

川崎市における地下水中の低沸点有機塩素化合物の調査結果 (第2報)

Survey of Organic Compounds of Groundwaters in Kawasaki City (2)

吉 川 サナエ Sanae YOSHIKAWA
 林 久 緒 Hisao HAYASHI
 山 本 順 昭 Nobuaki YAMAMOTO
 大 嶋 道 孝 Michitaka OHSHIMA
 横 田 覚* Satoru YOKOTA

1 はじめに

前回¹⁾、1989年における川崎市内の地下水中のトリクロロエレン等、低沸点有機塩素化合物の調査結果を報告した。今回、地点数及び測定項目を増やし、1991年7月に市内全域の地下水62検体中のトリクロロエレン、テトラクロロエレン、ジクロロエレン等の実態調査を行った。また、今回の調査でトリクロロエレン、テトラクロロエレン、ジクロロエレンが高濃度で検出された高津区の地下水汚染についてその原因究明調査を実施したのでこれらの調査結果について報告する。

2 実態調査

2.1 調査方法

採水地点：図1に示す62井（川崎区2井，幸区6井，中原区4井，高津区13井，宮前区12井，多摩区16井，麻生区9井）

採水年月：1991年7月

測定項目及び：トリクロロエレン(TCE)，テトラクロロエレン(PC

測定方法 E)，1,1,1-トリクロロエタン(MC)，四塩化炭素
 …JIS K 0125 溶媒抽出法クロマトグラフィー法
 1,1-ジクロロエレン(1,1-DCE)，trans-1,2-ジクロロエレン(trans-1,2-DCE)，cis-1,2-ジクロロエレン(cis-1,2-DCE)
 …ヘッドスペース GC-MS法

GC-MS条件 カラム：J&W社 DB-624，膜厚 3.0µm
 30m x 0.545mm i,d

カラム温度：33°C 注入口温度：110°C
 炉源温度：200°C
 ヒーター：61,96,98
 He:0.4kg/cm²
 イオン化電圧：70ev

2.2 調査結果

2.2.1 TCE, PCE, MC, 1,1-DCE, trans-1,2-DCE, cis-1,2-DCEの濃度範囲及び検出率

調査した62井中のTCE, PCE, MC, 1,1-DCE, trans-1,2-DCE, cis-1,2-DCEの濃度範囲及び検出率を表1に示す。これより、各物質の検出率は高い順からcis-1,2-DCE > TCE > PCE > MC > 1,1-DCE > trans-1,2-DCEであった。また、四塩化炭素は、どの地点からも検出されなかった。これらの結果は、今回新たに調査項目として加えたDCEを除くと1989年と同じ傾向を示していた。

2.2.2 地区別の検出状況

地区別、物質別濃度を図2に示す。これより、検出率を比較すると高津区でTCE, MC, 1,1-DCE, trans-1,2-DCEが高く、多摩区でcis-1,2-DCEが高い傾向であった。高濃度に検出された所は、TCEは多摩区のNo.50(550 µg/ℓ)，高津区のNo.17(500 µg/ℓ)，PCEはNo.17(900 µg/ℓ)，宮前区のNo.34(240 µg/ℓ)，MCは高津区のNo.14(320 µg/ℓ)，多摩区のNo.50(70 µg/ℓ)，cis-1,2-DCEはNo.17(1700 µg/ℓ)，幸区のNo.6(400 µg/ℓ)，trans-1,2-DCEはNo.17(4.9 µg/ℓ)，No.6(1.1 µg/ℓ)，1,1-DCEは多摩区のNo.50(10 µg/ℓ)，No.17(5.3 µg/ℓ)であった。特に高津区のNo.17は、

