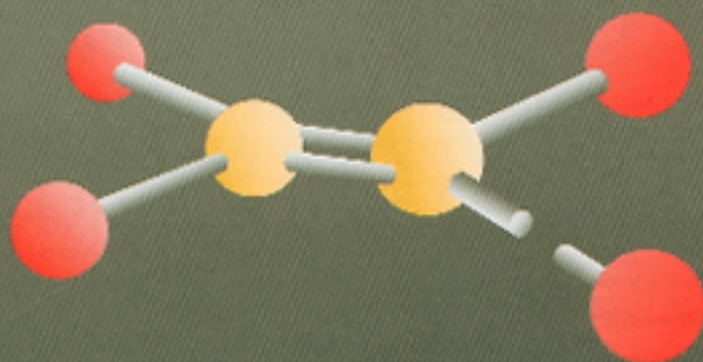


環境研究料

No.140

地下水汚染に関する調査研究報告書

—分解反応モデルを用いた評価—



2000年3月

横浜市環境科学研究所

は し が き

環境庁が1982年に行った全国規模の地下水汚染実態調査によって、地下水汚染は広範囲に及んでおり、特に揮発性有機塩素化合物による汚染が顕著であることが明らかになりました。それから約20年が経過しようとしていますが、その間に、それらの物質に対する排出規制等が強化されたため、新たな汚染は減少しているものと思われます。しかし、地下水は一度汚染されると、その回復には多くの時間を要します。実際、近年における汚染地下水の改善傾向は明確には認められません。このような状況のなかで水質汚濁防止法が改正され、環境の監視から汚染地下水の浄化に重心が移ってきました。

一方、これまで分解が困難とされてきた揮発性有機塩素化合物は地下水中でも生物学的あるいは非生物的に分解することが明らかにされてきました。それらの分解反応を応用した浄化方法も考案されていますが、分解過程では親物質よりも毒性が高く規制対象物質となっているものが生成するなどの問題もあります。したがって、揮発性有機塩素化合物による地下水汚染の浄化対策を進める上で、また、浄化対策後の改善状況を評価するためには、有機塩素系溶剤だけでなく、それらの分解生成物質も含めて総合的にみていくことが重要となります。

本報告は、平成元年度より開始した揮発性有機塩素化合物による地下水汚染に関する調査研究についての成果をまとめたものです。その内容は、市内における地下水汚染状況調査結果や有機塩素系溶剤の生分解実験結果等からそれらの分解反応機構について考察しました。そして、それらの分解反応をモデル化し、その分解反応モデルを応用した地下水汚染の評価方法を考案しました。さらに、その評価方法を実際の汚染地下水へ適用し、汚染源の位置の推定や汚染状況・分解状態の経年変化などについて評価を行いました。

なお、分解反応モデルを正確に説明する上で数学的な記述が必要となりますが、読みやすさを考慮して、それを本文中に入れることは極力避け本文の後にAppendixとしてまとめました。また、分解反応モデルを用いた評価方法では各種パラメータを求める必要がありますが、その度に計算するのは時間と労力を要します。比較的簡単にパラメータを算出するためのマクロプログラムを作成しましたので、必要な方には提供する予定です。その入手方法および使用方法は本文を参考にしてください。

本報告書は、多くの関係者の協力・助力を得てできあがったものです。ここで得られた成果が地下水汚染の浄化対策に活用されれば幸いと存じます。また、関係各位のご高覧に供し、ご意見・ご批判をいただきたいと考えております。

平成12年 3月

横浜市環境科学研究所長

牛 山 修 一

調査研究担当者

二宮 勝幸	(横浜市環境科学研究所	技術吏員)	(執筆担当)
酒井 学	(同上	技術吏員)	
島村 雅英	(同上	技術吏員)	
若林 信夫	(横浜市環境保全局	技術吏員)	
悪七 由美子	(同上	技術吏員)	
美濃輪和朗	(同上	技術吏員)	
菅原 継好	(横浜市環境科学研究所	課長補佐)	
平本 俊明	(同上	次 長)	
大場 栄次	(元横浜市環境科学研究所)		

目 次

はしがき

調査結果の要約	1
第1章 地下水汚染問題の概要	5
第2章 市内における地下水の汚染状況	13
第3章 有機塩素系溶剤の分解反応機構	21
第4章 地下水中における有機塩素系溶剤の分解特性	33
第5章 P C E の分解反応モデルを用いた評価方法	46
第6章 分解反応モデルを用いた評価方法の他の有機塩素系溶剤への応用	62
第7章 分解反応モデルからみた地下水汚染の特徴	71
第8章 P C E 汚染地区における評価事例	81
第9章 分解の進んでいる T C E 汚染地下水	91
第10章 今後の課題	96

調査結果の要約

第1章 地下水汚染問題の概要

揮発性有機塩素化合物による地下水汚染問題の概要についてまとめた。

環境庁による1982年の全国調査から広範囲な地下水汚染が明らかになり、その後に排出規制の強化および規制対象物質の拡大等が図られてきたが、多くの物質の基準超過率は近年ほぼ横ばいで推移しており改善傾向は認められない。

1987年に実施された市内における有機塩素系溶剤の使用実態調査結果によると、テトラクロロエチレンとトリクロロエチレンと1,1,1-トリクロロエタンの3物質が主に使用されていた。テトラクロロエチレンはクリーニング業の事業場で比較的少量ずつ使用されており、また、トリクロロエチレンは金属製品製造業と電気機械器具製造業の事業場で比較的多く使用されていた。1,1,1-トリクロロエタンについては、トリクロロエチレンと同様に2業種で多用されているが、一部のクリーニング業でも比較的少量が使用されていた。

一方、従来は分解が困難とされてきた有機塩素系溶剤等は比較的容易に分解され、より塩素数の少ない物質に変換することが明らかになってきた。テトラクロロエチレンは嫌気条件下で微生物の作用によりトリクロロエチレンを経てジクロロエチレン類などに分解する。1,1,1-トリクロロエタンは嫌気条件下で生物的には1,1-ジクロロエタンに、そして非生物的には1,1-ジクロロエチレンなどに分解する。

第2章 市内における地下水の汚染状況

横浜市内の井戸を対象に揮発性有機塩素化合物の汚染実態調査を行った。

その結果、テトラクロロエチレンがトリクロロエチレンを経て主としてシス-1,2-ジクロロエチレンまで分解する反応が地下環境中においても起こっていると考えられた。また、シス-1,2-ジクロロエチレンの生成時には同時にトランス-1,2-ジクロロエチレンも生成され、その割合はシス-1,2-ジクロロエチレン1000モルに対してトランス-1,2-ジクロロエチレン約5モルと推察された。1,1,1-トリクロロエタンの検出割合はテトラクロロエチレンやトリクロロエチレンのそれに比べて低かった。この理由として、1,1,1-トリクロロエタンはテトラクロロエチレンやトリクロロエチレンに比べて使用開始時期が遅いため、その使用期間が短いことなどが影響していると推察された。

第3章 有機塩素系溶剤の分解反応機構

有機塩素系溶剤のうちテトラクロロエチレンの分解反応機構について調べた。

テトラクロロエチレンの生分解実験を行ったところ、テトラクロロエチレンはトリクロロエチレンを経てシス-1,2-ジクロロエチレンまで分解した。生分解実験で得られたデータに統計的手法を適用し検討した結果、テトラクロロエチレンは近似的に連続一次反応式に基づいて行われ

ていると判断された。具体的には、テトラクロロエチレンは時間の経過とともに一定の割合で分解し、テトラクロロエチレンの減少量に相当する量のトリクロロエチレンが生成される。そして、生成されたトリクロロエチレンはまた一定の割合で分解し、トリクロロエチレンの減少量に相当する量のシス-1,2-ジクロロエチレンが生成される。最終的に、シス-1,2-ジクロロエチレンだけが残り、その濃度はテトラクロロエチレンの初期濃度に等しい。この反応機構は酵素反応により説明できた。

第4章 地下水中における有機塩素系溶剤の分解特性

市内の地下水汚染調査結果から、有機塩素系溶剤の分解特性や汚染形態などについて検討した。テトラクロロエチレンはトリクロロエチレンを経てジクロロエチレン類まで分解するが、微量ながらさらに塩化ビニルまで分解する場合もあった。3つのジクロロエチレン異性体は一定の生成比を示し、シス-1,2-ジクロロエチレン：トランス-1,2-ジクロロエチレン：1,1-ジクロロエチレン=10000：50：4の割合であった。また、1,1,1-トリクロロエタンは1,1-ジクロロエチレンや1,1-ジクロロエタンに分解するが、それらジクロロ化合物がさらに塩化ビニルやクロロエタンまで分解する反応は起こりにくいと考えられた。さらに、今回の調査では1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンと1,2-ジクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンのフレオン化合物も検出され、後者は前者の分解生成物質であると推察された。

一方、汚染形態としては、単独汚染はテトラクロロエチレンの場合が最も多く、複合汚染はトリクロロエチレンと1,1,1-トリクロロエタンによる場合が多かった。今回の調査結果と9年前の調査結果とを比較したところ、検討した全項目の平均濃度は前回に比べ今回の方が1桁程度低下したが、汚染原因物質から分解生成物質への変換も進んでいた。

第5章 テトラクロロエチレンの分解反応モデルを用いた評価方法

テトラクロロエチレンの分解反応モデルから得られる化学量論や反応速度論を応用した地下水汚染の評価方法についてまとめた。

地下水の汚染状況を評価するための指標として、総汚染度と分解度の2つを定義した。総汚染度はテトラクロロエチレンとその分解生成物質であるトリクロロエチレンおよびシス-1,2-ジクロロエチレンの濃度和、分解度は総汚染度に対するトリクロロエチレンとシス-1,2-ジクロロエチレンの濃度和の百分率で定義される。前者はトータルな汚染の程度を、後者は分解の程度を表し、両者を用いることによって汚染源の位置の推定や分解状態の把握などが可能となる。

一方、分解反応モデルの速度論を応用することによって、ある仮定条件のもとで地下水中のテトラクロロエチレン等3物質の経時濃度変化図が得られ、その図から汚染物質の挙動の把握や濃度推移の予測等を行うことができると考えられた。

第6章 分解反応モデルを用いた評価方法の他の有機塩素系溶剤への応用

テトラクロロエチレンの分解反応モデルを用いた評価方法をトリクロロエチレンや1,1,1-ト

リクロロエタンなどに応用することを試みた。

トリクロロエチレンの分解反応モデルは、トリクロロエチレンからシス-1,2-ジクロロエチレンに分解するモデルであり、テトラクロロエチレンの分解反応モデルの場合と同様に、総汚染度と分解度が定義され、また経時濃度変化図が得られ、汚染の評価を行うことができる。

テトラクロロエチレンとトリクロロエチレンの混合汚染の分解反応モデルでは、テトラクロロエチレンやトリクロロエチレンの単独汚染の分解反応モデルの場合とは異なり、評価指標の定義などができない。しかし、汚染初期のテトラクロロエチレンとトリクロロエチレンの存在割合が既知であるならば、その後の経時濃度変化を予測することも可能である。

1,1,1-トリクロロエタンの分解反応モデルは、1,1,1-トリクロロエタンから生物分解により1,1-ジクロロエタンに、そして非生物分解により1,1-ジクロロエチレンに分解するモデルである。このモデルでは、評価指標として総汚染度と分解度のほかに生分解率を定義した。生分解率は1,1-ジクロロエタンと1,1-ジクロロエチレンの濃度和に対する前者の濃度の百分率で定義され、2系統の分解のうち生物分解のしやすさを表したものである。

1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンの分解反応モデルは、それから1,2-ジクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンに分解する反応であり、トリクロロエチレンの分解反応モデルの場合と同様に、評価指標および経時濃度変化について解析が可能となる。

第7章 分解反応モデルからみた地下水汚染の特徴

市内48地点における地下水汚染実態調査の結果に、分解反応モデルを用いた評価方法を適用し、汚染状況と分解状態の特徴および経年変化について考察した。

汚染原因物質がテトラクロロエチレンとトリクロロエチレンの単独およびそれらの混合によるものに分けられ、各々37, 8, 2地点であった。1地点はいずれの物質も不検出であった。

テトラクロロエチレンの単独汚染地点については、全体的な傾向として分解の初期段階にあり、分解度は10%以下の値を示した。また、テトラクロロエチレンの分解速度よりもトリクロロエチレンのそれのほうが大きかった。経年変化をみると、ほとんどの地点で総汚染度は低下するが、分解度の変化は明確には認められなかった。

トリクロロエチレンの単独汚染地点については、分解の初期段階にあり、分解度は0.6%~22.4%の範囲にあった。経年変化については、総汚染度はほとんどの地点で低下し、分解度はわずかに上昇傾向を示した。

テトラクロロエチレンとトリクロロエチレンの混合汚染地点は、ほぼ未分解の段階であった。

一方、1,1,1-トリクロロエタン汚染地点は18カ所あり、そのうち10地点が $0.01 \mu\text{mol}/\text{l}$ 以上を示した。それらの地点では、総汚染度が大きいほど分解度は小さい傾向を示した。また、生物分解と非生物分解の寄与の割合は地点ごとに異なった。経年変化については、分解度と生分解率は横ばいあるいは低下傾向を示した。

さらに、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン汚染地点は11カ所あり、それらの分解の程度はトリクロロエチレンなどに比べて進んでいた。

第8章 テトラクロロエチレン汚染地区における評価事例

市内M地区のテトラクロロエチレン汚染井戸の季節調査と経年調査を実施した結果について、テトラクロロエチレンの分解反応モデルを用いた地下水汚染の評価方法を適用し検討を行った。

分解度は汚染源からの距離に応じて大きくなると推察された。総汚染度と分解度を組み合わせることによって、汚染源の位置の絞り込みや汚染地下水の流下方向の推定が可能であった。この地区では、テトラクロロエチレンの分解よりトリクロロエチレンの分解のほうが15倍から36倍ほど速く行われていた。

各地点における経年変化を調べたところ、総汚染度はいずれの地点も経年的に減少していく傾向を示した。また、空間的には、地下水の流れ方向の地点で総汚染度は年々高まっていく傾向が認められた。分解度については経年的に大きな変化は認められなかった。

第9章 分解の進んでいるトリクロロエチレン汚染地下水

トリクロロエチレンによって汚染された2井の井戸水中の分解生成物質について調べた。

トリクロロエチレンの分解生成物質として、ジクロロエチレン類とともに塩化ビニルが比較的高濃度で認められた。ジクロロエチレン類の中では、シス-1,2-ジクロロエチレンが最も多く存在することから、トリクロロエチレンは主としてシス-1,2-ジクロロエチレンを経て塩化ビニルまで分解していると考えられた。ジクロロ化合物の構成割合は、シス-1,2-ジクロロエチレン濃度の1000モルに対してトランス-1,2-ジクロロエチレンと1,1-ジクロロエチレンは5モル前後の値を示しており、テトラクロロエチレン汚染井戸の調査結果とほぼ同じであった。

また、トリクロロエチレンからシス-1,2-ジクロロエチレンを経て塩化ビニルまでの分解反応を連続一次反応と仮定して解析したところ、これらの化合物は2井戸ともほぼ同じ分解挙動を示し、トリクロロエチレンの分解のほうがシス-1,2-ジクロロエチレンの分解より約3倍速く行われていると推察された。

第10章 今後の課題

テトラクロロエチレンとトリクロロエチレンの単独汚染およびそれらの混合汚染の地点については、今後分解が進んで、それらの分解経路上にある低塩素化合物のなかでも比較的毒性の高い塩化ビニルが生成されるのかを注意してみていく必要がある。1,1,1-トリクロロエタン汚染の地点については、1,1,1-トリクロロエタンの分解生成物質であり、かつ1,1,1-トリクロロエタンより環境基準値が厳しく設定されている1,1-ジクロロエチレンについて監視していく必要がある。そのほか、今回の環境汚染実態調査などで新たに検出されたフロン化合物のように、地点によっては規制対象物質以外の物質によっても地下水が汚染されている場合があることから、今後ともさまざまな物質による汚染の可能性について留意して対応していく必要があると思われる。

第1章 地下水汚染問題の概要

第1章 地下水汚染問題の概要

1.1 背景と法規制の経過^{1,2)}

表1.1に揮発性有機塩素化合物（VCHs）による地下水汚染問題の経過を示す。

表1.1 揮発性有機塩素化合物による地下水汚染問題の経過

1981年	米国サンタクララバレーで有機塩素系溶剤による地下水汚染が判明。
1982年	環境庁による地下水汚染実態調査。
1984年	環境庁においてTCE等の排出に係る暫定指導指針を設定。
1989年	TCE等を水質汚濁防止法の有害物質に指定し、排水規制及び地下浸透規制の対象とする。
1991年	土壌環境基準の設定。
1993年	11-DCE等13物質を新たに有害物質に追加。
1996年	水質汚濁防止法を改正し、汚染地下水の浄化制度等を規定。
1997年	地下水環境基準の設定。

米国サンタクララバレーにおける揮発性有機塩素系溶剤による地下水汚染問題を契機に、日本においては1982年に環境庁が全国規模のVCHsの地下水汚染実態調査を実施した。この調査では、横浜市を含む15都市を対象として合計1,360本の井戸でトリクロロエチレン（TCE）やテトラクロロエチレン（PCE）等の18物質が測定された。表1.2に、その一部の物質についての結果を示す。TCEとPCEはそれぞれ28%、27%の割合で検出され、また、それらの最高濃度は4.8mg/l、23mg/lと比較的高い値を示した。その他のVCHsも1%から14%の範囲で検出されており、全国的に汚染が進んでいることが明らかとなった。横浜市内の地下水汚染状況についても、ほぼ同様な結果を示した。

その後も、VCHsについて追跡調査が実施されたが、それらの汚染は継続している状況が

表1.2 1982年度環境庁地下水調査結果(計1,360検体)

物質名	(略称)	検出検体数	検出率 (%)	検出範囲 (μ g/l)
トリクロロエチレン	(TCE)	379	28	0.5~4,800
テトラクロロエチレン	(PCE)	372	27	0.2~23,000
1,1,1-トリクロロエタン	(TCA)	186	14	0.2~1,600
1,1-ジクロロエチレン	(11-DCE)	29	1	1~7
cis-1,2-ジクロロエチレン	(c-DCE)	119	9	1~537
trans-1,2-ジクロロエチレン	(t-DCE)	20	1	1~15
1,1-ジクロロエタン	(11-DCA)	29	2	1~175
1,2-ジクロロエタン	(12-DCA)	16	1	1~33

みられた。そのため、環境庁は 1984 年に T C E 等の排出に係る暫定指導指針を設定し、1989 年には、T C E 等の 3 物質を水質汚濁防止法の有害物質に指定して排水規制および地下浸透規制の対象とした。地下水質に係る評価基準値を表 1. 3 に示す。P C E の基準値が最も厳しく、次いで T C E、T C A の順となっている。

なお、1988 年度にも全国規模の地下水汚染調査が実施され、その結果、ジクロロ化合物 (D C E s) による汚染の拡大が懸念される状況にあった。その主な原因は、地下水中において有機塩素系溶剤が分解され D C E s を生成しているためと示唆された。

1993 年になると、11-D C E や c-D C E など含む 13 物質が新たに有害物質に追加指定され、合計 23 物質について評価基準値が定められた。この時に、T C A の基準値は 0.3mg/1 から 1 mg/1 に変更された。また、現状では地下水汚染が顕在化していないが、将来に汚染が危惧される物質として要監視項目が設けられ、その 26 項目の評価指針値が設定された。そして、1997 年には地下水環境基準が設定されたため、評価基準値を環境基準値とし現在に至っている。

表 1. 4 に、主な V C H s の地下水環境基準値を示す。T C E、P C E および T C A 以外では、11-D C E の基準値が 0.02mg/1 と最も厳しく、次いで c-D C E の 0.04mg/1 である。また、要監視項目である t-D C E の指針値は 0.04mg/1 となっている。

表 1. 3 地下水質に係る評価基準
(1989年度から1992年度まで)

項目	基準値
T C E	0.03mg/1以下
P C E	0.01mg/1以下
T C A	0.3mg/1以下

表 1. 4 地下水環境基準

項目	基準値
T C E	0.03mg/1以下
P C E	0.01mg/1以下
T C A	1mg/1以下
11-D C E	0.02mg/1以下
c-D C E	0.04mg/1以下
t-D C E*	0.04mg/1以下

*：要監視項目

1. 2 地下水汚染の概況³⁾

水質汚濁防止法に基づき、1989 年度より地下水の水質の汚濁状況を常時監視するため、国及び地方公共団体は地下水の水質の測定を行っており、その結果を環境庁が取りまとめている。

調査は、概況調査、汚染井戸周辺地区調査および定期モニタリング調査の 3 つに区分して行われている。そのうち定期モニタリング調査は汚染井戸周辺地区調査により確認された汚染の継続的な監視等を目的とした調査であり、各年のモニタリング井戸数が比較的一定していることから、経年変化の比較を行うのに適している。

図 1. 1 に、定期モニタリング調査における基準超過率の経年変化を示す。なお、11-D C E と c-D C E については 1993 年度から測定が開始された。また、T C A については、先に述べたように、基準値として 1992 年度以前は 0.3mg/1、そして 1993 年度以降は 1 mg/1 をもとに基準超過率を示してある。

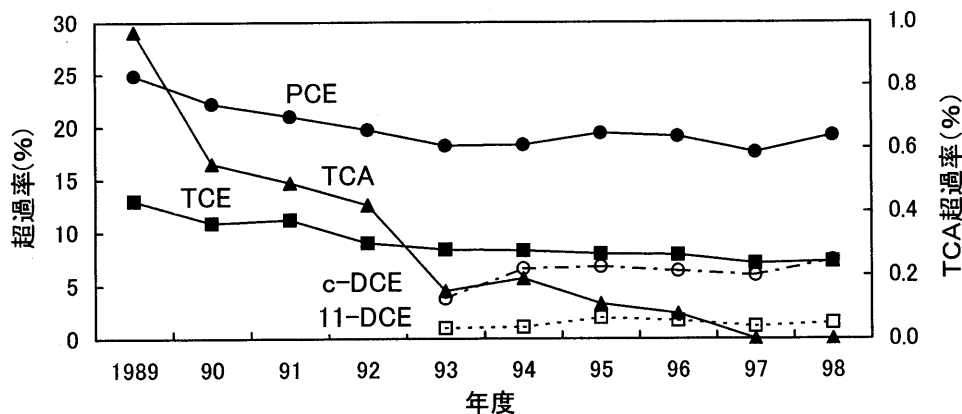


図1.1 全国定期モニタリング調査における環境基準超過率の経年変化

基準超過率の比較検討は、有機塩素系溶剤のPCE、TCEおよびTCAの3物質とそれらの分解生成物質と考えられる11-DCEおよびc-DCEの2物質に分けて行った。有機塩素系溶剤3物質の基準超過率は大きい順にPCE、TCE、そしてTCAとなっており、なかでもTCAの超過率は他の2物質に比べて1桁以上小さかった。これらの順位は環境基準値の低い順と一致し（表1.4）、低い基準値の物質は高い超過率を示した。PCEとTCEの超過率はほぼ類似した経年変化を示し、1989年度から徐々に低下していき、1993年度以降はほぼ横ばいで推移している。1998年度の超過率は、PCEでは19.2%、TCEでは7.3%であった。TCEの超過率に対するPCEの超過率の比は約2.6となり、PCEの基準値に対するTCEの基準値の比3に近い値を示した。これら2物質に対してTCAの低下傾向は顕著であり、1993年度になると一段と大きく低下し1997年度以降の超過率は0%となった。これは、TCAの基準値が1993年度に0.3mg/lから1mg/lに変わったことが影響したためと考えられる。

有機塩素系溶剤の分解物質と考えられる11-DCEとc-DCEの基準超過率は、近年ほぼ横ばいかやや増加する傾向が認められ、前者よりも後者のほうが高い値で推移している。1998年度の超過率は、11-DCEでは1.5%、c-DCEでは7.4%であった。環境基準値は、前者の0.02mg/lのほうが後者の0.04mg/lよりも低いですが、超過率は後者のほうが高かった。すなわち、c-DCEの基準値に対する11-DCEの基準値の比は0.5であるのに対して、11-DCEの超過率に対するc-DCEの超過率の比は約4.9となり、1桁高い値を示した。この違いは、後述するように、親物質の分解反応機構や汚染状況などが異なることに起因していると考えられる。一方、c-DCEとTCEを比較すると、両者の差は年々狭まってきており、1998年度になるとほぼ同じ超過率を示した。

1.3 汚染原因とメカニズム^{4,5)}

先に述べた、米国サンタクララバレーにおける地下水汚染の原因は、使用されていた有機塩素系溶剤が漏出したためと報告されている。有機塩素系溶剤の性質として、①比重が大きい、②粘性が小さい、③水に溶けにくい、④揮発性が高いことなどが挙げられる。地下水汚染の原因として、汚染された表流水が地下水を涵養することによって高濃度の地下水汚染を引き起こ

すことは考えにくく、同様に、大気を通しての汚染も考えにくい。したがって、有機塩素系溶剤による地下水汚染は、原液あるいは排水や廃棄物などに含まれる有機溶剤が事故や不適切な取り扱いのために、土壤中に浸入していくことによって引き起こされると考えられている。このことは、土壤の粒径すなわち間隙規模が大きい場合に、有機塩素系溶剤は地下水中まで浸透するという室内実験や現地調査の結果からも示唆される。

地下水汚染のメカニズムは、具体的には、次のように想定されている。まず、環境中に流出した溶剤は、水で飽和されていない不飽和帯を下方へ移動し、飽和帯まで達する。そして、飽和帯に残留している高濃度部分から溶剤は徐々に地下水に溶け出し、広域的な汚染へと発展していく。

1.4 有機塩素系溶剤の用途と使用実態^{6,7)}

地下水汚染が発見された場合に、汚染源の究明や汚染規模の推定など初期の対策を講じる上で、有機塩素系溶剤の用途や使用量・使用業種など使用実態について調べておくことは重要である。溶剤の使用実態については、産業構造が地域によって異なることなどから、地域毎に調べ、その特徴を把握しておくことが望ましい。

主な有機塩素系溶剤の用途は、以下のようになっている。

TCE：金属部品などの脱脂洗浄，生ゴム・塗料等の溶剤，殺虫剤，繊維工業，

PCE：ドライクリーニング用溶剤，塗料・ゴム等の溶剤，セルロース等の混合溶剤

TCA：金属洗浄，ドライクリーニング用溶剤，繊維のシミ抜き剤，エアゾール用溶剤

横浜市環境保全局は、VCHsが水質汚濁防止法の有害物質に指定される前の1987年度に、横浜市内の有機塩素系溶剤使用事業場を対象にして使用実態調査を行った。この調査結果をもとに、使用量の多いTCE、PCEおよびTCAの使用実態について考察した。図1.2に、横浜市内における3種類の溶剤の使用事業場数と年間使用量の割合を示す。

使用事業場数の割合は、PCEが総事業場数の49%、次いでTCAの36%、そしてTCEの15%の順であり、PCEを使用する事業場が最も多かった。一方、年間使用量の割合は、TCAが最も多く44%、PCEとTCEはともに30%弱でほぼ同じ割合を示した。TCAは他の2

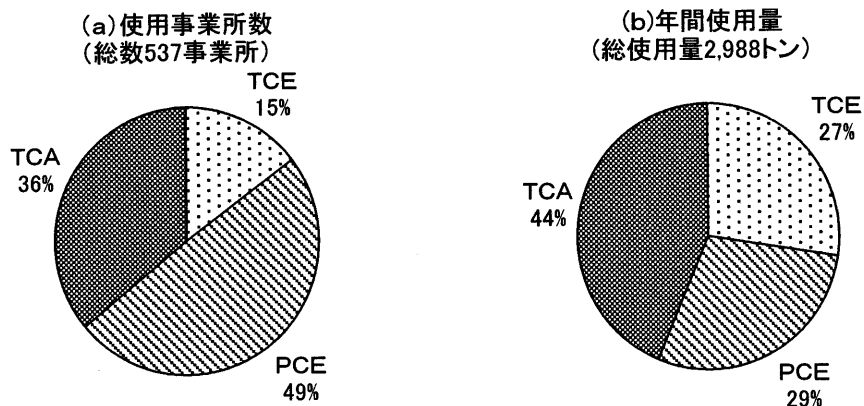


図1.2 市内における有機塩素系溶剤の使用事業場数と年間使用量の割合

種類の溶剤に比べて15%程度多く使用されていた。このように、各溶剤の使用事業場数と年間使用量の順位は対応していなかった。

そこで、1事業場数当たりの溶剤の年間使用量を求めると、PCEは3.3トン、TCAは6.8トン、そしてTCEは10トンとなった。したがって、PCEの使用事業場では、比較的少量の溶剤が使用されていたが、TCEおよびTCAの使用事業場では、PCEの場合に比べて、それぞれ約2倍量、約3倍量の溶剤が使用されていたと推察される。

この要因として、業種あるいは事業場規模などとの関連が考えられる。

図1.3は、各溶剤について、業種別の事業場数および年間使用量を示したものである。業種の区分けは、クリーニング業、金属製品製造業、電気機械器具製造業、学術研究機関、およびその他の業種の5つである。

まず、1事業場当たりの使用量が最も多いTCEについてみると、業種別事業場数の割合は金属製品製造業と電気機械器具製造業とで総事業場のほぼ半数を占めた。残りの半数は学術研究機関とその他の業種であるが、クリーニング業はゼロであった。一方、TCEの業種別年間使用量の割合は、クリーニング業がゼロそして学術研究機関がほぼゼロであるのに対し、金属製品製造業と電気機械器具製造業がそれぞれ2割程度を占めた。

次に、PCEについては、業種別事業場数の9割近くをクリーニング業が占め、金属製品製造業や電気機械器具製造業および学術研究機関の割合はわずかであった。また、業種別年間使用量の割合はクリーニング業が5割程度を占めていることを考え併せると、PCEは多くのクリーニング業の事業場で比較的少量が使用されていると推察された。

最後に、TCAについては、業種別事業場数の割合から、TCEやPCEの場合のように特定の業種に偏って使用されることはなく、比較的幅広く使用されていた。なお、TCAを使用するクリーニング業の事業場数はPCEを使用するクリーニング業の事業場数の約20%であった。一方、年間使用量の割合は、金属製品製造業と電気機械器具製造業で5割以上を占め、クリーニング業はわずか6%であった。

なお、各溶剤の使用開始時期は、TCEとPCEが1955年以前から、TCAが1970年頃からであり、使用量は前2者に比べて後者のほうが増加してきていることが指摘されている。

1.5 有機塩素系溶剤の分解経路^{8,9,10,11)}

地下水の汚染実態調査により、有機塩素系溶剤のほか、事業場等で使用されていないDCEsなどによっても地下水が汚染されていることが明らかになってきた。有機塩素系溶剤に代表される物質はこれまで分解されないあるいは分解困難なものと考えられてきたが、1980年代半ば頃から微生物などによって比較的容易に分解されることが明らかとなってきた。したがって、DCEs等の物質は、地下水において有機塩素系溶剤が分解して生成されたものと考えられている。分解生成物質の中には、汚染原因物質である有機塩素系溶剤より毒性の高いものもあることから、有機塩素系溶剤の分解経路について把握しておくことは重要である。

有機塩素系溶剤の分解に関しては、実験室レベルにおいて様々な研究が行われている。その

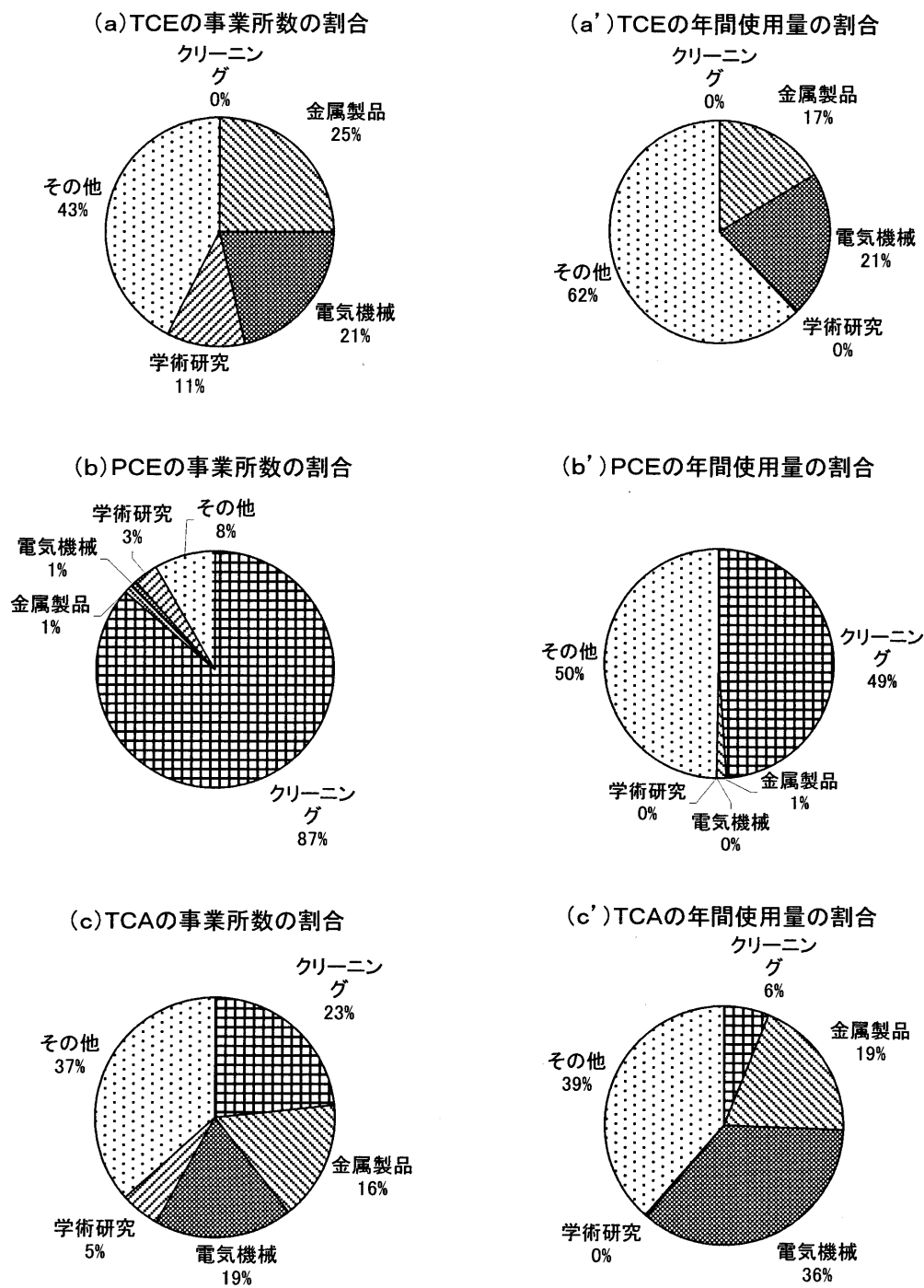


図1.3 市内における溶剤別の年間使用量および使用事業場数の割合

なかでも Kleopfer 等は土壌を用いた実験でTCEが生物分解を受け 1,2-ジクロロエチレン (12-DCE) に変化すること, また Volk1 等はPCEがTCEを経てジクロロエチレン (DCE) そして塩化ビニル (VC) などに分解すること, さらに Vogel 等はTCAが非生物的にはDCEに, 生物的にはジクロロエタン (DCA) に分解することを報告している。

これら主要な有機塩素系溶剤であるPCE, TCEおよびTCAの3物質の分解経路については, これまでに報告された分解実験の結果から, 図1.4のようにまとめられている。

PCEは, 嫌気的条件下で微生物によりTCEを経てDCEs, VC, そして最終的に二酸化

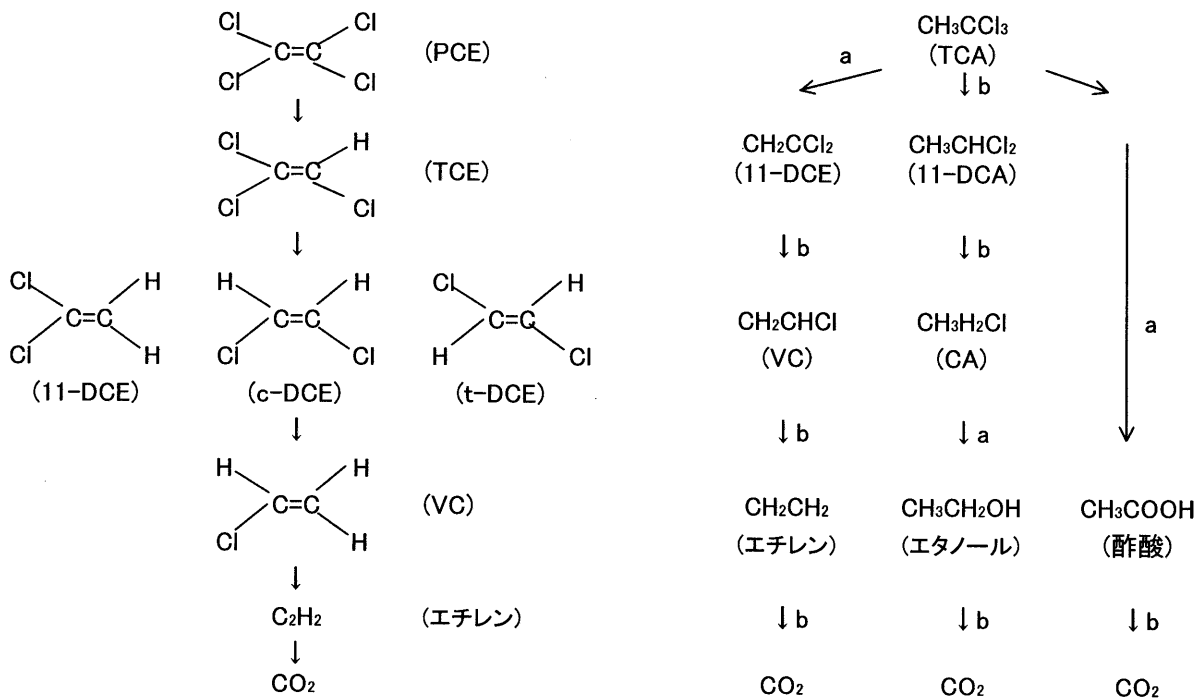


図1.4 PCEおよびTCAの分解経路 (a:非生物分解, b:生物分解)

炭素まで分解する。DCE類には、11-DCE, t-DCEおよびc-DCEの3つの異性体が存在し、それらのなかでc-DCEが主要な生成物質であるという報告が多い。

TCEは、汚染原因物質である同時にPCEの分解中間物質であるので、PCEの分解経路におけるTCE以降の分解経路をとることになる。なお、TCEは好氣的にも分解されるが、一般に地下水中は嫌気状態の場合が多いと考えられること、また、それらの分解生成物質は一括分析できないことなどから、ここでは言及しない。

最後に、TCAについては、3つの分解経路がある。ひとつは、分解の第一段階で生物的に分解する経路であり、残りのふたつは、非生物的に分解する経路である。前者は、生物的に11-DCAを経てCAに分解し、最終的に二酸化炭素まで分解する経路である。後者のひとつは、まず非生物的分解により11-DCEを生成し、次に生物的にVCに分解した後、最終的に二酸化炭素まで分解する経路である。後者のもうひとつは、非生物的に酢酸を経て、最終的に二酸化炭素まで分解する経路である。

なお、これらの分解実験は微生物が増殖しやすいように温度や栄養をコントロールした条件下で行われたものである。しかし、実際の地下水は一般に20℃を超えない温度で比較的貧栄養な状態にあることから、両者の違いに留意して、これらの情報を汚染地下水の評価に活用していく必要がある。

1.6 まとめ

揮発性有機塩素化合物による地下水汚染問題の概要をまとめると、以下のようになる。

1) 地下水汚染の顕在化とともに、規制の強化および対象物質の拡大が図られ、1997年には

環境基準が設定された。

- 2) 基準超過率の経年変化については、有機塩素系溶剤は低下から横ばいで推移しており、基準値の低いPCEやTCEはTCAに比べて高い超過率を示した。分解生成物質のDCEsは横ばいあるいはやや増加で推移しているが、11-DCEよりもc-DCEのほうが高い超過率を示した。
- 3) 地下水汚染の主要なメカニズムとしては、環境中に流出した溶剤が地下の飽和帯に高濃度に残留し、そこから徐々に地下水に溶け出していくものと考えられている。
- 4) 市内の溶剤の使用実態から、PCEは多数のクリーニング業の事業場数で比較的少量ずつ使用され、TCEは金属製品製造業と電気機械器具製造業の事業場で比較的多く使用されていた。TCAは、TCEと同様に2業種で多用されているが、一部のクリーニング業でも比較的少量が使用されていた。
- 5) 生分解実験から、有機塩素系溶剤はより塩素数の少ない物質に変換していくことが明らかになってきた。その分解過程で、親物質より毒性の高い物質が生成される場合がある。

文献

- 1) 早川哲夫 (1988) 地下水汚染対策の現状と今後の動向, 用水と廃水, 30(8), 721-731.
- 2) 油本幸夫 (1997) 汚染地下水に係る水質汚濁防止法の改正, 用水と廃水, 39(19), 909-914.
- 3) 環境庁水質保全局 (1999) 平成10年度地下水質測定結果について.
- 4) 中杉修身 (1987) 地下水への汚染物質侵入の機序, 用水と廃水, 23(10), 941-946.
- 5) 平田健正 (1993) 揮発性有機塩素化合物の存在形態と浄化対策技術, 地下水汚染・土壌汚染の現況と浄化対策, pp254-263, 工業技術会, 東京.
- 6) 化学工業日報社 (1994) 12394の化学商品, pp733-735, 東京.
- 7) 横浜市公害対策局 (1990) 化学物質汚染の対策, 横浜環境白書平成2年度版, 109-110.
- 8) Robert D. Kleopfer, Diane M. Easley, Bernard B. Hass, Jr., and Trudy G. Deihl (1985) Anaerobic Degradation of Trichloroethylene in Soil, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 277-280.
- 9) Rolf Mergler-Volkl, Manfred Neger and Julia Schule (1988) A Contribution to the Bio-degradation of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Groundwater and Sewage, *Contaminated Soil*, 2, 1159-1162.
- 10) Timothy M. Vogel, Perry L. McCarty (1987) Abiotic and Biotic Transformation of 1,1,1-trichloroethane under Metanogenic Conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 21(12), 1208-1213.
- 11) 矢木修身, 内山裕夫 (1989) 揮発性塩素化脂肪族炭化水素の微生物分解, 微生物, 5(6), 535-544.

