

平成 29 年度厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
小規模水供給システムの安定性及び安全性確保に関する統合的研究
（H29-健危-一般-004）
分担研究報告書

小規模水供給システムへの導入を考慮した塩素系消毒剤の反応特性の比較

研究代表者	浅見 真理	国立保健医療科学院	生活環境研究部
研究分担者	島崎 大	国立保健医療科学院	生活環境研究部
研究協力者	越後 信哉	国立保健医療科学院	生活環境研究部
	阿部 功介	国立保健医療科学院	生活環境研究部

研究要旨：

現在日本では、高齢化及び人口減少、過疎化の影響により、飲料水供給施設や給水人口が減少している簡易水道等において、施設を適切に維持管理することが難しい状況にある。例えば、人口が減少し使用水量が減少している地域では薬剤の使用量が減り、使用期限を超過することがある。一般的な塩素系消毒剤としては次亜塩素酸ナトリウム溶液（以下、次亜）、液化塩素及び次亜塩素酸カルシウムがあり、多くの場合、次亜が使用されている。定期的な補充及び短期間での使用が要求される次亜に代わり、水道以外の分野においても使用実績のある塩素系消毒剤等に注目し、それぞれの消毒剤の消毒副生成物、消毒持続性を明らかにすることで、小規模水供給システムの安全性向上に資することを目的として研究を行った。

遊離残留塩素濃度の減少量が等しければトリハロメタンやハロ酢酸の生成量は各種消毒剤毎にほぼ同等であった。水電解次亜発生装置による次亜生成過程（電解中）において、トリハロメタンやハロ酢酸は生成していなかったが、塩素酸は増加するので、電解を繰り返す場合の塩素酸濃度の上昇には注意が必要である。現場の特性に応じて保存性、徐溶性、速溶性、使用性等の観点から消毒剤の検討を行うことが重要である。

A．研究目的

現在日本では、高齢化及び人口減少、過疎化の影響により、飲料水供給施設や給水人口が減少している簡易水道等において、施設を適切に維持管理することが難しい状況にある。例えば、人口が減少し使用水量が減少している地域では薬剤の使用量が減り、使用期限を超過することがある。一般的な塩素系消毒剤としては次亜塩素酸ナトリウム溶液（以下、次亜）、液化塩素及び次亜塩素酸カルシウムがあり、多くの場合、次亜が使用されている。しかし、次亜は有効塩素の高いものほど不安定で、貯蔵中に有効塩素が減少し、塩素酸が生成しやすい。また、消毒のために塩素を注入すると、水中で有機物と反応し、トリハロメタン（以下、THM）や、ハロ酢酸（以下、HAA）などの有機ハロゲン化合物が生成する。これらを踏まえ、定期的な補充及び短期間での使用が要求される次亜に代わり、水道以外の分野においても使用実績のある塩素系消毒剤等に注目し、それぞれの消毒剤の消毒副生成物（DBP）、消毒持続性を明らかにすることで、小規模水供給システムの安全性向上に資することを目的として研究を行った。

B. 研究方法

次亜塩素酸ナトリウム溶液、粉や固形の消毒剤、水電解次亜発生装置について検討を行った。

(1) 塩素処理

消毒剤として表1に示す塩素系消毒剤を用い、このほかに水に含まれる塩化物イオンを電気分解することによって得られる次亜(以下、電解次亜)(表2)を用いて、遊離残留塩素の測定を行った。実験は超純水にフミン酸ナトリウム(Aldrich製)、リン酸緩衝液を添加し、模擬原水(TOC, 1 mg/L; pH, 7.0)を調製、これらに各消毒剤を初期の目標値が遊離残留塩素 1.5 mg/Lとなるように注入し、測定時間(t=0, 24, 48, 72, 168 h)ごとに採水し、遊離残留塩素, THM, HAA, 塩素酸の測定を行った。

表1 本研究で使用した消毒剤

主成分	有効塩素
次亜塩素酸ナトリウム溶液	有効塩素12%
トリクロイソシアヌル酸(TCCA)	純度97%
ジクロイソシアヌル酸ナトリウム(SDIC)	-
次亜塩素酸カルシウム(さらし粉)	有効塩素60%

表2 水電解次亜発生装置仕様(電解次亜)

電極	チタン製(特殊コーティング)
電源	AC 100V 50/60Hz
DC 出力	約20W

(2) 分析方法

遊離残留塩素についてはDPD滴定法, THMについてはP&T-GC/MS法, HAAと塩素酸については, LC-MS/MS法を用いて測定を行った。

C. 研究結果及びD. 考察

(1) 遊離残留塩素の消費速度

遊離残留塩素について、各消毒剤ともほぼ同様の濃度変化を示した(図1)。初期消費量についてもほぼ同量であり、t=24 hから緩やかになる点も同様であった。一次速度式^{1), 2)}を用いて、各消毒剤の回帰直線を求め、各回帰直線に差があるかt検定を行ったところ、有意水準5%で差があるとはいえなかった。

(2) 消毒副生成物の生成特性

クロロホルム濃度の測定を行った結果を図2に示す。本研究では、模擬原水中に臭素がほぼ含まれていないことや、THMの中でも検出されることが多い等の理由でクロロホルムのみを議論する。ThomasのSlope法の各回帰直線に差があるかt検定を行ったところ、有意水準5%で差があるとはいえなかった。よって、各消毒剤におけるクロロホルム生成量も差があるとは言えないと考えられた。また、遊離残留塩素濃度減少量に対するクロロホルム生成量はどの消毒剤についてもほぼ同一の直線関係にあった。HAAについても同様に消毒剤間の差は見られなかった。

