

6.生成抑制方法

次亜塩素酸を長期間貯蔵すると、その酸化により、塩素酸濃度の上昇が起こることがあり、特に高温下での貯蔵はその上昇が顕著であるため、温度管理下での貯蔵を行うなど、貯蔵温度には十分配慮する必要がある。また、必要に応じ、次亜塩素酸塩の一度あたりの購入量を少量とし、購入頻度を増やすなど、高温下での貯蔵期間が長期間となることがないように配慮する必要がある。以上の点については、今年3月30日に水道事業者等に対して事務連絡したところであるが、次亜塩素酸塩の購入頻度が小さい傾向がある小規模水道事業体、専用水道等においても適切な対応がなされるよう、特段の配慮が必要である。

下図は、厚生労働省からの請負調査により、社団法人日本水道協会が水道事業体の協力を得て水道用次亜塩素酸ナトリウム中の有効塩素と塩素酸濃度の関係を調査したものである。

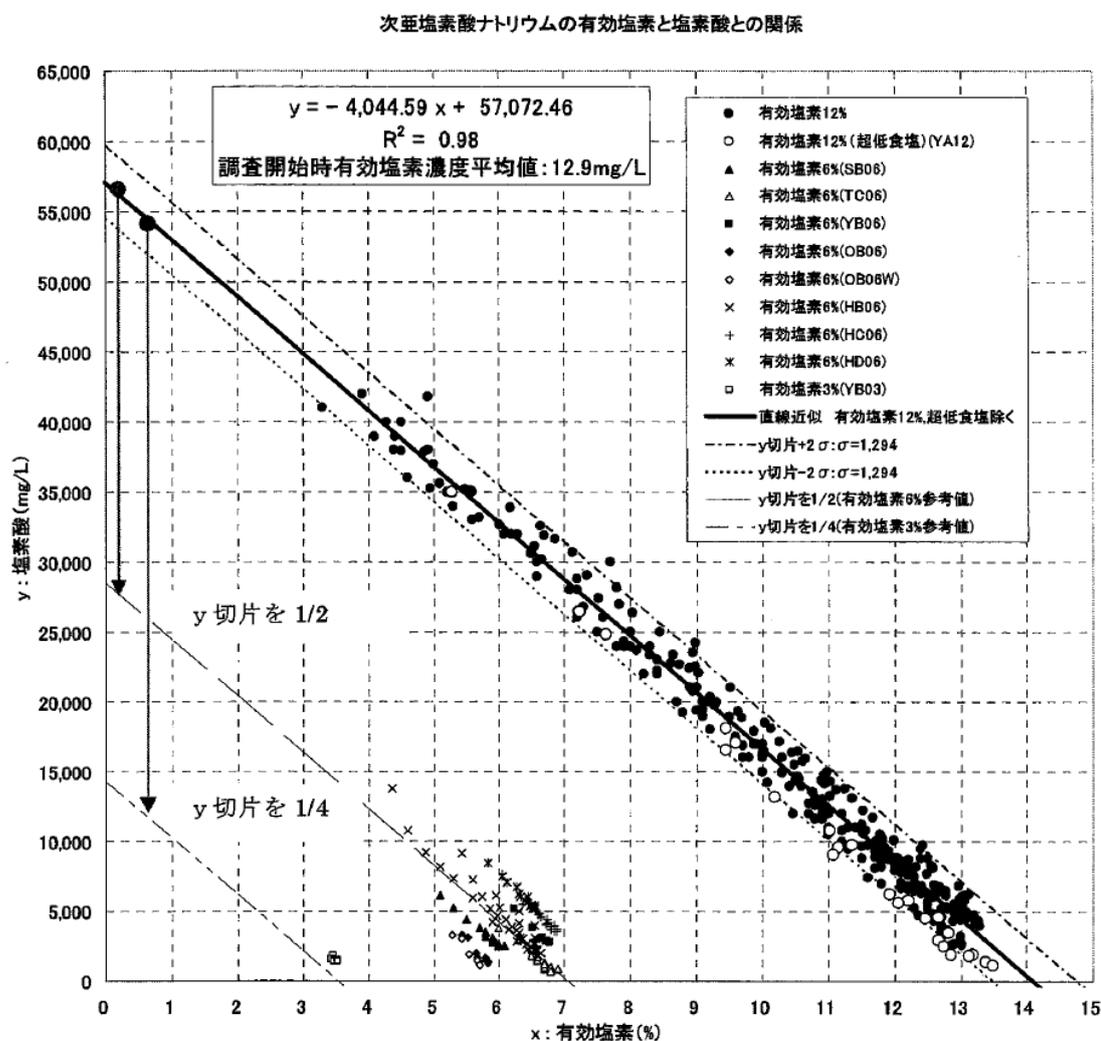


図 水道用次亜塩素酸ナトリウムにおける有効塩素と塩素酸濃度の関係
(18年度厚生労働省薬品基準等調査、請負先:社団法人日本水道協会)

