

いる。

1.2 ブレークポイント（不連続点）曲線

前項では、3種の無機クロロミンの生成反応について概観した。式(1)～(3)は、他の複数の反応も含めた逐次反応であり、ブレークポイント（不連続点）現象と呼ばれる一連の反応と関係している¹⁾。これは、アンモニアが存在しているところに、遊離塩素を加えていくと、始めは加えた遊離塩素の量にともなって塩素濃度は増加するが、加える遊離塩素がある量を超えると塩素濃度が減少する。しかし、さらに遊離塩素を加えていくと、ある遊離塩素量までは塩素濃度は減少するが、ある量を超えると、再び遊離塩素の添加にともなって塩素濃度が大きくなっていく、という現象である(図1.1)。このとき、塩素濃度が最も減少した点を不連続点と呼ぶ(図1.1のA)。なお、ここでいう塩素濃度とは、遊離塩素と無機クロロミン類の濃度の合算値である。この不連続点現象は、塩素処理、アンモニア存在下での塩素処理、クロロミン処理等を考える上で重要な反応であるため、以下にその反応について紹介する。

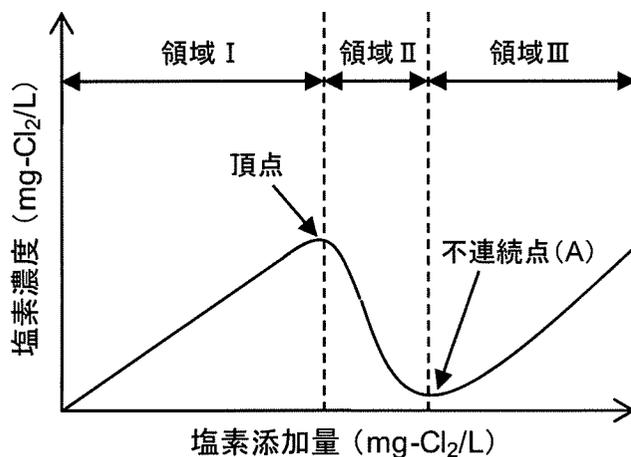


図 1.1 不連続点曲線の概念図

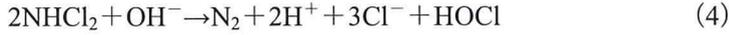
遊離塩素とアンモニアの反応は、図 1.1 に示す、3つの領域に分けて考えることができる^{1,2)}。以下に、各領域での主な反応について述べる。ただし、不連続点曲線の形は、反応時間、温度、塩素およびアンモニア濃度、pHによって影響を受ける。

領域 I：頂点までの領域

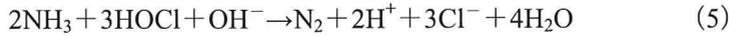
遊離塩素はアンモニアと反応し、モノクロロミンとして存在する(式(1))。領域 I では、遊離塩素の添加にともなって、塩素濃度は大きくなる。塩素濃度が頂点となるときの理論上の遊離塩素と窒素のモル比は 1 : 1 (5 : 1 w/w) である。

領域 II：頂点から不連続点までの領域

モノクロロミンが、さらに遊離塩素と反応してジクロロミンが生成される(式(2))。一方、生成したジクロロミンが分解する反応も起こる(式(4))。



式 (1)、(2)、(4) をまとめると式 (5) となる。不連続点での、理論上の遊離塩素と窒素のモル比は 3 : 2 (7.6 : 1 w/w) と考えられる。



領域 III：不連続点以降の領域

不連続点以降では、遊離塩素が検出される。しかし、領域 III では、遊離塩素以外にも、無機クロラミン類も存在している。トリクロラミンもこの領域で生成してくる (式 (3))。

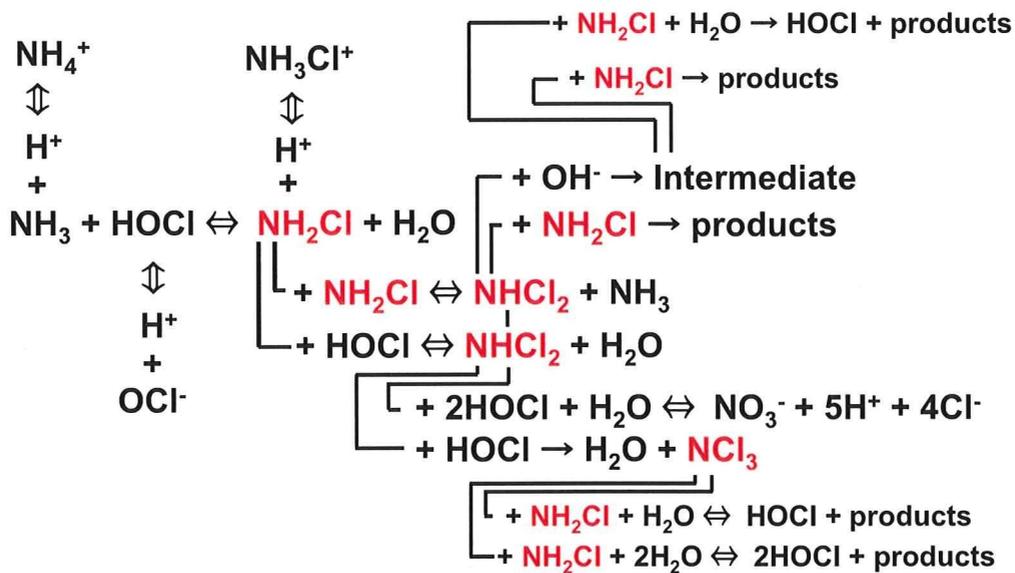


図 1.2 塩素とアンモニアの反応機構³⁾

不連続点現象における主な反応は、上述したものであるが、各反応は複雑な平衡関係にあり、また、実際にはそれ以外の反応も複数存在している。図 1.2 に、Jafvert および Richard³⁾による、塩素とアンモニアの反応機構を示すが、この図からも、非常に複雑な反応系であることがわかる。このため、不連続点での遊離塩素と窒素の質量比の実際の値として、Griffin および Chamberlin は 10~12.5 : 1 (pH6~9) を、Palin は 9.5 : 1 (pH6)、8.25 : 1 (pH7) および 8.4 : 1 (pH9) を、Moore らは 9.0 : 1 (pH6~9 の平均値) を、南カリフォルニア都市水道は 9 : 1 (pH7.9) および 11 : 1 (pH7.5) を報告している¹⁾。

1.3 無機クロラミン類の特徴

表 1.2 に、無機クロラミン類の物性を示す^{4,5)}。前項まで述べたとおり、無機クロラミン類が関与する反応は、pH による影響を受けるため、無機クロラミン類が生成しやすい、あるいは比較的安定して存在している条件も pH の影響を受ける。ただし、(支配的な) pH 範囲は、目安の値であり、文献によって若干異なる場合がある。

