塩素の反応性と水のクロリネーション

澤村良二

日本大学理工学部薬学科*

Reactivity of Chlorine and Water Chlorination

RYOJI SAWAMURA

*Department of Pharmacy, College of Science &
Technology, Nihon University**

Knowledge on the mechanisms of disinfecting action by chlorine is still on the early stage of the investigation. The action varies with the classes of microorganisms, such as vegetative bacteria, spores, viruses, and amoebic cysts.

In some reports, it is discussed that the effectiveness of N-chloramine to the disinfection is based on the amount of HOCl formed by dissociation, but in some experiments, it is proved that N-chloramine attacks microorganisms directly without dissociation.

In order to know the mechanisms of the disinfecting action precisely, it is considered to be necessary to study the reactivity of active chlorine on various nitrogenous compounds, nucleic acids, amino acids, proteins, enzymes, and the like.

According to the results obtained by present author's research on various N-chloramines, it is hard to draw a distinct line between free and combined chlorine. As the methods for fractional determination of available chlorine, DPD method, neutral *ortho*-tolidine method, and amperometric method are in practical use. The available chlorine of N-chloro-compound is differentiated into free or combined chlorine by these methods, but the end points of each fraction are not always adequately sharp, so that some confusions are caused for the evaluation of the data.

The reactions between chlorine and nitrogenous compounds are reviewed here from a novel point of view.

Keywords—available chlorine ; chloramine ; N-chloro-compound ; mechanism of disinfection ; fractional determination of free and combined chlorine ; water chlorination

水の塩素処理の目的と評価

水の殺菌を目的として、塩素の使用が普及し始めたのは、おおむね20世紀の初頭からだと言われているが、その後、近代水道施設の普及発達にともなって広く利用されるようになった。また、塩素処理の目的も、污水处理、一般用水の処理、産業排水の処理、水道原水の処理などに範囲が拡大し、その用途も殺菌以外に、殺藻、スライム処理などの生物に対する作用を期待するものだけでなく、たとえば、水道水の前塩素処理における鉄、マンガン、アンモニアなどの除去、産業排水中のシアンや硫化水素の除去など、実用上優れた有効な手段を提供し

ている。

塩素処理とはほぼ同じ目的と用途の範囲に利用できるものとしてオゾン処理があるが、水の塩素処理とオゾン処理の応用に関しては、今後、長期間にわたって多面的な研究を必要とする課題であろう。この両者のうち、オゾンは酸化反応であるのに対して、塩素は酸化反応と塩素化反応とが起って種々の塩素化合物を生ずるので、塩素処理では当面このことが重要な研究課題の一つになっている。

他方、塩素の生物に対する毒性や塩素処理の安全性も問題にされ、十分な検討の必要があると考えられる。し

* Location : 1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda, Tokyo, Japan (千代田区神田駿河台1-8)。

かし、塩素が殺菌作用をもつことは、細菌細胞に対して強い作用をもつことであり、この細胞毒性があることによってその目的が達せられる。細胞毒性の無い物質に殺菌作用を求めることは全く無意味である。同じことはオゾン処理にもあてはまることである。本年1月には過酸化水素のマウス消化器に対する発癌性が発表され、食品添加物としての使用について、世上の議論も盛である。その中には殺菌剤や酸化剤をすべて危険視する論調が含まれている。単純で幼稚な発想の横行を防ぐためには、安全性に関して緻密で高度な検討を急がなければならない。

医薬品の評価方法の一つとして、有効量に対して耐量の大きいものを選ぶが、殺菌剤でも生物種の相違による毒性の差を利用するのが当然の手段である。塩素水溶液はきわめて低濃度で、細菌に対しても魚類に対しても強い致命的な作用を与えるが、ヒトに対しては空気中のガス状塩素が呼吸器に吸入された場合に、毒性が比較的強いにくらべて、水溶液の毒性はきわめて低い。そのため塩素剤が飲料水、浴場水、プール水のように、人体に直接多量に接触する形で多用され、洗滌漂白の目的でも常用されている。

塩素剤は取扱いが簡便で有効性が高い。このことによって、公衆衛生上の安全確保に果たした役割はきわめて大きい。これは塩素剤の強力な細胞毒性によって得られた成果である。昨年、筆者は水道における塩素処理と毒性に関する総説を執筆して¹⁾、塩素の毒性と殺菌作用、細胞に対する作用機構、酵素・アミノ酸・核酸などの生体基本物質に対する作用など、殺菌性と毒性とに関連した文献のまとめをしてみた。

