アンモニア性窒素を含む海水の塩素処理

山本耕司,^a 鶴保謙四郎,^a 山本 攻^a

山本 武,^a 加藤敬香,^a 近藤雅臣^b

大阪市立環境科学研究所^a

大阪大学薬学部^b

Chlorination of Sea Water containing Ammonia Nitrogen

KOHJI YAMAMOTO,^a KENSHIRO TSURUHO^a,

OSAMU YAMAMOTO,^a TAKESHI YAMAMOTO^a,

YOSHIKO KATO^a, and MASAOMI KONDO^b

Osaka City Institute of Public Health and Environmental

Science,^a 8-34, Tohji-cho, Tennohji, Osaka, Japan and

Faculty of Pharmaceutical Science, Osaka University,^b

1-6, Yamadaoka, Suita, Osaka, Japan

(Received January 7, 1982)

In order to elucidate the behavior of chlorine in sea water, the chlorination and bromination of artificial sea water containing ammonia nitrogen were made.

The concentration of residual oxidants (CRO) after chlorination for one hour increased proportionally with increasing the concentration of chlorine added, and reached to the maximum point (MP). The molar ratio of ammonia nitrogen *versus* chlorine at MP varied in the range of 1:0.87 to 1:1.29 with the concentration of ammonia nitrogen (0.7—2.8 mg/l). CRO decreased above MP, and arrived the minimum at the molar ratio of 1:2.5. The ammonia nitrogen almost disappeared. This ratio was considered to be the break point (BP). Monochloramine comprised much of the oxidants below BP, while free bromine was dominant above BP.

In the bromination of artificial sea water, the molar ratio of BP was similar to that in the chlorination. However, the concentration of residual bromine after bromination for one hour below BP did not increase with increasing the concentration of bromine added, and MP was not observed. Below BP, monobromamine decreased rapidly with time and tribromamine only remained after one hour. The reaction of ammonia nitrogen with bromine was more rapid than chlorine. A similar behavior was observed in natural sea water containing ammonia nitrogen.

Keywords—chlorination; bromination; break point; chlorine; bromine; ammonia nitrogen; sea water

緒 言

沿岸および汽水域に位置する発電所では、冷却用海水にanti-fouling 剤として塩素を注入している。また海洋性レクリエーション需要の増大に伴って、海水を用いた遊泳用プールなども作られ、消毒剤として塩素が用いられている。¹⁾ Anti-fouling 剤および消毒剤などとして、

海水に注入された塩素により生成する残留酸化剤の挙動を知ることは、残留酸化剤が環境水中へ放出されたときの影響を知るために不可欠である。近年、海水中に注入された塩素の挙動に関する検討が数多くなされており、注入された塩素が海水中の臭素イオンを酸化し、次亜臭素酸イオン、すなわち遊離臭素を生成することが知られ

ている。²⁾ ところが、沿岸および汽水域の海水中では、塩素との反応物質として臭素イオンの他に、アンモニア性窒素の存在を考慮する必要がある。アンモニア性窒素は、遊離塩素および遊離臭素と反応して結合型の残留酸化剤を生成する。しかし、塩素と臭素イオンおよびアンモニア性窒素の挙動を、定量的に検討したものはほとんどない。^{3,4)}

著者らは、アンモニア性窒素を含む人工、天然海水に注入した塩素および臭素の挙動を、残留酸化剤濃度の測定に残留塩素と残留臭素の個別測定が可能である Palin の修正 DPD (*N,N*-dimethyl-*p*-phenylene diamine) 法⁵⁾ を用い、一般に浄水処理などで用いられる塩素要求量を求める手法により量的に検討した。また同時に紫外外部吸収スペクトルにより、残留酸化剤の化合物種を検討した。

実験方法

1. 試料溶液 Lyman and Fleming⁶⁾ の組成に基づき調製した人工海水に、アンモニア性窒素濃度が 0.35—2.8 mg/l となるよう硫酸アンモニウム水溶液 ($\text{NH}_4\text{-N}$; 140 mg/l) を添加したものを試料溶液とした。なお、人工海水の pH は 8.2、臭素イオン濃度は 65 mg/l である。

