

地質起源の地下水ヒ素汚染

吉村尚久*・赤井純治**

(口絵 参照)

1. まえがき

世界的にみた21世紀における地下水環境問題は地質起源の地下水ヒ素およびフッ素（正確にはフッ化物イオン）汚染とも言われている。地質起源といっても原因（ヒ素の起源）が自然に存在する地質体に存在するという意味であって、その意味では自然現象であるが、汚染を引き起こすきっかけが人間活動（人為的要因）にあることが多い。例えば、世界最大の地下水ヒ素汚染地域、バングラデシュ 西ベンガルでは、乾季に置ける米づくりのための灌漑による地下水のくみ上げがきっかけをつくっている。地下水ヒ素汚染による健康障害は低濃度ヒ素の溶解した井戸水を長期間摂取することによって引き起こされる慢性ヒ素中毒症である。地下水ヒ素汚染について、日本でも最近いくつかのレビュー論文がある。（吉村・赤井2003、など）また、ヒ素汚染問題へのとりくみ、住民の生活・社会状況も含めた報告（川原、2005；谷、2005）も出版されているので参照されたい。

2. ヒ素の毒性と中毒症状

ヒ素の毒性についてはよく知られているところで、ナポレオンの中毒死や大奥での毒殺などが有名である。WHO（世界保健機構）の飲料水ヒ素含有量基準は0.05mg/Lから10年ほど前に0.01mg/Lに改定されたが、発展途上国ではなお0.05mg/Lを基準としているところが多い。地下水ヒ素汚染は日本ではなじみがすくないが、飲料基準が0.01mg/Lに強化されたことから各地でいくつか報告されている。

中毒症状は、急性と慢性に区別される。急性は和歌山カレー事件などの犯罪でひろく知られるところとなったが、致死量が体重1kgあたり、酸化砒素で0.4mg/kgという強い毒性である。

慢性中毒というのがここであつかう地下水ヒ素汚染にかかわるような例で、0.3mg/Lとか0.1mg/Lでも何年にもわたり、飲用していると、あらわれる症状である（cf.口絵）。主な症状は皮膚に現れ、皮膚が白色あるいは黒色に変色（色素沈着）、硬くなる（角化症）、そして最悪の場合その部分が皮膚がんにもなる。発症や症状については、医学の分野にかかわり詳細はその専門からの紹介に譲るが、同じ汚染度でも栄養状態、たんぱく質の摂取量、——これは貧富の差とも対応——による等も報告され、また農業のありかた他、社会問題にもかかわる部分があり、複雑なところがある。

3. 地下水中のヒ素の存在形態・地球化学的挙動

地質、つまり、自然由来のヒ素について理解するのに、まず、ヒ素の地球化学の基礎を

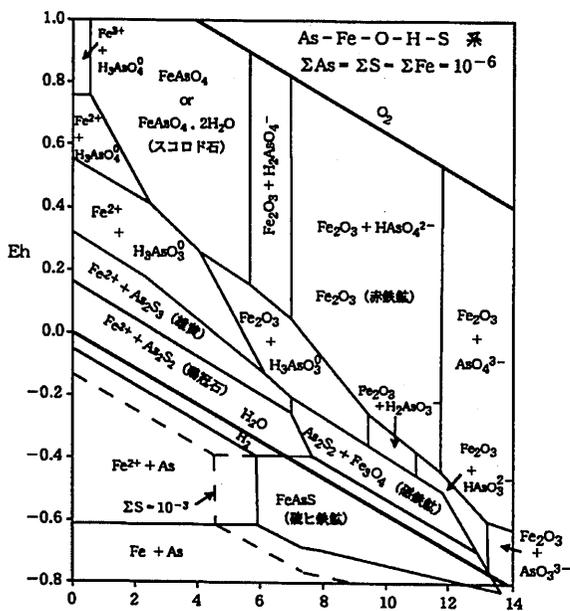
*新潟大学名誉教授 **新潟大学

簡単に紹介しておく。地表近くの遊離酸素が存在する環境では酸素との親和力が強いので、+5価および+3価のヒ素はそれぞれヒ酸 (H_3AsO_4) あるいは亜ヒ酸 (H_3AsO_3) の形で存在し、各種のオキソアニオン (陰イオン) として挙動する。一方、還元環境下で硫黄が十分存在する環境では、-1価イオンとして硫黄と似た挙動をし、硫化鉱物に硫黄と一緒に取り込まれる。

