

(46) 化学繊維工場周辺環境における アンチモン汚染調査と健康リスク評価

堀内 将人^{1*}・森 俊介²・山中 慎弥³・福谷 哲⁴

¹大田大学工学部都市環境デザイン学科 (〒457-8532 愛知県名古屋南区白水町40)

²壽化工機株式会社 技術本部 (〒457-0012 愛知県名古屋瑞穂区豊岡通1-14)

³株式会社トーエネック (〒460-0008 愛知県名古屋市中区栄1丁目20-31)

⁴京都大学原子炉実験所 (〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西2丁目)

* E-mail: horiuchi@daido-it.ac.jp

PRTRの情報を参考に、大気および公共用水域へのアンチモンの放出が報告されている愛知県の化学繊維工場を調査対象地として、同工場周辺の土壌、大気、河川水中アンチモン濃度を測定することでアンチモン汚染の現状を評価した。周辺土壌中アンチモン全量濃度は、2ヶ所の公園を除く全地点の表層で最大自然界値 (0.91mg/kg) を超過した。また、ヒ素等の土壌含有量を求める公定法で得たアンチモン濃度よりも、ヒトの胃腸管を模擬した生理学的抽出実験 (PBET法, pH1.3) で得た濃度の方が約1.3倍高くなった。測定結果や種々のデータを用いて、工場周辺住民のアンチモン摂取量評価を行った結果、食物経由の摂取量が各摂取経路の中で最も多く、大人も子どももアンチモン摂取量がTDI値を上回ることにはなかった。

Key Words : antimony, field survey, environmental contamination, health risks, chemical fibers factory

1. 序論

アンチモンは水道法の水質管理目標設定項目の目標値として 15 μ g/L、水質環境基準要監視項目の指針値として 20 μ g/L が設けられている。1999 年までは水質環境基準要監視項目の指針値として 2 μ g/L という厳しい値が設けられていた。アンチモンは慢性毒性が知られているものの、毒性について信頼できる定量的評価が得られていないとして、指針値は一度削除されたが、2003 年および 2004 年に上記目標値、指針値が設定されている。

アンチモンおよびアンチモン化合物は、国際がん研究機関 (IARC) が三酸化アンチモンをグループ 2B (ヒトに対して発がん性を持つ可能性がある物質) に指定している¹⁾。また日本国内では、アンチモンおよびアンチモン化合物が PRTR (環境汚染物質移動登録制度) 第 1 種指定化学物質に指定されている。

近年の国内アンチモン供給量は、年間約 11,000 t²⁾ (2003 年度)であり、横ばいまたは微減傾向にある。三酸化アンチモンとしての需要が全体の 90%以上を占め、そのうち 80%以上がプラスチックや繊維の難燃助剤用

途である²⁾。臭素系難燃剤と併用される難燃助剤用途は、欧州 ELV 指令や RoHS 指令の影響もあり、リン系難燃剤に一部代替する可能性が高い。しかし、臭素系難燃剤と三酸化アンチモンの組み合わせに匹敵する難燃性と経済性を兼ね備えた代替品の開発は未だなされておらず、今後の難燃助剤としての三酸化アンチモンの需要は 1 割程度の減少に留まるとの予測もある²⁾。

アンチモンの環境汚染調査は、製錬工場や鉱業地域等の土壌、河川、大気等を対象として実施されている³⁾⁻¹⁰⁾。道路わき粉塵および土壌中アンチモン濃度が、交通量と高い相関関係にあることを示した研究では、アンチモンの発生源が自動車であり、ブレーキパッドの摩耗による影響が大きいことが報告されている¹¹⁾。

アンチモンを含有する廃水を排出する工場として、顔料製造工場、ガラス製造工場、鉄鋼事業場、繊維事業場や廃棄物処理場等が挙げられる¹²⁾。繊維事業場では、化学繊維を製造するときに三酸化アンチモンが触媒として使用されている。特に、ポリエチレンテレフタレート (PET) の合成反応において、三酸化アンチモンが重合触媒として多用されており、ポリエステル繊維のアルカ

り減量加工廃液にアンチモンが含まれる。廃液中のアンチモン濃度は0.02~11.5mg/Lになるとの報告がある¹²⁾。

本研究では、アンチモンの環境汚染調査対象地として、PRTRの情報（排出年度2001年）を参考に、愛知県内においてアンチモンを使用し、大気および公共用水域へのアンチモンの放出が報告されている岡崎市内の日本エステル（株）岡崎工場を選定した。同工場周辺土壌、大気、工場排水が流入している河川中のアンチモン濃度を調査することで、アンチモン汚染の現状、アンチモンの環境中での存在形態について考察するとともに、汚染土壌や大気からアンチモンを摂取した場合の健康リスクについて評価することを研究目的とした。

2. 試料採取

(1) 採取地の概要

日本エステル岡崎工場は化学繊維の製造工場であり、ポリエステルを合成する際の重合触媒として三酸化アンチモンを使用していると思われる。PRTRの情報によると、日本エステル岡崎工場では大気への排出量は64kg/year、公共用水域への排水は200kg/year、事業所外への移動（下水道以外）は67kg/yearである。

(2) 採取地点および採取方法

愛知県岡崎市中心部から北約5キロの所に日本エステル岡崎工場がある。工場の敷地境界外側および周辺の公園の土壌、および工場横を流れ工場からの排水が流入する河川水を採取した。土壌の採取は2003年12月から2007年10月の期間に合計9回、河川水の採取は2004年10月から2007年10月の期間に合計5回、大気試料の採取は2006年11月から2007年12月の期間に合計7回実施した。土壌および大気試料の採取地点を図-1（図中の①~⑯が土壌採取地点、I~IIIが大気採取地点を表す）に、河川水試料の採取地点(A~H)を図-2に記す。

試料の採取方法を以下に述べる。

a) 土壌試料

深さ方向に表層(0~1cm)、中層(2~5cm)、下層(10~20cm)の3層にわけ、スコップを用いて土壌を採取した。土壌の採取は中心点を定め、その中心点とそこから十字方向に約2m離れた4点で行いそれらを混合した。ただし、十字方向に十分なスペースがない場合には、直線方向に約2mずつ離れた5点で土壌を採取した。採取した土壌試料は、各々ポリエチレン袋に入れ密封して実験室に持ち帰った。採取した土壌試料は60℃の乾燥器内で48時間乾燥させ、2mmのふるいにかけて礫を除いた後、測定までプラスチック容器に密封して保管した。

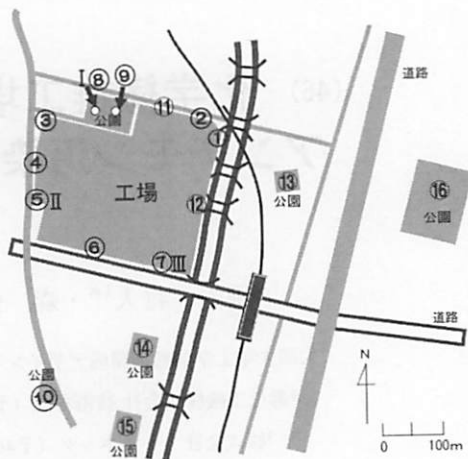


図-1 試料採取地点（土壌、大気）



図-2 試料採取地点（河川水）

b) 河川水試料

工場脇を流れ、工場からの排水が流入する河川水を採取した。D地点までは工場の排水口よりも上流側の地点である。A地点は他の採取地点とは異なり、工場の周囲を流れ河川に合流する水路にある。この水路にも工場排水が流れ込んでいる可能性があるため採取地点とした。いずれの地点でも河川の中にバケツを投下し、表層水を採取した。

