

WHITE
PAPER

残留塩素入門 ver.1





残留塩素入門

INDEX

残留塩素とは

残留塩素とは	3
水道水の塩素と基準値	4
残留塩素とトリハロメタンについて	4

感染症対策

レジオネラ症	7
プール	7

塩素の特性

pH と塩素の関係	5
pH と ORP と塩素の関係	6

測定方法

DPD 法	8
-------	---

残留塩素とは



残留塩素とは

水道水を安全に飲めるのは、殺菌消毒がされているためです。消毒に使われるのが塩素で、水の中に含まれる塩素を残留塩素と呼びます。

残留塩素は遊離残留塩素と結合残留塩素のふたつに分類されます。遊離残留塩素（HClO）は一般的には遊離塩素と呼称されており殺菌力の強さが特徴のです。次亜塩素酸水と呼ばれる消毒液の正体はこの遊離塩素が溶け込んだもので、水に溶かすと以下のように化合して水の中に存在します。



H₂O は水、Cl₂ は塩素、HCl は塩化水素、HClO は遊離残留塩素を表します。遊離塩素は水の pH が弱酸性から弱アルカリ性付近の際に消毒力と持続力を発揮します。そのために水道水の pH は調整されており、海水など pH が高い水とは相性が悪く消毒力が持続しません。

結合残留塩素遊離塩素よりも消毒力に劣りますが、刺激が弱いため入浴施設の消毒やぬめり取りなどの分野で注目されています。遊離塩素がアンモニアと結合したもので、以下のように反応します。



NH₃ はアンモニア、NH₂Cl はモノクロラミン、NHCl₂ はジクロラミン、NCl₃ はトリクロラミンを表します。消毒に使用されるのはモノクロラミンで、ジクロラミンとトリクロラミンは塩素の臭いが強く消毒力も大幅に減少します。水泳施設などで脱衣所からプールに向かう間に感じる独特の臭いは、塩素と人の汗（アンモニア）が化合して発生したジクロラミン／トリクロラミンによるものです。

