



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	実験的クロリネーションに於ける2, 3, の問題 : その1. 不連続点と臨界点について
Author(s)	島貫, 光治郎
Citation	衛生工学, 2, 87-127
Issue Date	1959-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/36137
Type	departmental bulletin paper
File Information	2_87-127.pdf



実験的クロリネーションに於ける 2, 3, の問題

その 1 不連続点と臨界点について

助 手 島 貫 光 治 郎

(昭和34年1月26日受理)

Several Problems on Chlorination (experimental studies). 1. Report

On the Break point and the Critical point

Assistant Kojiro Shimanuki

Abstract

The present paper is the report on a part of the studies on the relation between additional chlorine and residual chlorine. The results were summarized as follows. —

- 1) The locations of Break-point and Critical-point were changed occasionally by the qualities of the water.
- 2) In the water of NH_3 -N type, the amount of residual chlorine were decreased gradually to Zero point, keeping the same location of Break-point, but in the water of NO_2 -N type, they were not changed by time with the fixed Values (0.01 ppm) on the Critical-point.
- 3) The contact time with chlorine in Active-point chlorination of water were necessary for 1~2 hours.
- 4) Endo's-Reddened-Bacteria were reduced to zero immediately after the chlorination.

In NH_3 -N type water, the total bacteria were reduced to zero at the Break-point, but in NO_2 -N type water, they were not reduced to zero even beyonds the Critical-point.

The author wishes to express his thanks to prof. R. Kuwahara for his direction and revision.

我が国における上水道の建設は益々盛になり、当局の啓蒙指導、援助の下に、小さな農山漁村にも簡易水道が実現しつつあることは喜ぶべき現象である。併し乍ら一方、その維持管理特に消毒法を誤るならば不測の事態が憂慮される。人跡稀な山間の溪流の清水でも、殆んどの場合大腸菌が発見され直接飲料には適しない。¹⁾

従つて、消毒法を用いずして之を公衆の飲用に供することは、きわめて少い例外を除いて不可能である。しかも、水は非常に複雑に反応するもので、Griffin²⁾も総ての水に一つの法則を適用することは出来ないと言つてゐる。現在水の消毒法としては、殆んど塩素消毒法が用いられる。この場合、当然残留塩素がその効果の指標となるが、注入塩素が消費されて行く形も亦複雑で水中の夾雑物に左右される。戦前多くの上水道では管理に当り末端の残留塩素は省みられず、単に注入 10 分後のそれを測定するにとゞまつてゐた。岡本等⁵⁾は既にその頃、その方法では消毒の作用の完全性を立証することは出来ないと述べている。(特にペプトン類含有の水について)。

著者は既に水中残留塩素の作用について研究発表したが、^{3).4).6)}その 2、3 の問題点についてこゝに考察を加えて見たい。オ 1 報として不連続点と臨界点についての知見を述べる。

水の塩素消毒法の歴史を省みると、それが重要視されて來たのは、1910 年頃からで、洞沢⁷⁾によると FortMeyer で Darneil が液体塩素を使用し、Ornstern がその商業化に成功した頃と言われている。以後、1912 年塩素単独法が行われ、1930 年アンモニア塩素処理法、1940 年不連続点塩素処理法が紹介されるなど時代的変遷を辿つて現在に至つた。この間多くの人々によつて水の塩素処理に関する研究が相次いで報告されて來たが、不連続点塩素処理法 Break-point Chlorination については、1935 年 Mc Name⁸⁾が給水における Chloramin の証拠に関する研究報告以來、1939 年 Fader⁹⁾により初めて水の塩素処理に於ける不連続点発生現象が発見された。また同年 Griffin はこの点を残留塩素曲線における不連続点 (Break Point) と命名し、水質によつてそれぞれの不連続点が存在することを明示した。

その後、不連続点発現の機構に関しては多くの人々によつて研究報告されたが、その中で特に注目されることは 1940 年 Calvert¹¹⁾が実験的に塩化

アンモン並にアミノ醋酸で不連続点の出現を示したことである。そして彼はその消費した塩素と遊離アンモニア性窒素との比が 7.5 : 1 の所に不連続点が出現した事実によりこゝで Tricloride が形成されたために不連続点が生ずるのであると推論した。また、同年 Laux¹²⁾ は Ortho-Tolidine によつて生ずる色の速度が異なることを利用して時間的に最大に達するまでの発色状態の差から不連続点出現の位置を判定する方法を研究した。

この不連続点塩素処理法は Lloyd¹³⁾ (Tyler 1939)、Brown (Ottumwa 1940¹⁴⁾)、Laux¹²⁾ (Anderson 1940) が各浄水場で実地に応用した結果、水の臭味が殆んど完全に除去され、殺菌力も大である上、脱塩素作用を行わなくともよいし、たとえ行つても極めて経済的であることがわかつた。

一方、わが国における不連続点塩素処理法に関する研究は終戦後の 1946 年 廣瀬、洞沢¹⁵⁾ 等によつて初めて行われた。氏等の研究結果によると次のようなことが述べられている。

1) 水中 N 化合物の塩素消費形式は、硝酸性 N 型、亜硝酸性 N 型、アンモニア性 N 型の 3 型に分類され、不連続点を生ずるものは 3 型の中のアンモニア性 N 型に属するもので、亜硝酸性 N 型は臨界点を生ずる。(注：水の塩素消毒の際、注入塩素量を次才に増量して行くと残留塩素量も次才に増加するが、或る点に達すると残留塩素量は急に下降して残留塩素曲線上殆んど零に近づく、更にこの点を越えて塩素量を増加すると、残留塩素量は注入塩素量に平行して上昇する。この際における最下降点を不連続点という。また、塩素を消費する物質を含んでいる水に漸次塩素量を増量して行くと或る点から急に残留塩素量が増加し始める。この点を臨界点という。)

2) N 化合物の濃度と不連続点の位置との間には次式によつて表現出来る相関々係がある。 $BP = a + bN$ 。

BP は不連続点の位置 (塩素注入量 ppm で示される。) N は窒素含量 ppm、a 及び b は常数で、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 型の場合は $a = 0.45$ 、 $b = 7.73$ で、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 型の場合は $a = 0.14$ 、 $b = 3.93$ である。

3) 複雑なる成分を有する水の不連続点は次式によつて示される。

$$BP = \sum a + \sum bN$$

このような研究結果から 1946 年 洞沢¹⁶⁾ は水の不連続点塩素処理法の有

する意義を考察し、不連続点は水の塩素処理の実際並に研究の上に極めて重量な問題であると述べている。

こゝに於て著者は最初 NH_4Cl 、 AgNO_2 、 KNO_3 を各々再蒸留水で一定量に稀釈した試料について残留塩素曲線上の不連続点及び臨界点の型状並に窒素量によるその点の出現する各々の位置を追究すると共に、それ等の点の時間的变化をみた。次に混合自然水を一定量に調製し不連続点及び臨界点の出現する位置を調査し、更に自然の河川水について不連続点及び臨界点の有無を調査した。また一定の化学的細菌学的性状を有する汚水について、注入塩素量と残留塩素量との関係並に $\text{NH}_3\text{-N}$ 型及び $\text{NO}_2\text{-N}$ 型汚水について塩素投入後における細菌の消長と $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 Cl 、 KMnO_4 の消費量、 PH 等の変化を調査した。

実験材料並に実験方法

注入塩素は黒田製薬のクロール石灰を用いて 0.5% 溶液に調製し暗所に一昼夜静置した後上澄液を使用した。有効塩素の定量は才 6 改正日本薬局方¹⁷⁾ のヨード法によつた。残留塩素の測定はオルトリジン塩酸溶液によつた。その他の試験法は水道協会の飲料水の判定標準とその試験方法¹⁸⁾ 及び下水試験法によつた。

本実験に供した蒸留水、再蒸留水、実験室内の給水、家庭下水、池水等の化学的性状は表 1 のとおりであつた。(表 1 参照)

実験方法：標線 100 cc の硝子共栓比色管列にそれぞれの試料 100 cc 宛注入した。次に注入塩素の一定量を含むように各比色管列に順次追加注入し、一定時間静置後に残留塩素量を測定した。なお細菌試験を行う場合は滅菌比色管を用い同一操作で行つた。

実験成績

I. $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の残留塩素曲線上に於ける型状についての実験的研究

1) 純塩化アンモン NH_4Cl 、0.1、0.3、0.5、0.7 ppm を含む再蒸留水 4 種を試料として $\text{NH}_3\text{-N}$ 型の水に於ける残留塩素曲線上の形状及び含 N 量による不連続点の出現位置を調査した。その成績は図 1 のとおりであつた。(図 1 参照)

即ち、各試料に投入塩素量を逐次増加してゆくと残留塩素も次々に増加するが、或る点で急に下降し殆んど零に近づきこの点を越えると、加えた塩素量に平行して残留塩素も増加した。この最下降点が残留塩素曲線上に於ける不連続点である。この点は含 N 量によつてそれぞれ一定の処に位置している。

- 2) 亜硝酸銀 AgNO_2 を NaCl にて処理して調製した試料 ($\text{NO}_2\text{-N}$ を含む) 0.1、0.2、0.3 ppm を含む再蒸留水 3 種を試料として残留塩素曲線上の型状及び出現位置を調査した。その成績は図 2 のとおりであつた。(図 2 参照)

即ち、各試料に投入塩素量を逐次増加してゆくと最初は投入塩素が亜硝酸によつて消費されるため残留塩素は零となるが、ある点に達すると残留塩素曲線が投入塩素量に平行して上昇し始める。この増加し始める点が臨界点である。この点は含 N 量によつてそれぞれ一定の処に位置している。

- 3) 純結晶硝酸カリウム KNO_3 0.1、0.3、0.5 ppm を含む再蒸留水 4 種を試料として $\text{NO}_3\text{-N}$ 型の水に於ける残留塩素曲線上の型状及び出現位置を調査した。その成績は図 3 のとおりであつた。(図 3 参照)

即ち、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 型の水では含 N 量に関係なく残留塩素曲線は一直線をなして急激に上昇した。

