

# 京都府内の小河川で発生した白濁水質事故の原因について

多田 哲子 北野 隆一 武田 真由美 中居 千和 木南 敬之

## Cause Elucidation of Temporary Water Pollution Exhibiting White Turbidity in a Small River in Kyoto Prefecture

Noriko TADA Ryuichi KITANO Mayumi TAKEDA Chiyori NAKAI Takayuki KINAMI

京都府内の小河川で発生した白濁を呈する水質事故の原因を究明した。事故現場から採水された白濁試料は、遠心分離で沈殿を生じることがなく、ほぼ均質の状態を保っていたことから、界面活性作用のある物質が含まれている可能性があると考えられた。試料をジクロロメタンで抽出した後、誘導体化し、ガスクロマトグラフ質量分析法(以下、GC/MS法と略す)によるマススペクトルを装置付属のデータベースによりライブラリ検索した結果、飽和脂肪酸のラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、不飽和脂肪酸のオレイン酸のピークと乳化剤として使用されるモノグリセリン脂肪酸エステルが検出された。検出された脂肪酸類を定量したところ、これらの含有比率は乳脂肪(バター)のものと酷似していた。試料をヘキサンで抽出し、同じくGC/MS法によりライブラリ検索した結果、乳化剤のトリグリセリン脂肪酸エステルやレシチンのピークが検出された。以上の理由から白濁の原因は、乳化剤としてグリセリン脂肪酸エステル等を添加した乳製品であると推定された。

キーワード：白濁事故、ガスクロマトグラフ質量分析法、脂肪酸、乳化剤、乳製品

Keywords：Water pollution, White turbidity, Gas chromatography mass spectrometry, Fatty acids, Emulsifier, Dairy products

### はじめに

平成29年1月26日午前8時頃、住民から久御山町役場あてに、宇治川支川古川支川大内川(京都府久世郡久御山町)が白濁していると通報があったため、この河川を管理する久御山町が現地へ赴き、約1 kmに渡って河川水が白濁していることを現認した(図1)。同町は、下流にある樋門を一時閉鎖した上で、同町域を管轄する京都府山城北保健所と現場から上流に向かって調査を行ったところ、上流側に白濁の原因となるような排水を流す事業場等はなく、原因の特定には至らなかった。また、へい死魚は観察されず、採水した白濁水のpH、溶存酸素量、臭気のいずれにおいても異常を認めなかった。そこで、当所に白濁原因の究明依頼があり、同日午後1時過ぎに試料として白濁水約700 mLが持ち込まれた。当所では、過去の白濁水質事故で原因となった物質<sup>1-4)</sup>の検索を中心に、誘導結合プラズマ質量分析(以下、ICP/MSと略す)装置のサーベイスキャン機能やガスクロマトグラフ質量分析(以下、GC/MSと略す)装置付属のデータベースによるライブラリ検索機能を用いて、無機化合物及び有機化合物の網羅的検索を行った。これらにより白濁の原因物質をほぼ特定するに至ったので、報告する。

### 材料と方法

#### 1. 持ち込まれた試料の性状確認と過去の白濁事例との照合

持ち込まれた試料について、pHと臭気を再度確認した後、ほぼ均質に見えるような白濁が沈降性のものであるかを確認するために、3,000 rpmで5分間遠心分離を行った。

過去の水質事故事例の中から、白濁を生じさせる原因として挙げられている化学製品を検索し、その指標となる元素を選定して今回の白濁試料についてICP/MS装置による元素分析を行った。具体的には、コンクリート(カルシウムCa)(<http://www.pref.kanagawa.jp/uploaded/attachment/773930.pdf>)、水性塗料(亜鉛Zn及びチタンTi)<sup>1)</sup>、苦土肥料(マグネシウムMg)<sup>1)</sup>、石灰硫黄合剤(Ca及び硫黄S)<sup>2)</sup>、入浴剤(ナトリウムNa)<sup>1)</sup>、以上5つの化学製品について、6つの元素を指標とした。

