

硫黄酸化物のうち、三酸化硫黄による疾病

1. 物質の特徴と用途

(1) 特徴

三酸化硫黄は SO_3 の分子式で表わされる硫黄の三酸化物である。液体、固体、気体の状態で存在できるが、空気に触れると空気中の水分により発熱、発煙しながら容易に硫酸となる。

(2) 主な用途

三酸化硫黄は硫酸の製造や、スルホン化剤として合成されている。三酸化硫黄の生産量は、経済産業省の実態調査結果では、製造・輸入量は年間 $10^5 \sim 10^6$ t 未満と報告されている（経済産業省、平成 21 年）。

硫酸等工業製品以外の三酸化硫黄としては、大気汚染物質として認識されている。おもに石炭の燃焼により生成し、環境中に放出されるため、その除去方法等も検討されている（Cao et al 2010、Srivastava et al 2004、Bayless et al 2000）。

(3) ばく露され得る例

三酸化硫黄は水に溶解すると硫酸となるため、その製造過程で発生する硫酸の蒸気によく露する可能性がある。また、大気中の二酸化硫黄が酸化されて三酸化硫黄となる経路もあるが（Nojima and Yamaashi 2004）、これはさらに空気中の水分により硫酸となるため、ばく露の形態としては硫酸と考えてよい。

(4) 事故や疾病の代表例

短期的ばく露では眼、皮膚、気道に対して腐食性を示すとされている（ICSC）。

2. 疫学

(1) 短期的ばく露による症例報告

CHRIP¹では、硫酸としての健康毒性は報告されているが、三酸化硫黄としての健康毒性は報告されていない。また、発がん性については IARC²では三酸化硫黄はリストされていないが、硫酸としてはリストされている。これによると、発がん性分類は 1 の「ヒトに対して発がん性を示す」とされている（IARC 1992）。

(2) 長期的ばく露による症例報告

三酸化硫黄はエアロゾルの長期的ばく露により、肺への障害や歯牙酸蝕の危険性があり、

¹ 化学物質総合情報提供システム (Chemical Risk Information Platform, CHRIP)

² IARC Monographs Database on Carcinogenic Risks to Human

ヒトで発がん性を示すとされているが (ICSC)、国内での長期的ばく露の報告は見当たらなかった。

国外の報告では、ブラジルの金属加工工場で 655 名を調査した報告がある (Vianna et al 2004)。この報告では、酸性ミスト・ガス (硫酸、塩酸、二酸化硫黄、三酸化硫黄) の長期的慢性ばく露について、産業衛生士によるスコアリングと職名により構築したマトリクスから半定量的ばく露量測定値を推定している。その結果、酸性ミスト・ガスへのばく露と口腔粘膜の腫瘍性病変の発生には正の相関があった。

3. 疾病の発症機序

(1) 病態

化学工場近辺で働く労働者 12 名への聞き取り調査では、主観的な症状として胸膜炎性胸痛、胸部圧迫感、胸部不快感、眼刺激、めまい、ふらつき、咳、鼻刺激を伴う口の酸味感などが三酸化硫黄へのばく露により生じたと報告されている (Stueven et al 1993)。

(2) 発症機序

三酸化硫黄は水に溶解すると硫酸となるため、硫酸としての発症機序を理解する必要がある。硫酸が生体に傷害をもたらすメカニズムの一つとしては、細胞外、細胞内での pH 変化である。細胞の成長や分化のコントロールには pH は重要な要因であるが、硫酸に触れることで pH のコントロールができなくなり、細胞は傷害を受ける。ヒトの気道上皮細胞を硫酸エアロゾルへばく露させると、細胞内の pH も大きく下がったことが *in vitro* の研究で確認されている (ATSDR 1998)。

4. 学会等の動向、勧告等

(1) 国外機関 (ILO, WHO(IARC), OECD, NIOSH, CDC, EU など)

ACGIH³では三酸化硫黄の許容濃度は定められていない。大気中の濃度に関する基準としては硫酸のエアロゾルを対象にして、アメリカのアリゾナ州で 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ノースカロライナ州で 12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ロシアで 1 mg/m^3 と定められている (Kikuchi 2001)。

