

H-6 地下水利用に伴う広域的ヒ素汚染に対する地球環境保全のための環境計画に関する研究
(2) 自然環境汚染状況と生態系影響調査と回復方法

独立行政法人 国立環境研究所

化学物質リスク研究センター

化学環境研究領域 動態化学研究室

中杉修身

柴田康行・Amit Chatterjee・

A.Z.M.Shaifullah Chowdhury・J. Zheng

〈研究協力者〉 Jadavpur 大学

D. Chakraborti

U. Kumar Chowdhury

チリ国環境センター

Ruben E. V. Castillo, R.A. Parra

平成 12～14 年度合計予算額 6,186 千円

(うち、平成 14 年度予算額 2,008 千円)

〔要旨〕インド東部からバングラディシュにかけてのヒ素汚染地帯において、これまで見逃されていた大気経由のヒ素汚染の可能性に着目し、本格的調査を実施するための基礎技術開発を進めるとともに、大気粉じん中ヒ素の存在量とその化学形態に関する予備的調査を実施した。その結果、ヒ素汚染飼料で飼育された牛の糞の炊事用燃料としての利用に起因する室内大気ヒ素汚染の存在を初めて明らかにした。

〔キーワード〕地下水ヒ素汚染、灌漑用水、ヒ素環境循環、化学形態分析、捕集方法

1. はじめに

インド東部の西ベンガル地域、並びにバングラディシュにかけての広い範囲にわたって認められるヒ素を多く含む地下水は、飲料水経由以外にも灌漑用水などとして大量に汲み上げられ、地上に散布されて、様々な場所、形態のヒ素汚染を引き起こしている。こうした人間活動の影響により、どのような経路でヒ素が環境中を動き、この地域にすむ人たちへの曝露を引き起こすかを明らかにすることは、人の健康被害を最小限にとどめ、有効な対策を立案、実施するために欠かせない重要な情報である。

本研究では、特にこれまで注目されて来なかった大気経由のヒ素曝露の可能性に着目し、分析法の開発並びに実環境の監視を進めた。大気に着目する背景として、情報がほとんどないことに加えて、2つの主要な理由があげられる。まず第1に、ヒ素は多様な化学形態をとるなかで、生物作用によって比較的容易に還元アルキル化され、気化して大気に出ていく性質をもつことがあげられる。19世紀の終わり頃に、ヨーロッパを中心に地下室で有毒ガスのために人が倒れ、死んでいく事態が頻発した。このガスは研究者の名をとって Gosio ガスと呼ばれ、ヒ素を含むこと、カビの作用が関連することまでは示されたものの、その正体は長らく謎であった⁽¹⁾。その後 20世紀の半ばになって、地下室の壁紙中のヒ素含有塗料からカビの作用で発生したトリメチルアルシンがその正体であることが明らかにされた⁽²⁾。トリメチルアルシンは極めて毒性の強い化合物

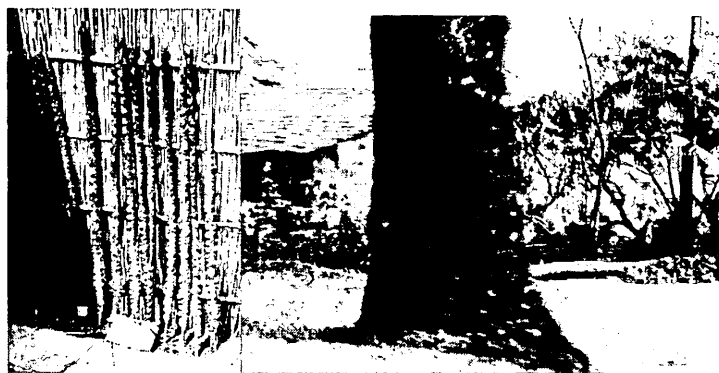
であるが、化学的な安定性はかなり高く、一旦作られると容易には酸化されずに比較的長期に渡って大気中にガス状で存在する⁽³⁾。灌漑目的で地上に散布された地下水中のヒ素も、同様の生物作用でガス状ヒ素に変換されて大気中に出ていく可能性は十分考えられ、その実態を把握する必要があると考えられる。実際、直接パイプを通して汲み上げる Tube Well からの水のヒ素汚染が甚だしいのに対して、同じ地域でありながら昔ながらの掘り抜き井戸の水中ヒ素濃度が一般に低いこと、また畑の表層土壌中ヒ素濃度が表面に近づくほど低いことなどが示され、こうした現象の背景に、何らかの生物活動によるヒ素の揮散があるのでは、との疑いが指摘されている⁽⁴⁾。

一方、もう一つの重要な背景として、飲料水経路のヒ素の摂取と肺ガンとのつながりを指摘する報告の存在があげられる⁽⁵⁾。台湾、チリなどにおけるヒ素含有地下水摂取者の疫学調査の結果に基づき、これらの地域でヒ素含有地下水を飲料水として飲んでいる人々に肺ガンの発生率が有意に高いことが示され、飲料水経路のヒ素摂取によって肺ガンが引き起こされることを論じた論文が複数報告されている。しかしながら、これらの報告ではいずれも飲料水起源の摂取のみを考慮し、大気経路のヒ素曝露の可能性については十分な検討がなされていない。無機ヒ素の呼気からの吸入によって肺ガンが引き起こされることはすでに確立されている。上記のように、飲料水以上に大量に汲み上げられ散布されている灌漑用水からガス状ヒ素が出ている可能性、或いは散布されたヒ素が付着した土壌微粒子の呼吸に伴う肺への沈着、吸収など他の大気経路曝露の可能性も十分考えられ、肺経路の直接曝露による肺ガン発生の可能性も考慮にいれた慎重な解析が必要なのではないかと考えられる。

こうした問題にこたえるためには、ヒ素汚染地帯並びに非汚染コントロール地域で大気試料を採取してその中のヒ素を直接測定し、問題の有無を解析することが必要である。本研究ではこうした研究を実施するための基盤技術開発並びに予備的な試料採取分析を実施した。

