

要 約

第 I 章 序 論

クロム（以下、化合物の名称以外は Cr と記す）は-2 価から+6 価の範囲の酸化状態を有する自然起源の金属元素で、岩石、動物、植物、土壌および火山灰や火山性ガス中で検出される。金属 Cr と六価の Cr は、工業プロセスにより一般に生産される。なお、三価の Cr は糖、タンパクおよび脂肪を体内利用できるようなインシュリンの作用を促進する人体に必須な自然起源の元素である。

Cr は種々の異なる形態で環境中に存在する。最も一般的な形態は、ゼロ価 (Cr(0), 以下、金属 Cr と表記することがある)、三価 (Cr(III), 以下特に価数を表記する時は 3 価、化合物などを指す時は 3 価 Cr と表記する) および六価 (Cr(VI), 以下 3 価と同様に 6 価、6 価 Cr と表記) である。本文では価数を明示するように努めた。また価数別でなく、Cr 全量を指すことを特に明示したい場合は T-Cr と書くことがある。

本評価書では、このうち、6 価 Cr に着目した。6 価 Cr の各種化合物は化学工業で製造され、Cr めっき、塗料、染料、皮革なめし剤、触媒など、広範に使用される。一方で、6 価 Cr は発がん性をはじめとする有害性があることが知られている。また、生物への影響（これに対するリスクを生態リスクと表記）も懸念されている。これらについてリスクを評価した。

本評価書の特徴は、ヒト健康リスク評価において、6 価 Cr の吸入発がんリスクに着目し、その評価を行っていることである。6 価 Cr の発がん性は各評価機関で疑いのないものになっている（第 III 章参照）が、その一方で大気中における 6 価 Cr 濃度は実測されてきていない。したがって、一般環境における 6 価 Cr の吸入発がんリスクはこれまでに評価されたことがなく、また、諸外国でも同様である。本評価書では、日本における大気中 6 価 Cr 濃度の実測結果、および高濃度と予想される地点での推定結果をもとに、リスクを判断した。なお、ヒト健康リスク評価においては 6 価 Cr の経口摂取によるリスク（非発がん影響）および補足的に 3 価 Cr のリスク（吸入摂取および経口摂取、どちらも非発がん影響）についても評価している。

本評価書における生態リスク評価では、水生生物（甲殻類）、土壌生物（無脊椎動物）の毒性値と環境中濃度とを比較することによって 6 価 Cr のリスクを算定した（第 VIII 章参

照). なお, 特定の事業所からの漏洩または不法投棄などに起因する 6 価 Cr 汚染に関しては, 個別の評価・対策が必要なことから, 本評価書では評価の対象外とした.

本章では, Cr の物理化学的性状, 用途, 測定法, 基準値, 諸外国のリスク評価の概要についてまとめた. 諸外国におけるリスク評価は, 現在, 世界保健機構 (WHO) (1988), カナダ Environment Canada and Health Canada (1994), 米国 Agency for Toxic Substances and Disease Registry (以下 ATSDR と略) (2000), 欧州 European Union (以下 EU と略) (2005) の 4 機関から公表されており, ほかに有害性評価のみの文書としては米国環境保護庁 (以下 US EPA と略) において, 6 価 Cr, 3 価 Cr についてそれぞれ公表されている (US EPA 1998a, b). これらについて概要をまとめた.

第 II 章 環境中動態

本章では環境中における価数変化および産業活動の工程における価数変化をそれぞれまとめた. これらの結果をふまえて, 以降の章における暴露評価, リスク評価の中で価数変化をどのように取り扱うかを示す.

大気中の Cr の価数変化については, 環境中に排出された 6 価 Cr は 3 価 Cr に還元されやすいといえ, 還元の半減期は 16 時間~5 日と推定している例がある (Kimbrough *et al.* 1999). これに対し, 3 価 Cr (または金属 Cr) として環境中に排出された Cr が 6 価 Cr に酸化されることはまれと判断できる.

この知見をふまえて, 以降の章においては, 環境中における 6 価 Cr の 3 価 Cr への還元は考慮しないものとした. その理由は, このような価数変化を考慮することによって不確実性が大きくなることが予想されるためである. すなわち, Cr の価数変化を決定する因子については, そのごく一部しか明らかになっておらず, その変化速度などの報告例は極めて限られていることから, その値を代表値として本評価書での解析に用いることは適切でない可能性が高い. また, 本評価書での解析対象に対する具体的な価数変化速度を適切に決定することも現時点では難しく, 多くの仮定をおこななければならないことから, かえって確度が下がることが懸念される. 加えて, 環境中において 6 価 Cr が 3 価 Cr に変化しないと仮定することは, 6 価 Cr 濃度を最大に見積もることになり, リスク評価を安全サイドから行うことになっている.

産業活動の中で起こりうる 6 価 Cr の生成については, 2.3 項でまとめた知見に従い, 3 価 Cr の存在量に対してある割合で 6 価 Cr が生成すると仮定して, 6 価 Cr の生成量を見積もるものとする.

水系, 土壌については, 環境中に普遍的に存在する有機物などにより, 6 価 Cr が 3 価 Cr に還元されやすいといえる. また, 3 価 Cr が 6 価 Cr に酸化されることは一部の特殊な状況 (アルカリの環境や高濃度の 2 価マンガンの存在下) を除くと無視できると考えてよ

い。

水系については、環境中における 6 価 Cr の 3 価 Cr への還元を考慮しないものとした。理由は、モデルによる推定を行わず、実測値で評価するためである。公共用水域については 6 価 Cr 濃度のモニタリングデータが得られており（第 V 章，第 VIII 章参照），このデータを用いて暴露評価を行う方が，モデル推定により 6 価 Cr 濃度を求めるよりも不確実性が少ないと判断される。公共用水域の濃度データは，環境中においてある程度価数変化が起こった時点のものであり，これを実際に暴露する 6 価 Cr 濃度とみなすことは妥当と考えられることから，このデータを用いて暴露評価を行うのが，現実との乖離が最も少ないであろう。

一方，土壌については，土壌汚染事例などの特別な場合を除くと土壌中の 6 価 Cr 濃度が検出下限値を超過すること（もしくは，一般の土壌中の 6 価 Cr 濃度が測定されること）はまれである。一方で，第 IV 章で見るように，路面標示の磨耗などにより，土壌への 6 価 Cr 排出も恒常的に起こりうる。このような場合については土壌生物に対するリスク評価が必要と判断した。この場合，暴露濃度はモデルにより推定するものとした。モデルにおいては土壌中では 6 価 Cr が 3 価 Cr に還元されやすいことをふまえて，6 価 Cr の還元速度を既存の文献より与えるものとした（第 VIII 章）。

