原 著

歯科診療による水銀の環境汚染について

山中すみへ* 田中界治* 田中久雄*
西村正雄*

概要：歯科診療においてアマルガムは重要な充填材料であるが、アマルガム使用による水銀の環境汚染が新たな問題となってきた。とくに最近、河川や魚介類の水銀汚染が社会問題になり、排水基準も5 ppb 以下に規制されるようになった。そこで、歯科診療における各ステップの排水や排水口のスラッジ、周辺の土壌などの水銀濃度を分析して、歯科診療による水銀の排出、環境への汚染の実態を調べた。パキューム管で吸引された汚物水、うがい水、ユニット直下の排水、そして歯科診療所の最終排水と大量の流水に希釈されるに従って排水中水銀濃度が減少しているが、排水を通じての水銀の放出は決して少なくはないことが明らかとなった。とくに最終排水中水銀濃度は平均値で11.3ppb であり、ほとんどの歯科診療所は現在の排水基準値の5 ppb を上まわっていた。また歯科診療所周辺の土壌中にも比較的高い水銀濃度を認め、さらに排水口のスラッジでは10600ppm と非常に高く排水中の水銀を濃縮していることを示した。

以上のことから歯科診療から排出された無機水銀は、メチル水銀に変換する危険性が余りないとはいえ、排水を通じて環境への水銀汚染は、土壌やスラッジへの蓄積によりかなり高濃度となっていることが明らかとなったので、対策の必要性を改めて確認した。

結 言

アマルガムは歯科において最も多く使用される充填材料であるが、従来からしばしばアマルガム使用による水銀の毒性が問題となった。しかし現在では、水銀による環境汚染の方がその対策として重要な問題であろう。

歯科診療時のアマルガム使用に伴って発生する水銀汚染を、大きく次のように分類することができる。

① アマルガム操作により、歯科医療従事者への水銀吸収の可能性のある診療室の汚染

② アマルガム充填および研磨による患者自身への水銀吸収が考えられる口腔内の汚染

③ 余剰アマルガムの廃棄による診療所附近の土壌などの汚染、また患者のアマルガム充填に関連して研磨やうがいなどによる水銀の排水、下水を通じての環境汚染。

これまで上記の①②については多くの報告があり、とくに①については、すぐに Stock ら¹⁾が1926年に歯科

用アマルガムによる水銀吸収を報告して以来、Frykholm²⁾の歯科用アマルガムの水銀毒性と職業病についての総説や、西村らの研究報告^{3,4)}およびその他⁵⁻¹²⁾多くの研究がなされている。

また②については、Sounder¹³⁾や中条ら^{14,15)}の発表があり、歯に充填したアマルガムから患者体内に入る水銀は微量であり、問題にならないことが明らかにされている。

ところが③についての研究はほとんどなされておらず、田中ら¹⁶⁾は歯科医院からの排水中水銀濃度を報告し警告しているのみである。

とくに現在では、排水中の水銀による河川および魚介類の汚染が大きな社会問題となり、排水中水銀濃度が5 ppb 以下に規制されることになった。しかし、この対象には水銀を広範囲に使用する歯科診療所や病院などの医療機関が含まれていないが、いずれは厳しい規制の対象に加わるものと思われる。

* 東京歯科大学衛生学教室 (主任：西村正雄教授)

* *Department of hygiene, Tokyo Dental College (Director: Prof Masao NISHIMURA)*

昭和51年11月19日受付

そこで歯科診療における各ステップの排水や排水口のスラッジ、歯科診療所周辺の土壌などの水銀濃度を分析して、歯科診療による排水からの水銀の放出、環境への汚染の実態を調べ、さらに排水の水銀汚染対策の可能性についても検討した。

また、歯科診療から排出された排水および土壌やスラッジ中の無機の金属水銀も、Woodら¹⁷⁾の報告によると自然界において微生物の作用でメチル水銀に変換しうるので、その可能性についても検討した。

実験方法

1) 排水中水銀濃度の測定

歯科診療における各ステップの排水、すなわち歯科診療の際バキューム管により吸引された汚物（小さな切削片やアマルガム削片、唾液なども含む）、うがい水、ユニット直下の排水、歯科医院からの総排水（生活排水を含む）などの各種排水を採取して試料とした。

