

短報

油流出事故における分析方法の解析および対応手順の検討

土田大輔・古閑豊和・志水信弘・石橋融子・松本源生・馬場義輝

公共用水域における油流出事故を対象に、昭和48年度から平成26年度までに当研究所で実施した流出油の分析事例を精査した。期間中に33事例で分析が実施されており、原因油種が判明した事例は20件で、うち16件は鉱物油類の流出であった。分析の主な目的は、1) ヘキサン抽出法による油汚染の有無や汚染範囲の特定、2) 水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ (GC-FID) 法またはガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS) による油種や油類の推定および発生源の特定、3) 活性けい酸マグネシウムカラム (フロリジル®) およびフーリエ変換型赤外分光 (FTIR) による油類の区分、4) ヘッドスペース-GC/MSを用いた芳香族炭化水素の測定による鉱物油類の存在確認、の4種類に分類された。さらに、過去の分析事例を踏まえて、流出油分析方法の留意点について検討し、対応手順を提案した。

[キーワード: 油流出、鉱物油類、動植物油脂類、公共用水域]

1 はじめに

公共用水域における水質汚染事故の中でも、油の流出や浮遊は発生頻度が高く、悪臭や魚類への死等の問題を引き起こすため、迅速な対応が求められる。国土交通省¹⁾によると、国が管理する一級河川では平成25年度に1,233件の水質事故が発生し、うち950件 (77%) を油流出が占めた。福岡県内においても油流出事故の発生件数が多いことから、福岡県は保健福祉環境事務所や県土整備事務所等、関係機関との連携強化を図っている²⁾。

水質事故現場では、水質汚濁防止法等を所管する保健福祉環境事務所が初期の対応に当たることが多い。原因究明のために必要がある場合には、水質試料が保健環境研究所 (以下、当研究所) に搬入される。関係機関が水質汚染事故に連携して対応していくためには、当研究所で実施する分析内容を共有しておくことが望ましい。

そこで本報では、当研究所が設立された昭和48年度から平成26年度までの42年間に実施した流出油の分析内容を精査し、分析方法の留意点および対応手順について検討した。

2 方法

流出油の分析内容は、福岡県衛生公害センター年報³⁾ (昭和48~平成2年度)、および福岡県保健環境研究所年報⁴⁾ (平成3~25年度) からまとめた。また、調査報告書が保存されている年度については、調査報告書の記載内容からも補完した。各資料の記載内容を元に、油流出事故の

概要、原因油種、分析方法、および分析の目的を分類した。

3 結果および考察

3・1 流出油分析内容の分類

過去42年間に、33件の油流出事故で分析が実施されていた。表1に、全事例の分析内容を示す。

原因となった油種等の記載があったのは20事例であった。原因油種としては、重油、ガソリン、灯油等の鉱物油類によるものが16件と大半を占めた。動植物油脂類が原因となった事例は2件であった。また、油膜と疑われたが分析により微生物膜と判明した事例が2件あった。

次に、分析方法について分類した。ヘキサン抽出法は、15事例で実施されていた。ヘキサン抽出法を実施する目的は二つに大別され、一つは油の有無の判定、もう一つは汚染範囲の特定であった。前者については、油膜状であっても油臭がしない場合等に、ヘキサン抽出法により油分の有無を確認していた。油分濃度が低かった場合には、鉄細菌等がつくる微生物膜が考えられるため、鉄濃度の測定や顕微鏡観察により確認していた⁵⁾。一方、汚染範囲の特定を目的とした事例では、工場、船舶、ガソリンスタンド等、油の発生源が判明している場合が多かった。発生源の上下流や周辺箇所を試料を採取し、油分を定量することで油の拡散範囲を特定していた。

水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ (GC-FID) 法、またはガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS) によるガスクロマトグラフィー (以下、両者を含めてGCと略す) は、18事例で実施されていた。GCを採用した理由は、試料と各油種のクロマトグラム (主とし