このほか同じ調査において、有効塩素の減少が二次反応に従うと推察される等とされており、例えば初期有効塩素が 12%以上の次亜塩素酸ナトリウムの場合、塩素酸を考慮した使用可能期間は以下の実験式で示される。

塩素酸を考慮した次亜塩素酸ナトリウムの使用可能期間 D_t [日] = $(1/S_t - 1/S_0) / K_w$

$S_t = 57072 / (6000 \rho_c / C_m + 4045)$: 塩素酸 0.6mg/L を満足する有効塩素濃度[%]

ρ_c : 次亜塩素酸ナトリウムの比重[g/cm³] 1.1~1.2

C_m : 塩素注入率[mg/L](次亜塩素酸ナトリウム注入率×有効塩素濃度)

S_0 : 初期の有効塩素濃度[%](要測定)

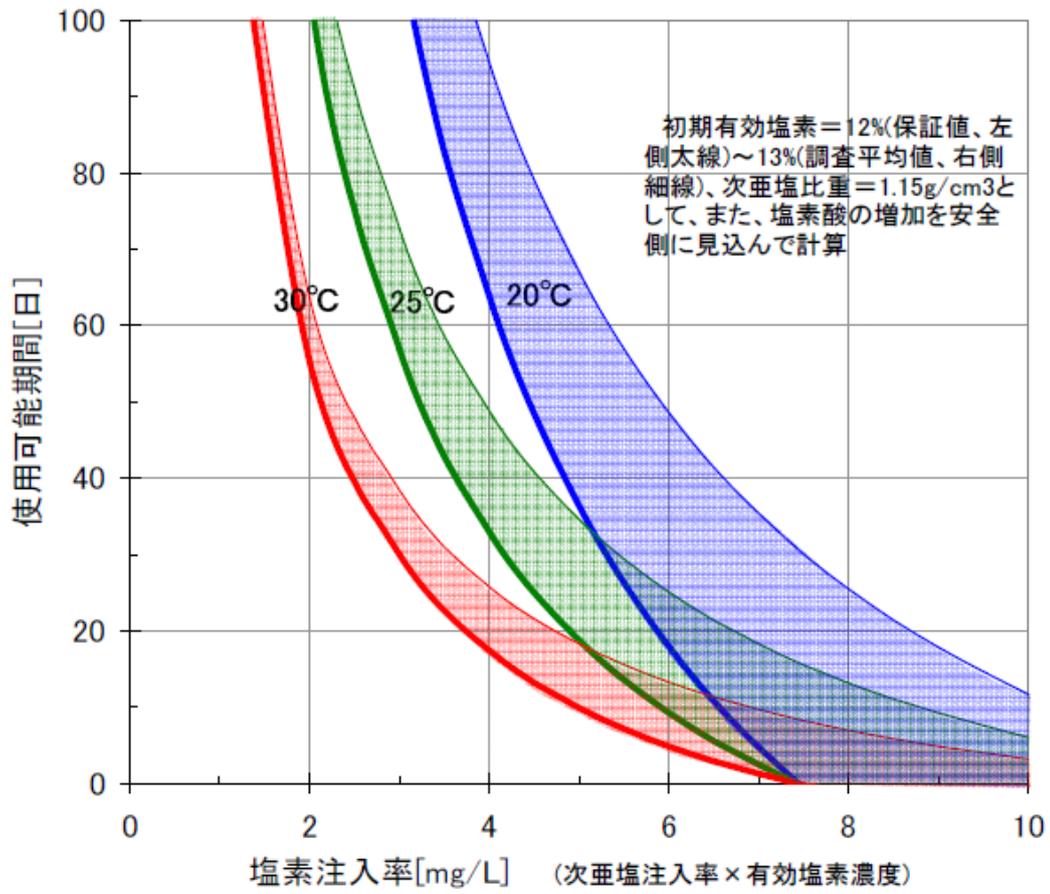
$K_w = \exp(-11542/T + 30.9)$: 温度係数[1/%日]

T : 保管温度(絶対温度)[K] 摂氏温度 + 273.15

(留意事項)