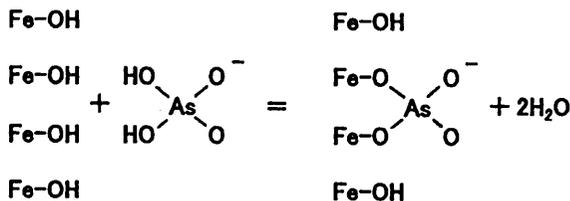
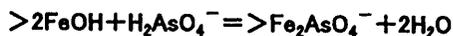
ヒ酸および亜ヒ酸は固体の結晶構造に取り込まれることは無く、固体表面に吸着する。したがって、地表近くでは吸着-脱離反応がヒ素の問題を取り扱う上で重要となる。

-1価のヒ素イオンは硫黄と共に主要元素として硫砒鉄鉱 (FeAsS) を作ったり硫黄を置換して黄鉄鉱 (FeS_2) 中に存在したりする。したがって、これらの鉱物の分解や解離が地下水ヒ素汚染問題と関係している。その他の鉱物としても産出するが、量が少ないので省略する。

水溶液中で各種ヒ酸・亜ヒ酸イオンおよびヒ素鉱物の安定領域は酸化還元電位 (Eh) と水素イオン濃度 (pH) 条件の違いで変化する。As-Fe-O-H系の熱力学計算により求められたEh-pHダイアグラムを第2図に示す。



第2図 As-Fe-O-H-S系の熱力学計算で求めた Eh-pHダイアグラム (Vink 1996)



第1図 含水鉄酸化物 (HFO) 表面にヒ酸が吸着する反応の式と表面のモデルを示す図

地表近くの滞水層地下水のEhは通常0.2~0.7Vなので、中性・アルカリ性環境ではヒ酸イオンが安定である。不透水層より下位の滞水層では還元環境になる亜ヒ酸が安定になるが、変化速度が遅いので実際には変化に時間がかかる。

○堆積物中のヒ素の起源になる鉱物

深刻なヒ素汚染が広い地域に起きているデルタ低地帯の滞水層をつくる堆積物のヒ素含有量が特別に高いわけではなく、ヒ素汚染の無い堆積層と比べて大きな違いはない。一般に細粒堆積物はヒ素含有量が高く、粗粒堆積物はヒ素含有量が低い。例えば、バングラデシュ堆積物のヒ素含有量 (mg/kg)

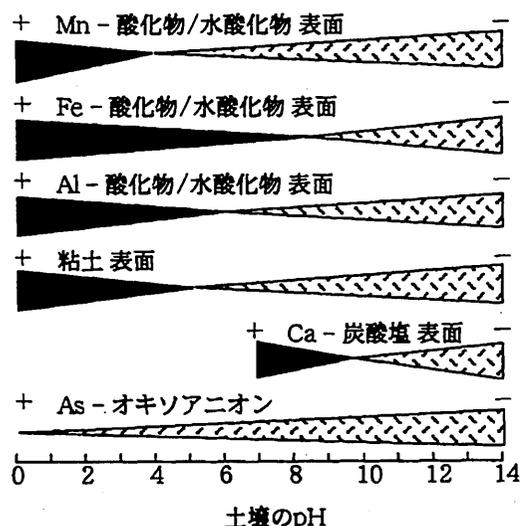
として、沖積砂1.0-6.2、沖積粘土2.7-14.7、河床堆積物1.2-5.9が報告されており、世界の河川堆積物平均は5 mg/kgと報告されている (Smedley and Kinniburgh 2005)。したがって、問題はヒ素が如何にして地下水に溶出し、それが蓄積されるかのメカニズムである。しかし、溶出メカニズムを考える上でもどのような鉱物にヒ素が存在しているか検討することは重要である。

ヒ素の究極的起源はマグマ活動に関連した硫と鉄鉱やヒ素含有量の多い黄鉄鉱などの硫化鉱物や火山噴気や熱水に関連した鉱物であると思われる。しかし、そのような鉱物は鉱山あるいは鉱化作用地帯の地下水ヒ素汚染には関係しているが、鉱山には直接関係のない一般の堆積物では直接の起源にはなっていない。

硫化鉱物などは地表の風化作用で分解し、含まれていたヒ素はヒ酸として酸化・水酸化鉱物の表面に吸着される。ヒ素を吸着する主なものは鉄、マンガン、アルミニウムの酸化物・水酸化物である。これらの鉱物は湿潤地帯の風化作用残留土として残る傾向が強い。鉄は特に重要で、含水鉄酸化物 (HFO: Hydrus Ferric Oxide) と総称されて呼ばれる。風化産物は結晶度が悪く微細なことが多いのでコロイド状になって流水で運搬される。微細な鉱物は比表面積が大きく、吸着量が大きい (第1図)。

