

平成13年度の異常水質事例

宇野健一 飯村 晃 山中隆之* (*:現千葉県水道局水質センター)

1 はじめに

平成13年度に水質環境研究室で取り扱った異常水質に関する分析件数は油流出事故3件、河川での全りんの高値1件、河川水の着色1件の計5件であった。これらの異常水質事故への対応について以下に示す。

2 油の流出事故

2・1 利根運河立山排水樋管付近異常水質分析結果

2・1・1 目的及び試料

東葛飾支庁県民環境課により搬入された3試料について油分の分析を行い、3試料に同一性または類似性があるかを確認し、今回の油流出事故の対応のための資料とすることを目的とした。試料の外観、臭気について表1に示した。

表1 分析対象試料

試料名	採水場所	試料容器	外観	臭気
A	M事業所	牛乳瓶	下1/3が懸濁物上層水	発酵臭
B	橋下	ペットボトル	油状物上層首まで	食用油臭
C	立山排水	ペットボトル	油状物上層1/4	食用油臭

2・1・2 分析方法

試料Aについてはかくはんして均一にした後50mlをはかり取りn-ヘキサン15mlを加えてしんと抽出を行った。その結果上層に黒褐色のエマルジョンが生成し、n-ヘキサン層が認められなかったためさらにn-ヘキサン10mlを加えた。試料B、Cについては油層をそれぞれ3ml、5ml取り、15mlのn-ヘキサンを加えてしんと抽出を行った。静置して水と溶媒を分離した後、溶媒層を無水硫酸ナトリウムで脱水して分析用試料とした。

分析用試料はガスクロマトグラフを用いて分析を行った。検出器にはFIDを用いた。標準試料には直鎖炭化水素のCの数が12~25までのものを用いてクロマトグラムを得て、試料のクロマトグラム

と比較した。クロマトグラフ法では分析条件が同じであれば同一物質については試料注入後同一時間に検出されるので検出時間の同一性と検出炭素数について着目した。ガスクロマトグラフの分析条件は表2に示した。

表2 ガスクロマトグラフの分析条件

GC	HITACHI Gas Chromatograph 163
検出器	FID
Column	Silicone OV-1 (2%:80~100Mesh;Chromosorb W AW-DMCS) ステンレス 2m
キャリアース	N2:30ml/min
燃焼ガス	H2:0.8Kg/cm2
助燃ガス	Air:1.2Kg/cm2
温度	Injection 250℃
	Column 80℃-10℃/min-300℃
検出器	300℃

2・1・3 分析結果

表3に直鎖炭化水素(C12~25)の標準液のクロマトグラムと比較した時の試料A、B、Cのクロマトグラムから検出されたピークを直鎖炭化水素の炭素数で示した。その結果、試料A、B、Cとも炭素数13~25の直鎖炭化水素の存在が確認され、3つの試料の直鎖炭化水素の成分構成は測定した範囲内では全く同じであった。また、各試料のピークの中で相対的に大きいピークは炭素数が13~16であり、主成分と考えられ3試料とも同様の傾向であった。また、規則的に現れる大きな直鎖炭化水素のピークの間にある副次的なピークのパターンも3試料ともよく似かよっていた。なお、クロマトグラムについては似通っているので次節の「手繰川異常水質分析結果」

表3 直鎖炭化水素の検出状況

炭素数	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
試料A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
試料B	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
試料C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○: 検出されたことを表す

表4 主成分の炭素数とそれぞれの存在比

炭素数	13	14	15	16
試料A	0.82	1.21	1	0.79
試料B	0.99	1.35	1	0.65
試料C	1.48	1.24	1	0.76

例) 比 = $\frac{\text{試料AのC 13のピーク高さ}}{\text{試料AのC 15のピーク高さ}}$

において例示した。

表4に主成分と見られる炭素数13～16について炭素数15を基準としてそれぞれの炭素数についての存在比を示した。比の算出に当たっては各ピークの高さを用いた。試料Cの炭素数13以外は存在比は非常に良く一致しており、3つの試料中の油状物質は同一であることが十分考えられた。

