

## 低沸点有機塩素化合物による事業所排水、 環境水汚染の実態調査

邑岡和昭・西森郷子  
河淵雅恵\*・門田治幸\*\*

### 1. はじめに

1975年、米国 EPA が行った調査<sup>1)</sup>から、低沸点有機塩素化合物の1,1,1-トリクロロエタン (TCET)、トリクロロエチレン (TCE) 及びテトラクロロエチレン (PCE) 等による地下水汚染が指摘されて以来、諸外国では同様の事例が多数報告された<sup>2)</sup>。さらに、これらの化合物による中枢神経、肝臓や腎臓障害、変異原性、マウスに対する発癌性などの研究報告が相次いで提出され<sup>3), 4)</sup>、低沸点有機塩素化合物の環境汚染に起因する人体影響が懸念されるようになった。これらのことから WHO は1983年に発癌性の疑いがある物質に係る暫定ガイドラインを設定し、飲料水中の TCE  $30 \mu\text{g}/\ell$ 、PCE  $10 \mu\text{g}/\ell$  とした。

このような背景から、環境庁は昭和57年に全国15都市の汚染実態調査を実施し<sup>7)</sup>、TCE、PCE等の地下水汚染の深刻さが明らかになった。この結果をふまえ、昭和59年2月、厚生省は水道水について暫定基準を設定し<sup>8)</sup>、また環境庁においても、昭和59年8月、「トリクロロエチレン等の排出に係る暫定指導指針」(暫定管理目標)を策定し、地下水汚染や公共用水域への排出の抑制を図ることになった。

県下でも昭和59年5月、西山等<sup>5)</sup>がPCE等による地下水汚染を指摘し、この調査結果を受けて高知県、高知市は同年9月、汚染地区を中心に地下水401箇所を調査し、汚染の実態を明らかにした<sup>6)</sup>。しかし、県下的な汚染の分布や工場、事業所からの排水と環境汚染の関連性については不明な点が多く、今回これらの点について明らかにする目的で、県下の低沸点有機塩素化合物の使用事業所と敷地内地下水ならびに付近河川水について調査したので概要を報告する。

### 2. 調査の方法

#### 2.1. 調査期間と対象

調査は昭和59年から60年の間に、有機塩素化合物を使用する205事業所の中、自動車整備業67事業所、71検体、機械金属製品製造業8事業所、10検体、電気関連工業2事業所、2検体およびクリーニング業34事業所、37検体及びこれ等の敷地内の地下水50検体と排水が流入する23河川34検体を調査対象とした。

#### 2.2. 試料の採取

採水場所は、事業所排水では最終排水口、地下水は水道蛇口、河川水は事業所排水流入後または河口付近で1~2地点とした。

採取方法は、地下水については蛇口から直接、排水および河川水はバケツあるいは杓で採取し、102mlのBODふらん瓶へ気泡の入らないように注ぎこみ、密栓して直ちに氷冷後実験室へ持ち帰り分析に供した。

#### 2.3. 分析方法

厚生省環水第15号に示された方法<sup>8)</sup>に準じ、排水については溶媒抽出法、地下水と河川水はヘッドスペース法によった。

ガスクロマトグラフィーの条件は、GC: Shimadzu GC-5A. ECD, カラム: 10% DC-550.3mm × 3m, キャリヤーガス: 60ml/min., 感度:  $0.8 \times 10^{-9}$  AFS とした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 排水中の低沸点有機塩素化合物

##### 3.1.1. 業種別検出状況

業種別検出状況をまとめて表1に示した。なお、電気関連工業は調査例が少ないことから分析値を示すにとどめた。

低沸点有機塩素化合物は、全試料120検体中29.2%

表1 事業所別の有機塩素化合物検出状況

( $\mu\text{g}/\ell$ )

業種	自動車整備業		機械金属製品製造業		クリーニング業		電気関連工業		合計	
	検出数 (%)	濃度範囲	検出数 (%)	濃度範囲	検出数 (%)	濃度範囲	検出数 (%)	濃度範囲	検出数 (%)	濃度範囲
事業所数	67		8		34		2		111	
検出数 (%)	6 (8.9)		4 (50.0)		24 (70.6)		1 (50.0)		25 (22.5)	
検体数 (%)	71 (8.5)		10 (40.0)		37 (64.9)		2 (50.0)		120 (28.2)	
1,1,1-トリクロロエタン	3 (4.2)	3.3~21	3 (30.0)	3.6~88	7 (18.9)	1.5~561.000	1 (50.0)	32.0	14 (11.7)	1.5~561.000
トリクロロエチレン	1 (1.4)	1.9	1 (10.0)	5.0	8 (21.6)	4.0~156	0 (—)	—	10 (8.3)	1.9~156
テトラクロロエチレン	2 (2.8)	3.0~101	2 (20.0)	9.7~640	22 (59.5)	1.0~24.400	0 (—)	—	26 (21.7)	1.0~24.400

