

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 -

Investigation of Water Quality in Polluted Rivers and a Lake

- Cases of Water Coloration -

北村雅美，浦山豊弘*，藤田和男，齋藤直己（水質第一科）

*水質第二科

Masami Kitamura, Toyohiro Urayama, Kazuo Fujita and Naomi Saito

【調査研究】

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－

Investigation of Water Quality in Polluted Rivers and a Lake

－Cases of Water Coloration－

北村雅美, 浦山豊弘*, 藤田和男, 斎藤直己 (水質第一科)

*水質第二科

Masami Kitamura, Toyohiro Urayama, Kazuo Fujita and Naomi Saito

要 旨

平成17年度に県北の河川や池の水が着色する事例が相次いだ。河川の白濁事象では石灰硫黄合剤が原因である事例が多く毎年発生しているが、それ以外の原因として、ICP・X線回折装置での分析結果から、粘土質（ベントナイト）が原因であると推測された。池の水が赤色化した事例では、ICP測定結果と酸・アルカリによる色調変化からマンガンが原因物質であると推測された。

[キーワード：石灰硫黄合剤, 粘土質, マンガン]

[Keyword: lime sulfur mixture, clay, manganese]

1 はじめに

河川等が着色した場合は、魚のへい死がみられた場合と同様に住民からの通報等が寄せられ、原因究明が求められる。魚のへい死事象については、急性毒性等に的を絞った迅速な試験検査の手順を定め対応しているが、河川等の着色事例については、事例ごとにその状況等を考慮し、水質測定項目を選定し検査を行っているところである。この過程において、平成17年度に県北で発生した、2件の水路の白濁事例と、池の水が赤色を帯びた事例について原因究明のために必要な手順等が明らかとなったので報告する。

2 材料および方法

2.1 白濁事例について

2.1.1 硫黄の分析操作 (GC/MS)

GC/MSで測定するにあたり、測定試料の硫黄濃度が $1\mu\text{g/mL}$ ～ $10\mu\text{g/mL}$ の範囲内となるように濃縮(希釈)率を調整する必要があったので、着色状況から濃度を予想し、試料量は白濁事例1の上流検体で 0.1mL (10倍希釈)、下流検体で 10mL (10倍濃縮)、白濁

事例2で 500mL (500倍濃縮)と決定した。

①白濁事例1(高濃度試料)の分析操作

試料を 13mL のスピッツ型試験管に入れ、ヘキサン 1mL を加え内標準溶液(Phenanthrene- d_{10} , $20\mu\text{g/mL}$)を $5\mu\text{L}$ 添加し、10分間振とうした。パスツールピペットでヘキサン層を測定用バイアルに移しGC/MSで測定し、硫黄の定量と未知物質の検索を行った。

②白濁事例2(低濃度試料：農薬類との同時分析法)の分析操作

試料 500mL を 1L 分液ロートに入れ、塩化ナトリウム 25g を添加・溶解した後、ジクロロタン 50mL を加え10分間振とうし、静置してジクロロメタン層を 100mL トルビーカーに分取した。再び、ジクロロメタン 25mL を加え同様な操作を行い、先の抽出液に合わせた。ヘキサン 15mL を加え、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、 100mL ナス型フラスコに移して、ロータリーエバポレーターを用いて 35°C で 1mL まで減圧濃縮し、内標準溶液(Phenanthrene- d_{10} , $20\mu\text{g/mL}$)を $5\mu\text{L}$ 添加し、パスツールピペットで測定用バイアルに移しGC/MSで測定し、硫黄及び農薬類の定量と未知物質

の検索を行った。

③GC/MSの測定条件

GC/MSの測定条件を次に示す。

使用機種：JEOL Automass20

使用カラム：キャピラリーカラム DB-5MS(J&W) 膜厚：0.25
μm, 長さ：30m, 内径：0.25mm

昇温条件：5℃(2min)- 20℃/min -120℃-7℃/min -
310℃(5 min)

注入法：スプリットレス法 注入口温度：250℃

注入量：1μl

流量：5 ml/min (He：定流量)

パージ開始時間：1.5min

インターフェース部：ダイレクトカップリング(240℃)

イオン化条件：イオン化電圧：70eV(EI)

イオン化電流：300μA イオン源温度：210℃

測定条件：PM電圧：700V

測定法：SCAN法 (m/z：33-520)

定量イオン：硫黄(S₈) m/z 256(定量用) 192(確認用)

