

神奈川県の大気環境中におけるクロルデン類の実態調査

Research of Chlordanes in the Ambient Air on Kanagawa Prefecture

鈴木 義浩	Yoshihiro SUZUKI	財原 宏一	Koichi SAIHARA
三島 聡子*1	Satoko MISHIMA	大塚 寛人*1	Hiroto OTSUKA
中山 駿一*1	Shunichi NAKAYAMA	福崎 有希子*2	Yukiko FUKUSAKI
北代 哲也*2	Tetsuya KITASHIRO	志村 徹*2	Toru SHIMURA
千室 麻由子	Mayuko CHIMURO	井上 雄一	Takekazu INOUE

要旨

神奈川県におけるクロルデン類5物質の大気環境濃度の実態把握を行った。いずれの物質においても温暖期に高く寒冷期に低い傾向が、また、大気の安定しやすい地点で高い傾向がみられた。さらに、ガス態と粒子態に変化する挙動について知見が得られた。現在の環境濃度は環境省の示す大気中濃度指針値を大幅に下回るものの、製造及び使用中止から30年以上経過してもなお大気環境中に存在することが確認された。

キーワード：クロルデン、ガスクロマトグラフ質量分析法、残留性有機汚染物質

Key words：Chlordane, GC/MS, POPs

1 はじめに

クロルデン類は、シロアリ駆除剤として家屋等の木材及び合板に使用されたが、難分解性等の性状を有するため、1986年9月、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律に基づく第1種特定化学物質に指定され、製造、輸入及び使用等が禁止されている。

クロルデン類の大気環境中における汚染実態は、環境省「化学物質環境実態調査」においてモニタリング調査が実施されており、2012年度調査における神奈川県及び横浜市のクロルデン類の濃度は140~940pg/m³であり、経年推移をみると近隣の自治体である東京都に比べ大気中の濃度が高い傾向にある¹⁾。1986年に鈴木らによって行われた調査によると、本市におけるクロルデンの環境濃度は、0.5~3ng/m³と報告されている²⁾が、近年の実態は明らかになっていない。したがって、残留性有機汚染物質（以下、POPs）であるクロルデン類について、大気環境中における汚染実態を把握することは重要である。

このような背景から、クロルデン等のPOPsを中心に難分解性化学物質の実態調査を実施し、得られた結果をもとに、排出源の解明及び県内におけるクロルデン等の動態解明を目的に、神奈川県、横浜市及び本市で共同研究を実施している。本報では神奈川県内におけるクロルデン類の実態調査結果について報告する。

2 調査方法

2.1 調査期間

次の日程にて調査を実施した。概ね10時から翌日10時までの24時間サンプリングとした。

温暖期：2015年7月14日~16日、
2017年7月25日~28日

寒冷期：2016年2月15日~18日、
2017年2月21日~24日

2.2 試料採取

クロルデン類の捕集には、ハイボリウムエアサンプラーHV-1000R(柴田科学製)を用い、700L/分の流量で吸引した。捕集材には石英繊維フィルター(Pa11社製Pa11flex 2500QAT-UP)(以下、QFF)、ポリウレタンフォーム(柴田科学製ダイオキシン用)(以下、PUF)、活性炭繊維フェルト(柴田科学製ダイオキシン用)(以下、ACF)を使用し、前処理方法は「化学物質環境実態調査の手引き」³⁾に準拠して行った。

2.3 調査対象物質

調査対象物質は、*cis*-クロルデン、*trans*-クロルデン、*cis*-ノナクロル、*trans*-ノナクロル、オキシクロルデンの5物質とした。構造式を図1に示す。