筆者が塩素の化学反応に強い興味をもつ理由は、塩素の生物、細胞、細胞成分に対する作用について関心があることに根ざしている。まず第一は、殺菌作用の機構についてほとんど解明されていないこと、ウイルスに対する作用については実用的な研究すらほとんど行われていないことなどがある。もう一つ興味があるのは、生物種によって塩素の毒性に著しい違いがあることで、ヒトに対する水溶液の経口、経皮毒性がきわめて弱いお蔭で、きわめて大きな公衆衛生上の利益をうけていることである。塩素はなぜ強い殺菌作用をもつのか。塩素に強い細胞毒性があるのに有害性が少ないのは何故か。このことを解明する鍵は、塩素の化学物質に対する作用に著しい特異性があることを検討すればよいと考えられる。

すべての化学反応がそうであるように、殺菌作用においても、生体成分との化学反応でも、塩素の反応性は反応する物質の化学構造と反応条件とによって規定される。

物質の化学的性質と条件の多様性による反応の多様性を追究することは、塩素の生物体に対する作用の多様性を研究するための基本となるであろう。

本稿では塩素の化学反応を中心にまとめてみたが、前記の総説¹⁾に引用した文献は極力引用しないこととした。そのような関係もあって、本稿では文献の収集には重点を置かず、既知の知識に対して新しい観点から評価を与えることに主眼を置いた。必要があれば、「変異原と毒性 第7集」の引用文献を参照してほしい。

有効塩素の遊離型と結合型

有効塩素 available chlorine あるいは活性塩素 active chlorine とは何かという、ほとんど疑念をさしはさむ余地のない概念についての説明が、意外なことに、人によってそれぞれ多少趣きの異なった表現を用いている。本稿では酸化反応能および塩素化反応能のある塩素ということにしておきたい。そのような反応性を持った物質は、塩素分子 Cl_2 以外は $-\text{O}-\text{Cl}$ か $>\text{N}-\text{Cl}$ の化学型を持っていると考えてよいと思われる。酸化反応で物質が酸化あるいは脱水素をうけるにともない、活性塩素は Cl^- に変化して反応性を失う。塩素化反応の際には、たとえば

であれば、活性塩素が他の活性塩素に変換したことで、活性塩素の総量は不変である。しかし、炭素化合物との反応で $-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{Cl}$ 化合物を生成すると、塩素は反応性を失って不活性塩素になる。

つまり有効塩素、活性塩素がその反応性を発揮した後に、有効塩素、活性塩素として存在する場合と、有効性のない不活性塩素に変換する場合とがあって、後者の場合を塩素消費 chlorine consumption あるいは塩素要求 chlorine demand などという。

また、一般に活性塩素という時には、単に反応性を持つ塩素原子という「質」を示す意味に使われるが、有効塩素 available chlorine とよぶ時には、反応力をもった塩素の「量」を表現しようとする意味が伴っている。

Palin²⁾ は有効塩素という語が人為的な概念であって、塩素処理に用いる薬剤の強さや能力と、加えた塩素量や水中の残留量など多様な要素を含んだものを表わす標準の尺度になると記述している。有効塩素量は KI と反応した時 I_2 を遊離する能力をもって表現され、 KI から I_2 を遊離させるか否かが、有効塩素と不活性な塩素との鑑別方法の基本である。

有効塩素1モル分に相当する活性塩素化合物の化学形は次の通りで、 $-\text{OCl}$ あるいは $-\text{N}-\text{Cl}$ の形の活性塩素1原子が有効塩素1モルに相当する。

1/3NCl₃

このため、これらの化合形の中での有効塩素含有量は次のようになる。

Cl ₂	100 %
HOCl	135.4
NaOCl	95.4
Ca(OCl) ₂	99.2
NH ₂ Cl	138.0
NHCl ₂	165.0
NCl ₃	265.5

クロリネーションの実務の上でも、基礎的な研究の上でも、有効塩素の遊離型と結合型という区分は非常に重要である。それは遊離型にくらべて、結合型は一般に作用の強さが劣っているためである。特にアンモニウムイオンを含む水や、これと類似した性質を示す窒素化合物を含む水の処理においては、このことが重要であり、しかも結合型塩素自体が異味、異臭の原因物質でもある。作用の強度について言えば、たとえば NH₂Cl は HOCl の約 1/100 で、NHCl₂ は NH₂Cl よりやや強いという。³⁾

Soper ら⁴⁻⁷⁾ は、アンモニアその他各種窒素化合物の N-クロラミンの加水分解による HOCl 生成に関して検討している。これらのデータも含めて、Robson⁸⁾ は表 1 (抜粋) に示すように N-クロラミンの加水分解定数をまとめている。

表 1. クロラミンからの HOCl 生成⁸⁾
加水分解定数 = [HOCl] [RR'/NH] / [RR'/NCl]