一方、試料溶液としての天然海水は、大阪港沖関門外で採水した。

2. 臭素水 臭素水は、市販の臭素を 0.1 M の水酸化ナトリウム溶液に溶解することにより調製した。

3. Palin の修正 DPD 法 Palin の修正 DPD 法の手順を、Chart 1 に示した。遊離塩素、遊離臭素および結合型臭素の DPD 指示薬に対する応答は同じである。

そこで、試料溶液に 10% グリシン溶液を添加することにより、遊離塩素を除去し、遊離臭素と結合型臭素の含量を測定する (Chart 1 の手順 (1))。一方、従来の DPD 法⁷⁾ による同一試料溶液の測定を行う。最初の指示薬の応答は、淡水では遊離塩素のみであるが、海水では先の 3 種類の酸化剤である。ここでの硫酸第一鉄アンモニウム (ferrous ammonium sulphate, 以後 FAS と記す) 溶液による滴定値と手順 (1) の滴定値との差が、遊離塩素濃度となる。次にこの試料溶液に、ヨウ化カリウムを加え滴定を行う。これが結合型塩素濃度となる。なお、DPD 指示薬、リン酸緩衝液および FAS 溶液の組成は DPD 滴定法と同様である。

4. 塩素および臭素注入実験 共栓付比色管に試料溶液を採取し、注入塩素量が段階的になるよう塩素水を各比色管に添加した。試料溶液をよく混合したのち、比色管を密栓し、暗所、室温 (15—20°C) で 1 時間放置した。その後、各試料溶液中の残留酸化剤濃度を、修正 DPD 法により測定した。同時に、各試料溶液中に残存するアンモニア性窒素濃度を、インドフェノール法⁸⁾ により測定した。塩素水は、食品添加物用次亜塩素酸ナトリウム溶液 (*ca.* 10 %) を脱イオン蒸留水で希釈調製した。

臭素注入実験も塩素注入実験と同様の方法で行った。

実験結果および考察

アンモニア性窒素を添加した人工海水の塩素要求量を求めた実験結果の一例を Fig. 1 に示した。図中の各残留酸化剤濃度は、塩素濃度等量で示した。

添加アンモニア性窒素濃度 1.4 mg/l における、塩素注入 1 時間経過後の試料溶液中の総残留酸化剤濃度 (図

- 1) bromine (free bromine plus bromamine)
sample (100 ml)
 |
 | add 10% glycine solution (2 ml)
 | phosphate buffer solution (5 ml)
 | DPD indicator solution (5 ml)
 |
 titrate with standard ferrous ammonium sulphate (FAS) solution
- 2) total residual oxidants
sample (100 ml)
 |
 | add Phosphate buffer solution (5 ml)
 | DPD indicator solution (5 ml)
 |
 titrate with standard FAS solution (bromine plus free chlorine)
 |
 | add KI (1 g)
 |
 titrate with standard FAS solution (chloramine)

Chart 1. Palin's Current DPD Method for the Determination of Residual Oxidants in Water

Fig. 1. Chlorination of Artificial Sea Water containing Ammonia Nitrogen

The pH of artificial sea water was adjusted to 8.2, and the concentration of ammonia nitrogen added was 1.4 mg/l.

The concentration of residual oxidants and ammonia nitrogen were determined after one hour.

●: concentration of total residual oxidants (mg/l as Cl).

○: concentration of bromine (mg/l as Cl).

△: concentration of ammonia nitrogen (mg/l).

□: concentration of bromine in the absent of ammonia nitrogen (mg/l as Cl).

