

湖山川における揮発性有機化合物の実態調査

盛永一美*・吉田 勲**・原田昌佳**

平成 13 年 6 月 11 日受付

*関東農政局埼玉東部土地改良建設事務所

**鳥取大学農学部生存環境科学講座

Experimental Research of Volatile Organic Compounds in the Koyama River

Kazumi Morinaga*, Isao Yoshida** and Masayoshi Harada**

*Saitama-Tobu Irrigation System Reorganization and Rehabilitation Project Office, Kanto Regional Agricultural Administration Bureau of the Ministry of Agriculture, Forestry and Fishery, Saitama 340-0205, Japan

**Department of Environmental Engineering, Faculty of Agriculture, Tottori University, Tottori 680-8553, Japan

Our life is exposed to the danger of chemicals. Volatile Organic Compounds (VOCs) are used for chemicals' materials. Many kinds of VOCs have been added to the water quality standard by the revision of Water Control Law. VOCs are generally volatile and incombustible. In this study, VOCs in water of Koyama River basin were examined by gas chromatography-mass spectrometry with a headspace sampler in order to elucidate the change of concentration. Koyama River basin is composed of Koyama Lake its 8 inflow rivers and Koyama River of the outflow river. We measured the concentrations of VOCs at 4 points in Koyama River. As a result, 14 kinds of VOCs were identified. Chloroform and Toluene were detected over Koyama River basin. But their concentrations were less than values fixed by water quality standard. Koyama River basin has been urbanized. We had better continue to monitor the water quality.

(Received 11 June 2001)

Key words: GC-MS Water, Quality Standard, VOCs

緒言

近年、先端技術の発達により、さまざまな化学物質が身近な河川や湖沼にまで排出されている。それに伴い、1993年に水質汚濁に関わる基準が改正され、揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds, 以下 VOCs と略す) の一部に環境基準や要監視項目が設定された。ここで、環境基準

は人の健康に関するもので、全ての公共用水域及び地下水に一律に適用される。一方、要監視項目は人の健康保護に関する物質であるが、水質環境基準とはせず、公共用水域等で引き続き知見の集積に努めるべきと判断されたものである。

VOCs は比較的揮発しやすい物質であるが、比重が水と比較して大きい物質は河川や湖沼、または土壌に排出され

ると粘性度が低くなり、この結果地下水汚染が深刻化する。

鳥取県内では自治体によって河川や湖沼の水質調査が行われている[2]。しかし調査が広範囲にわたるため、鳥取市や倉吉市などの市街地では1つの河川につき多地点で調査がなされているが、その他の河川では1, 2地点と少ない。湖山川流域は以前と比べて市街地化が進み、生活排水の増加が著しく、水質悪化が懸念される。そこで本研究では、湖山川流域を対象に平成11年9月から12月までVOCsの濃度変化の調査を行った。

VOCsの法的位置付け

VOCsは一般的に揮発性が高く、不燃性であり、油の溶解力が高いなどの性質を有する工業化学品である。IC基盤や電子部品の洗浄、金属部品の前処理洗浄、ドライクリーニング用の溶剤等の様々な用途に用いられ、化学合成原料として大量に使用されてきた。最近の事例では、電子部品製造工場や医薬品製造工場などから発ガン性物質として疑われるトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンが高濃度で検出されており、人の健康への影響が懸念されている。土壌中のVOCsは、その一部が土壌間隙中に滞留することで土壌汚染を起こす。また地下水面に到達したVOCsは、不透水層の直上に停滞して地下水に溶出し、その結果地下水汚染を引き起こす。