また、モノクロラミン、ジクロラミン、トリクロラミンの（支配的な）遊離塩素と窒素の比は、それぞれ、図 1.1 で示す領域 I、II、III の範囲である。すなわち、前項で述べたとおり、理論上の値であるので、特にトリクロラミンについては、実際には若干異なると考えられる。以下に、無機クロラミンの特徴について述べる。

表 1.2 無機クロラミン類の物性値^{4,5)}

項目	モノクロラミン	ジクロラミン	トリクロラミン
分子式	NH ₂ Cl	NHCl ₂	NCl ₃
分子量	51.5	86.0	120.4
融点 (°C) *	-66	特定されず	-40
沸点 (°C) *	+	特定されず	70
臭い	微臭	刺激臭	刺激臭
閾値 (mg-Cl ₂ /L)	5.0	0.8	0.02
色*	無色	特定されず	黄色
(支配的な) pH 範囲	7~11	4.4~7	<4.4
(支配的な) 遊離塩素と窒素のモル比 (質量比) pH7、25°C	1 : 1 (<5 : 1)	1 : 1~3 : 2 (5 : 1~7.6 : 1)	>3 : 2 (>7.6 : 1)

* 高純度、高濃度溶液

+ 室温にて急激と推定される

モノクロラミン

モノクロラミンは、無機クロラミン類のうち、唯一、水処理において消毒剤として活用されている。クロラミン処理では、モノクロラミン以外の無機クロラミン類ができるだけ生成しない条件で検討される。クロラミン処理は、遊離塩素処理に比較して、トリハロメタン等、概して、消毒副生成物は生成しにくい、ニトロソアミン類等、一部の消毒副生成物は、クロラミン処理において生成しやすい。また、クロラミン処理には、被処理水に塩素とアンモニアをそれぞれ加えて被処理水中にモノクロラミンを生成させる方法と、あらかじめ作成したモノクロラミンを被処理水に加える方法がある。Lee および Westerhoff は⁶⁾、後者の方が、有機クロラミンが生成しにくかったと報告している。

ジクロラミン

ジクロラミンは、モノクロラミンと同様に消毒作用があり、その効果はモノクロラミンよりも大きいという報告もある¹⁾。しかし、ジクロラミンは、臭気を持つため、その観点からは、ジクロラミンの存在は好ましくない。また、ジクロラミンを純度が高い状態で作成するのは困難である。

トリクロラミン

トリクロラミンは、カルキ臭の主な原因物質の一つと考えられている。トリクロラミンの閾値

は、モノクロラミン、ジクロラミンに比較して小さい(表 1.2)⁵⁾。トリクロラミンについて、酸化力、消毒効果についての評価は行われていないが、その効果を有する可能性はある¹⁾。ただし、一部の化学物質との反応性についての報告はある。また、トリクロラミンは、光で分解しやすく、揮発しやすい。トリクロラミンは、刺激性があり、低濃度で、流涙の原因となることも知られている。

1.4 有機クロラミン

一部の含窒素有機化合物は、遊離塩素やモノクロラミンと反応し、有機クロラミンへ変換される(図 1.3)⁶⁾。変換速度は、遊離塩素の場合は速やかであるが、モノクロラミンの場合は緩やかである¹⁾。極一部の例外を除き、有機クロラミンは消毒効果を持たない¹⁾。しかし、有機クロラミンは、臭気の原因となる場合がある。また、測定方法によっては、無機クロラミン類として検出されてしまうことにも、注意が必要である。

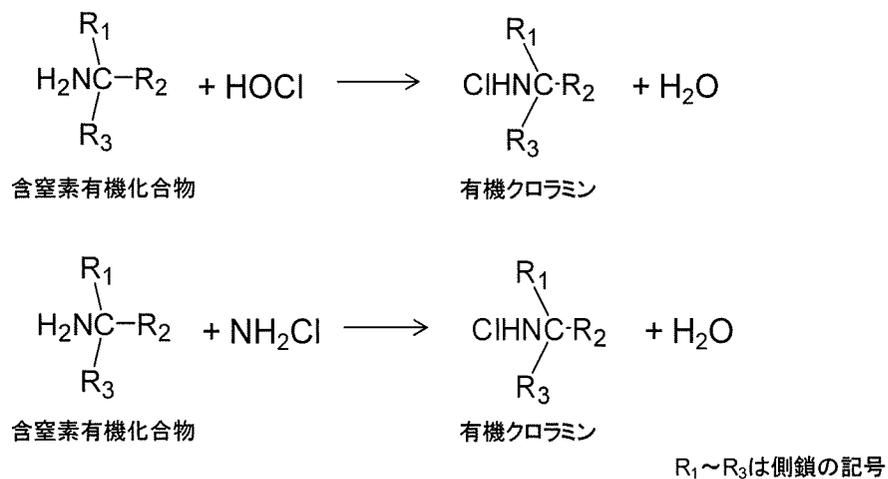


図 1.3 遊離塩素、モノクロラミンと含窒素有機化合物の反応による有機クロラミンの生成機構⁶⁾

2 無機クロラミン類の測定方法

遊離塩素、無機クロラミン類（モノクロラミン、ジクロラミン、トリクロラミン）の測定法としては、米国の Standard Methods⁷⁾や日本の上水試験方法⁸⁾において、複数の方法が紹介されている。中でも、*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）、DPD を用いた吸光度法は、簡便であり、最も広く用いられている測定方法である。しかし、これら DPD を用いた測定法は、一部の含窒素有機化合物と塩素との反応によって生成する有機クロラミン等とも反応する。このため、有機クロラミンが存在する場合、無機クロラミン類の濃度を正確に測定できないという点に注意を要する。また、モノクロラミンの測定法として、インドフェノール法⁹⁾、サリチル酸法¹⁰⁾といった吸光度法も知られている。これら方法は、DPD を用いた測定法に比較して、有機クロラミン等の共存物質の影響を受けない方法であることが報告されている¹¹⁾。

