

水質事故対応時の多項目迅速分析法についての検討

田中宏和・荻野賢治・山崎慶子

Examination of Simple and Simultaneous Methods of the Quick Analysis for a Water Quality Accident

Hirokazu TANAKA, Kenji Ogino, Keiko Yamazaki

1. はじめに

県内では年間数件の魚類へい死事故が発生しているが、多くの事例で原因の特定には至っていない。また、このような水質事故の対応は緊急性が求められるため他の業務に優先して行っているが、一連の分析を終えるまでに多くの時間と労力を費やしている。

本稿では、著者らが考案した農薬および金属類についての簡易的な多項目一斉分析法について、実際の水質事故での適用可能性を評価・検討した。本研究の成果は、緊急分析の迅速化および省力化に寄与し、その結果、水質事故時の原因特定の一助になることが期待される。

2. 調査方法

2. 1 農薬分析

前処理に時間を要する固相抽出を省略し、シリンジと 0.45 μm PTFE 製メンブレンフィルターカートリッジを用いてろ過した検体を用い、農薬 154 種について LC/MS/MS による一斉分析の適用可能性を添加回収試験から判定した。対象農薬中、63 種が通常は GC/MS を用いて分析する農薬であり、91 種が LC/MS で分析する農薬である。添加濃度は 0.1 mg L^{-1} とした。添加回収試験は超純水と平成 28 年 1 月に E 市で発生した魚類へい死事故現場の河川水 1 検体について行った。

2. 2 金属類分析

前処理に時間を要する加熱分解処理を省略し、試料に硝酸添加後、シリンジと 0.45 μm セルロースアセテート製メンブレンフィルターカートリッジを用いてろ過した検体を用い、金属類 66 種について ICP-MS による一斉分析法の適用可能性を添加回収試験から判定した。添加濃度は 9.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ とした。添加回収試験は超純水と平成 28 年 11 月に E 市で発生した魚類へい死事故現場の農業用水路水 1 検体について行った。

3. 結果

3. 1 農薬分析

添加回収試験結果を図 1 に示す。超純水を用いた添加回収試験では、農薬 154 項目中、144 項目の回収率が 70～120% の範囲内であった。それ以外については 8 項目が 30～70% の範囲内であり、2 項目が 30% 未満となった。

へい死事故時の実試料（河川水）を用いた試験では、140 項目の回収率が 70～120% の範囲内であった。それ以外については、1 項目が 120% を超過し、11 項目が 30～70% の範囲内となり、2 項目が 30% 未満であった。回収率が 120% を超過したのはフェントラザミドであり、回収率は 127% であった。30% 未満の低回収率となった農薬は、共にトリフルラリンとフルアジナムであった。

3. 2 金属類分析

添加回収試験結果を図 2 に示す。超純水を用いた添加回収試験では、金属類 66 項目中、55 項目の回収率が 70～120% の範囲内となった。ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、チタン、銅、亜鉛、パラジウム、銀、タンタルおよび金の 11 項目が 120% 以上の回収率となり、70% 未満の項目はなかった。

へい死事故時の実試料（水路水）を用いた試験では、52 項目の回収率が 70～120% の範囲内であった。それ以外については、リチウム、亜鉛、パラジウム、銀、タンタルおよび金の 6 項目が 120% を超過した。アルミニウムとスト

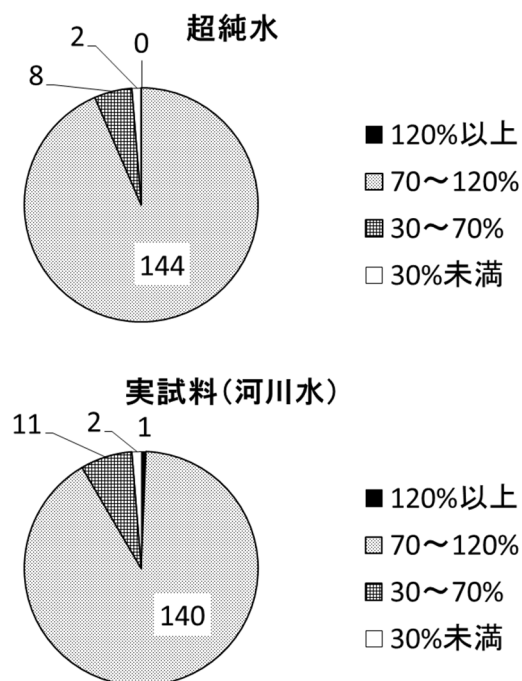


図 1 農薬の添加回収試験結果

ロンチウムの2項目は30～70%の範囲内にあり、30%未満の低回収率となったのはナトリウム、マグネシウム、ケイ素、カリウム、カルシウムおよびチタンの6項目であった。

