

平成20年12月5日

伊藤ハム（株）東京工場における 専用水道の水質調査検討結果

調査対策委員会

1．はじめに

伊藤ハム（株）東京工場専用水道施設（以下、水道施設と称す）では、1号井戸、2号井戸及び3号井戸を原水として使用している。平成20年9月末から10月上旬にかけて、水道水の水質基準を超えるシアン（0.010 mg-CN/L）が、2号井戸の原水で1例（0.037 mg-CN/L 10/7）、2号井戸の処理水で2例（0.022 mg-CN/L 9/18, 0.034 mg-CN/L 9/25）、3号井戸の処理水で1例（0.014 mg-CN/L 10/3）検出された。しかし、水質検査を継続して実施しても、その後は、基準値を超えるシアンは井戸水の原水及び処理水からは、検出されていない。

井戸水などの地下水は良質の水資源であるが、いったん汚染されるとなかなか水質が回復しないことを鑑みると、シアンが井戸水や水道施設から連続的に検出されていないことは不可解である。また、水道の水質基準を越えるシアンが検出された場合、ただちに給水を停止すべきであったことは自明のことであるが、前述のことを考えると単純なシアン汚染とは考えにくい。

そこで、調査対策委員会では、下記に示す論点を中心に、専用水道の水質に関する調査検討を行ったので、ここに報告する。

水道施設の処理設備や処理工程の確認

シアンに関する水質調査結果の精査及び検討

シアン検出に関する仮説とその再現試験

なお、調査対策委員会の最終的な報告書は、別途作成し後日報告する。

2．東京工場水道施設の概要

東京工場には、3種類（1号井戸、2号井戸、3号井戸）の専用水道原水があるが、いずれの場合も、基本的には図1の示す工程で水処理を行った後、使用している。

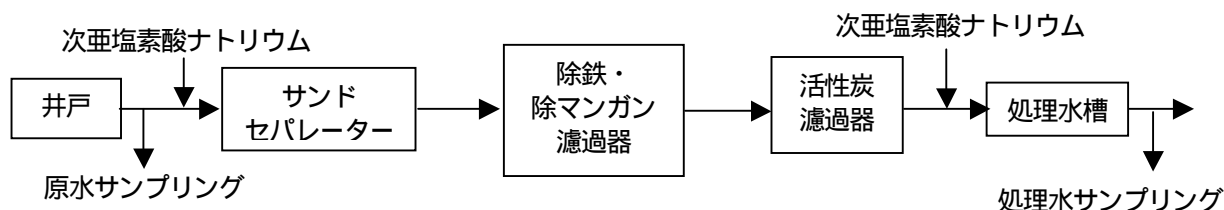


図1 東京工場での水処理工程フローシート

（１）井戸

1号井戸、2号井戸及び3号井戸に共通の採水場所（帯水層部分）として、80m付近、110m付近、135m付近にストレーナーを設けており、それに加えて1号井戸では50m付近、160m付近、200m付近の場所に、2号井戸では200m付近に、3号井戸では160m付近のところにストレーナーを設置している。これらの井戸底部に揚水用ポンプが存在する。なお、井戸水の水質としては、河川などの表流水と比べて、アンモニア性窒素や有機物量が多いことが特徴である。これは、採水地点が河川の氾濫などによって形成された地質に由来する。

（２）サンドセパレーター

井戸水から砂などを除去する。

（３）除鉄・除マンガン処理

次亜塩素酸ナトリウムを注入して、井戸水中に溶けている鉄やマンガンを酸化（前塩素処理）させて酸化物の粒子として析出させ、その後濾過器で取り除く。

（４）活性炭濾過器

前塩素処理で残存した塩素を除去し、水中の微量な有機物なども吸着除去する。

（５）塩素処理

次亜塩素酸ナトリウムを添加し、水道水中に0.1 ppm以上の残留塩素を消毒のために残存させる（後塩素処理）。

現場調査からは、水道施設の装置としては特に問題がないと思われた。しかし、次亜塩素酸ナトリウムの注入については、定量ポンプで一定量の注入を行っているだけであり、次亜塩素酸ナトリウム注入用タンクの温度管理のための設備を特に設けていないことが、次亜塩素酸ナトリウムの保管の観点から問題と思われた。

