

ches, DMA and MMA were not detected in these samples (Vela and Heitkemper, 2004). The daily dietary intake of arsenic in water and food composites from using the high, moderate and mild arsenic-contaminated waters are shown in supplementary Tables 3-1, 3-2 and 3-3, respectively. The mean daily dietary intake of arsenic concentrations in high arsenic-affected families are higher than those from the

moderate or mild arsenic-affected families. Regression analyses have been carried out between the arsenic concentrations in either hair or urine and the daily dietary intake of arsenic. The linear regressions showed arsenic concentrations in hair vs daily dietary intake ($r^2 = 0.452$, $p < 0.001$) (Fig. 3) was higher than in urine and daily dietary intake ($r^2 = 0.134$, $p < 0.001$) (Fig. 4). Parametric presentation of daily dietary intakes of arsenic from the

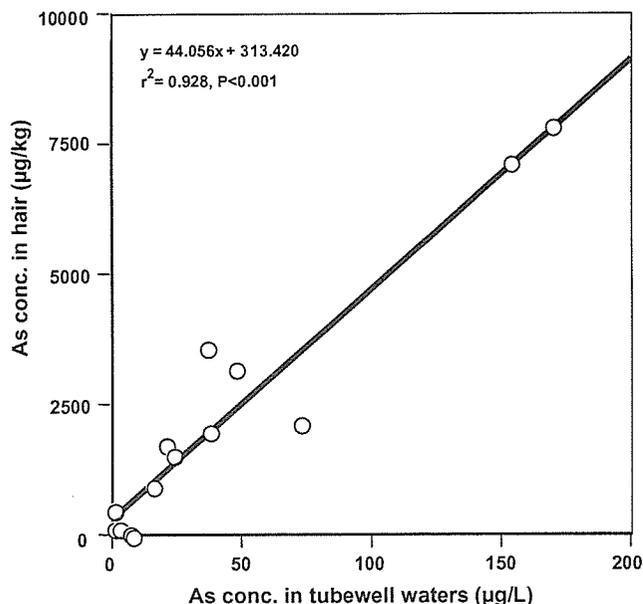


Fig. 1. Relationship between As concentration in human hair and in tubewell waters. The arsenic concentration in hair from the average of members drinking same tubewell water in arsenic-affected families in Jalangi and Domkal block.

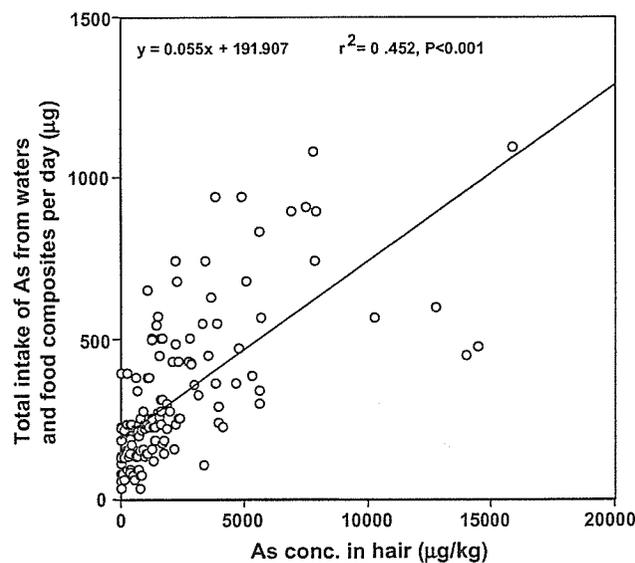


Fig. 3. Relationship between As concentration in human hair and total intake of As from waters and food composites per day. Human hair data and total As intake of from waters and food composites showed the arsenic concentration in hair and consumption of total As from each member of families in Jalangi and Domkal block.

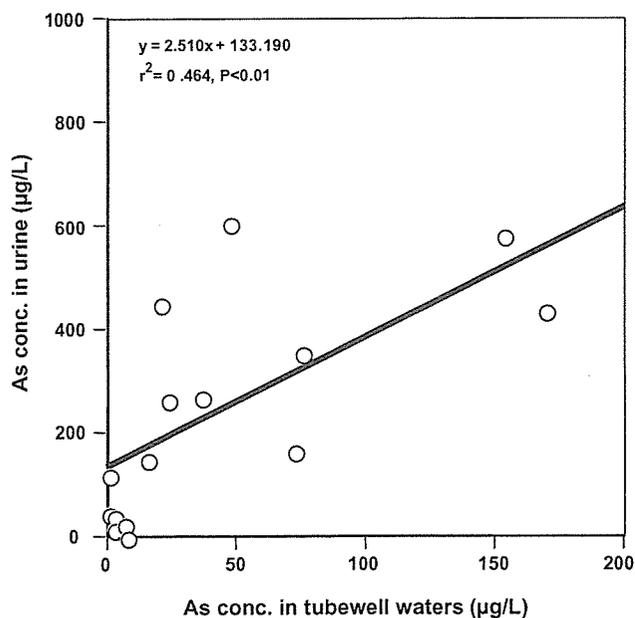


Fig. 2. Relationship between As concentration in human urine and in tubewell waters. The arsenic concentration in urine from the average of members drinking same tubewell water in arsenic-affected families in Jalangi and Domkal block.

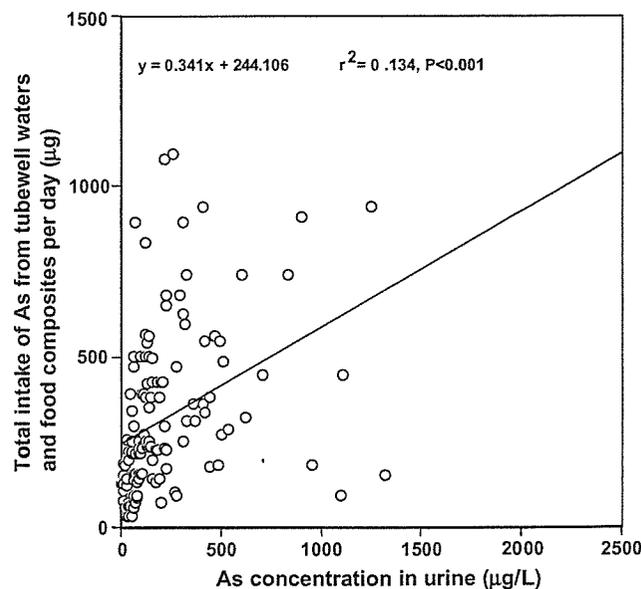


Fig. 4. Relationship between As concentration in urine and total intake of As from waters and food composites per day. Human urine data and total As intake of from waters and food composites showed the arsenic concentration in urine and consumption of total As from each members of family in Jalangi and Domkal block.

Table 4
Parametric presentation of daily dietary intakes arsenic from waters, foods and total per day obtained from arsenic-affected families in Jalangi and Domkal block

	<i>n</i>	Mean ± SD	Median	Range
<i>Intake of As from drinking water per day (µg)</i>				
Mild arsenic-affected families	28	8.31 ± 6.78	5.40	1.28–29.2
Moderate arsenic-affected families	78	60.8 ± 35.4***	48.0	32.0–192
High arsenic-affected families	41	330 ± 156***,###	290	145–680
	<i>n</i>	Mean ± SD	Median	Range
<i>Intake of As from foods per day (µg)</i>				
Mild arsenic-affected families	28	129 ± 141	53.3	31.9–276
Moderate arsenic-affected families	78	168 ± 119	140	45.3–558
High arsenic-affected families	41	206 ± 152*	157	62.6–482
	<i>n</i>	Mean ± SD	Median	Range
<i>Ratio of total arsenic from drinking water per day (%)</i>				
Mild arsenic-affected families	28		6.07 ± 4.95	
Moderate arsenic-affected families	78		26.7 ± 15.5***	
High arsenic-affected families	41		58.1 ± 27.5***,###	
	<i>n</i>	Mean ± SD	Median	Range
<i>Total intake of As per day (µg)</i>				
Mild arsenic-affected families	28	137 ± 112	96.2	37.1–393
Moderate arsenic-affected families	78	228 ± 118***	220	77.1–654
High arsenic-affected families	41	568 ± 237***,###	503	228–1098

Significantly different from mild arsenic-affected families, *** $P < 0.001$.

Significantly different from moderate arsenic-affected families, ### $P < 0.001$.

water and food composites from the mild, moderate and high arsenic-affected families were shown in Table 4. The mean daily dietary intake of arsenic from vegetables and cereals from mild, moderate, and high arsenic-affected families were 129, 168 and 206 µg, respectively. The mean daily dietary intake of arsenic from drinking water from mild, moderate, and high arsenic-affected families were 8.31, 60.8 and 330 µg, respectively. The total mean daily dietary intakes of arsenic from moderate and high arsenic-affected families were significantly higher than that from mild arsenic-affected families. On comparing the daily dietary intake of arsenic from our study results with that of Canada, USA and UK, the total mean daily dietary intake from moderate (228 µg) and high arsenic-affected families (568 µg) were much higher than those in Canada (Dabeka et al., 1993; 48.5 µg), United States (Gartrell et al., 1985; 62 µg) and United Kingdom (FACC, 1984; 89 µg) and the total mean daily dietary intake of arsenic from mild arsenic-affected families (137 µg) was slightly higher than those values in Canada, United States and United Kingdom.

The drinking water contributed 6.07%, 26.7% and 58.1% of total arsenic from mild, moderate and high arsenic-affected families (Table 4). The result suggested that the arsenic-contaminated water from high arsenic-affected families should be the main source for intake of arsenic. On contrary, the contribution of arsenic-contaminated food composites from mild and moderate arsenic-affected families might be the main source for intake of arsenic. Rice was the main contributor of arsenic compared to

other food composites in the arsenic-affected areas (Andrew and Rahman, 2003; Roychowdhury et al., 2003). These results suggested that the total intake of arsenic should increase the arsenic concentration in hair and urine. The Food and Agriculture Organization/World Health Organization (FAO/WHO, 1989) provisional tolerable weekly intake (PTWI) values of arsenic in our study were 3.32, 5.75 and 12.9 µg/kg body weight/day from mild, moderate and high arsenic-affected families, respectively (considering the average weights for adult males, adult females and children, approximately 10 years of age in our survey were 60, 45 and 25 kg, respectively). The PTWI values from moderate and high arsenic-affected families were much higher than the recommended PTWI value of arsenic (FAO/WHO, 1989; 2.1 µg/kg body weight/day).

