

川崎市における地下水中の揮発性有機化合物の調査結果 (第4報)

Survey of Organic Compounds of Groundwaters in Kawasaki City (4)

吉川 サナエ Sanae YOSHIKAWA
 柴田 幸雄 Yukio SHIBATA
 山本 順昭 Nobuaki YAMAMOTO

キーワード：地下水，揮発性有機化合物，含有率
 Key words : groundwaters, VOC, percentage of VOC

1 はじめに

前回¹⁾、1992年7月～8月にかけて市内の井戸58井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7項目の実態調査を行うと共に全有機ハロゲン化合物(TOX)を分析し、各物質の含有率について報告した。今回、地下水汚染が懸念される揮発性有機化合物(以下VOC)23物質について、1995年2月に市内全域の井戸50井を分析し、その汚染実態を把握したので報告する。また、過去にTCE、PCEにより汚染されている市内の代表的な3地区をターゲットとし、各物質の含有率と付近に立地する工場・事業場の業種との関連について検討を行った。さらに、3地区内の1地区にある事業所に設置されている観測井を用い、VOCの汚染動向を調査したので合わせて報告する。

2 調査方法

2.1 採水地点

採水地点は図1に示す。

2.2 測定項目及び測定方法

トリクロロエレン(TCE)、テトラクロロエレン(PCE)、1,1,1-トリクロロエタン(MC)、四塩化炭素、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)、

1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリエン、m,p-キシレン、o-キシレン、クロロホルム、塩化ビニル、p-ジクロロベンゼン、1,2,3-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,3,5-トリクロロベンゼン、スチレン、エチルベンゼン、n-ヘキサン、メチルシクロヘキサン…²⁾・トラップ°GC/MS法

2.3 装置

ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)…JEOLJMS-AM50GCG質量分析計

ヘッドスペース装置…Tekmer LSC-2000

2.4 測定条件

1) GC/MS

カラム: TC-AQUATIC 60m×0.25mm id 膜厚=1.0μm

カラム温度: 40°C at 5min~4°C/min~200°C at 10min

キャリアガス: He 線速度: 40cm/sec(80°C)

