特集「物質ストック管理に向けたMFA/LCA」

解説

物質ストック勘定による金属の環境中への排出量推定とリスク評価

恒見 清孝

Estimation of Emission into the Environment and Risk Assessment of Metals
by Material Stock Accounting

Kiyotaka TSUNEMI

Synopsis: The objective of this study is to quantify material flow and emission of nickel and antimony as an example of material stock accounting of chemicals. Also, human health risk assessment of antimony from the air is conducted based on the result of material stock accounting. As a result, it was revealed that the emission of nickel from production and processing stages was the main source, and the emission of antimony from stock and incineration was the main source. Furthermore, it is low possible of human health risk of antimony in Japan. The current study showed the usefulness of material stock accounting applied to risk assessment.

Keywords: Material Stock Accounting; Material Flow Analysis; Metal; Emission Estimation; Risk Assessment

1. はじめに

1.1 リスク評価の手順

化学物質のリスク評価は、暴露解析、有害性評価とリスク判定の手順から成る。具体的には、暴露解析で、まず化学物質およびそれを含有する製品の生産、加工、消費、廃棄処理、リサイクルの各ライフサイクル段階からの物質の環境中への排出量を定量化し、次に大気、河川水などの環境中濃度を推定し、そしてそれぞれの暴露経路でのヒト摂取量や生物の暴露量を推定する手順となる。さらに、有害性に関わるデータから無毒性量等を推定して、暴露量と無毒性量との比較によってリスク判定を行う。

上記の手順の中で、暴露解析の最初の段階である化学物質の排出量を定量化するためには、化学物質のマテリアルフロー解析 (MFA) を実施することが重要である。その解析によって、製造・加工量、市中ストック量、廃棄量等を得ることができ、それらに排出係数を乗算することで排出量を求めることができる。そのため、物質ストック勘定をリスク評価でも行う必要がある。

1.2 リスク評価から見た物質ストック勘定の意義

物質ストックを把握する意義と目的は、第一に、将来における廃棄物の適正処理や資源の再活用に役立てることであり、第二に、ストック量を把握し、ストック量とフロー量の整合性を検討することで、我々の経済社会における物

質代謝をより正確に理解することである¹⁾。

本研究は、後者に重点をおくもので、日本国内における物質代謝を理解することで、環境中に排出されていると考えられる物質について、その環境影響を検討することができる。したがって、物質ストック勘定はリスク評価、暴露解析の基礎情報となる。そこで、本研究では、数種類の金属に関わるMFAの方法と結果を提示し、さらにそれにもとづくリスク評価までの手順と結果を説明する。

2. マテリアルフロー解析

本節では、ニッケルとアンチモンを対象金属として、MFAの方法とその結果について説明する。いずれも、金属または化合物がPRTR指定化学物質に含まれ、発がん性などの有害性を有する金属である。

2.1 MFAの方法

1970年頃から2015年までを調査対象期間として、2005年頃までに得られる直近 (データソースによって異なる) の統計データを現在年度とし、それ以降については予測を行った。

製品は金属ごとに以下のように区分した。ニッケルについては、ニッケル系ステンレス鋼、その他特殊鋼、リードフレーム用42アロイ、シャドウマスク用36インパー、磁性材料、非鉄合金、ニカド蓄電池、一般用ニッケル水素蓄

電池、自動車用ニッケル水素蓄電池、めっき、触媒、貨幣およびその他の品目の13品目に区分した。アンチモンについては、アンチモン地金の用途として特殊鋼、蓄電池とその他地金用途の3区分、三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物用途として難燃助剤、ガラス、自動車ブレーキパッドおよびその他三酸化アンチモン用途の4区分の合計7品目に区分した。また、生産量の大きいステンレス、難燃助剤については、用途による寿命の相違を考慮して、さらに細分類した。

国内供給量の算定方法について、資源統計年報²⁾、化学工業統計年報³⁾、機械統計年報⁴⁾、工業レアメタル⁵⁾等の生産量や需要量データをベースに、日本貿易月表⁶⁾データで輸出入量を考慮した。統計データのない部分は鉄鋼統計⁷⁾や製品販売台数など業界保有のデータを援用し、データ欠落年については3次元スプライン補間法によってデータを補間した。

