

公共用水域における水質事故対応マニュアル策定調査 — 着色物質編 —

水落敏朗・木下誠・東郷孝俊

福岡市保健環境研究所環境科学部門

Manualization of Water Color Accidents Cause Investigation in the Public Water Areas

Toshiro MIZUOCHI , Makoto KINOSHITA and Takatoshi TOUGOU

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

本研究所では、河川などの公共用水域における水質事故対応マニュアル策定のため、平成 12 年度から 19 年度までに発生した水質事故について整理・解析を行っている。

19 年度は、水質事故の約 2 割を占める着色事故を対象とし、着色事故の原因物質・原因色等別分類・着色事故の特徴の把握等、及び発生時に行った試験方法の解析・着色事故水の標準的な試験方法の確立、の 2 点について整理・解析した。

その結果、試験手法選定のための外観観察及び pH 等の簡易試験の重要性、並びに塗料同定の簡易・迅速手法として蛍光 X 線による金属成分試験、及びシロキサン、プロピオン酸エステル類などの VOC 試験が有効であること、等が確認できた。

Key Words : 公共用水域 public water area, 着色事故 water color accident
マニュアル化 manualization

1 はじめに

本研究所には、河川などの公共用水域での苦情・相談（水質事故）に関する試験依頼が毎年 20 ～ 30 件程度持ち込まれている。

本研究所では環境汚染に関する研究を平成 12 年度から行ってきており、油流出事故に関して、重油などの GC/MS パターンによる同定方法をほぼ確立したところである。

しかしそれ以外の水質事故原因物質、特に全体の約 3 割を占める着色については原因が塗料・生物・土砂等多様なこともあり、事故発生時に即対応可能なマニュアル化ができておらず、担当者の経験等により対応している状況である。

このため平成 19 年度から、着色原因の分類、及びその特徴について本市の過去事例等を調査するとともに、

簡易・迅速な着色原因物質同定方法の開発に向けて整理・解析を開始した。

なお本研究は水質事故等危機時における対応マニュアル作成業務の一部をなすものとして位置づけており、今後、油や洗剤など着色以外の水質事故についても整理・解析することとしている。

2 過去事例の分類

平成 12 年度から 19 年度にかけて本研究所に試験依頼があった公共用水域における水質事故 187 件について事故種別等について分類した。

2.1 水質事故の種類別分類

水質事故種類別割合及び件数を図 1 及び表 1 に示す。

過去8年間の水質事故件数 187 件中、着色事故が最も多く 58 件で全体の3割を占めている。以下、魚へい死 (52 件)、油(48 件)が多かった。

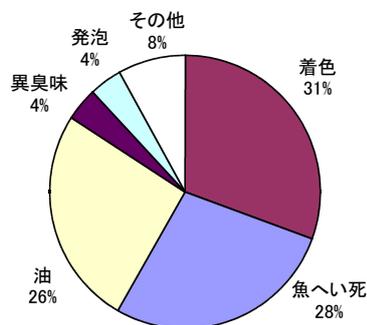


図1 水質事故種類別割合

表1 水質事故種類別件数

種類	件数
着色	58
魚へい死	52
油	48
異臭味	7
発泡	7
その他	15
合計	187

なお実際の事例では複数のカテゴリーに含まれるものもある (例: 油事故+着色事故など) が、この場合は、原因物質等を考慮してひとつのカテゴリーに分類した。

2.2 原因物質別分類

水質事故原因物質別の割合及び件数を図2及び表2に示す。

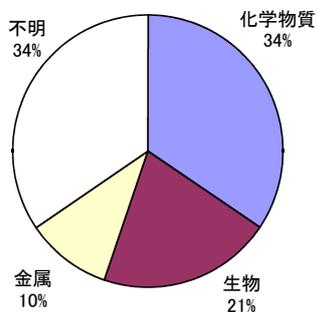


図2 着色原因物質別割合

表2 着色原因物質別件数

原因物質	件数
化学物質	20
生物	12
金属	6
不明	20
合計	58

着色原因物質としては、全 58 件中、化学物質が 20 件で全体の 34 %、以下生物 (12 件)、金属 (6 件)であった。また原因物質が不明な事故も 20 件あった。

化学物質としては塗料が最も多く 15 件、ついで洗剤の 3 件等であった。金属類は、鉄及びマンガンが検出された。生物としては、藻類によるものが多かった。

2.3 色別分類

着色別の割合及び件数を図3及び表3に示す。

全 58 件中、白色 (白濁を含む。以下同じ。) が 39 件で全体の約 3 分の 2 を占めた。以下、赤 (茶) 色が 11 件、黒色 4 件、緑色 2 件などであった。