第 III 章 ヒト健康に関する有害性評価

本章では，Cr の有害性に関するヒトでの既報研究結果に加えて，Cr の有害性に関する既報の動物試験結果も含め，それらの概要を紹介し，さらに，ヒト健康リスクを評価する際のエンドポイントと用量－反応関係を検討した。

吸入暴露に関しては以下のとおりである。

6 価 Cr 化合物の吸入暴露による非発がん性の影響は，呼吸器官（鼻出血，鼻中隔潰瘍，鼻粘膜萎縮など），消化器官（潰瘍，炎症など）および腎臓（尿中 β_2 -ミクログロブリン増加など）で見られる。また，神経系，生殖および発生への影響については，質が低く，結果も不十分とされた研究を除くと，作業者を対象とした疫学研究や動物試験で明確な影響は見られていない。

呼吸器官，消化器官および腎臓でみられた影響はいずれも疫学研究に基づいており，それぞれの最小毒性レベル（LOAEL）は $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （呼吸器官，Lindberg & Hedenstierna (1983)）， $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （消化器官，Lucas & Kramkowski (1975)）および $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （腎臓，Lindberg & Vesterberg (1983)）である。これらの中で，最も低い LOAEL の $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を次式で示すように，作業者の暴露時間が 8 時間/日，5 日/週であることを考慮して連続暴露時の値に補正し，暴露マージン（MOE）算出時に用いる 6 価 Cr 化合物の吸入暴露に伴うヒトの LOAEL_{連続} を $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とした。

$$LOAEL_{\text{連続}} = 2\mu\text{g}/\text{m}^3 \times \frac{8\text{時間}}{24\text{時間}} \times \frac{5\text{日}}{7\text{日}} = 0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$$

また、算出された MOE から 6 価 Cr 化合物の吸入暴露に伴う非発がん性の有害影響によるリスクを判定する際に必要となる基準マージンは、ヒトに対する LOAEL を MOE 算出に用いることから、LOAEL から NOAEL の外挿と影響の感受性の個人差にそれぞれ不確実性係数を設定した。これらの係数には、安全側のデフォルト値である 10 をそれぞれ採用し、最終的にそれらの積である 100 をリスク判定時の基準マージンとした。

6 価 Cr 化合物は、吸入暴露によりヒトの呼吸器系にがんを生じる物質と分類されており、吸入に伴って罹患する肺がんによる死亡に対するユニットリスクは、 $9.8 \times 10^{-3} \sim 7.6 \times 10^{-2} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ の範囲の値が導出されている。

6 価 Cr 化合物による発がんについては、6 価 Cr が 3 価 Cr に還元される過程でフリーラジカルが生成することなどが原因と考えられているが、発生機序は十分に解明されていない。また、遺伝毒性についても、十分明確になっていない。そのため、本評価書では、6 価 Cr 化合物の吸入暴露に伴う肺がんによる死亡をヒト健康リスク評価でのエンドポイントとし、6 価 Cr 化合物をイニシエーション作用、プロモーション作用およびプログレッション作用を有する完全発がん物質とみなし、がん発生には閾値がないことを前提として、ユニットリスクでがん発症に伴う過剰の死亡リスクを推定した。

また、日本人を対象とした大規模な疫学研究は行われていないため、独自のユニットリスクの導出は検討せず、3.2.6 項に示す既存のユニットリスクの中から、Mancuso (1975) の研究に基づいて US EPA が導出したユニットリスク、 $1.2 \times 10^{-2} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ をリスク評価に用いた。 $9.8 \times 10^{-3} \sim 7.6 \times 10^{-2} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ の既存のユニットリスクから、この値を選択した理由は、US EPA がユニットリスクを相対リスクモデルに基づく粗い推定法ではなく、詳細なモデルで導出していること、さらに、Crump *et al.* が同じ Mancuso (1975) の研究に基づいて導出したユニットリスク ($9.8 \times 10^{-3} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$) および最大のコホート数である Hayes *et al.* (1979) の研究に基づいて相対リスクモデルで導出したユニットリスク ($1.1 \times 10^{-2} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$) と大きな違いがないことである。

経口暴露に関しては以下のとおりである。

6 価 Cr 化合物の経口暴露に伴ういくつかの非発がん性の有害影響がヒトと実験動物に見られている。これらの影響の中から、本評価書でヒト健康リスクを判定する際のエンドポイントを選択し、非発がん性の有害影響については、暴露マージン (MOE) 算出時に用いるヒトでの無毒性レベル ($NOAEL_{\text{human}}$) を決定する。

なお、本評価書では、6 価 Cr 化合物および 3 価 Cr 化合物の経口暴露によりヒトにがんが発生する可能性は非常に低いと考え、発がんリスク評価は行わない。

6 価 Cr 化合物による非発がん性の影響は、消化器官、肝臓および腎臓に加え、リンパ網内系、神経系、生殖および発生への影響も高用量での動物試験でみられている。5.1.1 項に示した US EPA の RfD 導出時の安全サイドに立った考え方にに基づき、MacKenzie *et al.* (1958)

の試験での *NOAEL* (2.5 mg-Cr/kg/日) を *MOE* 算出時に用いると、経口暴露に伴う Cr(VI) 化合物の非発がん性の有害影響によるヒト健康リスクを総合的に判定できる。そこで、*MOE* 算出時に用いる *NOAEL* をこの 2.5 mg-Cr/kg/日とする。

また、算出された *MOE* から 6 価 Cr 化合物の経口暴露に伴う非発がん性の有害影響によるリスクを判定する際に必要となる基準マージンは、ラットとヒトの影響に対する感受性に 10 のマージンを、影響の感受性の個人差に 10 のマージンを、そして、US EPA に準じて試験期間が生涯にわたる試験ではないことに対するマージンに 3 を想定し、これらの積である 300 が妥当と判断した。

一方、3 価 Cr 化合物による非発がん性の影響であるが、影響あり、なしとした双方の報告がある。5.1.2 項に示したように、3 価 Cr 化合物の有害性は、水への溶解性に依存する。そこで、3 価 Cr は必須元素であり、1 日あたり 50~200 μ g-Cr/日を摂取することが推奨されている (WHO 1996) ことから、200 μ g-Cr/日を標準体重 50 kg で除した 4 μ g-Cr/kg/日をリスク判定の際の基準とする。

また、3 価 Cr 化合物の経口暴露に伴う非発がん性の有害影響によるリスクを *MOE* 法により判定する際に必要となる基準マージンは、1 が妥当と判断した。

第 IV 章 6 価 Cr の発生源と排出量

本章では、6 価 Cr の主要な発生源についてまとめた。排出量は PRTR データを中心にまとめ、PRTR データでは捕捉できないと判断された発生源については追加的な解析を行って排出量を推定した。また、Cr および 3 価 Cr 化合物を取り扱う業種 (または工程) からの 6 価 Cr の排出の有無についても考察した。その結果、耐火れんが製造、セメント製造、石炭火力発電所からの排出量を推定したが、それ以外の業種については排出は無視できると判断した。図 1 に本章で取り上げた 6 価 Cr の発生源とその環境中排出量を示す。

