

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）  
レジオネラ検査の標準化及び消毒等に係る公衆浴場等における衛生管理手法に関する研究  
研究代表者：倉 文明 国立感染症研究所 細菌第一部

平成 25 年度 分担研究報告書

アンモニウムイオン、ヨウ化物イオン等が塩素剤の安定性に与える影響

研究分担者	縣 邦雄	アクアス株式会社 つくば総合研究所
研究協力者	青木信和	ケイ・アイ化成株式会社
	市村祐二	ケイ・アイ化成株式会社
	江口大介	ケイ・アイ化成株式会社
	杉山寛治	株式会社マルマ 研究開発部
	泉山信司	国立感染症研究所 寄生動物部
	小坂浩司	国立保健医療科学院 水道工学部
	片山富士男	静岡市保健所
	和田裕久	静岡市環境保健研究所
	富田敦子	静岡市環境保健研究所

（研究要旨）

遊離塩素消毒が効きにくい泉質での代替消毒薬として、モノクロラミンが提案されている。ただし、モノクロラミンは高 pH の温泉や井戸水の消毒に有効であることがこれまでの研究で示されたが、全ての温泉に適用可能であるかは定かではない。塩素消毒に影響するとされるアンモニア態窒素、ヨウ化物イオン、臭化物イオン、フミン酸、硫黄、鉄イオンを選び、これら因子がモノクロラミンに与える影響を確認した。各因子と混合した遊離塩素とモノクロラミンの濃度の推移を、それぞれ DPD 法、インドフェノール法で測定した。

モノクロラミンへの影響がほとんど見られなかったのは、アンモニア態窒素とフミン酸であった。鉄イオンは、遊離塩素だけではなく、モノクロラミンへの影響が見られたが、添加直後の消失はモノクロラミンのほうが影響は小さい傾向が見られたため、濃度管理を行う上ではモノクロラミンが有利と考えられた。ヨウ化物イオンは、遊離塩素のほうが影響は小さく優位性を示しているように見えたが、ヨウ化物イオンが DPD 法に影響を及ぼすことから正しい濃度を測定できない可能性が示唆された。臭化物イオンは反応速度が遅かったが、ヨウ化物イオンと同様の傾向であった。換言すると、ヨウ化物イオンと臭化物イオンが存在する泉質では、正しい遊離塩素消毒と濃度測定ができていない恐れが考えられた。硫黄はいずれの消毒でも、添加直後に急速な塩素の消失が確認された。塩素の消費後は、濃度は安定した。

以上の結果から、モノクロラミンに対しても影響を与える成分が存在することが確認できた。しかし、遊離塩素より反応の遅い泉質では、遊離塩素よりモノクロラミン濃度の維持がしやすいと考えられ、遊離塩素処理に苦慮する施設への適用を試みたいと考えている。

による消毒が一般的となるが、アルカリ泉や硫黄泉のように遊離塩素消毒が効きにくい泉質が存在する。管理の難しい温泉入浴施設における適切な消毒薬としてモノクロラミンが提案され、その有効性が報告されているが<sup>1)</sup>、すべての温泉にモノクロラミンが適用可能であるかについては定かではない。

本試験では、遊離塩素の安定性に影響を与えると考えられている成分 6 種について、モノクロラミンに与える影響を確認し、適用可能であるかを検討することを目的に試験を実施した。

## B. 研究方法

### 1 試験検討成分

#### (1) アンモニア態窒素

硫酸アンモニウム (ナカライテスク (株) 特級) を市水 (磐田市水、以下同様) に添加し、0.2、0.4、1.0、2.0 mg/L アンモニア態窒素溶液を調製し、これを試験液とした。

#### (2) ヨウ化物イオン

ヨウ化カリウム (ナカライテスク (株) 特級) を市水に添加し、1、2、5、10 mg/L ヨウ化物イオン溶液を調製し、これを試験液とした。

#### (3) 臭化物イオン

臭化カリウム (関東化学 (株) 特級) を市水に添加し、5、10、25、50 mg/L 臭化物イオン溶液を調製し、これを試験液とした。

#### (4) フミン酸

フミン酸 (和光純薬工業(株))を 0.1 M NaOH に溶解後、1 N HCL で pH 6.5 ~ 7.0 に調製した (400 mg/L)。このフミン酸溶液を市水にて希釈することで 1、10、50、100、200 mg/L フミン酸溶液を調製し、これを試験液として使用した。

