

利根川水系における取水障害に係る水質事故原因究明調査について

1. 経緯

- 5月21日に、ホルムアルデヒドが検出された原因究明のため、厚生労働省と環境省が連絡会議（課長級）を開催し、今後の対応について検討。
- 5月24日に、厚生労働省の研究機関によって、主な原因物質がヘキサメチレンテトラミンであることが推定。
- 埼玉県本庄市に所在するDOWAハイテック(株)が、ヘキサメチレンテトラミンを含む廃液の処理を、高崎市内の2事業者（A社、B社）に委託（運搬はC社に委託）していたことから、5月25日に、埼玉県がDOWAハイテック(株)に、高崎市がA社・B社に対し、廃棄物処理法第18条に基づく報告を求め、各社から5月29日に報告。C社に対しては、埼玉県が5月28日に報告を求め、31日に報告。
- また、5月25日に、ヘキサメチレンテトラミンを扱っている群馬県内の3事業所（P R T R法に基づく届出により捕捉）に対して詳細調査を実施。

2. 調査結果の概要

○群馬県、高崎市発表の概要

- ・ A社は、DOWAハイテック（株）からヘキサメチレンテトラミンを含む廃液を、計65.91トン受け入れ、5月10日～19日の間で中和処理を行い、処理水を新柳瀬橋上流で烏川に合流する排水路に放流した。
- ・ A社が、5月10日～12日、14日～19日に行った廃液の処理で、相当量のヘキサメチレンテトラミンが分解処理されず烏川に放流された可能性が高く、このことが、利根川水系の複数の浄水場でホルムアルデヒドが検出された事案と関連性が高いと推認される。
- ・ ヘキサメチレンテトラミンを扱っている県内のその他の事業所については、5月25日に、3事業者に対し立入調査を実施した結果、ヘキサメチレンテトラミンの使用状況、処理方法、排出方法、事故の有無等について、異常は認められなかった。

事業所排水を検査した結果についても、異常はなかった。

また、DOWAハイテック（株）から廃液の処理を受託していた高崎市内の産業廃棄物処理業者（A社、B社）に対し、廃棄物処理法第18条第1項に基づく報告、並びに立入調査を行った結果、B社については、処理後物全量を県外の産業廃棄物処理業者に委託し、焼却処理を行っていることが確認された。

○埼玉県発表の概要

- ・利根川流域に立地するヘキサメチレンテトラミンを取り扱う5事業所（DOW Aハイテック（株）を含む）からは、高濃度のヘキサメチレンテトラミンの排水、事故や施設の破損等によるヘキサメチレンテトラミンの流出は確認されなかった。
- ・A社の中和処理施設の工程を実験で再現した埼玉県環境科学国際センターの調査によれば、ヘキサメチレンテトラミンは4割程度しか分解されないこと及び窒素分は2割程度しか除去されないことが確認された。
- ・DOW Aハイテック（株）がA社とともに廃液を産業廃棄物として処理委託していたB社は、中和処理後の廃液を別の産業廃棄物処分業者で焼却処理を行っており、河川への流出の可能性はない。
- ・DOW Aハイテック（株）がA社に処理を委託した廃液には約10.8トン、B社に処理を委託した廃液には約25.2トンのヘキサメチレンテトラミンが含まれていたと推定されることから、A社から河川に流出したヘキサメチレンテトラミンの量は6トン程度と考えられ、国の調査で示された利根川に流出したヘキサメチレンテトラミンの推定量0.6～4トンと大きな矛盾はない。
- ・A社の処理施設内での廃液の滞留時間及び河川での流達時間を勘案すると、A社がヘキサメチレンテトラミン廃液を処理した期間とホルムアルデヒドが検出された期間（5月15日から5月20日）は概ね一致する。
- ・DOW Aハイテック（株）から産業廃棄物として排出されたヘキサメチレンテトラミンを高濃度に含有する廃液が、A社において中和処理されたものの、ヘキサメチレンテトラミンが十分に処理されずに河川中に放流されたことが原因であることが強く推定されるが、実際に放流していた時の排水が現存しないため、断定することはできない。

(お知らせ)

利根川水系における取水障害に係る水質事故原因究明調査について

<厚生労働省同時発表>

平成24年5月24日(木)
環境省水・大気環境局水環境課
直通:03-5521-8316
代表:03-3581-3351
課長:吉田 延雄(内線 6610)
課長補佐:山本 郷史(内線 6613)
課長補佐:古田 哲央(内線 6614)

