

## 速 報

## 上水中の塩化シアン定量における酒石酸緩衝液の影響

吉川 循江<sup>①</sup>, 田中 礼子<sup>1</sup>, 荒井 桂子<sup>1</sup>, 磯田 信一<sup>1</sup>

## 1 緒 言

平成 15 年 5 月, 水道法の水質基準に関する省令<sup>1)</sup>が改正された。ついで, その基準に関する検査法は平成 15 年 7 月に告示<sup>2)</sup>で定められた。告示による「シアン化物イオン (CN<sup>-</sup>) 及び塩化シアン (CNCl)」に関する検査法は, イオンクロマトグラフ/ポストカラム吸光光度法を用いて両者を分離定量するとともに, CNCl の安定性に関して改正された。その検査法を用いた自己水源型 (井水型) 簡易給水<sup>3)</sup>水道浄水試料の 16 年度の CN<sup>-</sup> 及び CNCl の検査結果では水質基準超過率が 35% に達した<sup>4)</sup>。その一因について検討したところ, CNCl の安定化のために添加する酒石酸緩衝液<sup>5)6)</sup>が介在し, 水中の結合残留塩素を前駆物質とし, CNCl が生成されることが疑われたため報告した<sup>4)</sup>。この生成された CNCl によって, 「CN<sup>-</sup> 及び CNCl」の検査結果は正の妨害を受けていることが示唆された。そのため, 検査法は平成 17 年 3 月に一部改正<sup>7)</sup>された。

これまで, CNCl の前駆物質や生成経路等<sup>8)~10)</sup>については検討されている。しかし, 酒石酸緩衝液が CNCl の生成に関与している点は未解明である。そこで, 液性の異なる数種類の酸性緩衝液を用いて, 結合残留塩素を含む試料を pH 調整したときに CNCl が生成されるか否かを検討した。また, CNCl 標準液の安定性<sup>5)6)</sup>を考慮すると酒石酸緩衝液に替わって pH を酸性にする緩衝液が必要となる。そのため酸性緩衝液中における CNCl 標準液の安定性を検討した。更に, 一部改正を受けて 17 年度に実施した実試料の検査結果と緩衝液を変更した検査結果をあわせて報告する。

## 2 実 験

## 2・1 試 薬

次亜塩素酸ナトリウム 5% 溶液は関東化学製の 1 級, 4 ピリジンカルボン酸ナトリウムは和光純薬工業製のシアン定量用, その他は和光純薬工業製, 又は関東化学製の試薬特級を用いた。

イオンクロマトグラフの溶離液調製に用いた 1 mol/L

硫酸は和光純薬工業製の容量分析用, メタンスルホン酸は和光純薬工業製の試薬特級を使用した。

酒石酸-酒石酸ナトリウム混合緩衝液 (pH 3.6) は DL-酒石酸緩衝液 (1 mol/L), 酒石酸ナトリウム緩衝液 (1 mol/L) のそれぞれ 1 mL ずつを採り, 精製水を加えて 100 mL とした。フタル酸水素カリウムは和光純薬工業製の pH 標準液用を使用した。

**2・1・1 標準液** シアン化物イオン標準液 (1000 mg/L): シアン化カリウム和光純薬工業製を用いて調製し, 0.1 mol/L 硝酸銀溶液 ( $f = 0.998$ ) で標定した。

アンモニア性窒素標準原液 (塩化アンモニウム水溶液) 100 mg/L は関東化学製のイオンクロマトグラフィー用を使用した。

**2・1・2 塩化シアン溶液の調製** 塩化シアン溶液 100 µg/L の調製方法は, メスフラスコ 100 mL に Table 1 の緩衝原液を採り, 精製水で 80 mL 程度まで希釈後 0.02% 次亜塩素酸ナトリウム溶液 0.5 mL を加え, これにシアン標準液 (10 mg/L) 1 mL を加えて全量を 100 mL とした。

## 2・2 シアン化物イオン及び塩化シアンを分別する検査方法

シアン化物イオン及び塩化シアンの検査方法はイオンクロマトグラフ/ポストカラム吸光光度法<sup>2)</sup>に準拠し, 検量線の作成及び試料の測定はピーク面積法で行った。

**2・2・1 イオンクロマトグラフ/ポストカラムに使用した装置** 装置: イオンクロマトグラフ DX320, ポストカラム PCM-510C, 紫外可視 (UV/VIS) 検出器, オートサンプラー AS3500. 分離カラム: IonPacICE-AS1 (9 × 250 mm). 以上ダイオネックス製を用いた。

**2・2・2 測定条件** イオンクロマトグラフの測定条件は以下のとおりである。

カラム温度: 35℃. 測定波長: 630 nm. 試料導入力: 200 µL. 反応コイル: ① 40℃: 2.0 × 0.51 mm I.D., 反応液流量: 500 µL. ② 100℃: 10.0 × 0.51 mm I.D., 反応液流量: 500 µL. オートサンプラーのサンプルトレイ: 4℃.

