

プール水の塩素消毒と ORP について

— 文献調査および実データ収集による解説—

令和4年3月

公益社団法人日本プールアメニティ協会

<はじめに>

2019年度より協会の「調査研究事業」として日本と海外のプール水質基準の比較検討を実施してきたが、今年度はその総括として「プール水の塩素消毒と ORP」について取り上げた。

ORP とは日本語で酸化還元電位と訳され、Redox と同意語である。

日本におけるプール水の塩素消毒といえば、遊離残留塩素濃度の維持と pH に関することがポイントであり、遊離残留塩素濃度さえ基準値を満たしていればそれで良いと捉えられている側面がある。しかしながら、遊離残留塩素濃度において値は同じであってもプール水の衛生状態は各プール施設によって大きな違いが生じているという実情があり、その原因も解明しなければならない。

海外のプール水質基準や海外文献の調査研究によって、一つの重要な要素として遊離残留塩素濃度と ORP の関係に注目すべきであること、そして、ドイツのプール水質基準 DIN19643-2 に規定されている ORP は塩素による消毒力を示す項目とされ、公共プールの衛生管理の指標として活用されていることがわかった。

日本においては厚生労働省の遊泳用プールの衛生基準をもとにして、プール水の水質基準が定められ、管理されている現状にあるが、この消毒力を示すとされる ORP については基準での設定もなく、ほとんど指標としても活用されていない。

そこで、ORP が今回の調査研究から消毒力の指標として有効であること、また、日本における実際のプールでのこれらに関する水質調査の結果からもその有効性が確認できたことを踏まえて本報告書にて取りまとめ、同時に DIN19643-2 の水質基準が衛生面で合理的な基準であることを紹介するものである。

なお、本報告書の内容は現在の日本に於ける水泳プール水の衛生管理基準の内容を否定するものではない。

1. 海外文献による ORP の有効性

はじめにも記したように海外では ORP はプール水における消毒力の指標として活用されている。

それらは、1960 年代に ORP と消毒力の関係が研究されはじめ、1968 年のカールソンらの研究により ORP が塩素の消毒力の指標として有効であることが報告されたことから本格化している。

カールソンらは ORP に対する様々な実験を行い、図 1 と図 2 にまとめられるような結果を得て論文にまとめている。^{※1}

図 1 はプール水における ORP と大腸菌の殺菌速度との結果をプロットしたもの、図 2 はプール水における遊離残留塩素濃度と殺菌速度との結果をプロットしたものである。

図 1 プール水における ORP と殺菌速度

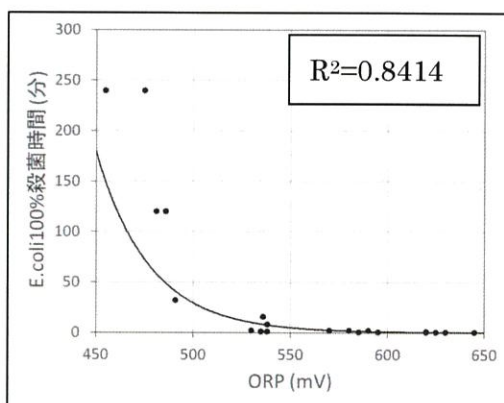


図 2 プール水における ORP と殺菌速度

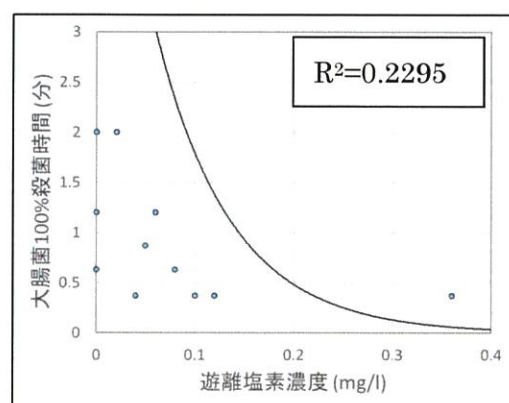


図 1、2 が示す通り、プール水における大腸菌の殺菌速度との相関は遊離残留塩素濃度よりも ORP の方が高いという結果が得られており、これをもとに ORP の方がプール水の衛生状態における消毒力をより正確に示すものとして、ドイツをはじめとした海外各国では ORP が活用されている。