#### (5) 硫黄

一硫化水素ナトリウム n 水和物 (和光純薬工業 (株)) を市水に添加し、0.1、0.2、0.5、1.0 mg/L 硫黄溶液を調製し、これを試験液とした。

#### (6) 鉄イオン溶液

硫酸鉄( ) 7 水和物 (関東化学(株) 鹿 1 級) を市水に添加し、1、2、5、10 mg/L 鉄イオン溶液を調製し、これを試験液とした。

## 2 モノクロラミン及び遊離塩素溶液

### (1) モノクロラミン溶液

市水 20 ml に 12 % 次亜塩素酸ナトリウム(市販品) と 20 % 塩化アンモニウム (関東化学 (株) 特級) を添加、混合してモノクロラミン溶液を調製した (2,000 mg/L)。

### (2) 遊離塩素溶液

市販品の 12 % 次亜塩素酸ナトリウムを市水にて希釈したものをを用いた (2,000 mg/L)。

## 3 塩素剤影響確認試験

前述したモノクロラミン溶液または遊離塩素溶液を各試験溶液に 3 mg/L (フミン酸は 5 mg/L) となるように添加後、40 湯浴内に静置させ、一定時間経過ごとに塩素濃度を測定した。モノクロラミンの測定にはインドフェノール法を、遊離塩素と全塩素の測定にはジエチル-*p*-フェニレンジアミン (DPD) 法を使用した。

なお、DPD 法では、結合塩素濃度は、 $\text{NH}_2\text{Cl}/\text{NHCl}_2$  に I-を加えて、HOI に変化させ、HOI が DPD と反応した量から算出される原理上、元々存在していた HOI は、遊離塩素として検出されるため、遊離塩素のみ測定するのは困難であることが実験後に判明した。すなわち、ヨウ化物イオンの測定については参考にとどまる。加えて、遊離塩素と HOI がさらに反応すると、最終的にヨウ素酸 ( $\text{IO}_3^-$ ) になり、 $\text{IO}_3^-$  は DPD と反応しなくなることも、さらに測定を困難にしている。モノクロラミン測定のインドフェノール法では、HOI が検出されず、測定は正確と考えられる。

## C. 結果

### 1 アンモニア態窒素

モノクロラミンはアンモニア態窒素の濃度に依存せず、系内で安定に維持されていた(図 1(1))。

一方、遊離塩素についてはアンモニア態窒素 0.2 mg/L 存在下でも添加 5 分後には遊離塩素は 5 割以上消失した(図 1(2))。

### 2 ヨウ化物イオン

モノクロラミンは添加直後に急速に消失し、その影響はヨウ化物濃度の上昇に伴って大きくなった。また、ヨウ化物イオン 10mg/L 存在下で

は、添加したモノクロラミンは直後にほぼ完全に消失した(図 2 (1))。

一方、遊離塩素はモノクロラミンに比べて添加直後の急速な減少は見られなかったが、ヨウ化物イオン 1 mg/L 存在下において 60 分後には 6 割の遊離塩素の低下が見られ、影響の大きさはヨウ化物イオン濃度に依存していた。しかし、ヨウ化物イオン濃度が 5 mg/L 以上になると、残存する塩素濃度が高くなる不可解な挙動を示した(図 2 (2))。この現象は、方法に書いたとおり、DPD 法がヨウ化物イオンに関係した測定が困難であることが理由と考えられた。

### 3 臭化物イオン

モノクロラミンはヨウ化物イオン存在下のような添加直後の急減な消失は起こらないものの、経時的な減少がみられ、モノクロラミンへの影響は臭化物イオン濃度に依存していた(図 3 (1))。

