

－水質事故時における発生原因の究明－

環境保全部 ○三島聡子 長谷川敦子

河川において魚が浮いた、油が流れたなどの水質事故は、県内では平成 18 年度は 305 件ありますが、事故原因が判明したのは全体の 4 割に過ぎず、残りの 6 割は原因が不明となっています。

こうした水質事故の原因を究明するため、「オンサイト型濃縮装置」や「農薬のスクリーニング手法」の開発など最新の原因究明技術を開発しましたので、発表します。

1 はじめに

県民の皆さんから河川等で魚が浮いた、油が流れているという水質事故の通報があった場合に、県では、国土交通省、市町村などに連絡し協力して水質事故の現場調査、原因究明調査等を実施しています。

平成 18 年度の水質事故発生件数は 305 件で、事故原因が判明したのは 135 件(44%)、原因不明は 170 件(56%)となっています。

そこで、揮発性有機化合物による汚染に対応するため、予め河川に装置を備え付け原因物質の採取分析が容易な装置の開発を行うとともに、河川水中の多数の農薬の分析が簡易かつ迅速に行える「農薬のスクリーニング法」を開発しました。

2 揮発性有機化合物(VOC)「オンサイト型濃縮装置」の開発

2. 1 開発の考え方

本研究では、パーベーパレーションと呼ばれる膜分離法により揮発性有機化合物を選択的に抽出し捕集管で吸着して、低濃度の汚染物質を現場で一定時間捕集する抽出濃縮装置に応用するため、試料通水速度等の条件を検討しました。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 VOC 抽出・濃縮法

本実験で使用した膜分離部のパーベーパレーション装置は、膜の片側に試料を流し、もう片側には窒素ガスを流すことによって VOC が窒素ガス側へ蒸気となって分離されるものです(図 1)。この、パーベーパレーション装置の窒素ガスの流出口に捕集管を接続し、抽出した VOC を一定時間吸着捕集しました。試料ビンはウォーターバス(温浴)に入れ、25℃に保ちました。対象物質は、水質汚濁防止法で規制等されている 18 物質としました。

2. 2. 2 試料導入法

捕集管は Carbotrap300 (SUPELCO 社製) をエージングして使用しました。捕集管は加熱脱着装置 (GERSTEL 社製 TDS) に設置し、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS; Agilent Technologies 社製 90/5973N) に導入しました。

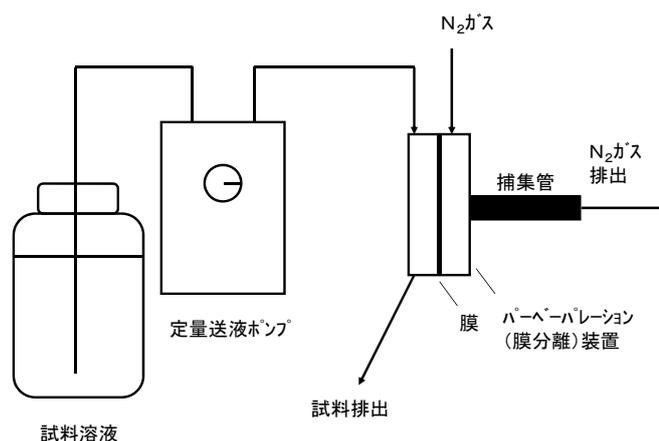


図1 抽出・濃縮装置

2. 3 結果

2. 3. 1 捕集時の水分の除去

パーペーパーレーション装置で分離・抽出した VOC 蒸気は捕集時間 1 時間あたりおよそ 30mg の水分を含んでおり、これをそのまま加熱脱着装置に設置すると分析の妨げになるので、除湿剤を検討しました。細孔が 0.3nm の水分除去用モレキュラーシーブ (MERCK 製、ビーズ型、直径 2mm 以下) は、取り扱いが簡単ですが、エージングをしないとトルエン等のブランク値が過塩素酸マグネシウム (和光純薬工業(株)製、元素分析用) の場合の 2~3 倍高くなり、過塩素酸マグネシウムが有効であることがわかりました。