クロラミン	加水分解定数
Trichloroisocyanuric acid	6.71×10^{-4}
Dichloroisocyanuric acid	3×10^{-4}
1, 3-Dichloro-5, 5-dimethyl-hydantoin, 1st chlorine	2.54×10^{-4}
Monochloroisocyanuric acid	1.9×10^{-4}
1-Chloro-5, 5-dimethylhydantoin	1.14×10^{-4}
N-Chlorosuccinimide	6.6×10^{-5}
N-Chlorosulfamate	$? \times 10^{-6}$
Dichloramine-T	8×10^{-7}
Chloramine-T	4.9×10^{-8}
Ammonia monochloramine	2.8×10^{-10}
Albuminoid chloramines	up to 10^{-20}

I

II

III

IV

Robson⁸⁾によれば、クロラミンの作用力は主として加水分解による HOCl の生成に依存しており、加水分解定数が 10^{-4} 以上のものは HOCl と同じ殺菌力があり、 10^{-6} 以上までのものは HOCl より弱い、それでも殺菌作用を示すだけの HOCl 濃度は得られるとしている。また、 10^{-10} レベルのものでは消毒作用は期待できるものの、“bactericidal”でなくむしろ“bacteriostatic”と見るべきだとの見解を引用している。⁹⁾ また、同時にクロラミン自体に殺菌作用のあるものもあるが、その作用は同濃度の HOCl の数%に過ぎないとも記述している。

表 1 に見る ように 10^{-4} 以上のものにはイソシアヌル酸 (I) の 3 種類の N-クロル体 (モノ, ジ, トリ) と、ジクロロジメチルヒダントイン (II) の二つの塩素が含まれている。N-クロロサクシニイミド (III) は 10^{-5} , N-クロロスルファミン酸 (IV) は 10^{-6} である。また、 10^{-10} レベル以下のものとしては、NH₂Cl とアルブミノイドクロラミンが挙げられる。

しかし、Higuchi らは¹⁰⁻¹²⁾ N-クロロサクシニイミド (III) その他二、三の N-クロラミンから他の含窒素化合物への塩素の転移速度がこれらの N-クロラミンの HOCl への加水分解速度より速く、したがって、HOCl を経由しないでクロリネーションが起ることを報告している。筆者も N-クロラミンの作用力をすべて HOCl 生成の多少によって説明するのは適当でないと考えている。筆者らの研究過程で得られたデータは、まだ断片的なものに過ぎないが、有効塩素の反応機序には上記の加水分解定数の大小では説明しきれないものが多数あるからである。

以上に述べたことと密接な関連があるが、有効塩素の有効性を考える上で重要な意義をもつ遊離型と結合型との区別も、学問的に納得できるような定義づけをすることが困難である。従来から実用上の概念として遊離型と結合型の区別は、明確なようであるが、文献的には定義づけのはっきりしたものは見当たらない。言語表現から言えば、日本語でも英語でも、何かと結びついたものが結合型 (combined) で、結びつかないで離れているものが遊離型 (free) であろうが、この定義は全く無意味であ

表 2. 残留塩素の分離分析法¹³⁾の比較

方 法 名	発 色 試 薬 または 滴 定 試 薬	分 離 分 析 の 条 件			
		遊離塩素	モノクロラミン	ジクロラミン	総 塩 素
電流滴定法	フェニルアルシン オキサイド	pH 6.5—7.5	pH 6.5—7.5 KI 10 mg/100 ml 試料	pH 4 KI 50 mg/100 ml 試料	同 左
DPD 滴定法	N,N-ジエチル-p- フェニレンジアミ ン (DPD) 硫酸第一鉄アンモ ニウム (FAS)	pH 6.2—6.5	pH 6.2—6.5 KI 0.5mg/100ml 試料	pH 6.2—6.5 KI 1 g/100 ml 試料	同 左
DPD 比色法	DPD	同 上	同 上	同 上	
SNORT 法 (安定 化中性オルトトリ ジン法)	中性オルトトリジ ン (NOT)	pH 6.5—7.5	pH 6.5—7.5 KI 2 mg/100 ml 試料	KI 2 mg/100 ml 試料 H ₂ SO ₄ 酸性 30秒後中和	
ロイコクリスタル バイオレット法	ロイコクリスタル バイオレット (LCV)	pH 4	—	—	pH 4 KI 1.5mg/100ml 試料
シリンガルダジン 法	シリンガルダジン (FACTS)	pH 6.6	—	—	—

