

建築物解体現場の土壌における残留性有機汚染物質(POPs)調査

井上豪・渡口輝・玉城不二美・仲宗根一哉・宮城俊彦¹⁾

Persistent Organic Pollutants in Soil Taken from Wrecking Sites

Go INOUE, Akira TOGUCHI, Fujimi TAMAKI, Kazuya NAKASONE and Toshihiko MIYAGI¹⁾

要旨：沖縄県内ではかつてシロアリ防除や、サトウキビの害虫防除等を目的とし、DDT やクロルデン等の難分解性化学物質が大量に用いられていた。環境省による H15~17 年度の化学物質調査では、那覇港底質に含まれるクロルデン類は全国中央値の約 30~260 倍、DDT 類は全国中央値の約 5~100 倍、ドリソ剤類は全国中央値の約 10~50 倍と報告されている¹⁾。今回、かつてシロアリ防除のためクロルデンが使用されたと思われる建築物の解体にあわせて土壌の採取を行い、そのクロルデン類濃度等の測定を行ったところ、ある建築物の床下土壌から 30 mg/kg-dry を超える濃度での残留が確認された。

Abstract: Much amount of persistent organic pollutants such as DDT and chlordane had been used in Okinawa Prefecture for termite control and extermination of sugarcane pests and so on. According to “Report on Environmental Survey and Monitoring of Chemicals” by Ministry of the Environment, Government of Japan from 2003 to 2005, the amount of chlordanes in bottom sediments of Naha port is approximately 30 to 260 times higher than median value of Japan. DDTs is approximately 5 to 100 times higher, and drin-agent is approximately 10 to 50 times higher than median value. In this survey, we evaluated concentrations of chlordanes in soil taken from wrecking sites which were supposed to be used chlordane for termite control. As the result of survey, one of underfloor soil is contaminated with chlordanes over 30 mg/kg-dry.

Key words : chlordane, POPs,

I はじめに

沖縄県内ではかつて害虫駆除、衛生害虫の征圧のために多くの残留性有機汚染物質(以下 POPs という)が使用されており、環境省が行っている化学物質調査では毎年那覇港の底質から全国中央値と比べて高濃度のクロルデン類や DDT などの POPs が検出されている¹⁾。

中でも亜熱帯地域という特性上、シロアリによる被害が多く起こることから、その防除のためにクロルデンが多く使用されており、大城らの調査によると²⁾、クロルデンが多く使用されていた昭和 51 年~56 年には、沖縄県は全国の使用量のおよそ 7%を占めていたことが確認されている。

残留性が非常に高く、1988 年に使用が原則禁止となったアメリカ合衆国でも 1999 年にアリゾナ州で行われた調査において、小学校の床下土壌から 3.8~2270 mg/kg、室内空気から 0.0002~0.00099 mg/m³の濃度でクロルデンが検出されたため、封じ込めが必要となった³⁾等、クロルデンが社会的に問題となった事例も見られる。

今回、かつてシロアリ駆除剤としてクロルデンが使われ

ていたと想定される建築物の解体現場から土壌等を採取し、残存量の調査を行ったので、その結果を報告する。

II 方法

1. 調査対象

およそ 30 年前に建築され、現在解体工事を行っている建築物から無作為に抽出し、沖縄本島北部で 1 カ所、中部で 1 カ所、南部で 2 カ所の計 4 カ所の工事箇所を調査対象とした。

2. 検体

採取した検体は表 1 のとおりで、本来は実際に散布され

表 1. 検体一覧

サンプル	地域	築年数	採取検体
A	本島北部	32年	解体現場整地後土壌
B	本島中部	33年	床下土壌
C	本島南部①	34年	解体現場土壌
D	本島南部②	31年	犬走り下部土壌
E	本島中部	-	B近傍芝生土壌

※Eは対照として非住居用地の土壌を採取

1) 現所属：沖縄県文化環境部環境保全課

と思われる床下土壌を採取する予定であったが、本島中部地区の解体現場以外は現場担当者からの連絡が遅れ、床下土壌の採取を行うことができなかったことから、中部地区以外の場所では工事現場内の土壌の採取を行った。

現場の状況は図 1 のとおり、本島北部地域の調査箇所ではすでに整地が完全に終了しており、目的としていた床下の土壌を採取することはできなかったため、整地後土壌の採取を行った。

本島中部地域の解体現場では図 2 のとおり、予定通り床下土壌を採取することができたほか、同じ敷地内の非住居用地に対照地区を設定し、土壌の採取を行うことができた。

本島南部地域①では建築物の基礎近くの土壌を採取することができたものの、図 3 のとおり重機で土壌が攪拌され、また雨水や周辺土壌の流入の痕跡があるなど、現場の保全状態は良いものではなかった。

