

4. 大阪市におけるPRTR第1種指定化学物質の水質事故リスク評価

藪内 宣博
北本 靖子

1. はじめに

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よる水質事故の再発防止の観点から「水道水源における水質事故への対応の強化について」が厚生労働省から通知された¹⁾。その中で、水道事業者等へ水道水源における水質事故に備えた対策の実施が要請されている。

これを受け、本市では優先して取り組むべき高リスク項目、例えば水道水質基準項目、農薬類、本市で過去に水質事故となったことがある物質、本市以外で水質事故を引き起こしたことがある物質について水質事故時の迅速測定法の検討や浄水処理性を調査している。しかし、CAS登録番号を持つ化学物質は1億種類以上あり、そのうち工業的に使用されている物質は5～6万個と言われていることから、本市で取り組んでいる物質だけでは水質事故時の対応としては不十分であると考えられる。そこで化学物質排出移動量届出制度（以下、PRTRという）を活用し、人の健康や生態系に有害なおそれのある化学物質の水源における取扱量から水質事故リスクの高い化学物質を把握し、原水水質リスク管理体制の強化を図っていくこととした。PRTR第1種指定化学物質462物質について、「排出量及び移動量データ」と「水質事故が発生した時の影響度（オゾン、粒状活性炭による除去性、原因物質を摂取した時の健康影響）」からリスクマップを作成し、リスクマップにより水質事故リスクの高い化学物質を抽出し3段階の順位付けを行った。本市ではこの順位に従い、水質事故時の測定法の検討及び浄水処理性評価を行っていく。

2. 水質事故リスクの高い化学物質の抽出

PRTR第1種指定化学物質462物質について、水質事故リスクの高い化学物質を把握するため、リスクマップを作成し、化学物質の抽出を行った。リスクマップは、東京都の報告²⁾を参考にして「排出量及び移動量データ」と「水質事故が発生した時の影響度」をリスク要因として作成した。

2. 1 排出量及び移動量データ

水質事故が起こる可能性の高い要因として、流域における取扱量が多いことが挙げられる。そこで、本市の水源である淀川水系の三重県、京都府、大阪府、奈良県流域35市町村（表-1）について、PRTR第1種指定化学物質462物質を排出・移動先別に集計した。排出量及び移動量データは2012年度のものを使用した。排出先が公共用水域であるもの、また、移動先が下水道であるものが水道水源に影響を与える可能性が高いと考えられる。また、利根川水系で発生したホルムアルデヒドによる水質事故では、化学メーカーがヘキサメチレンテトラミンを含む廃液の処理を産業廃棄物処理業者に委託したが、ヘキサメチレンテトラミンを不適切に廃棄したことから事故となった。このことから廃棄物として移動するものについても水質事故の原因物質となる可能性がある。そこで、公共用水域への排出量と下水道及び廃棄物としての移動量の合計をリスク評価に用いた。排出量、移動量として届出のない301物質については水質事故が起こる可能性が低いと考えられるため、それらを除く161物質を対象にして、排出量・移動量の合計が10000kg未満、10000kg以上～50000kg未満、50000kg以上の3つに区分した。161物質の排出量・移動量の合計に対する各区分の割合は10000kg未満が3%、10000kg

表-1 淀川水系流域の市町村

三重県	京都府		大阪府	奈良県
名張市	京都市	木津川市	守口市	奈良市
伊賀市	宇治市	大山崎町	枚方市	生駒市
	亀岡市	久御山町	寝屋川市	宇陀市
	城陽市	井出町	四條畷市	山添村
	向日市	宇治田原町	交野市	曽爾村
	長岡京市	笠木町	高槻市	御杖村
	八幡市	和束町	茨木市	
	京田辺市	精華町	摂津市	
	南丹市	南山城村	島本町	

以上～50000kg未満が11%、50000kg以上が86%であった。

2. 2 水質事故発生時の影響度

本市の浄水処理フローを図-1に示す。本市では水質事故が発生した場合、オゾン処理の強化で対応しており、浄水処理による低減では不十分と考えられる場合は、粉末活性炭を注入して対応している。そこで、

水質事故が発生した場合の影響度として、「A.オゾン、粒状活性炭での除去性」と「B.原因物質を摂取した時の健康影響」の2つの要素を選定した。またA.については「Ⅰ. オゾンでの除去性」及び「Ⅱ. 粒状活性炭での除去性」の2つの要素から算出した。B. の健康影響については、経口による半数致死量（以下、LD₅₀という）から算出した。それぞれの要素は表-2に示す方法で点数化、その合計を影響度の点数とし、大きな値になるほど影響度が高いものとした。なお、 A.については、オゾンと粒状活性炭の点数の合計を影響度の点数とした。

