〈論文〉

バングラデシュにおける地下水のヒ素汚染について —サムタ村におけるヒ素濃度特性と 溶出メカニズムに関する一考察—

田 辺 公 子* 矢 野 靖 典** 廣 木 峰 也**
濱 部 和 宏** 薮 内 一 宏** 横 田 漢**
廣 中 博 見*** 徳 永 裕 司† ハミドール ラーマン††
フェローゼ アーメッド†††

Arsenic Pollution of Groundwater in Bangladesh —Characteristic of Arsenic Concentration and Mechanism of Arsenic Elution to Groundwater in Samta—

Kimiko TANABE*, Yasunori YANO**, Minenari HIROKI**,
Kazuhiro HAMABE**, Kazuhiro YABUUCHI**, Hiroshi YOKOTA**,
Hiromi HIRONAKA***, Hiroshi TOKUNAGA†, M. Hamidur RAHMAN††,
and M. Feroze AHMED†††

* Materials Research Center, Miyazaki University, Gakuen-Kibanadai-Nishi 1-1, Miyazaki 889-2192, Japan

** Faculty of Engineering, Miyazaki University, Gakuen-Kibanadai-Nishi 1-1, Miyazaki 889-2192, Japan

*** Fukuoka City Institute for Hygiene and Environment, Jigyohama 2-1-34, Chuo-ku, Fukuoka 810-0065, Japan

† National Institute for Health Sciences, Kamiyoga 1-18-1, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan

†† University of Rajshahi, Rajshahi, 6205, Bangladesh

††† Bangladesh University of Engineering & Technology, Dhaka, Bangladesh

Abstract

We have surveyed water quality in Samta village in Bangladesh since March 1997, and analyzed the arsenic concentrations of groundwater in the area surrounding Samta. This paper shows the results of the survey, concerning the characteristics of arsenic contamination of groundwater and the mechanism of arsenic elution.

1) The arsenic concentration of groundwater in Samta showed the tendency to increase with the passage of time.

2) The arsenic contamination is observed widely in the area surrounding Samta, although not so high as in Samta.

3) It is characteristic that concentration of HCO_3^- and Fe^{2+} in groundwater are high and their distribution is in accordance with that of arsenic contamination.

4) The pentavalent arsenic concentration in groundwater was higher than that of trivalent in the north of Samta, but in the south trivalent arsenic concentration was higher than that of pentavalent.

5) The distribution of HCO_3^- , Fe^{2+} and EC in groundwater explains that the mechanism of arsenic elution to groundwater is mainly caused via the reduced state of groundwater and partially via oxidation state.

6) There is some correlation between thickness of upper muddy layer and distribution of arsenic concentration of groundwater in Samta.

Key words: arsenic contamination, Bangladesh, oxidation state, reduction state, mechanism of arsenic elution

* 宮崎大学機器分析センター 〒889-2192 宮崎市学園木花台西1-1

** 宮崎大学工学部土木環境工学科 〒889-2192 宮崎市学園木花台西1-1

*** 福岡市保健環境研究所 〒810-0065 福岡市中央区地行浜2-1-34

† 国立医薬品食品衛生研究所 〒158-8501 東京都世田谷区上用賀1-18-1

†† ラジャヒ大学

††† バングラデシュ工科大学

1. 緒 言

バングラデシュにおける飲料水は、第2次世界大戦までは、その大部分が溜池水でまかなわれていたが、戦後ユニセフの援助により井戸が掘削され、井戸水が使用されるようになった。その井戸水のヒ素汚染が原因となって現在、4000万人の人々がヒ素中毒の危険にさらされている¹⁾。バングラデシュでヒ素中毒患者が最初に確認されたのは1994年²⁾であるが、西隣りのインド西ベンガル州ではすでに1978年に地下水のヒ素汚染が報告されている³⁾。したがって、この頃すでにバングラデシュでも地下水へのヒ素の溶出が起っていたと思われる。また、この時期に食料増産のため乾季にも稲作が行われるようになり、灌漑用の深井戸の掘削が盛んに行われ、地下水が大量に汲み上げられるようになった。これが地下における化学的・物理的環境変化を引き起こし、地下水のヒ素汚染をもたらしたともいわれている。1995年インドのジャダプール大学で行なわれた国際コンファレンスからガンジス川流域のヒ素汚染問題が広く知れわたるようになった。現在、バングラデシュのNIPSOM (National Institute of Preventive and Social Medicine) によると50県が汚染され⁴⁾、バングラデシュのヒ素汚染は国土の70%程に広がっているが、特にバングラデシュの南西部では深刻な状態となっている。

我々はバングラデシュにおける地下水へのヒ素の溶出メカニズム解明および実態調査を行なうために1997年3月に、ヒ素中毒患者の出ているジェソール県サムタ村 (Fig. 2 参照) の飲料用に使用されている全井戸 (282個) の水質分析を行った。その結果を Fig. 1 に示す⁵⁾。この図より次のことが認められた。ヒ素濃度がWHOの推奨値で、日本の水道水の水質基準値である $0.01\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下の井戸が全体の3.5%しかなく、またバングラデシュの基準値 ($0.05\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下) 以内のものも、10%をわずかに超える程度であった。また、 $0.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を超えるような高濃度汚染が全体の15%弱を占め、最高濃度は $1.4\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であるなど、サムタ村のヒ素汚染はインド西ベンガル地方を含めてガンジス川流域の地下水汚染地域で最もひどいものであった。また、ヒ素濃度の分布を見ると集落の南部で高く北に向かうにつれて低くなる傾向を示していた。