* 川崎市環境保全局公害部水質課

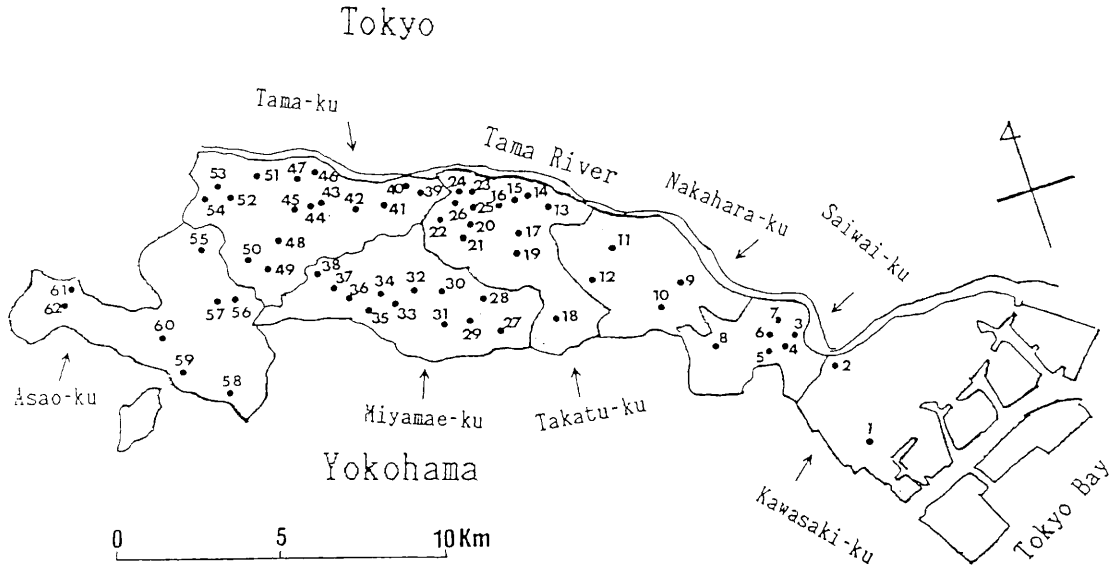


図1 地下水の採水地点

MCを除きすべて高濃度に検出した。このように、1989年の調査結果と同様に、高津区及び多摩区においてTCE, PCE, MCの検出率が高いという結果であった。

2.2.3 基準超過井戸

今回の調査で検出された各物質の濃度について各種基準との比較を試みるため、水道水暫定水質基準(TCE $30 \mu\text{g}/\text{l}$, PCE $10 \mu\text{g}/\text{l}$, MC $300 \mu\text{g}/\text{l}$), WHO飲料水水質ガイドライン(1,1-DCE $0.3 \mu\text{g}/\text{l}$), 米国EPA飲料水水質基準(cis-1,2-DCE $70 \mu\text{g}/\text{l}$, trans-1,2-DCE $100 \mu\text{g}/\text{l}$)を超過した井戸数を表2に示す。これより、基準超過井戸の割合は高い順にTCE > PCE > 1,1-DCE > cis-1,2-DCE > MCの順で、trans-1,2-DCEの基準超過井戸はなかった。

2.2.4 各物質の同時検出数

各物質の地下水中における挙動を検討するため、二宮ら²⁾の方法により、各物質が同時に検出される組み合わせを作成し、表3に示した。これより、cis-1,2-DCEが検出された38井において同時に検出された物質は、TCE 29井、PCE 21井であった。TCEの検出数は30井であるのでTCEの検出地点のほとんどから、また、PCEは検出数26井なので約80%からcis-1,2-DCEが検出されたことになる。TCEとPCEも同時に17井検出された。trans-1,2-DCEは9

井検出され、そのすべてからcis-1,2-DCEが同時に検出され、7井からTCEが検出された。TCEやPCEほどDCEが使用されていないこと、及びこれらの組み合わせの様子から、二宮ら²⁾の報告のように、PCEやTCEは環境中で微生物により脱塩素化されcis-1,2-DCEやtrans-1,2-DCEなどの低塩素化物に分解されている可能性が認められた。

表1 地下水中の低沸点有機塩素化合物の濃度範囲及び検出率

Items	n	Max (mg/l)	Min (mg/l)	Detected percentage(%)
TCE	62	550	<2	48
PCE	62	900	<0.5	42
MC	62	320	<0.5	32
1,1-DEC	62	10	<0.02	27
trans-1,2-DCE	62	4.9	<0.01	15
cis-1,2-DCE	62	1700	<0.08	61

