

有機塩素化合物による地下水汚染事例について

渡辺 賢介・堀内 泰男・邑岡 和昭

高知県公害防止センター

1. はじめに

テトラクロロエチレン (PCE), トリクレン (TCE), 1,1,1-トリクロロエタン (MC) 等の有機塩素化合物は, 金属機械部品の脱脂洗浄やドライクリーニング溶剤として, 広く用いられてきた。

塩素系有機化合物による地下水汚染は全国で数多く確認され, 汚染実態調査や原因調査の報告がなされている^{1), 2)}。

高知県でも昭和59年に高知市の井戸から高濃度のPCEが検出され, その詳細については西山³⁾らによって報告されているが, それ以後も平成元年度から行われている地下水測定計画に基づく概況調査及びモニタリング調査により新たにPCEによる地下水汚染が数カ所確認されている⁴⁾。

本報告では, 平成2年度にPCEによる地下水汚染が確認され, 継続調査により地下水中のPCEの濃度変動やジクロロエチレン類等分解物質の生成状況に関する知見が得られたY町の事例について記述する。

2. 調査方法

2.1 調査地点及び調査方法

地下水汚染の調査地域は図1に示した。

この地域は商店, 住宅が混在する市街地であり, 東側には水量の多い一級河川が南北に流下している。汚染地域は地層的には洪積層からなり, 地下水流が深度6~8m付近を河川方向から西方に流れている。

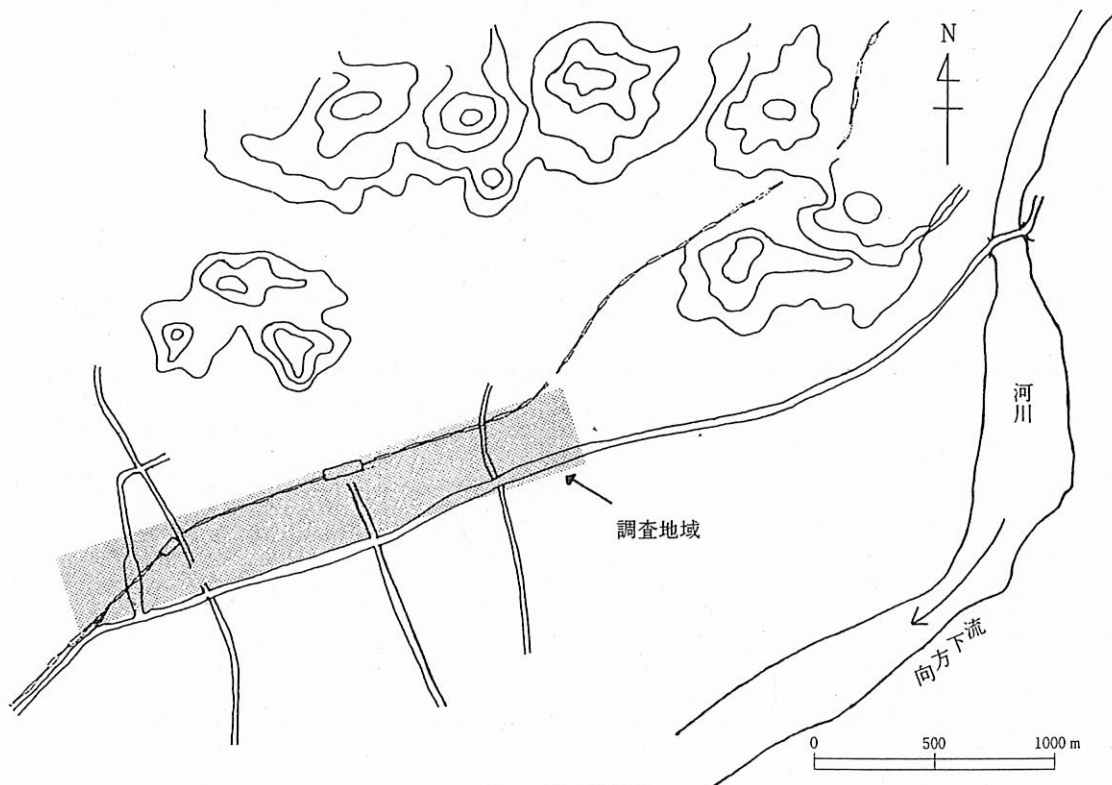


図1 調査地域図

地下水の汚染調査は、平成2年9月から10月にかけて、東西2 km, 南北300mの範囲で111井戸を選び、一斉調査を行った。その後、汚染井戸のうちから8井戸を選び年に数回の追跡調査を行った。