これらの他に、床洗浄剤(水溶性ワックス剤)による白濁の水質事故が報告されており<sup>3)</sup>、白濁の原因と考えられるトルエン、キシレン、ベンジルアルコール、ベンズアルデヒド等の揮発性芳香族化合物が検出されている。しかし、今回の試料ではこれらの物質に特有の薬品臭が感知されなかったため、揮発性芳香族化合物は測定対象外とし、床洗浄剤に含まれる可塑剤のトリブトキシエチルフォスフェート<sup>4)</sup>等の有機リン化合物をGC/MS装置により測定した。以下にこれらの概要を示す。

#### 2. ICP/MS法による元素分析

試料20 mLに2%になるよう、濃硝酸を添加し、30分加熱

(平成30年12月20日受理)

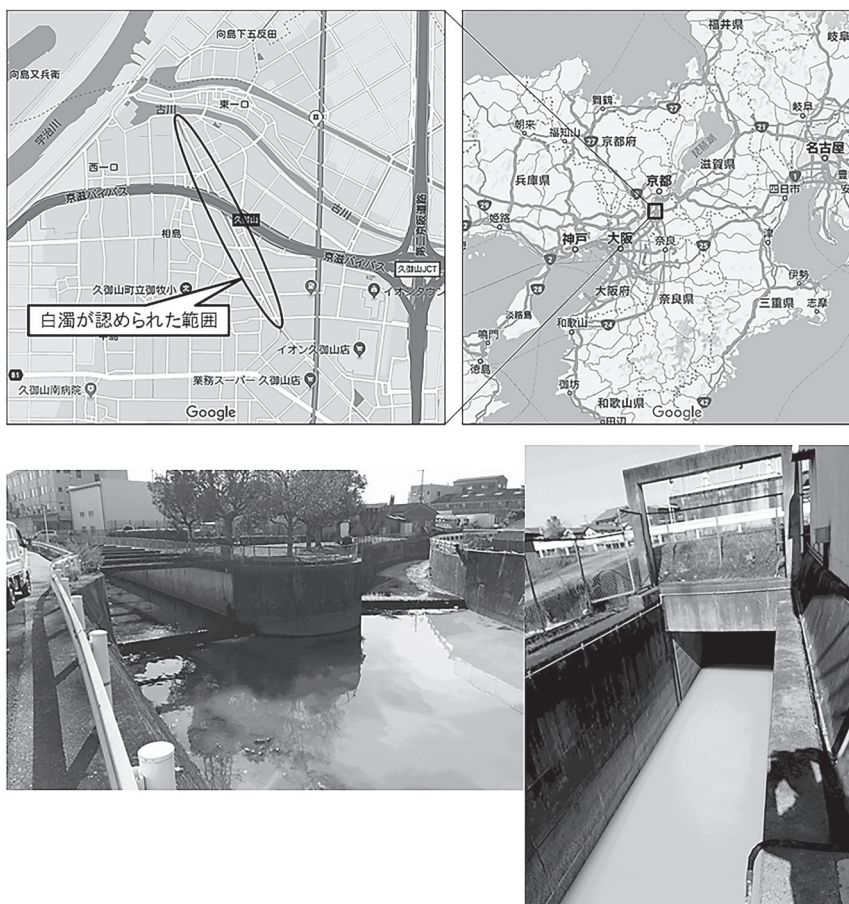


図 1. 白濁水質事故現場の地図 (上) と白濁した河川 (下)

表 1. 白濁試料の測定におけるガスクロマトグラフ質量分析計の測定条件

測定部	分析条件	
ガスクロマトグラフ	カラム	DB-5MS(0.25 mm I.D × 0.25 μm × 30 m、アジレント製)
	注入口温度	250°C
	試料導入方法	スプリットレス(1分)
	試料注入量	1 μL
	カラム流量	1.0 mL/min(ヘリウムガス、定流量モード)
	オープン温度	60°C 2 min→(20°C/min)→150°C→(10°C/min)→280°C 5 min
	インターフェイス温度	280°C
質量分析計	イオン源温度	230°C
	イオン化電圧	70 eV
	測定モード	スキャンモード(測定範囲:50-350 m/z)

した。放冷後、ICP/MS装置(サーモフィッシャーサイエンティフィック製、iCAP Q)を用いて、測定質量数( $m/z$ )5-245のサーベイスキャンを行った。サーベイスキャンにより測定できないCaについては、内部標準にイットリウム( $Y$ ,  $m/z$  89)を用い、10倍希釈した試料を $m/z$  44で測定した。