2. 研究目的

上記の大気中ヒ素の実態を明らかにする目的で、本研究ではヒ素の化学形態分析法の改良を進める一方、大気中ガス状ヒ素化合物の捕集のためのいくつかの先進的な手法開発の基礎的検討をすすめて、第1段階として大気粉じん試料の捕集と分析を行った。当初は地上に散布されたヒ素が土壌粒子に付着し、乾燥後風によって大気中を移動し呼吸によって肺に沈着する可能性を主に考えて、携帯型サンプラーにフィルターを装着して持ち込み、現場での捕集を実施した。しかしながら、現地調査に同行して人々の生活を観察した結果、ヒ素含有灌漑用水で育てた作物の茎や路端の雑草を牛に食わせ、その糞を乾燥して燃料として用いたり（写真 1a, 1b）、表層泥を乾燥、焼結して煉瓦を作り（写真 2）家屋を建設するなどの活動が日常的に盛んに行われており、こうした人間活動によるヒ素の大気への移行にも注意を払う必要があることが明らかとなった。特に、煮炊きに用いるかまどの燃料としての牛糞に由来する室内汚染の可能性を中心に検討を実施し、牛糞と飼料中ヒ素の関係についても解析を行い、興味深い事実を明らかにすることができた。また、国際比較の観点から、銅鉱石中の不純物であるヒ素が原因で、鉱山周辺の地下水ヒ素汚染や精錬所からの大気ヒ素汚染などが問題となっている南米チリの研究者と共同研究を行い、現地の環境試料の測定を実施した。



<1a>

<1b>

写真 1 乾燥中の牛糞

1a (左) ワラの周囲に握りしめて乾燥

1b (右) 太い木の幹、壁、塀等に円盤状にたたきつけて乾燥（表面に手形模様）

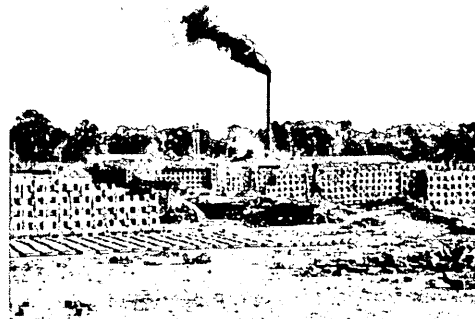


写真 2 煉瓦焼成の様子

3. 研究方法

(1) ヒ素の化学形態分析法の検討

ヒ素はその化学的な構造によって毒性や環境動態も大きく異なるため、化学形態別の分析が求められる。生物・環境試料中の化学形態分析のための手法としては、高速液体クロマトグラフと ICP/MS を結合した HPLC-ICP/MS が最も高いポテンシャルを有する手法として注目され⁽⁶⁾、当研究室でも 1980 年代後半から手法開発を行い、海洋生態系を中心に実試料への適用とヒ素化合物の化学形態の解明をすすめてきた⁽⁶⁻⁸⁾。しかしながら、ヒ素の高感度分析手法である ICP/MS は、アルゴンガスを利用する関係で尿など塩素が試料中に含まれる生物試料の場合、妨害を受けやすい（アルゴン（質量数 40）と塩素（質量数 35）が結合した ArCl イオンが、ヒ素（質量数 75）と同じ質量電荷比を持ち、ヒ素の測定を妨害する）。プラズマ生成に窒素ガスを用いる MIP/MS ではその妨害の問題がなくなるが、特にヒ素等イオン化電位の高い（イオン化しにくい）元素に対しては感度的に ICP/MS に劣る傾向があるために実試料への適用性に問題を残す。そこで、感度の増加を図るために超音波ネブライザーを利用した化学形態分析法の確立を目指して、特にカラム条件の検討を中心に、高速液体クロマトグラフィー分離-超音波ネブライザー導入-マイクロ波誘導結合プラズマ質量分析法（HPLC-UN-MIP/MS）の開発と評価をすすめた。

HPLC 装置はパーキンエルマー 410 BIO を使い、Spelco の陽イオン交換樹脂カラム LC-SCX を分離手段として用いた。途中の配管はすべて PEEK 製を用いた。この流出液を、CETAC テクノロジー製 U5000AT 超音波ネブライザーを介して日立 P-6000 型 MIP/MS に導入し、測定を行った。P-6000 は通常の MIP（マイクロウェーブ誘導プラズマ）と比較してはるかに出力が大きく、またドーナツ型のプラズマを形成することができ、溶液直接噴霧に耐えられる。また、比較のために HPLC を直接 ICP/MS（横河電気製 PMS2000 または Agilent 社製 4500）に直結してデータを取得した。

(2) チリの海産生物中ヒ素の化学形態分析

飲料水経由のヒ素汚染で肺ガンの生成を示唆する論文⁽⁴⁾の根拠として、台湾や南米チリの疫学調査データが用いられている。チリは銅鉱石の世界的な産地として有名であるが、不純物として含まれるヒ素による地下水汚染、並びに銅鉱石の採掘、精錬などの過程で発生したヒ素による大気汚染が大きな環境問題となっている。一方、チリでは漁業も盛んで、食品としての海産物の利用も盛んである。海産生物には一般にヒ素が多く⁽⁸⁾、日本と同様にチリ人では海産物摂取に伴う自然のヒ素化合物の摂取も考えられる。尿は人のヒ素暴露量評価の目的でしばしば測定対象となるが、食物起源のヒ素の影響を受けやすく、とくに海産生物由来の食物を摂取している場合は注意が必要である。上記のヒ素汚染に伴う曝露を調べるために人体試料のヒ素分析を行う上で、海産生物由来のヒ素摂取を把握しておくことは重要な意義を持つ。

ここではチリで食用に供されている主要な海産生物について、そのヒ素化合物の化学形態分析を実施した。首都サンチャゴの市場で売られている主な海産生物由来の食品を入手し、0.1g を正確に秤りとりて硝酸 2ml で加熱分解し、総ヒ素濃度を測定した。別に 1g をとりて水/メタノール (1:1) でホモジナイズ、抽出を 3 回繰り返す、エーテルで抽出液を洗って脂溶性画分を除いて水溶性ヒ素の抽出を実施した。この抽出液の総ヒ素濃度を測定するとともにその一部を化学形態分析のために HPLC-UN-MIP/MS に打ち込んで分析を実施した。同定、定量のための標準物質としては、市販の各種ヒ素化合物並びに合成したもののほか、当研究室でこれまで海産生物等から抽出、精製、構造決定した有機ヒ素化合物あわせて 15 種類⁽⁹⁾を用いた。

