網羅的自動同定定量システム (AIQS) を用いた油流出事故時における土壌汚染対策の有効性の検証

西牟田 昂¹⁾, 門上希和夫²⁾, 宮脇 崇³⁾, 松尾 友貴¹⁾,
古賀 夕貴¹⁾, 樋口 汰樹¹⁾, 龍田 典子¹⁾, 上野 大介^{1)*}

¹⁾ 佐賀大学大学院農学研究科 (〒840-8502 佐賀県佐賀市本庄町 1)

²⁾ 北九州市立大学環境技術研究所 (〒808-0135 北九州市若松区ひびきの1-1)

³⁾ 福岡県保健環境研究所 (〒818-0135 福岡県太宰府市向佐野39)

[2019年11月25日受付, 2019年12月26日受理]

Disaster Response on Soil Contamination by Spilled Oil in Flood Situation using Automated Identification and Quantification Systems (AIQS)

Kou NISHIMUTA¹⁾, Kiwao KADOKAMI²⁾, Takashi MIYAWAKI³⁾, Yuki MATSUO¹⁾,
Yuki KOGA¹⁾, Taiki HIGUCHI¹⁾, Noriko RYUDA¹⁾ and Daisuke UENO^{1)*}

¹⁾ Graduate School of Agriculture, Saga University
(1 Honjou, Saga, Saga 840-8502)

²⁾ Institute of Environmental Science and Technology, The University of Kitakyushu
(1-1 Hibikino, Wakamatsu, Kitakyushu, Fukuoka 808-0135)

³⁾ Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences
(39 Mukaizano, Dazaifu, Fukuoka 818-0135)

[Received November 25, 2019; Accepted December 26, 2019]

Summary

Oil spill accident from steel mill was caused by flood in August 2019 in Saga Prefecture, Japan. As the disaster response, spilled oil which was floating on the flood water was recovered by oil absorption sheets. It was hypothesized that soil contamination by spilled oil might be avoided if the oil could be recovered before it contacted to soil. The paddy soil samples collected in oil contaminated area (clean up with oil absorption sheets, $n=3$), control areas ($n=2$), and used quench oil (spilled oil from steel mill) were employed for chemicals analysis. The analytical technique of Automated Identification and Quantification Systems with gas chromatography mass spectrometry (AIQS-GC) was applied for Comprehensive Target Analysis (CTA). As the result of chemical analysis, sterols, alkanes, PAHs (including native- and methylated-PAHs), and other compounds were detected in paddy soil samples. Only alkanes and PAHs were detected from used quench oil. No clear differences were found on alkanes and PAHs concentrations between paddy soils collected in oil contaminated area and control area. On the other hand, contribution of chemicals detected in paddy soils and used quench oil were clearly different. These results indicate that soil contamination by spilled oil could be avoided by the recovering of spilled oil using oil absorption sheets during it was floating on the flood water.

Key words: natural disaster, flood, oil spill, soil contamination, AIQS

1. はじめに

令和元年(2019年)8月の前線に伴う大雨では、九州北部地方を中心に記録的な大雨が観察され、とくに佐賀県では28日から1時間100ミリ以上の大雨が記録された(佐賀豪雨)¹⁾。佐賀県の被害状況としては、死者3名、床上浸水1,497棟、がけ崩れ72件、ライフライン(電気・水道等)の切断などが報告された¹⁾。そのような中、佐

賀県大町町一帯では28日早朝から冠水状態が続き、同地区に所在する鉄工所から約5万4,000リットル(最大で約8万リットル)の使用済みクエンチオイルが流出する事故(油流出事故)が発生した^{2,3)}。クエンチオイルとは、高温状態の金属を急冷して強度や対摩耗性を向上させる作業(焼入れ)の際に用いる黒色をした油である。安全データシートでは低粘度パラフィン(>90%)とアスファルト(<10%)を含むとされ、詳細は非公開とされている⁴⁾。事故直後から事業者がオイルフェンスを展開していたが¹⁾、降雨と冠水が続いたため流出範囲が拡大し、それら使用済みクエンチオイルは近隣の

* 代表著者

農地や住宅地へ流入した⁵⁾。とくに被災地は農地が多いことから、流出油による農地土壌の汚染が懸念された⁶⁾。

そのような中、佐賀県の県災害対策本部会議では農地土壌の汚染を防ぐための対策として、「油が地面に固着すれば汚染された土壌ごと取り除く必要があり手間が増してくる」「水がある間にできるだけ除去する」と述べ、「意図的に水を残して」「吸着シートを浸して油を回収する」と説明した⁷⁾。実際に被災地では8月30日から、自衛隊や消防、ボランティアなどによって、冠水状態で水に浮いている流出油を吸着シートで回収する作業が進められていた。しかし「冠水状態を維持しつつ、水表面付近の油を除去する作業」の有効性を検証している報告はこれまでみられない。今回の土壌汚染対策の効果を検証することは、今後も発生することが想定される油流出事故時の緊急対応の指針となり得る。

