

CCA 注入土台の環境に及ぼす影響

(訳) 山陽木材防腐株式会社
公害対策委員会

AWPA 1975年度大会資料のうち、次ぎのものからとくに環境に及ぼす影響のみをほん訳したものである。

“CCA-Treated Wood Foundations
A Study of Permanence, Effectiveness,
Durability, And Environmental Considerations”

R. D. Arsenault, Koppers Co. Inc.
(AWPA 1975 Annual Convention)

1. はじめに

毒物についての関心が、環境保全を探究する人々や、需要と保健と安全とを推進する人々の間に、化学薬品、化合物に関する疑問と恐怖の形で増大しつつある。木材防腐剤も、この動向の影響を受け、現在使用されている木材防腐剤の大部分について、土壌、水、大気及び全生物への長期的影響を探究しようとしている。

ヒ素の木材への固着と、環境へ流出し難いことについては、過去に沢山の報文が出されている。CCA注入木材は、流脱せず、高度の固着を必要とする各種の構築物に使われて来、その固着性と非流脱性が証明されて来た。即ち、冷水塔、水タンク、樋(筧)、マッシュルーム栽培箱、トマト支柱、ブドウ支柱、各種農業用、飼葉槽、馬飲水槽、秣室、飼糧清鮮貯蔵室、養豚舎、温室および染物工場、鉸山支柱等に使用され、その固着性と非流脱性が証明されて来た。この様な使用方法是、防腐木材の人間への直接の接触を招く。CCA注入木材は、古くから、家屋、海洋歩道、熱帯地方の道具の取手、冷蔵庫(室)、作物栽培箱、イチゴ箱等に使われて来た。CCA注入木材をほぼ全面的に使用した住居は、カリブ海沿岸、ハワイ州、東アフリカ、マレーシアを含む熱帯地方に使われている。デンマークでは、住居と作業場の天井と壁にCCA注入木材が使われ、ノルウェーでは移動式給水音としてCCA注入木材が使われて来た。然し、木材防腐業界はCCA注入木材の非流脱性

と安全性を立証しようとしている。

2. CCA 注入木材の安全性

1) クロム及びヒ素化合物の毒性

CCA注入木材と公衆の健康との関係を主題として、優れた報文が沢山出されている。英国木材防腐協会の安全関係委員会は1968年に広範囲に亘って調査研究を行った。

ハイツ・ベルマン博士は1964年に詳細な報文を出し、1972年に英語に翻訳された。この報文は、防腐処理木材を焼却した場合の大気汚染と土壌水汚染に特に注意を払って書かれている。

この報文では、ヒ素、クロムの文献評論は行わない。この報文は公表するので、古い神話的な話や理論は除外した。最新の報告は、三価クロムは皮膚癌を生ぜず、六価クロム、重クロム酸カルシウムは皮膚癌を起すと報じている。木材防腐では、三価クロムは、木材の還元性に基く最終生産物であり、又、生命の存続に不可欠の微量成分でもある。

ヒ素化合物の毒性は、化合物によって差があり、或物は非常に危険である。最もよく知られている形は二三酸化ヒ素即ち亜ヒ酸である。この形は三価であり、或程度の揮発性があり、非常に刺戟性がある。この毒物でも、毒性と刺戟性は、有毒な不純物、例えばアンチモニーを除けば、或は粒子の大きさを大きくするか、或は溶解度を下げる事により、毒性と刺戟性を下げる事が出来る。

防腐処理木材では、ヒ素は五価の形で存在し、ヒ素は此形で自然界にも偏在する。ヒ素が食物、水、土壤、生物の中に存在するのは、この原子価の状態である。シュレーダーは、ヒ素が微量成分として人体の中にあると云う見解で、食物の常態成分として日々摂取するヒ素の量は $0.4 \sim 1.0 \text{ mg}$ であり、これは日々の排泄量と同量であると報じている。ヒ素（五価）の最大許容摂取量 4.84 mg と日々の排泄量 4.84 mg も一致する。