排水中水銀の除去装置としては、まずバキューム管からのアマルガム削片除去のためのフィルターとしてナイロン製網袋を図1に示すように考案し、本学、小児歯科学教室の協力のもとに設置した。また排水中の水銀を毛髪に吸着させて除去するフェルトをフィルターとした濾過装置も、上田らの報告¹⁸⁾に従って図2のように設置した。

採取した排水中水銀の測定は、試料を硫酸酸性にしたのち、塩化第一スズで還元し水銀蒸気とする還元気化原子吸光法¹⁹⁾により行なった。使用した無炎原子吸光装置は HITACHI 207 型 Atomic Absorption Spectrophotometer である。

2) 土壌、スラッジ中の総水銀およびメチル水銀濃度の測定。

一般家庭および歯科診療所の庭の土壌や排水管口のスラッジなどを集めて、図3のフローシートに示すような方法で総水銀濃度を分析した。すなわち水分含量の多いスラッジについては前もって吸引濾過により水分を取り除いたのち、土壌と同じく30～40℃で5日間乾燥した。その乾燥試料0.5～2gを用いて硫酸・過マンガン酸カリウムを加えて室温放置する室温簡易灰化法の、のち還元気化原子吸光法にて分析した。

また土壌、スラッジ中のメチル水銀の定量については、喜田村らのガスクロマトグラフィ法²¹⁾を山中ら²²⁾が図4に示す如く改良して行なった。すなわち、乾燥試料2gを塩酸性下でベンゼン抽出したのち、システイン溶液に転溶し、さらにベンゼンに逆抽出してそのベンゼ

Fig. 1 Contrivance of the net bag for removal of amalgam scraping

Fig. 2 Contrivance of the felt filter for mercury elimination

Fig. 3 Analytical method of total mercury in sludge and soil

Fig. 4 Analytical method of methylmercury in sludge and soil

ン層をマイクロシリンジにより ECD 付ガスクロマトグラフに注入した。ガスクロマトグラフの条件は以下の通りである。

カラム：5% DEGS (Diethylene Glycol Succinate)
on chromosorb W HMDS (60~80mesh)
ガラスカラム, 1.5m×φ4 mm

ガス：窒素ガス 30ml/min

カラム温度：165°C~175°C

注入口温度：200°C

検出器温度：195°C

用いた器機は島津製 GC-4 AE である。

実験成績および考察

1) 各種排水中水銀濃度

まずアマルガム充填時に、バキューム管により吸引された汚物水中の水銀濃度の結果を表1に示す。切削片やアマルガム片を含む場合には93ppmと非常に高濃度であったが、図1に示したようなナイロン製網袋をバキューム管の末端に取り付けて、アマルガム削片を取り除いた場合には平均6.8ppmと減少した。

このようにアマルガム削片除去用のフィルターを取り付けるだけでも、排出する水銀量をかなり減少させる効果があることがわかった。

またアマルガム充填時のうがい水中の水銀濃度を表2に示した。その成績では0.009~2.0ppm(平均0.20ppm)と比較的高濃度であり、当然のことながらうがいをするにより体内に入る水銀量を減少させることができる一方で、排水を通じての水銀汚染の一因ともなっている

Table 1. Mercurdry contents in vacuumized muck from the oral cavity at amalgam filling

1. 93 ppm—with large scraping
2. 5.4ppm } —without large scraping by using
3. 8.2ppm } the contrivance of the net bag

Table 2. Mercury levels in gargled water after amalgam filling (unit; ppm)

1) 0.16	7) 0.009
2) 2.0	8) 0.02
3) 9.04	9) 0.022
4) 0.013	10) 0.032
5) 0.017	11) 0.034
66 0.016	12) 0.054
Mean±S.D.	0.20±0.54

Table 3. Mercury levels in waste water just under the dental unit

- 1) 0.08ppm } before amalgam filling
- 2) 0.02
- 3) 1.3* } after amalgam filling
- 4) 0.57
- 5) 0.55