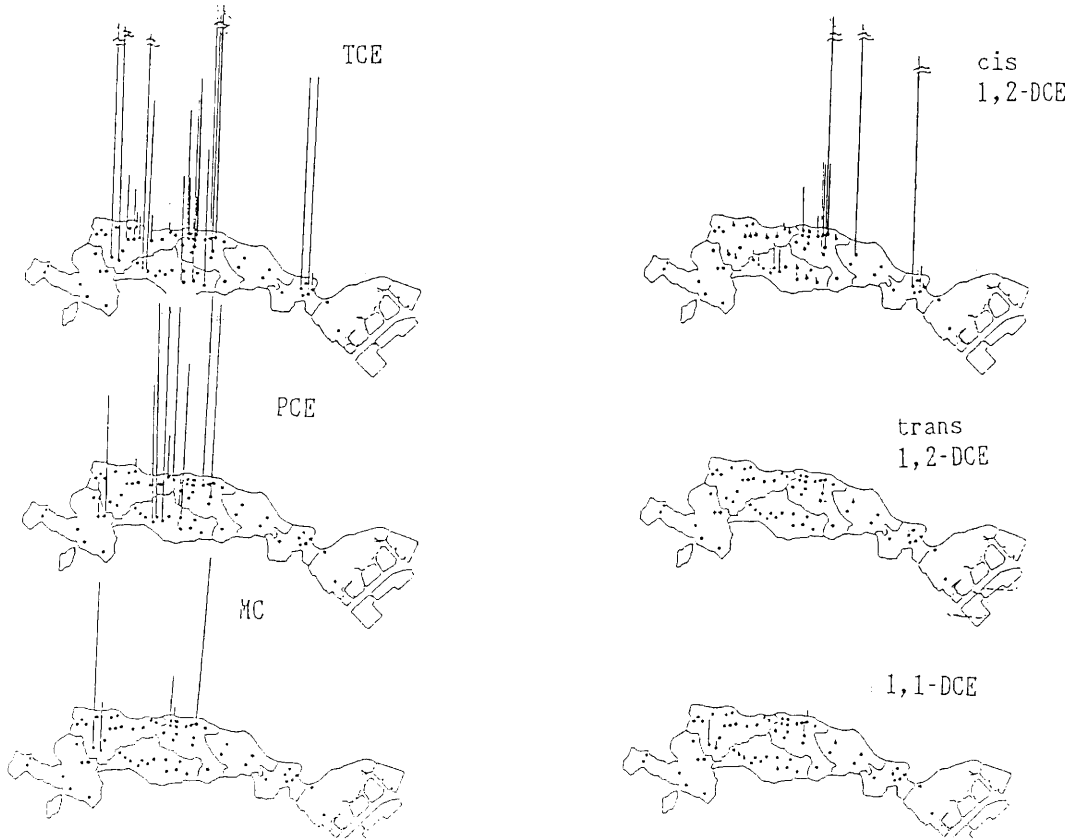


図2 地区別濃度

表2 基準超過井戸数

Items	Percentage of wells exceeding quality standards of drinking water (%)	Quality standards for drinking water (mg/l)
TCE	23(14/62)	30
PCE	18(11/62)	10
MC	2(1/62)	300
1,1-DCE	15(9/62)	0.3
trans 1,2-DCE	0	1000
cis 1,2-DCE	5(3/62)	70

表3 各物質の同時検出数

	TCE	PCE	MC	1,1-DCE	trans 1,2-DCE	cis 1,2-DCE
TCE	(30)	17	16	16	7	29
PCE		(26)	14	7	3	21
MC			(20)	12	4	18
1,1-DCE				(17)	8	16
trans 1,2-DCE					(9)	9
cis 1,2-DCE						(38)

2.2.5 各物質の相関関係

表4に各物質の相関係数を示した。これより、最も高い相関が認められたのはcis-1,2-DCEとtrans-1,2-DCE($\gamma=0.9947$)であった。このことは地下水中にこれらの分解生成物が一定の割合で存在していることを示している。二宮ら²⁾は、この2物質の回帰式から分解生成物の生成比を求めたところ cis-1,2-DCE 1000 μL に対し trans-1,2-DCE 4.6~4.8 μL 生成すると報告している。今回調査した結果から二宮ら²⁾の方法を用い次の回帰式により生成比を求めたところcis-1,2-DCE 1000 μL に対しtrans-1,2-DCE 約3 μL の生成比であった。trans-1,2-DCE=0.003 x (cis-1,2-DCE) + 0.01

