

【資 料】

事故時等緊急時の化学物質の分析技術の開発に関する研究
－河川等の白濁事象の原因調査－

Study on the Development of Analysis Method of Chemical Substances
at the Time of Water Quality Accidents
- Investigation on Cause of White Turbidity Event of River etc. -

浦山豊弘, 吉岡敏行, 藤田和男, 山本浩司 (水質科)

Toyohiro Urayama, Toshiyuki Yoshioka, Kazuo Fujita, Koji Yamamoto
(Water Section)

要 旨

県内の公共用水域では、毎年魚のへい死をはじめとする水質汚濁事象が発生しており、事象の内容には魚のへい死のほか、油の流出、発泡事象、汚水の流出及び白濁等の着色事象等がある。今回、その中で白濁事象の原因を取りまとめたところ、最も多かったのは農薬の石灰硫黄合剤によるものであり、ほかにはプランクトンの腐敗によるものがあり、新たに判明した原因として界面活性剤による油の乳化及び農薬（乳剤）によるものがあつた。

[キーワード：公共用水域、白濁、乳化、GC/MS、顕微鏡観察]

[Key words : Public water areas, White turbidity, Emulsification, GC/MS, Microscopic observation]

1 はじめに

県内の公共用水域では、毎年魚のへい死をはじめとする水質汚濁事象が発生している。

その原因としては、過去3年間では、平成27年度と29年度で油流出の割合が高く、平成28年度はその他の割合が高かつた。

その他に分類される汚濁事象としては、発泡事象、汚水の流出及び白濁等の着色事象などがあるが、中でも着色事象は過去3年間で22件発生しており、視覚的にも住民等を不安にさせるため、早期の原因解明が求められる。

当センターでは、河川等の着色事象が発生した場合には、着色原因の特定のため、迅速に水質分析及び顕微鏡観察を行うとともに、分析データを蓄積することで、同様の事象が発生した際の早期の原因解明に役立てている。

今回、着色事象の中で特に多い白濁等の原因調査結果について、これまでに得られた知見を取りまとめたので報告する。

2 分析方法

2.1 GC/MSによる農薬等の分析

魚のへい死が発生し農薬が原因として疑われた場合は、既報¹⁾の硫黄の分析(低濃度試料)と同様の抽出操作及び測定条件でGC/MSにより農薬を分析した。なお、酸性で抽出される農薬も分析できるように抽出操作の2回目

は1mol/L塩酸を加えpH 3とした。

GC/MSはJMS-Q1000GC Mk IIを使用した。

2.2 顕微鏡観察

検体1mlを分取し、界線スライドガラス(格子線1mmピッチ、枠付(20×50mm、厚さ1mm))に載せて、200倍で観察した。

顕微鏡はOLYMPUS BX53を使用した。

3 結果及び考察

3.1 水質汚濁事象の主な原因

過去3年間の水質汚濁事象の原因は、平成27年度と29年度で油流出の割合が高く、平成28年度はその他の割合が高かつた。(図1)

3.2 その他に分類される汚濁事象の内訳

その他に分類される汚濁事象としては、発泡事象、汚水の流出及び白濁等の着色事象等があり、過去3年間で51件発生しているが、その中で着色事象が過去3年間で22件発生していた。(表1)

3.3 石灰硫黄合剤による白濁

白濁事象の原因としては、農薬の石灰硫黄合剤によるものを既報¹⁾で報告した。石灰硫黄合剤は、主に冬から春にかけてモモなどの果樹の害虫駆除に使用される農薬で、一般に原液を10倍程度に薄めて使用される。原液は赤色透明で強アルカリ性の液体であるが、希釈実験をし

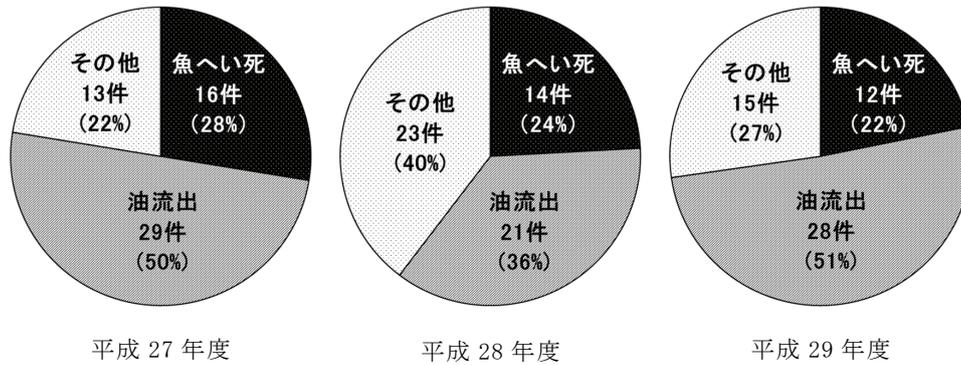


図1 水質汚濁事象発生状況

表1 その他に分類される汚濁事象の内訳 (県庁環境管理課集計^{*1,2})