Acknowledgments

We would like to express our sincere gratitude to School of Environmental Studies, Jadavpur University, India for their help and cooperation during sample collection. We further acknowledge the help of Ministry of Environment, Japan for financial support of Global Environment Research Fund.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.fct.2005.08.018.

References

- Andrew, A.M., Rahman, M., 2003. Arsenic contamination of Bangladesh paddy field soils: implications for rice contribution to arsenic consumption. *Environmental Science and Technology* 37, 229–234.
- Arnold, H.L., Odam, R.B., James, W.D., 1990. *Disease of the Skin: Clinical Dermatology*. W.B. Saunders, Philadelphia.
- Chakraborti, D., Basu, G.K., Biswas, B.K., Chowdhury, U.K., Rharman, M.M., Paul, K., Roychowdhury, T., Canada, C.R., Lodh, D., Ray, S.L., 2001. Characterization of arsenic-bearing sediments in the Gangetic delta of West Bengal, India. In: Chappell, W.R., Abernathy, C.O., Calderon, R.A. (Eds.), *Arsenic Exposure and Health Effects IV*. Elsevier Science, Oxford, UK, pp. 27–52.
- Chakraborti, D., Rharman, M.M., Paul, K., Chowdhury, U.K., Sengupta, M.K., Lodh, D., Chanda, C.R., Saha, K.C., Mukherjee, S.C., 2002. Arsenic calamity in the Indian subcontinent. What lessons have been learned? *Talanta* 58, 3–22.
- Chatterjee, A., Das, D., Mandal, B.K., Roychowdhury, T., Samanta, G., Chakraborti, D., 1995. Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part I. Arsenic species in drinking water and urine of the affected people. *Analyst* 120, 643–650.
- Chowdhury, U.K., Biswas, B.K., Roychowdhury, T., Samanta, G., Mandal, B.K., Basu, G.K., Chanda, C.R., Lodh, D., Saha, K.C., Mukherjee, S.K., Roy, S., Quamruzzaman, Q., Chakraborti, D., 2000. Ground water arsenic-contamination in Bangladesh and West Bengal, India. *Environmental Health and Perspectives* 108, 393–397.
- Chowdhury, U.K., Rahman, M.M., Mandal, B.K., Paul, K., Lodh, D., Biswas, B.K., Basu, G.K., Chanda, C.R., Saha, K.C., Mukherjee, S.K., Roy, S., Das, R., Kaies, I., Barua, A.K., Palit, S.K., Quamruzzaman, Q., Chakraborti, D., 2001. Groundwater arsenic contamination and human suffering in West Bengal, India and Bangladesh. *Environmental Sciences* 8, 393–415.
- Dabeka, R.W., McKenzie, A.D., Lacroix, G.M.A., Cleroux, C., Bowe, S., Graham, R.A., Conacher, H.B.S., 1993. Survey of arsenic in total diet food composites and estimation of the dietary intake of arsenic by Canadian adults and children. *Journal of AOAC International* 76, 14–25.
- D'Amato, M., Forte, G., Caroli, S., 2004. Identification and quantification of major species of arsenic in rice. *Journal of AOAC International* 87, 238–243.
- Das, D., Chatterjee, A., Samanta, G., Mandal, B.K., Roychowdhury, T., Chowdhury, P.P., Chanda, C., Basu, G., Lodh, D., Nandi, S., Chakraborti, T., Mandal, S., Bhattacharya, S.M., Chakraborti, D., 1994. Arsenic contamination in groundwater in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. *Analyst* 119, 168N–170N.
- Farmer, J.G., Johnson, L.R., 1990. Assessment of occupational exposure to inorganic arsenic based on urinary concentrations and speciation of arsenic. *British Journal Industrial Medicine* 47, 342–348.
- Food Additives and Contaminants Committee, 1984. Ministry of agriculture, fisheries and foods. FAC/REP/39. Her Majesty's Stationary Office, London.
- Gartrell, M.J., Craun, J.C., Podrebarac, D.S., Gunderson, E.L., 1985. Pesticides selected elements and other chemicals in adult total diet samples, October 1978–September 1979. *Journal of Association of Analytical Chemistry* 68, 862–875.
- Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives: Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants, 1989. 33rd Report, Tech. Rep. Ser. 776. World Health Organization, Geneva.
- Mandal, B.K., Roychowdhury, T., Samanta, G., Basu, G.K., Chowdhury, P.P., Chanda, C.R., Lodh, D., Karan, N.K., Dhar, R.K., Tamili, D.K., Das, D., Saha, K.C., Chakraborti, D., 1996. Arsenic in groundwater in seven districts of West Bengal, India—the biggest arsenic calamity in the world. *Current Science* 70, 976–986.
- Mandal, B.K., Roychowdhury, T., Samanta, G., Mukherjee, D.P., Chandra, C.R., Saha, K.C., Chakraborti, D., 1998. Impact of safe water for drinking and cooking on five arsenic-affected families for 2 years in West Bengal, India. *The Science of the Total Environment* 218, 185–201.
- Mandal, K.M., Ogra, Y., Suzuki, K.T., 2001. Identification of dimethylarsinous and monomethylarsonous acid in human urine of the arsenic-affected areas in West Bengal, India. *Chemical Research in Toxicology* 14, 371–378.
- Roychowdhury, T., Basu, G.K., Mandal, B.K., Biswas, B.K., Samanta, G., Chowdhury, U.K., Chanda, C.R., Lodh, D., Roy, S.L., Saha, K.C., Roy, S., Kabir, S., Quamruzzaman, Q., Chakraborti, D., 1999. Arsenic poisoning in the Ganges delta. *Nature* 401, 545–546.
- Roychowdhury, T., Tokunaga, H., Ando, M., 2003. Survey of arsenic and other heavy metals in food composites and drinking water and estimation of dietary intake by the villagers from an arsenic-affected area of West Bengal, India. *The Science of The Total Environment* 308, 15–35.
- Tokunaga, H., Roychowdhury, T., Chandraskaran, N., Uchino, T., Ando, M., 2002. Urinary arsenic species in arsenic-affected area of West Bengal, India. *Applied and Organometallic Chemistry* 16, 406–414.
- Tokunaga, H., Roychowdhury, T., Uchino, T., Ando, M., 2003. Urinary arsenic species in arsenic-affected area of West Bengal, India (part II). *Journal of Health Science* 49, 464–474.
- Tokunaga, H., Roychowdhury, T., Uchino, T., Ando, M., 2005. Urinary arsenic species in arsenic-affected area of West Bengal, India (part III). *Applied and Organometallic Chemistry* 19, 246–253.
- Vela, N.P., Heitkemper, D.T., 2004. Total arsenic determination and speciation in infant food products by ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of AOAC International* 87, 244–252.

(63) バングラデシュにおける地下水ヒ素濃度と他の金属・イオン類濃度との関連

Relation between arsenic and other metals and ions in groundwater in Bangladesh

○大野 浩一^{*}、古川 明彦^{*}、林 健司^{*}、亀井 翼^{*}、眞柄 泰基^{*}
Koichi OHNO^{*}, Akihiko FURUKAWA^{*}, Kenji HAYASHI^{*}, Tasuku KAMEI^{*}, Yasumoto MAGARA^{*}

ABSTRACT; The periodic survey of shallow tubewells had been conducted in Nawabganj municipality, Bangladesh. During the survey, water samples had been collected 6 times and the concentrations of arsenic and other substances including metals and ions were analysed. As a result of the survey, not only arsenic but also iron, manganese and uranium concentrations in groundwater exceeded WHO's Drinking-Water Quality Guideline Value. As for seasonal variation, concentrations of arsenic and iron seemed to be higher in the rainy season, but it was not obvious. In terms of the correlation between arsenic and other substances, manganese ($r=0.37$), molybdenum (0.33) and sulfate ion (-0.33) correlated with arsenic. When the cases with arsenic above 1mg/L were removed, iron (positively) and chloride ion (negatively) correlated with arsenic in addition to the 3 substances mentioned above. Finally, it is suggested that there should be two patterns of arsenic elution into groundwater. One is the elution under reducing condition and it is mainly seen in the lower arsenic range below 0.2mg/L. Correlation between arsenic and iron can be seen in this case. The other is the arsenic elution without the presence of iron, and it is mainly seen in higher arsenic range, especially above 1.0mg/L.

