

図4-1 A施設における消毒副生成物の発生状況

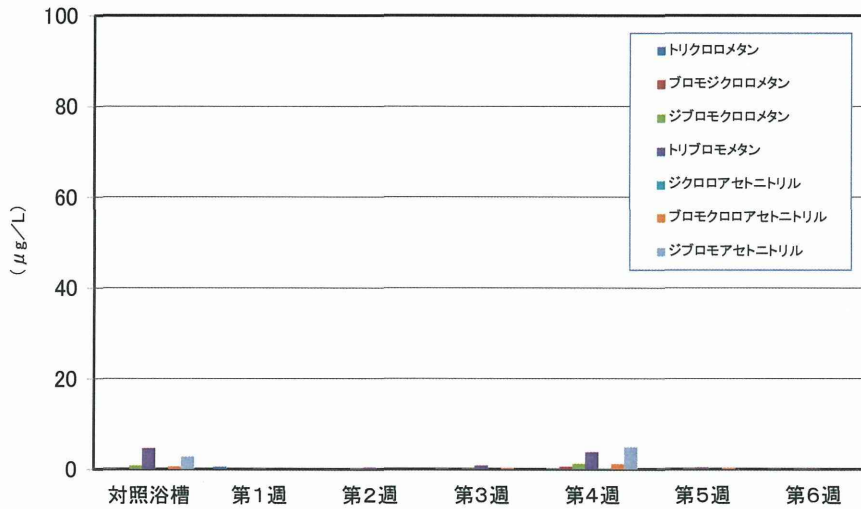


図4-2 B施設における消毒副生成物の発生状況

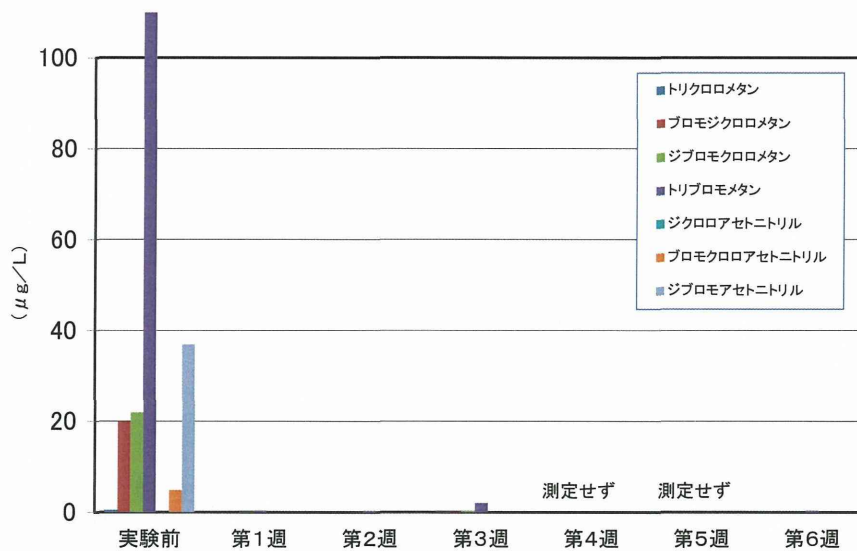


図4-3 C施設における消毒副生成物の発生状況

平成24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）
分担研究報告書

公衆浴場等におけるレジオネラ属菌対策を含めた総合的衛生管理手法に関する研究

モノクロラミン消毒による入浴施設の衛生管理
静岡県内の温泉入浴施設における注入・測定自動化

研究代表者	倉 文明	国立感染症研究所細菌第一部
研究分担者	○縣 邦雄	アクアス つくば総合研究所
研究分担者	佐原 啓二	静岡県環境衛生科学研究所
研究協力者	杉山 寛治	株式会社マルマ
研究協力者	神澤 啓	アクアスつくば総合研究所

研究要旨：

静岡県内の2箇所の温泉入浴施設(循環式)において、浴槽水のレジオネラ属菌抑制対策として、モノクロラミン添加による処理対策を導入した。モノクロラミン生成装置と全塩素濃度測定計器の組み合わせにより、浴槽水中のモノクロラミン濃度を所定の値に維持し、レジオネラ属菌の抑制状況を調査した。

モノクロラミン生成装置自体は、試験期間中安定に稼動しモノクロラミンを供給できた。全塩素濃度測定計器は2箇所中1箇所(島田市)では温泉水のスケール生成傾向が強かったため、電極にスケールが付着し感度が低下、浴槽水中のモノクロラミン濃度が上昇する場合があった。他の1箇所(静岡市)はスケール傾向が無かったため、6週間にわたり全塩素濃度測定計器の誤差は生じなかった。

このため、全塩素濃度測定計器のメンテナンスが重要であることが確認された。

モノクロラミン処理時に、1週間に一度行う浴槽ろ過器と循環系の消毒方法を検討し、①浴槽水を水道水に入れ替えて遊離塩素で消毒する方法、②浴槽水のブレイクポイントを測定して塩素剤を添加する方法、を実施した。適切な消毒方法は施設によっても異なるので、今後の検討課題とする。

両施設ともに試験試験中、浴槽水のレジオネラ属菌は不検出を維持した。

A. 研究目的

入浴施設における浴槽水のレジオネラ属菌対策として、モノクロラミンの使用が検討された。(平成21年度厚生労働科学研究「公衆浴場におけるレジオネラの消毒方法に関する研究」)その後、平成22年度及び平成23年度厚生労働科学研究「公衆浴場等におけるレジオネラ属菌対策を含めた総合的衛生管理手法に関する研究」では、実際の温泉施設(合計3箇所)においてモノクロラミン生成装置

を設置して浴槽水中のモノクロラミン濃度を3mg/L程度に調整し、レジオネラ属菌を不検出(10CFU/100mL未満)に抑制した^{1) 2)}。

平成24年度は、更に2箇所の温泉施設でモノクロラミン生成装置と全塩素濃度測定計器を組み合わせ自動化したモノクロラミン処理を行い、モノクロラミン処理の実用性を確認することを目的とした。また、モノクロラミン処理時において、1週間に一度行う定期消毒の実用的な処理方法を検討した。

B. 研究方法

1. 概要

モノクロラミン生成装置及び全塩素濃度測定計器を、静岡県内の2箇所の温泉入浴施設の浴槽系に設置し、各施設とも6週間にわたり浴槽水中のモノクロラミン濃度の維持管理状況及び、レジオネラ属菌の抑制状況を調査した。

また、モノクロラミン処理期間中、各温泉入浴施設において1週間に一度実施する、ろ過器と循環系の消毒方法を浴槽水の水質等を調査して検討した。

2. 試験方法

2-1. モノクロラミン生成装置の設計と設置、運用

モノクロラミンの発生量が1時間に最大100gの生成装置を設計、ポンプ・タンク・制御盤等の、仕様・機種を設定後、製作し現地の機械室に設置した。装置を設置後は、モノクロラミン発生量を調整、全塩素濃度測定計器と組み合わせて浴槽水中のモノクロラミン濃度を所定濃度になるように調整した。

2箇所の温泉入浴施設について、それぞれ6週間の運転を行った。

2-2. 全塩素濃度測定計器によるモノクロラミン濃度の測定と制御

全塩素濃度測定計器（イワキ社製 CL-310W-IA 型残留塩素計：表示レンジを10mg/Lに改造品）を設置し、ろ過器出口配管から浴槽水を電極セルに毎分1Lで通水して全塩素濃度を測定した。制御設定値を3.5mg/Lにしてモノクロラミン生成装置の運転を制御した。

全塩素濃度の測定値は、デジタル記録計にデータ保存した。

2-3. 高濃度塩素洗浄方法の検討

各施設において、モノクロラミン処理時の浴槽水のブレイクポイントを測定し、遊離塩素による高濃度洗浄に必

要な塩素剤の添加量を求めた。これに加えて施設の運用状況を検討して高濃度塩素洗浄方法を設定した。

C. 結果と考察

1. モノクロラミン生成装置の設計と設置、運用

モノクロラミン生成装置の設計基準を表1に、機器類の品名・仕様と価格を表2に示す。

装置のフローを図1に示す。水道水をボールタップ付き50Lタンクに貯め、水道水用ポンプにより混合用配管に通水する。そこに12%次亜塩素酸ナトリウム液を添加し、配管中で水道水と混合希釈する。混合希釈された次亜塩素酸ナトリウム液に対して、20%塩化アンモニウム液を添加してモノクロラミンを発生させる。この時モノクロラミン液の濃度は1000~1300mg/L (Cl_2)、pHは7.9~8.2であった。

12%次亜塩素酸ナトリウム液と20%塩化アンモニウム液を注入するポンプはパルス式ではなく連続注入方式を採用した。このため薬液同士が高濃度で接触することが無くなり、運転停止の際でも安定してモノクロラミン液を生成することが出来た。