検出限界値：1,1,1-トリクロロエタン，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレン 0.1  $\mu\text{g}/\ell$ 

表2 県内低沸点有機塩素化合物の使用事業所数及び使用量

(昭和59年)

物質名	1,1,1-トリクロロエタン		トリクロロエチレン		テトラクロロエチレン		合計	
	事業所数	使用量 (t)	事業所数	使用量 (t)	事業所数	使用量 (t)	事業所数	使用量 (t)
自動車整備業	112	1.574	5	0.250	12	0.005	138	1.829
機械金属製品製造業	22	24.141	1	0.582	3	29.250	26	53.972
クリーニング業	9	9.560	0	—	36	148.817	47	158.377
電気関連工業	3	3.228	0	—	0	—	3	3.228

表3 事業所排水の管理目標達成状況

		1 10 100 300 1,000 3,000 10,000 ( $\mu\text{g}/\ell$ )							
		1	10	100	300	1,000	3,000	10,000	( $\mu\text{g}/\ell$ )
TCET	自動車整備業	68	2	1	—	—	—	—	—
	機械金属製品製造業	7	1	2	—	—	—	—	
	クリーニング業	30	2	2	—	1	1	1	
	電気関連工業	1	—	1	—	—	—	—	
TCE	自動車整備業	70	1	—	—	—	—	—	
	機械金属製品製造業	9	1	—	—	—	—	—	
	クリーニング業	29	3	3	2	—	—	—	
	電気関連工業	2	—	—	—	—	—	—	
PCE	自動車整備業	69	1	—	—	1	—	—	
	機械金属製品製造業	8	—	1	—	1	—	—	
	クリーニング業	15	7	5	4	—	3	3	
	電気関連工業	2	—	—	—	—	—	—	

— 厚生省暫定基準値

に見い出され、その内訳は自動車整備業71検体中8.5%、機械金属製品製造業10検体中40.0%、クリーニング業37検体中64.9%であり、特にクリーニング業が高い検出率を示した。

この理由の一つは、ドライクリーニング用ホットマシンでは、溶剤の一部が油水分離器からドレインと

して排出されるため、飽和濃度近くの高濃度排水の影響が考えられた。また、表2に示したように、クリーニング業で使用される溶剤量は全業種の72%を占め、使用量も要因の1つと思われた。また、試料採取時に観察された例では、ドライクリーニング用ホットマシンのドレイン排水が受け皿からあふれ、排水溝に漏

出するなど、管理上の問題点も指摘された。

なお、ドレイン水は専門の業者によって回収され、再生あるいは廃棄物として処理されており、排水処理については、粒状活性炭による吸着処理法やストリッピング法などが報告もあり、比較的安価かつ簡便に処理が可能と考えられる。

3.1.2. 物質別検出状況と暫定管理目標の達成度  
物質別検出状況と暫定管理目標の達成度を表3に示した。

TCET 検出状況は、自動車整備業が検出率4.2%、濃度範囲3.6~21  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、機械金属製品製造業が検出率30.0%、濃度範囲3.6~88  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、クリーニング業が検出率18.9%、濃度範囲1.5~561,000  $\mu\text{g}/\text{l}$ であり、暫定管理目標値3,000  $\mu\text{g}/\text{l}$ を超したものはクリーニング業に2検体、5.4%であった。この結果は表2に示したTCETの県内の業種別使用比と符合し、使用量の多い業種ほど検出率も高かった。

TCE は、自動車整備業と機械金属製品製造業でそれぞれ1件検出、検出率1.4%と10.0%、検出濃度1.9と5.0  $\mu\text{g}/\text{l}$ であり、検出率、濃度ともにTCET、PCEに比べて低く、暫定管理目標300  $\mu\text{g}/\text{l}$ を超す値は認められなかった。

PCEの検出率および検出濃度は、自動車整備業が2.8%、3.0~101  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、機械金属製品製造業が20.0%、9.7~640  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、クリーニング業が59.5%、

