

ノート

砒素による地下水汚染とその水質特性について

山田寿寛・熊谷宏之・高田敏夫・白崎健一

Arsenic Pollution of Groundwater and Characteristic of Water Quality in Fukui Prefecture

Toshihiro YAMADA, Hiroyuki KUMAGAI, Toshio TAKATA, Kenichi SHIRASAKI

1 はじめに

環境省のとりまとめによれば、平成11年度の地下水質概況調査結果において砒素は全国3310本の調査井戸のうち45本で地下水の環境基準0.01mg/lを超過（超過率1.4%）しており、平成元年度の調査開始以降重金属の中で最も高い超過率を示している¹⁾。特に、砒素の環境基準が0.05mg/lから0.01mg/lに強化された平成5年以降は超過率が1.3%～3.1%の範囲で推移し、砒素は有機塩素系化合物と並ぶ地下水中の有害物質として全国的に問題となっている。

本県においても平成元年度から地下水質調査を実施しており、砒素が環境基準を超えて検出された地点は平成12年度末までに3市、3町で確認されている。

今回、これまで砒素による汚染が確認された地区のうち、汚染が比較的広範囲におよぶ三方町、高浜町および武生市の地下水の水質特性について考察を行ったので、その結果を報告する。

2 調査方法

2.1 調査井戸

地下水質概況調査で報告下限値0.005mg/lを超えて砒素が検出された地点の周辺において実施した汚染井戸周辺地区調査のデータを基に検討を行った。

調査年度、調査対象地区および調査地点数は次のとおりである。

調査年度	調査対象地区	調査井戸数(※)
平成9年度	三方町T地区	76
平成12年度	高浜町H地区	15
	武生市N地区	7
	武生市T地区	21

※：地下水質概況調査地点を含む

2.2 測定項目・測定方法

測定項目および測定方法を表1に示す。電気伝導度(EC)は電極法、pHはガラス電極法、炭酸水素イオンは滴定法、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} はイオンクロマト法を用いた。砒素については硫酸・硝酸で分解後、水素化物発生-ICP発光分析法により分

析した。

表1 測定項目および測定方法

項 目	測 定 方 法
pH	ガラス電極法
電気伝導度	電極法
ナトリウムイオン	イオンクロマト法
カリウムイオン	
カルシウムイオン	
マグネシウムイオン	
塩素イオン	
硫酸イオン	滴定法 (pH4.8)
炭酸水素イオン	
砒素	水素化物発生-ICP法

3 結果および考察

3.1 調査対象地区の概況

〈三方町T地区〉

当地区は滋賀県境に連なる海拔約800mの山々と溺れ谷である三方五湖によって囲まれた狭い地域で近くには三方断層がある。平成9年度に地下水質概況調査と汚染井戸周辺地区調査を実施した結果、76地点中41地点で砒素が検出された。その濃度は0.005mg/l～0.46mg/lの範囲にあり、32地点で環境基準(0.01mg/l)を超過している。なお、この地区の井戸の深度は5m未満～70mの範囲にある。

〈高浜町H地区〉

当地区は日本海に面した延長約1km、幅0.3kmの地域で、地質は砂質が多くを占め、井戸の深さは概ね10m程度である。平成12年度に地下水質概況調査と汚染井戸周辺地区調査を実施した結果、15地点中10地点で砒素が検出された。その濃度は0.005mg/l～0.028mg/lの範囲にあり、6地点で環境基準を超過している。

〈武生市N地区〉

当地区は武生市東部の海拔約300mの山地のすそ野に位置する延長約1.5km、幅0.5kmの地域で、調査した井戸の深さは3～8mである。平成12年度に概況調査と汚染井戸周辺地区調査を実施した結果、7地点中2地点で砒素が検出されたが、その濃度は0.005mg/l、0.009mg/lといずれも環境基準を満たしている。

