

富山市四方地区、本郷中部地区のヒ素を含む井戸水の水質の特徴*

朴木 英治

富山市科学博物館

939-8084 富山市西中野町一丁目8-31

Characteristic of chemistry of underground water containing arsenic at Yokata and Hongou Chuubu area in Toyama city

Hideharu Honoki

Toyama Science Museum

1-8-31 Nishinakano-machi, Toyama-shi, 939-8084 Japan

Characteristics of chemistry of under-ground water containing arsenic at Yokata area and Hongou Chubu area in Toyama city were analyzed. Concentrations of chloride ion in under-ground water were higher at Yokata area than at Hongou Chubu area. Correlations between concentrations of chloride ions and arsenics, irons and arsenics and chloride ions and irons were observed each other at Yokata area. Though, Concentrations of chloride ions and irons in under-ground water were lower, arsenic concentrations were higher at Hongou Chubu area. Common characteristics of chemistry of under-ground water containing high concentrations of arsenic were that concentrations of both sulfate ions and nitrate ions were almost zero at both Yokata area and Hongou Chubu area.

Key words : arsenic, under-ground water

キーワード : ヒ素, 地下水

1. はじめに

厚生労働省による水道水質基準が世界保健機関 (WHO) の勧告を受けて平成4年に改正された。この中で、飲料水中のヒ素の水質基準が従来の0.05mg/l 以下から0.01 mg/l 以下に強化された。同時に、地下水質評価基準のヒ素濃度も0.01mg/l 以下に強化された。このため、地下水などのヒ素に関して、従来の基準では適合していたものが、改正された基準では不適合となる場合が発生し、ヒ素汚染に関する報告が増加してきた (島田, 2003)。国内では福岡県 (山口・島田 1996)、新潟県 (羅漢 他, 1999) などで報告がある。いずれの場合も、ヒ素は自然起源と考えられるものが多い。本市においても、平成16年度調査で、四方地区でヒ素濃度がやや高い井戸があること、さらに、平成24年度調査で本郷中部地区に地下水評価基準を超えるヒ素濃度の井戸があることが分かってきた。そこで、本報告では、今後も発生すると予測され

る同様な事例の参考とするため、四方地区、本郷中部地区のヒ素を含む地下水の水質の特徴について整理する。

2. 該当地域の特徴と解析データ

富山市四方地区周辺、および、本郷中部地区は射水平野に位置しており、表層の地質は沖積層と呼ばれる完新世の堆積物である。この地域は、縄文海進時にはいずれも内湾であった場所で、その後、砂州ができて潟湖となり、さらに堆積が進んで陸化した場所である (鮎野他, 1992)。表層から基盤層までの深さは四方地区で40~50m程度、本郷地区では20m程度と推定される (鮎野他, 1992)。

解析に使用した水質データは、四方地区ではヒ素濃度が環境基準内ではあったが比較的濃度が高かった井戸とその周辺の井戸、本郷地区ではヒ素濃度が環境基準 (0.01 mg/l) を越えた井戸と周辺の井戸である。これらの井

* 富山市科学博物館研究業績第448号

戸は主に道路消雪や雑用水として利用されている。

四方地区の井戸の場合、ヒ素の分析は還元気化法によって分析された。本郷地区の井戸の場合は、新たに公定法となったICP-MS法（コリジョン/リアクションセル付）による分析値である。いずれも、富山市環境保全課からデータの提供を受けた。

3. 結果及び考察

3.1 四方地区の地下水の特徴

3.1.1 井戸のストレーナー深さとヒ素濃度

図1は四方地区の井戸のストレーナー深さとヒ素濃度との関係を見たものである。調査データを見るとストレーナー部分は数mから10数m程度の長さがあるため、上端と下端の数字の平均値をストレーナー深さとした。

また、一部の井戸ではストレーナーが2カ所に設置されている井戸があったが、深い方の数値を利用した。ヒ素濃度が高い井戸のストレーナーの位置はいずれも地下70m~90m程度であった。最もヒ素濃度が高かった井戸でも、濃度は0.0064mg/lで基準内の数値であった。ただし、この井戸のストレーナーは地下30mの位置にも設置されており、どちらのストレーナーから流入する水が主体かは不明である。