(2) 日本産業衛生学会

日本産業衛生学会では三酸化硫黄の許容濃度は定められていない (日本産業衛生学会、2010 年)。

5. 参考文献

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Toxicological Profile for Sulfur

³ American Conference of Governmental Industrial Hygienists

- Trioxide and Sulfuric Acid, 2.4.2 Mechanisms of Toxicity, 1998: 83.
- Bayless, D. J., Khan, A. R., Tanneer, S., Birru, R. An alternative to additional SO₃ injection for fly ash conditioning, J Air Waste Manag Assoc., 2000, 50(2): 169-74.
- Cao, Y., Zhou, H., Jiang, W., Chen, C. W., Pan, W. P., Studies of the fate of sulfur trioxide in coal-fired utility boilers based on modified selected condensation methods, Environ Sci Technol., 2010, 44(9): 3429-34.
- IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Occupational exposures to mists and vapours from strong inorganic acids; and other industrial chemicals, 1992, volume 54.
- ICSC, Sulfur trioxide, International Programme on Chemical Society
- 経済産業省、平成20年製造・輸入量実態調査集計結果【確報版】、平成21年12月
- Kikuchi, R., Environmental management of sulfur trioxide emission: impact of SO₃ on human health, Environ Manage., 2001, 27(6): 837-44.
- 日本産業衛生学会、Recommendation of Occupational Exposure Limits, J Occup Health, 2010; 52: 308-324
- Nojima, K., Yamaashi, Y., Studies on photochemical reactions of air pollutants. XIV. Photooxidation of sulfur dioxide in air by various air pollutants, Chem Pharm Bull(Tokyo)., 2004, 52(3): 335-8.
- Srivastava, R. K., Miller, C. A., Erickson, C., Jambhekar, R., Emissions of sulfur trioxide from coal-fired power plants, J Air Waste Manag Assoc., 2004, 54(6): 750-62.
- Stueven, H. A., Coogan, P., Valley, V., A hazardous material episode: sulfur trioxide, Vet Hum Toxicol., 1993, 35(1): 37-8.
- Vianna, M. I., Santana, V. S., Loomis, D., Occupational exposures to acid mists and gases and ulcerative lesions of the oral mucosa, Am J Ind Med, 2004, 45(3): 238-45.

【タイトル】

An alternative to additional SO₃ injection for fly ash conditioning.

【著者】

Bayless, D. J., Khan, A. R., Tanneer, S., Birru, R.

【出典】

J Air Waste Manag Assoc. 2000 Feb; 50 (2) :169-74.

【URL】

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=PMID%3A%2010680345%20>

【抄録】

低濃度（約 2～10 ppm）の三酸化硫黄（SO₃）を注入すると、低硫黄石炭を燃焼させる電気集塵装置の微粒子回収効率が改善する。しかし、過量の SO₃ を追加すると費用負担が増えるだけでなく、環境に悪影響を及ぼす。ここでは、硫黄元素を燃焼することによって SO₃ を添加する代わりに、既存の石炭火力発電所に適用して燃焼排ガス中に既に存在する二酸化硫黄（SO₂）をフライアッシュ条件に合う十分なレベルの SO₃ に変換する方法を探索した。本研究では、予混合天然ガス火炎を用いて、無炎自由流ガス平均温度が 450 K と 1000 K の落下管炉における SO₂ から SO₃ への変換を促進した。SO₃ の濃度は湿式化学によって測定し、ガスクロマトグラフィによって測定した他の硫黄種の元素バランスを用いて、7%もの SO₂ が均一に SO₃ へと変換されたことを確認した。この結果からはまた、低温では、SO₃ が SO₂ に戻ってしまう速度が遅く、従って、SO₃ 濃度がアッシュ条件に十分な期間、延長されることが示された。燃焼排ガスの湿度が上昇することによって、この技術のその他の利点が見られると考えられる。

【タイトル】

Studies of the fate of sulfur trioxide in coal-fired utility boilers based on modified selected condensation methods.

【著者】

Cao, Y., Zhou, H., Jiang, W., Chen, C. W., Pan, W. P.

【出典】

Environ Sci Technol. 2010 May 1;44 (9) :3429-34.

