

# 土壌中のクロルデン類のプラスチック類への吸着

渡口輝・井上豪・仲宗根一哉・玉城不二美・大城洋平・金城孝一・天願博紀

## Transfer of Chlordanes from Contaminated Soil to Plastics

Akira TOGUCHI, Go INOUE, Kazuya NAKASONE, Fujimi TAMAKI, Yohei OSHIRO,  
Koichi KINJO and Hiroki TENGAN

**要旨：**平成20年度、沖縄島中部の産業廃棄物最終処分場において、埋め立てられた廃棄物中のクロルデン類の調査を実施した結果、「ふるい通過物（主に土壌）」、「木くず」及び「廃プラスチック」からクロルデン類が検出された。「ふるい通過物（主に土壌）」や「木くず」については、白アリ駆除剤として散布されたクロルデン類が残留していたと推定されたが、「廃プラスチック」については、混入された経緯が不明であった。その原因について実験的に検証したところ、クロルデン類が混入した土壌にプラスチック類を加えて振とうさせると、土壌中のクロルデン類の30%以上がプラスチック類へと移行することが確認された。また、30分の振とうでもポリエチレンへのクロルデン類の吸着が確認されたが、12時間以上の振とうでは、吸着量が見かけ上飽和状態になった。

**Key words:**クロルデン、土壌汚染、廃棄物、プラスチック類、沖縄島

### I はじめに

平成20年度、沖縄島中部にある産業廃棄物最終処分場において、クロルデン類の調査が行われた。同処分場内の4箇所ですべて試料（廃棄物）を採取したところ、その内の1地点で比較的高濃度のクロルデン類が検出されたことから、同地点の内容物についてさらなる調査がおこなわれた。同地点の廃棄物をふるいにかけ、ふるいに残った廃棄物を、さらに「コンクリート片」、「木くず」、「石膏状物質」、「廃プラスチック」、「ガラスくず」に仕分けし、これらのクロルデン類の含有量を分析したところ、「木くず」、「廃プラスチック」及び「ふるい通過物」（主に土壌）からクロルデン類が検出された。

沖縄県では、かつてクロルデン類がシロアリ駆除剤として家屋の木材や軒下に散布されていた<sup>1)</sup>。そのため、現在でも環境省が実施している化学物質調査において、那覇港海域の底質で全国と比較しても高濃度にクロルデン類が検出されている<sup>2)</sup>。また、井上らの報告によると、およそ30年前に建築された建造物の解体時に軒下の土壌を採取して分析したところ、クロルデン類の残留が確認された<sup>3)</sup>。したがって、建築廃材や軒下の土砂が処分場に搬入された場合、「木くず」や「ふるい通過物」からクロルデン類が検出されることは十分にありうる。しかしながら、「廃プラスチック」からクロルデン類が検出される理由については、同調査では不明であった。そこで、本報では、その原因を検討するため、土壌中のクロルデン類のプラスチック類への吸着の有無について実験を行うとともに、プラスチック類の吸着の特性についても検

討した。

### II 方法

#### 1. 試料

##### (1) 模擬廃プラスチック

問題となった産業廃棄物処分場の「廃プラスチック」の内容物を考慮し、模擬廃プラスチックとして、ポリエチレン製の薄手のポリ袋、厚手のポリ袋及びブルーシート、梱包用ロープの4種を選定した。これらの試料の材質及び想定される製品を表1に示す。これら全てを約5mm四方に刻み、それぞれ等量ずつとり、模擬廃プラスチック試料とした。

##### (2) 汚染土壌

過去にシロアリ対策にクロルデン類の散布が行われた土壌を採取し、風乾した後、5mmのふるいを通過したものを、汚染土壌として実験に用いた。汚染土壌中のクロルデン類の含有量を、表2に示す。

表1. 模擬廃プラスチックとして用いた試料.