このようなVOCsの危険性を憂慮して法的な規制が設けられることとなった。第1表に関連する法的規制設定時期を示す。1993年に水道水の安全性を確保するため、VOCsが水質基準に監視項目として追加された。また公共用水域に関しても人の健康の保護に係る項目としてVOCsの11物質に環境基準値が設定された。さらに環境基準項目には指定しないが、わが国での生産量、使用状況等を勘案して水質の監視を行い、推移を把握する必要のある項目が選定され、要監視項目という枠組みが設けられた。要監視項目には6物質が指針値として追加された。第2表にその環境基準及び指針値を示す。1997年からはこの環境基準が地下水にも適用されるようになった。

第1表 VOCに関する法的規制設定時期

1989年	トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンにかかる規制基準設定
1993年	水質環境基準健康項目の拡充・強化(要監視項目の設定)
1994年	土壌環境基準の項目追加 排水基準及び地下水浸透規制にかか る有害物質の追加
1997年	地下水環境基準の設定

第2表 環境基準及び指針値

監視項目	基準値
ジクロロメタン	0.02
テトラクロロメタン	0.00
1,1-ジクロロエチレン	0.02
1,2-ジクロロエタン	0.00
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04
1,1,1-トリクロロエタン	1.00
トリクロロエチレン	0.03
1,3-ジクロロプロペン	0.00
ベンゼン	0.01
1,1,2-トリクロロエタン	0.01
テトラクロロエチレン	0.01
要監視項目	指針値
トランス-1,2-ジクロロエチレン	0.04
クロロホルム	0.06
1,2-ジクロロプロパン	0.06
1,4-ジクロロベンゼン	0.30
トルエン	0.60
キシレン	0.40

(単位: mg/l)

調査方法

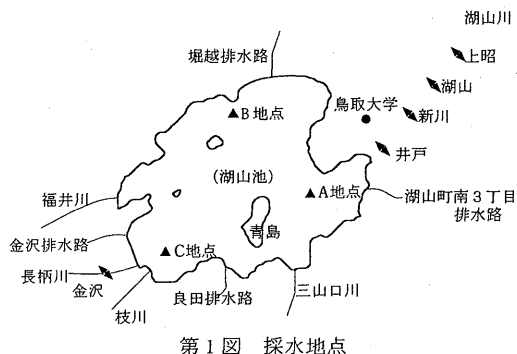
(1)採水地点及び採水期間

採水調査は第1図に示す計8地点で行った。長柄川では、池から南西方向に400mほど離れた金沢1地点で採水を行った。長柄川は湖山池に流入する河川の中で最大の流量を持つことから[1]、これを調査対象河川とした。湖山池内では、ヘドロが大量に堆積しているA地点、池の北岸(三津)の水深約6mと最も深いB地点、長柄川河口付近のC地点の計3地点とした。湖山池の水は、唯一の流出河川である湖山川から海域へと流出していく。湖山川では、河口にある水門近くの上昭、湖山街道上にある湖山、湖山から上流側へ500mほど離れた新川、さらにそれから400mほど池に近い井戸の計4地点で採水を行った。

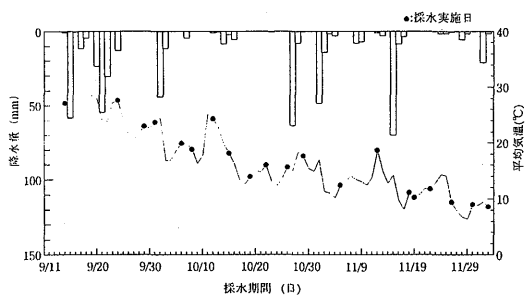
採水期間は1999年9月14日から12月3日までとし、原則として1週間に2度の採水を行った。採水期間中の気象条件を第2図に示す。9月と11月に降水量が50mmを超える日が数日あったが、それ以外は少雨であった。また、採水期間中の平均気温較差は約20℃であった。