平成5年度には平成2年度調査井戸の中から52井戸については夏、冬の2回、20井戸については四季の年4回調査を実施した。

調査した井戸は、聞き取りにより、全て素掘りで深さが6～15mの範囲にあることが確認された。

地質データは、他事業で行ったボーリング調査結果を利用していただいた。

2.2 分析項目及び分析方法

試料の採取は全て蛇口から行い、試料は100mlのフラン瓶を満水にしたうえで密栓し、氷冷後実験室に搬入した。

分析項目と分析方法は、平成2～4年度はPCE, TCE, MCをヘッドスペース・ガスクロマトグラフ法により行い、平成5年度はこれらに1,1-ジクロロエチレン (1,1-DCE), トランス-1,2-ジクロロエチレン (t-DCE), シス-1,2-ジクロロエチレン (c-DCE) を追加してヘッドスペース・GC/MS法によって行った。

分析条件、検出下限値は以下のとおりであった。
分析条件

ヘッドスペース・ガスクロマト法 (JIS K 0125)

ガスクロマトグラフ：島津 GC-5A

検出器：ECD

カラム：10% DC-550 3mm×3m

温度条件：カラム80℃, 注入口200℃, 検出器220℃

キャリアー：窒素 60ml/分

ヘッドスペース・GC/MS法 (環境庁告示法)

GC/MS条件

GC/MS：パーキンエルマー Q-910

カラム：SPELCO VOCAL 0.25mm×60m

膜厚 1.50 μm

温度条件：カラム50℃ (5 min.)-(5℃)-200℃

注入口200℃, トランスファー200℃,

イオン源200℃

注入法：スプリット (10:1)

キャリアー：He 154 kPa

定量法：SIM

ヘッドスペース条件

サンプラー：パーキンエルマー HS40

条件：平衡条件60℃ 30分 ニードル110℃

トランスファーライン120℃

注入時間：0.20分

検出下限値

PCE, TCE, MC 0.0005mg/l

1,1-DCE, t-DCE, c-DCE 0.0001mg/l

3. 結果と考察

3.1 PCE 汚染井戸調査

平成2年度一斉調査の結果、111井戸中61井戸からPCEが検出された。そのうちの10井戸からは評価基準値 (0.010mg/l) を上回る濃度のPCEが検出され、最高濃度は0.48mg/lであった。

この調査の結果得られた主要な地点の濃度分布を図2に示した。

PCE濃度は汚染地域の東側が高く西側に進むに従って低下しており、南北方向への広がりほとんど見られなかった。最終的に汚染地域は東西1.5km, 南北100mの範囲で、汚染地域の東端約500mの範囲に高濃度汚染が確認された。

周辺には深井戸が無いため、鉛直方向の汚染の分布は調査できなかった。

汚染源は、PCE使用事業場の実態調査等から、汚染地域のほぼ東端にあるクリーニング場が疑われた。聞き取りによりこのクリーニング場は昭和55年から約10年間にわたって、年間300～500kgのPCEを使用していたことが確認された。スラッジ等の敷地内への廃棄、放置の形跡がなく、汚染原因はドレーン水の漏出等によるものと考えられた。

対策として汚染が発見された時点で、クリーニング場はPCEの使用を取り止め、高濃度汚染が確認された飲用井戸は上水道への切り替えを行った。汚染土壌の除去等の措置は行っていない。