て炭化水素の組成)を比較し、流出油の種類を定性的に推定することである。油種を推定できれば、保健福祉環境事務所が発生源を調べる際に、調査対象を絞り込むことができる。

GC 採用理由の二つ目は、油の発生源となっている事業所等を特定するためである。発生源と考えられる事業所等

があるときは、当該事業所に貯蔵されている油や排水と事故現場の試料を比較し、クロマトグラム的一致を確認していた。ただし、試料中の成分は、環境中で揮散や希釈等の影響を受けるため、クロマトグラムが完全に一致した事例は少なかった。

原因油種として鉱物油類が疑われる場合に、水中に溶解

表 1 当研究所における流出油の分析内容

年度	概要	原因油種等	分析方法	目的
昭和49	(1974) 井戸水における油臭の発生	—	ヘキサン抽出法、GC/MS	発生源の特定
昭和50	(1975) 民家井戸水における油臭および油膜の発生	—	GC/MS	発生源の特定
昭和52	(1977) 民家井戸水における油膜の発生	重油	GC/MS	発生源の特定
昭和53	(1978) 民家井戸水における油層の発生	—	GC-FID法	発生源の特定
昭和56	(1981) 港湾における貨物船の横転による重油の流出	重油	ヘキサン抽出法	汚染範囲の特定
	河川における油汚染	A重油	GC	原因油種の推定
昭和57	(1982) 工場から水路へのマシン油の漏出	マシン油	ヘキサン抽出法	汚染範囲の特定
昭和60	(1985) 水路における油の不法投棄	—	—	—
昭和61	(1986) 重油の漏出	重油	—	—
平成2	(1990) ガソリンスタンド地下タンクからの漏出	ガソリン	GC	汚染範囲の特定
	ガソリンによる地下水汚染	ガソリン	—	—
平成3	(1991) A重油による地下水汚染	A重油	ヘキサン抽出法、GC-FID法	原因油種の推定、および汚染範囲の特定
	ガソリンによる地下水汚染	ガソリン	ヘキサン抽出法、GC-FID法	油の有無の判定
	水路への灯油漏出	灯油	GC-FID法	発生源の特定
	農業用水路への廃油漏出	A重油	GC-FID法	発生源の特定
平成4	(1992) 水田水における油分	—	—	—
	廃油汚染	—	—	—
平成5	(1993) 河川における廃油汚染	—	—	—
平成8	(1996) 河川における油流出	—	ヘキサン抽出法	—
平成9	(1997) 油流出	—	ヘキサン抽出法	—
	油流出	—	ヘキサン抽出法	—
平成10	(1998) 油流出	ガソリン	GC-FID法、HS-GC/MS	原因油種の推定
平成14	(2002) 河川における油状物質の発生	微生物膜	—	—
平成15	(2003) 井戸水における油汚染の発生	ガソリン	GC/MS、HS-GC/MS、HPLC	原因油種の推定
平成16	(2004) 水路における油汚染	—	GC-FID法、GC/MS、HPLC	原因油種の推定、および発生源の特定
	河川における油汚染	動植物油脂類	ヘキサン抽出法、活性けい酸Mgカラム、GC-FID法、FTIR	油類の区分 (動植物油脂類、鉱物油類)
	河川における油汚染	A重油または軽油	ヘキサン抽出法、GC-FID法	原因油種の推定
平成17	(2005) 水路における油流出事故の発生	灯油	GC-FID法	原因油種の推定、および発生源の特定
平成18	(2006) 河川における油流出事故の発生	—	ヘキサン抽出法	汚染範囲の特定
平成19	(2007) 河川における油流出の発生	不揮発性 鉱物油類	ヘキサン抽出法、鉄、GC/MS、FTIR、HS-GC/MS	油の有無の判定、および油類の区分 (動植物油脂類、鉱物油類)
	港湾における漁船の沈没による軽油流出	—	ヘキサン抽出法、HS-GC/MS	汚染範囲の特定
平成23	(2011) 農業用水路における油膜状物質の浮遊	微生物膜	ヘキサン抽出法、鉄	油の有無の判定
平成26	(2014) 調整池における油状物質の浮遊	動植物油脂類	ヘキサン抽出法、活性けい酸Mgカラム、メチルエステル化-GC/MS、FTIR、HS-GC/MS	油類の区分 (動植物油脂類、鉱物油類)