一方で、このような災害時における被災地の化学物質モニタリングには、さまざまな技術的な困難が付きまとう。とくに問題となるのは、被災地には多種多様な化学物質が流出していることであり、特定の化学物質を高精度・高感度で定量する環境基準対応の分析手法（ターゲット分析）にとって不得手な分野であるといえる。このような被災地の化学物質モニタリングの際によりどころとなるものとして、阪神・淡路大震災の後に環境庁がまとめた「緊急時における化学物質調査マニュアル（平成10年3月）」がある⁸⁾。そこには標準物質を保有していなくても物質の同定定量が可能なシステムの有効利用についての記載がある。このシステムは、自動同定定量システム（Automated Identification and Quantification Systems: AIQS）をもちいた網羅的ターゲット分析法（Comprehensive Target Analysis: CTA）として門上らによって開発がすすめられ⁹⁻¹³⁾、現在ではGC-MSおよびLC-MS対応のデータベースに約1,500物質が登録されている¹⁴⁾。標準物質を保有していなくても同定定量が可能であるAIQSは、自然災害などの緊急時に多種類の物質をスクリーニングする際には特に有効な手段であり、東日本大震災^{15,16)}や熊本地震¹⁷⁾における水や土壌を対象とした調査によってその有用性が報告されている。また本技術を含む緊急時環境調査手法については、日本環境化学会

における災害時調査手法部会や¹⁸⁾、緊急時環境調査手法研修会を通しての普及啓蒙¹⁹⁾が進められている。

本研究では、GC-MSを用いたAIQS（AIQS-GC）を活用し、佐賀豪雨によって油流出事故の発生した被災地の農地土壌、とくに水田土壌を調査分析した。本結果を解析することで、冠水状態の油流出事故時における「冠水状態を維持しつつ、水表面付近の油を除去する作業」の有効性の検証を目的とした。なお本結果は、災害発生の直後に限定的ではあるが採取可能であった環境試料を対象としている。5検体という限られた試料から得られた断片的な結果であり、本来的には冠水時と水が引いた後を含めたより広域のかつ包括的な調査が望まれるが、速報性を重視して報告した。

2. 試料と方法

2.1 水田土壌および流出油試料

分析対象とした水田土壌試料は、2019年9月1日（事故発生4日後）、佐賀県大町町の油汚染地区および対照地区で採取した（Fig. 1）。油汚染地区として、工場から漏出した使用済みクエンチオイルが雨水とともに数日間滞留した地域を対象とした。その地区は、冠水状態が数日間保たれ、浮いている油を油吸着シートで回収していた場所である。油吸着シートは複数メーカーから無償提供されたものであり、各社の特許技術により自重の数10倍の油類を吸収するものである。試料採取時には、主要な道路のみ水が引いていたが、農地や脇道は冠水状態だった。油回収作業はほぼ完了しており、ところどころに未回収の油吸着シートが浮いているのが確認できた。また冠水状態の水面に明らかな黒い油（使用済みクエンチオイルは黒色）はみられないが、油膜状のものが水面をただよっているのが確認できた（Fig. 2a, b）。その油汚染地区内の主要な道路に面した水田3地点から土壌試料を採取した（それ以外の地区は冠水しており近付くことができなかった）。試料を採取した水田は湛水状態にあり、試料を採取した水田の水位は約50 cmであった。水田の水にも油膜はみられ、また稲穂には黒い汚れがついていたことから、この

Fig. 1 Map showing area of oil spilled and soil samples collected in this study, Saga Prefecture, August 2019

Arrows indicate oil fouls

Fig. 2 Photos showing a) soil sampling in paddy field; b) oil film around paddy field; and c) rice plant fouled by oil

地域にも使用済みクエンチオイルが滞留したことを示していた (Fig. 2c)。対照地区としては、油汚染地区から約 2 km 離れた地域の水田 2 地点を選定した (交通規制により一部の予定していた地区には近付くことができなかった)。その地域は雨水による冠水はあったが、河川によって隔たれていたため工場からの流出油の影響は受けていない。試料採取時にはすでに水が引いており、稲穂を確認したところ流出油の汚染を示す黒い汚れは見られなかった。

水田土壌試料は、表層約 5 cm を 1 筆につき 5 カ所から採取し、均質化して 1 サンプルとした。これらの試料は採取後に実験室へ輸送し、速やかに化学分析に供試した。

工場からの流出油に含まれる物質を特定するため、流出油と同等の“使用済みクエンチオイル” (工作機械に残留していたもの) を工場から提供を受けた。試料はガラス製フタ付き三角フラスコに封入し、分析まで 4℃ で保管した。

