〈論 文〉

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

二 宮 勝 幸* 酒 井 学* 柏 木 宣 久**

A Method for Analyzing Data of Groundwater Contamination with
Tetrachloroethylene Using Consecutive Reaction Model

Katsuyuki NINOMIYA*, Manabu SAKAI* and Nobuhisa KASHIWAGI**

* Yokohama Environmental Research Institute, 1-2-15 Takigashira, Isogo-ku, Yokohama 235 Japan

** The Institute of Statistical Mathematics, 4-6-7 Minami-azabu, Minato-ku, Tokyo 106 Japan

Abstract

Biodegradation of tetrachloroethylene (PCE) to trichloroethylene (TCE) and *cis*-1,2-dichloroethylene (*cis*-DCE) under the anaerobic condition was studied using static soil microcosms. It was proved that the biodegradation was well approximated by a consecutive first-order reaction model. This implied that the total of the molar concentration of the above three compounds was always constant and equaled to the initial molarity of PCE, even if the amount of each compound changed as a function of time. On the basis of these facts, two indices for the characterization of the contamination were derived: total contamination level determined as the sum of the molarities of the three compounds and degradation level defined by the total molar percentage of the products (TCE+DCE). These indices enable us to evaluate the initial concentration of the pollutant PCE and the degree of degradation.

Key words: volatile chlorinated hydrocarbons, tetrachloroethylene, biodegradation, groundwater, mathematical model

1. 緒 言

有機塩素系溶剤は、地下水中で生物学的あるいは非生物的作用を受け、より塩素数の少ない化合物に分解することが明らかになってきた¹⁾。分解経路としては、主に使用されている有機塩素系溶剤の種類によって、テトラクロロエチレン (PCE) および1,1,1-トリクロロエタン (TCA) を出発物質とする2つの経路がある^{2),3)}。例えば、PCEは嫌気的微生物分解による脱ハロゲン化反応により、トリクロロエチレン (TCE) を経て、ジクロロエチレン (DCE) 類などに分解する。DCE類には、*cis*-1,2-DCE (*cis*-DCE) と *trans*-1,2-DCE

(*trans*-DCE) と1,1-DCEの3つの異性体が存在するが、室内実験や環境調査の結果から *cis*-DCE が主な分解生成物質であると考えられる^{2),4)-6)}。

このような有機塩素系溶剤の微生物分解による濃度推移などを調べるため、分解速度に関する研究も行われている。Roberts ら⁷⁾は、TCE や TCA などの分解はそれらの濃度に比例する一次反応と考え、実際のフィールドでの実験から分解速度定数を求めている。また、Vogel ら⁸⁾は TCA から1,1-DCE への分解をやはり一次反応とし、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。日本では、森山ら⁹⁾が TCE の分解実験から、TCE の消失と

* 横浜市環境科学研究所 〒235 横浜市磯子区滝頭1-2-15

** 文部省統計数理研究所 〒106 東京都港区南麻布4-6-7

cis-DCE の生成の経時濃度変化を求めている。この経時濃度変化は一次反応とよく一致しており、また TCE が 1 モル分解消失すると *cis*-DCE は 1 モル生成される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、実験によって汚染物質の経時濃度変化を反応速度式で近似しその分解速度定数などを求めることは、汚染物質の地下水中での挙動を把握あるいは予測することにつながり、今後の対策を講じる上で有用なことと考える。しかし、PCE の分解については、分解経路の把握のための研究は行われているものの、反応機構に関する検討はほとんど行われていない。著者ら⁹⁾はすでに PCE の分解実験結果より得られた PCE およびその分解反応生成物質の経時濃度変化について近似的に一次反応式を当てはめ、その分解反応モデルの性質について考察を試みた。

本報告では、PCE の分解実験結果について改めて統計的手法を適用し最適な分解反応モデルを求め、さらに、そのモデルの性質を応用した地下水汚染の解析方法を再考察したので、報告する。

2. 生分解実験方法

2.1 土壌試料

生分解実験に供した土壌試料は、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用いた。

2.2 生分解実験

土壌試料 2 g と精製水 25 ml を 34 ml 容量のバイアルびんにとり、さらに PCE 3 μmol を添加した後、直ちに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、調製後 3 時間経過したものを 0 日目として、それ以降一定時間毎にバイアルびん中の PCE、TCE および *cis*-DCE (以下、これら 3 物質を合わせて PTC という) の存在量をヘッドスペース法により経時的に 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 に加熱滅菌処理した土壌についても同様に測定した。

