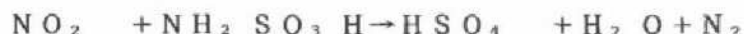


スルファミン酸添加オートリジン法による浄化槽放流水の残留塩素測定方法の改善について

勸福岡県浄化槽協会 栗原羊一、平野實夫、諸富文昭、○山本直隆

1 はじめに

浄化槽放流水の衛生的安全性を確保することは、公共用水域の水質保全上きわめて重要でありこのため放流水の塩素消毒が義務づけられている。現場における法定検査ではその衛生的指標として残留塩素が水質検査指定項目とされ、かつ、その判定基準は「検出されること」とされている。現在、残留塩素の測定は、工場排水試験方法 J I S K 0 1 0 2 (1 9 8 6) では、1) オルトトリジン比色法 (以下 O T 法)、2) ジエチル-P-フェニレンジアミン比色法 (以下 D P D 法) 3) よう素滴定法 の 3 試験方法が採用されているが、それぞれに妨害物質があるとされている¹⁾。例えば、浄化槽、特に単独浄化槽のばっ気槽では、多量の亜硝酸性窒素 (以下 $\text{NO}_2 - \text{N}$) を含有する例が多い。この $\text{NO}_2 - \text{N}$ は、残留塩素の測定法の主流である O T 法で $0.1 \text{ mg} / \ell$ ²⁾、D P D 法で $30 \text{ mg} / \ell$ ³⁾ 以上含まれると、正の妨害となる事が一般に知られているために、多量の $\text{NO}_2 - \text{N}$ を含む試料の残留塩素測定では、消毒効果の誤った判断を下す可能性がある。本研究では、スルファミン酸 (以下 A S) が $\text{NO}_2 - \text{N}$ を次式に従って分解することに着目し、 $\text{NO}_2 - \text{N}$ の妨害を除去した O T 法の改良法 (以下 A S O T 法) を開発した。



2 実験方法

(1) O T 法による残留塩素測定時の A S の影響

A S と O T の混合溶液 (以下 A S O T 溶液) に残留塩素を加え、吸光度変化を測定した。

(2) A S O T 溶液による残留塩素の測定方法 (以下 A S O T 共存法) における酸の影響

A S O T 溶液に塩酸、硫酸、酢酸を添加し吸光度の経時変化を測定した。

(3) A S の $\text{NO}_2 - \text{N}$ 除去能力

A S と $\text{NO}_2 - \text{N}$ を反応させ残存 $\text{NO}_2 - \text{N}$ を測定した⁴⁾。

(4) O T 法及び A S O T 共存法における $\text{NO}_2 - \text{N}$ の呈色

O T 溶液及び A S O T 溶液に $\text{NO}_2 - \text{N}$ を反応させ吸光度を測定した。

(5) O T 法及び A S O T 共存法の検量線

残留塩素標準液による O T 法と A S O T 共存法の検量線を作成した

(6) A S O T 共存法と D P D 法による実試料の残留塩素濃度の測定

浄化槽放流水の残留塩素を、A S O T 共存法と D P D 法で測定した。

(7) ASとOTの分離添加による測定方法（以下ASOT分離添加法）

AS溶液（AS 5、1 mmol、Hc 1.5 ml / 100 ml）にNO₂-N溶液添加後、OT溶液を加え吸光度を測定。その後残留塩素標準液を加え吸光度を測定した。

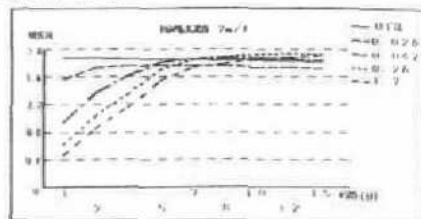


図-1 OT法経時変化に対するASの影響

3 結果及び考察

(1) OT法による残留塩素測定時のASの影響

NO₂-N妨害除去のために、OT溶液にASを添加し発色への影響を検討した結果、AS増加に伴い発色が遅れる傾向が分かった（図-1）。これはASがもつアミノ基と残留塩素の結合によりクロラミンが生成したためと推測された^{2) 5) 6)}（図-2）。最大吸光度は、OT法と同程度であり、遊離塩素がASにより全て結合塩素（クロラミン）に変化しても、全残留塩素（遊離+結合）量は不変であると考察される。