3．水道施設の原水及び処理水のシアン検出状況

表1から表3に、1号井戸から3号井戸を原水とした水道施設におけるシアン検出状況を示す。

シアンの分析としては、イオンクロマトグラフポストカラム法、ピリジンピラロゾン吸光光度法、4-ピリジニカルボン酸ピラロゾン吸光光度法を使用した。また、分析には、公的分析機関A、公的分析機関B、自社分析で実施した。なお、イオンクロマトポストカラム法においては、シアンイオンと塩化シアンを分離して検出し、ピリジンピラロゾン吸光光度法と4-ピリジニカルボン酸ピラロゾン法では、シアン、すなわち、シアンイオンと塩化シアンの合計量として求めた。

1号井戸および3号井戸に関しては、水道施設の運転を行っているため、原水及び処理水のデータを得ている。しかし、2号井戸を原水とした水道施設は、原水・処理水ともにシアンが検出されたため、10月下旬以降、水道施設としての運転を停止しているため、原水データのみとなっている。また、11月上旬には、運転を停止している2号井戸系の水道施設を除いて、除鉄・除マンガンろ過材と活性炭ろ過材を交換した。

表1 1号井戸水検査結果(シアン化物イオン及び塩化シアン(mg/l))

採水日	1号原水						1号処理水						
	イオンクロマトグラフ-ポストカラム 吸光光度法			ピリジン-ピラゾロン 吸光光度法			4-ピリジンカルボ ン酸-ピラゾロン 吸光光度法	イオンクロマトグラフ-ポストカラム 吸光光度法			ピリジン-ピラゾロン 吸光光度法		4-ピリジンカルボ ン酸-ピラゾロン 吸光光度法
	公的分析機関 A	公的分析機関 B	社内検査	公的分析機関 A	公的分析機関 B	社内検査		公的分析機関 A	公的分析機関 B	社内検査	公的分析機関 A	公的分析機関 B	
10月26日(日)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.001未満	-	-	-	-	-	
10月27日(月)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.001未満	-	-	-	-	-	
10月28日(火)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.004	-	-	-	-	-	
10月29日(水)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.002	-	-	-	-	-	
10月30日(木)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.003	-	-	-	-	-	
10月31日(金)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.004	-	-	-	-	-	
11月1日(土)	除鉄・除マンガン・活性炭濾材交換												
11月2日(日)	除鉄・除マンガン・活性炭濾材交換												
11月3日(月)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
11月4日(火)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.001未満	-	-	-	-	-	
11月5日(水)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.001未満	-	-	-	-	-	
11月6日(木)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.001未満	-	-	-	-	-	
11月7日(金)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.001未満	-	-	-	-	-	
11月8日(土)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	
11月9日(日)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	
11月10日(月)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.0011	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.0017	
11月11日(火)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	
11月12日(水)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	
11月13日(木)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	
11月14日(金)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	
11月15日(土)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	
11月16日(日)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	
11月17日(月)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	
11月18日(火)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	
11月19日(水)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	
11月20日(木)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	
11月21日(金)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	
11月22日(土)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	
11月23日(日)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	
11月24日(月)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	
11月25日(火)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.002塩化シアン	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	
11月26日(水)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	

表2 2号井戸水検査結果(シアン化物イオン及び塩化シアン(mg/l))