第2章 市内における地下水の汚染状況

第2章 市内における地下水汚染の状況

2.1 はじめに

1982年に環境庁が全国15都市で実施した有機塩素化合物等による汚染実態調査の結果、地下水の広域的な汚染が明らかとなった¹⁾。その後、本市においても市内井戸におけるテトラクロロエチレン（PCE）等3物質の汚染実態調査を行い、多くの汚染された井戸の存在が確認された²⁾。

このような揮発性有機塩素化合物（VCHs）による地下水汚染は従来の化学物質汚染と異なり、汚染機構が単純でなく汚染箇所やその拡がり程度の確認がむずかしいこと、また汚染箇所がわかった場合においても、その除去対策が経済的にも技術的にも困難で、必然的に汚染が長期化することなどが懸念されている。本研究所でも1985年に汚染機構解明のための第一歩として、井戸水が高濃度に汚染されている地区について年間の季節変動を調べた³⁾。その結果、調査地区ではPCEの年間変動幅は小さく、地下水中ではかなり安定な状態で存在している可能性が大きいことなどが示唆された。

一方、第1章で述べたように、有機塩素系溶剤の分解実験の結果報告から、従来は生物的分解を受けにくいとされていたVCHsが土壌中の微生物によって比較的にはやく分解されることが明らかになってきた。実際、ドイツにおいてMilde等⁴⁾は金属工場周辺の地下水中からcis-1,2-ジクロロエチレン（c-DCE）や塩化ビニル（VC）を検出しており、日本においても植村等⁵⁾は新潟県での地下水調査の結果から調査地域では使用されていないc-DCEが一部の調査井戸から検出されたことを確認している。

そこで、本章では、横浜市内の50カ所の井戸水を対象にして調査を実施し、分解生成物質を含むVCHsの汚染状況について調べた⁶⁾。

2.2 方法

2.2.1 調査方法

横浜市内の中で汚染が懸念されている地域内から50井戸を選定し、その50井戸の水を1988年8月1日から同9月30日までの期間中に、ガラス瓶に採取・密栓し氷冷して運搬した後、速やかに分析に供した。

2.2.2 分析項目および試薬

次の7種類のVCHsを分析した；

テトラクロロエチレン（PCE）、トリクロロエチレン（TCE）、1,1,1-トリクロロエタン（TCA）、1,2-ジクロロエタン（12-DCA）、1,1-ジクロロエチレン（11-DCE）、trans-1,2-ジクロロエチレン（t-DCE）および cis-1,2-ジクロロエチレン（c-DCE）。

PCE、TCEおよびTCAの標準溶液は国産市販品の1mg/ml標準液を残留農薬分析用メタノールで適宜希釈して作成した。12-DCA、11-DCE、t-DCE および c-DCEの標準溶

液はアルドリッチ社製を，その他については国産の試薬特級を残留農薬分析用メタノールで適宜希釈して作成した。その他の試薬は国産の残留農薬分析用あるいは特級を使用した。

2.2.3 分析方法

PCE，TCEおよびTCAについては溶媒抽出ガスクロマトグラフ法により分析した。

【ガスクロマトグラフ条件】

充填剤：20%シリコンDC-200/クロモゾルプWAW-DMCS

カラム：内径3mm，長さ3.0m

カラム温度：90°

検出器温度：150°

注入口温度：150°

キャリアーガス：窒素 1.0kg/cm²

機種：島津GC-4CM ECD ⁶³Ni

12-DCA，11-DCE，t-DCEおよびc-DCEの4種類のジクロロ化合物についてはヘッドスペース・GC/MS法により分析し，マスキング法で定量した。

【ガスクロマトグラフ条件】

充填剤：DB-1

カラム：内径0.32mm，長さ30m

分離温度：40～110°

キャリアーガス：ヘリウム 11ml/min

機種：HP5890A

【マススペクトロメーター部】

イオン化エネルギー：70eV

イオン化電流：100μA

定量用質量：12-DCA m/z 62，11-DCE m/z 61

t-DCE m/z 61，c-DCE m/z 61

機種：日本電子 JMS-DX303

2.3 結果と考察

2.3.1 検出状況

表2.1にVCHsの濃度範囲，平均値および検出率を，図2.1にVCHsの濃度範囲別の検出頻度分布を示す。

まず，表2.1の平均値についてみると，平均値は大きい順にPCE>TCE>TCA>c-DCE>11-DCE>12-DCA>t-DCEとなった。これは最大値の大きさの順と一致しており，PCE，TCEおよびTCAの最大値はいずれも5000μg/l以上を示した。

PCEがTCEと比較して高い濃度を示す理由は，横浜市内ではPCEが主としてドライクリーニング用に使われており，汚染源としてドライクリーニング関係の事業所が多いためと考

表2.1 VCHsの濃度範囲, 平均値および検出率

	PCE	TCE	TCA	c-DCE	t-DCE	11-DCE	12-DCA
濃度範囲($\mu\text{g}/\text{l}$)	ND~19000	ND~6800	ND~5900	ND~888	ND~4.2	ND~56	ND~35
平均値($\mu\text{g}/\text{l}$)	562.9	206.2	136.0	83.9	0.3	2.0	0.7
検出率 (%)	36/50 (72)	37/50 (74)	24/50 (48)	35/50 (70)	7/50 (14)	9/50 (18)	3/50 (6)

えられる⁷⁾。一方, c-DCEの最大値は888 $\mu\text{g}/\text{l}$ で, それ以外のジクロロ化合物(12-DCA, 11-DCE およびt-DCE)の最大値より800 $\mu\text{g}/\text{l}$ 以上大きいことから, c-DCEは地下水中において優先的に生成される物質であると考えられる⁸⁾。

検出率については, 高い順にTCE>PCE>c-DCE>TCA>11-DCE>t-DCE>12-DCAとなった。なかでも上位の3物質の検出率は70~74%で相互に近い値を示しており, これら3物質は汚染過程や環境中での挙動において相互に密接な因果関係があるものと思われた。溶剤の検出率についてみると, TCAは48%でPCEやTCEより25%程度低く, PCEやTCEと比較してTCAの汚染は少なかった。1987年度における市内の溶剤使用実態調査⁹⁾によると, 使用量の割合はTCAが最も多い44%, そしてPCEとTCEはほぼ同じで30%であった。また, 使用事業場数は多い順にPCE, TCAそしてTCEであった。このように溶剤の使用実態から今回の調査結果は説明できないが, 溶剤の使用開始時期がPCEとTCEのほうがTCAよりも早かったことが影響している可能性がある。一方, 磯田等⁷⁾の報告によると, 横浜市内クリーニング所の使用溶剤はPCEが82%そしてTCAが18%であるが, TCAの水に対する溶解度がPCEのそれより約10倍大きいため, クリーニング所排水を原因とする地下水汚染の場合にはPCEよりTCAの方が大きく影響することを予測している。今回の調査結果では検出率はPCEが72%そしてTCAが48%となっており, PCEとTCAの使用量からみれば限りTCAの検出割合が高かった。このことは, 磯田等の結果と一致しており, 汚染物質の物理化学的性質がその挙動に大きな影響を及ぼすことを示唆している。

次に, 図2.1によると, 12-DCA, 11-DCEおよびt-DCEの頻度分布パターンは相互に類似しており, その特徴として, 頻度分布パターンが大きく左方へ偏っていた。この理由として, これら3物質は不検出検体数を多くもつため, 頻度分布パターンが濃度範囲の小さい方へ偏っていることが原因している。ただし, t-DCEの検出検体数は7と少ないものの濃度範囲は一様に分布していた。TCEおよびPCEはTCAとは異なる分布パターンを示し, むしろジクロロ化合物であるc-DCEの分布パターンに近い形をしていた。表2.1でc-DCE, TCEおよびPCEの検出率が相互に近い値を示していることをも考慮すると, 今回の調査結果からもPCEからTCEを経てc-DCEに分解する反応が地下水中において行われている可能性が高いことが確認できた。

2.3.2 同時に検出される物質の組合せ

地下水汚染では一つの汚染物質のみが検出されることはむしろ稀であり, 複数の汚染物質が

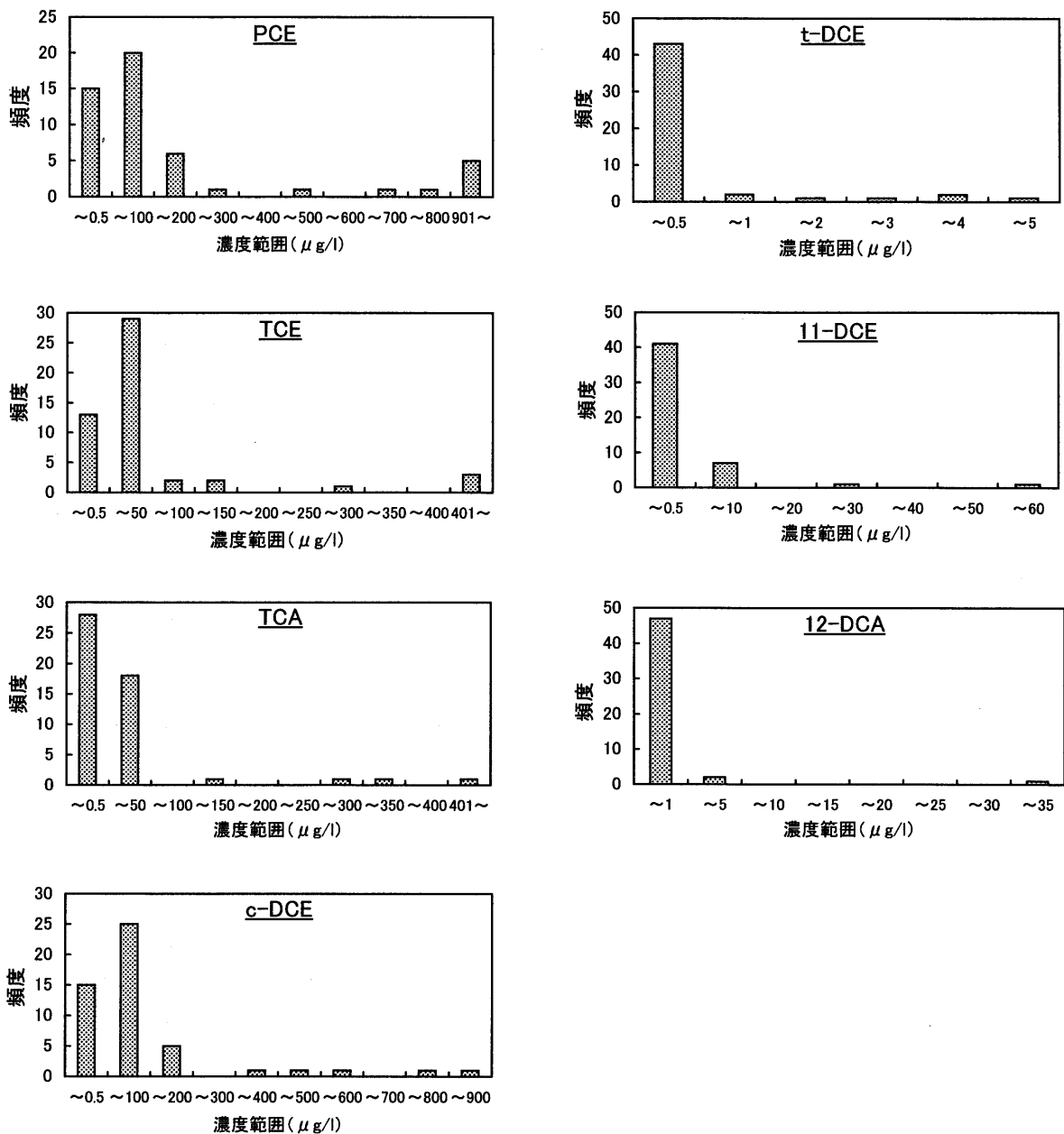


図2.1 VCHsの濃度範囲別の検出頻度分布

検出される場合が多い。中杉¹⁰⁾は地下水汚染の解析において同一の井戸で検出される汚染物質の組合せを調べる方法を採用している。今回の調査結果に中杉の方法を適用し、同時に検出されるVCHsの組合せを表2.2に示す。

表2.2から、c-DCEの検出検体数35のうちTCEでは31検体、PCEでは28検体が同時に検出され、また、TCEとPCEでは同時に30検体が検出されており、PCE、TCEおよびc-DCE相互の組合せが多かった。これは、中杉の報告¹⁰⁾とも一致しており、やはり環境中での微生物による分解反応の存在を示唆している。t-DCEの検出検体数は7と少ないが、t-DCEとc-DCEおよびTCEとは同時に同数の7検体が検出されていることから、c-DCEおよびTCEはt-DCEとも密接に関係し合っているものと考えられた。

TCAの分解について、Volgel等¹¹⁾は、アメリカではTCAが検出された井戸の1/3で同時

表2.2 同時に検出されるVCHsの組み合わせ

	PCE	TCE	TCA	c-DCE	t-DCE	11-DCE	12-DCA
PCE	(36)	30	6	28	5	3	3
TCE		(37)	19	31	7	7	0
TCA			(24)	14	2	5	2
c-DCE				(35)	7	7	1
t-DCE					(7)	2	0
11-DCE						(9)	0
12-DCA							(3)

に11-DCEが検出されたため、TCAは11-DCEに分解される可能性が高いことを指摘している。ところが、今回の調査結果では、TCAは11-DCEよりTCEおよびc-DCEと同時に検出される割合の方が高かった。これら2物質がTCAの変換あるいは分解によって新たに生成されるという報告はないことから、横浜市内においてTCAによって汚染されている地点では同時にこの2物質によって汚染されている場合が多いことが今回の調査結果につながったと考えられる。一方、日本において川田等¹²⁾は11-DCAについても調査し、それが検出された地点数は少ないが、その全ての地点でTCAが検出されたと報告している。これらのことから、土質や細菌種などが地域によって異なるため、それぞれ異なる結果が得られたものと考えられる。分解生成物質の毒性等を考慮すると、今後は一部の物質だけではなく、汚染原因物質から生成される可能性のある全ての物質を対象にして検討していく必要がある。

2.3.3 VCHs相互の関係

今までの結果から、実験室レベルではなく実際の環境中においてもPCEやTCEなどが脱塩素化反応により、より低塩素化された化合物に分解する可能性が高いことなどがわかった。ここでは、それらの物質相互の関係について調べた。表2.3に各VCHsの相関係数を、図2.2には相関係数が0.4以上の値を示したt-DCEとc-DCE、11-DCEとTCA、c-DCEとTCEおよびt-DCEとTCEの散布図、さらに汚染原因物質として高位にあるPCEとその分解生成物質であるTCE、c-DCEおよびt-DCEの散布図を示す。

まず、相関係数が0.97と最も高い値をとるt-DCEとc-DCEは図2.2から一定の比率で地下水に存在していることが推察される。中杉¹³⁾は、VCHsの分解には生物が関与しているためDCE異性体の生成比には一定の傾向がみられ、c-DCEが最も多く、t-DCE、11-DCE

表2.3 相関係数

	PCE	TCE	TCA	c-DCE	t-DCE	11-DCE	12-DCA
PCE	1.00	-0.04	-0.03	-0.03	-0.05	-0.05	-0.03
TCE		1.00	-0.03	0.53	0.43	0.10	-0.03
TCA			1.00	-0.07	-0.06	0.89	-0.03
c-DCE				1.00	0.97	-0.06	-0.02
t-DCE					1.00	0.05	-0.16
11-DCE						1.00	-0.04
12-DCA							1.00

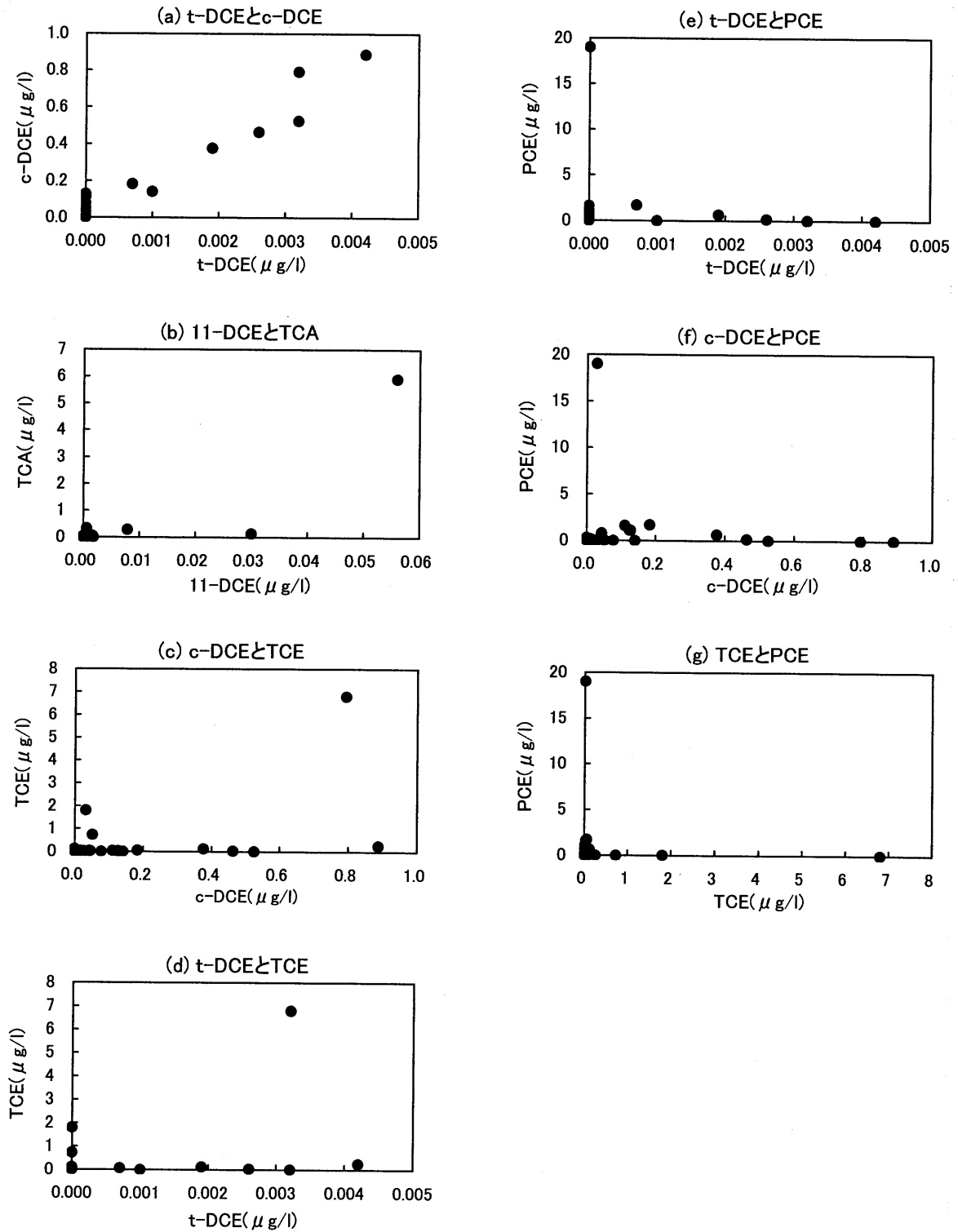


図2.2 VCHs相互の散布図

の順に少なくなっていくと報告している。この考えに従えば、分解生成物質間の回帰式から生成比が求まる。t-DCEとc-DCEの回帰式を求めると次式が得られた。

$$[t-DCE] = 0.0047 \times [c-DCE] + 0.13 \quad (2.1)$$

または、 $[t-DCE] = 0.0042 \times [c-DCE] + 0.35 \quad (2.2)$

t-DCEとc-DCEの分子量は同じなので、回帰式からc-DCE 1000モルに対して4.6~4.8モルのt-DCEが生成される。ただし、今回検討対象としたデータ数は7と少ないので、今後は検出感度を高めるなどして検討すべきデータ数を増やし、このことを確認することが必要であろう。

次に、相関係数が0.89と二番目に大きい11-DCEとTCAの関係については、図2.2から推察されるようにTCA濃度が6000 $\mu\text{g}/\text{l}$ を示すデータが相関係数を高めたと考えられる。実際、そのデータを除いて相関係数を求めると0.18となり、相関は低かった。このように、Vogel等¹⁴⁾が指摘した実験室レベルでのTCAから11-DCEへの非生物的分解を、環境中では確認することはできなかった。

TCEとt-DCEおよびc-DCEの関係についても、図2.2からTCE濃度が約7000 $\mu\text{g}/\text{l}$ を示すデータが前述したのと同様に相関係数を高めたと考えられる。そのデータがない場合には各々の相関係数は0.03、0.05となり、これらの間に一定の傾向は認められなかった。さらに、PCEとその一次分解生成物質と考えられるTCE、そしてPCEの二次分解生成物質と考えられるt-DCEおよびc-DCEについては、各々の相関係数は低く、散布図からも一定の傾向は認められなかった。ただし、c-DCEとPCEの散布図から、c-DCE濃度の200 $\mu\text{g}/\text{l}$ 付近でPCE濃度が高く、c-DCE濃度がそれより低くても高くてもPCE濃度は低くなる傾向があり、PCEの分解とc-DCEの生成に何らかの因果関係があるものと推察される。このことから、PCEとその分解生成物質との関係を把握するためには、単に相関関係をみるだけでなく、それらの分解反応機構を含めて検討する必要があるであろう。

2.4 まとめ

横浜市内の50井戸を対象にして、VCHs 7物質の汚染状況を調査した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) PCEからTCEを経てc-DCEまで分解する反応が環境中においても起こっていると考えられる。
- 2) c-DCEは他のジクロロ化合物に比べ地下水中で優先的に生成される可能性が高い。
- 3) c-DCEの生成時には同時にt-DCEも生成されると考えられ、その割合はc-DCE 1000モルに対してt-DCE約5モルであった。
- 4) TCAの検出割合はPCEやTCEのそれに比べて低く、溶剤使用実態調査とは異なる結果となった。この理由として、溶剤の使用開始時期や水溶解度などの物理化学的性質の違いが大きく影響していると推察された。
- 5) 環境中においてTCAから11-DCEへ分解する可能性は否定できないが、今回の調査ではそのことを確認できなかった。
- 6) 12-DCAについては、他のVCHsとの関係は認められなかった。

文献

- 1) 河崎哲久 (1985) 地下水汚染の現状と対策, 水質汚濁研究, **8**(5), 264-268.
- 2) 横浜市公害対策局水質課 (1985)「有機塩素系化学物質による地下水汚染実態調査」報告書.
- 3) 福島博, 二宮勝幸, 大場栄次, 白柳康夫, 小市佳延 (1986) 横浜市内の地下水汚染調査結果について, 横浜市公害研究所報, **11**, 143-147.
- 4) G. Milde, M. Nerger and R. Mergler (1988) Biological Degradation of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Groundwater, *Wat. Sci. Tech.*, **20**(3), 67-73.
- 5) 川田邦明, 尾崎邦雄, 横山ひろみ, 黒崎裕人 (1987) 金属製品工場からの低沸点有機塩素化合物類による地下水汚染, 用水と廃水, **29**(3), 221-226.
- 6) 二宮勝幸, 大場栄次, 酒井学, 山口敬義 (1991) 揮発性有機塩素化合物による地下水汚染第1報), 横浜市公害研究所報, **15**, 143-149.
- 7) 磯田信一, 荒井稔, 山本親男, 唐沢栄, 河村太郎 (1987) 横浜市内クリーニング所排水中の低沸点有機塩素化合物と井戸汚染例, 第24回全国衛生化学技術協議会, 118-119, 昭和62年9月(東京).
- 8) 植村達夫, 森山登, 寺尾通徳, 白井文雄 (1988) 地下水中のcis-1,2-ジクロロエチレンについて, 第22回水質汚濁学会講演集, 465-466.
- 9) 本報告書, 第1章.
- 10) 中杉修身 (1987) 地下水への汚染物質侵入の機序, 公害と対策, **23**(10), 941-946.
- 11) Timothy M. Vogel and Perry L. McCarty (1987) Rate of Abiotic Formation of 1,1-dichloroethylene from 1,1,1-trichloroethane in Groundwater, *J. Contami. Hydrol.*, **11**, 299-308.
- 12) 川田邦明, 横山ひろみ, 尾崎邦雄 (1989) 新潟平野中央部における低沸点有機塩素化合物による地下水汚染, 水質汚濁研究, **12**(5), 306-312.
- 13) 中杉修身 (1989) 地下水汚染の機構をさぐる, 生活と環境, **34**(10), 26-32.
- 14) Timothy M. Vogel, Perry L. McCarty (1987) Abiotic and Biotic Transformation of 1,1,1-trichloroethane under Metanogenic Conditions, *Environ. Sci. Technol.*, **21**(12), 1208-1213.

第3章 有機塩素系溶剤の分解反応機構

第3章 有機塩素系溶剤の分解反応機構

3.1 はじめに

地下水中の揮発性有機塩素化合物 (VCHs) 相互の関係を検討した結果から、テトラクロロエチレン (PCE) によって汚染された地下水では主としてPCEからトリクロロエチレン (TCE) を経てシス-1,2-ジクロロエチレン (c-DCE) への分解が起こっている可能性が高いことが明らかとなった。そして、それらの関係は単に相関を調べるだけでは明確にできず、その分解反応機構を把握する必要があることを指摘した¹⁾。

一方、中杉²⁾は、1982年度の環境庁の調査結果から、地点によってTCEに対するc-DCEの濃度比が大きく異なることを認め、この濃度比の違いは、クロロカーボンの存在形態や微生物を始めとする土壌の性質の違いを反映しているものと推察し、その空間分布を解釈するにはジクロロエチレン (DCEs) の分解もあわせて考慮しなければならないことを指摘している。このように、VCHsの分解反応機構を把握することは、汚染物質の地下水での消長や挙動を予測し、また、今後の対策を講じる上で重要であると考えられる

そこで、本章では、まず、PCEの生分解実験を行い、PCEおよびその分解生成物質の経時濃度変化を求めた。次に、その結果からPCEの分解反応モデルを推定するとともに、VCHsの分解反応機構について検討した^{3,4)}。

3.2 PCEの生分解実験

3.2.1 方法

(1) 土壌試料

横浜市内の汚染井戸周辺の水路に堆積していた土壌を採取し、十分に混合したものを試料とした。

(2) 分解実験

土壌試料 2 g を 34ml 容量のバイアルびんにとり、精製水 25ml 加える。それに PCE 3 μ mol (=500 μ g) を添加した後、テフロンシート付ゴム栓およびアルミシールで密封した。このように調製した複数個のバイアルびんを 20°C 暗所条件で放置し、調整後 3 時間経過したものを 0 日目とし、それ以降一定時間毎にバイアルびん中の PCE, TCE および c-DCE (以下、これら 3 物質を合わせて PTC という) の存在量を経時的に 10 日間まで測定した。また、対照として、オートクレーブで 120°C に加熱滅菌した土壌についても同様に測定した。なお、以下、モル濃度を単に濃度という。

(3) 分析方法

各 PTC 量はヘッドスペース・GC/MS で測定し、マスクロマトグラム法で定量した。

【ガスクロマトグラフ条件】

充填剤：DB-1

カラム：内径 0.32mm, 長さ 30m

分離温度：40～110°

キャリアーガス：ヘリウム 11ml/min

機種：HP 5890A

【マススペクトロメーター部】

イオン化エネルギー：70eV

イオン化電流：100 μ A

モニターイオン：PCE m/z 166, TCE m/z 131, c-DCE m/z 61

機種：日本電子 JMS-DX303

3.2.2 PCEの分解実験結果

図3.1に、PCEの生分解実験によるバイアルびん中のPTC量の経時変化を示した。

滅菌処理した対照では、PCEだけが検出され、測定期間中に多少バラツキはあるものの、PCE量にほとんど変化はみられなかった。このことから、滅菌した土壌試料では微生物による分解は行われていないことが確認できた。なお、本実験において、PCEの土壌への吸着が無視できた理由として、用いた土壌が砂質で、PCE添加量も比較的多かったことが考えられる。

これに対して、滅菌処理していない土壌を用いた場合は、PCEが分解して、TCEとc-DCEが生成されることが確認できた。経時的にみると、PCEは実験開始後1日目にほとんど変化しないが、2日目から急激に減少し始め、5日後にはほとんど消失した。TCEは1日目にわずかにそしてそれ以降は徐々に増加していき、5日目に極大に達した後、減少に転じ、7日目には消失した。c-DCEは2日目から増加していき、7日目にほぼPCEの添加量に相当する量に達し、それ以降は大きな変化はみられなかった。

PCE分解の経時濃度変化については、Volk1等⁵⁾やMilde等⁶⁾も検討しており、いずれも廃水にPCEを添加した実験からPCEは途中でTCEを経て6～12日ではほぼ完全にc-DCEに分解したと報告している。また、矢口ら⁷⁾もクリーニング店の排水口底泥を用いた生分解実験から、PCEはTCEを経て最終的にc-DCEまで分解することを明らかにしている。今回

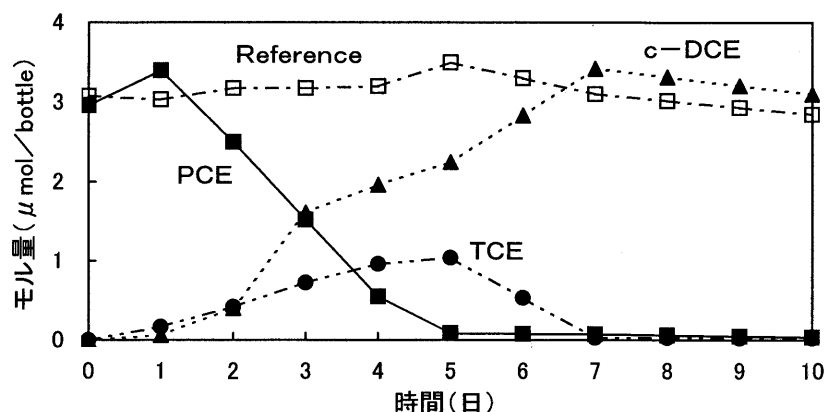


図3.1 PCEの生分解実験結果

の結果は、彼らの実験結果と同じ傾向を示していることから、地下水中においてもPCEは同様な経時変化を示すものと推察される。

一方、PCEの分解条件について、矢口等⁸⁾はバイアルびんの気層部を嫌気培養用のガスで置換した場合としない場合の比較を行い、ガス置換を行わない場合にはc-DCEが遅れて生成することを報告している。そして、この理由として、PCEの分解は嫌気状態で行われるため、ガス置換を行わない場合も好気性の微生物が酸素を消費して嫌気状態になるが、嫌気状態になるまでに一定の期間が必要だったとしている。また、McClellen等⁹⁾は、TCEの分解実験において、その分解までに時間の遅れがあり、その期間にDOが減少していることを確認している。したがって、今回の結果において実験開始後1日目にほとんど変化がみられなかった理由として、バイアルびん内が好気状態から嫌気状態に達するのに約1日間を要したことが考えられる。

なお、バイアルびんへのPCE添加量は $3 \mu\text{mol}$ であるのに対し、PTC合計の実測平均値は $3.4 \mu\text{mol}$ で少し高めであった。これは、バイアルびん中に土壌が加わり、また、その気層部が嫌気性ガスで多少高圧になって、気液平衡がずれたためと推察される。

3.3 PCEの分解反応機構

3.3.1 生分解実験結果の反応速度式への当てはめ

分解反応機構を把握する方法としては、反応速度式を用いる場合が多い。Roberts等¹⁰⁾はTCEとTCAなどの分解速度はそれらの濃度に比例する一次反応と考え、実際の地下水にそれらの汚染物質を注入し経時的に濃度変化を測定する実験から分解速度定数を求めている。また、Vogel等¹¹⁾はTCAから11-DCEへの分解をやはり一次反応として、その分解速度定数や半減期を実験的に求め、反応機構などについて検討している。一方、森山等¹²⁾はTCEの分解実験から、TCEの消失とc-DCEの生成の経時濃度変化曲線を求めている。この曲線は一次反応曲線とよく一致しており、またTCEが1モル分解消失するとc-DCEは1モル生成されるという化学量論的關係もほぼ成立しているものであった。

このように、VCHsの分解反応は一次反応として当てはまる場合が多い。図3.1において、PCEは単調に減少し逆にc-DCEは単調に増加するが、TCEは途中で極大をとる形で変化している。この経時濃度変化曲線は一般の物理化学の成書¹³⁾でみられる連続一次反応に基づく反応曲線によく一致している。

PCEの分解を連続一次反応式に当てはめてみると、次のようになる。



ここで、 k_1 と k_2 は分解速度定数である。

この分解反応は、次のように説明される。初期濃度 a のPCEは時間の経過とともに一定の割合(k_1)で分解し、PCEの減少量に相当する量のTCEが生成される。そして、生成されたTCEはまた一定の割合(k_2)で分解し、TCEの減少量に相当する量のc-DCEが生成される。最終的に、c-DCEだけが残り、その濃度はPCEの初期濃度 a に等しい。

これら P T C の関係について初期条件等を考慮して微分方程式を解くと、ある時間 t における各 P T C 濃度 $[PCE]_t$, $[TCE]_t$ および $[c-DCE]_t$ は、P C E の初期濃度 a および速度定数 k_1 , k_2 を含む時間 t の関数 f_p , f_T および f_C で表される。詳細は Appendix 3.1 を参照。

$$[PCE]_t = f_p(t; k_1) \quad (3.2)$$

$$[TCE]_t = f_T(t; k_1, k_2) \quad (3.3)$$

$$[c-DCE]_t = f_C(t; k_1, k_2) \quad (3.4)$$

ただし、 $k_1 \neq k_2$ の場合と $k_1 = k_2$ の場合では、それぞれ異なる理論式が得られる。

3.3.2 PCE分解の最適な反応モデル

今回の P C E の分解実験から得られた実測値、すなわち測定日 t とその時の各 P T C 量から最小二乗法により、未知パラメーターである速度定数 k_1 , k_2 を推定することができる。統計学的には、(3.2)~(3.4)式にそれぞれの誤差項 ε_p , ε_T , ε_C が含まれていると仮定する。

$$[PCE]_t = f_p(t; k_1) + \varepsilon_p \quad (3.2)'$$

$$[TCE]_t = f_T(t; k_1, k_2) + \varepsilon_T \quad (3.3)'$$

$$[c-DCE]_t = f_C(t; k_1, k_2) + \varepsilon_C \quad (3.4)'$$

これらの誤差の平方和の合計 L を最小にする未知パラメーターを推定すればよい。

$$L = \sum \|\varepsilon_{p_i}\|^2 + \sum \|\varepsilon_{T_i}\|^2 + \sum \|\varepsilon_{C_i}\|^2 \quad (3.5)$$

