

もっている⁴⁷⁾。本ケースにおいて集じん灰の発生量は0.48kg/体であったことから、残骨灰の発生量を予測すると2.9kg/体となる。またMonaghanは、イギリスの火葬炉における灰の発生量を1.8～2.3kg/体と報告している⁴⁸⁾。また、分担研究1では、残骨灰量を、厚生労働省健康局生活衛生課が平成21年に実施した火葬場のアンケート結果を用いて⁴⁹⁾、1.87 kg/体としている。

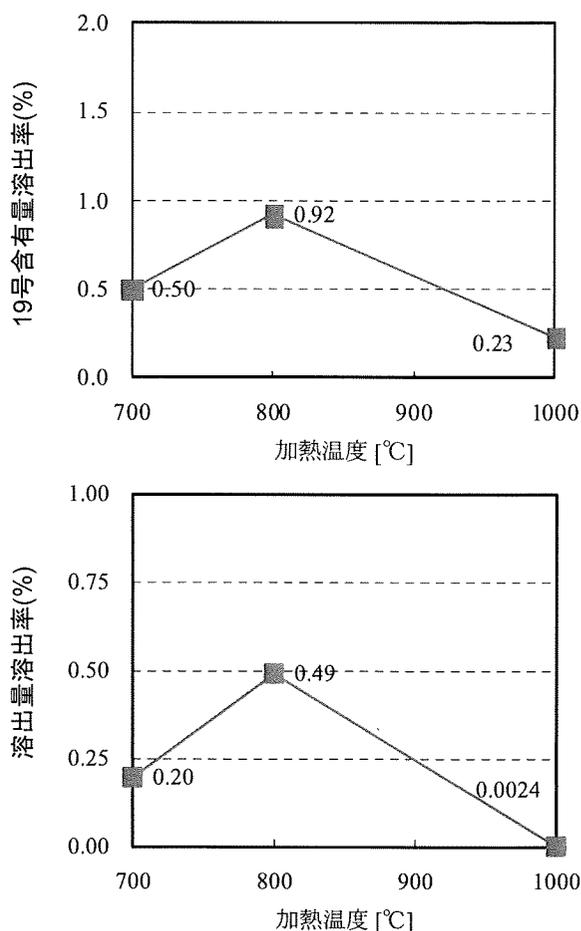
火葬の状況は遺体の年齢や体格等によっても異なってくるためばらつきはあるものの、残骨灰発生量のヒアリング値である3kg/体は妥当な範囲にあると考えられる。

以上の結果から、残骨灰、および集じん灰中の主たるクロム源としては、ステンレス製架台による可能性が高いことが推測された。また全クロム量としては集じん灰よりも、残骨灰中に移行する割合が大きいことが示唆された。ただし、この施設における集じん灰について、土壤汚染対策法に基づいた溶出量試験を実施した結果、六価クロムの溶出量としては15mg/Lであり、残骨灰へ移行する割合が多くとも、溶出量基準:0.05mg/Lを大幅に超過する結果となった。

(5) 模擬火葬灰を用いた加熱実験

ステンレス架台が火葬灰中のクロム源である可能性が示唆されたため、ステンレス粉を含む模擬火葬灰の加熱実験を行い、加熱後のサンプルについて、含有量試験、溶出量試験を実施し、加熱温度ごとの19号含有量の抽出率、溶出量の溶出率として、図C.4.10に示した。

まず、19号含有量抽出率に関しては、ステンレス混合模擬灰について、700℃のときに約0.5%、800℃のときに約0.9%、1000℃のときに約0.2%のCrが溶出し、加熱温度によってわずかに差が見られた。しかし、いずれの条件においても溶出したクロムは最大で約0.9%であり、加熱処理による大きな溶出性の増加は見られなかった。ここで、Crの抽出率を抽出量に換算すると、約3.9-15.6mg/kgであり、試料中に1wt%含まれている場合でも加熱処理によって基準値(250mg/kg)を超



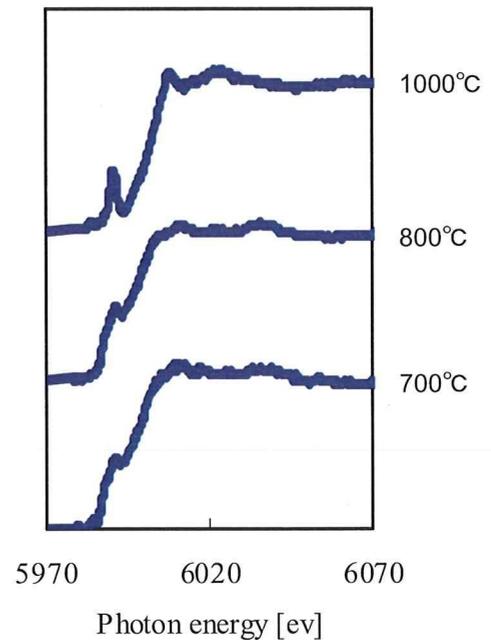
図C.4.10 ステンレス含有模擬火葬灰の19号含有量溶出率、および溶出量溶出率

える溶出性を示すことはなかった。

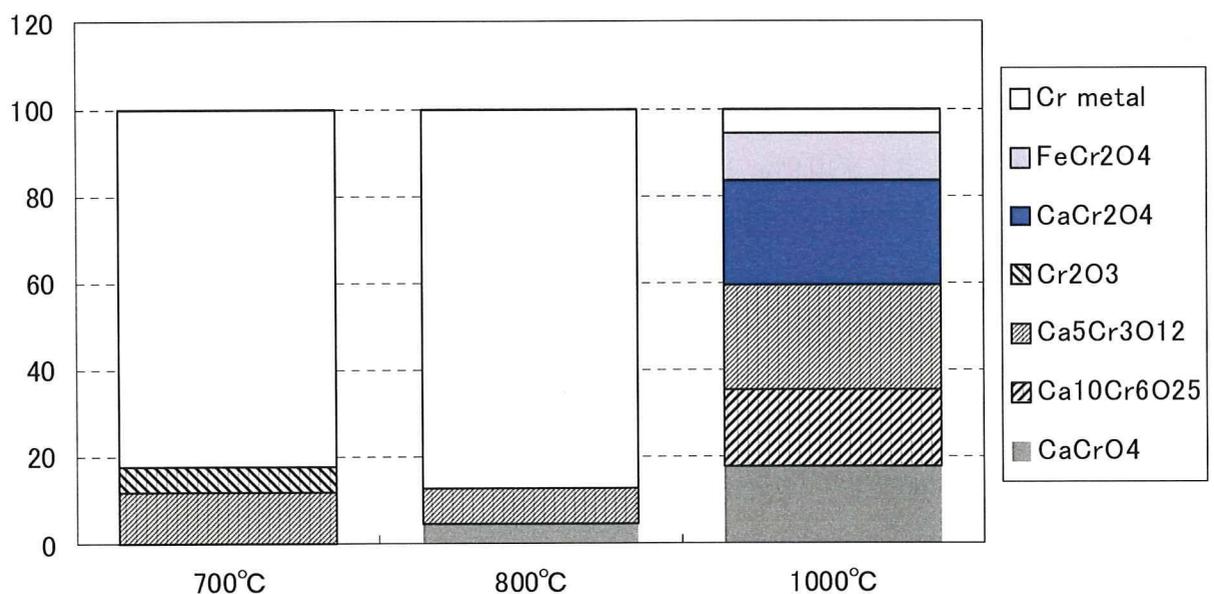
次に、溶出量溶出率に関しては、700℃のときに約0.2%、800℃のときに約0.5%、1000℃のときに約0.0024%のCrが溶出し、19号含有量の時とほぼ同様の傾向を示し、加熱温度によってわずかに差が見られた。Crの溶出率を検液濃度に換算すると、700℃のとき0.33mg/L、800℃のときに0.83mg/L、1000℃のときに約0.004mg/Lとなった。700℃、800℃の時は、基準値(0.05mg/L)を、実火葬灰程ではないが、大きく上回った。したがって、溶出量に注意が必要であり、これはこれまでの知見と一致するものであった。