バングラデシュにおける地下水のヒ素汚染の実態調査や溶出メカニズム解明のために、多くの調査報告が行わ

れている。その主なものとしては、1998年にダッカでDCH (Dhaka Community Hospital) とインドジャダプール大学の主催で国際コンファレンスが開催され、原因、影響、治療について各国の研究者がそれまで行った研究について報告し、我々もサムタ村の汚染実態について報告した⁴⁾。DFID (UK, Department for International Development) は、バングラデシュ政府機関DPHE (Department of Public Health Engineering) 等との合同で、バングラデシュ全域で調査を行い、64県中41県で汚染が広がっていることなどの報告書を出している⁵⁾。地下水へのヒ素の溶出メカニズムに関しては、インドのジャダプール大学のD. Chakrabortyらが西ベンガル地方を含めたガンジス川下流域のヒ素汚染地域の調査分析を行い、酸化状態でヒ素の溶出が起っていると報告している⁶⁾し、ロンドン大学のR. Nicksonらもバングラデシュと西ベンガルで井戸の調査を行い、ヒ素の地下水への溶出は還元状態で起っていると報告している⁷⁾が、まだそのどちらとも確定されていない。なお、わが国の研究者もヒ素の尿中の形態分析をインド西ベンガルを中心に徳永ら⁸⁾が、またバングラデシュ西北のナワブガンジ県の井戸水分析を永野ら⁹⁾が行っている。その他多くの調査分析が行われているが、未だにヒ素の地下水への溶出メカニズムや、地層中におけるヒ素の存在形態やその分布状態もほとんど解明されていない。

我々は、ガンジス川下流域における地下水ヒ素汚染のメカニズム解明を目的として、サムタ村を対象として1997年3月以降2000年5月まで5回わたって調査分析を

Fig. 1 Distribution of arsenic concentration of groundwater in Samta village (March 1997).

Fig. 2 Location of Samta in Sarsha thana in Jessore district, Bangladesh. The black background corresponds to I of table 1, the oblique line corresponds to II, the white corresponds to III and the gray corresponds to IV.

Table 1 Area, years and wells for investigation

	Area	Years	Wells(Depth:m)
I	Samta	Oct.'97,May'98, May'99,Nov.'99, May'00	Drinking(30-50) Irrigation(100) Drinking(200)
II	Deuli	May'99,Nov.'99	Drinking(30-50)
III	Jadunathpur Barabaria Tengra Pipragchi	May'99	Drinking(30-50)
IV	Sharsha Banapole Ulashi Putkhali Bagachra Goga Kayba	Nov.'99	Drinking(30-50)

行ってきた。すなわち、サムタ村の定点水質分析として、ヒ素濃度の経時変化、ヒ素の地下水中での存在形態およびヒ素濃度と他の水質との関係などを調査してきた。また、サムタ村を含む広範囲地域における地下水のヒ素濃度分布を調べている。本論文は、これらの分析データに基づいて、地下水の水質からみた、ヒ素溶出メカニズムを考察したものである。

2. 分析対象地域と分析方法

2.1 分析対象地域

分析対象地域は Fig. 2 に示すようなジェソール県南部である。調査の地域、時期および井戸の種類は Table 1 に示している。Table 1, の欄 I はサムタ村の飲料用と灌漑用井戸に関して 5 回にわたり、調査したものである。欄 II, III はサムタ村の東隣のデウリ村およびサムタ村を取り巻く村々のものである。欄 IV はシャルシャ郡南部の 7 つのユニオン（村の集合体）に関するものである。

2.2 分析

分析項目と分析方法は以下の通りである。

pH (Horiba U-10) と酸化還元電位 (ORP, Toko TRX-90) はガラス電極法で、電気伝導率 (EC) は水質チェッカー (Horiba U-10) を用いて測定した。全ヒ素の定量はグトツァイト改良型フィールドキット法およびグラフィットファーンズ原子吸光法 (Hitachi Z-8000) で行った。またヒ素の形態分析は、HPLC (Shimadzu LC 10 AD)-ICP/MS (Hullet Packard HP 4500) により測定した。全鉄と Fe^{2+} は、フェナントロリン法により、現場で直ちに発色させ、帰国後、吸光光度計 (Beckman DU-650) で定量した。なお、 Fe^{3+} は全鉄から Fe^{2+} を差し引いて求めた。 HCO_3^- は分離滴定法¹⁰⁾で、 Ca^{2+} と Mg^{2+} はフレイム原子吸光法 (Hitachi Z-800) で、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} はイオンクロマトグラフ法 (Dionex QIC analyzer) で定量した。

2.3 ヒ素の分析方法

ヒ素の定量は、改良グトツァイト法（以下廣中式と略称）を用いて現場で行い、後日グラフィットファーンズ原子吸光法（以下 AAS と略称）で追試を行った。グト

Fig. 3 Comparison of arsenic concentrations between Hironaka method and graphite furnace atomic absorption spectrometry.

