

<報 文>

沖縄県における河川水白濁に関する事例研究\*

城間一哲\*\*・友寄喜貴\*\*

キーワード ①白濁事例 ②塗料 ③テキサノール(TX) ④テキサノールイソブチレート(TXIB) ⑤チタン

要 旨

当研究所では、河川や海域等の公共用水域において水質汚濁事例が発生した際、必要に応じ化学分析を行い原因物質の特定に努めている。2021-2022年度に起きた2件の白濁事例について調査したところ、両事例ともに水性エマルジョン塗料の造膜助剤成分であるテキサノール(2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート:TX)およびテキサノールイソブチレート(2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート:TXIB)が検出された。よって、白濁の原因は水性エマルジョン塗料によるものだと特定した。またSEM/EDSを用いて試料中のチタンの有無を確認したところ、事例1では検出されたが、事例2では検出されなかった。白色顔料成分のチタンを含まない塗料による白濁事例もあることに留意する必要がある。

1. はじめに

当県では度々、水質汚濁事例が発生している。その中で最も多い事例は魚類へい死である。1993-2020年の過去28年間で384件の魚類へい死事例が確認された。その内訳は、農薬類による「急性中毒」が81件(21.1%)、溶存酸素(DO)低下等による「呼吸障害」が64件(16.7%)、「その他」が25件(6.5%)および「不明」が214件(55.7%)となっている。「不明」の割合を減らし原因を特定することが求められている。白濁事例は魚類へい死事例の「不明」の要因の一つとして挙げられる。「不明」の中には河川水の白濁を伴う事例も散見されるが、白濁の原因が掴めていないのが現状である。白濁事例の主な要因について文献を調査すると、肥料<sup>1)</sup>、塗料<sup>1,2)</sup>、乳製品<sup>3)</sup>および石灰硫黄合剤<sup>4)</sup>等が挙げられ様々である。今回、基礎データの蓄積と調査方法の確立を目的に2021-2022年度に起きた2件の白濁事例について調査したのでその結果について報告する。

2. 測定方法

2.1 装置

2件の白濁事例で採取した試料について事前に誘導結合プラズマ質量分析(ICP/MS)法による重金属類およびイオンクロマトグラフ法によるイオン類を測定した結果、

基準値等を超過する項目が確認されなかった。そのため、横浜市<sup>1)</sup>を参考にガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)法および走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光(SEM/EDS)法で測定することとした。白濁事例において塗料が原因とされる割合が多く、その構成成分である顔料、樹脂、添加剤および溶剤等<sup>5)</sup>を測定するためである。GC/MS法により水性塗料に含まれているテキサノールが、SEM/EDS法により白色顔料に含まれているチタンが検出された事例が報告されている<sup>1)</sup>。

GC/MS法ではGC部は島津製作所製GC-2010、MS部は島津製作所製GC/MS-QP2010 Plusを用いてSCAN測定した。SCAN測定のライブラリはNIST05(database 163198 compounds)、NIST05S(database 27627 compounds)、NIST27(database 27750 compounds)およびNIST147(database 147198 compounds)を用いた。カラムはAgilent Technologies製DB-5MS(内径0.25mm、膜厚0.25μm、長さ30m)を用いた。

SEM/EDS法では卓上電子顕微鏡は株式会社日立ハイテククロジーズ製Miniscope TM3030、エネルギー分散型X線分析装置はブルカー製BRUKER AXS QUANTAX70を用いた。前処理のろ過操作におけるシリンジフィルターはMdi Membrane Technologies製Polypropylene Syringe Filters Type-SYPPを用いた。

\*Case Studies on White Turbidity of River Waters in Okinawa Prefecture

\*\*Ittetsu SHIROMA, Nobutaka TOMOYOSE, (沖縄県衛生環境研究所) Okinawa Prefectural Institute of Health and Environment

## 2.2 試薬

塩化ナトリウム、ジクロロメタン、無水硫酸ナトリウムおよびヘキサンはいずれも富士フィルム和光純薬工業製残留農薬・PCB試験用を用いた。テキサノール(2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート;以下「TX」という)およびテキサノールイソブチレート(2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート;以下「TXIB」という)は東京化成工業製を用いた。