採水日	2号原水						2号処理水							
	イオンクロマトグラフ-ポストカラム 吸光光度法			ピリジン-ピラゾロン 吸光光度法			4-ピリジカルボン酸-ピラゾロン 吸光光度法	イオンクロマトグラフ-ポストカラム 吸光光度法			ピリジン-ピラゾロン 吸光光度法			4-ピリジカルボン酸-ピラゾロン 吸光光度法
	公的分析機関 A	公的分析機関 B	社内検査	公的分析機関 A	公的分析機関 B	社内検査		公的分析機関 A	公的分析機関 B	社内検査	公的分析機関 A	公的分析機関 B	社内検査	
10月25日(土)	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
10月26日(日)	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
10月27日(月)	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
10月28日(火)	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
10月29日(水)	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
10月30日(木)	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
10月31日(金)	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
11月1日(土)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
11月2日(日)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
11月3日(月)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
11月4日(火)	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
11月5日(水)	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
11月6日(木)	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
11月7日(金)	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
11月8日(土)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	
11月9日(日)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001	-	-	-	-	-	-	-	
11月10日(月)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.0015	-	-	-	-	-	-	-	
11月11日(火)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	
11月12日(水)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	
11月13日(木)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	
11月14日(金)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	
11月15日(土)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	
11月16日(日)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	
11月17日(月)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	
11月18日(火)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	
11月19日(水)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	
11月20日(木)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	
11月21日(金)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	
11月22日(土)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	
11月23日(日)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	
11月24日(月)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	
11月25日(火)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	
11月26日(水)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	-	-	-	-	-	-	

表3 3号井戸水検査結果(シアン化物イオン及び塩化シアン(mg/l))

採水日	3号原水						3号処理水						
	イオンクロマトグラフ-ポストカラム 吸光光度法			ビリジンをピラゾロン 吸光光度法			イオンクロマトグラフ-ポストカラム 吸光光度法			ビリジンをピラゾロン 吸光光度法			4-ビリジンをカルボン酸-ピラゾロン 吸光光度法
	公的分析機関 A	公的分析機関 B	社内検査	公的分析機関 A	公的分析機関 B	社内検査	公的分析機関 A	公的分析機関 B	社内検査	公的分析機関 A	公的分析機関 B	社内検査	
10月25日(土)	-	-	-	-	-	-	0.008	-	-	-	-	-	-
10月26日(日)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.002	-	-	-	-	-	-
10月27日(月)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.005	-	-	-	-	-	-
10月28日(火)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.007	-	-	-	-	-	-
10月29日(水)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.007	-	-	-	-	-	-
10月30日(木)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.008	-	-	-	-	-	-
10月31日(金)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.007	-	-	-	-	-	-
11月1日(土)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11月2日(日)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11月3日(月)	除鉄・除マンガン・活性炭濾材交換												
11月4日(火)	除鉄・除マンガン・活性炭濾材交換												
11月5日(水)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.001未満	-	-	-	-	-	-
11月6日(木)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.001未満	-	-	-	-	-	-
11月7日(金)	0.001未満	-	-	-	-	-	0.001未満	-	-	-	-	-	-
11月8日(土)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
11月9日(日)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001(塩化シアン)	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
11月10日(月)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.0014	0.001(塩化シアン)	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.0016	0.001未満
11月11日(火)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
11月12日(水)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001(シアン)	0.001未満	0.001未満	0.001未満
11月13日(木)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001(塩化シアン)	0.001未満	-	0.001(シアン)	0.001未満	0.001未満	0.001未満
11月14日(金)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001	0.001未満
11月15日(土)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.004	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
11月16日(日)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
11月17日(月)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
11月18日(火)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
11月19日(水)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
11月20日(木)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
11月21日(金)	0.001未満	0.001未満	-	0.001(シアン)	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
11月22日(土)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.0011	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
11月23日(日)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
11月24日(月)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
11月25日(火)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.0011	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
11月26日(水)	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満

これらのデータをみると、10月下旬以降、いずれの原水からも基準値を超えるシアンは検出されていないことが分かる。また、処理水については、除鉄・除マンガンろ過材と活性炭ろ過材の交換前は、基準値を超えないもののシアンが検出された場合があった。しかし、これらのろ過材交換後は、処理水においてもシアンがほとんど検出されなくなったといえる。

