

多摩地域における地下水中のヒ素の実態調査

五十嵐 剛*, 鈴木 俊也*, 矢口 久美子*, 鈴木 助治*,
小西 浩之**, 中川 順一**, 灘岡 陽子***

Monitoring of Arsenic in Groundwater in Tama District, Tokyo

TSUYOSHI IGARASHI*, TOSHINARI SUZUKI*, KUMIKO YAGUCHI*, SUKEJI SUZUKI*,
HIROYUKI KONISHI**, JUNICHI NAKGWA** and YOKO NADAOKA***

Keywords : ヒ素 arsenic, ヒ酸 arsenic acid, 亜ヒ酸 arsenous acid, ジメチルアルシン酸 dimethylarsinic acid, メチルアルソン酸 methylarsonic acid, 地下水 groundwater, 多摩地区 tama district, 誘導結合プラズマ質量分析計 ICP-MS

緒 言

自然界のヒ素は、地球上に広く分布しており、地殻中に平均で 5 mg/kg, 海水中に 0.15 ~ 5.00 n g / L, 河川水中に 0.9 ~ 1.3 n g / L の濃度で存在している。その存在形態については、鉱石中では 3 価, 土壌や水中では 5 価で存在していることが多い¹⁾。また、ヒ素は、中性付近の酸化的条件下では 5 価の状態ですべて安定に存在するが、微生物などの分解・生成作用及び還元条件下においては、容易に 3 価に還元されることが知られている^{1,2)}。

一方、生物圏においては、ヒ素は魚介類にアルセノベタインとして、海藻類にヒ素糖と称される一群の複雑な有機ヒ素化合物として mg/L のレベルで含まれている²⁾。しかし、陸上生物や淡水生物のヒ素濃度の量は一般的に低く、その化学形態は十分に把握されていない。

無機ヒ素は、発ガン性が疑われており³⁾、世界保健機構 (WHO) は飲料水中のヒ素濃度のガイドライン値を 0.01 mg/L と定め、我が国でも平成 4 年 12 月に水道法水質基準の改正により、ヒ素の基準値は 0.05 mg/L から 0.01 mg/L に変更された。

これまでのヒ素の飲用による健康被害については、インド東部・西ベンガル州では、地下水がヒ素によって高いレベルで汚染されており^{4,6)}、この地域の地下水を飲み

水として利用している人々に黒足病などの深刻な健康被害が認められている。また、アルゼンチン、チリ、メキシコの中南米や台湾⁷⁾などでも同様な健康被害が報告され、これまでに、欧米諸国をはじめ、世界各国で飲用水中のヒ素の実態調査が行われている。我が国でも、全国各地で地下水中のヒ素の調査が行われており、大阪府高槻市⁸⁾や福岡市⁹⁾において、水道水質基準値を超える濃度の汚染例が報告されている。しかし、日本では、ヒ素の飲用による健康被害は、宮崎県土呂久での慢性ヒ素中毒症や森永ヒ素混入ミルク中毒などの事故を除き、報告されていない。

一方、多摩地域の井戸水は飲み水として利用されているが、これまでにヒ素の広範囲な実態調査は行われていない。そこで今回、多摩地域地下水中のヒ素の実態調査を行うために、平成 9 ~ 11 年度にかけて 960ヶ所の井戸水を対象にヒ素の調査を行い、その濃度分布及びヒ素濃度と井戸の深さとの関係について検討した。また、ヒ素が比較的高濃度で検出される井戸水については、季節変動調査とヒ素の形態分析を行ったのでその結果を報告する。

* 東京都立衛生研究所多摩支所 190-0023 東京都立川市柴崎町 3 - 16 - 25

* Tama Branch Laboratory, The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health, 3 - 16 - 25, Shibasakicho, Tachikawa, Tokyo, 190-0023 Japan

** 東京都立衛生研究所環境保健部水質研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3 - 24 - 1

** The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3 - 24 - 1, Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

