2.3 定量法

Cd—Cu カラムにより、検液中の硝酸性窒素を亜硝酸性窒素に還元した後、N-(1-ナフチル)エチレンジアミンにより発色させ、硝酸性窒素と亜硝酸性窒素の合計量を540nmで測定する。

#### 3. 結果

##### 3.1 Cd—Cu カラムの流速の検討

A社、B社製カラム充填剤について、それぞれ種々の流出速度で実験し最適流速を求めた。又、A社製カラム充填剤を径の太いN社製交換クロマトグラフィ管に詰め、接触面積をふやしたのものについても同様に最適流速を求めた。更に、A社製

カラム充填剤のロットの違うものについても同様に行った。その結果をFig. 1 に示す。

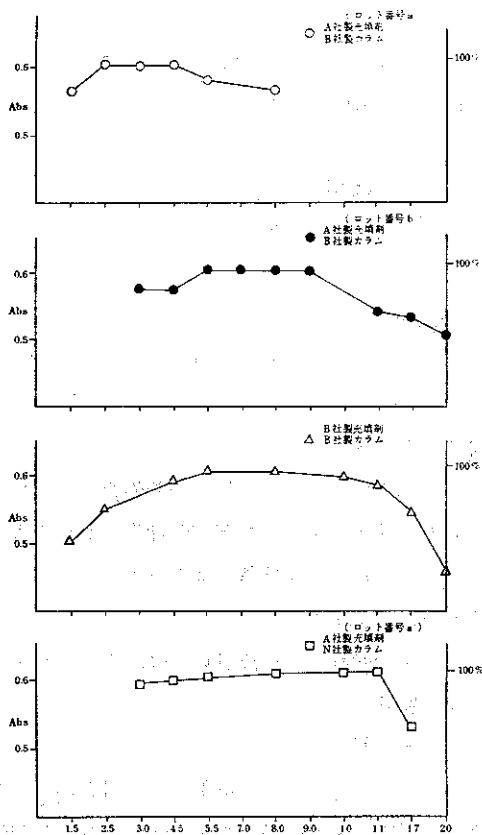


Fig. 1 Effect of Flow Rate

A社製の充填剤では、2.5～5 ml/min. で、B社製の充填剤では、5～11 ml/min. で、また、A社製の充填剤をM社製カラムに詰め、接触面積を大きくしたものについては、3～11 ml/min. で還元率が98%以上となった。又、同じA社製の充填剤でも図からわかるようにロットにより還元力が異なる場合がある。

### 3.2 採取分画の検討

試験液を流す前にカラムにカラム洗浄液50mlを流し、次に試験液の約5mlで2回カラムの上部を洗浄した後、試験液を流す。始めから10mlずつの分画をとり、どのくらい流せば定常になるかを調べた結果をFig. 2 に示す。

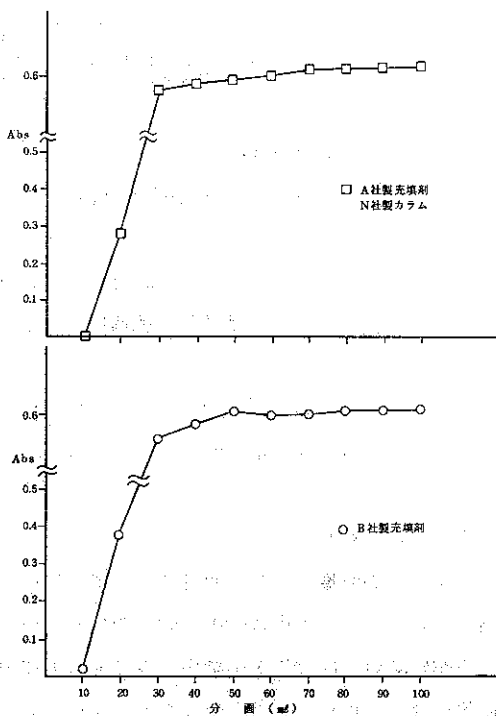


Fig. 2 Effect of Sampling Fraction

径の太いN社製カラムにA社製の充填剤を詰めた場合は約70mlで、B社製の充填剤を市販の硝酸性窒素還元用カラムに詰めたものについては約50mlで一定の値となった。

カラム洗浄液50mlで毎回カラムを洗浄した後、検水を流した場合と、初回のみ洗浄し、2回目からは洗浄せずに検水を流した場合を比較したところ、毎回洗浄した場合はほぼ一定の値を示したが、初回のみ洗浄した場合は、2回、3回と続けていくうちに、目にみえて流速は遅くなり、それともなって還元力も低下した。