イオン化電流: 300μA イオン化エネルギー: 70ev

2) ヘッドスペース°装置条件

サンプル量: 0.1~5ml ヘッドスペース°流量: 40ml/min

ヘッドスペース°時間: 4min 脱着温度: 160°C

脱着時間: 5min 空焼き温度: 220°C

空焼き時間: 15min トラップ°管: #3 Tenax/Silicagel / Charcoal activated

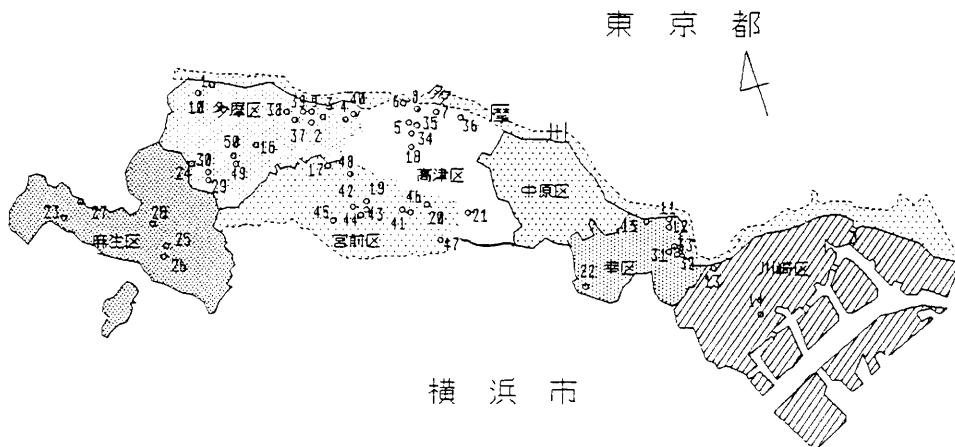


図1 地下水の採水地点

表1 定量用質量数と確認用質量数

化合物名	定量用質量数	確認用質量数
トリクロロエチレン	130	132
テトラクロロエチレン	166	164
1,1,1-トリクロロエタン	97	99
四塩化炭素	117	119
1,1-ジクロロエチレン	96	61
trans-1,2-ジクロロエチレン	96	61
cis-1,2-ジクロロエチレン	96	61
1,2-ジクロロエタン	62	64
1,1-ジクロロエタン	63	62
1,1,2-トリクロロエタン	97	99
トルエン	92	91
m,p-キシレン	106	91
o-キシレン	106	91
クロロホルム	83	85
塩化ビニル	62	61
p-ジクロロベンゼン	146	148
1,2,3-トリクロロベンゼン	180	182
1,2,4-トリクロロベンゼン	180	182
1,3,5-トリクロロベンゼン	180	182
スズレン	104	78
エチルベンゼン	106	91
n-ヘキサン	56	86
メチルエチルケトン	43	72
内標準物質		
4-ブロモフルオロベンゼン	174	95

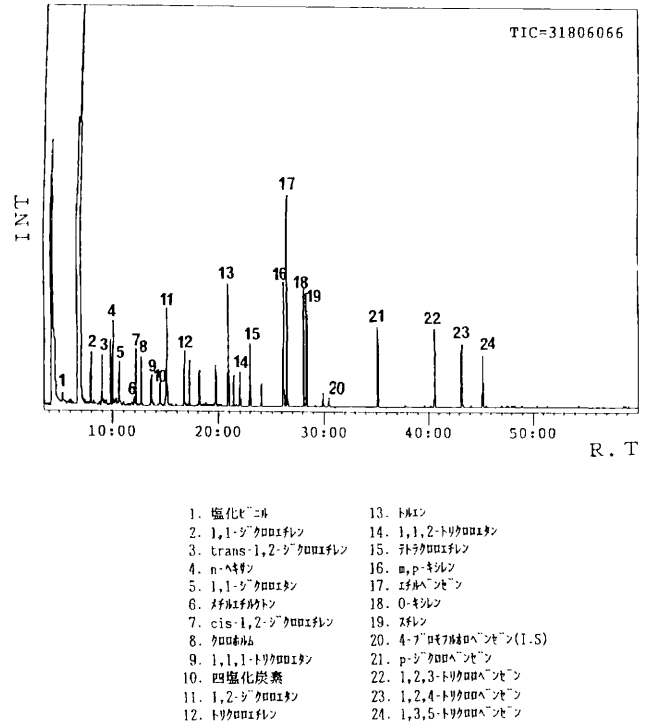


図2 VOCのトータルイオンクロマトグラム

表2 VOCの濃度範囲及び検出率

化合物名	最高値	最低値 (μg/l)	検出率 (%)
TCE	91	<0.2	60
PCE	59	"	42
MC	810	"	36
1,1-DCE	57	"	8
trans-1,2-DCE	0.3	"	2
cis-1,2-DCE	240	"	34
1,1-ジクロロエタン	6.5	"	10
クロロホルム	1.4	"	14
塩化ビニル	1.3	"	2

3) 定量用質量数と確認用質量数を表1に示す。

2.5 トータルイオンクロマトグラム、検量線及び検出下限値

図2にVOCのトータルイオンクロマトグラムを示す。各物質とも良好な分離を示した。また、検量線の一例を図3に示す。これにより1ngから50ngまで直線性が認められ、検出下限値は、試料量5mlを用いた場合各物質とも0.2 μg/lとした。

3 調査結果

3.1 各物質の濃度範囲及び検出率

調査した50井のうち、検出されたのは、TCE, PCE, MC, 1,1-DCE, trans-1,2-DCE, cis-1,2-DCE, 1,1-ジクロロエタン, クロロホルム, 塩化ビニルの9物質であった。これらの物質の濃度範囲及び検出率を表2に示す。検出率が最も高かったのはTCEで60%, 次いでPCEの42%であった。

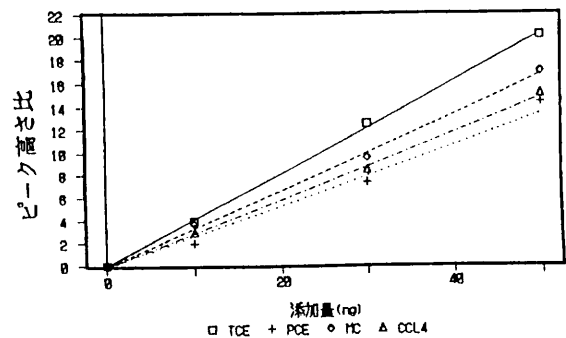
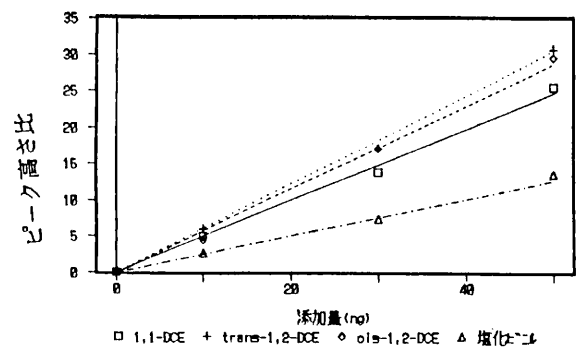


