

2 水 質 課

(1) 佐賀県内河川におけるクロルデル類の調査結果 (II)

副島かおり

はじめに

クロルデン類は、白アリ等の防除剤及び駆除剤として広く使用されてきた有機塩素系の接触型殺虫剤であるが、その難分解性、蓄積性及び毒性が明らかになったことから、昭和61年(1986年)9月に第一種特定化学物質の指定を受け、現在では原則として、その製造、輸入、使用が禁止されている。

しかしながら、クロルデン類は環境中で容易には分解されないため、規制が行われる以前に使用されたものが広く環境中に拡散している可能性が高く、これまでに公共用水、底質、魚類及び人体等からの検出例が数多く報告されている。^{1)~15)}

佐賀県では昭和58年度(1983年)から平成4年度(1992年)まで環境汚染状況を把握するために県内河川8箇所の水質及び底質について調査を実施した。^{16), 17)} 昭和60年度(1985年)までの調査は、クロルデン類の標準品として工業規格の混合物を用いて行っており、環境庁の昭和57年度精密環境調査¹⁾で検出頻度の高かったtrans-クロルデン、cis-クロルデン、trans-ノナクロル、cis-ノナクロルにクロルデンの代謝物の一つであるオキシクロルデンを加えた5物質の和を総クロルデンとして測定するようになったのは昭和61年度(1986年)からである。また、水質からは一度も検出されることがない。このため、調査結果の検討は昭和61年度から平成4年度までの底質についてのデータを対象として行った。

調査方法

1 調査地点及び試料

調査地点は図1及び表1に示す8地点で

ある。

底質試料はエグマンバージ採泥器又はSK式採泥器により採取し、余分な水分を除去した後分析に供した。

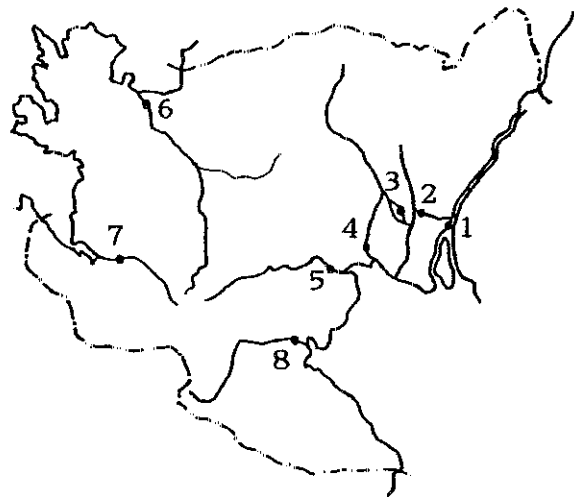


図1 調査地点

表1 調査地点名

No.	河川名	地点名
1	筑後川	諸富橋
2	佐賀江川	佐賀江大橋
3	大溝川	大溝橋
4	嘉瀬川	久保田橋
5	六角川	住ノ江橋
6	松浦川	舞鶴橋
7	伊万里川	相生橋
8	塩田川	百貫橋

2 調査対象物質

調査対象物質は、前述のとおり trans-クロロデン、cis-クロロデン、trans-ノナクロル、及び cis-ノナクロルにクロロデンの代謝物の一つであるオキシクロロデンを加えた5物質である。

3 標準品及び試薬

標準品：各物質とも(財)日本食品分析センター大阪支所又は佐賀県衛生研究所から供与を受けたものを5%ベンゼン/ヘキサンに溶解し、標準原液として使用した。

標準混合溶液：標準原液をn-ヘキサンで希釈して使用した。

アセトニトリル：和光純薬工業製、残留農薬試験用1000

n-ヘキサン：和光純薬工業製、残留農薬試験用1000

ベンゼン：和光純薬工業製、残留農薬試験用

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、Wako Gel S-1

4 分析

分析は既報で報告した前処理方法¹⁶⁾に従って行った。図2にそのフローを示す。

GC条件は次のとおりである。

装置：島津GC-9A

検出器：ECD

カラム：ガラスカラム 3mm×2m

担体：クロモソルブW (AW-DMCS)

