

(単位は mg/L)

その後、2010年2月18日採水の同浴槽水において、レジオネラ属菌不検出(10CFU/100mL未満)、一般細菌数、従属栄養細菌数とも不検出(0CFU/mL)であり、継続的に細菌類の不検出状態を維持できている。

本浴槽においては、ポーラログラフ式の全残留塩素濃度の測定計器(イワキ製CL-310W-IA型)による連続測定を行なっている。その状況を図9に示す。

本浴場施設では、全残留塩素濃度の常時3mg/L以上の維持に加え、徹底的な殺菌洗浄を毎日行なうことにより、温泉浴槽水中の細菌類を、レジオネラ属菌のみならず一般細菌数、従属栄養細菌数までも不検出状態に維持することが出来ている。

D. 結論

- ①すでに微生物汚染があるモデル浴槽水系において、浴槽水中にモノクロラミンを2mg/L以上の濃度で連続的に維持することで、レジオネラ属菌、アメーバを不検出にできた。また、一般細菌数、従属栄養細菌数もほぼ不検出に近くすることが出来た。
- ②モデル浴槽において、モノクロラミン2mg/L以上を連続的に維持することで、バイオフィルムを殺菌することが出来た。
- ③モノクロラミン液は2.7%濃度では短時間でpHが低下するので、調製後直ちに使用する。推奨できないが、止むを得ず24時間程度保管して使用する場合は、クロラミン濃度を1000mg/L(塩素濃度として)程度以下にし、アルカリ環境下で冷蔵保存する必要がある。
- ④アンモニウムイオンを含む温泉浴槽水の管理方法として、全残留塩素濃度

3mg/L以上を常時維持、及び毎日の循環殺菌洗浄の併用により、レジオネラ属菌、一般細菌数、従属栄養細菌数すべて不検出状態で運用できている。

⑤全残留塩素濃度のポーラログラフ式計器による連続測定により、管理の高度化、自動化が行なわれることが期待されている。

E. 研究発表

なし

F. 知的財産権の出願・登録状況(予定を含む)

なし

図1 モデル循環式浴槽水の写真

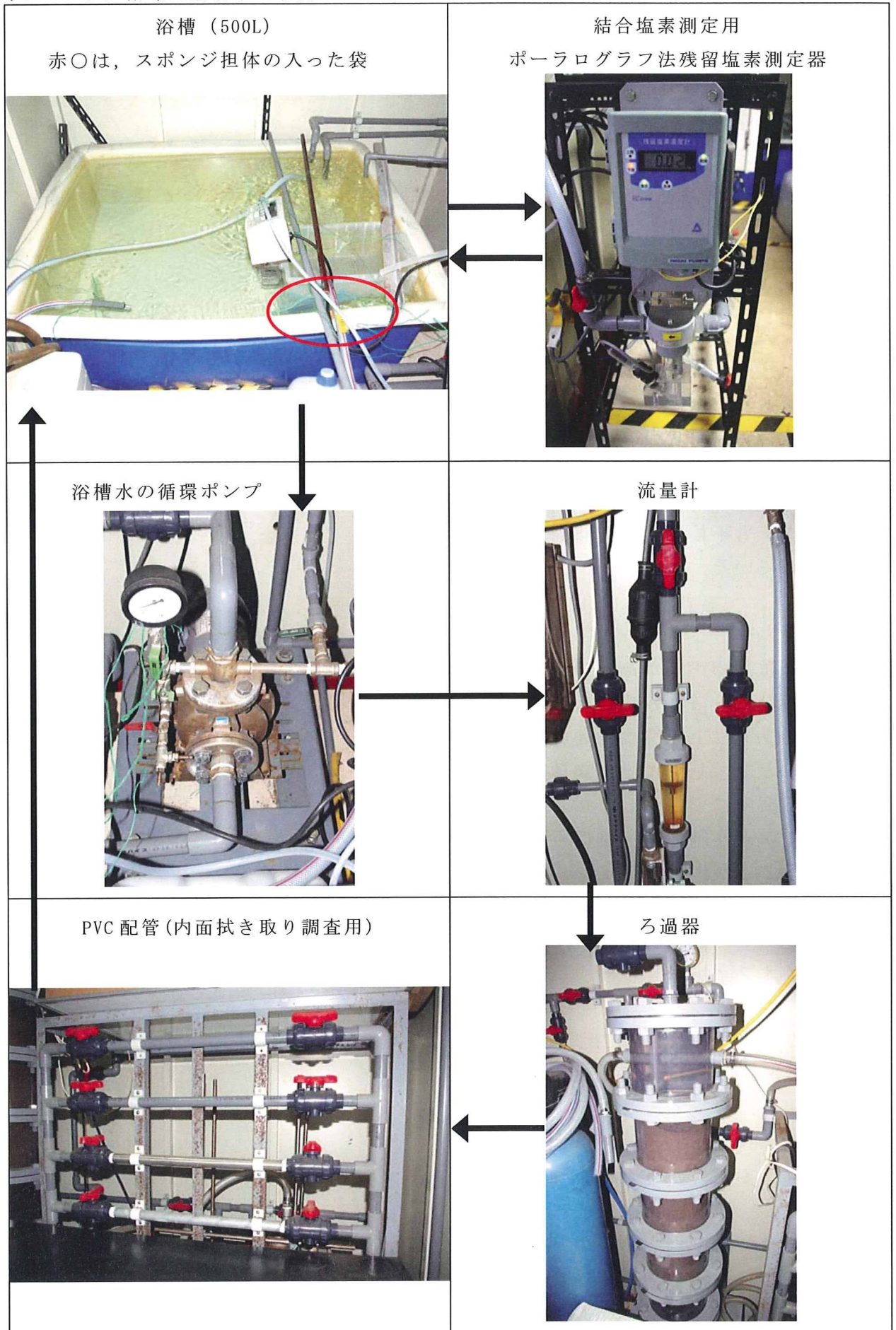


表 1. 第 1 回目循環式浴槽試験の浮遊性微生物と残留塩素

接触時間	ATP (p mol/L)	一般細菌数 (CFU/mL)	従属栄養 細菌数 (CFU/mL)	レジオネラ属 菌数 (CFU/100mL)	アメーバ数 (PFU/100mL)	全塩素 (mg/L asCl ₂)
接触前	192	12000	15000	39000	10	2.0
1時間	33	9100	15000	30	0	1.7→2.0
3時間	8	8100	9200	10	-	2.0
5時間	4	8800	12000	10	0	1.7→2.2
1日後	2540	1300000	1200000	30	44	<0.1→2.0
2日後	2470	560000	900000	30	100	0.5→2.5
3日後	1350	620000	550000	30	12	<0.1→2.0