*** 同微生物部細菌第一研究科

調査方法

1. 調査期間及び調査試料

平成9～11年度に当所に搬入された960ヶ所の井戸水及び8ヶ所の沢水の行政検体について調査を行った。

2. 試薬

原子吸光分析用のヒ素標準液1000mg/L(関東化学(株)製)をヒ素の標準原液として使用した。これを精製水で1.0～10.0μg/Lに希釈(硝酸を0.2%になるように添加)し、標準溶液とした。硝酸は有害金属分析用(和光純薬工業(株)製)を使用した。原子吸光分析用のマトリックス修飾剤として硝酸パラジウム(原子吸光分析用, 1000mg/L和光純薬工業(株)製)を使用した。

形態分析の標準物質は、有機ヒ素化合物としてメチルアルソン酸(MMAA)及びジメチルアルシン酸(DMAA)(いずれもトリケミカル研究所)御を使用し、無機ヒ素として亜ヒ酸ナトリウム(As())及びヒ酸二ナトリウム(As())(いずれも特級, 和光純薬工業(株)製)を使用した。

3. 分析方法

試料は実験室に搬入後、硝酸を0.2%の濃度に添加した後、室温で保存し、2日以内に測定した。また、形態分析試料は搬入後、冷蔵保存し、翌日分析した。

フレームレス-原子吸光光度計によるヒ素測定は上水試験法¹⁰⁾に従って行った。なお、今回測定に用いた装置は、無電極放電管(EDL)の高輝度特性を利用しており、検出限界値0.001mg/Lまで測定出来ることから、濃縮等の前処理は省略した。

液体クロマトグラフィー・高周波誘導結合プラズマ質量分析計(LC-ICP-MS)によるヒ素の形態分析は、酒井ら¹¹⁾及び中川ら¹²⁾の方法に従って行った。この方法の定量限界値は、いずれのヒ素化合物についても0.5μg/Lであった。

4. 分析装置及び測定条件

(1) フレームレス-原子吸光光度計

フレームレス-原子吸光光度計は、パーキンエルマー社製グラフィートファーネス原子吸光光度計SIMAA6000及びオートサンプラーAS72を使用し、バックグラウンド補正はゼーマン方式により行った。

測定条件は次の通りである。

ランプ波長: 193.7nm, ランプ電流: 380mA, スリット幅: 0.7mm, 測定ランプ: 無電極放電管(EDL)ランプ, アルゴンガス流量: 0.25L/min, 試料注入量: 30μL, マトリックス修飾剤(パラジウム溶液250mg/L)添加量: 10μL, 炭素炉設定温度条件: 乾燥温度;

110 (1,30)の後, 130 (15,30), 灰化温度; 950 (10,20), 原子化温度; 1,950 (0,5), クリーンアウト; 2,550 (1,10).()内は, それぞれ昇温時間(s), 保持時間(s)を示す。

(2) LC-ICP-MS

LC-ICP-MSは, ヒューレット・パッカード社製のModelHP4500(ICP-MS)及びHP1100(LC)を使用した。

LCの測定条件は次の通りである。

カラム: Gelpek GL-IC-A15, 移動相: 0.2mM EDTAを含む2.0mMリン酸緩衝液(pH6.0, 1.0mL/min), カラム温度: 室温, 注入量: 50μL。

ICP-MSの測定条件は次の通りである。

高周波出力: 1,400W, プラズマガス流量: 15L/min, 補助ガス流量: 1.0L/min, キャリヤーガス流量: 1.1L/min, サンプリング位置: 11.5mm, 積分時間: 0.5s, 測定質量: 75amu。

5. 地理情報システム

ヒ素の地域分布図は, 採水場所の緯度, 経度を調べ, GISソフト(Arc View GIS ver 3.2, (株)パスコ)を使用して作成した。

結果及び考察

1. 多摩地域の井戸水及び沢水中のヒ素の濃度実態調査

平成9～11年度にかけて行った井戸水中のヒ素の調査結果を表1に示した。調査試料の構成は, 浅井戸674ヶ所(69.6%), 深井戸252ヶ所(26.0%), 深さ不明34ヶ所(3.5%), 沢水8ヶ所(0.8%)であった。