80~100 mesh

液相：2%OV-1

2%OV-17

カラム温度：200℃

注入口温度：250℃

検出器温度：280℃

キャリアガス：N₂

キャリアガス流量：50ml/min

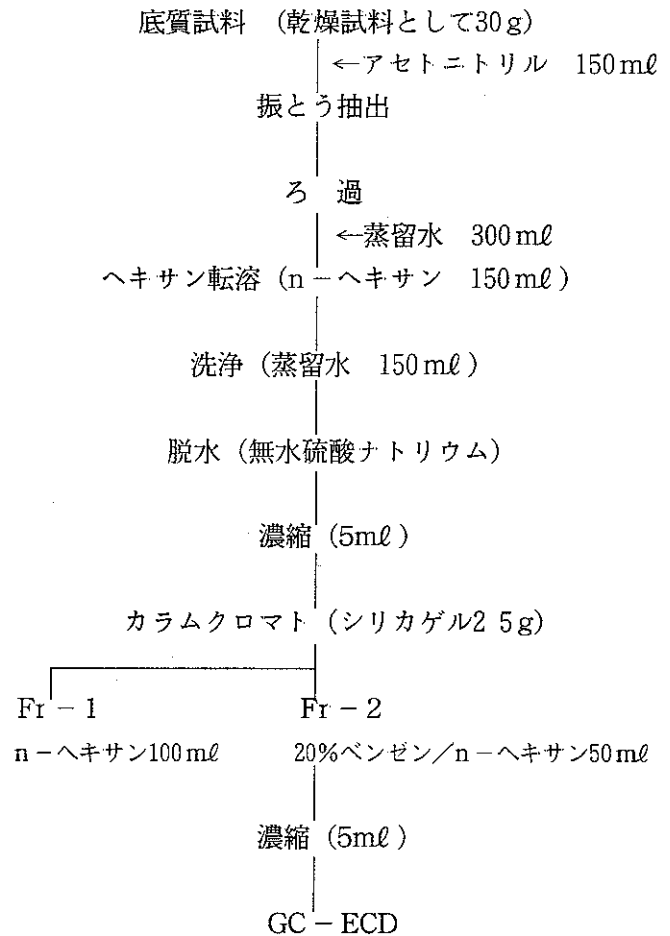


図2 底質の分析フロー

結果及び考察

1 検出状況

8地点における検出状況を表2-1~表2-8に示す。

底質中のクロロデン類として5物質全てが検出されなかったのは、平成元年度1地点、平成2年度2地点、平成3年度3地点、平成4年度4地点であった。

各物質で検出頻度が高かったものはtrans-クロロデンとcis-クロロデンであり、検出頻度が低かったものは、オキシクロロデンであった。この結果はクロロデン類の工業製品の組成とも同様の傾向を示している。

地点別の検出状況は5物質の和を総クロロデンとして表した図2のグラフに示すように、大溝橋で群を抜いて高いことがわかる。大溝橋は住宅地を縫うように流れる大

表2-1 諸富橋のクロルデン類調査結果

年 度	61	62	63	1	2	3	4
trans-クロルデン	0.0017	0.0013	0.0006	0.0005	0.0006	0.0004	ND
cis-クロルデン	0.0012	0.0004	0.0005	0.0005	ND	0.0004	ND
trans-ノナクロル	ND	0.0006	ND	0.0004	ND	ND	ND
cis-ノナクロル	0.001	0.0089	ND	ND	ND	ND	ND
オキシクロルデン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
総クロルデン	0.0022	0.011	0.0011	0.0018	ND	0.0008	ND

表2-2 佐賀江大橋のクロルデン類調査結果

年 度	61	62	63	1	2	3	4
trans-クロルデン	0.0026	0.0024	0.0067	ND	0.0023	ND	ND
cis-クロルデン	0.002	0.006	0.0041	ND	0.0016	ND	ND
trans-ノナクロル	0.0009	0.001	0.0013	ND	0.0021	ND	ND
cis-ノナクロル	0.0014	0.0015	ND	ND	ND	ND	ND
オキシクロルデン	ND	ND	ND	ND	0.0011	ND	ND
総クロルデン	0.0069	0.010	0.012	ND	0.0071	ND	ND

表2-3 大溝橋のクロルデン類調査結果

年 度	61	62	63	1	2	3	4
trans-クロルデン	0.10	0.15	0.028	0.068	0.087	0.0066	0.026
cis-クロルデン	0.064	0.064	0.013	0.039	0.049	0.0052	0.015
trans-ノナクロル	0.027	0.027	ND	0.042	0.051	0.0047	0.013
cis-ノナクロル	0.033	ND	0.055	0.017	0.025	0.0023	0.0069
オキシクロルデン	ND	ND	0.013	0.0062	0.010	ND	ND
総クロルデン	0.23	0.25	0.10	0.17	0.22	0.018	0.061

表2-4 久保田橋のクロルデン類調査結果

年 度	61	62	63	1	2	3	4
trans-クロルデン	0.0032	0.0007	0.0017	0.0012	0.0025	ND	0.0007
cis-クロルデン	0.0024	0.0004	0.0021	0.0006	0.0015	ND	ND
trans-ノナクロル	ND	0.0007	ND	0.0005	0.001	ND	ND
cis-ノナクロル	0.0024	0.0018	ND	ND	0.0005	ND	ND
オキシクロルデン	ND	0.0019	ND	ND	0.0007	ND	ND
総クロルデン	0.008	0.0055	0.0038	0.0023	0.0062	ND	0.0007

