

1. 4 淀川水系桂川における六価クロム流出事故について

1. 概要

令和2年1月15日の淀川本川定期水質調査において、淀川（枚方大橋右岸）でクロム及びその化合物（全クロム）が0.006mg/L 検出され、淀川から取水する水道事業体の原水において全クロム濃度が上昇し、浄水でも全クロムが検出された。上流域の環境部局や下水道部局へ問い合わせを行ったところ、桂川宮前橋より下流側に位置する洛西浄化センターの放流水から高濃度の六価クロムが検出されており（1月15日及び16日の放流水から1.1mg/L 検出）、洛西浄化センターに六価クロムが流入したことが本事故の原因であると判明した。当局の調査ではクロムは1月21日以降、浄水場原水では検出されなくなったが、六価クロムの流入により洛西浄化センターの生物処理機能が著しく低下し、放流水のアンモニア態窒素濃度が上昇した。このため、淀川本川のアンモニア態窒素濃度は2月下旬まで高い状態が継続し、次亜塩素酸ナトリウムの使用量が増加する等、浄水処理に大きな影響を受けた。洛西浄化センターでは、他の浄化センターから種汚泥を移送して活性汚泥の機能回復を図る等、種々の対応が行われたが、アンモニア態窒素濃度が平常時のレベルまで低下するのにおよそ1か月半を要した。

2. 事故発覚の経緯

2. 1 水源におけるクロム検出状況

1月15日に淀川本川8か所の定期水質調査を行ったところ、図-1 のとおり、瀬田川（瀬田川大橋）、木津川（御幸橋）、宇治川（御幸橋）、桂川（宮前橋）では全クロムが検出されなかったが（ $<0.001\text{mg/L}$ ）、淀川（枚方大橋左右岸）と淀川（鳥飼大橋左右岸）において全クロムが0.003～0.006mg/L 検出された。確認のため予備試料の測定も行ったが結果は同様であり、0.006mg/L の全クロムが検出された淀川（枚方大橋右岸）の試料についてジフェニルカルバジドPC-HPLC 法による六価クロムの測定を行ったところ、六価クロムが0.004mg/L 検出された。直近の調査では8地点全てにおいて全クロムは検出されておらず、過去15年間の調査においても0.005mg/L を超えて検出された事例はなかったことから、1月17日に試験結果を確定し、クロムの検出状況を淀川水質協議会構成団体で共有するとともに、原水や浄水等のクロム濃度の調査を開始した。

