

中国内モンゴル自治区の生体試料（毛髪・爪）中の 元素濃度測定

猶原 順・李 媛媛

岡山理科大学大学院工学研究科生体医工学専攻

(2022年10月28日受付、2022年12月5日受理)

1. 目的

1978年の改革開放以来、中国は経済発展を極度に重視してきた。中国の総合的な国力は増強され、世界における急速な発展地域の一つとなった。1980年から2021年までの年平均経済成長率は9.2%と高成長が続いている¹⁾。特に、21世紀に入ってから、国内の経済的地域格差を是正するという名目で「西部大開発」を実施しはじめ、西部の少数民族地域で開発を推し進めた。その結果、経済的に大きな転換が見られ、急速な発展を遂げたと言われている^{2,3)}。

中国内モンゴル自治区（以下、内モンゴル）は中国東北部に位置し、面積118万km²、省都は呼和浩特（フフホト）市である。人口は2,500万人をこえ、北に接するモンゴル国の人口300万人をはるかに凌ぐ⁴⁾。内モンゴルでは、石炭、石油、天然ガス、鉄などの鉱物の埋蔵が豊富であるため、「西部大開発」の主なプロジェクトとして、地下資源開発が大規模に進められている。内モンゴルの産業比率は中国全体の産業構造とそれほどの差異はない。1980年の構成比は第1次産業26.4%、第2次産業47.2%、第3次産業26.4%であった。2020年にそれぞれ11.7%、39.6%、48.8%となり、この40年間に第1次産業が約15%減少、第2次産業が約8%減少、第3次産業は約22%増加している。第1次産業は、GDP構成比を落としているとはいえ、依然として内モンゴルの伝統的産業である。2020年には927万ヘクタールの耕地を有し、1人当たりの耕地占有面積は0.38ヘクタール、全国の1人当たり耕地占有の4倍であり、食糧生産量が3664.1万トンに達している。第2次産業も内モンゴルGDPの中で、依然として大きな比重を占めている。とりわけエネルギー関連産業の役割が大きい。2020年の石炭生産量は中国全土の30.7%であり、発電量も約8.4%を占めている。ちなみに内モンゴルの鉱物資源は「東林西鉄、南糧北牧、至る所に鉱物あり」と言われるほど豊富で、全世界で埋蔵量が判明している140種類の鉱物資源のうち120種類余りが内モンゴルで発見され、そのうち40種類余りの埋蔵量が中国各省・市・自治区の埋蔵量の上位10位に、更に20種類余りが上位3位に、7種類が1位を占めている。2020年の内モンゴルにおける石炭埋蔵量は12,250億トン、レアアース保有量は4,350万トンであり、中国が埋蔵量世界第1位であるこれらの資源は内モンゴルへの依存度が大きい。また石油及び天然ガスの埋蔵量も全国第2位、塩・アルカリ・硫酸ナトリウムなどの埋蔵量はいずれも全国第1位である。資源の優位性を持つ内モンゴルの主な工業は、エネルギー（石炭・電力）、化工（石炭・天然ガス）、レアアースなどの関連産業であり、この3者が工業生産額のおよそ9割を占めている⁵⁾。

重金属がヒトの体内に取り込まれる主経路は、食物を介しての経口摂取である。食物中には多種類の重金属が含まれており、この重金属の中には必須微量元素（これまでにFe、Cu、Mn、Zn、Co、Mo、Cr、Sn、V、Niが必須微量金属であることがわかっており、重金属ではないがI、Se、F、Si、Asも必須微量元素である）と呼ばれ、生体が正常に生理機能を営むために欠くことのできないものも含まれている。しかし、一般に重金属は生理

作用が強く、必須微量元素も含めて、これらを過剰に摂取すれば生体の機能は障害を受けることになる⁶⁾。

生体内における必須微量元素の動態を知ることは栄養学や中毒学の立場から重要視されてきている。毛髪や爪は採取しやすい、取り扱いが簡単、また発育が遅いため血清中の元素量に一時的に影響を及ぼすような要因に左右されることがないなどの利点があることから、生体内の各種元素の代謝状況を知るには有益な試料の一つとされている⁷⁾。

本実験では、高周波誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) を用いて、生体試料 (毛髪・爪) 中の元素濃度を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2-1 試料

