

石川県内における地下水ひ素汚染の機構解明

石川県保健環境センター 廃棄物・地下水グループ

1. はじめに

県内において、地下水中のひ素濃度が環境基準を超過する事例があり、周辺にはひ素の汚染源となる施設等がないことから自然由来によるものと考えているが、その汚染プロセスは不明である。そこで、本研究では、ひ素の化学形態及びイオン等の指標となる項目に着目し、汚染プロセスの解明を試みた。

2. 調査内容及び調査結果

(1) 調査内容

○調査井戸

県内のひ素汚染が確認されている34井

○調査項目

As(Ⅲ), As(V), T-As, pH, ORP, DO, Fe(Ⅱ), T-Fe, HCO_3^- , その他のイオン成分(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-})

○調査方法

As(Ⅲ), As(V) : 固相抽出-ICP-MS法 等

表1 地下水の調査項目及び調査方法

調査項目	調査方法
As(Ⅲ), As(V)	固相抽出-ICP-MS法
総ひ素(T-As)	ICP質量分析法 (JIS K0102)
pH	ガラス電極法 (JIS K0102)
酸化還元電位 (ORP)	ペン型ORP計ORP70で測定
溶存酸素量 (DO)	よう素滴定法 (JIS K0102)
二価鉄(Fe(Ⅱ))	フェナントロリン吸光度法 (上水試験方法)
全鉄(T-Fe)	ICP質量分析法 (JIS K0102)
HCO_3^-	酸消費量 (pH4.8) (JIS K0102)
その他のイオン成分 (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-})	イオンクロマトグラフ法 (JIS K0102)

(2) 調査結果

○調査した34井のうち、As(Ⅲ)が優勢なものは15井、As(V)が優勢なものは16井、優勢の判別がつかないものは3井であった。

○能登地方(石川県北部)はAs(V)が優勢な井戸が多く、加賀地方(石川県南部)はAs(Ⅲ)が優勢な井戸が多い傾向であった。

(3) 地質分布との比較

○ほとんどの汚染井戸は、堆積物又は堆積岩の地質上に分布しており、ひ素の起源はこれらの地質であると推察された。

表2 地下水の分析結果

項目	As(Ⅲ)優勢 15井 (中央値)	As(V)優勢 16井 (中央値)	優勢不明 3井 (中央値)
pH	6.7~8.6 (7.0)	6.5~9.0 (8.0)	6.9~9.4 (7.1)
DO (mg/L)	0.1~4.9 (2.6)	1.7~9.4 (7.2)	1.9~5.1 (3.3)
ORP (mV)	-115~138 (-53)	27~458 (203)	133~169 (159)
Fe(Ⅱ) (mg/L)	<0.03~21 (4.7)	<0.03	<0.03~0.62 (0.19)
SO_4^{2-} (mg/L)	<0.05~25.6 (0.36)	4.86~34.8 (16.2)	3.92~5.17 (4.65)