鉱物表面のオキソアニオン吸着能力はpHと密接な関係を持っている。それはpHの変化に伴って固体表面荷電量が変化するからで、一般に低pHでは正の表面荷電を、高pHでは負の表面荷電を有する。

第3図から明らかなように、低pHの酸性環境では正の表面荷電を有するが、中性・アルカリ環境では負の表面荷電を持つようになる。含水鉄酸化物は中性～アルカリ性まで正の表面荷電を有し、オキソアニオンを吸着する範囲が広い。Ca炭酸塩鉱物もアルカリ領域までオキソアニオンを吸着する可能性があるが、実際には吸着量が大いとの報告は知られて



第3図 pH変化に伴う固体表面荷電量の変化 (Sediq 1997)

ていない。量的な点も考慮すれば、一般の滞水層堆積物では含水鉄酸化物がヒ素の起源鉱物として最も重要であると思われる。とくに、結晶度が悪く粒子の小さいフェリハイドライト (Fe) は大きな役割を担っている。フェリハイドライトは蓚酸溶液により溶解するので、蓚酸抽出で得られるヒ素はフェリハイドライトに吸着していた可能性が大きい。

アルミニウム酸化物・水酸化物は多量に存在するときヒ素吸着に重要な役割を果たすと言われているが、アルカリ環境下ではあまり期待できない。

黄河では蘭州の浮遊固形物の少ない河

川水でAsが平均2.8 µg/Lであるが、0.45 µmフィルターを通過しなかった浮遊固形物含有量が12.5g/Lと高い内蒙古三盛公ダムの水ではAs17.4 µg/Lと報告されている(張ほか 2003)。つまり、懸濁しているコロイド状粒子にヒ素が吸着されていることを示唆している。黄河の懸濁物質は17mg/kg程度のヒ素を含有していると報告されている(久保田ほか 1999)。この値は特に高いものではないが、地下水にヒ素が溶出すれば、高濃度の地下水ヒ素汚染を生じる可能性を持っている。

4. 地下水ヒ素汚染の幾つかの例

1) 第四紀沖積層

バングラデシュ、インド、ネパール、カンボジア、タイ、ミャンマー、などでは広大にひろがる沖積平野、沖積層に由来する。日本でもいくつか、類似の現象がみられるが、規模はそう大きくはない。本小論で主に対象としているのはこの問題である。

第四紀沖積層は内陸盆地にも存在し、内蒙古の黄河流域の平野地域がこの例にあたる。河套平野について、研究をおこなってきた。(内蒙古地下水ヒ素汚グループ、2007)。

2) 鉱化作用・温泉

鉱化作用、鉱山排水に関連し、あるいは地熱にかかわっても、高濃度ヒ素を含む場合は多い。これも問題であるが、場所が特殊であり、その特殊性に対応した対処法がある。温泉地域等で、高濃度のヒ素を含みながら、その危険性があまり認識されていない例もある(赤井、1997)

3) バングラデシュと内蒙古の研究事例

インド西ベンガルとともに、バングラデシュはもっともよく知られた地域であるともいえる。内蒙古も、調査がすすみ、大よそが解明できた。同時に、多様な汚染の状況があり、これのひとつについて、われわれが明らかにし報告した(内蒙古地下水ヒ素汚グループ、2007)。

5. ヒ素の起源

ヒ素の起源は、地層中にあり、地層の構成物質に由来する。有機物の役割もその中に含まれるが鉱物のなかでは、主要な鉱物は限られる。これまであきらかにされてきている主要なものをあげてみると、以下のようなものがある。

含水鉄酸化鉱物・鉄酸化鉱物(goethite, hematite, ferrihydriteなど)、マンガン酸化鉱物、アルミニウム水酸化鉱物、黄鉄鉱(pyrite)等の硫化鉱物、粘土鉱物、これらの寄与が大きいと考えられる。ヒ素は存在しても、そのおかれた条件によって、何から溶け出すかは決まる。

