

揮発性有機塩素化合物による汚染井戸モニタリング結果の解析

中牟田 啓子¹・松原 英隆¹・武田 昭²

An analysis of the results for survey in groundwater polluted with volatile chlorinated Organic Compounds

Keiko NAKAMUTA, Hidetaka MATSUBARA and Akira TAKEDA

本市では、揮発性有機塩素化合物が検出された井戸を中心に、テトラクロロエチレン等8項目について、年4回のモニタリング調査を実施している。過去5年間の調査結果について、揮発性有機塩素化合物が同時に検出される組み合わせを調べると、トリクロロエチレン検出井戸のうち91%がテトラクロロエチレンを、94%がシス-1,2-ジクロロエチレンを同時に検出している。このことから、テトラクロロエチレンが分解されトリクロロエチレンやジクロロエチレンが生成したものと推察された。さらに、二宮らの報告に従い、TC特性図を用いて、テトラクロロエチレン汚染とトリクロロエチレン汚染の判定を試みたところ、いくつかの井戸においてテトラクロロエチレンまたはトリクロロエチレンの単独の汚染であることがわかった。

Key Words: 地下水モニタリング Grandwater Monitoring,
テトラクロロエチレン Tetrachloroethylene, トリクロロエチレン Trichloroethylene,
シス-1,2-ジクロロエチレン cis-1,2-Dichloroethylene.

I はじめに

本市では、平成2年度より、測定計画に基づく地下水の定期モニタリング調査を、以下の8項目について実施している。調査は、過去に揮発性有機塩素化合物が検出された井戸を中心に、市内29井戸において、4月、7月、10月、1月の年4回、pH、電気伝導度 (COND)、テトラクロロエチレン (PCE)、トリクロロエチレン (TCE)、1,1,1-トリクロロエタン (MC)、1,1-ジクロロエチレン (1,1-DCE)、シス-1,2-ジクロロエチレン (cis-DCE)、トランス-1,2-ジクロロエチレン (trans-DCE) について実施している。本稿では、平成2年度から平成6年度までの調査結果について報告する。

II 調査方法

1. 調査地点

図1に示すように、東区3井戸、博多区5井戸、中央区2井戸、南区8井戸、城南区4井戸、早良区4井戸、

西区3井戸の計29井戸について調査を実施している。井戸の内訳は、業務用の井戸が18井戸 (クリーニング所の15井戸を含む)、民家の井戸は8井戸、その他の井戸は3井戸である。

2. 分析方法

1) PCE, TCE, MCの分析

JIS K 0125 5.5 溶媒抽出・ガスクロマトグラフ法で分析を行った。使用機器及び測定条件は以下の通りである。

使用機器: ECD-GC YANAKO G-2800

測定条件:

