

水道用次亜塩素酸ナトリウムの 取扱い等の手引き（Q&A）

令和5年3月 第2版

公益社団法人 日本水道協会

-目次-

まえがき.....	1
1. 次亜塩素酸ナトリウムの使用にあたっての水道法上の要求事項は何か.....	2
2. 市販の次亜塩素酸ナトリウムにはどのような物質が含まれているのか.....	2
3. 次亜塩素酸ナトリウムの一般的特徴は何か（保管、運搬を含む）.....	3
4. 次亜塩素酸ナトリウムの分解速度はどのくらいなのか.....	5
5. 有効塩素の減少と塩素酸の増加との関係はあるのか.....	6
6. 初期の有効塩素濃度は分解速度に影響するのか.....	8
7. 塩素酸の国際的な規制値の動向はどうか.....	9
8. 現場における有効塩素濃度等の簡易な測定方法はないのか.....	11
9. 水道用にはどのような品質の次亜塩素酸ナトリウムを選択すればよいのか.....	12
10. 購入にあたっての留意点は何か.....	13
1 1. 保管に伴う分解の対策はあるのか.....	14
1 2. 保管に伴う注意事項として温度の他に何があるのか.....	15
1 3. 使用量に応じて継ぎ足す運用を行う場合の留意点は何か.....	16
1 4. 注入にあたっての留意点は何か.....	18
1 5. 次亜塩素酸ナトリウムは保管条件によって最大注入率がどのようになるのか.....	20
1 6. 製造業者等は次亜塩素酸ナトリウムの管理をどのように行っているのか.....	21
1 7. 水道用の次亜塩素酸ナトリウムの価格は何に影響されるのか.....	21
1 8. 使用不能となった次亜塩素酸ナトリウムの処分はどのようにすればよいのか.....	22
1 9. 次亜塩素酸ナトリウムの人体に対する影響は何か.....	22
2 0. 取扱い時の危害予防はどのようにすればよいのか.....	23
2 1. 救急処置はどのようにすればよいのか.....	23
2 2. 漏えい時の対応はどのようにすればよいのか.....	24
参考文献.....	26

まえがき

水道水の消毒は、水道法の規定により塩素によるものとなつており、その塩素消毒剤として、現在は次亜塩素酸ナトリウムが主として使用されている。

次亜塩素酸ナトリウムは、液化塩素に比べ安全性が高く、取扱いが容易であり、水道で使用する場合には保管方法を含めて「高圧ガス保安法」、「毒物及び劇物取締法」及び「消防法」等の規制を受けない。しかし、次亜塩素酸ナトリウムは反応性が高く、劣化しやすい化学薬品であることや、人が飲用する水に添加することであることから、適切な取扱いとその性状を保持するために適した維持管理が必要である。

次亜塩素酸ナトリウムの不適切な管理により、次亜塩素酸ナトリウム中の有効塩素の減少や不純物として含まれる塩素酸の増加等の知見が明らかとなったことから、平成 20 年 3 月に、次亜塩素酸ナトリウムを使用する水道事業者などの利便を図るため、平成 19 年度厚生労働省受託「水道用薬品等基準に関する調査」の一環として、取扱い等に関する留意事項を手引き書（Q&A）としてとりまとめ公開した。

その後、（公社）日本水道協会の水道用次亜塩素酸ナトリウム規格の品質に特級が追加されたことから、併せて新たな知見、情報の加筆修正を行い、第 2 版としてとりまとめたものである。

1. 次亜塩素酸ナトリウムの使用にあたっての水道法上の要求事項は何か

次亜塩素酸ナトリウムなどの、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付加される物質は、水道法第5条第4項の規定に基づく「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。)に適合しなければなりません。

次亜塩素酸ナトリウムの試験結果において特に注意すべき薬品基準項目は、塩素酸と臭素酸です。

塩素酸については、浄水における検出状況を踏まえ、平成20年4月以降、水質管理目標設定項目から水道水質基準項目(基準値0.6mg/L以下)へ格上げされたことに伴い、薬品基準についても0.4mg/L以下と強化されました。

臭素酸も水道水質基準項目ですが、基準値が0.01mg/L以下、薬品基準は0.005mg/L以下と低いので注意が必要です。

2. 市販の次亜塩素酸ナトリウムにはどのような物質が含まれているのか

市販の水道用次亜塩素酸ナトリウムは、通常、主成分である有効塩素が12%以上、pH値が12以上の淡黄色の透明な液体です。

製品は、次亜塩素酸ナトリウムの他に、その分解を抑制するための水酸化ナトリウム(苛性ソーダ)、塩化ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウムの酸化物としての亜塩素酸ナトリウムと塩素酸ナトリウム(購入時には既に含有)、及び製造時の不純物である臭素酸を含む水溶液といえます。

【参考】

次亜塩素酸ナトリウム溶液は不安定な物質であり、保存中に徐々に自己分解し、亜塩素酸ナトリウムを経て塩化ナトリウムと塩素酸ナトリウムを生成します。その際、副反応として酸素を生成します。この反応は継続的かつ不可逆的に進むため、塩素酸ナトリウムの濃度は上昇し続けます。

塩素酸ナトリウムは水溶液中では塩素酸イオンとナトリウムイオンに分かれて存在します。塩素酸イオンが水道水質基準項目の「塩素酸」に相当するものです。

3. 次亜塩素酸ナトリウムの一般的特徴は何か(保管、運搬を含む)

- ① 常温でも不安定な化合物で徐々に自然分解します。
- ② 日光、特に紫外線により分解が促進されます。
- ③ 温度の上昇とともに分解速度は大きくなります。
- ④ 溶液中にコバルト、ニッケル、銅、鉄等の金属及び塩類が存在すると著しく分解が促進され、塩素酸の濃度が高くなります。特に、貯蔵槽に金属類の固形物が混入すると短時間で塩素酸濃度が上昇するため、十分な注意と管理が必要です。

【参考】

短時間で塩素酸濃度が上昇した事例を、Q&A「14.」の項の【参考】に示しました。

- ⑤ 分解時には酸素を放出するので、分解時における気泡の発生を原因とする注入管のガスロック現象による注入不良事故等を引き起こすことがあります。定期的なエア一抜きを行ってください。

【参考】金属接触による障害事例

新たに設置し運用を開始した塩素注入設備において、運用後 2~3 週間で次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素濃度 12%)の注入流量が変動し制御が困難となった。次亜塩素酸ナトリウム貯蔵槽内部を確認したところ、泥状の物質の浮遊とガスの発泡が認められ、槽内からは、腐食した液位計電極棒の先端部分(15cm)が見つかった他、底面には錆が広がっていた。

電極棒の材質は腐食に強いとされる SUS304 であったが、次亜塩素酸ナトリウムに浸漬したことにより電極棒が腐食し、脱落した電極棒から錆が拡散して次亜塩素酸ナトリウムと反応したことで、ガスを発生させたものと推測された。