したがって、原水でシアンが検出されず、処理水で基準値以下ながら微量のシアンが検出されたことがあったことから、水道処理施設の処理によって、微量ながらシアンが生成される可能性が示唆された。また、ろ過材交換によって、シアンの生成が認められなくなったことから、シアンの生成にはろ過材中に捕捉された物質が原因となって微量のシアンを生成されるというメカニズムが考えられた。

ただし、2号井戸の原水から、塩化シアンとしてのシアンが検出されたことは、ろ過材に捕捉された物質の有無には関与しないはずであり、塩素処理を行っていないにもかかわらず、塩化シアンが検出された理由については、シアンに関する水質の継続調査結果からは不明である。

4. シアン生成に関する文献調査結果

水道施設での処理によって、シアンが生成される可能性が疑われたため、文献調査を行ったところ、次のような文献が検索された。

(1) 塩素処理によってシアンが生成することを述べた文献

Environmental Science & Technology 34, 1721-1728, 2000
Breakpoint Chemistry and Volatile Byproduct Formation Resulting from Chlorination of Model Organic-N Compounds (不連続点に関する化学と各種の有機性窒素化合物の塩素処理に起因する揮発性副生成物の生成) など

(2) 分析法の問題によってシアンが生成する可能性を述べた文献

分析化学 56 巻7号 593-599, 2007
上水中の塩化シアン定量における酒石酸緩衝液の影響 など

これらの文献では、塩素とアンモニア性窒素が反応して生じる結合残留塩素と有機物(アミノ酸や酒石酸などの有機酸)が反応するとシアンイオン及び塩化シアンが生成することが、実験的に報告されている。

東京工場の井戸水はアンモニア性窒素が多いことが特徴的であることから、塩素の添加量によって結合塩素が生じる場合があり、井戸水中の有機物やろ過材中の有機物と反応して、シアンイオンや塩化シアンなどのシアンが生成された可能性が示唆された。

なお、調査検討委員会では、シアンの分析法に関する問題、すなわち、添加する試薬と結合残留塩素が反応してシアンが生成する問題については、追求しないこととする。したがって、得られた分析結果は、分析機関において公正に出され、分析による問題はないことを前提条件として考えた。

5. シアン生成に関わる再現実験

公的な分析機関Aに依頼して伊藤ハムが実施したシアン生成に関わる再現試験Aと調査対策委員会の委員である伊与（北里大学医療衛生学部健康科学科）が行ったシアン生成に関わる再現実験Bを11月末に実施した。

（1）再現試験A

[試験方法]

1号井戸水、2号井戸水及び3号井戸水に、塩素添加量を6段階に変えた試験を行い、シアン、アンモニア性窒素、残留塩素を測定した。

まず、試験にあたっては、塩素要求量を測定し、塩素要求量の0倍、0.25倍、0.50倍、0.75倍、1倍、2倍となるように塩素添加量を調整した。つまり、塩素要求量が15.4mg/Lであった場合、塩素要求量の0.25倍及び0.50倍となる塩素添加量は、3.85mg/L及び7.70mg/Lとなる。

所定量の塩素を添加・攪拌した後、20℃・暗所で2時間静置した後、水質分析を行った。

なお、添加する塩素の試薬である次亜塩素酸ナトリウムは、1号井戸水、2号井戸水及び3号井戸水の全てに、1号井戸の水処理施設で使用している有効塩素6.318%・塩素酸166mg/kgのものをした。ただし、処理水から最も多くシアンが検出された2号井戸水については、2号井戸で実際に使用していた有効塩素8.6%、塩素酸4300mg/kgのものを使用した。

[試験結果及び考察]

全ての試料について、塩素添加量/塩素要求量の比が0.75である試験系列で、微量ながらシアンが生成されることが分かった。

生成したシアンの内訳は、大部分が塩化シアンであった。

シアンが生成された場合は、結合塩素が存在し、塩素処理が不十分であることが分かる。

塩素添加量/塩素要求量の比が1以上になると、シアンの生成は認められなかった。この場合、結合塩素ではなく、遊離残留塩素が存在したことから、不十分な塩素処理が行われると、シアンが生成される恐れがあることが明らかとなった。