2.3 分析方法

各 PTC 量はバイアルびんのヘッド・スペース部分の一定量をガスクロマトグラフ・マススペクトロメーターで測定し、マスクロマトグラム法で定量した⁵⁾。

【ガスクロマトグラフ条件】

充填剤：DB-1 (膜厚 1.5 μm)

カラム：内径 0.32 mm, 長さ 30 m

分離温度：40~110°C

キャリアーガス：ヘリウム 11 ml $\cdot$ min⁻¹

機種：HP5890A

【マススペクトロメーター条件】

イオン化エネルギー：70 eV

イオン化電流：100 μA

モニターイオン：PCE $m \cdot z^{-1} = 166$, TCE $m \cdot z^{-1} = 130$, *cis*-DCE $m \cdot z^{-1} = 61$

機種：日本電子 JMS-DX303

3. 結果と考察

3.1 PCE の生分解実験結果

PCE の生分解実験により求めたバイアルびんの中の PTC 量の経時変化を Fig. 1 に示す。滅菌土壌を用いた対照については、PCE だけが検出され、しかも実験期間中に多少バラツキはあるものの、PCE 量はほぼ初期添加量 3 $\mu\text{mol}/\text{bottle}$ のまま推移し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のは、用いた土壌が砂質で、PCE 添加量も比較的多かったためと考えられる⁹⁾。

これに対して、滅菌処理していない土壌を用いた場合では、PCE が分解して、TCE や *cis*-DCE を生成することが認められた。経時的にみると、PCE は実験開始後 1 日目にほとんど変化がなく、2 日目から減少し始め、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徐々に増加し、5 日目に極大に達した後、減少に転じ、7 日目にはほとんど消失した。*cis*-DCE は 2 日目から増加していき、7 日目にはほぼ PCE の添加量に相当する量に達し、それ以降大きな変化はみられなかった。

PCE 分解の濃度経時変化については、Volkl ら²⁾や Milde ら¹⁰⁾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 日でほぼ完全に *cis*-DCE に分解したと報告している。また、矢口ら¹¹⁾もクリーニング店排水溝底泥を用いた

Fig. 1 Dechlorination of PCE to TCE and *cis*-DCE by the incubation of the soil at 20°C under an anaerobic condition

PCE の分解実験から、PCE は TCE を経て最終的に *cis*-DCE になることを確認している。今回の結果は、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、矢口らは¹²⁾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との比較を行い、ガス置換を行わない方が *cis*-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、McClellan ら¹³⁾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、その間に DO が減少していることを確認している。従って、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は、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 日間を要したためと考えられる。

なお、PCE 添加量は $3 \mu\text{mol} \cdot \text{bottle}^{-1}$ であったのに対し、PTC 合計の実測平均値は $3.4 \mu\text{mol} \cdot \text{bottle}^{-1}$ となり少し高めであった。これは、バイアルびん中に土壌が加わったことにより気液平衡がずれたためと推察した。

3.2 PCE の分解反応機構

Fig. 1 において、PCE は単調に減少し、逆に *cis*-DCE は単調に増加するが、TCE は途中で極大となる形で変化している。この経時変化曲線は連続一次反応に基づく反応曲線とよく一致している。

そこで、PCE の分解を連続一次反応に当てはめると、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。

この分解反応のある時間 t における各 PTC モル量は、数学的に微分方程式を解くことによって求めることができる¹⁴⁾。すなわち、PCE の初期添加量を a とすると、初期条件は

$$[\text{PCE}]_0 = a, [\text{TCE}]_0 = 0, [\text{cis-DCE}]_0 = 0 \quad (2)$$

そして反応の全期間を通して PTC モル和は不変であるという関係

$$[\text{PCE}]_t + [\text{TCE}]_t + [\text{cis-DCE}]_t = a \quad (3)$$

を考慮して微分方程式を解くと、ある時間 t での各 PTC の理論モル量は a のほか k_1 や k_2 を含む時間 t の関数で表される。

$$[\text{PCE}]_t = f_p(t) \quad (4)$$

$$[\text{TCE}]_t = f_T(t) \quad (5)$$

$$[\text{cis-DCE}]_t = f_c(t) \quad (6)$$

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

3.3 未知パラメーターの推定

今回の実験で得られた実測値、すなわち測定日 t とその時の各 PTC 量から最小二乗法により、未知パラメーターである k_1 と k_2 を推定することができる。統計学的には、(4)~(6)式にそれぞれの誤差項 ε_P , ε_T , ε_C が含まれているとする。