## 2.3 各事例の概要

各事例の現場写真および試料写真を図1に示した。事例1は、2021年10月にA市で発生した。近隣住民から通報を受けたA市役所職員が白濁水試料を採取し保健所職員に提供され当研究所へ持ち込まれた。死魚発生はないが、現場では度々白濁水が流れているとの情報があった。特定施設台帳より現場付近では特定施設は確認されなかった。この時点では近隣での塗料使用等の情報はなく、原因は不明であった。事例2は、2023年2月にB市で発生した。近隣住民から通報を受けたB市役所職員と保健所職員が同行し現場を確認した。白濁を辿ると新築住宅の塗装工事を行っている現場が確認され、業者による刷毛の洗浄が原因であった。現場には汚染源となったアクリル樹脂系エマルジョン水性塗料(黒色)も確認された。事例1に類似した河川白濁状況であったため白濁水試料を採取し調査した。

両試料とも油臭や石けん臭は確認されなかった。振り



図1 各事例の現場写真および試料写真

混ぜると泡立ちが確認されたため、陰イオン界面活性剤のバックテストを実施したが、0.05-0.1ppm程度と低濃度であった。ろ過した結果、ろ液も白濁していた。また、ジクロロメタンによる液液抽出の際、水層に均一に溶けていた白濁が消え水層とジクロロメタン層の間にエマルジョンが形成された。

## 2.4 前処理

GC/MS法では試料100mLに塩化ナトリウム5g、ジクロロメタン20mLを加え10分間振とうした。静置後、ジクロロメタン層を分取し、残った水層にジクロロメタン20mLを加え再度、10分間振とうした。静置後、分液したジクロロメタン層を先のジクロロメタン層と合わせ無水硫酸ナトリウムで脱水、ガラス製脱脂綿でろ過した。ろ過した試料をロータリーエバポレーターで1mL程度まで濃縮した。試料をスピッツ管に移した後、ナスフラスコをヘキサンで洗い込みし先の試料と合わせた。清純な窒素ガス気流下で1mLまで濃縮し、GC/MS測定用試料とした。

SEM/EDS法では試料10mL程度をシリンジフィルター(0.2 $\mu$ m)でろ過後、フィルターを解体し自然乾燥させSEM/EDS測定用試料とした。

## 2.5 測定条件

GC/MS法では、GC部のカラム昇温条件は50 $^{\circ}$ C(1min)→25 $^{\circ}$ C/min→125 $^{\circ}$ C(0min)→10 $^{\circ}$ C/min→300 $^{\circ}$ C(11.5min)、気化室温度は260 $^{\circ}$ C、注入量は2 $\mu$ L、イオン化エネルギーは70eV、キャリアガスはヘリウムおよび線速度は35cm/sで設定した。MS部のイオン化方法はEI、イオン源温度は200 $^{\circ}$ Cおよびインターフェイス温度は280 $^{\circ}$ Cで設定した。

SEM/EDS法では、加速電圧は15kVで設定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 GC/MS

事例1、事例2、ブランク試料(ヘキサン)、TXおよびTXIBの混合液のそれぞれについてGC/MSによるSCAN測定した結果を図2、各ピークの物質名、類似度等をまとめた結果を表1に示した。検出された上位ピークを保持時間(RT)が短い順に番号を振り分けた。

ピーク番号⑥、⑦、⑩、⑫および⑭は、事例1、2共通で確認された。ピーク番号⑥、⑦および⑩はNISTライブラリによるシミュラリティ検索で上位候補の物質が図3のとおり「プロピオン酸エステル」および「ペンタン酸エステル」であった。検索候補に挙げられた物質の分子式「C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>」「C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>」および「塗料」等のキーワードを基に総合的に検討したところ、ピーク番号⑥、⑦はTX、ピーク番号⑩はTXIBの可能性があると考えられた。TXおよびTXIBは、アクリル樹脂系エマルジョン水性塗料の

造膜助剤として用いられ、溶剤系塗料に比べ乾きの遅い水性塗料のたれ防止を目的に配合されている<sup>6)</sup>。そこで、各々の標準品を購入し調製した混合液をSCAN測定したところ、図2よりTXの複数のピークとTXIBのピークが白濁試料のRTと一致した。また、図4のマススペクトルも一致したことからピーク番号⑥、⑦および⑩はTXおよび