2・1・5 結論

3つの試料は直鎖炭化水素の構成成分および主成分が良く一致していること、また、直鎖炭化水素ピーク間にある副次的ピークのパターンが良く一致していること、さらに主成分と見られる直鎖炭化水素炭素数13～16において3試料ともその存在比が試料Cの炭素数13を除いて良く一致していることから、3つの試料の油状物質は同一である可能性が高い。

2・2 手繰川異常水質分析結果

2・2・1 目的及び試料

印旛支庁県民環境課により搬入された手繰川油流出事故に係る3試料について油分に関する分析を実施し、3試料に同一性または類似性があるかを確認し、今回の油流出事故における対応への資料とすることを目的とする。搬入された3試料について外観、臭気等について表5に示した。

2・2・2 分析方法

試料D、Eについては油層をそれぞれ2ml取り20mlのn-ヘキサンを加えてしんとう抽出し、試料Fについては油状の微粒子が水中を漂っている状態であったので約500mlの試料全量を分液ロートに移し、n-ヘキサン20mlを加え、試料ビンにはn-ヘキサン5mlを加えてビンを良く洗浄して分液ロートと一緒に移してしんとう抽出した。抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水して分析用試料とし

た。

分析は上記2・1・2と同様に行った。ガスクロマトグラフの測定条件等は前記表2に同様である。

次に試料D、Eの油状物について簡単な流動性の試験を行った。方法は、スライドガラス上にパスツールピペットでそれぞれの油状物の同程度の大きさの液滴を作り、そのスライドガラスを斜めに立てかけて適当な時間に観察してその液滴の流下する距離を比較した。

表5 分析対象試料

試料名	採水場所	採取日時	外観	臭気
D	手繰川上流(畔田橋)	H13.6.6	上層 1/4 黒色油状	鉱油臭(機械油)
E	F 事業場油水分離槽	H13.6.6	上層 1/5 黒色油状	同上
F	同上	H13.6.7	水・油状微細粒浮遊	微鉱油臭

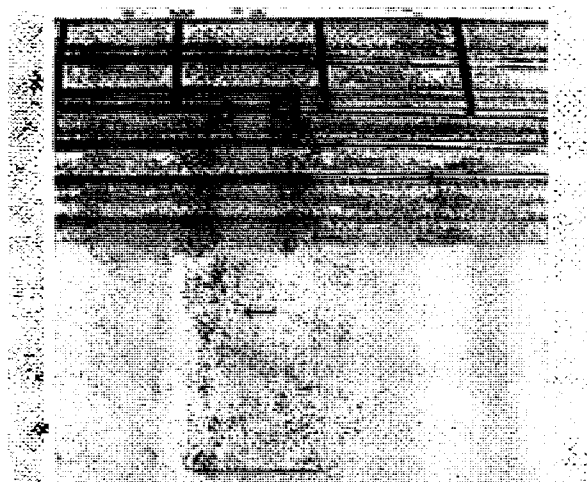
2・2・3 分析結果

図1～4に直鎖飽和炭化水素(C12～25)の標準液および試料D、E、Fのクロマトグラムを示した。なお、クロマトグラムの感度は全て同一である。検出された直鎖炭化水素の炭素数を表6に示した。

表6 直鎖炭化水素の検出状況

炭素数	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
試料D	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
試料E	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
試料F			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○：検出されたことを表す