KEYWORDS; Arsenic, Iron, Sulfate ion, Correlation, Groundwater Contamination, Tubewell, Bangladesh

1. はじめに

バングラデシュとインド西ベンガル地方を含むガンジスデルタ地域における地下水のヒ素汚染が、現在世界規模の関心を集めている。地下水のヒ素汚染問題は西ベンガル地方においては1980年前半から知られていた¹⁾が、国際機関の支援による本格的な調査が進められるようになったのは1997年頃からである²⁾。現在では、国際機関から地域レベルのNGOに至るまで数多くの団体がヒ素汚染低減化のために活動を行っている。

バングラデシュにおけるヒ素汚染状況の調査についても数多く報告されており、それらは住民の健康影響に関するもの^{3)、4)}、地層中のヒ素含有量に関するもの^{5)、6)}、地下水の水質に関するもの^{7)、8)}および現地に適用可能なヒ素除去装置・技術に関するもの^{9)、10)}などに分類することができる。この中で、地下水の水質に関連する報告の多くはバングラデシュ全土の地下水ヒ素濃度について概略を述べているものが多く、特定地区のヒ素濃度について詳細にまとめたもの⁸⁾は少ない。また、地下水調査の多くはヒ素あるいはヒ素と共存する機会が多いと言われている鉄に対してのみ行われており、それら以外の物質、特に微量有害金属類に対する調査は少ない。

そこで本研究では、バングラデシュ国ナワブガンジ市内の井戸を対象としてヒ素・鉄・微量有害金属・イオンなどに関する水質調査を行い、ヒ素と鉄あるいはその他の物質との関連性について検討した。

^{*} 北海道大学大学院工学系研究科 都市環境工学専攻
(Dept. of Urban and Environ. Eng., Graduate School of Eng., Hokkaido University)

2. 方法

2. 1 調査概要

地下水調査はナワブガンジ市 (Nawabganj municipality) の中心地区で行った。行政界としては Rajshahi Division、Zila Nawabganj、Upazila Nawabganj 内のナワブガンジ市である。Zila Nawabganj はバングラデシュの西端にあり、インドとの国境沿いに位置している。2001 年の国勢調査¹⁾によると、バングラデシュ全体の人口は約 1 億 2300 万人、Zila Nawabganj の人口は約 142 万人でナワブガンジ市の人口は約 15 万人である。ナワブガンジ市はバングラデシュの中でも地下水ヒ素汚染のひどい地域のひとつであり、これまでに行われてきた調査でも 1mg/L 以上の高濃度のヒ素が地下水から検出されている^{3), 7)}。

調査は図 1 に示した 10 地点の管井戸 (shallow tubewell) について、2000 年 11 月、2001 年 3、6、8 月、2002 年 3、4 月の計 6 回行った。また、10 地点以外に、ヒ素汚染がないと考えられている数地点の管井戸及び円形の解放井戸 (dug well)、さらにはナワブガンジ市内を流れる Mahananda 川の水質調査も散発的に行った。なお、井戸の深さについて使用者への聞きとり調査で判明した範囲では、ほとんどが 30m 以下の浅井戸であった。これら浅井戸の多くは不圧地下水と考えられるが、地層に関する調査は行っていないため詳細は不明である。

繰り返し調査を行う管井戸については、現地の技術者と相談し、市内中心部の各地区から 1 ヶ所ずつ選定した。現地の地下水ヒ素汚染状況を知るために、各地区においてはなるべくその地区のヒ素汚染状況を代表するような井戸を選定した。その際、周辺住民が当該井戸水を飲用しているかどうかは選定の判断基準としなかった。

2. 2 試料の採取および測定方法

(1) 試料採取方法

試料とする井戸水は、総ヒ素及び金属測定用サンプル、3 価ヒ素測定用サンプル、イオン測定用サンプルの 3 種類に分け、低密度ポリエチレン容器 (ナルゲン製) に採取した。管井戸からの採水時には、管内に残っている水を排除するために、しばらくの間水をくみ出してから採水を行った。3 価ヒ素測定用のサンプルはヒ素の形態が変化しないように、前処理として試料の pH が 1 以下になるよう現場で濃硫酸 (有害金属測

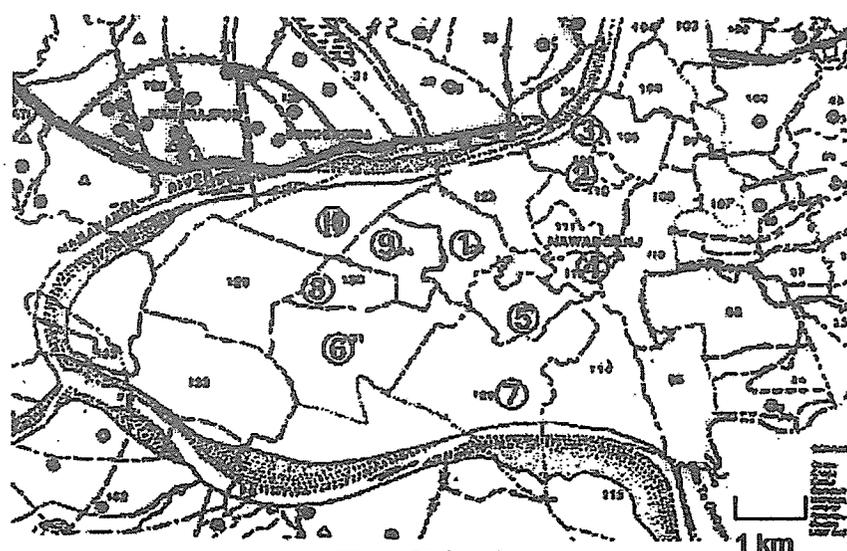
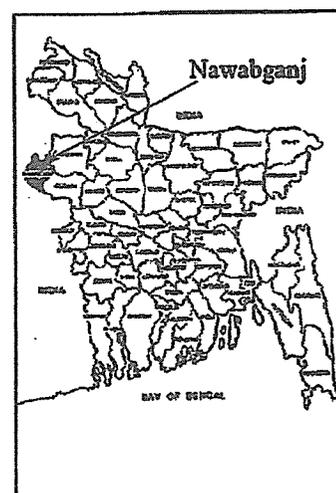


図 1 調査地点



定用、和光純薬製)を数滴加えた。イオン測定用の試料については、現場にて0.45 μ mメンブレンフィルター(Advantec製)を用いる過を行った。金属測定用の試料は測定を行う前に濃硝酸を1%(v/v)添加し、一晩以上放置した。すべての試料は冷暗所にて保存し、なるべく早く測定を行った。

(2) 測定項目

- ・ 一般水質項目：pH、水温(Temp.)、溶存酸素(DO)、電気伝導度(EC)
- ・ ヒ素(As)：総ヒ素と無機ヒ素(III)
- ・ 金属類：アルミニウム(Al)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、セレン(Se)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、カドミウム(Cd)、アンチモン(Sb)、鉛(Pb)、ウラン(U)
- ・ 無機イオン：塩化物イオン(Cl⁻)、臭化物イオン(Br⁻)、亜硝酸+硝酸イオン(NO₂⁻+NO₃⁻)、硫酸イオン(SO₄²⁻)

(3) 測定方法

一般水質項目は、水質チェッカー(堀場製作所製)を用いて現場で測定した(表1)。この際、大気からのばっ気等によるpHやDOの変化、さらに水温やECの変化を防ぐため、採水から数分以内に測定を行った。

金属類は誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP/MS、Agilent製HP-4500)を用いて測定を行った。無機イオンはイオンクロマトグラフィ

(DIONEX製DX120、使用カラム：Ion Pac AS12A)にて測定を行った。3価の無機ヒ素については、pH調整後に水素化物発生-ICP発光分光分析法または水素化物発生-ICP/MS法を用いて測定を行った^{12),13)}。

なお2002年4月調査においては、TOC計(島津製作所TOC-5000A)を用いTOC濃度、陽イオンクロマトグラフィ(使用カラム：Ion Pac CS3)を用いアンモニウムイオン(NH₄⁺)濃度の測定も行った。

表1 水質チェッカーによる測定項目

測定項目	型式	測定原理
pH	D-21	ガラス電極法
水温	D-21	サーミスター法
溶存酸素(DO)	OM-12	隔膜式ガルバニ電池法
電気伝導度(EC)	ES-12	四電極法

3. 結果

3.1 調査井戸の水質について

2002年4月調査の結果を表2、3に示す。表2より、各井戸水ともpHの値は7.1~7.5と中性から弱アルカリ性であった。DOの値はNo.3の5.8mg/Lを除き、1.7~2.7mg/Lと低い値であった。さらに、窒素の形態でアンモニアが優位である井戸が多いことなどから、対象とした地下水の多くは還元状態であることが推定された。また、地下水中のアンモニア濃度が清浄な地下水に比べて高い値を示していることから、対象とした地下水は肥料あるいは尿等の人為的な汚染を受けていると考えられる。

表3には金属類の測定結果を示した。ヒ素濃度は0.014~2.63mg/Lと全井戸でWHO飲料水質ガイドライン値(以下、ガイドライン値)である0.01mg/Lを超えていた。また、No.2,3,10以外の7地点の井戸においてはバングラデシュ国内の水質基準値0.05mg/Lも超過している。No.2,3,10の井戸が他の地点と比較してヒ素濃度が低い理由として、まずナワブガンジ市周辺を流れるMahananda川に比較的近いため、地下水が河川水の影響を受けていることが考えられる。確かにMahananda川のヒ素濃度は0.013mg/L(2002年3月)であり低い。しかしながら、同河川の硫酸イオン濃度が13mg/L、マンガン濃度0.028mg/L(いずれも2003年8月)などと上記3地点の地下水水質データとは性質が異なる結果も得られており、これらの地下水が河川水の影響を受けているとは言い切れない。その他に考えられる理由としては、河川に近いことにより、河川から離れた中心部分に比べて周辺からの人為的汚染の影響を受けにくいこと、あるいはこれらの井戸周辺の土壌中のヒ素濃度が低いこと、などがある。表2におけるアンモニア濃度と硫酸イオン濃度から推測すると、No.2,3の井戸は前者、No.10の井戸は後者の要因が大きいのではないかと考えられる。

表2 2002年4月調査結果

Well No.	Temp. °C	pH	DO mg/L	EC mS/cm	Cl ⁻ mg/L	Br ⁻ mg/L	NO ₂ ⁻ +NO ₃ ⁻ mg-N/L	NH ₄ ⁺ mg-N/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	E260 /cm	TOC mg/L
1	26.6	7.24	2.02	0.68	5.7	nd	0.27	0.62	0.7	0.012	0.94
2	27.1	7.23	1.66	1.03	81.3	nd	0.19	0.19	34.9	0.005	0.69
3	27.5	7.50	5.76	0.84	32.9	nd	0.16	0.18	19.5	0.008	0.98
4	27.0	7.14	2.10	0.80	11.2	nd	nd	1.8	0.4	0.024	1.06
5	27.1	7.10	2.70	0.73	4.7	nd	0.17	0.65	1.0	0.008	0.68
6	27.1	7.33	1.99	0.88	28.6	0.06	0.17	1.9	0.6	0.039	1.81
7	26.9	7.37	1.88	0.76	9.1	nd	0.35	1.1	0.8	0.028	1.40
8	27.1	7.23	2.10	0.93	13.9	nd	0.17	1.6	0.8	0.027	1.40
9	27.0	7.14	1.92	0.92	23.6	0.2	0.19	10.9	0.6	0.201	7.11
10	27.2	7.14	2.13	0.75	3.2	nd	0.29	0.74	0.7	0.014	0.66

nd: not detected

表3 2002年4月調査結果(金属類濃度)

