

白アリ防除剤クロルデンによる都市環境汚染

1. 私たちと化学物質
2. 白アリ防除剤クロルデンを取り上げる理由
3. どのような化学物質か
4. 研究のきっかけと展開
5. ヒト, 特に防除作業従事者の暴露と都市環境の汚染状況
6. 今後の課題

教授 立川 涼*
 助手 河野 公栄*

要 約

白アリの予防・駆除のために住宅等で多量使用されている木材保存剤クロルデンに含まれるシスークロルデン, トランスークロルデン, シスーノナクロル, トランスーノナクロルおよびそれらの代謝分解物オキシクロルデン(いずれも有機塩素化合物, 以下CHLsと表わす)について, 防除作業従事者(PCO)および都市環境中における汚染状況を明らかにした。PCO血中の濃度は対照の一般人に比べて2ケタ高い濃度を示し, また作業従事年数に比例して濃度が高くなる傾向がみられた。クロルデンを処理した家屋の床下土壌, 床下空気, および室内空気について検討したところ, 高濃度のCHLsが検出され, 6ヶ月の調査期間中濃度の減少はほとんどみられなかった。また, 都市大気には室内空气中濃度の1000分の1ないし100分の1程度存在した。年間の都市大気中の濃度は夏期高く, 冬期低い傾向を示し, 農薬の場合と様相を異にした。CHLsは都市河川水や魚類をも汚染していた。特に, 河川水中の濃度は住宅の少ない上流域で低く, 中流域の新興住宅域で高い濃度を示し白アリ防除処理による影響をうかがわせた。さらに, 近年における都市環境中の濃度の推移を都市大気と都市河川に生息する魚類を用いて検討したところ, 新たな使用が禁止された1986年以降, 濃度は横這いかあるいは減少傾向にあることが明らかとなった。今後, 都市環境中のレベルは次第に減少していくことが考えられる。しかしながら自然環境中で比較的安定であることから, 都市から自然環境へと次第に汚染は広域化するであろう。

1. 私たちと化学物質

私達は, 朝, プラスチック製のケースに入った目覚まし時計の音で目覚め, 石けん(界面活性

剤)で顔を洗い, 界面活性剤入りの歯磨きで歯をみがく。さらに, 男性の場合はプラスチックケース入りのひげそりで髭を剃り, 女性の場合は様々な化学成分を含む化粧品で化粧をして, 食品添加物や環境汚染物質など様々な化学物質で汚染され

た食品を、食卓に並べ朝食をとる。そして自動車や電車などに乗って会社に出かけ、会社であるいは主婦の場合は家庭で一日の大半を過ごしている。このようにして、現代人はその生涯の大半を、人工的な閉鎖空間内で様々な化学物質に取り囲まれて生活している (National Research Council, 1981)。なかでも、我が国は国土が狭く単位面積当たり大量の化学物質使用国であることは周知のことである。特に、これらの化学物質の多くが都市に集中している。

統計資料によると化学物質の生産・使用は最近20、30年間に急速に増大した。いわゆる高度経済成長期以降である。これらの化学物質は、種類の多いこと、量が膨大であること、その生産・利用の展開がきわめて急速であることに特徴がある。これまでに500万種以上にもおよぶ化学物質が合成され (Ember, 1984)、このうち10万種ちかくが日常的に使用されていると云われている (Maugh II, 1978)。もちろんこれらの全てが問題ではなく、専門家により見解が分かれるが、2~3万種については安全性の検討が必要と指摘されている (Ember, 1984)。これらの化学物質のうち、環境汚染の観点から最も社会的関心を集め、また調査・研究も多いのは有機塩素化合物であろう。有機塩素化合物が目されるのは、先程も述べたように①生産量・種類ともに多いということ以外に、②生物分解し難く、その結果として、生物に蓄積されやすい。③発癌性、催奇性など毒性を有する物質が少なくない。④高感度分析が可能である、などの理由による (立川, 1988)。

