

横浜市における水質事故検体の分析事例（2016 年度）

小森陽昇、吉澤真人、酒井学（横浜市環境科学研究所）、上石英文（横浜市環境創造局）

Sample analysis of water pollution accidents in Yokohama City (2016)

Akinori Komori, Masato Yoshizawa, Manabu Sakai (Yokohama Environmental Science Research Institute), Hidefumi Kamiishi (Yokohama Environmental Planning Bureau)

キーワード：水質事故、定性分析、GC/MS、SEM-EDS

要 旨

横浜市環境科学研究所では、水質事故（河川等における突発的な水質異常）が発生した際、原因物質の推定および有害性の確認のため、さまざまな理化学分析等を行っている。2016 年度に分析を実施した 33 件の水質事故について結果を整理したところ、最も件数の多かった白濁事故では、塗料が原因と推定される事例が大きな割合を占めた。油流出事故については、灯油、軽油、機械油、動植物油等、さまざまな油種の流出事故がそれぞれ数件程度であった。2 件の魚へい死事故では、バイオアッセイで供試生物に異常が認められなかったことから、採水時点で原因物質は分解あるいは流下しており、検体には含まれていない可能性が高かった。

1. はじめに

現代社会では多種多様の化学物質がさまざまな場所および用途で使用されている。そうした状況の中で、設備の故障や取扱不注意などにより、化学物質が河川等に流出し、水質事故が発生している。

水質事故は大きく分けて白濁・着色事故（塗料などにより水が白濁または着色する事故）、油流出事故（油が河川等に流入し汚染する事故）、魚へい死事故（何らかの原因で水生生物が死亡する事故）の 3 つに区分される¹⁾。

横浜市環境科学研究所では、これまでも水質事故が発生した際、原因物質の推定および水生生物等への有害性の確認のため、さまざまな理化学分析および生物試験




を行ってきた^{2)~5)}。水質事故検体の分析項目は多岐にわたることから、研究所のさまざまな担当者が協力して原因の究明にあたっている。本稿では 2016 年度に発生した水質事故 119 件⁶⁾のうち、理化学分析等を行った 33 件の事例について報告する。

2. 方法

2-1 分析法の選択

水質事故の種類別を実施する主な分析法およびその目的を表 1 に示す。必要に応じ、pH 測定や電気伝導度測定、パケットテスト等の簡易試験も併せて実施する。

表 1 水質事故別の主な分析法

事故の種類	分析法	目的
白濁・着色 	SEM-EDS（走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法） GC/MS（ガスクロマトグラフ質量分析） HS-GC/MS（ヘッドスペース-GC/MS） IC（イオンクロマトグラフィー） HPLC（高速液体クロマトグラフィー）	顔料成分の検出 農薬の検出 添加剤、溶剤の検出 イオン成分の検出 農薬の検出
油流出 	ヘキサン抽出-GC/MS HS-GC/MS HPLC	油分、炭化水素の検出 油分、炭化水素の検出 多環芳香族の検出
魚へい死 	剖検 バイオアッセイ GC/MS HS-GC/MS HPLC ICP-OES（誘導結合プラズマ発光分光分析） IC	生物の死亡原因の推定 原因物質の残留確認 農薬の検出 溶剤の検出 農薬の検出 重金属の検出 イオン成分の検出

2-2 分析条件

各分析法の代表的な分析条件を以下に示す。

2-2-1 SEM-EDS 法

装置 : カールツァイスマイクロスコープ-SIGMA500
前処理 : シリンジろ過
加速電圧 : 15.0 kV

2-2-2 GC/MS 法

装置 : 島津 GCMS-QP2010 Plus
前処理 : 固相抽出またはヘキサン抽出
カラム : DB-5ms (0.25 mm, 30 m, 0.25 μ m)
昇温条件 : 80°C (1分) -20°C/分-150°C-10°C/分-190°C
-5°C/分-250°C-2°C/分-260°C-20°C/分-
280°C (8分) -20°C/分-300°C (1分)