内標準物質(Phenanthrene-d₁₀) m/z 188

2.1.2 ICP-AES

検体10mlを10%硝酸でマイクロウェーブ分解後、濃縮、1%硝酸溶液とし、メンブランフィルター(0.45μm)で濾過後、測定に供した。

ICP-AESの測定条件を次に示す。

使用機種：LEEMAN LABS.製 ICP-AES

DIRECT READING ECHELLE

プラズマトーチ：高周波出力 1.2 kW

サンプリング深さ 5.0 mm

クーラントガス 7.0 L/min

プラズマガス 1.5 L/min

キャリアガス 0.6 L/min

2.1.3 X線回折装置

白濁の最も著しかった検体①については、検液300mlをそのまま濾過し、濾紙上に残留した物質についてX線回折装置で分析を行うとともに、検液300mlを濃縮し、300℃・30minで熱を加えて有機物分解処理したものについても、X線回折装置で分析を行った。

X線回折装置の測定条件を次に示す。

使用機種：理学電機製 ガイガーフレックス

カウンタ：シンチレーションカウンタ

ゴニオメータ：Ultima+ 水平ゴニオメータI型

アタッチメント：標準ホルダー

カウンタモノクロメータ：全自動モノクロメータ

発散スリット：1deg.

散乱スリット：1deg.

受光スリット：0.15mm

走査モード：連続

スキャンスピード：6.000°/min.

走査範囲：3.000~90.000°

2.2 赤色化事例について

2.2.1 ICP-AES

検体10mlを10%硝酸でマイクロウェーブ分解後、濃縮、1%硝酸溶液とし、メンブランフィルター(0.45μm)で濾過後、測定に供した。

なお、測定条件は2.1.2に準ずる。

2.2.2 X線回折装置

池の水3Lを静かに水分を蒸発させて濃縮し、乾燥させて得られた粉体をX線回折装置で分析した。また、池の水1Lを濾過後、濾紙上に付着した残留物もX線回折装置で分析した。

なお、測定条件は2.1.3に準ずる。

2.2.3 着色物質の検討

検体1Lを0.45μmの口径の濾紙で濾過すると、濾紙が赤～桃色の着色した。この付着物について、酸・アルカリを滴下し、色調変化の様子を観察した。

2.2.4 光学顕微鏡

2002年に琵琶湖において大量発生している *Metallogenium sp.* が存在している可能性についても検討するため、検体500mlを遠心分離して、その沈殿物一滴をスライドグラスに載せて、200倍で観察した。なお、*Metallogenium sp.* とは微生物由来のマンガノ酸化物構造体である。

使用機種はOLYMPUS BH-2である。

3 結果

3.1 白濁事例1について

3.1.1 石灰硫黄合剤の希釈による色の変化

石灰硫黄合剤は、原液は暗赤色の透明液体であるが水で希釈するにつれて黄色くなり、約一万倍で最も白濁した状態となった。(写真1)

この特徴から、容器の洗浄水や不要になった残液などを流すと、洗浄時等には白濁していなくても下流で

希釈されて広範囲に白濁するため、使用者等が認識している以上に下流で白濁事象が生ずる場合があることが判明した。



写真1 石灰硫黄合剤の希釈率と色の变化

3.1.2 分析法の検討

精製水10mLに石灰硫黄合剤10 μ g添加し、2.2.1①の操作に従い分析したところ、クロマトグラムから単体硫黄のピークのみ確認された。(図1)

また、単体硫黄の標準品で定量したところ、石灰硫黄合剤10 μ g/mL(測定バイアル中濃度)の硫黄の定量値は2.2 μ g/mLで、石灰硫黄合剤に表示されている硫黄の含有率22%と一致した。

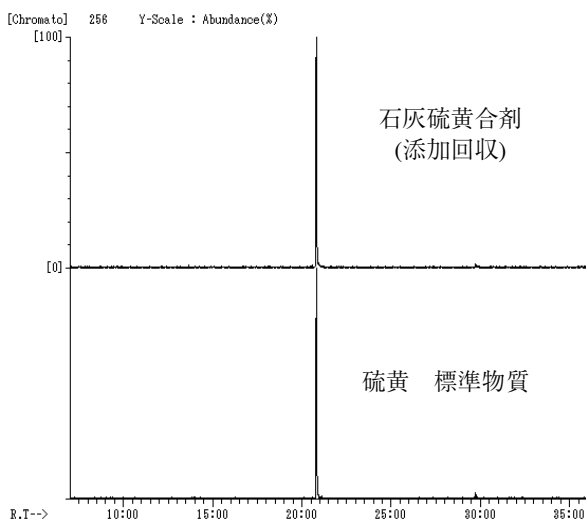


図1 石灰硫黄合剤(添加回収)と標準品のクロマトグラム

3.1.3 白濁事例1の測定結果

2.1.1④に従い前処理した苦情検体を測定したところ、図2のとおり硫黄のクロマトグラムが確認され、この事例の白濁原因は石灰硫黄合剤と推定された。

なお、硫黄の濃度は上流で60mg/L、下流で

0.30mg/Lであった。また、硫黄合剤の一般的な硫黄含有率22%から計算すると石灰硫黄合剤濃度は上流で原液の3,700倍、下流で原液の730,000倍と計算された。

