

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」

水道用次亜塩素酸ナトリウムの 取扱い等の手引き（Q&A）

平成 20 年 3 月

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.....	4
5. 有効塩素の分解と塩素酸の増加との関係はあるのか.....	5
6. 初期の有効塩素濃度は分解速度に影響するのか.....	6
7. 現場における有効塩素等の簡易な測定方法はないのか.....	7
8. 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.....	7
9. 購入にあたっての留意点は何か	8
10. 保管時の留意点は何か.....	8
11. 注入にあたっての留意点は何か	9
12. 次亜塩素酸ナトリウムは保管によって最大注入率がどのようにになるのか.....	9
13. 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	10
14. 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.....	10
15. 使用不能となった次亜塩素酸ナトリウムの取り扱いはどのようにすればよいのか	11
16. 次亜塩素酸ナトリウムの人体に対する影響は何か.....	11
17. 取扱い時の危害予防はどのようにすればよいのか	11
18. 救急処置はどのようにすればよいのか	12
19. 漏えい時の処置はどのようにすればよいのか	12
20. 次亜塩素酸ナトリウムの漏えい事故にはどのようなものがあるのか.....	12
参考文献.....	13

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っており、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ものであることから、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。

近年、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。

そこで、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。）に適合することが必要です。

次亜塩素酸ナトリウムの特に注意すべき薬品基準項目は、臭素酸と塩素酸です。

なお、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月から、水質基準項目（基準値0.6 mg/L以下）へ追加され、薬品基準についても現行基準値0.6 mg/L以下から0.4 mg/L以下（経過措置として、平成23年3月31日までの間は、0.5 mg/L以下）と強化されます。

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、pH12以上の淡緑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^{注)}を抑制するための水酸化ナトリウム（かせいソーダ）、食塩（水道用は4%程度以下のものがあります。）、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、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。

また、それらとともに水溶液中には少量の金属類が含まれます。金属類の多寡は、次亜塩素酸ナトリウムを製造する際の塩化ナトリウムの産地によって左右されることが多いのですが、含有される金属類は、製造時における精製によってほとんどが除去されます。

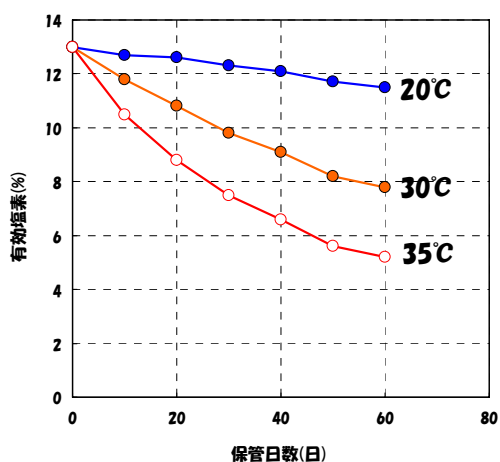
注) 次亜塩素酸ナトリウム溶液は不安定な物質であり、保存中に徐々に自己分解して塩化ナトリウムと酸素を生成します。その際、副反応として亜塩素酸ナトリウムを経て、塩素酸ナトリウムを生成します。

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)

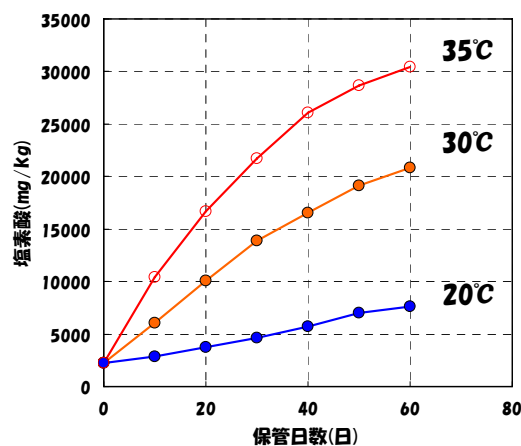
- ① 常温でも不安定な化合物で徐々に自然分解します。
- ② 日光、特に紫外線により分解が促進されます。
- ③ 温度の上昇とともに分解率は増加します。
- ④ 溶液中にコバルト、ニッケル、銅、鉄等の重金属及び塩類が存在すると著しく分解が促進されます。
- ⑤ 分解時には酸素を放出するので、分解時における気泡の発生によって注入不良事故等を引き起こすことがあります。
- ⑥ 遊離アルカリ（かせいソーダ）と硬度成分等とが反応して炭酸カルシウムの析出により、注入管内にスケールが付着し注入不良となる場合があります。
- ⑦ 強い酸化作用があります。そのため、金属類、繊維類のほとんどのものが腐食されます。耐食性の材料として優れたものは、チタン、ガラス、陶磁器、硬質塩化ビニール、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、フッ素樹脂、軟化塩化ビニール等です。ゴム類は耐食性が劣ります。
- 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。酸類との混触は絶対に避けてください。