- 塩素酸の増加を安全側に見込む場合、上記 S_t に係る式の 57072 に代えて、59660 を使用すれば、標準偏差の 2 倍の余裕を見込むこととなる。一方、食塩濃度 1% 以下の次亜塩素酸ナトリウムを使用する場合、57072 に代えて、54484 を使用することができる。
- タンクの材質、腐食状況、設置場所、紫外線の影響等により挙動が変わると考えられる。
- 適用温度範囲は 20~30℃である。

上記条件のもと算出される保管可能期間は下図のとおりであり、保管温度の影響を強く受けることがわかる。



塩素酸を考慮した次亜塩素酸ナトリウムの使用可能期間

7.処理技術

活性炭による除去性があるとされているが、通水を続けると除去されなくなるおそれがあり確認が必要。

水質基準項目への塩素酸の追加に関する「水質基準に関する省令」等の一部改正案に関するパブリックコメントの結果とその対応について

2 検査法に関する意見

番号	意見	回答案（当省の考え方）
001	<p>[意見] イオンクロマトグラフ法で、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素、フッ素、塩化物イオン等の他の陰イオン類との同時分析を認めていただきたい。</p> <p>[理由] 同時分析をすることにより作業の効率化を図ることができる。</p>	<p>分離カラム又は溶離液の選択によっては、試料に添加するエチレンジアミン溶液がフッ素の定量に影響する場合があります。このような影響がないことを確認した上で、エチレンジアミンを添加した試料について、別表第13に定める方法の陰イオンを塩素酸の検査法を用いて同時に分析できることとします。</p>
002	<p>[意見] 検査法は「イオンクロマトグラフ法」とあるが、告示法の別表第13の一斉分析法に加えて欲しい。</p> <p>[理由] 前処理を行った塩素酸測定用の検体で他の陰イオンの測定に対する影響調査をおこなった結果、測定に支障をきたさなかったため、一斉分析でも検査が可能であると考えられるため。</p>	<p>001に同じ</p>
003	<p>[意見] 採取した試料にエチレンジアミン溶液を添加して分析試料とするが、この試料を用いて他の陰イオンの分析に適用できるのか。</p> <p>[理由] 煩雑な処理を避けることで、誤操作の発生する可能性を低減したい。</p>	<p>001に同じ</p>
004	<p>[意見 1] EDA添加の必要性の根拠となるデータの開示</p> <p>[理由 1] EDAの添加は塩素酸濃度の増加に関連する亜塩素酸の分解抑制に効果的ではあると考えられるが、通常の給水栓中の次亜塩素酸濃度及び亜塩素酸濃度において、経時的に塩素酸濃度が増加するとは考えにくい。EDA添加の必要性の根拠となるデータが、どのような条件下で得られたものなのか、その開示を願いたい。</p> <p>[意見 2] 塩素酸個別の検査法ではなく、一斉分析として別表13の改正で対応願いたい</p> <p>[理由 2] 通常の給水栓中の次亜塩素酸濃度及び亜塩素酸濃度において、経時的に塩素酸濃度が増加するとは考えにくく、別表13が試験期間を24時間以内としていることから、EDA添加の必要なしに別表13の改正での対応が可能と考える。また、EDA添加の必要性の根拠となる十分なデータが得られているとしても、「速やかに試験ができない場合は、EDAを添加する」や「塩素酸測定用試料にはEDAを添加する」というような記述を加えることにより、別表13の改正での対応が可能と考える。さらに、検査結果の信頼性確保に加えて、検査の効率化という面からも、可能な限り一斉分析法の導入が望ましいと考える。</p>	<p>水道水中では、亜塩素酸は残留塩素と反応して塩素酸を生成していきます。このため、塩素酸を正確に定量するためには、試料採取時にエチレンジアミン溶液を添加しこの反応を抑制する必要があります。</p> <p>また、次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素12%）中の亜塩素酸濃度は、その保管状況等により最大で600mg/L程度まで上昇することから、水道水中には最大で約0.04mg/L（塩素注入率10mg/L）の亜塩素酸が存在し、塩素酸の定量に影響する場合があります。（別添資料参照）</p> <p>001に同じ</p>

