

〔資料〕

石川県の海岸に漂着したポリタンクの液体内容物の分析結果

石川県保健環境センター 環境科学部 野口 邦雅・岡田 真規子・川畑 陵介
山岸 喜信・柿本 均

〔和文要旨〕

石川県の海岸に漂着したポリタンクの液体内容物について、強酸性を示すもの1件、弱酸性を示すもの1件、弱アルカリ性を示すもの1件、強アルカリ性を示すもの2件を対象に、イオンクロマトグラフ法によるイオン成分の分析を実施し、原因物質の特定を試みた。

強酸性を示した液体内容物の原因物質は硫酸であると考えられた。弱酸性を示した液体内容物の原因物質は塩酸または硫酸と考えられるが、どちらかの特定までには至らなかった。弱アルカリ性を示した液体内容物の原因物質は特定できなかった。強アルカリ性を示した液体内容物の原因物質は水酸化ナトリウムであると考えられた。

キーワード：漂着ポリタンク, pH, イオンクロマトグラフ法

1 はじめに

近年、冬季において日本海沿岸を中心に大量の廃ポリタンクが漂着しており(以下「漂着ポリタンク」という)、本県においても、多くの漂着ポリタンクが確認されている¹⁾。特に、平成22年度において本県では1,918個(19道府県の合計で13,327個)、平成23年度において685個(17道府県の合計で9,723個)もの漂着ポリタンクが確認されている²⁾。本県は能登半島が日本海に突き出た地形をしており、また、海岸延長は約584kmと長いことから³⁾、漂流物が漂着しやすいものと考えられる。

漂着ポリタンクの内容物には、強酸性や強アルカリ性の液体のものも確認されており¹⁾、各自治体が住民等に対し「発見した場合は手を触れない」等の注意を促している。

平成29年2月中旬から日本海側の海岸に廃ポリタンクが漂着する事例が相次ぎ、本県においても3月10日までに1,269個の漂着ポリタンクが本県の自治体によって回収された。そのうち韓国語表記のものが約6割、表

記不明なものが約4割であり、内容物が有るものは51個(全体の4%)であった。内容物が有るものの一部には過酸化水素(H₂O₂)と記載されているものがあったが、簡易検査の結果、過酸化水素は検出されなかった。表記があるものでも内容物とはかならずしも一致しないことが報告されている⁴⁾。さらに、漂着ポリタンクの液体内容物についてpH試験紙または可搬型pH計によるpHの簡易検査を実施したところ、その一部に酸性またはアルカリ性を示す液体内容物が確認されたことから、今回、イオンクロマトグラフ法によるイオン成分の分析を実施し、酸性またはアルカリ性を示す原因物質の特定を試みた。

2 試験方法

2.1 試料

漂着ポリタンクの液体内容物について、pH試験紙または可搬型pH計によるpHの簡易検査を行い、pHが2未満(強酸性)を示したもの1件(試料1)、2以上5未満(弱酸性)を示したもの1件(試料2)、9以上

Analysis of the Liquid Contents in the Plastic Containers which Drifted ashore in a Coast in ISHIKAWA Prefecture. by NOGUCHI Kunimasa, OKADA Makiko, KAWABATA Ryosuke, YAMAGISHI Yoshinobu and KAKIMOTO Hitoshi (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Plastic Containers Drifted ashore, Potential of Hydrogen, Ion Chromatography

12.5未満(弱アルカリ性)を示したものの1件(試料3)、12.5以上(強アルカリ性)を示したものの2件(試料4及び試料5)、合計5件を測定試料とした(表1)。

表1 試料の状況

	簡易検査によるpH	液性
試料1	2未満	強酸性
試料2	2以上 5未満	弱酸性
試料3	9以上 12.5未満	弱アルカリ性
試料4	12.5以上	強アルカリ性
試料5	〃	〃