2. 2 試料の前処理

土壌試料の抽出は、緊急時環境調査を想定した宮脇らによる迅速スクリーニング法¹⁵⁾ を一部改変して実施した。まず約 10 g (湿重) の水田土壌試料を分取し、サロゲート混合標準溶液を添加した後、アセトン/ジクロロメタンで複数回の超音波抽出をした。抽出液を合わせた後に 3% NaCl 水溶液で洗浄・塩析し、ジクロロメタンを回収した。回収した溶液に内部標準混合液を添加し、無水硫酸ナトリウムで脱水、および還元銅粉で脱硫し、一部を分取し最終溶液とした。残った土壌試料約 10 g を 130℃ で 16 時間乾燥処理し、水分含

量を求めた。使用済みクエンチオイルはヘキサンで 10,000 倍に希釈し、内部標準混合液を加え最終溶液とした。サロゲート物質および内部標準物質は既報の Supplementary data に収録されている¹⁴⁾。

2. 3 AIQS-GC による測定

AIQS-GC は、門上らによって開発がすすめられた Scan モードによるデータベース (保持時間、マススペクトル、検量線で構成) を用いており¹⁰⁾, *n*-Alkanes, PAHs, Sterols, 農薬類, 工業用途物質, POPs, その他物質を含む 970 物質が登録されている。これらデータベースに加え、重要性が高いが低濃度であることが予想される PAHs, Sterols, およびいくつかのマーカー物質については SIM モードで、さらに高感度分析が求められる POPs (PCBs や DDTs) は SRM (MS/MS) モードでデータベースが構築されている。データベースは随時更新されており、現状における全登録物質リストは既報の Supplementary data に収録されている¹⁴⁾。本調査における AIQS-GC には、GC-MS/MS システム (TQ8040 system, Shimadzu) を使用し、カラムは DB-5MS (長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μ m; Agilent Technologies) を用いた。分析は Scan/SIM モード (*m/z* 50-500) と SRM (MS/MS) モードで 2 回測定し、複数の測定モードで検出された物質は、SRM, SIM, Scan の順で優先的に採用し、物質ごとの分析モードは Table 1 にまとめた。

2. 4 品質管理

AIQS 分析の最適化には安定した GC-MS パフォーマンスが求めら

Table 1 Concentrations of detected compounds by “AIQS-GC” in paddy soils (ng g⁻¹ dry wt) and used quench oil (ng⁻¹ oil wt) in Saga Prefecture, 2019

Category	Compound Name	Use	MDL ng g ⁻¹ dry wt	Oil spill				Control				Oil	
				Soil_1		Soil_2		Soil_3		Soil_4		Soil_5	
				Conc.	%	Conc.	%	Conc.	%	Conc.	%	Conc.	%
alkanes	n-C9H20	petroleum/plant	4	Scan	10		4.0	<MDL		9.4		9.1	<MDL
	n-C10H22	petroleum	4	Scan	16		7.8	8.2		15		17	<MDL
	n-C11H24	petroleum/plant	4	Scan	30		11	11		41		33	<MDL
	n-C12H26	petroleum	4	Scan	44		13	17		50		36	<MDL
	n-C13H28	petroleum/plant	4	Scan	72		21	18		81		55	<MDL
	n-C14H30	petroleum	4	Scan	76		20	21		85		52	<MDL
	n-C15H32	petroleum/plant	8	Scan	87		42	31		120		120	67000
	n-C16H34	petroleum	4	Scan	88		33	33		120		79	37000
	n-C17H36	petroleum/plant	4	Scan	800		220	230		780		1500	55000
	n-C18H38	petroleum	4	Scan	130		71	63		160		170	790000
	n-C19H40	petroleum/plant	4	Scan	130		68	91		220		140	700000
	n-C20H42	petroleum	4	Scan	130		58	70		190		120	610000
	n-C21H44	petroleum/plant	4	Scan	200		210	64		270		150	190000
	n-C22H46	petroleum	4	Scan	190		74	75		320		200	270000
	n-C23H48	petroleum/plant	4	Scan	180		190	48		300		200	22000
	n-C24H50	petroleum	4	Scan	130		45	39		240		140	69000
	n-C25H52	petroleum/plant	4	Scan	240		230	85		370		230	15000
	n-C26H54	petroleum	4	Scan	150		130	54		280		150	IF
	n-C27H56	petroleum/plant	4	Scan	220		330	76		310		220	IF
	n-C28H58	petroleum	4	Scan	93		160	32		160		94	IF
	n-C29H60	petroleum/plant	4	Scan	330		580	130		460		430	IF
Methylated PAHs	n-C30H62	petroleum	8	Scan	68		140	24		120		83	IF
	n-C31H64	petroleum/plant	8	Scan	360		670	160		500		370	IF
	n-C32H66	petroleum	8	Scan	45		100	18		78		52	IF
	n-C33H68	petroleum/plant	8	Scan	230		450	90		260		220	IF
	2-Methyl/naphthalene	PAH	4	SIM	86		21	27		89		110	33000
	1-Methyl/naphthalene	PAH	4	SIM	98		25	28		120		92	27000
	1-Methyl/phenanthrene	PAH	10	Scan	140		45	39		290		160	42000
	3-Methyl/phenanthrene	PAH	4	SIM	29		18	9.4		45		38	26000
Native PAHs	2-Methyl/phenanthrene	PAH	4	SIM	43		24	12		62		54	32000
	9-Methyl/phenanthrene	PAH	4	SIM	34		16	11		130		39	22000
	2,6-Dimethylnaphthalene	PAH	10	Scan	110		31	30		140		130	IF
	1,3-Dimethylnaphthalene	PAH	10	Scan	310		130	50		430		460	IF
	1,2-Dimethylnaphthalene	PAH	10	Scan	100		21	25		150		79	IF
	4,5-Methylene-phenanthrene	PAH	10	Scan	190		32	17		57		42	59000
	1,4-&2,3-Dimethylnaphthalene	PAH	20	Scan	190		43	52		310		180	IF
	Naphthalene	PAH	4	SIM	48		16	18		38		39	<MDL
	Acenaphthylene	PAH	4	SIM	<MDL		17	<MDL		<MDL		63	31000
	Acenaphthene	PAH	4	SIM	<MDL		<MDL	<MDL		<MDL		24	22000
	Fluorene	PAH	4	SIM	<MDL		<MDL	<MDL		<MDL		<MDL	26000
	Phenanthrene	PAH	4	SIM	92		120	25		93		98	130000