番号	意見	回答案（当省の考え方）
005	<p>【意見】 試料は、精製水で洗浄したガラス瓶又はポリエチレン瓶に採取し、速やかに試験する。ただし、二酸化塩素を含む試料については、散気用フィルター付きの管を用い窒素ガスで15分間曝気した後、速やかに試験する。なお、速やかに試験できない場合は、試料1 Lにつきエチレンジアミン溶液1 mLを加えて冷暗所に保存する。</p> <p>【理由】 ①塩素酸が、二酸化塩素や亜塩素酸と共に水質管理目標設定項目に設定されたときに示されたイオンクロマトグラフによる分析方法にはエチレンジアミンの添加は示されていませんでした。すでに1992年頃より米国水道協会の雑誌（JAWWA）には塩素酸や亜塩素酸測定の試料の保存のためにエチレンジアミンを添加する等の文献が掲載されており、それらの引用が水道協会雑誌掲載の文献1) 中に見られるにもかかわらず、日本の公定法にはエチレンジアミンの添加の指示はありませんでした。②同文献1) によれば、消毒剤としての次亜塩素酸ナトリウムの塩素酸への分解は、20 °C以下で抑えられる（5 °Cでは殆ど変化がない）とのこと。次亜塩素酸ナトリウムの有効塩素濃度が低いほど抑えられるとのこと。これらのことは、実際の水道水試料であっても低温保存が有効であることを示唆しているものと考えます。また、③ICメーカーのセミナー時の資料2) によれば、水道水中の塩素酸濃度は、試料の前処理を行わなくても、3日間（25 °C）で濃度変化は1 %以下であったとのこと。以上のことより、塩素酸の測定は速やかに試験することを原則とし、速やかに試験できない場合にはエチレンジアミンを添加して冷暗所に保存することが、合理的であると考えます。</p> <p>なお、現水道法の分析法にはすでに多くの分析機器が使用されていますが、出来る限り一斉分析の可能性を追求すべきと考えます。塩素酸の場合も、検量線はエチレンジアミン無添加で塩素酸標準液のみで作成することとされており、イオンクロマトグラフによる他の陰イオンとの同時測定の可能性も充分考えられます。すなわち、速やかに試験することとし、エチレンジアミン無添加であれば他の陰イオンと共通の試料、共通の混合標準液でよいことになり、試料採取、分析の迅速化に有効であろうと考えられます。</p>	004に同じ

番号	意見	回答案（当省の考え方）
006	<p>[意見1] エチレンジアミン添加試料を陰イオン測定に用いて、塩素酸と同時分析可能でしょうか？それとも塩素酸とその他の基準成分を別々に測定しなければならないでしょうか？</p> <p>[理由1] エチレンジアミン添加試料を陰イオン測定に用いる場合、水酸化カリウム溶離液では、フッ素の前にエチレンジアミン由来の大きなピークが溶出しフッ素の定量を妨害しますが、エチレンジアミンを同時に調整すると軽減できます。炭酸系溶離液条件ではエチレンジアミン由来のピークは検出されません。</p> <p>[意見2] 試料の保存について、「エチレンジアミン添加後速やかに試験する。速やかに試験できない場合は冷暗所に保存する。」となっていますが、冷暗所保存後何時間以内に測定しなければならないか記載した方がよいと思います。</p> <p>[意見3] 現行の二酸化塩素由来の亜塩素酸、塩素酸の測定法と、今回の次亜塩素酸ナトリウム由来の塩素酸は、別々の前処理方法と考えてよいのでしょうか？それとも、二酸化塩素処理の試料については、塩素酸はエチレンジアミン添加後測定、亜塩素酸及び二酸化塩素は亜硝酸ナトリウムとリン酸緩衝液処理後測定という解釈でしょうか。</p> <p>[理由3] 「試料の採取及び保存」のところで、二酸化塩素がある場合は窒素ガス曝気後エチレンジアミン添加となっています。亜塩素酸はエチレンジアミン処理試料でも測定可能ですが、二酸化塩素はエチレンジアミン処理試料を適用できないと思われます。</p>	<p>001に同じ</p> <p>エチレンジアミンを添加した水道水について、冷暗所に4週間保存した場合でも、濃度変化が少ないことが確認されており、試料採取から試験までの時間を規定する必要はないと考えます。</p> <p>二酸化塩素を含む試料は、試料の採取及び保存における操作が異なります。また、亜塩素酸及び二酸化塩素の検査法については、通知の見直しを検討しています。</p>
007	<p>[意見] 「次亜塩素酸ナトリウムにより消毒を行う場合は、エチレンジアミン溶液を加える必要がない。」旨を追加していただきたい。</p> <p>[理由] エチレンジアミン溶液は亜塩素酸が浄水中の残留塩素と反応して塩素酸に変化するために添加すると聞いております。（日本水道協会第58回全国研究発表会論文集より）次亜塩素酸ナトリウムで消毒した場合、浄水中には亜塩素酸は検出されていないので、エチレンジアミン溶液を添加する必要はないのではないのでしょうか。</p> <p>また、エチレンジアミン溶液を添加しても、陰イオンのピークに影響がないので、塩素酸及び陰イオンの同時分析は可能ですが、しかし、陽イオンについてはエチレンジアミンのピークがカルシウムイオンのピークより後ろ（リテンションタイムが長い）に現れるため、分析時間を長く取る必要があり、陰・陽イオンの同時分析が難しくなる。</p>	<p>004に同じ</p>

