

川崎市における揮発性有機化合物による地下水汚染調査（第1報）  
 —揮発性有機化合物使用事業所周辺井戸調査—

Measurement of Volatile Organic Compounds of Groundwater  
 In and Around Works in Kawasaki City (1)

丸山 朝子 Asako MARUYAMA  
 吉川 サナエ Sanae YOSHIKAWA  
 黒沢 康弘 Yasuhiro KUROSAWA

キーワード：地下水汚染 揮発性有機化合物,微生物分解,トリクロロエチレン  
 Key words : groundwater contamination, VOCs, transformation, trichloroethylene

1 はじめに

近年、トリクロロエチレン (TCE) などの揮発性有機化合物 (VOCs) による地下水汚染が、その実態の解明が進むにつれて、大きな社会問題として取り上げられている。川崎市においては、1983年よりVOCsによる地下水汚染調査を行っており、今回はその一環として、VOCs使用事業所のうち6電気機械器具製造業事業所（以下「事業所」と略す）敷地内21井及び周辺民家39井の地下水汚染の実態を調査したので報告する。

またTCEやテトラクロロエチレン (PCE) は、地下水・土壤中嫌気的に微生物のコ・メタボリズムにより、ジクロロエチレン (DCE)、塩化ビニルモノマー (VC) を経て炭酸ガスに分解することが知られている<sup>1)</sup> (図1)。今回の調査で、地下浸透したTCE, PCEがVCに分解する過程がみられたので併せて報告する。

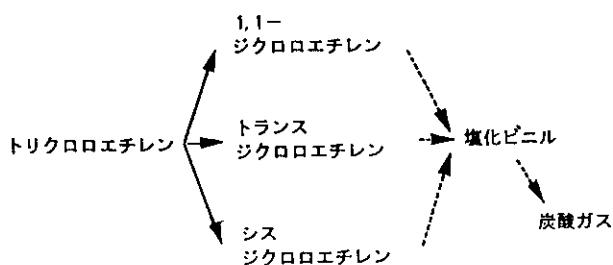


図1 トリクロロエチレンの嫌氣的分解経路

2 調査方法

2.1 採水

採水地域及び採水年月：川崎市内6地域、(宮前区菅生地区、高津区北見方地区、高津区久本・末長地区、中原区下沼辺地区、中原区上小田中地区、川崎区田辺新田地区) から地下水を採水した。採水地域を図2に示す。それぞれの地区の1事業所及びその周辺民家の井戸から、1998年8月～9月にかけて採水を行った。

採水方法：pH, 水温、電気伝導率をモニターしながら地下水を汲み上げ、定常状態に落ち着いた時点での水を試料とした。たまり水や雨水の影響をできるだけ少なくし、新鮮な地下水脈中の水をサンプリングした。水はフラン瓶に空気が入らないように採取し水封した。保冷剤を入れたクーラーボックスに入れて搬送し、研究所にて分析した。

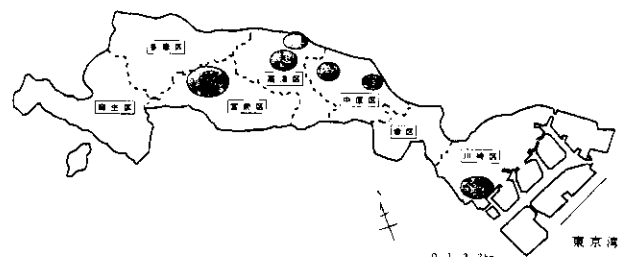


図2 地下水採水地域

2.2 分析方法

パージトラップガスクロマトグラフ質量分析法におけるSIM法<sup>2)</sup>によってVOCsを定量した。定量用質量数及び確認用質量数は表1に示すとおりである。

分析機器

パージトラップ装置: Tckmer LSC-2000  
 ガスクロマトグラフ: HP-5890 II  
 質量分析装置: JEOL Automass 50

試薬

標準物質：水質試験用揮発性有機化合物混合標準液  
 (東京化成工業)

内標標準物質：p-ブロモフルオロベンゼン特級  
 (関東化学)

希釈水：ミネラルウォーター (evian)

分析条件

1) パージトラップ  
 サンプル量: 5 ml パージ流量: 40/min

ページ時間：8min 脱着温度：160℃  
 脱着時間：5min 空焼き温度：220℃  
 空焼き時間：15min  
 トラップ管：vocarb 3000  
 (carbopack B/ carboxen 1000&1001)