(3) ガス状ヒ素化合物の捕集法開発のための基礎検討

大気粉じん粒子に付着するヒ素の測定にはフィルターを用いたサンプリング方法が使えるが、ガス状ヒ素の化学形態分析のための捕集は一般に困難である。実験室では良く用いられる液体窒素を用いて石英管に捕集する方法は、汚染地帯を何日もかけて移動しながらの現場捕集には適用できない。有機溶媒を用いるインピンジャー法も、可燃性溶媒の扱いの問題などがあり、日本との往復サンプリングには難しい問題を多く抱えている。室温か、せいぜい氷で冷やす程度の温度で捕集でき、何日もかけて日本に持ち帰る間脱着も化学変化もしないことが必要となる。特に生物メチル化で生成するトリメチルアルシンは毒性が強い反面化学的には安定で大気中での半減期も長い。携帯型エアサンプラに装着して冷媒の得られない現地で捕集に使い、かつ室温付近の条件下で何日もかけて日本に持ち帰って分析に使えるようなガス状ヒ素（トリメチルアルシン）捕集方法の開発の可能性について基礎的な検討をすすめ、これらと化学的に反応して安定な化合物を形成するような低分子化合物の探索、合成を行った。

(4) ヒ素汚染地帯における室内大気粉じんの捕集と分析、並びに燃料としての牛糞とその飼料中ヒ素の化学形態分析

上記のように、現地調査に同行して現場を観察した結果、牛糞由来の室内ヒ素汚染の可能性に気づき、この点を特に確認する目的で携帯型エアサンプラを用いた室内大気粉じんの捕集を実施した。また、かまどの燃料となる牛糞並びにその牛に与えた飼料のヒ素の分析もあわせて行った。

粉じん捕集には、柴田科学の MP Σ-300（最大流量 3L/min）を用い、石英フィルター（47mm 径）を装着して 1 試料あたり 150～180 L 程度吸引して大気粉じん粒子を捕集した。フィルターは硝酸加熱分解して総ヒ素濃度の測定溶液を作成したほか、純水での超音波抽出を 3 回繰り返す

てあわせ、エバポレーションで濃縮して一定容量にあわせ、化学形態分析用の抽出溶液とした。他に、それぞれの粉じん試料を採取した家庭で用いられた乾燥牛糞、その飼料として用いた干し草についても総ヒ素濃度測定並びに純水抽出、化学形態分析を実施した。

4. 結果並びに考察

(1) ヒ素の化学形態分析法の検討

MIP の弱点の一つとして、プラズマ温度が ICP より低いためイオン化電位の高いヒ素を含む一連の元素のイオン化率が悪いことがあげられる⁽⁹⁾。そのためもあり、大雑把にいったヒ素の検出感度は ICP/MS より一桁悪くなる。この点を改良して実用的に生体試料の測定を可能にするため、あわせて超音波ネブライザーを用いて高感度化を図ることとした。超音波ネブライザー (UN; ultrasonic nebulizer) を安定して長時間働かせるためにいくつか検討した結果、有機物のみで構成される緩衝溶液を流出液として用いる陽イオン交換 HPLC を用いることとし、出力やガス流速等の条件を最適化した。

HPLC-UN-MIP/MS による人尿標準試料の測定結果を図 1 に、同じ試料を同じカラム条件で HPLC-ICP/MS によって測定した結果を図 2 に示す。図 2 では塩素イオンに由来するピークがヒ酸 (As(V)) のピークと重なってしまい定量が困難であるが、MIP/MS を検出器としてもちいた図 1 では塩素の妨害が見られない ($^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ に相当する質量数 77 のピークのないことが判断基準となる)。シグナル強度も超音波ネブライザーの威力で遜色なく、尿中ヒ素化合物などの微量ヒ素の化学形態分析にも十分実用性を持つことが示された。

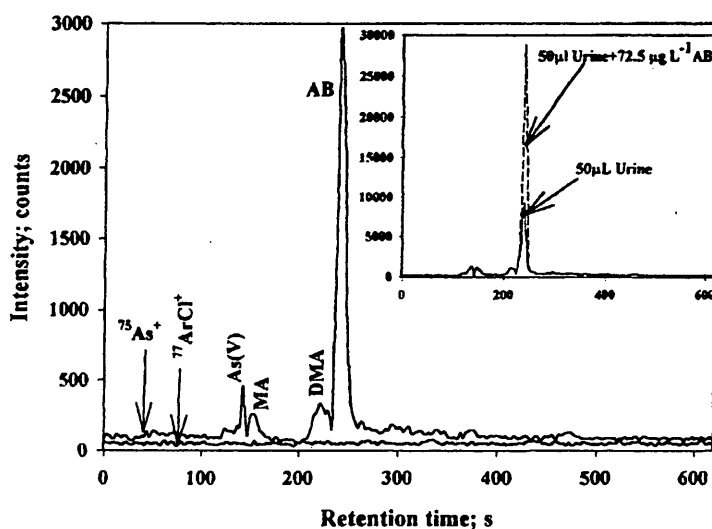
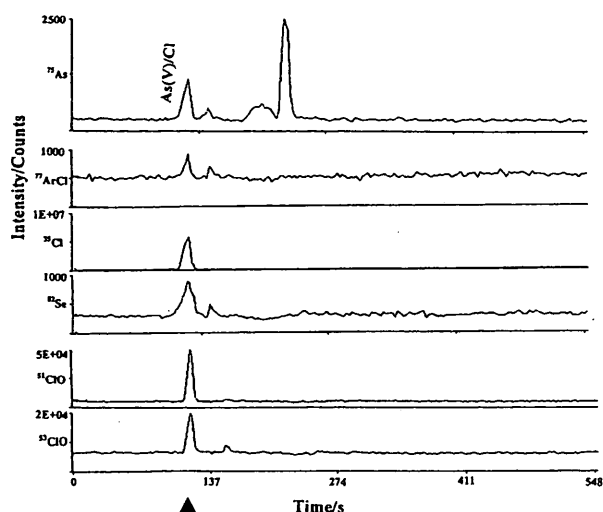