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。下図に、有効塩素濃度の減少例と、塩素酸濃度の増加例を保管温度別に示しました。

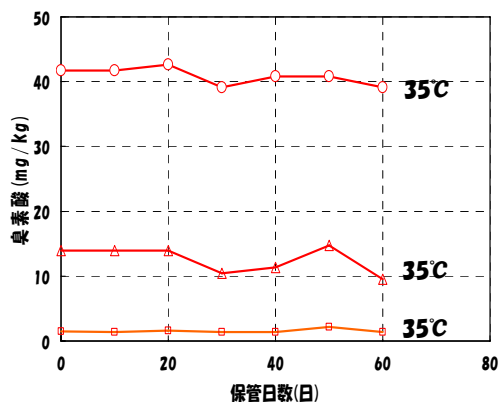


有効塩素濃度の経日変化



塩素酸濃度の経日変化

それ故、特に、原水にアンモニア態窒素が多く含まれるなどによって、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 1,000 mg/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。

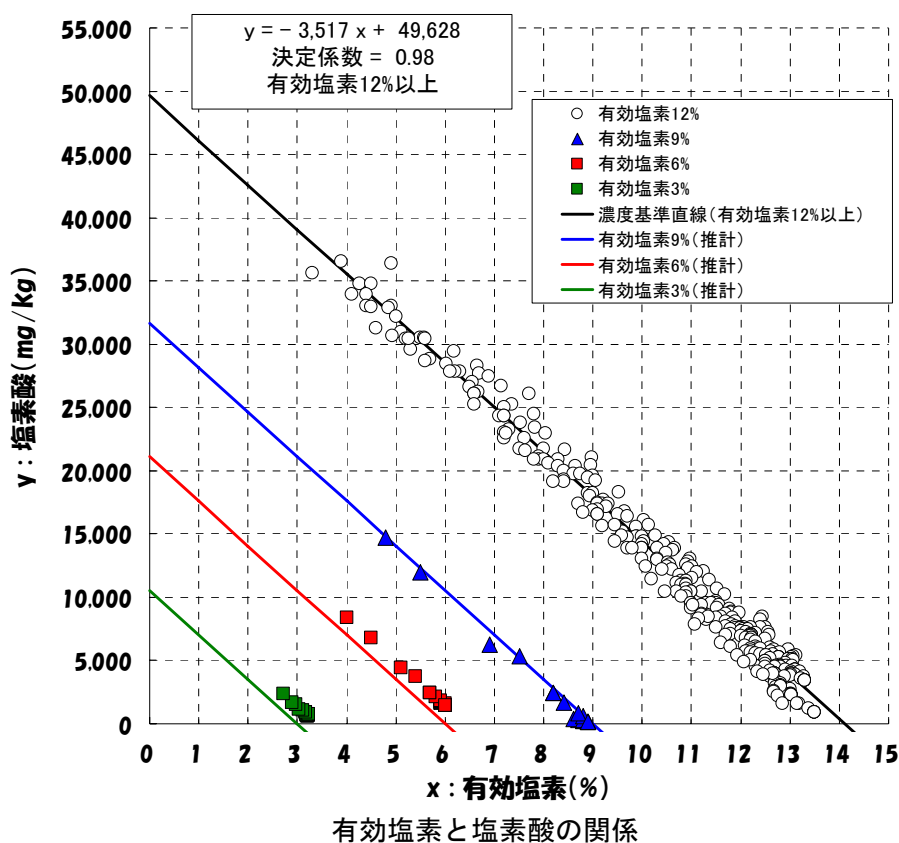


臭素酸の経日変化図

また、左図は臭素酸について、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、有効塩素濃度が減少した分、次亜塩素酸ナトリウムが増量注入されるため注意が必要です。