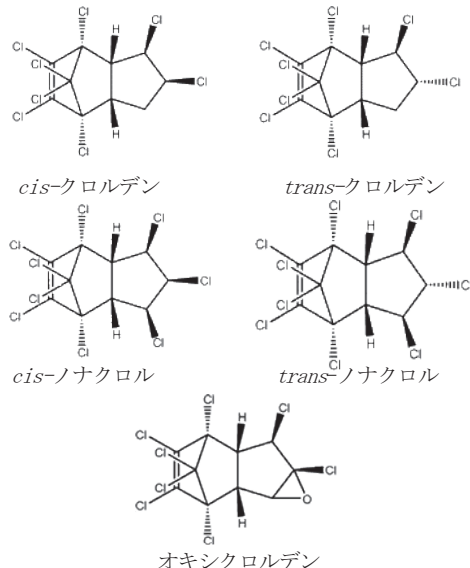


図1 クロルデン類の構造式

*1神奈川県環境科学センター *2横浜市環境科学研究所

2.4 調査地点

調査地点は、麻生測定局（以下、麻生）、生田浄水場（以下、生田）、高津測定局（以下、高津）、池上測定局（以下、池上）、川崎市環境総合研究所（以下、環総研）、神奈川県水産技術センター（以下、水技）、移動局山北（以下、山北）、綾瀬市役所（以下、綾瀬）、神奈川県環境科学センター（以下、環科セ）、長浜測定局（以下、長浜）、矢沢交差点測定局（以下、矢沢）の11地点とした。調査地点を図2に示す。なお、生田は2016年度から調査を開始した。

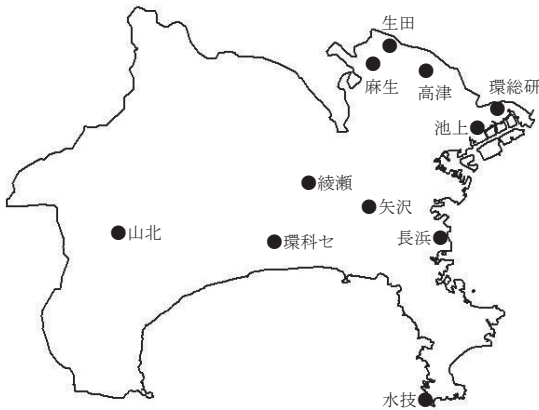


図2 調査地点

2.5 分析方法

クロルデン類の分析法は、「化学物質と環境 化学物質環境実態調査 調査結果報告書（平成25年度）」（全国調査）¹⁾に記載されるフローを参考に図3の通り決定し、採取した大気試料の分析を行った。機器分析条件は表1の通りである。

3 分析結果及び考察

3.1 環境濃度

得られた分析結果を図4及び図5に示す。クロルデン類濃度はどの物質においても温暖期に高く、寒冷期に低い傾向を示した。物質ごとの挙動に明確な差異はみられず、どの地点においても同程度の比率で存在していた。また、本市域においては西部（麻生、生田、高津）で高く東部（池上、環総研）で低いという傾向がみられた。1986年の調査結果（クロルデン類合計濃度 500~3000pg/m³）²⁾と比較すると、本市西部において温暖期は当時と同程度の濃度範囲であり、30年以上経過しても大気環境中に存在し得ることが明らかとなった。

クロルデン類の環境基準は設定されていないが、国連食糧農業機関(FAO)及び世界保健機関(WHO)合同残留農薬専門委員会から暫定1日受忍摂取量が0.0005mg/kg/日と示されている。この値をもとに、環境省埋設農薬調査・掘削等マニュアル⁴⁾で示された大

気中濃度指針値は0.00017mg/m³、すなわち170ng/m³（クロルデン類5物質の合計で評価）であり、神奈川県における環境濃度は指針値を大幅に下回ることから、直ちに問題となり得る可能性は低いと考えられる。

