

浄水施設での対応が困難な物質について

本資料は、現在、厚生労働科学研究「水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究」において検討中の事項である。

平成 24 年 5 月の利根川ホルムアルデヒド前駆物質水質汚染事故では、一時的に大量のヘキサメチレンテトラミン（HMT）が公共用水域に排出されたことにより、塩素処理によってホルムアルデヒドを生成し、水道水の供給に支障を生ずる事態となった。HMTは水に溶けやすいことから、浄水施設において活性炭による吸着除去が難しい。

このような浄水施設での対応が困難な物質については、水源に流入することにより直ちに給水への支障を生ずる恐れがあるため、まずは公共用水域への流入がないよう対策が講じられることが重要である。

今後の水質事故対策等に役立てるため、浄水施設での対応が困難な物質を抽出し、関連する情報と共に明示する。

1. 検討の対象とした物質

水道水については水道水質基準が、公共用水域については水質汚濁に係る環境基準が、それぞれの項目の検出状況や毒性等を踏まえて定められている。今回の事故の原因物質であるHMTはこれらの基準項目ではないが、凝集沈殿処理や活性炭吸着による処理が困難であり、浄水施設における塩素処理に伴い、水道水質基準項目であるホルムアルデヒドに化学変化する点が特徴的である。

今回と同様の事故発生を防止するため、流出した場合に浄水施設での対応が困難な物質に関する知見を収集することとした。対象となる物質の抽出にあたっては、消毒副生成物前駆物質そのものの物性や、水質事故の実績を踏まえ、以下のいずれかに該当する物質を対象とした。

- ① 「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」（平成 11 年 7 月 13 日法律第 86 号。以下「P R T R 法」という。）第 1 種指定化学物質のうち、その化学構造から塩素処理により、アルデヒド類を比較的高効率で生成する可能性があるもの
- ② P R T R 法第 1 種指定化学物質以外であって、文献情報からアルデヒド類の生成が確認されているもの
- ③ 浄水処理により生成する副生成物（アルデヒド類以外）が、水道水質基準の超過又は性状の異常を生じる可能性のある物質
- ④ その他、水質汚濁防止法の有害物質及び指定物質以外の項目で、過去に水質事故の原因となった物質

2. ホルムアルデヒドを生成しやすく浄水処理が困難な物質

検討の対象とした物質のうち、ホルムアルデヒドを高効率で生成する可能性が疑われる物質については、構造が比較的単純で塩素との反応性が高いと考えられる物質を対象に、塩素との反応実験によるホルムアルデヒド生成能の検討を行った。

(1) P R T R 法第 1 種指定化学物質の実験結果

ホルムアルデヒド生成実験を行った P R T R 法第 1 種指定化学物質 5 物質のうち、ホルムアルデヒド生成実験においてその重量の 20%以上のホルムアルデヒドを生成した物質を表 1 に示す。なお、ジメチルアミン（124-40-3）及びメチルアミン（74-89-5）は、今般の生成実験ではホルムアルデヒドを生成しなかった。

表1 P R T R法第1種指定化学物質のうちホルムアルデヒドを生成しやすい物質

| 前駆物質名 | CAS No | 対水溶解度 | ホルムアルデヒド生成率 (実験による平均重量生成率%) |
|---------------------|----------|--|--------------------------------|
| ヘキサメチレンテトラミン (HMT) | 100-97-0 | 895 g/L (20℃) | 約9割 |
| 1,1-ジメチルヒドラジン (DMH) | 57-14-7 | 1,000 g/L (推定値) | 約4割 |
| N,N-ジメチルアニリン (DMAN) | 121-69-7 | 1.45 g/L (25℃) (アルコール、クロロホルム、エーテル、アセトン、その他、多くの有機溶剤によく混和する。) | 約2割 |

(2) P R T R法第1種指定化学物質以外の物質の実験結果

また、いくつかのP R T R法第1種指定化学物質以外のアミン類についてホルムアルデヒド生成実験を行ったところ、表2に示す物質はその重量の20%以上のホルムアルデヒドを生成した。

表2 P R T R法第1種指定化学物質以外のホルムアルデヒドを生成しやすい物質

| 前駆物質名 | CAS No | 対水溶解度 | ホルムアルデヒド生成率 (実験による平均重量生成率%) |
|-----------------------|-----------|-------------------|--------------------------------|
| トリメチルアミン (TMA) | 75-50-3 | 890 g/L (30℃) | 約6割 |
| テトラメチルエチレンジアミン (TMED) | 110-18-9 | 10 g/L (20℃) | 約5割 |
| N,N-ジメチルエチルアミン (DMEA) | 598-56-1 | 345 g/L (25℃、推定値) | 約2割 |
| ジメチルアミノエタノール (DMAE) | 108-01-0 | 水と混和する。 | 約2割 |
| 1,1-ジメチルグアニジン (DMGu) | 6145-42-2 | 1.62 g/L (20℃) | 約2割 |

表1及び表2に示す物質のほとんどは対水溶解度が高いことから、浄水施設での活性炭吸着が難しいと考えられる。有機溶剤によく混和する1物質については、ともに流出する有機溶剤との組み合わせによって活性炭吸着性が異なる可能性がある。

なお、表1及び表2は、今般ホルムアルデヒドの生成実験を行った結果であり、生成実験を行わなかった物質の中にも同程度のホルムアルデヒドを生成する物質が存在する可能性があることに注意が必要である。