* ; with the muck clinged to the wall of drain-pipe

ことが確認された。

次にユニット直下の排水中水銀濃度の成績を表3に示した。この排水はかなりの流水に希釈されているが、アマルガム充填前で平均0.05ppm、また充填後で0.81ppmとアマルガム充填操作によりかなり高濃度になった。とくに排水管壁の付着物を清掃により故意に含めて採水した場合には、1.3ppmと高くなり、排水管壁に水銀が付着していることを示していた。

さらに生活排水により大量に希釈された歯科診療所の最終総排水中の水銀濃度を調べた結果を表4に示す。ほとんどの歯科医院の排水は、隣接する生活家屋の排水と合流して排出されるようになっているので、かなりの水量に希釈されているにもかかわらず、平均値でも11.3ppbと排水基準の上限5ppbを越えていた。また今回の調査では、90%の歯科診療所の排水は基準以上であり、最高濃度の歯科排水では73ppbを示し、基準の15倍近い水銀量を排出していることがわかった。

したがって、今後医療機関が排水規制の対象に加わる頃までには、何らかの対策を考える必要がある。そこで、前述の図2に示したようなフェルト濾過による水銀

Table 4. Mercury levels in last waste water from dental offices (unit; ppb)

1)	8.5	2)	9.5	3)	9.0	4)	8.2
5)	8.8	6)	11.0	7)	6.8	8)	7.3
9)	7.0	10)	7.1	11)	8.8	12)	11.0
13)	73.0	14)	5.0	15)	5.0	16)	4.0
17)	3.0	18)	6.0	19)	6.0	20)	12.0
21)	20.0	Mean±S.D.		11.3±14.2			
Effluent Standard ; 5ppb							

Table 5. Effect on mercury elimination of using the contrivance of the felt filter

before elimination	after elimination
5ppb	0.1ppb
5	0.3
4	0.2
3	0.1
6	0.2
6	0.2
12	0.5

Table 6. Mercury levels in each waste water from dental practice (mean value)

Subjects	ppm
Vacuumized muck from the oral cavity at amalgam filling	93
with large scraping	
without large scraping	6.8
Gargled water after amalgam filling	0.20
Waste water just under the dental unit	0.05
before amalgam filling	
after amalgam filling	0.81
Left waste water from dental office	0.011

Table 7. Mercury levels in sludge and soil (ppm on dry basis)

Subjects	Total-Hg	Methyl-Hg
control house	0.88	N.D.
Soil in Garden	2.1	N.D.
next house to dental office	3.8	N.D.
dental office	7.0	N.D.
	18	N.D.
Soaked soil in waste water from dental office	4100	0.28
	7400	N.D.
Sludge in drain-pipe	1.8	N.D.
control house		N.D.
dental office	10200	N.D.
	11000	N.D.

除去装置を歯科診療所からの排水へ応用することを試みた。この装置は毛髪が水銀の吸着力の強いことに着目し、その作用を利用したもので、3枚1組にした羊毛のフェルトで3段階の吸着層を設け、このフェルトのフィルターに水銀を吸着させるよう考案し、これを歯科排水に応用した成績を表5に示した。処理前には3~12ppbであった排水中水銀濃度も、処理後ではすべて0.5ppb以下に減少していることから、水銀除去の効果が充分期待できる。しかし未だこの装置は、排水の流量とフェルトの通水量との関係やフェルトの使用期間、使用後の水銀吸着フェルトの再活性化などの実際面での問題が残されているので、今後改良して実用化の方向に検討する必

要があろう。

以上の歯科診療における各種排水中水銀濃度をまとめた成績を表6に示す。バキューム管により吸引された汚物水、うがい水、ユニット直下の排水、そして歯科診療所の最終排水へと多量の水に希釈されるに従って排水中水銀濃度が減少しているが、排水を通じてかなりの水銀を歯科診療所から放出しているのは明らかである。したがって我々の考案したバキューム管の末端に網袋を付けアマルガム削片を取り除いたり、またフェルト吸着層を設けて水銀を除去するなどの排水処理対策の可能性を今後実用化していくべきである。

