

Bangladesh における水系汚染と食のリスク評価

世良耕一郎¹、MD. Shafiqul Islam²、高辻俊宏²、中村 剛²
後藤祥子³、高橋千衣子³、齋藤義弘³

¹岩手医科大学サイクロトロンセンター
〒020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢留が森 348-58

²長崎大学環境科学部
〒852-8521 長崎市文教町1番14号

³日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター
〒020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢留が森 348-58

1. はじめに

我々は十数年前から、世界各国における環境問題に取り組んできた。特にアジアにおいては、中国におけるヒ素・フッ素中毒問題で一億人以上¹⁾、Bangladesh や India におけるヒ素汚染問題で3000万人^{2,3)}、また東・東南アジア諸国における small-scale mining (零細金鉱山) の水銀問題でも数百万人の人民が被害を受けていると言われており^{4,5)}、その他にもタイにおける塩害問題や各国における風土病など⁶⁾、重金属が関与する環境問題が多発している。これらは人的被害の規模では世界最大の環境問題と言え、我々は15年前からこれらの問題を主題とした多くの研究に参加してきた。

これらの問題解決に当たっては、先ず実態調査による現状の正しい把握が必要となる。飲料水や農業用水などの水系汚染、農作物や魚類などの食物汚染、大気浮遊粉塵などの大気汚染、土壌の汚染など環境全体の汚染の把握とともに、実際の人的被害状況の把握が不可欠であり、そのためには住民の体内曝露評価が重要な意味を持つ。我々は、上記それぞれの問題に対し、毛髪、尿、ツメ、血液など人体から採取される試料の分析による曝露評価を行ってきた。中でも、最も体内元素濃度を正しく反映するとされる毛髪試料については、すでに20000近くの試料の分析を行っている。特に Bangladesh におけるヒ素問題に関しては、Pabuna 地方の住民から採取された2000を超える毛髪試料の分析が行われ、住民の毛髪中ヒ素濃度の平均値がおおよそ10 ppm であり健常日本人のその約30倍であること、さらに皮膚癌・keratosis (角化症) など重篤な症状を呈する中毒患者の体内 Se 濃度が低い傾向があり、Se 不足も中毒症発症の一因となっている可能性があるなど、興味深い結果が得られている^{2,3)}。

著者のうち二人(Shafiqul Islam、Sera)は2009年10月に Bangladesh でも最もヒ素汚染が深刻な Comilla 地方を試料採取と調査のために訪れた。その時に確認できたことだが、多くの部落では、2-3年前に新たに掘られた安全な井戸が存在していた。汚染された井戸は200m程度の深さに掘られており、浅い地

層にはヒ素の鉱脈が存在する。一方新たな井戸は 800 m 程の深部に掘られておりヒ素フリーであることが確認されている。安全な井戸の存在する部落においては、この 2-3 年間住民はその水のみを飲料として利用している。しかし我々が現地で見えたものは、幼い子供たちを含め多くの住民に *keratosis* や *leucomelanosis* (皮膚の遺伝子変異) などヒ素中毒特有の症状が出続けている現実だった。この現状から推定されることは、飲料水以外の経路からの曝露が継続していることである。以前、乾期には汚染された井水を灌漑用水に使用していたこともあり、環境全体に汚染が広がっている。特に農業用水の汚染による農作物の汚染、また多目的池(通常は洗濯、水浴、家畜の飲料水、淡水魚やエビの養殖に用いられ、乾期には農業用水にも使用される)の汚染による食用魚類の汚染などが、体内曝露の主因となっていることが予想される。

この Bangladesh での調査研究は、平成 21 年度科学研究費挑戦的萌芽研究「大規模環境リスク評価のための統計解析法の実証的研究」(研究代表者:長崎大学環境科学部 中村剛教授)の一環として行われ、筆者は分担者として参加している。本研究は主に毛髪試料の分析結果から、中毒症の発症などのリスク評価を行うための統計解析法の確立を目的としており、毛髪試料分析結果と住民の健康調査が基礎データとなる。筆者等が開発した無標準法⁷⁾を毛髪試料に応用した「無調製・無標準法^{8,9)}」が信頼性の高い統計解析可能なデータを与えることから、当課題の分析には NMCC の PIXE が用いられている。今回の現地調査で被曝の主経路が食品であることがほぼ明らかになり、その源となる水系汚染の基礎データの取得が本質的であることがわかった。世良は今回の訪問前から「食のリスク評価」の必要性を認識し、その源となる水試料分析の準備を行っていたため、Comilla 滞在中、飲料水・農業用水・池の水・河川水・果汁など多種の液体試料の採取を同地方の複数の部落において行った。本稿においてその分析結果の詳細な報告を行う。

