

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月17日現在

機関番号：24402
 研究種目：基盤研究(A)
 研究期間：2009～2012
 課題番号：21241005
 研究課題名（和文） アジア諸国の新生代堆積物中のヒ素汚染地下水の形成過程の統一的理論の構築
 研究課題名（英文） Establishment of unified logic of arsenic contaminated groundwater formation process in Neogene sediments of Asia
 研究代表者
 中屋 晴恵（益田 晴恵）(NAKAYA HARUE (MASUDA HARUE))
 大阪市立大学・大学院理学研究科・教授
 研究者番号：70183944

研究成果の概要（和文）：アジア諸国で拡大しつつあるヒ素汚染地下水の形成機構を研究した。バングラデシュの調査では、ヒ素を含む緑泥石が完新世の帯水層上部で化学的風化作用により溶解してヒ素を地下水中に溶出させていることを明らかにした。パキスタンやベトナムの調査でも整合的な結果が得られた。ヒ素を含む酸水酸化鉄が還元により分解されるとした定説を翻し、この観察事実はヒ素汚染地下水形成の最初期の過程として一般化できる。

研究成果の概要（英文）：Formation mechanism of arsenic-contaminated groundwater, extending in Asian countries, was studied in Bangladesh, Pakistan and Vietnam. In the field of Bangladesh, As-bearing chlorite was the primary source, and it released As into groundwater at the upper part of the Holocene aquifer via chemical weathering. Arsenic was fixed in the chlorite in Punjab, Pakistan and in detrital minerals of river bed sediments in the three countries. Thus, the mechanism observed in the Bangladesh must be generalized as the very early stage of the As-contaminated groundwater in the Asian countries.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	25,800,000	7,740,000	33,540,000
2010年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2011年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2012年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
総計	37,400,000	11,220,000	48,620,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：ヒ素汚染地下水、緑泥石、化学的風化作用、涵養年代、 μ -XRF、XAS

1. 研究開始当初の背景

1990年代以降に世界的に出現して問題となったヒ素汚染地下水は、日常的に飲用する住民に慢性中毒を多発した。特に、その被害は人口の集中するアジアで深刻であった。ヒ素は毒性の高い元素であるため、微量であって

も、健康被害を生じさせる。ヒ素汚染地下水問題は、従来は流域にとどまっていた地下水汚染が広範囲に出現することを示した最初の例でもあった。多くの場合、ヒ素は天然由来であると推定されたことから、地殻の微量元素として普

遍的に見られるヒ素溶出を促す環境変化が地下水帯水層で起こったと考えられた。

ヒ素汚染地下水形成過程には、当時、次のような定説があった。ヒ素はヒマラヤなどの源流域で、黄鉄鉱中の不純物や硫砒鉄鉱などの構成元素として存在する。黄鉄鉱は泥岩などにもよく見られる。これらの鉱物は、好氣的表層水環境では酸化・分解しやすく、分解に伴ってヒ素が水圏に移動する。同時に溶出した鉄は好氣的環境では酸水酸化鉄として沈殿する。ヒ素はこの酸水酸化鉄に吸着して運搬され、帯水層堆積物中に蓄積する。分解と沈殿のプロセスは、河川を移動中だけでなく、堆積した場所で起こるとも言われていた。地下水帯水層では、地下水環境が還元的になると酸水酸化鉄が分解し、担体を失ったヒ素が溶出する。この地下水環境の還元は、雨期に出現する湖やため池からの有機物の流入と分解に伴うとされていた。また、ヒ素汚染地下水は、好氣的地下水環境でも出現することが知られていたが、これは、還元がヒ素を脱着させる程度にしか起こらないことで説明されていた。

