

(18) 製錬工場周辺環境でのアンチモンによる汚染と健康リスクの評価

Environmental Contamination by Antimony and Related Human Health Risks around a Smelter

堀内将人*、隅谷純子**、森田真史***、蛭田尚哉****、森澤真輔***

Masato HORIUCHI*, Junko SUMIYA**, Shinji MORITA***, Naoya SATTA****, Shinsuke MORISAWA***

ABSTRACT ; The objectives of this study is to determine the level of environmental contamination by antimony around a smelter at the present time through a field survey, to discuss about dynamic behaviors of antimony in soil-plant system, and to evaluate the potential health risks of residents near the smelter which might be induced by antimony intake based on the field observations and reported data with metabolic model. Soils, farm products, groundwater, suspended particulate and urines, hairs and nails of residents were collected at several spots around the smelter, to determine antimony concentrations

The results obtained in this study can be summarized as follows ,

- 1) Antimony concentrations in farm soils around the smelter were still considerably higher than the natural abundance
- 2) Except for children, antimony concentrations in urine of residents around the smelter are larger than the references.
- 3) Antimony concentrations in a human body of the resident were estimated three to ten times larger than the reference Japanese
- 4) The critical pathways of antimony exposure to residents around the smelter were identified to be a vegetable intake and inhalation For the children, accidental soil ingestion must be taken into an account as a potentially high exposure pathway
- 5) The critical group of the antimony dose might be children. Eventual Soil ingestions by children might cause larger dose over the limit

KEYWORDS , Antimony, Smelter, Dietary intake, Inhalation intake, Compartment model, Human health risk, ,

1. はじめに

アンチモンは慢性毒性が強く、1993年に改訂された水道水質基準、水質環境基準では（要）監視項目として $2\mu\text{g/L}$ という厳しい値が設定されている。しかし環境中での動態に関する研究は少なく、さらにヒトの健康リスク評価までを対象とした研究例はほとんどない。著者らは3年前より、過去にアンチモンによる環境汚染問題が顕在化した製錬工場周辺を対象地として土壌、作物を採取し、アンチモンによる汚染の現状および土壌-作物系でのアンチモンの分布と動態に関する検討を行ってきた。また、生物学的半減期を考慮した数学モデルにより、作物および土壌摂取に起因する製錬工場周辺住民の健康リスクの評価を試みた。その結果、自然界値の数10倍～数1000倍の濃度でアンチモンが検出され、特に表層において現在もアンチモンによる土壌汚染が継続していること¹⁾、土壌から作物への移行は少なく作物の摂取による健康リスクは低いといえるが、幼児による土壌の摂取による健康リスクは、許容摂取量などのパラメータの取り方によって無視できないレベルに達しうること²⁾、等を明らかにした。

本研究ではこれまでの研究をさらに進め、製錬工場周辺における汚染の現状および住民のアンチモンによる健康リスクをより適切に評価することを主要な目的とした。具体的には、以下のように研究目的を設定した。

- (1) これまでの調査に加えて、アンチモン製錬工場周辺での土壌、作物、環境水、大気各環境試料をさらに数多く採取し、それらのアンチモン濃度を分析することによって、製錬工場周辺環境のアンチモンによる汚染の現状を総合的に評価する。
- (2) 製錬工場周辺住民の尿、爪、毛髪中のアンチモン濃度を測定し、汚染に曝露していない一般人の分析結果と比較

* 大同工業大学建設工学科 (Dept. of Construction Eng., Daido Institute of Technology)

** 川崎重工 (株) (Kawasaki Steel Co. Ltd.)

*** 京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻 (Dept. of Global Environment Eng., Kyoto University)

**** 京都大学原子炉実験所 (Research Reactor Institute of Kyoto University.)

することにより、人体内へのアンチモンの蓄積に関する知見を得るとともに、生体中アンチモン濃度のモニタリングデータとしてのこれらの試料の利用可能性について検討する。

- (3) 製錬工場周辺住民のアンチモンの摂取経路として、食品や飲料水からの経口摂取経路と大気からの吸入摂取経路とを考え、各々の摂取量を推定する。
- (4) アンチモンの体内代謝を記述する数学モデルを構築し、適切なパラメータ値を設定する。さらにモデルおよびパラメータ値の妥当性についての検証を行う。
- (5) (4)で構築した代謝モデルに(3)で推定した製錬工場周辺住民のアンチモンの経口摂取量、吸入摂取量をインプットし、製錬工場周辺住民の健康リスク評価を行う。

2. 製錬工場周辺環境中のアンチモン濃度の分析と評価

2.1 試料採取、前処理および測定方法

前回の報告²⁾以降、対象地域において新たに4回の調査を行い、土壌について14ヶ所、作物についてのべ15品種の試料を採取するとともに、新たに環境水、大気中浮遊粉じん（以後単に大気とする）、生体試料の各種試料を採取した。これまでに試料を採取した地点も併せて、製錬工場周辺の試料採取地点の略図をFig.1に、各試料毎の採取地点をTable 1にまとめる。A川はB川の支川であり、site Qとsite Rの間でB川に合流している。生体試料は、製錬工場最近傍のバレット工場で働く作業員およびsite B, site Cの畑を所有し、製錬工場に近いsite Nに居住する住民から提供していただいた。この製錬工場は昭和56年以降製錬事業を停止しており、現在は金属アンチモンから三酸化アンチモンへの精製のみを行っている。土壌、作物、大気、爪、毛髪各試料は採取後60℃の乾燥器内で48時間乾燥させ、中性子放射化分析による元素濃度測定時までプラスチック容器に密封して保管した。土壌試料は表層0～10[cm]までを採取し、乾燥後2[mm]のふるいにかけた。作物試料は、可食部および葉部を水道水および脱イオン水で洗い、洗淨した後乾燥させた。大気試料は、ハイボリウム・エアサンプラーⅠ（SIBATA製、HVC-500、流速0.5m³/min）およびハイボリウム・エアサンプラーⅡ（KIMOTO製、MODEL-121F、流速0.7m³/minまたは流速1.0m³/min）を用いて行った。サンプリングは製錬工場が操業している平日の日中に行い、採取時間は4～6時間とした。サンプラーⅠに用いた濾紙（ADVANTEC製、GLASSFIBRE FILTER、GB-100R）、サンプラーⅡに用いた濾紙（Whatman製、GLASS MICROFIBRE FILTERS、EPM2000）の保留粒子径はともに0.6[μm]である。爪および毛髪試料の洗淨は中明および深堀の方法³⁾を参考に、アセトンおよびジエチルエーテルを用いて行った。