しかし液体試料を国際的に運搬するには検疫上の問題が生じる場合があり、多数の液体試料を日本に運ぶことは困難である。そのため、今回は現地のホテルで調製可能な簡易調製方法を開発し、その精度の確認も予め行った。完全に乾燥させターゲットとした試料に対しては、検疫上の問題は発生しない。

2. 実験方法

2.1 試料採取及び現地における調製

水試料は、Banglish Village (Uttor Jhalam Union, Laksham Upazilla) (試料番号 B11-1~11, B12-1~6 に対応), Sharifpur Village (Sharifpur Union, Monohordi Upazilla) (同 B12-7~12-13) 及び Fotepur village (Kandirper Union, Lanksham Upazilla) (同 B13-1~9) の Comilla 地方の 3 つの村にまたがり行われた。Comilla 地方は、首都 Dhaka から 120 km ほど東南東に離れた場所にあり、井戸水のヒ素汚染が Bangladesh の環境基準 0.05 ppm を超える井戸の割合が最も高く、最も多くのヒ素中毒患者が発生している地方である。採取された水試料中、井水は 13 試料であるが、そのうち 5 試料は汚染されていることが以前から確認されており、現在は洗濯や掃除にのみ使用されている。残る 8 試料は多くがヒ素フリーとされており飲料用に使用されているが、住民への情報が錯綜している場合も多く、安全性が確認されていないものも含まれている。

一方、この地方には各部落に数個ずつの多目的池が存在し、直接飲料水としては使用されていないものの、農業用水や家畜の飲料水としては使われており、汚染されている場合間接的な砒素曝露の一因となっていることが予想される。特にフナなどの淡水魚やエビ類の養殖は広く行われ、住民の主食の一つとなっている。そのためこれらの養殖池の汚染状況を把握することも、食品のリスク評価のためには本質的である。その目的で池の水 9 試料が採取された。

農業用水としては、田の水を中心に 10 試料の採取が行われた。温暖な Bangladesh では、季節にほぼ無関係に随時米作を開始でき、休耕中の田も多い。田水の汚染は農作物の汚染に直結するため汚染状況の把握は本質的であるが、河川水が主体として使われているため、河川水もこれらの中に含まれている。さらに水と農作物との関係を調べる目的で、ココナツ果汁も採取された。

これらの水試料は住民の方々の協力のもと plastic tube に数 cc ずつ採取され、試料調製は夜間ホテル

の部屋で内部標準法に基づいて行われた。内部標準液(1000 ppm In 標準液)、バッキング膜を貼った target holder、及びマイクロピペット・チップは持参したが、vortex mixer は使えないため、マニュアルによる均一化が行われた。水試料のうち 1 cc がチューブに採られ、10 μ L の In 標準液を加え 10 ppm とし、手で振ることによる均一化が図られた。最終的に 20 μ L の試料がバッキング膜上に滴下され、室温で朝まで乾燥された。この簡易試料調製法の有効性は、あらかじめ次に述べる手段で確認されている。

2.2 水試料に対する簡易調製法の確立

Fig.1 に、NMCC の水道水中の主要 9 元素濃度を、種々の調製方法に対して示す。赤い四角(赤線)は通常の調製法で調製された結果を示すが、これは内部標準を加えた試料を vortex mixer を用いて 30 秒均一化する方法である。その他の結果はいずれも vortex mixer を用いず、manual shaking により行われた調製に対応する。このうち青い四角(青線)は、十分に shaking を行ったもの、緑の三角(緑線)は 30 秒間だけ shaking を行ったもの、他の結果(黒線)はいずれも最も簡単な調製法; 20 回だけ shaking を行ったもの(10 秒以内)にそれぞれ相当する。

これらの結果から判断すると、Ti、V、Mn を除く殆どの元素の結果が良く一致し、簡易調製法でほぼ満足のいく結果が得られていることが分かる。上記の元素に対しては、ピーク計数が小さく統計誤差に伴う実験誤差の大きさがバラつきに反映しているものと思われる。しかし全体的に見て、20 回の shaking ではややバラつきが大きく、30 秒(およそ 60 回)の shaking が適当であると判断し、実際に Bangladesh ではその方法に基づき調製が行われた。