塩素酸の含有量が多い塩素を使用した場合でも、シアン生成量が特に多くなることはなかった。したがって、塩素酸はシアン生成量には影響を与えないことが分かる。

ただし、遊離残留塩素を確実に残存させるために塩素添加量を増加させた場合、塩素酸の含有量が多い次亜塩素酸ナトリウムを用いると、塩素酸の基準値を超えることが考えられるため、注意が必要である。

表4 1号井戸の調査結果

次亜塩素酸ナトリウム：(有効塩素:6.318wt/wt% 塩素酸:166mg/kg)
 塩素要求量：15.4mg/L 単位:mg/L (pH、紫外線吸光度を除く)

		pH	アンモニア 態窒素	全有機 態炭素 (TOC)	ピリジン - ピラゾロン 吸光光度法		イオンクロマトグラフ -ポストカラム吸光光度法		紫外線 吸光度 (E260) セル長50mm	残留塩素	
					全シアン	塩化シアン	シアン化物 イオン	塩化シアン		遊離残留 塩素	全残留 塩素
塩素添加量 / 塩素要求量	0.00	7.9	2.08	0.93	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.276	<0.05	<0.05
	0.25	7.9	2.01	0.91	<0.001	<0.001	<0.001	(0.0004)	0.352	<0.05 (0.02)	4.00
	0.50	8.0	1.82	0.89	<0.001	<0.001	<0.001	(0.0005)	0.401	0.08	9.00
	0.75	7.6	0.42	0.92	0.002 (0.0017)	0.002 (0.0017)	<0.001	0.002 (0.0017)	0.212	0.08	2.10
	1.0	7.6	<0.03	0.89	<0.001	<0.001	<0.001	(0.0004)	0.169	1.10	1.10
	2.0	7.9	<0.03	0.87	<0.001	<0.001	<0.001	(0.0006)	0.263	24.0	24.0

分析結果はJIS丸め (括弧内は参考値)

表5 - 1 2号井戸の調査結果

次亜塩素酸ナトリウム：(有効塩素:6.318wt/wt% 塩素酸:166mg/kg)
 塩素要求量：17.7mg/L 単位:mg/L (pH、紫外線吸光度を除く)

		pH	アンモニア 態窒素	全有機 態炭素 (TOC)	ピリジン - ピラゾロン 吸光光度法		イオンクロマトグラフ -ポストカラム吸光光度法		紫外線 吸光度 (E260) セル長50mm	残留塩素	
					全シアン	塩化シアン	シアン化物 イオン	塩化シアン		遊離残留 塩素	全残留 塩素
塩素添加量 / 塩素要求量	0.00	7.9	2.46	0.98	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.299	<0.05	<0.05
	0.25	7.8	2.43	0.96	<0.001	<0.001	<0.001	(0.0004)	0.406	0.06	5.00
	0.50	7.9	2.26	0.93	0.001 (0.0012)	0.001 (0.0011)	<0.001	(0.0006)	0.473	0.12	7.00
	0.75	7.6	0.68	0.95	0.002 (0.0023)	0.002 (0.0022)	<0.001	0.002 (0.0017)	0.260	0.16	3.60
	1.0	7.5	<0.03	0.92	<0.001	<0.001	<0.001	(0.0004)	0.209	0.22	0.22
	2.0	7.8	<0.03	0.91	0.001 (0.0014)	0.001 (0.0013)	<0.001	<0.001 (0.0008)	0.296	16.0	16.0

分析結果はJIS丸め (括弧内は参考値)

表5 - 2 2号井戸の調査結果

次亜塩素酸ナトリウム：(有効塩素:8.6wt/wt% 塩素酸4300mg/kg)
 塩素要求量：17.7mg/L 単位:mg/L (pH、紫外線吸光度を除く)

		pH	アンモニア 態窒素	全有機 態炭素 (TOC)	ピリジン - ピラゾロン 吸光光度法		イオンクロマトグラフ -ポストカラム吸光光度法		紫外線 吸光度 (E260) セル長50mm	残留塩素	
					全シアン	塩化シアン	シアン化物 イオン	塩化シアン		遊離残留 塩素	全残留 塩素
塩素添加量 / 塩素要求量	0.75	7.5	0.36	1.0	0.002 (0.0020)	0.002 (0.0020)	<0.001	0.002 (0.0022)	0.213	0.12	2.10