塩素の消毒効果が、塩素(遊離残留塩素濃度)そのものよりも ORP によって、的確に表されるというのは一見不適切に思われるかも知れないが極めて合理的であることを以下に示す。

2. 実データによる ORP と消毒力

2.1 ORP と遊離残留塩素濃度の連動性

前項でプールにおける消毒力(大腸菌の殺菌速度)は ORP の方が遊離残留塩素濃度より相関が高く、ORP がより正確に消毒力を示すものであることが示された。

そこで、日本において或るプールで関連項目の連続測定を行い、実際に ORP が消毒力の指標となるかどうかの検証を行った。

図 3 は某プールにおける1日の ORP の経時的な変化、図 4 は同時刻の遊離残留塩素濃度の変化、図 5 は同時刻の pH の変化を示している。

ここでのデータは平成 25 年度調査事業「遊泳用プール 水質管理の実態調査(連続測定による)」の施設 3 の DAY3 のデータより転用している。※2

図 3 ORP の変化

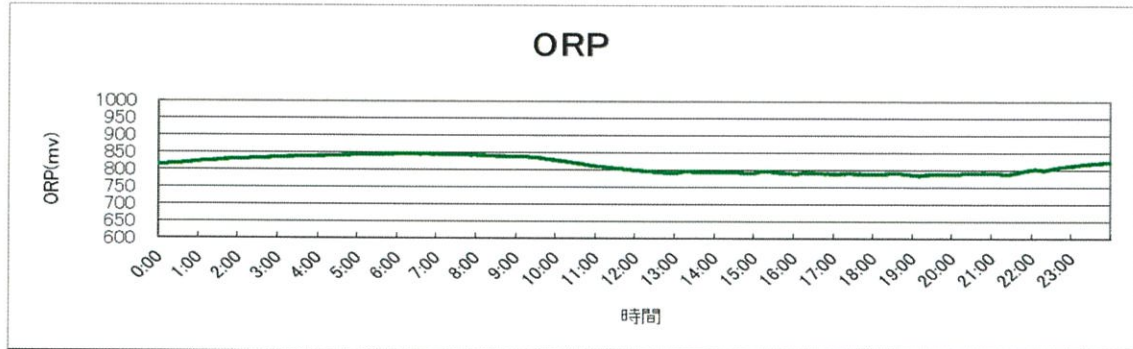


図 4 遊離残留塩素濃度の変化

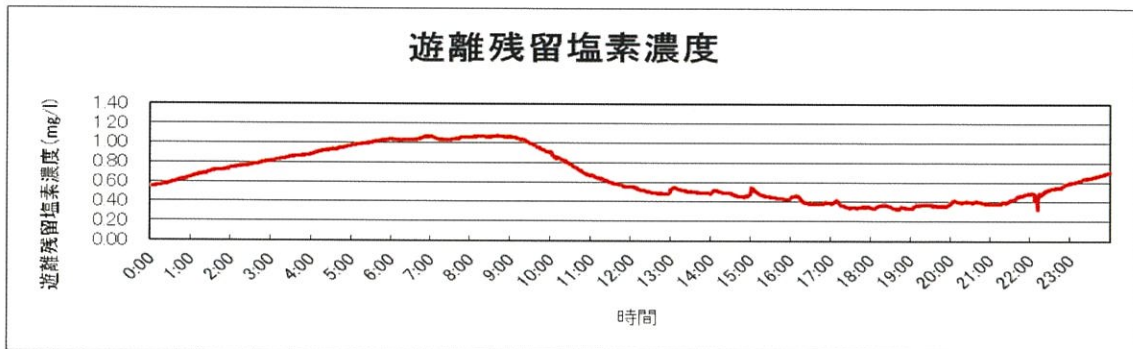
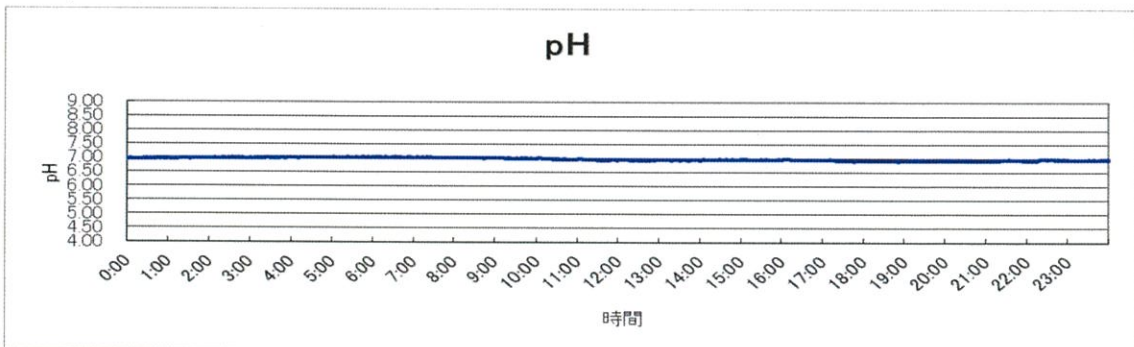