		平成27年度	平成28年度	平成29年度	計	
着色	白濁	石灰硫黄合剤原因	2	3	3	8
		プランクトン原因		1		1
		乳化による白濁	1	2		3
		原因不明	4 ^{*3}	1		5
	白濁以外の着色	1	1	3	5	
着色以外(発泡, 汚水流出等)		5	15	9	29	
計		13	23	15	51	

※1: 今回考察した事象のうち、「3.5 プランクトンによる河川の石の白化事象」は、水質汚濁事象とみなされていないため、図1にもこの表にも集計されていない。

※2: 今回考察した事象のうち、「3.7 農薬(乳剤)による白濁」は、図1で魚へい死に分類されているため、この表では集計されていない。

※3: うち2件は、硫黄が検出されたが石灰硫黄合剤とは推察できなかった事象

たところ、水で希釈するにつれて黄色～白濁～透明と変化し、約1万倍希釈した時に最も白濁した^{1), 2)}。この特徴から、農薬容器の洗浄水や不要になった残液などを水路に流すと、希釈されて下流で広範囲に白濁が広がることが示唆された。

過去3年間でも、石灰硫黄合剤が原因と推察された事例が8件あり、原因物質が推察された白濁事例の6割以上を占めていた。

3.4 プランクトンによる白濁

平成28年8月に発生した池が白濁した事例では、採取された池の水からアオコ特有の腐敗臭があった。池の水をGC/MSで分析したところジェオスミン(カビ臭成分でアオコ形成藻類の*Anabaena*属等が産生する物質)が検出され、顕微鏡観察により*Anabaena*属が確認された。

このことから、池の白濁は、アオコが大量に発生したのち腐敗したことが原因と推察された。

3.5 プランクトンによる河川の石の白化事象

図2は、平成29年12月に発生した事象で、河川の石の表面に白色固体が附着して、石が白化した現場の写真である。

附着した白色固体を顕微鏡で観察したところ、珪藻類である*Melosira varians*の遺骸が多数確認され、白化の主原因と推察された。

なお、この事例は3.4と同様にプランクトンが原因で発生する事象であり、視覚的に目立つため住民から原因調査を要請される事象であるが、水質汚濁事象とみなされていないため図1及び表1には集計されていない。

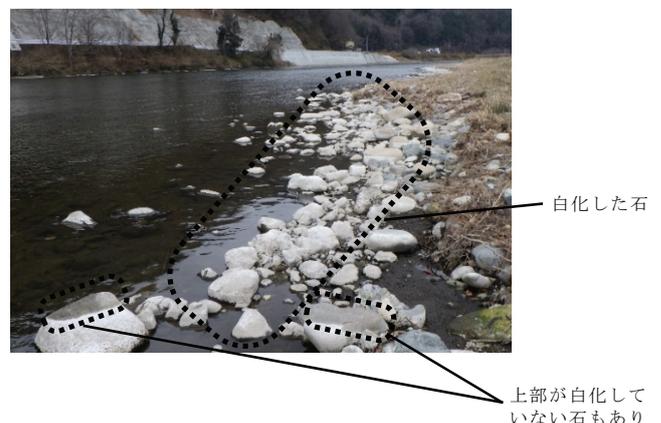


図2 石が白化した河川

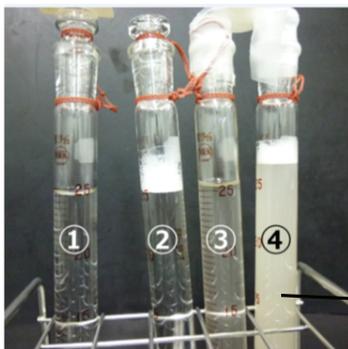
3.6 界面活性剤により油が乳化したことによる白濁

平成28年12月に発生した用水路が白濁した事例では、現場の水はクレオソート油特有の臭いがした。

現場の水をGC/MS分析して得られたクロマトグラムを市販品のクレオソート油のクロマトグラムと比較したところ、同種類の多環芳香族炭化水素類が検出されたことから、クレオソート油が含まれていたと推察された。