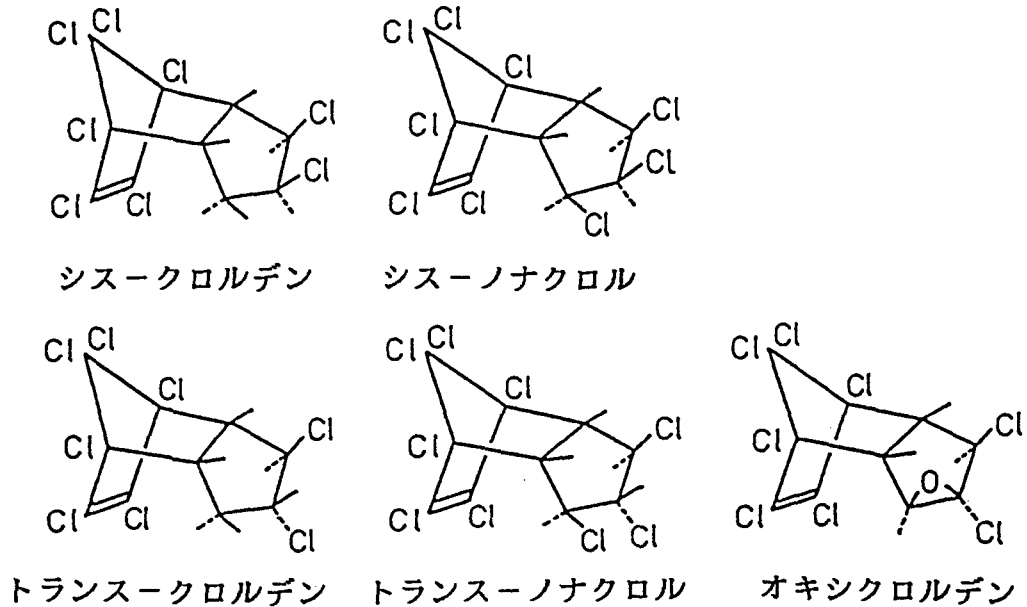
2. 白アリ防除剤クロルデンを取り上げる理由

小論では、1955年頃 (西本, 1982) よりこれまで白アリあるいは衛生害虫の殺虫剤として住宅などに30年以上使用されたクロルデンを取り上げる。このクロルデンは、環境汚染を引き起こしているとして社会的な問題となったポリ塩化ビフェニール (PCB)、また農薬として以前農耕地に大量散布されたDDTやBHC (HCH) と同じよう

に有機塩素化合物からなる。PCB、DDTやHCHは1971年に製造・使用禁止の処置が取られたが、その後クロルデンの輸入量はむしろ増加した (西本, 1982)。そして我が国におけるクロルデンによる環境汚染の状況が明らかになるにおよび「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」に基づき、クロルデンは難分解性 (環境中の微生物によって分解されにくい)、高蓄積性 (魚介類に蓄積されやすい)、かつ長期毒性 (長期的に摂取した場合には人体に悪影響を与えるおそれがある) を有するとの判断から、「特定化学物質」に政令指定され、1986年9月17日に製造・輸入・使用が禁止された。またクロルデンを含む木材用の防虫剤や防虫合板などの製品も同年11月21日から輸入が禁止された。しかしながら、これまで長年の間、住宅に使用されたクロルデンが徐々に都市環境中へ漏出し、汚染が長期化することが危惧されている。

3. どのような化学物質か

クロルデンは最初、米国で殺虫剤として1947年に生産され (IARC, 1979)、1972年の米国における生産量は、約1万トンに達した。そのうち75%が米国内で消費され残りが輸出されたと云われている (Rumker et al., 1974)。米国内では、家屋の白アリ防除用としての用途以外に農業用の殺虫剤としてもかなり使用されたようである (Rumker et al., 1974)、しかし1983年以降は農業における使用は禁止され、白アリ防除用に限られた (WHO, 1984)。主な製造会社はベルシコール社 (US EPA, 1986) で、その製品が、我が国に輸入され使用された。我が国においては、これまで白アリ用の木材保存剤として主に家屋に使用された。使用域が家屋であることから、それに付随する特殊な汚染事故が発生した (日本経済新聞, 1983)。即ち、井戸水にこの薬剤が混入して飲用に適さなくなったというもので、その事故の幾つかについて相談を受けた事がある。また、クロルデンによる処理後、薬剤臭がひどく体に害はないのかと云った相談も幾度となく受けた。