図C.4.11に、ステンレス混合模擬灰に対して、加熱処理を行ったときのCr K-edge XANESスペクトルを示す。スペクトルは、700℃と800℃のときには似た形状をしていたのに対して、1000℃ではこれらとは異なる形状であった。ゆえに、800℃から1000℃の間に大きな化学形態の変化が生じたと考えられた。

さらに、これらのスペクトルのパターンフィッティングから得られた各Cr化合物の存在割合を図C.4.12に示す。ステンレス混合模擬灰の700℃および800℃のときには、それぞれ約82%と約87%がCr metalであり、残りの15%程度がCr₂O₃、CaCrO₄、Ca₅Cr₃O₁₂として



図C.4.11 ステンレス含有模擬火葬灰の加熱処理後のCr K-edge XANESスペクトル



図C.4.12 ステンレス含有模擬火葬灰の加熱処理後のCr化合物推定結果

同定された。さらに、1000°Cのときは CaCr_2O_4 および FeCr_2O_4 がそれぞれ約24%と約14%同定され、残りの約60%は $\text{Ca}_{10}\text{Cr}_6\text{O}_{25}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ 、 CaCrO_4 およびCr metalであった。ステンレス混合灰においてはいずれの加熱温度においても、各化合物の線形足し合わせを行ったスペクトルがある程度一致しており、信頼できる結果であると考えられた。

以上より、熱処理によってCrの化学形態が変化し、さらに700°Cおよび800°Cのときと1000°Cのときでは大きく化学形態が異なることが明らかになった。

19号含有量、溶出量との関連性をみると、XAFSによる結果からは700°Cから800°Cに加熱温度が上昇することで、六価クロム化合物である、 CaCrO_4 の割合が、5%まで増加しており、それに対応して、19号含有量、溶出量も増加していた。しかし、19号含有量、溶出量が低く抑えられていた1000°Cにおいては、 CaCrO_4 の割合は20%程度まで増加しており、対応がとれなかった。この原因としては、Si、Alを実灰よりも多く含むため、これらがCr(VI)化合物の溶出に物理的に抑制したこと等が考えられるが、はっきりとはわからなかった。

(6) 六価クロム対策について

六価クロムに対する対策としては、六価クロムを生成させないように燃焼温度、あるいは酸素濃度を下げることが考えられるが、我が国の火葬の習慣上、あるいはダイオキシン類生成の観点から燃焼制御による対策は非現実的である。また、残骨灰とステンレス材、耐火物の直接接触が回避できるような構造的な対策も考えられるが、炉構造の根本的な見直しが必要であり困難であると考えられる。

さらに、江口によると、ステンレス製架台を用いない火葬炉において、残骨灰、集じん灰の六価クロム溶出量を評価した結果、灰の溶出量は7.0、および3.4mg/Lで、溶出基準値の50倍以上超過していたという報告がある⁴²⁾。すなわち、全クロムのマスバランスからはステンレス製架台が主たるクロム源であると推測されたが、ステンレス製架台がなくとも、溶出量基準の達成は難しいといえる。ステンレス製架台以外のクロムの由来としては、炉内耐火物や熱電対など、比較的対策を取り易い火葬炉内の材質に加え、副葬品などの可能性が考えられ、ステンレス製架台ほどではないが、残骨灰、集じん灰中のクロムに影響をおよぼしていると考えられた。

したがって、今後、クロムを火葬炉材質から徹底的に排除したケースにおける、灰中の六価クロムの19号含有量や溶出量について調査していかなければならないが、この場合においても、含有量基準、溶出量基準を超過してしまう可能性もある。したがって、今後、バグフィルター等による集じんをしっかりと行い火葬炉外への大気への排出を抑制し、不溶化処理等、別途灰の処理を検討することも必要と考えられる。

D. おわりに

本研究では、数施設の火葬炉を対象として、特に水銀とクロムに着目し、排ガスとして排出濃度や、各排ガス処理プロセスでの除去効果を、また、灰として、主にその全含有量や、土壌汚染対策法に基づいた含有量、溶出量について調査を行い、実態を明らかにするとともに、その排出抑制対策について検討した。以下に得られた知見を示す。

- ・ 火葬場での調査により、排ガス中水銀は、触媒装置、あるいは活性炭吸着設備にて70%以上の除去率が見込めることが示された。一方、バグフィルターでは、堆積した集じん灰により水銀が除去されるケースと、増加するケースがみられ、安定性に欠けることが示唆された。したがって、排ガス中水銀の除去には、バグフィルターの後段に、触媒装置、あるいは活性炭吸着設備を設置することが望ましいと考えられた。ただし、触媒装置は、ダイオキシン類の分解、脱硝が本来の目的であり、水銀の吸着除去により、触媒活性の低下が懸念されるため、水銀除去には、活性炭吸着設備が最も望ましいと考えられた。
- ・ 対象とした比較的新しい3施設において、排ガス中水銀は Hg^0 が主たる形態であり、大気への水銀排出濃度は、 $0.4 \sim 28.0 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ 程度と見積もられた。これは、都市ごみ焼却炉煙突排ガスと比べると同程度か、やや高い値であるといえた。しかし、集じん機や触媒装置、活性炭吸着設備の前段では、歯科アマルガムに由来する高濃度の無機水銀ピークが見られたが、各排ガス処理装置により、比較的low濃度に抑えられていた。
- ・ 本調査においても歯科アマルガムに由来するとされる、 Hg^0 の高濃度ピークが、過去の調査と同程度の頻度（約2検体/5検体）で見られ、ピーク時の濃度は、 $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ を超えており、平均濃度としても、国内の都市ごみ焼却炉で、各自治体が独自に設定する自主目標値や現実的な要求値 $30 \sim 50 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ を大きく上回った。今後歯科アマルガムを有する死亡者の増加が予想され、このようなピークが発生する頻度は増加すると考えられることから、留意する必要がある。
- ・ 水銀の排出原単位は、灰への排出原単位よりも、大気への排出原単位が高かった。大気への排出原単位は $1.5 \text{mg}/\text{体}$ と非常に低い施設もあったが、活性炭吸着設備を有しながらも、 $40 \text{mg}/\text{体}$ と、活性炭吸着設備を有しない施設と同レベルである施設もあった。いくつかはイギリスの排出原単位の基準を超過しており、これを低減していくには、さらなる水銀の高度除去が必要であり、歯科アマルガム由来の高濃度ピークに対し、水銀吸着用の活性炭で対応すること、バグフィルター集じん灰中の水銀の脱着に対し、定期的なバグフィルターの清掃により対応することが必要と考えられた。
- ・ パイロット式活性炭吸着実験装置による水銀除去実験により、5種類の活性炭による吸着除去を検討した結果、全体における除去率の平均は90.2%であり、極めて高度に除去

