

## 地下水中の化学物質 (その2)

渡 辺 正 子

### 要 旨

97年度は、都内の116地点の地下水や湧水について、スチレン等13物質の炭化水素化合物と46種類の農薬について調査を行い、次の点が明らかになった。

(1)トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンの検出地点では、同時に複数の物質が検出されており、化学物質の濃度比や検出された物質の種類から考えて、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンが土壤中で分解し、塩化ビニル、1,1ジクロロエタン、1,1,1,2テトラクロロエタン等が生じたと推定される。

(2)ホルムアルデヒドが9地点、アセトアルデヒドが17地点で検出され 都内全般に分布していた。

(3)アシュラムが10地点、オキシシン銅が6地点、MCPが3地点で検出された。農薬も炭化水素化合物と同様に、同一地点で複数の農薬が検出されている。

(4)湧水調査地点31地点のうち、27地点でトリクロロエチレンやテトラクロロエチレン等が検出されている。湧水については、報告例が少なく、今後さらに調査を進めていく必要がある。

キーワード：地下水 1,1-ジクロロエタン、アルデヒド類

## Chemical Substances in Undergroundwater (part 2)

Masako Watanabe

### Summary

Hydrocarbon, aromatic-hydrocarbon and 46 kinds-pesticides were measured in underground water of 116 sites. The following points were found out:

(1) Vinyl chloride, 1,1-dichloroethane, 1,1,1,2 tetrachloroethane were detected. It was presumed that these substances appeared because of the decomposition of trichloroethylene or tetrachloroethylene in underground.

(2) Formaldehyde and Acetoaldehyde were detected in all Tokyo area.

(3) Asulam, oxine copper and MCP were detected in central region of Tokyo area.

(4) A lot of chemical substances were detected in the fountains. However due to little information available, it is necessary to carry out further investigations in the future.

Keywords: underground water, 1,1 dichloroethane, Aldehyde compounds

### 1 はじめに

東京都は、1995年3月に「東京都有害化学物質対策基本方針」を定め、都内における使用実態をふまえて、131

種類の化学物質を要管理物質に指定している。有害化学物質の環境媒体は、環境汚染の防止を図る観点から、できるだけ広く捉えることが必要であり、大気、河川、海

域、地下水、土壌、底質、水生生物を対象にしている。

筆者<sup>1)</sup>は96年度より地下水中の化学物質について調査を行ってきた。97年度は、116地点で調査を行った。そのうち湧水は31地点である。今回は、塩化ビニル、スチレン等13物質の炭化水素化合物と46種類の農薬について調査を行った。

13物質は、96年度に測定をした30物質と関連している物質であり、97年度も30物質を同時に測定した。97年度に調査した炭化水素化合物と芳香族炭化水素類は合計43種であり、農薬46種類と併せて、97年度の測定物質は89物質である。このうち「東京都有害化学物質基本方針」に含まれる物質は51種である。

## 2 調査方法

### (1) 調査地点と時期

調査対象地点は、前報<sup>1)</sup>と同様に、約16km<sup>2</sup>のメッシュから一地点以上、合計104地点を選び出した。その内、湧水は31地点、地下水は73地点である。同時に、化学物質の起源を推定するため、池3地点、小笠原のダム湖3地点、雨水1地点、また公園や神社の景観用水も5地点

から採取した。調査は97年10月から11月に行った。図1に調査地点(116地点)を○で示した。

### (2) 測定項目と方法

試料は前報<sup>1)</sup>と同様に採取し、水質の主要な項目について、分析した。

表1に、化学物質の分析方法を示した。表2-(1)及び表2-(2)に、調査した化学物質名、検出下限値を示した。表2-(1)のA欄はハロゲン含有炭化水素と芳香族炭化水素を示し、B欄は酸素含有炭化水素と直鎖炭化水素、C欄はアルデヒド類を示した。表2-(2)は農薬について示した。炭化水素は持ち帰り後、直ちに、ページ&トラップ装置で分析を行った。アルデヒド類は冷蔵保存後、暫時に分析した。農薬類は、持ち帰り後、直ちに、ミニカラムを用い前処理を行い、冷凍保存後、暫時に分析した。