生体試料 (毛髪・爪) は内モンゴル自治区から来た本学の留学生 5 名から採取した。年齢は 18 歳から 24 歳、男性 2 名と女性 3 名から毛髪と爪を約 1 g ずつ採取した。毛髪と爪は約 0.01 g を正確に秤量し、マイクロテフロン容器に入れ、有害金属測定用硝酸 (SIGMA-ALDRICH) 6 ml を添加し、密閉した。各試料はマイクロウェーブ試料分解装置 (Multiwave3000:Anton paar 製) で 30 分間分解した。分解条件を以下に示した。

【分解条件】

- ・最高出力：600 w
- ・最高温度：150 °C
- ・最高気圧：10 bar
- ・昇温時間：10 分
- ・分解時間：20 分
- ・冷却時間：20 分

各試料分解後、テフロン容器からビーカーに移し、milli-Q 水 (MILLIPORE 以下 milli-Q 水) で洗浄したシリンジと 0.45 μ m の DISMIC を使い、メスフラスコへろ過した。この時、容器中の成分をなるべく残さないようにするためテフロン製分解容器の中とビーカーの中を milli-Q 水で 2、3 回洗浄し、繰り返し作業を行った。ろ液は 100 ml メスフラスコに milli-Q 水を用いてメスアップし、洗浄された容器に移し変えた。その後、冷蔵庫 (4°C) で保管した。

2-2 元素分析

前処理を行った試料溶液は、高周波誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) により元素を分析した。測定した元素は Li、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr、Ag、Cd、In、Cs、Ba、Hg、Tl、Pb、Bi、Th、U の 31 元素である。

【ICP-MS の条件】

- ・プラズマガス流量：18.0 L/min Ar
- ・補助流量：1.8 L/min Ar
- ・ネブライザーガス流量：1.0 L/min Ar
- ・パワー：1.4 kW
- ・ポンプ回転数：3 rpm
- ・繰り返し回数：5 回

この実験に使用した水は全て、Milli-Q 水でろ過・精製した水を用いた。器具は全て 4 % の硝酸に 24 時間以上浸漬した後、水道水、蒸留水、Milli-Q 水の順に洗浄し、乾燥したものをを用いた。

3. 実験結果及び考察

3-1 内モンゴル自治区の生体試料 (毛髪・爪) 中元素濃度

表 1 に毛髪中元素濃度を、表 2 に毛髪中平均元素濃度範囲を示した。毛髪中元素のうち、

Na、Ca は 10,000～1,000 mg/kg の範囲であり、測定した元素では最も高い値となった。Mg、Al、K、Fe、Zn は 1,000～100 mg/kg の範囲であった。Cu、Sr、Ba、Pb は 100～10 mg/kg の範囲であった。Li、Cr、Mn、Ni、Ag、Bi は 10～1.0 mg/kg の範囲であった。Be、V、Co、Rb、Cd、Hg、Th、U は 1.0～0.1 mg/kg の範囲であった。Ga、As、In、Cs、Tl は 0.1～0.01 mg/kg の範囲であった。

表 1 毛髪中元素濃度(平均値±標準偏差)

元素	平均値	標準偏差
Li	2.05	1.09
Be	0.186	0.120
Na	3869	1567
Mg	397	81.4
Al	181	72.2
K	522	128
Ca	3212	806
V	0.358	0.140
Cr	3.16	0.60
Mn	3.45	1.18
Fe	135	34.2
Co	0.615	0.381
Ni	1.32	0.429
Cu	62.5	26.0
Zn	347	193
Ga	0.073	0.030
As	0.052	0.008
Rb	0.693	0.178
Sr	20.4	5.71
Ag	1.68	0.894
Cd	0.286	0.097
In	0.029	0.009
Cs	0.048	0.010
Ba	29.0	20.6
Hg	0.531	0.135
Tl	0.022	0.007
Pb	20.7	7.37
Bi	3.77	1.93
Th	0.681	0.367
U	0.162	0.050

