

発表日	平成 29 年 10 月 25 日 (水)	発表形式	講演
所属・氏名	環境創造局環境科学研究所	酒井 学	
発表名称	川上川の化学物質調査について		
ジャンル	環境研究	部門	事業事例

1. はじめに

平成 29 年 5 月 23 日、横浜市戸塚区品濃町の川上川で魚へい死事故が生じ、採水した河川水を横浜市環境科学研究所で分析しました。死亡魚や現地の状況から死亡の原因に酸欠は考えにくく、化学物質の関与が疑われました。そこで、事故検体について、固相抽出/GCMS (ガスクロマトグラフ質量分析装置)を用いた分析を行うとともに、通常時の河川水質を把握するため、平成 29 年 7 月 13 日に川上川の 3 地点 (へい死事故の地点及びその上流) で調査したので、今回報告を行います。

2. 分析

1)事故試料

川上川は横浜市南部の JR 東戸塚駅付近を流れる河川で (図 1)、流域はゴルフ場、農地、住居、商業施設、工場等となっています。魚へい死事故は、平成 29 年 5 月 23 日に、支流が合流した後の S1(図 2) 付近で認められ、その場所で採水した試料を分析しました。

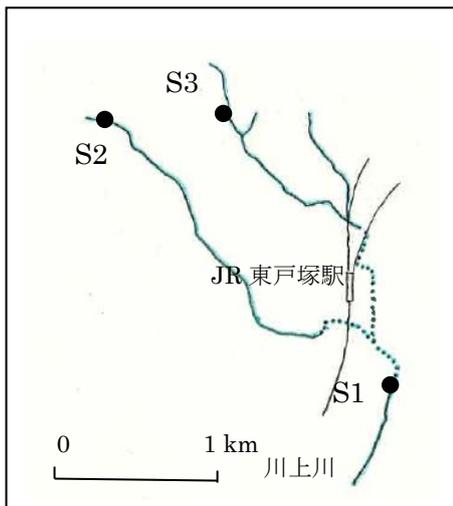


図 1 調査地点



図 2 調査地点 S1



図 3 調査地点 S2

2)河川試料

平成 29 年 7 月 13 日に、魚へい死事故の認められた地点 S1 及び上流部の S2 (図 3)、S3 で調査を行いました。

3)分析

分析装置は、QP-2010 Plus (島津製作所製) (図 4)で、カラムは DB-5ms (長さ 30 m、内径 0.25 mm、フィルム厚 0.25 μ m)を用いました。また、分析条件は表 1 に記しました。



図 4 分析装置(GC/MS)

試料の前処理は、事故試料の場合、試料 100 mL を固相抽出カートリッジ (セップパック PS-2 Plus)で処理し、アセトン 4 mL で溶出後、窒素ガス吹付けで 1.0 mL に濃縮してから GC/MS による分析を行いました。河川調査の場合は、試料 400 mL を固相抽出カートリッジで処理し、アセトン 4 mL で溶出後、窒素ガス吹付けで 0.4mL に濃縮してから GC/MS による分析を行いました。

3. 結果

1)事故試料

GC/MS の結果、クロマトグラム (図 5) は、保持時間 5.27 分に最も強度の大きなピーク①が認められ、マススペクトルに

ついて検討した結果、①ピークのマスペクトル(図 6 a)は、殺菌剤 (防腐剤) の 5-クロロ-2-メチル-3-イソチアゾロンのマスペクトル (図 6b) と類似度 92 を示しました。そこで、5-クロロ-2-メチル-3-イソチアゾロンを測定したところ、保持時間が一致し、濃度はおよそ 0.1mg/L と考えられました。

表 1 分析条件

昇温条件	80℃ (1分)-20℃/分-150℃-10℃/分-190℃-5℃/分-250℃-2℃/分-260℃-20℃/分-280℃ (8分)-20℃/分-300℃ (2分)
イオン源温度	200℃
試料注入法	温度 230℃、注入量 1μL (スプリットレス法)