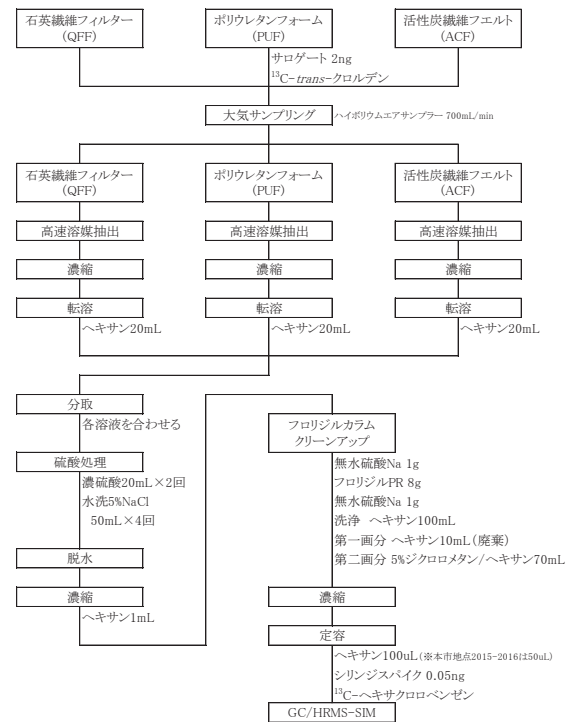


図3 分析フロー

表1 機器分析条件

ガスクロマトグラフ	Agilent Technologies 7890A	
試料注入口温度	280℃	
試料注入方法	スプリットレス	
キャリアガス	ヘリウム	
キャリアガス流量	1.5mL/min	
試料注入力	1μL	
カラム恒温槽温度	40℃(3min)→(10℃/min)→160℃→(5℃/min)→220℃→(10℃/min)→280℃(5min)	
分離カラム	Agilent DB-17HT, 30m×0.32mmI.D., 0.15μm	
質量分析計	日本電子 JMS-800D	
測定法	SIM	
GC接続管温度	280℃	
ガラス管温度	280℃	
イオン化室温度	280℃	
イオン化電流	500μA	
イオン化エネルギー	38eV	
加速電圧	10kV	
分解能	5000	
質量数補正	ロックマス方式(PFK使用)	
測定質量数	定量イオン	参照イオン
	<i>cis</i> -クロルデン	372.8237 374.8239
	<i>trans</i> -クロルデン	372.8237 374.8239
	<i>cis</i> -ノナクロル	408.7859 406.7860
	<i>trans</i> -ノナクロル	408.7859 406.7860
	オキシクロルデン	386.8093 388.8064
	¹³ C- <i>trans</i> -クロルデン	382.8571 384.8530
	¹³ C-ヘキサクロベンゼン	289.8368 293.8265

3.2 温暖期と寒冷期の差異に関する考察

温暖期と寒冷期の濃度に大幅な差がみられることから、クロルデン類の挙動の温度依存性を検証するため、次の調査を行った。

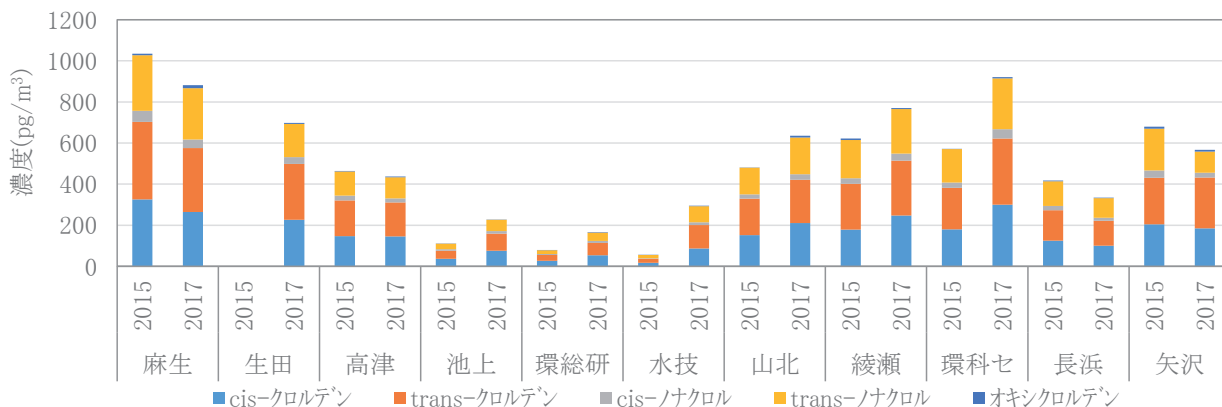


図4 測定結果 (温暖期平均値)