表 2 毛髪中平均元素濃度範囲

平均元素濃度 (mg/kg)	元素
10000～1000	Na、Ca
1000～100	Mg、Al、K、Fe、Zn
100～10	Cu、Sr、Ba、Pb
10～1.0	Li、Cr、Mn、Ni、Ag、Bi
1.0～0.1	Be、V、Co、Rb、Cd、Hg、Th、U
0.1～0.01	Ga、As、In、Cs、Tl

必須元素 Na の平均値は 3.87×10^3 mg/kg、Ca の平均値は 3.21×10^3 mg/kg、Mg、K、Fe、Zn は 1,000～100 mg/kg の範囲であった。有害元素である Al は 1.81×10^3 mg/kg、Ba、Pb は 100～10 mg/kg、As、Cd、Hg、U は 0.01～1.0 mg/kg の範囲であった。

表 3 に爪中元素濃度を、表 4 に爪中平均元素濃度範囲を示した。爪中元素のうち、Na、Ca は 10,000～1,000 mg/kg の範囲であった。Mg、Al、K は 1,000～100 mg/kg の範囲であった。Fe、Zn は 100～10 mg/kg の範囲であった。Cr、Mn、Sr、Ba、Pb、Bi は 10～1.0 mg/kg の範囲であった。Li、V、Co、Ni、Rb、Ag、Cd、Hg、Th は 1.0～0.1 mg/kg の範囲であった。Be、Ga、As、In、Cs、Tl、U は 0.1～0.01 mg/kg の範囲であった。必須元素 Na の平均値は 1.89×10^3 mg/kg であり、Ca の平均値は 1.03×10^3 mg/kg、Mg、K は 1,000～100 mg/kg の範囲であった。Fe、Zn は 100～10 mg/kg の範囲であった。有害元素である Al は 1.21×10^2 mg/kg、As、Cd、Ba、Hg、Pb、U は 10～0.01 mg/kg の範囲であった。

毛髪や爪に含まれる元素のほとんどは経口摂取によるものである。Zn は海藻や魚介類などの海産物等に多く含まれている。Al は日本の水道水に多く含まれており、Cd は一部の土壌に多く含まれていることが知られている。食品や飲料の摂取量や頻度が、各個人の毛

髪、爪中の元素濃度に影響していると考えられる。

表 3 爪中元素濃度(平均値±標準偏差)

元素	平均値	標準偏差
Li	0.361	0.090
Be	0.029	0.029
Na	1893	181
Mg	258	20.0
Al	122	11.3
K	669	115
Ca	1031	99.8
V	0.151	0.030
Cr	2.16	0.241
Mn	1.89	0.429
Fe	98.1	14.6
Co	0.118	0.015
Ni	0.451	0.222
Cu	12.6	2.42
Zn	85.9	4.66
Ga	0.030	0.006
As	0.096	0.032
Rb	0.924	0.120
Sr	5.01	0.504
Ag	0.183	0.035
Cd	0.189	0.006
In	0.019	0.005
Cs	0.024	0.003
Ba	3.81	0.429
Hg	0.270	0.068
Tl	0.012	0.003
Pb	5.67	0.825
Bi	3.85	1.30
Th	0.475	0.121
U	0.037	0.009

表 4 爪中平均元素濃度範囲

平均元素濃度 (mg/kg)	元素
10000~1000	Na、Ca
1000~100	Mg、Al、K
100~10	Fe、Zn
10~1.0	Cr、Mn、Sr、Ba、Pb、Bi
1.0~0.1	Li、V、Co、Ni、Rb、Ag、Cd、Hg、Th
0.1~0.01	Be、Ga、As、In、Cs、Tl、U

3-2 元素の相関関係

毛髪中元素濃度間の相関を図 1 に、爪中元素濃度間の相関を図 2 に示した。毛髪中元素濃度間の相関係数は、Mg-Ca ($r^2=0.86$)、Mg-Sr ($r^2=0.62$)、Sr-Ba ($r^2=0.63$) であり、爪中元素濃度間の相関係数は、Mg-Sr ($r^2=0.69$)、Ca-Sr ($r^2=0.81$)、Sr-Ba ($r^2=0.62$) とやや高い相関係数が認められた。毛髪中、爪中どちらも二族に属してい

