

(33) 臓器・組織中アンチモン濃度に注目した製錬工場周辺住民の健康リスク評価

Health Risks for the Residents around the Smelter Estimated from Antimony Concentrations in Organs or Tissues

堀内将人*, 森田真史**, 森澤真輔***, 堀田尚哉****, 島田洋子*****

Masato HORIUCHI*, Shinji MORITA**, Shinsuke MORISAWA***,
Naoya SATTA****, Yoko SHIMADA*****

ABSTRACT ; The objective of this study is to properly evaluate the potential health risks of residents near the antimony smelter. The critical pathways of antimony exposure to the residents around the smelter are considered to be a vegetable intake and inhalation from our previous study. In this study, antimony concentrations in ambient air at two sites near the smelter were measured for one week to improve the value of inhalation intake. Parameter values in the metabolic model of antimony were estimated more precisely. Health risks for the residents were evaluated by comparing the calculated concentration of organs or tissues to the epidemiological data.

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

- 1) Antimony concentrations in ambient air around the smelter were varied day by day. It might depend on the meteorological condition or operation of the smelter.
- 2) Wet digestion - ICP-MS method was considered to be effective for the measurement of antimony concentration in suspended particulate of ambient air.
- 3) Antimony concentrations in lung of residents might exceed the concentration in which man will onset a lung cancer.
- 4) Antimony concentrations in a human body of the resident were estimated two to ten times larger than the reference Japanese.

KEYWORDS ; Antimony, Smelter, Dietary intake, Inhalation intake, Metabolic model, Human health risk, ,

1. はじめに

アンチモン(生産量20,000[t/年]¹⁾)の急性毒性に関するLD50値は115~600[mg/kg](ラット・経口)であり、ヒ素(生産量90[t/年])の15~293[mg/kg]、セレン(生産量154[t/年])の2~7[mg/kg]に比べて毒性はかなり低いと考えられてきた²⁾。しかし、慢性毒性評価を重視した近年の汚染物質評価はこの順位を逆転させた。1993年に改正された水道水基準・水質環境基準では、アンチモンは要監視項目という区分ながら、指針値2[μg/L]という最も厳しい基準が設定された(ヒ素:10[μg/L]、セレン:10[μg/L])。その後1999年に改正された環境基準では新たに基準項目としては取り上げられなかったが、依然として環境中での分布、動態、健康リスクについての検討を継続することが必要と考えられる。

著者らは5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滋賀県の製錬工場周辺を対象地として土壌、作物、河川・地下水、大気、住民の尿・爪・毛髪を採取し、アンチモンによる汚染の現状、動態、健康リスクに関する検討を行ってきた。その結果、周辺土壌から自然界値の数10倍~数1000倍の濃度

* 大同工業大学建設工学科 (Dept. of Construction Eng., Daido Institute of Technology)
** 大阪市下水道局 (Sewerage Bureau, City of Osaka)
*** 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)
**** 岩手大学農学部農林環境科学科 (Department of Environmental Sciences, Iwate University)
***** 京都大学大学院工学研究科環境工学専攻 (Dept. of Environmental Eng., Kyoto University)

でアンチモンが検出され、現在もアンチモンによる土壤汚染が継続していること³⁾、土壤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高いとはいえないが、幼児による土壤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⁴⁾、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塵の吸入摂取であること⁵⁾、体内代謝モデルによるシミュレーションの結果、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ること⁵⁾、等を明らかにした。

本研究ではこれまでの研究成果をふまえ、製錬工場周辺住民の健康リスクをより正確に評価するために以下の研究目的を設定した。

- (1) アンチモン製錬工場からの距離が異なる2地点において大気粉塵中アンチモン濃度の調査分析を継続し、住民のアンチモン吸入摂取量の推定精度を高める。さらに、2地点での大気中アンチモン濃度の日常変動から、製錬工場の作業工程や天候の影響についても考察する。
- (2) (1)の結果もふまえて、製錬工場周辺住民の健康リスク評価を行う。アンチモンの体内代謝モデルは前報⁵⁾で構築したモデルを継承するが、詳細な文献調査をもとに、より信頼性の高いパラメータ値の推定を試みる。健康リスクの評価法は前報⁵⁾とは異なり、周辺住民の臓器中アンチモン濃度の計算結果と既往の疫学的データ等とを比較することにより、信頼性の高い健康リスク評価を試みる。

2.製錬工場周辺大気中のアンチモン濃度の分析と評価

2.1 試料採取および測定方法

1998年10月7日（水）～13日（火）に、アンチモン製錬工場周辺で大気試料を採取した。大気試料は、製錬工場の南西約50[m]に位置するM地点（パレット工場）、製錬工場の南南西約200[m]に位置するN地点（民家）の2地点にて採取した。大気試料の採取は、M地点ではハイボリウム・エアサンプラーⅠ（SHIBATA製、HVC500）、N地点ではハイボリウム・エアサンプラーⅡ（SHIBATA製、HVC500N）を用いて行った。それぞれのサンプラーには保留粒子径0.6[μm]のグラスファイバー濾紙（ADVANTEC製、GLASSFIBRE FILTER、GR-100R）をセットした。エアサンプラーは2地点とも屋外に設置し、設置高さはM地点では約1[m]、N地点では約0.5[m]とした。測定は流量を0.5[m³/min]に保ちながら、M地点については一週間昼夜連続で、N地点については毎日昼間約5時間（一日のみ夜間も）測定を行った。サンプラーⅠおよびⅡを用いて採取した試料は、濾紙を60℃の乾燥器内で48時間乾燥させた後、密封して保管した。

