揮発性有機塩素化合物 (CVOCs) 原液の 炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) * — CVOCs による地下水汚染の自然減衰プロセス解明に向けて —

斎藤健志**・田瀬則雄**・辻村真貴**・
丸岡照幸**・中島 誠***

Stable carbon isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$) in solvents of chlorinated volatile organic compounds (CVOCs) * — For clarification of natural attenuation in groundwater contamination by CVOCs —

Takeshi SAITO **, Norio TASE **, Maki TSUJIMURA **,
Teruyuki MARUOKA ** and Makoto NAKASHIMA ***

Abstract

An objective of the study was to clarify stable carbon isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$) in domestic solvents of chlorinated volatile organic compounds (CVOCs). Collection of domestic solvents (five compounds and twelve samples in total), development of preparation methods and measurement of domestic solvents were performed. As a result, it became clear to be able to measure $\delta^{13}\text{C}$ in error of $\pm 0.10\text{--}0.26\%$ ($n = 2\text{--}5$) for domestic solvents having boiling point of more than about 70°C . There were significant differences of $\delta^{13}\text{C}$ between individual domestic solvents, and domestic solvents had very small range of $\delta^{13}\text{C}$ in comparison with foreign solvents under the measurement performance. Evaluation of natural attenuation can be more effective, when compound specific isotope analysis (CSIA) is applied in Japan. Trichloroethene (TCE) and 1,1,1-Trichloroethane (1,1,1-TCA) can be more effective for evaluation of natural attenuation, when only domestic solvents are compared. Clarification of $\delta^{13}\text{C}$ in domestic solvents is very useful to understand the groundwater contamination by CVOCs.

Key Words: groundwater contamination, chlorinated volatile organic compounds (CVOCs), solvents of CVOCs, stable carbon isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$), natural attenuation

* 本論文の骨子は、第14回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会（2008年6月）において発表

** 筑波大学大学院生命環境科学研究科（〒305-8572 茨城県つくば市天王台1-1-1）

Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

*** 国際環境ソリューションズ株式会社

Kokusai Environmental Solutions Co., Ltd.

要 旨

国内の揮発性有機塩素化合物 (CVOCs) 原液について、その炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) を明らかにすることを目的に、5 化合物12種類の CVOCs 原液を入手し、試料準備法を確立したオンラインシステムにより、 $\delta^{13}\text{C}$ 測定に供した。本試料準備法では、沸点が70℃程度以上の CVOCs 原液であれば、 $\pm 0.10 \sim 0.26\%$ ($n = 2 \sim 5$) の誤差で測定できることが明らかになった。この測定性能の下、国内の CVOCs 原液について、有する $\delta^{13}\text{C}$ に差異が認められた。また、海外の CVOCs 原液と比較して、国内のそれが有する $\delta^{13}\text{C}$ は、顕著に狭い範囲であることが分かった。これより、海外において化合物レベル安定同位体比測定 (CSIA) を適用した場合と単純に比較したとき、国内においての方が自然減衰プロセスの評価に有効であると考えられる。さらに、国内の CVOCs 原液についてのみ比較した場合には、PCE よりも TCE および1,1,1-TCAの方が、その評価により適している。このように、国内における CVOCs 原液の $\delta^{13}\text{C}$ を明らかにすることで、より詳細に CVOCs による土壌・地下水汚染を理解できることが示唆された。

キーワード：地下水汚染、揮発性有機塩素化合物 (CVOCs)、CVOCs 原液、炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$)、自然減衰プロセス

1. 背景

1.1 はじめに

従来、揮発性有機塩素化合物 (CVOCs: Chlorinated Volatile Organic Compounds) による土壌・地下水汚染 (以下、CVOCs 汚染) の浄化対策として、地下水揚水法や土壌ガス抽出法などの能動的浄化が実施されてきたが、低レベル汚染への不適合性や莫大なコストの必要性など、種々の問題点が浮上してきている (中島ほか、2002; 川辺ほか、2004; 渡邊ほか、2006)。そのため1990年代になり、能動的浄化と同時に生物的・非生物的な自然減衰プロセスを応用し、科学的なモニタリングによるリスク管理のみを行う MNA (Monitored Natural Attenuation: 科学的自然減衰) が、北米を中心として適用され始めている (Witt *et al.*, 2002; 今村、2004; 中島、2005; 川辺ほか、2007)。自然減衰プロセスの中でも微生物分解は、低レベル汚染への有効性や高いコストパフォーマンス、最終的な分解生成物が無毒であるなど、多くのメリットを有することから注目され (United States Environmental Protection Agency, 1999; Takeuchi *et al.*, 2004; 竹内・駒井、2006)、MNAにおける最も重要な自然減衰プロセスとして位置づけられている。