私たちがバングラデシュ・シヨナルガオで行ってきた先行研究では、碎屑性鉱物である黒雲母がヒ素の担体であり、これが帯水層中で化学的風化作用によって分解し、ヒ素を溶出させると推定した。ヒ素汚染地下水帯水層の堆積物は還元的であり、酸水酸化鉄が長期間残存してさらに還元反応によりヒ素が溶出するとは考えにくかった。また、この調査地域では、最もヒ素濃度の高い地下水は、酸化還元電位が高く、溶存鉄濃度が低いもので、従来から指摘されてきたアンモニウムイオンが高濃度にある強還元状態の地下水ではなかった。また、高ヒ素濃度の地下水は、塩化物イオン濃度が低く、水素・酸素同位体比が雨期の始まりと最末期のものに一致する

ことから、涵養が活発な時期に地下浸透したものであると推定された。このことは、すなわち、好氣的（溶存酸素を含む）地表水の浸透が起こっていることを示唆している。これらの観察事実は、ヒ素の溶出機構が、定説とは異なり、酸化的環境下で、ヒ素の溶出が起こっていることを示唆している。本調査地域は更新世の台地の末端に沖積低地が現れる場所にあるため、好氣的地下水中に高濃度ヒ素汚染が見られることから、ヒ素汚染地下水形成過程の最初期を観察していると考えられた。もしそうであるなら、同じような地質条件でヒ素汚染地下水が発生しているアジアの大河流域での汚染も同様な過程で起こっていると考えられる。したがって、このことを検証すれば、ヒ素汚染拡大メカニズムを、従来のようなご都合主義的説明ではなく、統一的に説明できるはずである。

2. 研究の目的

本研究の第一の目的は、定説と異なる私たちの作業仮説の検証である。ヒ素は鉱物に吸着しているのではなく、不純物として鉱物中に固定されたままで、帯水層堆積物中に沈積する。涵養が活発な時期に流入する溶存酸素を含む表層水により、ヒ素含有鉱物が化学的風化作用（酸化-溶解）を起こして、ヒ素が地下水中に溶出する。このとき、鉄は酸水酸化鉄として沈殿することがあり、ヒ素を吸着することで、二次的に地下水中のヒ素濃度を規制する要因となるかもしれない。

ヒ素汚染地下水が 1990 年代以降に急激に拡大した原因は、明らかに地下水取水量の増加である。しかし、取水の増加がどのようにヒ素の溶出と関わっているのかは明らかでない。本研究の第二の目的は、ヒ素汚染地下水の拡大に、地下水取水がどのように関わってきたかを明らかにすることであった。

3. 研究の方法

本調査地域で最も高濃度のヒ素汚染地下水が発見された Halihardi 周辺の地下の帯水層構造を明らかにするために、5カ所でボーリングを行った。また、ヒ素の原因物質と溶出のメカニズムを明らかにするために、そのうち1カ所からはコア掘削により連続堆積物試料を得た。持ち帰った試料は全堆積物の化学組成・鉱物組成分析を行い、化学的段階抽出法を用いて、ヒ素の溶出過程を見積もった。また、周辺井戸から地下水を採取し、一般水質分析の他に、溶存ヒ素の形態分析、トリチウム-ヘリウム同位体比を用いた地下水の涵養年代推定を行った。段階抽出法による元素分析とヒ素の形態分析には、本計画で購入した ICP-MS を用いた。

また、以前に採取されていたヒ素汚染地下水帯水層中の有色鉱物（黒雲母、緑泥石、角閃石）について SPring-8 の μ -XRF と XAS を用いてヒ素の検出を試みた。

作業仮説を一般化するためには、異なった地下水環境で発生するヒ素汚染を統一的に説明できることが重要である。本研究では、半乾燥地域の好氣的地下水環境でヒ素汚染地下水が発生しているパキスタン・パンジャブ地方のラビ川（インダス川の支流）流域を比較対象地域として、同様な研究を行った。また、河川中を懸濁物粒子としてヒ素が運搬される場合の担体を調べる目的で、バングラデシュ領内のガンジス川・ブラマプトラ川・メグナ川とベトナム紅河流域で、河床堆積物を採取し、鉱物組成と化学組成を分析した。

4. 研究成果

(1) 先行研究により得られた地下水の化学成分と水の酸素・水素安定同位体比を用いた地下水流動に関するシミュレーションの結果から、ヒ素の溶出は鉛直浸透する過程で起こっていることを明らかにした。また、乾期前半の、地表に水が

