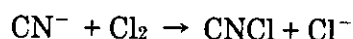


水道水中の CN と CNCl について

(担当主査：安藤委員)

1. 水道水中のシアンイオンの挙動

水道水中のシアンイオンは、消毒により付加される塩素等により次式のように酸化され塩化シアンとなる。



シアン 1 mg に対する塩素要求量は約 2.73mg (理論値) である。

しかし、実際には必ずしも反応が進むわけではなく、シアンイオン 0.1mg/L 溶液 100mL (シアン 0.01mg) に塩素を添加したのち塩化シアン及びシアンイオンを測定した場合、塩素の添加量によりシアンイオンも存在する。(表 1 参照)

表 1 シアンイオンに塩素を添加した場合の反応 (値は吸光度)

塩素添加量	塩化シアン	シアンイオン	合計量
0.65mg	0.067	0.157	0.224
1.3 mg	0.113	0.103	0.216
6.5 mg	0.227	0.010	0.237
13 mg	0.226	0.012	0.238
26 mg	0.226	0.010	0.236

また、シアン濃度 1.0mg/L の溶液 100mL (シアン 0.1mg) に塩素を 0.4~0.9mg 添加し、塩化シアン濃度の経時的変化を測定したところ、表 2 の結果が得られた。

表 2 塩素添加量の違いによる塩化シアン濃度の経時的変化 (値は吸光度)

塩素添加量	直後	1 時間後	2 時間後	4 時間後	6 時間後
0.4mg	0.038	0.041	0.046	0.055	0.061
0.5mg	0.047	0.061	0.061	0.062	0.060
0.6mg	0.058	0.072	0.070	0.065	0.053
0.7mg	0.070	0.084	—	0.070	0.075
0.8mg	0.076	0.095	—	0.077	0.081
0.9mg	0.102	0.104	—	0.071	0.080

塩化シアンはアルカリ下で塩素により分解されることから、塩素の添加量が多いほど塩化シアンの生成が早く、また、分解も早いと考えられる。

以上より、シアンイオンと塩化シアンは塩素の添加量によって共存する可能性があ

ることがわかる。

2. 検査方法

イオンクロマトグラフーポストカラム吸光光度法により、シアンイオン及び塩化シアンを同時に測定できる。

3. 参考文献

- ・安藤正典ら；上水試験方法（1993年版）資料集（その1）Ⅳ. シアンの分析方法について、水道協会雑誌、Vol.67、No.12、pp.14-19（1998）

有機物の指標について (TOC の基準値案について)

(担当主査：安藤委員)

1. これまでの経緯

1-1 水道における有機物指標について

我が国における水道水あるいは水道原水の有機物指標には、過マンガン酸カリウム消費量が利用されてきた。その始まりは、有機物の指標として提案されたもので、その根拠には、1885年のブルッセル会議で 10mg/l が設定されたとされている。我が国では、過マンガン酸カリウム消費量は、1877年コレラの発生に伴う井戸水の水質判定として用い、これを 1886年に日本薬局方における常水の有機物指標として用いられたことが始まりである。1906年、日本薬学会飲料水検査法に定められて以来、1957年に水道法の水質基準省令に示され、1985年にはおいしい水の要件として 3mg/l が示され、さらに 1992年には快適水質項目の目標値として定められた。

1-2 有機物指標 (過マンガン酸カリウム消費量) の質の変化

過マンガン酸カリウム消費量は、古く、大腸菌群の検査方法が一般的でなかった時代においては、微生物汚染の指標としての有用性が極めて重要であった。しかしながら、水系感染症としての大腸菌群の検査方法の一般化と、簡易化による専門性の消失などによって、過マンガン酸カリウム消費量は、従来の目的である微生物等の代替法としての衛生性の役割は既に失われてきた。

一方、水道水源における汚濁の進行は昭和 40年代から深刻となり、工程管理としての浄水処理の重要な指標としての意味合いが増していった。さらに、トリハロメタン問題の発生に端を発した消毒副生成物の問題は、過マンガン酸カリウム消費量という指標を表舞台に登場させた。すなわち、工程管理としての指標の位置づけに変質していった。

