

原 著

飲泉に用いる温泉水中ヒ素の毒性学的な考察

千葉啓子¹⁾ 高田礼子²⁾
片桐裕史³⁾ 山内博³⁾

- 1) 岩手県立大学盛岡短期大学部生活科学科
- 2) 聖マリアンナ医科大学予防医学
- 3) 北里大学医療衛生学部健康科学科公衆衛生学

Toxicological considerations of arsenic exposure
via drinking of hot spring waterKeiko Chiba¹⁾ Ayako Takata²⁾
Hiroshi Katagiri³⁾ Hiroshi Yamauchi³⁾

- 1) Science of Living Department, Morioka Junior College, Iwate Prefectural University
- 2) Department of Preventive Medicine, St. Marianna University School of Medicine
- 3) Department of Public Health, School of Allied Health Sciences, Kitasato University

要約

本研究は、飲泉に使用される温泉水に含有するヒ素濃度と化学形態を求め、毒性学的な視点から評価を試みた。調査対象81検体の温泉水からは、無機3価と5価ヒ素が検出され、メチルヒ素化合物は検出されなかった。温泉水中総ヒ素濃度は平均値で120.1 (0.116–1024) $\mu\text{g As/L}$ と、大きな差が認められた。温泉水中無機3価ヒ素濃度は61.6 \pm 168.4 $\mu\text{g As/L}$ 、無機5価ヒ素58.7 \pm 103.2 $\mu\text{g As/L}$ であり、やや無機3価ヒ素が高値であった。これに対して、総ヒ素に対する割合は無機3価ヒ素が38.2 \pm 23.6%、無機5価ヒ素が61.8 \pm 23.6%であり、主体が無機5価ヒ素であった。無機3価と5価ヒ素濃度との間には統計学的に有意な相関関係が成り立っていた ($r=0.406$, $p<0.001$)。温泉中ヒ素濃度とpH濃度に相関関係は認められなかった。本研究から、飲泉している温泉水中のヒ素濃度と化学形態は、地球規模で発生している慢性ヒ素中毒の原因である井戸水中ヒ素に極めて類似しており、温泉水の長期飲泉習慣は極めて危険であると判断された。

(臨床環境17: 47~53, 2008)

Abstract

In the present study, we assessed the total arsenic concentration and chemical species of arsenic

受付: 平成20年6月4日 採用: 平成20年7月2日

別刷請求宛先: 山内 博

〒228-8555 相模原市北里1-15-1 北里大学医療衛生学部健康科学科公衆衛生学

Received: June 4, 2008 Accepted: July 2, 2008

Reprint Requests to Hiroshi Yamauchi, Department of Public Health, School of Allied Health Sciences, Kitasato University, 1-15-1 Kitasato, Sagami-hara, Kanagawa 228-8555 Japan

present in hot spring water to evaluate health risk when applied for drinking. We observed a wide range of the concentrations with an average total arsenic concentration of 120.1 (0.116–1024) $\mu\text{g As/L}$ in 81 samples of the hot spring water. Concentrations of arsenite and arsenate in the hot spring water were 61.6 ± 168.4 and $58.7 \pm 103.2 \mu\text{g As/L}$, respectively. The concentration of arsenite was a little higher compared to the concentration of arsenate. However, the percentages of arsenite and arsenate in total arsenic were $38.2 \pm 23.6\%$ and $61.8 \pm 23.6\%$, respectively. We observed a statistically significant correlation between arsenite and arsenate ($r=0.406$, $p<0.001$) with arsenate being the primary chemical species of inorganic arsenic found in hot spring water. The results suggest that there are significant health risks to long-term habit of drinking hot spring water.