ヒ素の存在状態、どういう結合状態にあるかをしらべる手法として、選択的逐次抽出法

(Sequential Selective Extraction method:SSE)がある。これにも、いくつかこととなった手法があるが、バングラデシュの堆積物を調べた例がある (Akai et al., 2004)。これによると、表面吸着状態あるいは炭酸塩に結合した状態、酸化鉱物に結合したもの、有機物に結合したヒ素、その他 (硫化鉱物と珪酸塩鉱物であるが、実質的には硫化鉱物中のヒ素と考えられる) の4形態にわけると、おおまかに言って、吸着・炭酸塩に対応するものはほとんどないが、あと3つの形態にほぼ等分にヒ素が結合していることが、わかった。そのデータを以下に示す。

Table 1
Results of sequential extraction analysis of As (in ppm) from Bangladesh sediment samples

Sample	Acid soluble form	Reducible form	Organic form	Insoluble form	Total As
B30 Mud	0.1	4.8	2.5	5.6	15.4
B177 Fsd	0.0	0.1	0.2	0.4	0.6
B7-20/22-lz. mud	1.7	10.4	6.2	13.2	36.8
B20-9 mud	0.1	2.7	2.9	2.1	7.9
B4-23 mud	0.2	2.0	4.7	4.4	11.2
B7-45A sd (without org.m.)	0.03	0.8	0.7	0.2	1.7
B7-45B sd (bulk)	0.2	1.5	2.8	0.9	5.2

6. ヒ素の地下水への溶出機構

堆積物中のヒ素含有量が平均値の10mg/kg程度であっても、滞水層では固体/液体比が大きいので、ヒ素の地下水への溶出あれば地下水ヒ素汚染が起こる。

固体に吸着しているヒ素が溶出する要因および逆に沈殿する要因として次の事柄が考えられる。(1) 酸化環境下での高pHによる脱離、(2) 還元環境への変化による脱離と溶解、(3) 含水鉄酸化鉱物の粒度・構造変化による脱離、(4) 鉱物の溶解に伴う溶出、(5) 競合イオンによる脱離、(6) 鉱物の沈殿に伴う共沈。これらの要因とその原因について次に述べる。上述のヒ素含有鉱物からの溶出もこの条件に対応する。おおざっぱな結論をさきに簡潔にふれると、酸化状態では黄鉄鉱、還元状態では鉄酸化水酸化鉱物、それぞれに結合したヒ素が溶け出す。しかし、なお詳細な条件があり、それを以下にふれる。

(1) 酸化環境下での高pHによる脱離

pHの変化に伴う固体表面の荷電量の違いからpHが大きくなるとともにオキソアニオンの吸着量が減少する傾向にあることは先に述べた通りである。含水鉄酸化物 (PFO) へのヒ素および亜ヒ素の吸着はpHに依存する。モデル計算によれば全鉄1g/kgを含み、間隙率25%の砂質堆積物でヒ素濃度1 μ g/Lの水が平衡状態にあるとして、閉じた系でpHが9以上になるとヒ素As(V)濃度は1mg/Lを超えることになる (Smedley and Kinniburgh 2002)。この計算には競合イオンの影響は含まれていないので、吸着量は一層減少するものと思われる。

pH増大の理由は鉱物の風化分解作用の際の水素イオンの取り込みおよび乾燥・半乾燥地域における蒸発効果と結びついたイオン交換反応が大きいと考えられている。このpH増大は一般に塩分濃度の増大と土壤の塩化現象と結びついている。高pH環境でのヒ素の脱離による地下水のヒ素濃度増大は中国、アルゼンチン、メキシコ、アメリカの一部などで見ら

れる。

(2) 還元環境への変化に伴う脱離と溶解

河川などにより運搬された堆積物が湖あるいは海に入って沈積し、堆積層を形成してから地下に埋没していく。細粒堆積物に覆われて上位の地層との透水性が悪くなると、浅くても変化は促進される。

還元環境とその強さをつくる原因は堆積物の有機炭素含有量および不透水層などによる地表からの遊離酸素や酸化剤の拡散浸透を阻害する遮断の程度である。一般に細粒堆積物には有機物が多く含まれ、コロイド状の細粒含水鉄酸化鉱物も多く含まれる傾向にあり、吸着しているヒ素も平均よりも含有量が多い。とくに、淡水と海水が会合する部分ではコロイド状物質が凝集して沈殿するので含有量が多くなる可能性が高い。大きな沖積堆積物を堆積させる広大な低地蛇行帯や海側に前進するデルタで生じる。