Fluoranthene	PAH	4	SIM	78	230	37	49	130	60000
Pyrene	PAH	4	SIM	43	140	30	32	110	39000
Benzo(a)anthracene	PAH	4	SIM	23	33	16	26	62	<MDL
Chrysene & Triphenylene	PAH	4	SIM	42	94	21	30	80	<MDL
Benzo(j&b)fluoranthene	PAH	8	SIM	27	110	19	12	63	<MDL
Benzo(a)pyrene	PAH	4	SIM	17	56	17	57	17	<MDL
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	PAH	4	SIM	<MDL	65	13	<MDL	35	<MDL
Benzo(ghi)perylene	PAH	4	SIM	<MDL	49	11	<MDL	24	<MDL
2-Isopropylinaphthalene	PAH	10	Scan	28	<MDL	<MDL	55	31	<MDL
2,6-Disopropylinaphthalene	PAH	10	Scan	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	93000
2-Phenylinaphthalene	PAH	10	Scan	47	35	14	45	41	<MDL
2,3-Benzofluorene	PAH	10	Scan	48	22	27	73	89	<MDL
Benzo(e)pylene	PAH	10	Scan	52	200	39	26	120	<MDL
Sterols									
beta-Sitosterol	plant sterol	40	SIM	3200	6100	2300	4100	5000	<MDL
Campesterol	plant sterol	40	SIM	2700	4100	1600	4100	4800	<MDL
Stigmasterol	plant sterol	40	SIM	380	760	220	1100	660	<MDL
Stigmastanol	plant sterol	80	Scan	200	180	56	200	350	<MDL
Cholesterol	plant/human/animal sterol	40	SIM	2000	2900	900	2400	3300	<MDL
Cholestanol	human/animal sterol	40	SIM	83	<MDL	<MDL	140	<MDL	<MDL
PCBs									
PCB #52	PCB	0.001	SRM	1.4	0.13	<MDL	0.071	<MDL	<MDL
PCB #74	PCB	0.001	SRM	1.0	0.063	<MDL	0.053	<MDL	<MDL
PCB #101	PCB	0.001	SRM	1.0	0.055	<MDL	0.030	<MDL	<MDL
PCB #118	PCB	0.001	SRM	1.2	0.001	<MDL	0.064	0.041	<MDL
PCB #138	PCB	0.001	SRM	0.19	<MDL	<MDL	0.011	0.10	<MDL
PCB #153	PCB	0.001	SRM	0.10	<MDL	<MDL	0.0058	0.034	<MDL
miscellaneous									
p,p'-DDT	insecticide	0.01	SRM	7.9	5.1	2.4	4.1	1.9	<MDL
p,p'-DDD	insecticide	0.01	SRM	43	12	1.4	2.4	1.8	<MDL
p,p'-DDE	insecticide	0.01	SRM	19	10	1.5	2.7	2.4	<MDL
a-HCH	insecticide	0.01	SRM	6.8	1.2	0.65	2.7	1.3	<MDL
b-HCH	insecticide	0.01	SRM	21	1.8	1.5	4.1	2.3	<MDL
trans-Chlordane	insecticide	0.01	SRM	0.47	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
cis-Chlordane	insecticide	0.01	SRM	0.27	0.16	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Dibenzofuran	heat-transfer oils/intermediate in organic synthesis	4	Scan	32	15	9.1	28	80	<MDL
Total n-Alkanes									
Total PAHs				4000	27	1500	5500	23	2800000
Total Sterols				1700	11	600	2300	11	640000
Total PCBs				8600	57	5100	12000	67	0
Total miscellaneous				4.9	0.033	0.00	0.23	0.17	0.0081
Total compounds				400	2.7	28	140	160	0
				15000		7200	20000	21000	3400000

