

氏名	やまざき　　ちかこ 山　　崎　　静　　子
学位の種類	博士（農学）
学位記番号	甲第327号
学位授与年月日	平成16年　3月12日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Bangladeshにおける地下水ヒ素汚染地域の地質学的特徴と汚染機構の解明に関する研究
学位論文審査委員	（主査）山本広基 （副査）井藤和人　　丸本卓哉　　吉田　　勲 石賀裕明

学位論文の内容の要旨

近年、アジアの諸地域で地下水のヒ素汚染が問題となっている。特にガンジスデルタに位置する Bangladesh では極めて深刻な状況である。WHO の旧飲用基準である 0.05 mg L^{-1} （現在： 0.01 mg L^{-1} ）を超える井戸が多数存在し、慢性のヒ素中毒患者も数多くいる。一般的に、土壌および地下水のヒ素汚染の原因は、火山の噴気や熱水活動に由来するもの、精錬、産業廃棄物の埋め立て等の人間活動によるものが多い。しかし Bangladesh のヒ素汚染は、上記のような汚染原因は見受けられず、質を異にするものである。ヒ素による地下水汚染の発生機構については学術的な調査と議論が進展しつつあるが、これまでの議論は実験的に実証されたデータに基づくものではなく、あくまで推測の域をはずし、なおその対策に資するものとはなっていない。

本研究では、Bangladesh 国土の大部分を覆う完新統氾濫原の地下水ではヒ素含有量が高く、それによってヒ素汚染問題が生じている一方で、例外的に国土の北部よりの地域に存在する更新統台地の地下水中のヒ素含有量は低く、汚染問題が生じていないことに焦点を当て、まず、地質条件と地下水ヒ素汚染との関係を考察した。つづいてガンジスデルター帯に分布する堆積物のうち、ピート層にヒ素が高濃度で集積していることを明らかにし、さらにピートからのヒ素溶出と pH、酸化還元電位、リン酸との競合交換、キレート作用といった溶出因子との関係を明らかにする目的で各種の溶出実験を行った。そしてそれらの溶出因子を汚染地域の土壌環境の変化（例えば、灌漑水への過剰な地下水利用、肥料散布量の増加および家畜等の糞尿の土壌中への排泄など）と関連付け、ヒ素の溶出機構について考察した。

【地質条件と地下水ヒ素汚染との関係】

ヒ素汚染地域の地質学的特徴を評価するため、高濃度のヒ素によって地下水が汚染している地域として、Bangladesh 西部、インド国境近くのジェソール州デウリ村を調査対象地域として選定し、ボーリング調査を行った。また、比較対照地域として地下水の汚染程度の低いブラマプトラージャンナ氾濫原のマイメンシンを選定した。デウリ村において表層から深度約 15 m の範囲では上位から黄褐色のシルト層、灰色の粘土層、数枚の砂層およびピート層、そして最下位に帯水層である灰色の砂層

が厚く堆積し、ORP は土色が暗灰色になるにつれて低下した。堆積物のヒ素および重金属濃度は砂層で低く粘土層で高い傾向にあったが、PEAT層中に含まれるヒ素濃度は特に高く 100 mg kg^{-1} 以上という値が認められた。また地下水は高濃度の PO_4^{3-} および NH_4^+ を含み、 NO_3^- を含まない還元的な水質であることから、結果として地下水中にヒ素が溶出しやすい環境にあるものと推察された。

一方、マイメンシンは深度約 10m のPEAT層を境に、上部層はデウリ村の堆積物と似た特徴をもつ。PEAT層のヒ素濃度は最高 65 mg kg^{-1} と、デウリ村に比べて低い。下部層は全体的に赤または褐色を呈する粘土からなる。下部層のORPは酸化的な値を示し、ヒ素濃度はかなり低い。これはたとえ上部の堆積物からヒ素が溶出したとしても、赤色を呈する下部の堆積物中に多く含まれる鉄酸化物がヒ素を吸着し、結果としてヒ素の地下水への溶出を抑えていることが示唆される。つまり、地下水へのヒ素溶出は地質学的背景に大きく依存しているといえる。

【堆積物からのヒ素溶出性】

前述のように、調査地域であるデウリ村ではPEAT層が厚く堆積していること、そしてそこには高濃度のヒ素が集積しているという点から、ヒ素の供給源がPEATである可能性が極めて高い。また、現地の地下水から、高濃度の PO_4^{3-} ($>2 \text{ mg L}^{-1}$) が検出されたことから、ヒ素とリン酸のイオン交換により地下水中にヒ素が溶出していることが示唆された。そこでデウリ村で採取したPEAT試料（ヒ素含量 137 mg kg^{-1} ）からのヒ素の抽出性を検討するために、様々な抽出溶媒を用いてバッチ方式およびモデルカラムによるヒ素抽出実験を行った。様々なpH、ORP条件、そして様々な溶媒（リン酸、クエン酸ナトリウム、塩化アンモニウム）がヒ素溶出に及ぼす影響について考察した。

バッチ試験では、pHの変化によるヒ素溶出率は酸性およびアルカリ性領域で高く、中性付近では極めて低かった。しかし、リン酸およびクエン酸を抽出溶媒として用いた場合には、中性付近でもかなり抽出され、それぞれの溶媒濃度を 10 mM および 100 mM に設定したときの抽出率は、蒸留水を用いた場合の20倍および200倍となった。ORPによる影響も顕著であり、還元条件下では抽出量は増大した。またモデルカラムによる溶出実験では、供給されるリン酸の濃度が高くなるにつれてヒ素溶出量も増大したが、カラム内のpH、ORPは一定の値を保った。以上のことから、バングラデシュ、デウリ村で採取したPEAT試料から、pHやORPの条件により、また、リン酸とのイオン交換およびキレート作用により、ヒ素が溶出することが明らかになった。