表2-5 住ノ江橋のクロルデン類調査結果

年 度	61	62	63	1	2	3	4
trans-クロルデン	0.0023	0.001	0.0054	0.0021	0.0038	ND	0.002
cis-クロルデン	0.0018	0.0004	0.002	0.0011	0.0025	0.0004	0.0012
trans-ノナクロル	ND	ND	ND	0.0007	0.0015	0.0004	0.0007
cis-ノナクロル	0.0041	0.0019	ND	ND	0.001	ND	ND
オキシクロルデン	ND	ND	ND	ND	0.0014	ND	ND
総クロルデン	0.0082	0.0033	0.0074	0.0039	0.010	0.0008	0.0039

表2-6 舞鶴橋のクロルデン調査結果

年 度	61	62	63	1	2	3	4
trans-クロルデン	0.0008	ND	0.0006	0.0007	ND	ND	0.0014
cis-クロルデン	0.0018	0.0004	0.0017	0.0009	ND	0.0006	0.0008
trans-ノナクロル	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0012
cis-ノナクロル	0.0019	0.0011	ND	ND	ND	ND	ND
オキシクロルデン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
総クロルデン	0.0045	0.0015	0.0023	0.0016	ND	0.0006	0.0034

表2-7 相生橋のクロルデン類調査結果

年 度	61	62	63	1	2	3	4
trans-クロルデン	0.0029	ND	0.0048	0.0037	0.0114	0.0025	0.0043
cis-クロルデン	0.0022	ND	0.004	0.0027	0.0061	0.0018	0.003
trans-ノナクロル	ND	ND	0.0012	0.0025	0.0054	0.0014	0.0044
cis-ノナクロル	0.0011	0.0011	0.0033	0.0014	0.0032	0.0013	ND
オキシクロルデン	ND	ND	ND	ND	0.0011	ND	ND
総クロルデン	0.0062	0.0011	0.013	0.010	0.027	0.007	0.011

表2-8 百貫橋のクロルデン類調査結果

年 度	61	62	63	1	2	3	4
trans-クロルデン	0.0023	0.0017	0.0011	0.0007	0.0011	ND	ND
cis-クロルデン	0.0021	0.0012	0.0013	ND	0.0005	ND	ND
trans-ノナクロル	ND	0.0017	ND	ND	ND	ND	ND
cis-ノナクロル	0.0019	0.0018	0.0016	ND	0.0011	ND	ND
オキシクロルデン	ND	ND	ND	ND	0.0007	ND	ND
総クロルデン	0.0063	0.0064	0.004	0.0007	0.0034	ND	ND

単 位 : mg/kg
 検出限界値 : 0.0004

溝川（大溝下水路）の流域中でも近年宅地化の進んだ地域にあり、家屋の白アリ防除等にクロルデン類が使用された可能性が高く、それによる負荷を強く受けているものと考えられる。これ以外で比較的高い値を示した地点は相生橋で、この地点も伊万里市街の住宅地に近く、大溝橋と同様に白アリ防除の影響を受けているものと推測される。

総クロルデンの検出範囲は、全ての地点で検出された昭和61年度から昭和63年度までは0.004~0.25mg/kgであり、検出されない地点が散見されるようになった平成元年度から平成4年度までは0~0.22mg/kgである。環境庁では昭和61年度から水質・底質GC/MSモニタリングにおいて前述の5物質（昭和63年度からはオキシクロルデンを除く4物質）について調査を継続しているが^{2)~9)}、その調査結果を参考に比較してみると大溝橋の検出濃度は、環境庁の調査における検出濃度の最大値に近いことがわかる。その他の地点においてもほぼ環境庁の調査結果の検出濃度範囲内にある。

