

横浜市における水質事故事例と平常時調査の結果について

○猪俣 好美、酒井 学、小森 陽昇（横浜市環境科学研究所）

横浜市環境科学研究所では、規制担当課からの依頼により横浜市内の公共用水域で発生した水質事故の原因物質を調べるため、水質分析、生物試験を行っている。水質事故の原因を特定するのは難しく、また事故試料の水の性状や試料に含まれる化学物質が、事故時に特有なものかどうかは定かではない。

そこで令和元年度より水質事故が起きていない平常時の河川調査を行うこととした。今回、その調査結果の一例を報告する。

1 はじめに

水質事故とは、一般に、廃棄物の不法投棄、工場等における機器等の破損や誤操作に起因する油類や化学物質が、河川や港湾、水路などの公共用水域へ流出する事故のことを指す。水質事故が発生すると、魚類、甲殻類など水生生物のへい死や悪臭の発生、景観が悪化するほか、水道用水の河川で発生した際は取水ができなくなるなど重篤な事例も発生しうる。

横浜市環境科学研究所では、水質事故が発生した際、環境創造局水・土壌環境課からの依頼を受け、試料中に含まれる化学物質や重金属類等を分析し、魚へい死の場合は生物試験を行うなどして、水質事故の原因となる物質の究明をしている。

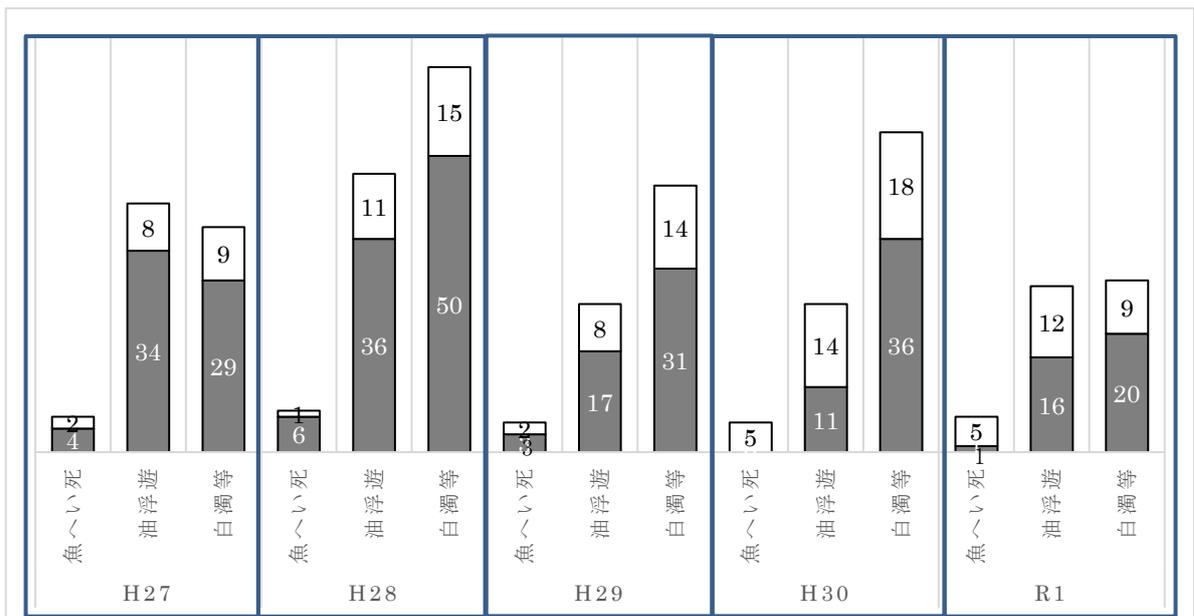
事故時現場状況を踏まえて試験項目を決定し、試験の結果から、水質事故の原因について推定するが、原因物質・製品等を推定するのは容易ではない。また、試料中に含まれる化学物質及び試料の性状が水質事故時に特有なものかどうか定かではないことから、水質事故が起きていない平常時の河川の状態を把握し、異常の有無を判定することが重要となる。令和元年度より水質事故が多発する河川について、平常時の水質の状態を把握することとしたため、水質事故事例とともにその調査結果概要を紹介する。