制御盤は、浴槽水の循環ポンプが運転中（ろ過器の逆洗時を除く）、且つ全塩素濃度測定計器による制御がONの時にモノクロラミン液を注入する。発生装置を停止する時は、配管内の濃いモノクロラミン液を押し出すため水道水ポンプのみを一定時間（設定は15秒とした）遅延して停止させる。モノクロラミン液の注入点は、ろ過器の入り口側配管とした。

本発生装置のイニシャルコストは、810,285円（工事費含まず）である。

2. 全塩素濃度測定計器によるモノクロラミン濃度の測定と制御

全塩素濃度測定計器（CL-310W-IA型）の表示部（標準 2mg/L）をフルスケール 10mg/L に改造し，Bモードで測定した．サンプル水はろ過器出口配管から毎分 1L で取り出し電極セルに導入，測定後は排水した．設定値を 3.5mg/L とした時の全塩素濃度の測定結果例を図 2 に示す．設定値の 90%（3.15mg/L）で生成装置が ON となり，設定値の 110%（3.85mg/L）で OFF となるが，ろ過器に添加された濃いモノクロラミンが出口配管に遅れて出てくるため測定される全塩素濃度の最大値は 4.5mg/L 程度となる．この場合も浴槽水中の全塩素濃度は 3.15mg/L 程度である．

全塩素濃度測定計器のコストは，イワキ CL-310W-IA インライン型（濃度範囲 0～5mg/L）の場合 535,500 円（工事費含まず）である．

島田市の施設では計器の校正及び電極の洗浄が不十分であったため，浴槽水中のモノクロラミン濃度が高くなる状況が発生した．（表 3）

これは温泉水の通水に伴い，測定計器の電極が汚れて感度が低下したため，計器の測定値が実際の浴槽水中の濃度よりも低くなったものである．その後は，電極を交換して校正しつつ使用したため大きなずれは無かった．

静岡市の施設の場合は 6 週間の試験期間中校正をしなくても測定値のずれは発生しなかった．（表 4）これは，静岡市の温泉水は軟水であり炭酸カルシウムのスケール生成傾向が小さかったためと考えられる．

両施設の温泉浴槽水質を表 5 に示す．

浴槽循環系へのモノクロラミン注入システムのフローを図 3 に，設置状況

を写真 1 から写真 4 に示す．

3. 高濃度塩素洗浄方法の検討

モノクロラミン処理の場合は，浴槽水中のアンモニウムイオン濃度が高くなるので遊離塩素が検出されにくい．このため 1 週間に一度行う，ろ過器及び循環系の消毒の際の塩素剤の添加方法と量の検討を行った．

（1）島田市の温泉入浴施設

モノクロラミン試験時の浴槽水に，塩素剤を添加した時の全塩素濃度の測定結果を図 4 に示す．ブレイクポイントは約 100mg/L なので，遊離塩素を 30mg/L 程度維持するためには塩素剤を約 130mg/L 添加する計算となる．従来は塩素剤を 50mg/L の添加であったが，試験開始 6 日後の 9 月 18 日の朝の測定では前日の夜に塩素剤を 50mg/L 添加した浴槽水中の遊離塩素，全塩素濃度はともに 0mg/L であった．これは，塩素剤の消費に加え，アンモニウムイオンとの反応で，ほぼブレイクポイントとなっていたためと考えられる．

浴槽水のブレイクポイントはアンモニウムイオン濃度により日々変化するため塩素剤添加量の設定が難しいこと及び、当施設の浴槽容量が 6.5m³ と比較的小さいため浴槽水の入れ替えに要する手間と時間が許容されたので，本施設では浴槽水を水道水に入れ替えて，高濃度遊離塩素洗浄を行った．

作業の手順は，以下の通りである．

- ①日曜の夜営業終了後，ろ過器を逆洗
- ②浴槽は，低水位のままとする
- ③翌朝，浴槽の温泉水を排水し，水道水を張り込む
- ④水道水を張り込んだ浴槽に，塩素剤を 30mg/L の濃度で添加する
- ⑤2 時間以上循環する
- ⑥その後残留塩素を中和して排水する

(2) 静岡市の温泉入浴施設

モノクロラミン試験時の浴槽水に塩素剤を添加した時の全塩素濃度の測定結果を図5に示す。消毒時に遊離塩素を30mg/L程度検出するためには塩素剤を60mg/L添加する必要がある。

本施設の浴槽の保有水量は男女共通のため20m³と大きく、水道水に入れ替えるのは手間と時間から困難であった。

このため1週間に一度のろ過器及び循環系の消毒は、浴槽水に約20mg/Lの塩素剤添加により浴槽水的全塩素濃度を10mg/L以上として実施した。

この定期的消毒及び、浴槽水中のモノクロラミン濃度を常時3mg/L程度維持する事で、レジオネラ属菌不検出を維持出来た。

4. モノクロラミン処理の運転コスト

塩化アンモニウム(食品添加物)の金額を¥500/kgとすると、20%塩化アンモニウムは¥100/kgとなる。12%次亜塩素酸ナトリウムの金額を¥100/kgとする。モノクロラミンを生成するときの両液の混合量はほぼ同量なので、有効塩素あたりで比較した場合、モノクロラミン液は次亜塩素酸ナトリウム単独に比べて、約2倍のコストとなる。

浴槽水の処理では、遊離塩素の維持濃度を1.0mg/Lとした場合、モノクロラミンの維持濃度は3.0mg/L以上なので、最大3倍の使用量となる。

実際には浴槽水中で塩素が消費された残りが維持濃度となるので、両者の差は小さくなる。

今回の試験におけるモノクロラミン処理の運転コストは従来処理に比較して、島田市の施設では約9倍、静岡市の施設では約1.2倍と計算された。

島田市の施設では、モノクロラミン処理期間中に過剰投入があったこと及

び従来処理では浴槽水中の残留塩素濃度不足の状態があったことから、9倍と大幅な増加となっている。

静岡市の施設では、モノクロラミン処理時は自動化により過不足なく添加されていた。従来処理は、アンモニウムイオンを含有する泉質のため、次亜塩素酸ナトリウムを多く添加して、ブレイクポイント近くで管理していた。従来処理の次亜塩素酸ナトリウム使用量がモノクロラミン処理時よりも多かったため、コスト差が小さかった。

D. 結論

1. 静岡県内の2箇所の循環式温泉入浴施設においてモノクロラミン生成装置及び、全塩素濃度測定計器を設置して、各6週間ずつ浴槽水のモノクロラミン処理を行った結果、浴槽水中のレジオネラ属菌を不検出に維持した。

2. モノクロラミン生成装置は、設計したフローと仕様により、実機で安定してモノクロラミンを生成出来た。

3. 全塩素濃度測定計器による自動制御では、浴槽水の水質によっては定期的な校正と電極洗浄(10%クエン酸溶液等による)が必要なことを確認した。

電極洗浄時の様子を、写真5に示す。校正と電極洗浄の頻度は水質にもよるが、1週間に一度以上校正し、ずれが大きければ洗浄を実施する。

4. 1週間に一度実施する、ろ過器と循環系の消毒方法は、①浴槽水を水道水に入れ替えて遊離塩素で行う、②結合型塩素を高濃度とする、を採用した。実際の施設での消毒方法は、浴槽の水質、施設の条件等により設定するが、今後の課題とする。

5. モノクロラミン処理により、アンモニウムイオンを含有する温泉水にお

いて、塩素消毒臭気のない衛生管理が可能である事が示された。

6. モノクロラミン処理のコストは、初期費用として、生成装置 810,285 円、残留塩素濃度測定計器 535,500 円(いずれも工事費を含まず)である。運転コストは、処理の条件にもよるが従来処理の2倍から6倍程度となる。

E. 参考文献

- 1) 縣邦雄, 杉山寛治, 神澤啓; 温泉施設におけるモノクロラミン生成装置の設置・運用結果, 厚生労働科学研究(健康安全・危機管理対策総合研究事業)「公衆浴場等におけるレジオネラ属菌対策を含めた総合的衛生管理手法に関する研究」平成 22 年度総括・分担研究報告書 研究代表者: 倉文明, p 25-31(2011)
- 2) 縣邦雄, 田栗利紹, 杉山寛治, 神

澤啓; モノクロラミン消毒による入浴施設の衛生管理(実際の入浴施設における注入・測定の自動化), 厚生労働科学研究(健康安全・危機管理対策総合研究事業)「公衆浴場等におけるレジオネラ属菌対策を含めた総合的衛生管理手法に関する研究」平成 23 年度総括・分担研究報告書 研究代表者: 倉文明, p 37-46(2012)

