

水道水源における消毒副生成物前駆物質 汚染対応方策について (平成25年3月とりまとめ概要)

1

平成24年5月に利根川水系で発生した ホルムアルデヒドに係る水質事故事案

経緯

- 埼玉県企業局による定期水質検査で、浄水中のホルムアルデヒドが水質基準(0.08mg/L)の50%を超えて検出。
- 利根川・荒川水系から取水する水道事業者において原水の監視を強化していたが、5月17日に利根大堰地点の原水中のホルムアルデヒド生成能が水質基準の2倍を超過。
- 5月18日午後から1都4県の8浄水場で取水を停止又は減量。給水栓での水質基準超過は免れたものの、千葉県内の5市(36万戸、87万人)で断水。

原因

- 埼玉県の事業者が排出した高濃度のヘキサメチレンテトラミンを含む廃液(約60t)が、高崎市内の廃棄物処理施設において不適切に処理されて、下流に流出。
- 流下したヘキサメチレンテトラミンが消毒用の塩素と反応することによってホルムアルデヒドが生成された。

2

産業廃棄物処理業者と、影響のあった浄水場の位置関係



3

事故時の対応

1. 水質監視の強化

浄水の検査頻度の増

原水におけるホルムアルデヒド生成能の検査の開始

2. 水道事業者等における対応

粉末活性炭による吸着処理や塩素注入点の変更(効果は限定的)

地下水等の他の水源への切り替え、ストックされていた備蓄水等の利用、影響のない浄水場からの融通等

貯水施設からの緊急放流等による希釈及び流下の促進

オゾン及び生物活性炭等の高度浄水処理設備を有していない浄水場では、原水中のホルムアルデヒド生成能の上昇により、浄水中のホルムアルデヒド濃度が水質基準を超過するおそれが生じたことから、5月18日から取水を制限又は停止。

水源における濃度上昇が長期間に及んだことから、水道水質基準を超過する浄水の供給を回避するため、5月19日に一部の浄水場で給水の停止(給水停止の措置は翌20日にはすべて解消)

