

2 水 質 課

(1) 佐賀県内河川におけるクロルデン類の調査結果

吉牟田博子, 井手 敬夫, 北島 淳二
竹下 勇

1 はじめに

クロルデン類は、有機塩素系の殺虫剤で主に白アリ防除剤として広く使用されていた。しかし、その難分解性・蓄積性等の性状から、昭和61年9月に化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（以下、「化審法」という。）に基づく第一種特定化学物質に指定され、その使用が禁止されている。

佐賀県では、昭和58年度からクロルデン類による環境汚染状況を把握するため県内河川8カ所の水及び底質について、調査を実施している。その結果を取りまとめたので、その概要を報告する。

2 調査の経緯等

環境中のクロルデン類の残留とりわけ地下水汚染物質としての挙動等については、昭和57年頃から特に関係者の関心をあつめるようになった。

クロルデン類の工業製品は数多くの物質の混合物であり、クロルデン類の分析については技術的に困難な面も多かった。公定法あるいは規格化された分析方法もなく、当所で、その分析方法を検討し、既報（昭和59年、佐賀県公害センター所報第5号）でも発表している。その後もこの分析方法を採用している。

その当時、入手出来たクロルデン類の標準品は、工業規格の混合物であった。GC-MSのなかったこともあり、標準品のガスクロマトグラムの各ピークを特定することが出来なかったので、総クロルデンとして分析を行っていた。

クロルデン類の各単品の標準品が入手出来ないことに加え、数多くの物質のどれとどれを対象に分析を行えば足りるかの問題があった。

一方、環境庁ではクロルデン類の57年度精密環境調査の結果において、環境中での検出頻度が高い、トランス-クロルデン、シス-クロルデン、トランス-ノナクロル、シス-ノナクロルの4物質に、クロルデンの代謝物質の一つであるオキシクロルデンを加えた5物質を分析対象とするようになってきていた。

そこで、クロルデン類の各単品の標準品の入手について、環境庁に相談し、62年2月に財団法人日本食品分析センター大阪支所から5物質の標準品を入手することが出来た。61年度からは、5物質の各濃度及び5物質の和を総クロルデンとして表示している。

調査結果の検討は、61年度からのデータについて行うこととする。

3 試薬およびGC条件

3-1 試 薬

n-ヘキサン：和光純薬工業製、残留農薬試験用300

ベンゼン、アセトンおよび無水硫酸ナトリウム：和光純薬工業製，残留農薬試験用

シリカゲル：和光純薬工業製，ワコーゲルS-1

クロルデン類標準品：各単品は10mg/ℓのヘキサン溶液で入手

クロルデン類定量用標準液：クロルデン類標準品の各溶液から，5物質混合の標準液を作成した。濃度は0.004mg/ℓと0.02mg/ℓとなるようにヘキサンで希釈し調製した。