F. 研究発表

- 1) 第 40 回建築物環境衛生管理全国大会(2012 年 2 月 24 日) (財)ビル管理教育センター主催にて発表

G. 知的財産権の出願・登録状況(予定を含む)
なし

表 1. モノクロラミン生成装置の設計基準

	通液量(最大)	通液量(最大)
水道水	1200mL/分	72L/時間
12%次亜塩素酸ナトリウム液 (%は W/W, 比重 1.15, Cl ₂ 分子量=71)	12.0mL/分	0.721L/時間
20%塩化アンモニウム液 (%は W/V, NH ₄ Cl 分子量=53.5)	13.5mL/分	0.81L/時間
モノクロラミン(asCl ₂)生成量	1.66g/分	100g/時間
本モノクロラミン液の塩素: アンモニウムのモル比は, 1:2.2 モノクロラミン濃度は, 約 1380mg/L		
参考: モノクロラミン生成の反応式 $NaClO + NH_4Cl \rightarrow NH_2Cl + NaCl + H_2O$		

表 2. モノクロラミン生成装置の機器類の仕様・価格

品名	機器仕様・品名	価格(税込み)
水道水タンク	50L ポリエチレン製, ボールタップ付き	36,435
水道水ポンプ	タクミナ製 CS2-1000-VTCE-HW-100V1-Y-S-S 型 最大 1200mL/分×0.3MPa (60Hz)	164,850
次亜塩素酸ナトリウム液タンク	タクミナ製 PTU-100 型 100L ポリエチレンタンク	65,205
次亜塩素酸ナトリウム液ポンプ	グルンドフォス製 DDC6-10A-PV/T/C-F- 310202JGA 型 最大 100mL/分×0.6MPa	116,445
塩化アンモニウム液タンク	タクミナ製 PTU-100 型 100L ポリエチレンタンク	65,205
塩化アンモニウム液ポンプ	グルンドフォス製 DDC6-10A-PV/T/C-F- 310202JGA 型 最大 100mL/分×0.6MPa	116,445
スタティックミクサ	20A 塩化ビニル製	77,700
制御盤	100V, 水道水ポンプ遅延タイマー (0~30 秒) 及び水道水タンクのレベル制御付き	157,500
配管類	薬液混合部主配管は 20A 塩化ビニルパイプ その他は, 塩ビブレードホースにて接続	10,500
合計金額		¥ 810,285

注記:表中の価格(税込み)には, 工事費用は含まない。

表 3. 島田市施設の浴槽水中のモノクロラミン濃度の推移 (単位: mg/L)

開始時	2日目	5日目	11日目	18日目	26日目	32日目	39日目
9月13日	9月14日	9月17日	9月23日	9月30日	10月8日	10月14日	10月21日
2.5	2.2	1.2	3.1	9.5	28	5.7	6.0

試験開始 18 日目にやや高い, 26 日目に, 非常に高い濃度になっている。

表 4. 静岡市施設の浴槽水中のモノクロラミン濃度の推移 (単位: mg/L)

開始時	1週目	2週目	3週目	4週目	5週目	6週目
10月23日	10月28日	11月4日	11月11日	11月18日	11月25日	12月2日
1.7	4.1	4.3	2.9	4.4	4.0	3.9

試験期間中ほぼ安定した濃度となっている。

表 5. 両施設の温泉水の水質分析結果

(単位:mg/L)

項目	島田市温泉水	静岡市温泉水
pH(25°C)	7.4	8.9
電気伝導率(mS/m)	1900	140
全硬度(CaCO ₃)	298	2
Ca硬度(CaCO ₃)	250	2
Mg硬度(CaCO ₃)	48	<1
M-アルカリ度(CaCO ₃)	160	710
塩化物イオン	6600	5
硫酸イオン	<5	<5
シリカ	26	20
アンモニウムイオン	5.5	2.4
TOC	1.2	<0.1
KMnO ₄ 消費量*	5.4	<1