次に、クレオソート油により白濁が発生することを確認するため河川水にクレオソート油を添加したところ、わずかに白濁が生じたが、現場の水ほどの白濁とはならなかった。

そこで、現場の水に含まれると考えられる界面活性剤(台所用洗剤)を更に添加したところ、強く白濁した。このことから、クレオソート油と界面活性剤の両方が含まれる時に、クレオソート油が乳化されて強く白濁することが確認された。(図3)



- ①河川水のみ
- ②界面活性剤添加
- ③クレオソート油添加
- ④界面活性剤とクレオソート油添加

クレオソート油と界面活性剤の両方を添加した時に、最も白濁した

図3 クレオソート油と界面活性剤による白濁の確認試験

この事例では、用水路にクレオソート油が流出し、用水路の水に含まれていた界面活性剤によりクレオソート油が乳化されて強く白濁したと推察された。

3.7 農薬(乳剤)による白濁

平成28年9月に発生した用水路での魚のへい死事象では、用水路の水が白濁し、石油系溶剤に似た臭気がしていた。図1では魚へい死に分類されており、表1には集計されていないが、白濁も発生していた。

用水路の水をGC/MS分析したところ、除草剤のプロスルホカルブが150mg/L検出された。プロスルホカルブの魚類急性毒性値(コイ96hr LC₅₀)である1.8mg/Lを超過していたことから、魚のへい死原因は除草剤のプロスルホカルブと推察された。

また、プロスルホカルブと併せて1,2,4-トリメチルベンゼンと推定される物質が検出されていた。プロスルホカルブを含有する農薬製品には乳剤と細粒剤があるが、乳剤の1つに助剤として1,2,4-トリメチルベンゼンが3%含有されているものがあり、用水路に流れた除草剤は乳剤であることが示唆された。(表2)

このことから、除草剤の乳剤が何らかの原因で用水路に流れ、除草剤による魚のへい死と乳剤による白濁が生じたものと推察された。

表2 プロスルホカルブを含む農薬製品一覧

製品名	成分情報	P R T R 法 第1種指定化学物質
ボクサー (プロスルホカルブ乳剤)	プロスルホカルブ 78.4% 有機溶剤、界面活性剤等21.6%	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 4% <u>1,2,4-トリメチルベンゼン</u> 3%
キックボクサー細粒剤F (プロスルホカルブ・リニュロン粉粒剤)	プロスルホカルブ 7.0% リニュロン 1.75% 鋳物質等 91.25%	リニュロン
ムギレンジャー乳剤	プロスルホカルブ 46.0% リニュロン 11.5% 有機溶剤、界面活性剤等 42.5% (メチルナフタレン 5.0%) (ナフタレン 2.0%) (キシレン 0.9%) (エチルベンゼン 0.6%)	リニュロン メチルナフタレン ナフタレン

4 まとめ

河川の白濁事象等の原因調査結果を取りまとめ、次の知見を得た。

- ①過去3年間の白濁原因として最も多かったのは、農薬の石灰硫黄合剤によるものであった。
- ②白濁や白化の原因としてプランクトンによるものがあり、池の白濁原因としてプランクトンの腐敗、河川の石の白化の原因としてプランクトンの遺骸によるものであった。
- ③新たに判明した白濁原因として乳化によるものがあり、界面活性剤による油の乳化によるものであった。
- ④農薬の乳剤による魚のへい死と白濁が発生した事象では、除草剤による魚のへい死と乳剤による白濁が発生したものがあつた。

5 最後に

当センターでは、今回紹介したような河川等の白濁事例のほか、魚のへい死や油流出事故などにおいても、水質汚濁事象発生時に迅速に対応できる分析体制を整えており、原因究明のための分析を行っている。

また、現在分析法が確立されていない化学物質についても分析を行えるよう研究に取り組んでおり、今後も、県民の安全・安心の確保に努めていく予定である。

文 献

- 1) 北村雅美, 浦山豊弘, 藤田和男, 斎藤直己: 河川等の汚濁事象における水質調査－水質の着色事例について－, 岡山県環境保健センター年報, 30, 25-29, 2006
- 2) 浦山豊弘: 河川等の水質の着色事例について, 環保センターだより, 30, 4, 2010
(<http://www.pref.okayama.jp/uploaded/attachment/193618.pdf>)