

水中モノクロラミンの自動分析

田中榮次* 安達史恵* 枝川亜希子* 高木総吉*

オートアナライザーを用いて水中モノクロラミンの自動分析法を検討した。本法は検水中モノクロラミンを多孔質膜のガス透過性を利用して検水からガス体であるモノクロラミンを分離し、分離したモノクロラミンはアルカリ性下でフェノールと反応させてインドフェノール吸光度法で検出し、自動的にモノクロラミンを比色定量するものである。検討の結果、検量線は 4mgCl/L まで直線性があり、検出限界値 (S/N=3) は 0.05mgCl/L であった。実験室で調製した 4 種類の温泉水の添加回収実験では、変動係数は 0.4~1.5%、回収率は 90~108% で良好な精度と回収率を示した。本法ではモノクロラミンは選択的にガス透過性膜で分離された後、フェノールと反応してインドフェノールを生成し青色を呈することから、懸濁物質、着色成分、高濃度の Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 SiO_3^{2-} を高濃度含む試料であっても妨害を認めなかった。また、少量の検水 (3.2mL) で 1 時間に 20 試料の分析が可能であった。これらのことから、本自動分析法は水中のモノクロラミン分析に有効な方法であると考えられる。

キーワード： 水中モノクロラミン、自動分析、インドフェノール法、濁度

key words： Monochloramine, Water, automated determination, indophenol method, turbidity

温泉施設での遊離塩素消毒は、レジオネラ属菌、またレジオネラ属菌の宿主となるアメーバに対して消毒が不十分な場合があり、またカルキ臭、アルカリ臭では殺菌効果の低下、トリハロメタン等の有害な消毒副成生物を生じる等の問題点があることから、遊離塩素消毒に代わる安全で効果的な消毒方法が求められていた。近年、遊離塩素消毒に代わる物としてモノクロラミン消毒が注目されている。モノクロラミン消毒は高 pH 領域においてもレジオネラ属菌、またレジオネラ属菌の宿主となるアメーバに対しても殺菌効果があり、また、その高い安全性は皮膚刺激性試験で確認されている¹⁻⁴⁾。これらのことから、モノクロラミン消毒を用いて循環式浴槽を使用した温泉施設の衛生管理を確実に実行するには、遊離塩素とモノクロラミンの分別定量が可能で、さらに濁ったり、着色した温泉水でも正確にモノクロラミンを定量することが出来る分析法が必要であると考えられた。

著者らは、既に懸濁物質による妨害を受けずに正確に分析できる連続流れ方式の自動分析法を報告してきた⁵⁻¹³⁾。これらの自動分析法は試料中のアンモニア性窒素^{5,6)}、シアン⁷⁾、クロルシアン^{8,9)}、硫化物¹⁰⁾、遊離塩素^{11,13)}、二酸化塩素¹²⁾をガス透過性のガス分離管を用いて分離した後、上水試験方法に準拠した検出法を採用して分析するものである¹⁴⁻¹⁶⁾。また、自動化することによって手分析の問題点である煩雑な試験操作や長時間の分析を解決してきた。

検水中のモノクロラミンはアンモニアと同様にガス分離管を通過することが可能である。モノクロラミンはアルカリ性下でフェノールと反応してインドフェノールを生成し、青色を呈する。一方、アンモニアはフェノールと反応せず、インドフェノールを生成しない¹⁴⁻¹⁶⁾。遊離塩素、二酸化塩素等の消毒剤についても、ガス分離管を通過するが、アンモニアと同様にフェノールと反応せず、インドフェノールを生成しない¹⁴⁻¹⁶⁾。これらのことから、検水中に遊離塩素、二酸化塩素等の消毒剤が共存していても、検水中のモノクロラミンはそれらの影響を受けずに選択的に分離、定量できると考えられた。

そこで、今回、検出法に上水試験方法に掲載されて

* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

Automated Determination of Monochloramine in Water

by Hidetsugu TANAKA, Fumie ADACHI, Akiko EDAGAWA and
Sokichi TAKAGI

いるインドフェノール法を採用し¹⁶⁾、ガス分離管を装備したオートアナライザーを用いて水中モノクロロミンの自動分析法の開発を試みた。

実験方法

1. 試薬

1-1. モノクロロミン吸収液 [0.05mol/L 水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液]

予め 1mol/L NaOH 溶液 1L を調製し、この溶液 50ml をビーカー 1L に採り精製水を加えて全量を 1L とした。なお、本溶液は用時調製した。

1-2. フェノール・ニトロプルシッドナトリウム溶液

フェノール 10g とニトロプルシッドナトリウム 0.05g を精製水に溶かして 1L とし、褐色ガラス瓶に保存した。

1-3. アンモニア態窒素 (NH₃-N) 標準原液 (1000mgN/L)

塩化アンモニウム 0.382g を 1L メスフラスコに採り、精製水で溶かして全量 1L とした。

1-4. アンモニア態窒素 (NH₃-N) 標準液 (100mgN/L)

NH₃-N 標準原液 10mL を 100mL メスフラスコに採り、精製水で溶かして全量 100mL とした。

1-5. 塩素標準原液 (1000mgCl/L)