*島田市温泉水は硝酸銀を添加して測定

図 1. モノクロラミン生成装置のフロー図

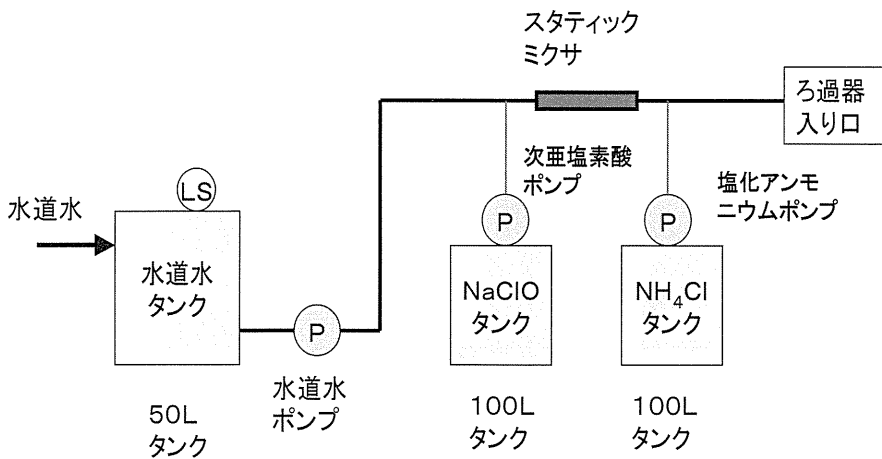


図 2. ろ過器出口水的全塩素濃度の測定結果

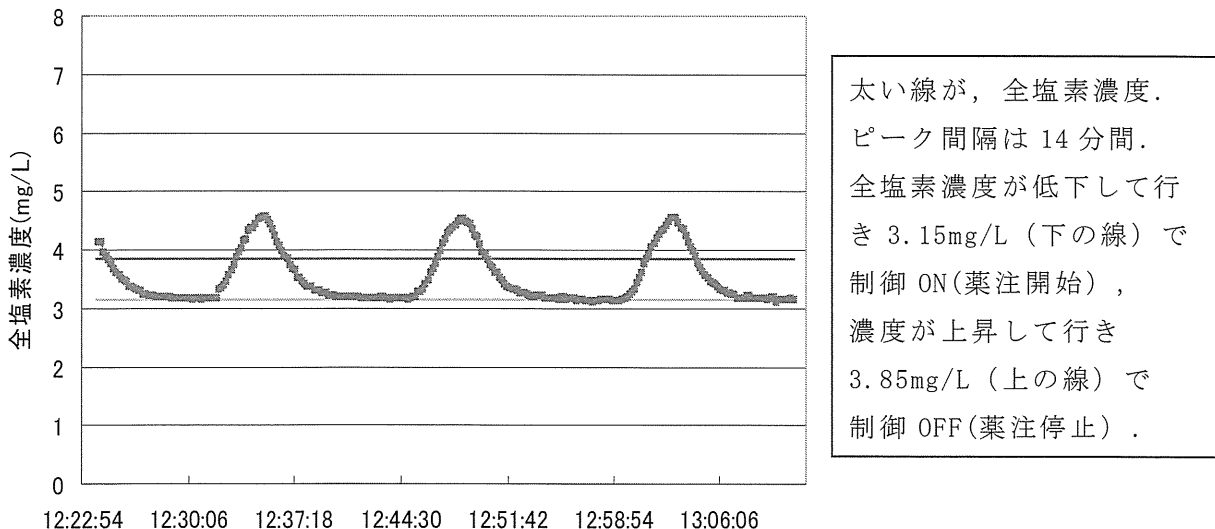


図 3 . 浴槽循環系のモノクロラミン注入・制御フロー図

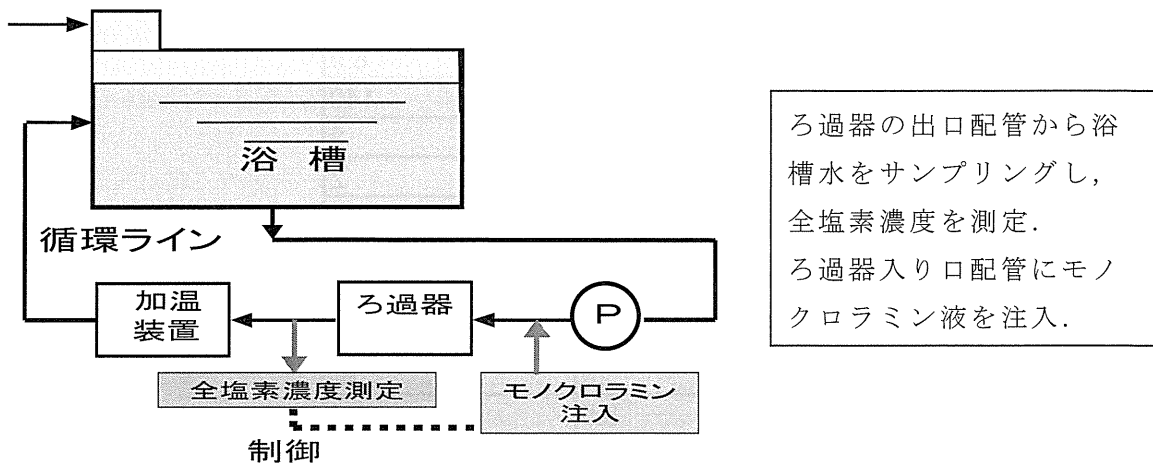
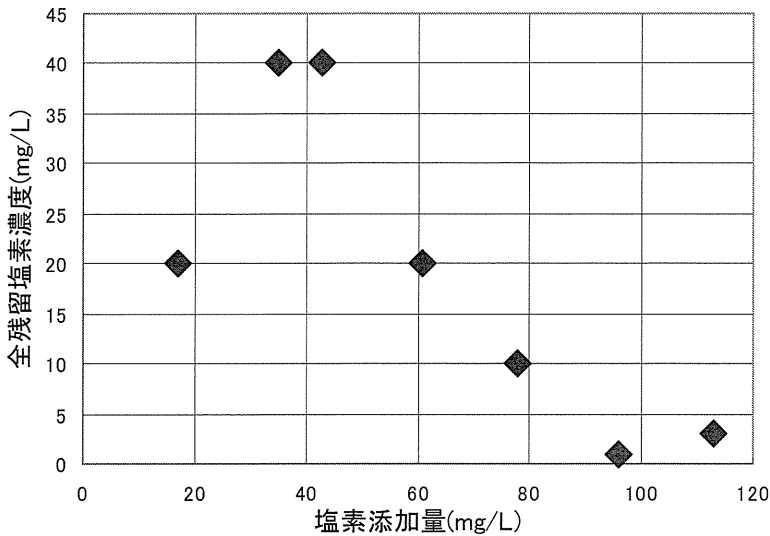
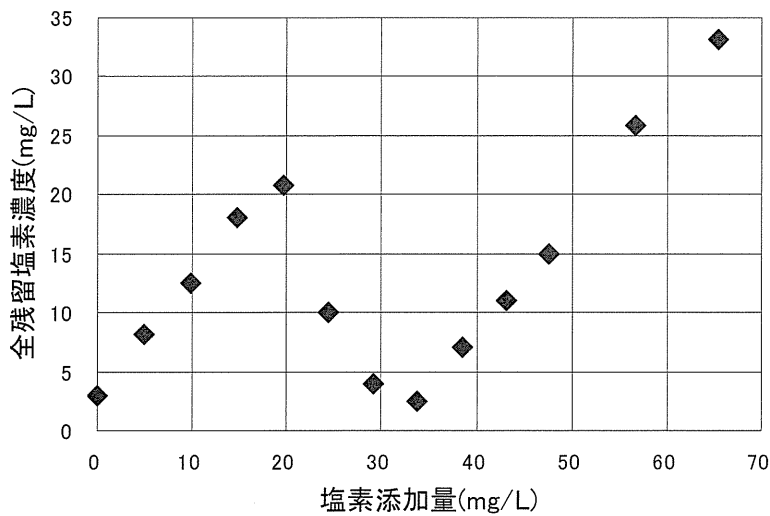


図 4 . 島田市の浴槽水のブレイクポイント測定結果



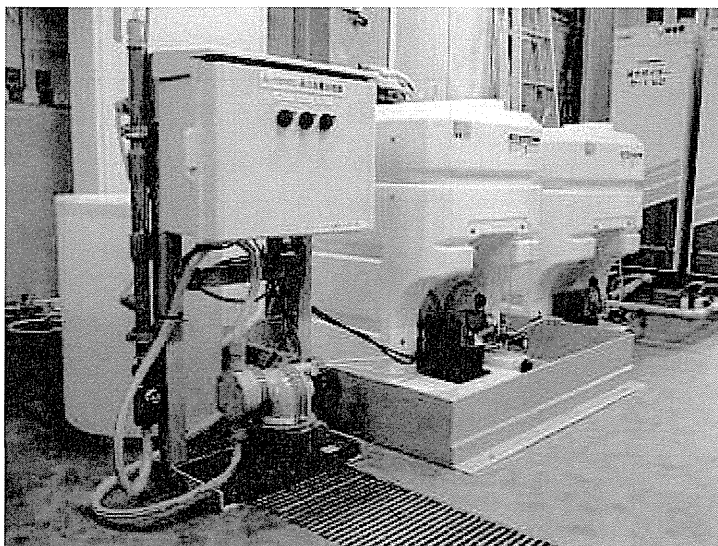
ブレイクポイントは、塩素を約 100mg/L 添加した時点である。

図 5 . 静岡市の浴槽水のブレイクポイント測定結果



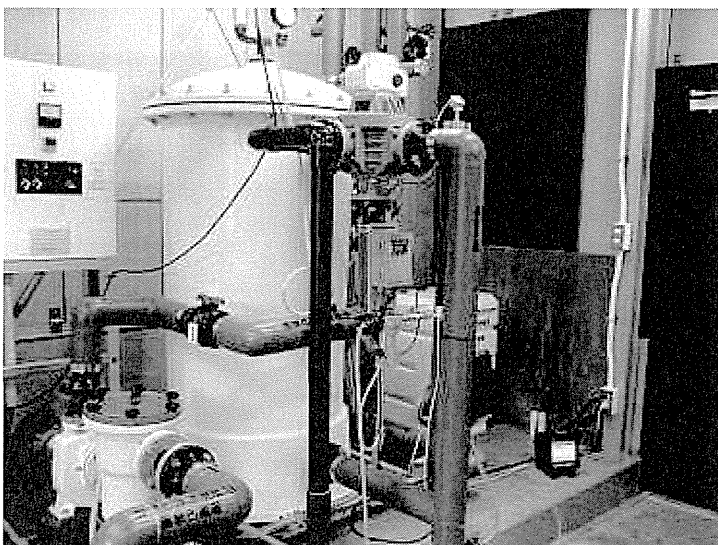
ブレイクポイントは、塩素を 32mg/L 程度添加した時点である。

写真 1 . 島田市施設のモノクロラミン生成装置



左から、
制御盤と水道水ポンプ
(盤の左側面に混合配管、
背後に水道水タンク)
塩化アンモニウム注入装置
(防液堤を設置している)
次亜塩素酸 Na 注入装置.

写真 2 . 島田市施設のろ過器, 全塩素濃度測定計器



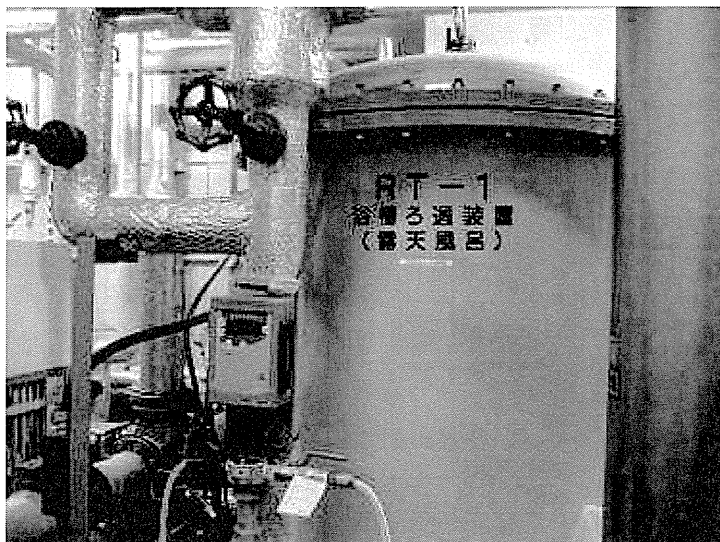
ろ過器の自動弁の下部に
全塩素濃度測定計器を
設置.
モノクロラミン液の薬注
点はろ過器入り口の水平
配管部分.

写真 3 . 静岡市施設のモノクロラミン生成装置



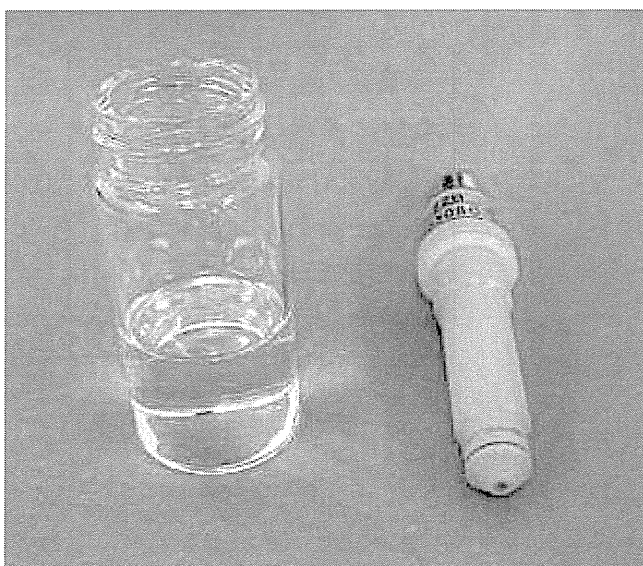
右から、
次亜塩素酸 Na 注入装置
塩化アンモニウム注入装置
(その先の 3 台は既設の
次亜塩素酸 Na 注入装置)
水道水ポンプと制御盤は別の
場所に設置.