調査した960ヶ所の井戸水のうち, 水道水質基準値の10分の1にある0.001mg/L以上のヒ素が検出された井戸は8.9%(85ヶ所)であった。井戸の深さ別の検出率は, 表1に示すように, 浅井戸が4.5%, 深井戸が21.8%であり, ヒ素の検出率は浅井戸よりも深井戸の方が高かった。また, 奥多摩地区の沢水からも高頻度でヒ素が検出され

表1. 多摩地域の井戸水及び沢水の調査件数とヒ素濃度(平成9年～11年度)

種類	調査井戸数	検出数	検出率(%)	濃度範囲(mg/L)
井戸 ¹⁾				
浅井戸	674	30	4.5	ND ³⁾ - 0.006
深井戸	252	55	21.8	ND - 0.011
深さ不明	34	0	0	ND
計	960	85	8.9	ND - 0.011
沢水 ²⁾	8	6	75	ND - 0.019

¹⁾ 浅井戸は深さ30m未満, 深井戸は深さ30m以上。

²⁾ 採水地点は奥多摩町のみ。

³⁾ NDは0.001mg/L未満。

た。ヒ素の最高検出濃度は、浅井戸が0.006mg/L、深井戸が0.011mg/L、沢水が0.019mg/Lであった。

この結果を厚生省が平成9年に行った全国の水道原水用井戸水5,483ヶ所のヒ素調査結果と比較すると、全国調査¹³⁾では検出率10%で、0.001~0.01mg/Lのヒ素が検出されており、多摩地域の結果もこれとほぼ同様の値であった。沢水は、谷崎らの多摩川水源についての調査結果(0.008mg/L)⁴⁾よりも高い値であった。

ヒ素が検出された井戸の地域分布を調べるために、調査結果を地図上にプロットした。図1の赤、青及び緑の丸印で示すように、ヒ素が検出される地域は、八王子市南東部・多摩市北部地域、府中市・小金井市南部地域、昭島地域に集中していることがわかった。福岡市⁹⁾や仙台市¹⁵⁾のヒ素調査では、地下水と地質との長期間に渡る相互作用や温泉水などの影響、または一部地層に存在する黄鉄鉱や黄銅鉱などから溶出することが報告されている。今回の多摩地域のヒ素の検出については、ヒ素が高頻度で検出された府中市・小金井市¹⁶⁻¹⁸⁾、八王子市¹⁹⁾・多

摩市²⁰⁾においては東京都経済農業協同組合連合会資料の農薬出荷量から推察しても、ヒ素剤の含まれた農薬の散布等による原因の可能性は少ないと考えられる。またヒ素が検出された井戸付近の調査では、工場排水の流入も考えられないことから、人為的な汚染ではないと推定された。

多摩地域の地層は山間部を除いて深さ約30m以上に上総層が広がっている¹⁶⁻²⁰⁾。鈴木らは、千葉県市原市、茂原市、君津市周辺の地層中のヒ素の調査を行い、上総層群の地層にはヒ素が高率で含まれるが、それは一様ではなく、またヒ素の溶出率も上総層群をさらに細かく分類した累層により異なっていると報告している²¹⁾。これらのことから、多摩地域の深井戸においてヒ素の検出率が高く、その検出に地域の偏りが認められた原因として、地層の影響が強いと推察された。