残っている時期に活発な涵養が見られることから、灌漑用水のくみ上げに伴う誘発涵養がヒ素汚染地下水の拡大に関与している可能性が示唆された。

- (2) バングラデシュの調査地域から得られたヒ素は、緑泥石にのみ含まれることが SPring-8 の μ -XRF を用いた元素マッピングから明らかになった。図1の緑泥石と接する角閃石には、ヒ素が検出されないことが分かる。また、当初、ヒ素の原因物質だと推定していた黒雲母からは、ヒ素は検出されなかった。また、SPring-8 での XAS 分析により、緑泥石中ヒ素のイオン価は $As^{III}:As^V=0.4\sim0.45:0.6\sim0.55$ であった。これらのヒ素は、結晶構造中にあると推定された。

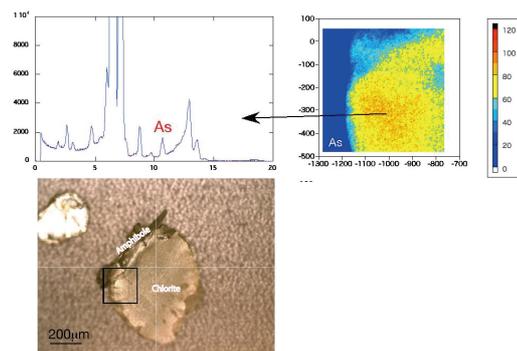


図1 μ -XRFによる緑泥石の観察
ヒ素は緑泥石の部分にしか検出されないことがわかる。

- (3) Harihardi で5点の井戸掘削を行い、地下地質断面を描いた。地下水中ヒ素濃度が調査地域内で最も高濃度であった井戸（1.2 mg/L）の近傍で、コア掘削をした（図2）。その結果、高濃度のヒ素が出現する地点で、完新世（ヒ素に汚染されている）と更新世（ヒ素汚染はない）の帯水層を分ける粘土層が欠如していることが明らかになった（図3）。先行研究でも、Darikandi の高濃度にヒ素汚染が見られる地域で粘土層が欠如していることが明らかになってい

る。これらのことから、古河川であった場所で、ヒ素汚染が起こっていると推定された。

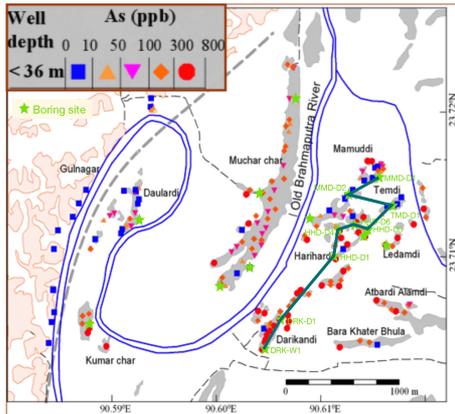


図 2 バングラデシュ・ショナルガオにおける地下水中ヒ素の濃度分布 (Mitamura et al, 2008 による)
緑色の線は図 3 に示す地質断面の側線である。

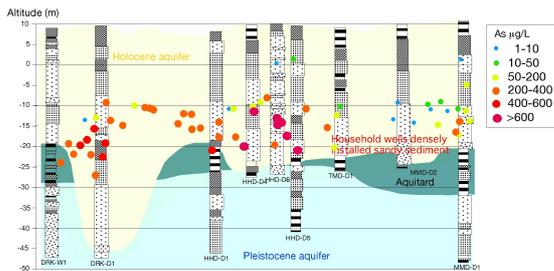


図 3 図 3 に示す側線に沿った地質断面と井戸深度ごとのヒ素濃度。ヒ素濃度と井戸深度のデータは Mitamura et al. (2008) と本研究で得られた結果による。地下水ヒ素濃度が最も高い本研究の掘削地点 (HHD04~06) 付近で粘土層が欠如、あるいはきわめて薄いことが分かる。

