衛生化学
EISEI KAGAKU
26 (3) 129-135 (1980)

三塩化窒素の生成および定量に対するイソシアヌル酸の影響

澤村良二, 立川真理子

日本大学理工学部薬学科¹⁾

Studies on the Formation and Determination of Nitrogen Trichloride under Coexistence of Isocyanuric Acid

RYOJI SAWAMURA and MARIKO TACHIKAWA

Department of Pharmacy, College of Science and Technology, Nihon University¹⁾

(Received January 24, 1980)

Nitrogen trichloride (NCl_3) is considered as a material with unpleasant odor and causing eye irritation in swimming pool. The formation of NCl_3 depends on pH and molecular ratio of chlorine to ammonia.

When NCl_3 was measured by Palin's neutral *ortho*-tolidine method with oxalic acid, false NCl_3 not extracted with CCl_4 was observed in the determination of chlorine solution containing a certain organic nitrogen compound such as isocyanuric acid (ICA), hypoxanthine, and dimethyl urea. The false NCl_3 disappeared by lengthening the contact time with oxalic acid.

In order to measure NCl_3 without influence of coexistence of these compounds, NCl_3 was extracted with CCl_4 , and the chlorine of NCl_3 in CCl_4 layer was measured by iodometric method.

By use of this CCl_4 -extraction method, the effect of ICA on the formation of NCl_3 from ammonia and chlorine was studied. The quantity of NCl_3 formed decreased by the addition of ICA. Isocyanuric acid had the same effect even when ammonia in solution was in the chemical form of monochloramine (NH_2Cl), and dichloramine (NHCl_2).

When the dose of chlorine was less than that of breakpoint, ammonia in solution was decomposed without producing NCl_3 . Thus the separate addition of chlorine gave a practical effect on the decrease of NCl_3 in the procedure of breakpoint chlorination.

Keywords—nitrogen trichloride; mono- and dichloramine; chlorination; breakpoint phenomenon; residual ammonia nitrogen; separate chlorination; neutral *ortho*-tolidine method; isocyanuric acid; hypoxanthine; dimethyl urea

まえがき

水道や水泳プールのクロリネーションによって生成する三塩化窒素 (NCl_3) は揮発性の物質で、水道水の不快な臭いの原因の一つであり,²⁾ また、水泳プールで目に刺激を与える物質であるとされている。³⁾

White は NCl_3 の生成における pH と塩素：アンモニ

ア性窒素との関係を記載し、 NCl_3 の生成は pH が低いほど起こりやすいとし、^{4a)} 塩素とアンモニア性窒素の比をモル比で表わすと、pH 5 以下では 1:1 で、pH 7 付近では 1:2 (不連続点付近)、pH 9 では 1:5 を越えるあたりから NCl_3 が生成するとしている。また Palin は遊離塩素が存在しないときは、 NCl_3 もほとんど生成し

1) Location: 1-8 Kandasurugadai Chiyoda-ku, Tokyo (東京都千代田区神田駿河台1-8)。

2) D.B. Williams, J. AWWA., 58, 249 (1966)。

3) A.T. Palin, Proc. Nat. Assoc. Baths Superintendents., 20, 78 (1950)。

4) a) G.C. White, "Handbook of Chlorination," Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1972, p. 195; b) Idem, *ibid.*, p. 195, p. 298, p. 379。