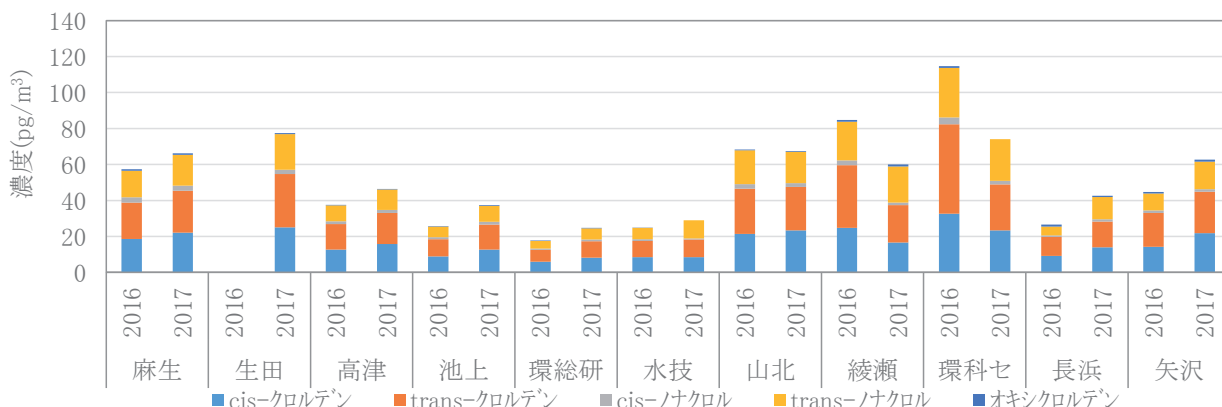


図5 測定結果 (寒冷期平均値)

クロルデン類の捕集は、QFF、PUF、ACF の3種の捕集材を併用して行っている。通常分析フローでは、サンプリング前にサロゲート物質を PUF に添加し、それぞれの捕集材からの抽出液を合わせて分析を行うが、この方法ではどの成分がどの捕集材に捕集されているか区別することができない。そこで、サロゲート物質を QFF、PUF、ACF それぞれに添加した上でサンプリングを行い、単体の抽出液をそれぞれ分析することで、クロルデン類の挙動を調査した。

温暖期の調査として、2017年7月10日及び7月11日、環総研にて24時間のサンプリングを実施した。分析した結果、trans-クロルデン、cis-クロルデン、trans-ノナクロル、cis-ノナクロル、オキシクロルデンのいずれも PUF に捕集されていた。QFF、ACF からは不検出であった。サロゲートは QFF では捕集されずに揮散(サロゲート回収率 0%)し、後段の PUF に捕集(サロゲート回収率 158~226%)され、破過はしていない (ACF は対象物質が不検出、サロゲート回収率 58~78%) もと考えられる。

寒冷期の調査として、2018年1月10日及び1月11日、環総研にて24時間のサンプリングを実施した。分析した結果、trans-クロルデン、cis-クロルデン、trans-ノナクロルのいずれも PUF に多くが捕集されて

いたが、温暖期とは異なり QFF でも捕集されていた。cis-ノナクロルは、PUF よりも QFF での捕捉量が多かった。ACF からの検出はわずか(対象物質が不検出、サロゲート回収率 58~78%)であった。なお、オキシクロルデンはいずれの捕集材からも不検出であった。サロゲートは QFF ではほぼ捕集されずに揮散(サロゲート回収率 2~3%)し、後段の PUF に捕集(サロゲート回収率 105~113%)され、破過はわずか (ACF は対象物質がほぼ不検出、サロゲート回収率 28~49%) であると考えられる。

温暖期及び寒冷期の捕集材ごとの捕捉量(各季節 n=2 の平均値)を図6に示す。なお、オキシクロルデンは温暖期 PUF で僅かに検出されたのみであるため除外している。この結果から、温暖期においてクロルデン類はガス態、あるいは揮散しやすい粒子(QFF に一旦捕集されるが揮散して PUF に再捕集)としての挙動を示すものと考えられる。一方、寒冷期においては QFF でもクロルデン類が捕集されているものの、添加したサロゲートは揮散している。これは、液状で添加したサロゲートは低温条件でも揮散する一方、環境中に存在するクロルデン類の一部は粒子(例えば、既に揮散しているクロルデン類が凝集し、大気中の粉塵に取り込まれた状態)としても存在し、その状態においては