MS 条件 : SCAN

2-2-3 HS-GC/MS 法

装置 : 島津 GCMS-QP2010 ultra
前処理 : 塩析
カラム : Rtx-624 (0.32 mm, 60 m, 1.8 μ m)
昇温条件 : 45°C (2分) -10°C/分-100°C (3分) -6°C/分-
220°C (16分)

MS 条件 : SCAN

2-2-4 IC 法

装置 : DIONEX ICS1600
前処理 : シリンジろ過
カラム : Dionex IonPac AS12A (Anion)
Dionex IonPac CS16 (Cation)
溶離液 : 2.7 mM Na₂CO₃+0.3 mM NaHCO₃ (Anion)
30 mM メタンサルホン酸 (Cation)
流速 : 1.5 mL/分 (Anion)、1.0 mL/分 (Cation)
サプレッサー : Dionex AERS500 4 mm (Anion)
Dionex CERS500 4 mm (Cation)

2-2-5 HPLC 法

装置 : Agilent1260
前処理 : 固相抽出、ヘキサン希釈等
カラム : Eclipse C18 Plus-5 μ m (250 mm, 4.6 mm)
移動相 : 水 15 %
アセトニトリル 85 %
流速 : 1.0 mL/分
検出器 : 蛍光 (励起 365 nm, 蛍光 410 nm)

3. 結果

3-1 代表的な分析結果

各分析法における代表的なチャート等を以下に示す。

3-1-1 SEM-EDS 分析例 (白濁事故)

白濁事故時には、顔料成分の有無を確認するため、SEM-EDS 分析を実施している。白色顔料成分であるチタンが検出された事例を図 1 に示す。

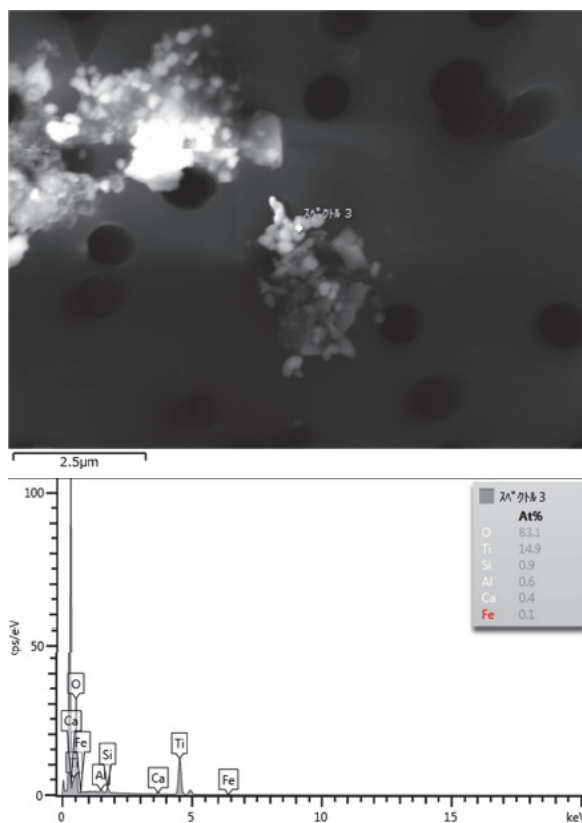


図 1 SEM-EDS によるチタン粒子の検出

3-1-2 GC/MS 分析例 (油流出事故)

油流出事故時には、炭化水素成分を確認するため、GC/MS 分析を実施している。軽油を含む検体の分析例を図 2 に示す。

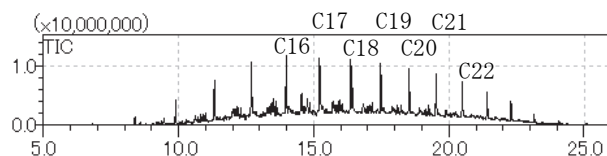


図 2 GC/MS による軽油の検出

3-1-3 HS-GC/MS 分析例 (白濁事故)