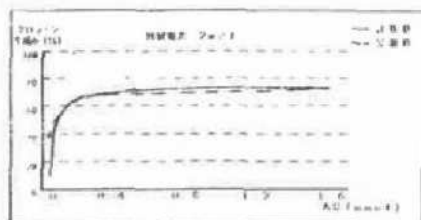


図-2 クロラミンの生成率

(2) ASOT共存法における酸の影響

OT法の適正発色pH域0.5~1.3、JIS法の測定時間5分での吸光度変化率を考慮し、ASOT法への酸濃度の影響を検討した結果、各酸の酸濃度上昇に伴い吸光度が低下した。5分での吸光度変化は硫酸では変化率が大きく濃度測定不能、酢酸は変化率は低いが試薬量過多のため実用化不可能である。一方、塩酸は吸光度変化率安定化に有効であり、塩酸のクロラミン生成抑制効果が期待される（図-3、4）。

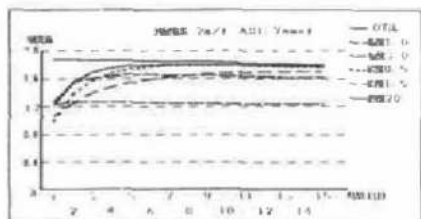


図-3 ASOT法経時変化への各酸の影響

(3) ASのNO₂-N除去能力

ASとNO₂-Nの反応は、酸性度の強いASによって亜硝酸塩から亜硝酸が遊離することで進行すると考えられる^{7) 8)}。AS 0.0125 mmol / 100 mlの様なAS希薄溶液では酸性度が低下し、NO₂-Nの一部しか遊離しなかったことが推測されるが塩酸（0.3 ml）により酸濃度を上昇させることで理論上のNO₂-N分解を達成したと考察される。従ってAS希薄溶液中のNO₂-N分解には塩酸が必要であると判断された（図-5）。本実験ではAS量増加によるNO₂-N除去効果上昇を期待できるが、AS増量にとまって3(1)の呈色遅れが生じること、及び3(2)の塩酸

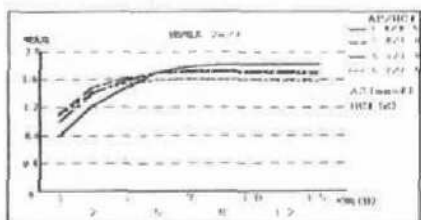


図-4 ASOT法経時変化への塩酸の影響

のNO₂-N分解を達成したと考察される。従ってAS希薄溶液中のNO₂-N分解には塩酸が必要であると判断された（図-5）。本実験ではAS量増加によるNO₂-N除去効果上昇を期待できるが、AS増量にとまって3(1)の呈色遅れが生じること、及び3(2)の塩酸

によるクロラミン生成抑制効果、さらにOT溶液中へのASの溶解に限度があることなどから、ASOT法の最適条件をAS 5.1 mmol 塩酸 1.5 ml / 100 ml に決定した。この条件でのNO₂-N除去能力の検討を行った結果NO₂-N 5.0 mmol (700 mg/l) まで完全に分解し、かつASとNO₂-Nの当モル反応を確認した(図-6)。

(4) OT法及びASOT共存法でのNO₂-Nの呈色

① OT溶液に対するNO₂-Nの呈色

NO₂-N約10 mg/lまでは濃度にはほぼ比例し、その吸光度は文献値⁵⁾とほぼ一致した。NO₂-N 10 mg/l以上では濃度増加に伴い吸光度は減少した(図-7)。

② ASOT溶液に対するNO₂-Nの呈色

ASOT共存法

(AS 5.1 mmol 塩酸 1.5 ml / 100 ml) ではOT法の最大呈色(NO₂-N約10 mg/l)において、偽残留塩素

濃度がOT法検出限界値(0.01 mg/l)以下となり、非常に良好なマスキング効果を示した(図-7)が、NO₂-N 15 mg/l以上では、わずかに影響を受けた(表-1)。