ツァイト法¹¹⁾は、ヒ素化合物を酸性溶液中でヨウ化水素、塩化第一錫および発生期の水素により還元して、アルシンを生じさせ、そのアルシンが臭化第二水銀紙を黄～褐色に呈色させ、その比色によりヒ素濃度を求める手法である。廣中式は、このグトツァイト法で用いられる試薬のうちで、塩酸以外を粉末とし、さらにあらかじめ臭化第二水銀を染み込ませたろ紙を用いて発色させるもので、簡便に現場で測定できるように工夫されたものである。測定時間は 1 検体につき 15 分程度かかるが、同時に 5～6 検体発色でき、色見本は $0 \sim 0.10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ では $0.01 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 間隔で、 $0.1 \sim 1.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ では $0.1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 間隔で判別可能であるので、現場での簡易定量法として適している。

Fig. 3 は、1997 年 10 月に採水したサムタ村の井戸 33ヶ所の水中のヒ素を廣中式と AAS で測定したものの分散図である。この図から、廣中式は AAS を基準にすれば、 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (AAS 測定値、以下同じ) 以下では低めに、 $0.1 \sim 0.6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ では高く現われており $0.6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上ではよく適合しているといえる。

現場測定では、採水時の前処理や保存状態の考慮を行う必要がないので、前述した測定濃度の傾向を踏まえれば廣中式は現場適用性があると判断される。本論文ではヒ素の形態分析以外のヒ素濃度は廣中式のデータを用いた。

3. 水質分析結果

3.1 地下水ヒ素濃度の経時変化

Fig. 4 は、サムタ村におけるヒ素濃度の経時変化を示しており、定点として選んだ 9 個の井戸（図中の■(1), ○(2), ●(3)等 9 つのマーク。井戸の場所は、Fig. 10 中の番号を参照）のヒ素濃度を 1997 年 3 月、10 月、1998 年 5 月、1999 年 5 月、11 月、2000 年 5 月に測定した結果である。1997 年 10 月と 1999 年 11 月は雨季（図中の灰色帯）および雨季明け直後の結果であり、他は乾季の結果である。Fig. 4 より、ヒ素濃度は季節変化をしながらも、全体的には上昇している傾向（1998 年 5 月を除いて）があるといえる。また、雨季と乾季を比べると、1997 年の雨季に

Fig. 4 Change of arsenic concentration of groundwater in Samta with the passage of time.
The gray backgrounds show rainy season, and others show dry season.
The number in parenthesis shows tubewells corepondents to the number in Fig. 10.

濃度上昇が認められたが、1999年雨季には濃度上昇は判然とは認められなかった。1998年5月のヒ素濃度の低下や1997年と1999年の雨季の濃度特性の違いなどの季節変化は以下のような理由が考えられる。

地下水中のヒ素濃度は、地下水の水位やその流動などの影響を受けやすいと思われる。例えば乾季と雨季の地下水位は、1998年にはそれぞれ地表面より約6mと3mの深さにあったが、1999年には乾季は9mと深くなっている(雨季は1998年と変わらず)¹²⁾。サムタ村の上部泥質層(地表面からの深さ10m未満)にはヒ素が7~20mg・kg⁻¹と多く含まれていることが分かっている¹³⁾。ヒ素濃度はこの上部泥質層と地下水位との関係で変化すると考えられるし、また雨季における地下水の局所的な流動特性¹⁴⁾などにも影響されると考えられる。したがって、Fig. 4に示すヒ素濃度の経時変化については十分には考察できない面があり、今後とも調査・観察を続けていくつもりである。

3.2 サムタ村周辺の地下水のヒ素濃度

サムタ村における地下水のヒ素濃度分布はFig. 1に示した通りであるが、村の北部から南部にかけてヒ素濃度が高くなっているのがわかる。このヒ素分布を外挿的に評価するために、サムタ村も含めてシャルシャ郡南部を中心とする広域な範囲で井戸水のヒ素濃度測定を行った。

1999年5月にはサムタ村を取り巻く周辺の村々に関して井戸水の水質分析を行い、そのヒ素濃度をTable 2とFig. 5に示している。この図から地下水のヒ素濃度はサムタ村が最も高く、ついでその東のデウリ村が高かった。最高値はサムタ村の1.8mg・l⁻¹であり、0.01mg・l⁻¹以内の井戸が3%強で、0.05mg・l⁻¹以下まで含めても13%強、0.5mg・l⁻¹以上が18%であった。図より本地域における地下水のヒ素汚染は、その中心がサムタ村近傍に

Table 2 Arsenic concentration of groundwater in Samta village and villages surrounding Samta (May 1999)

Area (Village)	As concentration (mg l ⁻¹)
	Average(standard deviation)
Jadnathpur <8>	0.25(±0.15)
Barabaria <9>	0.16(±0.14)
Tengra <11>	0.12(±0.15)
Pipragchhi <9>	0.26(±0.25)
Deuli <40>	0.37(±0.21)
Samta <12>	0.75(±0.43)

< > : number of well

Fig. 5 Distribution of arsenic concentration of groundwater in the villages surrounding Samta village (May 1999).