＜武生市T地区＞

当地区は武生市の東部に広がる平野部のほぼ中央に位置し、その南方には味真野扇状地がある。また、同地区の東方約1kmには前述した武生市N地区がある。福井県水理（地下水）地質説明書に²⁾よれば、この地域は沖積地であり、日野川の氾濫が及んだ地域で深さ2～6m間に沖積層に属するれき層がみられるが、地下水の水質は一般に悪く、鉄が多く含まれている。平成12年度の地下水質概況調査で0.022mg/lの砒素が検出されたことから、この地点を中心に半径約1kmの範囲で詳細な調査を実施した。井戸の深さをみると全調査井戸の約3/4が10m以下、残りが25～40mの範囲にある。調査の結果、概況調査地点を含めた21地点中7地点で砒素が検出された。その濃度範囲は0.006mg/l～0.022mg/lにあり、この内4地点で環境基準を超過している。

3.2 地下水の溶存成分の変化と砒素の挙動

砒素は自然界に広く偏在し、砒素の地球科学的サイクルは火山の噴火物や温泉水によって地表に供給されたあと堆積物に移行すると考えられており、国内における砒素による地下水汚染事例では、地質由来を汚染原因として挙げている報告が見られる^{3) 4) 5) 6)}。

地下水は地表水の混入や異種の水による汚染がないとき、流動に伴い地層との反応の結果その溶存成分が変化していくが、その変化は次のように一般化している⁷⁾。

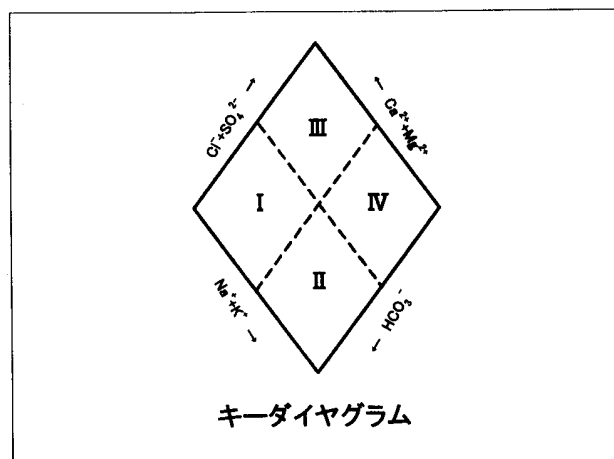
- ①酸化→還元：被圧地下水は大気と接触せず地中の有機物の分解のために溶存酸素が消費され、還元性の環境におかれる。
- ②溶出：地層との接触時間が長いほど、全陽イオンと HCO_3^- が増加（ HCO_3^- 濃度／全陰イオン濃度が増加）する。
- ③イオン交換：アルカリ土類金属イオンと Na^+ の交換が顕著で、地層との接触時間が長いほど Na^+ 濃度／全陽イオン濃度が増加する。

また、地質から砒素が溶出するメカニズムとしては、“砒素を吸着していた水酸化鉄（Ⅲ）が塩基性下で砒素を遊離する”としているものや、“比較的年代が古く地下水が滞留している還元状態の地下水において鉄自体が溶解し、吸着していた砒素が溶出する”といったメカニズムが考えられている³⁾。

そこで、砒素による汚染が認められる地下水のイオン組成等のデータを基にその特性について、以下考察する。

3.3 キーダイヤグラムによる地下水の分類

地下水の主要イオンの組成をキーダイヤグラムにあらわしたものを図1～5に示す。



なお、キーダイヤグラムにおいてⅠ～Ⅳはそれぞれ優勢成分によって次のように分類される⁷⁾。

区分	水 質	地下水の種類
Ⅰ	アルカリ土類炭酸塩	河川水・浅層地下水
Ⅱ	アルカリ炭酸塩	被圧地下水・深層地下水
Ⅲ	アルカリ土類非炭酸塩	永久硬度を示す地下水
Ⅳ	アルカリ非炭酸塩	海水もしくは同程度の水

三方町T地区においては砒素が検出された地下水の多くは、停滞性被圧地下水や深層地下水でみられるアルカリ炭酸塩型に属している。これに対して砒素が検出されていない地下水は温泉水等永久硬度を示す地下水において一般的にみられるアルカリ土類非炭酸塩型と海水もしくはそれと同程度の水質を示すアルカリ非炭酸塩に大別でき、その多くはアルカリ土類非炭酸塩型とアルカリ非炭酸塩の中間の位置に集まっている。