2) ガスクロマトグラフ

カラム：TC-AQUATIC 60m×0.25mm id  
 膜厚：1.0μm  
 カラム温度：40℃5min～昇温4℃/min～200℃10min  
 キャリアガス：He 線速度：40cm/sec (80℃)

3) 質量分析

イオン化電流：300μA  
 イオン化エネルギー：70eV  
 フォトマルチ電圧：0.8KV  
 イオン源温度：200℃  
 インターフェース温度：200℃

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
トリクロロエレン	130	132
テトラクロロエレン	166	164
1,1,1-トリクロロエタン	97	99
四塩化炭素	117	119
1,1-ジクロロエレン	96	61
cis-1,2-ジクロロエレン	96	61
1,2-ジクロロエタン	62	64
1,1,2-トリクロロエタン	97	99
cis-1,3-ジクロロプロパン	75	110
trans-1,3-ジクロロプロパン	75	110
ペンセン	78	77
ジクロロメタン	84	86
trans-1,2-ジクロロエレン	96	61
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
p-ジクロロベンゼン	146	148
1,2-ジクロロプロパン	63	76
1,1-ジクロロエタン	63	62
塩化ビニル	62	61
1,2,3-トリクロロプロパン	75	77
ブromoジクロロメタン	83	85
ジブromoジクロロメタン	129	127
ブromoホルム	173	175
1,4-ジクロロベンゼン	88	58
p-クロロトルエン	91	126
1,1,1,2-テトラクロロエタン	131	133
内標準物質 4-ブromoクロロベンゼン	174	95

4) 地下水水質の測定

IC7000 series ion chromatographic analyzer (横川電気株式会社) により地下水中の含有無機イオン(Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)を分析した。

陰イオン：カラムICS-A23 プレカラムICS-A2G  
 溶離液 2.5mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/1.0mM NaHCO<sub>3</sub>  
 除去液 15mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

陽イオン：カラムICS-C25 プレカラムICS-C25G  
 溶離液 5mM 酒石酸/1.0mM 2,6ピリジンジカルボン酸除去液 超純水

3 結果および考察

3.1 事業所及び周辺井戸調査結果

事業所内観測用井戸におけるVOCs検出結果を表2に示す。TCEやその分解生成物であるDCE、VCが特徴的に検出されている。特に、cis-1,2DCEは事業所での使用歴、地下浸透経歴のない物質であるが、事業所の観測用井戸のうちの70%で検出されており、地中で生成したものと考えられる。そのほかの揮発性有機化合物として1,1-ジクロロエタンやトルエン、キシレンが検出された。

表2 事業所内観測用井戸におけるVOCs検出結果

化合物名	検出井戸数	基準未達成井戸数
TCE	8	2
PCE	2	0
1,1-DCE	1	0
cis-1,2DCE	15	4
trans-1,2DCE	2	1
VC	15	—
MC	0	0
CCl <sub>4</sub>	0	0
1,1-ジクロロエタン	7	—
ブromoジクロロメタン	1	—
トルエン	6	0
キシレン	2	0

事業所と民家井戸のVOCs検出率を図3に示した。事業所内の井戸の86%からは、何らかのVOCsが検出されており、環境基準超過率は19%である。周辺民家の井戸では、20%の井戸からVOCsが検出され、基準超過率は、5%である。個々の地域では、事業所内の井戸では検出されていないVOCsが民家の井戸で検出されているケースもあり、逆に、事業所内で高濃度の汚染がみられていても周辺民家井戸への影響がみられない地域もあった。

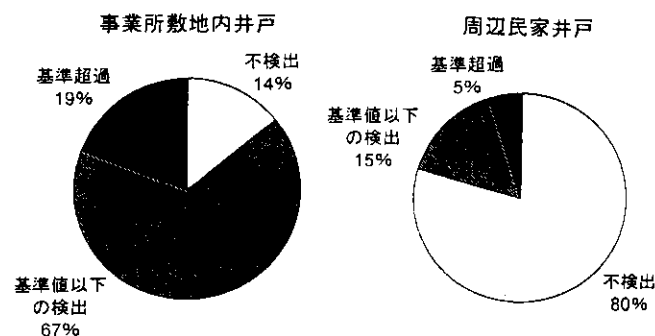


図3 事業所敷地内井戸及び周辺民家井戸中のVOCs検出率

### 3.2 事業所周辺地域の事例検討

事業所周辺の民家井戸でVOCsの濃度が、環境基準値を上回った2地域について地下水無機イオン水質から推定した水脈と、VOCs汚染源について検討した。

無機イオンの濃度組成を放射線状グラフに表すことにより、グラフの形から視覚的に地下水水質をとらえることができ、水脈の同異を判別することができる。

#### 事例1 高津区北見方地区

事業所及び周辺民家井戸のVOCsの含有濃度及び無機イオン組成の放射線状グラフを図4に示す。VOCsの含有率からは汚染の古さや汚染源を、無機イオンの組成から、地下水脈が推定可能である。これらより次のことが推定された。

