

インド北部における井戸水のヒ素汚染とその対策に関する一考察

水野直治*・能田 淳**・三浦照男***

[キーワード]: インド, 井戸水, ヒ素, 酸化鉄,
ヤムナ河

1. はじめに

東南アジアにおいて生活用水の主要な供給源である地下水ヒ素汚染は深刻である¹⁾。安藤の報告による²⁾とインド・西ベンガル州とバングラデシュの面積の約半分に当たる南部がヒ素汚染地域に入る。環境のヒ素汚染はなにも東南アジアのみならず、日本国内においても宮崎県高千穂町の土呂久鉱山、島根県津和野町の旧笹ヶ谷鉱山など社会的に知られている。

このように鉱山などの人為的なヒ素汚染地域でなくても、北海道の最大都市である札幌市を流下する豊平川の上流地帯にはヒ素の鉱物である鶏冠石や硫砒銅鉱、黄鉄鉱などが産し、また温泉地帯でもあるため、札幌市の主要な沖積層はヒ素の高濃度地域となっている³⁾。札幌市の2012年の地下水調査でも111井戸のうち、28井戸で環境基準を超過している。

一方、千葉県でも利根川の沖積層に当たる佐原市の井戸水で、基準を超過ヒ素濃度が検出されている⁴⁾。したがって、地下水のヒ素汚染は日本国内の問題でもあり、特に現在あるいは過去において、鉱山や温泉の下流域の沖積層地帯で地下水利用の多い農村では無視できない問題である。

著者らはこれまで地下水のヒ素汚染の報告が見当たらない地域であるインド北部のデリーとコルカタの中間にあたるガンジス河沖積層地帯でもヒ素汚染が発生しているだろうと想定し、調査を開始した。インドの農村では、Bissenら⁵⁾が紹介している比較的安価な家庭用浄化装置でも導入が困難であると考えられることから、より簡便かつ安価な除去法を提供することを目的に本研究に着手したので、以下その結果を報告する

2. 試験方法

1) 井戸水のヒ素濃度の調査

井戸水の調査はガンジス河の南側を並行して流下し、ニューデリーとコルカタの中間地点であるアラハバードで合流するヤムナ河周辺の井戸水を調べた。この地帯の井戸水は写真1に示した手動式ポンプでくみ上げて利用されている。ヒ素の定量はパーキンエルマー製 AA800 原子吸光度計のファーンエス法で測定した。本法によるヒ素の測定は0~200 µg/L (0.000~0.200 mg/L) の高感度で測定が可能である。

アラハバード市郊外のヤムナ河とガンジス河の合流地点を写真2に示す。写真2はインドの乾季に撮影したが、ヤムナ河はガンジス河と同じく日本では考えられないほどの大河であって、また、流れもゆったりしている。この緩やかな流れも地下水のヒ素汚染になる土壌還元の原因であろうと考えられる。昔、日本では「三尺流れれば水清し」という言葉があったが、日本の川は急流で、ヨーロッパ人にいわせれば「日本の川はみな滝である」というが、まさにその通りである。そのため川の水には多量の酸素が送り込まれ、酸化が促進される。しかし、インドのような大河になると、そのような酸化作用は



写真1 インド現地における汲み上げポンプ

*元酪農学園大学獣医学研究科 (Naoharu Mizuno)

**酪農学園大学獣医学研究科 (Jun Noda)

***サムヒギンボトム農工科大学継続教育学部 (Teruo Miura)



写真 2 アラハバード市郊外のガンジス河とヤムナ河の合流地点。沐浴地でもある。

きわめて弱いと思われる。

2) ヒ素除去法の確立

土壌その他のさまざまな材料を CEC (陽イオン交換容量) 測定用のカラムに 10 g つめ、上から 3 価の亜砒酸 (HAsO_2) の形でヒ素 (As) 0.5 mg / L の濃度のヒ素溶液を 50 mL 加え抽出し、抽出溶液のヒ素は原子吸光光度計で測定した。

3. 実験結果と考察

1) 地下水のヒ素濃度

インド現地井戸水のヒ素濃度の調べた結果を図 1 に示した。これからもわかるとおり、井戸水のヒ素は隣り合わせの所でもその濃度がかなり異なる。水道水のヒ素濃度の日本や国際基準は As として 0.010 mg / L であるが⁹⁾、インドなどではこの 5 倍の 0.05 mg / L の基準を使用している。そのように高い基準を使用しているにもかかわらず、現地調査の結果ではこの基準の 5 倍にもなる高い値が散見された。そこでこれらの調査結果からアラハバード市郊外における調査地帯の危険度合いを地区ごとに分離し、図 2 に示した。

