

9. トリクロロエチレン等実態点検調査結果について

山口慎一，前川 勉
白崎健一，磯松幸貞

I 緒 言

昭和57年度に環境庁が実施した地下水汚染調査¹⁾において，トリハロメタン，トリクロロエチレンなどの有機塩素化合物により地下水が汚染されていることがわかった。さらに58年度の追跡調査によっても，WHOのガイドライン²⁾を超えるような深刻な汚染事例が見い出されている。これに対処するため，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレン，1,1,1-トリクロロエタンの3物質について厚生省では59年2月，水道水における暫定水質基準，環境庁では59年8月，事業所排水における公共用水域および，地下浸透防止のための管理目種を定めている。そこで，環境庁においては，事業所排水および公共用水域での汚染実態を把握するため，全国的にトリクロロエチレン等汚染実態点検調査を実施することになった。本県においても，この業務委託を受けて県内の主要公共用水域および使用事業所の汚染実態を調査したので，当所で独自に追加した調査結果も含めて報告する。

II 調査方法

1. 調査時期 59年11月～60年2月
2. 調査地点 事業所 20ヶ所，公共用水域（常時監視地点）27地点
3. 分析方法

厚生省水道環境部長通知（59年2月，環水第15号）に準じておこない，公共用水域については，ヘッドスペース法，事業所排水については，溶媒抽出法を原則として用いた。

(1) 器具および試薬

（器具） 50 ml バイアルびん，50 ml 共せん付メスシリンダー，ガスシリンジ（P S シリンジ A-2 型），マイクロシリンジ（ハミルトン製），恒温水槽（東京理化製 T-80）

（試薬） 和光製メタノール（トリハロメタン用），和光製 n-ヘキサン（水質試験用）
和光製標準溶液

(2) ガスクロ分析条件

（機器） 島津製 GC-7 A

柳本製 G 3800

（カラム） 10% シリコン DC

-550，クロモゾルブ W

（80-100 メッシュ） 3 m

温度 - 80 度

（検出器） ECD，温度 200 度

（キャリアガス） 窒素 40 ml/min

（チャート） 5 mm/min

（注入量） 液体 - 5 μ l

ガス - 25 μ l or 200 μ l

表-1 使用状況の調査結果

業種	調査工場数	使用工場数と使用量 (t/年)		
		トリクロロエタン	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン
眼鏡	17	14 (0.05 ~ 6)	3 (0.06 ~ 2.6)	0 (-)
機械	7	5 (0.86 ~ 5.5)	3 (0.14 ~ 8.2)	1 (1.49)
繊維	9	9 (0.2 ~ 4.4)	2 (3 ~ 18)	0 (-)
クリーニング	2	1 (1.5)	0 (-)	2 (3.6)
メッキ	2	2 (1.4 ~ 3)	1 (1.2)	1 (0.3)
その他	3	2 (0.5)	1 (0.01)	0 (-)
計	40	33 (0.05 ~ 5.5)	10 (0.06 ~ 18)	4 (0.3 ~ 14.9)

(注) 年間使用量 (最小～最大)

Ⅲ 結果と考察

1. 使用状況の調査結果

使用が予想される40事業所について生活環境部環境保全課が調査した結果に基づいて表-1のように、とりまとめた。業種、事業所の規模などにより使用量に差はあるが、トリクロロエタン0.05～55^ト/年、トリクロロエチレン0.01～18^ト/年、テトラクロロエチレン0.3～149^ト/年である。機械、電気部品製造業ではトリクロロエチレン、クリーニング業ではテトラクロロエチレンが一部、使用されているが、大部分の事業所で比較的、毒性の低いトリクロロエタンを主に使用している。全国的な使用状況(図-1)³⁾を見ても、トリクロロエチレンの生産量は減少し、近年、トリクロロエタンの生産量が増加している。