図一 クロルデン化合物 (CHLs) の構造

統計資料がないので明確でないが、我が国における総使用量は2万トン前後、また世界においては数10万トンが中緯度域を中心に使用されたと見積もっている。PCBなどの他の人工有機塩素化合物の場合と同じように、クロルデンについても製剤中に多種類(45種以上)の成分を含んでいる(Parlar et al., 1979; Miyazaki et al., 1985)。図一には、比較的含量が多く、しかも毒性を有する成分としてシスクロルデン、トランスクロルデン、シスノナクロル、トランスノナクロルおよびそれらの代謝分解物オキシクロルデン(以下、これらのクロルデン化合物をCHLsと略記する)の化学構造を示している。構造としては、やはり1971年に農薬としての使用が禁止された比較的毒性の強い蔬菜園芸の殺虫剤ディルドリンと同じシクロジエン系の化合物の範疇に入る。

4. 研究のきっかけと展開

このCHLsを私たちの研究グループは1980年偶然みつけた、その経緯はこうである。化学物質は住宅や職場など人工的な環境で大量かつ広範に使用されている、これまで私どもは野外環境を中心

に研究をしてきたが、室内はまたこれとは異なった汚染・課題があるにちがいない、室内汚染も手をそめてみようということで、手始めに住宅の室内空気と電気掃除機に集められたダスト中の化学物質の検索を行なったところ、DDT化合物やHCH化合物(以下、各々DDTsおよびHCHsと略記する)以外に多量の未知の化学物質が存在するのを見いだした(河野他、未発表)。その化学構造を調べたところ白アリ防除剤として住宅で使用されたCHLsであることが判明した。さらに、都市大気や河川水をはじめ都市環境のみならず海洋大気・海水や生物などについて調査したところ(河野他、1988; Kawano et al., 1985; Kawano et al., 1986)、遠くは南極に生息するウェッデルアザラシからも検出され(Kawano et al., 1984)、広く地球環境を汚染していることが明らかになった。私たちの研究グループ以外にも東京都衛生研究所(Yamagishi et al., 1981)、川崎市公害研究所(鈴木他、1990)その他大学や公立の試験研究機関でCHLsに関する調査・研究が進められているが、ここではこれまで私どもの調査により得られた知見を中心に紙面の許す範囲で述べてみたい。

5. ヒト, 特に防除作業従事者の暴露と都市環境の汚染状況

住宅金融公庫から融資を受けて家屋を建てる場合、家屋が白アリその他の害虫による被害を受けないように防虫の処置を行なうことが住宅金融公庫融資住宅等建設基準により義務づけられている。白アリ防除剤は、家屋の木材保存のために、床下の木質の基礎部分に塗布したり加圧注入したり、さらに床下土壤に散布される(ベルシコール, 1979; 森, 1985)。これらの作業は防除作業従事者(Pest Control Operator)によってなされる。まず始めに、このPCOの体内残留レベルを調べてみた。有機塩素化合物による歴史的な人体汚染の事件としては、PCBによるカネミ・ライスオイル事件が思い出される。この場合、被害者となられた人々は、最も多量のPCBを体内に取り込み、その毒性影響が最も深刻に現われたわけであるが、人体汚染の言わば、最も極端なモデルケースと考えることができよう。クロルデンの場合は、そのような最も極端な人体暴露のモデルとしてPCOを考えてみることにする。白アリ防除剤としてクロルデンを取り扱う中部以西の事業所に所属する21名のPCOの血中濃度を調べた(河野他, 1982)その結果、CHLsが平均12ng/g(最小0.57-最大83ng/g)検出された。対照として一般の人についても分析したところ0.13ng/gであった。PCOが一般の人より最大で2ケタ高い濃度を示した。同時にDDTs, HCHsおよびPCB化合物(PCBs)についても検討を行なったところ、HCHsとPCBsについては差がみられなかったが、DDTsはPCOの方が一般人より1ケタ高い値を示した。特に、防除作業従事年数が20年以上のPCOにDDTs濃度が高い傾向にあった。このことは、DDTsも以前、家屋の白アリ防除に用いられ、その時の暴露をうかがわせる。なお、血中濃度の単位として、ここではng(ナノグラム)/gで表わしているが、ngは 10^{-9} gのことである。

