

(8-49) 酒石酸緩衝液と結合塩素が関与する塩化シアン生成

- 自己水源(地下水)型簡易給水水道水に関して -

○吉川 循江(横浜市衛生研究所) 林 宏子(横浜市衛生研究所)
田中 礼子(横浜市衛生研究所) 荒井 桂子(横浜市衛生研究所)

はじめに

平成15年5月、水道法の水質基準に関する省令¹⁾の改正が行われ、ついで平成15年7月に検査法が告示²⁾で定められたが、「シアン化物イオン及び塩化シアン」に関する試験方法は地下水試料では試験結果に妨害がみられた。その一因について検討した結果、アンモニア性窒素や結合残留塩素を含有する地下水などの試料においては、酒石酸緩衝液の存在下ではCN⁻とCNCℓが生成され、試験結果が誤陽性となることが判った。この検討結果についてはすでに報告³⁾した。さらに本市衛生局を通じ、平成17年1月厚生労働省に照会したところ、試験法が平成17年3月に一部改正⁴⁾された。この改正を受け、横浜市内の地下水型簡易給水水道水を検査したところアンモニア性窒素が検出された6施設中3施設で水質基準を超過し、再度誤陽性の疑いが生じたため照会したところ、「試料に結合残留塩素が残っている試料を測定する際は、さらに次亜塩素酸Naを添加し、遊離残留塩素が検出された時のシアン化物イオン及び塩化シアンの濃度を測定結果とする」との回答であった。この指示は試料中の結合残留塩素と遊離残留塩素を測定しつつ、次亜塩素酸Naを添加し続ける必要がある。アンモニア性窒素が0.5mg/L以上ある場合、次亜塩素酸Naを添加したのち遊離残留塩素を確認することが難しいため、結合残留塩素が存在しない証明が困難で、当該試料には十分対応できない。

そこで、これまでの一連の経過とその対応ならびに他の酸性緩衝液を用いた結果を報告する。

方法

1. 試料

(1)自己水源型簡易給水水道施設(市条例)から採水された試料:

原水14試料と浄水16試料。

採水した施設数:18 採水時期:平成17年9月~17年10月

施設によっては原水、浄水のみを試料とした。なお、浄水は滅菌処理のため塩素添加や凝集処理等の浄水処理過程を経ている。

(2)アンモニア性窒素と結合残留塩素を含有する実験的試料
調製法:アンモニア性窒素標準原液に次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加し調製した。

2. 試験方法、装置、条件

方法:シアン化物イオン(CN⁻)及び塩化シアン(CNCℓ)の試験方法(改正法)^{2,4)}に準じた。

装置:マイクロメクス社製イオンクロマトグラフD3320、ポストカラムCM-510C、検出器UV/VIS(波長630nm)、オートサンプラーAS3500、
カラム:IonPac IC-EA510(250mm)、カラム温度:35℃、
反流液:1.4M NaOH(2.0×0.51mm I.D.)@100°C:10.0×0.51mm I.D.、反応液流量:500μL、
試料導入量:200μL、オートサンプラーのサンプリング:4°C、溶離液:1.0mg/L H₂SO₄、溶離液流量:1.5mL/min。

結果および考察

1. CN⁻とCNCℓの生成

(1)結合残留塩素の存在下での酒石酸緩衝液の影響

NH₄⁺-Nと有効塩素(Cl₂)を反応させた試料を用い、CN⁻とCNCℓの生成量の変化について酒石酸緩衝液の影響を検討した。NH₄⁺-N 1.0mg/L溶液に有効塩素(Cl₂)を0.1から30mg/Lまで段階的に添加して反応させることにより、NH₄⁺-Nと結合塩素濃度を変化させ、酒石酸緩衝液を添加した系列としない系列の試料を調製した。

その結果、酒石酸緩衝液を添加しない系列ではCN⁻とCNCℓが検出されなかった。一方、酒石酸緩衝液を添加した系列について試験した結果を図1に示した。この結果、一定量のNH₄⁺-N溶液にCl₂を加えていくと不連続点(Cl₂:NH₄⁺-N重量比が約10:1)が得られる残留塩素曲線⁵⁾に類似している。つまり、NH₄⁺-N、Cl₂、酒石酸緩衝液の存在がCN⁻とCNCℓの生成に寄与し、NH₄⁺-Nに対するCl₂によって変動する結合塩素濃度がCN⁻とCNCℓの生成量に影響を及ぼしていることが考えられた。

