

# 博士論文

## Bangladeshを対象としたヒ素の ヒト健康リスク評価と曝露低減策の提案

Human risk assessment and Exposure mitigation of  
Arsenic on Bangladesh

国立大学法人 横浜国立大学大学院  
環境情報学府

関根 真

Makoto Sekine

2018年3月

# 目次

1. 序章.....	2
1.1. はじめに.....	2
1.2. 論文概要.....	2
1.3. ヒ素の化学形態.....	5
1.3.1. pH の影響.....	12
1.3.2. 酸化還元電位の影響.....	13
1.3.3. 吸着の影響.....	13
1.4. ヒ素の毒性.....	14
1.4.1. 急性毒性.....	14
1.4.2. 慢性毒性.....	15
1.4.3. 遺伝毒性.....	15
1.5. 世界のヒ素汚染事例.....	15
1.5.1. 日本におけるヒ素汚染事例.....	15
1.5.2. 中国におけるヒ素汚染.....	16
1.5.3. ハンガリーにおけるヒ素汚染.....	17
1.5.4. 米国におけるヒ素汚染.....	17
1.5.5. チリにおけるヒ素汚染.....	18
1.6. バングラデシュのヒ素汚染.....	18
1.6.1. 地下水のヒ素汚染について.....	19
1.6.2. 食品中のヒ素汚染について.....	23
1.7. ヒ素の汚染対策.....	25
1.7.1. 飲料水中のヒ素汚染対策.....	25
1.7.2. 食品中のヒ素汚染対策.....	26
1.8. ヒ素汚染対策の問題点.....	26

1.9. 本研究の目的.....	27
参考文献.....	28
2. 画像解析の適用によるヒ素簡易分析キットの測定精度の改善.....	33
2.1. はじめに.....	33
2.2. 実験方法.....	36
2.2.1. 井戸水サンプル.....	36
2.2.2. サンプルング方法.....	36
2.2.3. 簡易分析キットによるヒ素濃度の測定（従来法）.....	36
2.2.4. 画像解析との組み合わせによる簡易分析キットの測定精度の改善.....	38
2.2.5. ICP-MS を用いたヒ素濃度の測定.....	38
2.3. 結果および考察.....	38
2.3.1. 簡易分析キットの画像解析による検量線の作成.....	38
2.3.2. 画像解析と組み合わせた簡易分析法と他の分析法の比較.....	39
2.4. 結論と今後の課題.....	40
参考文献.....	43
3. バングラデシュにおける2種類の米の調理によるヒ素削減とリスク評価.....	47
3.1. はじめに.....	47
3.2. 実験方法.....	48
3.2.1. 米のサンプルング.....	48
3.2.2. 調理方法.....	48
3.2.3. 試料の前処理.....	51
3.2.4. 分析.....	52
3.2.5. QA/QC.....	52
3.2.6. リスク評価.....	53
3.3. 結果および考察.....	54
3.3.1. 米中ヒ素濃度.....	54

3.3.2. 洗米による米中ヒ素濃度への影響.....	55
3.3.3. 炊飯による米中ヒ素濃度の影響.....	56
3.3.4. リスク評価.....	59
3.4. 結論および課題.....	60
参考文献.....	60
4. 結言と今後の展望.....	65
付録.....	68
謝辞.....	86
業績.....	87

# 第 1 章

## 序章

## 1. 序章

### 1.1. はじめに

ヒ素は、半導体や防腐剤などとして使用され、また、かつては米や一部の野菜、果物などの農作物に対する農薬や、殺鼠剤としても使用されていた（馬場, 2014）。日本においては、無機ヒ素系農薬は、1970年代には全て登録失効し、有機ヒ素系農薬を含めたすべてのヒ素系農薬は1998年までに登録失効している（馬場, 2014）。他にも、有機ヒ素化合物であるジフェニルシアシン酸は第二次世界大戦中に毒ガスの成分として使用されており、化学兵器関連有機ヒ素化合物として知られている。自然界中では、主に銅、鉄、水銀、ニッケルなどの鉱物と共存しており、自然水中に溶出することがある。

以上より、ヒ素は様々な用途で様々な製品に含まれ、また、自然界中にも多く存在することがわかる。

### 1.2. 論文概要

本研究は、バングラデシュにおけるヒ素汚染問題として、水および食品からの2つの曝露経路に着目し、これらのヒ素汚染問題の解決方策の提案を行っており、2つのテーマから構成されている。本論文の各章における概要を下表に示す。

項目	概要
第1章 序章	第1章では本研究の背景として、ヒ素に関する基礎情報や、世界、特にアジアにおけるヒ素汚染問題の例に加え、バングラデシュのヒ素汚染問題に対する既往研究や、ヒ素の曝露に関する基礎的な統計情報を記した。また、 <u>既往研究などから見出された問題点や課題を取り上げ、本研究の目的を示した。</u> 既往研究において、バングラデシュにおける飲料水のヒ素汚染問題の対策として、ヒ素除去フィルターの開発が行われ、実際に現地に導入されている例もある。ヒ素の除去性能は優れているが、使われずに放置されてしまう例があることを示した。これ

項目	概要
	<p>は、実際に使用するバングラデシュの人々の意識や文化などを考慮していないことが原因の一つとして考えられた。例えば、我々のアンケート調査の結果によれば、ヒ素で汚染された水に対しても、現地の人々は満足しているという、矛盾した結果を得ている。<u>ヒ素は無味無臭であるために認知できず、また、慢性毒性であるため、ヒ素で汚染された水を摂取しても、すぐに影響が現れないという特徴があるため、ヒ素に対する教育が不十分である人々は、ヒ素のリスクについて認知できないことが原因として考えられた。</u></p>
<p>第2章 画像解析の適用によるヒ素簡易分析キットの測定精度の改善</p>	<p>第2章では、水を介したヒ素対策として、飲料水である井戸水中のヒ素モニタリングの方法の改善策について記した。生きるために必要不可欠な水を介したヒ素曝露量の低減には、飲料水である井戸水中のヒ素の汚染状況を正確に知り、汚染の少ない水を使用することが重要である。そのため、井戸水中のヒ素濃度の正確かつ定期的な測定が重要である。現在の水中ヒ素濃度の測定には、例えば誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）を用いた方法があるが、経済状況が困窮しているバングラデシュでは、このような高価な分析機器を使用する分析方法は適当ではない。そのため、バングラデシュにおいては、高価な測定機器を使用せず、現場でヒ素を簡易的に測定するために、呈色試薬を用いた分析法が用いられている。しかし、<u>既存の分析法は、半定量であり、また、呈色した色を個人的の目視により判別（半定量）する分析法であるため、個人差が生じやすく、分析結果の信頼性に欠けるという問題がある。</u>本研究ではバングラデシュの現状を考慮し、高価な分析機器を使用せず、現在使用されている分析法を改良することで、</p>

項目	概要
	<p>定量性の向上と、個人差の低減を試みた。具体的には、現在使用されているヒ素分析キットと画像解析技術を組み合わせた、ヒ素分析法の開発を行った。</p>
<p>第3章 バングラデシュにおける2種類の米の調理によるヒ素削減とリスク評価</p>	<p>第3章では、バングラデシュの主食であり、世界一の消費量を誇る米を対象に、ヒ素汚染の調査に加え、米の調理法の改善によるヒ素曝露量の低減策について記した。バングラデシュの米は、灌漑用水としてヒ素で汚染された水を使用することから、米中のヒ素濃度が高い傾向にある。バングラデシュ人のヒ素曝露のおよそ6割は、米由来であることから、米のヒ素汚染対策は重要である。本研究の調査結果より、<u>米中ヒ素濃度は、調理によって17% (Mini kite) および46% (Kataribogh) 低減することを明らかにした。</u>米の品種や栽培方法、米加工(パーボイル加工)の有無によってもヒ素の低減率が変化することが示唆された。<u>米中ヒ素濃度は、米の洗浄や、多量の水で炊飯することで、米の摂取を介したヒ素の曝露量を低減し、最終的にはヒ素のリスクの低減につながることを定量的に明らかにした。</u>毎日行う調理という行為をヒ素汚染対策とすることができれば、普及しやすく、また、環境教育としての効果も期待でき、バングラデシュの人々の意識にも根付く可能性が考えられる。</p>
<p>第4章 結論および課題</p>	<p>第4章では、第1章から第3章で得られた知見を総括し、本研究の今後の課題と展望を示した。本研究では、バングラデシュの人々のヒ素曝露量のおよそ7割を占める水と米に着目し、バングラデシュでも適用可能と考えられるヒ素汚染対策案を示した。水を介したヒ素対策としては、飲料水である井戸水中のヒ素モニタリングの方法の改善を提案した。これまで個人差が生じる読</p>

項目	概要
	<p>み取り誤差の問題や半定量という問題を解決し、バングラデシュでも適用可能な低コストで簡便なヒ素分析法を開発した。米を介したヒ素対策としては、日常的な習慣の1つである調理を改善する方法を提案した。調理法の改善は、誰もが即実行可能であり、普及しやすさや環境教育にもつながるといった効果が期待できる。</p>

### 1.3. ヒ素の化学形態

ヒ素は、原子番号 33、原子量 74.92 の元素で、自然界に偏在している。ヒ素は、単体のヒ素、無機ヒ素化合物、および有機ヒ素化合物に分類できる。表 1-1 と 1-2 に無機態および有機態のヒ素の存在形態を示す。ヒ素の化学形態は pH や酸化還元電位など、様々な因子から影響を受ける。

表 1-1 無機ヒ素の化学形態.

形態	日本語	英語名	日本語別名	英語別名	分子式	CAS
As	ヒ素	Arsenic	-	-	As	7440-38-2
As(III)	三酸化二ヒ素	Arsenic (III) oxide	亜ヒ酸 アルセニカムアルバム アルセノライト クラウデタイト セスキ酸化ヒ素 セスキ酸化ヒ素(As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) トリセノックス ヒ素(III)オキシド ヒ素(III)トリオキシド ホワイトアルセニック 三酸化ヒ素 三酸化二ヒ素 酸化ヒ素(As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 酸化ヒ素(AsO <sub>1.5</sub> ) 酸化ヒ素(III) 酸化第一ヒ素 無水亜ヒ酸	Diarsenic trioxide Arsenic oxide (As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Arsenic oxide (AsO <sub>1.5</sub> ) Arsenic sesquioxide Arsenic sesquioxide (As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Arsenic trioxide Arsenic(III) trioxide Arsenicum album Arsenious oxide Arsenious trioxide Arsenolite Arsenous acid anhydride Arsenous anhydride Arsenous oxide Claudetite Dirsenic trioxide	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1327-53-3

形態	日本語	英語名	日本語別名	英語別名	分子式	CAS
	アルシン	Arsine	ヒ化水素 ヒ素(III)ヒドリド 水素化ヒ素	Arsenic hydride Arsenic(III) hydride	AsH <sub>3</sub>	7784-42-1
	三塩化ヒ素	Arsenic trichloride	塩化ヒ素 塩化ヒ素(III) トリクロロアルシン ヒ素(III)クロリド ヒ素(III)トリクロリド ヒ素トリクロリド	Arsenic(III) chloride Arsenic(III) trichloride Arsenious chloride Trichloroarsine	AsCl <sub>3</sub>	7784-34-1
	亜ヒ酸ナトリウム	Sodium dioxoarsenate	亜アルセネン酸 ナトリウム	Arsenenous acid sodium Arsenenous acid sodium salt Sodium arsenenite	AsNaO <sub>2</sub>	7784-46-5
	ヒ化ガリウム	Gallium arsenide	アルセニオガリウム	—	AsGa	1303-00-0
	三フッ化ヒ素	Trifluoroarsine	トリフルオロアルシン ヒ素(III)トリフルオリド ヒ素(III)フルオリド ヒ素トリフルオリド フッ化ヒ素(III)	Arsenic fluoride Arsenic trifluoride Arsenic(III) fluoride Arsenic(III) trifluoride	AsF <sub>3</sub>	7784-35-2
As(V)	ヒ酸	Arsenic acid	ヒ酸(V) オルトヒ酸	Orthoarsenic acid	AsH <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7778-39-4

形態	日本語	英語名	日本語別名	英語別名	分子式	CAS
	ビス(ヒ酸)一水和物	Bis(arsenic acid) monohydrat	ヒ酸・一/二水和物 ヒ酸( $H_3AsO_4$ )・一/二水和物 ヒ酸 1-2 水塩 ビス(ヒ酸)一水和物	—	$AsH_3O_4 \cdot 1/2H_2O$	7774-41-6
	五酸化二ヒ素	Diarsenic pentaoxide	—	Arsenic pentoxide Arsenic(V) oxide	$As_2O_5$	1303-28-2
	五塩化ヒ素	Arsenic pentachloride	—	—	$AsCl_5$	22441-45-8
	ヒ酸ナトリウム	Trisodium arsenate	オルトヒ酸ナトリウム ヒ酸トリナトリウム ヒ酸三ナトリウム	Arsenic acid trisodium salt Sodium arsenate Sodium orthoarsenate	$AsNa_3O_4$	13464-38-5
	ヒ酸カルシウム	Calcium arsenate	—	—	$As_2Ca_3O_8$	7778-44-1
	ヒ酸カリウム	Arsenic acid ( $H_3AsO_4$ ), Tripotassium salt	ヒ酸トリカリウム	Potassium arsenate	$AsK_3O_4$	13464-36-3
	ヒ酸マンガン(II)	Manganese Hydrogenarsenate	ヒ酸水素マンガン(II)	Arsenic acid hydrogen Manganese(II) salt	$AsHMnO_4$	7784-38-5
	ヒ酸鉄(III)	Iron arsenate	—	Arsenic acid iron(III) salt Ferric arsenate	$AsFeO_4$	10102-49-5
	ヒ酸銅	Arsenic acid, copper salt	ヒ酸/銅	—	$AsH_3O_4 \cdot xCu$	10103-61-4

形態	日本語	英語名	日本語別名	英語別名	分子式	CAS
	ヒ酸水素鉛(II)	Lead(II)hydrogenarsenate	ヒ酸水素鉛 シュルテナイト 酸性ヒ酸鉛	Arsenic acid hydrogen lead(II) salt Lead hydrogenarsenate Schultenite	AsHO <sub>4</sub> .Pb	7784-40-9
	五フッ化ヒ素	Pentafluoroarsorane	ヒ素(V)フルオリド ヒ素(V)ペンタフルオリド フッ化ヒ素(V) ペンタフルオロアルシン ペンタフルオロアルソラン	Arsenic pentafluoride Arsenic(V) fluoride Arsenic(V)pentafluoride Pentafluoroarsine	AsF <sub>5</sub>	7784-36-3

表 1-2 有機態ヒ素の化学形態.

日本語名	英語名	略語	分子式	CAS
モノメチル亜アルソン酸	Methylarsonous acid	MMA(III)	CH <sub>5</sub> AsO <sub>2</sub>	—
モノメチルアルソン酸	Methylarsonic acid	MMA(V)	CH <sub>5</sub> AsO <sub>3</sub>	124-58-3
ジメチル亜アルシン酸	Dimethylarsinous acid	DMA(III)	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> AsO	—
ジメチルアルシン酸 (カコジル酸)	Dimethylarsenic acid (Cacodylic Acid)	DMA(V)	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> AsO <sub>2</sub>	75-60-5
トリメチルアルシン	Trimethylarsine	TMA(III)	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> As	593-88-4
トリメチルアルシンオキシド	Trimethylarsine oxide	TMAO	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> AsO	4964-14-1
テトラメチルアルソニウム	Tetramethylarsonium	TeMA	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> As	—
アルセノベタイン	Arsenobetaine	AsBe	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> AsO <sub>2</sub>	64436-13-1
アルセノコリン	Arsenocholine	AsC	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> AsO	39895-81-
アルセノシュガー	Arsenosugars	—	—	—
サルバルサン	Arsphenamin Salvarsan	—	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> AsNO <sub>2</sub>	—
メラルソプロール	2-[4-[(4,6-Diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino] phenyl]-1,3,2-dithiarsolane-4-methanol Melarsoprol	—	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> AsN <sub>6</sub> OS <sub>2</sub>	494-79-1

日本語名	英語名	略語	分子式	CAS
4-アミノフェニルアルソン酸	4-Aminophenylarsonic acid Arsanilic acid	–	$C_6H_8AsNO_3$	98-50-0
4-ニトロフェニルアルソン酸	4-Nitrophenylarsonic acid Nitarsonsone	–	$C_6H_6AsNO_5$	98-72-6
アルサセチン	4-acetamidophenylarsonic acid Arsacetin	–	$C_8H_{10}AsNO_4$	618-22-4
ロキササルソン	4-Hydroxy-3-nitrophenylarsonic acid Roxarsone	–	$C_6H_6AsNO_6$	121-19-7
メチルアルソン酸ナトリウム	Sodium methylarsonate	MSMA	$CH_4AsNaO_3$	2163-80-6
メチルアルソン酸二ナトリウム	Disodium methylarsonate	DSMA	$CH_3AsNa_2O_3$	144-21-8
メチルアルソン酸カルシウム	Arsonic acid, methyl-, calcium salt (1:1)	CAMA	$CH_3AsCaO_3$	6423-72-9

### 1.3.1. pH の影響

ヒ素の化学形態は、pH の変化に依存する。As(III), As(V), MMA, および DMA の各 pH における化学形態の変化を図 1-1 に示す。

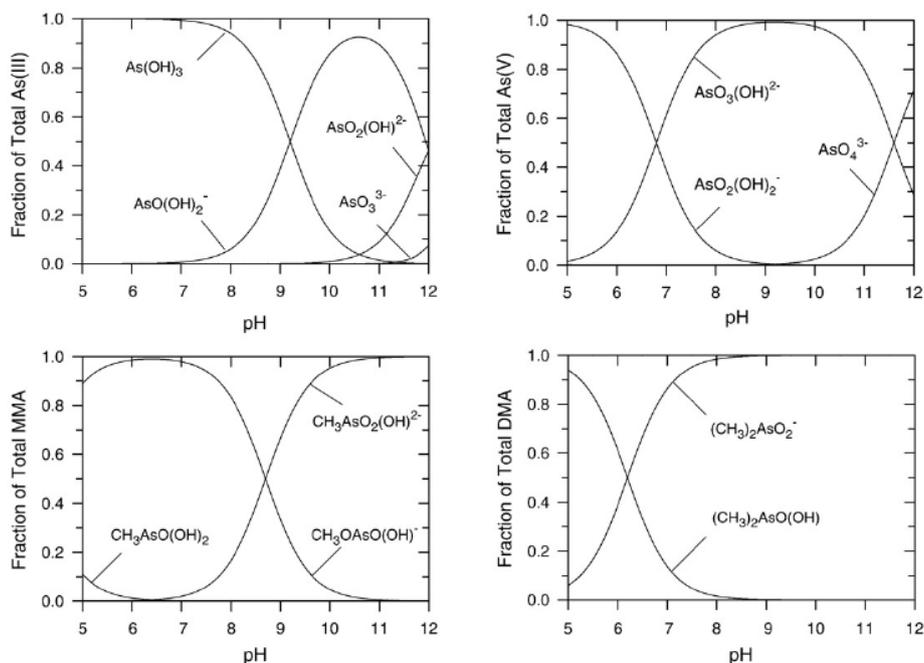
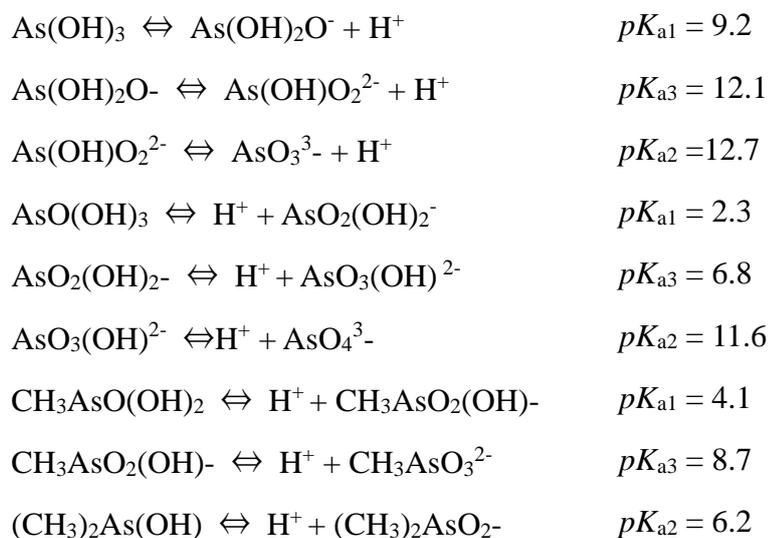


図 1-1 As(III), As(V), MMA および DMA の 25°C における pH 変化が及ぼす化学形態への影響 (Sharma and Sohn, 2009).

As(OH)<sub>3</sub> は下記の式の通り、連続的に解離する (Sharma and Sohn, 2009)。



### 1.3.2. 酸化還元電位の影響

ヒ素の化学形態は、酸化還元電位にも依存する。自然界中での無機ヒ素化合物の形態への pH および酸化還元電位の影響を図 1-2 に示す。図からわかる通り、pH が 2 以下で、かつ酸化状態下（酸化還元電位 Eh の値が大きい）であれば、As(V)(H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>)として存在している。pH が 2 から 11 の間では H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>および HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>として存在する。-0.25 V 以下では、硫黄または硫化水素が共存する場合は As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> といったヒ素化合物で存在するようになる。還元状態下（Eh の値が小さい）では、ヒ素元素が存在する。通常、地表近くの地下水の Eh は 0.7-0.2 V であるので、中性領域ではヒ酸イオンが安定であるが、還元状態になると亜ヒ酸に変化する(Yoshimura and Akai, 2003)。

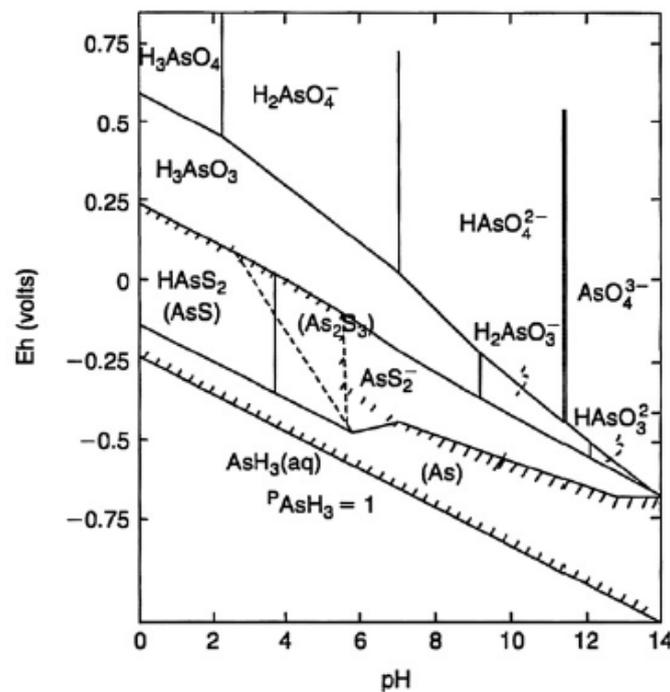


図 1-2 ヒ素化学形態に影響を与える pH および酸化還元電位の関係  
(Sharma and Sohn, 2009).

### 1.3.3. 吸着の影響

ヒ素は鉄と結合することが知られている。そのため、地層中では、ヒ素は鉄に吸着していることが多い。ヒ素オキソアニオンが鉄やアルミニウムの水酸化物に吸着されるため、アルカリおよびアルカリ土類金属が溶脱され、鉄やアルミニウムが残留する化学的風化土壌にヒ素が集まると言われている(Yoshimura and Akai, 2003)。また、ヒ素のオキソアニオンは Fe,

Mn, Al などの酸化物・水酸化物などの表面に吸着されて懸濁したり，沈殿したりする。表面吸着なので，比表面積が大きい，つまり粒度の小さい物質の方が，吸着力が大きい。

#### 1.4. ヒ素の毒性

ヒ素は，化学形態により毒性の強さが異なる。一般に，有機態のヒ素よりも無機態のヒ素の方が，As(V)よりも As(III)の方が，毒性が強い。無機ヒ素においては，急性毒性および慢性毒性ともに強い毒性を持つ化学物質である。また，遺伝毒性や発がん性も有している。ヒ素の毒性情報は多岐にわたっており，微生物，藻類，無脊椎動物，魚類，および動物などの実験データが存在する。さらに，疫学調査によって，実際に被害を受けた人間の毒性データも存在する。主なヒ素化合物の形態別毒性情報を表 1-3 に示す。

表 1-3 化学形態別ヒ素の毒性値（ラット LD50）(EHC 224, WHO, 2001).