写真4. 静岡市施設のろ過器, 全塩素濃度測定計器



ろ過器の前面配管に全塩素濃度測定計器を設置.
ろ過器の下部出口配管から浴槽水(毎分1L)を取り出し, 電極セルに導入.

写真5. 電極洗浄時の様子



洗浄液(10%クエン酸) 10mL を
入れたガラス瓶と電極



電極先端部と、2本の電線部を
洗浄液に浸して10分間放置。
洗浄後は、十分に水洗する。

—以上—

厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
公衆浴場等におけるレジオネラ属菌対策を含めた総合的衛生管理手法に関する研究

平成 24 年度 分担研究年度終了報告書

－ 消毒副生成物の暴露評価 －

研究分担者: ○神野 透人	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
佐原 啓二	静岡県環境衛生科学研究所
縣 邦雄	アクアス株式会社 つくば総合研究所
研究協力者: 香川(田中) 聡子	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
岡元 陽子	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
真弓 加織	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
杉山 寛治	株式会社マルマ 研究開発部
小坂 浩司	国立保健医療科学院 水道工学部

研究要旨: 公衆浴場等における塩素代替消毒剤としてのモノクロラミンの有用性を消毒副生成物暴露の観点から評価した。モノクロラミン処理を試験的に導入した実施設の浴槽水中の消毒副生成物、特に含窒素化合物であるジハロアセトニトリル類並びにヨウ素化消毒副生成物について、通常の塩素処理時との量的、質的な差異を比較検討した。調査を実施した 3 施設の中の 2 施設では、総トリハロメタン濃度 (塩素化/臭素化トリハロメタン 4 化合物とヨウ素化トリハロメタン 6 化合物の和) がモノクロラミン処理の導入によって顕著に低下し (1/10~1/50)、消毒副生成物の経気道及び経皮暴露による健康リスクを効果的に低減できることが明らかになった。一方、残りの 1 施設ではクロラミン処理の導入による総トリハロメタン濃度の減少は最大でも 50%程度しか認められなかった。さらに、組成の変化について検討を行った結果、今まで検出された事例のない Bromodiiodomethane や Iodoform が塩素処理浴槽水中に存在し、モノクロラミン処理時にはトリハロメタン類 10 化合物の中で Iodoform の占める割合が 60-80%まで増加することが明らかになった。この温泉施設の源泉中にはヨウ化物イオンが 2.0 mg/L の濃度で含まれていることから、この現象はモノクロラミン処理による HOI (ヨウ素化反応の活性種) 濃度の増加に起因することが推察された。ヨウ素化トリハロメタン類の健康影響については必ずしも十分な情報が得られないことから、今後は毒性データの取得や詳細な暴露評価が必要になると考えられる。

A. 研究目的

レジオネラ属菌対策を目的とした循環式浴槽の消毒剤として塩素系の薬剤が汎用されている。しかし、水質/泉質がアルカリ性の浴槽水では塩素の殺菌力が大幅に低下することが知られており、このような塩素系薬剤の欠点

を補う代替消毒剤が必要とされている。このような背景から、厚生労働科学研究 (健康安全・危機管理対策総合研究事業) 「公衆浴場等におけるレジオネラ属菌対策を含めた総合的衛生管理手法に関する研究 (研究代表者: 国立感染症研究所 倉 文明)」では皮膚刺激性等

に関して安全性が高く、かつ浴槽水中での残留性を兼ね備えた塩素代替消毒剤としてモノクロラミンに着目し、モデル浴槽並びに実施設において有用性の実証試験が進められている。

循環式浴槽の消毒剤としてモノクロラミンの適用可能性を評価する際には、レジオネラ属菌に対する消毒効果はもとより、浴槽水中の有機物と消毒剤との反応によって生じる消毒副生成物の暴露の観点からも健康リスクに対する影響を精査する必要があると考えられる。そこで、本研究ではモノクロラミン処理を試験的に導入した実施設の浴槽水中の消毒副生成物、特に含窒素化合物であるジハロアセトニトリル類並びにヨウ素化消毒副生成物を測定し、通常の塩素処理時の消毒副生成物量との比較からモノクロラミン処理の有用性を検討した。

B. 実験方法

B-1. 試薬

塩素化/臭素化トリハロメタン類 4 化合物 (THMs-4) (Chloroform、Bromodichloromethane、Dibromochloromethane 及び Bromoform)の混合標準溶液は Sigma-Aldrich から購入した。ヨウ素化トリハロメタン類 6 化合物 (I-THMs-6) (Dichloroiodomethane、Bromochloroiodomethane、Dibromoiodomethane、Chlorodiiodomethane、Bromodiiodomethane 及び Iodoform) は Orchid Cellmark 社から入手した。ジハロアセトニトリル類 3 化合物(DHANS-3) (Dichloroacetonitrile、Bromochloroacetonitrile 及び Dibromoacetonitrile) はそれぞれ東京化成工業、Dr. Ehrenstorfer GmbH、和光純薬工業から購入した。アルデヒド類 3 化合物 (ALDs-3) のうち Isobutyraldehyde 及び Isovaleraldehyde は東京化成工業から、2-Methyl-butanal は和光純薬工業から入手した。また、内部標準として用い

た *p*-Bromofluorobenzene は東京化成工業から入手した。

B-2. 検水

測定を行った検水 (温泉水) はいずれも静岡県内の 3 施設で採取した。対象施設並びに消毒方法の詳細については「モノクロラミンによる循環式浴槽の消毒効果について - 営業施設における検証試験 -」(佐原 啓二ら)の項を参照。

B-3. パージ・トラップ-GC/MS

検水中の塩素化/臭素化トリハロメタン類、ジハロアセトニトリル類及びアルデヒド類濃度は、AquaPT6000 パージ・トラップ濃縮導入装置 (GL サイエンス) 及びガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 (島津製作所) を用いて定量した。測定条件を以下に示した。

[AquaPT6000]

Sample Volume:	5 mL
Sample Temp.:	40°C
Transfer Line Temp.:	150°C
Valve Oven Temp.:	150°C
Purge:	40mL He/min, 6 min, 40°C
Dry Purge:	1 min
Trap:	AQUA Trap 1
Desorb:	100 mL He/min, 6 min 220°C

[GC]

Column:	AQUATIC-2 (0.32mm × 60m, 1 µm)
Carrier Gas:	He, 40 cm/sec
Split Ratio:	1:5
Oven Temp.:	40°C (3min) - 10°C/min - 250°C (6min)

[MS]

Interface Temp.:	250°C
Ion Source Temp.:	200°C

Mode:	Scan	129, 127, 131, 256
	(m/z 35-400, 5 Hz)	

B-4. オフラインパージ・トラップ 加熱脱離-GC/MS

I-THMs-6、特に Iodoform については前述の パージ・トラップ-GC/MS 法で十分な感度が 得られなかったため、別途オフラインパージ・ トラップ 加熱脱離-GC/MS による測定法を確 立し、定量を行った。

まず、小型インピンジャー (ATIS Purge and Trap/Humidifier Module, Sigma-Aldrich) に検水 10 mL をはかり採り、NaCl 5 g を加えた後に He ガスを約 50 mL/min の流速で流し、28°C で 30 min 曝気した。揮散した I-THMs-6 をガラス 製 Tenax TA 吸着管 (Sigma-Aldrich) で捕集し た。

Tenax TA 吸着管に捕集した I-THMs-6 は加熱 脱離-GC/MS (島津製作所 TDTS-2010 及び GCMS-2010) を用いて定量した。測定条件を 以下に示した。

[Thermal Desorption]

Desorption:	280°C, 10min, 50 mL He/min
Cold Trap:	-10°C
Trap Desorption:	280°C, 10 min
Line and Valve Temp.:	250°C

[GC]

Column:	Rtx-1 (0.32mm×60 m, 1 µm)
Carrier Gas:	He, 30 cm/sec
Split Ratio:	1:20
Oven Temp.:	40°C - 8°C/min - 250°C

[MS]

Interface Temp.:	250°C
Ion Source Temp.:	200°C
Mode :	Scan/SIM (FASST モード)
Monitor Ions:	
Dichloroiodomethane	83, 85, 175, 210
Bromochloroiodomethane	

Dibromiodomethane	173, 171, 175
Chlorodiiodomethane	175, 127, 177, 302
Bromodiiodomethane	219, 127, 221, 346
Iodoform	267, 127, 394