図 1 HPLC-UN-MIP/MS による人尿標準試料のヒ素化学形態分析



塩素イオンに由来する妨害ピークが As(V) と重複

図2 従来の HPLC-ICP/MS 法による人尿標準試料測定例

(2) チリの子産生物中ヒ素の化学形態分析

対象とした生物種を Table 1 に記載する。1~9 は魚、10,11 は軟体動物、12 は節足動物の一つフジツボの仲間である（欠番は重複種のため省略）。

Sample			Source
1	Congrio negro	Black Kingclip (<i>Gnypterus maculatus</i>)	Caleta Matanzas
2	Merluza		Mercado San Antonio
4	Corvina	Croaker (<i>Clus montti</i>)	Caleta Matanzas
8	Pejerrey Rapel		Lago Rapel
9	Cojinova	Silver fish (<i>Seriotelella Caesulea</i>)	Caleta Matanzas
10	Choritos	Blue mussels	Caleta Matanzas
11	Almejas	Clam	Mercado San Antonio
12	Picorocos	Crustacean	Mercado San Antonio

Table 2 にそれぞれの生物のヒ素濃度（乾燥重量ベース）を記載した。右欄の Total は試料を直接酸分解して得られた総ヒ素濃度、真ん中の Soluble は水・メタノールで抽出された水溶性ヒ素の濃度、左の NonSoluble は抽出後に残った残さを硝酸で分解して求められた濃度である。魚についてはほとんどが水溶性ヒ素であること、また水溶性ヒ素と残さの和が総濃度によく一致することがわかる。一方軟体動物と甲殻類についても水溶性ヒ素が主成分であるが、NonSoluble と Soluble の和と総ヒ素濃度とのずれが少し大きめに見える。その理由は不明だが、或いは水メタノール溶液に溶解し水にはとけない脂溶性の高い成分があるためかもしれない。

Table 2 Total Digestion			
Sample	As NonSoluble mg/Kg	As Soluble mg/Kg	AsTotal mg/Kg
1	0.04	25.6	25.8
2	0.04	2.2	2.9
4	0.04	1.2	1.7
8	0.09	0.2	0.4
9	0.25	0.3	1.2
10	--	7.0	8.5
11	0.58	14.6	23
12	0.08	7.0	9.9

水溶性ヒ素の化学形態分析の一例を図3に示す。異なるカラム分離条件で同一試料（9）の抽出液を測定した結果であるが、左右いずれのクロマトグラムでも最大のピークはアルセノベタイン標準試料と完全に一致する位置にあり、この魚の水溶性ヒ素の主成分がアルセノベタインであることが確かめられた。アルセノベタインはすべての試料に主成分として認められた。他に、10～12についてはヒ素糖のうち末端にグリセロール基を一つ持つタイプが、また11にはリン酸ジエステル結合を介して計2つのグリセロール基をもつタイプもあわせて見つかった。

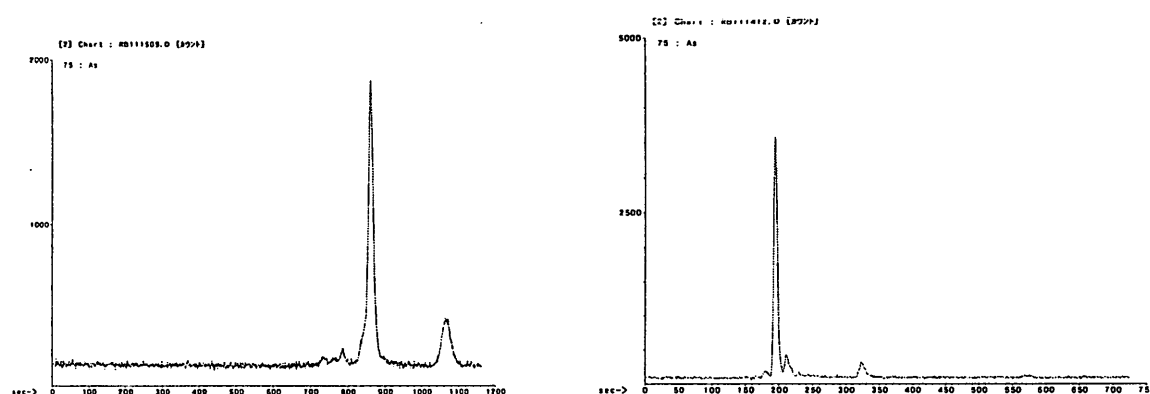


図3 チリ産魚類（9）に含まれる水溶性ヒ素の HPLC-ICPMS 測定例

左は LC-1（ODS カラムを使った隠イオン分離型イオン対クロマトグラフィー）

右は LC-3（低分子用ゲルろ過カラムを使った分離）

分離条件の詳細については文献(7)参照

以上の結果は、これまでに報告されている海産生物の分析例⁽⁶⁾と基本的に一致しており、チリ人の場合も海産生物摂取により尿を初めとする人試料中に海産食品由来のヒ素の影響が出ること、従って地下水由来或いは銅鉱石採掘、精錬由来のヒ素曝露の研究において、こうした海産生物摂取由来の影響を注意深く取り除く必要があることを示している。

以上の結果の中で、甲殻類に属するオオフジツボ（No.12）中のヒ素についてはこれまで類縁のフジツボ関連の報告がなく、貴重なデータと考えられる。大型の甲殻類では、エビで主成分の

アルセノベタインの他にアルセノコリンの存在⁽¹⁰⁾が、またカニで同じく主成分のアルセノベタインの他にテトラメチルアルソニウムイオンの存在⁽¹¹⁾が報告されているが、ヒ素糖についてはこれまで報告がない⁽⁸⁾。フジツボの仲間は岩礁に固着して海水中のプランクトン類をエラでこしとって捕食する。植物プランクトンやそれらを捕食する動物プランクトンにはヒ素糖が認められており⁽¹²⁾、フジツボ中に見つかったヒ素糖は餌のプランクトン由来ではないかと推測される。