以上のことからASがNO₂-Nより過剰に存在してもNO₂-NとOTとの反応速度が非常に早いことが推測された。従ってASとOT共存によるNO₂-Nマスキング方法には限界があると考えられ、これに代えて、ASによるNO₂-N分解後OTを加える方法(ASOT分離添加法)を実験(7)で検討した。

(5) OT法とASOT共存法の検量線

ASOT共存法では残留塩素濃度と呈色との間に直

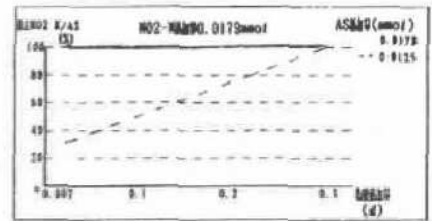


図-5 ASによるNO₂-N除去における塩酸効果

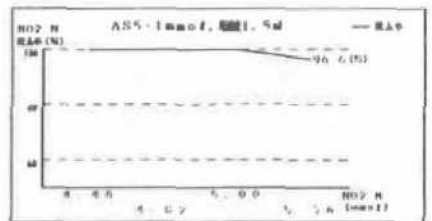


図-6 ASによるNO₂-N除去効果

表-1 偽残留塩素濃度測定結果(ASOT共存法)
(AS 5.1 mmol、塩酸 1.5 ml)

NO ₂ -N (mg/l)	偽残留塩素 (mg/l)
10	0.01 (ND)
15	0.02
20	0.02
50	0.05

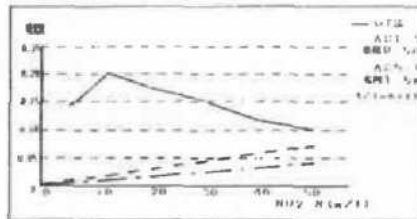


図-7 OT法、ASOT法でのNO₂-Nの影響

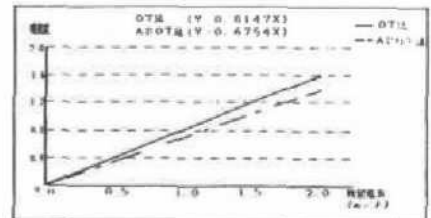


図-8 OT法、ASOT法検量線

／ ℓ 以上含む試料にはOT法はむしろDPD法も利用すべきでないと考えられる。

4 まとめ

$\text{NO}_2 - \text{N}$ がASにより分解、除去されることに着目し $\text{NO}_2 - \text{N}$ の妨害を受けないOT法の検討の結果は、次の様にまとめられる。

- (1) ASOT法はASの存在により残留塩素の一部が結合塩素に変化するが、OT法と同様に、存在する残留塩素（遊離+結合）のすべてを定量できる方法であると考えられる。
- (2) 塩酸添加により、ASOTと残留塩素の呈色反応の安定化に効果があった。
- (3) ASと $\text{NO}_2 - \text{N}$ は等モル反応であることが確認され、AS希薄溶液では塩酸により、反応が促進されることが推測された。
- (4) ASOT共存法（AS 5.1 mmol、塩酸 1.5 ml / 100 ml）では、 $\text{NO}_2 - \text{N}$ 15 mg / ℓ 以下のマスキングが確認できた。
- (5) ASOT分離添加法（AS 5.1 mmol、塩酸 1.5 ml / 100 ml）では、 $\text{NO}_2 - \text{N}$ 560 mg / ℓ までは影響を受けず、DPD法の約19倍のマスキング能力を有することが分かった。

本研究を行うにあたり、適切な指導を戴いた福岡県保健環境研究所（旧称福岡県衛生公害センター）常磐寛所長、武藤博昭部長、近藤絃之課長、文献調査に御協力戴いた福岡市衛生試験所広中博見係長、岐阜大学伊藤英助教授、および本研究を援助して戴いた渡辺正幸、入部俊晴、秋吉重信、辻博子、竹野三枝、田中英男、八尋千明各検査員に謝意を表すとともに、この調査研究は（財）日本環境整備教育センターの助成のもとに行ったことを付記する。