### (3) 井戸情報

調査現場で、井戸の位置と構造を確認し、可能な井戸については指示式水位計を用い井戸深と地下水位を測定した。同時に聞き取り調査を行い、用途や水量について情報を得た。

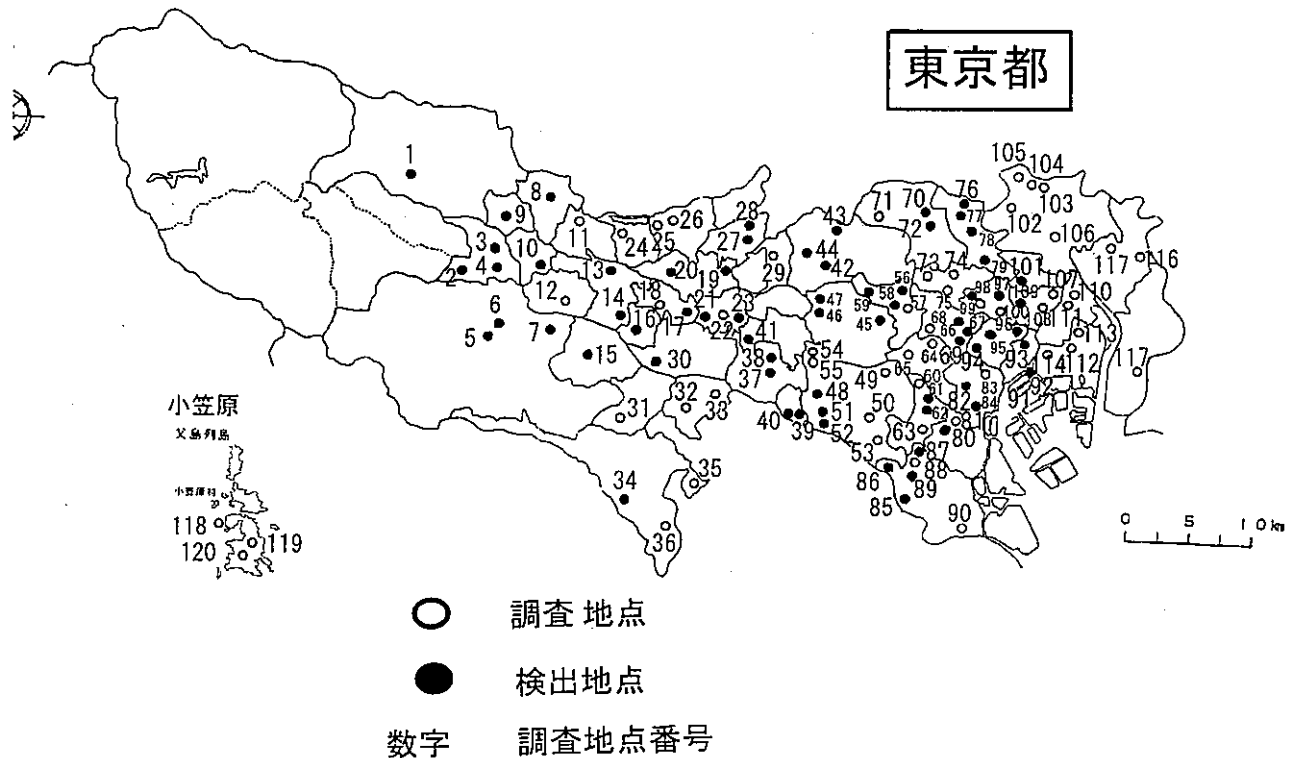


図1 地下水中の化学物質 (ハロゲン含有炭化水素 芳香族炭化水素)