ただし、前述したように、分解実験における P C E 添加量 $[PCE]_0$ は $3 \mu\text{mol}/\text{bottle}$ であつたのに対し、P T C 合計の実測平均値は $3.4 \mu\text{mol}/\text{bottle}$ と少し高めになり変動も大きかったので、ここでは P C E の初期濃度 a も未知パラメーターとした。

また、この実験では、バイアル瓶内が嫌気状態になり P C E が分解を開始するまで 1 日間程度を要したと考えられるので、分解実験の 1 日目を反応開始日とする場合と、分解実験の 1 日目には既にある程度分解が進んでいるとした場合の 2 つのケースについて推定することにした。具体的には、後者の場合は 1 日目における既反応経過時間を表わす未知パラメーター Δt を加え、前者の場合は $\Delta t = 0$ とした。

さらに、前述したように理論式は $k_1 \neq k_2$ と $k_1 = k_2$ の場合とでは異なるので、この 2 つの場合についても検討を加え、計 4 つのモデルについて未知パラメーターの推定を行い、次にその 4 つのモデルの中どれが最適かを判定するため赤池の情報量基準 (A I C)¹⁴⁾ を算出した。その結果を表 3.1 に示す。なお、統計理論では、各モデルの A I C 値を比較して、最も小さい A I

表3.1 パラメーターの推定値およびA I C の算出結果

		Δt	a	k_1	k_2	VAR.	AIC
Model 1	$k_1 \neq k_2$	0	3.49	0.49	0.84	0.0689	-49.89
Model 2	$k_1 \neq k_2$	0.02	3.50	0.48	0.84	0.0697	-47.92
Model 3	$k_1 = k_2$	0	3.51	0.59	-	0.1003	-44.30
Model 4	$k_1 = k_2$	0.00	3.51	0.59	-	0.1003	-42.30

VAR. : 分散, AIC : 赤池の情報量規準

C値を示すモデルが最適なモデルであるといわれる。A I Cの算出については、Appendix 3.2を参照。

表3.1から、A I Cが最も小さい値をとるモデル、すなわち k_1 と k_2 が異なり分解実験の1日目から反応が開始する Model 1 が最適なモデルであることが明らかとなった。図3.2に、Model 1 のパラメーターを(3.2)～(3.4)式に代入した分解反応モデルの経時濃度変化を示す。

この分解反応モデルの経時濃度変化図と分解実験から得られた経時濃度変化図(図3.1)を比較すると、T C Eの極大を示す時間が異なることを除き、両者のパターンは比較的よく一致していた。T C Eの極大値が、分解実験では4～5日目にあるが、分解反応モデルでは2～3日目にある。この理由として、分解反応モデルでは化学反応として捉えておりP C E分解細菌などの量を考慮していないことが挙げられる。すなわち、分解実験で用いた土壌には最初から十分な量の分解細菌がなく、時間が経つに従って分解細菌が増加して4～5日目頃に十分な量に達したため、T C Eが極大を示す日が分解反応モデルに比べ少し遅れて現れたと考えられる。

このような違いはあるものの、分解反応モデルの経時濃度変化パターンと分解実験から得られた経時濃度変化パターンはほぼ類似していることから、地下水中においてもP C Eの分解は連続一次反応で行われている可能性が高いと考えられる。

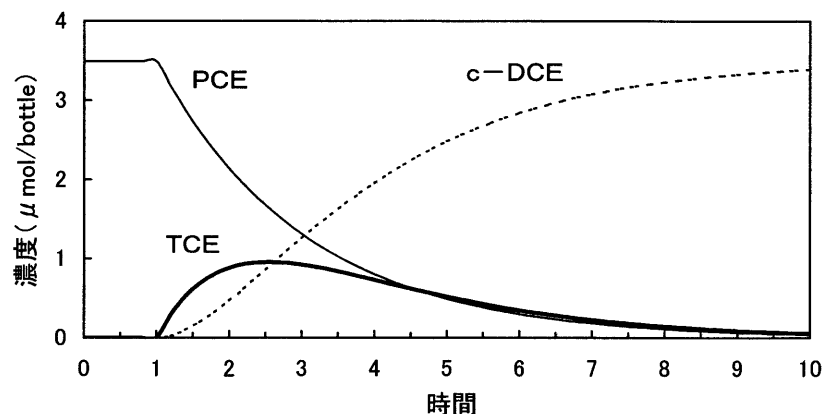


図3.2 Model 1 の分解反応モデルの経時濃度変化

3.4 酵素反応の特徴

P C Eはほぼ連続一次反応にしたがい分解するものと推定された。しかし、その分解には微生物の作用が働いており、単に化学反応としてその反応機構を論じることはできない。微生物が関与する反応として、酵素反応が考えられるので、酵素反応の速度論からP C Eの分解反応モデルの妥当性について考察した。

酵素反応は、ミカエリス-メンテンの式¹⁵⁾に従い、次のように表される。



まず酵素 (E) と基質 (S) が結合して酵素-基質複合体 (E S) をつくり、次に酵素-基質複合体が分解して生成物 (P) ができ、酵素は再生されるという過程を経ておこると考えられている。

酵素反応における速度定数 v は次式で表される。

$$v = \frac{V[S]}{K_m + [S]} \quad (3.7)$$

ここで、 V はこの反応の最大速度、 $[S]$ は基質濃度、そして K_m はメカエリス定数である。

図 3.3 に、酵素反応における基質濃度と反応速度との関係を示す。

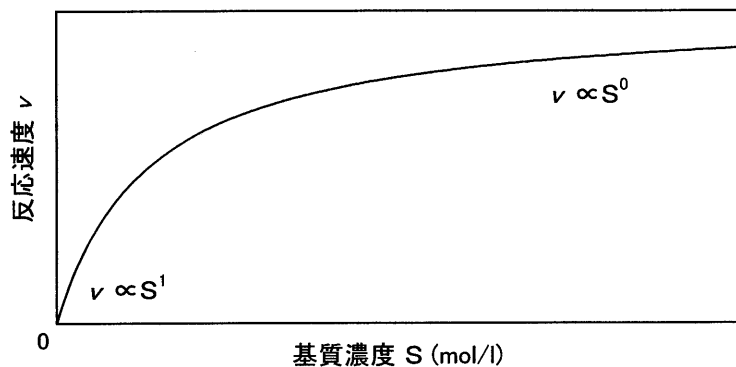


図3.3 酵素反応における基質濃度と反応速度の関係

式(3.7)およびに図3.3から酵素反応の特徴をみると、基質濃度 $[S]$ が K_m に比べてかなり大きい場合は、 $v \approx V$ となり、基質濃度によらない0次反応となる。しかし、基質濃度 $[S]$ が K_m に比べてかなり小さい場合は、 $v \approx V[S]/K_m$ 、すなわち1次反応で表される。このことを地下水におけるPCEの分解に当てはめてみると、PCEの濃度が十分に小さければ、その分解は1次反応で近似できることになる。

PCEの物理化学的性質として、その水に対する溶解度は20°Cにおいて150mg/lであるが¹⁶⁾、地下水汚染の実態調査結果によると、ほとんどの地点でPCE濃度は1mg/l以下であり^{3,17)}、また、その最高濃度は23mg/lであった¹⁸⁾。PCE濃度の23mg/lは約140 μ mol/lに相当し、この濃度はミカエリス-メンテン式において、反応速度が基質濃度に関し1次となる低基質濃度の領域に属すると考えられる¹⁹⁾。したがって、地下水中において、PCEは一次反応にしたがって分解すると推察される。また、PCE分解経路の中間物質であるTCEについては、森山等が行った生分解実験¹²⁾から、TCEはc-DCEまで分解し、その経時濃度変化パターンは一次反応の基づくパターンと化学量論的にもよく一致していた。これらの結果を併せて考慮すると、地下水中におけるPCEの分解は近似的に連続一次反応にしたがって行われているものと推察される。

同様に、TCAやF113などの生分解についても一次反応にしたがって行われている可能性が高いと考えられる。

3.5 まとめ

PCE等の有機塩素系溶剤の分解反応機構について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) PCEの生分解実験によると、PCEはTCEを経てc-DCEまで分解する。
- 2) 生分解実験で得られたデータに統計的手法を適用したところ、PCEの分解は近似的には連続一次反応式に基づいて行われていると判断された。その反応機構は酵素反応により説明できた。
- 3) TCEやTCAの分解についても、一次反応式に基づいて行われていると推察される。それらの分解反応は地下水中でも行われている可能性が高い。

Appendix3.1 連続一次反応(逐次反応)の解法

PCE分解の連続一次反応は次のように表される。



ここで、 k_1 と k_2 は速度定数、 x と y と z はそれぞれPCE、TCE、c-DCEの濃度である。

また、反応速度式は

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 x \quad (2)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 y \quad (3)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_2 y \quad (4)$$

で表される。

これら3つの物質の濃度和は反応の全期間を通して一定であるから、式(2)~(4)のうちの一つだけが独立である。初濃度を $x_0 = a$, $y_0 = z_0 = 0$ とすれば、

$$x + y + z = a \quad (5)$$

が成り立つ。

まず、式(2)について解く。これは変数分離形だから、 x を左辺に移動して両辺を積分すると、

$$\int \frac{dx}{x} = -k_1 \int dt$$

$$\log_e x = -k_1 t + C \quad C : \text{積分定数} \quad (6)$$

が得られる。これ以降、本文中において自然対数を \log で表わす。

ここで、初期条件すなわち $t=0$ のとき $x_0 = a$ から、 $C = \log a$ が得られ、これを式(6)に代入するとPCE濃度 x が求まる。

$$\log x = -k_1 t + \log a$$

$$x = a \exp(-k_1 t) \quad (7)$$

次に、 y を求めるため、式(3)に式(7)を代入し整理すると、

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = a k_1 \exp(-k_1 t) \quad (8)$$

式(7)の形の方程式は、次に示す線形方程式に該当する。

$$y' + p(t)y = q(t) \quad (9)$$

これは、 y と dy/dt について1次式で表される形である。式(8)を解くために、初めに $q(t) \equiv 0$ の場合を考える。

$$y' + k_2 y = 0 \quad (10)$$

式(10)は変数分離形だから、式(2)の場合と同様に解けて、

$$y = C \exp(-k_2 t) \quad C : \text{積分定数} \quad (11)$$

となる。次に、定数変化法によって、式(8)の特殊解を求める。すなわち、 C が定数の時、式(11)は式(10)の一般解であるが、 C を t の関数 $C(t)$ と考えると、式(11)が式(8)の解となるようにすることができる。式(11)において、 C を $C(t)$ と置き換えて両辺を微分すると、

$$\begin{aligned} y' &= C'(t) \exp(-k_2 t) - k_2 C(t) \exp(-k_2 t) \\ &= C'(t) \exp(-k_2 t) - k_2 y \end{aligned} \quad (12)$$

これを式(8)に代入すると、次式が得られる。

$$\begin{aligned} C'(t) \exp(-k_2 t) - k_2 y + k_2 y &= ak_1 \exp(-k_1 t) \\ C'(t) &= ak_1 \exp(k_2 - k_1)t \end{aligned} \quad (13)$$

式(13)の解法は、 $k_1 = k_2$ と $k_1 \neq k_2$ の2つの場合に分けて行う必要がある。

まず、 $k_1 = k_2$ の場合、式(13)は、 $C'(t) = ak_1$ となり、この両辺を積分すると、

$$C(t) = ak_1 t + C \quad C : \text{積分定数} \quad (14)$$

これを式(11)に代入すると、次式が得られる。

$$y = (ak_1 t + C) \exp(-k_1 t) \quad (15)$$

$t=0$ のとき $y_0=0$ であるから $C=0$ となるので、 y は次式で与えられる。

$$y = ak_1 t \exp(-k_1 t) \quad (16)$$

z について解くため、式(5)に式(7)と式(16)を代入し整理すると、 z は

$$z = a \{ 1 - \exp(-k_1 t) - k_1 t \exp(-k_1 t) \} \quad (17)$$

で与えられる。

次に、 $k_1 \neq k_2$ の場合について解く。初めに式(13)の両辺を積分すると、

$$C(t) = \int ak_1 \exp\{(k_2 - k_1)t\} dt + C \quad C : \text{積分定数} \quad (18)$$

これを式(11)に代入すると、

$$\begin{aligned} y &= \left[\int ak_1 \exp\{(k_2 - k_1)t\} dt + C \right] \exp(-k_2 t) \\ &= \left\{ \frac{ak_1}{k_2 - k_1} \exp(k_2 - k_1)t + C \right\} \exp(-k_2 t) \end{aligned} \quad (19)$$

が得られる。ここで、 $t=0$ のとき $y_0=0$ であるから、

$$C = \frac{-ak_1}{k_2 - k_1} \quad (20)$$

となり、これを式(19)に代入することによって、 y は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} y &= \left\{ \frac{ak_1}{k_2 - k_1} \exp(k_2 - k_1)t - \frac{ak_1}{k_2 - k_1} \right\} \exp(-k_2t) \\ &= \frac{ak_1}{k_2 - k_1} \{ \exp(k_2 - k_1)t - 1 \} \exp(-k_2t) \\ &= \frac{ak_1}{k_2 - k_1} \{ \exp(-k_1t) - \exp(-k_2t) \} \end{aligned} \quad (21)$$

z について解くため、式(5)に式(7)と式(16)を代入し整理すると、 z は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} z &= a - x - y \\ &= a - a \exp(-k_1t) - \frac{ak_1}{k_2 - k_1} \{ \exp(-k_1t) - \exp(-k_2t) \} \\ &= a \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \{ k_2 \exp(-k_1t) - k_1 \exp(-k_2t) \} \right] \end{aligned} \quad (22)$$

Appendix3.2 分解反応モデルのAICの導出

モデル選択のための評価規準として採用したAICの導出について説明する。AICは次式で定義され、このAICの値を最小にするモデルが近似的に最適なモデルであると判断される。

$$AIC = -2(\text{MLL}) + 2(\text{パラメータ数}) \quad (1)$$

ここで、最大対数尤度MLLは対数尤度関数LLの最大値であり、LLは尤度関数L（すなわち、確率密度関数を観測値のほうは固定してパラメータの関数と考えたときに「尤度関数」と呼ばれる）の対数をとったものである。また、パラメータ数はモデルに含まれる未知パラメータの数に相当する。

したがって、AICを算出するためには、まず、確率密度関数から対数尤度関数LLを求め、次に、そのLLの最大値MLLを求め、最後に、式(1)にMLLとパラメータ数を代入すればよい。以下に、その手順を示す。

時間 t におけるPCE, TCE, c-DCEの観測値をそれぞれ x_t, y_t, z_t とすると、 x_t に関して期待値が f_t 、分散が σ^2 の正規分布の確率密度関数は、次式で与えられる。

$$P(x_t | f_t, \sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \times \exp\{-(x_t - f_t)^2 / 2\sigma^2\} \quad (2)$$

同様に、 y_t, z_t に関しては期待値が g_t, h_t 、分散が σ^2 の正規分布の確率密度関数は、

$$P(y_t | g_t, \sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \times \exp\{-(y_t - g_t)^2 / 2\sigma^2\} \quad (3)$$

$$P(z_t | h_t, \sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \times \exp\{-(z_t - h_t)^2 / 2\sigma^2\} \quad (4)$$

で与えられる。いま,

$$x_t = (x_1, \dots) \text{ は } P(x_t | f_t, \sigma^2) \text{ から}$$

$$y_t = (y_1, \dots) \text{ は } P(y_t | g_t, \sigma^2) \text{ から}$$

$$z_t = (z_1, \dots) \text{ は } P(z_t | h_t, \sigma^2) \text{ から}$$

のサンプルとすると、尤度関数 L は次式で表される。

$$\prod_{t=1}^n P(x_t | f_t, \sigma^2) \times \prod_{t=1}^n P(y_t | g_t, \sigma^2) \times \prod_{t=1}^n P(z_t | h_t, \sigma^2) \quad (5)$$

したがって、対数尤度関数 LL は、自然対数を \log で表すと、

$$\begin{aligned} LL &= LL(f, g, h, \sigma^2) \\ &= \sum \log P(x_t | f_t, \sigma^2) + \sum \log P(y_t | g_t, \sigma^2) + \sum \log P(z_t | h_t, \sigma^2) \\ &= 3n \left(-\frac{1}{2}\right) \log 2\pi\sigma^2 - \frac{1}{2\sigma^2} \left\{ \sum (x_t - f_t)^2 + \sum (y_t - g_t)^2 + \sum (z_t - h_t)^2 \right\} \\ &= -\frac{3n}{2} \log 2\pi - \frac{3n}{2} \log \sigma^2 - \frac{1}{2\sigma^2} \left\{ \sum (x_t - f_t)^2 + \sum (y_t - g_t)^2 + \sum (z_t - h_t)^2 \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

この LL の値を最大にする $\hat{\sigma}$ 値を求めるため、式(6)を微分し整理すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial LL}{\partial \sigma} &= -\frac{3n}{\sigma} + \frac{1}{\sigma^3} \left\{ \sum (x_t - f_t)^2 + \sum (y_t - g_t)^2 + \sum (z_t - h_t)^2 \right\} = 0 \\ \hat{\sigma}^2 &= \frac{1}{3n} \left\{ \sum (x_t - f_t)^2 + \sum (y_t - g_t)^2 + \sum (z_t - h_t)^2 \right\} \end{aligned} \quad (7)$$

が得られる。この値を式(6)に代入することによって MLL が求まる。

$$\begin{aligned} MLL &= -\frac{3n}{2} \log 2\pi - \frac{3n}{2} \log \left\{ \frac{1}{3n} \left(\sum (x_t - f_t)^2 + \sum (y_t - g_t)^2 + \sum (z_t - h_t)^2 \right) \right\} + \frac{3n}{2} \\ &= -\frac{3n}{2} \left[1 + \log 2\pi + \log \left\{ \frac{1}{3n} \left(\sum (x_t - f_t)^2 + \sum (y_t - g_t)^2 + \sum (z_t - h_t)^2 \right) \right\} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

したがって、情報量基準 AIC は、

$$\begin{aligned} AIC &= -2(MLL) + 2(\text{パラメータ数}) \\ &= 3n \left[1 + \log 2\pi + \log \left\{ \frac{1}{3n} \left(\sum (x_t - f_t)^2 + \sum (y_t - g_t)^2 + \sum (z_t - h_t)^2 \right) \right\} \right] + 2(\text{パラメータ数}) \end{aligned} \quad (9)$$

で与えられる。ここで、[] 内の第1項と第2項は定数なので簡単にするため、これらを省略すると次式が得られる。

$$AIC = 3n \left[\log \left\{ \frac{1}{3n} \left(\sum (x_t - f_t)^2 + \sum (y_t - g_t)^2 + \sum (z_t - h_t)^2 \right) \right\} \right] + 2 \times (\text{パラメータ数}) \quad (10)$$

したがって、本文で想定した4つのモデルの AIC を求めるためには、式(10)に時間 t における観測値 x_t, y_t, z_t 、および推定された未知パラメータを含む分解反応モデル式から得られる

理論値 f , g , h そして, パラメータ数を代入すればよい。

文献

- 1) 本報告書, 第2章.
- 2) 中杉修身 (1989) 地下水汚染の機構をさぐる, 生活と環境, **34**(10), 26-32.
- 3) 二宮勝幸, 酒井学 (1991) 揮発性有機塩素化合物による地下水汚染 (第2報) -テトラクロロエチレンの分解反応モデル-, 横浜市公害研究所報, **15**, 151-156.
- 4) 二宮勝幸, 酒井学, 柏木宣久 (1992) テトラクロロエチレンの分解反応モデルを用いた地下水汚染解析方法, 水環境学会誌, **15**, 822-827.
- 5) Volkl, R. M., Nerger, M., and Schule, J. (1988) A contribution to the biodegradation of volatile chlorinated hydrocarbons in groundwater and sewage, *Contaminated Soil*, **2**, 1159-1162.
- 6) Milde, G., Nerger, M., and Mergler, R. (1988) Biological degradation of volatile chlorinated hydrocarbons in groundwater, *Water Science and Technology*, **20**(3), 67-73.
- 7) 矢口久美子, 渡辺学, 平田一郎, 伊藤武, 濱田昭 (1991) 嫌気性土壌細菌によるテトラクロロエチレンの生分解に関する研究, 水質汚濁研究, **14**, 479-486.
- 8) 矢口久美子, 平田一郎, 渡辺学, 伊藤武, 内海英雄, 濱田昭 (1988) テトラクロロエチレンの生分解, 第22回水質汚濁学会講演集, 161-162.
- 9) McClellan, K. L., Buras, N., and Bales, R. C. (1989) Biodegradation of trichloroethylene by bacteria indigenous to a contaminated site, *Journal of Environmental Science and Health. Part A Environmental Science and Engineering*, **24**(6), 561-570.
- 10) Roberts, P. V., Schreiner, J., and Hopkins, G. D. (1982) Field study of organic water quality changes during groundwater recharge in the Palo Alto Baylands., *Water Research*, **16**, 1025-1035.
- 11) Vogel, T. M. and McCarty, P. L. (1987) Rate of abiotic formation of 1,1-dichloroethylene from 1,1,1-trichloroethane in groundwater, *Journal of Contaminant Hydrology*, **1**(3), 299-308.
- 12) 森山登, 寺尾通徳, 川田邦明, 植村達夫, 白井文雄 (1988) トリクロロエチレンの土壌微生物による分解, 衛生化学, **34**(4), 366-370.
- 13) キース, J, レイドラー, 高石哲男訳 (1965) 化学反応速度論 I, pp21, 産業図書.
- 14) 坂本慶行, 石黒真木夫, 北川源四郎 (1982) 情報量統計学, 共立出版.
- 15) 日本化学会編 (1978) 反応と速度, 新実験化学講座 **16**, p. 241-264, 丸善, 東京.
- 16) 中杉修身 (1987) 公害と対策, **23**, 941-946.
- 17) 矢口久美子, 鈴木俊也, 関山登, 渡辺学, 西島基弘, 寺山武 (1988) 多摩地区地下水における揮発性有機塩素化合物汚染の動向, 東京都衛生研究所年報, **39**, 280-288.

- 18) 早川哲夫 (1988) 地下水汚染対策の現状と今後の動向, 用水と廃水, **30**(8), 721-731
- 19) Corapcioglu, M. Y., Hossain, M. A. and Hossain, M. A. (1991) *J. Environmental Engineering*, **117**, 47-65.

第4章 地下水中における 有機塩素系溶剤の分解特性

第4章 地下水中における有機塩素系溶剤の分解特性

4.1 はじめに

地下水汚染実態調査から、有機塩素系溶剤は地下水中において分解作用を受けより塩素数の少ない物質に変換していくことが明らかとなった¹⁾。例えば、テトラクロロエチレン（PCE）はトリクロロエチレン（TCE）を経てcis-1,2-ジクロロエチレン（c-DCE）まで分解している可能性が高い。そこで土壌を用いたPCEの分解実験を栄養塩類無添加の条件で行ったところ、同様な結果が得られ、その分解は近似的には連続一次反応式に基づいて行われていると推察された²⁾。一方、PCEなどの有機塩素系溶剤はc-DCEからさらに分解されて塩化ビニル（VC）を生成し、最終的には二酸化炭素まで分解されるという分解実験などの結果も報告されている^{3,4,5)}。このように有機塩素系溶剤の分解生成物質が異なる結果が得られているが、実際の地下水中において、有機塩素系溶剤が分解経路上のどの物質まで分解しているのかを把握しておくことは重要である。

分解生成物質が異なる原因として、2つのことが考えられる。ひとつは、分解細菌の種類や温度・栄養などの条件が分解実験と地下水中とで異なることであり、もうひとつは、測定の実出限界が高かったため分解生成物質を捉えきれないことである。これらのことを解決するためには、環境条件の異なる多くの地点で、分解経路上の多くの物質を対象にして、検出限界をなるべく下げて測定することによって解決できる。

一方、有機塩素系溶剤の使用実態調査結果⁶⁾によると、それらの種類によって使用事業場数や年間使用量に違いがみられた。このような溶剤の使用実態は地下水汚染の形態にも影響していると考えられる。

そこで、本章では、1997年7月に市内48カ所の井戸水を対象として、主要な汚染原因物質と考えられるPCE、TCEおよび1,1,1-トリクロロエタン（TCA）とそれらの分解生成物質などについて調査し、地下水中における有機塩素系溶剤の分解特性や汚染形態について検討した。また、今回の調査結果を1988年8月に行った調査結果¹⁾と比較し濃度変化等について考察した。

4.2 方法

4.2.1 調査方法

市内48カ所の井戸水を1996年7月に採取・分析した。なお、井戸の不使用や埋め立てなどの理由により、前回（1988年8月）の調査井戸のなかには、今回採水が困難あるいは不可能な井戸などがあったため、前回と今回の調査井戸が一致しているのは33カ所となった。

4.2.2 分析対象物質の選定

分析対象物質としては、生分解実験によるPCEとTCAの分解経路で認められている1塩素化以上の物質とした。なお、TCEは好気条件下でも分解すると報告されているが、その分

解生成物質は嫌気条件下での分解生成物質とは異なり、次節で示す分析方法で一括して測定できないので、今回の分析対象から除外した。同様に、TCAの分解経路における酢酸も除外した。一方、今回の調査では、複数の井戸から2種類のフレオン化合物(FREONs)が検出された。それらは1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(F113)と1,2-ジクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(F123a)であり、前者は工業的に製造されているが、後者は工業製品ではなく、その起源は不明である。そこで、PCEとTCAの分解経路にあらわれる9種類の塩素化合物と上記の2種類のFREONsを合わせた次の計11項目の揮発性有機化合物(VCHs)を分析対象とした；

テトラクロロエチレン(PCE), トリクロロエチレン(TCE), 1,1,1-トリクロロエタン(TCA), シス-1,2-ジクロロエチレン(c-DCE), トランス-1,2-ジクロロエチレン(t-DCE), 1,1-ジクロロエチレン(11-DCE), 1,1-ジクロロエタン(11-DCA), 塩化ビニル(VC), クロロエタン(CA), 1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(F113), 1,2-ジクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(F123a)

11-DCA, VC, CA, F113およびF123aについてはスペルコ製の標準メタノール液を、その他のVCHsについては和光純薬製の混合標準メタノール液を用い、和光純薬製のトリハロメタン測定用メタノールで適宜希釈して作成した。

4.2.3 分析方法

ページトラップ-GC/MS法により測定した。試料量は5mlとし、GC/MSはスキャン法で測定し、マスクロマト法で定量した。

【ページトラップ条件】

吸着剤：VOCARB 3000

分析条件：ページ時間8min, クライオ温度-120°C

機種：Tekmar2000

【ガスクロマトグラフ条件】

カラム：AQUATIC, 60m×0.25mmI.D., 膜厚1μm

温度条件：90°C(1min)-10°C/min-190°C(10min)

キャリアーガス：He 2ml/min

機種：HP5890

【マススペクトロメーター部】

イオン化エネルギー：70eV

イオン化電流：100μA

定量イオンm/z：PCE=166, TCE=130, TCA=97, c-DCE=61, t-DCE=61,

11-DCE=61, 11-DCA=63, VC=62, CA=64,

F113=101, F123a=117

機種：VG MD800

4.3 結果と考察

4.3.1 検出状況

11項目のVCHsを分析した結果、CAを除く10項目が検出された。表4.1にそれらの平均値、最大値、検出限界および検出率（分析検体数48に対する検出検体数の百分率）を、図4.1に濃度範囲別の頻度分布を示す。

表4.1 VCHsの平均値、最大値、検出限界（ $\mu\text{g}/\text{l}$ ）および検出率（%）

項目	PCE	TCE	c-DCE	t-DCE	11-DCE	VC	TCA	11-DCA	F113	F123a
平均値	58.1	24.2	26.0	0.14	0.24	0.01	1.7	0.12	1.19	0.44
最大値	541	375	468	2.14	2.43	0.17	27.3	1.82	52.5	16.2
検出限界	<0.05	<0.05	<0.05	<0.02	<0.02	<0.02	<0.05	<0.02	<0.02	<0.02
検出率	98	79	69	46	38	15	38	23	23	23

表4.1から、平均値の大きい項目はPCE、TCEおよびc-DCEであり、いずれも $20\mu\text{g}/\text{l}$ 以上を示し、検出率も高かった。次いで、TCAとF113が $1\sim 2\mu\text{g}/\text{l}$ の濃度範囲にあった。F113については、ほとんどの井戸の濃度が $3\mu\text{g}/\text{l}$ 以下であったのに対し、1カ所だけが最大値の $52.5\mu\text{g}/\text{l}$ を示したことから、そのデータが平均値を大きく押し上げたためである。そのデータを除いたF113の平均値は $0.1\mu\text{g}/\text{l}$ となった。F123aについても同様なことが言える。c-DCEを除く3種類のジクロロ化合物の平均値はc-DCEに比べて2桁ほど低く、 $0.1\sim 0.3\mu\text{g}/\text{l}$ の狭い範囲にあった。しかし、t-DCEと11-DCEの検出率は40%前後を示したのに、11-DCAの検出率はそれらより20%程度低い23%であった。VCは平均値、検出率とも最も低かった。

次に、濃度範囲別の頻度分布（図4.1）について検討した。いずれも項目も定量下限値に近い濃度範囲で頻度が高く、高濃度域では頻度がほぼ様な分布を示した。PCEの頻度分布パターンはTCE、c-DCEおよびVCのそれと比較的類似していたが、t-DCEと11-DCEとはやや異なる分布を示した。TCAの頻度分布と11-DCEおよび11-DCAの頻度分布との関連は認められなかった。一方、F113とF123aについては、頻度分布パターンおよび濃度範囲とも類似していた。

4.3.2 同時に検出される物質の組合せ

VCHsによる地下水汚染では、同一の井戸で複数の汚染物質が検出される場合が多い。この理由として、単独物質によって汚染された後でその分解生成物質が生じた場合などが考えられる。ここでは、同時に検出される物質の組合せ（表4.2）から、汚染原因物質とそれらの分解生成物質との関連性について検討した。

まず、PCEの分解経路⁹⁾からみると、PCE、TCE、c-DCE、t-DCE、およびVCの5物質はそれらのほとんどが相互に同時に検出され、また、11-DCEも比較的多くがそれら5物質と同時に検出された。このように、地下水中でもPCEやTCEからDCEsやVCに変換している可能性が高い。平均値（表4.1）も併せて考えると、DCEsのなかでc-DCEが主要な分解生成物質であり^{7,8,9,10)}、さらにVCまで分解する反応は起こりにくいと推察される¹¹⁾。

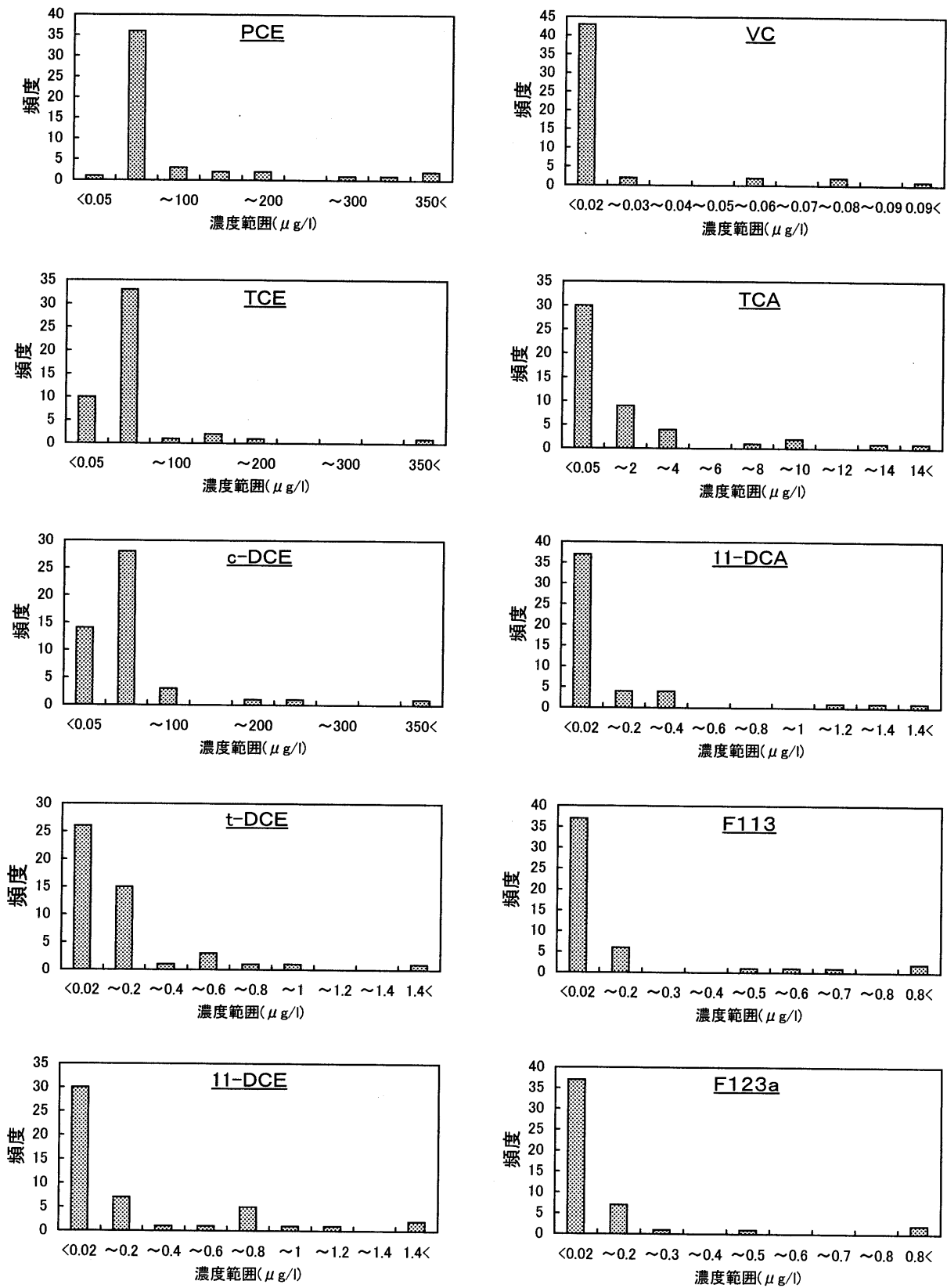


図4.1 各VCHsの濃度範囲別の検出頻度分布

表4.2 同時に検出される物質の組み合わせ

	PCE	TCE	c-DCE	t-DCE	11-DCE	VC	TCA	11-DCA	F113	F123a
PCE	(47)	38	34	22	17	7	17	10	10	10
TCE		(38)	32	22	16	7	12	10	8	9
c-DCE			(34)	22	15	7	12	9	6	7
t-DCE				(22)	12	7	6	6	4	5
11-DCE					(18)	6	11	10	6	7
VC						(7)	1	2	2	3
TCA							(18)	10	4	4
11-DCA								(11)	4	5
F113									(11)	8
F123a										(11)

TCAの分解経路⁶⁾の第一段階として、非生物分解の場合は11-DCE、また生物分解の場合は11-DCAへ変換する。11-DCEの検出検体数18のうち11検体がTCAと同時に検出され、11-DCAの検出検体数11のうち10検体がTCAと同時に検出された。また、11-DCEと11-DCAは同時に10検体が検出された。このように、これら3物質が同時に検出される割合が大きいことから、11-DCEと11-DCAはTCAの子物質である可能性が高い^{7,8,9)}。

TCA分解の第二段階において、11-DCAはCAへ、11-DCEはVCへ変換する。前者の場合については、今回の調査結果でCAは検出されていないことから、地下水中では11-DCAからCAへの変換が起こりにくい^{3,4)}、あるいはCAが生成されたとしても速やかに分解してしまうものと推察される。後者のVCについては、その検出検体数7のうち、PCEやTCEなどとは7検体とも同時に検出され、また、11-DCEとも6検体が同時に検出されているが、TCAと同時に検出されたのは1検体だけであった。PCEの分解経路はすべて生物的分解で行われているが、TCAからVCへの分解経路においては第一段階と第二段階とで分解様式が異なり、それぞれ非生物的分解と生物的分解であった。したがって、TCAから11-DCEへの分解が行われたとしても、それとは異なる分解様式である次段階のVCへの変換は起こりにくいものと推察される。

最後に、2種類のFREONsについて検討した。F113は冷媒などに使用されており、国内で地下水中から検出されたという報告^{12,13,14)}があるが、F123aの報告例は見あたらない。しかし、カナダのLasage等¹⁵⁾やアメリカのLewis等¹⁶⁾は地下水中からF113とF123aを同時に検出し、F123aは嫌氣的条件下でF113の生物分解によって生じたものであると指摘している。表4.2において、F113の検出検体数11のうちF123aと8検体が同時に検出されていることから、その可能性は高い。

4.3.3 VCHs相互の関係

これまでの検討結果から、PCEやTCAは地下水中においてもそれらの分解経路にしたがって変換していくが、各分解生成物質の存在量に違いがみられ、また、分解経路の途中で分解が止まってしまうような状況などが認められた。そこで、VCHsの濃度の相互関係について詳細に調べた。表4.3に各物質相互の相関係数を示す。

表4.3 相関係数

	PCE	TCE	c-DCE	t-DCE	11-DCE	VC	TCA	11-DCA	F113	F123a
PCE	1.00	-0.01	0.32	0.36	-0.18	0.17	-0.16	-0.16	-0.08	-0.06
TCE		1.00	0.31	0.41	0.44	0.87	0.04	-0.01	-0.06	-0.05
c-DCE			1.00	0.95	-0.05	0.47	-0.12	-0.10	-0.05	0.04
t-DCE				1.00	-0.01	0.60	-0.12	-0.11	-0.06	-0.01
11-DCE					1.00	0.15	0.71	0.33	0.06	0.03
VC						1.00	0.12	0.10	0.05	0.03
TCA							1.00	0.46	0.40	0.37
11-DCA								1.00	0.70	0.69
F113									1.00	0.98
F123a										1.00

(1) 汚染原因物質

主要な汚染原因物質と考えられるPCE, TCEおよびTCA相互の相関係数はいずれもゼロに近い値を示した。しかし、これらは複合汚染を起こしている可能性があり、また、TCEはPCEの分解生成物質でもある。したがって、それらのことが3種類の汚染原因物質相互の関係に反映されているはずである。図4.2に汚染原因物質相互の散布図を示す。

まず、PCEとTCAの散布図をみると、ほとんどのデータはX (PCE) 軸上とY (TCA) 軸上にあり、第一座標には1個程度しか認められなかった。X軸上のデータはPCEのみが存在しTCAは存在していないこと、Y軸上のデータはその逆であること、そして第一座標のデータは両者の複合汚染であることを意味している。したがって、PCEとTCAによる複合汚染はほとんどなかった。