白濁事故においてチタン等の顔料成分が検出された場合、白濁の原因として塗料の可能性が考えられる。水性塗料の造膜助剤として使用されているテキサノールの HS-GC/MS 分析例を図 3 に示す。

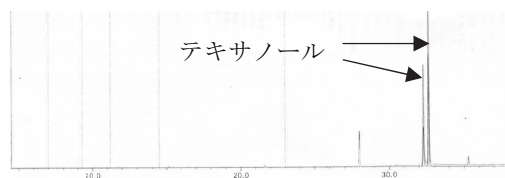


図 3 HS-GC/MS によるテキサノールの検出

3-1-4 IC 分析例 (白濁事故、魚へい死事故)

白濁事故で顔料成分が検出されなかった際や、魚へい死事故時において IC 分析を実施する場合がある。IC 分析では、硫酸イオンやリン酸イオン、カルシウムイオン

やマグネシウムイオン等のイオン成分を確認している(図4)。

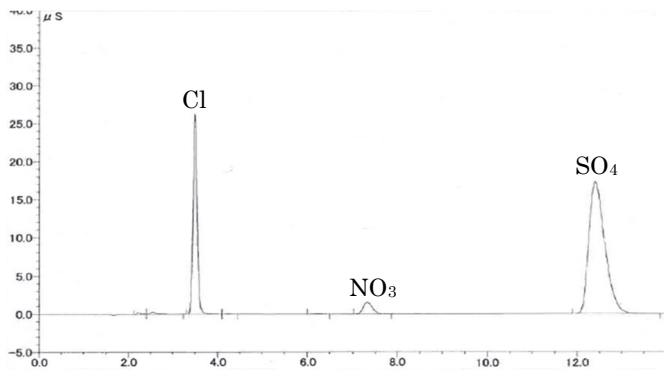


図4 ICによるイオン成分の検出

3-1-5 HPLC分析例(油流出事故)

油流出事故の中でも、黒色油の場合にはHPLCで多環芳香族の分析を実施する場合がある。図5の事例では、ベンゾ[a]ピレンが高濃度で検出され、コールタールが原因であると判定した。

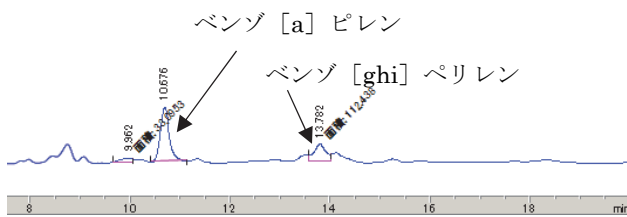


図5 HPLCによる多環芳香族の検出

3-2 分析結果一覧

2016年度に当研究所で分析した33件の水質事故の分析結果および水質異常原因の推定結果を表2に示す。

4. 考察

2016年度に分析を実施した水質事故33件の内訳を図6に示す。事故の種類としては白濁・着色事故が18件と最も多く、次いで油流出事故が12件、魚へい死事故は2件、その他1件であった。

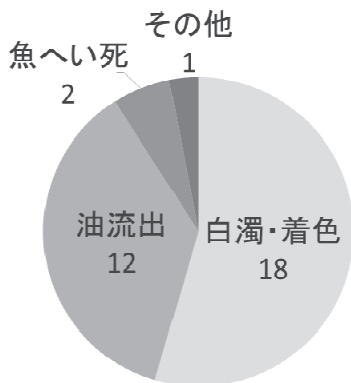


図6 水質事故内訳

白濁・着色事故においてチタン含有量の試験が原因物

質解明の有効な方法であることが指摘されている⁷⁾。2016年度に分析を実施した白濁事故18件のうち、SEM-EDS分析により白色顔料等に使用されるチタンが検出された事例は11件であった。そのうち、HS-GC/MS分析により水性塗料に含まれるテキサノールが検出された事例が6件(表2 No.10、11、16、22、29、30)あり、水性塗料の判別にSEM-EDSとHS-GC/MS分析の組合せが有効であることが分かった。塗料以外では、表2 No.5、6、7、17、19において、カルシウムやマグネシウム、ケイ素など、土砂等に含まれる成分が検出された(図7)。