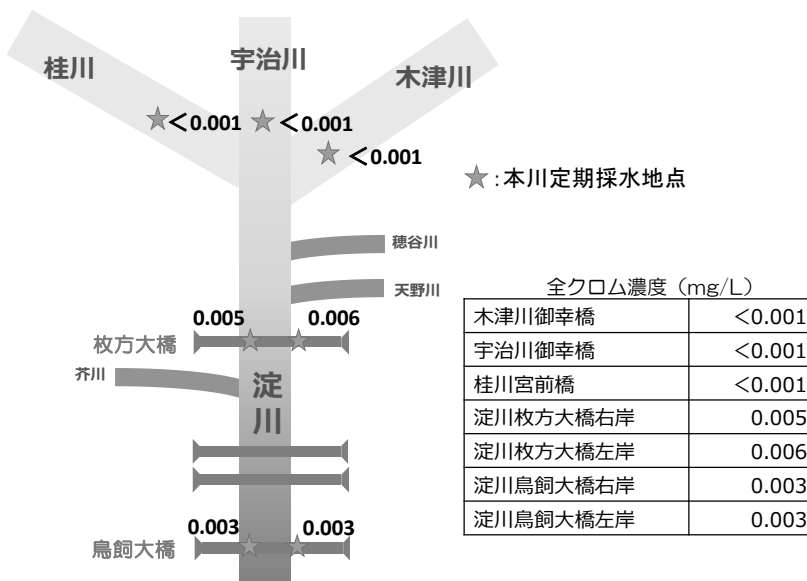


図-1 淀川本川全クロム濃度測定結果（令和2年1月15日採水）

2. 2 各浄水場の原水・浄水におけるクロム検出状況

図-2 に柴島、庭窪及び豊野浄水場における取水地点のイメージ図を示し、表-1 には各浄水場の原水・浄水のクロムの測定結果を示した。なお、1日に複数回測定した結果については最高濃度を示している。原水または浄水でクロムが確認できた期間は、柴島浄水場が1月17日～19日の3日間、庭窪浄水場は1月17日～18日の2日間となり、豊野浄水場は未検出であったことから、枚方大橋より上流域については淀川右岸側への影響が大きく、淀川左岸側の豊野浄水場の取水点である楠葉取水場には影響がなかったと考えられる。また、1月15日の水源水質調査において、鳥飼大橋左岸にクロムが検出されたことを考慮すると、庭窪浄水場の取水地点は鳥飼大橋のすぐ下流であるため、庭窪浄水場の原水は1月15日からすでにクロムが含まれていたと考えられる。一方、柴島浄水場は流達時間から想定すると1月16日には到達していたと考えることができるため、庭窪、柴島浄水場の原水はともに概ね4日間、クロムの影響が継続した可能性がある。

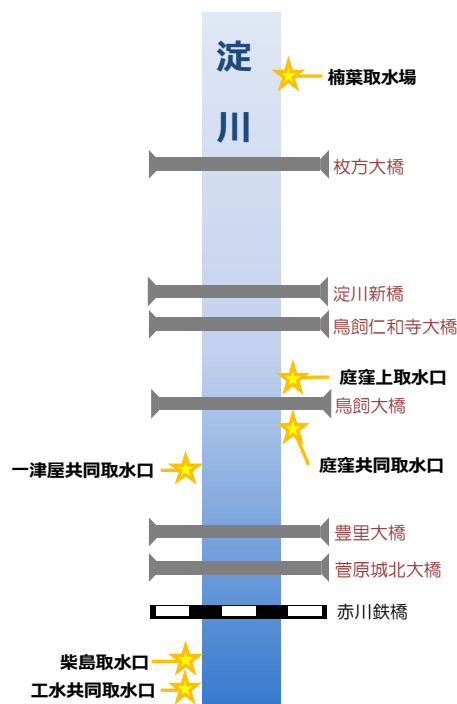


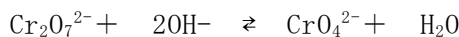
表-1 各採水日におけるクロムの測定結果

採水 月日	クロム (mg/L)						
	柴島			庭窪		豊野	
	総合 原水	下系 浄水	上系 浄水	原水	浄水	原水	浄水
1/14		<0.001	<0.001				
1/15	<0.001	<0.001	<0.001				
1/16		<0.001	<0.001				
1/17	0.009	0.003	0.001	0.012	0.011		
1/18	0.003	0.005		0.003	0.007	<0.001	<0.001
1/19	0.001	0.004	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
1/20	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
1/21	<0.001	<0.001	<0.001				

図-2 淀川における柴島・庭窪及び豊野浄水場の取水地点のイメージ図

2. 3 市内給水栓水における色度上昇

河川原水中のクロム上昇により浄水の色度も影響を受けた。浄水中に残存したクロムは、次亜塩素酸との反応により、黄色のクロム酸イオン (CrO_4^{2-}) と橙色の二クロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) に酸化され、下記のように平衡を保っていると考えられる。浄水は pH7.5 のアルカリ側に調整されているため、クロムの形態は黄色のクロム酸イオンとなっていると推定される。



各配水系統における給水栓末端に設置している水質遠隔監視装置（以下：水質 TM）の色度の変化を図-3 に示すと、柴島系、庭窪系の給水栓末端においては、監視地点によって、色度の最大値や検出日時は異なっていたものの、変動期間は概ね 4 日間となり、浄水で確認された影響期間と同じであった。また、豊野系の大道については色度の変化が全くなかったことから、豊野浄水場原水、浄水におけるクロムが未検出であった結果と一致する。

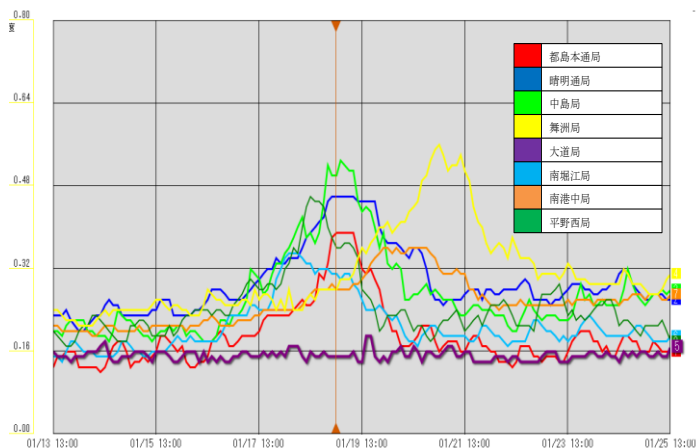


図-3 各配水系等の給水栓における色度の変化
(令和 2 年 1 月 13 日～1 月 25 日)