二宮ら²⁾の結果と比較的近い値を示したがその差は、土壌の性質や微生物の種類の違いが起因しているものと思われる。

3 高津区におけるTCE, PCEによる汚染源究明調査結果

今回の調査で TCE(500 $\mu\text{g}/\text{l}$) , PCE(900 $\mu\text{g}/\text{l}$) , cis-1,2-DCE(1700 $\mu\text{g}/\text{l}$) , trans-1,2-DCE(4.9 $\mu\text{g}/\text{l}$) , 1,1-DCE(5.3 $\mu\text{g}/\text{l}$) がいずれも高濃度を示した高津区のNo. 17地点の汚染源究明調査を行った。

3.1 調査地点概況

調査地点を図3に示す。No. 17地点一帯は多摩川の流域沿いに形成された標高3~5mの沖積低地である。また、地質柱状図から詳細な地質断面図を作成し地下水の流向を推定したところ、概ね北西から南東への流れであった。

3.2 調査方法

汚染源究明の究明調査過程は次の手順により行った。汚染井戸の経月変化による状況把握→汚染井戸周辺地区調査により汚染範囲の推定→一般水質項目(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})調査による地下水系の推定→周辺事業場調査による汚染物質の取扱い状況、管理状況の把握→ボリソグによる土壌ガス状況調査→土壌調査による確認

3.3 調査結果

3.3.1 No. 17地点のTCE, PCEの経月変化

1990年10月から1992年2月までのNo. 17地点におけるTCE, PCEの経月変化を図4に示す。1990年10月にTCE640 $\mu\text{g}/\text{l}$, PCE 1300 $\mu\text{g}/\text{l}$ 検出し、

その後、TCE, PCE は同じような傾向で($\gamma=0.9829$)概ね減少傾向を示したが、1992年2月においてもTCE 67 $\mu\text{g}/\text{l}$, PCE 69 $\mu\text{g}/\text{l}$ と基準を超えていた。

表4 各物質間の相関係数

	TCE	PCE	1,1-DCE	trans-1,2-DCE	cis-1,2-DCE
TCE		0.5023**	0.4651**	0.9099**	0.6050**
PCE			-0.0432**	0.3305**	0.8791**
1,1-DCE				0.5185**	0.0535
trans-1,2-DCE					0.4309**
cis-1,2-DCE					

** : < 0.01 * : < 0.05

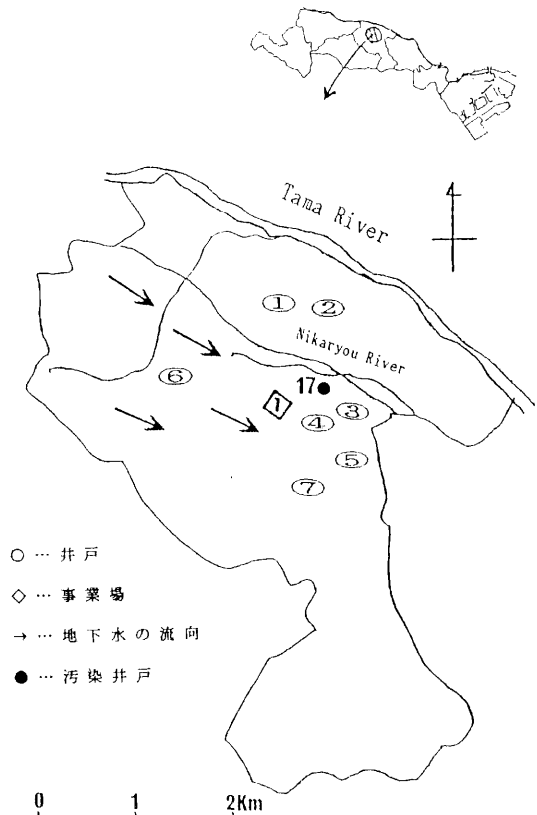


図3 高津区の採水地点

3.3.2 汚染井戸周辺地区調査

汚染範囲を把握するため汚染井戸No. 17を中心に図3に示す7本の井戸についてTCE及びPCEの測定を行った。その結果を表5に示す。これよりTCEを検出した井戸はNo. 1, 2, 4, 5であり、濃度は高い順から No. 2 > No. 4 > No. 5 > No. 1 であった。