5 参考文献

- 1) 日本規格協会、詳解工場排水試験方法、1986
- 2) 日本薬学会編、衛生試験方法、1980
- 3) 中野仁、残留塩素測定法の一考察、月刊浄化槽、146. 25~29、1988
- 4) (社)日本下水道協会、下水試験方法、149~151、1984
- 5) 河村清史、塩素による消毒、用水と廃水、32; 4、8~16、1990
- 6) 菊池秀明ら、し尿処理水中残留塩素の測定方法および消去方法、宮城衛生年報第55号、126~129、1980
- 7) Baumgarten, P., Marggraff, I.: Ber. 63, 1019, 1930
- 8) Hahn, F. L., Baumgarten, P.: Ber. 63, 3028, 1930

線関係が確認され、OT法と同様に残留塩素の定量が可能であることが明らかとなった(図-8)。

(6) ASOT共存法とDPD法による実試料の残留塩素濃度測定

浄化槽放流水を試料とし、 $\text{NO}_2\text{-N}$ のみ(残留塩素を含まない)のグループ:A($n=15$)と $\text{NO}_2\text{-N}$ と残留塩素共存のグループ:B($n=15$)に分け両方法で残留塩素を測定をした(図-9)。

AグループではASOT共存法が良好なマスキングを示し、BグループでもDPD法より $\text{NO}_2\text{-N}$ の影響が少ない測定方法であることを確認した。

(7) ASOT分離添加法

ASOT共存法は $\text{NO}_2\text{-N}$ が 15 mg/l 以上存在すればマスキング効果が減少し始めるが、ASOT分離添加法では、 560 mg/l の $\text{NO}_2\text{-N}$ を完全にマスキングでき(表-2)、DPD法のマスキング能力(30 mg/l 以下)と比較し $560/30 \approx 19$ 倍の能力を有することが確認でき、なおかつ正確な残留塩素測定が可能であることが分かった(表-3)。

菊池ら⁹⁾によると、試料中の $\text{NO}_2\text{-N}$ と残留塩素の存在形態について表-4のように確認している。ASOT分離添加法は、試料中に $\text{NO}_2\text{-N}$ 単独、また残留塩素単独及び両者が共存する場合においても測定が可能で $\text{NH}_4^+\text{-N}$ や $\text{NO}_2\text{-N}$ 等が多量に含まれている水を塩素消毒した試料の残留塩素の測定にはASOT法分離添加法が適しており、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 30 mg

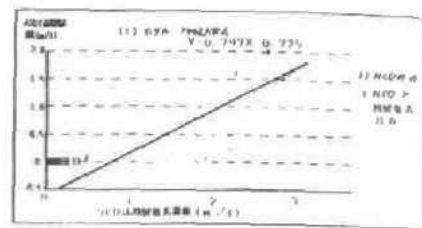


図-9 ASOT法とDPD法の実試料の相関

表-3 残留塩素濃度測定結果(分離添加法)

添加した残留塩素濃度(mg/l)	測定された残留塩素濃度(mg/l)
0.1	0.1
0.5	0.5
1.1	0.9
2.2	2.0

表-4 試料中での $\text{NO}_2\text{-N}$ と残留塩素の存在の可能性

存在形態	存在の可能性
$\text{NO}_2\text{-N}$ 単独	○
残留塩素単独	○
$\text{NO}_2\text{-N}$ と遊離残留塩素の共存	×
$\text{NO}_2\text{-N}$ と結合残留塩素の共存	○

表-2 ASOT分離添加法での $\text{NO}_2\text{-N}$ の影響

$\text{NO}_2\text{-N}$	mmol	0.1	0.2	0.4	0.7	1.4	4.0
	mg/l	10	25	50	100	200	560
残留塩素濃度(mg/l)		0	0	0	0	0	0