(8-31) イオンクロマトグラフ法による塩素酸及び亜塩素酸の分析方法の検討

○石橋 健二(福岡県南広域水道企業団) 東田 恭明(札幌市水道局)
 藤田 卓也(青森市企業局) 東出 大輔(埼玉県企業局)
 森元 俊夫(川崎市水道局) 伊佐治知明(名古屋市上下水道局)
 木村謙治(福岡市水道局) 浅見真理(国立保健医療科学院)
 安藤正典(武蔵野大学)

1. はじめに

従来の水道水中の塩素酸及び亜塩素酸の検査方法は、水道課長通知によりイオンクロマトグラフ法が示されている。この検査方法は、二酸化塩素の使用を前提としたものであり、二酸化塩素の分解を防ぐために添加するリン酸緩衝液や二酸化塩素を亜塩素酸として定量するために添加する亜硝酸ナトリウムが、分析条件によってはクロマト上の妨害要因となることがあった。また、塩素酸や亜塩素酸は次亜塩素酸ナトリウムの分解生成物としても含まれており、特に、塩素酸については、検出レベルが比較的高いため今後水質基準項目に追加される見込みである。

これらの状況を踏まえ、日本水道協会水質試験方法等調査専門委員会無機物部会において次亜塩素酸ナトリウム消毒を考慮に入れた水道水中の塩素酸及び亜塩素酸の分析方法について検討を行ったので、その結果について報告する。

2. 検討内容

本検討は、上水試験方法を基本とし、測定上の妨害となるリン酸緩衝液及び亜硝酸ナトリウムの添加と、曝気の手続きを除き、保存試薬としてエチレンジアミン(EDA)を用いて前処理を行い、イオンクロマトグラフ法(サプレッサ型)により測定するものである。

3. 検討結果

3-1. 保存試薬エチレンジアミン溶液の添加

浄水(残留塩素 0.7mg/L)に塩素酸及び亜塩素酸を各々0.06mg/L添加し、各々に対して一方はそのまま、他方はEDAを50mg/Lになるように添加した。これらを、調製当日及び冷暗所に1週間保存した後で測定した結果を図-1に示した。EDAを添加した場合は、ほぼ良好な回収率が得られたのに対し、EDAを添加しない場合は、塩素酸は多く、亜塩素酸は少なく回収され、その傾向は一週間冷暗所保存した方が大きかった。これは、亜塩素酸が浄水中の残留塩素と反応し塩素酸に変化したためと考えられる。EDAの添加は、亜塩素酸が塩素酸となる反応を抑制するため、残留塩素を含む試料の保存に有効と考えられる。

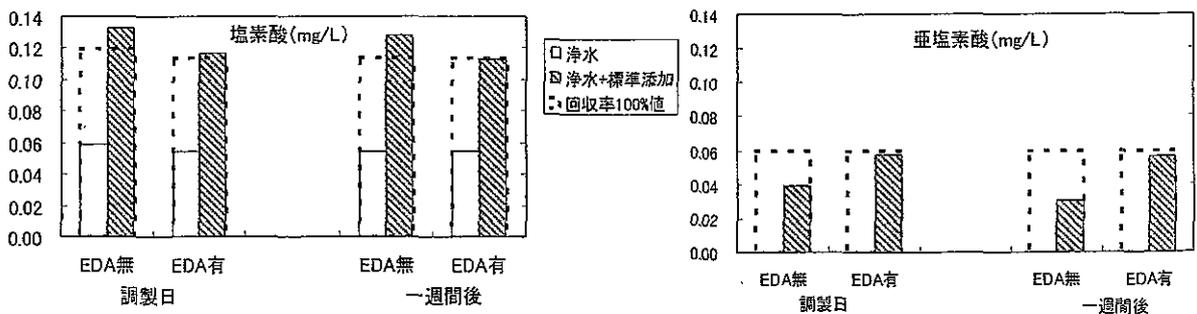


図-1 浄水への塩素酸及び亜塩素酸の添加回収実験

3-2. EDAを添加した場合のクロマトグラムの確認

浄水に各陰イオンの標準液及びEDA(50mg/L)を添加した場合のクロマトグラムを図-2に示した。各々の濃度は

F⁻:0.6mg/L、ClO₂⁻:0.58mg/L、Cl⁻:23.0mg/L、NO₂⁻:0.049mg/L、ClO₃⁻:0.66mg/L、Br⁻:0.92mg/L、NO₃⁻:11.4mg/L、SO₄²⁻:28.4mg/Lである。このように、EDAを添加してもクロマトグラム上の問題は確認されなかった。