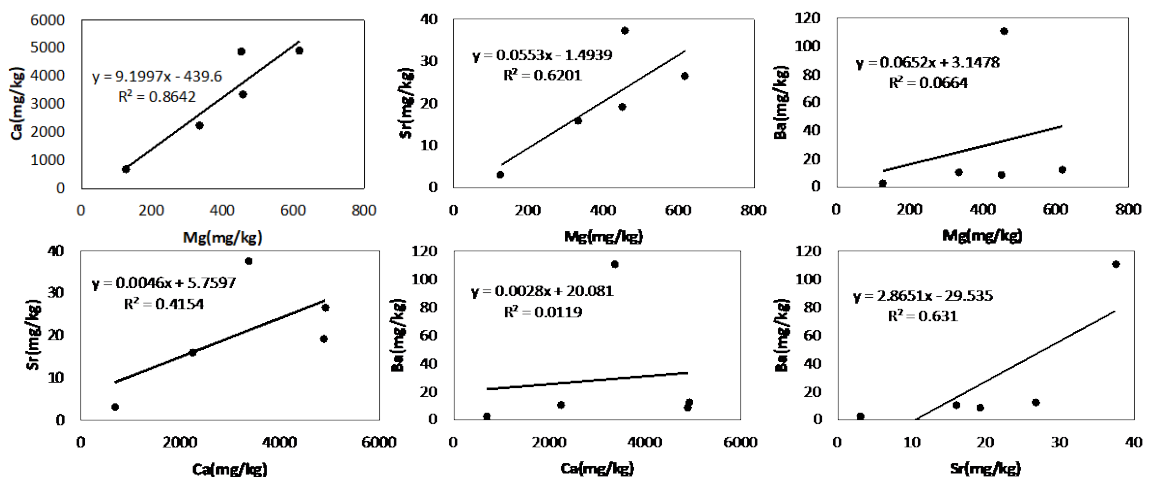


図 1 毛髪中元素濃度間の相関

る元素で正の相関関係が認められた。これは二族に属している元素はその性質が似ているため相関関係があると考えられる。

3-3 生体試料（毛髪・爪）中の有害元素の比較（内モンゴル、日本）

体内に長期間摂取・蓄積することで健康被害を起こす金属元素のことを有害金属元素という。毛髪・爪中の有害金属元素である Cd、Hg、Pb、As、Al と、準有害金属元素である U、Sr、Ba の 8 元素を図 3 と図 4 に示した。日本の試料⁸⁾と比較した結果、内モンゴルで採取した毛髪と爪中では Al、Sr、Ba、Pb、Cd で濃度が高かった。As と Hg の濃度は日本が高かった。毛髪の U 元素は内モンゴルが高く、爪の U 元素は日本が高かった。