2006年以降の将来的な製造量については、用途ごとに需要推移を見ながら適切なモデルを選定して推定、もしくは将来の需要予測を行っている各種文献をもとに設定した。

廃棄量、市中ストック量の推定方法について、累積使用年数分布には、耐久消費財の寿命を分析する際に良く用いられるワイブル分布を使用した。田崎ら⁸⁾によれば、耐久消費財の分析においてワイブル分布は2つのパラメータを持つ式(1)で表すことができる。ここで、 $W_i(y)$ は平均使用年数 y_i の製品の経過年数 y 年における累積廃棄率、 Γ はガンマ関数、 b は使用年数分布の幅の狭さを示すパラメータである。

$$W_i(y) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{y}{y_i}\right)^b \times \left\{\Gamma\left(1 + \frac{1}{b}\right)\right\}^b\right] \quad (1)$$

各製品区分の平均使用年数については、多種多様な製品が各区分に属するために、単一または複数のカテゴリに使用年数を簡易的に0年、2～3年、5年、10年、10～20年、20年以上の6分類に分布させた^{9, 10)}。田崎ら⁸⁾によれば、 b は 3.5 ± 0.5 の範囲で、品目による大きな差はないため、 b は3.5と設定する。

廃棄物処理量の推定方法については、各製品の処理方法について、既存データ^{15, 16)}から一廃・産廃比率、廃棄物処理比率を設定した。

2.2 MFAの結果

各金属の国内供給量、市中ストック量、廃棄量（焼却、埋め立て、リサイクル）について解析結果を図1と図2に示す。ニッケルについては、製品ストック量は2010年頃に2,500千トンのレベルでピークを迎えると予想される。その9割以上はステンレス用途である。そして、廃棄量は将来に向けて増加傾向であり、2015年には200千トン/年を超過し、国内供給量を上回ることが想定される。また、

図1 国内需要量と廃棄量の推移(上：ニッケル、下：アンチモン)

図2 製品の市中ストック量の推移(上：ニッケル、下：アンチモン)

2002年度の廃棄物処理方法別の処理量比率は、物質回収率が約91%、埋立率が約7%で、焼却にまわるのが2%程度と推定されたが、2015年度には家電リサイクル法実施の効果で物質回収率が97%にまで向上すると推定された。

アンチモンについては、製品のストック量は2003年頃にピークを迎え、95,000 tのレベルと推定される。その9割以上はプラスチックの難燃剤用途である。そして、廃棄量は2007年頃に11,500 t/年程度でピークを迎え、2015年には10,500 t/年程度で、国内供給量と同等レベルと推定された。2000年度の廃棄物処理方法別の処理量比率は、物質回収率が約9%、埋立率が約68%で、焼却にまわるのが23%程度と推定されたが、家電リサイクル法施行後の2003年度には、物質回収率が約58%、埋立率が約34%で、焼却にまわるのが8%程度に減少すると推定された。

3. 環境中への排出量推定

本節では、2002年のニッケルおよびアンチモンの大気中への排出量を推定する。

製造加工段階については、化管法により企業はPRTR指定対象物質の中で使用している物質について、排出移動量の国への提出が義務付けられており、大気や水への排出量についてPRTR情報を利用することができる。そこで、ニッケルとアンチモンを含む製品製造段階からの大気排出として、2002年度のPRTR排出量データ（届出・届出外）を使用した。

最終製品消費段階における市中ストックからの排出については、製品からの放散、流失、漏洩、摩耗などが問題になる。金属では、例えば建材の垂鉛めっき鋼板からの垂鉛の環境中への流失が大きいと思われる。本研究の対象物質であるニッケルとアンチモンについては、ステンレスなどからのニッケルの環境中への流失はごくわずかと想定される一方、自動車のブレーキパッドの摩耗によるアンチモンの排出量が大きいと想定された。そこで、一般的な乗用車で年あたりのディスクブレーキパッドの摩耗率を10%と設定し、前節で求めたブレーキパッドに使用されるアンチモンの市中ストック量を乗算して排出量を推定した。一方で、大型車は乗用車と異なりドラムブレーキが使用されており、クロズドのシステムのため、アンチモンの排出はないと仮定した。