あるようにみえる。

またFig. 5よりさらに広範囲な地域におけるヒ素濃度分布を見るために、1999年11月にサムタ村が含まれるシャルシャ郡南部の7つのユニオンの飲料用井戸水の調査を行った。その結果をTable 3とFig. 6に示している。これらからサムタ村のあるバガチャラユニオンでヒ素濃度が高く、次いでその西のゴガユニオンが高かった。また、バガチャラを取り巻くブツカリ、ウラシ、カイバの順で平均ヒ素濃度が低くなり、その外側のバナポールとシャルシャのみがバングラデシュの基準値を満たしていた。同時期に測定したサムタ村とデウリ村の結果を合わせてみると(Fig. 7)、汚染の中心がサムタ村近傍にあり、そこを中心として特に東から南西に向かって広がり、国境を超えたインド西ベンガル地方のヒ素汚染地域とながっていると考えられる。しかしこれらの図には空白の部分があり、また水文地質学的調査も不足している。今後これらのことをふまえて各種の調査を行わなければならない。

Table 3 Arsenic concentration of groundwater in union in parts of south of Sharsha thana (November 1999)

Area	As concentration ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)
	Average (standard deviation)
u n i o n	Sharsha <5> 0.03 (± 0.03)
	Banapole <20> 0.04 (± 0.03)
	Ulashi <16> 0.10 (± 0.15)
	Putkhali <14> 0.12 (± 0.17)
	Bagachra**<32> 0.29 (± 0.34)
	Goga <12> 0.26 (± 0.23)
	Kayba <19> 0.09 (± 0.05)
V.*	Deuli <20> 0.36 (± 0.23)
	Samta <38> 0.65 (± 0.42)

* village, **Samta's data is not included.

Fig. 6 Distribution of arsenic concentration of groundwater in union in parts of south of Sharsha thana (November 1999).

Fig. 7 Distribution of arsenic concentration of groundwater in Samta and Deuli village (November 1999).

Fig. 8 Distribution of As^{3+} and As^{5+} concentration ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) of groundwater in Samta village (June 2000).

3.3 地下水中のヒ素の形態

Fig. 8 は、サムタ村の地下水を HPLC-ICP/MS によって 2000 年 6 月に測定した As^{3+} と As^{5+} の濃度の分布を示している。この濃度を基に As^{3+} と As^{5+} の割合をみるとヒ素濃度の低い北部集落では、3 箇のヒ素の割合が 0～32% であるのに対して 5 箇が 100～68% を占めており、ヒ素の多くが 5 箇で存在している。一方、集落の南部（ヒ素濃度の高い地域）では、5 箇のヒ素が 0～2% であるのに対して 3 箇のヒ素が 100～98% とほとんど 3 箇の状態で存在していることがわかった。なお図中の () 内の数字は Fig. 10 中に示した井戸との対応を示している。

Fig. 9 Relationship between groundwater quality and proportion of As^{3+} to ($\text{As}^{3+} + \text{As}^{5+}$).

Table 4 Water quality of groundwater in Santa village (May 1998)

	Drinking (30-50m)	Irrigation (100m)	Drinking (200m)
pH	7.1~7.6	7.2~7.3	7.5~7.6
EC(μ S/cm)	574~1192	806~1228	968~1373
ORP(mv)	-88~-6	-52~-3	-50~3
As ^{3+,5+} (mg·l ⁻¹)	0.03~1.2	0.03~0.2	0.05~0.08
Fe ²⁺ (mg·l ⁻¹)	3.9~10.5	4.2~6.3	1.1~1.4
Fe ³⁺ (mg·l ⁻¹)	0~1.0	0~0.6	0
HCO ₃ ⁻ (mg·l ⁻¹)	179~432	340~358	381~392
NH ₄ ⁺ (mg·l ⁻¹)	0.1~8.4	3.0~8.1	0.5~2.0
K ⁺ (mg·l ⁻¹)	2.1~14.7	3.1~10.9	5.1~15.8
Mg ²⁺ (mg·l ⁻¹)	13~48	27~34	36~47
Ca ²⁺ (mg·l ⁻¹)	51~100	49~57	40~43
F (mg·l ⁻¹)	0~4.4	0~1.3	1.0~2.4
Cl ⁻ (mg·l ⁻¹)	0~58.3	4.0~14.3	26.5~48.4
Br ⁻ (mg·l ⁻¹)	0~0.10	0~0.02	0.05~0.15
NO ₃ (mg·l ⁻¹)	0~0.40	0.01~0.08	0.03~0.05
SO ₄ ²⁻ (mg·l ⁻¹)	0~7.9	0.1~0.3	0.2~0.5

Fig. 9 は、As³⁺とAs⁵⁺の濃度比と他の水質項目の関係のグラフである。As³⁺の割合の高い所はAs⁵⁺の濃度の割合の高い所よりも、Fe²⁺、HCO₃⁻の濃度が高くまたEC値も高い傾向を示した。逆に、NH₄⁺とSO₄²⁻の濃度およびpHはAs⁵⁺の濃度の高い所で高い傾向を示した。