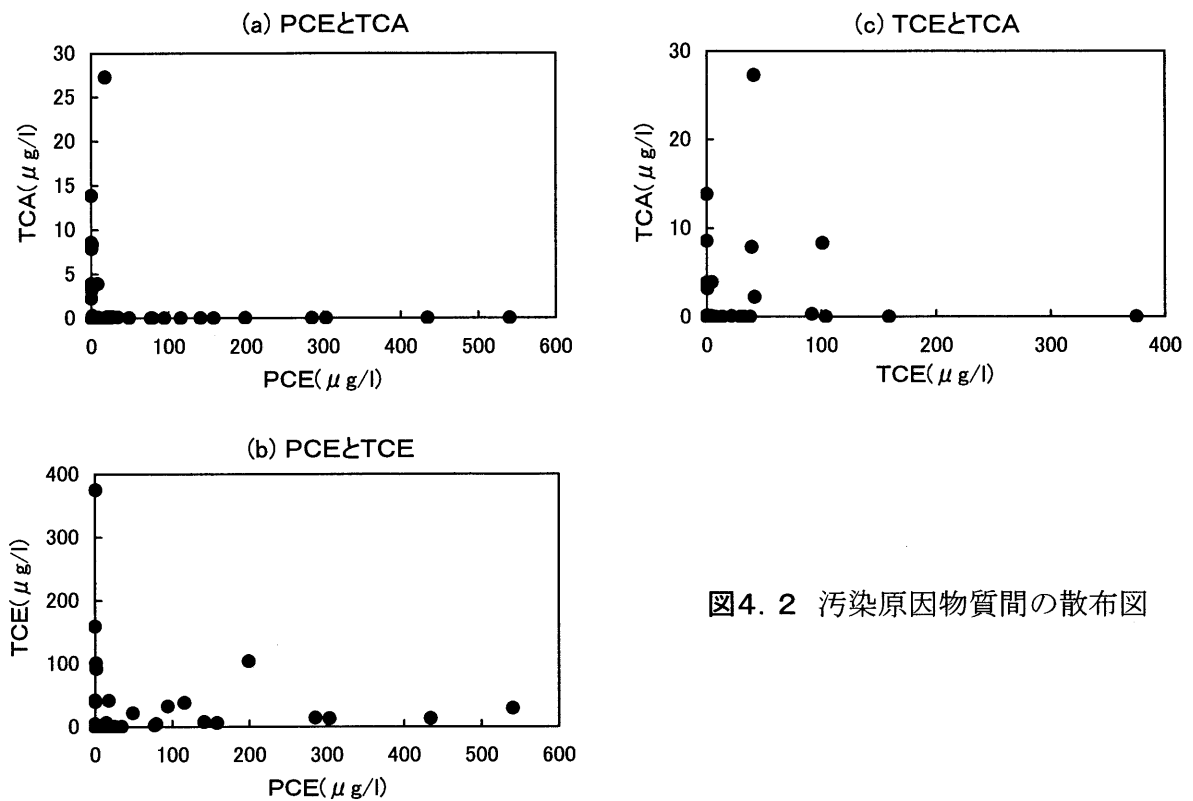


図4.2 汚染原因物質間の散布図

次に、PCEとTCEの散布図では、第一座標およびY軸上に多くのデータが分布していた。Y軸上のデータについては、TCAとの共存の可能性もあるので後述する。第一座標のデータは、PCEとTCEの複合汚染によるものと、PCE単独汚染とその分解生成物質であるTCEの共存によるものと考えられる。PCEの分解由来のTCEについては、その分解反応モデルなどを用いることによってPCEとTCEとの関係を推察できる²⁾。ここでは解析の詳細は省くが、第一座標のデータのほとんどはPCEの分解に起因したものであった。したがって、PCEの単独汚染が多かった。

最後に、TCEとTCAの散布図では、データは第一座標にもXY軸上にも分布していた。今までの検討結果を併せて考えると、第一座標のほとんどのデータはTCAとTCEの複合汚染であり、Y軸上のほとんどのデータはTCAの単独汚染であった。このようにTCAがPCEに比べてTCEと複合的に汚染している割合が多い理由の一つとして、TCAとTCEは使用業種や使用場所など使用形態が類似していることが考えられる。

(2) TCEとDCEs

表4.3において、TCEと3種類のDCEsの相関係数は0.31~0.44と比較的高い値を示した。これらDCEsはTCEの分解生成物質であることから、散布図(図4.3)を用いてそれらの関係を検討した。

TCEとc-DCEおよびt-DCEは互いに類似した分布パターンを示したが、11-DCEの場合はそれらとはやや異なる分布パターンを示し、Y軸付近にすなわちTCE不検出で11-DCE検出のデータが4個存在した。これらの11-DCEはTCEではなくTCAの分解由来である可能性が高い。

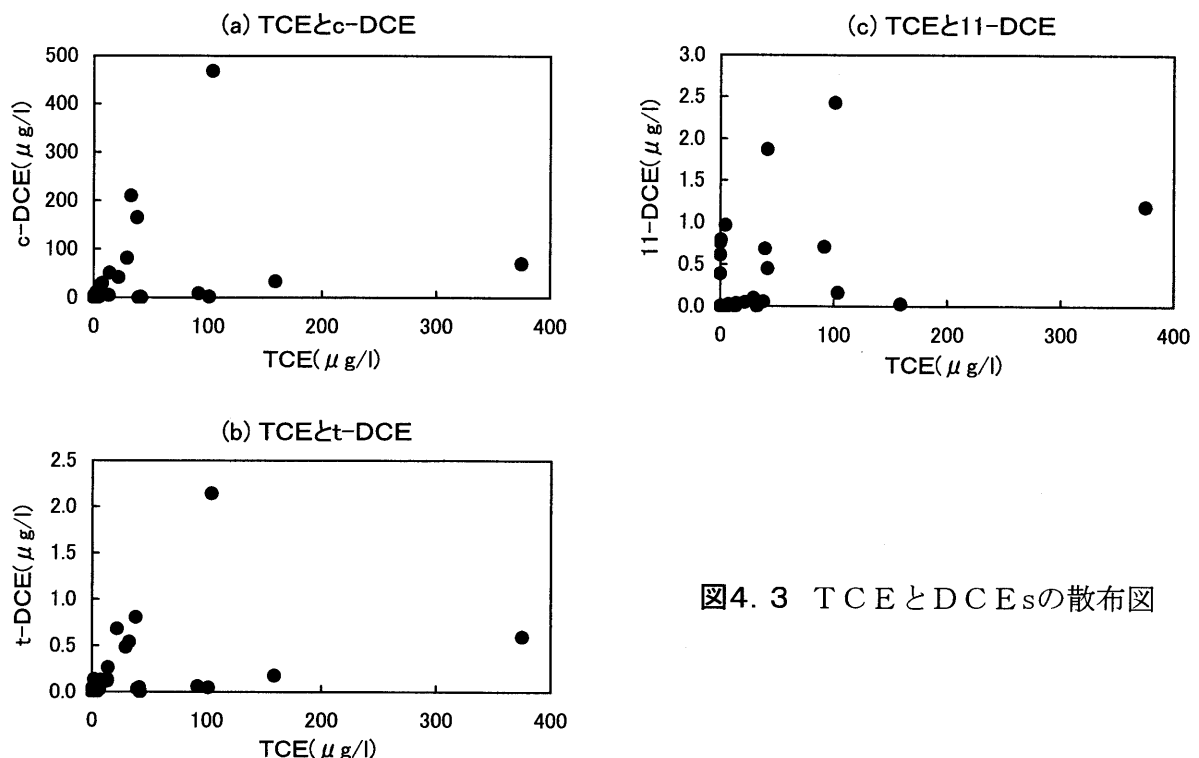


図4.3 TCEとDCEsの散布図

(3) TCAと11-DCEおよび11-DCA

表4.3から、TCAと11-DCEおよび11-DCAの相関係数は各々0.71および0.46で、前者の方が後者よりも高い値を示した。TCAと11-DCEおよび11-DCAの散布図を図4.4に示す。

TCAと11-DCEの散布図(図4.4(a))において、データは第一座標に多く分布し、Y軸近辺にも数個あったが、X軸上には認められなかった。したがって、TCA汚染井戸の多くは11-DCEと共存していることがわかった。それに対して、TCAと11-DCAの散布図では、データは第一座標のほかY軸やX軸付近にも数個分布しており、また、X軸のデータ数の方がY軸のそれよりも多かつ高濃度であった。このようにTCA汚染井戸は11-DCAと共存している場合が多いものの、11-DCAが検出されない場合も認められた。TCAから11-DCAへの変換は生物分解によることから、それらの井戸ではTCAの分解に適した土壌細菌が存在しない、あるいは、TCAによる汚染が新しく土壌細菌が十分に馴化されていないことなどが考えられる。

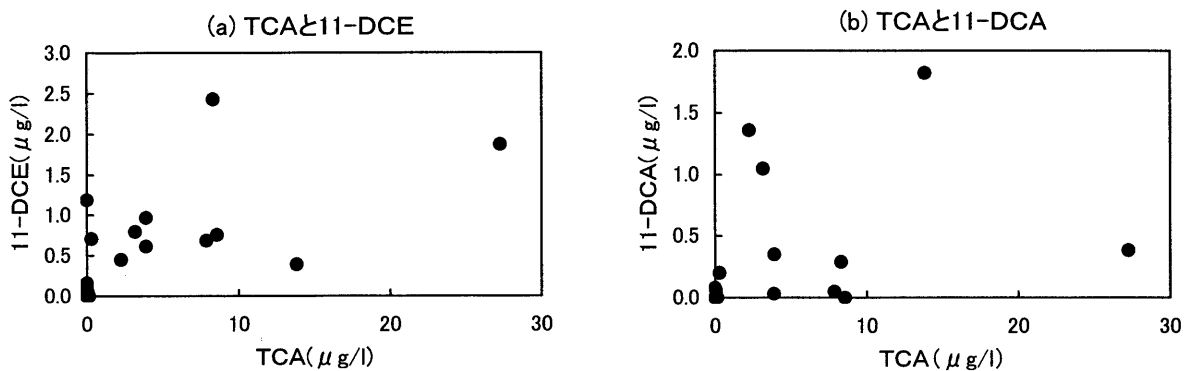


図4.4 TCAと11-DCEおよび11-DCAの散布図

(4) DCEs

中杉¹⁷⁾は、VCHsの分解には生物が関与しているためDCE異性体の生成比には一定の傾向がみられ、c-DCEが最も多く、t-DCE、11-DCEの順に少なくなっていくと指摘している。前回の調査³⁾では、c-DCE1000モルに対してt-DCEが約5モルの割合で生成されていることが明らかとなり、また、吉川等の川崎市における調査¹⁸⁾でもほぼ同様な結果が得られている。

今回の調査においてもc-DCEとt-DCEの相関係数は0.95と最も高い値を示し、それらの散布図(図4.5)からも一定の比例関係が認められた。しかし、11-DCEとc-DCEおよびt-DCEの相関係数はいずれもゼロに近い値を示した。これは、前述したように、11-DCEにはTCEの分解由来だけでなくTCAの分解に由来するものも加わっており、その影響を受けて先の相関係数は小さくなったと推察される。そこで、TCAによる汚染の影響を受けていると考えられるTCAおよび11-DCAの検出データを除いたn=28のデータを用いて、DCEs間の相関係数を求めた。その結果、11-DCEとc-DCEおよびt-DCEの相関係数は各々0.92および0.94と大きく上昇し、また、11-DCEとc-DCEの相関係数も0.99となった。これらの

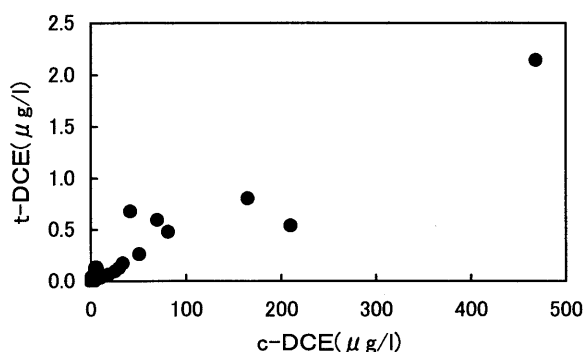


図4.5 c-DCEとt-DCEの散布図

回帰式の傾きから、DCEsの生成比を求めたところ、

$$c\text{-DCE} : t\text{-DCE} : 11\text{-DCE} = 10000 : 50 : 4$$

の割合が得られ、11-DCEはc-DCEに比べて極めて微量しか生成されることがわかった。

ただし、土壌の性質や分解細菌の種類などの違いによって、DCEsの割合が変化することも考えられるので、それぞれの汚染地域毎に確認し生成比を求める必要があるだろう。

(5) DCEsとVC

分解経路によると、VCはTCEあるいはTCAからDCEsを経由して生成される。表6.3において、VCと最も相関係数の大きい項目は相関係数が0.87のTCEであり、次いで0.60のt-DCE、0.47のc-DCEの順であった。しかし、11-DCEおよびTCAとの相関係数はそれぞれ0.15および0.12と低い値を示した。そこで、VCとその親物質であるDCEsとの関係について調べた(図4.6)。

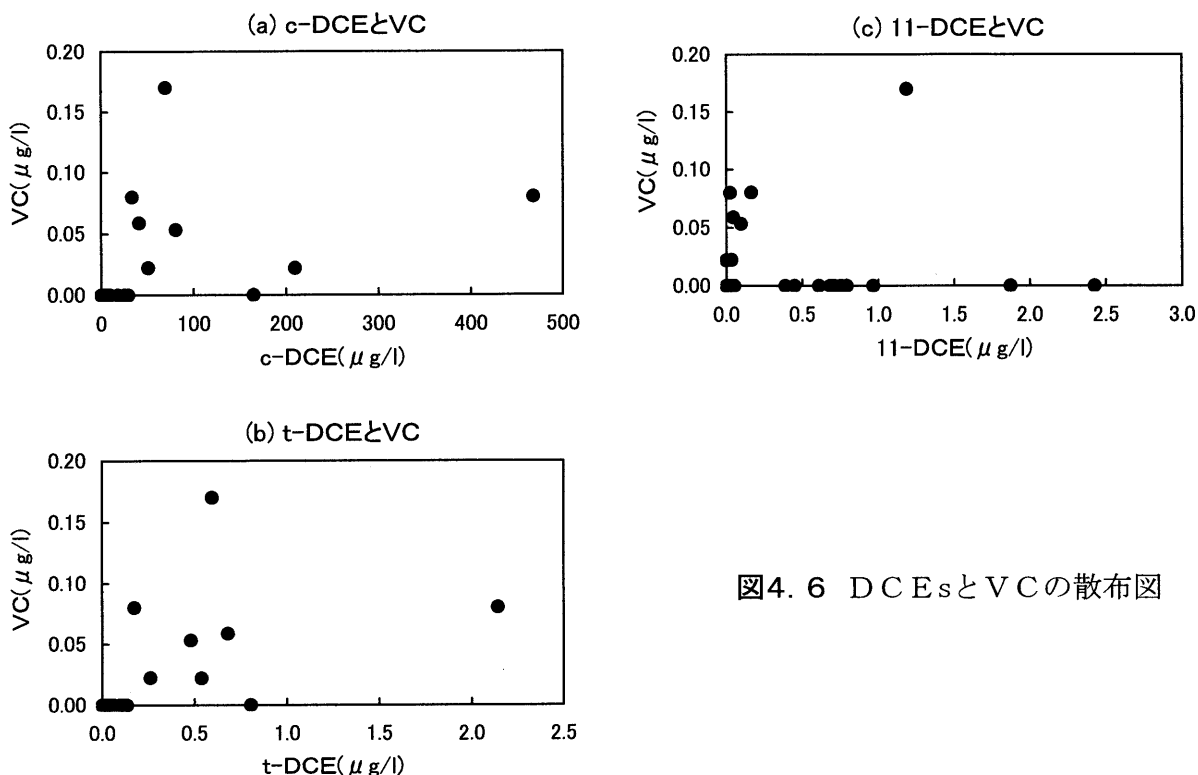


図4.6 DCEsとVCの散布図

VCとc-DCEおよびt-DCEの分布は互いに類似したパターンを示したが、11-DCEの分布はそれらとは異なるパターンを示した。11-DCEの場合は、第一座標のほとんどのデータが他のDCEsの場合に比べてY軸付近に偏り、X軸上のデータすなわちVC不検出で11-DCE検出のデータが多くあるという特徴を有していた。これらX軸上のデータは、VCと11-DCEの相関係数を低下させる原因となっており、VCの生成に関与していない。VCがTCE、c-DCEおよびt-DCEと比較的高い相関を示したのに対して、TCAおよび11-DCEとの相関は小さかったことを考慮すると、今回の調査で検出されたVCの多くはTCAではなくPCEの分解経路に由来したものである可能性が大きい。

(6) FREONs

図4.7に、FREONsの散布図を示す。ただし、先に述べたように、2種類のFREONsともかなり高濃度なデータが1個あったので、それを除いた散布図を示してある。

データの多くは第一座標にあり、そのほかXY軸上に比較的高濃度なデータがそれぞれ1個ずつあった。F123aがF113の分解生成物質とすると、Y軸上のデータはF113が未分解のまま存在したもの、X軸上のデータは逆にF113がほとんど分解したものと推察される。また、第一座標のデータはF113からF123aへの分解途中のものと考えられ、分解は比較的に進んでいるようである。一方、F113やF123aは他のフレオン化合物へも分解すると指摘されていることから¹⁵⁾、今後はそれらも含めた検討が必要である。

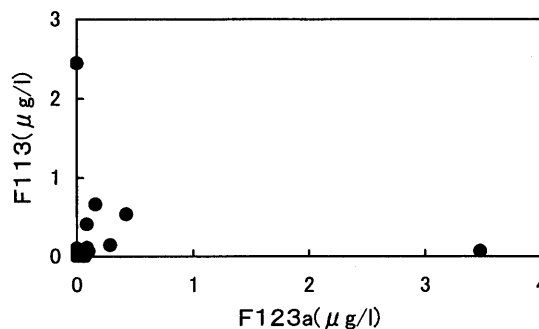


図4.7 F123aとF113の散布図

4.3.4 過去の調査結果との比較

今回(1996年7月)の調査結果を前回(1988年8月)の調査結果¹⁾と比較し、汚染物質の平均濃度の推移について検討した。検討対象項目は、前回と今回の調査で一致している7項目である。ただし、前回と今回の調査で一致している33井戸のうち、2カ所の井戸はTCEおよびTCAによってかなり高濃度に汚染されており、そのような高濃度データを採用すると平均濃度に大きな偏りを生じさせるので、その2つを除いた31のデータを検討対象とした。また、前回と今回の定量下限値は異なるので、その違いの影響が平均濃度にあらわれることを避けるため、平均値の算出には同一の定量下限値(0.5 μg/l)を用いた。表4.4に、前回と今回の平均濃度、PCE濃度を100とした場合における各項目の相対濃度比(PCE比)、およびTCA濃度を100とした場合における11-DCEの相対濃度比(TCA比)を示す。

表4.4 1988年と1996年の測定結果の比較表 (n=31)

	年	PCE	TCE	c-DCE	t-DCE	11-DCE	TCA
平均濃度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	1988	290	100	58	0.17	1.30	27.0
	1996	58	33	37	0.14	0.19	1.4
PCE比 (%)	1988	100	34	20	0.06	0.44	9.3
	1996	100	57	64	0.24	0.33	2.4
TCA比 (%)	1988					4.8	100
	1996					14.0	100

注) PCE比, TCA比はPCE, TCAの濃度を100とした場合における各物質濃度の比

まず、前回と今回の平均濃度を比較すると、すべての項目で今回の方が前回よりも低くなった。PCE, TCE, 11-DCEおよびTCAについては濃度が一桁低くなったが、c-DCEとt-DCEについては桁違いの濃度の低下は認められなかった。3つの汚染原因物質が比較的大きな濃度低下を示した理由として、法規制により新たな汚染が減少したこと、地下水中で希釈や拡散が進んだこと、さらに浄化対策の行われた一部の地域でその効果が表れたことなどが考えられる。

次に、PCE比を用いて前回と今回の調査結果を比較した。TCE, c-DCEおよびt-DCEのPCE比は前回よりも今回の方が大きかったが、11-DCEとTCAについては逆に今回の方が小さかった。前の3物質のPCE比が高まったということは、PCEに対する3物質の平均濃度の割合が増加してきていることを意味している。これら3物質はPCEの分解生成物質であることから、PCEは分解・減少し、相対的にTCE等の分解生成物質は増加してきていると推察される。しかし、PCEに対するTCAおよび11-DCEの平均濃度の割合が低下してきている原因はわからなかった。

一方、11-DCEはTCAの分解生成物質でもあることから、前回と今回における11-DCEのTCA比を比較してみた。TCA比は、PCE比の場合とは異なり、前回よりも今回の方が11-DCEのTCA比は大きくなった。TCAは地下水中で分解・減少するとともに、その分解生成物質である11-DCEは相対的に増加してきていると推察される。

4.4 まとめ

市内の48カ所の井戸水を対象にして、VCHs11物質の汚染状況を調査した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) PCEは主としてTCEを経てDCEsまで分解するが、微量ながらさらにVCまで分解する場合もあった。DCEsは一定の生成比を示し、c-DCE:t-DCE:11-DCE=10000:50:4の割合であった。
- 2) TCAは11-DCEや11-DCAに分解するが、それらジクロロ化合物がさらにVCやCAまで分解する反応は起こりにくいと考えられた。
- 3) 今回の調査ではF113とF123aも検出された。後者は前者の分解生成物質であると推察された。

4) 単独汚染は汚染原因物質がPCEの場合が最も多く、複合汚染はTCAとTCEによる場合が多かった。

5) 今回の調査結果と9年前の調査結果とを比較したところ、検討した全項目の平均濃度は前回に比べ今回の方が1桁程度低下したが、汚染原因物質から分解生成物質への変換も進んでいた。

文献

- 1) 二宮勝幸, 大場栄次, 酒井学, 山口敬義 (1991) 揮発性有機塩素化合物による地下水汚染 (第1報), 横浜市公害研究所報, **15**, 143-149.
- 2) 二宮勝幸, 酒井学, 柏木宣久 (1992) テトラクロロエチレンの分解反応モデルを用いた地下水汚染解析方法, 水環境学会誌, **15**, 822-827.
- 3) T.M.Vogel and P.L.McCarty (1987) Abiotic and Biotic Transformation of 1,1,1-trichloroethane under Metanogenic Conditions, *Environ. Sci. Technol.*, **21**(12), 1208-1213.
- 4) G.M.Klecka, S.J.Gonsior, and D.A.Markham (1990) Biological Transformations of 1,1,1-Trichloroethane in Subsurface Soils and Groundwater, *Environ. Toxicol. Chem.*, **12**(9), 1437-1451.
- 5) Leschber R., Mergler-Voelkl R., and Nerger M. (1990) Soil and Groundwater Contamination by Low Boiling Chlorinated Hydrocarbons in Berlin, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **39**(2), 159-164.
- 6) 本報告書, 第1章.
- 7) 川田邦明, 横山ひろみ, 尾崎邦雄 (1989) 新潟平野中央部における低沸点有機塩素化合物による地下水汚染, 水質汚濁研究, **12**(5), 306-312.
- 8) 吉岡昌徳, 岡田圭司 (1994) 地下水中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-トリクロロエタンおよび分解微生物の検出状況, 兵庫県公害研究所報, **26**, 50-55.
- 9) 渡辺正子 (1995) 有機塩素化合物の分解生成物による地下水汚染(その2), 東京都環境科学研究所年報, 113-119.
- 10) 河野謙一, 富山典孝, 関屋幸一, 安藤ゆかり, 杉本貴之, 迫田勝蔵 (1995) 低沸点有機塩素化合物による地下水汚染の追跡調査(第2報), 宮崎県衛生環境研究所年報, 115-120.
- 11) 吉川サナエ, 柴田幸雄, 山本順昭 (1996) 川崎市における地下水中の揮発性有機塩素化合物の調査結果(第4報), 川崎市公害研究所報, **22**, 34-38.
- 12) 鶴川昌弘, 宮野啓一, 布浦雅子, 桐山晴光 (1990) 水中有機物質の検索に関する研究(第5報), 大阪府立公衆衛生研究所報(公衆衛生編), **28**, 89-100.
- 13) 伊藤伸一, 長谷川一夫, 節田節子, 内藤昭治 (1989) 神奈川県における1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(フロン113)による地下水汚染, 神奈川県衛生研究所報告,

- 19, 44-46.
- 14) 矢口久美子, 五十嵐剛, 鈴木俊也, 近藤治美, 稲葉美佐子, 田村行弘 (1996) パージトラップGC-MS法による地下水中揮発性有機塩素化合物の調査, 第30回日本水環境学会年会講演集, 194.
 - 15) S. Lesage, R. E. Jackson, M. W. Priddle, and P. G. Riemann (1990) Occurrence and Fate of Organic Solvent Residues in Anoxic Groundwater at the Gloucester Landfill, Canada, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 559-566.
 - 16) L. Semprini, G. D. Hopkins, P. L. McCarty, and P. V. Roveerts (1992) In-Situ Transformation of Carbon Tetrachloride and Other Halogenated Compounds Resulting from Bio-stimulation under Anoxic Conditions, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2454-2461.
 - 17) 中杉修身 (1989) 地下水汚染の機構をさぐる, *生活と環境*, **43**(10), 26-32.
 - 18) 吉川サナエ, 林久緒, 山本順昭, 大島道孝, 横田覚 (1992) 川崎市におけるトリクロロエチレン, ジクロロエチレン等の低沸点有機塩素化合物の調査結果, *水環境学会誌*, **15**, 762-767.

第5章 PCEの分解反応モデルを用いた評価方法

第5章 PCEの分解反応モデルを用いた評価方法

5.1 はじめに

これまでに、地下水中でテトラクロロエチレン (PCE) はトリクロロエチレン (TCE) を経て cis-1,2-ジクロロエチレン (c-DCE) まで分解する 경우가多く、その反応は次の連続一次反応式でよく近似できることを明らかにした。



また、これら3物質の濃度は、速度定数 k_1 , k_2 を含む時間 t の関数で表される。

$$[\text{PCE}]_t = f_p(t; k_1) \quad (5.2)$$

$$[\text{TCE}]_t = f_T(t; k_1, k_2) \quad (5.3)$$

$$[\text{c-DCE}]_t = f_c(t; k_1, k_2) \quad (5.4)$$

本章では、この分解反応モデルから得られる情報を応用して、PCEによる地下水汚染を評価する方法について検討した^{1,2,3,4)}。

5.2 地下水汚染の評価指標

5.2.1 評価指標の定義

PCEの分解反応モデルにおいては、次の2つの一般則が成り立つ。

- ① PCEとTCEとc-DCE (以下、これら3物質をあわせてPTCという) の濃度和 $[\text{PTC}]_t$ は反応の全期間を通して不変であり、それはPCEの初期濃度 $[\text{PCE}]_0$ に相当する。

$$[\text{PCE}]_t + [\text{TCE}]_t + [\text{c-DCE}]_t = [\text{PTC}]_t = [\text{PCE}]_0 \quad (5.5)$$

- ② 時間の経過とともに、PCEは分解し消失するが、その減少量に相当するTCEとc-DCEが生成する。

この2つの一般則から、PCEによる地下水汚染を評価するのに有用な次の2つの指標を定義することができる。

- ①' 総汚染度：PTC濃度の和 $[\text{PTC}]_t$
②' 分解度：PTC濃度和に対するTCEとc-DCEの濃度和の百分率(%)

$$100 \times ([\text{TCE}]_t + [\text{c-DCE}]_t) / [\text{PTC}]_t \quad (5.6)$$

5.2.2 評価指標の内容

(1) 総汚染度

総汚染度は、①の一般則に基づいており、総汚染度を用いることによって、PCEの汚染を単独に評価するだけではなく、その分解生成物質であるTCEおよびc-DCEを含むトータルな汚染として捉えることが可能となる。すなわち、地下水がPCEに汚染された初期はその時のPCE濃度だけが汚染度を規定しているが、時間の経過とともにPCEの一部は分解してTCEやc-DCEが生成される。したがって、地下水の汚染の程度をPCE濃度だけで評価するのは妥当でなく、TCEやc-DCEも含めた総汚染度で評価することが必要である。例えば、

ある地点のPCE濃度が時間の経過とともに減少した場合、もし総汚染度が変わらなければ、トータル的には汚染は改善されていないといえる。

(2) 分解度

分解度は、②の一般則を応用したものであり、PCEの分解の程度を表している。図5.1に、PCEの分解反応モデルにおいて速度定数が $k_1=0.5$ の場合における分解度の経時変化を示す。分解度は、はじめの頃急激に大きくなるが、その変化の割合は徐々に緩やかになっていき、最終的にほとんど変化は認められなくなる。このように、分解度が0%の場合はPCEの分解のない新しい汚染、逆に分解度が大きい場合は古い汚染の可能性がある。一方、図5.1の変化を空間現象として当てはめてみると、汚染源から遠ざかるにしたがい、分解度は増加すると解釈できる。しかしながら、分解速度は微生物の種類や土壌の性質などの環境条件によって左右され、また、地下環境は必ずしも均一な嫌氣的雰囲気にあるとは限らないので、これらの点も考慮して判定する必要がある。

なお、分解度の経時変化の仕方は速度定数 k_1 の値によって異なることから、その点に留意して分解度を評価する必要がある。Appendix 1を参照。

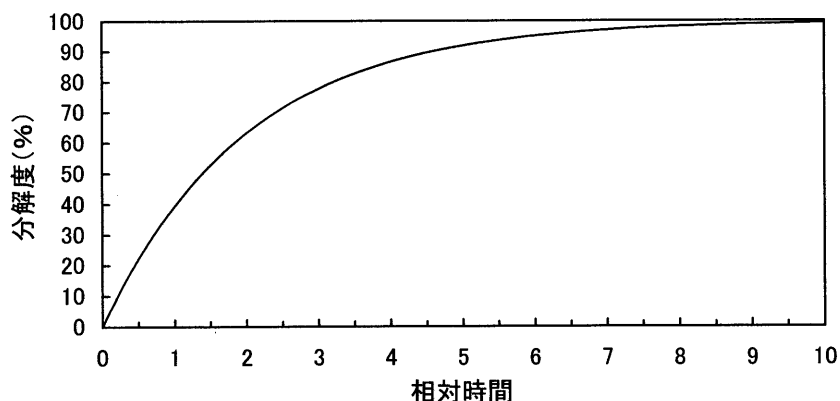


図5.1 $k_1=0.5$ の分解反応モデルにおける分解度の経時変化

5.2.3 評価指標を用いた解析事例

地下水中では、PCEは分解されてTCEやc-DCEが生成されるとともに、それらPTCは同時に地下水流により移動・拡散すると考えられる。したがって、経時的に、地下水中のPCE濃度の低下が認められる場合、その原因が分解によるのかあるいは希釈によるのかを判断する必要が出てくる。また、空間的に、ある汚染地区においてPCE濃度の異なる地点が存在する場合、汚染源の位置の推定や汚染の広がり程度の把握などのために同様な判断が必要となる。そこで、総汚染度と分解度を用いた地下水汚染の評価の仕方について、具体例を挙げて説明する。

図5.2は、最初の時点 t_0 でPCEが 5 mol/l であったものが、時点 t_1 および時点 t_2 ではともに 3 mol/l となり、かつ時点 t_2 ではTCEとc-DCEがそれぞれ 1 mol/l 生成されたことを模式的に示したものである。

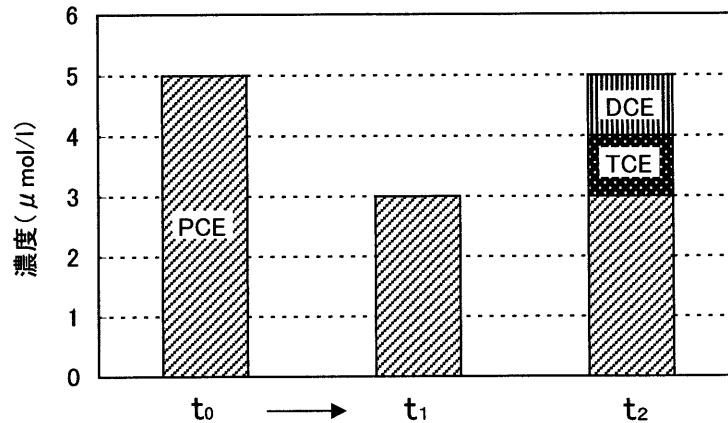


図5.2 PCE等の濃度変化に関する模式図

この例では、最初の時点 t_0 における総汚染度は 5 mol/l として分解度は 0% である。時点 t_1 になると、総汚染度は 3 mol/l となるが、分解度は 0% で変わらないことから、時点 t_1 におけるPCEの濃度低下は希釈効果によるものと判断され、希釈倍率は $5/3$ 倍となる。一方、時点 t_2 では、総汚染度は 5 mol/l で最初と変わらないが、分解度は 40% に高まったことから、時点 t_2 におけるPCEの濃度低下は分解効果によるもので、トータルな汚染の程度は変わっていないと判断される。

このように、総汚染度が減少しかつ分解度が不変の場合は希釈効果、分解度が増加する場合は分解効果が主要な原因であると判断される。これらの解釈は、時間を距離に置き換えれば、空間現象の評価、すなわち、汚染地域内の地点間の評価にも当てはめることができる。なお、ここでは、希釈効果だけあるいは分解効果だけの極端な例を挙げたが、実際の地下水中には、両者がともに作用し合っている場合が多いと考えられる。

5.3 分解反応モデルを用いた評価方法

5.3.1 連続一次反応の速度論

もし、ある汚染地下水の速度定数 k_1 , k_2 を求めることができれば、その値を分解反応モデル式に代入することによって、経時濃度変化図が得られ、PTCの挙動の推定などに役立てることが可能となる。

実際の分解速度定数を求めるためには、PCEを地下水に注入し、その後のPCEの濃度変化を調べればよい⁵⁾。しかし、土壌の成分や微生物の種類・量などが地域によって異なることから、その対象となる全ての地域でこのような実験を行うことが必要となるが、その実施は困難あるいは不可能である。また、汚染原因物質の注入自体が環境汚染を引き起こし、望ましいことではない。そこで、これとは別の方法で分解速度定数を求めることを検討した。

この分解反応モデルは、先に示した一般則のほかに、速度論に関する特徴をもっている。それは、速度定数 k_1 , k_2 のとる値によって分解反応モデルは様々な経時濃度変化パターンを示すが、速度定数の比 k_2/k_1 (以下、 r という) が同じモデル間では、時間軸のスケールが異なるだ

けで、3物質の経時濃度変化は同じパターンを示すということである。

図5.3に、速度定数が $k_1=0.5, k_2=0.5$ の分解反応モデル(a)と、速度定数が $k_1=1, k_2=1$ の分解反応モデル(b)の経時濃度変化を示す。前者に比べて後者の速度定数 k_1, k_2 はともに2倍大きいから、速度定数の比は両者とも同じで $r=1$ の場合の経時濃度変化である。速度定数 k_1, k_2 が前者より後者のほうがともに2倍大きいことから、後者の時間軸のスケールは前者のその半分之一となっているが、それらの経時濃度変化は全く同一のパターンを示している。

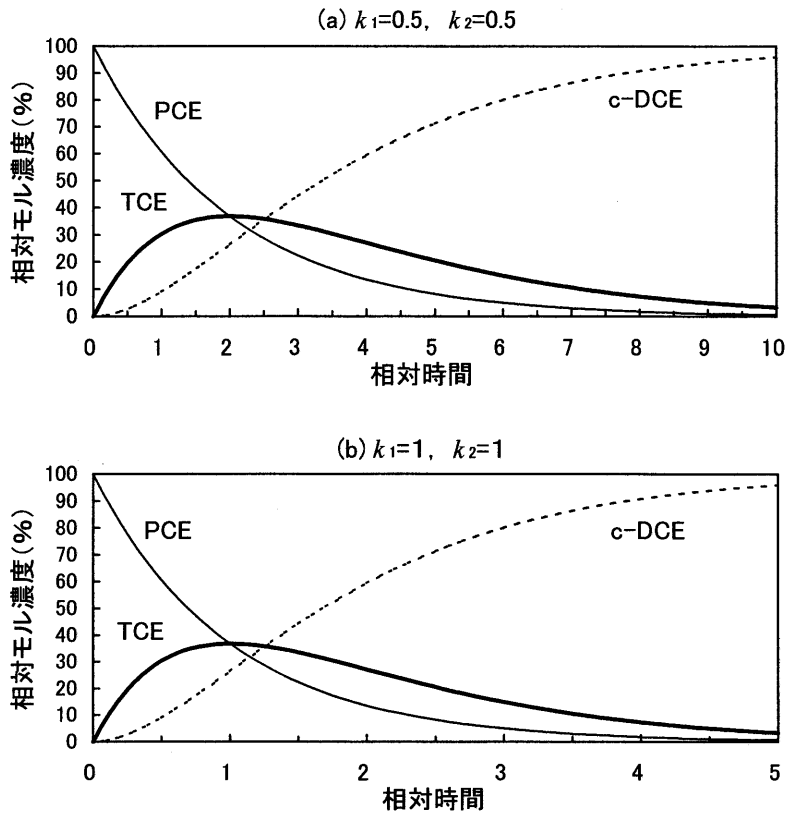


図5.3 $k_1=k_2=0.5$ と $k_1=k_2=1$ の分解反応モデルの経時濃度変化

5.3.2 r値の推定

分解反応モデルの速度論に関する考察から、同じ r 値をもつモデル間では、時間軸のスケールが異なるだけで、各 P T C 濃度の相互関係は変わらないということがわかった。これは、時間軸とは無関係に、各 P T C 濃度の相互関係が定まっていることを意味している。言い換えると、経時濃度変化図ではなく、時間軸を含まない各 P T C 濃度相互の散布図を用いれば、ある r 値に対応した理論曲線はただ1つ存在し、それは速度定数 k_1, k_2 の値の大小とは無関係に定まる。そして、この散布図に、ある汚染地下水の P T C の実測値をプロットし、それがどの r 値の理論曲線上に分布するのか調べることによって、 r 値を求めることができる。ただし、濃度を絶対濃度で扱った場合は、散布図中の理論曲線を濃度毎に個々に求めなければならないが、相対濃度 (P T C 濃度和对する各 P T C 濃度の百分率) 用いることによって、1つの散布図で取り扱うことが可能となる。

