

# 水質検査におけるチオ硫酸ナトリウム混入による 過マンガン酸カリウム消費量の増加と塩素イオンの見かけの増加

濱本 哲郎<sup>1</sup>

## Increase of Permanganate Titration and Pretend Increase of Chloride Ion Induced by Sodium Thiosulfate

Tetsuro HAMAMOTO

### Summary

There were several cases with high permanganate titration quantity, though items such as turbidity, color degree, and odor etc. were within water quality standard in inspection of well water, tap water, and pool water. It was thought whether or not it doubted pollution and whether or not soft drinks got mixed with the water because chloride ion was high level compared with contrasts. Three cases of pool water showed high permanganate titration and chloride ion. Studies showed that sodium thiosulfate, which has been putting in bottle for germ examination, was mixing with water for chemistry examination at time of filling bottle with water. As for chloride ion, the reducing agent, thiosulfate, was influencing measurement because it was measured in mercuric thiocyanate flow injection analysis.

**Key Words :** 過マンガン酸カリウム消費量 Potassium Permanganate Method, チオ硫酸ナトリウム Sodium Thiosulfate, 塩素イオン Chloride Ion, チオシアン酸水銀フローインジェクション分析法 Mercuric Thiocyanate Flow Injection Analysis,

### ．はじめに

井戸水、水道水、プール水の検査において、濁度・色度、臭気等の項目が水質基準以内にもかかわらず過マンガン酸カリウム消費量が高い事例が数例あった。塩素イオンが対照と比べて増えていたので汚染または清涼飲料水などが混入したのではないかと考えていた。プール水で3件過マンガン酸カリウム消費量と塩素イオンの増加がみられた。調査の結果、細菌試験用容器に入れていた脱塩素剤のチオ硫酸ナトリウムが採水時点で理化学試験用容器に混入したためであった。塩素イオンをチオシアン酸水銀フローインジェクション法で測定していたため、還元剤であるチオ硫酸塩が測定に影響を与えていた。

チオ硫酸塩の混入による過マンガン酸カリウム消費量の増加については報告例がほとんど無く、また今回は塩素イオンの測定に影響を与えた興味ある事例であるので報告する。

なお過マンガン酸カリウム消費量を有機物の指標と考えると塩素イオンと同様「見かけの増加」となるがここでは試験方法そのものが定められているとして増加とい

う言葉を使用する。

### ．事例の概要及び方法

2002年11月にプール水で過マンガン酸カリウム、塩素イオンの増加が3件あり過去のデータから考えて同一の水質を示しているものを対照にして、全窒素、全リン、残留塩素などの追加試験を行った。塩素イオンは従来よりチオシアン酸水銀フローインジェクション法<sup>1)</sup>(以下FIAと略する)を用いているがイオンクロマトグラフ法での測定も行った。残留塩素はDPD法で測定した。

### ．結果と考察

#### 1. プール水の検査結果

プール水の検査結果を表1に示す。

1) FIAでは塩素イオンは対照と比べ増大しているがイオンクロマトグラフ法では、対照と同一の値であった。FIAでは塩素イオンがあるとチオシアン酸第二水銀はチオシアンを放出し水銀が塩素と結合し、可溶で難解離性の塩化水銀となり、放出されたチオシアンが鉄イオンと結合し暗赤色のチオシアン酸第二鉄となったものを測定

1. 福岡市保健環境研究所 環境科学部門  
(現所属： 福岡地区水道企業団 水質センター)

表1 プール水の検査結果(上段:簡易項目の検査結果 下段:追加試験結果)

ケース番号	濁度 (度)	色度 (度)	臭気	pH値	塩素イオン (FIA) (mg/L)	NO <sub>x</sub> -N (mg/L)	総硬度 (mg/L)	過マンガン 酸カリウム (mg/L)	鉄 (mg/L)
対照	<0.1	<1	異常なし	7.7	78	1.3	36	4.3	<0.05
1	<0.1	<1	異常なし	8.0	86	1.3	38	28	<0.05
2	<0.1	<1	異常なし	8.0	110	1.3	39	77	<0.05
3	<0.1	<1	異常なし	7.9	86	1.3	39	26	<0.05