1990年代後半には、新たなアプローチである化

合物レベル安定同位体比測定 (CSIA: Compound Specific Isotope Analysis) が、土壌・地下水汚染分野にも適用され始めてきた。本アプローチは、個別の化合物ごとにそれを構成している元素の安定同位体比を測定する手法である (坂田・金子、1995; 金子ほか、1999; 力石・奈良岡、2004; 力石・大場、2008)。当該分野においては、CVOCs を構成する炭素を対象とし、個別の化合物ごとにその炭素安定同位体比 (以下、 $\delta^{13}\text{C}$) を測定する場合が主である。その測定機器としては、カラムで化合物ごとに分離する Gas Chromatograph、分離された化合物を燃焼し CO_2 を生成すると同時に H_2O を除去する Combustion Interface、そして生成された CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ を測定する Isotope Ratio Mass Spectrometer から構成される GC/C/IRMS (Gas Chromatograph/Combustion/Isotope Ratio Mass Spectrometer: ガスクロマトグラフ/燃焼/同位体比質量分析計) が用いられる。CSIA は、CVOCs 濃度の測定などと併用することで、より詳細に CVOCs の自然減衰プロセス、主として個別の化合物ごとに微生物分解を定性的・定量的に評価できるとして注目されてきている (Song *et al.*, 2002; Chartrand *et al.*, 2005; Morrill *et al.*, 2005)。なお、当該分野における CSIA 適用のより詳細については、United States Environmental Protection Agency (2008) を参照されたい。

1.2 CVOCsの微生物分解プロセス

CVOCsの一種であるPCE (Tetrachloroethene: テトラクロロエチレン) は、主要な微生物分解プロセスである還元的脱塩素化により、TCE (Trichloroethene: トリクロロエチレン) $\Rightarrow$ cDCE (cis-1, 2-Dichloroethene: シス-1, 2-ジクロロエチレン) $\Rightarrow$ VC (Vinyl Chloride: 塩化ビニル) $\Rightarrow$ ETH (Ethene: エチレン) と連続的に分解され、最終的には無毒な分解生成物を生じる (Maymogatell *et al.*, 1997; Slater *et al.*, 2001; 江種, 2003; Hunkeler *et al.*, 2005; Buscheck *et al.*, 2006)。さらに、ETHが分解され、ETA (Ethane: エタン) やCO₂が生成されるという報告もある (Vogel and McCarty, 1985; de Bruin *et al.*, 1992; Hunkeler *et al.*, 1999)。

1.3 CSIAの適用意義

炭素については、質量数12の¹²Cおよび13の¹³C、2種類の安定同位体が自然界には存在する (酒井・松久, 1996; ヘフス, J, 2007)。一般的に¹²Cと¹³Cは、自然減衰プロセスに対する反応性が異なるため、自然減衰プロセスに伴い同位体分別が生じ、CVOCsの $\delta^{13}\text{C}$ が変動する。

例えば、微生物によりPCEがTCEに分解される際には、PCEは分解の進行に伴い、相対的に¹³Cが多く残留し、同時に生成されるTCEは、¹²Cで多くが構成される傾向にある。その後、TCEがcDCEに分解される際にも、同様のメカニズムで同位体分別が生じる (Hunkeler *et al.*, 1999, 2002; Sherwood Lollar *et al.*, 1999; Bloom *et al.*, 2000; Slater *et al.*, 2001)。このことは、¹³Cに比較して¹²Cを含む結合の方が弱く、微生物がより利用しやすいという性質に起因する。

一方で、非生物的自然減衰プロセスである揮発・溶解・拡散・吸着によっても同位体分別は生じるが、多くの場合、それらはCSIAの一般的な測定誤差である $\pm 0.5\%$ 程度以下と報告されている (Dempster *et al.*, 1997; Harrington *et al.*, 1999; Huang *et al.*, 1999; Slater *et al.*, 1999, 2000; Hunkeler *et al.*, 2004)。また、現状は研究段階にあるため未解明な部分も多々あるが、化学分解による有意な同位体分別の可能性も明らかにし始めている (Liang *et al.*, 2007; Elsner *et al.*,

2008)。

以上より、CSIAを適用することで、CVOCs濃度の減少を引き起こす自然減衰プロセスを特定できると同時に、主として微生物分解を個別の化合物ごとに評価できる可能性がある。ただし、化学分解による有意な同位体分別の可能性も示唆されているため、両者が卓越する場合には、CVOCs濃度の測定を始めとした手法の併用により、慎重に評価を行う必要がある。

1.4 先行研究の現状

CVOCs汚染は、主として産業活動により漏出した原液 (以下、CVOCs原液) に起因する (中島, 2001; 江種, 2003; 環境省環境管理局水管理部, 2004)。自然減衰プロセスの解明など、環境中におけるCVOCsの動態解析において、汚染ソースとなるCVOCs原液の $\delta^{13}\text{C}$ を明らかにすることは、非常に重要である。例えば、自然減衰プロセスが卓越しないときは、CVOCs原液の $\delta^{13}\text{C}$ が保存されることもあり、汚染源を同定できる場合がある。また、任意の地点において、汚染源付近の $\delta^{13}\text{C}$ よりも有意に低い $\delta^{13}\text{C}$ を示した場合には、別の汚染源が存在することを示唆できるかもしれない。このように、CVOCs原液の $\delta^{13}\text{C}$ を明らかにすることは、汚染メカニズムを解明する上でも重要である。