ヒ酸塩は、この程度の摂取量では無毒であり、迅速に排泄されてしまい、人体組織の中に蓄積されない。五価のヒ酸塩は排泄され、人体によって三価に還元されない。

フロストは、ヒ素生化学の歴史的評論で、ヒ素と癌との重要な研究を吟味し、ヒ素は、明らかに発癌に関係ないと結論し、且つ、総括的な言葉ヒ素は適切な言葉でなく、ヒ素の安全使用に関する法律上の制限又は禁止令の多くは、毒物学に基づいておらず、公衆の健康保護に対し、論証し得る関係がないと述べている。

米国環境保全委員会はこの見解を支持している。この報告の中で、彼は、土壤中のヒ素は最大 40 ppm までの色々な数値があり、一般洗剤および家庭用洗剤中のヒ素は $10 \sim 70 \text{ mg/l (ppm)}$ であり、五価のヒ素は三価のヒ素に比べて遙かに ($\frac{1}{5} \sim \frac{1}{10}$) 毒性が少ないと述べている。

防腐処理木材中のヒ素は、ヒ酸クロム、ヒ酸銅の形をしており、何れも五価ヒ素の不溶性の形である。防腐処理木材の大形動物に対する動物試験が行われた。ニュージーランドでのテストでは、C型CCA (CCA 1号とCCA 2号の中間型CCA) が使われた。その結果、慢性毒性は見られなかった。即ち、CCA-C注入木材 2.835 Kg を25日間に羊に投与したが、毒性が現れなかった。この注入木材は 1.17 Kg/m^3 又は 0.20% のヒ素を含んでいた。従って、羊は25日間に、CCA注入木材の形で、ヒ素 5500 mg を、即ち、1日に 220 mg のヒ素を与えられた事になる。肝臓にはヒ素が発見されず、体重の変化も見られなかった。もっと劇しい毒性試験で、CCA注入木材 0.454 Kg を与えた場合でも、死ななかった。この投与量は亜ヒ酸に換算して 40 mg/Kg に相当する。

最近、亜ヒ酸曝露と肺癌の間の連鎖につき、重要な報文が出た。亜ヒ酸は非常に刺激性がある。

数年来の40種以上の動物試験に於て、癌とヒ素の間の明瞭な連鎖はなかったが、原因と結果の証明に多大の努力が払われたが、流行病的証拠が明かになったにすぎなかった。シュレーダーの見解では、ヒ素以外の或種の金属が原因であるとしており、他の人達は、 SO_2 や、亜ヒ酸と蒸気圧の等しい多環芳香属炭化水素等が原因であると考えており、それは実例の出た精練所で認められた。

事実、米国環境保全委員会の研究では、リング園労働者は多量のヒ酸鉛に曝露されているが、癌の発生率は小さく、オレゴン州レーン郡での最新の研究によれば、 $0.0165 \text{ mg/l (ppm)}$ のヒ素を含む飲料水を使っている農村では、 $0.0048 \text{ mg/l (ppm)}$ のヒ素を含む飲料水を使っている都市部よりも癌が少ない事が明らかとなった。

癌研究者は、精密な動物実験で、ヒ素曝露又はヒ素嚙下による癌の増加を、発見出来なかった。事実、証拠は全く反対で、ヒ素投与では癌はむしろ少なかった。

2) 接触による溶脱

CCA注入木材に接触した場合、どの位のヒ素に接触するであろうか？ この問題に答える為に、沢山の研究が行われた。これ等の研究のうち初期の研究は、オハイオ州保健局の質問に基づいて、防腐処理土台による健康阻害について、1973年末に行われた。その質問は、子供が防腐土台の表面を素手でなでた場合、被害を受ける程度のヒ素を嚙下するだろうか、と云う事であった。

最初の研究は、CCA注入 1.27 mm 合板の 61 cm 平方の物と、研究用紙マイクロワイブと、セルローズ・スポンジとを用いて行われた。これ等の紙とスポンジは細片にし、溶解し、ヒ素を定量した。この試験の結果から、それ以後の研究には、 30 cm 平方の合板と、湿らせたセルローズ・スポンジを用いた。その研究は、オハイオの6軒の家を使って行われた。報告書の要約と結論の欄から引用すると、「合板から検出されるクロム、銅、ヒ素の量は $1.0.8 \text{ mg/m}^2$ と予想されたが、テストの結果の 80% は 5.4 mg/m^2 以下であった」。12サンプルの平均値は 2.6 mg/m^2 で、標準偏差は 1.4 mg/m^2 であった。

