

## 5 佐賀県内の工場・事業場における有機塩素化合物の排水実態等の調査結果

田中 千秋, 井手 敬夫

吉田 正敏, 竹下 勇

### 1 はじめに

近年、トリクロロエチレン等の低沸点有機塩素化合物による地下水汚染が問題となり、全国的な規模で調査・研究が行われている。これらの有機塩素化合物は、機械金属製造業、IC関連工業、クリーニング業等で広範囲に使用されており、これらの事業場からの排水、排ガス、廃棄物を経て土壌や地下水を汚染するものと考えられる。

佐賀県では、昭和59年から1.1.1-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（総じて、トリクレン等と称する。）を使用している工場・事業場に対し、その使用実態の調査と排水の検査を行ってきたが、今回は昭和61年度と昭和62年度分の結果を報告する。

また、これらの有機塩素化合物の分析方法についても検討を試みたので加えて報告する。

### 2 調査方法

#### (1) 調査対象物質

1.1.1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンの3物質を対象にした。

3物質の物性、用途について表-1に示した。

表1 有機塩素化合物の物性

	1.1.1-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
化学式	$\text{CH}_3\text{CCl}_3$	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$
分子量	133.42	131.40	165.85
融点	-32.5	-73.0	-22.4
沸点	74.1	86.7	121
比重液体(水:1)	1.349	1.462	1.632
” 蒸気(空気:1)	4.60	4.53	5.72
溶解度(溶剤g/水100g)	0.109	0.110	0.015
” (水g/溶剤100g)	0.050	0.033	0.008
用途	金属部品の脱脂洗浄	同 左	同 左
	溶 剤	同 左	同 左
	繊維のシミ抜き		ドライクリーニング剤

(2) 試料の採取・保存

試料は、約300ml容量のふらんびんに泡立でないよう注意しながら採取し、クーラーボックスで氷冷しながら持ち帰った。

分析は、採水後速やかに行ったが、保存の必要の際はクーラーボックス中に氷と共に入れたまま保冷庫（5℃以下）で保存した。

(3) 分析方法

J I S K 0215の5に定める方法のうち、ヘッドスペース法により行った。

・GC装置および条件

装 置：島津GC-9A ECD ( $^{63}\text{Ni}$ )

カ ラ ム：20% Silicone DC-200 3mmφ×2m

カ ラ ム 温 度：80℃

検 出 器 温 度：200℃

キ ャ リ アー ガ ス：N<sub>2</sub> 40ml/min

5 調査結果と考察

昭和61年度と昭和62年度に行った調査件数については表-2のとおりであった。調査検体数については1事業場あたり1~7検体である。

公共用水域における結果を表4、5に示した。昭和61年度に3物質とも20%前後の割合で検出されたが「地下浸透の防止に関する管理目標値」を超えるものはなかった。

また、昭和62年度には、調査した全地点で検出されなかった。これは、昭和60年度から61年度にかけてトリクレン等の使用管理および排水処理に対する指導がなされたことによるものと思われる。

表2 昭和61,62年度 トリクレン等調査対象数

	公共用水域		事業場排水	
	対象件数	検体数	対象件数	検体数
昭和61年度	18	20	32	77
昭和62年度	8	8	57	116

表3 昭和61年度 公共用水域調査結果

	検体数	検出検体数(検出率)	検出範囲(μg/l)	管理目標値超過数
1.1.1-トリクロロエタン	18	4 (22%)	ND~1.8	0
トリクロロエチレン	18	4 (22%)	ND~15.3	0
テトラクロロエチレン	18	3 (17%)	ND~0.7	0

表4 昭和62年度 公共用水域調査結果

	検体数	検出検体数(検出率)	検出範囲(μg/l)	管理目標値超過数
1.1.1-トリクロロエタン	8	0 (0%)	ND	0
トリクロロエチレン	8	0 (0%)	ND	0
テトラクロロエチレン	8	0 (0%)	ND	0