(Jpn J Clin Ecol 17 : 47~53, 2008)

《Key words》 hot spring water, arsenic, chemical specs, toxicity, carcinogenicity

I. 緒言

温泉水の利用の歴史は国内外共に古く、温泉浴や温泉水を飲む飲泉による温泉療法が盛んに行われてきた¹⁾。温泉水には酸性泉、食塩泉、硫黄泉、マグネシウム泉、ヒ素-鉄泉、セレン泉、ラドン泉、硫酸塩泉、重曹泉などが知られ、成分の特徴を生かした温泉療法が行われている²⁾。温泉療法のうち物理的作用による、温熱作用や機械的作用、浮力を利用した運動機能障害のリハビリテーションの効果は十分に実績が存在する。また、酸性泉による皮膚障害や殺菌作用にも注目する研究もある³⁾。他方、温泉を飲むことによる傷害の問題として、酸性が強い温泉において下痢、口内炎などが知られ、さらに、食塩泉や重曹泉の飲泉は高血圧、心臓病、腎臓病に影響が指摘されている。最近、温泉法の改正が行われ⁴⁾、温泉水への加水、加温、循環や濾過、入浴剤、消毒薬などの問題への対応が主眼となり、これに対して、健康影響を十分に配慮した飲泉に関する規制や適切な指針の提言はなされていない現実が存在する。

温泉水は火山活動に密接に関連し、このためにヒ素濃度の高い温泉水や地下水の存在が知られている。また、ヒ素以外においても、銅、鉛、水銀、フッ素、ホウ素などの微量元素の動態や生体影響に関心が持たれている⁵⁾。

近年、自然由来の無機ヒ素による飲料水（井戸水）汚染による、環境性の慢性ヒ素中毒がアジアと中南米諸国を中心に大きな社会問題となり、潜在的な患者を含めると約8000万人に被害が発生し

ている^{6,7)}。このうち最大の被害国はバングラディッシュであり、その背景には水系伝染病の予防対策や農業用水の確保として試掘された井戸から高濃度の無機ヒ素が排出された⁸⁾。ついで被害の多い中国では1980年頃から開始された深井戸（地下15–20m）の試掘により高濃度のヒ素が排出し⁹⁾、それらの井戸水を生活水に使用した人々に被害が生じている。さらにバングラディッシュや中国の慢性ヒ素中毒の発生機序に関してみると、原因のヒ素は全てに共通して自然由来の無機ヒ素で、バングラディッシュの井戸水には還元型の鉄イオンが過剰に含有することから無機3価ヒ素が主体となる特徴があり⁸⁾、他方、中国や他の諸国における井戸水中ヒ素の主体は無機5価ヒ素である^{8~10)}。

我が国には大小さまざまな温泉施設が数多く存在し、国民の利用も極めて盛んである。最近、温泉水は飲泉・飲用に留まらず食材に応用され始め、様々な飲食店での利用を認める。その背景には、温泉水に含有するミネラル成分による健康補助食品的なイメージ効果が優先され、負の問題点が見落とされている。無機ヒ素は一般毒性、特殊毒性としての発がん作用があり、過剰摂取の危険性が認識されている。これに対して、温泉中ヒ素の飲泉や食材への利用による健康影響については、当該問題の調査・研究が不十分な実態が存在する。

本研究は、国内で飲泉に用いられる温泉水を研究対象として、その安全性に関してヒ素毒性学的な視点から評価を試みた。

II. 研究方法

調査対象の温泉水は、北海道、秋田県、青森県、岩手県、大分県などで営業している代表的な温泉場から81検体を採取した。検査に用いた温泉水の全ては、源泉、または源泉を希釈し湯船に導入されたもののみで、再利用されたものではない(図1)。具体的には温泉場において飲泉が可能性な状態にあり、浴槽に導入される湯口から直接採水し、簡易型のpHメーターでpH濃度を正確に測定した。採水した温泉水は-30℃で凍結保存をした。

温泉中ヒ素の化学形態分析

ヒ素の化学形態別の測定に温泉水は無処理で測定に供した。無機3価ヒ素と総無機ヒ素を超低温捕集-還元気化-原子吸光光度法で化学形態別に測定した(島津社製:ASA-As)¹⁰⁾。無機3価ヒ素の測定に、反応液は10%-フタル酸カリウム溶液30mlでpH濃度を3.5-4.0に調整、そして、総