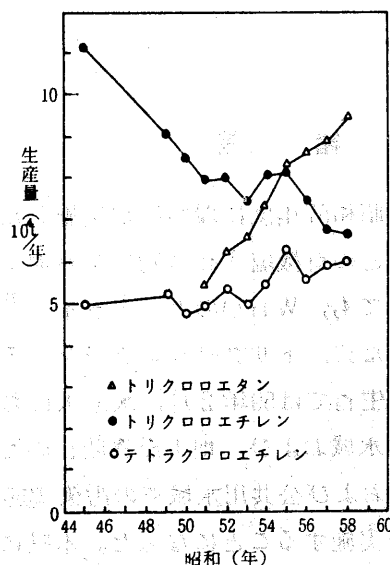


図-1 生産量の経年変化³⁾

2. 公共用水域における調査結果

公共用水域での汚染実態調査結果を表-2に示した。

トリクロロエタンND～
8.4 $\mu\text{g}/\text{l}$ (検出率51%),

トリクロロエチレンND

～8.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ (検出率44

%)、テトラクロロエチ

レンND～17 $\mu\text{g}/\text{l}$ (検

出率33%)である。57年

の河川の調査結果¹⁾と比

較してもほぼ同程度の汚

染レベルと考えられる。

底喰川の三郎丸橋におい

てテトラクロロエチレン

17 $\mu\text{g}/\text{l}$ と水道水の暫定

水質基準(10 $\mu\text{g}/\text{l}$)を

超えている。底喰川は、

事業所、家庭排水を処理

する下水処理場排水が流

量で約6割を占める都市

河川である。⁴⁾従って、

排出源としては、この下

水処理場あるいは上流の

クリーニング場などが考

えられるが、確定してい

ない。

表-2 公共用水域における調査結果

№	地点名	水域名	類型指定	トリクロロエタン($\mu\text{g}/\text{l}$)	トリクロロエチレン($\mu\text{g}/\text{l}$)	テトラクロロエチレン($\mu\text{g}/\text{l}$)
1	荒鹿	九頭竜川	A	0.4	ND	ND
2	布施田	〃	B	0.4	ND	ND
3	清水山	日野川	B	1.1	1.8	ND
4	水越	足羽川	B	0.4	0.5	ND
5	栄	竹田川	B	0.2	ND	0.2
6	木田小橋	荒川	D	1.1	1.9	0.4
7	末端	天王川	B	ND	1.5	ND
8	高見橋	吉野瀬川	C	ND	0.6	ND
9	出作橋	浅水川	D	8.4	4.8	0.7
10	三郎丸橋	底喰川	—	5.2	1.0	1.7
11	安沢橋	磯部川	—	1.2	ND	1.9
12	水門	八ヶ川	—	0.7	ND	0.8
13	京福線下の橋	馬渡川	—	1.2	1.2	0.5
14	狐池橋	狐川	—	6.0	0.8	1.3
15	種池橋	江端川	—	0.4	0.5	ND
16	浮橋	鞍谷川	—	0.6	8.1	ND
17	水門	御清水川	—	ND	2.9	4.6
18	三島橋	笙の川	A	ND	ND	ND
19	穴地蔵	井の口川	C	ND	ND	ND
20	和田	耳川	B	ND	ND	ND
21	西津	北川	A	ND	ND	ND
22	湯岡	南川	A	ND	ND	ND
23		北潟湖	B	ND	ND	ND
24	三方	三方湖	B	ND	ND	ND
25	水月	水月湖	B	ND	ND	ND
26	久々子	久々子湖	B	ND	ND	ND
27	日向	日向湖	A	ND	ND	ND
検出検体数(検出率%)				14(51)	12(44)	9(33)
57年の河川調査結果 ¹⁾				0.2～93 (24)	0.5～16 (39)	0.2～3.0 (36)

(トリクロロエタン、テトラクロロエチレン ND <0.2, トリクロロエチレン ND <0.5 $\mu\text{g}/\text{l}$)

3. 事業所における調査結果

事業所排水の調査結果を表-3に示した。
トリクロロエタンND~0.84mg/l, トリクロロエチレンND~12mg/l, テトラクロロエチレンND~0.34mg/lである。公共用水域の排出の抑制に関する管理目標(トリクロロエチレン0.3mg/l, テトラクロロエチレン0.1mg/l)を超える事業所は1事業所(メッキ業)のみである。

排出濃度は排水の処理状況などの条件により、異なるため使用量に対応していないが、トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンに比べてトリクロロエタンが検出される事業所が多くなっている。

4. 分析方法の比較

(1) 送付試料における比較

環境分析センターより送付された試料についてヘッドスペース法, 溶媒抽出法により分析した結果を表-4に示した。トリクロロエタン, トリクロロエチレンについては変動係数2~4%でヘッドスペース法と溶媒抽出法の精度に差があるとは言えないが, テトラクロロエチレンについてはF検定の結果, 危険率5%で分析精度に有意差が認められた。トリクロロエタン, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンのいずれについてもヘッドスペース法と溶媒抽出法では平均値に差が認められた。これについては, 溶媒抽出法の抽出率の低下が一因と思われる。すなわち, 抽出率の検討結果(トリクロロエタン, テトラクロロエチレン3