次に事業場排水における結果を業種別にまとめたものを表5、6に示した。

昭和61年度に9業種32事業場77検体について調査したところ、1.1.1-トリクロロエタンが25検体(32

次に事業場排水における結果を業種別にまとめたものを表5、6に示した。

昭和61年度に9業種32事業場77検体について調査したところ、1.1.1-トリクロロエタンが25検体(32%)、トリクロロエチレンが50検体(65%)、テトラクロロエチレンが24検体(31%)で検出されたが、「公共用水域への排出の関する排水濃度目標値」(管理目標値と称する。)を超えるものはなかった。

昭和62年度には12業種57事業場116検体について調査したが、1.1.1-トリクロロエタンが43検体(37%)、トリクロロエチレンが56検体(48%)、テトラクロロエチレンが27検体(23%)において検出された。しかし、同様に管理目標値を超過するものはなかった。

なお、表中、その他の業種の内訳は輸送機械製造業と鈎具製造業である。

表5 昭和61年度 工場・事業場排水調査結果

業種	件数	検体数	1.1.1-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	
			検出範囲	検出数	検出範囲	検出数	検出範囲	検出数
IC関連工業	8	20	ND~58.0	1	ND~14.4	13	ND~0.5	2
非鉄金属製造業	1	7	ND~5.3	3	ND~10.1	5	ND	0
金属製造業	4	6	ND~0.9	4	ND~115.0	6	ND~1.0	2
一般機械製造業	2	2	2.0~13.1	2	ND	0	ND~1.2	1
電気機械製造業	9	9	ND~96.0	4	ND~11.5	5	ND~19.8	1
化学工業	2	11	ND~7.9	6	ND~2.5	6	ND	0
繊維工業	0	0						
ゴム製造業	1	1	ND	0	77.0	1	ND	0
窯業	0	0						
学術研究機関	0	0						
クリーニング業	4	20	ND~2.2	5	ND~6.5	13	ND~86.5	18
その他	1	1	ND	0	1.3	1	ND	0
計	32	77	ND~96.0	25 (32%)	ND~115.0	50 (65%)	ND~86.5	24 (31%)

検出範囲 ND: 定量限界以下  
単位:  $\mu\text{g}/\ell$

表6 昭和62年度 工場・事業場排水調査結果

業種	件数	検体数	1.1.1-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	
			検出範囲	検出数	検出範囲	検出数	検出範囲	検出数
IC関連工業	8	25	ND~124.0	3	ND~19.5	18	ND~1.9	3
非鉄金属製造業	1	4	ND~3.2	3	ND~0.6	1	ND	0
金属製造業	4	8	ND~46.8	3	ND~230.2	6	ND~1.2	3
一般機械製造業	2	2	ND~4.6	1	0.6~28.5	2	ND	0
電気機械製造業	9	10	ND~570.9	8	ND~12.4	4	ND~57.2	1
化学工業	3	5	ND~7.0	2	ND~119.6	3	ND	0
繊維工業	2	13	ND~1,610.0	7	ND	0	ND	0
ゴム製造業	2	11	ND~10.3	5	ND~2.1	5	ND~0.2	1
窯業	1	5	ND	0	ND	0	ND	0
学術研究機関	3	9	ND~207.6	2	ND~7.3	5	ND	0
クリーニング業	20	22	ND~784.0	8	ND~50.2	11	ND~72.0	19
その他	2	2	ND~0.5	1	ND~0.5	1	ND	0
計	57	116	ND~1,610.0	43 (37%)	ND~230.2	56 (48%)	ND~72.0	27 (23%)

検出範囲 ND: 定量限界以下  
単位:  $\mu\text{g}/\ell$

また、各物質について、業種別に検出濃度の度数分布を図1, 2, 3, に示した。

1.1.1-トリクロロエタンについては、電気機械製造業、化学工業、繊維工業等で検出率が高く、電気、化学、繊維、クリーニングで各1検体ずつ高濃度に検出されている。中でも、繊維で $1,600\mu g/l$ と高い値を示したが、その後の追跡調査ではほとんど検出されておらず、一時的な混入によるものと思われる。

