

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

中間取りまとめ

平成 2 4 年 8 月

目次

1. はじめに

2. 今般の事案の概要

3. 今後の基本的対応について

(1) 当面对応すべき事項

(2) 今後検討すべき事項

(参考資料1) 水質事故の原因究明調査結果の概要

(参考資料2) ヘキサメチレンテトラミンの概要

1. はじめに

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とともに、同月 19 日から 20 日にかけて千葉県内 5 市の 3 6 万戸において断水又は減水が発生するといった取水障害が発生した。

今回の事案は、取水停止が広範囲に及ぶものであり、今後の再発防止や問題が生じた場合の迅速な対応を図る観点から、学識者、関係県から構成される「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」において、主に、水質汚濁防止法、廃棄物処理法等における制度的な対応について検討を行ってきた。

本取りまとめは、今般の事案を踏まえ、すぐに実施すべき事項について提案するとともに、必要な調査を行った上で今後検討すべき事項を整理したものである。環境省におかれては、本中間取りまとめを踏まえ、緊急的な対応を含め、計画的に必要な対策を進めていかれることを期待する。

2. 今般の事案の概要

群馬県、高崎市、埼玉県において、原因究明調査等が実施され、それを踏まえると、今般の事案の概要は次のとおりである。

- 埼玉県に所在する DOWA ハイテック(株)が、高濃度のヘキサメチレンテトラミンを含む廃液の処理を、高崎市内の事業者へ委託。
委託を受けた事業者は、ヘキサメチレンテトラミンを含む廃液を、計 6 5 . 9 1 トン(廃液には約 10.8 トンのヘキサメチレンテトラミンが含まれると推定)受け入れ、5 月 10 日～19 日の間、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。
- 当該事業者は、廃液に高濃度のヘキサメチレンテトラミンが含有していることを認識せずに、中和処理だけを行ったものであり、結果としてヘキサメチレンテトラミンが十分に処理されないまま河川中に放流されたと強く推定された。
- 河川に排出されたヘキサメチレンテトラミンが、下流に流下し、利根川水系の広範囲の浄水場において、浄水過程で注入される塩素と反応し、消毒副生成物としてホルムアルデヒドが生成した。

3. 今後の基本的対応について

多量のヘキサメチレンテトラミンが一時的に公共用水域に排出され、現に水道への影響が生じたことから、今般の取水障害の原因物質であるヘキサメチレンテトラミンについては、廃棄物の適正な委託及び排水の管理の観点から、緊急的に対応することが必要であり、当面对応すべき事項について取りまとめた。

また、ヘキサメチレンテトラミン以外の物質については、今後、知見の集積を進め、それを踏まえ、対応を進めていく必要があることから、今後検討すべき事項として取りまとめた。

今後の対応に当たっては、以下の基本的対応を踏まえ、水質汚濁防止法、廃棄物処理法等の制度的な検討を個別に進めていくことが適当である。

(1) 当面对応すべき事項

1) 指定物質への追加

ヘキサメチレンテトラミンを水質汚濁防止法に規定する「指定物質」に追加することが適当である。

これにより、ヘキサメチレンテトラミンを含む排出水が事故により公共用水域に排出された場合、排出事業者において、応急の措置が講じられるとともに、都道府県に報告が行われることになり、今後、同様な事案が発生した場合にも、迅速な対応が可能となる。

また、指定物質に指定することにより、ヘキサメチレンテトラミンが利水障害を生じさせるおそれがある物質であると認識されることとなり、当該物質を含む廃液の取扱いについて、事業者に注意を促す効果もあることから、今後の再発防止に対して一定の効果が期待される。

2) 排水処理における留意事項の周知

ヘキサメチレンテトラミンを含む工場・事業場からの排水について、適切な管理が行われるよう、利水障害が生ずるおそれがない排出水の濃度について周知することが適当である。