試料採取後、現地にてpH、酸化還元電位(ORP)、電気伝導度(EC)を測定し、プラスチック容器に密封して実験室に持ち帰った。実験室に持ち帰った河川水試料は測定時まで冷凍保存しておいた。

c) 大気試料（粉じん）

ポータブルエアサンプラー（柴田科学株式会社 MP-Σ3）により、大気中粉じんを採取した。濾紙フィルターは4μm50%以上カット、直径25mmのテフロンバインダーフィルターを用いた。エアサンプラーの空気吸引能は約2.5L/minで、高さ約80cmの位置で1回あたり約6時間吸引を実施した。

3. 土壤中アンチモン濃度

土壤に含まれるアンチモンを種々の抽出法によって溶出させ、各成分ごとに土壤中アンチモン濃度を定量した。以下に抽出方法、測定結果、考察を一つの節でまとめて示す。なおアンチモン濃度は、ICP質量分析器(Agilent7500ce)またはGe半導体検出器(EG&製ORTEC:GEM30185P)により定量した。土壤の採取は、2003年12月から2007年10月の期間に合計9回実施しており、同一地点で複数回の採取を行った地点もある。アンチモンの土壤中での移動性が非常に低いこと³⁾から、採取時期が異なっている、同一地点での土壤中アンチモン濃度に大きな差はないと考え、以下の考察では主として濃度の平均値で調査地点の汚染状況、汚染特性を評価する。

(1) 土壤溶出量

環境省が指定している土壤環境基準の公定法(環境庁告示第46号、1991年8月23日)に基づき、土壤抽出操作を実施した。土壤・溶液量は公定法より少なく、土壤試料20gに精製水を200mL添加した。連続振とうは6時間である。アンチモンの土壤溶出量基準は設定されていないため、アンチモン溶出量の公定抽出法を定義することはできない。本研究では便宜上、本法で抽出されたアンチモン濃度をアンチモン溶出量として表記する。

土壤中アンチモン濃度分布を図-3に、測定結果を表-1示す。複数回土壌採取した地点では、測定結果の平均値を図-3にプロットしている。地点⑬の公園では、一度にグリッド状に10ヶ所の土壌を採取し分析した。工場敷地境界土壌は土の堆積が少なく、多くの地点で下層土壌(深さ10~20cm)が採取できなかった。

アンチモンの水質環境基準要監視項目指針値(20 μ g/L)を超過した土壌は、地点④の表層および地点

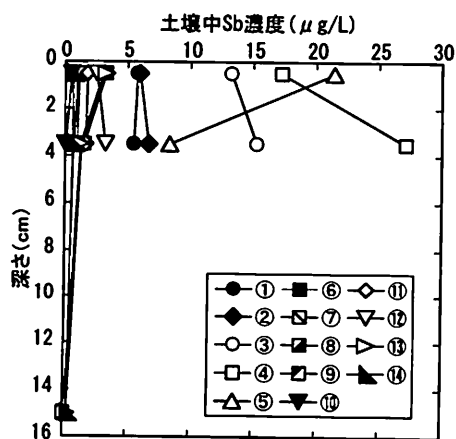


図-3 土壤中アンチモン濃度(溶出量)

表-1 土壤中アンチモン濃度測定結果
(溶出量および含有量)

地点 番号	深さ (cm)	採取 回数	溶出量 (μ g/L)				採取 回数	含有量 (mg/kg)			
			平均値	標準 偏差	最大値	最小値		平均値	標準 偏差	最大値	最小値
①	0~1	8	5.76	4.56	14.8	2.13	9	2.18	2.25	7.71	0.59
	2~5	7	5.47	4.42	6.00	1.13	7	2.06	1.78	4.78	0.50
②	0~1	5	6.46	2.07	8.13	2.94	5	2.77	0.48	3.50	2.34
	2~5	5	6.66	2.12	9.76	4.61	5	4.09	1.71	6.69	2.12
③	0~1	1	13.3				1	3.06			
	2~5	1	15.3				1	4.44			
④	0~1	4	17.2	6.31	26.1	11.1	4	3.98	1.21	5.33	2.43
	2~5	4	27.1	17.2	51.9	12.0	4	8.35	8.49	21.0	3.41
⑤	0~1	2	21.4	23.6	19.2		2	1.77		2.06	1.49
	2~5	2	8.25		14.2	2.5	2	3.36		3.99	2.73
⑥	0~1	1	2.48				1	0.42			
	2~5	1	1.12				1	0.23			
⑦	0~1	3	3.26	0.52	3.86	2.91	3	0.44	0.04	0.46	0.42
	2~5	3	1.52	0.53	2.09	1.03	3	0.32	0.18	0.50	0.13
⑧	0~1	2	2.91		3.55	2.26	3	0.36	0.15	0.51	0.211
	2~5	2	1.12		1.80	0.43	3	0.20	0.12	0.33	0.10
⑨	0~1	2	0.59		1.09	0.08	3	0.13	0.15	0.30	0.04
	2~5	1	0.98				1	0.09			
⑩	0~1	1	0.71				1	0.08			
	2~5	1	0.54				1	0.08			
⑪	0~1	1	0.03				1	0.02			
	2~5	2	1.76		1.79	1.72	2	0.64		0.66	0.62
⑫	0~1	2	2.52		3.26	1.79	2	0.59		0.60	0.50
	2~5	2	1.65		1.97	1.32	2	0.65		0.63	0.56
⑬	0~1	2	3.23		4.98	1.48	2	0.37		0.43	0.31
	2~5	10	3.27	0.91	4.21	1.50	10	0.60	0.22	0.91	0.18
⑭	0~1	10	1.30	0.38	1.74	0.60	10	0.27	0.08	0.41	0.12
	2~5	10	0.27	0.20	0.61	0.07	10	0.05	0.05	0.18	0.01
⑮	0~1	1	0.60				1	0.14			
	2~5	1	0.62				1	0.10			
⑯	0~1	1	0.27				1	0.04			
	2~5	1					1	0.07			
⑰	0~1	1					1	0.06			
	2~5	1					1	0.06			
⑱	0~1	1					1	0.12			
	2~5	1					1	0.06			
⑲	0~1	1					1	0.05			
	2~5	1					1	0.05			