図 1 に示したほかには、めっき工場 1 箇所あたりの排出量を推定している。排出量は 1 箇所あたり約 0.1 kg/year である (4.4.1 項)。めっき工場全国事業所数は全国鍍金工業組合連合会 (2003) に掲載されているもので 1,825 事業所であるから、総排出量は約 180 kg/year となる。

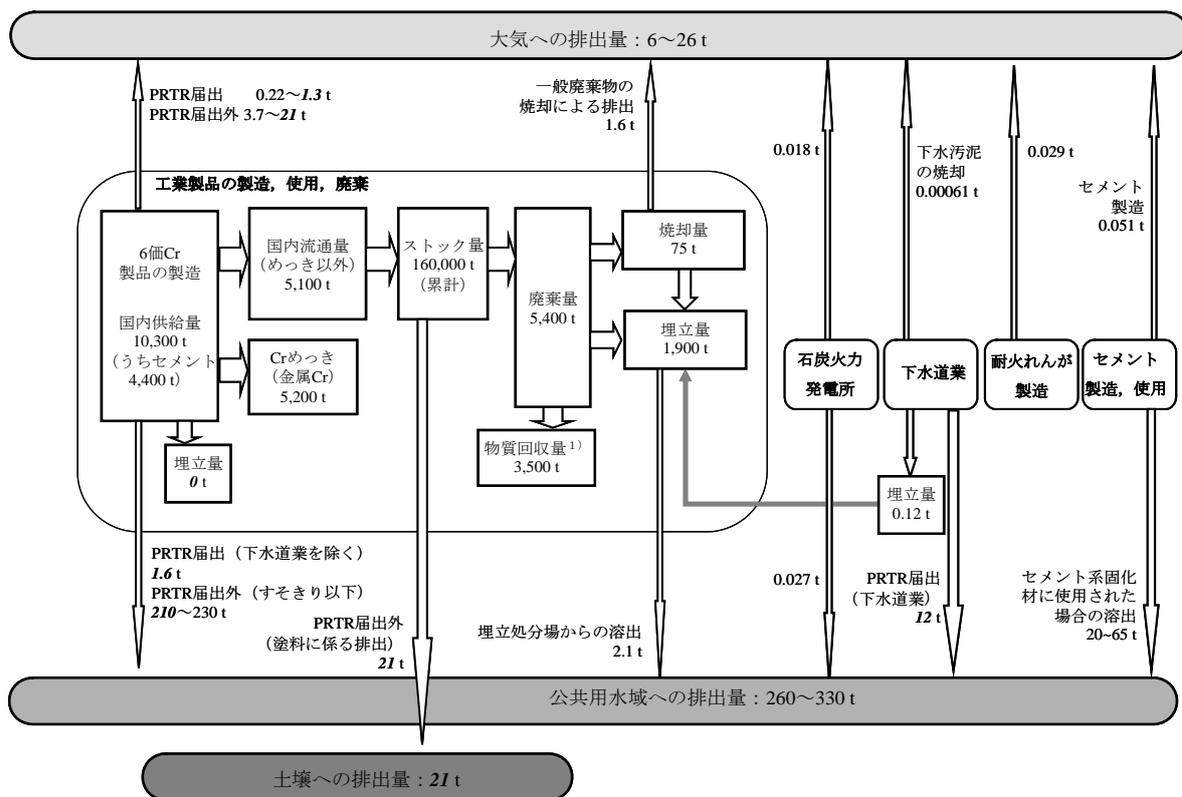


図1 6価Crの発生源とその環境中排出量

注) 単位：全て t/year. 有効数字2桁で示した. 太字の数値は2004年度PRTRデータより. それ以外の数値は本章で推定した2004年のもの.

- 1) 全てセメントの回収によるものであり、リサイクル先のほとんどが路盤材などである. したがって、6価Cr化合物などへのリサイクルはされていない.

大気への排出に関して、1事業所あたりの排出量の大きさは、PRTR届出対象事業所のものが大きい. クロム酸製造を行う事業所の場合、数十kg/yearレベルの大気排出がある. その他の事業所からの排出量については不確実性が大きい(例えば、塗装工程. 4.2.1項参照)ため、届出排出量を用いて定量的な解析を行う場合には注意が必要である. 不確実性の大きい事業所に関しては、今後排出量の実測を行い、排出係数を現実に合うように設定していく必要があるだろう. また、一般廃棄物焼却施設からの大気への排出も無視できるものではなく、全国で十数箇所と数は少ないが、10~20kg/yearの排出がある事業所もある可能性が示された. ただし、本評価書において行った一般廃棄物焼却施設からの排出量推定では、用いた仮定に不確実性が大きいものもある. 排出量の大きいと予想される施設については、今後実態調査を行う必要があるだろう. 石炭火力発電所、下水汚泥の焼却、耐火れんが製造、セメント製造からの大気への排出量は無視できると考えられる.

水域への排出に関しては、PRTR届出外排出量(すそきり以下)の数値が大きい、すそきり以下排出量の推計方法も確定的なものではなく、排出係数の設定方法によって排出量が大きく変わる性質のものであることに注意が必要である. それ以外の発生源としては

下水道業からの排出が大きいですが、これに関しても 4.6.2 項で述べたような測定値の取り扱いに関する不確実性があり、図 1 に示されている 12 t という値が真の値に近いかどうかは判断ができない。セメント系固化材に使用された場合のセメントからの溶出量については、この図に示したものは 6 価 Cr から 3 価 Cr への還元を考慮していない値である。実際は土壌中の有機物と接触すると速やかに 3 価 Cr に還元されることから、これより小さい値になると考えられる。

本章で得た大気への排出量の推定結果は第 VI 章の大気中濃度の推定の際に用いる。水域に関しては、6 価 Cr 濃度の実測がされていることから、濃度推定は行わないものとする（第 VIII 章参照）。土壌への排出に関しては、本章でまとめた土壌への排出量をもとに、排出シナリオを仮定し土壌中の Cr（6 価 Cr および 3 価 Cr）の濃度の増分を推定する（第 VIII 章参照）。

第 V 章 環境中濃度と暴露レベル

本章では、環境中濃度と暴露レベルを整理した。

大気中濃度については、Cr 全量（T-Cr）の濃度モニタリング結果を整理し、諸外国の 6 価 Cr 濃度についてまとめた。

「六価クロム化合物」は大気汚染防止法において有害大気汚染物質（その中でも「特に優先的に対策に取り組むべき物質」）の 1 つに指定されている。地方公共団体は同法に基づき有害大気汚染物質の大気環境モニタリングを実施している。しかしながら、「有害大気汚染物質モニタリング指針」（環境庁 1997）において、「六価クロムについては、現時点では測定が困難であるため、当面、クロムの全量を測定するものとする」とされており、数値は Cr 全量（T-Cr）のものであることに注意が必要である。測定は一般環境、発生源周辺および沿道において行われている。