2. 3. 2 最適な窒素流量及び試料流量の検討

VOC を感度よく分析するための窒素流量及び試料流量を検討しました。供給液濃度は 10 μ g/L、捕集時間を 3 時間、試料流量は、0.25mL/min から 2mL/min までの間で適宜設定し、窒素流量を 2mL/min から 30mL/min までの間で適宜設定して検討を行いました。その結果、最適試料流量は 2mL/min、最適窒素流量は 10mL/min であることがわかり、以後、この条件で実験を行いました。

2. 3. 3 検量線の検討

サンプリング時間を 1 時間とし、試料溶液濃度は 0.1 から 2 μ g/L の範囲で実験を行い、検量線を作成しました。その結果、除湿剤として過塩素酸マグネシウムを用いた場合、試料溶液中 VOC 濃度と吸着剤中の VOC 量との間に直線関係が成り立つことから、オンサイト型濃縮装置が水質事故の原因究明に有効であることが明らかとなりました。

3 LC/MS による「農薬類の迅速スクリーニング法」の開発

3. 1 開発の考え方

魚死亡事故等の原因には農薬の流入が疑われることが多く、わが国の登録農薬成分は現在約 500 種、失効したものもあわせると 900 種を超えます。登録成分から天敵、無機物、天然由来成分など機器分析に適さないものを除いてもなお 400 種近い化学物質があります。そこで、事故時の速やかな対応を図るため、できるだけ多くの農薬について迅

速に確認する手法を開発しました。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 対象物質

液体クロマトグラフィー／質量分析法(LC/MS)は、難揮発性、高極性物質や熱に不安定な物質など、GC/MSでは分析困難であった化学物質を広く測定対象にすることができる分析方法です。対象とした農薬は、水道法改正に伴い規制対象となったもの、公共用水域の規制対象、ゴルフ場規制対象、PRTR対象農薬のうち神奈川県での使用実績があるもの、環境省化学物質環境実態調査(エコ調査)対象、魚毒性C評価の中からあわせて124種類です。

3. 2. 2 試料前処理法

本研究では、多くの農薬濃度を迅速に確認できるように、前処理、機器分析条件などを検討し、河川水試料が届いてから1日程度で速報値を出せるようなシステムの構築を試みました。

手順を図2に示します。アセトン5mL、ついで純水5mLで洗浄した固相抽出カートリッジに注射筒を取り付け、河川水試料10mLを注射筒に入れました。蟻酸10μLを加えて試料水を酸性にした後カートリッジを通過させ対象物質を抽出しました。酢酸メチル5mLで溶出し、内標準物質としてDCMU-d6(1μg/mL×10μL)を添加しました。パスツールピペットなどを用いて溶出液の水相を除去した後、窒素気流下でほとんど乾固するまで濃縮し、アセトニトリルで1mLとしたものをLC/MS用試料溶液としました。

3. 2. 3 装置及び測定条件

液体クロマトグラフは、Agilent製1100シリーズ、カラムは化学物質評価研究機構L-カラムODS(5μm 2.1×150mm)、移動相は蟻酸でpH3.5に調整した水／アセトニトリルで混合割合を変化させたグラデーション分析を行いました。質量分析計はApplied Biosystems MDS SCIEX製API3000三連四重極型質量分析計を用い、イオン化は大気圧化学イオン化法(APCI)及びエレクトロスプレーイオン化法(ESI)で、タンデムイオン化を行いました。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 測定条件