具体的には、当面、排出水のホルムアルデヒド生成能の目安を、これまで排水基準が原則として環境基準の 10 倍に設定されていること等を勘案し、ホルムアルデヒドの水道水質基準(0.08mg/L)の 10 倍(0.8mg/L)とし、事業者等に周知することが適当である。

3) 要調査項目への追加

ヘキサメチレンテトラミンを要調査項目の対象物質とし、環境中の濃度

について把握を行うことが適当である。

4) 廃液の処理委託における情報提供の徹底

再発の防止のため、ヘキサメチレンテトラミンを含む廃液の処理委託に当たって、排出事業者は適切な処理方法を選択し、処理業者における処理が期待した処理方法に従って適切に行われるよう措置を講ずることが必要である。また、廃棄物情報の提供に関するガイドライン（WDS ガイドライン）の活用により、ヘキサメチレンテトラミンが含まれていることを委託契約書に記載し、処理において留意すべき事項等とともに処理業者に情報伝達することが適当である。

(2) 今後検討すべき事項

1) ヘキサメチレンテトラミン以外の物質に関する検討

浄水処理に伴ってホルムアルデヒド等の有害な物質が生成する物質については、ヘキサメチレンテトラミン以外にもあると推定されるが、現時点では、水道への影響が懸念される具体的な物質について十分な知見がない。

したがって、浄水処理に伴ってホルムアルデヒドが生成する可能性がある物質等の抽出やそれらの物質に係る環境中の濃度、公共用水域への排出状況などについて、厚生労働省とも連携を図りつつ、知見の集積を進め、それを踏まえ、ヘキサメチレンテトラミン以外の物質の取扱いを検討すべきである。

2) WDS ガイドラインの見直し等

WDS ガイドラインの法的位置づけについて整理し、廃棄物処理法施行令及び施行規則で規定される委託基準等の改正の必要性について検討すべきである。

また、今回の事案の発生を受けて、情報伝達に含める化学物質の選定に当たって、水質汚濁防止法、水道法、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の規制対象との整合を図りつつ、WDS ガイドラインの見直し等について検討すべきである。

3) 自主的な排水管理の促進

事業者による自主的な排水管理が可能となるよう、排水水として人の健康又は生活環境に係る被害が生ずるおそれがない濃度の目安などについて検討すべきである。

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 委員名簿

(座長) 新美 育文 明治大学法学部 教授

浅見 真理 国立保健医療科学院生活環境研究部
水管理研究分野上席主任研究官

大塚 直 早稲田大学大学院法務研究科 教授

酒井 伸一 京都大学環境科学センター センター長

下井 康史 筑波大学大学院ビジネス科学研究科 教授

滝上 英孝 国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター
ライフサイクル物質管理研究室 室長

中杉 修身 上智大学大学院地球環境学研究科 元教授

畠山 真一 埼玉県環境部長

細見 正明 東京農工大学大学院工学研究院化学システム工学科 教授

森田 昌敏 愛媛大学農学部 客員教授

山口 栄一 群馬県環境森林部長

オブザーバー 厚生労働省健康局水道課

国土交通省水管理・国土保全局河川環境課

検討経緯

第1回 平成24年6月14日

- ・利根川水系における取水障害及びその対応について
- ・検討に当たっての論点

第2回 平成24年7月19日

- ・関係機関における対応状況について
- ・今後の基本的対応について

第3回 平成24年8月9日

- ・中間取りまとめについて

（参考資料 1）水質事故の原因究明調査結果の概要

埼玉県に所在する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た。群馬県、高崎市、埼玉県による調査結果の概要は次のとおりである。

【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（DOWA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。

- ・DOWA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。
- ・DOWA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。
- ・DOWA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。

(参考資料2)