加熱脱離-GC/MS 法で測定した THMs 10 化合 物のクロマトグラムを図 1 に示した。

C. 結果

本研究では消毒副生成物、特に含窒素化合 物であるジハロアセトニトリル類並びにヨウ 素化消毒副生成物を指標として、塩素処理及 びモノクロラミン処理時の生成量を比較した。

施設 A ではモノクロラミン処理を試験的に 導入する前の塩素処理時には 23 µg/L であっ た総トリハロメタン濃度 (THMs-4 と I-THMs-6 の和) がモノクロラミン処理の導入 によって 0.12-0.25 µg/L まで大幅に減少した (図 2)。また、化合物種についてみると何れの場合も Chloroform が主生成物であった。

一方、施設 B では塩素処理浴槽水の総トリ ハロメタン濃度が 40 µg/L であるのに対し、モ ノクロラミン処理期間の総トリハロメタン濃 度は 19-63 µg/L の範囲であり、最大でも 50% 程度の減少しか認められなかった (図 3)。ただ し、モノクロラミン濃度を制御するための電 極にスケールが沈着して 9 月 30 日から 10 月 21 日、とくに 10 月 7 日に、モノクロラミン濃 度が 5.5~28 mg/L と高くなっていた。また、 施設 B ではトリハロメタン類の組成が極めて 特徴的であり、塩素処理時の主要な副反応生 成物は Dibromiodomethane (33%)、次いで Iodoform (31%)、Bromodiiodomethane (17%)で あるのに対し、モノクロラミン処理時には Iodoform の占める割合が 61-83%まで増加す ることが明らかになった。

施設 C では塩素処理時の総トリハロメタン 濃度が 153 µg/L であり、3 施設の中で最も高

い値を示したのに対し、モノクロラミン処理導入後(12月6日以降)は1/50程度(3 µg/L)以下まで低下した(図4)。また、組成についてみると、塩素処理時には検出されなかったI-THMs-6がモノクロラミン処理時には平均で総トリハロメタンの70%程度を占める結果となった。

トリハロメタン類の他にジハロアセトニトリル類及びアルデヒド類についても比較・検討を行ったが、3種のアルデヒド類については塩素処理及びモノクロラミン処理による量的あるいは質的に大きな変動は認められなかった(図5)。なお、施設A、Bでそれぞれ10/24、11/30日の測定値が見かけ上低いのは換水直後の採水であったためである。ジハロアセトニトリル類については「モノクロラミンによる循環式浴槽の消毒効果について—営業施設における検証試験—」(佐原 啓二ら)の項に詳細な結果を示した(図6)。

D. 考察

試験的にモノクロラミン消毒を導入した浴場施設で消毒副生成物の量的・質的な変化を検討した結果、トリハロメタン類やジハロアセトニトリル類濃度の顕著な低下がみられる一方で、Iodoformの生成量が増加する場合(施設B)のあることが明らかになった。表1に示したようにこの施設の源泉中には2.0 mg/Lのヨウ化物イオンが含まれており、これがモノクロラミン消毒によるIodoform濃度増加の原因であろう。図7に示したように、塩素処理の場合にはヨウ化物イオンI⁻がHOI、IO²⁻(Iodite)を経てIO³⁻(Iodate)まで速やかに酸化されるのに対し、モノクロラミン処理ではHOIからIO²⁻への酸化が律速となるためにヨウ素化反応の活性種であるHOI濃度が増加し、その結果ヨウ素化消毒副生成物の生成が促進されるものと考えられる(Richardson and Postigo,

2012)。

注意しなければならないことは、施設Bでは現行の塩素消毒を行った浴槽水においてもDibromiodomethane(33%)、Iodoform(31%)、Bromodiodomethane(17%)が存在しており、ヨウ素化体がトリハロメタン類の90%以上を占めていることである。つまり、従前の塩素化/臭素化トリハロメタン類4化合物による評価では、トリハロメタン暴露による健康リスクを把握しきれない可能性がある。

現在までのところ、ヨウ素化トリハロメタン類の健康影響に関しては限られた情報しか得られていない。Richards et al.の総説(2007)にまとめられているように、CHO細胞を用いた研究で、Chloroform、Bromoform、Iodoform、Bromochloriodomethane、Bromodichloromethane、Dibromochloromethane及びDibromiodomethaneに遺伝毒性は認められないが、トリハロメタン類の中では比較的I-THMs-6の細胞毒性が強く、Iodoform > Dibromiodomethane > Bromochloriodomethane > Bromoform > Chlorodibromomethane > Chloroform > Bromodichloromethaneの順であることが報告されている。また、I-THM-6の中ではIodoformについてのみ変異原性のデータが得られており、微生物による変異原性試験では陽性であるが、SHE細胞において染色体異常は誘発しないことが報告されている。

E. 結論

本研究では、公衆浴場等における塩素代替消毒剤としてのモノクロラミンの有用性を消毒副生成物暴露の観点から評価した。モノクロラミン処理を試験的に導入した実施施設の浴槽水中の消毒副生成物、特に含窒素化合物であるジハロアセトニトリル類並びにヨウ素化消毒副生成物について、通常塩素処理時との量的・質的な差異を比較検討した。調査を

実施した3施設の中の2施設では、総トリハロメタン濃度(塩素化/臭素化トリハロメタン4化合物とヨウ素化トリハロメタン6化合物の和)がモノクロラミン処理の導入によって顕著に低下し(1/10~1/50)、消毒副生成物の経気道及び経皮暴露による健康リスクを効果的に低減できることが明らかになった。一方、残りの1施設ではクロラミン処理の導入による総トリハロメタン濃度の減少は最大でも50%程度しか認められなかった。さらに、組成の変化について検討を行った結果、今まで検出された事例のない Bromodiiodomethane や Iodoform が塩素処理浴槽水中に存在し、モノクロラミン処理時にはトリハロメタン類10化合物の中で Iodoform の占める割合が60-80%まで増加することが明らかになった。この温泉施設の源泉中にはヨウ化物イオンが2.0 mg/Lの濃度で含まれていることから、この現象はモノクロラミン処理による HOI (ヨウ素化反応の活性種)濃度の増加に起因することが推察された。ヨウ素化トリハロメタン類の健康影響については必ずしも十分な情報が得られ

ないことから、今後は毒性データの取得や詳細な暴露評価が必要になると考えられる。

F. 引用文献

Richardson SD, Postigo C (2012) Drinking Water Disinfection By-products. Emerging Organic Contaminants and Human Health, The Handbook of Environmental Chemistry, 93-137.

Richardson SD, Plewa MJ, Wagner ED, Schoeny R, Demarini DM. (2007) Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutat Res.* **636**:178-242.

