

有機塩素化合物の分解生成物による地下水汚染（その2）

渡 辺 正 子

要 旨

町田地区と東久留米地区の有機塩素系化合物による地下水汚染について、これまでの調査結果に基づき、DCE類の生成原因、汚染物質の濃度変化、及び汚染土壌除去後の経過について検討を行った結果、次のようなことが判明した。

(1) ジクロロエチレン (DCE) 類のうち、1,1-DCEは1,1,1-トリクロロエタン (MC) から、cis-DCEはテトラクロロエチレン (PCE) とトリクロロエチレン (TCE) から生成すると推測される。なお1,1-DCEはPCEとTCEからも生成される可能性がある。

(2) TCE、MC、PCEは降水による洗出し作用を受けるため、地下水位が上昇している時期に高くなる傾向があり、このため、月間降水量の多い月、若しくはその翌月に高濃度がみられる。一方、DCE類はTCE類と流出状況が異なるようであるが、その原因は明白でない。

(3) 汚染土壌を除去すると、汚染物質の濃度は降水量と無関係に低下するが、残存汚染土壌があると、再び水質との間のバランスを回復し、降水量と連動して変化するようになる。

Groundwater Contamination by Decomposition of Organic Chlorinated Chemical Compounds(2).

Masako Watanabe

Summary

Groundwater pollution by organic chlorinated chemical compounds was investigated in Machida and Higashikurume districts. The source of DCE class, the change of concentration of pollutant and progress after the removal of polluted soil have been examined based on the previous findings as before. The following results were obtained.

(1) Among dichloroethylene (DCE) classes, 1,1-DCE is supposed to be produced from 1,1,1-methyl chloroform (MC), and cis-DCE produced from perchloroethylene (PCE) and trichloroethylene (TCE). As for 1,1-DCE, there is a possibility that it is formed from PCE and TCE, as well.

(2) TCE, MC and PCE have a tendency to become high by washing out effect, while groundwater level is elevating. Their high concentration appeared on the month or the next month of highest precipitation. On the other hand, DCE class seems to be different from TCE class in the effluent condition, but the reason is not clear.

(3) The concentration of pollutant decrease unrelated to precipitation when the polluted soil is removed. However if there is relict of polluted soil, relation between pollutants and water quality came back to balance again.

1 はじめに

筆者は、町田地区と東久留米地区で90年6月より有機塩素系による地下水汚染の調査¹⁾を行ってきた。町田地区は工場跡地を汚染源とするトリクロロエチレン (TCE) による地下水汚染であるが、近年、原因は不明であるが、1.1.1.-トリクロロエタン (MC) も比較的高濃度検出されている。一方、東久留米地区はクリーニング店を汚染源とするテトラクロロエチレン (PCE) による地下水汚染である。

また、両地区とも、地下水からジクロロエチレン (DCE) 類が検出されているが、地区内にはDCEの使用事業所はなく、有機塩素系溶剤が土壌又は地下水中で分解して生じたものと推定される。

筆者は、有機塩素系溶剤による地下水汚染が、経年的にどのように変化していくのか、また、それがどのような原因によるのか等を目的として90年以来調査を実施している。今回、これまでの調査結果に基づき、DCE類の生成原因、汚染物質の濃度変化、汚染土壌除去後の経過について検討を行ったので報告する。

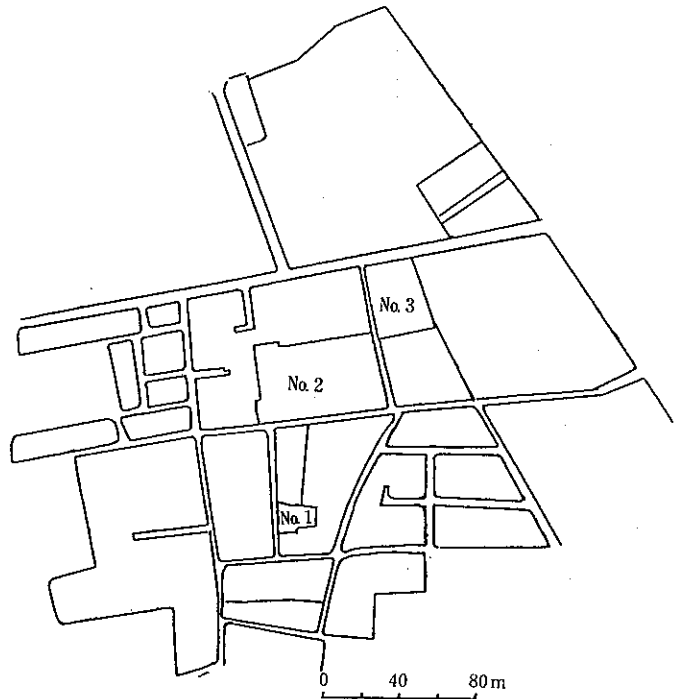


図1 町田地区の調査地点

2 調査方法

(1) 調査地区の概況

ア 町田地区

町田地区の調査地点を図1に示す。図のNo. 3はTCEを使用していた工場であり、地下水よりTCEが検出されている。その横の道路の深さ1mの土壌からTCEが $0.75\mu\text{g/g}$ 乾泥が検出されたが、DCE類は検出されていない。No. 1, No. 2のモニタリング井戸のうち後者は汚染井戸であるが、前者はほとんど汚染がみられない。