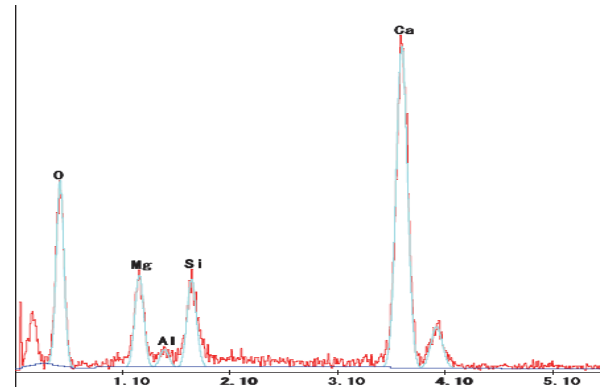


図7 非塗料由来白濁事故におけるEDS分析例

油流出事故では、鉱物油系については多くの場合、飽和炭化水素成分の規則的なピークによる判別を行った(表2 No.2、9、23、25、26、33)。また、表2 No.14の事例は現象としては白濁事故であったが、鉱物油に含まれるC11~C17の炭化水素のピークが検出されたことから、鉱物油を含む製品が原因と推定された。一方、動植物油系の場合は、リノール酸やオレイン酸等の長鎖脂肪酸をメチル化し、GC/MSで判別を行った事例が3件存在した(表2 No.15、21、27)。

この3件の事例について、メチル化は前処理に手間がかかることから、より簡便な判別法の検討を行った。その結果、いずれの事例からもHS-GC/MS分析によりヘキサノール等のカルボニル化合物が検出された(図8)。文献によれば、動植物油が劣化した際にはヘキサノール等のカルボニル化合物が生成されるとの報告⁸⁾があり、HS-GC/MSによる簡便な分析で動植物油の判別が可能であることが確認できた。

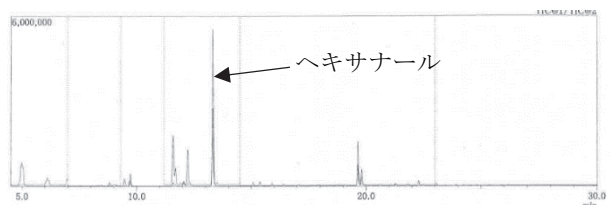


図8 HS-GC/MSによる動植物油の判別例

水質事故の分析結果は原因者の特定や再発防止のための普及啓発に活用されている。GC/MSおよびHS-GC/MSによる分析の結果、動植物油が原因と推定された事例(表2 No.15、21、27)では、食品製造事業者の防油堤から油