図1 飲泉に用いている掛け流し式の温泉水

無機ヒ素は1N-塩酸溶液30mlでpH濃度を1.5に調整し、それぞれ20%-水素化ホウ素ナトリウム溶液5mlを加え還元反応を行った。無機5価ヒ素は、総無機ヒ素から無機3価ヒ素を差し引き求めた。本ヒ素測定における検出感度は0.1ng As/mlである。

PIXE (Particle Induced X-ray Emission) 法での温泉中铁の分析¹²⁾

PIXE分析用の照射試料は、厚さ4μmのポリプロピレン製のバックリングフィルムを貼り付けたターゲットフレームに、分析試料を50μl滴下して作成した。試料には内部標準としてインジウム標準液を5μg/g添加した。

PIXEによる分析は(社)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(岩手県滝沢村)で行った。小型サイクロトロンからの2.9MeVの陽子ビーム(6mmφ)を真空チャンバー内で照射試料に照射し、これにより発生した特性X線を低エネルギー用と高エネルギー用の2台のSi(Li)検出器で同時に測定した。

III. 結果

表1には温泉水81検体の総ヒ素、無機3価ヒ素、無機5価ヒ素濃度をそれぞれ示した。温泉水から検出されたヒ素は無機ヒ素のみで、メチル化ヒ素化合物は検出されなかった。温泉水から検出された総ヒ素濃度の範囲は広く0.116-1024μg As/Lで、平均値は120.1±230.5μg As/Lであった。検査した81検体のうち10μg As/L以下が34検体で42.0%、10-100μg As/Lが26検体で32.1%、100μg As/L以上が21検体で25.9%、このうち、

表1 温泉中ヒ素濃度と化学形態および総ヒ素に対する割合

検体	温泉中ヒ素濃度 μg As/L			総ヒ素に対する割合 %	
	総ヒ素	無機3価ヒ素	無機5価ヒ素	無機3価ヒ素	無機5価ヒ素
n=81					
平均値	120.1	61.6	58.7	38.2	61.8
標準偏差	230.5	168.4	103.2	23.6	23.6
最小値	0.116	0.08	0.05		
最大値	1024	802.0	497.6		

