

温泉水に含まれる発ガン性微量元素の PIXE 分析

千葉啓子¹⁾, 網中雅仁²⁾, 山内 博²⁾, 世良耕一郎³⁾

1) 岩手県立大学盛岡短期大学部生活科学科

020 - 0193 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字巣子 152 - 52

2) 聖マリアンナ医科大学予防医学

216 - 8511 神奈川県川崎市宮前区菅生 2 - 16 - 1

3) 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字留が森 348 - 58

1. はじめに

中国をはじめとするアジアやメキシコなどの中南米諸国では、地下水に含有する砒素により約 5000 万人もの人々に健康被害が発生している。これらの地域で問題となっている地下水中の砒素を中心とした微量元素の種類や濃度は、我々の生活環境に密接に関係している温泉水の泉質に極めて類似した特徴をもつ場合が少なくない。砒素による最も有害な健康影響は発ガン性であり、さらに慢性砒素中毒発生地域の井戸水や温泉水にはヒ素以外の発ガン性微量元素が含有されることも示唆されているが¹⁾、詳しい研究はなされていない。そこで、全国各地の温泉に含まれる微量元素濃度の実態を検討することを目的として調査を開始した。本報告は、温泉水中の微量元素濃度を PIXE 多元素同時分析により解析した結果の一部である。

2. 方法

温泉水の採取：全国各地の温泉を無作為抽出し、温泉水を採取した。採取場所は源泉からではなく、各温泉施設内の浴槽部分に設置されている給湯口から温泉水を採取した。

PIXE 分析用試料の調製と測定：温泉水には内部標準元素として原子吸光用 In 標準液を 5 µg/g 添加し、攪拌した後、50 µl をマイラーフィルムに滴下し、乾燥させたものを測定試料とした。PIXE 多元素分析は岩手医科大学サイクロトロンセンター共同利用施設内の装置を用いた。

化学形態別砒素濃度の測定：温泉水中砒素濃度の定量には化学形態別前処理システムを用いて測定用試料を作製し、超低温捕集 - 還元気化 - 原子吸光光度法を用いて総無機砒素濃度、5 価および 3 価の無機砒素濃度を測定した。

3. 結果と考察

温泉水中化学形態別砒素濃度を表 1 に示した。41ヶ所の温泉中 4ヶ所で砒素濃度は検出限界以下であった。37ヶ所の温泉水から検出された砒素は無機砒素のみであった。総無機砒素濃度の最高値は 1024.4 $\mu\text{g As/l}$ で、極めて高濃度の砒素を含有する温泉が存在した。この温泉は約 20 年前にも同様の測定が実施されているが²⁾、現在でもその時点とほぼ同濃度の砒素を含有し

表 1 温泉水中化学形態別砒素濃度

No.	砒素濃度 ($\mu\text{g As/l}$)			3 価の割合 (%)
	無機砒素総量	3 価	5 価	
1	280.1	85.5	194.6	30. 5
2	89.1	55.8	33.3	62. 6
3	7.5	4.0	3.5	53. 3
4	13.9	4.9	9.0	35. 3
5	6.1	5.8	0.3	95. 1
6	69.0	22.9	46.1	33. 2
7	16.3	13.4	2.9	82. 2
8	6.7	2.6	4.1	38. 8
9	8.6	4.4	4.2	51. 2
10	86.7	25.0	61.7	28. 8
11	2.3	0.2	2.1	8. 7
12	48.6	42.0	6.6	86. 4
13	16.7	12.8	3.9	76. 6
14	1.6	0.0	1.6	0.
15	118.8	49.0	69.8	41. 2
16	3.9	0.2	3.7	5. 1
17	5.1	1.0	4.1	19. 6
18	9.8	2.0	7.8	20. 4
19	4.1	2.1	2.0	51. 2
20	60.8	25.1	35.7	41. 3
21	61.8	25.6	36.2	41. 4
22	47.0	21.1	25.9	44. 9
23	29.6	11.7	17.9	39. 5
24	81.5	28.7	52.8	35. 2
25	2.7	0.6	2.1	22. 2
26	1.8	1.1	0.7	61. 1
27	9.9	2.9	7.0	29. 3
28	19.6	7.7	11.9	39. 3
29	18.8	8.0	10.8	42. 6
30	10.8	4.3	6.5	39. 8
31	1024.4	755.2	269.2	73. 7
32	2.2	0.2	2.0	9. 1
33	955.4	802.0	153.4	83. 9
34	623.9	564.8	59.1	90. 5
35	2.7	0.5	2.2	18. 5
36	10.7	5.1	5.6	47. 7
37	1.5	0.4	1.1	26. 7