(2)採水方法

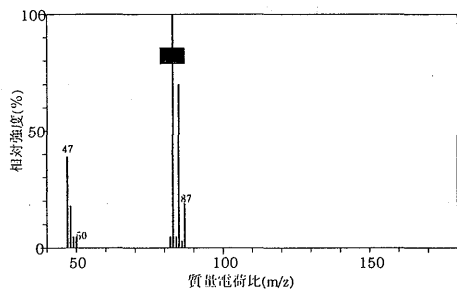
採水は1測定点につき水表面と最深部で行った。表面水は直接瓶を水中に入れて採取したが、それが不可能の場合には北原式B号中層採水器を用いた。最深部にはエクマンページ型採泥器を用いた。試料は100mlの褐色瓶に気泡が入らないように入れ、クーラーボックス内で一時的に冷蔵保管した。



第1図 採水地点



第2図 調査期間中の降水量と平均気温



第3図 クロロホルムのマススペクトル

(3)分析装置

VOCsの分析はヘッドスペースオートサンプラーを備えたガスクロマトグラフ質量分析装置にておこなった。

ヘッドスペースオートサンプラーは試料の入ったバイアル瓶を70℃程度で加熱することで試料中に含まれている有機溶剤を完全に気液平衡にし、キャリアガス（ヘリウムガスを使用）によって気相をカラムに導入する。試料はキャリアガスとともにガスクロマトグラフに導入され、カラム内を移動する。カラムには内部が中空構造であり、液層の保持体として不活性なシリカカラム内壁を用いたキャピラリーカラムを使った。試料中の成分は固定相と移動

第3表 分析条件

HS	装置：Tekmar7000 バイアル加熱温度：70℃ バイアル加熱時間：20min
GC	装置：SHIMAZU GC-17A カラム：Aquatic60m×0.25mm id (膜厚：1.0μm) カラム温度：40℃(4min)～200℃(5min) キャリアガス流量：1.0ml/min
MS	装置：日本電子オートマスSun イオン化電圧：70eV イオン化電流：400μA SCANレンジ：46～180amu SCANスピード：300msec イオン源温度：210℃ インターフェース温度：210℃ 検出器電圧：700V

相への分配比にしたがって出口に到達するまでに分離される。

質量分析装置では、ガスクロマトグラフで分離された試料分子をイオン化した後、そのイオンを質量電荷比に応じて分離し、イオン強度を測定する。横軸にイオンの質量電荷比、縦軸にイオンの相対強度をとり、両者の関係を棒グラフで表したものをマススペクトルという。VOCsの定性・定量には、既知化合物スペクトル中の数個の特徴的なイオン（基準ピーク、分子イオンピークなど）を用いる。一例として第3図にクロロホルムのマススペクトルを示す。また、第3表には分析で用いた条件を示す。

(4)定量方法

定量分析には、濃度の異なる5種類の標準液から作成した検量線を用いた。標準液の作成は次の通りである。飲料水中の揮発性有機化合物分析用標準液（東京化成工業製、各成分1mg/ml、内標準液は含まない）をメタノールで希釈し、100, 50, 20, 10, 2ppmを作成した。さらにこれらをマイクロシリンジで1μl分取し、蒸留水で10.0, 5.0, 2.0, 1.0, 0.2ppbに希釈したものを標準液として用いた。なお、これらの標準液は内標準液を含んでいないので、絶対検量線法を採用した。ところで、検出下限値は原則として基準の10%である。第2表において、テトラクロロメタンの2ppbが最小の基準値であることから、検出下限値を0.2ppbとした。検量線から算出した値が0.2以下の場合、その成分の濃度はゼロとして扱った。作成した検量線の相関係数が0.99以上であったとき、ガスクロマトグラフ質量分析装置が安定状態にあると判断し、試料の定量分析を行った。

(5)測定項目

測定項目は第2表に示した監視項目11物質と要監視項

目6物質である。ただし、1,3-ジクロロプロペンはトランス体とシス体という異性体構造を持つため、別々に検出される。また、キシレンもm-キシレン、o-キシレン、p-キシレンという3つの異性体を持つ。キシレンの場合、m、p-キシレンは同時に検出されるが、o-キシレンは別に検出される。これらについては、別々に検出された値の合計を用いて考察した。