る。その理由は、有効塩素化合物を結合したものと遊離したものとの区分できないからである。

次節でふれることになるが、実は遊離塩素と結合塩素の分離分析の上からも、確然とした区別をつけることに問題がある。

遊離と結合の概念はごく大ざっぱに、たとえば、アンモニア窒素やアルブミノイド窒素を含むような水のクロリネーションの際に起こることがらを区別して表現するとき、実用上便利な表記法であると考えておくのが良いと、筆者は考えている。

有効塩素の測定と遊離・結合の分離分析

有効塩素の測定法は意外に沢山あり、目的や状況の推移にともなって、方法の選択にも次第に変化が生じてきた。American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation の共同出版になる水質標準試験法に収載されている方法も次第に変化し、第14版¹³⁾には残留塩素の測定法は暫定項目も含めて8項目が列記されている。このうち2項目は、ヨウ素滴定法によって総有効塩素を測る方法であるが、他の6項目は選択性のある方法である(表2)。このほか、従来、多用された酸性のオルトトリジン法にも、多くの種類があり、選択性のあるものと乏しいものとがあった。第13版には3項目あった酸性オルトトリジン法が、第14版ではすべて除かれている。

表2に第14版¹³⁾のうちの分離分析法の要点を示した。この6項目のうち、2項目が滴定法で、他は比色法である。遊離塩素の測定条件はロイコクリスタルバイオレット法を除いて、すべて中性で行うことができる。しか

し、遊離塩素、モノクロラミン NH₂Cl、ジクロラミン NHCl₂、総塩素のすべてを中性で行うるのは DPD を用いる滴定法と比色法だけである。ロイコクリスタルバイオレット法は、遊離塩素も結合塩素も pH 4 でなければ測定できない、特異な条件をもった方法である。

また、遊離塩素のみを選択的に測定するシリンガルダジン法以外では、KI を使用しない時に遊離塩素だけが反応し、KI を使用することによってクロラミン類も反応することを利用して、分離分析を行っている。これら5種類の方法に共通することは KI の使用であるが、KI の使用量は方法によってまちまちである。

たとえば、同じモノクロラミンを試薬と反応させるに必要な KI の量は、方法によって 0.5—10 mg/試料100 ml のひらきがある。KI を加えることによりモノクロラミンから遊離型の塩素 HOCl あるいは HOCl と同等の反応性をもった活性型化合物を生成することによって、モノクロラミンが遊離塩素と同様に呈色反応が起すのだと仮定すれば、いくら方法ごとに反応する相手の試薬が異なるからといって、KI の所要量が10倍以上も違うことは不自然である。したがって、試薬とクロラミンとの反応は、中間に HOCl や HOCl に相当する化合物の生成を考慮することなく、KI の添加が試薬とクロラミンとの直接の反応を促進するものだと考えるべきである。この考え方はジクロラミンに反応性を持たせるための試薬添加(KI の大量添加あるいは KI と酸の添加)でも成立すると見るのが妥当である。

これらの測定法について、もう一つ明確にして置きたい特徴がある。比色法は呈色反応によって発現した呈色

液の吸光度を測定する定量法であるが、これを二つに類別してみたい。一つは呈色反応が完全に行われ、呈色物質のモル吸光度に相当する値が得られる場合である。他の一つは、呈色反応の結果得られる吸光度が相対的に定量しようとする物質濃度と比例することを利用する場合である。表2のうちでは、DPD 比色法と SNORT 法が、前者に相当するが、ロイコクリスタルバイオレット法やシリングアルダジン法については知見がないので、いずれとも断定できない。

DPD 滴定法でクロラミンを滴定する際、KI の添加量が不足するなどの原因で、呈色反応の完了に時間がかかることがあるが、呈色反応が完了する前に滴定すると滴定値が低くなる。このことから、滴定試薬である硫酸第一鉄アンモニウムが KI の反応促進をうけながらクロラミンと反応し、DPD 試薬は単にその終末点を指示するだけ、という機構ではないことがわかる。DPD 試薬が有効塩素の作用で呈色物質に変化し、その呈色物質が有効塩素量と等価であって、呈色物質が硫酸第一鉄アンモニウムと反応して脱色し、その脱色に要する硫酸第一鉄アンモニウム量が呈色物質と等価だということになる。このことは遊離塩素の測定にも当てはめることができるはずで、つまり、それぞれの区分の有効塩素量全量を呈色物質に変換させ、その呈色物質の全量を滴定しているのが DPD 法の機構であるから、DPD 比色法も同様と考えられる。中性オルトトリジン・第一鉄滴定法¹⁴⁾でも呈色した有効塩素の全量ををはかるので、これに安定剤を加えた SNORT 法¹³⁾(比色法)も同じと考えてよい。

