

(8-30) 地下水が関与する亜硝酸態窒素の検出事例

○吉川 循江(横浜市衛生研究所) 堀切 佳代(横浜市衛生研究所)

[はじめに] 亜硝酸態窒素($\text{NO}_2\text{-N}$)には平成26年4月から水道水水質基準0.04mg/Lが設定された。水道水質データベース¹⁾によると $\text{NO}_2\text{-N}$ が0.005mg/Lを超えて検出された事例はH24の原水は表流水36.2%、地下水5.3%で地下水の検出率は低い。さらに、給水栓水も表流水が1.7%、地下水が0.92%で地下水の検出率は低い。しかし、給水栓水(約2000件)から0.05mg/L程度検出された事例がH23年度15件、H24年度1件報告されていた。横浜市における $\text{NO}_2\text{-N}$ の検出事例²⁾では地下水を原水としている簡易給水水道施設(横浜市条例に定める)の処理水からH16年度に検出された1.9mg/Lが飲用水では最高値である。このほか、地下水を原水とした専用水道施設の処理水からH17年度に検出された事例³⁾では残留塩素の維持に支障をきたしていた。横浜市では被圧(深層)地下水を水源としている水道施設が多く、その原水水質は還元性を示し $\text{NH}_4\text{-N}$ が検出されるため、その処理の過程でしばしば $\text{NO}_2\text{-N}$ が生成し課題となっている。青森県でH19年に井戸水から $\text{NO}_2\text{-N}$ を1.08mg/L検出した事例⁴⁾は遊離残留塩素濃度が低下したことにより発見された。この事例では原水からアンモニア態窒素($\text{NH}_4\text{-N}$)が検出されておらず(0.02mg/L以下)、取水停止による地下水の停滞により硝酸態窒素($\text{NO}_3\text{-N}$)が $\text{NO}_2\text{-N}$ へ還元し生成したと推測されている。窒素化合物($\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$)は窒素循環の一部を担い、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の酸化によって $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が生成し上水中に検出されるとされる⁵⁾が、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が $\text{NO}_2\text{-N}$ へ還元し生成されることもあることが判明してきた。そこでこれまでに地下水が関与する $\text{NO}_2\text{-N}$ 検出事例を検証したので報告する。

[試料] 簡易給水水道施設、地下水を原水とする専用水道施設を対象とした。

簡易給水水道施設のべ38施設:平成16年度20施設(No.1~20)、17年度18施設(No.A~R)。

専用水道施設(地下水を原水とする)75施設:17年度28施設³⁾、20年度13施設(No.①~③)、21年度9施設(No.a~i)、22年度7施設(No.21~27)、23年度8施設(No.31~38)、24年度8施設(No.41~48)、25年度2施設(No.51、52)。

25年度受水槽事故で搬入された簡易専用水道施設。

[方法] 水質検査結果から $\text{NO}_2\text{-N}$ の検出事例を抽出し検証した。

[結果1] 平成16年度から25年度に地下水を原水とする水道施設において $\text{NO}_2\text{-N}$ が検出された26施設を表1に示した。簡易給水水道施設ではH16年にカット野菜製造施設No.9の処理水から $\text{NO}_2\text{-N}$ が1.9mg/L検出された。この事例では当時有機物等の指標であった過マンガン酸カリウム消費量(水質基準10mg/L)が11mg/Lを示したため、調査を進め $\text{NO}_2\text{-N}$ の高値が認識されることとなった。7日後に再採水した水質検査結果を表2に示した。4ヶ所の採水場所で $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度、過マンガン酸カリウム消費量に違いが認められた。色度3、塩化物イオン3.7~4.1mg/L、Na:13mg/L、K:9.3~9.8mg/L、Mg:5.2mg/L、Ca:21mg/Lには差がなかった。 $\text{NH}_4\text{-N}$ から $\text{NO}_2\text{-N}$ が生成したと考えられた。

この他、食品工場No.1の再検査で処理水から $\text{NO}_2\text{-N}$ が0.048mg/L検出された。H17年にホテルNo.Fの処理水で $\text{NO}_2\text{-N}$ が0.344mg/L検出されたが、前年度(No.7)は0.011mg/Lでこの施設の $\text{NO}_2\text{-N}$ も濃度変動があることが分かった。