3.4 サムタ村の地下水の水質

Table 4 はサムタ村における飲料用浅井戸 (40個)、灌漑用深井戸 (5 個)、飲料用深井戸 (3 個) の1998年5月の水質分析結果である。pHは7.1~7.6で弱アルカリ性を示し、ORPはほとんど負の値で還元状態を示している。HCO₃⁻と鉄はそれぞれ、179~432mg·l⁻¹および3.9~10.5mg·l⁻¹であり、通常の地下水に比べて高い値であった。一方、SO₄²⁻の濃度は0~7.9mg·l⁻¹の範囲にあり、ほとんどが2.0mg·l⁻¹以下であった。またヒ素濃度は0.03~1.2mg·l⁻¹の範囲で、WHOの推奨値以内のものではなく、飲料用浅井戸で0.05mg·l⁻¹以下のものが17%、0.5mg·l⁻¹を超えたものが17%あった。また1997年7月に新たに掘られた飲料用深井戸もヒ素濃度は0.05~0.08mg·l⁻¹であった。その他の溶存成分としては、NH₄⁺ (0.1~8.4mg·l⁻¹)、Na⁺ (11~109mg·l⁻¹)、K⁺ (2.1~15.8mg·l⁻¹)、Cl⁻ (0~58.3mg·l⁻¹)、Br⁻ (0~0.15mg·l⁻¹)、F⁻ (0~4.4mg·l⁻¹)、NO₃⁻ (0~0.4mg·l⁻¹)などが検出された。Table 4 からわかるように鉄は、すべての井戸で日本の水道の水質基準 (0.3mg·l⁻¹以下) を超えており、Fも測定した井戸の74%が日本の

Fig. 10 Distribution of HCO₃⁻ of groundwater in Samata village (May 1998). The number in parenthesis shows position of tubewell, and it corresponds to the number in Fig. 4 and Fig. 8.

Fig. 11 Distribution of Fe²⁺ of groundwater in Samta village (May 1998).

Fig. 12 Distribution of electric conductivity of groundwater in Samta village (May 1998). The contour lines show depth (m) of the ground water level.

水道の水質基準 (0.8mg·l⁻¹以下) を超えていた。

4. 水質特性から考察したヒ素の溶出メカニズム

ヒ素は自然界に広く偏在しており、地下水へのヒ素の溶出原因としては、人為的起因によるものと自然起因によるものとが考えられる。バングラデシュ国内においては人為的起源と考えられるヒ素化合物を原料とした工場等はなく、鉱山も存在しない。また自然起因の一つである火山活動によるヒ素の溶出も考えられない。バングラ

Fig. 13 Distribution of pH of groundwater in Samta village (May 1998).

デシュは国土の一部を除いてガンジス川やブラマプトラ川等によって運ばれてきた堆積物によって生じた沖積平野であり、しかも広範囲に汚染が拡がっていることから、バングラデシュにおける地下水へのヒ素の溶出はこれらの堆積物からであると考えられる。自然起因によるヒ素は、地下水の酸化還元状態の変化により、土壌中にあるヒ素を含有している鉄鉱物（硫化物や水酸化物）から地下水中へ溶出してくると考えられる。ガンジス川下流域の地下水へのヒ素溶出は、R. Nickson らによれば還元状態で⁷⁾、D. Chakraborty らによれば酸化状態で⁶⁾進行していると報告されている。

そこで、サムタ村のヒ素の溶出メカニズムを水質の観点から考察するために、ヒ素濃度と他の水質項目の関係をみてみる。Fig. 1 のヒ素濃度分布と、 HCO_3^- 、 Fe^{2+} および EC の分布 (Fig. 10～Fig. 12) を比較すると、ヒ素濃度の高い井戸水では HCO_3^- 、 Fe^{2+} および EC の値が大きく、ヒ素濃度の低い井戸では、それらの値は小さい、という傾向が見られる。また、逆に pH (Fig. 13) と SO_4^{2-} はヒ素濃度の高いところで低く、ヒ素濃度の低い所で高い傾向を示している。これらのサムタ村における地下水の水質特徴をみながら、以下ヒ素の溶出メカニズムを考察する。

4.1 還元状態からのヒ素の溶出

サムタ村の地下水は、ヒ素濃度の高い所で HCO_3^- 濃度も高く、ヒ素濃度の低い所で HCO_3^- 濃度も低いという結果が得られた。還元環境下の土壌中では、堆積した有機物中の炭素が無酸素状態で微生物により酸化される時や、硫酸イオンが有機物により還元される時に、 HCO_3^- が生成すると考えられる。有機物中の炭素が微生物により酸化される反応は、黄鉄鉱の酸化による HCO_3^- の発生よりも起こりやすいと Bhattacharaya らは考えている⁷⁾。このことよりサムタ村の地下水にみられる高濃度の HCO_3^- は還元環境下でその大部分が生じていると考えられる。またヒ素を補足している酸化水酸化鉄 ($\text{FeO}(\text{OH})$) は還元環境下で溶解し、 Fe^{3+} が Fe^{2+} になる時に、ヒ素は水中へ溶出され则认为られている¹⁵⁾。Table 4 から pH は 7.1～7.6 の範囲、ORP は -88～+3 の範囲にあり、サムタ村の地下水の鉄化合物は Fe^{2+} と Fe^{3+} とが共存していると考えられる¹⁶⁾。Fig. 14 はヒ素濃度と鉄濃度の関係を示すもので、2 価の鉄は■で 3 価の鉄は●で表している。この図と Fig. 11 の分布図から鉄の多くは 2 価で存在し、かつヒ素濃度の高い地下水で Fe^{2+} の濃

Fig. 14 Relationship between concentrations of Fe ion and concentrations of arsenic ion in groundwater in Samta.