表1 分析方法の一覧表

A ハロゲン含有直鎖炭化水素と芳香族炭化水素		B 酸素含有化合物と直鎖炭化水素	
1) 試料の調整	パージ&トラップ装置用バイアルビンに検水を採集		
2) 分析装置	パージ&トラップ装置	Tekmar 3000J VOCAB 3000	
3) 方法	GC-MS装置	オートマス システムII	
	カラム	DB1301 60m	
	昇温条件	35°C 10min 5°C/min 200°C 7min	
	50min		
検水中の揮発性化合物をパージして気相に追い出し、トラップ管に濃縮する。トラップ管を加熱してGC-MS装置に導入する。化合物に特有な選択的フラグメントイオンと保持時間から物質を同定する。			
C ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド			
1) 試料の調整	試料溶液にPFBOAを加え、誘導体としn-ヘキサンで抽出		
2) 分析装置と分析条件	GC HP5980	MS HP5970B	
	カラム	DB-5	30m
	INJ 200°C	DET	250°C
	昇温条件	35°C 1min 5°C/min 100°C 1min 15min	
3) 方法	上水試験方法(95年) 検体をペンタフルオロベンジルヒドロキシアミンでフッ素誘導体とし塩化ナトリウムを飽和以上加え、ヘキサンで抽出し、GC-MSで測定する。 化合物に特有な選択的フラグメントイオンと保持時間から物質を同定する。		
D (1) 農薬			
1) 試料の調整	試料溶液250mlをミニカラムODS(C-18)を用い濾過する。アセトンでミニカラム上の農薬を溶解させる。		
2) 分析装置	GC-MS装置	HP-5973	
	カラム	HP-5	30m
	INJ 200°C	DET	250°C
	昇温条件	50°C 0min 10°C/min 280°C 10min 35min	
3) 方法	上水試験方法(95年) ゴルフ場で使用される農薬による水質の防止に係わる暫定指導指針(1997年) 化合物に特有な選択的フラグメントイオンと保持時間から物質を同定する。		
D (2) 農薬 (オキソニン体)			
1) 試料の調整	試料溶液250mlをミニカラムODS(C-18)を用い濾過する。アセトンでミニカラム上の農薬を溶解させる。		
2) 分析装置	GC-MS装置	HP-5970B	
	カラム	DB5	30m
	INJ 200°C	DET	250°C
	昇温条件	50°C 0min 10°C/min 280°C 10min 35min	
3) 方法	上水試験方法(95年) 化合物に特有な選択的フラグメントイオンと保持時間から物質を同定する。		
D (3) 農薬 (アシュラム、オキシニ銅、チウラム、トリクロピル酸、MCPP)			
1) 試料の調整	試料溶液250ml PH3.5に調整しミニカラムPS2を用い濾過する。アセトニトリルでミニカラム上の農薬を溶解させる。		
2) 分析装置	HPLC	島津	LC-10
	カラム	ODS	ミニカラム
	溶離液	CH3CHN/H2O	80/20
	昇温条件	40°C	
3) 方法	上水試験方法(95年) ゴルフ場で使用される農薬による水質の防止に係わる暫定指導指針(1997年) 波長と保持時間より同定		

3 結果と考察

(1) 地下水等の状況

調査した地下水73地点のうち、1地点(No.110)は地下水位が100m程度の深層地下水である。No.104は雨水を貯蔵し、手こぎ井戸ポンプで汲み上げる路地専といわれるものである。No.111,113,114は公園や神社の池の水で雨

水や地下水の混ざり合ったものである。その他の72地点は聞き取り調査や井戸の構造から、また現地での地下水位の測定で、地下水位は1~15mであり浅層地下水と推定される。No.118,119,120は小笠原島のダム湖の水である。景観用水は、No.70,94,96,112,115であり、聞き取り調査により水道水や工業用水である。

表 2 (1) 地下水中の化学物質の濃度 (μg/l)  
(炭化水素化合物等)