A. オゾン、粒状活性炭での除去性

合計が0点及び1点の場合はオゾンまたは粒状活性炭で除去できるものとしてリスクの低い物質、2点ならオゾン、粒状活性炭の除去性が不明もしくは除去できないものとしてリスクの高い物質として評価した。

Ⅰ. オゾンでの除去性

PRTR第1種指定化学物質のオゾンでの除去性は、報告³⁾⁴⁾⁵⁾および既報⁶⁾⁷⁾からオゾンと各物質の反応速度定数または分子構造に基づき表-2のように定義し、161物質のオゾンの除去性を点数化した。なお、金属及びその化合物については形態や付加する物質により除去性が大きく異なるため除去性不明と評価した。

Ⅱ. 粒状活性炭での除去性

PRTR第1種指定化学物質の粒状活性炭での除去性は東京都の報告²⁾を参考として評価した。東京都では、水溶解度とオクタノール-水分配係数を用いて粉末活性炭の除去性を評価しており、本市の高度浄水処理における粒状活性炭の除去性についても同様に適用できるのか確認を行った。水溶解度とオクタノール-水分配係数はU. S. EPAにて公開されているEPI suite⁸⁾に記載されている実測値データを使用し、EPI suiteに実測値がない物質はEPI suiteでの推算値を使用することにした。粒状活性炭の評価は安全側で見積る必要があることから、本市で5年使用後の経年炭の低水温期の除去性で評価することとした。5年使用した経年炭は物理吸着能がほとんどなく、高水温期には生物処理能が強く作用することにより化学物質の除去性は高いが、低水温期には生物処理能が弱く除去性が低下することがわかっている。本市では既報⁶⁾⁷⁾において多様な物性を持つ農薬類の経年炭の除去性について調査を行っており、5年使用後の経年炭の低水温期における除去性のデータに東京都の活性炭評価方法²⁾、すなわち水溶解度100mg/L以下、水-オクタノール分配係数1.5以上の領域に区分される物質は粉末活性炭での除去性が高く、水溶解度10000mg/L以上、水-オクタノール分配係数1.5未満の領域に区分される物質は粉末活性炭での除去性が低いという評価方法を当てはめてみたところ、粉末活性炭での除去性が高いと考えられる領域に区分される農薬の

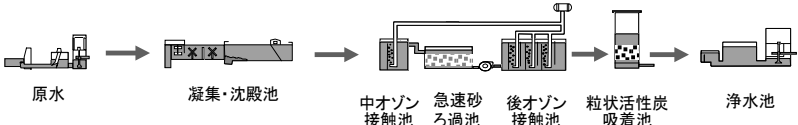


図-1 本市の浄水処理フロー

表-2 影響度の評価方法

オゾン処理		
反応速度定数 既知物質	反応速度定数(L・mol ⁻¹ ・s ⁻¹)≥1000	反応速度定数(L・mol ⁻¹ ・s ⁻¹)<1000
	0点	1点
反応速度定数 未知物質	オゾンと反応性が高い分子構造 ¹⁾ 有 かつその部位に電子吸引基 ²⁾ 無	左記以外の物質または 金属およびその化合物
	0点	1点

1)C=C、C=S、P=S、-NH₂、-NHR、-NRR'、-RSH、-RSR'、ナフチル基、フェノール基
2)ハロゲン基(Cl等)、シアノ基(C≡N)、カルボニル基(C=O)、スルホニル基(SO₂)、ニトロ基(NO₂)

粒状活性炭処理		健康影響	
		水溶解度(mg/L)	
		≤100	>100
オクタノール-水分配係数	≥1.5	0点	1点
	<1.5	1点	1点

・金属及びその化合物:1点

健康影響	
区分 1～3	2点
区分 4、5	1点
区分外	0点

93%について低水温期の5年使用後の経年炭における除去率が80%以上であり、良好な相関が認められた。また粉末活性炭での除去性が低いと考えられる領域に区分される農薬は、低水温期の5年使用後の経年炭における除去率が5～20%程度と低い値であった。このことから、東京都と同様の手法で低水温期の経年炭における除去性が評価できるものとし、この手法を用いて161物質について経年炭の除去性を評価した。なお、金属及びその化合物については形態や付加する物質により除去性が大きく異なるため除去性不明と評価した。