また、図-2はPCO血中のCHLs濃度と防除

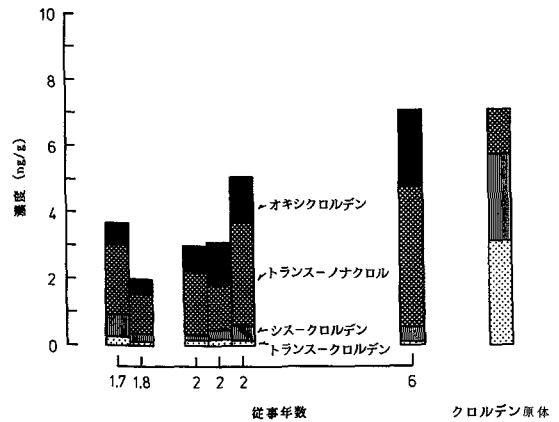


図-2 PCO血中のCHLsと白アリ防除作業従事年数の関係

作業従事年数の関係を示している。この図から明らかのように、4化合物の含量の濃度は従事年数増に伴って増加している。また製剤中に存在しない代謝物オキシクロルデンが血中に検出され、従事年数増に伴ってその濃度も増加している。これまでPCOの組織・器官試料の分析は行なわれたことがなく、組織・器官中濃度については全く不明であるが、かなりの高濃度であることが推察される。

次に、松山市内のクロルデンによる処理を行なった新築家屋の床下土壤、床下空気、室内空気中のCHLsレベルについて検討した結果(寺迫, 1983)について述べる。調査は使用禁止の処置が取られる以前に行なったものである。土壤分析の結果、検出された値は $10 \sim 100 \mu\text{g/g}$ であり、ダイニングやキッチンなどに比べ、浴室下の床下土壤に高濃度検出された。浴室は湿度が高く、白アリの被害を受けやすいために重点的に土壤処理(ベルシコール, 1979)が行なわれるためであろう。なお、ここで用いている μg (マイクログラム)は 10^{-6}g であり、 $1 \mu\text{g/g}$ が1ppmと云うことになる。処理されて20日、1ヵ月、3ヵ月、6ヵ月後の床下土壤中濃度の経時的な変化を追跡したところ、ほぼ同レベルであり経時的な濃度の変化は見られなかった。クロルデンによる白アリ防除処理は10年程度の保証期間が設けられているが、6ヵ月間、床下土壤中濃度に変化がなかった

ことは当然の結果と云えよう。室内空気からは最大値 $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ また床下空気については最大値として $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ が検出された。ここで、床下空気と室内空気中の濃度の関係を詳細に検討したところ、台所の床下空気の濃度が極めて高いにもかかわらず台所の室内空気中濃度は比較的低い濃度であった。これは、台所の床に合成樹脂のマットが敷かれていたために床下と室内空気の交換が減少したためであろう。換言すれば、敷物を敷くなどの処置を行なうことによりそこに居住する人への暴露を少なくすることができるものと考えられる。

家屋、宅地へ散布されたCHLsは、処理域から揮発し、都市大気を汚染することになる。そこで松山市の愛媛大学農学部屋上に大気中に存在するCHLsを捕集する装置を設置して、大気中濃度の季節変動を調べた(河野他, 1988)。松山の場合、年間の新築家屋数は平均していることから新築家屋のクロルデンによる予防処理は季節的な変動が少ないことが考えられる。それに対して駆除処理は、白アリのコロニーから株分けのためハネアリが飛ぶ4月中旬～5月中旬に行なわれる(ベルシコール, 1979)。このような使用状況にあったが、年間のCHLsの季節変動をみると冬期低く、夏期高くなる傾向にあり夏期の気温上昇による散布域からのガス化をうかがわせた(図-3)。この都市大気中のCHLs濃度の季節変動を同じく使用最盛期のHCHs(渡辺, 1973)と比較したところ、年間のCHLsの変動幅は散布当時のHCHsのそれより小さかった。これは水田の水稲に散布されたHCHの場合、苗代期や開花期に集中して用いられたのに対して、クロルデンは年間平均して用いられたためと考えられる。新たな使用が禁止される以前の1983年と1986年の夏サンプルのCHLsを比較すると後者が約2倍高い濃度を示した(図-3)。先に述べたようにクロルデンは国内では製造されず、我が国で使用された製剤の多くは米国からの輸入品であると云われている。この種の化学物質の使用統計は残念ながら一部の例外を除いて、ほとんど明らかにされることはない。そのことが、私たち研究者がこれらの化学物質の環境中の行方を正確に解析する