Tanaka and Rye (1991); Van Warmerdam *et al.* (1995); Holt *et al.* (1997); Jendrzewski *et al.* (1997, 2001); Beneteau *et al.* (1999); Shouakar-Stash *et al.* (2003) では、異なるオフライン測定法を用い、多種多様なCVOCs原液の $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{37}\text{Cl}$ (塩素安定同位体比)・ δD (水素安定同位体比)を測定している。しかしながら、国内のCVOCs原液を測定した研究は、存在しない。また、上述したオフライン測定法は、ライン作成や試料準備法などが煩雑であり、同位体分別を引き起こす要因も多いため、簡便な試料準備法のみで十分なオンライン測定法を用いることは、信頼性の高いデータを取得する上でも非常に重要である。

2. 目的

本研究では、入手した5化合物12種類の国内に

おける CVOCs 原液について、試料準備法を確立したオンラインシステムにより、その $\delta^{13}\text{C}$ を明らかにし、自然減衰プロセス解明における基礎にすることを目的とした。

3. 方法

3.1 CVOCs 原液の入手

実験用試薬としては、和光純薬工業株式会社（以下、Wako）より PCE・TCE・1, 1, 1-TCA (1, 1, 1-Trichloroethane: 1, 1, 1-トリクロロエタン)、関東化学株式会社（以下、Kanto）より PCE・TCE、東京化成工業株式会社（以下、TCI）より 1, 1, 1-TCA、シグマアルドリッチジャパン株式会社（以下、SAJ）より PCE・TCE と、3 化合物 8 種類を購入した。なお、CVOCs 原液の購入に当たり、可能な限り高純度のものを選定した。

工業用試薬としては、旭硝子株式会社（以下、AGC）より PCE・TCE・EDC (1, 2-Dichloroethane: 1, 2-ジクロロエタン)・DCM (Dichloromethane: ジクロロメタン) と、4 化合物 4 種類の提供を受けた。以上より、入手した国内の CVOCs 原液は、5 化合物 12 種類である（表 1）。

3.2 CVOCs 原液の $\delta^{13}\text{C}$ 測定

CVOCs 原液の $\delta^{13}\text{C}$ 測定には、EA/IRMS (Elemental Analyser/Isotope Ratio Mass Spectrom-

eter: 元素分析計/同位体比質量分析計)を用いた(図 1)。本システムは、固体および液体サンプルを高温で燃焼しガス状にする Elemental Analyser、そのガス中の安定同位体比を測定する Isotope Ratio Mass Spectrometer から構成される装置であり、オンラインでバルクの安定同位体比が測定可能である。本研究では、塩素を含有する CVOCs を高温燃焼するため HCl が生成されるが、これは図 1 の酸化銀コバルト (Silvered Cobaltous Cobaltic Oxide) と反応し、白色の塩化銀を生成することでトラップされる。なお、 $\delta^{13}\text{C}$ 測定に当たり、CVOCs 原液は高揮発性であるため(藤縄、1988; 中島、2001)、その試料準備法については詳細に検討し確立を行った。

具体的には、CVOCs 原液を炭素量で 100 μg 程度となるように、すずカプセル (ルディスイス社: 直径 1.06mm × 高さ 5.5mm 平底スムーズすずカプセル) にサンプリングし、専用ツール (株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ: 液体サンプルシーラ JMLS10) を用いてシールした。その後、CVOCs 原液の封入量とすずカプセルの密閉性を電子天秤で確認し、ただちに EA/IRMS (GV Instruments: IsoPrime EA) により $\delta^{13}\text{C}$ 測定に供した。測定に当たっては、測定条件を (ヘリウム流速: 110mL/min、酸素導入量: 15mL/sample、酸化炉: 1030°C、還元炉: 670°C、GC カラム: 115°C) と設定し、Maruoka *et al.* (2003); 丸岡 (2008)

表 1 入手した国内の CVOCs 原液と $\delta^{13}\text{C}$ 測定結果

Table 1 Details for domestic solvents and measured results for $\delta^{13}\text{C}$

Solvent/Manufacturer	Purity (%)	Lot	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ (‰)	Error (‰)	n
Tetrachloroethene					
Wako	99.0	SDK4293	-37.29	0.16	3
Kanto	99.0	810X1585	-33.01	0.15	3
SAJ	99.0	A3733	-29.77	0.12	3
AGC	-	-	-35.37	0.26	2
Trichloroethene					
Wako	99.5	DPL6108	-27.45	0.12	5
Kanto	99.5	901X2069	-26.26	0.10	3
SAJ	99.5	U1668	-27.35	0.12	3
AGC	-	-	-26.40	0.14	2
1,1,1-Trichloroethane					
Wako	99.0	EWE8484	-24.19	0.11	3
TCI	99.0	6QSRF	-23.26	0.10	3
1,2-Dichloroethane					
AGC	-	-	-27.20	0.18	3