*「—」は、元資料に詳しい記載がなかったことを示す。

表2 過去の流出油分析事例における分析の目的および留意点

分析法	目的	留意点
ヘキサン抽出法	油の有無の判定 汚染範囲の特定	油分濃度が低いときは微生物膜の可能性を検討 複数地点での試料採取が必要
ガスクロマトグラフィー (GC-FID法・GC/MS)	油種の推定（各油種との比較） 発生源の特定（事業所等の貯蔵油との比較）	環境中での揮散・希釈を考慮
活性けい酸Mgカラム	油類の区分（鉱物油類・動植物油脂類）	油分濃度が高いときに実施
FTIR	油類・油種の推定結果の傍証	油分濃度が高いときに実施
HS-GC/MS	鉱物油類の存在確認	環境中での揮散・希釈を考慮

した芳香族炭化水素を検出する目的でヘッドスペース-GC/MS (HS-GC/MS) が実施された事例は5件あった。平成10年度の事例では、GC-FID法によりガソリンまたは軽油の混入が考えられた試料についてHS-GC/MSを実施していた。その結果、ガソリンに含まれるキシレンやトリメチルベンゼンが検出されたため、原因油種をガソリンと推定していた。また、平成15年度の井戸水の油汚染事例では、地下水からベンゼンが検出され、ガソリンに由来するものと推定されていた。なお、芳香族炭化水素についても、環境中で揮散や希釈等の影響を受ける点を考慮する必要がある。

活性けい酸マグネシウムカラム(活性けい酸Mgカラム、市販品名 フロリジル®)およびフーリエ変換型赤外分光分析(FTIR)は、油類(動植物油脂類または鉱物油類)の区分のために、3事例で実施されていた。平成16年度の河川における油流出事故では、試料2検体の油分濃度が250、400 mg/Lと高く、活性けい酸Mgカラムを用いた油類の区分が行われ、流出油が動植物油脂類であると特定されていた。油分400 mg/Lの試料には油滴が認められたためFTIR測定が行われ、動植物油脂類に特有のエステル結合に由来するピークが認められた。平成19年度の河川における事例では、FTIR測定でエステル結合に特有のピークが認められず、他の分析結果と合わせて鉱物油類と推定していた。このときの油分濃度は9 mg/Lと低く、活性けい酸Mgカラムは実施されなかった。平成26年度の事例では、活性けい酸MgカラムとFTIRの実施に加え、流出油をメチルエステル化してGC/MSにより測定することで、動植物油脂類の分子に含まれる脂肪酸を検出していた。

他の分析方法として、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)が2事例で実施されていた。HPLCは、GCでは分析しにくい不揮発性の物質や熱に弱い物質の分析に適している。平成15年度の事例は、ガソリンが原因物質と考えられた地下水汚染であったため、ガソリンに添加されている着色剤を検出するためにHPLCが実施されていた。

3・2 流出油分析方法の留意点および対応手順の提案

過去の分析内容を踏まえ、流出油の分析方法の目的や留意点を表2にまとめた。

原則として、ヘキサン抽出法により油分濃度を定量し、油の有無を判定する。油分濃度が低い場合には、鉄細菌等の微生物膜の可能性を検討する。また、汚染の拡散範囲を特定するためには、汚染源周辺や上下流など複数地点での試料採取が必要となる。

原因究明のために油種を推定する場合は、GCにより各油種との比較を行う。また、発生源と考えられる事業所等の貯蔵油があれば、クロマトグラムを比較することで発生源特定のための検証材料となる。