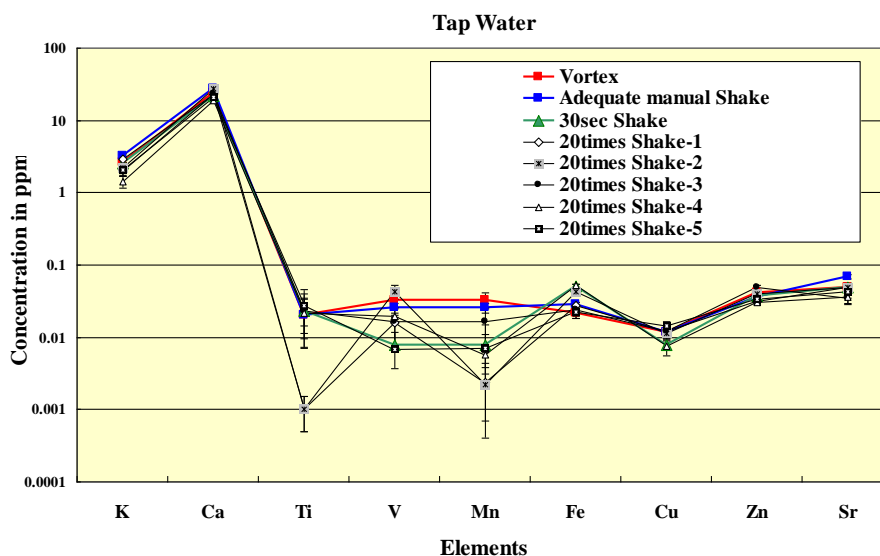


Fig. 1. Results of analyses of nine principal elements in a tap water. Closed red squares with a red line indicate the results for usual preparation method using vortex mixer for 30 seconds. Closed blue squares with a blue line indicate the results for manual shake, where shaking was performed adequately. Closed green triangles with a green line correspond to manual shake where shaking was carried out for 30 seconds. Other results correspond to the simplest preparation where manual shaking was performed only for 20 times (less than ten seconds).

2.3 ビーム及び測定条件

島津製作所小型サイクロトロンより引き出された 2.9 MeV の陽子ビームは、グラファイト製コリメータにより 6 mm ϕ に整形され試料を照射する。試料より発生した X 線は、2 台の Si (Li) 検出器により同時に測定される。1 台は 500 μ m マイラー吸収体とともに使用され、K-K α 以上のエネルギーの X 線を測定する。もう 1 台は吸収体を用いずグラファイト製コリメータにより計数率が調整され、Na から K までの軽元素を測定する¹⁰⁾。この「二検出器同時測定システム」により得られた二つのスペクトルは、解析プログラム SAPIX により解析された^{11,12)}。

3. 結果と議論

Fig.2 に、ヒ素による重度の汚染が明確であり、現在は飲まれていない井水 5 試料中 31 元素の分析結果を示す。いずれもヒ素濃度は 0.31~1.04 ppm と、Bangladesh における飲料水の環境基準、0.05 ppm を大きく上回っていることが分かる。これらの井戸は洗濯・清掃などにのみ使用されているが、結果的に環境汚染（池や河川水、農業用水の汚染）の原因となり、間接的な砒素曝露の一因となり続けているものと推測される。

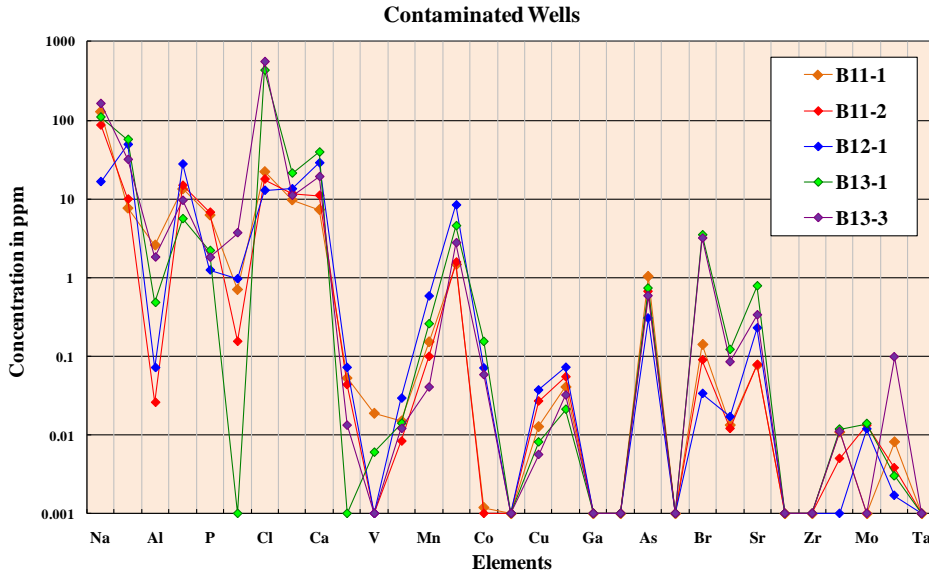


Fig. 2. Elemental concentration of 31 elements in contaminated well waters, which have been confirmed to be highly contaminated with arsenic and are not drunk at present.