溶離液: 1.0 mmol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 溶離液流量: 1.2 mL/min.

<sup>1</sup> 横浜市衛生研究所検査研究課: 235-0012 神奈川県横浜市磯子区滝頭 1-2-17

Table 1 Making condition of various buffer solutions

	Buffers name	Methods	Total
1	pH 2.7 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1 mL
2	pH 3.6 HOAc-NaOAc	1 M CH <sub>3</sub> COOH 1 M CH <sub>3</sub> COONa	9.3 mL 0.7 mL
3	pH 3.7 HOAc-NaOAc	1 M CH <sub>3</sub> COOH 1 M CH <sub>3</sub> COONa	18 mL 2.0 mL
4	pH 5.8 NaPhosphate-2NaPhosphate	1 M NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0.1 M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	9.2 mL 8.0mL
5	pH 2.2 HCl-KCl	0.2 M KCl 0.2 M HCl	25 mL 6.7 mL
6	pH 4.0 Phthalate	0.5 M C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOK)(COOH)	10 mL
			100 mL

### 2・3 塩化シアンの確認検査方法

塩化シアンの検査方法は鶴川らの方法<sup>10)</sup>に準じて、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ/質量分析法を用いた。

**2・3・1 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ/質量分析に使用した装置** 装置: GCMS-QP2010 (島津製作所製), ヘッドスペースオートサンプラー TurboMatrix40 (Perkin-Elmer 製). カラム: DB-624 (Agilent 製) 0.32 mm × 60 m, 膜厚 1.80 μm.

**2・3・2 測定条件** ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ/質量分析の測定条件は以下のとおりである。

**2・3・2・1 ヘッドスペース** オープン温度 35℃, ニードル温度 100℃, トランスファー温度 150℃, 注入時間 0.08 分, 加圧時間 2.0 分, 引き上げ時間 0.2 分, 保温時間 0.1 分

**2・3・2・2 ガスクロマトグラフ** オープン温度 40℃ (4 min) → 200℃ (15℃/min).

**2・3・2・3 質量分析** 測定モード EI/SIM, 測定イオン  $m/z$  61, 63.

イオン源温度 200℃, インターフェイス温度 230℃.

### 2・4 アンモニア性窒素の測定方法

アンモニア性窒素の測定はイオンクロマトグラフ (陽イオン) による一斉分析法<sup>2)</sup>に準じ, 検量線の作成及び試料の測定はピーク面積法で行った。

**2・4・1 イオンクロマトグラフ法に使用した装置** 装置: イオンクロマトグラフ DX320, 電気伝導度検出器, オートサンプラー AS3500. サプレッサー: ASRS-ULTRA. 分離カラム, ガードカラム: IonPacCS-12A (4 × 250 mm), IonPacCG-12A (4 × 50 mm). 以上, ダイオネックス製を用いた。

**2・4・2 測定条件** イオンクロマトグラフの測定条件は以下のとおりである。

カラム温度: 35℃, サプレッサー: 50 mA, 試料導入量: 25 μL, オートサンプラーのサンプルトレイ温度: 室温, 溶離液: 20 mmol/L メタンスルホン酸, 溶離液流量: 1.0 mL/min.

### 2・5 試料

**2・5・1 自己水源型簡易給水水道<sup>3)</sup>施設から採水した地下水** 測定試料は地下水を水源とし, 飲用を主目的とする浄水を供給する施設から採水した。

試料: 原水 14 試料, 浄水 16 試料。

採水した施設数: 18.

採水時期: 2005 年 9 月 ~ 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, 浄化を目的に塩素添加や凝集沈殿等の浄水処理過程を経ている。

**2・5・2 結合残留塩素を含有するモデル試料** 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て調製した。

**2・5・3 試料の調製** 緩衝化する場合には, メスフラスコに pH 2.7 ~ 5.8 の 6 種類の緩衝原液 (Table 1) をとり, 試料で 100 mL として検水を調製した。検水をイオンクロマトグラフ用サンプルカップに満水となるように分取して, 密栓し, 4℃ に保存して速やかに試験に供した。

## 3 結果及び考察

### 3・1 CN<sup>-</sup>とCNClの生成

**3・1・1 CN<sup>-</sup>とCNClの生成に対する酒石酸緩衝液の影響** 既に, 著者らは NH<sub>4</sub>-N と有効塩素 (Cl<sub>2</sub>) を反応させて結合残留塩素を生成させたモデル試料を用い, CN<sup>-</sup>とCNClの生成量への酒石酸緩衝液添加の影響をイオンクロマトグラフ/ポストカラム (IC/PC) 法を用いて測定した。その結果, 酒石酸緩衝液を試料に添加した場合に