ていないとしている。⁵⁾

NCl_3 を他の有効塩素と区別して測定する方法に、DPD 法,⁵⁾ 中性オルトトリジン法⁶⁾ などがある。中性オルトトリジン法では、遊離塩素測定操作を行う時、その分画の読み取り値には、遊離塩素の全量と NCl_3 の 2 分の 1 量が含まれている。このことを利用して NCl_3 を定量する方法が二つ記載されている。一つは試料溶液にシュウ酸を加えて遊離塩素のみを分解する方法である。遊離塩素は 15 分以内に完全に分解されるが、 NCl_3 は残っている。そこで 15 分後に遊離塩素測定操作を行って、その読み取り値を 2 倍して NCl_3 とすることができる。他の一つは試料溶液を四塩化炭素 (CCl_4) 抽出して NCl_3 のみを除去する方法である。まず試料溶液を CCl_4 で抽出して NCl_3 を除いた後、遊離塩素測定操作を行い、実際に存在する遊離塩素の値を得る。次に、同一試料について、抽出を行わずにただちに遊離塩素測定操作を行う。この読み取り値から、実際に存在する遊離塩素の値を差し引いた値が、 NCl_3 の 2 分の 1 に相当するので、2 倍して NCl_3 とすることができる。

著者が、今回遊離塩素とイソシアヌル酸 (以下 ICA と記す) の混合水溶液について、この二つの方法で測定を行ったところ、両法の結果に大きな違いがあることがわかった。すなわち、後者の方法では、 CCl_4 抽出の前後で遊離塩素としての滴定値に変化がないにもかかわらず、前者の方法では、シュウ酸で消えない塩素が存在し、あたかも NCl_3 が存在するような結果が得られた。このような現象は ICA 以外に、ジメチル尿素、ヒポキサンチンなどについても認められた。

水溶液中の NCl_3 は CCl_4 によって効率よく抽出されるので、 CCl_4 層についてヨウ素法により定量することができる。^{6,7)} この方法によってアンモニアと塩素の不連続点反応における NCl_3 生成量に対する ICA の影響を検討したところ、ICA の存在によって生成する NCl_3 量は減少した。そこで反応条件と NCl_3 生成量の関係について検討を加えたので報告する。

実験方法

実験材料および試薬 有機窒素化合物——ヒポキサンチン、ジメチル尿素、ピログルタミン酸 (いずれも東京化成製特級)。イソシアヌル酸 (四国化成製) は熱湯中より再結晶を 2 回行った。

塩素剤——次亜塩素酸ナトリウム (和光純薬製)。クロラミン B (東京化成製)。ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム (四国化成製)。トリクロロイソシアヌル酸 (日産化学製)。グルタミン酸脱水素酵素液 (PL 社製)。塩化アンモニウム以下、その他の試薬はできるだけ特級を用いた。

測定法 中性オルトトリジン法による、遊離塩素、モノクロラミン (NH_2Cl)、ジクロラミン (NHCl_2) の分離定量⁶⁾——遊離塩素量は、試料溶液 100 ml を pH 約 6 のリン酸-ヘキサメタリン酸緩衝液 5 ml と中性オルトトリジン溶液 5 ml の混合液中に加えて青色に呈色させ、ただちに硫酸第一鉄アンモニウム溶液 (1.0 ml が 0.1 mg Cl に相当する) で無色となるまで滴定して得る。 NCl_3 を含まない時は、この値が遊離塩素である。

NH_2Cl 量は、遊離塩素滴定後さらに 0.2% ヨウ化カリウム溶液 1 ml を加えた時に呈色する部分を滴定した値である。

NHCl_2 量は、 NH_2Cl 滴定後 6% 硫酸溶液 1 ml を加えて呈色させ、1 分後に 5% 炭酸水素ナトリウム溶液を加えた後に滴定して得た値である。

NCl_3 の定量——1. シュウ酸を用いる中性オルトトリジン法⁶⁾: リン酸-ヘキサメタリン酸緩衝液 (pH 約 6) 5 ml, 2% シュウ酸 5 ml を混合し、これに試料溶液 100 ml を加える。15 分間放置後、5% 炭酸水素ナトリウム溶液と、中性オルトトリジン溶液と 5 ml をずつ加えて、青色が消えるまで硫酸第一鉄アンモニウム溶液で滴定する。この滴定値から得られた有効塩素量の 2 倍したものを NCl_3 の塩素量とする。