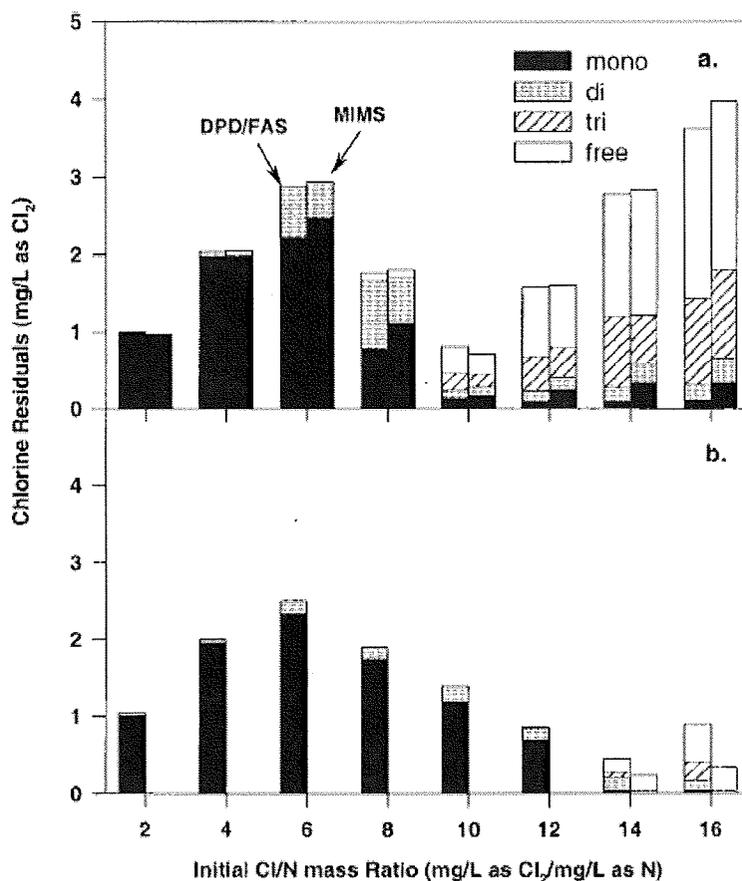


図 2.1 遊離塩素と窒素の比を変化させたときの (a) アンモニア、(b) グリシンの塩素処理後の遊離塩素、無機クロラミン類濃度の DPD/FAS 法、MIMS 法による比較（初期濃度：0.5 mg-N/L、反応時間：30 分、pH：7.0）¹²⁾

一方、さらに確度の高い測定方法として、近年、質量分析法が検討されている。Shang および Blatchley III¹²⁾は、膜導入質量分析法（MIMS 法）による、遊離塩素および無機クロラミン類の測定方法を開発した。図 2.1 に、アンモニアおよびグリシン溶液を、異なる濃度で塩素処理したときの、DPD/FAS 滴定法、MIMS 法による遊離塩素および無機クロラミン類濃度の結果を示す¹²⁾。アンモニア溶液の場合、両測定法による遊離塩素、無機クロラミン類濃度は同じであるが、グリ

シン溶液の場合、DPD/FAS 滴定法において、無機クロラミン類濃度が高いことがわかる。これは、上述したように、DPD/FAS 滴定法では、有機クロラミン等、無機クロラミン類以外の物質も無機クロラミン類として検出してしまうことによる。

MIMS 法の場合、専用の装置が必要となるが、より汎用的な方法として、ヘッドスペース - ガスクロマトグラフ質量分析 (HS-GC/MS) 法によるトリクロラミンの測定法も報告されている¹³⁾。HS-GC/MS 法においても、モノクロラミン、ジクロラミンは検出されるが、現在のところ、確立された測定法としての報告はトリクロラミンのみである。

本節では、モノクロラミン、ジクロラミンおよびトリクロラミンの測定方法として DPD/FAS 滴定法を、モノクロラミンの測定法としてインドフェノール法、サリチル酸法を、測定手順も含めて紹介する。また、MIMS 法、HS-GC/MS 法については、それらの概要の紹介を行う。

2.1 DPD/FAS 滴定法⁷⁾

2.1.1 概要

DPD/FAS 滴定法は、遊離塩素と DPD が反応して生じた桃赤色が、FAS の還元により脱色されることを応用して、遊離塩素、無機クロラミン類を FAS で滴定する方法である⁸⁾。DPD/FAS 法の検出下限値は、18 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ と報告されている⁷⁾。ただし、この値は、理想的な条件下における値であり、実際の検出下限値は測定環境によって異なる。DPD は、有機クロラミン等、遊離塩素、無機クロラミン類以外の物質とも反応し桃赤色を生じる場合があり、この場合、誤差の原因となる。

2.1.2 試薬および溶液

りん酸緩衝液：24 g のりん酸一水素二ナトリウム、46 g のりん酸二水素カリウムを精製水に溶解させ、800 mg のエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩二水和物 (EDTA) を加え、溶解させ 1 L とする。

DPD 溶液：1 g の DPD シュウ酸塩 (あるいは 1.5 g の DPD 硫酸塩五水和物、あるいは 1.1 g の DPD 硫酸塩無水和物) を、あらかじめ 8 mL の (1+3) 硫酸、200 mg の EDTA が溶解されている精製水に溶解させ、1 L とする。褐色瓶に入れ、冷暗所に保存する。この溶液の波長 515 nm における吸光度が 0.002 l/cm を超過したときは新たに作成する。

FAS 溶液 (I)：1.106 g の硫酸第一鉄アンモニウム六水和物を 1 mL の (1+3) 硫酸が溶解されている精製水に溶解させ、1 L とする。

FAS 溶液 (II)：FAS 溶液 (I) を 100 mL 採り、0.9 mL の (1+3) 硫酸が溶解されている精製水に溶解させ、1 L とする。

よう化カリウム

よう化カリウム溶液：500 mg のよう化カリウムを精製水に溶解させ 100 mL とする。

チオアセトアミド溶液：250 mg のチオアセトアミドを精製水に溶解させ 100 mL とする。

2.1.3 測定手順

図 2.2 に、測定手順のフローシートを示す。FAS 溶液 (I) で滴定する場合、総塩素濃度が 5 mg/L を超える場合には、試料水を容量が 100 mL となるように精製水で希釈する。

(1) 遊離塩素、モノクロラミン、ジクロラミンの測定

滴定用フラスコに、5 mL のりん酸緩衝液、5 mL の DPD 溶液を加え、混合する。100 mL の試料水あるいはその希釈水を加え、混合する。

1) 遊離塩素

速やかに、桃赤色が消えるまで FAS 溶液 (I) (あるいは FAS 溶液 (II)) で滴定する。消えるまでに要した滴定量を A mL とする。

2) モノクロラミン

桃赤色が消えた後、溶液に約 0.5 mg のよう化カリウム(あるいは 0.1 mL のよう化カリウム溶液)を加え、混合する。桃赤色が再び消えるまで FAS 溶液 (I) (あるいは FAS 溶液 (II)) で滴定する。消えるまでに要した滴定量を B mL とする。

3) ジクロラミン

再び桃赤色が消えた後、溶液に約 1 g のよう化カリウムを加え、混合し、2 分静置する。桃赤色が消えるまで FAS 溶液 (I) (あるいは FAS 溶液 (II)) で滴定する。消えるまでに要した滴定量を C mL とする。

(2) トリクロラミン

滴定用フラスコに、約 0.5 mg のよう化カリウム (あるいは 0.1 mL のよう化カリウム溶液) を加え、続いて、100 mL の試料水あるいはその希釈水を加え、混合する。この溶液を、5 mL のりん酸緩衝液、5 mL の DPD 溶液が加えられ、混合された、別の滴定用フラスコに加え、混合する。速やかに、桃赤色が消えるまで FAS 溶液 (I) (あるいは FAS 溶液 (II)) で滴定する。消えるまでに要した滴定量を N mL とする。