注:一般細菌数の0は1未満、レジオネラ属菌数の0は10未満、アメーバ数の0は2未満を示す。

図 2. 第 1 回目循環式浴槽試験の浮遊性微生物

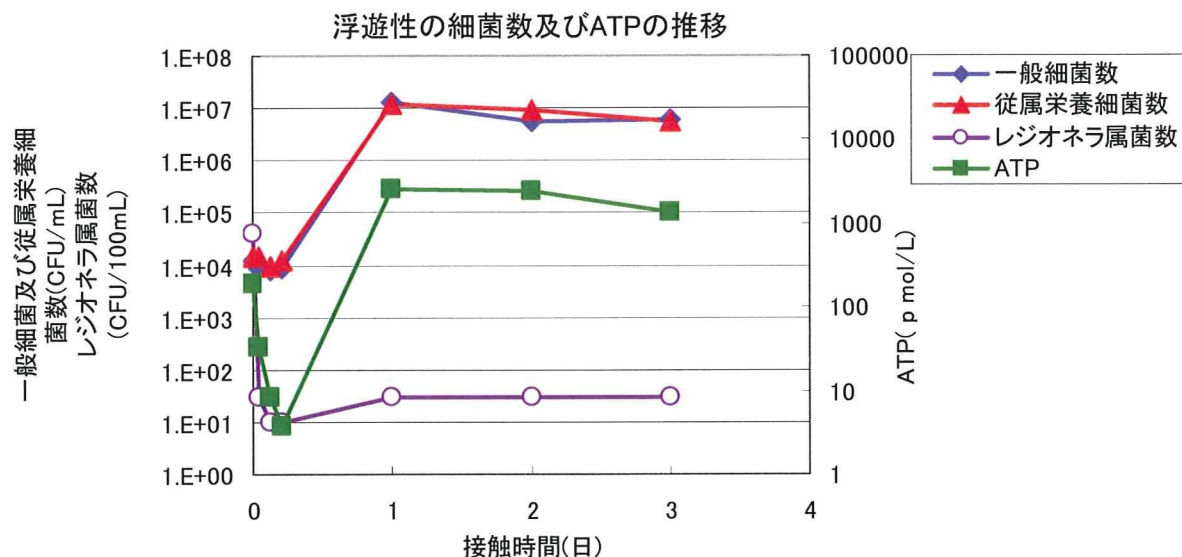


表 2. 第 1 回目循環式浴槽試験のスポンジ担体の微生物

接触時間	ATP (p mol/L)	一般細菌数 (CFU/mL)	従属栄養 細菌数 (CFU/mL)	レジオネラ属 菌数 (CFU/mL)	アメーバ数 (PFU/mL)
接触前	89740	1300000	1900000	85000	400
1時間	8690	940000	1700000	10	340
3時間	6680	790000	1600000	0	-
5時間	4760	810000	1700000	10	150
1日後	8950	4900000	6800000	0	40
2日後	2340	2000000	4100000	0	40
3日後	3950	2200000	3900000	20	17

注:一般細菌数の0は1未満、レジオネラ属菌数の0は10未満、アメーバ数の0は2未満を示す。

図3. 第1回目循環式浴槽試験のスポンジ担体の微生物

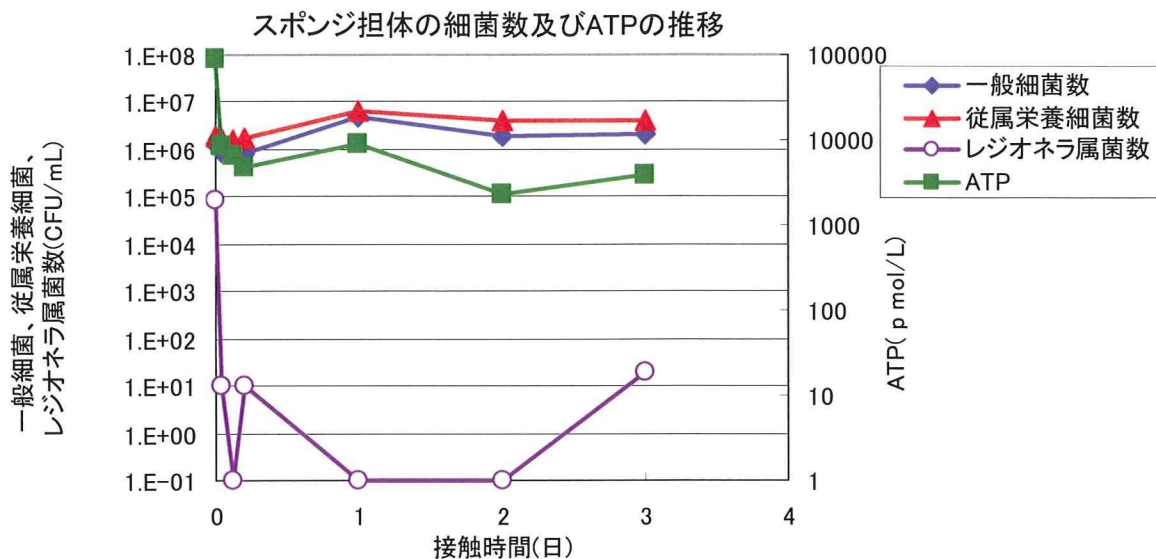


表3. 第1回目循環式浴槽試験のPVC配管の微生物

接触時間	ATP (p mol/L)	一般細菌数 (CFU/mL)	従属栄養 細菌数 (CFU/mL)	レジオネラ属 菌数 (CFU/mL)	アメーバ数 (PFU/mL)
接触前	120	890	30000	50	140
3日後	31	240	380	0	0

注:一般細菌数の0は1未満、レジオネラ属菌数の0は10未満、アメーバ数の0は2未満を示す。

図4. 第1回目循環式浴槽試験のPVC配管の微生物

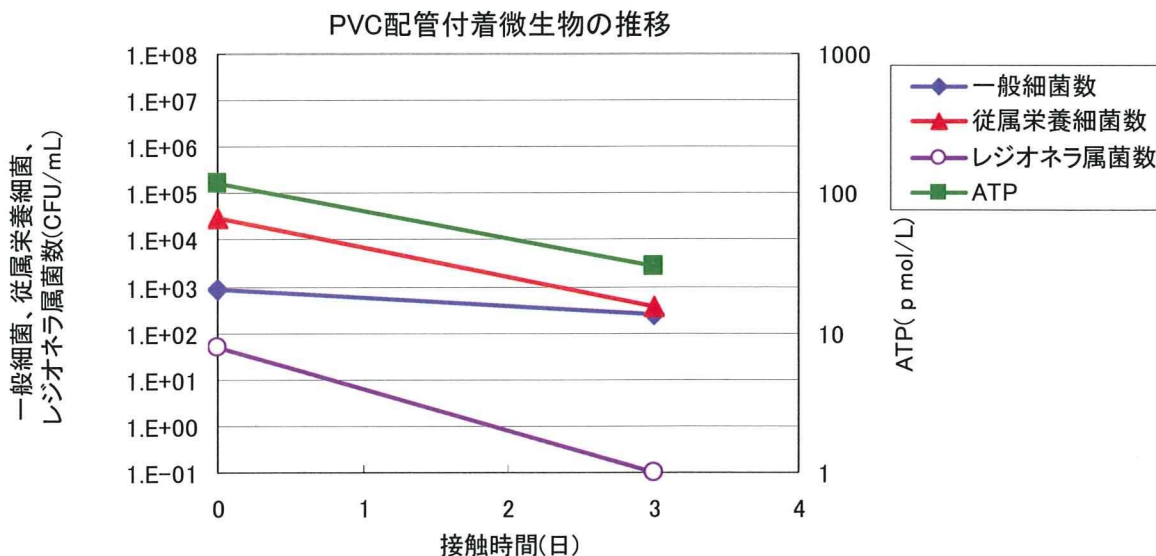


表 4. 第 2 回目循環式浴槽試験の浮遊性微生物と残留塩素

接触時間	ATP (p mol/L)	一般細菌数 (CFU/mL)	従属栄養 細菌数 (CFU/mL)	レジオネラ属 菌数 (CFU/100mL)	アメーバ数 (PFU/100mL)	全塩素 (mg/L asCl ₂)
接触前	226	31000	130000	2300	400	2.0
1時間	60	5500	11000	10	0	2.0
3時間	63	770	1500	0	-	1.6→2.1
5時間	54	18	36	0	0	2.0
1日後	19	1	3	0	0	1.0→2.0
2日後	15	2	2	0	0	2.4
3日後	8	0	0	0	0	2.5

