# **府域の公共用水域等における六価クロム測定結果及び事業場排水の実態について**

資料３

## **１　府域の公共用水域等における六価クロム測定結果**

## **（１）公共用水域**

六価クロムについては、公共用水域の水質測定計画に基づき、平成29年度（2017年度）から令和３年度（2021年度）までに、河川で139地点1,478検体、海域で22地点120検体の測定を実施しており、全ての測定結果が環境基準値を下回っていた。

改正後の環境基準値（0.02mg/L）と比較すると、表１に示す１地点で上回っていた。本地点の経年変化は図１に示すとおりであり、平成29年度（2017年度）から令和３年度（2021年度）まで18検体測定しており、改正後の環境基準値（0.02mg/L）を上回ったのは２検体であった。

なお、本地点は、上水道水源地域以外の地域の河川である。

**表１　公共用水域における六価クロム検出事例（2017～2021年度）**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 年度 | 地点名 | n/m | 濃度（mg/L） |
| 最小 | 最大 | 平均 |
| 令和２（2020） | 恩智川：福栄橋下流100ｍ | 1/4 | <0.02 | 0.03 | 0.02 |
| 令和３（2021） | 恩智川：福栄橋下流100ｍ | 1/2 | <0.02 | 0.04 | 0.03 |



報告下限値

**図１　恩智川（福栄橋下流100ｍ）における六価クロムの経年変化（2017～2021年度）**

## **（２）水道原水**

水道事業体による令和２年度（2020年度）における浄水場原水の水質測定結果は表２に示すとおりであり、定量下限値（0.002mg/L）を超えて検出された事例はなく、改正後の環境基準値（0.02mg/L）を下回っている。

**表２　河川水・湖沼水を取水する水道原水における六価クロムの測定結果（令和２年度）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 事業主体 | 浄水場名 | 水源名 | 番号注） | 日平均浄水量（千m3） | 原水の種類 | 測定回数 | 平均値 | 最大値 |
| 能勢町 | 天王浄水場 | 天王川支流 | 1 | 0.03 | 表流水（自流） | 1 | <0.002 | <0.002 |
| 能勢町 | 歌垣浄水場 | 小和田川 | 2 | 0.03 | 表流水（自流）、浄水受水 | 1 | <0.002 | <0.002 |
| 能勢町 | 妙見山浄水場 | 妙見山水系 | 2 | 0.001 | 表流水（自流） | 1 | <0.002 | <0.002 |
| 池田市、大阪広域水道企業団 | 古江浄水場 | 猪名川 | 2 | 30.7  | ダム放流、表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 豊中市 | 柴原浄水場 | 猪名川 | 2 | 15.8  | 伏流水 | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 箕面市 | 箕面浄水場 | 箕面川 | 3 | 2.0  | 表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 大阪広域水道企業団 | 庭窪浄水場 | 淀川 | 4 | 138.9  | 表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 大阪広域水道企業団 | 村野浄水場 | 淀川 | 4 | 1,095.5  | 表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 大阪広域水道企業団 | 三島浄水場 | 淀川 | 4 | 192.5  | 表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 大阪市 | 柴島浄水場 | 淀川 | 4 | 565.7  | 表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 大阪市 | 庭窪浄水場 | 淀川 | 4 | 439.8  | 表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 大阪市 | 豊野浄水場 | 淀川 | 4 | 171.6  | 表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 吹田市 | 泉浄水所 | 淀川（深井戸と混合） | 4 | 32.8  | 表流水（自流） | 12 | <0.002 | <0.002 |
| 高槻市 | 樫田浄水場 | 出灰川 | 4 | 0.3  | 表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 高槻市 | 川久保浄水場 | 西水無瀬川 | 4 | 0.03  | 表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 枚方市 | 中宮浄水場 | 淀川 | 4 | 107.7  | 表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 守口市 | 守口市浄水場 | 淀川 | 4 | 43.7  | 表流水（自流）、浄水受水 | 12 | <0.002 | <0.002 |
| 羽曳野市 | 石川浄水場 | 石川 | 5 | 12.3  | 伏流水 | 2 | <0.002 | <0.002 |
| 富田林市、河内長野市 | 日野浄水場 | 滝畑ダム | 5 | 14.8  | ダム直接 | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 河内長野市 | 西代浄水場 | 石川 | 5 | 3,113.0  | 表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 河内長野市 | 三日市浄水場 | 石見川 | 5 | 1.3  | 表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 河内長野市 | 石見川浄水場 | 石見川 | 5 | 0.1  | 表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 大阪広域水道企業団 | 青崩浄水場 | 水越川上流支川 | 5 | 0.03 | 表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 大阪広域水道企業団 | 岩井谷浄水場 | 岩井谷川 | 5 | 1.3  | 表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 大阪広域水道企業団 | 千早浄水場 | 黒拇川 | 5 | 0.1  | 表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 和泉市 | 和田浄水場 | 光明池 | 6 | 8.0  | 湖沼水 | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 和泉市 | 父鬼浄水場 | 父鬼川 | 6 | 0.4  | 表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 泉北水道企業団 | 信太山浄水場 | 惣ヶ池 | 7 | 12.7  | 湖沼水 | 1 | <0.002 | <0.002 |
| 貝塚市 | 蕎原浄水施設 | 表流水 | 8 | 0.02  | 浄水受水、表流水（自流） | 4 | <0.002 | <0.002 |
| 泉佐野市 | 日根野浄水場 | 大池 | 9 | 6.2  | 浄水受水、湖沼水 | 6 | <0.002 | <0.002 |
| 泉佐野市 | 日根野浄水場 | 稲倉池 | 10 | 浄水受水、湖沼水 | <0.002 | <0.002 |
| 大阪広域水道企業団 | 孝子浄水場 | 逢帰ダム | 11 | 1.8  | ダム直接 | 1 | <0.002 | <0.002 |