残留塩素とは

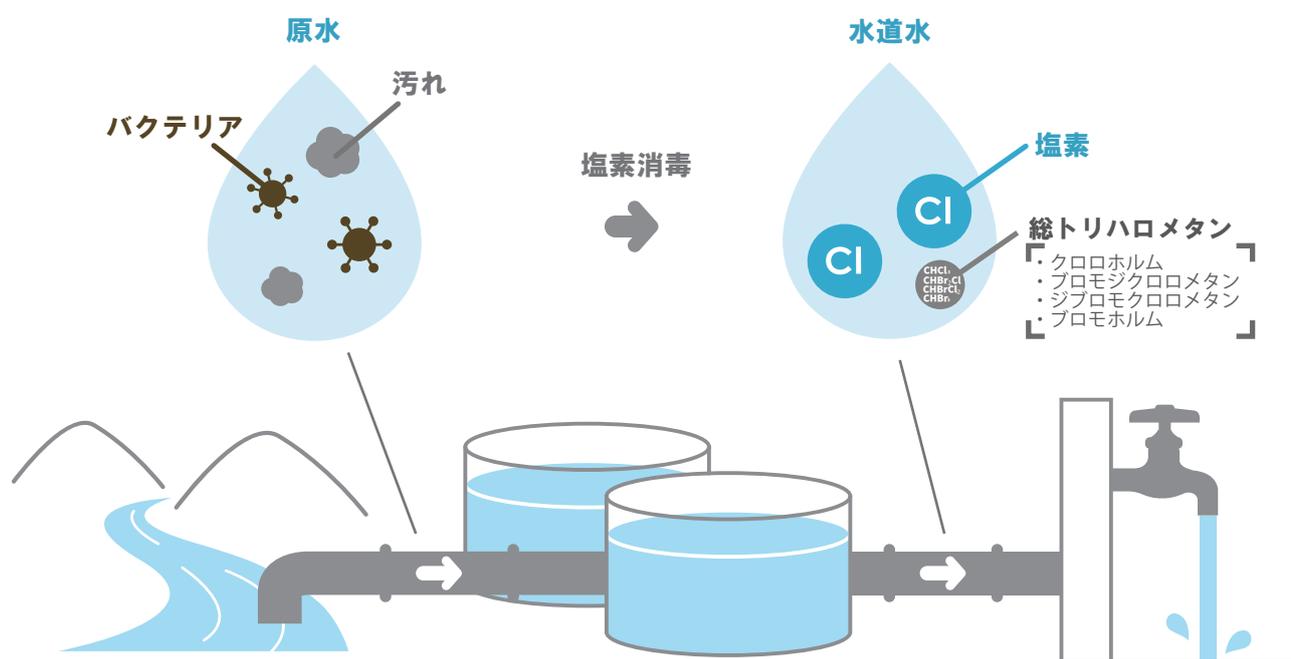
水道水の塩素と基準値

塩素の使用目的は殺菌消毒にあります。水道水も塩素消毒されていますが、飲んでも人体に影響が出ないように濃度の基準が定められています。水道法では「給水栓における水（蛇口から出てくる水）が遊離残留塩素を 0.1mg/L（結合残留塩素の場合は 0.4mg/L）以上保持するように塩素消毒をすること」と定義されています。上限は目標値として 1mg/L 以下とされています。

塩素濃度の基準値は地方自治体によって決められています。東京都水道局は「おいしさに関する水質目標」を独自に定め、残留塩素濃度を必要最低限の 0.1mg/L 以上 0.4mg/L 以下としています。0.4mg/L を超えるとカルキ臭が強くなり風味への影響が出るためです。

人体への影響については WHO 世界保健機関の塩素濃度ガイドラインで、「5mg/L」以下と定義されています。この値は日本人からすると高く感じるのは自然なことで、そのため厚生労働省や自治体は衛生と人体両方の安全を担保した数値を規定しています。

残留塩素とトリハロメタンについて



トリハロメタンはクロロホルム・ブロモジクロロメタン・ジブロモクロロメタン・プロモホルムの総称で、これらを合算したものを総トリハロメタンと呼びます。WHO 世界保健機関ではクロロホルムとブロモジクロロメタンを「発がん性が疑われる」化学物質（グループ 2B）に分類されています。

項目	基準
総トリハロメタン	0.1mg/L以下
クロロホルム	0.06mg/L以下
ブロモジクロロメタン	0.03mg/L以下
ジブロモクロロメタン	0.1mg/L以下
プロモホルム	0.09mg/L以下

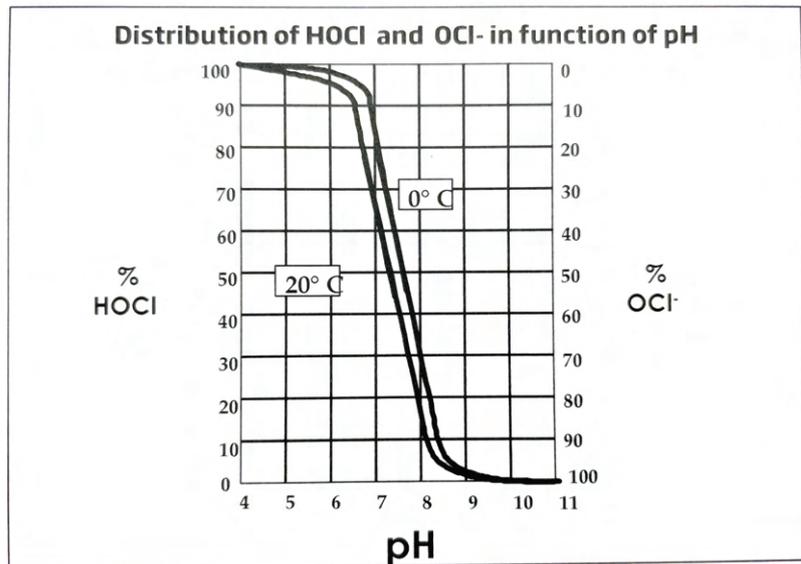
塩素の特性



pH と塩素の関係

pH は水や物質に含まれる水素イオン濃度を表します。

pH0 ~ 7 を酸性、pH7 ~ 14 をアルカリ性、pH7 が中性です。塩素が遊離塩素と結合塩素に代別されることは先述の通りで、水の pH によって遊離塩素は次亜塩素酸もしくは次亜塩素酸イオンになります。その過程を化学式で見ましょう。



塩素 Cl_2 が水 H_2O に投入されると Cl が酸素イオンと結合し HOCl (次亜塩素酸) になります。すると水素イオン H が分離して残りの Cl と結合し HCl (塩酸) になります。

どちらに化合するかは水の pH に依存し、pH7 までは塩素のほとんどが次亜塩素酸に、pH7 以降は次亜塩素酸イオン OCl^- となります。もしも pH が 7 以上の水に塩素を添加しても、塩素濃度は高いが消毒力を持たない状況が発生しかねません。規則を満足するには塩素を添加すれば良いかもしれませんが、消毒効果が担保される環境かどうかは pH の確認も必要になります。