利根川水系の浄水場で、水道水質基準を上回るホルムアルデヒドが検出された件で、水質異常の原因物質(ホルムアルデヒド前駆物質)とその利根川水系への排出量についての推定結果(速報)が得られましたので、お知らせいたします。

1. 原因物質の推定

今回の水質事故については、ホルムアルデヒドが直接流出したのではなく、利根川の上流で流れ出した化学物質(ホルムアルデヒド前駆物質)と浄水場の消毒用塩素が反応してホルムアルデヒドが生成し、水道水質基準を超過したものと考えられる。

国立医薬品食品衛生研究所において、北千葉広域水道企業団に保管されていた事故発生時の水道原水を分析したところ、全ての試料からヘキサメチレンテトラミン(※)が検出された(濃度範囲0.041~0.20 mg/L)。また、検出された濃度と水道原水のホルムアルデヒド生成能(*)との間に明らかな相関関係が認められた($R^2=0.9763$)。

(*) ここでのホルムアルデヒド生成能とは、試料に塩素添加して30分後に生成されたホルムアルデヒドの濃度であり、北千葉広域水道企業団による測定値。

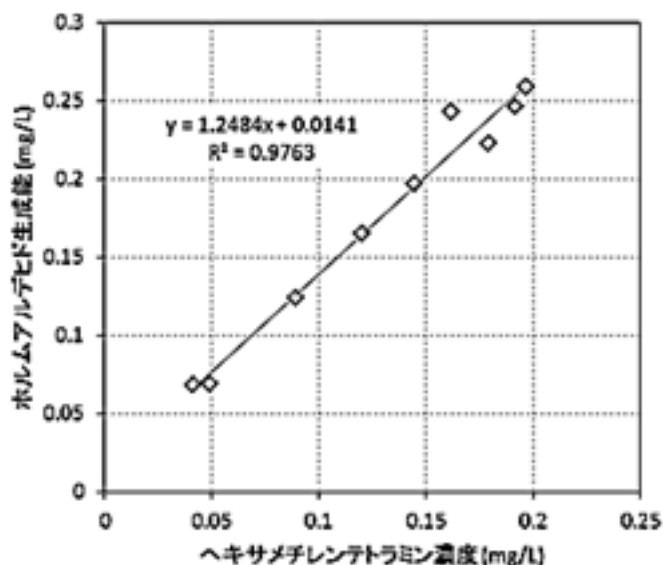


図. 原水中のヘキサメチレンテトラミン濃度とホルムアルデヒド生成能との関係

1g のヘキサメチレンテトラミンからは、加水分解により理論上最大 1.29g のホルムアルデヒドが生成される。検出されたヘキサメチレンテトラミンの濃度レベルは、試料中のホルムアルデヒド生成能のほぼ全量を生成するものである。

以上のことから、今回水道水質基準を超過して検出されたホルムアルデヒドへのヘキサメチレンテトラミンの強い関与が示唆される。

2. 排出された原因物質の量

国立保健医療科学院における推計によると、水質異常の原因物質がヘキサメチレンテトラミンであった場合、水道原水のホルムアルデヒド生成能や利根大堰地点の流量、取水量等から推計すると、利根川水系に流入した原因物質の量は 0.6~4 トン程度と推定される。

(※) ヘキサメチレンテトラミンについて

- ・ヘキサミン、1,3,5,7-テトラアザトリシクロ [3.3.1.1^{3,7}] デカンともいう。
- ・無色の固体で、水に溶けやすく (20℃で 895g/L)、加水分解によりホルムアルデヒドとアンモニアを生成する。
- ・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等として使われる。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ほか、有毒ガスであるホスゲン（塩化カルボニル）の吸収剤として用いられる。国内生産量・輸入量は約 5,500 トン（2009 年）。
- ・人への健康影響として、作業環境におけるぜん息等の症状が報告されている。
- ・イヌでは死産発生率のわずかな増加が認められており、この結果に基づいて国連食糧農業機関及び世界保健機関の合同食品添加物専門家会議では、一日許容摂取量を体重 1kg 当たり 0.15mg と設定している。海外では食品の保存料として添加される場合があるが、我が国では、食品衛生法により食品添加物としての使用は認められていない。

(参考文献) リスクコミュニケーションのための化学物質ファクトシート 2011 年版 (環境省)