表2 分析結果および原因物質の推定結果一覧

No.	発生日	事故種別	分析結果	原因物質の推定
1	5/2	油	ヘキサン抽出-GC/MS: 多環芳香族 HS-GC/MS: ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルベンゼン、トリメチルベンゼン HPLC: ベンゾ[a]ピレン	コールタール
2	5/6	油	ヘキサン抽出-GC/MS: 炭素数17~23の炭化水素、機械油に見られるベースラインの上昇 HS-GC/MS: 炭素数11~16の炭化水素	軽油または重油を主成分とし、機械油を含む油
3	5/13	白濁	SEM-EDS: Ti	塗料
4	5/20	白濁	ヘキサン抽出-GC/MS: リモネン、リナロール、メントール、リアール HS-GC/MS: リモネン、シネオール	入浴剤やスキンケアローション等香料を使用する生活用品(業務用も含む)
5	5/23	白濁	SEM-EDS: Ca IC: Ca ²⁺ 、Na ⁺ 、SO ₄ ²⁻	カルシウムを主成分とする物質 (CaO、Ca(OH) ₂ 、CaCO ₃ 等)
6	6/2	白濁	SEM-EDS: Mg、Ca IC: Mg ²⁺ 、Ca ²⁺ 、Na ⁺ 、SO ₄ ²⁻	マグネシウムを主成分とする物質(苦土肥料等)
7	6/6	白濁	SEM-EDS: Si IC: Ca ²⁺ 、Na ⁺ 、SO ₄ ²⁻	ケイ素を主成分とする物質(苦土肥料等)
8	7/9	白濁	SEM-EDS: Ti、Fe、O	塗料
9	7/11	油	ヘキサン抽出-GC/MS: C17~23 HS-GC/MS: C15~26	重油または軽油
10	7/15	白濁	SEM-EDS: Ti、Fe、O HS-GC/MS: テキサノール	水性塗料
11	7/22	白濁	SEM-EDS: Ti HS-GC/MS: テキサノール	水性塗料
12	7/29	その他	総水銀0.093mg/L	洗煙排水の漏洩
13	8/17	白濁	SEM-EDS: Ti HS-GC/MS: クロロホルム	塗料
14	8/17	白濁	SEM-EDS: Fe HS-GC/MS: C11~17の炭化水素ピーク	鉱物油を含む製品(洗液を含む)
15	8/25	油	ヘキサン抽出-GC/MS: 2,4-デカジエナールと長鎖脂肪酸 HS-GC/MS: ヘキサナール等のアルデヒド類	動植物油
16	9/2	白濁	SEM-EDS: Ti HS-GC/MS: テキサノール	水性塗料
17	9/20	白濁	SEM-EDS: Siを主成分とする粒子 HS-GC/MS: 不検出	土砂
18	10/12	油	ヘキサン抽出-GC/MS: 機械油に見られるベースラインの上昇 HS-GC/MS: 不検出	機械油
19	10/14	白濁	SEM-EDS: Si、Alを主成分とする粒子 HS-GC/MS: 不検出	土砂
20	10/17	油	ヘキサン抽出-GC/MS: 機械油に見られるのベースラインの上昇 HS-GC/MS: メチルナフタレンとナフタレン	機械油
21	10/24	油	ヘキサン抽出-GC/MS: 2,4-デカジエナール、パルチミン酸、ステアリン酸 HS-GC/MS: ヘキサナール等のアルデヒド類	動植物油
22	10/31	白濁	SEM-EDS: Ti HS-GC/MS: テキサノール	水性塗料
23	11/1	油	ヘキサン抽出-GC/MS: C16~C22の炭化水素 HS-GC/MS: C10~16の炭化水素	軽油
24	11/9	白濁	SEM-EDS: Ti HS-GC/MS: リモネン、ヘキサナール	塗料
25	11/11	油	ヘキサン抽出-GC/MS: C11~C16の炭化水素 HS-GC/MS: C10~15の炭化水素	灯油
26	11/21	油	ヘキサン抽出-GC/MS: C14~C21の炭化水素 HS-GC/MS: C11~16の炭化水素	軽油
27	12/5	油	ヘキサン抽出-GC/MS: 2,4-デカジエナール、リノール酸、オレイン酸、パルチミン酸、ステアリン酸 HS-GC/MS: ヘキサナール等のアルデヒド類	動植物油
28	12/7	魚へい死	バイオアッセイ: 異常なし 固相抽出-GC/MS: 不検出 ICP-OES: 不検出	原因物質は分解または流下済みのため分析不能
29	12/21	白濁	SEM-EDS: Ti HS-GC/MS: テキサノール	水性塗料
30	12/29	白濁	SEM-EDS: Ti HS-GC/MS: テキサノール	水性塗料
31	1/23	魚へい死	バイオアッセイ: 異常なし	原因物質は分解または流下済みのため分析不能
32	3/1	白濁	SEM-EDS: Ca、Ti HS-GC/MS: ベンジルアルコール	カルシウムとチタン白を成分とするもの
33	3/22	油	ヘキサン抽出-GC/MS: C11~C16の炭化水素 HS-GC/MS: C12~15の炭化水素、キシレン、トリメチルベンゼン	灯油