図5.4に、異なる r 値の理論曲線を含む、PCEとTCE、PCEとc-DCE、およびT

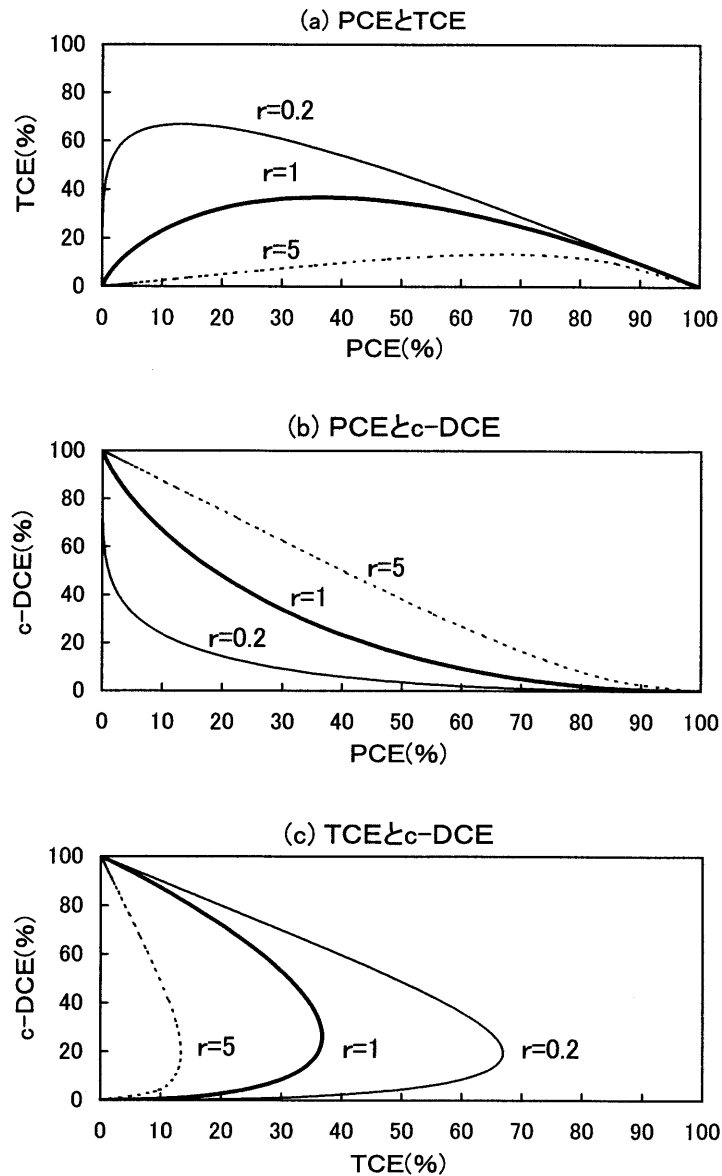


図5.4 $r=0.2, 1, 5$ の理論曲線を含む各PTC相互の散布図

C E と c-D C E の相対濃度の散布図を示す。

3つの散布図における r 値の理論曲線は、それぞれ特徴的な形状を示している。これら3つの散布図のうちTCEとc-DCEの散布図を用いることによって、TCEの単独汚染やPCEとTCEの混合汚染の評価にも応用することができる。そのTCEとc-DCEの散布図についてみると、 r 値が小さくなるほど理論曲線は右膨らみになるという関係がある。そして、例えば、ある汚染地下水の各PTC濃度が $r=1$ の理論曲線上に分布したとすると、その汚染地下水の r 値は1と推定されるわけである。

5.3.3 分解終了時間を10と仮定したモデル

ある汚染地下水の r 値を推定することはできたが、それだけでは経時濃度変化図の時間軸のスケールは決められない。それは、速度定数 k_1, k_2 の両方の値によって決められるものであり、それらの比 r だけでは定まらないからである。ところが、分解が終了する時間を仮定すること

によって、時間軸スケールを決めることができる。例えば、分解終了時間を 10 と仮定すると、その分解終了時間に対応して速度定数 k_1, k_2 が定まり、経時濃度変化図が得られることになる。この場合、時間軸は分解終了時間を 10 した相対時間で表される。

分解終了時間を 10 と仮定したモデルとは、厳密にいうと、PCE が分解を開始してから相対時間が 10 を経た時に、最終生成物質の c-DCE に 100% 変換するモデルである。すなわち、時間 t を含む c-DCE 濃度の関数 $f_c(t)$ を用いると、次式が成立するモデルである。

$$F_c(t=10)=100(\%) \quad (5.7)$$

一方、速度定数が $k_1=0.5, k_2=0.5$ の分解反応モデル (図 5.3 (a)) において、相対時間が 10 の時の c-DCE 濃度は正確には 96.0% である。図 5.3 からわかるように、このモデルの特徴は、TCE の極大値前後にあり、また、各 PTC の濃度変化曲線は漸近線であるため、反応の後半はほとんど変化がない。したがって、c-DCE 濃度が 100% の時点を分解終了時間とすると、反応後半が強調され、モデルの特徴的な部分がわかりにくくなってしまう。その特徴をよく表現できるようにするためには、相対時間が 10 の時の c-DCE 濃度が 100% より少し小さい程度に設定するのが妥当であろう。その濃度を $\alpha\%$ とすると、次式が成立する。

$$F_c(t=10)=\alpha(\%) \quad (5.8)$$

この式は α 値に対する k_1 と k_2 の関係を表している。そして、式 (5.8) と式 (5.2) および式 (5.3) の 3 つの式から、分解反応モデルの未知数 k_1, k_2 および t を求めることが可能となる。しかし、この解法はむずかしいので、式 (5.8) の性質を調べ、それを応用する近似的な解法を検討した。

式 (5.8) において、 α 値が 90, 96, 98, 99% の 4 通りの場合における k_1 と k_2 の関係を求めると、図 5.5 が得られる。Appendix 2 を参照。

α 値が 96% 以上をとる k_1 と k_2 の関係についてみると、 $k_1=k_2=0.5$ の時に α 値は 96% を示

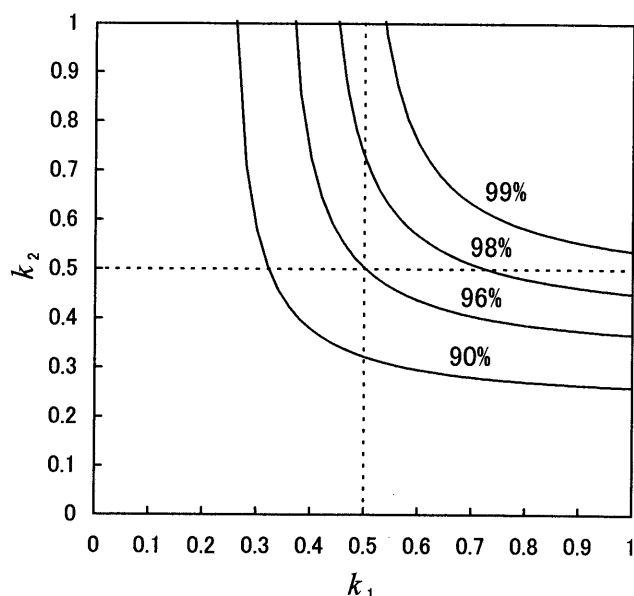


図 5.5 $\alpha=90, 96, 98, 99\%$ の場合における k_1 と k_2 の関係

し、また、その点から $k_2 > 0.5$ の条件のもとで $k_1 = 0.5$ の線分(図中の縦の点線)は、 α 値が 96% の理論曲線から 100% の理論曲線の方に近づいていく。さらに、 $k_1 > 0.5$ の条件のもとで $k_2 = 0.5$ の線分(図中の横の点線)についても、同様の結果を得る。したがって、 α 値が 96~100% の範囲の値をとることを許容すると、次の3つの場合について k_1 と k_2 の値のうち1つあるいは2つを近似的に求めることができる。すなわち、 $k_1 = k_2$ の場合は $k_1 = k_2 = 0.5$ 、 $k_1 < k_2$ の場合は $k_1 = 0.5$ 、そして $k_1 > k_2$ の場合は $k_2 = 0.5$ とすればよい。なお、ある汚染地下水の分解反応モデルが3つの場合のどれに対応するのかを判定するためには、例えば、TC特性図(図5.4(c))にPCEとc-DCEの実測濃度をプロットし、その分布が $r = 1$ の理論曲線上($k_1 = k_2 = 0.5$)にあるのか、その理論曲線より左側($k_1 = 0.5 < k_2$)あるいは右側($k_2 = 0.5 > k_1$)にあるのかを調べればよい。

5.3.4 汚染地下水の相対経過時間および速度定数の算出

このように、速度定数 k_1 、 k_2 の1つあるいは2つが既知となれば、もう1つの速度定数や相対経過時間 t を求めることができる。ここでは、個々の汚染地下水の速度定数と時間を算出する方法を、先の3つ場合に分けて述べる。以下、汚染地下水 i のある時間 t におけるPCE、TCE、およびc-DCEの濃度をそれぞれ $[PCE]_{ii}$ 、 $[TCE]_{ii}$ 、および $[c-DCE]_{ii}$ とした。

(1) $k_1 = 0.5 < k_2$ の場合

(a) 相対経過時間 t_i の算出

式(2)を変形すると、次式が得られる。

$$t_i = F_t([PCE]_{ii}, k_1) \quad (5.9)$$

式(5.9)にPCE濃度 $[PCE]_{ii}$ と $k_1 = 0.5$ を代入することにより、相対経過時間 t_i が求まる。

(b) 速度定数 k_2 の算出

もう1つの速度定数 k_2 は、算出された t_i 値と $k_1 = 0.5$ を式(5.3)に代入することにより求まる。

(2) $k_1 > k_2 = 0.5$ の場合

(a) 相対経過時間 t_i の算出

まず、式(5.2)を変形すると、

$$k_1 = F_p([PCE]_{ii}, t_i) \quad (5.10)$$

次に、式(5.11)を式(5.3)に代入し未知数 k_1 を消去すると、次式が得られる。

$$[TCE]_{ii} = f_T(t_i, [PCE]_{ii}, k_2) \quad (5.11)$$

式(5.11)にPCEおよびTCEの濃度 $[PCE]_{ii}$ 、 $[TCE]_{ii}$ および $k_2 = 0.5$ の各値を代入することにより、相対経過時間 t_i が求まる。Appendix 3を参照。

(b) 速度定数 k_1 の算出

もう1つの速度定数 k_1 は、式(5.2)に相対経過時間 t_i を代入することにより求まる。

(3) $k_1 = k_2 = 0.5$ の場合

この場合、速度定数 k_1 、 k_2 はともに定まっており、相対経過時間 t_i は式(5.9)にPCE濃度 $[PCE]_{ii}$ と $k_1 = 0.5$ を代入することにより求まる。

5.3.5 汚染地域内の速度定数の代表値の算出

前節では、個々の汚染地下水のパラメータを算出する方法について述べた。しかし、実際の地下水汚染問題で必要となるのは、同一汚染源による影響を受けている地域内の複数地点についての評価である。このような汚染地域内における地下環境はほぼ同じ雰囲気にあると考えられるので、その地域内の複数地点の汚染地下水の速度定数 k_1 , k_2 はほぼ同じ値を示すと推察される。その結果、地域内の汚染地下水も同じ r 値をもつことになり、それらのデータをTC特性図にプロットすれば、その r 値に対応した1つの理論曲線上に分布するはずである。しかし、実際には測定誤差などのために、これらのデータはその理論曲線の近傍に分布すると考えられる。したがって、その地域内における速度定数 k_2 の代表値は、次に示すように最小二乗法を用いて統計的に求める必要がある。

(1) $k_1=0.5 < k_2$ の場合

汚染地域内の個々の汚染地下水の相対経過時間 t_i については、前節と同様に、式(5.9)により求まる。

速度定数 k_2 の代表値の計算方法について、まず、式(5.2)～(5.4)にそれぞれ誤差項 ε_{Pi} , ε_{Ti} , ε_{Ci} が含まれているとする。

$$[PCE]_{ii} = f_P(t_i) + \varepsilon_{Pi} \quad (5.2)'$$

$$[TCE]_{ii} = f_T(t_i) + \varepsilon_{Ti} \quad (5.3)'$$

$$[c-DCE]_{ii} = f_C(t_i) + \varepsilon_{Ci} \quad (5.4)'$$

そして、これら誤差項の二乗和の合計 L を最小にする速度定数 k_2 を推定すればよい。

$$L = \sum \|\varepsilon_{Pi}\|^2 + \sum \|\varepsilon_{Ti}\|^2 + \sum \|\varepsilon_{Ci}\|^2 \quad (5.12)$$

ただし、 t_i を求める時に式(5.2)を用いているので、 $\varepsilon_{Pi}=0$ となる。さらに、式(5.4)'と式(5.5)を用いて整理すると、誤差項 ε_{Ci} は $-\varepsilon_{Ti}$ に等しくなる。

これらの結果として、式(5.12)は次のようになる。

$$L = 2 \times \sum \|\varepsilon_{Ti}\|^2 \quad (5.12)'$$

したがって、式(5.12)'に、個々の汚染地下水の相対経過時間 t_i およびTCE濃度 $[TCE]_{ii}$ を代入し、誤差項の二乗和の合計 L を最小にする速度定数 k_2 を推定すればよい。

(2) $k_1 > k_2 = 0.5$ の場合

汚染地域内の個々の汚染地下水の相対経過時間 t_i については、前節と同様に、式(5.11)より求まる。

速度定数 k_1 の代表値の算出方法については、 $k_1=0.5 < k_2$ の場合のように、誤差項の二乗和の合計 L の式(5.12)は簡略化できない。したがって、式(5.12)'に、個々の汚染地下水の相対経過時間 t_i , PCE濃度 $[PCE]_{ii}$, TCE濃度 $[TCE]_{ii}$, およびc-DCE濃度 $[c-DCE]_{ii}$ を代入し、誤差項の二乗和の合計 L を最小にする速度定数 k_1 を推定すればよい。

(3) $k_1 = k_2 = 0.5$ の場合

この場合、速度定数 k_1 , k_2 はともに定まっており、その値を代表値とする。また、汚染地域内の個々の汚染地下水の相対経過時間 t_i は、前節と同様に、式(5.9)により求まる。

これまで示したように、パラメータを算出するためには、このモデルに合った数式を組み立てて統計計算を行う必要があり、やや複雑で手間がかかる。そこで、これらパラメータの算出や経時濃度変化図等の作成を自動処理し簡易に求めるためのマクロプログラム（表計算ソフト Excel 2000-VBA）を作成した。その入手方法と使用方法については、Appendix 4を参照。

5.3.6 分解反応モデルから得られる情報

これまで述べた手順にしたがって計算を行えば、汚染地下水の分解反応モデルが得られる。この分解反応モデルの特徴はTCEが極大値をもつことであり、それはr値によって規定される。そこで、分解反応モデルの経時濃度変化から得られる情報およびその活用に方法について、具体例を挙げて説明する。

図5.6に、 $r = 1$ ($k_1 = 0.5$, $k_2 = 0.5$) と $r = 10$ ($k_1 = 0.5$, $k_2 = 5$) の分解反応モデルの経時濃度変化を示す。

PCEについては、 $r = 1$ と $r = 10$ の両モデルとも、反応当初から急減し、そのあと緩やかに減少していく。TCEは、 $r = 1$ のモデルでは、反応当初から急増して2日目に極大値 36.8% に達したあと減少するが、 $r = 10$ のモデルでは、0.3日目で早くも極大に達するものの、その値は 4.3% とかなり小さい。一般に、r値が大きいほど、すなわち k_1 値より k_2 値の方が大きいほどTCEの極大値は小さくなる。また、 $r = 1$ のモデルでは、TCEは2日目頃からPCEを上回るようになり、その状態はそのまま維持されていく。しかし、 $r = 10$ のモデルでは、反応の全期間を通してTCEはPCEを上回ることはない。一方、c-DCEはPCEとは逆に

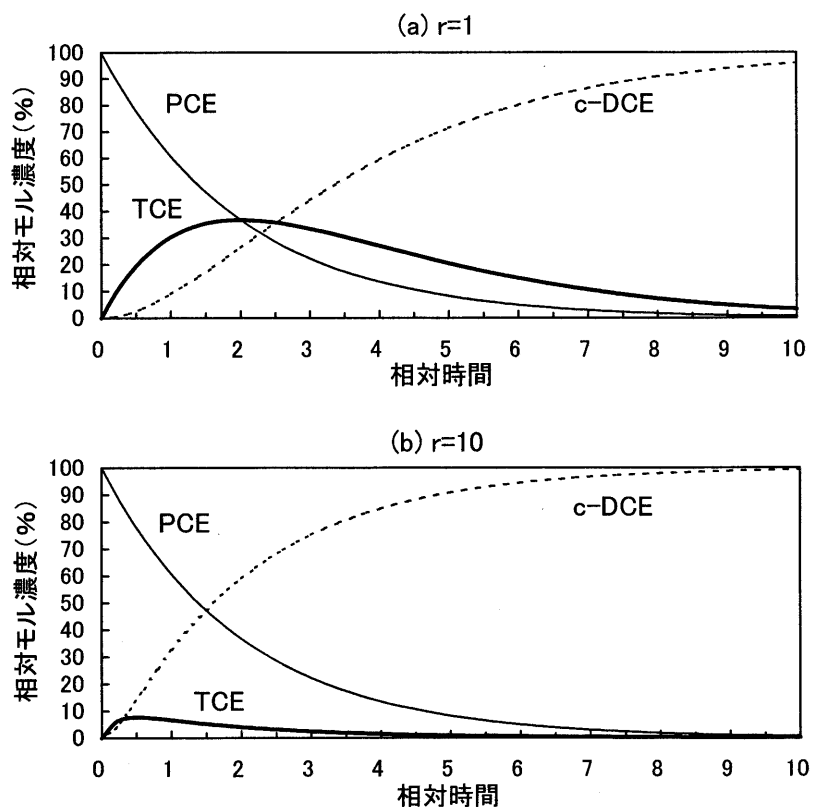


図5.6 $r = 1$ と $r = 10$ の分解反応モデルの経時濃度変化

増加傾向を示し、その増加率は $r = 10$ のモデルのほうが $r = 1$ のモデルより大きい。

このように、 r 値によって規定されるモデルの経時濃度変化図から、汚染物質毎の濃度推移を予測でき、また、汚染地下水の相対経過時間が経時濃度変化図のどの時間帯に該当するかを調べることによって、現在における分解状態をより正確に把握できるわけである。

なお、ここで述べた評価方法を実際に適用するに当たっては、このモデルの適用が可能であること、すなわち調査対象地域において c-DCE より先の段階に反応が進んでいないことなどを確認しておく必要がある。

5.3.7 地下水中の汚染物質の挙動について

PCE の分解反応モデルは密閉静止系での実験から導かれたものであり、もし、地下環境が同様な状態にあるとすれば、そこに存在する PCE はモデルの経時濃度変化パターンに従って分解し変化していくものと考えられる。しかし、実際の地下環境では地下水は流動するなどしており、異なった条件にある。したがって、分解反応モデルから得られる情報をより有効に活用するためには、生分解実験と地下環境の条件の相違点なかでも PCE の存在状態や分解に関係する嫌気性の問題などについて把握しておく必要がある。

まず、PCE の存在状態について考察する。地下に侵入した PCE は帯水層中に塊として滞留するが、その水溶解度が小さいため、PCE は地下水に徐々に溶け出す。地下水の流速が小さいことも考慮すると、地下水が汚染されてから十分に時間が経過した場合には、地下水に溶解した PCE の移動は定常状態になり、PCE 濃度の空間分布は時間的に変わらなくなると考えられる。そして、もし周辺の地下環境がすべて同じ嫌氣的雰囲気にあると仮定すると、地下水に溶解して移動中の PCE は時間の経過とともに分解作用を受ける割合が大きくなる⁶⁾。すなわち、その PCE 塊からの距離に応じて分解度が増すので、移動過程にある地下水中の PCE の濃度変化は分解反応モデルの経時濃度変化図(図 5.6)の時間軸を距離に置き換えたものにほぼ等しくなると推察される。また、汚染地下水中の PCE は流下方向へ移動する間に、周辺の清浄な地下水による希釈作用も受けるので、汚染地下水は移動によって分解度が高まるとともに、総汚染度は減少していくものと考えられる。このように、PCE およびその分解生成物質は、地下水の流向などを知る上でのトレーサーとしても利用できよう。

次に、嫌気性の問題については、地下環境中における嫌氣的雰囲気の分布を把握すること自体が困難であり、また、嫌氣的雰囲気の程度は土壌成分の違いや PCE 分解細菌の有無などによる影響を受けるため、PCE の分解特性は地域によってかなり異なっているものと思われる。したがって、この分解反応モデルを適用するに際しては、前述したように、まず汚染源周辺の地下環境はすべて同じ嫌氣的雰囲気にあり、分解細菌も充分量存在すると仮定し、その仮定に基づく分解反応モデルと実際の測定結果との比較から、地下環境における嫌氣的雰囲気の強弱やその広がり程度を推定する方が实际的であろう。

このほか、採取された試料に代表性はあるか、すなわち汚染された帯水層のものか、あるいは微生物の増殖特性に影響を及ぼす温度の分布に大きな違いはないかなど、他の環境因子にも留意して解析を行うことが必要である。

5.4 まとめ

PCEの分解反応モデルから得られる化学量論や反応速度論を応用した地下水汚染の評価方法について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

1) 地下水の汚染状況を評価する上で、次の指標が有効である。

総汚染度：PCE，TCEおよびc-DCEのモル濃度和

分解度：総汚染度に対するTCEとc-DCEのモル濃度和の割合

総汚染度は分解生成物質を考慮したトータルな汚染を、分解度はPCEの分解の程度を表し、両者を用いることによって汚染源の位置の推定などに活用できる。

2) このモデルにおいて、速度定数の比 $k_2/k_1 (= r)$ が同じモデル間では、PTCの経時濃度変化のパターンは変わらない。

3) TCEとc-DCEの相対濃度の散布図を用いることによって、 r 値を推定することができる。

4) r 値だけでは経時濃度変化の時間軸スケールは定まらないが、分解終了時間を例えば10日間と仮定することによって、その分解終了時間に対応した相対的な時間軸スケールが定まり、経時濃度変化図が得られる。

5) この経時濃度変化図に汚染地下水の相対経過時間を当てはめることによって、地下水中のPTCの挙動を把握することができると考えられる。

Appendix1 分解度を用いた評価の留意点について

まず、分解度の経時変化の仕方は速度定数 k_1 の値によって異なることを示す。



ここで、 k_1 と k_2 は速度定数であり、以降は $k_1 \neq k_2$ の場合について述べる。また、 x と y と z はそれぞれPCE，TCE，c-DCEの濃度である。PCE濃度 x は次式で表される。

$$x = a \exp(-k_1 t) \quad (2)$$

また、3つの物質の濃度和は反応の全期間を通して一定、すなわち、初濃度を $x_0 = a$ ， $y_0 = z_0 = 0$ とすれば、

$$x + y + z = a \quad (3)$$

が成り立つ。

したがって、分解度DGL (Degradation Level)%は、

$$DGL = \frac{y+z}{x+y+z} \times 100 \quad (4)$$

で定義されるので、式(3)を用いて整理すると次式が得られる。

$$DGL = \frac{a-x}{a} \times 100$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{a - a \exp(-k_1 t)}{a} \times 100 \\
&= \{1 - \exp(-k_1 t)\} \times 100
\end{aligned} \tag{5}$$

式(5)から、分解度は単調増加関数であり、速度定数 k_1 の値によって規定される。

一方、本章 5.3 節で示したように、分解反応モデルの推定において、速度定数 k_1 の値が 0.5 に等しい場合と 0.5 以上の場合に分けて推定されることから、その 2 つの場合における分解度の経時変化の仕方について比較検討した。

$k_1=0.5$ の場合における分解度の経時変化は既に図 5.1 に示した。一方、 $k_1>0.5$ の場合については、例えば、 $k_1=1$ における分解度の経時変化を図 5.7 に示す。

分解度の変化の仕方は、 $k_1=0.5$ の場合に比べて 2 倍早く、相対経過時間が 5 日で分解度はほぼ 100% に達してしまう。このように、速度定数 k_1 の値によって、分解度の経時変化の仕方は異なるので、分解度を用いて複数の汚染地下水を比較評価するときは、それらの分解反応モデルが同じ速度定数 k_1 をもつことを確認しておく必要がある。

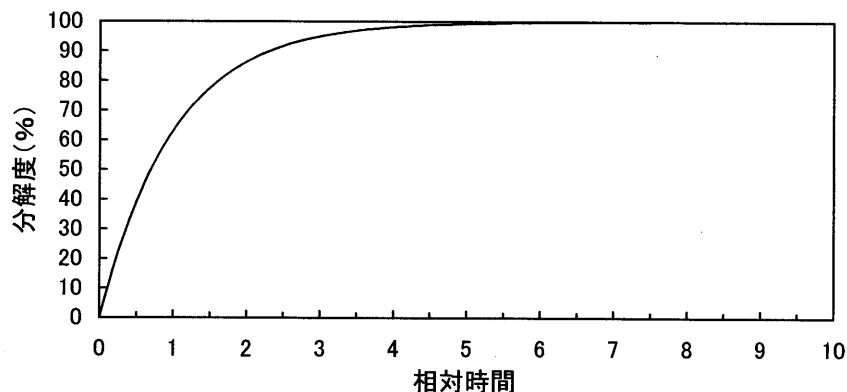


図5.7 $k_1=1$ の分解反応モデルにおける分解度の経時変化

Appendix2 10日間を分解終了時間とするモデルにおける k_1 と k_2 の関係の求め方

c-DCE 濃度 z は、次式で表される。以降は、 $k_1 \neq k_2$ の場合について述べる。

$$z = a \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \{k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)\} \right] \tag{1}$$

したがって、相対時間が 10 のときの c-DCE 相対濃度を α (%) とすると、

$$\alpha = 100 \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \{k_2 \exp(-10k_1) - k_1 \exp(-10k_2)\} \right] \tag{2}$$

が成り立つ。

式(2)から、ある α 値における k_1 と k_2 の関係を求めることができ、図 5.5 が得られる。

Appendix3 $k_2=0.5 < k_1$ の場合における k_1 および時間 t_i の求め方

地下水 i における PCE, TCE および c-DCE の相対濃度を x_i, y_i および z_i , そして、その相対分解経過時間を t_i とすると、それら 3 つの物質の相対濃度は次のように表される。なお、

以降は $k_1 \neq k_2$ の場合について述べる。

$$x_i = 100 \exp(-k_1 t_i) \quad (1)$$

$$y_i = \frac{100k_1}{k_2 - k_1} \{ \exp(-k_1 t_i) - \exp(-k_2 t_i) \} \quad (2)$$

$$z_i = 100 \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \{ k_2 \exp(-k_1 t_i) - k_1 \exp(-k_2 t_i) \} \right] \quad (3)$$

まず、式(1)から速度定数 k_1 を求めると、

$$k_1 = \frac{-\log\left(\frac{x_i}{100}\right)}{t_i} \quad (4)$$

また、式(2)を変形すると、

$$\exp(-k_1 t_i) = \frac{x_i}{100} \quad (5)$$

これら式(4)および式(5)を式(2)に代入し整理すると、

$$y_i = \frac{100 \frac{-\log\left(\frac{x_i}{100}\right)}{t_i}}{k_2 + \frac{\log\left(\frac{x_i}{100}\right)}{t_i}} \left\{ \frac{x_i}{100} - \exp(-k_2 t_i) \right\}$$

$$y_i \left\{ k_2 t_i + \log\left(\frac{x_i}{100}\right) \right\} + \log\left(\frac{x_i}{100}\right) \{ x_i - 100 \exp(-k_2 t_i) \} = 0 \quad (6)$$

式(6)に x_i , y_i および $k_2 = 0.5$ を代入し、式(6)の値がゼロになる相対分解経過時間 t_i を求めればよい。

Appendix4 PCE分解反応モデルのパラメータ自動計算マクロの使用法と入手方法について

[Excel マクロ使用前の準備]

このマクロでは solver 関数を使うので、Excel 2000 を立ち上げてから solver アドインを設定しておく必要がある。solver アドインの設定方法は、ヘルプ機能や Excel 説明書に解説してあるが、以下に、Office 2000 の場合における設定方法の手順を示すので、参考とされたい。

まず、Excel 2000 を立ち上げ、「ツール」→「アドイン」を選択し、「ソルバーアドイン」にチェックを入れ、「OK」をクリックする。次に、「Visual Basic Editor」を開き、「ツール」→「参照設定」→「参照(B)」→ファイルの参照における「ファイルの場所(I)」の順に選択する。次いで、その場所に¥Program files¥Microsoft Office¥Office¥Library¥Solver¥Solver.xla を設定し、「OK」をクリックする。最後に、「Visual Basic Editor」のプロジェクト-VBA Project 画面で、SOLVER.xls が設定されていることの確認を行う。

【使用方法】

パラメーターを求める方法の概要としては、はじめに、TC特性図に汚染地下水の濃度データをプロットし、その分布がどの r 値の理論曲線上にあるのかを調べる。次に、その r 値のとり範囲から以下の3つに場合分けして速度定数を算出し、その値をもとに各種パラメータの算出や経時濃度変化図の作図等を行う。

- ① $r = 1$ ($k_1 = k_2$) の場合は、 $k_1 = k_2 = 0.5$ とする。
- ② $r > 1$ ($k_1 < k_2$) の場合は、 $k_1 = 0.5$ とし、速度定数 k_2 は式 $k_2 = r \times k_1$ より算出する。
- ③ $r < 1$ ($k_1 > k_2$) の場合は、 $k_2 = 0.5$ とし、速度定数 k_1 は式 $k_1 = k_2 / r$ より算出する。

以下に、パラメータの算出と経時濃度変化図等の作図を行うための具体的な操作手順を示す。

(1) マクロプログラム「PCE-Menu.xls」を呼び出し、指定されたデータ入力欄に汚染地下水の実測濃度（単位： $\mu\text{g}/\text{l}$ ）を入力する。データセット数は50個まで入力可能である。

(2) 「マクロの実行」ボタンをクリックすると「マクロ」ボックスが表示されるので、9個あるマクロのうちマクロ名：「条件選択」を選択した後、「実行(R)」ボタンをクリックする。

この時点で、Charts “Index” に「総汚染度と分解度の図」および「メッセージボックス1」(図5.8)が表示される。指示にしたがい「OK」ボタンをクリックする。

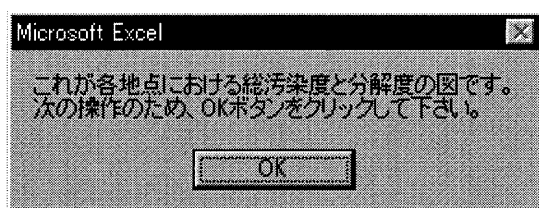


図5.8 メッセージボックス

(3) 「条件の選択」ボックス(図5.9)が表示されるので、「1. TC図を用いた r 値の判別」を選択した後、「実行」ボタンをクリックする。

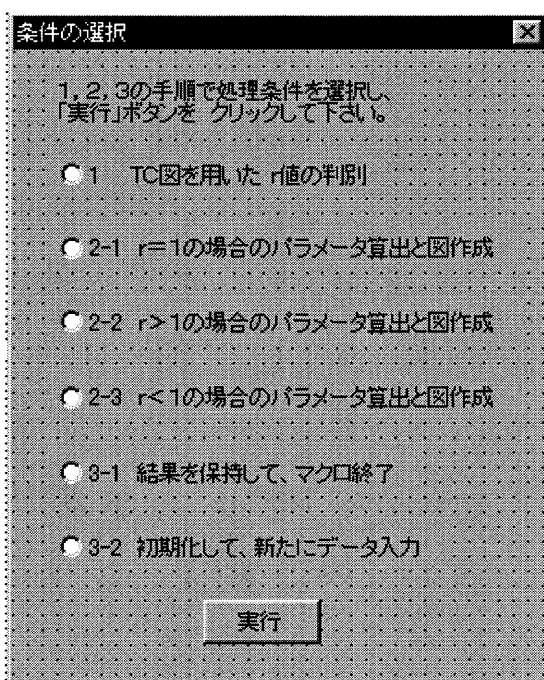


図5.9 「条件の選択」ボックス

(4) Charts “TC” に、 $r = 1$ の理論曲線および汚染地下水の実測濃度がプロットされた「TC特性図」、および「希望の r 値の TC 理論曲線」(図 5.10) が表示される。

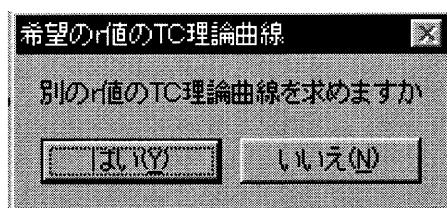


図5.10 希望の r 値の TC 理論曲線

TC特性図上の実測濃度の分布が、① $r = 1$ の理論曲線上 ($r = 1$)にあるのか、②左 ($r > 1$)にあるのか、③右 ($r < 1$)にあるのかを判別する。

なお、図 5.10 の「はい (Y)」ボタンをクリックすると、「 r 値の入力」ボックス (図 5.11) が表示されるので、 $r = 1$ 以外の r 値の理論曲線について調べたい場合には、希望の r 値を入力し、「入力」ボタンをクリックすることによって、その r 値に対応した理論曲線が描画される。

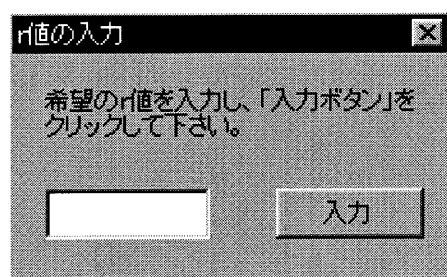


図5.11 「 r 値の入力」ボックス

(5) 図 5.10 の「いいえ (N)」ボタンをクリックすると、再び図 5.9 の「条件の選択」ボックスが表示されるので、以下の 3 通りの場合のうち該当する事項を選択し、「実行」ボタンをクリックする。

- ① $r = 1$ の場合は、「2-1. $r = 1$ の場合のパラメータ算出と図作成」
- ② $r > 1$ の場合は、「2-2. $r > 1$ の場合のパラメータ算出と図作成」
- ③ $r < 1$ の場合は、「2-3. $r < 1$ の場合のパラメータ算出と図作成」

(6) それぞれの場合に対応した経時濃度変化図の作図が行われ、その結果が Charts “Profile” に表示される。同時に、次のメッセージボックス 2 (図 5.12) が表示されるので、「OK」ボタンをクリックすると再び図 5.9 の「条件の選択」ボックスが表示される。

(7) これまでの処理操作により、パラメータの計算結果は Sheets “Menu” の H~N 列に、総汚染度と分解度の図は Charts “Index” に、TC特性図は Charts “TC” に、そして経時濃度変化図は Charts “Profile” に表示されたことになる。

それらの結果を保持してマクロを終了させたい場合は、
「3-1. 結果を保持してマクロを終了」を選択し、

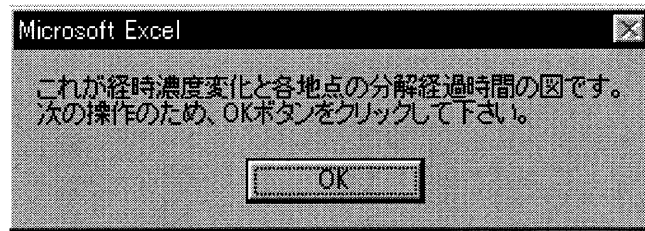


図5.12 メッセージボックス2

また、初期化して新たなデータ入力およびデータ処理を行いたい場合は、
「3-2. 初期化して、新たなデータ入力」を選択し、
次いで、「実行」ボタンを押す。

[入手方法]

パラメータ算出マクロの入手を希望される方は、E-mail (Address : kanken@city.yokohama.jp) で「マクロ“PCE-Menu”の送付依頼」の内容でメールして頂ければ、添付ファイルとして送付します。

文献

- 1) 二宮勝幸, 大場栄次, 酒井学, 山口敬義 (1991) 揮発性有機塩素化合物による地下水汚染 (第1報), 横浜市公害研究所報, 15, 143-149.
- 2) 二宮勝幸, 酒井学 (1992) 揮発性有機塩素化合物による地下水汚染 (第3報), 横浜市環境科学研究所報, 16, 105-110.
- 3) 二宮勝幸, 酒井学, 柏木宣久 (1992) テトラクロロエチレンの分解反応モデルを用いた地下水汚染解析方法, 水環境学会誌, 15, 822-827.
- 4) 二宮勝幸, 酒井学 (1993) 分解反応モデルによるテトラクロロエチレンおよびその分解物質の挙動解析, 水環境学会誌, 16, 742-746.
- 5) Roberts, P.V., Schreiner, J. and Hopkins, G.D. (1982) Field study of organic water quality changes during groundwater recharge in the Palo Alto bay lands, *Water Research*, 16, 1025-1035.