G. 研究発表

G-1 論文発表

なし

G-2 学会発表

なし

H. 知的所有権の取得状況

なし

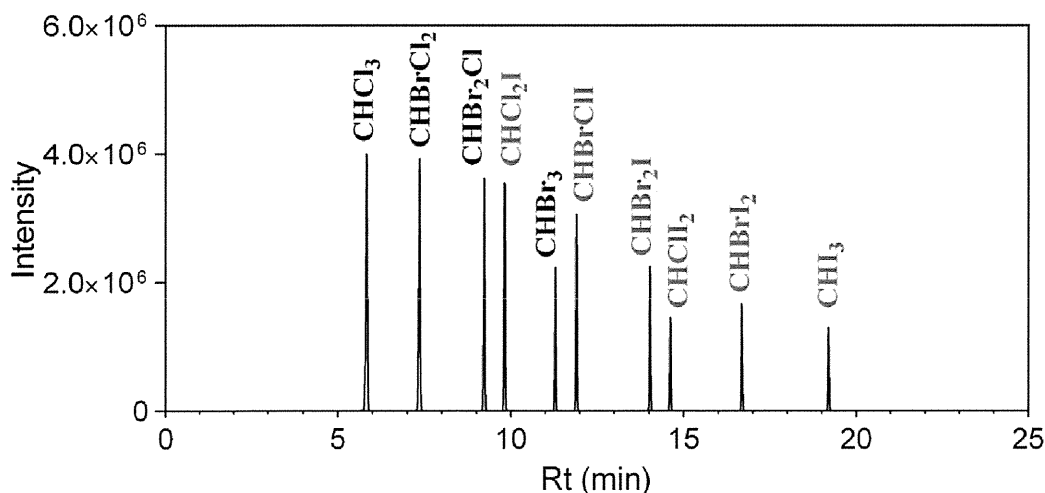


図1 加熱脱離-GC/MS法で測定したTHMs 10化合物のクロマトグラム

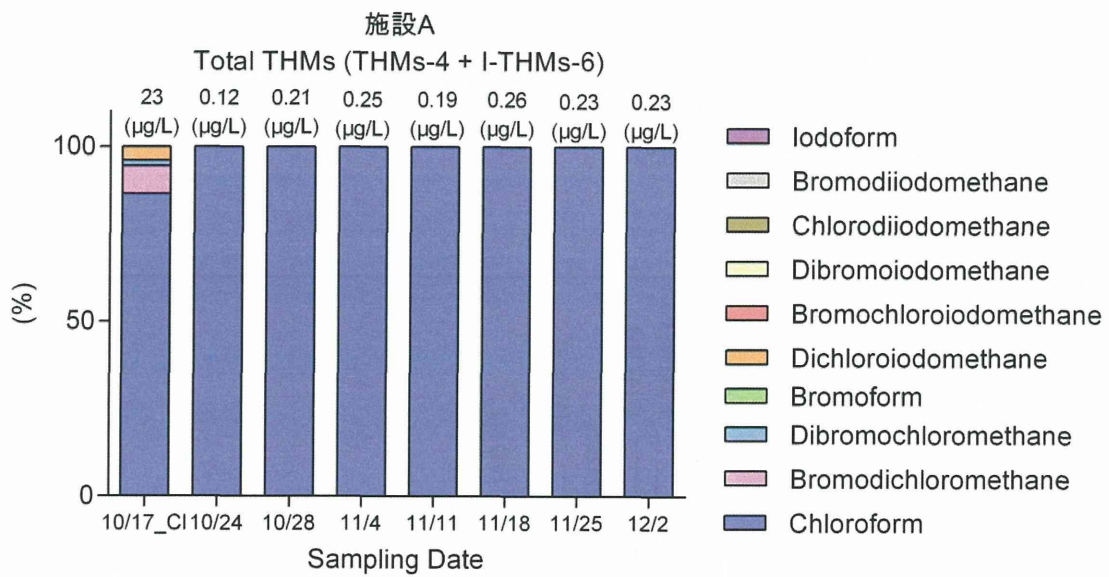
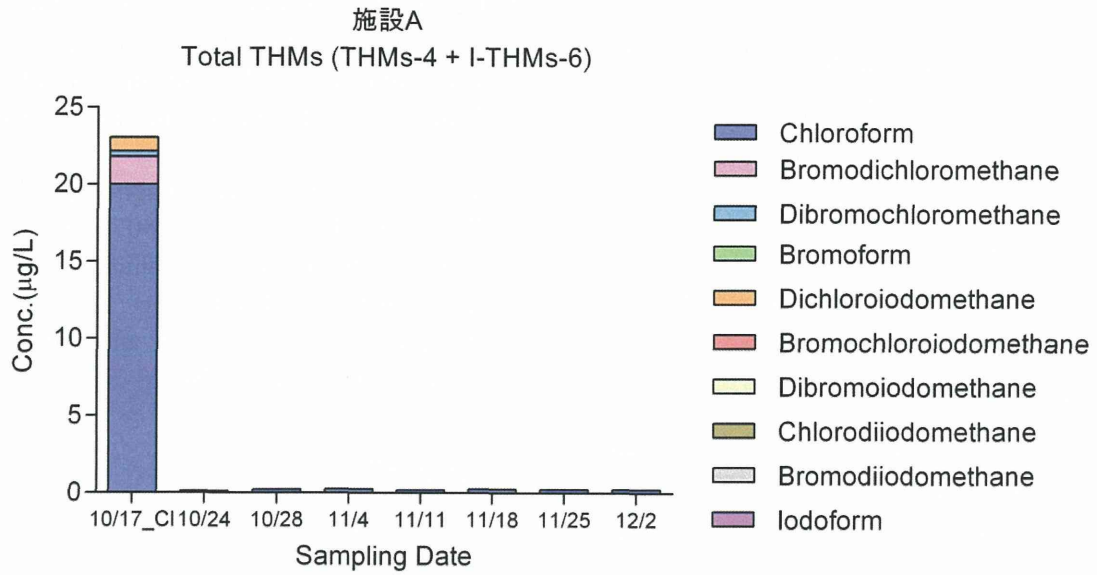


図2 施設A 浴槽水中の THM 濃度
各 THM の組成 (%)を下段に示した。

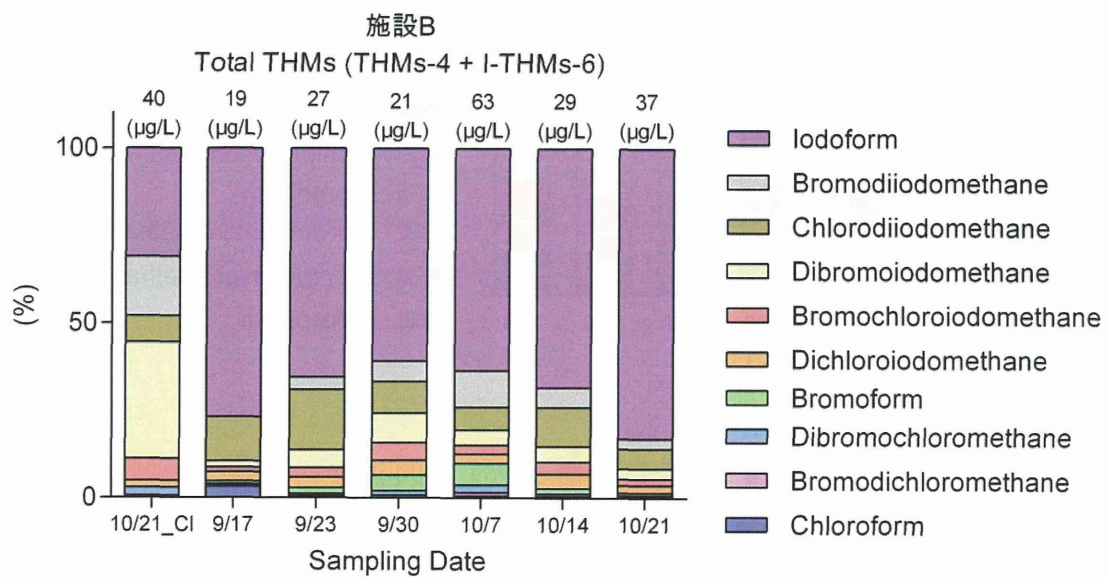
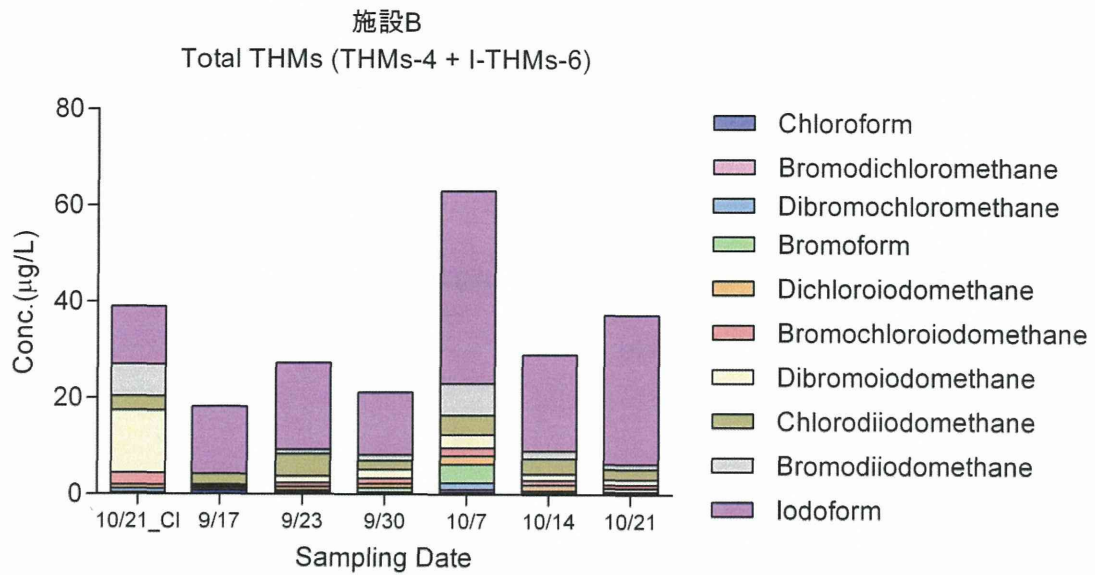


