

伊藤ハム柏工場地下水からのシアン 検出原因を検証する

—地下水中にシアンは含まれていたのか—



野々村 誠

1 地下水からのシアン検出の経緯

平成20年10月25日に、千葉県柏市にある伊藤ハム(株)柏工場の井戸水(地下水)から基準値(0.01 mg/L)を超える0.02~0.03 mg/Lのシアン(シアン化物イオン及び塩化シアン)が検出されたと発表された。しかし、この工場では、9月24日に地下水からシアンが検出されていたにもかかわらず、社内の連絡体制や対応が悪く、担当者が10月22日に本社に報告し、事故が明るみになった。この間、この地下水を使って製品を製造したために、製品へのシアンの混入が疑われ、会社では、商品を回収し、操業を停止してその原因を調査することになった。自主回収した商品は194万点で、回収費用は4億2000万円に上り、お歳暮の時期であるのに企業イメージが低下し、前期61億円の黒字から後期は赤字に転落するなど、数十億円の損害を出した。また、これは、食の安全性だけでなく、地域住民の水に対する不安を引き起こし、大きな社会問題となった。

その後、この工場の地下水や回収した商品からもシアンは検出されず、シアンが検出された原因は不明であった。報告を受けた柏保健所がこの工場の地下水を検査した結果でも、シアンは検出されなかった。また、10月28日の産経新聞で「工場の300 m東側に旧日本軍の毒ガス室があり、これが原因である」との報道や、「熊本県の養護施設の地下水からもシアンが検出された」との報道があった。

筆者は、これらマスコミの報道を見て、これまで多くのシアンの生成やシアン誤検出の事例を調査してきたことから、原因は別のところにあるのではないかと直感した。この工場の地下水をどのような分析方法で検査したのか、この時点では明らかでなかったが、11月1日に筆者のホームページ(HP)で、「地下水中のシアン分析の留意点」として、地下水からシアンが検出された場合、シアンの分析方法の観点から調査する必要性があることを指摘した。

その後、伊藤ハム(株)は、11月4日に調査対策委員会(藤巻正生委員長)を設け、シアンが検出された原因や対策について検討が行われた。調査対策委員会は、12月5日に経過報告をまとめ、また、12月25日に最終報告書を提出した。

Inspect the Cyanide Detection Cause from Ground Water of Itoham Kashiwa Factory—Was the Cyanide Included in Ground Water?

2 シアン検出原因の調査

2.1 調査対策委員会の報告

(1) 12月5日の経過報告では、「水」、「水質管理体制と異常時の判断基準」及び「報告連絡体制」に問題があったとしており、「水」の問題については、地下水を塩素消毒した際に原水中のアンモニウムイオンと塩素が反応して結合残留塩素(クロラミン)を生じ、これがある条件下で有機物と反応して塩化シアンを生成したと報告している。しかし、この報告書の中では、シアンの分析方法の問題点、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を生成する問題については追及しないとしている¹⁾。

(2) 12月25日の最終報告書で、シアンが検出された原因は、夏の暑さで次亜塩素酸ナトリウム溶液が分解し、塩素酸イオンが増加し、その基準値オーバーを気にして次亜塩素酸ナトリウム溶液の添加量を減らしたため、不十分な塩素消毒となり、結合残留塩素が生成し、これが地下水由来の有機物や分析時に添加する緩衝液(酒石酸)と反応してシアンを生成したと報告している²⁾。

12月5日の経過報告では、シアンの分析方法については追及しないとしていたが、最終報告では、分析の前処理で添加する試薬(次亜塩素酸ナトリウム、酒石酸緩衝液)の影響についても検討し、分析方法に起因する問題にも言及している。

2.2 シアンの検査方法

平成4年10月2日に、広島県太田川の浄水場でシアンが検出されたため、約36万所帯が断水した事故があった。このとき、浄水場で本当にシアンが検出されたのか否かについて論議されたが、原因は不明であった。これを契機に、微量のシアンを正確に測定でき、しかもデータがクロマトグラムとして残るイオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法(IC-PC)法が開発され³⁾、平成5年の上水試験方法に採用された⁴⁾。