4. 考察

4. 1 農業分析

一般的な手法を用いた農業分析では、前処理に約5時間を要するが、本研究で採用した手法では1検体当たり5分間程度で処理できる。

本研究で評価した迅速分析法では、農業154項目の一斉分析が可能であり、通常はGC/MSを用いて分析する項目の多くについても分析可能であった。トリフルラリンとフルアジナムは回収率が低く、分析値の信頼性は低いが、水質事故の原因物質は高濃度であるため、実際の事故時において、この2項目が原因であった場合にも検知は可能であると考える。

トリフルラリンとフルアジナムの回収率が低値を示した原因としては、ろ過操作の過程でメンブレンフィルターに吸着することにより、検体中の濃度が低下した可能性が高い。近年実施された「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（昭和48年 環境省告示第13号）」に関する見直し調査の結果、PTFE製のメンブレンフィルターは疎水性の有機物が吸着しやすい特徴を有することが報告されている¹⁾。そのため、他の農業の回収率の低下についても、メンブレンフィルターへの吸着が要因の一つと考えられた。

4. 2 金属類分析

水質汚濁防止法に定められる方法、いわゆる「公定法」を用いた金属類の分析では、前処理に約4時間を要するが、本研究で採用した手法は1検体当たり2分間程度で処理できる。

本研究で分析した手法では、66項目の一斉分析が可能であったが、定量値の信頼性があるのは52項目であった。しかし、回収率が低い項目についても、水質事故の原因物質は高濃度であるため、検知は可能であると考える。また、超純水で高回収率となり、実試料で30%未満の低回収率となった項目はチタンを除き、ナトリウムやカルシウムなどの環境水中に高濃度で存在する物質である。つまり、実試料中の含有濃度に対して添加濃度が低かったことが低い回収率を示した原因と考えられる。すなわち、これらの物質が原因で水質事故が発生する場合は、添加回収試験濃度よりも著しく高濃度であるため、本迅速分析法では定量できないが、検知は可能である。さらに、このような場合はpHが高値を示すことが多く、原因となるこれらのイオン類が高濃度で含有することが事前に予測できるため、定量分析には希釈法を用いるのが普通である。

パラジウムと金は添加濃度の10倍以上の濃度を示したが、共に貴金属であり、水質事故の原因物質にはなりにくい。これらの金属を使用する事業所排水が原因であるような特殊な場合においても、実濃度よりも高濃度側(安全側)に検出されるため、原因事業所を特定することは可能であろう。

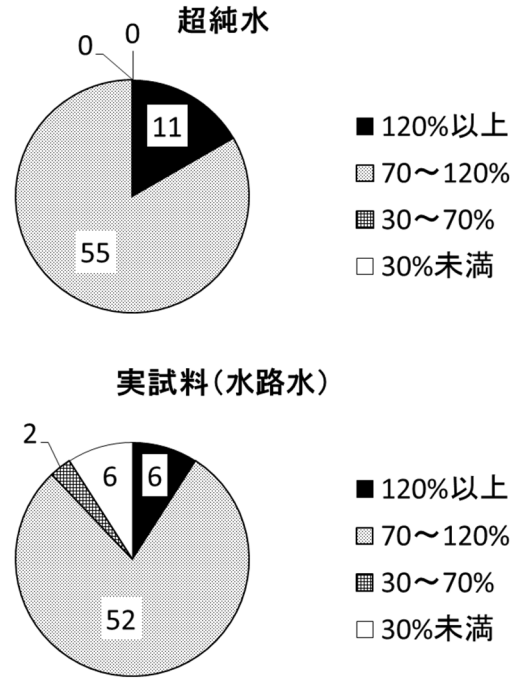


図2 金属類の添加回収試験結果

5. まとめ

水質事故等の緊急対応には原因物質の特定が最優先課題である。そのため、短時間で多項目を分析することが重要となる。また、魚類がへい死するような現場の環境水中には、原因物質が高濃度に含まれるのが一般的である。水流などにより原因物質の濃度が低下した後の試料においては、公定法を用いても原因や発生源を特定することは難しい。

上述したような魚類へい死などの水質事故時の現場状態と求められる水質情報を考えると、本研究で開発した農業類と金属類の迅速分析法は、短時間で多項目の分析結果が得られるため有効である。今後は当センターの水質事故の緊急対応において、本研究の成果を活用する予定である。また、さらなる迅速化や多項目化にむけて、今後も分析方法の改良を重ねていく必要がある。

参考文献

- 1) 藤森英治：改正環告13号試験における金属類分析の留意点, 廃棄物資源循環学会誌, 25(5), 28-35(2014)