ヘキサン抽出される油分が多い場合には、活性けい酸Mgカラムにより、鉱物油類と動植物油脂類の区分を行うことができる。過去の事例では、油分が250~400 mg/Lのときに実施されていた。FTIRについても充分な量の油分が必要であるが、赤外吸収スペクトルにより化学構造の推定を行うことで、油類や油種の推定結果を傍証できる。

また、水試料に含まれる芳香族炭化水素をHS-GC/MSで測定することにより、鉱物油類の存在を確認できる。ただし、GCおよびHS-GC/MSの測定結果を解釈するときは、油中の成分が環境中で揮散・希釈等の影響を受けていることを考慮する必要がある。

図1に提案として、油流出事故時の対応手順を示す。ただし、現場の状況や試料の状態は事例ごとに異なるため、

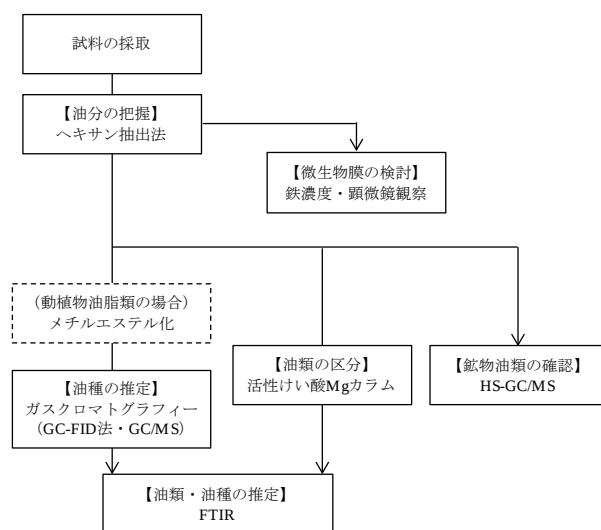


図1 流出油分析方法の対応手順

今後も対応方法についての経験を蓄積していく必要がある。

4 まとめ

当研究所で実施された公共用水域における流出油の分析内容を精査した。全 33 件の分析事例について、原因油種や分析方法を分類した。さらに、過去の分析事例を踏まえて、流出油分析方法の留意点について考察し、対応手順を提案した。

文献

- 1) 国土交通省：平成25年 全国一級河川の水質現況，pp.160-162，2014
- 2) 福岡県環境部：第3節 水環境の保全 5 (1) エ 水質事故時の措置，平成26年版 福岡県環境白書、p.125，2014
- 3) 福岡県衛生公害センター：福岡県衛生公害センター年報，業務の概要（水質課），第1号－第18号，1973－1990
- 4) 福岡県保健環境研究所：福岡県保健環境研究所年報，業務の概要（水質課），第19号－第41号，1991－2013
- 5) 石橋融子，馬場義輝，大石興弘：農業用水路に浮遊する油膜様物質の調査事例について，福岡県保健環境研究所年報，第39号，pp.107-109，2012

(英文要旨)

A Protocol for Investigating Accidental Oil Spills Based on Previous Case Studies

Daisuke TSUCHIDA, Toyokazu KOGA, Nobuhiro SHIMIZU, Yuko ISHIBASHI, Gensei MATSUMOTO and Yoshiteru BABA

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

Cases of accidental oil spills investigated by our Institute between 1973 and 2014 were reviewed and assessed. A total of 33 cases were investigated during this period. Oil components were identified in 20 of these cases, of which mineral oils were involved in 16 cases. The analytical methods used to identify oil components included: 1) Quantification of oil content in n-hexane extracts to determine the extent of the pollution; 2) Identification of oil components using gas chromatography coupled with a flame ionization detector or a mass spectrometer (useful for tracing pollution sources); 3) Categorization of oil types using Florisil® column chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy; and 4) Detection of aromatic hydrocarbons using headspace gas chromatography coupled with mass spectrometry (to verify and estimate mineral oil sources). Based on these cases, we summarized advantages of using different analytical methods, and formulated a standard procedure for investigating future accidental oil spills.

[Key words; oil spill, mineral oil, animal/vegetable oil, public water area]