4分44秒後

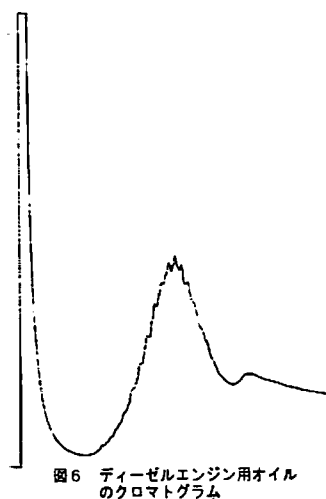
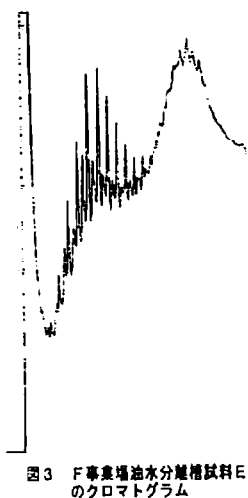
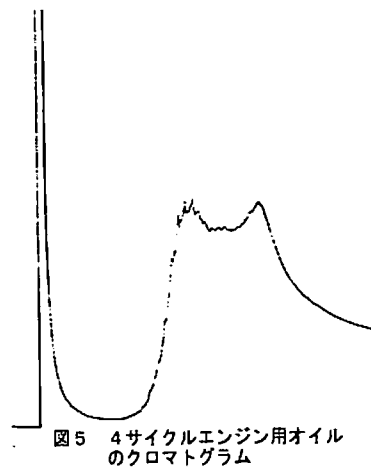
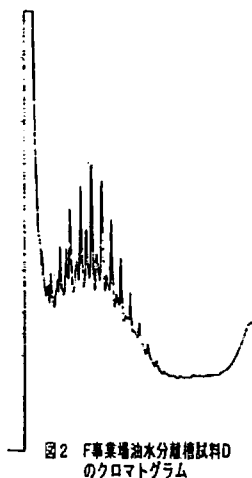
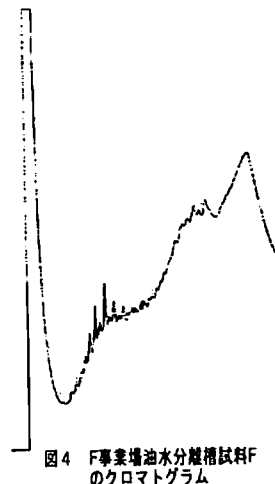
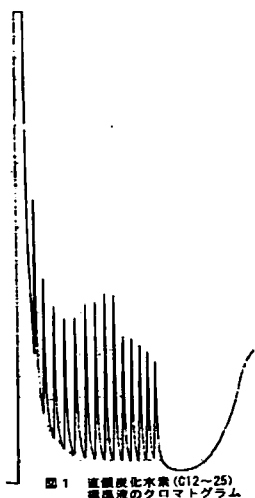
図8 流動性試験

直鎖飽和炭化水素標準液の最大炭素数C25は保持時間68mmである。いずれの試料からも直鎖飽和

表7 最大ピークの直鎖炭化水素数C-17に対する各ピークの試料ごとの比

n' は直鎖炭化水素の副次ピークと見られる

n-C 数	13'	13	14'	14	15'	15	16'	16	17'	17	18'	18	19'	19	20'	20	21'	21	22'	22
試料 D	0.13	0.24	0.18	0.41	0.36	0.67	0.23	0.80	0.46	1	0.29	0.88	0.16	0.67	0.14	0.47	0.07	0.31	0.03	0.15
試料 E	0.07	0.11	0.14	0.26	0.30	0.54	0.23	0.73	0.54	1	0.36	0.93	0.22	0.75	0.20	0.59	0.15	0.42	0.15	0.27
試料 F	-	-	-	-	0.16	0.13	0.16	0.24	0.58	1	0.37	1.26	0.21	0.58	0.16	0.42	0.21	0.32	0.18	0.21



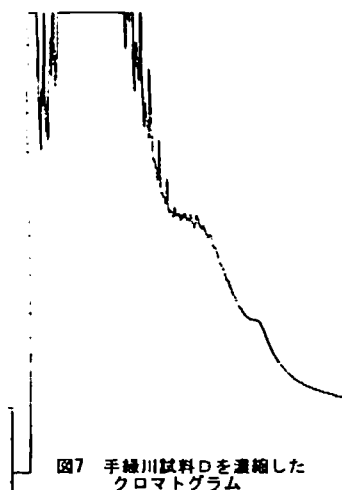


図7 手錶川試料Dを濃縮したクロマトグラム

炭化水素のピークの他に、側鎖のついたもの、あるいは不飽和の炭化水素を表すと推定される副次ピークが検出されている。

試料 D, E では C15 から C21 までの直鎖炭化水素が主成分と考えられ、この部分は同様の成分と推定される。試料 F においては炭素数 15 から検出され、それより少ない炭素数については痕跡程度しかみられないが、これは試料 F 中の油分が少なくほとんど水であったために検出されなかったと考えられる。表 7 に最大ピークであった直鎖飽和炭化水素炭素数 17 のピーク高さを 1 とした時の他の直鎖飽和炭化水素ピーク、および副次ピークの比を示した。この比は試料ごとの各成分の構成比に相当する。比較的大きなピークの比は 3 試料とも近い値であり、試料 D と E では炭素数 15 ~ 21 の間では良く一致している。また、試料 F では試料の濃度が低かったため小さいピークでは比が一致しにくかったが、主要な大きいピークでは (炭素数 17 ~ 21 程度) 試料 D, E と比が一致していた。それらの構成比と保持時間 68mm までのクロマトグラムパターンからは 3 試料が同一の油状物を含んでいたことをうかがわせる。