図3 検量線

3.2 基準超過井戸

地下水の評価基準を超過した物質の割合を表3に示す。高い順にPCE>TCE>cis-1,2-DCE及び1,1-DCEであった。また、基準超過井戸の深さをみると、PCEは12井中7井が4mから20mの浅井戸、5井が30mから100mの深井戸、TCEは7井中6井が3mから13mの浅井戸、1井が36mの深井戸、cis-1,2-DCEは11mの浅井戸、1,1-DCEは5mの浅井戸であった。この様に浅井戸の汚染されている割合が72%と高かった。また、これら基準を超過したPCE、TCE濃度について1989年、1991年、1992年、1995年における経年変化を図4に示す。地点19、30を除きほぼ減少傾向にあることがわかった。

表3 地下水の評価基準超過井戸割合

化合物名	水質基準超過井戸割合 (%)	水質基準(μg/l)
TCE	14 (7/50)	30
PCE	24 (12/50)	10
1,1-DCE	2 (1/50)	20
cis-1,2-DCE	2 (1/50)	40

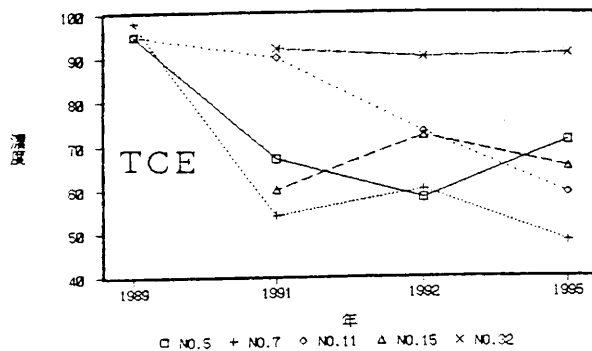
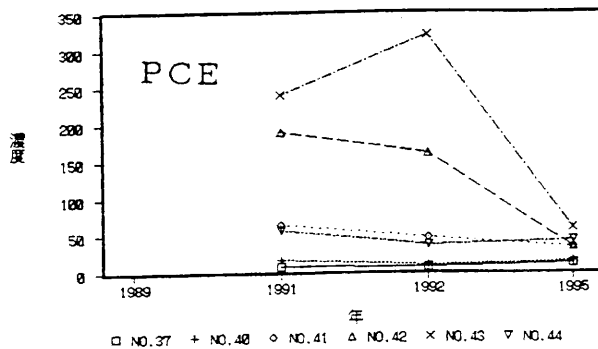
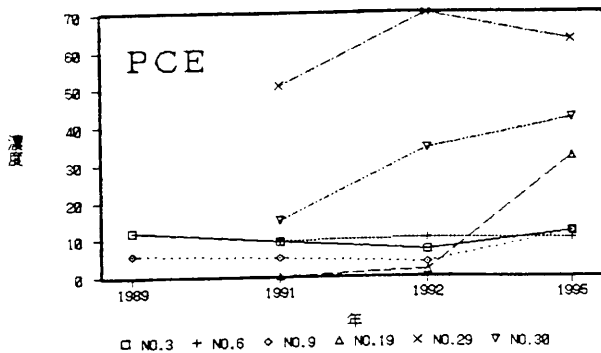


図4 PCE、TCE濃度の経年変化

表4 各物質の同時検出井戸数

	TCE	PCE	MC	1,1-DCE	trans-1,2-DCE	cis-1,2-DCE	1,1-ジクロロエタン	クロロホルム	塩化ビニル
TCE	(30)	16	17	4	1	16	4	7	0
PCE		(21)	12	2	1	10	4	5	0
MC			(18)	4	1	12	4	6	0
1,1-DCE				(4)	0	4	2	2	0
trans-1,2-DCE					(1)	1	1	0	0
cis-1,2-DCE						(17)	4	6	1
1,1-ジクロロエタン							(5)	1	0
クロロホルム								(7)	0
塩化ビニル									(1)