(4) コア試料について、全堆積物の鉱物・化学組成を分析し、化学的段階抽出試験により、ヒ素が溶出する条件を検討した。その結果、ヒ素は大部分がケイ酸塩に固定されており、一部が酸化剤によって溶出することが明らかになった (図 4)。このとき、有色鉱物の成分であるケイ素・アルミニウム・マグネシウム・鉄も同時に溶け出すことから、緑泥石が酸化溶解してヒ素の溶出が起こることが支

持された。

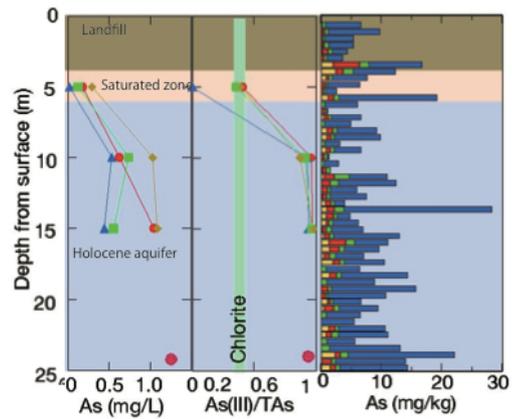


図 4 深度の異なる地下水中のヒ素濃度とヒ素のイオン価、堆積物中の形態別ヒ素。5m 深度の地下水と堆積物中の緑泥石のイオン価が等しいことが分かる。形態別ヒ素は、黄色が酸可溶態 (吸着あるいは炭酸塩)、赤が還元可能態 (鉄酸化物)、緑色が酸化可能態 (本研究ではケイ酸塩)、青が難溶態 (本研究ではケイ酸塩) である。

- (5) コア掘削地点の近傍で 5, 10, 15m の観測井を 4 本ずつ掘り、地下水を採取し、化学分析を行った。結果は図 4 に示す。ヒ素濃度は 5m (完新世帯水層最上部) ですでに 0.3mg/L あるが、5~10m で急激に増加し、0.8mg/L を超える。それより深い深度ではあまり変化しないことを確認した。また、5m 深度における地下水の $As^{III}:As^V$ は緑泥石の値に一致した。一方、10m より深い地下水は As^{III} が優勢で、深度が増すとヒ素の還元が起こっていることが示唆された。
- (6) Halihardi の井戸水を採取し、化学分析を行うと同時に、一部の試料についてトリチウム-ヘリウム 3 を用いた涵養年代測定を行った。希土類元素の分析から、ヒ素濃度の高い地下水は、緑泥石が含む重希土類の多い組成をもっていることがあきらかになった。また、ヒ素濃度の最も高い試料は 1990 年以降に涵養されたと見積もられた。また、1980 年頃より後に涵養され

た井戸でヒ素濃度が高い傾向があった。一方で、1970年以前に涵養された地下水にもヒ素濃度が0.8mg/Lあるものがあった。このことから、この地域には以前からヒ素汚染地下水が存在していたが、1980年代以降、汚染井戸が拡大したと推定される。したがって、ヒ素汚染地下水そのものは自然の過程で発生していたが、更新世の帯水層からの地下水くみ上げの増加が汚染範囲の拡大を促進した可能性がある。

- (7) パキスタンで行った調査では、緑泥石とヒ素含有量には高い正の相関が見られ、インダス川流域のヒ素汚染の原因も緑泥石である可能性が示唆された。また、表層水の鉛直方向への浸透に伴ってヒ素汚染が発生するのも、バングラデシュと同じであった。
- (8) バングラデシュ領内のガンジス川・ブラマプトラ川・メグナ川とベトナムの紅河で採取した河床堆積物を分析した。その結果、ヒ素は碎屑性鉱物に固定されており、吸着して運搬されるヒ素はほとんどないことが明らかになった。
- (9) 以上の結果から、新鮮な碎屑性鉱物を含む完新世帯水層の最上部に溶存酸素を含む表層水が浸透する過程で、ヒ素を含む緑泥石が化学的風化作用によって溶解することにより、ヒ素の地下水への溶出が起きていると判断された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 52 件)