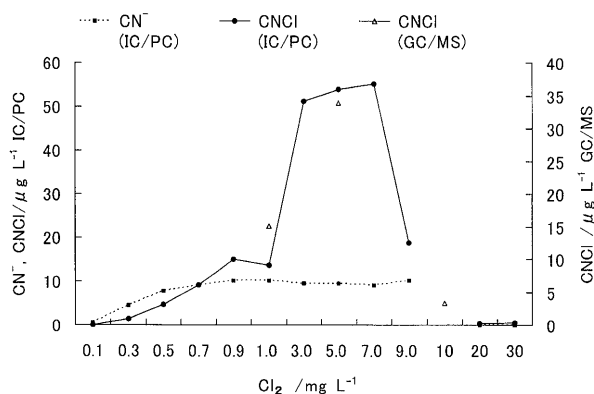


Fig. 1 Generation of  $\text{CN}^-$  and  $\text{CNCl}$  in model sample buffered with tartaric acid

$\text{CNCl}$  が生成すること, また,  $\text{CNCl}$  の生成量は結合塩素量に依存することを見だし報告<sup>4)</sup>した.  $\text{CN}^-$  及び  $\text{CNCl}$  の生成量の測定結果の図を一部改変し, Fig. 1 に示した.

**3.1.2 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ/質量分析法** IC/PC 法では PC の反応コイル中でシアン様化合物が生成されたとする報告<sup>8)</sup>があったため, ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ/質量分析 (HS-GC/MS) 法を用いた. 試料は,  $\text{NH}_4\text{-N}$  1.0 mg/L 溶液に有効塩素 ( $\text{Cl}_2$ ) を 1, 5, 10 mg/L まで段階的に添加して反応させ調製した. この 3 試料に, 酒石酸緩衝液を添加し,  $\text{CNCl}$  生成量を HS-GC/MS 法で測定し確認した結果を Fig. 1 に示した. 3 試料の HS-GC/MS 法を用いた定量結果は 15, 34, 3.3 mg/L を示し, IC/PC 法<sup>4)</sup>の  $\text{CNCl}$  の定量結果と同様の挙動を示した.

$\text{CNCl}$  の生成は IC/PC 法だけでなく, 質量分析が可能な HS-GC/MS 法を用いて確認することができた. 以上のことから, 試料中の  $\text{CNCl}$  生成は, 結合残留塩素と酒石酸緩衝液の反応に影響されていることがより確実になった.

この Fig. 1 は, 一定量の  $\text{NH}_4\text{-N}$  溶液に  $\text{Cl}_2$  を加えていくと不連続点 ( $\text{Cl}_2$ :  $\text{NH}_4\text{-N}$  重量比が約 10:1) が得られる残留塩素曲線<sup>11)</sup>に類似している. 両者の類似点から,  $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度に対して添加する  $\text{Cl}_2$  濃度が不足し, 結合塩素 (モノクロアミン  $\text{NH}_2\text{Cl}$ , ジクロアミン  $\text{NHCl}_2$ , トリクロアミン  $\text{NCl}_3$  等) が残留している場合に, その結合塩素は  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の生成に関与していると考えられた. しかし,  $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度に対して  $\text{Cl}_2$  濃度を 10 倍以上添加し, 不連続点を超過, 酸化力の強い遊離塩素 ( $\text{HOCl}$ ,  $\text{OCl}^-$ ) が残留している場合には, その遊離塩素は  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の生成に関与しないと考えられた.

つまり,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{Cl}_2$ , 酒石酸緩衝液の存在が  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の生成に寄与し,  $\text{NH}_4\text{-N}$  に対する  $\text{Cl}_2$  濃度によって変動する結合塩素濃度が  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の生成量に影響を及ぼしていることが示唆された.

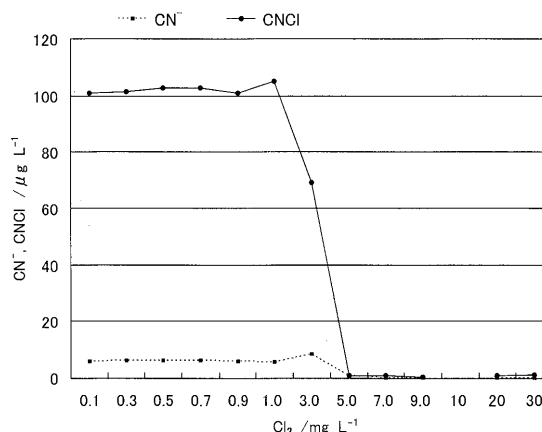


Fig. 2 Generation of  $\text{CN}^-$  and  $\text{CNCl}$  in model sample treated with  $\text{Cl}_2$  and buffered with tartaric acid

### 3.2 次亜塩素酸ナトリウム ( $\text{Cl}_2$ ) 規定量添加の影響

3.1.1 と同様に調製した,  $\text{NH}_4\text{-N}$  と結合塩素濃度を変化させた各試料に, 次亜塩素酸ナトリウムを規定量 (+5 mg/L) 添加した. その後, 酒石酸緩衝液を添加し,  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  生成量を測定した結果を Fig. 2 に示した. なお, 次亜塩素酸ナトリウムの規定量 (+5 mg/L) 添加については, 検査法の一部改正<sup>7)</sup>「試料に結合残留塩素が含まれるときは, 次亜塩素酸ナトリウムを規定量添加し, 遊離残留塩素に変化させてから試験すること」に準拠した.