還元状態の進行で鉄鉱物表面に吸着していたヒ素は脱離する。2価鉄は溶解度が大きいので鉱物自身も溶解し、地下水中のヒ素濃度の増大をもたらす。

(3) 含水鉄酸化鉱物の粒度・構造変化による脱離

結晶構造が不規則で細粒な含水鉄酸化鉱物は風化作用に初期段階の産物である。新しく生じた含水鉄酸化鉱物は径約5 nm程度の微細なもので、その比表面積は300m²/g以上であるとされている。堆積物として沈積し、時代の経過とともに続成作用の進行で、鉄酸化鉱物は結晶構造が規則正しい状態に変わりとともに大きさが増大し、比表面積は150m²/g以下に低下する。

吸着している固体表面積の減少はヒ素の吸着量の減少をもたらす、地下水に溶出するヒ素の量は増大する。

還元環境が一層進行すると、鉄酸化物表面の鉄は3価から2価に変化し、混合電荷酸化物であるgreen rusts（緑色さび）や磁鉄鉱に似た鉱物を生じる。これらは表面の正荷電を減少させ、ヒ素の脱離を促進し、溶出を増大させる。

細粒堆積物や鉄酸化物でコーティングされた砂粒堆積物は鉄酸化物の量が多く、堆積物の年代経過に伴う続成作用の結果としてヒ素を溶出させる可能性が高いものと考えられる。

(4) 鉱物の溶解に伴う溶出

鉄(Fe(III))酸化物の還元による溶解は嫌気性地下水の高濃度Fe(II)を説明している。このプロセスは還元環境の地下水ヒ素汚染をある程度説明している。還元環境の下での鉄酸化鉱物からのヒ素の溶出は還元による溶解と脱離の組み合わせを含んでいるものと思われる。

マンガン酸化物も鉄酸化物と同様に還元による溶解と吸着成分の脱離を蒙り、ヒ素汚染に一役買っていると思われる。高濃度ヒ素汚染地下水にMn(II)が高濃度で含まれることが

バングラデシュで報告されている。

硫化物鉱物は地表近くでは酸化作用で分解して溶解する。これは地下水位の低下により酸化環境に変化した場合などに生じるが、地下水が中性に変わり溶解した鉄が酸化されて含水鉄酸化物として沈殿するので溶解したヒ素は吸着されて共沈する傾向がある。このメカニズムからすると、黄鉄鉱などの酸化作用による溶解は大規模な地下水ヒ素汚染の原因とは考え難い。

(5) 競合イオンによる脱離

ヒ酸あるいは亜ヒ酸と固体表面の吸着を競合するのはリン酸・バナジン酸・ウラニル・モリブデン酸・ホウ酸・重炭酸・珪酸などである。リン酸はヒ素の50倍以上も多く存在し、酸化物表面に強く結合しているのが重要である。重炭酸は高ヒ素濃度地下水にしばしば高濃度で含まれている陰イオンであり、ヒ素の脱離を促進させるとされているが、詳しいメカニズムは解明されていない。ヒ素炭酸錯体の存在が重要な役割を果たしているとも言われている。

(6) 鉱物の沈殿に伴う共沈

今まで述べてきたヒ素汚染のメカニズムはヒ素含有鉱物の溶解・脱離についてである。ここで述べることは逆に地下水からヒ素が硫化物として沈殿することにより除去されるメカニズムであり、沈殿しない場合にヒ素が高濃度で地下水に残ることになり、ヒ素汚染を生じることである。Kirk et al. (2004) は地下水のヒ素濃度の大きな変異は硫酸還元速度の違いにより生じることを示した。硫酸還元細菌が活発な場所では生じた硫化物がヒ素を沈殿させるかあるいは鉄と共沈させるように反応し、ヒ素は地下水中にほとんど残らない。一方、硫酸イオンが欠如するところでは、メタン発生が主となり、ヒ素は高濃度で集積することになる。

7. 地下水ヒ素汚染を助長する地質条件

さまざまな要因により堆積物から地下水にヒ素が溶出しても、希釈されないで蓄積が進まなければヒ素濃度は高くないので、地下水の流動がないかあるいは速度が遅いことが必要となる。とくに、フラッシング（洗い流し）が起きないことが重要である。以下、地質条件について要点を述べる。これらは重複している場合が多いと考えられるが、一応分けてみた。

(1) 若い地質時代の大規模デルタ堆積物

現在知られている大規模ヒ素汚染は大きな河川のデルタ地域など若い時代の第四紀沖積層を滞水層とする地下水で生じている。第四紀では気候変動に伴って地球規模の大きな海水準変動が起きたことは良く知られている。最終氷期約21,000～13,500年前の間には海水