⑤の中層である。アンチモン濃度が最大値を示したのは地点④の中層土壌で26 μ g/Lであった。また、地点③も他地点より比較的高い。

(2) 土壤含有量

環境省がヒ素等の重金属に対して指定している土壤含有量基準の公定法(環境省告示第19号、2003年3月6日)に基づき、土壤抽出操作を実施した。土壤・溶液量は公定法より少なく、土壤試料5gに対して1mol/Lの塩酸溶液を150mL添加した。連続振とう時間は2時間である。公定法では、深さ0-5cmと5-50cmの土壌を同量混合して測定試料とするが、本研究では表層土壌に注目して土壤含有量を調査する目的で、深さ0-20cmまでで採取した3層の土壌を独立の試料とした。また、アンチモンの土壤含有量基準は設定されていないため、アンチモン含有量の公定抽出法を定義することはできない。本研究では便宜上、本法で抽出されたアンチモン濃度をアンチモン含有量として表記する。

土壤中アンチモン濃度分布を図-4に、測定結果を表-1に示す。土壤溶出量と同じく、複数回土壌採取した地点では、測定結果の平均値を図-4にプロットしている。高い濃度を示した地点は、地点①、②、③、④、⑤である。土壤溶出量に比べて、地点①、②の濃度が相対的に高くなっていることが特徴的である。また、高濃度を示したいずれの地点でも、表層よりも中層の方がアンチモンが高濃度である。これはこれらの地点での中層以深が非常に固いため、アンチモンが下層へ移動できず、中層にア

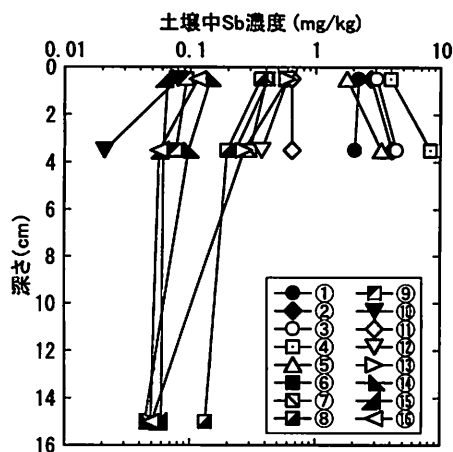


図-4 土壤中アンチモン濃度 (含有量)

ンチモンが蓄積したためではないかと考えられる。

工場周辺においてヒトが土と接触する可能性が高い公園の土壌は、表層で最大値を示し、下層にいくほど濃度の低下が見られた。

(3) 全量濃度

機器的中性子放射化分析法またはマイクロウェーブ湿式分解法（以下、湿式分解法と略記する）により、土壌に含まれる全アンチモン量を定量した。中性子照射は2004年7月から2005年10月の期間に計4回、京都大学原子炉実験所の研究炉にて、定格出力 5000kw 運転時に圧気輸送管(Pn-2)を用いて行った。一つの測定試料は約 100mg である。Pn-2 照射孔での中性子束密度はおおよそ $2.75 \times 10^{13} \text{ n/s/cm}^2$ である。3600 秒の照射後、中寿命核種については 6～8 日(約 600000 秒)、長寿命核種については 26～30 日(約 2500000 秒)の冷却時間を取り、Ge 半導体検出器を用いて試料から放出される γ 線を測定した。標準試料として BCR176 (City Waste Incineration Ash)¹³⁾を測定試料と同様に照射し、両者の放射能比 (Sb^{124}) からアンチモン濃度を定量した。

湿式分解法とは酸等の溶液を使用し、マイクロウェーブ分解装置 (MARS5, CEM) を用いて高温・高圧条件下で固形物を分解する方法で、食品、植物、土壌、汚泥などの ICP-MS による分析の前処理法として広く用いられている。本研究では、液固比 3 (土壌 0.5g) で濃塩酸による湿式分解を行った。分解条件を表-2 に一覧する。

表-2 分解条件 (土壌)

ステージ	出力 MAX	分解時間 (min)	設定圧力 (PSI)	設定温度 (°C)	保持時間 (min)
1	1200W	10	40	210	20
2	1200W	5	80	210	10
3	1200W	5	120	210	10

図-5 は、2005 年度に採取した土壌を、放射化分析と湿式分解法の両方で定量した結果である。回帰直線の傾

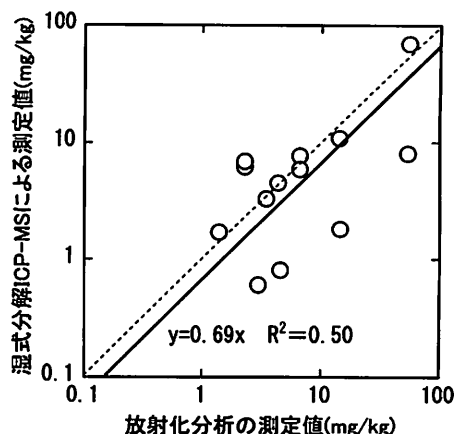


図-5 放射化分析と湿式分解法による測定値の比較

きから、放射化分析法と湿式分解法の測定値は放射化分析法による測定値の平均約 69%に相当する。しかし、破線で示した傾き 1 の直線にほぼ一致するデータが過半数を占めていることから、湿式分解法の測定結果もほぼ全量濃度を表すと解釈して、以後の考察を行う。

放射化分析法については、利用していた京都大学原子炉実験所の研究炉が 2006 年 4 月以降運転を停止したため、それ以降は湿式分解法だけを用いて全量濃度を分析した。土壌中アンチモンの全量濃度分布を図-6 に、測定結果を表-3 に示す。表-3 の湿式湿式分解法での測定値は、いずれも 2006 年 4 月以降に採取した土壌の値であり、放射化分析法は実施していない。地点①と地点④で、放射化分析法と湿式分解法による測定値の差が大きい。地点①では、両者の各平均値の差は大きいものの、湿式分解法での測定値は放射化分析法での測定値の範囲内に収まっている。地点④は、放射化分析法と湿式分解法を

表-3 土壌中アンチモン濃度測定結果 (全量)

地点 番号	深さ (cm)	放射化分析法 (mg/kg)					湿式分解法 (mg/kg)				
		採取 回数	平均値	標準 偏差	最大値	最小値	採取 回数	平均値	標準 偏差	最大値	最小値
①	0~1	3	28.1	22.5	43.9	2.27	2	7.76		10.4	5.12
	2~5	3	19.2	21.8	44.4	6.55	2	6.85		7.55	6.14
②	0~1	2	27.8		33.8	21.7	2	22.2		28.4	15.9
	2~5	2	37.9		55.4	20.4	2	34.8		40.9	28.6
③	0~1	1	13.3				1	12.7			
	2~5	1	15.3				1	18.3			
④	0~1	2	38.2		54.3	22.0	1	83.2			
	2~5	2	14.3		14.4	14.2	1	26.4			
⑤	0~1	1	37.9				1	5.06			
	2~5	1	14.5				1	13.9			
⑥	0~1	1	2.46				1	2.91			
	2~5	1	1.12				1	0.74			
⑦	0~1	1	14.7				1	6.04			
	2~5	1	1.23				1	1.73			
⑧	0~1	2	2.91		3.55	2.26	1	3.48			
	2~5	2	1.12		1.80	0.43	1	1.46			
	10~20	2	0.59		1.09	0.08	1	1.17			
⑨	0~1						1	0.35			
	2~5						1	0.40			
⑩	0~1						1	0.49			
	2~5						1	0.33			
⑪	0~1	2	1.76		1.79	1.72					
	2~5	2	1.65		1.97	1.32					
⑫	0~1	2	5.09		5.81	4.36					
	2~5	2	1.84		2.30	1.37					
⑬	0~1	9	1.47	0.30	1.71	1.13					
	2~5	9	0.88	0.41	1.13	0.41					
	10~20	9	0.63	0.43	0.93	0.32					
⑭	0~1	3	2.65	1.10	1.10	3.94					
	2~5	3	1.15	0.30	0.30	1.73					
	10~20	3	N.D.								