2005 年度においては、「一般環境」218 地点と「発生源周辺」71 地点、「沿道」48 地点における T-Cr の年平均大気中濃度が報告されている。2002 年度から 2005 年度における測定値を集計したもの（幾何平均値、幾何標準偏差）を表 1 に示す。大気中 T-Cr の一般的な値は数 ng/m^3 程度であるとみなせる。「発生源周辺」地域における発生源が Cr を排出しているかどうか個別に検討が必要であり、また自動車が Cr の発生源であるかについても検討が必要であるが、大気中濃度は「発生源周辺」>「沿道」>「一般環境」という傾向が見られる。

表1 有害大気汚染物質モニタリングにおける、Crおよびその化合物（T-Cr）の大気中濃度（集計値）

年度		2002	2003	2004	2005
一般環境	幾何平均値(ng/m ³)	3.60	3.39	3.90	3.77
	幾何標準偏差	2.26	2.17	2.23	2.17
	測定地点数	190	196	198	218
発生源	幾何平均値(ng/m ³)	7.09	7.19	7.86	6.93
	幾何標準偏差	3.02	2.88	2.99	2.47
	測定地点数	58	63	65	71
沿道	幾何平均値(ng/m ³)	4.94	5.44	5.71	6.21
	幾何標準偏差	2.70	2.67	2.50	2.32
	測定地点数	34	37	39	48

[環境省（2002c, 2003, 2004b, 2005a）より作成]

大気中に存在するCrの価数に関する情報は限られている。日本におけるCrの価数別測定もしくは大気中6価Cr濃度の測定は皆無である。以下に、諸外国で測定された例を紹介する。図2は特段の6価Cr汚染がない地域における大気中6価Cr濃度の測定結果の例をまとめたものである。大気中6価Cr濃度のレベルはおよそ1 ng/m³かそれ以下である。

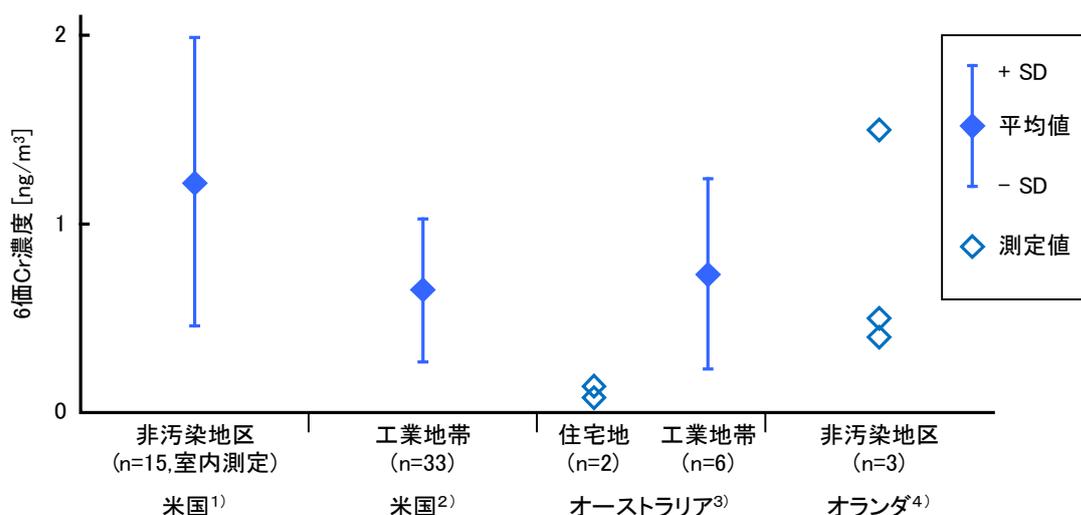


図2 諸外国における大気中6価Cr濃度の測定事例。

[出典：1) Finley *et al.* (1993), 2) Bell & Hipfner (1997), 3) Li *et al.* (2002), 4) Krystek & Ritsema (2007).]

公共用水域における6価Cr濃度は、環境省による公共用水域モニタリング結果を整理した。2002年度は全国4,329地点で測定されており、そのうち11地点で検出され、残りの地点では不検出であった。ただし、各測定における検出下限値は測定地点ごとに異なっていた（検出下限値は0.005～0.05 mg/Lの範囲）。公共用水域の6価Cr濃度レベルは第VIII章で考察するものとした。別途、河川水中のCrの濃度レベルや形態について考察することのできる実測データについてもまとめた。データ数が少ないため一般性は明らかではないも

の、河川水中の濃度は T-Cr, 6 価 Cr とともに数 $\mu\text{g/L}$ 以下であるといえる。

土壌中の Cr 濃度 (T-Cr, 6 価 Cr) については、測定例は限られていた。日本における土壌中 Cr 濃度はおおよそ数十 mg/kg-dry のオーダーであり、価数については全量が 3 価とみなすことができる。

最後に、飲料水および食品中の Cr 濃度について整理した。ここでは、 $122\ \mu\text{g/person/日}$ を代表的な Cr 一日摂取量として、第 VII 章におけるリスク判定に用いることにする。なお食品中で安定な価数は 3 価であることから、経口経路で暴露される Cr はそのほとんどが 3 価 Cr と考えられる。

第 VI 章 大気中 6 価 Cr 濃度

本章ではまず、大気中濃度の実測結果を示した。今回測定した 6 地点においては、大気中 6 価 Cr 濃度の参考値は $0.2\sim 0.5\ \text{ng/m}^3$ であり、いずれの地点においても定量下限値 (川崎のみ $0.7\ \text{ng/m}^3$, その他においては $1.1\ \text{ng/m}^3$) を下回っていた (表 2)。今回のサンプリング地点は、産業活動が盛んな地域にあることから、日本の中でも 6 価 Cr 濃度が低い地域ではないと推察される。また、第 V 章に示した諸外国の値と比較しても日本の 6 価 Cr 濃度は極端に高いとはいえない。

表 2 大気中 6 価 Cr 濃度および Cr 全量 (T-Cr) 濃度の測定結果

測定地点	6 価 Cr [ng/m^3]		T-Cr [ng/m^3]	
	全粒径	PM2.5	全粒径	PM2.5
東糀谷	<1.1 (0.5)	<1.3 (0.2)	13.1	<2.9 (1.9)
川崎	<0.7 (0.5)	0.6	35.8	<10 (4.7)
国設大阪	<1.1 (0.3)	<1.3 (0.1)	4.1	<2.9 (0.9)
東大阪	<1.1 (0.3)	<1.3 (0.3)	7.6	<2.9 (1.6)
周南	<1.1 (0.2)	<1.3 (0.7)	17.1	<2.9 (2.7)
今治	<1.1 (0.2)	<1.3 (0.3)	5.5	<2.9 (1.7)