面の低下が約130mに達した。この結果は海に近い沿岸地域の滞水層における動水勾配の増大をもたらし、大きい地下水流を生じフラッシングを引き起こす。浅い水準の滞水層は広範に酸化作用を受けることになり、鉄酸化物によるヒ素吸着を増大させた可能性がある。約7,000年前よりも若い現世堆積物からなる滞水層は氷期の海水準低下に伴うフラッシングを受けていない、

バングラデシュ南部では、現在使われている多くの地下水は現世の浅い堆積層を滞水層とするもので、動水勾配が極端に小さい。一方、深い井戸は13,000年前より古い時代の堆積層を滞水層にしており、フラッシングを受けた結果、ヒ素濃度が低いものと考えられる。還元状態も浅所ほど強くない。深部地下水の大量汲み上げが浅所の高濃度ヒ素汚染地下水を引き込まない配慮が必要である。

埋没・続成過程での鉄鉱物の変化

	環境変化	鉄鉱物の変化
酸化	遊離酸素を含む水の浸透	含水鉄酸化物
↓	有機物質の分解による酸素の消費	(赤褐色)
↓	有機物質分解による SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- の発生	↓
還元	NO_3^- の NO_2^- への還元、さらに N_2 へ	(灰色)
↓	Mn^{4+} は還元され Mn^{2+} となり溶解し始める	↓
↓	Fe^{3+} (HFO) は Fe^{2+} に還元され始める	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ 混合酸化物水酸化物
還元促進	Green rusts $\text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_{x}(\text{OH})_2$ の生成	(青緑色)
↓	ヒ素 As^{5+} の As^{3+} への還元	↓
↓	SO_4^{2-} の還元で S_2 の発生、 FeS の沈殿	鉄硫化物
強還元	発酵によるメタン CH_4 の発生	(黒色)
	H_2S の発生、黄鉄鉱 FeS_2 の生成	

(2) 内陸部の陥没沈降盆地

内陸部では大規模な陥没盆地で地下水ヒ素汚染が知られている。内蒙古の河套平野はその典型で、第三紀以降沈降が継続し、第三紀層の層厚は数千mに達し、第四紀層でも層厚は数百mある。堆積物は黄河の運んだがものが主なものであり、細粒堆積物では最高41mg/kgのヒ素を含有している。建設村二社で地下25m以下では強い還元環境にあって、ヒ素を溶出させている。

バングラデシュと違うところは、深部滞水層でもヒ素濃度が高いことである。この原因は海水準変動の影響が内陸部まで及ばず、フラッシングが起きていないからであると考えられる。

(3) 内陸の乾燥気候

内陸部での乾燥気候は蒸発量が大いので水の濃縮が生じ、特定の鉱物として沈殿する成分を別にして、濃度が高くなる。ヒ素もその一つで、塩分濃度とともに増大する。塩分濃度だけでなく、ヒ素と競合する各種オキソアニオン（磷酸、バナジン酸、モリブデン酸、ホウ酸、重炭酸など）も濃度も増大する。また、前述のように乾燥気候は高pHで高硬度

(アルカリ・アルカリ土類濃度が高い) の環境をつくり、ヒ素の脱離を促進させる。

8. 有機物の役割

有機物の多い細粒堆積物を沈積させる環境

堆積層中の有機物資がヒ素の溶出を引起す還元環境をつくる主要な要因であることは前述の通りである。ヒ素を吸着させた含水鉄酸化物を多量に含む可能性の高い細粒堆積物は同時に有機炭素を多量に含有する可能性が高い。このような堆積物はデルタでは一般に沖合いに堆積し、上方細粒化の重なりを生じる。これが繰り返されると閉じた系をつくりやすく、還元環境をつくるのに都合が良い。河川では後背湿地の堆積物が有機物質に富む細粒堆積物である。

河川の移動による局所的な堆積環境の変化や陥没を伴う急激な沈降などは非常に局所的なスケールでの変化に富んだ堆積相をもたらし、地下水ヒ素汚染も局所の変化に富んでいる。内蒙古河套平野海子堰郷におけるモデル調査地域の地下水ヒ素汚染の複雑な状況は(高ほか 1999) 旧黄河の流路変遷に伴う局所的で複雑な地形変化とそれに伴う堆積環境の変化による堆積相の違いを反映しているものと考えられる。