遊離塩素、無機クロラミン類の濃度を以下の式により算出する。測定濃度は、FAS 溶液 (I) で滴定した場合について示しており、FAS 溶液 (II) で滴定した場合はその 1/10 の濃度となる。

遊離塩素 (mg-Cl ₂ /L) :	A × 100/b
モノクロラミン (mg-Cl ₂ /L) :	(B - A) × 100/b
ジクロラミン (mg-Cl ₂ /L) :	
トリクロラミンが存在しない場合	(C - B) × 100/b
トリクロラミンが存在する場合	(C - B) × 100/b
トリクロラミン (mg-Cl ₂ /L) :	
モノクロラミンが存在しない場合	2 (N - A) × 100/b
モノクロラミンが存在する場合	2 (N - B) × 100/b

b (mL) : 試料水の希釈水 100 mL 中の試料水の容量 (希釈しない場合は b=100)

注) 試料水中の無機クロラミン類濃度が >0.5 mg-Cl₂/L の場合、りん酸緩衝液と DPD 溶液の混合液に試料水を加えた後、速やかに 0.5 mL のチオアセトアミド溶液を加え、混合する。その後、速やかに、桃赤色が消えるまで FAS 溶液で滴定する。このときの滴定量が A mL に相当する。また、モノクロラミン濃度は、この A mL と、チオアセトアミド溶液を加えない条件での滴定量 B mL から求める。

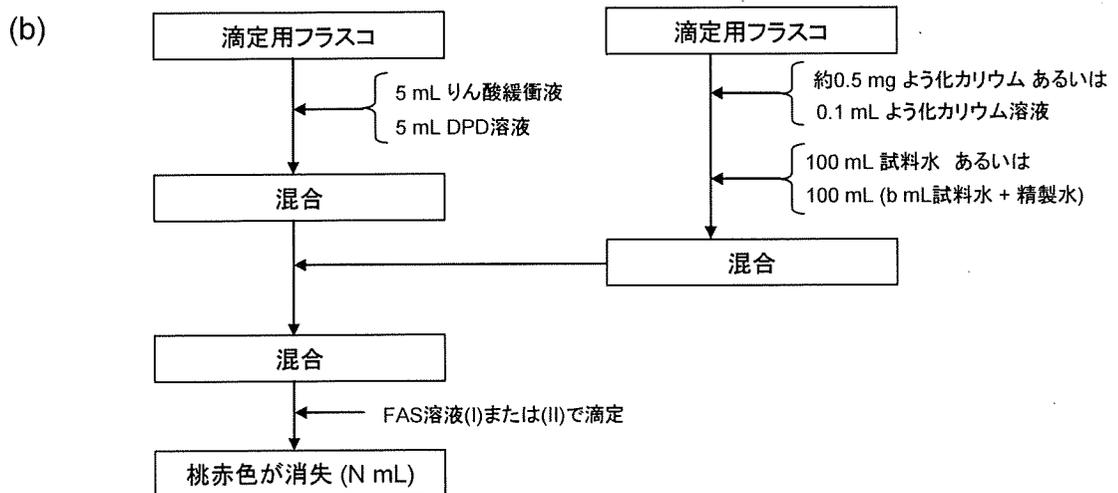
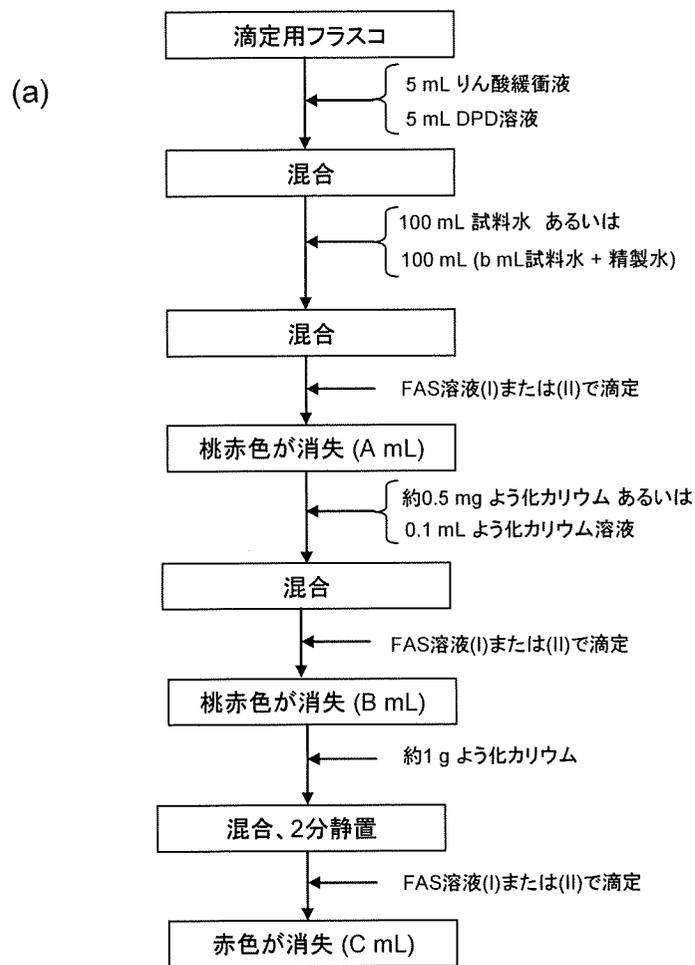


図 2.2 DPD/FAS 法による (a) 遊離塩素、モノクロラミン、ジクロラミン
および (b) トリクロラミン測定のフローシート

表 2.1 インドフェノール法で影響をおよぼさない物質¹⁴⁾

物質	検討された最大濃度
アラニン	1 mg-N/L
アルミニウム	10 mg/L
臭化物イオン	100 mg-Br/L
臭素	15 mg-Br ₂ /L
カルシウム	1000 mg-CaCO ₃ /L
塩化物イオン	18000 mg/L
二酸化塩素	5 mg-ClO ₂ /L
クロム (III)	5 mg/L
銅	10 mg/L
シアン	10 mg-CN/L
ジクロラミン	10 mg-Cl ₂ /L
フッ化物イオン	5 mg/L
遊離塩素	10 mg-Cl ₂ /L
グリシン	1 mg-N/L
鉄 (II)	10 mg/L
鉄 (III)	10 mg/L
鉛	10 mg/L
硝酸イオン	100 mg-N/L
亜硝酸イオン	50 mg-N/L
りん酸イオン	100 mg-PO ₄ /L
シリカ	100 mg-SiO ₂ /L
硫酸イオン	2600 mg/L
亜硫酸イオン	50 mg-SO ₃ ²⁻ /L
チロシン	1 mg-N/L
尿素	10 mg-N/L
亜鉛	5 mg/L

表 2.2 インドフェノール法で影響をおよぼす物質¹⁴⁾

影響をおよぼす物質 およびその影響		影響をおよぼす濃度
マグネシウム	+	>400 mg-CaCO ₃ /L (低濃度用)
マンガン (+7)	-	>3 mg/L (低濃度用) >10 mg/L (高濃度用)
オゾン	-	>1 mg/L (通常、モノクロラミンとは共存しない)
硫化物	+	存在していると錆色になる (通常、モノクロラミンとは共存しない)
チオシアン酸イオン	-	>0.5 mg/L (低濃度用) >2 mg/L (高濃度用)