大気中元素濃度は中性子放射化分析法と湿式分解-ICP質量分析法により測定した。中性子放射化分析では、採取した濾紙から約2[cm]×2[cm]を切り取り、秤量後ポリエチレン袋で二重に封入し、さらに外袋で封入して測定試料とした。同時にブランク試料（グラスファイバーフィルターのみ）の測定も行い、バックグラウンド補正を行った。中性子照射は既報と同様に、京都大学原子炉実験所圧気輸送管（pn-2、中性子束密度約3.5×10¹³[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7～8日（約650000[秒]）、長寿命核種については28～36日（約2500000[秒]）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1691.56[keV]を採用した。標準試料としてBCR176（Commission of The European Communities、City Waste Incineration Ash）を試料と同時に照射・計測し、未知試料中元素濃度の補正を行った。

湿式分解-ICP質量分析法は、グラスファイバー濾紙に捕集された粉塵に60%硝酸を加え、湿式分解装置（CEM社製、MDS-2000）を用いて分解し、ICP質量分析装置（HEWLETT PACKARD社製、HP4500）により溶液中のアンチモン濃度を定量した。湿式分解-ICP質量分析法の

表1 湿式分解装置による分解条件

ステージ	1	2	3
出力（%）	100	100	100
圧力（psi）	50	100	150
時間(min)	5	10	10

フローチャートを図1に、湿式分解装置による分解条件を表1示す。

2.2 結果および考察

(1) 測定結果

大気試料の採取条件および測定結果を表2に示す。表中、採取時間が5時間の試料は昼間（基本的に11時～16時）、19時間の試料は夕方～朝（基本的に16時～11時）に採取したものである。1試料のみ（MA12）、夕方～翌々日の11時までの連続43時間の採取を行った。流量はなるべく一定（0.5[m³/min]）になるよう調整したが、流量、採取時間の誤差により、設定流量に採取時間を乗じた値は必ずしも積算流量とは一致しない。表中の抽出率とは、中性子放射化分析法による測定値に対する湿式分解-ICP質量分析法による測定値の比を表している。

(2) 大気中濃度の時間・距離による変動

放射化分析法による全量分析により求めた大気中濃度について考察を行う。

図2にM,N地点における大気中アンチモン濃度の時間的変化を示す。横軸の時間は測定開始時（1998年10

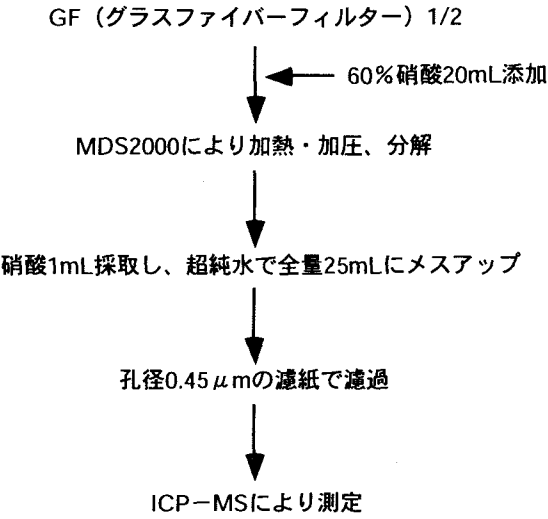


図1 湿式分解-ICP質量分析法のフローチャート

表2 大気試料の採取条件および大気中アンチモン濃度

試料採取日 (採取開始日)	天候	試料名	採取地点	採取時間 [h]	積算流量 [m ³]	大気中Sb濃度 [μg/m ³]		抽出率 [%]
						放射化 分析法	湿式分解 -ICP質量 分析法	
10月7日	雨	MA1	M地点	5	150	0.76	0.65	85
		MA2	N地点	5	143	0.31	0.32	104
		MA3	M地点	19	570	0.78	0.63	81
10月8日	晴れ	MA4	M地点	5	150	N.D.	0.04	—
		MA5	N地点	5	150	N.D.	N.D.	—
		MA6	M地点	19	570	N.D.	N.D.	—
10月9日	晴れ	MA7	M地点	5	150	N.D.	N.D.	—
		MA8	N地点	5	148	N.D.	N.D.	—
		MA9	M地点	19	570	N.D.	0.01	—
10月10日	晴れ	MA10	M地点	5	150	N.D.	N.D.	—
		MA11	N地点	5	148	2.36	0.01	0.4
		MA12	M地点	43	1290	0.02	0.06	251
10月12日	晴れ	MA13	M地点	5	150	0.22	0.35	156
		MA14	N地点	5	140	N.D.	0.02	—
		MA15	M地点	19	570	1.27	0.23	18
		MA16	N地点	19	570	N.D.	N.D.	—
10月13日	雨	MA17	M地点	5	150	2.30	3.05	133
		MA18	N地点	5	149	0.08	0.12	152

月7日午前11時)からの経過時刻を表している。ただし、M地点では連続サンプリングを行ったが、N地点は連続サンプリングではないことに注意する必要がある。

図2から、M地点・N地点とも大気中アンチモン濃度の時間的な変動がかなり大きいことが分かる。この製錬工場は三交代制で操業を行っているが、精製を行う炉は24時間連続運転しているのではなく、一定時間のサイクルごとに運転を行っている。そのため排出されるアンチモンの濃度も工場の操業状態に依存するのではないかと推測される。

M地点とN地点の大気中アンチモン濃度を比較すると、時間的濃度変化パターンが両地点で大きく異なっている。工場から近いM地点での大気中アンチモン濃度が検出限界以下の日であっても、M地点よりも遠いN地点で大気中アンチモン濃度が高くなる時間帯があったことがわかる。M地点とN地点で濃度のピークが2~3日ずれていることから、この時間的ずれは大気拡散によるものではなく、気象条件(風向・風速・大気の安定度)によって工場から排出された粉塵の到達する距離が異なることに由来するのではないかと考えられる。今後は風向・風速・大気の安定度等を連続的に測定し、アンチモンの着地濃度との関係についてより詳細に検討する必要がある。

M地点で高濃度を記録したのはいずれも雨の日であったことから、雨天時には製錬工場から排出されたアンチモンは近傍に多く降下したと考えられる。このことは、雨によるウォッシュアウト機構から説明することができる。またN地点における大気の採取高さが0.5[m]と低かったため、アンチモンを含んだ土壌粒子の再浮遊の可能性も否定できない。