カッコ内は定量下限値以下の参考値。川崎における 6 価 Cr (PM2.5) の定量下限値は $0.5\ \text{ng/m}^3$ 。T-Cr の全粒径の定量下限値は川崎： $5\ \text{ng/m}^3$ 、川崎以外： $2.3\ \text{ng/m}^3$ 。

次に、高濃度となる可能性のある地域として東京都大田区周辺 (東京地区)、大阪市・東大阪市周辺 (大阪地区)、周南市 (周南地区)、今治市 (今治地区) を対象とし、METI-LIS モデルにより大気中濃度を推定し、実測値と比較した。

東京地区と大阪地区についてはめっき工場、および一般廃棄物焼却施設からの排出量を METI-LIS モデルの入力値として濃度を推定した。これらの排出量はいずれも第 IV 章で推定したものである。どちらの地区においても、推定値は実測値と矛盾しない結果になった (実測値が $<1.1\ \text{ng/m}^3$ であるのに対し、推定値が $0.03\sim 0.1\ \text{ng/m}^3$)。この結果を受けて、両地区の長期平均値を推定した。東京地区の推定値は、いずれの実測時点においても 0.1

ng/m³を上回らず、また、図に示すように0.3 ng/m³を上回る地域は限られていた（図3）。大阪地区の推定値は東京地区よりも高めの傾向にあり、0.3 ng/m³を上回る地域は東京地区より広がった。しかしながら、1 ng/m³を上回る地域はごくわずかであった。第VII章のリスク評価において、本章第1節の実測結果に加えて、これらの長期平均値を暴露レベルの判断のために用いる。なお、めっき工場1事業所あたりの排出量は現実より大きく見積もっている可能性があるなどの不確実性があることから、周辺人口と推定濃度の関係の解析（例えば、濃度分布と人口分布を重ねて解析するなど）は行わないものとする。

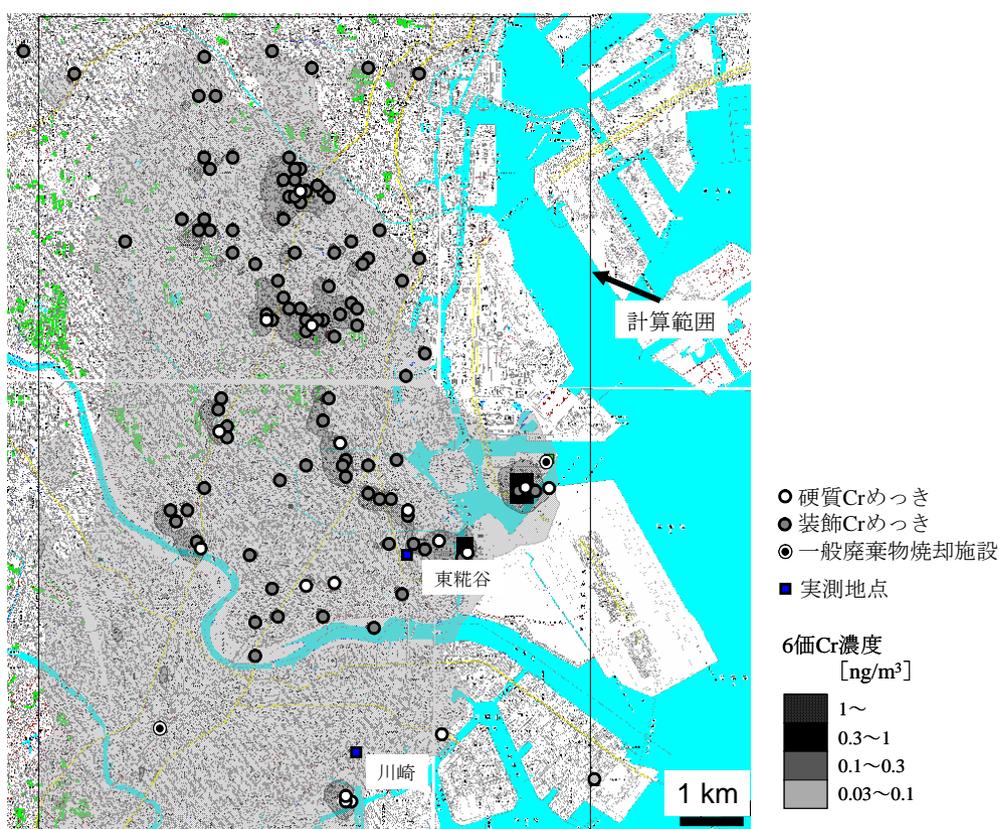


図3 METI-LIS モデルによる推計結果（東京地区，2004年の年平均値。最大濃度は0.7 ng/m³）[地図画像の出典：国土地理院（2003b）。数値地図25000，「東京」東京南部，東京国際空港]

周南地区はクロム酸製造工場があり、その事業所のPRTR届出排出量が得られている。その届出排出量をMETI-LISモデルの入力値として濃度を推定したところ、実測値<1.1 ng/m³と比較すると高いという結果になった。入力した排出量が過大であった可能性、および用いた気象データが適切ではなかった可能性もあった。推定値と実測値が整合しないことより、この推定結果は不確実性が大きいと判断した。この地域では、6価Cr濃度が一般的な環境よりは高くなる可能性があるため、今後詳細な大気中濃度のモニタリングが必要である。

今治地区は船舶製造修理業による6価Crの塗装工程を持つ事業所があり、当該事業所の

PRTR 届出排出量を METI-LIS モデルの入力値として濃度を推定したところ、実測値 $<1.1 \text{ ng/m}^3$ と比較すると高いという結果になった。用いた PRTR 届出排出量が不確実であるため、過大の程度は論じることができなかった。実際の塗装工程のある事業所周辺の濃度については、今回の解析からは明らかにすることができなかった。このような事業所の周辺においても、今後、大気中濃度の知見を蓄積するべきと考える。

第 VII 章 ヒト健康リスク評価

本章ではヒト健康リスク評価を行った。吸入暴露の評価は 6 価 Cr のみ、経口暴露の評価は 6 価 Cr、3 価 Cr のそれぞれについて行った。

6 価 Cr の吸入暴露による有害影響は非発がん性、および発がん性（閾値なしとの前提が成り立つ）の両方で見られたため、それぞれ LOAEL、吸入発がんのユニットリスクを第 III 章で決定した。これらのうち、より安全側に立った指標である、ユニットリスク（値は $1.2 \times 10^{-2} (\mu\text{g/m}^3)^{-1}$ ）を用いて、リスクが懸念レベルにあるかの判断を行った。