(1) イオン組成の放射線状グラフから、民家井戸1, 2, 3は同一の水脈と考えられる。民家井戸3からはTCEが基準値(0.03ppm)を超えて検出されている(0.051ppm)。民家井戸4は、硝酸イオンが少し高いが、民家井戸1, 2, 3, とイオン組成は近く、民家井戸3と4のVOCsはTCEとcis-1, 2-DCEからなり、VOCs組成は似ている。よって、民家井戸4も環境基準値は超えていないものの、民家井戸3と同一の汚染源による汚染の可能性が高い。

(2) 事業所内の観測用井戸からは、TCE, cis-1, 2-DCE, VCが検出されたが、基準値は超えてはいない。民家井戸3, 4よりも低濃度であり、この観測井戸付近が汚染源とはいえない。また、事業所の観測井戸はイオン組成は、民家井戸3, 4とは異なり、事業所観測井戸の水脈は周辺井戸と異なる。なお、事業所内では1956年から、1987年にかけて、TCEの使用歴がある。

結論：地下水脈の流れの方向が、民家井戸1→2→3→4であるとすると、民家井戸2と3の間にVOCs汚染源があり、民家井戸3→4と汚染が広がっている可能性がある。今後地下水の流向を調べ、民家井戸2と3の間のポイントを測定する必要がある。

#### 事例2 中原区下沼部地区

事業所及び周辺民家井戸のVOCsの濃度及び無機イオン組成の放射線状グラフを図5に示す。これらより次のことが推定された。

(1) イオン組成から民家井戸4, 5は同一の水脈である。VOCs組成もTCEとcis-1, 2-DCEからなり、同一の汚染源によって汚染されていると考えられる。民家井戸5は基準値(TCE0.03ppm, cis-1, 2-DCE0.04ppm)を超過(TCE0.033ppm, cis-1, 2-DCE0.051ppm)しており、民家井戸4(TCE0.0018ppm, cis-1, 2-DCE0.017ppm)は濃度は低いが同じ水脈で同じVOCsが検出されているので、民家井戸5方面からの汚染拡大の可能性もあり、今後の経過をみていく必要がある。

(2) 事業所内Bと民家井戸1はイオン組成から同一の水脈である。どちらも同程度のVC(0.0021ppmと0.0018

ppm)が検出されている。事業所内の井戸にはTCEやcis-1, 2-DCEの汚染はみられない。また、事業所観測井戸Bにより近い民家井戸2からは汚染物質は、検出されなかった。

(3) 民家井戸3と6は、ともに井戸深度80mの深井戸であり、硫酸イオンが検出されておらず、深井戸特有のイオンパターンを示している。これらの井戸からはVOCsは検出されていないことから、深い水系までの汚染の拡大はみられていないことが分かる。

結論：この事業所内の井戸には、TCEやcis-1, 2-DCEの汚染はみられないことや、イオンパターンが異なることから、民家井戸5の汚染はこの事業所によるものか、確定はできず、他の汚染源による可能性もある。事業所内に汚染源がないかを確認すると同時にこの付近に別の汚染源がないかどうかを聞き取り調査や、土壌ガス調査をする必要がある。

### 3.3 地下水中のトリクロロエチレンの分解

図6に汚染物質が検出された各井戸について、含有の割合を示した。TCE, PCEの含有率の降順に表した。TCE, PCEが減るに従い、次第にDCEが、そしてVCの含有率が高くなっていく。比較的新しい汚染は、PCEの含有率が高く、古い汚染はDCEを経て、VCにまで分解している<sup>19)</sup>。今回の調査では、VCまで分解されている例が多くみられた。地下水中のTCEは数年の年月を経て、DCE, VCそして二酸化炭素に分解されていく。ゆっくりではあるが天然の微生物による浄化作用が働いていることが分かる。しかし、土壌・地下水中の自然微生物によって、二酸化炭素にまで分解されるには非常に長い年月を要する。