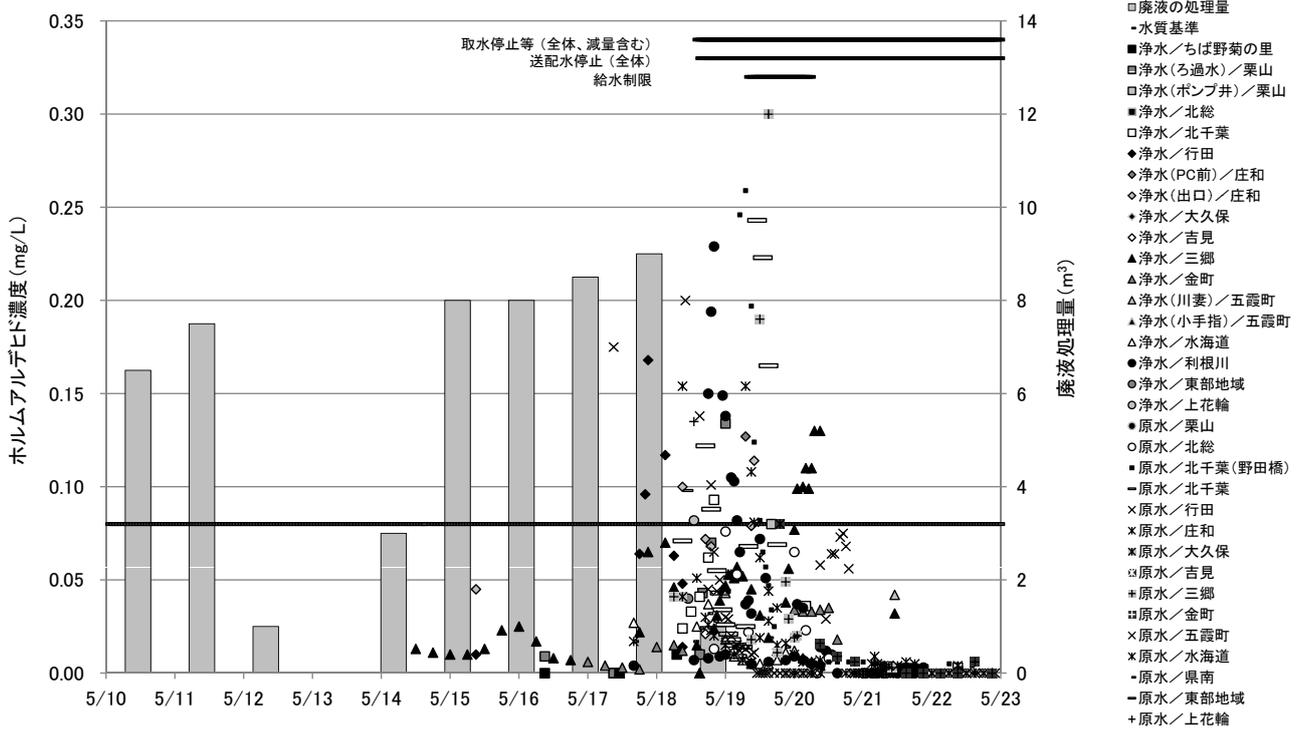
3. 厚生労働省の対応

厚生労働省と環境省は5月21日に「利根川水系における取水障害に係る水質事故原因究明連絡会議」を開催し、連携して調査を実施。

原因究明調査の結果、①原因物質としてヘキサメチレンテトラミン(PRTR法第1種特定化学物質)の強い関与が示唆され、また、②利根川水系に流入した原因物質の量は0.6～4トン程度と推計された。(H24.5.24報道発表)。