今回の調査で奥多摩町のほとんどの沢水からヒ素が検出された(図1)。一ヶ所からは水道法水質基準値よりも高いヒ素(0.019mg/L)が検出された。温泉水には5価

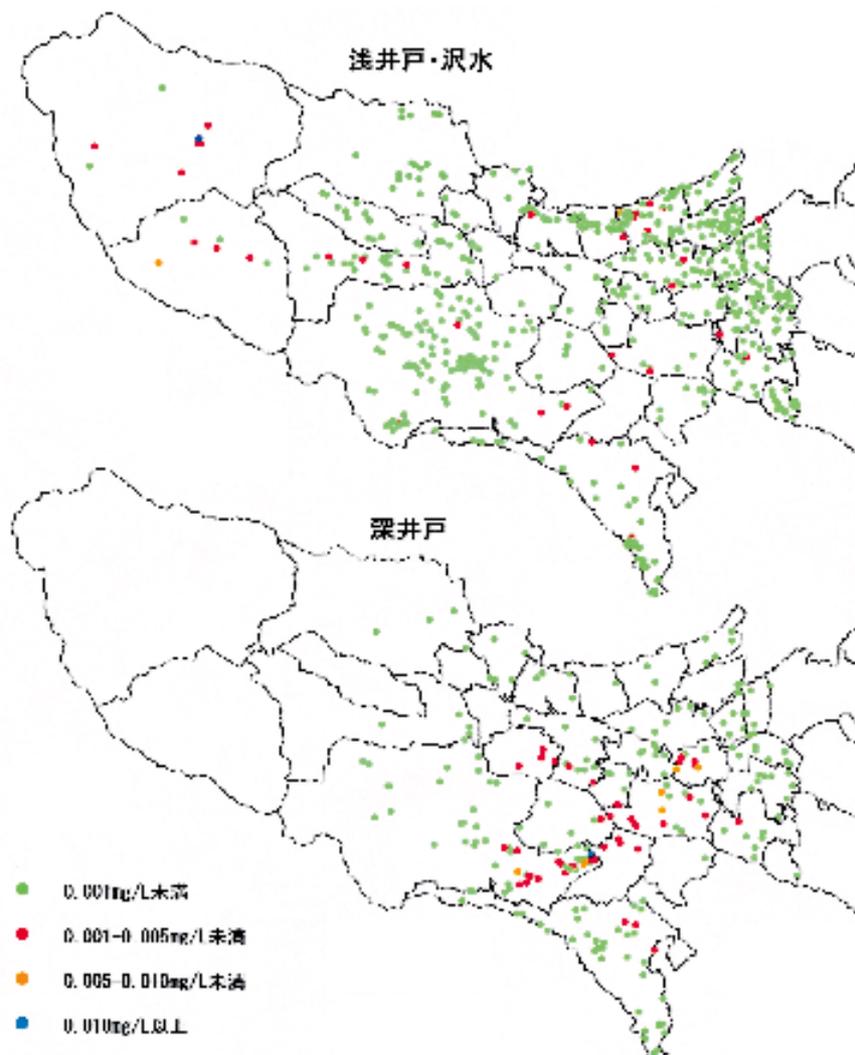


図1. 多摩地域の井戸水・沢水中ヒ素の濃度分布

のヒ素 (As ()) が高濃度で含まれていることが知られており¹⁴⁾、この地域でヒ素が検出される原因としては、温泉水の混入などの地質的影響によるものと考えられる。

2. ヒ素濃度の季節変動

ヒ素濃度の季節変動を調べるために、比較的高濃度にヒ素が検出された府中市、小金井市、八王子市の計6地点について、ヒ素の経月変化を調べた(図2)。ヒ素濃度の変動係数は14~50%であり、井戸によりヒ素濃度の変動に差があることがわかった。また、雨量の少ない冬場はヒ素濃度が比較的高くなる傾向にあった。これらのことから、基準値付近の濃度を示す井戸水については、年に複数回の検査が必要であると考えられる。