を参考にして1サンプルにつき2~5回行い、すずカプセルなどのバックグラウンドを差し引いた後、 $\delta^{13}\text{C}$ および標準偏差を算出した。なお、NBS-19 (CaCO_3 : 1.950、定義値のため誤差なし)・USGS-24 (Graphite: -15.994 ± 0.105)・IAEA-CO-9 (BaCO_3 : -47.119 ± 0.149) (Gonfiantini *et al.*, 1995)・ワーキングスタンダード (CaCO_3 : -26.64 ± 0.11 、三津和化学薬品株式会社、純度: 99.9%、Lot: 59843) の4種類のスタンダードを用い、参照値および測定値の間で較正直線を作成することにより、それらの算出を行った。以下の議論では、スタンダードの参照値に付随する誤差 (USGS-24: ± 0.105 、IAEA-CO-9: ± 0.149 、ワーキングスタンダード: ± 0.11) と本研究において測定されたスタンダードの誤差、すなわち、較正直線に起因する誤差、そして、サンプルの標準偏差についても考慮した測定誤差を用いる。

4. 結果と考察

4.1 $\delta^{13}\text{C}$ の測定精度と試料準備法の性能

表1に $\delta^{13}\text{C}$ の測定結果を示した。2~5回の繰り返し測定で、誤差は $\pm 0.10 \sim 0.26\%$ となり、非常に安定した測定値が得られた。この値は、

Shouakar-Stash *et al.* (2003) による結果 ($\pm 0.01 \sim 0.18\%$ 、 $n = 3 \sim 7$) と比較しても、測定法は異なるものの、精度については同程度を有している。したがって、 $\delta^{13}\text{C}$ の差異を検討するには、十分な精度であると考えられる。

入手した CVOCs 原液の沸点は、それぞれ PCE (121.2°C)・TCE (86.7°C)・EDC (83.5°C)・1,1,1-TCA (74.1°C)・DCM (39.5°C) であり、低沸点の DCM については、試料準備過程での揮発を防ぐことが非常に困難であった。具体的には、電子天秤により封入量を確認した時点で、サンプリング量の5~15%程度しか残っていなかった。参考までにその測定値は、 -69.26% ・ -67.35% ・ -66.03% を示し、非常にばらつきの大きい結果となった。また、この値にはピーク強度との相関性が認められ、ピーク強度が低くなる、すなわち、揮発によりサンプル量が少なくなるにつれて、 $\delta^{13}\text{C}$ が低下する傾向が確認された。Huang *et al.* (1999) では、揮発が生じる場合には、 ^{12}C に比較して ^{13}C が優先的に揮発するため、残った CVOCs 原液には相対的に ^{12}C が多く残留することを報告している。したがって、サンプル量の低下による誤差の増加と揮発に伴う同位体分別の両者が生じたと考えられる。以上より、沸点が 40°C

図1 EA/IRMS の概略図 ($\delta^{13}\text{C}$ 測定における反応管配置)

Fig. 1 Schematic diagram of EA/IRMS in $\delta^{13}\text{C}$ measurement

程度以下の CVOCs 原液については、本試料準備法は不適であるが、70℃程度以上の CVOCs 原液については、有効であることが明らかになった。なお、DCM の測定については、GC/C/IRMS を用いることで改善できると考えている。今後は、 $\delta^{37}\text{Cl}$ および δD についても、測定に努めたい。

4.2 測定結果の特性

4 社から入手した PCE は、 $-37.29 \sim -29.77\%$ を示し、差異は大きかった (表 1)。一方で、同様の 4 社から入手した TCE は、 $-27.45 \sim -26.26\%$ を示し、PCE と比較して差異は非常に小さかった。また、2 社から入手した 1,1,1-TCA は、 $-24.19 \sim -23.26\%$ を示し、差異は TCE と同程度であった。以上より、入手した国内の CVOCs 原液は、PCE の $\delta^{13}\text{C}$ が最も幅広い値を有し、TCE および 1,1,1-TCA は同程度の範囲を示すと同時に、顕著に狭い $\delta^{13}\text{C}$ を有していた (図 2)。これより、国内の CVOCs 原液のみを単純に比較した場合には、TCE および 1,1,1-TCA については、汚染ソースの $\delta^{13}\text{C}$ にあまり影響されることなく、自然減衰プロセスを評価できることが示唆される。すなわち、任意の地点において、これらの $\delta^{13}\text{C}$ よりも顕著に高い $\delta^{13}\text{C}$ を示した場合には、微生物分解などの存在を明らかにできる可能性がある。しかしながら、汚染メカニズムの解明に当

