

(8-31) 上水中の塩化シアン(CNCI)の検出事例における亜硝酸態窒素の影響

○吉川 循江(横浜市衛生研究所) 田中 礼子(横浜市衛生研究所)

[はじめに] 上水中に検出される塩化シアン(CNCI)は消毒副生成物のひとつであり、シアン(CN)の塩素処理のほかに、前駆物質(アミノ酸等)と結合塩素との反応で生成される<sup>1)</sup>。しかし、CNCIの生成メカニズムは不明な点も多く、その検出事例<sup>1)</sup>は様々である<sup>2)</sup>。これまでに演者ら<sup>3,4)</sup>は地下水を原水とする簡易給水道(横浜市条例で定める)の浄水からCNCIが生成されることを報告した。また、CNCIの生成には、その生成経路においてアンモニア態窒素(NH<sub>4</sub>-N)が関与するとの報告<sup>1,5,6)</sup>や不連続点付近で多く生成する<sup>6)</sup>との報告もある。また、亜硝酸態窒素(NO<sub>2</sub>-N)がその生成に関与すると報告<sup>2)</sup>される一方、NO<sub>2</sub>-Nが存在するとCNCIが検出されないことも報告<sup>3)</sup>した。そこで、これまでのCNCIの検出事例などの解析を踏まえ、窒素化合物(NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N)が、CNCIの生成にどのように影響を与えるのか検討したので報告する。

[試料] 試料 I は平成16年度(施設1~20)、17年度(施設A~R)自己水源型簡易給水道施設<sup>3,4)</sup>の原水、浄水、19年度(施設α)塩素処理済の飲用地下水、20年度(施設①~③)、21年度(施設a~i)自己水源型専用水道施設の原水、浄水。

試料 II はCNCIが多く生成するように、NH<sub>4</sub>-N(1mg/L)に次亜塩素酸Na(5mg/L)を反応させたモデル試料を調製した。

[方法] 試料 I はCNCIをはじめとする各種検査結果を解析した。

試料 II を各試験管に取り、NO<sub>2</sub>-Nを段階的に添加後、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N及びNO<sub>3</sub>-Nを定量するとともに、生成するCN及びCNCI量を測定した。

[結果] 検討にあたり、不連続曲線におけるCNCI<sup>4)</sup>は図1のように、1.4 μg/L未満ではあるが生成された。また、窒素化合物と結合塩素を測定した結果<sup>5)</sup>を図2に示した。NH<sub>4</sub>-N(1mg/L)に次亜塩素酸Na(5mg/L)を反応させたときNH<sub>4</sub>-Nは0.61mg/L、NO<sub>2</sub>-Nは0.033mg/L、NO<sub>3</sub>-Nは0.015mg/L検出された。これらの図から、NO<sub>2</sub>-Nが検出される領域でCNCIは生成されていると考えられた。そこで、結合塩素等の存在比を一定とした試料 II を用いて検討を行った。

1. 結合塩素処理におけるNO<sub>2</sub>-N添加時の窒素化合物の変動

試料 II におけるNO<sub>2</sub>-N添加時の窒素化合物の変動を図3に示した。NH<sub>4</sub>-Nについては、NO<sub>2</sub>-N無添加の時0.8mg/L検出され、NO<sub>2</sub>-N添加量を増加させてもほぼ一定であった。また、NO<sub>2</sub>-Nを0~0.4mg/L添加した時、NO<sub>2</sub>-Nの検出量は0.012~0.0074mg/Lで、ほぼ一定であった。さらに、NO<sub>2</sub>-Nを0.5mg/L添加するとNO<sub>2</sub>-Nとして0.033mg/L検出され、添加量0.6mg/L以上ではNO<sub>2</sub>-Nの検出量は添加量に応じて増加した。一方、NO<sub>3</sub>-NはNO<sub>2</sub>-Nを0~0.4mg/L添加した時、0.017~0.46mg/Lまで増加した。この理由としては、NO<sub>2</sub>-Nの形態がNO<sub>3</sub>-Nに変化したためと考えられた。また、添加量0.5mg/L以上ではNO<sub>3</sub>-Nは0.51~0.58mg/Lでほぼ一定になった。結合塩素はNO<sub>2</sub>-N無添加の時1.8mg/L検出され、NO<sub>2</sub>-N添加量に応じて減少し、0.7mg/L以上では0.3mg/L検出されほぼ一定になった。

2. 無機性窒素化合物量に影響されるCNCIの生成量の変動

試料 II における無機性窒素化合物量に影響されるCN及びCNCIの生成量の変動を図4に示した(なお、測定に際して酒石酸緩衝液を添加した)。CNCIは、NO<sub>2</sub>-Nの検出量0.012~0.0074mg/Lの領域で検出された。NO<sub>2</sub>-Nとして0.033mg/L検出されるとCNCIは検出されなくなった。

これらのことから、結合塩素処理におけるCNCIの生成量の変動については、NH<sub>4</sub>-N濃度の変動には関与せず、NO<sub>2</sub>-Nがその生成に影響を与えることが示唆された。