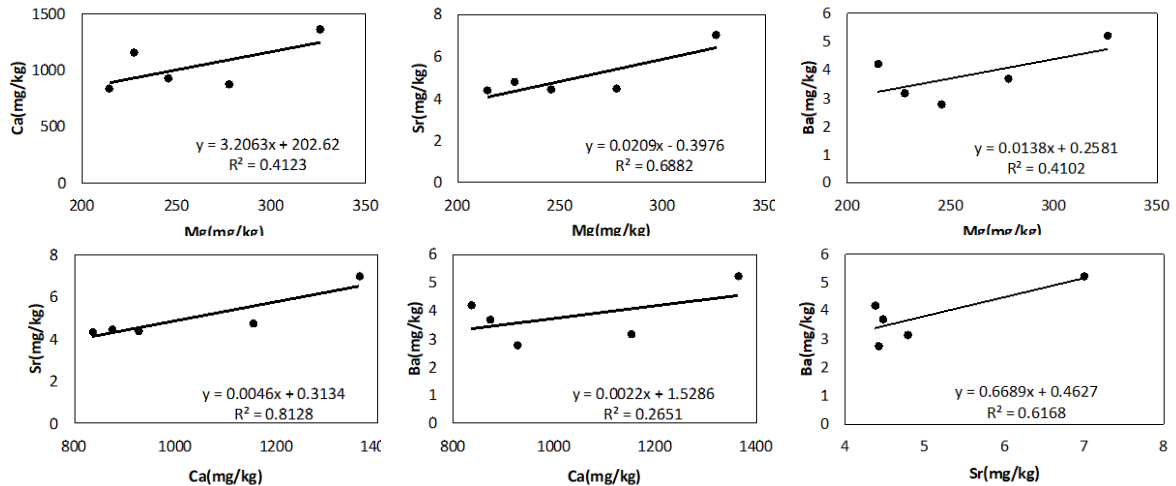


図 2 爪中元素濃度間の相関

Al は、人体へ摂取しても吸収される量は微量で、ほとんどはそのまま排出される。Al が、種種の神経疾患の原因物質であることを示唆する報告が多くなり、神経毒として注目されるようになった⁹⁾。Al が体内でどのような役割を果たしているかは、まだよく分かっていないが、人工透析に水道水を用いていた時代に、水道水中の微量の Al を原因とする透析脳症が発生した。そこから「Al がアルツハイマー病を引き起こす」という主張^{10, 11)}がなされた。しかし、現在ではその真偽は明らかにされておらず、Al とアルツハイマー病との関係は現在では否定的である¹²⁾。

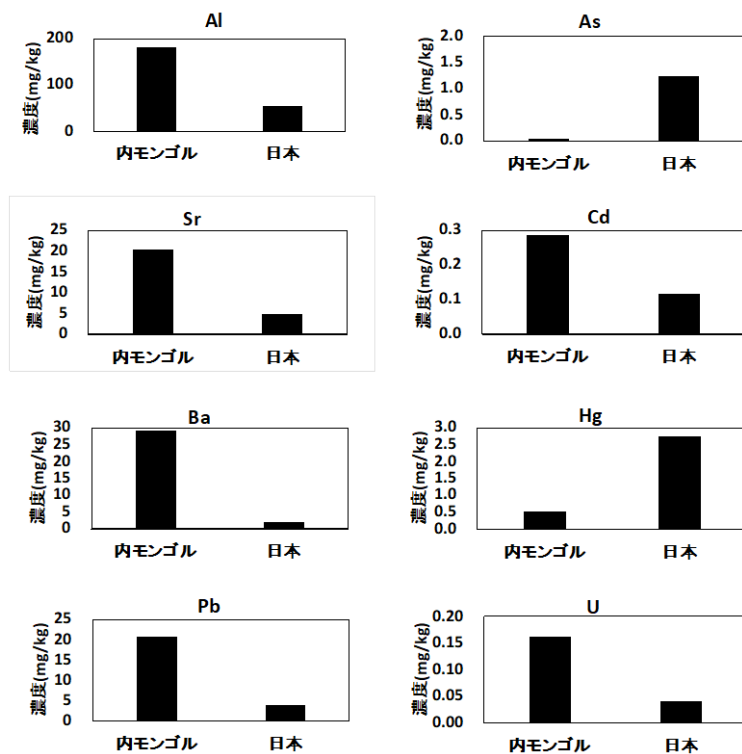


図 3 毛髪中の有害元素

安藤ら¹³⁾は、As がヒトに対する毒性を報告した。As は、ヒトに対する急性毒性、慢性毒性、発癌性がある。As のヒトに対する発癌性は確定しており、皮膚癌、肺癌、肝臓癌、膀胱癌、腎臓癌、前立腺癌、悪性脳腫瘍等、体内のあらゆる臓器に及ぶと考えられている。ヒ素に汚染された水を飲料している地域の住民では、As の曝露量とこれらの癌による死亡率とヒ素の暴露量あるいは暴露期間や年齢の増加との間に有意な相関関係があることが世界各地での報告から明らかにされている。

慢性 As 中毒患者の報告は、Gurai ら¹⁴⁾が Parganas 郡の 1 農村で 16 例を発見したのが最初である。Guha Mazumder ら¹⁵⁾は、カルカッタ 49km 南の 2 つの農村で 163 人について疫学調査を行い、62 例(38%)の慢性中毒患者を見いだした。また、Chakraborty ら¹⁶⁾は、Parganas、Burdwan、Nadia 郡の 6 農村において 127 家族のうちの 48 家族に、また 784 人のうち 197 人(25%)に慢性 As 皮膚疾患を認めた。これらの地域の 71 井戸水の調査によると平均濃度 0.64 mg/L で、55 井戸(77.5%)で許容濃度を超過していた¹³⁾。