また、PCEを検出した井戸はNo. 4, 5, 6で、濃度は高い順からNo. 4 > No. 5 > No. 6であり、No. 4は120 $\mu\text{g}/\ell$ と高濃度であった。汚染井戸No. 17と同様にTCEとPCEを同時に検出した井戸はNo. 4とNo. 5であった。No. 4はNo. 17から約160m離れた地点で地下水の流向に沿った地域である。

次に地下水系を推定する為、一般水質項目 (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) の測定を行いモル百分率による放射線状グラフを作成しパターンを比較した。放射線状グラフを図5に示す。これよりNo. 17周辺の地下水はNo. 3を除きNo. 17とほぼ同じパターンを示していた。特にNo. 5は非常に類似し、同じ水脈に乗っていることが推測された。

3.3.3 周辺事業場調査

汚染地区の周辺事業場87社に対し使用実態等の聞き取り調査を行った。

その結果、現在 TCE及びPCEを使用している事

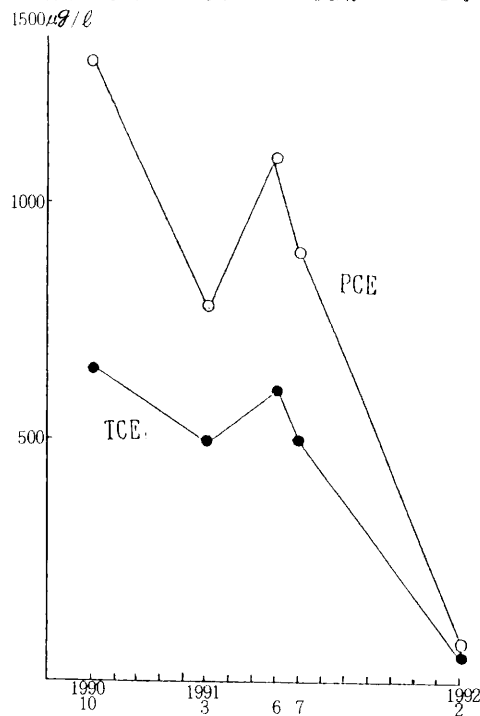


図7 No.17地点のPCEとTCE濃度の経月変化

表5 No.17地点の周辺井戸のPCEとTCE濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)

Well No.	TCE	PCE
1	4	<0.5
2	11	<0.5
3	<2	<0.5
4	9.5	120
5	5	1.9
6	<2	1.1
7	<2	<0.5

業場は7社であった。しかし、これらの事業場はいずれもコンクリート床の建屋内で使用、保管し、また、使用量も多量でないことから地下水汚染の原因となるような地下浸透は考えられなかった。そこで、現在はTCE及びPCEを使用していないが20年位前にPCEを多量に使用していた事業場Φ(図3)について詳細調査を行った。

3.3.4 ボーリングバーによる土壌ガス汚染状況調査

事業場Φの敷地内及びその周辺においてボーリングバーによる地下空気汚染状況調査を行った。その結果、地下1.2mから300ppm以上と高濃度のPCEを検出した地点があった。ここは、20年位前にPCEの再生作業を行った際、発生するスラッジ置き場となっていた所であった。

3.3.5 土壌調査

元スラッジ置き場であった地点の土壌調査を行った。この地点は地下1mまでがローム質層で1m以深は茶色の粘土層であった。また、地下1.3mから湧出水を確認した。土壌中のPCE等の測定はn-ヘキサンによるすりつぶし抽出法³⁾により行った。その結果、PCEは地下1mから1600 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、地下2mからは560 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と高濃度に検出された。TCEは地下1mから560 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 検出したが、地下2mからは検出されなかった。湧出水からもPCE1400 $\mu\text{g}/\ell$ 、TCE50 $\mu\text{g}/\ell$ 検出した。この湧出水について一般水質項目を測定し3.3.2と同様放射線状グラフを作成した。その結果を図6に示す。これより、図5に示したNo. 17, 5と同じパターンを示していた。