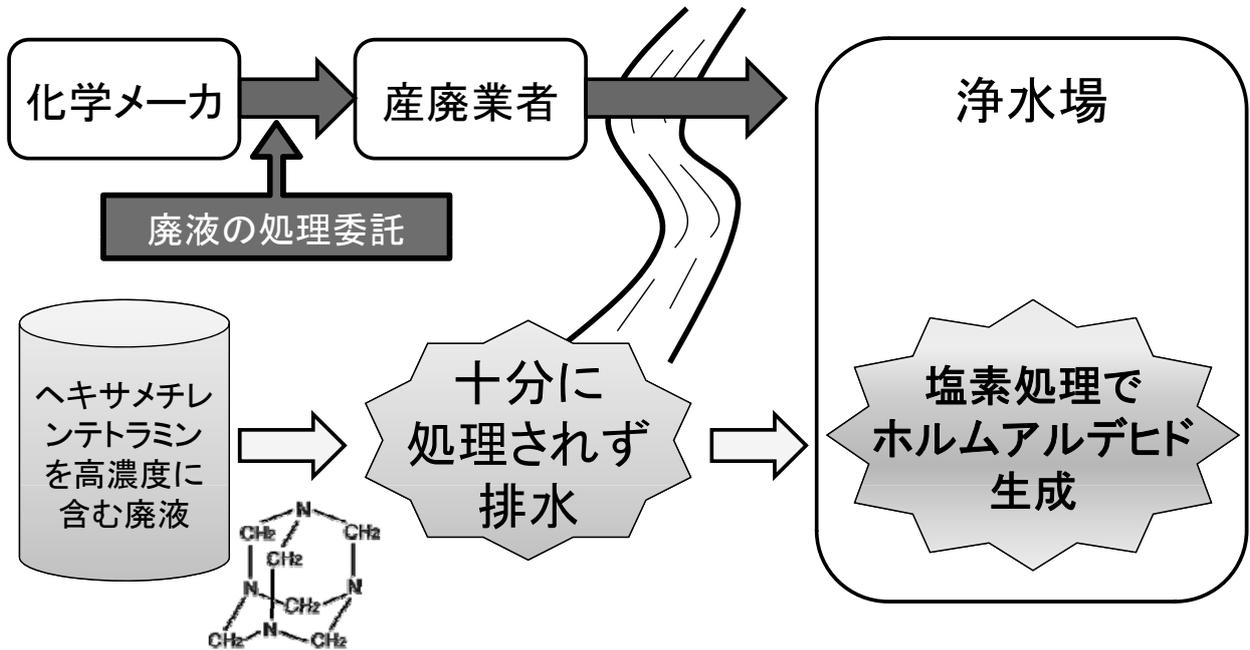
4

流域の浄水場におけるホルムアルデヒド濃度と取水等への影響



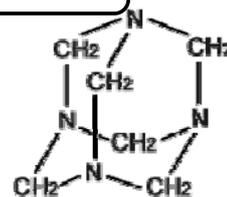
(※ 原水についてはホルムアルデヒド生成能)

今回の事故の発生メカニズム



ヘキサメチレンテトラミンとは？

- 化学名 1,3,5,7-テトラアザトリシクロ[3.3.1.1^{3,7}.1]デカン
水に溶けやすく、常温で無色の固体



■環境中での動き

化審法の分解度試験で微生物分解されやすいとされている。土壌には吸着されにくいと推定され、水中に入った場合は、微生物分解されたり、加水分解されると考えられる。加水分解によってホルムアルデヒド(H-CHO)とアンモニアが生成される。

■主な用途

・熱硬化性樹脂の硬化促進剤や農薬の有効成分を安定させる補助剤、ゴム製品製造の際の反応促進剤として使われる。この他、ゴムや合成樹脂の発泡剤、医薬品原料、火薬原料、自動車用部品等の鋳物用砂型の硬化促進剤等に使われている。
・海外では食品の保存料として、イクラなどの魚卵加工品やチーズなどに添加される場合があるが、わが国では、食品衛生法によって食品添加物としての使用は認められていない。

- 製造・輸入量(平成22年) 6,000t/年(化審法届出)

- 現行基準等 化管法(PRTR法)第1種指定化学物質
水質汚濁防止法 指定物質(H24.9.26指定、H24.10.1施行)

7

排出抑制対策の推進（環境部局の取組）

【環境省】

- 利根川水系における取水障害に関する今後の措置に係る検討会開催(H24.6.14～8.9計3回、中間取りまとめ:H24.9)
- ヘキサメチレンテトラミンの排出に係る適正な管理の推進、ヘキサメチレンテトラミンを含有する産業廃棄物の処理委託等に係る留意事項を通知(H24.9.11)
- ヘキサメチレンテトラミンを水濁法の指定物質に追加(H24.9.26公布、同年10.1施行)

【群馬県・埼玉県】

- 群馬県が事業者団体、廃棄物処理事業者団体に対しヘキサメチレンテトラミンの取扱いの注意喚起及び同様の事案の未然防止について協力依頼(H24.6.1)
- 埼玉県、群馬県及び高崎市が浄水場におけるホルムアルデヒド検出事案の原因調査結果を発表(H24.6.7)
- 埼玉県が、ヘキサメチレンテトラミンの排出事業者を行政指導(H24.6.7)
- 埼玉県が、ヘキサメチレンテトラミンを含む産業廃棄物及び排出水に係る指導要綱を策定(H24.6.15)
- 群馬県の生活環境を保全する条例の一部改正(H24.12.28公布、H25.4.1施行)