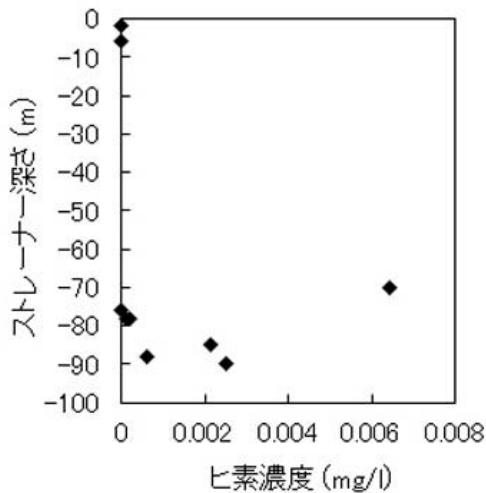


図1 四方地区の井戸水のストレーナー位置とヒ素濃度との関係

3.1.2 溶存酸素濃度とヒ素濃度との関係

図2は井戸水の溶存酸素濃度とヒ素濃度との関係を示したものである。調査した井戸のうち、井戸の深さが数mのものを除いて、井戸水中の溶存酸素濃度は2 mg/l~4 mg/l程度であった。井戸水の溶存酸素濃度に対するヒ素濃度の関係を見ると、溶存酸素濃度が5.5mg/l以上の場合（浅い井戸）は、ヒ素濃度は検出限界以下であつ

た。溶存酸素濃度が2 mg/l~3mg/lの場合にはヒ素濃度は0.0006mg/l以下から検出限界程度と低かった。これらに対して、井戸水の溶存酸素濃度が3 mg/l~4mg/lの場合には、ヒ素濃度が0.002mg/l以上の高い濃度となった。

図3は井戸水の酸化還元電位（ORP）とヒ素濃度との関係を見たものである。ストレーナーの深さが地下数mと浅く、溶存酸素濃度が高い井戸水の場合、OPRの電位は正の値となり酸化状態を示している。これらに対して、ストレーナーの位置が数十mの井戸水の酸還元電位は負の値を示し、還元状態を示していた。

図3から、酸化還元電位の値が-21mVの井戸ではヒ素濃度は検出限界以下であったが、-26mVの井戸ではヒ素濃度が0.000089mg/l検出されており、酸化還元電位の値が-26mVよりも小さくなるにつれて、ヒ素濃度が急激に増加した。四方地区の地下水の場合、井戸水の溶存酸素濃度よりも酸化還元電位が-26mV以下であるかどうかでヒ素の存在を検討できる可能性がある。