この様に As による慢性中毒は、がんをも引き起こす有害な元素であり、ミャンマー人のほとんどが飲用している井戸水から高濃度の As が検出され、毛髪中に高濃度で濃縮されていることが明らかとなった。できるだけ速やかに、上水道の整備や、井戸水の脱 As 処理を行う必要がある。

また、ミャンマーでは、As のみならず他の有害元素についても今後監視していく必要がある。有害元素の慢性中毒の例として、水銀の「水俣病」、カドミウムの「イタイイタイ病」などの公害が有名である。また、亜鉛、銅、鉄などの必須微量元素の欠乏による代謝異常が高齢者で多く認められている。例えば、カルシウムの不足による「骨粗鬆症」、亜鉛の不足による「味覚・嗅覚の低下」、銅や鉄の不足で「貧血」等の症状が報告されている。

4. まとめ

内モンゴル自治区内の生体試料(毛髪・爪)を採取し、その元素濃度を ICP-MS で測定し、日本の試料と比較した。その結果、以下のことが明らかとなった。

1. 測定した元素のうち、毛髪と爪では Na と Ca 濃度が高く、10,000~1,000 mg/kg の範囲であり、次いで Mg、Al、K が 1,000~100 mg/kg の範囲であった。
2. 毛髪中元素濃度間の相関係数は、Mg-Ca($r^2=0.86$)、Mg-Sr($r^2=0.62$)、Sr-Ba($r^2=0.63$)であり、爪中元素濃度間の相関係数は、Mg-Sr($r^2=0.69$)、Ca-Sr($r^2=0.81$)、Sr-Ba($r^2=0.62$)であった。
3. 有害元素のうち、内モンゴルで採取した毛髪と爪中では Al、Sr、Ba、Pb、Cd で濃

