都道府県・水質汚濁防止法政令市 水質保全担当部(局)長 殿

環境省水·大気環境局 水環境課長

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について

日頃から水質環境保全行政に御尽力いただき厚くお礼申し上げます。

平成 24 年 5 月に、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、1 都 4 県の浄水場において取水停止が生じる等の取水障害が発生しました。

本事案は、廃液の処理を受託した産業廃棄物処理業者が、廃液に高濃度の 1,3,5,7-テトラアザトリシクロ [3.3.1.1³,7] デカン(別名へキサメチレンテトラミン。以下「ヘキサメチレンテトラミン」という。)が含有していることを認識せずに処理を行ったため、ヘキサメチレンテトラミンが十分に処理されないまま公共用水域に排出され、下流の浄水場において浄水過程で注入される塩素と反応し、ホルムアルデヒドが生成したと考えられます。

つきましては、ヘキサメチレンテトラミンを含む排出水が公共用水域に多量に排出 されることにより生活環境に係る被害を生ずるおそれがあることから、ヘキサメチレ ンテトラミンを含む工場・事業場からの排出水の適正な管理が図られるよう、下記の とおり、指導・周知をお願いします。

また、ヘキサメチレンテトラミンについて、水質汚濁防止法に規定する「指定物質」に追加するための水質汚濁防止法施行令の一部改正案のパブリックコメントを実施する等、必要な手続きを進めていることにつき申し添えるとともに、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ついては、「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について(通知)」(平成24年9月11日付け環廃産発第120911001号環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課長通知)により通知されていることを申し添えます。

なお、本通知は地方自治法(昭和22年法律第67号)第245条の4第1項の規定に基づく技術的な助言であり、地方自治体においてヘキサメチレンテトラミン等について条例等により測定を義務付けることを妨げるものではありません。

記

1 工場・事業場における管理について

公共用水域であってその水が水道原水として取水施設に取り入れられる水域等に ヘキサメチレンテトラミンを含む水を排出する工場及び事業場については、公共用水 域に排出する排出水のホルムアルデヒド生成能について 0.8mg/L を目安として適正 に管理すること(検定方法は別表のとおり)。

なお、排出水の管理に当たっては、排出水のホルムアルデヒド生成能の測定を行い 管理するほか、原材料等の濃度及び使用量並びに処理を受託した廃液中の濃度の把握 等により管理すること等も可能である。

2 対象となりうる工場・事業場についての留意点

ヘキサメチレンテトラミンを製造又は原材料等として取り扱う工場・事業場のみならず、工場・事業場によっては、製造・処理工程でヘキサメチレンテトラミンが副生成する可能性があることに留意すること。

ホルムアルデヒド生成能の検定方法

- 1 試薬
- (1) 水

日本工業規格K0557に規定するA4のもの(注1)

- (2) 硫酸 (1+4) 又は硫酸 (1+40) (注2)
- (3) 水酸化ナトリウム溶液 (1 L につき 1 m o 1) 又は水酸化ナトリウム溶液 (1 L につき 0 . 1 m o 1) (注 2)
- (4) 燐酸緩衝液(1 L につき 0.2 m o 1) (注2)

燐酸 2 水素カリウム 2 7. 2 g を水に溶かして約 5 0 0 m L とし、 p H 計を用いて水素イオン濃度(水素指数) 7.0 ± 0.05 になるまで水酸化ナトリウム(1 L につき 1 m o 1)を加えた後、水を加えて 1 L としたもの

- (5) 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (1 m L につき有効塩素 2 m g) (注2) (注3) 次亜塩素酸ナトリウム溶液を水で 1 m L につき有効塩素約 2 m g となるように希釈したもの (有効塩素濃度は使用時に測定する。)
- (6) 残留塩素の測定に使用する試薬 日本工業規格K0102の33.1又は33.2に定める試薬
- (7) ホルムアルデヒドの測定に使用する試薬

日本工業規格K0125の5.1、5.2、5.4.1又は5.5に定める試薬

- (注1) 硫酸、水酸化ナトリウム溶液、燐酸緩衝液及び次亜塩素酸ナトリウム溶液の調製のため、又は希釈水として用いる。ホルムアルデヒドを含まないことを確認しておく。なお、ホルムアルデヒドを含まない蒸留水等で、この水を用いて4の試験操作を行い、ホルムアルデヒド生成能がないことを確認すれば、当該蒸留水等を用いてもよい。
- (注2)ホルムアルデヒドを含まないことを確認しておく。また、水を用いて4の試験 操作を行い、ホルムアルデヒド生成能がないことを確認しておく。
- (注3)必要に応じて、高濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液(例えば、1mLにつき有効塩素 10mg)を用いてもよい。
- 2 器具及び装置
- (1) ビーカー

容量300mLのもの

- (2) 細口試薬瓶又はバイアル
- (3) 恒温槽
- (4) 残留塩素の測定に使用する器具及び装置 日本工業規格K0102の33.1又は33.2に定める器具及び装置
- (5) ホルムアルデヒドの測定に使用する器具及び装置

平成15年7月22日付け厚生労働省告示第261号 別表第19に定める器具及び装置

3 試料の採取

(1) 試料採取容器

ガラス製で気密性が高く、外部からの汚染を受けないものを用いる(例えば、4ふっ化エチレン樹脂フィルム張りシリコーンゴム栓付きスクリューキャップ用ねじ口瓶)。容器は、洗浄した後、水ですすぎ、自然乾燥後に摂氏105度の電気乾燥器内に3時間以上放置し、冷却する。キャップを堅く締めて保管する(長期保管は好ましくない)。