今回の調査は乾季に行ったが、雨季には土壌の還元も進むと考えられ、ヒ素は溶けやすくなり、その濃度がさらに高まることも考えられるが、今回の調査ではその確証までは至らなかった。そこでこのことも考慮して危険地帯と安全地帯を分類した。

これらの調査はさらに詳細に行う必要があるが、調査地帯が日本から遠く離れ、さらにサンプルは空気に触れると酸化されて可溶性ヒ素の濃度が低下するとも考えられるので、調査点数の拡大と、季節

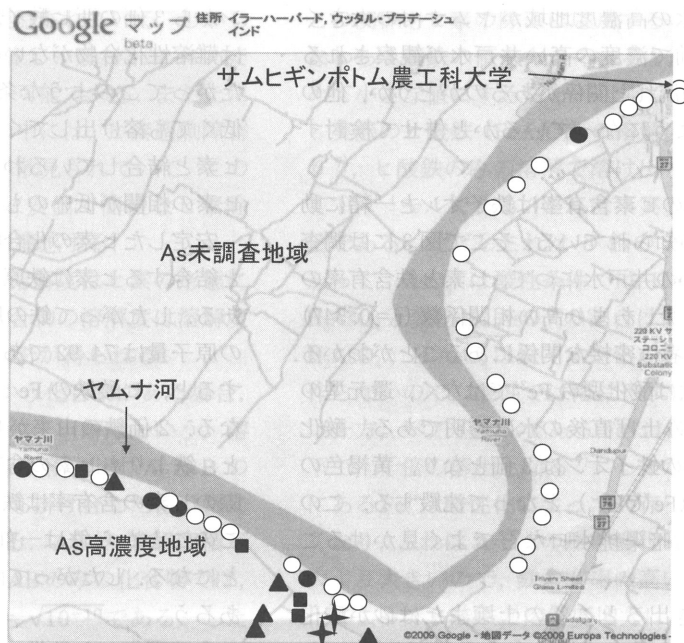


図 1 ヤムナ川 (Yamuna River) 沿岸の井戸水中ヒ素濃度 Google map©.

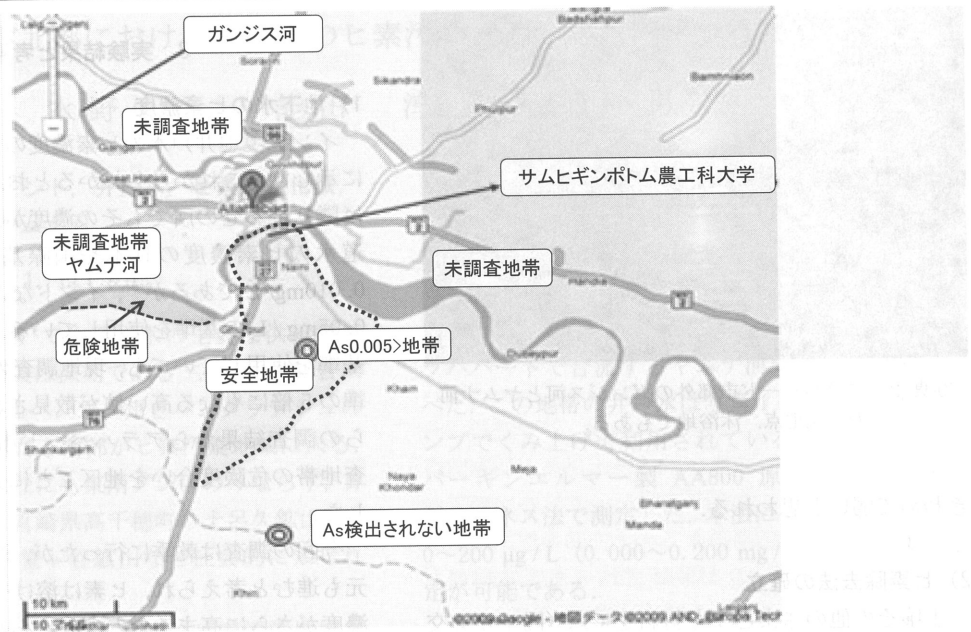


図2 アラハバード市のヤムナ川流域のヒ素危険地帯
Google map©.