3.3 各物質の同時井戸検出数

各物質の地下水における挙動を検討するため二宮ら²⁾の方法による各物質が同時に検出される組み合わせを作成し表4に示す。これよりcis-1,2-DCEが検出された17井についてみると、TCEが同時に検出された井戸は16井、PCEで10井であった。TCEの総検出数は30井であるので53%から、またPCEの総検出数は16井であるので63%からcis-1,2-DCEが検出されたことになる。1,1-DCEが検出された4井はTCEも同時に4井検出した。cis-1,2-DCEや1,1-DCEはTCEやPCEほど使われていないことから、TCEやPCEは環境中で微生物等により低塩素化物に分解されていることが推測される。

3.4 各物質の含有率

3.4.1 地区別含有率

VOCの汚染形態を把握する目的で、汚染が確認されている場所を南部、中部、北部の3地区に分け、検出された物質の含有率のパターン比較を行った。採水地点11, 15, 31, 32, 33をI地区、5, 6, 7, 8, 34, 35をII地区、2, 3, 9, 37, 38, 39をIII地区とし、検出されたTCE, PCE, MC, 1,1-DCE, trans-1,2-DCE, cis-1,2-DCE, 1,1-ジクロロエタン, 塩化ビニルの合計濃度を100とし、それに対する各物質の濃度割合を求めた。それ

それ図5から図7に示す。これらよりI地区の地点11は80%がcis-1,2-DCEに分解していたが、他の4地点はほぼ100%がTCEであった。これより、この地区は単一の汚染源と考えられる。II地区では、TCE, PCE, MC, 1,1-DCE, trans-1,2-DCE, cis-1,2-DCE, 1,1-ジクロロエタンが混在しているパターンであった。この地区には、小さな金属加工業、クリーニング店が多く存在する地域であり、複数の汚染源が考えられる。III地区では地点2, 3, 37はTCEとPCEがほぼ50%づつの割合であり、特に地点38, 39はPCEが約80%と高い割合であった。この地区には1980年頃からPCE, TCEを取り扱う事業所が存在していたが、分解生成物であるcis-1,2-DCEがあまり検出されていないことから比較的新しい汚染であると推測される。