II. 純塩化アンモン NH_4Cl ($\text{NH}_3\text{-N}$)、及び亜硝酸銀 AgNO_2 ($\text{NO}_2\text{-N}$) それぞれ 0.1、0.2、0.3 …… 1.0 ppm を含む再蒸留水各 10 種について、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 量による不連続点の位置及び $\text{NO}_2\text{-N}$ 量による臨界点の位置を調査した。その成績は次のとおりであつた。

- 1) $\text{NH}_3\text{-N}$ 含有の場合は表 2 のとおりである。(表 2 参照)

即ち、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 量によつて不連続点の出現する位置は一定している。この際、含 N 量と不連続点との関係を図示してみると図 4 のとおりである。(図 4 参照)

- 2) $\text{NO}_2\text{-N}$ 含有の場合は表 3 のとおりである。(表 3 参照)

即ち、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 量によつて臨界点の出現する位置は一定している。この際の含 N 量と臨界点との関係を図示してみると図 5 のとおりであ

る。(図5参照)

III. 純塩化アンモニウム NH_4Cl ($\text{NH}_3\text{-N}$) 及び亜硝酸銀 AgNO_2 ($\text{NO}_2\text{-N}$)

それぞれ 0.3 ppm を含む再蒸留水を各試料として、5、10……1440分毎に残留塩素の時間的変化を調査した。その成績は次のとおりであつた。

- 1) $\text{NH}_3\text{-N}$ 0.3 ppm 含有単一試料の場合の残留塩素の時間的変化は表4のとおりである。(表4参照)

即ち、塩素投入後50分経過して不連続点が生じ、その点の残留塩素量は時間的に漸次減少して零に近づいたが、その点の位置には変化がなかつた。

- 2) $\text{NO}_2\text{-N}$ 0.3 ppm 含有単一試料の場合は表5のとおりである。

(表5参照)

即ち、塩素投入後240分経過して臨界点が生じ、その点の残留塩素量は時間的に減少することなく一定し(0.01 ppm)、またその位置にも変化がなかつた。

更に $\text{NO}_2\text{-N}$ 0.1、0.2、0.3 ppm 含有各単一試料について、2、4……24時毎に臨界点の時間的変化を調査したが、前記同様残留塩素量は変化することなく一定し(0.01 ppm)、またその位置にもそれぞれ変化がなかつた。

また $\text{NH}_3\text{-N}$ 及び $\text{NO}_2\text{-N}$ 各 0.15 ppm を含む混合試料について、30、60、120……720分毎に時間的変化を調査した。その成績は表6のとおりであつた。(表6参照)

即ち、混合試料の場合は $\text{NH}_3\text{-N}$ が主体となつて不連続点が生じ、この点の残留塩素量は時間的に漸次減少したがその位置には変化がなく一定していた。また時間的には関係ないが、単一試料に比べると不連続点の出現位置はその点を超えて上位にあつた。

なお、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 及び $\text{NO}_2\text{-N}$ 各 0.3 ppm を含む混合試料について前記同様時間的変化を調査した。その成績は表7のとおりであつた。(表7参照)

即ち、混合試料の場合は前記同様 $\text{NH}_3\text{-N}$ が主体となつて不連続点が生じ、この点の残留塩素量は時間的に漸次減少したが、その位置に

は変化なく一定していた。また時間的には関係ないが、単一試料に比べると不連続点の出現位置はその点を越えて上位にあつた。

- IV. 福島市杉妻町を通り阿武隈川に注ぐ家庭下水を福島医大中庭の池水と混合し、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 0.1、0.2……1.0 ppmを含むよう蒸留水にて稀釈した人工的試料 10 種について注入塩素量と残留塩素量との関係を調査した。その成績は表 8 のとおりであつた。(表 8 参照)

即ち、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ を含有しない対照試料では不連続点が生じないが、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ を含む試料ではそれぞれの N 量に応じて一定の不連続点が生じた。この際における $\text{NH}_3 - \text{N}$ 量と不連続点との関係を図示すると図 6 のとおりであつた。(図 6 参照)

また、上記実験に使用した混合試料を 20 日以上放置して、自浄作用の結果 $\text{NH}_3 - \text{N}$ が減少してなくなり $\text{NO}_2 - \text{N}$ の残存している汚水中の N 量 0.1、0.2……1.0 ppm を含有するよう蒸留水にて一定量に稀釈した試料について注入塩素量と残留塩素量との関係を調査した。その成績は表 9 のとおりであつた。(表 9 参照)

即ち、 $\text{NO}_2 - \text{N}$ 含量によつてそれぞれ一定の臨界点を示した。この際における $\text{NO}_2 - \text{N}$ 含量と臨界点との関係を図示すると図 7 のとおりであつた。(表 7 参照)

- V. 表 10 に示した化学的性状を有する種々な自然水(河川水)について注入塩素量と残留塩素量との関係を調査した。その成績は表 11 のとおりであつた。(表 10、11 挿入する)

即ち、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 含有の検体では不連続点が出現した。しかし $\text{NH}_3 - \text{N}$ を含まない $\text{NO}_2 - \text{N}$ 型の検体では $\text{NO}_2 - \text{N}$ 量が少いためか、臨界点は不明であつた。

- VI. 表 12 に示した一定の化学的細菌学的性状を有する汚水 3 種について不連続点と細菌との関係を調査した。その成績は表 13、14、15 のとおりであつた。(表 12、13、14、15 参照)

即ち、一般細菌数は不連続点以後零となり、完全に殺菌された。

- VII. 一定の化学的細菌学的性状を有する $\text{NH}_3 - \text{N}$ 型及び $\text{NO}_2 - \text{N}$ 型の各試料について注入塩素量の増加に伴う水中夾雑物の変化を調査した。そ

の成績は表 16、17 のとおりであつた。(表 16、17 参照)

即ち、1) $\text{NH}_3\text{-N}$ 型試料の場合： $\text{NH}_3\text{-N}$ 4.0 ppm を含有する水に対して、注入塩素量 32.0 ppm のところで不連続点が出現した。遠藤赤変菌は最初の注入塩素量 1.0 ppm のところですので既に零となつたが、一般細菌では不連続点出現後に零となつた。 Cl_2 は増加し、 KMnO_4 の消費量は漸次減少した。 $\text{NH}_3\text{-N}$ は不連続点発生以後零となつたが、 $\text{NO}_2\text{-N}$ は漸次減少して不連続点発生前からすでに零となつた。 $\text{NO}_3\text{-N}$ は注入塩素量の増加に伴つて次第に減少した。2) $\text{NO}_2\text{-N}$ 型試料の場合 ($\text{NH}_3\text{-N}$ 含有せず)： $\text{NO}_2\text{-N}$ 2.0 ppm 含有する水に対して、注入塩素量 75 ppm のところで臨界点が出現した。遠藤赤変菌は注入塩素量 1.0 ppm のところですので既に零となつたが、一般細菌は次第に減少する傾向にはあつたが臨界点以後も零とはならなかつた。前記同様、 Cl_2 は増加し、 KMnO_4 の消費量は減少した。また $\text{NO}_2\text{-N}$ 及び $\text{NO}_3\text{-N}$ も次第に減少した。 PH は次第にアルカリ性に傾いた。

総 括 並 に 考 按

- I 水中 N 化合物の塩素消費型としては $\text{NH}_3\text{-N}$ 型及び $\text{NO}_2\text{-N}$ 型の 2 型があげられ、この 2 型の中不連続点を生ずるものは $\text{NH}_3\text{-N}$ 型に属し、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 型は臨界点を生ずる。このことは広瀬、洞沢等¹⁵⁾の研究結果に一致する。しかし、広瀬、洞沢等は $\text{NO}_3\text{-N}$ 型も塩素消費形式の一つの型としてあげているが、著者の実験では消費することなく、残留塩素曲線上一直線をなし含 N 量に直接関係なく上昇した。同氏等は水中 $\text{NO}_3\text{-N}$ が還元作用により $\text{NO}_2\text{-N}$ に変る性質を有しているため一つの塩素消費型としているのかどうかはわからないが、本実験の結果では $\text{NO}_3\text{-N}$ は直接的な塩素消費型としては認められなかつた。
- II 不連続点及び臨界点の発生現象並にその位置の変動について。

- 1) 本実験の結果 $\text{NH}_3\text{-N}$ 型の試料で、不連続点が生じたことは前述した如く、さきに Pabor により発見され、Griffin¹⁰⁾によつて Break-Point と命名され、水質によつてそれぞれの点の存在することが明らかにされたが、この不連続点の発生機構については、Calvert¹¹⁾は N 化

合物特にアミノ酸類によると述べ、洞沢等¹²⁾は $\text{NH}_3 - \text{N}$ が最も注目すべきで $\text{NH}_3 - \text{N}$ 型の水ではすべて不連続点が生じ、水中の $\text{NH}_3 - \text{N}$ が不連続点以後零となつたことからアンモニアが塩素により完全に酸化され、クロールアミンも、塩素も消費されたところが不連続点に相当するわけであると説明している。またCalvert²²⁾は遊離アンモニアとして存在するNの不連続点に於て同化する塩素に対する割合が1:7.5で、塩化アンモニア並にアミノ醋酸の場合共に不連続点では遊離アンモニアが零であつたと論じている。Pallin²³⁾は不連続点生成の反応式、即ち、
 ①、 $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NHCl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{HCl}$ ②、 $2\text{NH}_2\text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{HCl}$ 、③、 $2\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{HCl}$ から $\text{N}:\text{Cl} = 1:7.6$ となり、不連続点に於て結合型塩素が消失するためであると述べている。

しかるに、本実験の結果から考察してみると、① $\text{NH}_3 - \text{N}$ 型の試料ではすべて不連続点が出現し、② 不連続点出現以後は $\text{NH}_3 - \text{N}$ が酸化されて零となり且一般細菌数も完全に殺菌されて零となり、③ また不連続点に於ける残留塩素量の時間的变化をみると、一定時間後漸次減少して零に近づく、……と云う以上の3点とChapinの説²⁴⁾ (1) $\text{NH}_3 + \text{HOCl} \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{HOCl} \rightarrow \text{NH} \cdot \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{NH} \cdot \text{Cl}_2 + \text{HOCl} \rightarrow \text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 、即ち、塩素とアンモニアとを水中で作用した場合、 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HOCl}$ となり、この HOCl が水中のアンモニアと結合して上記のような3種の結合型塩素、 NH_2Cl monochloramine, NHCl_2 dichloramine, NCl_3 trichloramineが生成する。そしてこれらの3種の性状は NH_2Cl 及び NHCl_2 は塩素を遊離して殺菌作用を呈するのが、 NCl_3 は塩素遊離しないため殺菌作用を有しない。)とから次の如く推論した。