次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素濃度約 5 % 以

上) の正確な有効塩素濃度を標定した後、この溶液の適量を取り、精製水で希釈して有効塩素濃度が 1000mgCl/L になるよう調製した。

1-6. モノクロロミン標準列溶液 (0.5~4mgCl/L)

精製水約 900mL に炭酸水素ナトリウム (NaHCO₃) 1g と炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) 1g を溶かし、NH₃-N 標準液 20mL と塩素標準原液 0.5~4mL を添加した後、精製水で 1L とした。

2. 分析装置

2-1. オートアナライザー

オートアナライザー (テクニコン社製) を用いてモノクロロミン自動分析用のフローシステムを作製した (図 1)。なお、ポンプはワトソン・マーロー社製 (205 S 型) を使用し、配管は全てテフロン管を用いた。

2-2. ガス分離管

ガス透過性の多孔質テフロン管 (長さ 80cm、内径 1mm、外径 2mm、気孔率 60%、孔径 1μm) を螺旋状のガラス管 (長さ 80cm、内径 3.8mm) の中に挿入し、管が二重になったガス分離管を作製した⁵⁻¹³⁾。ガス透過性の多孔質テフロン管を境にして、外管には検水、内管にはモノクロロミン吸収液を流した (図 2)。

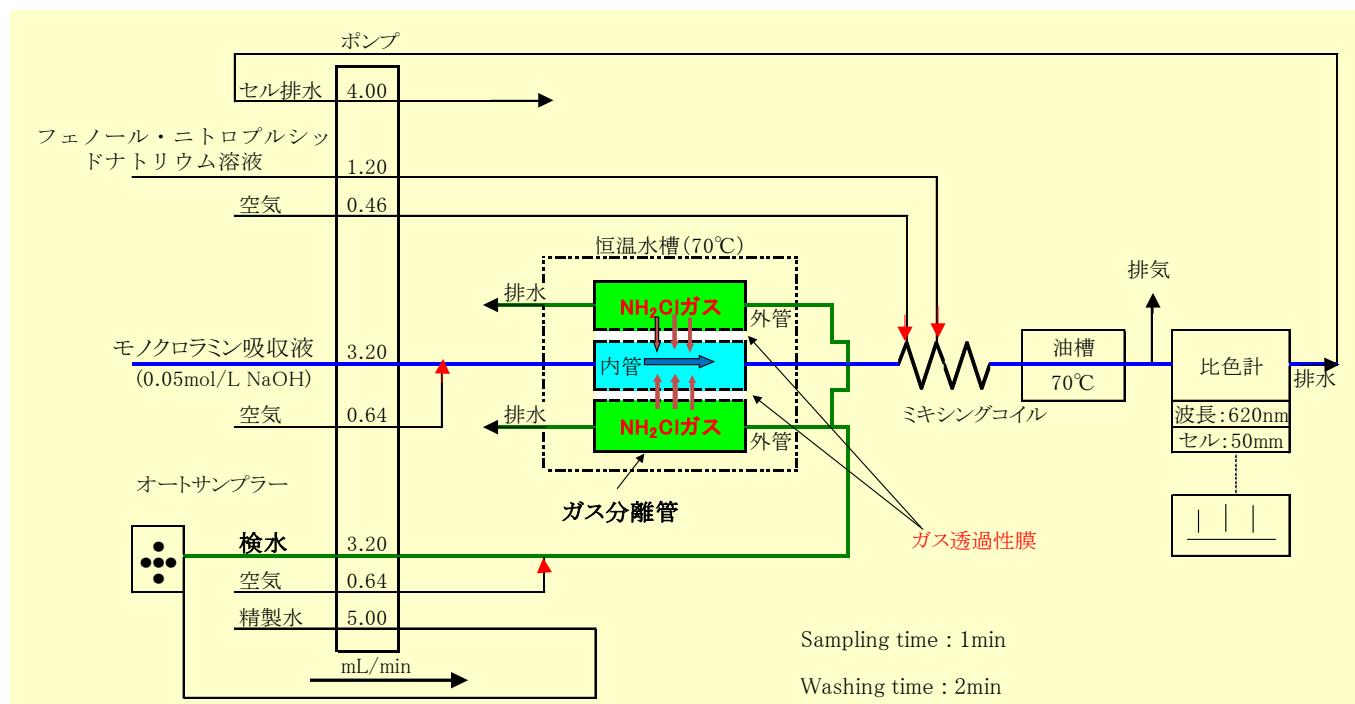


図 1 水中モノクロロミン分析用フローシステム

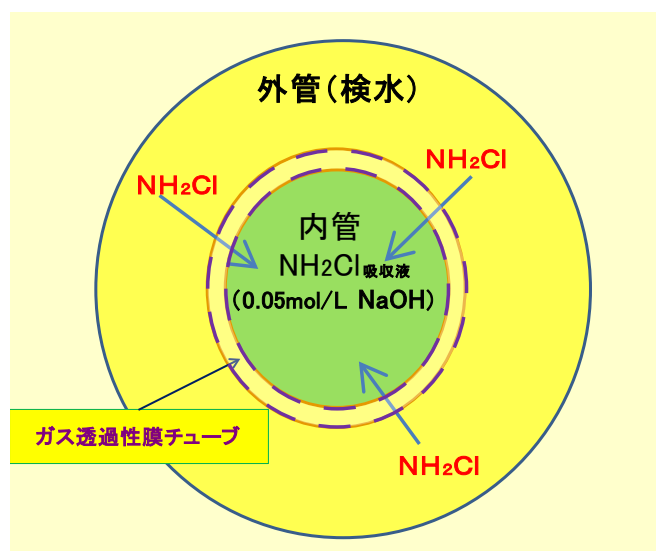


図2 ガス分離管の横断面

3. 分析操作及び方法

図1に示したように検水をサンプルカップ4mlに採り、オートサンプラーにセットした。1分間に検水を3.2mLフローシステム内に吸入した後、洗浄水を2分間吸入できるようにオートサンプラーのタイマーを設定した。フローシステム内に吸入された検水中のモノクロラミン（ガス体）は恒温水槽（60℃）に設置したガス分離管の外管に流入し、ガス透過性の多孔質テフロン管で分離され、内管を流れるモノクロラミン吸収液に吸収される。その後、モノクロラミン吸収液にフェノール・ニトロプルシッドナトリウム溶液が添加された後、60℃に加温され、モノクロラミンとフェノールが反応してインドフェノールを生成し青に呈色する。この青色の吸光度を比色計（波長620nm、セル長50mm）で測定し、モノクロラミンを定量した。

