

〔短 報〕

石川県内における地下水ひ素汚染プロセスの推定

石川県保健環境センター 環境科学部 牧野 雅英・野口 邦雅・吉田 秀一
石川県生活環境部 資源循環推進課 堅田 勉
石川県石川中央保健福祉センター 佐藤 航
安田 能生弘

〔和文要旨〕

本県における地下水中のひ素の汚染プロセスを把握するため、ひ素による汚染井戸の調査を行った。GISを用いて地質図と汚染井戸の位置を比較したところ、ほとんどの井戸は、堆積物または堆積岩の地域に分布していた。このことから、汚染井戸の地下水中のひ素は、非鉱山地域において、遅い地下水流動中、「還元」プロセスまたは「酸化」プロセスにより堆積物または堆積岩から溶出されたものと推定された。

県南部で「還元」、県北部で「酸化」のプロセスが多くを占めており、本県における地下水ひ素汚染の特徴を明らかにすることができた。

キーワード：地下水、ひ素汚染、汚染プロセス、地質図

1 はじめに

地下水の水質（以下、「地下水質」という。）の汚濁の状況については、水質汚濁防止法に基づき、都道府県等が常時監視を行い、その結果については、国に報告することとされている。「令和3年度地下水質測定結果（環境省）」によれば、2021年度に全国で実施された概況調査（地域の全体的な地下水質の状況を把握するために実施する調査）において、環境基準を超過した井戸が最も多かった項目はひ素であり、2654井中63井と2.4%の井戸で超過が見られている¹⁾。

本県の概況調査においても、ひ素が環境基準値を超過する井戸が見られており、汚染が判明した場合には、汚染原因の究明や汚染範囲を把握するための周辺調査を行うとともに、地下水質の状況を継続して監視（以下、「継

続監視」という。）を行っている。周辺調査の結果、汚染が判明した井戸周辺には発生源となるひ素を取扱う施設がないことなどから、その原因は自然由来によるものと考えているが、その詳細は不明である。そこで、当センターでは、2020年度から2023年度まで自然由来による地下水のひ素汚染のプロセスを把握するための調査研究を行った。

これまでに、地下水中のひ素の価数に着目し、As(Ⅲ)及びAs(V)の価数別分析方法を確立し、2021年度の継続監視31井を対象に、地下水中のひ素をAs(Ⅲ)とAs(V)に分離して測定し、ひ素の価数分布を明らかにした²⁾。

また、2022年度に新たに継続監視の対象となった3井を追加し、従前の結果と合わせ、県南部の加賀地方にAs(Ⅲ)が、県北部の能登地方にAs(V)が多く見られ

Estimation of Groundwater Arsenic Contamination Process in Ishikawa Prefecture.

by MAKINO Masahide, NOGUCHI Kunimasa, YOSHIDA Shuichi, KATADA

Tsutomu(Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science), SATOU Wataru(Resource Recycling Promotion Division, Living and Environment Department, Ishikawa Prefecture), YASUDA Nobuhiro(Ishikawa Chuo Health and Welfare Center of Ishikawa Prefecture)

Key words : Groundwater, Arsenic Contamination, Contamination Process, Geological Map

ていることを見出した³⁾。

本研究では、地下水のその他項目の分析結果から、ひ素に汚染された地下水質の特徴について考察し、さらに、地質とひ素汚染との関係について調査した。また、地下水中のひ素の化学形態が異なる理由は汚染のプロセスの違いに原因があると予想し、各汚染井戸について汚染のプロセスを考察したので、その結果を報告する。

2 調査方法

2.1 対象井戸

2021年度に継続監視対象であった31井及び2022年度より追加で継続監視対象となった3井の計34井（以下、「汚染井戸」という。）を対象とした。

試料採取は2021年度、2022年度ともに12月に行った。

2.2 地下水質の分析

汚染井戸（34井）の地下水質を分析した。測定項目は全ひ素（ICP-MS法）、3価及び5価のひ素（固相抽出-ICP-MS法）、全鉄（ICP-MS法）、2価鉄（1,10-フェナントロリン吸光光度法）、酸化還元電位（ガラス電極

法）、pH（ガラス電極法）、溶存酸素（よう素滴定法）、炭酸水素イオン（pH4.8アルカリ度滴定法）、その他のイオン成分（Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻）（イオンクロマトグラフ法）である。