図 5 pH の変化



基準化されているように、遊離残留塩素濃度はプール水を衛生的に保つために、常に一定濃度以上に保たなければならず、これは遊離残留塩素が消毒力を有し、かつ、水中において残留性があることに由来している。

したがって、消毒力を示すとする ORP の値は遊離残留塩素濃度が低ければ低くなる傾向、高ければ高くなる傾向を示すはずである。

図3～5の通り、pHの変動がほぼない状況で、ORPは遊離残留塩素濃度の変化とリンクしており、ORPをプール水の消毒力を示す指標とすることが出来る考える。

しかしながら、本結果だけで判断すると、遊離残留塩素濃度 $\approx$ ORPという解釈とも読み取れ、第1項の「プールにおける消毒力はORPの方が遊離残留塩素濃度より相関が高く、ORPがより正確に消毒力を示す」という結論に至るには証拠不十分という見方もある。

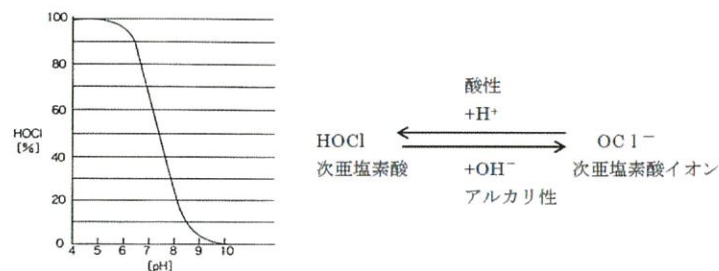
そこで、次項において、ORPが単なる遊離残留塩素濃度より正確に消毒力を示すものであると判断できる実データを示す。

2.2 ORPとpHの相関(HOClとの関係性)

前項ではpHが一定である場合のORPと遊離残留塩素濃度の連動性が示され、ORPが消毒力の一端を示すことの説明は出来たが、直ちにORPの値が消毒力の値を示すと断定することには疑問が残る。何故なら、既に確認されているように、遊離残留塩素濃度の消毒効果にはその時のプール水のpHが大きく関係しているからである。

図6は既知となっている、pHとHOCl(次亜塩素酸)の関係図である。^{※3}

図6 pHとHOCl(次亜塩素酸)との関係



塩素剤は、pHの値によって消毒力の強いHOCl(次亜塩素酸)と、消毒力がその100分の1に過ぎないOCl⁻(次亜塩素酸イオン)との存在比率が変化する。プール水のpHが高くなるとOCl⁻(次亜塩素酸イオン)の存在比率が高くなり消毒力はほとんど期待できない。図6は、そのpHと消毒力との関係を示している。そして、この比率に実際の遊離残留塩素濃度を乗じたものが、HOCl(次亜塩素酸)濃度、すなわち正しく消毒効果を示す値ということになる。

その結果、同じ遊離残留塩素濃度の値であってもpH7とpH8では、その消毒効果は3分の1程度しかないということが理解できる。

つまり、遊離残留塩素濃度が一定の場合は、プール水の消毒力はpHが低い方が高くなり、pHが高い方が低くなる。

ここで、遊離残留塩素濃度が一定で、pHが変化していった場合に、消毒力を示すORPはどのような変化を示すのかを図7に示す。

図7は某プールにて遊離残留塩素濃度を一定値0.5mg/lに制御している状況で、pHが段階的

に変化した時の ORP を連続測定し、そこで得られたデータから、pH を横軸、ORP を縦軸に散布図としてプロットしたものである。図 8 は pH と ORP をそれぞれ平均した数値をプロットしたものである。(図 7 を簡略化したもの)