ケース番号	塩素イオン (イオンクロ) (mg/L)	Na (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)	遊離残 留塩素 (mg/L)	全残留 塩素 (mg/L)	導電率 (uS/cm)
対照	77	41	1.6	0.064	0.08	0.26	373
1	77	44	1.6	0.064	<0.01	<0.01	396
2	78	52	1.6	0.064	<0.01	<0.01	450
3	80	46	1.6	0.063	<0.01	<0.01	396

塩素イオン(FIA)はチオシアン酸水銀法, 塩素イオン(イオンクロ)とNaはイオンクロマトグラフ  
残留塩素は採水後5日後の測定結果

する方法である。したがって、還元剤がチオシアンイオンや鉄イオンの価数に影響を及ぼし塩素イオンの測定に影響を及ぼすと考えられる。

2) 残されていた水について採水5日後に残留塩素を測定したところ、対照では検出されたが、過マンガン酸カリウム消費量が高いサンプルでは検出されなかった。このことは脱塩素剤の存在を示唆する。

3) イオンクロマトグラフでナトリウムも測定したが過マンガン酸カリウム消費が多いサンプルが高い値を示した。

4) 全窒素, 全リンを測定したが対照との差はなかった。仮にし尿による汚染とすれば窒素の値も塩素イオンの増加と同程度は上昇するはずである。またリンも塩素イオンの増加の1割程度は上昇するはずである。それが全然なく、し尿などの汚染の可能性はない。

5) 清涼飲料水などの混入を想定し、清涼飲料水4種類(コカコーラ, ファンタオレンジ, リアルゴールド, アクエリアス)を蒸留水で100倍希釈し塩素イオン(FIA), 過マンガン酸カリウム消費量を測定した。100倍希釈後のそれぞれの塩素イオンは順に2,2,2,4 mg/L, 過マンガン酸カリウム消費量は1800,2100,2300,500 mg/Lであった。塩素イオン(FIA)と過マンガン酸カリウム消費量の増加率からみてプール水はこれら清涼飲料水の汚染ではない。

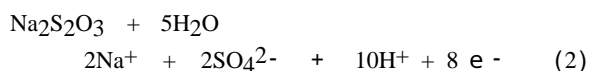
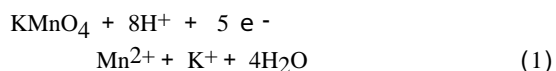
以上よりナトリウムを含む脱塩素剤, 還元剤が混入しているが示唆された。そこで、細菌検査担当者に確認したところチオ硫酸ナトリウムを2001年後半より使用していると聞き、それについて調べた。

## 2. チオ硫酸ナトリウムの性質

細菌容器100 mlにチオ硫酸ナトリウム5水和物として0.05g使用している。その全量0.05gを理化学試験用の500 ml容器に蒸留水で溶かして試験を行った。その

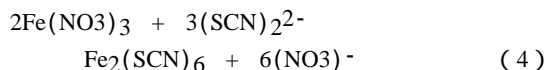
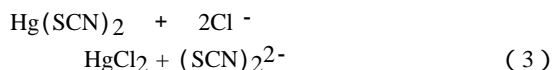
結果を表2に示す。

過マンガン酸カリウムは酸化剤としてまたチオ硫酸ナトリウムは還元剤として次のような反応がなされる。

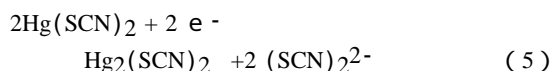


したがって理論的には100 mg/Lのチオ硫酸ナトリウム(5水和物)溶液の過マンガン酸カリウム消費量は102 mg/Lとなる。試験結果もほぼ同じ値を示した。

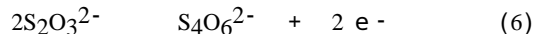
また FIA 法で塩素イオンは次の反応で測定される。



還元剤が働くと Hg の2価が1価に Fe が3価が2価に変わる。ここで還元剤が Hg のみに作用するとする。



ここではチオ硫酸ナトリウムは強力な酸化剤がないので式(2)は採用できない。仮に



を採用すると、2Cl<sup>-</sup>とNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が等モルになる。

表2 チオ硫酸ナトリウムを蒸留水に溶かした試験結果

	塩素イオン (FIA) (mg/L)	過マンガン 酸消費 量(mg/L)	導電率 (uS/cm)
チオ硫酸ナトリウム・5水和物 100 mg/L	43	104	98
塩素イオンを1.0としたときの増 加率	1.0	2.4	2.3