できることがわかった。活性炭の種類としては、除去率や、活性炭層での温度上昇を考慮した場合、石炭系活性炭が望ましいことが明らかとなった。

- 火葬排ガス中のクロムに関しては、バグフィルターにてばいじんとともに高度に除去され、少なくとも75%以上の除去率が見込めることがわかった。また熱交換器部分で、排ガス中のクロムが増加する現象が認められ、熱交換器部分に過去に堆積したばいじん、および熱交換器の材質であるステンレスが剥離して濃度が上昇し、集じん灰へのクロムの供給源となっている可能性が示唆された。したがってダイオキシン類と同様に、クロムの観点からも熱交換器の導入には注意する必要がある。
- 火葬灰のキャラクタリゼーションの一つとして、XAFSによる灰中のクロムの化学形態を推定した結果、全ての灰でメタルとしてのクロムが含まれるとともに、六価クロムが生成していることが確認できた。
- 集じん灰中水銀について、19号含有量については土壤汚染対策法の基準以下であったが、溶出量は基準値を超える場合があり、取扱いに注意が必要であることがわかった。残骨灰については問題なかった。
- 灰中の六価クロムに関しては、19号含有量についていくつかのサンプルでのみ基準値を超過するケースが見られたが、溶出量では1検体を除く全てのサンプルで基準の1.4～1,800倍の濃度が検出された。19号含有量と溶出量の対応から、ほとんどのサンプルで含有量として定量された六価クロムの大部分が溶出量試験で溶出していることが明らかとなった。
- 六価クロムの19号含有量、および溶出量と、XAFSにより推定した六価クロムの生成量は弱い相関が見られ、19号含有量、溶出量の高い試料は、灰中に多く六価クロムが生成していることが確認された。ただし、完全な比例関係はみられず、SiやAlが高い濃度であると灰中六価クロムが高くとも溶出量が抑制されている可能性がある。
- 六価クロムの大気への排出量を詳細に見積もった結果、バグフィルターを有する比較的新しい炉では0.15～20mg/体、集じん機を有しない旧型の炉では、46～230mg/体と見積もられ、バグフィルターにより78%以上が除去されていることが明らかとなった。また他の燃焼発生源とクロムの排出係数を比較した結果、集じん器の無い場合、都市ごみ、下水汚泥焼却炉よりも、排出原単位は高くなる傾向にあり、火葬には特有のクロム源が存在することが示唆された。
- 火葬炉におけるクロムのマスバランスを検討するとともに、ステンレスを混合した模擬火葬灰の加熱実験を実施した結果、炉内のステンレス架台をクロム源とした場合、マスバランスが整合し、温度が800℃程度の火葬で、灰中の六価クロムは、溶出基準を超過することが確認された。

- ・ 灰中の六価クロムの由来としては、ステンレス架台や、炉内耐火物中のクロムが酸化されることによるものと予想されたが、炉内材のクロムフリー化対策によっても、依然として溶出量が高くなる可能性もあり、今後、バグフィルター等による集じんをしっかりと行い火葬炉外への排出を抑制し、別途灰の処理を検討することが必要であると考えられた。

E. 研究発表

- ・ 武田信生、高岡昌輝、大下和徹、江口正司：火葬場から排出される六価クロムの実態と由来の調査および排出抑制対策、環境工学研究論文集、Vol.46、pp. 377-388 (2009)
- ・ M. Takaoka, K. Oshita, N. Takeda and S. Morisawa: Mercury emission from crematory in Japan, *Proceeding of the 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, CD-ROM, S17-12 (2009)
- ・ M. Takaoka, K. Oshita, N. Takeda, and S. Morisawa: Mercury emission from crematory in Japan, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol.10, pp.3665–3671 (2010)

F. 知的財産権の出願・登録状況

該当なし(平成22年3月31日現在)

【参考文献】

- 1) 食品安全委員会における食品健康影響評価書(魚介類等に含まれるメチル水銀について <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/suigin/dl/050812-1-04-1b.pdf>(2009.2.5 情報取得)
- 2) Department for Environment Food and Rural Affairs, UK: Mercury emissions from crematoria, Second consultation(2004) <http://www.defra.gov.uk/ENVIRONMENT/ppc/old-consultations/crematoria-two/consultation.pdf>(2009.2.5 情報取得)
- 3) Lesley Sloss:国内外における微量成分の排出状況, Trace Element Workshop 2000, pp.47-59 (2000)
- 4) イギリス火葬協会：諸外国の火葬数、火葬率 2003・2004年(平成15・16年)、環境斎苑、第58号、p.10 (2005)
- 5) 吉田稔、岸本剛、山本行夫、田伏末男、赤間美文、佐藤洋：環境汚染物質としての歯科用アマルガム、日本公衆衛生雑誌、Vol.41, No.7, pp.618-624 (1994)
- 6) 堂本真吾、江口正司、高岡昌輝、松本忠生、大下和徹、武田信生：火葬炉における水銀の排出挙動調査、大気環境学会誌、Vol.41, No.6, pp.309-319 (2006)