スポンジには小さな木粉も付着し、一緒に溶解されるので、1974年5月に、別のテストが行わ

れた。この方法は、素手で払拭する方法に比べ、確実性正確性が劣るので、次の様な方法で行われた。注入後人工乾燥した合板と、注入後2年経過した合板とを、61cm平方に切断して試料とした。払拭方法は、乾いた手で拭く方法と、蒸留水で濡らした手で拭く方法をとった。払拭は、合板表面を手で拭き、清浄剤で洗い、歯ブラシで擦り落とし、更に蒸留水で手を洗う方法をとった。分析は液体を蒸発させ、有機物を酸化してから、クロムは原子吸光法により、ヒ素は銀ジエチルジチオカーバメート比色法によって定量した。

どの清浄剤を使うかについては、一般に使われているジョイ、パルモリブ、アイボリーの3種が選ばれ、最終的にはアイボリーを用いる事にした。歯ブラシで擦り落とす場合、清浄剤液50mlと濯ぎ水を合せて、150~200mlの液を用いた。ヒ素とクロムの量を決定するのに、3人の人の平均値から決定する事とした。得られた結果は、ヒ素は $0.1 \sim 0.7 \times 10^{-6}g$ 、クロムは $0.02 \times 10^{-6}g$ 以上であった。合板は表面に塵埃があり得るので、合板を水洗する事も行った。

得られた結果は表1の通りである。

表1. クロム及びヒ素の溶脱量

		乾いた手で払拭 / 濡らした手で払拭				
		サンプル No.	乾いた手で払拭		濡らした手で払拭	
			ヒ素 mg/m ²	クロム mg/m ²	ヒ素 mg/m ²	クロム mg/m ²
非水洗	2年合板	1	0.0915	0.4306	0.6942	6.7275
	〃	2	0.0054		0.7448	
	2週間合板	1	0.2583	0.4521	0.9924	3.0677
	〃	2	0.0807		0.2379	
水洗合板	2年合板	1	0.1615		0.9913	
	〃	2	0.0538		0.0441	
	2週間合板	1	0.0108		0.8826	
	〃	2	0.0054		0.7642	

この表から、どのテストでも、極めて微量のクロムとヒ素が発見されているにすぎない。非水洗合板の、濡れ手払拭の場合、合板1m²当り平均3.2mgのヒ素が検出されており、オーストラリアのジョンソンとデールが、CCA注入松丸太の表面から検出したヒ素量より少ない。非水洗合板を乾いた手で払拭した場合のヒ素量は0.1mg/m²で、水洗した合板の場合は0.06mg/m²である。水洗するとヒ素量は $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ に減少するが、濡れ手で払拭した場合のヒ素量3.16mg/m²は、人間が食物

や水から毎日摂取するヒ素量1mgの $\frac{1}{3}$ 位である。水産食品からのヒ素摂取量は4~5mgである。従って、水洗の必要は認められない。

3) 環境汚染

どの位のクロム、銅、ヒ素が土台から流出し、下水道へ排出されるだろうかと言う疑問が起った。ジョージア州アトランタの、木製土台を用いた事務所、地中の水と、地下室下水溜の水の分析が行われた。結果は表2の通り。

表2 水中に溶脱したクロム銅及びヒ素量

		クロム mg/l (ppm)	銅 mg/l (ppm)	ヒ素 mg/l (ppm)
建物建築時	1974年5月(地中の水)	<0.01	0.13	<0.01
建物建築以後	1974年6月	<0.01	<0.01	0.11
	1974年9月	<0.01	<0.01	0.08
	1975年1月	<0.01	<0.01	0.02

この表から、土台設置直後でも、ヒ素の流出は少なく、それも急速に減少する事が明らかである。ヒ素の排出許容限度は0.1 ppmであり、飲料水のヒ素含有許容限度は0.05 ppmである。従って、CCA・C注入土台からのヒ素の流出量は許容限度以内である。

ベルマンは、土のヒ素化合物吸着容量を説明する二つの例を報告している。一例は、井戸から75～125 mの所に防腐剤水溶液20トンを流出した場合に、井戸水に影響がなかった。ヒ酸塩は亜ヒ酸塩より土壤に遙かに良く吸着されると報告されている。