また水の pH がアルカリ寄りになると、遊離塩素分子の不安定さが増すため水と化合しやすくなります。そのため塩素が消化される時間が早まるため、消毒効果を維持できる時間が短くなります。

塩素の特性

pHとORPと塩素の関係

塩素が維持される環境は pH に依存することが分かりました。では塩素が効いているかを確認するには ORP を知る必要があります。

水と塩素の化合を詳細に見ると、水分子が持つ電子エネルギーは塩素分子に享受されます。電子エネルギーを放出することを酸化反応と呼び、享受することを還元反応と呼びます。この酸化と還元がどれだけ活発に行われているかが ORP（酸化還元電位）であり、塩素が水と化合しているかを見る指標となります。

pH、ORP、残留塩素はそれぞれ相関性があり pH と ORP が分かれば以下の理論値表から塩素濃度を算出できます。

例えば日本のプールや浴槽で塩素を使用されると仮定すれば、pH が 7 以下の状態で ORP が 750~800mV の範囲にあれば、消毒効果を持った塩素が水の中にあると言えます。

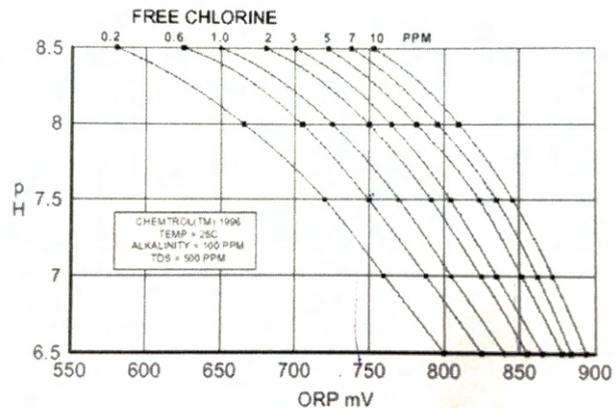
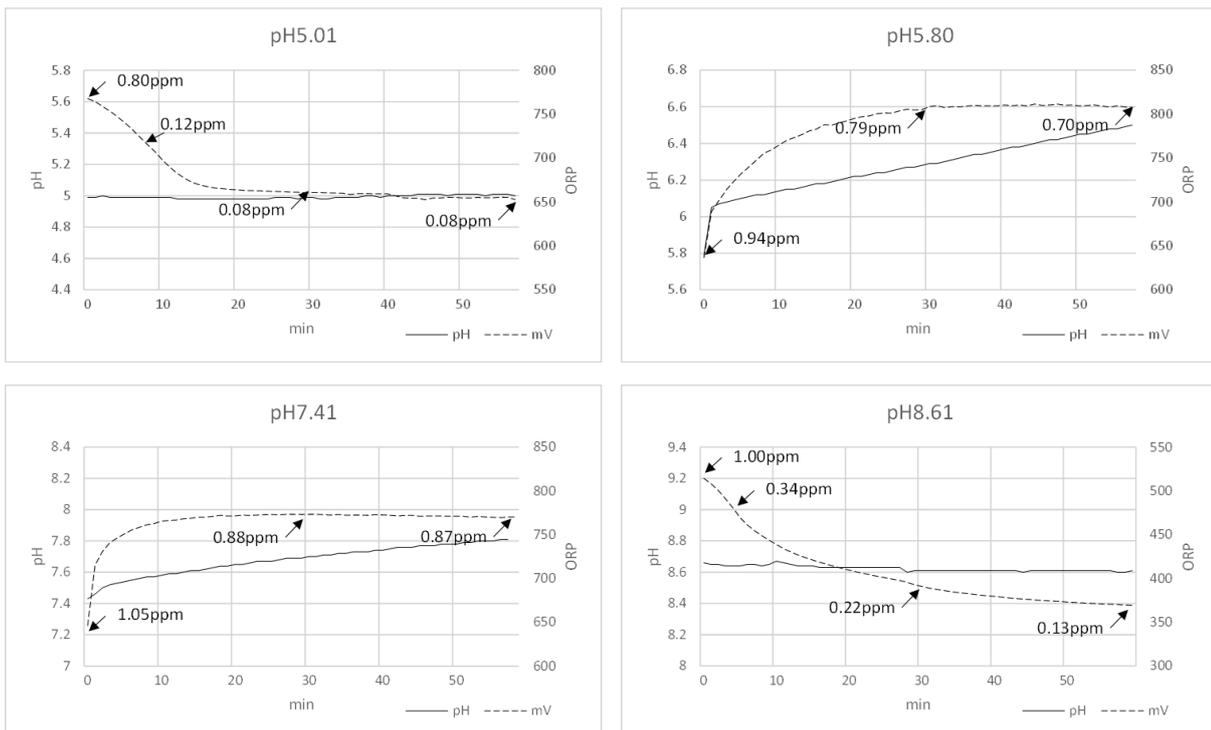