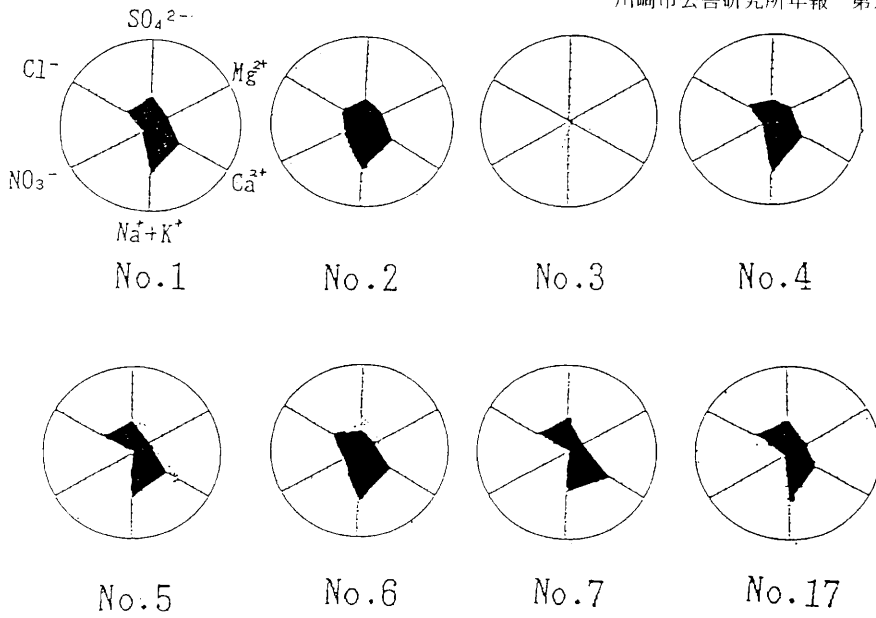


図5 No.1～No.7, No.17 地点のモル百分率による放射線状グラフ

3. 3. 6 考察

以上の結果よりNo. 17のPCEによる汚染は事業場④の過去における土壌汚染が影響しているものと推測された。また、汚染井戸No. 17 からcis-1, 2-DCEが高濃度に検出されている事から PCE→TCE→cis-1, 2-DCEの分解過程が推測された。

4 まとめ

川崎市内の地下水中の低沸点有機塩素化合物による汚染実態調査を行った。その結果を下記に要約する。

- ① 検出率はcis-1, 2-DCEが61%と最も高く、地区別にみるとTCE, PCE, DCE等各物質とも高津区、多摩区が高い傾向であった。
- ② cis-1, 2-DCEは地下水中でPCE, TCEとともに検出される割合が高く、これらの物質の分解生成による結果と考えられた。
- ③ 今回の調査では cis-1, 2-DCE 1000㎍ に対し trans-1, 2-DCE 約3㎍ の生成比であった。
- ④ 高津区のNo. 17地点のPCEによる高濃度汚染は事業場④の過去における土壌汚染が影響しているものと推測された。今回、ボーリング調査による汚染機構の解明を行っていない為、汚染源の特定には至っていないが多額の費用のかかるボーリング調査を実施しなくても汚染井戸の経月変化による状況把握、汚染井戸周辺地区調査による汚染範

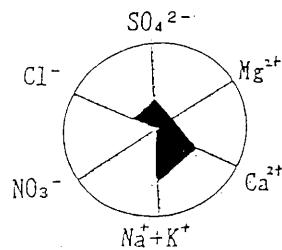


図6 湧出水のモル百分率による放射線状グラフ

囲の推定、一般水質項目調査による地下水系の調査、周辺事業場調査、ボーリングバーによる土壌ガス調査、土壌調査等を行うことによりある程度の汚染要因が推定できることがわかった。

文 献

- 1) 吉川サエ, 山本順昭, 櫻木進, 横田覚: 川崎市における地下水中の低沸点有機塩素化合物の調査結果, 川崎市公害研究所年報, 18, 59-64 (1992)
- 2) 二宮勝幸, 大場栄次, 酒井学, 山口敬義: 揮発性有機塩素化合物による地下水汚染 (第1報), 横浜市公害研究所報, 15, 143-149(1991)
- 3) 吉川サエ, 山田健二郎, 永田正信: ヘキサ抽出-ガスクロマトグラフ法による土壌、底質中の低沸点有機塩素化合物の分析法の検討, 水質汚濁研究, 10, 196-200(1987)