TXIBと同定した。以上より、事例1は事例2と同様にアクリル樹脂系エマルジョン水性塗料による白濁だと特定した。なお、TXおよびTXIBはNISTライブラリによるシミュラリティ検索では、それぞれの候補物質として提示されなかったため、他の情報と合わせて総合的に判断することが必要である。

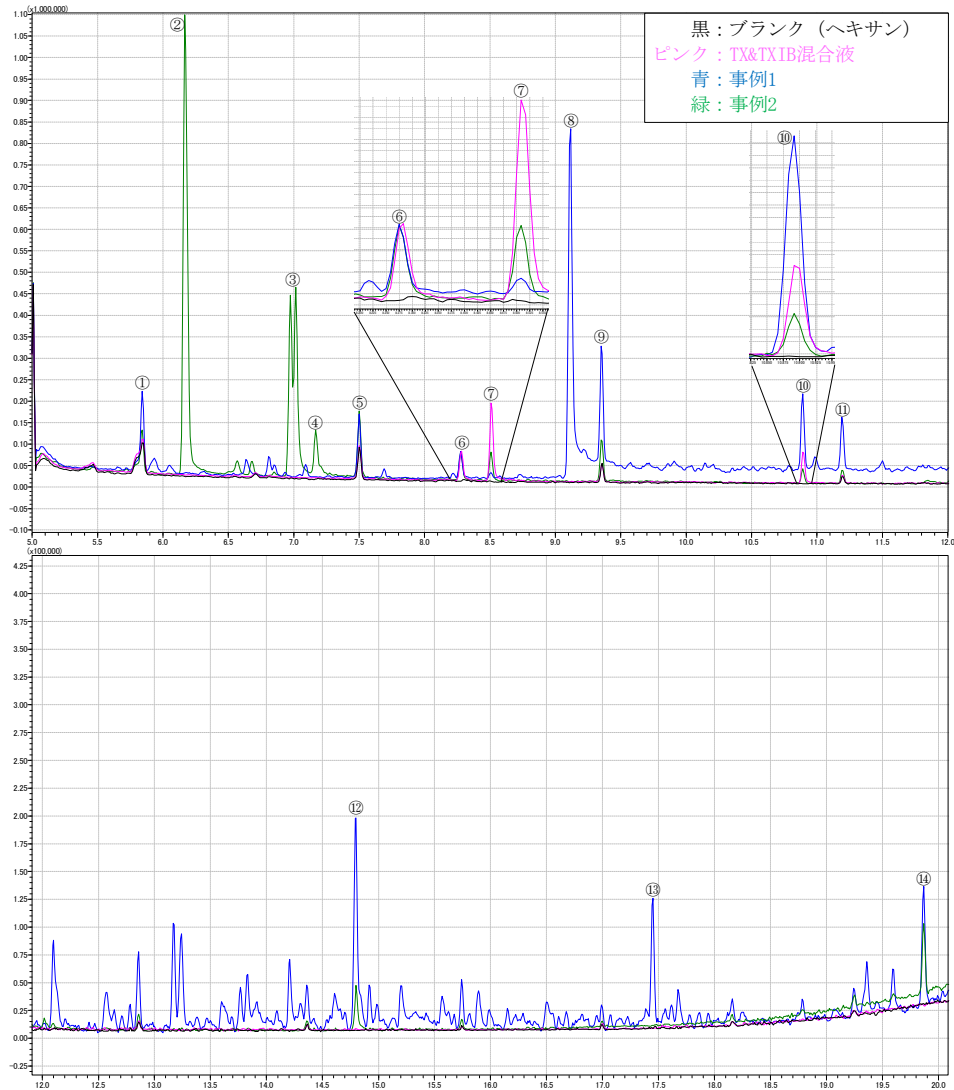


図2 GC/MS法によりSCAN測定したクロマトグラム

表1 各ピークの物質名、分子式、類似度、RTおよび用途

番号	物質名	分子式	類似度	RT	用途
①	デカメチルシクロペンタシロキサン	$C_{10}H_{30}O_5Si_5$	91	5.83	樹脂
②	2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール(略号:TMPD)	$C_8H_{18}O_2$	96	6.15	可塑性, 溶剤
③	2-(2-ヒドロキシプロポキシ)-1-プロパノール	$C_6H_{14}O_3$	91	6.96	樹脂, 溶剤
④	イソプロピルグリシジルエーテル(別名:1,2-エポキシ-3-イソプロポキシプロパン)	$C_6H_{12}O_2$	84	7.00	エポキシ樹脂希釈剤
⑤	ドデカメチルシクロヘキサシロキサン	$C_{12}H_{36}O_6Si_6$	82	7.15	樹脂
⑥	2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール-3-モノイソブチレート(別名:テキサノール(TX))	$C_{12}H_{24}O_3$	-	8.26	造膜助剤
⑦	2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール-1-モノイソブチレート(別名:テキサノール(TX))	$C_{12}H_{24}O_3$	-	8.50	造膜助剤
⑧	シクロヘキシルアミン	$C_6H_{13}N$	97	9.10	染料, 顔料
⑨	テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン	$C_{14}H_{42}O_7Si_7$	79	9.34	樹脂
⑩	2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレート(別名:テキサノールイソブチレート(TXIB))	$C_{16}H_{30}O_4$	-	10.88	造膜助剤
⑪	ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン	$C_{16}H_{48}O_8Si_8$	90	11.18	樹脂
⑫	フタル酸ジブチル(略号:DBP)	$C_{16}H_{22}O_4$	96	14.78	可塑性
⑬	クエン酸アセチルトリブチル(略号:ATBC)	$C_{20}H_{34}O_8$	93	17.44	可塑性
⑭	フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)(略号:DOP(DEHP))	$C_{24}H_{38}O_4$	93	19.85	可塑性