結果と考察

定量分析を行った結果、19物質のうち12物質が検出されたが、すべて環境基準値と指針値以下であった。また、物質によっては検出される回数もまれであった。第4表に各採水地点における各物質の検出率を示す。ここで検出率=検出回数/測定回数である。各採水地点で表面水と最深部の水を測定したが、そのいずれかで検出されれば1回として検出回数をカウントした。また両方で検出された場合は2回ではなく1回としてカウントした。ただし測定回数は採水地点により多少異なっている。ところで、本調査流域は、流入源となる長柄川、その水を貯留する湖山池、海城へと流出する湖山川の3つに大きく分類される。8つの採水地点をこれら3つに分類し、同様に検出率を求めた。クロロホルムとトルエンについては流域全体にわたって検出されていることが分かる。

第5表に水に対する溶解度と大気ヘンリー則定数を示す。クロロホルムは溶解度が他の物質と比較して非常に高く、また大気ヘンリー則定数の値が小さいことから、水に溶けやすく大気に逃げにくい性質を有しているといえる。クロロホルムの検出率が高い一つの要因としてこのような物性が挙げられる。

これら2物質に関して第4図と第5図に採水地点別の濃度経日変化を示す。

以下では長柄川、湖山池、湖山川のそれぞれについて考察する。まず長柄川の金沢に着目する。金沢では検出された物質は4つと少なく、いずれも検出率が低い。この中でクロロホルムが他の物質と比較して高い検出率を示しているが、第4図で他の採水地点と比べると経日変化の較差も小さく検出回数も少ない。また表面水と最深部の水との濃度差はほとんどなく、これは長柄川の水深が1~2mと非常に浅いためと推測される。

次に湖山池内3地点に着目する。3地点いずれも高い検出率を示した物質はなかった。B地点ではA、C地点と比較して検出率が低い、これは近隣に大きな排水路がないためと考えられる。クロロホルムは第4図で11月5日に検出されているが、3地点の濃度差ほとんどなく、また表面水と最深部の水との濃度差もほとんど見られなかった。