無機質土壤は、含有する無機質によってヒ素を吸着し、腐植土よりも、酸化鉄を含む土壤の方がヒ素の吸着が良い。石灰質土壤はヒ素固着力が極めて強く、固着後、ヒ酸塩は極めて安定な形で存在し、決して亜ヒ酸塩に変わらない。土壤のヒ素吸着能力に関する知識は、メリーランド州ベルツピルの植物科学研究所のウールスンとカーニーによって明らかにされた。それによると、ヒ素は土壤粒子に強く吸着され、流出しない。例えば、穀物畑に殺虫殺菌剤として散布されたヒ素は、500～1,000 ppmに達し、ヒ素の植物への毒性は土壤の性質によって異なる。ヒ酸鉛、ヒ酸ソーダとしてヒ素を散布した土壤では、ヒ素は160 ppmであり、散布しなかった土壤では18 ppmであった。土壤中の元素、例えばアルミニウム、鉄、カルシウムはヒ素を固着し、ヒ素の流出を防ぐ。アルミニウムが少なく、交換性カルシウムの少ない砂質土では、ヒ素を流出する。

古くからCCA注入ブドウ支柱、トマト支柱、野菜栽培箱、マッシュルーム栽培箱等が使われており、植物体にも、根にも植物毒性を示さなかった。

カリホルニアのデビス等のブドウ栽培者によって多くの研究がなされた。最近、ノースカロライナ大学のレビ等によってクロム、銅、ヒ素が土から葉、幹、ブドウの果実へ移動する証拠がなく、注入木材から（未養生の湿ったものも含めて）植物体への移動はないと報ぜられた。

1967年にクリステンセンは、CCA注入栽培箱から色々な野菜への影響を調べた。その結果、根の発育を多少害する事がわかり、栽培箱を水洗すれば、根の発育阻害が減少する事が明らかになった。然し、トマトでは根の発育に影響がなく、植物体の発育が阻害された例はなかった。

CCA注入木材の、土壤への公害的考慮と、土壤中への流出が、ノースカロライナの電柱の周囲の土壤と、フロリダの注入丸太の周囲の土壤中のヒ素を定量分析する事によって、調査された。土壤試料のpHも測定し、関連性が調べられたが、負の結果しか得られなかった。

ノースカロライナの電柱では、地際下方30 cmの所から試料をとり、内径5 cmのパイプで、電柱から0～5 cm、5～10 cm、10～15 cm、28～33 cm離れた所の試料をとり、比較対照用として、電柱から3 mの所の試料をとった。

フロリダでは、深さ15 cm、30 cmの所から試料をとり、比較対照用には46 m離れた所の土壤をとった。

得られた結果は表3の通りであった。

表 3 から、電柱の周囲のヒ素含有量は驚く程低い。アメリカの土壤のヒ素含量の上限は 40 ppm で、電柱から 5 cm 以内の土壤のヒ素含有量は、電柱 4 本のうち 2 本は 40 ppm 以下である。比較の為に数値を示すと、米国北東部及び南東部産のエビのヒ素含有量は 4.2 ppm であり、米国南東部産の大ロブラックバスのヒ素含有量は 40 ppm である。従って、電柱表面から流出し、土壤と結合したヒ素量は、環境汚染の原因とは認め難い。

フロリダの CCA 1 号注入丸太は、高さ 1.2 m なので、地上部からのヒ素の流出はなく、土壤のヒ素増加を生じていないので、注入丸太の地中部からのヒ素の流出はない事を示している。又、レークランドの砂質土の三二酸化物含量は低い事を示した。

フロリダの CCA 注入丸太は高さ 3 m で、電柱と同じ直径の丸太である。従って、上記 CCA 1 号注入丸太より大きな表面積を持っている。CCA 2 号注入丸太付近の土壤分析結果は、ヒ素の木材中への固着が低い事を示しており、丸太に接した土壤中のヒ素量 300 ppm は、リンゴ園土壤のヒ素含有量より小さい。