また、ニッケルおよびアンチモンを含む使用済製品の廃棄後のごみ焼却において、焼却の際の金属の揮散率¹¹⁾、焼却施設における排ガス処理設備の推移¹²⁻¹⁵⁾、主要集塵機の集塵効率¹⁶⁾をもとに、前節で求めた焼却量に乘算して大気中への排出量を推定した。

ただし、重金属が混入している石油・石炭の燃焼による大気中への排出量については、本研究のマテリアルフロー

解析とは関連がないので、ここでは解析対象外とした。

以上から、各ライフサイクル段階における2001年度から2004年度のニッケルとアンチモンの大気排出量推定の結果を図3に示す。その結果、ニッケルでは製造・加工時の排出量の割合が大きいことが明らかとなった。また、アンチモンではプラスチックに使用される難燃剤の廃棄物焼却時の排出量が大きく、市中ストックにおける自動車ブレーキパッドからの排出量の寄与も大きいことが明らかとなった。

4. アンチモンの暴露解析とリスク評価

前節までの物質ストック勘定の結果は、リスク評価、暴露解析の基礎情報となる。よって、日本国内のニッケルとアンチモンのマテリアルフローを定量的に把握することで、その一般環境経由のヒトや生物への影響を検討することができる。そこで、本節ではアンチモンを対象として2002年における大気中濃度の推定結果を示した上で、濃度の高い地域における大気吸入によるヒト健康影響を考慮したリスク評価を行う。

金属は多岐にわたる発生源があり、すべての発生源からの排出量を精度よく推定することが困難であること、過去に排出されて土壌等に蓄積して再飛散すること、自然起因の環境中への排出もあることから、ニッケルのよう

図3 各ライフサイクル段階における大気排出量（上：ニッケル、下：アンチモン）

な金属では大気拡散モデルを使用して大気中濃度を推定することが非常に困難である¹⁷⁾。一方、アンチモンは比較的バックグラウンドが少ないため、モデル推定がしやすい例である。

4.1 大気中アンチモン濃度の推定

製造・加工段階および廃棄物焼却段階については、産総研・曝露・リスク評価大気拡散モデルであるAIST-ADMER ver. 2.0を用いて、国内を対象としたアンチモンの広域曝露濃度分布の推定を行った。発生源別の排出量を5 kmグリッドへ配分する方法を以下に記す。

PRTR対象業種の事業所（届出事業所）については、各事業所の所在地（緯度、経度）を調査し、その事業所を含むグリッドに排出量を配分した。すそ切り以下については、全業種合計の工業統計出荷額¹⁸⁾によって各都道府県に割り振り、ADMERに県別排出量で入力して工業統計割りにて各グリッドに配分した。

廃棄物焼却に由来する排出量は一般廃棄物焼却量に比例すると考えて、一般廃棄物の都道府県別焼却量¹⁹⁾をもとに都道府県別の廃棄物由来アンチモン排出量を求めた。それをADMERに県別排出量として入力し、夜間人口にて5 km各グリッドに配分した。

自動車ブレーキパッド由来排出量については、特に沿道といった線での排出が大きいため、5 kmグリッドといった面での大気中濃度は過小評価となる可能性がある。そこで、AIST-ADMER ver. 2.0に搭載されたサブグリッドモジュールを用いて、5 kmグリッドだけでなく100 m平方グリッドでのアンチモン濃度の推定を行った。具体的には、自動車の車種別・都道府県別走行量の推計結果²⁰⁾から、全国の走行量に対する各都道府県の走行量の割合を求め、ADMERに県別排出量として入力し、軽乗用車と乗用車を対象車種とした交通量にて各グリッドに配分した。

ADMERの計算に必要なパラメータについては以下のよう

に設定した。アンチモンは元素なので分解しないため、分解係数はゼロとした。人為的発生源がほとんど無いと考えられる北海道落石岬での測定値 $1 \times 10^{-10} \text{ g/m}^3$ ²¹⁾をバックグラウンド濃度とした。香港のアンチモンの平均雨水中濃度 $0.755 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、平均乾性沈着量 $9.74 \text{ pg/m}^2/\text{s}$ 、平均大気中濃度 1.72 ng/m^3 のデータ²²⁾から、洗浄比を 4×10^5 、乾性沈着速度を $5 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ とした。気象データはAMeDASのデータを用いた。