3-2 GC条件

装置：GC-9A，島津製作所製

検出器：ECD

カラム：ガラスカラム 3mm×3m

担体：クロモソルプW (AW-DMCS) 80~100mesh

液相：2%OV-1，2%OV-17

カラム温度：190℃

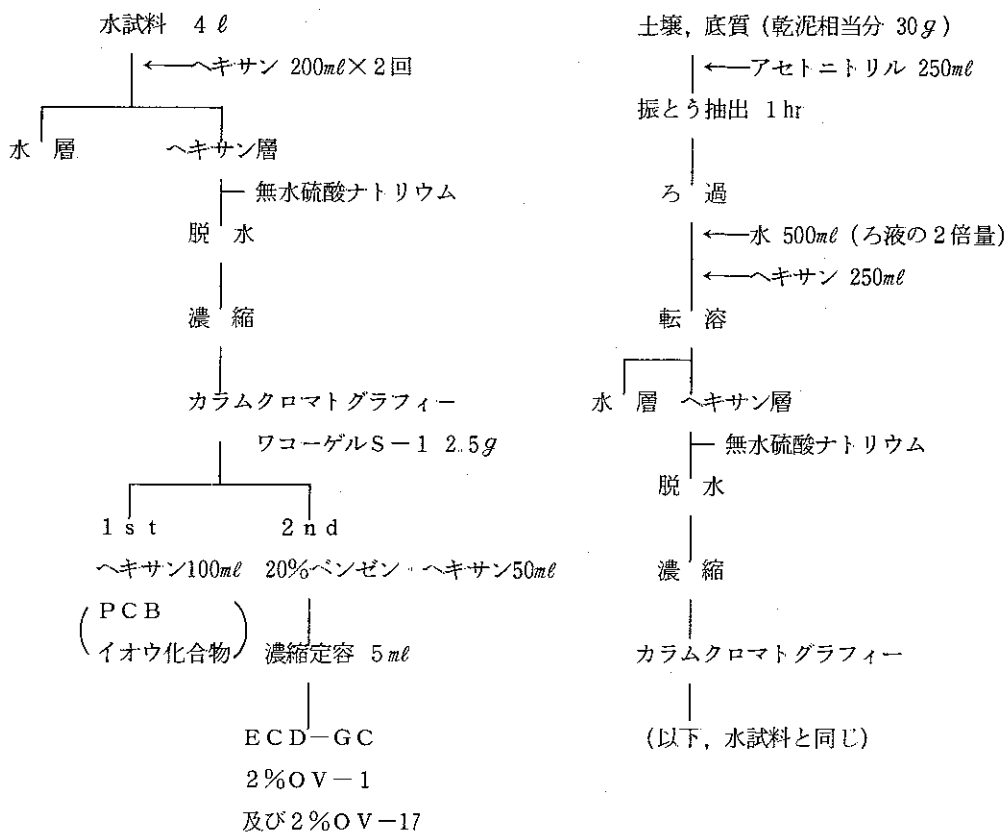
検出器温度：240℃

注入口温度：240℃

キャリアガス流量：60ml/min

4 分析方法

分析方法は，前述したとおり，当所で開発した方法を踏襲している。その概略フローを以下に示す。



標準品のガスクロでのクロマトグラムを図1及び図2に、底質のクロマトグラムの一例を図3に示す。

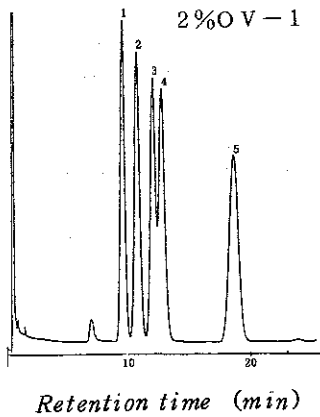


図1 クロルデン類標準物質のガスクロマトグラム例

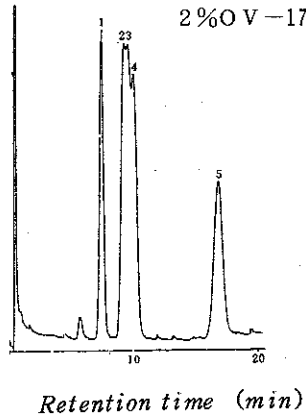


図2 クロルデン類標準物質のガスクロマトグラム例

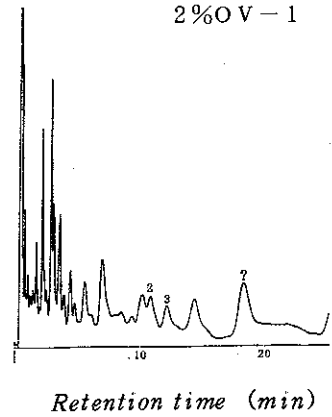


図3 底質試料のガスクロマトグラム例

- | | |
|-------------|-------------|
| 1 オキシクロルデン | 4 トランスノナクロル |
| 2 トランスクロルデン | 5 シスノナクロル |
| 3 シスクロルデン | |

底質試料のガスクロでの同定・定量において、2%OV-1では、シスノナクロル近傍に不明ピークがよく検出されたので、2%OV-17でも再確認して同定・定量することとした。

5 調査結果と考察

5-1 検出状況

8地点における底質中の5物質の調査結果を表1～表4に示す。

各年度ともすべての地点で、水からは全く検出されていない。

底質中のクロルデンは、平成元年度の佐賀江大橋で5物質とも検出されなかったが、その他は各年度とも各地点で、クロルデン類が検出されている。

検出頻度の高いものは、トランスクロルデン、シスクロルデンであった。オキシクロルデンが検出頻度が最も低かった。工業的に生産されるクロルデン類の組成は、次のとおりであるが、検出状況もこれと類似している。

{	トランスクロルデン	24 %
	クロルデン異性体	21.5%
	シスクロルデン	10 %
	ノナクロル	7 %
	その他	19.5%

表1 昭和61年度 クロルデン類調査結果(底質)

