

地下水中の化学物質（その3）

渡辺正子

要旨

有害化学物質による環境汚染の実態を把握するため、1996年から4年計画で地下水中の化学物質に関する調査を行ってきた。今年度は、都内93地点の地下水及び湧水について65種の化学物質に関する調査を行った。その結果、次のことが明らかになった。

- (1) 外因性内分泌攪乱化学物質といわれる、トリブチルスズ、ジブチルフタレート、ジー2エチルヘキシルフタレート、2.4ジクロロフェノール、PCPが検出された。フタル酸エステル類を除いてその濃度は低かった。
- (2) フロン22が7地点、フロン113が7地点で検出された。そのうち3地点で、両物質が同時に検出された。また7地点では、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1.1.1トリクロロエタンが、同時に高濃度で検出された。
- (3) クロロホルムが41地点、1.1.1トリクロロエタンが24地点、トリクロロエチレンが33地点、テトラクロロエチレンが28地点と多くの地点で有機塩素系溶剤が検出された。トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、その他の有機塩素系溶剤（シスージクロロエチレン、1.1ジクロロタン、1.1.1トリクロロエタンを除く）の検出濃度範囲と検出地点数は、97年度と98年度とで類似していた。

キーワード：地下水汚染、外因性内分泌攪乱化学物質

Chemical Substances in Undergroundwater (part 3)

Masako Watanabe

Summary

Compounds tributyltin, diethyl phthalate, and 67 others were measured in 93 underground water sites in Tokyo. The following were found:

- (1) We detected endocrine-disrupters such as tributyltin, diethyl phthalate, 2.4-dichlorophenol, and PCP. Concentrations were below 1 μ g/l, excepting diethyl phthalate and dibutyl phthalate.
- (2) Chlorinated fluorocarbon, CFC22 and CFC113, were detected in 12 sites where trichloroethylene and tetrachloroethylene were detected concurrently.
- (3) A chlorinated organic compound, chloroform; 1.1.1Trichloroethane; and trichloroethylene were detected at many sites as usual levels, about 500 μ g/l.

Keywords : groundwater pollution, endocrine-disrupters

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、都内の使用実態をふまえ、131種類の化学物質を要管理物質に指定した。基本方針に則り、当研

