

# 京都府内の小河川で発生した白濁水の原因物質の同定

坂 雅宏 鳥居南 豊 宮尻 久美 武田 真由美  
野口 裕子 金附 宏明 多田 哲子 大脇 成義

Identification of Chemicals Responsible for the White Turbidity  
Observed in a Local River in Kyoto Prefecture

Masahiro SAKA Yutaka TORIIMINAMI Kumi MIYAZIRI  
Mayumi TAKEDA Hiroko NOGUCHI Hiroaki KANATSUKI  
Noriko TADA Shigeyoshi OWAKI

2019年9月、京都府内の市街地を流れる小河川において白濁を呈する水質異常が認められた。現地では、白濁水のpHが弱アルカリ性を示したことを除くと、特記すべき異常は認められず、上流域に発生源と推定される事業場も見当たらなかった。そのため、採水した試料が当研究所に搬送され、白濁の原因物質を化学分析により究明することになった。試料の白濁はろ過操作により除去されたが、遠心分離では残渣物として分離することができなかった。白濁水の化学的酸素要求量を測定した結果、都市部の小河川としてとくに高い数値ではなかった。これらの結果から、試料中に沈降性の乏しい微細な無機物が懸濁しており、これが白濁の原因であることが示唆された。白濁水とろ過による残渣物を用いて元素分析を行った結果、白濁を呈する原因物質の主要構成元素はカルシウムであり、次いでマグネシウムが多く含まれていることが判明した。結論として、白濁の原因物質はカルシウムとマグネシウムを含む製品であり、今回の河川水に見られた白濁は、たとえば苦土石灰のような肥料・土地改良剤が、何らかの理由により河川へ流出したために発生したことが推測された。

キーワード：河川水、白濁、元素分析、カルシウム、苦土石灰

Keywords : River water, White turbidity, Element analysis, Calcium, Magnesium lime

## はじめに

突発的に発生する河川の水質異常は、河川水の着色や白濁、表面水における発泡や油膜の発生、魚類のへい死等、視覚的に識別できる異常により発覚することが多い<sup>1)</sup>。これらの水質異常の中には、降雨による影響や夏季の高温期におけるプランクトン類の異常発生に起因する場合も含まれ、それゆえ、自然現象として捉えられる事例もある<sup>2)</sup>。一方、人為的要因により発生する水質異常はいわゆる水質事故の範疇に属し、発生源となる事業場での排水処理装置の故障や操作ミス、廃棄物の管理不徹底や不法投棄等により発生する<sup>3)</sup>。水質事故の場合はとくに、自然環境への影響に加え、下流域の利水状況によっては農水産業等の経済活動や飲用水の安全性を脅かす場合があるため迅速な対応が求められる。しかし、現場周辺の情報に基づき、当該河川の上流域に発生源と推定される事業場の見当がつかない場合は自然現象か事故かの判断さえ困難となる。そのような場合、水質異常の規模・態様によっては化学分析による原因物質の同定が必要となり、水質分析が当研究所に依頼される。しかし、化学分析を行っても有力な手がかりが得られるとは限らず、原因不明のまま異常が終息する事例も少なくない。

本報では、2019年に発生した京都府内の河川水質異常のう

ち、河川水に関する化学分析の結果から、原因物質を特定するに至った事例について紹介する。諸事情により、具体的な河川名や場所に関する情報は伏せておくが、2019年9月初旬、府内市街地を流れる小河川において、距離約500メートルに渡って白濁を呈する水質異常が発覚した。異臭は感知されず、魚類のへい死も見られなかったが、現場でpH試験紙を用いて白濁水の液性を検査したところ8~9の弱アルカリ性を示した。河川上流域に発生源となるような事業場は見当たらず、現場で得られた情報のみでは白濁水の原因を推測するための手がかりに極めて乏しい状況であったことから、白濁を呈する河川水を採水し、当研究所に搬送して化学分析を行うことになった。

国内で発生した河川水の白濁に関しては、その原因として石灰・苦土肥料<sup>4)</sup>、石灰硫黄合剤<sup>5)</sup>、水性塗料<sup>4)</sup>、ワックス剤<sup>6)</sup>等が報告されている。また、本件よりも数年前に発生した別の府内小河川での白濁水は、乳製品の混入によるものと推定されたことがある<sup>7)</sup>。これらの原因物質は無機物と有機物に大別されるが、原因物質を同定するためには、その候補となる物質を迅速に絞り込んでいく体系的な検査方法を適用しなければならない。以下、今回の河川白濁水を採取した試料から白濁の原因物質同定に至るまでの過程について述べる。

(令和3年1月26日受理)