注）番号は、条例で定める上水道水源地域の番号（資料２　図 参照）

## **２　事業場排水の実態**

## **（１）六価クロムを排出する可能性のある事業場**

府域において、現在、公共用水域に排出水を排出している水質汚濁防止法及び府条例対象事業場であって六価クロムを排出する可能性のある70事業場について、地域別及び法・条例対象別の事業場数の内訳は表３に示すとおりである。

**表３　六価クロムを排出する可能性のある事業場数（令和５年１月末現在）**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 法対象事業場（特定事業場） | 生活環境保全条例対象事業場（届出事業場） |
| 上水道水源地域 | （上乗せ条例対象（A））18事業場 | （生活環境保全条例対象（B））２事業場 |
| 上水道水源地域以外の地域 | （法対象（C））47事業場 | （生活環境保全条例対象（D））３事業場 |

## **（２）事業場排水の実態**

　**１）上水道水源地域の上乗せ条例対象事業場（Ａ）の排出水における六価クロム検出状況**

上乗せ条例対象の18事業場について、平成30年度（2018年度）から令和４年度（2022年度）における測定結果を確認したところ、表４に示すとおり、窯業・土石製品製造業の１事業場を除き、いずれも定量下限値未満であった。

窯業・土石製品製造業の１事業場（届出日平均排水量：0.2m3/日）については、表５に示すとおり、８検体中２検体が現行の上乗せ排水基準（0.05mg/L）を、５検体が改正後の環境基準値（0.02mg/L）を上回っており、最大値は0.11mg/Lであった。

当該事業場では、原料として破砕されたコンクリートを使用しており、洗浄排水等に六価クロムが含有する場合がある。排水は、基本的に循環利用されているが、積算降雨量が一定量を超えた場合に、公共用水域に排出することとされている。排出する際は、中和・還元処理を行い、水質検査で基準値内であることを確認されている。基準値を超過した場合は再度排水処理を行い、基準値内であることを確認した後に排出されている。

放流槽において平成30年５月に0.09mg/L、令和２年11月に0.11mg/Lと現行の上乗せ排水基準（0.05mg/L）を超過する結果＊が確認されたため改善指導を行った。原因究明の結果、撹拌機の故障等により、還元剤の適正な濃度調整ができなかったことが原因であることが明らかとなった。攪拌機の交換等の対策を講じたところ、同年度内に事業場が実施した測定結果において、現行の上乗せ排水基準（0.05mg/L）を下回ることを確認している。