直鎖飽和炭化水素標準液の C25 (保持時間 68mm) 以後について試料 E および F は大きなブロードなピークの上に小さな比較的鋭いピークが乗ったクロマトグラムとなっている。また、その小さい比較的鋭いピークの保持時間も一致している。図 5 に 4 サイクルガソリン用オイル (新品) のクロマトグラム、図 6 にディ

ゼルエンジン用オイル (使用中) のクロマトグラムを示した。両者は良く一致しており、ガソリン用オイルには 109mm に比較的ブロードなピークがある点だけが異なっている。従って試料 E と F の直鎖飽和炭化水素 C25 以後のピークに関してはエンジンオイルに由来するものと考えられ、性状は同じものといえる。これらのことからクロマトグラムのパターンを考えると試料 E と F の油状物は直鎖飽和炭化水素で比較した部分も含めて同一と考えられる。しかし、試料 D のクロマトグラムの直鎖飽和炭化水素 C25 以後には E, F と同様のピークは見られない。保持時間 77mm, 83mm に痕跡程度のピークが見られる程度である。そこで、試料 D を濃縮したクロマトグラムを図 7 に示した。図 7 からは図 2 ではほとんど分からなかった保持時間 83mm 付近を中心としたエンジン油様成分の存在が明らかになった。

これらの事実から以下のようなことがらが推察される。試料 D, E, F の油状成分は同一の成分から成り立っているが、試料 D と試料 E, F では各成分の構成が異なっており、試料 D ではオイル成分の少ない炭化水素類が主体でオイル成分はほんのわずかしが含まれていなかった。また、試料 E, F は炭化水素類の他にかなり多くのオイル成分を含んだ油状物であった。上述のように試料 E, F の油状物は同一といえるが、試料 D の油状物は試料 E, F のそれと同一ではなかった。しかし、このことから流出した試料 D の油状物質が、F 事業所の油水分離槽の試料 E, F の油状物質と無関係であるということはできない。含まれている成分は基本的に同じもので、その組成が違っていた。試料 D については比較的炭素数の少ない (14 ~ 21) 炭化水素類がほとんどであるが、それらはオイル類に較べて比重は小さくまた粘度も小さい。従って、流出した時点で、軽くまた流動性に富んでいる炭化水素類が遠くまで速く流れていくこととなる。図 8 に試料 D, E の流動性の試験結果を示した。ここでは少なくとも直鎖飽和炭化水素類を多く含みオイル分の少ない試料 D の方がかなり流動性の大きいことが分かる。一方、オイル分は比重が大きくまた粘性が強いので流れにくく、遠くまで到達しにくくなる。

表8 分析対象試料の性状

採水場所	採取日時	外観	臭気
高崎川鑄木橋排水路	H13.7.2 18:00	無色透明油膜無し	無臭

2・2・4 結論

搬入された3試料についてガスクロマトグラフのFIDを用いて分析を行った。試料のクロマトグラムを直鎖飽和炭化水素標準液(C12~25)のクロマトグラム、市販の4サイクルエンジン用オイル(新品)、市販のディーゼルエンジン用オイル(使用中)のクロマトグラムと比較した。直鎖炭化水素の標準液に相当する部分までは3試料とも炭化水素類の構成比およびパターンでクロマトグラムに大きな差はなく、炭素数15~21までの直鎖飽和炭化水素が主成分と考えられた。従って3試料とも同一の炭化水素類から成り立っている可能性が高い。

クロマトグラム全時間帯で比較すると試料Dは試料E、Fと明確に異なったクロマトグラムになった。試料E、Fでは後半にオイルのブロードなピークとそれに乗った鋭いいくつかのピークがあるが、試料Dにはそれらが認められなかった。従って試料総体としての試料Dは試料E、Fとは異なった油状物である。