## 材料と方法

### 1. 試料の性状確認

河川の白濁水は3L容量のポリ瓶に採取され、無固定の状態ですぐに当研究所に搬送された。まず、試料の液性と溶存酸素濃度をそれぞれpH計(堀場製作所、LAQUA F-74)と溶存酸素計(セントラル科学、Multi 9301)を用いて測定した。次に、白濁物質の水への分散が懸濁か乳化のいずれの状態であるのかを確認するため、試料のろ過と遠心分離を行った。ろ過については、孔径1μmのセルロース製ろ紙(Advantec, 5C)に試料の適量(10mL)を通過して行った。遠心分離については、同量の試料を3,000gで20分間遠心機(日立製作所、HIMAC SCT-5B)にかけて処理した。また、白濁物質が有機物であるかどうかを推定するため、有機物汚濁の指標であり、短時間で結果が判明する化学的酸素要求量(COD)についても、日本工業規格K0102<sup>8)</sup>に記載された方法に基づき測定した。

### 2. 元素分析

後述するとおり、白濁水の原因物質として無機化合物の可能性が示唆されたため、網羅的な元素分析を2つのスクリーニング検査法により行った。まず、上記のろ過操作により得られたろ紙上の残渣物を、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(島津製作所、EDX-700HS)を用いて測定した。これとは別に、誘導結合プラズマ質量分析計(サーモフィッシャーサイエンティフィック、iCAP Q)によるサーベイランス機能を用いた元素分析も行った。測定試料として、白濁水を超純水で10倍に希釈して20mLとしたものに、ドラフト内で電子工業用硝酸(関東化学)400μLを添加し、110℃で1時間加熱処理したものをを用いた。なお、装置の性能上、前者による検査法では原子番号12以下の元素(ナトリウム、マグネシウム等)を検出することができず、後者の検査法はカルシウムをスクリーニングできないという欠点があるため、2つの方法を併用して相補的にデータを活用することにした。

これらの方法により、白濁物質の主要構成元素と推定された元素については、改めて誘導結合プラズマ質量分析計を用いた定量分析を行い、白濁水中に含まれる元素濃度を日本工業規格K0102<sup>8)</sup>に基づく方法により測定した。

## 結果と考察

### 1. 試料の性状

搬入された試料のpHは環境基準値(6.5~8.5)をわずかに上回る8.8であり、現場で試験紙を用いた結果と同様に弱アルカリ性の液性を示した。一般に、河川水におけるpHの上昇は光合成を行う植物プランクトンの増殖によっても起こることがある<sup>9)</sup>。しかし、溶存酸素濃度は9.5mg/Lではほぼ飽和状態であり、植物プランクトンの増殖を示唆するような過飽和の状態ではなかったことから、白濁の原因物質としてアルカリ性の物質が疑われた。ろ過操作により、ろ液はほぼ無色透

明の状態となり、ろ紙上には灰褐色の残渣物が認められたが、遠心分離を行っても沈殿物として分離されることはなかった。すなわち、ろ紙上の残渣物が河川水の白濁を招いた原因物質であり、沈降性に乏しく水中では懸濁態として分散していたことが示唆された。また、白濁試料のCODは8.9mg/Lであり、水質汚濁防止法により湖沼に適用される基準値と比較すれば、有機物による汚濁がかなり進んだ水質であることが示唆された。しかし、ろ液のCODもほぼ同じ値が得られたことから、ろ紙上の残渣物は、白濁試料で測定されたCOD値にほとんど寄与しない無機化合物であることが推測された。以上の結果から総合的に考察すると、白濁の原因物質として、たとえば、石灰、粘土・シルト材、セメントのような物質が考えられた。

### 2. 元素分析

ろ紙上残渣物を蛍光X線分析装置で測定した結果は表1に示すとおりで、その主要構成元素はカルシウムと判定された。次いで、リンや銅の構成比率が大きいが、これらの元素の測定強度は、空試験として行ったろ紙のみを対象とした測定結果と大差なく、したがって、ろ過に用いたろ紙や蛍光X線分析の際に使用する透過フィルムに起因するものと判断された。すなわち、本装置で検出できない原子番号12以下の元素を除くと、ろ紙上残渣物のほとんどはカルシウムにより構成されていることが判明した。前述の仮説において、白濁の原因物質として推定された粘土・シルト材やセメントにはカルシウムのほか、アルミニウム<sup>10, 11)</sup>、ケイ素<sup>10)</sup>、鉄<sup>10, 11)</sup>が%レベルで含まれているが、ろ紙上残渣物からこれらの元素はいずれも検出されなかったため、白濁の原因物質は石灰にほぼ限定された。

表1. 白濁試料(10 mL)からろ過操作により得られたろ紙上残渣物の蛍光X線分析装置による測定結果(cps/mA)

元素名	ろ紙のみ	ろ紙上残渣物
カルシウム	0.075 (38.4%)	0.403 (59.4%)
リン	0.003 (49.5%)	0.005 (32.2%)
銅	0.070 (12.1%)	0.076 (5.0%)