表-2 各配水系統における色度の変化

水質 TM の子局名	配水系統	② 平均値 ^{注 1)}	① 最高値	②-①
都島本通局	柴島上系	0.14	0.42	0.28
舞洲局	柴島下系	0.24	0.56	0.32
南堀江	庭窪大淀・柴島下系	0.14	0.36	0.22
平野西局	庭窪異系	0.19	0.48	0.29

注) ②の平均値はクロムの影響前の 1 月 13 日の一日平均値を用いた。

3. 排出源の調査

クロムが枚方大橋より下流域の広い範囲で検出されたことから、上流部の下水処理場や工場などの事業所から、クロムが事故などによって、非意図的に排出された可能性を考え、淀川本川の周辺地域だけでなく、上流域を管轄する環境部局や下水道部局にも、クロム化合物を取り扱う事業場の存在やクロム流出事故の発生に係る情報の有無について照会した。

照会日と具体的な照会先は下記のとおりである。なお、照会した時点では各団体からクロムに関する明確な回答を得ることはできなかった。

○照会日：1月17日

大阪府環境農林水産部 環境管理室 事業所指導課 化学物質対策グループ
高槻市市民生活環境部 環境政策課
枚方市環境部 環境指導課

○照会日：1月20日

京都市環境政策局 環境企画部 環境指導課
京都府府民環境部 環境管理課
京都市上下水道局 下水道部 施設課
京都府建設交通部 水環境対策課

その後、1月21日9時頃に京都府建設交通部水環境対策課から、大阪市水道局工務部水質試験所庭窪分室へ洛西浄化センター放流水から六価クロムが検出されたとの電話報告があり、初めて排出源の存在が判明した。また、同日の午後に京都府のHPにおいて、洛西浄化センター放流水の六価クロムの測定結果について、1月14日は0.18mg/Lと通常より高めに検出、1月15日と16日は1.1mg/Lと排水基準の0.25mg/Lを超過し、1月17日は0.05mg/Lとなり、1月18日以降については不検出であったという内容でプレス発表された。

4. 洛西浄化センターの概要

洛西浄化センターは京都府建設交通部が所管する流域下水道であり、桂川右岸流域の3市1町（京都市、向日市、長岡京市、大山崎町）の排水を処理している。洛西浄化センターは分流式であり、概要を表-3に示す。

表-3 洛西浄化センターの概要（平成30年3月末現在）

所在地	京都市伏見区淀大下津町他、京都府長岡京市勝竜寺樋ノ口他、京都府乙訓郡大山崎町字下植野他
処理面積	4,179ha（京都市2,267ha、向日市652ha、長岡京市972ha、大山崎町288ha）
処理人口	357,730人
排除方式	分流式
処理方法	凝集剤併用型循環式硝化脱窒法＋急速ろ過 凝集剤併用型ステップ流入式多段階硝化脱窒法＋急速ろ過
処理能力水量	211,000m ³ /日（平成30年度実績処理水量154,761m ³ /日）
放流先	桂川右岸

洛西浄化センター処理水放流口、桂川宮前橋、桂川天王山大橋の位置関係を図-4に示す。淀川水質協議会の定期水質調査では宮前橋で採水しており、宮前橋には国土交通省が所管する河川水質モニタが設置されておりアンモニア態窒素の連続監視が行われている。しかしながら、洛西浄化センターの処理水は宮前橋より下流側で放流されるため、洛西浄化センター放流水の高濃度の六価クロム（1月15日に1.1mg/L）やアンモニア態窒素を、1月15日の定期水質調査や河川水質モニタで検知することはできなかった。

また、本施設は水質汚濁防止法に基づく特定施設であるため（下水道終末処理施設）、放流水の六価クロム濃度は京都府条例（水質汚濁防止法に基づく排水基準に関する条例）で定める上乗せ排水基準値0.25mg/Lが適用されるため、放流水の六価クロムが1.1mg/L場合、排水基準値の4.4倍の濃度が流出していたということになる。