2.2.2 試薬および溶液

モノクロラミン標準原液：pH を 8.0～8.3 に維持した状態で、塩化アンモニウム溶液に次亜塩素酸ナトリウム溶液を塩素と窒素のモル比が 1：1 となるように加える。作成する。モノクロラミン標準原液中のモノクロラミン濃度は、DPD/FAS 滴定法あるいは DPD 吸光度法で測定する。

モノクロラミン標準液：モノクロラミン標準原液を精製水で希釈し、モノクロラミン濃度が 0～10 mg-Cl₂/L の範囲で作成する。

クエン酸ナトリウム二水和物

ニトロプルシドナトリウム溶液：0.5 g のニトロプルシドナトリウムを精製水に溶解させて 100 mL とする。

フェノール溶液：2.5 g の水酸化ナトリウムと 10 g のフェノールを精製水に溶解させて 100 mL とする。

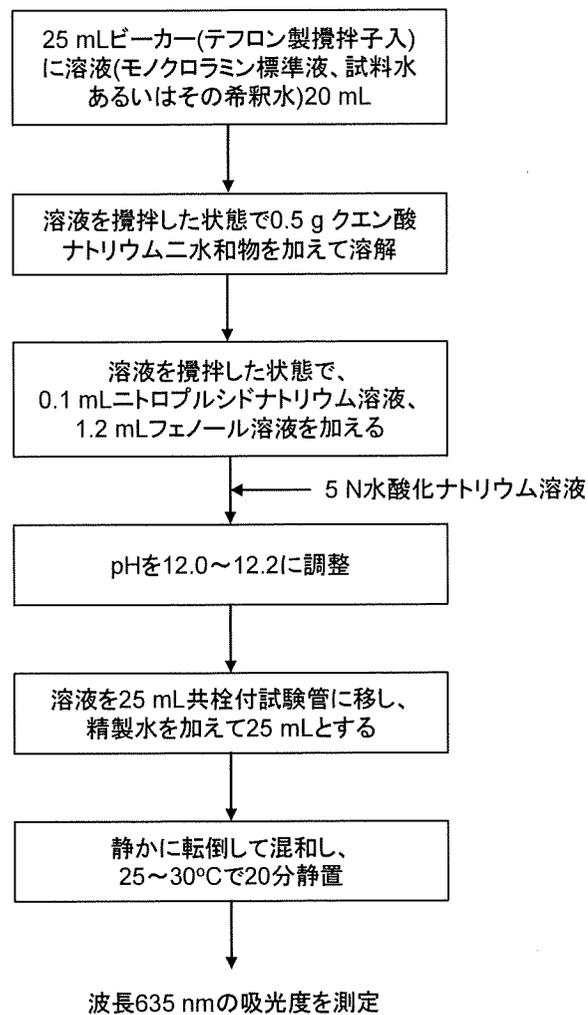
5 N 水酸化ナトリウム溶液：20 g の水酸化ナトリウムを精製水に溶解させて 100 mL とする。

2.2.3 測定手順

図 2.4 に、測定手順のフローシートを示す。20 mL の各モノクロラミン標準液を、それぞれテフロン製攪拌子が入った 25 mL のビーカーに採る。溶液を攪拌した状態で、0.5 g のシアン酸ナトリウム二水和物を加えて溶解させる。次に、0.1 mL のニトロプルシドナトリウム溶液および 1.2 mL のフェノール溶液を、それぞれ溶液を攪拌した状態で加える。

5 N 水酸化ナトリウムを用いて、溶液の pH を 12.0～12.2 に調整する。その後、溶液を 25 mL の共栓付試験管に移し、精製水により全量を 25 mL とした後に、蓋をして混合する。25～30°C (温度範囲は元文献には記載がなかったが、上水試験方法におけるインドフェノール法におけるアンモニアの測定方法を参照⁸⁾) で 20 分静置後、波長 635 nm の吸光度を測定する。各モノクロラミン標準液のモノクロラミン濃度と吸光度の関係から、検量線を作成する。

続いて、20 mL の試料水 (あるいはその希釈水) を用い、同様の操作を行い、吸光度を測定し、その値から試料水中のモノクロラミン濃度を求める。



はじめはモノクロラミン標準液を用いて検量線を作成し、次に試料水(あるいはその希釈水)の測定を行う。

図 2.4 インドフェノール法によるモノクロラミンの測定手順

2.3 サリチル酸法¹⁰⁾

2.3.1 概要

サリチル酸法は、インドフェノール法の改良版であり、インドフェノール法に比較した場合、サリチル酸が手に入りやすく、安価で有害物質でないという利点がある^{9,10)}。

2.3.2 試薬および溶液

モノクロラミン標準原液：pHを8.0(50 mMりん酸緩衝液)に調製した、塩化アンモニウム溶液に次亜塩素酸ナトリウム溶液を、塩素と窒素の質量比が4:1になるように加えて作成する。モノクロラミン標準原液中のモノクロラミン濃度は、DPD/FAS滴定法あるいはDPD吸光度で測定する。

モノクロラミン標準液：モノクロラミン標準原液を精製水で希釈し、モノクロラミン濃度が0~5 mg-Cl₂/Lの範囲で作成する。

サリチル酸溶液：12.8 g の水酸化ナトリウム、50.0 g のサリチル酸、50.0g の酒石酸ナトリウムカリウムを精製水に溶解させ、1 L とする。サリチル酸が溶解しない場合、水酸化ナトリウムをさらに加えて溶解させる。最終的に、サリチル酸溶液の pH は、6.0～6.5 の範囲とする。冷暗所に保存し、一ヶ月ごとに作成する。

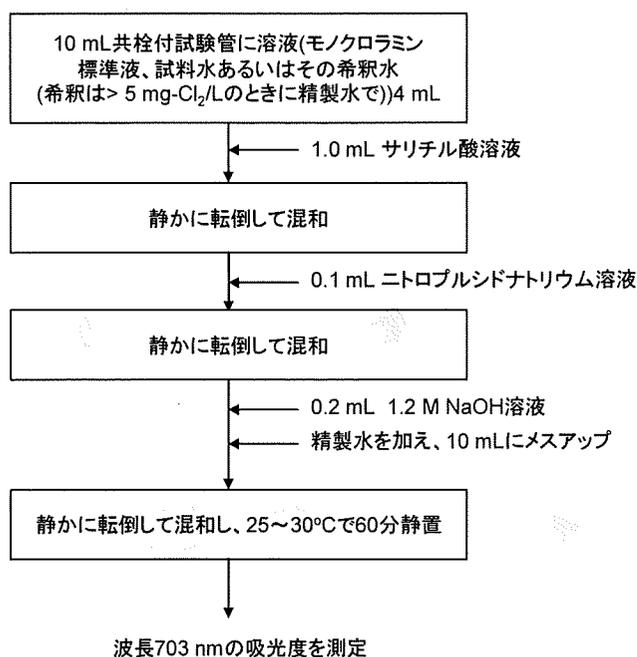
ニトロプルシドナトリウム溶液：0.18 g のニトロプルシドナトリウムを精製水に溶解させ 10 mL とする。使用日ごとに作成する。