8

水道関係の対応

平成24年7月21日に「水道水源における消毒副生成物前駆物質汚染対応方策検討会」(座長:眞柄泰基 学校法人トキワ松学園理事長)を設置し、検討を実施。

検討経緯

平成24年7月20日	第1回検討会 ・論点及び今後のスケジュール 等
平成24年10月16日	第2回検討会 ・検討対象物質の抽出について ・水道原水中の消毒副生成物前駆物質等の監視について 等
平成24年11～12月	利根川水系水道事業体調査 今回の事故への対応及びそれを受けた体制等の見直し状況について
平成24年12月16日	利根川水系水道事業体との意見交換会
平成24年12月～ 平成25年1月	他水系水道事業体調査 複数の事業体が水源とする事業体における体制等整備状況等について
平成25年1月29日	第3回検討会 ・とりまとめについて

9

「水道水源における消毒副生成物前駆物質汚染対応方策検討会」 とりまとめの構成

- 1 平成24年5月に利根川水系で発生した水道水質事故について
 - － 事故の概要、国による対応、関係県による再発防止策
- 2 浄水施設での対応が困難な物質の抽出
 - － 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
 - － ホルムアルデヒド以外の副生成物を生成しやすい物質
 - － 水質事故の原因となったことがあるその他の物質
- 3 水質事故発生時に備えた体制整備に関する現状と課題
 - － 実働的な水質汚染事故対策マニュアルの整備
 - － 水質事故時の流域関係者との連携体制の構築
 - － 事故時の情報共有及び水道利用者への情報提供等
 - － 研究機関等との連携
- 4 水道水源のリスク把握の現状と課題
 - － 水道水源のリスク把握について
 - － 原水水質に応じた水道システムの構築
- 5 水道原水の監視の現状と課題
 - － 水道原水の監視について
 - － ホルムアルデヒドの簡易分析法の検討
 - － 代替項目による監視の可能性の検討
 - － ホルムアルデヒド前駆物質の一斉分析法の検討
- 6 水道事業体における消毒副生成物等低減対策技術の現状と課題
 - － 水道施設における対策技術の概要
 - － 対策技術における課題
 - － 排水能力の確保

7 水質事故に備えた水道に係る対策のあり方

- － 水質事故の原因物質についての排出側での管理促進
- － 水道事業体による水質事故への対応能力の向上
- － 今後の検討事項

10

浄水施設での対応が困難な物質の抽出(1/3)

○ホルムアルデヒドを生成しやすいPRTR法第1種指定化学物質

ホルムアルデヒド生成実験を行ったPRTR法第1種指定化学物質5物質のうち、その重量の20%以上のホルムアルデヒドを生成した物質

前駆物質名(CAS No)	対水溶解度	生成率実験結果
ヘキサメチレンテトラミン(HMT) (100-97-0)	対水溶解度 895 g/L (20°C)	約9割
1,1-ジメチルヒドラジン(DMH)(57-14-7)	対水溶解度 1,000 g/L (推定値)	約4割
N,N-ジメチルアニリン(DMAN) (121-69-7)	対水溶解度 1.45 g/L(25°C) ※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

○PRTR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

PRTR法第1種指定化学物質以外のアミン類のうち、生成実験結果でその重量の20%以上のホルムアルデヒドを生成した物質

前駆物質名(CAS No)	対水溶解度	生成率実験結果
トリメチルアミン(TMA)(75-50-3)	対水溶解度 890 g/L (30°C)	約6割
テトラメチルエチレンジアミン (TMED)(110-18-9)	対水溶解度 10 g/L (20°C)	約5割
N,N-ジメチルエチルアミン(DMEA) (598-56-1)	対水溶解度 345 g/L (25°C、推定値)	約2割
ジメチルアミノエタノール(DMAE) (108-01-0)	混和する。	約2割
1,1-ジメチルグアニジン(DMGu) (6145-42-2)	対水溶解度 1.62 g/L (20°C)	約2割

浄水施設での対応が困難な物質の抽出(2/3)

○ホルムアルデヒド以外の副生成物を生成しやすい物質の例

塩素処理やオゾン処理により水道水質に影響するホルムアルデヒド以外の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の例