たっては、汚染ソースの $\delta^{13}\text{C}$ が狭いことから、汚染源の同定や別の汚染源を示唆することは困難である。一方で、PCE については、汚染ソースの $\delta^{13}\text{C}$ が比較的広いことから、自然減衰プロセスの評価には不適であるが、汚染メカニズムの解明には有効であると考えられる。

CVOCs 原液の $\delta^{13}\text{C}$ は、製造過程における不完全反応や副生成物の再利用がない限り、原料の $\delta^{13}\text{C}$ を保持している。そのため、CVOCs 原液における $\delta^{13}\text{C}$ の差異は、主として原料の相違に起因すると考えられている (Van Warmerdam *et al.*, 1995; Shouakar-Stash *et al.*, 2003)。しかしながら、製造会社における原料から出荷に至る一連の製造過程を、詳細に検討した研究は存在しないため、一概に原料の相違に起因するとは断定できない。実際、同一の CVOCs 原液について、その製造法は複数あるのが事実である。例えば、PCE については、1,1,2,2-PCA (1,1,2,2-Tetrachloroethane : 1,1,2,2-テトラクロロエタン) の触媒による酸化、EDC・アセチレン・プロパンの触媒による塩素化などにより製造されている (Van Warmerdam *et al.*, 1995)。これらの製造法は、個々により複雑さは異なるため、場合によっては、製造過程における同位体分別が生じる可能性も十分に考えられる。したがって、今後は、製造会社からの情報提供が必要になってくる。

図2 国内および海外における CVOCs 原液の $\delta^{13}\text{C}$

Fig. 2 $\delta^{13}\text{C}$ of domestic and foreign solvents

4.3 先行研究との比較

表2に先行研究で測定された海外におけるCVOCs原液の $\delta^{13}\text{C}$ をまとめた。10データあるPCEは、 $-37.20 \sim -23.19\%$ を示し、差異は非常に大きかった。11データあるTCEは、 $-33.49 \sim -27.18\%$ を示し、PCEと比較して差異は小さかった。また、8データある1,1,1-TCAは、 $-31.64 \sim -25.54\%$ を示し、差異はTCEと同程度であった。以上より、先行研究で測定された海外のCVOCs原液は、PCEの $\delta^{13}\text{C}$ が最も幅広い値を有

し、TCEおよび1,1,1-TCAは同程度の範囲を示した(図2)。この傾向は、上述したように、国内のCVOCs原液においても確認できたが、PCE・TCE・1,1,1-TCAともに海外よりも顕著に狭い範囲を有していた。このことは、海外においてCSIAを適用した場合と単純に比較したとき、国内においての方が自然減衰プロセスの評価に有効であるが、汚染メカニズムの解明にはあまり有効ではないことが考えられる。最後に、このような海外におけるCVOCs原液との差異を解明するためにも、今後は、国内のCVOCs原液について、より一層のデータ蓄積が必要である。

5. 結論

本研究では、国内のCVOCs原液について、その $\delta^{13}\text{C}$ を明らかにすることを目的に、5化合物12種類のCVOCs原液を入手し、試料準備法を確立したオンラインシステムにより、 $\delta^{13}\text{C}$ 測定に供した。その結果、本試料準備法では、沸点が 70°C 程度以上のCVOCs原液であれば、 $\pm 0.10 \sim 0.26\%$ ($n=2 \sim 5$)の誤差で測定できることが明らかになった。この測定性能の下、国内のCVOCs原液について、有する $\delta^{13}\text{C}$ に差異が認められた。また、海外のCVOCs原液と比較して、国内のそれが有する $\delta^{13}\text{C}$ は、顕著に狭い範囲であることが分かった。これより、海外においてCSIAを適用した場合と単純に比較したとき、国内においての方が自然減衰プロセスの評価に有効であると考えられる。さらに、国内のCVOCs原液についてのみ比較した場合には、PCEよりもTCEおよび1,1,1-TCAの方が、その評価により適している。このように、国内におけるCVOCs原液の $\delta^{13}\text{C}$ を明らかにすることで、より詳細にCVOCs汚染を理解できることが示唆された。海外におけるCVOCs原液との差異を解明するためにも、CSIAをCVOCs汚染に適用するためにも、さらなるデータ蓄積、そして、製造会社からの情報提供が必要である。今後は、測定性能の向上、 $\delta^{37}\text{Cl}$ および δD についても測定に努めたいと考えている。