MDL: method detection limit
IF: interference in GC-MS chromatogram

れる。試料測定に先立って性能評価標準溶液を測定し、装置条件が一定性能以上であることを確認した¹⁰⁾。土壌試料の抽出法については、土壌および底質を用いた添加回収試験によって、幅広い化学物質に対する良好な回収率と相対標準偏差（RSD）が報告されている^{15,20)}。本調査ではすべての試料の抽出前にサロゲート化合物を添加して回収率を確認しており、回収試験と同程度の回収率（50～200%）と25%以内のRSDが得られている（サロゲートによる濃度補正はしていない）。サロゲート物質および内部標準物質の一覧は、既報の Supplementary data に収録されている¹⁴⁾。加えて前処理工程における汚染を確認するため、3試料ごとにブランク試料を分析した。試料から検出された物質の濃度はブランク試料の平均濃度を差し引くことによって補正した。土壌から検出された物質の濃度は ng g^{-1} 乾重当たりで、使用済みクエンチオイルは ng g^{-1} 油重当たり示した。検出下限値（MDLs）は、AIQS データベース内の機器の検出下限値を用いて、土壌サンプル 2.5 g を 1 μL インジェクション（実質的な注入量の平均値）したときの値を Table 1 にまとめた。ベースラインの乱れによってピークが確認できない場合は、妨害物質（IF）と表記した。

3. 結果と考察

3. 1 汚染の全体像

油汚染地区および対照地区から採取した水田土壌、および使用済みクエンチオイルを対象として AIQS-GC による分析を実施した。結果を Table 1 にまとめた。水田土壌および使用済みクエンチオイルから、*n*-Alkane が 25 種類、PAHs（Native- および Methylated-PAHs を含む）が 29 種類、sterols が 6 種類、PCBs が 6 異性体、その他が 11 種類、合計で 77 種類の化合物が検出された。

水田土壌から検出された化合物の総濃度を比較した（Fig. 3）。水

田土壌の総濃度の範囲は 7,200～21,000 ng g^{-1} （中央値 20,000 ng g^{-1} ）であり、使用済みクエンチオイルの総濃度は 3,400,000 ng g^{-1} （Table 1）であった。水田土壌の総濃度を比較すると、油汚染地区と対照地区の間に明確な差は見られず、むしろ汚染地区の水田土壌（Soil_3）から比較的低い総濃度が検出された。

次に検出された物質群の組成を比較した（Table 1, Fig. 3）。水田土壌から検出された物質の組成は、総 sterols が約 60～70% と優先しており、続いて総 Alkanes が約 20%、総 PAHs が約 10%、PCBs とその他は併せても 5% 以下であった。使用済みクエンチオイルから検出された物質の組成は、Alkanes が約 80%、PAHs が約 20% であり、他の物質は検出されなかった。使用済みクエンチオイルから高濃度の Alkanes と PAHs が検出されたことから、それら物質による水田土壌の汚染が考えられたが、油汚染地区と対照地区の組成に明確な差はみられなかった。ゆえに、総濃度およびそれらの組成からは、使用済みクエンチオイルによる水田土壌の汚染が確認できなかった。より詳細な検討のため、以降に物質ごとの考察を加えた。

3. 2 *n*-Alkanes

使用済みクエンチオイルから高い割合で検出された *n*-Alkanes に着目すると（Table 1）、水田土壌から 29 種類、使用済みクエンチオイルから 11 種類の *n*-Alkanes が検出された。水田土壌の総 *n*-Alkanes 濃度の範囲は 1,200～5,500 ng g^{-1} （中央値 4,000 ng g^{-1} ）であり、使用済みクエンチオイルの総 *n*-Alkanes 濃度は 2,800,000 ng g^{-1} （Table 1）であった。油汚染地区と対照区の水田土壌から検出された総 *n*-Alkanes 濃度を比較すると明確な濃度差はみられず、むしろ油汚染地区の土壌から低い濃度が検出される傾向がみられた（Fig. 4a）。既報において一般的な非汚染地域の水田土壌における *n*-Alkanes 濃度を報告した事例はない。過去に石油由来の汚染があった洞海湾で採取された底質の総 *n*-Alkanes 濃度（1,200～38,000 ng g^{-1} ）²¹⁾ と比較

All compounds detected by AIQS-GC

Fig. 3 Concentration and contribution of chemicals detected by “AIQS-GC” in paddy soils and used quench oil in Saga prefecture, 2019