2. CCl_4 抽出によるヨウ素滴定法: NCl_3 を含む試料溶液 100 ml に対して 10 ml の CCl_4 を加えて振とうし、 CCl_4 層を分取する。この CCl_4 層を 2% シュウ酸 5 ml とリン酸-ヘキサメタリン酸緩衝液 5 ml との混合液で洗った後、共栓三角フラスコ中に移し、50% 酢酸溶液 10 ml とヨウ化カリウム 0.5 g を加えてよく振り、水溶液中に遊離したヨウ素を 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、得られた塩素量を NCl_3 の塩素量とする。

酵素によるアンモニア性窒素の定量⁸⁾——チオ硫酸ナトリウム溶液を加えて残留塩素を消した試料溶液 1 ml に、ジヒドロニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (NADH) + α -ケトグルタル酸溶液 1 ml, グルタミン

- 5) "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 14th ed. American Public Health Association, Washington DC, 1975, pp. 331-333.
- 6) A. T. Palin, *Water & Sewage Works.*, **101**, 74 (1954).
- 7) C. T. Dowell, W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 896 (1971).
- 8) 澤村良二, 吉田京子, 平木映子, 衛生化学, **24**, 96 (1978).

Fig. 1. Residual Chlorine after Contact with Oxalic Acid

A: chlorine (NaOCl) $5.45 \times 10^{-5} \text{ M}$; B: pyroglutamic acid $5.24 \times 10^{-5} \text{ M}$, chlorine $5.24 \times 10^{-5} \text{ M}$; C: NH_4Cl $4.85 \times 10^{-5} \text{ M}$, chlorine $33.38 \times 10^{-5} \text{ M}$; D: ICA $2.32 \times 10^{-4} \text{ M}$ (30 mg/l) $\cdots\cdots$, $15.47 \times 10^{-4} \text{ M}$ (200 mg/l) $\cdots\cdots$, chlorine $4.48 \times 10^{-5} \text{ M}$; E: hypoxanthine $5.10 \times 10^{-5} \text{ M}$ $\cdots\cdots$, $20.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ $\cdots\cdots$, chlorine $5.10 \times 10^{-5} \text{ M}$; F: dimethyl urea $5.07 \times 10^{-5} \text{ M}$, chlorine $5.10 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Each organic nitrogen compound and chlorine were previously reacted for 10 min, in the Sample Solution to the mixture of 5 ml of 2% oxalic acid and 5 ml of hexametaphosphate buffer, 100 ml of sample solution was added and left each contact time. The residual chlorine was titrated with ferrous ammonium sulfate solution, after the addition of 5 ml of 5% sodium bicarbonate and of neutral *o*-tolidine solution.

酸脱水素酵素溶液 0.02 ml を加えて、15 分後に 340 nm の吸光度を測定する。吸光度の減少量から検量線法によってアンモニア性窒素の量を求めた。

結果と考察

I. 遊離塩素とシュウ酸との反応に対する共存物質の影響

有効塩素約 $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ (3.5 mg/l) を含む次亜塩素酸ナトリウム水溶液に種々の有機窒素化合物を当量ないし 2—4 倍モルの割合で加えて 10 分間反応させた後、中性オルトトリジン法で遊離塩素、 NH_2Cl 、 NHCl_2 を測定した。有機窒素化合物としてピログルタミン酸、ICA、ヒポキサンチン、ジメチル尿素を加えた時、塩素消費はなく、すべて遊離型として測定された。

上記の有機窒素化合物-塩素溶液に 2% シュウ酸を加え、中性オルトトリジン法で NCl_3 測定を行った。その時のシュウ酸との反応時間と残留塩素との関係を Fig. 1 に示す。塩化アンモニウムについては、約 7 倍モルの塩

素を加えて NCl_3 を生成させた後シュウ酸と反応させた。

次亜塩素酸ナトリウムだけを含む水溶液中の塩素は、2% シュウ酸を加えると 5 分以内に消失する。有機窒素化合物のうちピログルタミン酸が共存しても消失速度には変化がない。しかし、ICA、ヒポキサンチン、ジメチル尿素が共存する時には消失速度が遅くなり、共存物質の濃度が高くなるほど遅延が著しい。