槽内を清掃後、腐食した電極棒をチタン製の物に交換することにより、状況は改善した。

- ⑥ 水酸化ナトリウム（苛性ソーダ）と硬度成分等の反応で炭酸カルシウムが析出し、注入管内にスケールとなって付着して注入不良を起こす場合があります。また、貯蔵槽の底にスケールが溜まるので定期的な清掃が必要です。
- ⑦ 強い酸化作用があります。そのため、金属類、繊維類のほとんどのものが腐食されます。耐食性の材料として優れたものは、チタン、ガラス、陶磁器、硬質塩化ビニル^{注)}、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、フッ素樹脂、軟化塩化ビニル等です。ゴム類は耐食性が劣ります。

注) 耐衝撃性硬質ポリ塩化ビニル管(HIVP管)を次亜塩素酸ナトリウム移送管として使用していたところ、1~2年で亀裂等による漏液が頻繁に発生した事例があります(屋外のU字溝内アングル固定、コンクリート蓋あり、夏季高温影響を受ける環境)。管メーカーの調査で次亜塩素酸ナトリウムによる浸食が確認されました。

通常の硬質ポリ塩化ビニル管(VP管)の方が耐性は高いようです。

- ⑧ 酸と接触すると分解して有害な塩素ガスを放出します。また、硫酸アルミニウム（硫酸ばんど）やポリ塩化アルミニウム（PAC）等の凝集剤と接触しても同様です。これらとの混触は絶対に避けてください。

【参考】

次亜塩素酸ナトリウムと凝集剤(PACや硫酸ばんど等)の貯蔵槽、注入設備、配管等が同一の部屋や共同溝にある場合は、隔壁を設置するなど漏洩時に混合しない対策が必要です。また、ピットを設け、床等は耐食性塗料などで塗装する必要があります。

タンクローリーからの受入時に、他の薬品(ポリ塩化ナトリウムや水酸化ナトリウム)と次亜塩素酸ナトリウムの混触を避けるために、受入口の形状を薬品毎に変えておくことが有効です。

4. 次亜塩素酸ナトリウムの分解速度はどのくらいなのか

次亜塩素酸ナトリウムは保管温度が高いと分解が速く、有効塩素濃度が急激に減少し、逆に塩素酸濃度が急激に増加します。図1に有効塩素濃度の減少例と、図2に塩素酸濃度の増加例を保管温度別に示しました。

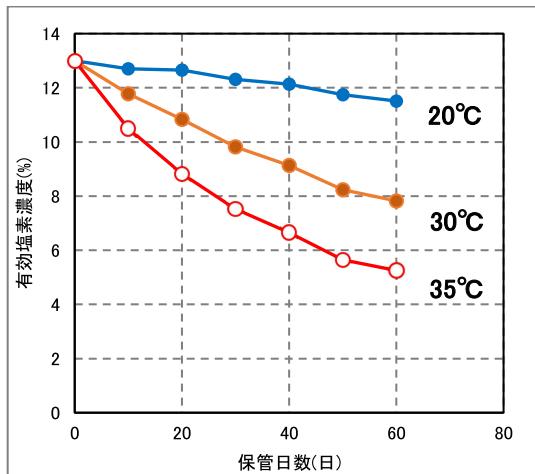


図1 有効塩素濃度の経日変化

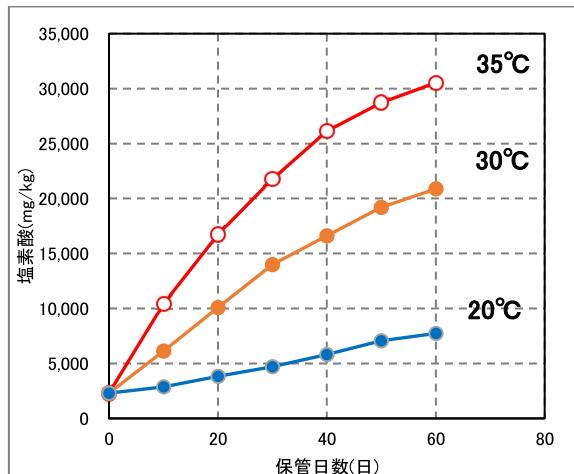


図2 塩素酸濃度の経日変化

特に、原水にアンモニア態窒素が多く含まれる原水などを利用している塩素注入率の高い水道事業者においては、塩素酸の薬品基準を遵守するために、次亜塩素酸ナトリウムの適切な管理が求められます。なお、分解の中間物質である亜塩素酸は、概ね 1,000mg/kg 以下で平衡状態となるため、現行の薬品基準を超過することはないと考えられます。

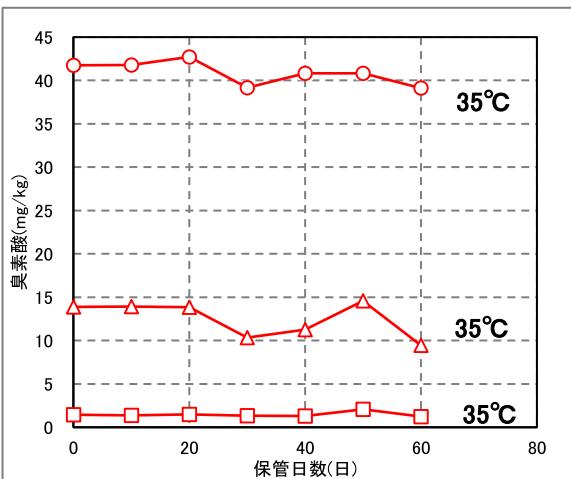


図3 臭素酸の経日変化図

また、図3は臭素酸について、初期濃度別に示したものです。臭素酸は、保管温度が高くても、濃度変化しないことが確認されました。しかし、有効塩素濃度の減少による次亜塩素酸ナトリウムの注入量増加に伴い、処理水への臭素酸付加量は多くなるため注意が必要です。

5. 有効塩素の減少と塩素酸の増加との関係はあるのか

次亜塩素酸ナトリウムは時間とともに分解し、有効塩素は減少、塩素酸は増加します。図4に有効塩素と塩素酸の関係を示しましたが、有効塩素 12%のグラフの傾きから、有効塩素が 1 %減少すると塩素酸が概ね 3,500mg/kg 増加することがわかります。