表2 先行研究において測定された海外のCVOCs原液

Table 2 Details for measured foreign solvents in previous studies

Solvent/Manufacturer	Reference *	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ (‰)	Error (‰)	n
Tetrachloroethene				
Dow	(1)	-23.19	0.10	3
ICI	(1)	-37.20	0.03	4
PPG	(1)	-33.84	0.03	2
Vulcan	(1)	-24.10	0.04	3
-	(2)	-24.08	0.02	2
PPG (new lot)	(3)	-35.82	0.12	4
Dow (new lot)	(3)	-27.59	0.08	4
A	(4)	-27.12	0.03	2
B	(4)	-35.27	0.12	4
C	(4)	-24.06	0.08	4
Trichloroethene				
-	(2)	-27.18	0.01	2
A	(4)	-31.53	0.01	2
B	(4)	-27.90	0.08	4
C	(4)	-29.93	0.18	4
Aldrich	(4)	-33.49	0.08	8
Dow 92	(5)	-31.57	0.01	7
Dow 95	(5)	-29.33	0.10	4
PPG 93	(5)	-27.37	0.09	4
PPG 95	(5)	-31.12	0.06	4
ICI 93	(5)	-31.01	0.09	4
StanChem 93	(5)	-29.19	0.14	3
1,1,1-Trichloroethane				
Dow	(1)	-29.42	0.06	4
-	(2)	-25.54	0.06	2
A	(4)	-31.64	0.09	2
ICI 93	(5)	-26.48	0.18	5
PPG 93	(5)	-26.17	0.12	3
PPG 95	(5)	-25.84	0.14	5
Vulcan 593	(5)	-28.54	0.17	3
StanChem 93	(5)	-27.39	0.10	6

* (1) Van Warmerdam *et al.* (1995), (2) Holt *et al.* (1997), (3) Beneteau *et al.* (1999), (4) Jendrzewski *et al.* (2001), (5) Shouakar-Stash *et al.* (2003)

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、旭硝子株式会社の渋谷英世氏には、貴重なサンプルである CVOCs 原液を快く提供いただいた。また、東京工業大学分析支援センターの石川薫代氏には、試料準備法の確立において多大な助言をいただいた。ここに記して、心より深く感謝申し上げる次第である。

参考文献

- 力石嘉人・奈良岡 浩 (2004): 超微量有機分子の安定水素・炭素同位体比測定とその応用. ぶんせき、456~462.
- 力石嘉人・大場康弘 (2008): ガスクロマトグラフ/同位体比質量分析計による分子レベル安定同位体比分析法. *Researches in Organic Geochemistry*, **23/24**, 99~122.
- 江種伸之 (2003): 地下水・土壤汚染-6 揮発性有機化合物・油の動態-. 地下水学会誌、**45**, 169~178.
- 藤縄克之 (1988): 地下水の汚染. URBAN KUBOTA、**27**, 30~34.
- ヘフス、J〔和田秀樹・服部陽子訳〕(2007): 『同位体地球化学の基礎』シュプリンガー・ジャパン、383p.
- 今村 聡 (2004): 地下水・土壤汚染-13 揮発性有機化合物・油汚染の原位置浄化技術-. 地下水学会誌、**46**, 51~59.
- 金子信行・前川竜男・猪狩俊一郎・坂田 将 (1999): ガスクロマトグラフ燃焼質量分析計 (GC/C/MS) による天然ガス成分の炭素同位体分析. 地質調査所月報、**50**, 383~393.
- 環境省環境管理局水管理部 (2004): 地下水をきれいにするために-揮発性有機化合物、重金属、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素による地下水汚染対策について-. 68p.
- 川辺能成・駒井 武・小川桂子・坂本靖英・大岩敏男・MNA フォローアップ部会 (2004): 山形県における有機塩素化合物汚染のMNAに関する研究-地下水質と減衰挙動との関連性について-. 地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会第10回講演集、132~135.
- 川辺能成・渡邊英治・竹内美緒・原 淳子・駒井 武・大岩敏男 (2007): 有機塩素化合物による地下水汚染の自然減衰について. 地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会第13回講演集、340~343.
- 丸岡照幸 (2008): 連続フロー型質量分析計による固体試料の炭素・硫黄同位体比分析: 高精度分析のための改善点. 地球化学、**42**, 201~216.
- 中島 誠 (2001): 『土壤・地下水汚染にどう対処するか-調査・対策の進め方-』化学工業日報、280p.
- 中島 誠 (2005): 土壤・地下水汚染対策技術の現状と今後の展望・課題. 環境技術、**34**, 881~886.
- 中島 誠・武 暁峰・西垣 誠 (2002): ポリ乳酸エステルからの水素供給による地下水中汚染物質の嫌気性微生物分解の促進. 土と基礎、**50**, 16~18.
- 酒井 均・松久幸敬 (1996): 『安定同位体地球化学』東京大学出版会、403p.
- 坂田 将・金子信行 (1995): ガスクロマトグラフ燃焼質量分析計 (GC/C/MS) による有機化合物の炭素同位体比の測定と地球化学的応用. 地質ニュース、**487**, 45~51.
- 竹内美緒・駒井 武 (2006): 地下水圏微生物-その環境浄化力と解明すべき課題-. 地質ニュース、**628**, 29~34.
- 渡邊英治・大岩敏男・川辺能成・駒井 武・MNA フォローアップ部会 (2006): VOCs 汚染における MNA 適用の可能性. 地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会第12回講演集、262~266.
- BenetEAU, K.M., Aravena, R. and Frape, S.K. (1999): Isotopic Characterization of Chlorinated Solvents-Laboratory and Field Results. *Organic Geochemistry*, **30**, 739~753.
- Bloom, Y., Aravena, R., Hunkeler, D., Edwards, E. and Frape, S.K. (2000): Carbon Isotope Fractionation during Microbial Dechlorination of Trichloroethene, cis-1,2-Dichloroethene, and Vinyl Chloride: Implication for Assessment of Natural Attenuation. *Environmental Science & Technology*, **34**, 2768~2772.
- Buscheck, T.E., Hoelen, T.P. and Kuder, T. (2006): Stable Carbon Isotope Fractionation in a Mixed Plume with Chlorinated Ethenes and Ethanes. Proceedings of the Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Battelle Press, Paper G-21.
- Chartrand, M.M.G., Morrill, P.L., Lacrampe-Couloume, G. and Sherwood Lollar, B. (2005): Stable Isotope