次亜と電解次亜では、塩素酸が検出されたが、その他の消毒剤ではほとんど検出されなかった。また、各消毒剤とも、添加直後の濃度から変化は認められなかった。さらに、水電解次亜発生装置による、電解中の遊離残留塩素濃度や塩素酸濃度の経時変化を追跡した。電解中の遊離残留塩素濃度は、ある程度の濃度からはほぼ一定となる傾向を示すが、塩素酸濃度は電解中では上昇する傾向がみられた。遊離残留塩素濃度と塩素酸濃度が線形に変化すると仮定すると、遊離残留塩素濃度を0.1 mg/L上昇させるまでに塩素酸濃度が約50 µg/L上昇することが分かった。

以上、(1), (2)を踏まえて考察する。本研究ではフミン酸を有機物として用い比較的高いTOC濃度及び塩素濃度条件で長い接触時間の実験を行ったが、いずれの消毒剤もほぼ同様のDBPの生成量であり、7日で水質基準値と同等程度となる場合があった。これは流量が当初の設定よりも低下した施設において水が長時間滞留する場合等には、水質基準値を超過する可能性を

示している。よって、実際には水の需要量を精査し、適切な管理方法を設定することが重要となる。また、水電解次亜発生装置は現地で次亜を生成することができるが、利用にあたっては塩素酸の発生には注意が必要である。本研究結果と既存の研究等³⁾から、次亜の使用量が少なく、長期間の保存が必要とされ、消毒剤の品質の低下が懸念される場合は低濃度の次亜や固形の塩素剤、電解次亜を使用し、消毒剤の品質の低下を抑えることなども対策の選択肢として考えられる。

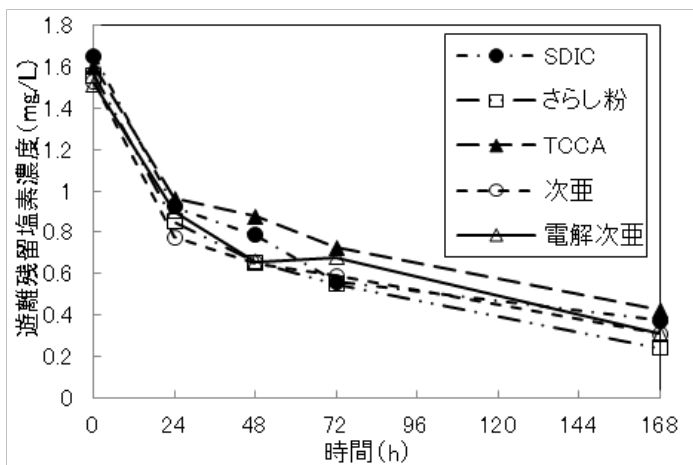


図1 各消毒剤の遊離残留塩素濃度の経時変化

E. 結論

THM, HAA 濃度の測定の結果、遊離残留塩素濃度の減少量が等しければ DBP (THM, HAA) の生成量は各種消毒剤毎に極端に異なるわけではない。水電解次亜発生装置による次亜生成過程(電解中)において、THM, HAA は生成していない。ただし、塩素酸は増加するので、電解を繰り返す場合の塩素酸濃度の上昇には注意が必要である。遊離残留塩素濃度の減少量が等しく、DBP の生成量が変わらないのであれば、現場の特性に応じて保存性、徐溶性、速溶性、使用性等の観点から消毒剤の検討を行うことが重要である。

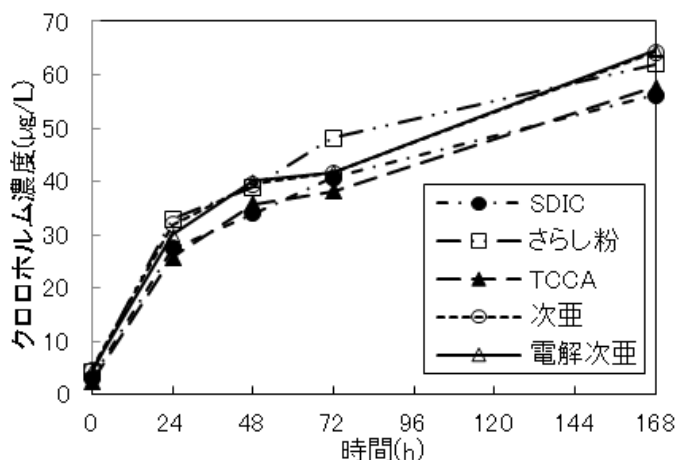


図2 各消毒剤のクロロホルム濃度の経時変化

【参考文献】

- 1) 中西弘, 水道施設の塩素処理に関する研究, 水道協会雑誌, 第 386 号, pp.47-60 (1966)
- 2) 後藤圭司, 配水管網における水質変化(), 水道協会雑誌, 第 571 号, pp.51-65 (1982)
- 3) 淵上和弘, 貯蔵時における次亜塩素酸ナトリウムの品質管理, 水道協会雑誌, 第 864 号, pp.10-24 (2006)

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

阿部功介，坂倉潤哉，皆田明子，越後信哉，浅見真理，島崎 大，秋葉道宏．小規模水供給システムへの導入を考慮した塩素系消毒剤の反応特性の比較．（発表予定）

G. 知的所有権の取得状況

なし