2 水質事故発生件数

横浜市では、水質事故の種類を魚へい死、油浮遊、着色（白濁等）、その他に分類し、市のホームページにて発生状況、原因の判明の有無等を公表している。公表データによると事故原因の特定に至っているケースは発生件数に対して2、3割程度であり、現地調査（遡上調査）等により事業所・工事現場からの清掃排水、事業場の配管や防液堤の破損による油の流出であることが判明している。

横浜市内河川等で発生した水質事故の事故種類ごとの発生件数は平

成 29 年度 75 件、平成 30 年度 84 件、令和元年度 63 件と推移している。事故の種類では、平成 29 年度から令和元年度の累計では、白濁事故がもっとも多く、次いで油浮遊、魚へい死の順となっている。なお、横浜市内で発生した水質事故について、すべてが当研究所へ持ち込まれるわけではなく、事故発生時に原因者が特定できているもの、事故の連絡をうけ現場に駆け付けた際に事故が収束しているものについては持ち込まれない。当研究所での分析件数は、発生件数に対して 3、4 割程度となっている。



※棒グラフ上段に記載された数が当研究所へ持ち込まれた水質事故発生件数。下段は当研究所へ持ち込まれなかった水質事故発生件数。

図 1 水質事故発生件数経年推移

3 水質事故分析事例

3.1 白濁試料の場合

白濁の原因は、大別して白色塗料、有機性汚濁、樹脂や発泡によるものが考えられる。分析項目の判断は、まず目視や臭気、泡立ちの有無等試料性状の確認を行う。泡立ちがなく、有機性汚濁が認められない場合は、ろ過後残渣物等を電子顕微鏡（SEM-EDS）にて検鏡を行う。並行してヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析装置（HS-GC/MS）やガスクロマトグラフ質量分析装置（GC/MS）による分析を行い、揮発性有機化合物、その他有機化合物の有無を調べる。白色塗料の場合、SEM-EDSによりチタンが見られ、かつ GC/MS 等にてテキサノール A、テキサノール B など塗料中に含まれる成分が検出される例が見られる。その他の白濁の原因についても、簡易試験、機器分析による分析結果を総合的に判断し、原因について推定することとなる。

3.2 油浮遊試料の場合

油浮遊の原因は、重油、軽油、灯油、エンジンオイル等の機械油によるものが多い。持ち込まれた試料は、主に GC/MS により分析する。重油、軽油、灯油が含まれた試料の場合、分析して得られたクロマトグラフは直鎖の炭化水素類が、横軸の保持時間に対し一定間隔を空けて規則的に検出されるパターンとなる。対してエンジンオイル等の機械油は、保持時間 15 分以降にベースラインが上昇するパターンとなる。現在、これらのパターン化により概ね油種の判定ができています。

3.3 魚へい死試料の場合

魚へい死事故は、年間発生件数は少ないものの、事故の重大性からより迅速な分析等の対応が求められる。魚へい死の場合、水試料のほかへい死した魚類等の生物が持ち込まれることもある。水試料は、GC/MS による化学物質のスクリーニング試験と並行して、アカヒレ、ヌカエビなどの共示生物を用いたバイオアッセイを行う。生物試料については剖検により鰓、体表面等の異常の有無について確認する。これまで起きた魚へい死事故では、GC/MS 試験により有機リン系殺虫剤、殺菌剤などが検出されたケースや、陰イオン界面活性剤等が検出される事例が見られた。なお、GC/MS によるスクリーニング試験では、検出したピークを付属のライブラリーで簡易同定するが、物質の確定には当該標準品による確認が必要となる。現時点では、研究所で保有している標準およそ 150 物質について特定が可能であり、ライブラリー検索においては約 25 万物質の検索が可能である。

4 平常時調査

4.1 調査地点の選定

調査地点の選定にあたり、令和元年度に水質事故が発生し、当研究所へ分析依頼があった地点を地図上にマッピングした。この図より事故が多発する河川を選定し、白濁事故が多発するいたち川、魚へい死、白濁事故が発生した和泉川、魚へい死、油浮遊事故が発生した阿久和川、魚へい死、白濁事故が発生した早湊川の4地点を調査地点とすることとした。本報告書ではいたち川、和泉川の2地点について調査結果を報告する。