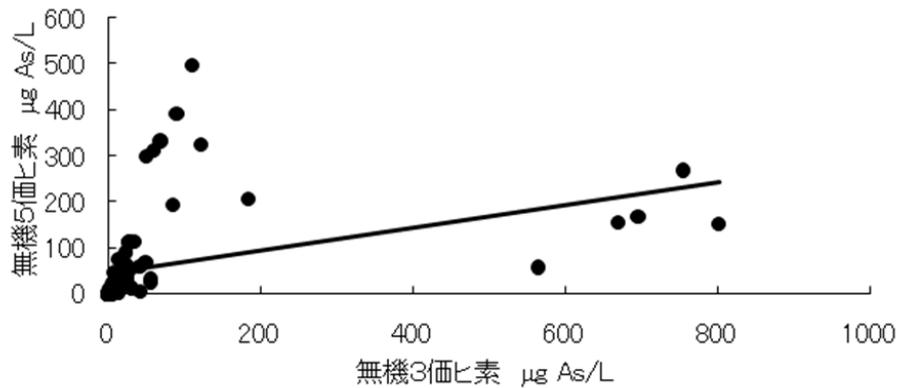


図2 温泉水中無機3価と5価ヒ素の相関関係

相関係数は $r=0.406$, $p<0.001$

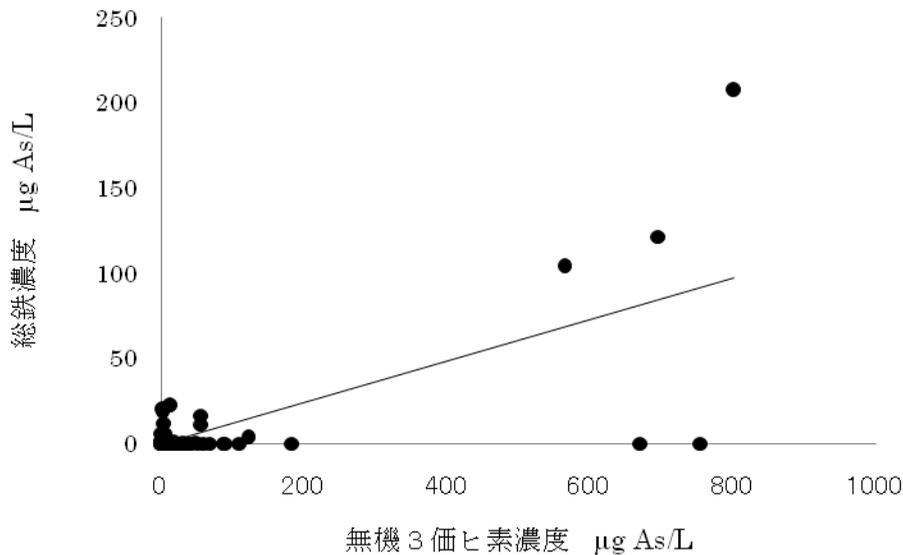


図3 温泉水中無機3価と鉄濃度の相関関係

相関係数は $r=0.714$, $p<0.001$

最高値は $1024 \mu\text{g As/L}$ であった。

温泉水からは無機3価ヒ素と無機5価ヒ素は全ての検体から検出されたが、その濃度の平均値はほぼ同程度であったが、総ヒ素濃度に対する割合は無機5価ヒ素が $61.8 \pm 23.6\%$ で主体をなしていた(表1)。温泉水から検出された無機3価ヒ素と無機5価ヒ素濃度の間には統計学的に有意な相関関係が認められた($r=0.406$, $p<0.001$) (図2)。

温泉中の総鉄濃度は81検体での平均値は $7.02 \pm 28.8 \mu\text{g As/L}$ で、その範囲は $0.03 - 207 \mu\text{g As/L}$ と大きな相違が認められた。総鉄濃度とヒ素濃度との間には、無機ヒ素の化学形態の違いにより相関関係に差が認められ、無機の3価ヒ素とは強い関係を示し($r=0.714$, $p<0.001$) (図3)、しかし、無機の5価ヒ素との間に相関関係は認められなかった。なお、総ヒ素として評価すると高い相

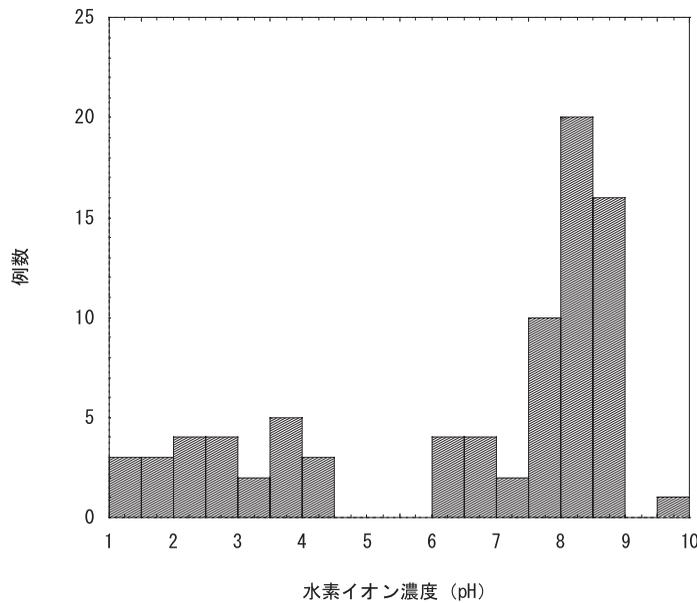


図4 温泉水における水素イオン (pH) 濃度の分布

関関係を認めた ($r=0.573$, $p<0.001$)。

温泉水の pH 濃度は図4に示したごとく、中性からアルカリ性に分布する傾向が高く、49検体で60.5%であった。強酸性 (pH 3以下) の温泉水は14検体で17.3%、さらに、pH 2以下が6検体で示された。81検体の平均値は 6.45 ± 2.55 (1.35–9.70) であった。温泉水の pH 濃度と総ヒ素、無機3価ヒ素、無機5価ヒ素濃度との間には有意な相関関係は認められなかった。これに対して、pH 濃度と総鉄濃度との間には有意な負の相関関係が示された ($r=-0.444$, $p<0.001$)。