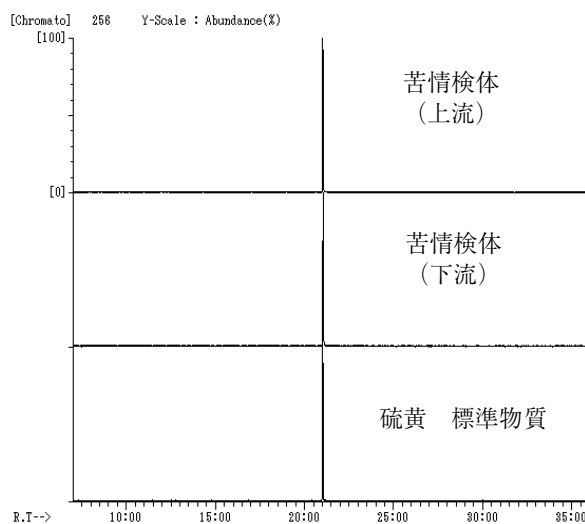


図2 検体と標準品のクロマトグラム (白濁事例1)

3.2 白濁事例2について

3.2.1 石灰硫黄合剤の測定結果 (GC/MS)

2.1.1②に従い前処理した苦情検体を測定したところ、今回の検体から硫黄は検出されなかった(図3)。また、未知物質検索でも着色の原因となると考えられる物質は検出されなかった。

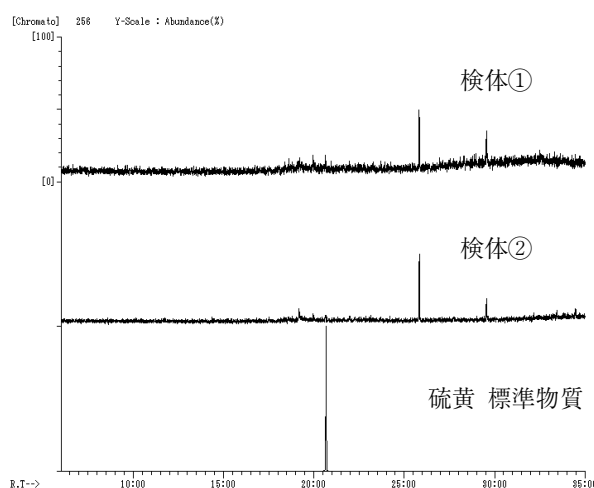


図3 検体と標準品のクロマトグラム (白濁事例2)

3.2.2 ICP-AES

アルミニウム・鉄・マンガンが鉛などの他元素より比較的高濃度で検出された。(表1)

表1 ICP-AES測定結果

	Al	Fe	Mn	Pb
検体①	8.96	6.34	0.086	<0.005
検体②	2.21	1.57	0.027	<0.005
検体③	0.10	0.025	0.005	<0.005

単位：mg/l

検体①は最も白濁した用水路

検体②はその下流の河川水

検体③は他の用水路（対照）

3.2.3 X線回折装置

解析の結果、白濁物質の主成分は二酸化ケイ素、その他アルミニウム・鉄・カルシウム・マグネシウムなどのケイ酸塩や酸化物で構成されていることが判明した。

自然界に存在する粘土質（ベントナイト・酸性白土・珪藻土）とのX線回折装置分析結果の比較を行ったが、検体①とベントナイトの分析結果は、反射角 $\theta=8.80, 19.76\sim 21.92, 26.60\sim 29.36, 34.64\sim 37.14$ の部分のピーク形状が類似していた。（図4、図5）

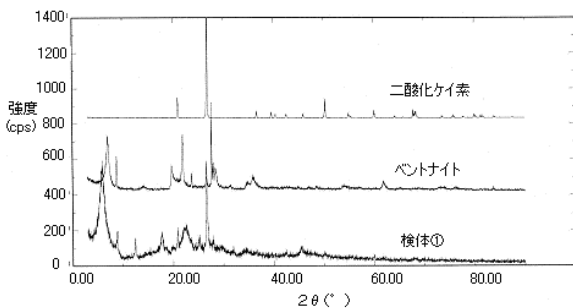


図4 X線回折装置測定結果（有機物分解処理前）

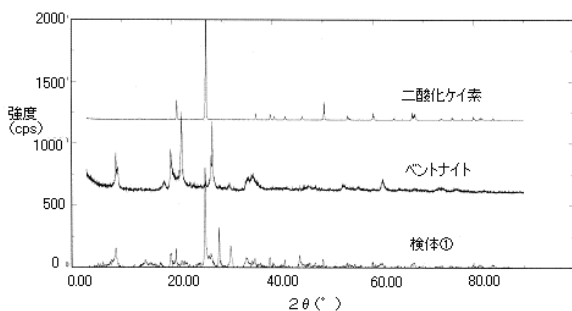


図5 X線回折装置測定結果（有機物分解処理後）

3.3 赤色化事例について

3.3.1 ICP-AES

周辺の環境水（Mn 0.001~0.018mg/l, Fe 0.002~

0.059mg/l）と比較して、特にマンガン濃度が高いことが分かった。（表2）

表2 ICP-AES測定結果

	Al	Fe	Mn
検体	0.15	0.110	0.070
流入①	0.13	0.036	0.002
流入②	0.06	0.024	0.018
流入③	0.16	0.059	0.001
対照	0.03	0.002	0.011