2) 土壌、スラッジ中の水銀、メチル水銀濃度

歯科診療所から排水を通じて放出される水銀は決して少なくないことが明らかとなったが、その排出された水銀を蓄積し、また環境への汚染の指標ともなる排水口のスラッジや土壌中の水銀濃度を分析した成績を表7に示した。まず庭の土壌中水銀濃度であるが、一般家庭に比べて歯科診療所の隣で約5m離れた家の庭でも少し高く、さらに歯科診療所の庭ではかなり高くなっている。これらの試料は、排水口から離れた地点での採取なので、排水を通じての汚染というよりも、ゴミその他大気を通じた長年の蓄積による汚染も考えられる。藤村²⁹⁾が、1964年に一般の土壌や砂の水銀値を0.036~0.36ppmと報告しているが、それに比べて水銀汚染の考えられない一般の庭の土壌でも少し高い傾向がみられるが、その原因については不明である。

また排水施設がなく排水を土壌に浸み込ませる方式で排出していた歯科医院の土壌では、外見上一般の土壌と変わりが無いが、排水中の水銀を吸着濃縮して、平均5800ppmと非常に高濃度であった。

排水口のスラッジでは、一般家庭の場合には腐敗臭のみであるのに、歯科診療所の場合は薬品臭が強く、また診療に伴う切削片などもかなり含まれていた。水銀濃度も一般家庭に比べて歯科診療所の場合は約1万倍高く、平均10600ppmで、アマルガム片などが蓄積されていることを示した。

青木²⁴⁾が水銀汚染産業として問題となったアセトアルデヒド工場や塩化ビニール工場の排水口のスラッジ中の水銀濃度を3~503ppmと報告している。この成績と比較しても、歯科診療所の排水口スラッジは、無機水銀の蓄積汚染でははるかにこれらの化学工場を上まわっているといえる。

以上のように歯科診療に使用しているアマルガムによって、排水や土壌、スラッジへの無機水銀の汚染は明らかである。そこでこれらの無機水銀が、さらに神経毒性の強いメチル水銀に変換する危険性が問題となる。

無機水銀のメチル化については、1968年にWoodら¹⁷⁾がメタン菌のExtractに無機水銀を添加して嫌氣的に培養するとメチル水銀を生成することを報告して以来、Yamadaら²⁵⁾のClostridiumやLandner²⁶⁾や喜田村ら²⁷⁾のNeurosporaなど微生物によるメチル水銀の生成²⁸⁾やその他メチルコパラミン(ビタミンB₁₂誘導体)による化学的メチル化²⁹⁾、紫外線などによる光化学的無機水銀のメチル化^{30,31)}などの多くの報告がみられる。

したがって歯科排水を通じて放出され、土壌やスラッジ中に蓄積された無機水銀もメチル化されることが考え

られたのでメチル水銀を定量した。土壌やスラッジ中のメチル水銀の測定成績は、表7に示す通り、1検体からわずかに検出された他はいずれも不検出であった。この1検体中のメチル水銀も、薬品その他からメチル水銀として放出されたものかその由来は不明であって、土壌やスラッジ中にかなり高濃度の無機水銀を蓄積していても、自然の状態ではそれほどメチル化されることがなく、歯科診療から放出された無機水銀からメチル水銀が生成される危険性も、上記の成績から考えて余り問題ないといえる。

以上のことから、歯科診療から排出された水銀はメチル化の危険性が余りないとはいえ、排水を通じて環境への汚染は、土壌やスラッジへの蓄積によりかなり高濃度となっていることが明らかとなったので、対策の必要性を改めて確認した。

結 論

歯科診療における各ステップの排水や排水口のスラッジ、周辺の土壌などの水銀濃度を分析して、歯科診療による排水からの水銀の放出、環境への汚染の実態を調べ、さらに水銀汚染対策の可能性についても検討し、以下の結論を得た。

- 1) アマルガム充填時にバキューム管により吸引された汚物水中の水銀濃度は、アマルガム削片を含む場合には非常に高いが、ナイロン製網袋を取り付けてアマルガム削片を除去すると、排出する水銀を減少させることができ、その効果を明らかに認めた。
- 2) バキュームされた汚物水、うがい水、ユニット直下の排水、そして歯科診療所の最終排水へと大量の流水に希釈されるに従って、排水中水銀濃度は減少している。しかし排水を通じての水銀の放出は決して少なくはない。
- 3) 歯科診療所の最終排水中水銀濃度は、平均値で、11.3ppbで、ほとんどの歯科診療所は、現在の排水基準値の5ppbを上まわっていた。
- 4) 排水口から離れた歯科診療所の附近の土壌中にも比較的高い水銀濃度を認めた。
- 5) 歯科診療所の排水口のスラッジの水銀濃度は非常に高く、10600ppmを示し、排水中の水銀を濃縮していることを示した。
- 6) 歯科排水から蓄積された高濃度の無機水銀も、土壌やスラッジ中でメチル水銀に変換する危険性は少ない。