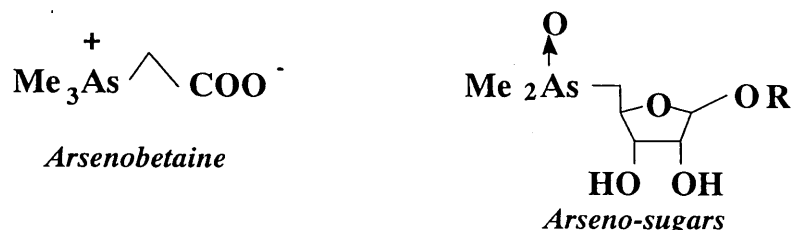


図4 見つかった主要有機ヒ素化合物の構造
左はアルセノベタイン、右はヒ素糖の基本骨格で、Rの部分にグリセロール基などが入る。

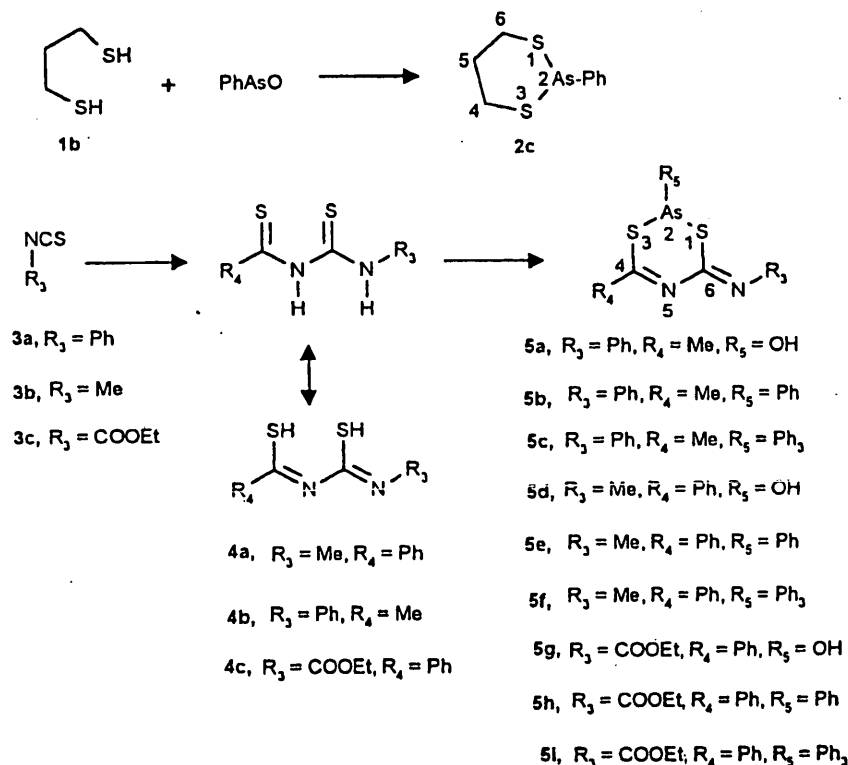
(3) ガス状ヒ素化合物の捕集法開発のための基礎検討

捕集方法として物理吸着と化学反応の2つの可能性を考え、それぞれについて文献調査並びに実験を行った。適当な物理捕集方法を開発する目的で、これまでに報告されているガスクロマトグラフ分離法等様々な関連手法の文献調査を行ったが、実際に現場捕集に用いられた例も見当たらず、現場での採取への適用可能性を示す捕集材の良い候補物質も見つからなかった。一方、化学反応を使う可能性について検討した結果、ortho-キノン類の中にトリアルキルアルシンと反応して5価の有機ヒ素化合物を生成する反応が見つかった。一般的に酸素より硫黄の方がヒ素との反応がより早くまた強固であることから、硫黄化合物の中でトリアルキルアルシンと反応しうるものをさらに探索した。

その結果見いだされた新規反応経路と新ヒ素化合物の構造を図5に示す。1bのような一般のジチオール化合物はアルキルアルシンオキシサイドとは反応して3価の有機ヒ素化合物(2c)を生成するが、トリアルキルアルシンとは容易には反応しない。これに対して、今回新たに合成した2-位にNを持つ1,3-ジチオール化合物(4a、4b、4c)はいずれもトリアルキルアルシンと反応して5価の新規有機ヒ素化合物を生成した(5c、5f、5i)。これらはモノアルキルアルシンオキシサイドとも反応し、それぞれ相当する3価の有機ヒ素化合物を生成する。標準品が得られず反応はチェックしていないが、モノ、ジアルキルアルシンとの反応も十分起こりうると考えられる。

以上の反応は、これらの試薬を適当な有機溶媒に溶かし、アルキルアルシンを加えての反応であり、そのまますぐに現場での捕集に使えるわけではない。適当な有機溶媒に溶かしてインピンジャーに入れ、一定時間空気を通気させる方法が一つの可能性として考えられるが、航空機による運搬等を考えると溶液系での捕集には問題があろう。理想的には適当な固体に吸着剤を固着した上で通気して反応、捕集することが望ましい。その観点から言えば、特に4cは末端のカルボキシル基を介して樹脂の水酸基或いはアミノ基などと固定化することが可能と考えられ、今後ヒ素捕集材をさらに検討していく上で候補物質として考えられる。4cについては反対側(R4)のアルキル基をフェニル基からメチル基に変えた物質についても合成してトリアルキルアルシンとの

反応性を確認しているが、収率はより空間的にかさばるフェニル基の方がよい結果となった。



SCHEME 2

図5 トリアルキルアルシンと反応する新規化合物並びに生成ヒ素化合物の構造

(4) ヒ素汚染地帯における室内大気粉じんの捕集と分析、並びに燃料としての牛糞とその飼料中ヒ素の化学形態分析

以上のように、特に毒性の強いトリメチルアルシンなどガス状ヒ素の存在の有無を確認するための新たな捕集方法の検討を進める傍ら、従来法で現状を明らかにしていくことを目的として、大気粉じん中のヒ素の濃度とその存在状態に関する研究を進めた。

西ベンガル地方のヒ素汚染地帯のいくつかの家屋で、炊事中を中心にかまどの近くで携帯型エアサンプラを用いて室内大気粉じんの捕集を行い、捕集粉じんから水溶性ヒ素化合物を超音波抽出（3回繰り返し）した後、その一部を酸分解して水溶性ヒ素の総ヒ素濃度を測定した。結果をTable 3にまとめる。上段は捕集した大気の総量（リットル単位）、中段はそれぞれのフィルターから抽出された水溶性ヒ素の総量（ng単位）で、下段はこの2つの値から計算された、室内大気中粉じん上の水溶性ヒ素濃度（ng/m³単位）である。なお、いずれの家屋でもかまどに煙突などはなく、牛糞主体の燃料を燃やした煙はそのまま室内に出て窓や出入り口から外へ排出される形となっている。