注:一般細菌数及び従属栄養細菌数の0は1未満、レジオネラ属菌数の0は10未満、アメーバ数の0は2未満を示す。

図 5. 第 2 回目循環式浴槽試験の浮遊性微生物

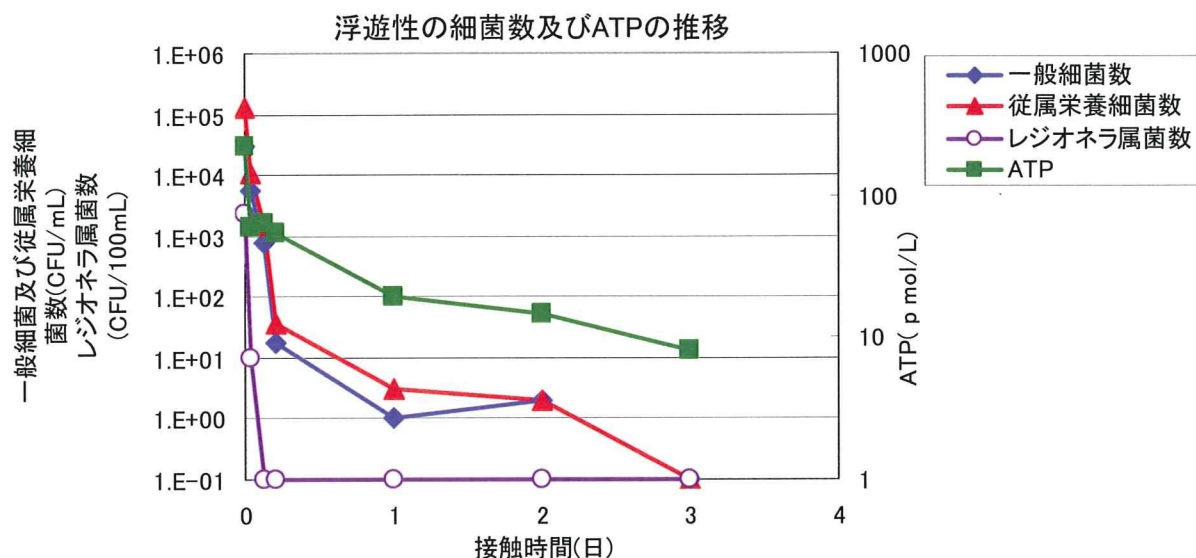


表 5. 第 2 回目循環式浴槽試験のスポンジ担体の微生物

接触時間	ATP (p mol/L)	一般細菌数 (CFU/mL)	従属栄養 細菌数 (CFU/mL)	レジオネラ属 菌数 (CFU/mL)	アメーバ数 (PFU/mL)
接触前	113000	5000000	8600000	9900	1300
1時間	10030	280000	1100000	0	1
3時間	598	23000	210000	0	2
5時間	339	2600	17000	0	3
1日後	143	150	200	0	0
2日後	94	29	71	0	0
3日後	36	10	26	0	0

注:一般細菌数の0は1未満、レジオネラ属菌数の0は10未満、アメーバ数の0は1未満を示す。

図 6. 第 2 回目循環式浴槽試験のスポンジ担体の微生物

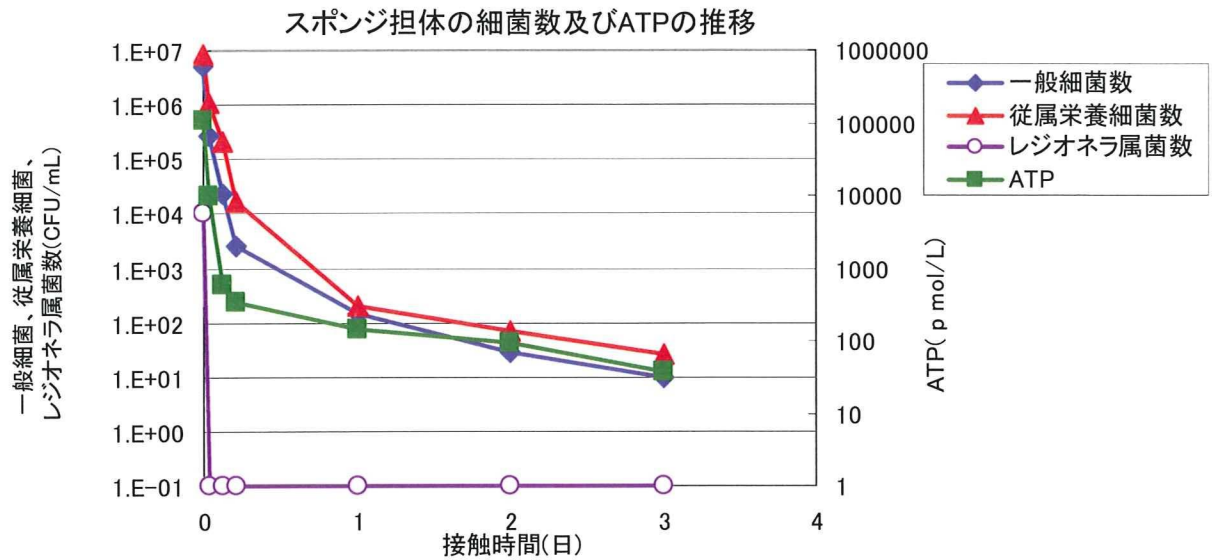


表 6. 第 2 回目循環式浴槽試験のPVC配管の微生物

接触時間	ATP (p mol/L)	一般細菌数 (CFU/mL)	従属栄養細菌数 (CFU/mL)	レジオネラ属菌数 (CFU/mL)	アメーバ数 (PFU/mL)
接触前	991	400000	450000	1400	20
3日後	1	0	19	0	0