2.3 地質とひ素汚染の関係

地質図に汚染井戸の位置を重ねて地図を作成した。具体的には、地理情報システム（GIS）である「QGIS 3.16.10」を使用し、船野の地質図⁴⁾に汚染井戸を、一辺約2km四方に分画したメッシュとして記載した。そして、作成した地図を基に、地質とひ素汚染の関係について考察した。

3 結果と考察

3.1 地下水質の分析結果

地下水質の分析結果とAs（Ⅲ）、As（Ⅴ）優勢の分類を表1に示す。分類方法は、既報³⁾に従い、As（Ⅲ）が全ひ素の7割以上を占める井戸を「As（Ⅲ）優勢の井戸」、As（Ⅴ）が全ひ素の7割以上を占める井戸を「As（Ⅴ）優勢の井戸」として分類した。

表1 地下水質の分析結果

井戸	T-As ($\mu\text{g/L}$)	As(Ⅲ) ($\mu\text{g/L}$)	As(Ⅴ) ($\mu\text{g/L}$)	優勢	T-Fe (mg/L)	Fe(Ⅱ) (mg/L)	水温 ($^{\circ}\text{C}$)	pH	ORP (mV)	DO (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)
南1	29	30	1.5	As (Ⅲ)	4.7	1.8	18.1	7.4	-72	3.0	104	9.93	15.6	17.2	82.7	8.32	268
南2	34	32	1.8		5.5	3.3	18.5	7.3	-115	1.4	72.8	10.3	17.7	11.7	52.7	0.38	249
南3	14	12	1.8		13	7.8	17.2	7.1	-64	3.4	483	18.9	18.8	111	842	<0.05	226
南4	11	6.0	0.5		16	8.7	15.6	6.8	-26	1.7	244	6.61	6.39	6.83	26.0	25.6	64.9
南5	12	10	1.9		1.0	<0.03	18.6	7.3	138	3.8	38.3	7.26	18.7	20.3	32.8	6.83	196
南6	9	8.0	1.3		28	21	16.6	6.9	-64	1.9	18.2	15.7	8.59	16.2	18.5	0.14	173
南7	28	27	1.9		26	21	15.0	6.9	-53	1.8	19.2	6.36	9.26	14.4	18.7	0.29	153
南8	13	13	0.7		20	19	15.7	6.9	-59	1.7	26.2	7.26	12.5	14.9	55.0	0.34	126
南9	26	22	3.6		0.27	0.18	16.4	8.6	66	2.5	162	11.9	5.41	6.39	94.4	0.16	330
南10	72	68	5.3		4.0	1.3	19.6	7.4	-25	4.9	26.1	9.72	17.2	23.3	10.8	<0.05	231
南11	24	20	1.5		6.3	4.1	15.5	6.7	-1	4.9	46.5	5.61	13.5	15.3	63.6	9.92	120
南12	16	14	2.6		0.85	0.28	19.5	7.1	-12	2.8	22.0	8.77	10.7	11.7	8.52	<0.05	154
北9	29	26	3.0	5.3	5.3	15.8	6.9	-43	3.5	20.3	1.62	9.14	19.6	15.5	6.30	136	
北11	12	12	<0.1	16	15	6.8	6.8	-92	0.1	23.3	1.48	5.45	14.4	11.8	0.02	12.7	
北17	18	16	1.2	6.4	4.7	14.0	7.0	-53	2.1	11.5	3.53	6.14	9.18	11.6	1.52	73.8	
南13	25	<1	26	As (Ⅴ)	0.03	<0.03	13.4	7.1	27	7.7	26.2	2.52	3.94	2.58	14.8	13.5	58.8
北1	13	<1	13		<0.03	<0.03	14.5	8.2	200	7.5	25.2	3.16	10.9	20.9	29.5	15.7	95.7
北2	14	5.1	9.3		<0.03	<0.03	15.2	7.5	121	4.3	24.7	4.31	14.0	14.8	27.3	22.1	111
北3	460	<1	470		0.03	<0.03	15.5	9.0	260	4.0	108	8.50	3.58	1.64	30.1	22.5	249
北4	25	2.0	22		0.36	<0.03	8.5	8.4	205	8.1	27.0	5.90	11.4	19.5	24.0	32.5	115
北5	12	2.0	9.8		<0.03	<0.03	16.0	8.2	205	5.3	33.3	4.63	11.3	12.4	35.5	31.8	81.8
北6	13	<1	13		<0.03	<0.03	15.6	8.2	206	3.6	28.9	4.99	14.6	20.4	25.2	16.4	151
北7	14	2.0	11		<0.03	<0.03	15.0	8.1	207	5.5	24.1	6.68	13.9	18.4	24.1	19.7	123
北8	11	<1	11		<0.03	<0.03	13.8	8.3	458	8.8	43.8	4.93	14.6	32.7	67.5	32.4	135
北10	14	<1	14		<0.03	<0.03	14.8	7.9	400	9.4	11.7	3.37	4.44	67.7	14.9	7.18	201
北12	7	<1	7.4		<0.03	<0.03	11.5	6.5	257	7.7	18.8	1.00	2.93	10.3	19.8	5.23	56.3
北13	10	<1	10		0.12	<0.03	12.5	8.2	198	6.9	42.3	1.25	0.19	0.26	16.0	15.9	93.8
北14	10	<1	10	<0.03	<0.03	7.1	7.1	194	3.2	15.1	22.6	6.24	32.2	11.6	34.8	3.02	
北18	12	<1	11	0.14	<0.03	14.0	7.1	34	1.7	13.6	3.76	3.68	7.40	14.3	4.86	53.7	
北19	17	<1	16	<0.03	<0.03	7.5	7.5	153	7.8	24.2	2.37	6.43	6.69	15.4	4.98	6.25	
北20	8	<1	8.4	0.03	<0.03	16.5	7.3	185	7.7	17.9	9.19	3.01	28.2	17.4	10.5	112	
北15	14	8.9	5.0	判別 不可	0.89	0.62	13.5	7.1	169	3.3	46.1	3.78	3.60	2.31	17.7	4.65	115
北16	22	7.7	11		0.86	0.19	14.5	6.9	133	1.9	11.0	2.63	5.77	8.09	11.3	5.17	61.6
北21	14	5.7	8.0		0.04	<0.03	16.0	9.4	159	5.1	51.7	2.09	0.09	0.18	12.3	3.92	135