このような観点から、DPD 法や中性オルトトリジン法の呈色物質は、一種の有効塩素化合物と見ることができる。筆者はクロリネーションの反応機構に興味をもち、いろいろな物質の塩素消費反応と N-クロラミン型化合物の生成、ならびにそのクロリネーションに対する影響を検討している。そのような実験を行う際に、一定時間後の残留塩素を測定する場合には、その塩素消費物質による呈色物質の脱色反応が、定量操作中も続行している可能性もある。現在のところ、確実に塩素作用を停止させて、残留塩素を測定する方法がないので、このような系統の実験では、このような時間的誤差が生じることはやむを得ない。さしあたり、この誤差を最小にする手段は有効塩素の定量開始後終了までの所要時間を極度に短縮することである。

同じ観点に立つと、研究対象物質のクロリネーションを行う pH と同じ pH で残留塩素を測定することは、もっとも重要な条件である。有効塩素の作用は pH によ

って大きく左右され、通常、まったく異なる結果を得る。もし、クロリネーションの条件が中性で残留塩素測定条件が酸性であるならば、残留塩素測定のために酸性に変化させたときから、その物質は酸性での反応を受けることになり、残留塩素の定量操作中にも酸性でのクロリネーションが進行している可能性が大きい。

クロリネーションに関して温度条件の異なるデータを比較するには、たとえば Vant Hoff-Arrhenius の反応速度式を利用して反応速度を補正する方法¹⁵⁾もあるが、pH の異なるデータは単に反応速度だけでなく、反応の性質にも変化がおこっているので、補正ができない。pH に関する配慮がない実験は無価値に等しい。¹⁶⁾したがって、クロリネーションの反応機構を考えるための実験の測定方法を選ぶとすれば、酸性域での実験以外はロイコクリスタルバイオレット法を選ぶべきではなく、中性で終始 pH を変えないで測定することを考えれば DPD を用いる滴定法か比色法を選ぶべきである。筆者の経験では、DPD 法と中性オルトトリジン法との間の値に不一致がでるのは、特に総塩素測定の際に著しいと思われる。これは中性オルトトリジン法の総塩素は、硫酸酸性で 0.5-1 分間反応させたのち、中和して測定するという操作をすることと無関係ではないと考えており、説明を必要とする課題の一つである。

筆者らは DPD 法と中性オルトトリジン法について、中性での KI 添加量と呈色反応の発色速度との関係をしらべ、N-クロロサクシニイミドと N-クロロメチレンイミンについて中間的な報告をした。¹⁷⁾このほかに数種の含窒素塩基と次亜塩素酸との混合物についても同様の実験を行った。実験結果の概要を図1に示した。

縦軸は反応液に加えた KI 濃度であり、横軸は呈色反応の吸収極大 (DPD 法 550 nm, 中性オルトトリジン法 600 nm) の吸光度増加の初速度を有効塩素の濃度で除した値である。これは初速度が原則的に有効塩素濃度に比例することにもとづいて、発色速度に対する塩素濃度のばらつきの影響を補正するためである。N-クロロサクシニイミドは KI を加えなくても発色するが、呈色反応の完結に 10 分以上を要し、少量の KI の添加で速度が速くなる。DPD 法のデータで言えば NH_2Cl と NHCl_2 との間にくるクロラミンが多い。また、同一物質の KI 所要量が DPD 法と中性オルトトリジン法との間で、かならずしも同濃度の対応をしていないが、このようにして N-クロラミンの反応性を所要 KI 量で表現することは可能である。

DPD 法や中性オルトトリジン法では、このほかにトリクロラミン NCl_3 の分離定量も可能であるが、 NH_3

図 1. DPD 法および中性オルトトリジン法における KI 添加量と呈色反応の発色初速度

中性, 有効塩素濃度約 $30 \mu\text{M}$, 約 2 mg/l

1. NHCl_2 ジクロラミン
2. $\text{CH}_2=\text{N}-\text{Cl}$ N-クロルメチレンイミン
3. クレアチニン (V)+HOCl
4. クロラミン B (VI)
5. ピペリジン (VII)+HOCl
6. NH_2Cl モノクロラミン
7. N-クロルサクシニイミド (III)

以外の窒素化合物の共存は, これらの NCl_3 の測定に大きな誤差を与えることが多い. 中性オルトトリジン滴定法¹⁴⁾では, 遊離塩素として測定されるが, シュウ酸を加えても消失しないフラクションを定量して NCl_3 量をもとめる. ところが, 次亜塩素酸とシュウ酸との反応速度を低下させる物質として, イソシアヌル酸 (I), ヒポキサンチン (VIII), ジメチル尿素 (IX), ウラシル (X), ウリジン (X') などがあることがわかった.¹⁸⁾ そのため, これらの化合物が共存するとシュウ酸で消失しない遊離型塩素のフラクションが多くなり, あたかも NCl_3 が大

量に存在するような誤差を生ずる. これらの共存妨害物質のうちで, ウラシルに対する次亜塩素酸の反応の最終生成物の一つに NCl_3 があるので,¹⁹⁾ ウラシル, ウリジン等からの NCl_3 生成反応を検討するためには, 妨害を避けて NCl_3 に対する選択性の高い方法を選択する必要がある.