その結果, Fig. 1 で結合残留塩素濃度に依存して  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  が生成した領域 ( $\text{Cl}_2$  濃度約 0.1~1 mg/L) では,  $\text{Cl}_2$  を規定量添加すると  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  がほぼ一定量生成し,  $\text{CNCl}$  は約 100  $\mu\text{g/L}$  に達した. しかし,  $\text{Cl}_2$  濃度 5 mg/L 以上では  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  は生成されなかった. これらの結果から,  $\text{NH}_4\text{-N}$  に対して添加する  $\text{Cl}_2$  濃度が不足し, 結合塩素と  $\text{NH}_4\text{-N}$  が残留している試料に, 更に  $\text{Cl}_2$  を規定量添加した場合に, その結合塩素量は更に増加し,  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  生成量が増加することが明らかになった.

### 3.3 自己水源型簡易専用水道<sup>3)</sup>施設の原水及び浄水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度及び結合塩素の残留

厚生省通知に<sup>12)</sup>基づき, 横浜市内の自己水源型簡易給水施設から採水した地下水試料 (原水及び浄水) 中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  の含有実態について調査 (2004 年度) を行った. その結果, 浄水において結合塩素が残留し,  $\text{NH}_4\text{-N}$  が検出されたことを報告<sup>4)</sup>した. そこで引き続き 2005 年度も同 18 施設の地下水試料 (原水及び浄水) について  $\text{NH}_4\text{-N}$  の含有実態を調査し, その結果を Table 2 に示した.

原水では, 14 試料中 13 試料から  $\text{NH}_4\text{-N}$  が検出 (定量下限値 0.05 mg/L) され, その検出濃度は, 最小値 0.14, 最大値 4.5, 平均値 1.4 mg/L であった.  $\text{NH}_4\text{-N}$  の検出は原水を浄化せずに直接給水する施設においても認められて

Table 2  $\text{NH}_4\text{-N}$  concentration in the spring water samples before and after chlorination at various process plants

Plant	Before	After
	$\text{NH}_4\text{-N}/\text{mg L}^{-1}$	$\text{NH}_4\text{-N}/\text{mg L}^{-1}$
1	1.01	ND
2	4.52	3.81
3	—	0.07
4	1.92	ND
5	2.89	ND
6	1.53	0.99
7	0.14	—
8	—	ND
9	ND	—
10	1.46	ND
11	1.88	0.18
12	0.79	ND
13	0.19	ND
14	—	ND
15	0.21	ND
16	0.99	ND
17	—	0.99
18	0.60	0.58

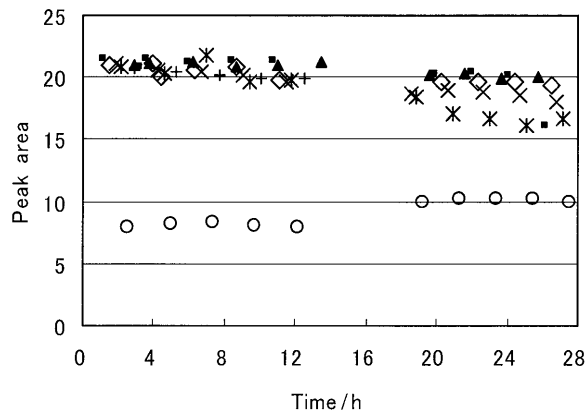
DL = 0.05 mg/L

いる。 $\text{NH}_4\text{-N}$ が高濃度（ $\sim 10 \text{ mg/L}$ ）に検出された試料では、深層の地下水を水源としているため<sup>13)14)</sup>と推定された。なお、 $\text{NH}_4\text{-N}$ は水道法水質基準項目に定められていない。

浄水では、16試料中6試料から $\text{NH}_4\text{-N}$ 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1.1 mg/Lであった。これら6試料の浄水では塩素処理を行っているが、 $\text{NH}_4\text{-N}$ を酸化するために必要な注入塩素量が不足し、結合残留塩素が残留していた。つまり、不連続点塩素処理<sup>11)</sup>が行われず、結合残留塩素処理となっている浄水が6試料存在した。水道法施行規則（1957年）で定められている消毒の基準では、給水栓における結合残留塩素を0.4 mg/L以上に保持することとされているため、結合残留塩素処理となっている浄水試料があることは、地下水を原水としている場合には当然のことである。