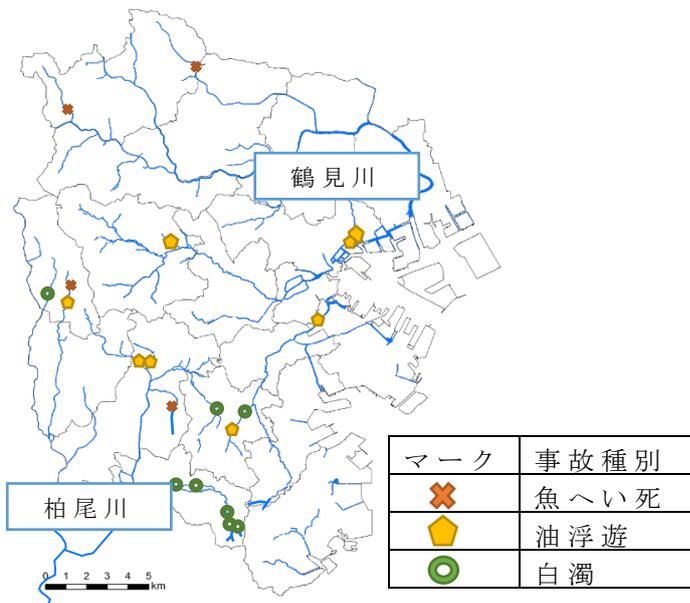


図2 令和元年度横浜市内河川水質事故発生箇所

表1 令和元年度水質事故発生件数

発生箇所(水域別)	件数
鶴見川	2
帷子川	1
大岡川	4
入江川	2
柏尾川	10
境川	4
本牧根岸沖	3

※当研究所に持ち込まれたもののみ。調査対象河川のいたち川、和泉川、阿久和川は柏尾川水域、早湊川は鶴見川水域に含まれる。

4.2 調査結果

4.2.1 いたち川

いたち川では、白濁による通報が多く寄せられている。平常時調査にあたっては、通報のあった地点及び上流地点、支川から採水し、イオンクロマトグラフによるイオン成分及び ICP 発光分光分析法による重金属類を分析した。平成30年3月通報により持ち込まれた試料では、分析の結果、カルシウムイオン、硫酸イオン、及び全鉄が高い濃度を示したことから硫酸カルシウムの流出を疑った。しかし、平常時調査において、カルシウムイオン、硫酸イオンが同程度の濃度を示す一方、全鉄濃度が低いことが分かった。このことから、水質事故時は、高濃度の鉄が酸素や水と反応して白濁物である水酸化鉄(II)を形成した可能性も考えられるが、断定には至らず、現在も引き続き調査を行っている。

4.2.2 和泉川

和泉川では、令和元年6月魚へい死事故が発生した。GC/MS 試験結果より、工業用防腐剤等として用いられるクロロメチルイソチアゾリノン（CMI）、銅の防錆剤等として用いられるベンゾトリアゾール（BTA）が検出された。CMIについては、魚類に対する急性毒性があることが報告されており、バイオアッセイの試験結果、アカヒレに対し毒性を示したことから、上記物質との関係性が疑われた。平常時調査においては、事故時採水地点及び本川に流入する雨水管からの流出水より採水し、どちらの地点からも上記化学物質は検出されないことを確認した。一方、雨水管からの流出水より医薬品、溶剤等として使用されるクロロホルムが検出され、人為的な排出が疑われることから水質事故時において同地点より原因物質が流出していた可能性も考えられた。なお、和泉川においては、令和2年8月28日から31日にかけて白濁事故が発生しており、BTAのほか、ステアリン酸、パルミチン酸などの界面活性剤成分が検出されている。本河川についても継続的に調査・モニタリングをする予定である。

5 おわりに

横浜市で発生している水質事故の分析事例とともに、水質事故が多発する河川の平常時調査の結果について報告した。水質事故が発生していない平常時の水質等を把握することにより、水質事故発生時の異常状態の有無を判定するとともに、水質事故原因の特定に係る情報の提供なども可能となる。調査対象河川では依然として水質事故が発生しており、引き続き原因究明に向け調査・モニタリングを継続していく予定である。

引用文献

- 1) 小森陽昇、吉澤真人、酒井学、上石英文（2016）横浜市における水質事故検体の分析事例、環境科学研究所報、42、p12-16