### 3. GC/MS法によるライブラリ検索

試料20 mLを5 mLのジクロロメタンで抽出し、4倍濃縮の試料を作製した。うち1 mLを分取し、 $N,O$ -ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド(ACROS ORGANICS

製)100 μLを加え誘導体化(トリメチルシリル化)した。また、別に試料200 mLを油脂類の抽出効果が高いヘキサン20 mLで抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、2 mLに濃縮したもの(100倍濃縮試料)を作製した。これらの試料をGC/MS装置(サーモフィッシャーサイエンティフィック製、TRACE GC + Polaris Q)で測定し、得られたトータルイオンクロマトグラムを装置付属のデータベース(NIST17)により、ライブラリ検索した。表1にGC/MS法の測定条件を示す。

4. GC/MS 法による誘導体化試料の脂肪酸定量と組成比のデータベース検索

後述するように、誘導体化した試料のライブラリ検索により、脂肪酸類が検出されたので、カプリン酸、ラウリン酸、ミスチリン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、オレイン酸、リノール酸（和光純薬製、一級～特級）を用いて、脂肪酸類混合標準液を作製し、前述の試料と同様の方法により誘導体化した後、検量線用の標準列を作製した。この標準列を用いて、誘導体化した試料を測定し、各脂肪酸の組成比を日本食品標準成分表 2015 年版（七訂）脂肪酸成分表編 第 2 章 第 2 表 脂肪酸総量 100 g 当たりの脂肪酸成分表（脂肪酸組成表）（[http://www.mext.go.jp/a\\_menu/syokuhinseibun/1365519.htm](http://www.mext.go.jp/a_menu/syokuhinseibun/1365519.htm)）と比較した。

結果

1. 試料の性状等

搬入試料の pH は、7.9 とほぼ中性であり、臭気に異常は認められなかった。また、試料は、3000 rpm、5 分間の遠心分離を行った後も沈殿を生じることなく、ほぼ均一な白濁状況を呈していた。

2. ICP/MS 法による測定結果

ICP/MS 装置のサーベイスキャンと Ca の内部標準法による測定により、78 元素の濃度結果が得られた。白濁事故の原因物質に含まれる可能性のある元素及びサーベイスキャンで 1 mg/L 以上の濃度で検出された元素と濃度を表 2 に示す。白濁事故の原因物質に含まれる可能性のある元素のうち、Na、Mg、S、Ca、Zn の濃度は、いずれも都市部の河川で通常観察される濃度の範囲内であった<sup>5)</sup>。Ti の濃度は、茨城県内の河川で測定された値<sup>6)</sup>より、2 桁高かった。1 mg/L を超

過したケイ素 (Si)、リン (P)、カリウム (K) をはじめ、他の元素濃度については、異常は認められなかった。

3. GC/MS 法による質量スペクトルのライブラリ検索結果

試料のジクロロメタン抽出液からは、トリプトキシエチルフォスフェートなどの有機リン化合物を含め、有機化合物のピークは検出されなかった。一方、ジクロロメタン抽出液を誘導体化した試験液からは、図 2 に示したとおり、飽和脂肪酸のラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、不飽和脂肪酸のオレイン酸等の脂肪酸類のピークと乳化剤として使用されるモノグリセリン脂肪酸エステル<sup>7)</sup>のピークが検出された。

ヘキサン抽出をおこなった試験液からは、鉱物油由来と考えられる炭化水素類のピークは検出されなかったが、図 3 に示したとおり油脂（トリグリセリン脂肪酸エステル）のピークが検出された。

表 2. 白濁試料の誘導結合プラズマ質量分析装置によるサーベイスキャン結果

元素記号	測定質量 (m/z)	濃度 (mg/L)
Na	23	21
Mg	24	4.1
Si	28	20
P	31	1.3
S	32	0.54
K	39	2.9
Ca	44	18
Ti	48	0.034
Zn	64	0.051