高浜町H地区の地下水はそのほとんどがアルカリ土類炭酸塩型に属しており、砒素が検出された地下水と不検出の地下水に差は認められない。アルカリ土類炭酸塩型は一般的に河川水や浅層地下水に多くみられることや、 Cl^- 濃度が高くないことから、当地区の地下水は流動性のある地下水で、同地区が海岸付近にあるにもかかわらず、海水の影響を受けていないものと考えられる。

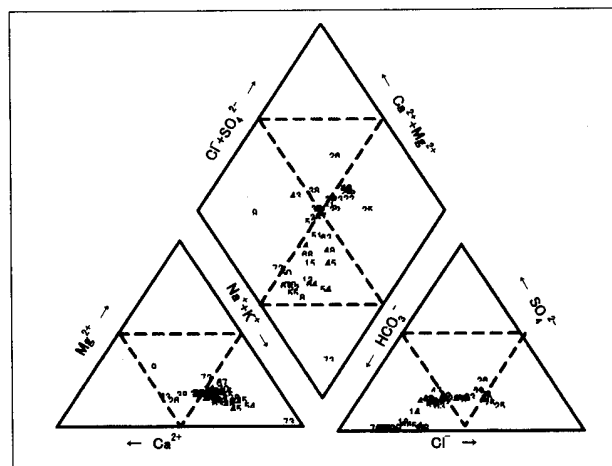


図1 キーダイヤグラム(三方町T地区、検出地点)

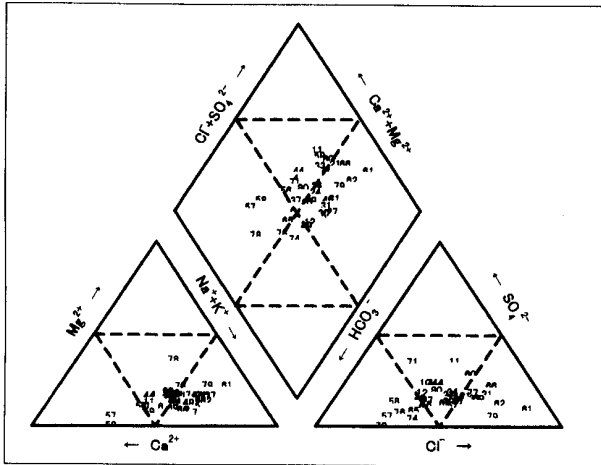


図2 キーダイアグラム(三方町T地区、不検出地点)

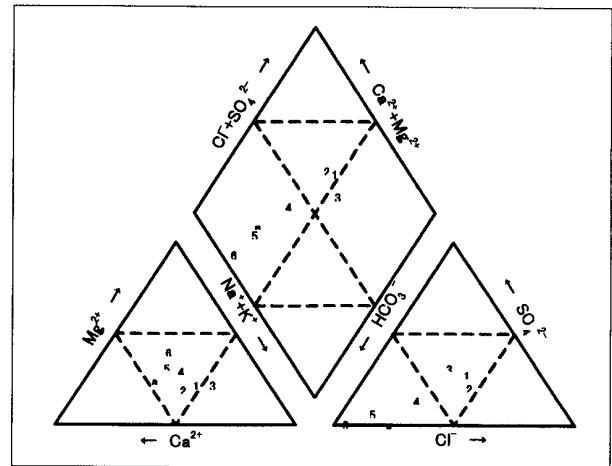


図4 キーダイアグラム(武生市N地区、全地点)

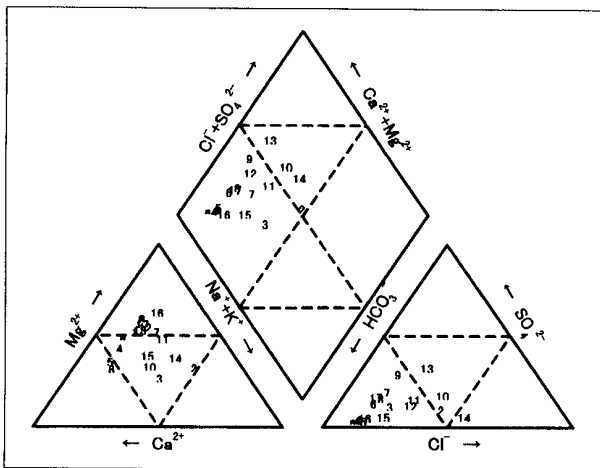


図3 キーダイアグラム(高浜町H地区、全地点)