図-4 洛西浄化センター放流口、宮前橋、天王山大橋の位置関係
(Google Map より)

5. 排出源の調査 洛西浄化センターの放流水が淀川本川へ与えた影響

洛西浄化センターの放流水中における六価クロムの最高濃度が 1.1mg/L であった 1 月 15 日について、原水における六価クロムの濃度を予測した。洛西浄化センター放流量は表-3 に示された平成 30 年度の処理実績である 154,761m³/日とし、淀川の流量は 1 月 15 日の八幡（木津川）20m³/秒、納所（桂川）17m³/秒、淀（宇治川）77m³/秒の和である 114 m³/秒と仮定した。さらに、希釈倍率から原水における六価クロムの濃度を算出すると、約 0.017mg/L となった。浄水場原水の全クロムの実測値は最大 0.012mg/L であったことから、排水中の濃度から算出した予測値と実測値は概ね一致する結果となった。

6. 洛西浄化センター放流水のアンモニア態窒素濃度の上昇

淀川本川の定期水質調査でクロムを検出した 1 月 15 日頃から、水道事業体が取水する原水のアンモニア態窒素が平常時と比べて 10 倍程度高い濃度で推移しており、洛西浄化センターに六価クロムが流入したことで活性汚泥の生物処理機能が喪失し、高濃度のアンモニアを含む処理水が桂川に放流されているものと推定された。そこで、1 月 21 日の午後に洛西浄化センターの放流水等を採水し、アンモニア態窒素を測定した。アンモニア態窒素の測定結果を図-5 に示す。

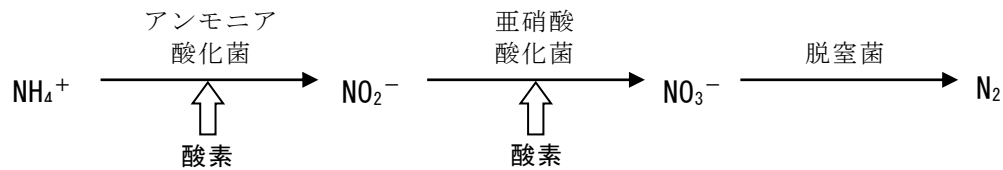
洛西浄化センター放流水のアンモニア態窒素は 21.7mg/L であり、想定どおり高濃度であった。

当日の桂川流量は 12.9m³/秒（納所地点 6 時）であり、洛西浄化センターからの放流量を 1.8m³/秒（表-3）とすると桂川における放流水の希釈倍率は 8.2 倍であり、天王山大橋地点で実測されたアンモニア態窒素濃度（1.62mg/L）と希釈倍率から試算した濃度は概ね一致した。同様に、当日の淀川本川流量（114.05 m³/s、高浜地点 6 時）から淀川本川のアンモニア態窒素濃度を試算した結果も実測値と概ね一致した。



図-5 令和 2 年 1 月 21 日の洛西浄化センター周辺のアンモニア態窒素濃度測定結果
(Google Map より)

洛西浄化センターでは、循環式硝化脱窒法やステップ流入式多段階硝化脱窒法により処理を行っており、平常時には活性汚泥の硝化脱窒作用により、流入下水中のアンモニアは窒素ガスとして除去している。