イ 東久留米地区

東久留米地区の調査地点を図2に示す。図のNo.11は汚染源のクリーニング店でNo. 1とNo.10はモニタリングを行っている汚染井戸である。No.11に隣接する駐車場の地表より深さ30cmの土壌から、PCEが $1.71\mu\text{g/g}$ 乾泥検出されたが、DCE類は検出されていない。

(2) 井戸の情報

汚染井戸に自記水位計を設置し地下水位の連続測定を行った。また、オーガーボーリングの結果や地質柱状図から帯水層の位置を確認するとともに、揚水に伴う水位降下と回復の状況から透水係数を算出した。

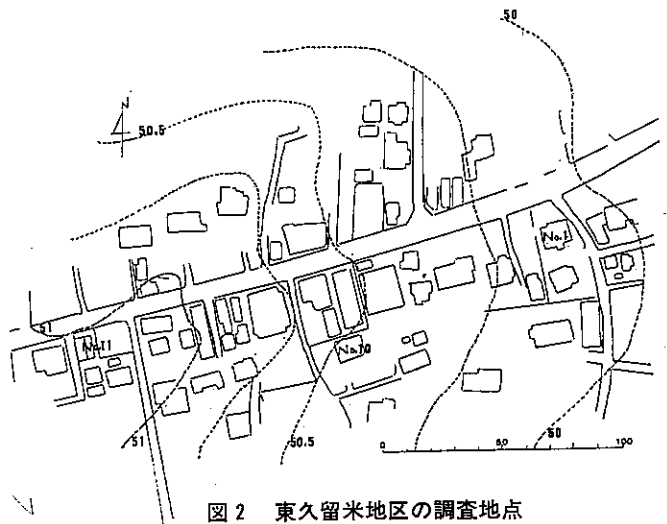


図2 東久留米地区の調査地点

-----水面標高 (92年6月)

調査結果によれば、町田地区は15~16mの厚いローム層に被覆された砂礫層中の地下水で透水係数は $(1.30 \sim 1.57) \times 10^{-2} \text{cm/秒}$ である。一方、東久留米地区は粘性土を挟んだ厚さは5~6mのローム層の下部の地下水で、帯水層をなす下位の段丘礫層の透水係数は $(1.43 \sim 1.99) \times 10^{-1} \text{cm/秒}$ であり、帯水層の浸透流速は、東久留米地区のほうが町田地区より速いものと考えられる。

(3) 分析方法

水溶液は溶媒抽出法で、土壌は土壌の汚染に係わる環境基準の検定方法で前処理を行った。MC、TCE、PCEはキャピラリーカラムを用いJIS-K0125によりガスクロマトグラフで分析した。DCE類は環境庁告示59号により、GC-MSを用い、ヘッドスペース法で分析した。

(4) 降水量

気象庁の大手町の観測結果を使用した。

3 結果

(1) DCEの生成原因

町田地区のNo. 2の井戸と、東久留米地区のNo.10の井戸の93年8月から95年7月にかけての有機塩素化合物の水質分析結果を表1に示す。

町田地区は、TCEが最大8,000 $\mu\text{g}/\text{l}$ と高濃度を示しており、また、MCも最大2,900 $\mu\text{g}/\text{l}$ とTCEほどではないが高濃度であり、TCEの他、MCによる汚染もあると考えられる。これらが分解して生成される1.1-DCE、及びcis-DCEも汚染レベルが高いが、両者を比較すれば1.1-DCEの方がやや高い濃度レベルにある。

東久留米地区は、汚染原因物質であるPCEの濃度が

最大で470 $\mu\text{g}/\text{l}$ あり、町田地区に比べ、汚染のレベルが低く、MC、TCEは低濃度でPCEによる単独汚染である。DCE類も町田地区より低濃度であり、cis-DCEの方が1.1-DCEより濃度が高い。

この結果から、東久留米地区では、PCEの分解によりcis-DCEが生成されたと推測できる。このことは、土壌から分離した微生物により、嫌氣的条件下でPCEからTCEを経てcis-DCEが生成されると言う、多くの報告を裏付けるものと考えられる。