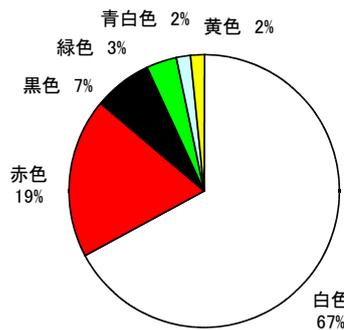


図3 着色別割合

表3 着色別件数

色	件数
白色	39
赤色(茶色)	11
黒色	4
緑色	2
青白色	1
黄色	1
合計	58

また件数が最も多い白色事故の原因物質としては、化学物質(19 件)と不明(17 件)で大部分を占めていた。

3 着色事故に関する過去事例の整理・解析等

3.1 試験方法分類

水質事故発生時に本研究所で行った試験方法等を検討した。

表4に示すように、原因物質が判明した 38 事例中、事故原因解明に直接結びついた試験 (以下「原因解明試験」という。)のみ行った事例が 13 件、原因解明試験及び簡易試験(注)を行った事例が 19 件、原因解明試験、簡易試験及びその他の試験を行ったものが 6 件であった。

表4 原因解明時試験

試験種	件数
1 原因解明試験(a)のみ	13
2 (a) + 簡易試験(b)	19
3 (a) + (b) + その他の試験	6

注: 表中の簡易試験は、p H、電気伝導率、濁度、色度、並びにパックテストでのシアン、六価クロムをいう。水質事故には試料水の一般的な性状を知るとともに、どのような原因解明試験を行うか、「あたり」をつけるために行う。

原因が解明できた 38 件中の 32 件 (84%、表4の「1」+「2」) が原因解明試験の「決め打ち」で行われ、かつその判断が正しかったことを示している。これは水質事故発生時の原因解明において、化学的試験を行う前の各種情報収集、及びそれらの情報の取捨選択・総合的判断が重要であることを意味している。このため、試験検査を行うに際しての的確な情報収集と総合的な判断、試験手法選定のための外観観察及び簡易試験の重要性を盛り込んだマニュアルの作成を行うことが求められる。

3.2 過去事例の解析

3.2.1 床洗浄剤による白濁

本事例は、市内小河川に白濁水が流入し、付近の側溝へ不法投棄された廃棄物(周辺調査から床洗浄剤と推定)が原因物質と疑われたため、側溝廃棄物及び河川水の比較検討を行ったものである。

メーカーから入手した床洗浄剤の成分を表5に示す。

表5 洗浄剤成分

成分	含有量等
陰イオン界面活性剤	1～5%
ベンジルアルコール	30～40%
モノイソプロパノールアミン	15～25%
モノエタノールアミン	15～25%
液性	アルカリ性

この情報に基づきヘッドスペース GC/MS を用いてベンジルアルコール及びベンズアルデヒドの試験を行った。

試験方法は次のとおりである。

<分析装置>

ヘッドスペースサンプラー

: PerkinElmer 製 TurboMatrix HS40

GC/MS : 島津製 GC-17A/GCMS-QP5050A

<分析条件>

(ヘッドスペース)

検水 15ml を HS バイアルに入れ、GC/MS で測定する。

注入圧力 : 80kPa

注入時間 : 0.4min

バイアル加熱温度 : 60℃

バイアル加熱時間 : 40min

(GC/MS)

使用カラム :

Halo-Matics 0.32mmI.D.*30m*3.0 μ Film

カラム温度 :

40℃ (2min) - 10℃/min - 180℃ (2min)

インタフェース温度 : 230℃

スキャン(m/z) : 50-300

側溝廃棄物及び河川水のクロマトグラムを図4に示す。

側溝廃棄物からベンズアルデヒド及びベンジルアルコールが検出され、側溝廃棄物が床洗浄剤と確認できた。

また、河川水にもベンズアルデヒド及びベンジルアルコールのピークが認められ、白濁水の原因が不法投棄さ

れた床洗浄剤であることが確認できた。

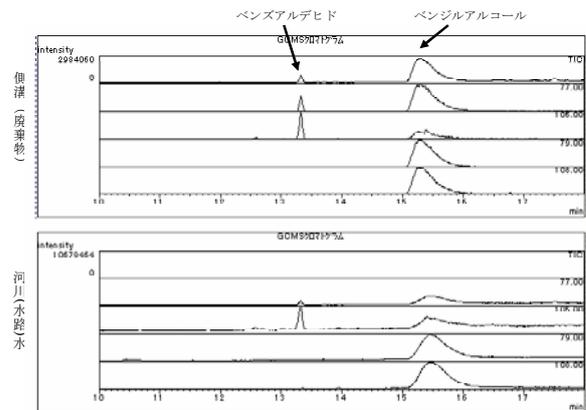


図4 側溝廃棄物及び河川水クロマトグラム

3.2.2 塗料による白濁

本事例も、市内の小河川が白濁したものである。

外観等により塗料と推定したため、ヘッドスペース GC/MS 法により VOC 成分を測定したところ、塗料やシンナーに使用されているトルエン、キシレン、ベンゼンは不検出～痕跡であった。