＊この排水は公共用水域に排出されていない。

**表４　上水道水源地域の上乗せ条例対象事業場（Ａ）の排出水における六価クロム検出状況**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 産業細分類 | 事業場数 | 届出日平均排水量（m3/日） | データ数 | 濃度範囲ごとのデータ数 |
| 定量下限値未満 | 0.02mg/L未満 | 0.02mg/L超 |
| 下水道業 | ３ | 360～161,410 | 42 | 42 | 33 | ※未確認 |
| 鉄鋼業 | ３ | 4～2157 | 12 | 12 | 12 | ０ |
| 機械器具製造業 | ２ | 765～2,687 | ９ | ９ | ９ | ０ |
| 病院 | １ | 65 | ８ | ８ | ８ | ０ |
| 窯業・土石製品製造業 | ２ | 0.1～0.2 | 13 | ８ | ８ | ５ |
| 医薬品製剤製造業 | １ | 1,224 | 12 | 12 | 12 | ０ |
| 食用油脂加工業 | １ | 665 | ３ | ３ | ３ | ０ |
| 障害者福祉事業 | １ | 501 | ５ | ５ | ５ | ０ |
| 金属製品製造業 | １ | 120 | ５ | ５ | ５ | ０ |
| 廃棄物処理業 | １ | 30 | ５ | ５ | ５ | ０ |
| 計量証明業 | １ | 0.1 | １ | １ | １ | ０ |
| し尿処分業 | １ | 25 | ４ | ４ | ４ | ０ |

※事業場によって測定方法が異なり、定量下限値を0.05mg/Lとしている事業場が１事業場（９検体）あったことから、0.02mg/L超を確認できなかった。事業場に確認したところ、下水集水域に六価クロムの排出源となる事業場がないことを確認している。

**表５　窯業・土石製品製造業の１事業場における六価クロムの経年変化（2018～2022年度）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 排水処理方式 | 日平均排水量（m3/日） | 年度 | データ数 | 最小値（mg/L） | 最大値（mg/L） | 平均値（mg/L） | 0.02mg/L超過 | 0.05mg/L超過 |
| **A社** | 循環使用・還元処理 | 0.2 | H30 | 1 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 1/1 | 1/1 |
| R1 | 2 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0/2 | 0/2 |
| R2 | 1 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 1/1 | 1/1 |
| R3 | 2 | <0.02 | 0.05 | 0.04 | 1/2 | 0/2 |
| R4 | 2 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 2/2 | 0/2 |
| H30～R4 | 8 | <0.02 | 0.11 | 0.05 | 5/8 | 2/8 |

**２）****上水道水源地域の生活環境保全条例対象事業場（Ｂ）の排出水における六価クロム
検出状況**

生活環境保全条例対象の２事業場について、平成30年度（2018年度）から令和４年度（2022年度）における測定結果を確認したところ、表６に示すとおり、いずれも定量下限値未満であった。

**表６　上水道水源地域の生活環境保全条例対象事業場（Ｂ）の排出水における六価クロム検出状況**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 産業細分類 | 事業場数 | 届出日平均排水量（m3/日） | データ数 | 濃度範囲ごとのデータ数 |
| 定量下限値未満 | 0.02mg/L未満 | 0.02mg/L超 |
| 機械器具製造業 | １ | 114 | ５ | ５ | ５ | ０ |
| 化学工業 | １ | ７ | １ | １ | １ | ０ |

　**３）上水道水源地域以外の地域の法対象事業場（Ｃ）の排出水における六価クロム検出状況**

上水道水源地域以外の地域の法対象の47事業場について、平成30年度（2018年度）から令和４年度（2022年度）における測定結果を確認したところ、表７に示すとおり、電気めっき業・製版業・金属表面処理加工業を除き、いずれも定量下限値未満であった。

製版業及び金属表面処理加工業の最大値は、それぞれ0.02 mg/L、0.17 mg/Lであり、排水基準の見直し案（0.2mg/L）を下回る結果であった。

一方、電気めっき業については、表８に示すとおり、現行の排水基準（0.5mg/L）を超過する検体が５検体、排水基準の見直し案（0.2mg/L）を上回る検体が10検体確認されている。

クロムめっきには、六価クロムめっきと三価クロムめっきがあり、近年は、六価クロムの有害性を踏まえ、三価クロムめっきに移行する事業者も増えている一方、六価クロムめっきの耐久性が高いこと等から、すべての製品で代替が進むのは困難な状況である。

排水中の六価クロムは、還元法やイオン交換法等で処理されており、還元法では、六価クロムを還元剤により三価クロムに還元し、pH制御を行い、沈降分離（水酸化クロムの沈殿）を行っている。