以上のことから、水溶液中の遊離塩素とシュウ酸との反応は、共存する物質によっては反応速度が遅くなり、遊離塩素が残留するため NCl_3 の測定値に正の誤差を与えることがわかった。

II. NCl_3 の CCl_4 抽出および定量

次亜塩素酸と塩化アンモニウムとを濃度をかえて反応させ、生成した NCl_3 の塩素量を、シュウ酸を用いる中性オルトトリジン法と、 CCl_4 抽出によるヨウ素滴定法を用いて測定し比較した。その結果を Table I に示す。

TABLE I. NCl_3 formed from Chlorine and AmmoniaComparable Results by Neutral *ortho*-Tolidine Method^{a)} and by CCl_4 Extraction Method^{b)}

Chlorine dose	Formed NCl_3 as chlorine mg/l measured by	
	N. <i>o</i> -tolidine ^{a)}	CCl_4 extract. ^{b)}
5.35	0	0
10.70	2.85	2.48
22.93	4.86	4.41

$\text{NH}_3\text{-N}$ 0.68 mg/l, pH 6.3 (1/150M phosphate buffer).

a) Nitrogen trichloride was determined according to the procedure described in Fig. 1. The contact time with oxalic acid was 15 min.

b) Nitrogen trichloride in 100 ml of sample solution was extracted with 10 ml of CCl_4 . The CCl_4 layer was transferred to the flask in which 10 ml of 50 % acetic acid and 0.5 g KI were previously placed, and shaken well. The released I_2 was titrated with 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution.

CCl_4 抽出によるものがやや小さい値を示した。試料溶液からの NCl_3 の抽出は溶液量の 10 分の 1 量の CCl_4 で 1 回行っているが、Palin はこの条件ではほぼ完全に抽出されるとしている。⁶⁾ 著者らもこの抽出条件で支障のないことを認めた。Dowell らは CCl_4 抽出した NCl_3 の酸性でのヨウ化カリウムによる還元では、一部が窒素ガスになり、 NCl_3 の有効塩素をすべて測定することはできないとしている。⁷⁾ Palin は CCl_4 中の NCl_3 のヨウ素滴定法の回収率を 91% と報告している。⁶⁾ したがって、Table I における定量値の差はこのような定量操作上の誤差の一因であると考えられる。

NCl_3 を CCl_4 で抽出する時の共存物質の影響を見るため、中性の次亜塩素酸溶液、中性でアンモニア-次亜塩素酸反応によって生成した NH_2Cl と NHCl_2 、クロラミン B 溶液、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム溶液を CCl_4 で抽出したが、これらの有効塩素は移行しなかった。

トリクロロイソシアヌル酸の場合には、有効塩素はわずかに CCl_4 層に移行するが、 CCl_4 層を 2% シュウ酸溶液で洗うことにより消失する。また、中性の次亜塩素酸溶液中に ICA やヒポキサンチンが共存する場合も、その有効塩素は CCl_4 層には移行しなかった。

以上のことから、 NCl_3 を CCl_4 抽出する方法は、ICA などの干渉物質が共存する時の NCl_3 の定量に適している。

III. 三塩化窒素生成に対するイソシアヌル酸の影響

pH 6.3 で、ICA 濃度がそれぞれ 0.5, 30, 200 mg/l,

Fig. 2. Effect of Isocyanuric Acid on the Formation of NCl_3

pH 6.3 (1/150M phosphate buffer), $\text{NH}_3\text{-N}$ 0.68 mg/l ($4.85 \times 10^{-5}\text{M}$), reaction time 1 hr.

Chlorine of NCl_3 was measured by CCl_4 extraction method described in Table I.

ICA concentration; —●—: 0 mg/l, —□—: 5 mg/l, ...×...: 30 mg/l, —○—: 200 mg/l.