Ti については、<sup>48</sup>Ca が上乗せされた可能性があるため、必ずしも正確な数値ではない

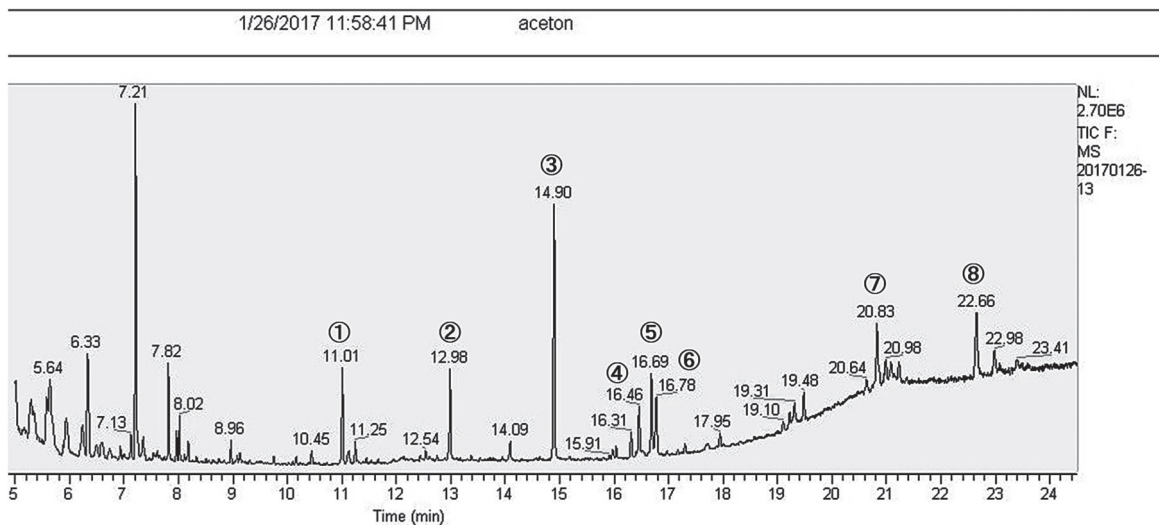


図 2. 白濁試料をジクロロメタン抽出後誘導体化した試験液のガスクロマトグラフ質量分析結果（トータルイオンクロマトグラフ）。付属データベースによるライブラリ検索でピーク①ラウリン酸、②ミスチリン酸、③パルチミン酸、④オレイン酸、⑤ステアリン酸、⑥⑦⑧モノグリセリン脂肪酸エステルと確認された。



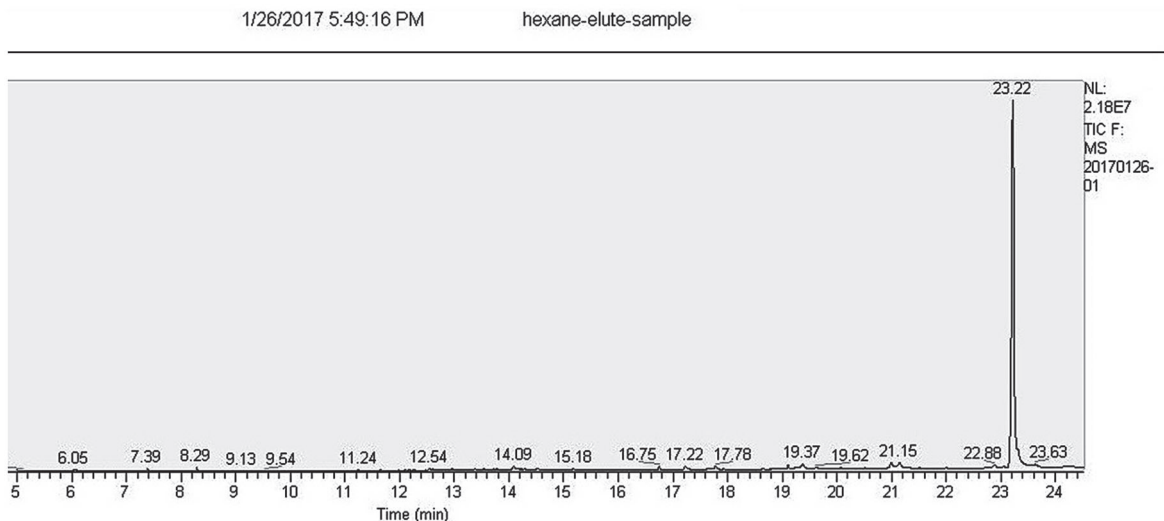


図 3. 白濁試料をヘキサン抽出した試験液のガスクロマトグラフ質量分析結果（トータルイオンクロマトグラム）  
 付属データベースによるライブラリ検索で、検出されたピークはトリグリセリン脂肪酸エステルと確認された。