単位: $\mu\text{g/g}$ ・乾

地点名	オキシ クロルデン	トランス クロルデン	シス クロルデン	トランスノナ クロル	シスノナ クロル	総クロルデン
諸富橋	ND	0.0017	0.0012	ND	0.0010	0.0039
佐賀江大橋	ND	0.0026	0.0020	0.0009	0.0014	0.0069
大溝橋	ND	0.1052	0.0640	0.0276	0.0335	0.2303
久保田橋	ND	0.0032	0.0024	ND	0.0024	0.0080
住ノ江橋	ND	0.0023	0.0018	ND	0.0041	0.0082
舞鶴橋	ND	0.0008	0.0005	ND	0.0019	0.0032
相生橋	ND	0.0029	0.0022	ND	0.0011	0.0062
百貫橋	ND	0.0023	0.0021	ND	0.0019	0.0063

表2 昭和62年度 クロルデン類調査結果(底質)

単位: $\mu\text{g/g}$ ・乾

地点名	オキシ クロルデン	トランス クロルデン	シス クロルデン	トランスノナ クロル	シスノナ クロル	総クロルデン
諸富橋	ND	0.0013	0.0004	0.0006	0.0089	0.0112
佐賀江大橋	ND	0.0024	0.0006	0.0010	0.0015	0.0055
大溝橋	ND	0.1596	0.0649	0.0270	ND	0.2515
久保田橋	0.0019	0.0007	0.0004	0.0007	0.0018	0.0055
住ノ江橋	ND	0.0010	0.0004	ND	0.0019	0.0033
舞鶴橋	ND	ND	ND	ND	0.0011	0.0011
相生橋	ND	ND	ND	ND	0.0011	0.0011
百貫橋	ND	0.0017	0.0012	0.0017	0.0018	0.0064

表3 昭和63年度 クロルデン類調査結果(底質)

単位: $\mu\text{g/g}$ ・乾

地点名	オキシ クロルデン	トランス クロルデン	シス クロルデン	トランスノナ クロル	シスノナ クロル	総クロルデン
諸富橋	ND	0.0006	0.0005	ND	ND	0.0011
佐賀江大橋	ND	0.0067	0.0041	0.0013	ND	0.0121
大溝橋	0.0137	0.0228	0.0139	ND	0.0555	0.1059
久保田橋	ND	0.0017	0.0021	ND	ND	0.0038
住ノ江橋	ND	0.0054	0.0020	ND	ND	0.0074
舞鶴橋	ND	0.0006	0.0017	ND	ND	0.0023
相生橋	ND	0.0048	0.0040	0.0012	0.0033	0.0133
百貫橋	ND	0.0011	0.0013	ND	0.0016	0.0040

表4 平成元年度 クロルデン類調査結果(底質)

単位: $\mu\text{g/g}$ ・乾

地点名	オキシ クロルデン	トランス クロルデン	シス クロルデン	トランスノナ クロル	シスノナ クロル	総クロルデン
諸富橋	ND	0.0009	0.0005	0.0004	ND	0.0018
佐賀江大橋	ND	ND	ND	ND	ND	ND
大溝橋	0.0062	0.0682	0.0391	0.0427	0.0171	0.1733
久保田橋	ND	0.0012	0.0006	0.0005	ND	0.0023
住ノ江橋	ND	0.0021	0.0011	0.0007	ND	0.0039
舞鶴橋	ND	0.0007	0.0009	ND	ND	0.0016
相生橋	ND	0.0037	0.0027	0.0025	0.0014	0.0103
百貫橋	ND	0.0007	ND	ND	ND	0.0007

5-2 各地点間の変化

大溝橋は、他の地点と比べると桁違いに高い数値となっている。環境庁が57年度に実施した精密環境調査結果における5物質の総和の最大値は0.2033mg/kg・乾であり、この最大値程度の高い数値となっている。

大溝川は河川というより都市下水路であり、近年、新興住宅地として市街化された地域を流れることから、家屋の白アリ防除による負荷の影響を強く受けているためと思われる。

大溝橋を除く7地点の中では、佐賀江大橋、相生橋が比較的高い数値となっている。

この2地点は他に比べ住宅の密集した市街地に近いため、家屋の白アリ駆除の影響と思われる。

5-3 経年変化

各地点の経年変化を図4～図11に示す。

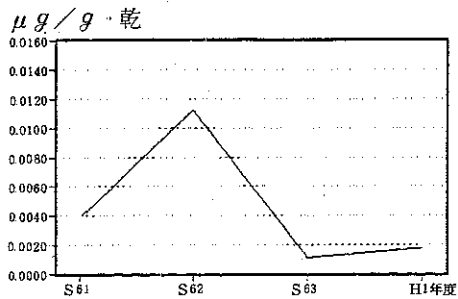
化審法により使用が禁止されているので、新たな使用はないと思われるが、廃材の処理等を介して、環境中への放出は予想される。それでも、各地点の経年変化をみると、久保田橋、百貫橋は減少傾向がみられ、他の地点も横ばいである。