- Evidence for Biodegradation of Chlorinated Ethenes at a Fractured Bedrock Site. *Environmental Science & Technology*, **39**. 4848~4856.
- de Bruin, W.P., Kotterman, M.J.J., Posthumus, G.S. and Zehnder, A.J.B. (1992): Complete Biological Reductive Transformation of Tetrachloroethene to Ethane. *Applied and Environmental Microbiology*, **58**. 1996~2000.
- Dempster, H.S., Sherwood Lollar, B. and Feenstra, S. (1997): Tracing Organic Contaminants in Groundwater: A New Methodology Using Compound-Specific Isotopic Analysis. *Environmental Science & Technology*, **31**. 3193~3197.
- Elsner, M., Chartrand, M., Vanstone, N., Lacrampe Couloume, G. and Sherwood Lollar, B. (2008): Identifying Abiotic Chlorinated Ethene Degradation: Characteristic Isotope Patterns in Reaction Products with Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology*, **42**. 5963~5970.
- Gonfiantini, R., Stichler, W. and Rozanski, K. (1995): Standards and Intercomparison Materials Distributed by the International Atomic Energy Agency for Stable Isotope Measurements. In: Reference and Intercomparison Materials for Stable Isotopes of Light Elements. *International Atomic Energy Agency TECDOC-825*, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 13~29.
- Harrington, R.R., Poulson, S.R., Drever, J.I., Colberg, P.J.S. and Kelly, E.F. (1999): Carbon Isotope Systematics of Monoaromatic Hydrocarbons: Vaporization and Adsorption Experiments. *Organic Geochemistry*, **30**. 765~775.
- Holt, B.D., Sturchio, N.C., Abrajano, T.A. and Heraty, L.J. (1997): Conversion of Chlorinated Volatile Organic Compounds to Carbon Dioxide and Methyl Chloride for Isotopic Analysis of Carbon and Chlorine. *Analytical Chemistry*, **69**. 2727~2733.
- Huang, L., Sturchio, N., Abrajano, T. and Holt, B.D. (1999): Carbon and Chlorine Isotope Fractionation of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons by Evaporation. *Organic Geochemistry*, **30**. 777~785.
- Hunkeler, D., Aravena, R., Berry-Spark, K. and Cox, E. (2005): Assessment of Degradation Pathways in an Aquifer with Mixed Chlorinated Hydrocarbon Contamination Using Stable Isotope Analysis. *Environmental Science & Technology*, **39**. 5975~5981.
- Hunkeler, D., Aravena, R. and Butler, B.J. (1999): Monitoring Microbial Dechlorination of Tetrachloroethene (PCE) in Groundwater Using Compound-Specific Stable Carbon Isotope Ratios: Microcosms and Field Studies. *Environmental Science & Technology*, **33**. 2733~2738.
- Hunkeler, D., Aravena, R. and Cox, E. (2002): Carbon Isotopes as a Tool To Evaluate the Origin and Fate of Vinyl Chloride: Laboratory Experiments and Modeling of Isotope Evolution. *Environmental Science & Technology*, **36**. 3378~3384.
- Hunkeler, D., Chollet, N., Pittet, X., Aravena, R., Cherry, J.A. and Parker, B.L. (2004): Effect of Source Variability and Transport Processes on Carbon Isotope Ratios of TCE and PCE in Two Sandy Aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology*, **74**. 265~282.
- Jendrzejewski, N., Eggenkamp, H.G.M. and Coleman, M.L. (1997): Sequential Determination of Chlorine and Carbon Isotopic Composition in Single Microliter Samples of Chlorinated Solvent. *Analytical Chemistry*, **69**. 4259~4266.
- Jendrzejewski, N., Eggenkamp, H.G.M. and Coleman, M.L. (2001): Characterisation of Chlorinated Hydrocarbons from Chlorine and Carbon Isotopic Compositions: Scope of Application to Environmental Problems. *Applied Geochemistry*, **16**. 1021~1031.
- Liang, X., Dong, Y., Kuder, T., Krumholz, L.R., Philp, R.P. and Butler, E.C. (2007): Distinguishing Abiotic and Biotic Transformation of Tetrachloroethylene and Trichloroethylene by Stable Carbon Isotope Fractionation. *Environmental Science & Technology*, **41**. 7094~7100.
- Maruoka, T., Koeberl, C., Matsuda, J. and Syono, Y. (2003): Carbon Isotope Fractionation between Graphite and Diamond during Shock Experiments. *Meteoritics & Planetary Science*, **38**. 1255~1262.
- Maymo-Gatell, X., Chien, Y., Gossett, J.M. and Zinder, S.H. (1997): Isolation of a Bacterium That Reductively Dechlorinates Tetrachloroethene to Ethene.