9. 生物、特に微生物の作用—ヒ素の溶出、また除去に関わる微生物の役割

(1) ヒ素を酸化する、又は還元するバクテリア

ほとんど全てのヒ素化合物は生物に吸収されると強い毒性があり、そのメカニズムは亜ヒ酸が生体内での脱水素過程を阻害し、強い毒性を示すとされている。そんなヒ素であるが、バクテリア種によっては、ヒ素の酸化作用を行うものが知られている。亜ヒ酸からヒ酸への酸化は家畜にヒ素水をつけて虫がつかないようにする池から、見出されたのが最初で、1909年のことである。また幾つかのバクテリア、菌類、藻類にはヒ素の還元作用を持つものが報告されている。菌類による還元効果は早い時期から知られていた。ヒ酸を亜ヒ酸に還元するバクテリアがいることも古くから知られていた (Green 1918)。また、緑藻ではクロレラがヒ酸の一部を還元する能力を有する (Blasco and Jeanjean 1971)。ぶどう酒酵母によっても還元が起こる。ラットの胃中の微生物群でもラットごとにその能力は大きく異なるが、還元が起こる (Cullen and Reimer 1989)。反芻胃中のバクテリアがヒ酸を亜ヒ酸へ還元することが報告され、またこの系でのアルシンの生成も報告されている (Cullen and Reimer 1989)。耕土中に棲息するバクテリア (*Scopulariopsis brevicaulis*等) のヒ素化合物に対する作用が研究され、メチル化を引き起こしていることもわかった。また、最近はこれらのバクテリアの作用は、遺伝子解析によって、遺伝子の一部分的であれ、より厳密に確定されつつある。現在までにわかっている、ヒ素の代謝にかかわるバクテリアの系統樹の例もできている。このように、ヒ素とバクテリアの関わりは広く認められる。このようなバクテリアが地下水中でヒ素溶出にかかわっていることが推測可能である。

(2) 還元的溶出の実験的証明

ヒ素溶出の条件で、酸化的条件での溶出なのか、還元的条件での溶出なのか、ということが論争点であった。これについては我々の実験的研究によって一定の結論が出たと考えられる (Akai et al. 2004)。つまり、バングラデシュの堆積物を酸化的条件においてヒ素が溶出するか、還元的条件においてヒ素が溶出するか、理論的論争より、実践的に決着をつけるべく行った実験である。天然で起っている条件に近い還元環境を再現するためにバクテリアを用いた。つまり、バクテリアが増殖し、活性化するように、さまざまな栄養源を与えた実験を設計した。その栄養源も、どこにでもありそうな、栄養源、グルコース、ポリペプトンまた肥料もつかった。この結果、予想通り、強い還元状態が実験室的に再現され、ヒ素は溶出した。ORP値が低下して、いくらかのタイムラグをもって、ヒ素が溶出する。一方、栄養源を与えず、空気を送りこんで酸化的環境を強めた環境では、ヒ素は溶け出さなかった。つまり、バクテリアが活性化することにより、周囲の環境が還元的になり、その結果、水酸化鉄に吸着していたヒ素が、水酸化鉄ごと溶け出したことが確認された。この結果、還元的条件で溶け出すことは、実験的に証明されたことになると考えられる。

(3) バクテリアの遺伝子解析とバイオマーカー

この実験には、まだ不十分な点もあって、純粹に生物学的な効果を明瞭に描き出すことを困難にしていた面があった。つまり、バクテリア自体が直接にヒ素を溶けやすい形にしているのではないか、という点である。これを探るために、ではどういうバクテリアがこの作用をしているかを確認しようと、ヒ素溶出にかかわったバクテリアの遺伝子解析を行った (広島大の長沼先生との共同研究)。遺伝子のなかの16SrDNAという部分の解析が現在よく行われている。この解析と、ある種のバクテリアの指標になる脂肪酸のバイオマーカー解析を実行した。

遺伝子解析の結果からは、主なバクテリアの種としては、*Crostridium*であった。また脂肪酸バイオマーカーからは鉄還元能をもっているバクテリアと硫酸還元能をもつバクテリアがいて、それらが働いたらしいことが示された。鉄還元バクテリアの存在が明確になると、バクテリアが直接に酸化鉄に作用し、還元化して溶け出させた要素もあったことが明らかにされた (Akai et al., 2008)。