以上のことから歯科診療により環境に排出される無機

水銀は少なくはない、それらは土壌やスラッジ中に濃縮、蓄積されていることが明らかとなった。したがって歯科診療所の排水中の水銀処理対策を具体的に実用化していく必要があろう。

文 献

- 1) Stock, A.: Die Gefährlichkeit des Quecksilberdampfes und der Amalgame. Med. Klinik, **22**, 1250-1252, 1926.
- 2) Frykholm, K. O.: Mercury from dental amalgam its toxic and allergic effects and some comments on occupational hygiene, Acta Odontol. Scandinav., **15**, Suppl. 22, 9-108, 1957.
- 3) 西村正雄, 高木茂, 近藤武, 清水堅三, 木下正道: 水銀中毒に関する研究, 歯科医業従事者の水銀吸収について, 日衛誌, **16**, 135-143, 1966.
- 4) 西村正雄: 歯科医業と水銀, 歯界展望, **28**, 347-356, 1966.
- 5) Grossman, L. I. and Dannenberg, J. R.: Amount of mercury vapor in the air of dental offices and laboratories, J. Dent. Res., **435**, 1949.
- 6) Nixon, G. S. and Smith, H.: Mercury hazards in dental surgeries, J. Dent. Res., **43**, 968 (Suppl.), 1964.
- 7) Joselow, M. M., Goldwater, L. J., Antonio, A. and Herdon, J.: Absorption and excretion of mercury in man, Occupational exposure among dentists, Arce. Environ. Health, **17**, 39-43, 1968.
- 8) Gronka, P. A., Bobboskie, R. L., Tomchick, G. J., Bach, F. and Rakow, A. B.: Mercury vapor exposures in dental offices, J. Amer. Dent. Assoc., **81**, 923-925, 1970.
- 9) Rupp, N. W. and Paffenbarger, G. C.: Significance to health of mercury used in dental practice, J. Amer. Dent. Assoc., **82**, 1401-1407, 1971.
- 10) Gutenmann, W. H., Silvin, J. J. and Lisk, D. J.: Elevated concentration of mercury in dentists hair, Bull. Environ. Contami. Toxicol., **9**, 318-320, 1973.
- 11) Vernon, W. R.: Mercury contamination in the dental office, Oral Health, **65**, No. 1., 24-26, 1975.
- 12) Schneider, M. S.: An environmental study of mercury contamination in dental offices, Oral Health, **65**, No. 5, 32-37, 1975.
- 13) Sounder, W. and Sweeney, W. T.: Is mercury poisonous in dental amalgam restorations?, Dental Cosmos., **73**, 1145-1152, 1931.
- 14) 中条弘: う蝕予防におけるアマルガム充填に関する研究, アマルガム充填後の唾液および尿中水銀の変化について, 日本歯科医師会雑誌, **13**, 79-82, 1960.
- 15) Hoover, A. W. and Goldwater, L. J.: Absorption and excretion of mercury in man, Dental amalgams as a source of urinary mercury, Arch. Environ. Health, **12**, 506-508, 1966.
- 16) 田中久雄, 西村正雄: 歯科における水銀汚染, 歯科診療所総排水中の水銀濃度, 日衛誌, **23**, No. 3 附録, 72-73, 1973.
- 17) Wood, J. M., Kenedey, F. S. and Rosen, C. G.: Synthesis of methylmercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium, Nature, **220**, 173, 1968.
- 18) 青木弘, 西村正雄, 上田喜一: 稀薄溶液からの水銀吸着, 除去法, 日衛誌, **24**, , 1969.
- 19) Jacobs, M. S., Yamaguchi, S., Goldwater, L. J. and Gilbert, H.: Determination of mercury in blood, Amer. Industr. Hyg. Ass. J., **21**, 475-480, 1960.
- 20) 山口誠也: 水銀中毒に関する研究, 生物材料中の微量水銀の測定法, 紫外吸収法の改良法について, 産業医学, **5**, 495-501, 1963.
- 21) 喜田村正次, 塚本利之, 早川清, 住野公昭, 柴田孝子: ガスクロマトグラフによる有機水銀化合物の分離, 定量, 医学と生物学, **72**, 274-281, 1966.
- 22) 山中すみへ, 上田喜一: 魚類における水銀の動向について, 河川の水銀汚染と魚類中水銀濃度, 日衛誌, **28**, 574-581, 1974.
- 23) 藤村豊: 水銀の毒性に関する研究, 環境および食品の水銀汚染, 日衛誌, **18**, 402-410, 1964.
- 24) 青木弘: 水銀による環境汚染に関する研究, 化学工場内外の排水中水銀量と河川への汚染について, 日衛誌, **24**, 536-545, 1970.
- 25) Yamada, M. and Tonomura, K.: Formation of methylmercury compounds from inorganic mercury by clostridium cochlearium, J. Ferment. Technol., **50**, 1590166, 1972.
- 26) Landner, L.: Biochemical model for the biological methylation of mercury suggested from methylation studies in vivo Neurospora crassa, Nature, **230**, 452-454, 1971.
- 27) 喜田村正次, 住野公昭, 平良昌彦: 微生物による有機水銀化合物の合成および分解, 日衛誌, **24**, 16, 1969.
- 28) Jensen, S. and Jenelöv, A.: Biological methylation of mercury in aquatic organism, Nature, **223**, 753-754, 1969.
- 29) Imura, N., Sukegawa, E., Pan, S. K., Nagao, K., Kim, J. Y., Kwan, T. and Ukita, T.: Chemical methylation of inorganic mercury with methylcobalamine, a vitamin B₁₂ analog, Science, **172**, 1248-1249, 1971.
- 30) 赤木洋勝, 藤田昌彦, 坂上米次: 無機水銀化合