- 7) 武田信生 (主任研究者) : 火葬場から排出される有害物質の実態調査とその抑制対策、平成19年度厚生労働科学研究費補助金 (厚生労働科学特別研究事業) 総括・分担研究報告書 (2008)
- 8) 武田信生 (主任研究者) : 火葬場から排出される有害化学物質の排出実態調査および抑制対策に関する研究、平成20年度厚生労働科学研究費補助金 (厚生労働科学特別研究事業) 総括・分担研究報告書 (2009)
- 9) 読売新聞 : 火葬の灰に六価クロム、最大で基準の1200倍…厚労省調査、平成21年1月19日夕刊1面 (2009)
- 10) Alvin Chua, Koji Tanida, Masaki Takaoka, Naoki Noda: Development of Mercury CEMs for Emission Gases, *18th International Low-Rank Fuels Symposium*, pp.1-9, (2003)
- 11) Koji Tanida, Alvin Chua, Masaki Takaoka, Naoki Noda: The Development and Current Status of the Mercury CEM, *Air Quality IV*, pp.1-12 (2003)
- 12) 太田俊明 : X線吸収分光法—XAFSとその応用—、アイシーピー、2002
- 13) 高岡昌輝、武田信生、岡島重伸 : 飛灰等の粉粒体による排ガス中の水銀除去に関する基礎的研究、*廃棄物学会誌*、Vol.6, No.6, pp.235-244 (1995)
- 14) 高岡昌輝、武田信生 : 流動床式都市ごみ焼却炉排ガス中の水銀除去に与える活性炭噴霧の影響、*化学工学論文集*、Vol.28, No.5, pp.593-597 (2002)
- 15) Sandra Straube, Thomas Hahn, Heinz Koeser: Adsorption and oxidation of mercury in tail-end SCR-DeNOxplants—Benchscale investigations and speciation experiments, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.79, pp.286-295 (2008)
- 16) 古林通孝、篠原力男、浜野修史、長井健一、澤地實、村上真也 : 活性炭塔による有害物質の除去実験、第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.681-683 (1999)
- 17) 古林通孝、浜野修史、長井健一 : ダイオキシン類吸着活性炭の繰り返し再生、第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.777-779 (2000)
- 18) Masaki Takaoka, Nobuo Takeda, Takeshi Fujiwara, Masato Kurata, Tetsuo Kimura : Control of Mercury Emission from a Municipal Solid Waste Incinerator in Japan, *Journal of Air & Waste Management Association*, Vol.52, August 2002, pp.931-940 (2002)
- 19) Reviews of Emissions from Crematoria in the UK, Volume A – Emissions, Measurements, *Pharos International* (2001)
- 20) William Hogland: Usefulness of Selenium for the Reduction of Mercury Emissions from Crematoria, *Journal of Environmental Quality*, Vol.23, pp.1364-1366 (1994)
- 21) Allan Mills: Mercury and Crematorium Chimneys, *Nature*, Vol.346, p.16 (1990)

- 22) 高岡昌輝：飛灰堆積層による都市ごみ焼却排ガス中の水銀除去機構の解明、京都大学博士論文、p.19 (2001)
- 23) The Cremation Society of Great Britain: Process Guidance Note 5/2 (04) - Secretary of State's Guidance for Crematoria 2004, p.14 (2004)
<http://www.srgw.demon.co.uk/CremSoc/LegalEtc/Guidance/PG5-2-04.pdf>
(2010.2.5 情報取得)
- 24) 中西準子、小野恭子：詳細リスク評価書シリーズ21、六価クロム、丸善、p.19, p.43 (2008)
- 25) 長倉三郎、井口洋夫、江沢洋、岩村秀、佐藤文隆、久保亮五：岩波理化学辞典、岩波書店、p.701 (1998)
- 26) Rorert K.Murray, Daryl K. Granner, Peter A. Mayes and Victor W. Rodwell (上代淑人監訳)：イラストレイテッド ハーパー生化学、丸善、p.563 (2003)
- 27) A. Bianconi, J. Garcia, M. Betfatto, A. Marcelli, C. R. Natoli, M. F. Ruiz-Lopez: Multielectron Excitations in the K-edge X-ray-Absorption Near-Edge Spectra of V, Cr, and Mn 3d⁰ Compounds with Tetrahedral Coordination, *Physical Review B*, Vol.43, No.9, pp.6885-6892 (1991)
- 28) 櫻井あや：焼成処理における都市ごみ焼却主灰中鉛およびクロムの挙動解明、京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻修士論文 (2006)
- 29) A. Santarsiero, G. Trevisan, G. Cappiello, G. Formenton, E. Dell'Andrea: Urban crematoria emissions as they stand with current practice, *Microchemical Journal*, Vol. 79, pp.299-306 (2005)
- 30) 武田信生、高岡昌輝、大下和徹、江口正司：火葬場から排出される六価クロムの実態と由来の調査および排出抑制対策、環境工学研究論文集、Vol.46、pp. 377-388 (2009)
- 31) 中西準子、小野恭子：詳細リスク評価書シリーズ21、六価クロム、丸善、pp.27-30 (2008)
- 32) 総務省 統計局：日本の統計、第2章 人口・世帯、2-21 日本人の平均寿命、<http://www.stat.go.jp/data/nihon/02.htm>, 2009, 8, 7情報取得.
- 33) 厚生労働省：厚生統計要覧（平成20年度）第2編 保健衛生、第1章 保健 第2-6表 身長・体重の平均値、性・年次×年齢別、
<http://www.mhlw.go.jp/toukei/youran/data20k/2-06.xls>, 2009, 8, 7情報取得.
- 34) 総務省 統計局：日本の長期統計系列、第2章 人口・世帯、2-25 男女別死亡数及び死亡率、<http://www.stat.go.jp/data/chouki/02.htm>, 2009, 8, 7情報取得.
- 35) USEPA: AP 42, Fifth Edition, Volume I, Chapter 1: External Combustion Sources, 1.1 Bituminous and Subbituminous Coal Combustion, Table 1. 1-18, 1998.
- 36) USEPA: AP 42, Fifth Edition, Volume I, Chapter 1: External Combustion Sources, 1.2 Anthracite Coal Combustion, Table 1. 2-7, 1996.

- 37) USEPA: AP42, Fifth Edition, Volume I, Chapter 2: Solid Waste Disposal, 2.1 Refuse Combustion, Table 2. 1-1, 1996.
- 38) USEPA: AP42, Fifth Edition, Volume I, Chapter 2: Solid Waste Disposal, 2.2 Sewage Sludge Incineration, Table 2. 2-5, 1995.
- 39) USEPA: AP42, Fifth Edition, Volume I, Chapter 2: Solid Waste Disposal, 11.5 Refractory Manufacturing, Table 11. 5-4, 1995.
- 40) USEPA: AP42, Fifth Edition, Volume I, Chapter 2: Solid Waste Disposal, 2.2 Sewage Sludge Incineration, Table 11. 6-9, 1995.
- 41) 中西準子, 小野恭子: 詳細リスク評価書シリーズ21, 六価クロム, 丸善, pp.99-143, 2008.
- 42) 江口正司: 火葬炉の燃焼制御と環境負荷低減に関する研究、京都大学博士論文、pp.117-125 (2007)
- 43) 西野忠、桜井正: 含アルカリ土類複酸化物と酸化クロム(III)との反応(その1)、窯業協会誌、Vol.85, No.10, pp.496-500 (1977)
- 44) 高岡昌輝、中塚大輔、武田信生、藤原健史: ごみ焼却飛灰中元素の定量に関する蛍光X線分析法の適用性、廃棄物学会論文誌、Vol.11, No.6, pp.333-342 (2000)
- 45) 桜井弘編: 元素 1 1 1 の新知識, 講談社ブルーバックス, pp.134-138 (1997)
- 46) Willi Barger: Analysis of Petroleum Products with the ELANDRC ICP-MS, PerkinElmer Field Application Report, (2007)
- 47) 島崎昭: 五訂版火葬概論、特定非営利活動法人日本環境斎苑協会、p.98 (2007)
- 48) Adrian Monaghan: Conceptual niche management of grassroots innovation for sustainability: The case of body disposal practices in the UK, *Technological Forecasting & Social Change*, in press, 2009.
- 49) 厚生労働省健康局生活衛生課: 火葬場から排出される有害化学物質に関するアンケート調査結果 (2010)