性の変動の調査には限界があった。しかし今回の調査から、井戸水のヒ素汚染はガンジス河の下流ばかりでなく、インド北部の中流域でもかなり広範囲に分散していることがわかってきた。図1に見られるように、井戸水の高濃度地域がヤムナ河の大きくカーブする直前で濃度の高い井戸水が観察されるが、これは水の流れと関係があるのかどうか、他の地域ではどのようになっているかと併せて検討する必要がある。

一方、井戸水のヒ素含有率は鉄イオンと一緒に動いていることが知られている。そこで図3には調査地点のいくつかの井戸水について、ヒ素と鉄含有率の相関関係を示した。あまり高い相関係数 ($r=0.547$) ではないが、両者は密接な関係にあることがわかる。水に溶けだす鉄は酸化型の Fe^{3+} ではなく、還元型の Fe^{2+} であり、汲み上げ直後の水は透明である。酸化されると、2価の鉄イオンは3価となり、黄褐色の水酸化第二鉄 ($Fe(OH)_3$) となって沈殿する。この現象は日本でも暗渠排水口などでよく見かけることである。

地下水の湧き出るところの土壤または砂が酸化状態か還元状態かは、土壤の色を見れば分かるが、残念ながら水はポンプでくみ上げているので、20~

30m 下層の土壤を肉眼で観察することはできない。土壤は酸素欠乏状態では青色となるが、青い土壤は還元条件にあり、これは2価鉄の色であり水に溶けやすい。このような条件ではヒ素も5価のヒ酸イオンから3価の亜ヒ酸イオンとなっており、亜ヒ酸には難溶性化合物がないので水に溶け出してくる。したがってこのような条件では土壤中のヒ素濃度が低くても溶け出してくることになる。鉄は必ずしもヒ素と結合しているわけでないので、溶けだす鉄とヒ素の相関が低いのも当然であろう。

安定したヒ素の化合物はヒ酸鉄 ($FeAsO_4$) で、鉄と結合するヒ素は鉄原子1個とヒ素原子1個の比である。したがって鉄の原子量は55.85であり、ヒ素の原子量は74.92であるので、この原子量から計算すると、ヒ酸鉄の $Fe:As$ の重量比は1.0:1.34となる。2価鉄の由来がヒ酸鉄に由来しているとする、鉄よりもヒ素の含有率の方が高いとなるが、実際のヒ素の含有率は鉄の1/20~1/100にすぎない。このことから鉄は一部のみヒ素の結合していることになる。したがって両者に相関がないのは当然であろう。

今回調査した地帯で、ヒ素が問題になりだしたのは日本の援助で井戸にポンプが完備され、衛生上か

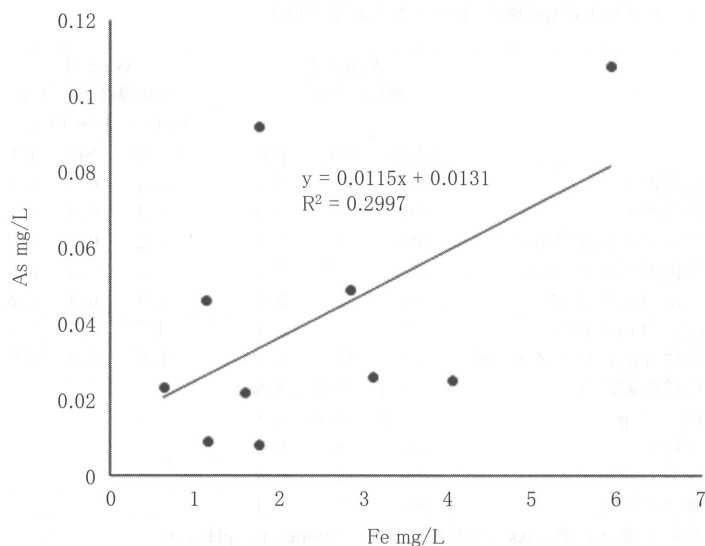


図3 井戸水中のFeとAsの含有率の関係

ら上部をコンクリートで密閉し、井戸の中に空気が入らなくなってからだといわれる。このことは地下の酸化還元条件がヒ素の溶出と密接に関係していることを意味している。

2) 飲料水中ヒ素の除去法の検討

飲料水中のヒ素の除去については、都市近郊の水道では大規模な方法で検討実施されている。しかしわれわれが調査したような貧しい農村部においてはそのようなヒ素除去法は不可能である。また上に示したヒ素高濃度地帯の人の中には、ヒ素過剰障害でみられる特有の皮膚異常が散見されていて、このような地帯においては早急に安価で簡便なヒ素除去法の普及が急がれることを痛感する。