【URL】

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=PMID%3A%2020380437>

【抄録】

石炭燃焼ユーティリティボイラにおける三酸化硫黄 (SO_3) の生成は、ボイラの性能と操作に、装置の汚損 (fouling) と腐食、空気予熱器 (APH) の効率損失、排気筒不透明度増大、PM の生成 (2.5) などの悪影響を与えることがある。また、三酸化硫黄は、注入された活性炭素と結合する時、水銀と競合する可能性がある。実験室規模の化学反応装置を用いた試験により、 SO_3 サンプリング時にフライアッシュと SO_3 の間に大きな干渉があることが確認された。慣性フィルターサンプリングと SO_3 の選択的凝縮回収に基づいて測定バイアスを最大限排除するように改良した SO_3 手順を、3 つの実寸大ユーティリティボイラを用いる SO_3 試験に適用した。瀝青炭を燃焼させる 2 つの装置では、選択的接触還元装置 (SCR) の注入口での SO_3 開始レベル 20~25 ppmv は、 SO_2 から SO_3 へと触媒によって変換するため、SCR を通過する時にやや上昇し、その後は、ダウンストリームにある別の大気汚染制御装置 (APCD) のモジュールの 2 つの部位で、それぞれ約 5 ppmv と 15 ppmv に低下した。亜瀝青炭を燃焼させる装置では、SCR の注入口では、約 1.5 ppmv とはるかに低いと推定される SO_3 の初濃度は、SCR を通過すると約 0.8 ppmv に低下し、湿潤排煙脱硫装置 (WFGD) 出口では約 0.3 ppmv になった。WFGD スクラバーを通過する時、3 つの部位における SO_3 除去効率は一般的に 35% 以下であった。高硫黄瀝青炭を燃焼させる装置の APH あるいは乾式電気集塵装置 (ESP) を通過する時の SO_3 の減少は、操作温度が SO_3 の露点以下であることに起因していた。

【タイトル】

Environmental management of sulfur trioxide emission: impact of SO₃ on human health.

【著者】

Kikuchi, R.

【出典】

Environ Manage. 2001 Jun; 27 (6) :837-44.

【URL】

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=PMID%3A%2011393318>

【抄録】

地球規模の酸性化の主要な原因は、主として化石燃料を燃焼することによって排出される硫黄酸化物と窒素酸化物である。科学的観点からは、硫黄酸化物について言及する際、二酸化硫黄と三酸化硫黄を厳密に区別する必要がある。このふたつの大気汚染物質は、特徴が異なる。ここでは、地域の人々の健康に対する三酸化硫黄の強力な影響（四日市の喘息ケーススタディ）、三酸化硫黄に起因する腐食の問題、二酸化硫黄濃度と三酸化硫黄濃度を測定する分析方法の違い、二酸化硫黄と三酸化硫黄の除去方法の違いについて論じる。第3回欧州環境大臣会議における重要なイニシアティブは、地域的な大気汚染に関連する人間の健康問題は地球規模の汚染よりも優先すべきであるというものであった。二酸化硫黄と窒素酸化物の排出量削減は主として、遠距離輸送に起因する酸性化減少に有効だった。三酸化硫黄の減少は、このイニシアティブで述べられている地域の人々の健康改善により有効だと思われる。

【タイトル】

Studies on photochemical reactions of air pollutants. XIV. Photooxidation of sulfur dioxide in air by various air pollutants.

【著者】

Nojima, K., Yamaashi, Y.

【出典】

Chem Pharm Bull (Tokyo) . 2004 Mar; 52 (3) :335-8.

【URL】

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=PMID%3A%2014993757>

【抄録】

日光、あるいは、290 nm 以上の波長の人工光にばく露されると、ピアセチル (2,3-ブタンジオン)、ベンズアルデヒド、二酸化窒素などの大気汚染物質存在下では、大気中の二酸化硫黄は酸化されて三酸化硫黄が生成するが、非存在下では生成しない。二酸化窒素のみ、二酸化硫黄を三酸化硫黄に完全に酸化する。

【タイトル】

Emissions of sulfur trioxide from coal-fired power plants.

【著者】

Srivastava, R. K., Miller, C. A., Erickson, C., Jambhekar, R.

【出典】

J Air Waste Manag Assoc. 2004 Jun; 54 (6) :750-62.