このため、塗料顔料の金属を測定するため、試料水をろ過した後、ろ紙上の残渣についてエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を用いた元素分析を行った。

試験方法は次のとおりである。

<分析装置>

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置

: 島津製作所 EDX-900C

<分析条件>

雰囲気 : 真空 コリメータ : 10 mm

スピン : しない

分析対象 : Na-U

TG : Rh kV : 50

μ A : 1000-Auto

解析 (keV) : 0.0-8.0

元素分析の結果は、Ti が 79%、Al が 16% であった。後述のように、河川水 SS の Ti 量は通常 5% 以下であること、塗料 Ti 量は 80% 以上であること等から、本事例の白濁原因物質は塗料であると推定された。

塗料であることの確認には GC/MS による VOC 試験が有効な方法と考えられるが、汚染が新鮮でなく VOC 濃度が低いときには、簡易・迅速に試験できる蛍光 X 線による成分分析も有効な方法と考えられる。

3.3 市販塗料の金属及びVOC量調査

市販塗料 13 種について、蛍光 X 線による金属成分及び VOC 量の調査を行った。試料塗料は容易に入手可能なものとして、市内の DIY 店で販売されているものを選定した。

金属成分の分析はろ紙上に塗料を塗布し、乾燥した後、そのろ紙について 3.2.2 と同様にエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を用いて行った。また、VOC の分析は、塗料を蒸留水に溶解した後、3.2.1 と同様に HS-GC/MS を用いて行った。

金属及び VOC 成分の分析結果を表 6 に示す。

3.3.1 金属成分

13 製品中 10 製品からチタン(Ti)が 35 ~ 97%の割合で検出された。他の金属成分(Ca,Mg,Si)については、各製品での含有量の差が大きく、特異的な傾向は認められなかった。

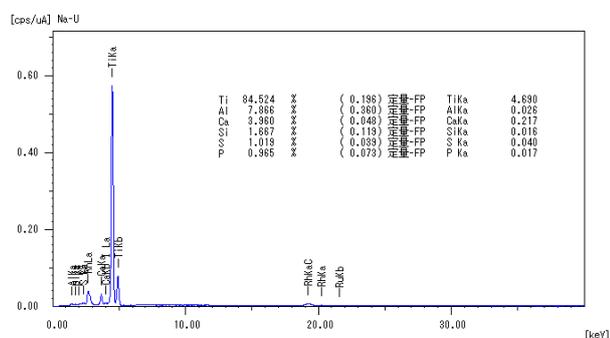


図 5 チタン検出塗料試験結果

チタンが検出された塗料の試験結果を図 5 に示す。酸化チタンは塗料の顔料としてよく用いられること¹⁾、また、本市内の河川や池などの公共用水域における水質(SS)の Ti 含有量は不検出~ 5 %以下程度であることから、Ti 含有量の試験が原因物質解明の有力な方法であることが示された。