対策を立てる場合、ヒ素の溶解度はヒ素の形態によって著しく異なる。無機化合物の溶解度は溶解度積を目安にすればそこから方針が得られる。

溶解度積とは、もしABという化合物がある場合、この化合物がA⁺とB⁻に分かれて(解離という)溶けるが、難溶性化合物の場合は溶け出すAとBのイオンのモル数の積、すなわち掛け合した値は常に一定であるという原理がある。ABの溶解度積が10⁻¹⁰であるとすると、単純にABのみの化合物では、AまたはBの濃度(活量) = $\sqrt{10^{-10}}$ である。したがってこの例の答えはどちらのイオン濃度も10⁻⁵モルとなる。仮にこれをヒ酸鉄とすると、ヒ素の原

子量は74.9であるので、1モルは75g/Lであり、10⁻⁵モルは濃度の単位をmg/Lにすると、0.75mg/Lであり、さらに単位を1/1000にすると、750μg/Lとなる。

もしこの反応に係わる3価の鉄イオン(Fe³⁺)の値が100倍も大きいと、ヒ素の値は反対に1/100の小さな値となる。これを「共存イオン効果」という。この関係もヒ素の除去に応用することができる。すなわち3価鉄の値を大きくすると、ヒ素の値をきわめて小さな値にすることが可能である。

実際のヒ酸鉄(FeAsO₄)の溶解度積は10^{-20.2}であり⁷⁾、ヒ酸鉄のみの溶解で溶け出すヒ素は活量として10^{-10.1}モルである。これは事実上溶けないと同じ値である。ただしこれは5価のAsO₄³⁻との関係であって、AsO₄³⁻は酸性条件ではHASO₄²⁻、H₂AsO₄⁻、H₃AsO₄と変化し、AsO₄³⁻の割合は低下する。HASO₄²⁻、H₂AsO₄⁻、H₃AsO₄は鉄イオンとの難溶性の化合物を作らないので、酸性では溶けやすくなる。

一方、ペアイオンであるFe³⁺は計算上pH1の低下で、千倍の溶出となる⁷⁾。したがって、酸化条件にあるFe³⁺は酸性化によって共存イオン効果が大きくなり、これはAsO₄³⁻の形態変化による溶解度の増大より大きいので、鉄含有率の高い土壤中では酸性化によってヒ酸鉄の溶解度増大はないであろう。このことはヒ素と同じ化学的反応をするリン酸が酸性側では不溶化し、アルカリ側で有効化するのと同

表1 土壌および添加物によるヒ素含有率の低下

	As $\mu\text{g/L}$ 酸化鉄無添加			As $\mu\text{g/L}$ 酸化鉄添加 (1 g Fe ₂ O ₃ / 土壌 10 g)		
	平均値	SD	pH	平均値	SD	pH
灰色低地土	146	11	6.3	13.2	0.3	6.6
褐色低地土	107	5	5.9	6.3	0.4	5.9
非アロフェン質黒ボク土	105	4	5.5	3.2	0.3	5.4
未風化黒ボク土 Ta-a	257	27	6.1	1.3	0.4	5.6
樽前山 Ta-c1 A層	98	2	5.9	4.9	0.1	5.8
樽前山 Ta-c3 B層	77	2	6.1	3.7	0.4	5.9
恵庭岳 En-a アロフェン層	181	17	6.2	1.6	0.3	5.9
酸化鉄粉末のみ	1.4	0.2	5.8			
錆びび 5 g	0.0	0.0	5.8			
煉瓦粉末	107	8	6.2			
インドの壺粉末	209	17	6.4			
素焼き壺粉末	298	42	6.4			

最初のヒ素含有率: As (亜ヒ酸の形態) 500 $\mu\text{g/L}$, pH 7.0.

液量は土壌または添加物の5倍とした.

酸化鉄添加のインドの壺と素焼き壺には錆びた釘を加えた.

じである。錆びた鉄材によるヒ素の除去の原理はここにある。

さて、理屈はこれくらいにして、様々な資材による亜ヒ酸イオンの除去効果を表1に示した。表1の結果のように、酸化鉄であるさび鉄の存在がヒ素の除去効果が高い。これらを参考にして、土壌や東南アジアの一部で使われている素焼き壺も考慮し、これらとさらに酸化鉄粉末(株式会社 テツゲン社製)と、釘などのさび鉄を使用して実験をした。使用した酸化鉄の粉末は写真3の通りである。