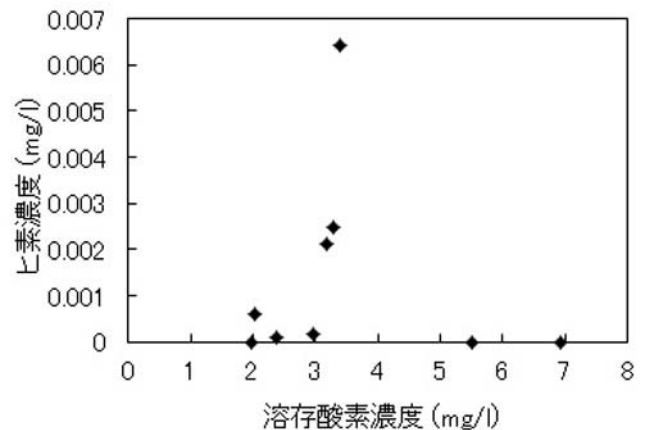


図2 四方地区の井戸水の溶存酸素濃度とヒ素濃度との関係

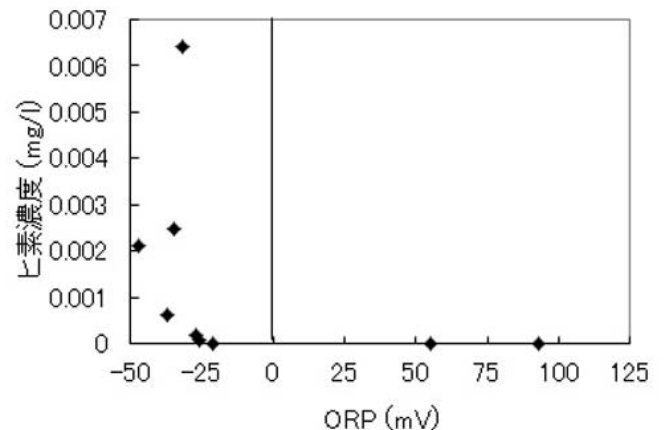


図3 四方地区の井戸水の酸化還元電位（ORP）とヒ素濃度との関係

3.1.3 井戸水の鉄濃度とヒ素濃度との関係

四方地区の井戸水の内、溶存酸素濃度が4mg/l以下のものでは、溶存する鉄やマンガンが非常に高濃度である点が特徴で、鉄やマンガンの存在だけでも井戸水としては飲用不適である。鉄は土壌中には普遍的に存在しているが、水の酸性度が中性で、土壌や地下水が酸化的环境下の場合にはほとんど溶出せず、還元的环境下では2価の鉄イオンとして溶出する。鉄を含んだ地下水が地上に出ると、2価の鉄イオンは酸素によって酸化されて3価の鉄イオンとなり、これが酸水酸化鉄を形成して、鉄サビ状の沈殿物を形成する。

図4は四方地区の地下水の鉄濃度とヒ素濃度との関係を見たもので、鉄濃度が高くなるとヒ素濃度も高くなることから分かる。図4中の破線は鉄濃度が高くてヒ素が検出されなかった井戸のデータを除外して作成した回帰式である。計算を簡便にするために一次式で回帰式を作成したが、相関係数は0.83あり、良い相関がみられた。

同様に、井戸水中のマンガン濃度に対するヒ素濃度の

関係を図5に示す。鉄の場合と同様、マンガンの場合でもマンガンの濃度が高まるにつれてヒ素濃度も高くなることから分かった。また、鉄の場合と同様、マンガンの濃度が高かったにも関わらずヒ素が検出されなかったデータを除外して計算した回帰式も図中に記入した。図4と図5の相関係数の値は同程度であったがマンガンの濃度とヒ素濃度との関係の方が、相関係数の値はやや高くなった。

マンガンの濃度、鉄濃度共に高かったにもかかわらず、ヒ素が検出されなかった井戸水では、もともとヒ素が含まれていなかったのか、汲み上げた後に鉄の一部が酸水酸化鉄の沈殿を形成してその際にヒ素が吸着除去されたのか(益田, 2000)、原因は不明である。