中性子放射化分析は既報¹⁾²⁾と同様に、京都大学原子炉実験所圧気輸送管（pn-2、中性子束密度約 3.5×10^{13} [1/cm²・s]；実測値）において行った。照射時間は3600秒とし、冷却時間は中寿命核種については8～9日、長寿命核種については20～30日とした。計測には4096チャンネル波高分析器付きGe半導体検出器（EG&G社製ORTEC Hp-Ge Ge COAXIAL DETECTOR）を用いた。計測時間は、中寿命核種については3000秒、長寿命核種については7200[秒]とした。¹²⁴Sbのγ線エネルギーとして1691.02 keVを採用した。また標準試料と

Table 1 Sample list

Type of samples		Sampling site
Soil	Cultivated soil	A, B, C, D, E
	non-cultivated soil	S, L, J
Farm Product		A, B, C, D, E
Natural Water	Groundwater	C
	River water	P, Q, R
	Tap water	F
Suspended particulate matter		M, C, N
Human body	Urine, Nail, Hair	M, N

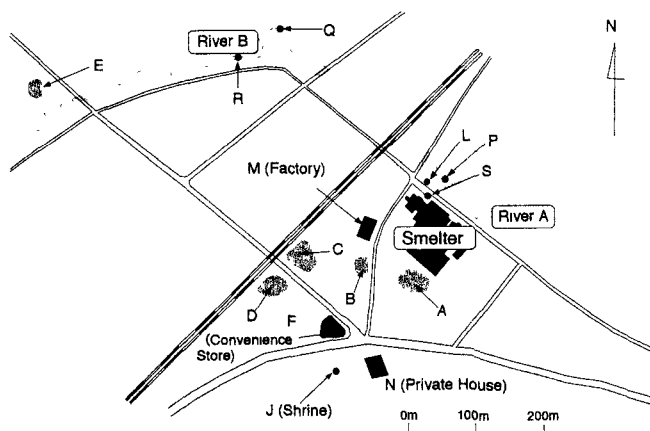


Fig.1 Sampling sites around the smelter

してJA-1（工業技術院、安山岩系）、BCR176（Commission of the European Communities, City Waste Incineration Ash）、SRM 1633b（National Institute of Standards & Technology, Coal Fly Ash）を同時に照射・計測し、濃度の補正を行った。

環境水試料および人の尿試料は0.45 μmのメンブランフィルターでろ過し、京都大学原子炉実験所所有のICP-MS（YOKOGAWA製、HP-4500）によりアンチモン濃度を定量した。尿試料の元素濃度分析のための前処理方法および測定方法については、P.Scharamel等の方法⁴⁾を参考にした。

2.2 土壌中アンチモン濃度

既報¹⁾²⁾の測定結果も含めて、表層土壌中アンチモン濃度を各地点毎にTable 2にまとめる。A～Dの畑土壌では栽培されている作物毎に土壌を採取したため、複数の土壌試料を採取、定量した。したがってこれらの地点の土壌については、平均値、標準偏差（SD）、変動係数（CD）、最大値、最小値をTable 2に示している。前報で示したように、表層土壌に保持されたアンチモンのうち水で溶解する成分は1%以下であった。採取年の違いが表層土壌中アンチモン濃度に及ぼす影響は小さいと考え、採取地点毎にすべてのデータを一括して統計量を示した。

アンチモンの土壌中濃度の自然界値は0.37（0.13～0.91）[mg/kg]⁵⁾と示されており、製錬工場周辺土壌は非耕作土壌、耕作土壌ともに現在もアンチモンによって汚染されていることが明らかである。標準偏差および変動係数の値から、同じ地点の畑では、作物種が違っても土壌中アンチモン濃度に大きな差はないことがわかる。また、製錬工場に近い農地から順（A>B>C>D>E）に、アンチモン濃度が高くなっている。農地以外の土壌中濃度をみても、製錬工場からの距離が近いほど、アンチモン濃度は高くなっている。製錬工場周辺にアンチモン鉱石の産出は特にないため、このことは土壌中に付加されたアンチモンが製錬工場由来のものであることを示す結果と言える。特に、工場の最近傍であるS地点（工場横）およびL地点（A川左岸）の土壌中アンチモン濃度は、自然界値の1000倍以上に達する。

2.3 作物中アンチモン濃度

前報²⁾以降、新たにじゃがいも（C,D地点）、タマネギ（B,D地点）、キャベツ（C地点）、白菜（C地点）、大根（C地点）、かぶ（C地点）、キュウリ（C地点）、にんじん（C地点）、ほうれんそう（C地点）、春菊（C地点）、ししとう（C地点）、さやえんどう（D地点）、いんげん豆（C地点）について作物中アンチモン濃度を測定した。前報と合わせた測定結果を、葉菜（6試料）、果菜（11試料）、豆類（2試料）、根菜（12試料）に分けてFig.2にまとめる。図中の平均値は検出されなかった作物の濃度をゼロとして計算している。水田Eで栽培されたコメからはアンチモンが検出されなかった²⁾。図中の濃度はいずれも作物可食部中の濃度である。