B. 原因物質を摂取した時の健康影響

健康影響については、経口によるLD₅₀の値を用いて毒性を区分した。毒性区分は2003年7月に国連で採択された「化学品の分類及び表示に関する世界調和システム」に基づくもので⁹⁾、急性毒性区分は表-3の経口LD₅₀の区分を用いた。各物質の区分は職場のあんぜんサイト¹⁰⁾を参考とし評価した。なお、複数の物質が対象となる物質、例えばマンガン及びその化合物はそこに示されている物質の中で最も毒性の高い区分を採用とした。また鉛はデータがなく分類できないため、鉛化合物の中で最も毒性の高い区分3とした。シス-1,2-ジクロロエチレンはデータ不足で分類できないため、1,2-ジクロロエチレンとして区分4とした。2点は飲み込むと生命に危険もしくはは有毒な物質であるためリスクの高い物質、1点は飲み込むと有害もしくはは有害のおそれがある物質であるためリスクがある物質、0点はリスクのない物質として点数化した。水質事故発生時の影響度は、2点以下の物質を影響度が低い、2点より大きい物質を影響度が高いと評価した（表-4）。

3. リスクマップの作成

以上の検討結果から得られた排出量・移動量の合計を横軸に、影響度を縦軸に取り、リスクマップを作成した。排出量・移動量の合計を3つ（10000kg未満、10000kg以上～50000kg未満、50000kg以上）、影響度を2つ（影響度低：2点以下、影響度高：2点より大きい）に区分し、図-2に示すように6つの領域に分類した。リスクマップにより水質事故リスクが高い物質として分類された①～③の領域、すなわち①9物質、②10物質、③54物質、計73物質を抽出した。附表は領域①～③に分類された化学物質を示している。この73物質は、PRTRの対象となっている462物質の約6分の1にあたり、水道水質基準等に設定されている項目が32物質、設定されていない物質が41物質であった。排出量・移動量が多く、影響度も高い領域①に含まれる化学物質を最も優先的に検討を行う必要がある物質とし、領域②を次に領域③をその次に優先すべき物質とした。

リスクマップに抽出した物質の中で、過去に本市で水質事故の原因となったPRTR対象物質（表-5）を見てみると、塩化メチレン（ジクロロメタン）はリスクマップの①の領域に、シアン、ベンゼンは③の領域に分類された。

表-3 急性毒性（経口）の区分

	区分1	区分2	区分3	区分4	区分5
LD ₅₀ (mg/kg) (判定基準)	5以下	50以下	300以下	2,000以下	5,000以下
注意喚起語	危険	危険	危険	警告	警告
危険有害性情報	飲み込むと生命に危険	飲み込むと生命に危険	飲み込むと有毒	飲み込むと有害	飲み込むと有害のおそれ

表-4 水質事故発生時の影響度

影響度		オゾン・粒状活性炭での除去性		
		除去不明 または 不可能	どちらかで 除去可能	どちらでも 除去可能
健康 影響	区分1～3 : 2	4	3	2
	区分4、5 : 1	3	2	1
	区分外 : 0	2	1	0

※ 2<影響度高
2≥影響度低

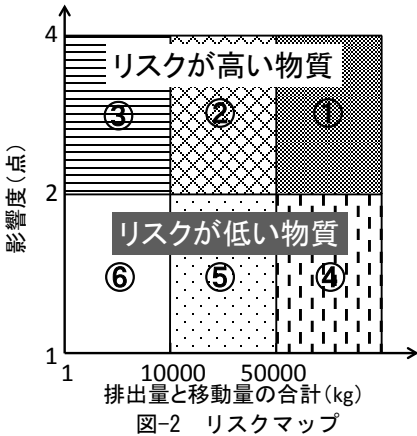


表-5 過去に本市で水質事故の原因となったPRTR対象物質

原因物質	リスクマップ 区分
シクロヘキシルアミン	-
フェノール類	⑥
PCB	⑥
シアン	③
フェニトロチオン	-
ジクロロボス	-
フェノール	⑥
ベンゼン	③
ジクロロメタン	①
フェノール類	⑥

網掛け：水質リスクの高い物質

過去に水質事故の原因となった物質¹¹⁾を見てみると、有機スズ化合物は③の領域に分類された。このリスクマップにより、水質事故リスクの高い73の化学物質を抽出し、検査法や浄水処理性の検討を行っていくための3段階の優先順位付けを行うことができた。今後は優先順位付けを行った化学物質について迅速な検査法を確立し、オゾンや粒状活性炭での除去性の確認を行い、評価を行う予定である。また、PRTR物質の排出量、移動量は年々変化するため、リスク評価の見直しが行える体制を構築していきたい。