一方、遊離塩素は経時によるわずかな減少はみられたが、臭化物イオン濃度に依存せず、ほぼ同様の推移を示した(図 3 (2))。

### 4 フミン酸

モノクロラミンはフミン酸存在下でわずかな低下傾向を示しているが、ほとんど影響は受けず安定に維持されていた(図 4(1))。

一方、遊離塩素はモノクロラミンとは異なり、添加初期の減少が激しく、経時的な減少も確認でき、この影響はフミン酸濃度に依存していた(図 4 (2))。

### 5 硫黄

硫黄存在下ではモノクロラミン、及び遊離塩素共に添加直後に急速に減少し、その影響は硫黄濃度に依存する傾向を示した。なお、添加後の安定性については、添加直後に系内の硫黄が消失したため、影響を与えなかったと推察された(図 5)。

### 6 総鉄イオン ( $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ )

モノクロラミンは添加直後の消失と経時的な減少を示し、その影響は鉄イオン濃度に依存していた。また、鉄イオン 10 mg/L 存在下では添加したモノクロラミンは 60 分後にはほぼ完全に消失した(図 6 (1))。

遊離塩素では添加直後における消失はモノク

ロラミンよりも激しく、鉄イオン 10 mg/L 存在下では遊離塩素濃度は添加直後に完全に失活した(図 6 (2))。

## D. 考察

### 1 アンモニア態窒素

昨年度の報告書において、源泉中にアンモニア態窒素が含まれていると添加した次亜塩素酸ナトリウムとの反応によって結合塩素が生成されることが示唆された<sup>2)</sup>。また、アンモニア態窒素存在下に遊離塩素を添加した際のモノクロラミン濃度を測定した結果、遊離塩素の消失に伴ってモノクロラミンが生成される傾向が確認できた(図 7)。

また、アンモニア態窒素 0.4 mg/L に対して遊離塩素 3 mg/L (mol 比, 添加遊離塩素 : アンモニア態窒素 1 : 0.52) を添加した際に生成されたモノクロラミンと残存遊離塩素との総和が少なくなかったのは、生成したモノクロラミンが余剰分の遊離塩素によってジクロラミンやトリクロラミンへと反応が進行したことで安定性に影響を与えたと推察される。

以上のことから、アンモニア態窒素が存在する系内においては遊離塩素による管理が難しいのに対して、モノクロラミンは系内に安定に存在できることから、有効な消毒方法となり、効果も期待できると考える。

### 2 ヨウ化物イオン

モノクロラミンはヨウ化物イオン濃度依存的に速やかに消失する傾向が見られた(図 2 (1))。ヨウ化物イオンはモノクロラミンとの反応で次亜ヨウ素酸 (HOI) に酸化されることが知られており<sup>3)</sup>、本結果も HOI が生成されている可能性を示唆している。

測定法において HOI はインドフェノール法の検出には影響を与えないが、DPD 法の総塩素の測定では結合塩素にヨウ化物イオンを加えて HOI とし、HOI が DPD と反応した量から塩素濃度を算出するため、残存する結合塩素と系内で生成された HOI の合算値が検出されることとなり、誤検出を引き起こす可能性が考えられる。実際に、ヨウ化物イオン存在下におけるモノクロラミン

の挙動についてインドフェノール法と DPD 法 (総塩素) を比較したところ、DPD 法 (総塩素) はインドフェノール法に比べ、測定値が高くなる傾向が見られたため、生成された HOI が測定値に影響を与えている可能性が示唆された (図 8 (1), 図 8 (2))。

DPD 法 (総塩素) の測定値が結合塩素と HOI の合算値を示しているならば、DPD 法 (遊離塩素) の測定値は生成された HOI のみを示していると考えたが、DPD 法 (総塩素) の結果とほぼ同じ測定値を示した (図 8 (2), 図 8 (3))。このことから、DPD 法での測定においてはヨウ化物イオンを含む系内では、結合塩素を正しい値として検出できないため、DPD 法を用いたモノクロラミン濃度の測定は難しいと考える。

一方、遊離塩素ではヨウ化物イオン濃度が高い系内では影響が小さくなる傾向を示した。遊離塩素はヨウ化物イオンとの反応で HOI を生成し、更に生成した HOI との反応により最終的にヨウ素酸イオン ( $\text{IO}_3^-$ ) にまで酸化されることが知られている<sup>4</sup>。 $\text{IO}_3^-$  は DPD とは反応しない点を考慮すると、遊離塩素濃度が過剰な状態においては  $\text{IO}_3^-$  にまで反応が進行するため DPD 測定値は小さくなるが、ヨウ化物イオン濃度の増加に伴い遊離塩素の消費が激しくなると、HOI までの酸化に留まるため、測定値が増加する傾向が起きたと推察される。