1-3 過マンガン酸カリウム消費量の課題

過マンガン酸カリウム消費量は、30～40年前から有機物の指標として以下のような多くの問題が指摘されてきた。

- 1) 水中有機物の指標としては不十分ではないか。
- 2) 水道水における有機物と環境水における有機物の指標が比較できない。
- 3) 我が国における COD(KMnO_4)と諸外国における COD($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)と比較できない。
- 4) 環境水の COD が正しく評価できない。
- 5) 水中有機物の種類によって値が変動する。
- 6) 有機物の過マンガン酸カリウムの酸化力に依存して値が変わる。
- 7) 個人差が大きい。
- 8) 同一人が実施しても精度が悪い。

1-4 その他の背景

1-3で挙げた課題に加えて、現在、水道法 20 条の指定制度から登録制度への変更が求められている。このことは、登録要件として、ISO17025 や ISO9000 の品質保証と精度保証が求められることとなり、すなわち、精度は検査方法として不十分なものを採用することはできない。従って、100 年以上前の目視による検査方法を見直し、人為的裁量が入らない方法を検討する必要がある。

水域における有機物の環境基準の試験方法は、河川・湖沼には BOD、海域には COD が使用されている。BOD や COD 測定における問題点は以前から指摘され、TOC に変える提案もなされ、相関性が明らかである場合には TOC の利用も認めているものの、現在も BOD や COD が使われている。これは、個々の河川や湖沼には TOC との間に関連があっても、TOC に置き換えるための普遍的な関係式を設定することが難しく、過去に蓄積された膨大なデータや今までの規制値との整合性が障害となることによると考えられる。

2. 過マンガン酸カリウム消費量から TOC への移行

2-1 過マンガン酸カリウム消費量と TOC

有機物の指標には、水道水では過マンガン酸カリウム消費量が用いられてきた。一方、環境水では、化学的酸素要求量(COD)として KMnO_4 を用いる指標と $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を用いる方法、生物化学的酸素要求量(BOD)等の有機物を化学的あるいは生物学的に酸化して酸素を消費する量で評価する方法と TOC 計による有機物を酸化分解して全炭素を直接的に計測する方法がある。TOC 型を用いた方法および BOD 以外の酸化剤による酸素消費量で評価する方法は、同様な原理である。

これらの問題が山積してきた状況から、過マンガン酸カリウム消費量に変わって実質的な全有機炭素量を計測できる TOC を導入すべきであり、その検査方法として、TOC 計による方法が最適であると考えられる。

しかしながら、100 年を超えて利用されてきた指標を改正することはほとんど新たな指標を加えることに等しいと考えられる。そこで、従来の過マンガン酸カリウム消費量と TOC との関連性を評価することを既往の文献並びに水道水および水道原水での評価を行った。

1) モデル化合物を用いた過マンガン酸カリウム消費量と TOC との関係

モデル化合物約 10 化学物質を用いて 10 水道事業体で両検査法によって測定したところ表 1 のようである。その結果、異なる化合物でも TOC では理論値に近い値であったのに対して、過マンガン酸カリウム消費量では理論値を大きく逸脱していた。また、その変動も大きかった。

2) 環境水における比較

水道原水や河川や湖沼を対象に過マンガン酸カリウム消費量または COD_{Mn} と TOC との比較検討がなされている各種の調査・研究の相関性を表 2 に示した。溶解性や懸濁体の COD_{Mn} や TOC で比較しているデータも含まれるが、全データとも相関係数の検定で、相関性は有意であることは明らかであると考えられる。しかしながら、その相関性は、その水質の地域性がみられた。

3) 水道原水および水道水

水道原水および水道水についても実施したところ、水道原水では、相関性がみられたが、水道水では、相関性を評価するだけの統計的な分布を示さなかった。また水道水での TOC は、大規模の水道事業体における多数の検体の結果でも 2mg/l を超えるものはほとんど存在しなかった。(一部：表 4)