化学形態	名称	LD50 (ラット) [g kg <sup>-1</sup> ]
無機態ヒ素	As (III)	0.0013–0.0345
	As(V)	0.0048
有機態ヒ素	MAA	1.8–2.8
	DMAA	1.0–1.35
	TMA	7.87
	TMAO	10.0
	Arsenobetaine	9.4–11.5

##### 1.4.1. 急性毒性

表 1-3 の通り，ラットによる経口 LD50 は，As(V)で 4.8 mg kg<sup>-1</sup>であり，As(III)で 1.3 mg kg<sup>-1</sup>である。ヒトの経口致死量は 70–180 mg とされる(Klaassen et al., 2013)。経口からの高濃度摂取により，神経毒性が報告されている。ヒ素を高濃度で摂取すると，嘔吐などの初期症状が現れ，続いて，腹痛，下痢，血圧低下，白血球の低下などが生じ，肝機能障害，神経障害が生じる。

#### 1.4.2. 慢性毒性

井戸水中からのヒ素曝露による健康影響は、慢性ヒ素中毒である。慢性ヒ素中毒の症状は、皮膚の黒色色素沈着、脱毛症と言った皮膚異常が特徴的である。さらに、皮膚以外にも、末梢神経症、染色体異常、肺、肝臓、膀胱、腎臓における発がんが報告されている(WHO, 2001)。

#### 1.4.3. 遺伝毒性

ヒ素化合物は、ヒト細胞を含めた培養細胞において、DNA 損傷及び染色体異常を引き起こすと考えられている(食品安全委員会, 2013)。in vivo 試験によると、3 価の無機ヒ素を経口投与、腹腔内投与又は皮下投与することにより染色体異常、小核形成の増加及び DNA 損傷が引き起こされる(食品安全委員会, 2013)。DMA(V)は、肺の DNA 損傷や骨髄の染色体異数性の誘発等の報告(Watanabe and Hirano., 2013)があるが、遺伝子突然変異及び小核形成の誘発は認められていない(食品安全委員会, 2013)。ヒトに対する試験では、リンパ球の染色体異常や、細菌や実験動物の細胞に対する試験では、遺伝子損傷性や、単一の遺伝子座で弱い変異原性、染色体を示すことを報告している(Rossman, 2003; ATSDR, 2007)。

### 1.5. 世界のヒ素汚染事例

アジアは、世界でもヒ素汚染が深刻な地域である。中でも、中国や台湾、インドの西ベンガル地域やバングラデシュでは、地下水のヒ素濃度が、WHO が定めている基準値 (0.01 mg L<sup>-1</sup>) を大幅に超える高濃度のヒ素が検出されている。また、欧米は、アジアと比べ、ヒ素汚染されている地域は少ないが、一部自然的要因および人為的要因によってヒ素汚染の被害が出ている例がある。ここでは、各地域のヒ素汚染の事例をまとめる。

#### 1.5.1. 日本におけるヒ素汚染事例

日本におけるヒ素汚染は鉱山活動によるものである (図 1-1)。日本で最初にヒ素汚染が明らかになったのは 1920 年から 1962 年の宮崎県高千穂町の谷間の集落にある土呂久ヒ素公害である。この事件では、亜ヒ酸を製造するために”亜ヒ酸焼き”が行われ、重金属の粉塵、亜硫酸ガスの発生などから周辺環境を汚染し、従業員の皮膚の色素異常が発見された。環境省は 1973 年に土呂久に多発する病気を慢性ヒ素中毒症として公害病に指定した。この他に、同県の松尾鉱山や、島根県津和野町笹ヶ谷鉱山周辺、新潟県中条町でも同様の事件が起こっ

ている。図はヒ素汚染のあった県を示している地図である。



図 1-3 日本におけるヒ素汚染被害地域 (アジア砒素ネットワーク).

### 1.5.2. 中国におけるヒ素汚染

中国では、内モンゴル自治区、山西省、および貴州省から自然的要因である地下水や大気によるヒ素汚染が発見されている。内モンゴルではヒ素汚染された水を使用する村は 627 か所、それを使用する人口は 30 万人、中毒患者は 1774 人であり、ウイグル自治区では、ヒ素による汚染された水を使用する人口は 1 万人、ヒ素中毒者は 2 千人、山西省では、汚染された水を使用しているのは 60 万人といわれている(アジアヒ素ネットワーク)。地下水によるヒ素曝露の他に、貴州省では、高濃度のヒ素が含まれている石炭を家庭内で使用したところ、少なくとも 3000 人がヒ素中毒となっている(Liu et al., 2002)。中国全土でみると、中国 22 省中、 $0.05 \text{ mg L}^{-1}$  以上のヒ素を曝露している人口は 563 万人、 $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  以上のヒ素を曝露している人口は 229 万人という報告がある(アジアヒ素ネットワーク)。

中国では調査が進んでいない地域も存在するため、危険な井戸を使用している人や、大気

汚染によるヒ素曝露人口は増えていくと考えられており、世界でも深刻なヒ素汚染された国の一つである(アジアヒ素ネットワーク)。

### 1.5.3. ハンガリーにおけるヒ素汚染

ヨーロッパのハンガリーでも地下水にヒ素汚染が過去に存在した。ハンガリーでのヒ素汚染は 1941 年ごろからバックス・キシュクンの地方の各地でヒ素中毒が見つかった。ヒ素濃度は、60 から 4,000  $\mu\text{g L}^{-1}$  と高い濃度で検出され、ヒ素による皮膚異常や肝硬変などの健康被害の報告が存在する(Mukherjee et al., 2006)。これ以降、この地域では、汚染された井戸は全面的に使用を禁止された。2003 年には、農業用の水もすべて上水道へ使用を転換した(アジア砒素ネットワーク)。

### 1.5.4. 米国におけるヒ素汚染

米国における地下水は、10  $\mu\text{g L}^{-1}$  を超える高濃度のヒ素が様々な地域で検出されている(Mukherjee et al., 2006)。地質調査によると、高濃度で検出されるのは、(a)地熱水による上昇、(b)酸化鉄からの脱離もしくは溶出、(c)硫化物の溶解が共通して生じている現象と報告された(Mukherjee et al., 2006)。米国地質調査所 (USGS) では、20 年間にわたり米国全域の 595 地域、18,850 の井戸水中のヒ素を分析したところ、米国の西部地域においてヒ素濃度が高く検出される傾向であると示した(Welch et al., 2000) (図 1-5)。米国では井戸水を灌漑、工業、一般家庭における使用があり、人々の生活の中で取り入れられている。現在では、ヒ素が高濃度に検出された井戸水の使用は禁止されており、人々に被害が出ることはない。

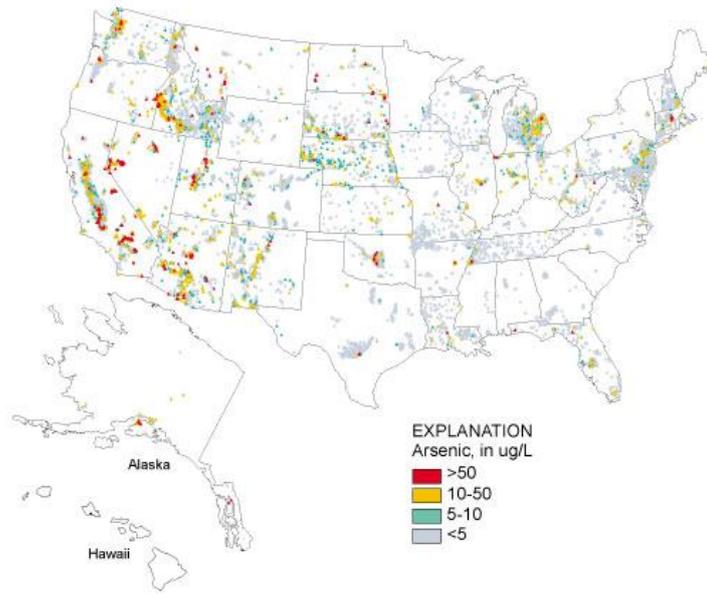


図 1-4 北アメリカにおけるヒ素汚染の状況 (Ryker, 2001).

### 1.5.5. チリにおけるヒ素汚染

チリの北部では、地表水および地下水中のヒ素濃度が高濃度で検出されている。1958年–1970年には、水供給のために河川水が使用されていたため、この地域のヒ素濃度は  $40\text{--}860\ \mu\text{g L}^{-1}$  であり、ヒ素曝露人口は約 30 万人であった(Mukherjee et al., 2006)。ヒ素患者が発見されたのは、1960 年第初頭、特に子どもに皮膚異常がであった。27,088 人の小児の調査を行ったところ、12%がヒ素による皮膚異常を発症していることが判明した(Mukherjee et al., 2006)。1970 年になり、ヒ素浄化施設を設け、ヒ素を化学的に処理した水を利用することで、ヒ素中毒者が激減した。

### 1.6. バングラデシュのヒ素汚染

バングラデシュでは都心部を除き、農村地帯では水源として井戸水を用いている。井戸水には、浅井戸と深井戸があり、一般的に浅井戸の水の方が深井戸の水よりもヒ素で汚染されている。井戸水中には、WHO で定めている飲料水中のヒ素濃度の基準値 ( $10\ \mu\text{g/L}$ ) を大きく超えるヒ素が含まれている場合があり、アジアの中でもヒ素汚染が最も深刻な国と言われている。

食品中のヒ素汚染も近年バングラデシュでは注目されている。バングラデシュは、米を主

食としており、灌漑にヒ素汚染された地下水を用いることで、ヒ素で土壌が汚染され米も汚染されることが指摘されている。また、工場排水によって、河川が汚染されることで、魚介類もヒ素で汚染されている。

バングラデシュはこのように井戸水と食品の2つのヒ素の曝露経路が存在している。以下に地下水および食品におけるヒ素汚染についてそれぞれ分けて述べる。

## 1.6.1. 地下水のヒ素汚染について

### 1.6.1.1. ヒ素汚染の歴史

バングラデシュの農村地帯では、水源として井戸水を使用している。井戸水には、浅井戸と深井戸があり、一般的に浅井戸の水の方が深井戸の水よりもヒ素で汚染されている。井戸水が水源として使用されるまでは、表層水を利用していた。しかし、表層水が生活排水などにより、バクテリアが繁殖することが原因で、病気が蔓延し死者が出るようになった。そのため表層水が水源としては使用できなくなった経緯から、代替水として、井戸水が使用されるようになった。1993年に、インドの西ベンガルで問題となっていたヒ素汚染が、バングラデシュにも広がっていると懸念され、バングラデシュ政府機関が、国境沿いでヒ素の検査を実施したところ、初めて井戸水からヒ素が検出された(アジア砒素ネットワーク)。イギリス国際開発省が、60県の3,534本の井戸水を調査したところ、27%が50ppbを超えるヒ素を含んでいることが示された。2003年には、バングラデシュヒ素汚染緩和供水供給プロジェクト主導で政府機関、国際機関、NGOなどの協力により、全国470郡のうちヒ素汚染のある271郡にある495万本の全井戸のスクリーニング調査を実施した。この調査によるとヒ素濃度が基準値を超える井戸は全体の29%で250万本の井戸が汚染されており、危険な水を飲んでいる人口は3,500万人と推計された(BGS, 2001)。この調査を経て、井戸は、住民に「安全な水」もしくは「危険な水」を知らせるために、基準値を超える井戸には赤色のペンキを、基準値以下の井戸には、緑色のペンキが塗られた。近年になると、井戸水中のヒ素汚染の問題に加え、食品中のヒ素汚染についても注目されるようになった。食品中のヒ素汚染については、灌漑の水にヒ素で汚染された地下水を使うことで土壌が汚染され米中から高濃度のヒ素が検出される事例やそれによる人体への影響に関する研究(Norton et al., 2010; Stroud et al., 2011)、また、河川や海岸線沿いでは工場などが立ち並び十分な排水処理がされていないことで魚介類中のヒ素濃度が高いと指摘されている(Raknuzzaman et al., 2016)。

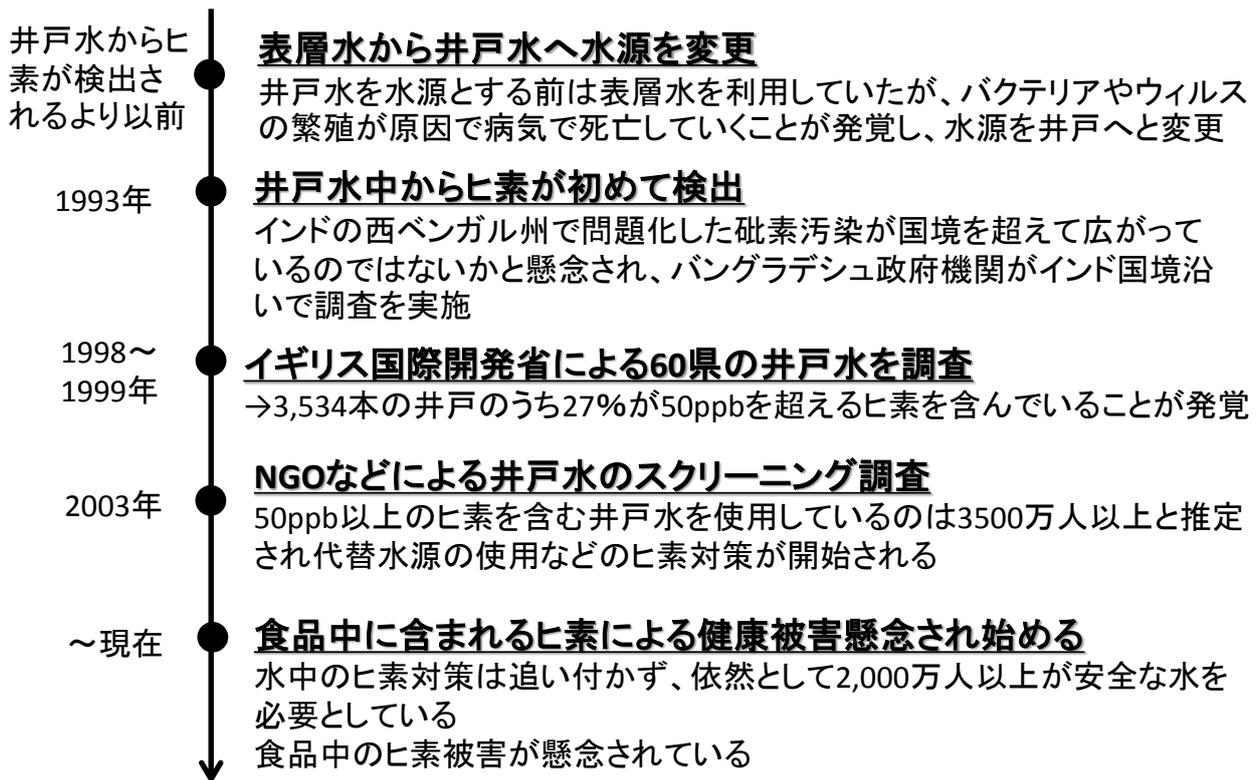


図 1-5 バングラデシュにおけるヒ素汚染の歴史

### 1.6.1.2. 井戸水のヒ素汚染の分布と汚染の原因

1980 年以降、ヒ素汚染はアジアの大河流域に広がっていることが分かってきている。アジアに存在する大河流域（例えば、中国の黄河、カンボジアとベトナムのメコン川、バングラデシュのガンジス河）を上流の方をたどると、ヒマラヤ山脈やクンルン山脈等が存在している。これらの山脈は、中生代後期に形成された山脈で、ここに噴出したマグマ中のヒ素が風化して河川によって運ばれ、中下流域に堆積したと考えられている(アジア砒素ネットワーク)。図 1-6 に、アジアに広がるヒ素汚染の地図を示す。この地図からも、アジアの特に山脈からのびている河川中・下流域でヒ素汚染が広がっていることが分かる。また、バングラデシュの地図からヒ素汚染の状況を見てみると、バングラデシュの中でも南に位置する地域の方が、バングラデシュの基準値 ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ) または WHO ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) の基準値以上のヒ素濃度を検出している地域が多いことがわかる(Escamilla et al., 2011) (図 1-8)。

岩石中には自然のヒ素が含まれており、この岩石が堆積したことで、ヒ素が地下水に溶け出すと言われている(吉村ら, 2003)。溶け出すメカニズムは、諸説あるが、主にヒ素を吸着した硫化鉄が、酸化条件下で、3 価の鉄と硫酸イオンに分解し、ヒ素が脱離して地下水に溶け出す酸化説と、鉄酸化物に吸着されているヒ素が、還元条件下で 3 価のヒ素に変わり、3 価

のヒ素が鉄から脱離して地下水に溶出しているという2つの説がある(吉村ら, 2003)。また, 微生物の関与も考えられている(図1-7)。地層に存在する有機物や, 人間の生活や生産活動によって排出されたし尿や堆肥が地層に浸透することで, それらを栄養とする微生物が活動することで地下の酸素が消費され還元状態となる。この場合, 上記で述べた還元状態となり, ヒ素が地下水に溶け出すことが考えられる。

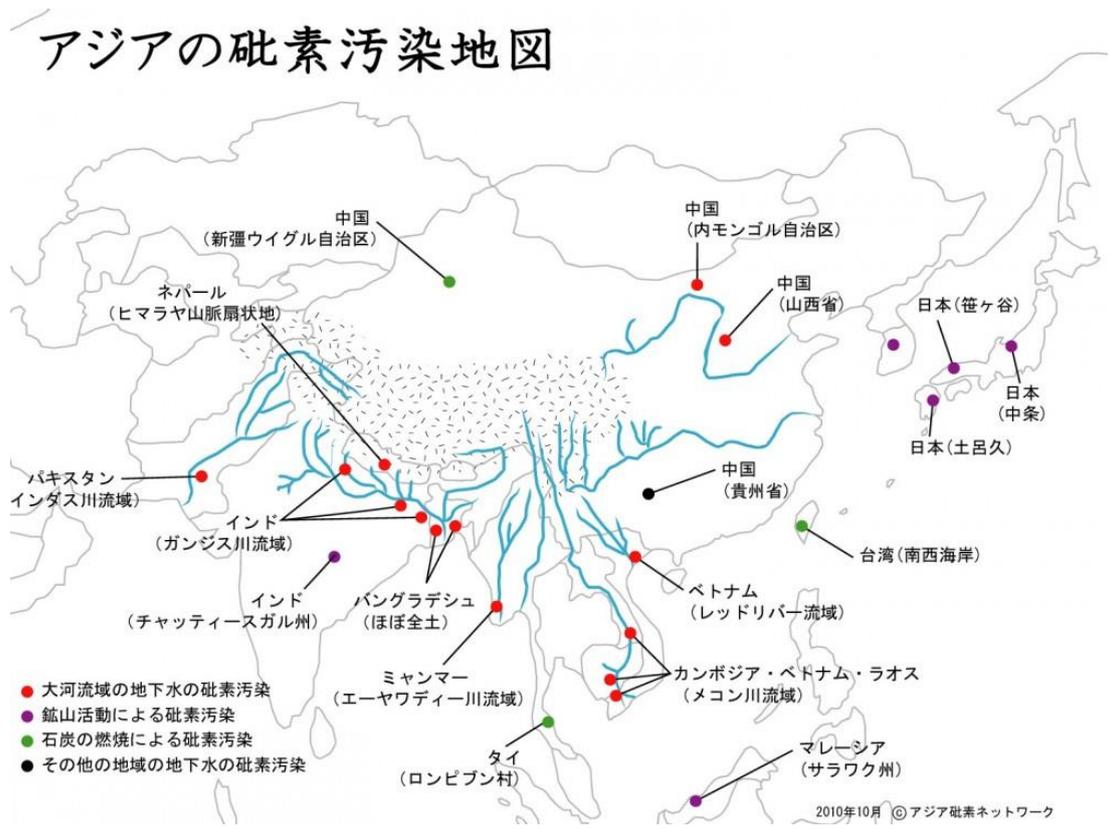


図1-6 世界に広がるヒ素汚染.(アジア砒素ネットワーク)

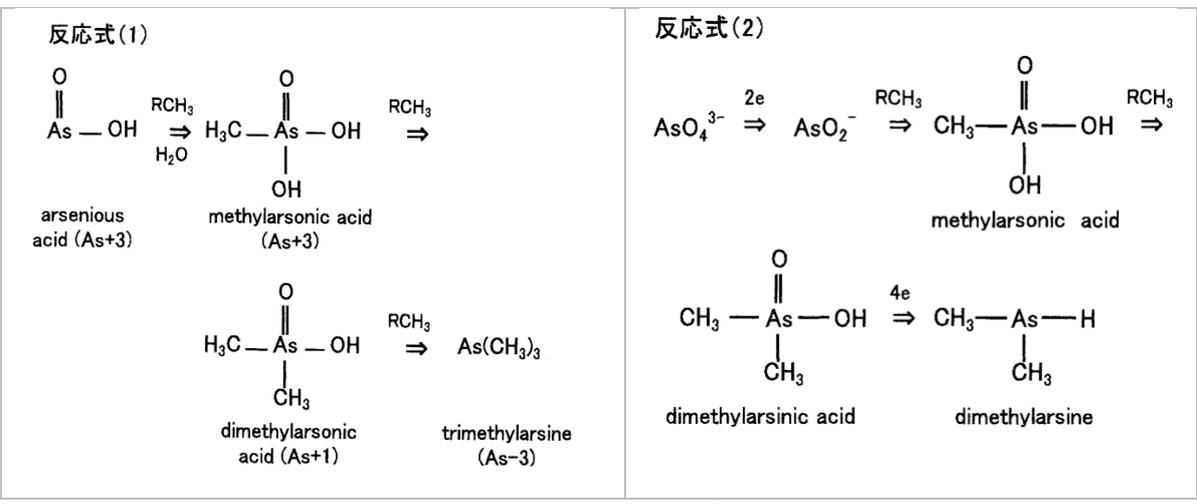


図1-7 バクテリアによるヒ素の酸化作用。

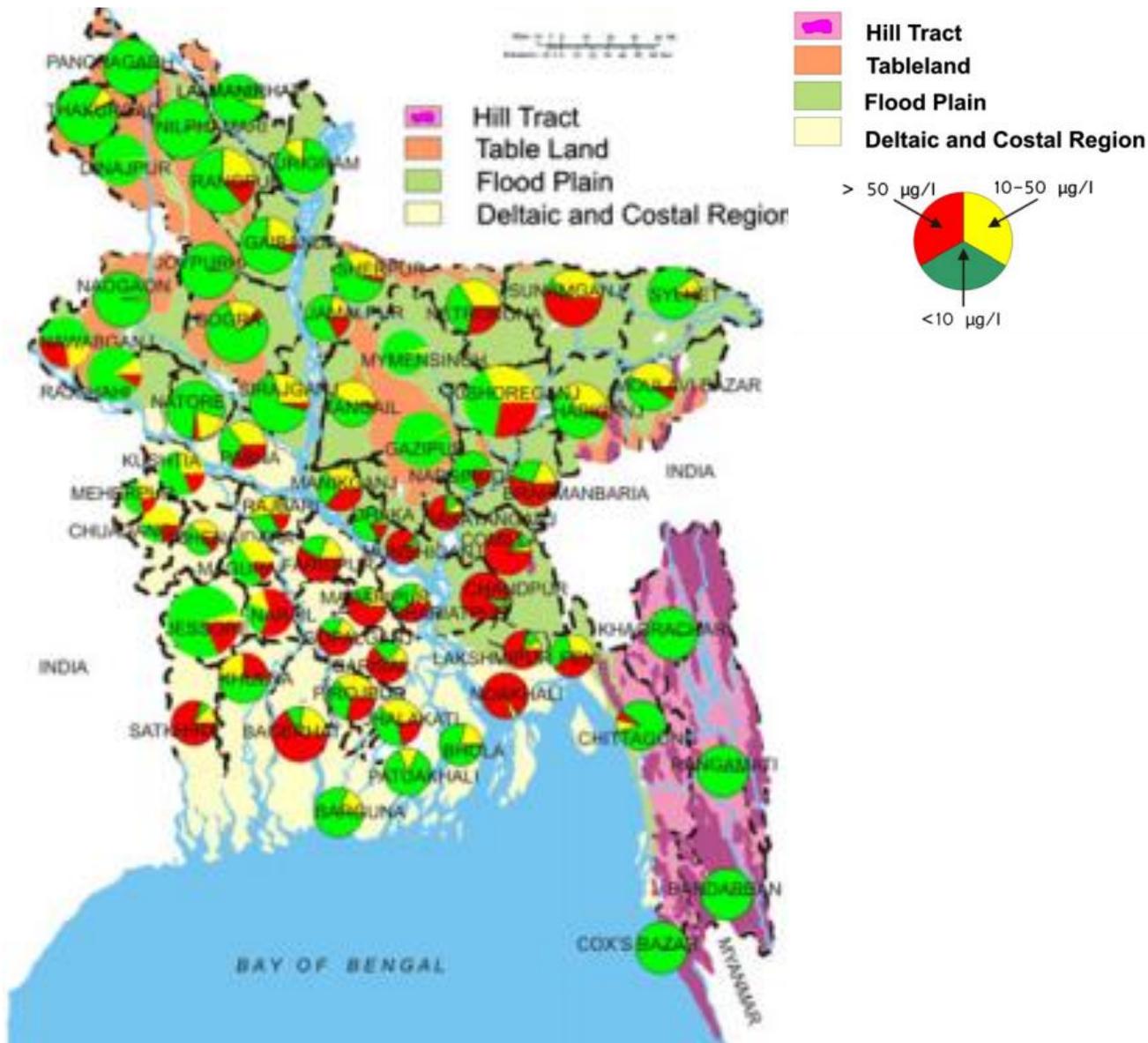


図 1-8 バングラデシュにおけるヒ素汚染の実態 (Chakraborti et al., 2010).