結果及び考察

1. 分析法の最適化

1-1. モノクロラミン生成の最適条件

1-1-1. モノクロラミン生成の最適なCl/N比

モノクロラミンの標準列溶液は、下に示した反応式



のように、アンモニア態窒素に塩素標準液を添加し、モノクロラミンを生成させて調製するが、この時の最適なCl/N比（塩素とNH₃-Nの重量比）について検討した（図3）。なお、pH値を8.2に設定して実験した。

Cl/N比が5（NH₃-N 1mgN/Lに対して塩素5mgCl/Lを添加）までは添加した塩素濃度の増加に伴って吸光度が増加し、添加した塩素に比例して生成されるモノクロラミンも増加し、モノクロラミン標準列を調製出来ることが認められた。一方、Cl/N比が5以上では、吸光度が減少し、添加した塩素に対応するモノクロラミンが生成されなかった。

この原因については、以下のことが考えられる。反応式(1)で示したように、1モルのアンモニアに1モルの塩素が反応してモノクロラミンが生成されることから、Cl/N比が5未満ではNH₃-N 1mgN/Lに対して塩素5mgCl/Lが対応し、モノクロラミンが生成される。一方、Cl/N比が5以上ではNH₃-N 1mgN/Lに対して5mgCl/L以上の塩素が存在し、下に示す式(2)、(3)の反応が起き、モノクロラミンはさらに塩素化



されてジクロラミン、部分的にモノクロラミンとジクロラミンが反応して窒素ガスが生成し、それに伴いジクロラミン、窒素ガスはフェノールと反応してインドフェノールを生成しなかったと考えられる^{17,18)}。

これらのことから、NH₃-N 1mgN/Lに対して塩素1～5mgCl/Lを添加し、モノクロラミン1～5mgCl/Lの標準列溶液を調製することは可能であったが、安定したモノクロラミン生成を確保するため、実験ではNH₃-N 2mgN/Lに対して塩素0.5～4mgCl/Lを添加してCl/N比が2以内でモノクロラミン0.5～4mgCl/Lの標準列溶液を調製することとした。

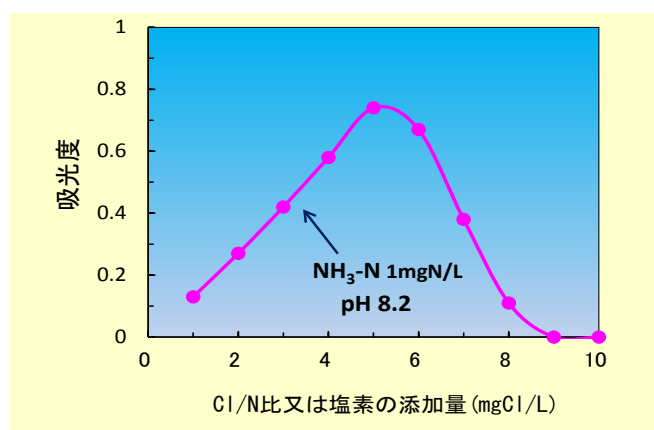


図3 モノクロラミン生成の最適なCl/N比

1-1-2. モノクロラミン生成の最適 pH

pH2～12 の条件下で、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 2mgN/L に対して塩素 2mgCl/L を添加し、モノクロラミン生成の最適 pH について検討した（図 4）。