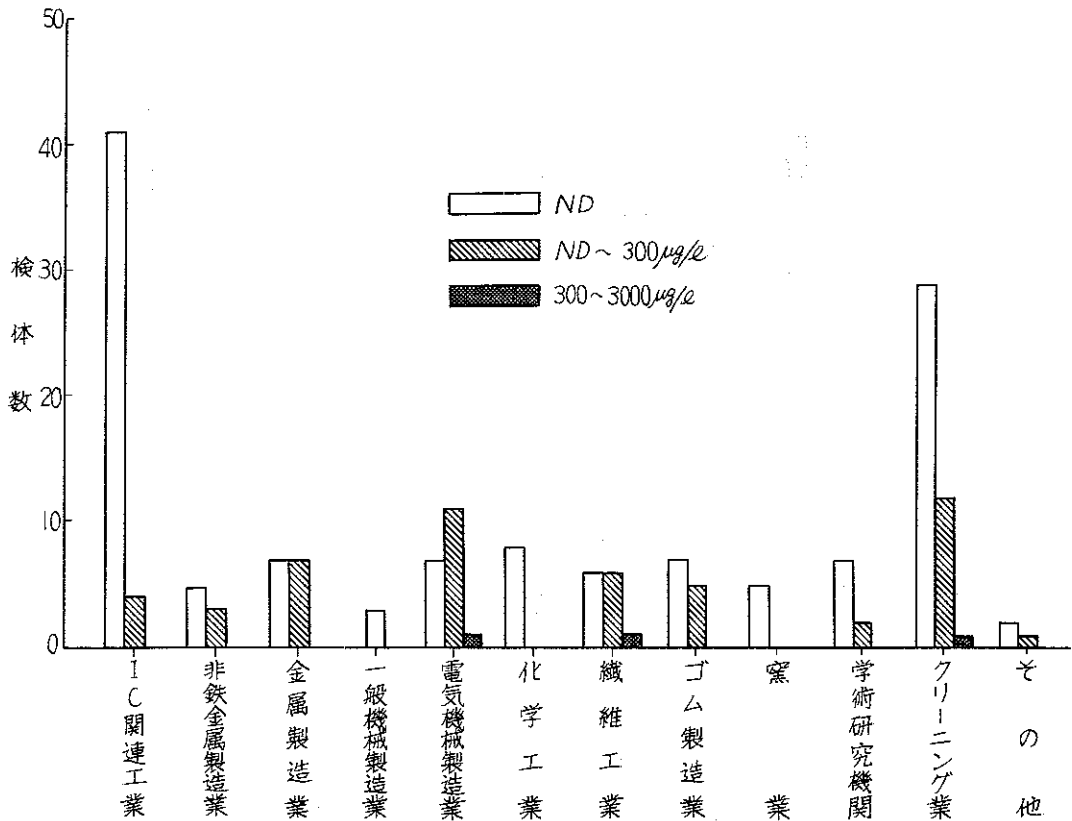


図1 1,1,1-トリクロロエタンの検出濃度度数分布

トリクロロエチレンについては、繊維工業、窯業を除く全業種にわたって検出されており、広く使用されている実態がうかがえる。中でも、金属製造業で5検体、化学工業ゴム製品製造業、クリーニング業で各1検体高濃度に検出された。最高濃度は金属で $230.2\mu g/l$ であった。また、クリーニング業の半数以上で検出されているが、当事業場ではこの溶剤を使うことがほとんどないにも関わらず検出されているということであり、このことについては今後検討を必要とするものと思われる。