第6章 分解反応モデルを用いた評価方法の 他の有機塩素系溶剤への応用

第6章 分解反応モデルを用いた評価方法の他の有機塩素系溶剤への応用

6.1 はじめに

これまでに、テトラクロロエチレン (PCE) の分解は近似的に一次反応で行われており、その化学量論や反応速度論を応用することによってPCEの地下水汚染を評価するための方法をまとめた。一方、地下水汚染を引き起こす有機塩素系溶剤には、PCE以外にトリクロロエチレン (TCE) や1,1,1-トリクロロエタン (TCA) があり、また、それらのうち2つ以上が同時に地下水を汚染している場合 (混合汚染) もある。これらTCEなどについてもPCEと同様に一次反応に基づき分解しているものと考えられる。

例えば、Roberts等¹⁾はTCEとTCAなどの分解速度はそれらの濃度に比例する一次反応と考え、実際の地下水にそれらの汚染物質を注入し経時的に濃度変化を測定する実験から分解速度定数を求めている。また、Vogel等²⁾はTCAから1,1-DCEへの分解をやはり一次反応として、その分解速度定数や半減期を実験的に求め、反応機構などについて検討している。一方、森山等³⁾が行ったTCEの分解実験におけるTCEとcis-1,2-ジクロロエチレン (c-DCE) の経時濃度変化曲線は、一次反応のそれとよく一致した。

そこで、PCEの分解反応モデルの場合と同様に、TCEなどによる単独汚染や混合汚染の場合における分解反応モデルの推定とそれを用いた評価方法について検討した。

6.2 TCEの単独汚染

6.2.1 TCEの分解反応モデル

市内における地下水汚染状況の結果から、TCEは地下水中では多くの場合にc-DCEまで分解していると考えられる。したがって、その反応は次の一次反応式で表される。ここで、 k_1 は速度定数である。



これら2物質の濃度は、初期条件および反応の全期間を通して不変であることを考慮して微分方程式を解くことによって、速度定数 k_1 を含む時間 t の関数で表される。Appendix 1を参照。

$$[\text{TCE}]_t = f_T(t; k_1) \quad (6.2)$$

$$[\text{c-DCE}]_t = f_C(t; k_1) \quad (6.3)$$

6.2.2 評価指標の定義とその内容

PCEの場合と同様に、TCEの分解反応モデルでは、次の2つの一般則が成り立つ。

- ① TCEとc-DCE (以下、これら2物質を併せてTCという) の濃度和 $[\text{TC}]_t$ は反応の全期間を通して不変であり、それはTCEの初期濃度 $[\text{TCE}]_0$ に相当する。

$$[\text{TC}]_t = [\text{TCE}]_t + [\text{c-DCE}]_t = [\text{TCE}]_0 \quad (6.4)$$

- ② 時間の経過とともに、TCEは分解し消失するが、その減少量に相当するc-DCEが生成する。

したがって、TCE汚染を評価するための次の2つの指標を定義することができる。

①' 総汚染度：TC濃度の和 $[TC]_t$

②' 分解度：TC濃度和に対するc-DCEの濃度和の百分率(%)

$$100 \times [c-DCE]_t / [TC]_t \quad (6.5)$$

総汚染度は、TCE汚染をTCEとその分解生成物質であるc-DCEを含むトータルな汚染として捉えるための指標である。

分解度は、TCEの分解の程度を表す指標である。図6.1に、TCEの分解反応モデルにおいて速度定数 k_1 が0.5の場合における分解度の経時変化を示す。分解度は時間の経過とともに増加していく様子が見られる。

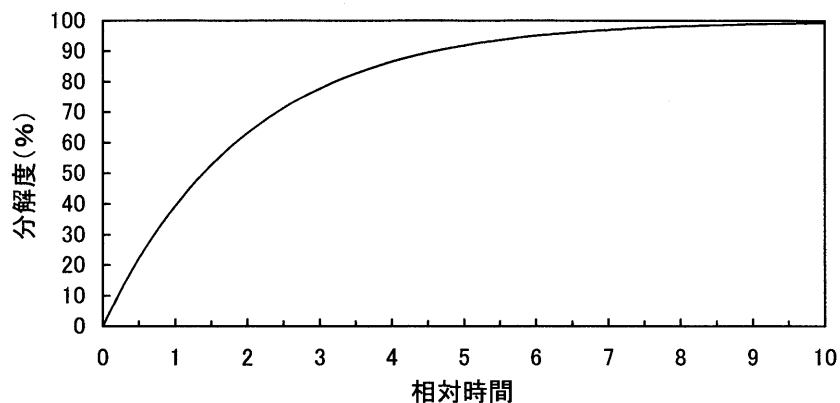


図6.1 $k_1=0.5$ の分解反応モデルにおける分解度の経時変化

6.2.3 分解反応モデルの推定とそれを用いた評価方法

式(6.2)および式(6.3)に示すように、TCEの分解反応モデルは速度定数を1つしか持たないので、経時濃度変化図の時間軸スケールを規定するのはその速度定数 k_1 だけである。したがって、TCEモデルにおいて、10日間を分解終了時間と仮定すると、速度定数 k_1 の値は0.5となり、それに対応した経時濃度変化図が1つだけ求まる。

一方、ある汚染地下水 i の相対経過時間 t_i については、式(6.2)を変形した次式に、

$$t_i = F_T([TCE]_{it}, k_1) \quad (6.6)$$

TCE濃度 $[TCE]_{it}$ と $k_1=0.5$ を代入することにより求まる。

図6.2に、TCEモデルの経時濃度変化図を示す。この図に汚染地下水の相対経過時間 t_i をプロットすれば、汚染源の位置の推定や地点間における分解状態の違いの把握など、PCEの場合と同様な評価が可能となる。

6.2.3 TCE汚染の判別

TCEが地下水中に存在する場合、それは溶剤として使用されたTCEであるのか、あるいは、PCE汚染における分解生成物質としてのTCEであるのかを判別する必要がある。溶剤使用事業場からの聞き取り調査などによっても明らかにならない場合は、別の方法で把握しなければならない。その判別のためには、PCE分解反応モデルの章で示したTC特性図を用いることができる。図6.3に、TCE分解反応モデルのTC特性図を示す。

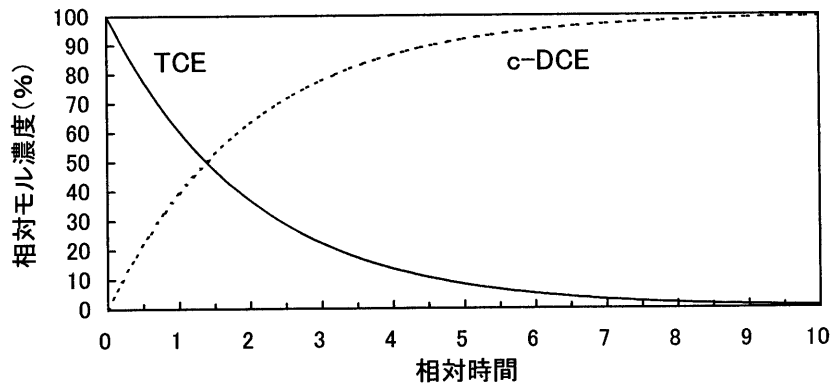


図6.2 $k_1=0.5$ の分解反応モデルにおける経時濃度変化

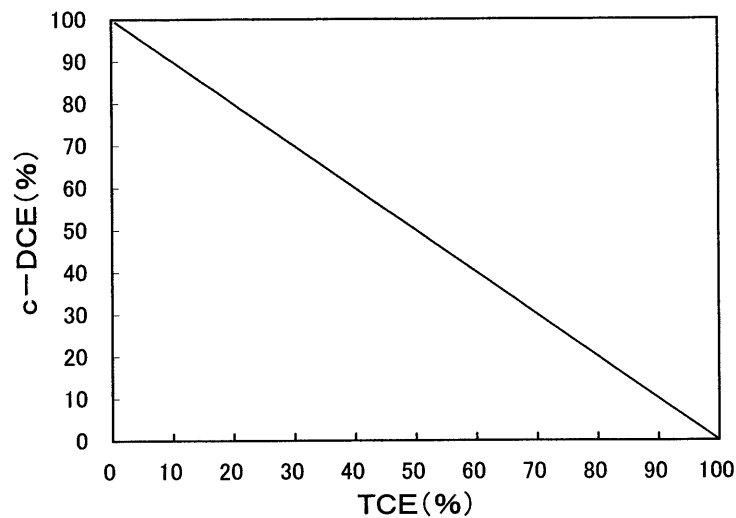


図6.3 TCE分解反応モデルのTC特性図

図6.3から、TCEモデルの理論分布は1つの直線で表された。TCEモデルにおいては、TCEとc-DCEしか存在せず、それらの化学量論関係が成り立っているからである。一方、TCEの理論分布とPCEの理論分布（第5章、図5.4(c)）とを比較すると、汚染原因物質がTCEかあるいはPCEかによって分布する位置が異なっている。この分布位置の違いから、両者を明瞭に判別できる。具体的には、点(100, 0)と点(0, 100)を結ぶ直線上に分布する場合はTCE汚染、その直線より下に分布する場合はPCE汚染といえる。このように、TC特性図を用いることによって、比較的容易に主要な汚染原因物質は何かを判別できる。

6.3 PCEとTCEによる混合汚染

6.3.1 混合汚染の分解反応モデル

有機塩素系溶剤による混合汚染の形態としては、両物質とも使用している事業所を通して混合汚染する場合、または、それぞれ異なる事業場で使用され汚染地下水が移動する過程で合流し混合汚染する場合などが考えられる。それらの溶剤が別個の分解経路をもつならば、混合汚染の分解反応モデルはそれぞれの溶剤の単独汚染モデルの和として表される。ところが、P C

EとTCEの混合汚染においては、TCEは汚染原因物質であるとともにPCEの分解経路の中間物質であるため、PCE汚染による影響も受ける。したがって、PCEとTCEの混合汚染モデルを求めるためには、初期条件として両物質がそれぞれ地下水を汚染した時期および汚染当初における両物質の量比を与える必要がある。しかし、これらのことを把握することは困難あるいは不可能である。

そこで、ひとつの仮定に基づいて混合汚染モデルを求め、そのモデルからどのような情報が得られるのかについて調べてみることにした。その仮定とは、両物質の汚染時期は同じであるという初期条件であり、その条件下での両物質の様々な量比に対応した混合汚染モデルを求めることができる。このモデルは、PCEモデルと同様な次の反応が成り立つ。



初期条件として、PCEとTCEの初期濃度をそれぞれ $[\text{PCE}]_0 = a$, $[\text{TCE}]_0 = b$ とすると、反応の全期間を通して濃度和は不変であるから次式が成り立つ。

$$[\text{PCE}]_t + [\text{TCE}]_t + [\text{c-DCE}]_t = a + b \quad (6.8)$$

これらの関係から微分方程式を解くと、各物質の濃度は時間 t を含む関数として、次式で与えられる。(Appendix 2)

$$[\text{PCE}]_t = [\text{PCE}]_{P_t} \quad (6.9)$$

$$[\text{TCE}]_t = [\text{TCE}]_{P_t} + [\text{TCE}]_{T_t} \quad (6.10)$$

$$[\text{c-DCE}]_t = [\text{c-DCE}]_{P_t} + [\text{c-DCE}]_{T_t} \quad (6.11)$$

ここで、式中の $[\text{PCE}]_{P_t}$, $[\text{TCE}]_{P_t}$ および $[\text{c-DCE}]_{P_t}$ はそれぞれPCEの分解反応モデルにおける濃度であり、 $[\text{TCE}]_{T_t}$ および $[\text{c-DCE}]_{T_t}$ はそれぞれTCEの分解反応モデルにおける濃度である。このように、PCEとTCEの汚染時期を同じとした初期条件の混合汚染モデルでは、3つの物質の濃度式は、PCEの分解反応モデルとTCEの分解反応モデルにおける各物質の濃度式の和として表される。

6.3.2 評価指標

PCEとTCEの混合汚染モデルでは、PCEあるいはTCEの単独汚染モデルの場合と同様に、総汚染度を定義し、それを用いて汚染地下水を評価することができる。しかし、先に述べたように、TCEは汚染原因物質であるとともにPCEの分解生成物質でもあるため、単独汚染の場合のように分解度を定義できない。したがって、モデルの経時濃度変化図から分解状態等を調べればよい。

6.3.3 混合汚染モデルにおける特性図

PCEの分解反応モデルにおいて、 r 値が同じモデル間では、時間軸のスケールが異なるだけで3物質の経時濃度変化は同じパターンを示すという速度論に関する特徴をもつことを明らかにした。この特徴は、混合汚染モデルの場合についても当てはまる。ただし、混合汚染モデルでは、PCEとTCEの量比が同じでかつ r 値も同じモデルのTC特性図上の理論曲線は、同じパターンを示す。そこで、実際の汚染地下水中のPCEとTCEの量比は広い範囲にわたることを考慮し、汚染当初の量比が $\text{PCE} : \text{TCE} = 4 : 1, 1 : 1, 1 : 4$ の3つの場合に

においてそれぞれ速度定数の比が $r = 0.2, 1, 5$ の場合についての TC 特性図を図 6.4 に示す。

PCE と TCE の各量比別における理論分布曲線の特徴をみると、 c -DCE の値が 0% 付近すなわち分解の進んでいない段階では、どの r 値の理論曲線も PCE と TCE の量比をよく表していることがわかる。これは当然ことだが、ある混合汚染地下水が分解の初期段階にあることを確認できれば、その実測値を TC 特性図にプロットすることにより、その量比が推定できる。

もうひとつの特徴として、 c -DCE の値が大きくなるにともない、同じ r 値の理論曲線は各量比ごとに異なる形状を示すことが挙げられる。しかし、それらの理論曲線には重なる部分があ

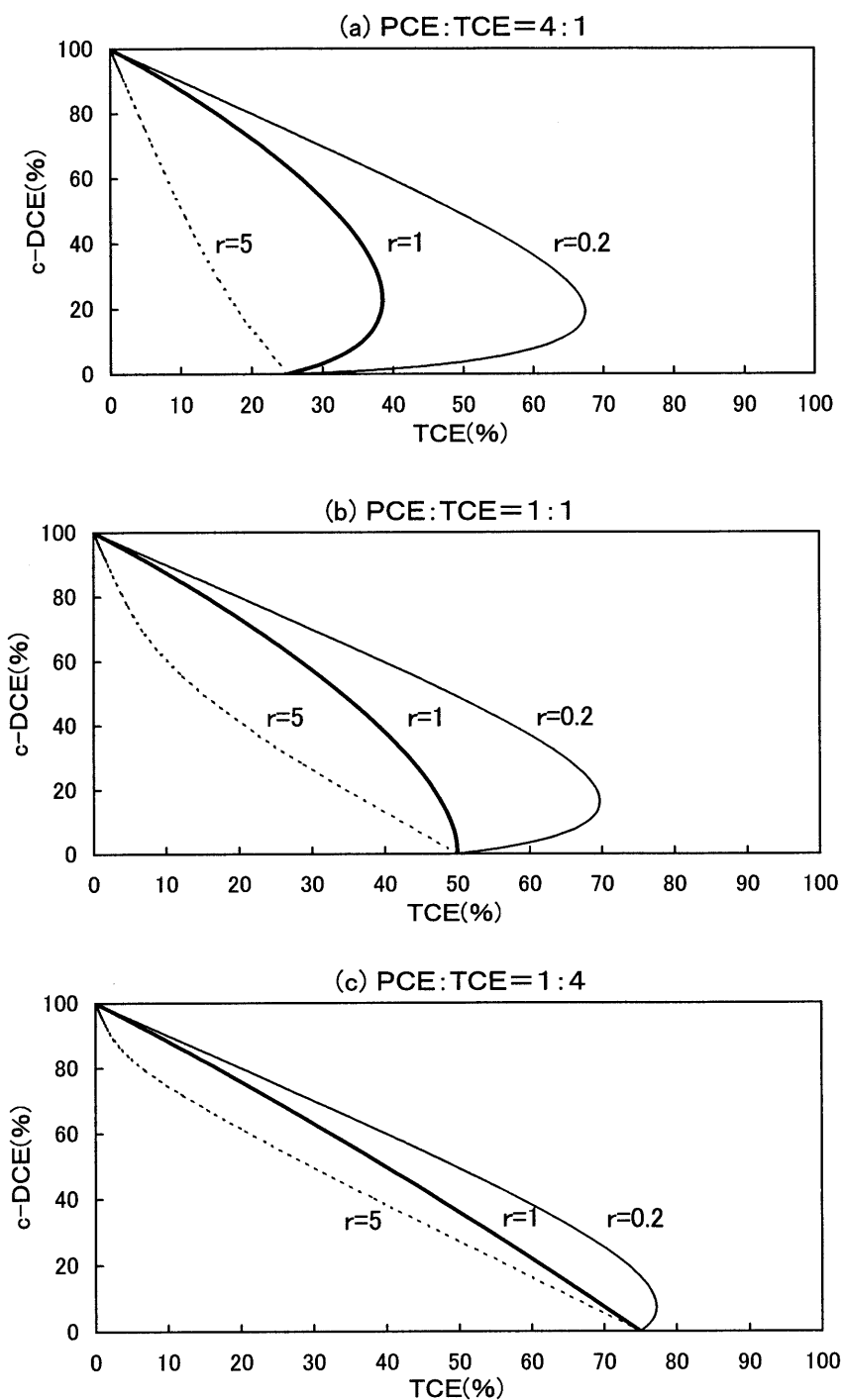


図6.4 PCEとTCEの混合汚染モデルのTC特性図

るため、汚染地下水の実測値をプロットしても、その量比と r 値は一意に定まらない。しかも、例えば、図 6. 4 において座標 (37.7, 15.8) の位置は、量比 4 : 1 (図 6. 4 (a)) の場合における $r = 1$ の理論曲線上にあり、しかも量比 1 : 1 (図 6. 4 (b)) の場合における $r = 5$ の理論曲線上にもあり、両者の共有点となっている。したがって、汚染当初における PCE と TCE の量比が把握されている場合に限り、TC 特性図より r 値を推定し、その量比と r 値で規定された経時濃度変化図から、その分解状態などを推定することが可能となる。

混合汚染モデルの経時濃度変化図の一例とし、PCE と TCE の量比が 4 : 1 で、かつ $k_1 = 0.5$, $k_2 = 1.5$ のモデルの経時濃度変化を図 6. 5 に示す。この場合、TCE の相対濃度は汚染当初の負荷量に相当する 25% を示し、それ以降はほぼ単調減少していく。このように、混合汚染モデルでは、PCE モデルとは異なり、TCE が明確な最大値をもたない場合も出てくる。

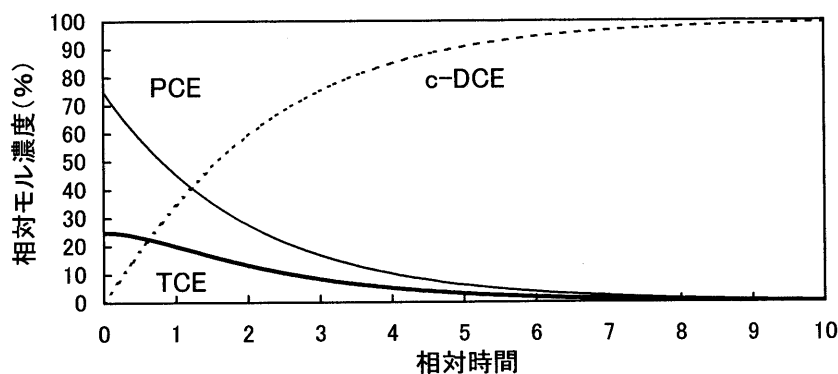
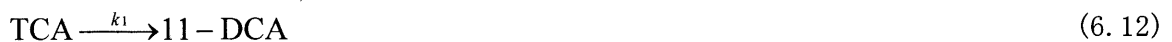


図 6. 5 $k_1 = 0.5$, $k_2 = 1.5$ の混合汚染モデル (PCE:TCE=3:1) の経時濃度変化

6. 4 TCA の汚染

6.4.1 TCA の分解反応モデル

市内における地下水汚染状況の結果から、TCA は地下水中では生物的には 11-DCA に、そして非生物的には 11-DCE に分解しており、それ以上分解は進んでいないと推察された。したがって、TCA 汚染における分解反応モデルは、生物分解の場合と非生物分解の場合について別個に求められる。生物分解の反応式は、



また、非生物分解の反応式は、



で表される。

これら TCA の分解反応モデルは、TCE の分解反応モデルを応用して簡単に求めることができる。すなわち、TCE モデルにおいて、生物分解の場合は、TCE を TCA にそして c-DCE を 11-DCA に置き換えればよく、また、非生物分解の場合は、TCE を TCA にそして c-DCE を 11-DCE に置き換えればよい。

6.4.2 評価指標

TCA によって汚染された地下水の中では、11-DCA と 11-DCE が同時に検出される場合が

多く、生物分解と非生物分解が同時に起こっている可能性が高かった⁴⁾。この場合、総汚染度はそれら3物質の濃度の合計で表される。

$$[\text{TCA}]_t + [11\text{-DCA}]_t + [11\text{-DCE}]_t \quad (6.14)$$

ここで、11-DCAは環境基準項目ではない。しかし、11-DCEはTCAと同様に環境基準項目であり、しかも11-DCEの環境基準値は0.02mg/lと、その親物質であるTCAの環境基準値1mg/lに比べて50倍も厳しい値に設定されている。このように、TCA汚染地下水を環境基準値等の視点でみると、TCAが非生物的に分解して11-DCEを生成することは望ましいことではない。

このように環境基準項目あるいは環境基準値という視点を考慮に入れて、TCA汚染地下水の分解状態を評価するために、次の分解度および新たな評価指標としての生分解率を定義した。

分解度：総汚染度に対する11-DCAと11-DCEの濃度と和の百分率 (%)

$$([11\text{-DCA}]_t + [11\text{-DCE}]_t) / ([\text{TCA}]_t + [11\text{-DCA}]_t + [11\text{-DCE}]_t) \quad (6.15)$$

生分解率：11-DCAと11-DCEの濃度と和に対する11-DCAの濃度の百分率 (%)

$$100 \times [11\text{-DCA}]_t / ([11\text{-DCA}]_t + [11\text{-DCE}]_t) \quad (6.16)$$

生分解率は、生物分解と非生物分解という分解様式の違いを表したものである。これらの評価指標の使い方として、次のような例が挙げられる。すなわち、TCA汚染地下水において、分解度が大きくかつ生分解率が小さいほど、TCAから11-DCEへの変換が高い割合で起こっており、このことは環境基準値が親物質のTCAよりも厳しく設定されている11-DCEの生成割合が大きいことを意味している。

6.5 F113の汚染

市内における地下水汚染状況の結果から、F113は地下水中ではF123aまで分解していると考えられる。したがって、F113の分解反応は、TCEの場合と同様に、次式で表される。



F113の分解反応モデルは、TCEの分解反応モデルを応用して簡単に求めることができる。すなわち、6.2節のTCEモデルにおいて、TCEをF113にそしてc-DCEをF123aに置き換えればよい。

評価指標としての総汚染度および分解度も、TCEの場合と同様に定義できる。時点*t*におけるF113とF123aの濃度をそれぞれ[F113]_{*t*}、[F123a]_{*t*}とすると、

総汚染：F113とF123aの濃度和

$$[\text{F113}]_t + [\text{F123a}]_t \quad (6.18)$$

分解度：総汚染度に対するF123aの濃度と和の百分率 (%)

$$100 \times [\text{F123a}]_t / ([\text{F113}]_t + [\text{F123a}]_t) \quad (6.19)$$

その他、経時濃度変化などの評価についてもTCEの場合と同様に行うことができる。

6.6 まとめ

TCE等の単独汚染や混合汚染の場合について、PCEの評価方法と同様な検討を行った。

- 1) TCEとc-DCEの相対濃度の散布図から、地下水の汚染原因物質がPCEかあるいはTCEであるのかを判別でき、また、PCEとTCEの混合汚染であるかを判別できる場合もある。
- 2) TCE分解反応モデルにおいても、PCE分解反応モデルの場合と同様に、評価指標としての総汚染度と分解度が定義され、地下水汚染の評価に応用することが可能である。また、経時濃度変化パターンは1つのみ存在し、それをを用いることによって分解状態を把握できる。
- 3) PCEとTCEの混合汚染における分解反応モデルでは、PCEやTCEの分解反応モデルの場合とは異なり、評価指標の定義やr値の推定ができない。しかし、汚染初期のPCEとTCEの存在割合が既知であるならば、その後の経時濃度変化を予測することも可能である。
- 4) TCAの分解反応モデルにおいては、評価指標として総汚染度と分解度のほかに生分解率を定義した。生分解率は2つの分解生成物質11-DCAと11-DCEのうち前者の割合を表したものであり、それが低い場合には環境基準値が親物質のTCAよりも厳しく設定されている11-DCEの生成割合が大きいことを意味している。
- 5) F113の分解反応モデルは、TCEの分解反応モデルの場合と同様に、評価指標および経時濃度変化について解析が可能となる。

Appendix1 TCEの分解反応モデルの解法

TCEとc-DCEの濃度をそれぞれ x と y はとすると、反応速度式は次式で表される。

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 x \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 x \quad (2)$$

で表される。一方、2つの物質の濃度和は反応の全期間を通して一定、すなわち $x + y =$ 一定であるから、式(2)~(3)のうちの二つだけが独立である。初濃度を $x_0 = a$ 、 $y_0 = 0$ とすれば、

$$x + y = a \quad (3)$$

が成り立つ。この後は、PCEの場合と同様に解けばよい。以下に結果のみを示した。

$$x = a \exp(-k_1 t) \quad (4)$$

$$y = a[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (5)$$

Appendix2 PCEとTCEの混合汚染の分解反応モデルの解法

PCEとTCEの混合汚染の分解反応モデルは、次のように表される。



ここで、 k_1 と k_2 は速度定数、 x と y と z はそれぞれPCE、TCE、c-DCEの濃度である。反応速度式も同様に、

$$\frac{dx}{dt} = -k_1x \quad (2)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1x - k_2y \quad (3)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_2y \quad (4)$$

で表される。式(2)～(4)のうちの一つだけが独立であり、初濃度を $x_0=a$ 、 $y_0=b$ 、 $z_0=0$ とすれば、

$$x + y + z = a + b \quad (5)$$

が成り立つ。

以下、PCEの場合と同様に解くことによって、次の解が得られる。

$$x = a \exp(-k_1t) \quad (6)$$

y と z については $k_1=k_2$ と $k_1 \neq k_2$ の2つの場合に分けて解く必要がある。 $k_1=k_2$ の場合は、

$$y = (ak_1t + b) \exp(-k_1t) \quad (7)$$

$$z = a\{1 - \exp(-k_1t) - k_1t \exp(-k_1t)\} + b\{1 - \exp(-k_1t)\} \quad (8)$$

で与えられる。

また、 $k_1 \neq k_2$ の場合については、次式で与えられる。

$$y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} \{ \exp(-k_1t) - \exp(-k_2t) \} + b \exp(-k_2t) \quad (9)$$

$$z = a \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \{ k_2 \exp(-k_1t) - k_1 \exp(-k_2t) \} \right] + b \{ 1 - \exp(-k_2t) \} \quad (10)$$

文献

- 1) Roberts, P. V., Schreiner, J., and Hopkins, G. D. (1982) Field study of organic water quality changes during groundwater recharge in the Palo Alto Baylands., *Water Research* **16**, 1025-1035.
- 2) Vogel, T. M., and McCarty, P. L. (1987) Rate of abiotic formation of 1,1-dichloroethylene from 1,1,1-trichloroethane in groundwater, *Journal of Contaminant Hydrology*, **1**(3), 299-308.
- 3) 森山登, 寺尾通徳, 川田邦明, 植村達夫, 白井文雄(1988)トリクロロエチレンの土壌微生物による分解, 衛生化学, **34**(4), 366-370.
- 4) 本報告書, 第4章.

第7章 分解反応モデルからみた地下水汚染の特徴

第7章 分解反応モデルからみた地下水汚染の特徴

7.1 はじめに

テトラクロロエチレン (PCE) などの有機塩素系溶剤は地下水中で分解され塩素数の少ない物質に変換していくが、多くの場合は2塩素化合物まで分解し、それ以降の分解反応に進まないことを明らかにした¹⁾。そして、それらの分解は一次反応式にしたがうと考えられることから、各有機塩素系溶剤の分解反応モデルを求め、それらのモデルがもつ一般則や反応速度論を応用して地下水汚染の評価方法をまとめた^{2,3)}。

この章では、第4章の地下水調査結果に分解反応モデルを用いた評価方法を適用し考察した。また、それらの経年変化についても検討した。

7.2 検討対象データ

まず、第4章で述べた地下水調査結果 (1996年7月に市内48カ所の井戸水を調べた結果)のうち、検出された次の計8項目の揮発性有機化合物 (VCHs) を対象に総汚染度や分解度などについて評価を行った。

テトラクロロエチレン (PCE)、トリクロロエチレン (TCE)、1,1,1-トリクロロエタン (TCA)、シス-1,2-ジクロロエチレン (c-DCE)、1,1-ジクロロエチレン (11-DCE)、1,1-ジクロロエタン (11-DCA)、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン (F113)、1,2-ジクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン (F123a)

次に、上記の井戸水の汚染状況等について経年変化を調べた。PCEとTCEの汚染地下水については、1988年、1991年および1996年の3カ年とも測定された地点を対象にした。また、TCAの汚染地下水については、1988年に分解生成物質の11-DCAが測定されていないので、1991年と1996年との経年的な比較を行った。

7.3 結果と考察

7.3.1 PCE汚染、TCE汚染およびPCEとTCEの混合汚染

PCE汚染、TCE汚染およびそれらの混合汚染については、同じ分解経路をもち相互に関連しあうことから、ここでまとめて述べる。

(1) TC特性図による汚染原因物質の判定

48地点のうち、PCEの分解経路に該当する3物質 (PCE、TCEおよびc-DCE) のいずれかが検出された井戸は47地点あり、残りの1地点は全て不検出であった。その47地点のデータをTC特性図にプロットしたものが、図7.1である。図中には、TCEモデルの理論曲線 (点線)、PCE:TCEの量比が3:7の混合汚染モデルの理論曲線 (二点鎖線)、および $r=1$ のPCEモデルの理論曲線 (実線) を示した。

47地点のうち、TCEモデルの理論曲線の近傍に分布しているデータ (■) は8地点あり、

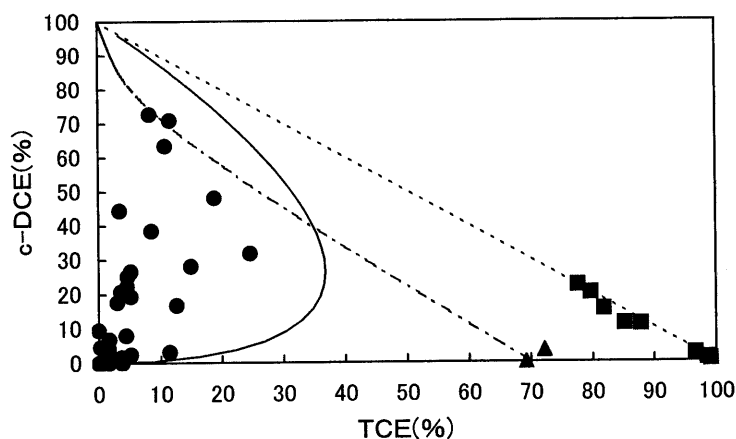


図7.1 TCE特性図

また、点(70,0)付近に分布しているデータ(▲)は2地点あった。これらはそれぞれTCE汚染およびPCEとTCEの混合汚染によるものと推察される³⁾。さらに、 $r=1$ の理論曲線よりもY(c-DCE)軸寄りに分布しているデータ(●)は37地点あり、そのほとんどの地点では速度定数の比が $r=2\sim 50$ の範囲にあった²⁾。これらのうち、3つのデータは二点鎖線近くに分布しているが、汚染井戸周辺の状況等を調べたところ、3地点ともPCE汚染と判断された。したがって、PCE汚染は37地点、TCE汚染は8地点、そしてPCEとTCEの混合汚染は2地点となった。以下、それぞれの汚染形態別に汚染状況を調べた。

(2) PCEの汚染状況

各地点における総汚染度と分解度についてみると(図7.2)、総汚染度も分解度もそれぞれ広い範囲の値をとり、それらに一定の関係は認められなかった。また、分解度については、多くの地点で10%以下の値をとり、分解度が50%以上の値を示した地点は3ヵ所だけであった。一方、同じ汚染地域内にある地点間、例えばSt.1~St.6(M地区)やSt.18~St.21(T地区)などでは、総汚染度は異なっても、分解度は相互に比較的近い数値を示した。同じ汚染地域内においては、分解細菌の種類や地下水の成分組成などPCE分解のための環境条件が類似しているためと考えられる。

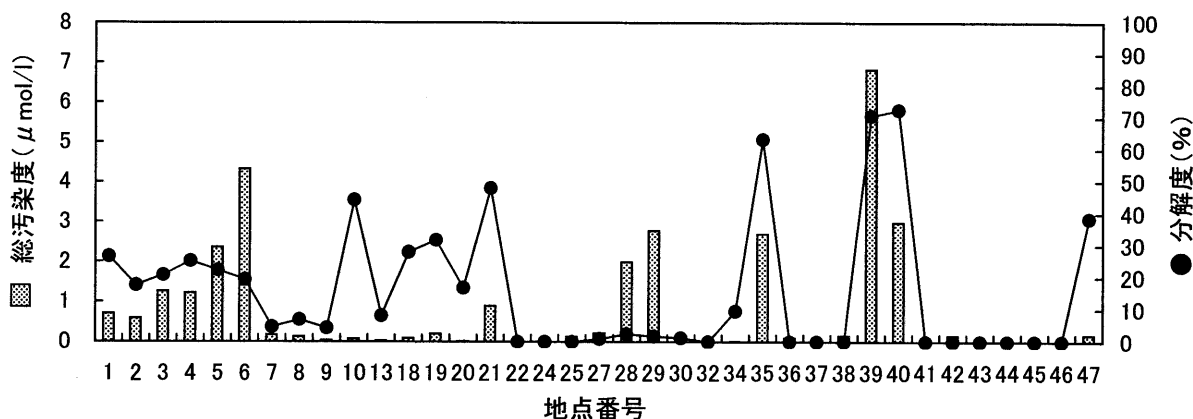


図7.2 PCE汚染地点における総汚染度と分解度

同じ汚染地域内の地点の一例として、例えばSt. 18~St. 21 (T地区) の4地点について、PCE分解反応モデルのパラメータおよび経時濃度変化を求めた。図7.3に、 $r = 2.7$ のモデルの経時濃度変化図を示す。なお、図中には、4地点のデータをプロットしてある。

PCE分解反応モデルのマロプログラム²⁾を用いて r 値等のパラメータを計算すると、T地区では $r = 2.7$ となり、その r 値に対応したTCEの最大濃度は20.7%、その濃度を示す相対経過時間 t は1.17となった。この地区の r 値は、PCE汚染の37地点のなかでも小さいほうに属していることから、TCEの最大濃度が比較的高い経時濃度変化パターンとなっている。T地区の4地点の相対経過時間は0.69~2.20の範囲にあり、分解段階の特徴として、それらはTCEが最大濃度を示す時間(1.17)の前後に2地点ずつ位置していた。

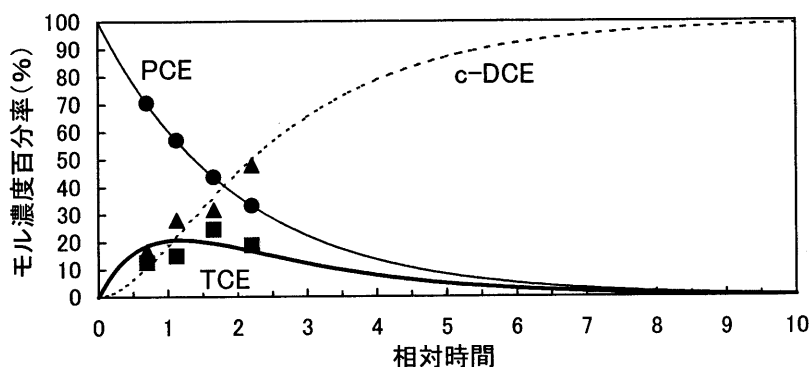


図7.3 $r = 2.7$ のPCE分解反応モデルの経時濃度変化

次に、経年変化については、PCE汚染37地点のうち24地点を対象に1988年、1991年および1996年の3カ年のデータを比較検討した。図7.4に24地点における総汚染度と分解度の経年変化を示す。

総汚染度は、St. 35やSt. 39などの地点を除き、ほとんどの地点で経年的に低下した。新たな汚染が無くなり、清浄な地下水による希釈作用が加わったことなどが影響したためと考えられる。逆に、総汚染度が上昇した地点では、新たな人為的汚染や高濃度な汚染地下水の移動の影響があったと推察される。総汚染度の平均値を用いて経年変化を比較すると、1988年の $3.11 \mu\text{mol/l}$ から1996年には $1.04 \mu\text{mol/l}$ となり、この約9年間に約 $1/3$ に低下した。このように多くの場合に総汚染度は低下傾向を示すが、地点によっては総汚染度が上昇する場合があることから、それらの地点については注意してみていく必要がある。

分解度については、一部の地点を除き、経年的に大きな変化は認められない。分解度が1988年から1991年あるいは1996年になると0%近い値を示す場合があるが、これは、汚染物質濃度が大きく低下し、なかでも分解生成物質の濃度が検出限界以下となったことに起因していると考えられる。また、St. 1~St. 6 (M地区) やSt. 18~St. 21 (T地区) などの同一汚染地域内の地点間では、分解度の変動幅は比較的小さかった。分解度の平均値から経年変化をみると、1991年の25.4%から1996年の28.2%に約3%程度上昇していた。

(3) TCEの汚染状況

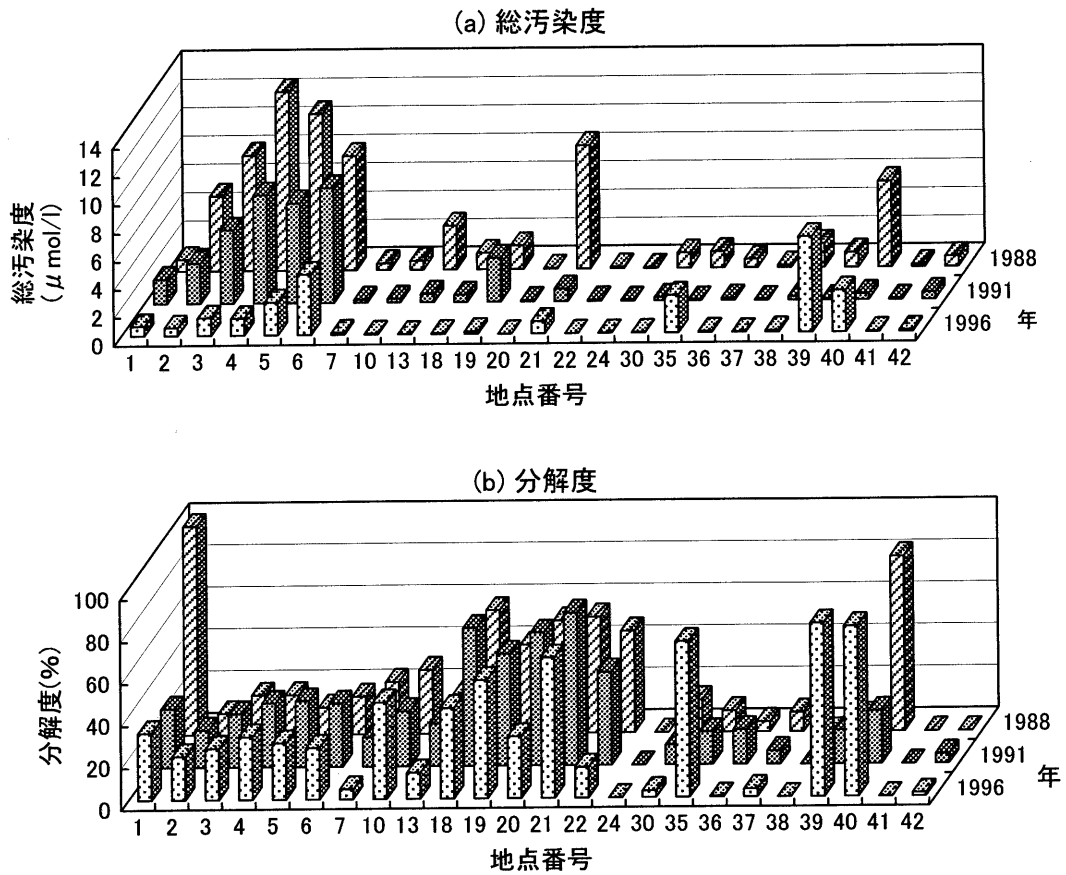


図7.4 PCE汚染24地点における総汚染度と分解度の経年変化

まず、TCE汚染の8地点の総汚染度と分解度について調べた(図7.5)。総汚染度は $0.04 \mu\text{mol/l}$ ~ $3.6 \mu\text{mol/l}$ の範囲にあった。また、分解度は 0.6% ~ 22.4% の範囲にあり、その平均値は 10.6% となった。総汚染度の大きい2地点は分解度も大きいですが、他地点の状況も考慮すると、必ずしもそのような比例関係は認められなかった。同じ汚染地域内にあるSt. 15~St. 17の3地点についてみると、St. 15とSt. 17の総汚染度はほぼ同じ値を示すが、分解度は前者のほうが後者やSt. 16よりも大きかった。このように、St. 15がSt. 16とSt. 17の2地点に比べて分解が進んでいる理由として、St. 15ではTCEが分解しやすい環境条件にあること、あるいは汚染源からより遠い位置にあることなどが挙げられる。