第4表において湖山川の4地点に着目すると、クロロホルムやトルエンの検出率が非常に高い。また表面水と最深

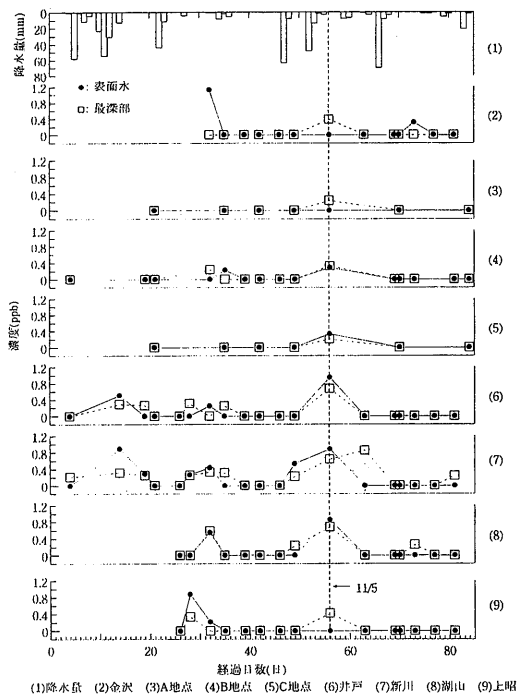
第4表 検出物質と検出率

	流入		貯留			流出				
	金沢	A地点 B地点 C地点	A地点	B地点	C地点	井戸,新川, 湖山,上昭	井戸	湖山	新川	上昭
ジクロロメタン	7.7	6.7	14.3	0.0	14.3	5.2	0.0	0.0	6.7	6.7
クロロホルム	23.0	20.0	14.3	20.0	14.3	57.9	31.6	52.6	26.7	20.0
1,2-ジクロロエタン	7.7	0.0	0.0	0.0	0.0	5.3	0.0	0.0	6.7	0.0
ベンゼン	0.0	13.3	14.3	0.0	14.3	15.8	15.8	10.5	13.3	0.0
トリクロロエチレン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.3	5.3	0.0	0.0	0.0
1,2-ジクロロプロパン	0.0	6.7	0.0	6.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1,3-ジクロロプロペン	0.0	13.3	6.7	14.3	0.0	10.5	0.0	5.3	0.0	0.0
トルエン	0.0	13.3	14.3	0.0	13.3	57.9	31.6	42.1	53.3	20.0
1,1,2-トリクロロエタン	7.7	20.0	14.3	6.7	28.6	10.5	5.3	5.3	0.0	0.0
キシレン	0.0	20.0	13.3	14.3	14.3	31.6	26.3	15.8	26.7	6.7

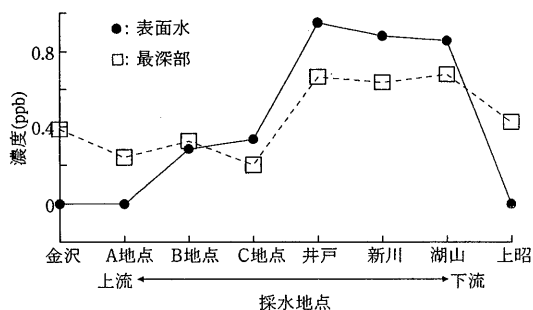
単位：%

第5表 物性特性

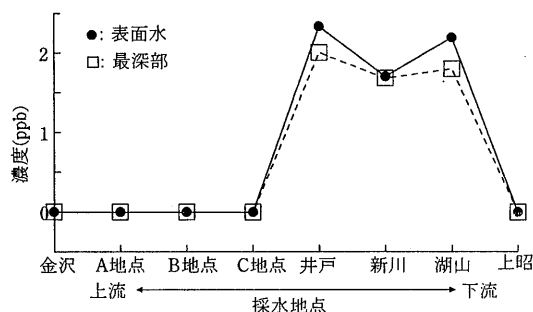
	水に対する溶解度	大気ヘンリー則定数
	(mg/L)	(atm·m ³ /mole)
クロロホルム	7950	0.00367
トルエン	526	0.00664
ベンゼン	1790	0.00555
m-キシレン	161	0.00718
p-キシレン	162	0.0069
o-キシレン	178	0.00518