3-3. EDA 添加による検量線への影響の確認

塩素酸及び亜塩素酸の標準列に対し、EDAを添加した場合(50mg/L)と添加しない場合で検量線の傾きに変化があるかを調べた。その結果、いずれの検量線でも0~1.2mg/Lの範囲において良好な直線性が得られ、また、EDA添加の有無に係わらず検量線回帰式に差異は確認されなかった。これより、標準列調製時にはEDAを添加しなくても定量に問題ないことがわかった。

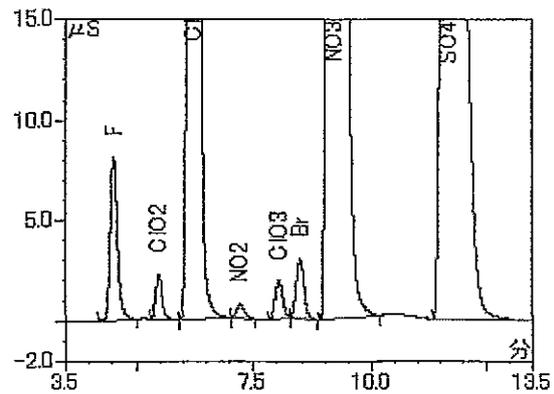


図-2 EDA添加試料のクロマトグラム例(浄水に標準添加)
分離カラム: Ion Pac AS-19

3-4. 定量下限値の確認

塩素酸及び亜塩素酸について、BL、0.01~0.12mg/Lの標準列を作成して並行試験を行い、変動係数が10%にあたる濃度から定量下限値を算出した。この結果、塩素酸、亜塩素酸の定量下限値として、共に基準値(目標値)の10分の1にあたる0.06mg/Lに比べて十分に低い値が得られることを確認した。

3-5. 試料保存性の確認

浄水及び浄水に塩素酸、亜塩素酸を0.03mg/L添加した試料に対して、一方はそのまま、他方はEDAを50mg/Lになるように添加した。これらを、冷暗所に4週間保存した際の測定結果を図-3に示した。塩素酸は浄水に約0.05mg/L含まれており、僅かに減少傾向はあるもののEDA添加の有無に関わらずほぼ同じ値であった。標準添加した試料は、EDAを添加しないと130~150%の回収率であった。EDAを添加すれば、4週間ほぼ同じ値で保たれていた。亜塩素酸は浄水で不検出であった。標準添加した試料は、EDAを添加しないと保存日数の経過とともに減少した。EDAを添加した試料は4週間ほぼ同じ値で回収率も良好であった。このように、試料採取後EDAを添加すれば、塩素酸、亜塩素酸の濃度変化が少ないことが分かった。