即ち、不連続点発生前の残留塩素は結合型有効塩素であるため遊離塩素に比して殺菌作用が緩慢である。また一方これらの結合型塩素は水中の HOCl と反応して NH_2Cl から NHCl_2 と進行するが或る点来るとアンモニアは塩素により完全に酸化されて零となり、結合型塩素は塩素を遊離しない最終成績体 NCl_3 を生成する。この点が所謂不連続点に相当するわけである。従つて不連続点以後は塩素を消費する物質がな

くなるため注入塩素の増加に従い残留塩素は活性の遊離塩素となるため、残留塩素は注入塩素量に平行して急激に上昇するものである。

- 2) 前述の如く広瀬、洞沢等¹⁵⁾はN化合物の濃度と不連続点及び臨界点との間に $BP = a + bN$ により表現できる相関々係があると述べているが、本実験の場合も略これに一致した。

しかし、本実験の結果、水中夾雑物（特に塩素を消費する物質）の多い汚水等では不連続点出現の位置に稍々変動のあることが認められた。この現象について、LauX²⁾は実験の結果、川水はたまたま実験的に示された不連続点の位置を越えることがあつたと述べているが、本実験でも、図4（ NH_4Cl 溶液を再留水で一定量に稀釈した実験的試料）と図6（水中夾雑物の多い汚水）とを比較してみると、後者の不連続点の位置は前者のそれよりも上位にあり且前記一般式の値を越えていた。

また、臨界点の生ずる位置についてもやはり水中夾雑物の多い水では出現位置にやゝ変動のあることが認められた。図5（ AgNO_2 溶液を再留水で一定量に稀釈した実験的試料）と図7（水中夾雑物の多い汚水）とを比較してみると、後者の臨界点の位置は前者のそれを越えて上位にあり且つ前記一般式の値を越えて変動した。

以上のように水中夾雑物の多い水の場合不連続点または臨界点の位置が上位に変動した理由は、次の3点に因るものと思惟される。

① 塩素を消費する水中の夾雑物（有機物、亜硝酸、その他塩素を消費する物質）に因る水中の複雑なる反応により影響された。② 塩素は無機物に早く、有機物に遅く反応した。③ 不連続点を生ずるに要する注入塩素量はその水の塩素要求量に一致する。従つて、下水の如く夾雑物が多くて塩素要求量の高いものは、夾雑物が少く塩素要求量の低いものに比し、不連続点または臨界点が生ずるまでに大量の塩素を必要とする。

しかして本実験結果からみてもそうであるが我が国では不連続点の位置を正確に推知し難い欠点を有する水が多いように思われる。では正確に推知し難い水とは如何なる性状を有するものか、その複雑なる水質の探究は実に困難であろう。

Ⅲ. 注入塩素量に伴う残留塩素量の時間的变化。

本実験の結果、水質によつて不連続点及び臨界点の出現する位置に変動のあることを認めたが、同水質に於けるこの点の変動はなかつた。また不連続点及び臨界点の出現する位置に於ける残留塩素量の時間的变化をみると、各 N 含量によつて異なるであろうが、不連続点の場合、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 量 0.3 ppm を含有する試料では塩素注入してから 50 分後にこの点が出現し、その位置に於ける残留塩素量は時間的に漸次減少して零に近づいた。臨界点の場合は、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 量 0.3 ppm を含有する試料で塩素注入してから 240 分後にその点が出現し、その位置に於ける残留塩素量は時間的に減少することなく零に近い一定した値 (0.01 ppm) であつた。

これは不連続点の位置にある残留塩素は時間的に酸化されて塩素を次第に遊離し且消費されて、遂には塩素を遊離しない NOCl_2 を生成するためであると思ふ。

以上の実験結果から注入塩素量と残留塩素量との関係は水中の夾雑物、水中の複雑なる反応によつて影響されるため、最適注入塩素量、最適接触時間、最適残留塩素量を一定して凡ての水に使用することは不可能である。即ち、塩素は水中に含まれている被酸化性物質 (有機性物質、亜硝酸化物、亜酸化鉄、アンモニア等) によつて消費され、同じ水でも塩素との接触時間の長短、または温度の高低によつても消費量が異なり、更に注入塩素の混和不完全等による消散も考えられる。従つてすべての水に一定することは出来ないと思うが、本実験に供した試料の場合は、不連続点の出現するまでには塩素注入後 2 時間位が必要であつた。実際に塩素接触時間 1 時間以内では不連続点が生じなかつた。これは塩素との接触時間が不充分であつたためである。

IV. 一試料中 $\text{NH}_3\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ とが同一量含有されている場合は $\text{NH}_3\text{-N}$ が主体となつて不連続点が生じ臨界点の出現は認められなかつたが、不連続点の出現する位置は $\text{NH}_3\text{-N}$ 単一含有試料、または広瀬¹⁵⁾等の一般式の直を越えて上位に出現した。これは $\text{NO}_2\text{-N}$ により塩素が消費されるため試料中の塩素要求量が多くなり不連続点が遅延して生ずるためであろう。従つて、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 量が $\text{NH}_3\text{-N}$ 量よりも更に 2 倍、3 倍と多くなつた場合でも、塩素が全部消費されず若干なりとも残存している限り、 $\text{NH}_3\text{-N}$

量が主体となつて不連続点が出現し臨界点は認められないであろう。そしてまた不連続点の出現する位置は塩素要求量が多くなるにつれて更に遅延して生ずるものと思われる。

故に不連続点塩素処理法を実施する場合は実験的に求められた不連続点の位置（注入塩素量 ppm）を越えた塩素量を投入すべきである。

V. 水中夾雑物と残留塩素との関係

1) $\text{NH}_3 - \text{N}$ 型の試料の場合：遠藤赤変菌は塩素投入後直ちに零となるが、一般細菌は不連続点以後零となつた。これは投入塩素がアンモニアと結合して結合型有効塩素となり、これが漸次塩素を遊離して殺菌作用を呈するわけであるが、広瀬^{26), 27)}が述べている如く塩素は選択的に作用するため、最初遠藤赤変菌に特に有効に作用するためであろう。以後一般細菌も漸次殺菌され、結合型有効塩素も、アンモニアも酸化されて零となり、塩素もなくなつたところが不連続点に相当するのである。

従つて不連続点以後は塩素を消費する物質がなくなるため、活性の遊離塩素となつて完全に殺菌され、残留塩素は注入塩素に平行して急増加して行くのである。

塩素イオンは漸次増加した。これはサラン粉溶液はアルカリ性を呈するため、投入塩素量が増加すれば加水分解により OCl^- が漸次増加し、イオン化傾向が大となるためであろう。過マンガン酸カリの消費量は漸次減少した。これは勿論、残留塩素量に反比例して水中夾雑物（特に有機性化合物）が少くなるためである。

アンモニア性窒素は漸次減少して不連続点以後零となつた。これは不連続点前は塩素と結合して結合型有効塩素を生成し、漸次塩素を遊離して消費され、これが完全に酸化されて零となつたところが不連続点に相当するためである。

亜硝酸性窒素は次矛に減少した。これは亜硝酸が塩素を消費するためである。

硝酸性窒素は次矛に減少した。これは G.R. 硝酸試薬による比色定量的場合、硝酸塩を亜鉛末によつて亜硝酸塩に還元し、これに Griess-Romijn の粉末（Sulfanilic Acid 及 α -Naphthylamine）を加

え AZO 色素 $\left[\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \text{HSO}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array} \right]$ のピンク色を発生せしめる方法によるため、この有機性色素が残留塩素の作用によつて脱色されたためか、それとも塩素の増加によつて硝酸塩の還元が著しく阻害されたため減少して比色定量されたものと思われる。著者は実験的に $\text{NO}_3 - \text{N}$ 50 ppm を含有する検水に塩素を投入した場合、 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 量は 2.5 ppm となり、約半減されて比色定量されることを認めた。

- 2) $\text{NO}_2 - \text{N}$ 型の試料の場合 ($\text{NH}_3 - \text{N}$ は不含) : 遠藤赤変菌は投入塩素量 1.0 ppm の時すでに零となつたが、一般細菌は臨界点後も零とならなかつた。これは、残留塩素の作用は初め細菌外の有機性物質、亜硝酸、その他の夾雑物の酸化に消費され、その後殺菌作用に働くため、水中の夾雑物が多ければ多い程細菌に対する殺菌作用が減退するためであろう。

臨界点と夾雑物との関係をみると、塩素投入後残留塩素が零の間は主として細菌外の夾雑物に対する酸化作用に消費され、これが完全になつたところが臨界点で、以後残留塩素は活性となり殺菌作用にのみ働くため細菌が著しく減少する傾向にある。

以上の点から遊離塩素の場合は殺菌作用は急速であるが、被酸化物質の多い水ではその酸化作用に消費されるため消毒効果は著しく低下する。一方結合型有効塩素の場合は有機物等によつて影響されないが殺菌作用は緩慢である。しかし不連続点以後は完全に殺菌されることがわかる。

塩素イオンは増加し、過マンガン酸カリの消費量は減少した。亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素は減少したが、これらの理由は前述と同一なものと思われる。PH はアルカリ性に傾いた。これは勿論サラン粉溶液はアルカリ性を呈するためである。

以上、要するに塩素投入量と残留塩素量との関係は水中の夾雑物及び複雑なる反応によつて影響される。ために水の塩素消毒に際しては水の理化学的試験成績が重要な意識をなすものである。