図2 トリクロロエチレンの検出濃度度数分布

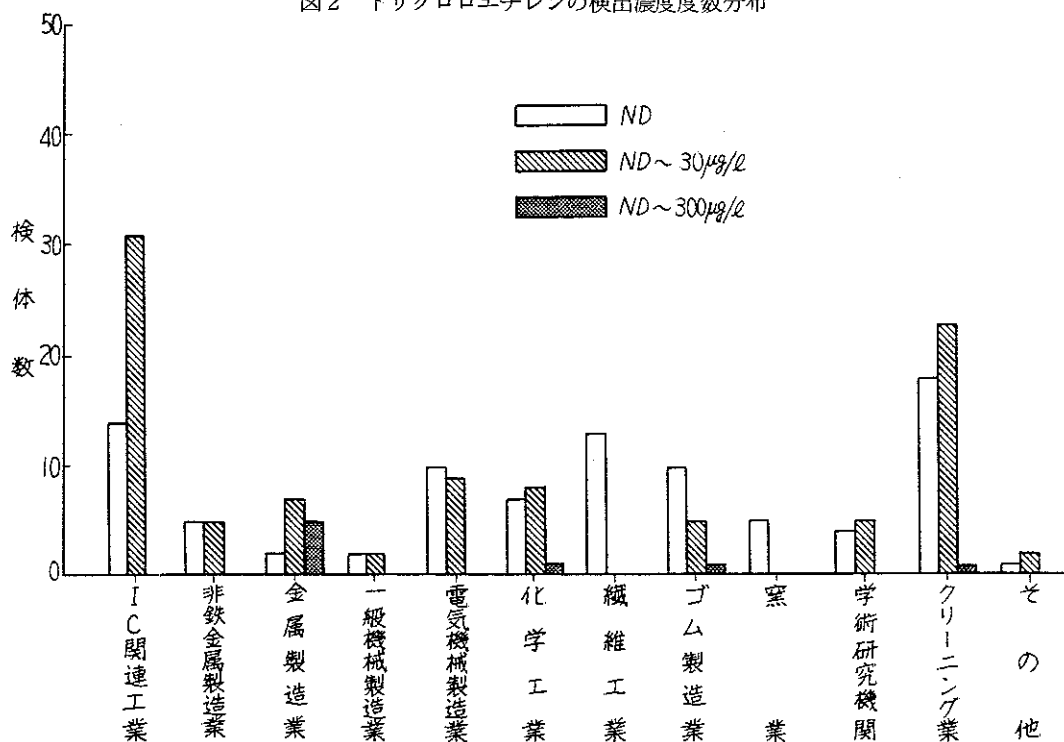
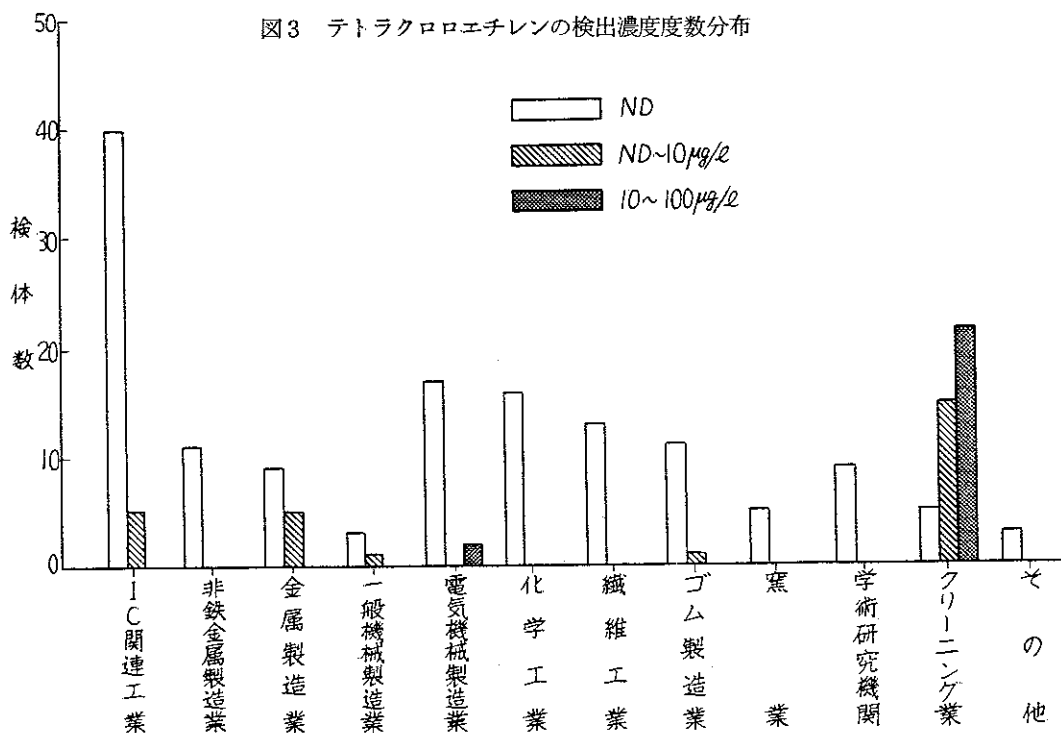