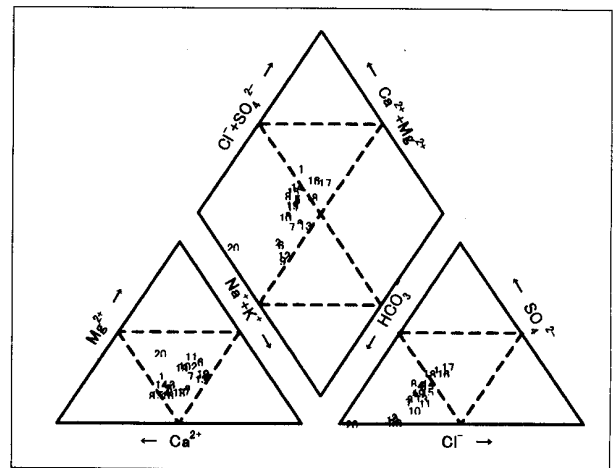


図5 キーダイアグラム(武生市T地区、全地点)

武生市N地区の地下水はアルカリ土類炭酸塩型とアルカリ土類非炭酸塩型に大別できる。砒素が検出された2地点の地下水はいずれもアルカリ土類炭酸塩型である。

武生市T地区の地下水はアルカリ土類炭酸塩型とアルカリ土類非炭酸塩型に属し、隣接する武生市N地区と類似のパターンを示している。また、N地区と同様に砒素が検出された地下水はいずれもアルカリ土類炭酸塩型に属している。

このように、4地区で砒素が検出された地下水の多くは、 HCO_3^- が全陰イオンに占める割合が高いアルカリ土類炭酸塩型もしくはアルカリ炭酸塩型に属している。また、停滞性被圧地下水や深層地下水でみられるアルカリ炭酸塩型は三方町T地区でのみ認められ、この型に分類されたほとんどの地下水から砒素が検出されている。

3.4 溶存成分濃度と砒素濃度

(1) 砒素濃度とpH

砒素濃度と地下水のpHの関係を図6～図8に、また地下水のpHと井戸の深度の関係を図9～図11に示す。なお、武生市のN地区とT地区は隣接し、その水質は3.3で述べたように類似の水質パターンを示したことから以下同一の図で示す。

三方町T地区における地下水のpHは5.8～7.7の範囲にある。砒素が検出された地下水のpHは概ね6.0～7.7で、pH7.0を超える塩基性の地下水の一部では環境基準の5倍～45倍といった高濃度の砒素が検出されている。一方、砒素濃度が0.005mg/l～0.010mg/lと低濃度である地下水のpHは6.0～7.0付近に集まっている。また、pHと井戸の深度の関係をみると20m以下の井戸では概ねpHが7.0以下であり、その約3/4の地下水から砒素は検出されていない。

高浜町H地区における地下水のpHは7.1～8.3の範囲にある。井戸の深度がほぼ10m以下であるにもかかわらず、

全ての地点で塩基性に偏っている。砒素が検出された地下水のpHはほとんどが7.5以上を示し、不検出であった地下水に比べpHはやや高い傾向がみられる。このことは塩基性地下水による地質からの砒素の溶出を示唆する結果とも考えられるが、砒素が検出された地下水の砒素濃度とpHの間には正の相関は認められない。