しかし、試料総体としては異なった油状物であったとしても、試料Dと試料Eの一部分において同一成分を含んでいることから、試料DとEはもともと同じところに存在していたが、試料Dが施設から流れ出した段階から比重が小さく、粘度が小さく流動性の相対的に高い炭化水素類がより遠くにより速く流達し、比重が大きく粘度の大きい流動性の低いオイル分が取り残されて試料Eの油状物へとその組成を変えていったと推論することが出来る。

以上、特に炭化水素類の構成成分および構成比が良く似かよっていることから試料Dは試料Eを採取した事業所から流出した可能性が高いと考えられる。

2・3 高崎川異常水質分析結果

2・3・1 目的及び試料

印旛支庁県民環境課により搬入された高崎川油流

出事故に係る1試料について油分に関する分析を実施し、その油分が鉱物油類であるか動植物油脂類であるかを明らかにすることにより、今回の油流出事故の原因者の究明の基礎資料とすることを目的とする。搬入された試料について外観、臭気等について表8に示した。

2・3・2 分析方法

試料約500mlを分液ロートに移し、n-ヘキサン・ジクロロメタン(1:1)25mlを加え、試料ピンはn-ヘキサン・ジクロロメタン(1:1)5mlを加えて良く洗浄して分液ロートに合わせてしんとう抽出した。抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水した後、窒素ガスを吹き付けジクロロメタンを揮散させ、n-ヘキサン溶液を0.5mlまで濃縮して全油分分析用試料として用いた。また、この分析用試料をセップバック・フロリジルのミニカラムに付加し、15分静置した後、n-ヘキサン5mlで油分を溶出させて鉱物油類の分析用試料とした。この段階で動植物油脂類などの極性物質はフロリジルカラムで吸着除去される。これらの結果から全油分の分析結果と鉱物油類の分析結果の差をもって動植物油脂類と考えた。ガスクロマトグラフの測定条件等は前記表2に同様である。

2・3・3 分析結果

図9~10に全油分を対象とした試料、鉱物油類を対象とした試料のクロマトグラムを示した。ガソリンエンジン4サイクル用エンジンオイルのクロマトグラムは既に図5に示したとおりである。図9と図10のクロマトグラムでは全く同一のパターンであり、フロリジルカラムを通して変化が見られないことから極性物質である動植物油脂類ではないことが分かる。また、図5との比較でクロマトグラムの形状で主要な部分において図9、10は酷似しており、今回流出した油類はエンジンオイル様の油類の可能性が高いと考えられる。

2・3・5 結論

今回高崎川で流出した油類は鉱物油類であり、エンジン油様の油類であると考えられる。

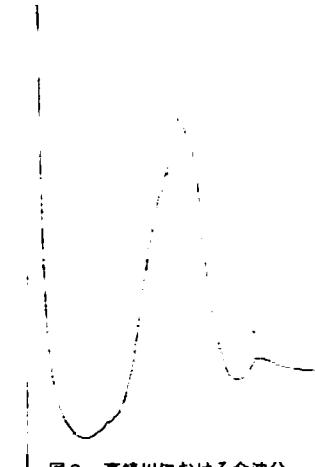


図9 高崎川における全油分のクロマトグラム

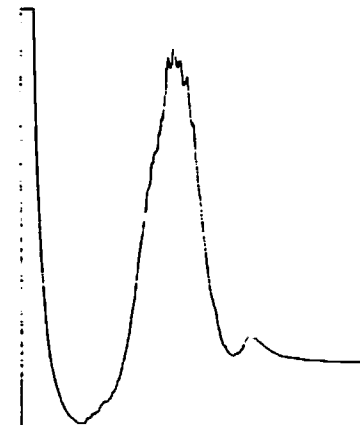


図10 フロリジルカラムを通した後の高崎川流出油のクロマトグラム

3 一宮川における全りん高値の原因究明

3・1 目的

一宮川において水質測定計画結果から7月、9月と全りんの値が異常に高いことが判明した。9月には再調査を実施した結果、全りんが継続して高い値であった。また、その全りんのほとんどをりん酸性りんが占めていた。そこで、全りん高値の原因を究明するために調査を行った。しかし、原因調査を行うことについて矛盾が伴っていた。すなわち、一宮川には全りんの環境基準は定められていない。同時に一宮川流域に立地する事業場について全りんの排水