1~244,000  $\mu\text{g}/\text{l}$ であり、暫定目標値100  $\mu\text{g}/\text{l}$ を超えるものが自動車整備業、機械金属製品製造業にそれぞれ1検体とクリーニング業の10検体に見出された。クリーニング業において検出率、検出濃度ともに高い理由は、表2に示したように、PCEの使用量が94%を占め、他業種に比べて圧倒的に多いことや、先に述べたホットマシーン管理状態に原因があると思われる。

3.2. 地下水の低沸点有機塩素化合物

3.2.1. 地下水からの検出状況

地下水における低沸点有機塩素化合物の検出状況(表4)は、TCET 検出率2.0%、濃度216  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、TCE 検出率4.0%、濃度範囲1.3~5.7  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、平均4.4  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、PCE 検出率16.0%、濃度範囲0.2~68  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、平均11.1  $\mu\text{g}/\text{l}$ であり、3物質とも暫定基準を超すものはなかった(表5)。

これらの測定値を他の調査データと比較したい。環境庁が昭和57年に行った調査<sup>7)</sup>のTCET 検出率14%、検出濃度0.2~1,600  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、TCE 検出率28%、検出濃度0.5~4,800  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、PCE 検出率27%、検出濃度0.2~23,000  $\mu\text{g}/\text{l}$ と比べると、いずれの物質も検出率、検出濃度ともに低かった。西山ら<sup>5)</sup>はTCET 検出率6.7%、検出濃度0.2~2.5  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、TCE 検出率4.7%、検出濃度0.2~0.8  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、PCE 検出率9.5%、検出濃度0.3~4.6  $\mu\text{g}/\text{l}$ とし、1975年のEPAの調査<sup>1)</sup>

表4 環境水における検出状況

水質 業種 検体数	地下水						合計		河川水	
	自動車整備業 <sup>39</sup>		機械金属製品製造業 <sup>4</sup>		クリーニング業 <sup>7</sup>		50		34	
	検出数 (%)	濃度 範囲	検出数 (%)	濃度 範囲	検出数 (%)	濃度 範囲	検出数 (%)	濃度 範囲	検出数 (%)	濃度 範囲
1,1,1-トリ クロロエタン	1(2.6)	216	0(—)	—	0(—)	—	1(2.0)	—	2(5.9)	5.9~216
トリクロロ エチレン	1(26)	5.7	0(—)	—	1(14.3)	1.3	2(4.0)	—	6(17.6)	1.3~5.7
テトラクロロ エチレン	2(5.1)	0.2~3.4	2(50.0)	0.2~0.3	4(57.1)	0.2~6.0	8(16)	—	6(17.6)	0.2~68

表5 環境水における低沸点有機塩素化合物の暫定基準達成状況

		0.1	1	10( $\mu\text{g}/\text{l}$ )
TCET	地下水	48	—	—
	河川水	32	2	—
TCE	地下水	48	—	1
	河川水	27	4	2
PCE	地下水	47	1	1
	河川水	27	6	—

— 厚生省暫定基準値

では、TCET 検出率23.1%検出濃度0.3~13.0  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、平均4.8  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、TCE 検出率38.5%、検出濃度0.2~125  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、平均29.7  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、PCE 検出率18.5%、検出濃度0.1~2.0、平均0.98  $\mu\text{g}/\text{l}$ と報告している。これらの値と比較すると、検出率ではPCEの1例を除いて低く、検出濃度ではTCEの1例を除いて高かった。

Trouborst<sup>10)</sup>によると、低沸点有機塩素化合物による地下水汚染の原因は点源汚染に限られ、1~10  $\mu\text{g}/\text{l}$ 以上検出された場合は、過去に点源汚染があった可能性が極めて高いとしている。このことを表4に示した分析結果に照らし合せて考察すると、自動車整備事業所から検出されたTCET、TCE、PCE 1件とクリーニング業のPCE 3件の計6件は、当該事業所排水が原因の地下水汚染である可能性が高いと判断された。

3.2.2. 地下水における有機塩素化合物濃度の推移  
すでに使用を中止した事業所の地下水の中、PCEが検出されたものについて、3ヶ月後、8ヶ月後に追跡調査した。その結果、表6に示したように8ヶ月後1例は2.9%の上昇が認められた。