Well No.	As µg/L	Al µg/L	Mn µg/L	Fe mg/L	Ni µg/L	Cu µg/L	Zn µg/L	Se µg/L	Mo µg/L	Cd µg/L	Sb µg/L	Pb µg/L	U µg/L
1	93.8	nd	160	2.66	0.39	0.53	200	0.69	1.9	nd	nd	nd	nd
2	14.2	nd	950	0.86	0.59	1.4	42	0.71	1.4	nd	nd	0.36	3.9
3	14.9	nd	640	0.61	0.38	0.87	17	0.42	1.4	nd	nd	nd	1.2
4	512	nd	1400	6.74	0.39	0.12	1.8	0.44	3.2	nd	nd	nd	nd
5	80.3	130	930	8.41	0.86	0.72	6.3	0.43	1.5	nd	0.44	0.25	nd
6	2630	nd	1170	1.12	0.46	1.7	0.27	0.38	3.6	nd	nd	nd	0.21
7	522	nd	740	0.32	0.48	0.23	90	0.45	12	nd	nd	nd	0.35
8	416	nd	1260	1.80	0.43	0.08	14	0.43	5.0	nd	nd	nd	0.23
9	449	nd	590	11.2	1.0	1.7	52	0.39	1.9	nd	nd	0.28	nd
10	24.3	nd	860	1.34	0.61	0.95	4.9	0.42	1.8	nd	nd	nd	0.50
WHO GV ^{*,**}	10	(200)	500 (100)	(0.3)	20	2000 (1000)	(3000)	10	70	3	5	10	2

* 健康に関する飲料水質ガイドライン値(Guideline Value)、暫定値含む。括弧内の値は飲料水の利便性に関する項目。

** 鉄以外の濃度は、便宜的にµg/Lの単位で示した。

** 参考文献(14)、(15)より

nd: not detected

なお本調査においては、各地区で比較的ヒ素に汚染されていると考えられる井戸について調査を行ったため、この結果が必ずしもナワブガンジ市全体の結果を代表しているものではない。また、多くの汚染された井戸水は飲用しないように指導されており、バングラデシュ水質基準値を超える濃度の井戸水が飲用されることは少ないと期待されている。しかしながら、No.5の井戸周辺には露店があり、飲食用の水としてこの井戸水が汲まれる場合があった。また、No.8の井戸水も実際に周辺住民に飲用されていた。住民へのインタビューの結果、この井戸の周辺にはヒ素が含まれていないことが保証された井戸がないとのことであった。このような地区には素焼き壺を用いた簡易ヒ素除去装置^{9)、16)}などを含めた何らかのヒ素除去対策が望まれる。

ヒ素以外の金属類については、着色の観点からガイドライン項目となっている鉄とマンガンが10地点全ての井戸でガイドライン値(それぞれ0.3mg/L、0.1mg/L)を超えていた。マンガンについては9地点において健康影響に対するガイドライン値0.5mg/Lも超過しており、飲用に際してはヒ素に加えてマンガンを除去の対策も必要である。残る物質のうちウラン以外はガイドライン値よりも低い値であった。クロムは、2002年4月の調査では未測定だが、それ以前に行った調査において、最大0.005mg/Lとガイドライン値(0.05mg/L)の1/10程度であった。

ウランに関しては、No.2の井戸において0.0039mg/Lとガイドライン値の0.002mg/Lを超過していた。また、同じ調査時期に4地点の解放井戸の水質調査も行ったが、これらの井戸のウラン濃度はそれぞれ0.0016、0.0057、0.011、0.014mg/Lと3地点からガイドラインを越えるウランが検出された。現在、管井戸のヒ素汚染対策の一つとして管井戸の使用を止めて、より浅い地下水を利用した解放井戸の使用を始めた地域がある

が、今後は解放井戸の水質に対する検討も行われるべきである。

3. 2 地下水質の日変動

2001年3月27～29日の3日間連続して10地点の管井戸の水質調査を行った。その結果、ヒ素濃度にほとんど変化は見られず、変動係数として0～15%（平均4.7%）と小さかった。また鉄、マンガンを含む他の物質の濃度およびECについても同様であった。以上より、数日間程度では管井戸の水質変化はほとんど起こらないことが確認された。

3. 3 地下水質の経時変化

ヒ素濃度の経時変化の様子を図2に示す。9地点の管井戸で2001年6月または8月の雨期にヒ素濃度が最大となった。バングラデシュの雨期は一般的に5月下旬～10月上旬と言われており¹⁷⁾、雨期の初めである6月の方にヒ素濃度が高くなる傾向がうかがえた。鉄濃度についてもヒ素と同様に雨期に高濃度になる傾向が見られた（図3）。マンガンなど他の物質については、ヒ素や鉄のような雨期に高濃度になる傾向ははっきりと見られなかった。ECの経時変化についても季節変動といった一定の傾向は見られなかった。また、井戸によってヒ素・鉄濃度の季節変動・経時変化の傾向や程度が異なっていた。各井戸の深さ、地下水位の変動などの要因が影響していると推測されるが、本調査では明らかにならなかった。

3. 4 ヒ素の形態

図4は横軸に総ヒ素濃度を対数軸で、縦軸に総ヒ素濃度に占める3価無機ヒ素の割合（%）をとりプロットを行ったものである。図4は2001年3月27、28、29日、6月、8月、2002年3月、4月における10の管井戸の測定値（70サンプル）を用いて作成した。総ヒ素濃度の増加に伴い、3価無機ヒ素の割合も増加している傾向が見られる。なお、井戸水を汲み上げる際に酸化される可能性もあることから地下水中の3価ヒ素の割合は実際にはこれよりも高い可能性がある。このことは3.1節で述べた、調査した地下水の多くが還元状態であることと矛盾せず、また田辺ら⁸⁾による調査においても同様な傾向が示されている。よって、ヒ素の溶出は主に還元状態で起こっていると考えられる。

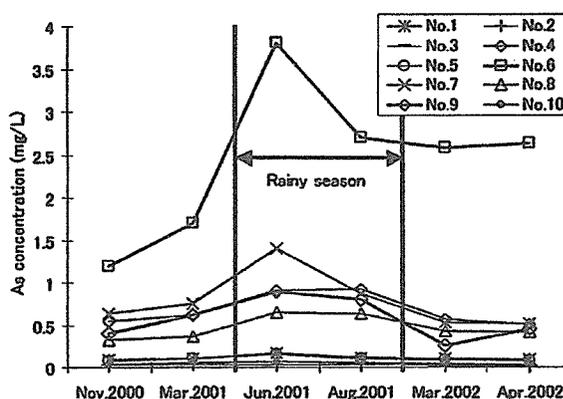


図2 ヒ素濃度の経時変化

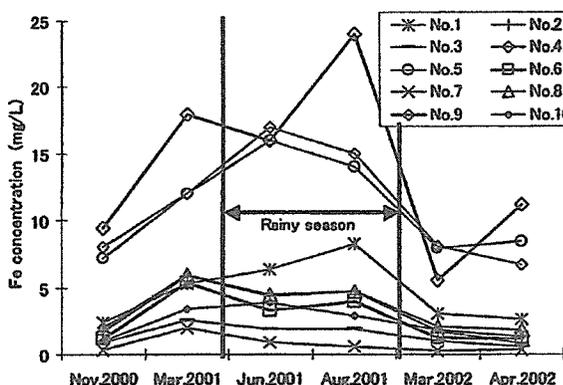


図3 鉄濃度の経時変化

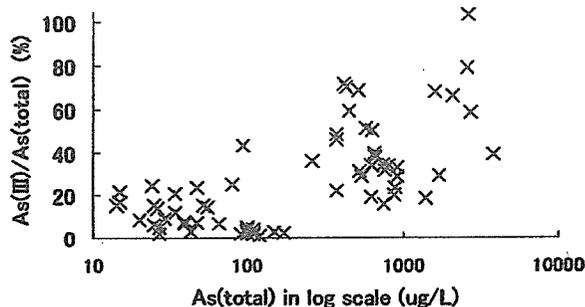


図4 総ヒ素に対する3価ヒ素の比率

4. 考察

4. 1 地下水中のヒ素と鉄の共存について

バングラデシュにおいては、地下水中のヒ素と鉄に良い相関が見られるといわれ、また地下水中のヒ素除去においても、地下水中の2価鉄イオンを酸化しヒ素と共沈させる方法がよく用いられている^{9), 10)}。そこで、ヒ素と鉄との関係について図5に示す。なお図5は2000年11月、2001年3、6、8月、2002年3、4月の6回の調査におけるデータを用いて作成した(60サンプル)。図5によると、ヒ素と鉄濃度との関係は大きく2種類に分けることができる。1つは、ヒ素濃度が低濃度の範囲であり、この範囲ではヒ素と鉄に直線関係が

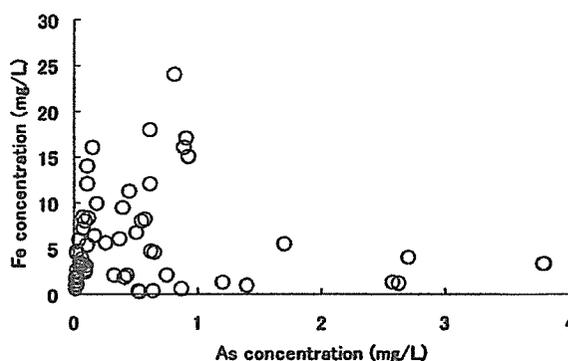


図5 ヒ素濃度と鉄濃度の関係

あると考えられる。ヒ素濃度が0.2mg/L以下の範囲にある点だけを用いてヒ素(x)と鉄(y)について回帰分析を行ったところ、 $y=61.8x+0.59$ ($r=0.74$)となった。Meng *et al.*¹⁸⁾によると、一般的なバングラデシュの地下水に対して空気酸化と共沈現象を利用したヒ素除去を行う場合、0.05mg/L以下までヒ素を除去するためには鉄ヒ素濃度比(Fe[mg/L]/As[mg/L])として40以上が必要である。回帰直線の傾きが61.8であることから、ヒ素濃度が0.2mg/L以下程度の比較的低濃度の場合、鉄との共沈を利用したヒ素除去が適用可能であると考えられる。