カラム: 20% Sillicone DC 550/Chromosorb

WAW DMCS 60/80 mesh

φ3.4 mm×5 m ガラスカラム

カラム温度: 90℃

注入口温度: 150℃

検出器温度: 200℃

キャリアガス: 高純度窒素 2.0 kg/cm²

2) 1,1-DCE, cis-DCE, trans-DCEの分析

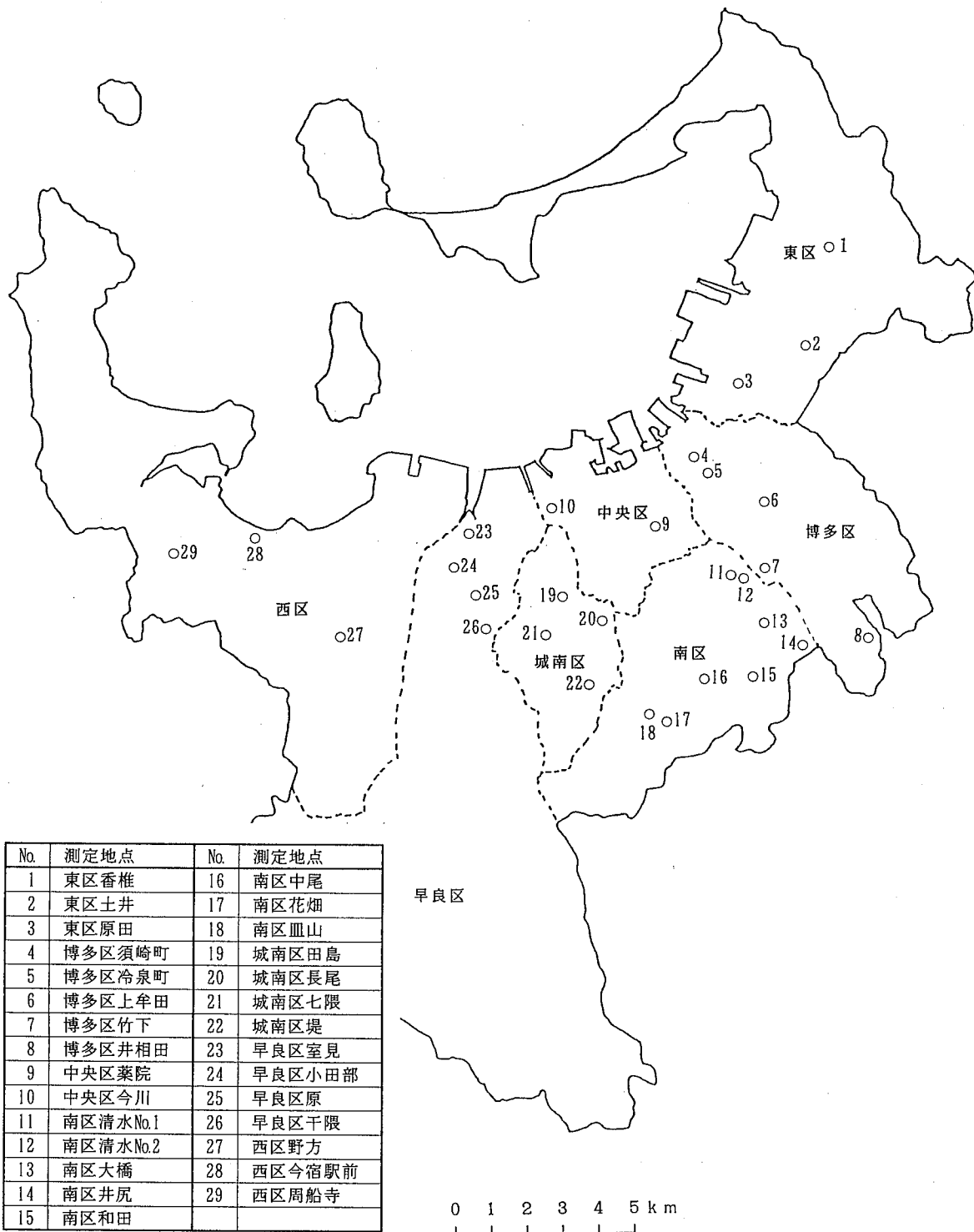
JIS K 0125 5.2 ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析法で分析を行った。使用機器及び測定条件は以下の通りである。

使用機器: 島津 GC/MS QP-2000

1. 福岡市衛生試験所 理化学課

2. 福岡市環境局環境保全部 水質課

図1 平成6年度 地下水定期モニタリング調査地点図



No.	測定地点	No.	測定地点
1	東区香椎	16	南区中尾
2	東区土井	17	南区花畑
3	東区原田	18	南区皿山
4	博多区須崎町	19	城南区田島
5	博多区冷泉町	20	城南区長尾
6	博多区上牟田	21	城南区七隈
7	博多区竹下	22	城南区堤
8	博多区井相田	23	早良区室見
9	中央区薬院	24	早良区小田部
10	中央区今川	25	早良区原
11	南区清水No.1	26	早良区干隈
12	南区清水No.2	27	西区野方
13	南区大橋	28	西区今宿駅前
14	南区井尻	29	西区周船寺
15	南区和田		

測定条件：

カラム：BONDED Halo - Matics 624
 φ0.32 mm×30 m, 膜厚3.0 μm
 カラム温度：40℃(2 min) - 5℃/min -
 65℃(0 min) - 20℃/min -
 105℃(1 min)
 注入口温度：100℃ インターフェイス温度：200℃

イオン源温度：250℃ イオン化電圧：70 eV
 キャリアガス：He 15 ml/min

Ⅲ 結果及び考察

1. 検体数及び濃度範囲

平成2年度から6年度までの結果について、項目別の

表1 モニタリング8項目の延べ検体数及び最大値

	pH	COND	PCE	TCE	MC	1,1-DCE	cis-DCE	trans-DCE
検体数	548	541	548	548	548	548	548	548
最大値	8.1	2,800	3.5	0.07	0.26	0.055	0.53	0.042
最小値	5.8	82	ND	ND	ND	ND	ND	ND