地下に浸透した低沸点有機塩素化合物の挙動については、一般に表流水と同様に生物学的あるいは物理化学的作用により減衰すると考えられているが、西

表6 テトラクロロエチレンの推移

	A地下水		B地下水	
	PCE ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	(%)	PCE ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	(%)
60年3月	3.4	(100)	0.3	(100)
6月	3.0	(88.2)	0.2	(66.7)
11月	3.5	(102.9)	0.2	(60.7)

山等<sup>5),6)</sup>、環境庁の調査結果<sup>7)</sup>など過去の汚染事例を見ても減衰率は低い傾向にある。

このことについて、Roberts P. V.<sup>9)</sup>等は化学物質の生物分解性は生体膜透過度に支配され、TCE、PCEなど2個の炭素源物質は減衰係数が非常に小さいこととし、森沢ら<sup>11)</sup>は難分解物質が土壤粘土粒子でのイオン交換や代学吸着あるいは疎水結合による可逆的脱着反応により移動が非常に遅くなるとし、Dewalle<sup>12)</sup>は野外調査により、疎水係数および動水勾配から推測して移動速度が極めて遅い事を述べている。

これらのことを考え合せると、今回測定した汚染レベルはまだ時間、空間的にさらに拡大する可能性が考えられた。

### 3.3. 河川水調査

県下各河川における低沸点塩素化合物の分布は、図1に示したように市内の都市河川に検出率が集中して

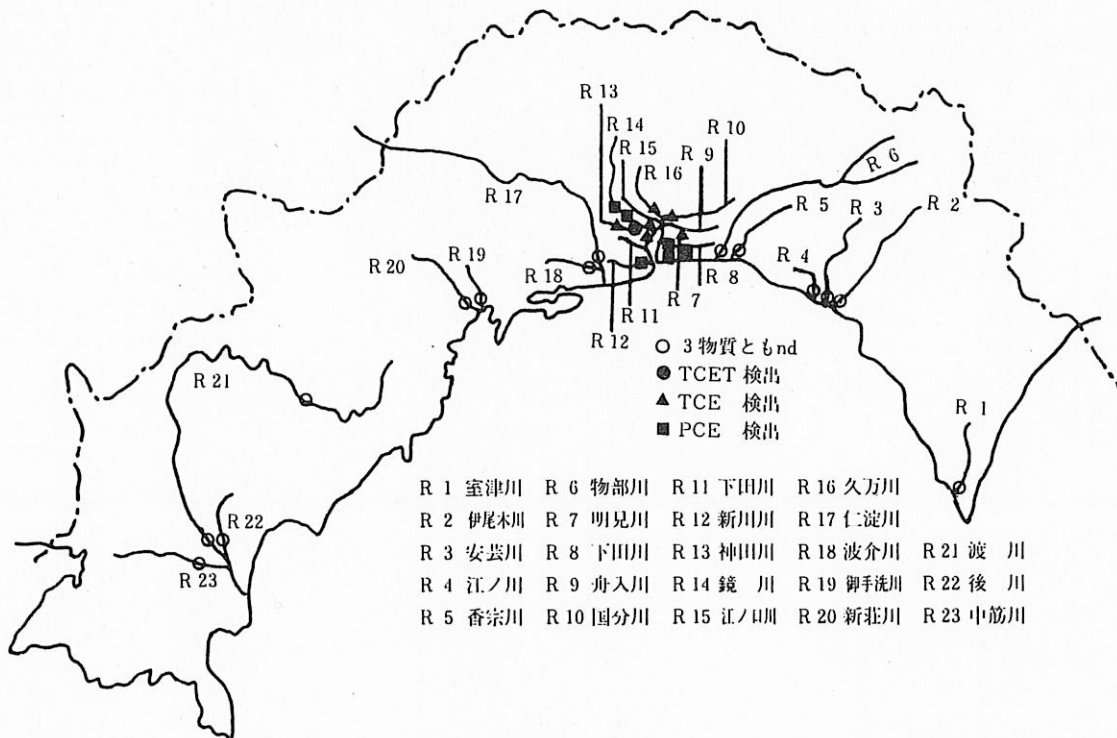


図1 河川調査地点及び分布

高く、その中でも TCE の検出頻度が高かった。また、河川水の PCE/TCE は使用量214, 事業場排水156, 地下水3.2に比べて0.09と低く、TCE の残留が目立った。