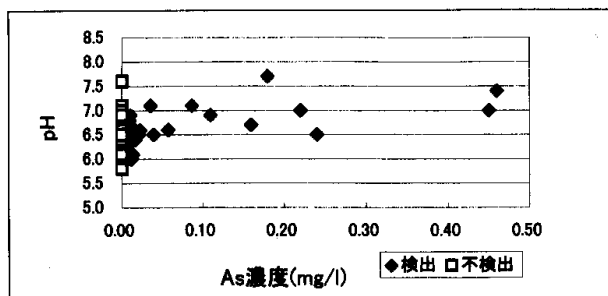


図6 砒素濃度とpHの関係（三方町T地区）

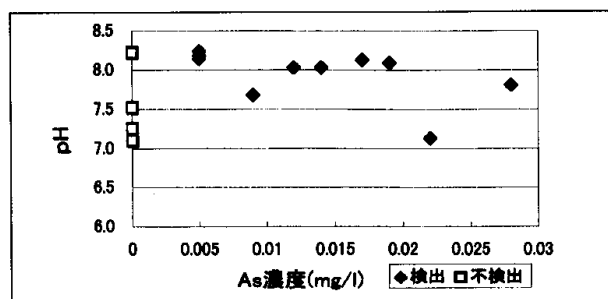


図7 砒素濃度とpHの関係（高浜町H地区）

武生市N地区および武生市T地区のpHは5.9～7.2の範囲にあり、1地点を除き酸性を示している。砒素が検出された地下水のpHは6.2～6.6で全て酸性側にあり、砒素濃度とpHの間に特に相関は認められない。また、砒素が検出された井戸の深度は確認されているものでは全てが10m以下であった。なお、キーンダイアグラムではアルカリ土類炭酸塩型に属することから、これらは地表から水の混入を受け易い不圧水と考えられた。塩基性を示した1地点は陽イオンの Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、陰イオンの HCO_3^- が他の地点に比べ高い濃度（3倍～5倍）を示しているが砒素は検出されていない。