■: Fe^{2+} , ●: Fe^{3+}

度が高いことを示しており、還元状態からのヒ素の溶出を説明する材料と考えられる。ORP はほとんど負の値で、地下水は還元状態にある。また Fig. 12 に併記されている地下水位の等高線図から、地下水は村の北部から南部へ向かい、ヒ素濃度の高い地域で一時滞留して東の川の方へ流れていると考えられる。滞留している地下水は一般的に還元環境下にあり、またこのヒ素濃度の高い南の集落で EC 値は高い。したがってこの場所では多くの溶存イオンが還元状態で滞留していると考えられる。

地下水のヒ素の形態分析 (Fig. 8) から、ヒ素濃度の低いところでは As^{5+} の割合が高く、ヒ素濃度の高いところではほとんど As^{3+} の状態で存在していることがわかった。一般にヒ素は 5 価の状態で酸化水酸化鉄や水酸化マグネシウムなどに取り込まれているといわれている。還元状態になると、 As^{5+} を補足している酸化水酸化鉄の Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元され、その結果 As^{5+} が地下水に遊離し、やがて還元されて As^{3+} に変化すると考えられる。このことは、Fig. 9 から As^{3+} の割合の多い地下水は、 Fe^{2+} が高いことと一致している。これらのことから、サムタ村のヒ素の溶出は還元状態でおこっていると考えられる。

4.2 酸化状態からのヒ素の溶出

バングラデシュは、雨季 (6～10月) と乾季がはっきりしたモンスーン気候である。このため雨季と乾季では、地下水位に 3～6m の差が生じる¹²⁾。乾季に地下水位が下がると空気が土壌内に入る可能性が考えられる。また、灌漑用深井戸 (～100m) が多数掘削されたことにより、地下水に地上から酸素が入っていく可能性がある。酸化説では、何らかの要因で地下水が酸化状態になると、黄鉄鉱などのヒ素を含む鉱物が酸化され、その結果ヒ素が溶出してくると考えられている。赤井らはサムタ村のボーリング試料の分析からフランボイダル黄鉄鉱の前駆体にヒ素が含まれていることを確認している^{17,18)}。また、我々の地下水の分析からヒ素濃度の高い地下水は、 HCO_3^- 濃度が高く、pH と SO_4^{2-} は低かった。酸化説の観点から見れば、pH はもっと低く、 SO_4^{2-} 濃度は高くなるように思われる。しかし、大坪¹⁹⁾は、有明干拓地から採取

Fig. 15 Relationship between $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ($\text{meq} \cdot \text{l}^{-1}$) and HCO_3^- ($\text{meq} \cdot \text{l}^{-1}$) in groundwater in Samta village (May 1998).

した粘土の分析から、 HCO_3^- 濃度が高いところでは、黄鉄鉱が酸化されて生じた H^+ や SO_4^{2-} は土壌中の Ca^{2+} や Mg^{2+} 成分と結合するから、必ずしも pH の低下や SO_4^{2-} 濃度の増加を起こさないと考えている。Fig. 15 はサムタ村の地下水の HCO_3^- 濃度と $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 濃度の関係を示したものである。 HCO_3^- は $2.9 \sim 7.7$ ミリ当量・ l^{-1} であり、一方 Ca^{2+} と Mg^{2+} の合計は、 $4.3 \sim 10.7$ ミリ当量・ l^{-1} となっている。 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ の濃度は HCO_3^- の濃度とほぼ一致し、これらのことより、炭酸塩の多くはカルサイト (CaCO_3) やドロマイト ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) からなっていると考えれば、サムタ村の地層中에서도上記の反応が起こっているなら、パイライトの酸化反応で発生した水素原子や SO_4^{2-} が、カルサイトやドロマイトの分解に使われたものと見なすことができる。これらのことが pH をそれほど低下させず、 SO_4^{2-} 濃度を減少させているなら、ヒ素濃度と HCO_3^- 濃度の分布が一致することは酸化説でも説明がつく。また前述の赤井らはサムタ村のボーリング試料の分析から各層でカルサイトを確認している^{17,18)}。高濃度の HCO_3^- の存在は、以上のようにパイライトの酸化でヒ素の溶出がおこる可能性も支持している。しかし、サムタ村のボーリング試料から確認されたフランボイダル前駆体に含まれるヒ素は高濃度のヒ素の存在を証明するには少なすぎると思われる²⁰⁾。またパイライトの酸化の時に発生する SO_4^{2-} がカルサイトの分解に消費されるとしても、ヒ素濃度の高い地下水での SO_4^{2-} 濃度 ($0 \sim 0.73 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) は低すぎると考えられるので、還元環境下での H_2S への還元など、別の機構による SO_4^{2-} の減少に関するデータや考察が今後必要だと考えている。