本島南部地域②でも図 4 のとおり重機による攪拌がすでに行われており、サンプルの採取が困難と思われたが、犬走り周辺の土壌が攪拌されていなかったことから、この場所の土壌を採取し、その測定を行った。

3.採取及び分析法

(1)採取方法

敷地内の 5 カ所から表層 15cm の土壌を等量(500 g 程度)採取し、混合してサンプルとする 5 地点混合法により行った。なお、サンプルは風乾せず直接分析に供したが、別途乾燥重量を測定し、乾燥重量あたりの濃度を求めている。

(2)分析法

図 5 のとおり、平成 11 年 10 月環境庁水質保全局土壌農薬課により示された農薬等の環境残留実態調査分析法 IV 土壌編 1.有機塩素化合物、オクタクロロスチレン及びベンゾ(a)ピレン分析法による⁴⁾。

なお、特にことわりがない限りクロルデン類とはオキシクロルデン、*trans*-クロルデン、*cis*-クロルデン、*trans*-ノナクロル、*cis*-ノナクロルの合計値をいう。

(3)測定対象

標準品：関東化学 Pesticide-Mix 1037 に含まれる以下の農薬(計 22 種)

Aldrin, *cis*-Chlordane, *trans*-Chlordane, *oxy*-Chlordane, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT, Dieldrin, Endrin, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, Heptachlor, Heptachlor-*exo*-epoxide(*cis*-, isomer B), Heptachlor-*endo*-epoxide(*trans*-, isomer A), Hexachlorobenzene, *cis*-Nonachlor, *trans*-Nonachlor



図 1. 本島北部建築物解体現場



図 2. 本島中部建築物解体現場



図 3. 本島南部建築物解体現場①



図 4. 本島南部建築物解体現場②

(4)装置および測定条件

装置：Shimadzu GC/MS QP-2010
 カラム：DB-5MS (φ0.25 mm×30m 膜厚 0.25μm)
 カラム温度：カラム 50°C(1min)→10°C/min→240°C(4min)
 →10°C/min→300°C(4min)
 注入口温度：250°C
 インターフェース温度：280°C
 キャリアガス：ヘリウム
 注入方法：スプリットレス
 注入量：1μl
 測定モード：SIM

III 結果

測定結果は表2および下記のとおりである。

1. 本島北部建築物(築32年)解体現場土壌(A)
 クロルデン類が 0.4 mg/kg-dry の濃度で検出されたが、クロルデン類以外の農薬は検出されなかった。
2. 本島中部建築物(築33年)解体現場土壌(B)
 測定の結果、クロルデン類が 31.6 mg/kg-dry と高濃度で検出され、ディルドリンも 0.57 mg/kg-dry とクロルデン類に比べると低い濃度ではあるが、検出されている。
3. 本島南部建築物①(築34年)解体現場土壌(C)
 この現場からは 0.102 mg/kg-dry のクロルデン類が検出された。
4. 本島南部建築物②(築31年)解体現場土壌(D)
 この現場ではすべての項目において測定下限値以下であった。
5. 対照地区土壌(E)
cis-クロルデンと *trans*-ノナクロルが検出され、クロルデン類として 0.030 mg/kg-dry を含有していることが確認された。

IV 考察

B 以外の検体については当初想定していた床下の土壌を採取することができなかったものの、A からは 0.4 mg/kg-dry、C からは 0.102 mg/kg-dry でクロルデン類が検出された。

日本では一般環境におけるクロルデン類の基準は設定されていないが、アメリカ合衆国では州ごとに違いがあるものの、基準値が設定されており、例としてアリゾナ州では最も基準が厳しい地域に対して 1.9 mg/kg の基準値が設定されている⁵⁾。A と C に関してはその基準値を下回っていることから、直ちに危険性がある値ではないと思われる。