3. 不連続点処理されていない試料におけるCNCIの検出事例と不検出事例

改めて試料 I におけるCNCI検出事例を検証するため、CNCIなどを測定した結果を表1に示した。浄水からNH<sub>4</sub>-Nが検出され、不連続点処理されていない試料(施設1, 7, 9, 11, 12, 15, 19, F, K, Q, R, f)には、CNCIが検出されない試料(施設7, 9, F, Q, R)と0.3 μg/L以上検出される試料(施設1, 11, 12, 15, 19, K, f)があった。CNCIが検出されない施設9の事例は報告<sup>3)</sup>したようにNO<sub>2</sub>-N

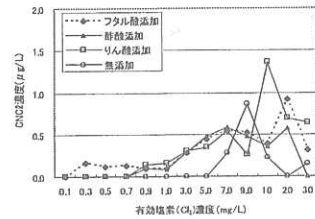


図1 不連続曲線におけるCNCIの生成

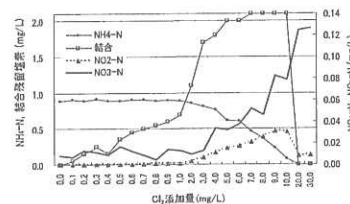


図2 不連続曲線における窒素化合物、結合塩素の挙動

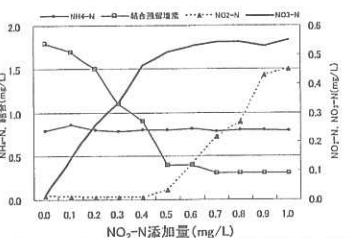


図3 NO<sub>2</sub>-N添加時における窒素化合物の挙動

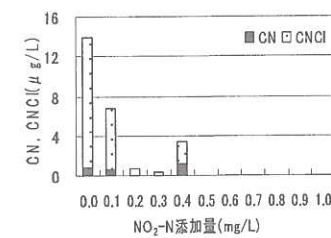


図4 CN, CNCIの生成

を1.9mg/L生じて塩素を消費するためCNCIは検出されてない。同様に、施設FはNO<sub>2</sub>-Nを0.3mg/L生じているためCNCIは検出されてないと推定された。施設7では遊離残留塩素が検出されずCNCIのピークも認められないのに対して、施設Q、Rでは残留塩素0.3、0.2mg/L検出され、CNCIは定量下限値(0.3 μg/L未満)の1/3程度面積ではあるがピークが認められた。一方、CNCIが検出された試料(施設1, 11, 12, 15, 19, K, f)のCNCIの濃度は1.8, 0.4, 0.6, 8.3, 0.8, 0.7, 0.3 μg/Lで、施設15の8.3 μg/Lはこれまでの検出事例の最大値である。

これらの事例から原水中のNH<sub>4</sub>-Nが処理されてNO<sub>2</sub>-NあるいはNO<sub>3</sub>-Nを生じる工程でCNCIが生成される傾向は推定された。また、NO<sub>2</sub>-Nを生じる濃度によってCNCIの生成量が異なることが示唆された。

4. 不連続点処理されていると考えられる試料におけるCNCIの検出事例

原水中のNH<sub>4</sub>-Nが処理されて、浄水からはNH<sub>4</sub>-Nが検出されず、遊離残留塩素が検出されている試料(施設2, 3, 20, D, E, ③, ⑫, d, h)でもCNCIが検出された。これら9試料のCNCIの濃度は0.8, 0.8, 0.3, 0.6, 0.3, 0.4, 0.6, 0.5, 0.4 μg/Lで、原水中のNH<sub>4</sub>-Nが不連続点処理されてNO<sub>3</sub>-NあるいはNO<sub>2</sub>-Nを生じる工程でCNCIが生成され、遊離残留塩素が検出されていてもCNCIが残留することが確認された。CNCIが検出された理由としては、前塩素処理によって生成したCNCIが分解されずに残存した、或は、分解より生成が上回ったためと考えられた。これら9試料のCNCI濃度は1.0 μg/Lを超えることはなかったことから、遊離残留塩素が確実に検出されるように浄水処理することが、CNCIの低減には必要と考えられた。

施設Nでは、CNCIが2.2 μg/L、CNも0.7 μg/L検出されており、遊離残留塩素は検出されていない。施設αもCNCIが2.0 μg/L検出され、遊離残留塩素は0.05mg/L未満であった。この2試料は、浄水からNH<sub>4</sub>-Nが検出されず、不連続点処理されていると考えられるが遊離塩素が0.1mg/L以上は検出されなかった。その一因として、前塩素処理した後の処理工程(砂ろ過等)によって残留塩素が消失し、その後添加した塩素剤の添加量も不足したため遊離塩素が検出されなかったと考えられた。この2試料のCNCI濃度が、先の9試料より高い理由は遊離塩素が検出されないためと考えられた。

表1 自己水源型水道施設および飲用井戸におけるNH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, CN, CNCIの検出事例 (mg/L)