98. 7. 12

化学物質の種類	検出下限	検出範囲 μg/l	検出 地点数	検出率 %	検出率 96年	環境基準値 96年 μg/l	水道基準値 μg/l
<b>A ハロゲン含有直鎖炭化水素と芳香族炭化水素</b>							
1 vinylchloride	1 μg/l	<1	2	1.8			
2 1,1-dichloroethane	1 μg/l	<1 ~13	9	8.1			
3 1,2-dichloroethane	1 μg/l	<1	0				
4 1,2-dibromoethane	1 μg/l	<1	0				
5 1,1,1,2-tetrachloroethane	1 μg/l	<1 ~11	1	0.9			
6 Styrene	1 μg/l	<1	0				
7 1,1,2,2-tetrachloroethane	1 μg/l	<1	0				
8 1,2-dibromo 3-chloropropene	1 μg/l	<1	0				
9 hexa-chlorobutadiene	1 μg/l	<1	0				
10 naphthalene	1 μg/l	<1	0				
11 1,2,3-trichlorobenzene	1 μg/l	<1	0				
12 1,1-Dichloroethylene	1 μg/l	<1 ~220	6	5.4	9.5	20	20
13 Dichloromethane	1 μg/l	<1	0			20	20
14 trans-1,2-Dichloroethylene	1 μg/l	<1 ~4.5	3	2.7	2.3		40
15 cis-1,2-Dichloroethylene	1 μg/l	<1 ~600	21	18.9	13.0	40	40
16 chloroform	1 μg/l	<1 ~50	40	36.0	29.7		60
17 1,1,1-trichloroethane	1 μg/l	<1 ~310	27	24.3	13.0	1000	300
18 Tetrachloromethane	1 μg/l	<1	0		1.1	2	2
19 1,2-Dichloroethane	1 μg/l	<1	0			4	4
20 Benzene	1 μg/l	<1	0			10	10
21 Trichloroethylene	1 μg/l	<1 ~320	43	38.7	27	30	30
22 1,2-Dichloropropane	1 μg/l	<1	0				60
23 Bromodichloromethane	1 μg/l	<1 ~15	2	1.8	3.5		30
24 cis-1,3-Dichloropropane	1 μg/l	<1	0			2	2
25 Toluene	1 μg/l	<1 ~ 3.6	2	1.8	1.1		600
26 trans-1,3-Dichloropropane	1 μg/l	<1	0			2	2
27 1,1,2-trichloroethane	1 μg/l	<1	0			6	6
28 Tetrachloroethylene	1 μg/l	<1 ~540	31	27.9	25.0	10	10
29 Dibromochloromethane	1 μg/l	<1 ~19	2	1.8			100
30 m-Xylene	1 μg/l	<1	0				400
31 p-Xylene	1 μg/l	<1	0				400
32 o-Xylene	1 μg/l	<1	0				400
33 Bromoform	1 μg/l	<1 ~5.8	1	0.9	1.1		90
34 1,4-Dichlorobenzene	1 μg/l	<1 ~16	6				300
<b>B 酸素含有炭化水素 と直鎖炭化水素</b>							
35 n-Hexane	1 μg/l	<1	0				
36 acetone	1 μg/l	<1 ~15	5	4.5			
37 ethyl-acetate	1 μg/l	<1 ~17	7	6.3			
38 methyl-ethyl-ketone	1 μg/l	<1	0				
39 n-butanol	1 μg/l	<1	0				
40 methyl-iso-butyl-ketone	1 μg/l	<1 ~1.6	1	0.9			
41 butyl-acetate	1 μg/l	<1	0				
<b>C ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド</b>							
42 formaldehyde	2 μg/l	<2 ~25	9	8.1			80
43 acetaldehyde	2 μg/l	<2 ~30	17	15.3			

調査地点数 111地点 (1997年) 参考 84地点 (1996年)  
調査化学物質 43物質 30物質 (12~41) (1996年)