中記号●) は、注入塩素濃度とほぼ等しい値を示しながら、注入塩素濃度の増加に伴い増加し、注入塩素濃度 4.15 mg/l で極大値を示した。極大値以上の注入塩素濃度において、総残留酸化剤濃度は注入塩素濃度の増加に伴い減少し、注入塩素濃度 8.30 mg/l で極小値を示した。極小値以上の注入塩素濃度では、総残留酸化剤濃度は注入塩素濃度の増加に伴い、総残留酸化剤濃度を注入塩素濃度と等しいと仮定した図中の鎖線とほぼ平行に増加した。残留臭素濃度(図中記号○)は、総残留酸化剤濃度が極小値を示す注入塩素濃度以下では 1 mg/l 程度で、極小値以上では総残留酸化剤濃度の大部分を占めた。極小値以下における総残留酸化剤濃度と残留臭素濃度の差は、ヨウ化カリウムを添加したときの滴定値、すなわち結合型塩素であった。一方、試料溶液中に残存するアンモニア性窒素は、注入塩素濃度の増加に伴い減少し、総残留酸化剤濃度の極小値を与える注入塩素濃度以上において消失した(図中記号△)。従って、この極小値を与える注入塩素濃度が、河川水など淡水の塩素要求量を求めた際に生じる不連続点(break point)に対応し、人工海水でもアンモニア性窒素の脱窒素が生じていると考えられる。不連続点以下の注入塩素濃度における残留酸化剤が、主に結合型塩素であることより、遊離塩

素とアンモニア性窒素との反応(結合型塩素の生成)は、遊離塩素による臭素イオンの酸化反応(次亜臭素イオンの生成)に比べ、速く生じると考えられる。Farkas ら⁹⁾は、pH 10-13 における次亜塩素酸イオンによる臭素イオンの酸化反応について検討し、速度定数は $2.95 \times 10^3 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ (25°C) であると述べている。一方、Weil ら¹⁰⁾はアンモニア性窒素と次亜塩素酸イオンとの反応を検討し、速度定数は $6.2 \times 10^6 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ (pH 8, 25°C) であるとしている。すなわち、実験結果はこれらの知見とよく一致している。

Fig. 1 中の記号は、アンモニア性窒素を添加しない人工海水に、段階的に塩素を注入し、1時間経過後に測定した残留臭素濃度である(Chart 1 の手順(1)により測定)。Carpenter ら¹¹⁾は、DPD 法のアンモニア性窒素を含まない海水に注入した塩素の回収率について検討し、回収率は80-85%であると述べている。しかし、我々の実験では、修正 DPD 法を用いると、注入塩素を残留臭素としてほぼ完全に測定できることが示された。

Table I に人工海水中のアンモニア性窒素濃度を0.35-2.8 mg/l と変えた場合の、残留酸化剤濃度の極大値と、不連続点を与える注入塩素濃度を示した。

TABLE I. Concentration of Chlorine added at the Maximum Point of Total Residual Oxidants and at the Break Point

NH ₄ -N (mg/l)	Concentration of chlorine added	
	at the maximum point of total residual oxidants (mg/l as Cl)	at the break point (mg/l as Cl)
0.35	-	2.05
0.70	1.54	4.88
1.40	4.15	8.30
2.80	9.15	17.4

添加アンモニア性窒素濃度と極大値を与える注入塩素濃度のモル比は、アンモニア性窒素濃度が高くなるにつれ、1:0.87 から 1:1.29 と変化した。一方、不連続点を与え注入塩素濃度とのモル比は、ほぼ 1:2.5 であった。Isomura¹²⁾は、pH 7 でのアンモニア性窒素を添加した蒸留水の塩素要求量を、DPD 法および電流滴定法により検討した。その結果、添加アンモニア性窒素濃度と極大値を与える注入塩素濃度のモル比は 1:1、不連続点を与える注入濃度とのモル比は 1:2 であったと述べている。不連続点以下の注入塩素濃度での残留酸化剤は、淡水および人工海水とも主に結合型塩素であるが、これらのことより、海水中のアンモニア性窒素の脱窒過

程は異なると考えられる。

そこで、残留酸化剤の化合物種を明確にするため、紫外外部吸収を用いた検討を行った。Fig. 2 にアンモニア性窒素を添加した人工海水の塩素注入1時間経過後の紫外外部吸収スペクトルを示した。なお、残留酸化剤の紫外外部吸収は感度が低いため、¹³⁾ 人工海水中のアンモニア性窒素濃度および臭素イオン濃度と注入塩素濃度は、Fig. 1 に示した実験の10倍とした。

Fig. 2. Absorption Spectra of Chlorination of Artificial Sea Water containing Ammonia Nitrogen

The concentration of ammonia nitrogen added was 14 mg/l.