ピーク番号⑫および⑭は、フタル酸エステル可塑剤だと推定された。ピーク番号⑫の最も類似度の高い物質はフタル酸ジブチル（略号：DBP）であり、可塑剤として接着剤、塗料に用いられている<sup>7)</sup>。ピーク番号⑭の最も類似度の高い物質はフタル酸ビス（2-エチルヘキシル）（略号：DOP (DEHP)）であり、可塑剤として汎用的に用いられている<sup>7)</sup>。可塑剤は塗料の塗膜形成を助ける目的や柔軟性を向上させるために用いられている<sup>7)</sup>。これらの物質が検出されたことも塗料による白濁と推定する要因となった。

ピーク番号⑧および③は、事例1のみに検出された。事例1の中で最大強度であるピーク番号⑧の最も類似度の高い物質はシクロヘキシルアミンであった。同物質は染色助剤、染料、顔料および界面活性剤等に用いられている<sup>8)</sup>。ピーク番号③の最も類似度の高い物質はクエン酸アセチルトリブチル（略号：ATBC）であった。同物質はクエン酸エステル可塑剤であり、ビニル樹脂、ゴム、セルロース系樹脂の香味剤および可塑剤に用いられている<sup>9)</sup>。以上より、これらの物質は塗料と関連する用途であるため検出されたと推定された。

ヒト	類似度	登録	ピーク番号⑥	化合物名	分子量	分子式
1	92	<input checked="" type="checkbox"/>		Propanoic acid, 2-methyl-, 2,2-dimethyl-1-(2-hydroxy-1-methylethyl)propyl ester \$\$\$ 2,2-Dimethyl-1-(2-h	216	C12H24O3
2	92	<input type="checkbox"/>		Propanoic acid, 2-methyl-, 2,2-dimethyl-1-(2-hydroxy-1-methylethyl)propyl ester \$\$\$ 2,2-Dimethyl-1-(2-h	216	C12H24O3
3	87	<input type="checkbox"/>		2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate \$\$\$ Propanoic acid, 2-methyl-, 2,2-dimethyl-1-(1-methylethyl	286	C16H30O4
4	87	<input type="checkbox"/>		2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate \$\$\$ Propanoic acid, 2-methyl-, 2,2-dimethyl-1-(1-methylethyl	286	C16H30O4
5	84	<input type="checkbox"/>		Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester \$\$\$ 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl ester	216	C12H24O3