1.2 N 水酸化ナトリウム溶液：4.8 g の水酸化ナトリウムを精製水に溶解させ、100 mL とする。

2.3.3 測定手順

図 2.5 に、測定手順のフローシートを示す。4.0 mL の各モノクロラミン標準液を、それぞれ 10 mL の共栓付試験管に採る。1.0 mL のサリチル酸溶液を加えた後、蓋をして共栓付試験管を転倒させて攪拌する。0.1 mL のニトロプルシドナトリウム溶液を加えた後、蓋をして共栓付試験管を転倒させて攪拌する。0.2 mL の 1.2 N 水酸化ナトリウム溶液を加えた後、精製水を加え溶液の全量を 10.0 mL とする。蓋をして共栓付試験管を転倒させて攪拌する。25～30°C（温度範囲は元文献には記載がなかったが、上水試験方法におけるインドフェノール法におけるアンモニアの測定方法を参照⁸⁾）で 60 分静置させた後、波長 703 nm の吸光度を測定する。各モノクロラミン標準液のモノクロラミン濃度と吸光度の関係から、検量線を作成する。

続いて、4.0 mL の試料水（モノクロラミン濃度が $>5.0 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ のときは精製水で希釈した溶液）を用い、同様の操作を行い、吸光度を測定し、その値から試料水中のモノクロラミン濃度を求める。



はじめはモノクロラミン標準液を用いて検量線を作成し、次に試料水(あるいはその希釈水)の測定を行う。

図 2.5 サリチル酸法によるモノクロラミンの測定手順

2.4 質量分析法

MIMS 法は、水中や大気中の揮発性化合物を速やかに測定する方法として適用されている¹⁵⁾。半透過性膜を、試料と質量分析計の真空部とのインターフェースとして用い、膜を透過した成分のみが質量分析計へと導入され、測定される。このため、MIMS 法では、各成分はカラムによって分離されず、 m/z の違いによってのみ物質を選別している。したがって、測定対象以外の物質が同じ m/z を持つと測定に誤差をおよぼすため、 m/z は重ならないように選定する必要がある。MIMS 法における、質量分析計への導入装置は、様々であるが、その一例を図 2.6 に示す¹²⁾。また、図 2.7 に、MIMS 法によって得られた遊離塩素、モノクロラミン、ジクロラミン、トリクロラミンのマススペクトルを示す¹²⁾。検出下限値は、それぞれ 100、100、20 および 60 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であった。

HS-GC/MS 法は、現在、トリクロラミンについてのみ測定法として報告されており、その定量下限値は 15 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ が示されている¹³⁾。HS-GC/MS 法は、MIMS 法に比べて汎用性は高いが、試料水を加温するため、試料水としては、加温によるトリクロラミンの濃度の変化が生じにくい、塩素との反応が進んだ水（水道水等）が望ましいと考えられる。一例として、図 2.8 に、HS-GC/MS 法による水道水中のトリクロラミンのクロマトグラムを示す¹³⁾。