究所は有害化学物質による環境汚染の実態を把握するため、96年から4年計画で地下水中の化学物質に関する調査を行ってきた。

1996年は、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレ

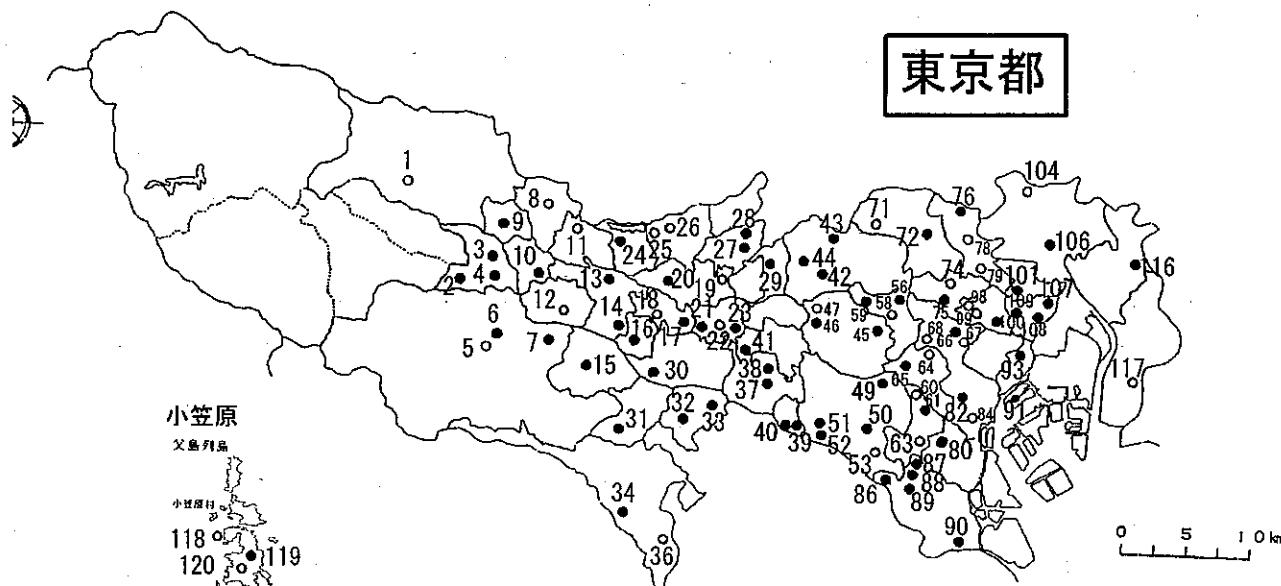


図1 地下水中の化学物質

- 調査地点
- 検出地点
- 数字 調査地点番号

ンなどの有機塩素系溶剤及びエチレンジリコール等32物質について調査した。97年度は、スチレン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及び有機塩素系溶剤等の43種類の炭化水素化合物並びに農薬46種類の合計89種類の化学物質について調査を行った。

98年度は、「外因性内分泌擾乱化学物質」と言われるトリプチルスズ化合物、ベンズ(a)ピレン、クロロフェノール類及びフロン類等37物質について分析した。また、前年までの調査で、検出された化学物質の種類及び濃度の経年変化を把握するため、37物質に加え有機塩素系溶剤等28物質についても併せて測定し、合計65物質の分析を行った。97年度の116地点のうち、93調査地点を選んで調査を行なった。

2 調査方法

(1) 調査地点と時期

調査した93地点は前報¹⁾と同じ地点であり、約16kmのメッシュから1地点以上選定したものである。その内訳は、地下水60地点、湧水30地点、小笠原島のダム湖3地点である。小笠原島は都心より、約1000km南に位置し、本調査のバックグラウンド地点とした。試料採取は、98年10月から11月に行った。

図1に調査地点を○で示し、横に番号を付記した。番号は97年度と同一である。

(2) 調査項目

試料は前報と同様に採取し、水質の主要な項目について、分析した。

表1に分析方法を示した。表2に98年度に分析した化学物質名とその定量下限値を示した。表3は、97の調査

表1 化学物質の分析方法

A 有機スズ化合物	
1) 試料の調製	試料濃度をn-ヘキサンで抽出
2) 方法	外因性内分泌擾乱物質調査マニアル(98年10月)根拠 異性ジビニルマクネシラード標準液としらんニーテル含有ヘキサンで抽出する。 GC-MS法度で測定に投入する。 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。
3) 分析装置	GC-MS装置 カラム HP-5 73 INJ 250°C 昇温条件 60°C 2m 20°C/min 130°C 0 min 10°C/min 210°C/min 260°C 5 min
B フタル酸エチル類	
1) 試料の調製	試料濃度1000mlをエムボディスク SDB-RPSで処理する。
2) 方法	US EPA Method 525.2 ジクロロメタンで溶出させ GC-MSで測定 を繰り返し投入、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。
3) 分析装置	GC-MS装置 カラム HP-5 73 INJ 250°C 昇温条件 50°C 2m 10°C/min 250°C 10 min
C クロロフェノール類、ベンズ(a)ピレン(フェノール、クレゾル)	
1) 試料の調製	試料濃度1000mlをエムボディスク SDB-RPSで処理する。
2) 方法	US EPA Method 525.2 上水試験方法(95年) ジクロロメタンで溶出させ GC-MSで測定 を繰り返し投入、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。
3) 分析装置	GC-MS装置 カラム HP-5 73 INJ 250°C 昇温条件 40°C 5m 10°C/min 200°C 10 min
D ベンズ(a)ピレン	
1) 試料の調製	試料濃度1000mlをエムボディスク C18で処理する。 アセトンでミニカラム上の臍糞を溶解させる。
2) 方法	上水試験方法(95年) ゴム場で使用される農薬による水質の防止に係わる暫定措置規則(1997年) 法と保持時間により同定
3) 分析装置	HPLC 高速 LC-10 カラム ODS ミニカラム 150mm 溶媒液 CH3CHN/H2O 流速 0.2ml/min
E フロン22 フロン113 イソジビニルアクリル酸 1,4ジオキサン	
F, G (未確認化学物質、アセトアルデヒド、アセトニトリル)	1) 試料の調製 バーカー＆トラップ装置用バイアル瓶に海水を詰め 2) 方法 上水試験方法(95年) 海水中の未確認化合物をバーカーして気泡に追い出し、トラップ管に濾過する。 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。
	3) 分析装置 バーカー＆トラップ装置 Tekmar 3000J VOCAB 3000 GC-MS装置 カラム DB-1301 60m 昇温条件 35°C/min 5°C/min 200°C/min 5min