### 1.6.1.3. 統計情報

バングラデシュに存在する井戸の数は推定で 8,600,000 本，そのうち，井戸水中のヒ素濃度が測定済みである井戸は 4,750,000 本，安全な井戸（ヒ素濃度が 50 ppb 以下の緑色に塗られた井戸）は 3,300,000 本，危険な井戸（ヒ素濃度が 50 ppb 以上の赤色に塗られた井戸）は 1,400,000 本である (UNISEF, 2008)。50 ppb 以上のヒ素を含んだ井戸水を使用しているのは，3500 万人，10 ppb 以上のヒ素を含んだ井戸水を使用しているのは 5700 万人である (BGS/DPHE, 2001)。ヒ素が含まれた飲料水を長期摂取することで，健康への影響は徐々に表れる。成人のヒ素中毒が発症し始める約 10 年前に曝露が開始されたことが判明している。

ヒ素汚染地域では人口の 20%以上がヒ素中毒を発症し、年に 8%の割合で患者が増加している(安藤, 2000)。

バングラデシュにおけるヒ素による被害者の明確な数は不明だが、いくつかの既往研究において、一部の地域における患者数が報告されている。Dhar らの調査では、3 週間にわたり、18 地域の大人、子供合わせて合計 1630 名を調査したところ、57.5%がヒ素の影響により皮膚異常が見られた(Dhar et al., 1997)。また、Chowdhury らによると、調査された 7364 人の患者のうち、3 分の 1 がヒ素による皮膚異常を有していたと報告している (Chowdhury et. al., 1999)。

2005 年–2008 年に JICA によって実施されたプロジェクト (代替水源の設置, 医療保険サービスの向上) の評価結果票によると、ヒ素汚染が深刻なジョソール県では、プロジェクト実施前の患者数は 587 人であったが、プロジェクト実施によって、患者数増加のペースが低下したと報告している(JICA, 2013)。

表 1-4 バングラデシュにおける条件別井戸数.

バングラデシュ全土に存在する井戸数	8,600,000 本
検査済みの井戸数	4,750,000 本
危険である井戸数 (赤色の井戸数)	1,400,000 本
安全である井戸数 (緑色の井戸数)	3,300,000 本

表 1-5 基準値以上のヒ素濃度である飲料水を利用している人数

50 ppb 以上のヒ素を含んだ井戸水を使用している人数	3500 万人
10 ppb 以上のヒ素を含んだ井戸水を使用している人数	5700 万人

## 1.6.2. 食品中のヒ素汚染について

### 1.6.2.1. 米中のヒ素汚染

バングラデシュの米は、灌漑にヒ素で汚染された井戸水を使用することで土壌が汚染され、ヒ素濃度が高い場合がある。Islam らの研究によると、灌漑で使用した水と米中のヒ素濃度に高い相関があることを示している (Islam et al., 2004)。また、Huhmann らによれば、25 年

間に渡る汚染された灌漑用水の使用に伴い、土壌中のヒ素濃度が増加し、それにより、米の収量が毎年 1.4-4.9 百万トン減収し、これは灌漑によって生産されている米の年間収穫量の 7-26%にも相当する。汚染された土地で収穫された米と、汚染されていない土地で収穫された米とは、米中ヒ素濃度に差があると言われている(Islam et al., 2004)。これらのように、バングラデシュの米は主に地下水からの汲み上げ水によって栽培しているため、ヒ素が土地に蓄積され、米にもヒ素が移行することがある。

### 1.6.2.2. その他食品中のヒ素汚染

魚介類中のヒ素についても研究されている。Mohammad らによると、バングラデシュの海岸沿いにおける魚介類中のヒ素濃度は、0.76－13 mg/kg と高濃度で検出されている(Mohammad et al., 2016)。バングラデシュの海岸沿いでは大規模な造船作業が行われ、これにより、海岸が汚染されて、魚介類にヒ素を含む重金属類が蓄積されていると考えられている。また、ここ数十年にわたり、バングラデシュでは皮革、染色、医薬品、繊維などの産業が数多く建設されており、これらの産業からの排水は、十分な処理がされることなく河川に放流されていることで、ヒ素、水銀、クロム、ニッケルなどの重金属により重度に汚染されていることによる魚介類への影響も指摘されている(Mohammad et al., 2016)。

### 1.6.2.3. 米消費量

バングラデシュは米を主食としており、日本に比べ生産量が多く、世界で最も米を消費している国である。表 1-6 に、米を主食としている国であるバングラデシュ、日本、中国における米の消費量と生産量を示す(FAO CAST, 2011)。バングラデシュは、米の生産量に対して、米の消費量が高いことが分かる。

表 1-6 米を主食とする国の米の消費量および生産量

国名	米消費量 (g/人・年)	米生産量 (千 t/年)
バングラデシュ	473	33,768
日本	119	5,714
中国	219	134,068

## 1.7. ヒ素の汚染対策

### 1.7.1. 飲料水中のヒ素汚染対策

#### 1.7.1.1. 代替水原の利用

バングラデシュでヒ素汚染が発見されて以降、ヒ素汚染対策として、様々な代替水源が導入された。最も多く導入されている対策方法は、深井戸の設置である。しかし、費用が高いため、海外の援助団体による設置が多い。バングラデシュで主に導入されている代替水源や対策技術を表 1-6 に示す。

表 1-6 バングラデシュにおける飲用水中のヒ素汚染対策

代替水源	費用 (Tk)	規模 (世帯数)	特徴
深井戸	33,000–50,000 (掘削の深さによる)	~100	150 m より深いヒ素に汚染されていない地層から手押しポンプでくみ上げる。メンテナンスの必要がない。
ダグウェル	10,000–35,000 (容量による)	5–70	深さ 10 m 以下程度の自由地下水を水源としている。表層水を水源としているため、衛生管理が必要。
雨水	0	天候による	コストはかからないが、天候に左右されるため供給が不安定。
ヒ素除去フィルター	4,500–12,000 (容量による)	1–10	浅井戸に取り付ける装置で、鉄によってヒ素を除去。メンテナンスは 3 か月に 1 回、鉄の交換と砂の洗浄が必要。鉄と砂の費用としておよそ 560Tk/年が必要。
ポンドサンドフィルター	25,000–35,000 (ため池の規模による)	30–120	砂ろ過、砂利ろ過を用いる。メンテナンスは 3 か月に 1 回、砂と砂利の洗浄、または交換が必要。
個人用フィルター	3,000– (フィルターによって異なる)	1–5	大学の研究機関、NGO、民間企業によって開発された生体用の代替技術。試験的に導入されているものが多い。

### 1.7.1.2. ヒ素濃度のモニタリング

地下水中のヒ素濃度は変化しやすいため、定期的に井戸水中のヒ素濃度をモニタリングすることで、井戸水の安全性を評価することが重要である。正確なヒ素濃度を測定するには、例えば ICP-MS などの精密機器による測定が必要だが、バングラデシュには ICP-MS などの機器が少なく、また、精密機器を使いこなせる人材が少ないことから、定期的なヒ素濃度の測定には、簡便で現地にて測定が可能であるヒ素キットが用いられている。

### 1.7.2. 食品中のヒ素汚染対策

調理によって、食品中のヒ素を削減できる可能性についていくつか研究されている。例えば、海藻（アカモク）を熱処理することでヒ素含有量が減少した(花岡ら, 2012)ことや、米を洗浄（研磨）、炊飯することで、ヒ素のトータル量及びヒ素の化学形態に影響する(Naito et al., 2015)ことが調査されている。また、削減される報告事例の他に、魚介類の調理（グリル、フライ）時には、加熱温度を高温状態にすることで、魚介類中に含まれている無機ヒ素および有機ヒ素が増加しているとの報告事例も存在している(Devesa et al., 2001)。

## 1.8. ヒ素汚染対策の問題点

前節で述べてきたように、バングラデシュはヒ素汚染が広がっているため、その対策が講じられている。しかし、特に飲料水のヒ素汚染対策が導入されているにも関わらず、現在もなお、ヒ素による被害者は減らず、むしろ、ヒ素中毒患者は増加する傾向にある(安藤, 2000)。この原因として、既往研究では、自宅近くに安全な水が存在しておらず、遠くまで安全な水を汲みに行くストレス（宗教的な問題で、女性が多くの男性の目に触れることがタブーとされている分化がある）が大きいこと(酒井ら, 2010)や、メンテナンスをする技術スキルの欠如、メンテナンスを行う不便さから、継続的にヒ素対策の技術を使用することが難しいなどが報告されている(Hoque et al., 2006; Sakamoto et al., 2007)。

また、我々が 2014 年 2 月に実施したアンケート調査研究において、人々のヒ素への意識および経済的な事情が理由で、ヒ素汚染を根本的に解決できていない背景がある可能性を示唆した。バングラデシュのムシゴン地区のバシヤイルボク村では、井戸水中のヒ素濃度が基準値を超えているレベルであっても、その水に満足していることから、急性な被害がないこ

とでヒ素に対する意識が高くない（危機意識が低い）ことが考えられた。また、深井戸使用者と浅井戸使用者との収入に有意な差があったことから、浅井戸使用者は、ラジオやテレビを所有していない可能性があることから、ヒ素への危険性を訴える情報に触れる機会が少ないことや、満足のゆく教育がされていないことから、ヒ素の危険性に関する情報が入りづらく、ヒ素が慢性毒性であることを認識せずに井戸水を使用している可能性があることを示した。

これらの調査結果から、外部からヒ素対策を導入しても、文化的な要素や、教育問題を含む経済的な問題、人々の意識による問題（意識改革）を考慮に入れた対策を講じなければ、根本的かつ持続的な問題の解決にはならないことが考えられる。人々が使用している井戸水のヒ素を自ら測定し、汚染について認識することは、ヒ素汚染に対する意識を高めるのに効果があると考えられる。

定期的な井戸水中のヒ素濃度のモニタリングには、ヒ素キットが使用されているが、ヒ素キットは、キットの色が濃度によって変化することで、色を目視によって判別し、ヒ素濃度を決定する仕組みであることから、個人差が生じて誤判につながる可能性がある(Christine et al., 2012)。そのため、簡易的に定量評価可能な方法が求められている。

## 1.9. 本研究の目的

以上の通り、バングラデシュにおけるヒ素の曝露に対する現行の対策は、いくつかの問題点がある。そこで、飲料水中のヒ素曝露対策としては、デジタルカメラやスマートフォンに附属しているカメラ等の機器によって撮影した写真の画像をフリーソフトで解析することで、ヒ素濃度を簡易的かつ迅速に決定できる方法の提案を行う。また、食品からのヒ素曝露対策としては、バングラデシュの主食である米に着目し、バングラデシュの地域差や他国の調理方法の違いを整理し、調理法の違いでどの程度ヒ素による発がんリスクが変化し得るかを定量的に示し、その結果を基に最適な調理方法の提言や更なるリスク低減のための調理法の開発に資する情報をまとめることを目的とした。日々の生活に欠かせない調理を通じてヒ素汚染の対策をすることを提案する。調理は身近であり、誰もが生活する上で実行することが可能であり、追加的な費用を必要としないため、経済的な問題も解消され、普及効果が大きいことが期待できる。

本稿においては、第2章で井戸水中のヒ素汚染対策として、定期的な井戸水中ヒ素濃度測定が重要なことから、高価な装置を使わず、デジタルカメラやフリーソフトを利用することで、個人の判定に依存せず、迅速かつ正確、低コストでヒ素濃度を測定する手法の開発について述べる。第3章では、人々の身近な調理によって、米中ヒ素濃度の削減を試み、ヒ素による人健康リスクの削減について述べている。第4章では、本論の総括と本研究の今後の展開について述べる。

## 参考文献

アジア砒素ネットワーク, <http://www.asia-arsenic.jp/top/> [Accessed 12 June 2013]

安藤正典, 2000. インド・バングラデシュにおける地下水ヒ素汚染と健康影響, *J. Natl. Inst. Public Health*, 49, 266–274.

酒井彰, 坂本麻衣子, 高橋邦夫, 2010. バングラデシュにの2つの農村における安全な飲料水供給と衛生にかんする住民意識の比較, *流通科学大学論集, 人間・社会・自然編*, 22, 1–12.

食品安全委員会, 第9回 化学物質・汚染物質専門調査会 汚染物質部会, 2013年6月25日開催, 資料3-1.

坂本麻衣子, 福島陽介, 萩原良巳, 2007. バングラデシュの飲料水ヒ素汚染災害に関する社会システム論的研究, *水文・水資源学会誌*, 20, 432–449.

花岡 研一, 宮本 真至, 臼井 将勝, 2012. アカモクに含まれるヒ素濃度に及ぼす熱湯処理の影響. *Journal of National Fisheries University*, 61, 23–26.

馬場浩司, 2014. コメ中の有機ヒ素及び無機ヒ素の分析, 第14回有機化学物質研究会資料, 独立行政法人 農業環境技術研究所編, p.43.

吉村尚久, 赤井純治, 2003. 土壌および堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染—総説—. *地球科学*, 57, 137–154.

- JICA, 2013. 持続的砒素汚染対策プロジェクト, 案件別事後評価 (内部評価) 評価結果票 : 技術協力プロジェクト.
- ATSDR. 2007. Toxicological profile for arsenic. <http://purl.fdlp.gov/GPO/gpo31622> [Accessed 12 June 2013]
- BGS and DPHE, 2001. Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. BGS Technical report. WC/00/19, 1.
- Chowdhury U.K., Biswas B.K., Dhar R.K., Samanta G., Mandal B.K., Chowdhury T.R., Chakraborti D., Kacir S., Roy S., 1999. Groundwater Arsenic Contamination and Suffering of People in Bangladesh., 165–182.
- Christine M.G., Yan Z., Joseph H.G., Shahriar B.R., Zakir H., Jacob L.M., Alexander G., 2012. Evaluation of an Arsenic Test Kit for Rapid Well Screening in Bangladesh., 46, 11213-11219.
- Devesa V., Macho M.L., Jalón M., Urieta I., Muñoz O., Súañer M.A., López F., Vélez D., Montoro R., 2001. Arsenic in Cooked Seafood Products: Study on the Effect of Cooking on Total and Inorganic Arsenic Contents. *J. Agric. Food. Chem.* 49, 4132–4140.
- Dhar R.K., Biswas B.K., Samanta G., Mandal B.K., Chakraborti D., Roy S., Jafar A., Islam A., Ara G., Kabir S., Khan A.W., Ahmed S.A., Hadi S.A., Groundwater arsenic calamity in Bangladesh. *Current Science*, 1997, 73, 48–59.
- Escamilla V., Wagner B., Yunus M., Streatfield P., van Geen A., Emch M., 2011. Effect of deep tube well use on childhood diarrhoea in Bangladesh. *Bull. World Health Organ.* 89, 521–527.
- FAO, 2011, Food and agriculture data, <http://www.fao.org/faostat/en/#home> [Accessed march 2018]
- Hoque B. A., Hallman K., Levy J., Bouis H., Ali N., Khan F., Khanam S., Kabir M., Hossain S., Alam M. S., 2006. Rural drinking water at supply and household levels: Quality and management. *Int J Hyg Environ Health.* 25, 451–460.

- Huhmann B.L., Harvey C.F., Uddin A., Choudhury I., Ahmed K.M., Duxbury J.M., Bostick B. C., Green A.V., 2017. Field study of rice yield diminished by soil arsenic in bangladesh. *Environ. Sci. Technol.* 51, 11553–11560.
- Islam M.R., Jahiruddin M., Islam S., 2004. Assessment of arsenic in the water-soil-plant systems in gangetic flood plains of bangladesh. *Asian Journal of Plant science.* 3, 489–493.
- Klaassen C. D., Casarett L. J., Doull J., 2013. *The basic science of poisons*, McGraw-Hill Education.
- Liu J., Zheng B., Aposhian H.V., Zhou Y., Chen M.L., Zhang A., Waalkes M.P., 2002. Chronic arsenic poisoning from burning high-arsenic-containing coal in Guizhou, China, *Environ. Health. Perspect.*, 110, 119–122.
- Mohammad R., Md K.A., Md S. I., Md H.A. M., Masahiro T., Makoto S., Shigeki M., 2016. Trace metal contamination in commercial fish and crustaceans collected from coastal area of Bangladesh and health risk assessment. *Environmen Sci Pollut Res.* 23, 17298–17310.
- Mukherjee A., Sengupta M.K., Hossain M.A., Ahamed S., Das B., Nayak B., Lodh D., Rahman M.M, Chakraborti D., 2006. Arsenic Contamination in Groundwater: A Global Perspective with Emphasis on the Asian Scenario, *J. Health Popul. Nutr.* 24, 142–163.
- Naito S., Matsumoto E., Shindoh K., Nishimura T., 2015. Effects of polishing, cooking, and storing on total arsenic and arsenic species concentration in rice cultivated in Japan. *Food Chem.* 168, 294–301.
- Norton G.J., Islam M.R., Duan G., Lei M., Zhu Y., Deacon C.M., Moran A.C., Islam S., Zhao F.J., Stroud J.L., Mcgrath S.P., Feldmann J., Price A.H., Meharg A.A., 2010. Arsenic Shoot-Grain Relationships in Field Grown Rice Cultivars, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 1471–1477.
- Raknuzzaman M., Ahmed M.K., Islamd M.S., Habibullah-Al-Mamun M., Tokumura M., Sekine M., Masunaga S., 2016. Assessment of Trace Metals in Surface Water and Sediment Collected from Polluted Coastal Areas of Bangladesh, *J. Water Environ. Technol.*, 14, 247–259.
- Rossmann T.G., 2003. Mechanism of arsenic carcinogenesis: an integrated approach, *Mutat Res.*, 533,

37–65.

Ryker S., 2001. Mapping Arsenic in Groundwater, *Geotimes*.,

[http://www.agiweb.org/geotimes/nov01/feature\\_Asmap.html](http://www.agiweb.org/geotimes/nov01/feature_Asmap.html) [Accessed march 2018]

Sharma V.K., Sohn M., 2009. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation, *Environ. Int.* 35, 743–759.

Stroud J.L., Norton G.J., Islam M.R., Dasgupta T., White R.P., Price A.H., Meharg A.A., McGrath S.P., Zhao F.J., 2011. The dynamics of arsenic in four paddy fields in the Bengal delta, *Environ. Pollut.*, 159, 947–953.

Unisef, 2008. Arsenic mitigation in Bangladesh, Unite for children.[Updated 12 October 2008]

Yoshimura T., Akai J., 2003. Arsenic behavior in soils and sediments, and groundwater pollution : A review, *Earth Science* 57, 137–154.

Watanabe T., Hirano S., 2013. Merabolism of arsenic and its toxicological relevance, *Arch Toxicol*, 87, 969–979.

Welch A.H., Watkins S.A., Helsel D.R, Focazio M.J., 2000. Arsenic in Ground-Water Resources of the United States., U.S. Geological Survey Fact Sheet 063-00, <http://pubs.usgs.gov/fs/2000/fs063-00/fs063-00.html#TOP> [Accessed march 2018]

WHO, 2001, Environmental Health Criteria 224 Arsenic and arsenic compounds second edition.

## 第2章

# 画像解析の適用によるヒ素簡易分析 キットの測定精度の改善

## 2. 画像解析の適用によるヒ素簡易分析キットの測定精度の改善

### 2.1. はじめに

バングラデシュにおいて地下水は重要な生活用水であるが、地下水中のヒ素濃度は変動が大きく、安全な水を供給するためには定期的な井戸水濃度の測定が重要である(Bhattacharya et al., 2006; Jakariya et al., 2007)。地下水中のヒ素汚染は、ガンジス、ブラフマプトラ、メグナの完新世堆積物が原因と言われている(Nickson et al., 2000; Smedley and Kinniburgh, 2002)ヒ素の毒性は、皮膚がん、皮膚炎、黒色色素沈着、皮膚の角化症、肺がん、肝機能障害、糖尿病等といった様々な病気を引き起こす(Chen and Ahsan, 2004; Wu et al., 2015)ため、これらを防ぐためにも定期的な測定が必要である。高濃度のヒ素が含まれているのは、ほとんどが深さ 20–30 m の井戸であり(Rahman et al., 2015)、およそ数千万の井戸のうち、現在のバングラデシュの飲料水中基準値である  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  を上回るヒ素が含まれていると推定されるのは、およそ 30–40%とも言われている(BAMWSP, 2006)。一般的に、水中のヒ素濃度の測定法には原子吸光分析法 (AAS) や誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) が用いられるが、開発途上国であるバングラデシュにおいては、これらの高額な分析機器が十分に普及していない。そのため、高額な分析機器を用いずに低コストで水中のヒ素を測定できる簡易分析キットが、一般的に使用されている(Siegfried et al., 2012; Geen et al., 2005)。様々な種類のキットが開発されており、例えば、Hach EZ (van Geen et al., 2005; Steinmaus et al., 2006)、Merck (Jakariya et al., 2007)、Wagtech Digital Arsenator and Chem In Corp arsenic field test kit (Sankararamakrishnan et al., 2008)、Arsenic Econo-Quick (EQ) kit (George et al., 2012)などが研究されている。

また、キットを用いてバングラデシュ全土にわたる井戸水中にヒ素濃度測定の調査が行われ、バングラデシュに存在する 8,600,000 本の井戸のうち、キットにより測定された井戸水は 4,750,000 本、安全な水として緑色に塗られた井戸は 3,300,000 本、危険な水として赤色に塗られた井戸は 1,400,000 本であると言われている(UNISEF, 2008; 2009)。

簡易分析キットでは、ヒ素が含まれているサンプル水中に試薬を添加することでアルシン酸ガスを発生させ、試験紙に塗布されているマーキュリーハロゲンと反応することで試験紙が呈色する。呈色した試験紙の色を付属のカラーチャートと比較することで、ヒ素濃度を決定できる。しかし、簡易分析キットによるヒ素濃度の測定は半定量であり、濃度は連続的ではなく、カラーチャートに例のある色としか比較・定量ができない(表 2-1)。また、色の判別は測定者個人が目視により判断するため、些細な色の差を見分けることが難しく、個人差

も生じやすい(George et al., 2012)。以上の理由より，水中のヒ素濃度を個人差が生じることなく，より精確に定量できる測定法が求められている。

本研究では，水中ヒ素濃度の簡易分析キットの測定精度を改善するために，画像解析技術との組み合わせを試みた。簡易分析キットの例として MITech ヒ素テストキットを用い，ICP-MS での分析結果と比較することで本分析法の評価を行った。井戸水の例としては，バングラデシュの Munshiganj の Bashailbogh 村の井戸からサンプリングした井戸水を用いた。

Table 2-1 Comparison of field test kits for arsenic determination.

Arsenic determination field test kit	Volume of water sample (mL)	Arsenic detection range ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Reagents	Reaction time (minutes)
NIPSOM	15	10, 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500 and 700	HCl (1:1), KI, Zn powder, SnCl <sub>2</sub> , bromide paper (test strip)	5
GPL	15	10, 50, 100, 200, 400, 500, 600, 800, 900, 1000 and 1500	HCl (1:1), KI, SnCl <sub>2</sub> , Zn powder, bromide paper (test strip), lead acetate cotton wool	20
ITS Econo Quick	50	0, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 and 1000	Tartaric acid amended with small amounts of iron and nickel sulfate, Zn powder, mercuric bromide strip, potassium peroxymonosulfate (optional)	10
Hach EZ	50	0, 10, 25, 50, 100, 250 and 500	Sulfamic acid crystals, Zn powder, mercuric bromide strip	20
Merck	5 or 50	0, 100, 500, 1000, 1700 and 3000	Mixture of KI, SnCl <sub>2</sub> , Zn and HCl	20
MITech	100	0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500 and >500	Acidum tartaricum, Ferric sulfate(II)·7H <sub>2</sub> O, nickel sulfate(II) 6H <sub>2</sub> O (試薬 1) , Peroxymonosulfate potassium, potassium bisulfate, potassium sulfate, peroxydisulfate potassium, magnesium carbonate (試薬 2) , zinc (試薬 3)	12

## 2.2. 実験方法

### 2.2.1. 井戸水サンプル

Bashailbogh 村はダッカ市の南約 30 km に位置し、バングラデシュのダッカ地区 Munshiganj 地区に属している。既往研究において、この村の井戸水がヒ素に汚染されていることが報告されている(Bhattacharya et al., 2002)。Bashailbogh 村のマップを図 2-1 に示す。

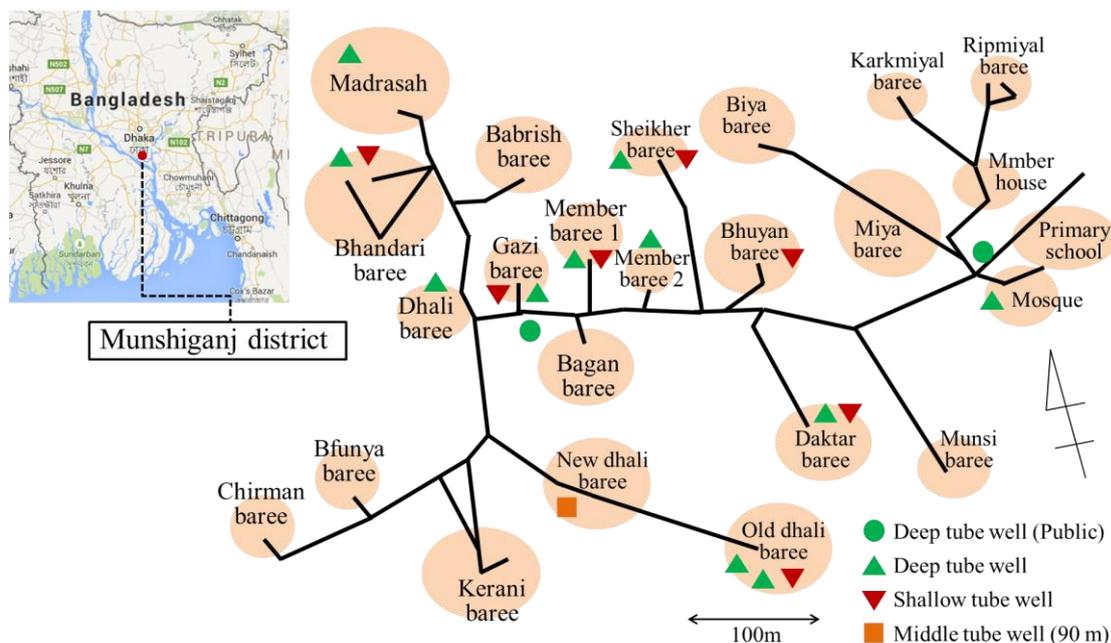


Fig. 2-1 Schematic of Bashailbogh village.