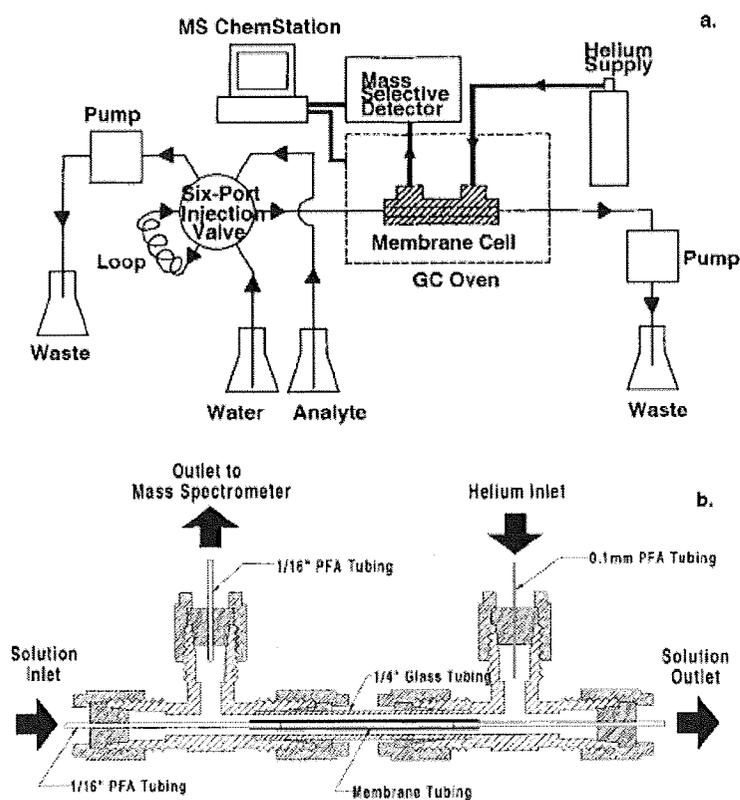


図 2.6 (a) MIMS システム、(b) 膜導入部の構成図¹²⁾

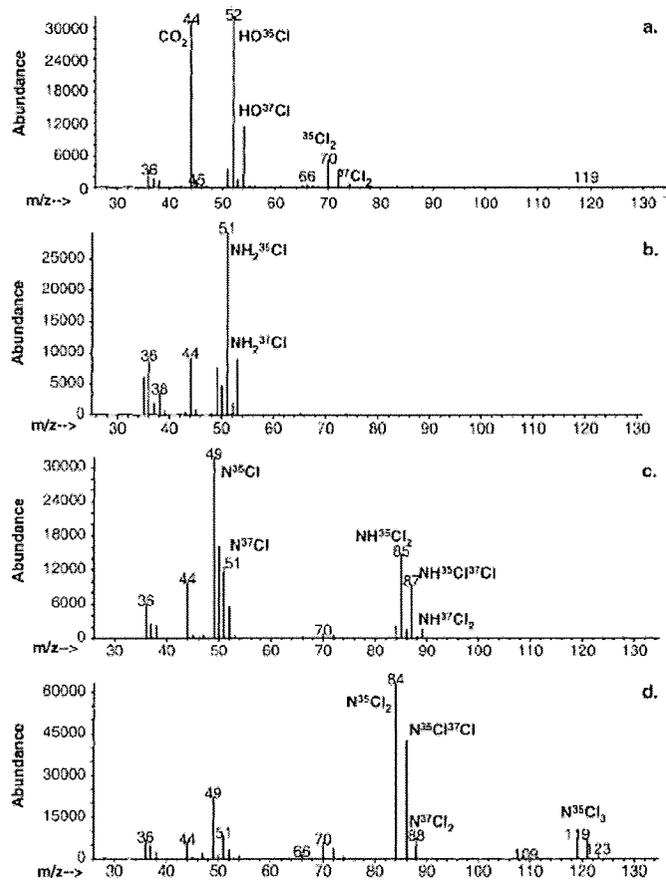


図 2.7 MIMS 法による (a) 遊離塩素、(b) モノクロラミン、(c) ジクロラミン、(d) トリクロラミンのマススペクトル¹²⁾

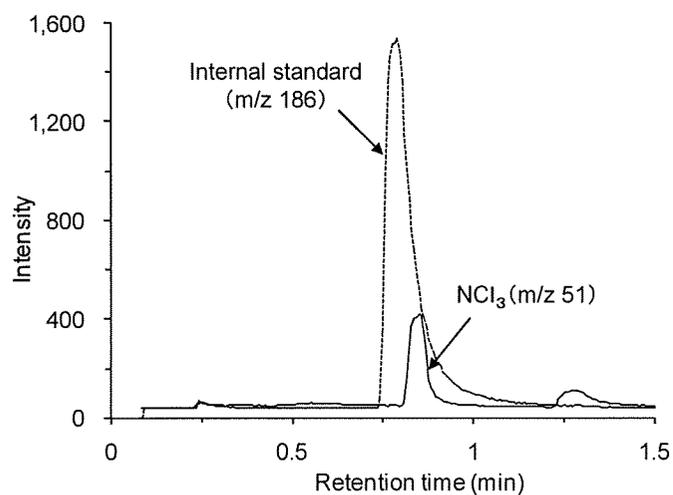


図 2.8 HS-GC/MS 法による水道水中のトリクロラミンのクロマトグラム¹³⁾

参考文献

- 1) White G. C.: Handbook of chlorination and alternative disinfectants, 4th edition, Wiley, 1998.
- 2) Kajino M., Morizane K., Umetani T. and Terashima K.: Odors arising from ammonia and amino acids with chlorine during water treatment, *Water Sci. Technol.*, 40 (6), 107–114, 1999.
- 3) Jafvert C. T. and Richard L. V.: Reaction scheme for chlorination of ammoniacal water, *Environ Sci. Technol.*, 26, 577–586, 1992.
- 4) 浄水技術ガイドライン作成委員会：浄水技術ガイドライン，財団法人水道技術研究センター，2000.
- 5) Krasner S. W. and Barrett S. E.: Aroma and flavor characteristics of free chlorine and chloramines, *Proc. American Water Works Association Water Quality Technology Conference, Denver*, 381–398, 1984.
- 6) Lee W. and Westerhoff P.: Formation of organic chloramines during water disinfection-chlorination versus chloramination, *Water Res.*, 43, 2233–2239, 2009.
- 7) APHA, AWWA, WEF: Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 21th edition, 2005.
- 8) (社) 日本水道協会：上水試験方法 2001 年度版，2001.
- 9) Harp D. L.: Specific determination of inorganic monochloramine in chlorinated wastewaters, *Water Environ. Res.*, 72, 706–713, 2000.
- 10) 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.
- 11) Lee W., Westerhoff P., Yang X. and Shang C.: Comparison of colorimetric and membrane introduction mass spectrometry techniques for chloramine analysis, *Water Res.*, 41, 3097–3102, 2007.
- 12) Shang C. and Blatchley III E. R.: Differentiation and quantification of free chlorine and inorganic chloramines in aqueous solution by MIMS, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2218–2223, 1999.
- 13) 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).
- 14) <http://www.hach.com/fmmimghach?/CODE%3ADOC316.53.0101515558%7C1>.
- 15) Wong P. S. H., Cooks R. G., Cisper M. E. and Hemberger P. H.: On-line, in situ analysis with membrane introduction MS, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 215A–218A, 1995.

厚生労働科学研究補助金（地域健康危機管理研究事業）
公衆浴場におけるレジオネラの消毒方法に関する研究

分担 研究年度終了報告書
モデル浴槽のモノクロラミン消毒副生成物に関する研究

研究分担者: 神野 透人	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部
研究協力者: 高橋 淳子	(財)食品薬品安全センター秦野研究所
研究協力者: 竹熊 美貴子	埼玉県衛生研究所
研究協力者: 香川(田中) 聡子	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部
研究協力者: 古川 容子	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部

研究要旨: モノクロラミン処理を行った浴槽水中の消毒副生成物を明らかにする目的で、実際に人が入浴したモデル浴槽水中のトリハロメタン類、ハロ酢酸類、塩素酸、臭素酸、シアン化物イオン及び塩化シアン、ホルムアルデヒド、ジハロアセトニトリル類濃度を測定した。その結果、ジクロロ酢酸 (0.018 mg/L)、ジブromoアセトニトリル (5.8 µg/L)、ブromoホルム (2.9 µg/L) が比較的高濃度で検出された。昨年度までの、塩素消毒を行った公衆浴場浴槽水の実態調査結果と比較すると、トリハロメタン類に比して含窒素消毒副生成物ジハロアセトニトリル類の占める割合が大きいことが明らかになった。また、昨年度までの研究で屋内プールや公衆浴場等の施設内空气中に存在することが確認されたジクロロアセトニトリルの経気道吸収率を評価する目的で、ジクロロアセトニトリルとクロロホルムの再構成血液:空気分配係数をヘッドスペース GC/MS 法で測定した。その結果、ジクロロアセトニトリルの血液:空気分配係数はクロロホルムの約 25 倍であり、ジクロロアセトニトリルの方が比較的効率良く肺から吸収されることが示唆された。

A. 研究目的

厚生労働科学研究（地域健康危機管理研究事業）「公衆浴場におけるレジオネラの消毒方法に関する研究（研究代表者：国立感染症研究所 遠藤卓郎）」では、高 pH 領域においても消毒効果を発揮できる塩素代替消毒剤の最も有力な候補としてモノクロラミンに着目し、一連の研究が進められている。実際の浴槽水への適用を考えた場合、消毒効果はもとより、消毒剤並びに消毒副生成物の入浴者への健康影響に関する情報が必要不可欠であると考えられる。筆者らはこのような観点から昨年度皮膚一次刺激性試験を実施し、予想される消毒剤としての濃度範囲を遙かに超える 56 mg/L でもモノ

クロラミンには刺激性が認められないことを明らかにした。また、現行の塩素処理の問題点として、公衆浴場における消毒副生成物トリハロメタン類及びジハロアセトニトリル類の経気道・経皮暴露の実態を明らかにしてきた。本年度は、浴槽水のモノクロラミン処理で生じる副生成物の実態を明らかにする目的で、静岡県環境衛生科学研究所の杉山寛治らが実施したモデル浴槽入浴実験で得られた浴槽水を参与していただき、消毒副生成物についての調査を実施した。