As(Ⅲ)優勢の井戸のpHは6.7～8.6 (n=15, 中央値7.0)の範囲で、主に中性付近に分布し、酸化還元電位 (ORP) は1か所を除き負の値であった。全鉄、中でも2価鉄が高い井戸が多く、溶存酸素、硫酸イオンの値が低い傾向があった。

一方、As (V) 優勢の井戸のpHは6.5～9.0 (n=16, 中央値8.0) の範囲で、中性から弱アルカリ性に分布し、ORPは正の値であった。全鉄は不検出か検出されても非常に低い値であり、溶存酸素は高めで、硫酸イオンを含有していた。また、いずれの地下水も炭酸水素イオンの濃度が高かった。

3・2 地質と地下水の関係

地下水のひ素汚染の多くは、約2万年前以降に堆積し

た沖積世堆積物を帯水層とする地域で起きている⁵⁾。こうした地層では、火山活動に関連したものからもたらされたひ素が水に溶け、あるいは碎屑粒子や懸濁粒子に吸着されて堆積物に集積し地下水汚染の原因になるものと言われている⁵⁾。

今回調査した汚染井戸をAs(Ⅲ)優勢の井戸、As(V)優勢の井戸とどちらでもない井戸に分類し、鮎野の地質図⁴⁾上に示した(図1)。既報³⁾のとおり、県北部の能登地方はAs(V)が優勢な井戸が多く、県南部の加賀地方はAs(Ⅲ)のひ素が優勢な井戸が多い傾向であった。