### 2.2.2. サンプリング方法

2014年2月に、浅井戸（深さ 30–40 m）から 7 試料、深井戸（深さ 90–120 m）から 10 試料を、予め希硝酸で洗浄しておいた 100 mL のポリエチレン製のボトルに採取した。簡易分析キットによる測定は試料採取後すぐに行い、ICP-MS による分析のためにサンプルを保冷ボックスに入れて現地から実験室へと運んだ。実験室にて、サンプルの pH を、硝酸（69%）を添加することで pH = 2 に調整し、孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターでろ過した後、ICP-MS による分析まで 4  $^{\circ}\text{C}$  の冷蔵庫内で保存した。

### 2.2.3. 簡易分析キットによるヒ素濃度の測定（従来法）

簡易分析キット（MITech : #481396, MITACH Incorporated, Sendai, Japan）の附属マニユ

アルに示されている測定手順を図 2-2 に示す。附属のリアクションボトルに水試料を 100 mL 採集し、試薬 1 を加え 15 秒間よく振って混合した。次に、試薬 2 を加え 15 秒間振って混合し、2 分間静止した。静止後、試薬 3 を加え 5 秒間振って混合し、発生するアルシン酸ガスと試験紙を呈色させた。10 分後、附属のカラーチャートと呈色した試験紙の色を比較し、最も色の近い見本を選択することでヒ素濃度を決定した (図 2-3)。

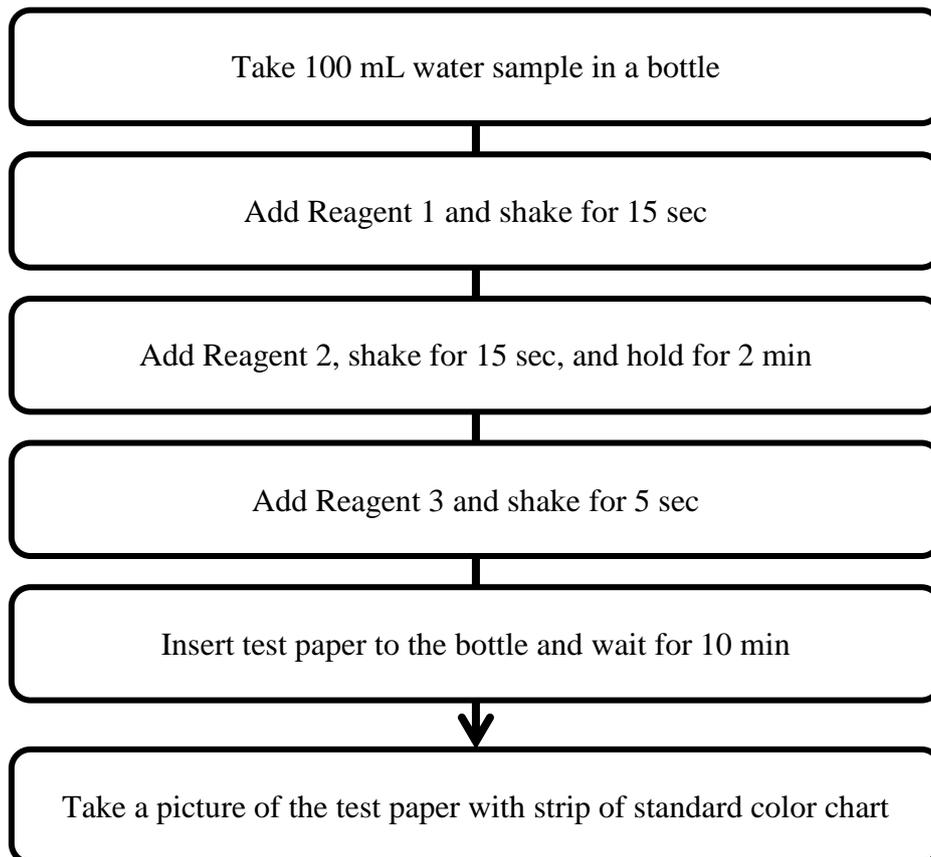


Fig. 2-2 The determination procedure of MITech arsenic field kit.



Fig. 2-3 Picture of the color of the test paper with standard color chart of the MITech arsenic test kit.

#### 2.2.4. 画像解析との組み合わせによる簡易分析キットの測定精度の改善

井戸水中のヒ素濃度を、従来法に従って簡易分析キットにより測定した後、着色した試験紙とカラーチャートを同時にデジタルカメラ (Cannon Inc., Tokyo, Japan) を用いて撮影した。カラーチャートに示されている各濃度に対応した色見本と着色した試験紙の RGB 値を、フリーソフトウェア (Ryuhou) を用いて抽出した。次に、RGB 値を、Web 上のフリープログラム (システム変換ソフトウェア) を用いて Lab 値に変換した (Inoue, 2017) (Hunter 1948a; 1948b)。次式を用いることで、カラーチャート上のヒ素濃度  $0 \mu\text{g L}^{-1}$  の色見本との色差  $\Delta E$  を求めた。

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (1)$$

ここで、 $\Delta L$ 、 $\Delta a$  および  $\Delta b$  は、測定対象の色とコントロール (カラーチャート上のヒ素濃度  $0 \mu\text{g L}^{-1}$  の色見本) との  $L$  値、 $a$  値および  $b$  値の差である。また、同時に撮影されたカラーチャートの色見本を用いて測定毎に検量線を作成した。

#### 2.2.5. ICP-MS を用いたヒ素濃度の測定

ICP-MS を用いたヒ素濃度の分析には、Agilent 7700 シリーズの ICP-MS を用いた。ICP-MS の測定パラメータは、無線周波数 (RF) は 1200 W, RF マッチングは 1.8 V, モニタリング質量数は 75 (As) および 77 ( $\text{ArCl}^+$ ), プラズマ流速は  $1.2 \text{ L min}^{-1}$  である。内部標準溶液として、 $1.0 \text{ mg L}^{-1}$  のイットリウム (Y;  $m/z=89$ ) (ZSTC-538, SPEXCertiPrep, USA) を用いた。検量線は、多元素混合標準溶液 (XSTC-13, SPEXCertiPrep, USA) を用いて作成した ( $0, 10, 20, 50$  および  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ )。検量線の決定係数は、 $R^2 > 0.999$  であった。各分析の前に、チューニング溶液 (Li, Y, Ce, Tl, Mg, Co が各  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (Agilent Technology, Product No. 5188-6564, USA) を用いて、 $\text{RSD} < 5\%$  であることを確認した。

### 2.3. 結果および考察

#### 2.3.1. 簡易分析キットの画像解析による検量線の作成

図 2-4 に、実験室内で撮影したカラーチャートを用いて作成した検量線を示す。ヒ素濃度  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  までは色差とヒ素濃度は線形的な比例関係であったが (図 2-4a), それ以上の濃度

では非線形な比例関係となった (図 2-4b)。このことから、 $100 \mu\text{g L}^{-1}$  以上の濃度範囲では、ヒ素濃度の変化量に対して色差の変化量が小さくなり、測定感度が低くなることが明らかとなった。屋外で撮影を行ったフィールド調査でのサンプル写真においても、同様の傾向がみられた (付録参照)。

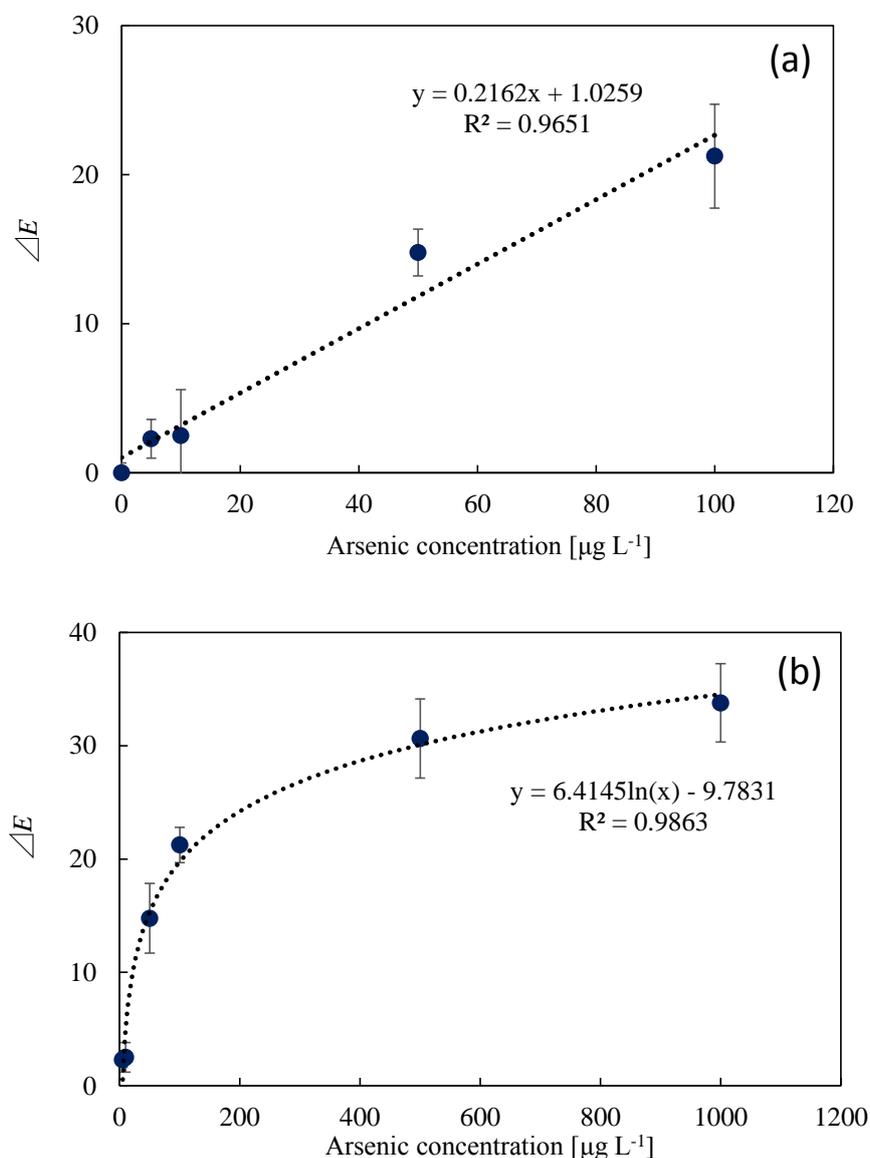


Fig. 2-4 Standard curve for quantitative image analysis method  
(a: up to  $100 \mu\text{g As L}^{-1}$ ; b:  $0-1000 \mu\text{g As L}^{-1}$ ).

### 2.3.2. 画像解析と組み合わせた簡易分析法と他の分析法の比較

簡易分析キットの目視判別による従来の定量法 (Conventional method; CM), 簡易分析キットに画像解析を組み合わせた定量法 (Color image method; CIM), および ICP-MS による定

量結果の比較を Fig. 2-5 および Table 2-2 に示す。井戸水中のヒ素濃度は、 $100 \mu\text{g L}^{-1}$ 以下の濃度範囲においては、ICP-MSの結果と比較してCIMによる結果は過大評価となるもののCMの結果よりもICP-MSの結果に近い値を示す傾向が見られた。ICP-MSで測定した値よりも過大評価となった理由としては、低濃度領域でCIMの値のずれの原因としては、CIMはカラーチャート上のヒ素濃度 $0 \mu\text{g L}^{-1}$ の色見本をコントロールとしたためだと考えられる。ヒ素の入っていない純水とキットの呈色する部分とを反応させたものをコントロールとすることで、試料の測定時と同じ条件となるため、最適な方法となり、より正確な測定が可能となることが考えられる。また、測定試料中に一定の濃度（例えば $\text{Ag}^+$ では $1 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ では $5 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ では $0.5 \text{ mg/L}$ 以上）の夾雑物質が存在している場合は、測定結果に影響を与えると示されている（メルコファントヒ素キット）。本研究においては、夾雑物質の濃度を測定していないが、上述の通り、資料中の夾雑物質が測定結果に影響を与えた可能性も考えられるため、今後、後夾雑物質の濃度を測定し影響の大小について調査することが課題となった。 $100 \mu\text{g L}^{-1}$ よりも大きい濃度領域においては、CMの方がICP-MSの結果に近い値を示す傾向となった。高濃度領域でのCIMの値のずれは、検量線からわかるように、濃度変化に対して色差の変化が小さくなるためだと考えられる。キットの色が濃い色になるほど、RGB値は黒に近い値に収束していくことで、色に差が無くなり、変化が小さくなることが考えられる。

#### 2.4. 結論と今後の課題

簡易分析キットを画像解析と組み合わせることで、ヒ素濃度が $100 \mu\text{g L}^{-1}$ 以下の領域では、従来の目視による判別と比較し、より正確（色判定の個人差に起因する誤差の低減、定量性の改善）に井戸水中ヒ素濃度を分析できることから、本測定法は、ヒ素濃度が $100 \mu\text{g L}^{-1}$ 以下において適応可能であった。WHOおよびバングラデシュ政府の飲料水中ヒ素濃度の基準値は、それぞれ $10, 50 \mu\text{g L}^{-1}$ であることから、本方法はその測定範囲をカバーできている。本方法は、簡易分析キットのメーカーによらず、また、呈色反応を用いる分析全般に応用できる技術である。課題としては、高濃度領域（ $100 \mu\text{g L}^{-1}$ 以上）においては、精度が担保できていないこと、低濃度領域においてはCMよりもICP-MSの値に近いものの、誤差が生じていることであった。 $100 \mu\text{g L}^{-1}$ よりも大きい濃度の領域では、誤差が大きくなり、過大評価、過小評価する場面があることが分かった。これは、濃度変化に対して色差の変化が小さくなるためだと考えられる。 $100 \mu\text{g L}^{-1}$ 以下の濃度領域では、コントロールの設定を変更するこ

と、夾雑物質の影響を考慮することで改善できる可能性があるため、今後の研究課題となった。

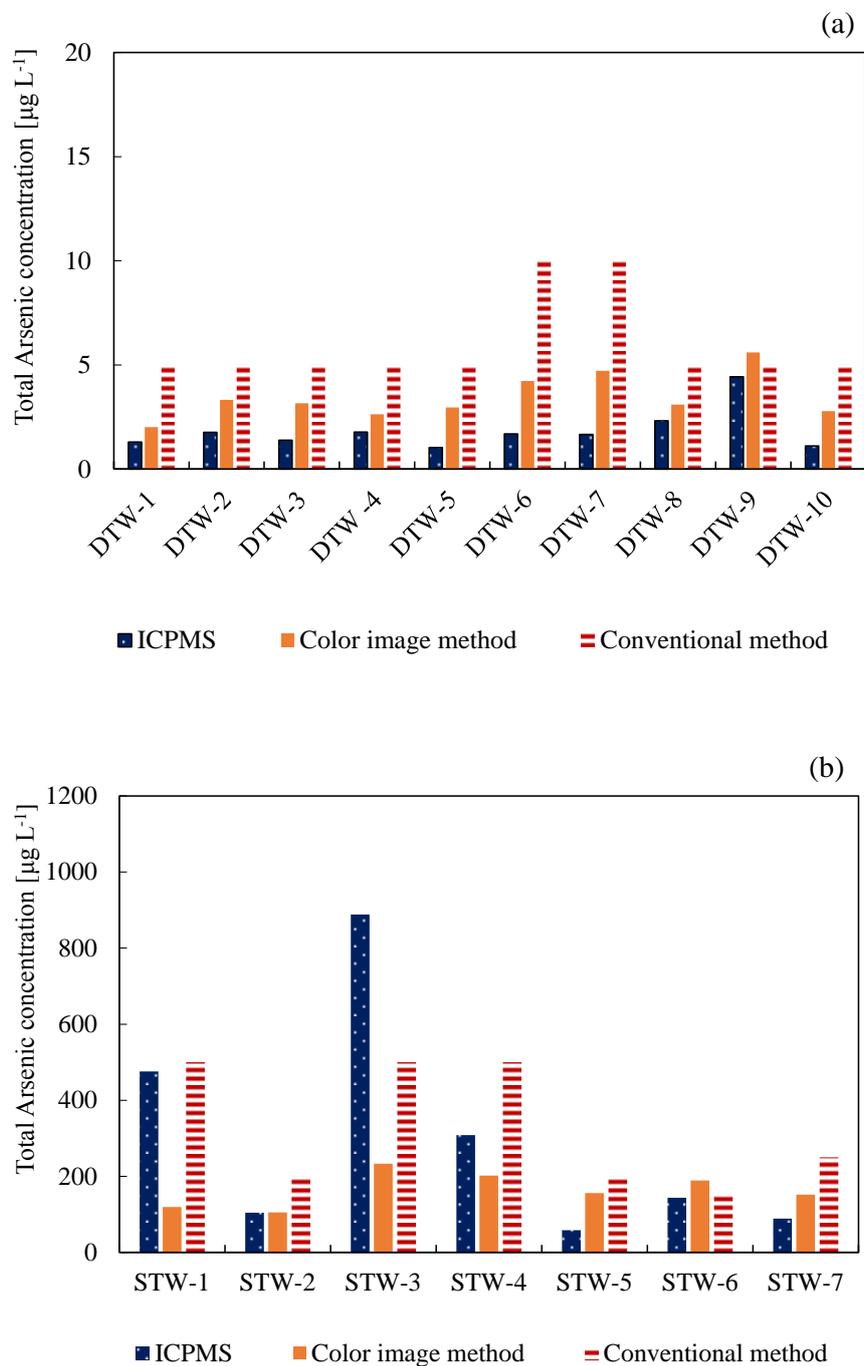


Fig. 2-5 Comparison among arsenic concentrations determined by ICP-MS, MITEck conventional method, and color image method ICP-MS ((a) Deep tube well water, (b) Shallow tube well water).

Table 2-2 Arsenic concentration in tube well water determined by ICP-MS, MITeck conventional method and color image method.

Sample No.	Concentration [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]			$\Delta$ (Color image method – ICP-MS method) [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	Performance of color image method	$\Delta$ (Conventional method – ICP-MS method) [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	Performance of conventional method
	ICP-MS	MITeck kit Color image method	MITeck kit Conventional method				
Deep Set Tube Wells							
DTW-1	1.30	2.02	5	0.72	Overestimated	3.7	Overestimated
DTW-2	1.76	3.33	5	1.57		3.24	
DTW-3	1.38	3.16	5	1.78		3.62	
DTW -4	1.77	2.64	5	0.87		3.23	
DTW-5	1.04	2.96	5	1.92		3.96	
DTW-6	1.69	4.23	10	2.54		8.31	
DTW-7	1.66	4.72	10	3.06		8.34	
DTW-8	2.31	3.10	5	0.79		2.69	
DTW-9	4.42	5.61	5	1.19		0.58	
DTW-10	1.10	2.78	5	1.68		3.9	
Mean $\pm$ SD	1.84 $\pm$ 0.98	3.46 $\pm$ 1.08	6.00 $\pm$ 2.11	–	–	–	–
Shallow Depth Tube Wells							
STW-1	476	119	500	–357	Underestimated	24	Overestimated
STW-2	104	105	200	1	Equal	96	Overestimated
STW-3	889	233	500	–656	Underestimated	–389	Underestimated
STW-4	308	202	500	–106	Underestimated	192	Overestimated
STW-5	58.4	156.2	200	97.8	Overestimated	141.6	Overestimated
STW-6	144	189	150	45	Overestimated	6	Overestimated
STW-7	88.9	152.2	250	63.3	Overestimated	161.1	Overestimated
Mean $\pm$ SD	295 $\pm$ 301	165 $\pm$ 46	329 $\pm$ 163	–	–	–	–

## 参考文献

- BAMWSP. 2006. Bangladesh Arsenic Mitigation Water Supply Program, <http://projects.worldbank.org/P050745/arsenic-mitigation-water-supply?lang=en>. [Accessed 05 November 2017.]
- Bhattacharya P., Ahmed K.M., Broms S., Fogelström J., Jacks G., Sracek O., von Bromssen M., Routh J., 2006. Mobility of arsenic in groundwater in a part of Brahmanbaria district, NE Bangladesh. CSIRO Publishing, 95–115.
- Bhattacharya P., Jacks G., Ahmed K.M., Routh J., Khan A.A., 2002. Arsenic in groundwater of the bengal delta plain aquifers in bangladesh. *Bull Environ Contam Toxicol*, 538–545.
- George C.M., Zheng Y., Graziano J.H., Rasul S.B., Hossain Z., Mey J.L., van Geen A., 2012. Evaluation of an arsenic test kit for rapid well screening in Bangladesh. *Environ Sci Technol*, 46, 11213-11219.
- Chen Y, Ahsan H. 2004. Cancer burden from arsenic in drinking water in Bangladesh. *Am J Public Health*, 94, 741–744.
- Hunter R.S. 1948a. Photoelectric color difference meter. *JOSA (Proceedings of the Winter Meeting of the Optical Society of America)*, 38[7], 661.
- Hunter R.S. 1948b. Accuracy, precision, and stability of new photoelectric color difference meter. *JOSA (Proceedings of the 33rd Annual Meeting of the Optical Society of America)*, 38[12], 1094.
- Inoue S. 2017. Color, abc-xyz. [http://www.geocities.jp/s\\_inoue777view/CO6\\_henkan/index-a.html](http://www.geocities.jp/s_inoue777view/CO6_henkan/index-a.html). Accessed 5 November 2017.
- Jakariya M., Vahter M., Rahman M., Wahed M.A., Hore S.K., Bhattacharya P., Jacks G., Persson L.A., 2007. Screening of arsenic in tubewell water with field test kits: Evaluation of the method from public health perspective, *Sci Total Environ*, 379, 167-175.
- Nickson R.T., McArthur J.M., Ravenscroft P., Burgess W.G., Ahmed K.M., 2000. Mechanism of

arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Appl Geochem*, 15, 403–413.

Rahman M., Vahter M., Wahed M.A., Sohel N., Yunus M., Streatfield P.K., Bhuiya A., Zaman K., Chowdhury A.M., Ekström E.C., Persson L.A., 2006. Prevalence of arsenic exposure and skin lesions. A population based survey in Matlab, Bangladesh. *J Epidemiol Community Health*, 60, 242–248.

Rinne. Ryuhou <http://eigoukaiki.s101.xrea.com/software/ryuhou/help/help.html>. Accessed 5 November 2017.

Sankararamakrishnan N., Chauha D., Nickson R.T., Tripathi R.M., Iyengar L., 2008. Evaluation of two commercial field test kits used for screening of groundwater for arsenic in Northern India. *Sci Total Environ*, 401:162-167.

Siegfried K., Endes C., Bhuiya A.F.M.K., Kuppardt A., Match J., van der Meer J.R., Chatzinotas A., Harms H., 2012. Field testing of arsenic in groundwater samples of Bangladesh using a test kit based on lyophilized bioreporter bacteria. *Environ Sci Technol*, 46, 3281-3287.

Smedley P.L., Kinniburgh D.G., 2000. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochem*, 17, 517–568.

Steinmaus C.M., George C.M., Kalman D.A., Smith A.H., 2006. Evaluation of two new arsenic field test kits capable of detecting arsenic water concentrations close to 10 µg/L. *Environ Sci Technol*, 40, 3362–3366.

UNICEF. 2008. Arsenic mitigation in Bangladesh, Unite for children.

UNICEF. 2009. Bangladesh Bureau of Statistics. Bangladesh National Drinking Water Quality Survey of 2009. [https://www.unicef.org/bangladesh/BNDWQS\\_2009\\_web.pdf](https://www.unicef.org/bangladesh/BNDWQS_2009_web.pdf). [Accessed 5 November 2017.]

Wu F, Jasmine F, Kibriya MG, Liu M, Cheng X, Parvez F, Islam T, Ahmed A, Rakibuz-Zaman M, Jiang J, Roy S, Paul-Brutus R, Slavkovich V, Islam T, Levy D, Vander Weele TJ, Pierce BL,

Graziano JH, Ahsan H, Chen Y. 2015. Interaction between arsenic exposure from drinking water and genetic polymorphisms on cardiovascular disease in Bangladesh: a prospective case-cohort study. *Environ Health Perspect*, 123, 451–457.

van Geen A, Ch, Gelman A, Graziano JH, Ahsan H, Parvez F, Ahmed K.M. 2005. Reliability of a commercial kit to test groundwater for arsenic in Bangladesh. *Environ Sci Technol*, 39, 299–303.