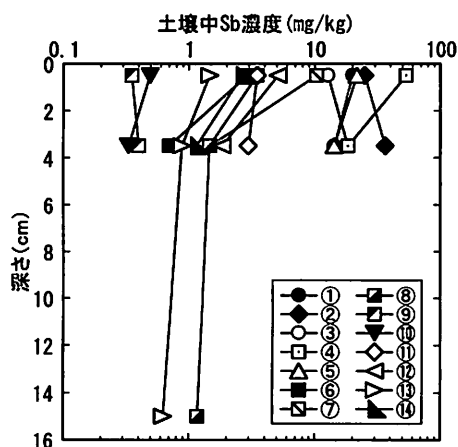


図-6 土壌中アンチモン濃度 (全量)

各1度しか実施しておらず、採取地点のわずかな違いが測定値の差異に反映された可能性がある。以上のことより、図-6 では、放射化分析法と湿式分解法の両方の測定結果がある場合には、その平均値をプロットしている。

浅見らは、北海道、福島、静岡、佐賀の4県の合計25地点より非汚染土壌を採取し、6M塩酸加熱浸出-原子吸光分析により土壌中アンチモン濃度の自然界値を0.37mg/kg (0.13~0.91mg/kgの幾何平均) と報告している¹⁴⁾。この値はほぼ全量濃度を表すと考えられる。最大自然界値 (0.91mg/kg) と本研究で得られた全量濃度とを比較する。地点⑥、⑨、⑩以外の地点で最大自然界値を超過した。土壌含有量と同じく、地点①、②、③、④、⑤の全層、および地点⑦の表層で、最大自然界値を10倍以上超過している。アンチモン濃度が最大値を示したのは地点④の表層で、最大自然界値の約58倍の濃度 (53mg/kg (平均値)) を検出した。工場周辺の土壌は多くのアンチモンに汚染されていることは明白である。地点④は溶出量も高濃度で、中層に比べ表層のほうが濃度が高く、表層付近で現在もアンチモンによる汚染に曝されている可能性が高い。これらの結果から、工場の北東および西の2方向において、アンチモンを高濃度を含む土壌が多く存在していることがわかる。アンチモン濃度が最大自然界値を超えた原因として、工場から排出されるばい煙の影響が考えられるが、気象庁が発表している年間の平均風向によると、この地域では主に北北西の風が支配風であることから、むしろ風上地点の方が濃度が高いことになる。風下に位置する工場敷地境界や公園でのアンチモン濃度は低く、高濃度地点の範囲が狭いため、アンチモンで汚染された土壌または排水が直接負荷された可能性もある。

地点⑧、⑨は同じ公園内の土壌であるが、地点⑧の方が地点⑨に比べ1オーダー濃度が高い。地点⑧は遊具等

がある場所でシルト質であるのに対し、地点⑨はグラウンド(野球場)であり砂質である。このような土質の違いがアンチモン濃度に影響したのではないかと考えられる。

(4) 酸化数別濃度

APCDT 抽出法により、溶液に含まれるアンチモンを酸化数別に分離定量した。APCDT 抽出法とは Ammonium Pyrolinecarbodithioate 溶液(以下 APCDT 抽出液とする)を用いて水溶液中アンチモンをクロロホルム層へ抽出する抽出法である。APCDT 抽出液によるアンチモン抽出効率、溶液中アンチモン pH に大きく依存し、3 価のアンチモンは pH 0~6 の条件ではほぼ 100%抽出されるのに対して、5 価のアンチモンは強酸性条件下でのみ抽出され、pH 3 以上ではほとんど抽出されない。この特性を利用して、まず溶液 pH を 3.5~5.5 に保ちながら APCDT 抽出を実施して 3 価のアンチモン濃度を定量する。次に強酸性条件下においてヨウ化カリウムを用いてアンチモンをすべて 3 価に還元し、APCDT 抽出液により抽出することによってアンチモン全量濃度を定量を抽出することができる¹⁵⁾。

土壌溶出量を定量するために得た土壌溶液に対して APCDT 抽出法を適用した。土壌溶液に含まれるアンチモンの 3 価と 5 価の割合を図-7 に示す。APCDT 抽出法を適用したのは、地点①~⑩の 10 地点であり、深さの異なる土壌試料から得た 3 価と 5 価の割合の平均値を示している。図より、5 価の方が総じて多く、およそ 70% を占めていることがわかる。工場で使用されているアンチモンは三酸化アンチモンと推定されるが、環境中に排出された後は、3 価よりも毒性が低いとされる 5 価¹⁶⁾の方が存在割合が高くなると考えられる。

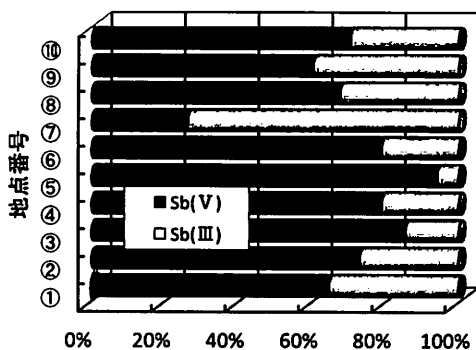


図-7 土壌溶液中アンチモンの存在形態

自然界に存在するアンチモンの形態は、3価より5価の方が支配的であるという報告がなされている¹⁷⁾。本研究でも、固定発生源周辺環境において同様の結果が得られた。ただし、本研究で実施したAPCDT法によるTotal Sb濃度と、土壌溶液をそのままICP-MSで定量した濃度の比は、平均17%と低いものであった。その原因としては、

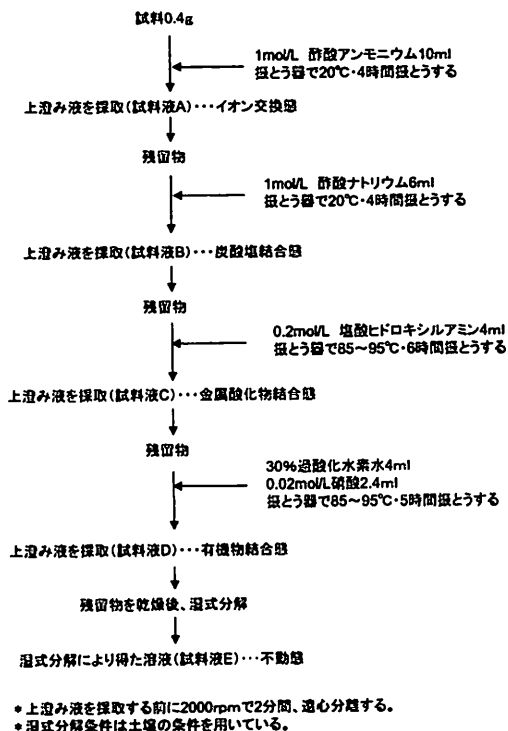


図-8 逐次抽出法の実験フローチャート

還元操作の不完全さ、Sb(III)の抽出操作の不十分さなどが挙げられるが、本研究では原因を特定し、改善するまでには至らなかった。

(5) 保持形態別濃度

土壌に保持されているアンチモンを保持形態別に抽出するため、Tessierの方法¹⁹⁾を参考にして逐次抽出法を実施した。この抽出法により、イオン交換態、炭酸塩結合態、金属酸化物結合態、有機物結合態、不動態の5種類に分けて重金属等を分離抽出することができる。抽出操作のフローチャートを図-8に示す。