以上のことから、ヨウ化物イオンはモノクロラミンや遊離塩素の消失に関与するだけではなく、DPD 法にも影響していることがわかった。更に、近年では消毒副生成物の課題も挙げられているため、ヨウ化物イオンを含有する温泉水でのモノクロラミンの適用については測定手法も含めて更なる検討が必要であると考ええる。

### 3 臭化物イオン

臭化物イオン存在下では経時的に緩やかな低下がみられるが、ヨウ化物イオン存在下のような急激な減少は見られなかったため、臭化物イオンはモノクロラミンの安定性に影響を与える因子ではあるが、全く適用することができない因子ではないと考える。

### 4 フミン酸

本試験で検討したフミン酸においては遊離塩素には強く影響を与えるが、モノクロラミンにはほとんど影響を与えなかった。ただし、フミン酸は天然物で組成は一定ではなく、先の試験で (原因は明らかになっていないが) 効果の低下が認められた褐色温泉のフミンの例があり、モノクロラミンの安定性に影響するフミンの存在が否定出来ない。このため、フミンが与える塩素剤への影響については更なる検討が必要であると考ええる。

### 5 硫黄

本試験で用いた硫黄は、様々な形態を有する硫黄の一部であり、温泉法に記載されている総硫黄のうち、チオ硫酸イオンについては考慮されていない。ただし、今回の試験においては、遊離塩素およびモノクロラミンは両者ともに添加直後の急速な消失が確認でき、系内の硫黄が消失後は塩素剤が安定に存在する傾向が得られた。硫黄を含む水質では塩素剤との反応によりどちらか一方が消失するまで濃度の低下が起きると推察される。このことから、硫黄を含有する系内においては消失分以上の塩素剤を添加する必要があるが、わずかな硫黄でも塩素剤に影響を与えるため、硫黄濃度が高い水質については塩素剤による濃度管理は難しいと考える。

### 6 総鉄イオン

本試験系では水中に含まれる溶存酸素等の影響により鉄イオンの酸化が徐々に進行する条件下での評価となった。

この条件下においては添加直後の消失は遊離塩素に比べ、モノクロラミンの消失濃度は小さく、塩素剤での濃度管理においては遊離塩素よりモノクロラミンが適していると考ええる。

### E. 結論

本試験において検討した成分 6 種中、モノクロラミンへの影響がほとんど見られなかったのはアンモニア態窒素とフミン酸の 2 成分であった。総鉄イオンについては、塩素剤の安定性に影響を及ぼす因子ではあるが、添加直後における消失は遊離塩素よりも少なく、濃度管理を行う上ではモ

ノクロラミンのほうが適していると考えられた。  
 硫黄については塩素剤への影響が強く、塩素剤での濃度管理を行うのは非常に難しいと考えられた。

ヨウ化物イオンに関しては見かけ上、遊離塩素が優位ととれる傾向が示唆されたが、測定法の問題が判明し、方法を変えての検討が必要であった。

臭化物イオンにおいてもモノクロラミンへの影響は確認されたが、硫黄やヨウ化物イオンのように添加初期の急速な消失ではなく経時的に消失するものであり、モノクロラミンへの影響も比較的小さいことから消毒管理法としては十分適用可能であると考ええる。

モノクロラミンに対しても影響を与える成分を確認したが、遊離塩素より濃度維持が有利な結果が得られており、遊離塩素処理に苦慮する施設への適用を試みたいと考えている。

#### F. 参考文献

- 1) 田栗利紹, 縣邦雄, 小坂浩司, 杉山寛治, 泉山信司 ; モノクロラミン消毒による入浴施設の衛生管理 (長崎県の実施例), 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 23 年度 総括・分担研究報告書 (研究代表者 倉 文明)p.47 - 50(2012).
- 2) 佐原啓二, 縣邦雄, 神野透人, 八木田健司, 杉山寛治, 小坂浩司, 泉山信司, 片山富士男,

富田敦子, 江口大介, 市村祐二, 道越勇樹, 八木美弥; 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-, 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 総括・分担研究報告書 (研究代表者 倉 文明) p.27 - 38 (2013).