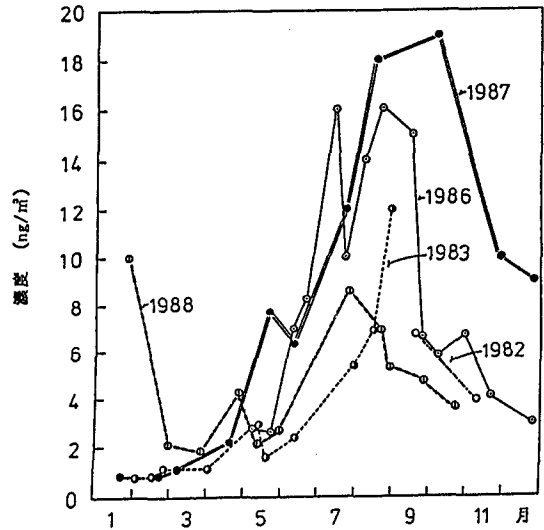


図-3 大気中のCHLs濃度の経年変化

際のあしかせとなっているのだが、クロルデンについても使用統計が公表されていないために輸入量がほぼ使用量に見合っていると考えると、1983年と1986年の輸入量はほぼ同じレベルであることから、この間の2倍の大気中濃度の上昇はこれまでに使用され居住環境に残留している成分の気温の上昇に伴うガス化の影響によるものと考えられる。また1988年の調査では、夏期、濃度上昇がみられるものの1987年ほど顕著でない(図-3)。HCHsやDDTsと比較すると、1982、1983および1986年の前半ではHCHs濃度が最も高いが、1986年後半よりHCHsとCHLsが入り替わり1988年では一貫してCHLsの濃度が最も高い(図-4)。また環境中に存在するCHLsの経年変化については、その他にも長良川に生息する淡水魚カワヨシノボリを用いて1967～1985年の時系列の体内残留濃度の変動として明らかにしたところ(Loganathan et al., 1989)、HCHs、DDTsさらにPCBsは1970年代のはじめから減少したが、これに代わってCHLsは1970年代後半より顕著な上昇がみられ、依然として1985年まで高い状況が続いていた。