- ① Masuda H., Okabayashi K., Maeda S., Seddique A.A., Mitamura M., Shinoda K. Sequential chemical extraction of arsenic and related elements from the Holocene sediments of Sonargaon, Bangladesh, in relation to formation of arsenic-contaminated

groundwater. *Geochemical J.* (accepted)

- Masuda H., Shinoda K., Okudaira T., Takahashi Y. and Noguchi N. (2012) Chlorite – source of arsenic groundwater pollution in the Holocene aquifer of Bangladesh. *Geochemical J.*, 46, 381-391.
- ② Seddique A.A., Masuda H., Mitamura M., Shinoda K., Yamanaka T., Nakaya S., and Ahmed K.M. (2011) Mineralogy and geochemistry of shallow sediments of Sonargaon, Bangladesh and implications for arsenic dynamics: focusing on the role of organic matter. *Applied Geochemistry*, 26, 587-599.
- ③ Nakaya S., Natsume H., Masuda H., Mitamura M., Biswas D.K., and Seddique A.A. (2011) Effect of groundwater flow on forming arsenic contaminated groundwater in Sonargaon, Bangladesh. *Journal of Hydrology* 409, 724-736.
- ④ Itai T., Takahashi Y., Seddique A. A., Maruoka T., and Mitamura M. (2011) Variations in the redox state of As and Fe measured by X-ray absorption spectroscopy in aquifers of Bangladesh and their effect on As adsorption. *Applied Geochemistry*, 25, 34-47.
- ⑤ Masuda H., Mitamura M., Farooqi A.M., Muhammad N., Owada M., Okazaki K., and Seddique A.A. (2010) Geologic structure and geochemical characteristics of sediments of fluoride and arsenic contaminated groundwater aquifer in Kalalanwala and its vicinity, Punjab, Pakistan. *Geochemical Journal*, 44, 489-505.
- ⑥ Farooqi, A., Masuda, H., Siddiqui, R., and Naseem, M. (2009) Sources of arsenic and fluoride in soils associated with serious groundwater contamination in Punjab, Pakistan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 56, 693-706

[学会発表] (計 154 件)

- ① 益田晴恵・前田俊介・岡林克樹・三田村宗樹・セディキ・アシュラフ・アリ, 中屋真司, 森川徳敏 バングラデシュ・ショナルガオのヒ素汚染地下水形成に関わる帯水層構造と地下水流動. 日本地球惑星科学連合大会, 2012, 5, 22. 幕張国際会議場, 千葉. (招待)
- ② 岡林・益田・三田村宗樹・前田 バングラデシュ・ショナルガオにおけるヒ素汚染地下水帯水層堆積物中のヒ素の化学形態. 2012, 5, 22. 幕張国際会議場, 千葉.
- ③ 前田・益田・三田村・岡林・Ashraf Ali Seddique A. A. バングラデシュ・ショナルガオ地下水涵養域におけるヒ素汚染地下水形成過程. 2012, 5, 22. 幕張国際会議場, 千葉.
- ④ Masuda H., Maeda S., Okabayashi K., Seddique A.A., Mitamura M., Morikawa N. and Nakaya S. Promoting As release by aerobic water infiltration into Holocene aquifer, Bangladesh. *Goldschmidt Conference 2011*. 2011.8.17, Prague Convention Center, Czech Republic
- ⑤ Masuda H., Maeda S., Okabayashi K., Mitamura M., Seddique A.A., Nakaya S. and Morikawa N. Importance of aquifer structure to release arsenic into groundwater via convergent groundwater flow in a recharge zone in Sonargaon, Bangladesh.