3. 井戸水中のヒ素の形態

ヒ素の急性毒性については、一般にアルシンや亜ヒ酸と呼ばれる3価のヒ素 (As ()) の毒性が強く、DMAAやMMAAなどの有機態ヒ素は急性毒性が弱いとされている²²⁾。一方、有機体のDMAAは肺、膀胱などの腫瘍形成におけるプロモーション、プログレッション作用を有することが明らかにされている^{23, 24)}。このように、ヒ素の毒性は化学形態に大きく依存することから、ヒ素の形態別の分析が必要であると考えられる。そこで、多

摩地域の井戸の水中ヒ素の化学形態を調査した。季節変動調査で毎月サンプリングした府中市No.1、小金井市No.2、八王子市No.3~6の6検体について形態分析を行った。表2に示すように、As ()は0.0013~0.0042mg/Lの濃度で全ての井戸から検出された。As()は、八王子市No4~6の3ヶ所の井戸水から0.0010~0.0029mg/Lの濃度で検出された。As ()とAs()の濃度を比較すると、ほとんどの井戸水ではAs () > As ()であったが、八王子市のNo.4においてはAs () > As ()であった。また、有機態ヒ素であるMMAA, DMAAはいずれの井戸水からも検出されなかった。井戸水中のヒ素化合物のLC-ICP-MSクロマトグラムを図3に示した。これらの結果は中川らが行った水中ヒ素の化学形態別分析結果¹²⁾と同じであった。

まとめ

1. 多摩地域の井戸水(960検体)のヒ素の濃度調査を行った結果、8.9%の井戸水から0.001~0.011mg/Lのヒ素が検出されたが、ほとんどが水道法水質基準値0.01mg/L以下であった。また、深さ別に見ると、浅井戸よりも深井戸の方が検出率が高かった。
2. 高頻度でヒ素が検出された地域は、八王子市南東部・多摩市北部地域、府中市・小金井市南部地域、昭島地