括弧内の数値は検出されたすべての元素中に占めるパーセンテージを示した

一方、誘導結合プラズマ質量分析計を用いたサーベイランスの結果、比較的高濃度(mg/Lレベル)で検出された元素はナトリウム、マグネシウム、ケイ素、カリウムの4元素のみであった(既述のとおり、本装置のサーベイランスではカルシウムはスクリーニングできない)。これら4つの元素と、蛍光X線分析装置により主要元素として検出されたカルシウムについて、誘導結合プラズマ質量分析計を用いて正確な定量を行った結果、表2に示すとおり測定値が得られた。一般的に、汽水域を除く河川水から検出されるこれらの元素の濃度範囲と比較すると、白濁試料中におけるマグネシウムとカルシウムの濃度が著しく高い数値であることが判明し、白

表2. 白濁試料から比較的高濃度で検出された元素の濃度

元素名	白濁水における濃度(mg/L)	国内河川水から検出される一般的な濃度範囲(汽水域を除く, mg/L)
ナトリウム	125	3.12-158 <sup>12, 13)</sup>
マグネシウム	33.6	0.37-13.1 <sup>12, 13)</sup>
カリウム	26.7	0.31-36.9 <sup>12, 13)</sup>
カルシウム	197	1.43-83.6 <sup>12, 13)</sup>
ケイ素*	21.9	10.4-20.9 <sup>14)</sup>

\*ケイ素についてはケイ酸としての濃度に換算して示した

濁の原因物質として、カルシウムとマグネシウムを主要成分とする製品が疑われた。この条件に合致するものとして、たとえば、土地改良剤で肥料としての効果も併せ持つ苦土石灰(主成分は炭酸カルシウムであり、肥料として炭酸マグネシウムが加えられたもの)が挙げられる。今回、白濁水が見られた河川流域には農地も存在しており、水質異常をもたらした原因は、農地等で使用される苦土石灰が何らかの理由により河川へ流出したためではないかと推測された。

今回の河川水質異常に関しては、化学分析により白濁の原因物質は同定されたが、その物質が河川へ流出した経緯については不明のままである。国土交通省が公開している水質事故統計 ([https://www.mlit.go.jp/river//toukei\\_chousa/kankyo/kankyou/suisitu/pdf/h29\\_suisitu/chap2\\_6.pdf](https://www.mlit.go.jp/river//toukei_chousa/kankyo/kankyou/suisitu/pdf/h29_suisitu/chap2_6.pdf), 2020.10.30 アクセス) によると、日本の河川における水質異常のうち、水質事故とされる事例では油の流出事故が最も多く、それ以外の化学物質によるものとされる事例は少ない。さらに、事故の発生原因(発生源となる事業場の操作ミスや廃棄物の不法投棄等)が究明されなかった事例は全体の約半数を占める。これらの事実、水質異常をもたらした原因物質が同定された場合であっても発生源の特定がいかに困難であるかを示している。しかし、原因物質の迅速な同定は、その後の対策を講じる上で有益な情報として活用できることは間違いない。突発的な水質異常に対応するための検査方針を決定する際には、過去の事例に関する検査記録が大いに参考となる。事例の集積により、検査方針を決めるフロー図や検査マニュアルを作成しておくことは、当研究所が河川の水質異常発生時に備えて整備すべき課題の一つであろう。

## 引用文献

- 1) 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. 2013. 過去10年間に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.
- 2) 吉田陽一. 2000. 異常発生植物プランクトンの諸特性とその発生機構. 日本水産学会誌, 66, 395-411.
- 3) 鈴木研司, 佐中康起, 佐藤明. 1995. 琵琶湖・淀川水系における水質事故の対応について. 環境システム研究, 23, 601-604.
- 4) 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報, 42, 12-16.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 多田哲子, 北野隆一, 武田真由美, 中居千和, 木南敬之. 2018. 京都府内の小川で発生した白濁水質事故の原因について. 京都府保健環境研究所年報, 63, 35-39.
- 8) 日本規格協会. 2016. 工場排水試験法JIS K 0102. 日本規格協会, 東京.
- 9) 井伊博行, 平田健正, 松尾宏, 瀬瀬則帷, 西川雅高. 1998. 茶畑周辺の池水中のpH変化と窒素, リン, 硫黄, アルミニウムの挙動について. 土木学会論文集, 594, 57-63.
- 10) 上原誠一郎. 2000. 粘土の構造と化学組成. 粘土科学, 40, 100-111.
- 11) 白木亮司, 池田貴, 小林一輔, 前田正史. 1988. 普通ポルトランドセメントの化学組成-ICPによる発光分析-. 生産研究, 40, 620-621.
- 12) 松本光弘, 浅野勝佳, 氏家英司. 2005. 奈良県内の河川水のイオン成分の特性と多変量解析法による評価. 環境技術, 34, 115-126.
- 13) 西山勉. 2004. 日本の本州を流れる河川の下流に伴う河川水中の陰陽イオン濃度の変化とその整理分類について. 東洋大学紀要自然科学編, 48, 151-186.
- 14) 環境科学部. 2009. 公共用水域における溶存ケイ酸調査. 広島市衛生研究所年報, 28, 94-95.