3.2 追跡調査結果

一斉調査以後汚染井戸を抽出し追跡調査を行った。その結果は図3に示したように汚染源の直近のA井戸は平成2年度には0.48mg/lの高濃度汚染が見られたがPCEの使用を止めた翌年から急

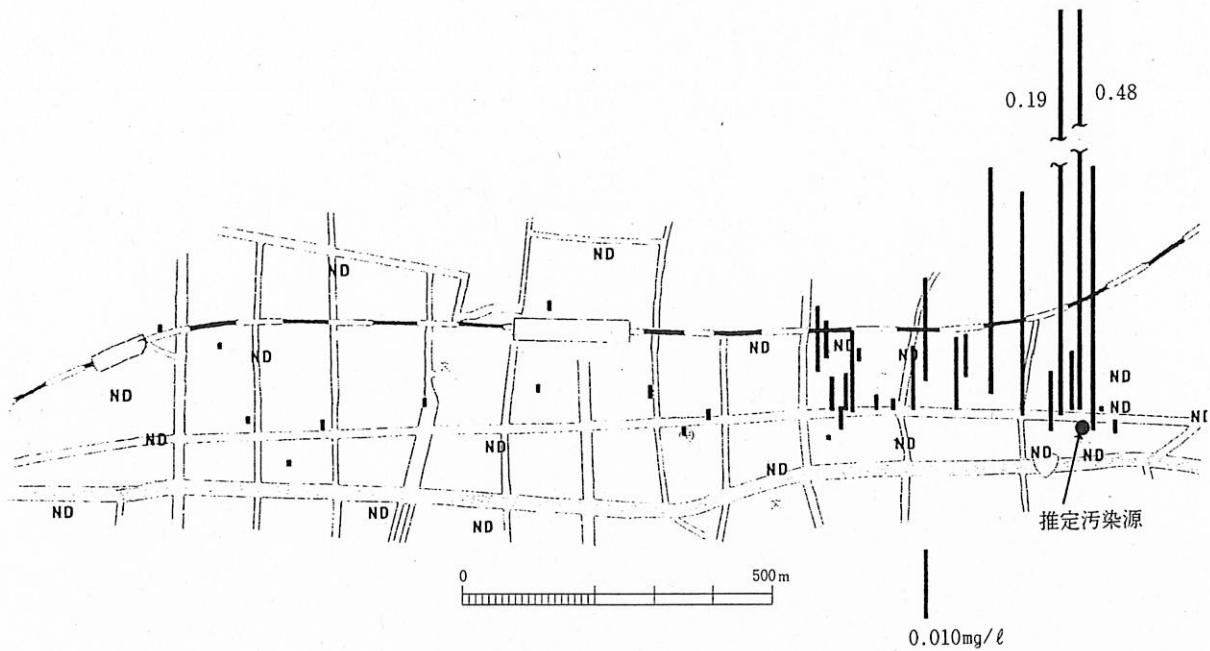


図2 平成2年度一斉調査濃度分布
(テトラクロロエチレン)