その後、平成15年に水道水質基準が改正され、従来は「シアン」となっていた基準項目は、「シアン化物イオン及び塩化シアン」となり、基準値はこれまでどおり0.01 mg/Lになった。このシアンの検査方法として、厚生省告示ではIC-PC法が公定法に定められた。今回、伊藤ハム柏工場の地下水もIC-PC法で検査していた。

2.3 筆者のHPでの指摘⁵⁾

地下水からシアンが検出された場合、分析方法の観点から2つの点に注意する必要がある。

1) 地下水試料を保存するための前処理で塩化シアンを生成する事例

地下水中のシアンを検査する場合、試料中のシアンを安定に保つために酒石酸緩衝液を加えて保存することが定められている。しかし、地下水中にアンモニウムイオン(NH₄⁺)が存在すると塩素消毒をした時にクロラミンという物質が生成し、これが酒石酸や有機化合物と反応して塩化シアン(CNCl)を生成することが報告されている^{6)~8)}。

2) IC-PC法で検査したときに、シアン様物質を生成する事例

IC-PC法は、日本独自の優れた分析方法で、定量下限が0.001 mg/Lと感度よく測定できることから、平成15年7月に厚生労働省告示第261号で水道水質基準の「シアン化物イオン及び塩化シアン」の分析方法として採用された。しかし、この方法は、塩化シアンと発色液

との反応を速めるために約100℃に加熱して測定する。この場合、地下水中の有機化合物(アミノ酸、フミン酸類)と次亜塩素酸が反応してシアン様物質が生成すると報告されている⁹⁾¹⁰⁾。

これら上水中のシアン分析方法の問題点については、厚生労働省でも委員会を作って検討し、その結果も報告されている¹¹⁾¹²⁾。

筆者は、HPで、「シアン(CN)は炭素(C)と窒素(N)が結合した化合物ですが、環境や排水中に存在しなくても試料中に含まれる薬剤が反応して製造工程や分析の過程で容易に合成されて検出されることがあります。このような事例があることを理解した上でシアンの検査を行い、検査結果を判断することが必要です。」と注意を喚起した⁵⁾。

2.4 上水や地下水からのシアン検出事例

上水の塩素消毒によってグリシン、シスチンなどの有機性窒素化合物からCN⁻及びCNClが生成するとの報告がある⁷⁾¹³⁾。また、地下水試料を保存するための前処理でCNClを生成する事例が報告されている⁶⁾¹⁴⁾。IC-PC法で井戸水を検査した結果、水質基準超過率が35%になり、この原因は、CNClの安定化のために添加する酒石酸緩衝液が水中の結合残留塩素と反応してCNClを生成したためと報告している⁶⁾。また、酒石酸緩衝液以外の酸性緩衝液(硫酸、酢酸、リン酸、フタル酸)はCNClの生成量が少ないと報告している。

千葉県衛生研究所では¹⁴⁾、地下水からのCN⁻及びCNClの生成要因を調べた結果、アンモニアを含む地下水を塩素消毒した際に、生成した結合残留塩素と酒石酸緩衝液が反応してCN⁻及びCNClを生成すると報告し、酒石酸緩衝液の代わりにフタル酸緩衝液の使用を推奨している。

このように、上水、地下水及び衛生化学の関係者の間では、水の塩素消毒や分析の前処理時に極微量(ppbレベル)のCN⁻及びCNClが生成することは知られており、その生成を防ぐ方法についても報告されていた。

3 シアン検査方法の改正

伊藤ハム柏工場の地下水からシアンが検出されたことを契機に、日本水道協会は、平成20年12月に上水試験方法の改定に着手し、「シアン及び塩化シアン」の検査方法の見直しを行ってきた。

平成21年10月21日、厚生労働省は水質検査で「酒石酸緩衝液」から「りん酸緩衝液」に変更するとの趣旨で、パブリックコメントを求めた。その後、平成22年2月17日厚生労働省告示第48号で「シアンの水質検査法の一部改正」を行い、「酒石酸緩衝液」から「りん酸緩衝液」に変更し、同年4月1日から施行された¹⁵⁾。改正された「りん酸緩衝液」を使用することにより、IC-PC法で測定してもCNClを生成しないことを確認している¹⁶⁾。