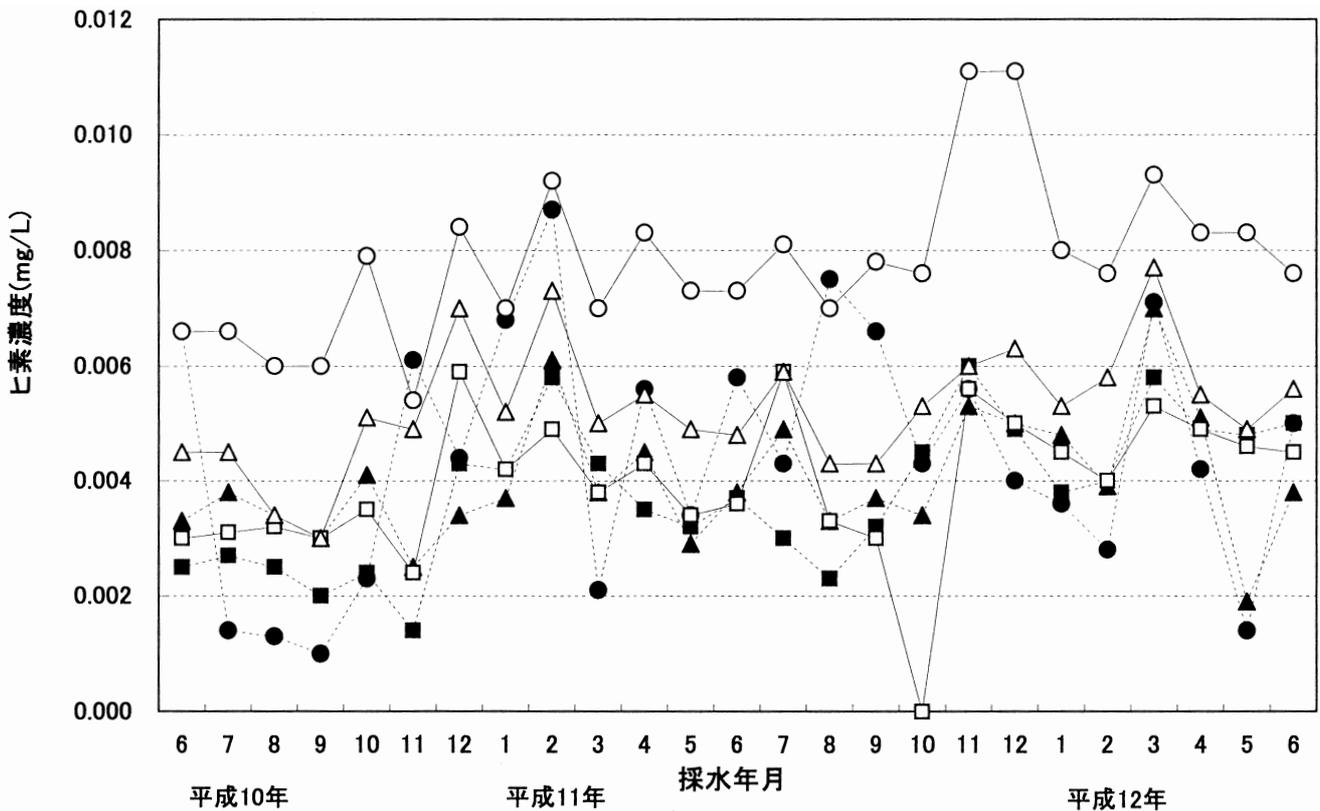


図2. 井戸水中のヒ素濃度の経月変化

----- No.1小金井市 ----- No.2府中市 ----- No.3八王子市 - - - - No.4八王子市
 - - - - No.5八王子市 - - - - No.6八王子市

表2. 定点井戸のヒ素濃度の形態別濃度

No.	採水場所 ¹⁾	平均 ± 標準偏差 ²⁾ (mg/L)	形態別濃度 (mg/L) ³⁾				総ヒ素
			As ()	As (V)	DMAA	MMAA	
1	小金井市	0.004 ± 0.002	ND	0.0016	ND	ND	0.0016
2	府中市	0.004 ± 0.002	ND	0.0026	ND	ND	0.0026
3	八王子市	0.003 ± 0.001	ND	0.0033	ND	ND	0.0033
4	八王子市	0.004 ± 0.001	0.0029	0.0013	ND	ND	0.0042
5	八王子市	0.007 ± 0.001	0.0023	0.0042	ND	ND	0.0065
6	八王子市	0.005 ± 0.001	0.0010	0.0023	ND	ND	0.0033

¹⁾ 図2に同じ.

²⁾ 調査期間は平成10年6月~12年6月, 調査回数は毎月1回.

³⁾ NDは0.0005mg/L未満.