町田地区の1.1-DCEは、アメリカのLIVERMOREの汚染井戸でMCから1.1-DCEが生成されたとの報告²⁾があることからみて、MCから生成されたと考えられる。一方、cis-DCEは、上記のPCEからTCEを経てcis-DCEが生成されたとする実験的事実、及び横浜市内の地下水でTCEによりcis-DCEが生成されたとの報告³⁾があることから、TCEに起因すると推測される。また、TCEがMCより高濃度であるのに、その分解生成物であるcis-DCEが1.1-DCEより濃度が低いのは、TCEが、一部1.1-DCEに分解されるか、あるいはcis-DCEからの転換が起きているためと推測される。このことは東久留米地区でも1.1-DCEが検出されることからみて可能性が高いと考えられる。

表1 水質分析の結果と相関マトリックス

調査年月	町田 No. 2 $\mu\text{g}/\text{l}$					東久留米 No. 10 $\mu\text{g}/\text{l}$					
	MC	TCE	PCE	1,1DCE	cis DCE	MC	TCE	PCE	1,1DCE	cis DCE	
93年	8月	2900	8000	3	51	99	85	6	470	1.1	3.5
	10月	1200	4700	4	110	250	54	10	240	0.5	2.2
	11月	1600	4500	7	290	410	36	6	230	4.3	1.7
	12月	770	3200	7	98	240	14	5	150	0.5	4.3
94年	2月	260	1400	5	250	160	17	6	180	17.3	45.0
	4月	340	2000	5	140	51	15	9	220	2.1	12.0
	6月	370	1900	2	160	110	15	30	210	1.2	43.5
	8月	420	2000	2	260	26	12	8	250	5.0	30.6
	10月	500	2300	2	150	74	8	7	250	0.6	6.8
95年	11月	1000	2300	7	160	50	27	12	380	<1	2.2
	12月	950	2100	7	190	68	18	5	350	1.2	2.4
	2月	550	1400	8	71	61	13	5	180	2.4	3.9
	4月	580	1400	4	180	51	12	5	250	8.9	8.5
	6月	2400	3500	1	1200	270	19	6	420	3.0	1.0
	7月	2300	3000	5	690	135	12	4	210	<1	<1

町田地区 相関マトリックス

	MC	TCE	PCE	1.1 DCE	CIS DCE
MC	1				
TCE	0.79112	1			
PCE	-0.16080	-0.15714	1		
1.1 DCE	0.51659	0.00750	-0.37597	1	
CIS DCE	0.43126	0.41997	0.09748	0.38537	1

東久留米地区 相関マトリックス

	MC	TCE	PCE	1.1 DCE	CIS DCE
MC	1				
TCE	-0.04071	1			
PCE	0.55727	-0.08410	1		
1.1 DCE	-0.21824	-0.20055	-0.25347	1	
CIS DCE	-0.30216	0.58653	-0.37536	0.55763	1