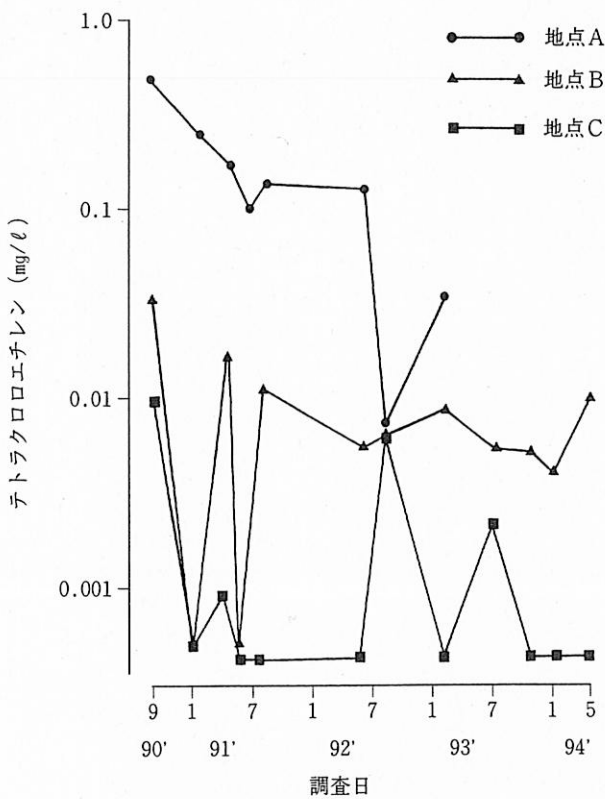


図3 PCE 追跡調査結果

激に濃度が低下し、平成4年度には1/10以下の濃度であった。汚染源から約300mの距離にあるB井戸は平成2年度には0.033mg/lを検出したが、

以後は変動をしながらも徐々に濃度が低下し平成4年度、5年度を通じて評価基準値以下の濃度で推移した。また、汚染源から約500m離れたC井戸については平成2年度に0.092mg/lを検出したが、平成5年度には検出下限値付近で推移した。

平成5年度に行った一斉調査の結果は、夏季の調査では72井戸中検出井戸が32井戸あり、そのうちの1井戸が評価基準を超過し、最高濃度は0.015mg/lであった。冬季の調査では72井戸中検出井戸が23井戸、そのうちの4井戸が評価基準を超過し、最高濃度は0.025mg/lであった。

この結果を夏季、冬季の平均値として図4に示した。平成2年度一斉調査時と比較すると高濃度汚染地域の濃度は評価基準値レベルまで低下し、調査地域の西端側では検出下限値以下の井戸が増加していた。汚染地域は東西約500m、南北約100mまで縮小し、新たな汚染拡大も見られなかった。また、季節変動に明確な傾向は見られなかった。

中杉⁵⁾らは高濃度で継続性のある地下水汚染では、地下のどこかに高濃度の汚染物質の溜まりがあること、また地下水の流れが遅い深井戸では水質の回復に時間がかかること等を指摘し、平田⁶⁾らは有機塩素系化合物が土壌中の有機物に吸着されやすいこと等を指摘している。これらのこと

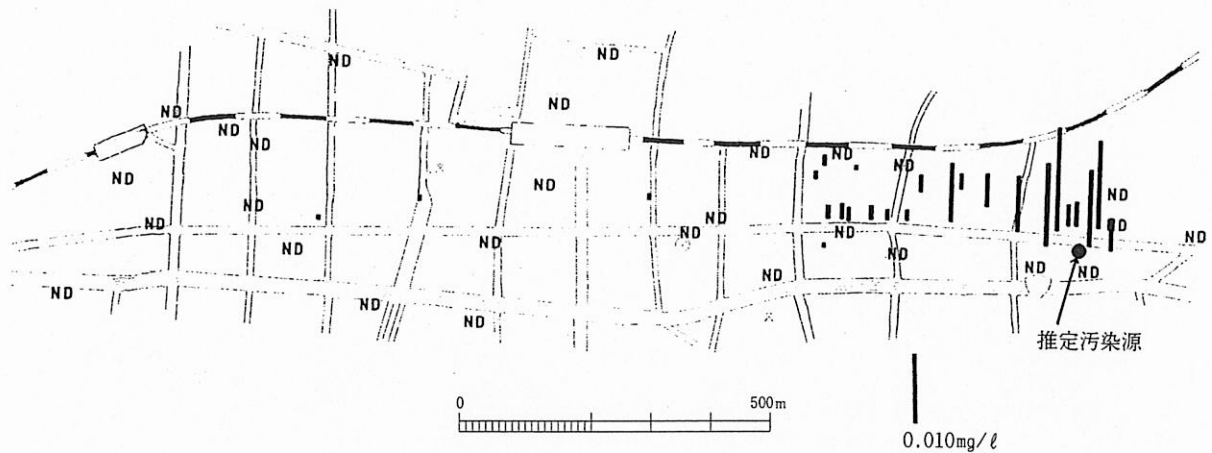


図4 平成5年度一斉調査濃度分布
(テトラクロロエチレン)