$$[\text{PCE}]_t = f_p(t) + \varepsilon_{Pi} \quad (4')$$

$$[\text{TCE}]_t = f_T(t) + \varepsilon_{Ti} \quad (5')$$

$$[\text{cis-DCE}]_t = f_c(t) + \varepsilon_{Ci} \quad (6')$$

したがって、最小二乗法を用いて、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。

$$L = \sum_i \|\varepsilon_{Pi}\|^2 + \sum_i \|\varepsilon_{Ti}\|^2 + \sum_i \|\varepsilon_{Ci}\|^2 \quad (7)$$

ただし、前述したように実験での PCE 添加量 a は $3 \mu\text{mol} \cdot \text{bottle}^{-1}$ であったのに対し、PTC 合計の実測平均値は $3.4 \mu\text{mol} \cdot \text{bottle}^{-1}$ と少し高めになり変動も大きかったので、ここでは a も未知パラメーターとした。

また、この実験では、バイアルびん内が嫌気状態になり PCE 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 日目にはすで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 $k_1 = k_2$

Table 1 Parameter estimation and AIC

		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.: Variance of observations, AIC: Akaike Information Criterion

Fig. 2 Concentration-time profile for the consecutive reaction when $k_1=0.49$ and $k_2=0.84$

の場合とは異なるので、この2つの場合についても検討を加え、計4つのMODELについて未知パラメータの推定を行い、次にその4つのMODELの中どれが最適かを判定するため赤池の情報量基準(AIC)¹⁵⁾を算出した。Table 1にその結果を示す。

この結果から、AICが最も小さい値をとるMODEL 1、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モデルが最適なモデルであることが明らかとなった。

Fig. 2には、MODEL 1のパラメータを(4)~(6)式に代入した分解反応モデルの経時濃度変化を示す。

分解反応モデル(Fig. 2)と分解実験(Fig. 1)の経時濃度変化を比較すると、TCE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良好に一致していた。TCE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PCE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充分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日目頃に充分な量に達したため、TCE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、分解実験結果と分解反応モデルはほぼ類似していることから、地下水中においてもPCE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。

3.4 分解反応モデルを用いたPCE汚染の解析方法

連続一次反応式に基づく分解反応モデル曲線には、次の2つの重要な情報が含まれている。

1 どの時点でもPTCモル濃度和は一定で、それはPCEの初期モル濃度に相当する。

2 時間の経過とともに各PTCモル濃度は、理論的に従いある定まった割合で変化する。

これらの情報を応用することによって、地下水中におけるPTCの挙動を把握し、またその濃度推移を予測することができると考える。このような地下水汚染の解析に際しては、次の2つの指標を用いると便利である。

- ① 総汚染度：PTCモル濃度和
- ② 分解度：PTCモル濃度和に対するTCEと*cis*-DCEのモル濃度和の割合

なお、既報⁹⁾では、分解度をPTCモル濃度和に対するPCEモル濃度の割合と定義したが、これではPCEの残存率を意味することになるので、上記のように定義を修正した。以下、これらの指標および濃度推移の予測について順に説明する。

3.4.1 総汚染度

総汚染度は、各PTCモル濃度が経時的に変化したとしてもPTCモル濃度和は不変であることに基いており、総汚染度を用いることによってPCE汚染をその分解生成物質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、時間を経るとともにPCEの一部は分解してTCEや*cis*-DCEが生成されるので、地下水の汚染の程度をPCE濃度だけで評価するには無理があり、むしろPTCの汚染として総合的に評価することが必要である。例えば、PCEの一部が分解された後は、PCE濃度は低くなるが、PCE汚染そのものが減少したと捉えるのではなく、新たに生成されたTCEや*cis*-DCEについても考慮しなければならない。そのトータルな汚染度の指標として、汚染原因物質であるPCEの汚染初期の濃度と考えられる値、すなわち分解反応モデルの化学量論的な関係からPTCモル濃度和を用いるのが妥当であろう。

3.4.2 分解度

Fig. 3に、分解反応モデルにおける各PTCモル濃

Fig. 3 Molar percentages of PCE, TCE and *cis*-DCE for the consecutive reaction when $k_1=0.49$ and $k_2=0.84$