アンモニア性窒素 0.68 mg/l を含む水溶液に、次亜塩素酸を加え、生成した NCl_3 を CCl_4 で抽出し、ヨウ素法で滴定した。その結果を Fig. 2 に示す。

NCl_3 の生成量は、加える次亜塩素酸の量が多くなるにつれて増加するが、ICA の共存により減少がみられる。ICA 濃度が増加するにつれて NCl_3 量は減少するが、その効果は ICA が 30 mg/l 以上になるとほぼ一定になる。

そこで NCl_3 の測定と並行して反応液についてヨウ素法による総塩素の測定および酵素法によるアンモニアの測定を行った。その結果をモル濃度であらわし、Table II に示す。

不連続点付近の実験（モル比 1.9）では、 NCl_3 の生成がみとめられず、ICA を含まないものは、総残留塩素、残留アンモニアも極小値となっている。しかし、ICA が共存すると塩素消費とアンモニアの分解が抑制され、不連続点に変化が起こる。

モル比が 3 を越える実験では、 NCl_3 が認められ、 NCl_3 量と関連してアンモニア量も増減している。特にモル比 3.36 で行った実験の場合は、 NCl_3 の生成がみとめられ、残留アンモニアも存在する。このとき、 NCl_3 の塩素と残留アンモニアとのモル比は Table II に示すように約 3:1 である。このモル比 3.36 の条件下では、 NCl_3 と共存する有効塩素は主として遊離塩素であり、 NCl_3 以外のクロラミンはほとんど存在せず、また遊離アンモニアも存在する可能性がない。⁹⁾ NCl_3 の N:Cl モル比の理論値が 1:3 であるから、これは NCl_3 が残

TABLE II. Effect of ICA to the Residuals in the Mixture of Chlorine and Ammonia

Molecular ratio $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$	Chlorine dose $\times 10^{-5}\text{M}$	ICA dose $\times 10^{-5}\text{M}$	Total residual chlorine $\times 10^{-5}\text{M}$	Residual $\text{NH}_3\text{-N}$ $\times 10^{-5}\text{M}$	Formed NCl_3 as chlorine $\times 10^{-5}\text{M}$
1.96	9.17	0	0.26	0.48	0
		4.85	6.53	2.60	0
		24.25	6.53	2.88	0
3.36	15.28	0	6.79	0.86	2.35
		4.85	6.79	0.31	1.31
		24.25	6.79	0.31	1.04
4.72	22.91	0	15.11	2.19	4.17
		4.85	14.59	1.71	3.91
		24.25	14.12	1.13	2.21

Initial $\text{NH}_3\text{-N}$ $4.85 \times 10^{-5}\text{M}$, pH 6.3 1/150M phosphate buffer, reaction time 1 hr.

Total residual chlorine was measured by iodometric method. Chlorine of NCl_3 was measured by CCl_4 extraction method described in Table I. Ammonia nitrogen was measured by enzymic method using 'glutamate dehydrogenase' after the chlorine in sample solution was removed by sodium thiosulfate.

TABLE III. Nitrogen Trichloride formed by Separate Addition of Chlorine to Ammonium Chloride Solution

Constitution of the experiments	Added chlorine $\times 10^{-5}\text{M}$ Preparations		
	I	II	III
	First added Second added	First added Second added	First added Second added
	4.90 21.44	7.23 18.25	12.25 14.08
Formed NCl_3 as $\text{Cl}_2 \times 10^{-5}\text{M}$			
Controls			
No. 1 $\text{NH}_3 + \text{Cl}_2$ (1 st.) $\xrightarrow{1 \text{ hr}}$ titration	0	0	1.74
No. 2 $\text{NH}_3 + \text{Cl}_2$ (1 st. + 2 nd.) $\xrightarrow{1 \text{ hr}}$ titration	4.55	4.42	5.14
No. 3 $\text{NH}_3 + \text{ICA}$ (30 mg/l) + Cl_2 (1 st. + 2 nd.) $\xrightarrow{1 \text{ hr}}$ titration	2.75	2.27	3.10
Experiments			
Exp. 1 $\text{NH}_3 + \text{Cl}_2$ (1 st.) $\xrightarrow{1 \text{ hr}}$ + Cl_2 (2 nd.) $\xrightarrow{20 \text{ min}}$ titration	3.75	3.11	2.03
Exp. 2 $\text{NH}_3 + \text{Cl}_2$ (1 st.) $\xrightarrow{1 \text{ hr}}$ + ICA (30 mg/l) + Cl_2 (2 nd.) $\xrightarrow{20 \text{ min}}$ titration	2.39	2.15	2.03