2・2 測定項目

測定項目はpH、電気伝導率、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ふっ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン及び硫酸イオンの10項目とした。

測定は日本工業規格K 0102(工場排水試験方法)に準じて実施した。

2・3 前処理

イオン成分の測定については、試料を0.2 μ mのメンブランフィルターでろ過し、超純水(Milli-Q水)で10~10,000倍に希釈した。

2・4 測定機器及び測定条件

(1) pH計

pH計は、指示部が株式会社堀場製作所製のpH/ION METER F-24、検出部が同社製のLAQUA MODEL6367(型式承認番号第S004号)のものを使用した。

(2) 電気伝導率計

電気伝導率計は、指示部が株式会社堀場製作所製のLAQUA DS-51、指示部が同社製のLAQUA MODEL 3552-10D(セル定数100 m^{-1})のものを使用した。

(3) イオンクロマトグラフ

イオンクロマトグラフは株式会社島津製作所製Prominenceを使用した。陽イオンと陰イオンを同時に測定することが可能であり、陽イオンの測定はノンサプ

レッサ方式、陰イオンの測定はサプレッサ方式である。検出器は電気伝導度検出器(CDD-10Avp)を使用した。陽イオン用カラムは株式会社島津製作所製Sim-Pack IC-C4、陰イオン用カラムは同社製Shim-Pack IC-SA2である。その他の測定条件は、陽イオン移動相が12mmol/L炭酸水素ナトリウム/0.6mmol/L炭酸ナトリウム水溶液、陰イオン移動相が3.0mmol/Lシュウ酸水溶液、流速が各移動相とも1mL/min、試料注入量が1.6mL、カラムオープン温度が40 $^{\circ}$ Cである。

3 結果と考察

3・1 分析結果

漂着ポリタンクの内容物の分析結果を表2に示す。

pHについては、試料1で1より小さい値を示した。その他の試料では区分したpHの範囲内であった。

電気伝導率については、試料1で測定範囲(最大19.9 S/m)を超えていた。試料4では7,190mS/m、次いで試料2で3,450mS/m、試料5で1,560mS/mと高い値を示した。試料3では104mS/mと他の試料より低かった。

試料1のイオン成分については、硫酸イオン濃度が133,000mg/Lと高いことから、試料1の強酸性を示す原因物質は硫酸と考えられる。これまでに強酸性の原因物質として塩酸が報告されている事例が多かったが¹⁾⁵⁾、今回の事例から硫酸である場合もあることを示している。次いで塩化物イオン、ナトリウムイオンの濃度が高いことから、海水が混合していると考えられた。

試料2のイオン成分については、塩化物イオン、ナトリウムイオン、硫酸イオンが主要なイオンであった。試料2の弱酸性を示す原因物質は塩酸か硫酸、またはその両方と考えられる。また、試料1と同様海水が混合していると考えられた。

試料3のイオン成分については、試料1、2と比較して塩化物イオン、ナトリウムイオンの濃度が低かった。試料3は海水が多少混合していると考えられ、弱アルカ

表2 漂着ポリタンクの液体内容物の分析結果

		試料1 (強酸性)	試料2 (弱酸性)	試料3 (弱アルカリ性)	試料4 (強アルカリ性)	試料5 (強アルカリ性)
pH		<1.0	2.3	10.2	13.8	13.3
電気伝導率 (mS/m)		>19,900	3,450	104	7,190	1,560
イ オ ン 成 分	ナトリウムイオン (mg/L)	9,780	8,120	210	12,400	3,100
	カリウムイオン (mg/L)	425	265	13.0	<0.5	<0.5
	マグネシウムイオン (mg/L)	1,060	978	12.6	<0.5	<0.5
	カルシウムイオン (mg/L)	-	324	25.5	<0.5	<0.5
	ふっ化物イオン (mg/L)	-	2.0	0.9	<0.5	0.9
	塩化物イオン (mg/L)	15,800	15,300	343	12.2	192
	臭化物イオン (mg/L)	-	60.2	0.8	<0.5	0.9
	硫酸イオン (mg/L)	133,000	2,300	68.8	788	729