(2)一部改正³⁾に準じ次亜塩素酸Na(Cl₂)規定量添加の影響

1)で用いた酒石酸緩衝液を添加した系列の試料を用い、一部改正⁴⁾に準じて次亜塩素酸Naを規定量(+5mg/L)添加した場合の影響を検討した(図2)。

その結果、図1で結合残留塩素濃度に依存してCN⁻とCNCℓが生成した領域(Cl₂濃度約0.1~1mg/L)では、Cl₂を規定量添加するとCN⁻とCNCℓは約100μg/L生成した。しかし、5mg/L以上のCl₂濃度ではCN⁻とCNCℓは生成されなかった。この結果から、NH₄⁺-Nに対して添加するCl₂濃度が不足し、結合塩素とNH₄⁺-Nが残留している試料に、さらにCl₂を規定量添加すると、その結合塩素量はさらに増加し、CN⁻とCNCℓを生成することが明らかになった。つまり、精製水をNH₄⁺-N濃度1mg/Lに調製した場合、塩素処理の過程でCl₂が5mg/L以上添加されていないと、採水後に規定量のCl₂を添加してもCN⁻とCNCℓの生成は防げないことが判明した。

2. 自己水源型簡易給水水道中の結合塩素の残留およびNH₄⁺-N濃度

横浜市の自己水源型簡易給水施設の原水及び浄水試料中のNH₄⁺-Nの含有実態を調べ、その結果を図3に示した。

原水では、14試料中13試料からNH₄⁺-Nが検出(定量下限値0.05mg/L)され、その検出濃度は、最小値0.14、最大値4.5、平均値1.4mg/Lであった。

浄水では、16試料中6試料からNH₄⁺-Nが検出され、その検出濃度は、最小値0.07、最大値3.8、平均値1.1mg/Lであった。これらの6試料は不連続点まで塩素注入されていないため、結合残留塩素が存在していた。

3. NH₄⁺-N濃度の異なる浄水7試料を用いた緩衝液の違いによるCN⁻、CNCℓの定量結果の変動

浄水中からNH₄⁺-Nが検出(0.07、0.18、0.58、0.99、0.99、3.81mg/L)された6試料と不検出1試料を用い、次の3方法で調製し、CN⁻とCNCℓの定量し、結果を表1に示した。(1:pH3.6酒石酸緩衝液 2:添加しない 3:一部改正⁴⁾に準拠し

酒石酸緩衝液)

NH₄⁺-N不検出の試料は、いずれの調製方法でもCN⁻とCNCℓの合計量約2.8μg/L検出された。その他の6試料のうち、NH₄⁺-Nが0.99mg/L以上検出された3試料は一部改正⁴⁾ではCNCℓの生成量が約40μg/L以上に及ぶ。しかし、酢酸緩衝液ではNH₄⁺-Nの検出量に依存せず、CNCℓの生成量は1μg/L以下であった。無添加の場合、CNCℓ量は酢酸緩衝液の場合と同様か、もしくは低い傾向が見られた。

4. 酒石酸緩衝液に代わる他の緩衝液の検討

一部改正された試験法でも、NH₄⁺-Nと共に結合塩素が存在する浄水では、酒石酸緩衝液の添加によって試験結果に正の妨害がみられたため、酒石酸緩衝液に代わる他の緩衝液について検討した。

(1)CNCℓ標準液の安定性

CNCℓ標準液の安定性⁶⁾を考慮すると酒石酸緩衝液に代わってpHを酸性にする緩衝液が必要であり、かつ標準液と試料は同様な調整方法とすることが望ましい。

そこで、酒石酸緩衝液に代えて他の6種類の緩衝液(表2)を用い、CNCℓ標準液(100μg/L)を100mL調製した。調製後4°C冷却、満水密栓状態で保持し、CNCℓ標準液の安定性について試験した結果を図4に示した。HCl-KCl緩衝液(pH2.2)を用いた場合はピーク面積が半分になったが、他の緩衝液を用いたCNCℓ標準液は、酒石酸緩衝液と同様に調製後24時間安定していた。

(2)他の酸性緩衝液と結合塩素によるCN⁻とCNCℓの生成の検討

CNCℓ標準液の安定性が確認された5種の緩衝液を用い、NH₄⁺-N 1.0mg/L溶液と有効塩素(Cl₂) 1.0mg/L溶液を反応させた試料を調整し、CN⁻とCNCℓの生成について検討した。一部改正⁴⁾に従いCl₂を規定量添加した場合を+、添加しない場合を-で示した(図5)。