(2)化学物質の検出状況

表 2-(1)、(2)に、調査した化学物質の検出範囲と検出地点数を示す。検出地点とは、化学物質が検出下限値の 1 μg/l 又は 2 μg/l 以上、検出された地点のことである。表 3 (炭化水素等)及び表 4 (農薬)は、調査した 111地点の内、調査対象の化学物質が 1 μg/l 又は 2 μg/l 以上検出された地点を選び出し、化学物質ごとにその濃度を示した。一番右の欄は、その地点で同時に検出された化学物質の種類数を示した。また最下段に公園、神社等の景観用水の化学物質の濃度を参考に示した。

①ハロゲン含有炭化水素と芳香族炭化水素

表 2-(1)のA欄に示したように、塩化ビニル1件、1,1ジクロロエタン9件、1,1,1,2テトラクロロエタン1件が検出された。又、昨年と同様に、トリクロロエチレンが43地点(検出率38%)、クロロホルムが40地点(36%)とテトラクロロエチレンが31地点、(27%)1,1,1トリクロロエタンが27地点(24%)で検出され、有機塩素系溶剤の検出が目立つ。前年と検出頻度を比較するとトリクロロエチレンは、27%から38%に、1,1,1トリクロロエタンは13%から24%に増加している。テトラクロロエチレンは25%から27%と横バイである。

表 2 (2) 地下水中の化学物質 (農薬) ( $\mu\text{g}/\ell$ )

D (1) 農薬 (GC-MS) 分析		検出下限 $\mu\text{g}/\ell$	検出範囲 $\mu\text{g}/\ell$	検出地点数	環境基準値 $\mu\text{g}/\ell$	水道基準値 $\mu\text{g}/\ell$
1	ジクロロボス	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1		10	10
2	エトリジアゾール	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
3	トリクロルフォン	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
4	クロロネブ	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
5	フェノカルブ	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
6	ペンシクロン	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
7	ペンフルラリン	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
8	CAT	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1		3	3
9	プロミザミド	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1		8	8
10	ダイアジノン	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1 ~ 2	1	5	5
11	TPN	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1		40	40
12	イプロベンフォス	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1		8	8
13	トリクロルフォスメチル	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
14	テルブカルブ	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
15	ペンスリド	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
16	メタラキシル	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
17	フェニトロチオン	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1 ~ 11	1	3	3
18	ジチオビル	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
19	チオベンカルブ	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1 ~ 2	1	20	20
20	クロルピリフォス	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
21	ナプロバミド	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
22	ベンダメタリン	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
23	メチルダイムロン	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
24	CAPTAN	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
25	イソフェンフォス	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
26	ブタミフォス	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
27	プロチオフォス	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
28	フルトラニル	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
29	イソプロチオラン	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1		40	40
30	トリクロルピルボトキシメチル	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1 ~ 3	1		
31	イソキサチオン	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1		8	8
32	メフロニル	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
33	クロルニトロフェン	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1		5	5
34	ヒリブチカルブ	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
35	イフロジオン	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
36	ピリダフェニチオン	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
37	EPN	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1		6	6
D (2) 農薬オキソソ体						
38	ダイアジノン	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1 ~ 1	1		
39	EPN	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
40	イソキサチオン	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
41	MEP	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
D (3) 農薬LC分析						
42	アシュラム	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1 ~ 6	10		
43	オキシソ銅	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1 ~ 2	6	4	
44	チウラム	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1 ~ 16	1	6	6
45	トリクロル酸	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1			
46	MCP P	$1 \mu\text{g}/\ell$	<1 ~ 4	3		

調査地点数 111地点

図 1 に、ハロゲン含有炭化水素と芳香族炭化水素により検出された地点を黒丸で示した。検出地点は、昨年と同様に武蔵野台地上に多く、江東区等の区部東部では、検出されなかった。

