

水道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意見募集の結果について

平成19年10月26日
厚生労働省健康局水道課

「水道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」について、平成19年5月2日から6月5日まで御意見を募集したところ、計13件（うち、水質基準に関する省令及び水道法施行規則の一部改正案に関するものは、5件、水質基準に関する規定に基づき厚生労働大臣が定める方法の一部改正案に関するものは、7件、その他1件）の御意見をいただきました。

お寄せいただきました御意見と、それらに対する当省の考え方は次のとおりです。
御意見をお寄せいただきました方々の御協力に厚く御礼申し上げます。

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意見募集の結果について

1 水質基準に関する省令及び水道法施行規則改正に関する御意見

番号	御意見	当省の考え方
001	<p>[意見] 専用水道については3ヶ月に1回行う消毒副生成物検査に含まれるという解釈でよいのか。 また、建築物衛生法の消毒副生成物にも追加されるのか。</p> <p>[理由] 当検査所では、建築物衛生法第4条に基づく検査も受託している関係上、塩素酸の追加の確認。</p>	<ul style="list-style-type: none"> 塩素酸の検査の回数については、改正内容の案としてお示ししたとおり「おおむね3箇月に1回以上（検査の回数を減らすことは不可。）。」とする考えです。なお、水道法第20条に基づく水質検査の実施に関する規定は、同法第34条により、専用水道の設置者にも準用されています。 今般の「水質基準に関する省令」等の一部改正の結果として想定される、水道法以外の法令に基づく諸規定の改正予定については、各法令の所管課にご照会ください。
002	<p>[意見] 1. 次亜塩素酸ナトリウム中の塩素酸について 次亜塩素酸ナトリウム中に含まれる塩素酸は、次亜塩素酸ナトリウムの経時変化（有効塩素分の分解）に伴って増加します。</p> <p>2. 弊社見解 (1) 次亜塩素酸ナトリウム中の塩素酸濃度抑制対策 ①室温が低く、日光の当たらない冷暗所での保存 ②6%程度に希釈した次亜塩素酸ナトリウムの使用 ③1回当たりの納入数量を少なくし、タンクイン後使い切るまでの期間を短くする ※上記対策①につきましては、コストの観点からもすべての浄水場での実施は難しいと推察されます。 ※上記対策②及び③につきましては、温室効果ガスの排出量増加へとつながります。京都議定書をはじめとした環境問題への取り組みと相反すると考えられます。 また、法律（省エネ法）の一部を改正する法律（平成17年法律第93号）が平成18年4月1日から施行され、一定規模以上の輸送事業者（特定輸送事業者）、一定規模以上の荷主（特定荷主）に対し、省エネルギー計画の策定、エネルギー使用量の報告の義務付け等の輸送に係る措置が新たに導入されており、物流面からの環境への配慮も必要となります。</p> <p>(2) 規格値 水道基準項目塩素酸「0.6mg/L以下」から、薬品中の塩素酸濃度は納入時点で水道水中で10分の1の0.06mg/L相当の品質を要求されることと推測されますが、当規格品の提供は、技術的に難しいと考えます。</p> <p>3. 結論 薬品製造業者といたしましては、薬品の品質保証責任は各浄水場への納品時点までと考えます。 また、コスト面及び環境面への負荷を考えますと、当該規格の新設につきましてはお見送りいただきたくお願い申し上げます。</p>	<ul style="list-style-type: none"> 塩素酸については、人の健康に対する悪影響を生じさせないという観点から水質基準とすべきとしたものであり、ご提出いただいた意見を理由に基準設定を見送ることは適切ではなく、全ての関係者が水道水中の塩素酸濃度の低減に向けた取り組みを行うことが必要と考えます。 水道水中の塩素酸濃度の低減を図るためには、水道事業者においては、次亜塩素酸ナトリウムの低温・遮光管理及び受け入れ単位の縮小、清浄な貯蔵タンクの使用、初期塩素酸濃度が低い次亜塩素酸ナトリウムの購入に努めていただく必要があり、また、次亜塩素酸ナトリウムの製造者には、初期塩素酸濃度の低減と納入単位の縮小に努めていただく必要があると考えております。 なお、水道法第5条に基づくいわゆる薬品基準については、現在、塩素酸は「0.6mg/L以下であること。」とされているところですが、今後速やかに必要な見直しを行います。