備考) 試料1の溶存イオンは、試料を希釈して測定しなければならなかったことから、低濃度のカルシウムイオン、ふっ化物イオン及び臭化物イオンを測定することができなかった。

り性を示す原因物質は溶存イオンの分析結果からは不明であった。

試料4のイオン成分については、塩化物イオン濃度が12.2mg/Lと低く、ナトリウムイオン濃度が12,400mg/Lと高かった。試料4には海水がほとんど混合していないと考えられ、強アルカリ性を示す原因物質は水酸化ナトリウムであると考えられた。これまでに強アルカリ性の原因物質として水酸化ナトリウムが報告されている事例がある⁴⁾。

試料5のイオン成分については、塩化物イオン濃度が192mg/Lと低く、ナトリウムイオン濃度が3,100mg/Lと高かった。試料5には海水が多少混合していると考えられ、強アルカリ性を示す原因物質は水酸化ナトリウムであると考えられた。

3・2 試料における海水の混合比率の推計

分析結果から海水の混合した試料があると考えられたことから、各イオンの試料濃度と海水の平均濃度^{6) 7)}との比率を求め、海水の混合比率を推定した(表3)。

試料1については、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン及び塩化物イオンの比率が概ね80~90%であり、試料1はこの範囲内の比率で海水が混合しているものと考えられた。

試料2については、大半のイオンの比率が概ね70~80%であり、試料2はこの範囲内の比率で海水が混合しているものと考えられた。なお、塩化物イオン及び硫酸イオンの比率は77%、83%と近い値であることから、試料2の弱酸性を示す原因物質は塩酸であるか硫酸であるかを推定することはできなかった。

試料3については、大半のイオンの比率が概ね1~3%であり、試料3はこの範囲内の比率で海水が混合しているものと考えられた。

試料4については、大半のイオンの比率が0%に近いことから、海水がほとんど混合していないと考えられた。

試料5については、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンの比率は0%であり、塩化物イオン及び臭化物イオンの比率は1.0~1.3%であった。試料5は海水がほとんど混合していないか、混合していても1%程度であると考えられた。

なお、試料2、試料3及び試料5のふっ化物イオンの比率が高く出ているのは、ふっ化物イオンのクロマトグラムピークと重なる有機酸⁸⁾が原因と考えられた。

3・3 陽イオンと陰イオンの当量の比較

各試料の陽イオンと陰イオンの当量を比較した。なお、水素イオン及び水酸化イオンの当量はpHから水素イ

表3 試料における海水の混合比率

	海水の平均濃度*1) *2) (mg/L)	海水の混合比率*3) (%)				
		試料1	試料2	試料3	試料4	試料5
ナトリウムイオン	11,000	89	74	1.9	110	28
カリウムイオン	409	100	65	3.2	0.0	0.0
マグネシウムイオン	1,310	81	75	1.0	0.0	0.0
カルシウムイオン	4,220	-	7.7	0.6	0.0	0.0
ふっ化物イオン	1.33	-	150	68	0.0	68
塩化物イオン	19,800	80	77	1.7	0.1	1.0
臭化物イオン	68.7	-	88	1.2	0.0	1.3
硫酸イオン	2,760	4,800	83	2.5	29	26

*1 野崎義行：最新の海水の元素組成表(1996年版)とその解説，日本海水学会誌，51，302-308(1997)

*2 単位を換算(mg/kgからmg/Lに換算)するため，海水の密度1.025g/cm³を用いた。[岩波理化学辞典第5版(2004年12月20日第5版第8印刷発行)]

*3 海水の混合比率(%) = 試料濃度(mg/L) / 海水の平均濃度(mg/L) × 100

表4 試料中の陽イオン及び陰イオン当量の比較

(単位: meq/L)