<http://ceis.sppd.ne.jp/fs2011/factsheet/data/1-258.html>

化学物質の初期リスク評価書 Ver.1.0 No.107 (独立行政法人製品評価技術基盤機構、財団法人化学物質評価研究機構)

http://www.safe.nite.go.jp/risk/files/pdf_hyoukasyo/198riskdoc.pdf

平成24年6月7日

環境施策

浄水場におけるホルムアルデヒド検出事案の 原因調査結果について

県では、利根川水系の複数の浄水場でホルムアルデヒドが検出された事案について、関係自治体である群馬県、高崎市と共同で原因調査を行ってきました。

その結果、DOWAハイテック（株）（埼玉県本庄市）から産業廃棄物として排出されたヘキサメチレンテトラミン（以下「HMT」という。）を高濃度に含有する廃液が、高崎金属工業（株）（群馬県高崎市）において中和処理されたものの、HMTが十分に処理されずに河川中に放流されたことが原因であることが強く推定されるとの結論に至りました。

調査結果の概要と今後の対応については次のとおりです。

1. 原因物質について

国及び環境科学国際センターの調査によれば、今回のホルムアルデヒド検出事案は、利根川の上流で流出したHMTが、浄水場の浄水処理過程で用いられる消毒用塩素と反応することによりホルムアルデヒドに変化して起きたものと考えられます。

2. HMTの流出の原因について

DOWAハイテック（株）は高濃度のHMTを含有する廃液を高崎金属工業（株）に処理委託していました。高崎金属工業（株）は、廃液に高濃度のHMTが含有していることを認識せずに中和処理だけを行い、結果としてHMTが十分に処理されないまま河川中に放流されたものであると強く推定されます。

推定の根拠は以下のとおりです。

- ・利根大堰上流の利根川流域に立地するHMTを取り扱う5事業所（DOWAハイテック（株）を含む）からは、高濃度のHMTの排水、事故や施設の破損等によるHMTの流出は確認されなかった。
- ・高崎金属工業（株）の中和処理施設の工程を実験で再現した環境科学国際センターの調査によれば、HMTは4割程度しか分解されないこと及び窒素分は2割程度しか除去されないことが確認された。
- ・なお、DOWAハイテック（株）が高崎金属工業（株）とともに廃液を産業廃棄物として処理委託していたA社は、中和処理後の廃液を別の産業廃棄物処分業者で焼却処理を行っており、河川への流出の可能性はない。
- ・DOWAハイテック（株）が高崎金属工業（株）に処理を委託した廃液には約10.8トン、A社に処理を委託した廃液には約25.2トンのHMTが含まれていたと推定されることから、高崎金属工業（株）から河川に流出したHMTの量は6トン程度と考えられ、国の調査で示された利根川に流出したHMTの推定量0.6～4トンと大きな矛盾はない。
- ・高崎金属工業（株）の処理施設内での廃液の滞留時間及び河川での流達時間を勘案すると、高崎金属工業（株）がHMT廃液を処理した期間とホルムアルデヒドが検出された期間（5月15日から5月20日）は概ね一致する。

※上記のとおり推定されますが、高崎金属工業（株）が、実際に放流していた時の排水が現存しないため、断定することはできません。

3. 関係者の法的責任

(1) DOWAハイテック（株）

DOWAハイテック（株）は、高崎金属工業（株）及びA社との産業廃棄物処理委託契約において、廃液中に高濃度のHMTが含有していること、HMTが浄水処理過程で水道水質基準項目であるホルムアルデヒドに変化する旨を告知していません。

しかし、HMT自体に有害性はなく、廃棄物処理法及び水質汚濁防止法で規制されている物質ではないこと、DOWAハイテック（株）は、全窒素濃度等の試験成績書

やサンプルを提供しており、廃棄物に関する情報を秘匿したとは認められないことから、「契約書にHMTの情報を記載しなかったこと」は、廃棄物処理法第12条第6項に定める委託基準違反には該当しません。

(2) 高崎金属工業（株）

高崎金属工業（株）は、DOWAハイテック（株）から委託された中和処理を行っていることから、廃棄物処理法上の違反には該当しません。

また、水質汚濁防止法の関係では高崎金属工業（株）の中和処理施設において、窒素分は2割程度しか除去されていなかった可能性があります。当該排水が現存しないなかで、その確認はできません。

4. 今後の対応

(1) DOWAハイテック（株）に対する指導

DOWAハイテック（株）は平成15年度の同様の事案の当事者であり、HMTを処理する際の注意点は十分認識していたと考えられることから、産業廃棄物処理業者に対してHMTの注意事項について伝えるべき立場にあったと考えます。