電気めっき業では、原水中に高濃度で六価クロムが存在することや、還元剤の添加率制御やpH制御が困難であること、沈殿させた三価クロムの汚泥引抜が定期的に必要であることなど、排水処理の困難性がある。

A社については、令和元年12月に0.67mg/Lと現行の排水基準（0.5mg/L）を超過する結果が確認されたため改善指導を行った。原因究明の結果、調査日の数日前にめっき設備の清掃を行っており、使用した清掃用具を流し台で洗浄した際、六価クロムを含む電解脱脂剤の結晶が排水処理設備（中和）に混入したことが原因であることが明らかとなった。なお、通常は、六価クロムを含む廃液は全て貯留され、産廃委託されている。改善指導を行った結果、流し台の排水経路が変更され、産廃委託用の貯留タンクに接続された。令和２年度以降は、排水基準の見直し案（0.2mg/L）を下回っている。

B社については、現行の排水基準（0.5mg/L）は遵守しているが、令和元年５月に0.39mg/Lと排水基準の見直し案（0.2mg/L）を上回る結果が確認された。令和２年度以降は0.2mg/Lを下回っている。

C社については、平成30年８月、令和２年７月及び令和３年７月に、それぞれ1.7mg/L、6.5mg/L、9.1mg/Lと現行の排水基準（0.5mg/L）を超過する結果が確認されたため改善指導を行った。原因究明の結果、還元剤の不足や、その他の排水系統の混入によるpH管理不良が原因であることが判明した。還元剤の十分な添加やpH管理を適正に行うなどの対策を講じたところ、同年度内に改善（現行の排水基準（0.5mg/L）の遵守）を確認した。

なお、国において、現在、電気めっき業に対する暫定排水基準の設定の可否について検討がなされている。

**表７　上水道水源地域以外の地域の法対象事業場（Ｃ）の排出水における六価クロム検出状況**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 産業細分類 | 事業場数 | 届出日平均排水量（m3/日） | データ数 | 濃度範囲ごとのデータ数 |
| 定量下限値未満 | 0.2mg/L未満 | 0.2mg/L超 |
| 電気めっき業 | 17 | １～45 | 153 | 125 | 143 | 10 |
| 金属製品製造業 | 4 | １～10 | 14 | 14 | 14 | 0 |
| 伸線業 | 4 | 20～1,096 | 33 | 33 | 33 | 0 |
| 環境計量証明業 | 3 | 1～9 | 21 | 21 | 21 | 0 |
| 製版業 | 3 | 3～21 | 12 | 10 | 12 | 0 |
| 下水道業 | 3 | 248,000～285,000 | 40 | 40 | 40 | 0 |
| 鉄鋼業 | 2 | 2,241～13,230 | 10 | 10 | 10 | 0 |
| 化学工業 | 1 | 719 | 5 | 5 | 5 | 0 |
| 工学研究所 | 1 | 385 | 5 | 5 | 5 | 0 |
| 大学 | 1 | 336 | 4 | 4 | 4 | 0 |
| 無機化学工業製品製造業 | 1 | 25 | 5 | 5 | 5 | 0 |
| 金属鉱業 | 1 | 25 | 5 | 5 | 5 | 0 |
| 自転車・同部分品製造業 | 1 | 20 | 3 | 3 | 3 | 0 |
| 機械器具製造業 | 2 | 30 | 5 | 5 | 5 | 0 |
| 検査業 | 1 | 10 | 5 | 5 | 5 | 0 |
| 金属製品塗装業 | 1 | 5 | 5 | 5 | 5 | 0 |
| その他の金属表面処理業 | 1 | 1 | 4 | 3 | 4 | 0 |