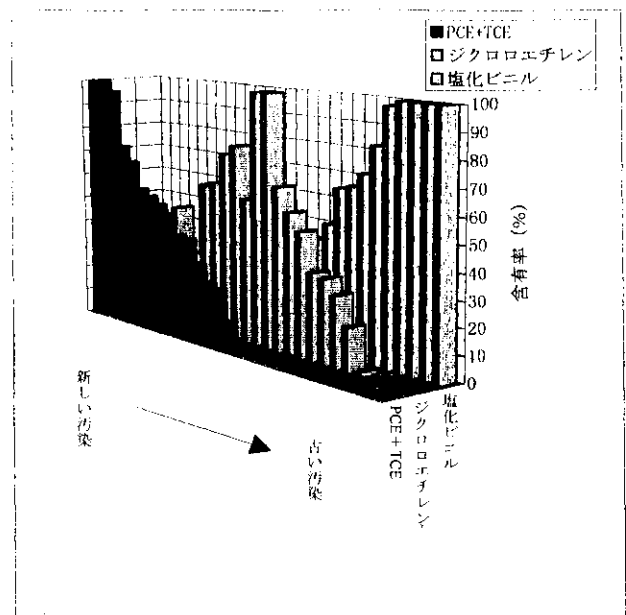


図6 地下水中のVOCs含有率

#### 4 まとめ

- (1) 電気機械器具製造業敷地内の地下水には、トリクロロエチレンによる汚染、及びその分解生成物であるジクロロエチレンによる汚染がみられた。
- (2) 今回の調査では、電気機械製造業の周辺の井戸への著しい汚染の拡大はみられなかった。周辺民家で汚染があった場合でも、汚染源を特定するためには井戸だけでなく、土壌ガス調査や聞き取り調査など詳細な調査が必要である。
- (3) 使用歴のある物質だけでなくその分解生成物にも注目して汚染の実態を調査していく必要がある。

#### 5 おわりに

現在この様にして発見される汚染のほとんどは、過去に使用、不適切に管理、排出されていたことによる汚染が主であり、現在は有機溶剤の使用や廃棄について厳しく規制されている。金属部品の洗浄や脱脂などに使われてきたトリクロロエチレンによる汚染、及びその分解生成物であるジクロロエチレンによる汚染が目立つ。トリクロロエチレンの地下浸透の禁止が定められたのは1989年であり、1997年3月に地下水に係る環境基準が制定された。有害性が十分に認識される以前の汚染が今になって、顕在化してきているのが実状である。

汚染実態が明らかになっていけば、それだけ浄化対策を望む声が大きくなっていくと思われる。現在においては、地下水や土壌の浄化対策がとれるような大規模な事業所については浄化対策がとられている。しかし、浄化には莫大な資金がかかり、今後はより低コスト、簡易な浄化手法の開発が望まれる。さらに、自治体として浄化にかかるコストと市民の利益を考え併せて、現実的な汚染浄化の必要性を判断できるシステムづくりが必要である。浄化にかかるコストが、利益にみ合わない段階では、自然の浄化作用にゆだねることも一案である。長期的視点で、安心して生活に利用、飲用できる地下水にしていくことが望ましい。

#### 文 献

- 1) T. M. Vogel, P. L. McCarty, :Transformations of tetrachloroethylene to trichloroethylene, vinyl chloride and carbon dioxide under methanogenic conditions, Applied and Environmental Microbiology, Vol. 49, 1985
- 2) 吉川サナエ, 柴田幸雄, 山本順昭 :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), 川崎市公害研究所年報 22, 34-38 (1996)
- 3) Parsons, F, P. R. Wood and J. DeMarco. : Transformation of Tetrachloroethene and Trichloroethene in Microcosms and Groundwater, J. A. W. W. A., Vol. 26, No. 2 p56f. 1984