広域的汚染の源となったこれらの井水の特徴を把握するため、日本の飲料水環境基準(As<0.01ppm) を満たす井水 3 試料中元素濃度と比較したものが Fig.3 に示されている。この図から、Bangladesh の汚染井水中には、As に加え Na、Mg、Al、Cl、K、Mn、Br、Rb、Mo 等の元素濃度が非常に高いことがわかる。この 5 井戸は以前、飲料水として用いられてきたものであるため、これらの元素は住民の体内元素濃度分布や健康状態に大きく影響を与えたものと予想される。

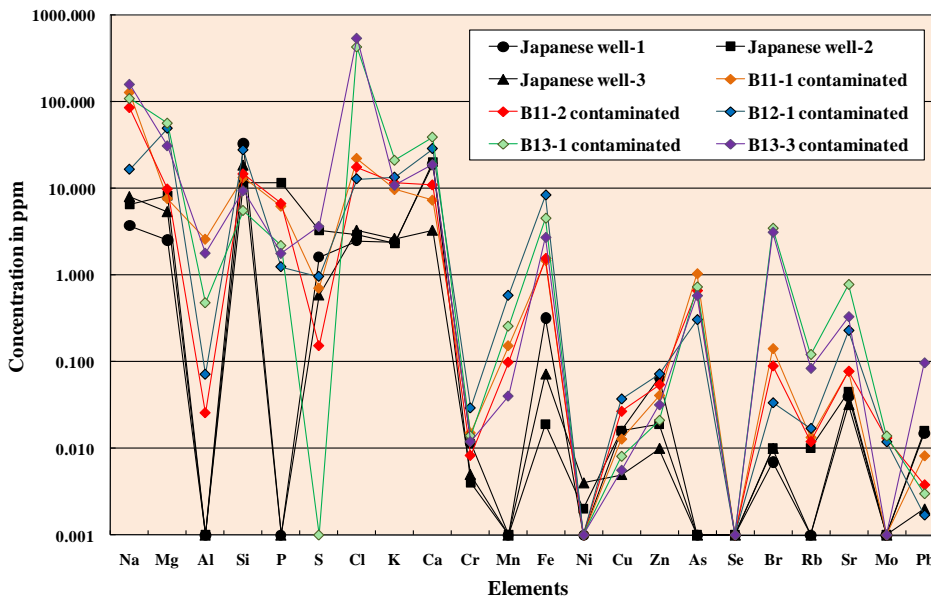


Fig. 3. Comparisons of elemental concentration in contaminated well waters and Japanese well waters which satisfy the Japanese environmental standard for drinking water.

続く Fig.4 には、現在まで飲まれ続けている 8 井戸の井水中元素濃度を示す。これらのうち B11-3、B11-9、B13-2 の 3 試料は新たに深部から掘られたヒ素フリーとされる井戸の井水であり、実際の測定結果を見ても 0.003 ppm 程度と、Bangladesh の飲料水環境基準 0.05 ppm、日本の環境基準 0.01 ppm をいずれも満たしており、安全であることが確認できた。しかし他の 5 井戸の井水はヒ素に汚染しており、いずれも Bangladesh の飲料水環境基準 0.05 ppm を大きく上回り 0.1 ppm 以上のものが殆どであった。これらのうちの一つは、(色あせてはいたが) 新しい安全な井戸の印である緑色に塗られており、このように一部情報が混乱し井戸の危険性及び住民への周知が徹底されていない現状も明らかになった。個々の井戸のリスク評価を正確に行い、住民がそれを認識することも問題解決のためには不可欠であると思われる。

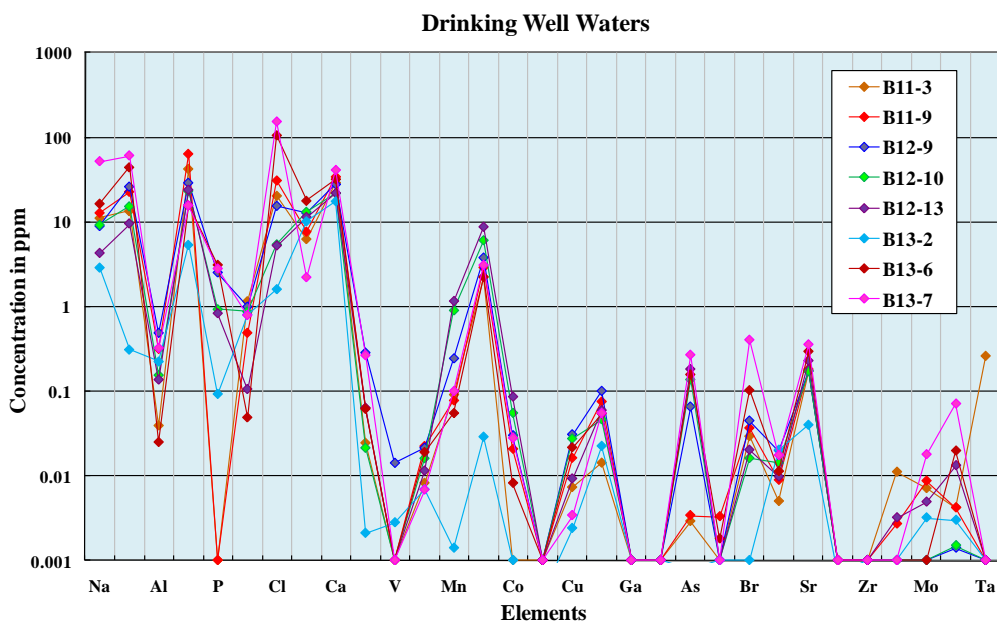


Fig. 4. Elemental concentration in well waters which have been drunk by the people.