と、汚染地域の地質が、表層から1 m付近までが表土で礫混じりのシルト、それから下層8 m付近まで玉石混じりの砂礫または砂質であり、地下水位が6～8 m付近で、地下水流が河川方向から比較的活発に西方に流れていること⁷⁾と併せて考察すると、①排出源が小規模でPCEの使用量が10年間で5トン未満であり土壤中に浸透したPCEが比較的少量と考えられること。②汚染井戸が浅井戸であったこと。③汚染地域の地質にシルト質が少なく、汚染物質が比較的速く地下水位に達し活発な地下水流動によって西方に希釈、拡散していると考えられること等がこの地域で比較的早く水質が回復した原因と考えられた。

3.3 PCE 関連物質調査

PCEは土壤中で微生物分解や化学分解により、TCEを経てジクロロエチレン類に分解されることが報告されている⁶⁾。

今回行った調査結果からはPCEの分解物質のうちTCEはほとんどの井戸から検出されず、検出された地点でもその濃度はPCEの3%以下であった。

また、平成5年度に追加調査したジクロロエチレン類のうち、1,1-DCE、t-DCEはいずれの地点からも検出されなかった。c-DCEは夏季調査ではPCEを検出した32井戸中21井戸で検出され最高濃度は0.0012mg/lであった。冬季調査ではPCEを検出した23井戸中5井戸で検出され、最高濃度は0.0013mg/lであった。夏季調査時の結

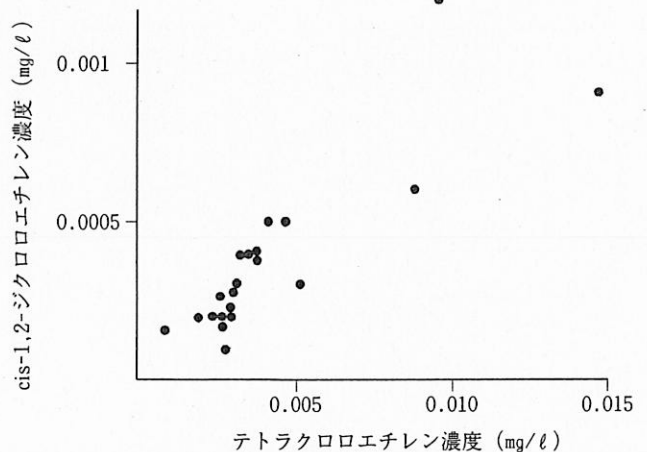


図5 テトラクロロエチレン濃度と cis-1,2-ジクロロエチレン濃度との相関

果のうちc-DCEが検出された地点におけるPCEとc-DCE濃度の関係を図5に示したが、c-DCEはPCEの10%前後の濃度でよい相関を示した。

これらの結果は、県内の他汚染地域の結果と比較して分解物質濃度の割合が低い傾向にあった⁴⁾が、この地域での調査井戸が全般的に浅かったことや、汚染土壌が砂礫または砂質中心で有機物量が少なく、微生物活性が弱いことが原因^{6)・8)}と考えられた。

MCについては、平成2年度のPCE汚染井戸調査では、いずれの地点からも検出されなかったが、平成4年度から、汚染地域の西方でMCが検出されはじめ、平成5年度の一斉調査時には夏季調査、冬季調査時ともに72井戸中12井戸からMC