可食部中のアンチモン濃度を作物の種類別にみると、葉菜、果菜、豆類、根菜の順に濃度が高いことがわかる。部位によって選択的にアンチモンが蓄積されている可能性も否定できないが、おそらく、大気経路で植物体表面に付着したアンチモンの一部がそのまま残留するために、大気に直接曝されている部位（葉）に、より高濃度のアンチモンが検出されたものと推定される。このことの妥当性は、前報で述べた白菜可食部の外部と内部との濃度差、洗浄の有無による濃度変化等から客観的に支持される。

豆類については、外側のさやの部分と豆の部分に分けて測定を行った。さやえんどうでは、さや、豆ともに検出限界濃度以下であったが、いんげん豆については、大気に曝されている外部のさやよりも内部の豆の方が約2倍高い濃度（0.25[mg/kg]）を示した。大気に曝される可能性のない根菜では、最大でも0.05[mg/kg]であったことも考慮すると、アンチモンがいんげん豆の可食部に

Table 2 Antimony concentrations in the surface soils

Site	Number of Samples	Mean	SD	CD	Min	Max
A	5	290.0	69.8	0.241	184.7	387.5
B	5	112.1	19.5	0.174	80.8	142.0
C	9	55.8	25.4	0.455	12.6	90.3
D	3	17.5	1.0	0.057	16.4	18.9
E	1	4.6				
S	1	849.0				
L	1	529.6				
J	1	38.4				

[mg/kg-dry soil]

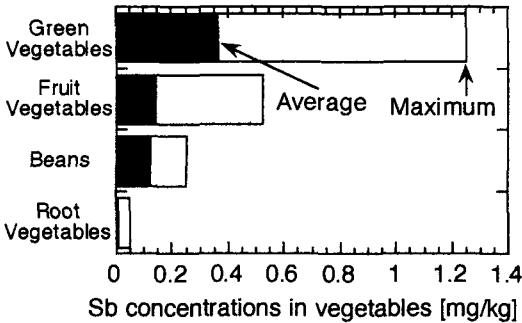


Fig.2 Sb concentrations in vegetables cultivated around the smelter

濃縮されやすい可能性がある。測定結果の信頼性も含めて、今後さらに検討する必要がある。

2.4 環境水中アンチモン濃度

製錬工場周辺の地下水、河川水および水道水中のアンチモン濃度を、アンチモンによる人為的汚染がないコントロール地点でのアンチモン濃度と併せてTable 3に示す。

製錬工場周辺での地下水中アンチモン濃度は、水道水質基準、水質環境基準で設定されている指針値 ($2\mu\text{g/L}$) の7.5倍、コントロール地点の地下水の約40倍の濃度に相当する。現在は、地下水を飲料水としては利用していないが、灌漑用には用いられており、生態系への影響を軽く考えることはできない。また、現在も河川水の約50倍もの濃度のアンチモンが検出されていることから、地下水の汚染が長期的なものであることがわかる。今後地下水の採取地点を増やし、地下水汚染の実態をさらに精度良く評価する必要がある。B川については、A川との合流地点よりも下流側 (Site R) でのアンチモン濃度が上流側 (Site Q) での濃度よりも2倍以上高く、A川の寄与ならびに汚染地下水の流入の可能性が考えられる。ただしA川は降水時のみに流れる枯渇河川であり、本研究ではA川の寄与を定量的に評価するにはいたっていない。

2.5 大気中アンチモン濃度

大気試料の採取は計6回行った。試料採取にあたっては、製錬工場からの距離、採取地点の高さ、屋内外の別等を考慮して、同一時に2ヶ所でサンプリングを行った。測定結果をFig.3に示す。

大気中アンチモン濃度は日間変動が大きく、夏季よりも秋季に濃度が高くなる傾向を示した。採取試料中の最大濃度は $3.15\mu\text{g/m}^3$ であり、滋賀県による敷地境界線上の排出基準値 ($5.0\mu\text{g/m}^3$) に近い。同一採取日による測定結果を比較すると、距離による差が顕著であり、製錬工場近傍の工場Mよりも製錬工場から約100 [m] 離れたC地点の方が高濃度を示した。大気試料の採取高さとの関係については、地上60cmで採取した場合の方が、地上3mで採取した場合よりも2~3倍アンチモン濃度が高い。地面に近い方が粉じん濃度も高く、土粒子由来が支配的と考えられるFe、Sc濃度も高かったため、地面に近いほど再浮遊した汚染土粒子の影響が大きかったと推定される。また、屋外よりも屋内において高濃度を示した。屋内試料はほぼ密閉状態にした物置で採取した。屋内の粉じん濃度の方が屋外よりも約1.7倍高く、粉じん中Sb濃度では屋内の方が約20倍高い濃度であった。このことから、汚染した土砂等が屋内に堆積し浮遊している可能性が指摘される。ただし、いずれも1回の測定結果に関する比較であるため、測定結果の地点代表性については不明である。今後も定期的かつ適切なモニタリングが必要であるといえる。

2.6 生体試料中アンチモン濃度

生体試料中アンチモン濃度の測定結果を試料提供者毎にFig.4に示す。年齢構成は、30歳後半のNo.10を除き大人の年齢はすべて60歳前後である。性別はNo.4、9-12、C1、C2が女性である。子供の年齢は番号順に10、6、3歳である。コントロール試料には京都大学生の試料を用いた。