(4) ヒ素の除去に役立つバクテリアと生物の働き

井戸水を汲みあげただけで、すぐに茶褐色の沈殿が生じるのは鉄酸化バクテリアによる。この原理をほとんどそのまま生かした、簡便なヒ素除去装置がサンドフィルターである。さまざまなデザインがあり、鉄バクテリア法を総称される。信州大の中本信忠氏による、緩速ろ過法はより複雑な生物相を通過させることで、水の浄化を行うシステムである。多様な生物が、共存共生して、総合的に浄化していて、これも生物の作用を応用した浄化法

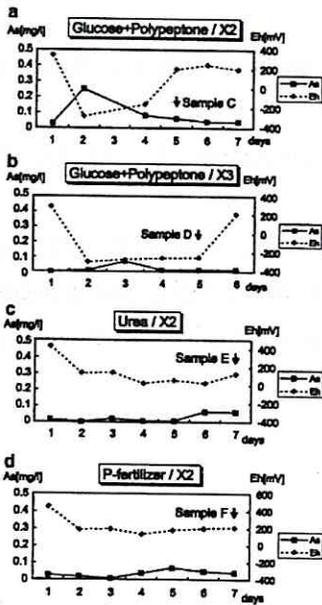


Fig. 2. Examples of the changes in Eh and concentration of released As during the culture experiments using the Bangladesh sediments with added glucose + polypeptide (a and b), urea (c), and phosphate-fertilizer (d). The samples used in a, b, c and d correspond to samples coded as C, D, E and F in Table 1. The changes in Eh and concentration of released As of samples A and B are shown in Akai et al. (2004) and described in the text. Details of the samples codes (A-F) are listed in Table 1.

第4図 バクテリアによるヒ素溶出実験結果 (Akai et al., 2008)

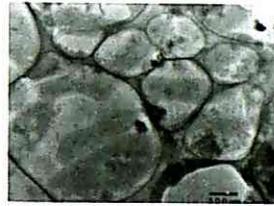
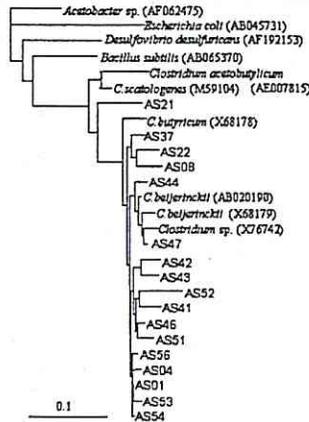
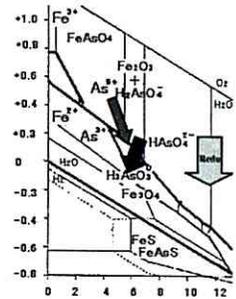


Figure 2



第5図 ヒ素用出に関わったバクテリア (電顕写真) とその遺伝子解析結果 (Clostridium) (Akai et al., 2008)



第6図 還元化によるヒ素溶出過程

である。さらに、シダ類のなかに、ヒ素を高濃度で吸収するものがみだされ、注目された。シダの一種は、ヒ素を土壤中の200倍の濃度に濃縮する能力をもつ。このように、ヒ素溶出と除去におけるバクテリア・生物の役割にますます強い関心が向けられてきている。つまり、生物-鉱物-水相互作用の視点の重要性を示している。

10. 補 地下水からのヒ素除去 (浄化法)

ヒ素除去法について、さまざまな方法があり、実用化されていたり、さらに新たな方法も探究されている。これらの詳細は、(内モンゴ地下水ヒ素汚グループ、2007) にわかりやすく紹介しているので、関心ある方はこれを参照されたい。

11. 文献 (文献の多くは紙面の都合で省略する): 主なものは、以下の4つにほとんどを含むのでこれらから参照されたい。

吉村尚久 赤井純治 (2003): 土壌および堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染- 総説- 地球科学 57, 137-154.

内モンゴ地下水ヒ素汚グループ (2007): 中国内モンゴ河套平野の地下水ヒ素汚染 地学団体研

Junji Akai, Kaoru Izumi, Haruo Fukuhara, Harue Masuda, Satoshi Nakano, Takahisa Yoshimura, Hiroaki Ohfuji, Md Anwar Hossain, Kurumi Akai (2004): Mineralogical and geomicrobiological investigations on groundwater arsenic enrichment in Bangladesh Applied Geochemistry Volume 19, Issue 2, 215-230.

Akai, A. Kanekiyo, N. Hishida, M. Ogawa, T. Naganuma, H. Fukuhara, and H. Anwar (2008): Biochemical and molecular characterization of bacterial assemblages involved in the release of arsenic from Bangladesh sediments Applied Geochemistry 23, 3177-3186.