試験結果は表1に示した。土壌については低地土(沖積土)と火山性土を使用した。いずれもヒ素の低下能力が認められた。その中でも未風化の火山性土やアロフェンの高い火山性土より、噴火後2000年未満であるがある程度風化した火山性土で、初期のヒ素濃度が500 $\mu\text{g/L}$ から100 $\mu\text{g/L}$ 以下という大きな効果を示した。また、東南アジアの地方に存在する赤色土であるラテライトを想定して行ったレンガ粉末も約1/5にまで低下する効果を示した。インドから持ち帰った小さな素焼き壺も1/2.5まで低下することが明らかになった。

一方、注目の酸化鉄粉末やさび鉄はpHが5.5~6.6の間で圧倒的な効果を示した。表1からも明らかかなようにこれらを通した汚染水のヒ素の含有率はほとんどゼロに等しい値となった。酸化鉄を加え

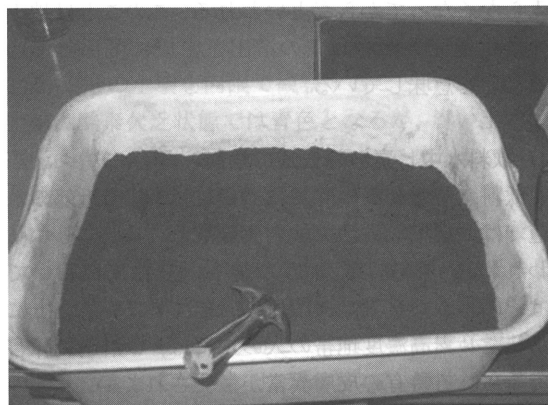


写真3 実験に使用した酸化鉄の粉末

た土壌もこの操作でヒ素浄化能力が高まり、本来あまり酸化的でない灰色低地土*を除くと、いずれも飲料水の国際基準である10 $\mu\text{g/L}$ 以下となった。

一方、簡易な除去法を考え、南部鉄瓶に入れてヒ素の除去能力を検討し、その結果を表2に示した。その結果、鉄瓶に8時間も入れて放置しておけば、国際基準のレベルまで低下することがわかった(表2)。

低地土は褐色低地土<灰色低地土<グライ低地土の順に還元性が強まる。

表 2 鉄瓶内のヒ素濃度の変化と放置時間の関係

放置時間 (時間)	As ($\mu\text{g L}^{-1}$)
0	500
1	97
2	46
4	15
7	8

3) 井戸水中ヒ素濃度溶出の原理と対策法の提案

(1) 原理を知り，知恵を出せば対策あり

インドで飲料水のヒ素対策が進んでいるのは大規模な水道施設である。しかしながら地方の井戸水を利用して農農村部では全く対策が進んでいない。この問題は経済優先で進められているので，致し方がないが，それでは貧しい人たちが救われない。このことはインドのみの問題でなく，発展途上国の

多くの国に共通する点であろう。この問題解決にはヒ素溶出の原理を理解し，対策に知恵を出すことである。ヒ素のような土壤中の物質の動きは，化学的な理論や計算ではきわめて的確に予測でき，この方法は有用であり頼りになる。

ヒ素の溶解度はその形態によって大きく異なるが，それに結合する相手である鉄の形態も酸化還元電位の変化で変わるので，酸化還元電位 (Eh V) はヒ素の溶解度に大きな影響を与える。そこでヒ素と鉄の形態変化と Eh-pH の関係を熱力学第三法則であるネルンスト式に基づき計算し，ヒ素を図4に，鉄と同じくヒ酸と難溶性化合物を作る2価マンガンを図5に示した⁸⁾。