番号	御意見	当省の考え方
003	<p>[意見]</p> <ul style="list-style-type: none"> ・弊社で製造後、ローリーで納入しているユーザーの中にはポリ容器に小分けしているお客様も含まれます（小分け業者）。次亜塩素酸ソーダ中の塩素酸が経時変化で徐々に増加していくことを考えると、（特に夏場、温度管理のできない倉庫等での保管）メーカー出荷時に基準をクリアしても末端のユーザーに届く頃には基準値をオーバーしてしまう可能性が否定できません。最大注入率の見直しも合わせてお願いします。 ・上水道殺菌を目的としてお使いになられる浄水場のお客様の中には経時変化を考慮し、短期間で使い切る事を目的に、既に弊社出荷時のロットを半分にできないだろうかと打診してきているお客様もあります。省エネ法等の規制からロットの増量をお願いしている最中逆行していると感じます。ユーザーへの指導もお願いしたく（低温での保管・希釈して保管する等）思います。 	002に同じ

番号	御意見	当省の考え方
004	<p>[意見] 今回の水質基準については、それを満足できない地域や、水道事業者が存在すると考えられ、塩素酸の水質基準化については、慎重を期す必要があると考える。</p> <p>[理由] 当社は次亜塩素酸ナトリウムのメーカーです。 次亜塩素酸ナトリウムの製造されてから、出荷・水道事業者へ納入されるまでの経緯は、概ね以下のとおりと考えています。 ケース①は、当社の工場内タンクから、直接出荷し、当社の納入先に納入するケース。※小分け業者を経由するかどうかで、2種類に分けられる。 ケース②は、当社の工場内タンクから、外部の（例えば関西地区）のタンクへ船で輸送し、そこから当社の納入先に納入するケース。（なお、当社は小分け業者からの先の出荷先は把握していない。従い、小分け業者から水道事業者へのお荷があるかどうかも把握はしていない。） 塩素酸は、経時変化し、また、特に夏場などの高温時にその経時変化が大きくなる。従い、塩素酸が水質基準になり、基準値が0.6mg/Lであれば、上記のケース②すなわち、一度外部タンクを経由するケースやケース①-2すなわち小分け業者を経由するケースでは、納入時点で基準値をオーバーするような次亜塩素酸ナトリウムが納入され、水質基準を満足できない可能性があると考えられる。 この対応として、次亜塩素酸ナトリウムメーカーが取る、あるいは求められる方法として製造時の次亜塩素酸ナトリウム中の塩素酸濃度を低減する事が上げられる。 すでに一部市場には、ハイグレード（HG）品として、塩素酸を低減した次亜塩素酸ナトリウムを上市しているメーカーもあるが、塩素酸が経時変化すること考慮すると、外部タンクを経由する納入形態ではHG品と言えども経時変化には耐えられず、今回新たに設定される水質基準を満足できる次亜塩素酸ナトリウムが日本全国に供給可能な状況にはなっていないと考える。 また、小分け業者を経由する場合の経時変化についても、HG品とは言え基準値を満足できない可能性があると考える。 ※なおHG品には、塩素酸も低減するタイプと、臭素酸のみ低減するタイプの2種類があり、塩素酸も低減するHG品はさらに限定される。</p> <p>このため、今後、各地で上記のHG品を製造することが求められると思われるが、塩素酸を低減するタイプでないという意味がない事は当然として、基本的にHG品製造のためには設備投資が必要で、経済性の考慮の結果、対応しないメーカーも存在すると思われる。また、工場のその他の事情（例えば敷地の問題）で、対応自体が物理的に無理なケースなども考えられる。（なお、投資した場合は、製品価格への転嫁が必要となる。） 従い、製造時の次亜塩素酸ナトリウムの塩素酸濃度を低減する対応では、今回の水質基準をクリアできない地域や小規模の事業者などが残る可能性があると考えられる。なお、納入した後の、水道事業者の納入タンクでの経時変化も考慮すると、その可能性はさらに大きくなると考えられる。 また、その他の対応として、①次亜塩素酸ナトリウムの納入ロットの細分化、②保管・輸送時の保冷対応などが、次亜塩素酸ナトリウムのメーカーに求められる可能性もあると考えられるが、納入ロットの細分化については、運賃コストアップやローリー不足を招く可能性もある、また、地球規模で求められているCO2削減にも逆行すると考える。保冷対応については、現状以上の対応、例えば船の保冷化などは投資規模が大きすぎて不可能と考える。</p>	002に同じ