ここで特筆すべきことは、現在も飲料に用いられている B-11-3 試料中に Ta が高濃度 (0.26 ppm) で含まれていることである。Ta-La とともに $L\beta$ lines も明確に観測され、Ta の存在は確実である。NMCC では現在まで数 1000 の飲料水・河川水・湧水などの水試料分析が行われたが、Ta が検出された例は初めてであった。Fig.3 と同様の日本の井水との比較が図 5 に示されているが、ほぼ汚染井戸の井水と同様な傾向であることがわかる。

Fig.6 には、田の水や灌漑用水を含む農業用水 10 試料の分析結果を示す。もしこれらの農業用水が汚染していれば、当然の結果として農作物も汚染することとなる。これらの結果を見ると、ヒ素は殆どの試料から検出され最高値は 0.05 ppm であった。試料採取時の季節が丁度雨季終了時であり、田の水も河川水も十分に希釈されていることを考えると、乾期におけるヒ素濃度は十分に危険レベルにあると判断される。このうち 2 試料から 0.01 ppm 以上の、そして他の多くの試料から 0.001 ppm 以上のヒ素が検出されている。

これらの結果中特筆すべきことは、B11-10 (緑線) が極めて特徴的な元素濃度分布を示していることである。図に見られるように、Cl、K、Br、Rb の濃度が極めて高く、特に Cl、K、Rb の濃度は他の試料より 1 桁以上高く突出している。これは田の水であるが一見して池のようにも見え、集落のすぐそばにあり、水試料採取時には水草を取り除き稲作を開始する準備中であった。深さが 30 cm 程度であることから、池ではなく田であることが確認できた。Bangladesh では、このように随時稲作を行うための田が

多く存在する。この田のほわりには、2本の椰子の木が根を田の水に浸すように生えている。筆者が部落を訪れると、住民の方々が木に登りココナツを採って果汁を振舞ってくれた。果汁と植物を育てる水との関係も興味もたれるためココナツ果汁の分析も行ったが、その結果を B11-10 の田の水と比較し Fig.7 に示す。その結果、水の特徴がそのまま写したように果汁に反映され、さらに5倍ほどの濃縮が行われていることが分かった。上記4元素は有害元素ではなく、また幸い B11-10 の水試料中にはヒ素も殆どなく、それを反映し果汁中にもヒ素は検出されなかったが、汚染された水で生育した樹木の果実中には有害元素が濃縮される危険性は極めて高い。Bangladesh では集落の周辺に多種多数の果実の木があり、住民も日常的に果実を食している。果実のリスク評価も不可欠であることが、この結果から示唆される。

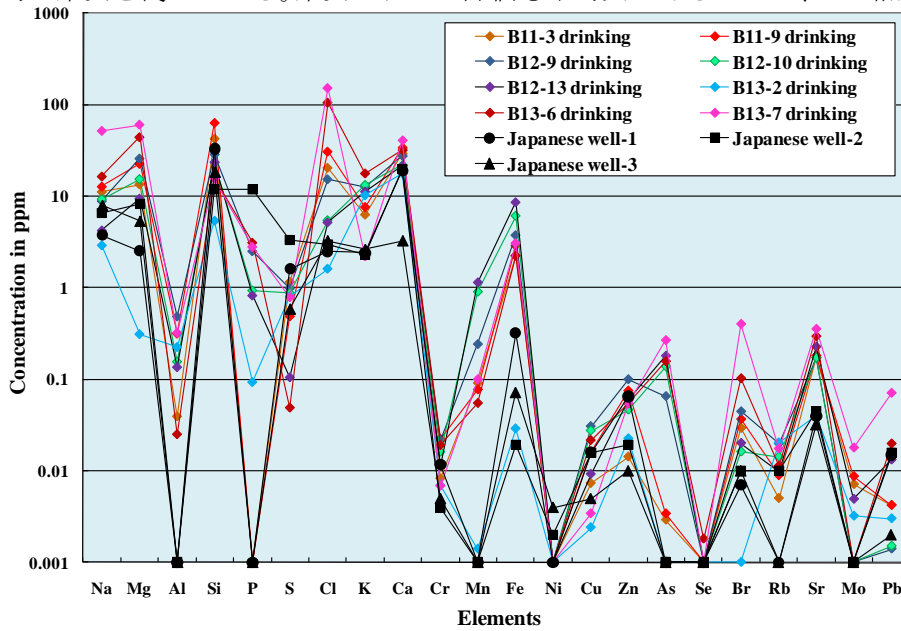


Fig. 5. Comparisons of elemental concentration in Bangladeshi drinking well waters and Japanese well waters.