Conference on Arsenic in Groundwater in Southern Asia, 2011.11.15, Horison Hotel, Hanoi, Vietnam

- ⑥岡林・益田ヒ素汚染地下水帯水層中のヒ素の化学形態. 2011年日本地球惑星科学連合大会講演予稿集, 幕張国際会議場, 千葉 (2011.5.22)
- ⑦中屋・益田・森川・度会・青木・三田村・前田・岡林・アシュラフ バングラデッシュ、ソナルガオの高ヒ素汚染地下水の滞留時間の推定. 2011年日本地球惑星科学連合大会, 幕張国際会議場, 千葉 (2011.5.27)
- ⑧岡林・益田・篠田・三田村・前田・岡崎・下中 ヒ素汚染帯水層堆積物中のヒ素の化学形態別分析. 日本地球化学会第58回年会, 北海道大学, 2011.9.14-16, 札幌
- ⑨前田・益田・三田村・岡林・Seddique バングラデッシュ・ショナルガオの地下水涵養域におけるヒ素汚染地下水形成. 日本地球化学会第58回年会. 北海道大学, 2011.9.14-16, 札幌
- ⑩益田・前田・岡林・三田村・中屋・森川 バングラデッシュ・ショナルガオ地域のヒ素汚染地下水の涵養年代. 日本地球化学会第58回年会. 北海道大学, 2011.9.14-16, 札幌
- ⑪中屋・夏目治泰・益田・三田村・ビスワス・ディパック バングラデッシュ、ソナルガオのヒ素汚染地下水の形成についての地下水流動の影響. 2010年地球惑星科学連合大会, 2010.5.23-28, 千葉. (招待)
- ⑫前田・益田バングラデッシュ・ショナルガオの地下水涵養域におけるヒ素汚染地下水形成. 2010年日本地球化学会年会, 2010.9.7-9, 東京.
- ⑬Masuda H., Shinoda K., Noguchi N., Okudaira T., Takahashi Y., Mitamura M. and Seddique A.A. Chlorite as a primary source of arsenic in groundwater aquifer sediments in Bengal delta. Goldschmidt Conference 2010, 6.16, Knoxville, USA
- ⑭磯山陽子・俊介・益田・西川禎一 生物ろ過槽を用いた鉄マンガンを含む地下水からの除去過程. BBG005-P12. 2010年地球惑星科学連合大会, 2010.5.27, 千葉
- ⑮中田麻実・篠田・益田・岡林 バングラデッシュ、ヒ素汚染地域に存在する層状ケイ酸塩鉱物のヒ素の定量分析. 日本鉱物科学会, 2010.9.23, 松江
- ⑯益田・Seddique ガンジスデルタのヒ素汚染地下水出現に関わる微生物活動の役割 2009年地球惑星科学連合大会, 2009.5.17-20, 千葉. (招待)
- ⑰益田・篠田・野口直樹・奥平敬元・Seddique 地下水汚染の原因となるヒ素を含む緑泥石. 2009年日本地球化学会年会, 2009.9.15-17, 広島.
- ⑱Masuda H., Seddique A.A., Mitamura M., Nakaya S. and Itai T. Biotite and its chemical weathering as a primary source and formation mechanism of arsenic contaminated groundwater in the Holocene aquifer in Bangladesh. AGU Chapman Conference on Arsenic Groundwater of Southern Asia. 2009.3.23-26, Siem Reap, Cambodia
- ⑲益田・Seddique A.A. ガンジスデルタのヒ素汚染地下水出現に関わる微生物活動の役割. 地球惑星科学連合大会 (招待), 2009.5.17-20, 千葉

〔図書〕 (計 7 件)

- ①益田編著, 三田村・西川分担執筆(2011) 都市の水資源と地下水の未来. 京都大学出版会. ISBN 978-4-87698-994-2

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中屋 晴恵 (益田 晴恵)

(NAKAYA HARUE (MASUDA HARUE))

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 70183944

(2) 研究分担者

三田村 宗樹 (MITAMURA MUNEKI)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 00183632

奥平 敬元 (OKUDAIRA TAKAMOTO)

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 20295679

篠田 圭司 (SHINODA KEIJI)

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 40221296

西川 禎一 (NISHIKAWA YOSHIKAZU)

大阪市立大学・大学院生活科学研究科・

教授

研究者番号: 60183539

(3) 連携研究者

なし