揮散が抑制されている可能性が考えられる。

これまでに得られた知見から、温暖期と寒冷期の環境濃度の差は、温度差による揮発性の違いによるものと考えられる。温暖期は揮散が進み、ガス態として拡散することで高濃度となる一方、寒冷期は揮散が抑制され、あるいは揮散しているクロルデン類が凝集し粒子化及び沈着することで、濃度が低下するものと考えられる。

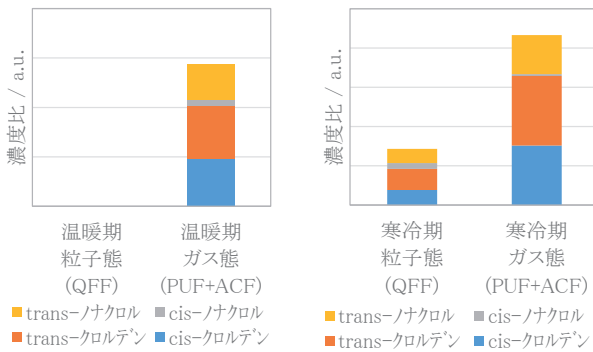


図6 温暖期及び寒冷期の捕集材ごとの捕捉量

3.3 神奈川県内における濃度差に関する考察

神奈川県内のクロルデン類濃度分布に大きな地域差がみられることから、クロルデン類濃度と気象データの関連を確認した。気象データは、オキシダント(以下、 Ox)、微小粒子状物質(以下、PM)を測定している測定地点最寄りの一般大気環境測定局(以下、測定局)の値を用いた。測定地点と測定局の対応を表2に示す。ここでは、ガス状成分の挙動、あるいは大気安定の指標として Ox 、粒子状成分の挙動の指標としてPMを用いた。なお、 Ox は特に温暖期において昼夜の濃度差が大きいいため、昼平均(8時~16時)及び日平均(24時間)を併せて示している。

温暖期におけるクロルデン類濃度と気象データの関連を図7に示す。

表2 測定地点と測定局の対応

クロルデン測定地点	気象データ測定局
麻生	麻生測定局(麻生)
生田	宮前測定局(宮前)
高津	高津測定局(高津)
池上	田島測定局(田島)
環総研	大師測定局(大師)
水技	三浦市城山(三浦)
山北	移動局山北(山北)
綾瀬	大和市役所(大和)
環科セ	平塚市旭小学校(平塚)
長浜	長浜測定局(長浜)
矢沢	泉区総合庁舎(泉)

これらの関連を確認すると、クロルデン類濃度と Ox が概ね類似した傾向を示していることが分かる。PMは全く異なる分布である。先に述べたとおり、温暖期のクロルデン類はガス状として存在していることから、同じくガス状である Ox と似た挙動を示した可能性が考えられる。ただし、クロルデン類と Ox の直接の関係があるとは考えにくく、大気の安定した地点、すなわち Ox が高い地点でクロルデン類濃度も高くなったものと考えられる。

一例として2017年7月25日18時の Ox 分布図及びPM分布図兼風向風速図を図8に示す。これは、赤いほど高濃度、青いほど低濃度であることを示している。この時間、本市を基準とすると、南風が吹き込みつつ北西からも風が吹き込んでおり、本市西部に風の収束域、つまり大気の安定した地点ができています。この現象が本市における西高東低の濃度分布の一因となっているものと考えられる。

しかしながら、本調査は24時間単位での測定であることから、それ以上の詳細な挙動に関する知見は得られていない。また、クロルデン類と Ox の発生源は一致しているとは限らないため、発生源も踏まえた両者の関連は検討課題である。

寒冷期におけるクロルデン類濃度と気象データの関連を図9に示す。

これらの関連を確認すると、温暖期と異なり、クロルデン類濃度と Ox との関連がみられなくなる。先に述べたように、揮散が抑制され、あるいは揮散しているクロルデン類が凝集し粒子化していることから、異なる挙動を示しているものと考えられる。また、光化学反応が抑制され Ox の濃度が低下し、大気の安定を示す指標性が薄れることも一因であると考えられる。PMとの関連もみられず、気象データとの明確な関連は見出せない。