注:一般細菌数の0は1未満、レジオネラ属菌数の0は10未満、アメーバ数の0は1未満を示す。

図 7. 第 2 回目循環式浴槽試験のPVC配管の微生物

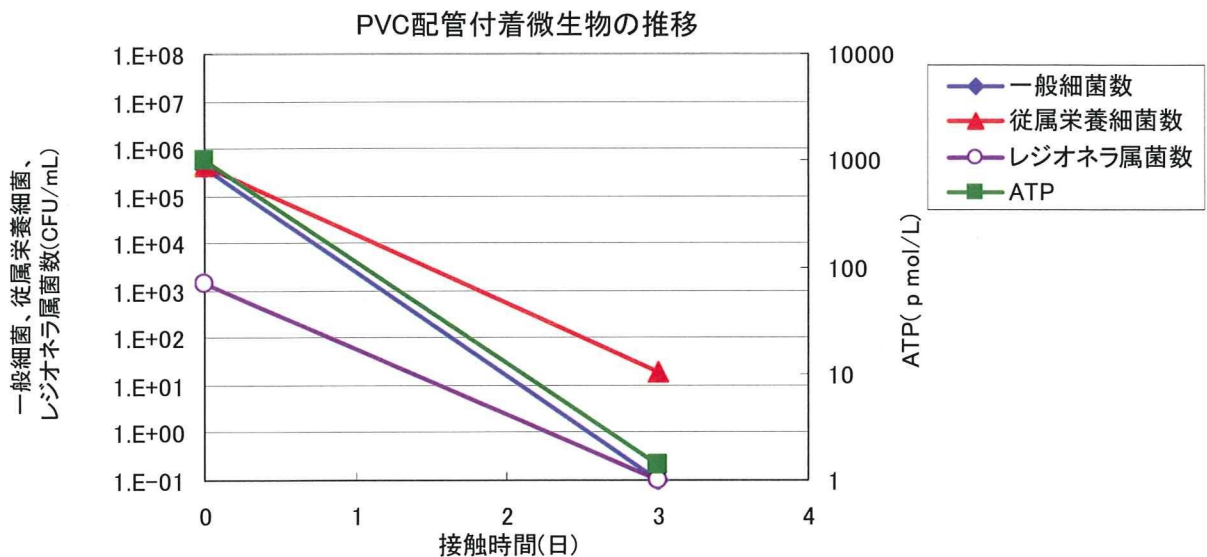


図 8. 循環式浴槽試験（2回目）の全残留塩素濃度の測定結果

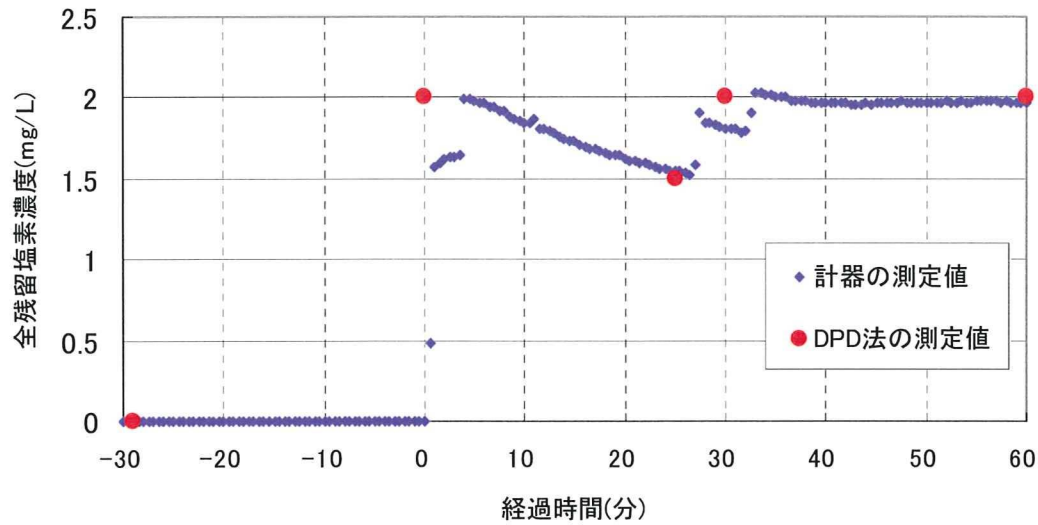


表 7. 2.7%モノクロラミン液(モル比 2.9)を希釈した場合の pH 変化

希釈倍率	原液	2倍希釈	5倍希釈	10倍希釈	20倍希釈
初期塩素濃度 mg/L (計算値)	27000	13500	5400	2700	1350
作成直後	8.3	8.4	8.4	8.3	8.3
13時間後	1.1	1.5	7.2	8.0	8.2
24時間後	1.0	1.4	2.0	7.5	7.9
48時間後	1.0	1.4	1.9	2.3	6.8
240時間後	1.0	1.4	1.9	2.2	2.4

表 8. 1160mg/L モノクロラミン液(モル比 1.5)の pH を変化させた場合の安定性

NaOH 添加量	添加なし		0.1%		0.2%		0.3%	
	pH	塩素	pH	塩素	pH	塩素	pH	塩素
作成直後	8.7	1120	11.5	1070	12.5	1100	12.7	1060
17時間後	8.5	920	10.5	970	12.3	1040	12.6	910
25時間後	8.3	850	10.1	850	12.2	800	12.5	800
90時間後	6.1	150	9.7	450	12.0	500	12.6	350

単位：pHは無し，塩素は mg/L.

図 9 . 実際の温泉浴槽水の全残留塩素濃度の連続測定の様子



中央の計器が全残留塩素濃度を測定する計器であり、連続測定している。
左右の計器は、遊離残留塩素濃度を測定する計器である。

平成 21 年度厚生労働科学研究（健康安全・危機管理対策総合研究事業）

公衆浴場におけるレジオネラの消毒方法に関する研究

モノクロラミン消毒に係るモノクロラミン溶液の作成方法と測定方法についての検討

研究分担者：泉山 信司（国立感染症研究所寄生動物部）、

杉山 寛治（静岡県環境衛生科学研究所）

研究協力者：小坂 浩司（国立保健医療科学院 水道工学部）

研究要旨

当該研究班では米国の水道で実用化されているモノクロラミンに着目してアメーバやレジオネラ、モデル浴槽を消毒した結果、良好な成績が得られ、応用が期待された。これを受け、当該研究では実際の浴用施設の消毒を想定したモノクロラミン溶液の作成方法と測定方法等の整備について検討した。

モノクロラミン溶液はアルカリ環境下で井水 1L に次亜塩素酸ナトリウム溶液と塩化アンモニウム水溶液を順に加えることで作成した。ジクロラミンおよびトリクロラミンの生成を抑えるには想定される反応領域において遊離塩素に対してアンモニアをモル比で過剰に保つことが条件となる。そこで、規定量の次亜塩素酸ナトリウム溶液をアルカリ水に添加して次亜塩素酸ナトリウムの希釈溶液を作成し、これにアンモニアを添加することとした。モノクロラミン溶液をモデル浴槽に添加した後、DPD 吸光度法（現場で用いられる簡易試験法）による全塩素濃度の測定、インドフェノール法によるモノクロラミン濃度の測定、DPD/FAS 滴定法によるモノクロラミン、ジクロラミン、トリクロラミンの測定より、所定濃度のモノクロラミンを確認した。いずれの測定方法でもほぼ同じ測定値が得られたことから DPD 吸光度法全塩素濃度による現場での簡易測定が可能であることが示された。また、遊離残留塩素量は現場測定が基本であるが、モノクロラミンの場合はサンプルの冷蔵保存による輸送が可能で、2 日経過後でも所定濃度が維持されていることを確認した。

DPD/FAS 滴定法によるモノ・ジ・トリクロラミンの分別定量では、実験期間中ならびに終了時点において浴槽水からジクロラミンがわずかに検出された程度にとどまり、トリクロラミンは検出されなかった。高感度な測定方法である HS-GC/MS 法による測定においても、トリクロラミンは検出されなかった。また、モデル浴槽の入浴実験者より、いわゆるカルキ臭がほとんどなかったとの感想を得ており、モノクロラミンによる消毒では臭気の低減が期待できた。

モノクロラミンの測定において、有機クロラミンの影響を受ける可能性が指摘される DPD 法（DPD/FAS 滴定法、DPD 吸光度法）による測定値と、その影響を受けないインドフェノール法ならびにサリチル酸法による測定値の比較結果から、モデル浴槽中に有機クロラミンは生成されていないことが確認された。

A. 研究目的

温泉等を含む浴用施設ではレジオネラ属菌による汚染防止に塩素消毒が必須となるが、泉質や浴槽設備などにより効果は一様ではなく、全ての浴用施設の安全を担保するには至っていない。次亜塩素酸ナトリウム溶液等の塩素系消毒剤は金属イオン、有機物等を多く含む泉質、あるいは高 pH 条件では著しく消毒効果が減じること、消毒副生成物や塩素臭が生じること、あるいは濃度維持が容易ではないことが指摘されている。さらに、理想的には遊離残留塩素による水の消毒は不連続点塩素処理（不連続点を超過して塩素を注入する処理方法）が求められる。ところが、浴用水では源泉（井水、温泉水）に由来する金属イオン、有機物あるいはアンモニアのみならず恒常的に入浴者由来の有機物が負荷され、さらには入浴者の体表でも遊離塩素が消費されることから不連続点処理は不可能である。したがって、常時過剰な塩素を注入し続けることで対応せざるを得ないのが現状である。

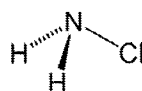
当該研究班では遊離残留塩素消毒以外の消毒剤の適用やその管理方法の模索を続けている。バイオフィルム対策として海外の水道で使用されているモノクロラミン消毒に着目し、アメーバやレジオネラ、モデル浴槽を消毒した結果、良好な成績が得られた。これに伴い、実際の浴用施設におけるモノクロラミン溶液の使用を想定した作成方法と測定方法等の整備が必要となり、当該研究においてこれを検討したので報告する。

B. 研究方法

モノクロラミン

モノクロラミン(図1)はアルカリ条件下、

次亜塩素酸ナトリウムとアンモニアの反応によって得られる。高濃度のモノクロラミンは保存が難しく、溶液は用事調製が必要である（化合物としてモノクロラミンは販売されていない）。