物の光化学的アルキル化に関する研究, 紫外線照射による水中の無機水銀化合物のアルキル化衛生化学, **18**, 309-315, 1972.

31) 赤木洋勝, 坂上米次: 無機水銀化合物の光化学

的アルキル化に関する研究, 日光およびブラックライト照射による水中の無機水銀化合物のアルキル化, 衛生化学, **18**, 402-410, 1972.

Abstract: Mercury Pollution in Dental Practice. Sumie YAMANAKA*, Kaiji TANAKA*, Hisao TANAKA* and Masao NISHIMURA*. A recent problem is mercury pollution of river and fish, and the allowable level of mercury in waste water has been fixed at below 5 ppb. Environmental mercury contamination through dental procedures, especially through waste water from dental offices, was studied and the following results were obtained.

1) High levels of mercury were contained in saliva vacuumed from the oral cavity during amalgam filling, but mercury levels were decreased by using a net bag for removal of amalgam scrapings.

2) Mercury was detected in all waste water from dental practice, such as saliva vacuumed from the oral cavity, water gargled after amalgam filling, waste water from the dental unit, and the final waste water from dental offices. As the amount of flowing waste water increases, mercury levels in waste water decrease. But the amount of mercury discharged from dental practice through waste water was not small.

3) Mercury levels in final waste water from dental offices were at an average of 11.3 ppb. The final waste water of almost all dental offices exceeded the allowable level (5 ppb).

4) Mercury levels in soil around dental offices, and even in soil of houses next to dental offices, was higher than control houses. Then it was shown mercury contamination in dental practice was caused not only through waste water but also through the atmosphere.

5) Very high levels of mercury was contained in soil soaked in waste water from dental offices and in sludge from drain-pipes of dental offices. It was shown that soil and sludge absorb and concentrate mercury in waste water.

6) There is almost no risk that mercury metal discharged from dental offices will be converted to more poisonous methylmercury by the action of microorganisms in soil and sludge.

A large amount mercury metal is discharged from dental offices, and it is absorbed, accumulated, and concentrated to very high levels in soil and sludge. Therefore we should strive to find a practical method of extracting mercury from dental waste water.