図3 テトラクロロエチレンの検出濃度度数分布



テトラクロロエチレンについては、ドライクリーニング溶剤そのものということで、クリーニング業の88%で検出、1,1,1-トリクロロエタン使用の事業場もあるので、使用事業場のほとんどで検出したと言える。それ以外の業種では電気機械製造業1業者で高濃度に検出されたほか、検出率、検出濃度ともかなり低くなっている。

以上、昭和61、62年度に行った調査結果から、トリクレン等の排出実態並びに公共用水域の汚染状況が明らかになり、現在のところ環境庁が定める管理目標値を超える汚染はないことが解った。しかし、トリクレン等については土壌、地下水の半永久的な汚染も懸念されることから、今後さらに広く調査を行い、監視指導を徹底していく必要があると考えられる。

#### 付 記：分析方法の検討

さらに、ヘッドスペース法における試料の希釈方法について検討したので報告する。

この希釈方法については、昭和59年2月の厚生省局長通知でもJ I S K 0125においても触れられておらず、高濃度の際は溶媒抽出法で測定する旨書かれている。これでは多くの件数を処理するには不都合である。また、他県での検討結果を見ても高濃度の試料希釈による減少等が報告されているだけであった。

- (1) ヘッドスペース用バイアルびんを用いて、標準物質の混合溶液およびテトラクロロエチレンを含む工場排水を10～100倍に希釈して測定した。

標準物質では、図4のようにピーク面積で見ると一直線に乗っており十分良好に思えるが、ピーク面積と希釈倍率の積について図に示した(図5)ところ、希釈倍率の高いところで誤差を生じていることが解った。この図から、試料分取量2ml、希釈倍率50倍までの希釈は可能であると考えられる。

工場排水(図6、7)については、かなりバラツキが見られたが、ほぼ同様の結果が得られた。バラツキについては、工場排水の試料の不均一性によるものと思われる。

- (2) 100ml均量ふらんびんを用いて、1,1,1-トリクロロエタンおよびテトラクロロエチレンを含む排水を10～1,000倍に希釈し、バイアルびんに移して測定した。

図8、10のように、バラツキは見られるがほぼ直線上に乗っているものと思われる。バラツキについては、工場排水のため、試料の均一性に欠けた点や、ふらんびんでの混合具合、移す操作が一段階加

わることよっての誤差などが考えられる。

前と同様、ピーク面積と希釈倍率の積を見ると（図9、11）、やはり少しばらついてはいるものの、試料量0.1~0.5mlまでの希釈倍率の高いところを除けば、ほぼ一定とみてよいと思われる。

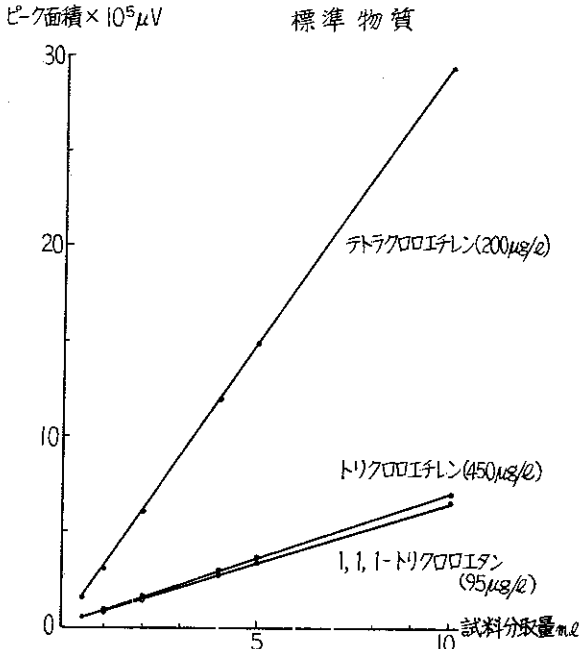


図4 試料分取量によるピーク面積の変化 (100mlふらんびんの場合)