図3 施設B 浴槽水中の THM 濃度
各 THM の組成 (%)を下段に示した。
9/30~10/21, 特に 10/7 はモノクロラミン過剰

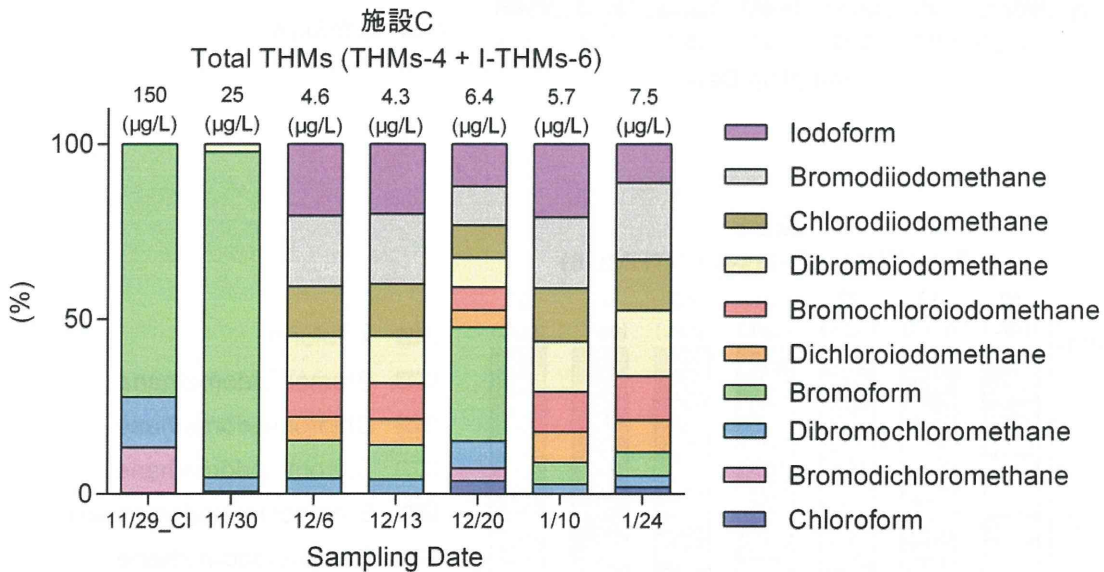
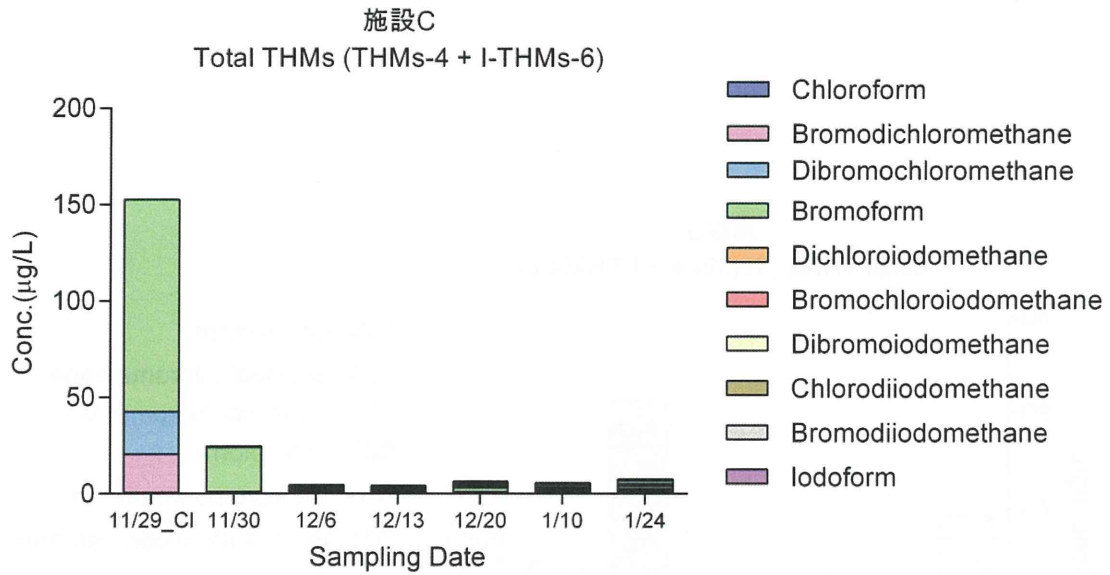


図4 施設C 浴槽水中の THM 濃度
各 THM の組成 (%)を下段に示した。

表1 各施設の源泉中ハロゲン化物イオン濃度 (mg/L)

	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
施設A	3.4	0.50	0.40
施設B	6500	2.5	2.0
施設C	700	0.80	< 0.05

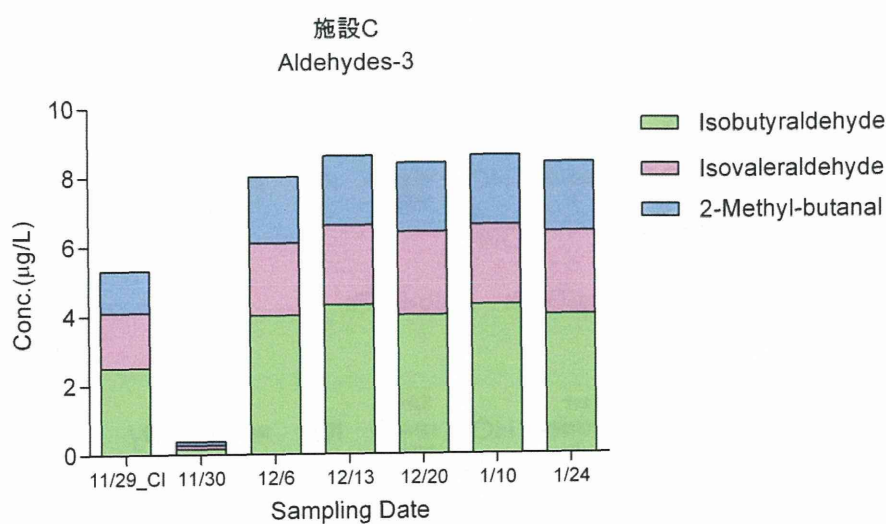
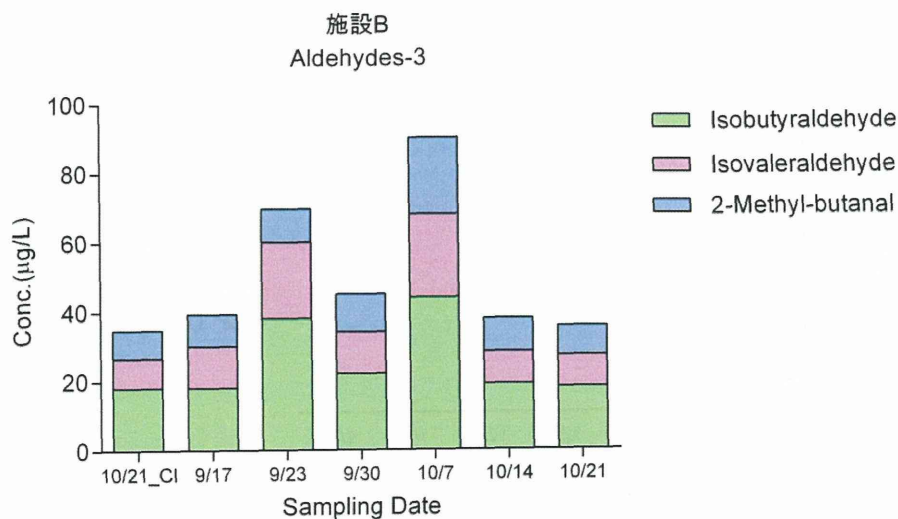
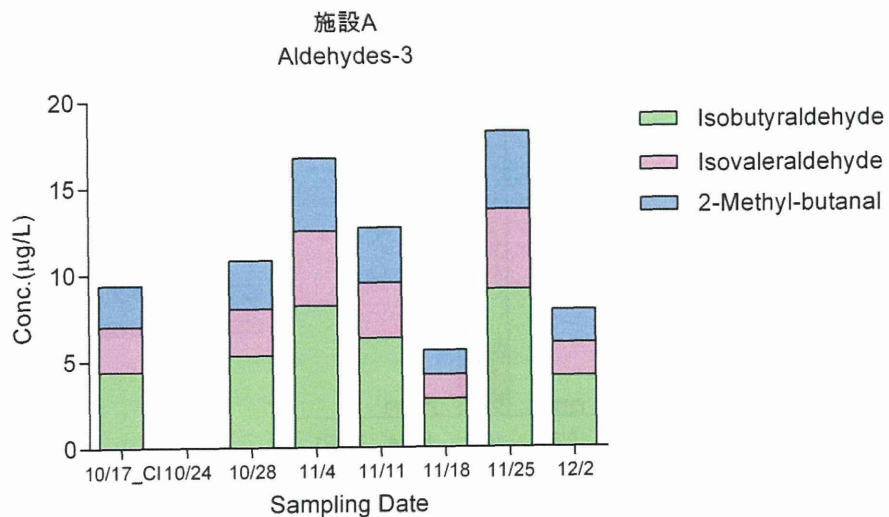


図5 浴槽水中のアルデヒド類濃度

施設A: 10/24は何れの化合物も不検出。施設B: 9/30~10/21, 特に10/7はモノクロロミン過剰。