ヘキサメチレンテトラミンの概要

1. 物質情報

名称	1, 3, 5, 7-テトラアザトリシクロ [3. 3. 1. 1 ^{3,7}] デカン (別名：ヘキサメチレンテトラミン)
CAS No.	100-97-0
元素／分子式	C ₆ H ₁₂ N ₄
原子量／分子量	140. 19
環境中での挙動	ヘキサメチレンテトラミンは、水溶性が高く、蒸気圧が低く、ヘンリー一定数は極めて小さい。したがって、大気中への揮散性は低く、水に溶解して移動するものと考えられる。 ¹⁾
物理的性状	無色の固体
融点	280℃ (昇華) ²⁾
比重	1. 331 ³⁾
蒸気圧	0. 004mmHg (25℃) ⁴⁾
オクタール/水分配係	Log Pow = -4. 15 (推計値) ⁵⁾
水への溶解性	449 g/l (12℃) ⁶⁾ 895g/l (20℃) ⁷⁾
ヘンリー一定数	1. 66×10 ⁻⁴ Pa・m ³ /mol (25℃) ⁸⁾

2. 主な用途及び生産量

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等として使われる。その他、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。
製造・輸入量 (平成22年)	6, 000t/年 ⁹⁾ (化審法届出)

3. 現行基準等

(1) 国内基準値等

環境基準値 (公共用水域)	—
環境基準値 (地下水)	—
水道水質基準値	—
化管法	第1種指定化学物質 (政令番号 258)

(2) 諸外国基準値等

WHO飲料水質ガイドライン	—
USEPA	—
EU	—

4. 水中での分解性¹⁾

区分	内容
非生物分解	加水分解半減期 (37.5℃) は、pH 2 では 1.6 時間、pH 5.8 では 13.8 時間と報告されている。これより、30℃における加水分解半減期は、pH 7 では 160 日と推定される (Painter and King, 1986)。 ヘキサメチレンテトラミンの加水分解生成物は、アンモニアとホルムアルデヒドが報告されている (Bodik et al., 1991; Painter and King, 1986)。
生分解	好氣的生分解性試験において、生物化学的酸素消費量(BOD) 測定での分解率は 22%であるが、全有機炭素 (TOC) 測定での分解率が 45%であること、高速液体クロマトグラフ(HPLC) 測定での分解率が 48%であることなどから、総合的に考えて良分解性と判定されている ISO/DIS 7827 に基づく全有機炭素(DOC) die-away 試験では、被験物質濃度 15 mg DOC/L、排水 100 mL/L、試験期間 4 週間の条件において、DOC 測定での分解率は 62%であった (Painter and King, 1986)。また、半連続式活性汚泥装置を用いた実験では、5、10、15、20、30、50 日後に、それぞれ 1.1、18.2、25.5、33.6、41.3、52.5%のヘキサメチレンテトラミンが分解されたとの報告がある (Bodik et al., 1991)。 以上のことから、ヘキサメチレンテトラミンは、好氣的条件下では生分解されると推定される。

5. 公共用水域における検出状況

化学物質環境調査における検出状況

測定年次	検出数/検体数	検出地区数/ 調査地区点	検出範囲	検出下限値 (mg/L)
S58	0/30	0/10	—	0.05～5.0

地区	検出数/検体数	検出限界 (mg/L)
諏訪湖	0/3	0.5
名古屋港	0/3	5.0
名古屋港外	0/3	5.0
衣浦港	0/3	5.0
神戸港	0/3	0.08
高砂沖	0/3	0.08
姫路沖	0/3	0.08
関門海峡	0/3	0.05
洞海湾 1	0/3	0.05
洞海湾 2	0/3	0.05

6. 有害性情報

○雌雄のイヌに、体重1 kg当たり1日15mg及び31mgのヘキサメチレンテトラミンをペアリング後4～56日目まで餌に混ぜて与えた実験では、31mgの場合に死産発生率のわずかな増加。この実験結果に基づいて、国連食糧農業機関（FAO）及び世界保健機関（WHO）の合同食品添加物専門家会議（JECFA）では、ヘキサメチレンテトラミンのADI（一日許容摂取量）を0.15mg/kg体重と設定。¹⁰⁾