表 3 に示したように、No.62地点のトリクロロエチレン濃度は $310 \mu\text{g}/\ell$ 、シス1,2ジクロロエチレン濃度は $390 \mu\text{g}/\ell$ 、1,1,1,2テトラクロロエタン濃度は $11 \mu\text{g}/\ell$ である。同時に、1,1ジクロロエチレン、トランスジクロロエチレンも検出されている。No.85地点のトリクロロエチレン濃度は $120 \mu\text{g}/\ell$ 、テトラクロロエチレン濃度は $390 \mu\text{g}/\ell$ 、cisジクロロエチレン濃度は $390 \mu\text{g}/\ell$ 、1,1ジクロロエタン濃度は $13 \mu\text{g}/\ell$ 、である。同時に1,1ジクロロエチレン、トランスジクロロエチレンも検出されている。このように検出された地点では、同時に複数の物質が検出されており、化学物質の濃度比や検出された物質の種類から考えて、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンが土壌中で分解し、分解生成物が生じたと推定される。

チレン濃度は $120 \mu\text{g}/\ell$ 、テトラクロロエチレン濃度は $390 \mu\text{g}/\ell$ 、cisジクロロエチレン濃度は $390 \mu\text{g}/\ell$ 、1,1ジクロロエタン濃度は $13 \mu\text{g}/\ell$ 、である。同時に1,1ジクロロエチレン、トランスジクロロエチレンも検出されている。このように検出された地点では、同時に複数の物質が検出されており、化学物質の濃度比や検出された物質の種類から考えて、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンが土壌中で分解し、分解生成物が生じたと推定される。



表2(1)のB欄とC欄に示したように、アセトンが5地点、酢酸エチルが7地点、メチルイソブチルケトンが1地点、ホルムアルデヒド<sup>2)</sup>が9地点、アセトアルデヒドが17地点で検出された。

アルデヒド類については、これまで報告例が少ない。小沢<sup>3)</sup>らは群馬県の河川や湖沼を調査し、利根川の支流の滝川の下茂木橋で、アセトアルデヒドが11 $\mu\text{g}/\text{l}$ 検出され、尾瀬沼でも検出されたと報告している。河川等に含まれるアルデヒド類は、自動車排ガス、たばこ、炭化水素から光化学反応によって生成したものが大気中から溶け込む場合や、焼却炉廃水などアルデヒド類を含む廃水から供給される場合があったと報告されている。表3に示したように、小笠原のダム湖で、ホルムアルデヒドが5~17 $\mu\text{g}/\text{l}$ 検出されたが、その原因は明確ではない。

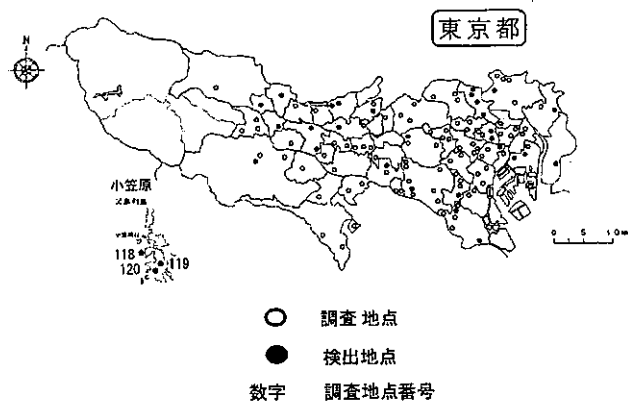


図2 地下水中の化学物質（アルデヒド等）

図2に、アセトン、酢酸エチル、アルデヒド類による検出地点を黒丸で示した。多摩地区でも、都心部でも検出されている。

③農薬

表2(2)に示したように、アシュラムが10地点、オキシシン銅が6地点、MCPPが3地点、ダイアジノン、ダイアジノンオキシソン体、フェニトロチオン、チオベンカルブ、トリクロピルプトキシメチル、チウラムが各1地点で検出された。表4に示したように、No.1は青梅地区の湧水で、ダイアジノン2 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、そのオキシソン体1 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、フェニトロチオン11 $\mu\text{g}/\text{l}$ が同時に検出された。付近は山林であり、農薬使用の影響も考えられる。同時に、この地点ではトリクロロエチレンも2.9 $\mu\text{g}/\text{l}$ 検出している。また、No.85は洗濯工場で、地下の地下水貯蔵タン