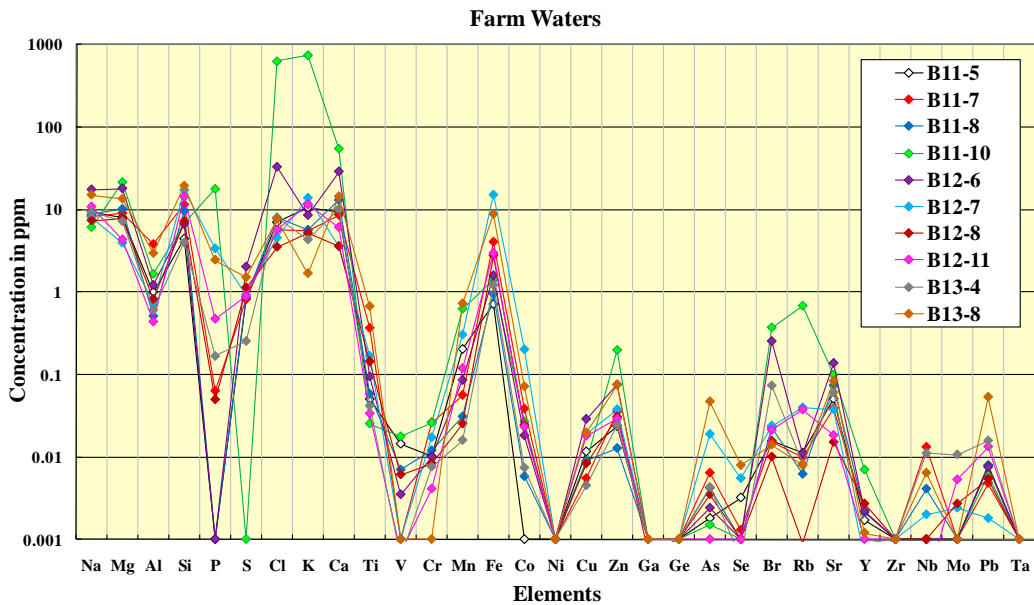


Fig. 6. Elemental concentration in 10 farm waters.

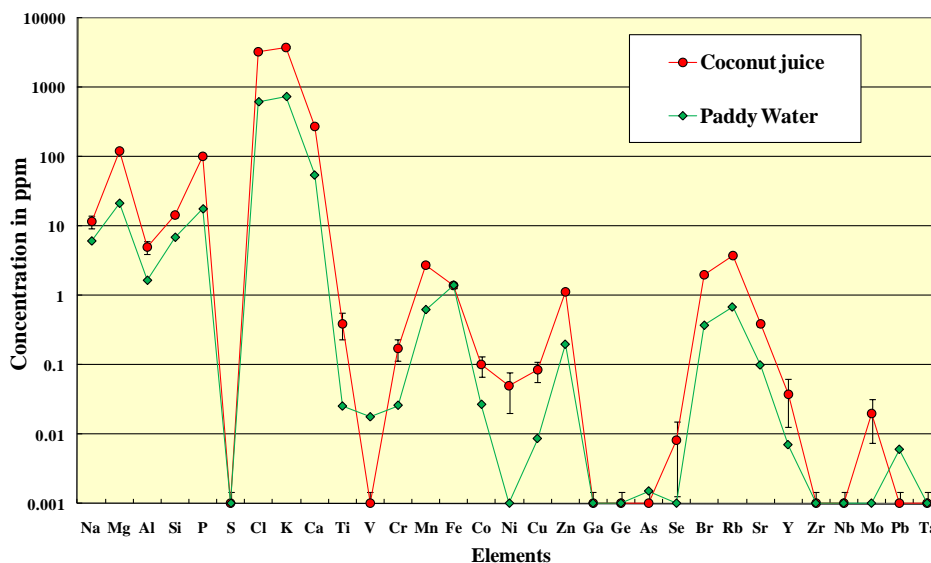


Fig. 7 Relationship of elemental composition between the fruit and the water.

