

公共用水域における水質事故対応マニュアル策定調査 — 油汚染事故編 —

水落敏朗・東郷孝俊

福岡市保健環境研究所環境科学課

Manualization of Oil Contamination Cause Investigation in the Public Water Areas

Toshiro MIZUOCHI 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 20 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。20 年度は水質事故の約 4 分の 1 を占める油汚染事故を対象として、過去事例分析による油汚染事故の特徴の把握、油汚染事故発生時の標準的な試験方法、及び鉱物油指標物質としてのイオウ含有量、の 3 点について整理・解析した。その結果、原因物質としては鉱物油が全体の 3 分の 2 を占めているとともに、鉄バクテリアが油汚染事故として極めて誤認されやすいこと、軽油と重油の識別指標としてイオウ含有量が有効であること、等が確認できた。今後、これまでの調査結果等をもとに、油汚染事故、魚へい死事故、着色水等の水質事故時に分析の参考となるとともに、行政部局にも役立つかたちでマニュアルを策定する予定である。

Key Words : 公共用水域 public water area, 油汚染 oil contamination, 鉱物油 mineral oil, 鉄バクテリア iron bacteria, イオウ含有量 sulfur content, 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発生した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。

このため平成 19 年度から、水質事故原因物質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、現場でのサンプリングと試験・検査の両者を含むマニュアル化に向けて、整理・解析を開始した。

平成 19 年度は着色事故を対象としたが、平成 20 年度は公共用水域水質事故の約 4 分の 1 を占める油汚染事故を対象に調査を行った。

2 過去事例の分類

2.1 水質事故の種類別分類

平成 12 年度から 20 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について分類を行った。

水質事故種類別割合及び件数を図 1 に示す。

平成 12 年度から 20 年度までの過去 9 年間の公共用水域水質事故全 197 件中、着色事故が最も多く 61 件、31% を占めている。以下、魚へい死と油汚染がともに 53 件、27 %となっている。

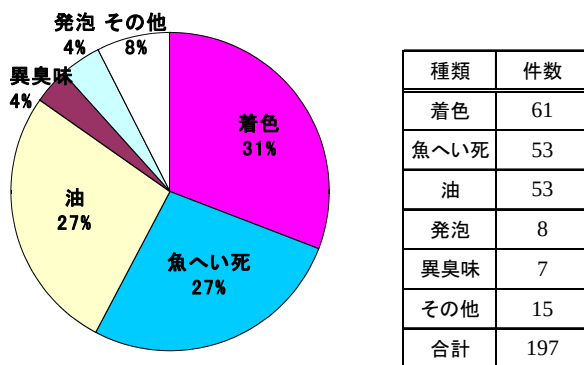


図1 水質事故種類別割合及び件数（H12～H20年度）

2.2 油汚染事故原因物質別分類

油汚染事故を原因油種により分類すると、図2に示すように鉱物油が全体の3分の2の36件、68%を占めている。動植物油が4件、8%、油以外の物質（誤認事例）が6件、11%であり、原因物質が不明等の事例も7件、13%となっている。

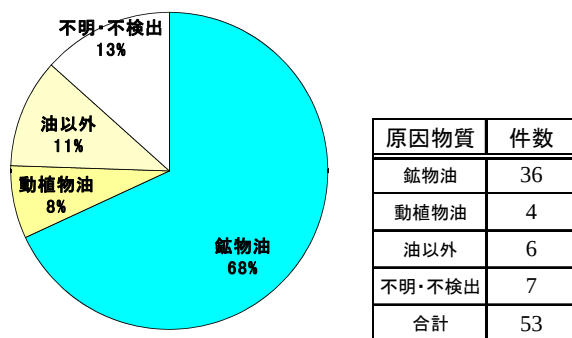


図2 原因物質別割合及び件数（H12～H20年度）

事故原因物質としての鉱物油としては、軽油による事故件数が最も多く10件、以下灯油7件、潤滑油6件、重油5件、ガソリン1件の順となっている（表1）。

表1 鉱物油種別事故件数

鉱物油種	件数
軽油	10
灯油	7
潤滑油等	6
重油	5
複合	4
重油or軽油	2
ガソリン	1
不明	1

※平成12～20年度の合計

事業場のボイラー等に使用されるなど他の鉱物油に比べ多量に使用されている重油の件数が多くないのは、油汚染事故発生時に発生源の特定が比較的行いやすく、保健環境研究所への原因物質特定のための試験依頼まで至らないためと推測される。

動植物油による油汚染事故としては、鉱物油と同様、河川への流出が2件あり、下水道未接続の事業場からの事例が1件あった。

油汚染事故として通報があったものの、結果的には油以外が原因であったものとして鉄バクテリアによる事例が4件（8%）あった。側溝・水路等に油状のものが浮遊しているという事例であり、外見では極めて油汚染と誤認されやすいものである（写真1）。しかし鉄バクテリアが作った皮膜であれば、油のにおいがしないこと、触れると膜が割れて元に戻らなくなる等から、現場において判定が容易であるとともに、試験室では顕微鏡観察により容易に確認可能である（写真2）。