### 3.4 酒石酸以外の酸性緩衝液

**3.4.1 酸性緩衝液中の  $\text{CNCl}$  標準液の安定性** 試料中の  $\text{CNCl}$  を安定に保つには緩衝液を用いた pH 調製が欠かせない<sup>5)6)10)15)16)</sup>。そこで、酸性緩衝液中の  $\text{CNCl}$  標準液の安定性を pH 2.2～5.8 までの液種の異なる6種類の緩衝液 Table 1 を用いて検討した。6種類の  $\text{CNCl}$  標準液（100  $\mu\text{g/L}$ ）100 mL を調製後、サンプルカップに試料を満水になるように採取し、密栓状態で4℃に設定したオートサンプラー中に28時間にわたり冷却保持した。 $\text{CNCl}$  標準液の  $\text{CNCl}$  量を IC/PC 法で一定時間ごとに測定し、

Fig. 3 Stability of  $\text{CNCl}$  (100  $\mu\text{g/L}$ ) solution buffered with various buffer solutions

▲: pH 3.6 Tartaric acid - NaTartrate; ■: pH 2.7  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; ◇: pH 3.6  $\text{HOAc-NaOAc}$ ; ×: pH 3.7  $\text{HOAc-NaOAc}$ ; \*: pH 5.8  $\text{NaPhosphate - 2NaPhosphate}$ ; ○: pH 2.2  $\text{HCl - KCl}$  buffer; +: pH 4.0 Phthalate

その結果を Fig. 3 に示した。 $\text{HCl-KCl}$  緩衝液（pH 2.2）を用いた場合には2.5時間後の時点で  $\text{CNCl}$  標準液のピーク面積が酒石酸緩衝液の約50%の8.0となり、28時間にわたり8～10の値を示した。すなわち、 $\text{HCl-KCl}$  緩衝液を用いた場合には、すぐに  $\text{CNCl}$  は減少して不安定であることが分かった。

一方、pH 2.7～5.8 までの液種の異なる5種類の緩衝液を用いた  $\text{CNCl}$  標準液では、酒石酸緩衝液と同様に調製後24時間ほぼ  $\text{CNCl}$  量は変化せず、ピーク面積は21～19の値を示して安定していた。この中でりん酸緩衝液の場合には20時間以降にピーク面積が減少しはじめ、ピーク面積は16程度を示し、 $\text{CNCl}$  量の減少傾向が認められた。また、硫酸（pH 2.7）を用いた場合の  $\text{CNCl}$  量は24時間安定しており、良好な結果が得られた。硫酸は IC/PC 法の溶離液と同様の組成であるため、検討した緩衝液の中ではクロマトグラフのベースラインが最も安定していた。しかし、緩衝作用は期待できない。

**3.4.2 酸性緩衝液と結合塩素による  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の生成** 結合残留塩素を含む試料において、 $\text{CNCl}$  生成に関与する緩衝液は酒石酸のみであることを検討するために、酒石酸以外で  $\text{CNCl}$  を安定に保持できる酸性緩衝液を用いて  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の生成量を測定した。

試料は3.1.1と同様にモデル試料を用い、 $\text{NH}_4\text{-N}$  1.0 mg/L 溶液に有効塩素（ $\text{Cl}_2$ ）を0.1から30 mg/Lまで段階的に添加して反応させ、種々の濃度の残留結合塩素を含む試料を調製した。pHを酸性に調整する場合は、これらの試料に3種類の緩衝液（pH 3.6酢酸緩衝液、pH 4.0フタル酸緩衝液及びpH 5.8りん酸緩衝液）を添加した。調製した全試料の  $\text{CN}^-$  及び  $\text{CNCl}$  量を IC/PC 法で定量し

た. その結果,  $\text{CN}^-$  は用いたすべての試料から検出されなかった. そこで,  $\text{CNCl}$  の定量結果を Fig. 4 に示した.  $\text{CNCl}$  については酢酸, フタル酸緩衝液を用いた場合にはすべて  $1.0 \mu\text{g/L}$  以下であり, リン酸緩衝液を用いた場合には最大  $1.4 \mu\text{g/L}$  検出された. リン酸緩衝液を用いた試料での  $\text{CNCl}$  生成量は最大値においても酒石酸緩衝液の場合 (Fig. 1) に比べて約  $1/50$  の程度の濃度であった.

以上のことから, 結合残留塩素存在下にみられる  $\text{CNCl}$  の生成は, 検討した 3 種類の酸性緩衝液を用いた場合には, ほとんど生成されないことが明らかになった. したがって, pH を酸性に保持したために  $\text{CNCl}$  が生成したのではなく, 酒石酸緩衝液の化学的性質によることが示唆された.