Fig.8 には、浅くて稲作にも使用される池を除く多目的池（数 m の深さ）から採取された水 9 試料の結果を示す。今回、現地での状況が事前に予測できなかったため、池の深部や底質の採取を行う器具は持参せず、試料採取は池の表面からのみ行われた。採取は 2009 年 10 月 11~13 日であり、雨季の終了直後で特にこれらの池の水は最大限に希釈されている。これらの事情を考慮すると、乾期に濃度が最大となる時期に採取を行った場合と比べ、ヒ素濃度は 5-6 倍に希釈されていることが予測される。Fig.8 の結果から、ヒ素は殆どの試料から検出され、最高値は 0.03 ppm であることが分かった。これらの池の水は家畜の飲料水としても使われており、肉や乳製品の汚染にも影響を与えることが予想される。しかしさらに危険なのは淡水魚やエビの養殖に広く使われていることで、それらは現地の住民の食生活の中心をなす食物となっている。生物濃縮も加わることが予測され、養殖魚類のリスク評価を早急に行う必要があると痛感した。

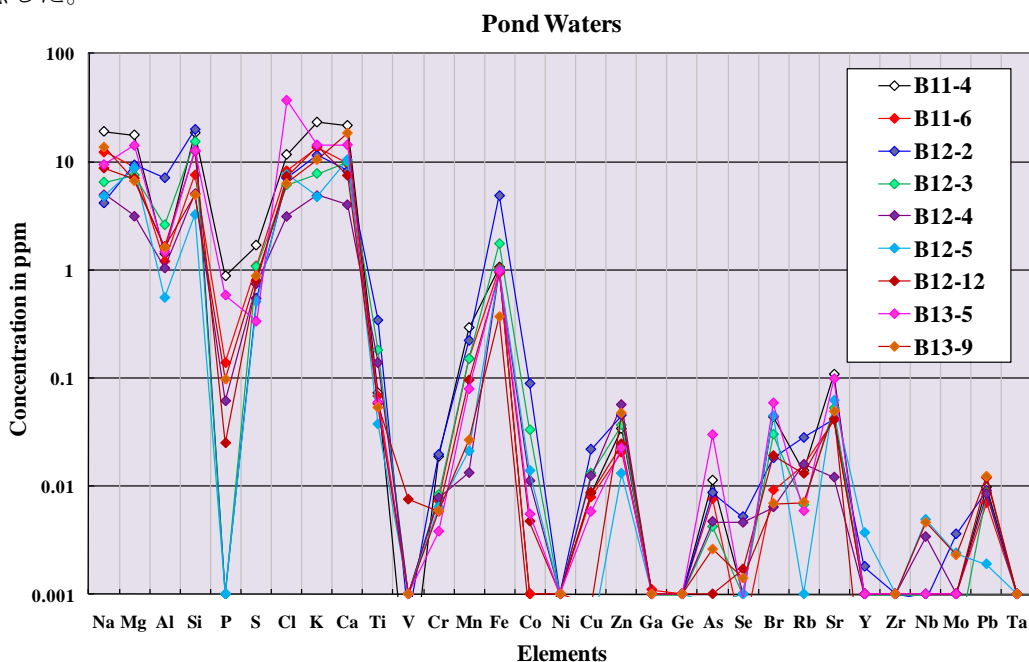


Fig. 8. Elemental concentration in pond waters.

上記水試料の分析結果から、環境汚染の指標となり原因ともなる水試料のヒ素汚染の実態が明確になった。これらの結果から、農作物や養殖魚類、果実などの食のリスク評価の必要性が強く指摘される。個々の食品のリスク評価を行ったうえで、住民の食習慣などを考慮し総曝露量を評価・管理することが本質的であり、個々の食品のリスクを住民に周知させ安全指針を提示することも必要である。そのことにより、今なお中毒症に苦しんでいる一千万を超える住民を救済できるものと期待される。

現在筆者が代表となり、科学研究費基盤 B「アジア有害元素汚染地域における食のリスク評価と専用大気 PIXE 分析装置の開発」の研究を遂行中である。これは Bangladesh における食のリスク評価と管理、住民への安全指針の提示を主目的とし、農作物中への有害元素の取り込みを最小限に抑えるための研究手法として、「生きた植物に対する大気 PIXE における定量分析法の開発」を副テーマとしている。その生きた植物に対する定量分析法は初年度である 2010 年にほぼ完成された。また、Bangladesh においてはヒ素が問題元素であり食生活は農作物と魚類が中心であるのに対し、small-scale-mining から流出する水銀やヒ素による環境汚染問題が深刻化し、Bangladesh とは全く食文化を異にする（肉や乳製品が主体で殆ど野菜や魚を食さない）Mongolia における調査研究も、本研究の目的としている。既に 1 年目の Mongolia における食品試料の採取と分析は完了し、現在（2011 年 1 月）乾期に入った Bangladesh における食の系統的採取が Shafiqul 夫妻により行われ、分析が開始されている。今後も NMCC の PIXE の特徴を生かし、アジアにおける住民救済のために（多角的な試料分析を手段として）力を尽くしていく所存である。

謝辞

We wish to thank the people in Banglish, Sharifpur and Fotepur villages for their cooperation in collecting water and hair samples. Two of the authors (Shafiqul and Sera) would like to express our sincere thanks to Mr. Md. Masud Hossain Khan (Principle scientific officer, Bangladesh Fisheries Research Institute), Mr. Juglul Hasan Patuway (Comilla Educational Bourd Model Collage) and Mrs. Purbin Akter (Human Development Organization) for their corporation in collecting samples and useful discussions on this subject. We also thank staff of Nishina Memorial Cyclotron Center (Japan Radioisotope Association) and Cyclotron Research Center (Iwate Medical University) for their help to this work.