結

論

著者は残留塩素の作用として、注入塩素量と残留塩素量との関係並びにこれに伴う水中夾雑物との関係について研究した結果、次の結論を得た。

- 1) 注入塩素量と残留塩素量との関係は水中夾雑物（特に塩素を消費する物質）によつて影響された。
- 2) 水の塩素消毒に於て、不連続点（ $\text{NH}_3\text{-N}$ 型）及び臨界点（ $\text{NO}_2\text{-N}$ 型）の出現する位置は水中の夾雑物によつて変動、夾雑物の多い汚水は広瀬等の一般式 $\text{BP} = a + bN$ なる値を越えて上位に変動した。
- 3) 残留塩素の時間的变化は、同一条件下の水質では不連続点及び臨界点の位置に変化を与えないが、その点に於ける残留塩素量は、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 型の水では漸次減少して零に近づき、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 型の水では零に近い値（0.01 ppm）で一定していた。
- 4) 不連続点塩素処理法に於て、不連続点の位置を決定する場合の塩素接触時間は少くも1時間以上2時間は必要であつた。
- 5) 残留塩素と水中夾雑物との関係は次のとおりであつた。
 - (I) $\text{NH}_3\text{-N}$ 型の試料では一般細菌は不連続点以後完全に殺菌されて零となつたが、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 型の試料では臨界点以後も零とならなかつた。しかし漸次減少する傾向にあつた。
 - (II) 遠藤赤変菌は $\text{NH}_3\text{-N}$ 型の場合も $\text{NO}_2\text{-N}$ 型の場合も不連続点又は臨界点出現前にすでに零となつた。
 - (III) Cl' は $\text{NH}_3\text{-N}$ 型及び $\text{NO}_2\text{-N}$ 型の水ではいずれも増加し、 KMnO_4 の消費量は減少した。
 - (IV) $\text{pH}_3\text{-N}$ は塩素と結合して結合型塩素を形成し、不連続点以後完全に酸化されて零となつた。
 $\text{NO}_2\text{-N}$ は塩素を消費する。そのため単一含有試料では臨界点を出現する。
 - (V) $\text{NH}_3\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ とが共存する場合は、 $\text{NH}_3\text{-N}$ が主体となつて不連続点が生じ、臨界点は認められなかつた。この際に於ける不連続点の位置はやはり広瀬等の一般式の値を越えて上位に出現する。
 - (VI) $\text{NO}_3\text{-N}$ は残留塩素の作用に直接影響しない。しかし、G. R. 硝酸試薬による比色定量の場合は、その発色する有機性色素が脱色されるためか、それとも Cl' の増加によつて還元作用が阻害されるためか $\text{NO}_3\text{-N}$ 量は減少して比色定量された。

本研究は著者が福島医大公衆衛生学教室に在職中研究したもので、才12回日本公衆衛生学会（大阪市、1957）に於て発表した。今回はその中特に不連続点と臨界点について述べたものである。

稿を終るに臨み、福島医大在職中から現在に至る間終始御指導及御校閲を賜った本学桑原麟児教授に深謝の意を表する。

文

献

- 1) 桑原麟児，佐瀬亘，島貫光治郎：東北一山村部落の衛生学的調査—特に水質と消化器伝染病流行を中心として—，民族衛生，23巻，5.6号，156頁，昭33.
- 2) Griffin A. E. : The efficiency of the ammonia Chlorine process. J. A. W. W. A., 38, 1631, 1946.
- 3) 島貫光治郎：残留塩素の作用について（才1報），注入塩素量と残留塩素量との関係，福島医学雑誌に投稿中。
- 4) 島貫光治郎：残留塩素の作用について（才2報）残留塩素の水中細菌に及ぼす影響，福島医学雑誌に投稿中。
- 5) 岡本啓，岩戸武雄，辻達彦：水の塩素消毒に関する基礎的研究，水道協会誌，97巻，27頁，昭16.
- 6) 島貫光治郎：残留塩素の作用について（才3報）残留塩素の水中生物に及ぼす影響，北大工学部研究報告に投稿予定。
- 7) 洞沢勇：飲料水，2版，金原出版，東京，150頁，昭30.
- 8) Mc Name. P. D. : Estimation of Chloramine in water supplies. Ind. and Eng. Chem., 7, 333, 1935.
- 9) Faber, H. A. : Superchlorination as practiced in North America. Water W. Sew., 86, 337, 1939.
- 10) Griffin, A. E. : Reaction Heavy doses of Chlorine in Various Waters. J. A. W. W. A., 31, 2121, 1939.
- 11) Calvert, C. K. : Treatment with Copper sulphate chlorine and Ammonia. J. A. W. W. A., 32, 1155, 1940.
- 12) Laux, P. C. : Break-Point Chlorination at Anderson., J. A. W. W. A., 32, 1027, 1940.

- 13) Lloyd, J. M. : Super-Chlorination for taste and Odor Control. J. A. W. W. A., 31, 2130, 1939.
- 14) Brown, H. : Super-Chlorination at Ottunwa, Iowa. J. A. W. W. A., 32, 1147, 1940.
- 15) 広瀬孝六郎, 洞沢勇, 岩戸武雄, 萩原耕一, 中島文雄, : 水の Break-Point 塩素処理法に関する研究, 公衆衛生学雑誌, 1, 17, 昭 21,
- 16) 洞沢勇 : 水の不連続点塩素処理法について, 水道協会雑誌, 148, 7, 昭 21.
- 17) 才六改正日本薬局方注釈, 3版, 立川図書, 東京, 168頁, 昭 29 .
- 18) 水道協会 : 飲料水の判定標準とその試験方法, 再版, 水道協会, 東京, 4頁, 昭 26 .
- 19) 水道協会 下水試験法, 初版, 水道協会, 東京, 56 ~ 72 頁, 99 頁, 昭 28 .
- 20) 伊藤浩一 水の自浄作用に関する研究 (才 1 報), 静水についての実験的観察, 福島医誌, 6, 173 . 昭 31 .
- 21) 前掲 (7) の 160 頁
- 22) 前掲 (11) の 1158 頁
- 23) Palin, A. T. : Symposium on the Sterilization of Water (B) Chemical Aspects of Chlorination. J. Instn Wat. Engrs., 4, 565 ~ 581 . 1950 .
- 24) 相沢金吾 上水試験法註解, 4 版, 水道協会, 東京, 119 頁, 昭 19, より引用 .
- 25) 前掲 (12) の 1031 頁
- 26) 広瀬孝六郎 上水下水衛生学, 2 版, 南江堂, 東京, 146 頁, 昭 27 .
- 27) 広瀬孝六郎 上下水道, 4 版, 山海堂, 東京, 90 頁, 昭 21 .

表 1. 本実験に供した試料の化学的性状

検 体 番 号	検体の 種 類	水 温 C	PH	NH ₃ -N ppm	NO ₂ -N ppm	NO ₃ -N ppm	Cl' ppm	KMnO ₄ の 消費量 ppm	残留塩素 ppm	Fe ³⁺ ppm	Mn ⁴⁺ ppm
I	蒸 留 水	19.5	5.8	0	0	0	6.5	0	0	0	0
II	再 留 水	19.0	6.8	0	0	0	6.0	0	0	0	0
III	井 水 (実験室内) の給水	15.8	5.7	0	0	2.8	12.9	0.95	0	0.01	0
IV	下 水	20.5	6.8	12.0	0.8	10.0	56.7	31.60	0	0.08	0
V	池 水	24.0	6.9	0	0	0.1	9.7	20.22	0	0.01	0
VI	汚 水	21.0	7.0	0	2.0	20.0	16.5	12.01	0	0.08	0

表 2. NH_4Cl ($\text{NH}_3\text{-N}$) 含有稀釈水に於ける $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量と注入塩素量とに対する残留塩素量の関係

検体 番号	A	B																			
		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0
I	0.1	0.35	0.2	0.4	0.7	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0										
II	0.2	0.35	0.3	0.2	0.15	0.3	0.4	0.7	1.5	2.0	2.5										
III	0.3	0.3	0.7	1.0	0.7	0.2	0.15	0.6	1.0	1.5	2.0										
IV	0.4	0.3	0.6	0.7	1.0	0.7	0.2	0.15	0.3	0.5	0.7										
V	0.5	0.25	0.35	0.7	0.75	0.8	0.7	0.35	0.2	0.15	0.35	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
VI	0.6	0.25	0.3	0.5	0.7	1.0	0.7	0.5	0.35	0.2	0.15	0.35	0.4	0.5	0.7	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
VII	0.7	0.2	0.3	0.5	0.7	1.0	1.5	1.8	0.7	0.6	0.3	0.2	0.05	0.1	0.3	0.7	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
VIII	0.8	0.2	0.3	0.5	0.7	1.0	1.5	2.0	1.5	1.0	0.7	0.4	0.2	0.1	0.2	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0	2.5
K	0.9	0.15	0.2	0.3	0.5	0.7	1.0	1.5	1.5	2.0	1.5	1.0	0.7	0.5	0.3	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0	2.0
X	1.0	0.15	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	1.8	2.0	2.5	2.0	1.0	0.7	0.5	0.3	0.1	0.3	0.5	0.7	1.5

A : $\text{NH}_3\text{-N}$ 量 ppm B : 注入塩素量 ppm ○印 : Break point の位置

表 3. AgNO₂ (NO₂ - N) 含有稀釈検水に於ける NO₂ - N 含量と注入塩素量とに対する残留塩素量の関係

検 体	A	B																																															
		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	4.0	4.1	4.2	4.3					
I	0.1	0	.	.	0	(0.01)	0.05	0.2	0.4	0.6	0.7																																						
II	0.2	0	.	.	.	.	.	.	0	(0.01)	0.08	0.3	0.5	0.7																																			
III	0.3	0	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0	(0.01)	0.05	0.1	0.3	0.5																																
IV	0.4	0	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0	(0.01)	0.05	0.1	0.3	0.5																											
V	0.5	0	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0	(0.01)	0.05	0.1	0.3	0.5																							
VI	0.6	0	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0	(0.01)	0.05	0.1	0.3	0.5																				
VII	0.7	0	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0	(0.01)	0.05	0.1	0.3	0.5																		
VIII	0.8	0	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0	(0.01)	0.05	0.1	0.3	0.5													
IX	0.9	0	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0	(0.01)	0.05	0.1	0.3	0.5		
X	1.0	0	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0	(0.01)	0.05	0.1	0.3