**3.4.3 一部改正法に従った  $\text{Cl}_2$  規定量添加の影響**  
HCl-KCl 緩衝液 (pH 2.2) を除く, Table 1 に示した 5 種類の緩衝液中では  $\text{CNCl}$  標準液は安定であった. そこで,  $\text{NH}_4\text{-N}$   $1.0 \text{ mg/L}$  溶液と有効塩素 ( $\text{Cl}_2$ )  $1.0 \text{ mg/L}$  溶液を反応させた試料を調製し, 一部改正法<sup>7)</sup>に従い, 次亜塩素酸ナトリウム ( $\text{Cl}_2$  として規定量) を添加した場合と添加しない場合の  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の生成量について IC/PC 法で

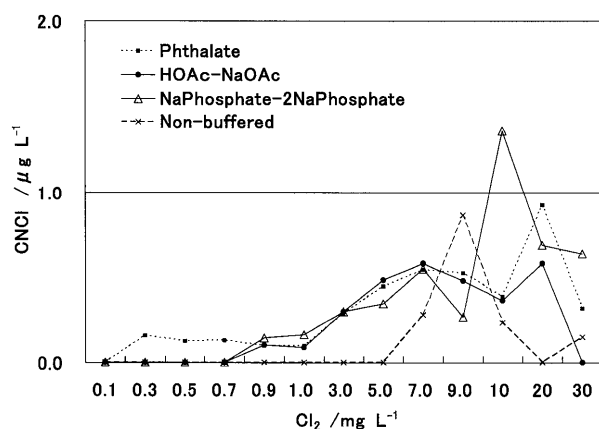


Fig. 4 Generation of  $\text{CNCl}$  in model sample buffered with various buffer solutions

測定した. その結果を Table 3 に示した.

酒石酸緩衝液において, 次亜塩素酸ナトリウムを規定量添加した場合の  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の合計生成量については, 約  $150 \mu\text{g/L}$ , 次亜塩素酸ナトリウムが無添加の場合は約  $50 \mu\text{g/L}$  であった. 一方, フタル酸緩衝液を用いた場合には規定量の次亜塩素酸ナトリウムを添加すると  $\text{CNCl}$  が最大  $1.3 \mu\text{g/L}$  生成した. 硫酸, 酢酸, リン酸では, 次亜塩素酸ナトリウムの添加の有無にかかわらず  $\text{CNCl}$  の生成量は  $1 \mu\text{g/L}$  未満であった.

$\text{NH}_4\text{-N}$  が残存する試料において, 次亜塩素酸ナトリウムを規定量添加した場合に  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の生成量は緩衝液によって異なった. すなわち, 酒石酸緩衝液が共存すると  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の生成量は非常に多くなり, 他の酸性緩衝液を用いた場合には  $\text{CNCl}$  の生成量は少なかった. つまり, 緩衝液が関与する  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の生成は, 酒石酸緩衝液が特異的に示すことが再確認された.

**3.4.4 酸性緩衝液を用いて調製した検量線** 次に, 酢酸及びフタル酸緩衝液を用いて標準液を調製し,  $1$  から  $10 \mu\text{g/L}$  までの  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の検量線を作成した. 酒石酸緩衝液で調製した両検量線は, 酢酸及びフタル酸緩衝液で調製した試料の各検量線と一致し, 良好な直線性を示した. これらの結果から,  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の標準液は酒石酸緩衝液 1 種類を使用した検量線を作成し, これ以降の測定試料については複数の緩衝液を使用して調製後,  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  量を前述の告示法に基づき IC/PC 法で定量した.

### 3.5 実試料における 3 方法による $\text{CN}^-$ 及び $\text{CNCl}$ の測定

浄水 16 試料について, 「シアン化物イオン及び塩化シアン」の告示法に基づき測定するため, 次の A, B, C の 3 方法で試料を調製し, IC/PC 法で測定を行い, 結果を Table 4 に示した. すなわち, A 方法として pH 3.6 酢酸緩衝液を添加, B 方法として緩衝液を添加しない, C 方法として一部改正法<sup>7)</sup>に準拠し, 規定量の次亜塩素酸ナトリウムを加えた後, 酒石酸緩衝液を添加した.

Table 3 Generation of  $\text{CN}^-$  and  $\text{CNCl}$  in model sample buffered with various buffer solutions

Buffers	non-treated		$\text{Cl}_2$ -treated	
	$\text{CN}^- / \mu\text{g L}^{-1}$	$\text{CNCl} / \mu\text{g L}^{-1}$	$\text{CN}^- / \mu\text{g L}^{-1}$	$\text{CNCl} / \mu\text{g L}^{-1}$
pH 2.7 $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.0	0.2	0.0	0.1
pH 3.6 HOAc-NaOAc	0.0	0.1	0.0	0.4
pH 3.7 HOAc-NaOAc	0.0	0.2	0.0	0.6
pH 5.8 NaPhosphate-2NaPhosphate	0.0	0.1	0.0	0.8
pH 4.0 Phthalate	0.1	0.4	0.0	1.3
pH 3.6 Tartaric acid - NaTartrate	17.2	29.3	13.1	133.4

Difference between  $\text{Cl}_2$ -treated and non-treated samples.