- Science*, **274**. 1568~1571.
- Morrill, P.L., Lacrampe-Couloume, G., Slater, G.F., Sleep, B.E., Edwards, E.A., McMaster, M.L., Major, D.W. and Sherwood Lollar, B. (2005): Quantifying Chlorinated Ethene Degradation during Reductive Dechlorination at Kelly AFB Using Stable Carbon Isotopes. *Journal of Contaminant Hydrology*, **76**. 279~293.
- Sherwood Lollar, B., Slater, G.F., Ahad, J., Sleep, B., Spivack, J., Brennan, M. and MacKenzie, P. (1999): Contrasting Carbon Isotope Fractionation during Biodegradation of Trichloroethylene and Toluene: Implications for Intrinsic Bioremediation. *Organic Geochemistry*, **30**. 813~820.
- Shouakar-Stash, O., Frape, S.K. and Drimmie, R.J. (2003): Stable Hydrogen, Carbon and Chlorine Isotope Measurements of Selected Chlorinated Organic Solvents. *Journal of Contaminant Hydrology*, **60**. 211~228.
- Slater, G.F., Ahad, J.M.E., Sherwood Lollar, B., Allen-King, R. and Sleep, B. (2000): Carbon Isotope Effects Resulting from Equilibrium Sorption of Dissolved VOCs. *Analytical Chemistry*, **72**. 5669~5672.
- Slater, G.F., Dempster, H.S., Sherwood Lollar, B. and Ahad, J. (1999): Headspace Analysis: A New Application for Isotopic Characterization of Dissolved Organic Contaminants. *Environmental Science & Technology*, **33**. 190~194.
- Slater, G.F., Sherwood Lollar, B., Sleep, B. and Edwards, E. (2001): Variability in Carbon Isotopic Fractionation during Biodegradation of Chlorinated Ethenes: Implications for Field Applications. *Environmental Science & Technology*, **35**. 901~907.
- Song, D.L., Conrad, M.E., Sorenson, K.S. and Alvarez-Cohen, L. (2002): Stable Carbon Isotope Fractionation during Enhanced In Situ Bioremediation of Trichloroethene. *Environmental Science & Technology*, **36**. 2262~2268.
- Takeuchi, M., Nanba, K., Furuya, K., Nirei, H. and Yoshida, M. (2004): Natural Groundwater of a Gas Field Utilizable for a Bioremediation of Trichloroethylene-contamination. *Environmental Geology*, **45**. 891~898.
- Tanaka, N. and Rye, D. (1991): Chlorine in the Stratosphere. *Nature*, **353**. 707.
- United States Environmental Protection Agency (1999): Monitored Natural Attenuation of Chlorinated Solvents. EPA/600/F-98/022, 3p.
- United States Environmental Protection Agency (2008): A Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Ground Water Contaminants using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA). EPA/600/R-08/148, 67p.
- Van Warmerdam, E.M., Frape, S.K., Aravena, R., Drimmie, R.J., Platt, H. and Cherry, J.A. (1995): Stable Chlorine and Carbon Isotope Measurements of Selected Organic Solvents. *Applied Geochemistry*, **10**. 547~552.
- Vogel, T.M. and McCarty, P.L. (1985): Biotransformation of Tetrachloroethylene to Trichloroethylene, Dichloroethylene, Vinyl Chloride, and Carbon Dioxide under Methanogenic Conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, **49**. 1080~1083.
- Witt, M.E., Klecka, G.M., Lutz, E.J., Ei, T.A., Grosso, N.R. and Chapelle, F.H. (2002): Natural Attenuation of Chlorinated Solvents at Area 6, Dover Air Force Base: Groundwater Biogeochemistry. *Journal of Contaminant Hydrology*, **57**. 61~80.

(受付: 2009年5月13日、受理: 2009年9月23日)