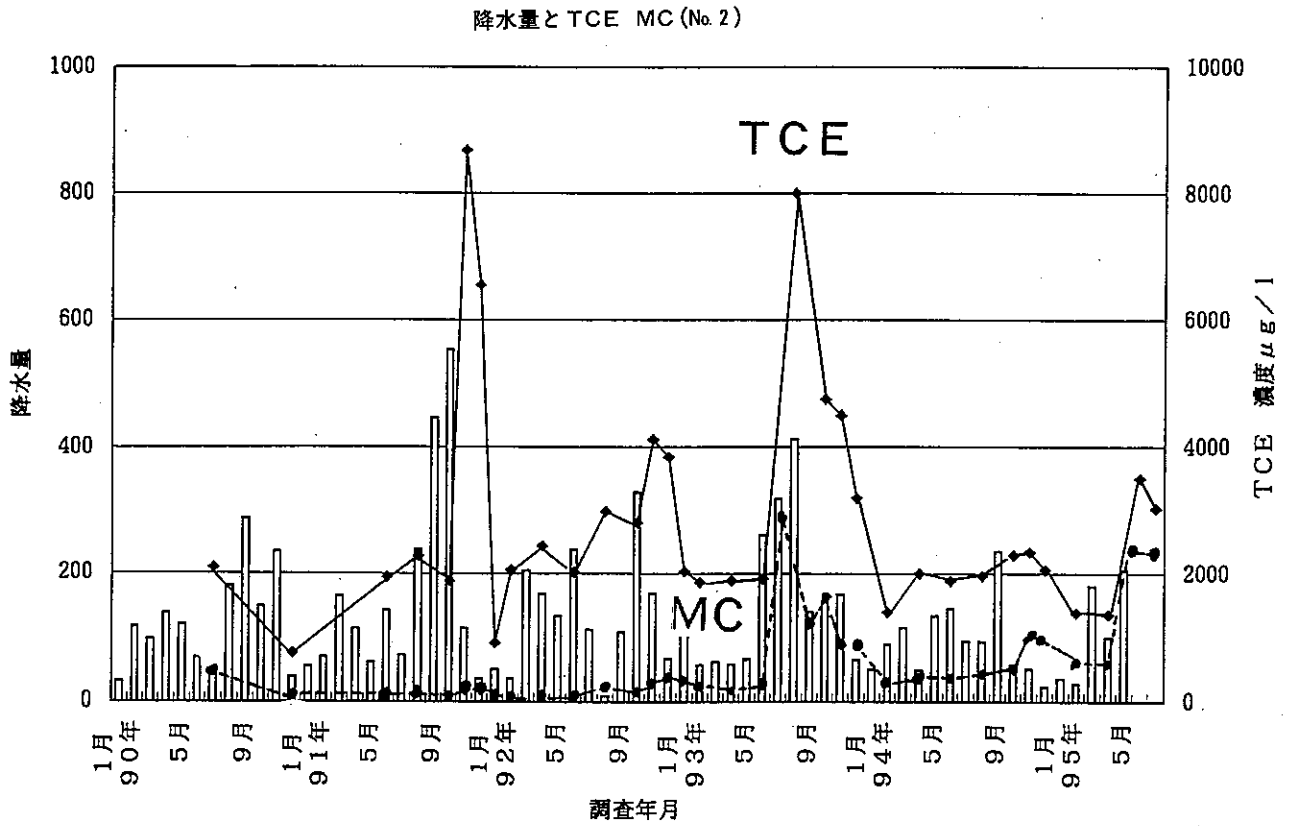


図3 町田地区の地下水汚染

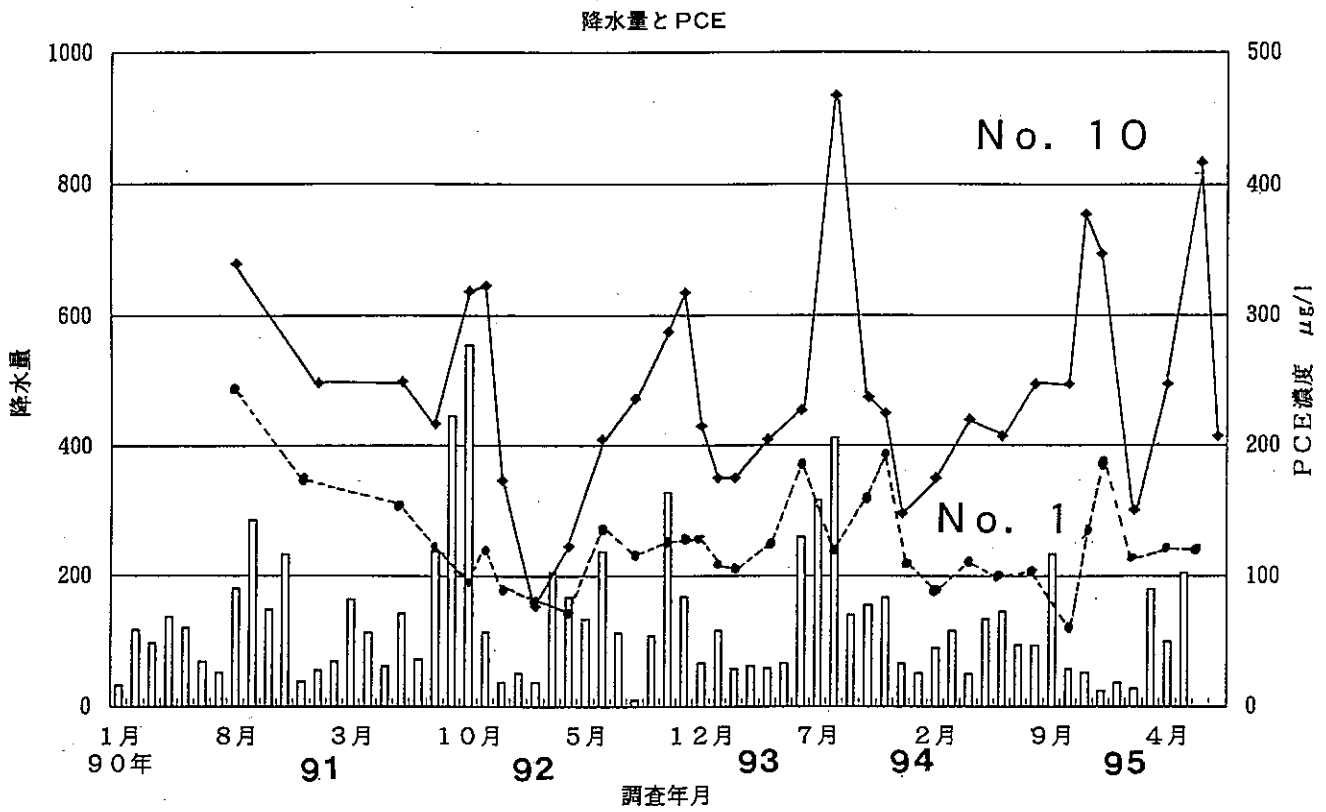