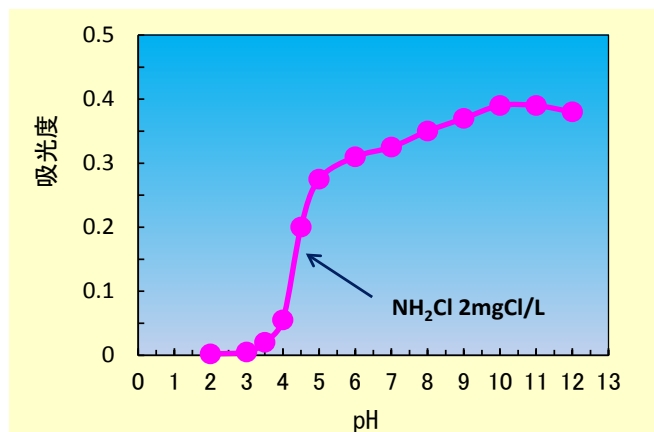


図 4 モノクロラミン生成の最適 pH

吸光度は pH2～3 ではほとんど 0 を示し、モノクロラミンを生成しなかった。pH3～5 では吸光度は急激に、pH5～10 では緩やかに増加し、pH10～12 ではほぼ一定となり最大のモノクロラミンを生成した。このことから、モノクロラミン生成の最適 pH は 10～12 であることが認められた。

実験では、1L の精製水に NaHCO_3 1g と Na_2CO_3 1g を溶かすと簡単に pH10 の溶液を調製出来ることから、この溶液に $\text{NH}_3\text{-N}$ 2mgN/L と塩素 0.5～4mgCl/L を添加してモノクロラミン 0.5～4mgCl/L の標準列溶液を調製することとした。

1-2. モノクロラミン吸収液の最適濃度

モノクロラミンは恒温水槽（60℃）に設置したガス

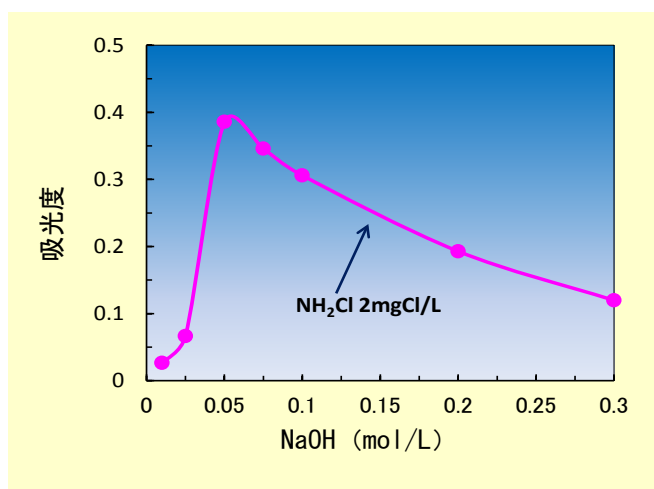


図 5 モノクロラミン吸収液の最適濃度

分離管のガス透過性の多孔質テフロン管で分離され、内管を流れるモノクロラミン吸収液に吸収される。この吸収液には NaOH 溶液を使用した。この溶液の最適濃度について検討した（図 5）。

NaOH 0.01～0.05mol/L では吸光度は急激に増加し 0.05mol/L で最大のピークを示し、0.05～0.3mol/L では徐々に吸光度は減少した。このことから、モノクロラミン吸収液の最適 NaOH 濃度は 0.05mol/L であることが認められた。

1-3. ガス分離時の温度影響

ガス分離管を恒温水槽に設置し、水槽温度を 20～70℃に変化させて、ガス分離時の温度による影響について検討した（図 6）。

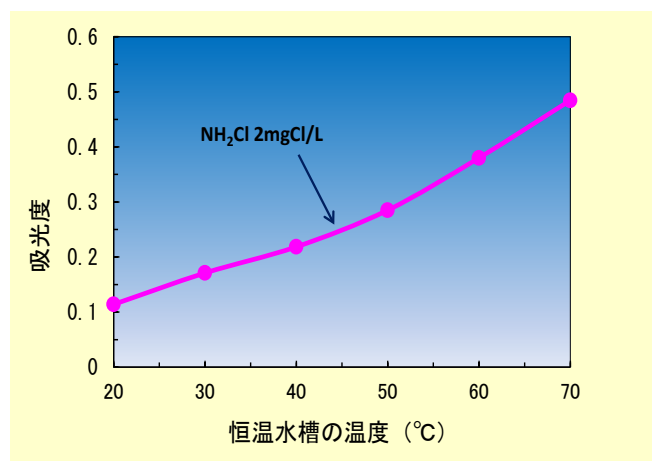


図 6 ガス分離時の温度影響

20～70℃では吸光度は温度と共に増加し、吸光度と温度の間に比例関係が示された。このことから、検水中のモノクロラミン（ガス体）は、恒温水槽の温度の影響を受け、温度が高いほど内管を流れるモノクロラミン吸収液に吸収され易いことが認められた。実験は恒温水槽の温度を 60℃に設定して行った。

1-4. フェノール・ニトロプルシッドナトリウム溶液の最適濃度

まずフェノール 20g とニトロプルシッドナトリウム 0.1g を精製水に溶かして 1L とした。この溶液を順次希釈してフェノール 1～20g/L の溶液を調製してフェノール・ニトロプルシッドナトリウム溶液の最適濃度について検討した（図 7）。

フェノール 1～7.5g/L ではフェノール濃度の増加に伴って吸光度は増加し、フェノール 10～20g/L では吸光度はほぼ一定で最大値を示した。このことから、最適濃度は 10～20g/L であることが認められた。