**表８　上水道水源地域以外の地域の電気めっき業の排出水における六価クロム検出状況
（排水基準の見直し案（0.2mg/L）を超える事業場のみ）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 排水処理方式 | 日平均排水量（m3/日） | 年度 | データ数 | 最小値（mg/L） | 最大値（mg/L） | 平均値（mg/L） | 0.2mg/L超過 | 0.5mg/L超過 |
| **A社** | 凝集沈殿法 | 21 | H30 | 0 | - | - | - | - | - |
| R1 | 4 | <0.05 | 0.67  | 0.29  | 2/4 | 1/4 |
| R2 | 3 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0/3 | 0/3 |
| R3 | 1 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0/1 | 0/1 |
| R4 | 1 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0/1 | 0/1 |
| H30～R4 | 9 | <0.05 | 0.67 | 0.16 | 2/9 | 1/9 |
| **B社** | 還元方式 | 14 | H30 | 2 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0/2 | 0/2 |
| R1 | 2 | 0.14  | 0.39  | 0.27  | 1/2 | 0/2 |
| R2 | 1 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0/1 | 0/1 |
| R3 | 2 | <0.02 | 0.03  | 0.03  | 0/2 | 0/2 |
| R4 | 2 | <0.02 | 0.15  | 0.09  | 0/2 | 0/2 |
| H30～R4 | 9 | <0.02 | 0.39 | 0.09 | 1/9 | 0/9 |
| **C社** | 還元・凝集沈殿 | 12 | H30 | 4 | <0.02 | 1.7  | 0.49  | 1/4 | 1/4 |
| R1 | 4 | <0.02 | 0.06  | 0.04  | 0/4 | 0/4 |
| R2 | 4 | <0.02 | 6.5  | 1.8  | 2/4 | 1/4 |
| R3 | 4 | 0.04  | 9.1  | 2.5  | 3/4 | 2/4 |
| R4 | 3 | <0.02  | 0.45  | 0.17  | 1/3 | 0/3 |
| H30～R4 | 19 | <0.02 | 9.1  | 1.0  | 7/19 | 4/19 |

　**４）上水道水源地域以外の地域の条例対象事業場（Ｄ）の排出水における六価クロム検出状況**

上水道水源地域以外の地域の条例対象の３事業場について、平成30年度（2018年度）から令和４年度（2022年度）における測定結果を確認したところ、表９に示すとおり、いずれも定量下限値未満であった。

**表９　上水道水源地域以外の地域の条例対象事業場（Ｄ）の排出水における六価クロム検出状況**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 産業細分類 | 事業場数 | 届出日平均排水量（m3/日） | データ数 | 濃度範囲ごとのデータ数 |
| 定量下限値未満 | 0.2mg/L未満 | 0.2mg/L超 |
| ビスケット類・干菓子製造業 | １ | 1742 | ５ | ５ | ５ | ０ |
| 無機顔料製造業 | １ | 842 | 18 | 18 | 18 | ０ |
| 医薬品製剤製造業 | １ | 26 | ２ | ２ | ２ | ０ |

**（参考：六価クロム化合物の排水処理方法）**

六価クロム化合物含有排水の処理方法は表10に示すとおりであり、薬品還元法や膜処理法等がある。（令和５年２月　六価クロム化合物の排水基準等の見直しに係る検討会資料）

**表10　六価クロム化合物含有排水の処理方法**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 対象廃液 | 処理方法 | 概要 |
| 六価クロム含有排水 | ①薬品還元法＋水酸化物凝集沈殿法 | 薬品還元により六価クロムを三価クロムへと還元した後、水酸化物として沈殿除去する。 |
| ②膜処理法 | ①で従来使用されている凝集剤を使わずに、膜を通して沈殿物を除去する。 |
| ③イオン交換樹脂 | 排水を陰イオン交換樹脂に通し六価クロムを吸着除去させる。陽イオン交換塔と組み合わせることで陽イオンを取り除き、排水をリサイクルできる。その場合排水が公共水域に出ないことになる。排水の塩分濃度が1000mg/L以下の場合に使用可能。 |
| ④めっき液の再生 | 六価クロムめっき液を陽イオン交換樹脂に通して不純物を除去し、めっき液を再生させる。 |
| 三価クロム化成処理液含有排水（参考） | ⑤-１原廃液３倍希釈の処理 | 硫化物処理によりコバルトイオンを取り除いた後、水酸化カルシウムを加えて三価クロムを沈殿除去して従来のめっき処理施設に合流させる。 |
| ⑤-２水洗水(原廃液の100倍希釈水)の光オゾン酸化とイオン交換処理によるリサイクル | オゾンに紫外線を照射し、生じたヒドロキシラジカルで三価クロムを六価クロムに酸化させる。イオン交換カラムに通して六価クロムを吸着除去する。陽イオン交換塔と組み合わせることで陽イオンを取り除き、排水をリサイクルできるため排水が公共水域に出ないことになる。 |