番号	御意見	当省の考え方
005	<p>1. 当水道事業の浄水における塩素酸の状況 当水道事業は、その水源を深層地下水にもとめており、原水水質は変動が少なく安定していて、比較的良好ですが、アンモニア態窒素、鉄、マンガン、色度が高いという特徴をもっています。 浄水場ではそれらを処理するために前塩素処理を行っています。アンモニア態窒素が高いために塩素の注入量が多くなり、また、注入する次亜塩素酸ナトリウムに含まれている塩素酸濃度が納入時にすでに高い状態であるため、浄水に塩素酸が水質管理目標設定項目の目標値以上に検出される状態にあります。</p> <p>2. 対応策の検討 前項の状況を受けて、当水道事業では対応策を検討しているところですが、有効な対応策が見出せないでいます。 以下にいままで検討したことを記載します。</p> <p>① 高品質の次亜塩素酸ナトリウムに変更する 次亜塩素酸ナトリウムを購入している製造元（メーカー）に、塩素酸含有量の低いより高品質の製品を購入できないか問い合わせしました。 しかし、メーカーではそのような製品がなく、さらに、これからも製造工程を改良して、品質改良をする予定はないとの回答を得ました。 また、現在製造している次亜塩素酸ナトリウムは製造工程を少し改善し、以前より塩素酸濃度は減少しているが、それでも 4,000～5,000mg/Lの含有量であるとの報告を受けました。 当地域内では、次亜塩素酸ナトリウムを製造、供給しているのはこのメーカー1社しかなく、他に購入できる場所がありません。 次に、当水道事業に関わる水処理企業などに当地域外で製造している高品質の次亜塩素酸ナトリウムを移送して持ってくるか問い合わせしたところ、製造元では、製品の移送時における品質維持が困難であることから、当地域には移送できないとの回答を得ました。 以上のことから、現状では高品質の次亜塩素酸ナトリウムを手に入れる方法がない状況にあります。</p> <p>② 保存方法の検討 塩素酸は、次亜塩素酸ナトリウム内の次亜塩素酸が酸化されて生成することがわかっており、室温程度の温度でも長く保存すればするほどその濃度が増加していくことから、室温を低温状態にする、保存期間を短くするなどの保存方法の改善を検討しています。 しかし、塩素酸濃度が納入時にすでにかなり高い値となっていることから、有効な手段になるとは考えられない状況です。</p> <p>③ 水質処理方法の変更 当水道事業で次亜塩素酸ナトリウムの注入量が多くなる原因はアンモニア態窒素が多く含まれていることにあります。そこで、このアンモニア態窒素を処理する別の方法として生物処理があることから、今ある施設を変更し、生物処理を用いた処理方法を導入することが対応策として考えられると思います。 しかし、変更には多大な費用と時間を要することや現状の浄水場の敷地、スペースが狭いことから大幅な変更をする余裕がないなど、非常に困難な状況にあります。</p> <p>以上のとおり、当水道事業が「塩素酸」の水質基準改正にあたって多大な困難に遭遇することをお察しいただき、次亜塩素酸ナトリウムの製造元に、塩素酸含有量の低い次亜塩素酸ナトリウムの生産に積極的に取り組むように、また、品質の良い製品を購入できる流通体制が構築されるように導いてくださいますようお願い申し上げます。 また、塩素酸の基準を満たすためには新たな設備投資や施設改修等が必要となることもあり、その場合、困窮する水道事業会計をさらに圧迫し、健全な経営をむずかしくすることから、助成や補助といった措置も考えていただけるよう、切にお願い申し上げます。</p>	002に同じ