- 3) Gong T, Zhang, Determination of iodide, iodate and organo-iodine in waters with a new total organic iodine measurement approach. *Water Research*, **47** (17), 6660-6669 (2013).
- 4) Guanghui Hua, David A. Reckhow, and Junsung Kim, Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination. *Environmental Science & Technology*, **40** (9), 3050-3056 (2006).

#### G. 研究発表

論文発表

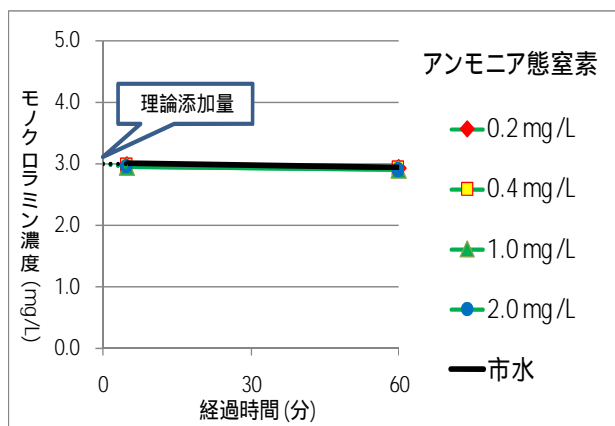
なし

学会発表

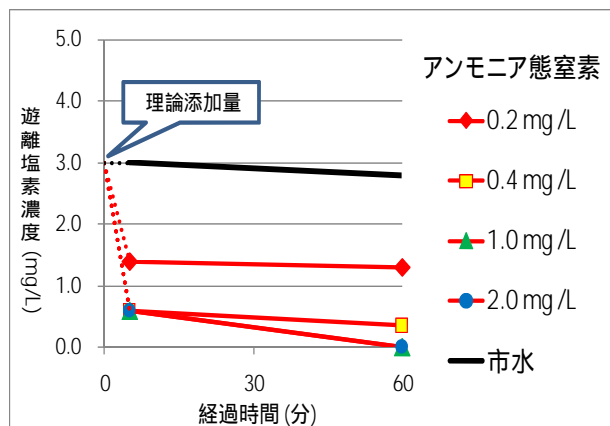
なし

#### H. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

なし



(1) モノクロラミン



(2) 遊離塩素

図 1. アンモニア態窒素 0.2 ~ 2.0 mg/L が与える塩素剤への影響