参考文献

1. H. Yamauchi et al., "Characteristics of arsenic poisoning in China.", *Biomed. Res. Trace Elements*, 11, 301-311 (2000) (in Japanese)
2. M. A. Habib, S. Miono, K. Sera and S. Futatsugawa, "PIXE Analysis of Hair in Arsenic Pollution, Bangladesh.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.12, No.1,2 19-34 (2002)
3. M. A. Habib, "A Study of Arsenic Pollution in Bangladesh by PIXE Analysis", *Master thesis of Osaka City University*, February, 2002 (M00S131)
4. S. Murao, E. Daisa, K. Sera, V. Maglambayan and S. Futatsugawa, "PIXE Measurement of Human Hairs from a Small-scale Mining Site of the Philippines.", *Nucl. Instr. Meth. B*, 168-173 (2002)
5. E. Clemente, K. Sera, S. Futatsugawa and S. Murao, "PIXE Analysis of Hair Samples from Artisanal Mining Communities in the Acupan Region, Benguet" Philippines.", *Nucl. Instr. Meth.*, B219-220, 161-165 (2004)
6. M. Chiba, K. Sera and K. Shimamura, "Element Concentrations in Hair of Children Living in the Environmentally Degradated District of the East Aral Sea Region.", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (JRNC)* 259-1, 149-152 (2004)
7. K. Sera, S. Futatsugawa, K. Matsuda and Y. Miura, "Standard-free method of quantitative analysis for bio-samples", *Int'l Journal of PIXE* Vol.6, No.3, 4, 467-481 (1996)
8. K. Sera, S. Futatsugawa and K. Matsuda, "Quantitative analysis of untreated bio-samples", *Nucl. Instr. and Meth. B* 150, 226-233 (1999)
9. K. Sera, S. Futatsugawa and S. Murao, "Quantitative Analysis of Untreated Hair Samples for Monitoring Human

Exposure to Heavy Metals.”, *Nucl. Instr. and Meth.* B 189, 174-179 (2002)

10. K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, Y. Saitoh, S. Suzuki and H. Orihara., "Bio-PIXE at the Takizawa facility (Bio-PIXE with a baby cyclotron)", *Int'l Journal of PIXE* Vol. 2, No.3, 325-330 (1992)
11. K. Sera and S. Futatsugawa, "Personal Computer Aided Data Handling and Analysis for PIXE.", *Nucl. Instr. and Meth.*, B 109/110, 99-104 (1996)
12. K. Sera and S. Futatsugawa, "Spectrum Analysis Taking Account of the Tail, Escape Functions and Sub-lines. (SAPIX version 4)", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.10, No. 3, 4, 101-114 (2000)

Investigative studies on water contamination in Bangladesh – Primary treatment of water samples at the sampling site –

K. Sera¹, MD. Shafiqul Islam², T. Takatsuji², T. Nakamura²,
S. Goto³, C. Takahashi³ and Y. Saitoh³

¹Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

²Faculty of Environmental Studies, Nagasaki University
1-14 Bunkyocho, Nagasaki 852-8521, Japan

³Nishina Memorial Cyclotron Center, Japan Radioisotope Association
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

Abstract

Arsenic concentration in 13 well waters, 9 pond waters, 10 agricultural waters and a coconut juice taken in Comilla district, Bangladesh, where the problem of arsenic pollution is the most severe, was investigated. High-level arsenic is detected even in the well water which has been kept drinking by the people. Relatively high arsenic concentration was detected for some pond and farm waters even though the sampling was performed just after the rainy season and the waters were expected to be highly diluted. Clear relationship was observed in elemental compositions between the pond water and the coconut juice collected at the edge of the water. These results are expected to become the basic information for evaluating the risk of individual food such as cultured fishes, shrimps and farm products, and for controlling total intakes of arsenic. In order to solve the problem of transportation of water samples internationally, a simple method of target preparation performed at the sampling cite was established and its validity was confirmed. All targets were prepared at the sampling cites in this study on the basis of this method.

Keywords : PIXE, Arsenic, Poisoning, Contamination, Well water, Pond water, Bangladesh, Keratosis, Leucomelanosis