施設	試料の種類	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	CN	CNCI	遊離塩素DPD法	原水のNH <sub>4</sub> -N
1	浄水	1.189	0.022	0.026	0.0003未満	0.0018	0.2	4.943
2	浄水	0.05未満	0.005未満	1.323	0.0003未満	0.0008	0.8	0.285
3	浄水	0.05未満	0.005未満	0.237	0.0003未満	0.0008	0.7	0.214
7	浄水	1.827	0.011	0.114	0.0003未満	0.0003未満	0.0	1.678
9	浄水	1.166	1.918	0.058	0.0003未満	0.0003未満	0.2	-
11	浄水	1.582	0.005未満	0.016	0.0003未満	0.0004	0.2	-
12	浄水	1.096	0.008	0.029	0.0003未満	0.0006	0.0	-
15	浄水	2.766	0.017	0.019	0.0003未満	0.0083	0.5	4.309
19	浄水	1.695	0.034	0.027	0.0003未満	0.0008	0.5	2.662
20	浄水	0.05未満	0.005未満	0.056	0.0003未満	0.0003	0.5	2.242
D	浄水	0.05未満	0.005未満	0.125	0.0003未満	0.0006	0.5	1.916
E	浄水	0.05未満	0.005未満	0.025	0.0003未満	0.0003	0.5	2.893
F	浄水	0.993	0.344	0.257	0.0003未満	0.0003未満	0.0	1.529
K	浄水	0.178	0.005	0.174	0.0003未満	0.0007	0.1	1.876
N	浄水	0.05未満	0.008	0.068	0.0007	0.0022	0.0	-
Q	浄水	0.993	0.007	0.042	0.0003未満	0.0003未満	0.3	-
R	浄水	0.576	0.005未満	0.014	0.0003未満	0.0003未満	0.2	0.596
α	飲用井戸	0.05未満	0.005未満	0.103	0.0003未満	0.0020	0.05未満	-
③	浄水	0.05未満	0.005未満	0.157	0.0003未満	0.0004	0.4	6.299
⑫	浄水	0.05未満	0.005未満	1.818	0.0003未満	0.0006	0.7	0.05未満
a	原水(前塩素後)	0.05未満	0.005未満	0.049	0.0003未満	0.0004	2.0以上	-
b	原水(前塩素後)	0.05未満	0.005未満	0.138	0.0003未満	0.0003未満	0.7	-
d	浄水	0.05未満	0.005未満	0.122	0.0003未満	0.0003未満	1.0	0.05未満
f	浄水	0.05未満	0.005未満	0.017	0.0003未満	0.0005	0.7	0.531
h	浄水	0.065	0.005未満	0.017	0.0003未満	0.0003	0.4	0.148
i	浄水	0.05未満	0.005未満	0.017	0.0003未満	0.0004	0.5	0.379

-:測定対象外

[まとめ] 結合塩素処理におけるモデル試料中のCNCIの生成においては、NO<sub>2</sub>-Nが関与しており、NO<sub>2</sub>-Nの検出量が少ない場合に限ってCNCIが生成されていると考えられた。また、実試料の解析からは、不連続点処理されていない試料からも、されている試料からもCNCIは検出されていた。しかし、不連続点処理されてかつ遊離塩素が検出されている試料のCNCI濃度は1.0 μg/Lを超えていなかったことから、その生成を抑制するには不連続点処理とする。さらに、生成したCNCIは遊離塩素によって分解されると考えられるため、確実に遊離塩素が検出されるように処理工程を管理することが重要と考えられた。

謝辞: 試料の採水等にご協力いただいた各区福祉保健センター生活衛生課環境衛生係の皆様へ感謝いたします。

文献: 1) 広瀬 義文. 塩素処理時に生成する塩化シアンとその前駆物質. 水, 39, 25-33, 1997.

2) 野々村 謙. 環境中のシアン化合物の分析方法 - シアンの誤検出原因と正確な分析のために -. 地方独立法人 東京都立産業技術研究センター 平成21年3月

3) 吉川 循江. 他. シアン化合物イオンおよび塩化シアン の分析 - 地下水試料に関する測定上の検討 -. 横浜研年報, 44, 123-127, 2005.

4) 吉川 循江. 他. 上水中の塩化シアン定量における酒石酸緩衝液の影響. 分析化学, Vol.56, No.7, 593-599, 2007.

5) 森田 久男. 水道水質基準の改正とその検査法の留意点 - 確度の高い検査法ゆえに戸惑うこと -. 環境と測定技術, Vol.31, No.3, 43-48, 2004.

6) 鶴川 昌弘. 他. 塩素処理によるCN化合物の生成とその分析方法に関する検討. 大阪府立公衛研所報 公衆衛生編 Vol.34, 35-42, 1996.

7) 吉川 循江. 他. 都市部の地下水を水源とする専用水道水の無機態窒素調査 - 浄水処理方式の違いによるアンモニア態窒素等を指標とした浄水処理効果の確認 -. 環境技術, Vol.38, No.9, 656-663, 2009.

8) 田中 栄次. 他. ガス分離チューブを用いた水中クロロシアン の自動分析. 水道協会雑誌, Vol.63, No.6, 51-62, 1994.