試料	材質	想定される製品
薄手の透明袋	ポリエチレン	レジ袋や包装用の袋
厚手の透明袋	ポリエチレン	温室栽培等で使用する園芸用のシート
ブルーシート	ポリエチレン	ブルーシート
梱包用ロープ	ポリプロピレン	ロープ、容器類

表2. 実験に使用した汚染土壌 (単位: mg/kg) .

対象化合物	汚染土壌①	汚染土壌②
<i>trans</i> -クロルデン	13.4	12.7
<i>trans</i> -ノナクロール	12.4	9.1
<i>cis</i> -ノナクロール	9.1	7.1

2. 実験操作

(1) 振とう操作

1) 模擬廃プラスチック試料への吸着実験

ガラス製の遠沈管に模擬廃プラスチック試料 4 g に土壌①を 6 g 加え、室温で1時間振とう (振とう方向: 横, 振幅: 4 cm, 振とう速度: 200 回/分) した後, 40 °C で2日間静置した (土壌とプラスチック類の割合, 及び乾燥温度については, 問題となった廃棄物処分場における土壌と廃棄物の割合や地熱温度を参考にした). 静置後, ステンレス製のふるいでプラスチック類と土壌を分け, さらにピンセットでプラスチックを回収した. 回収したプラスチックを水で軽く洗い, 付着した土壌を洗い流し, 再び 40 °C で十分に乾燥させた. 乾燥したプラスチック試料の重量を測定したのち, プラスチックの種類ごとに 0.5 g ずつ分取し, 計 2 g の試料を得た.

2) 振とう時間と吸着量関係

約 0.5 mm 四方に切断した薄手のポリエチレン袋を試料として, 2 g 計り取り, 汚染土壌②を 3 g 加え, 振とう時間を 30 分から 18 時間まで変化させた (振とう条件は前項と同様). なお, 試料を薄手のポリエチレン袋のみにしたのは, ブルーシートや梱包用ロープは, 長時間振とうすると, 繊維がほぐれて細分化するため, 振とう後の回収が難しくなるためである.

振とう終了後, 試料を取り出して付着した土壌を水で洗い流し, 乾燥させた後, 0.4 g を分取して試料とした.

3) クロルデン類の再吸着

2) の実験において 18 時間振とうした試料 (洗浄・乾燥済み) を 1 g 分取し, 汚染土壌②を 1.5 g 加えて, 再度 2 時間振とうし, 前項と同様な操作を行い, 0.4 g の試料を得た.

(2) クロルデン類の抽出操作

クロルデン類の抽出操作は, 環境省が監修した分析方法<sup>4)</sup>を参考に, 次のように実施した. (1) の操作で得た試料にサロゲートを添加し, ジクロロメタン 50 ml を加え 30 分振とうした. その後, ガラス製ろ紙 (GS-25) でろ過して, ジクロロメタンを取り, ロータリーエバポレーターで濃縮し, さらに窒素を吹きかけて乾固した. 乾固した試料にヘキサン-アセトン (85:15) を加えて溶解し, その溶液を連結カラム (10 ml のヘキサン-ア

セトン (85:15) で予備洗浄済み) に通し, 同じ溶媒を 5 ml 用いて 2 回洗いこみをした後, さらに溶媒 20 ml をカラムに通した. その後, 溶媒をヘキサン-アセトン (1:1) に代えて, 30 ml をカラムに通した. 全ての溶出液をナス型フラスコにとり, ロータリーエバポレーターで濃縮し, さらに窒素を吹きかけて乾固した. ヘキサンを加えて溶解し, 内部標準物質 (フルオランテン-d10) を加え, 1 ml に定容したものを測定試料とした (図 1).

上記の連結カラムとして, 次の3種の固相カラムを上から順に連結して使用した.