度の割合(百分率)の経時変化を示す。分解度は TCE と *cis*-DCE の百分率の和で表され、PCE の分解の程度を示す。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が、土壌によっては分解速度が異なるため、この点も考慮して判定する必要がある。

ここで、総汚染度と分解度を応用した解析方法について述べる。PCE は地下水中で分解されて TCE や *cis*-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・拡散される。したがって、経時的に、地下水中で PCE 濃度の減少が認められる場合、その減少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ある。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にも、同じような判断が必要となる。このような場合、総汚染度とともに、分解度を併せて考慮することによって、PCE 濃度の減少原因を判断することができる。具体的には、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と考えられる。

3.4.3 濃度推移の予測

地下水中の各 PTC 濃度がある時間間隔で 2 回以上測定され、Fig. 2 の分解反応モデル曲線に当てはめることにより、その後の各 PTC 濃度の推移を予測することができる。例えば、ある汚染地下水中の各 PTC 濃度が経時的に 2 回測定され、それらは Fig. 2 に示す 2 日目と 4 日目に相当したと仮定すると、さらに 2 日後には各 PTC 濃度は 6 日目に相当する濃度になると予測されるわけである。

ただし、実際の地下水中では、密封条件下の分解実験で得られたような速い分解が行われているとは限らない。また、汚染地域によって PCE は広い濃度範囲にわたっており⁵⁾、濃度が異なると分解速度も異なることから、必然的に分解反応モデルも Fig. 2 とは違ったものとなる可能性がある。矢木ら¹⁰⁾は 35ppb の PCE が 50% 分解するのに 12 日間、350ppb では 17 日間を要したこと、また、McClellan ら¹³⁾は TCE の分解実験から、TCE が $0.56\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と $6.7\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の暴露濃度に対して、それぞれ 47% と 33% 消失したことを報告している。このように、低濃度の方が一般に分解は速く、分解反応モデルも添加濃度の違いによって異なるものになることも考えられる。これらの問題に対しては、さらに検討が必要である。

4. 結 論

PCE の分解実験により、その経時濃度変化を求め解析した結果、以下のことが明らかとなった。

1) PCE は TCE を経て *cis*-DCE に分解することが確認できた。

2) それらの経時濃度変化曲線を統計的手法を用いて検討したところ、それは連続一次反応式に基づく分解反応モデル曲線とほぼ一致した。

3) 地下水汚染の解析を行う場合、この分解反応モデルから得られる情報をもとに、次の事柄を把握できると考えられた。

- ① PCE の分解生成物質を考慮したトータルな汚染
- ② PCE の分解の程度
- ③ PCE 濃度が低下した場合における希釈か分解かの判断
- ④ 将来における各 PTC 濃度の推移予測

謝 辞

本研究にあたり、反応速度論に関して貴重なコメントをいただいた横浜国立大学工学部教授・廣田穰氏、同講師・榊原和久氏に感謝します。

(原稿受付 1991年12月9日)

(原稿受理 1992年6月10日)

参 考 文 献

- 1) 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, 535-544.
- 2) 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.
- 3) 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, 299-308.
- 4) 環境庁水質保全局 (1989) 昭和63年度地下水汚染実態調査結果—ジクロロエチレンの地下水汚染状況について, 6P.
- 5) 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との関係—, 横浜市公害研究所報, 15, 143-149.
- 6) 寺沢潤一, 宮島勲, 原田勉 (1989) 長野県内の地下水汚染の現状, 長野県衛生公害研究所研究報告, 12, 16-21.
- 7) 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.
- 8) 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, 366-370.
- 9) 二宮勝幸, 酒井学: 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.
- 10) Milde, G., Nerger, M. and Mergler, R. (1988) Biological degradation of volatile chlorinated hydrocarbons in groundwater, *Water Science and Technology*, 20 (3), 67-73.
- 11) 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.
- 12) 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.
- 13) McClellen, 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, 561-570.
- 14) キース, J, レイドラー, 高石哲男訳 (1965) 化学反応速度論 I, 21pp., 産業図書.
- 15) 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.
- 16) 矢木修身, 内山裕夫 (1988) 揮発性有機塩素化合物の土壌中における挙動と微生物分解特性, 国立公害研究所第3回土壌・地下水汚染シンポジウム報告, 13-18.