A : NO₂ - N 量 ppm B : 注入塩素量 ppm () 内 : Critical point の位置

表 4. NH_3 -N 含有蒸留水に塩素を注入した場合の注入塩素量と残留塩素量との時間的变化 (NH_3 -N: 0.3 ppm)

時間(分) \ Cl	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
5	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
10	0.4	0.8	1.3	1.8	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
20	0.4	0.7	1.3	1.5	1.8	2.0	3.0	3.5	4.0	4.5
30	0.4	0.7	1.2	1.5	1.8	2.0	3.0	3.5	4.0	4.5
40	0.4	0.7	1.2	1.5	1.0	1.0	2.5	3.0	3.5	4.0
50	0.4	0.7	1.2	1.0	0.8	0.5	2.5	3.0	3.5	4.0
60	0.4	0.7	1.2	1.0	0.5	0.25	2.0	2.5	3.0	3.5
120	0.4	0.7	1.2	1.0	0.5	0.25	0.8	1.5	2.0	3.0
240	0.35	0.7	1.2	1.0	0.5	0.2	0.8	1.5	2.0	2.5
360	0.35	0.7	1.2	0.7	0.4	0.2	0.7	1.5	1.8	2.5
480	0.35	0.7	1.2	0.7	0.4	0.2	0.7	1.5	1.8	2.5
600	0.35	0.7	1.2	0.7	0.4	0.2	0.7	1.5	1.8	2.5
720	0.35	0.7	1.2	0.7	0.4	0.2	0.7	1.5	1.8	2.5
1440	0.3	0.7	1.0	0.35	0.05	0.01	0.5	1.0	1.5	2.0

Cl: 注入塩素量 ppm 太字: Break point

表 5. NO_2 -N 含有蒸留水に塩素を注入した場合の注入塩素量と残留塩素量との時間的变化 (NO_2 -N: 0.3 ppm)

時間(分) \ Cl	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
5	0.01	0.03	0.15	0.6	0.8	0.9	2.0	2.5	3.0	3.5
10	0.01	0.03	0.15	0.6	0.8	0.9	2.0	2.5	3.0	3.5
20	0.01	0.03	0.15	0.6	0.8	0.9	2.0	2.5	3.0	3.5
30	0.01	0.02	0.15	0.4	0.8	0.9	2.0	2.5	3.0	3.5
40	0.01	0.02	0.15	0.4	0.8	0.9	2.0	2.5	3.0	3.5
50	0.01	0.02	0.1	0.4	0.8	0.9	2.0	2.5	3.0	3.5
60	0.01	0.02	0.1	0.4	0.8	0.9	2.0	2.5	3.0	3.5
120	0.01	0.02	0.08	0.4	0.8	0.9	2.0	2.5	3.0	3.5
240	0	0	0.01	0.4	0.8	0.9	2.0	2.5	3.0	3.5
360	0	0	0.01	0.4	0.8	0.9	2.0	2.5	3.0	3.5
480	0	0	0.01	0.4	0.8	0.9	2.0	2.5	3.0	3.5
600	0	0	0.01	0.4	0.8	0.9	2.0	2.5	3.0	3.5
720	0	0	0.01	0.4	0.8	0.9	2.0	2.5	3.0	3.5
1440	0	0	0.01	0.3	0.5	0.7	1.5	2.0	2.5	3.5

Cl: 注入塩素量 ppm 太字: Critical point

表 6. $\text{NH}_3\text{-N}$ 0.15 ppm } 含有混合蒸留水に塩素を注入
 $\text{NO}_2\text{-N}$ 0.15 ppm }

した場合の注入塩素量に対する残留塩素量の時間時変化

○印: Break-point

注 入 量 時間 (分)	0.5	1.0	1.5	(2.0)	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
30	0.05	0.3	0.6	0.5	0.6	0.85	1.5	1.5	2.0	3.0
60	0.01	0.25	0.5	0.2	0.4	0.7	1.0	1.5	2.0	2.5
120	0.01	0.25	0.5	0.2	0.4	0.7	1.0	1.5	2.0	2.5
180	0.01	0.25	0.5	0.2	0.4	0.7	1.0	1.5	2.0	2.5
300	0.01	0.25	0.5	0.2	0.4	0.7	1.0	1.5	2.0	2.5
420	0	0.25	0.5	0.15	0.4	0.7	1.0	1.5	2.0	2.5
720	0	0.2	0.4	0.15	0.4	0.7	1.0	1.5	2.0	2.5

表 7. $\text{NH}_3\text{-N}$ 0.3 ppm } 含有混合蒸留水に塩素を注入し
 $\text{NO}_2\text{-N}$ 0.3 ppm }

た場合の注入塩素量に対する残留塩素量の時間的変化

○: Break-point

注 入 量 時間 (分)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	(3.5)	4.0	4.5	5.0
30	0.05	0.2	0.4	0.7	1.0	1.3	1.5	1.8	2.0	2.5
60	0.01	0.08	0.3	0.5	0.7	1.0	0.35	0.8	1.5	1.8
120	0.01	0.08	0.3	0.5	0.7	1.0	0.25	0.35	0.7	1.5
180	0	0.05	0.3	0.5	0.7	1.0	0.2	0.35	0.5	1.5
300	0	0.05	0.3	0.5	0.7	1.0	0.2	0.35	0.5	1.5
420	0	0.05	0.3	0.5	0.7	1.0	0.15	0.35	0.5	1.5
720	0	0	0.3	0.5	0.7	1.0	0.1	0.35	0.5	1.5

表 8 NH₃-N含有混合試料を蒸留水にて一定量に稀释した試料(Ⅲ~Ⅻ)に於けるNH₃-N含量と注入塩素量
とに対する残留塩素量との関係

試料 番号	A \ B	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0
I	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0										
II	0	0.3	0.7	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0										
III	0.1	0.4	0.3	0.2	0.6	1.5	1.8	2.0	3.0	4.0	5.0										
IV	0.2	0.15	0.25	0.3	0.2	0.6	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0										
V	0.3	0.15	0.4	0.5	0.8	0.5	0.2	1.5	1.8	2.0	3.0										
VI	0.4	0.1	0.2	0.3	1.0	0.8	0.35	0.3	0.2	0.8	1.5										
VII	0.5	0.1	0.15	0.2	0.4	0.7	1.0	0.35	0.2	0.15	0.3	0.7	1.0	1.5	1.8	2.0	3.0	4.0	4.5	5.5	6.0
VIII	0.6	0.05	0.1	0.7	1.0	1.5	2.0	1.8	0.3	0.3	0.2	0.15	0.3	0.7	1.0	1.5	1.8	2.0	3.0	4.0	5.0
IX	0.7	0.05	0.08	0.1	0.2	0.3	0.7	1.0	1.5	1.3	0.35	0.25	0.1	0.3	0.7	1.0	1.5	1.8	2.5	3.0	4.0
X	0.8	0.05	0.07	0.1	0.3	0.4	0.8	1.5	1.8	2.0	1.5	0.7	0.5	0.3	0.1	0.2	0.3	0.7	1.5	1.8	2.0
XI	0.9	0.05	0.07	0.1	0.25	0.3	1.0	1.2	1.8	2.0	1.5	1.0	0.7	0.5	0.3	0.1	0.3	0.7	0.8	1.5	2.0
XII	1.0	0	0	0.01	0.03	0.05	0.2	0.7	0.8	1.0	1.5	1.8	2.0	1.8	0.7	0.5	0.3	0.1	0.2	0.5	1.0

A : NH₃-N量 ppm.

B : 注入塩素量 ppm.

○印 : Break point

表 9. NO₂-N含有污水 (NH₃-N 不含) を蒸留水にて一定量に稀釈した試料に於ける
NO₂-N 含有量と注入塩素量に対する残留塩素量との関係

試料	B A	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	4.0	4.1	4.2							
I	0.1	0	.	.	0 (001)	005	0.1	0.3	0.7																																									
II	0.2	0	.	.	.	.	.	.	0 (001)	005	0.1	0.3	0.5																																					
III	0.3	0	.	.	.	.	.	.	.	.	0 (001)	005	0.3	0.5	0.7																																			
IV	0.4	0	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0 (001)	005	0.2	0.6	0.8																															
V	0.5	0	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0 (001)	005	0.2	0.6	0.8																												
VI	0.6	0	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0 (001)	005	0.2	0.5	0.7																										
VII	0.7	0	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0 (0.01)	005	0.3	0.6	0.9																	
VIII	0.8	0	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0 (001)	005	0.2	0.5	0.7																
IX	0.9	0	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0 (001)	005	0.2	0.5											
X	1.0	0	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0 (001)	005									

A : NO₂-N 量 ppm B : 注入塩素量 ppm () 内 : Critical point

表 10 自然水の化学的性状

検体 No	項目 検体の種類	水 温 ℃	p H	NH ₃ -N ppm	NO ₂ -N ppm	NO ₃ -N ppm	Cl ⁻ ppm	KMnO ₄ の 消費量 ppm	残留塩素 ppm	Fe 3+ ppm	Mn 4+ ppm
I	阿武隈川の水 3 1. 3.29	9.0	6.8	0.48	0.002	0.48	4.26	2.5	0	0.03	0
II	同	9.0	6.6	0.16	0.0014	0.6	4.26	2.0	0	0.05	0
III	同	9.0	6.6	0.32	0.002	0.6	4.26	3.2	0	0.08	0
IV	同 3 0.11.30	8.6	7.1	0	0.004	0.04	5.60	5.1	J	0.04	0
V	松 川 の 水 3 1. 7.20	26.5	6.4	0.12	0.01	0.38	11.34	1.20	0	0	0
VI	阿武隈川の水 3 0.11.30	7.2	6.8	0	0.002	0.1	8.4	4.4	0	0.03	0
VII	三河町の川水 3 2. 2.28	6.0	6.6	0	0.004	0.2	8.4	6.6	0	0.05	0
VIII	松 川 の 水 3 1. 7.20	20.0	7.0	0	0	0.9	7.1	5.0	0	0	0
IX	三河町の川水 3 2. 8. 10	22.0	6.0	0	0.06	1.4	19.8	8.84	0	0.05	0