ガス化以外の都市環境の汚染のルートとしては、雨水による表面流去を経て都市河川へ流入し、そこに生息する魚類に濃縮されることが考えられる。

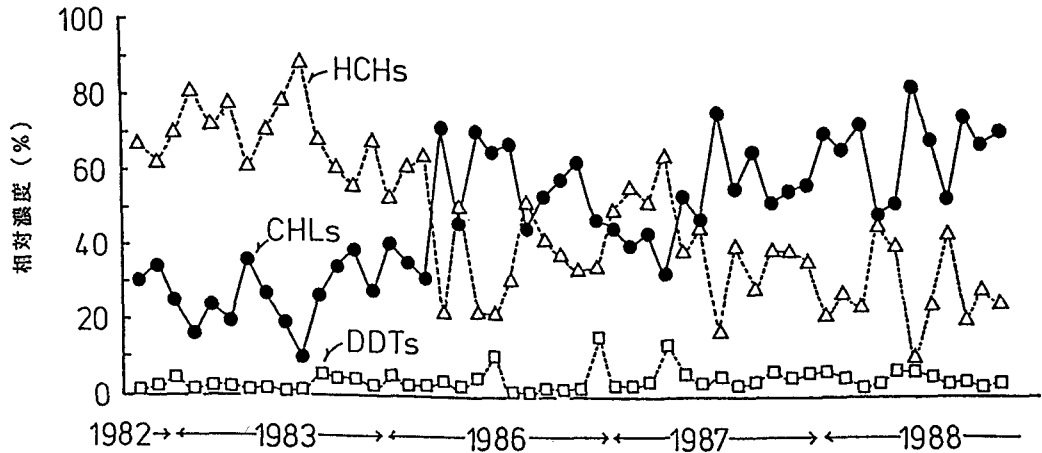


図-4 大気中のCHLs, DDTsおよびHCHs相対濃度の経年変化

そこで松山市郊外の山間部に源を発生し、住宅密集域を流れる小野川を対象に河川水とそこに生息する魚類中のレベルを調査した(大胡田, 1983; 池田, 1985)。その結果, 水中濃度として $0.09 \sim 11 \text{ ng/l}$ の範囲で全ての試料から検出された。この濃度はDDTsより約1ケタ高いが, HCHsとはほぼ同レベルであった。その流程による濃度の変動をみると, 住宅の少ない上流域で低く, 新興住宅地の多い中流域で上昇し, 白アリ処理による影響をうかがわせた。この河川に生息する魚類中の濃度は水中濃度を反映して下流ほど高い濃度が得られた。また1982年に行なった魚類中の濃度と1989年の調査結果を比較検討したところ, 後者が明らかに低い濃度を示した。先に述べた長良川の経年変化の結果と考え合わせると, 近年の河川水中濃度は横這いあるいは幾分減少傾向にあることが推定される。

6. 今後の課題

クロルデンは新たな使用が禁止されていることから薬剤処理時のドリフトによる直接の大気汚染はないが, 住宅に散布されたクロルデンは現在でも, いわゆる使用している状況にあり, 処理された家屋・宅地からのCHLsのガス化あるいは雨水等による表面流去さらに地下浸透により地下水へと自然環境へ漏出していることが考えられる。

今後, 都市環境中のCHLs濃度は次第に減少するであろう。しかしながら, 環境中では比較的安定であることから, 広く地球という視点でとらえた場合, 今後汚染源である都市から次第に海洋へと広範囲な環境の汚染を引き起こし, 海域によってはその濃度上昇の可能性もあろう。このような観点から, 地球のベースライン的濃度を示す外洋環境における濃度の推移を監視する必要がある。また近年, 東南アジアの大気中にCHLsが検出されたと聞かす(Jarnuzi Gunlazuardi, 1990), 東南アジアをはじめ年間気温の高い低緯度地域においては白アリを含め様々の木材害虫の予防・駆除のため, この種の薬剤の需要は今後増加することが予想されよう。

文献一覽

ベルシコール

1979 「クロルデンハンドブック シロアリ・キクイムシ防除の手引き」ベルシコール・パシフィック・リミテッド, 東京支社, 東京。

Ember, L.

1984 "Study confirms paucity of chemical toxicity data." Chemical & Engineering News, March 12: pp.12.