(3) 湿式分解-ICP質量分析法についての検討

中性子放射化分析は原子炉という特殊な設備を利用するため、測定できる機会に限られる。そのため、定期的に大気中濃度をモニタリングするような場合には適さない。本研究では、同一試料を放射化分析法と湿式分解-ICP質量分析法により測定し、大気中アンチモン濃度分析法としての有効性について検討を行った。

表2に示した大気試料の抽出率はおおよそ100%前後の値を示す場合が多かった。MA11は湿式分解-ICP質量分析法において一度目の測定時に失敗し、フィルターの残り1/4を用いて再測定したため、他に比べて測定誤差が大きいと考えられる。MA11を除くと、中性子放射化分析と湿式分解-ICP質量分析法で得た大気中アンチモン濃度の相関係数は0.90(N.D.をゼロとして計算)と高い値を示した。このことから、製錬工場周辺の大気については、より簡便な湿式分解-質量分析法によって大気中アンチモン濃度を分析することが可能であると評価できる。ただし、湿式分解における分解条件(酸の種類・濃度、圧力)については、さらに検討する必要がある。また試料の中で、抽出率が100%を超えるものがあった。その原因としては、湿式分解-ICP質量分析法の測定誤差、中性子放射化分析法の計数誤差等が考えられる。また湿式分解-ICP質量分析法においてフィルターのブランク値(平均586[$\mu\text{g/L}$])およびそのばらつき(標準偏差70[$\mu\text{g/L}$])がかなり大きく、特に低濃度の試料では誤差が大きくなったものと考えられる。

3.代謝モデルを用いた健康リスクの評価

3.1 モデルの構造とパラメータ値の設定

アンチモンの体内代謝に関して、本研究では前報と同じ基本構造を持つモデルを採用した。すなわち、ICRP Pub.30⁶⁾のモデルを改良した小野のモデル⁷⁾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

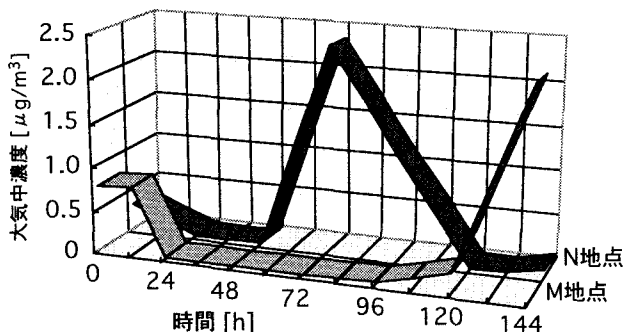


図2 大気中Sb濃度の時間的変動

る肝臓および心臓中アンチモン濃度が計算できるように変更を加えた。モデルの概要を図3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]

λ_{LiI} : 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_{LiO} : 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}]

各臓器・組織ごとの物質収支を上式のように定式化すると、合計18元の連立常微分方程式群が構成される。これらをLunge Kutta Gill法により数値的に解くことによって、アンチモンの各臓器・組織中での濃度変化を計算することができる。

本研究では、代謝モデルの基本構造は変えずに、パラメータ値および健康リスクの評価方法に修正を加えることにより、さらに正確な健康リスクの評価を目指した。具体的には、

- (1) 前報⁵⁾では実測データが得られていなかった、あるいはデータ数の少なかったいくつかのパラメータ（血液と各臓器とのクリアランスに関するもの等）や臓器・組織中濃度についてさらに文献調査を行い、パラメータ値の妥当性を高める。
- (2) 前報⁵⁾では、US.EPAが定めた許容摂取量⁸⁾のアンチモンを摂取した場合を有為な健康リスクが出現する状態であるとして、製錬工場周辺住民の健康リスクを評価した。しかし、病気などの具体的な健康影響が発現する各組織中のアンチモン濃度の閾値と計算値とを比較する方がより現実的である。本研究では臓器・組織中濃度と健康影響との関係についての文献調査をより詳細に行い、具体的な健康影響が発現する各臓器・組織中濃度との比較により健康リスクを評価する。

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 Pub.30で示された値のうちアンチモンの動態との適合性を判断し、適合する場合はその値を採用した。前報⁵⁾において設定したパラメータ値と本研究で設定したパラメータ値とを比較すると、大腸上部、下部からの生物学的クリアランス速度(λ_{ULI} , λ_{LLI})の値が異なっている。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、ICRP.Pub.30のモデルを改良したため、実測データに適合するようにパラメータフィッティングを行い推定した。すなわち、一般環境中に存在するアンチモン^{9)~14)}を一般人が摂取した場合にモデルを用いて計算される臓器・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

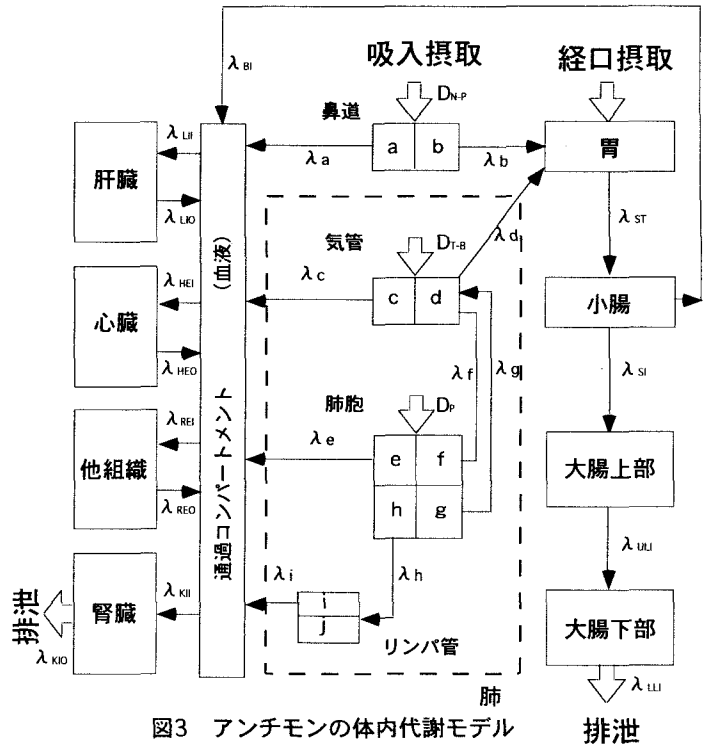


図3 アンチモンの体内代謝モデル

アンチモン濃度¹⁵⁾に合うようにパラメータフィッティングを実施した。本研究では、一般人の吸入摂取量を0.76[μg/day]、経口摂取量を15[μg/day]とした。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。