ヒ素は酸化還元電位の高い方からプラス5価のヒ酸，プラス3価の亜ヒ酸，電荷ゼロのヒ素，それにマイナス電荷のアルシン (ガス態) があるが，井戸

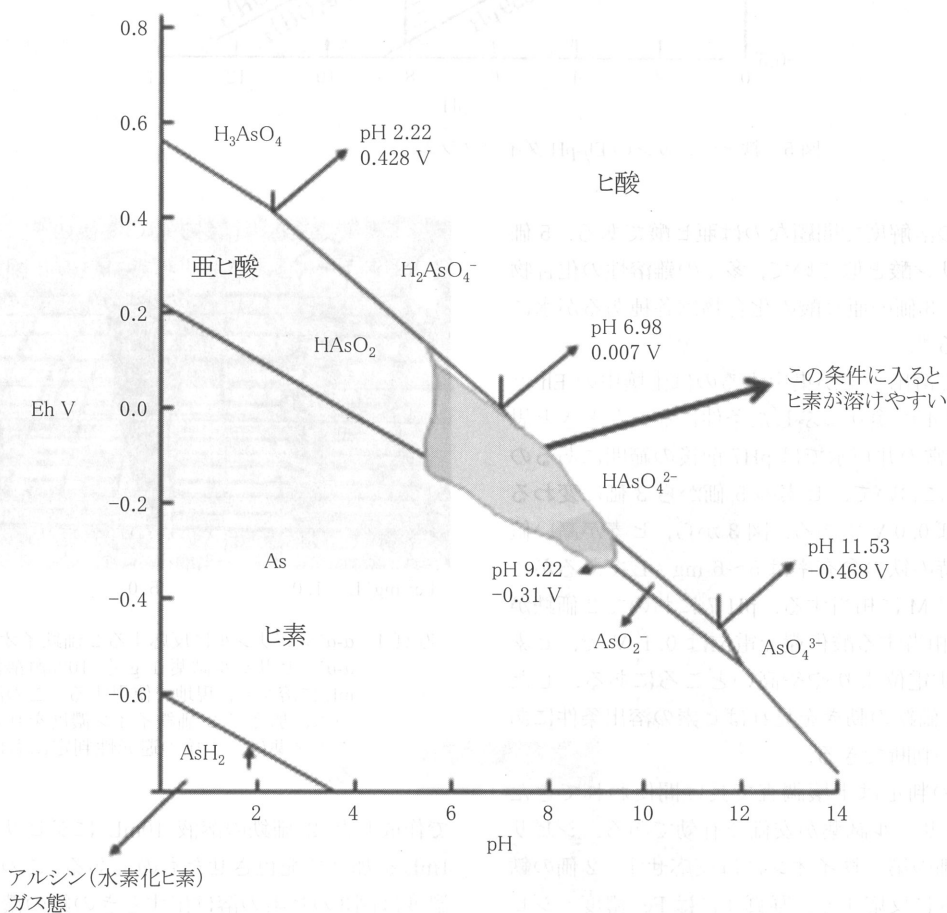


図 4 酸化還元電位の変化とヒ素の形態変化

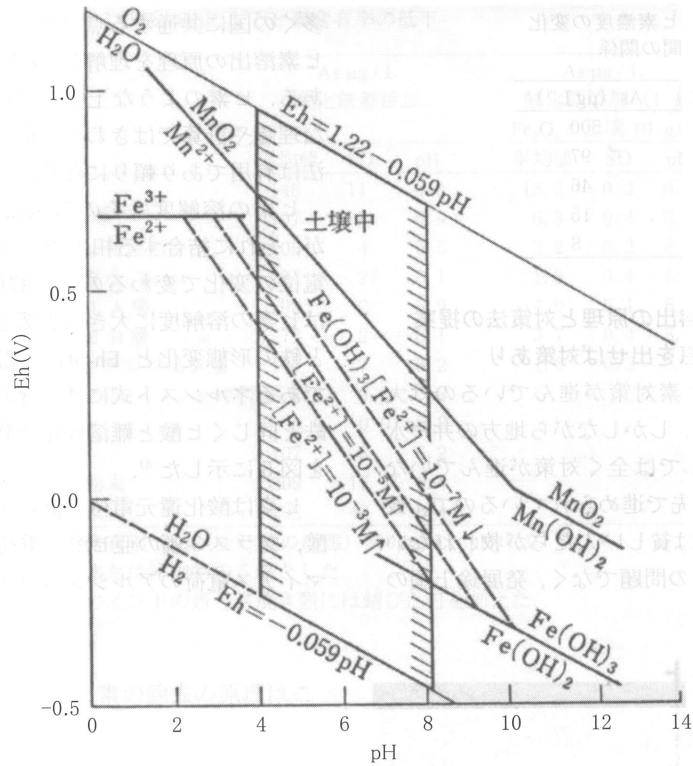
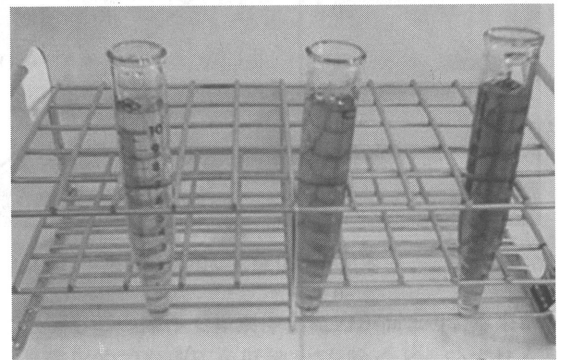