4.2 リスク評価

大阪府が2002年度からアンチモン濃度をモニタリングしている自排局である大阪府高槻市役所、カモドールMBS、東大阪市公害監視センターの3地点の周辺における、沿道住民のリスク評価を行った。

暴露人口については、100m平方の各グリッド内の夜間人口のデータを入手した。そして、各グリッドの大気中アンチモン濃度と人口の関係を調べた。

一方、大気中アンチモンの化学形態について非常に情報が少ないが検討を行った。

von Uexkull et al.²⁵⁾は、ブレーキダスト中のアンチモンの化学形態について調べている。ブレーキパッドは作働中に高温になるため、硫化アンチモンが酸化される可能性

図4 大阪府における2002年度の大気中アンチモン濃度の実測値とADMER推定値の比較(左:5kmグリッド、右:自排局での5kmグリッドとサブグリッドの比較)

がある。実験条件では380℃で硫化アンチモンは酸化アンチモンに酸化された。酸化アンチモンは酒石酸に良く溶けるが、硫化アンチモンは溶けない。これを利用してブレイキダストの酒石酸への溶解度からどのくらい硫化アンチモンが酸化されているかを推測すると、6-7割が酸化アンチモンになっていると推察された。

檜原と上本²⁶⁾は捕集した大気中アンチモンについて、超純水を用いて30分間の超音波洗浄で溶出してくるものを水溶性成分として分析している。大気中アンチモンの水溶性成分は全体のうちで6-8割であり、水に可溶のものを三酸化アンチモンと考えると von Uexkull et al.²⁵⁾の結果と一致する。中村ら²⁷⁾が行った調査では、同様に超純水中で20分超音波処理を行い抽出されたものを水溶性成分とし、アンチモン濃度の分析を行っている。水溶性アンチモン濃度はトータル濃度に対し微小粒子で40%、粗大粒子で20%であった。また土壌中のアンチモンはほとんど水溶性成分はなかった。以上のように大気中アンチモンの何割かが三酸化アンチモンではないかということを示唆する文献はあるものの、定量的な議論ができるほどの情報がない。

そこで、有害性の一番大きい三酸化アンチモンの大気中での存在形態を極めて安全側のシナリオとして100%と仮定し、三酸化アンチモンの吸入経路の有害性データを使用して、リスク評価を実施する。

非発がん性では、Newton et al.²⁸⁾の1年間ラット慢性吸入暴露試験での雌ラットの慢性の肺炎の10%超過リスクをベンチマーク濃度分析から導くことが適切で、慢性間質性肺炎の10%の超過リスクに対応する95%信頼区間の下限(BMCL₁₀)のヒトに相当する濃度を74 $\mu\text{g Sb}_2\text{O}_3/\text{m}^3$ (= 62 $\mu\text{g Sb}/\text{m}^3$)と計算されている²⁹⁾。

不確実係数は、種間の外挿に3 (U.S. EPA³⁰⁾の用量決定補正から)、種内の変動10を設定する。また、データベースの不十分さに3、そして標準的な亜慢性試験よりも1年

間と長い、生涯暴露より短いことによる3を考慮する。ただし、データベースについては、主に生殖・発生毒性の欠落であること、また、化審法等では慢性試験の投与期間を1年としていることから、後者の2つの項目については不確実係数を設定しない考え方もある(岩田ら 2007)。そこで、不確実係数積を30~300と幅を持たせて設定する。

一方、発がん性については、米国のNational Research Council (NRC)³¹⁾が、吸入暴露による三酸化アンチモンの量的発がんリスクをWatt³²⁾の試験にもとづいて、直線外挿による肺がんのユニットリスクを $7.1 \times 10^{-4} (\mu\text{g Sb}_2\text{O}_3/\text{m}^3)^{-1}$ (= $8.5 \times 10^{-4} (\mu\text{g Sb}/\text{m}^3)^{-1}$)と求めている。しかし、その根拠とした試験が発がん性試験法ガイドラインに沿ったものではないこと、またNRC³¹⁾の期間の補正方法に不明な点があるなどの問題が指摘されているが³³⁾、まずは上記の発がんユニットリスクを採用してリスク評価を行うことにする。