K.Sumino¹⁵⁾による一般人の肺中のアンチモン濃度の報告値（表3）にはかなりのばらつきがみられるが、これは喫煙者と非喫煙者で肺中アンチモン濃度が大きく異なることが一つの原因と考えられる。他の報告値⁹⁾からも喫煙者と非喫煙者を区別して集計したデータは得られず、いずれの報告値もばらつきが大きい。

本研究では喫煙者と非喫煙者で代謝に関するパラメータ値を別々に設定することはしないが、喫煙によるアンチモンの吸入摂取を見積もることにより、喫煙の影響をモデルシミュレーションで評価した。

3.2 パラメータフィッティングの結果とパラメータ値

パラメータフィッティングにより推定したパラメータ値を、文献より得られたパラメータ値と共に表4に一覧する。標準的な摂取量を摂取し続けた場合の臓器（肺、心臓、肝臓、腎臓）中アンチモン濃度の計算結果を図4に、血液中および尿中アンチモン濃度の計算結果を図5に示す。

図4より、一定量のアンチモンを継続摂取した場合の各臓器中アンチモン濃度は、肺については1年程度、肝臓、腎臓、心臓については5～10年で平衡値に達することがわかる。この平衡濃度を計算値とし、一般人の各臓器・組織中アンチモン濃度の実測値（表3）と比較した。

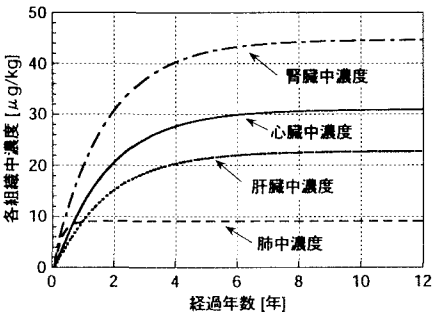


図4 平均的日本人のSb摂取量を仮定した場合の臓器中Sb濃度

表3 日本人の臓器・組織中平均アンチモン濃度¹⁵⁾

	肺	心臓	肝臓	腎臓	血液
試料数	22	15	11	23	7
平均値 [μg/kg]	62	32	23	43	16
標準偏差 [μg/kg]	56	38	26	41	22
中央値 [μg/kg]	50	25	10	30	<10

表4 体内代謝モデルにおけるパラメータ値

	パラメータ	値	パラメータ	値
消化管に関する パラメータ	$\lambda_{st} [d^{-1}]$	24.0	$\lambda_{uli} [d^{-1}]$	0.542
	$\lambda_{sl} [d^{-1}]$	6.0	$\lambda_{lli} [d^{-1}]$	1.0
	$\lambda_a [d^{-1}]$	69.3	$F_a [-]$	0.1
呼吸器に関する パラメータ	$\lambda_b [d^{-1}]$	1.72	$F_b [-]$	0.9
	$\lambda_c [d^{-1}]$	69.3	$F_c [-]$	0.5
	$\lambda_d [d^{-1}]$	3.47	$F_d [-]$	0.5
	$\lambda_e [d^{-1}]$	0.0139	$F_e [-]$	0.15
	$\lambda_f [d^{-1}]$	0.639	$F_f [-]$	0.4
	$\lambda_g [d^{-1}]$	0.0139	$F_g [-]$	0.4
	$\lambda_h [d^{-1}]$	0.0139	$F_h [-]$	0.05
	$\lambda_i [d^{-1}]$	0.0139	$F_i [-]$	1.0
			$F_j [-]$	0.0
小腸から血液へのパラメータ	$\lambda_{bi} [d^{-1}]$	0.349	f_i	0.055
血液と各組織間の移行 および排泄に関する パラメータ	$\lambda_{lii} [d^{-1}]$	0.015	$\lambda_{rei} [d^{-1}]$	0.05
	$\lambda_{lio} [d^{-1}]$	0.0182	$\lambda_{reo} [d^{-1}]$	0.0182
	$\lambda_{hei} [d^{-1}]$	0.12	$\lambda_{kii} [d^{-1}]$	0.02
	$\lambda_{heo} [d^{-1}]$	0.0182	$\lambda_{kio} [d^{-1}]$	0.07