以上のことより、サムタ村における地下水へのヒ素の溶出は、その大部分が還元状態で生じていると考えられるが、一部酸化状態でも生じている可能性も否定できない。

5. サムタ村におけるヒ素濃度分布特性に関する考察

サムタ村の地下水のヒ素濃度は村の北部で低く、南部で高いという特徴を示している。わずか 2 km^2 くらいの

Fig. 16 Distributions of thickness of upper muddy layer and arsenic concentrations of groundwater in Samta village (May 2000).

The contour lines show thickness of the upper muddy layer.

範囲でしかも同じ帯水層に含まれるのにどうして濃度に差があるのだろうか？これについて、最近(2000年5～6月)行ったボーリング調査およびヒ素濃度分析の結果を用い考察をしたい。Fig. 16 はサムタ村の上部泥質層の厚さと地下水のヒ素濃度の分布を示している。この図からサムタ村の上部泥質層の厚さは、村の最北にある水田地帯(この付近の井戸のヒ素濃度 $0.02 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)では $0 \sim 1 \text{m}$ 、そのすぐ南(ヒ素濃度の低い地域、この付近の井戸の平均ヒ素濃度 $0.02 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)は $1 \sim 3 \text{m}$ 、ヒ素濃度の高い南部集落(この付近の井戸の平均ヒ素濃度 $1.4 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)は $4 \sim 6 \text{m}$ 、その間にかこまれた地域(この付近の井戸の平均ヒ素濃度 $0.3 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)が $6 \sim 12 \text{m}$ 、南部の水田地帯が $2.4 \sim 5 \text{m}$ と場所によりその厚みに差があることがわかる。なお、この上部泥質層にヒ素を多く含んだピート層がある²⁰⁾ことがわかっている。

北部の水田地帯は上部泥質層がほとんどなく、上部砂層(帯水層)が地表面に接しているといえる。したがってこの地域は大気中の酸素や肥料成分が地下水に入り易いと考えられる。このサムタ村最北の水田地帯の地下水のヒ素濃度は平均 $0.02 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ である。地下水のヒ素の形態分析から、ヒ素濃度の低い北部集落では As^{5+} の濃度の割合が高い。このことは上部泥質層が比較的薄い($\sim 3 \text{m}$)地域の地下水は酸化状態の続く可能性が高く、還元が進みにくく、 As^{5+} の濃度の割合が高いと考えられる。したがってヒ素は Fe^{3+} に取り込まれたままで、地下水中へのヒ素の溶出が低くなると考えられる。またこの地域はFig. 9より NH_4^+ と SO_4^{2-} の濃度が高い傾向を示していることも、地上から肥料などの溶存成分が流れ込みやすいことを示唆している。

地下水はサムタ村の北部から南部へ流れ、上部泥質層が $5 \sim 12 \text{m}$ と厚い地域を通る時、地上からの酸素の供給がなく、還元が進んでいくと思われる。その過程で、 Fe^{3+} は Fe^{2+} に還元され酸化水酸化鉄に取り込まれていた As^{5+} は As^{3+} となり、地下水へ溶出して、地下水のヒ素濃度が高くなると思われる。またFig. 9より As^{3+} の濃度の比率の高い所は As^{5+} の濃度の比率の高い所よりも、 Fe^{2+} 、 HCO_3^- の濃度が高くまた EC も高い傾向を示した。このことはこの付近が還元状態であることと矛盾し

ない。

以上が、なぜサムタ村の北部と南部でヒ素の形態と濃度に差があるのかという疑問に対する答えと考えている。

6. 結 び

本研究において以下のことがわかった。

1) サムタ村の地下水のヒ素濃度は、年月の経過と共に上昇する傾向が見られた。

2) ヒ素汚染はサムタ村ほどではないがサムタ村周辺にも広域的に認められ、特にサムタ村の東と南西方向がひどかった。

3) 地下水のヒ素濃度の高い所は、 HCO_3^- と Fe^{2+} の濃度およびEC値が高く、pHが低かった。

4) サムタ村の地下水中のヒ素は、ヒ素濃度の低い北部では5価の割合が高く、ヒ素濃度の高い南部ではほとんど3価で存在していた。

5) 水質分析結果からサムタ村では、ヒ素の溶出は主に還元状態で生じ、一部酸化状態でも生じていると思われる。

6) サムタ村の地下水のヒ素濃度分布は、ヒ素を含む上部泥質層の厚さと大きく関係している。

しかし、本研究では H_2S の存在など未判明な部分も多い。また、地下水のヒ素汚染は広がりを見せ、濃度は時間と共に高くなっている。今後これらについて調査分析を続け、さらに安全な水供給システムについても研究を行っていきたい。