ほとんどの汚染井戸は、地質が堆積物又は堆積岩である地域に分布し、地下水中のひ素の起源は堆積物又は堆積岩であることが推察された。

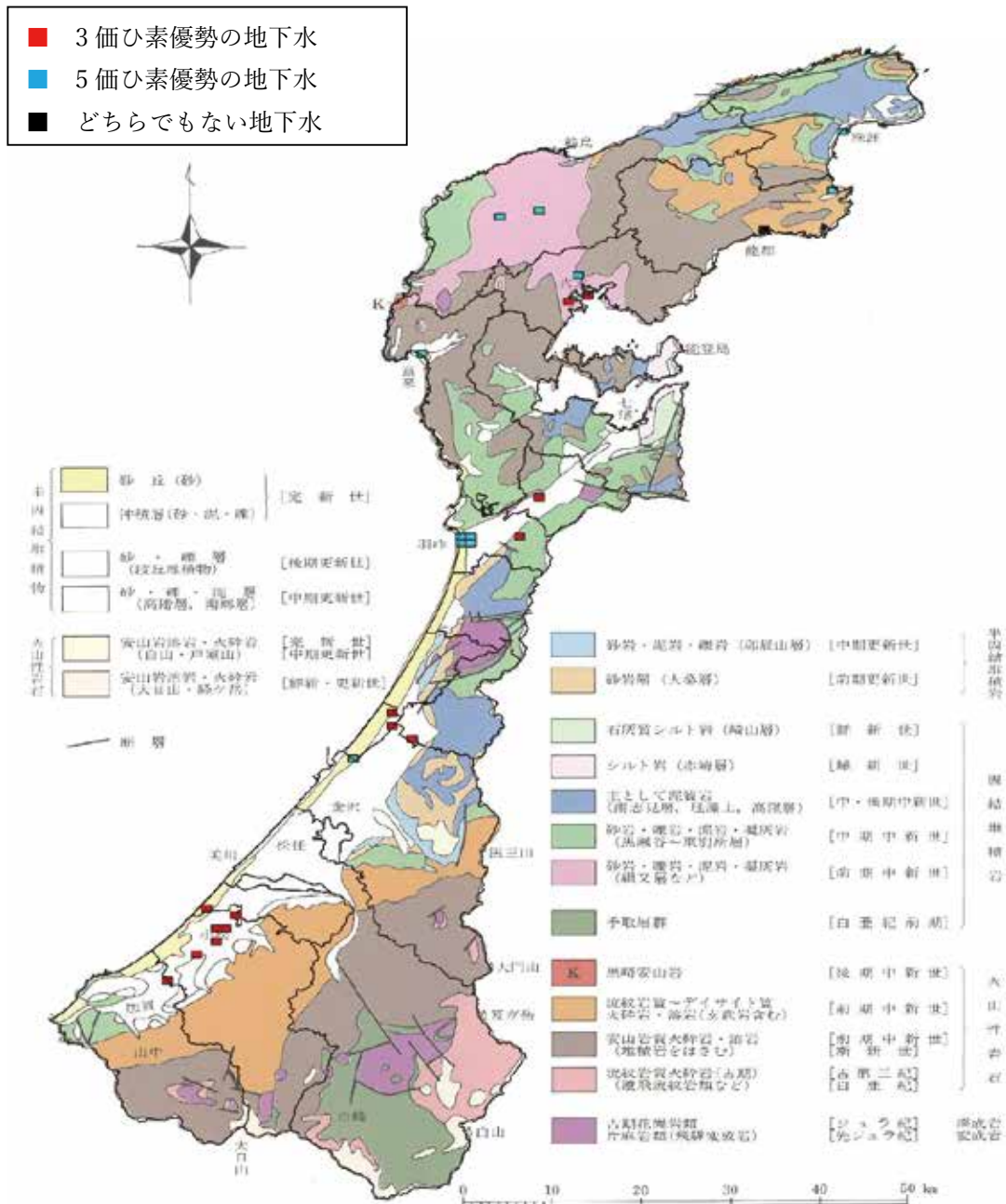


図1 石川県のひ素汚染井戸と地質分布図

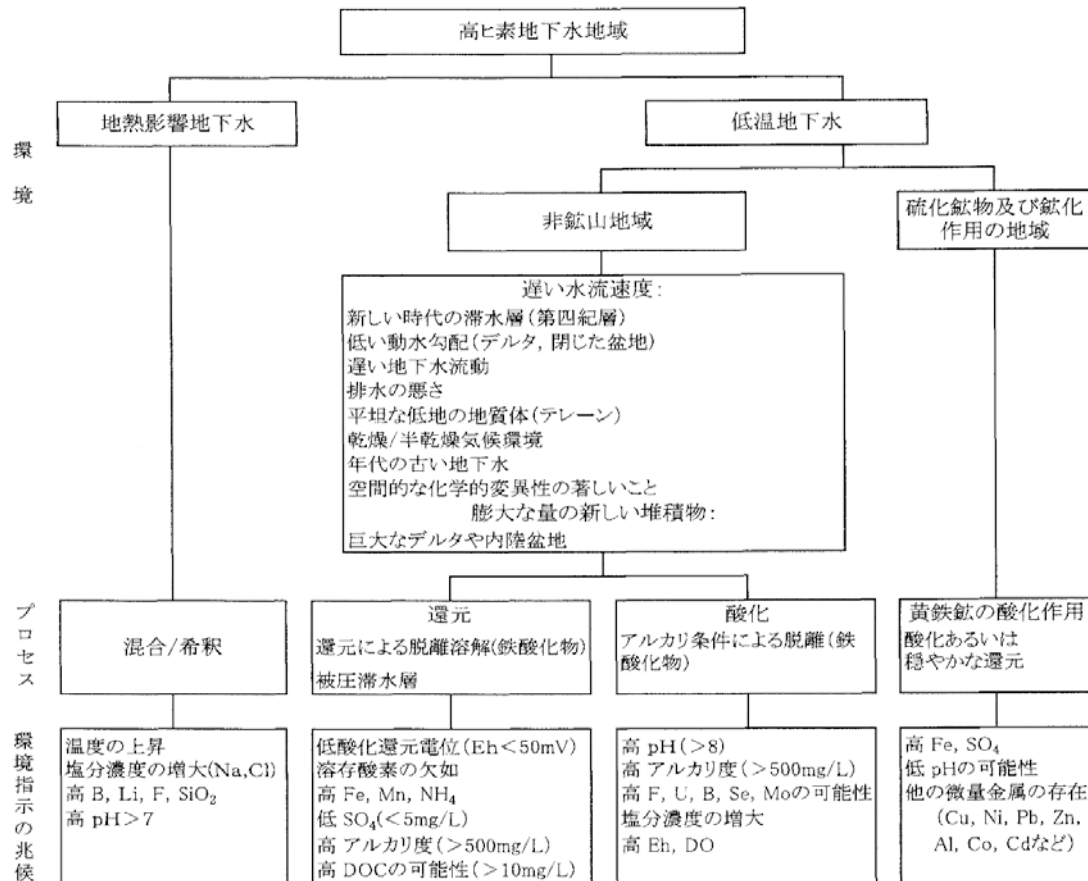


図2 高濃度のひ素を含む地下水の原因をつきとめる手助けとなるフロー図⁶⁾⁷⁾

3・3 汚染プロセスの推定

SmedleyとKinniburghが示した「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」(図2)⁶⁾⁷⁾に従い、地下水のひ素汚染プロセスを推定した。

まず、本県のひ素が多い地下水は低温地下水であり、3・2で述べたとおりほとんどの汚染井戸は堆積物又は堆積岩の地域に分布していた。このことから、汚染井戸に見られる地下水のひ素汚染は「混合/希釈」プロセスや「黄鉄鉱の酸化作用」プロセスによるものではなく、非鉱山地域における「還元」又は「酸化」プロセスによるものであると考えられた。小松市の梯川上流には休廃止鉱山(旧尾小屋鉱山)がありその下流域の井戸(表3の南1, 南2, 南3)には「鉱山地域」の影響が考えられたが、 SO_4^{2-} が低いことから「黄鉄鉱の酸化作用」プロセスではないと判断した。