表中の網掛け部分のパラメータはICRP.Pub.30による

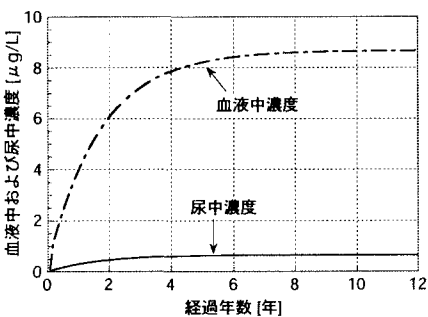


図5 平均的日本人のSb摂取量を仮定した場合の血液および尿中Sb濃度

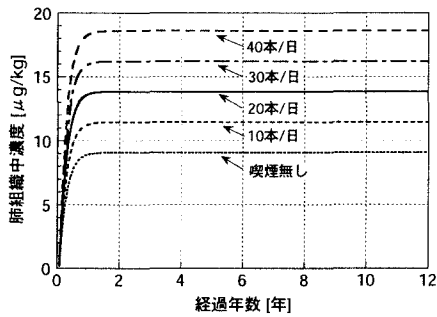


図6 喫煙が肺組織中Sb濃度に及ぼす影響

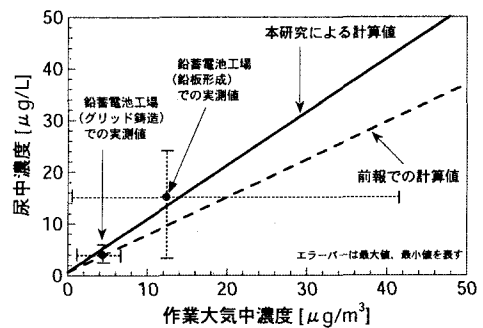


図7 作業環境大気中Sb濃度と尿中Sb濃度の計算値および実測値との比較

心臓中アンチモン濃度（計算値 $30.9[\mu\text{g}/\text{kg}]$ ）、肝臓中アンチモン濃度（計算値 $22.7[\mu\text{g}/\text{kg}]$ ）、腎臓中アンチモン濃度（計算値 $44.6[\mu\text{g}/\text{kg}]$ ）は、それぞれ計算値とK.Sumino¹⁵⁾による実測平均値とが良く一致している。

肺中アンチモン濃度については、計算値は $9.1[\mu\text{g}/\text{kg}]$ でK.Sumino¹⁵⁾による実測平均値（ $62[\mu\text{g}/\text{kg}]$ ）と比べるとかなり小さい。ただし、K.Suminoの実測値には喫煙習慣の有無は区別されていない。タバコは $0.1[\text{mg}/\text{kg}$ -乾重]のアンチモンを含有し、その内20%が喫煙によって吸入摂取される⁹⁾。タバコの喫煙本数ごとに肺中濃度を計算した結果が図6である。

喫煙による過剰分の摂取量（最大 $0.8[\mu\text{g}/\text{day}]$ ）を加えると、肺中アンチモン濃度の計算値は最大で約 $20[\mu\text{g}/\text{kg}]$ となった。これは、K.Sumino¹⁵⁾による実測平均値（ $62[\mu\text{g}/\text{kg}]$ ）と比べるとまだ小さい。しかし、最近の文献における報告値では肺中濃度の平均実測値は $15\sim 20[\mu\text{g}/\text{kg}]$ ¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾であるので、本研究におけるパラメータ値はほぼ妥当なものといえる。

3.2 モデルの検証

M. Kentner等¹⁹⁾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前報⁵⁾での計算結果と併せて図7に示す。なお、作業をしていない間（16時間）の大気中濃度は一般環境大気中濃度の平均実測値²⁰⁾である $0.038[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ として計算を行った。計算値は実測値の変動範囲に入っており、なおかつ前報⁵⁾よりもさらに良好に実測値と適合した。アンチモンの吸入摂取量が比較的高い環境においても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前報よりも改善されたといえる。

3.3 製錬工場周辺住民へのモデルの適用

製錬工場周辺における作物中アンチモン濃度および大気中アンチモン濃度を用いていくつかのシナリオを設定し、これを3.2で構築した代謝モデルに適用し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。

前報⁵⁾と同じく、製錬工場周辺住民のアンチモンの主要摂取経路（決定経路）を、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してアンチモン摂取量を算出した。一般人と製錬工場周辺住民とのアンチモン経口摂取量の差については、野菜および果物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じ摂取量とした。健康リスクの評価においては、摂取する全ての野菜のアンチモン濃度が可食部試料中濃度の平均値（ $0.14[\text{mg}/\text{kg}$ -乾重]）である場合と、摂取する全ての野菜のアンチモン濃度が全作物試料中濃度の平均値（ $1.82[\text{mg}/\text{kg}$ -乾重]）である場合の二通りを検討対象とした。

作物の乾重/湿重比の実測値は約0.1であり²¹⁾²²⁾、日本人の1日の平均野菜摂取量は $251.3[\text{g}$ -湿重]²³⁾である

ことから、これまでに製錬工場周辺の畑地において採取・分析した野菜中アンチモン濃度の平均値を代入し計算すると、製錬工場周辺住民のアンチモン経口摂取量は、一般人と比べて各シナリオで3.5[$\mu\text{g/day}$]、45.7[$\mu\text{g/day}$]増加することになる。前報と経口摂取量の値が異なるのは、本研究では著者らがこれまでに測定したすべての作物中アンチモン濃度を対象としたからである。

1日あたりのアンチモンの吸入摂取量は、大気中アンチモン濃度に1日あたりの空気吸入量を乗じることによって算出することができる。

本研究で測定した製錬工場周辺での大気中アンチモン濃度から、大気中平均濃度は0.35[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]、最大値は2.36[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]であった。大気中濃度は常に変動しているため、大気中濃度が常に最大値であることはあり得ないが、工場の操業状態によっては2[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]程度の大気に長期間曝される可能性は十分ある。1日あたりの空気吸入量は前述のように20[m^3/day]であるので、大気中アンチモン濃度が0.35[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]であればアンチモンの吸入摂取量は7[$\mu\text{g/day}$]、2[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]であればアンチモンの吸入摂取量は40[$\mu\text{g/day}$]となる。なお、2章で示された天候や気象条件による大気中アンチモン濃度の変動は、本節のシミュレーションでは考慮していない。

以上の設定に基づいて、製錬工場周辺の住民について考える曝露シナリオとして、以下の4つのシナリオを設定した。

- ・シナリオ1：可食部試料中濃度の平均値（0.14[mg/kg ・乾重]）のアンチモンを含む野菜・果物を毎日摂取。
大気中アンチモン濃度は常に実測平均大気中濃度（0.35[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]）。
- ・シナリオ2：全作物試料中濃度の平均値（1.82[mg/kg ・乾重]）のアンチモンを含む野菜・果物を毎日摂取。
大気中アンチモン濃度は常に実測平均大気中濃度（0.35[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]）。
- ・シナリオ3：可食部試料中濃度の平均値（0.14[mg/kg ・乾重]）のアンチモンを含む野菜・果物を毎日摂取。
大気中アンチモン濃度は常に2[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]。
- ・シナリオ4：全作物試料中濃度の平均値（1.82[mg/kg ・乾重]）のアンチモンを含む野菜・果物を毎日摂取。
大気中アンチモン濃度は常に2[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]。