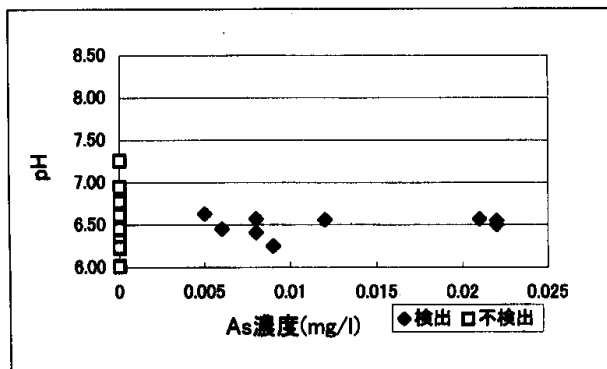


図8 砒素濃度とpHの関係（武生市N地区、T地区）

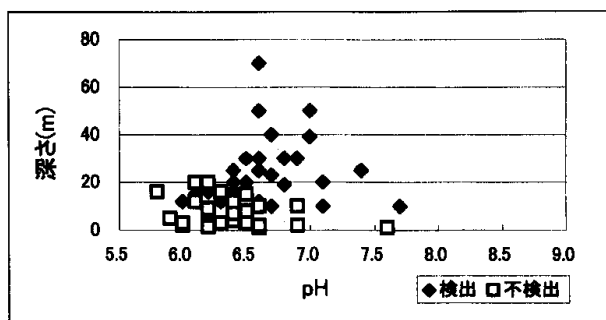


図9 pHと深度の関係（三方町T地区）

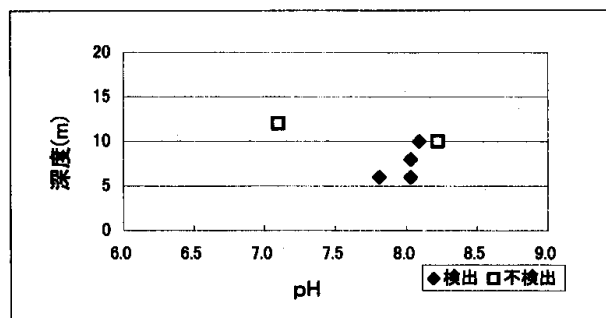


図10 pHと深度の関係（高浜町H地区）

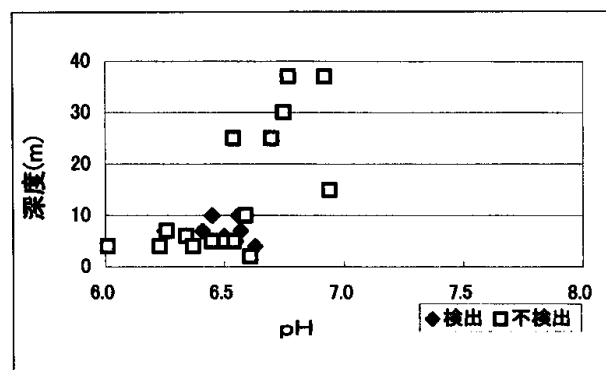


図11 pHと深度の関係（武生市N地区、T地区）

(2) 砒素濃度と陽イオン濃度

前述したように、地層との接触時間が長いほどアルカリ土類と Na^+ の交換が顕著であり、 $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン比}]$ が増加すると言われている⁷⁾。坂井田ら³⁾は愛知県内における地下水中の砒素に関する考察の中で、「年代の古い地下水（“地下水の進化”をした地下水）ほど還元性にあり、地下水中の $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン比}]$ は大きくなる」として、砒素濃度と $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン比}]$ の関係をみている。その結果、 $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン比}]$ が高いほど砒素濃度も高くなる傾向が認められ、停滞性（還元性の環境におかれている）地下水の接触が地質からの砒素の溶出に相乗的に影響を与えている可能性を指摘している。

そこで、砒素濃度と $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン比}]$ の関係を図12～図14に示す。三方町T地区においては、砒素が検

出された地下水の $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン}]$ はそのほとんどが0.4~0.6の範囲にある。また砒素濃度と $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン}]$ の相関は顕著ではないが、砒素濃度が0.05mg/lを超えるほとんどの地下水では $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン}]$ が0.5以上を示し、低濃度域に比べやや高い傾向が認められる。

高浜町H地区においては、 $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン}]$ は0.1~0.5の範囲にあるものの、砒素が検出された地下水では $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン}]$ はほぼ0.1~0.2と低い値を示している。同様に武生市N地区、T地区においても、砒素が検出された地下水の $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン}]$ はほぼ0.2~0.4の範囲にある。

このように三方町T地区では地質との接触時間が長い停滞性の地下水と推察できるのに対して、高浜町H地区や武生市N地区、同T地区の砒素が検出された地下水の $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン}]$ は低く、停滞性の地下水に見られる水質特性は認められない。

また、停滞性の地下水ではアルカリ土類金属イオンと Na^+ の交換が進み $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン}]$ と $[\text{Ca}^{2+}/\text{全陽イオン}]$ が負の相関を示すと考えられることから、各地区における $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン}]$ と $[\text{Ca}^{2+}/\text{全陽イオン}]$ の関係を図15~図18に示す。

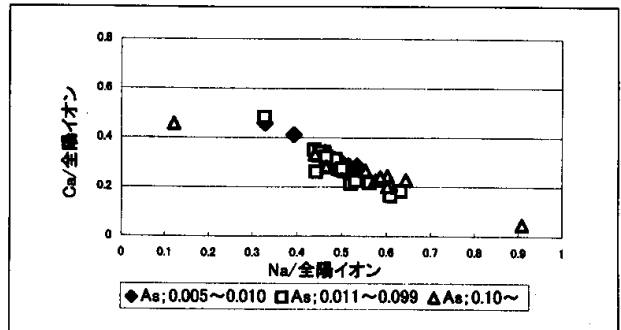


図15 Na^+ と Ca^{2+} の関係(三方町T地区、検出地点)

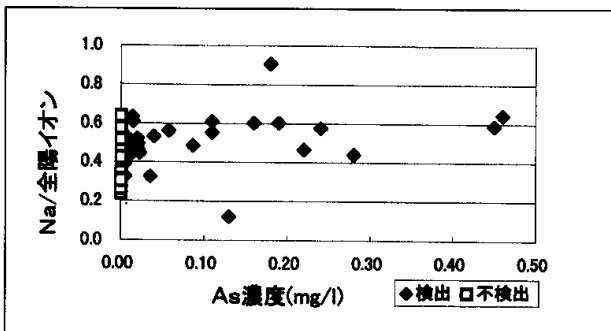


図12 砒素濃度と $\text{Na}^+/\text{全陽イオン}$ の関係(三方町T地区)