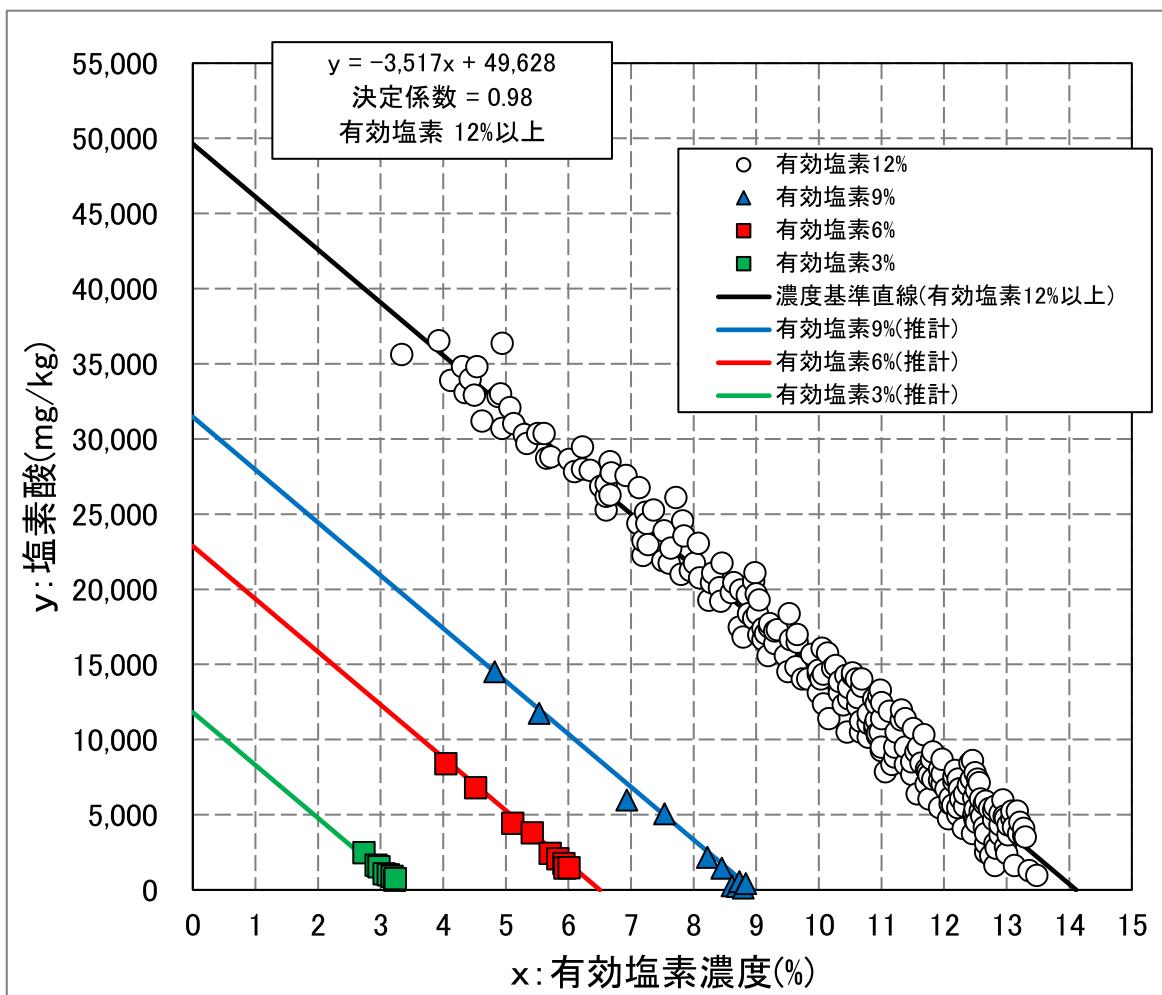


図4 有効塩素濃度と塩素酸の関係

図5に、実験結果から導いたモデル式^{注)}を用いて計算した、20°C及び30°Cで100日間保管した有効塩素濃度の経日変化（計算値）を示しました。

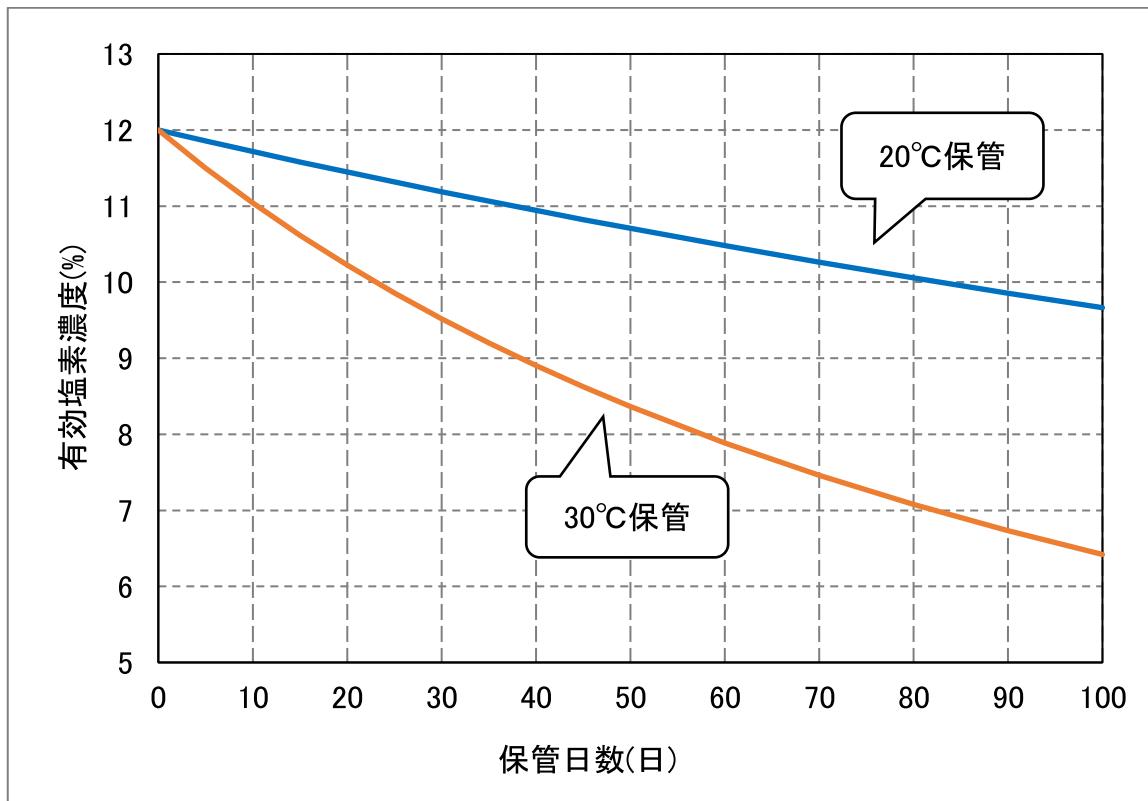


図5 有効塩素濃度の経日変化（計算値）

分解速度は、Q & A 「4.」 の項で示したとおり温度の影響が大きく、図5から、有効塩素 12 % のものが 10 % に減少して塩素酸が初期濃度よりも更に 7,000mg/kg 増加するまでの期間は、温度要件だけを考慮した場合 30°Cで保管すると約 23 日、20°Cでは約 80 日と計算されました。

注) モデル式: 日本水道協会 水道用次亜塩素酸ナトリウム JWWA K 120:2008-2 の添付資料

6. 初期の有効塩素濃度は分解速度に影響するのか

分解速度は、初期の有効塩素濃度の影響を大きく受けます。次亜塩素酸ナトリウムの分解速度は、実験結果から二次反応に当てはめることができ、濃度が高いものほど分解速度が速くなります。

図6に、実験結果から導いたモデル式^{注)}を用いて計算した、有効塩素初期濃度の違いによる、30°C保管時の有効塩素の経日変化を示しましたが、有効塩素が概ね3%を下回ると保管温度が高くてもほとんど分解しません。そのため、水道水中においては、通常、塩素酸が上昇することはないといえます。