Table 3 室内大気粉じん中の水溶性ヒ素化合物の総ヒ素濃度

フィルター番号	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	平均
捕集大気容量(L)	178	188.6	171	181.3	179.2	158.9	155.2	175.8	
水溶性総ヒ素量(ng)	3.4	3.0	1.1	2.2	0.8	3.0	3.4	3.4	2.5
同大気中濃度換算 (ng As/m ³ air)	19.2	15.9	6.3	12.3	4.3	18.9	21.6	19.5	14.7

上記のように、純水で抽出可能な水溶性ヒ素がいずれのフィルター捕集試料からも検出された。計算上は平均して 10 数 ng/m³ の濃度で水溶性ヒ素が大気粉じん中に存在することになる。日本人の場合、平均して一人あたり 1 日 15m³ の空気を肺に吸入するとされているので、この数値をそのままあてはめて単純に計算すると、1 日あたり 200ng を越える水溶性ヒ素が呼気を介して肺の中に入り出していることになる。実際には炊事以外の時間帯にはこの濃度はより低い可能性が考えられること、また肺内に入ったとしてもすべてがそのまま沈着し体内に吸収される訳ではないことなどから、この数値をそのまま呼気経由の暴露量推定値と捉えることには問題がある。しかしながら、以上の測定はフィルター上の総ヒ素濃度ではなく水溶性画分の濃度であり、これらは一旦体内に沈着すれば容易に溶けだして吸収されたり周辺組織に影響を与える可能性が高い画分と考えられる。いずれにしても、例えば飲料水の WHO 基準値 10ng/L に対して 1 日摂取量 2L から計算される値 20ng と比較しても上記の値はかなり大きなものである。ヒ素汚染地帯にすむ人々のヒ素曝露影響を考える上で、大気経由のヒ素曝露の可能性を無視することはできず、より精密な調査とリスク評価が必要であることを以上の結果は示している。

次いで、これらの水溶性ヒ素の化学形態について解析を行った。なお、これらの試料中の塩素濃度はいずれも低く、塩素の妨害は認められなかったため、ここでは HPLC-ICP/MS による解析を行った。牛の餌である干し草(D)、新鮮な牛糞(A)、天日乾燥した牛糞(B)、牛糞燃焼後の灰(C)、それに大気粉じん(E)それぞれの試料から抽出された水溶性ヒ素化合物の HPLC-ICP/MS クロマトグラムを図 6 に示す (矢印の説明は図参照)。

この図はゲルろ過カラム (Asahipak GS220) からの流出液のクロマトグラムで、分子量の大きい物質ほど早く出てくるが、カラム表面に負電荷があること、また樹脂強度を高めるために二重結合が導入されていることから、正電荷を持つ分子、或いは疎水性部分を持つ分子はカラムと相互作用して遅れて出てくる傾向がある。図から明らかなように、いずれの試料中にも無機のひ酸 (As(V)) が主要水溶性ヒ素化合物として含まれている。次いで干し草中並びに新鮮な牛糞中に多いのがカコジル酸 (DMAA) で、これは牛糞を天日干しで乾燥する間に増えているようにも見える (図 6 (B))。また同じく天日干しの間にモノメチルアルソン酸と思われるピークが大きく増加している (図 6 (B))。一方、これらの有機ヒ素は焼却後の灰には残っていない (図 6 (C))。興味深いことに、いずれのクロマトグラムにもトリメチルアルシンオキサイド (TMAO) が微量ながら検出された。これは 1 ないし 2 個のメチル基を含む有機ヒ素とは違い、焼却後の灰の中にも極わずかではあるが残っているように見える (図 6 (C))。これら以外に比較的高分子と思われるヒ素化合物 (480 秒前後に出てくる ; 特に(D)に顕著) が焼却後の灰と大気粉じんを除いて検出される。この流出位置は手持ちのヒ素標準物質いずれにも対応せず、新規有機ヒ素化合物と思われるが、構造はわからない。