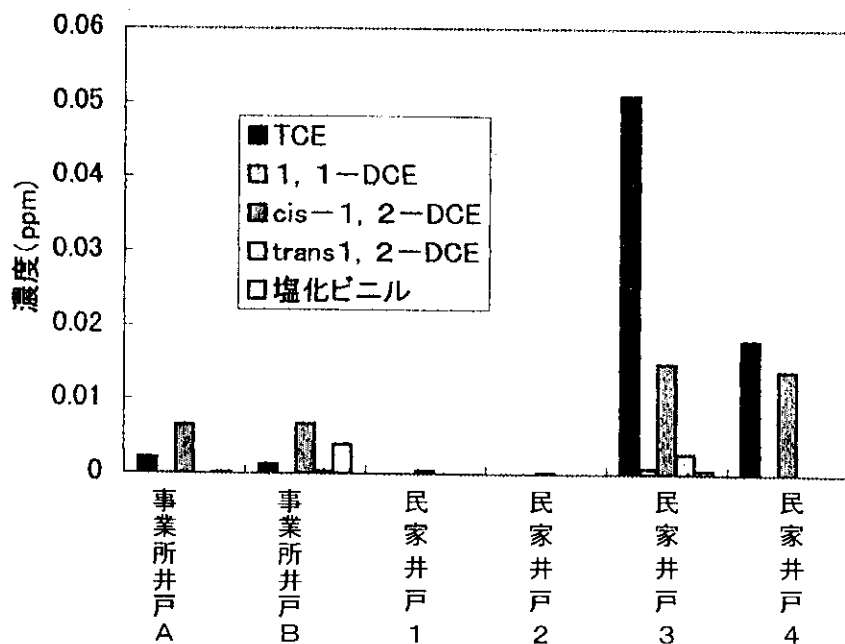
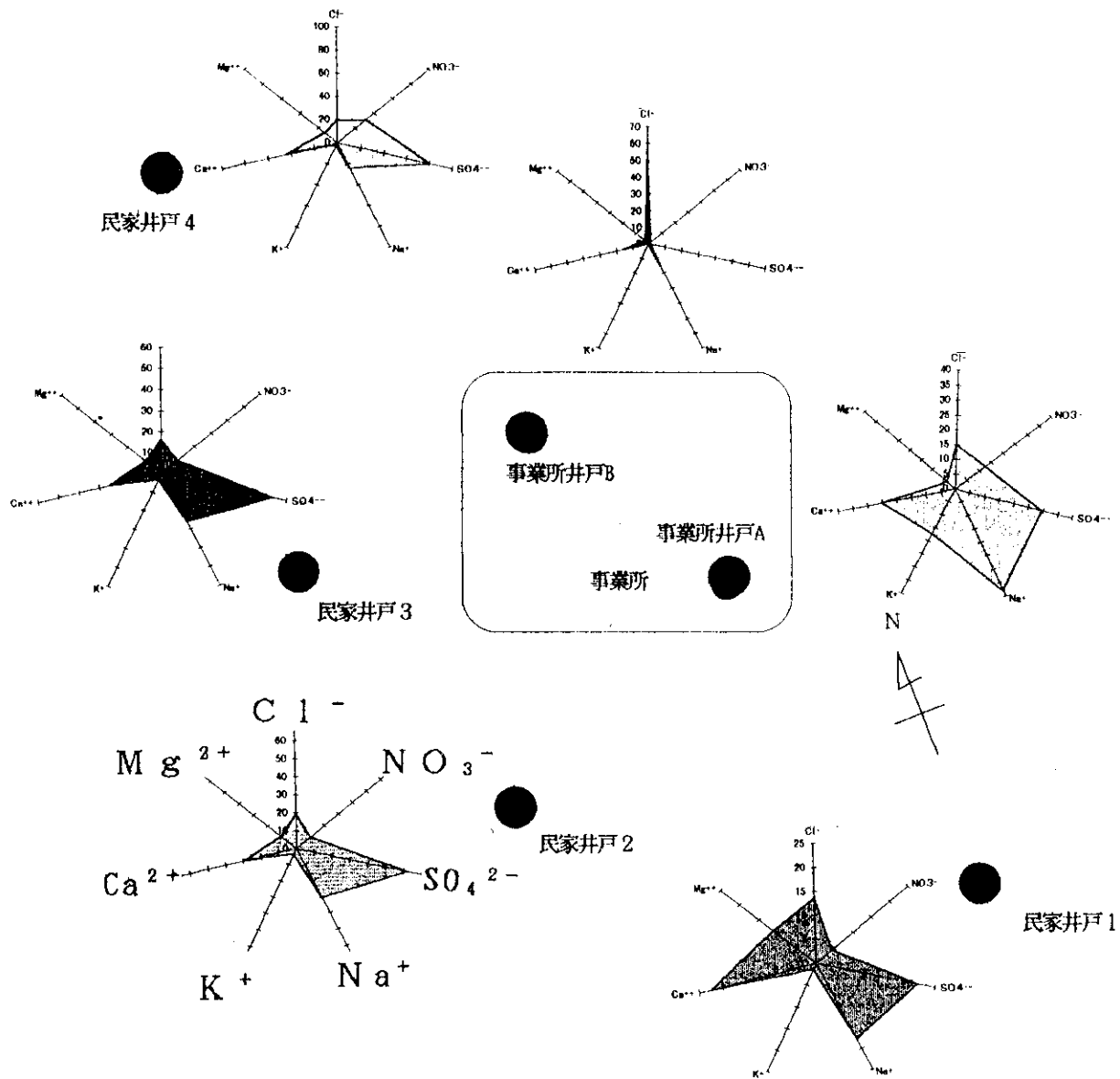