4. まとめ

- 1) 関西2府2県でPRTRに基づく届出がされている排出量及び移動量データを用いて、リスク評価の対象とする161物質を選定した。
- 2) 水源水質事故が発生した時の影響度について、オゾンや粒状活性炭による除去性及び原因物質を摂取した場合の健康影響を点数化してPRTR対象物質を分類し、リスクマップを作成した。これにより、淀川水系における水質事故リスクが高い73の化学物質を抽出し、3段階の優先順位付けを行った。

5. 参考文献

- 1) 厚生労働省健康局水道課長通知、水道水源における水質事故への対応の強化について、平成25年3月28日、健水発0328第2号
- 2) 伊藤聖依子、田中利和、大曾根猛、今井春江、土屋かおり、金見拓、佐藤圭一：化学物質排出移動量届出制度を活用した水源水質事故対応、水道協会雑誌、第83巻、第11号、15-21、2014
- 3) Clemens von Sonntag, Urs von Gunten, CHEMISTRY OF OZONE IN WATER AND WASTEWATER TREATMENT, IWA Publishing, 81-224, 2012
- 4) 吉田隆：OHラジカル類の生成と応用技術、NTS、180-184、2008
- 5) 奥村為男：水中農薬の塩素およびオゾンによる分解について、水環境学会誌 第15巻 第1号、62-69、1992
- 6) 藪内宣博、外山義隆、吉村誠司、平林達也、北本靖子：要検討及びその他農薬類の淀川水系における存在実態とその浄水処理性、水道協会雑誌、第88巻、第3号、2-15、2019
- 7) 藪内宣博、吉村誠司、平林達也、北本靖子：対象農薬リスト掲載農薬類の浄水処理性、水道協会雑誌、第87巻、第6号、1-13、2018
- 8) U.S.EPA: Estimation Program Interface (EPI) suite Version 4.11 (November, 2012)、
<https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suite-estimation-program-interface>
- 9) 厚生労働省：GHS国連文書仮訳改訂7版（2017）
<https://www.mhlw.go.jp/bunya/roudoukijun/anzenisei55/index.html>
- 10) 厚生労働省：職場の安全サイトGHS対応モデルラベル・モデルSDS情報
http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/GHS_MSD_FND.aspx
- 11) 厚生労働省健康局水道課長通知、「浄水処理対応困難物質」の設定について、平成27年3月6日、健水発0306第2号