次に、「還元」、「酸化」のどちらのプロセスによるものかを推定するため、図1の「環境指示の兆候」から表2に示すpH, DO, ORP, Fe(II), SO_4^{2-} の5項目を指標とし、判定をした。

判定結果を表3に示す。As(III), As(V)の優勢別に見ると、As(III)優勢な井戸は「還元」と判定されたものが多くみられ、As(V)が優勢な井戸は「酸化」と判定されたものが多くみられた。As(III)はORPが低い場

表2 地下水ひ素汚染のプロセスの判定指標

	「還元」プロセス	「酸化」プロセス
pH		>8
溶存酸素量 (DO)	<4mg/L	≥ 4mg/L
酸化還元電位 (ORP)	<50mV	≥ 50mV
Fe (II)	検出	不検出
SO_4^{2-}	<5mg/L	

合(還元状態)に安定であり、As(V)はORPが高い場合(酸化状態)に安定であることから⁵⁾、As(III)が優勢であることは「還元」プロセスの指標、As(V)が優勢であることは「酸化」プロセスの指標と捉えることができるものと考えられた。これらの判定結果は、ORPと鉄に着目して、As(III)優勢の地下水は還元による鉄水酸化物の脱離溶解(水酸化鉄還元分解型⁵⁾)、As(V)優勢の地下水は酸化環境での鉄水酸化物からのアルカリ条件による脱離(水酸化鉄脱着型⁵⁾)と推察した内容とよく一致した。