## 第3章

# Bangladeshにおける2種類の米の 調理によるヒ素削減とリスク評価

### 3. バングラデシュにおける 2 種類の米の調理によるヒ素削減とリスク評価

#### 3.1. はじめに

ヒ素 (As) は、環境中に広く分布しており、人間に有毒な発がん性のある元素として、国際がん研究機構は、無機ヒ素をグループ I (人に対して発がん性を示す) に指定している。バングラデシュの、特に農村地帯では、主要な水源として井戸水を使用している。井戸には、浅井戸と深井戸の 2 種類の井戸が存在するが、深井戸の方がよりヒ素に汚染されている。乾季の稲作は、灌漑で井戸水を使用するが、井戸水はヒ素で汚染されていることから、穀物中のヒ素濃度が増加すると言われている。ヒ素汚染によって、灌漑米の収穫量が減少しているとの報告もある (Islam et al., 2004; Islam et al., 2017; Khan et al., 2009)。バングラデシュは、米を主食とし、世界でも食事全体のカロリーを占める米の比率は高く (図 3-1)、摂取カロリーの 70% 以上を米から摂取している (Bae et al., 2002)。Islam らは、ダッカ市の人々が曝露するヒ素は、約 62% が米から由来するものだと報告している (Islam et al., 2013)。Ohno らの報告においても、バングラデシュにおけるヒ素曝露は、平均 13.3% が水由来、平均 55.9% が米由来であった (Ohno et al., 2007)。また、バングラデシュでは、約 35 億 5,000 万人がヒ素の基準値である  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  を超える井戸水を使用している (BGS/DPHE, 2001)。多くのバングラデシュ人は、このようなヒ素で汚染された水や米を摂取することで、皮膚がん、皮膚炎、軽度の色素沈着症、皮膚の角化症、肺がん、肝機能障害および糖尿病などの健康障害につながっている (Bräuner et al., 2014)。米に含まれるヒ素の健康リスクは、生米 (炊飯前の米) に対するリスク評価が行われている (Meharg et al., 2009; Islam et al., 2017)。調理前の米と調理後の米のヒ素含有量の違いは、米の品種の違い (Rahman et al., 2006; Naito et al., 2015)、調理時の水や調理方法の違い (Raab et al., 2009; Gray et al., 2015)、調理前の米の洗浄が原因であると報告されている。米によるヒ素の健康リスク評価を行うには、調理前の米による評価ではなく、調理後の評価が必要であるが、これまでバングラデシュの灌漑による稲作によって作られた米の調理後の評価は限られている (Bae et al., 2002; Rahman et al., 2006)。米は、バングラデシュ全土の 60% は灌漑であり、残りは雨水によって作られている。本研究では、バングラデシュでも人気が高く消費量が多い米 (Minikit と Kataribhogh) を用いて、調理前と調理後の米を摂取した際の健康リスクの評価を行った。

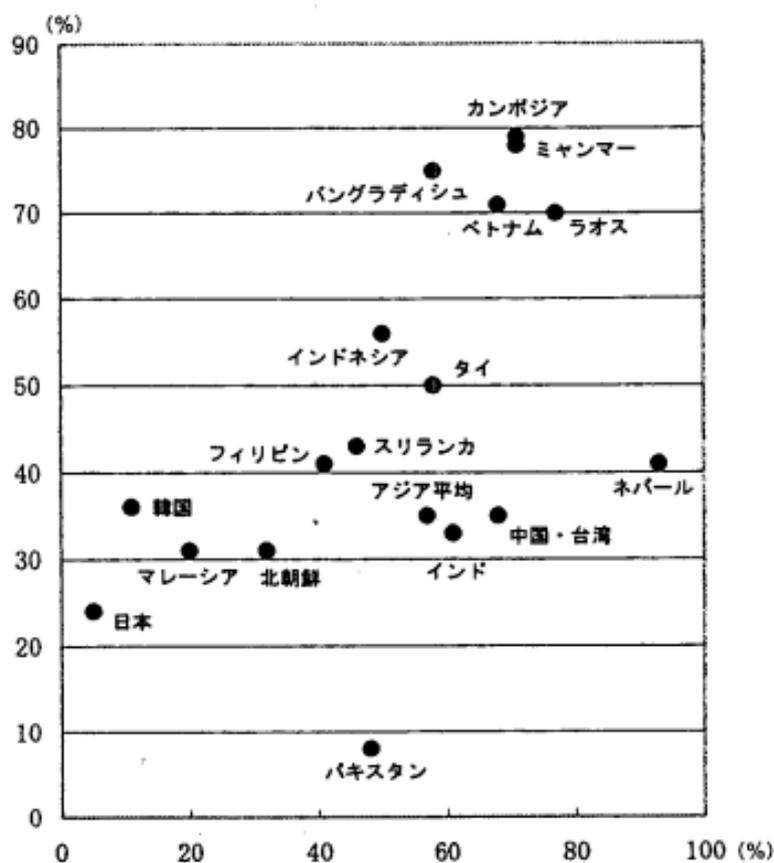


図 3-1 食事全体のカロリーに占める米の比率 (y 軸) と農業人口比率 (x 軸)  
 (南アジアにおける米の加工, 調理, 食べ方の関連: バングラデシュ西部の調査例から,  
 小林ら, 2002.)

## 3.2. 実験方法

### 3.2.1. 米のサンプリング

測定対象の米は, Minikit 及び Katarivogh の 2 種類で, 2015 年にバングラデシュのダッカのマーケットより購入したものである。Minikit は, バングラデシュで良く食されているポピュラーで代表的な米の 1 つであり, Kataribhogh は, 料理やデザート香りづけのためにも使用されるバングラデシュで人気のある米である。米は, 現地の共同研究者に購入してもらい, 各米の種類ごとにポリ袋に入れ, 宅配便によって日本へ発送してもらった。日本に届いた米は, ポリ袋のまま実験まで $-40^{\circ}\text{C}$ の冷凍庫で保管した。

### 3.2.2. 調理方法

米を 100g 量りとり米洗浄機を使用して 50 mL の Milli-Q 水でおおよそ 20 秒ほど研ぎ, 研

ぎ汁は直ちに排水した。この操作を3回繰り返した。研いだ米を鉄鍋に移し、500 mLの Milli-Q 水を加え、弱火でコンロの火にかけて米が柔らかくなるまで（30分程度）炊いた。炊けた米は、煮汁と分けるためにざる（PP製）へ移した。本研究における米の炊飯はバングラデシュの伝統的な方法を参考にしている。

ここで、小林ら（2002）の調査結果を基に、バングラデシュにおける米の炊飯方法を以下に示す。バングラデシュの伝統的な米の炊飯方法は、（1）吹きこぼれが始まると煮汁を一部取り、その後炊き上げる方法（炊き上げる湯取り法）、（2）米を多量のお湯で煮た後に煮汁を捨てる方法（煮る湯取り法）が存在する。さらに、（1）は、途中で取り除く煮汁の量、煮汁を取り出した後の加熱方法、米と水の比率などによって、いくつかパターンが存在している（小林ら、2002）。これらの米の炊飯方法は、村によって異なる。下記に2つの調理方法を示す。

#### （1）炊き上げる湯取り法

この方法は、米1に対して、1.8～3.3の比率で水を加えて炊飯し途中で煮汁を捨てる方法である。この方法は以下の手順、特徴がある。①水を計量して鍋に入れ、前半は蓋を掛けて強火で加熱する、②沸騰し始めると蓋を逆さにして半開き状態とする、③吹きこぼれそうになる煮汁は、蓋に煮汁がたまり、煮汁を捨てる。

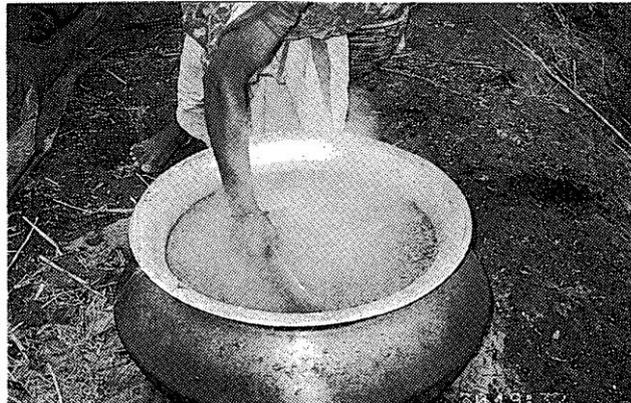
<p>パーボイル加工作業</p>	<p>① 蓋をかけて強火で加熱</p>
 <p>写真3 蒸し煮された粉。シャムタ村</p>	 <p>写真5 蓋を置いて初期段階の強火加熱。マルア村</p>
<p>② 蓋を半開き状態とする（泡が噴出している様子）</p>	<p>③ 蓋にたまった煮汁を捨てる</p>
 <p>写真6 吹きこぼれそうになると蓋を半開きにして、煮汁を受ける。マルア村</p>	 <p>写真7 半開きにした蓋に溜まった煮汁を捨て去ることもある（湯取り）。マルア村</p>

図 3-2 米の炊飯方法（炊き上げる湯取り法）（小林ら，2002）

（2）煮る湯取り法

この方法は、多量の水で米を煮た後に煮汁を捨てる方法である。この方法は以下の手順、特徴がある。①米を水浸けをせず洗米直後に加熱する，②水の量は多めに加える，③加熱は強火から弱火にする傾向があり長時間茹でる，④加熱当初鍋に蓋をするが，沸騰すると蓋をはずす，⑤茹で終わると鍋を傾けて逆さにして煮汁を全て捨てる，⑥10-30分程後に傾けた鍋を水平へ戻し，時間を置おいてから食べる（小林ら，2002）。

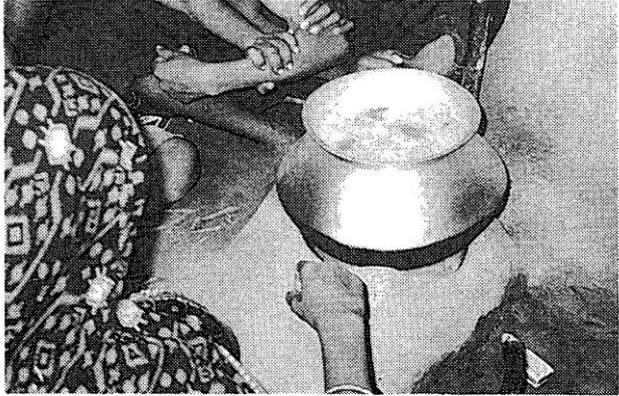
① 洗米後直後に加熱	② ～④水を多めにして長時間茹で、沸騰すると蓋を外す
 <p>写真10 蓋を掛けて加熱。シャムタ村</p>	 <p>写真11 吹きこぼれそうになると蓋を取る。シャムタ村</p>
⑤ 鍋を逆さにして煮汁を捨てる	⑥ 時間を置く
 <p>写真12 鍋を傾けて煮汁を捨て去る。シャムタ村</p>	 <p>写真13 マールゴラの最中。シャムタ村</p>

図 3-3 米の炊飯方法（煮る湯取り法）（小林ら，2002）

本研究では、バングラデシュの大半の家庭で用いられている（2）煮る湯取り法によって、米を炊飯した。

### 3.2.3. 試料の前処理

炊けた米は、24 時間凍結乾燥を行った。凍結乾燥された米試料は、コーヒーミルを用いて粉末化した。粉末化した試料は、150  $\mu\text{m}$  のステンレス製のふるいにかけて、 $< 150 \mu\text{m}$  を測定試料とした。

粉末化した試料を 0.5 g 測りとり酸分解用の筒状の容器（PTFE 製）に入れ、69%の硝酸を 5 mL、30%の過酸化水素を 2 mL 加えてマイクロウェーブ（Berghof-MWS2, Berghof speedwave,

Germany) で酸分解を行った。筒状の容器は、予め 5% の硝酸水溶液に 24 時間以上漬けて洗浄したものを使用した。マイクロウェーブの設定は、①800 W, 180 °C で 10 分間→②900 W, 190 °C で 10 分間→③400 W, 100 °C で 10 分間とした。酸分解した試料を遠沈管 (ポリプロピレン製) に移し、Milli-Q 水で 50 mL にフィルアップし、シリンジフィルター (DISMIC-25HP PTFE, 孔径 = 0.45  $\mu\text{m}$ , 東洋濾紙 (株), 東京) を用いて濾過し、50 mL ポリプロピレンチューブ (Nalgene, NY, USA) に入れ分析まで冷蔵庫に保管した。

#### 3.2.4. 分析

米試料の分析には、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS, Agilent 7700 シリーズ, USA) を用いて米試料を測定した。ICP-MS の設定は、RF パワー : 1200 W, RF マッチング : 1.8 V, モニタリング質量数 : 75(As) 及び 35(Cl), プラズマ流速 : 1.2 L  $\text{min}^{-1}$ , 内標準溶液 : Y ( $m/z = 89$ ) にセットした。検量線の作成には、ICP-MS 分析用, 多元素混合標準溶液 (XSTC-13, SPEX CertiPrep, USA) を用いた。内標準溶液は、1.0 mg  $\text{L}^{-1}$  のベリリウム (Be), テリリウム (Te), および 0.5 mg  $\text{L}^{-1}$  のインディウム (In), イットリウム (Y), コバルト (Co), タリウム (Tl) (ZSTC-538, SPEX CertiPrep, USA) が試料に添加された。

#### 3.2.5. QA/QC

前処理をした試料は、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS, Agilent 7700 シリーズ, USA) を用いて分析した。ヒ素を含有している標準溶液を希釈して標準溶液 (0, 10, 20, 50, 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) を調製し、内部標準溶液を各試料に添加しヒ素濃度を内部標準法により測定した。測定には、認証標準物質 (CRM; NMIJ CRM 7503-a 白米粉末) を用いて、精度評価を行った。

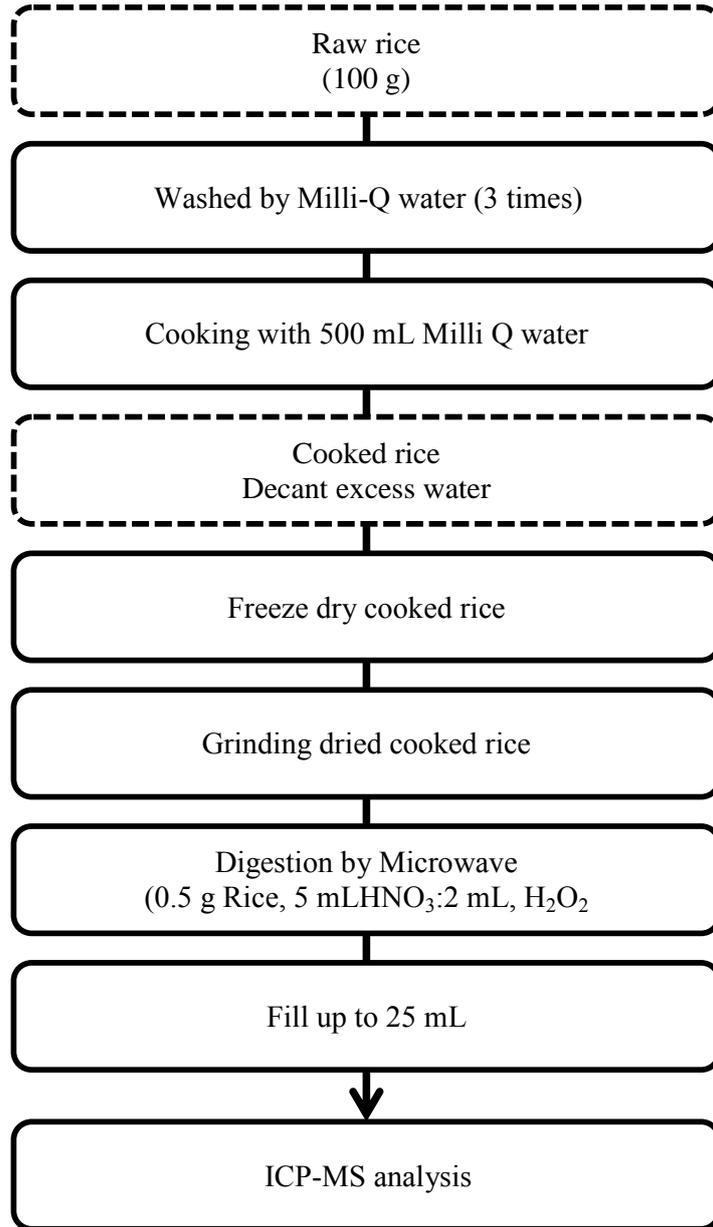


図 3-4 米中ヒ素濃度測定のための前処理から分析までの手順概要

### 3.2.6. リスク評価

ヒ素の推定 1 日摂取量 (EDI; Estimated Daily Intake) は, 米のサンプル中の各平均濃度に, 1 日当たりの米消費量の平均重量をバングラデシュの平均体重で割って計算した。EDI は以下の式により計算した。

$$EDI = \frac{FIR \times C}{BW} \quad (3-1)$$

ここで *FIR* は米の摂取量 ( $420 \text{ g day}^{-1}$ ), *C* は米中ヒ素濃度 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), *BW* は平均体重 (バングラデシュ人の平均体重;  $59 \text{ kg}$ ) である。米の消費による発がんリスクは、生存期間にわたるがんのリスクとして推定される。発癌物質に関して、その潜在的な発癌物質への一生の暴露 (すなわち、増分または過剰の生涯がんリスク) (US EPA, 2017)において、個体が癌を発症する確率が増加する確率として、リスクを推定した。発癌物質の許容可能なリスクレベルは、 $10^{-4}$  (ヒトの生存期間にわたりがんを発症するリスクは1万分の1) から  $10^{-6}$  (ヒト生涯にわたって発症するリスクは100万分の1) の範囲である。生涯発がんリスクの推定に使用される式は、以下のとおり(US EPA, 2017)。

$$TR = \frac{EF \times ED \times EDI \times CSF_o}{TA} \times 0.001 \quad (3-2)$$

*EF* は曝露頻度 (365 日/年), *ED* は曝露期間 (バングラデシュでは平均寿命の 60 年), *TA* は平均曝露期間 (365 日/年×*ED*), *CSF<sub>o</sub>* はスロープファクタ (ヒ素;  $1.5 \text{ mg}^{-1} \text{ kg /日}$ ) である (US EPA, 2010)。

### 3.3. 結果および考察

#### 3.3.1. 米中ヒ素濃度

米中 As 濃度は、Minikit は  $0.123\text{--}0.153 \mu\text{g g}^{-1}$  ( $0.139\pm 0.012 \mu\text{g g}^{-1}$ ) および Kataribhogh は  $0.611\text{--}0.783 \mu\text{g g}^{-1}$  ( $0.721\pm 0.077 \mu\text{g g}^{-1}$ ) であった。米中ヒ素濃度は、灌漑に使用する水、土壌、季節および米の種類によって大きく異なることが示唆された (表 3-1)。灌漑によって栽培された米中のヒ素濃度は、天水田稲作による栽培に比べて高く、バングラデシュの土壌が汚染されていることで米中のヒ素濃度が高くなった可能性が示唆された。

Table 3-1 Arsenic concentrations in raw rice of Bangladesh.

Growing condition	Number of samples	Range of Arsenic concentration ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Mean As concentration ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Reference
Irrigated	78	0.108–0.311	0.183	Duxbury et al., 2003
Rainfed	72	0.072–1.70	0.117	
Irrigated	13	0.058–1.835	0.496	Meharg and Rahman, 2003
Irrigated	10	0.04–0.270	0.13	Das et al., 2004
Irrigated	35	0.05–2.05	-	Islam et al., 2004
Irrigated	133	0.040–0.910	-	Williams et al., 2006
Rainfed	189	<0.040–0.920	-	
Irrigated and rainfed	965	0.003–0.680	0.126	Islam et al., 2017
Irrigated	23	0.047–0.506	0.1523	Jahiruddin et al., 2017
Rainfed	48	0.047–0.535	0.140	
Rainfed	Minikit	0.123–0.153	0.139	This study
Rainfed	Kataribhogh	0.611–0.783	0.721	

### 3.3.2. 洗米による米中ヒ素濃度への影響

Kataribogh 中のヒ素濃度は、洗米によって 8.5%削減された。一方で日本の米（こしひかり）の洗米によるヒ素濃度削減率は、19%であった。2種類の米中ヒ素濃度の減少率に違いが見られたのは、バングラデシュの米がパーボイル加工されていることに原因があると考えられる。パーボイル加工とは、粃が付いた状態で蒸されることであり、バングラデシュの米の多くがパーボイル加工されている(Rahman et.al., 2006)。パーボイル加工は、①粃を水に浸すことで水分を吸収させる、②粃を短時間で蒸すことでデンプンを $\alpha$ 化させる（この際、胚乳が膨らまないように留意する）、③粃を冷却、日干しする、の3段階の工程で行われる。

パーボイル加工をすることで、胚乳の気孔が埋まり、加熱前よりも硬さが増す。パーボイル加工によってデンプンの糊化により、胚乳の気孔が埋まり、糊化する以前よりも硬く、割れにくくなるため精米時の欠け米が減ることが特徴である（小林ら，2002）。米は、粳，糠，糠残渣，胚乳，胚芽で構成されており（Fig. 3-3），ヒ素は，米の糠層に多く含まれ，洗米による米の研磨によって，米中のヒ素を除去することができる。パーボイル加工されている米は，そうでない場合の米（例えば日本の米など）と比べて米の表面が硬いため，研磨の影響が少なく，米表面に含まれるヒ素の削減率が低くなったことが示唆された。既往研究においてもパーボイル加工された米はそうでない米と比較して，ヒ素の除去率が低いことが示されている（Bruno et al., 2011）（Table 3-2）。

Table 3-2 Arsenic concentration in raw and washed rice

	PB/ non-PB *	Raw rice [mg/kg]	washed rice [mg/kg]	Removal rate (%)	Reference
Mini cate	—	0.140	—	—	This study
Katarivogh	—	0.721	0.716	0.796	
Koshihikari	non-PB	0.298	0.242	18.79	Naito et al., 2015
Polished basmati	non-PB	0.162	0.141	12.96	Andrea et. al, 2009
Wholegrain basmati	non-PB	0.131	0.111	15.26	
Polished long-grain	non-PB	0.229	0.222	3.056	
Wholegrain long-grain	non-PB	0.314	0.311	0.955	
Italian parboiled	PB	0.211	0.203	3.791	
Long-grain parboiled	PB	0.186	0.18	3.225	

\* PB: Parboiled, non-PB: non-Parboiled.

### 3.3.3. 炊飯による米中ヒ素濃度の影響

炊飯した Minikit と Kataribhogh の As 濃度は，それぞれ  $0.115 \pm 0.004 \mu\text{g g}^{-1}$  および  $0.386 \pm 0.004 \mu\text{g g}^{-1}$  であった。炊飯前の米濃度と比較して，炊飯した米は，Minikit は 17%，Kataribogh は 46%，ヒ素濃度が減少した（表 3-2）。調理によって米に含まれるヒ素が煮汁に溶出したこ

とが考えられる。米を多量の水で炊飯することで、米中のヒ素は効果的に削減可能である。既往研究では、芳香族白色 Basmati からの調理による As の 49% を削減したと報告した (Jitaru et al., 2015)。また、BIRRI dhan28 と BIRRI hybrid dhan1 の 2 種類の米を炊飯し、As はそれぞれ 32% と 36% 減少したと報告している (Rahman et al., 2006)。その他、米を水が透明になるまで研ぎ (5~6 回)、大量の水 (水と米の割合 6:1) で煮て、余分な水を捨てることにより、米中総 As を 57% 減少したことを示し、炊飯米の総 As 含有量は米の調理方法に強く依存することを確認した (Sengupta et al., 2006)。ハンガリーの米 (玄米と白米の 2 種類) と中国の白米を 3 回研ぎ、大量の水 (水と米の割合 6:1) で調理し、煮汁を排水したことで、米中の総 As 含有量が平均 54% (42—61%) に減少したと報告している (Mihucz et al., 2007)。以上のように、調理によって米中ヒ素濃度を削減し、調理方法によって、削減率が異なることが示されている。本研究においても、バングラデシュの代表的な米の調理方法である多量の水で米を炊飯 (ゆでる) (煮る湯取り法) をしたことで、米中のヒ素濃度を効果的に削減することができたと考えられる。

パーボイル加工されている米は、外皮が硬く粘り気が少ないため沸騰時に吹きこぼれが少ない。米中のヒ素濃度を除去する手段のひとつに吹きこぼすことが考えられるが (厚生労働省)、パーボイル加工されている米は、ふきこぼしによるヒ素除去の効果は得られにくいことが考えられる。しかし、多量の水で炊飯することで、煮汁にヒ素が移行し、煮汁を捨て去ることで、ヒ素の摂取量を減らすことが期待できる。また、バングラデシュにおけるもう一つの調理方法である炊き上げる湯取り方法では、本研究の調理方法である煮る湯取り方法よりも煮汁を捨てる量が少なく、煮汁も一緒に食すことで、ヒ素の摂取量は増加する可能性が示唆された。

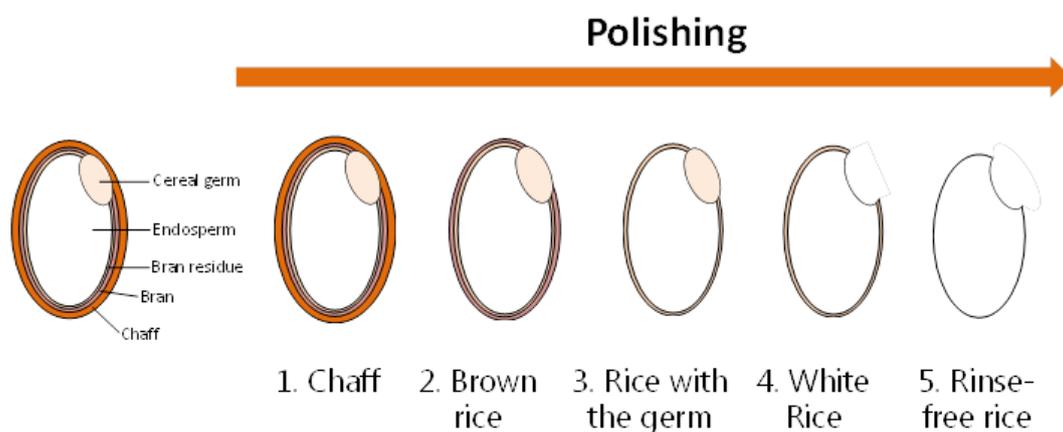


Fig. 3-3 The constitution of the rice

Table 3-2 Arsenic concentration in cooked rice and removal rates by cooking.