備考 最大値・最小値の単位 COND : uS/cm, PCE等有機塩素化合物 : mg/l, ND : 定量下限値未満

表2 揮発性有機塩素化合物の定量下限値及び評価基準等

	PCE	TCE	MC	1,1-DCE	cis-DCE	trans-DCE
定量下限値 (mg/l)	0.0005	0.002	0.0005	0.00003	0.0002	0.0001
評価基準 (mg/l)	0.01	0.03	1	0.02	0.04	0.04

(注) trans-DCEについては指針値

延べ検体数及び最大値、最小値を表1に示した。延べ検体数は548井戸であり、pHについては、最小値及び最大値は飲料水の基準内であった。また、電気伝導度については、82~2800 uS/cmとかなり井戸による差が大きかった。揮発性有機塩素化合物については、最小値はいずれも定量下限値以下となっているものの、最大値はPCE 3.5 mg/l (評価基準の350倍)、TCE 0.07 mg/l (評価基準の2.3倍)、MC 0.26 mg/l (評価基準以下)、1,1-DCE 0.055 mg/l (評価基準の2.8倍)、cis-DCE

0.53 mg/l (評価基準の13倍)、trans-DCE 0.042 mg/l (指針値の1.1倍)となっており、評価基準等を超過している項目が多数あった。

2. 地点別平均及び濃度変化

揮発性有機塩素化合物6物質についての地点別平均値を表2に示した。平均値が評価基準を超過しているのは、29井戸中17井戸であり、項目別ではPCEは17井戸、TCEは1井戸、1,1-DCEは1井戸、cis-DCEは3井戸であった。

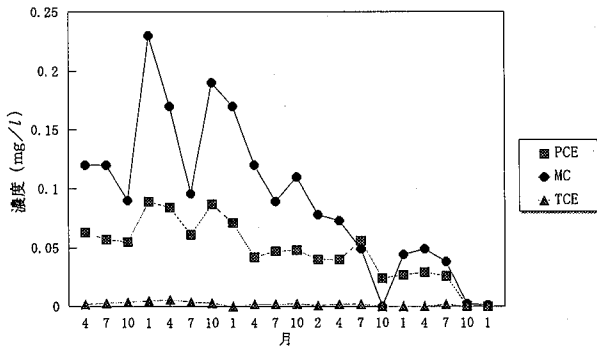


図2 NO 24 井戸の濃度変化 (減少傾向)

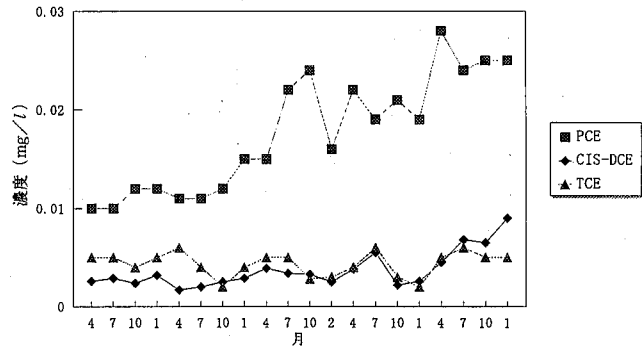


図4 NO 12 井戸の濃度変化 (増加傾向)

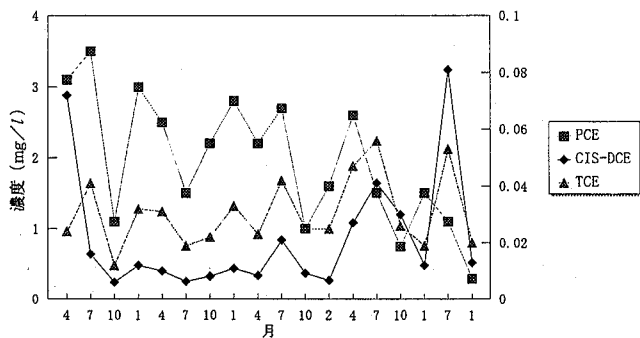


図3 NO 17 井戸の濃度変化 (PCEは減少傾向 (左軸), DCE・TECは増加傾向 (右軸))