分担研究報告書 3

火葬場から排出される
水銀排出起源に関する調査

分担研究者 森澤眞輔（京都大学）

分担研究者 森田章介（大阪歯科大学）

分担研究者 米田 稔（京都大学）

分担研究者 中山亜紀（京都大学）

厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
分担研究報告書

火葬場から排出される水銀排出起源に関する調査

分担研究者 森澤眞輔 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 教授

分担研究者 森田章介 大阪歯科大学口腔外科学第一講座 教授

分担研究者 米田 稔 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 教授

分担研究者 中山亜紀 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 助教

研究要旨

環境媒体中に存在する水銀を削減しようとする動きが国連環境計画などによりはじまっているが、火葬炉からの水銀排出実態に関するデータは極めて少ない。このような状況の中で、研究代表者らは、2005年に1ヶ所の火葬炉において排ガス中水銀濃度の調査を行った結果、歯科医療に使用されたアマルガムに由来する無機水銀の排出が確認され、火葬炉からの水銀排出量として57.0 kg/年が推測された。この値は、アマルガムの歯科統計・工業統計からの水銀排出量推測値とは、大きな隔たりがあった。この原因としては、口腔内アマルガムの時間経過に伴う減少と、初期に充填されたアマルガム中水銀量の過大評価（イギリスの原単位による）の可能性が考えられたが詳細は不明である。また、アマルガムが口腔内で減少していく場合には体内に移行することが懸念されるため、人体への健康リスクを評価する必要がある。

このような状況の元で、本研究は、火葬炉からの水銀の排出量をより正確に見積るため、過去に充填された水銀アマルガム充填材を採取、水銀を分析し、水銀アマルガム充填材の経年変化を明らかにすることによって排出量推計値を見直すとともに、水銀による人体への健康リスクを評価することを目的とした。

まず、アマルガム充填物の採取、ヒアリング、および治療時のデータ収集を行い、24検体のアマルガム採取、ヒアリングデータが得られた。アマルガム充填物の重量は10～340mg（算術平均127mg）であったが、経過年数とともに重量は減少する傾向がわずかに見られた。また、アマルガム充填物の減少傾向から、イギリスよりも日本の方がアマルガム処置歯あたりの水銀量は少なく、91mg/本程度であることと、経過年数とともに口腔内アマルガム中の水銀が5.5μg/dayの割合で減少していることが明らかとなった。

次に、歯科用アマルガム由来の水銀について体内動態を評価するため、PBPKモデル（生理学的薬物動態モデル）を構築し、人における体内動態を評価した。5つのコンパートメントのPBPKモデルにおいて、ラットで求められた移動係数から推定した値などを用いることで、血中濃度や尿中排泄濃度の再現性という点で比較的信頼性の高いPBPKモデルを作成することができた。さらにこのモデルを用いて、歯科治療用の水銀アマルガムからの曝露に起因する尿中排泄量を評価した。その結果、WHOが人体に悪影響を及ぼす指標よりも少ないことが分かり、当初最も懸念された腎障害を引き起こすレベルではないことが推定された。

A. 研究目的

様々な発生源から環境大気中に排出された水銀は、各媒体で様々な変質を受け、やがて有機水銀として生物濃縮される。WHOは2003年に週許容摂取量を見直し、日本においても食品安全添加物委員会が2005年に従来基準3.4 μg から2.0 μg への見直しを行っている¹⁾。このような動きとともに環境媒体中に存在する水銀を削減しようとする動きが国連環境計画などによりはじまっている。

水銀は様々な発生源から排出されていることが知られているが、火葬炉からの水銀排出実態に関するデータは極めて少ない。世界的にはイギリスにおいて研究が進んでおり、火葬炉からの水銀排出量が規制されようとしているが²⁾、我が国では検討されていない。

このような状況の中で、研究代表者らは、2005年に1ヶ所の火葬炉において排ガス中水銀濃度の形態別連続分析による調査を行った³⁾。その結果、燃焼開始後10～20分後にHg⁰のピークが観測され、これは歯科医療に使用されたアマルガムに由来すると推測された。この調査において、平均水銀排出原単位は51.8 mg/人で、日本における年間死者数を110万人とすると、火葬炉からの水銀排出量として57.0 kg/年が推測された。また、一方で、アマルガムの歯科統計・工業統計やアマルガム修復率、喪失歯等の統計から、火葬炉から排出される水銀排出量の推計値は、1,670～2,380kg/年と推測されたが、この値は、排ガス実測値に基づいた推計値：57.0 kg/年とは大きな隔たりがあった。

この点について、想定される要因として、以下の大きく2つの可能性が挙げられている。(1) 歯科アマルガム充填後、充填された水銀が摂取や揮発により、減少している。(2) アマルガム充填物中の水銀含有量原単位としてイギリスの報告値0.6 g-Hg⁴⁾が用いられており、日本の場合はこの値が小さい。

以上のような背景から、今後、火葬炉からの水銀の排出量をより正確に見積もっていくためには、アマルガム充填物に関する直接的な調査が必要である。まず、アマルガム充填物の経年変化を調べることで、(1)における口腔内におけるアマルガム中水銀の減少量を把握すること、および(2)における日本のアマルガム充填時の原単位を予測し、見直すことが重要となる。

(1)については、WHOのEnvironmental Health Criteria (WHO 1990)は、ヒトの蒸気水銀の摂取原因の一つとして歯科用アマルガムを指摘している。日本人については、蒸気水銀の曝露は通常大気由来が100%であるが、アマルガム充填されている場合には、大気からの10～100倍の曝露に達するとされる報告がある⁵⁾。

体温計や圧力計など水銀を利用する製品や、水銀が保存料として使われている塗料などからの曝露、自然由来の無機水銀からの曝露などが考えられるものの、水銀を利用する職に従事していない限りは、歯科用アマルガムは無機水銀の主な曝露源となると考えら

れ、アマルガム充填物の経年変化を調査すると同時に、歯科アマルガム由来の水銀について、人体への健康リスク評価を行うことが必要である。

そこで本研究は、過去に充填された水銀アマルガム充填材中の水銀を分析し、水銀アマルガム充填材の経年変化を明らかにすることによって排出量推計値を見直すとともに、水銀による人体への健康リスクを評価することを目的とした。