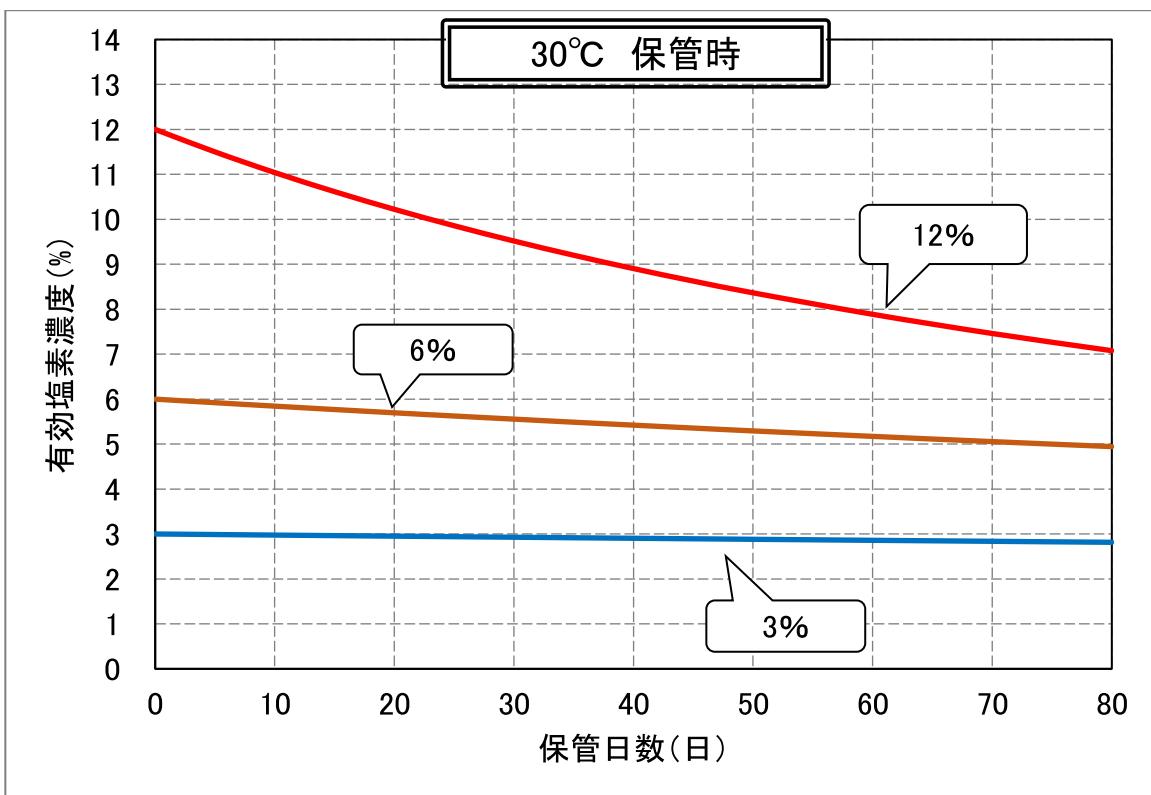


図6 有効塩素濃度の経日変化（計算値）

【参考】

濃度が低い場合でも、空気との接触によりpH値が下がって分解が進むため、保管方法には注意が必要です。(Q&A「12.」の項を参照)。

注) モデル式: 日本水道協会 水道用次亜塩素酸ナトリウム JWWA K 120:2008-2 の添付資料

7. 塩素酸の国際的な規制値の動向はどうか

水道水から検出される塩素酸は、次亜塩素酸ナトリウムや二酸化塩素に含まれる不純物に由来するものが多いと考えられ、人が摂取する塩素酸の80%が水道水由来と計算されています。

WHO飲料水水質ガイドライン第4版(2011)では、塩素酸のガイドライン値は0.7mg/L(暫定)とされ、日本の水道水質基準値は考え方を踏襲して0.6mg/Lと決められました。

ところが、第4版第1追補版(2017)では、ガイドライン値の計算の元となる一日の摂取限度量^{注)}が引き下げられ、強化される方向となりました。しかし、一日の摂取限度量から計算するとガイドライン値は0.3mg/Lとなるはずが、0.7mg/L(暫定)のままとされています。

ここで、ガイドラインの追加コメントとして、「塩素酸塩の一日の摂取限度量から健康基準値0.3mg/Lを導き出すことができるが、塩素酸は次亜塩素酸塩の副産物であり、状況によっては飲料水を適切に消毒し、塩素酸塩濃度を健康基準値以下に維持することができない場合があることから、前回の暫定目安値を維持している。また、古い次亜塩素酸塩を使用した場合、この暫定指針値を超えることもあり、指針値を達成できないという理由で十分な消毒ができなくなることがあってはならない。」とあります。

WHOは、国際的には二酸化塩素を使用している国もあり、また次亜塩素酸ナトリウムの管理が適切でない例も多いことから、ガイドライン値を厳しくしくいものと思われます。但し、暫定値であることから、今後の知見の蓄積で厳しいガイドライン値となることも予想され、その場合は考え方を踏襲している日本の水道水質基準値にも影響があると考えられます。

注) 一日の摂取限度量について、厳密にはWHO飲料水水質ガイドライン第4版(2011)まではTDI(耐容一日摂取量)、第4版第1追補版(2017)以降はADI(許容一日摂取量)が使われていますが、計算上は同等ですので「一日の摂取限度量」と記載しました。

【参考】

WHO飲料水水質ガイドライン第4版(2011)までは、塩素酸のガイドライン値である0.7mg/L(暫定)は次のように求めていました。

ラットを用いた実験結果から導かれた、体重 1kgあたりの一日の摂取限度量が $30 \mu\text{g/kg}/\text{日}$ 、飲料水からの影響(寄与率)がそのうち 80%、体重 60kg の人が 1 日 2L 摂取するとして、次のとおり計算されます。

$$30 \mu\text{g/kg}/\text{日} \times 80/100 \times 60\text{kg} \div 2\text{L} = 720 \mu\text{g/L} \doteq 0.7\text{mg/L}$$

現在の日本の水道水質基準値は体重 50kg の人が 1 日 2L 摂取として計算しますので、上記と同様に計算して 0.6mg/L とされています。

$$30 \mu\text{g/kg}/\text{日} \times 80/100 \times 50\text{kg} \div 2\text{L} = 600 \mu\text{g/L} = 0.6\text{mg/L}$$

WHO飲料水水質ガイドライン第4版第1追補版(2017)では、一日の摂取限度量が $11 \mu\text{g/kg}/\text{日}$ と強化されたため、上記のように計算すると、

$$11 \mu\text{g/kg}/\text{日} \times 80/100 \times 60\text{kg} \div 2\text{L} = 264 \mu\text{g/L} \doteq 0.3\text{mg/L}$$

となるはずですが、0.7mg/L(暫定)のままとされました。この理由は本文のとおりです。

現在のWHO飲料水水質ガイドラインは第4版第2追補版(2022)ですが、一日の摂取限度量の記載は第4版第1追補版(2017)と同じです。

8. 現場における有効塩素濃度等の簡易な測定方法はないのか

現在のところ、有効塩素濃度及び塩素酸を現場で測定する簡易な方法はありません。

【参考】

次亜塩素酸ナトリウム中の有効塩素を測定する場合、残留塩素比色法による測定で代替できないかと考えがちですが、仮に有効塩素 12%のものをD P D比色法で測定するとなると 10 万倍～20 万倍の希釈が必要になります。D P D比色法では ±0.1mg/L の誤差が想定されるので、元の有効塩素濃度に換算すると 1～2 %に相当し、正確さに欠けます。