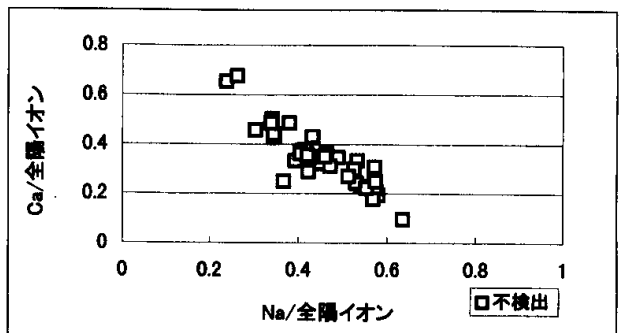


図16 Na^+ と Ca^{2+} の関係(三方町T地区、不検出地点)

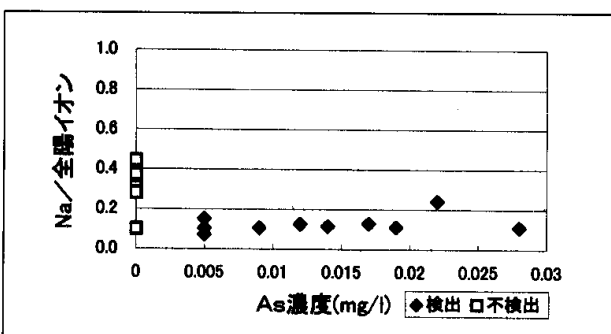


図13 砒素濃度と $\text{Na}^+/\text{全陽イオン}$ の関係(高浜町H地区)

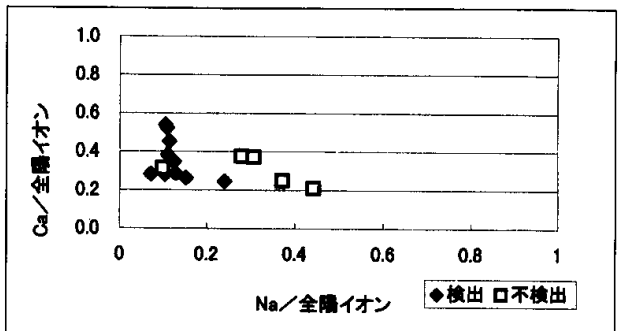


図17 Na^+ と Ca^{2+} の関係(高浜町H地区)

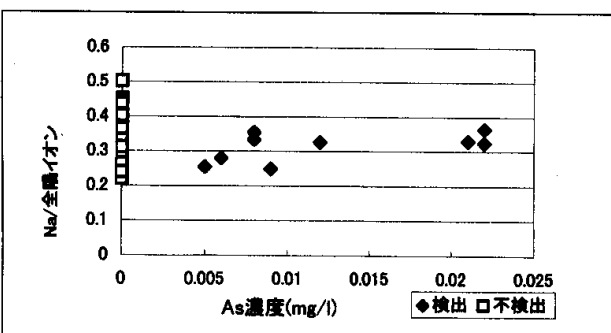


図14 砒素濃度と $\text{Na}^+/\text{全陽イオン}$ の関係(武生市N,T地区)

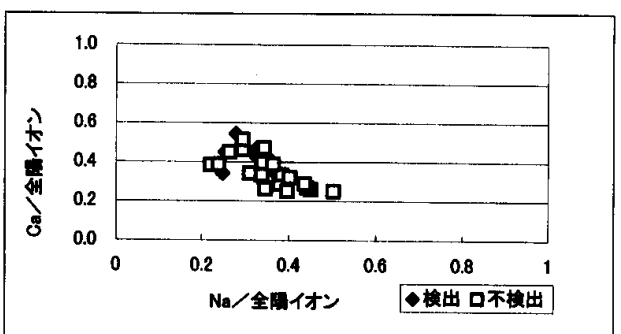


図18 Na^+ と Ca^{2+} の関係(武生市N地区、T地区)

三方町T地区では両者の間に負の相関が認められ、このことから停滞性の地下水の特性をよく示していると考えられるのに対して、高浜町H地区や武生市N地区、同T地区では $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン比}]$ と $[\text{Ca}^{2+}/\text{全陽イオン比}]$ の負の相関は三方町T地区ほど顕著ではない。

さらに、三方町T地区では砒素濃度が高い地下水ほど $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン比}]$ も高くなる傾向もみられるのに対して、高浜町H地区や武生市N地区、同T地区では砒素が検出された地下水の $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン比}]$ は、検出されないものに比べてそのほとんどが低値（左にシフトしている）にあり、明らかに三方町T地区とは異なるパターンを示している。