まず、第 VI 章に示した大気中 6 価 Cr 濃度の実測値より、リスクが懸念レベルにあるかを考察する。実測値は全国で 6 点のみしか得られていないが、いずれも 6 価 Cr 濃度が比較的高いことが予想される地点の値である。6 地点での実測値は、いずれも定量下限値以下の参考値であり、 $<1.1 \text{ ng/m}^3$ が 5 地点、 $<0.7 \text{ ng/m}^3$ が 1 地点であった。 1.1 ng/m^3 という濃度はおおむね 10^{-5} のリスクレベルに相当する。このことより、6 価 Cr 濃度が比較的高いことが予想される地点においても、少なくとも 10^{-4} のリスクレベルに達することはないと判断できる。

なお、注意すべきは、第 VI 章に示した大気中 6 価 Cr 濃度の実測値は、日本全国でわずか 6 地点であり、また、それぞれの地点における 1 回の実測の結果である、ということである。定量的な議論のためには、少なくとも各季節ごとの測定が必要であり、値も定量下限値を上回っている（すなわち、定量下限値が十分に低い）ことが必要である。したがって、ここで示したデータに基づく判断はある程度限界があることを付記する。

次に、大気中 6 価 Cr 濃度の推定値について考察する。発がんユニットリスクを用いた場合、定量的な評価、例えば、濃度を分布として推定し、それぞれの濃度が該当する範囲に居住している人数を算出する、といった方法による評価を行うこともできる。しかしながら、本評価ではそのような方法は取らないものとした。その理由は、まず第一に、限られた数の事業所近傍濃度しか推定できておらず、全国に目を向けた場合、発生源の「取りこぼし」がある可能性が否定できないことである。第二に、推定を行った事業所近傍においても、PRTR 届出排出量を入力値とした場合に得られた推定値は実測とは整合せず、実測との矛盾がなかったのは排出量を独自推定した場合のみ（第 VI 章 2.1.3 項）であったことである。排出量を推定するには多くの仮定が必要であり、一方で、個々の仮定の確からしさを十分検証することはできなかった。したがって、そのような値を入力値として得られ

た推定濃度で詳細な解析をすることはできないと判断したためである。

めっき工場密集地区（東京地区、大阪地区）については以下のように評価する。第 VI 章でめっき工場、および一般廃棄物焼却施設からの排出量を METI-LIS モデルの入力値として大気中濃度を推定した。この結果より、 10^{-4} のリスクレベルを上回る地点（大気中濃度が 8.3 ng/m^3 以上の地点）はこれらの地区に関しては見られなかった。 10^{-5} 程度のリスクレベル（ここでは概数として 1 ng/m^3 以上の地点を指すものとする）に相当する地点は大阪地区において数は少ないが存在する可能性があるかと判断した。なお、第 VI 章で述べたように、めっき工場からの排出量は現実より大きく見積もっている可能性があるため、もし、正確に濃度が測定できたとすればこの濃度より低い可能性がある。この点を考慮すれば、日本で最もめっき工場が密集している地域においても、6 価 Cr の吸入リスクは懸念レベルにはないと判断してよいだろう。

クロム酸製造工場周辺地区（周南地区）については、以下のように考える。発生源と仮定した事業所の PRTR 届出排出量をもとに濃度を計算すると、実測値 (1.1 ng/m^3 より小) と比較すると高くなったことから、届出排出量が実際より過大であると判断された。このことより、現時点で得られる情報では周辺の濃度を確からしく推定することは困難であると結論し、推定値を用いた評価は行わない。ただし、今後、大気拡散モデルを用いた推定が必要となると考えられるため、正確な排出量の把握、モデル推定値の検証のための実測値を蓄積することが必要である。

6 価 Cr を含む塗料の塗装工程を持つ事業所周辺（今治地区）については、PRTR 届出排出量を METI-LIS モデルの入力値として濃度を推定したところ、実測濃度より高くなった。この結果は、排出量として過大な値を入力値としているために得られたと考えられるものの、その不確実性の程度を定量化することができない。したがって、推定値を用いた評価は行わない。このような事業所周辺についても、クロム酸製造工場周辺と同様、正確な排出量の把握、モデル推定値の検証のための実測値を蓄積することが必要である。

吸入暴露のリスク評価の課題は以下のようにまとめられる。クロム酸製造工場からの排出量は単独の事業所としてはかなり大きいことが予想され、それゆえ、その周辺は一般的な環境より 6 価 Cr 濃度が高くなる可能性はあるので、今後詳細な暴露の実態を把握すること（例えば大気中濃度のモニタリングとともに確度の高い推定を行うなど）が必要である。また、このような工場の周辺において、リスクレベルが 10^{-5} を超える地点や 10^{-4} を超える地点が存在する場合、そのような地点について大気中濃度を減少させる対策を行うかは、リスクとベネフィットのバランスで判断すべきであろう。塗料の塗装工程を持つ事業所周辺については、大気の吸入によるリスクが懸念レベルになることはないと考えられるものの、このような事業所周辺については実態がほとんど把握されていない。今後、実態把握が望まれる。

経口暴露のリスクは暴露マージン (MOE) を算出することにより評価した。MOE は暴露量に対する毒性値 (NOAEL など) の比である。MOE が必要とされるマージンを下回る

場合、リスクの懸念があると判断できる。

6 価 Cr の経口暴露に対する非発がんの $NOAEL_{human}$ は 2.5 mg/kg/日であり、必要とされるマージンは 300 とした（実験動物からヒトへの外挿による 10、ヒトの個人差による 10、試験期間が生涯にわたるものではないことによる 3。第 III 章 7.2 項）。

6 価 Cr としての摂取は飲料水経由のみと仮定する。理由は、食品、土壤に存在する Cr は安定な 3 価と考えられるからである。暴露量は、体重 50 kg の成人が飲料水を 1 日に 2 L 飲むと仮定し、飲料水中の 6 価 Cr 濃度を 0.04 mg/L（2002 年度公共用水域モニタリングの測定値のうちで最大の値。第 V 章表 V.4 を参照）と仮定すると、 $1.6 \mu\text{g/kg/日}$ となる。これと $NOAEL_{human}=2.5 \text{ mg/kg/日}$ を比較すると MOE は約 1,900 となり、このようなかなり極端な高濃度を仮定したとしても必要とされる 300 を上回っている。したがって、リスクの懸念はないといえる。

3 価 Cr は必須元素で、3 価 Cr として 1 人あたり 50~200 $\mu\text{g/日}$ の摂取が推奨されている。リスク判定の際の基準としては、その上限値の 200 $\mu\text{g/日}$ （体重 50 kg とすると 4 $\mu\text{g/kg/日}$ ）を選定した（第 III 章）。