2 検査方法に関する御意見

番号	御意見	当省の考え方
006	<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>
007	<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>	006に同じ
008	<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>	006に同じ
009	<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>006に同じ</p>

番号	御意見	当省の考え方
010	<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ため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℃以下で抑えられる（5℃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℃）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>	009に同じ

番号	御意見	当省の考え方
011	<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>006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>
012	<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。 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、分析時間を長くする必要があり、陰・陽イオンの同時分析が難しくなる。</p>	<p>009に同じ</p>

3 その他御意見

番号	御意見	当省の考え方
013	<p>[意見]</p> <p>①過去の0.1mg/L以上の基準からは進歩であるが、全国一律の基準では不満である。塩素酸の添加量は限りなくゼロが望ましい。</p> <p>②■■地方の水道水源で細菌の検出は無きに等しく。海水浴場の検査からも殆どがAAと認定されており、細菌汚染の実情は限りなくゼロに等しい。0.6mg/L以下も塩素酸を添加する必要性が認められない。</p> <p>③塩素酸を添加することにより、送水管・調理機器の劣化が早い。塩素の悪臭で沸騰しなければ飲用に供することに躊躇する。</p> <p>④最近プラスチック製品はもとより、フッ素加工品の劣化が早い。塩素酸に起因すると考えられる。プラスチック素材や有機フッ素が食品に溶解していると考えられ、人体に重大な悪影響が懸念される。</p> <p>⑤塩素は明らかに毒物であり、緩速ろ過以外の水道水の浄水方法に重大な欠陥があるので、浄水方法は塩素酸を必要としない浄水方式に変更を求める。</p> <p>⑥特に■■市は膜ろ過方式を推進しているが、現在より塩素を多用する可能性は否定できない。膜が溶解し水道水に混入する。塩素により劣化するのは避けられない。当然水道水に悪影響を及ぼすのは当然の帰結である。健康被害が起きる可能性が高まる。市民は膜ろ過で高負担となる。</p> <p>⑦早々に、膜ろ過の許認可を取り消し、白紙検討をするよう指導していただきたい。■■市水道での大腸菌の検出は稀である。市民は現状の水道水で充分満足している。強いて浄水場を建設するなら緩速ろ過が最善である。</p> <p>⑧■■の塩素酸添加基準は水源で上限0.2mg/Lに願いたい。塩素酸を多用するからノロウイルスなど次々と新たな病原菌が発生するのではないか。実際は塩素消毒など不要である。</p>	<p>・このほか、今回の意見を募集した改正案に関するもの以外の御意見として、浄水処理において塩素酸を添加すべきでない、塩素消毒は不要、等の御意見（1件）が提出されましたが、浄水処理において塩素酸を水道用薬品として意図して添加することは行われていません。また、塩素を安全性が確認されている範囲で使用することは、病原生物による疾病を未然に防止する観点から必要ですので、申し添えます。</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1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。