	試料1 (強酸性)	試料2 (弱酸性)	試料3 (弱アルカリ性)	試料4 (強アルカリ性)	試料5 (強アルカリ性)
ナトリウムイオン	425	353	9.13	539	135
カリウムイオン	10.9	6.78	0.33	0.00	0.00
マグネシウムイオン	87.2	80.5	1.04	0.00	0.00
カルシウムイオン	-	16.2	1.27	0.00	0.00
水素イオン	-	5.01	0.00	0.00	0.00
陽イオン合計	523	461	11.8	539	135
ふっ化物イオン	-	0.11	0.05	0.00	0.05
塩化物イオン	446	432	9.67	0.34	5.42
臭化物イオン	-	0.75	0.01	0.00	0.01
硫酸イオン	2,770	47.9	1.43	16.4	15.2
水酸化イオン	-	0.00	0.16	631	200
陰イオン合計	3,220	481	11.3	648	221

オン濃度及び水酸化物イオン濃度を算出して求めた(表 4)。

試料 1 については、陽イオンと陰イオンの当量の合計に大きな差がみられたが、水素イオンの当量が算出できなかったことから、陽イオン合計が少なかったものと考えられる。

試料 2 及び試料 3 については、陽イオンと陰イオンの当量の合計はほぼ同等であった。

試料 4 及び試料 5 については、陽イオンと陰イオンの当量の合計に若干の差が見受けられるが、強アルカリ性ではわずかな pH の変動が水酸化物イオン濃度に大きく影響することから、陽イオンと陰イオンの当量の収支は概ねとれていると考えられる。

4 ま と め

漂着ポリタンクの液体内容物について、イオンクロマトグラフ法によるイオン成分の分析を実施し、酸性またはアルカリ性を示す原因物質の特定を試みた。

- (1) 強酸性を示した液体内容物の原因物質は硫酸であると考えられた。
- (2) 弱酸性を示した液体内容物の原因物質は塩酸または硫酸と考えられるが、どちらかの特定までには至らなかった。
- (3) 弱アルカリ性を示した液体内容物の原因物質は特定できなかった。
- (4) 強アルカリ性を示した液体内容物の原因物質は水酸化ナトリウムであると考えられた。

文 献

- 1) 環境省水・大気環境局水環境課海洋環境室：日本海沿岸地域等への廃ポリタンク、医療系廃棄物及び特定漁具の大量漂着，環境省ホームページ（平成 29 年 7 月 1 日現在：URL; http://www.env.go.jp/water/marine_litter/jpn_sea.html）
- 2) 環境省水・大気環境局水環境課海洋環境室，環境省廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課：日本海沿岸地域等への廃ポリタンクの漂着状況について（平成 23 年第 2 報）（お知らせ），環境省ホームページ（平成 29 年 7 月 1 日現在：URL; <http://www.env.go.jp/press/13701.html>）
- 3) 石川県土木部港湾課：石川県の海岸，石川県ホームページ（平成 29 年 7 月 1 日現在：URL; <http://www.pref.shikawa.lg.jp/minato/4kowankaigan.html>）
- 4) 田中宏和：海岸漂着ポリタンク内溶液の性状分析，福井県衛生環境研究センター年報，7，111-114（2008）
- 5) 田中宏和，森陰早也香：海岸漂着ポリタンク内溶液の液性分析（第 2 報），福井県衛生環境研究センター年報，9，102-105（2010）
- 6) 野崎義行：最新の海水の元素組成表（1996 年版）とその解説：日本海水学会誌，51，302-308（1997）
- 7) 岩波書店，岩波理化学辞典第 5 版（2004 年 12 月 20 日第 5 版第 8 印刷発行）
- 8) 藪 修，小出視保：イオンクロマトグラフィーによるふっ素の定量，和歌山市衛生研究所年報，12，73-77（1999，2000）