附表 リスクマップにおいて①～③の領域に分類された化学物質とそのパラメータ

区分	排出量＋ 移動量 合計順位	PRTR 番号	物質名	水質 基準	水質 管理 目標 設定 項目	水質 基準 要検討 項目	オゾン反応 速度定数 ³⁾ (L・mol ⁻¹ ・sec ⁻¹)	オゾン反応 速度定数 ⁴⁾ (L・mol ⁻¹ ・sec ⁻¹)	水 溶解度 ⁶⁾ (mg/L)	オクタノール -水 分配係数 ⁸⁾	急性 毒性 (経口)の 区分 ⁹⁾¹⁰⁾
①	2	412	マンガン及びその化合物	○	○		760～1000		87170	0.23	4
	3	80	キシレン			○	90～140	70～170	106	3.16	5
	4	232	N,N-ジメチルホルムアミド				0.24		1000000	-1.01	5
	5	53	エチルベンゼン				14	10～18	169	3.15	5
	7	243	ダイオキシン類			○			0.0002	6.8	1
	9	405	ほう素化合物	○					372900	-0.51	4
	10	374	ふっ化水素及びその水溶性塩	○					57360	0.23	3
	11	186	塩化メチレン(ジクロロメタン)	○			<0.1	≤0.1	13000	1.25	5
	13	305	鉛化合物	○					15	2.97	3
	14	127	クロロホルム	○			<0.1		7950	1.97	4
	15	132	コバルト及びその化合物						87450	0.23	3
	16	13	アセトニトリル						1000000	-0.34	5
②	17	309	ニッケル化合物						303000	-1.38	4
	18	1	亜鉛の水溶性化合物	○					30300	-1.28	4
	21	31	アンチモン及びその化合物		○				15170	0.73	3
	24	453	モリブデン及びその化合物			○			1006	2.23	3
	29	272	銅水溶性塩(錯塩を除く。)	○					303000	-1.38	4
	30	411	ホルムアルデヒド	○			0.1	0.07～0.13	400000	0.35	4
	32	399	ベンズアルデヒド					2～3	6950	1.48	4
	33	384	1-ブロモプロパン						2450	2.1	5
	34	99	クロロ酢酸エチル						19400	0.94	3
	37	262	テトラクロロエチレン	○				<0.1	206	3.4	5
	42	88	六価クロム化合物	○					1460	2.23	2
	46	81	キノリン			○	51		6110	2.03	4
③	49	304	鉛	○					9581	0.73	3
	54	144	無機シアン化合物 (錯塩及びシアン酸塩を除く。)	○			CN ⁻ :1000～2600	CN ⁻ :1000～100000	1000000	-0.25	1
	57	133	エチレングリコール モノエチルエーテルアセテート						247000	0.59	5
	58	332	砒素及びその無機化合物	○					21060	0.68	2
	64	28	アリールアルコール						1000000	0.17	3
	65	7	アクリル酸ノルマル-ブチル						2000	2.36	4
	68	8	アクリル酸メチル						49400	0.8	3
	71	76	イブシロン-カプロラクタム						772000	0.66	4
	75	348	フェニレンジアミン						40400	0.15	3
	76	2	アクリルアミド			○	100000		390000	-0.67	3
	77	242	セレン及びその化合物	○					81420	0.24	2
	79	68	酸化プロピレン						590000	0.03	4
	80	125	クロロベンゼン				0.75	0.73～0.77	498	2.84	5
	83	65	エビクロヒドリシン			○		≤0.003	65900	0.45	3
	84	58	エチレングリコールモノメチル エーテル						1000000	-0.77	5
	88	395	ペルオキシ二硫酸の水溶性塩						1000000	-4.77	4
	91	82	銀及びその水溶性化合物			○			70480	0.23	4
	93	413	無水フタル酸						6200	1.6	4
	94	239	有機スズ化合物			○	Sn(butyl) ₂ Cl等:0.5～7		19.5	3.84	3
	95	359	ノルマル-ブチル-2, 3- エポキシプロピルエーテル						2000	0.63	5
	102	9	アクリロニトリル				670～830		74500	0.25	3
	107	366	ターシャリーブチル＝ ヒドロペルオキシド						19650	0.94	4
	110	342	ピリジン				2～3	2.5～3.5	1000000	0.65	4
	112	158	塩化ビニリデン (1, 1-ジクロロエチレン)				110		2420	2.13	4
	113	85	グルタルアルデヒド						167200	-0.18	3
	113	409	ポリ(オキシエチレン)＝ ドデシルエーテル 硫酸エステルナトリウム						187.3	2.35	4
	116	235	臭素酸の水溶性塩	○			BrO3 ⁻ :0.001	BrO3 ⁻ :<0.001	69000	-4.63	4
	117	51	2-エチルヘキサノ酸						2000	2.64	5
	118	56	エチレンオキシド						1000000	-0.3	3
	119	291	1, 3, 5-トリス (2, 3-エポキシプロピル)- 1, 3, 5-トリアジシン- 2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン						1191	1.21	3
	121	16	2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル						350	1.1	3
	125	75	カドミウム及びその化合物	○					10920	1.02	2
	126	86	クレゾール				2-クレゾール:12000 3-クレゾール:13000 4-クレゾール:30000	2-クレゾール:9000～15000 4-クレゾール:24000～36000	25900	1.95	3
	128	401	1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸 1, 2-無水物						1036	1.95	5
	129	71	塩化第二鉄						48860	0.16	4
	130	316	ニトロベンゼン				0.09～2.2	0.07～0.11	2090	1.85	4
	132	400	ベンゼン	○			2	1.6～2.4	1790	2.13	4
	134	150	1, 4-ジオキサン	○			0.32	0.29～0.35	1000000	-0.27	5
	134	275	ドデシル硫酸ナトリウム						100000	2.42	4
	137	69	2, 3-エポキシプロピル＝ フェニルエーテル						2400	1.61	5
	137	379	2-プロピン-1-エーテル						1000000	-0.38	2
	141	157	1, 2-ジクロロエタン		○		シス:310～540 トランス:6500		5100	1.48	4
	142	205	1, 3-ジフェニルグアニジン						15800	2.89	3
	149	159	シス-1, 2-ジクロロエチレン	○				トランス:4700～6700	3500	2	4
	150	26	3-アミノ-1-ブロペン						1000000	0.03	3
	150	179	D-D		○				2800	2.03	3
	150	237	水銀及びその化合物	○					500000	1.92	3
	150	280	1, 1, 2-トリクロロエタン				14～17	≤0.08	1100	1.89	4
	159	84	グリオキサール						1000000	-1.66	3