3.1.4 四方地区の井戸水の塩化物イオン濃度とヒ素濃度との関係

四方地区の井戸は海岸線に近いので、一部の井戸で塩水化現象が見られた。図6は井戸水の塩化物イオン濃度とヒ素濃度との関係を見たもので、両者の間にも良い相

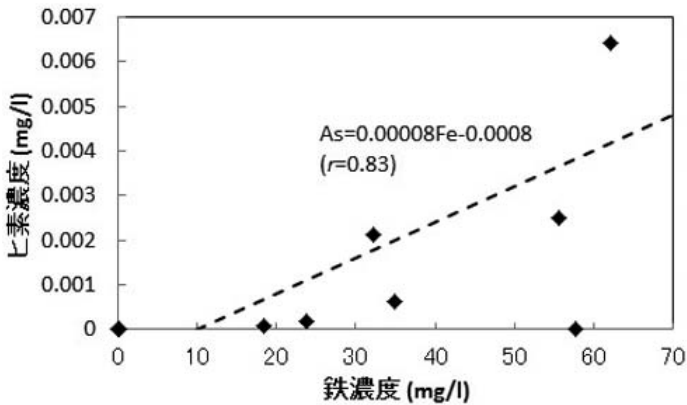


図4 四方地区の井戸水の鉄濃度とヒ素濃度との関係

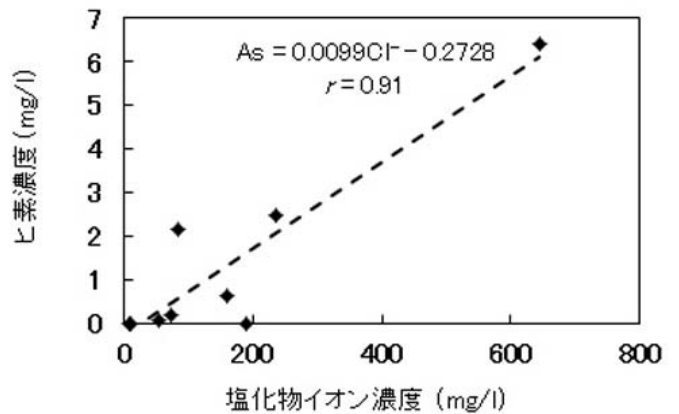


図6 四方地区の井戸水の塩化物イオン濃度とヒ素濃度との関係

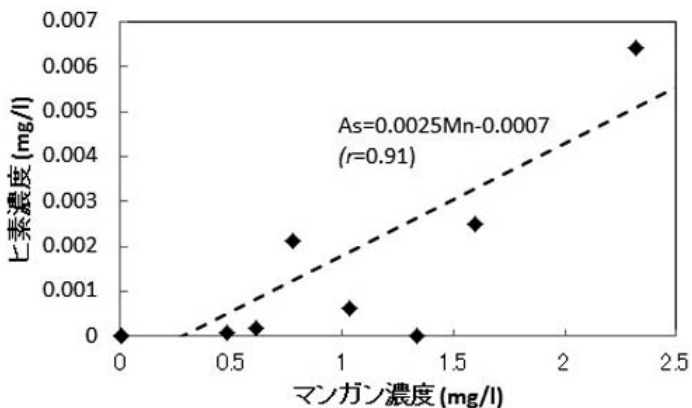


図5 四方地区の井戸水のマンガン濃度とヒ素濃度との関係

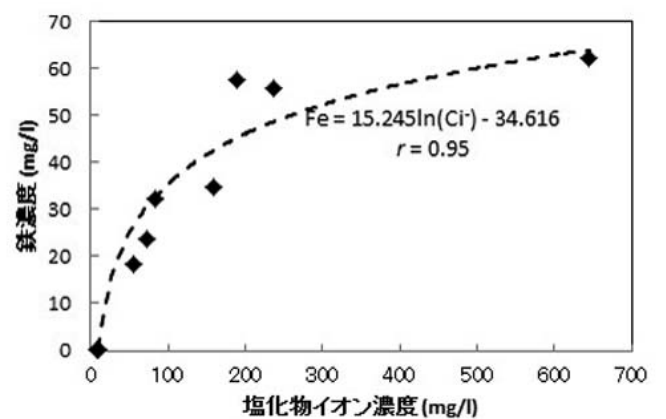


図7 四方地区の井戸水の塩化物イオン濃度と鉄濃度との関係

関が見られた。同時に、図7で分かるように、四方地区の井戸水の塩化物イオン濃度と鉄濃度との間にも、回帰式は対数関数となるが良い相関が見られた。さらに、図示はしていないが塩化物イオン濃度とマンガン濃度との間にも良好な相関が見られた。

3.2 本郷中部地区の地下水の特徴

3.2.1 井戸水の鉄濃度、マンガン濃度とヒ素濃度との関係

図8は本郷中部地区の井戸水の鉄濃度とヒ素濃度との関係を示したものである。本郷中部地区の井戸水の鉄濃度は四方地区の井戸水と比べるとかなり低い値であった。これに対して、ヒ素濃度は四方地区の井戸水と比べて高めの値となっており、地下水の基準を超えた井戸もあった。調査件数が少ないためか、鉄濃度とヒ素濃度との関係では2つのグループがあるようにも見える。