【URL】

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=PMID%3A%2015242154>

【抄録】

三酸化硫黄 (SO_3) 排気は排煙不透明度と酸性雨の主要な成分である。そのため、透明度侵害と酸性雨を誘発しないように排煙を減少させる必要がある。一般に、石炭中に存在する少量の硫黄 (S) は電気ユーティリティボイラなどの石炭を燃焼させる燃焼装置では SO_3 に変換される。このようなボイラからの SO_3 の排出は、石炭の S 含有量、燃焼条件、燃焼排ガスの特徴、使用されている大気汚染防止装置に依存する。酸化窒素を制御するための選択的接触還元 (SCR) 技術に使用される触媒は、燃焼排ガス中の少量の二酸化硫黄を SO_3 に酸化することが知られている。この酸化の程度は、触媒の製剤と SCR 操作条件に依存する。

気相 SO_3 と硫酸は、工場の装置 (空気予熱器、ウエットスクラバーなど) で急冷されると、細かな酸性のミストを生成する。これは排煙の不透明度と望ましくない排出物を増加させる可能性がある。最近、このような影響が高 S 石炭を燃焼させる SCR システムとウエットスクラバーを装備した工場で観察されている。ここでは、石炭燃焼電気ユーティリティボイラにおける酸性ミスト生成に影響を与える因子を調査し、このミストの排出を減少させる方法について論じる。

【タイトル】

A hazardous material episode: sulfur trioxide.

【著者】

Stueven, H. A., Coogan, P., Valley, V.

【出典】

Vet Hum Toxicol. 1993 Feb; 35(1):37-8.

【URL】

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=PMID%3A%208434450>

【抄録】

化学工場の隣で働く12名が2時間排出物について言及した。9名が様々な症状を訴えた。3名による胸膜炎性胸痛、2名による胸部圧迫感、2名による曖昧な胸部不快感、3名による眼刺激、2名によるめまい、1名による頭のふらつき、1名による咳、1名による鼻刺激を伴う口の酸味感である。肺機能は、5名では予想値の100%であり、他の4名ではそれぞれ予想値の77.4%、85.7%、95.7%、96.7%だった。FEV1（1秒間努力呼気容量）が最初低下していた4名中3名では改善が認められた。追跡調査では、1人目では舌と口に灼熱感が、2人目では咽と舌尖と鼻孔に灼熱感が、3人目では前額部と頭皮の接合部に表在性剥脱性病変が認められた。2名が持続的な胸膜炎性胸痛を訴えた。三酸化硫黄ばく露は自己限定性刺激効果を引き起こした。

【タイトル】

Occupational exposures to acid mists and gases and ulcerative lesions of the oral mucosa.

【著者】

Vianna, M. I., Santana, V. S., Loomis, D.

【出典】

Am J Ind Med. 2004 Mar;45 (3) :238-45.

【URL】

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=PMID%3A%2014991850>

【抄録】

背景：酸性ミストや酸性ミストと酸性ガスの混合物は口腔粘膜の潰瘍性病変に関連するとの仮説を検討した。

方法：金属加工工場で働く活動的な男性労働者全 655 名を試験対象とした。産業衛生士によるスコアリングと職名を用いて構築した仕事ばく露マトリクスから半定量的ばく露量測定値を推定した。口腔粘膜の潰瘍性病変は標準化された臨床歯科検査によって確認した。

結果：酸性ミストへの過去のばく露は口腔粘膜の潰瘍性病変と関連していたが、これは、唇シーリングを行っていない労働者でのみ認められた（年齢およびアルコール摂取量調整有病率 (PR)、 $PR_{調整}=3.40$ 、90%CI : 1.48-7.85)。同じくこの労働者グループでは、酸性ミストと酸性ガス混合物は、過去のばく露に限定すると、口腔粘膜の潰瘍性病変と関連していた ($PR_{調整}=2.83$ 、90%CI : 1.12-7.17)。

結論：酸性ミストあるいは酸性ミストと酸性ガス混合物と口腔粘膜の潰瘍性病変の間には、唇シーリングを行っていない場合のみ、正の関連性があった。急性刺激性プロセスよりもむしろ慢性刺激性プロセスのエビデンスが得られたことから、口腔悪性疾患の病因の可能性が示唆されたため、さらに調査する必要がある。