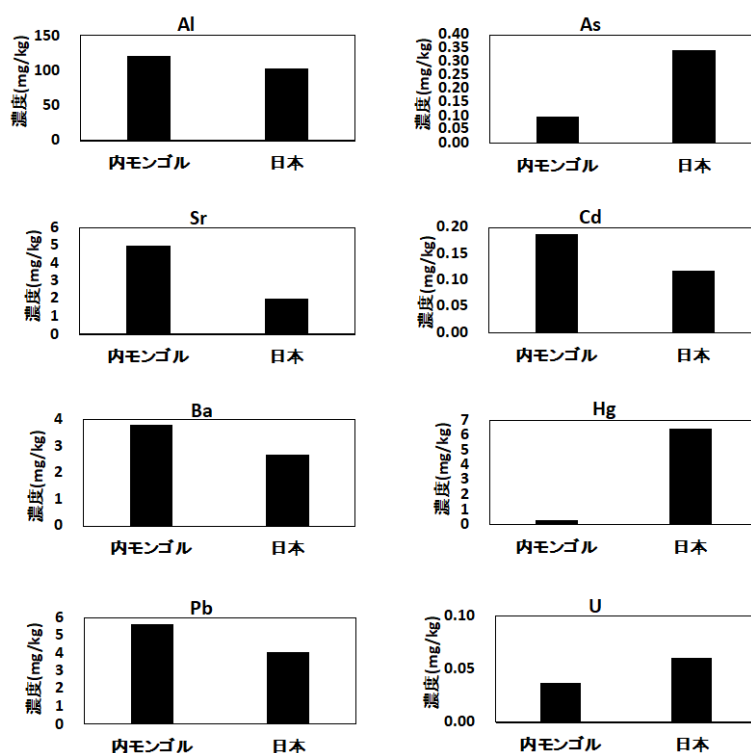


図 4 爪中の有害元素

度が高かった。毛髪中 Cd、U は 0.3 mg/kg 以下であった。爪中 As、Cd、U は 0.4 mg/kg 以下であった。

4. 内モンゴル自治区内の生体試料（毛髪・爪）中の Al、Sr、Ba、Pb、Cd は日本の試料より高い値であった。

参考文献

- 1) IMF-World Economic Outlook Databases:
<https://www.imf.org/en/Publications/SPROLLS/world-economic-outlook-databases#sort=%40imfdate%2descending>
- 2) 田曉利、中国におけるエネルギー資源開発の現状と課題—内モンゴル自治区を事例に—、愛知大学現代中国学会編『中国 21』東方書店、34、9511、2011
- 3) 小島麗逸、資源開発と少数民族地区、愛知大学現代中国学会編『中国 21』東方書店、34、71-94、2011
- 4) 北良行、小嶋吉広、浅野友紀瑛、中国内モンゴル自治区の鉱業と烏努格吐山（ウヌゲツシャン）銅・モリブデン鉱山、17-33、2017
- 5) 趙斌傑、中国・内モンゴルの経済と労働市場統計データの分析—、北海道大学大学院経済学研究科、Discussion Paper、Series B、87、1-20、2010
- 6) 井村伸正、永沼章、環境汚染性重金属のトキシコロジー、科学と生物、19、12、767-776、1981
- 7) 林正利、大平修二、松井寿夫、ヒト爪中の微量元素濃度、日衛誌(Jpn. J. Hyg.) 41、5、1986
- 8) 森田茂、アルミニウムと神経疾患、生活衛生(Seikatsu Eisei)、34、199-207、1990
- 9) 翟小葉、中国、ミャンマー、日本の飲用水及びヒト毛髪中元素分析、岡山理科大学大学院工学研究科修士論文、2014
- 10) 「アルミニウムと健康」、連絡協議会ホームページ、
<http://www.aluminum.or.jp/aluminum-hc/>
- 11) Oshima E, Ishihara T, Yokota O, Nakashima-Yasuda H, Nagao S, Ikeda C, Naohara J, Terada S, Uchitomi Y. Accelerated Tau Aggregation, Apoptosis and Neurological Dysfunction Caused by Chronic Oral Administration of Aluminum in a Mouse Model of Tauopathies., Brain Pathology, 23, 6, 633-644, 2013
- 12) 米谷民雄、有害元素の安全性評価における最新の動向と今後の課題、食衛誌、51、6、325-330、2010
- 13) 安藤正典、インド・バングラディッシュにおける地下水ヒ素汚染と健康影響、J. Natl. Inst. Public Health, 49 (3), 266-274, 2000
- 14) Garai, R., Chakraborty, A. K., Dey, S. B. et al., Chronic arsenic poisoning from tube-well water, J. Indian Med. Assoc, 82, 34-35, 1984
- 15) Guha Mazumder, D. N., Chakraborty, A.K., Ghose, A. et al.: Chronic arsenic toxicity from drinking tube well water in rural West Bengal, Bull. World. Health Org. 66: 449-506、1988
- 16) Chakraborty, A. K. and Saha, K. C., Arsenical dermatosis from tube well water in West Bengal, Indian J. Med. Res, 85, 326-334、1987

Measurement of element concentrations in biological samples (hair and nails) collected in Inner Mongolia, China.

Jun NAOHARA and Yuan Yuan LI

*Graduate School of Engineering, Okayama University of Science,
1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama-shi, Okayama 700-0005, Japan*

(Received October 28, 2022; accepted December 5, 2022)

Biological samples (hair and nails) were collected from within the Inner Mongolia Autonomous Region and their elemental concentrations were measured by ICP-MS and compared with Japanese samples. The results revealed the following.

1. Of the elements measured, Na and Ca concentrations were high in hair and nails, ranging from 10 000 to 1 000 mg/kg, followed by Mg, Al and K in the range of 1 000 to 100 mg/kg.
2. Correlation coefficients between element concentrations in hair were Mg-Ca ($r^2=0.86$), Mg-Sr ($r^2=0.62$) and Sr-Ba ($r^2=0.63$), while those between element concentrations in nails were Mg-Sr ($r^2=0.69$), Ca-Sr ($r^2=0.81$) and Sr-Ba ($r^2=0.62$).
3. Among the toxic elements, Al, Sr, Ba, Pb and Cd had high concentrations in hair and nails collected in Inner Mongolia. Cd and U in hair were below 0.3 mg/kg. As, Cd and U in nails were below 0.4 mg/kg.
4. The concentration of Al, Sr, Ba, Pb, and Cd in biological samples (hair and nails) in Inner Mongolia were higher than those in Japanese samples.

Keywords: ICP-MS; hair; nails; element concentration.