Initial molar ratios of ammonia nitrogen to chlorine:

1) 0.35, 2) 1.40, 3) 2.10, 4) 2.80.

添加アンモニア性窒素濃度と注入塩素濃度のモル比が不連続点 (1:2.5) 以下では、波長 240—245nm 付近に吸収極大が認められた。一方、不連続点以上では波長 328 nm と 255 nm 付近に吸収極大が認められた。Péron¹⁴⁾ は、アンモニア性窒素を含む人工海水に塩素を注入し、残留酸化剤の化合物種を紫外外部吸収を用いて検討した。彼らの知見に基づくと、波長 240 nm の吸収はモノクロラミンに、328 nm は次亜臭素酸イオンに、255 nm はトリブロマミンによるものである。すなわち、Fig. 1 の不連続点以下の結合型塩素はモノクロラミンであり、不連続点以上の残留臭素は主に遊離臭素である。しかし、紫外外部吸収スペクトルからは、不連続点以下の残留臭素の化合物種は明らかにできなかった。

以上の結果より、アンモニア性窒素を含む人工海水に注入された塩素は、淡水の場合と同様に、主にアンモニア性窒素と反応してモノクロラミンを生成する。ここで、全ての塩素がモノクロラミンを生成するならば、極

大値を与えるアンモニア性窒素濃度と注入塩素濃度とのモル比は、淡水の場合と同じ値 1:1 を示さなければならない。しかし、極大値を与えるモル比は、Table I に示したようにアンモニア性窒素濃度により変化した。従って、これは同時に塩素が臭素イオンを酸化することにより生成した次亜臭素酸イオンとアンモニア性窒素との反応生成物質、ブロマミンの化合物種によると推定される。極大値以下のクロラミンの分解は、Farkas⁹⁾ の求めた塩素と臭素イオンの反応速度定数と、Morris¹⁵⁾ の求めた塩素とモノクロラミンの反応速度定数を比較すると、塩素と臭素イオンの反応速度定数の方が10倍大きいことから次のように考えられる。極大値以上で過剰に注入された塩素は、主に次亜臭素酸イオンを生成し、これがモノクロラミンと反応することにより、最終的に窒素を生成すると考えられる。このモノクロラミンと次亜臭素酸イオンの脱窒素までの反応過程については、今後検討する必要がある。

不連続点以下の注入塩素濃度で生成する残留臭素の化合物種は、総残留酸化剤濃度の極大値および不連続点を与えるアンモニア性窒素濃度と注入塩素濃度のモル比に、大きく影響を与えていると考えられる。更に、不連続点以上に注入された塩素は、遊離臭素として残留することから、遊離臭素が環境水中へ放出される可能性がある。そこで、次に臭素をアンモニア性窒素を含む人工海水に注入したときの挙動を検討した。

Fig. 3 にアンモニア性窒素を添加した人工海水に臭素を段階的に注入したときの実験結果の一例を示した。残留臭素濃度は塩素濃度等量で示した。

Fig. 3. Bromination of Artificial Sea Water containing Ammonia Nitrogen

The concentration of ammonia nitrogen added was 0.7 mg/l.

○: concentration of bromine after 1 h.

⊙: concentration of bromine after 1 min.

●: concentration of bromine after 10 min.