IV. 考察

温泉水にヒ素が含有している事実は一般的に理解されている。温泉水を時々、また、習慣的に飲泉している人々は多数存在しているが、経験的にみて、温泉水中ヒ素による健康被害の報告はないと思われる。しかし、この見解は、科学的な疫学調査から導き出されたものではなく、一般的な社会認識である。さらに、無機ヒ素は発がん性物質であるが¹³⁾、飲泉による発がんリスクへの影響についても危険性の意識は極めて乏しいと感じられ

る。飲泉からの健康影響についての一般毒性と発がん性に関して科学的な検証は十分でない現状において、一方、飲料水のヒ素基準は時代と共に規制が強化される傾向にある。経済的發展途上国における飲料水基準は旧WHO基準の $50 \mu\text{g As/L}$ を用いているが、経済的先進国においてはWHO基準の $10 \mu\text{g As/L}$ が遵守され、さらに、発癌の生涯リスクの軽減に対して $10 \mu\text{g As/L}$ 以下を求める活動もある。

無機ヒ素による生体影響に関して、US-EPAは¹⁴⁾慢性ヒ素中毒の最小影響量を $700 \mu\text{g/日}$ と推測し、連続的に数年間の無機ヒ素摂取が続いた場合、初期症状として皮膚の色素沈着、色素脱失、そして角化症の発症を認める。なお、一日の無機ヒ素摂取量が $3000-5000 \mu\text{g}$ と大量な場合、症状の出現までの時間は極めて短く、半年以内に色素沈着、色素脱失、角化症などがほぼ同時に発症する。筆者ら⁹⁾の中国での慢性ヒ素中毒の疫学調査においても類似の現象を観察する経験を持っている。アジア諸国で大規模に発症している慢性ヒ素中毒患者が使用していた井戸水中の無機ヒ素濃度は約 $100-1000 \mu\text{g As/L}$ と幅広い濃度分布を認

める^{8~10}。そして、井戸水から検出する無機ヒ素の化学形態はバングラディッシュが無機3価ヒ素、中国は無機5価ヒ素がそれぞれ主体であり、無機ヒ素の価数の差異は還元型の鉄イオンの含有量に影響され、還元型の鉄イオンが豊富な水では無機3価ヒ素の検出が高くなる。この調査結果からも、図3に示したごとく無機の3価ヒ素と鉄濃度との間には強い相関関係の成り立っていることを観察した。

今回の調査において、81検体の温泉水中総無機ヒ素濃度が10 $\mu\text{g As/L}$ 以内の割合が42%と高い傾向を明らかとした。この濃度範囲の飲泉についてはヒ素中毒学の視点から判断して安全性が維持されるものとする。なお、連続的に飲泉した場合においても、飲料水基準の範囲にあり、一般毒性としての慢性ヒ素中毒の発現は認めないものと判断される。一方、表1に示したごとく、調査対象の温泉水から検出された総ヒ素濃度について、測定値が高値であった割合は、100 $\mu\text{g As/L}$ 以上が25.9%、500 $\mu\text{g As/L}$ 以上が6検体(7.4%)に達し、健康影響に関して十分に注意や配慮すべき温泉水の存在も明らかになった。このなかには東北地方に位置し難病治療で有名な温泉施設の飲泉水も含まれている。すなわち、慢性ヒ素中毒の最小影響量は約700 $\mu\text{g/日}$ と推測されており、500 $\mu\text{g As/L}$ 以上の無機ヒ素濃度を認める温泉水の長期飲泉は控えるべきであり、啓蒙活動の必要性を感じる。一般的に無機ヒ素の消化管からの吸収率は約90%以上あり¹⁵、飲泉された無機ヒ素の大部分が体内吸収されてしまうことを理解されたい。この無機ヒ素は肝臓中で2段階のメチル化を受け、最終代謝産物はジメチル化ヒ素となり、その大部分は尿中排泄され、このメチル化は解毒機序と推測されている。無機ヒ素の半減期は約24時間で排泄の速い物質ではあるが¹⁵、しかし、連続的な飲水からの無機ヒ素の摂取では、無機ヒ素や第一代謝物である3価のモノメチル化ヒ素(MMA³⁺)の体内残存の比率が高まり^{16,17}、毒作用は増強されると考えられる。

