

水質異常時の原因物質を推定する

新潟県保健環境科学研究所 水質科学科 主任研究員 ○茨木 剛

新潟県内の河川・湖沼・海域等において、油や化学物質の流出、魚のへい死などの事故が発生しています。これらの原因が明らかでない場合には、迅速に水質等を分析して原因物質を推定することになります。今回は、水質異常時の対応における化学分析の手法等について紹介します。

1 はじめに

新潟県内の河川・湖沼・海域等において、油や化学薬品などの汚染物質が流出した、魚類がへい死した等の事故が毎年多数発生しています。近年の水質事故の発生件数を表1に示します。平成19年度に県へ連

表1 新潟県内における水質事故発生件数¹⁾

	H17	H18	H19
油流出事故	243	235	236
魚類へい死	14	20	6
その他	12	11	10

絡のあった水質事故は252件でした。そのうち油流出事故が236件と最も多くなっています。うち81件が油の小分け中に現場を離れたことによる事故（取扱不注意）でした。また、発生源はホームタンクが91件でもっとも多く、次いで車両、地上タンク、地下タンク、ドラム缶等でした。

平成19年度に発生した魚類へい死は6件で、過去と比較し少なめの状況でした。へい死の原因は、工事現場の濁水や事業場からの汚水によるものが2件、農薬の投棄と推定されるものが1件、コイヘルペスによるものが1件でした。また原因が不明であったケースも2件でした。

水質事故発生時には、県及び市町村等の関係機関で速やかな対応をとり、被害を最小限に抑えるように努めています。水質異常の原因物質が明らかでない場合には、当研究所などにおいて水質等を分析し、どのような化学物質が水質異常の原因であるかを推定し、対応に役立てています。

なお、水質事故に関する情報については、県のホームページ「環境にいがた」で公表しています。

2 油流出事故時の水質分析

油流出事故で、発生源が分かっている場合には油の種類が特定されます。しかし、河川等で油膜が見られ、どこから油類が流出しているか不明の場合、発生源を発見する手がかりとするために、流出油の成分を調べて油種を識別します。

石油製品は原油を蒸留し、沸点の順に、ガソリン、灯油、軽油、重油等に分けることで製造されます。よって、各々に含まれている成分の組成は異なって

います。このうち n-アルカン類に着目すると、ガソリンでは n-アルカン類はほとんど含まれないのに対して、灯油では炭素数が 12 から 14 までのものが多く、軽油と A 重油では炭素数が 16 から 22 までのものが多いとの報告があります²⁾。そのため、n-アルカン類の組成を調べることは、油種を識別する方法のひとつとなります。

流出している油が大量にある場合には、油を直接採取し、ヘキサン等で希釈してガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で分析することが可能です。しかしながら、油膜が見られる場合には、油膜のある水の表層を採取し、ヘキサン抽出の後で GC/MS で分析を行います。実際の油流出事故における、GC/MS での分析例を図 1 に示します。この場合、流出油に含まれる n-アルカン類は炭素数が 11 から 15 のものが多く、灯油の組成と類似していました。

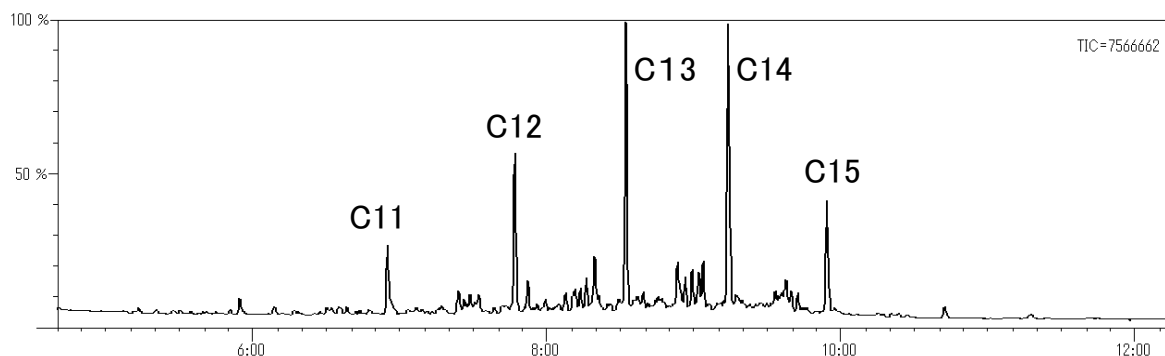


図 1 灯油と推定した GC/MS クロマトグラム の例
(C の後ろの数字は n-アルカンの炭素数を示す)