酸化物として、 9.61 Kg/m^2 注入した 3 本の 19 mm 角 CCA-C 注入材の地際部で、土から得られたヒ素濃度は稀薄であった。これ等の試験材は、サウスカロライナ州チャールストンのカッパーズの試験地に 1969 年 2 月から 1974 年 1 月まで建てられていた。試験材から 2.5 cm 離れた 6ヶ所の土壤の平均ヒ素含有量は 9.3 ppm で、バラツキは 7.6~11.8 の間にあった。又、試験材から 15 cm 離れた 6ヶ所の平均値は 8.9 ppm で、バラツキは 6.8~12.7 ppm の間にあった。これ等の値は、土壤中に普通に見られる値であった。

これ等の結果から、木質土台から土壤又は水の中へヒ素が流出する事により、環境汚染が起らないと結論する事が出来る。

CCA 注入木材に生育する或種の菌によって、ヒ素を含むガスが発生する可能性があると云われている。メルリとフレンチによればキカイガラタケ、キチリメンタケと同属の菌を、亜硫酸を含む寒天培地に接種すると、ニンニク臭のトリメチルアルシガスが発生すると報じられている。これ等 2 種の菌は、トリメチルアルシンの臭を出したが、

他の 6 3 の腐朽菌は出さなかった。然し、CCA の中にはクロムと銅が含まれているので、CCA 注入木材に生育するヒ素のガスを発生する菌によって、環境汚染が起る説明にはならない。そればかりでなく、最近コックスは、これ等の観察をなし、含ヒ素木材防腐剤で処理した丸太、電柱、建築材から健康被害はあり得ないと示唆した。キチリメンタケ類は CCA 注入木材に見られないと云う事には触れられなかった。

稀薄な CCA を注入したラジアタパイン辺材に菌が集る事に関し、広範囲な研究がなされた。多くの菌が単離されたが、キチリメンタケ類は発見されなかった。これ等の研究者によればキチリメンタケは、ヒ素では 2640 ppm が発育抑制点である。二価の銅と五価のヒ素の混合物では、発育抑制点は、銅 240 ppm + ヒ素 371 ppm である。キチリメンタケは銅に対し極めて敏感感なので、低濃度 CCA を注入した木材をも、侵すことが出来ない。

3. 要 約

CCA 成分の流出は極めて微量であった。土壤の水、土壤、植物、動物に対し、環境汚染は起らない。CCA 注入木材に接触し、CCA 注入木材を取扱い、CCA 注入建物に住んでも、人間に被害はない。古くから、CCA 注入木材を使った低コスト住宅が世界各地に建てられており、問題は起っていない。

表 8 CCA 注入電柱周辺土壤中のヒ素量と pH

				木 材 からの 距 離				比較用		
				0~5cm	5~10cm	10~15cm	28~33cm			
CCA 1号	ノースカロライナ	電柱 33号	ヒ素 ppm	109.0	57.4	24.0	25.3	18.1		
			•	34号	•	33.1	23.6	22.5	12.9	10.6
			•	35号	•	23.9	29.1	28.9	15.6	-
			•	37号	•	46.0	34.4	14.9	11.5	13.8
			•	平均	•	53.0	36.1	22.6	16.3	14.2
CCA 1号	フロリダ	丸太	地下 15cm	ヒ素 ppm	14.2	10.1	7.0	11.6		
			•	地下 30cm	•	11.4	6.7	14.5	7.4	
CCA 2号	フロリダ丸太	丸太	地下 15cm	ヒ素 ppm	306.9	38.5	22.3			
			•	1763	•	302.8	115.8	41.9		
			•	地下 30cm	ヒ素 ppm	196.8	25.5	14.6		
•	•	1763	•	289.7	16.9	8.5				
CCA 1号	ノースカロライナ	電柱 33号	pH	5.4	5.7	5.4	5.7	5.4		
			•	34号	•	5.7	5.9	6.0	5.6	6.2
			•	35号	•	5.7	5.7	6.0	6.2	-
			•	37号	•	4.4	5.0	5.1	5.4	5.3
			•	平均	•	5.3	5.6	5.6	5.7	5.6
CCA 1号	フロリダ	丸太	地下 15cm	pH	5.2	4.9	5.8	5.5		
			•	地下 30cm	•	5.0	5.1	5.5	4.6	
CCA 2号	フロリダ丸太	丸太	地下 15cm	pH	4.6	4.9	5.4			
			•	1763	•	5.6	6.0	5.2		
			•	地下 30cm	pH	5.6	4.6	6.6		
			•	1763	•	5.2	6.9	5.6		