謝 辞

本調査は多くの人々との共同のもとに行われた。バングラデシュ国立予防社会医学研究所(NIPSOM)、サムタ村ヒ素汚染防止委員会、日本のアジア砒素ネットワーク、応用地質研究会そして調査に参加した宮崎大学の学生に深く感謝します。また、本研究は文部省科学研究費国際学術研究の助成によって行われました。

(原稿受理 2000年10月3日)

(原稿受理 2001年3月8日)

参 考 文 献

- 1) Ahmad, S.K.A., Sayed, M.H.S.U., Hadi, S.K.A., Faruquee, M.H., Khan, M.H., Jalil, M.A., Ahmed, R., Majumder, S.M.J. A., Khan, A. (1998) Health effects due to arsenic toxicity in Bangladesh, 第3回アジア地下水砒素フォーラム, 5-6.
- 2) 堀田宣之 (1997) 地下水ヒ素汚染地域の地理学的状況, 地学教育と科学運動, 特別号, 14-27.
- 3) 横田漢, 田辺公子, 秋吉康弘, 川原一之, 橋口三夫, 対馬幸枝, Khan, A.W., Ahmad, S.A., Hadi, S.A. (1997) ガンジスデルタ最大の地下水ヒ素汚染, 地学教育と科学運動, 特別号, 95-104.
- 4) Tanabe, K., Akiyoshi, Y., Yokota, H., Hironaka, H., Tsuchi, S., Kawahara, K., Khan, A.W., Ahmad, S.K.A., Hadi, S.K.A. (1998) Arsenic concentration of ground water in Samta village and applicability of field kit by Hironaka to Quantify arsenic, *Book of abstract, International conference on arsenic pollution of ground water in Bangladesh: causes effects and remedies*, 129-131.
- 5) British Geological Survey (1999) *Groundwater studies for arsenic contamination in Bangladesh, Main Report*.
- 6) Das, D., Samanta, G., Mandal, B.K., Chowdhury, T.R., Chanda, C.R., Chowdhury, P.P., Basu, G.K., Chakraborti, D. (1996) Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India, *Arsenic, Environmental Geochemistry and Health*, 18, 5-15.
- 7) Nickson, R., McArthur, J.M., Ravenscroft, P., Burgess, W. G., and Ahmed, K.M. (2000) Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal, *Applied Geochemistry*, 15, 403-413.
- 8) 徳永裕司, Chandraskaran, N., 安藤正典, Samanta, G., Chakraborti, D. (1999) HPLC/ICP-MSによるヒ素化合物の形態分析に関する研究, 第9回ヒ素シンポジウム講演要旨集, 72-73.
- 9) 永野恵, 渡辺知保, 中村哲, 稲岡司, 牛島佳代, 大塚柳太郎, Bokul, A.T.M.H. (1999) バングラデシュにおける地下水のヒ素汚染特にヒ素と鉄濃度との関連, 第9回ヒ素シンポジウム講演要旨集, 30-31.
- 10) 鉱泉分析法指針(改訂)環境庁自然保護局 (1978) 炭酸水素イオン, 炭酸イオンおよび水酸イオンの分離測定法, 温泉工学会誌, 68, 00-00.
- 11) 日本薬学会編 (1973) グトツアイト法による比色, 衛生試験法注解, 317-319.
- 12) 応用地質研究会ヒ素汚染研究グループ, 宮崎大学地下水ヒ素汚染研究グループ (2000) バングラデシュ西部シャムタ村における地下水ヒ素汚染と水文地質的背景, 地球科学, 54(2), 105-125.
- 13) 久保田喜裕 (1998) ボーリング試料中のヒ素濃度と表層地質, 第3回アジア地下水砒素フォーラム, 47-50.
- 14) Yokota, H., Sezaki, M., Tanabe, K. and Akiyoshi, Y. (1999) Arsenic contamination of pond water and water purification system using pond water in Bangladesh, *Geoenvironmental engineering*, 585-592.
- 15) Nickson, R., McArthur, J., Burgess, W., Ahmed, K. M. Ravenscroft, P. and Rahman, M. (1998) Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater, *Nature*, 395, 24, September, 338.
- 16) 島田允堯 (1998) 砒素含有地下水の地質環境, 砒素をめぐる環境問題, 東海大学出版会, 96-116.
- 17) 新潟大学ヒ素汚染研究グループ (1998) バングラディッシュ地下水ヒ素汚染の起源鉱物, 第3回アジア地下水砒素フォーラム, 51-54.
- 18) 赤井純治, 松井和親, 小池浩雄, 吉村尚久, 大藤弘明 (1999) バングラディッシュ地下水ヒ素汚染の粘土層中の起源鉱物とヒ素溶出, 粘土学会講演要旨集, 170-171.
- 19) 大坪政美 (1995) 海成粘土表層部における酸化鉄の生成と粘土の工学的性質, 農業土木機械学会論文集, 175, 273-278.
- 20) 山崎静子, 石賀裕明, 道前香緒里, 東直子, Ahmed, F., 三瓶良和, Rahman, Md.H., Islam, Md.B. (2000) バングラデシュガンジスデルタ堆積物の元素組成—ヒ素はピートから溶出する?—, 地球科学, 54(2), 81-93.