Monochloramine MW=51.48 NH ₂ Cl
--

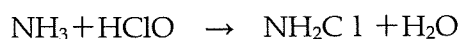


図1 モノクロラミン

本研究では、pH8 の井戸水 1L 程度に 6% 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (0.92M、関東化学) 90ml を混合し、次に 10% 塩化アンモニウム水溶液 (1.87M) 112.5ml を混合し、全量を水量 2m³ の浴槽に添加した。この時のモル比は遊離塩素 (0.92M x 0.09L = 0.0828 mol) に対してアンモニア (1.87M x 0.1125L = 0.21 mol) が過剰 (1:2.5) となり、ジクロラミン、トリクロラミンが生成しないことを期待した。この浴槽水からは全塩素濃度（遊離塩素濃度と結合塩素濃度の和）として 3mg/L となることを予定した。

塩素濃度測定

モデル浴槽現場での全残留塩素濃度ならびに遊離残留塩素濃度は DPD 吸光度法により求めた（ポケット塩素計、全塩素用ならびに遊離塩素用測定試薬；HACH 社）。予備実験の結果から、上述の方法で生成されたクロラミン溶液には遊離残留塩素は検出されず、全てが結合型塩素として存在しており、また、そのほとんど全てがモノクロラミンであることが確認されている。すなわち、全塩素濃

度の測定値をモノクロラミン濃度と考えてよく、現場におけるモノクロラミン濃度は、DPD 吸光度法による全塩素濃度の測定値を用いた。なお、2回目のモデル浴槽試験では簡易測定試薬 (Monochlor F、HACH 社) を用いたインドフェノール法もあわせて行った。

モノクロラミン・ジクロラミン・トリクロラミンの分別定量は、米国の Standard Methods (第 21 版、2005) の N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン (DPD) を用いた硫酸第一鉄アンモニウム (FAS) による滴定法 (DPD/FAS 滴定法) に準じて行った⁽¹⁾。なお、DPD/FAS 滴定法と区別する目的で、本報告では先に説明した現場使用の簡易試験法を DPD 吸光度法と表現した。

DPD 吸光度法ならびに DPD/FAS 滴定法は、有機クロラミンが存在する場合にはその影響を受ける場合がある。これを避けるため、有機クロラミン等の影響を受けにくいサリチル酸法での測定を併用した⁽²⁾。DPD 法とサリチル酸法あるいはインドフェノール法による測定値を比較することで、有機クロラミンの生成の有無を確認した。

トリクロラミンの濃度測定は、HS-GC/MS 法 (ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法、Agilent 6890N/5975C、Agilent Technologies 社) を併用した^(3,4)。なお、HS-GC/MS 法の定量下限値は 15 μ g/L で、DPD/FAS 滴定法よりも、トリクロラミンを高感度で測定できる。

現場で実施できない DPD/FAS 滴定法、HS-GC/MS 法、サリチル酸法については、消毒副生成物等の測定方法に準じて、浴槽水を輸送し、実験室 (国立医療科学院) で実施した。すなわち、化学測定用の共栓ビンを用い、空気を入れないよう一杯まで試料水で満

たし、パラフィルムで封じて冷蔵条件にて輸送した。

C. 結果および考察

モノクロラミンの化学

モノクロラミン消毒およびその定量は国内ではあまり知られておらず、詳細を参考資料にまとめた (別添資料)。これに従い、モノクロラミン溶液の作成方法、測定方法を選択し、モデル浴槽における入浴試験の塩素管理に適用した。その管理方法が適切であったことを、本報告の結果より確認した。モデル浴槽の運用結果については、本報告書内、杉山らの報告にまとめられているが、浴槽水を循環使用した 2 週間の入浴期間中にレジオネラ属菌の発生はなかった。

モノクロラミン溶液の作成方法

モノクロラミンを含む塩素とアンモニアの反応は非常に複雑である。このため、モノクロラミンを高純度で生成させるには、アルカリ条件下で、遊離塩素に対してアンモニアを過剰にすることが重要となる。現場での簡易なモノクロラミン溶液の作成方法として、図 2 の手順を用意した。この方法を用いて、モデル浴槽において所定の全塩素濃度 (モノクロラミン濃度) に調製することが可能であった (表 1、杉山ら、本報告書内「循環ろ過式浴槽モデルにおけるモノクロラミン消毒の効果」より抜粋再掲)。

入浴後の浴槽水は 1~2 割の濃度低下が認められたが、それに応じて 1 日 1 回、1~3 割 (最大 5 割) のモノクロラミン溶液を追加することで比較的容易に濃度を維持することができた (表 1)。モノクロラミン溶液の作成と浴槽中での濃度維持は遊離塩素管理

に比べて比較的容易と考えられたが、生成反応の理解や塩素濃度測定と追加塩素の計算など、化学の素養が必要になる。現場への導入およびその普及、ならびに安全な利用に向けては自動装置の開発が好ましいと考えられた。

なお、DPD 吸光度法による全塩素濃度の値はインドフェノール法によって測定されたモノクロラミン濃度とほぼ一致しており、有機クロラミンの生成は無視でき、DPD 吸光度法により測定された全塩素濃度をモノクロラミン濃度としてよいものと判断された(表 1B)。ちなみに、DPD 吸光度法でわずかな量の遊離塩素が存在することを窺わせる反応が見られたが、モノクロラミンは常にアンモニアが過剰な条件下で生成されており、理論上遊離塩素の存在は考えられない。なお、DPD 吸光度法の取扱説明書には、遊離塩素濃度を測定する際には迅速に操作することが肝心で、結合塩素が存在する場合には時間の経過とともに発色が進むので、注意しなければならないことが記載されている。また、遊離塩素と結合塩素の測定に選択性の無い試薬が販売されていることも指摘されており⁹⁾、今回使用した DPD 吸光度試薬がどちらの理由により発色したのかは明らかではないが、遊離塩素の測定には注意が必要と考えられた。

モノクロラミン、ジクロラミン、トリクロラミン測定

DPD/FAS 滴定法によりモノ・ジ・トリクロラミン濃度をそれぞれ測定した結果、わずかな量 (0.1mg/L) のジクロラミン生成が認められたが、トリクロラミンは検出されなかった(表 2)。トリクロラミンは、高感度の HS-GC/MS 法でも検出されなかった(定量

下限値: 15 μ g/L)。トリクロラミンは、主要な塩素臭原因物質であることからその生成は極力避けなければならないが、今回実施した方法ではトリクロラミンの生成は認められなかった。トリクロラミンは不連続点を超えて塩素を注入した際にジクロラミンを経て生成するが、モノクロラミン消毒では不連続点を超えていないこと、また、モデル浴槽の浴槽水は弱アルカリ (pH8) に保たれておりトリクロラミンの生成しにくい条件であった(ちなみに、ジクロラミン、トリクロラミンは酸性下で生成しやすい)。入浴を担当した実験者からは試験期間を通して塩素臭がほとんどなかったとの感想を得た。

モノクロラミン生成に際して、塩化アンモニウムと次亜塩素酸ナトリウムの混合の順番についての検討では、次亜塩素酸ナトリウム溶液をアルカリ条件で希釈し、これに塩化アンモニウム水溶液を添加・反応させるのが良いことが分かった(図 3)。すなわち、本反応行程を踏襲することで希釈された次亜塩素酸ナトリウム溶液に塩化アンモニウム液を添加することで、反応領域では常に塩化アンモニウムのモル比が高く保たれ、理論的にトリクロラミンの生成を抑えることが出来る。

有機クロラミンの生成の有無

モノクロラミンの測定において、有機クロラミンの影響を受ける場合がある DPD/FAS 滴定法と、影響を受けないサリチル酸法の比較を行ったところ、両測定法による測定結果はほぼ同じであり、浴槽中に有機クロラミンは生成していないことが確認された(表 2)。このことは、有機クロラミンの影響を受けないインドフェノール法による測定結果からも確認された(表 1B)。