図 7 pH と ORP の相関

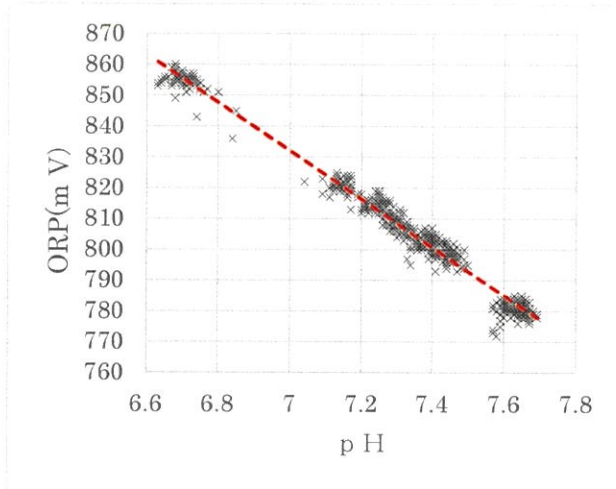
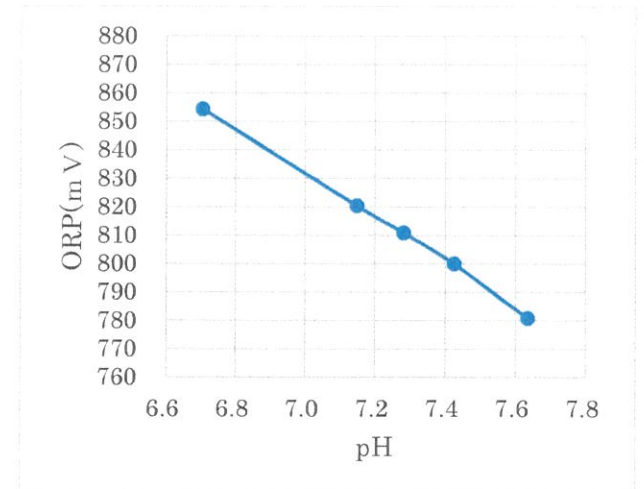


図 8 pH と ORP の相関(平均値)



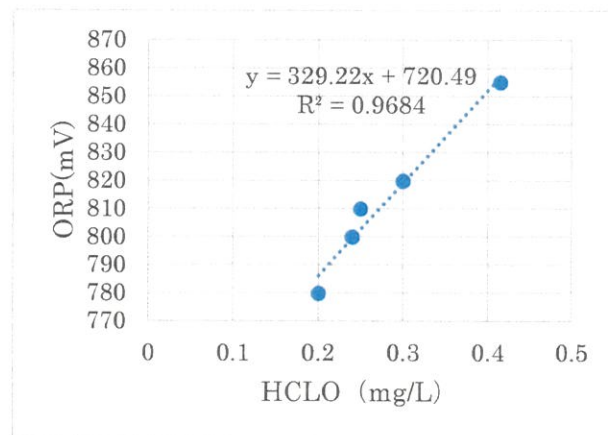
遊離残留塩素濃度が一定である場合に、ORP は遊離残留塩素濃度とリンクせずに、(つまり一定値ではなく)pH の変化に強い相関を示した。

この傾向は pH が低ければ ORP が高く、pH が高ければ ORP が低くなるという反方向の動きであり、図 6 で示した pH と HOCI(次亜塩素酸)との関係、つまり pH と消毒力の関係と一致する。

それで、ORP は遊離残留塩素濃度だけに依存するのではなく、pH の値からも影響を受ける消毒力を表現する指標ということが出来る。

図 9 は消毒力の実効値、HOCI(次亜塩素酸)濃度(遊離残留塩素濃度 0.5mg/L に、図 6 の HOCI(次亜塩素酸)の存在比率を乗じた値)と ORP との関係プロットしたものである。

図 9 ORP と HOCI の関係



このことから、ORP は現場で判断している遊離残留塩素濃度による消毒効果ではなく、消毒に実際にかかわっている HOCl(次亜塩素酸)濃度との相関があることが分かる。

これらの結果を総合的に考察すると、ORP は某現場における測定データからも実際の消毒力を示していると結論することができる。

3. DIN19623-2 の水質基準の合理性

DIN19643-2 の水質基準(以下、DIN 基準とする)を見ると、DIN の遊離残留塩素濃度基準値の方が日本の基準値より低い。特に下限の基準は 0.3mg/L と低いために消毒効果に問題がないのかという疑問が生じる。