μg/l, トリクロロエチレン10 μg/lの合成サンプル)では, 抽出率がトリクロロエタン89%, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン93%である。

この送付試料について, 約半分の空気層がある状態で冷蔵庫保存, 24時間経過後, 分析したところ, 回収率がトリクロロエタン85%, トリクロロエチレン92%, テトラクロロエチレン87%となり, 揮散が認められた。従って, 冷蔵庫保存においても, すみやかに分析する必要がある。

(2) 実サンプルにおける比較

実際の河川水などのサンプルについてヘッドスペース法と溶媒抽出法を比較した。ヘッドスペース法(y)と溶媒抽出法(x)との相関係数と回帰式は次のとおりである。

表-3 事業所排水の調査結果

No.	業 種	トリクロロエタン(mg/l)	トリクロロエチレン(mg/l)	テトラクロロエチレン(mg/l)
1	眼 鏡	0.019	0.091	ND
2	"	ND	ND	ND
3	"	0.007	ND	ND
4	"	0.12	ND	ND
5	"	0.034	ND	ND
6	"	0.71	ND	ND
7	"	0.019	ND	ND
8	メ ツ キ	0.84	1.2	0.34
9	"	0.024	ND	ND
10	機 械	0.015	ND	ND
11	"	ND	ND	ND
12	"	0.39	ND	ND
13	"	ND	ND	ND
14	"	ND	ND	ND
15	"	ND	ND	ND
16	織 維	ND	ND	0.006
17	"	ND	ND	ND
18	ク リ ー ニ ン グ	0.008	ND	0.10
19	"	ND	ND	0.073
20	そ の 他	ND	ND	ND

(ND <0.005 mg/l)

表-4 送付試料における分析方法の比較

No.	トリクロロエタン(μg/l)		トリクロロエチレン(μg/l)		テトラクロロエチレン(μg/l)	
	抽出法	ヘッド法	抽出法	ヘッド法	抽出法	ヘッド法
1	2.0	2.4	10.1	11.5	2.2	2.4
2	2.0	2.3	10.4	11.3	2.2	2.3
3	1.9	2.5	10.1	12.2	2.1	2.5
4	2.0	2.3	10.3	11.1	2.1	2.1
5	2.1	2.5	10.6	11.9	2.2	2.4
平 均	2.00	2.40	10.3	11.6	2.16	2.34
標準偏差	0.070	0.10	0.21	0.45	0.055	0.15
変動係数(%)	3.5	4.2	2.1	3.9	2.5	6.5
抽出法 ヘッド法	83		89		92	

トリクロロエタン	$y = 1.3x - 0.1$	$(n = 16)$	$r = 0.98$
トリクロロエチレン	$y = 1.2x - 0.01$	$(n = 8)$	$r = 0.99$
テトラクロロエチレン	$y = 1.7x - 0.3$	$(n = 7)$	$r = 0.98$

いずれも良い相関が見られるが、前述の検討結果と同じくヘッドスペース法が溶媒抽出法より高くなる傾向が見られた。また、先の検討結果の場合と比較して、その差は、実サンプルの場合の方が大きい。これについては、実サンプルの場合、共存物などの影響が大きいと考えられるが、さらに例数を多くして検討の必要があると思われる。

IV 結 語

環境庁の委託を受けて事業所排水、公共用水域についてトリクロロエチレン等実態点検調査をおこなった。その結果、公共用水域ではトリクロロエタンND $\sim 8.4 \mu\text{g}/\ell$ 、トリクロロエチレンND $\sim 8.1 \mu\text{g}/\ell$ 、テトラクロロエチレンND $\sim 17 \mu\text{g}/\ell$ 、事業所排水ではトリクロロエタンND $\sim 0.84 \text{mg}/\ell$ 、トリクロロエチレンND $\sim 1.2 \text{mg}/\ell$ 、テトラクロロエチレンND $\sim 0.34 \text{mg}/\ell$ である。公共用水域については、テトラクロロエチレンが類型指定のない都市河川で水道水の暫定水質基準を超え、事業所排水については、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンが1事業所で公共用水域への排出抑制に関する管理目標を超えていた。以上のように、本県においてはトリクロロエチレンなどの有機塩素化合物による汚染は深刻な状態とは言えないが、1部で暫定指導基準を超えている事業所が見られるので、工程の改善、代替品への転換などの低減措置が望まれる。

参 考 文 献

- 1) 中杉修身：環境研究，**№52**，126（1984）
- 2) 吉本国春：PPM，**14**，（10），60（1983）
- 3) 浦野紘平：水質汚濁研究，**8**，（5），8（1985）