この結果、CN⁻とCNCℓは、酒石酸緩衝液ではCl₂+の場合約140μg/L、Cl₂-の場合約40μg/L生成した。他の酸性緩衝液ではフタル酸で最大1.3μg/L生成したが、硫酸、酢酸、りん酸ではさらに少なかった。

この結果から、他の緩衝液で試料と標準液の液性を酸性に調整することは可能と考えられた。以上の結果から、地下水のようにNH₄⁺-Nと結合残留塩素を含有する試料においてもCNCℓが生成されることなく、試料と標準液の両液性を酸性緩衝液で調整することは可能と考えられた。

まとめ

「シアン化物イオン及び塩化シアン」に関する一部改正⁴⁾された試験方法でも地下水のようにアンモニア性窒素や結合残留塩素を含有する試料においては、それらの濃度比によっては、酒石酸緩衝液の存在下、CN⁻とCNCℓが生成され試験結果に影響を及ぼすことが考えられた。CNCℓの安定性に寄与し、かつ緩衝液の影響でCN⁻とCNCℓが生成されることのない、両条件を備えた酒石酸緩衝液に代わる緩衝液について提案した。

文献

- 1) 厚生労働省令 第101号 平成15年5月30日 水質基準に関する省令
2) 厚生労働省告示 第261号 平成15年7月22日 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
3) 横浜市衛生研究所年報第44号
4) 厚生労働省告示 第125号 平成17年3月30日 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の一部改正する件
5) 佐藤敦久編著、水処理-その新しい展開-、1992、13-14、51-55
6) 日本水道協会、水質基準改正に伴う検査方法の検討に係る資料集、水道協会雑誌 2004、834:21-30

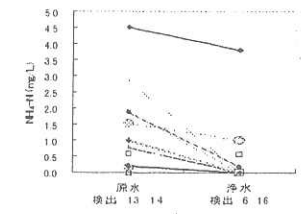


図3 原水及び浄水中のNH₄⁺-Nの含有実態

表1 NH₄⁺-N濃度の異なる浄水6試料を用いた緩衝液の違いによるCN⁻、CNCℓの定量結果

Table with 8 columns: 緩衝液, NH4-N (mg/L), CN-, CNCℓ (μg/L) for each buffer type. Rows show different NH4-N concentrations and buffer types (pH 3.6 tartaric acid, no addition, pH 2.2 HCl-KCl, pH 2.0 citric acid, pH 4.0 fumaric acid).

表2 CNCℓ標準液の調製条件

Table with 3 columns: 試料, 緩衝液, 添加量. Lists 6 different buffer types and their corresponding amounts for preparing the CNCℓ standard solution.

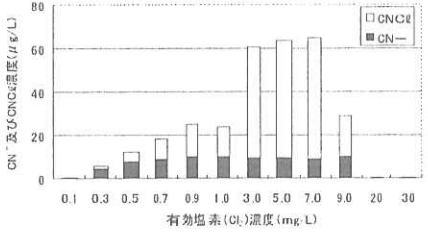


図1 酒石酸緩衝液存在下におけるCN⁻とCNCℓ生成

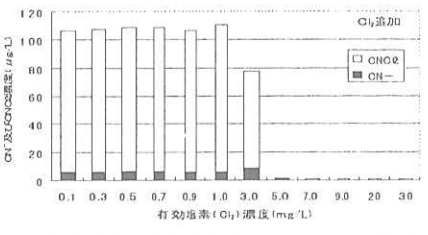


図2 次亜塩素酸Na添加におけるCN⁻とCNCℓの生成

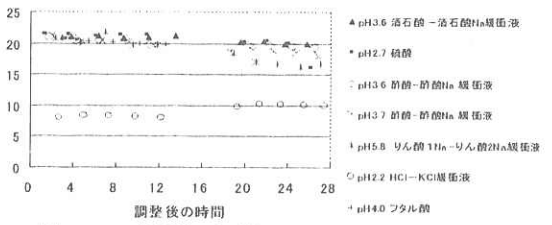


図4 CNCℓ標準液の安定性

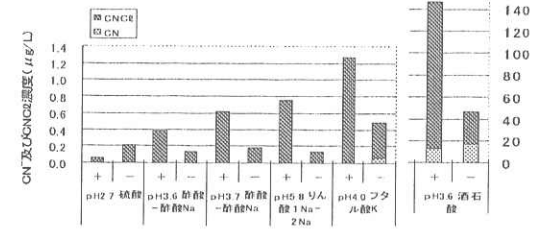


図5 5種の緩衝液によるCNCℓの生成