表 3. 白濁試料をジクロロメタン抽出後誘導体化した試験液のガスクロマトグラフ質量分析により得られた脂肪酸の定量結果

炭素数:二重結合数	慣用名	保持時間 (分)	濃度 (mg/L)
10:0	カプリン酸	8.99	0.032
12:0	ラウリン酸	10.92	0.29
14:0	ミステリン酸	12.89	0.37
16:0	パルチミン酸	14.79	1.4
18:2	リノール酸	16.32	0.078
18:1	オレイン酸	16.36	0.40
18:0	ステアリン酸	16.58	0.46
20:0	アラキジン酸	18.26	0.035

クが検出された。検出されたピークは今回の GC の昇温条件では、1 回の測定でカラムから溶出することができず、次試料の測定（昇温）時に溶出した。そこで、カラムの昇温を 320℃ まで上げ、詳細に油脂化合物の確認がおこなえるように MS 条件の  $m/z$  範囲を 50-800 とし再測定を行い、得られたマススペクトルをライブラリ検索したところ、新たに乳化剤として用いられるジグリセリン脂肪酸エステルとレシチンのピークが検出された。

4. GC/MS 法による誘導体化試料の脂肪酸定量と組成比のデータベース検索結果

標準試料による検量線から求めた脂肪酸類の定量結果を表 3 に示す。検出された濃度は、パルチミン酸が最も高く、次いでステアリン酸、オレイン酸、ミステリン酸、ラウリン酸の順であった。また、ライブラリ検索では検出できなかったリノール酸、アラキジン酸、カプリン酸についても検出された。これら検出された脂肪酸類の組成は、植物性由来の脂

肪酸ではなくバター（乳脂肪）の脂肪酸類の組成に酷似していた（図 4）。

考察

水質事故事例のうち、着色水の流出は、油類の流出、魚のへい死と並んで上位に挙げられる事例となっており、中でも特に多いのは、白色、白濁を呈する水質事故事例である<sup>1,3)</sup>。白色、白濁水質事故の原因物質は実に多彩で、上述の物質以外にも粘土質（ベントナイト）<sup>2)</sup>、鉱物油が酸化したもの<sup>1)</sup>など、あるいは魚のへい死事故として挙げられる農薬の流出事故も、光の乱反射や展着剤の作用による乳化により、白色あるいは白濁として人の目にとらえられることもある。本件でも、白濁を呈した水質事故との連絡を受け、過去の事例を参考に、原因物質の究明を試みた。

白濁した試料は、3000 rpm、5 分間の遠心分離をおこなっても沈殿を生じることがなく、ほぼ均質化された状態であったことから、界面活性作用のある物質が含まれていると考えられた。ICP/MS 装置によるサーベイスキャンと Ca の定量結果により、白濁の原因としてセメントや苦土肥料等の可能性は否定された。唯一白色塗料の主成分である Ti ( $m/z$  48) が河川水で通常見られる濃度の約 100 倍検出されたが、検出された濃度レベルは、人の目に白濁と感知されるレベルでないことから、本件の原因物質ではないと考えられた。今回、サーベイスキャンで Ti に用いた  $m/z$  48 は、天然に 0.187% 存在する Ca の同位体の質量と近似しており、Ca の同位体の濃度が上乘せされた可能性がある。 $m/z$  47 など Ti の別の同位体の質量数でも確認するべきであったと考えられた。

試料のジクロロメタン抽出液（4 倍濃縮液）、ジクロロメタン抽出液を誘導体化した試験液、ヘキサン抽出液（200 倍濃縮液）を GC/MS 法により測定した結果、それぞれ異なるトータルイオンクロマトグラムが得られた。ジクロロメタン抽出液からは、全くピークが検出されなかったが、誘導体化