各化合物の検出状況は表4にまとめて示した。これによると、TCET は検出率5.9%, 濃度はともに $0.1 \mu\text{g}/\text{l}$  平均値 $0.1 \mu\text{g}/\text{l}$ , TCE は検出率17.6%, 濃度範囲 $0.1 \sim 6.1 \mu\text{g}/\text{l}$ , 平均値 $2.3 \mu\text{g}/\text{l}$ , PCE は検出率17.6%, 濃度範囲 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{g}/\text{l}$ , 平均値 $0.2 \mu\text{g}/\text{l}$  であり、これを環境庁調査結果と比較すると、今回の調査は検出率で1/1.7~4, 最高検出濃度で1/2.6~930と低かった。

しかし、これらの物質は難分解性であり、環境の生態系に与える影響についての知見はほとんどなく、今回の調査でも明らかにされなかったため、今後の課題となった。

なお、公共水域については環境基準は定められていないが、上水源としている河川もあり、汚染が心配されることから、暫定基準と比較し表5に示したが、3物質ともに暫定基準以下であった。

#### 4. ま と め

昭和59年から60年に県下の低沸点有機塩素化合物を使用する事業所排水、地下水および排水の流入する河川水について、TCET, TCE, PCE を測定し、次のことがわかった。

- 1) 業種別検出率はクリーニング業が最も高く64.9%, 次いで機械金属製品製造業の40.0%, 自動車整備業の8.5%であった。
- 2) TCET は機械金属製品製造事業所から採取した試料の30.0%から検出された。検出濃度が高かった事業所はクリーニング業から最高 $561,000 \mu\text{g}/\text{l}$  であった。暫定管理目標値を超過するのは2事業所(検出率5.4%)に認められた。
- 3) TCE は他の2物質に比べて検出率、濃度ともに低く、暫定管理目標値を超過検体はなかった。
- 4) PCE はクリーニング業排水において検出率59.5%, 濃度範囲 $1 \sim 244,000 \mu\text{g}/\text{l}$  と他業種に比較して最も高く、暫定管理目標値 $100 \mu\text{g}/\text{l}$  を超過ものが12件あった。また、PCE は検出率、検出濃度とも他の2物質よりも高かった。
- 5) 地下水からはTCET 1件, TCE 2件, PCE 8件を検出したが暫定基準値を超過例はなかった。
- 6) 河川水からはTCET 2件, TCE 6件, PCE 6件から検出したが、上水の暫定基準値を超過ものはなかった。なお、低沸点有機塩素化合物の生態系におよぼ

す影響について今後調査を進める予定である。

#### 謝 辞

調査にあたり、試料の採取について公害対策課水質係および県下保健所衛生課担当諸氏、ならびに資料の提供を戴いた公害対策課山村貞男技師に深謝します。

#### 参考文献

- 1) U. S Council on Environment and Quality Contamination of Ground-Water of Toxic organic Chemicals, 1980
- 2) Weiss H., : Pollution in the Heidelberg-Mannheim area, Wasser, 41, 1981
- 3) National Cancer Institute. bioassay of tetrachlorethylene for possible carcinogenicity. CAS No. 127-18-4 NCI-CG-TR-13 DHEW Publ. No. NIH, 77-813, 1977
- 4) 池田正之助: 化学物質の毒性評価における他面性, トキシコロジーフォーラム, 7, 226-256, 1984
- 5) 西山保ほか: 1,1,1-トリクロロエチレンによる地下水汚染(第1報), 高知衛研報, 31, 35-39, 1984
- 6) 西山保ほか: 私信
- 7) 環境庁: 官公庁公害専門資料, 19No. 5, 47, 1984
- 8) 厚生省: 水道水におけるトリクロロエチレン, テトラクロロエチレン, 1,1,1-トリクロロエタン対策について, 59. 2. 18
- 9) Roberts P. V. et al.: Field Study of Organic Water Quality Change during Groundwater Recharge in the Palo Alto Baylands, Water research, 16, 1025, 1982
- 10) Trouborst, t.: Groundwater pollution by volatile halogenated hydrocarbons, source of pollution and methods to estimate their relevance, The Science of the Total Environment, 21, 85, 1981
- 11) 森沢真輔ほか: 帯水層における重金属の挙動を評価する数学モデルについて, 衛生工学研究論文集, 21, 43-54, 1985
- 12) Dwalle, F. B., et al.: Detection of trace organics in well water near a solid waste landfill., Jour. AWWA. 73, 206, 1981