他方、今回の調査から、慢性ヒ素中毒への影響に対する懸念もさることながら、飲泉からの無機

ヒ素の過剰摂取による、発癌の生涯リスクへの影響も十分に検討する必要性を感じる。US-EPA¹⁴では無機ヒ素曝露による発癌の生涯リスクの軽減に、無影響量として0.8 $\mu\text{g/kg/日}$ を試算し、成人体重60kgでは48 $\mu\text{g/日}$ に相当する。温泉水には明確に無機ヒ素が含有し、その濃度は極めて広範囲である実態も明らかになった。飲泉は、日常の飲料水の摂取とは異なり、一般的な摂取頻度は低く、また、愛好家も限定されると予測される。しかし、今日の長期飲泉の習慣や食材への利用の増加は、ヒトの発癌に関する生涯リスクの増加因子になりうる事実の認識を理解すべきと考える。

本来、無機ヒ素はヒトの皮膚から吸収されることはなく¹⁵、このことから温泉水の利用はあくまでも湯船につかるもので、飲泉する場合の条件として、信頼性のある測定機関による分析値の保証を得て、無機ヒ素含有の少ない温泉水にのみ飲泉に利用すべきと考える。また、温泉水にはヒ素以外の有害金属元素も共存しており、ヒ素の毒性との相互作用の解明も必要である。

文献

- 1) 植田理彦：温泉療法. *Comprehensive Medicine* 8 : 2-4, 2007
- 2) 鏡森定信：泉質別にみた温泉の効果. *日湿気物医誌* 69 : 223-233, 2006
- 3) 久保田一雄：皮膚疾患. *日湿気物医誌* 63 : 18-19, 1999
- 4) 環境省：温泉法. <http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=5743>, 2006
- 5) 加藤尚之、甘露寺泰雄：温泉と微量元素. *治療* 88 : 2003-2008, 2006
- 6) World Health Organization: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/arsenic/en/
- 7) U.A. Environmental Protection Agency: Arsenic in drinking water. 2006 <http://www.epa.gov/safewater/arsenic/index.html>
- 8) Chowdhury AM: Testing of water for arsenic in Bangladesh. *Science* 284: 1622, 1999

- 9) Yoshida T, Yamauchi H, et al: Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationships in review. *Toxicol Appl Pharmacol* 198: 243-252, 2004
- 10) Pi J, Yamauchi H, et al: Evidence for induction of oxidative stress caused by chronic exposure of Chinese residents to arsenic contained in drinking water. *Environ Health Perspect* 110: 331-336, 2002
- 11) 山内博、原子昭、他：陸水中ヒ素の化学形態. *日本公衛誌* 31 : 357-362, 1984
- 12) Sera K, Futatsugawa S, et al: Application of a powdered-internal-standard method combined with correction for self-absorption of X-rays to geological, environmental and biological samples. *Int J PIXE* 9: 63-81, 1999
- 13) IARC Monographs, Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Some Drinking-water Disinfectants and Contaminants, including Arsenic. Vol. 84. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 2004
- 14) U.A. Environmental Protection Agency Integrated Risk Information System. <http://www.epa.gov/iris/subst/0278.htm>.
- 15) Yamauchi H, Fowler BA: Arsenic in the Environment. John Wiley & Sons Inc, pp 35-53, 1994
- 16) Styblo M, Del Razo LM, et al: Metabolism of arsenic in primary cultures of human and rat hepatocytes. *Chem Res Toxicol* 12: 560-566, 1999
- 17) Aposhian HV, Gurzau ES, et al: Occurrence of monomethylarsonous acid in urine of humans exposed to inorganic arsenic. *Chem Res Toxicol* 13: 693-697, 2000