筆者らは DPD 滴定法とヨウ素滴定法の両者の総塩素の定量値を比較しているうちに, しばしばヨウ素法の滴定値が高い値を示すケースがあることに気付いた. ある種のたん白質 (グリアジン) を塩素処理して, そのよう

な性質をもった分画を分離する段階まで来ている。このような不一致について、その原因はまだ不明であるが、可能性を考えれば次のようになる。

① 図1に示されているように N-クロラミンの反応性は多様であるから、KI の反応促進作用では DPD との反応性を獲得できない N-クロラミンが存在する。

② ヨウ素法の測定は、酢酸酸性で行っているのに、中性では反応性を示さないクロラミンを測定したか、あるいは酸性にしたため定量操作過程で生成したクロラミンを測定した。

③ ヨウ素法では過酸化物質なども同時に測定することになるので、塩素の酸化反応で生成したクロラミン以外の酸化性物質を測定した。

広い範囲の実験で、有効塩素の測定を行って見ると、ここに記述したような複雑な要素が存在することがわかる。これらのことについてはほとんど未解決であるが、ここにもクロリネーションの機構解明の糸口があるように思われる。

クロラミン形成と塩素消費

多くの窒素化合物に種々の濃度の次亜塩素酸を反応させ、クロラミンの形成と塩素消費とを測定して作図すると種々のパターンが得られる。このパターンは塩素消費速度に合わせて経時的に変化する。通常は最終の形を重視するようであるが、精密な研究を行うには途中経過を無視することができないので、途中経過を考慮に入れると内容はかなり複雑なものになる。

このようなパターン変化を考慮したのが図2である。窒素化合物の水溶液に次亜塩素酸を加え急速に混和した瞬間の状態は理論的に図2-1 aである。原点から右上方へ延びる直線は45°で、塩素消費もクロラミン形成も起らず、加えた次亜塩素酸はすべて遊離塩素の状態が存在することを想定したものである。

(1) 結合塩素が形成されない場合

ある種の物質ではそのまま変化がおこらないか、あるいは変化が起っても分析値の上には全く変化がみとめられない(図2-1 b)。ある種の物質では垂直の矢印で示したように、そのまま塩素消費が起るが、結合塩素の生成がみとめられない(図2-2)。

(2) クロラミンが形成される場合

迅速に図2-3 aになる。この状態のまま塩素消費が起らなければ図2-3 bである。塩素消費が起る場合にはいろいろなケースがある。

(2-①) クロラミンが不安定で、塩素消費が起れば、図2-2と同じになる。この時には窒素部分に変化が起って塩素との結合部位が失われる。アミノ酸からのアルデヒドおよびニトリル形成反応²⁰⁾はその実例である。Patton ら²¹⁾が報告したように、シトシンのクロル化において、まず4-N-クロル体を生成してから5-クロル体になるものとすれば、やはり、これと同じ経過を辿ることになるが、筆者らの測定では、それほど鮮かなパターン変化は立証できない。

(2-②) クロラミンが安定で、遊離塩素の消費が起れば、図2-4を想定することになるが、遊離塩素の消費が起る時にはクロラミン部分のパターンにも変化が起るのが通常であって、反応の機構は複雑になり、典型的な最終パターンを分類しにくい。ここでは例示として図2-5、図2-6などを描いてみた。

(2-③) 塩素添加量の少いところでのみクロラミンが安定で、それ以上ではクロラミンが分解されるケースでは、不連続点曲線が生ずる。図2-7のような形が最終パターンになるものもあり、アンモニアの場合には図2-8、グリシンの場合には生成するニトリル(HCN)がすみやかに塩素を消費するので^{20,22)}図2-9のようになる。²³⁾

不連続点を形成する場合には、必ずクロラミンの形成があることは当然であるが、不連続点よりも塩素添加量の少い、こぶ型曲線の部分の有効塩素が、すべて結合塩素として測定されるとは限らず、遊離型の塩素が共存することもあるという知見を得ている。

不連続点曲線を描くケースも含めて図2について特に留意すべきことがある。それは、各図の原点からスタートして、次第に塩素を追加して注入した時に生じるパターンではなく、横軸に示したそれぞれの添加塩素量を一時に加え、一定時間後の残留塩素を測定して、図上にプロットしたものだということである。