表 3 に、一般的な日本人での Cr（T-Cr）の暴露経路およびそれぞれの量の試算結果を示した。食品経路で 90%以上を摂取し、食品、飲料水、土壤の各経路からの合計で 130 $\mu\text{g/日}$ と推定された。これは 50~200 $\mu\text{g/日}$ の範囲に入っており、平均的にみれば現状の摂取レベルで問題ないといえる。日本人の摂取量のばらつきについては情報がないが、摂取量が 200 $\mu\text{g/日}$ を超えても直ちに有害影響が出ることはないため、リスクの懸念は小さいといえる。なお、食品中で安定な形態は 3 価であることから、経口経路で暴露される Cr はそのほとんどが 3 価 Cr と考えられる。

表 3 一般的な日本人での Cr 暴露量（T-Cr）の経路別の内訳の試算例

暴露経路	濃度 ¹⁾	摂取/吸入量 ²⁾	暴露量		割合
			[$\mu\text{g/日}$]	[$\mu\text{g/kg/日}$] ³⁾	
食品	-	-	122 ¹⁾	2.44	0.917
大気	0.004 $\mu\text{g/m}^3$	15 $\text{m}^3/\text{日}$	0.06	0.0012	0.000
飲料水	2.5 $\mu\text{g/L}$	2 L/日	5	0.1	0.038
土壤	60 mg/kg	0.1 g/日	6	0.12	0.045
		合計	133	2.66	1

1) 濃度または暴露量を選定した根拠は次のとおり。食品：第 V 章第 5 節参照。大気：第 V 章表 V.1 より一般環境の幾何平均値（有効数字 1 桁）。飲料水：第 V 章第 4 節参照。土壤：第 V 章表 V.12 より、Takeda *et al.* (2004) の値（有効数字 1 桁）。

2) 摂取/吸入量の出典は次のとおり。大気：（独）産業技術総合研究所 HP，飲料水：US EPA HP，土壤：US EPA HP。土壤の摂取量は成人のもの。

3) 体重 50 kg の場合。

第 VIII 章 生態リスク評価

本章では水生生物，および土壌生物のリスク評価を行った。

水生生物のリスク判定は以下のようにした。6 価 Cr については，慢性毒性データが十分な数得られたため種の感受性分布を作成して HC₅ を求めたのち，アセスメント係数 (AF) を 1 として PNEC を算出し，暴露濃度が PNEC を超過するかをリスク判定の基準とした。3 価 Cr については最も感受性の高い種の NOEC を毒性値として採用し，必要な暴露マージン (MOE) を 10 として PNEC (= NOEC/10) を求め，暴露濃度が PNEC を超過するかをリスク判定の基準とした。

水生生物の 6 価 Cr の毒性値を得るにあたって，用いるデータの選定方法の違いから 3 つの種の感受性分布を作成したが，この 3 つの分布を検討した結果，「複数のエンドポイントや測定値が存在する種については，そのうち最小値のみを用いる方法」を採用することとした。この分布から得られた HC₅ の 4.3 μg/L を 6 価 Cr の毒性値とした。一般環境水における 6 価 Cr 暴露濃度に関しては，第 V 章で示した公共用水域モニタリングデータに対して最尤法を適用し，95 パーセンタイルを求めた (図 4)。95 パーセンタイルは 1999～2003 年度のいずれにおいても PNEC (AF=1 であるため HC₅ に等しい) の 4.3 μg/L を下回っており，6 価 Cr のリスクを懸念する必要性は低いと判断した (表 4)。3 価 Cr に関する慢性毒性データが得られた水生生物のうち，NOEC の最小値は硬度 52 mg/L のときのオオミジンコ *D. magna* の 47 μg/L であり，この値を 3 価 Cr の毒性値として採用し，PNEC を実測値と比較することによりリスク判定を行った。実測値が最大となった地点は，愛知県日光川の日光橋 (13 μg/L) であり，この地点のみ 3 価 Cr 濃度が PNEC を上回った。その割合は 2% 強 (1/47) に過ぎず，47 地点の代表性は不明ながらも，日本の河川，湖沼における 3 価 Cr の水生生物へのリスクの懸念は小さいと判断する。

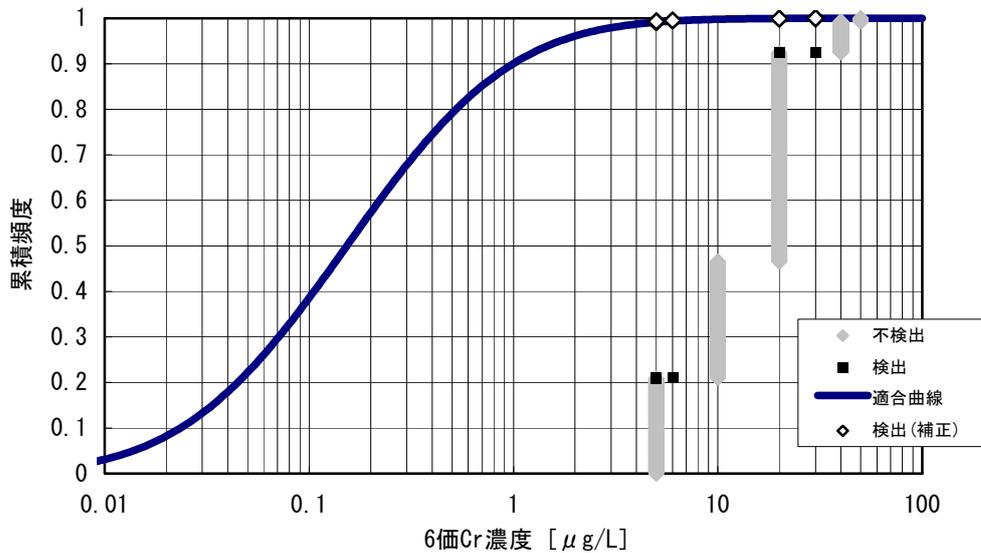


図4 公共用水域の6価Cr濃度の分布：最尤法による推定

表4 6価Crの水生生物に対するリスク判定

水域 タイプ	PNEC (=HC ₅) [μg/L]	環境中濃度 (95パーセントイル) [μg/L]					判定
		1999 年度	2000 年度	2001 年度	2002 年度	2003 年度	
河川	4.3	0.81	1.62	—	1.72	1.69	HC ₅ より小さく、生態リスクを懸念する必要性は低い
湖沼		—	—	—	—	3.82	

土壌生物については、MOE法によりリスク判定を行った。まず既存の毒性値をCrの価数別に整理し、最終的に指標生物としてミミズを選定した。6価Crの毒性値として0.62 mg/kg-dryをミミズ *Octochaetona pattoni* のNOECとみなし、採用することとした。3価Crについては21日間の成長阻害無影響濃度 (NOEC) としてミミズ *Eisenia andrei* の32 mg/kg-dryを採用した。