ヒト	類似度	登録	ピーク番号⑦	化合物名	分子量	分子式
1	94	<input checked="" type="checkbox"/>		Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester \$\$\$ 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl ester	216	C12H24O3
2	94	<input type="checkbox"/>		Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester \$\$\$ 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl ester	216	C12H24O3
3	91	<input type="checkbox"/>		Propanoic acid, 2-methyl-, 2-ethyl-3-hydroxyhexyl ester \$\$\$ 2-Ethyl-3-hydroxyhexyl 2-methylpropanoate	216	C12H24O3
4	91	<input type="checkbox"/>		Propanoic acid, 2-methyl-, 2-ethyl-3-hydroxyhexyl ester \$\$\$ 2-Ethyl-3-hydroxyhexyl 2-methylpropanoate	216	C12H24O3
5	89	<input type="checkbox"/>		Propanoic acid, 2-methyl-, 2-ethyl-3-hydroxyhexyl ester \$\$\$ 2-Ethyl-3-hydroxyhexyl 2-methylpropanoate	216	C12H24O3

ヒト	類似度	登録	ピーク番号⑩	化合物名	分子量	分子式
1	94	<input checked="" type="checkbox"/>		Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester \$\$\$ 1-[2-(isobutyryloxy)-	286	C16H30O4
2	94	<input type="checkbox"/>		Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester \$\$\$ 1-[2-(isobutyryloxy)-	286	C16H30O4
3	93	<input type="checkbox"/>		Pentanoic acid, 2,2,4-trimethyl-3-carboxyisopropyl, isobutyl ester	286	C16H30O4
4	93	<input type="checkbox"/>		Pentanoic acid, 2,2,4-trimethyl-3-carboxyisopropyl, isobutyl ester \$\$\$ 1-Isobutyl 4-isopropyl 3-isopropyl-2,	286	C16H30O4
5	90	<input type="checkbox"/>		2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate \$\$\$ Propanoic acid, 2-methyl-, 2,2-dimethyl-1-(1-methylethyl	286	C16H30O4