4 結 論

- (1) 伊藤ハム柏工場の地下水中に、本来シアン(CN⁻及びCNCl)は含まれていなかったものと考えられる。
- (2) しかし、地下水を消毒するために添加した次亜塩素酸ナトリウム溶液が劣化していたり、濃度が低い場合には、地下水に含まれるアンモニウムイオンが完全に分解せず、クロラミンなどの結合残留塩素を生成し、これが地下水中の有機化合物や分析の前処理で添加する酒石酸緩衝液と反応して微量のシアンを生成したも

のと推定される。

- (3) 地下水からシアンが検出された原因物質である「酒石酸緩衝液」を「りん酸緩衝液」に変更することにより、分析の前処理過程でのシアンの生成を防ぐことができる。

今回の伊藤ハム柏工場の事故は、我々分析化学に携わる研究者や技術者にとって大きな教訓となる。特に、現場で実際の分析や公定分析法の作成に携わる関係者は、教訓として肝に銘じておかなければならない。分析者は、単に測定値を出すだけではなく、異常な測定値に対する信憑性を判断する能力が求められる。また、公定分析法を作成する担当者は、迅速、正確かつ高感度なメソッドの作成のみならず、誤検出や誤同定などについても注意を払わなければならない。今回の事故の前にも多くの研究者や技術者から、感度のよい新しい分析方法の採用によって、地下水中にシアンが含まれていなくても微量のシアンが検出される事例が数多く報告されていた。このような分析方法の問題点を上水、衛生及び分析化学の関係者が共有し、問題の解決に当たっていくことも分析化学会として重要な課題であると考えられる。

文 献

- 1) 調査対策委員会経過報告書、平成20年12月5日、http://www.itoham.co.jp/announcement/pdf/081205_02.pdf (2010年8月29日、著者最終確認)
- 2) 調査対策委員会報告書、平成20年12月25日、http://www.itoham.co.jp/announcement/pdf/081225_02.pdf (2010年8月29日、著者最終確認)
- 3) 井上嘉則、鈴木義仁、安藤正則：分析化学、42, 617 (1993).
- 4) 厚生省生活衛生局監修：上水試験方法、p. 234 (1993)、日本水道協会。
- 5) <http://www.nonomura-eriet.jimusho.jp/>、又は、Googleで“eriet”と入力
- 6) 吉川循江、田中礼子、荒井桂子、磯田信一：分析化学、56, 593 (2007).
- 7) 広瀬義文：水、39(7), 25 (1997).
- 8) 鶴川昌弘ほか：大阪府公衆衛生研究所報、34, p. 35 (1996).
- 9) 石丸尚志、小笠原光憲、青野 眞、泉 喜子、森 喜一：平成8年愛媛衛研年報、58, p. 36 (1996).
- 10) 森田久男：環境と測定技術、31(3), 43 (2004).
- 11) 日本水道協会：水道協会雑誌、834, 21 (2004).
- 12) 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。
- 13) C. Shang, W.-L. Gong, E. R. Blatchley: *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1721 (2000).
- 14) 千葉県衛研報告、28号、23 (2001)、第42回日本水環境学会、2008年3月20日
- 15) 厚生労働省告示第48号、平成22年2月17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(平成15年告示261号)の一部改正する件。
- 16) ダイオネックスアプリケーションレポート：りん酸緩衝液を使用したシアン化物イオン及び塩化シアンの分析、AR049MK-0148 (201004).



野々村 誠 (Makoto Nonomura)

環境技術評価研究所 (〒341-0044 埼玉県三郷市戸ヶ崎2954-1 クレストフォルム水元公園107)。東京理科大学大学院工学研究科修士課程工業化学専攻修了。工学博士。《現在の研究テーマ》シアン化合物の分析と処理、イオンクロマトグラフィーの環境分析への応用。《主な著書》“分析化学便覧”(分担執筆)(丸善)。《趣味》旅行、野球観戦。

E-mail: nonomura_eriet@yahoo.co.jp