図4 東久留米地区の地下水汚染

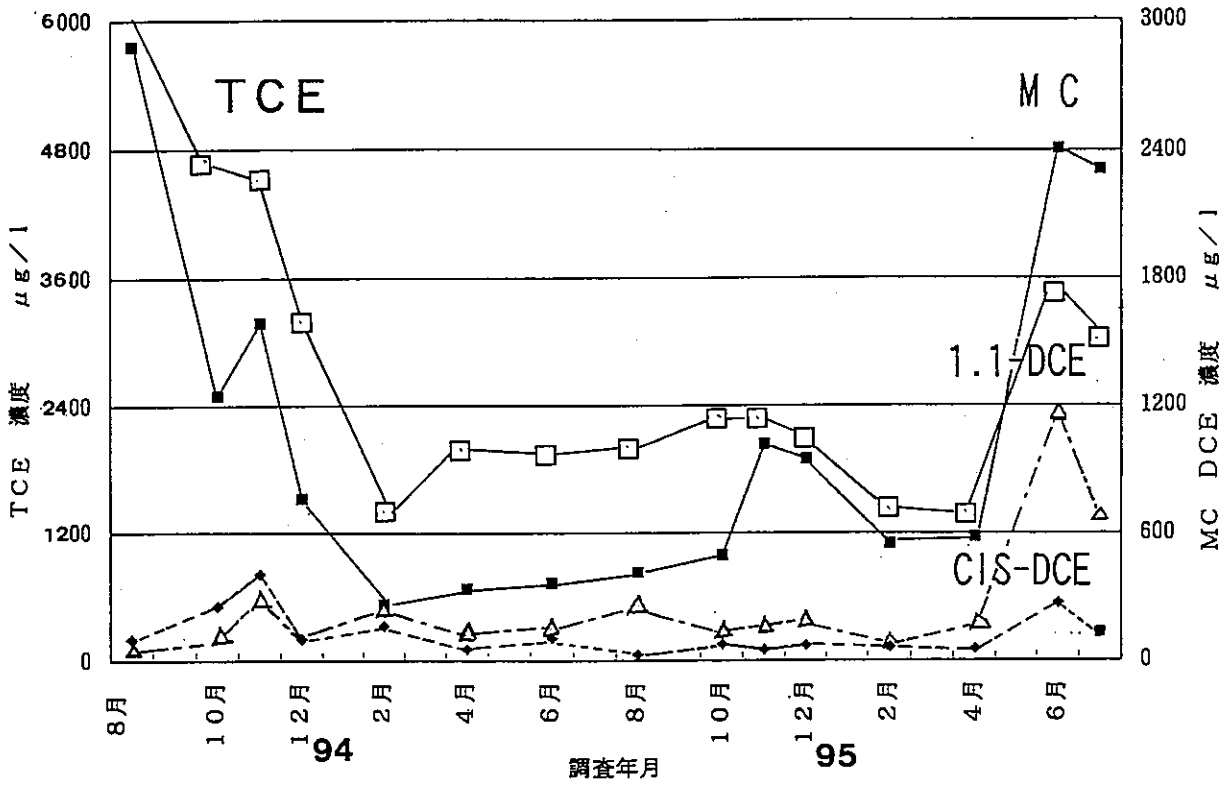


図5 町田地区のDCE類の変化
(No. 2)