○化学物質の環境リスク初期評価では、ミジンコの遊泳阻害の48時間半数影響濃度（EC₅₀）が36,000mg/L、アセスメント係数として1,000を用い、水生生物に対するPNEC（予測無影響濃度）を36mg/Lとしている。¹¹⁾

7. 排出・移動量の推移

平成22年度のPRTRデータによるとヘキサメチレンテトラミンの排出量内訳は、大気への排出が90%に対し公共用水域への排出が10%となっている。

公共用水域へ排出する業種は、平成22年度、化学工業501 kg（3事業所）、その他の製造業380 kg（1事業所）、プラスチック製品製造業15 kg（2事業所）、農薬製造業0.1 kg（1事業所）となっている。

平成22年度の移動量のほとんどが廃棄物への移動（865,314 kg）であり、上位3社はDOWAハイテック：760,000 kg、A事業所：21,000 kg、B事業所：16,000 kgとなっており、その他の事業所は1万kg以下となっている。

ヘキサメチレンテトラミンの排出量等の経年変化

年度	排出量(kg/年)					移動量(kg/年)		
	大気	公共用水域	土壌	埋立	合計	下水道	廃棄物	合計
H13	55,583	1,614	0	280	57,477	52	214,446	214,498
H14	42,080	635	3	0	42,718	9	233,098	233,098
H15	34,592	742	3	0	35,339	9	463,653	463,662
H16	2,819	630	3	0	3,452	28	262,186	262,214
H17	1,795	1,256	3	0	3,054	57	369,288	369,345
H18	1,259	838	3	0	2,100	26	216,732	216,758
H19	1,632	1,152	0	0	2,783	19	269,824	269,844
H20	1,153	1,071	0	0	2,224	105	246,537	246,642
H21	5,883	164	0	0	6,046	41	593,260	599,347
H22	7,996	896	0	0	8,892	63	865,314	874,269

事業所からの 廃棄物移動量	100 kg未満	100 kg～ 1,000 kg	1,000 kg～ 10,000 kg	10,000 kg超	計
事業所数	45	44	13	3	105
廃棄物移動量計	1,704 kg	16,110 kg	50,500 kg	797,000 kg	865,314 kg

出典：

- 1) (独) 製品評価技術基盤機構・(財)化学物質評価研究機構「化学物質の初期リスク評価書 Ver.1.0」 (2008)
- 2) Verschueren, K. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. 3rd ed. New York, NY: Van Nostrand Reinhold Co., 1996. 1101. [Hazardous Substances Data Bank (以下、HSDB)]
- 3) Lide, D.R. (ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 76th ed. Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1995-1996., p. 3-317. [HSDB]
- 4) Stranski IN et al; Advances in Catalysis 9:406-14 (1957). [HSDB]
- 5) SRC, Syracuse Research Corporation (2004) KowWin Estimation Software, ver. 1.66, North Syracuse, NY.
- 6) Yalkowsky SH, Dannenfelser RM; The AQUASOL dATABASE of Aqueous Solubility. Fifth ed, Tucson, AZ: Univ Az, College of Pharmacy (1992). [HSDB]
- 7) Verschueren, K. (2001) Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, NY.
- 8) SRC, Syracuse Research Corporation (2004) HenryWin Estimation Software, ver. 3.10, North Syracuse, NY.
- 9) 経済産業省 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律第8条第1項の届出に係る製造数量及び輸入数量を合計した数量として公表された値 (平成24年3月)
http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/information/volume_general.html
- 10) 国際化学物質安全性計画「WHO FOOD ADDITIVES SERIES NO. 5」
<http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v05je10.htm>
- 11) 環境省「化学物質の環境リスク初期評価第2巻」第1編 (2003年公表)
<http://www.env.go.jp/chemi/report/h15-01/pdf/chap01/02-3/58.pdf>