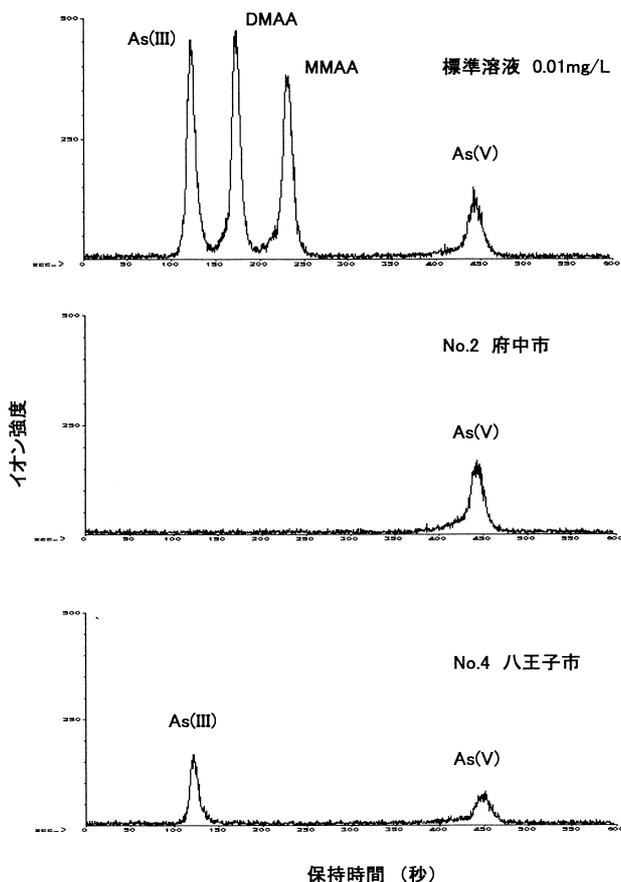


図3. 井戸水中のヒ素化合物のLC-ICP-MSクロマトグラム

域に集中しており, その多くが深井戸であった.

3. 比較的高濃度のヒ素が検出された6地点の井戸水について経月変化を調査したところ, 雨量の少ない冬期にヒ素濃度が比較的高くなる傾向が認められた.

4. 井戸水中のヒ素の存在形態を調べた結果, 無機ヒ素であるAs () 及びAs () が検出され, その多くはAs () であった. また, 有機態ヒ素であるMMAA, DMAAは全く検出されなかった.

文 献

- 1) 湊秀雄: 地殻上部における砒素の分布と形態, 1-26, 1998, 東海大学出版会, 東京.
- 2) 貝瀬利一, 櫻井照明, 片瀬隆雄: 水圏生態系における砒素の動向, 27-46, 1998, 東海大学出版会, 東京.
- 3) IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Some Metals and Metallic Compounds, vol. 23, 39-141, 1980.
- 4) 安藤正典, 眞柄泰基: 環境資源対策, 2月号, 1-10, 1997.
- 5) Garai, R., Chakraborty, A.K., Dey, S.B., *et al.*: J. Indian med. assoc., **82**, 34-35, 1984.
- 6) Mazumder, D.N., Das Gupta, J., Chakraborty, A.K., *et al.*: Bull. Wld. Health Org., **70**, 481-485, 1992.
- 7) Chen, S., Dzung, R.S., Yang, M., *et al.*: Environ. Sci. Technol., **28**, 877-881, 1994.
- 8) 殿界和夫, 鶴巻道二, 三田村宗樹, 他: 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 第3回講演集, 135-140, 1994.
- 9) 近藤紘之: 水環境学会誌, 20(7), 438-442, 1997.
- 10) 厚生省生活衛生局: 上水試験法, 295-300, 1993, 日本道協会, 東京.
- 11) 酒井徹志, 伊達由紀子, 井上嘉則, 他: 日本分析化学会第46年会, 1997.
- 12) 中川順一, 中神千穂, 眞木俊夫: 都衛研年報, 49, 186-190, 1998.
- 13) 厚生省生活衛生局: 厚生省水道統計(水質編), 4-5, 1997, 日本水道協会, 東京.
- 14) 谷崎良之, 永塚澄子: 日化, 11, 2094-2098, 1974.

- 15) 金子恵美子：地球化学，13，1-6，1979．
- 16) 中山俊雄，石村賢二，小川好，他：都土木技研年報，271-284，1984．
- 17) 遠藤毅，川島真一，川合将文，他：都土木技研年報，231-250，1989．
- 18) 川合将文，川島真一，秋山浩文：都土木技研年報，213-222，1992．
- 19) 川島真一，川合将文，遠藤毅：都土木技研年報，261-269，1984．
- 20) 川島真一，川合将文，遠藤毅：都土木技研年報，317-362，1986．
- 21) 鈴木喜計，かずさ砒素研究会：自然地質からの砒素の溶出，48-62，1998，東海大学出版会，東京．
- 22) 石西伸，岡部史郎，菊池武明監修：砒素 - 化学・代謝・毒性，1985，恒星社厚生閣．
- 23) Inayama, Y: Jpn. Cancer Res., 77, 345-350, 1986.
- 24) Yamanaka, K., ohtsubo, K., Hasegawa, A., *et al.*: Carcinogenesis, 17, 767-770, 1996.