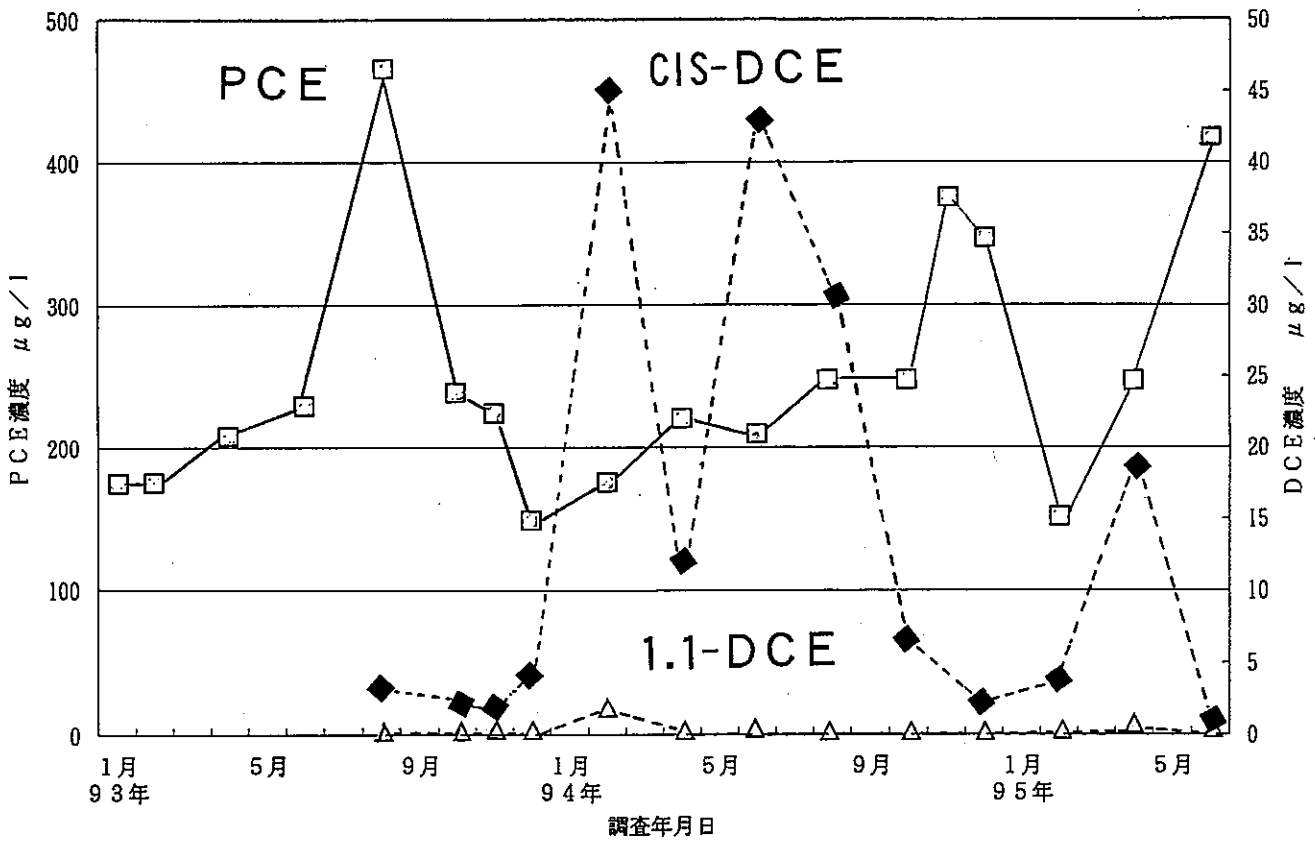


図6 東久留米地区のDCE類の変化
(No. 10)