アンチモン濃度が比較的高い地点②と地点⑤の土壌に対して多段階抽出法を行った。各保持形態別濃度の割合を図-9に示す。なお、保持形態別濃度の合計値と湿式分解法により測定した同じ土壌試料の全量濃度との比を、回収率として図中に表記している。

地点②の土壌では、不動態の割合が90%以上を示し不動態としての存在量が多い。地点⑤においても不動態の割合は65%と最も高い。Ainsworth等³⁾は、英国のアンチモン製錬工場周辺において、非汚染土壌中のアンチモンがイオン交換態、金属酸化物結合態、有機物結合態としてほぼ全量が抽出されるのに対し、汚染土壌中のアンチモンはこれら3形態およびケイ酸との結合形態をとるアンチモン以外の、不動態として存在する割合が最も高いと報告している。隅谷の研究¹⁹⁾においても、滋賀県

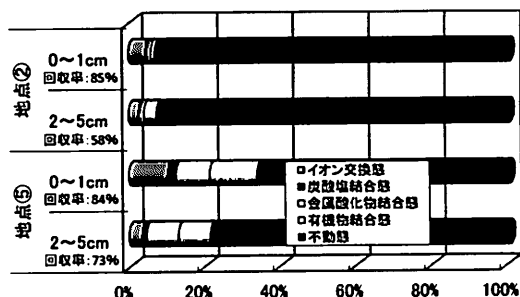


図-9 土壌中アンチモンの保持形態

のアンチモン製錬工場周辺土壌で汚染が顕著な地点では、イオン交換態、金属酸化物結合態、有機物結合態の割合が全量の5%にも満たないという結果を得ており、これら2つの研究と本研究で得た結果は類似している。このことより、アンチモンが工業利用されている化学繊維工場の周辺土壌でも、アンチモンは土壌に対して類似した形態で吸着していると考えられる。

イオン交換態濃度は表層の方が高い傾向を示した。このことから、表層付近では比較的移動しやすいイオン交換態として保持されていたアンチモンは、下方へ移動するより土壌に強く保持される形態に変化している可能性が指摘できる。

(6) 他の土壌調査事例との比較

化学工場周辺を対象としたアンチモン汚染調査は、著者の知る限り国内では報告されていない。アンチモン製錬工場や鉱山、そして銅、鉛、ビスマス等の製錬工場周辺環境でのアンチモン調査事例がいくつか報告されている^{3,4,20)}。他には鉛蓄電池工場周辺³⁾や、道路脇粉じんの調査事例²⁰⁾がある。これらの研究では、主に6M塩酸浸出法などを用いた全量濃度分析の結果が報告されており、製錬工場や鉱山周辺土壌では、最大数百mg/kg～1,000mg/kgを超えるアンチモン濃度が検出されている²⁰⁾。横浜市の鉛蓄電池工場周辺土壌では、最大202mg/kg、平均16.8mg/kgのアンチモン濃度を検出している³⁾。本研究の調査結果では、化学工場敷地境界付近に限定すれば、最大値55.4mg/kg、平均値16.8mg/kgとなり、ほぼ鉛蓄電池工場周辺と同程度の汚染状況にあると言える。

4. 河川水中アンチモン濃度

(1) 溶存態濃度

試料水を0.45mmのメンブレンフィルターで濾過したのち、ICP質量分析器を用いて濾液中アンチモン濃度を定量した。

図-10に河川水中アンチモン濃度を示す。Eは排水口

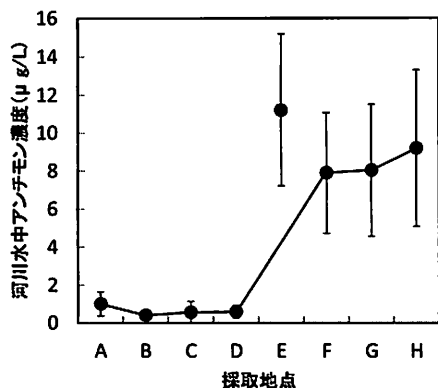


図-10 河川水中アンチモン濃度

である。図中のプロット点は試料採取した5回の平均値、エラーバーは標準偏差を表す。地点 E は工場排水口なので、他の採取地点とは独立してプロットしている。地点 E から地点 H に至る工場排水口下流は濃度のバラつきが大きい、各回ごとの流下方向の濃度変化は非常に小さい。アンチモンは水質環境基準の要監視項目として指針値 20 $\mu\text{g/L}$ が定められている。測定結果は全ての地点で指針値以下であった。2006年、2007年とも排水口 E での濃度が最も高いが、指針値は超過しておらず、適切な処理が行われていると言える。排水口である地点 E で最も濃度が高く、地点 F で濃度が低下するのは、河川水による工場排水の希釈によると考えられ、その後地点 H までほとんど濃度変化がないことから、砂質である底層へのアンチモンの吸着は少ないと考えられる。

(2) 酸化数別濃度

APCDT法で求めた河川水中アンチモン (Ⅲ) とアンチモン (Ⅴ) の比率を図-11に示す。これらの比率は、2006年10月と2007年10月に採取した河川水に対してAPCDT法を実施した結果の平均値である。5価の割合が平均でおよそ68%あり、土壌溶液と同程度の割合といえる。排水口 E で採取した試料でも、毒性のより低い5価の方が77%と高い。ただし、APCDT法によるTotal Sb濃

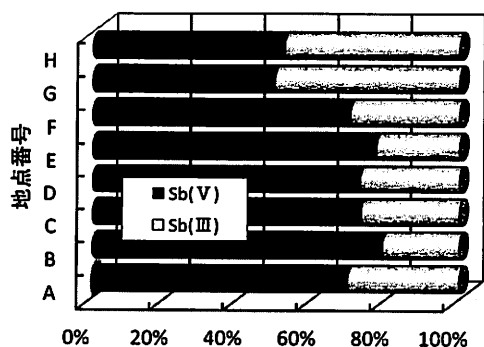


図-11 河川水中アンチモンの存在形態

度と、河川水をそのままICP-MSで定量した濃度の比は、平均16%と低いものであった。

5. 大気中アンチモン濃度

大気試料については重量法により粉じん濃度を定量するとともに、マイクロウェーブ湿式分解法により濾紙を溶液化し、ICP 質量分析器を用いて溶液中アンチモン濃度を定量した。マイクロウェーブ湿式分解法による大気試料 (濾紙) の分解条件を表-4 に示す。湿式分解用酸として 30%硝酸を用いた。