2 各地点の経年変化

各地点の経年変化は、図3-1~図3-8に示すとおりである。

諸富橋は総クロルデンの検出濃度範囲が0~0.011mg/kgであり、昭和62年度に高値を示した以外は低い濃度水準で推移し平成4年度には全く検出されていない。

佐賀江大橋の検出濃度範囲は0~0.010mg/kgであり、平成元年度以降は平成2年度を除いては検出されなかった。

大溝橋の検出濃度範囲は0.018~0.25mg/kgであり、平成3年度以降は以前に比べると低値となったが依然として高い濃度水準にあることがわかる。

久保田橋の検出濃度範囲は0~0.008mg/kgとなっており、経年的には減少傾向にある。

住ノ江橋の検出濃度範囲は0.0008~0.010mg/kgであり、ここ7年の傾向としては低い濃度水準で推移していることがわかる。

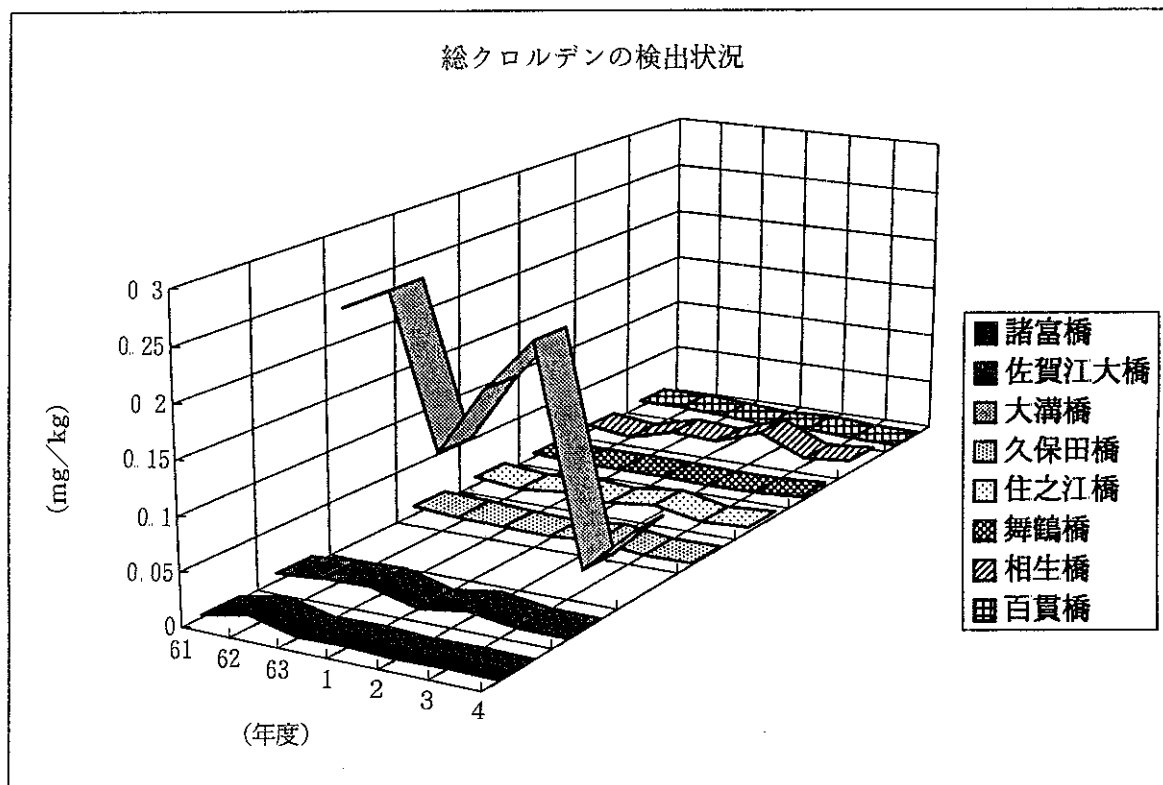


図2 総クロルデンの経年変化

舞鶴橋の検出濃度範囲は0~0.0045 mg/kgとなっており、低い濃度水準で推移している。

相生橋の検出濃度範囲は0.0011~0.027 mg/kgである。この地点は横這い傾向にあり、比較的高い水準で推移している。

百貫橋の検出濃度範囲は0~0.0064 mg/kgとなっており、減少傾向にある。

本調査において調査を行った地点は佐賀江大橋と大溝橋を除いてはいずれも比較的大きな河川の河口部に位置しており、サンプリングの時期によって底質の性状が異なる場合があった。このことは経年変化の変動が大きくなる一因として考えられる。また、化審法の規制によって新たな使用がなくなったとしても、既に木材等に使用されたクロルデン類はその難分解性ゆえに防除処理が行われた家屋の解体にともなって環境中に拡散すると見られるため、長期にわたって環境中に残留していくと推測される。

3 ま と め

佐賀県内河川で昭和58年度から実施しているクロルデン類調査のうち昭和61年度から平成4年度までの底質調査結果についてとりまとめを行った。調査を行った8地点における検出濃度範囲は全国的な検出濃度範囲とほぼ同等の値であった。また、経年変化を見ると多くの地点は低い濃度水準で推移している。高濃度で検出された地点もその濃度水準は概ね減少傾向にあるが、依然として底質中からクロルデン類が検出されている。

参 考 文 献

- 1) 環 境 庁：化学物質と環境、昭和58年版 (1983)
- 2) 環 境 庁：化学物質と環境、昭和61年版 (1986)
- 3) 環 境 庁：化学物質と環境、昭和62年版 (1987)
- 4) 環 境 庁：化学物質と環境、昭和63年