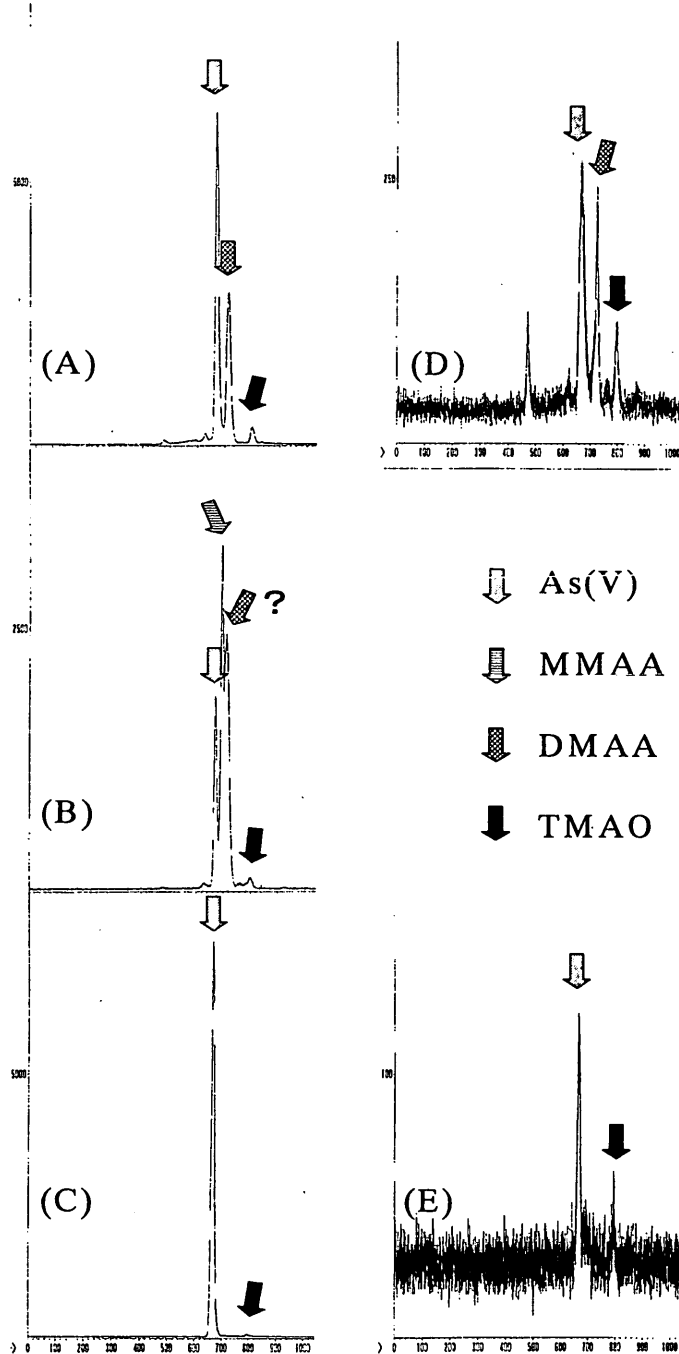


図6 各種環境試料中水溶性ヒ素化合物（説明は本文参照）

As(V)：ひ酸、MMAA：モノメチルアルソン酸、DMAA：カゾール酸、TMAO：トリメチルアルソンオキサイト

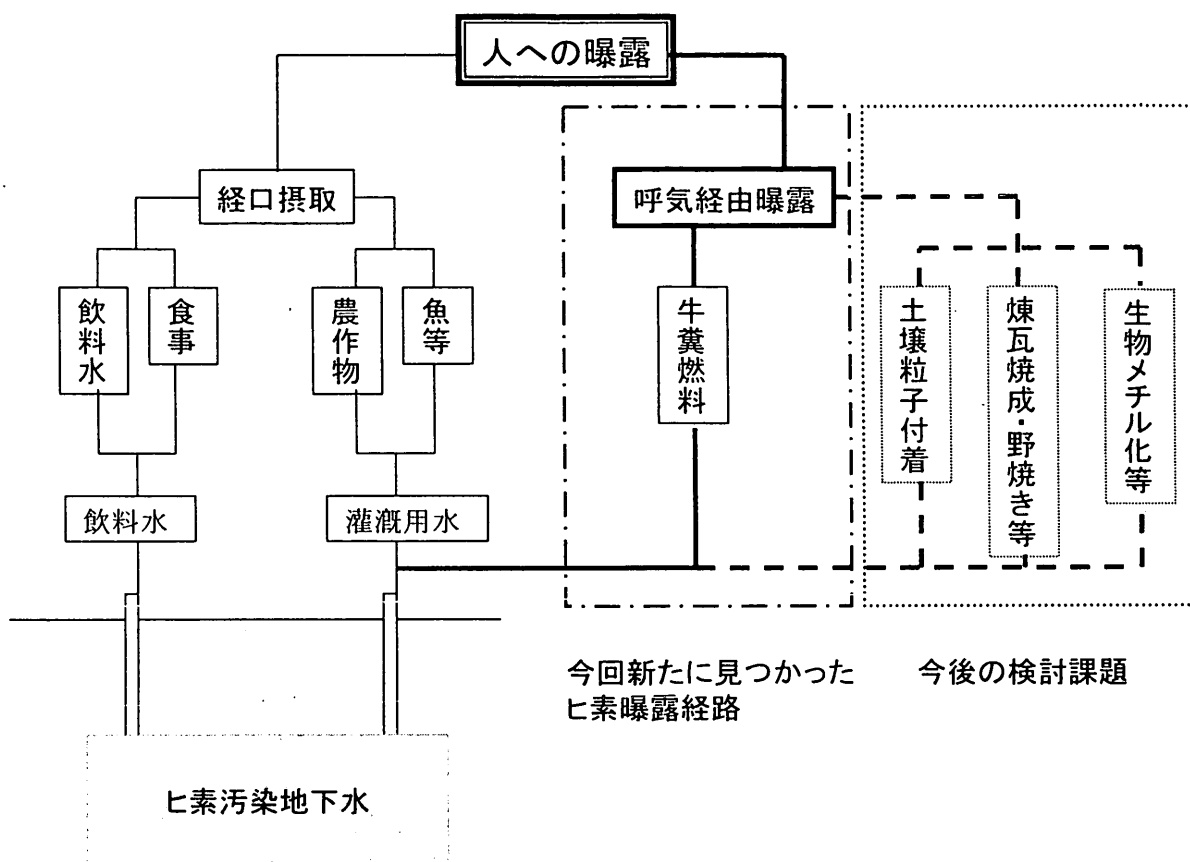
以上の結果から、餌の干し草と牛糞（新鮮）の持つ水溶性ヒ素化合物は基本的に良く類似していること、天日干しによる牛糞乾燥中にメチル化が進んで無機ヒ素（As(V)）の相対的な割合が減少しメチル基を1つないし2つもつ単純なヒ素化合物が増加するように見えること、これらは燃料として焼却される間に消えてゆき、灰並びに大気粉じん中には主に無機ヒ素（AS(V)）が残ること、などの様子がわかる。一方、大気粉じん並びに干し草、牛糞に比較的多く、また焼却灰にもごくわずか見える TMAO の起源についてはよくわからない。メチル基の炭素とヒ素の結合

は強固であり、硝酸中で加熱してもこれらを持つ化合物を無機化することはできないとされる⁽¹³⁾。燃焼過程における挙動はよくわからないが、量的に少ない TMAO だけが残る MMAA、DMAA がなくなってしまうというのは少し考えにくいようにも思われる。TMAO は還元的条件下では容易に分子内酸素を失いトリメチルアルシンに変化する。粉じんに対する相対的に多い理由は、或いは燃焼中の炎内部での還元 ⇒ トリメチルアルシンへの変化 ⇒ 揮散 ⇒ 炎の外周での急速な酸化 ⇒ 一部の TMAO への逆戻り、粒子への付着、といったプロセスを示すものかもしれない。もう一つ別の説明として、前述のように生物活動等で作られた大気中の寿命が長いトリメチルアルシンが周囲を飛び回っていて、それが酸化して作られる TMAO が大気粉じんに紛れ込んでくる可能性も考えられよう。その場合は、TMAO 付着粒子はむしろ屋外から飛び込んできた可能性も考えられる。