添加アンモニア性窒素濃度 0.7 mg/l における、臭素注入1時間経過後の試料溶液中の残留臭素濃度（図中記号○）は、注入臭素濃度 4.45 mg/l 以下では、注入濃度に関係なく 0.5 mg/l 程度しか残留しなかった。注入濃度 4.45 mg/l 以上では、残留臭素濃度は注入臭素濃度の増加に伴い、残留臭素濃度を注入臭素濃度と等しいと仮定した図中の鎖線とほぼ平行に増加した。図には示していないが、試料溶液中のアンモニア性窒素は、注入臭素濃度の増加に伴いほぼ直線的に減少し、注入臭素濃度 4.45 mg/l で完全に消失した。これらのことから、注入臭素濃度 4.45 mg/l（アンモニア性窒素濃度と臭素濃度のモル比 1:2.5）が、不連続点であろうと考えられる。アンモニア性窒素濃度を Table I の範囲で変化させたときも、残留臭素は同様の傾向を示し、不連続点と考えられる注入臭素濃度とのモル比は 1:2.5 であった。しかし、注入臭素濃度 4.45 mg/l 以下における残留臭素濃度は、Fig. 1 に示した塩素を注入した場合と異なり、低い値を示した。そこで、臭素を段階的に注入したときの、1分および10分経過後の残留臭素濃度を測定した（図中記号○, ●）。更に、アンモニア性窒素濃度と注入臭素濃度のモル比 1:1.96 における残留臭素濃度の経時変化を、Table II に示した。Fig. 3 および Table II より、残留臭素は急速に減少していることがわかる。

TABLE II. Time Course of Concentration of Residual Bromine at the Constant Molar Ratio of Ammonia Nitrogen to Bromine

Time (min)	Concentration of residual bromine (mg/l as Cl)
1	3.41
5	3.11
10	2.35
20	1.53
30	0.89
60	0.52

The molar ratio of ammonia nitrogen to bromine was 0.51.

The concentration of ammonia nitrogen added was 0.7 mg/l.

次にこの残留臭素の化合物種の経時変化について検討した。Fig. 4 に Table II と同一モル比における、紫外外部吸収スペクトルの経時変化を示した。なお、アンモニア性窒素濃度および注入臭素濃度は、Table II の10倍とした。

図から、波長 287 nm の吸収極大の経時的な減少が認められた。臭素注入1時間経過後の紫外外部吸収スペクトルでは、波長 255 nm の吸収極大のみが認められた。

Fig. 4. Changes of Absorption Spectra of Brominated Artificial Sea Water at the Constant Molar Ratio of Ammonia Nitrogen to Bromine

The concentration of ammonia nitrogen added was 7 mg/l.

The molar ratio of ammonia nitrogen to bromine was 0.51.

- : absorption spectrum after 1 min.
- : absorption spectrum after 10 min.
- · - · - : absorption spectrum after 20 min.
- : absorption spectrum after 30 min.
- : absorption spectrum after 1 h.

ルでは、波長 255 nm の吸収極大のみが認められた。Péron ら¹⁴⁾ の知見に基づく、波長 278 nm はモノブロマミンに、波長 255 nm はトリブロマミンによるものである。この紫外外部吸収スペクトルの経時変化は、アンモニア性窒素濃度と注入臭素濃度のモル比 1:0.98, 1:2.94 でも同様であった。一方、1:3.43 では、これらの変化の他に波長 328 nm, すなわち次亜臭素酸イオンの減少が認められた。しかし、紫外外部吸収スペクトルからは、ジブロマミン（吸収極大波長 232 nm）の存在は確認できなかった。

以上の結果より、臭素とアンモニア性窒素の反応は、次の過程で進行していると推定される。臭素はアンモニア性窒素と反応して、モノブロマミンを生成する。モノブロマミンはモノブロマミン間の反応により急速に脱窒素する。波長 255 nm の吸収の経時的な変化が認められないことから、このとき同時にモノブロマミンは臭素と反応し、ジブロマミンを経てトリブロマミンを生成する。すなわち、臭素とアンモニア性窒素の反応は、塩素とアンモニア性窒素の反応に比べ速いと考えられる。従って、塩素注入実験 (Fig. 1) における不連続点以下の残留臭素は、モノブロマミン以上に臭素化の進んだものであろう。

Fig. 5 に大阪港沖（関門外）で採水した海水の塩素要求量を測定した結果を示した。海水の pH は 8.1, 塩素イオン濃度は 13200 mg/l, アンモニア性窒素濃度は 0.49 mg/l であった。

Fig. 5. Chlorination of Natural Sea Water

The natural sea water was collected at Kanmongai. The sample contained 0.49 mg/l of ammonia nitrogen, and the pH was 8.1. The concentration of residual oxidants and ammonia nitrogen were determined after one hour.