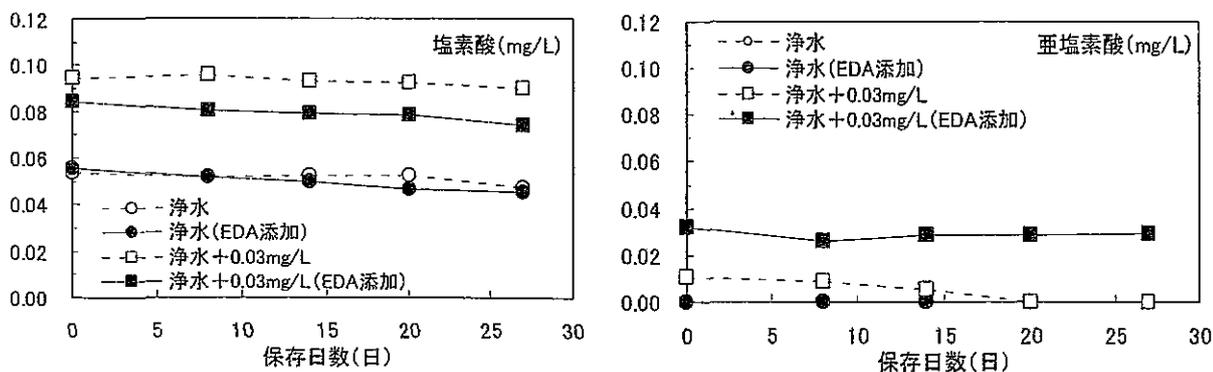


図-3 浄水及び標準添加した試料の保存による濃度変化

4. まとめ

- (1) 水道水への塩素酸及び亜塩素酸の標準添加試験では、試料調製時にEDA50mg/Lを添加することで、良好な添加回収率を得ることができた。また、冷暗所で約4週間の保存安定性を確認した。
- (2) 適切な分離カラムを用いれば、EDA添加によるクロマトグラム上の問題は無いことを確認した。
- (3) 検量線の標準列調製時にはEDA溶液を添加しなくても定量に問題は無いことを確認した。
- (4) 塩素酸及び亜塩素酸の定量下限値は、基準値(目標値)の1/10値(0.06mg/L)より十分に低い値であった。

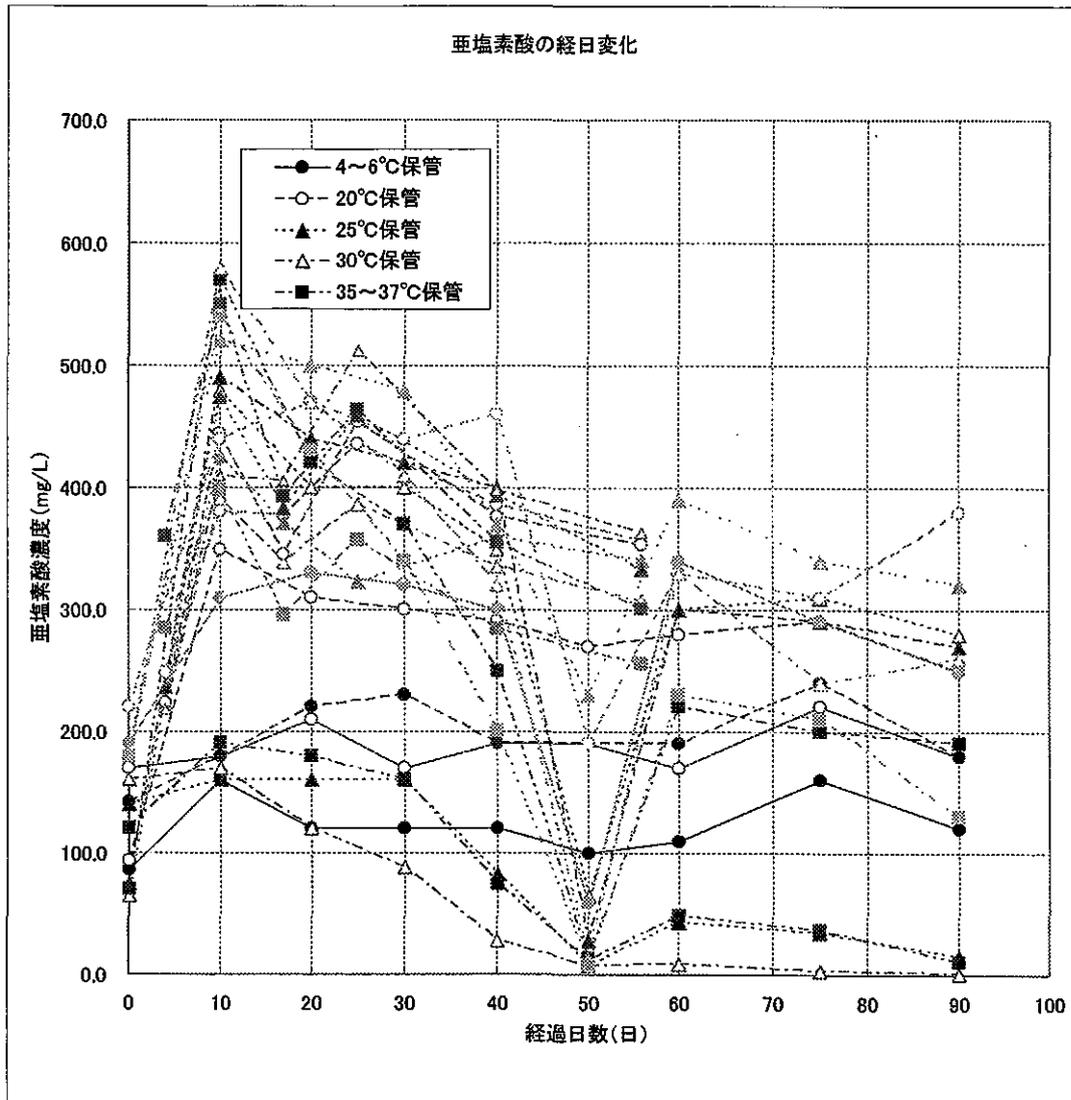


図 1-3 亜塩素酸の保管温度別経日変化 (有効塩素 12%)