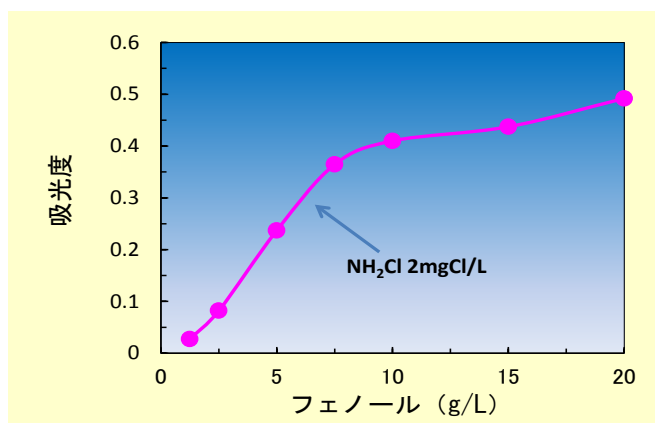


図7 フェノール・ニトロプルシッドナトリウム溶液の最適濃度

実験では、上水試験方法¹⁵⁾に示されている濃度と同じようにフェノール 10g/L に調製し使用した。

1-5. 発色時の最適温度

検水中のモノクロアミンはガス分離管で分離された後、油槽で加温されるが、この油槽温度を 20～80℃ に変化させ、発色時の最適温度について検討した（図 8）。

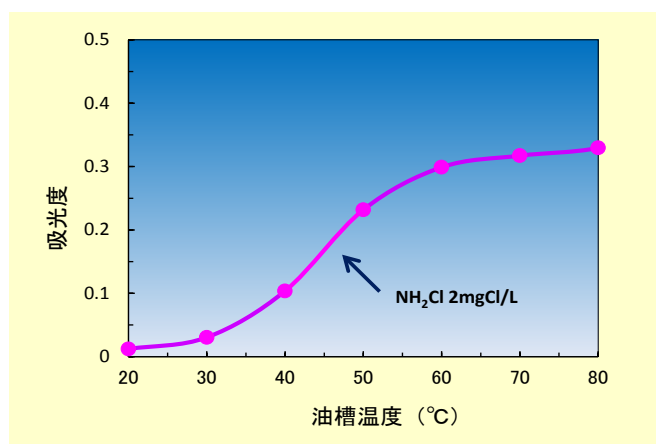


図8 発色時の最適温度

20～30℃で吸光度は徐々に、30～50℃で急激に増加し、60～80℃ではほぼ一定の吸光度値で最大値を示した。このことから、発色時の最適温度は 60℃以上であることが認められた。実験は油槽温度を 60℃に設定して行った。

1-6. 検水の最適流量と吸入時間

1-6-1. 検水の最適流量

内径が異なるポンピングチューブを取り替えて検水の流量を 1.6～7.8mL/min に変化させ、最適流量について検討を行った（図 9）。1.6～2.48mL/min では吸光度

は流量の増加に伴って増加したが、3.2～5.8mL/min では増加は緩慢になり、5.8～7.8mL/min ではほぼ一定値を示したことから、最適流量は 5.8～7.8mL/min であることが認められた。しかし、流量 5.8～7.8mL/min は流量 3.2mL/min と比較すると、流量がほぼ 2 倍であるのも係わらず、吸光度の増加は 1.2 倍程度であった。このことから、実験では、検水の流量を 3.2mL/min とすることにした。

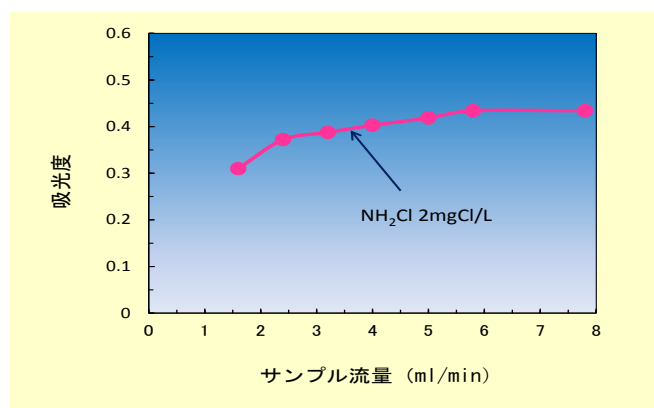


図9 検水の最適流量

1-6-2. 検水の最適吸入時間

検水の吸入時間を 0～120 秒に変化させ、最適吸入時間について検討を行った（図 10）。10～60 秒で吸光度は急激に増加したが、60～120 秒で増加が鈍くなり、

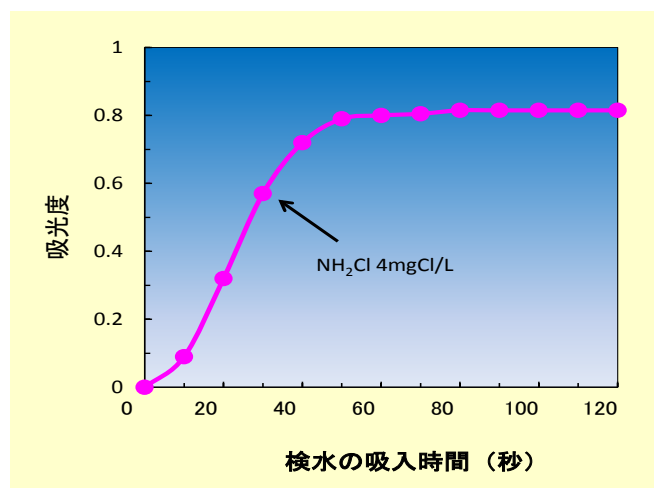


図10 検水の最適吸入時間

ほぼ一定値を示したことから、最適吸入時間は 60～120 秒であることが認められた。実験では、検水の吸入時間を 60 秒、洗浄水（精製水）の吸入時間は 120 秒に設定した。その結果、本法における 1 試料の検水量は 3.2mL、分析所要時間は 3 分となり、1 時間に 20 試料の分析が可能になった。