3 魚類へい死時の水質分析

魚類へい死が発生した場合、まず pH、溶存酸素 (DO)、残留塩素などを測定し、またへい死魚の観察等を行い、原因を探ります。また、周辺での聞き取りにより農薬等の魚類へい死の原因となりうる化学物質の流出の可能性も検討します。原因と考えられる化学物質がある場合には、その化学物質を検査し、魚類へい死との関係の有無を調べます。

一方、原因物質が明らかでない場合は、多くの化学物質を一斉分析可能な方法でスクリーニングを行い、原因物質を探索します。

水中に含まれる化学物質のスクリーニング法としては、一般にジクロロメタン等の有機溶媒で抽出を行う溶媒抽出法、または捕集剤を充填したカートリッジに試料水を通して化学物質を捕集する固相抽出法が用いられます。これらの方法は、いずれも通常の水試料の分析において多用されています。しかし、魚類へい死時の調査は、緊急時の調査のため、現場で採取した水の量に限りがあり、スクリーニングのために多くの水試料を用いることができない場合があります。

最近、図 2 に示すような、マイクロシリンジの針と一体型となっている捕集

剤（シリンジニードル一体型固相カートリッジ；MEPS）が開発されました。MEPSは、通常の固相抽出法と同じ原理ですが、非常に小型化されているため、従来の溶媒抽出法及び固相抽出法に比べ、試料量及び使用する有機溶媒量が少

なくて済みます。また、通常の方法では感度を上げるために、測定試料液の濃縮を行います。MEPSではその必要がなく、分析時間が短縮されます。

MEPSを用いて、70種類の農薬類のスクリーニングを行うことを試みました。水に農薬を添加し、MEPSで抽出した後GC/MSで測定しました。その結果、一部の農薬類で回収率が低かったものの概ね50%以上の回収率が得られ、緊急時のスクリーニングには十分適用できると考えられました³⁾。今後、農薬分析に最適なMEPSカートリッジが開発されれば、更に良好な結果が得られると期待されます。

4 おわりに

今回は、水質異常の原因物質をGC/MSの測定によって推定する方法を紹介しました。GC/MSでは不揮発性の化学物質が分析できない等の限界もあるため、不揮発性の化学物質を分析可能な液体クロマトグラフ質量分析計(LC/MS)の役割も大きくなっていくと思われます。今後、LC/MSを活用することで、スクリーニング可能な化学物質の数を増やすことを予定しています。また、水質異常時には迅速に分析結果を出すことが求められるため、分析時間を短縮することが可能なMEPS等、新しい分析手法の発展も期待されます。

参考

- 1) 新潟県：環境にいがた，<http://www.pref.niigata.lg.jp/kankyo/>
- 2) 中牟田啓子ほか：環境化学，11，815（2001）
- 3) 茨木 剛ほか：第17回環境化学討論会講演要旨集，p.720（2008）

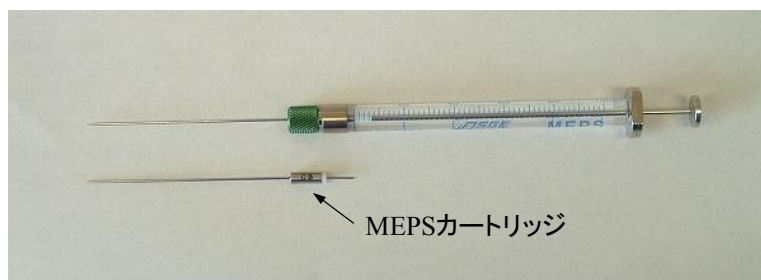


図2 シリンジニードル一体型固相カートリッジ (MEPS)