以上の各シナリオについて数値シミュレーションを行い、各臓器・組織中アンチモン濃度と、血液および尿中アンチモン濃度を計算した。

3.4 シミュレーション結果および考察

肺、心臓、肝臓、腎臓の各臓器・組織中アンチモン濃度と血液および尿中アンチモン濃度の計算結果を、一般的な経口・吸入摂取量（以下一般量と略す：すなわち、アンチモンの特別な発生源のない地域に住む一般的な日本人の摂取量を意味する）を摂取した場合のシミュレーション結果と併せて図8～12に示す。

図8～12から、製錬工場周辺で生活し、製錬工場周辺で栽培されている作物を摂取する場合は、一般量を摂取した場合に比べ、各臓器・組織中アンチモン濃度が明らかに高くなるのが分かる。以下、各々の臓器・組織について、数値シミュレーションによる計算値と健康影響に関する疫学調査データ・動物実験データとを比較・検討し、製錬工場周辺住民の健康リスクについて考察する。

(1) 肺中アンチモン濃度（図8参照）

臓器・組織のうち肺中アンチモンの平衡濃度は、一般量を摂取した場合と比べ最も差が大きい。シナリオ1・2については一般量（9.05[$\mu\text{g}/\text{kg}$]）の約9倍（83.4[$\mu\text{g}/\text{kg}$]）、シナリオ3・4については約50倍（477[$\mu\text{g}/\text{kg}$]）にも達する。モデルのコンパートメントの構造から、シナリオ1と2の計算値、シナリオ3と4の計算値は全く同じであり、経口摂取量は肺中濃度に全く影響を及ぼさない。しかし、この結果が体内代謝の実態を正確にシミュレートしているかという点については、今後検討の必要があると考えている。

Gerhardson等¹⁷⁾は85人の製錬工場従業員と25人の一般人について、肺組織中の各種重金属濃度を測定し、肺中重金属濃度と各種健康影響との関係を調査した。疫学調査データを表5に示す。数値シミュレーションによる計算値は、シナリオ3・4では肺ガン等の障害を持つグループの肺中平均アンチモン濃度を超過してお

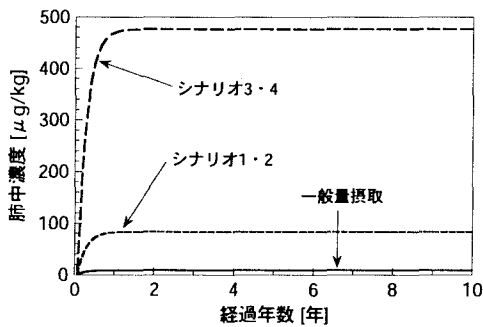


図8 各シナリオにおける肺中アンチモン濃度

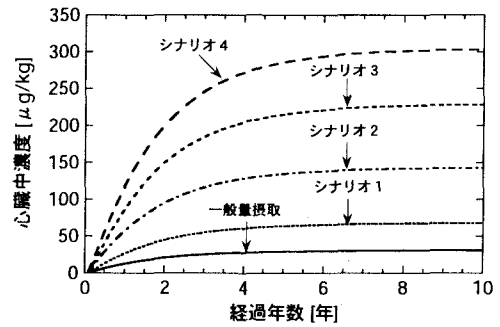


図9 各シナリオにおける心臓中アンチモン濃度

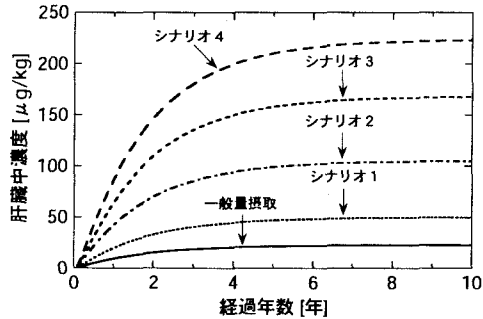


図10 各シナリオにおける肝臓中アンチモン濃度

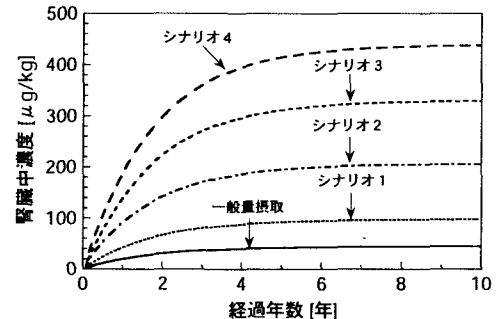


図11 各シナリオにおける腎臓中アンチモン濃度

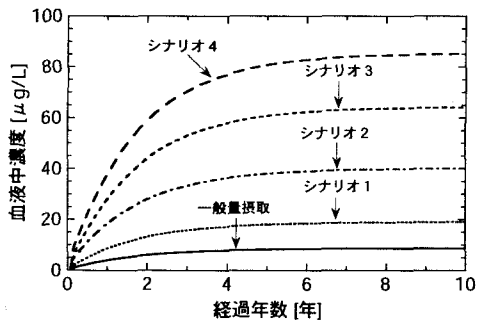


図12 各シナリオにおける血液中アンチモン濃度

表5 肺中アンチモン濃度に関する疫学調査¹⁷⁾

グループ	罹患 者数	肺中Sb濃度 [μg/kg-湿重]
肺ガン	7	450
胃腸関係のガン	11	376
その他のガン	8	480
心血管性の障害	46	181
脳血管の障害	8	355
他の障害	5	100
全製錬工場従業員	85	280
一般人(郊外)	15	32
一般人(都市)	10	19