分析結果はJIS丸め (括弧内は参考値)

表6 3号井戸の調査結果

次亜塩素酸ナトリウム：(有効塩素:6.318w/w% 塩素酸:166mg/kg)

塩素要求量：14.4mg/L

単位:mg/L(pH、紫外線吸光度を除く)

	pH	アンモニア 態窒素	全有機 態炭素 (TOC)	ピリジン - ピラゾロン 吸光光度法		イオンクロマトグラフ -ポストカラム吸光光度法		紫外線 吸光度 (E260) セル長50mm	残留塩素		
				全シアン	塩化シアン	シアン化物 イオン	塩化シアン		遊離残留 塩素	全残留 塩素	
塩素添加量 / 塩素要求量	0.00	8.0	1.95	0.88	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.263	<0.05	<0.05
	0.25	8.0	1.80	0.85	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001 (0.0004)	0.325	<0.05	3.50
	0.50	7.9	1.70	0.90	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001 (0.0005)	0.395	0.14	7.00
	0.75	7.7	0.60	0.86	0.002 (0.0020)	0.002 (0.0020)	<0.001 (0.0003)	0.002 (0.0016)	0.219	0.12	3.50
	1.0	7.6	<0.03	0.88	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.146	0.66	0.66
	2.0	7.9	<0.03	0.82	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001 (0.0005)	0.234	16.0	16.0

分析結果はJIS丸め(括弧内は参考値)

(2) 再現試験 B

[試験方法]