平成17年度に調査し報告³⁾した地下水を原水とする専用水道施設では

表1 地下水を原水とする水道施設における $\text{NO}_2\text{-N}$ の検出事例

施設	試料の種類	処理水				原水または原水槽水		
		$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	遊離塩素 DPD法	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$
1	簡易給水水道	1.189	0.022	0.026	0.2	4.943	0.005未満	0.01未満
1再	(H16年度)**	1.278	0.048	0.080	0.6	-	-	-
5		0.116	0.010	0.084	0.1未満	-	-	-
7		1.827	0.011	0.114	0.1未満	1.678	0.005未満	0.01未満
9		1.166	1.918	0.058	0.2	-	-	-
12		1.096	0.008	0.029	0.1未満	-	-	-
15		2.766	0.017	0.019	0.5	4.309	0.005未満	0.01未満
19		1.695	0.034	0.027	0.5	2.662	0.005未満	0.01未満
B	(H17年度)**	3.806	0.007	0.01未満	1.5	4.517	0.005未満	0.01未満
F		0.993	0.344	0.257	0.1未満	1.529	0.005未満	0.01未満
K		0.178	0.005	0.174	0.1	1.876	0.005未満	0.01未満
N		0.05未満	0.008	0.068	0.1未満	-	-	-
Q		0.993	0.007	0.042	0.3	-	-	-
*C	地下水利用	0.05未満	0.004	0.096	1.5	1.272	0.002未満	0.01未満
*D	専用水道	5.924	0.019	0.020	0.5	6.177	0.005	0.01未満
*1	(H17年度)	2.186	0.644	0.806	0.1未満	3.212	0.004	0.070
*2		4.992	0.028	0.032	0.4	5.133	0.004	0.01未満
*9		2.466	0.714	0.583	痕跡	3.225	0.004	0.01未満
*c		0.05未満	0.005	0.417	0.7	0.163	0.007	0.086
*IV		0.05未満	0.002未満	0.116	0.4	1.230	0.031	0.021
⑩	(H20年度)	0.05未満	0.002未満	0.050	1.1	0.861	0.007	0.013
⑬		0.05未満	0.002未満	0.895	1.5	0.459	0.014	0.742
35	(H23年度)	0.05未満	0.002	0.01未満	1.0	2.098	0.002未満	0.002
36		0.323	0.002未満	0.086	0.1未満	1.376	0.003	0.010
38		0.05未満	0.002	0.023	1.2	5.954	0.002未満	0.01未満
41	(H24年度)	0.05未満	0.002未満	0.101	0.1	5.618	0.007	0.029
44		0.05未満	0.002未満	0.315	0.3	0.05未満	0.010	0.448

*:吉川ら 環境技術, Vol.38, No.9, 656-663, 2009. **:吉川ら 第62回全国水道研究会(平成23年)一部発表 -:測定対象外

$\text{NH}_4\text{-N}$ が処理水中に残存し、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が0.64mg/L、0.71mg/Lが検出されたホテルが2施設あった。また、他の施設の詳細をみると6施設の原水から $\text{NO}_2\text{-N}$ を0.004~0.031mg/L検出していた。平成20年度以降で処理水に $\text{NH}_4\text{-N}$ が残存^{6, 7)}していたのはNo.36のみで、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 検出はNo.35、No.38の2施設に減少していたが、原水5施設から $\text{NO}_2\text{-N}$ を0.003~0.014mg/L検出していた。No.⑬はスクリーンが2ヶ所で $\text{NH}_4\text{-N}$ を0.459mg/L含む被圧地下水と $\text{NO}_3\text{-N}$ を0.742mg/L含む自由地下水を混合して取水しているため $\text{NO}_2\text{-N}$ を検出したと考えられた。

[結果2]

事例1:「残留塩素が検出されない」として通報され、現地調査を行ったところ、しばらく放水しても残留塩素が検出されず水質検査を行うことになった。この施設は簡易専用水道で地上7階建学校、平成3年に給水開始していた。受水槽は屋内地下式コンクリート(30m³)、高置水槽は床式FRP(3m³)。過去3年ほど清掃・検査をしていなかった。図1に示した4ヶ所(①受水槽②受水槽手前の流入③高置水槽④給水栓1階)から採水し水質検査をした結果を表3に示した。①、③、④から残留塩素が検出されなかった。③の $\text{NO}_3\text{-N}$ が1.895mg/Lで市水(約1mg/L)と比べて高く、③の塩化物イオンが3.7mg/Lで市水(約7~9mg/L)と比べて低く、③、④のpHおよび色度が高く、②、③の濁度が高かった。TOC濃度が②で3.7mg/Lを示した要因は不明であり、4ヶ所のTOC変動が大きく、疑問点が多いことから再度現地調査を行ったところ、地下水の高置水槽、市水の高置水槽が連通管でつながっていたことが分かった。地下水と市水が混合したことにより③高置水槽水から $\text{NO}_2\text{-N}$ が0.056mg/L検出され残留塩素が消費された可能性が推定された。