2. 検量線とその精度

以上の検討で得られた最適分析条件で、モノクロラミン標準溶液（0.25～4mgCl/L）を用いて検量線とその精度を検討した（図 11）。0.25～4mgCl/L で検量線に直線性が認められ、各標準溶液の変動係数（n=5）は 0.3～2.2% と良好な結果が得られた。また、検出限界値は 0.05mgCl/L（S/N=3）であった。

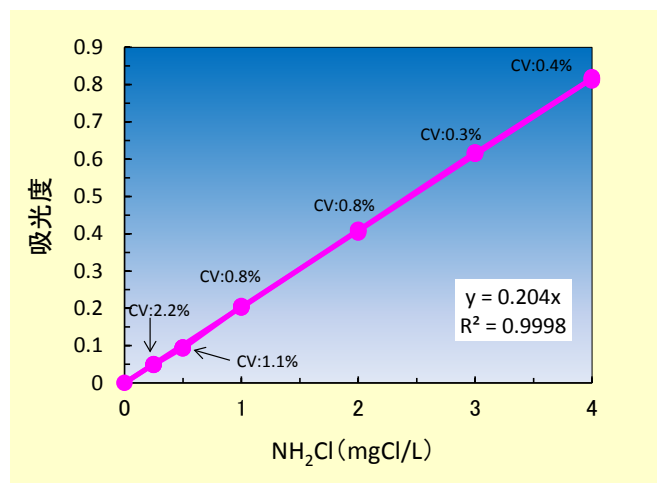


図 11 モノクロラミンの検量線

3. 共存物質による妨害

各種の共存物質を添加したモノクロラミン標準溶液（2mgCl/L）を調製し、モノクロラミンの回収率を求め、共存物質の妨害について検討を行った（表 1）。

濁度成分であるカオリンでは、1000mg/L 添加しても回収率は 101% を示し妨害は認められなかった。また、高濃度存在すると着色する重金属 Fe^{3+} 、 Mn^{7+} 、 Cr^{6+} はいずれも 10mg/L を添加しても回収率は 95～99% を示し妨害は認められなかった。他の重金属においても回収率は 97～101% を示し妨害は認められなかった。

温泉水の主成分である陽イオンの Na^+ 、 K^+ は 10000mg/L、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} は 1000mg/L を添加しても回収率は 97～102% を示し妨害は認められなかった。また、陰イオンの Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} は 10000mg/L、 HCO_3^- は 5000mg/L を添加しても回収率は 98～103% を示し妨害は認められなかった。

さらに、温泉水の微量成分である NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 BO_2^- 、 SiO_3^{2-} 、 F^- でも 1000mg/L を添加しても回収率は 100～103% を示し妨害は認められなかった。しかし、 Br^- 100mg/L、 I^- は 1mg/L の添加で、それぞれ回収率は 69%、70% を示し、特に I^- は顕著な妨害は認めら

れた。これら妨害は、添加された Br^- 、 I^- がモノクロラミンにより酸化され Br_2 、 I_2 を生成し、結果としてモノクロラミンが分解、消滅したことに起因していると考えられた¹³⁾。

以上のことから、本法では懸濁した試料や重金属が原因で着色した試料であっても妨害を受けずにモノクロラミンを分析できることが明らかになった。しかし、低濃度の Br^- 、 I^- による妨害、特に I^- による顕著な妨害は認められたが、我が国の温泉水では Br^- 、 I^- は存在する確率は少ないと考えられることから、本法では Br^- 、 I^- による妨害を受ける可能性は低いと考えられた。

4. 他の塩素剤による影響

4-1. ジクロラミン及びトリクロラミンによる影響

表 1 共存物質による妨害

共存物質 (n=5)	添加量 (mg/L)	回収率a) (%)	共存物質 (n=5)	添加量 (mg/L)	回収率a) (%)
カオリン(濁度成分)	1000	101	Cl^-	10000	99
Na^+	10000	99	"	5000	100
K^+	10000	97	HCO_3^-	5000	98
Li^+	100	100	"	2500	100
Ca^{2+}	1000	102	CO_3^{2-}	10000	102
Mg^{2+}	1000	102	"	5000	100
Fe^{3+}	10	98	SO_4^{2-}	10000	103
Mn^{2+}	10	98	NO_3^-	1000	101
Mn^{7+}	10	95	HPO_4^{2-}	1000	100
Pb^{2+}	10	101	BO_2^-	1000	100
Cr^{6+}	10	99	SiO_3^{2-}	1000	100
Zn^{2+}	10	100	F^-	1000	103
Al^{3+}	10	97	Br^-	100	69
Cd^{2+}	10	100	"	10	92
Cu^{2+}	10	100	I^-	1	70
Ni^{2+}	10	97	"	0.1	96

a): NH_2Cl 標準溶液(2mgCl/L)に各種の共存物質を添加した時の回収率

前述した 1-1-2. モノクロラミン生成の最適 pH と同様の pH2～12 の条件下で、ジクロラミン及びトリクロラミンの生成について検討を行った（図 12）。pH3 ではトリクロラミンが、pH4 ではジクロラミンが主に生成され、pH4～6 ではモノクロラミンとジクロラミンが共存することが認められた。ジクロラミン及びトリクロラミンは、モノクロラミンと同様に塩素剤であり、ガス透過性膜を通過し吸収用 NaOH 溶液に溶解込み、