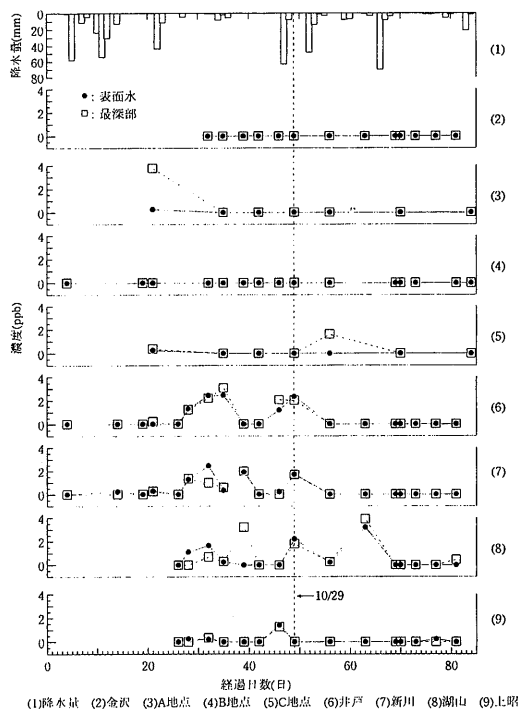
第4図 クロロホルムの採水地点別経日変化



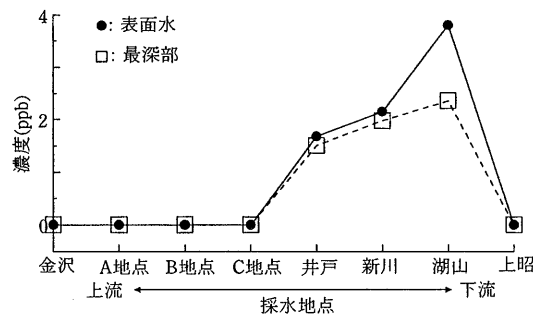
第6図 クロロホルムの濃度推移(11/5)



第7図 トルエンの濃度推移(10/29)

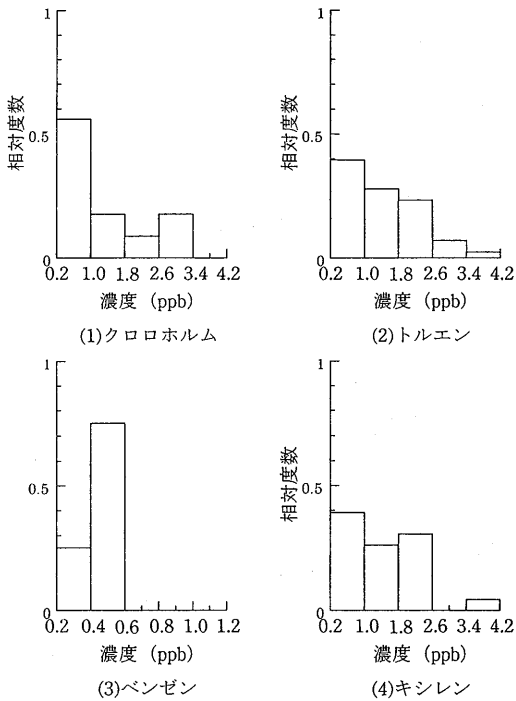


第5図 トルエンの採水地点別経日変化



第8図 キシレンの濃度推移(10/29)

部の水との差は長柄川と湖山池同様あまり見られなかった。第4図と第5図において、経日変化は類似しているものの、採水地点によって検出された濃度に差が出ている。地点別の違いをより詳細に見るために、第6図から第8図にクロロホルム、トルエン、キシレンの採水地点から見た濃度推移を示す。住宅地が密集している井戸、新川、湖山付付近で検出されていることがわかる。井戸より下流の地域では1999年から2000年にかけて下水道の整備が行われたが、調査期間中はまだ供用が始まっておらず、生活雑排水が直接河川へと流入していた。このことを考慮すると、



第9図 流出部における各物質のヒストグラム

上流部で汚染された水が下流域に及んだのではなく、下流域で汚染した水が流入していたため、第6図から第8図のような結果が得られたと思われる。

測定した物質のうち検出率の高かったクロロホルム、トルエン、ベンゼン、キシレンについて、湖山川の4地点で検出された濃度の相対度数を求め、それを第9図にまとめる。検出率は高かったが検出時の濃度は低く、環境基準の10分の1以下であった。

総括

本調査により湖山川流域ではVOCsによる汚染はほとんどなく、問題がないことが分かった。しかしながら、今回の調査では水温や気温等の測定項目が十分でなく、VOCsの河川水中での動態を詳しく知ることができなかった。上流域では汚染された水はほとんど流入していないようだが、下流域では市街地化の影響を受けて、VOCsを含んだ生活排水が流入してきている。湖山川流域は、今後も市街地化が進むことが予測されるので、モニタリング調査を定期的に行い、水質を監視する必要があると思われる。

参考文献

- 1) 猪迫耕二・吉田 勲・松井 毅：湖山池の水質に与える流入河川の影響。鳥大農研報, 46:13-22(1993)
- 2) 鳥取県生活環境部：平成10年度版 鳥取の環境白書, 鳥取県, 鳥取(1999)p.33