Fig. 4 Concentration and contribution of alkanes and PAHs detected by “AIQS-GC” in paddy soils and used quench oil in Saga prefecture, 2019

すると、本研究で検出された値は明らかに低い濃度であった。

次に *n*-Alkanes の組成を比較すると、油汚染地区と対照地区の間で明確な組成の違いはみられなかった (Fig. 4a)。また水田土壌では $C_{21}\sim C_{33}$ の *n*-Alkanes が、使用済みクエンチオイルでは $C_{18}\sim C_{20}$ の *n*-Alkanes が優先しており、土壌とオイルでは明確な組成の違いがみられた。加えて、平常時の水田においても、植物由来ワックスや農業機械 (トラクターなど) に使われている機械油などが *n*-Alkanes の発生源として考えられる。これら結果から、水田土壌から検出された *n*-Alkanes には使用済みクエンチオイル由来のものが含まれる可能性はあるものの、主要な成分は油流出事故以前から水田土壌に含まれていたものであると考えられる。

3. 3 PAHs

使用済みクエンチオイルから2番目に高い割合で検出されたPAHs (Native- および Methylated-PAHs を含む) に着目すると、水田土壌から27種類、使用済みクエンチオイルから17種類のPAHsが検出された (Table 1)。水田土壌の総PAHs濃度の範囲は $600\sim 2,400\text{ ng g}^{-1}$ (中央値 $1,700\text{ ng g}^{-1}$) であり、使用済みクエンチオイルの総濃度は $640,000\text{ ng g}^{-1}$ (Table 1) であった。油汚染地区と対照区の水田土壌から検出された総PAHs濃度を比較すると (Fig. 4b)、油汚染地区と対照区の間で明確な濃度差はみられず、むしろ油汚染地区の土壌から低い濃度が検出される傾向がみられた。これら水田土壌から検出されたPAHs濃度を既報と比較しようと試みたが、水田

土壌を対象とした報告はみられなかった。過去に石油汚染があった洞海湾 ($2,400\sim 110,000\text{ ng g}^{-1}$)²¹⁾ で採取された底質中のNative-PAHs濃度と比較すると、本研究で検出された値 ($300\sim 1,200\text{ ng g}^{-1}$) は明らかに低い濃度であった。

次にPAHsの組成を比較すると (Fig. 4b)、総PAHsに対するMethylated-PAHsの割合は、油汚染地区と対照区の間で明確な濃度差はみられなかった。またその割合は、水田土壌では約30~70%と幅があり、使用済みクエンチオイルは約40%であったことから、組成によって油汚染の寄与を判断することはできなかった (Fig. 4b)。そこでそれぞれのPAHs環数組成を比較した。Methylated-PAHsの組成を比較すると、油汚染地区と対照地区の水田土壌の間で差はみられず、また2環の割合は水田土壌が約80%、使用済みクエンチオイルが約20%と明確な違いがみられた (Fig. 4c)。Native-PAHsの組成を比較すると、同様に油汚染地区と対照地区の水田土壌の間で差はみられず、水田土壌は3~5環 (約90%) が、使用済みクエンチオイルは2~3環 (約80%) が主成分であり明確な違いがみられた (Fig. 4d)。農地 (水田) では、平常時においても野焼きや農業機械 (トラクターなど) に使われている機械油などがPAHsの発生源として考えられる。これら結果から水田土壌から検出されたPAHsは、使用済みクエンチオイル由来のものが若干含まれる可能性はあるものの、主要な成分は油流出事故以前から水田土壌に含まれていたものであると考えられる。

3. 4 PCBs

過去の報告では、高知県の鉄工所で PCB を切削油として使用していたことの記述がある²²⁾。そこで本研究では PCBs に着目して解析をすすめたところ、使用済みクエンチオイルから PCBs は検出されなかった (Table 1)。また水田土壌の PCBs 濃度の範囲は <MDL ~ 4.9 ng g⁻¹ (中央値 0.23 ng g⁻¹) であった (Table 1)。土壌から検出された PCBs 濃度を比較したところ、油汚染地区の土壌 (Soil_1) から PCBs (4.9 ng g⁻¹) が検出されているが、一方で同じ油汚染地区の土壌 (Soil_3) は <MDL であった。また対照地区の土壌 (Soil_4 および _5) からも、油汚染地区の土壌と同程度の PCBs が検出された。水田土壌から検出された PCBs 濃度を既報と比較しようと試みたところ、ダイオキシン類 (Co-PCBs) のデータはいくつか報告されているが、その他の PCB 異性体を含む情報は限られていた。その中で秋田県 (0.59~4.4 ng g⁻¹)²³⁾ の水田土壌に関する報告と比較したところ、本研究で検出された水田土壌中 PCBs 濃度は報告の範囲内であった。これら結果は、水田土壌から検出された PCBs は、油流出事故以前から水田土壌に含まれていたものであると考えられる。