$\text{NH}_3\text{-N}$: $4.85 \times 10^{-5}\text{M}$, pH 6.3 (1/150M phosphate buffer).

Chlorine of NCl_3 was measured by CCl_4 extraction method described in Table I.

留アンモニアとして、グルタミン酸脱水素酵素を用いた測定方法によって測定されたものと考えられる。

IV. 残留アンモニア量と NCl_3 生成の関係

塩素-アンモニアの反応では残留塩素の不連続点の形成と関連して残留アンモニア量にも不連続点が認められる。このことについては、Griffin らの報告⁹⁾を引用した White の不連続点図からも明らかである。⁴⁰⁾そこで添加塩素の総量を、アンモニアの約5倍モルとし、この塩素を Table III の Exp. 1, Exp. 2のように、2回に

分けて作用させる実験を試みた。

分割した作用塩素量は I—III の3種である。対照として、第1回目の塩素量だけを反応させたものと、全量を1度に作用させたものについても生成する NCl_3 を測定した。第1回目の塩素添加で NCl_3 を生成していないものも、第2回目の塩素添加によって、 NCl_3 を生成した。

塩素の全量を1度に加えた Control No. 2 と比べて、塩素を2度に分けて加えた Exp. 1 の NCl_3 生成量は、減

9) a) A.E. Griffin, N.S. Chamberlin, *J. NEWWA.*, **55**, 371 (1941); b) A.E. Griffin, *Fifth Annual Water Conf. Proc. Engrs. Soc. Western Penn.*, **1944**, 27.

少する。この実験で、I, II, IIIの第1回目の塩素添加量は、それぞれアンモニアに対してモル比約1.0, 1.5, 2.5, であるが、この範囲では第1回目の塩素添加量が多くなるにしたがい、2回目の塩素添加による NCl_3 の生成量は減少している。不連続点以前の塩素添加量では、添加塩素量が増加するに従って、残留アンモニアが減少するので、このことと Exp. 1 の実験結果が一致している。Exp. 2 は2回目の塩素添加の際に ICA を加えた実験であるが、Exp. 1 よりさらに NCl_3 生成量は減少する。IIIの場合には、Control No. 1 のデーターが示すように、第1回目の塩素作用で、すでに NCl_3 の生成が認められる。これに2回目の塩素を加えても Exp. 1 のデーターのとおり、 NCl_3 の増量はわずかであり、Exp. 2 との比較から明らかなように、ICA 添加による減少も認められない。

V. 三塩化窒素の生成機構と ICA による抑制効果についての考察

NCl_3 生成反応を含むアンモニア-次亜塩素酸の不連続点反応については種々の報告があるが、不連続点塩素処理の反応論に関する Saunier らの報告¹⁰⁾では、次のような反応経路を想定している。

本報に記載した著者らの知見および Griffin らのアンモニア-次亜塩素酸反応の知見⁹⁾を総合すると、中性溶液中でのアンモニアからの NCl_3 および N_2 生成と、反応モル比（次亜塩素酸/アンモニア）との関係は次のようになる。