り、シナリオ1・2でも、肺中アンチモン濃度の計算値は障害を引き起こす可能性のあるレベルにあるといえる。

表5において、製錬工場従業員はアンチモンだけに曝露するのではなく、不純物として含まれるヒ素、カドミウム、鉛等の他の重金属にも曝露しているため、アンチモン単独の曝露により障害が発生する肺中濃度の閾値と調査結果とは必ずしも一致しない。しかし、現在の製錬工場周辺の環境中アンチモン濃度では、工場周辺で継続的に生活することにより、肺中濃度が高められ各種健康影響が発現する可能性があることが示唆される。

滋賀県は、大気中アンチモン濃度の規制値として工場敷地境界線上で $5[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ （アメリカ労働衛生基準値 $500[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ の1/100として設定）という値を設定している。本研究の数値シミュレーション結果からは、この値以下でも各種健康影響を引き起こす可能性が十分に考えられ、この規制値ではヒトの健康を守るには

不十分であるといえる。

(2)心臓中アンチモン濃度 (図9参照)

心臓中アンチモン濃度は、一般量摂取時の計算値に対して、製錬工場周辺における各シナリオでは計算値が約2倍～10倍となった。

アンチモンによる心臓への影響としては、心電図異常などが多数報告されているが、心臓中濃度に関してヒトの疫学データを入手することはできなかった。Brieger等²⁴⁾は、三硫化アンチモンのダストが $5600[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ 含まれる大気をウサギに吸入曝露させる実験を行った。一日7時間、週5日間の曝露を6週間続けると、心電図に異常が現れ、心臓肥大、心筋線維の病変が見られた。そこで、この結果をモデルに適用し、心臓に障害が生じる心臓中アンチモン濃度を推定した。

アンチモン濃度が $5600[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ の大気に一日7時間、週5日間曝露したとき、ウサギの呼吸量²⁵⁾を考慮すると、一日の吸入摂取量の平均は約 $300[\mu\text{g}/\text{day}]$ となる。この吸入摂取量をモデルに代入し、6週間後の心臓中アンチモン濃度を求めた結果、約 $61[\mu\text{g}/\text{kg}]$ という値を得た。これはシナリオ1の計算値とほぼ等しく、その他のシナリオに基づく計算値はこの値を大きく上回る。この比較には、短期間・高濃度の曝露を長期間・低濃度曝露に外挿する際の誤差、実験動物とヒトとの種間でのパラメータ値の相違など、いくつかの問題点があるが、製錬工場周辺でのアンチモンによるヒトの健康リスクが比較的高いことを示唆する一つの結果といえる。より正確な健康リスク評価のためには疫学データ・動物実験データの蓄積が必要である。

(3)肝臓中アンチモン濃度 (図10参照)

肝臓中アンチモン濃度について、摂取量と健康影響との関係を調査した疫学データを入手することはできなかった。しかし、肝臓障害はアンチモンによる健康障害の一つとして多数報告²⁶⁾されており、アンチモンの摂取により他の臓器・組織で何らかの障害が起こった場合には、同時に肝臓の障害が生じる可能性は高い。

製錬工場周辺住民の肝臓中アンチモン濃度の計算値は、一般量摂取時の計算値に対して、シナリオにより約2倍～10倍となった。この高濃度の蓄積がどの程度の肝臓障害を引き起こすかについては、疫学データが無いため考察することはできないが、一般人に比べると、製錬工場周辺住民の健康リスクは明らかに高いといえる。

(4)腎臓中アンチモン濃度 (図11参照)

腎臓中アンチモン濃度に関しても、摂取量と健康影響との関係を調査した疫学データを入手することはできなかった。腎臓は、尿への排泄に関わる器官であるが、アンチモンによる健康障害の一つとして尿の異常（タンパク尿、尿潜血、尿ウロビリノーゲン陽性）が報告されており²⁷⁾²⁸⁾、これらは腎機能の障害を示唆している。

本研究で対象とした製錬工場周辺でも、アンチモンによる健康被害が問題となった1970年代に実施された周辺住民の尿検査で多くの異常が発見されている²⁷⁾。各シナリオの数値シミュレーションにより得られた平衡濃度が一般人の数倍にあたることから、製錬としての操業を停止して18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腎臓障害のリスクは依然として存在していると考えられる。

(5)血液中アンチモン濃度 (図12参照)

製錬工場周辺住民の血液中アンチモン濃度の計算値は、一般量摂取時の計算値 $8.7[\mu\text{g}/\text{L}]$ に対して、シナリオにより約2倍～10倍（ $19.0\sim 85.3[\mu\text{g}/\text{kg}]$ ）となった。

血液中濃度と健康影響との関係を調査した例は少なく、実測データは入手できなかった。しかし、アンチモンの血液からのクリアランスについては多数の報告がなされている。アンチモンの血液からのクリアランスは、各臓器・組織中濃度に大きな影響を与えるが、この値は摂取した化合物の種類などによって異なることが研究により明らかになっている。Otto等²⁹⁾、Maren³⁰⁾は、アンチモンはその価数により血液中での動態が異なることを示唆している。すなわち、三価のアンチモンは赤血球に対して親和力があり、これに対して

五価のアンチモンは血漿濃度が高くなっても赤血球中には蓄積しないとしている。赤血球と血漿あるいは血清の間のアンチモンの分布の差異は、アンチモンの各臓器・組織への移行に非常に重要な因子となる³¹⁾ので、さらに正確なリスク評価を行うためには、アンチモンを形態別に分析・定量し、各形態についてパラメータを設定した数値シミュレーションを行う必要があると考えられる。

本研究では成人を対象に健康リスクの評価を行った。筆者らは、幼児の場合には土壌の偶発的摂取という摂取経路が加わること、アンチモンに対する感受性が成人よりも高い可能性が否定できないこと等から、成人に比べてアンチモンによる健康リスクがより高くなる可能性を前報⁵⁾で述べている。しかし、幼児についての疫学的データが全くないこと、代謝パラメータについても利用できるデータが非常に限られていることから、本論文では幼児の健康リスクまで言及することはできなかった。今後さらに詳細な文献調査を行い、幼児に対して信頼性の高い健康リスク評価を行う必要がある。