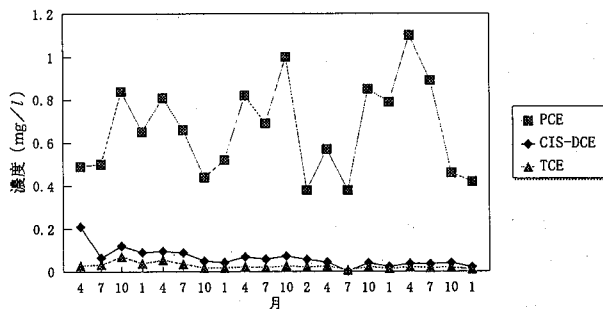


図5 NO 16 井戸の濃度変化 (あまり変化のない井戸)

表2 揮発性有機塩素化合物の地点別平均値

NO	所在地	PCE	TCE	MC	1,1-DCE	cis-DCE	t-DCE
1	東区香椎	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	東区土井	0.24	0.003	0.0005	0.00084	0.0087	0.0001
3	東区原田	0.012	0.002	ND	ND	0.0042	0.0001
4	博多区須崎町	0.15	0.009	0.0094	0.00021	0.013	0.0003
5	博多区冷泉町	0.0005	ND	ND	0.00005	0.0002	ND
6	博多区上牟田	0.0014	0.003	0.0005	0.00016	0.025	0.0002
7	博多区竹下	0.014	ND	ND	ND	0.0016	ND
8	博多区井相田	0.026	0.002	0.0005	0.00008	0.0009	0.0001
9	中央区薬院	0.026	0.022	ND	0.00036	0.061	0.0003
10	中央区今川	0.0005	ND	ND	0.00008	0.0002	ND
11	南区清水 NO1	0.014	0.005	0.0014	0.00014	0.0030	ND
12	南区清水 NO2	0.018	0.004	0.0009	0.00006	0.0037	ND
13	南区大橋	0.023	0.007	ND	0.00004	0.057	0.0003
14	南区井尻	0.012	0.002	ND	0.00004	0.0012	ND
15	南区和田	0.10	0.002	ND	ND	0.0003	ND
16	南区中尾	0.66	0.026	0.0011	0.00041	0.063	0.0002
17	南区花畑	1.9	0.031	0.0007	0.0013	0.022	0.0027
18	南区皿山	0.023	0.004	ND	0.00004	0.0097	ND
19	城南区田島	0.54	0.005	ND	ND	0.0083	0.0002
20	城南区長尾	0.0050	0.004	ND	0.00006	0.0091	0.0001
21	城南区七隈	0.0011	ND	ND	0.00003	0.0015	ND
22	城南区堤	0.0010	ND	ND	ND	ND	ND
23	早良区室見	ND	0.002	ND	0.00003	ND	ND
24	早良区小田部	0.047	0.003	0.092	0.026	0.0017	ND
25	早良区原	0.0006	ND	ND	ND	0.0002	ND
26	早良区干隈	0.0061	0.003	ND	0.00007	0.0023	ND
27	西区野方	0.0006	ND	0.093	0.012	0.0011	ND
28	西区今宿駅前	0.0005	0.008	ND	0.00010	0.0066	0.0001
29	西区周船寺	0.21	0.002	0.0006	0.0019	0.0017	0.0001

ND：定量下限値未満

(単位 mg/l)

注) 定量下限値未満については、定量下限値の数値として取り扱い平均値を計算した。

また、全ての項目が報告下限値以下または報告下限値程度の井戸は6井戸であった。濃度の推移を見ると、減少傾向にある井戸は11井戸、PCEは減少しているがDCEは増加している井戸は2井戸、増加傾向にある井戸は3井戸、あまり変化のない井戸が7井戸であった。図2～図5にそれぞれの代表例を示す。

3. 各物質の同時検出率

揮発性有機塩素化合物の地下水中の挙動を検討するために、各物質が同時に検出される延べ井戸数を表3に、有機塩素化合物検出井戸において他の項目も同時に検出される割合(検出率)を表4に示した。PCE検出井戸

表3 揮発性有機塩素化合物の同時検出数

	PCE	TCE	MC	1,1-DCE	cis-DCE	trans-DCE
PCE	—	215	54	185	329	87
TCE	215	—	36	143	223	81
MC	54	36	—	59	55	10
1,1-DCE	185	143	59	—	200	74
cis-DCE	329	223	55	200	—	96
t-DCE	87	81	10	74	96	—