実際のクロリネーションでは、一時に塩素を加えて処理する場合もあるが、次々に塩素が注入され、次々に窒

図 2. 窒素化合物と次亜塩素酸との反応における残留塩素のパターン変化

素化合物が水中に混入してくる場合もある。塩素の合計量と物質の合計量が等しくても、前者と後者ではパターンが全く異なることがある。その例を次に示した。

グルタミン酸の塩素消費反応は、1モルの塩素添加で1モルの塩素消費が起り、アルデヒドと NH_3 とを1モルずつ生ずる。この状態では NH_3 が存在しても有効塩

素が消失しているのでクロラミンは形成されない。2モルの塩素添加では2モルの塩素消費があつて、ニトリルを形成し、それ以上の目立った塩素消費は起らない。この最終パターンは図2-2の形になる。ところがグルタミン酸の水溶液に1:1モルの次亜塩素酸を加えて塩素消費反応を完結させたところに追加して塩素添加を行な

図 3. グルタミン酸に次亜塩素酸を作用させたときのパターン—全量添加と分割添加の比較

い、反応終了後の残留塩素をプロットしたものが図3—2である。一度に全量添加した場合(図3—1)と比較して全く異なるパターンとなり、分割添加の方が不連続点を形成し、塩素消費量も1モル近く増加する。²⁴⁾

アンモニアと次亜塩素酸との反応について、不連続点反応の概念を確立したのは Griffin ら^{25,26)} である。図4は不連続点曲線と NH_3 残留量とを模式図であらわしたものである。不連続点でアンモニアの分解がもっとも進み、残留量は最小になる。不連続点より右側では NCl_3 の形成が進行するので、残留アンモニア量は NCl_3 の形で逆に増加する。図4には塩素化反応と酸化反応のモル比と、それに対応する生成物を段階ごとに併記した。

不連続点での塩素消費量は、 NH_3 1モルについて約1.7—1.8モルである。ここでの塩素消費の主反応は N_2 生成であるとされ、その反応の中間体としてニトロキシル基 NOH が考えられている。²⁷⁾ 不連続点では NH_3 の残留量も最少になるので、不連続点反応が完結したのちに塩素を追加しても、追加分が遊離塩素として残留するだけである。¹⁸⁾ ところが不連続点形成に必要な量以上の塩素を一度に添加すると、図4に見るように塩素を消費しなかった NH_3 が NCl_3 の形で残存する。この時の塩素消費量も大体同じであるから、塩素を消費して消失した分の NH_3 については、不連続点の場合より多くの塩素を消費するような反応が起っていないなければならない。このような塩素消費反応の主な生成物として、 NO 、

NO_2 などが考えられている。²⁷⁾ したがって NH_3 の場合にも、塩素の全量添加と分割添加では反応の種類が異なることになり、このような反応の切替えが、添加する塩素の量によって支配されていることは興味深い。

ここに記載したような事実から、2種類以上の窒素化合物が共存する場合のクロリネーションについて、一つの結論が導かれる。窒素化合物が共存するということは、それぞれの窒素化合物に対する添加塩素のモル比が変化したことと同じ意味である。このことも関係して、反応が終了するまでの残留塩素の存在形は、単独の時とは異なってくる。したがって、塩素消費やクロラミン形成のパターンも異なったものとなる。

筆者が現在までに集積した実験結果から見ると、2種類の窒素化合物が共存する時のクロリネーションのパターンが、1種類ずつのパターンを加え合わせたものと完全に一致する場合も多い。しかし、明らかに反応の種類に変化が生じていることを示すものも多く、この場合には物質や塩素剤を加える順序を変えると、混合組成の全量には変化がないのに、反応が変化する。この現象を検討するためには、個々の反応の途中経過を解析して組合せを考えることが必要になり、非常に複雑である。しかし、実際のクロリネーションは、このような複雑な組合せで行われていることが多いことを認識すべきである。その意味では NH_3 の不連続点反応も、現実には常に変形を受けているものと考えるのが妥当であろう。

図 4. アンモニアの不連続点曲線概念図 (作図 澤村)

次亜塩素酸とクロラミンの酵素に対する作用を比較してみると、次亜塩素酸では失活するが、クロラミンの作用を受けにくいものもある。しかし、同一量の酵素を失活させるのに必要な有効塩素量を比較すると、両者に差のない酵素と、次亜塩素酸の方が多量の塩素を必要とするものがある。²⁸⁾ Knox ら²⁹⁾ も細菌のグルコース酸化能の低下と殺菌とについてクロロサクシニイミド (III) よりも次亜塩素酸の方が多量に必要だという結果を報告している。