版 (1988)

- 5) 環 境 庁：化学物質と環境、平成元年版 (1989)
- 6) 環 境 庁：化学物質と環境、平成2年版 (1990)
- 7) 環 境 庁：化学物質と環境、平成3年版 (1988)
- 8) 環 境 庁：化学物質と環境、平成4年版 (1989)
- 9) 環 境 庁：化学物質と環境、平成5年版 (1990)
- 10) 三好広志ら：静岡県衛生環境センター報告、30、129 (1987)
- 11) 藤田淳二ら：香川県公害研究センター所報、11、9 (1988)
- 12) 渡辺正敏ら：名古屋市公害研究所報、16、41 (1986)
- 13) 稲本信隆ら：鹿児島県環境センター所報、6、29 (1991)
- 14) 大見謝辰男：沖縄県公害衛生研究所報、19、63 (1985)
- 15) 大城善昇ら：沖縄県公害衛生研究所報、20、77 (1986)
- 16) 光武隆久ら：佐賀県公害センター所報、5、119 (1982)
- 17) 吉牟田博子ら：佐賀県公害センター所報、8、69 (1987)

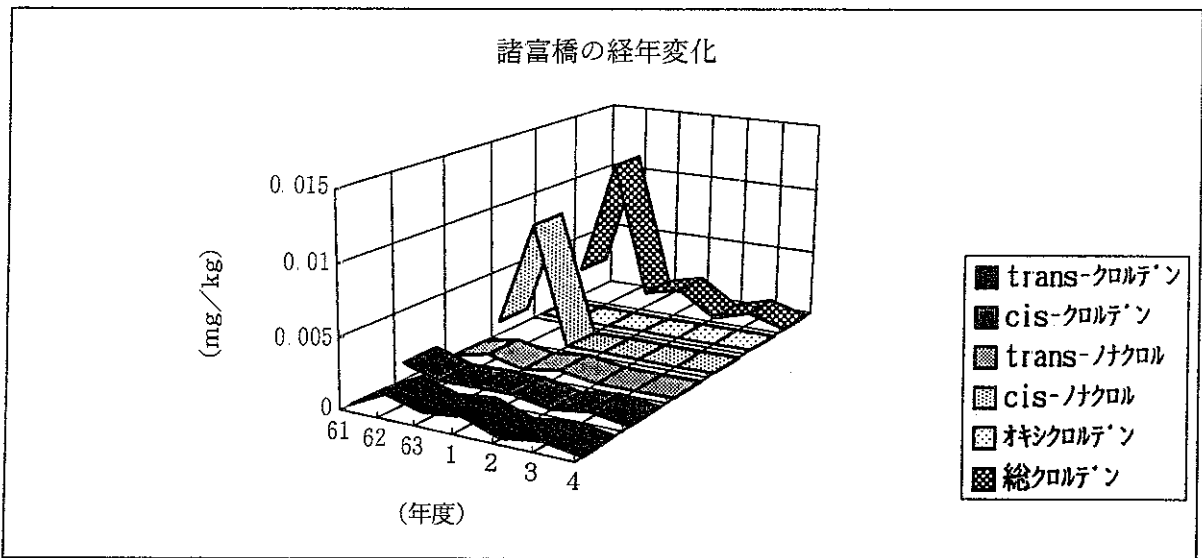


図3-1 諸富橋の経年変化

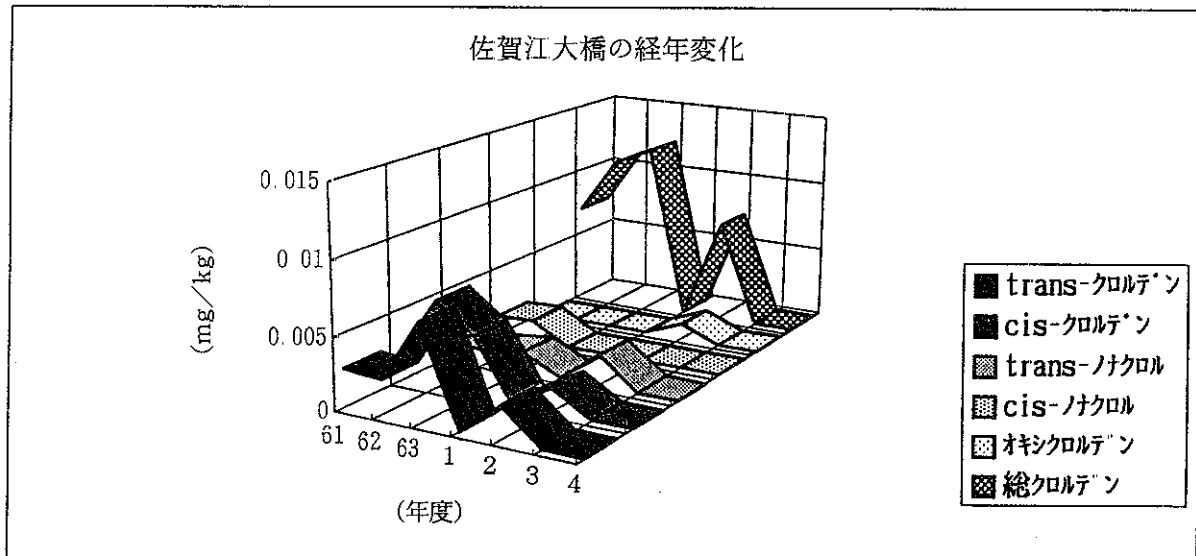


図3-2 佐賀江大橋の経年変化

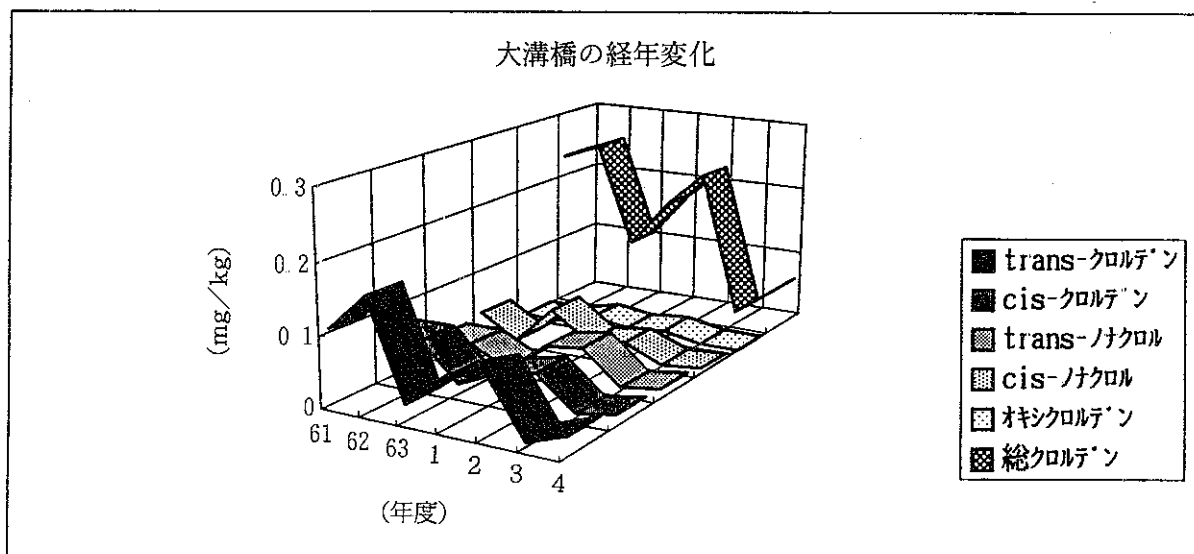


図3-3 大溝橋の経年変化

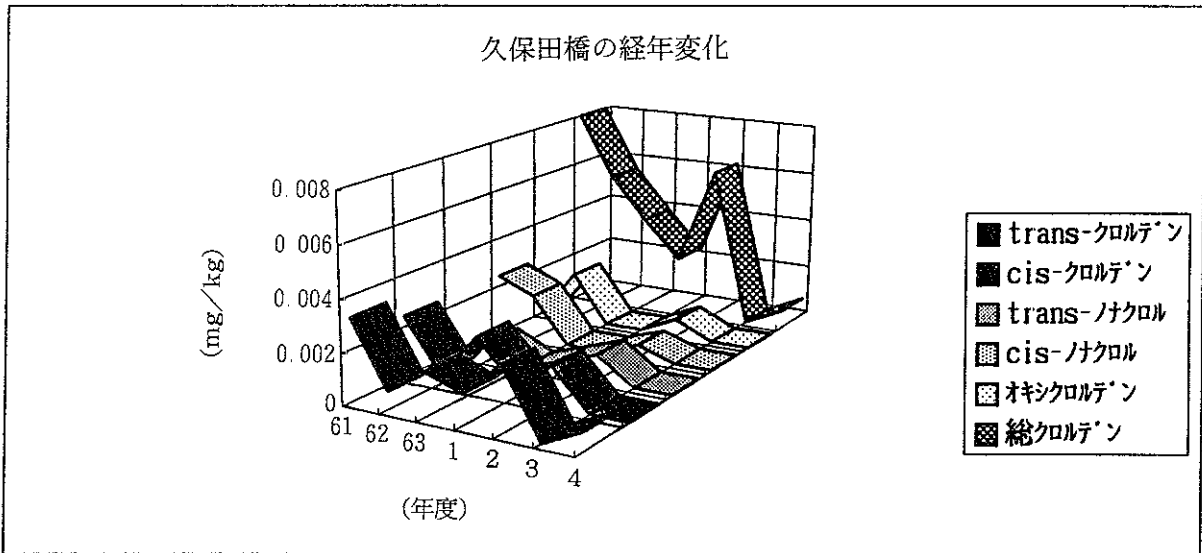


図 3 - 4 久保田橋の経年変化