有効塩素濃度の測定法は「日本水道協会 水道用次亜塩素酸ナトリウム JWWA K 120 : 2008-2」を参照してください。なお、有効塩素濃度が正確に測定できれば、比重などの関係から塩素酸の状況を推測することは可能です。

塩素酸の測定にはイオンクロマトグラフというラボ用の分析装置が必要になります。有効塩素濃度や塩素酸の測定は、水質検査担当部署、または登録水質検査機関等にご相談ください。

9. 水道用にはどのような品質の次亜塩素酸ナトリウムを選択すればよいのか

水道水は飲用目的に使用されるため、水道水中に注入される次亜塩素酸ナトリウムは不純物含有量が少ない高品質のものが望ましいといえます。

次亜塩素酸ナトリウムは、製造段階においてグレードが異なることや、時間の経過とともに塩素酸が増加し品質が劣化するため、日本水道協会 水道用次亜塩素酸ナトリウム規格では、品質の良い順に表1のとおり特級、一級、二級及び三級を設定しています。

実験結果から導いたモデル式^{注)}を用いて計算すると、特級品は（仮に、有効塩素 12.0%、塩素酸 2,000mg/kg のとき）出荷時から 20°C以下で保管すれば、塩素としての最大注入率が 10ppm の場合でも、少なくとも 28 日後までは、塩素酸の薬品基準 0.4mg/L 以下を確保できる計算となります。また、一級品（有効塩素 12.0%、塩素酸 4,000mg/kg）では、同条件で 7 日後まで薬品基準 0.4mg/L 以下を確保できる計算となります。

特級品は一級品より塩素酸含有量が少なくなりますが、過剰に高品質のものを選択する必要はなく、注入率、使用量、保管環境・日数などを検討の上、費用対効果の優れたグレードを選択することが大切です。

また、二級品は、塩素としての最大注入率を 4ppm 程度と想定して、塩素酸と臭素酸の許容含有率が高く設定されています。なお、三級品は二級品と比べいわゆる一般用途の次亜塩素酸ナトリウムと同様に塩化ナトリウム含有率が高くなっています。

【参考】表1 水道用次亜塩素酸ナトリウムの品質

項目	特級	一級	二級	三級
有効塩素 %	12.0 以上	12.0 以上	12.0 以上	12.0 以上
外観	淡黄色の透明な液体			
密度(比重)(20°C)	1.16 以下	1.16 以下	1.16 以下	—
遊離アルカリ %	2 以下	2 以下	2 以下	2 以下
臭素酸 mg/kg	10 以下	50 以下	100 以下	100 以下
塩素酸 mg/kg	2000 以下	4000 以下	10000 以下	10000 以下
塩化ナトリウム %	2.0 以下	4.0 以下	4.0 以下	12.5 以下

出典:日本水道協会 水道用次亜塩素酸ナトリウム JWWA K 120:2008-2

注)モデル式:日本水道協会 水道用次亜塩素酸ナトリウム JWWA K 120:2008-2 の添付資料

10. 購入にあたっての留意点は何か

次亜塩素酸ナトリウムの購入にあたっては、当該浄水処理の塩素最大注入率や設備能力などを考慮し、目的にあったものを選択することになります。その際、購入仕様書を作成し、主成分である有効塩素濃度に加えて、不純物である塩素酸濃度、臭素酸濃度及び塩化ナトリウム濃度は必ず明記してください。

日本水道協会 水道用次亜塩素酸ナトリウム規格の一級品を前提とした仕様書の品質記載例を表2、3に示します。

表2 品質例（1）

項目単位	規格
有効塩素 %	12.0 以上
塩素酸 mg/kg	4,400 以下
臭素酸 mg/kg	50 以下
遊離アルカリ %	2 以下
比重(20°C)	1.16 以下
塩化ナトリウム %	4 以下

表3 品質例（2）

項目単位	規格
有効塩素 %	6.0 以上
塩素酸 mg/kg	2,500 以下
臭素酸 mg/kg	25 以下
遊離アルカリ %	2 以下
比重(20°C)	1.08 以下
塩化ナトリウム %	2 以下

【参考】

塩素注入率が常時 10ppm を超えるような水道事業者等においては、水道水に付加される塩素酸の量も多くなるため、十分な注意と薬品管理が必要です。このような場合は「特級」グレードの次亜塩素酸ナトリウムの購入を検討してください。

11. 保管に伴う分解の対策はあるのか

次亜塩素酸ナトリウムは時間とともに分解するため、「生もの」として取り扱うことが重要です。分解を抑制する方法としては、低温（20°C以下が望ましい）保存が非常に重要な方策です。

そのため、長期間の保管はできる限り避ける等の保管期間への配慮を行うとともに、気温が高い時期の対策が重要になります。

大容量タンクによる屋外保管の場合は、日差しを遮る屋根を設けたり、断熱材や水を用いた冷却が効果・効率的です。室内保管の場合は、風通しを良くしたりエアコンによる室内冷却を行います。

地下水や湧水等で水温が 20°C以下の水が得られる場合は、これを利用し、貯蔵槽の周りにホースを巻いた簡易ウォータージャケットによる水冷化も効果的です。

また、次亜塩素酸ナトリウムの分解を速める要因として、溶液と金属類の接触や、貯蔵容器の汚れも影響するので、タンクや容器の洗浄も重要です。

原水が清浄で注入率が低い、あるいは送水途中で追加塩素として注入する場合等は、有効塩素濃度の低い次亜塩素酸ナトリウムを購入する、または希釈して貯蔵槽に入れる等も有効な手段です。

ほかには、断熱性に優れた貯蔵槽もあるので、施設更新の際に検討してみてください。

12. 保管に伴う注意事項として温度の他に何があるのか

次亜塩素酸ナトリウムが保管に伴って分解することは避けられません。分解の速度を遅くするには液温を 20°C以下に保つことが良い方法ですが、他にも注意すべき点があります。

貯蔵槽や貯蔵容器の汚れ、金属類の固形物や異物との接触、貯蔵槽や液位計センサーなどの計装設備の劣化には十分に注意してください。

紫外線が当たるような環境では分解が進みますので、屋外設置の場合は屋根を設置する、光を通さないような容器に入れる等の対策が必要です。屋内でも窓際等、直射日光が当たるような環境では遮光する必要があります。

貯蔵槽に空気が入り込むと空気中の二酸化炭素が次亜塩素酸ナトリウムに溶け込み、pH値が 10 より下がると急激に分解が進みます。常時新しい空気が貯蔵槽に入りこむような状況下は避けてください。また、定期的に次亜塩素酸ナトリウムの pH 値を監視し、pH 値が 10 を下回ったら交換を検討することも有効な管理方法となります。

【参考】貯蔵槽内への外気流入による塩素酸の短期間での上昇事例

(pH 値下降による次亜塩素酸ナトリウム分解促進事例)