亜塩素酸濃度の算出

算定式

$$M c = M d \times C m / (10,000 \times S m \times c)$$

ここに、

- M c : 水道用薬品の塩素酸評価値
- M d : 次亜塩素酸ナトリウム中の亜塩素酸の濃度 (mg/L)
- C m : 塩素最大注入率、10mg/L
- S m : 次亜塩素酸ナトリウムの有効塩素濃度、12%
- c : 次亜塩素酸ナトリウムの比重、1.15

(算定式)

$$M c = 600 \times 10 / (10,000 \times 12 \times 1.15)$$

$$0.04 \text{ (mg/L)}$$

塩素酸に係る薬品基準の改正に関する「水道施設の技術的基準を定める省令」の
一部改正案に関する意見の募集について

平成19年8月16日
厚生労働省健康局水道課

塩素酸に係る水道水質基準の設定に伴い、塩素酸の薬品基準を改正するため、別紙
にお示しした水道法第5条に基づく「水道施設の技術的基準を定める省令」（平成1
2年厚生省令第15号）の一部を改正する案に関し、下記の要領により御意見を募集し
ます。

なお、御意見に対して個別に回答はいたしかねますので、その旨御了承願います。

記

1. 意見の提出期限、提出方法及び宛先

平成19年9月18日(火)(必着)までに、下記記入項目について、電子メール、
ファクシミリ又は郵便にてお寄せください。

なお、提出していただく電子メール、ファクシミリ及び郵便には、必ず「塩素酸
に係る薬品基準の改正について」と明記してください。

〈電子メールの場合〉

suishitsu@mhlw.go.jp (テキスト形式に限る。)

〈ファクシミリの場合〉

ファクシミリ番号：03-3503-7963

厚生労働省健康局水道課水道水質管理室あて

〈郵便の場合〉

〒100-8916

東京都千代田区霞が関1-2-2

厚生労働省健康局水道課水道水質管理室あて

〈記入項目〉

[宛先] 厚生労働省健康局水道課水道水質管理室

[氏名] (貴方の所属(会社名・部署名)を併記してください。)

[住所]

[電話番号]

[FAX番号]

[件名] (「塩素酸に係る薬品基準の改正について」と明記してください。)

[意見] 該当箇所(資料のどの部分についての意見かを明記してください。)

意見内容

理由

2. 意見の提出上の注意

御意見は日本語でお願いします。

御記入いただいた氏名、住所、電話番号及びFAX番号は、提出意見の内容に不明
な点があった場合等の連絡・確認のために利用します。

なお、寄せられた御意見が公開されることにつき、あらかじめ御了解願います。

塩素酸に係る薬品基準の改正に関する
「水道施設の技術的基準を定める省令」の一部改正案について

1. 概要

厚生労働省においては、水道法（昭和 32 年法律第 177 号）第 4 条に基づく水道水質基準項目に塩素酸を追加し、その基準値を「0.6mg/L 以下であること。」と規定し、平成 20 年 4 月 1 日より施行することを予定しているところである。そのため、浄水又は浄水処理過程における水に注入される薬品等により水に塩素酸が付加される場合において、当該物質に係る水質基準に適合するようにするため、水道施設の技術的基準を定める省令（平成 12 年厚生省令第 15 号）第 1 条第 16 号に規定する基準（以下「薬品基準」という。）を改正するものである。

2. 改正内容の案

（1）薬品基準の一部改正

塩素酸に係る薬品基準について、現行の「0.6m g /L 以下であること。」から「0.4 m g /L 以下であること。」に改める。このため、水道施設の技術的事項を定める省令の一部を改正する。

（2）施行期日及び経過措置

改正省令については、平成 20 年 4 月 1 日から施行するものとする。

ただし、経過措置として、平成 20 年 4 月 1 日から平成 23 年 3 月 31 日までの間は「0.5m g /L 以下であること。」とするものとする。（なお、改正省令の公布日から平成 20 年 3 月 31 日までの間は現行基準である「0.6m g /L 以下であること。」が適用される。）

（3）水道用薬品類の評価のための試験方法ガイドライン

塩素酸に係る試験方法については、イオンクロマトグラフ法とする。

3. 参考資料

- ・ 塩素酸についての関連情報