Rice variety	Cooking technique	Raw rice As conc. ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Cooked rice As conc. ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	As removal (%)	Reference
BRR1 dhan28	Washing - 3 times Water: rice ratio - 5:1	$0.57 \pm 0.04$	$0.39 \pm 0.04$	32	Rahman et al., 2006
BRR1 hybrid dhan1	Excess water - Decanted	$0.69 \pm 0.21$	$0.44 \pm 0.03$	36	
Zhenshan 97	Washing - 3 times Water: rice ratio - 3:1 Excess water - Decanted	$0.171 \pm 0.007$	$0.103 \pm 0.004$	40	Mihucz et al., 2007
Basmati	Washing- 2 times Water: rice ratio - 6:1 Excess water- Decanted	$0.162 \pm 0.003$	$0.103 \pm 0.005$	36	Raab et al., 2009
White Basmati	Washing - 6 times Water: rice ratio - 3:1 Excess water - Evaporated to dry	$0.129 \pm 0.009$	$0.064 \pm 0.017$	49	Jitaru et al., 2015
Koshihikari	Washing - 3 times Water: rice ratio - 2:1 Excess water - Evaporated to dry	$0.501 \pm 0.010$	$0.487 \pm 0.009$	3	Naito et al., 2015
Minikit	Washing - 3 times Water: rice ratio - 5:1	$0.139 \pm 0.012$	$0.115 \pm 0.004$	17	This study
Kataribhogh	Excess water - Decanted	$0.721 \pm 0.007$	$0.386 \pm 0.004$	46	

### 3.3.4. リスク評価

炊飯後の米中のヒ素濃度に基づいて、米の摂取によるヒ素の発がんリスクを推定した。Minikit と Kataribhogh の炊飯後の米中ヒ素濃度に基づく EDI はそれぞれ  $8.2 \times 10^{-4}$ ,  $4.1 \times 10^{-3}$  mg kg<sup>-1</sup> であり、生涯過剰発がんリスクは、それぞれ  $1.2 \times 10^{-6}$  と  $4.1 \times 10^{-6}$  であった。Rahman et. al. (2006) の研究では、パーボイル加工されている飯中のヒ素濃度は、加工されていない飯中のヒ素濃度よりも高い傾向を示している (Rahman et. al., 2006)。Rahman らのヒ素濃度の結果を用いて、発がんリスクを算出したところ、BRR hybrid dhan1 (As non-contaminated<sup>注1</sup>) の例を除き、パーボイル加工されている米は、パーボイル加工されていない米よりも発がんリスクが大きい傾向となった (Table 3-3)。この結果から、本研究における米はパーボイル加工されている米であることから米中のヒ素濃度が高く発がんリスクも比較的高い結果となったことが考えられた。

発がん物質の許容リスクレベル ( $10^{-4}$ – $10^{-6}$ ) と比較して、推定されるリスクは同等であり、米の消費によるヒ素の曝露が有意であり得ることを示唆した。

Table 3-3 Estimated Daily Intake and Cancer Risk for rice.

Rice variety	PB/ non-PB *	As concentration [mg kg <sup>-1</sup> ]	EDI** [mg kg <sup>-1</sup> ]	CR*** [–]	Reference
Minikit	—	0.115	0.00082	1.2E-06	This study
Kataribhogh	—	0.386	0.00275	4.1E-06	
BRR dhan28 (As non-contaminated <sup>注1</sup> )	PB	0.21	0.00149	2.2E-06	Rahman et. al., 2006
	non-PB	0.17	0.00121	1.8E-06	
BRR hybrid dhan1 (As non-contaminated <sup>注1</sup> )	PB	0.22	0.00157	2.3E-06	
	non-PB	0.28	0.00199	3.0E-06	
BRR dhan28 (As contaminated <sup>注1</sup> )	PB	0.4	0.00285	4.3E-06	
	non-PB	0.39	0.00278	4.2E-06	
BRR hybrid dhan1 (As contaminated <sup>注1</sup> )	PB	0.58	0.00413	6.2E-06	
	non-PB	0.44	0.00313	4.7E-06	

\* PB: Parboiled, non-PB: non-Parboiled. \*\* EDI: Estimated Daily Intake. \*\*\* CR: Cancer Risk.

注1 Rahman et al. (2006) の研究では、ヒ素で汚染された地域で採取した米と、汚染されていない地域で採取した米を測定している。As non-contaminated は、ヒ素で汚染されていない地域から、As contaminated はヒ素で汚染されている地域からそれぞれ採取した米を意味している。

### 3.4. 結論および課題

調理によって米中のヒ素による健康リスクを削減する効果を調べるために、調理前の米（生米）と調理後の米の総ヒ素濃度を測定した。2015年にバングラデシュのダッカのマーケットから購入した天水田稲作によって栽培された Minikit と Kataribogh の2種類の米を測定対象とした。米 100 g を Milli-Q 水で3回洗浄し、鉄製の鍋で水：米=5:1で調理し煮汁は排水した。調理後の米を凍結乾燥シミルで粉碎し、マイクロウェーブで酸分解した後、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）を用いて総ヒ素濃度を分析した。Minikit および Kataribhogh の生米中の総ヒ素濃度は、それぞれ 0.123–0.153  $\mu\text{g g}^{-1}$ 、および 0.611–0.783  $\mu\text{g g}^{-1}$  の範囲であった。一方、Minikit と Kataribhogh の調理後の総ヒ素濃度はそれぞれ  $0.115 \pm 0.004 \mu\text{g g}^{-1}$  と  $0.386 \pm 0.004 \mu\text{g g}^{-1}$  であった。Minikit および Kataribhogh 米の洗浄および調理によるヒ素の削減率は、それぞれ 17% および 46% であった。調理前後の米中ヒ素の濃度より、米を摂取したことによるヒ素の発がんリスクを算出した。調理後の Minikit と Kataribhogh 中ヒ素のリスクは  $1.2 \times 10^{-5}$  と  $4.1 \times 10^{-5}$  であり、調理前では  $1.5 \times 10^{-5}$  と  $7.7 \times 10^{-5}$  であった。本研究から、調理によって米中のヒ素濃度を減らすことができ、発がんリスクを削減できることが明らかになった。

### 参考文献

- 小林正史, 谷正和, 2002., 南アジアにおける米の加工, 調理, 食べ方の関連: バングラデシュ西部の調査例から, 紀要, 34.
- Bae M., Watanabe C., Inaoka T., Sekiyama M., Sudo N., Bokul M.H., Ohtsuka R., 2002. Arsenic in cooked rice in Bangladesh. *The Lancet.*, 360, 1839–1840.
- Bruno L.B., Juliana M.O., Souza, Samuel S., De Souza, Fernando B.Jr., 2011. Speciation of arsenic in rice and estimation of daily intake of different arsenic species by Brazilians through rice consumption. *Jourl of Hazard Maters*, 191, 342–348.
- BGS and DPHE, 2001. Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. BGS Technical report. WC/00/19, 1.
- Bräuner E.V., Nordsborg R.B., Andersen Z.J., Tjønneland A., Loft S., Raaschou-Nielsen O., 2014.

Long-term exposure to low-level arsenic in drinking water and diabetes incidence: a prospective study of the diet, cancer and health cohort. *Environ Health Persp.* 122, 1059.

Duxbury J.M, Mayer A.B., Lauren J.G., Hassan N., 2003. Food chain aspects of arsenic contamination in Bangladesh: effects on quality and productivity of rice. *J Environ Sci Health A.* 38, 61–69.

Das H., Mitra A.K., Sengupta P., Hossain A., Islam F., Rabbani G., 2004. Arsenic concentrations in rice, vegetables, and fish in Bangladesh: a preliminary study. *Environ Int.* 30, 383–387.

Gray P.J., Conklin S.D., Todorov T.I., Kasko S.M., 2015. Cooking rice in excess water reduces both arsenic and enriched vitamins in the cooked grain. *Food Addit Contam Part A.* 33, 1–8.

Ohno K., Yanase T., Matsumoto Y., Kimura T., Rahman M.H., Magara Y., Matsui Y., 2007. Arsenic intake via water and food by a population living in an arsenic-affected area of Bangladesh. *Sci Total Environ*, 381, 68–76.

Islam M.R., Jahiruddin M, Islam M.R., Alim M.A., Aktaruzzaman M., 2013. Consumption of unsafe foods: Evidence from heavy metal, mineral and trace element contamination. Project Report, National Food Policy Strengthening Project, FAO, Bangladesh. 125.

Islam MR, Jahiruddin M, Islam S. Assessment of arsenic in the water-soil-plant systems in Gangetic floodplains of Bangladesh. *Asian J Plant Sci.* 2004; 3:489–493.

Islam S., Rahman M.M., Islam M.R., Naidu R., 2017. Geographical variation and age-related dietary exposure to arsenic in rice from Bangladesh. *Sci Total Environ.* 601-602, 122–131.

Islam S., Rahman M.M., Islam M.R., Naidu R., 2017. Effect of irrigation and genotypes towards reduction in arsenic load in rice. *Sci Total Environ.* 609(a), 311–318.

Jahiruddin M., Xie Y., Ozaki A., Islam M.R., Nguyen T.V., Kurosawa K. 2017. Arsenic, cadmium, lead and chromium concentrations in irrigated and rain-fed rice and their dietary intake implications. *Aust J Crop Sci.* 11, 806–812.

- Jitaru P., Millour S., Roman M., El Koulali K., Noel L., Guerin T., 2015. Exposure assessment of arsenic speciation in different rice types depending on the cooking mode. *J Food Comp Analysis*. 54, 37–47.
- Khan M.A., Islam M.R., Panaullah G.M., Duxbury, J.M., Jahiruddin M., Loeppert R.H., 2009. Fate of irrigation-water arsenic in rice soils of Bangladesh. *Plant Soil*. 322, 263–277.
- Meharg A.A., Williams P.N., Adomako E., Lawgall Y.Y., Deacon C., Villada A., 2009. Geographical variation in total and inorganic arsenic content of polished (white) rice. *Environ Sci Technol*. 43, 1612–1617.
- Meharg A.A., Rahman M.M., 2003. Arsenic contamination of Bangladesh paddy field soils: implications for rice contribution to arsenic consumption. *Environ Sci Technol*. 37, 229–234.
- Mihucz V.G., Tatar E., Virag I., Zang C., Jao Y., Zaray G., 2007. Arsenic removal from rice by washing and cooking water. *Food Chem*. 105, 1718–1725.
- Naito S., Matsumoto E., Shindoh K., Nishimura T., 2015. Effects of polishing, cooking, and storing on total arsenic and arsenic species concentrations in rice cultivated in Japan. *Food Chem*. 168, 294–301.
- Rahman M.A., Hasegawa H., Rahman M.A., Rahman M.M., Miah M.A.M., 2006. Influence of cooking method on arsenic retention in cooked rice related to dietary exposure. *Sci Total Environ*. 370, 51–60.
- Raab A., Baskaran C., Feldmann J., Meharg A.A., 2009. Cooking rice in a high water to rice ratio reduces inorganic arsenic content. *J Environ Monit*. 11, 41–44.
- Sengupta M., Hossain H., Mukherjee A., Ahamed S., Das B., Nayak B., 2006. Arsenic burden of cooked rice: traditional and modern methods. *Food Chem Toxicol*. 44, 1823–1829.
- US EPA Risk assessment guidance for superfund, Vol. I: Human Health Evaluation Manual. EPA/540/1-89/002. Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC. 1989.

<https://www.epa.gov/risk/risk-assessment-guidance-superfund-rags-part> [Accessed 25 October 2017.]

US EPA, Risk-based concentration table. 2010.

Williams P.N., Islam M.R., Adomako E.E., Raab A., Hossain S.A., Zhu Y.G., 2006. Increase in rice grain arsenic for regions of Bangladesh irrigating paddies with elevated arsenic in groundwater. *Environ Sci Technol.* 40, 4903–4908.

## 第4章

### 結言と今後の展望

#### 4. 結言と今後の展望

本研究により、バングラデシュにおけるヒ素汚染対策の方法の提案を示した。まず、井戸水における対策としては、定期的な井戸水中のヒ素濃度の測定が重要であり、バングラデシュに適した、高価な装置を使わず、迅速かつ正確にヒ素濃度を測定できることが必要である。そこで、デジタルカメラ等の電子カメラから撮影した画像を専用のソフトで読み込み色差によってヒ素濃度を測定する開発を試みた。100  $\mu\text{g L}^{-1}$  以下の範囲では、本研究における測定方法が有効であることが示せた。一方で、100  $\mu\text{g L}^{-1}$  よりも大きい濃度の領域では、誤差が大きくなり、過大評価、過小評価する可能性があることが分かった。これは、濃度変化に対して色差の変化が小さくなるためだと考えられた。100  $\mu\text{g L}^{-1}$  以下の濃度領域では、コントロールの設定を変更すること、夾雑物質の影響を考慮することで改善できる可能性があるため、今後の研究課題となった。

ヒ素による被害者が減らない理由の一つに、人々のヒ素への意識の欠如や、経済的な問題が関与していることから、身近で日常生活において実行している調理を通して人へのヒ素曝露削減対策を試みた。米中ヒ素濃度は、米の洗浄、多量の水で炊飯することで、ヒ素のリスクを削減することができた。バングラデシュのパーボイル加工されている米は、パーボイル加工されていない米よりも表面が硬く、洗浄による除去効果が低い可能性を示した。また、同様に、パーボイル加工されている米は、調理による吹きこぼれがしにくいことから、吹きこぼれによるヒ素の除去率は低い可能性がある。

同じバングラデシュ内であっても、調理最中に吹きこぼれる煮汁のみを捨て、残りの煮汁と炊飯米と一緒に食す場合と、調理後に煮汁を全て捨て去り炊飯米のみを食す場合とが存在しているように、調理方法や食べ方が異なっている。これまでのリスク評価は、生米によるリスク評価が行われていた場合が多かったが、バングラデシュで用いられている調理方法による米及び炊飯米によるリスクを算出することで、より正確なリスク評価となることを示した。多量ではない水量で炊飯し、煮汁は捨て去らない調理方法は、ヒ素を摂取しやすい調理法であると考えられる。このような調理方法を実施している地域や家庭に対しては、本研究で用いた調理方法の多量の水で煮て、その煮汁を全て捨て去る方法がヒ素摂取を削減する調

理方法となることを提示可能であることが示唆された。以上の通り、米の種類、洗浄の回数、調理の手法を変化させることで、米の種類別に適した調理法の提案が可能であることが示唆できた。よりヒ素摂取の削減が見込まれる調理方法による、調理前後の米中ヒ素の濃度より、米を摂取したことによるヒ素の発がんリスクを算出した。調理後の Minikit と Kataribhogh 中ヒ素のリスクは  $1.2 \times 10^{-5}$  と  $4.1 \times 10^{-5}$  であり、調理前では  $1.5 \times 10^{-5}$  と  $7.7 \times 10^{-5}$  であった。本研究から、調理によって米中のヒ素濃度を減らすことができ、発がんリスクを削減できることが明らかになった。

本研究で示したこれらの方法によって、バングラデシュに適したヒ素曝露の低減につながることを期待できる。

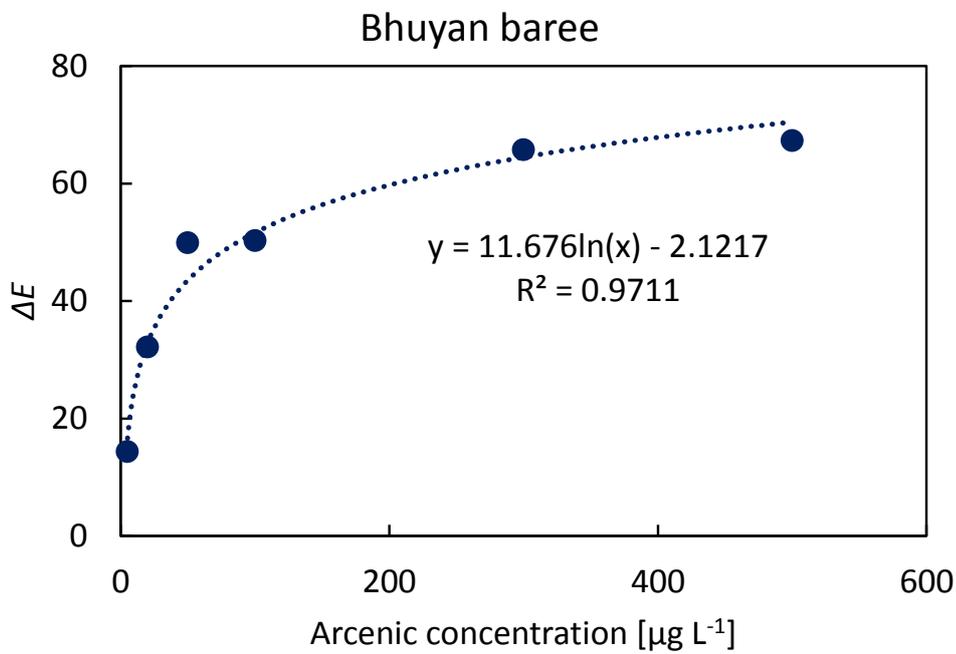
# 付録

## 付録

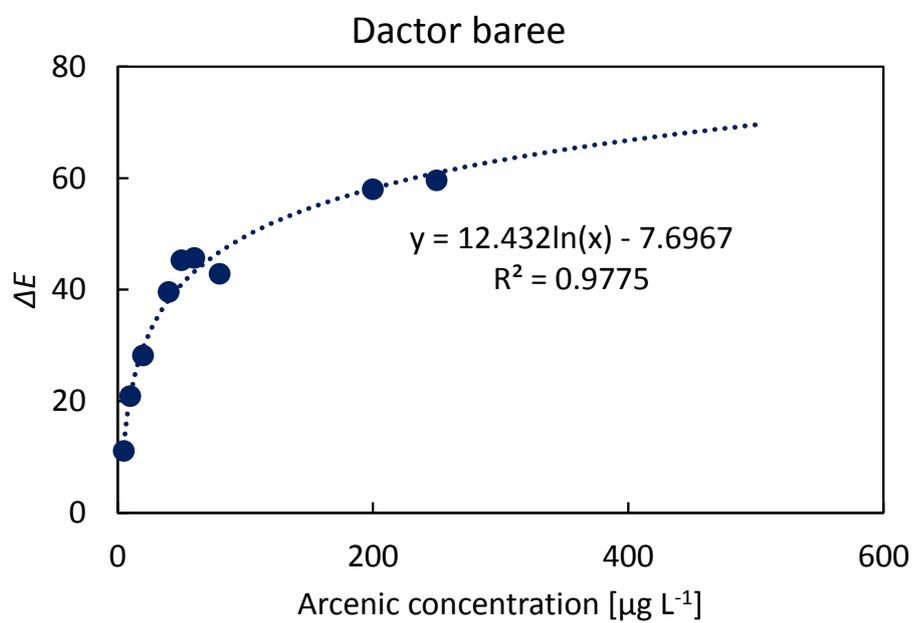
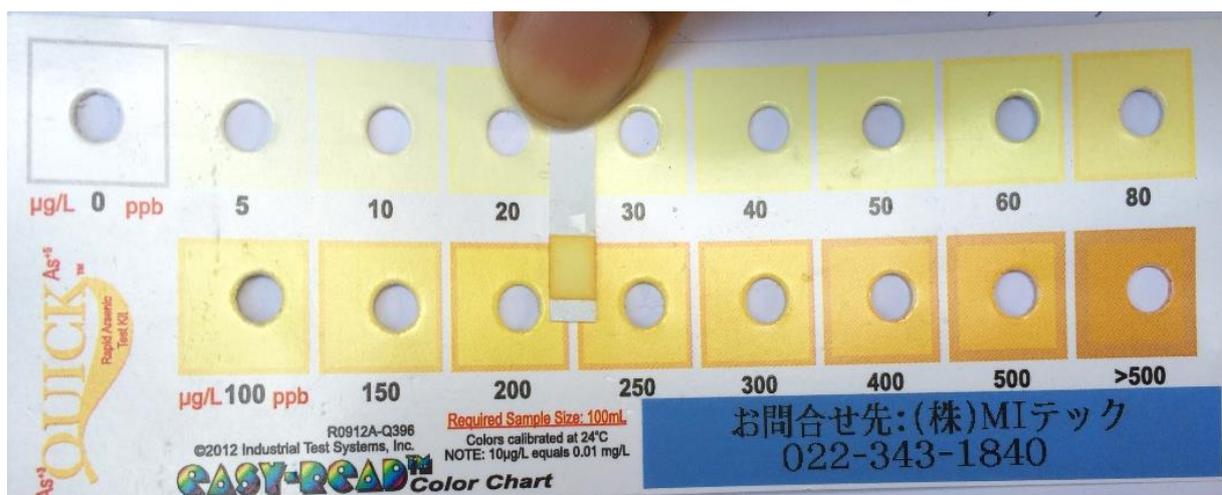
井戸毎のヒ素簡易測定試験紙の呈色状況とカラーチャートのデジタル写真とそれに基づいた検量線

### ■ 浅井戸

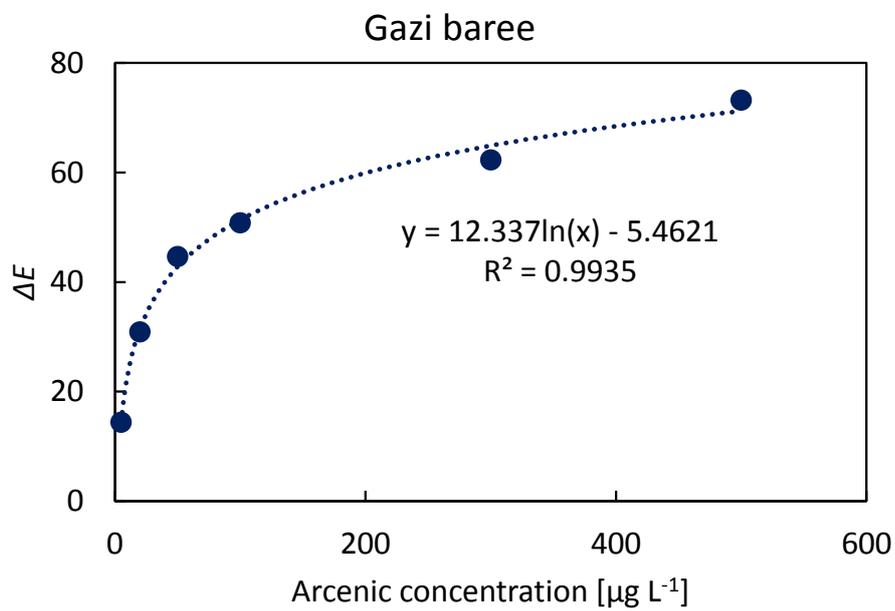
#### 1. Bhuyan baree (STW-6)