Table 3 Sb concentrations in natural waters

	Around the smelter	Control site
Groundwater	15.32	0.04
River water	0.22 (Site P)	-
	0.12 (Site Q)	
	0.26 (Site R)	
Tap water	0.08	0.10

[$\mu\text{g/L}$]

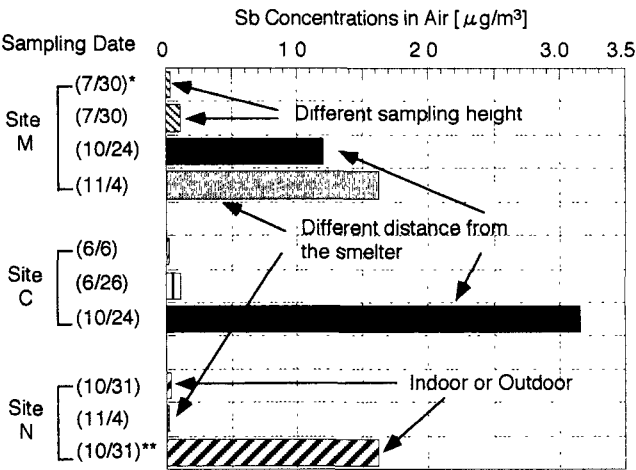


Fig.3 Sb Concentrations in air around the smelter

* This air sample was collected at about 3[m] high from ground level
The other samples were collected at about 60[cm] high from ground level.
** This air sample was collected indoors
The other samples were collected outdoors
6/6 was cloudy with rain at times. 6/26 was fine with rain at times.
7/30, 10/24, 11/4 were fine. 10/30 was cloudy

子供を除き、製錬工場周辺住民の尿中アンチモン濃度はすべて、一般人のアンチモン濃度よりも高かった。爪試料についてはコントロール試料との明らかな差は見られない。尿中アンチモン濃度と毛髪中アンチモン濃度との間には比較的高い相関（相関係数0.72）が見られ、試料採取の簡便性からも体内組織中のアンチモン濃度のモニタリングデータとして毛髪試料の利用はある程度有効だと言える。また、いずれの試料においても、汚染が顕著であった1970年頃の測定値⁹⁾と比較すると数オーダーも濃度が低下しており、人体内的アンチモンの蓄積は比較的小量であると言える。Fig.4に示した尿中アンチモン濃度は、同じICP-MSを用いたP. Shramei等の測定結果⁴⁾と同程度の値であった。しかし、中性子放射化分析等の他の分析法によって得られた値⁷⁾と比べると、今回の測定値は1オーダー程度低い。尿試料のろ過操作が分析値を低くした可能性が指摘されるが、本報ではその原因を解明するには至らなかった。

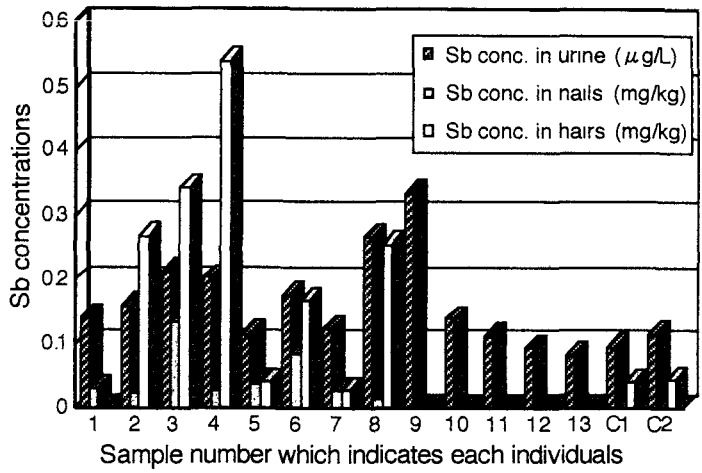


Fig.4 Sb concentrations in human bodies
 (No.11-13 are child samples.
 No. C1, C2 are control samples.
 Nail and hair samples of No. 9-13 were not collected.)

3. 代謝モデルを用いた健康リスクの評価

3.1 モデルの構築とパラメータ値の設定

本研究では、ICRP Pub.30のモデル⁸⁾を改良して鉛とカドミウムの体内代謝を記述するために開発した小野のモデル⁹⁾を参考に、アンチモンの健康リスクに関する決定臓器である肝臓および心臓中アンチモン濃度を評価できるような体内代謝モデルを構築した。小野のモデルでは、心臓は代謝モデル中で考慮されていない。構築したモデルの概要をFig.5に示す。例えば、肝臓でのアンチモンの蓄積を表現する常微分方程式は次式で表現される。

$$\frac{dq_{Li}(t)}{dt} = \lambda_{LiI} \cdot q_B(t) - \lambda_{LiO} \cdot q_{Li}(t) \quad (1)$$

ここに、 $q_{Li}(t)$: 時刻 t における肝臓内のアンチモン存在量 [μg]
 $q_B(t)$: 時刻 t における通過コンパートメント内のアンチモン存在量 [μg]