表-4 分解条件 (大気粉じん)

ステージ	出力 MAX	分解時間 (min)	設定圧力 (PSI)	設定温度 (°C)	保持時間 (min)
I	600W	10	650	180	10

表-5 大気中アンチモン濃度

採取地点	採取日	アンチモン濃度 (ng/m ³)	粉じん濃度 (mg/m ³)	天候	平均風速 (m/s)	風向
I	06.11.18	3.66	1.38	晴	1.2	北西
II	06.12.3	4.76	-	晴	2.6	北西
I	06.12.20	3.50	0.24	晴	0.7	北西
II	06.12.26	14.0	0.15	曇りのち晴	1.7	西
III	07.1.11	11.0	-	晴	1.8	北西
I	07.10.12	65.0	0.44	晴	1.3	北西
I	07.12.26	14.3	0.11	晴	0.9	北北西

表-5 に大気中アンチモン濃度および粉じん濃度を示す。環境庁では 1996 年まで国設大気局において大気中アンチモン濃度を分析している。1996 年度の地点別年平均値は 1.4-14ng/m³ で、大都市になるほど濃度が高い傾向が見られた²¹⁾²²⁾。この値と本研究での測定値とを比較する。2007年10月12日の地点 I で、一般環境大気中平均アンチモン濃度の最大値(14ng/m³)をおよそ4.6倍超過する濃度を検出したが、この日以外では最大値を下回る結果となった。エアサンプラーの空気吸引能力が低く、誤差は大きい、アンチモンによる顕著な大気汚染は生じていないと考えられる。

6. 健康リスク評価

(1) 生理学的抽出法 (PBET法)

生理学的抽出法 (PBET 法) とは、胃腸管を模擬した反応器に土壌を添加することで、体内への有害物質の吸収量を評価する抽出法である。本研究では Ruby 等²³⁾の実験を参考に、試料土壌量を 0.4g から 1.0g に増やし実験条件を設定した。模擬胃液は精製水 1L に、ペプシン 1.25g、クエン酸 0.50g、リンゴ酸 0.50g、乳酸 420 μL 、酢酸 500 μL を加え、塩酸または水酸化ナトリウムにより所定の pH (1.3, 2.5, 4.0) に調整した。pH 1.3 は人の空腹

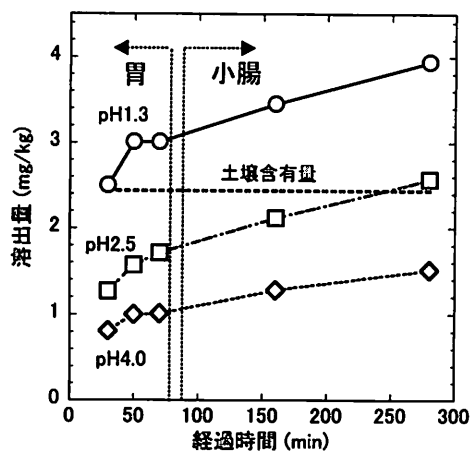


図-12 PBET法による土壌中アンチモン溶出量の時間変化

時、pH 2.5 は通常時、pH 4.0 は満腹時に対応する。液固比は Ruby 等と同じ 100 (土壌 1g, 溶液 100mL) とした。70 分経過後に炭酸水素ナトリウム約 2.5g を入れたセルロースチューブを反応器内に浸漬させ、pH がほぼ 7 になった時点で胆汁末 175mg と胰液素 50mg を添加することで小腸内を模擬した。実験開始から 30、50、70 分後および小腸を模擬してから 60、180 分後に溶液を 5mL ずつ採取し、測定試料とした。30～70 分の試料採取後には、同量の胃液を反応器に添加した。反応器は 37℃ 温水槽内に入れて温度管理した。また、アルゴンガスを 1L/min の流量で反応器内に送り込み、溶液を攪拌した。

全量濃度および溶出量の高かった工場敷地境界の表層土壌、および子供が土壌を摂取する可能性が高い公園⑩の土壌を対象にして PBET 法を実施した。図-12 に、地点②の表層土壌に PBET 法を適用した際の模擬胃腸管内でのアンチモン溶出量の時間変化を示す。図中には、環境省告示第 19 号に基づき抽出した土壌含有量を直線で示している。いずれの土壌でも、胃の pH が低いほど胃腸管内でのアンチモンの溶出量が多くなった。地点②では、空腹時 (pH 1.3) におけるアンチモンの溶出量は、満腹時 (pH 4.0) に比べ 2～3 倍程度多い。また、胃および小腸内において、どの pH 条件でも溶出量は経過時間とともに多くなる傾向を示した。

地点②の表層土壌では、PBET 法によるアンチモンの最大溶出量は 3.9mg/kg であった。これは、土壌含有量 (2.4mg/kg) に比べて約 1.6 倍高い。また、pH 1.3 の模擬胃液では、胃の初期から土壌溶出量が土壌含有量を超過している。土壌含有量を PBET 法の溶出量が超過したことは、ヒ素等の土壌含有量を把握するための抽出法では、土壌中アンチモンの経口摂取による体内吸収量を過小評価することを意味する。また、胃の状態よりも腸の状態になるほど溶出量が上昇している。栄養分の多くは腸で

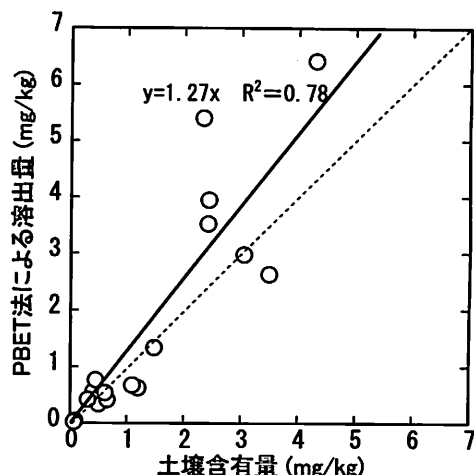


図-13 土壌含有量と PBET 法による溶出量との比較

吸収されるため、土壌摂取によるアンチモンの体内吸収量を推定する場合には特に注意が必要である。

PBET 法を適用した 12 ケースで得た最大溶出量と土壌含有量との関係を図-13 に示す。図中の破線は、傾き 1 の直線を表している。傾き 1 を下回るデータもあるが、平均すると回帰直線の傾きから、土壌含有量と PBET 法による最大溶出量との比は、およそ 1.3 倍の関係にあることがわかる。土壌含有量は土壌の直接摂取による健康リスクを考慮して定められたものであり、1mol/L の塩酸を用いた抽出は、安全側の評価値を与えることが期待されているが、アンチモンの場合は空腹時には危険側の評価値を与える場合もあることに注意が必要である。

(2) TDIを指標とした健康リスク評価

本研究ではアンチモンによる健康リスクを評価するにあたり、土壌・食物・水道水からの経口摂取、呼吸による吸入摂取の4つの摂取経路を考慮した。これらの摂取経路について、実測結果および文献値を基に、工場周辺に住む住民のアンチモン摂取量を算定した。