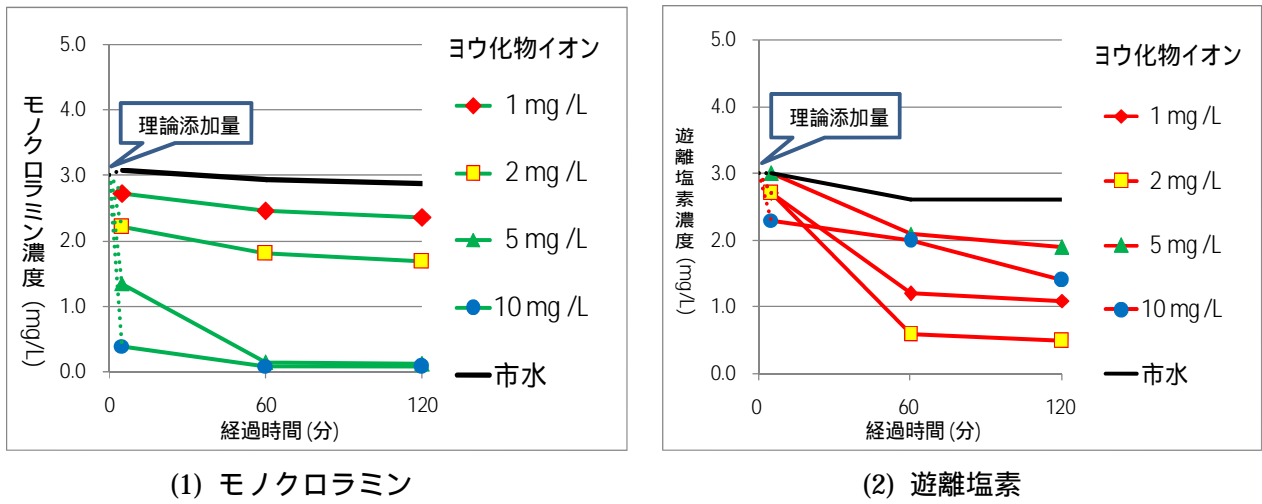


図 2. ヨウ化物イオン 1 ~ 10 mg/L が与える塩素剤への影響

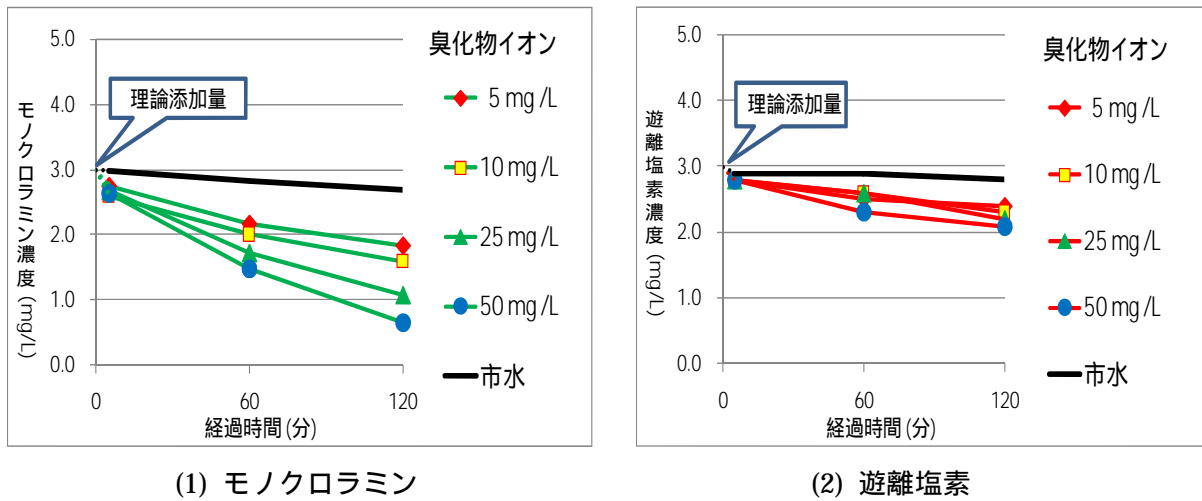


図 3. 臭化物イオン 5 ~ 50 mg/L が与える塩素剤への影響

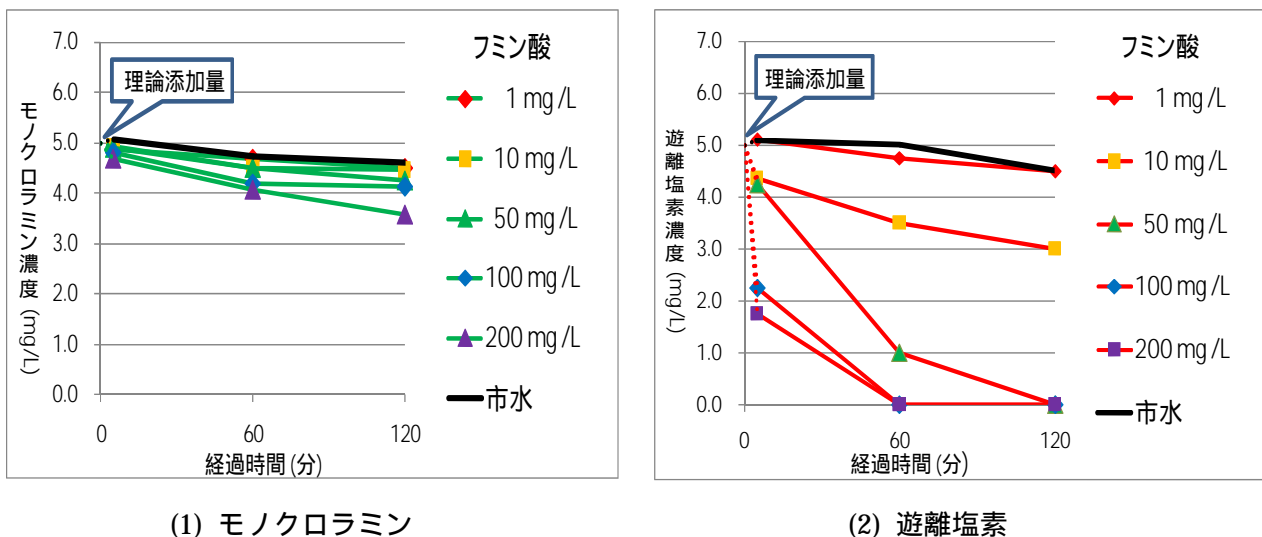
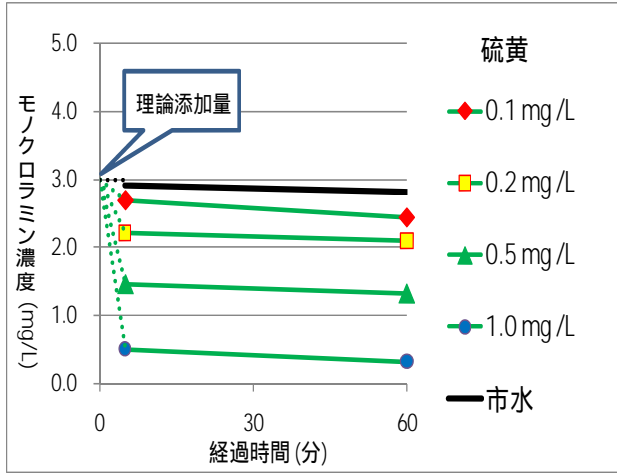
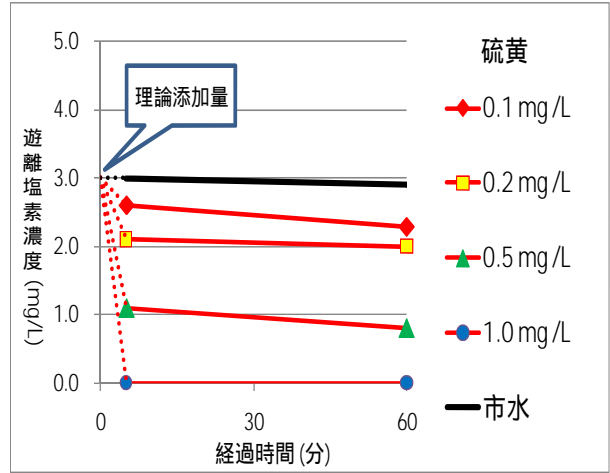