具体的には、アマルガム中の水銀の調査に関しては、平成20年度は、歯科患者から充填物を採取した上、ヒアリングデータを収集できたのは、9検体にとどまった。平成21年度は、さらに15検体を採取し、計24検体の結果を整理するとともに、充填物中の水銀を測定した。また水銀のヒトへの健康リスク評価に関しては、平成20年度は無機水銀の体内動態評価モデルを作成したが、平成21年度はさらに、詳細なモデルを構築し、モデルの検証を行った後に、無機水銀の体内動態を求め、人体への健康リスク評価を実施した。

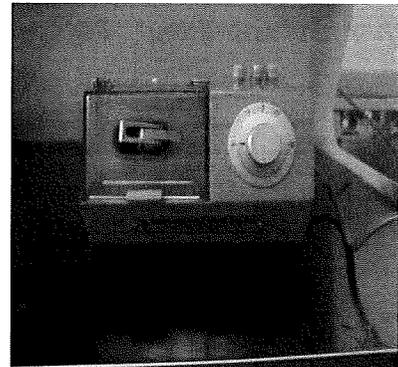
B. 研究方法

1. アマルガム作成および、その水銀濃度測定

実際のアマルガム充填物を採取、分析する前に、あらかじめ、アマルガムを作成し、その中の水銀濃度を測定するとともに、アマルガム充填練習用の歯のモデルに実際にアマルガムを充填し、初期充填量を測定した。

本実験では歯科用アマルガムミキサーD型(松風社製、**図B.1.1**)を用いて、歯科用の充填剤として広く知られている銀スズアマルガムを作成した。作成方法は、練和用キネの入ったカプセルに、パウダー状の合金(松風スフェリカル-D/歯科用銀スズアマルガム用合金)と金属水銀(松風歯科用水銀)を入れ、振動数2800~3400回/分のミキサーで約15秒攪拌した。**表B.1.1**にこれら銀スズアマルガムの原料の組成、**図B.1.2**にその写真を示す。**図B.1.2**のようにスフェリカル-Dと金属水銀は計量器(ディスペンサー)付きのびんに入っており、所定の割合で銀スズアマルガムを作成することができる。

生成直後のアマルガムはペースト状であり、5~10分で硬化する。本実験では、アマルガム生成後24時間以上経過させ、十分に硬化させた後のアマルガムを乳鉢で粉碎し、水銀含有量測定のサンプルとした。作成したア



図B.1.1 アマルガムミキサー



図B.1.2 銀スズアマルガム原料

表B.1.1 銀スズアマルガム原料の組成

	組成(%)	
松風歯科用水銀	Hg	99.9
松風スフェリカル-D	Ag	59.5
	Sn	27.5
	Cu	13.0

マルガム中の水銀含有量は蛍光管中水銀測定装置、マーキュリーTM-3A(日本インスツルメンツ社製)を用いて、加熱気化冷原子吸光法により測定した。測定は作成した銀スズアマルガム3サンプルに対しそれぞれ3回測定を行った。

また、アマルガム充填練習用の歯のモデル(咬合面充填用)に、別途作成したアマルガムを充填し、歯1本あたりに充填されるアマルガム量を調べた。この調査は4回実施した。

2. アマルガム充填物の採取、ヒアリング、および治療時のデータ収集

大阪歯科大学において、歯科患者からのアマルガム充填物の採取と、ヒアリング、および治療時のデータ収集を実施した。

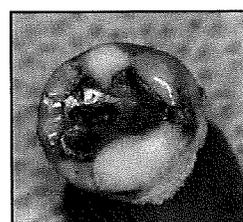
対象は、要抜去と診断された歯科用アマルガム充填歯を有する患者で、説明文章(付録資料4)により研究の主旨を説明し、同意書(付録資料5)により了解を得られた方のみについて実施した。

ヒアリング、および治療時のデータ収集を実施した項目について表B.2.1に示した。表に示すように、調査項目は、年齢、性別、充填されていた歯種、充填部位、充填時期、および重量である。このうち、年齢、性別、および充填時期についてヒアリングを実施し、充填されていた歯種、および充填部位は治療時に目視にてデータを得た。重量については、抜去した歯から歯科用タービン、および歯科用バーを用いてアマルガム充填物を採取し、電子天秤にて重量測定した。図B.2.1にアマルガム充填物の採取フローを示した。

アマルガム充填物は、デジタルマイクロスコープ：VHX-900(KEYENCE社製)を用いてその表面を観察し

表B.2.1 ヒアリング、および治療時のデータ収集の実施項目

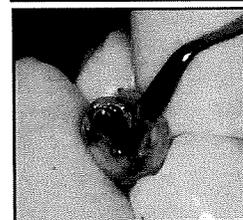
	調査項目	調査方法
1	年齢	ヒアリング
2	性別	ヒアリング
3	充填されていた歯種	治療時目視
4	充填部位	治療時目視
5	充填時期	ヒアリング
6	重量	採取後電子天秤で測定



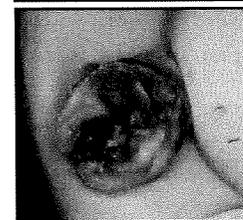
① 歯科アマルガム充填された下顎智歯 (約15年経過)



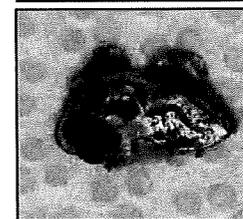
② 歯科用タービンで歯科アマルガムを削出



③ 歯科用バーでアマルガムを摘出



④ 残った歯(上) 摘出された歯科アマルガム(下)



図B.2.1 歯科アマルガム充填物の採取フロー

た後、乳鉢を用いて粉碎し、蛍光管中水銀測定装置：マーキュリー/TM-3A(日本インスツルメンツ社製)を用いて水銀濃度を測定した。

3. 歯科用アマルガムに由来する蒸気水銀の体内動態評価モデル構築とリスク評価

歯科用アマルガムに用いられている無機水銀の毒性については、有機水銀に比べると少ないもののいくつか報告がなされている。Piikivi と Hanninen⁹⁾によると、クロルアルカリ作業員(60人、曝露は5～28年、平均13.7年)と同年齢の対照(60人)について、神経学的な検査を行った結果、統計上有意な記憶障害等を認めており、血中水銀濃度は平均10.4mg/L、尿中水銀濃度は平均17.9 mg/gCre (Creatinine)であったとされる。推定気中水銀濃度は0.025 mg/m³であった。また Fawer ら⁷⁾は、各種の水銀作業従事者26名の手の振戦を加速度計で測定し、対照群25名と比較したところ、最も加速度の大きい周波数が有意に高周波側にシフトしていた。曝露濃度は0.026 mg/m³(TWA)で平均15.3年、尿中水銀濃度は作業員で20 mg/gCre、対照群は6.0 mg/gCreであったとしている。