そこで、DIN基準と日本の厚生労働省遊泳用プールの衛生基準内の遊離残留塩素濃度とpHの基準の上限、下限の値における HOCl(次亜塩素酸)濃度を計算し、比較した。

計算結果を表 1 に示す。上 2 行は図 6 から読み取ったもので、Cl₂mg/L は遊離残留塩素濃度の日本の基準値 0.4~1.0mg/L を、DIN 基準の 0.3~0.6mg/L を示す。

これら遊離残留塩素濃度値に、次亜塩素酸の各 pH での存在比率を乗じて、各遊離残留塩素濃度と pH での HOCl(次亜塩素酸)の存在濃度を計算した。

表 1 pH と HOCl(次亜塩素酸)濃度との関係

pH		5.8	6.5	7.5	8.6
HOCl%		97	86.5	45	8.5
Cl ₂ mg/l	0.3(DIN)	0.29	0.26	0.14	0.03
	0.4(日本)	0.39	0.35	0.18	0.03
	0.6(DIN)	0.58	0.52	0.27	0.05
	1.0(日本)	0.97	0.87	0.45	0.09

表1より厚生労働省基準 0.4mg/L で pH8.6(pH の基準上限)の場合では、8.5%の存在比であるので、実際には $0.4 \times 0.085 = 0.03\text{mg/L}$ の HOCl 濃度でしかないことになる。

一方、DIN の下限濃度 0.3mg/L で pH7.5(基準上限値)の場合では、45%の存在比であるので $0.3 \times 0.45 = 0.14\text{mg/L}$ となる。

各基準内の最悪条件下で次亜塩素酸の存在を比較すると DIN では 0.14 であり、日本での 0.03 よりも 5 倍近く多く、実際の消毒力もその条件下で強力であるという結論になる。

このように、DIN 基準の遊離塩素濃度の設定が低いように見受けられるが、実際の消毒力とい

う点では全く問題ないことになる。

さらに、遊離残留塩素濃度の基準値を低く設定できるということは遊泳者に対してもより優しい環境になるという側面もある。

次に、ORP がより合理性を与えるものであることを検討する。

DIN 基準においてはこの ORP も水質基準の項目に設定され、その基準は pH6.5～7.3 の時は 750mV 以上、pH7.31～7.5 の時は 770mV 以上となっている。

表1の説明から pH 値における HOCl(次亜塩素酸)の存在比と遊離残留塩素濃度値から次亜塩素酸の実際の存在濃度を計算することが出来、その時点での消毒力の強さを想定することが可能であるということ考えた。

つまり、ORP を指標の一つとするならば ORP を測定・監視することで、消毒力の強さを直接的に確認することが出来、より合理的な水質管理となる。

従って、現状での水質基準値内であれば、塩素濃度の値や pH の値にかかわらず、ORP を一定以上に、つまり 750mV 以上(一部、770mV 以上)に保つことで、強い消毒力が維持されていることを確認することが可能となる。

これらを総合的に判断すると、プール水の ORP 値を連続監視することが合理的な水泳プールの衛生管理に寄与するものであるといえる。

<まとめ>

- ・実データから pH が一定であるなら ORP は遊離残留塩素濃度の変化と連動することが確認された。
- ・実データから遊離残留塩素濃度が一定なら ORP は pH の変化と相関があることが確認され、既知となっている pH と HOCl(≒消毒力)の関係と合致した。このことから ORP の確認はその時点での消毒力を知る指標となることが分かった。
- ・プール水における塩素の消毒力の確認には遊離残留塩素濃度の値よりも ORP の値の方が相関性が高く、ORP を測定することがその時点での実際的な消毒力を知ることが出来る。
- ・今回の調査事業の調査対象である DIN19643-2 の水質基準は、消毒力の側面からも合理性のあるものと確認できた。

＜参考文献＞

- ※1 Carlson, S., Hässelbarth, U. & Mecke, P.(1968).Die Erfassung der desinfizierenden Wirkung gechlorter Schwimmbadwässer durch Bestimmung des Redoxpotentials.(Archiv. Für Hygiene und Bacteriologie 152 , 306-20)
- ※2 公益社団法人日本プールアメニティ協会.(2014 平成 26 年) プールの水質管理の実態調査 (連続測定による)(平成25年度調査事業)
- ※3 公益社団法人日本プールアメニティ協会 水泳プール総合ハンドブック(平成31年第3版)

以上