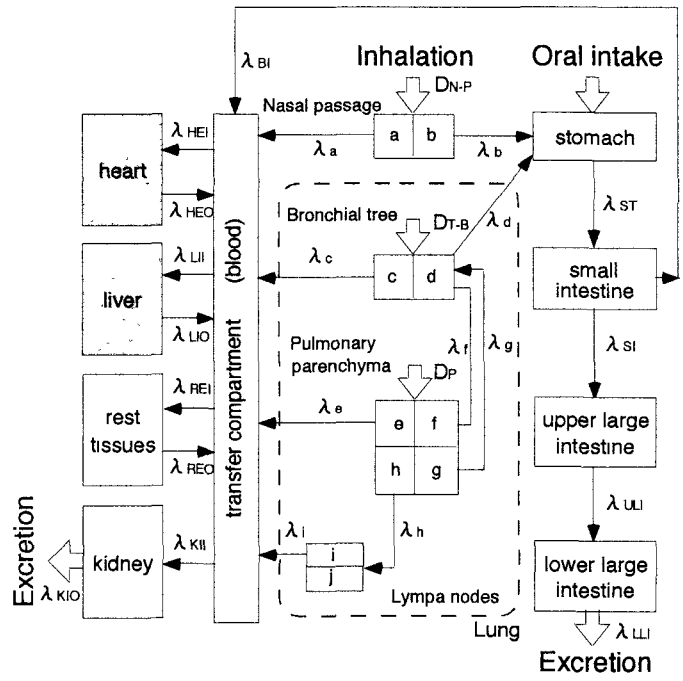


Fig.5 Compartment model for antimony

λ_{LI} : 通過コンパートメントから肝臓への生物学的クリアランス速度 [day⁻¹]

λ_{LO} : 肝臓から通過コンパートメントへの生物学的クリアランス速度 [day⁻¹]

呼吸器系および消化管に関するパラメータ値についてはICRPが示した値⁸⁾¹⁰⁾を用いた。血液と各組織間でのアンチモンの移行および排泄に関するパラメータ値は、一般環境中に存在するアンチモン⁷⁾¹¹⁾¹⁵⁾を一般人が摂取した場合にモデルを用いて計算される体内組織中アンチモン濃度が、これまでに報告されている一般人のアンチモン濃度¹⁶⁾に合うようにパラメータフィッティングを行い推定した。種々の文献について検討した結果、本研究では、一般的日本人のアンチモンの吸入摂取量を1.0[μg/day]、経口摂取量を15[μg/day]と設定した。数値シミュレーションにおける各組織中濃度の初期値はすべて0.0[μg/kg]とした。このモデルによる数値シミュレーションは、全てのコンパートメントについての常微分方程式をLunge Kutta Gill法を用いて解いた。

3.2 モデルの検証

M. Kentner等¹⁷⁾は、鉛蓄電池工場の作業環境における大気中アンチモン濃度と作業者の尿中アンチモン濃度の測定結果を報告している。報告されている大気中アンチモン濃度をインプットとした時に、本モデルを用いて計算される尿中アンチモン濃度と実測値との関係をFig.6に示す。計算値が実測値の変動範囲に入っていることがわかる。このことから、アンチモンによって大気が高濃度に汚染された環境において、本研究で構築した代謝モデルが適用でき、かつ設定したパラメータ値がほぼ妥当であることが検証されたと言える。

3.3 製錬工場周辺住民へのモデルの適用

第2章で得た環境中アンチモン濃度の測定データを利用し、本章で構成した数学モデルを用いて体内蓄積量を推定することにより、製錬工場周辺住民の健康リスクの評価を試みた。製錬工場周辺住民は近傍の汚染した地下水を飲用していないこと、コメ中にはアンチモンが検出されなかったこと等から、アンチモンの主要摂取経路（決定経路）は、周辺の畑地で栽培された野菜の経口摂取と大気中浮遊粉塵の吸入摂取であると考えられる。

1日あたりのアンチモンの経口摂取量[μg/day]は、次式により算出することができる

$$T = \sum_i C_i \cdot I_i \quad (2)$$

ここに、 T : 1日あたりのアンチモンの経口摂取量 [μg/day]

C_i : 摂取する食品 i 中のアンチモン濃度 [μg/kg]

I_i : 1日あたりの食品 i の摂取量 [kg/day]

本研究では、一般人と製錬工場周辺住民とのアンチモンの経口摂取量の差として、野菜からのアンチモンの摂取のみを考慮し、その他の食品からのアンチモンの摂取量は一般人と同様の摂取量とした。製錬工場周辺で栽培されている野菜については、のべ32種についてアンチモン濃度測定を行った。そのうち最も高濃度であったのは春菊の1.25[mg/kg・乾重]である。検出限界以下のものを0.0[mg/kg・乾重]として、32種の野菜の平均濃度を計算すると0.34[mg/kg・乾重]であった。これらの作物の乾重/湿重比は約0.1であり、日本人の1日の平均野菜摂取量は251.3[g・湿重]¹⁸⁾であることから、野菜を全部製錬工場周辺の春菊で摂取したとすると、1日あたりのアンチモンの摂取量は一般人よりも31.25[μg/day]増加し、平均的な製錬工場周辺の野菜で摂取したとすると一般人よりも8.42[μg/day]増加すると計算される。

1日あたりのアンチモンの吸入摂取量は、大気中のアンチモン濃度に1日あたりの空気吸入量を乗じることで算出することができる。製錬工場周辺の大気中アンチモン濃度[μg/m³]の実測値は、最大3.15[μg/m³]であり、全10試料の平均濃度は0.80[μg/m³]であった。1日あたりの空気吸入量は20[m³/day]である¹⁰⁾ので、1日あたりのアンチモンの吸入摂取量は、最大で63.1[μg/day]、平均で15.9[μg/day]と計算される。

アンチモンは発ガン係数などの健康リスクに関する数値が定められていないため、許容限界量を摂取した場合の各組織中アンチモン濃度と周辺住民の組織中アンチモン濃度の計算値とを比較検討することにより、周辺住民の現状でのアンチモン摂取による健康リスクを評価することとした。アンチモンの許容経口摂取量は、24.5[μg/day]である