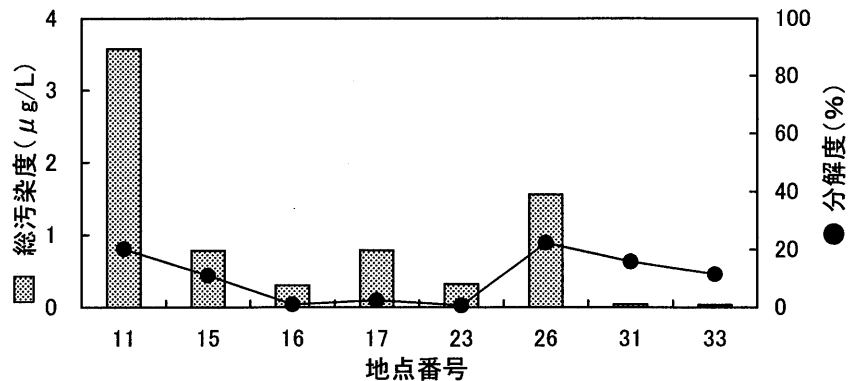


図7.5 TCE汚染地点における総汚染度と分解度

次に、経時濃度変化図を用いて考察した。図7.6にTCEモデルの経時濃度変化図を示す。8地点の相対経過時間は0.01~0.51の範囲にあり、その平均値は0.23であった。このように、いずれの地点も分解の初期段階にあった。

最後に、経年変化については、TCE汚染の6地点を対象に1988年、1991年および1996年の3カ年のデータを比較検討した。図7.7に6地点における総汚染度と分解度の経年変化を示す。総汚染度はほとんどの地点で経年的に低下傾向を示し、なかでもSt.26の低下速度が大きかった。平均値で比べてみると、1988年の $13.6 \mu\text{mol/l}$ から1996年の $1.2 \mu\text{mol/l}$ までこの9年間で1/10以下となった。分解度の経年変化については、地点によって変化の仕方が異なり、なかでもSt.17の1988年の値がかなり大きく特異的であった。このように地点毎あるいは汚染地域毎

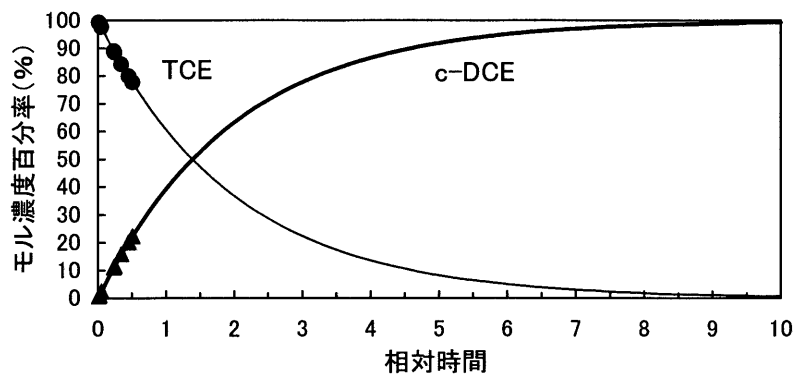


図7.6 TCE分解反応モデルの経時濃度変化

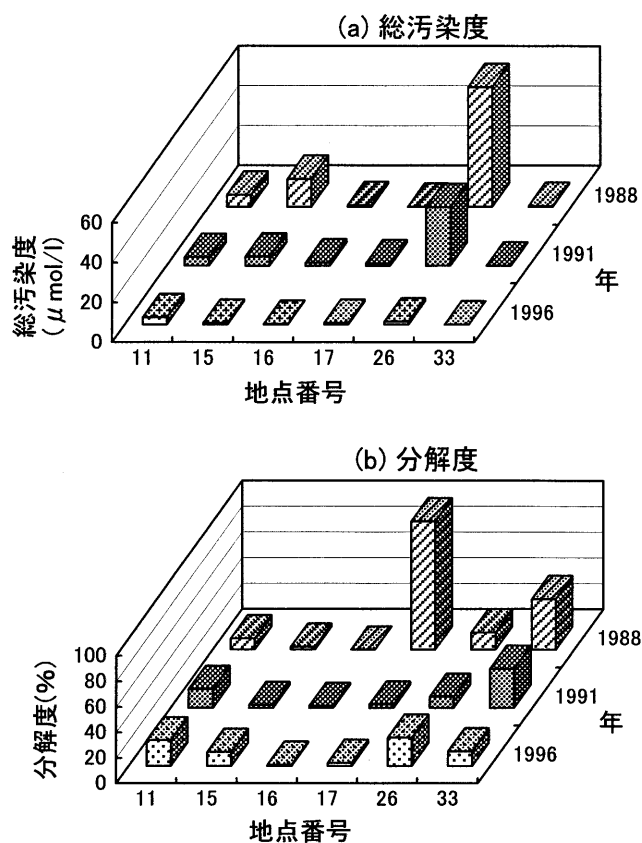


図7.7 TCE汚染6地点における総汚染度と分解度の経年変化

に調べていく必要があるが、1991年と1996年の平均値について比べてみると、それぞれ10.1%と11.4%となり、わずかに上昇傾向を示した。

(4) PCEとTCEの混合汚染の状況

PCEとTCEの混合汚染の2地点における総汚染度はそれぞれ $0.005 \mu\text{mol/l}$ 、 $0.44 \mu\text{mol/l}$ であり、濃度差が大きかった。一方、TC特性図(図7.1)によると、これら2つのデータは点(70,0)付近に分布していることから、2地点における汚染原因物質はほとんど未分解の状態あり、PCE:TCEの量比が3:7の混合汚染モデルで近似できる。先に述べたPCE汚染地点において、r値は2~50の範囲にあったことから、この混合汚染地点のr値を例えば $r=10$ とすると、PCE:TCEの量比が3:7の混合汚染モデルの経時濃度変化は図7.8のようになる。この図によると、時間の経過とともにTCEは大きく低下し、またc-DCEは大きく増加するが、PCEは緩やかに低下していくことがわかる。実際には、経年的な調査を継続するなどによりデータを蓄積し、それらを混合汚染モデルに当てはめてr値を推定すれば、実際に近い経時濃度変化図が得られよう。

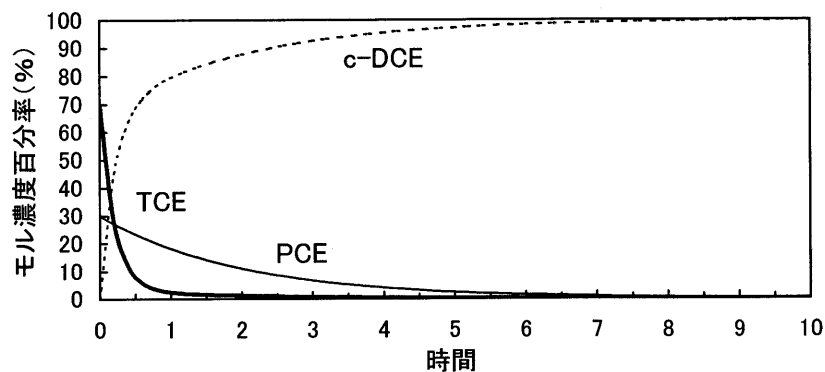


図7.8 PCEとTCE(3:7)の混合汚染モデルの経時濃度変化

7.3.2 TCAの汚染状況

調査対象の48地点のうち18地点がTCAによって汚染されていた。図7.9に、その18地点における総汚染度、分解度および生分解率を示す。総汚染度は $0.0005 \mu\text{mol/l}$ ~ $0.23 \mu\text{mol/l}$ の範囲にあった。18地点のうち8地点は総汚染度が $0.01 \mu\text{mol/l}$ 以下の値を示し、10地点は $0.01 \mu\text{mol/l}$ 以上の値を示した。前者の8地点のうち7地点では、分解度と生分解率とも0%

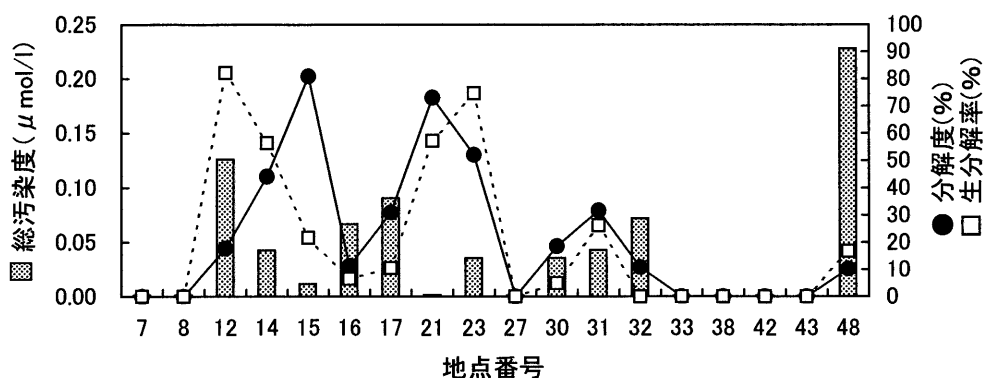


図7.9 TCA汚染18地点における総汚染度、分解度および生分解率

であった。この理由のひとつとして、それらの地点でも分解作用があり分解生成物質が存在している可能性があるが、それらは低濃度で検出濃度以下となったことが考えられる。

後者の10地点についてみると、分解度と生分解率はそれぞれ10.2%~81.0%、0%~82.1%の範囲にあり、また、それらの平均値は34.7%、32.4%であった。分解度が最大を示す地点はSt.15であるが、その総汚染度は逆に10地点のなかで最小の $0.012 \mu\text{mol/l}$ を示した。一方、分解度が最小値の10.2%を示したSt.48では、総汚染度は最大値 $0.23 \mu\text{mol/l}$ であった。このように総汚染度と分解度とは負の相関があると推察された。一方、生分解率については、図7.9から総汚染度や分解度との関係はわからなかった。

そこで、総汚染度が $0.01 \mu\text{mol/l}$ 以上の値を示した10地点について、総汚染度と分解度および生分解率の関係について調べた(図7.10)。まず、総汚染度と分解度についてみると、負の関係すなわち総汚染度が大きくなるにしたがい分解度は小さくなる傾向が認められ、相関係数は -0.59 であった。総汚染度の大きい地点はTCA汚染初期のあるいは汚染源に近い地点に該当し、比較的高濃度で分解も進んでいないのに対し、総汚染度の小さい地点は汚染されてから時間の経過したあるいは汚染源から離れた地点であるため、希釈作用を受けしかも分解も進んでいるためと考えられる。次に、分解生成物質のうち生物分解による生成物質の割合を示す生分解率についてみると、総汚染度が小さいほうで高まる傾向が認められるが、バラツキは大きく、相関係数は -0.02 であった。

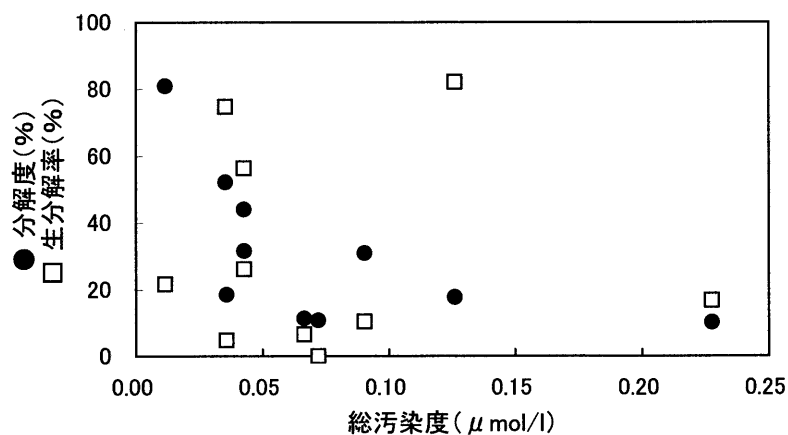


図7.10 総汚染度と分解度および生分解率の関係

一方、分解度と生分解率の関係をみると、類似した傾向がみられた。それらの関係を図7.11に示す。この関係も大きくばらついており、その相関係数も 0.3 とあまり高くはなかった。これは、TCAの分解が進んでいる地点でも、そこに生息する分解細菌の種類や栄養塩などの環境条件の違いによる影響を受けているためと推察される。また、総汚染度と分解度が大きくかつ生分解率が低い地点では、環境基準値がTCAに比べて厳しく設定されている11-DCEが比較的多く生成されている可能性が高いので、それらの濃度推移を注意してみていく必要がある。

最後に、TCAの経年変化については、1988年に11-DCAを測定していないことから、TCA汚染の18地点のうち1991年と1996年における6地点のデータの比較を行った(図7.12)。

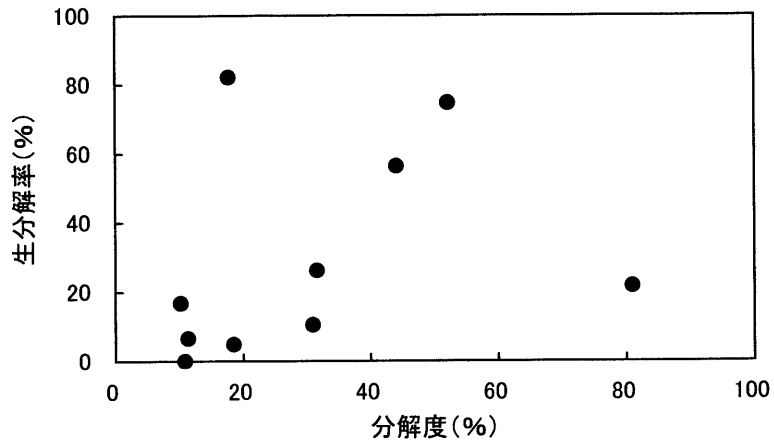


図7.11 分解度と生分解率の関係

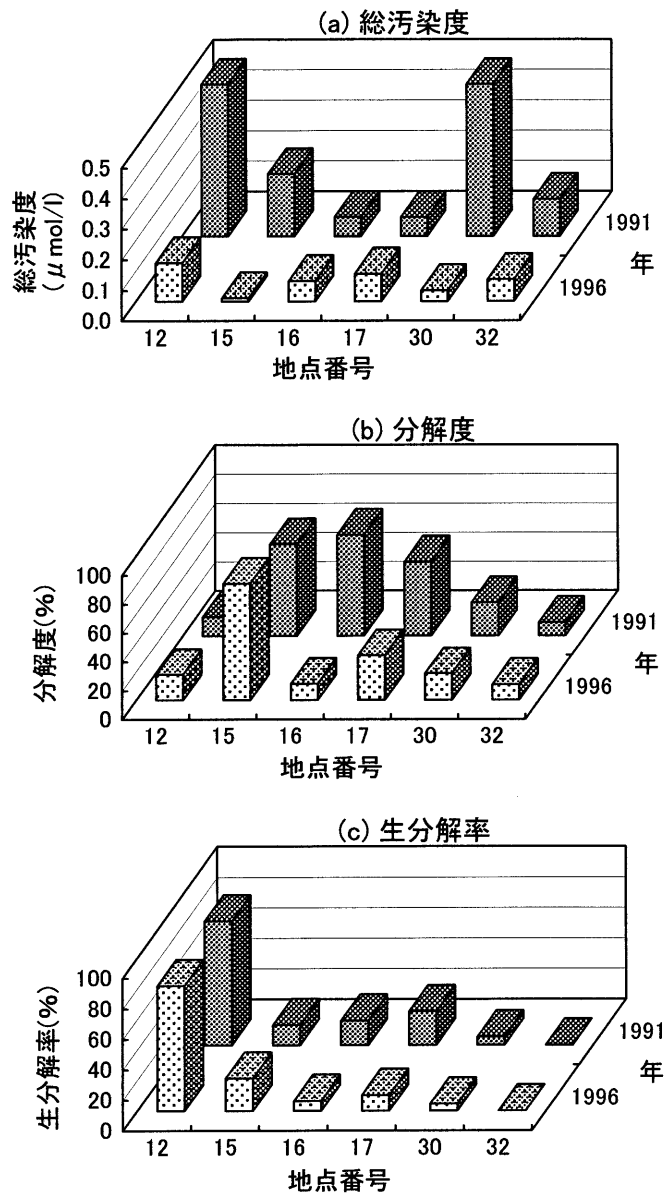


図7.12 TCA汚染6地点における総汚染度，分解度および生分解率の経年変化

総汚染度は、St. 16とSt. 17では経年的にやや上昇していたが、その他の地点では低下傾向を示した。総汚染度の平均値は1991年の $0.26 \mu\text{mol/l}$ から1996年の $0.07 \mu\text{mol/l}$ へ約1/4に低下した。分解度と生分解率はともにSt. 16とSt. 17では経年的に低下しているが、その他の地点ではほぼ横ばいであった。これら2地点で経年的に生物分解能力が低下する理由として、低生分解率の地下水の影響を受けやすいことあるいは生物分解を阻害する要因が存在することなどが考えられる。一方、1991年と1996年とも生分解率が最も高い値を示したSt. 12は、比較的安定して生分解が起こっている地点と考えられる。

7.3.3 F113の汚染状況

調査対象の48地点のうち、F 1 1 3によって汚染されていたのは11地点であった。図7.13に、F 1 1 3汚染地点における総汚染度と分解度を示す。

総汚染度は $0.0001 \mu\text{mol/l}$ ~ $0.39 \mu\text{mol/l}$ の範囲を示した。St. 40の分解度が最も大きく、その他の地点の分解度はSt. 40より一桁以上低く $0.04 \mu\text{mol/l}$ 以下であった。また、分解度は0%~8.4%と広い範囲を示し、その平均値は36.5%であった。TCA汚染にみられたような汚染原因物質と分解生成物質との負の相関はF 1 1 3汚染では認められなかった。

次に、経時濃度変化について調べた(図7.14)。相対経過時間は0.0から8.2までの値を取り、その平均値は1.5であった。相対経過時間が8.2のデータを除くと、多くのデータは平均値前後にあった。相対経過時間の1.5は、F 1 1 3とその分解生成物質であるF 1 2 3 aが等量と

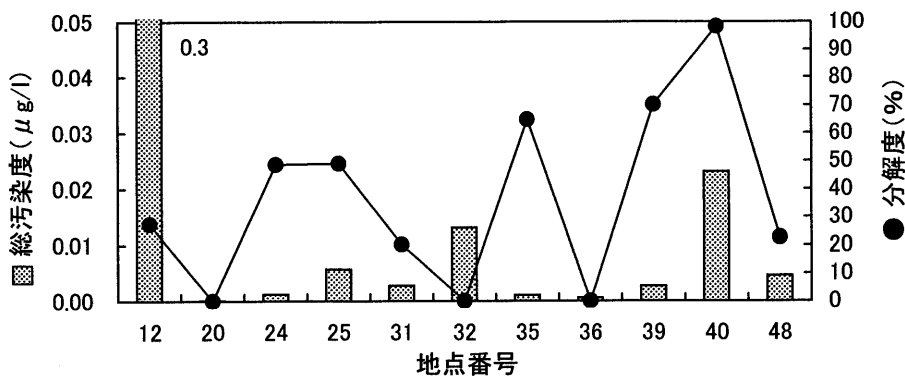


図7.13 F 1 1 3汚染11地点における総汚染度と分解度

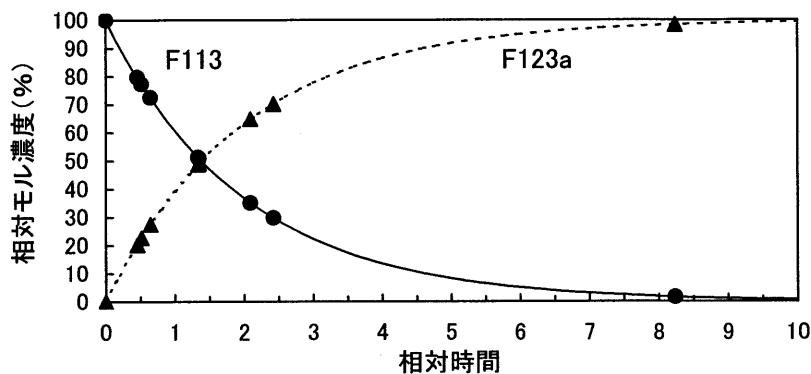


図7.14 F 1 1 3の分解反応モデルの経時濃度変化

なる時間であり、ほぼ半減期に相当した。一方、分解反応モデルの評価方法が同じであるTCE汚染において、平均的な相対経過時間は0.23であった。F113汚染における分解反応はTCE汚染の場合に比べて進んでいると推察される。なお、分解の最も進んでいる地点では、今後さらに分解が進んで新たな分解物質が生成される可能性もあることから、注意してみていく必要がある。

7.4 まとめ

市内の48地点における地下水調査結果に、分解反応モデルを用いた評価方法を適用し、汚染状況と分解状態の特徴および経年変化について考察した。結果は以下のとおりである。

- 1) TC特性図から、48地点は汚染原因物質がPCE、TCEおよびそれらの混合によるものに分けられ、各々37、8、2地点であった。
- 2) PCE汚染地点については、全体的な傾向として分解の初期段階にあり、分解度は10%以下の値を示した。同じ汚染地域内にある地点間では、総汚染度は異なっても分解度は比較的近い値を示した。分解速度定数の比 r はほとんどが2~50の範囲にあり、PCEの分解速度に比べてTCEのそれのほうが速かった。経年変化をみると、ほとんどの地点で総汚染度は低下するが、分解度の変化は明確には認められなかった。
- 3) TCE汚染地点については、分解の初期段階にあり、分解度は0.6%~22.4%の範囲にあった。経年変化については、総汚染度はほとんどの地点で低下し、また、分解度はわずかに上昇傾向を示した。
- 4) 混合汚染の2地点については、未分解あるいは分解初期の段階にあった。その経時濃度変化図から今後の濃度推移を推測することが可能であるが、そのためにはモニタリングを継続して行っていく必要がある。
- 5) TCA汚染18地点のうち10地点が $0.01 \mu\text{mol/l}$ 以上を示し、それらの地点においては、総汚染度と分解度は負の相関を示した。経年変化については、分解度と生分解率は横ばいあるいは低下傾向を示しており、地点によって分解状況が異なることが示唆された。
- 6) F113汚染11地点については、分解度は広い範囲の値を示し、平均的にはPCEやTCEの場合に比べてやや大きかった。相対経過時間は0.0から8.2の比較的広い範囲にあった。

文献

- 1) 本報告書、第4章.
- 2) 本報告書、第5章.
- 3) 本報告書、第6章.

第8章 PCE汚染地区における評価事例

第8章 PCE汚染地区における評価事例

8.1 はじめに

これまでに、地下水においてテトラクロロエチレン（PCE）は嫌氣的条件下で微生物によりトリクロロエチレン（TCE）を経て主としてcis-1,2-ジクロロエチレン（c-DCE）まで分解し、この分解反応は連続一次反応式でよく表現できること¹⁾、また、この分解反応モデルの理論から、化学量論的關係と速度論に関する法則が導かれ、それらの法則は、地下水における汚染物質の挙動を評価・解析するために応用できることを明らかにした^{2,3)}。

本章では、PCEが汚染原因物質と考えられる市内M地区の地下水汚染調査を行い、その調査結果にPCEの分解反応モデルを用いた地下水汚染の評価方法（第5章）を適用して、同地区における汚染源の位置の推定や分解特性などについて詳細に検討した。また、それらの経年変化についても考察した。

8.2 方法

8.2.1 調査時期および調査地区

市内M地区のSt. 1～St. 9の計9地点（図8.1）の井戸水を対象に季節調査と経年調査を実施した。季節調査は1989年の5月(May)、8月(Aug.)、11月(Nov.)および1990年の2月(Feb.)の計4回、経年調査は1988年、1989年、1991年、1996年および1997年の5カ年の夏季に行われた。

M地区は南斜面となっており、井戸は東西に走る道路より北側に存在している。井戸のほとんどは深さ数m前後の浅井戸だが、St. 2の水位は10m程度である。M地区内の井戸では、PCEのほか、その分解生成物質と考えられるTCEとc-DCEが検出されているが、汚染源の場所については明確にはわかっていない。

8.2.2 分析項目および分析方法

PCE、TCEおよびc-DCEについては、次の分析方法を用いて測定した。

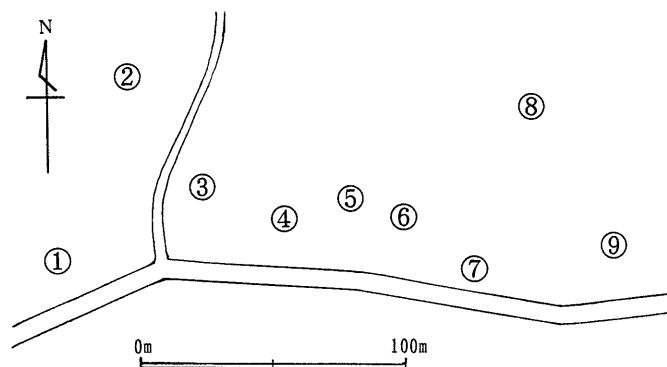


図8.1 調査地点

PCE, TCE : 溶媒抽出・ECD-GC法 (JIS-K0125)

c-DCE : ヘッドスペース・GC/MS法²⁾

また、季節調査では、地下水のイオン成分についても分析した。

陽イオン : 原子吸光法

陰イオン : イオンクロマトグラフ法

8.2.3 パラメータの算出

速度定数や相対経過時間等のパラメータの算出については、第5章第3節に示した表計算ソフトのExcel 2000-VBAのマクロプログラムを用いて行った。

8.3 結果と考察

まず、季節調査結果をもとに詳細な検討を行い、次いで経年調査結果から濃度や分解特性などの推移について考察した。

8.3.1 地下水の特性と汚染物質の存在状態

(1) イオン成分

地下水系の推定や地下水質の特徴の把握のために、イオン成分のグラフを用いる場合が多い。ここでは、 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- および SO_4^{2-} の各イオン成分の最大モル濃度を100%とした放射線状グラフを作成し、パターンを比較を行った。図8.2に各地点の季節毎の放射線状グラフを示す。

各地点の放射線状グラフのパターンは季節によって変化しているが、St.1とSt.9はいずれの季節とも明らかに他地点とは異なるパターンを示すことから、それぞれ他地点とは異なる水系に属しているものと思われる。同様に、St.2とSt.8についてもそれぞれ他地点とは少し異なる

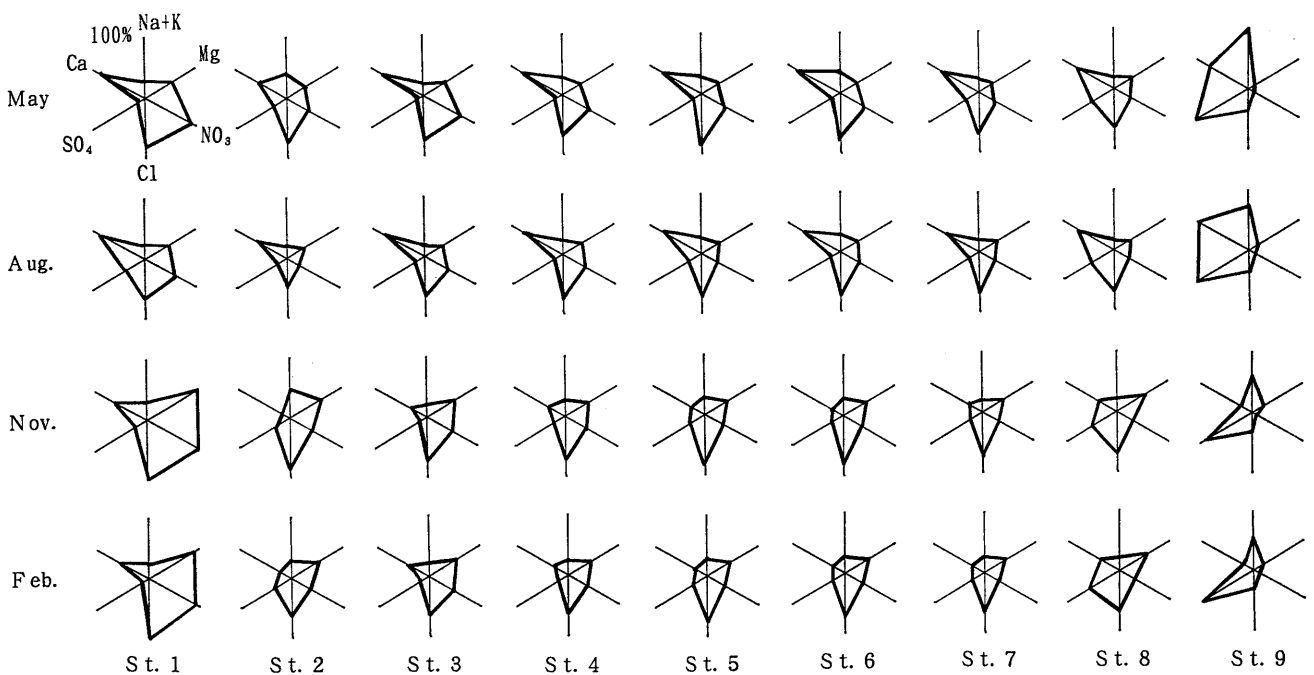


図8.2 地下水イオン成分の放射状グラフ

水系に属すると推察される。一方、St. 3～St. 7の5地点はいずれの季節でもほぼ同じパターンを示した。したがって、St. 3～St. 7は同じ水系に属しているものと考えられる。

(2) 総汚染度

各地点の汚染物質濃度を測定した結果、St. 1, St. 8およびSt. 9では不検出あるいはほとんど不検出で、PCEとTCEとc-DCEの3物質（以下、これら3物質を併せてPTCという）とも検出された地点はSt. 2からSt. 7までの計6地点であった。したがって、以後は、主としてこれらの6地点のデータを対象に解析を行った。なお、イオン成分の項で述べたように、これら6地点のうちSt. 2だけが他地点とは少し異なる水系に属している。図8.3に各地点における季節毎の総汚染度（PCEとTCEとc-DCEの濃度和；これ以降はPTC濃度和という）を示す。

総汚染度は他地点と水系の少し異なるSt. 2で最も低く1～4 $\mu\text{mol/l}$ の値を示し、地点番号が大きくなるにつれて高くなり、St. 6で10～15 $\mu\text{mol/l}$ と最も高い値を示した。しかし、St. 7の総汚染度はSt. 6より低くなった。これらのこととSt. 1, St. 8およびSt. 9では汚染物質が認められないことから、汚染源を通る地下水の流れはSt. 2とSt. 7を結ぶ線上にあると推察される。ただし、その線の南北側には調査地点がないので、地下水の南北の流れを把握できないが、地形が北に高く南に低いことを考えあわせると（図8.1）、汚染物質を含む地下水の流れはSt. 2からSt. 7へのベクトル方向より更に南側に向かっている可能性がある。

総汚染度を季節別にみると、St. 7を除く地点では総汚染度は8月に高く2月に低い傾向を示した。これまでの地下水汚染の機構解明調査によると、土壌に侵入した汚染物質は滞水層付近に溜まり、少しずつ地下水に溶け出して移動・拡散していくと考えられている。したがって、8月に総汚染度が高くなる理由として、降雨量の多い8月には地下水位の上昇に伴う汚染土壌からの新たな溶出があったことなどが考えられる。また、St. 7が他地点と異なる季節変動を示したのは、St. 7では井戸水を洗車に使用するなど地下水の使用形態が他地点と異なっていたためと考えられる。

(3) 分解度

図8.4に、各地点における季節毎の分解度（PTC濃度和に対するTCEとc-DCEの濃度

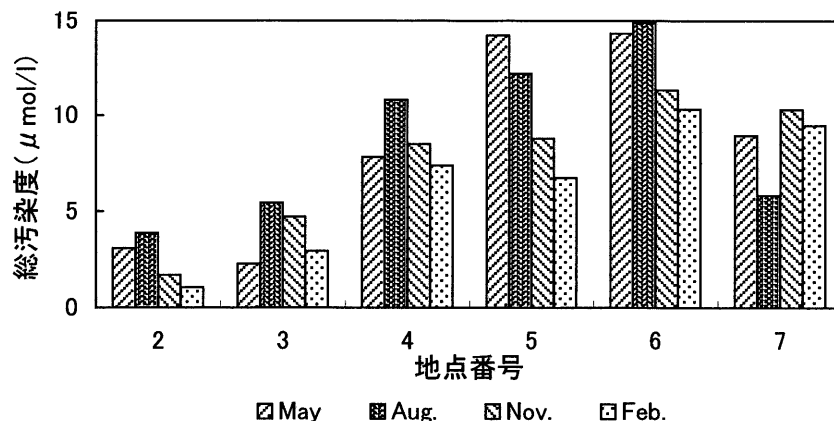


図8.3 各地点における季節毎の総汚染度

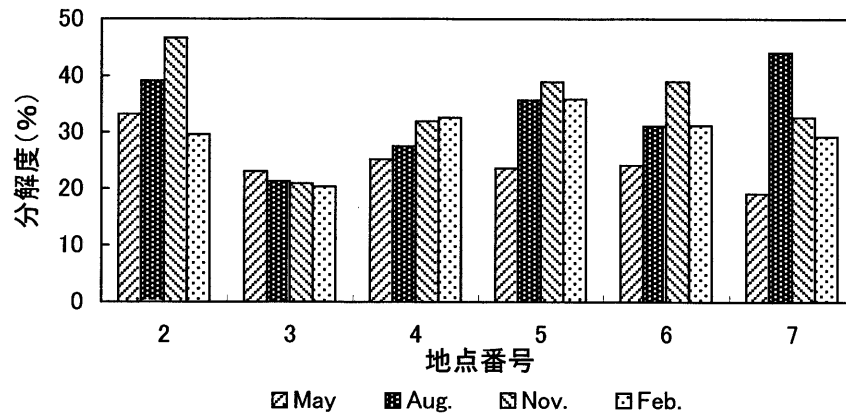


図8.4 各地点における季節毎の分解度

和の百分率)を示す。

分解度の最も低い地点はSt.3で、その値は13~21%の範囲にあった。分解度の最も高い地点はSt.2で、その値は30~46%の範囲にあった。その他の地点の分解度はおおよそ30%前後の値を示した。このように地点によって分解度が異なる理由として、2つの原因が考えられる。ひとつは、地点によって微生物の種類や存在量が異なるため微生物分解の程度が各地点で異なることであるが、このことを把握するのは困難である。もうひとつは、汚染源からの距離を反映していること、すなわち汚染源から遠い地点は汚染物質が地下水流によって汚染源から移動するのに要する時間分だけ分解作用を多く受けるため、汚染源からの距離に応じて、分解度は大きくなることが考えられる。したがって、分解度の最も低い値を示すSt.3が汚染源に最も近い位置にあると推察される。そして、汚染源から溶出した汚染物質を含む主要な地下水の流れは、St.4からSt.7の方向に行っているものと考えられる。また、St.4からSt.7までの分解度はあまり変わらないことから、これらの地点間では微生物による汚染物質の分解がほとんど進行していないと推察される。これらのことは、総汚染度の項で述べたことと一致する。一方、St.2の分解度はSt.3のそれより高い値を示した。この理由として、汚染源はSt.2とSt.3の間あるいはそこより北側に存在し、その汚染源から地下水の流れはSt.2の方向とSt.3の方向に分かれていることが考えられる。このことは、イオン成分の項で述べたように、汚染物質が検出されたSt.2~St.7の6地点のうち、St.2だけが他地点と少し異なる水系に属していることから支持される。

分解度の季節変動についてみると、8月と11月に分解度が大きくなる地点が多かった。これらの地点では、5月と2月より8月と11月の方がPCEの分解が進んでいたと推察され、その要因として分解速度に影響を及ぼす温度の変動などが考えられる。平均水温は、8月に17.3℃、11月に15.1℃、5月に14.7℃、そして2月に14.2℃であった。一方、St.4の分解度は他地点とは異なり単調な増加傾向を示したことから、St.4では季節的な要因とは別に分解が進んでいることが考えられる。

8.3.2 汚染物質の分解特性

ここでは、季節調査の結果に分解反応モデルを用いた評価方法を適用し、汚染物質の分解特性の季節変化について調べた。

(1) 速度定数の比

各地点における速度定数の比 r を把握するため、TCEとc-DCEの濃度百分率の関係（TC特性図）を調べた。図8.5に、季節毎の各地点のTC特性図および $r=25$ の理論曲線を示す。

5月の2つのデータを除くほとんどの測定値は、ほぼ $r=25$ の理論曲線付近に分布していた。このことは、季節が違ってまた地点が異なってもPCEからTCEへの分解速度(k_1)とTCEからc-DCEへの分解速度(k_2)が一定の比率で行われていることを意味している。この原因として、これらの地点では分解速度に関わる条件が類似していること、例えば同じ種類の分解細菌がほぼ同じ密度で存在していることなどが考えられるが、今後の検討課題である。