(2) 試料採取

試料採取容器を採取試料で数回共洗いしてから、泡立たないように試料を採取容器 に満たし直ちにキャップを締める。試験操作は試料採取後直ちに行う(注4)。

(注4) 試験操作を直ちに行うことができない場合には、摂氏4度以下の冷暗所に保存し、できるだけ速やかに操作を行う。

4 試験操作

- (1) 水温摂氏20度に調節した水に、水の9分の1量の水温摂氏20度に調節した試料を加えて、静かにかくはんし、10倍希釈試料を調製する。
- (2) 数個のビーカーに、それぞれ希釈試料 $200 \, \text{mL}$ を採り、塩素添加濃度(希釈試料に対する添加された有効塩素の割合($1 \, \text{L}$ につき mg)をいう。以下同じ。)が段階的になるよう、それぞれのビーカーに異なる量の次亜塩素酸ナトリウム溶液を加える(加える際、ビーカーの内壁に付着しないように注意する。)(注 5)。次いで、それぞれのビーカーに硫酸(1+4)若しくは硫酸(1+40)又は水酸化ナトリウム溶液($1 \, \text{L}$ につき $1 \, \text{mol}$)若しくは水酸化ナトリウム溶液($1 \, \text{L}$ につき $0 \, .1 \, \text{mol}$)を加えて水素イオン濃度を約7とした後、燐酸緩衝液($1 \, \text{L}$ につき $0 \, .2 \, \text{mol}$)5 $1 \, \text{mol}$ 5 $1 \, \text{mol}$ 2 $1 \, \text{mol}$ 2 $1 \, \text{mol}$ 2 $1 \, \text{mol}$ 3 $1 \, \text{mol}$ 4 $1 \, \text{mol}$ 5 $1 \, \text{mol}$ 5 $1 \, \text{mol}$ 6 $1 \, \text{mol}$ 6 $1 \, \text{mol}$ 7 $1 \, \text{mol}$ 7 $1 \, \text{mol}$ 8 $1 \, \text{mol}$ 9 $1 \, \text{mol}$
- (3) これらをそれぞれ細口試薬瓶に移して、摂氏20度に保った恒温槽に1時間静置した後、日本工業規格K0102の33.1又は33.2に定める方法(注7)により 残留塩素濃度を測定する。
- (4) 方眼紙上の縦軸を残留塩素濃度、横軸を塩素添加濃度として、(3) により得られた測定結果を用いてグラフを作成し、遊離残留塩素濃度が1Lにつき約1mgである塩素添加濃度を求める(注8)。
- (5) 6個のビーカーに、それぞれ、水温を摂氏 20度に調節した希釈試料 200mL を採る。
- (6)6個のビーカーの塩素添加濃度が(4)で求めた濃度並びにこれに1Lにつき1、

- 2、3、4及び5 m g を加えた濃度(注8)となるよう、それぞれのビーカーに次亜 塩素酸ナトリウム溶液を添加し、直ちに硫酸(1+4)若しくは硫酸(1+40)又は水酸化ナトリウム溶液(1Lにつき1 m o 1)若しくは水酸化ナトリウム溶液(1Lにつき0.1 m o 1)を加えて水素イオン濃度を約7とした後、燐酸緩衝液(1Lにつき0.2 m o 1)5 m L を加えて水素イオン濃度を 7.0 ± 0.2 に調節する(注6)。
- (7) これらをそれぞれ細口試薬瓶又はバイアルに満水に採り、密栓して摂氏20度の恒温槽に24±2時間静置した後、日本工業規格K0102の33.1又は33.2に定める方法(注7)により遊離残留塩素濃度及び結合残留塩素濃度を測定する。
- (8) 遊離残留塩素濃度が結合残留塩素濃度より高いことを確認した上で、遊離残留塩素濃度が1Lにつき $1\sim 2$ mgのものを選択する。
- (9) 選択したものについて、平成15年7月22日付け厚生労働省告示第261号 別表第19に定める分析法(注9)によりホルムアルデヒド濃度を求める。
- (10) 次式により試料中のホルムアルデヒド生成能を求める。 ホルムアルデヒド生成能 $(mg/L) = a (mg/L) \times$ 希釈倍率 この式において、aは (9) で求めたホルムアルデヒド濃度を表す。
- (注5) 汚濁の著しい事業場排水の場合、ビーカーの数を多くし、塩素添加濃度の段階 について、その数を多くするとともに、その間隔を狭くすることが必要である。
- (注6) 水素イオン濃度の調節は速やかに行う。
- (注7)日本工業規格K0101の28の備考11に定める電流滴定法により測定することもできる。
- (注8) 4の試験操作(4)で求めた塩素添加濃度が高い等の場合には、1 Lにつき 2、4、6、8 及び 1 0 m g とする等、濃度の間隔を広げて次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加してもよい。その際、間隔を広げ過ぎると遊離残留塩素濃度が 1 Lにつき 1~2 m g の範囲に収まらなくなるので注意する。
- (注9) 平成15年11月5日付け環水企発第031105001号・環水管発第03 1105001号に定める方法により測定することもできる。

備考

- 1 この検定方法は、当初から試料中に含まれているものも含めて、次亜塩素酸の添加により生成されるホルムアルデヒドの濃度を求め、これによりホルムアルデヒド生成能を求める方法である。
- 2 この検定方法における用語の定義その他でこの検定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。