表4 農薬の調査結果 ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )

調査地点番号	ダイアジノン	MEP	チオベンカルブ	フェニトロチオン	トリクロピルプトキシメチル	アシュラム	オキシシン銅	チウラム	MCPP	トリクロロエチレン	検出濃度
19	2	11	2		1						4
50						1					2
52						2	2				2
60							1				1
62						2					1
63						2					1
65						6	2				2
71						3					1
83						2					1
85						5	1	16			3
88						2					1
90				3							1
98						2					1
109								1			1
111						3					1
70											0
96											0
112											0
115											0

クからアシュラム、チウラム、オキシシン銅が、同時に検出されている。チウラムは殺虫剤であり、環境基準を超えている。農薬も、炭化水素化合物と同様に、同一地点で、複数の農薬が検出されている。市販されている農薬製品は、複数の種類の農薬を含有するためとも考えられる。表4下段の景観用水からは、いずれの農薬も検出されなかった。

環境保全局のゴルフ場排水の農薬汚染調査<sup>4)</sup>によると、フルトラニル12件、イソプロチオラン6件、テルブカルブ5件、アシュラム4件が検出されているが、その年使用した農薬による汚染ではなく、前年度使用農薬による場合や、使用頻度の低い農薬による汚染もあり、農薬の環境中の挙動は複雑である。

図3に、農薬が検出された地点を黒丸で示した。検出地点は、都心部に比較的多かった。

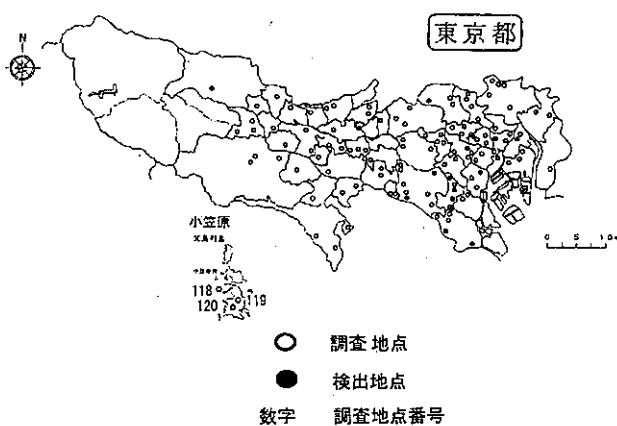


図3 地下水中の農薬

(3) 湧水中の化学物質

表3に、化学物質が検出された湧水の調査地点を、○印で囲んで示した。湧水調査地点31地点のうち、表3に示した27地点で、トリクロロエチレンやテトラクロロエ

チレンが検出されている。(2)①で述べたように、97年度はトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンの検出頻度が、96年に比べ上昇している。その原因の1つとして、96年には、調査対象でなかった湧水が寄与していると推定される。湧水は地下水が地上に流出したもので、涵養域が広く、土壌からの影響を大きく受けやすい。

#### 4 おわりに

111地点の浅層地下水で、化学物質について地下水汚染調査を行なった。昨年同様に、有機塩素系化合物による検出頻度が高かった。検出された化学物質は、単独に存在するのではなく、複数で存在し、あるものは、土壌中で分解し、新たな地下水汚染を引き起こしていると考えられた。湧水については、報告例が少なく、今後さらに調査を進めていく必要がある。

#### 参考文献

- 1) 渡辺正子：地下水中の化学物質（その1）  
東京都環境科学研究所年報（1997） p.121～127
- 2)平成6年度 化学物質分析方法開発調査報告書  
環境庁環境保健部環境安全課
- 3) 小澤 茂 その他：環境中のアルデヒド類の実態：  
水道協会雑誌 平成7年4月（第727号） p.14～21
- 4) 「平成9年度ゴルフ場排水の農薬調査結果」及び  
「平成8年度ゴルフ場農薬使用量調査結果」  
平成9年12月18日 環境保全局 労働経済局