表2 地下水中で検出された化学物質

化学物質の種類	検出下限値	検出濃度範囲 μg/l	検出 地点数	環境基準値 μg/l	水道基準値 μg/l
A 有機スズ化合物					
* 1 トリフチルスズ	0.1 μg/l	<0.1 ~ 0.4	1		
* 2 トリフェニルスズ	0.1 μg/l	<0.1	0		
B フタル酸エステル類					
3 dimethyl phthalate	1 μg/l	<1	0		
* 4 diethyl phthalate	1 μg/l	<1	0		
* 5 dibutyl phthalate	1 μg/l	<1 ~ 9	15		
6 di-n-heptyl-phthalate	1 μg/l	<1 ~ 2.3	1		
* 7 di-2-ethylhexyl phthalate	1 μg/l	<1 ~ 38	10		
8 dioctyl phthalate	1 μg/l	<1	0		
C フェノール類					
9 2-chlorophenol	0.1 μg/l	<0.1	0		5
10 phenol	0.1 μg/l	<0.1	0		5
11 3-chlorophenol	0.1 μg/l	<0.1	0		5
12 4-chlorophenol	0.1 μg/l	<0.1	0		5
13 m-cresol	0.1 μg/l	<0.1	0		5
14 p-cresol	0.1 μg/l	<0.1	0		5
* 15 2,4-dichlorophenol	0.1 μg/l	<0.1 ~ 0.2	2		5
16 2,3-dichlorophenol	0.1 μg/l	<0.1	0		5
17 2,5-dichlorophenol	0.1 μg/l	<0.1	0		5
18 2,6-dichlorophenol	0.1 μg/l	<0.1	0		5
19 2,3,6-trichlorophenol	0.1 μg/l	<0.1	0		5
20 2,4,6-trichlorophenol	0.1 μg/l	<0.1 ~ 0.2	1		5
21 3,4-dichlorophenol	0.1 μg/l	<0.1	0		5
22 3,5-dichlorophenol	0.1 μg/l	<0.1	0		5
* 23 pentachlorophenol	0.1 μg/l	<0.1 ~ 0.1	1		5
D ベンゾ(a)ピレン					
多環芳香族					
24 phenanthrene	0.1 μg/l	<0.1	0		
25 anthracene	0.1 μg/l	<0.1	0		
26 fluorancene	0.1 μg/l	<0.1 ~ 0.5	1		
27 pyrene	0.1 μg/l	<0.1	0		
28 benzo(a)anthracene	0.1 μg/l	<0.1	0		
29 chrysene	0.1 μg/l	<0.1	0		
30 benzo(b)fluoranthene	0.1 μg/l	<0.1	0		
31 benzo(k)fluoranthene	0.1 μg/l	<0.1	0		
* 32 benzo(a) pyrene	0.1 μg/l	<0.1	0		
33 dibenzo(a,h)anthracene	0.1 μg/l	<0.1	0		
34 benzo(ghi)perylene	0.1 μg/l	<0.1	0		
E フロン類、イソプロピルアルコール、1,4ジオキサン					
34 flone22	1 μg/l	<1 ~ 8.3	7		
35 flone113	1 μg/l	<1 ~ 7.9	7		
36 isopropyl alcohol	1 μg/l	<1	0		
37 1,4 jioxane	1 μg/l	<1	0		

* 外因性内分泌攪乱化学物質

物質であるが、化学物質の濃度の推移を把握するため98年にも分析した物質名と定量下限値を示した。

低沸点揮発性化合物は、検体を持ち帰り後、直ちにバージ&トラップ装置で分析した。有機スズ化合物は、n-ヘキサンで抽出後、臭化プロピルマグネシウム溶液でプロピル誘導体とし、分析した。その他の化学物質は数種類の固相カラムを用い吸着させて、冷凍保存後、適宜分析した。