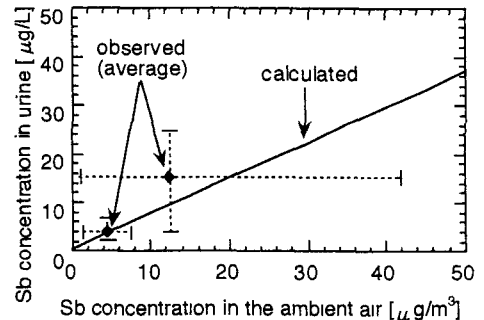


Fig.6 Comparison between the calculated and the observed Sb concentration in urine
(Error bars indicate maximum and minimum values in the same working area)

19). 1973年4月に滋賀県が県公害防止条例で定めた敷地境界線上のアンチモンの排出基準は $5.0[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ であり、この濃度の大気を摂取した場合の1日あたりの吸入摂取量は $100.0[\mu\text{g}/\text{day}]$ となる。これらの摂取量を摂取した場合のアンチモンの体内蓄積量を許容値として、現状での周辺住民のアンチモン摂取量から計算される体内蓄積量と比較した。

製錬工場周辺環境において、経口摂取、吸入摂取ともに最大量のアンチモンを摂取した場合と、各々平均値を摂取した場合について数値シミュレーションを行い、体内組織、血液および尿中アンチモン濃度を計算した。ただし、体内組織中アンチモン濃度の初期値はいずれも $0.0[\mu\text{g}/\text{kg}]$ とした。それぞれ、一般的な平均量（経口摂取量 $15[\mu\text{g}/\text{day}]$ 、吸入摂取量 $1[\mu\text{g}/\text{day}]$ ）を摂取した場合と許容限界量を摂取した場合とを併せて、決定臓器である肝臓中アンチモン濃度の計算結果をFig.7に示す。図より、周辺住民の肝臓中アンチモン濃度は一般人の平均値より3～10倍も高く、肝臓中アンチモン濃度の最大値は許容限界量を摂取した場合の半分以上に達していることがわかる。このことから、条例で規制され、汚染を引き起こしやすい製錬事業を停止してから16年を経た現在においても、製錬工場周辺住民のアンチモンによる健康リスクは無視することはできないと言える。また、アンチモンの毒性はその化学形態によって異なり、一般に5価よりも3価の方が毒性が高い。IARC²¹⁾が示した発ガンリスク判定では、三酸化アンチモンが実験動物に対する発ガン性を認められるグループ（2B）に分類されている。今後環境中のアンチモン濃度を化学形態別に定量することができれば、より精度の高い健康リスク評価が可能となる。

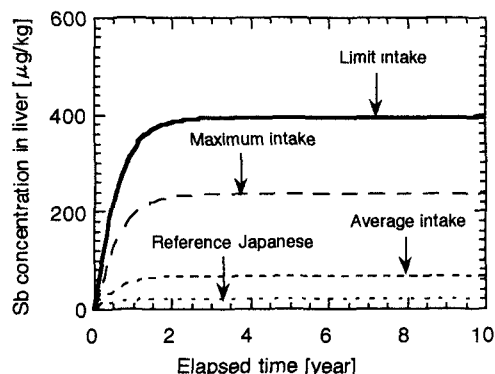


Fig.7 Sb concentration in liver estimated for the residents around the smelter

2.6で述べたように、ICP-MSにより実測した尿中アンチモン濃度は他の方法による測定値よりも約1オーダー低く、本章での計算結果と比べても約1オーダー低いため、検証データとして利用することはできなかった。

3.4 幼児の土壌摂取による健康リスク

幼児が土遊びなどをする際には、少量であっても偶発的に土壌を摂取することは避けられない。本研究では、製錬工場周辺における各環境試料中アンチモン濃度を測定したが、各環境試料の中で土壌試料中のアンチモン濃度が突出して高かった。また、幼児と大人では体内組織重量だけでなく代謝特性も大きく異なっている可能性があるため、同量の汚染物質を摂取した場合でも健康リスクは幼児の方が高くなる可能性がある。

これら2つの点から、製錬工場周辺における幼児の土壌摂取による健康影響について検討する必要があると考え、代謝モデルを用いた評価を試みた。

土壌中濃度は、実測結果を参考に $50[\text{mg}/\text{kg}]$ 、 $200[\text{mg}/\text{kg}]$ 、 $800[\text{mg}/\text{kg}]$ の3通りの値に設定した。U.S.EPA²⁰⁾は、2～3歳の幼児による土壌摂取量を $0.135[\text{g}/\text{day}]$ と推定している。本研究では土壌を摂取する幼児が1歳児から6歳児であるとし、土壌摂取量を年齢別に変化させた。乳児を除いた幼児の食品および飲料水からのアンチモンの経口摂取量は、各年齢階層の所要熱量に比例するもの²²⁾として推算した。乳児に関してはミルク中のアンチモン濃度が未知であるため、本研究では乳児（0～1歳）の食品および飲料水による経口摂取量を $0.0[\mu\text{g}/\text{day}]$ とした。大気中アンチモンの幼児による吸入摂取量は、幼児の肺重量²³⁾に比例すると仮定した。体内中アンチモン濃度の初期値は、他の場合と同様に $0.0[\mu\text{g}/\text{kg}]$ とした。