次に、停滞性の地下水と考えられた三方町T地区について $[\text{SO}_4^{2-}/\text{陰イオン比}]$ と $[\text{HCO}_3^-/\text{陰イオン比}]$ の関係を図19に示す。一般に地層との接触時間が長いほど $[\text{HCO}_3^-/\text{陰イオン比}]$ が増加すると言われる⁷⁾、また還元性の地下水では SO_4^{2-} 濃度は小さいと考えられる。同地区では $[\text{SO}_4^{2-}/\text{陰イオン比}]$ と $[\text{HCO}_3^-/\text{陰イオン比}]$ の間には負の相関が認められ、また砒素が高濃度になるほど左側にシフトし $[\text{HCO}_3^-/\text{陰イオン比}]$ が高く、 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{陰イオン比}]$ が低い傾向がみられることから、砒素が検出された地下水は還元状態にあるものと考えられる。

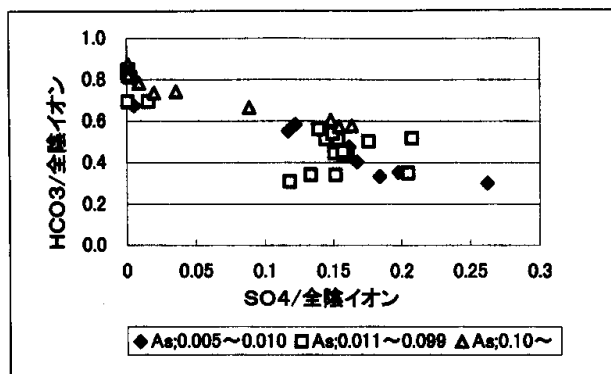


図19 SO_4^{2-} と HCO_3^- の関係(三方町T地区、検出地点)

4 まとめ

砒素による汚染が確認された三方町、高浜町および武生市の地下水の水質特性について考察を行ったところ次

の事が明らかとなった。

- ①砒素が検出された地下水は HCO_3^- が全陰イオンに占める割合が高いアルカリ土類炭酸塩型もしくはアルカリ炭酸塩型に該当していた。
- ②砒素が検出された地下水のpHをみると、三方町T地区では6.0~7.7にあり、pH7.0を超える塩基性の地下水の一部では環境基準の5倍~45倍といった高濃度の砒素が検出されていた。高浜町H地区ではほとんどがpH7.5を示し、塩基性地下水による地質からの砒素の溶出を示唆する水質特性が認められたのに対して、武生市N地区、同T地区では酸性を示していた。
- ③ $[\text{Na}^+/\text{全陽イオン比}]$ と $[\text{Ca}^{2+}/\text{全陽イオン比}]$ の関係や $[\text{SO}_4^{2-}/\text{陰イオン比}]$ と $[\text{HCO}_3^-/\text{陰イオン比}]$ の関係等から、三方町T地区の地下水は地質からの砒素の溶出と関連の深い還元状態にある停滞性の地下水と考えられたのに対して、高浜町H地区および武生市N地区、同T地区の地下水については、今回の調査結果からはこのような水質特性は認められなかった。
- ④今後砒素汚染の機構を明らかにするためには、地質中の砒素濃度や地下水の還元状態、 Na^+ 、 Ca^{2+} 以外の金属（特に鉄）と砒素の関係等について調査を行う必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 環境省 平成11年度地下水質測定結果報告書（平成12年12月）
- 2) 福井県；福井県水理（地下水）地質説明書，昭和40年
- 3) 坂井田稔他；愛知県における地下水中の砒素に関する一考察，愛知県環境調査センター所報 28，pp43-48（2000）
- 4) 近藤紘之他；ヒ素による地下水汚染の実態とその汚染機構，第26回環境保全公害の牛研究発表会講演要旨集，pp28-29（平成11年）
- 5) 近藤紘之；福岡県南地域地下水のヒ素汚染の実態，水環境学会誌 20，7，pp438-442（1997）
- 6) 杉本貴之他；砒素による地下水汚染事例，宮崎県衛生環境研究所年報9，pp117-128（1997）
- 7) 山本莊毅；新版地下水調査法，古今書院，昭和58年