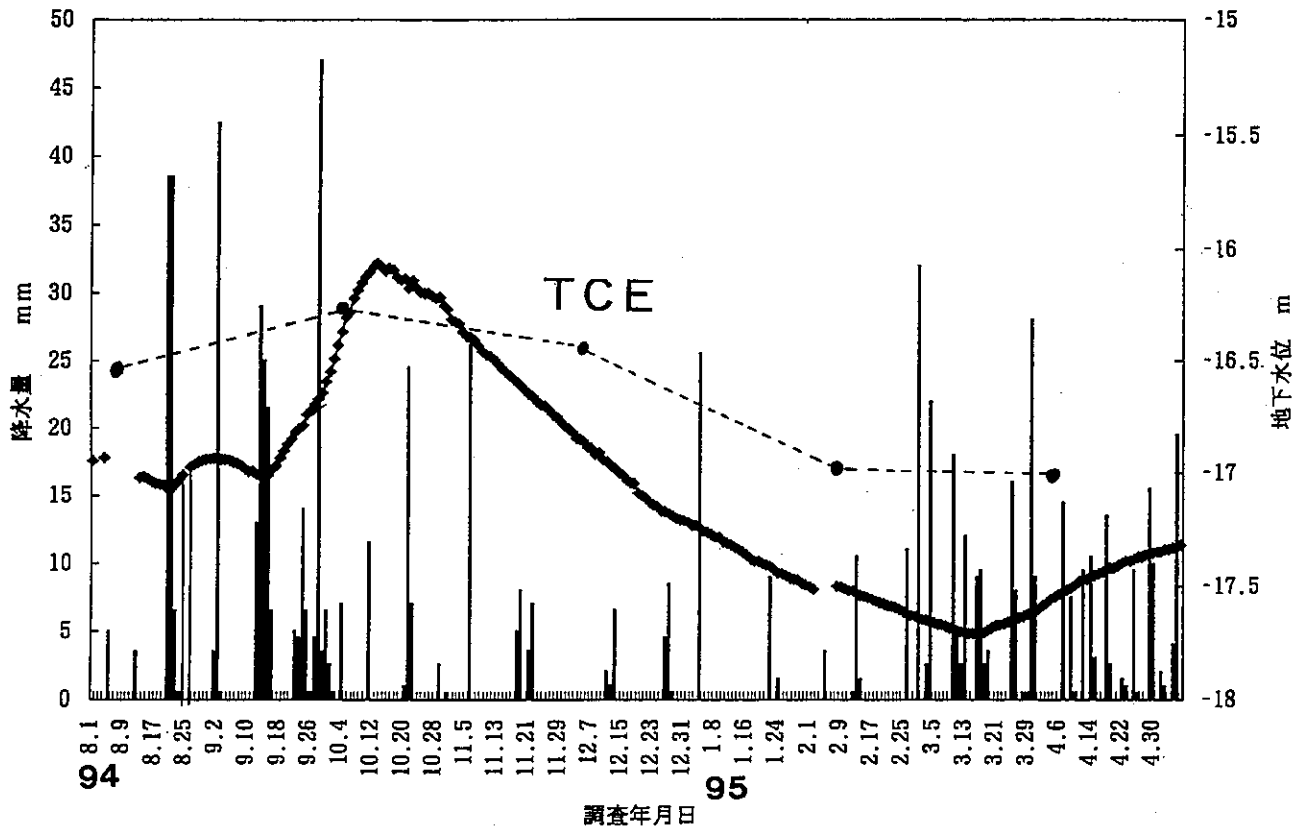


図7 降水量による地下水位の変化
(町田地区 No.2)

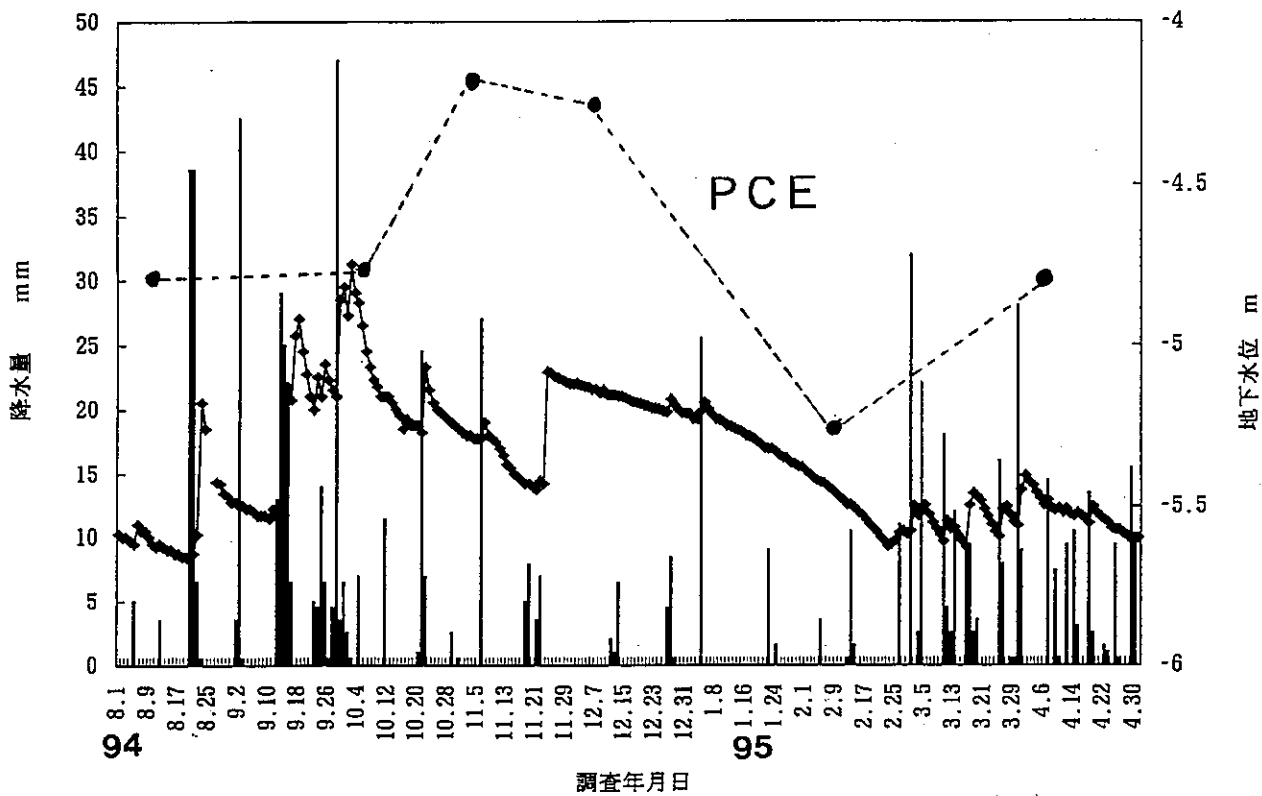


図8 降水量による地下水位の変化
(東久留米地区 No.10)