表 11. 自然水（表 10 に示した）に於ける注入塩素量と残留塩素量との関係

注 入 塩 素 量 検 体 NO	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
I	0.15	0.2	0.4	0.7	1.0	0.7	0.35	0.3	0.2	0.8
II	0.35	0.3	0.2	0.1	0.7	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
III	0.15	0.3	0.5	0.8	0.3	0.1	0.4	0.7	1.0	1.5
IV	0.15	0.2	0.4	0.7	1.0	1.5	2.0	2.5	2.5	3.0
V	0.3	0.2	0.15	0.5	0.8	1.0	1.5	1.8	2.0	2.2
VI	0.1	0.25	0.4	0.7	1.0	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
VII	0.15	0.3	0.7	1.0	1.3	1.5	1.8	2.0	2.5	3.0
VIII	0.05	0.1	0.7	1.0	1.5	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5

○印 : Break-point

注 入 塩 素 量 検 体 NO	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0	10.5	11.0	11.5	12.0
IX	0.01	0.25	0.6	0.75	1.0	1.5	1.8	2.0	2.5	3.0	3.0	3.0	2.5	2.0	1.3	1.0	0.3	0.85	1.0	1.5	1.8	2.0	3.0	3.5

表 1 2. 実験に供した検体の化学的・細菌学的性状

項 目 検 体	pH	NH ₃ -N ppm	NO ₂ -N ppm	NO ₃ -N ppm	Cl' ppm	KMnO ₄ の 消費量 ppm	Fe ppm	Mn ppm	残留塩素 ppm	細菌数 (1cc中)	
										一 般	遠 藤
I	6.4	1.6	0.024	1.6	19.8	7.90	0.08	0	0	100	2
II	6.8	4.7	0.05	3.4	41.1	18.96	0.15	0	0	450	8
III	7.0	40	1.8	40.0	25.5	15.89	0	0	0	550	15

表 1 3. 注入塩素量に伴う残留塩素の変化と細菌の消長

○印 : Break-point

検 体 I	注入塩素量 ppm	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	15.0	16.0	17.0	18.0
	残留塩素量 ppm	0.4	1.0	2.0	2.5	3.5	4.5	4.0	3.0	2.0	1.5	1.0	2.0	3.0	3.5	4.5	6.0	8.0	10.0
	一般細菌数 (1cc中)	7	7	8	7	7	6	7	9	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
	遠藤赤変 菌 (1cc中)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

表 1.4. 注入塩素量に伴う残留塩素の変化と細菌の消長

○印：Break-point

検 体 II	注入塩素量 ppm	1.0	3.5	5.0	7.0	9.0	11.0	13.0	15.0	17.0	19.0	21.0	23.0	25.0	27.0	29.0	31.0	33.0	35.0	37.0	39.0	41.0
	残留塩素量 ppm	0.3	0.8	1.5	2.0	3.0	3.5	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	8.5	8.0	5.0	3.5	2.0	1.5	1.0	2.0	3.0
一般細菌数 (1cc中)		16	15	17	19	18	10	15	20	19	17	18	15	12	10	9	10	17	12	2	0	0
	連鎖赤変菌数 (1cc中)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

表 1.5. 注入塩素量に伴う残留塩素の変化と細菌の消長

○：Break-point

食 体 III	注入塩素量 ppm	1.0	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
	残留塩素量 ppm	0.01	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.35	0.4	0.5	0.6	0.8	0.9	1.0	1.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.5	2.5	3.0	3.0	3.5	3.5	4.0	3.0	2.5	2.0	1.0	0.35	0.15	0.35	0.7	1.0	2.0	2.5	3.5	4.0	4.5
一般細菌数 (1cc中)	15	15	15	10	7	9	9	9	7	6	9	10	5	10	10	5	4	5	5	5	5	4	12	12	10	5	7	8	12	10	7	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	速藤赤変菌数 (1cc中)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

表 16. NH_3 - N型の汚水に塩素量を漸次増加した場合の残留塩素量と水中夾雑物との関係

項 目	塩 素 注入前	塩 素 注 入 後														
注入塩素量 ppm	0	1 ...	... 5 ...	... 10 ...	... 15 ...	... 20 ...	... 24	25 ...	... 30	31	32	33	34	35 ...	... 40 ...	
残留塩素量 ppm	0	0.01	0.2	0.7	2.0	2.5	3.5	1.0	0.35	0.15	0.35	0.7	1.0	4.5		
一般細菌数 (1cc中)	550	15	7	6	10	5	10	10	7	1	0	0	0	0		
連鎖赤変菌数 (1cc中)	15	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0		
Cl_2 ppm	2.55	26.8	31.9	35.7	40.8	44.7	49.8	55.3		60.9			63.8	68.1		
KMnO_4 の 消費量 ppm	15.89	15.61	13.65	11.94	11.37	10.81	9.67	6.27		5.68			5.12	4.55		
NH_3 - N ppm	4.0	3.5	2.5	2.3	2.0	1.7	1.0	0.1	0.05	0	0	0	0	0		
NO_2 - N ppm	1.8	1.6	0.9	0.6	0.2	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0		
NO_3 - N ppm	4.00	3.00	1.50	1.05	0.9	0.7	1.0	0.5	0.1				0.05	0.01		

○印 : Break point

表 17. NO₂-N型汚水 (NH₃-N 不含) に漸次塩素量を増加した場合の残留塩素量と水中夾雑物との関係

項 目	塩 素 注入前	塩 素 注 入 後																						
注入塩素量 ppm	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	(7.5)	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0			
残留塩素量 ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(0.01)	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0			
一般細菌数 (1cc中)	2500	750	550	300	110	50	25	25	25	25	15	15	10	15	10	10	10	10	10	10	10			
遠藤赤変菌数 (1cc中)	30	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
Cl' ppm	16.5	20.2					22.9				26.9								29.7	30.0				32.4
KMnO ₄ の 消費量 ppm	12.01	12.00					10.74				9.48								8.80	8.22				5.69
NH ₃ - N ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
NO ₂ - N ppm	2.0	1.5					0.8				0.5								0.1	0.01				0.001
NO ₃ - N ppm	20.0	20.0					10.0				8.0								2.0	1.0				0.5
pH	7.1	7.1					7.8				8.2								8.4					8.8

○印: Critical point

図 1. NH_4Cl 溶液を再蒸留水にて一定量に希釈した試料についての注入塩素量と残留塩素量との関係 ($\text{NH}_3\text{-N}$ 型) Break point