寒冷期は全体としての濃度が低下することから、地点間の濃度差も小さくなるが、地点ごとの濃度の高低の傾向は温暖期とほぼ同様である。神奈川県内の Ox 分布の経年変化⁵⁾から、地点により大気の安定しやすさに特徴があり、長期的に傾向が変わらないものとする。温暖期にガス状となったクロルデン類が大気の安定した地点に滞留し、環境中に沈着するというプロセスを非常に長期間にわたり繰り返し、平衡状態となった結果、現在の濃度分布を示すようになったと考えられる。ただし、この仮説の証明には、大気に限らず土壌、底質、発生源等の多地点かつ多頻度での測定が必要である。



図7 温暖期におけるクロルデン類濃度と気象データの関連

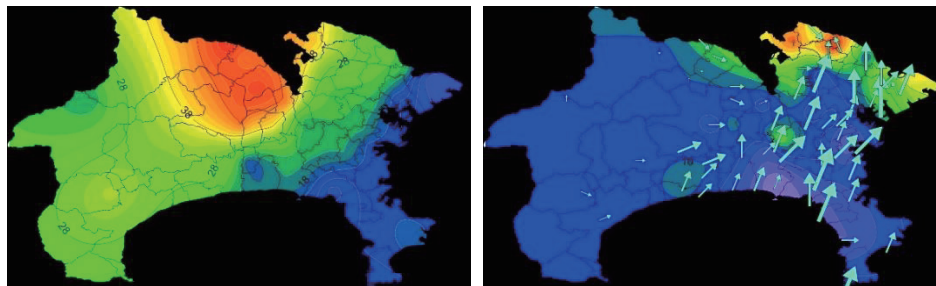


図8 Ox分布図(左)及びPM分布図兼風向風速図(右)



図9 寒冷期におけるクロルデン類濃度と気象データの関連

4 課題

現代におけるクロルデン類の明確な発生源は特定できておらず、地点により濃度が大幅に異なる実態に関しても、特定の発生源からの排出による影響を受けているのか、あるいはクロルデン類が既に存在し、残留している地点からの再揮散によるものか、区別することは困難である。また、ガス態と粒子態の転移が起きる温度も明確ではなく、知見を得ることは課題である。

当初、家屋を解体した木材をチップに加工する施設から、チップを含む粉じんと共にクロルデン類が排出されることを想定していたが、当該地点近郊の池上においては特段の高濃度はみられない。粉じんの排出対策が厳格にされているためと考えられる。チップ加工施設を発生源と想定するのであれば、木材チップに含有するクロルデン類を測定し、含有量や組成比といった知見を得ておくことは重要であるし、環境調査結果と比較を行うのであれば、野積みチップの収集も同時に実施する必要がある。また、併せて建設関係廃棄物の積替保管場所も発生源として実態把握が必要である。

5 まとめ

クロルデン類5物質について、神奈川県における大気環境濃度の実態把握を行い、挙動について一定の知見を得られた。クロルデン類濃度はどの物質においても温暖期に高く、寒冷期に低い傾向を示した。また、特に温暖期において、大気の安定する地点で濃度が高くなる傾向がみられた。クロルデン類の現在の濃度を昭和61年の調査の結果と比較すると、本市西部において温暖期は当時と同程度の濃度範囲であり、30年以上経過しても大気環境中に存在し得ることが明らかとなったが、環境濃度は十分に低く、問題となる可能性は低いと考えられる。更に本調査では複雑な過程の分析や、大気中の挙動を解析することで、分析及び解析技術の向上に繋がった。今後、新たな化学物質の調査を行う際も、得られた技術や知見を活用できるものと思われる。

文献

- 1) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成25年度版 化学物質と環境（2014）
- 2) 鈴木茂、永野敏、佐藤静雄：家屋の白蟻防除処理によるクロルデン類の都市大気及び家屋内空気汚染、川崎市公害研究所年報、第15号、28～32（1988）
- 3) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査の手引き（平成27年度版）（2015）
- 4) 環境省水・大気環境局土壌環境課農薬環境管理室：埋設農薬調査・掘削等マニュアル、（2008）
- 5) 神奈川県環境科学センター：平成28年度 神奈川

の大気汚染(2017)