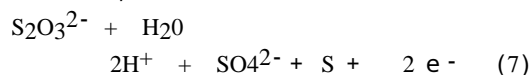
表3 水質検査結果の臭気等項目別件数

簡易項目	過マンガン酸カリウム消費量	臭気	濁度	色度	過マンガン酸カリウム消費量
全測定数 <sup>1)</sup>	15201				
	10mg/L以下 14990				14mg/L以下 12 (A)
	10mg/L超過 73	異常なし 45	2度以下 27	5度以下 21	20mg/L超過 9 (B)
	測定不能 <sup>2)</sup> 138	異常 28	2度超過 18	5度超過 6	

1) 全測定数:1997年4月1日～2002年12月4日 簡易項目受付数

2) 測定不能:塩素イオンが300mg/Lを越えた場合 過マンガン酸カリウム消費量を測定不能としている

式(6)，(5)，(4)を採用すると100 mg/Lのチオ硫酸ナトリウム(5水和物)は塩素イオン28.6 mg/Lに相当する。しかし実験結果は43 mg/Lでありこれを上回るのは、3価の鉄が酸化剤として働いて、式(2)の反応が部分的に起きているか、または



が起きているかもしれない。(ただ全部これであれば理論値は57.2 mg/Lとなる。)

### 3. 過去のデータの検索

過マンガン酸消費量が高い水は臭気をする、濁度が高い、色度が高い、鉄が多い等で説明がつく。井戸水等の簡易項目理化学検査(濁度、色度、臭気、pH、塩素イオン、亜硝酸硝酸性窒素、総硬度、過マンガン酸カリウム消費量、鉄の9項目)の1997年4月1日から2002年12月4日までの検査結果についてまとめたのが表3である。鉄の濃度が高いときは濁度・色度が高い又は臭気異常であった。全測定件数15201件のうち過マンガン酸消費量が10 mg/Lを超過しているもので臭気、濁度、色度等の他の項目が水質基準内のもの21件であった。この21件はA，Bの二つのグループに分けられる。

Aグループ12件は、1)いずれもプール水で、2)対照とする水(同一施設の水)と同じような過マンガン酸消費量を示した塩素イオンの値も同じであった。3)過マンガン酸消費量についても10 mg/Lを超過しているがいずれも14 mg/L以下であった。

これに対しBグループ(前述のプール水3件を含む)9件は、1)プール水に限らず井戸水、水道水を含む。2)対照となる同一施設の水と比較して、過マンガン酸消費量および塩素イオン(FIA)が高い。この9件の対照とのそれぞれの塩素イオンの差と過マンガン酸カリウム消費量の差を図1に示す。近似式は塩素イオン(FIA)

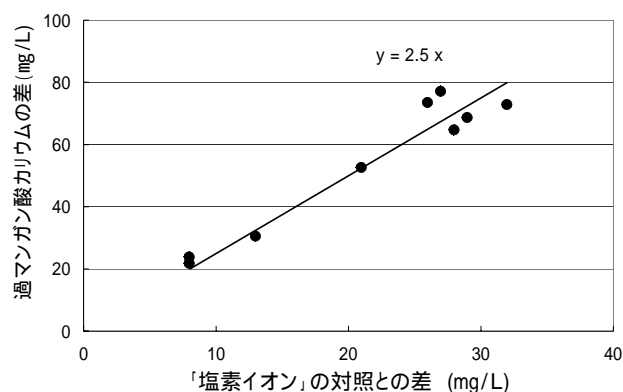


図1 表2 Bグループ9件の塩素イオン(FIA)と過マンガン酸カリウム消費量のそれぞれの対照との差

1 mg/L増加することにより過マンガン酸消費量が2.5 mg/L増加しており、この値はチオ硫酸ナトリウムによる増加割合とほぼ同一である。3)過マンガン酸消費量の値は20 mg/L以上で、対照と比べ急に増大している。4)このBグループ9件は2001年12月以降に限られており、これは細菌検査のためのチオ硫酸ナトリウム使用開始時期以降と一致する。

以上のことからBグループ9件はチオ硫酸ナトリウム混入による過マンガン酸カリウム消費量の増加がおり、また塩素イオンはチオシアン酸水銀法で測定していたことによる見かけの増加であることがわかった。

### 文 献

1) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20 ed., 4500-Cl<sup>-</sup> G. Mercuric Thiocyanate Flow Injection Analysis (1998)