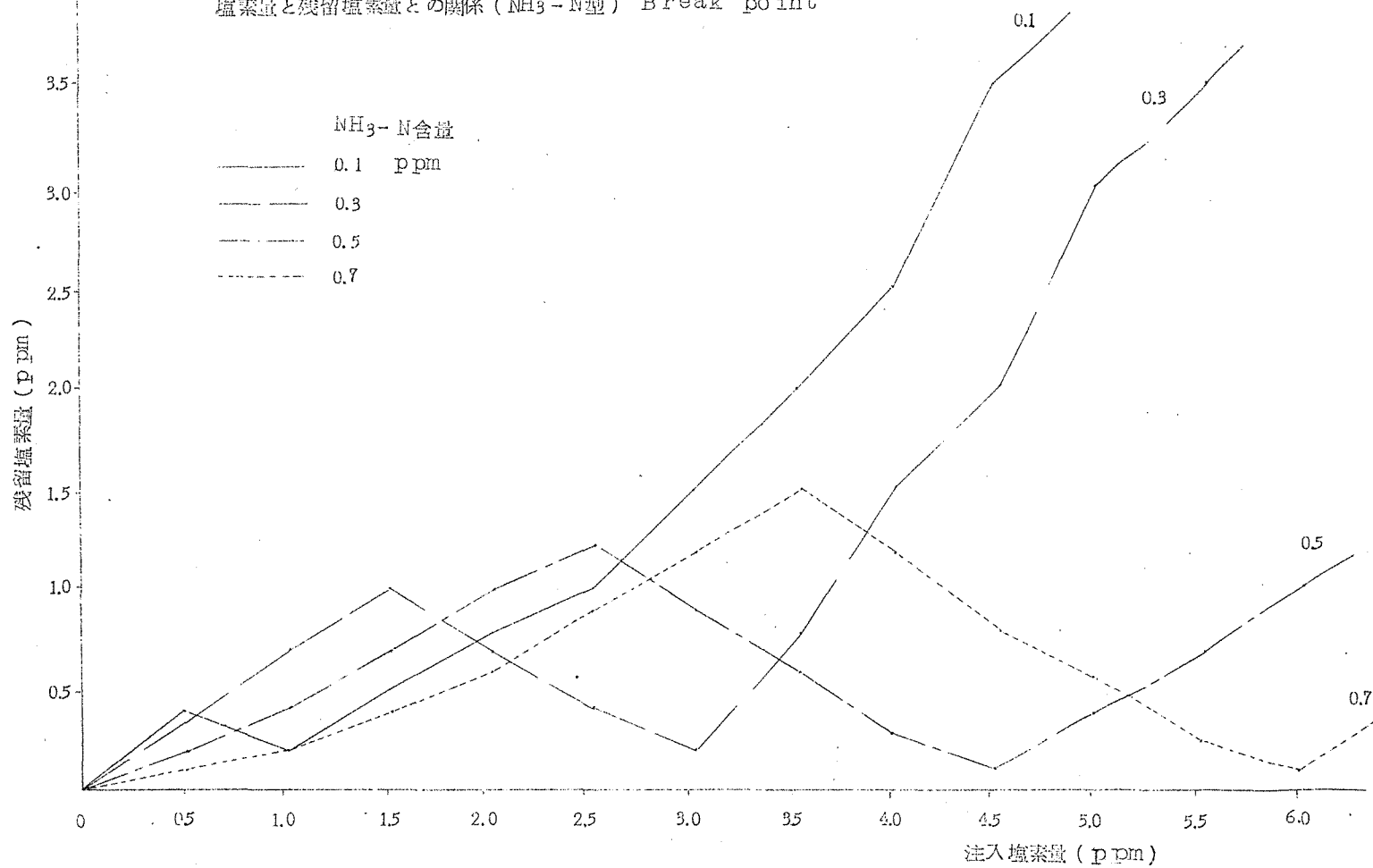


図2 AgNO_2 溶液を再蒸留水にて一定量に稀釈した試料についての注入塩素量
と残留塩素量との関係 (NO_2 -N型). Critical point

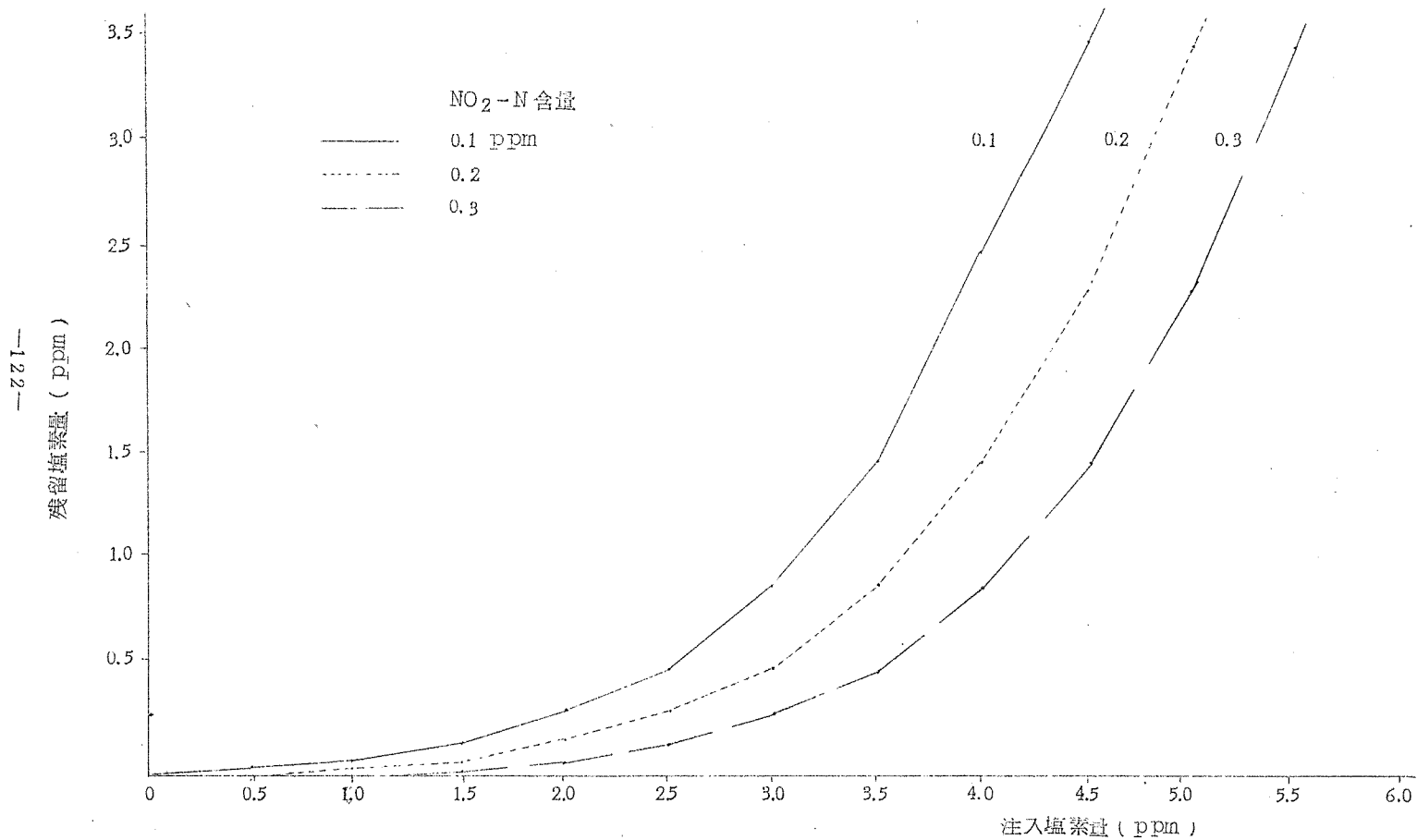


図 3. KNO_3 溶液を再蒸留水にて一定量に希釈した試料についての
の注入塩素量と残留塩素量との関係 ($\text{NO}_3\text{-N}$ 型)

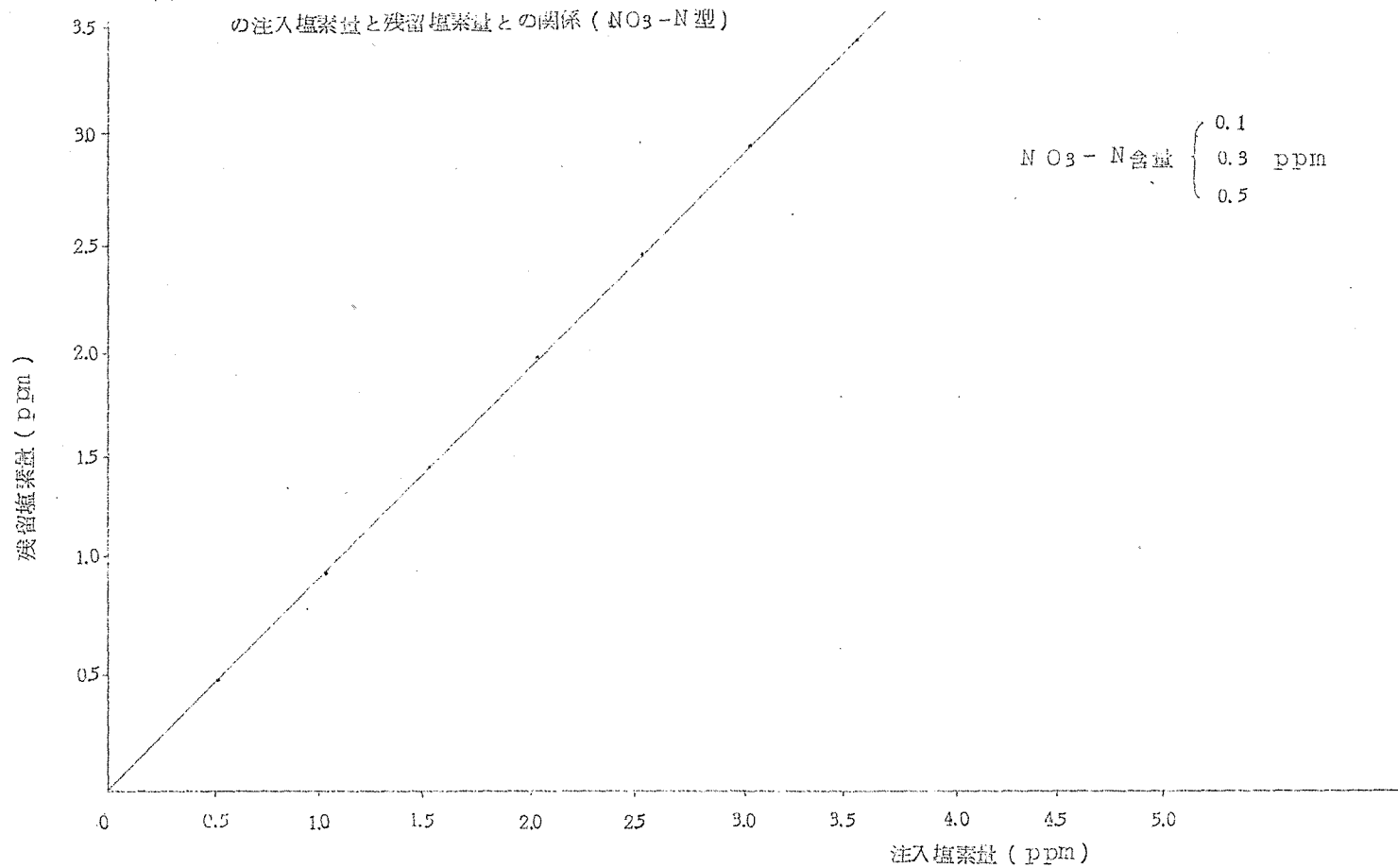


図4 NH₃-N型試料に於ける Break point の位置について
(試料: NH₄ Cl を再蒸留水にて稀釈した場合)