(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。

3 結果と考察

(1) 地下水等の状況

表4に調査地点の概況²⁾について示した。

井戸深と地下水位を測定することができた17地点の井戸深は、0.5~27mであった。区部東部に位置するNo90、106、117の井戸深は、3m前後と非常に浅い。観測値は30m以下であり、浅層地下水と推定される。その他の43地点は、現地の聞き取り調査や、井戸の構造より、浅層

表3 地下水中で検出された化学物質

化学物質の種類	検出下限値	検出濃度範囲 μg/l	検出 地点数	検出濃度範囲 μg/l	検出 地点数	環境基準値	水道基準値
						μg/l	μg/l
F ハロゲン含有直鎖炭化水素と芳香族炭化水素							
38 1,1-Dichloroethylene	1 μg/l	<1 ~7.9	4 <1 ~220	6	20	20	
39 Dichloromethane	1 μg/l	<1 ~4.4	5 <1	0	20	20	
40 1,1-dichloroethane	1 μg/l	<1 ~3.2	4 <1 ~13	9			
41 cis-1,2-Dichloroethylene	1 μg/l	<1 ~29	14 <1 ~600	21	40	40	
42 chloroform	1 μg/l	<1 ~31	41 <1 ~50	40		60	
43 1,1,1-trichloroethane	1 μg/l	<1 ~17	24 <1 ~310	27	1000	300	
44 Trichloroethylene	1 μg/l	<1 ~290	33 <1 ~320	43	30	30	
45 Bromodichloromethane	1 μg/l	<1 ~38	1 <1 ~15	2		30	
46 Toluene	1 μg/l	<1 ~1.3	1 <1 ~3.6	2		600	
47 Tetrachloroethylene	1 μg/l	<1 ~240	28 <1 ~540	31	10	10	
48 Dibromochloromethane	1 μg/l	<1 ~22	1 <1 ~19	2		100	
49 Bromoform	1 μg/l	<1 ~2.5	1 <1 ~5.8	1		90	
50 1,4-Dichlorobenzene	1 μg/l	<1 ~1.4	1 <1 ~16	6		300	
*51 styrene	1 μg/l	<1	0 <1	0			
*52 1,2-dibromo 3-chloropropene	1 μg/l	<1	0 <1	0			
53 benzene	1 μg/l	<1	0 <1	0	10	10	
*54 tert-butylbenzene	1 μg/l	<1	0 <1	0			
*55 sec-butylbenzene	1 μg/l	<1	0 <1	0			
56 m-Xylene	1 μg/l	<1	0 <1	0		400	
57 o-Xylene	1 μg/l	<1	0 <1	0		400	
58 p-Xylene	1 μg/l	<1	0 <1	0		400	
G 酸素含有炭化水素と直鎖炭化水素							
59 acetone	1 μg/l	<1	0 <1 ~15	5			
60 methyl-ethyl-ketone	1 μg/l	<1	0 <1	0			
61 n-Hexane	1 μg/l	<1	0 <1	0			
62 ethyl-acetate	1 μg/l	<1	0 <1 ~17	7			
63 n-buthanol	1 μg/l	<1	0 <1	0			
64 methyl-iso-butyl-ketone	1 μg/l	<1	0 <1 ~1.6	1			
65 butyl-acetate	1 μg/l	<1	0 <1	0			

注 1) *外因性内分泌攪乱化学物質

2) 表3の化学物質は97年度の調査物質であるが、化学物質の濃度の経緯を推定するため、98年度も調査を行った。

地下水と推定された。

湧水の30地点は、表4に*印で示し、段丘の所在地を付記した。湧水調査地点のうち多くは、段丘より湧水が浸み出しており、浅層地下水である。

No118、119、120は小笠原島のダム湖である。一部は浸出水もあると思われるが、大部分は、雨水を貯蔵したものである。

(2) 化学物質の検出状況

表2に、本年度に調査した化学物質の種類と検出濃度範囲を示した。*印は「外因性内分泌攪乱化学物質」を示す。表3に、97、98年に分析した物質の種類と検出濃度範囲を示した。検出地点とは、検出下限値 $1 \mu\text{g}/\ell$ 又は、 $0.1 \mu\text{g}/\ell$ 以上化学物質が検出された地点である。「外因性内分泌攪乱化学物質」は、微量でも生体に影響があると推定される物質であり、定量下限値を $0.1 \mu\text{g}/\ell$ とし低レベルでの分布を把握した。表5は、調査した93地点のうち、化学物質の濃度が $1 \mu\text{g}/\ell$ 又は $0.1 \mu\text{g}/\ell$ 以上検出された地点を選びだし、化合物ごとにその濃度を示したものである。右の欄に、その地点で同時に検出された化学物質の数を示した。