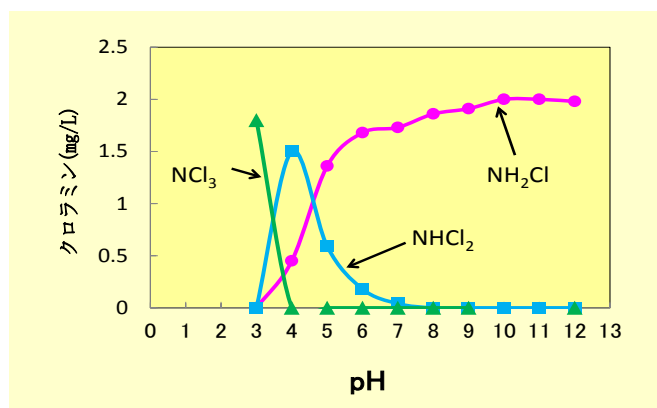


図 12 モノ・ジ・トリクロラミンの生成 (pH2~12)
各 pH 溶液に $\text{NH}_3\text{-N}$ 2mgN/L と塩素 2mgCl/L を添加した。

溶け込んだジクロラミンとトリクロラミンはフェノールと疑似反応を示し、モノクロラミンとして定量される可能性が考えられた。

そこで、図 12 で示した条件で、pH4 でジクロラミン (1.5mgCl/L)、pH3 でトリクロラミン (1.8mgCl/L) をそれぞれに含む検水を調製し、モノクロラミンの分析を行った。その結果、ジクロラミンとトリクロラミンは共にフェノールと疑似反応を示さず、モノクロラミンとして定量されなかった。その原因は、ジクロラミン、トリクロラミンが NaOH 溶液中では不安定で分解した為と考えられた。このことから、本自動分析はジクロラミン、トリクロラミンによる影響がないことが認められた。

4-2. 遊離塩素による影響

検水中に遊離塩素が存在するとモノクロラミンと同様にガス透過性膜を通過し吸収用 NaOH 溶液に溶け込み、溶け込んだ塩素はフェノールと疑似反応を示し、モノクロラミンとして定量される可能性が考えられた。

そこで、遊離塩素 (100mgCl/L) を含む検水を調製し、モノクロラミンの分析を行った。その結果、遊離塩素はフェノールと疑似反応を示さず、モノクロラミンとして定量されることはなかった。その原因は、吸収用 NaOH 溶液に溶け込んだ遊離塩素が次亜塩素酸イオンに解離し、フェノールとは疑似反応を示さなかったことにあると考えられる。

以上のことから、本自動分析では、モノクロラミンと遊離塩素、ジクロラミン、トリクロラミンが共存していても、モノクロラミンだけが分別定量されることが認められた。

5. 添加実験における分析精度と回収率

実験室において調製した Na- HCO_3 塩泉 (NaHCO_3 : 1g/L)、Na- CO_3 塩泉 (Na_2CO_3 : 1g/L)、Na- SO_4 泉 (Na_2SO_4 : 1g/L)、Na-Cl 泉 (NaCl : 1g/L) にモノクロラミン約 1mgCl/L 添加した温泉水を試料とした。この各試料にモノクロラミン 0.25、0.50、1.00、2.00mgCl/L を添加し、本法における分析精度と回収率について検討を行った (表 2)。

表 2 添加実験における分析精度と回収率

試料名	添加量 (mgCl/L)	平均値a) (mgCl/L)	変動係数 (%)	回収率 (%)
Na- HCO_3 塩泉	0	1.04	1.0	-
	0.25	1.30	1.2	102
	0.50	1.53	0.9	98
	1.00	1.99	0.6	95
	2.00	2.84	0.4	90
Na- CO_3 塩泉	0	1.04	1.1	-
	0.25	1.28	0.9	98
	0.50	1.50	1.3	92
	1.00	1.99	0.6	95
	2.00	2.89	1.0	92
Na- SO_4 泉	0	1.09	1.4	-
	0.25	1.38	0.9	108
	0.50	1.63	0.7	107
	1.00	2.14	1.5	104
	2.00	3.11	0.9	101
Na-Cl 泉	0	1.05	1.1	-
	0.25	1.30	1.4	102
	0.50	1.56	1.4	102
	1.00	2.05	0.9	100
	2.00	3.00	0.8	98

a): 試料数 (n=5)