おおむね、再現実験 A と同様な方法でシアン生成再現試験を行ったが、再現試験 B における実験条件は以下のとおりである。

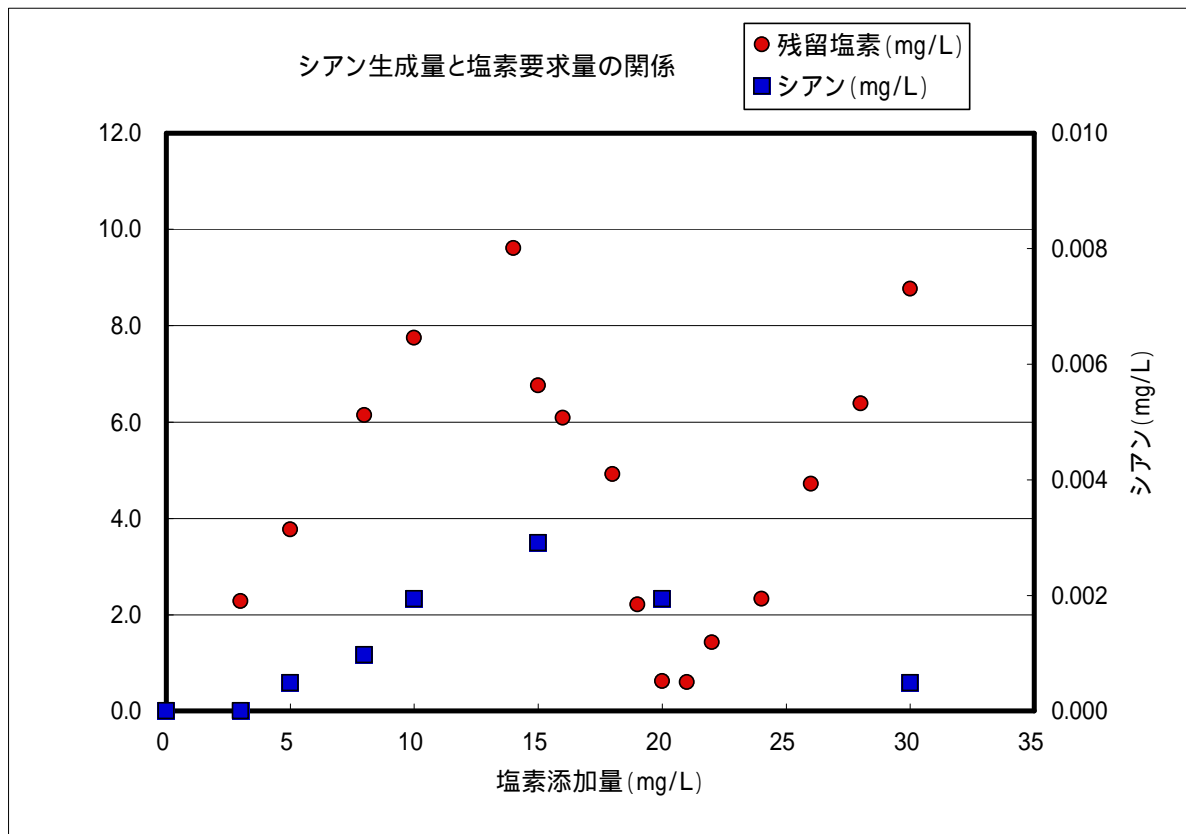
試験水：伊藤ハム東京工場井戸水と成分が酷似した井戸水

アンモニア性窒素 2.2mg-N/L 塩素要求量 21mg-Cl₂/L

次亜塩素酸ナトリウム 有効塩素 8%の試薬を使用

[試験結果および考察]

横軸に塩素添加量を、縦軸にシアンと残留塩素をとり、グラフとしてまとめた。



塩素要求量がおおむね 20mg/L であるため、塩素添加量 5, 10, 15, 20, 30mg/L は、塩素添加量 / 塩素要求量の比は、それぞれ 0.25, 0.50, 0.75, 1, 1.5 となる。

残留塩素としては遊離型及び結合型に分けて測定はしなかったが、不連続点よりも左側では結合残留塩素、不連続点よりも右側では遊離残留塩素であるといわれていることから、結合残留塩素が残り、塩素添加量 / 塩素要求量の比が 0.75 のときに、最もシアン生成量が多くなった。

したがって、使用する次亜塩素酸ナトリウムや試料水の違いがあっても、塩素添加量 / 塩素要求量の比が 0.75 のときに生成したシアンが最も多くなったことから、再現試験 A と再現試験 B の結果は一致したといえる。

これらのことから、アンモニア性窒素が多く含む水に塩素を添加して処理を行った際、塩素添加量が不十分である場合は、結合塩素が生じ、この結合塩素と有機物が反応して微量ながらシアンが生成することが、室内実験によって確認された。なお、生成するシアンの量については、影響因子が存在すると思われたが、今回の試験では明かとならなかった。

おそらく、再現試験で実証した現象が、伊藤ハム（株）東京工場の井戸水の水処理において発生し、悪い条件が重なって基準値を超えるシアンが検出されたものと推察される。

6. 不十分な塩素処理に至った原因

井戸水などの地下水では、急激な水質変化はまず生じないと思われる。したがって、不十分な塩素処理が行われた要因としては、塩素の注入量の変化や添加する塩素（次亜塩素酸）の有効塩素濃度の低下と推測される。

聞き取り調査から、当時の塩素の注入量については、塩素酸のコントロールのため、使

用量を絞っていた経緯がある。今回、処理水からシアンが検出された原因としては、有効塩素濃度が低下した次亜塩素酸溶液を使用し、更に使用量を少なくしたために、結合残留塩素が生成したため、前述したメカニズムによってシアンが生成したものと思われ、伊藤ハム（株）東京工場における井戸水は、シアンに汚染されていないものと推察される。

7．原水から塩化シアンが検出された理由

2号井戸原水から、基準値の3.7倍ものシアンが検出（0.037mg-CN/L）された理由については、試料がすでにないことを鑑みて、原因を明らかにすることは不可能である。