図5 鉄とマンガン の Eh-pH ダイアグラム

水のヒ素の溶解度で問題なのは亜ヒ酸である。5価のヒ酸はリン酸と似ていて、多くの難溶性の化合物を作るが、3価の亜ヒ酸の化合物は各種あるが水によく溶ける⁹⁾。

井戸水で溶出ヒ素が集中するのは土壤中の Eh と pH から図4の塗りつぶした条件になったときと思われる。通常の井戸水では pH7 前後の範囲にあるので、pH 7において、ヒ素の5価から3価に変わる電位はほぼ0.0Vである。図3から、ヒ素が高い値を示した時の鉄の含有率は5~6 mg/Lであるが、これは 10^{-4} Mに相当する。pH 7において2価鉄が 10^{-4} Mに相当する酸化還元電位は0.1Vで、ヒ素の溶け出す電位よりやや高いところにある。したがって、2価鉄の動きを見ればヒ素の溶出条件にあるかどうか判断できる。

2価鉄の判定は土壌調査で長い間使われてきた α - α' ジピリジル試薬が安価で有効である。ジピリジルは3価の第二鉄イオンには反応せず、2価の鉄イオンのみに反応する。写真4には Fe^{2+} 濃度とジピリジル発色の関係を示した。これは硫酸第一鉄溶液

写真4 Fe^{2+} mg/L 1.0 5.0 10.0

α - α' ジピリジルに反応する2価鉄イオン(Fe^{2+})
 α - α' ジピリジル試薬1gを10%酢酸溶液500mLに溶かし、現地で使用する。この溶液を井戸水に加えて2価鉄イオン濃度を判定する。この試薬は、土壌の還元性判定にも使用できる。

で作成した2価鉄の溶液10mLにジピリジル溶液1mLを加えて発色させたものである。この2価鉄の濃度は図3のヒ素の溶け出すときの鉄の濃度とうまく適合している。したがって、この2価鉄イオンの

判定はヒ素の危険性を間接的に判定する手段とすることができるであろう。

(2) 現地でのヒ素除去法の試案

①ヒ素の除去法

個々の家庭で使用できる簡易なヒ素除去装置はどのようにしたらよいか。それは表1と2でいくつかの方法で可能なことを暗示している。ここでは日本での古典的な方法と組み合わせた1方法を図6に提案する。ポンプから汲み上げられた水をヒ素の吸着の強い酸化鉄（さび鉄でも酸化鉄粒子でもよい）を上に入れ、その下には砂、木炭、さらに砂利を入れて水をろ過する方法である。粒子の細かい酸化鉄粉末を使う場合は酸化鉄が取水口の蛇口まで流れ出る場合があるので、出来れば粒子の大きなさび鉄の方がよいかもしれない。

ある程度使用すると、ヒ素濃度の高い水では2価鉄イオンも出てくるが、これらは1層で酸化して沈殿させ、3価鉄にすることでその沈殿物もその後のヒ素の除去に役に立つと考えられる。ヒ素除去のための高価な資材を使わなくても、井戸水に含まれる鉄イオンの活用を考えればよい。このことについてはさらに試験が必要であるが、現場によって差が生じるので、その場その場で検討する必要がある。重要なのは図6の中に汲み上げた水を4～5時間放置

し、ヒ素の除去後、念のため錆び鉄などの破片を入れた素焼きの壺などに移し、その後必ずこの除去装置の水を落として空気に晒し、酸化させておく必要がある。これによって、水に含まれていた鉄イオンも沈殿し、水酸化第二鉄（3価鉄）となって、次に汲み上げられる水のヒ素の除去に役立つ。そのためにはいつも酸化状態にしておいて、つぎの水に含まれるヒ素と2価鉄イオンをすみやかに酸化できる条件にしておくことである。

酸化されているかどうかの判定はジピリジル試薬を個々の井戸やポンプ設置所に配布して行えばよい。これには現地の指導体制が必要となる。そのためには本論文の著者の一人である三浦のサムヒギンボトム農工科学大学継続教育学部で行っている現地住民の教育がおおいに役立つであろう。

②水の殺菌

図6のような方法でヒ素を除去しても暑いインドの水の中には多くの感染症の原因となる細菌の除去はできないので、水は煮沸して殺菌して用いる必要がある。しかしこの問題は日本で考えているより簡単ではない。それは日本のようにガスや電気ですぐに加熱するとはいかないためだ。インドの農村では燃料を写真5に示したように、牛糞と稲わらで固めて、これを乾燥して用いている。燃料費のかからない方法としては太陽熱を利用することを奨