バングラデシュの地下水ヒ素汚染は地質学的背景に大きく依存していることが明らかになり、汚染の深刻な地域は主として完新統氾濫原である。この地下7-10mにはヒ素を高濃度で蓄積しているPEAT層が存在し、ここからリン酸イオンとの競合交換やキレート作用などによって地下水中にヒ素が溶出していることが明らかになった。今回対象とした調査地域においては、地下水位は乾季と雨季の間におよそ5m変動する。このような地下水環境にあつて、灌漑用の地下水利用の激増や、過剰な肥料散布などの農業活動が、土壤環境を変化させ、結果としてPEATからのヒ素溶出を促進させることによって地下水のヒ素汚染を招いているのではないかと考えられる。

論文審査の結果の要旨

本研究は、アジアの諸地域、特にガンジスデルタに位置するバングラデシュで問題となっている地下水のヒ素汚染について、一帯の地質学的特徴を明らかにするとともに、それに関連付けて汚染機構

の解明を試みたものである。

バングラデシュ国土の大部分を覆う完新統氾濫原の地下水ではヒ素含有量が高く、それによってヒ素汚染問題が生じている一方で、例外的に国土の北部よりの地域に存在する更新統台地の地下水中のヒ素含有量は低く汚染問題が生じていないことに焦点を当て、まず、地質条件と地下水ヒ素汚染との関係、つづいてガンジスデルター帯に分布する堆積物のうち、ピート層にヒ素が高濃度で集積していることを明らかにし、さらにピートからのヒ素溶出と pH、酸化還元電位、リン酸との競合交換、キレート作用といった溶出因子との関係を明らかにする目的で各種の溶出実験を行った。

ヒ素汚染地域の地質学的特徴を評価するため、高濃度のヒ素によって地下水が汚染している地域として、バングラデシュ西部、インド国境近くのジェソール州デウリ村を調査対象地域として選定し、ボーリング調査を行った。また、比較対照地域として地下水の汚染程度の低いブラマプトラージャンナ氾濫原のマイメンシンを選定した。デウリ村において表層から深度約 15m の範囲では、上位から黄褐色のシルト層、灰色の粘土層、数枚の砂層およびピート層、そして最下位に帯水層である灰色の砂層が厚く堆積し、ORP は土色が暗灰色になるにつれて低下した。堆積物のヒ素および重金属濃度は砂層で低く粘土層で高い傾向にあったが、ピート層中に含まれるヒ素濃度は特に高く 100 mg kg⁻¹ 以上という値が認められた。また地下水は高濃度の PO₄³⁻ および NH₄⁺ を含む還元的な水質であることから、結果として地下水中にヒ素が溶出しやすい環境にあることを指摘した。一方、マイメンシンの深度約 10m に分布するピート層のヒ素濃度は最高 65mg kg⁻¹ と、デウリ村のそれに比べて低い。下部層は全体的に赤または褐色を呈する粘土からなる。下部層の ORP は酸化的な値を示し、ヒ素濃度はかなり低い。これらのことから、地下水へのヒ素溶出は地質学的背景に大きく依存していることを示し、また、地下 7-10m に分布するピート層がヒ素の供給源であることを明らかにした。

デウリ村ではピート層が厚く堆積していること、また、現地の地下水中から、高濃度の PO₄³⁻ (>2 mg L⁻¹) が検出されたことから、ヒ素とリン酸のイオン交換により地下水中にヒ素が溶出していることが示唆された。そこでデウリ村で採取したピート試料 (ヒ素含量 137 mg kg⁻¹) からのヒ素の抽出性を検討するために、抽出溶媒としてリン酸、クエン酸ナトリウムなどを用いてバッチ方式およびモデルカラムによるヒ素抽出実験を行った。

バッチ試験では、pH の変化によるヒ素溶出率は酸性およびアルカリ性領域で高く、中性付近では極めて低かった。しかし、リン酸およびクエン酸を抽出溶媒として用いた場合には、中性付近でもかなりの量が抽出され、それぞれの濃度を 10mM および 100mM に設定したときの抽出率は、蒸留水を用いた場合の 20 倍および 200 倍となった。また、還元条件下で抽出量は増大した。モデルカラムによる溶出実験では、供給されるリン酸の濃度が高くなるにつれてヒ素溶出量も増大したが、カラム内の pH、ORP は一定の値を保った。以上のように、デウリ村で採取したピート試料から、pH や ORP の条件により、また、リン酸とのイオン交換およびキレート作用によってヒ素が容易に溶出することを明らかにした。

バングラデシュの地下水ヒ素汚染は地質学的背景に大きく依存していることが明らかになり、汚染の深刻な地域は主として完新統氾濫原である。この地下 7-10m にはヒ素を高濃度で蓄積しているピート層が存在し、ここからリン酸イオンとの競合交換やキレート作用などによって地下水中にヒ素が溶出している。今回対象とした調査地域においては、地下水位は乾季と雨季の間におよそ 5m 変動する。このような地下水環境にあって、灌漑用の地下水利用の激増や、過剰な肥料散布などの農業活動が、土壤環境を変化させ、結果としてピートからのヒ素溶出を促進させることによって地下水のヒ素汚染を招いているのではないかと推論した。

バングラデシュのヒ素汚染についてはこれまで多くの研究が行われてきているが、ヒ素の供給源と溶出機構を実験的に示した報告はなく、本研究で初めて高濃度のヒ素がピート層に集積していることを明らかにするとともにそこからの溶出を実験科学的に検証した知見は、極めてオリジナリティが高

く、世界中の地下水ヒ素汚染対策にも大きく貢献できると考えられ、学位論文として十分な価値を有するものと判定された。