しかし一方、ヒ素濃度が高い場合、特に1mg/Lを超えるような高濃度の場合にはヒ素濃度が高いにもかかわらず鉄濃度が低いという傾向が見られた。これまでのヒ素と鉄に共存関係が見られる報告においても、ヒ素の濃度が高くなるにつれて鉄ヒ素濃度比が小さくなる傾向が見られるものがある⁸⁾。また、ガンジスデルタ地域の堆積物・土壌試料の調査結果においても、ヒ素濃度と酸化鉄(III)の相関は低濃度範囲では良いが高濃度範囲では相関が見られていない⁵⁾。これらより、鉄が関与しないヒ素の溶出も考えられる。ヒ素の溶出原因については次節でも検討を行うが、いずれにせよ、このような井戸水においては鉄を利用した共沈作用によるヒ素の除去が期待できないために注意が必要である。

4. 2 ヒ素とその他の物質との相関について

ヒ素と鉄の相関だけではなく、他の物質との相関を見るために相関行列を作成した。相関行列を作成するにあたり、対象とする管井戸のサンプル数を増やすため、散発的に採取した管井戸のサンプルも解析対象として加えた。これらのサンプルはヒ素で汚染されていない管井戸も含むため、ヒ素に汚染された井戸との比較がより鮮明になることが期待できる。ただし、解放井戸や河川のサンプルは加えていない。なお、これ以降の解析は全てこのサンプルセットにて行う。また、検出下限値以下のサンプルは欠損値として扱い、相関をもとめる物質ペアごとに除外した。従って、サンプル数は行列の構成要素ごとに異なる。

相関行列を表4に示す(サンプル数が少ない物質は省略した)。ヒ素と5%水準(両側)で有意な正の相関があったものはマンガン($r=0.37$)、モリブデン($r=0.33$)、負の相関があったものは硫酸イオン($r=-0.33$)のみであった。前節において考察を行ったヒ素と鉄の間には有意な相関が見られなかった。これは前述の通りヒ素が高濃度の場合に相関が無かったためである。そこで、ヒ素濃度が1mg/L以下のみのサンプルを使用して相関行列を求めた。この場合にヒ素と5%水準(両側)で有意となるものには、前述のマンガン($r=0.40$)、モリブデン($r=0.60$)、硫酸イオン($r=-0.48$)に加え、鉄($r=0.43$)と塩化物イオン($r=-0.33$)の5物質であった。

これらのうち、塩化物イオンを除く物質の散布図行列を図6に示す。図6における一番右の列は横軸がヒ

表4 相関行列

サンプル数	As	Zn	Mn	Fe	Al	Ni	Cu	Se	Mo	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	EC
As	1											
Zn	-0.26	1										
Mn	<u>0.37</u>	<u>-0.40</u>	1									
Fe	-0.01	-0.13	0.13	1								
Al	-0.14	-0.12	0.03	0.09	1							
Ni	-0.04	0.32	-0.09	0.15	-0.37	1						
Cu	0.00	0.22	-0.09	0.23	-0.31	<u>0.84</u>	1					
Se	-0.06	0.16	-0.03	-0.03	<u>-0.60</u>	<u>0.51</u>	<u>0.32</u>	1				
Mo	<u>0.33</u>	-0.14	0.13	-0.26	-0.15	-0.10	-0.18	-0.01	1			
Cl ⁻	-0.14	0.20	0.19	-0.04	-0.17	0.15	<u>0.30</u>	<u>0.36</u>	-0.26	1		
SO ₄ ²⁻	<u>-0.33</u>	0.11	0.02	<u>-0.31</u>	-0.17	0.09	0.24	<u>0.31</u>	-0.28	<u>0.84</u>	1	
EC	0.05	0.22	-0.11	<u>0.10</u>	-0.13	0.16	0.05	<u>0.32</u>	-0.08	<u>0.33</u>	0.08	1

数字 1% 水準で有意 (両側)
数字 5% 水準で有意 (両側)

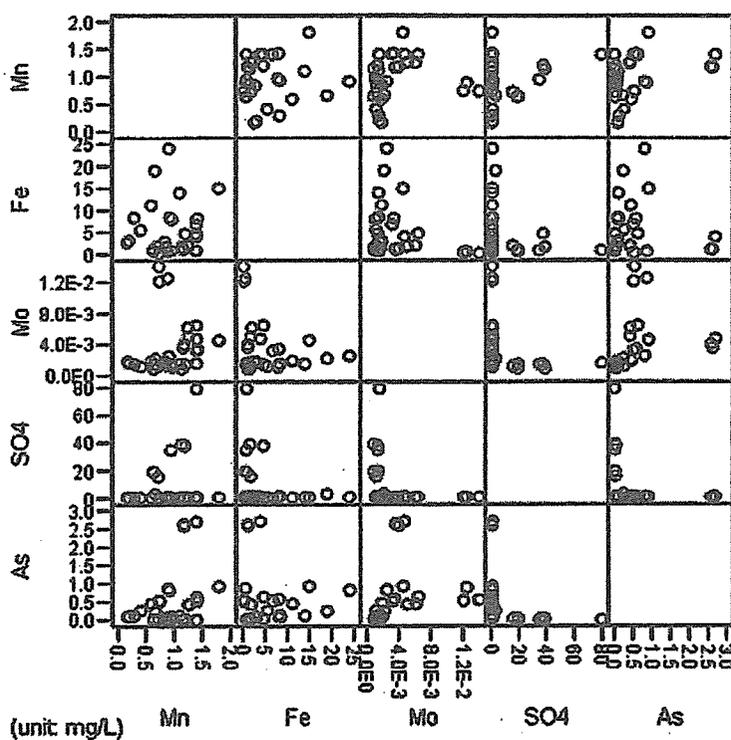


図6 散布図行列

素濃度、縦軸は上のボックスからそれぞれマンガン・鉄・モリブデン・硫酸イオンの濃度を表している。この列を見ると、ヒ素が極端に高濃度な場合と比較的低濃度 (1mg/L、特に 0.2mg/L 以下) の場合にわけて考えることができる。ヒ素が比較的低濃度の場合は、ヒ素濃度が高くなると鉄濃度、モリブデン濃度が高くなる関係が見られる。一方、ヒ素が高濃度の場合においては、モリブデンと鉄の濃度は低いがマンガン濃度は比較的高いことが示されている。

Bose and Sharma¹⁹⁾ は、次の3つのメカニズムのいずれかにより地層から地下水中へのヒ素の溶出が起こりうるとしている。(1) 硫と鉄鋼 (arsenopyrite) などヒ素を含んだ黄鉄鋼 (pyrite) が酸化することによりヒ素が溶出する(2) 地層中の環境が還元状態となることで、ヒ素を吸着している酸化水酸化鉄(III) (FeOOH)

が鉄(Ⅲ)イオンとなり溶出し、同時にヒ素も溶出する(3) FeOOHに吸着されているヒ素がリン酸イオンとのイオン交換作用により鉄を溶出させることなくヒ素が溶出する。その上で、Bose and Sharma¹⁹⁾は西ベンガル地方やバングラデシュにおいては(2)の還元反応による溶出が最も可能性の高い溶出メカニズムであろうとしている。本研究においても、ヒ素が比較的低濃度の領域においては、(2)の還元状態におけるヒ素溶出メカニズムが当てはまると考えられる。モリブデンの溶出も還元状態で起こりやすい²⁰⁾ことから、モリブデン濃度とヒ素濃度との関連が見られることにも矛盾はない。

一方、ヒ素が高濃度の場合、硫酸イオン濃度は低いものの、鉄濃度やモリブデン濃度との相関が見られないことから、(2)の鉄を介した還元反応においてヒ素が溶出しているとは考えにくい。前述のように、本研究ではこのときマンガン濃度が比較的高いことが示されている。地層中におけるヒ素と鉄の濃度には比較的相関が見られるといわれているが、山崎ら⁵⁾の場合は地下10m前後にあるヒ素を高濃度に含むピート層ではヒ素と鉄濃度の相関は見られていない。またAnawar *et al.*²¹⁾は、地層中においてヒ素は鉄に加えてマンガンとも良い相関を持つことを示している。従って、ヒ素はマンガンに吸着し地層中に存在している可能性もあり、鉄があまり溶出しない場合においてもマンガンと同時に溶出してくる可能性が考えられる。しかしながら、図6に示すようにヒ素が存在しない地下水においてもマンガン濃度が高い場合がある。また、硫酸イオンが比較的高濃度で存在するような場合においてもマンガン濃度が高い場合もある。

一方、林ら²²⁾は比較的酸化状態の地下水から高濃度のヒ素が検出された井戸周辺の土壌を調べた。その結果、井戸のストレーナー深さ付近の地層に高濃度のヒ素が含有されており、たとえ地下水が酸化状態であったとしても吸着平衡により地下水に高濃度のヒ素が含まれてしまう可能性があるとして推定している。このことから、井戸周辺の地層中に高濃度のヒ素が含まれているため、酸化還元状態や鉄濃度とは関係なくヒ素が地下水に溶出するというメカニズムも考えられる。

したがって今後は、地下水中のヒ素・マンガン・硫酸イオン等の濃度レベルと地層中のヒ素・マンガン・硫酸イオン等の含有量が地下水の酸化還元状態によってどのように変化するかを明らかにした上で、地下水の流動も考慮した検討が必要と考えられる。