図3 ピーク番号⑥, ⑦および⑩のシミュラリティ検索結果

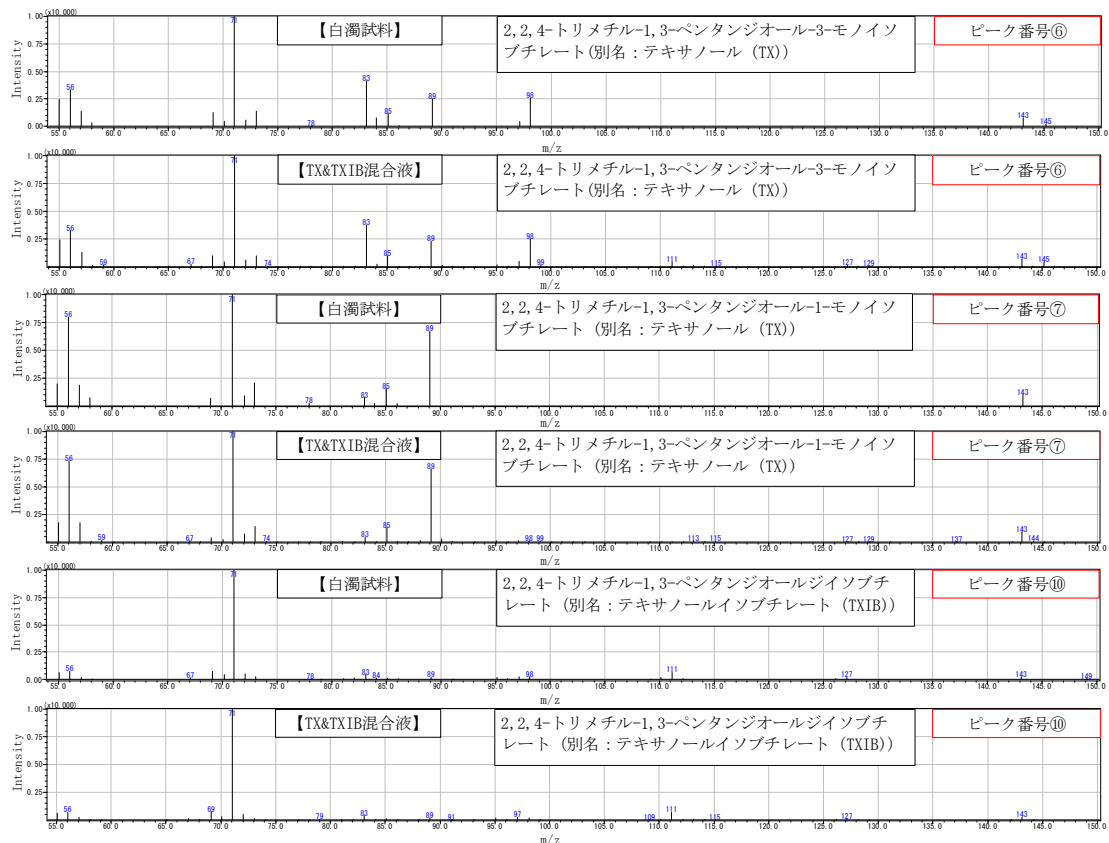


図4 ピーク番号⑥, ⑦および⑩の白濁試料およびTX&TXIB混合液のマススペクトル

ピーク番号②, ③および④は, 事例2のみに検出された。事例2の中で最大強度であるピーク番号②の最も類似度の高い物質は, 2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール (略号: TMPD) であった。同物質は可塑剤原料, インキ用溶剤等で用いられている<sup>10)</sup>。ピーク番号③の最も類似度の高い物質は, 2-(2-ヒドロキシプロポキシ)-1-プロパノールであった。同物質はポリエステル樹脂の中間原料, 印刷インキ溶剤等で用いられている<sup>11)</sup>。ピーク番号④の最も類似度の高い物質は, イソプロピルグリシジルエーテル (別名: 1, 2-エポキシ-3-イソプロポキシプロパン) であった。同物質はエポキシ樹脂の反応性希釈剤で用いられている<sup>12)</sup>。以上より, これらの物質も塗料と関連する用途であるため検出されたと推定された。

ピーク番号①, ⑤, ⑨および⑩は, ブランク試料をはじめ全ての試料で検出された。ピーク番号①, ⑤, ⑨および⑩の最も類似度の高い物質は, デカメチルシクロペンタシロキサン, ドデカメチルシクロヘキサシロキサン, テトラデカメチルシクロヘプタシロキサンおよびヘキサデカメチルシクロオクタシロキサンの環状シロキサンであった。ブランク試料でも検出されたため, カラムおよびセプトラム等の装置由来の影響が考えられた。しかしながら, 白濁試料の環状シロキサンのピークがブランク試料より高いことや福岡市による市販塗料のVOC量調査<sup>2)</sup>において環状シロキサンが検出されている塗料が複数確認されていることから, 白濁試料に含まれていた可能性もあると考えられた。現時点では装置由来か白濁試料由来かあるいはその両方によるものなのか判別はつかないので今後の課題である。

### 3. 2 SEM/EDS

上述したGC/MS法の結果より白濁の原因が塗料であることがわかったため, 白色顔料の主成分である二酸化チタン (IV)<sup>13)</sup> を測定することとした。二酸化チタン (IV) は, 硝酸には不動態を形成しほとんど溶けない<sup>14)</sup> とされている。実際に, 白濁試料を硝酸加熱分解しICP/MS法による定量測定を試みたが, チタンは不検出 (定量下限値未満) であった。そのため, 横浜市<sup>1)</sup> を参考に試料水をシリンジフィルターろ過し, そのフィルター上の残渣物 (粒子) をSEM/EDS法による元素分析をした。その結果は図5に示すとおり, チタンは事例1では5000倍拡大で48%, 100倍拡大で12%であった。一方で, 事例2では2000倍, 500倍拡大してもチタンは検出されなかった。事例2の現場で確認された塗料は黒色であり, 当該製品の安全データシート (SDS) には白色顔料の二酸化チタン (IV) は含まれておらず, 黒色顔料のカーボンブラック<sup>13)</sup> が含まれていることが確認された。エマルジョン塗料を水で薄めると, 樹脂が分散し, その分散した樹脂 (粒子) が光を散乱す