(402井戸)のうち53%がTCEと82%がcis-DCEと

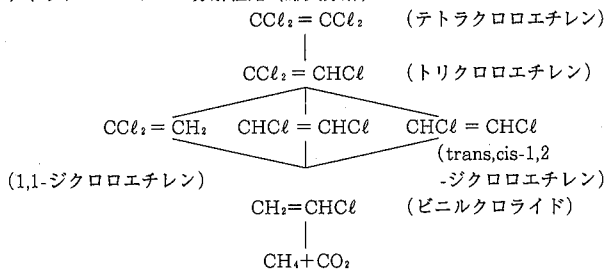
表4 揮発性有機塩素化合物の同時検出率

(%)

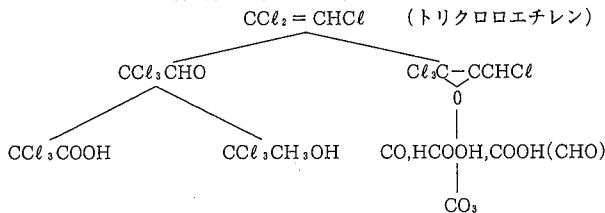
	PCE	TCE	MC	1,1-DCE	cis-DCE	trans-DCE
PCE	—	53	13	46	82	22
TCE	91	—	15	60	94	34
MC	74	49	—	81	75	14
1,1-DCE	82	63	26	—	88	33
cis-DCE	88	60	15	54	—	26
t-DCE	90	84	10	76	99	—

(参考) 揮発性有機塩素化合物の分解経路

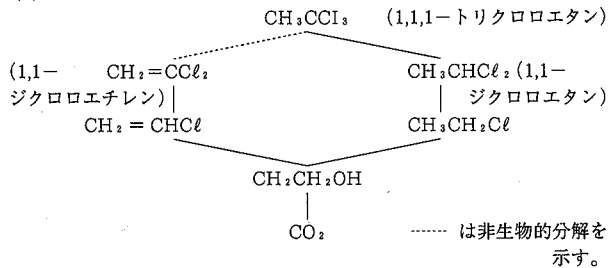
テトラクロロエチレン分解経路 (嫌気分解)



トリクロロエチレン分解経路 (好気分解)



1,1,1-トリクロロエタン分解経路



同時に検出されており、また、TCE 検出井戸 (237 井戸) のうち、91%がPCEと、94%が cis-DCE と同時に検出されている。さらに、cis-DCE 検出井戸 (372 井戸) のうち、88%がPCEと、60%がTCEと同時に検出されている。

MC 検出井戸に関しては、検出井戸数は73井戸と少ないが、81%が1,1-DCEと、75%が cis-DCE と同時に検出されている。

以上の結果及び物質の使用状況等を考え合わせると、多くのTCEやDCE類は分解生成物であることが考えられ、PCEはTCEを経て cis-DCEへ、MCは1,1-DCEへ、環境中で変化していることが予想される¹⁻³⁾。

4. PCE 汚染と TCE 汚染の判別及び分解度

二宮らは、PCE、TCE、cis-DCE濃度の総和 (以下 PTC 濃度と) に対する TCE 濃度の百分率 (以下 T/PTC という) と cis-DCE 濃度の百分率 (以下 C/PTC という) の散布図 (以下 TC 特性図という) から、地下水中の汚染原因物質はPCE、TCE単独あるいはそれらの混合であるかを判断できることを報告している⁴⁾⁵⁾。これを用いて、PCE及びTCEが同時に検出されているいくつかの井戸について、PCE汚染とTCE汚染の判断を試みた。

また、PTC濃度に対する分解生成物 (PCE汚染の場合はTCE及び cis-DCE) の濃度と百分率を分解度とし、分解の程度についても検討した。

図6にPCE単独の汚染、TCE単独の汚染、混合汚染の場合のTC特性図を示した。

まず、NO9井戸の場合のTC特性図を図7(a)に示した。これは、PCE単独の汚染の場合と類似しており、TCE濃度が高いにも関わらずPCE単独の汚染が推定され、他の物質は、分解生成物と考えられる。分解度は94%であり、かなり分解の進んだ地点であることがわかる。