① 有機スズ化合物

No10でトリブチルスズが $0.4 \mu\text{g}/\ell$ 検出された。

② フタル酸エステル類

ジー2エチルヘキシルフタレートが10地点で、ジブチルフタレートが15地点で検出された。化学物質の中では、比較的多くの地点で検出された物質である。No29、No31、No33でジー2エチルヘキシルフタレートとジブチルフタレートが同時に検出された。

フタル酸エステル類は、分析感度はよいが、使用した薬品や水中にも微量に含まれているため、低濃度の分析は困難であった。プランク値が高いなどのため、定量下限値を $1 \mu\text{g}/\ell$ とした。

③ アルキルフェノール類

2,4ジクロロフェノールが2地点、2,4,6トリクロロフェノールが1地点、PCPが1地点で検出された。

④ イソプロピルアルコール、1,4ジオキサン

検出地点はなかった。

⑤ フロン化合物

フロン22が7地点、フロン113が7地点で検出された。両物質が同時に検出された地点は、No59、No80である。

検出7地点では、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン 1.1.1トリクロロエタンが同時に高濃度で検出されている。

⑥ その他の揮発性化合物

クロロホルムが41地点、1.1.1トリクロロエタンが24地点、トリクロロエチレンが33地点、テトラクロロエチレンが28地点と多くの地点で有機塩素系溶剤が検出された。トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、その他の有機塩素系溶剤（1.1ジクロロエチレン、シス-ジクロロエチレン、1.1.1トリクロロエタンを除く）の検出濃度範囲と検出地点数は、97年度と98年度とで類似していた。

③ 化学物質の挙動

ア、同時に多数の化学物質を検出

表4に示したように、化学物質の検出された地点では、調査対象物質が異なっても、同時に検出される化学物質数は97年も98年もほぼ同一であった。化学物質が多数検出される地点は、湧水で多く見られ、硝酸イオンが $10\mu g/\ell$ を超える地点も多数あった。

表5に示されるように、多く地点で多数の化学物質が検出されていたが、クロロホルム、1.1.1トリクロロエタン、トリクロロエチレン等の有機塩素系物質（化学物質番号42以下）の濃度は、比較的に高濃度であるが、その他の検出物質の濃度は $10\mu g/\ell$ 以下と低かった。

イ、外因性内分泌擾乱化学物質

表2、3中の*印は、外因性内分泌擾乱化学物質、を示す。トリブチルスズ、ジブチルフタレート、ジー2エチルヘキシルフタレート、2.4ジクロロフェノール、PCPが検出されていた。フタル酸エステル類を除いて、その濃度は $10\mu g/\ell$ 以下と低かった。

4 終わりに

浅層地下水、湧水、ダム湖の93地点において化学物質に関する調査を行った。多くの地点で多種類の化学物質が検出された。地下水は飲用する事例も多く、外因性内分泌擾乱化学物質の安全性については報告が少なく、検出された化学物質の種類と濃度範囲、検出地点等について詳細に調査する必要がある。

引用文献

- 1) 渡辺正子：地下水中の化学物質（その2）
東京都環境科学研究所年報（1998） p 54～61

2) 東京の湧水

東京都環境保全局（平成7年度湧水調査報告書）

3) 小林良夫：一般生活圏におけるヒト掌からのフタル酸（2-エチルヘキシル）の検出量について

環境と測定技術 26(1), p 83～87 (1999)

4) Application Notes (1995)

固相抽出を用いた水系試料からのフェノールの抽出
Supelco No32

5) Application Notes (1995)

S P B-50 キャピラリカラムの環境分析への応用
Supelco No49