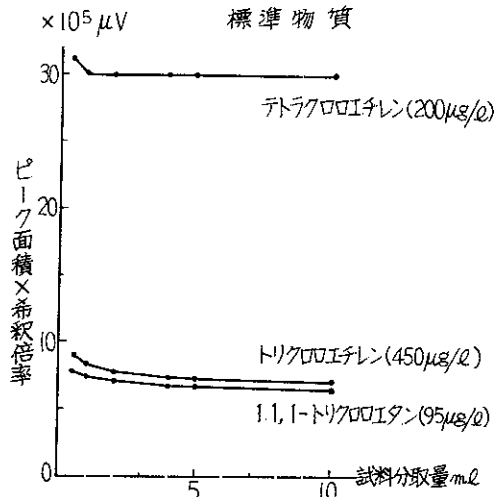


図5 試料分取量による「ピーク面積と希釈倍率の積」の変化 (100mlふらんびんの場合)

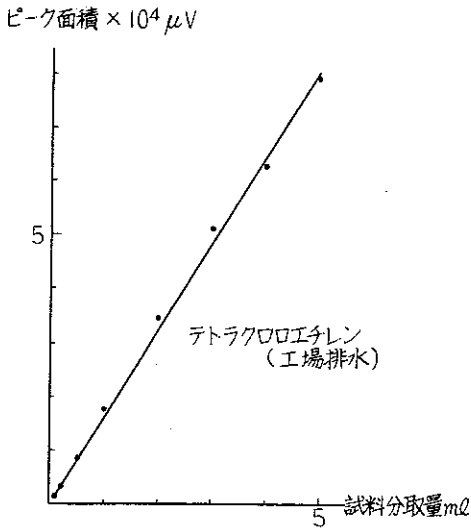


図6 試料分取量によるピーク面積の変化 (50mlバイアルびんの場合)

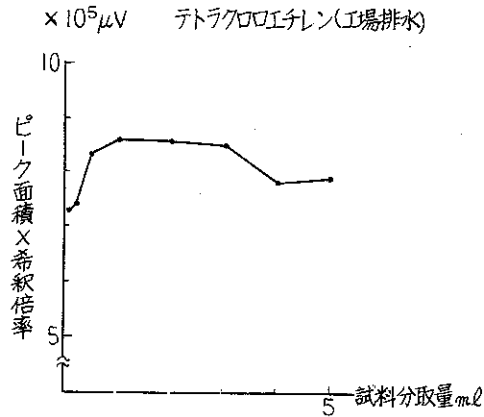


図7 試料分取量による「ピーク面積と希釈倍率の積」の変化 (50mlバイアルびんの場合)

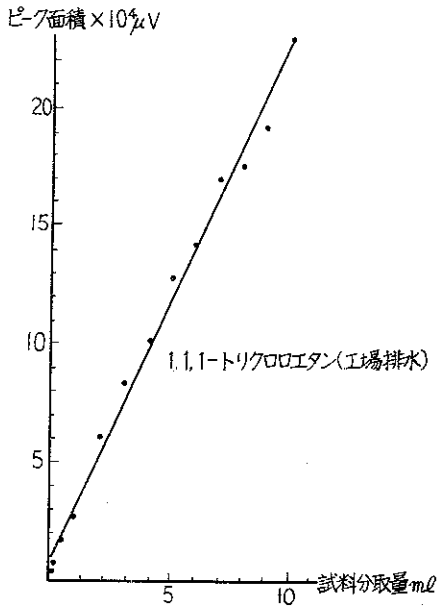


図8 試料分取量によるピーク面積の変化 (100mlふらんびんの場合)