しかし、塩素処理を行っていない原水にもかかわらず、塩化シアンが検出されたことから、何らかの塩素が混入した可能性しか考えられない。

水道施設のフローシートからみると、塩素注入地点と原水サンプリング地点は極めて近いことが分かる。また、井戸から井戸水をポンプアップして、除鉄・除マンガン濾過器に井戸水を送る場合は、処理水槽の水位レベルを感知して、井戸揚水用ポンプのオン・オフが行われる。

したがって、原水の定期水質検査を行った場合に、井戸揚水ポンプが作動していない状況であったために、塩素注入地点から原水サンプリングを行う蛇口に塩素が逆流した恐れが疑われる。この場合、結合残留塩素が生成されれば、井戸水中の有機物と反応して塩化シアンが生成され、塩化シアンが生成されたことによって結合残留塩素も消費されたと考えれば、分析時に結合残留塩素が検出されなかったこととも理解できる。

2号井戸原水からは、その後シアンが検出されていないことから、井戸水のシアン汚染はないと考えられるが、1回でもシアンが検出されたことを鑑みて、2号井戸は使用を中止した状態とすることが望ましいと、調査対策委員会として提言する。

8．シアン汚染が生じた可能性

これまでの報道では、「伊藤ハム（株）東京工場付近に、戦前、陸軍省の基地・施設があり、当時の地図に「毒ガス室」の名称が掲載されている」こと、「青酸ガスが漏れて地下水に浸透した可能性を柏市保健所が調査すること」が報道されている（産経新聞 平成20年10月29日）。

しかし、柏市保健所の調査によって、伊藤ハム（株）東京工場内井戸水の水質検査と周辺の井戸において臨時の水質検査を行ったところ、全て基準値以下であったことが、市政報告なされている。また、戦後60年以上経過してから地下水にシアンが突然混入した可能性を肯定する新たな証拠は出ていない。

また、別の報道によると、集中豪雨で汚染水が混入したという毎日新聞の署名記事（平成20年10月26日）もあるが、「・・・が考えられるという。」という結言となっており、伝聞のソースが明確でない。

現在まで、シアン汚染が生じた新たな証左が報道されていないという事実や伊藤ハム（株）東京工場地下水からシアンが検出されていない事実を考え合わせると、実際にシアン汚染が生じて井戸水がシアンによって汚染されたということを立証する証拠はないと考えられる。

なお、10月28日の西日本新聞によると、熊本県天草市の県立施設の飲料用井戸から、

基準値の5倍であるシアンが検出（0.050mg-CN/L）されたことが分かる。報道では、アンモニア性窒素の値が明示されていないため、あくまでも推察の範囲となるが、井戸水の塩素処理を不十分に行ったために、シアンが生成したと思われる。

9．水処理の観点から考えた今後の対策についての提言

これまで述べたように、今回、伊藤ハム（株）東京工場の井戸水からシアンが検出された原因は、不十分な塩素処理に起因するシアンの生成であると思われる。

今後のこのようなことを起こさないために、水処理の観点から、調査対策委員会として以下の提言を行いたい。

（1）次亜塩素酸ナトリウムの購入・保管・使用

良質の次亜塩素酸ナトリウムを購入する。

製造会社から直接購入し、購入先に濃度を保証させることが望ましい。

有効塩素12%の製品は、有効塩素が低下し易いため、6%の製品を使用する。

20以下（ただし0以上）で保管する。

1週間以内に使用する。

有効塩素が1%低下すると塩素酸が3500ppm増加することを考慮する。

（2）水道施設の運転管理

遊離残留塩素を連続的に測定して連続監視を行う。

原水の導電率を連続的に測定し、著しい変化があった場合は通水を停止する。

遊離残留塩素が検出され、かつ、塩素酸が基準値以下となる塩素添加量を維持する。

（3）法令遵守と水質測定

法に定められた水質測定を定期的に行うほか、社内規準を設けて水質を計測する。

定められた水質が維持出来ない場合は、給水を停止する。