5. 結論

バングラデシュ国ナワプガンジ市において管井戸の水質調査を断続的に行った。ヒ素・金属・無機イオンを中心とした水質の分析を行い、物質相互の関係について解析を行った結果、以下のような知見が得られた。

- (1) 地下水分析の結果、ヒ素に加え鉄・マンガン・ウランについてWHO飲料水質ガイドライン値を超える濃度が検出された。
- (2) 地下水質の経時変化について、日変動はほとんどないことが確認された。一方、季節変動については雨期の間ヒ素及び鉄濃度が高くなる傾向が見られたが、井戸によってその傾向は異なっていた。
- (3) ヒ素と鉄の関係について、ヒ素が0.2mg/L以下という比較的低濃度の範囲においては相関が見られた。しかしこれ以上の濃度、特に1mg/L以上の範囲においてはヒ素濃度が高いにもかかわらず鉄濃度が低いという傾向が見られた。
- (4) ヒ素とその他の物質について相関行列を用いた解析を行った結果、ヒ素と有意な相関があった物質はマンガン・モリブデン・硫酸イオンであった。ヒ素濃度が1mg/L以下のサンプルのみを用いた場合はこれら3物質以外に鉄と塩化物イオンに対しても有意な相関が見られた。
- (5) 高濃度のヒ素が含まれる井戸水の特徴として、鉄濃度は低いマンガン濃度が高い場合があった。ヒ素は鉄とともに溶出するだけでなくマンガンとともに溶出する可能性が示唆された。
- (6) ヒ素濃度が高い場合は硫酸イオン濃度が低いという傾向が見られた。ただし、硫酸イオン濃度が低くともヒ素濃度が高いわけではない。

これらの知見より、ナワプガンジ市におけるヒ素汚染の特徴は2つのパターンで表現できると考えられる。

1つは、ヒ素が0.2mg/L以下の低濃度領域においてである。このときは主に還元状態においてヒ素が溶出していると考えられ、鉄と正の相関がみられる。もう1つは、ヒ素が1mg/L以上の高濃度の場合で、このときは鉄などとの相関が見られない。この場合、鉄ではなくマンガンとともにヒ素が溶出している可能性、あるいは井戸周辺の地層中に高濃度のヒ素を含むため酸化還元状態にかかわらずヒ素が溶出しているという可能性が示唆された。ヒ素濃度が0.2~1mg/L程度の領域においては、鉄が還元されることによるヒ素の溶出と、鉄の還元とは関係のない溶出の両方がみられた。

最後に、本研究では主にヒ素に汚染された管井戸の調査を行ったが、今後はヒ素に汚染されていない管井戸も含めた調査を行い比較することが必要である。また、地下水ヒ素汚染が起こっているバングラデシュの他地域や他国との水質の比較も重要であろうと考えられる。

謝辞

本研究の遂行にあたり Md. Hamidur Rahman 教授（ラシャヒ大学、バングラデシュ）の精力的な協力を得た。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) Chakraborty A. K. and Saha K. C.: Arsenical dermatosis from tubewell water in West Bengal, *Indian J. of Med. Res.*, 85, 326-334, 1987
- 2) 山村尊房, 眞柄泰基: 世界のヒ素汚染問題の動向, *資源環境対策*, 37 (14), 1433-1439, 2001
- 3) Md. Masud Karim: Arsenic in groundwater and health problems in bangladesh, *Water Res.*, 34 (1), 304-310, 2000
- 4) 安藤正典: インド・バングラデシュにおける地下水ヒ素汚染と健康影響, *公衆衛生研究*, 49 (3), 266-274, 2000
- 5) 山崎静子ら: バングラデシュ, ガンジスデルタ堆積物の元素組成—ヒ素はピートから溶出する?—, *地球科学*, 54, 81-93, 2000
- 6) 応用地質研究会ヒ素汚染研究グループ、宮崎大学地下水ヒ素汚染研究グループ: バングラデシュ西部シヤムタ村における地下水ヒ素汚染と水文地質学的背景, *地球科学*, 54, 105-126, 2000
- 7) Ratan Kr. Dhar *et al.*: Groundwater arsenic calamity in Bangladesh, *Current Science* 73 (1), 48-59, 1997
- 8) 田辺公子ら: バングラデシュにおける地下水のヒ素汚染について —サムタ村におけるヒ素濃度特性と溶出メカニズムに関する一考察—, *水環境学会誌*, 24(6), 367-375, 2001
- 9) Dai Simazaki *et al.*: Appropriate Mitigation Technologies for Arsenic Groundwater Pollution in Bangladesh, *Environ. Sci.*, 8 (5), 481-489, 2001
- 10) 古川明彦ら: バングラデシュ人民共和国における飲用地下水中のヒ素除去プラント実験, 第37回日本水環境学会年会講演集, p.166, 2003.3
- 11) Bangladesh Bureau of Statistics: Population Census 2001 Preliminary Report, August 2001
- 12) Driehaus W. and Jekel M.: Determination of As (III) and Total Inorganic Arsenic by On-line Pretreatment in Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, *Fresenius J. of Anal. Chem.*, 343 (4), 352-356, 1992
- 13) 佐藤裕子ら: 豊平川におけるヒ素及びホウ素の挙動と水道水質管理への影響, *水道協会雑誌*, 71 (4), 22-30, 2002
- 14) WHO: Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2 Health criteria and other supporting information, 940-949, World Health Organization, 1996.
- 15) WHO: Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Addendum to Vol. 2, 281-283, World Health Organization, 1998
- 16) 古川明彦ら: バングラデシュ国ナワブガンジ地区における井戸水のヒ素汚染状況について, 第10回ヒ素

シンポジウム要旨集, 67-68, 2001.11

- 17) Richard Plunkett *et al.*: Lonely Planet Bangladesh 4th Edition, 22-23, Lonely Planet Publications, 2000
- 18) Xiaoguang Meng *et al.*: Treatment of arsenic in Bangladesh well water using a household co-precipitation and filtration system, *Water Res.*, 35 (12), 2805-2810, 2001
- 19) Purnendu Bose and Archana Sharma: Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment, *Water Res.*, 36 (19), 4916-4926, 2002
- 20) 欧陽通ら：廃棄物中の有害金属類の溶出ポテンシャルに関する研究 ー逐次抽出法による溶出試験結果の評価ー、*廃棄物学会論文誌*、10 (3)、142-151、1999
- 21) Hossain M. Anawar *et al.*: Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes, *J. of Geochem. Exploration*, 77, 109-131, 2003
- 22) 林健司ら：バングラデシュにおける地下水の酸化還元状態とヒ素の挙動について、第38回日本水環境学会年会講演集, p.212, 2004.3

Arsenic contamination of groundwater in Nawabganj, Bangladesh, focusing on the relationship with other metals and ions

K. Ohno, A. Furukawa, K. Hayashi, T. Kamei and Y. Magara

Department of Urban and Environmental Engineering, Hokkaido University, N13, W8, Kita-ku, Sapporo, 060-8628, Japan

Abstract Serious arsenic contamination of groundwater in Bangladesh has been frequently reported and is of great concern. In this research, repeated water sampling from the same 10 tubewells in Nawabganj municipality, Bangladesh, was conducted and analysed, focusing on the seasonal variation of water quality and the relationship among arsenic and other metals and ions. For the seasonal variation of water quality, arsenic and iron concentrations were higher in the rainy season in general although the tendency was not consistent and it depended on the tubewell and the time. Correlation between arsenic and iron could not be observed in this study ($r = -0.01$) when using all cases. This was because no correlation was observed in the higher arsenic concentration range. Arsenic removal by co-precipitation with coexisting iron is known as one of the locally applicable techniques in Bangladesh, but the result from this study suggests that some additional treatments such as the extra injection of iron should be performed in some cases, especially where the arsenic concentration is high. The correlation between arsenic and other substances was also analysed. As a result, manganese ($r = 0.37$), molybdenum ($r = 0.33$) and sulfate ion ($r = -0.33$) significantly correlated with arsenic ($p < 0.05$). The negative correlation between arsenic and sulfate ion implies the dissolution of arsenic into groundwater under reductive conditions although there are some exceptional cases.

Keywords Arsenic; Bangladesh; groundwater contamination; iron; manganese; sulfate

Introduction

In 1970s, infectious disease was widespread and the mortality rate of infants and children was very high in Bangladesh because pathogenic microbes contaminated surface water, which had been drunk directly by the people. To overcome this problem, millions of shallow tubewells have been installed. As a consequence, the mortality rate of infants and children has greatly decreased in the past 30 years (Curry *et al.*, 2000). But since the late 1980s, it has been known that shallow tubewell water is contaminated by naturally originating arsenic in many parts of Bangladesh and West Bengal of India (Chakraborty and Saha, 1987). Nowadays, arsenic contamination in Bangladesh is said to be the severest in the world and patients with skin disease caused by arsenic have been reported (Karim, 2000). It has been estimated that, for instance, about 35 million people in Bangladesh are affected by arsenic contamination (Ahmed *et al.*, 1997).

Although serious arsenic contamination of groundwater in Bangladesh has been frequently reported, there are not many articles that refer to the relationship between arsenic and other substances and the seasonal variation of groundwater quality. In this paper, a series of tubewell surveys was conducted in Nawabganj municipality, Bangladesh, focusing on the seasonal variation of groundwater quality because Bangladesh has distinguishable two seasons: rainy and dry. Furthermore, concentrations of other metals and ions were determined and compared with that of arsenic to explore the mechanism of arsenic contamination in groundwater in Nawabganj district.

Materials and methods

Sample collection

Tubewell water sample collection had been done eight times from November 2000 to August 2003, in the central part of Nawabganj municipality (latitude 24° 34–37' N, longitude 88° 14–17' E) in Nawabganj District, which is located on the west end of Bangladesh. Tubewell water sampling locations are shown in Figure 1. The population in Nawabganj municipality is about 150,000 (Bangladesh Bureau of Statistics, 2001) and there is only a little farmland near the sampling points. Water samples were collected from the same 10 shallow tubewells to investigate the seasonal fluctuation of arsenic and other metals. These 10 tubewells were selected from the different sub-divisions of the municipality by the consultation with local engineers. In the consultation, the engineers were asked to select the tubewells that were representative of the arsenic contamination situation in each sub-division, but it was not considered whether people drank the tubewell water or not. Therefore, the result does not directly indicate the intake rate by the local people although some of the arsenic contaminated tubewell water was drunk.