4 種の温泉水では、それぞれ 1.04~1.09mgCl/L のモノクロラミンが検出され、その変動係数は 1.0~1.4% であった。また、0.25、0.50、1.00、2.00mgCl/L のモノクロラミンを添加した各試料については、変動係数 0.4~1.4%、回収率 90~108%を示し、良好な精度と回収率であった。

まとめ

水中モノクロラミンの自動分析を検討し、次の結果が得られた。

- (1) オートアナライザーを用いた自動化により、本法では少ない検水量 (3.2mL) で、広範囲 (0.5 ~ 4mgCl/L) に、さらに 4 種の温泉水における添加回

収実験では精度（変動係数：0.4～1.4%）、回収率（90～108%）共に良好に分析することが出来た。また、1 時間に 20 試料の分析が可能であった。

- (2) モノクロラミンはガス分離管のガス透過性膜を透過して選択的に分離されて定量されることから、高濃度に懸濁し、着色の原因物質（カオリン、 Fe^{3+} 、 Mn^{7+} 、 Cr^{6+} ）を含む試料であっても、妨害を受けなかった。また、温泉水の主成分である Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} は 10000mg/L、 HCO_3^- は 5000mg/L、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} は 1000mg/L を含む試料であっても、妨害を受けることなくモノクロラミンを分析することができた。
- (3) I^- は 1mg/L の添加で回収率 70%、 Br^- は 100mg/L の添加で回収率 69%の妨害が認められ、特に I^- の妨害は顕著であった。しかし、通常の温泉水では Br^- 、 I^- は極微量であることから、本法では妨害を受ける可能性は低いものと考えられた。
- (4) 他の塩素剤（ジクロラミン、トリクロラミン、遊離塩素）はモノクロラミンと同様にガス透過性膜を通過し吸収用 NaOH 溶液に溶け込む。しかし、ジクロラミン、トリクロラミンは NaOH 溶液中では不安定で分解されたと考えられ、遊離塩素（100mgCl/L）についても吸収用 NaOH 溶液に溶け込んだ遊離塩素は次亜塩素酸イオンに解離することから、いずれの塩素剤もフェノールとは疑似反応を示さず、モノクロラミンだけが分別定量されることが認められた。

以上の結果から、本自動分析は水中のモノクロラミン分析に有効な方法であると考えられる。

文献

- 1) Cunliffe Da. Inactivation of *Legionella pneumophila* by monochloramine. J Appl Bacteriol. 68:453-9 (1990)
- 2) Flannery B Gelling LB, Vugia DJ, Weintraub JM, Salerno JJ, Conroy MJ, Stevens RE. Reducing *Legionella* colonization in water systems with monochloramine. Emerg Infect Dis. 12:588-96 (2006)
- 3) Momba MN, Binda MA. Combining chlorination and chlorination processes for the inhibition of biofilm formation in drinking surface water system models. J Appl Bacteriol. 92:641-8 (2002)
- 4) 杉山寛治、小坂浩司、泉山信司、縣邦雄、遠藤卓郎：モノクロラミン消毒による浴槽レジオネラ属菌の衛生対策, Vol. 59 No.2 p.109-115(2010)
- 5) 田中栄次, 足立伸一, 布浦雅子：チューブ状のガス透過性膜を用いた水中のアンモニア性窒素の自動分析, 水道協会雑誌, 第 59 巻, 第 5 号 (第 668 号), 18～24(1990)
- 6) 田中栄次, 足立伸一, 布浦雅子：迅速化されたアンモニア性窒素の自動分析、大阪府立公衆衛生研究所報, 公衆衛生部編, 第 30 号, 107～116(1992)
- 7) 田中栄次, 大原佐紀子, 足立伸一, 布浦雅子：ガス分離チューブを用いた水中シアンの自動分析, 水道協会雑誌, 第 61 巻, 第 3 号 (第 690 号), 21～31(1992)
- 8) 田中栄次, 足立伸一：ガス分離チューブ用をいた水中クロルシアン自動分析, 水道協会雑誌, 第 63 巻, 第 6 号 (第 717 号), 51～62(1994)
- 9) 田中栄次, 足立伸一, 鶴川昌弘：水中シアン自動分析とチオシアン酸イオンの分別, 水道協会雑誌, 第 65 巻, 第 12 号 (第 747 号), 18～28(1996)
- 10) 田中栄次, 沖野亜希子, 足立伸一：水中硫化物自動分析, 水道協会雑誌, 第 70 巻, 第 2 号 (第 797 号), 16～23(2001)
- 11) 田中栄次, 安達史恵, 高木総吉：遊離残留塩素の自動分析, 大阪府立公衆衛生研究所報, 第 47 号, 67～73(2009)
- 12) 田中栄次, 安達史恵, 高木総吉, 枝川亜希子：水中二酸化塩素の自動分析, 大阪府立公衆衛生研究所報, 第 48 号, 58～64(2010)
- 13) 田中栄次, 安達史恵, 高木総吉, 枝川亜希子：温泉水中遊離残留塩素の自動分析, 大阪府立公衆衛生研究所報, 第 49 号, 53～60(2011)
- 14) 日本水道協会：上水試験方法(1993)
- 15) 日本水道協会：上水試験方法(2001)
- 16) 日本水道協会：上水試験方法(2011)
- 17) 金子光美：水質衛生学(1997)
- 18) 日本水道協会：上水試験方法 解説編(2001)