るため白濁して見える<sup>15)</sup>。そのため, 事例1はエマルジョン粒子と白色顔料の双方による白濁だと推定された。事例2は塗料中の黒色顔料よりもエマルジョン粒子の方が際立って見えたことによる白濁だと推定された。以上の結果より, 塗料による白濁事例であっても必ずしもチタンが含まれているとは限らないことに留意する必要がある。その他の元素は炭素 (C), 酸素 (O), カルシウム (Ca), 鉄 (Fe) およびケイ素 (Si) 等が検出された。

### 4. まとめ

2021-2022年度に起きた2件の白濁事例について調査したところ, 両事例ともに水性エマルジョン塗料の造膜助剤成分であるTXおよびTXIBが検出された。よって, 白濁の原因は水性エマルジョン塗料によるものと特定した。またSEM/EDSを用いて試料中のチタンの有無を確認したところ, 事例1では検出されたが, 事例2では検出されなかった。白色顔料成分のチタンを含まない塗料による白濁事例もあることに留意する必要がある。

### 5. 謝辞

本研究の試料採取においてご協力を賜った中部保健所の藤崎菜津子氏, 機器借用においてご協力を賜った工業技術センターの中村英二朗氏, 白濁事例において助言を賜った横浜市環境科学研究所の猪俣好美氏に謝意を表します (各氏の所属は令和5年3月時点)。

### 6. 引用文献

- 1) 小森陽昇, 吉澤真人, 酒井学, 上石英文: 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, 2018
- 2) 水落敏朗, 木下誠, 東郷孝俊: 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, 2007
- 3) 多田哲子, 北野隆一, 武田真由美, 中居千和, 木南敬之: 京都府内の小河川で発生した白濁水質事故の原因について. 京都府保環研年報, **63**, 35-39, 2018
- 4) 浦山豊弘, 吉岡敏行, 藤田和男, 山本浩司: 事故時等緊急時の化学物質の分析技術の開発に関する研究-河川等の白濁事象の原因調査-. 岡山県環境保健センター年報, **42**, 23-26, 2018
- 5) 独立行政法人製品評価技術基盤機構化学物質管理センター: 身の回りの製品に含まれる化学物質シリーズ 家庭用塗料改訂第七版. pp. 16-17, 東京, 2019
- 6) 斎藤育江, 大貫文, 戸高恵美子, 中岡宏子, 森千里, 保坂三継, 小縣昭夫: 近年の室内空気汚染問題について: 未規制物質による健康リスク. 日本リスク研究学会誌, **21** (2), 91-100, 2011

- 7) 可塑剤工業会：暮らしの中の可塑剤 フタル酸エステルの性質と働き. pp. 5-8, 東京, 2004
- 8) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：NITE化学物質総合情報提供システム (NITE-CHRIP), [https://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip\\_search/dt/html/GI\\_10\\_001/GI\\_10\\_001\\_108-91-8.html](https://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip_search/dt/html/GI_10_001/GI_10_001_108-91-8.html) (2023. 4. 11アクセス)
- 9) アメリカ国立衛生研究所 (NIH)：化学分子データ (PubChem), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetyl-tributyl-citrate#section=Uses> (2023. 4. 11アクセス)
- 10) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：NITE化学物質総合情報提供システム (NITE-CHRIP), [https://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip\\_search/dt/html/GI\\_10\\_001/GI\\_10\\_001\\_144-19-4.html](https://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip_search/dt/html/GI_10_001/GI_10_001_144-19-4.html) (2023. 4. 11アクセス)
- 11) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：NITE化学物質総合情報提供システム (NITE-CHRIP), [https://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip\\_search/dt/html/GI\\_10\\_001/GI\\_10\\_001\\_106-62-7.html](https://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip_search/dt/html/GI_10_001/GI_10_001_106-62-7.html) (2023. 4. 11アクセス)
- 12) アメリカ国立衛生研究所 (NIH)：化学分子データ (PubChem), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Isopropyl-glycidyl-ether> (2023. 4. 11アクセス)
- 13) 鈴木福二, 田中宗男：無機顔料-I. 無彩色顔料. 色材協会誌, **55(6)**, 413-428, 1982
- 14) 松本健：解説 難分解性物質の分解法. ぶんせき, **2**, 60-66, 2002
- 15) 武井昇：塗料概論. 色材協会誌, **83(8)**, 346-354, 2010