島田によれば、還元条件下の反応については、停滞した深層地下水において、水中の酸素が有機物により消費され、次第に酸化還元電位が低下し、極度の還元状態になるにつれ、水酸化鉄鉱物が安定に存在し得なくなり、分解し2価鉄イオンが優勢になるので、吸着・束縛され

表3 地下水ひ素汚染のプロセスの推定

井戸 優勢	pH	DO (mg/L)	ORP (mV)	酸化 ■ 還元	
				Fe(II) (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
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
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
北 15	7.1	3.3	169	0.62	4.65
北 16	6.9	1.9	133	0.19	5.17
北 21	9.4	5.1	159	<0.03	3.92

・ pH が >8 の場合は「酸化」と判定
 ・ DO が <4mg/L の場合は「還元」、≥ 4mg/L の場合は「酸化」と判定
 ・ ORP が <50mV の場合は「還元」、≥ 50mV の場合は「酸化」と判定
 ・ Fe(II) が検出された場合は「還元」、不検出の場合は「酸化」と判定
 ・ SO₄²⁻ が <5mg/L の場合は「還元」と判定

ていたひ素イオンがリリースされる⁵⁾。また、酸化条件下の反応については、アルカリによるヒ酸イオンの脱着反応であると考えられており、加えてリン酸イオンや炭酸イオン、炭酸水素イオンがイオン交換して土壌からひ素を溶出させる⁵⁾。以上の知見から、汚染井戸の地下水中のひ素は、遅い地下水流動中、この一連のプロセスによって堆積物又は堆積岩から地下水に溶出したものであることが推察された。

なお、As(III) が優勢で指標が全て「還元」と判定された場合はプロセスが「還元」、As(V) が優勢で指標が全て「酸化」と判定された場合はプロセスが「酸化」と推定できた。しかし、「還元」、「酸化」の指標が混在しており、プロセスの推定が困難なものも見られた。これは、①還元状態の地下水と酸化状態の地下水の混合、②地下水と雨水等の混合、③地下水の反応(酸化)が考えられた。実際、複数のストレーナーがある場合は、

還元状態と酸化状態の地下水が混合する場合は考えられた。また、貯水槽を有する場合、採水設備での地下水の混合や酸化などが考えられた。

今回、地下水のひ素汚染のプロセスの推定を試みた結果、概ね、調査した個々の井戸について汚染のプロセスを推定することができた。しかし、一部に推定が困難な井戸があり、地下水等の混合や酸化が影響しているものと考えられた。いずれにしても、県南部で「還元」、県北部で「酸化」のプロセスが多くを占めており、本県における地下水ひ素汚染の特徴を明らかにすることができた。

4 まとめ

- (1) ひ素汚染のある地下水の成分分析を行った結果、5 箇のひ素が優勢な井戸と 3 箇のひ素が優勢な井戸では、pH、酸化還元電位、鉄、硫酸イオンに特異な傾向が見られ、ともに炭酸水素イオンの濃度が高い傾向があった。
- (2) GISを用いて地質図と汚染井戸の位置を比較したところ、ほとんどの井戸は堆積物又は堆積岩の地域に存在した。
- (3) 県内の継続監視井戸のひ素は、非鉱山地域において、遅い地下水流動中、「還元」プロセス又は「酸化」プロセスにより堆積物又は堆積岩から溶出されたものと推定された。
- (4) 県南部で「還元」、県北部で「酸化」のプロセスが多くを占めており、本県における地下水ひ素汚染の特徴を明らかにすることができた。

文 献

- 1) 環境省 水・大気環境局: 令和 3 年度地下水質測定結果. p.6, 令和 5 年 1 月
- 2) 野口邦雅, 吉田秀一, 石本聖, 牧野雅英: 固相抽出法による地下水中無機ひ素化合物の価数別分離測定. 石川県保健環境センター研究報告書 59, 22-26, 2022
- 3) 佐藤航, 野口邦雅, 吉田秀一, 牧野雅英, 安田能生弘, 石本聖: 石川県内の地下水に含まれる価数別無機ひ素濃度及び鉄濃度の関係. 石川県保健環境センター研究報告書, 60, 27-32, 2023
- 4) 鮎野義夫: 石川県地質誌, p.7, 石川県・北陸地質研究所, 石川県, 1993
- 5) 島田允堯: 自然由来重金属と環境汚染—応用地質学・地球化学的データバンク—, p.77-115, 株式会社愛智出版, 東京都, 2014
- 6) 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
- 7) 吉村尚久, 赤井純治: 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, 2003