副生成物	水道への影響	前駆物質の例
アセトアルデヒド	要検討項目(目標値なし)	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	水質基準項目(0.06mg/L以下)	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	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	水質基準項目(0.1mg/L以下)<塩素処理>	
ブロモクロロメタン	水質基準項目(0.03mg/L以下)<塩素処理>	
ブロモホルム	水質基準項目(0.09mg/L以下)<塩素処理>	
N-ニトロジメチルアミン(NDMA)	要検討項目(0.0001mg/L以下)<オゾン処理>	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)(69938-76-7)、1,1,1',1'-テトラメチル-4,4'-(メチレンジ-p-フェニレン)ジセミカルバジド(TMDS)(85095-61-0)
臭気	水質基準(異常でないこと)	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	異臭味、塩素消費量増	アンモニア態窒素、アミン類

(注)下線部:PRTR法第1種指定化学物質(臭化物、アンモニア態窒素及びアミン類は一部)

浄水施設での対応が困難な物質の抽出(3/3)

○過去に水質事故原因となったその他の物質

過去に事業場やタンクローリー等から排出され、直接水質事故の原因となったことが特定されている主なもの。

浄水処理における障害等※		原因物質名(CAS No)
要検討項目評価値超過	過塩素酸(0.025mg/L)	過塩素酸化合物(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)、アクリル酸2-エチルヘキシル(2-990)
油膜等を形成する可能性		アクリル酸2-エチルヘキシル(2-990)
表面膜等を形成する可能性		ポリアクリル酸ブチル(9003-49-0)
塩素消費量増加		チオ硫酸ナトリウム(7772-98-7)、重炭酸アンモニウム(1066-33-7)

(注)下線部:水濁法規制対象。原因物質が特定できない事故が多く、規制対象物質が含まれている可能性がある。
 ※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、指定物質そのものと同じ項目である水道水質基準等超過の場合を除く。

ホルムアルデヒド及び生成能の分析法の検討(1/2)

○ホルムアルデヒド簡易分析法

利根川水系の事業体で生成能又はホルムアルデヒドの分析を行った簡易分析法について、精度等を実証実験を実施中。

表 実証試験を行ったホルムアルデヒドの簡易分析法

	分析法	反応試薬	分析時間	検出機器	分析場所	検出限界	特徴	留意点	出典、他
1	バックテスト	MBTH	数分	比色、分光光度計	現場	0.1 mg/L 以上	基準値を超えているかどうかの判定に用いるには感度不足。	試薬との反応時間の厳守が必要。	WAK-FOR [(株)共立理化学研究所]
2	MBTH吸光度法	MBTH	数十分	分光光度計	現場	0.04mg/L 程度	繰り返し測定でもばらつきが小さく回収率が良好。 本検証で使用した機器はあらかじめ検量線データが内蔵されており、検量線を用時調製する必要がない	反応温度及び時間を厳密に管理する必要。	DR/2400 [HACH COMPANY]
3	アセチルアセトン吸光度法	アセチルアセトン	数十分	分光光度計	現場	0.04mg/L 程度	添加回収試験で良好な再現性と回収率が得られた。	加温(60°C)が必要。 時間の経過とともに吸光度が減少(24時間で10%程度)。	衛生試験法注解
4	AHMT吸光度法	AHMT	数十分	分光光度計	現場	0.06mg/L 程度	厳密な反応温度及び時間の管理が不要。	若干検出感度が、0.06 mg/L以下では安定した吸光度値を得ることは困難。	衛生試験法注解
5	告示法短縮法(反応時間短縮)	PFBOA	数時間	GC/MS	実験室	0.001mg/L 以下	基準値及びその1/2における添加回収試験の結果は、短縮法と告示法とでほぼ同等。 公定法に比べ1検体あたり1時間程度は短縮可能。	GC-MSが必要。 採水現場では検査できない。	平成15年厚生労働省告示第261号別表第19

ホルムアルデヒド及び生成能の分析法の検討(2/2)