が流出していたことが判明した。また、白濁事故においてカルシウム成分が検出された事例（表 2 No. 5）では、建設現場への普及啓発を実施した結果、以降その地域内では一年以上に渡り同様の水質事故が発生しておらず、一定の再発防止効果があったと思われる。

今後の課題として、白濁事故ではカルシウムやマグネシウム、ケイ素、アルミニウムといった無機元素が検出される事例（表 2 No. 5、6、7、17、19）において、X線回折装置を導入することができれば、無機結晶構造の解析を行うことで、より詳細な情報を得ることが可能だと思われる。また、魚へい死事故においては採水時点で原因物質が流下または分解済みである事例（表 2 No. 28、31）が存在したが、異常発見から試料採取までの時間を可能な限り短縮することが重要である。

5. おわりに

2016年度に分析を実施した33件の水質事故について、結果の整理を行った。最も件数の多かった白濁事故では、塗料が原因と推定される事例が大きな割合を占めた。

油流出事故については、灯油、軽油、機械油、動植物油等、さまざまな種類の油の流出事故が数件ずつ発生した。

2件の魚へい死事故では、いずれもバイオアッセイで供試生物に異常が認められなかったことから、採水時点で原因物質は分解あるいは流下しており、検体には含まれていない可能性が高かった。

個別事例では、テキサノールが水性塗料の判別に有効であること、ヘキサノール等の動植物油変敗物質が動植物油の簡便な判別に有効であることが確認できた。

課題としては、水質事故が発生した際に迅速に原因を推定するための体制やマニュアルを整備することや、規制による代替溶剤の普及などの状況の変化に対応した推定手法の変更等が挙げられる。

また、水質事故を防止するためには、他都市との情報交換を積極的に行い、水質事故原因の特定率の向上や再発防止に向けた取組を実施していくことが重要である。

調査協力

環境科学研究所：永井敬祐、加藤美一、蝦名紗衣、小倉智代、七里浩志、渾川直子
環境創造局水・土壌環境課
各区土木事務所

文献

- 1) 横浜市環境保全局：横浜環境白書平成 10 年度版、72-167 (1998)
- 2) 二宮勝幸、森本敏昭、白柳康夫：横浜市水域における油流出事故について、横浜市環境科学研究所報、25、47-55 (2001)
- 3) 二宮勝幸：横浜市水域における油流出事故について（第 2 報）、横浜市環境科学研究所報、31、91-101 (2007)
- 4) 白柳康夫：環境中の未知物質に対する X 線分析の応用、横浜市環境科学研究所報、18、95-102 (1994)
- 5) 横浜市公害研究所：魚の死亡事故の原因究明に関する研究報告書、公害研資料 No. 91、125pp (1991)
- 6) 横浜市環境創造局水・土壌環境課：水質汚濁に関する相談、<http://www.city.yokohama.lg.jp/kankyo/faq/kougai/q2-03.html> (2017 年 10 月時点)
- 7) 水落敏朗、木下誠、東郷孝俊：公共用水域における水質事故対応マニュアル策定調査、福岡市保健環境研究所報、33、69-73 (2008)
- 8) 高橋仁恵、清水浩二、和田智史、宮下喜好：食品の保管条件と品質変化の検討、平成 22 年度群馬県産業技術センター研究報告、31-34 (2010)