3 ホルムアルデヒド以外の副生成物を生成しやすい物質

塩素処理やオゾン処理により水道水質に影響する副生成物を生成しやすいとの知見が得られた物質や、過去に副生成物による水質事故の事例がある物質を、副生成物毎に表3に示す。

表3 浄水処理によってホルムアルデヒド以外の副生成物を生成しやすい物質の例

| 副生成物 | | 水道への影響 | 前駆物質の例 | | |
|--------------------------------|-----------|---|---|-------------------------------|------|
| 名称 | CAS No | | 物質名 | CAS No | PRTR |
| アセトアルデヒド | 75-07-0 | 要検討項目（目標値なし） <塩素処理> | トリエチルアミン | 121-44-8 | ○ |
| | | | 2-（ジエチルアミノ）エタノール | 100-37-8 | ○ |
| | | | ジエチルメチルアミン | 616-39-7 | — |
| クロロホルム | 67-66-3 | 水質基準項目（0.06mg/L以下） <塩素処理> | アセトンジカルボン酸 | 542-05-2 | — |
| | | | 1,3-ジハイドロキシルベンゼン（レゾルシノール） | 108-46-3 | — |
| | | | 1,3,5-トリヒドロキシベンゼン | 108-73-6 | — |
| | | | アセチルアセトン | 123-54-6 | — |
| | | | 2'-アミノアセトフェノン | 551-93-9 | — |
| 3'-アミノアセトフェノン | 99-03-6 | — | | | |
| 臭素酸 | 7789-31-3 | 水質基準項目（0.01mg/L以下） <オゾン処理> | 臭化物 | | — |
| ジブロモクロロメタン | 124-48-1 | 水質基準項目（0.1mg/L以下） <塩素処理> | | | |
| ブロモジクロロメタン | 75-27-4 | 水質基準項目（0.03mg/L以下） <塩素処理> | | | |
| ブロモホルム | 75-25-2 | 水質基準項目（0.09mg/L以下） <塩素処理> | | | |
| N-ニトロソジメチルアミン（NDMA） | 62-75-9 | 要検討項目（0.0001mg/L以下） <オゾン処理> | ジメチルヒドラジン類（4,4'-ヘキサメチレンビス（1,1-ジメチルセミカルバジド）（HDMS）、1,1,1',1'-テトラメチル-4,4'-（メチレンジ- <i>p</i> -フェニレン）ジセミカルバジド（TMDS）等） | 69938-76-7 85095-61-0 等 | — |
| 臭気 | - | 水質基準（異常でないこと） 水質管理目標設定項目（臭気強度（TON）3以下） | 3,5-ジメチルピラゾール | 67-51-6 | — |
| | | | シクロヘキシルアミン | 108-91-8 | — |
| クロラミン類 ※トリクロラミン(10025-85-1) | | 異臭味、塩素消費量増 | アンモニア類 | | — |
| | | | アミン類 | | 一部 |

4 水質事故の原因となったことがあるその他の物質

流出した物質自体が原因となり、取水停止や給水停止に至る事例も多数発生している。過去に事業場やタンクローリー等から排出され、水質事故の原因となったことがある主な化学物質を表4に示す。

表4 事故原因となったことがある物質

| 浄水処理における障害等*1 | | 物質名 | CAS No |
|---------------------|-------------------------|----------------------|-------------|
| 要検討項目 目標値超過 | 過塩素酸 (0.025mg/L) | 過塩素酸類 | 7601-90-3 等 |
| | TBTO (0.0006 mg/L : 暫定) | 有機スズ化合物 (材木防腐剤) | 688-73-3 等 |
| 水道水質基準 (性状項目) 超過 | pH 値 (5.8 以上 8.6 以下) | セメント灰汁 | — |
| | 色度 (5 度以下) | 蛍光塗料、染料 | — |
| | 臭気 (異常でないこと) | ナフタレン | 91-20-3 |
| | | 油類 | — |
| | | フェニルメチルエーテル | 100-66-3 |
| イソ吉草酸メチル | 556-24-1 | | |
| 臭気、油膜等を形成する可能性がある*2 | アクリル酸 2-エチルヘキシル | 103-11-7 | |
| 表面膜等を形成する可能性がある*2 | ポリアクリル酸ブチル | 9003-49-0 | |
| 塩素消費量増加 | | アンモニア類 (含、重炭酸アンモニウム) | 1066-33-7 |
| | | チオ硫酸ナトリウム | 7772-98-7 |
| | | スルファミン酸*3 | 5329-14-6 |

*1 浄水処理における障害等として、水質汚濁防止法に基づく有害物質、指定物質そのものの水道水質基準等超過の場合を除く。

*2 浄水処理性の情報は明らかではないが、物性等から推測される浄水障害。

*3 奥村学(名古屋市水道局)、スルファミン酸による結合塩素の異常生成、水道協会雑誌、Vol.66、No.10、21-29、1997

5 水質事故の報告があるその他の物質

水質への影響の詳細は不明であるが、過去に利根川等での水質事故が記録されている物質等として、以下が挙げられる。魚浮上、発泡等の他、pH 変動、白濁、塩素消費量等に影響すると考えられる。

スチレン、チタン酸バリウム、硫酸スズメッキ、硫酸バンド、硫酸ピッチ、硫酸第二銅、アミノエタノール、アミン含有液、ポリプロピレングリコール