幼児と大人では、代謝モデルにおけるパラメータ値が異なる可能性がある。しかし、幼児のアンチモンの体内代謝における各組織間のパラメータに関する知見はこれまでにほとんどない。鉛に関しては、経口摂取による吸収率は、大人で10～50%であるのに対し、子供では50%にもなると推定されている²⁴⁾。ただし、胃腸管からの吸収率（f1）の報告値は、摂取するアンチモンが水溶性であるという仮定に基づいたものである。前報²⁾では、土壌摂取によるアンチモンの胃腸管での吸収を評価するために、胃腸管を模擬したバイオアベイラビリティ試験を行い、土壌中アンチモンの胃腸管内での溶解率が、空腹時に対応するpHの低い時で20～25%、満腹時に対応するpHの高い場合で7～8%であることを報告している。この結果より、土壌を摂取した場合の吸収率は水溶性アンチモンを摂取した場合の吸収

率の7～25%になると推定される。以上の知見より、摂取した土壌の胃腸管からの吸収率（ f_1 ）を0.005、0.01、0.05、0.1、の4通りに設定した。

以上の条件で、幼児の肺、心臓、肝臓、腎臓、血液中アンチモン濃度と1日に排出される尿中アンチモン含有量を計算した。幼児の肝臓中アンチモン濃度について、アンチモン濃度50[mg/kg]の土壌を摂取した場合における計算結果をFig.8に、200[mg/kg]の土壌を摂取した場合における計算結果をFig.9に、800[mg/kg]の土壌を摂取した場合における計算結果をFig.10に示す。比較のため、経口摂取、吸入摂取ともに許容摂取量を成人が摂取した場合の各組織中アンチモン濃度を併せて示している。

土壌中アンチモン濃度が200[mg/kg]の場合には、肝臓中のアンチモン濃度が許容限界量を摂取した場合のアンチモン濃度とはほぼ同程度になる。土壌中アンチモン濃度が800[mg/kg]の場合には、吸収率（ f_1 ）が0.05であっても、肝臓中のアンチモン濃度は許容限界量摂取時よりも高くなっている。よって、製錬工場近傍地点などのように土壌中濃度が非常に高い場所では、土壌の摂取は健康に対して無視できない健康影響を引き起こす可能性が高いと言える。また、現時点では子供に対する許容摂取量が設定されていないため、大人が許容摂取量を摂取した場合の各組織中アンチモン濃度を基準に、子供の健康リスクを評価したが、子供の方がアンチモンに対する感受性が高ければ子供の健康リスクがさらに高くなる可能性がある。

4. おわりに

本研究で新たに得られた結果ならびに結論を以下に要約する。

- (1) アンチモン製錬工場周辺で栽培されている野菜を、前報²⁾以降さらにのべ15品種を採取しアンチモン濃度を測定した。可食部については葉菜、果菜、豆類、根菜の順に作物中アンチモン濃度が高く検出された。前報で指摘した作物中アンチモン濃度への大気からの直接沈着の影響を間接的に裏付ける結果と言える。
- (2) 地下水は1地点のみでの測定であったが、水質環境基準の7.5倍ものアンチモン濃度が製錬工場周辺で検出され、飲用には適さないと言える。
- (3) 大気中アンチモン濃度は、製錬工場近傍よりも約100[m]離れた地点の方が高く、地上約3[m]の地点よりも地上約60[cm]の地点の方が高くなった。また、大気中アンチモン濃度は日間変動が大きく、今後の継続的なモニタリングの必要性を指摘した。

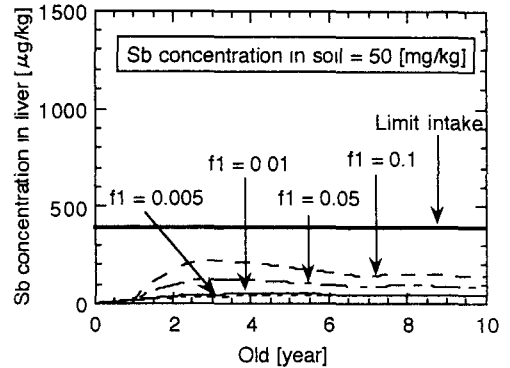


Fig.8 Sb concentration in liver estimated for the children around the smelter caused by soil ingestion

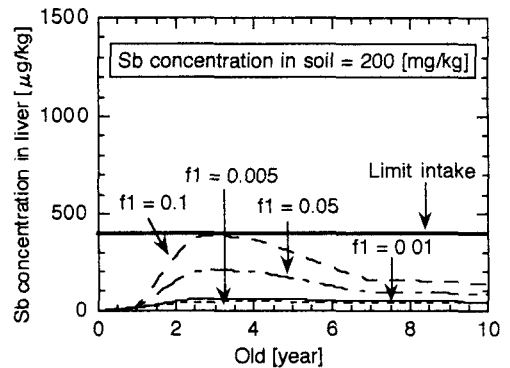


Fig.9 Sb concentration in liver estimated for the children around the smelter caused by soil ingestion

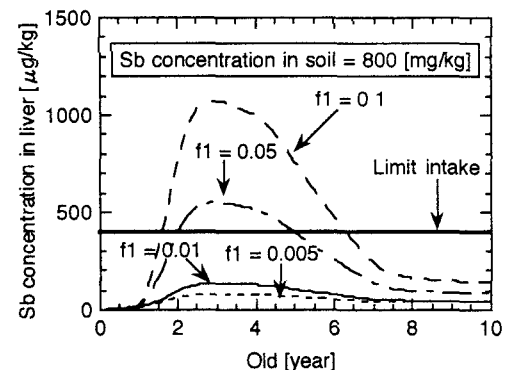


Fig.10 Sb concentration in liver estimated for the children around the smelter caused by soil ingestion