3. 5 その他の物質

Sterols は水田土壌からもっとも優先して検出された物質であり (Fig. 3)、植物や下水由来の物質として知られている。また、その他物質としては、DDT とその関連物質、chlordanes, HCHs, dibenzofuran が検出されている (Table 1)。これらは使用済みクエンチオイルからは検出されておらず、また油汚染地区と対照地区の間で明確な差がみられなかった。これら結果から、油流出事故以前から水田土壌に含まれていた物質であると考えられる。

4. まとめ

令和元年 (2019年) 8 月の前線に伴う大雨では、九州北部地方を中心に記録的な大雨が観測され、8 月28日には鉄工所から約 5 万 4,000 リットルの使用済みクエンチオイルが流出する事故 (油流出事故) が発生した。被災地では農地土壌の汚染を防止するための対策として、冠水状態で水に浮いている流出油を吸着シートで回収する作業が進められていた。本研究では冠水状態の油流出事故時における「冠水状態を維持しつつ、水表面付近の油を除去する作業」の有効性の検証を目的とした。分析手法として、緊急時環境調査を想定した迅速スクリーニング法による試料前処理と、自動同定定量システム (AIQS-GC) をもちいた網羅的ターゲット分析法 (CTA) を利用した。試料は、冠水状態の油汚染地区と対照地区の農地 (水田) 土壌試料、および流出油と同等の使用済みクエンチオイル試料を対象とした。本研究の結果から、「冠水状態を維持しつつ、水表面付近の油を除去する作業」が、農地土壌の油汚染を防ぐ対策として有効であることが示唆された。とくに、水田に油が流入した場合は、湛水状態を維持しつつ、油の除去を進めることが有効な汚染対策になると推察される。本成果は、油流出事故時における AIQS をもちいた緊急時環境調査の事例として、また今後も発生すると予想される油流出事故時における土壌汚染防止対策の指針として活用されると期待される。一方で、本報告は災害時における緊急調査であることから試料数が限られ、限定的な調査結果となっている。また早めに水が引いた地区においては、土壌が流出油によって汚染されたことも報道されている⁶⁾。加えて本研究では一般的手法として表層約 5 cm を採取したが、このような油流出事故の場合は土壌の表面に油類が残存していることが想定される。表層と深層と混合することで流出油が希釈され、汚染の定量的評価を見誤る可能性がある。今後も発生することが想定される油流出事故時の対応について、試料採取法

から化学分析まで含めた、緊急時環境調査手法の最適化に関する継続的な検討が望まれる。

謝 辞

本調査は、日本環境化学会災害時調査手法部会の協力を得た。本調査は、国立大学法人佐賀大学一般運営経費および鹿児島大学大学院連合農学研究科一般運営経費、および一部は環境省環境研究総合推進費 (戦略Ⅱ-3) によって実施された。

要 約

令和元年 (2019年) 8 月の前線に伴う大雨 (佐賀豪雨) に伴い、佐賀県内の鉄工所からの油流出事故が発生した。本研究では、冠水状態の油流出事故時における「冠水状態を維持しつつ、水表面付近の油を除去する作業」の有効性の検証を目的とした。分析手法としては緊急時環境調査を想定した迅速スクリーニング法による試料前処理と、網羅的ターゲット分析法 (CTA) である AIQS-GC を利用した。試料は、油汚染地区 3 地点と対照地区 2 地点の水田土壌、および流出油 (使用済みクエンチオイル) を分析対象とした。水田土壌から検出された物質群は、sterols 約 60~70%, Alkanes 約 20%, PAHs 約 10% であった。使用済みクエンチオイルからは Alkanes 約 80%, PAHs 約 20% が検出され、PCBs を含め他の物質は検出されなかった。油汚染地区と対照地区の水田土壌から検出された Alkanes と PAHs の濃度および組成を比較したところ、両者の間に明確な差はみられず、また使用済みクエンチオイルとの類似性も認められなかった。その他の物質についても同様であった。検証の結果、「冠水状態を維持しつつ、水表面付近の油を除去する作業」は有効であることが推察された。