B. 実験方法

B-1 試料

入浴実験の概略を図1に示した(詳細については杉山らの報告書を参照)。検水は冷蔵した状態で宅配便により研究室まで移送し、到着後速やかに前処理及び測定を行った。

B-2 ダイナミックヘッドスペース-GC/MS 法による浴槽水中ジハロアセトニトリル類の定量

検水に 40 mg/mL NH₄Cl 100 μL と適量の 1 M 塩酸を加えて pH を 4.5~5.0 に調整した。この検水 10 mL を 22 mL ガラス製バイアルに採り、NaCl 3 g を加えてアルミシールと耐熱セプタムで封緘した。Tekmar HT3 ヘッドスペースサンプラーと Shimadzu GC/MS-QP2010 による定量は以下の測定条件で行った。

[Tekmar HT3]

試料温度, 40°C; バルブ及びライン温度, 175°C; スウィープ流速及び時間, 50 mL He/min, 30 min; トラップ, GL-Trap; トラップ加熱温度及び時間, 225°C, 2 min; スプリット比, 20

[GC/MS-QP2010]

カラム, AQUATIC (0.32 mm×60 m, 1.4 μm); キャリアガス及び線速度, He, 40 cm/sec; 昇温プログラム, 40°C - (5°C/min) - 80°C - (10°C/min) - 200°C; 定量イオン, クロロホルム m/z 83 (確認イオン 47, 85), ブロモジクロロメタン m/z 83 (47, 85), ジブロモクロロメタン m/z 129 (127, 131), ブロモホルム m/z 173 (171, 175), ジクロロアセトニトリル m/z 74 (82, 84), ブロモクロロアセトニトリル m/z 74 (76, 155), ジブロモアセトニトリル m/z 120 (118, 199)。

B-3 水質基準項目の測定

測定を行った水質基準項目の消毒副生成物とその測定方法並びに基準値を表 1 にまとめた。

B-4 再構成血液:空気分配係数の測定

22 mL Milli-Q あるいは Milli-Q 水、植物油及びラットヘモグロビンから成る再構成血液 1 mL を入れ、クロロホルムまたはジクロロアセトニトリルのメタノール溶液 (1 μg 相当) を添加した後に封緘した。37 °C で 60 分間インキュベートした後に気相中の濃度を Tekmar HT3-GC/MS で定量し、次式から分配係数を算出した。

$$P_{\text{Blood:Air}} = \frac{C_{\text{ref}} \cdot V_{\text{vial}} - C_{\text{hs}} \cdot (V_{\text{vial}} - V_{\text{s}})}{C_{\text{hs}} \cdot V_{\text{s}}}$$

C. 結果と考察

定結果を表 2 に示した。

トリハロメタン類については、クロロホルム、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、ブロモホルムの何れも、全ての入浴実験期間にわたって定量下限値未満であった。ただし、ダイナミックヘッドスペース-GC/MS 法による高感度分析を行った結果では、クロロホルムについてはモノクロラミン投入前 (CB1) の 1.2 μg/L から 4 日後 (CB3) の 0.1 μg/L まで速やかに減少するのに対し、ブロモホルムは 0.2 μg/L (CB1) から 2.9 μg/L (CB7) まで漸増した。同様の傾向がジブロモクロロメタンにも認められた。

ハロ酢酸類ではジクロロ酢酸が 10 日後以降に検出され、CB8 の時点では 0.018 mg/L にまで達した。

モノクロラミン投入直後からシアン及び塩化シアンが 0.116-0.136 mg/L の濃度範囲で一貫して検出された。ただし、厚生労働省健康局水道課水道水質管理室事務連絡 (平成 20 年 12 月 19 日付) にあるように、モノクロラミンすなわち結合塩素の存在下では酒石酸緩衝液から塩

化シアンが生成する現象がみられることもあり、今回の結果についても精査の必要があると考えられる。

ダイナミックヘッドスペース-GC/MSによるジハロアセトニトリル類の測定結果を表 3 に示した。入浴にともなってジハロアセトニトリル類濃度が増加し、CB6からは3種類(ジクロロアセトニトリル、プロモクロロアセトニトリル及びジプロモアセトニトリル)が全て検出された。プロモホルムがトリハロメタン類の優占種であったことと呼応して、ジハロアセトニトリル類でも臭素化体が最も多く存在することが明らかになった。おそらくこれは入浴実験に用いた浴槽水/原水の水質に起因すると考えられることから、塩素化体/臭素化体の比率に関しては今後様々な浴槽水で検討を行う必要がある。

昨年度までの研究で屋内プールや公衆浴場等の施設内空气中に存在することが確認されたジクロロアセトニトリルの経気道吸収率を評価する目的で、ジクロロアセトニトリルとクロロホルムの再構成血液:空気分配係数をヘッドスペース GC/MS 法で測定した。その結果、図 2 に示したようにジクロロアセトニトリルの血液:空気分配係数はクロロホルムの約25倍であり、ジクロロアセトニトリルの方が比較的効率良く肺から吸収されることが示唆された。したがって、気相中の消毒副生成物の暴露量を評価する際には、媒体中ののみならず吸収率も合わせて考慮する必要があると考えられる。

D. 結論

モノクロラミン処理を行った浴槽水中の消毒副生成物を明らかにする目的で、実際に人が入浴したモデル浴槽水中のトリハロメタン類、ハロ酢酸類、塩素酸、臭素酸、シアン化物イオン及び塩化シアン、ホルムアルデヒド、ジハロ

アセトニトリル類濃度を測定した。その結果、ジクロロ酢酸 (0.018 mg/L)、ジプロモアセトニトリル (5.8 µg/L)、プロモホルム (2.9 µg/L) が比較的高濃度で検出された。昨年度までの、塩素消毒を行った公衆浴場浴槽水の実態調査結果と比較すると、トリハロメタン類に対してジハロアセトニトリル類の占める割合が大きいたことが明らかになった。したがって、今後公衆浴場でのモノクロラミン消毒の適用可能性を検証する際には、ジハロアセトニトリル類や、必要に応じてニトロソアミン類などの含窒素消毒副生成物について存在量や暴露量を詳細に検討すべきであろう。

E. 研究発表

1. 論文発表

2. 学会発表

高橋淳子, 香川(田中)聡子, 久保田佳子, 大島赴夫, 小島幸一, 泉山信司, 神野透人, 遠藤卓郎: 公衆浴場における消毒副生成物の暴露評価. フォーラム 2009 衛生薬学・環境トキシコロジー (2009.11)

竹熊美貴子, 吉田栄充, 浦辺研一, 澁木優子, 香川(田中)聡子, 神野透人, 西村哲治: 公衆浴場における浴槽水中及び浴室内空气中の消毒副生成物調査. 日本薬学会第 130 年会 (2010.3)

F. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

2. 実用新案登録

3. その他



図1 モデル浴槽での入浴実験の流れ
(CB1~CB8の浴槽水中の消毒副生成物を測定した)