### 3.3 検量線及び他の方法との比較

通常の業務の場合、検体数が多いため、数本の還元用カラムを使用することとなるが、それぞれ最適流速にあわせれば、カラム間のバラツキはなく、数本のカラムを使って一つの検量線を作ってもさしつかえなかった。又、検量線は直線性があり、それをFig. 3 に示す。

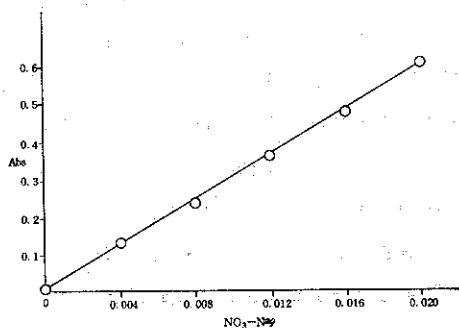


Fig. 3 Calibration Curve by Cd-Cu Reduction method

次に、Cd-Cu カラム還元法、ブルシン・スルファニル酸法、サリチル酸ナトリウム法により実際の検体を定量し、その値を比較した。その結果をTable 1 に示す。

この三つの方法について、F検定を行ったところ危険率1%で有意の差はなかった。しかし、総鉄が多く含まれている場合には、ブルシン・スルファニル酸法で妨害となることが知られているが、総鉄が多く含まれる試料では、他の二つの方法による数値に比して、ブルシン・スルファニル酸法

Table 1 Comparison of Three method

No	Cd-Cuカラム法	ブルシン・スルファニル酸法	サリチル酸・ナトリウム法	備考
1	3.8 mg/l	4.6 mg/l	3.7 mg/l	総鉄 2.1
2	1.5	1.8	1.5	
3	0.6	0.8	0.6	
4	14	13.1	13.1	
5	0.5	0.6	0.5	
6	0.4	0.6	0.5	
7	1.0	1.1	1.0	
8	0.4	0.5	0.4	
9	6.6	8.6	6.0	
10	1.0	1.2	1.0	
11	8.0	9.1	7.6	
12	3.6	5.3	3.9	
13	2.5	3.4	2.5	
14	1.6	2.1	1.5	
15	0.3	0.5	0.3	総鉄 2.9
16	7.6	9.6	7.0	総鉄 1.8
17	10	9.8	8.0	
18	8.0	8.1	7.8	
19	3.6	6.5	6.9	
20	3.6	4.2	3.8	
21	2.9	2.8	2.6	
22	2.1	2.3	1.9	
23	0.7	0.8	0.7	
24	0.2	0.3	0.2	総鉄 0.78

による値が若干高めの値になる傾向があるようである。備考の欄に総鉄の値を示した。Cd - Cu カラム還元法とサリチル酸ナトリウム法の値はかなり一致した。Na 19でCd - Cu還元法の値が、ブルシン・スルファニル酸法とサリチル酸ナトリウム法に較べ低い値となっているが、その原因は今のところわかっていない。

### 3.4 残留塩素の影響について

飲料水の場合、残留塩素はほとんど2.0 ppm以下であり、又、実験操作の中でも、大部分の検体は2.5 ~ 200 倍希釈して定量するので、通常ではあまり問題とならないが、当所で依頼分析されるも

のの中に、時々、数十~百ppmの残留塩素が検出されるものがある。残留塩素は強い酸化剤なので、希釈されることを考慮に入れても、あまり高い値のものだとカラムの寿命を縮めることも考えられるので、これについて検討した。

数種類の濃度の残留塩素を含む液に、硝酸性窒素の標準液を添加したもの、添加しないもの、又、残留塩素を除去するために、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、及び亜ヒ酸ナトリウムを加えたものについて分析を行った。

結果をTable 2 に示す。

Table 2 Effect of Residual Chlorine on  $\text{NO}_3 - \text{N}$  Reduction

	残留塩素	$\text{NO}_3 - \text{N}$	Abs.	colu. No.
—	— $\text{mg}/\ell$	0.2 $\text{mg}/\ell$	0.599	1
—	—	0.2	0.603	2
—	—	0.2	0.598	3
—	—	0.2	0.591	4
—	2.0	0.0	0.009	1
—	2.0	0.2	0.609	1
—	10	0.0	0.015	3
—	20	0.0	0.022	1
—	50	0.0	0.025	4
—	50	0.2	0.618	4
亜硫酸ナトリウム	50	0.2	0.009	4
チオ硫酸ナトリウム	50	0.2	0.068 (白濁)	3
—	75	0.0	0.029	2
—	75	0.2	0.631	2
亜ヒ酸ナトリウム	75	0.2	0.177	2