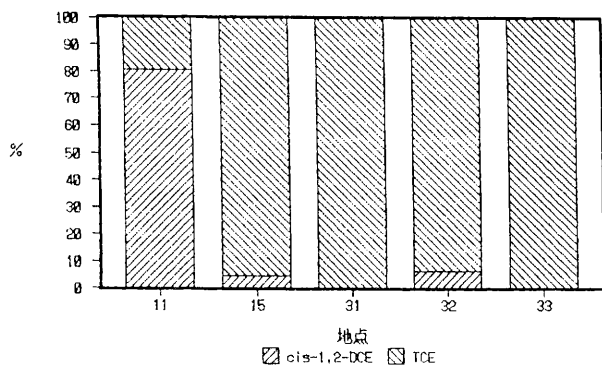


図5 I地区における地下水中のVOC含有率

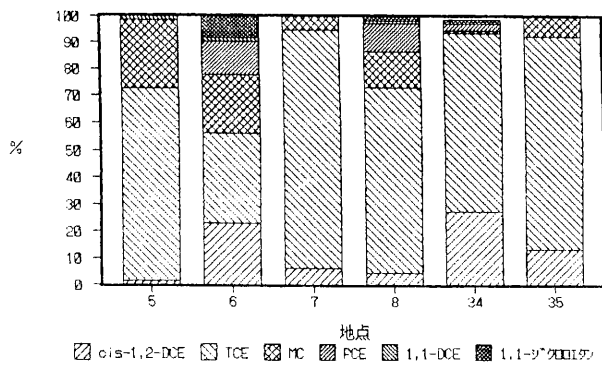


図6 II地区における地下水中のVOC含有率

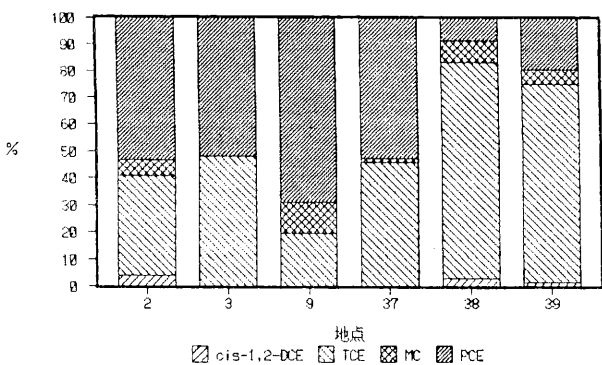


図7 III地区における地下水中のVOC含有率

3.4.2 I地区内の事業所内の地下水調査結果

3.4.1でTCEとcis-1,2-DCEのみが検出されたI地区内には1955年頃からTCEを使用していた数事業所があり、この敷地内の10本の井戸(A~J)で定期観測を実施している。1992年から1995年までのTCE濃度の推移を図8に示す。各地点とも地下水の評価基準値30 μ g/lを下回り、濃度は減少傾向にある。また、1995年における塩化ビニル, trans-1,2-DCE, cis-1,2-DCE, TCEの含有率を図9に示す。今回、TCEが検出されなかった地点A, C, E, Hにおいては塩化ビニルとcis-1,2-DCEのみが検出され、分解が進んでいるものと考えられる。I地区の地点11と比較するとTCEよりcis-1,2-DCEの割合が高いというほぼ同じパターンを示し、水脈は同一と考えられる。

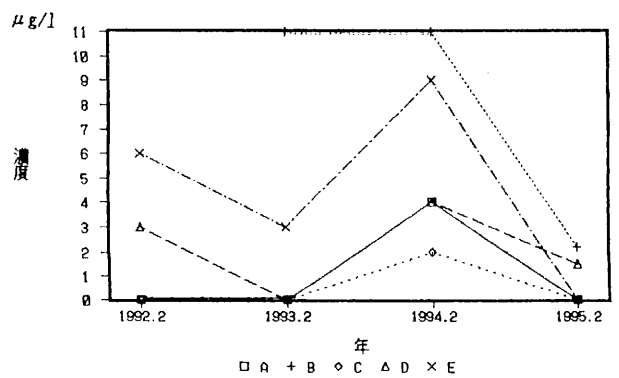


図8 事業所内井戸のTCE経年変化

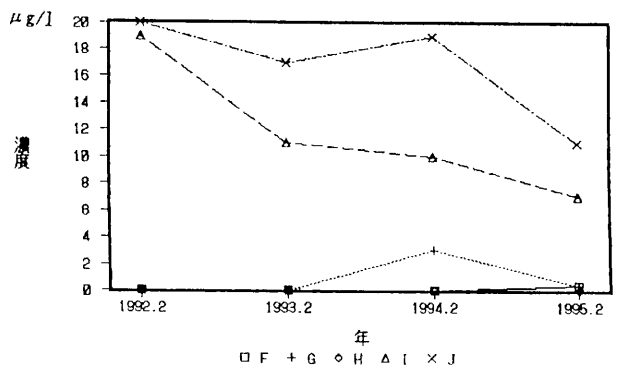


図9 事業所内井戸のVOC含有率

4 まとめ

今回、市内50井中のTCE, DCE等地下水汚染が懸念されるVOC23物質の分析を行った。検出率の高い物質はTCEで60%、水質基準を超過した割合の高かった物質はPCEで24%であった。一方、cis-1,2-DCE及び1,1-DCEは、TCE, PCEとともに検出される割合が高く、これらの分解生成物と考えられる。

市内の南部、中部、北部の3地区において検出された物質の含有率の比較を行ったところ、cis-1,2-DCEが80%を占める井戸、また、cis-1,2-DCE, TCE, PCE, MC, 1,1-DCEなどが混在している井戸など、それぞれ特徴的なパターンを示した。今回は、TCEとcis-1,2-DCEのみが検出された1地区を選択し、その地区の地下水と近くの事業所内の地下水中の汚染物質含有率の比較を行った結果、同じようなパターンを示し、同一の水脈が推測され、含有率のパターン比較は汚染源究明の有効な方法であると思われる。従って、今後他の2地区についても同様な調査を行ってきたい。

文 献

- 1) 吉川サナエ, 林久緒, 山本順昭, 大嶋道孝, 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(第3報), 川崎市公害研究所年報 21, 46-48 (1995)
- 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)