【土壌からの経口摂取量】

PBET法による実験結果から土壌摂取に伴うアンチモンの体内摂取量を推定する。人が土壌を経口摂取する量は大人で100mg/人/day、子供で200mg/人/dayと推定されている²⁴⁾。PBET法により得られた、地点②の土壌の最大溶出濃度 (3.9mg/kg) に土壌摂取量を掛けることでアンチモンの経口摂取量を算出した。

【食物からの経口摂取量】

調査地点の周辺に田畑はなく、アンチモン汚染の影響を受けた食物を周辺住民が食する可能性はない。日本人が食物から摂取するアンチモン量は、95パーセンタイル値で160μg/人/dayとの報告がある²⁵⁾。大人1日の平均カロリー摂取量は2500calで²⁶⁾、5歳児の一日の平均カロリー

表-6 工場周辺住民のアンチモン摂取量と TDI との比較

	土壌 ($\mu\text{g}/\text{人}/\text{day}$)			食事	飲料水	呼吸	合計	TDI
	空腹時	通常時	満腹時					
大人	0.39	0.26	0.15	160	2	1.3	163.7	300
子ども	0.79	0.51	0.30	102	2	0.65	105.4	120

摂取量は1600calである²⁹⁾ことから、子どもの1日アンチモン摂取量を $160 \times 1600 \div 2500 = \text{約} 102 \mu\text{g}/\text{人}/\text{day}$ と算定した。

【水道水からの経口摂取量】

本研究で調査対象とした河川は、水道水源ではない。したがって、水道水中のアンチモン濃度は、2003年度に水道技術研究センターが全国の水道水を調査した結果の最大値 $1 \mu\text{g}/\text{L}$ ²⁹⁾を本研究では採用する。1日に飲む水分量を2Lとして、水道水からのアンチモン摂取量は $1 \times 2 = 2 \mu\text{g}/\text{人}/\text{day}$ とした。

【呼吸による吸入摂取量】

本研究では、実測した中で最も高かった大気中アンチモン濃度 ($65 \text{ng}/\text{m}^3$) を使用する。大人1日あたりの空気吸入量は $20 \text{m}^3/\text{人}/\text{day}$ ²⁹⁾である。子どもの呼吸量は、大人と子どもの体重から、次の換算式³⁰⁾により求めた。

$$\begin{aligned} (\text{子供の呼吸量}) &= (\text{大人の呼吸量}) \times ((\text{子供の体重}) / (\text{大人の体重}))^{34} \\ &= 20 \times (20/50)^{34} \\ &= 10 (\text{m}^3/\text{人}/\text{day}) \end{aligned}$$

アンチモンの TDI (耐容一日摂取量) は、WHO の飲料水水質ガイドライン、わが国の水道水質基準、ACGIH の許容空気濃度等の根拠値としていくつか提案されている。本研究では、WHO の飲料水水質ガイドラインの根拠となる TDI 値 ($6 \mu\text{g}/\text{人}/\text{day}$)³¹⁾を採用し、健康リスク評価を行う。ただし、 $6 \mu\text{g}/\text{人}/\text{day}$ という値は大人 (体重 50kg) に対して設定された値である³¹⁾。

TDI と各採取地点における大人を想定したアンチモン摂取量と子供を想定したアンチモン摂取量の比較を表-6 に示す。表から、大人も子どももアンチモン摂取量の推定値が TDI 値を上回ることではなく、食物経由の摂取量が最も多いことがわかる。

上記で推定した土壌からのアンチモン摂取量は、PBET法で得た溶出量から推定している。今後、体内代謝モデルを用いてヒトの臓器・組織中アンチモン濃度を推定し、より詳細な健康リスク評価を実施する際には、胃腸管で溶出したアンチモンのうち体内で吸収される比率を評価する必要がある。ICRP はヒトの消化管吸収の基準値として酒石酸アンチモンで10%、他のすべてのアンチモンの形態では1%を勧告している³⁰⁾。胃腸管での吸収率を1%と仮定した場合、アンチモンの体内吸収量は極めて低い値となる。このように、胃腸管での溶存態アンチモンの吸収率は健康リスクの評価に大きな影響を及ぼす。したがって、吸収率に関する研究のさらなる進

展を望むとともに、最新の研究に関する情報を得るための不断の努力を払うことが重要である。

7. 結論

PRTRによる情報を参考に、大気および公共用水域へのアンチモンの放出が報告されている愛知県岡崎市内の化学繊維工場周辺を対象地として、アンチモン汚染の現状、アンチモンの存在形態および周辺住民の健康リスクを評価した。得られた結果ならびに結論を以下に要約する。

- (1) 工場周辺土壌に含まれるアンチモンの溶出量、含有量、全量濃度を測定した結果、全量濃度において地点⑥、⑨、⑩以外の全ての地点で最大自然界値を超過した。地点④の表層では、最大自然界値の約58倍である $53 \text{mg}/\text{kg}$ を検出した。工場敷地境界付近の土壌は、アンチモンによって汚染されていることは明白である。ただし、溶出量が水質環境基準要監視項目指針値 ($20 \mu\text{g}/\text{L}$) を超過した土壌は、地点④の表層 (深さ0-2cm) および地点⑤の中層 (深さ2-5cm) の2土壌にとどまった。
- (2) 土壌溶出量を定量するために得た土壌溶液に対してAPCDT抽出法を適用した。その結果、土壌溶液中でアンチモンは5価が支配的であり、およそ70%を占めていた。化学繊維工場で使用されているアンチモンは三酸化アンチモンと推定されるが、環境中に排出された後は、3価よりも毒性が低いと考えられる5価の存在割合が高い。
- (3) 逐次抽出法により、土壌中アンチモンを保持形態別に分離定量した。工場周辺土壌では、アンチモンは不動態が最も多く65%~90%を占めた。この結果は、製錬工場周辺で過去に実施された調査結果とほぼ一致する。
- (4) 工場排水が流入している河川でアンチモン濃度を分析した。排水口直下が最もアンチモン濃度が高かったが、水質環境基準の要監視項目として指針値 $20 \mu\text{g}/\text{L}$ を上回ることではなく、適切に排水処理がなされていると言える。また、河川中のアンチモンは5価が支配的であった。
- (5) 工場周辺大気粉じん中のアンチモン濃度を7回測定した。1996年度に環境庁が実施した地点別年平均値の最大値を超過したのは1回だけであった。

- (6) 生理学的抽出法 (PBET法) により, 模擬胃腸管内での土壌からのアンチモン溶出量を分析した。いずれの土壌でも, 胃のpHが低いほど胃腸管内でのアンチモンの溶出量が多くなった。また, 胃および小腸内において, どのpH条件でも溶出量は経過時間とともに多くなる傾向を示した。さらに, 土壌含有量とPBET法による最大溶出量との比は, およそ1.3倍の関係にあることを示した。
- (7) 本研究での実測結果および文献値を基に, 工場周辺に住む住民のアンチモン摂取量を算定しTDIと比較することで, 健康リスクを評価した。大人も子どもも, アンチモン摂取量の推定値がTDI値を上回ることとはなく, 汚染土壌の経口摂取を考慮しても, 食物由来のアンチモン摂取が最も多い。