5. 本研究により得られた成果

以上まとめたように、本研究においてはこれまで見逃されていた生物作用或いは現地の生活様式に基づく大気経路のヒ素曝露の可能性について、様々な角度から本格的な調査を実施するための基礎的な手法開発を進めるとともに、利用可能な技術を用いて現地調査を実施し予備的なデータを得た。その結果、ヒ素汚染地帯の室内大気粉じん中に 1 立方メートルあたり 10 数 ng にも及ぶ水溶性ヒ素が付着していることを明らかにした。また、その主体が無機ヒ素であること、少量ではあるがトリメチルアルシンオキシサイドも存在していることを明らかにした。この結果は、ヒ素汚染地帯の人の健康影響評価において呼吸経路のヒ素曝露にも留意して丁寧な検討を行う必要があることを示すものであり、またこれまで主張されてきた飲料水曝露による肺ガンの発生の可能性についても、新たな角度からさらに検討、見直しをする必要を示したものと考えられる。また、室内大気ヒ素曝露の原因として、大量のヒ素含有灌漑用水の汲み上げ、利用によって、家畜の有効利用（牛糞の燃料としての利用）という生活の知恵が逆にヒ素汚染をさらに拡大させる要因となっている様子を明らかにした。さらに、粉じん中のヒ素の化学形態分析から、周囲の環境中毒性の強いトリメチルアルシンが飛び回っている可能性もあることを明らかにした。

以上の結果は、このヒ素汚染地帯の人々の健康を守るためには飲料水からヒ素を除くだけでは不十分であり、灌漑用水の利用や伝統的な生活様式まで含めた根本的な見直し、改革が必要であることを示唆するものと言える。必要量は一人 1 日 2 リットル程度で手こぎポンプで汲み上げられる飲料水と違い、灌漑用水ははるかに使用量が大きく、実際の汲み上げもエンジンないし電動機を用いて大規模に行われている。灌漑用水の使用量に対応したヒ素除去を実施することは現実的に極めて困難であろう。また、天水等の利用についても灌漑用水まで手が回らないことは明らかである。かといって牛糞の利用をやめれば、とたんに炊事のための代替燃料確保の問題に突き当たる。当面の即効的かつ実現可能な対策としては、かまどに煙突をつけて閉鎖的な室内空間での暴露量を減らすことが考えられよう。その上で、実際の曝露の状態についてより精密、定量的な調査を行い、リスク評価を進めながら対策の必要性、実行可能な案を検討していくことが今後の重要な課題と考えられる。



インド東部・バングラディシュにおけるヒ素汚染地下水利用に伴う主なヒ素汚染経路

6. 引用文献

- (1) B. Gosio, Arch. Ital. Biol. 18, 253 (1893); cited in, W.R. Cullen, K.J. Reimer, Chem. Rev., 89, 713 (1989)
- (2) F. Challenger, Chem. Rev., 36, 315 (1945)
- (3) G.E. Parris, F.E. Brinckman, Environ. Sci. Technol., 10, 1128 (1976)
- (4) Prof. D. Chakraborti, personal communication.
- (5) National Research Council "Arsenic in Drinking Water" National Academy Press, Washington DC, pp.310 (1999)
- (6) 柴田康行, 衛生化学 42, 385 (1996)
- (7) Y. Shibata, M. Morita, Anal. Sci., 5, 107 (1989); Y. Shibata, M. Morita, Anal. Chem. 61, 2118 (1989)
- (8) 柴田康行, 森田昌敏, Biomed. Res. Trace Elem., 11, 1 (2000)
- (9) M. Ohta, N. Furuta, J. Anal. Atom. Spectrosc. 12, 341 (1997)
- (10) H. Norin, R. Ryhage, A. Christakopoulos, M. Sandstrom, Chemosphere 12, 299 (1983)
- (11) M. Morita, Y. Shibata, Anal. Sci., 3, 575 (1987)
- (12) Y. Shibata, M. Sekiguchi, A. Otsuki, M. Morita, Appl. Organomet. Chem., 10, 713 (1996); J.S. Edmonds, Y. Shibata, K. A. Francesconi, R.J. Rippingale, M. Morita, Appl.

Organomet. Chem., 11, 281 (1997)

(13) K. Jin, H. Ogawa, M. Taga, Bunseki Kagaku 32, E171 (1983).

7. 国際共同研究等の状況

この研究のインド側カウンターパートである Jadavpur 大学の Chakraborti 教授と共同研究を実施したほか、チリ国環境センター(cenma)の Pabro Richter 博士、Ruben Verdugo 博士、Roberto Parra 博士らとの共同研究を実施した。

8. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<学術誌 (査読あり)>

1) 柴田康行、森田昌敏: Biomed. Res. Trace Elem., 11, 1-24 (2000)

「環境中ヒ素の化学形態」

2) A. Chatterjee, Y. Shibata, J. Yoshinaga and M. Morita: Anal. Chem. 72, 4402-4412 (2000)

“Determination of Arsenic Compounds by High-performance Liquid Chromatography – Ultrasonic Nebulizer – High Power Nitrogen – Microwave – induced Plasma Mass Spectrometry: an Accepted Coupling”

3) A.Z.M.S. Chowdhury, Y. Shibata et al., Phosphorus, Sulfur and Silicon, 177, 497-509 (2002)

“Synthesis of arsenical adduct: synthesis and transformation of dimercapto compound to arsenical adduct”

<学術誌 (査読なし)>

なし

<書籍>

なし

<報告書類等>

なし

(2) 口頭発表

1) 柴田康行: 日本化学会第79春季大会(2001) (招待講演)

「メタロイド並びにノンメタル元素のスペシエーションと環境動態研究」

2) R.A. Parra, R.J. Seguel, R.E. Verdugo, Y. Shibata, P.R. Richter, Pittcon 2002 (1950P).

3) Y. Shibata: セミナー”Contaminacion por arsenico en chile y sus efectos sobre la salud” (cenma, Chile, May 2002) (招待講演)

(3) 特許出願

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

特になし

9. 成果の政策的な寄与・貢献について

茨城県神栖町でおきた井戸水のヒ素汚染事例の実態解明のための分析に、本研究成果の一部を活用中。