- : concentration of total residual oxidants (mg/l as Cl).
- : concentration of bromine (mg/l as Cl).
- △: concentration of ammonia nitrogen (mg/l).

図から明らかなように、アンモニア性窒素を含む天然海水は、人工海水の場合と同じ様相を示すことがわかる。臭素を注入したときも天然海水中の残留臭素の挙動は、人工海水と同じであった。

結 論

アンモニア性窒素 (0.35—2.8 mg/l) を含む人工、天然海水に注入した塩素および臭素の挙動を、塩素要求量を求める手法と紫外外部吸収スペクトルにより検討した。

塩素注入実験より次の結果を得た。人工、天然海水においても、河川水など淡水で生じる不連続点現象が認められた。総残留酸化剤濃度の極大値を示すアンモニア性窒素濃度と注入塩素濃度のモル比は、アンモニア性窒素濃度が高くなるに伴い、1:0.87 から 1:1.29 と変化した。不連続点を与えるモル比は、ほぼ 1:2.5 であった。不連続点以下の注入塩素濃度では、残留酸化剤は主にモノクロラミン、不連続点以上では遊離臭素であった。

臭素注入実験より次の結果を得た。臭素を注入した場合も塩素と同様、不連続点現象が認められた。不連続点を与えるアンモニア性窒素濃度と注入臭素濃度のモル比は、ほぼ 1:2.5 であった。しかし、不連続点以下の残留臭素は時間の経過に伴い急速に減少し、注入1時間経過後の残留臭素濃度は、塩素を注入した場合に比べ著しく低い値を示した。紫外外部吸収スペクトルにより、この残留臭素の急速な減少は、モノプロロミンの減少によることがわかった。また、注入1時間経過後に存在する残留臭素は、トリプロロミンであった。不連続点以上の残留臭素は、主に遊離臭素であった。

臭素注入実験より、塩素注入実験における総残留酸化剤濃度の極大値および不連続点を示すアンモニア性窒素濃度と注入塩素濃度のモル比が、淡水での場合 (極大値 1:1, 不連続点 1:2.5) より大きくなるのは、不連続点以下で生成する残留臭素の化合物種によると考えられる。

引用文献および注

- 1) 土永恒弥, 福永 勲, 川合真一郎, 芳倉太郎, 福島 実, 細川 守, 鶴保謙四郎, 小田国雄, 飯田才一, 生活衛生, **24**, 152 (1980).
- 2) G. T. F. Wong, J. A. Davidson, *Water Res.*, **11**, 971 (1977).
- 3) J. D. Johnson, *Chesapeake Sci.*, **118**, 116 (1977).
- 4) J. K. Johannesson, *Analyst*, **83**, 155 (1958).
- 5) A. T. Palin, *Jour. A. W. W. A.*, **67**, 32 (1975).
- 6) J. Lyman, R. H. Fleming, *J. Mar. Res.*, **3**, 134 (1940).
- 7) APHA, AWWA, WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 14 th ed., 329 (1975).
- 8) 気象庁編, “海洋観測指針,” 日本気象協会, 東京, 1975, p. 192.
- 9) L. Farkas, M. Lewin, R. Bloch, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1988 (1949).
- 10) I. Weil, J. C. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1664 (1949).
- 11) J. H. Carpenter, C. A. Moore, D. L. Macalady, *Envir. Sci. Technol.*, **11**, 992 (1977).
- 12) Y. Isomura, *Bull. Soc. Chem. Japan*, **40**, 835 (1967).
- 13) H. Galal-Gorchev, J. C. Morris, *Inorg. Chem.*, **4**, 899 (1965).
- 14) A. Péron, J. Courotot-Coupez, *Water Res.*, **14**, 883 (1980).
- 15) J. C. Morris, “Principles and Applications of Water Chemistry,” S. D. Faust and J. V. Hunter (Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New York, 1967, p. 28.