Apart from the repeated water collection of 10 tubewells, other tubewells, dug wells and river waters were collected sporadically. Results of analyses of the tubewell water were included in the data set for the statistical analyses for comparison, but those of the dug wells and river waters were not included because the water quality is thought to be totally different from tubewell water.

Every water sample was divided in three portions, for the analysis of metals (including total arsenic (total-As)), of trivalent arsenic (As (III)) and of ions. The portion of the analysis for metals had its pH adjusted to below 1 by addition of nitric acid (analytical grade free from heavy metals, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan) to prevent adsorption to the bottle, and the portion of As (III) was also done by sulfuric acid (analytical reagent grade free from arsenic, Wako, Osaka, Japan) to prevent oxidation of trivalent arsenic to pentavalent arsenic (As (V)). The portion for ions was filtered using a 0.45 μm pore size membrane filter (DISMIC-25AS-045AN, Advantec, Tokyo, Japan) to remove suspended matter. All sampling bottles were carried in dark containers and stored in cool conditions until analysed.

Analytical methods

Water temperature, pH, Dissolved Oxygen (DO) and Electric Conductivity (EC) were measured on site using potable analysers (D-21/OM-12/ES-12, Horiba, Japan). Concentrations of dissolved organic carbon (DOC) were determined by a TOC analyser (TOC-5000A, Shimadzu, Japan). UV absorbance at 260 nm (E260) was measured by

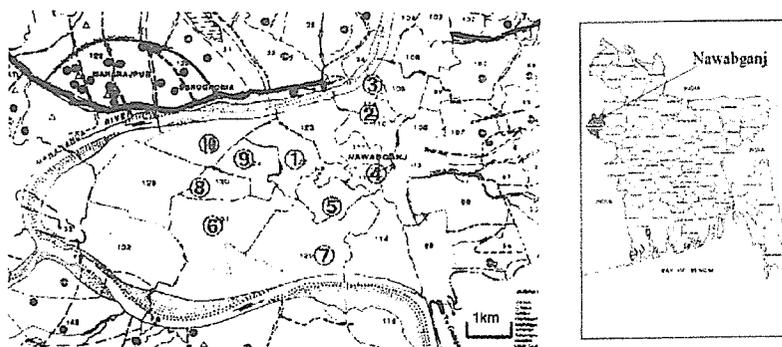


Figure 1 Water sampling locations

a spectrophotometer (DR-4000, HACH, USA). Concentrations of metals (As, Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Cr, Mo, Cd, Sb, Pb and U) were determined by ICP/MS (HP-4500, Agilent, USA). Concentrations of As (III) were determined by Hydride Generation-ICP/AES (HVG-1 and ICPS-7500, Shimadzu, Japan). Concentrations of anions (Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) and cation (NH_4^+) were determined by Ion Chromatography (DX-120, Dionex, USA) using the columns 'Ion Pac AS12A' (Dionex, USA) for anions and "Ion Pac CS3" (Dionex, USA) for cation.

Results and discussion

Concentrations of arsenic and other substances

The results of water quality analysis of the 10 tubewells are summarized in Table 1. Geometric mean concentration of arsenic was 0.15 mg/L, ranging from 0.014 to 2.63 mg/L, as of the samples collected in April 2002. Arsenic concentration of all 10 tubewells exceeded the WHO Guideline for Drinking Water Quality (GDWQ) value, which is 0.01 mg/L, and seven tubewells exceeded the Bangladeshi domestic water quality standard (0.05 mg/L). Although these waters were collected from rather arsenic contaminated tubewells as mentioned above, this result may indicate that arsenic contamination is very severe in the central Nawabganj municipality. In Figure 1, waters from sampling points #2, #3 and #10 which are near the river contain less arsenic in terms of geographic aspect. River water may infiltrate into groundwater nearby. Comparing arsenic concentrations with that of nitrite and nitrate ions, of ammonium ion and of sulfate ion implies that arsenic dissolution to groundwater mainly occurred under reductive conditions.

Apart from arsenic, concentrations of iron and manganese were above the WHO GDWQ values, which are 0.3 and 0.1 mg/L respectively, although they are not the health-based guideline values. In one tubewell and some dug wells which were collected sporadically, uranium over the WHO GDWQ value (2 $\mu\text{g/L}$, provisional) was detected. The concentrations of other measured hazardous metals in groundwater were all below WHO GDWQ values. River water did not contain any hazardous metals that exceeded WHO GDWQ values.

Seasonal variation

Time course change in concentrations of arsenic and iron is shown in Figure 2. Both concentrations were higher in the rainy season than in the dry season in 2001. But in 2003, seasonal changes did not have a clear effect. Other work (Tanabe *et al.*, 2001) has supported the increase in arsenic concentration in the rainy season. On the other hand, results by Tareq *et al.* (2003) did not show the clear difference in arsenic concentration by

Table 1 Results of tubewell water quality analysis collected in April 2002

No.	As $\mu\text{g/L}$	Temp. $^{\circ}\text{C}$	pH	DO mg/L	EC mS/cm	E260 1/cm	Doc mg/L	Al mg/L	Mn mg/L	Fe mg/L	U $\mu\text{g/L}$	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ Mg-N/L	NH_4^+ mg-N/L	SO_4^{2-} mg/L
1	94	26.6	7.2	2.0	0.7	0.012	0.9	nd	0.2	2.7	nd	0.3	0.6	0.7
2	14	27.1	7.2	1.7	1.0	0.005	0.7	nd	1.0	0.9	3.9	0.2	0.2	34.9
3	15	27.5	7.5	5.8	0.8	0.008	1.0	nd	0.6	0.6	1.2	0.2	0.2	19.5
4	510	27.0	7.1	2.1	0.8	0.024	1.1	nd	1.4	6.7	nd	Nd	1.8	0.4
5	80	27.1	7.1	2.7	0.7	0.008	0.7	0.13	0.9	8.4	nd	0.2	0.7	1.0
6	2630	27.1	7.3	2.0	0.9	0.039	1.8	nd	1.2	1.1	0.2	0.2	1.9	0.6
7	520	26.9	7.4	1.9	0.8	0.028	1.4	nd	0.7	0.3	0.4	0.4	1.1	0.8
8	4200	27.1	7.2	2.1	0.9	0.027	1.4	nd	1.3	1.8	0.2	0.2	1.6	0.8
9	450	27.0	7.1	1.9	0.9	0.201	7.1	nd	0.8	11.2	nd	0.2	10.9	0.6
10	24	27.2	7.1	2.1	0.7	0.014	0.7	nd	0.9	1.3	0.5	0.3	0.7	0.7

Nd: not detected

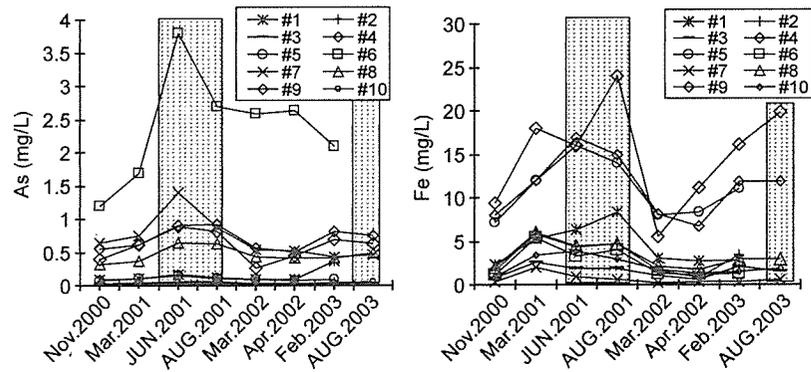


Figure 2 Time course change in concentrations of arsenic (left) and iron (right). (Darkened part indicates the rainy season)

season. In Figure 2, seasonal variations in arsenic and iron concentrations were not consistent. One plausible explanation for this inconsistency is the differences among the properties of the tubewells such as surrounding soil condition including adsorbed arsenic and iron concentrations and groundwater level; it should be further investigated.

Despite this inconsistency, some trends can be seen from Figure 2. One is that the larger increase in arsenic and iron concentrations in the rainy season can be observed in the tubewell waters that contain higher arsenic and iron in the dry season. Another is that the tubewells that show the bigger difference in arsenic concentration between seasons are different from the tubewells with big differences in iron concentration. These trends imply that arsenic and iron concentrations become unstable in the rainy season and that the dissolution of arsenic and iron into groundwater does not always coincide.

Ratio of As (III) to total-As

Figure 3 shows the relationship between (As (III)/ total-As) and total-As. The ratio of As (III) increases with increase of total-As concentration. It is possible that As (III) was oxidized to As (V), especially in the lower range in arsenic concentration, during the water sampling owing to the aeration in pumping tubewells. Therefore, the real ratio of As (III) should be higher than that shown in Figure 3. These results also suggest that arsenic dissolution occurs mainly under reductive condition.

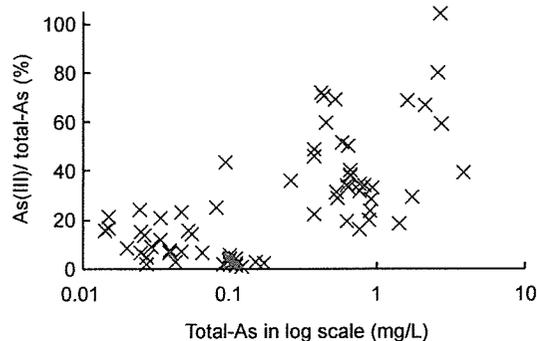


Figure 3 (As (III)/total-As) versus total-As in log scale

Relationship between arsenic and other substances

Coexistence of arsenic and iron in groundwater. The relationship between arsenic and iron concentrations is shown in Figure 4. Relatively good correlation was observed by Nickson *et al.* (2000) and Berg *et al.* (2001). But in this study, no correlation can be observed when considering all the data. This is mainly because of the cases with high arsenic but low iron concentrations (cases inside the ellipse 'B' in Figure 4). The reason why these cases appear will be discussed later. Good correlation can be observed if the data only inside the ellipse 'A' in Figure 4 are used.