文 献

- 1) 内閣府：令和元年 8 月の前線に伴う大雨に係る被害状況等について、http://www.bousai.go.jp/updates/r18gatuoaame/pdf/r1_8gatuoaame_14.pdf (2019)
- 2) 佐賀新聞：＜佐賀豪雨＞工場の油、8 万リットル流出か、<https://www.saga-s.co.jp/articles/-/419652> (2019年 8 月28日)
- 3) 佐賀新聞：＜佐賀豪雨＞油流出は 5 万4000リットル 佐賀鉄工所調査結果、<https://www.saga-s.co.jp/articles/-/437962> (2019年10月 9 日)
- 4) 出光：ダフニークエンチ GS70、安全データシート (2018)
- 5) 佐賀新聞：＜佐賀豪雨＞油臭さ「もう住めない」住民ため息 大町町・佐賀鉄工所周辺、<https://headlines.yahoo.co.jp/hl?a=20190831-03420697-saga-l41> (2019年 8 月31日)
- 6) 佐賀新聞：＜佐賀豪雨＞大町町の農作物油被害、9 月中にも土壌検査、<https://www.saga-s.co.jp/articles/-/425119> (2019年 9 月10日)
- 7) 佐賀新聞：＜佐賀豪雨＞排水進めすぎると油回収に支障、気をむ行政、<https://headlines.yahoo.co.jp/hl?a=20190831-03420711-saga-l41> (2019年 8 月31日)
- 8) 財団法人日本食品分析センター：緊急時における化学物質調査マニュアル、平成 9 年度環境庁公害調査委託費による報告書、212 (1998)
- 9) 門上希和夫、棚田京子、種田克行、中川勝博：有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフィー／質量分析法データベースの開発、分析化学、53, 581-588 (2004)
- 10) Kadokami, K., Tanada, K., Taneda, K. and Nakagawa, K.: Novel gas

- chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants. *J. Chromatogr. A*, **1089**, 219-226 (2005)
- 11) 陣矢大助, 岩村幸美, 門上希和夫, 宮川治彦, 中川勝博, 近藤友明, 楠田哲也: 半揮発性化学物質多成分同時分析のためのガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計の性能評価物質, *分析化学*, **60**, 965-975 (2011)
 - 12) 川瀬敬三, 門上希和夫: GC/MS 向けターゲットスクリーニングシステムの検討, *分析化学*, **64**, 43-50 (2015)
 - 13) 特許第4953175号: クロマトグラフ/質量分析装置における定量精度向上方法 (平成24年3月23日)
 - 14) Duong, H. T., Kadokami, K., Trinh, H. T., Phan, T. Q., Le, G. T., Nguyen, D. T., Nguyen, T. T. and Nguyen, D. T.: Target screening analysis of 970 semi-volatile organic compounds adsorbed on atmospheric particulate matter in Hanoi, Vietnam. *Chemosphere*, **219**, 784-795 (2019)
 - 15) 宮脇 崇, 古閑 彩, 中島大介, 門上希和夫: 緊急時環境調査を想定した土壌および底質中有機汚染物質の迅速スクリーニング法の開発, 第26回環境化学討論会 (2017)
 - 16) Matsuo, Y., Miyawaki, T., Kadokami, K., Nakai, K., Tatsuta, N., Nakata, H., Matsumura, T., Nagasaka, H., Nakamura, M., Sato, K., Tobo, K.-i., Kakimoto, R., Someya, T. and Ueno, D.: Development of a novel scheme for rapid screening for environmental micropollutants in emergency situations (REPE) and its application for comprehensive analysis of tsunami sediments deposited by the great east Japan earthquake. *Chemosphere*, **224**, 39-47 (2019)
 - 17) 小屋野柊佑, 上野大介, 宮脇 崇, 門上希和夫, 梶原夏子, 佐藤克久, 東房健一, 阿草哲郎, 細野高啓, 中田晴彦: AIQS ターゲットスクリーニング法を用いた熊本震災ガレキ仮置き場の木材処理剤による汚染実態の把握, 第26回環境化学討論会講演要旨集 (2017)
 - 18) 大曲 遼: 事故・災害時における緊急環境調査に向けて, 第28回環境化学討論会自由集会の報告, *環境化学*, **29**, 145 (2019)
 - 19) 中島大介, 鈴木 剛, 中山祥嗣, 白石不二雄, 新田裕史, 小山陽介, 柳下真由子, 宮脇 崇, 中島寛則, 木村淳子, 門上希和夫: 自動同定定量システム (AIQS) を活用した災害時の環境モニタリング〜東日本大震災での活用と技術的展開〜, *環境化学*, **29**, 129-137 (2019)
 - 20) Miyawaki, T., Tobiishi, K., Takenaka, S. and Kadokami, K.: A rapid method, combining microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry with a database, for determining organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments. *Soil Sediment Contam.*, **27**, 31-45 (2018)
 - 21) Kadokami, K., Li, X., Pan, S., Ueda, N., Hamada, K., Jinya, D. and Iwamura, T.: Screening analysis of hundreds of sediment pollutants and evaluation of their effects on benthic organisms in Dokai Bay, Japan. *Chemosphere*, **90**, 721-728 (2013)
 - 22) 金沢 純: 公害と分析化学に関するパネル討論会, *分析化学*, **22**, 485-495 (1973)
 - 23) 小林 淳, 酒井美月, 梶原秀夫, 高橋敬雄: 水田土壌における残留性有機汚染物質 (POPs) の長期的消長—秋田県米代川流域を例として, *環境化学*, **18**, 81-93 (2008)