単位：mg/l

流入①~③は河川水

対照は隣接する池の水

3.3.2 X線回折装置

池の水3Lを濃縮したものからは、NaClの回折パターンしか解析できなかった。また、濾過後、濾紙上に付着した残留物からも明確な解析が可能なX線回折パターンが得られなかった。

3.3.3 着色物質の検討

池の水濾過後の濾紙付着物（赤~桃色）に、10N NaClを滴下すると瞬時に黄緑色に変色した。また、その後濃硫酸を滴下すると元の赤~桃色に戻った。また、酸化数+Ⅲのマンガン溶液（淡桃色）を作り、池の水との加温による変化を比較すると、ともに30℃水中、約2時間で赤色が消失した。

3.3.4 光学顕微鏡

Eudorina elegans, *Coelastrum sp.*, *Cymbella sp.*, *Peridinium sp.*などが考察できたが、*Metallogenium sp.*は見られなかった。

4 考察

4.1 白濁事例1について

白濁事例1では石灰硫黄合剤が原因と推定されたが、本剤は約1万倍で最も白濁するという性質を持つことから、魚毒性は低い低濃度であっても河川等が著しく白濁するため住民の不安感が大きく、硫黄の測定は原因究明や下流への影響を把握する上で有効であった。

4.2 白濁事例2について

4.2.1 ICP-AES

アルミニウム・鉄・マンガンは土壌に多く含まれて

いるので、白濁は土壌由来のものと推測した。

4.2.2 X線回折装置

ベントナイトとのX線回折結果の比較から、多くの類似点が見られたので、白濁は粘土質（ベントナイト）によるものと推測した。

4.2.3 白濁原因の推測

河川水の白濁の原因物質はベントナイトと推測された。

また、今回の事例との因果関係は不明であるが、津山市内におけるベントナイト鉱床の存在を確認した文献¹⁾があった。

4.3 赤色化事例について

4.3.1 ICP-AES

一般に、環境水中では、マンガンの濃度は鉄の濃度のおよそ10%程度であるが、S池ではマンガン濃度(0.07mg/l)が鉄の濃度(0.11mg/l)の約60%程度となっている。

このことから、マンガンの存在比率が一般環境水中よりも高くなっているといえる。

4.3.2 X線回折装置

今回の分析で問題となったのは、X線回折装置における目的物質の濃度の問題である。結晶構造を持ち、パーセントオーダーで含有されているものでしかX線回折が現れないので、比較的目的物質の濃度が高い場合は問題なく測定でき、解析もしやすいが、本事例における懸濁物質に吸着していると思われる微量のマンガンのように目的物質の濃度が低いとX線回折が現れにくく、解析は容易ではないことが分かった。

4.3.3 着色物質の検討

酸・アルカリ滴下時の色調の変化はマンガンの酸化

数の変化に伴う特有のものである。従って、濾紙付着物質にはマンガンが含有されていることが分かった。

4.3.4 光学顕微鏡

*Metallogenium sp.*は、20±1℃で2ヶ月間培養すると色素が薄くなり活性が失われ、それ以上の培養ができなくなることが知られている²⁾。今回は検体の保存期間が2ヶ月を超過していたため、光学顕微鏡での観察の結果では *Metallogenium sp.*との関連性は分からなかった。

4.3.5 赤色化原因の推測

池の水の赤色着色原因物質は、マンガン由来のものと推測した。

5 まとめ

河川水や池等の着色事象では、石灰硫黄合剤が原因であることが多いことから、まず最初にGC/MSで測定し、原因が石灰硫黄合剤や有機物であるかを確認することが有効であったが、石灰硫黄合剤等が原因と特定できない場合には、ICPとX線回折装置の両方で測定を実施し、検討することにより効率良く原因究明が図れるという結論に達した。

参考文献

- 1) 多井 義郎: 津山市および井原市付近の酸性白土およびベントナイト鉱床, 中国地方の工業用鉱物資源, 中国地方工業用鉱物開発調査委員会, 204-212, 1962
- 2) 一瀬 論: 琵琶湖深層部の微生物由来マンガン酸化物構造体 *Metallogenium* の発生, 用水と廃水, 48 (5), 439-447, 2006