水道では遊離塩素による塩素消毒中の水道水にアンモニアを添加してモノクロラミンを生成させるが、浴槽水では有機クロラミンの生成がより強く懸念される⁶⁾。従って、別途にモノクロラミンを生成し、速やかに浴槽水に添加するのが良いと判断された。

試料輸送について

原則、塩素濃度は現場で測定すべきであるが、モノクロラミンは遊離塩素に比べて安定で、冷蔵輸送でも測定は可能であった。現場で測定した DPD 吸光度法による全塩素濃度（モノクロラミン消毒ではモノクロラミン濃度と見なす）の値は、輸送後に実験室で測定した DPD/FAS 滴定法、あるいはサリチル酸法によるモノクロラミン濃度とほぼ一致した（表 2）。冷蔵で 2 晩経過したサンプルにおいても、採水時に現場で測定した全塩素濃度（DPD 吸光度法、あるいはインドフェノール法）は実験室で行った DPD/FAS 滴定法、あるいはサリチル酸法によるモノクロラミン濃度とほぼ一致した。

塩素消毒が困難とされる理由について（井水等、アンモニア態窒素の多い浴槽水の場合）

井水にはしばしばアンモニアや有機物が含まれており、次亜塩素酸ナトリウムの添加による消毒では、遊離塩素と全塩素（結合型塩素）の濃度をそれぞれ測定することで浴槽の消毒の状態を適切に把握すべきと考えられる。

例えば横浜市の井水では高濃度のアンモニア態窒素が検出されている。報告から出現頻度分布を計算した結果、幾何平均となる 50% の出現頻度が 0.4mg/L、95% 値は 5mg/L であった（図 4）。このような井水を原水とした浴槽水を従来の遊離塩素により

管理するとなると、予め不連続点処理を行なった後に、規程量となるように次亜塩素酸ナトリウムを加えて遊離残留塩素する必要がある。その場合、アンモニア態窒素の 10 倍の次亜塩素酸ナトリウムが要求される。これまで浴槽の遊離塩素による管理が困難とされてきた理由のひとつが、アンモニア態窒素による塩素の消費と推察される。また、このような場合しばしば塩素臭（トリクロラミン発生）問題が発生していた。このような場合であっても、モノクロラミン消毒は悪臭問題等を回避しつつ衛生管理が出来るものと期待する。

遊離塩素簡易測定（DPD 吸光度法）の問題

DPD 吸光度法では、別々に調製した DPD 試薬とりん酸緩衝液を混合した後に試料水を加え、発色させる。利便性の観点から、DPD 試薬とりん酸緩衝液が既に調製された試薬（調製 DPD 試薬）が複数市販されているが、最近になってこの調製 DPD 試薬の中には、遊離塩素濃度を適切に測定できないものが販売されていることが指摘された⁹⁾。すなわち、調製 DPD 試薬では、結合塩素を遊離塩素として測定してしまうことから、実際的には 0.4mg/L 程度の結合塩素が維持されている状況が生じている恐れが懸念される。ちなみに、モノクロラミン消毒では 3mg/L 程度の濃度が目標とされる^{8) 9)}。しばしば遊離塩素が存在しているにもかかわらずレジオネラが検出される事例が報告されるが、このような状況の原因として上述の測定方法の誤りが指摘できるのかもしれない。今後、DPD 吸光度法の簡易測定による塩素濃度測定を精査する必要があると考える。

D. 結論

モノクロラミンの消毒効果はレジオネラ対策に効果が望めるものと判断されたことから、現場でのモノクロラミン溶液の作成方法と使用方法に関する課題の解決を図った。モノクロラミン消毒は、遊離残留塩素消毒を代替する方法となるものと期待される。併せて、モノクロラミンの化学を通じて、市販の調製 DPD 試薬の問題を指摘した。

参考文献

- 1) APHA, AWWA, WEF: Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 21th edition, 2005.
- 2) Tao H., Chen Z. L., Li X., Yang Y. L. and Li G. B.: Salicylate-spectrometric determination of inorganic monochloramine, *Anal. Chim. Acta*, 615, 184-190, 2008.
- 3) 厚生労働科学研究費補助金（地域健康危機管理研究事業）「水道水異臭被害を及ぼす原因物質の同定・評価および低減化技術に関する研究（主任研究者：西村哲治）」平成 19 年度 総括・分担研究報告書より、水道におけるトリクロラミンの実態および前駆物質の低減化（研究分担者：小坂浩司）
- 4) Kosaka K., Seki K., Kimura N., Kobayashi Y. and Asami M.: Determination of trichloramine in drinking water using head space gas chromatography/mass spectrometry, *Water Sci. Technol.: Water Supply* (in press).
- 5) 吉川循江、市販 DPD 試薬を使用して遊離残留塩素を測定する場合の注意、横浜市衛生研究所検査情報月報 2008 年 3 月号、http://www.city.yokohama.jp/me/kenkou/eiken/inspection_inf/200803/pdf/dpd.pdf (2010 年 2 月末現在)
- 6) Lee W. and Westerhoff P.: Formation of organic chloramines during water disinfection-chlorination versus chloramination, *Water Res.*, 43, 2233-2239, 2009.
- 7) 吉川循江、田中礼子、日高利夫：都市部の地下水を水源とする専用水道水の無機態窒素調査、2009 年、環境技術学雑誌 Vol.38 656-663
- 8) <http://en.wikipedia.org/wiki/Chloramine> (2010/03/15 現在)
- 9) Kirmeyer GJ et al. (1993) Optimizing chloramine treatment. Prepared for the American Water Works Association Research Foundation, Denver, CO.

E. 研究発表

1. 論文発表

村上光一，長野英俊，野田多美枝，濱崎光宏，堀川和美，石黒靖尚，乙藤武志，迎田恵之，泉山信司，八木田健司，遠藤卓郎，浴場施設でのレジオネラ属菌と宿主アメーバの関連，およびレジオネラ属菌を塩素消毒により制御する場合の問題点、防菌防黴，Vol.36, No.11, pp.749-756 (2008)

烏谷 竜哉，黒木 俊郎，大谷 勝実，山口 誠一，佐々木 美江，齊藤 志保子，藤田 雅弘，杉山 寛治，中嶋 洋，村上 光一，田栗 利紹，藏元 強，倉文明，八木田 健司，泉山 信司，前川 純子，山崎 利雄，縣 邦雄，井上 博

雄 掛け流し式温泉におけるレジオネラ
属菌汚染とリスク因子、感染症学雑誌
83: 36~44, 2009

2. 学会発表

倉 文明、泉山信司、伊藤雅代、遠藤卓
郎、クロラミン B によるレジオネラ属菌
の消毒、日本防菌防黴学会第 35 回年次大
会、平成 20 年 9 月、浜松市

神田隆、高橋奈緒美、杉山寛治、泉山信
司、倉文明、遠藤卓郎、浴槽水を用いた
核酸検出法と培養法の比較検討、日本防
菌防黴学会第 35 回年次大会、平成 20 年
9 月、浜松市

遠藤卓郎、泉山信司、倉 文明、クロラミ
ン B によるレジオネラ属菌と Naegleria
属アメーバの消毒、第 8 回環境技術学会
研究発表大会、2008 年 9 月、大阪市

泉山信司、倉 文明、縣 邦雄、八木田健
司、遠藤卓郎、クロラミン B による
Naegleria アメーバの消毒、第 68 回日本
寄生虫学会東日本支部大会、2008 年 10
月、浜松市

F. 知的所有権の取得状況

なし

モノクロラミン溶液の作成および添加方法 (報告書用修正版)

準備

- A. 混合用の容器
- B. 純水、水道水、井水、浴槽水等
- C. 10% 塩化アンモニウム水溶液
- D. 6% 次亜塩素酸ナトリウム溶液
- E. 1M 水酸化ナトリウム溶液 (必要なら)