基準は設定されていない。従って、たとえ原因が判明し、事業場が特定できた場合でも法的な手段により改善を求めることはできない。しかし、ここでは将来的に千葉県における公共用水域のデータとして残るのは水質測定計画結果であることから、なぜこの時期から全りんが高値になったのか変化の原因だけは明確にしておく必要があると考えられ、原因究明の調査を行った。

3・2 調査方法

調査は10月16日に水質保全課と共同で行った。水質測定計画結果から全りんが高値となっている最上流の測定点・北川橋でまず全りんが高いことを簡易分析により確認し、その後上流に向かって採水・分析を行っていった。採水・簡易分析は支川や流量の多い排水路が合流する都度行った。全りんの簡易分析には、柴田科学製・シンプルパック・リン酸測定用 (Type PO₄) を用い、大まかなりん酸性りん濃度の高低を判断しながら採水を行った。採水した試料は実験室に持ち帰り、公定法に従って分析を行った。

3・3 調査結果

表9に平成13⁴の全りんの測定計画は平成8年度からにおける全りんの年平均値を示した。それら平均値と平成13年9月の値を比較すると約11～21倍も平成13年9月の値が高い。表11に平成13年9月の確認のための北川橋における再調査の結果を示した。この結果から全りんの内訳のほとんどがりん酸性りんであることが確認された。

図11に調査河川と採水地点の模式図を示した。簡易分析を行いながら河川を遡っていったが、本川C地点で急激に簡易分析の結果が低い値となった。さらに上流の支川と分岐している付近で支川(地点E)及び本川(地点F)のりん酸イオンの濃度を簡易分析で確認しても低い値となったので、本川C地点より下流部に原因があると考えられ、ある地点の下流部に絞って調査を行ったところ、かなりの流量で本川に流入している比較的大きいU字溝(地点D)があり、簡易分析を行ったところ10mg/l以上

とかなり高い値を示しており、このU字溝からの流入水が原因であることが判明した。また、そのU字溝の周辺及び上流には Z 社の工場があり、その時点では明確には分からなかったが Z 社からの排水であろうと推定し、現地での調査は終了した。また、そのU字溝に排水を流している事業場については水質保全課が当該支庁に問い合わせて明らかにする任務分担を行った。

実験室に持ち帰って公定法による分析を行った結果を表12に、現地で行った簡易分析法の結果とともに示した。U字溝からの流入水（地点D）は全

りで32mg/lであり、その内31mg/lがりん酸性りんであった。

水質保全課および当該支庁県民環境課の調査により対象U字溝は Z 社が排水しているものであることが判明した。Z 社では製造ラインの増設により、りん酸を使用することになったが、凝集沈殿処理が十分でなかったことを認めた。さらに法的な義務はないものの凝集沈殿処理を十分に行い、排水中の全りん濃度を低くすることを確約した。その結果平成14年1月以後、一宮川での全りん濃度は表13のように改善された。

表9 平成13年度一宮川における全りんの測定結果

	全りん(mg/l)		
	H13.5.7	H13.7.9	H13.9.3
昭和橋	0.32	0.31	
北川橋	1.0	6.5	10
中之橋	0.78	1.4	4.1

表10 一宮川における全りんの年平均値

	全りん(mg/l)				
	H8年	H9年	H10年	H11年	H12年
昭和橋	0.30	0.29	0.34	0.34	0.30
北川橋	0.74	0.47	0.64	0.70	0.91
中之橋	0.49	0.42	0.41	0.48	0.50

表11 9月の再調査結果(9月26日)

	全りん(mg/l)	りん酸性りん(mg/l)
北川橋	6.8	6.4
中之橋	2.4	2.2

表12 一宮川全りん高値に関する調査・分析結果(10月16日)