備考 As(Ⅲ)優勢: As(Ⅲ)が全ひ素の7割以上
As(V)優勢: As(V)が全ひ素の7割以上

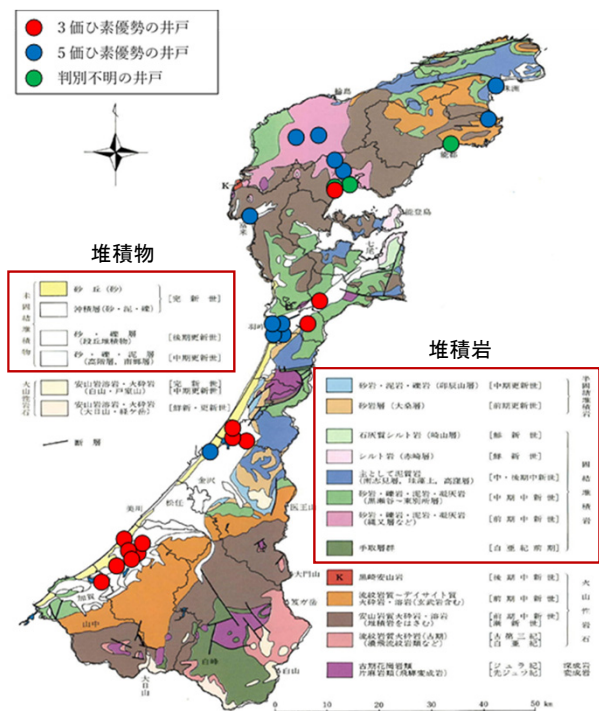


図1 石川県のひ素汚染井戸と地質分布略図

3. プロセスを特定するフロー図

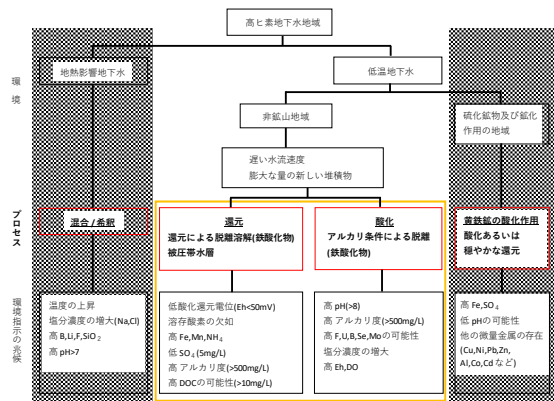


図2 高濃度のひ素を含む地下水の原因をつきとめる手助けとなるフロー図

既存文献に示されているフロー図を参考に、プロセスの推定を行った。

○調査結果の水温は7.1~19.6℃と、いずれの調査井戸の水温が「低温地下水」であることから、「混合/希釈」プロセスに該当しないと考えられる。

○調査井戸の地質が堆積物又は堆積岩であり「非鉱山地域」であることから、「黄鉄鉱の酸化作用」プロセスに該当しないと考えられる。

○以上の結果から、調査井戸は「還元」プロセス又は「酸化」プロセスに該当すると考えられる。

4. 地下水ひ素汚染の機構の考察

表3 指標による地下水の酸化還元状態

井戸	pH	DO (mg/L)	ORP (mV)	Fe(II) (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	As(III)優勢	
						●	●
南1	7.4	3.0	-72	1.8	8.32		
南2	7.3	1.4	-115	3.3	0.38		
南3	7.1	3.4	-64	7.8	<0.05		
南4	6.8	1.7	-26	8.7	25.6		
南5	7.3	3.8	138	<0.03	6.83		
南6	6.9	1.9	-64	21	0.14		
南7	6.9	1.8	-53	21	0.29		
南8	6.9	1.7	-59	19	0.34		
南9	8.6	2.5	66	0.18	0.16		
南10	7.4	4.9	-25	1.3	<0.05		
南11	6.7	4.9	-1	4.1	9.92		
南12	7.1	2.8	-12	0.28	<0.05		
北9	6.9	3.5	-43	5.3	6.30		
北11	6.8	0.1	-92	15	0.02		
北17	7.0	2.1	-53	4.7	1.52		

井戸	pH	DO (mg/L)	ORP (mV)	Fe(II) (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	As(V)優勢	
						●	●
南13	7.1	7.7	27	<0.03	13.5		
北1	8.2	7.5	200	<0.03	15.7		
北2	7.5	4.3	121	<0.03	22.1		
北3	9.0	4.0	260	<0.03	22.5		
北4	8.4	8.1	205	<0.03	32.5		
北5	8.2	5.3	205	<0.03	31.8		
北6	8.2	3.6	206	<0.03	16.4		
北7	8.1	5.5	207	<0.03	19.7		
北8	8.3	8.8	458	<0.03	32.4		
北10	7.9	9.4	400	<0.03	7.18		
北12	6.5	7.7	257	<0.03	5.23		
北13	8.2	6.9	198	<0.03	15.9		
北14	7.1	3.2	194	<0.03	34.8		
北18	7.1	1.7	34	<0.03	4.86		
北19	7.5	7.8	153	<0.03	4.98		
北20	7.3	7.7	185	<0.03	10.5		

黄色 : 「還元」プロセスと判定
 青 : 「酸化」プロセスと判定

表4 地下水ひ素汚染のプロセスの判定指標

項目	「還元」プロセス	「酸化」プロセス
pH		>8
DO	<4mg/L	≥4mg/L
ORP	<50mV	≥50mV
Fe(II)	検出	不検出
SO ₄ ²⁻	<5mg/L	

○地下水の酸化還元状態を整理したところ、As(III)が優勢な井戸は「還元」プロセスに、As(V)が優勢な井戸は「酸化」プロセスに、概ね当てはまることが明らかとなった。

○一部に判定が困難な井戸があり、原因としては、①「還元」プロセスの地下水と「酸化」プロセスの地下水の混合、②地下水と雨水等との混合、③「還元」プロセスの地下水質の変化（酸化）が考えられる。

参考文献

- 1) 紮野義夫:石川県地質誌, p7, 石川県・北陸地質研究所, 石川県, 1993
- 2) Smedley P.L., Kinniburgh D.G.: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl. Geochem. 17, 517-568, 2002
- 3) 吉村尚久, 赤井純治:土壌および堆積物中のひ素の挙動と地下水汚染—総説—, 地球科学, 57, 137-154, 2003