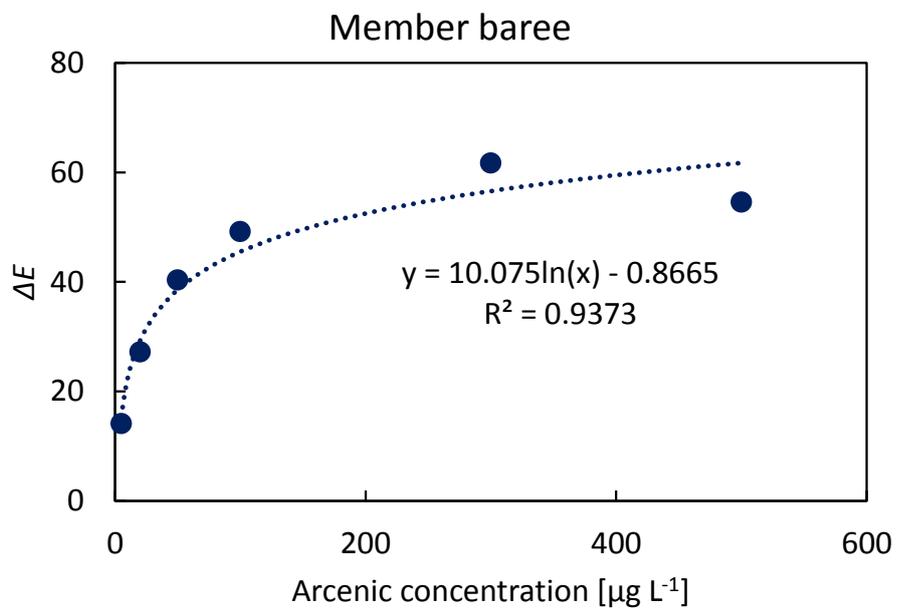
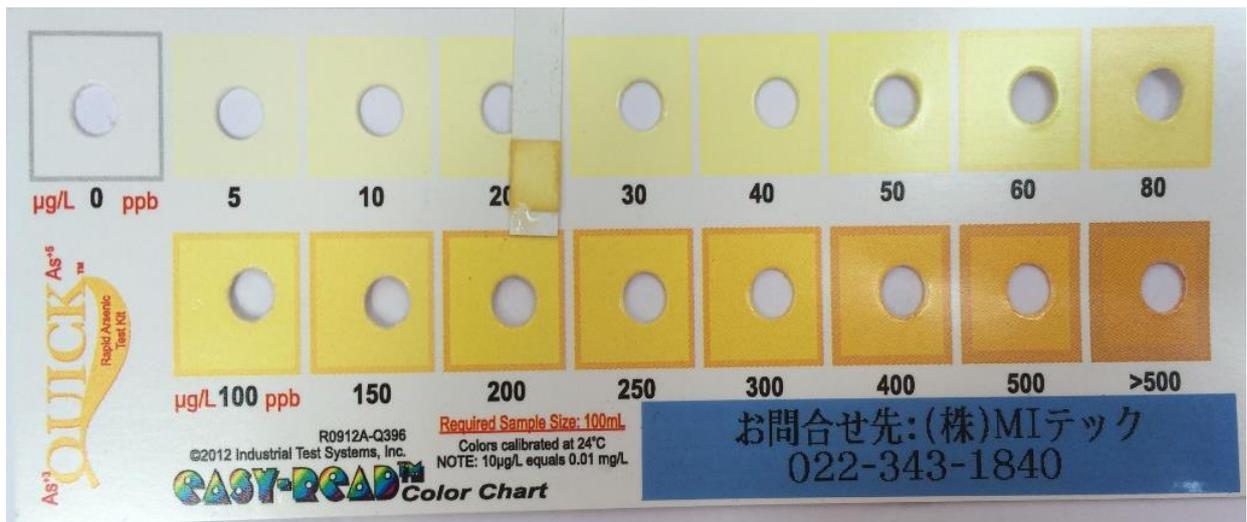
## 2. Dactor Baree (STW-5)



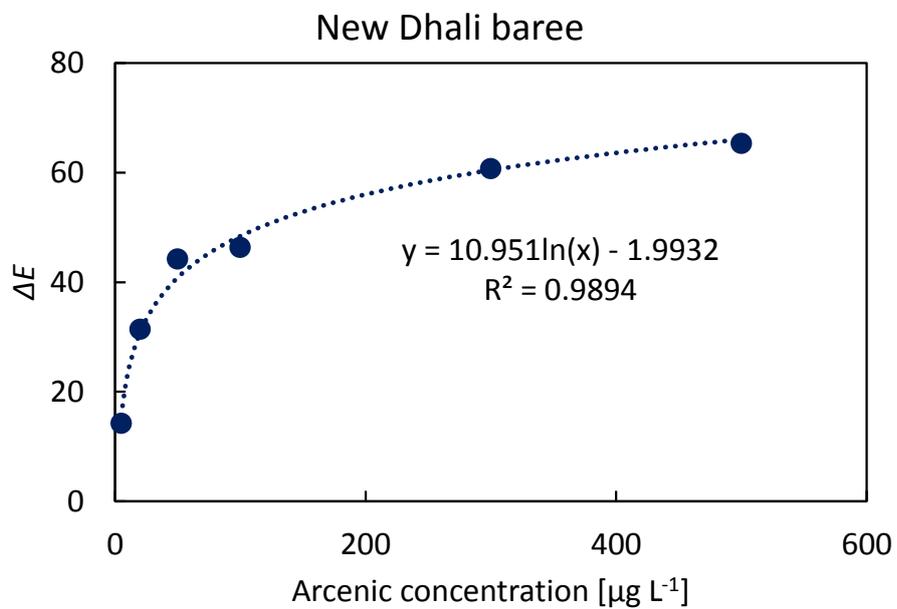
### 3. Gazi baree (STW-1)



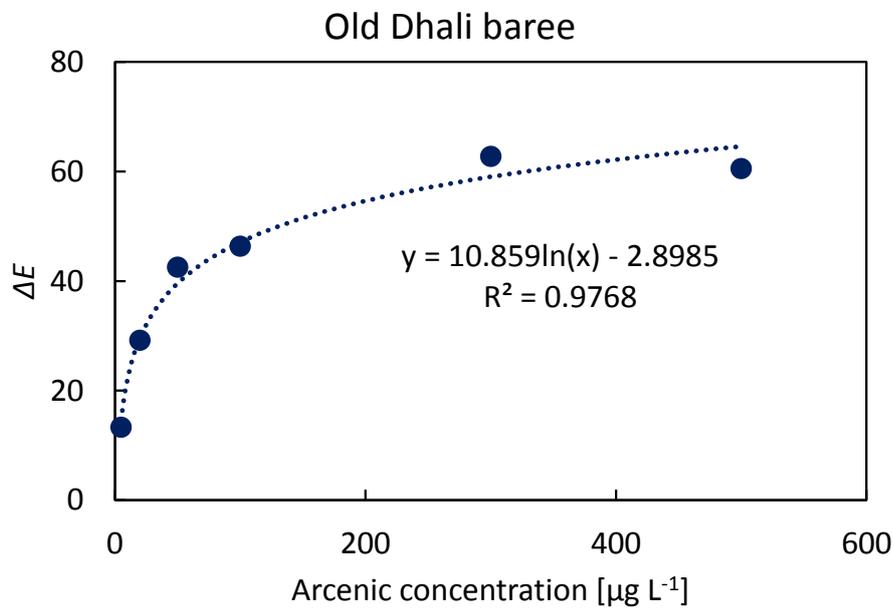
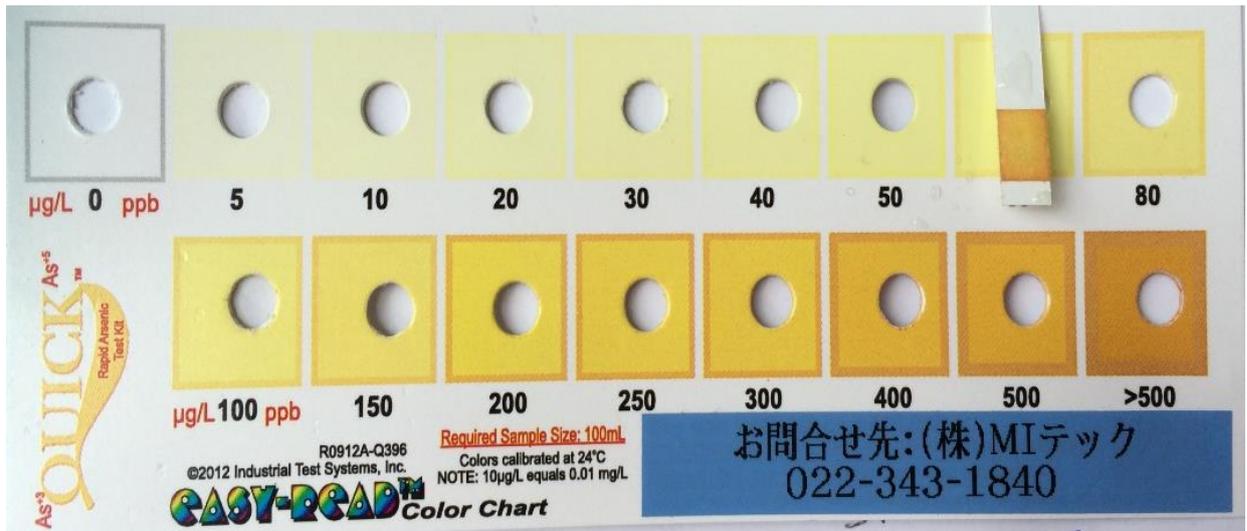
4. Member baree (STW-2)



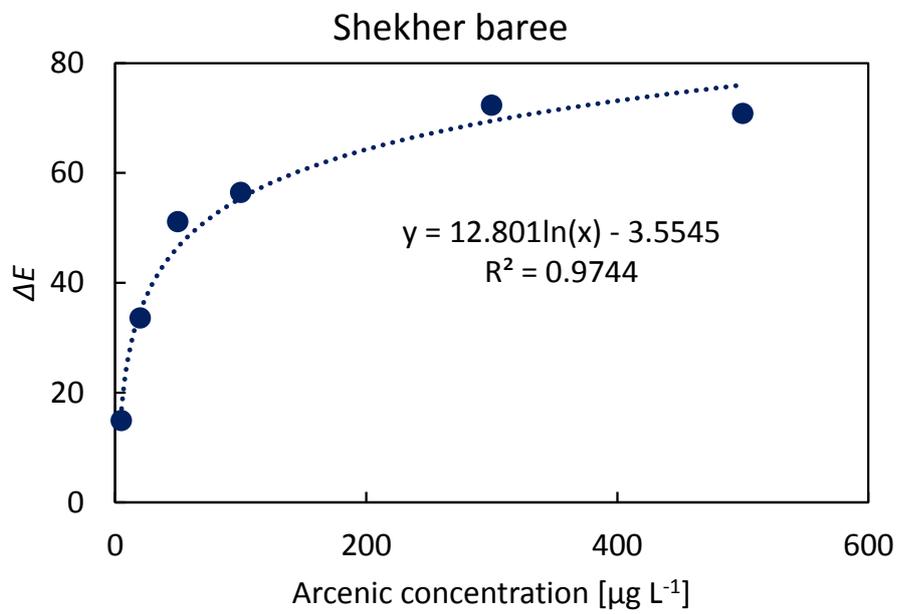
5. New dhali baree (STW-7)



6. Old dhali baree (STW-4)

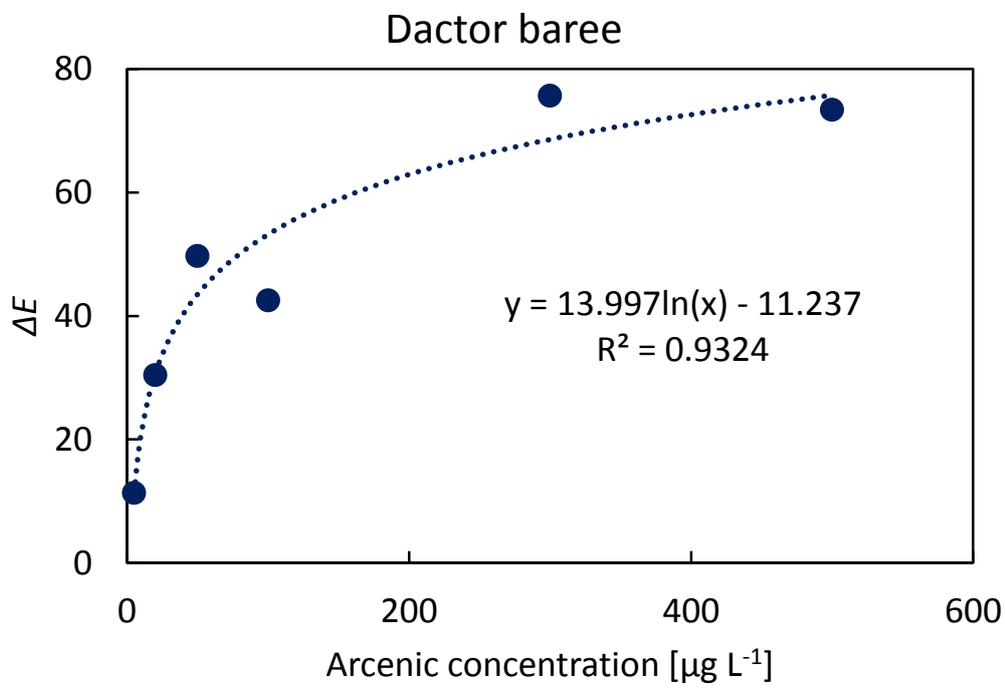


7. Shekher baree (STW-3)

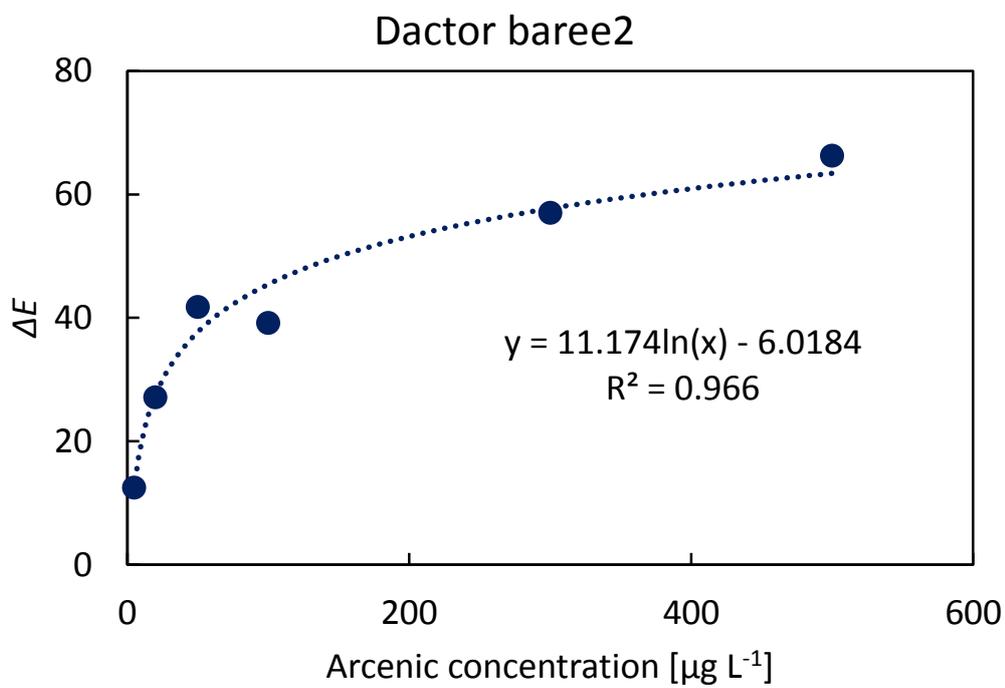
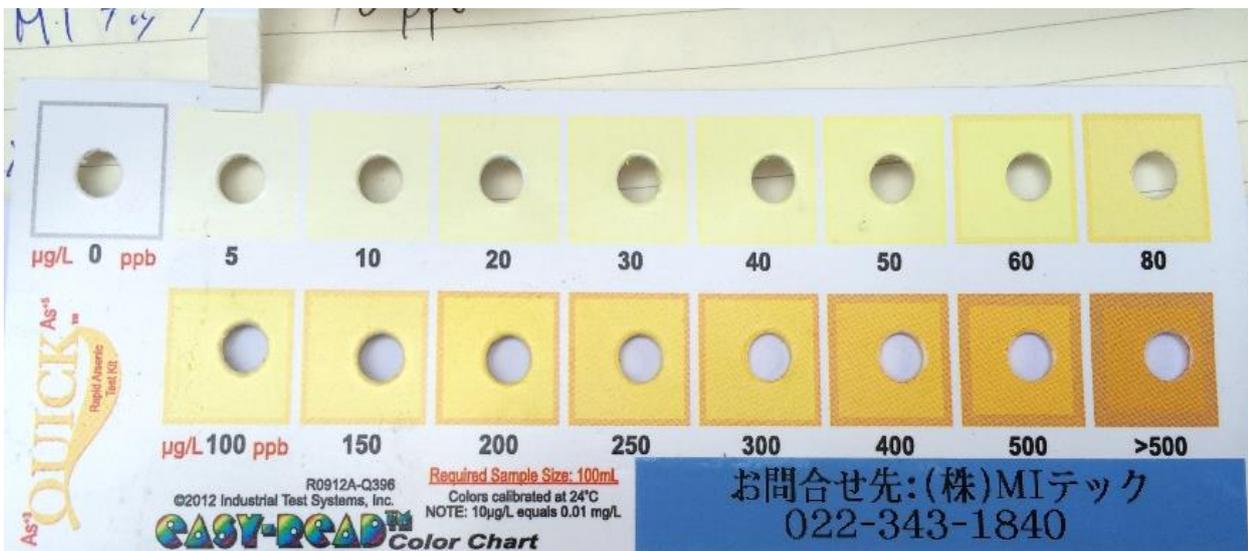


■ 深井戸

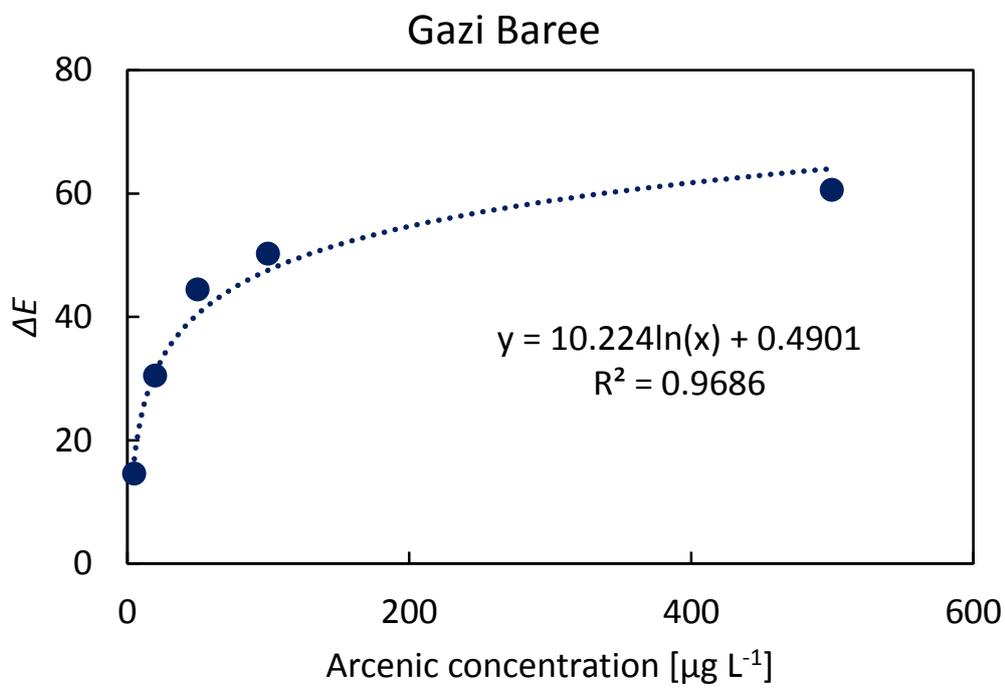
1. Dactor baree (STW-7)



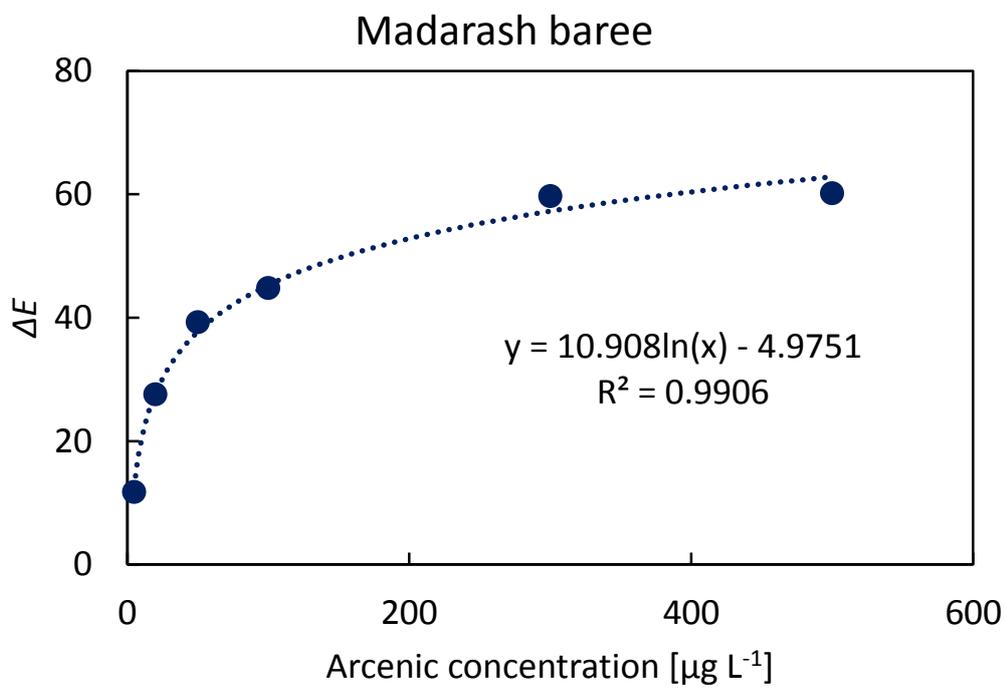
2. Dactor baree 2



### 3. Gazi baree (DTW-1)



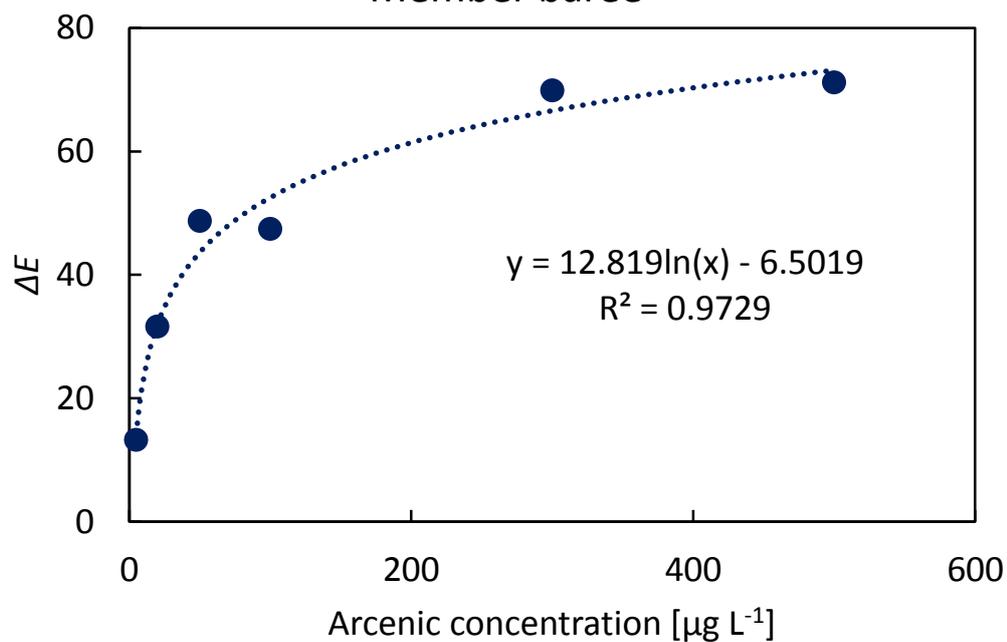
4. Madarasha (DTW-9)



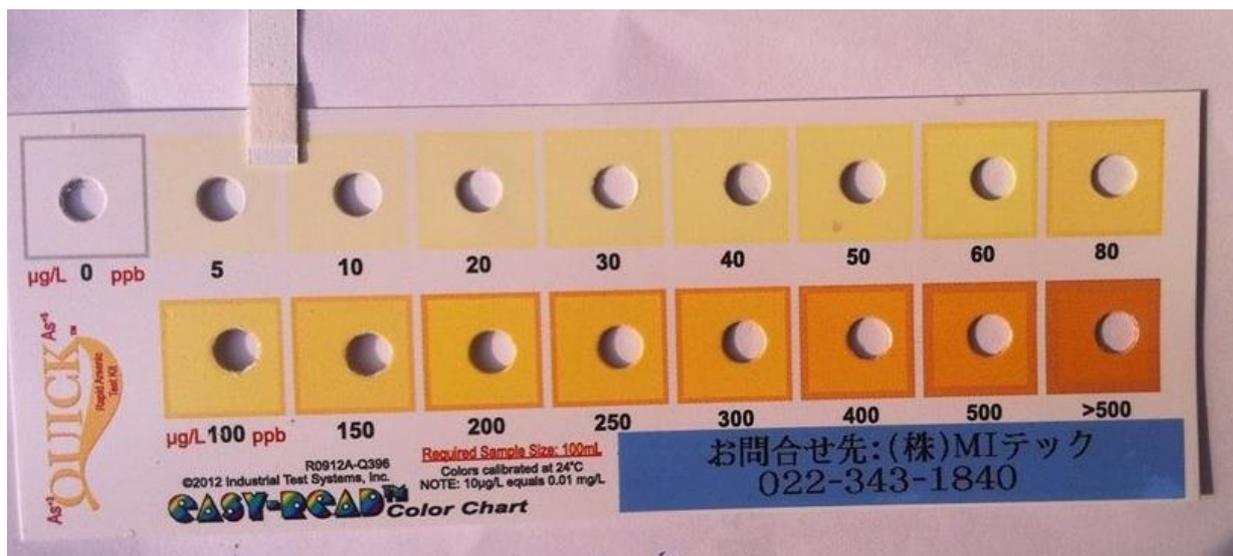
5. Member baree (DTW-2)