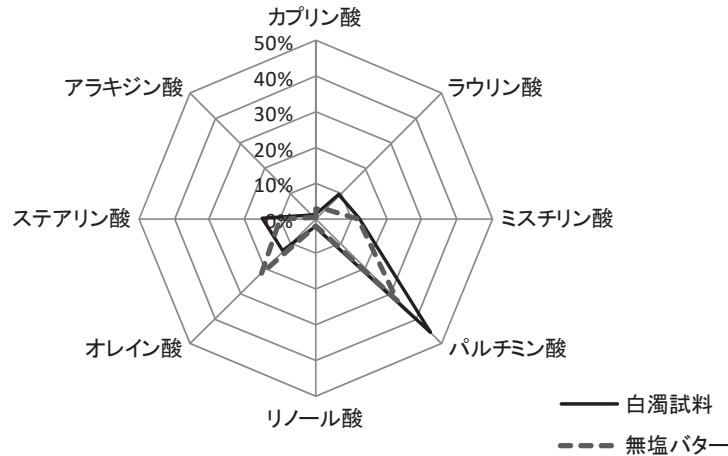


図 4. 白濁試料と無塩バターの脂肪酸組成比。無塩バターの脂肪酸組成は、日本食品標準成分表 2015 年版（七訂）脂肪酸成分表編 第 2 章 第 2 表脂肪酸総量 100 g 当たりの脂肪酸成分表（脂肪酸組成表）を用いた。

した試験液から得られたピークは、ライブラリ検索の結果、5種類の脂肪酸類とモノグリセリン脂肪酸エステルのピークが確認された。これは、トリメチルシリル化により、難揮発性化合物の脂肪酸が揮発性化合物になるとともに、モノグリセリン脂肪酸の水酸基がマスキングされ、カラムに吸着されることなく、溶出されたことによるのであろう。ヘキサン抽出試料からは、トリグリセリン脂肪酸エステル（油脂）のピークが、また、カラム昇温温度を上げることにより、カラムに吸着されやすいジグリセリン脂肪酸エステルとレシチンが検出された。これら3種のグリセリン脂肪酸エステル及びレシチンは、いずれも乳化剤として汎用されている食品添加物であった。誘導体化試験液から5種類の脂肪酸類のピークが確認されたので、脂肪酸類について詳細に検討するために、カプリン酸、リノール酸を加えた7種の脂肪酸について、検量線により濃度を測定し、得られた濃度比を食品成分データベースと比較したところ、バター（乳脂肪）に近いものであった。よって、本件の白濁原因物質は、乳化剤としてグリセリン脂肪酸エステル類が添加された乳製品の流出によるものであると推定された。乳類あるいは乳製品による河川の白濁事故事例は、筆者らの知る限り、地方環境研究所における分析事例報告はない。しかし、搾乳施設などの排水処理で牛乳由来の色度（白濁）除去が課題であることを考えると、牛乳や乳製品による白濁水質事故は、少なからず発生しているのだろう。牛乳や乳製品による白濁水質事故は、事故原因が上流側の施設調査で明らかになることが多かったり、人の健康に有害な物質を含んでいなかったりするために、地方環境研究所における詳細な検査が求められることは少ないのかもしれない。本件では、ICP/MS装置のサーベイスキャン

機能とGC/MS装置付属のライブラリ検索機能を用いることにより、無機、有機化合物の網羅的な検索を行い、原因物質解明の糸口を得た。これらの網羅的な検索機能を使用することは、水質事故の原因究明において、特に現地調査における情報が乏しい場合に有用なツールとして活用できるだろう。

## 引用文献

- 1) 小森陽昇, 吉澤真人, 酒井学, 上石英文. 2018. 横浜市における水質事故検体の分析事例 (2016 年度). 横浜市環境科学研究所, 42, 12-16.
- 2) 北村雅美, 浦山豊弘, 藤田和男, 斎藤直巳. 2006. 河川等の汚濁事象における水質検査-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.
- 3) 水落敏朗, 木下誠, 東郷孝俊. 2007. 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.
- 4) 中村公生, 赤崎いずみ, 立山諒, 河野通宏, 岩切淳, 杉本恵, 岩佐美紀子, 森下敏朗 他. 2012. 過去10年間における水質汚濁等による行政依頼検査について. 宮崎県衛生環境研究所年報, 24, 92-96.
- 5) 中口譲, 益田晴恵, 中条武司, 山中康平, 里口保文. 2013. 淀川水系における化学成分の広域分布に関する調査報告. 大阪市立自然史博物館業績, 67, 45-81.
- 6) 松永武, 柳瀬信之, 半澤有希子, 都築克紀, 長縄弘親. 2007. 有害性金属元素の降雨時河川流出機構. JAEA-Research, 2007-056.