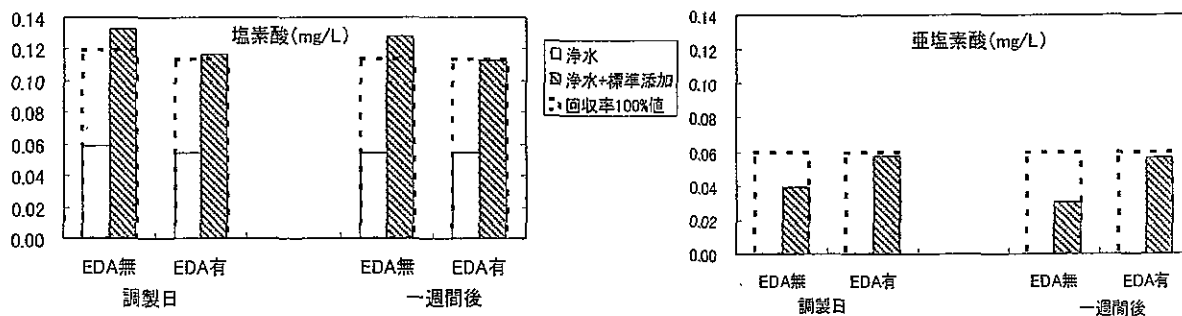


図-1 浄水への塩素酸及び亜塩素酸の添加回収実験

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。

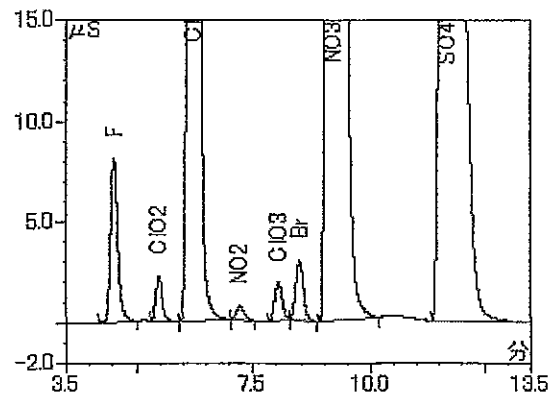


図-2 EDA添加試料のクロマトグラム例(浄水に標準添加)
分離カラム: Ion Pac AS-19

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。

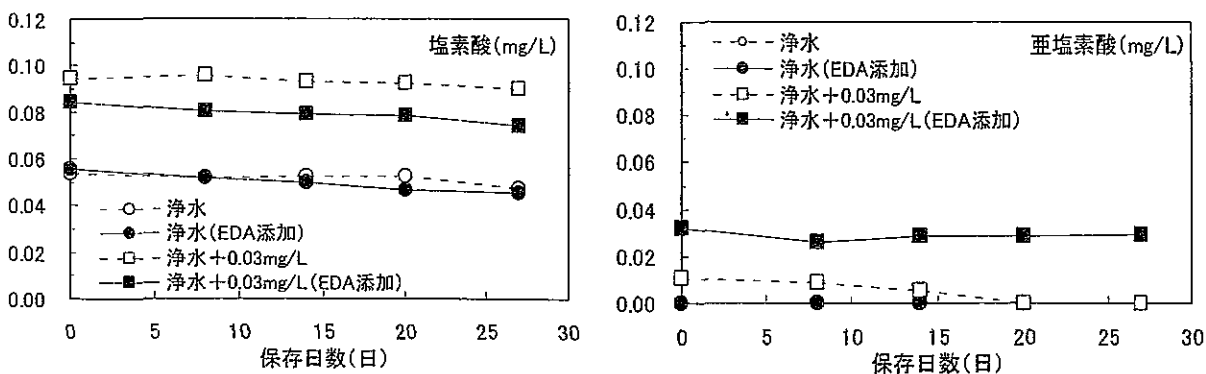