4. おわりに

本研究で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の2ヶ所において1週間連続的に大気中浮遊粉塵を採取し、中性子放射化分析法および湿式分解-ICP質量分析法によって粉塵中アンチモン濃度を分析した。2地点とも大気中アンチモン濃度は日によって大きく変動し、両地点での濃度に明確な相関が見られないことから、大気中アンチモン濃度は工場の作業工程や気象条件に強く影響を受けるのではないかと推定される。また、雨天時に製錬工場近傍（南西約50m）での濃度が高くなることから、雨天時には工場から排出された粉塵の到達距離が短くなるものと考えられる。
- (2) 湿式分解-ICP質量分析法による大気粉塵中アンチモン濃度の測定値は中性子放射化分析の測定結果との相関が高く、濃度比も100%近い値を示すことが多いことから、より簡便な湿式分解-ICP質量分析法によって大気粉塵中アンチモン濃度を分析することが可能であると考えられる。
- (3) 前報⁵⁾で構築したアンチモン体内代謝モデル中のパラメータ値について検討を加えるとともに、臓器中アンチモン濃度と疾病との関係等既往の疫学的データ等を参考に、製錬工場周辺住民の健康リスクに関するより信頼性の高い評価を試みた。数値シミュレーションの結果、曝露シナリオによっては製錬工場周辺住民の肺中濃度が肺がん等の健康影響が発現しうる濃度にまで高められることを指摘した。その他の臓器中濃度についても疫学データ等と比較し、シナリオによっては健康リスクが高くなる可能性を示した。

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壮教授、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課程3回生の福谷哲氏、京都大学大学院工学研究科の長尾正吾技官、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へ深謝の意を表します。

参考文献

- 1) 資源エネルギー庁長官官房鉱業課監修；鉱業便覧, 平成8年度版, 1996
- 2) 日本水道協会；上水試験方法, 1993
- 3) 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
- 4) 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
- 5) 堀内将人、隅谷純子、森田真史、颯田尚哉、森澤眞輔；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, 環境工学研究論文集, Vol.35, pp.161-170, 1998
- 6) ICRP ; ICRP Publication 30. 作業者による放射性核種の摂取の限度, 1980
 - 7) 小野敦史, 森澤真輔, 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
 - 8) U.S.EPA ; Health Effects Assessment for Antimony and Compounds, PB88-179445, 1987
 - 9) Clarkson.T.W., Friberg,L., Nordberg,G.F., Sager,P.R., ; Biological Monitoring of Toxic Metals, 1988
 - 10) Schroeder,H.A., ; A sensible look at air pollution by metals, Arch. Environ. Health, Vol.21, pp.798-806, 1970
 - 11) 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
 - 12) Wester,P.O., ; Trace elements balances in relation to variations in calcium intake , Atherosclerosis , Vol.20, pp.207-215, 1974
 - 13) Schelenz,R., ; Dietary intake of 25 elements by man estimated by neutron activation analysis , J. Radional. Chem.,Vol.37, pp.539-548, 1977
 - 14) Hamilton,E.I., Minski,M.J., ; Abundance of the chemical elements in man's die and possible relations with environmental factors, Sci. Total Environ.,Vol.1, pp.375-394, 1972/1973
 - 15) Sumino,K., ; Heavy Metals in Normal Japanese Tissues , Arch. Environ. Health,Vol.30, pp.487-494, 1975
 - 16) Vanoeteren,C. and Cornelius,R., ; Evaluation of trace elements in human lung tissues I. Concentration and distribution, Sci. Total. Environ., Vol.54, pp.217-230,1986
 - 17) Gerhardsson, L. and Nordberg, G.F., ; Lung cancer in smelter workers - interactions of metals as indicated by tissue levels, Scand. J. Work Environ. Health, Vol.19, suppl.1, pp.90-100, 1993
 - 18) Mansour, M.M., Rassoul, A.A.A. and Schulert, A.R., ; Anti-bilharzial antimony drugs, Nature, Vol.214, pp.819-820, 1967
 - 19) World Health Organization ; WHO Offset Publication No.87: Guidelines for the Study of Dietary Intakes of Chemical Contaminants, 1985
 - 20) Sugimae, A. ; Emission spectrographic determination of arsenic,antimony,cadmium,lead,coppeer and zinc in airborne particulates collected on glass fiber filter, Intern. J., Environ. Anal. Chem., Vol.4, pp.97-108, 1975
 - 21) 森田真史 ; 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, 京都大学工学部衛生工学科特別研究, 1997
 - 22) 隅谷純子 ; 製錬工場周辺におけるアンチモンの健康リスクに関する基礎的研究, 京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻修士論文, 1998
 - 23) 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
 - 24) Brieger, H. ; Industrial antimony poisoning, Ind. Med. Surg, Vol.23, pp.521-523, 1954
 - 25) 理科年表, 1999
 - 26) ステッドマン医学大事典 改訂第4版, 1997
 - 27) 和田攻 ; 金属とヒト－エコトキシコロジーと臨床－, 朝倉書店, 1985
 - 28) 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
 - 29) Otto, G.F., Maren, T.H., Brown, H.W., ; Blood levels and excretion rates of antimony in persons receiving trivalet and quinquevalent antimonials, Am. J. Hyg. Vol.46, pp.193-211, 1947
 - 30) Maren, T.H ; The microdetermination of antimony, Bull. Johns Hopkins Univ., Vol.77, pp.338-344, 1945
 - 31) 平山昭夫 ; 工業アンチモンに関する研究 (第二編) 生体内に侵入したアンチモンの運命について (Sb2124O3による実験) , 大阪市大医学雑誌, Vol.8, pp.596-608, 1959