手順

容器に水を用意する

↓

水の pH が低い場合には水酸化ナトリウム溶液を少量加えて、アルカリ条件にする
(酸性条件下ではガスが生じてしまう)

↓

規定量の次亜塩素酸ナトリウム溶液と塩化アンモニウム水溶液を順に加えて、よく混合する

↓

作成したモノクロラミン溶液の全量を浴槽に加えて、よく混合する
(浴槽で各溶液を直接混合した場合、含窒素有機化合物が存在すると有機クロラミンが生じる場合があるので、浴槽内での各溶液の混合は避ける)

混合割合 (モル比は塩素 1 : アンモニア 2.5)

浴槽水量	6%次亜塩素酸ナトリウム溶液	10%塩化アンモニウム水溶液	目標モノクロラミン濃度
2m ³	90mL	112.5mL	3mg/L
4m ³	180mL	225mL	3mg/L
	以下、計算欄		

注意

高濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液の取り扱いには注意する

腐食性が強く、皮膚、衣服、ステンレス等金属との接触を避け、ついたら必ず水で洗い流す

塩素ガスが発生するので次亜塩素酸ナトリウム溶液を酸性条件にしない

酸性泉では塩素ガス発生のおそれがあるので、塩素消毒は中性からアルカリ泉を対象とする

排水にも注意する。河川に放流する場合は水生生物保護のためにチオ硫酸ナトリウムで中和する。下水道では問題にならない。浄化槽では管理者の指示に従う。

図2 モノクロラミン溶液の作成利用法

表1 モノクロラミン投入量、測定塩素濃度一覧

A) 1回目試験

	全塩素濃度 (mg/L)	遊離塩素濃度 (mg/L)	モノクロラミン投入量 (mg/L相当)
モノクロラミン投入前	0.11	0.03	
濃度一定調整時	3.32	0.12	3
濃度管理1日後	2.84	0.09	0.4
濃度管理2日後	2.66	0.2	0.4
濃度管理入浴1日目	2.62	0.13	0.7
濃度管理入浴2日目	2.48	0.16	0.6
濃度管理入浴3日目	2.32	0.1	1.2
濃度管理入浴4日目	2.6	0.1	1
濃度管理入浴5日目	2.76	0.16	0.8
濃度管理入浴6日目	2.62	0.15	0.8
濃度管理入浴7日目	3.04	0.14	0.3
濃度管理入浴8日目	2.2	0.12	0.8
濃度管理入浴9日目	2.66	0.1	1.4
濃度管理入浴10日目	2.66	0.14	1
濃度管理入浴11日目	3.1	0.13	0.6
濃度管理入浴12日目	2.56	0.15	1
濃度管理入浴13日目	3.08	0.12	0.4
濃度管理入浴14日目	2.44	0.16	0.8
濃度管理入浴15日目	3.14	0.13	0
濃度管理なし1日目	1.78	0.06	0
濃度管理なし2日目	1.36	0.06	0
濃度管理なし3日目	1.06	0.11	0

注)

全塩素濃度、遊離塩素濃度はDPD吸光度法実測値

モノクロラミン投入量は計算値

塩素濃度は、モノクロラミン投入後の測定値

モノクロラミン濃度はインドフェノール法実測値

B) 2回目試験

	モノクロラミン濃度 (mg/L)	全塩素濃度 (mg/L)	遊離塩素濃度 (mg/L)	モノクロラミン投入量 (mg/L相当)
モノクロラミン投入前	0.11	0.33	0.01	
濃度一定調整時	2.98	2.96	0.14	3.6
濃度管理1日後	2.6	2.56	0.11	0.86
濃度管理2日後	2.5	2.52	0.13	1
濃度管理3日後	2.5	2.5	0.2	0.6
濃度管理入浴1日目	2.33	2.6	0.1	1.6
濃度管理入浴2日目	2.56	2.96	0.15	1
濃度管理入浴3日目	2.56	2.58	0.14	1.2
濃度管理入浴4日目	2.7	2.72	0.13	1
濃度管理入浴5日目	2.54	2.74	0.13	1
濃度管理入浴6日目	2.66	2.68	0.13	0.8
濃度管理入浴7日目	2.63	2.66	0.14	1.2
濃度管理入浴8日目	2.84	2.6	0.12	0.8
濃度管理入浴9日目	2.64	2.7	0.13	0.8
濃度管理入浴10日目	2.43	2.46	0.13	1.2
濃度管理入浴11日目	2.65	2.62	0.13	1
濃度管理入浴12日目	2.43	2.6	0.13	0.8
濃度管理入浴13日目	2.33	2.48	0.14	0.8
濃度管理入浴14日目	2.38	2.48	0.13	0
濃度管理なし1日目	1.68	1.7	0.09	0
濃度管理なし2日目	0.96	1.92	0.06	0
濃度管理なし3日目	0.72	0.86	0.05	0
濃度管理なし4日目	0.43	0.48	0.04	0
濃度管理なし5日目	0.25	0.38	0.03	0
濃度管理なし8日目	0.05	0.36	0.02	0
濃度管理なし9日目	0.08	0.18	0.02	0
濃度管理なし10日目	0.04	0.03	0.04	0
濃度管理なし11日目	0.03	0.26	0.02	0
濃度管理なし15日目	0.12	0.03	0.04	0

表2 モノクロラミンの分別定量

試験 試料内容	DPD/FAS滴定法				サリチル酸法	HS-GC/MS法	DPD吸光度法*3	インドフェノール法*3
	モノ	ジ	トリ	遊離塩素	モノ	トリ	全塩素	モノ
第一回入浴試験								
最初、モノクロラミン管理入浴0日入浴前*1	2.4	0.1	不検出	不検出	2.5	不検出	2.6	ND
最初、モノクロラミン管理入浴0日入浴前	2.5	0.1	不検出	不検出	2.5	不検出	2.6	ND
途中、モノクロラミン管理入浴4日目	2.6	0.1	不検出	不検出	2.6	不検出	2.6	ND
最終、モノクロラミン管理入浴15日目	2.3	0.1	不検出	不検出	2.3	不検出	3.1	ND
第二回入浴試験								
最終、モノクロラミン管理入浴14日目*2	2.4	不検出	不検出	不検出	2.2	不検出	2.5	2.4

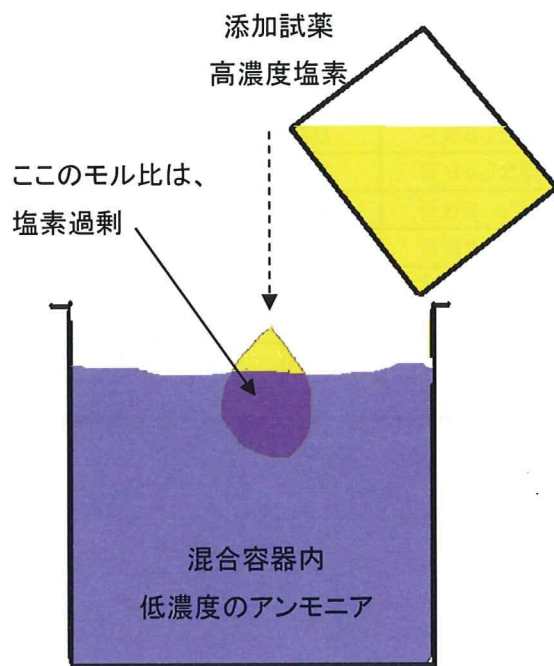
*1: 新幹線にて輸送し当日測定した。他は宅配便にて輸送し到着日に測定(冷蔵保存1日相当)。