その結果、A 及び B 法では、1 試料からそれぞれ  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の合計として 2.6 と 2.9  $\mu\text{g/L}$  検出され、その他 15 試料では検出 (1  $\mu\text{g/L}$  未満) されなかった。一方、C 法では、3 試料が  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の合計として水質基準 (10  $\mu\text{g/L}$ ) を超過し、これら 3 試料はすべて  $\text{NH}_4\text{-N}$  が検出 (0.99, 0.99, 3.81) されていた。また、1 試料では  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の合計として 2.8  $\mu\text{g/L}$  検出され、その他 12 試料では検出されなかった。

3 方法において  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  が検出された 1 試料と  $\text{NH}_4\text{-N}$  が検出 (0.07, 0.18, 0.58, 0.99, 0.99, 3.81  $\text{mg/L}$ ) された 6 試料について、詳細な  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の定量値を Table 5 に示した。

いずれの方法でも  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  が検出された試料 No.1 については、 $\text{NH}_4\text{-N}$  は検出されず、緩衝液にかかわらず  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  の合計量として約 2.8  $\mu\text{g/L}$  が検出された。しかし、A 及び B 法では  $\text{CN}^-$  として、0.7  $\mu\text{g/L}$  検出されたのに対し、C 法では  $\text{CN}^-$  は検出されず、すべて  $\text{CNCl}$  として検出された。3 方法で比較した当試料の分別定量値は異なり、次亜塩素酸ナトリウムを添加したことで、試料中の  $\text{CN}^-$  が消毒副生成物としての  $\text{CNCl}$  に変化したためと推測された。あえて、IC/PC 法を用い  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  を分別定量する当初の意図を再度考え直す必要性が感じられた。

また、その他の 6 試料のうち、 $\text{NH}_4\text{-N}$  が 0.99  $\text{mg/L}$  以上検出された 3 試料 (No.5, 6, 7) については、C 法では  $\text{CNCl}$  の生成量が 38.8~103.0  $\mu\text{g/L}$  以上となった。こ

の結果は、Fig. 2, Table 3 で示した一部改正法での結果を裏づけていた。しかし、A 及び B 法では  $\text{CNCl}$  の生成量は 1  $\mu\text{g/L}$  未満であった。

一方、 $\text{NH}_4\text{-N}$  が 0.58  $\text{mg/L}$  以下で検出された 3 試料 (No.2, 3, 4) の  $\text{CNCl}$  の生成量についてはいずれの方法でも 1  $\mu\text{g/L}$  以下であった。

C 法における  $\text{CNCl}$  の生成量は試料中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  が 0.99  $\text{mg/L}$  以上あるいは 0.58  $\text{mg/L}$  以下では結果が異なることが示唆された。しかし、A 及び B 法では、試料中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度、結合残留塩素濃度に依存しなかった。これまでに著者らは、フタル酸緩衝液を用いると  $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度、結合残留塩素濃度に依存しない測定結果が得られることを報告<sup>4)</sup> した。 $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度と結合残留塩素濃度の異なる実試料を用いた、これらの検討結果を踏まえ、pH 4.0 フタル酸、pH 3.6 酢酸緩衝液 (A 法) で試料の液性を調製し、 $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  を定量した結果が真の試料中の量になると推定した。

#### 4 結 言

酒石酸緩衝液が  $\text{CNCl}$  の生成に関与している点は未解明である。このため、結合残留塩素を含む試料を数種の酸性緩衝液を用いて pH 調整するときに  $\text{CNCl}$  が生成されるか否かを検討した。

1) モデル試料として  $\text{NH}_4\text{-N}$  溶液と有効塩素 ( $\text{Cl}_2$ ) 溶液を反応させた試料を作成し、液種の異なる数種の酸性緩衝液を用いて  $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  を定量した。その結果、酒石酸緩衝液以外の pH 2.7~5.8 までの 5 種類の緩衝液で pH を酸性に調整しただけでは、結合残留塩素から  $\text{CNCl}$  が大量生成されることはなかった。また、その 5 種類の緩衝液は  $\text{CNCl}$  の安定性にも寄与していた。

2)  $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度及び結合残留塩素濃度の異なる自己水源型施設の浄水試料を用い、酒石酸緩衝液 (pH 3.6)、酢酸緩衝液 (pH 3.6) で調製し、 $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  を定量した。その結果、酒石酸緩衝液で調製した場合には、地下水中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  と結合残留塩素によって、 $\text{CN}^-$  と  $\text{CNCl}$  が大量に

Table 4 The Occurrence of  $\text{CN}^-$  and  $\text{CNCl}$  on concentration in tap water