これらの報告などから無機水銀は、慢性曝露による健康影響、特に中枢神経系における健康影響があると考えられ、本研究では、体内動態モデルにPBPKモデル(Physiologically Based Pharmacokinetic Model: 生理学的薬物動態モデル)を採用した。PBPKモデルはコンパートメントモデルの一種であり、体内に入った化学物質が、どのように吸収され、各臓器に分布・蓄積・排泄されていくかを予測する計算モデルである。

PBPKモデルはヒトへの薬物投与計画のために発展したモデルであり、現在では、薬物などの化学物質のADME(吸収、分布、代謝、排泄)の予測や健康リスク評価に使われている。

(1) モデルの構造

Farrisらはラットに有機水銀を投与した実験データに基づいて、PBPKモデルを構築している⁸⁾。このPBPKモデルでは、体内に取り込まれた有機水銀の動態のみでなく、ラットの体内でメチル水銀が脱メチル化し、無機水銀となった後、尿や糞便中へと排泄されていく過程も考慮されている。本研究では、この脱メチル化により無機化した水銀について構築されたFarrisらのモデルを参考に、ヒトにおける無機水銀のPBPKモデルを構築した。WHOの報告によると、アマルガムから蒸発した蒸気水銀が唾液に溶解し胃腸から吸収される量は非常に少ないとされているため⁹⁾、本研究では経気道摂取のみを考慮することとした。肺での血液への移行率はWHOの報告書から80%とした⁹⁾。またFarrisらのモデルで考慮されている腸肝循環については、無機水銀はメチル水銀ほど循環しないとの報告から⁹⁾、これもモデルからは除外した。本研究で構築したPBPKモデルの構造を図B.3.1に示す。この

モデルでは人体を各臓器、組織について5つのコンパートメントから成立していると考えた。

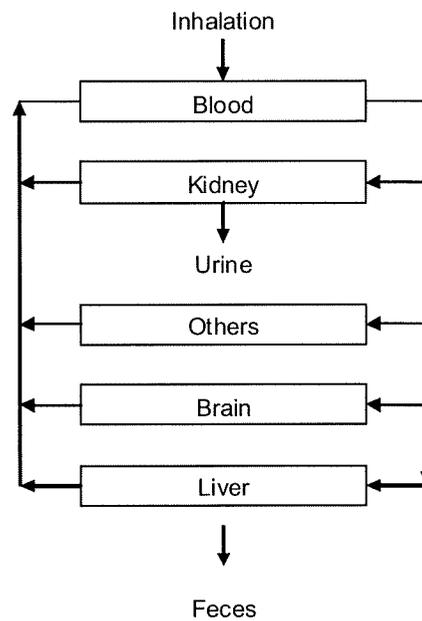


図 B.3.1 PBPK モデルの構造

(2) 支配方程式

それぞれのコンパートメントにおいて、水銀に関する質量保存則を適用することにより、以下の(B.3.1)式～(B.3.5)式に示す方程式群が得られる。

$$\text{Kidney} : V_{ki} \frac{dC_{ki}}{dt} = Q_{ki} \left(C_{bl} - \frac{C_{ki}}{P_{ki}} \right) - K_{ku} C_{ki} V_{ki} - K_{bu} C_{bl} \quad (\text{B.3.1})$$

$$\text{Liver} : V_{li} \frac{dC_{li}}{dt} = Q_{li} \left(C_{bl} - \frac{C_{li}}{P_{li}} \right) - K_{lf} C_{li} V_{li} \quad (\text{B.3.2})$$

$$\text{Others} : V_{ot} \frac{dC_{ot}}{dt} = Q_{ot} \left(C_{bl} - \frac{C_{ot}}{P_{ot}} \right) \quad (\text{B.3.3})$$

$$\text{Brain} : V_{br} \frac{dC_{br}}{dt} = Q_{br} \left(C_{bl} - \frac{C_{br}}{P_{br}} \right) \quad (\text{B.3.4})$$

$$\text{Blood: } Q \frac{dC_{bl}}{dt} = \sum_i^{\text{tissue}} Q_i \left(\frac{C_i}{P_i} - C_{bl} \right) \quad (\text{B.3.5})$$

ただし、 V_i : 組織*i*の容積 (L)

Q_i : 組織*i*への移動係数 (L/min)

Q : 総血流量 (L/min)

C_i : 組織*i*中の水銀濃度 (mg/L)

P_i : 組織*i*における分配係数 (-)

K_{ki} : 腎臓からの排出に関する係数

K_{bi} : 血中からの排出に関する係数

K_{li} : 肝臓からの排出に関する係数

ki : 腎臓を示す添字

bl : 血液を示す添字

li : 肝臓を示す添字

br : 脳を示す添字

ot : その他の組織を示す添字

(3) 計算方法

上記のようなモデルの計算方法としては、従来から前身差分法がよく使用されるが、前進差分では、ある時刻の解をそれ以前の時刻の解を用いて解くというものであり、陽的解法と呼ばれる。この解法では、差分が微分をより正確に表すためには時間の刻み幅を十分に十分小さくする必要があり、そのため、計算回数が増大するという問題がある。さらに、PBPK モデルでは、ヒトの生涯を計算対象とするために、莫大な計算回数を必要とする。

一方、後退差分法は陰的解法と呼ばれ、最大の時点における解は連立方程式を解くことによってすべてを同時に求めるものである。陰的解法では誤差が過大に累積するのを心配せずに刻み幅を大きくできるという点で陽的解法よりも優れている。篠本は後退差分法を用いることでこの問題の改善を確認しており¹⁰⁾、本研究においても篠本と同様に、後退差分法を用いて計算を行った。

(4) パラメータ設定

本研究で構築したモデルのパラメータを表B.3.1に示す。それぞれのヒトの組織の容量、体重、血流量については、国際放射線防護委員会（ICRP）が標準的な男性の値として2002年に発表した値¹¹⁾を使用した。血液・組織間の分配係数と血中からの排出に関する係数についてはFarrisらがラットの組織を用いて測定した値をもちいた⁸⁾。またFarrisらは血液コンパートメントと脳以外の他の組織コンパートメント間での水銀の物質移動は、血流量ではなく血漿流量に依存するとして、血漿流量を全血中水銀濃度に対する血漿中水銀濃度の比で除したものを物質移動係数として、これをPBPKモデルに組み込み、血液”脳での移動係数には投与後0-3日間のAUCから求められた脳における水銀蓄積量を全血中濃度で除したものを使用している⁸⁾。

本研究では、FarrisらがラットのPBPKモデルで用いた移動係数に、ヒトの各組織への血液量を乗ずることでヒトの物質移動係数を求めた。腎臓、肝臓の排泄係数についてはCarrier、Smithら^{9), 12)}が推定した値をそれぞれ使用した。