事例2:「水に濁りがある」として通報され現地調査を行ったところ残留塩素が検出されなかったため水質検査を行うこととなった。地上2階建の旅館で昭和51年に給水開始していた。届出は水道直結だが受水槽があったため簡易専用水道に該当した。受水槽は屋内ビルビット式FRP(15m³)、高置水槽は無し。図2に示した3ヶ所(①給水栓1階、②受水槽2階式の手前側、③受水槽2階式の奥側)から採水し水質検査を行った結果を表3に示した。色度12~36度、濁度0.39~1.3度と高く、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が①0.164mg/L、②0.772mg/L、③0.372mg/Lを示し、市水と比べて低く市水とは異なる水質であった。また①から $\text{NO}_2\text{-N}$ が0.0062mg/L検出された。水質検査の結果、地下水を利用している可能性が推定された。聞き取り、現地調査の結果、保健所には市水を使用していると申告しているが地下水を利用していたことが分かったため、受水槽の清掃後、市水に切り替え水質検査を①、②で行ったところ水質は改善された。

[今後の課題] 実試料の解析から次亜塩素酸Naの注入量を調節するなどして遊離残留塩素が確実に検出されてかつ $\text{NO}_2\text{-N}$ が検出されない浄水処理工程を設計・管理することが重要と考えられた。H16年、17年に地下水を原水とする水道施設から $\text{NO}_2\text{-N}$ が検出されて10年が経過した。結合塩素で管理されている施設から $\text{NO}_2\text{-N}$ が生成され検出されていたが、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の生成が散発的なものか断続的なものか $\text{NO}_2\text{-N}$ が水質基準とされた現在、これらの施設で $\text{NO}_2\text{-N}$ が検出されているのか否か追跡調査を行いたい。事例1、2からは残留塩素の検出されない地下水と市水が混合された場合に $\text{NO}_2\text{-N}$ が生成された可能性が考えられた。WHO飲用水質ガイドライン⁸⁾には嫌気性条件下で $\text{NO}_2\text{-N}$ が生成されそのまま安定して存在することがあると記されている。 $\text{NO}_2\text{-N}$ が検出された試料が嫌気性条件下にあったか否かは明らかにできなかった。今後も検出事例を集積して解析していきたい。

表3 事例1、2の水質検査結果

採水場所	硝酸態窒素及び 亜硝酸態窒素(mg/L)	塩化物イオン (mg/L)	全有機炭素 (TOC)の量(mg/L)	pH値	色度	濁度	亜硝酸態窒素 (mg/L)	遊離残留塩素 (mg/L)
事例1 ①	1.1	7.0	1.1	7.6	0.5未満	0.1未満	0.004未満	不検出
②	2.0	7.1	*3.7	7.4	0.5未満	0.12	0.004未満	0.3
③	2.0	3.7	1.2	7.9	3.7	0.29	*0.056	不検出
④	1.1	7.2	0.37	7.8	4.0	0.1未満	0.004未満	不検出
事例2 ①	0.17	5.2	0.99	7.3	*36	1.3	0.0062	不検出
②	0.77	7.5	0.59	7.5	*12	0.39	0.004未満	不検出
③	0.37	6.0	1.0	7.5	*26	0.77	0.004未満	不検出
清掃後②	1.0	8.3	0.36	7.3	1.3	0.1未満	0.004未満	0.4
清掃後①	1.0	8.3	0.41	7.3	2.3	0.1未満	0.004未満	0.4
横浜市水	0.98	7.6	0.5	7.4	0.5未満	0.1未満	0.004未満	0.4

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。

4) 寺沢修, 他:亜硝酸態窒素による井戸水汚染事例:第60回全国水道研究発表会 平成21年5月, pp100-101。

5) 水道における硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の手引き -手引き及び資料編-。日本水道協会, 資料編pp3-5, 平成12年3月。

6) WHO飲用水質ガイドライン第3版。日本水道協会, pp412-415。

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揮発性有機化合物調査 -地下水汚染状況と地質的背景-。環境技術, Vol.42, No.10, 625-633, 2013。

8) 吉川循江, 他。都市部の地下水を水源とする専用水道水の浄水処理の相違とその水質。環境技術, Vol.43, No.9, 539-545, 2014。

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には感謝いたします。