- ① 赤色土または土壌と酸化鉄の混合物
(①と②の間にフィルター用の布or麻袋)
- ② 砂
- ③ 木炭
- ④ 砂利

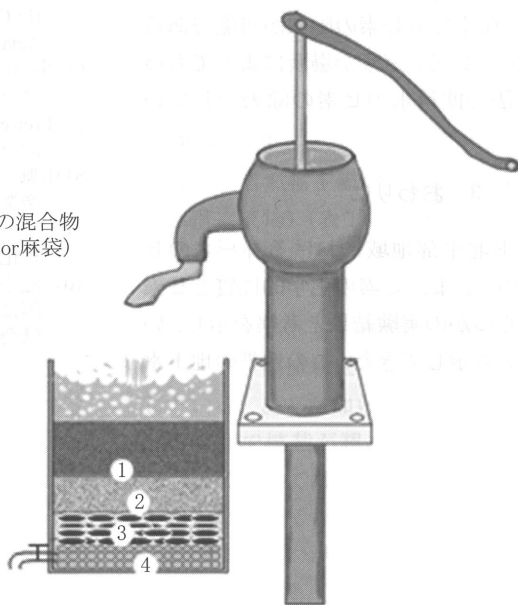


図6 現地での井戸水のヒ素の除去法の一例



写真5 インドの農村では、牛糞と稲わらを混ぜて固め、乾燥して燃料にしている

めたい。著者の一人である水野はソーラー温水器を使用しているが、北海道の夏でも晴の日が続くと水温は60℃程度まで上がる。また、真冬でも40℃まで上がるので、インドのように日中の気温が40℃を超える低緯度の地帯ではビニールやガラスなどで保温をうまくすれば水温を70～80℃まで上げることは可能であろう。それで水の殺菌を検討してはどうかかなのであろうか。

東南アジアでのヒ素対策方法に、素焼き壺を3段重ねにして除去する方法も報告されている。これが有効な方法であることは表1からも理解できる。できればこの壺の中にさび鉄か酸化鉄粒でも入れておけば、3段にしなくてもヒ素の除去が可能であることを表1は示している。どうか場所によってもっともやり易い方法で飲料水のヒ素の除去をしていただきたい。

3. おわりに

これまでインド北中部地域における井戸水のヒ素汚染の実態をのべ、またヒ素の化学的性質とヒ素除去に関するいくつかの実験結果と考察を示し、いくつかのアイデアも示してきた。この地帯の地下水

のヒ素汚染の原因は明らかでないが、札幌市の例を見ても自然汚染に由来すると考える方が妥当であろう。ヒマラヤ山脈からの長い距離を少しずつ長い年月をかけて運ばれてきたヒ素が還元的な条件下で沖積層の土壤に染み込んでいったと思われる。

水は生命の源である。この限られた世界の水資源は21世紀にはますます重要性を持つてくることは明らかである。発展途上国のヒ素や重金属汚染はかなり深刻で、著者の一人の水野がかかわった問題でもあるアフリカ諸国の重金属汚染問題もその一つである¹⁰⁾。この貴重な資源を有効に利用するために、ここに上げた試験結果と提案が問題解決にいくらかでも貢献できれば幸いである。

最後に、この試験のために貴重な酸化鉄粉末を提供してくださった株式会社テツゲンに謝意を表したい。

引用文献

- 1) 川原一之 2005: 「アジアに共に歩む人がある ヒ素汚染にいとむ」。岩波書店 (東京)。
- 2) 安藤正典 2000: 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, 266-274。
- 3) 自然由来重金属検討委員会 2009: 札幌市における自然由来ヒ素の判定方法について。答申, 1-13。
- 4) 千葉県地下水汚染対策連絡会砒素含有地下水に係る調査対策部会 2000: 地下水砒素濃度分布図。1-20。千葉県環境部水質保全課地下水汚染対策室。
- 5) Bissen M and Frimmel FH 2003: Arsenic - a Review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment. Acta hydrochimica et hydrobiologica 31, 97-107。
- 6) 半藤高久・高井 雄・小倉紀雄 1999: 水質調査ガイドブック。pp.159-162。丸善 (東京)。
- 7) Freiser H and Fernando Q 著, 藤永太郎・関戸栄一共訳 1967: イオン平衡。p.251。化学同人 (東京)。
- 8) 山根 登・水野直治 1980: フィールドの化学。p.44-69。産業図書 (東京)。
- 9) シャルロー G. 著, 曾根興三・田中元治 1974: 定性分析化学II改訂版。p.409-415。共立全書 (東京)。
- 10) 池中良徳・中山翔太・石塚真由美 2010: アフリカ諸国における重金属汚染の現状と野生動物への影響。北獣会誌 54, 1-7。