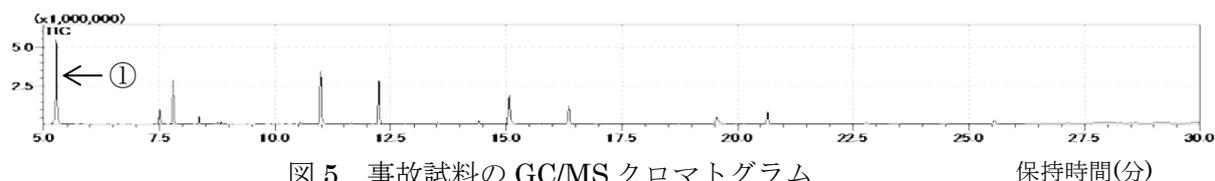


図 5 事故試料の GC/MS クロマトグラム

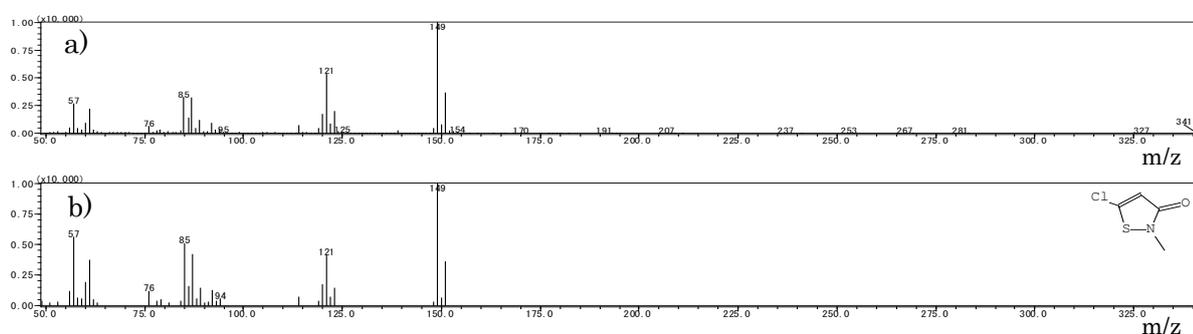


図 6 マスペクトル a)ピーク①、 b)5-クロロ-2-メチル-3-イソチアゾロン

(補足) 事故検体について、HPLC (高速液体クロマトグラフ法) を用いた分析で、ピークが認められ、未知物質の存在が疑われました。そこで、LC/MS/MS(高速液体クロマトグラフ質量分析法)を用いて検討を行いました。5-クロロ-2-メチル-3-イソチアゾロン以外の物質は確定できませんでした。

2)河川調査

7月に川上川(S1~S3)を測定したところ、5-クロロ-2-メチル-3-イソチアゾロンは検出されず、フルトラニル、ペンシクロン、チフルザミド等の殺菌剤が確認されましたが、0.001 mg/L 未満でした。

4. まとめ

川上川の河川水について、GC/MS を用いて化学物質を検討した結果、へい死事故検体から 5-クロロ-2-メチル-3-イソチアゾロンが検出されました。この物質は平成 26 年度の市内南部河川の調査で検出されておらず、今回の事故試料に特徴的なものと考えられました。ただし、魚へい死の原因は、HPLC や LC/MS/MS の結果から、他の物質の影響も考えられ、今回の調査では物質を確定できませんでした。なお、川上川については、微量ながら殺菌剤が検出されており、別の季節の調査も必要と考えられました。

【謝辞】川上川の魚浮上事故の検体について、水士環境課、戸塚土木事務所の職員の方々から、分析に際して有益な情報を提供していただきました。また、事故検体の LC/MS/MS による分析に際し、ご協力いただいた神奈川県環境科学センターに感謝の意を表します。

【共同調査者】横浜市環境科学研究所 小森陽昇、小市佳延