2-2 過マンガン酸カリウム消費量と有機物指標

水道法における検査方法と環境水における COD および各国の薬局方の試験法とを比較すると表 3 のようである。上水試験が逆滴定法で消費した過マンガン酸カリウム消費量を求めるのに対して、その他では、過マンガン酸カリウムまたは重クロム酸カリウムにより直接に求める方法で、硫酸酸性下で過マンガン酸カリウムまたは重クロム酸カリウムで検水を酸化させて求める原理は同様である。

薬局方では、以前には過マンガン酸カリウムを用いていたが、1990 年代に既に TOC 計による方法に変更した。

表 3 有機物を化学的な酸素消費量で評価する試験方法

	水道法	環境基準	水質汚濁防止法	USEPA	J P	U S P ・ EP
	水質基準値	環境基準	排水基準	排水基準	注射用水	注射用水
検水量	100ml	100ml	50ml	50ml	100ml	100ml
KMnO ₄ 濃度	0.002M	0.025M	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.25M	K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.25M	0.02M	0.02M
煮沸時間	5 分	30 分	2 時間	2 時間	10 分	5 分
KMnO ₄ 量	10mg/l				0.1ml	0.1ml
KMnO ₄ 消費量換算	10mg/l				3.16mg/l	3.16mg/l
TOC 限度値	<u>1.58mg/l</u>				0.5mg/l	0.5mg/l

薬局方の規格値である TOC 限度値を水道水基準の KMnO₄ 試験限度値に当てはめると、水道水基準 10mg/l は TOC で 1.58mg/l、快適水質項目 3mg/l は 0.474mg/l となる。

2-3 過マンガン酸カリウム消費量の TOC への換算

以上のことから、水道水の有機物指標として TOC を採用することには大きな問題は生じないものと考えられるが、検査方法は明らかにその原理を異にすることから、水道原水や水道水の調査結果あるいは既往の文献によって、基準値設定を以下のように考えた。

1) 自然水域における過マンガン酸カリウム消費量と TOC の関連性からの算定

我が国における 18 水域の COD_{Mn} と TOC 比率 (COD_{Mn}/TOC) で見ると、全データの平均を求めると、 $COD_{Mn}/TOC=1.29$ になった。

COD_{Mn} の過マンガン酸カリウム消費量の概略の換算式は、

$$COC_{Mn}(mg/l)=0.25 \times \text{過マンガン酸カリウム消費量}(mg/l)$$

を適用した場合、

$$\begin{aligned} TOC &= 0.25 / 1.29 \times \text{過マンガン酸カリウム消費量}(mg/l) \\ &= 0.194 \times \text{過マンガン酸カリウム消費量}(mg/l) \\ &\approx 0.2 \times 10 = 2mg/l \end{aligned}$$

となる。

2) 水域における過マンガン酸カリウム消費量と TOC の回帰式からの算定

また、水道水源および環境水における $KMnO_4$ 消費量(COD)と TOC の相関性をみると表 4 のように、TOC は過マンガン酸カリウム消費量の 1/2~1/5 で約 1/3 で有ると推定され、TOC として 3~4mg/l となる。

表 4 各種の水域における $KMnO_4$ 消費量(COD)と TOC の相関性

水 道 原 水			環 境 水		
地点	回 帰 式	R2	地点	回 帰 式	R2
A	$Y=2.07x - 1.18$	0.2156	G	$y=4.36x + 1.36$	0.93
B	$y=3.608x - 3.052$	0.3054	H	$y=4.40x + 3.20$	0.933
C	$y=3.690x - 1.371$	0.7067	I	$y=2.60x + 21.20$	0.796
D	$y=5.230x - 2.667$	0.4801	J	$y=3.24x + 22.2$	0.686
E	$y=2.122x - 0.271$	0.5751	K	$y=3.56x + 0.56$	0.956
F	$y=3.342x + 0.272$	0.5074	L	$y=3.44x + 1.12$	0.676

y : 過マンガン酸カリウム消費量 x : TOC

3) 薬局方で利用された過マンガン酸カリウム消費量と TOC からの換算

薬局方の規格値である TOC 限度値の関係を水道水基準の $KMnO_4$ 試験限度値にあてはめると、水道水基準 10mg/l は TOC で 1.58mg/l、快適水質項目 3mg/l は 0.474mg/l となる。