- (4) 子供を除き、製錬工場周辺住民の尿中アンチモン濃度はすべて、一般人のアンチモン濃度よりも高い値を示した。しかし、健康被害が顕著であった1970年頃の測定値と比較すると、数オーダーも濃度が低下しており、人体内のアンチモンの残留性は高くはないと言える。
- (5) アンチモンの体内代謝を記述する数学モデルを用いて、製錬所周辺住民の臓器・血液・尿中アンチモン濃度を計算し、健康リスクを評価した。周辺住民のアンチモン摂取の決定経路は、野菜の経口摂取と大気中浮遊粉じんの吸入摂取あると考えられる。計算の結果、周辺住民の体内アンチモン濃度は一般人の3倍～10倍に達すると見積もられた。製錬としての操業を停止して16年を経た現在においても、製錬工場周辺住民のアンチモンによる健康リスクは無視することはできないと言える。
- (6) 子供の偶発的な土壌摂取に起因する各組織中アンチモン濃度の増加は、大人が許容限界量を摂取した場合の各組織中濃度の計算値を超える可能性が高い。子供の方が大人よりもアンチモンに対する感受性が高ければ、子供の健康リスクはさらに高くなる可能性があり、幼児における代謝特性などの知見を得ることが急がれる。

謝辞

本研究をまとめるに当たり、貴重な助言を賜りました京都大学原子炉実験所の西牧研壯助教授、実験に協力していただいた京都大学原子炉実験所の高田実弥助手、京都大学工学研究科博士2回生の福谷哲氏、修士1回生の原井信明氏ならびに貴重な試料を提供していただいた地元住民の皆様に深謝の意を表します。

参考文献

- 1) 隅谷純子、堀内将人、森澤眞輔、井上頼輝、製錬工場周辺土壌におけるアンチモンの濃度分布とその動態に関する実験的考察、第33回環境工学研究フォーラム講演集、pp.156-158, 1996
- 2) 森田真史、堀内将人、颯田尚哉、森澤眞輔、製錬工場周辺環境における土壌－作物系でのアンチモンの動態と健康リスク、環境工学研究論文集、Vol.34, pp.9-16, 1997
- 3) 中明賢二、深堀すみ江、爪中金属類（テルル、セレン、アンチモン、ヒ素、鉛、カドミウム、クロム）の定量法および経時変化の測定、労働科学、Vol.66, No.8, pp.353-364, 1990
- 4) Scharamel, P., Wendler, I., Angerer, J., ; The determination of metals (antimony, bismuth, lead, cadmium, mercury, palladium, platinum, tellurium, thallium, tin and tungsten) in urine samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry, Int Arch Occup Environ Health, Vol.69, pp.219-223, 1997
- 5) 久保田正亜、浅見輝男、松木正浩、土壌中のカドミウム、アンチモン、ビスマスなどの重金属元素の自然界値、日本土壌肥科学雑誌、Vol.59, No.2, pp.197-199, 1988
- 6) 京都大学災害研究グループ、日比野金属による環境汚染 中間報告－1975－、災害研雑誌、第2号、1975
- 7) Clarkson, T.W., Friberg, L., Nordberg, G.F., Sager, P.R., ; Biological Monitoring of Toxic Metals, 1988
- 8) ICRP ; ICRP Publication 30. 作業者による放射性核種の摂取の限度, 1980
- 9) 小野教史、森澤眞輔、堀内将人、井上頼輝、環境中重金属のモニタリングと日本人の健康リスク評価、環境工学研究論文集、Vol.33, pp.227-234, 1996
- 10) ICRP ; ICRP シリーズ2. 体内放射線の許容に関する専門委員会Ⅱの報告, 1959
- 11) Schroeder, H.A., ; A sensible look at air pollution by metals, Arch. Environ. Health, Vol.21, pp.798-806, 1970
- 12) Sugimae, A., ; Emission spectrographic determination of arsenic, antimony, cadmium, lead, copper and zinc in airborne particulates collected on glass fiber filter, Intern. J. Environ. Anal. Chem., Vol.4, pp.97-108, 1975
- 13) Wester, P.O., ; Trace elements balances in relation to variations in calcium intake, Atherosclerosis, Vol.20, pp.207-215, 1974
- 14) Schelenz, R., ; Dietary intake of 25 elements by man estimated by neutron activation analysis, J. Radioanal. Chem., Vol.37, pp.539-548, 1977
- 15) Hamilton, E.I., Minski, M.J., ; Abundance of the chemical elements in man's diet and possible relations with environmental factors, Sci. Total Environ., Vol.1, pp.375-394, 1972/1973
- 16) Sumino, K., ; Heavy Metals in Normal Japanese Tissues, Arch. Environ. Health, Vol.30, pp.487-494, 1975
- 17) World Health Organization ; WHO Offset Publication No.87: Guidelines for the Study of Dietary Intakes of Chemical

Contaminants, 1985

- 18) 厚生省公衆衛生局栄養課 ; 国民栄養の現状, 昭和21年～平成2年度版, 1946-1990
- 19) U.S.EPA ; Health Effects Assessment for Antimony and Compounds, PB88-179445, 1987
- 20) U.S.EPA ; Guidance manual for the integrated exposure uptake biokinetic model for lead in children, 1994
- 21) IARC ; IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans : Antimony trioxide and antimony trisulfide, IARC, Vol.47, 1989
- 22) 島田洋子 ; 地球規模フォールアウトによる食品汚染と健康リスクの評価, 京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻博士論文, 1996
- 23) ICRP ; ICRP Publication 56. Age-dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides: Part 1, 1989
- 24) Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) ; Toxicological profile for lead. Report prepared by Clement International Corporation under Contract No.205-88-0608 for the U.S.Department of Health and Human Services, 1993