次に、NO13井戸の場合を図7(b)に示した。これも、特性図は、PCE単独の汚染の場合と類似しており、

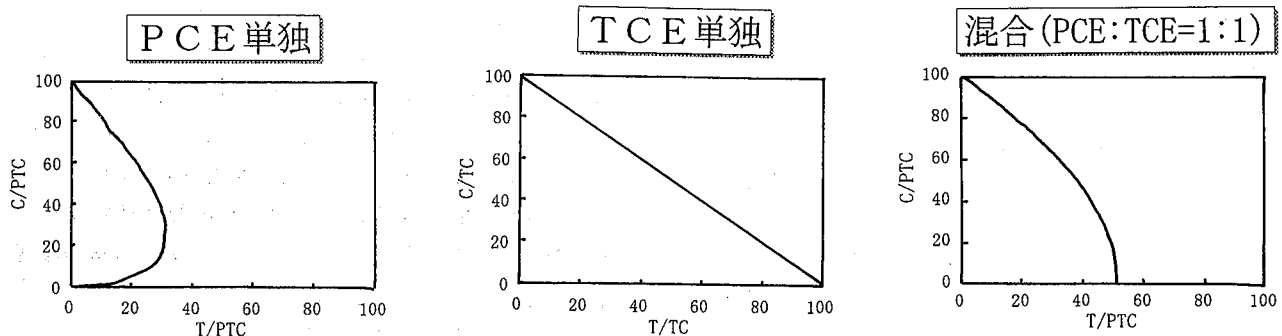


図6 TC特性図

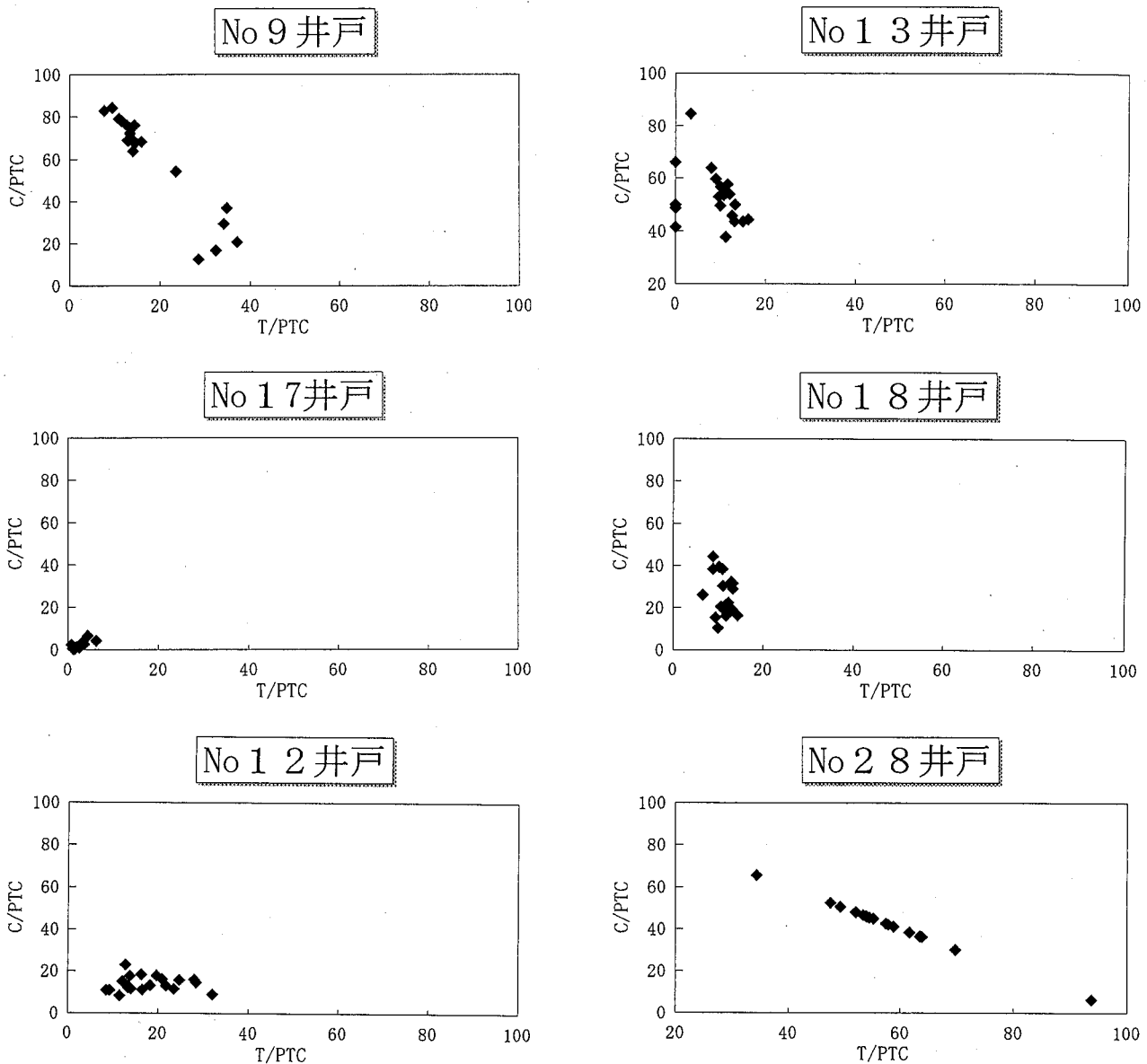


図7 モニタリング井戸のTC特性図

分解度は50%であった。

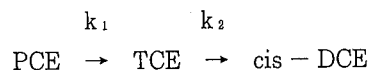
NO17井戸及びNO18井戸のTC特性図を図7(c-d)に示した。これらは、やはり、PCE単独の汚染が推定され、分解度は、NO17が10%、NO18が45%であった。これは、同一の汚染源と推定される井戸であるが、低濃度の方が高濃度より分解速度定数が大きいという報告とよく一致する。

NO12井戸のTC特性図を図7(e)に示した。これは、今までと異なったパターンとなっており混合汚染の可能性が考えられる。

NO28井戸のTC特性図を図7(f)に示した。これは、TCEのみの汚染と考えられ、分解度は45%であった。

5. 濃度推移の予測

PCEがTCEを経てcis-DCEに分解する反応は次のように表される。



この分解反応モデルを理論的に検討した結果、二宮らは、PCE汚染については、TC特性図から速度定数の比 k_2/k_1 （以下 r という）を推定することが可能であり、その r の推定値に基づく経時濃度変化パターンが求まること、また、TCE汚染については一つの経時濃度変化パターンしか存在せず、これらのパターンから今後の濃度推移を予測できることを報告している⁽⁴⁾⁽⁵⁾。この報告をもとに、本市のいくつかのモニタリング井戸について、濃度推移の予測を行った。

まず、PCEのみの汚染が推定され、比較的分解の進んでいるNO9井戸について検討した。TC特性図から $r=1$ であることが推定され(図8)、任意のタイムスケールで10を分解終了時間とした場合の相対的経時濃度変化(図9)に、NO9井戸の最近の測定値を当ては