Inert Sep Cartridge GC (500 mg/6 ml, ジーエルサイエンス社製)

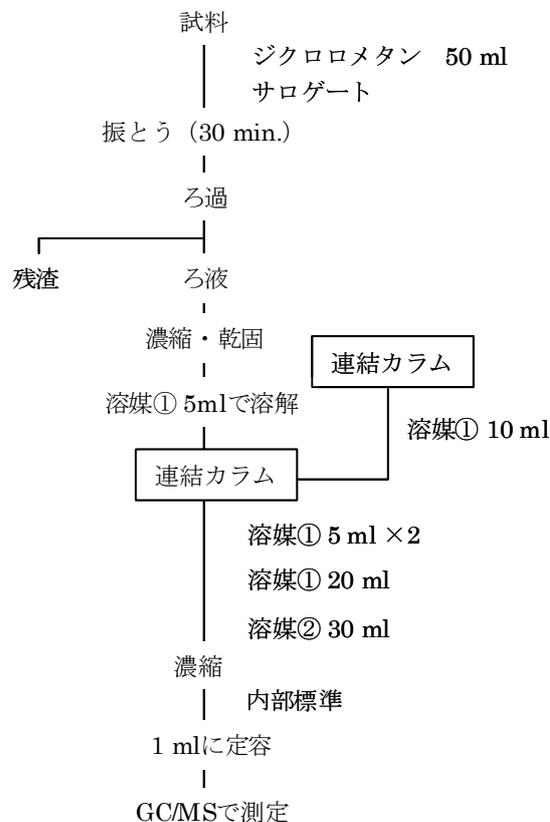
Sep-Pak Plus Florosil (910 mg, Waters 社製)

Sep-Pak Plus NH2 (360mg, Waters 社製)

3. 実験対象化合物及び GC/MS の条件設定

通常, クロルデン類として分類される化合物は 5~7 種あるが, サロゲート市販されているのが, *trans*-クロルデン, *trans*-ノナクロール及び *cis*-ノナクロールの 3 種

であったことから, 本実験ではこの 3 種を測定対象化合物とした.



注) 溶媒① ヘキサン:アセトン (85:15)  
溶媒② ヘキサン:アセトン (1:1)

図 1. プラスチック類試料からのクロルデンの抽出.

測定対象化合物の測定には、以下のように GC/MS 設定した。測定対象化合物及びそのサロゲートの測定イオンについては、表3に示す。なお、これらの条件設定については、前述の環境省が監修した分析方法<sup>4)</sup>を参考にした。

<GC/MS の測定条件>

GC/MS : SHIMADZU QP-2010

カラム : DB-5MS (φ0.25 mm×30 m, 膜厚 0.25 μm)

インジェクション : 250 °C

インターフェイス : 280 °C

昇温設定 : 50 °C (1 min) →10 °C/min→240 (4 min)

→10 °C/min→360 °C(4 min)

注入方式 : スプリットレス

## II 結果及び考察

### 1. 模擬廃プラスチックへのクロルデン類の吸着

実験では、操作のバラツキを考慮して同じ試料を3つ調整して操作を行った(試料名は a, b, c としている)。操作後の模擬廃プラスチックから検出されたクロルデン類の量を、それぞれ表4に示す。なお、同表では、吸着量について、操作前の土壌のクロルデン類の全含有量との相対値 (%) も示した。

本実験操作において、模擬廃プラスチック類から、いずれのクロルデン類も検出されており、操作前の土壌との相対値で示すと、*trans*-クロルデンが 45.9~49.2 %、*trans*-ノナクロールが 35.8~38.2 %、*cis*-ノナクロールが 36.2~36.8 % であり、いずれのクロルデン類も 30 % 以上が土壌からプラスチックへ移行していることが確認された。

汚染土壌の付着による影響についてであるが、振とう前後の模擬廃プラスチック試料の重量変化は 0.05~0.08g となっており、これが汚染土壌の付着量とみなせる(表5)。この付着量を模擬廃プラスチック 1g あたりへの寄与量に換算すると、*trans*-クロルデンが 0.17~

表3. 測定対象化合物の測定イオン(m/z).