参考文献

- 1) IARC : IARC Monograph on the evaluation of carcinogenic risks to humans, International Agency for Research on Cancer, 2005. Vol. 41, pp. 311-319, 2004.
- 2) 恒見清孝, 和田英樹 : リスク評価のための日本国内におけるアンチモンの物質フロー分析, 日本金属学会誌, Vol.72, No.2, pp.91-98, 2008.
- 3) 浅見輝男, 本間慎, 久保田正亜 ; 鉛蓄電池製造工場周辺の鉛, アンチモン, カドミウムなどによる土壌汚染, 人間と環境, Vol.10, No.2, pp.3-8, 1984.
- 4) 久保田正亜 : アンチモン製錬工場周辺の道路わき粉じんおよび土壌のアンチモン等重金属による汚染, 日本土壌肥料学会雑誌, Vol. 63, No. 6, pp.719-722, 1992.
- 5) Ainsworth N. and Cooke J.A. : Distribution of antimony in contaminated grassland, *Environmental Pollution*, Vol.65, pp.65-87, 1990.
- 6) Mok W.M., et al. : Distribution and mobilization of arsenic and antimony species in the Coeur D'Alene River, Idaho, *Environmental Science and Technology*, Vol.24, pp.102-108, 1990.
- 7) Haibing H., et al. : Preliminary study of heavy metal pollution in soil and plant near antimony mine mengchang : *Journal-Beijing normal university nature al science edition*, Vol.38, part 3, pp.417-420, 2002.
- 8) 森田真史, 堀内将人, 堀田尚哉, 森澤眞輔 : 製錬工場周辺における土壌—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.
- 9) 古田直紀, 竹田明弘, 鍋島貴之 : 人間活動に伴い環境中に放出された汚染元素の化学形態別分析に関する研究 (第2報) —大気粉塵中のアンチモンの化学形態分析—中央大学理工学研究所論文集, 第 9 号, pp.67-70, 2002.
- 10) 古田直紀, 酒井和広, 飯島明宏, 神戸亜希子 : 大都市東京における粒径別大気粉塵に含まれる主成分元素及び微量元素濃度の長期モニタリング及びアンチモンの発生源の解明, 中央大学理工学研究所論文集, 第 10 号, pp.73-83, 2004.
- 11) 尾崎宏和, 渡邊泉, 久野勝治 : 上高地周辺の観光道路における土壌および道路わき粉塵の重金属濃度の長期変動, 環境化学, Vol.15, No.2, pp.287-298, 2005.
- 12) 川喜田英孝, 上江洲一也 : アンチモンの特性と受給およびリサイクル動向, 貴金属・レアメタルのリサイクル技術集大成, pp.373-381, 2007.
- 13) Griepink B. and N. Muntau : The certification of the contents of Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Zn, Sb, Se, Tl and Cr in a city waste incineration ash, *Anal. Chem.*, Vol.326, pp.414-418, 1987.
- 14) 浅見輝男, 久保田正亜, 南沢究 : 土壌中カドミウム, アンチモン, ビスマス等重金属元素の自然界値, 日本土壌肥料学会誌, Vol.59, No.2, pp.197-199, 1988.
- 15) Mok W.M. and Wai C.M. : Simultaneous extraction of trivalent and pentavalent antimony and arsenic Species in Natural Waters for Neutron Activation Analysis, *Anal. Chem.*, Vol.59, pp.233-236, 1987.
- 16) 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.
- 17) Andrae M.O., et al. : Specific scrtption of antimony(III), antimony(V), and methylantimony species in natural waters by atomic absorption spectrometry with hydride generation, *Anal. Chem.*, Vol.53, pp.1766-1771, 1981.
- 18) Tessier P.G. Campbell C., and Bisson M. : Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals , *Anal. Chem.*, Vol.51, No.7, pp.844-850, 1979.
- 19) 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修士学位論文, 1998.
- 20) 久保田正亜 : 道路わき粉じんおよび土壌のアンチモン汚染, 金属, Vol.69, No.7, pp.623-628, 1999.
- 21) 日本環境衛生センター : 国設大気測定網 (NASN) 浮遊粉じんおよび浮遊粒状物質分析結果報告書, 1975-1997.
- 22) 永井孝志, 恒見清孝, 東海明宏 : 大気拡散モデルによる大気中アンチモンの曝露解析, 環境科学会誌, Vol.22, No.2, pp.61-72, 2009.
- 23) Ruby M.D., et als. : Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test, *Environ Sci. Technol.* Vol.30, pp.422-430, 1996.
- 24) 土壌の含有量リスク評価検討会 : 土壌の直接摂取によるリスク評価等について, 2001.

- 25) 製品評価技術基盤機構：化学物質のリスク評価及びリスク評価手法の開発プロジェクト／平成 17 年度研究報告書（新エネルギー・産業技術総合開発機構），2006.
- 26) 男性カロリー摂取量,
<http://allabout.co.jp/Ad/201814/1/product/201814.html>
- 27) 5 歳児カロリー量,
<http://www.ness-corporo.co.jp/kugahara/6kondate/karori.html>
- 28) 水道技術センター：水道水源における有害化学物質等監視情報ネットワーク（平成 8 年度から平成 15 年度調査結果），2005.
- 29) 環境庁：ダイオキシン類に係る大気環境濃度低減のための目標に関する検討会報告，1997.
- 30) Travis C.C. : Interspecies and dose route extrapolations, pharmacokinetics in risk assessment, *Drinking Water and Health* Vol.8, pp.208-220, 1987.
- 31) 環境省：WHO 飲料水水質ガイドラインの改訂情報,
www.env.go.jp/council/09water/y095-02/mat05.pdf
- (2011.5.30 受付)

Environmental contamination by antimony and related health risks around a chemical fiber factory

Masato HORIUCHI¹, Syunsuke MORI², Shinya YAMANAKA³
and Satoshi FUKUTANI⁴

¹Dept. of Civil Engineering and Environmental Design, Daido University

²Kotobuki Kakoki Ltd.

³Toenec Corporation

⁴Research Reactor Institute, Kyoto University

A chemical fibers factory located at Okazaki City was selected for field survey area. This factory was listed in PRTR as antimony release source to the atmosphere and aquatic environment. Antimony concentrations in soil, river water and suspended particle matter around the factory were determined.

The results obtained in this study were summarized as follows.

- 1) Total antimony concentrations in soil exceeded maximum natural abundance at many sampling site around the factory.
- 2) Valency of antimony in soil or river water was determined by APCDT extraction test. Antimony (V) was preferential valency in both soil and river water.
- 3) Sequential extraction tests were carried out for antimony contaminated soil. Residual fraction was the most dominant fraction, accounts 65 - 90%.
- 4) Antimony concentrations in river water didn't exceed the guideline level (20µg/L).
- 5) Physiologically based extraction tests (PBET) were carried out for antimony contaminated soil. The lower the simulated stomach solution pH is, the more antimony in soil extracted. The extracted antimony from soil increased with the time in both stomach and small intestine.
- 6) The amount of antimony extracted by PBET in stomach solution pH1.3 possibly exceeds that extracted by 1mol/L HCl (content test).
- 7) Total amount of antimony intake for inhabitant near the factory doesn't exceed the tolerable daily intake (TDI) for adult and children.