写真1 水路での鉄バクテリア模様



写真2 鉄バクテリア顕微鏡写真

3 試験方法の分類

油汚染事故発生時に本研究所で行った試験方法等を検討した。

本研究所では試験依頼者（油汚染事故現場担当者）と協議の上、研究室へ搬入された試料に対し、まず

- ① 外観（油膜の有無，着色状況等）
- ② 臭気（油臭の有無，ガソリン臭等各油特有の臭気）

試験を行い，その結果から原因物質（鉱物油，動植物油，鉄バクテリア・藻類等の生物）の「あたり」をつけ，試験方法を選択している。

3.1 鉱物油

環境省は主な TPH（全石油系炭化水素：Total Petroleum Hydrocarbon）試験方法として，水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ（GC-FID 法），赤外分光分析法（IR 法），重量法（ノルマルヘキサン抽出法）を示している¹⁾。

一方，本研究所では機器整備状況等から，鉱物油と思われる場合には，すべての事例に対し GC/MS を用いて TIC パターン確認を行うとともに，必要と思われる場合には VOC の測定を行っている。なお重量法（ノルマルヘキサン抽出法）については，油汚染事故原因解明を目的として行われた事例はなかった。

3.2 動植物油

動植物油と思われる事例に対しては，過去の4事例すべてにおいて GC-FID によるパターン比較により確認していた。また，うち1件は赤外吸光スペクトルの測定も行っていた。

動植物油が原因と推定される油汚染事故は，平成 17 年度以降本研究への水質検査依頼はないが，今後も事故発生時には同様の分析手法にて対応する予定である。

3.3 その他（生物）

検体の外観等から，鉄バクテリアや藻類など生物によると考えられる事例に対しては，まず顕微鏡観察を行うことにより確認している。また特に鉄バクテリアと思われるものについては，原子吸光分析による鉄含有量の測定を行っている。

4 鉱物油指標物質としてのイオウ含有量の検討

軽油と A 重油を識別する指標として，中島ら²⁾はイオウ化合物等による成分 (m/z 184、190、198、212) のマスプロットパターンの有効性を確認している。しかしアントラセンを指標とする方法³⁾，中島らの方法ともにガスクロマトグラフー質量分析装置（GC/MS）を必要とすることから，水質事故発生時に

迅速に測定するためには，GC/MS を常時スタンバイさせておく必要がある。

本研究所では水質着色事故時の簡易・迅速な試験方法として蛍光 X 線による成分分析を行っていることから，油汚染事故時の軽油と重油の識別にも蛍光 X 線による成分分析が利用できないかと考え，イオウ含有量について適用を試みた。

鉱物油は，平成20年度に市内の油槽所（10 事業者）から提供を受けたものを使用した。試験方法は次のとおりである。

機器付属の液体試料容器に鉱物油を入れ，容器測定面の薄膜には 5 μ m ポリプロピレンを使用した。これを試料として，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。

<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：大気 コリメータ：10mm

スピン：しない

分析対象：Na-U

チャンネル

Ti - U 取込範囲 0-40keV

Na - Sc 取込範囲 0-20keV

JIS K2205 において重油の種類は，1 種（A 重油）、2 種（B 重油）及び 3 種（C 重油）の 3 種類に分類されている。さらに 1 種はイオウ分により 1 号（イオウ分 0.5% 以下：LSA 重油）と 2 号（イオウ分 0.5%以上 2.0%以下）に細分される。

軽油については，測定した 10 試料すべてからイオウは検出されなかった。鉱物油のイオウ含有量測定結果を表 2 に示す。

表 2 鉱物油別のイオウ含有量（単位%）

	軽油	LSA重油	A重油	C重油
平均値	不検出	0.04	0.47	0.82
最大値	不検出	0.08	0.59	0.91
最小値	不検出	0.00	0.37	0.73

今回の測定結果では LSA 重油のイオウ含有量は最大でも 0.1%以下であり，水質事故発生時における軽油との識別は，難しいと考えられた。

一方，LSA 重油を除く A 重油及び C 重油についてはイオウ含有量が 0.37%～ 0.91%あり，実際の水質事故発生時において軽油との識別は可能と考えられた。

5 まとめ

平成 12 年度から 20 年度までに発生した水質事故の事例を整理・解析，並びに平成 19 年度に行った着色物質に関する調査研究，及び本調査研究等により，

- (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) 油汚染事故発生時の簡易・迅速試験法として，蛍光 X 線を利用してイオウ含有量を測定することにより，重油（LSA 重油を除く A 重油及び C 重油）と軽油の識別が可能であること．

等が確認できた．

今後，これまでの調査結果等をもとに，油汚染事故，

魚へい死事故，着色水等の水質事故時に分析の参考となるとともに，行政部局にも役立つかたちでマニュアルを策定する予定である．

文献

- 1) 環境省水・大気環境局土壌環境課：油汚染対策ガイドライン，47～50，平成 18 年 3 月
- 2) 中島純夫，中吉憲幸，井上邦雄，藤田晃三：鉱物油流出事故時の GC/MS による油種迅速識別法，札幌市衛研年報 33, 82-88，2006
- 3) 中牟田啓子，木下誠，小林登茂子：福岡市内を流通している A 重油と軽油の識別方法，福岡市保健環境研究所報，28，97～100，2003