県はDOWAハイテック（株）に対して、再発防止に向けた指導を文書で行いました。

(2) 国への法改正の要望

今回の水質事故の大きな背景には、HMTに対する法規制がなかったことが挙げられます。

関東地方知事会で国に対して再発防止のための法整備の要望を行っていきます。

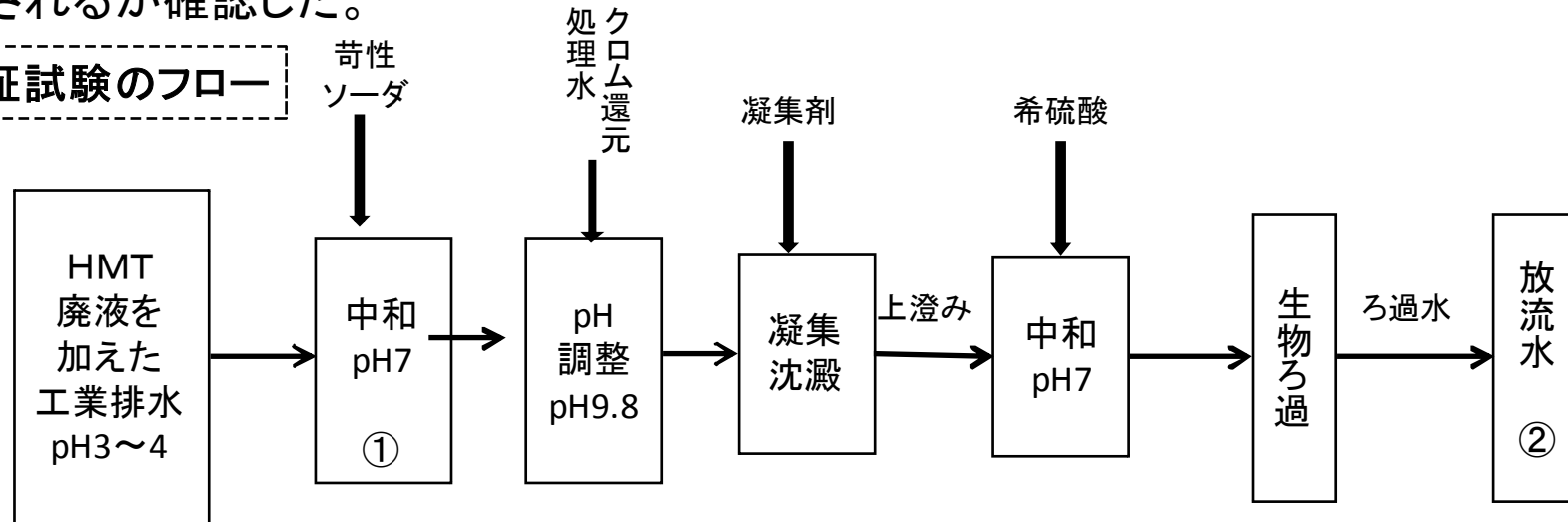
(3) ホルムアルデヒド生成の原因物質を取り扱う事業者に対する指導要綱の策定

消毒用塩素と反応してホルムアルデヒドを生成する物質を多量に取り扱う事業者に対して、排水の水質管理の徹底や廃棄物処理委託の適正化に関する指導要綱を策定します。

① <環境科学国際センターの調査結果>

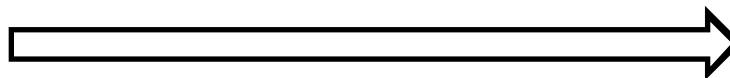
実験室で高崎金属工業(株)と同じ処理工程を再現して、HMTがどの程度分解されるか確認した。

実証試験のフロー



処理前排水①の
全窒素の量を100
(実測1.5 g/L)
HMTの量を100
(実測1.7 g/L)
とすると、

全窒素とHMTの分解



全工程にかかる時間は、7~8時間

処理後の放流水②の
全窒素の量は83
(実測1.0 g/L)
HMTの量は60
(実測0.77 g/L)
に減少

HMTは4割程度分解 全窒素は2割程度除去

② <DOWAハイテック(株)が処理を委託した廃液中のHMTの量>

○1g のホルムアルデヒドが生成するため必要なHMTの量は 約0.78g (A)

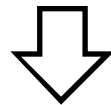
○廃液中のホルムアルデヒド濃度(廃液に塩素添加) 370g/L (B)

○推定される廃液中のHMT濃度 288g/L (C) = (A) × (B)

○DOWAハイテックが処理を委託したHMT廃液の量

高崎金属工業(株) 47.29トン ≒ 37.66m³ (D)