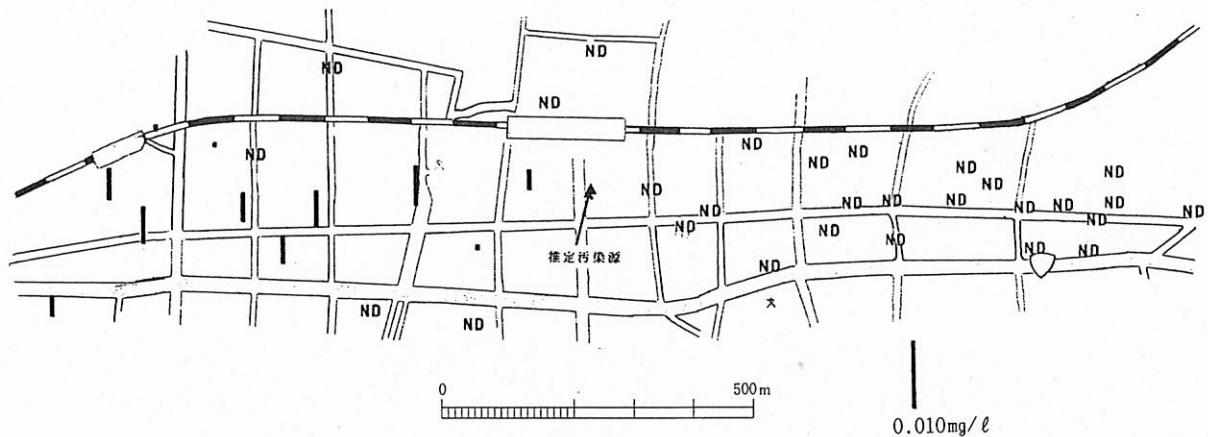


図6 平成5年度一斉調査濃度分布
(1,1,1-トリクロロエタン)

が検出された。平成5年度までに測定された最高の濃度は0.12mg/lであった。

MC汚染地域は、図6に示したように、PCE汚染地域の西半分の地域であり、MC汚染井戸の分布はPCEと同様東西方向に広がっていた。

PCE汚染源のクリーニング場はMC使用の実績がなく、MC汚染地域の東端にある他のクリーニング場が汚染源と考えられているが、汚染排出原因の特定ができず現在調査中である。

4. まとめ

平成2年度に確認されたY町の有機塩素系化合物による地下水汚染について、調査の結果以下のことが分かった。

- 1) 汚染井戸は、東西1.5km、南北100mの範囲にあり、東端側500mに高濃度汚染井戸が確認された。
- 2) 汚染源として汚染地域のほぼ東端にあるクリーニング場が疑われた。
- 3) 追跡調査の結果、PCEの使用中止後汚染濃度が減少していた。
- 4) 平成5年度調査の結果では、汚染地区はほぼ東西500m、南北約100mの地域まで縮小し、新たな汚染拡大は見られなかった。
- 5) PCE濃度が比較的早く低下した理由は、土壌への浸透量が比較的少なく、井戸が全て浅井戸であったことやこの地域地質の影響によ

ると考えられた。

- 6) PCE分解物質のうち、TCEはほとんど検出されず、1,1-DCE、t-DCEはいずれの地点からも検出されなかった。
- 7) c-DCEはPCEの10%程度の濃度で検出され、PCE濃度とよい相関を示した。
- 8) 追跡調査を行っている中でMCによる新たな汚染が確認されたが、PCEの汚染源とは別のクリーニング場が汚染源と考えられた。

参考文献

- 1) 中牟田啓子ら：福岡市における有機塩素系化合物による地下水汚染について、福岡市衛生研究所報、18、62-70、1992
- 2) 田中克正ら：テトラクロロエチレンによる地下水汚染とその対策について、第9回全国環境・公害研究所交流シンポジウム 予稿集、33-36、1994
- 3) 西山保ら：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による地下水汚染(第1報)、高知県衛生研究所報、31、35-39、1984
- 4) 高知県：公共用水域及び地下水の水質測定結果 平成元年度-平成5年度
- 5) 環境庁国立環境研究所：トリクロロエチレン等の地下水汚染の防止に関する研究 平成2-4年度
- 6) 平田健正：土壌・地下水中における揮発性有

- 機塩素化合物の挙動，地下水汚染とその防止に関する研究集会 第2回講演集，264-271，1992
- 7) 公共下水道地質調査委託業務報告 昭和58年度－昭和63年度
- 8) 福永隆司ら：テトラクロロエチレン分解菌の汚染及び非汚染土壌からの分離と順化，第9回全国環境・公害研究所交流シンポジウム予稿集，25-28，1994