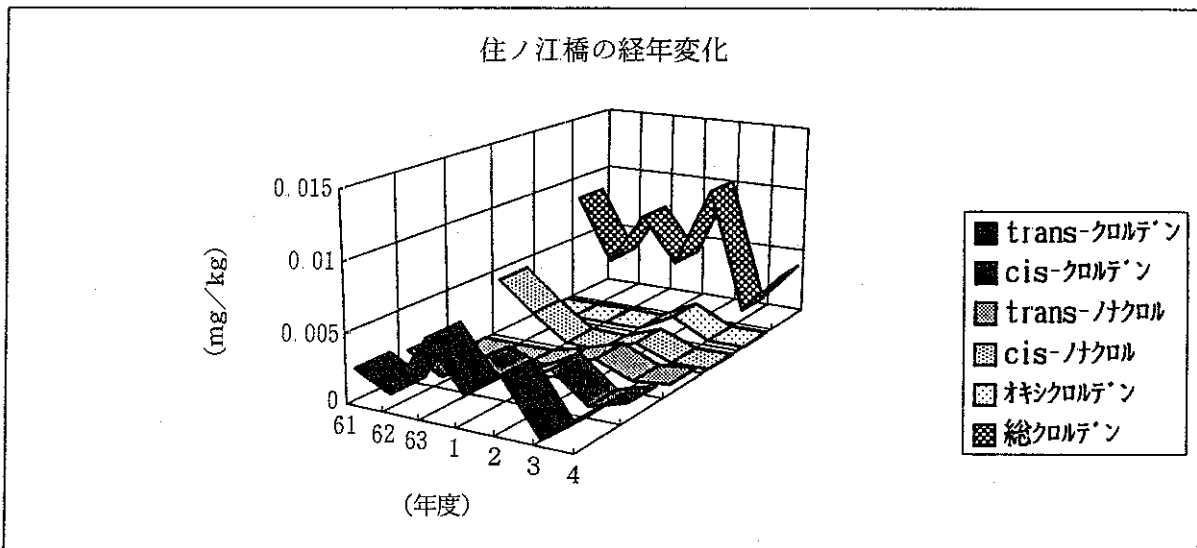


図 3 - 5 住ノ江橋の経年変化

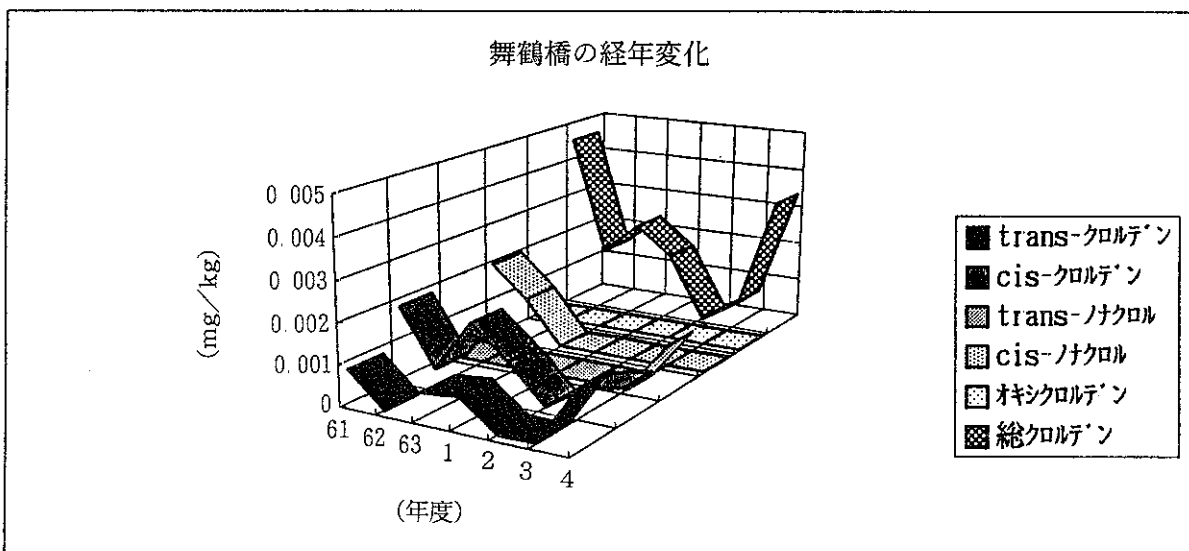


図 3 - 6 舞鶴橋の経年変化

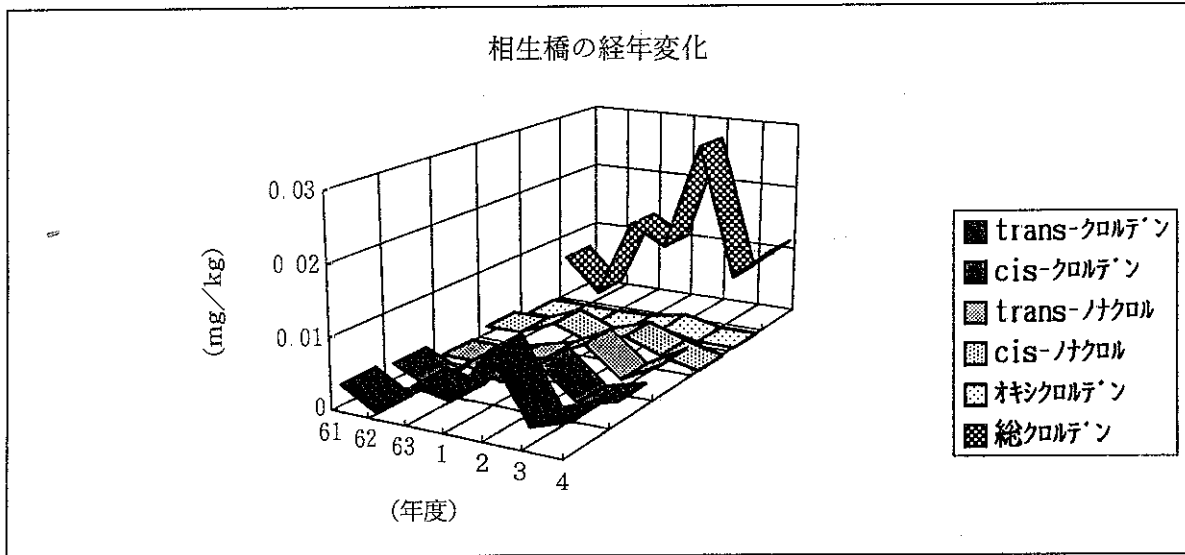


図3-7 相生橋の経年変化

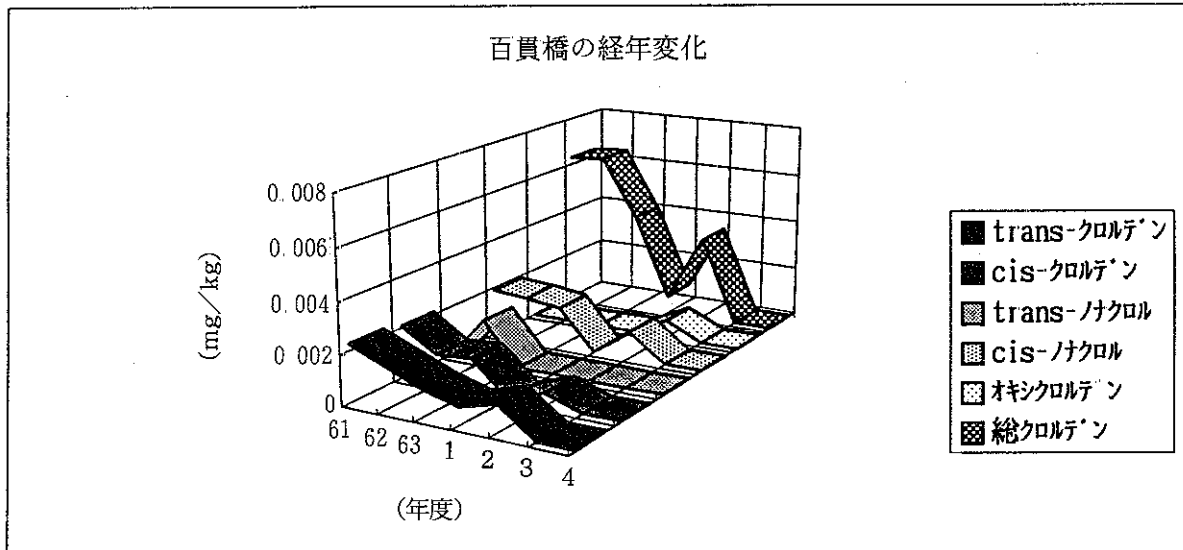


図3-8 百貫橋の経年変化