図 4. フミン酸 1 ~ 200 mg/L が与える塩素剤への影響

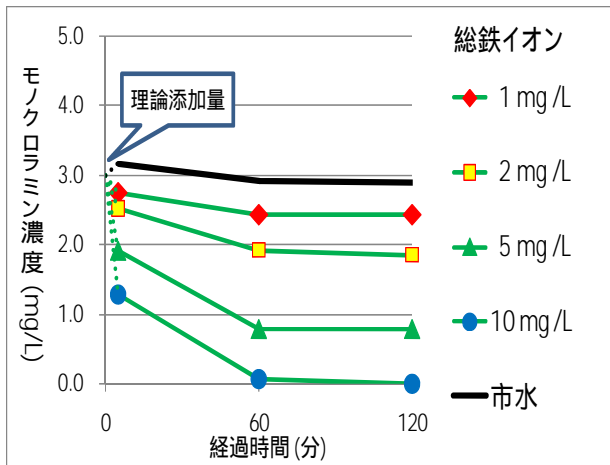


(1) モノクロラミン

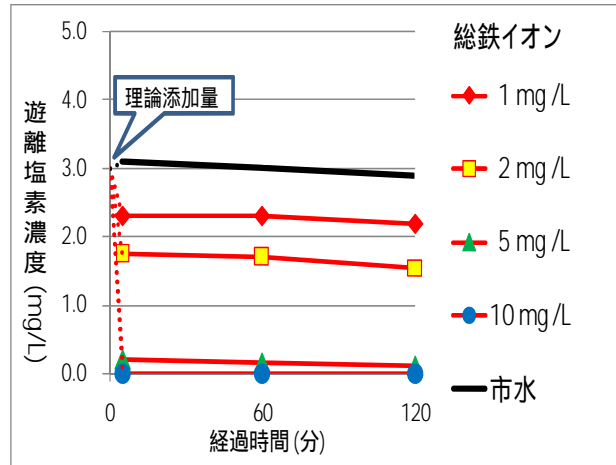


(2) 遊離塩素

図5. 硫黄 0.1~1.0 mg/L が与える塩素剤への影響



(1) モノクロラミン



(2) 遊離塩素

図6. 総鉄イオン 1~10 mg/L が与える塩素剤への影響

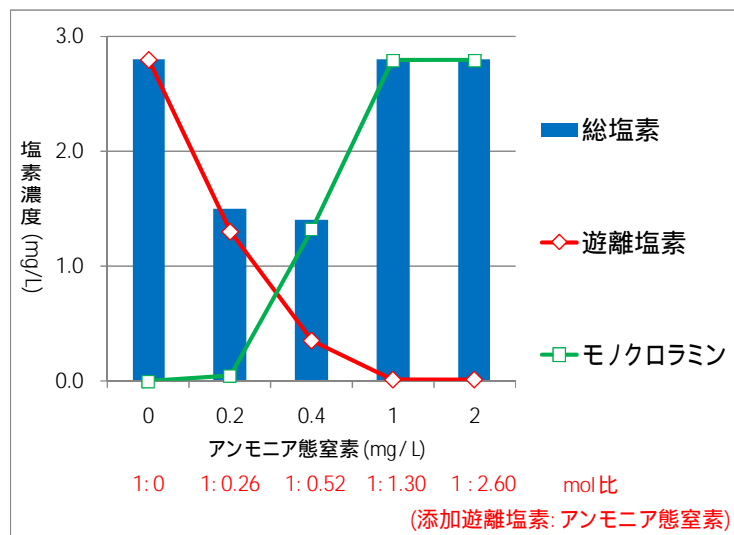
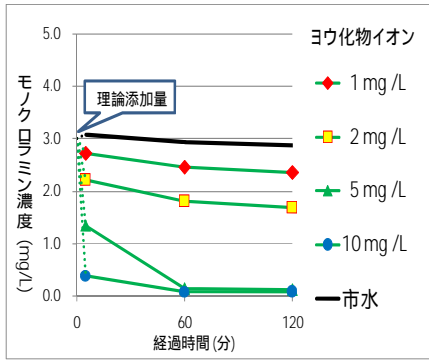
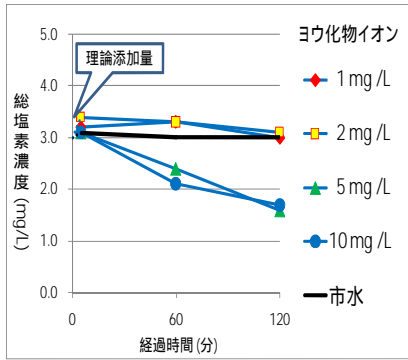


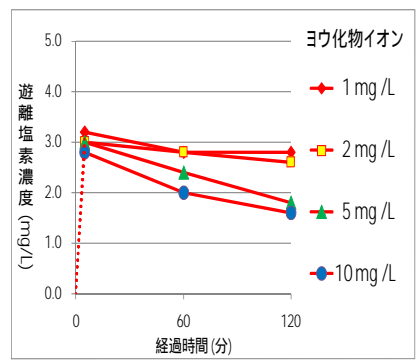
図7. アンモニア態窒素存在下における遊離塩素の挙動 (40 , 添加 60 分後)



(1) インドフェノール法



(2) DPD 法 (総塩素)



(3) DPD 法 (遊離塩素)

図 8. ヨウ化物イオン存在下におけるモノクロラミンの挙動