6 まとめ

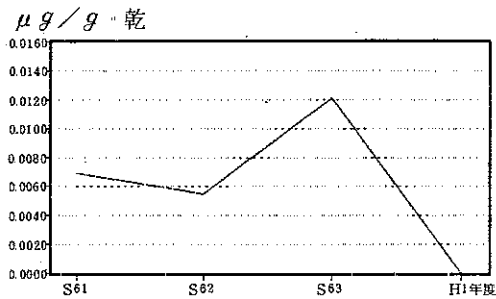
58年度から開始しているクロルデン類による環境調査は、当初は分析方法の検討から始まり、標準品やクロマトグラム の同定・定量に改良を加えて調査を継続してきている。経年変化をみてみると、減少傾向の地点もあり、今後とも調査を継続し、その傾向をみていきたい。

参考文献

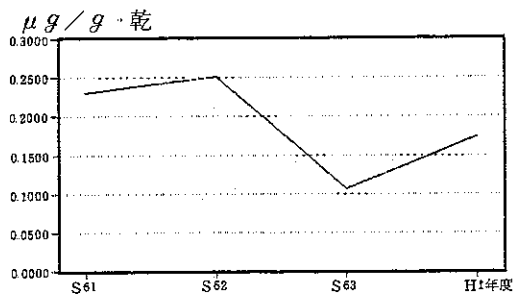
- 1) 佐賀県公害センター所報 第5号(昭和59年)
- 2) 化学物質と環境 昭和58年12月(環境庁環境保健部保健調査室)



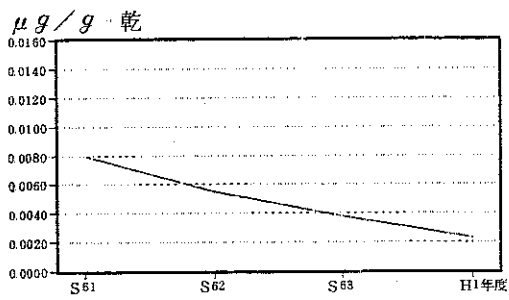
—総クロロデン
図4 諸富橋 経年変化



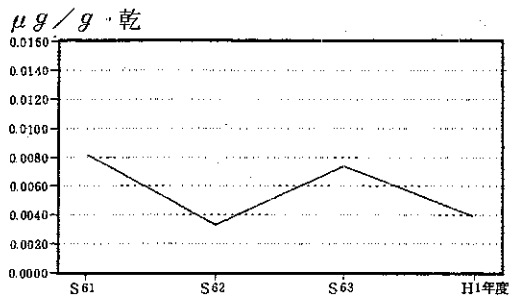
—総クロロデン
図5 佐賀江大橋 経年変化



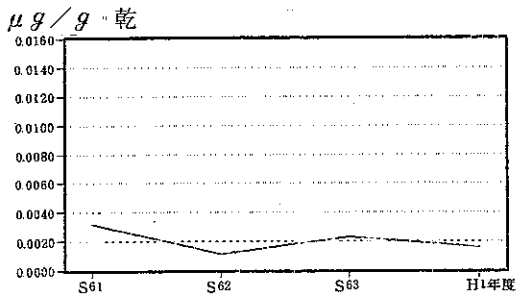
—総クロロデン
図6 大溝橋 経年変化



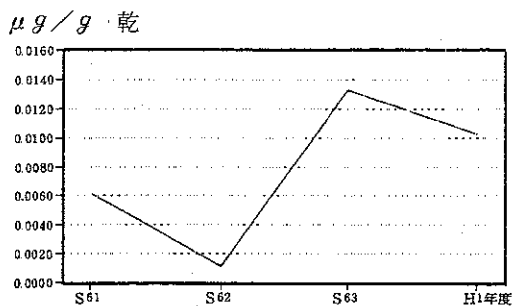
—総クロロデン
図7 久保田橋 経年変化



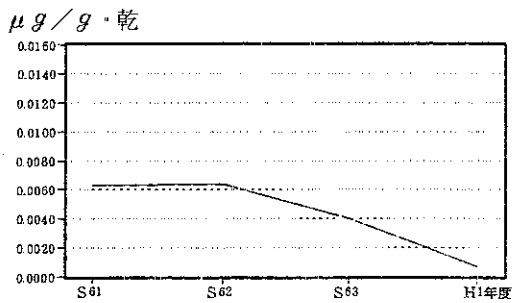
—総クロロデン
図8 住ノ江橋 経年変化



—総クロロデン
図9 舞鶴橋 経年変化



—総クロロデン
図10 相生橋 経年変化



—総クロロデン
図11 百貫橋 経年変化