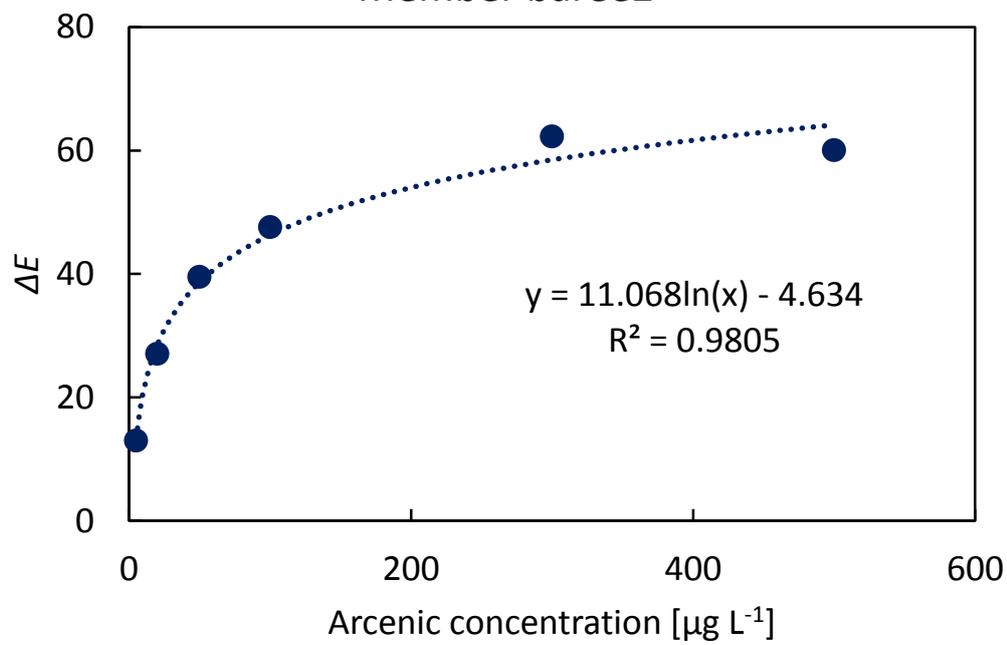
Member baree



6. Member baree 2 (DTW-3)



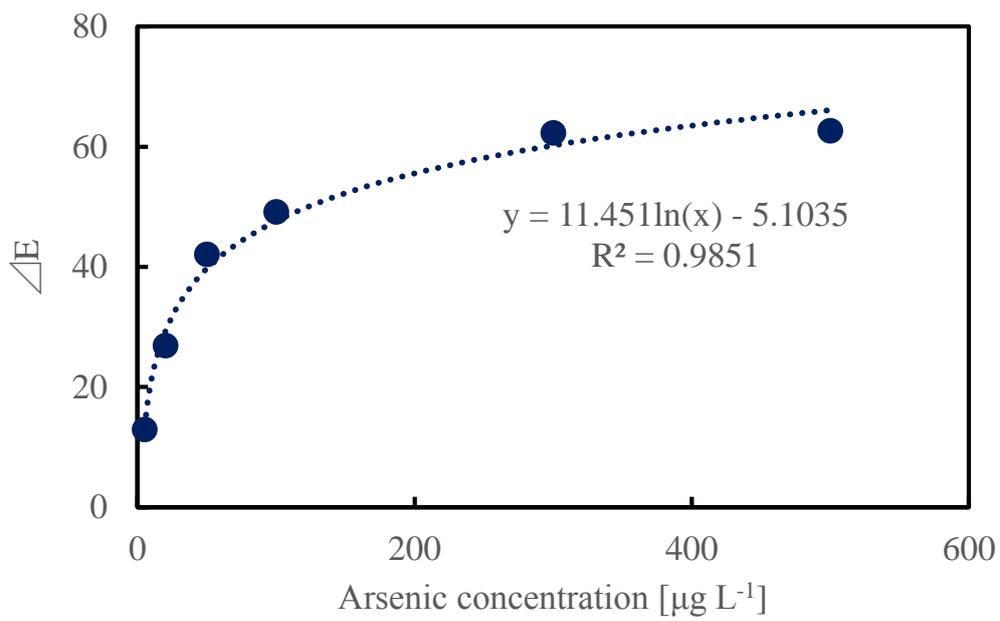
Member baree2



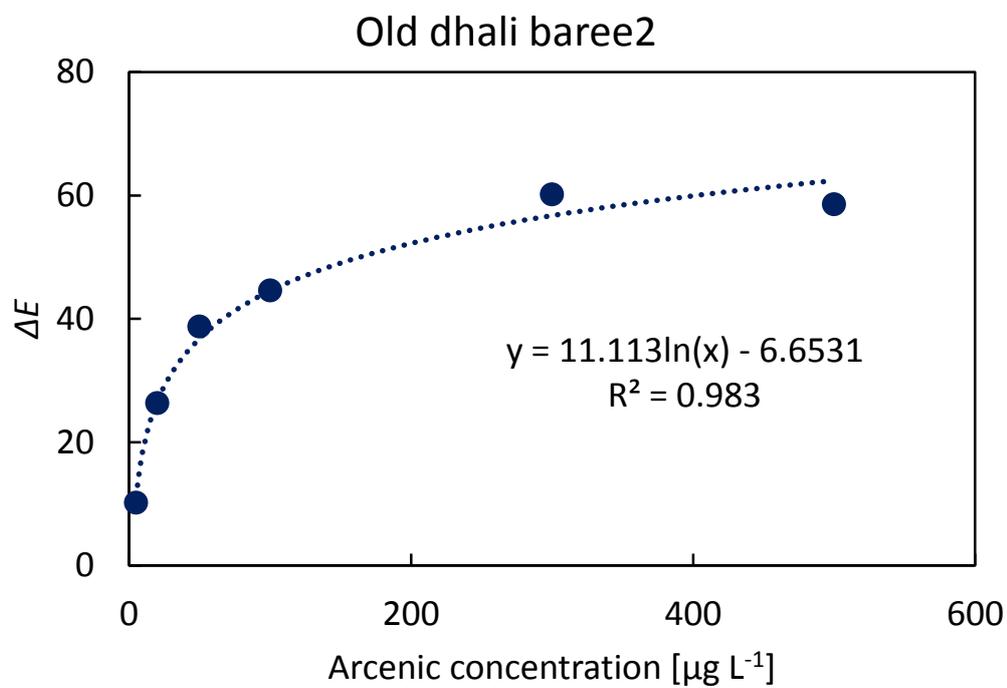
7. Old dhali baree (DTW-5)



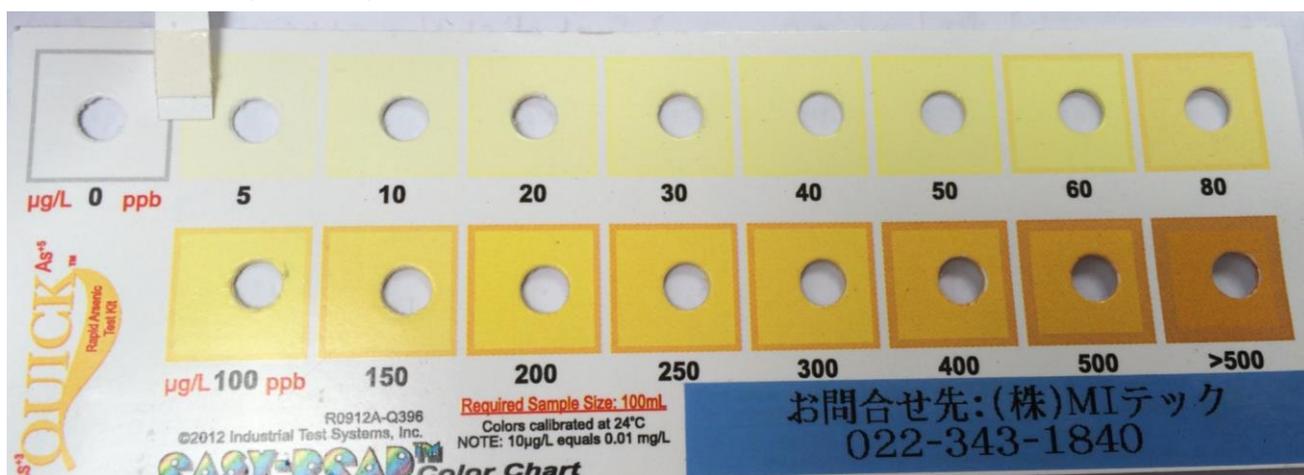
Old dhali baree



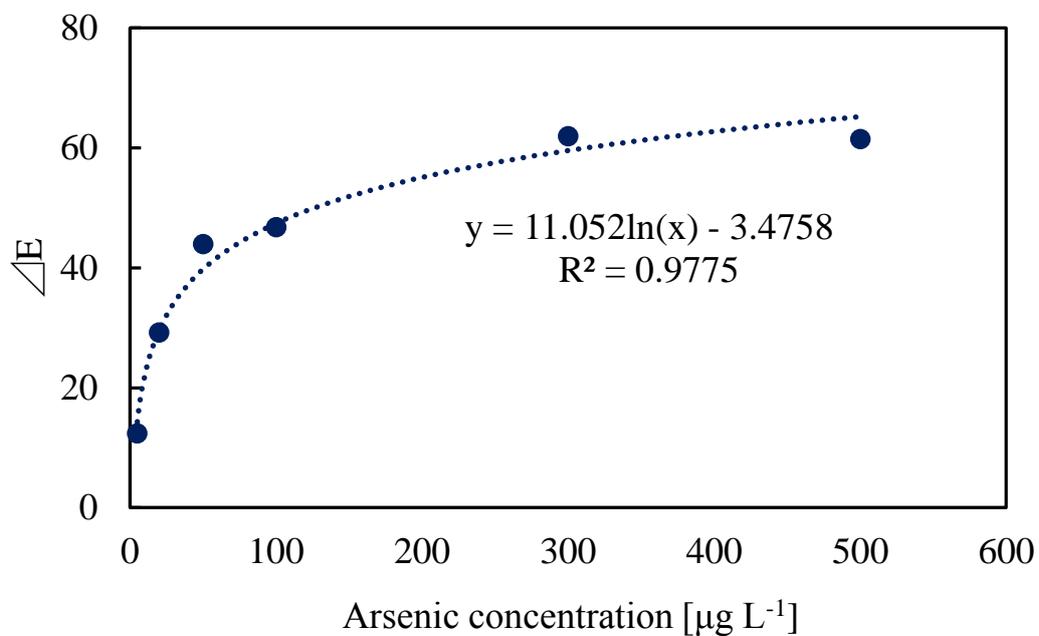
8. Old dhali baree 2 (DTW-6)



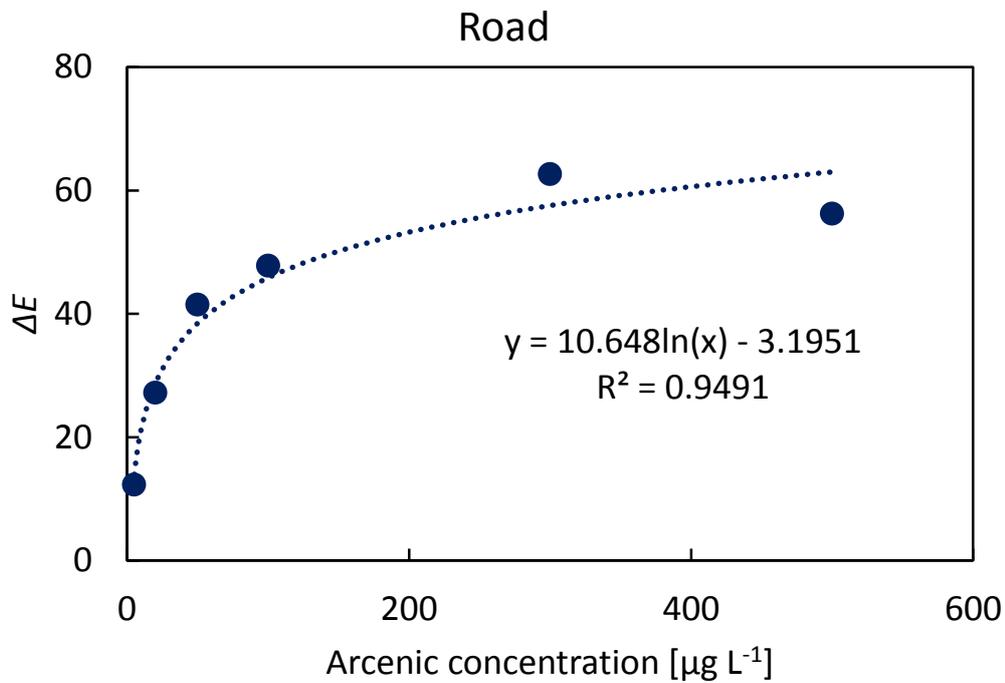
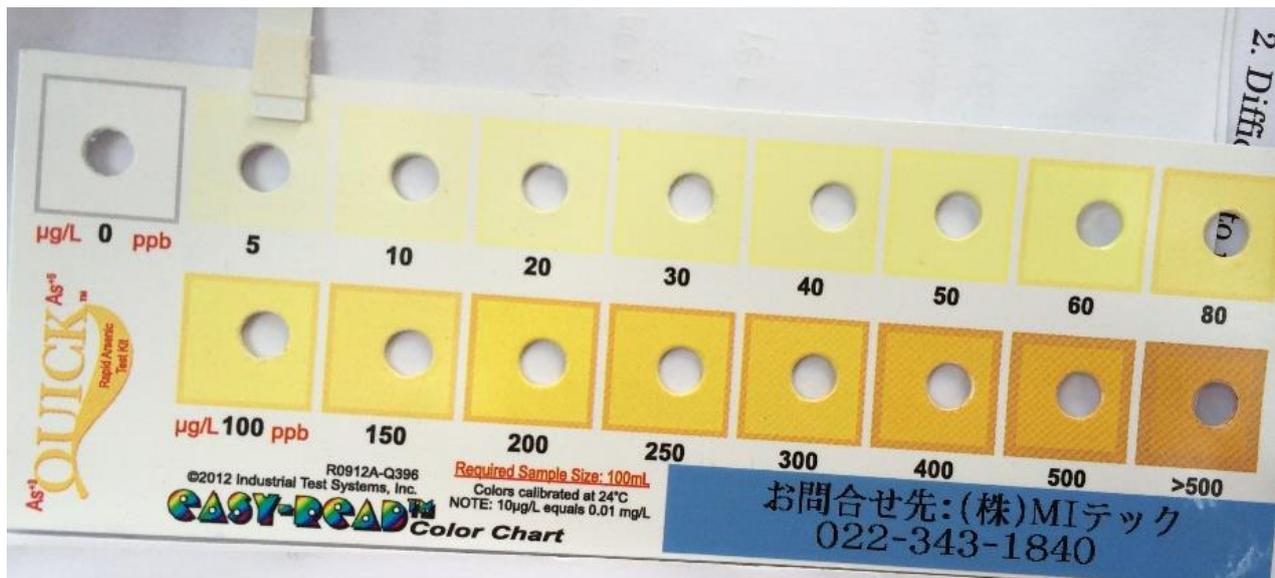
9. Bhandari baree (DTW-10)



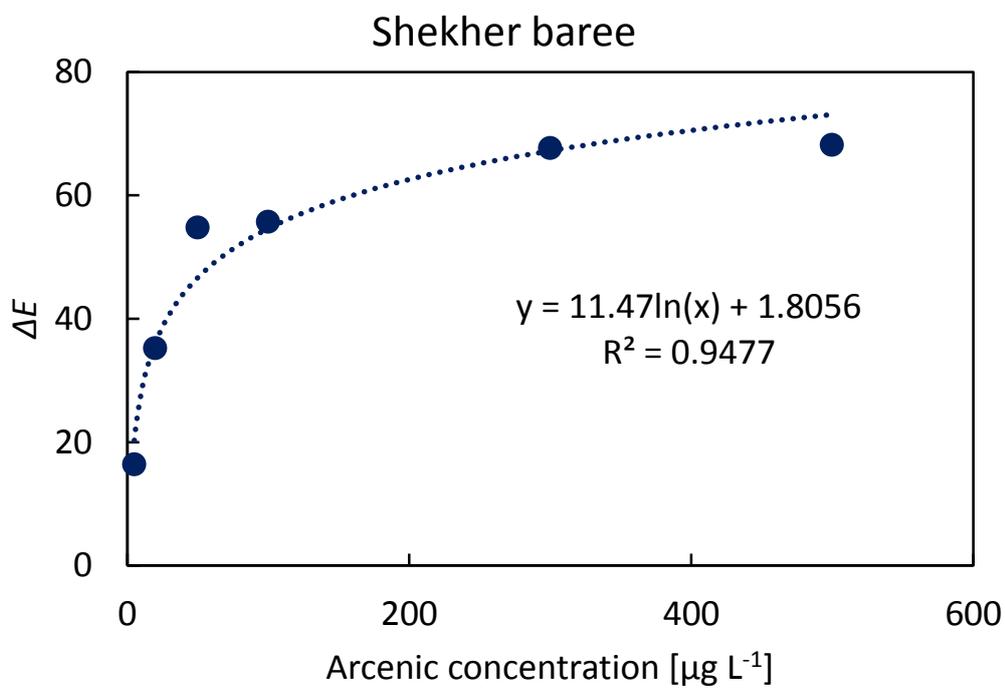
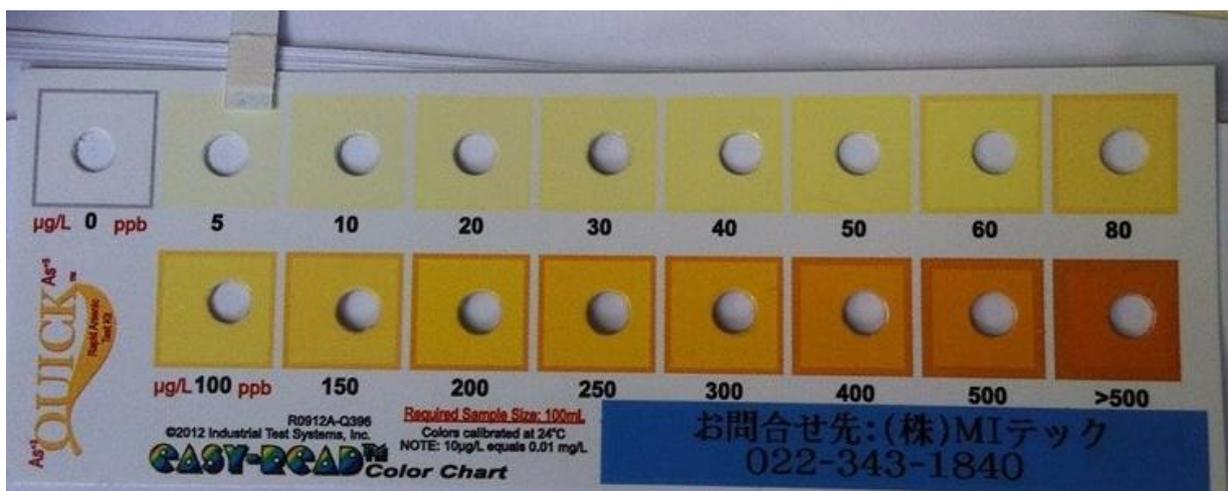
Bandari baree



10. Road (STW-8)



11. Shekher baree (DTW-4)



## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導、ご鞭撻を賜り、多大なお力添えをいただきました横浜国立大学教授の益永茂樹教授に大変感謝しております。

バングラデシュでのフィールド調査の協力や、研究を遂行するにあたりバングラデシュの情報を提供いただきましたダッカ大学の Md Kawser Ahmed 教授、Mohammad Raknuzzaman 氏、Md. Habibullah-Al-Mamun 氏に大変感謝しております。バングラデシュのヒ素問題やバングラデシュの米について多くのご助言をいただきましたバングラデシュ農業大学の Muhammad Rafiqul Islam 教授に大変感謝しております。ヒ素の分析に協力していただきました Md. Saiful Islam 氏に感謝しております。

いつも適格なご助言をいただき忙しい時にも相談にのっていただき、適格なアドバイスをしていただきました静岡県立大学助教の徳村雅弘氏に大変感謝しております。

実験を遂行するにあたり、実験室の管理をしていただいております後藤八重子氏、及び事務処理の対応をしていただきました田村真由美氏に大変感謝しております。

博士研究を行うに当たって、業務に多大なご迷惑をおかけしたにも関わらず温かく見守ってくださいましたエックス都市研究所の皆様、特に代表取締役の内藤弘氏及び、サスティナビリティデザイン事業部環境リスク管理チームリーダーの山口直久氏、副主任研究員の大塚希美子氏、研究員の木村晃規氏をはじめとするチームの皆様に大変感謝しております。

私の研究は大変多くの人のお力添えがあり達成できたものです。私に関わっていただいた全ての方に感謝いたします。

## 業績

### <投稿論文>

1. **Makoto Sekine**, Masahiro Tokumura, Mohammad Raknuzzaman, Md Kawser Ahmed, M. Rafiqul Islam, Shigeki Masunaga: Development of Method for Quantitative Determination of Water Arsenic by Field Test Kit, *Fundamental & Applied Agriculture*, 3, 340–346, 2018.
2. **Makoto Sekine**, Masahiro Tokumura, Mohammad Raknuzzaman, Md Habibullah Al Mamun, Md Kawser Ahmed, Muhammad Rafiqul Islam, Yuichi Miyake, Takashi Amagai, Shigeki Masunaga: Effect of Cooking on Arsenic Reduction in Two Rainfed Rice Varieties of Bangladesh and Their Health Risk Assessment, *Chemical Science International Journal*, 21, 1–7, 2017.
3. Md. Habibullah-Al-Mamun, Md. K. Ahmed, Mohammad Raknuzzaman, Md. S. Islam, Junya Negishi, Shihori Nakamichi, **Makoto Sekine**, Masahiro Tokumura, Shigeki Masunaga, Occurrence and distribution of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in surface water and sediment of a tropical coastal area (Bay of Bengal coast, Bangladesh), *Sci. Total Environ.*, 571, 1089-1104, 2016.
4. Mohammad Raknuzzaman, Md. Kawser Ahmed, Md. Saiful Islam, Md. Habibullah-Al-Mamun, Masahiro Tokumura, **Makoto Sekine**, Shigeki Masunaga, Assessment of trace metals in surface water and sediment corrected from polluted coastal area of Bangladesh., *J. Water Environ. Technol.*, 14, 247-259, 2016.
5. Mohammad Raknuzzaman, Md. Kawser Ahmed, Md. Saiful Islam, Md. Habibullah-Al-Mamun, Masahiro Tokumura, **Makoto Sekine**, Shigeki Masunaga, Assessment of trace metals in surface water and sediment corrected from polluted coastal area of Bangladesh., *J. Water Environ. Technol.*, 14, 247-259, 2016.

### <学会発表>

1. **Makoto Sekine**, Masahiro Tokumura, Mohammad Raknuzzaman, Md Habibullah-Al-Mamun, Md. Kawser Ahmed, Shigeki Masunaga, Human health risk from arsenic exposure and its mitigation in Bangladesh, The Society of Chemical Engineers 81th meeting, Kansai University (Senriyama Campus), Oosaka, Japan. (March, 2016)
2. **Makoto Sekine**, Mohammad Raknuzzaman, Masahiro Tokumura, Md. Kawser Ahmed, Shigeki Masunaga, Association between arsenic concentration and satisfaction level for well water in Basailbogh village, Bangladesh, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, USA. (December, 2015).
3. **Makoto Sekine**, Mohammad Raknuzzaman, Masahiro Tokumura, Md. Kawser Ahmed, Shigeki Masunaga, Awareness of arsenic contamination in tube well water at Bashailbhog village, Bangladesh, The Water and Environment Technology Conference 2015, Tokyo, Japan. (June, 2015).
4. Mohammad Raknuzzaman, Md. Kawser Ahmed, Md. Saiful Islam, Md. Habibullah-Al-Mamun, Masahiro Tokumura, **Makoto Sekine**, Shigeki Masunaga, Assessment of trace metals in surface water, sediment, some commercial fishes and crustaceans collected from coastal area, Bangladesh.,

The Water and Environment Technology Conference 2015, Tokyo, Japan. (June, 2015)

5. 関根 真, 徳村 雅弘, Mohammad Raknuzzaman, Md. Kawser Ahmed, Md Habibullsh-Al-Mamun, 益永茂樹, バングラデシュを対象としたヒ素によるヒト健康リスクと曝露低減策の提案, 第 81 年会化学工学会, 大阪. (2016 年 3 月)

<助成金>

1. 平成 27 年度環境情報研究院共同研究推進プログラム成果報告書 (課題 C)
2. 平成 27 年度横浜国立大学国際学術交流奨励事業 (国際会議等出席)
3. 平成 26 年度横浜国立大学国際学術交流奨励事業 (国際会議等出席)
4. 公益信託下水道振興基金 (平成 26 年度)
5. 平成 25 年度環境情報研究院共同研究推進プログラム成果報告書 (課題 C)