3. 結論

3-1 有機物指標としての TOC の導入

以上のことから、有機物指標は以下のように考えられる。

- ①従来の有機物指標である過マンガン酸カリウム消費量は、水中の有機物を定量的に酸化しておらず、水中に存在する有機炭素化合物の被酸化性によって大きく変動した。
- ②水中の有機物の指標としては、TOC が精度、感度のいずれにおいても最も有効であった。
- ③過マンガン酸カリウム消費量と TOC との相関性は、同一水源では良好な相関関係が認められた。
- ④過マンガン酸カリウム消費量と TOC との相関性は、水域や水系が異なった場合、相関性が良好でなかった。
- ⑤環境水における COD_{Mn} から TOC の概略を換算すると約 2mg/l であった。
- ⑥水質基準の改定にあわせて実施した調査および既往の文献における過マンガン酸カリウム消費量と TOC との回帰式の調査から、TOC は過マンガン酸カリウム消費量の約 1/3 程度の 3~4mg/l であった。
- ⑦薬局方における過マンガン酸カリウム消費量 10mg/l は TOC として 1.58mg/l、快適水質項目 3mg/l は 0.474mg/l であった。
- ⑧水質基準としては、TOC については 5mg/l、目標値として 2mg/l とすべきである。
- ⑨従前の過マンガン酸カリウム消費量については、水質管理評価設定項目として当面の間 10mg/l、目標値 3mg/l とすべきである。

3-2 留意事項

有機物指標としての過マンガン酸カリウム消費量は、古い時代の衛生性の観点の項目あるいは健康に関連した項目というより、工程管理の指標としての意味合いが極めて強くなっていることには疑う余地はない。このことから、継続的なデータの集積によって水質の変動を予測することが重要な項目となっている。

したがって、過マンガン酸カリウム消費量の情報は、長期にわたり継続性が重要であることから、TOC 測定の経験を持たない水道事業体にあっては、従来の過マンガン酸カリウム消費量による有機物の指標を直ちに TOC に変更することは、水道事業体の浄水管理上、混乱を招くこともあるので、それぞれの水源における過マンガン酸カリウム消費量と TOC との関連性が把握できる当面（1~3 年程度）の間、水質管理として利用することが望まれる。

表1 標準液を用いたKMnO4消費量とTOCの比較

標準液の種類	過マンガン酸カリウム消費量				TOC			
	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	室間変動(%)	理論炭素濃度 に対する割合(%)	平均値 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	室間変動(%)	理論炭素濃度 に対する割合(%)
河川水A	7.17	0.828	11.5	—	2.75	0.397	14.4	—
河川水B	7.43	0.772	10.4	—	2.30	0.284	12.3	—
デンプン溶液	4.91	2.43	49.5	24.6	20.4	2.38	11.7	102.0
フミン酸ナトリウム	8.60	0.438	5.1	—	1.45	0.28	19.3	—
メチオニン	9.35	0.714	7.6	232.6	4.34	0.432	10.0	108.0
フェニルアラニン	20.1	4.66	23.2	12.3	364	139	38.1	222.6
トリプトファン	5.93	0.603	10.2	918.0	0.786	0.149	19.0	121.7
ペプトン	4.91	0.561	11.4	—	7.00	0.318	4.5	—
ラウリル硫酸ナトリウム	1.66	1.97	119.0	33.3	3.27	1.95	59.7	65.5
ノニルフェノール	5.88	1.39	23.6	12.0	57.9	9.57	16.5	117.9
安息香酸ナトリウム	4.28	0.786	18.4	1.5	299	31.4	10.5	102.5
サリチル酸	9.19	0.53	5.8	10.6	1.16	0.133	11.5	83.9
ラクトース	36.9	10.7	29.0	115.0	32.0	4.70	14.6	100.0
フタル酸水素カリウム	1.40	0.380	27.7	17.5	9.20	1.16	12.7	115.0