測定対象化合物	定量イオン	確認イオン
<i>trans</i> -クロルデン	373	377
<i>trans</i> -クロルデン ( <sup>13</sup> C <sub>10</sub> )	383	387
<i>trans</i> -ノナクロール	409	411
<i>trans</i> -ノナクロール ( <sup>13</sup> C <sub>10</sub> )	419	421
<i>cis</i> -ノナクロール	409	411
<i>cis</i> -ノナクロール ( <sup>13</sup> C <sub>10</sub> )	419	421

0.25 μg/g, *trans*-ノナクロールが 0.16~0.18 μg/g, *cis*-ノナクロールは 0.11~0.14 μg/g となる。表4に示す模擬廃プラスチックから検出されたクロルデン類の平均値とこれらの寄与量を比較すると、後者は前者の3%にも満たないことから、汚染土壌の付着による影響は無視できると考える。

以上のことから、模擬廃プラスチックから検出されたクロルデン類は、土壌との接触により移行したものであると推測される。また、この結果から、冒頭の廃棄物処分場調査の結果において、廃プラスチックに比較的高濃度のクロルデン類が検出された事例においても、土壌(ふるい通過物)からの吸着が大きな要因の一つであると推定された。

### 2. 振とう時間の影響

振とう時間とプラスチックへのクロルデン類の吸着量の関係を図2に示す。本実験条件下では、土壌中のクロルデン類は短時間の接触でも、ポリエチレンに移行していることが確認され、30分の振とうでも、いずれのクロルデン類もポリエチレンへ吸着している。ポリエチレンへの吸着量を操作前の土壌との相対値で示すと、*trans*-クロルデンが 23 %、*trans*-ノナクロールが 27 %、*cis*-ノナクロール 13 % となる。

廃棄物処分場において、プラスチック類と汚染土壌が接触するのは、埋め立てた廃棄物の覆土にこうした汚染土壌が覆土として用いられる時であり、両者が激しく攪拌されるような状況は想定しづらい。しかしながら、この実験によれば、短い接触時間でもクロルデン類の移行が起こることから、クロルデン類が含有している土壌を覆土に用いれば、廃プラスチック内のポリエチレンへの

表4. 模擬廃プラスチックへのクロルデン類の吸着量(単位: μg/g)。表中の括弧内の数値は、汚染土壌中の測定対象化合物との相対値(単位: %)。

測定対象化合物	a	b	c	平均
<i>trans</i> -クロルデン	9.9 (49.2)	9.6 (47.4)	9.3 (45.9)	9.6 (47.5)
<i>trans</i> -ノナクロール	7.1 (38.2)	7.1 (37.9)	6.7 (35.8)	7.0 (37.3)
<i>cis</i> -ノナクロール	5.0 (36.8)	5.0 (36.5)	5.0 (36.2)	5.0 (36.5)

表5. 振とう前後の重量変化(単位: g)。

測定試料	a	b	c
振とう前	4.00	4.00	4.00
振とう後	4.06	4.05	4.08
増加量	0.06	0.05	0.08

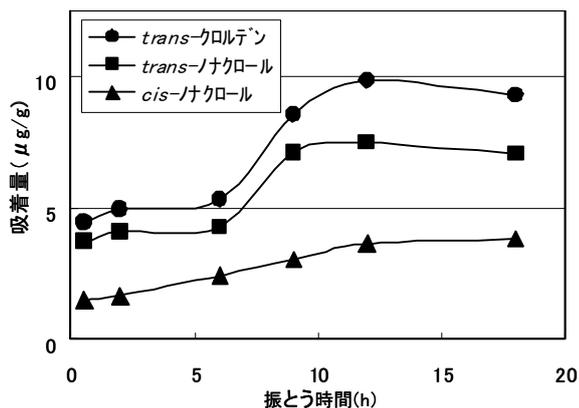


図2. 振とう時間と吸着量との関係.