不連続点を形成するモル比以下では NCl_3 生成反応は起こらず、 N_2 生成を主反応とする塩素消費のみである。 N_2 生成に必要な塩素消費量はアンモニアモルに対して1.5モルであり、実際の不連続点では通常1.7—1.8モルの塩素消費があるので、 N_2 生成以外の塩素消費反応が多少起こっているものと考えられる。¹¹⁾ 不連続点を形成するモル比以上では、塩素消費と NCl_3 生成がおこるため、 NCl_3 型の残留アンモニアが増加するので N_2 生成反応は減少しなければならない。さらに NCl_3 生成は、添加塩素のモル比が大になるほど増大するので、それにつれて N_2 生成の減少が著しくなるはずである。

このように不連続点を形成するモル比以下での塩素化反応では $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NHCl}_2$ が主で、同時に塩素消

費を伴う酸化反応 $2\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{HCl}$ もあり、不連続点を形成するモル比以上での塩素化反応は $\text{NHCl}_2 \rightarrow \text{NCl}_3$ が主となって、塩素消費を伴う、 $2\text{NHCl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{HCl}$ が抑制されるという想定が成り立つ。

Table II および III の結果をまとめてみると、次のようになる。すなわち、 NH_3 からだけでなく、 NH_2Cl , NHCl_2 , から NCl_3 が生成する。また、 NH_3 に不連続点以下の塩素を作用させると、モル比によっては残留する NH_3 , NH_2Cl , NHCl_2 などの窒素合計量は減少するので、これに塩素を追加した場合 NCl_3 の生成量も減少する。ところが、ICA が共存する時には、 NH_3 に不連続点以下の塩素を作用させると、残留する NH_3 量 (NH_3 , NH_2Cl , NHCl_2 を含む) は、むしろ増加している。その一方、ICA の NCl_3 生成抑制作用は、 NH_3 からの NCl_3 生成の場合だけでなく、 NH_2Cl , NHCl_2 からの NCl_3 生成の場合にも認められる。以上のことから、ICA による NCl_3 生成抑制の直接の原因は、溶液中の NH_3 および NH_2Cl , NHCl_2 の分解、消失によるものではないことが明らかになった。

したがって、 NCl_3 生成に対する ICA の抑制機構を解明するためには、 NH_3 の塩素処理における塩素化反応および塩素消費反応の関係など、 NCl_3 生成に関する基本的な機構の検討を、より詳細に行うことが必要であると考える。

結 論

1. 中性における NH_3 の塩素処理で NCl_3 が生成するには、反応時に NH_3 , NH_2Cl , NHCl_2 のいずれかが存在し、かつ、これらのアンモニア性窒素に対して不連続点を越える有効塩素が添加されていることが条件となる。不連続点では NCl_3 はほとんど生成せず、また、 NH_3 および NH_2Cl , NHCl_2 もほとんど残留しないので、塩素の分割添加によって不連続点処理を行えば、生成する NCl_3 量を減少させることができる。

2. 塩素安定剤として利用されている ICA は、 NH_3 からの NCl_3 生成量を減少させることを見出した。この NCl_3 生成抑制効果が認められる ICA 濃度は、通常の塩素安定効果を現わす濃度と一致する。

3. 中性オルトトリジン法による NCl_3 の分離定量においてシュウ酸の遊離塩素分解性が利用されているが、シュウ酸による遊離塩素分解反応の反応速度を低下させる物質があることを見出した。そのような物質として、ICA, ヒポキサンチン, ジメチル尿素などがあり、これ

10) B.M. Saunier, R.E. Selleck, *J. AWWA*, **71**, 164 (1979).

11) 澤村良二, 変異原と毒性, **7**, 39 (1979).

らの共存下では、中性オルトトリジン法による NCl_3 の測定値に正の誤差が生じ、 NCl_3 が存在しない場合でもあたかも NCl_3 が存在するような結果を与える。しか

し、 Cl_4 によって直接 NCl_3 を抽出して測定する方法をとれば、ICA などが共存していても、ほぼ定量的に NCl_3 を測定することができる。