No.	地点名	採水時間	簡易測定	公定法による分析結果	
			りん酸イオン(mg/l)	全りん(mg/l)	りん酸性りん(mg/l)
1	北川橋	10:45	約8	3.2	3.0
2	本川A	11:06	約8	1.8	1.7
3	支川B	11:17	約0.5	0.25	0.10
4	本川C	11:39	約1.5	0.49	0.36
5	排水路D	11:44	10以上	32	31
6	支川E	12:02	約3	0.82	0.65
7	本川F	12:12	約0.7	0.23	0.12

4 河川水の着色事故

4・1 経緯

異常水質通報によると、平成13年7月31日に大原町塩田川の大原町役場付近から河口にかけて河川水が赤色を呈していた。その河川水は魚介類臭であった。しかし、採水時点では河川水は赤色を呈しているものの、悪臭はしていなかった。これらのことから夷隅支庁環境県民課では原因物質を魚介類の血液と推定し、原因者を水産加工業者の排水に起因するものと推定した。しかし、調査時には河川流入排水路のいずれも赤色を呈していなかったので発生源調査は不能とした上で、当研究室に3検体分のBODとn-ヘキサン抽出物質の分析を依頼してきた。試料1はバックグラウンド水質として今回の着色と関係がないと見られる上流部の地点、試料2は着色域の上流部に属する大原町役場付近の地点、試料3は着色域の下流部に属する国道付近である。採水地点を図12に示した。

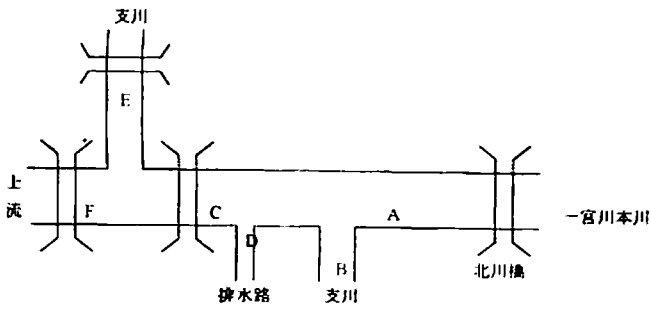


図 1.1 一宮川採水地点模式図

4.2 塩田川異常水質分析結果

分析結果は表 1.4 に示したとおりであった。上流部のバックグラウンドとしての水質は電気伝導率は 56mS/m, BOD は 2.6mg/l, n-ヘキサン抽出物質は 1mg/l 未満であり通常の河川できれいな方の水質に属するといえる。しかし、地点 2 と 3 では電気伝導率は約 3000mS/m と高く海水の影響を受けていることが分かる。また、BOD と n-ヘキサン抽出物質は両地点とも高く、地点 2 では BOD は 21mg/l, n-ヘキサン抽出物質は 2.6mg/l, 地点 3 では BOD は 26mg/l, n-ヘキサン抽出物質は 4.8mg/l であり、適正な排水処理をなされていない水産加工排水の流入の可能性が十分にあると考えられた。

表 1.3 改善後の一宮川における全りん濃度

	全りん(mg/l)				
	H13	H14			
	11月	1月	3月	5月	7月
昭和橋	0.27	0.29	0.43	0.26	0.32
北川橋	3.7	0.77	0.85	0.40	0.83
中之橋	1.6	0.49	0.63	0.31	0.34

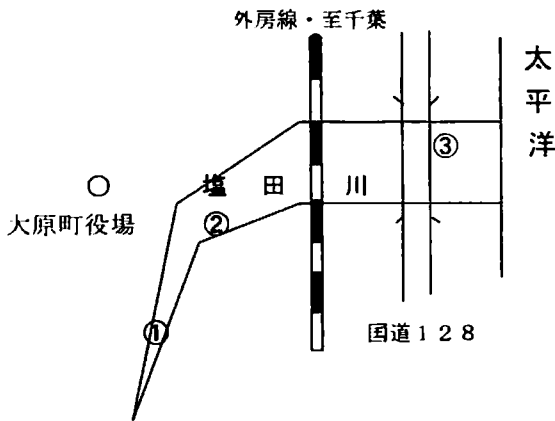


図 1.2 塩田川採水地点模式図

表 1.4 塩田川異常水質分析結果

地点名	電気伝導率 (mS/m)	BOD (mg/l)	n-ヘキサン抽出物質 (mg/l)
①	56	2.6	<1
②	2920	21	2.6
③	3180	26	4.8