図-3 浄水及び標準添加した試料の保存による濃度変化

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。

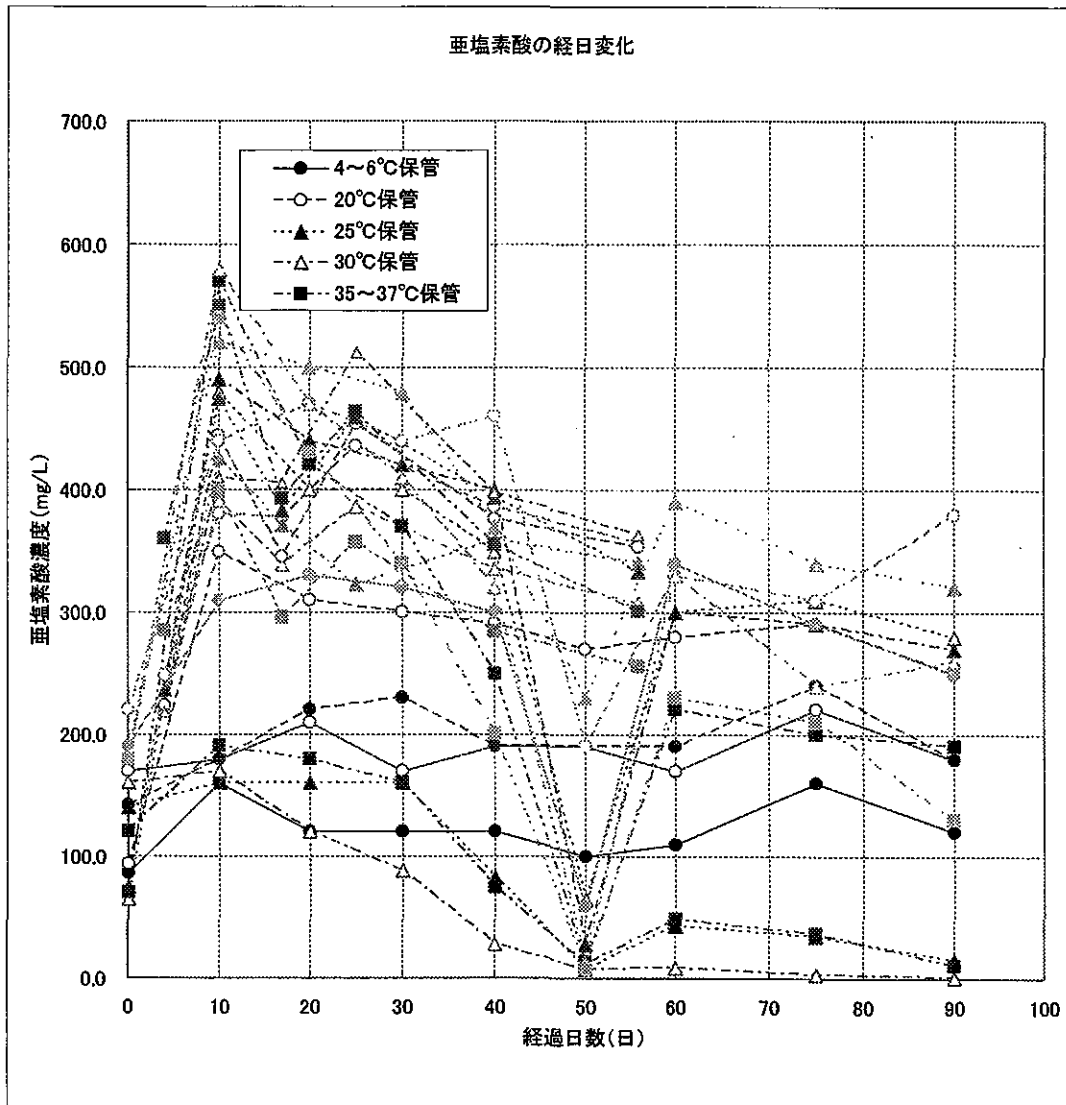


図 1-3 亜塩素酸の保管温度別経日変化 (有効塩素 12%)

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)

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

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