浄水の塩素酸濃度が上がったことから調査を行ったところ、貯蔵槽内の次亜塩素酸ナトリウムが短期間で急激に劣化していた。

次亜塩素酸ナトリウム貯蔵槽には、槽内外の圧力差の解消や次亜塩素酸ナトリウムの臭気を逃がす目的で、屋外へのエアーバッキング配管が接続されていた。貯蔵槽室は常時換気扇による排気を行っており、室内が負圧になったことにより、屋外のエアーバッキング孔から外気が逆流し、エアーバッキング配管を経由して貯蔵槽内に入り込んでいたことが判明した。

空気が継続的に送り込まれていたため、空気中の二酸化炭素が次亜塩素酸ナトリウムに吸収され続け、通常 pH 値が約 13 あるものが 9.5 程度まで下がり、分解が促進されて塩素酸濃度が短期間のうちに上昇したものと判断された。

屋外のエアーバッキング孔を閉鎖することにより、状況は改善した。

13. 使用量に応じて継ぎ足す運用を行う場合の留意点は何か

屋外設置の貯蔵槽で、槽内残量が75～80%程度で新しい次亜塩素酸ナトリウムを継ぎ足す運用を行っている水道事業体での、貯蔵槽内の液温と塩素酸濃度の推移を図7に示します。約1年間にわたり、新しい次亜塩素酸ナトリウムを継ぎ足す直前に貯蔵槽から試料を採取し、塩素酸濃度の調査を行ったものです。

これは一例で、必ずこのような変化を示すとは言えませんが、貯蔵槽内塩素酸監視や管理を行う場合の参考としてください。

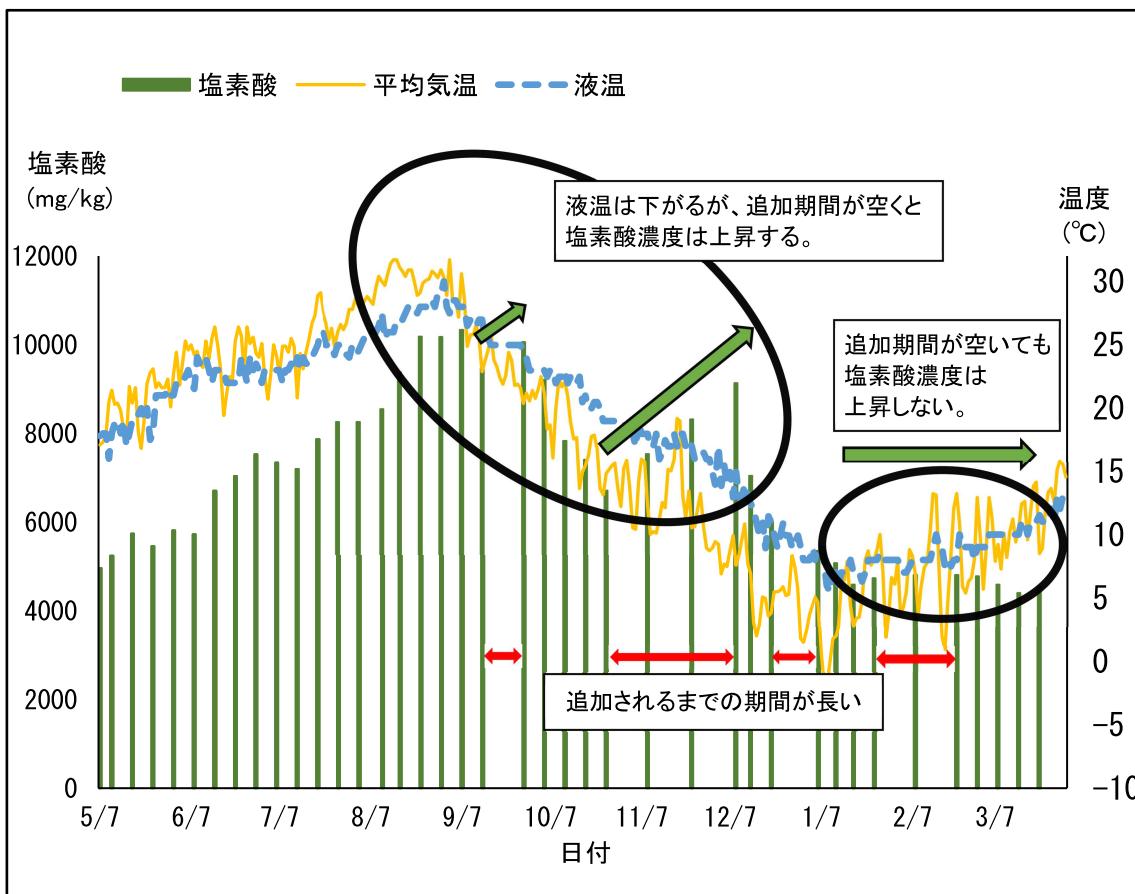


図7 次亜塩素酸ナトリウム貯蔵槽内の塩素酸濃度の推移

この例では、液温が20°C程度に下がっても、追加（継ぎ足すまでの）期間が長くなると10%程度の塩素酸濃度の上昇が見られました。なお、液温が10°C程度まで下がれば、追加間隔が14日程度と長くなっても塩素酸濃度の上昇は見られな

くになりました。いずれにしても液温の影響が最も大きな要因であることが分かります。

次亜塩素酸ナトリウムの貯蔵時の塩素酸濃度上昇対策において、貯蔵槽の冷却や地下タンク化は根本的な解決方法ですが、コストがかかります。また、貯蔵量を減らすことも一つの方法ですが、災害時等を考えると 10 日分以上の貯蔵量を確保する必要もあります。使用量、注入率、設備コスト等、各事業者の実情を考慮した総合的な検討が必要です。

【参考】継ぎ足し運用の障害事例

維持管理を委託で運用している給水人口約 400 人の小規模水道において、塩素酸が水質基準を超過した。調査の結果、貯蔵槽に保管されていた次亜塩素酸ナトリウム中の塩素酸濃度が 13,600mg/kgまで上昇しており、原因是使用量に対して貯蔵槽が大きく、継ぎ足し方式の補充で入替わる時間が長いことによる次亜塩素酸ナトリウムの劣化であった。貯蔵槽内の次亜塩素酸ナトリウム全てを入替えた後、数日で水質基準超過は解消された。

委託先業者に適切な入替について指導するとともに、次亜塩素酸ナトリウム貯蔵槽室に空調設備を設置した。しかし、3 年後の実態調査では給水栓の塩素酸濃度は基準値以下であったものの上昇が確認されたため、再度、委託先業者への指導を行った。

次亜塩素酸ナトリウム貯蔵槽は定期的な清掃を行うべきです。また、薬品管理を含む維持管理等を委託していても、水道水の最終的な管理責任は水道事業者にあると考えて、受託者への適切な指導を怠らないようにしてください。

14. 注入にあたっての留意点は何か

前述のQ&A「1.」の項で示したとおり、薬品類においては薬品基準を遵守しなければなりません。また、日頃から次亜塩素酸ナトリウムの注入量（容量の減少具合）、補充頻度、注入ポンプ設定値の変化などに注意することも必要です。