3.3.2 VOC

13 製品中 5 製品からシロキサンが、またプロピオン酸エステル類が 6 製品から検出された。

シロキサンが検出された試料(No2)のクロマトグラムを図 6 に示す。

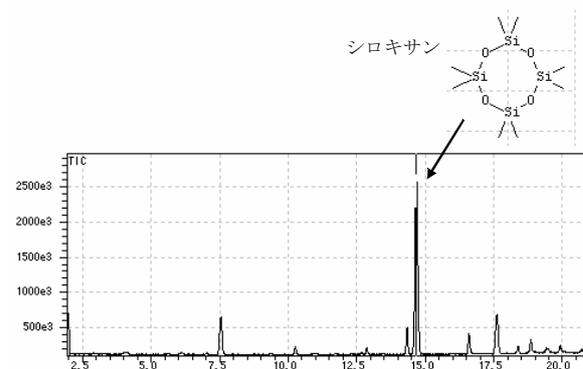


図 6 シロキサン検出塗料クロマトグラム

表 6 市販塗料の金属及び VOC 含有量

No	色	水性 or 油性	用途	表示成分	Ti (%) (注)	Ca (%)	Mg (%)	Si (%)	検出された主なVOC等
1	白	水性	屋外外壁(コンクリート・モルタル・サイディング等)	合成樹脂(アクリルウレタン樹脂), 顔料, 防カビ剤, 水	96	0	0	1	プロパン酸のエステル類, オクタメチルシクロシロキサン, ベンゼン, トルエン
2	白	水性	木部・鉄部・コンクリート・モルタル等	合成樹脂(アクリル), 顔料, 防カビ剤, 水	75	2	0	16	オクタメチルシクロシロキサン, ベンゼン, トルエン
3	白	油性	鉄部・木部	合成樹脂(アルキド), 顔料, 有機溶剤	69	0	0	7	トリメチルベンゼン, エチルトルエン
4	白	油性	主として屋外用(コンクリート・モルタル・鉄部・トタン・アルミ・木部・硬質塩ビ・FRP)	合成樹脂(アクリル), 顔料, 有機溶剤	95	0	0	3	トリメチルベンゼン, エチルメチルベンゼン
5	白	水性	屋内外のコンクリート・モルタル・硬質塩ビ・鉄部	合成樹脂(アクリルシリコンウレタン), 顔料, 防カビ剤, 水	96	0	0	1	オクタメチルシクロシロキサン, プロパン酸
6	白	水性	木部・鉄部・コンクリート用 屋内外多用途	合成樹脂(シリコンアクリル), 顔料, 防カビ剤, 水	85	0	0	0	2-エチル-1-ヘキサノール, オクタンエステル
7	白	水性	木部・木製品, 屋内の壁, 外壁や塀, 鉄部・鉄製品	合成樹脂(アクリル), 顔料, 防カビ剤, 水	82	6	0	2	エチルベンゼン, スチレン, メチルエチルベンゼン, 2-エチル-1-ヘキサノール, オクタンエステル
8	白	水性	FRP・プラスチック 木部・鉄部・コンクリート	合成樹脂(アクリルウレタン樹脂), 顔料, 水	79	0	0	0	エチルベンゼン, プロパン酸のエステル, プタン
9	白	水性	コンクリート部, 木部, 鉄部	合成樹脂(アクリル), 顔料, 水	48	12	14	20	プロパン酸のエステル類, オクタメチルシクロシロキサン
10	青	水性	木部・鉄部・コンクリート用 屋内外多用途	合成樹脂(シリコンアクリル), 顔料, 防カビ剤, 水	54	0	0	18	2-プロピル-1-ペンタノール, オクタンエステル, 2-エチル-1-ヘキサノール
11	黒	水性	木部・木製品, 屋内の壁, 外壁や塀, 鉄部・鉄製品	合成樹脂(アクリル), 顔料, 防カビ剤, 水	0	79	0	12	1,2-ジメチルベンゼン, 2-エチルヘキサノール, ベンゼン, スチレン
12	赤	水性	FRP・プラスチック 木部・鉄部・コンクリート	合成樹脂(アクリルウレタン樹脂), 顔料, 水	37	0	0	0	プロパン酸のエステル, 1-フェニルメトキシ-3,4-ヘキサジオン, プタン
13	緑	水性	コンクリート部, 木部, 鉄部	合成樹脂(アクリル), 顔料, 水	0	46	7	10	プロパン酸のエステル類, エチルベンゼン, オクタメチルシクロシロキサン

注: 「0」表示は不検出, または1%未満だったことを表す。Ca, Mg及びSiについても同じ。

シロキサン、プロピオン酸エステル類のどちらも塗料のバインダーとして使用されていること¹⁾、公共用水域の水の水質からは通常検出されない物質であること等から、Ti 含有量の試験同様、VOC 試験も原因物質解明の有力な方法であることが確認できた。

また SIM 分析を行った試料 No.1 ～ 5 については、すべての検体からトルエン及びキシレンが検出されたことから、これらの物質の試験も有力な方法であることが確認できた。

4 まとめ

平成 12 年度から 19 年度までに発生した水質事故の事例を整理・解析することにより、

(1) 試験手法選定のための外観観察及び pH 等の簡易試験の重要性

(2) 塗料の簡易・迅速試験の手法として蛍光 X 線による金属成分分析、及びシロキサン、プロピオン酸エステル類などの VOC 試験が有効であること等が確認できた。

今後は、事故原因のより迅速な究明を行うことにより、水質事故の拡大・再発の防止を図り、安全・安心な市民生活の実現に努めるとともに、これらの成果を基に水質事故対応マニュアルを作成することとしている。

文献

1) 高橋淳，滝本靖之，福田晃編著：塗料・インキがわかる技術読本，22～24，シーエムシー出版，2004