図9は、同様に、本郷中部地区の井戸水のマンガン濃度とヒ素濃度との関係を見たものである。本郷中部地区の井戸水のマンガン濃度は四方地区の井戸水のマンガン

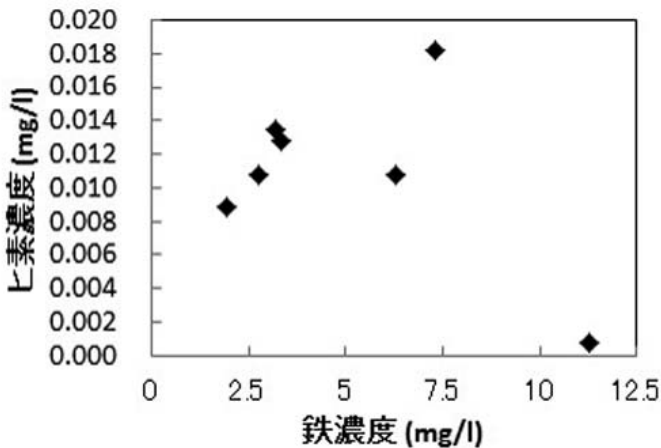


図8 本郷中部地区の井戸水の鉄濃度とヒ素濃度との関係

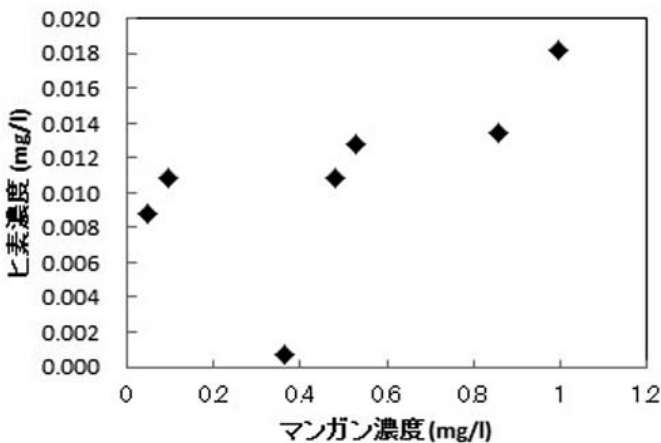


図9 本郷中部地区の井戸水のマンガン濃度とヒ素濃度との関係

濃度と比べて1/2程度の濃度であったが、それに対するヒ素濃度は、四方地区での値よりも高めであった。

3.2.2 本郷中部地区の井戸水の塩化物イオン濃度とヒ素濃度との関係

図10に本郷中部地区の井戸水の塩化物イオン濃度とヒ素濃度との関係を示した。本郷中部地区の井戸水の塩化物イオン濃度は全般に低く、降水起源と考えられる。

図8から、本郷中部地区の井戸水には、四方地区の井戸水に見られたような塩化物イオン濃度とヒ素濃度との間の相関は見られなかった。

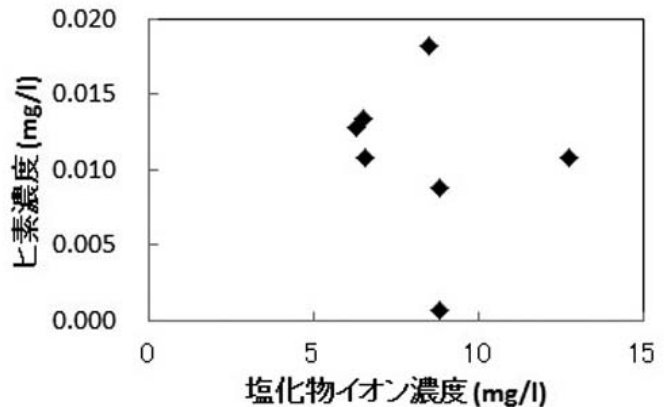


図10 本郷中部地区の井戸水の塩化物イオン濃度とヒ素濃度との関係

3.3 ヒ素を含む井戸水のその他の共通の特徴と起源

3.3.1 硝酸イオン濃度と硫酸イオン濃度

図11は四方地区、本郷中部地区の井戸水の硝酸イオン濃度に対する硫酸イオン濃度をプロットしたものである。どちらの地区の井戸水も、ヒ素を多く含む井戸水では、

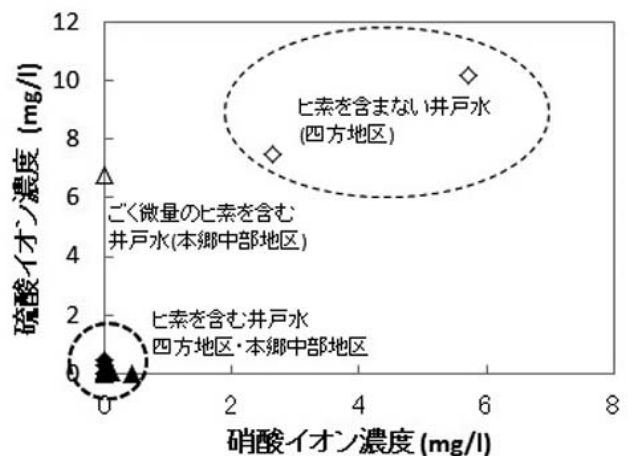


図11 ヒ素を含む井戸水と含まない井戸水の硝酸イオン濃度と硫酸イオン濃度との関係

硝酸イオン、硫酸イオン共に0に近い値となっていた。これは、地下が還元状態となっているために、硝酸イオン、硫酸イオン共に還元作用を受けて消費されたものと考えられる。例外として、四方地区の井戸では、硝酸イオン濃度、硫酸イオン濃度が共に0であり（図11）、しかも、鉄（図4）やマンガン（図5）が多く存在しているにもかかわらず、ヒ素が検出されなかった井戸水も1試料あった（3.1.3章参照）。また、本郷中部地区の井戸で0.0001mg/l以下の微量のヒ素が検出された井戸では、硝酸イオン濃度は0であったが、硫酸イオンは通常程度の濃度が検出された。これらに対して、四方地区でヒ素が検出されなかった井戸の内、ストレーナー深さが数m程度の井戸の場合は、硝酸イオン、硫酸イオンとも数mg/l程度の濃度で存在していた。

3.3.2 ヒ素の起源と溶出、地上での挙動について

ヒ素は微量ではあるが土壌中には広く分布している元素で、特に、河川・湖沼堆積物では1ppm以下から時には13,000ppm程度まで含まれる場合がある（益田, 2000）。