検討対象とした124種類の農薬のうち、LC/MS測定に適さなかった農薬を除いた104種類についてその後の検討を行いました。1回当たり

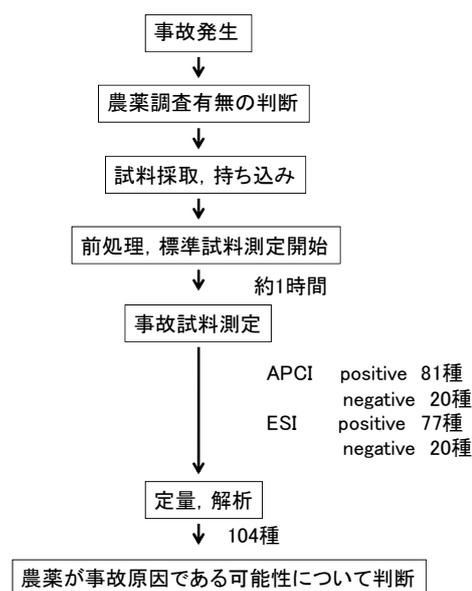


図2 分析のフローチャート

の測定時間は約 45 分です。LC/MS の測定のしかたには、APCI、ESI の 2 種類のイオン源と、それぞれについてポジティブ、ネガティブモードがあり、農薬の性質によって測定しやすいイオン源やモードが違うので、この 2 種類のイオン源で、それぞれポジティブ、ネガティブモードの計 4 回の測定を行うこととなります。この方法で 104 種類の対象農薬について 1 μ g/L 以下の濃度を検知することができます。前処理に約 1 時間、条件を変えた測定を 4 回行うのに約 3 時間かかるので、1 検体の測定結果が出るまで約 4 時間となります。

3. 3. 2 添加回収試験

河川水試料 10mL に標準溶液を添加したものと無添加の試料を 3. 1. 2 に従って前処理して分析し、その定量値の差から添加回収率を求めました。回収率 80% 以上の物質は 71 種類ありました。これらは本法で定量することが可能と考えられます。回収率が 50~80% の物質は 23 種類あり、精度はやや落ちるものの定量は可能と考えられます。回収率が 50% 以下の農薬はおよその濃度レベルを推定する半定量的な取り扱いとしました。回収率が 10% に満たなかった 1 物質は、定量できないものとして除いて、本法の測定対象とする農薬は 103 種類となりました。

3. 4 実試料の測定結果

実試料を使った結果(表 1)、比較的使用量の多い殺虫剤や除草剤が検出されました。事故当日に採取した事例 5 では比較的高濃度の農薬が検出されましたが、TLm 値(コイの 48 時間後の半数致死濃度)に最も近いカルバリルで 19 μ g/L と、TLm 値の百分の一以下であり、これらの場合、農薬が事故原因である可能性は小さいものと思われました。

表 1 河川水の分析結果

事例 No.	事故日	サンプリング日	検出された農薬	最大濃度 (μ g/L)
1	2006/5/23	2006/5/23	diazinon	0.003
			fenobucarb	0.04
			furathiocarb	0.023
			pyriminobackmethyl(e)	0.005
			pyriminobackmethyl(z)	0.014
2	2006/8/7	2006/8/8	isoxathion	0.03
			acephate	0.3
			furathiocarb	0.068
			pyriminobackmethyl(e)	0.020
			pyriminobackmethyl(z)	0.029
3	2006/9/9	2006/9/11	fenobucarb	trace
			pyriminobackmethyl(e)	trace
			pyriminobackmethyl(z)	trace
4	2006/12/10	2006/12/11	diazinon	0.066
			acephate	25
			pyriproxyfen	0.10
5	2006/4/24	2006/4/24	fenobucarb	4.4
			acephate	3.3
			carbaryl	19

4 まとめ

環境科学センターでは、水質事故の原因を究明するための迅速な分析技術を検討しました。その結果、あらかじめ、オンサイト型濃縮装置を汚染事故現場付近に据え付けることができれば、原因の究明に役立つことが期待されます。また、農薬については、魚死亡事故等が発生し、河川水試料が届いてから 1 日程度で速報値を出せる技術を開発することができました。