(10水道事業者による測定結果の集計)

表2 環境水におけるCODとTOCの関係

資料番号	試料の特性	検体数	COD濃度範囲	平均COD	TOC濃度範囲	平均TOC	相関係数(r)	COD/DOC比率	換算式	使用TOC計	平均SS濃度
1	ダム有	26/1ヶ月	2.2~9.1ppm	4.0ppm	DOC1.8~7.5ppm	DOC3.4ppm	0.936	1.18		燃烧/NDIR	4.9ppm
2	都市河川	23/1ヶ月	9.1~38.4ppm	23.9ppm	DOC7.6~30.5ppm	DOC20.7ppm	0.77	COD/DOC1.15		燃烧/NDIR	33.5ppm
3	河川	52/3ヶ月	2.7~43.0ppm	9.4ppm	DOC4.6~41.1ppm	DOC10.7ppm	0.902	COD/DOC0.88		燃烧/NDIR	9.1ppm
4	河川	107/10ヶ月	6.3~38ppm	18.7ppm	DOC2.5~16.1ppm	DOC7.3ppm	0.651	COD/DOC2.56		燃烧/NDIR	29.2ppm
					3.5~39.2ppm	15.7ppm	0.865	COD/TOC1.19			
5	河川	96/2年間			1.2~4.0ppm *	2.0ppm	0.854				
6	都市河川	70/2年間			2~21.7ppm *	4.5ppm	0.972				
7	都市河川	22/1年間	18~78ppm *		14~60ppm *		0.807			酸化/NDIR	
8	都市河川	22/1年間	3~15ppm *		3~19ppm *		0.892			酸化/NDIR	
9	都市河川	22/1年間	2.5~12ppm *		2.6~14ppm		0.659			酸化/NDIR	
10	都市河川	22/1年間	7~31ppm *		7.2~38ppm *		0.869			酸化/NDIR	
11	都市河川	22/1年間	6.7~26ppm *		6.4~27ppm *		0.873			酸化/NDIR	
12	都市河川	21/10日	2~21.4ppm	3.83ppm	1.23~6.19ppm	1.92ppm	0.959	COD/TOC1.99	COD=3.68TOC-3.41	燃烧/NDIR	15.5ppm
13	地方河川	12/3日間	2.7~7.3ppm	3.6ppm	2.0~6.1ppm	3.0ppm	0.93	COD/TOC1.2	COD=1.09TOC+0.34	燃烧/NDIR	22.7ppm
14	湖沼	108					0.933	COD/TOC1.25±0.12	COD=1.10TOC+0.80		
15	湖沼	36/3年間					0.796	COD/TOC1.02±0.24	COD=0.65TOC+5.30		
16	湖沼	36/3年間					0.686	COD/TOC1.29±0.28	COD=0.81TOC+5.55		
17	湖沼	36/3年間					0.823	COD/TOC1.32±0.21	COD=1.03TOC+2.95		
18	湖沼	96	DCOD2~8ppm*		DOC1.7~5.4ppm *		0.813	1.29±0.22	DCOD=1.10DOC+0.55		
			PCOD0.8~8.7ppm*		POC1.3~8.1ppm *		0.956	0.93±0.12(P)	PCOD=0.89POC+0.14		
19	河川	40	DCOD1.5~5.6ppm*		DOC1~5.6ppm *		0.944	1.15±0.12	DCOD=1.00DOC+0.43		
			PCOD0.3~6.7ppm*		POC 0.5~6ppm *		0.676	0.94±0.46(P)	PCOD=0.86POC+0.28		
20	湖沼	18	DCOD1.5~2.8ppm*		DOC1.3~1.8ppm *		0.96	1.35±0.11	DCOD=2.49DOC-1.66		
21	湖沼	21	DCOD0.9~5.8ppm*		DOC0.7~3.7ppm *		0.961	1.22±0.22	DCOD=1.59DOC-0.55		

DCOD:溶解性COD、PCOD:懸濁体COD、DOC:溶解性TOC、POC:懸濁体TOC *印の数値は、文献にある散布図から読み取った数値。