

バングラデシュにおける自然発生のヒ素汚染地下水に関する地球化学的研究：地下水中のヒ素濃度の空間分布を規制する要因について

A geochemical study of naturally occurring arsenic-contaminated groundwater in Bangladesh: Factors controlling spatial variation of arsenic concentration in groundwater.

(提出先：広島大学大学院理学研究科，2009年3月)

板井啓明 (Takaaki Itai)

所属：愛媛大学沿岸環境科学研究センター

本博士論文では、バングラデシュ中東部・シヨナルガオ地域におけるヒ素汚染地下水の発生機構解明を目的とした地球化学的研究を、6章に分けて詳記した。

1章はヒ素の地球化学的挙動を扱った研究の総説である。天然由来のヒ素による地下水汚染は、近年世界各地で発見されており、ヒ素の環境・地球化学的挙動に関する報文は毎年100報以上にのぼっている。バングラデシュおよびインド西ベンガル州では、WHO 基準値を満たさないヒ素汚染地下水を飲用する人口が数千万人に上る。しかし、汚染の発覚から20年以上経過した現在でも、汚染の発生機構は未解明な点が多い。この章は、(1)ベンガル平野におけるヒ素汚染の特徴、(2)ヒ素の地球化学的挙動に関わる実験的研究、(3)ヒ素汚染機構に関するこれまでの仮説、の3節に分類し、主要な先行研究を包括的に記した。また章末において、汚染機構について明らかにすべき問題点を筆者の視点に基づき列挙した。

2章は、バングラデシュ中東部、シヨナルガオ地域で実施した水文地球化学的研究である。同地域内において、約3平方キロメートルの調査地域を設定し、約230本の家庭用汲み上げ井戸から地下水を採取し、化学分析を実施した。また、水質の季節変化を調べるため、雨季・乾季の両方で同一井戸から採水した。さらに、地形地質踏査および掘削試料の観察により、汚染地域の帯水層構造を調べた。この結果、地下水中のヒ素濃度は、地表から深度約30 m に分布する帯水層で高く、60 m より深部に分布する帯水層では低いことがわかった。浅部の帯水層は沖積世に、深部の帯水層は洪積世に堆積しており、堆積年代と地下水中のヒ素濃度の関係については既報と調和的であった。沖積層の地下水中のヒ素濃度は、1~1200  $\mu\text{g/L}$  と大きな変動を示した。井戸ごとのヒ素濃度には3桁以上の差がある一方で、同一井戸での季節間のヒ素濃度の変化は20%未満であった。溶存ヒ素濃度の空間分布を解析したところ、数10 m 程度の狭い範囲においても地下水中のヒ素濃度は大きく変化することがわかった。深度分布を解析すると、深度15~30 m 付近にヒ素濃度の極大があり、バングラデシュで一般に観測される“ベル状の深度分布”と一致した。

水質解析の結果、高濃度のヒ素を含む地下水は溶存鉄イオンやアンモニウムイオンに富み、硝酸イオンや硫酸イオンに乏しいという特徴を持ち、還元的環境の形成がヒ素の溶出に重要であることが示唆された。水の水素・酸素安定同位体比は、ヒ素と同様に局所変動が大きく、汚染地下水の涵養から流出までの

サイクルが、数10~数100 m の空間スケールで起こっていることが示唆された。地下水からはトリチウムが検出 (>1 TU) され、汚染地下水の滞留時間は50年以内と考えられたため、やはり局所的な空間スケールでの地下水循環が示唆された。

この研究から、ヒ素溶出の規制要因として還元的環境の形成が重要であること、地下水が局所スケールで循環していることが示唆された。しかしながら、地下水水質および安定同位体比とヒ素濃度の関係は単純ではなく、地下水中のヒ素濃度の局所変動要因を明らかにするには、堆積物—水間の化学反応のより詳細な解析が必要であることがわかった。

3章は、帯水層中のヒ素濃度を議論する上で重要となる「鉄水酸化物・マンガン酸化物の化学状態分析法の確立」を意図した実験的研究である。鉄・マンガン二次鉱物のスペシエーションにはX線吸収微細構造法 (XAFS 法) が有効であるが、通常の XAFS 法では一次鉱物に含有される鉄やマンガンのシグナルが強いため、二次鉱物の化学状態を同定しにくいという欠点があった。この研究では、XAFS 法の応用的手法である電子収量 XAFS 法を用いた。この手法は、通常用いられる蛍光 XAFS 法よりも鉱物粒子表面の化学状態に敏感であるため、鉄水酸化物・マンガン酸化物などの二次鉱物に選択的な情報が得られると期待された。風化の程度の異なる二つの花こう岩を用いた実験により、電子収量 XAFS 法では、通常の蛍光 XAFS 法と比べて二次鉱物に選択的な情報が得られることが明らかになった。この結果より、電子収量 XAFS 法がヒ素汚染帯水層中の鉄水酸化物やマンガン酸化物の化学状態分析に応用可能であることが示唆された。

