

【短報】

河川の白濁事象における水質調査について

徳島県立保健製薬環境センター

出羽 知佳・中石 明希・工内 輝実・管生 伸矢・岩佐 博司*

Investigation of Water Quality in white turbid River

Chika DEBA, Aki NAKAISHI, Terumi KUNOUCHI, Shinya SUGAOI and Hiroshi IWASA

Tokushima Prefectural Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

要 旨

河川の白濁事象に関して水質調査を実施した。ジクロロメタン抽出物の GC/MS 測定では硫黄化合物が検出された。また、イオンクロマトグラフ測定ではカルシウムイオンが上流側・下流側に比べ高濃度で検出された。しかしながら白濁原因物質の特定には至らなかった。

Key words : 白濁 white turbidity

I はじめに

河川の着色事例は、種々報告されている。塗料により着色した例、床洗浄剤や農薬により白濁した例、微生物の大量発生により水面が赤く見えた例、金属による着色例などがある¹⁻⁴⁾。

農薬による白濁事例の原因物質の一つに石灰硫黄合剤が挙げられる。石灰硫黄合剤は果樹などの病虫害防除薬剤として使用され、有効成分は多硫化カルシウム（含有量27.5%）である。腐卵臭のある赤色透明の液体で、用途に応じて7～200倍に希釈して使用する。希釈するにつれ黄色くなり、約1万倍で最も白濁した状態となる。そのため、使用済み容器の洗浄など、その場では白濁していなくても希釈されて下流側で白濁事例が生じる場合がある^{1,4)}。

今回、河川の白濁事象が発生し水質調査を実施したので報告する。

II 方法

1 試料

試料は白濁している地点（以下「白濁地点」という。）と約 100 m 上流側及び下流側の計 3 地点で採取した。

白濁地点の試料には硫化水素のような臭いがあり、付近で魚のへい死もみられた。白濁地点の色調は白～黄緑色、上流側及び下流側は無色透明であった。

2 分析項目及び分析方法

石灰硫黄合剤の関与が疑われたため、分析項目は農薬類、硫化物イオン及びカルシウムイオンとした。

農薬類は図1に示す前処理の後、GC/MSにて分析した。硫化物イオンは日本工業規格（以下「JIS」という。）K 0102 39.2 よう素滴定法により、カルシウムイオンはJIS K 0102 50.4 イオンクロマトグラフ法により分析した。

* 現 東部保健福祉局

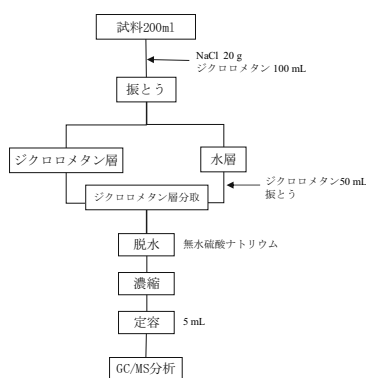


図1 前処理方法

3 装置及び測定条件

(1) 装置

ガスクロマトグラフ：GC System 7890A (Agilent社製)

質量分析装置：JMS Q1000GC Mk II (日本電子社製)

イオンクロマトグラフ：IC-2010 (東ソー社製)

(2) 分析条件

GC/MS分析条件(表1) 及びイオンクロマトグラフ分析条件(表2)を示す。

表1 GC/MS分析条件

カラム：HP-5MS 30 m × 0.25 mm i.d., 膜厚0.25 µm, Agilent社製
カラム温度：50°C(2 min hold)→20°C/min→120°C→5°C/min →250°C→20°C/min →270°C(8 min hold)
キャリアーガス：He(1.2 mL/min)
注入口温度：230°C, スプリットレス
注入量：1 µL
インターフェイス温度：250°C
イオン化法：EI法 (SCAN: m/z 25-500)
イオン源温度：250°C

表2 イオンクロマトグラフ分析条件

ガードカラム：TSKgel Guardcolumn SuperIC-CR (4.6 mm i.d. × 1 cm)
カラム：TSKgel SuperIC-CR(4.6 mm i.d. × 15 cm)
移動相：2.2 mmol/Lメタンスルホン酸 + 1.0 mmol/L18-クラウン-エーテル + 0.5 mmol/Lヒスチジン
流速：0.8 mL/min
検出：電気伝導度
カラム温度：40°C
サプレッサーゲル：TSKsuppressIC-C
注入量：30 µL

III 結果及び考察

1 GC/MS 測定結果

図2にGC/MSのクロマトグラムを示す。白濁箇所でのみ $S_6 \cdot S_8$ の硫黄化合物が検出された。SIMによる定量解析は行っていない。その他、農薬類は検出されなかった。

2 硫化物イオン及びカルシウムイオン濃度

白濁地点の硫化物イオン濃度は1.1 mg/Lであり、上流側(0.2 mg/L)や下流側(0.3 mg/L)に比べて高濃度であった。

カルシウムイオン濃度は、白濁箇所は14 mg/Lであり、上流側及び下流側(共に10 mg/L)よりも濃度は高かった。

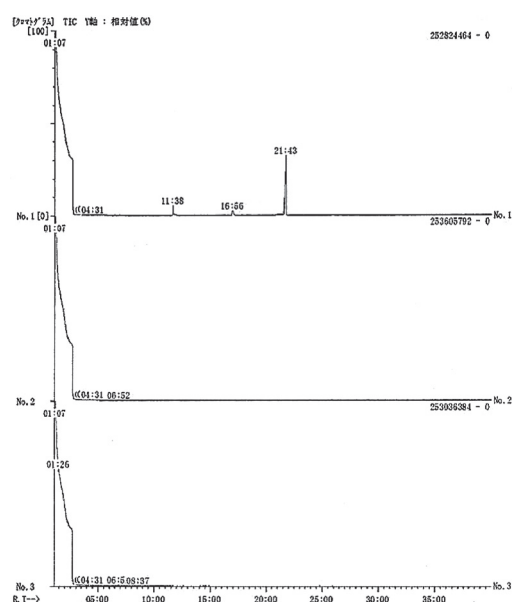


図2 ジクロロメタン抽出物のクロマトグラム
(上段：白濁地点，中段：上流側，下段：下流側)

IV まとめ

河川の白濁事象について、水質調査を実施した。

ジクロロメタン抽出物のGC/MSによる分析では、白濁地点で硫黄化合物($S_6 \cdot S_8$)が検出された。その他、農薬類は検出されなかった。硫化物イオンは白濁地点での濃度が高かった。また、イオンクロマトグラフ測定ではカルシウムイオンが上流側・下流側に比べて高い濃度であった。現場の状況から石灰硫黄合剤による白濁の可能性が示唆されたが、白濁原因物質の特定には至らなかった。

参考文献

- 岡山県環境保健センターホームページ：環境センターだより第9号,
<http://www.pref.okayama.jp/uploaded/attachment/193618.pdf>
(2017年8月21日現在)

- 2) 埼玉県環境科学国際センターホームページ,
<https://www.pref.saitama.lg.jp/cess/cess-kokosiri/cess-koko28.html> (2017年9月19日現在)
- 3) 水落敏朗, 木下誠, 東郷孝俊: 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, 福岡市保健環境研究所報, **33**, 69-73 (2007)
- 4) 北村雅美, 浦山豊弘, 藤田和夫, 他: 河川等の汚濁事象における水質調査-水質の着色事例について-, 岡山県環境保健センター年報, **30**, 25-29 (2006)