*2: 宅配便輸送に要した時間を含め、冷蔵保存2日後に測定(12月7日採水、9日測定)。

*3: 比較用に現場測定値を再掲、他は輸送してモデル浴槽とは別の施設において測定。

ND: no data

A) 次亜塩素酸ナトリウム溶液を滴下した場合



B) 塩化アンモニウム水溶液を滴下した場合

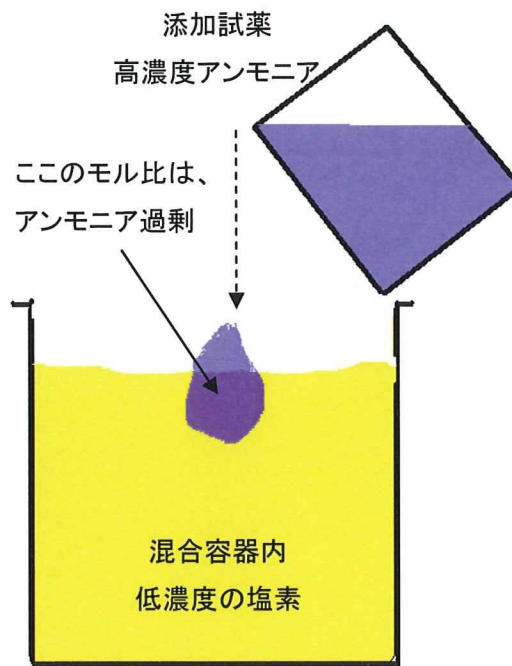


図3 次亜塩素酸ナトリウム溶液と塩化アンモニウム水溶液を混合した瞬間の模式図 (上から滴下した瞬間)

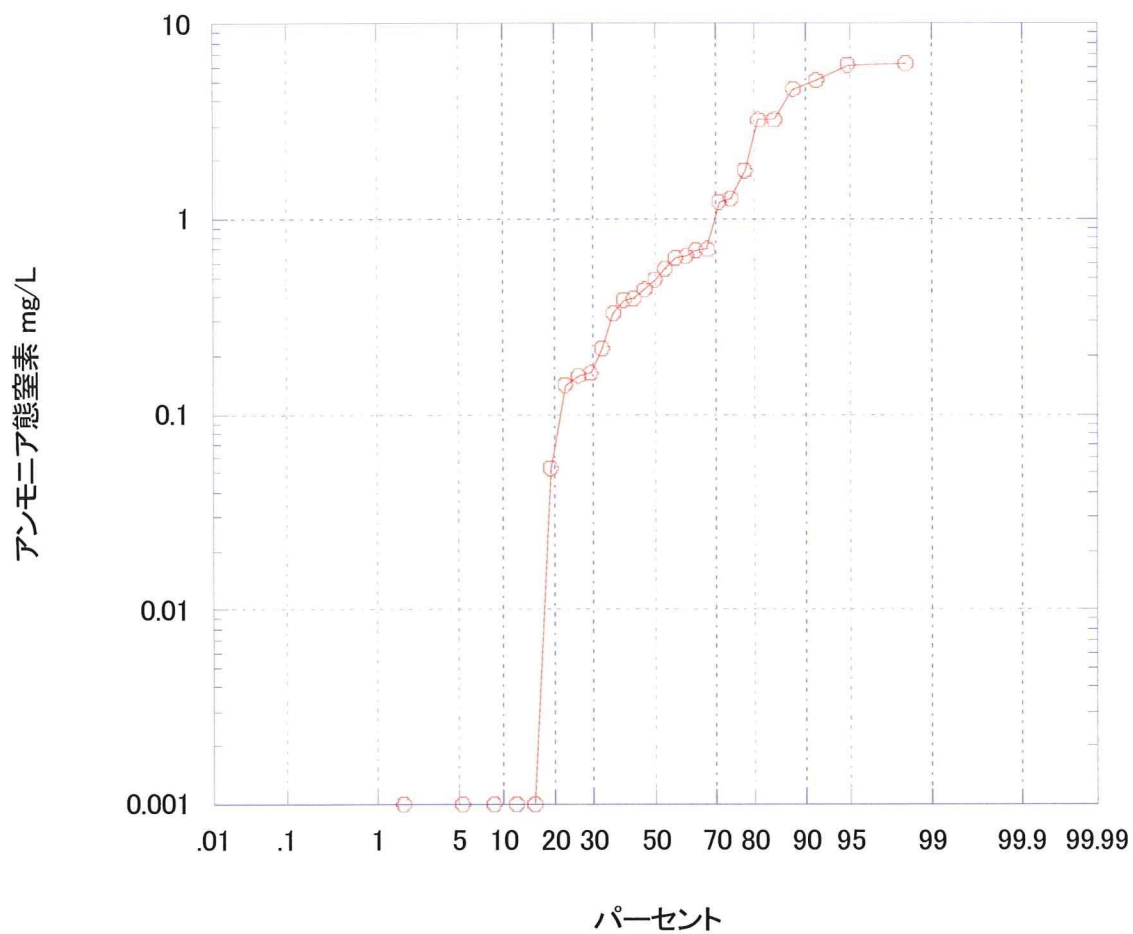


図4 「都市部の地下水を水源とする専用水道水の無機態窒素調査」より
アンモニア態窒素の出現頻度
吉川ら、2009年、環境技術学雑誌 Vol.38 656-663に掲載の測定値より作図

1 塩素とアンモニアの反応

1.1 概要¹⁾

遊離塩素とアンモニアが反応すると、以下の反応により 3 種の無機クロラミン類（モノクロラミン (NH₂Cl)、ジクロラミン (NHCl₂)、トリクロラミン (NCl₃)）が生成する。



これらの反応は、通常、逐次的に進行するため、それぞれが競合反応の関係にある。また、遊離塩素とアンモニアの反応は、非常に複雑であり、式 (1) ~ (3) 以外に、複数の反応が関与している。このため、一連の競合反応は、pH、温度、反応時間、初期遊離塩素と（アンモニアとしての）窒素の濃度比、遊離塩素およびアンモニアの初期濃度に大きく依存する。

式 (1) の反応は、遊離塩素とアンモニアの反応によるモノクロラミンの生成反応である。pH が 7~8 の範囲では、遊離塩素と窒素のモル比が同等 (5 : 1 w/w) 以下の場合、全ての遊離塩素はモノクロラミンへと変換される。また、この反応は速やかに進行するが、速度は pH によって大きく異なる。表 1.1 に、pH と遊離塩素がモノクロラミンへと 99%変換するのに要する時間との関係について示す（遊離塩素 : 0.2 mM、アンモニア : 1.0 mM、25°C）。反応速度は、pH が 8.3 で最も大きく、表の反応条件の場合、0.069 s で 99%の遊離塩素がモノクロラミンに変換する。

表 1.1 遊離塩素がモノクロラミンに 99%変換するのに要する時間¹⁾

pH	99%変換するのに要する時間 (s)
2	421
4	147
7	0.2
8.3	0.069
12	33.2

塩素 : 0.2 mM、アンモニア : 1.0 mM、25°C

式 (2) の反応は、ジクロラミンが生成する反応である。pH が 7~8 の範囲では、遊離塩素と窒素のモル比が 2 : 1 (10 : 1 w/w) の場合、ジクロラミンが生成する。式 (2) の反応速度は、式 (1) に比べて非常に小さい。しかし、式 (1) と同様に、反応速度は pH に依存する。pH が 5 に近づくのにもなって、反応速度は大きくなる。

式 (3) の反応は、トリクロラミンが生成する反応である。pH が 7~8 の範囲では、遊離塩素と窒素のモル比が 3 : 1 (15 : 1 w/w) の場合、ある程度はトリクロラミンが生成する。一方、pH が 5 あるいはそれより小さい場合、遊離塩素と窒素のモル比が 1 : 1 でも、トリクロラミンは生成する。以前は、トリクロラミンは、pH が 5 より大きい場合、存在しないと考えられていたが、実際には、pH が 9 の場合でも、実際の浄水場においてトリクロラミンは存在していることが知られて