暴露評価は、発生源としてCrめっき工場および黄色塗料を使用した道路を選定し、大気中に排出された6価Crの周辺土壌への沈着速度をMETI-LISモデルで推定することにより行った (例えば、図5)。土壌中における6価Crの3価Crへの還元も考慮し、暴露濃度 (発生源からの排出に由来する大気沈着による土壌中濃度の増分) を求めた。土壌濃度推定には土壌/水分配係数、還元に対する1次速度定数の変動性と不確実性を考慮し、モンテカルロ・シミュレーションを行って中央値、95パーセントイルを算出した。

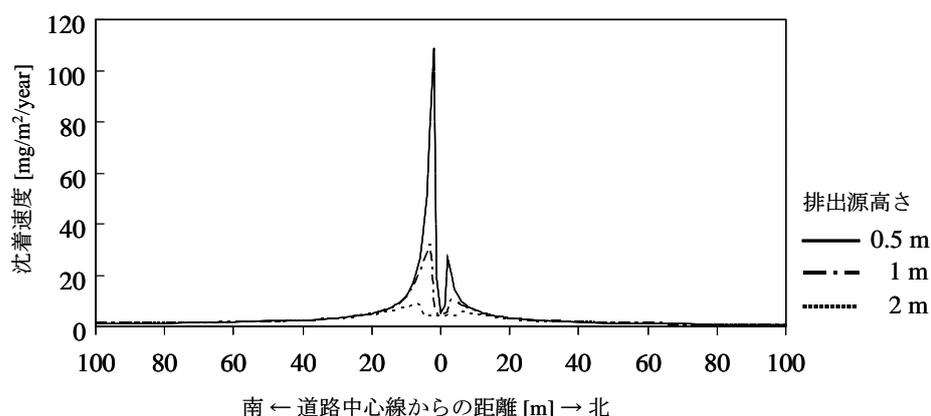


図5 モデル道路周辺の6価Cr沈着速度推定結果（横浜）

リスク判定の結果を表5～表8に示す。Crめっき工場周辺土壌については、95パーセンタイルにおいても全てのMOEが必要とされるマージン10を上回るため、6価および3価Crの土壌生態リスクの懸念はないと判断した。一方、道路周辺土壌においては、6価Crについては全ての地区、土壌型において道路南側50m地点までの95パーセンタイルのMOEが10以下となり、また、10m地点の平均値のMOEも10以下となった。6価Crについては、特に路面標示のある道路近傍で土壌生態リスクが懸念されるという結果であり、何らかの対策の導入を検討すべきであると結論する。ただし、6価Crを含有しない路面標示は現在使用されているものよりも高価格であることから（第IX章参照）、対策の費用対効果を示し合理的に意思決定する必要がある。そのためには「影響があると判定された土壌生物を保護するとすればどのレベルまで保護したいのか」について市民の合意が形成されている必要があり、それについての議論を行うべきである。また今後、土壌中のCrの存在形態および価数別分析も含めた生態影響の詳細調査なども含む詳細な評価が必要である。

表5 モデルめっき工場周辺土壌の6価Cr濃度増分が最大となる地点におけるMOE算出結果

土壌	横浜		東京		大阪
	黒ぼく土	灰色低地土	黒ぼく土	灰色低地土	灰色低地土
平均	341	292	324	280	182
50%	803	723	778	713	475
95%	84	71	79	66	44

表6 モデルめっき工場周辺土壌の3価Cr濃度増分が最大となる地点におけるMOE算出結果

土壌	横浜		東京		大阪
	黒ぼく土	灰色低地土	黒ぼく土	灰色低地土	灰色低地土
平均	730	845	697	805	525
50%	754	932	714	875	562
95%	370	399	365	389	263

表7 モデル道路周辺土壌における6価CrのMOE算出結果

横浜						
土壌	黒ぼく土			灰色低地土		
道路中心からの距離	10 m	30 m	50 m	10 m	30 m	50 m
平均値	7	29	47	6	25	40
50%	17	69	108	16	64	102
95%	1.8	7.2	11.5	1.6	6.0	9.6
東京						
土壌	黒ぼく土			灰色低地土		
道路中心からの距離	10 m	30 m	50 m	10 m	30 m	50 m
平均値	6	17	29	5	15	24
50%	15	41	67	14	37	63
95%	1.6	4.1	7.1	1.3	3.5	5.7
大阪						
土壌				灰色低地土		
道路中心からの距離				10 m	30 m	50 m
平均値				4	11	17
50%				10	28	45
95%				0.9	2.6	4.2

表8 モデル道路周辺土壌における3価CrのMOE算出結果

横浜						
土壌	黒ぼく土			灰色低地土		
道路中心からの距離	10 m	30 m	50 m	10 m	30 m	50 m
平均値	16	63	100	18	72	116
50%	16	65	103	20	81	129
95%	8.1	32	51	8.6	34	55
東京						
土壌	黒ぼく土			灰色低地土		
道路中心からの距離	10 m	30 m	50 m	10 m	30 m	50 m
平均値	13	37	61	16	43	70
50%	14	38	62	17	46	76
95%	7.0	19	32	7.5	21	34
大阪						
土壌				灰色低地土		
道路中心からの距離				10 m	30 m	50 m
平均値				11	31	50
50%				11	33	53
95%				5.4	15	25

第IX章 リスク削減対策

6価Crは、現状において、欧州における電気電子機器に含まれる有害物質の使用規制（RoHS指令）により使用が制限されており、6価Cr以外の物質への代替が進みつつある。本章では、6価Crの代替化もしくは環境排出量の削減対策について現在の状況をまとめた。

クロメート処理に関しては、6価Crの代わりに3価Crを用いた「3価Cr化成皮膜処理」への代替が進んでいる。Crを使わないクロメート代替技術として、有機皮膜、モリブデン、

ジルコン酸などを用いる方法が開発されつつあるが、実用化されている例は少ない。

6価Crめっきに関してはRoHS規制には抵触しない（製品としては金属Crとして表面に付着している）ため代替をする必要はない。ただし、国内の「グリーン調達」の動きに対応するために、3価の装飾Crめっきの代替技術が開発されている。3価の装飾Crめっきは色調やデザインが6価の場合と比較して劣るため、外観の点でユーザーの要求を満たすことができないなどという理由から、この技術を導入する業者は少ない。

塗料中に含まれる6価Crのうち、鉛、Cr系防錆剤は代替化が可能となりつつあるため、当該業界団体においてJIS規格見直しなどが行われており、一部を除き廃止の方向で検討されている。黄鉛やモリブデートオレンジの顔料については、代替顔料の使用が望まれているものの、技術的課題が克服されておらず研究開発段階である。