Figure 3 - PPM Readings vs. ORP and pH

実際の検証で、pH が酸性・アルカリ性に寄りすぎたら塩素の維持力が低下しました。



塩素の活用事例

レジオネラ症

レジオネラ症はレジオネラ属菌に感染することで引き起こされる感染症です。レジオネラ属菌は土壌や水など自然環境中に生息する細菌で、温泉や加湿器、給湯器や冷却塔の水にも潜んでいます。これらが細かい霧や飛沫（エアロゾル）として空気中を漂い、吸入することで細菌が感染し、レジオネラ症を発症します。レジオネラ属菌はヒトからヒトへ感染することはなく、発生例は一年中とみられますが梅雨前後や夏場に多いのが特徴で温泉施設などお風呂（浴槽）での集団感染も多いのが実情です。

防止対策

厚生労働省ではレジオネラ対策を公表しており、循環式浴槽（追い炊き機能付き風呂や24時間風呂）では、浴槽内にバイオフィーム（生物膜：いわゆる「ぬめり」）が生じないように定期的に洗浄等を行い、レジオネラ属菌が増殖しやすい環境をなくすることが重要と説明しています。その上で浴槽水の消毒は塩素系薬剤（次亜塩素酸ナトリウム液）を使用し、浴槽水中の遊離残留塩素（遊離塩素）濃度が0.4～1.0 mg/L (ppm) になるよう調整し、頻繁に測定することを推奨しています。

温泉施設での例

ハンナのお客様で大型温泉施設において衛生管理をされている方の対策は

- ① 年1回、過酸化水素での洗浄
- ② 年1回、高濃度二酸化塩素での洗浄
- ③ 2週間に1度、二酸化塩素での洗浄
- ④ 毎日3時間おきに、浴槽水の遊離残留塩素を測定。測定結果はノートに記載し保存

残留塩素は汗（アンモニア）と化合して効力を失います。お客様（利用者様）が多いと残留塩素が減りやすいため、塩素の投入量を調整します。一方で遊離残留塩素は消毒性が強いいため肌刺激が強く、仮に2 mg/L ぐらいになると特に女性は肌がピリピリ感じてしまう場合があります。お客様 / 利用者様の快適さ / 施設のサービスの評価につながります。

プールの塩素消毒

保育園や幼稚園、小中学校では環境衛生の検査として水道水（飲料水）、給食（厨房）、プール水の塩素濃度（残留塩素）を測定します。特に夏場はプールがあるため日本全国で残留塩素の測定が行われます。

厚生労働省では保育所におけるプールの水質管理は「遊泳用プールの衛生基準について」に従い、遊離残留塩素濃度（遊離塩素）が0.4～1.0 mg/L (ppm) に保たれるよう毎時間水質検査を行い、濃度が低下している場合は消毒剤を追加するなど適切に消毒する旨が記載されています。

DPD 法

DPD は N,N- ジエチルパラフェニレンジアミンの略称で、塩素と化合してピンク色に発色する DPD 法を用いた計測が一般的で、これは「水道法施行規則第 17 条第 2 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める遊離残留塩素および結合残留塩素の検査方法」に準拠しています。

ハンナの DPD 試薬 (N,N- ジエチル -1,4- フェニレンジアミン硫酸塩) と残留塩素の化学反応は以下のように表現できます。



C₁₀H₁₈N₂ は DPD 試薬、C₁₀H₂₀N₂Cl₂・SO₄ は DPD 試薬と塩素が化合した錯体、4HCl は塩化水素です。塩素濃度は発色した検体 (測定サンプル) を色見本と合わせて目視判断するか、吸光光度計で色の透過率から塩素濃度を算出する方法があります。

コラム

ハンナのデジタル残留塩素計

ハンナでは吸光光度計を用いたデジタル残留塩素測定器を提供しています。デジタル残留塩素チェッカー HI 701 は測定サンプル (検体) に DPD 試薬を溶かし、1 分間で残留塩素濃度を測定できます。

IP67 防水対応で校正、データ記録機能が搭載された HI 97701 は HI 701 と同じ試薬を使用して測定できます。



HI 701



HI 97701