大腸菌に対する有効塩素の作用は次亜塩素酸の方が速やかである。しかし、次亜塩素酸の量を限定して、反応過程で残留塩素が消失するような条件で実験すると、一定の殺菌率が得られるために必要な有効塩素量は、クロラミンの方が少ない。菌体の脱水素酵素の低下についても同じ結果が得られる。つまり、殺菌完了とともに、残留塩素も消失するようなクロラミン量と同一量の次亜塩素酸では、速やかに有効塩素が消失した後に生存細菌が

残ることになり、菌量と有効塩素量のバランスによっては次亜塩素酸の方が殺菌不完全となる。

したがって、水中に窒素化合物が共存するときの殺菌作用を考えるには、図 2 のような反応パターンを単純に想定しただけでは評価することができない。

むすび

現在、クロリネーションについては、殺菌その他の塩素処理における有効塩素そのものに関するだけでなく、有効塩素と種々の物質との反応で生成する塩素化合物の生成メカニズムについての研究も重要な課題になっている。これらの課題の解明に挑戦するためには、単に遊離塩素、結合塩素、不連続点反応等という皮相な理解では、正しい解答が得られない。クロリネーションにおける化学反応機構を根本から検討しなおすことが必要である。また、複合系の反応を考えるためにはシミュレーションを導入することが課題の一つであると考えられる。

- 1) 澤村良二, 変異原と毒性, **7**, 38 (1979).
- 2) A. T. Palin, 澤村良二訳, “新しいクロリネーションの化学と管理,” 日本曹達株式会社, 東京, 1975, p. 2.
- 3) G. C. White, “Handbook of Chlorination,” Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1972, p. 203.
- 4) F. G. Soper, *J. Chem. Soc.*, **125**, 1899 (1924).
- 5) F. G. Soper, *J. Chem. Soc.*, **127**, 98 (1925).

- 6) F.G. Soper, G.F. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 138.
- 7) R.E. Corbett, W.S. Metcalf, F.G. Soper, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1927.
- 8) H.L. Robson, Chloramines and Chloroamines, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology," Vol.4, 2nd ed. John Wiley and Sons Inc., 1964, p.913.
- 9) E. Wattie, C.T. Buterfield, *Public Health Report.*, **59**, 1661 (1944).
- 10) T. Higuchi, J. Hasegawa, *J. Phys. Chem.*, **69**, 796 (1965).
- 11) T. Higuchi, A. Hussain, I.H. Pitman, *J. Chem. Soc.*, **1969**, 626.
- 12) A. Hussain, T. Higuchi, A. Hurwitz, I.H. Pitmann, *J. Pharm. Sciences.*, **61**, 371 (1972).
- 13) "Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water," American Public Health Association, Washington D.C., 1975, p. 309.
- 14) A.T. Palin, *Water & Sewage Works.*, **1954** (2), 74.
- 15) R.E. Baumann, D.D. Ludwig, *J. AWWA.*, **54**, 1379 (1962).
- 16) 澤村良二, 変異原と毒性, **7**, 43 (1979).
- 17) 平木映子, 岡安正子, 澤村良二, 日本薬学会第99年会, 札幌, 1979.
- 18) 澤村良二, 立川眞理子, 衛生化学, 投稿中.
- 19) W.H. Jr. Dennis, V.P. Olivieri, C.W. Krusé, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **83**, 168 (1978).
- 20) H.D. Dakin, *Biochem. J.*, **10**, 319 (1916); *idem, ibid.*, **11**, 79 (1917).
- 21) W. Patton, V. Bacon, A.M. Duffield, B. Halpen, Y. Hoyano, W. Pereira, J. Lederberg, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **48**, 880 (1972).
- 22) M.F. Norman, *Biochem. J.*, **30**, 484 (1936).
- 23) 平木映子, 立川眞理子, 澤村良二, 日本薬学会第99年会, 札幌, 1979.
- 24) 立川眞理子, 平木映子, 澤村良二, 日本薬学会第99年会, 札幌, 1979.
- 25) A.E. Griffin, *J. AWWA.*, **32**, 1187 (1940).
- 26) A.E. Griffin, N.S. Chamberlin, *J. NEWWA.*, **55**, 371 (1941).
- 27) G.C. White, "Handbook of Chlorination," Van Norstrand Reinhold Company, New York, 1972, p. 199, 200.
- 28) 澤村良二, 吉田京子, 衛生化学, **22**, 345 (1976).
- 29) W.E. Knox, P.K. Stumpf, D.E. Green, V.H. Auerbach, *J. Bacteriol.*, **55**, 451 (1948).