図4 高津区北見方地区における地下水中イオン組成及びVOCs濃度

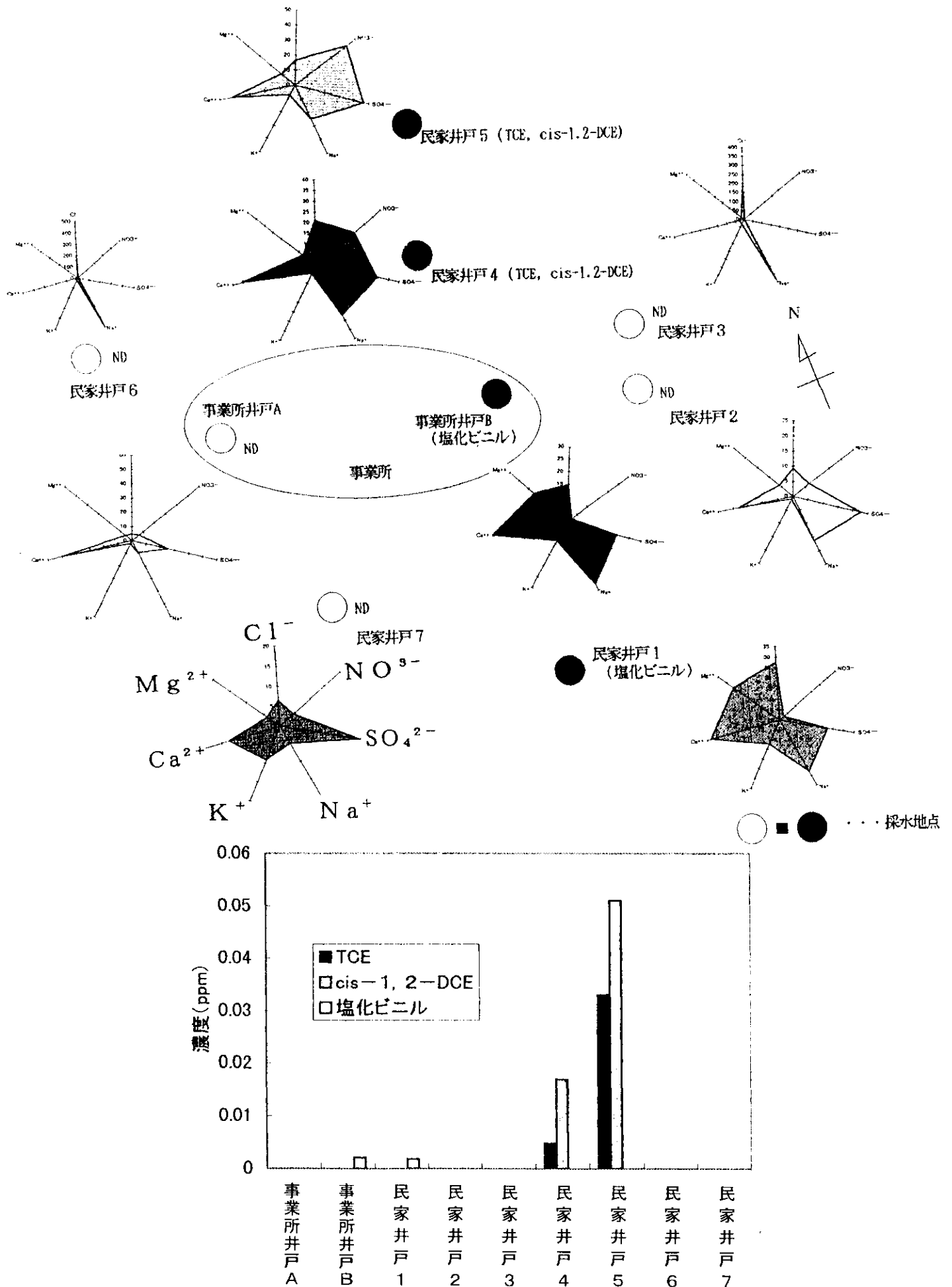


図5 中原区下沼部地区における地下水中のイオン組成及びVOCs濃度