5. 有効塩素の分解と塩素酸の増加との関係はあるのか

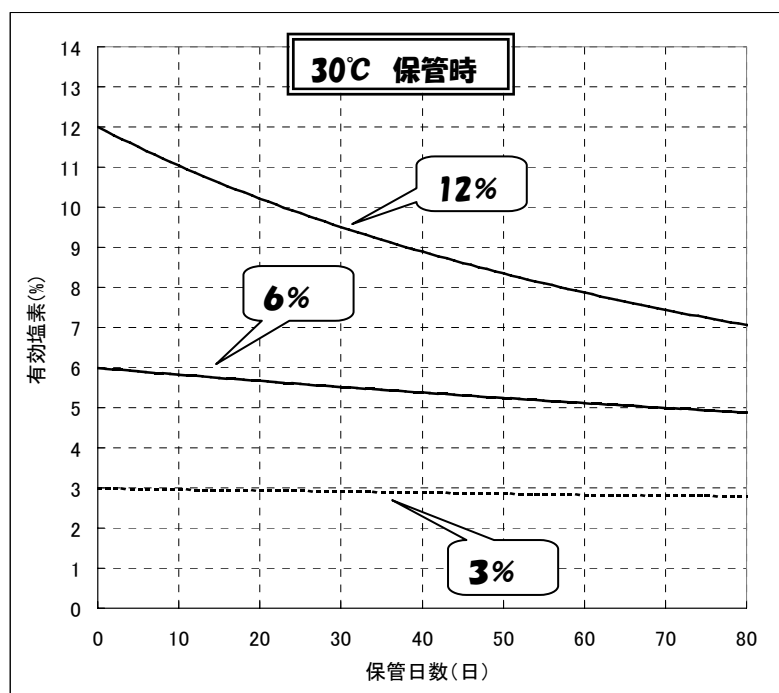
次亜塩素酸ナトリウムは時間とともに分解し、有効塩素は減少、塩素酸は増加します。その関係は、有効塩素が1%減少すると塩素酸が概ね3,500 mg/kg増加するといえます。分解速度は4. で示しましたが、温度の影響が大きく、有効塩素12%のものが10%に減少し、塩素酸が初期濃度よりも更に7,000mg/kg増加するまでの期間は、温度要件だけを考慮した場合30℃で保管すると約20日、20℃では約80日です。



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。

下図に濃度別に保管日数との関係を示しましたが、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。それ故、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。



有効塩素濃度の経日変化（計算値）

7. 現場における有効塩素等の簡易な測定方法はないのか

現在のところありません。次亜塩素酸ナトリウム中の有効塩素を測定する場合、現場において一番容易な方法は残留塩素比色法です。仮に、有効塩素 12 % のものをDPD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。DPD比色法では±0.1 mg/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。

また、塩素酸を現場で測定する簡易な方法はありません。

なお、有効塩素濃度が正確に測定できれば、比重などとの関係から塩素酸の状況を推測することは可能です（水道用次亜塩素酸ナトリウム 日本水道協会 JWWA K120：2008 参照）。

8. 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、(社)日本水道協会では、水道用の次亜塩素酸ナトリウムについて品質のよい順に一級、二級及び三級を設定しています。

一級品は（仮に、有効塩素 12.0 %、塩素酸 4,000 mg/kg、臭素酸 50 mg/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 10 ppm の場合でも、少なくとも 7 日後までは、塩素酸の薬品基準 0.4 mg/L 以下を確保できるものとしています。

また、二級品は、塩素としての最大注入率を 4 ppm 程度と想定して、塩素酸と臭素酸の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。

9. 購入にあたっての留意点は何か

当該浄水処理（塩素最大注入率や設備等）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、不純物である臭素酸濃度、塩素酸濃度及び食塩濃度は必ず明記してください。（社）日本水道協会の水道用次亜塩素酸ナトリウム一級品を前提とした仕様書の品質記載例を下表に示します。

表 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℃)		1.16 以下
塩化ナトリウム	%	4 以下

表 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℃)		1.08 以下
塩化ナトリウム	%	2 以下

10. 保管時の留意点は何か

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」として取り扱い方が重要です。分解を抑制する方法としては、低温（20℃以下が望ましい）保存が唯一最良の方策です。

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。まず、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。次に、屋内保管の場合は、風通しを良くしたり、エアコンによる室内冷却がいいでしょう。地下水の温度が20℃以下の場合は、これを利用した水冷も効果的です。

また、次亜塩素酸ナトリウムの分解を速める要因としては、溶液中の重金属等の不純物や、保管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。

11. 注入にあたっての留意点は何か

前述1. で示したとおり、薬品類においては、薬品基準を遵守することが必要です。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。