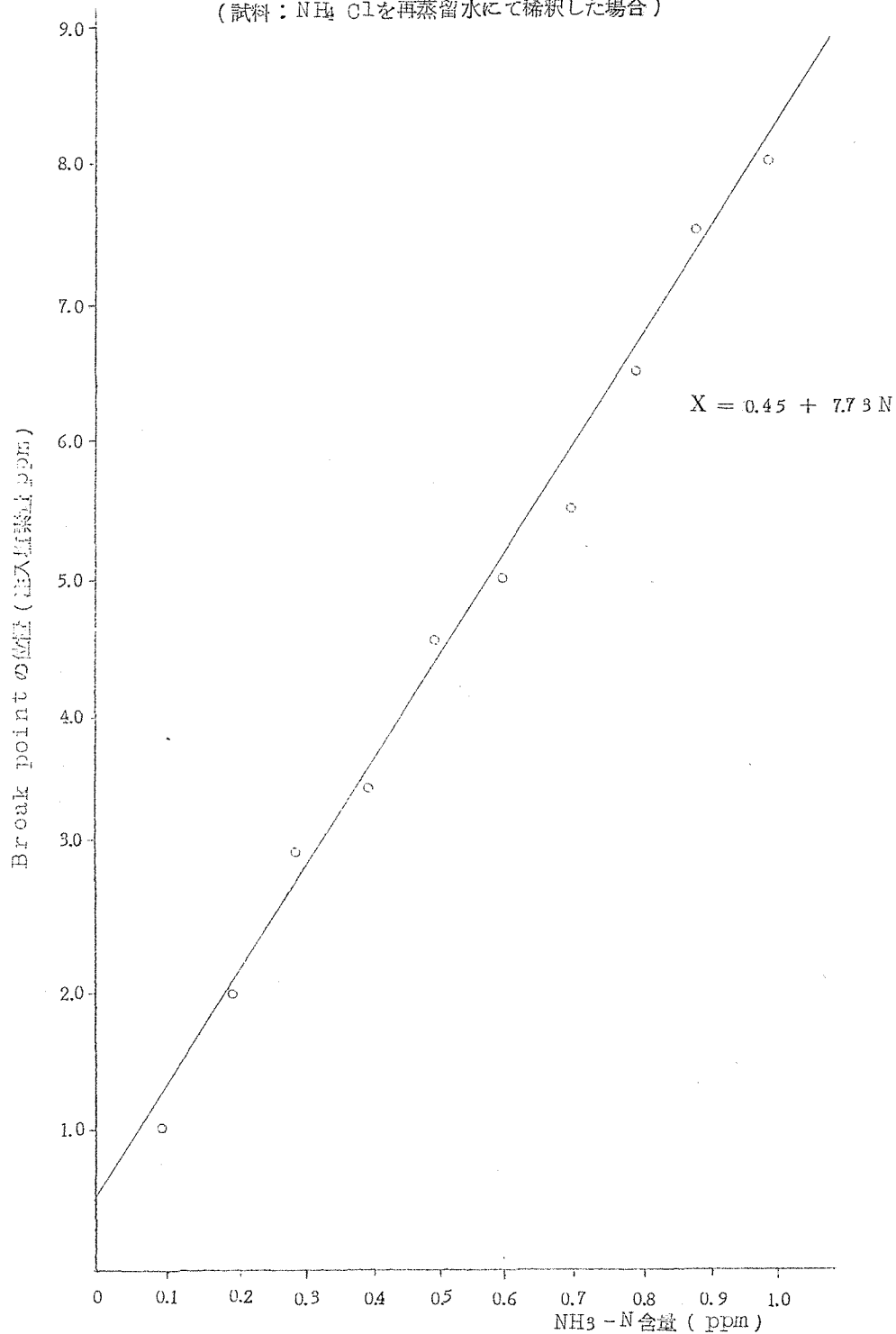


図 5. $\text{NO}_2\text{-N}$ 型試料に於ける Critical point
の位置について
(試料: AgNO_2 を再蒸留水にて稀釈した
場合)

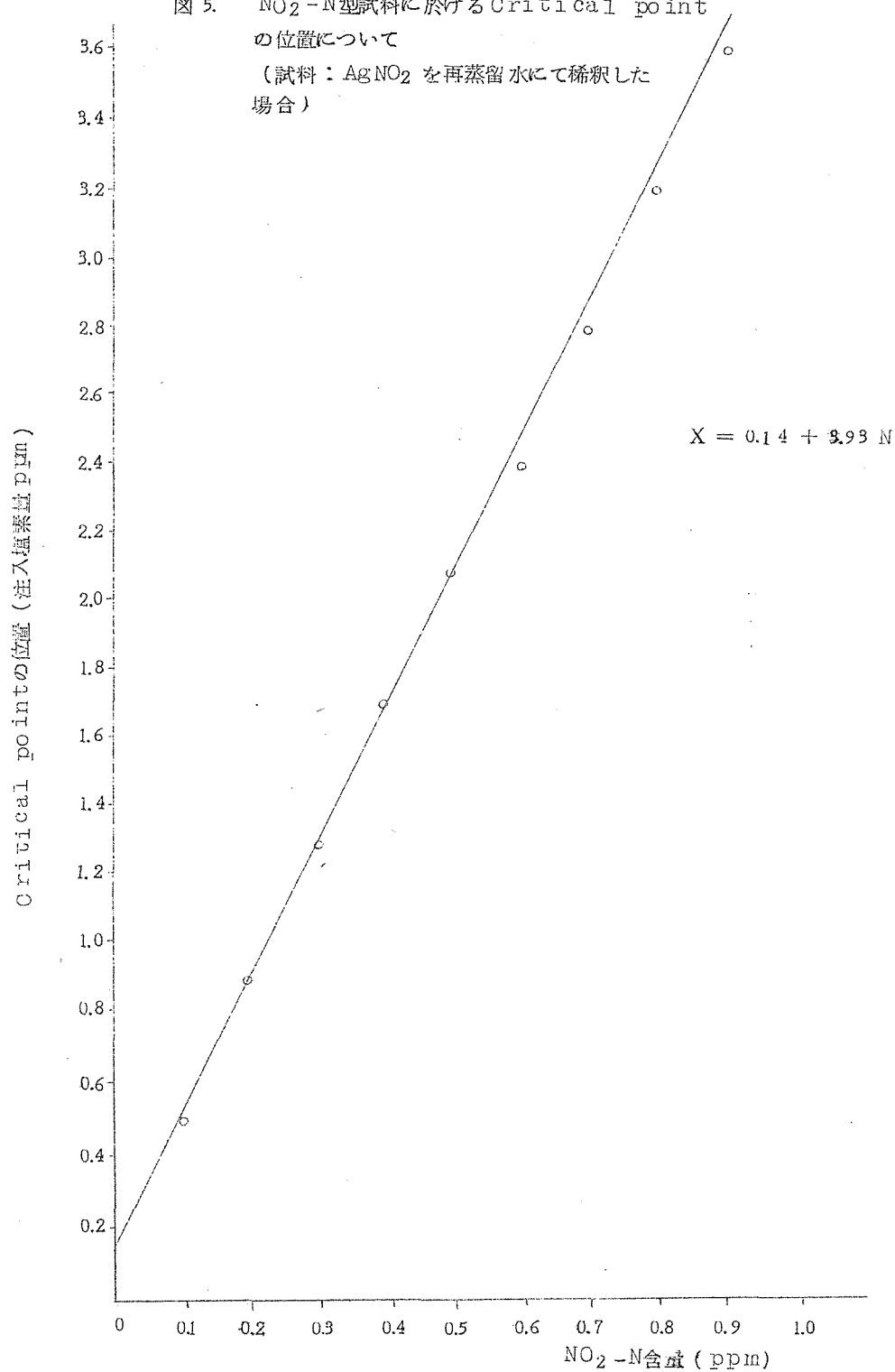


図6. NH_3 -N型試料に於ける Break point の位置について
(試料：水中夾雑物の多い汚水の場合)

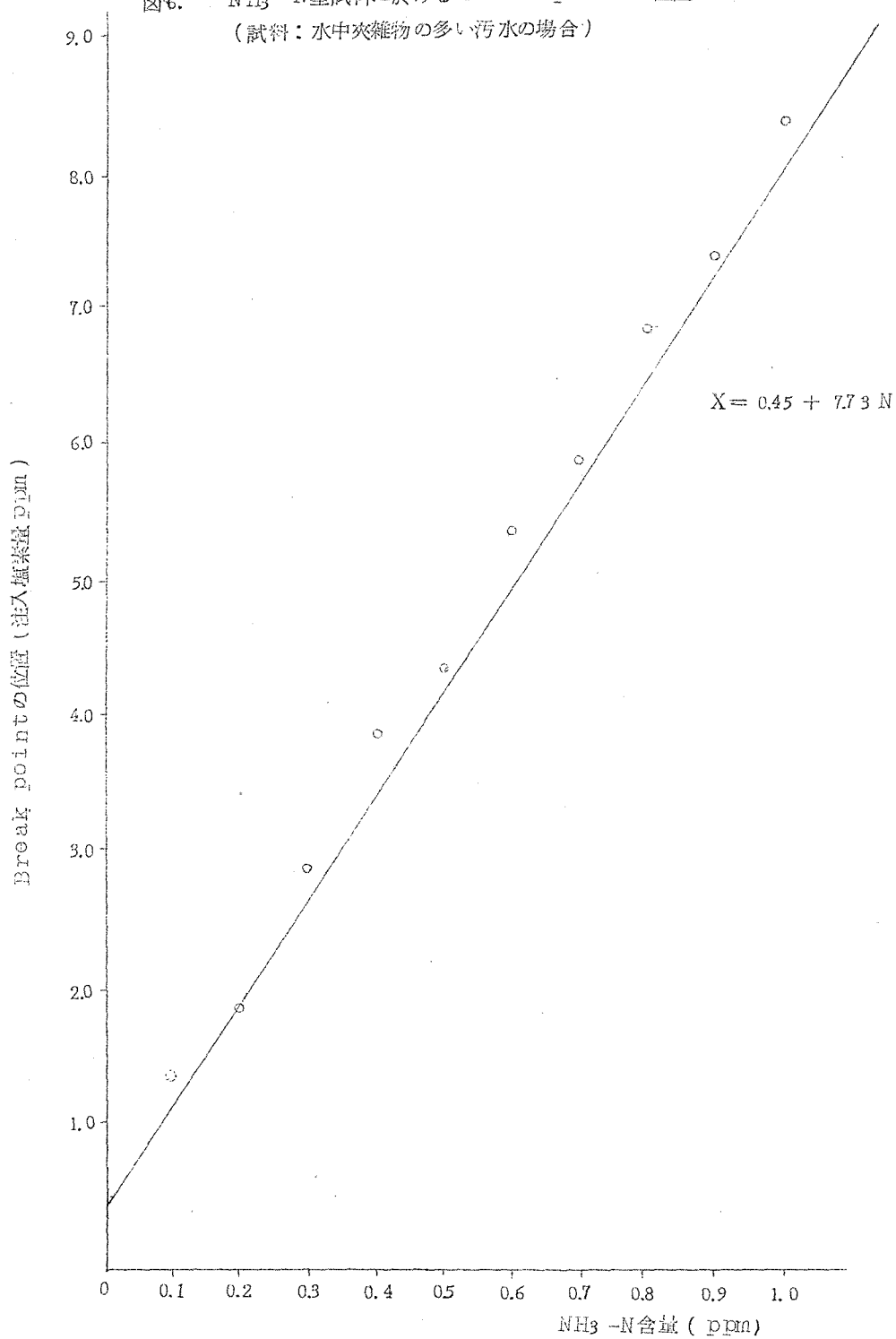


図7 NO₂-N型試料に於ける Critical point
の位置について
(試料：水中夾雑物の多い汚水の場合)