○ホルムアルデヒド前駆物質の一斉分析法の検討

類似の水質事故が発生した場合の原因究明に資するため、ホルムアルデヒド前駆物質の一斉分析法の開発を行っており、LC-MSによる分析条件を整理した。

表 ホルムアルデヒド前駆物質の基本的情報と各物質の分析条件

基本的情報				分析条件		
物質名	CAS No	分子式	分子量	イオン化法	モニターイオン (m/z)	検出感度
ヘキサメチレンテトラミン	100-97-0	C ₆ H ₁₂ N ₄	140.11	ESI+	141.1>42.2 141.1>112.1	++
1,1-ジメチルヒドラジン	57-14-7	C ₂ H ₈ N ₂	60.10	ESI+	61.1>44.1 61.1>45.1	+
N,N-ジメチルアニリン	121-69-7	C ₈ H ₁₁ N	121.18	ESI+	122.3>107.1 122.3>106.1	++

○代替項目による監視の可能性の検討

東京都水道局が設置した自動化したクロラミン計の監視結果によって、クロラミン類(または相当物質の値)の変動を監視することで、ヘキサメチレンテトラミン等のアミン類の流入を検知することができる可能性が示唆された。

導入済みの連続測定器を活用した監視の可能性について、効率化の観点からも、研究が進められることが望ましい。

水質事故に備えた水道における対策のあり方(1/3)

〔 水質事故への未然防止対策を講じつつ、
事故は発生しうるとの前提に立ち、給水への影響を最小化する備えが必要 〕

排出側での管理促進

- 安全な水道水の給水に支障を及ぼすような物質を取り扱う事業者は、当該物質の適切な管理。
- 事故原因者は、万一流出してしまった場合には、速やかに情報伝達。
- 国は、浄水施設で対応が困難な物質等、事業場における注意が求められる物質について情報を整理し、広く提供。
- 水道事業者は、排出側における未然防止対策が講じられるよう、情報提供し、関係者と連携。

水質事故に備えた水道における対策のあり方(2/3)

水質事故への未然防止対策を講じつつ、
事故は発生しうるとの前提に立ち、給水への影響を最小化する備えが必要

水道側の水質事故への対応能力の向上

- (1) 水質事故発生時に備えた体制整備
水質事故に対する実働的なマニュアルの整備と定期的な訓練を通じた見直しの実施
水質事故時における関係者間の情報共有方法の改善
- (2) 水源のリスク把握の強化
水安全計画の手法等を活用した、流域内の関係者が連携するマッピング等による効果的なリスク把握の強化
- (3) 水源の監視体制の強化
流域の事業者、環境部局、研究機関等と連携した効率的な原水の監視と原因究明体制の構築
- (4) 高度浄水処理施設等の整備による対応能力の強化
水源のリスクに照らして現状の処理施設の能力について検証し、必要に応じて高度浄水処理施設等を整備
- (5) 影響緩和措置による対応能力の強化
配水池等調整容量や予備水源の確保、排出源の下水道接続や取水地点の移動等の恒久対策

17

水質事故に備えた水道における対策のあり方(3/3)

水質事故への未然防止対策を講じつつ、
事故は発生しうるとの前提に立ち、給水への影響を最小化する備えが必要

今後の検討事項

- (1) 水道水の生活用水としての役割を踏まえ、長期暴露の影響から十分な安全性を見込んで設定されている水道水質基準項目についての、短期的な水質異常時における、**摂取制限による給水継続の考え方を整理**する。
- (2) ヘキサメチレンテトラミンのように、一般には水道水での検出実績が少ない有害物質について、**水道水質の管理上の取り扱いについて検討**を行う。
- (3) 突発的な水質事故を早期に検知し対策を講ずるため、多様な汚染物質の環境中の挙動や浄水処理による分解、生成等に係る**調査研究を推進**し、事故対応の現場に即した**迅速かつ効率的な検査方法の開発を促進**する。

18