ていることが明らかになった。無機砒素は 3 価砒素と 5 価砒素の総和であるが、これらの含有率をみると、3 価砒素よりも 5 価砒素の割合が高い温泉水が多かった。しかし、なかには 3 価砒素が 90%以上を占めた温泉水もみられ、温泉水の pH が 1~3 と強酸性である場合が多かった。温泉水中の砒素に関しては、鉱山坑内水、井戸水、河川水などの陸水同様、無機砒素のみが検出され、その主体は 5 価砒素であるが、強酸性の温泉水では 3 価の割合が高くなるという報告がされており²⁾、今回の結果と一致した。

表 2. 温泉水中の微量元素含有状況

	As	Al	Cr	Mn	Ni	Hg	Pb
検出件数 ¹⁾	37	15	24	35	36	34	40
最大値 (mg/l)	1.024	97.5	0.54	4.45	0.313	0.59	4.38
水道水質基準値 (mg/l)	0.01 ²⁾	0.2 ³⁾	0.05 ²⁾	0.05 ²⁾	0.01 ⁴⁾	0.0005 ²⁾	0.05 ²⁾
超過件数	21	13	2	15	4	34	10
超過率 (%)	56.8	86.7	8.3	42.9	11.1	100.0	25.0
砒素濃度との相関係数		0.68*	-0.05	0.24	0.05	0.14	0.70*

¹⁾検出限界以下の温泉を除いた件数

²⁾健康に関する項目

³⁾性状に関する項目

⁴⁾快適水質に関する項目

*p<0.01

ヒトでの疫学調査から無機砒素化合物は呼吸器系に対する発ガン性を有することが明らかにされている³⁾。砒素以外の微量元素では、クロム、ニッケルにも呼吸器系への発ガン性を有する⁴⁾。表 2 にはこれらの発ガン性微量元素に加えて、アルミニウム、マンガン、水銀、鉛などヒトの健康に対する有害性を問われることの多い微量元素について、温泉水中の含有状況を示した。温泉は温泉法に規定される含有物質のひとつが規定量以上含まれていることが条件であるが、これらの成分はヒトにとって有用と考えられているものばかりではない。温泉を好む人は多く、温泉水を飲泉など入浴以外に利用することも増えている。表には各元素で検出された最高濃度を示したほかに、水道法で定められている水道水質基準値からの超過状況、温泉水中の砒素との相関関係についても示した。今回調査した温泉水が仮に飲用された場合、砒素では半数の温泉水が飲用基準値を超しており、水銀では検出された全ての温泉水で含有量が基準値を超えていた。アルミニウムを含有する温泉の数は少ないが、鉛とともに砒素の含有量と有意な相関を示し(両元素とも p<0.01)、砒素の含有が多い温泉水ではこれらの元素も高い傾向が認められた。発ガン性のあるクロムとニッケルは半数以上の温泉水に含有されていたが、他の元素に比較すると飲用基準値を上回る温泉は少なかった。中国などの慢性砒素中毒発生地域の井戸水にはヒ素以外にもクロム、ニッケルなどの発ガン性微量元素が含有されていることが示唆されている¹⁾。温泉水の中にもこれらの井戸水と近似した成分を含有する可能性が少なくない。発ガン性元素による DNA の酸化的損傷のバイオマーカーとして検討されている尿中 8-ヒドロキシデオキシグアノシン(8-OHdG)は砒素に汚染された井戸水を飲用した慢性砒素中毒患者の尿中砒素と有意な相関が認められ、同時にクロム、ニッケル、カドミウムとも相関が高いことが報告されている⁵⁾。温泉水は井戸水の水源となる地下水などと同じ陸水であり、温泉の利用法には注意をはらわなければならない。さらに、発ガン性微量元素はもとより有害性が懸念される微量元素についてもそれらの生体毒性を踏まえ、科学的な根拠に基づいた飲泉基準を作成する必要があると考える。

4. 参考文献

- 1) 吉田貴彦, 山内 博:中国における慢性砒素中毒, Biomed Res Trace Elements, 11, 301-311 (2000)
- 2) 山内 博, 山村行夫, 原子 昭:陸水中砒素の化学形態, 日本公衛誌, 31, 357-362 (1984)
- 3) IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Suppl. 7. Overall evaluations of carcinogenicity. Updating of LARC monographs Vol. 1~42, 29~33 (1987), World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.
- 4) 千葉百子, 鈴木和夫編:健康と元素, 南山堂, 東京 (1996)
- 5) 山内 博:中国における慢性砒素中毒の疫学研究、平成 10 年度～平成 11 年度科学研究費補助金研究成果報告書 (2000)