以上の暴露データと有害性データにもとづいて、沿道周辺におけるヒト健康リスク評価を行った。3つの自排局付近におけるアンチモン濃度と暴露人口の関係を図5に示す。この結果から、一般環境のアンチモン濃度はすべての地点で7 ng/m^3 以下であったが、都心の沿道では10 ng/m^3 を超える地点があり、そのような濃度に曝露される人口も少なからずいることが推測されたが、それでも非発がん性については、暴露マージンが3桁あり、不確実係数積を大きく上回るため、リスクを懸念する必要はないことが明らかとなった。一方、発がん性については、発がんリスク 10^{-5} を上回る人口が数百人存在することが明らかとなったが、発がん件数としては1人/年にも満たない人数になること、暴露データに関して極めて安全側のシナリオを仮定していることから、沿道周辺におけるヒト健康リスクを懸念する必要は低いと考える。

図5 大阪府の3つの自排局付近におけるアンチモン濃度と暴露人口の関係

5. おわりに

本研究では、化学物質の物質ストック勘定の例として、日本国内におけるニッケルとアンチモンのマテリアルフローと大気中への排出量を定量化した。また、物質ストック勘定の結果にもとづいて、アンチモンのヒト健康リスク評価を実施した。その結果、ニッケルでは製造・加工時の排出量の割合が大きく、アンチモンでは廃棄物焼却や市中ストックからの排出量が多いことを明らかにした。また、日本国内においてアンチモンのヒト健康リスクを懸念する必要性は低いことを明らかにした。以上から、本研究はリスク評価における物質ストック勘定の有用性を示すことができた。

本研究では、ニッケルやアンチモンなどの金属を対象としたが、製品からの放散の多い揮発性有機化学物質 (VOC) や準揮発性有機化学物質 (SVOC) などの有機化学物質への適用も有用と考えられる。また、より有害性の低い物質への代替に伴う将来の物質ストックの変化を定量化することによって、化学物質の将来のリスク推定やリスク比較などにも有効に活用できることが期待される。

(平成22年1月12日受付)