In Bangladesh, arsenic removal in groundwater by co-precipitation with coexisting iron is known as one of the effective techniques. There are various types of arsenic removal setups using this technique and they are equipped in a house and installed as a community-based arsenic removal plant. Simazaki *et al.* (2001) investigated the setups and found that some of them did not work properly; that is, arsenic removal was poor. One explanation for this poor performance is that the iron/arsenic (Fe/As) ratio is lower than required. Meng *et al.* (2001) suggested that Fe/As ratio should be greater than 40 to obtain 85% of arsenic removal in the case of typical groundwater in Bangladesh, which contains 1.9 mg-P/L of phosphate and 18 mg-Si/L of silicate. As seen in Figure 4, about half of the cases do not satisfy this requirement, although concentrations of phosphate and silicate, which interfere the arsenic removal (Meng *et al.*, 2001), were not measured in this study. The addition of iron, or a kind of coagulant, should be performed when Fe/As ratio is not enough in raw water.

Correlation between arsenic and other substances. Correlation matrix was calculated in order to search the relationship between arsenic and other substances in addition to iron. Table 2 summarizes the results. As mentioned above, a significant correlation is not seen between arsenic and iron ($r = -0.01$). Substances that show a significant correlation ($p < 0.05$) with arsenic are manganese ($r = 0.37$), molybdenum ($r = 0.33$) and sulfate ion ($r = -0.33$). To visualize the relationship among arsenic, sulfate ion, iron and manganese, the matrix of scatter plots was drawn as seen in Figure 5. Here, molybdenum was excluded because of its very low concentrations (0.0034 mg/L on average) although it shows good correlation with arsenic.

As discussed above and shown in Figure 4, there are cases with high arsenic and low iron concentration. Looking into the upper right block in Figure 5, which shows the relationship between arsenic and manganese, manganese concentration is relatively high in these cases. Good correlation between arsenic and manganese in addition to arsenic and iron was observed in fine particle part of sediment core samples by Anawar *et al.*

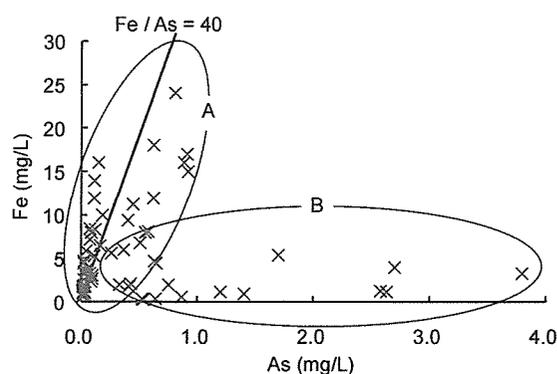


Figure 4 Iron versus arsenic (solid line does not represent regression line but "Fe/AS = 40")

Table 2 Correlation matrix

(n)	AS	Zn	Mn	Fe	Al	Ni	Cu	Se	Mo	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	EC
	59	46	58	58	28	41	46	44	44	59	46	59
As	1											
Zn	-0.26	1										
Mn	0.37	-0.40	1									
Fe	-0.01	-0.13	0.13	1								
Al	-0.14	-0.12	0.03	0.09	1							
Ni	-0.04	0.32	-0.09	0.15	-0.37	1						
Cu	0.00	0.22	-0.09	0.23	-0.31	0.84	1					
Se	-0.06	0.16	-0.03	-0.03	-0.60	0.51	0.32	1				
Mo	0.33	-0.14	0.13	-0.26	-0.15	-0.10	-0.18	-0.01	1			
Cl ⁻	-0.14	0.20	0.19	-0.04	-0.17	0.15	0.30	0.36	-0.26	1		
SO ₄ ²⁻	-0.33	0.11	0.02	-0.31	-0.07	0.09	0.24	0.31	-0.28	0.84	1	
EC	0.05	0.22	-0.11	0.10	-0.13	0.16	0.05	0.32	-0.08	0.33	0.08	1

Number $p < 0.01$
 Number $p < 0.05$

(2003). Accordingly, it is possible that arsenic is eluted into groundwater with manganese when iron is scarce in geological layers.

Turning to the relationship between sulfate ion and other substances, which can be seen in the third column in Figure 5, sulfate ion is clearly in inverse proportion to arsenic. This tendency also supports the notion that arsenic contamination in groundwater mainly occurs under reductive conditions. There are some exceptional cases where high arsenic

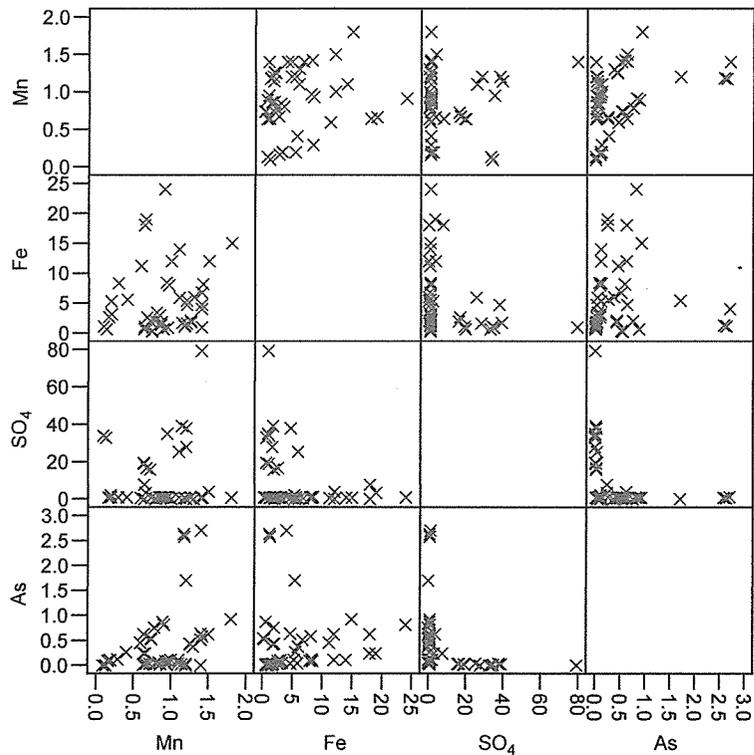


Figure 5 Scatterplot matrix (unit: mg/L)

(0.5 mg/L) and sulfate ion (10 mg/L) concentrations are observed (Anawar *et al.*, 2003) although there is not a clear exception in this study. One plausible explanation for these exceptions is the existence of an arsenic-rich geological layer very near the strainers of a tubewell, and arsenic contamination could occur even under oxidative conditions in such cases.

For the relationship between sulfate ion and manganese, high manganese concentration can be observed regardless of sulfate ion concentrations. Furthermore, no correlation between them ($r = 0.02$) is observed (Table 2). This makes the relationship among arsenic, iron, manganese and sulfate ion more complicated and should be further investigated.

Conclusion

As the results of repeated sampling and analyses of the same 10 tubewells, the following are obtained. Firstly, not only concentration of arsenic but also of iron and manganese exceeded WHO Guideline value of Drinking Water. Secondly, arsenic and iron concentrations were, in general, higher in the rainy season although the tendency was not consistent and it depended on the tubewell and the year. Thirdly, no correlation could be observed between arsenic and iron when considering all data. This was because no correlation was observed in the higher arsenic concentration range. Arsenic removal by co-precipitation with coexisting iron is known to be one of the locally applicable techniques in Bangladesh, but this result suggests that some additional treatments should be performed in some cases. Fourthly, manganese and sulfate ion correlated with arsenic and these two substances in addition to iron seem to be the key substances to reveal the mechanism of arsenic contamination in groundwater. Lastly, according to the results and statistical analyses, it may be reasonable to conclude that arsenic contamination in groundwater mainly occur under reductive conditions in Nawabganj municipality although there are some exceptional cases.

Acknowledgements

We are grateful to Prof. Md. Hamidur Rahman (Rajshahi University, Bangladesh) for his collaboration in the field survey.

References

- Ahmad, S.A., Bandarnayake, D., Khan, A.W., Hadi, S.A., Uddin, G. and Halim, M.A. (1997). Arsenic in ground water and arsenicosis in Bangladesh. *Int. J. Environ. Health Res.*, **7**, 271–276.
- Anawar, H.M., Akai, J., Komaki, K., Terao, H., Yoshioka, T., Ishizuka, T., Safiullah, S. and Kato, K. (2003). Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization process. *J. Geochem. Exploration*, **77**, 109–131.
- Bangladesh Bureau of Statistics (2001). *Population Census 2001. Preliminary Report*.
- Berg, M., Tran, H.C., Nguyen, T.C., Pham, H.V., Schertenleib, R. and Giger, W. (2001). Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: A human health threat. *Environ. Sci. Tech.*, **35**, 2621–2626.
- Chakraborty, A.K. and Saha, K.C. (1987). Arsenical dermatosis from tubewell water in West Bengal. *Indian J. Med. Res.*, **85**, 326–334.
- Curry, A., Carrin, G., Bartram, J., Yamamura, S., Heijnen, H., Sims, J., Hueb, J. and Sato, Y. (2000). *Towards an assessment of the socioeconomic impact of arsenic poisoning in Bangladesh*, World Health Organization, WHO/SDE/WSH/004.
- Karim, M. (2000). Arsenic in ground water and health problems in Bangladesh. *Wat. Res.*, **34**, 304–310.
- Meng, X.G., Korfiatis, G.P., Christodoulatos, C. and Bang, S. (2001). Treatment of arsenic in Bangladesh well water using a household co-precipitation and filtration system. *Wat. Res.*, **35**, 2805–2810.