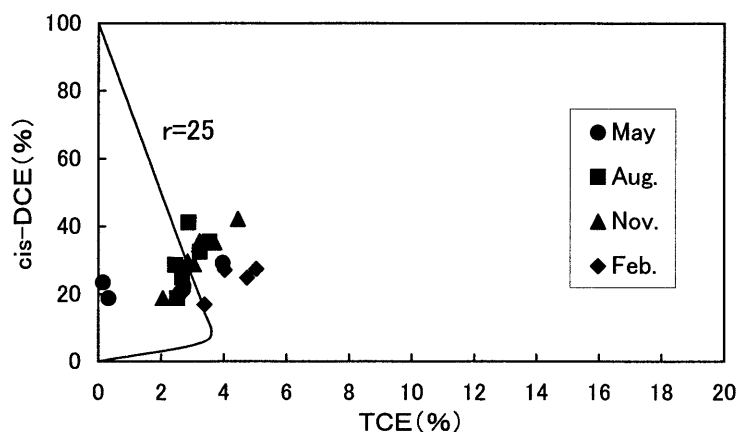


図8.5 季節別のTC特性図

(2) 速度定数と分解経過時間

St.2~St.7における速度定数の比 r はほぼ25であることがわかったが、季節によって r 値や各地点の分解経過時間はどのような値をとるのかを詳細に検討した。分解反応モデルの理論³⁾に従い、分解終了時間を10日間と仮定した条件下における、季節毎の代表的な速度定数 k_1 , k_2 および各地点の相対経過時間 t をマクロプログラムを用いて計算した。表8.1に、季節毎の速度定数、TCEの極大値、その極大値を示す時間、および各地点の相対経過時間を示す。

まず、速度定数 k_1 についてみると、5月に $k_1=21.8$ で最も大きく、その他の季節は $k_2=9.7$ ~12.3で比較的近い範囲にあった。5月に最も大きな値を示したのは、図8.5において5月の2つの測定値(St.5とSt.7)が $r=25$ の理論曲線より大きく左に偏っていたこと、すなわち r 値の大きい方に分布していたことが影響したと考えられる。このことは、総汚染度の項で述べたように、5月におけるSt.5とSt.7は地下水の使用形態などが他地点と異なっていたためと推察される。この2つのデータを除いて計算してみると、5月の速度定数は $k_2=12.4$ となり、そのほかの季節の値とほとんど変わらなくなった。したがって、速度定数の比 r は季節によって変わらず、それらの値は19~25の範囲にあるといえる。このことから、M地区ではPCEからTCEへの分解よりもTCEからc-DCEへの分解の方が19~25倍ほど速やかに進んでいたことがわかった。また、この値は市内T地区の調査結果⁴⁾の値($r=3.6$)より大きいことから、TCEの分解はT地区に比べM地区の方が相対的に5.3~6.9倍ほど速やかに行われていると推察される。

表8.1 季節毎の速度定数, 分散, TCEの最大値, 最大値を示す時間および各地点の経過時間

	May	Aug.	Nov.	Feb.	平均
k_1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
k_2	21.8 (12.4)	12.3	11.0	9.7	13.7 (11.4)
VAR.	26.1 (12.1)	5.0	14.7	10.2	
[TCE] _{max} (mol%)	2.1 (3.5)	3.5	3.9	4.4	3.5 (3.8)
[time] _{max}	0.2 (0.3)	0.3	0.3	0.3	0.3 (0.3)
	経過時間				
St. 2	0.8 (1.2)	1.0	1.3	0.7	1.0 (1.1)
St. 3	0.3 (0.4)	0.5	0.5	0.5	0.5 (0.5)
St. 4	0.6 (0.9)	0.6	0.8	0.8	0.7 (0.8)
St. 5	0.5	0.9	1.0	0.9	0.8
St. 6	0.6 (0.9)	0.7	1.0	0.8	0.8 (0.9)
St. 7	0.4	1.2	0.8	0.7	0.8

() 内の数値は, 5月のSt. 5とSt. 7の値を除いた数値

速度定数の比 r は他の報告^{5,6,7,8,9)}でも求められており, いずれの場合も $r > 1$ であることから多くの場合は地下水中でPCEの分解よりTCEの分解のほうが速く行われていることが示唆される。さらに多くの様々な環境条件の地点について r 値が求められれば, r 値のとり範囲に関して何らかの傾向が見いだされる可能性もある。

TCEの最大値およびその最大を示す時間については, 各季節とも大きな差はなく, それぞれ 3.5~4.4%および0.3日となった。この詳細な検討は次項で述べる。

(3) 経時濃度変化

表8.1から明らかなように, 速度定数 k_2 が小さくなるにしたがいTCEの最大値は大きくなるという性質を示すが, $r = 19 \sim 25$ の範囲では TCEの最大値やその値を示す時間はほとんど変わらない。図8.6に, 速度定数が $r = 20$ すなわち $k_1 = 0.5$, $k_2 = 10$ の場合の経時濃度変化図を示す。なお, 図中には, 各地点の相対経過時間の平均値をプロットしてある。

PCEは指数関数的に漸減し, 逆にc-DCEは指数関数的に漸増するが, この分解反応モデルにおいて特徴的な変化を示すTCEは全期間を通して低濃度のまま推移している。具体的には, TCEは相対経過時間が0.3の時に最大値4.4%に達したのち減少していく。したがって, これらの地点では, いつの時点でもTCEの濃度百分率は5%を超えることはないと推察される。この経時濃度変化図と各地点の分解経過時間(表8.1)を対比させると, いずれの地点も分解の初期段階にあるが, 各地点の分解経過時間は0.4日以上であることからTCEの最大値を示す時間を過ぎたステージにあるといえる。

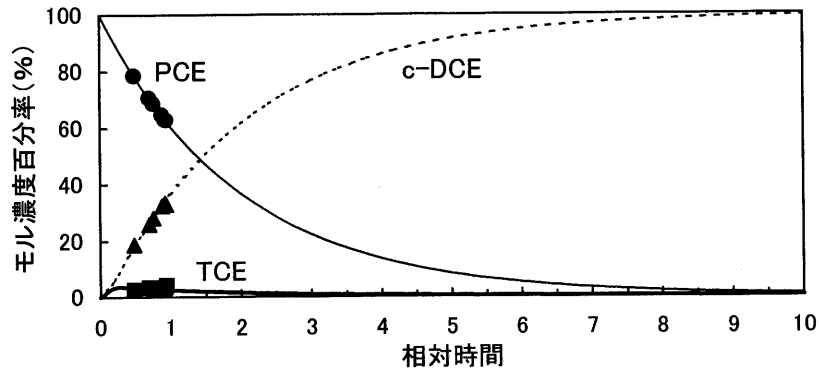


図8.6 $r=20$ ($k_1=0.5, k_2=10$)の分解反応モデルの経時濃度変化

もし、各地点において今後も同じ速度定数で分解が行われるとすると、図8.6からPCEやTCEはいずれも減少して0%に近づいていくが、TCEは低濃度のまま推移しPCEを上回ることはないこと、逆にc-DCEは増加して100%に近づいていくことが予測される。

8.3.3 汚染状況の経年変化

M地区のSt. 2~St. 7における1988年、1989年、1991年、1996年および1997年の5ヵ年の夏季の調査結果をもとに、汚染状況の経年変化について調べた。図8.7に総汚染度と分解度の経年変化を示す。

総汚染度の地点別の経年変化をみると、ほとんどの地点で総汚染度は経年的に減少していく傾向が認められた。しかし、St. 2では、1989年よりも1988年のほうが総汚染度は小さかった。これは、8.3.1で述べたように、水系はSt. 2と他の地点とで異なることが影響したと考えられる。

年毎の総汚染度をみると、1988年における最高値を示す地点はSt. 5であるが、1989年になるとそれはSt. 6に移動した。さらに、1991年には最高値はSt. 7まで移動し、それ以降St. 7が最高値を維持した。このように総汚染度は経年的に小さい地点番号から大きい地点番号に移動した。この理由として、先に述べたように、地下水流はSt. 3からSt. 7の方向へあることから、高濃度な汚染地下水がその方向に流れた結果であると考えられる。それに加えて、汚染源に近いSt. 3付近において新たな汚染物質の供給がなかったため、清浄な地下水による希釈作用を受け、全体的に総汚染度が低下していったと推察される。

分解度については(図8.7(b))、1988年に100%近い値を示したSt. 2を除くと、各調査年において分解度がSt. 3からSt. 7に向かって大きくなる傾向が認められた。経年的には、1988年が他の年に比べて全般的に低い分解度を示したが、1989年以降は分解度に大きな違いは認められなかった。

各調査年における総汚染度と分解度の平均値および分解反応モデルのパラメータと相対経過時間の平均値を求め、比較検討した(表8.2)。なお、表中の1988年における値はSt. 2を除いた値である。

総汚染度は、1988年の $9.05 \mu\text{mol}/\text{l}$ から1997年の $1.28 \mu\text{mol}/\text{l}$ まで、この10年間で約1/7に低下した。分解度は1988年を除き30%前後で推移しており、大きな変化は認められなかった。

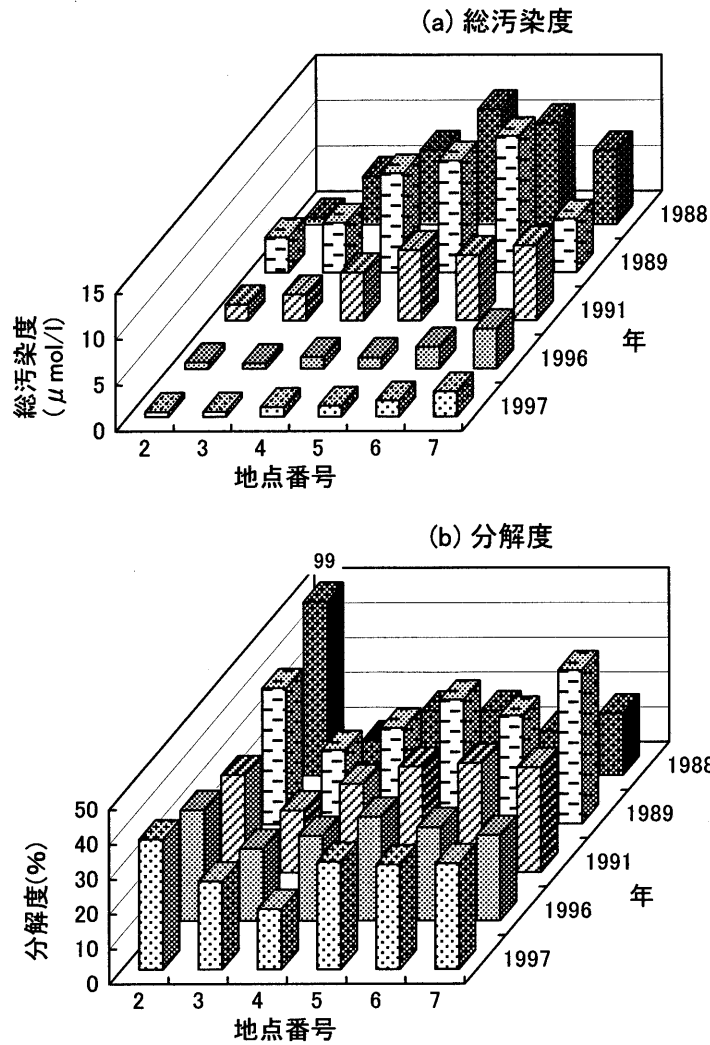


図8.7 総汚染度と分解度の経年変化

表8.2 PCE汚染の評価指標、各パラメータおよび相対経過時間の平均値の経年変化

測定年度	総汚染度 ($\mu\text{mol/l}$)	分解度 (%)	r 値	TCEmax (mol%)	[TCEmax] の相対時間	相対経過時間 の平均値
1988*	7.68	29.6	35.5	2.5	0.21	1.99
1989	8.85	33.1	24.7	3.5	0.27	0.82
1991	5.45	27.1	18.2	4.6	0.34	0.64
1996	1.74	26.4	17.8	4.7	0.34	0.61
1997	1.28	28.5	14.8	5.6	0.39	0.68

* : 1988年度はSt. 2を除いた数値を示した。

一方、分解反応モデルのパラメータについてみると、r 値は、1988年の35.5から1997年の14.8まで、この10年間で約1/2.4に低下した。このr 値の変化に対応して、TCEの最大値は2.5%から5.6%まで増加し、またTCEが最大値となる相対時間は0.21から0.39まで増加した。このようにr 値が小さくなるにしたがいTCEの最大値やその相対時間は増加するという性質を示すが、このr 値の範囲ではTCEの最大値やその値を示す時間はほとんど変わらなかった。経

時濃度変化図としては図8.6の場合と大きな違いはなく、TCEは低濃度のまま推移していくパターンをとる。

相対経過時間の平均値については、1988年が他の年に比べて半分程度の0.34を示したが、その年を除くと0.61から0.82の比較的狭い範囲にあった。また、各調査年とも相対経過時間の平均値はTCEの最大値を示す時間よりも少し分解の進んだ段階にあり、この10年間における分解状態に大きな変化は認められなかった。

8.4 まとめ

市内M地区のPCE汚染井戸の季節調査と経年調査を実施した結果に、PCEの分解反応モデルを用いた地下水汚染の評価方法を適用した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 総汚染度から、PCEとその分解生成物質を高濃度に含む地下水の位置について把握できた。分解度は、地点毎の分解程度の違いをよく表すとともに、分解度は汚染源からの距離に応じて大きくなると推察された。
- 2) 総汚染度と分解度を組み合わせることによって、汚染源の絞り込みや汚染地下水の流下方向の推定が可能であった。イオン成分の放射状グラフの特徴を調べれば、その推定をさらに確実なものにできた。
- 3) 速度定数の比 r は15~36の範囲にあった。このことから、PCEの分解よりTCEの分解の方がかなり速く行われており、TCEは低濃度のままで推移すると推察された。また、調査地点における相対経過時間はモデルがTCEの最大値を示す時間より少し進んだ段階にあった。
- 4) 今回の調査では、ほとんどの地点で速度定数の比 r が同じであった。この理由として、これらの地点では、分解速度に関わる因子や条件が類似していることが考えられる。
- 5) 各地点における経年変化を調べたところ、総汚染度はいずれの地点も経年的に減少していくが、空間的には地下水の流れ方向の地点で年々高まっていく傾向が認められた。分解度については経年的に大きな変化は認められなかった。

文献

- 1) 二宮勝幸, 酒井学 (1991) 揮発性有機塩素化合物による地下水汚染 (第2報) —テトラクロロエチレンの分解反応モデル—, 横浜市公害研究所報, 15, 151—156.
- 2) 二宮勝幸, 酒井学, 柏木宣久 (1992) テトラクロロエチレンの分解反応モデルを用いた地下水汚染解析方法, 水環境学会誌, 15, 822—827.
- 3) 二宮勝幸, 酒井学 (1993) 分解反応モデルによるテトラクロロエチレンおよびその分解物質の挙動解析, 水環境学会誌, 16, 742—746.
- 4) 二宮勝幸, 大場栄次, 酒井学, 若林信夫, 悪七由美子 (1994) 分解反応モデルを用いたテトラクロロエチレンによる汚染地下水の評価, 水環境学会誌, 17, 383—389.
- 5) 二宮勝幸, 大場栄次, 酒井学 (1992) 揮発性有機塩素化合物による地下水汚染 (第4報) —

- 分解反応モデルからみた地下水における汚染物質の挙動一，横浜市環境科学研究所報，16，111-117.
- 6) 市橋啓子，辻英高，磯村公郎，寺西清（1993）兵庫県下飲用井戸水中のトリクロロエチレン等による汚染状況，35，496-502.
 - 7) 小笹康人，森山秀樹，藤田一城，久保清（1993）揮発性有機塩素化合物による地下水汚染の実態(第2報)，熊本県衛生公害研究所報，23，28-31.
 - 8) 中牟田啓子，松原英隆，武田昭（1995）揮発性有機塩素化合物による汚染井戸モニタリング結果の解析，福岡市衛生試験所報，20，133-140.
 - 9) 石塚伸一，工藤健，大久保英樹（1996）分解反応モデルを用いた水中有機塩素化合物の挙動解析，青森県環境保健センター研究報告，25-32.

第9章 分解の進んでいるTCE汚染地下水

第9章 分解の進んでいるTCE汚染地下水

9.1 はじめに

テトラクロロエチレン（PCE）によって汚染された地下水では、PCEはトリクロロエチレン（TCE）を経て主としてcis-1,2-DCE（c-DCE）まで分解している場合が多いが^{1,2,3,4)}、ジクロロエチレン類よりもさらに塩素数の少ない化合物すなわち塩化ビニル（VC）やクロロエタン（CA）などまで分解するという実験結果^{5,6)}や、環境中においてもそれらの化合物を検出したという調査結果^{6,7)}などが報告されている。

このようにPCEの分解は、c-DCEまでで止まっている場合と、さらに分解してVCなどが生成される場合がある。分解の進行の程度が異なる理由として、地域によって分解細菌の種類や温度、栄養状態などの環境条件が違っていること、あるいは有機塩素系溶剤によって汚染されてからの時間が異なることなどが考えられる。すなわち、環境条件が分解に適していない場合や、実験期間が短いあるいは地下水が汚染されてから十分な時間を経過していない場合には、VCなどが生成されるまでに至らなかったと推察される。

そこで、本章では、TCEの分解が比較的進んでいる汚染井戸について分解特性を調べた。また、その分解の反応速度論についても考察した。

9.2 方法

TCEによって汚染された井戸Aおよび井戸Bの井戸水について、ヘッドスペース・GC/MS法によりTICを測定した。TICクロマトグラフ上に現れたピークについては、標準物質のマススペクトルと保持時間（R.T.）による同定を行い、さらにそれら化合物濃度をそれぞれの特定モニターイオンのマスクロマトグラム上のピーク面積から定量した。

【ガスクロマトグラフ条件】

充填剤：DB-1（膜厚1.5 μ m）

カラム：内径0.32mm，長さ30m

分離温度：40～110 $^{\circ}$ C

キャリアーガス：ヘリウム11ml/min

GC装置：HP5890

【マススペクトロメーター条件】

イオン化エネルギー：70eV

イオン化電流：100 μ A

測定質量範囲：m/z=50～500

モニター質量(m/z)：TCE=130，c-DCE=61，t-DCE=61，1,1-DCE=61，VC=62

MS分析装置：JMX303

9.3 結果と考察

9.3.1 井戸水中の分解生成物質

井戸Aおよび井戸Bとも、TCE, c-DCE, trans-1,2-ジクロロエチレン (t-DCE), 1,1-ジクロロエチレン (11-DCE) およびVCが検出され、また、井戸Bでは1,1-ジクロロエタン (11-DCA) も微量ながら検出された。11-DCA以外の物質はTCEの分解経路上に存在する物質であった。

11-DCAはTCEの嫌氣的分解経路には含まれないが、TCAの分解によって生成する⁸⁾ところが、井戸BではTCAは検出されていないことから、11-DCAが井戸Bで検出された原因として、そこに存在していたTCAのほとんどが11-DCAに分解した、あるいは11-DCAそのものが外部から何らかの方法で混入したことが考えられる。

今回調査したTCE汚染井戸では比較的高濃度のVCが検出された。この理由として、VCが検出された井戸水は通常の清浄な地下水に比べてやや赤く着色しており、鉄などの成分を多く含んでいると推察されることから、DCE類を分解する微生物が生存しやすい栄養条件にあることなどが挙げられる⁹⁾。また、TCEはPCEの一次分解物質であり、TCE汚染地下水はPCE汚染地下水よりも分解の1段階進んだ状態にあるので、TCE汚染地下水の方がPCE汚染地下水より早い時期にVCが生成されやすい状態にあることも影響している可能性がある。これらのことについては、さらに検討していく必要がある。

9.3.2 DCE異性体の構成比

井戸Aおよび井戸Bにおいて検出されたTCEおよびその分解生成物質の濃度を表9.1に示す。また、表中にはc-DCEの濃度を1000とした場合のDCE異性体の濃度比もあわせて示した。

これらDCE類のなかで、主要な異性体はc-DCEであり、それに比べt-DCEおよび11-DCEはかなり少なかった。また、c-DCE濃度を1000とした場合におけるt-DCEと11-DCEの濃度比率は各々5.7~7.0と3.0~7.0の範囲にあった。

以前に行ったPCE汚染地下水の実態調査結果^{1,2)}によると、c-DCEの1000モルに対してt-DCEは約5モルの割合で存在していることから、地下水の中ではDCEsの3異性体のなかでもc-DCEが微生物により選択的かつ優先的に生成されていることを明らかにした。今回の調査においても、t-DCEのc-DCEに対する構成比はほぼ同じであるので、井戸AおよびBの井戸水中では、PCE汚染井戸の場合と同様な微生物分解が行われているものと推察される。

表9.1 VCHsの濃度 ($\mu\text{g/l}$) と濃度比率

井戸名	TCE	c-DCE	t-DCE	11-DCE	VC
A	200	300	2.1	2.1	47
(濃度比率)		(1000)	(7.0)	(7.0)	
B	730	990	5.5	3	170
(濃度比率)		(1000)	(5.6)	(3.0)	

c-DCEに対する11-DCEの構成比については、t-DCEの構成比とほぼ同じ5前後の値を示し、先の調査結果の値0.4よりも1桁ほど高かった²⁾。今回のデータ数は2つと少ないので、PCE分解の場合よりもTCE分解の場合のほうが11-DCEの生成割合が高くなるとは言えない。なお、今回の調査対象はTCE以外の物質によっても汚染されている可能性の高い井戸であり、井戸BではTCAの生物分解由来と考えられる11-DCAも検出されたので、もう一方の非生物分解由来の11-DCEが生成され、その影響で11-DCE濃度がやや高まった可能性も否定できない。

一方、VC濃度は $47\mu\text{g/l}$ ～ $170\mu\text{g/l}$ の範囲にあり、市内における地下水汚染調査結果²⁾の最大濃度 $0.17\mu\text{g/l}$ よりも2～3桁も高かった。この2つの井戸では、DCE類からVCへの分解がかなり進んでいるものと思われる。また、VCからさらに分解を進める反応が阻害されるため、VCが高濃度に蓄積している可能性もある。VCは他の物質に比べて毒性が高いことから¹⁰⁾、今後も継続的なモニタリングを行い注意していく必要がある。

9.3.3 分解状態の評価

今回調査対象としたTCE汚染井戸では、TCEはc-DCEを経てVCまで分解している可能性が高いことがわかった。PCEの分解経路によると、VCはさらにエチレンそして二酸化炭素まで分解するが、今回の調査ではそれらの化合物まで分析対象としていないのでVC以後の分解については明らかではない。しかし、嫌気条件下における静的マイクロコスモスを用いた実験によると、VCは生分解しにくいこと¹¹⁾、また、酵素を用いたクロロエチレン類の分解実験によると、VCの一次分解速度はTCEやDCE類などに比べ遅いこと¹²⁾が指摘されている。そこで、井戸AおよびBにおいて、VCの分解速度がTCEやc-DCEの分解速度と比較して充分小さいと仮定すると、TCEの分解は次の連続一次反応で近似できる。ここで、 k_1 、 k_2 は速度定数である。



このTCEの分解反応モデルは、第5章で述べたPCEの分解反応モデルすなわちPCEからTCEを経てc-DCEまで分解するモデルの一段階進んだモデルである。したがって、 $\text{PCE} \rightarrow \text{TCE} \rightarrow \text{c-DCE}$ の分解反応を $\text{TCE} \rightarrow \text{c-DCE} \rightarrow \text{VC}$ に置き換えることによって、PCEの分解反応モデルを用いた評価方法を今回のTCE汚染井戸の調査結果にそのまま適用できる。この方法を用いて、TCEの分解特性を推察することを試みた。

表9.2に、10日間を分解終了時間と仮定した場合における速度定数 k_1 、 k_2 および相対経過時間 t を示す。また、図9.1には、井戸AおよびBにおけるTCE分解反応モデルの経時濃度変化を示す。

表9.2 井戸A、Bの速度定数と経過時間

井戸名	速度定数		経過時間 t
	k_1	k_2	
A	1.59	0.5	0.75
B	1.47	0.5	0.82

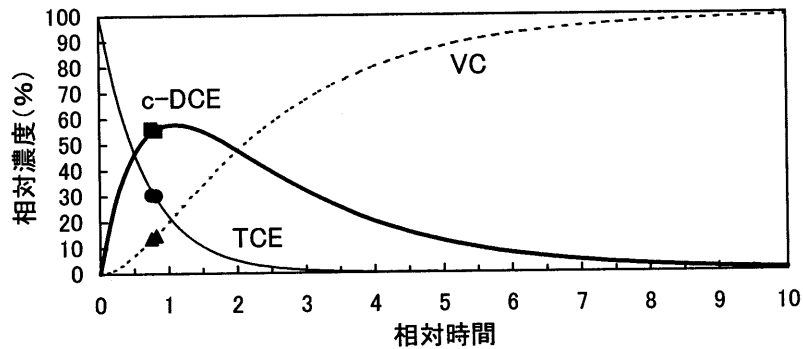


図9.1 井戸Aおよび井戸Bの経時濃度変化

まず、表9.2の速度定数についてみると、両井戸ともほとんど同じ値を示した。また、速度定数 k_1 の方が速度定数 k_2 よりも約3倍大きいことから、TCEからc-DCEへの分解の方がc-DCEからVCへの分解より約3倍大きい速度で行われていると推察される。分解経過時間 t は両井戸においてほぼ同じ0.8日程度であり、分解の初期段階に相当している。

次に、図9.1をみると、両井戸の速度定数はほとんど同じであることから推察されるように、両井戸ともほぼ同じ経時濃度変化パターンを示した。現在における両井戸のTCEの分解状態は、c-DCEが最大値を示す時間（井戸A： $t_{MAX}=1.06$ 日，MAX=59%，井戸B： $t_{MAX}=1.11$ 日，MAX=57%）より0.3日程度前の段階にあった。今後もこのモデルにしたがって分解が行われれば、TCEは大きく減少しまたVCは増加していくが、c-DCEは少し増加してから減少に転じると推察される。

9.4 まとめ

TCEによって汚染された2井の井戸水中の分解生成物質について調べた結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) TCEの分解生成物質として、DCE類とともにVCが比較的高濃度で認められた。DCE類の中では、c-DCEが最も多く存在することから、TCEは主としてc-DCEを経てVCまで分解していると考えられた。
- 2) ジクロロ化合物の構成割合は、c-DCE濃度の1,000モルに対してt-DCEと11-DCEは5モル前後の値を示した。このc-DCEに対するt-DCEの構成割合はPCE汚染井戸の調査結果とほぼ同じであった。
- 3) TCEからc-DCEを経てVCまでの分解反応を連続一次反応と仮定して解析したところ、これらの化合物は2井戸ともほぼ同じ分解挙動を示し、TCEの分解のほうがc-DCEの分解より約3倍速く行われていると推察された。

文献

- 1) 二宮勝幸，大場栄次，酒井学，山口敬義（1991）揮発性有機塩素化合物による地下水汚染（第1報）－汚染原因物質と分解生成物質の関係－，横浜市公害研究所報，15，143

- 2) 二宮勝幸, 悪七由美子, 島村雅英 (1998) 揮発性有機塩素化合物による地下水汚染 (第7報) - 地下水中における汚染物質の動態 -, 横浜市公害研究所報, **22**, 48-55.
- 3) 吉川サナエ, 林久緒, 山本順昭, 大島道孝, 横田覚 (1992) 川崎市における地下水中のトリクロロエチレン, ジクロロエチレン等の低沸点有機塩素化合物の調査結果, 水環境学会誌, **15**(10), 762-767.
- 4) 矢口久美子, 渡辺学, 平田一郎, 伊藤武, 濱田昭 (1991) 嫌気性土壌細菌によるテトラクロロエチレンの生分解に関する研究, **14**, 476-486.
- 5) Baek, N. H., Jaffe, P. R. and Shingal, N. (1990) Simulating the Degradation of TCE under Methanogenesis, *J. Environ. Sci. Health, Part A Environ. Sci. Eng.*, **25**(8), 987-1005.
- 6) Leschber, R., Mergler-Voelkl, R. and Nerger, M. (1990) Soil and Groundwater Contamination by low boiling Chlorinated hydrocarbons in Berlin, *J. Environ. Anal. Chem.*, **39**(2), 159-164.
- 7) Milde, G., Nerger, M. and Mergler, R. (1988) Biological Degradation of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Groundwater, *Wat. Sci. Tech.*, **20**(3), 67-73.
- 8) Vogel, T. M. and McCarty, P. L. (1987) Abiotic and Biotic Transformations of 1,1,1-Trichloroethane under Methanogenic Conditions, *Environ. Sci. Technol.*, **21**(12), 1208-1213.
- 9) 徳永隆司, 永淵義孝, 田上四郎, 世良暢之, 北森成治, 平田健正, 中杉修身 (1995) 地下水中におけるテトラクロロエチレンの塩化ビニル化の要因, 地下水・土壌汚染とその防止に関する研究集会第4回講演集, p355-358.
- 10) 中室克彦, 佐戸谷安好 (1995) 有機塩素化合物と浄化分解物の生体影響, 地下水・土壌汚染の現状と対策, p269-278, 環境技術研究協会, 大阪.
- 11) Barrio-Lage, G. A., Parsons, F. Z., Narbaitz, R. M., Lorenzo, P. A. and Archer, H. E. (1990) Enhanced Anaerobic Biodegradation of Vinyl Chloride in Groundwater, *Environ. Toxicol. Chem.*, (4), 403-415.
- 12) Gantzer, C. J. and Wackett, L. P. (1991) Reductive Dechlorination Catalyzed by Bacterial Transition-Metal Coenzymes, *Environ. Sci. Technol.*, **25**(4), 715-722.

第10章 今後の課題

第10章 今後の課題

環境庁が毎年全国レベルで実施している地下水質測定結果によると、有害物質のなかでもトリクロロエチレン（TCE）等の揮発性有機塩素化合物（VCHs）は基準超過率が高く、また、その状況の改善ははかばかしくない¹⁾。このような汚染地下水の浄化には多大な労力と費用がかかるため、多くの場合は汚染井戸から水道水使用への切り替えや自然浄化などに頼らざるをえなかった。しかし、1997年4月に水質汚濁防止法が改正され、汚染された地下水について人の健康の保護のために必要があるときは、「都道府県知事は、汚染原因者に対して地下水の水質浄化のため措置をとることを命じることができる」こととなった²⁾。そして、浄化のための技術も国や地方自治体などが実証調査として取り組み始めている^{3,4)}。

浄化対策を行う上でまず必要なことは、地中に存在する汚染源の位置や汚染物質の拡がり程度など汚染の状況を十分に把握しておくことである。また、地下水中には汚染原因物質が分解してより有害な物質に変化する場合もあることから⁵⁾、それら分解生成物質の存在状況や挙動などについても調べておく必要がある。

本報告書では、市内の地下水汚染状況調査から、有機塩素系溶剤は地下水中で分解してより塩素数の少ない物質に変換していくが、多くの場合は2塩素化合物まで分解し、それ以降の分解反応は進みにくいことを明らかにした。ここで重要なことは、分解物質のほうがその親物質よりも毒性が高い場合があることである。具体的には、1,1-ジクロロエチレン（1,1-DCE）の環境基準値はその親物質の1,1,1-トリクロロエタン（TCA）の基準値より50倍も厳しく設定されている。このようにTCA汚染地下水における分解物質の挙動に留意しながら今後も監視していく必要がある。

また、TCEの汚染地下水の一部については、ジクロロエチレン類（DCEs）がさらに分解して塩化ビニル（VC）まで分解する場合があった。PCE汚染地下水についても微量ながらVCが検出されていた。VCは環境基準項目に設定されていないが、PCEやTCEの分解経路における物質の中でも毒性が高いことから^{5,6)}、それらの汚染地下水についてはVCを含めて監視しておくべきである。

一方、それらの分解は近似的に一次反応式にしたがって行われおり、その分解反応モデルがもつ一般則や反応速度論を応用した地下水汚染の評価方法をまとめた。そして、実際にこの方法を市内の汚染地下水に適用したところ、汚染源の位置や汚染地下水の流向などを推定でき、また、地下水におけるVCHsの汚染状況や分解状態についての詳細な情報を得ることができた。そして、市内の汚染状況としては、全体的な傾向として汚染原因物質である有機塩素系溶剤の濃度は経年的に徐々に減少してきているが、それらの分解生成物質は横ばいかやや増加してきていることが明らかとなった。

そのような経年変化傾向が全国的にも認められるかどうかについて調べるため、第1章第2節で述べた環境庁の定期モニタリング全国調査結果を用いて検討した。この調査は、毎年

のVCHsの基準超過率について調べたものである。c-DCEはPCEおよびTCEの子物質であり、11-DCEは主としてTCAの子物質であるから、親物質の基準超過率に対する子物質の基準超過率の比率について経年変化を調べれば、親物質と子物質の相対的な存在量の変化をより明示的に表すことができると考えられる。

図10.1に、定期モニタリング全国調査結果から親物質の基準超過率に対する子物質の基準超過率の比についての経年変化を示す。11-DCE/TCA比は1993～1994年度に50%前後であったが、徐々に上昇し、1997～1998年度になると無限大となった。その比が無限大となったのは、TCAの基準超過率がゼロとなったためである。このように全国的にみてもTCAから11-DCEへの変換が進んでいるものと考えられる。また、c-DCE/TCE比とc-DCE/PCE比については、1996年度前後にやや横ばいとなっているものの、全体として上昇傾向を示している。したがって、TCAの場合と同様に、PCEやTCEからc-DCEへの変換が進んでいると言える。

これらのことから、排出規制の強化にともない有機塩素系溶剤による新たな地下浸透が減少したため、すでに地下水を汚染していた有機塩素系溶剤が希釈作用や分解作用を受けて濃度が低下してきているが、それらの分解物質であるDCEsは希釈作用を受けながらも新たに生成していると推察される。

一方、本報告書では、PCE汚染地下水においてPCEの分解よりもTCEの分解のほうがかなり速く行われていることも明らかとした。本市以外の他都市^{7,8,9,10)}においても、同様な調査結果が得られている。広域的な地下水汚染が環境庁の調査¹¹⁾により1982年に確認されてから既にかかなりの年月が経過していることから、地域によって分解条件は異なるものの、比較的多くの地域においても分解は進んでいると推察される。したがって、地下水汚染調査では、汚染原因物質だけではなく、その分解生成物質の測定も行い、それら汚染物質の汚染状況や分解特性について調べておくことが重要である。そうすることによって、汚染対策を実施するための貴重な資料が得られ、その後の処理効果をより正確に評価するためにも役立つと考える。また、高濃度に汚染された地下水は空間的に移動していく場合もあることから、時系列的な監視とともに空間的にも調査範囲を拡大して調べていく必要がある。

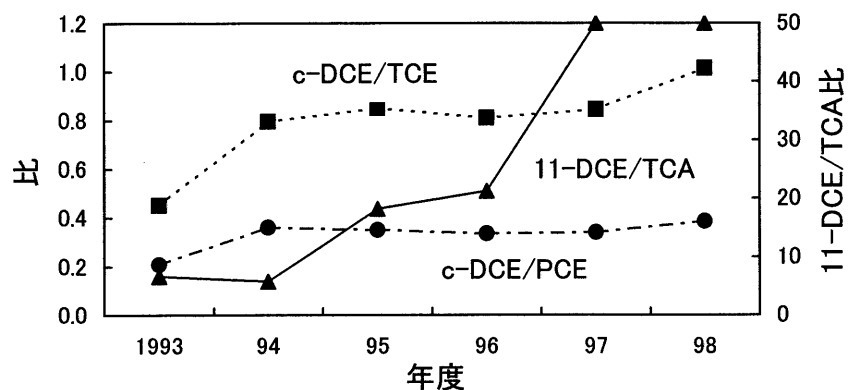


図10.1 定期モニタリング調査における子物質／親物質の比の経年変化

なお、ここで述べた地下水汚染の評価方法は、PCEの分解という1つの側面を濃度データだけを用いて考察したものである。分解に関する条件が整っていれば、ほぼ理論通りに解析できると考えられるが、実際の環境地下水では必ずしも理論通りに説明できるとは限らない。というのは、この分解反応モデルは密閉系の嫌気条件下での実験から得られたものであるのに対し、実際の地下水はある程度流動性をもち、また、その周辺はすべて嫌気性でかつ分解細菌が豊富に存在しているとは考えられないからである。したがって、分解反応モデルから得られた結果の解析に際しては、地下水の流動特性やその周辺の土壌における嫌気性の強弱など他の環境因子を考慮する必要がある。もちろん、この方法だけでなく土壌ガスモニタリング¹¹⁾やボーリング調査などの方法も適用し地下水の汚染状況を調べることによって、より正確にかつ詳細に地下水汚染を評価することが可能になるとと思われる。

文献

- 1) 環境庁水質保全局 (1999) 平成10年度地下水質測定結果について。
- 2) 油本幸夫 (1997) 汚染地下水に係る水質汚濁防止法の改正, 用水と廃水, 39(19), 909-914.
- 3) 中杉修身, 平田健正 (1997) 土壌・地下水汚染技術の実証調査, 第5回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 141-144.
- 4) 横浜市環境保全局 (1999) 揮発性有機塩素化合物による土壌・地下水汚染に関する浄化対策技術マニュアル.
- 5) 中室克彦, 佐戸谷安好 (1995) 有機塩素化合物と浄化分解物の生体影響, 地下水・土壌汚染の現状と対策, p269-278, 環境技術研究協会, 大阪.
- 6) 徳永隆司, 永淵義孝, 世良暢之, 田上四郎, 北森成治, 松籐康司, 花嶋正孝 (1997) 土壌, 地下水におけるテトラクロロエチレンの塩化ビニルおよびエチレン化, 廃棄物学会論文誌, 8(4), 121-128.
- 7) 市橋啓子, 辻英高, 磯村公郎, 寺西清 (1993) 兵庫県下飲用井戸水中のトリクロロエチレン等による汚染状況, 35, 496-502.
- 8) 小笹康人, 森山秀樹, 藤田一城, 久保清 (1993) 揮発性有機塩素化合物による地下水汚染の実態(第2報), 熊本県衛生公害研究所報, 23, 28-31.
- 9) 中牟田啓子, 松原英隆, 武田昭 (1995) 揮発性有機塩素化合物による汚染井戸モニタリング結果の解析, 福岡市衛生試験所報, 20, 133-140.
- 10) 石塚伸一, 工藤健, 大久保英樹 (1996) 分解反応モデルを用いた水中有機塩素化合物の挙動解析, 青森県環境保健センター研究報告, 25-32.
- 11) 吉岡昌徳, 山崎富夫, 奥野年秀, 平田健正, 中杉修身 (1992) 土壌ガスモニタリングを用いた揮発性有機塩素化合物による地下水汚染調査, 水環境学会誌, 15, 719-725.

地下水汚染に関する調査研究報告書
－分解反応モデルを用いた評価－

2000年3月

編集・発行 横浜市環境科学研究所
〒235-0012 横浜市磯子区滝頭 1-2-15
TEL. 045-752-7605
FAX. 045-752-2609
横浜市広報印刷物登録第 110785 号
種別・分類 A-GA 100
印刷 株式会社 イマジニア
〒235-0023 横浜市磯子区森 3-3-17
TEL. 045-755-1818
FAX. 045-755-1838

この報告書は古紙混入率 70% の再生紙を使用しています。