Buffers	$\text{CN}^- + \text{CNCl} / \mu\text{g L}^{-1}$		
	>10	10~1	1>
Non-buffered	0	1	15
pH 3.6 HOAc-NaOAc	0	1	15
pH 3.6 Tartaric acid - NaTartrate	+ $\text{Cl}_2$	1	12

Table 5 The Occurrence of  $\text{CNCl}$  on concentration of  $\text{NH}_4\text{-N}$  in tap water

Sample		pH 3.6 HOAc-NaOAcNa		Non-buffered		pH 3.6 Tartaric acid - NaTartrate + $\text{Cl}_2$	
No.	$\text{NH}_4\text{-N} / \text{mg L}^{-1}$	$\text{CN}^- / \mu\text{g L}^{-1}$	$\text{CNCl} / \mu\text{g L}^{-1}$	$\text{CN}^- / \mu\text{g L}^{-1}$	$\text{CNCl} / \mu\text{g L}^{-1}$	$\text{CN}^- / \mu\text{g L}^{-1}$	$\text{CNCl} / \mu\text{g L}^{-1}$
1	0.00	0.7	1.9	0.7	2.2	0.0	2.8
2	0.07	0.0	0.1	0.0	0.2	0.0	0.6
3	0.18	0.0	1.0	0.0	0.7	0.0	0.8
4	0.58	0.0	0.6	0.0	0.1	0.0	0.5
5	0.99	0.0	0.1	0.0	0.1	3.3	38.8
6	0.99	0.0	0.2	0.0	0.1	4.6	73.2
7	3.81	0.2	0.9	0.0	0.3	2.9	103.0

生成された。しかし酢酸緩衝液で調製した場合には、 $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度や結合残留塩素濃度に依存しなかった。

したがって、地下水を水源とし、 $\text{NH}_4\text{-N}$  と結合残留塩素を含有する試料において、 $\text{CNCl}$  が大量に生成されるのは、検討に用いた酸性緩衝液の中では、酒石酸緩衝液だけであった。フタル酸、酢酸等の酸性緩衝液とは異なり、酒石酸緩衝液が特異的に関与していると推定された。

(2006年5月, 第57回全国水道研究発表会(長崎)において一部発表)

## 文 献

- 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.
- 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.
- 横浜市条例56号平成3年12月.
- 吉川循江, 田中礼子, 荒井桂子, 磯田信一: 横浜市衛生研究所年報, **44**, 123 (2005).
- 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, **834**, 21 (2004).
- 折原智明, 岡 隆康, 安藤正典: 第55回全国水道研究発表会講演集, p. 636 (2004).
- 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.
- 石丸尚志, 小笠原光憲, 青野 眞, 泉 喜子, 森喜一: 愛媛県立衛生研究所年報, **58**, 36 (1996).
- 広瀬義文: 水, **39**, 25 (1997).
- 鶴川昌弘, 北野正明, 宮島年男, 宮野啓一, 田中栄次, 足立伸一: 大阪府立公衛研所報, 公衆衛生編, **34**, 35 (1996).
- 佐藤敦久編者: “水処理—その新しい展開—”, p. 13~14, p. 51~55 (1992).
- 厚生省水道環境部長通知環水第91号, 昭和53年.
- 日本水道協会編: “上水試験方法解説編”, 2001年版, p. 273 (2001).
- 地下水ハンドブック編集委員会編: “地下水ハンドブック”, p. 132 (1980) (建設産業調査会).
- 森田久男: 環境と測定技術, **31**, 43 (2004).
- 折原智明, 堀尾 豊, 岡 隆康, 安藤正典: 第56回全国水道研究発表会講演集, p. 602 (2005).
- 野々村 誠: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 191 (2005).

## Effect of Tartaric Acid on the Determination of Cyanogens Chloride in Tap Water

Yukie KIKKAWA<sup>1</sup>, Reiko TANAKA<sup>1</sup>, Keiko ARAI<sup>1</sup> and Shin-ichi ISODA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Yokohama City Institute of Health, 1-2-17, Takigashira, Isogo-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 235-0012

(Received 19 April 2007, Accepted 1 June 2007)

The concentration of cyanogen chloride ( $\text{CNCl}$ ) in the Yokohama aqueduct was higher than the standard of Japanese water quality. In the present study, we investigated what produces  $\text{CNCl}$  in water. Our results showed that  $\text{CNCl}$  was generated in large quantities when water containing chloramines was buffered with tartaric acid. On the other hand, when it was buffered with some other buffer solution, such as acetic acid, phosphoric acid, phthalic acid or sulfuric acid,  $\text{CNCl}$  was hardly generated. Therefore, a tartaric acid buffer solution seemed to cause the generation of  $\text{CNCl}$ .

**Keywords :** cyanide ion; cyanogen chloride ( $\text{CNCl}$ ); chloramines; chlorination; ammoniums-nitrogen; tartaric acid; post column ion chromatograph.