表 B.3.1 PBPK モデルのパラメータ値

Tissue Volume(fraction of body weight)		
Kidney	V_{ki}	0.4
Others	V_{ot}	87.4
Brain	V_{br}	2.0
Liver	V_{li}	2.6
Partition Coefficient		
Kidney	P_{ki}	600
Others	P_{ot}	0.45
Brain	P_{br}	0.8
Liver	P_{li}	11.5
Fraction of cardiac output (%)		
Kidney		19
Others		62.5
Brain		6.5
Liver		12
Transport rate(L/min)		
Kidney	Q_{ki}	0.0049
Others	Q_{ot}	0.016
Brain	Q_{br}	0.000011
Liver	Q_{li}	2.5
Excretion rate(min ⁻¹)		
Kidney to urine	K_{ku}	0.0000048
Blood to urine	K_{bu}	0.000022
Liver to feces	K_{lf}	0.0000027
Cardiac output (L/min)		
6.5		
Body weight (kg)		
73		

(倫理面への配慮)

本研究のうち、アマルガム充填物の採取、ヒアリング、および治療時のデータ収集については、ヒトの組織を対象としたものであるため、大阪歯科大学医の倫理委員会の承認を得た上で実施した。本倫理委員会に提出した研究計画書、審査申請書、承認証を付録資料1～3に示した。具体的な調査は、要抜去と診断された歯科用アマルガム充填歯を有する患者で、説明文章(付録資料4)により研究の主旨を説明し、同意書(付録資料5)に了解を得られた方のみについて実施した。

C. 研究結果および考察

1. アマルガム作成および、その水銀濃度測定

表C.1.1に作成したアマルガム中の水銀濃度を蛍光管中水銀測定専用装置で測定した結果を示す。作成後間もない銀スズアマルガムの水銀濃度は平均45.9%となった。アマルガム充填物中の水銀の割合は、初期の段階では約50%であるとの報告例もあることから¹³⁾、この値としては妥当であると考えられる。また、表C.1.2に作成したアマルガムを試充填し、歯1本あたりのアマルガム充填量を調べた結果を示した。混和前のSPHERICAL-Dと水銀の重量および混和後のアマルガム重量を電子天秤で秤量した結果も共に示した。このデータから水銀濃度を計算により求め、歯1本あたりに充填されるアマルガム重量から、アマルガム充填歯1本あたりの水銀量を算出した。表C.1.2より、アマルガム充填量は平均0.24g/本となり、充填水銀量は平均109mg/本と算出された。

表C.1.1 作成アマルガム中水銀濃度
(各サンプルに対しN=3)

サンプル番号	平均水銀濃度 (w/w%)
1	43.9
2	46.8
3	47.0
平均	45.9

表C.1.2 作成アマルガムの試充填結果

サンプル番号	SPERICAL-D 重量(g)	Hg重量 (g)	アマルガム 重量(g)	水銀含有 割合(%)	アマルガム 充填量(g)	充填水銀量 (mg)
1	0.3740	0.3152	0.6899	45.7	0.2083	95.2
2	0.3731	0.3147	0.6862	45.9	0.2466	113.1
3	0.3788	0.3146	0.6916	45.5	0.2440	111.0
4	0.3784	0.3150	0.6922	45.5	0.2586	117.7
平均値	0.3761	0.3149	0.6900	45.6	0.2394	109.2

2. アマルガム充填物の採取、ヒアリング、および治療時のデータ収集

現在、歯科において、アマルガム充填はあまり行われておらず、また過去に充填されたものに関しても、近年コンポジットレジン充填に転換しつつある。このため、要抜去であり、かつアマルガムの充填された歯は少なかった。このため2年の研究期間で集積されたのは、計24検体のデータにとどまった。表C.2.1に歯科アマルガム充填物の採取、ヒアリング、データ収集結果および水銀濃度測定結果を示した。表より、対象者の年齢は17～87歳であり、性別は男性16人、女性8人であった。歯種は奥歯が中心であり、咬合面のアマルガムを中心に採取された結果となった。充填時期は患者のヒアリングによるため、2名が不明であったが、約半年～45年前に充填されたものであった。重量は10～340mg(算術平均127mg)であった。

表 C.2.1 歯科アマルガム充填物の採取、ヒアリング、および水銀測定結果
(n は水銀の測定回数を示す)

サンプル番号	年齢	性別	歯種	充填時期	重量(mg)	箇所	n	平均水銀量 (w/w%)	アマルガム中の 水銀量 (mg)
1	58	男	右下7	約 20 年前	56	咬合面	3	42.5	23.8
2	57	男	右下8	不明	231	咬合面	2	47.8	110.4
3	50	男	右下7	不明	156	咬合面	4	N.D.	-
4	39	女	左上8	約 10 年前	173	咬合面	2	46.7	80.8
5	46	女	右下8	約 20 年前	64	咬合面	3	44.9	28.7
6	61	男	左上8	約 30 年前	88	咬合面	2	46.7	41.1
7	61	男	右上8	約 30 年前	91	咬合面	3	44.8	40.8
8	37	男	左下5	約 20 年前	57	近心隣接面	2	53.0	30.2
9	37	男	左下6	約 20 年前	126	咬合面	2	45.2	57.0
10	49	女	左下8	約 7 年前	60	咬合面	2	37.3	22.4
11	49	女	左上8	約 7 年前	100	頬側面	2	47.1	47.1
12	66	男	左下6	約 15 年前	150	咬合面	2	43.6	65.4
13	66	男	右下7	約 15 年前	110	咬合面	2	52.9	58.2
14	64	男	左上6	約 45 年前	340	咬合口蓋面	2	39.7	135.0
15	64	男	左上5	約 45 年前	30	咬合面	2	38.0	11.4
16	32	男	右下8	約 15 年前	200	咬合面	2	40.4	80.8
17	87	男	左上7	約 40 年前	40	咬合面	1	35.5	14.2
18	48	女	左下8	約 10 年前	10	咬合面	1	1.5	0.2
19	17	男	左下6	約 5 年前	180	咬合面	2	39.9	71.8
20	34	女	左下8	約 10 年前	60	咬合面	2	47.1	28.3
21	27	女	左下8	約 1 年前	210	咬合面	2	41.3	86.6
22	44	女	右上8	約 25 年前	130	咬合面	2	39.8	51.7
23	66	男	右上8	約 15 年前	110	咬合面	2	39.4	43.3
24	35	男	左下7	約 15 年前	280	咬合面	2	40.4	113.0

(N.D.:Not Detected)

水銀濃度(重量%)の測定結果はN.D～53.0%となった。3番、および18番のサンプルについては極端に小さな値であり、サンプリング時からほとんど水銀が含まれていなかった例外的なサンプルであると考えられる。このサンプルを除くと算術平均の水銀濃度は43.4%となる。銀スズアマルガム作成直後の水銀濃度は平均45.9%であったが、2.7%程度の濃度の減少があった。また、測定値とサンプル重量から求められる、アマルガム充填歯1本あたりに含まれる水銀量は0～135mg/本となり、3番、および18番のサンプルを除いた算術平均は56.5mg/本となった。