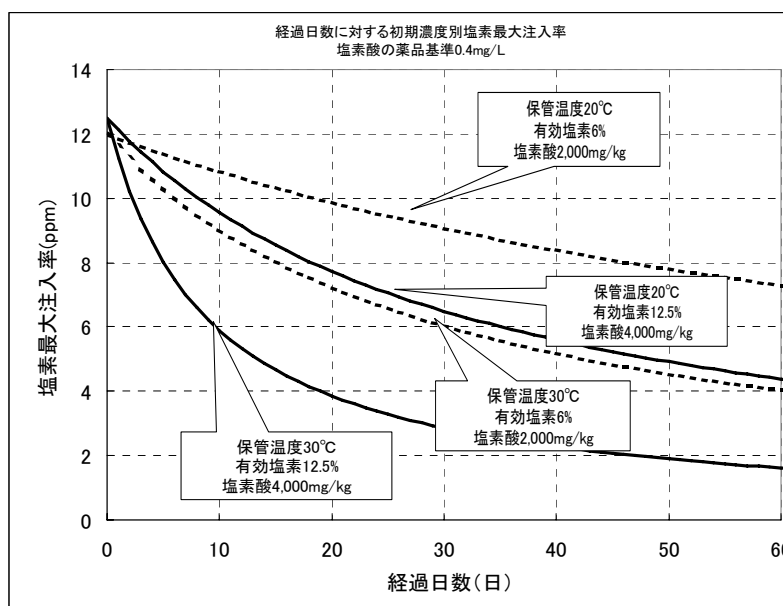
なお、次亜塩素酸ナトリウム中の塩素酸については、保管期間中に増加するため、その塩素酸濃度が最も上昇していると考えられる時点（有効塩素濃度は当初よりも減少している）において、次亜塩素酸ナトリウムの最大注入率を想定し、薬品基準に適合していることを確認することが大切です。

12. 次亜塩素酸ナトリウムは保管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4. 5. 6. で示しました。仮に、(社)日本水道協会の水道用次亜塩素酸ナトリウム一級品（有効塩素 12.5 %、塩素酸 4,000 mg/kg）が納入された場合、塩素酸の薬品基準 0.4 mg/L 以下を遵守するには、納入直後は塩素として 12.5 ppm 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 9.5 ppm、30 °C では 6 ppm となります。

また、濃度が約半分（有効塩素 6 %、塩素酸 2,000 mg/kg）のものでは、それぞれ、11 ppm と 9 ppm になります。

ただし、温度要件と濃度要件のみを加味した推測概算値です。



13. 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、出荷時までに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現段階で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（かせいソーダ）及び希釈水を原料とし、次亜塩素酸ナトリウムを製造している業者をいいます。

14. 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。

15. 使用不能となった次亜塩素酸ナトリウムの取り扱い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、一般的には脱塩素・中和して廃棄する方法と、そのままの状態産業廃棄物として業者に引き取ってもらう方法とがあります。しかし、浄水処理で使用不能となった次亜塩素酸ナトリウムでも、有効利用の観点から、含有塩素酸の影響が問題とならない分野で利用することが望ましいと考えます。

なお、下水道処理において利用可能と考えられますが、処理水の塩素酸濃度を高め、水道原水中に回帰する可能性を考慮する必要があります。

16. 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（かせいソーダ）に匹敵します。
酸性溶液と混合してpH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、塩素ガスを発生する危険性があります。
- 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おかされます。

17. 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、必要に応じてそれぞれ適当な保護具（マスク、ゴム手袋、ゴム長靴、ゴム衣、保護めがね等）を使用してください。

18. 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、速やかに医師の診断を受けてください。

19. 漏えい時の処置はどのようにすればよいのか

- ① 誤って酸と混合したときは、直ちに水酸化ナトリウム（かせいソーダ）、水酸化カルシウム（消石灰）等のアルカリ剤で中和してください。
- ② 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。

20. 次亜塩素酸ナトリウムの漏えい事故にはどのようなものがあるのか

次亜塩素酸ナトリウムが河川まで流出した例を以下に示します。

次亜塩素酸ナトリウムを貯留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經由し、**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、下流で臭気と魚のへい死が確認された。（平成 18 年度事故事例）

参考文献

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、日本水道協会
水道維持管理指針、日本水道協会(2006 年)
水道用次亜塩素酸ナトリウム、日本水道協会(JWWA K120:2008)
安全な次亜塩素酸ソーダの取扱い、日本ソーダ工業会(平成 18 年改訂)

次亜塩素酸ナトリウムの取扱い等の手引き(Q&A)

平成 20 年 3 月

編集

日本水道協会 水道用薬品等基準に関する調査委員会