4章では、帯水層中のヒ素の空間分布を規制する化学的要因に着目し、とくに“ベル状の深度分布”の形成要因の解明を意図したアプローチについて詳述した。研究着手に当たり、汲み上げ式の井戸水のヒ素濃度は、取水深度における堆積物—水間の吸着平衡に支配されているという仮説を立てた (以下吸着平衡モデル)。この仮説に基づけば、15~30 m 付近に極大を持つ溶存ヒ素濃度の分布は、(1)各深度における (堆積物+水) 中のヒ素の絶対量の差 (量的な効果) と (2)各深度における堆積物—水間のヒ素の分配比の差 (分配の効果) の掛け合わせで説明できるはずである。そこで、両効果の寄与を見積もるため、(1)選択的抽出法による吸着態ヒ素濃度の分析、(2)XAFS による堆積物中のヒ素および鉄の化学状態分析、(3)堆積物に対するヒ素の化学形態別の吸着実験を実施した。

はじめに、汚染地域で採取した堆積物コア中のヒ素・鉄の深度別の酸化状態を蛍光および電子収量 XAFS 法を用いて分析した。既報では、還元的环境下においては、(1)ヒ酸から亜ヒ酸への還元および(2)鉄水酸化物の分解により、水-堆積物間のヒ素の分配比が変化し、ヒ素の溶出を促進すると考えられていた。XANES で求めたヒ素・鉄の酸化状態を溶存ヒ素濃度の深度分布と比較したところ、ヒ酸および鉄水酸化物の還元はどちらもコア採取時の地下水に相当する深度 5 m 付近で起こっているが、調査地域の地下水中のヒ素濃度は深度 15 m 以深で増加することがわかった。この結果は、汚染深度において鉄・ヒ素が還元態で存在する点では調和的だが、溶存ヒ素の深度分布が、現在の鉄・ヒ素の酸化状態の分布だけでは説明できないことが明らかになった。

深度 5~15 m と 15~30 m で溶存ヒ素濃度に差が出る主な原因が、量的な効果によるものか、分配の効果によるものかを議論するために、堆積物-水間におけるヒ酸・亜ヒ酸のみかけの分配係数  $[K_d(\text{L/kg}) = \text{吸着したヒ素の濃度 (mg/kg)} / \text{溶存ヒ素の濃度 (mg/L)}]$  をバッチ実験により求めた。この結果、5~15 m と 15~30 m の間で  $K_d$  には系統的な差がないことが明らかになった。また、0.01 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  での抽出により、コア試料中の吸着態ヒ素濃度  $[\text{As}_{\text{ads}}(\text{mg/kg})]$  を求めたところ、15~30 m において吸着態ヒ素濃度がやや高くなっていることがわかった。堆積物中のヒ素の価数を考慮したうえで、吸着実験と抽出実験の結果を用いて、吸着平衡条件下での溶存ヒ素濃度 ( $C_w$ ) を、 $C_w = K_d^{-1} \times \text{As}_{\text{ads}}$  により深度別に算出した。算出した溶存ヒ素濃度は、コア試料採取地点付近の溶存ヒ素濃度の深度分布とよく一致した。この結果から、溶存ヒ素濃度の深度分布が吸着平衡モデルで説明可能であることが証明された。また、深度 5~15 m と 15~30 m の間の溶存ヒ素濃度の差は、分配の効果よりも量的な効果の影響が大きいことが明らかになった。

深度 5~15 m と 15~30 m の吸着態ヒ素濃度の差は、過去の汚染地下水の流れの差を反映していると考えられた。吸着態ヒ

素濃度の深度ごとの差を生じる地下水の流動過程として、①高濃度のヒ素を含む地下水の 15 m 以深への選択的流入による吸着態ヒ素の増加、②ヒ素濃度の低い水を選択的流動による 5~15 m での吸着態ヒ素の溶脱、の 2 つが考えられる。各深度における透水係数は、5~15 m で  $0.74 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$ 、15~30 m で  $2.6 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$  で、深部の方が約 3.5 倍高い値であった。ヒ素濃度の低い地下水の流動による溶脱が起こる場合、透水性の高い 15~30 m で顕著になるはずであり、仮説②は調和的でない。したがって、15 m 以深でのヒ素濃度の増加は、15~30 m へのヒ素濃度の高い地下水の選択的流動によることがわかった。このように、帯水層中でのヒ素の化学的要因を詳細に調べることで、過去の地下水流動にも制約を与えられることが明らかになった。

4 章までの研究により、“ベル状の深度分布”の形成要因が明らかになったが、調査地域内のヒ素濃度の局所変動を説明するには、分配の効果と量的な効果の寄与の変化を支配する要因を一般化する必要がある。そこで、吸着平衡モデルに基づき、吸着態のヒ素濃度と見かけの分配係数の組み合わせにより、溶存ヒ素濃度がどのように変化するかを予測する図 ( $K_d$  vs  $C_w$  プロット)を作成した。その結果、飲料基準値 ( $10 \mu\text{g/L}$ ) を超過するヒ素濃度が生じるもっとも重要な条件は、帯水層中のヒ素が亜ヒ酸の形態を取ることであることが示唆された。また、 $1000 \mu\text{g/L}$  を超過するような地下水の形成条件についても制約を与えることができた。

本研究のもっとも重要な結論は、地下水中のヒ素濃度は吸着平衡モデルで説明可能であり、帯水層中のヒ素濃度の局所分布を説明するには、量的な効果と分配の効果の両方の寄与を明らかにしなければならないことを明示したことである。この考え方に基づき、1 章で包括したバングラデシュのヒ素汚染研究で提起されている複数の問題点についての私的見解を 5 章において列記した。最後に博士課程での研究の総括を 6 章とした。

(2010年3月31日受付)