次亜塩素酸ナトリウム中の塩素酸については、保管期間中に増加するため、その塩素酸濃度が最も上昇している（有効塩素濃度が当初よりも減少している）と考えられる時点における次亜塩素酸ナトリウムの最大注入率を想定し、薬品基準に適合していることを確認することが大切です。

また、注入量には十分な注意が必要です。特に処理水の残留塩素濃度に変化がないのに注入量が増加している場合は、次亜塩素酸ナトリウムの劣化が疑われます。そのほか、原水が河川水の場合、降雨による高濁度の時などは次亜塩素酸ナトリウムの注入量が多くなるため、これに伴って塩素酸の付加量も増加します。

劣化した次亜塩素酸ナトリウムは有効塩素濃度が低下しているのに加え、塩素酸濃度が上昇していますが、注入率を上げないと残留塩素の確保が出来ないことから注入率を上げる対応を取らざるを得なくなり、塩素酸濃度がさらに上昇する悪循環に陥る可能性があります。通常と異なる状況を感知した場合は有効塩素濃度や塩素酸濃度を確認して下さい。有効塩素濃度や塩素酸の測定は、水質検査担当部署、または登録水質検査機関等にご相談ください。

【参考】注入量が急激に増加した事例

複数の貯蔵槽を定期的に切り替えて運用している水道事業体において、定例切り替え後、次亜塩素酸ナトリウム注入量が約4～5割増加する現象が発生し、浄水中塩素酸濃度は現象発生前 0.06mg/L 未満であったものが、発生後は最大 0.30mg/L まで上昇した。

調査の結果、当該貯蔵槽内次亜塩素酸ナトリウムの有効塩素濃度は通常 12%以上あるものが 7.3%まで下がり、塩素酸は 28,000mg/kg まで上昇していた。

事故発生前、他の貯蔵槽から当該貯蔵槽へ次亜塩素酸ナトリウムの移送作業が行われており、移送元貯蔵槽に残った次亜塩素酸ナトリウムを確認したところ、外観が透明に近く、塩素酸濃度は 50,000mg/kg まで上昇していた。

移送元貯蔵槽に金属片等の異物が混入し、さらに移送作業においても異物が混入したため、両貯蔵槽の次亜塩素酸ナトリウムの劣化につながったと推測されるが、原因物質及びその混入経路は確認できなかった。なお、移送ポンプや配管等に異常は認められなかった。

15. 次亜塩素酸ナトリウムは保管条件によって最大注入率がどのようになるのか

次亜塩素酸ナトリウムが分解する速さは、温度や濃度によって異なることを前述のQ&A「4.」、「5.」及び「6.」の項で示しました。日本水道協会 水道用次亜塩素酸ナトリウム規格に規定されている一級品（有効塩素 12.5%、塩素酸 4,000mg/kg）が納入された場合を仮定し、経過日数による塩素酸の薬品基準 0.4mg/L 以下が遵守できる最大注入率（注入率の上限、推測概算値）を図8に示しました。納入直後は塩素として 12.5ppm まで注入可能であったものが、10 日後には 20°Cで保管すると 9.5ppm、30°Cでは 6.0ppm が注入率の上限になります。

また、有効塩素濃度が約半分（有効塩素 6%、塩素酸 2,000mg/kg）のものは、10 日後には 20°Cで保管すると 11.0ppm、30°Cでは 9.0ppm が注入率の上限になります。

ただし、これらの値は温度要件と濃度要件のみを加味した推測概算値です。

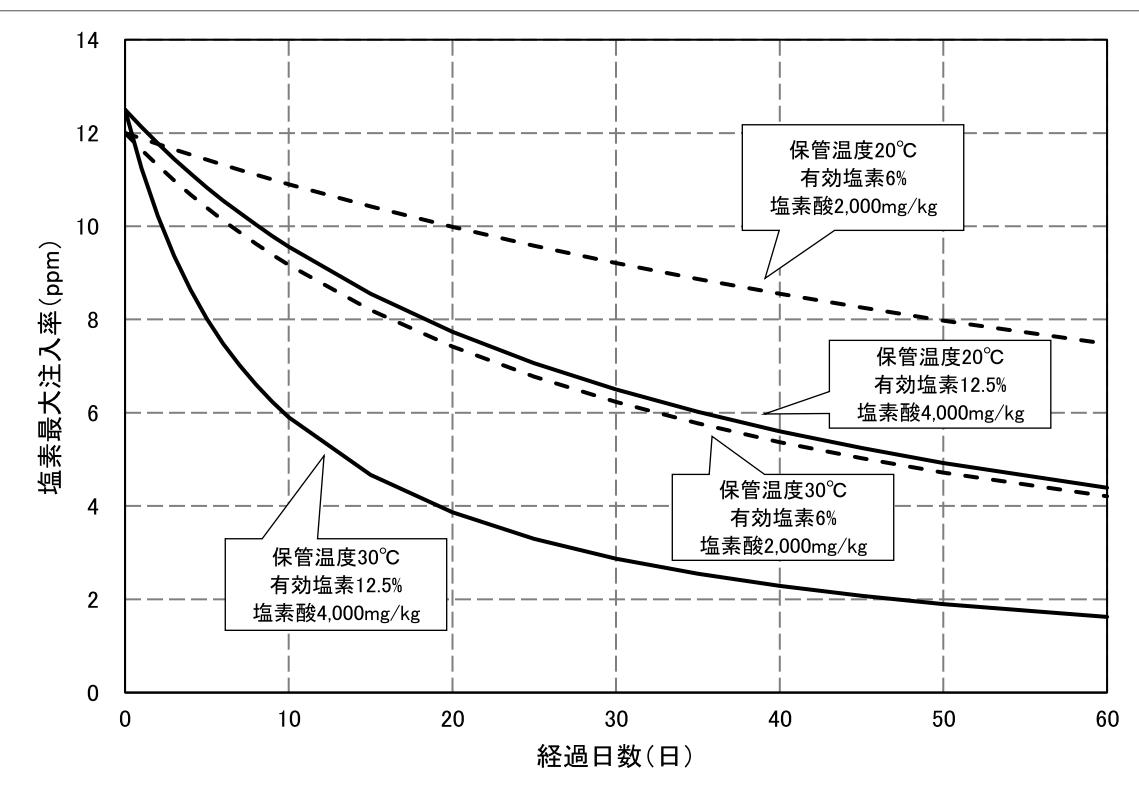


図8 経過日数に対する初期濃度別塩素注入率（推測概算値）

16. 製造業者等は次亜塩素酸ナトリウムの管理をどのように行っているのか

製造業者^{注)}においては、次亜塩素酸ナトリウムの管理について、いわゆる「生もの」としての扱いをしています。その方法は、地域の気候、生産・出荷体制などによって異なりますが、冷凍機や水による冷却、断熱材の使用などで、基本的に、出荷時まではきちんと管理がなされています。そのため、製造業者から直接タンクローリーによって搬入されるものについては、納入時点において品質劣化の問題はないものと考えられます。