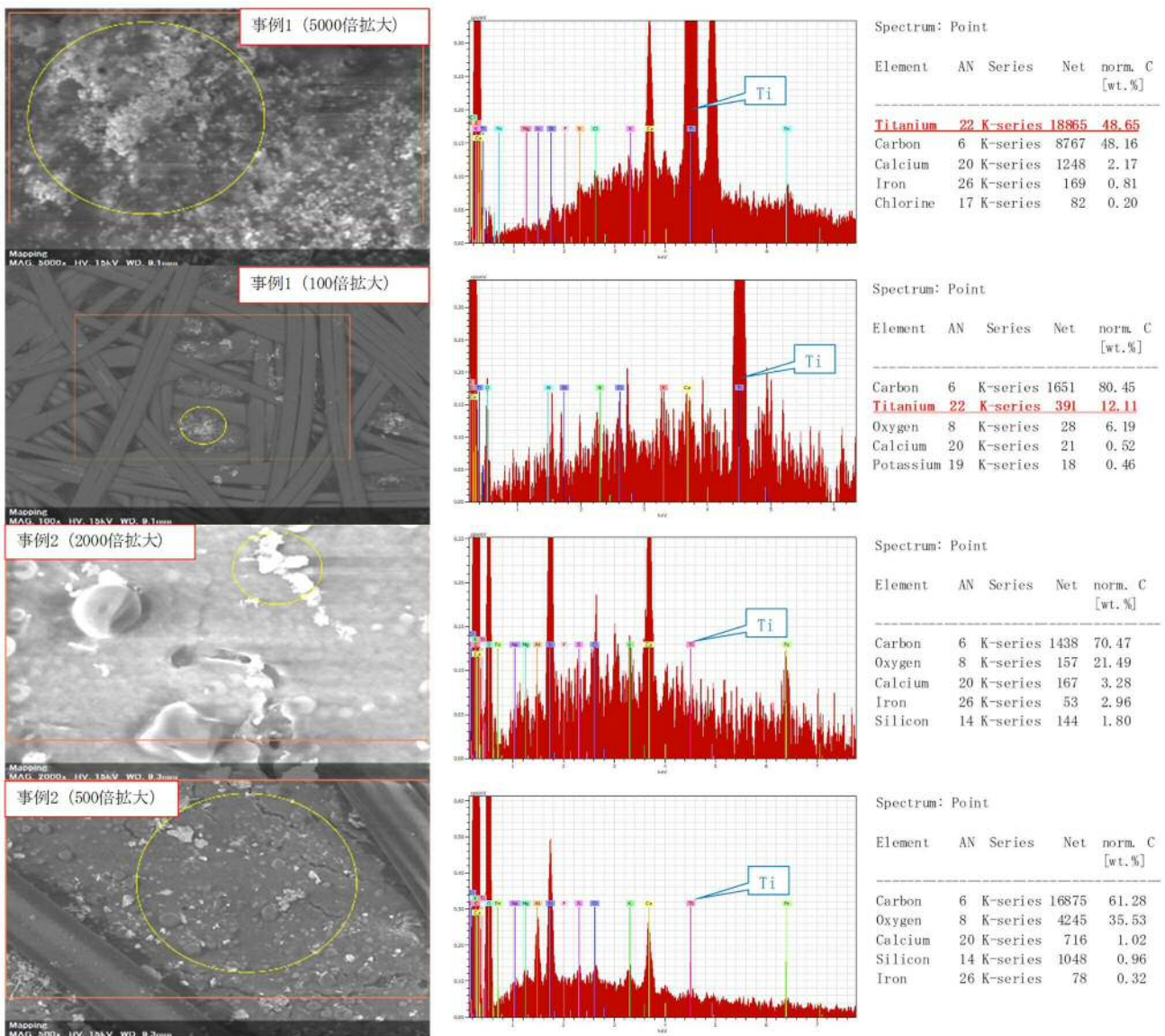


図5 SEM/EDS法による白濁試料のチタン粒子検出結果