床下土壌の採取ができた B ではクロルデン類が 31.6

mg/kg-dry の濃度で検出され、これは埋設農薬調査・掘削マニュアルで示した土壌濃度指針値(含有量)の 20 mg/kg-dry を超過している。

シロアリ防除業者にシロアリ駆除剤の沖縄県内での使用状況について聞き取り調査を行ったところ、クロルデンは市

分析法フローチャート

```

    秤取
    | 試料 20g(乾土相当量)
    ↓ サロゲート*1 添加(1μg/ml, 200μl)
    アセトン抽出
    | アセトン 50ml を加え 30 分間振とう
    | ろ過(ガラス繊維ろ紙)
    ↓ 残留物:アセトン 50ml で洗浄, ろ過
    ヘキサン抽出
    | 5%塩化ナトリウム 500ml
    | ヘキサン 50ml×3
    | 無水硫酸ナトリウムで脱水ろ過
    ↓ 減圧濃縮, 窒素乾固
    グラファイトカーボン+フロリジル+NH2 連結 C C
    | 上から順にグラファイトカーボン*2+フロリジル*3
    |                                     +NH2*4 の各ミニカラムを連結
    | 予備洗浄:ヘキサン-アセトン(85:15) 10ml
    | 溶出:ヘキサン-アセトン(85:15) 5ml×3(洗い込み)+
    20ml
    | 溶出:ヘキサン-アセトン(1:1) 30ml
    ↓ 減圧濃縮, 窒素乾固
    GC/MS 定量
    | ヘキサン 1ml 定容, 内標準物質*5 (10μg/ml, 25μl)添加, 1μl 注入
    *1 ヘキサクロロベンゼン-13C6, trans-クロルデン-13C10,
    trans-ノナクロル-13C10, cis-ノナクロル-13C10
    *2 SEP Cartridge CARBOGRAPH (500mg/6ml, ジーエルサイエンス)
    *3 Sep-Pak Plus フロリジル(910mg, Waters)
    *4 Sep-Pak Plus NH2 (360mg, Waters)
    *5 フルオランテン-d10,
    
```

図5. 農薬等の環境残留実態調査分析法

表2. 測定結果一覧

濃度 (mg/kg-dry)	A	B	C	D	E
Aldrin	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>cis</i> -Chlordane [※]	0.114	8.2	0.022	<0.005	0.017
<i>trans</i> -Chlordane	0.176	10.2	0.036	<0.005	<0.005
<i>oxy</i> -Chlordane	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>o,p'</i> -DDD	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>p,p'</i> -DDD	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>o,p'</i> -DDE	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>p,p'</i> -DDE	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>o,p'</i> -DDT	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>p,p'</i> -DDT	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Dieldrin	<0.01	0.57	<0.01	<0.01	<0.01
Endrin	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
α -HCH	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
β -HCH	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
γ -HCH	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
δ -HCH	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Heptachlor	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Heptachlor- <i>exo</i> -epoxide	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Heptachlor- <i>endo</i> -epoxide	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Hexachlorobenzene	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>cis</i> -Nonachlor	0.021	5.7	0.022	<0.01	<0.01
<i>trans</i> -Nonachlor	0.089	7.5	0.021	<0.01	0.013

※サロゲートによる補正なし

V 参考文献

販の 40%乳剤を希釈し 1%にしたものを、1 m²に対して 2 リットルの割合で散布していたとのことであった。

県内の農用地土壌の仮比重平均は 1.12 g/cm³で⁶⁾、B の仮比重が農用地土壌平均と同じであり、上記の条件で散布されて 15 cm まで浸透したと仮定すると、散布直後は約 120 mg/kg の濃度でクロルデン類が存在していたこととなる。

この場合、実際に散布した時期は不明だが、使用禁止から 23 年経過した現在でも約 25%のクロルデン類が残存していることとなる。

D からすべての項目が検出されなかった原因については、検体採取場所が犬走りの下部であり、そもそもシロアリ防除剤の使用がなかった、外気に近いことから揮散した、などいくつかの可能性が考えられるが、現在のところ不明である。

対照として採取した E から若干クロルデン類が検出されていることの原因についても、外部からの流入や客土等が原因となったなどいくつかの原因が考えられるが、現在のところ不明である。

今回調査を行った築 30 年以上の建築物では、4 カ所のうち 3 カ所からクロルデン類が検出されており、中でも床下の土壌からは高濃度のクロルデン類が検出されている。

現在建て替えが進んでいる築 30 年前後の建築物にはクロルデンやディルドリン等のシロアリ防除剤が使われていた。

そのため、現在でも床下に高濃度で残留している可能性があることから、継続して調査を行い、実態を把握する必要があると思われる。

- 1) 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
- 2) 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.
- 3) Arizona Department of Health Services Office of Environmental Health, (2000) Health Assessment, Franklin Elementary School
- 4) 環境庁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, pp116-119
- 5) Arizona Administrative Code Title18, Ch.7(ここで言う chlordane は製品として販売されていた混合品で、日本で言うクロルデン類だけではなくヘプタクロル等を含む可能性がある)
- 6) 沖縄県農業試験場 平成 10 年度土壌保全対策事業成績抄録, pp3