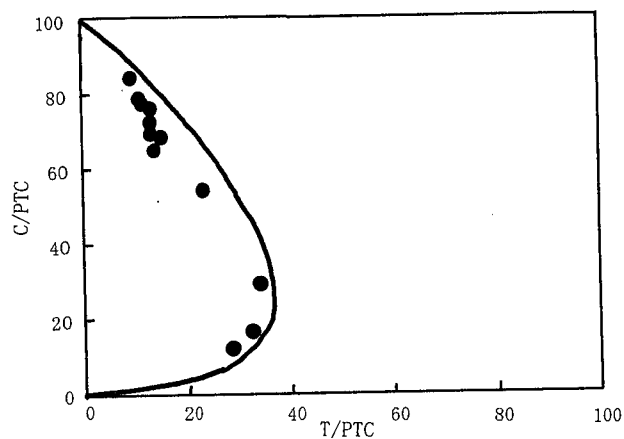


図8 TC特性図(PCE汚染の場合)
 $r=1$ のグラフにNO9井戸を重ね合わせたもの

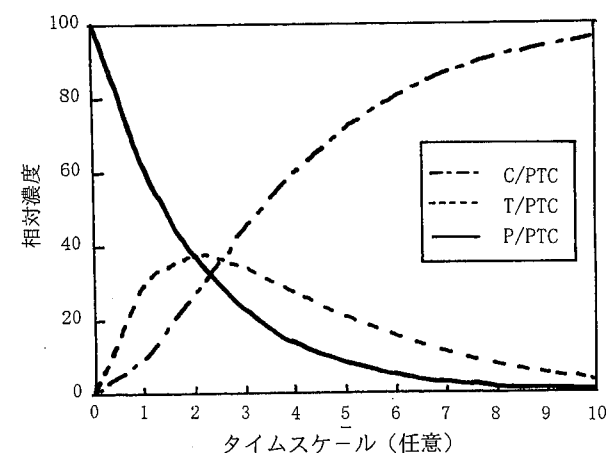


図9 PCE汚染の相対的経時濃度変化

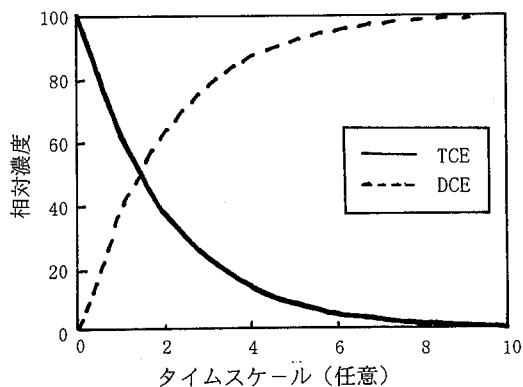


図10 TCE汚染の相対的経時濃度変化

めてみると、相対濃度は、PCEが7%、TCEが9%、cis-DCEが84%となっており、分解時間は約6にあたる。今後は、PCE、TCE濃度の緩やかな減少とcis-DCE濃度の緩やかな増加が予想される。

次に、TCEのみの汚染が推定されるNo28井戸について今後の濃度推移を調べた。任意のタイムスケールで10を分解終了時間とした場合の相対的経時濃度変化を図10に示した。No28井戸の最近の測定値を当てはめてみると、相対濃度はTCEが55%、cis-DCEは45%となっており、分解時間は、約1.5にあたる。今後は、比較的急なTCEの減少及びcis-DCEの増加が予想される。

IV ま と め

- 平成2年～6年までのモニタリング結果より、最小値は定量下限値以下となっているものの、最大値は、PCE 3.5mg/l(評価基準の350倍)、TCE 0.07mg/l(評価基準の2.3倍)、MC 0.26mg/l(評価基準以下)、1,1-DCE 0.055mg/l(評価基準の2.8倍)、cis-DCE 0.53mg/l(評価基準の13倍)、trans-DCE 0.042mg/l(指針値の1.1倍)となっており、評価基準等を超過している項目が多数あった。
- モニタリング29地点の地点別平均値をもとめると、平均値が基準を超過しているのは17井戸であり、経年的には、減少傾向にあるものは11井戸、PCEは減少しているが、cis-DCEが増加しているものは2井戸、増加傾向にあるものは3井戸であった。
- 各物質の地下水中での挙動を検討するために各物質が同時に検出される組み合わせを調べると、PCE検出井戸の53%がTCE、82%がcis-DCEと同時に検出され、TCE検出井戸の91%がPCE、94%がcis-DCEと同時に検出されていることがわかった。また、MC検出井戸に関しては、81%が1,1-DCEと75%がcis-DCEと同時に検出されている。このことは、PCEやMCが分解されTCEやDCEとなるという報告とよく一致する。
- PCE及びTCEが同時に検出されるいくつかの井戸について、二宮らの報告に従い、PCE汚染とTCE汚染の判別を行ったところ、PCEとTCEが同時に検出されている井戸において、PCEまたはTCEの単独の汚染であることがわかった。また、将来の濃度予測を行ったところ、PCE汚染であるNO9井戸は、今後PCEとTCEの緩やかな減少とcis-DCEの緩やかな増加が予想され、TCE汚染であるNO28井戸は、比較的急なTCEの減少及びcis-DCEの増加が予想された。

文 献

- 1) Timothy M.Vogel, Perry L.McCarty: Environ. Sci. Technol., 21, 1208 - 1213 (1987)
- 2) 矢木修身: 地下水汚染. 土壌汚染の現状と対策, 工業技術会, 264 - 274 (1993)
- 3) 内山裕夫: 地下水汚染. 土壌汚染の現状と対策, 工業技術会, 275 - 288 (1993)
- 4) 二宮勝幸, 酒井学: 揮発性有機塩素化合物による地下水汚染 (第3報), 横浜市公害研究所報, 16, 105 - 110 (1992)
- 5) 二宮勝幸, 大場栄次, 酒井学: 揮発性有機塩素化合物による地下水汚染 (第4報), 横浜市公害研究所報, 16, 111 - 117 (1992)