残留塩素の濃度を高くするにつれ、流速は著しく遅くなり、それにつれてみかけの値も若干大きくなる傾向にある。流速はカラム洗浄液を流すことにより回復するが、高濃度の残留塩素を含む検体を数回流すと、充填剤の表面が白っぽくなり、還元率を調べてみると90%と低下していた。

残留塩素を除去するために、亜硫酸ナトリウム及びチオ硫酸ナトリウムを添加したところ、硝酸性窒素標準液を添加しているにもかかわらず全く発色しなかった。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ イオンが負の妨害を与えることが知られているが $\text{SO}_3^{2-}$ イオンも同じように負の妨害を与え、残留塩素の除去には使

用できない。又、亜硫酸ナトリウムを添加したところ、発色はするが、これも負の妨害を与える。

### 3.5 排液の処理について

排液の処理は、排液に硫化ナトリウムを加え、硫化カドミウムの沈でんを生成し、その上澄みを捨てることになっている。しかし、排液中にEDTAが含まれており、EDTA-カドミウムの錯体ができて、これと硫化ナトリウムがうまく反応しないようで、凝集助剤を添加しても、沈でん物が沈むのに4~5日かかる。

そこで当所では、道衛生研究所の都築氏に御教授いただいた樹脂を使う方法<sup>6)</sup>で排液を処理している。これは、IR-120BとIRA-410を活性化して使う方法で、この処理により発色した液の場合も、色が樹脂に吸着され透明となり、排液中のカドミウムはほぼ完全に除去される。

## 4. まとめ

4.1 公定法では9~20ml/min.の流速で還元することになっているが、市販のカラム充填剤では、5~11ml/min.と流速がやや遅い方が、還元率が良かった。又、同じメーカーのものでも、ロットにより、還元力に差があることもあるようなので、必ず各々のカラムの最適流速を求めておく必要がある。還元力が弱い充填剤については、カラムの径を太くするなどして、接触面積をふやすことにより、流速を速くしても良好な還元率を得ることができる。但し、この場合、70~100mlの検液を捨てた後でなければ一定の値は得られない。又、市販のカラムを使用する場合でも、公定法に示されている“始めの15mlを捨て”では足りないようで、40~50mlを捨てた後、次の10mlを採取すれば一定の値が得られる。

4.2 Cd-Cu カラム還元法、ブルシン・スルファニル酸法、サリチル酸ナトリウム法で同じ試料を分析し比較したところ、数値はおおむね一致し、分散分析 - F検定を行ったところ、三つ

の方法の間には、1%の危険率で有意の差がなかった。特にCd-Cu カラム還元法とサリチル酸ナトリウム法による数値は非常に良く一致している。ブルシン・スルファニル酸法の場合、鉄やマンガンは正の妨害を与えるので、ブルシン・スルファニル酸法によるものが若干高い値を示す傾向にある一因であろうと思われる。

ブルシン・スルファニル酸法・サリチル酸ナトリウム法ともに、強酸、強アルカリを使い操作し難いが、本方法は操作しやすいという利点がある。一方、カドミウムを含む排液ができるという欠点もある。

4.3 通常、飲料水に含まれている濃度の残留塩素の場合は問題ないが、高濃度の残留塩素を含む試料は、カラムからの流出速度を著しく遅くする、カラムの寿命を縮めるなどの問題が生じ、あらかじめ残留塩素を除去することが望ましい。数種類の還元剤を用いて除去を試みたところ、残留塩素は除去されるが、負の妨害を与えるため、いずれの場合も適切ではなかった。

4.4 排液の処理は、樹脂を使用する方法により、良好な結果が得られた。マグネティック・スターラーを使い2~3時間攪拌すると、排液は無色透明となり、カドミウムはほぼ完全に除去される。

## 5. 謝 辞

今回の検討にあたり、いろいろ御教授いただいた北海道衛生研究所水質衛生科の諸先生に深く感謝いたします。

## 6. 参考文献

- 1) 日本水道協会。「上水試験方法」。252, 254, 256, (1978), 日本水道協会
- 2) 昭和50年度日本薬学会編：衛生化学, 21, 145, (1975)
- 3) 厚生省：厚生省令第56号, (1978)
- 4) E. D. Wood, F. A. J. Armstrong and

- F. A. Richards : J. Mar. Biol. Ass. U. K.,  
47, 23, (1967)
- 5) 富田伴一, 中島治男, 浜村憲克 : 衛生化学,  
19, 88, (1973)
- 6) 北海道立衛生研究所水質衛生科 : 資料,  
(1979)