今回の事故では、高濃度の六価クロムが流入したことによって活性汚泥中の微生物が死滅、あるいは増殖阻害が発生し、処理機能が大きく低下したものと考えられる。

以上の調査結果から、洛西浄化センター放流水による淀川流域の汚染状況は図-6 に示すようなものであったと考えられた。

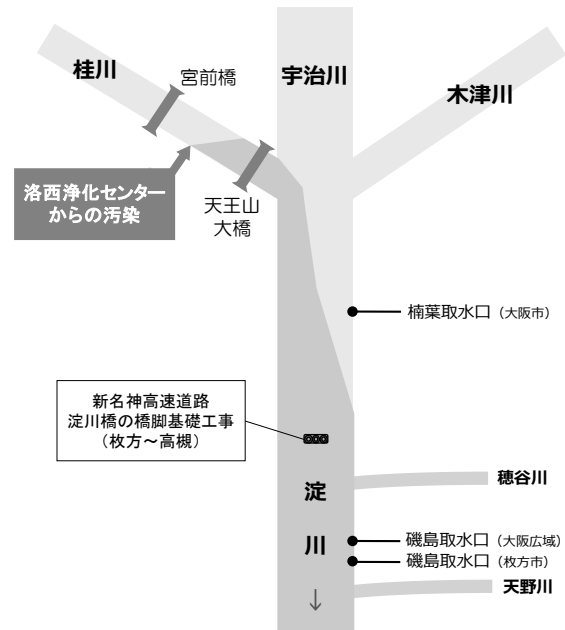


図-6 調査結果から推定された淀川流域の汚染状況

7. 洛西浄化センターの復旧対応

六価クロムの流入により洛西浄化センターの生物処理機能が喪失したことから、京都府建設交通部水環境対策課では、1月24日から洛南浄化センター（京都府八幡市八幡焼木1）の汚泥を種汚泥として洛西浄化センターに移送し、生物処理機能の回復を図った。活性汚泥の回復とともにアンモニアは除去されるようになり、放流水のアンモニア態窒素濃度は2月下旬に事故前と同等のレベルまで低下した。大阪市水道局柴島浄水場（淀川右岸）及び庭窪浄水場（淀川左岸）の原水におけるアンモニア態窒素濃度の変化を図-7 に示す。種汚泥の移送開始当初は原水のアンモニア態窒素が0.4mg/L程度まで上昇していたが、その後順調に低下していた。

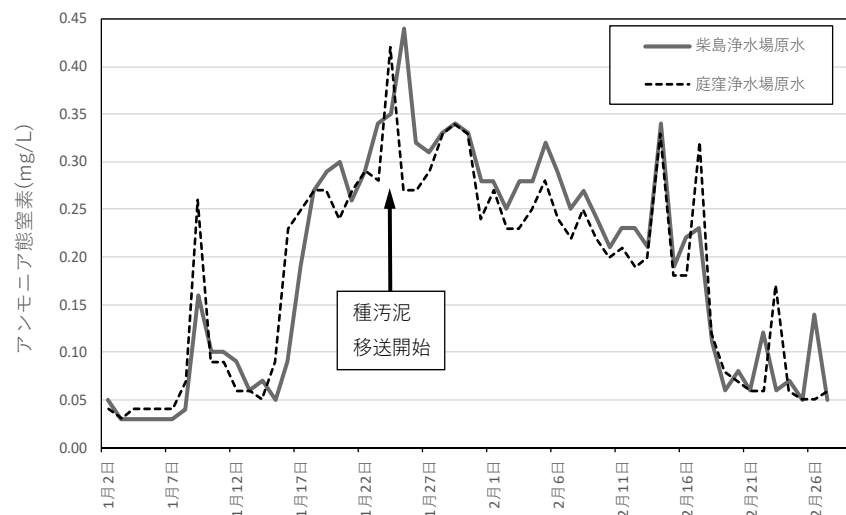


図-7 柴島・庭窪浄水場原水中のアンモニア態窒素濃度の変化

8. まとめ

本事故発覚の発端となった淀川本川の定期水質調査で検出されたクロムの濃度は六価クロムの環境基準値や水道水質基準値（ともに 0.05mg/L）を下回るものであったが、平常時の検出状況とは明らかに異なっており、水源水質事故の発生を見極めて迅速な対応を行うためには、水源水質調査を定期的の実施し、平常時の水質データを蓄積、把握しておくことが極めて重要であると改めて認識された。

今回のクロム事故は偶然、本川定期水質調査の実施日に発生したため、河川水質の異常を定期調査で察知することができたが、淀川本川に係る定期水質調査の実施頻度は月 1 回であり、事故発生のタイミングによっては発覚が遅れた可能性がある。また、クロムは高度浄水処理でほとんど除去されず浄水中に残存しており、次亜塩素酸との反応によりクロム酸イオンを生成して、わずかではあるが浄水の色度が上昇した。

六価クロム化合物の水質基準値はこれまで 0.05mg/L とされてきたが、食品安全委員会委員長から厚生労働大臣に対して食品健康影響評価の結果が通知され、水質基準逐次改正検討会やパブリックコメントの手続きを経て、令和 2 年 4 月 1 日から 0.02mg/L に強化された。今回の事故では、当局の取水原水で最大 0.012mg/L の全クロムを検出しており、浄水処理によるクロムの除去はほとんど期待できないことから、摂取制限等、水道水で水質基準を超える六価クロムが検出された場合の対応についても想定しておく必要がある。

（担当：武田）