(2) 降水量と汚染物質の濃度変化

町田地区のNo. 2の井戸と、東久留米地区のNo.1とNo.10の井戸について月間降水量と汚染物質の濃度変化の関係等を図3、図4、図5、図6に示す。両地区ともTCE、MC、PCEは降水量の多い月、若しくはその翌月に濃度が高くなる傾向がある。

このことを詳細に検討するため、日降水量と地下水位の変化と、汚染物質の測定結果を図7と図8に示す。この図から、一定量以上の降雨があると、東久留米地区は速やかに、町田地区は穏やかに地下水位が上昇し、地下水位上昇期には汚染物質濃度が高い傾向にあることが分かる。

このことは、土壤中に多量に滞留する汚染原因物質が土壤に浸透した降水により洗い出され、帯水層に流入することを裏付けている。

一方、DCE類は図5、図6に示すように、TCE、MC、PCEに比べ、ピークの出現時期が一部異なり、濃度の変動の幅も小さいなどTCE、MC、PCEほど降水量に連動していないように思われる。両地区の、水質分析結果の相関マトリックスによると、各汚濁物質間の相関関係は、町田地区のTCEとMC (0.791)を除いてあまり高くない。DCE類がその生成物であるTCE等と相関が高くない(町田地区で0.5程度)のは①DCE類は汚染土壤から検出されないことからみて、TCE等と同一場所に存在するとは限らないこと、②また、同一場所に存在した場合も、土壤の性状や内部構造の相違により、分布状況が異なること、③降水により新たに供給されたTCE等の分解のためのタイムラグ、などが原因していると考えられるが、その解明は今後の課題である。なお、町田地区のTCE、MCの相関関係が高いが、それ以前は、図3から分かるように、MCは低濃度であり、ほとんど相関関係はない。このことは、MCによる汚染がTCE汚染と異なるものであることを類推させる。

(3) 汚染土壤除去後の結果

東久留米地区では90年3月に、事業者が敷地内の地下50cmまで汚染土壤を除去している。図4から分かるように90年8月から91年6月頃までの濃度の推移は、その後の推移及び図3の同時期と異なり、降水量と無関係に濃度が低下している。これは汚染土壤除去の効果と考えられる。すなわち、汚染土壤の除去により、帯水層上部の粘土層又はローム層中に溜まっていた二次的汚染源が、

新たな汚染物質の供給を絶たれたため、滞留量の減少につれ濃度が低下していったと考えられる。この除去効果は、汚染源から離れたNo.1の方が顕著である。しかしながら、濃度が、あるレベル以下まで下がると、残存汚染物質(この場合は隣接駐車場等)が水質汚染の支配因子となり、再び降水量と連動して濃度が変動するようになったと推測される。

4 まとめ

本調査の結果、次のような結論がえられた。

(1) 水質調査の結果を検討した結果は、既存の報告と同様に、1,1,-DCEはMCから、cis-DCEはPCEとTCEから生成することが推測された。なお1,1,-DCEはPCEとTCEからも生成される可能性がある。

(2) 降水量と汚染物質の濃度変化を検討の結果、TCE、MC、PCEは降水による洗い出し作用を受けるため、地下水位が上昇している時期に濃度が高くなる傾向がある。このため月間降水量の多い月若しくはその翌月に濃度が高くなる傾向が見られる。一方、DCE類はTCE等と流出状況がやや異なるようであるが、その原因は明白でない。

(3) 汚染土壤を除去すると、一定期間、濃度は降水量と無関係に低下する。しかしながら、残存する汚染土壤があると、一定濃度以下になると、再び、水質との間のバランスが回復し、降水量と連動するようになる。このことは、汚染回復対策を実施する上での興味深い現象と考える。

参考文献

- 1) 渡辺正子：有機塩素系化合物の分解生成物による地下水汚染について、東京都環境科学研究所年報1994, p.87-91.
- 2) Walt W. McNab : Degradation of Chlorinated Hydrocarbons and Ground water Geochemistry Environ. Sci. Technol, 1994.
- 3) 二宮勝幸：地下水中における有機塩素系溶剤とその分解生成物との関係、地下水汚染とその防止対策に関する研究集会、第2回講演集(1992)。