しかし、有効塩素 12%以下のものや、少量使用者への搬入は、そのほとんどが製造業者からの直接搬入ではなく、いわゆる「小分け業者」によるものと思われます。これらの製品については、どのような管理がされているのかは必ずしも把握できていません。

いずれにしても、次亜塩素酸ナトリウムは、いわゆる「生もの」のため、地域に密接した製造業者を選定することが望ましいといえます。なお、製造業者としては「日本ソーダ工業会」の会員企業が目安となります。

注) 製造業者：ここでは、塩素、水酸化ナトリウム（苛性ソーダ）及び希釀水を原料とし、次亜塩素酸ナトリウムを製造している業者をいいます。

17. 水道用の次亜塩素酸ナトリウムの価格は何に影響されるのか

次亜塩素酸ナトリウムの価格は、製品の品質及び有効塩素濃度のみならず、運搬する量、方法及び距離などの影響も受けるものと考えられます。このことから購入にあたっては地域性を考慮することが一つの要素となります。

そのほか、製造時の価格に影響を与える要因として、原料である水酸化ナトリウムや塩素の価格変動、電気分解を行う際に必要となる電力費もあげられます。

18. 使用不能となった次亜塩素酸ナトリウムの処分はどのようにすればよいのか

次亜塩素酸ナトリウムが分解するなど塩素酸の含有量が多くなると、通常の浄水処理で使用することができなくなります。

次亜塩素酸ナトリウムの処分は、産業廃棄物として業者に引き取ってもらう方法があります。安易にハイポ（チオ硫酸ナトリウム）等による有効塩素の中和や酸等によるアルカリの中和作業を行うことは、有毒な塩素ガスの発生のおそれがあり、安全面から推奨できません。

有効に使用し無駄にしないためにも、細心の注意を払って温度、保管日数及び貯蔵槽管理を適切に行う必要があります。

19. 次亜塩素酸ナトリウムの人体に対する影響は何か

① 腐食度は水酸化ナトリウム（苛性ソーダ）に匹敵します。

酸性溶液と混合してpH値が中性領域になると、次亜塩素酸を遊離し、皮膚、粘膜を刺激しますが、吸収による全身中毒はほとんど起りません。酸性度がさらに増すと、人体に有毒な塩素ガスが発生します。

② 目に入った場合は激しい痛みを感じ、すぐ洗い流さないと角膜が侵されます。

【参考】

次亜塩素酸ナトリウムが手指に付着すると、ヌルヌルした感触が残りますが、これはタンパク質が分解されて皮膚が溶けているためであり、そのまま次亜塩素酸ナトリウムが着いた手で目をこすったりすると大変危険ですので、絶対にしてはいけません。

20. 取扱い時の危害予防はどのようにすればよいのか

次亜塩素酸ナトリウムの取扱い作業時には、十分な換気を行い、適切な保護具（保護めがね、防毒マスク、保護手袋、ゴム長靴、保護衣等）を使用してください。

【参考】

タンクローリーからの受入時や移送配管修繕時に、噴出した次亜塩素酸ナトリウムが目に入ったという事故事例がありますので、必ず保護めがねを着用するようにしてください。

21. 救急処置はどのようにすればよいのか

- ① 誤って人体、衣服についた場合は、直ちに多量の流水で洗い流してください。
- ② 眼に入った場合は、直ちに多量の流水で15分以上洗眼し、速やかに医師の診断を受けてください。
- ③ 万一飲み下した場合は、直ちに口の中を水で洗浄し、多量の水または牛乳を飲ませます。無理に吐かせないで、速やかに医師の診断を受けてください。

【参考】

中和することなど考えず、直ちに流水で洗浄してください。中和するための薬品を探したり準備しているうちに、重篤な状況になる可能性があります。

22. 漏えい時の対応はどのようにすればよいのか

- ① 漏出した次亜塩素酸ナトリウムは液中ポンプなどを利用して可能な限り回収します。この場合、耐薬品性ケミカル水中ポンプなどを使用してください。
- ② 漏出場所を水洗して、再度液中ポンプなどを利用して可能な限り回収してください。水洗と回収作業を塩素臭がしなくなるまで繰り返します。
- ③ 誤って酸や凝集剤と混合したときは塩素ガスが発生しますので、直ちに風上に避難し、関係者以外の立入りを禁止してください。立入る前に、密閉された場所を換気して安全を確認後、可能であれば、酸を中和するために水酸化ナトリウム（苛性ソーダ）、水酸化カルシウム（消石灰）等のアルカリ剤を使用してください。

但し、適切な防護衣、保護具を着けていないときは、破損した容器や漏洩物に触れてはいけません。また、風下で作業を行ってはいけません。

発生した塩素ガスが多量で、周辺に拡散する恐れがある時は、消防署、警察署等必要な箇所に通報するとともに、風上に避難、誘導等の措置を講じてください。

【参考】

硫酸ばんどの原液はpH値が3程度、PACの原液はpH値が3.5~5程度の酸性であるため、次亜塩素酸ナトリウムと混合すると有毒の塩素ガスが発生します。地震などで貯蔵槽室内や共同溝など密閉された場所で、配管破損などで漏えいが生じて混合した場合、不用意にそこに入ると重大な事故につながります。

- ④ 漏えいした次亜塩素酸ナトリウム廃液の流末が用水路、河川等の場合は魚類のへい死の原因となりますので、可能であれば排水を停止する、流末への排出量が少量ならば安全を確認しつつ用水路、河川等へチオ硫酸ナトリウム（ハイポ）を散布するなどの処置を行います。この時、次亜塩素酸ナトリウム原液に直接ハイポを散布してはいけません。

【参考】

ハイポは少量でも次亜塩素酸ナトリウムの原液と接触すると硫酸が生成され、溶液が酸性となって塩素ガスが発生しますので、次亜塩素酸ナトリウムの原液にハイポを散布することは避けてください。

【事故事例】

次亜塩素酸ナトリウムを貯蔵タンクに注入していた作業員が、タンクの液位が上昇していないことに気づき調べたところ、排出バルブが開いていた。排出バルブの先は場内の雨水管を経由し、場外の排水路に接続する構造となっていたため、注入された次亜塩素酸ナトリウムがそのまま河川に流出し、下流で臭気と魚の死が確認された。

- ⑤ 漏えい廃液は浄水場の排水処理施設へ送らずに、廃棄物処理業者に処理を依頼してください。

参考文献

- 日本水道協会：平成 18 年度厚生労働省受託 水道用薬品等基準に関する調査報告書
- 日本水道協会：平成 19 年度厚生労働省受託 水道用薬品等基準に関する調査報告書
- 厚生労働省 職場のあんぜんサイト：次亜塩素酸ナトリウム（水溶液）安全データシート
- 日本水道協会：水道維持管理指針（2016 年）
- 日本水道協会：水道用次亜塩素酸ナトリウム JWWA K 120:2008-2
- 日本ソーダ工業会：安全な次亜塩素酸ソーダの取扱い（平成 18 年改訂）
- WHO：飲料水水質ガイドライン 第 4 版（2011）
飲料水水質ガイドライン 第 4 版第 1 追補版（2017）
飲料水水質ガイドライン 第 4 版第 2 追補版（2022）