参考文献

- 橋本征二, 田崎智宏, 中島謙一, 梅澤修, 谷川寛樹, 村上進亮, 醍醐市朗, 横山一代, 布施正暁, 山末英嗣 (2007): 平成19年度廃棄物処理等科学研究 研究報告書「物質ストック勘定体系の構築とその適用による廃棄物・資源管理戦略研究」K1930, 環境省, 203
- 経済産業省経済産業政策局調査統計部 (1972～2005): 資源統計年報, 通産統計協会
- 経済産業省経済産業政策局調査統計部 (1971～1999): 化学工業統計年報, 通商産業調査会
- 経済産業省経済産業政策局調査統計部 (1971～2003): 機械統計年報, 日本機械工業会
- アルム出版社編 (1971～2004): 工業レアメタル No.47-120, アルム出版社, 東京
- 財務省編 (1971～2004): 日本貿易月表, 日本関税協会
- 経済産業省経済産業政策局調査統計部 (1971～2004): 鉄鋼統計年報, 日本鉄鋼連盟
- T. Tasaki, M. Oguchi, T. Kameya, K. Urano (2001): Journal of the Japan Society of Waste Management Experts, 12, 49-58
- 恒見清孝, 和田英樹 (2006): 鉄と鋼, 92(10), 627-634
- 恒見清孝, 和田英樹 (2007): 日本金属学会誌, 72(2), 91-98
- 貴田晶子, 酒井伸一, 芝川重博, 松本暁洋 (2003): 環境化学, 13(1), 51-67
- 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課 (1971～2003): 日本の廃棄物処理 (昭和46年～平成14年)
- 松藤敏彦, 鄭昌煥, 筑紫康男, 田中信壽 (2004): 土木学会論文集, 755/VII-30, 85-94
- 環境省 (2004): 一般廃棄物処理実態調査結果 平成13年度の焼却施設データ, 環境省ホームページ, 入手先 <http://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/ippan/h13/>, (参照 2007-10-10)
- 環境省 (2005): 一般廃棄物焼却施設の排ガス中のダイオキシン類濃度について, 環境省ホームページ, 入手先 <<http://www.env.go.jp/recycle/dioxin/ippan/index.html>>, (参照 2007-10-10)
- 社団法人 全国都市清掃会議, 財団法人 廃棄物研究財団 (1999): ごみ処理施設整備の計画・設計要領, 社団法人 全国都市清掃会議, 東京, 759
- 恒見清孝, 中西準子 (2008): 詳細リスク評価書シリーズ 19, ニッケル, 丸善, 東京, 300
- 経済産業省経済産業政策局調査統計部 (2004): 平成14年度 工業統計 (産業編), 509
- 環境省 (2005): 廃棄物処理技術情報 平成15年度焼却施設整備状況, 環境省ホームページ, 入手先 <http://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/ippan/h15/data/seibi/facility/01.xls> (参照 2007-10-10)
- 独立行政法人 製品技術評価基盤機構 (2004), 平成14年度 PRTR 届出外排出量の推計方法の詳細 ダイオキシン類に関する補足資料2, 自動車の車種別・都道府県別走行量の推計結果, 独立行政法人 製品技術評価基盤機構ホームページ, 入手先 <<http://www.prtr.nite.go.jp/prtr/pdf/estimation14/toel4sda5b.pdf>> (参照 2007-10-10)
- 大塚英幸, 加藤拓紀, 岩田理樹, 野口泉, 松本寛, 酒井茂克, 秋山雅行 (2002): 北海道環境科学研究センター所報, 29, 33-39
- Zheng, M., Guo, Z., Fang, M., Rahn K. A., Kester D. R. (2005): Mar. Chem., 97, 124-139
- 大阪府 環境農林水産研究所 環境情報部 (2003), 浮遊粒子状物質調査結果, 大阪府ホームページ, 入手先 <http://www.epcc.pref.osaka.jp/center_etc/spm/index.html> (参照 2007-10-10)
- 永井孝志, 恒見清孝, 東海明宏 (2009): 環境科学会誌, 22(2), 61-72
- von Uexkull O., S. Skerfving, R. Doyle, M. Braungart (2005): J. Clean. Prod., 13, 19-31
- 猶原順, 上本利江 (2005): 岡山理科大学技術科学研究所年報, 23, 30-32

- 27) 中村智, 萩野喜世子, 山内茂弘, 森素子, 玉澤光久
(2003) : 大阪府環境情報センター所報, 23
- 28) Newton, P.E., Bolte, H.F., Daly, I.W., Pillsbury, B.D.,
Terrill, J.B., Drew, R.T., Ben-Dyke, R., Sheldon, A.W.,
Rubin, L.F. (1994) : Fundam Appl Toxicol, 22, 561-
576
- 29) U.S. EPA (1995), Integrated Risk Information
System (IRIS) Antimony trioxide, U.S. EPA ホーム
ページ, 入手先 <[http://www.epa.gov/iris/
subst/0676.htm](http://www.epa.gov/iris/subst/0676.htm)> (参照 2007-10-10)
- 30) U.S. EPA (1994), Methods for derivation of
inhalation reference concentrations and application
of inhalation dosimetry, U.S. EPA ホームページ, 入
手先 <[http://www.epa.gov/osa/raf/publications/
pdfs/RFCMETHODOLOGY.PDF](http://www.epa.gov/osa/raf/publications/pdfs/RFCMETHODOLOGY.PDF)> (参照 2007-10-
10)
- 31) NRC (2000) : Toxicological Risks of Selected
Flame-Retardant Chemicals, National Research
Council, National Academy Press, Washington, DC,
512
- 32) Watt, W.D. (1983) : Chronic Inhalation Toxicity of
Antimony Trioxide : Validation of the Threshold
Limit Value, Dissertation, Wayne State University,
Detroit, MI
- 33) 岩田光夫, 村井水保, 東海明宏 (2007) : 第 20 回日本
リスク研究学会研究発表会, 徳島, 20, 419-424