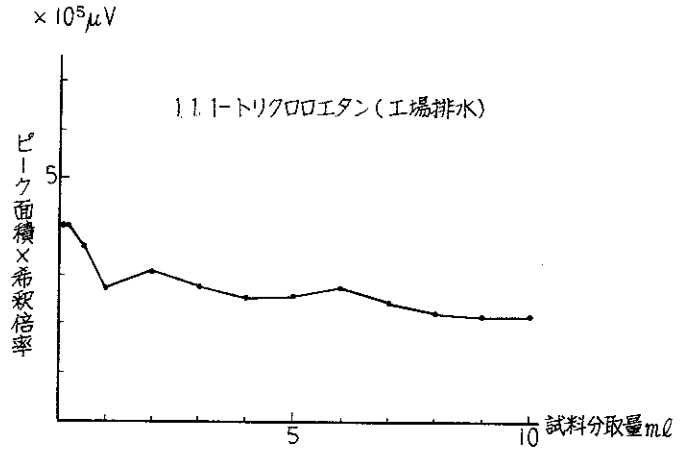


図9 試料分取量による「ピーク面積と希釈倍率の積」の変化 (100mlふらんびんの場合)

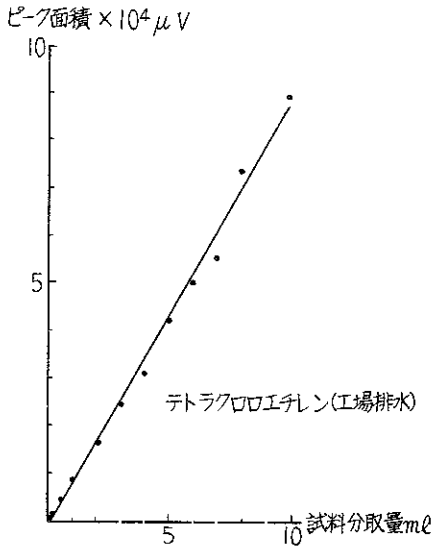


図10 試料分取量によるピーク面積の変化 (100mlふらんびんの場合)

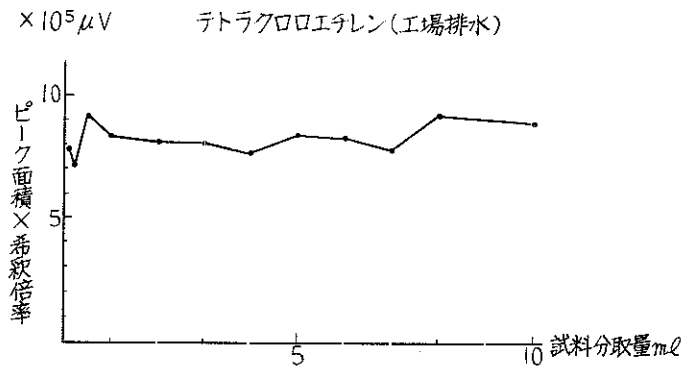


図11 試料分取量による「ピーク面積と希釈倍率の積」の変化 (100mlふらんびんの場合)



以上のことにより、バイアルびん内での希釈は50倍までは可能であると考えられる。また、前もってふらんびんで希釈する場合も、50倍までは可能である。ただし、実際の測定では、ふらんびんでの希釈は20倍までとし、それ以上の希釈を必要とする場合は、ふらんびん+バイアルびんでの希釈、ふらんびんでの2段階希釈などの方法を採っている。

定量値の信頼性確保のためには、試料の希釈についても十分な注意を払う必要があり、方法について上記のような結果が出たが、さらに、希釈時の温度管理や手技なども課題となるであろう。

## 文 献

- 1) 環境庁水質保全局長通知 環水管第127号, 環水規第148号 昭和59年8月22日
- 2) 厚生省生活衛生局指導課長通知 衛指第20号 昭和59年8月23日
- 3) 厚生省環境衛生局水道環境部長通知 環水第15号 昭和59年2月18日
- 4) 山田健二郎ほか: 川崎市公害研究所年報 第13号, 41 (1986)
- 5) 池田 嘉子ほか (福岡県): 第53回九州・山口薬学大会要旨集, 161 (1987)