IARC

1979 Some Halogenated Hydrocarbons: Chlordane. in Monographs on the Evaluation of the Carci-

- nogenic Risk of Chemical to Human. No.20: International Agency for Research on Cancer, Lyons.
- 池田千晶
1985 卒業論文 愛媛大学農学部。
- Jarnuzi Gunlazuardi
1990 修士論文 愛媛大学農学部。
- 河野公栄・立川 涼
1982 「白蟻防除従事者血中のChlordanesとその関連化合物およびその他の有機塩素化合物」日本農芸化学会誌 第56巻 pp.923-929.
- 河野公栄・立川 涼
1988 「都市大気中のクロルデン化合物」環境科学会 1988年會 シンポジウム講演要旨集 pp.66.
- 河野公栄・立川 涼
未発表
- Kawano, M., Inoue, T., Hidaka, H. and Tatsukawa, R.
1984 "Chlordane compounds residues in Weddell seals (*Leptonychotes weddelli*) from the Antarctic." *Chemosphere* 13: 95-100.
- Kawano, M., Matsushita, S., Inoue, T. and Tatsukawa, R.
1986 "Biological accumulation of chlordane compounds in marine organisms from the northern North Pacific and Bering Sea." *Marine Pollution Bulletin* 17: 512-516.
- Kawano, M., Tanabe, S., Inoue, T. and Tatsukawa, R.
1985 "Chlordane compounds found in the marine atmosphere from the Southern Hemisphere." *Transactions of the Tokyo University of Fisheries*. No6: 59-66.
- Loganathan, B. G., Tanabe, S., Goto. M. and Tatsukawa, R.
1989 "Temporal trends of organochlorine residues in lizard goby *Rhinogobius flumineus* from the River Nagaragawa, Japan." *Environmental Pollution* 62: 237-251.
- 森 八郎
1985 「シロアリの忌避物質と殺蟻剤ならびにその防除対策」*化学工業* 9月号 pp 42-47.
- Maugh II, T.H.
1978 "Chemicals: How many are there?" *Science* 199: 162.
- Miyazaki, T., Yamagishi, T. and Matsumoto, M.
1985 "Isolation and structure elucidation of some components in technical grade chlordane." *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 14: 475-483.
- 西本孝一
1982 「木材保存学」文教出版。
日本経済新聞社
1983 白アリ駆除薬初の公害騒動・延岡市高野町 1983年1月17日付。
National Research Council
1981 *Indoor Pollutants*. National Academy Press, Washington, D. C.
- 大胡田忠敏
1983 修士論文 愛媛大学農学部。
- Parlar, H., Hustert, K., Gab, S. and Korte, F.
1979 "Isolation, identification, and chromatographic characterization of some chlorinated C₁₀ hydrocarbons in technical chlordane." *J. Agric. Food Chem.* 27: 278-283.
- Rumker, V.R., Lawless, E.W., Meiners, A.F., Lawrence, K.A., Kelso, G.L. and Horay, F.
1974 *Production, Distribution, Use and Environmental Impact Potential of Selected Pesticides*. US Environmental Protection Agency 540/1-74-001, Council on Environmental Quality, Washington, D.C.
- 鈴木 茂・永野 敏・佐藤静雄
1990 「東京・神奈川地域における環境大気中および屋内空気中クロルデン類の測定」*大気汚染学会誌* 第25巻 pp123-132.
- 立川 涼
1988 「有機塩素化合物による汚染」*水質汚濁研究* 第11巻, pp.12-16.
- 寺迫 享
1983 卒業論文 愛媛大学農学部。
- US EPA
1986 *Pesticide Fact Sheet, Number 109: Chlordane*. US Environmental Protection Agency,

PB87-155172, Washington D.C.

渡辺 功

1973 修士論文 愛媛大学農学部。

WHO

1984 Sources of Environmental Pollution,
Environmental Transports and Distribution:
Environmental Health Criteria 34: Chlordane,

World Health Organization, Geneva.

Yamagishi, T., Miyazaki, T., Akiyama, K., Kaneko, S. and
Horii, S.

1981 "Residues of chlordanes in fish and shellfish
from Kanto Area and its vicinity." J. Food Hyg.
Soc. Japan 22: 270-278.

Key Words (キー・ワード)

Termite control agent, chlordane (白アリ防除剤クロルデン), Organochlorine insecticide (有機塩素系殺虫剤), Pollution (汚染), Pest control operator (防除作業従事者), Residential environment (居住環境), Urban environment (都市環境)

Pollution of Organochlorine Termite Control Agent, Chlordane, in Urban Environment

Tatsukawa Ryo, Kawano Masahide

Department of Environment Conservation, Ehime University

Comprehensive Urban Studies, No. 38, 1989, pp.189-197

Chlordane compounds (CHLs) are organochlorine insecticides and used for termite control in residential constructions. The extent of environmental contamination caused by these compounds was investigated by monitoring their residue levels in pest control operators (PCO) and in urban environment. The residue levels in blood of PCO were two order higher than those of non-PCO, and the concentrations in PCO increased with years engaged in pest control operations. High concentrations of CHLs were observed in the residential environment such as room air, underfloor air and underfloor soils. The concentrations haven't decreased during an experimental period (6 months). The levels in urban atmosphere were one hundredth or one thousandth smaller than those in indoor air. CHL concentrations in urban atmosphere were high in summer and low in winter seasons. This tendency is different from the seasonal variation of pesticide concentrations in rural atmosphere. CHLs were also detected in river water and fish collected from urban area. Especially, the levels of these compounds in river water and fish were low at the upper-stream which located low population areas, on the other hand, high at the downstream which located high population areas, suggesting the effect by leaching from residences treated with this agent. Besides the above studies, time course variation of these compounds in urban environment was monitored using atmosphere and fish samples. The results show that the CHL concentrations maintained the same levels or decreased gradually after 1986 when the use of CHLs was banned.

In future, though the levels in urban environment may decrease gradually, CHLs are likely to disperse from urban to ambient environment. Hence, it is essential to monitor their levels in the environment.