今回問題となっている地域が潟湖の堆積によって形成された地域であるため、土壌中のヒ素濃度は比較的高い可能性もある。四方地区、本郷中部地区ともヒ素濃度が高い井戸水の硝酸イオン、硫酸イオン濃度はどちらもかなり低く、これは、地下が還元状態であることを示唆している。ヒ素の溶出機構として、筑紫平野の例で報告されているように、酸化物に吸着されているヒ素が還元的になると溶出するものと考えられる（福岡県, 1996）。

さらに、四方地区の井戸では溶存酸素濃度および酸化還元電位からも還元状態であることが推測される。これらのことから、両地区の井戸水中のヒ素は自然起源と考えられ、地下の還元的な状態のもとで溶出したものと考えられた。3.1.3章でも述べたように、井戸水と共に汲み上げられたヒ素は、井戸水に多く含まれる鉄が酸水酸化鉄として沈殿する際に吸着除去されるため（益田, 2000）、固形物側に移動するものと考えられる。

4. まとめ

富山市四方地区、本郷中部地区について、通常よりも高い濃度でヒ素が検出された井戸水とその周辺の井戸水について水質の特徴を検討した。

その結果、四方地区の井戸の場合、海岸線に近いこと、井戸水中の塩化物イオン濃度が高い井戸が多いことが特徴であった。四方地区の井戸水の場合、塩化物イオン濃度、鉄濃度、および、マンガン濃度とヒ素濃度との間に、それぞれ、相関が見られた。また、井戸水の酸化還元電位が-26mV以下になるとヒ素濃度が大きく上昇する傾向が見られた。これらに対して、本郷中部地区の井戸では塩化物イオン濃度、鉄濃度、マンガン濃度は四方地区の井戸と比べて低かったにもかかわらず、ヒ素の濃度は高く、地下水の環境基準値を超える井戸もあった。

両地区のヒ素を含む井戸の共通の特徴として、硝酸イオン濃度は0~0.4mg/l程度、硫酸イオン濃度は0から0.5mg/l程度とかなり低い濃度である点が特徴であった。

謝辞

解析に使用したデータは富山市環境保全課より提供していただいた。また、解析に際して補助資料なども提供していただいた。ここに厚くお礼申し上げます。

文献

- 紘野義夫・三浦静・藤井昭二, 1992. 北陸の丘陵と平野. アーバン久保田, (31) : 42-43.
- 島田充堯, 2003. ヒ素に汚染された地下水の起源と問題点. 資源地質, 53(2) : 161-172.
- 福岡県県南地域地下水汚染原因等検討委員会, 1995. 福岡県県南地域地下水汚染原因等調査報告書. pp. 106.
- 益田晴恵, 2000. 地殻表層付近のヒ素の挙動と地下水汚染の拡大機構. 地下水学会誌, 42(4) : 295-313.
- 山口哲司, 島田充堯, 1996. 地下水汚染の対応. 資源処理技術, 43(1) : 17-22.
- 羅漢金・坂本康・久保田喜裕, 1999. 新潟県中越地域における地下水中のヒ素濃度の地球科学的研究. 環境工学研究論文集, 36 : 243-251.