A社 110.08トン ≒ 87.68m³ (E)



DOWAハイテックが処理を委託した廃液中のHMT推定量

高崎金属工業(株) 約 10.8トン (C) × (D) / 1000

A社 約 25.2トン (C) × (E) / 1000

平成24年6月7日
群馬県環境森林部環境保全課（電話 027-226-2830）
廃棄物・リサイクル課（電話 027-226-2860）
高崎市環境部産業廃棄物対策課（電話 027-321-1325）

利根川水系の浄水場におけるホルムアルデヒド検出事案の調査結果について

このことについて、群馬県、高崎市、埼玉県が共同して原因究明のための調査を行ったところ、次のとおり、埼玉県本庄市に所在するDOWAハイテック(株)（以下「D社」と記す。）が、高崎市内の産業廃棄物処理業者（A社）に委託した、高濃度のヘキサメチレンテトラミン（以下「HMT」と記す。）を含む廃液の処理が、原因である可能性が高いと推定しました。

1 A社におけるHMTを含む廃液の処理調査結果について

(1) 廃液の受け入れと処理（既発表）

A社（処理形態：中和処理後、河川放流）は、D社からHMTを含む廃液を、計65.91トン受け入れ、5月10日～19日の間で中和処理を行い、処理水を新柳瀬橋上流で烏川に合流する排水路に放流した。

月 日	受入量（トン）	処理量（m ³ ）
5月10日	9.72	6.5
	9.32	
5月11日		7.5
5月12日		1.0
5月14日	9.6（旧）	3.0
5月15日	9.27	8.0
5月16日	9.46	8.0
5月17日	9.52	8.5
5月18日	9.02（旧）	9.0
5月19日		1.0

「（旧）」とは、D社の「旧ライン」から排出された廃液。

(2) 廃液の性状

埼玉県が検査を行った結果、D社の新ラインから排出された廃液を塩素処理した後のホルムアルデヒド濃度は、560 g / Lであることが判明した。

(3) A社の施設におけるHMT処理可能性

埼玉県が、A社が自社施設で使用している薬剤の提供を受け、実験的にA社の処理条件を再現し、D社から提供を受けた廃液の処理を行ったところ、HMTは最大でも5割程度しか分解されないことが確認された。

(4) 下流域の浄水場におけるホルムアルデヒド検出状況

烏川新柳瀬橋から利根大堰までの流達時間は、概ね20時間程度と推定される。

利根川下流の浄水場でホルムアルデヒドの検出が確認されたのは、本年5月14日～5月20日の間で、それ以前においては確認されていない。また、5月20日を最後に浄水場ではホルムアルデヒド「不検出」の状況が続いている。

以上から、A社が、5月10日～12日、14日～19日に行った廃液の処理で、相当量のHMTが分解処理されず烏川に放流された可能性が高く、このことが、利根川水系の複数の浄水場でホルムアルデヒドが検出された事案と関連性が高いと推認されます。

2 事業所の立入り調査の結果（既発表）

HMTを扱っている県内のその他の事業所については、5月25日に、3事業者に対し立入り調査を実施した結果、HMTの使用状況、処理方法、排出方法、事故の有無等について、異常は認められませんでした。事業所排水を検査した結果についても、異常はありませんでした。また、D社から廃液の処理を受託していた高崎市内の産業廃棄物処理業者2社に対し、廃棄物処理法第18条に基づく報告、並びに立入り調査を行った結果、A社以外の1社については、処理後物全量を県外の産業廃棄物処理業者に委託し、焼却処理を行っていることが確認されています。

3 今後の対応

(1) 県内で、HMTを扱っている5事業所（製造業3社、廃棄物処理業2社）のうち、A社を除く4事業所については、これまでにHMTの取り扱いについて問題がないことを確認しました。A社については、5月19日以降、D社の廃液を受け入れておらず、今後も受け入れないことを確認しています。

また、6月1日付けで、県内の事業者団体等に対しHMTの適正な管理等について文書で要請しました。

再発防止に向けた県内の対策が終えたことから、5月20日から行ってきた河川の定点監視については、6月7日をもって終了します。

なお、東部地域水道については、下流都県と連携しながら、当面検査を継続します。

(2) 今回の水質事故の背景には、HMTに対する法規制がなかったことが挙げられることから、関東地方知事会で、国に対して法整備の要望を行うなど再発防止に向け必要な措置を講じていきます。

群馬県内河川のホルムアルデヒド定点監視地点