クロルデン類の移行が容易に起こっていると推測される。

また、本実験では、振とう時間を長くする程、全てのクロルデン類の吸着量が増加したが、12時間以上で吸着量が一定になった。本実験での18時間の振とう時の吸着量は、前項1.の模擬廃プラスチックの吸着量(μg/g)とほぼ同じであった。模擬廃プラスチックの吸着量が、わずか1時間の振とう時間にかかわらず同等な結果が得たのは、ブルーシート及び梱包ロープ等の表面積の大きな試料が含まれていたためと考えられる。

### 3. クロルデン類の再吸着

2. では、振とう時間が12時間以降については吸着量がほぼ一定となっている。しかしながら、18時間振とうした試料に土壌を加えて2時間振とうしたところ、いずれのクロルデン類も更なる吸着が確認された(表6)。それぞれの増加量は、trans-クロルデンが4.4 μg/g、trans-ノナクロールが4.9 μg/g、cis-ノナクロールは1.1 μg/gであり、これは図2における2時間の振とう時間における吸着量とほぼ同じである。

また、振とう速度や汚染土壌とポリエチレンの比率等実験条件は異なるが、ポリエチレンへの再吸着を繰り返したところ、trans-クロルデンが32.1 μg/g、trans-

表6. ポリエチレンへのクロルデン類の再吸着量 (単位: μg/g)。振とう前の試料は、2.の実験において18時間振とうした試料。再吸着はさらに2時間振とうさせた。

対象化合物	振とう前	振とう後	増加量
trans-クロルデン	9.3	13.7	4.4
trans-ノナクロール	7.0	11.9	4.9
cis-ノナクロール	3.8	4.9	1.1

ナクロールが30.6 μg/g、cis-ノナクロールは15.8 μg/gという結果を得た(汚染土壌② 3gにポリエチレン0.5gを加え、300回/min(縦振とう)の2時間振とうで、

吸着操作を3回繰り返した)。これは、2.の18時間での吸着実験での約4倍にあたる。この操作でもポリエチレンの実際の飽和吸着量に達したかは不明であるが、少なくとも図2で示した吸着量は、実際の飽和吸着量には遠く及んでいない。

このように、見かけ上飽和したようにみえる現象は、プラスチック表面に付着した土壌粒子が物理的にクロルデン類の吸着を妨害したためと考えられる。つまり、クロルデン類が土壌からポリエチレンに移行するためには、クロルデン類が吸着している土壌粒子がポリエチレンに接触する必要がある。しかし、ポリエチレンの表面に他の土壌粒子が付着している場合は、その接触が阻害されると推測される。12時間までの振とうまでは、吸着量の増加が確認されるが、これは、振とうにより、付着した粒子がいくらか剥落し、そのスペースに新たな粒子が付着することにより、クロルデン類が吸着し続けたと考えられる。吸着量が見かけ上飽和している状態とは、付着した土壌粒子が剥落しない状態、あるいは剥落しても新たに付着する土壌粒子にクロルデン類を含んでいない状態であると推測される。

## IV 参考文献

- 1)大城善昇・山城興博・城間博正・池間次郎・大山峰吉・金城喜榮(1985) 沖縄県におけるクロルデンの人体汚染. 沖縄県公害衛生研究所報, 20:77-86.
- 2)大城洋平・上地さおり・安里直和・金城孝一・吉田直史・渡口輝・玉城不二美・普天間朝好・宮城俊彦・上原隆(2007) 沖縄県における化学物質環境実態調査について - 平成7年度-平成16年度 -. 沖縄県衛生環境研究所報, 40:179-186.
- 3)井上豪・渡口輝・玉城不二美・仲宗根一哉・宮城俊彦(2009) 建築物解体現場の土壌における残留性枯貴汚染物質(POPs)調査. 沖縄県衛生環境研究所報, 43:125-128.
- 4)環境省水質保全局土壌農薬課(2001)農薬等の環境残留実態調査分析法. 116-119.